

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161601
(P2004-161601A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

CO4B 35/14
B32B 27/00
CO1B 33/12
CO8K 5/09
CO8L 101/00

F 1

CO4B 35/14
B32B 27/00
CO1B 33/12
CO8K 5/09
CO8L 101/00

テーマコード(参考)

4F100
4G030
4G072
4J002
4J038

審査請求 未請求 請求項の数 46 O L 外国語出願 (全 136 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-154737 (P2003-154737)
(22) 出願日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31) 優先権主張番号 60/384321
(32) 優先日 平成14年5月30日 (2002.5.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 10/638942
(32) 優先日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(特許庁注:以下のものは登録商標)
テフロン

(71) 出願人 591035368
エア プロダクツ アンド ケミカルズ
インコーポレイテッド
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
D
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード
7201
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低誘電率材料を調製するための組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】イオン性不純物をppbレベルにまで精製した化学試薬から合成される誘電率3.7以下で、なおかつ、優れた機械的強度を有する高性能材料および高性能材料を含む膜(フィルム)を提供すること。

【解決手段】誘電率約3.7以下の高性能材料を製造するための化学試薬の混合物であって、(A)シリカ源、(B)5~75重量%のエチレンオキシド基を含むポロジエン、(C)カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されたカルボン酸塩、(D)イオン性添加物を含み、少なくとも一つの化学試薬が1pm以上の金属不純物レベルを有する場合には、該化学試薬を混合物に添加する前に精製して混合する混合物。該混合物の使用により高性能膜及び高性能膜を含む半導体装置が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電率約 3.7 以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物であって、

少なくとも一つのシリカ源、

少なくとも一つのポロジエン、

カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩、および

イオン性添加物

を含み、該少なくとも一つの化学試薬が 1 ppm 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬が混合物に添加される前に精製される、前記混合物。 10

【請求項 2】

前記少なくとも一つのポロジエンが約 5 重量 % ~ 約 7.5 重量 % のエチレンオキシド基を含む請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

前記少なくとも一つのポロジエンが約 5 重量 % ~ 約 5.5 重量 % のエチレンオキシド基を含む請求項 2 に記載の混合物。

【請求項 4】

ポロジエンの重量対ポロジエン重量および SiO₂ 重量の重量の比が 0.9 ~ 0.1 の範囲にある請求項 1 に記載の混合物。 20

【請求項 5】

少なくとも一つのシリカ源が Si 原子に結合される少なくとも一つのカルボン酸エステルを含む請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 6】

少なくとも一つのシリカ源が以下の式により表される化合物の群から選択される請求項 1 に記載の混合物：

i. R_aSi(OR¹)_{4-a}、式中、R は独立に水素原子、フッ素原子、または一価有機基であり； R¹ は独立に一価有機基であり； および a は 1 または 2 の整数である；

ii. Si(OR²)₄、式中 R² は独立に一価有機基である；

iii. R³_b(R⁴O)_{3-b}Si - (R⁷) - Si(OR⁵)_{3-c}R⁶_c、式中、R³ および R⁶ は独立に水素原子、フッ素原子、または一価有機基であり、R⁴ および R⁵ は独立に一価有機基であり； b および c は同じかまたは異なることが可能であり、それぞれ 0 ~ 2 の数であり； R⁷ は酸素原子、フェニレン基、または n が 1 ~ 6 の整数である - (CH₂)_n - により表される基であるか、またはそれらの組合せである。 30

【請求項 7】

誘電率 3.7 以下を有する高性能材料を形成するための方法であって、該方法は、少なくとも一つのシリカ源、

カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩、および

約 5 重量 % ~ 約 7.5 重量 % のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエンを含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し、該少なくとも一つの化学試薬が 1 ppm 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬を混合物に添加される前に精製し； 40

基板上に該混合物を堆積させて被覆基板を形成し； そして

被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、前記方法。

【請求項 8】

少なくとも一つのポロジエンが約 5 重量 % ~ 約 5.5 重量 % のエチレンオキシド基を含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

硬化段階の温度が 450 以下である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

硬化段階の時間が 30 分以下である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

混合物がさらにイオン性添加物を含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

少なくとも一つのシリカ源が Si 原子に結合される少なくとも一つのカルボン酸エステルを含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法により形成される高性能膜。

10

【請求項 14】

規格化壁弾性率が 16 GPa 以上である請求項 13 に記載の高性能膜。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の高性能膜を含む半導体装置。

【請求項 16】

少なくとも一つのシリカ源、

少なくとも一つのポロジエンが約 5 重量 % ~ 約 75 重量 % のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン、および

カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩

20

を含む、誘電率約 3.7 以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物であって、前記少なくとも一つの化学試薬は 1 ppm 未満の金属不純物レベルを有する、前記混合物。

【請求項 17】

少なくとも一つのシリカ源が Si 原子に結合される少なくとも一つのカルボン酸エステルを含む、請求項 16 に記載の混合物。

【請求項 18】

少なくとも一つのポロジエンが約 5 重量 % ~ 約 55 重量 % のエチレンオキシド基を含む請求項 16 に記載の混合物。

30

【請求項 19】

少なくとも一つのポロジエンが非イオン性界面活性剤を含む請求項 16 に記載の混合物。

【請求項 20】

混合物の p_{ACID} 値が約 2.2 ~ 約 9 の範囲にある請求項 16 に記載の混合物。

【請求項 21】

誘電率約 3.7 以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物であって、該混合物は、

少なくとも一つのシリカ源、

少なくとも一つのポロジエン、および

混合物の p_{ACID} 値を約 2.2 ~ 約 9 の範囲に調整するために十分な量の強酸触媒を含む、前記混合物。

40

【請求項 22】

前記混合物がさらにカルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩を含む請求項 21 に記載の混合物。

【請求項 23】

少なくとも一つのシリカ源が Si 原子に結合される少なくとも一つのカルボン酸エステルを含む請求項 22 に記載の混合物。

【請求項 24】

少なくとも一つの化学試薬が 1 ppm 未満の金属不純物レベルを有する請求項 21 に記載の混合物。

【請求項 25】

50

さらにイオン性添加物を含む請求項 2 4 に記載の混合物。

【請求項 2 6】

誘電率約 3 . 7 以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物であって、該混合物は、

少なくとも一つのシリカ源、

少なくとも一つのポロジエンが約 7 5 重量 % 以下のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン、および

イオン性添加物

を含み、該少なくとも一つの化学試薬が 1 p p m 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬は混合物に添加される前に精製される、前記混合物。

10

【請求項 2 7】

誘電率約 3 . 7 以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物であって、該混合物は、

少なくとも一つのシリカ源、および

少なくとも一つのポロジエンが約 5 ~ 約 7 5 重量 % のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン

を含み、該少なくとも一つの化学試薬が 1 p p m 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬は混合物に添加される前に精製される、前記混合物。

【請求項 2 8】

誘電率約 3 . 7 以下を有する高性能膜を形成するための方法であって、該方法は、

少なくとも一つのシリカ源、少なくとも一つのポロジエン、および約 5 0 0 0 p p m 以下のイオン性添加物を含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し；

基板上に混合物を堆積させて被覆基板を形成し；そして

被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含み、該少なくとも一つの化学試薬が 1 p p m 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬を精製する段階が少なくとも一つの化学試薬を混合物に添加される前に行われる、前記方法。

【請求項 2 9】

精製段階が少なくとも一つの化学試薬を少なくとも一つのイオン交換化合物と接触させることを含む請求項 2 8 に記載の方法。

30

【請求項 3 0】

少なくとも一つの化学試薬が少なくとも一つのイオン交換化合物を含む少なくとも一つのイオン交換カラムを通過することを含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

精製段階が、

少なくとも一つの化学試薬を溶媒中に溶解して溶液を提供し、

溶液を少なくとも一つのイオン交換化合物を含む少なくとも一つのイオン交換カラムを通して排出液を提供し、そして

排出液から溶媒を除去して少なくとも一つの精製された化学試薬を提供することを含む、請求項 2 8 に記載の方法。

40

【請求項 3 2】

除去段階が排出液を回転蒸発させることを含む請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

除去段階が真空下、溶媒の沸点の約 2 0 ℃ 内である温度で行われる請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

誘電率 3 . 7 以下を有する高性能膜を形成するための方法であって、該方法は、

少なくとも一つのシリカ源、および

少なくとも一つのポロジエンが約 5 ~ 約 7 5 重量 % のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン

50

を含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し、該少なくとも一つの化学試薬が 1 p m 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬を精製する段階が少なくとも一つの化学試薬を混合物に添加する前に行われ；

基板上に混合物を堆積させて被覆基板を形成し；そして

被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、前記方法。

【請求項 3 5】

混合物がさらにイオン性添加物を含む請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

請求項 3 4 に記載の方法により形成される高性能膜。

10

【請求項 3 7】

請求項 3 6 に記載の高性能膜を含む半導体装置。

【請求項 3 8】

誘電率 3 . 7 以下を有する高性能膜を形成するための方法であって、該方法は、

少なくとも一つのシリカ源、

少なくとも一つのポロジエン、および

混合物の p A c i d 値を約 2 . 2 ~ 約 9 の範囲に調整するために十分な量の強酸触媒を含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し；

基板上に混合物を堆積させて被覆基板を形成し；そして

被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、前記方法。

【請求項 3 9】

少なくとも一つの化学試薬が 1 p p m 未満の金属不純物レベルを有する請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

混合物がさらにイオン性添加物を含む請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記混合物提供段階が、

混合物の p A c i d 値を約 1 ~ 約 2 . 2 の範囲に下げて少なくとも一つのシリカ源を少なくとも部分的に加水分解し；そして

混合物の p A c i d 値を約 2 . 2 ~ 約 9 の範囲に上げて少なくとも一つのシリカ源を少なくとも部分的に凝縮させること

を含む請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記混合物提供段階が、

少なくとも一つのシリカ源、水、および少なくとも一つの溶媒を含み、該少なくとも一つのシリカ源が少なくとも部分的に加水分解されている、第 1 溶液を調製し；

少なくとも一つのシリカ源、水、強酸触媒、および第 1 溶液の少なくとも一部を含み、該強酸触媒が水中に溶解されている、第 2 溶液を調製し；

少なくとも一つのポロジエンおよびイオン性添加物を第 2 溶液に添加して、少なくとも一つのポロジエンが溶媒中に溶解してもよい混合物を形成すること

を含む請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 3】

請求項 3 8 に記載の方法により形成される高性能膜。

【請求項 4 4】

規格化壁弾性率が 1 6 G P a 以上である請求項 4 3 に記載の高性能膜。

【請求項 4 5】

請求項 4 4 に記載の高性能膜を含む半導体装置。

【請求項 4 6】

前記混合物提供段階が、

40

50

少なくとも一つの溶媒および少なくとも一つのシリカ源を含む第1溶液を調製し；
少なくとも一つのポロジエンおよび第1溶液の少なくとも一部を含み、該少なくとも一つのポロジエンが少なくとも一つの溶媒中に溶解してもよい、第2溶液を調製し；
水を第2溶液に添加して第3溶液を提供し；
添加する前に水中に溶解した強酸触媒を、第3溶液に添加して第4溶液を形成し；
強塩基を含み第3添加段階の前に水中に溶解されたイオン性添加物を、第4溶液に添加して混合物を形成すること
を含む請求項38に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連特許

本出願は、2002年5月30日出願の米国仮特許出願第60/384,321号の特典を請求する。

【0002】

発明の背景

本発明は、一般に、例えば電子装置における使用に適する材料に関する。さらに詳細には、本発明は、改善された弾性率および低誘電率を有する低誘電率高性能材料または同じものを含む膜を製造するための組成物に関する。

【0003】

マイクロエレクトロニクス産業界には、動作速度を改善し消費電力を減少させるためにメモリおよび論理チップなどの多層集積回路装置の回路密度を増大させるための欲求があり続けている。集積回路上の素子のサイズを減少させ続けるため、相互接続金属膜形成での抵抗とコンデンサ（「RC」）時間遅延を減少させ、各種レベルの金属膜形成間での容量性クロストークを防止するための低誘電率を有する絶縁体を用いることが必要となってきた。こうした低誘電率材料は、プリメタル誘電層および中間誘電層に望ましい。

【0004】

180 nm 線幅を有する素子に対する一般的な誘電体は、約3.8~4.2間の誘電率を有する材料である。線幅が低減するにつれて、誘電率もまた低減することが好ましい。例えば、130 nm 線幅を有する素子は約2.5~3.0間の誘電率を有する材料を必要とする。極低誘電率（「ELK」）材料は、一般に、約2.0~2.5間の誘電率を有する。90 nm 線幅を有する素子は2.4未満の誘電率を有する材料を必要とする。2001国際半導体技術ロードマップ（ITRS）相互接続ロードマップによると、中間金属絶縁体用の計画誘電率要求値は、65 nm ノードに対して2.1未満、45 nm ノードに対して1.9未満、32 nm ノードに対して1.7未満、および22 nm ノードに対して1.6未満である。

【0005】

多くの方法が低誘電率膜を調製するために用いられてきた。化学蒸着（CVD）法および回転塗布成膜（SOD）法が、一般的に、絶縁層の薄膜を調製するために用いられる。液体ポリマー前駆体のCVDおよび輸送重合CVDなどの他のハイブリッド法も公知である。これらの技術により堆積された多種多様な低誘電率材料は、一般に、純粋な無機材料、セラミック材料、シリカ系材料、純粋な有機材料、または無機-有機ハイブリッドなどの範疇に区分されてきた。同様に、加熱すること、プラズマ、電子線、またはUV放射により材料を処理することなどの多様な方法が、これらの材料を硬化させて揮発性成分を分解するかおよび/または除去し実質的に膜を架橋するために用いられてきた。

【0006】

空気の誘電率が名目上1.0であるから、材料の誘電率を減少させるための一つの方法として多孔質を導入することが可能である。多孔質は多様な各種手段を通して低誘電率材料中に導入されてきた。多孔質となった誘電膜は高密度膜に比べてより低い誘電率を示すことが可能であるが、しかし、膜の弾性率は一般に多孔質の増大と共に減少する。従って、これらの低誘電率組成物を用いることは、誘電率と弾性率との交換のせいで非現実的であ

る場合がある。

【0007】

材料の誘電率()は、一般に、材料の機械的性質、すなわち、弾性率、硬度、などの結果として生じる減少を伴うことなしに、減少することはできない。機械的強度は、エッチング、CMP(「化学的機械的平坦化」)などの次の処理段階、および銅、銅金属(「Cu」)用の拡散隔壁、および製品上のキャップ層などの堆積性追加層に必要とされる。これらの処理の一部において、多層の温度サイクルは、各種材料間の熱膨張係数の不一致のせいで応力を誘発し、それによって割れまたは層間剥離を引き起こすことが可能である。表面平面性もまた必要とされ、膜形成工程の間およびCMPを通してのものなどの工程パラメータを制御することを通して維持することが可能である。機械的一体性、または剛性、圧縮および剪断強度は、CMPを切り抜けるために特に重要である場合がある。CMPを切り抜けるための能力は、材料の弾性率またはヤング率、ならびに下方に働く力およびプラテン速度などの研磨加工パラメータを含む他の因子と相関させることができることが見出されてきた。例えば、Wang et al., 「Advanced processing: CMP of Cu/low- and Cu/ultralow-layers」, Solid State Technol., September, 2001; Lin et al., 「Low-Dielectrics Characterization for Damascene Integration」, International Interconnect Technology Conference, Burlingame, CA, June, 2001を参照すること。

これらの機械的性質は、また、最終製品の実装において重要である。

【0008】

低誘電率材料および得られる膜の製造における別の考慮は、材料中に存在する金属不純物のレベルについてである。低誘電率膜が集積回路(「IC」)組立に適するために、膜が制御されたレベルの不純物を有することが望ましい。換言すれば、膜は、マイクロエレクトロニクス素子における酸化ケイ素系絶縁体膜中で有害であることが可能である非揮発性不純物の最小レベルを有する成分を用いて堆積させることができ。IC産業において、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属イオンは、金属酸化物半導体(「MOS」)トランジスタ絶縁体および多層相互接続絶縁体として用いられる二酸化ケイ素膜から排除されることが好ましいことは周知の通りである。これらの正に荷電したイオンは、電場に曝される場合移動性となり、正にバイアスをかけた膜界面から負にバイアスをかけた膜界面に向けて流れ出し、静電容量・電圧シフトを引き起こすことが可能である。

【0009】

低誘電率膜の製造において用いられるいくつかの市販されている化学試薬は、アルカリ金属不純物を含有する。これらの不純物は、化学的前駆体試薬の製造において用いられる触媒の残留レベルからもたらされることが可能である。NaOH、KOHまたはNaOCH₃対アルコールの比率0.005~0.05:1モルは、脂肪族アルコール、アルキルフェノール、および脂肪酸の塩基触媒エトキシル化においてしばしば用いられる。例えば、Lynn et al., 「Surfactants」, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., (1997)を参照すること。例えば、アルコール1モル当りエトキシレート平均7.5モルを有するアルキルフェノール・エトキシレート・トリトン(TRITON)(商標)X-114の製造においてアルコール1モル当りNaOH 0.005モルの使用は、最終製品中に214 ppmのナトリウムをもたらすことが可能である。こうしたレベルの残留触媒不純物は、多くの場合、界面活性剤により与えられる触媒不純物が最終配合物中において問題とならないような低レベルで界面活性剤があうあう用いられるので、これらの化学薬品の一般的な用途において重要ではない。ポリエチレン・グリコール(PEG)などのポリマーは、必要分子量に応じて異なる触媒系を用いて作製することが可能である。20,000未満の分子量に対して、塩基あるいはメタノールまたはブタノールのNa⁺またはK⁺アルコキシドが触媒として用いられる。例え

10

20

30

40

50

ば、Glass, J. E. 「Water-Soluble Polymers」, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1988) を参照すること。界面活性剤のような溶媒は、また、残留触媒不純物を含有することができる。例えば、プロピレンオキシドとアルコールとの反応を通してのプロピレン・グリコール・プロピル・エーテル(PGPE)などのエーテルの形成は、多くの場合、残留不純物をもたらすことができる第2級エーテルよりも第1級アルキルエーテルへの高選択性が望まれる場合に塩基触媒化される。例えば、Brown, et al., 「Glycols: Ethylene Glycol and Propylene Glycol」, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, N.Y., (1980), Vol. 11, p. 953 を参照すること。さらなる不純物源は、こうした厳密な純度要求事項が一般的な用途に対して必要とされないので、クリーンルーム外での包装または取扱いなどの細部に対する軽視から生じることが可能である。

【0010】

集積回路用途用化学的前駆体溶液のためのアルカリ金属不純物仕様では、一般的に、各タイプのアルカリ金属に対して許容可能な不純物レベルを最大約20パーツ・パー・ビリオンおよび全体で50ppb未満に設定する。これらの制限に合致させるため、IC産業への材料供給業者は界面活性剤を精製することが可能である。参考文献、本出願の指定代理人に委ねられたEP1, 142, 832号には、得られる膜の誘電性および機械的性質が、いかに膜形成性混合物中のポロジエン(Porogens)として用いられる界面活性剤の精製により悪影響を受けることが可能であるかについて検討されている。参考文献US2002/0045693号には、得られる膜の誘電特性が、界面活性剤が存在しないとしてもいかに試薬の精製により悪影響を受けることが可能であるかについて検討されている。

【0011】

以下の文献、米国特許第6,406,794号、第6,329,017号、第6,495,479号、第6,126,733号、米国特許出願第2002/0189495号、EP1123753号、およびChem. Mater. 2001 13, 2762および1848には、少なくとも一つのシリコン源、ポロジエン、および溶媒などの化学試薬を含む誘電体膜を形成するために用いられる種々の組成物が提供されている。これらの文献は、アルカリ金属不純物を除去するために組成物に添加する前の、化学試薬、特にポロジエンの精製を開示するには至っていない。米国特許第6,376,634号および第6,126,733号などの一部の文献には、組成物に添加する前に試薬を精製することが検討されている。しかし、前述のように、一部の例において、精製工程は材料の誘電率および/または機械的性質に悪影響を及ぼすことが可能である。

【0012】

従って、技術上、低誘電率および十分な機械的強度を有する改善された誘電性材料を提供する必要性がある。その目的を達成するために、また、技術上、誘電率、多孔率、および弾性率を相間付ける手段を提供して低誘電率材料を識別し開発する必要性がある。また、技術上、比較的低い金属含量を有するが、なおさらには高レベルの金属が与えることが可能である有利な特性、すなわち、より低いおよびより高い弾性率を維持する誘電性材料および膜を提供する必要性がある。

さらに、技術上、比較的低温で且つ比較的短いサイクルタイムで低誘電率膜を製造するための方法を提供する必要性がある。

【0013】

本明細書において引用されるすべての文献については、本明細書において参考のためにそれらの全体を包含する。

【0014】

発明の簡単な概要

本発明は、好ましくは誘電率3.7以下でなお十分な機械的強度を有する改善された高性

10

20

30

40

50

能材料および同高性能材料を含む膜(フィルム)を提供することにより、技術上の必要性のすべてとは限らないが一部を満足させる。

【0015】

本発明の一つの態様において、少なくとも一つのシリカ源；少なくとも一つのポロジエン；カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩；およびイオン性添加物を含む、誘電率約3.7以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物が提供される。少なくとも一つの化学試薬は、それが金属不純物レベル1 ppm以上を有する場合、混合物に添加する前に精製される。

【0016】

本発明のさらなる態様において、少なくとも一つのシリカ源；カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩；および約5重量%～約75重量%のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエンを含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し、該少なくとも一つの化学試薬が1 ppm以上の金属不純物レベルを有する場合には次に試薬は精製され、該混合物を基板上に堆積させて被覆基板を形成し、被覆基板を1以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、誘電率約3.7以下を有する高性能膜を形成するための方法が提供される。

【0017】

本発明の別な態様において、少なくとも一つのシリカ源；約5重量%～約75重量%のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン；およびカルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択されるカルボン酸塩を含む誘電率約3.7以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物が提供され、この少なくとも一つの化学試薬は1 ppm未満の金属不純物レベルを有する。

【0018】

本発明のなお別な態様において、少なくとも一つのシリカ源；少なくとも一つのポロジエン；混合物のpAcd値を約2.2～約9範囲に調整するために十分な量の強酸触媒を含む、誘電率約3.7以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物が提供される。

【0019】

本発明のなおさらなる態様において、少なくとも一つのシリカ源；少なくとも一つのポロジエンが約75重量%以下のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエン；およびイオン性添加物を含み、少なくとも一つの化学試薬が1 ppm以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬は混合物に添加される前に精製される、誘電率約3.7以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物が提供される。

【0020】

本発明の別な態様において、少なくとも一つのシリカ源；および少なくとも一つのポロジエンが約5～約75重量%のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエンを含み、少なくとも一つの化学試薬が1 ppm以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬が混合物に添加される前に精製される、誘電率約3.7以下を有する高性能材料を製造するための少なくとも一つの化学試薬の混合物が提供される。

【0021】

本発明のなおさらなる態様において、少なくとも一つのシリカ源、少なくとも一つのポロジエン、および約5000 ppm以下のイオン性添加物を含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し；混合物を基板上に堆積させて被覆基板を形成し；および被覆基板を1以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含み、該少なくとも一つの化学試薬が1 ppm以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬を精製する段階が少なくとも一つの化学試薬を混合物に添加する前に行

10

20

30

40

50

われる、誘電率 3.7 以下を有する高性能膜を形成するための方法が提供される。

【0022】

本発明の別な態様において、少なくとも一つのシリカ源；および少なくとも一つのポロジエンが約 5 ~ 約 75 重量 % のエチレンオキシド基を含む少なくとも一つのポロジエンを含む、少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し、該少なくとも一つの化学試薬が 1 ppm 以上の金属不純物レベルを有する場合には該少なくとも一つの化学試薬を精製する段階が少なくとも一つの化学試薬を混合物に添加する前に行われる；混合物を基板上に堆積させて被覆基板を形成し；および被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、誘電率 3.7 以下を有する高性能膜を形成するための方法が提供される。

10

【0023】

本発明のな別な態様において、少なくとも一つのシリカ源；少なくとも一つのポロジエン；および混合物の $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値を約 2.2 ~ 約 9 範囲に調整するための十分な量の強酸触媒を含む少なくとも一つの化学試薬の混合物を提供し；混合物を基板上に堆積させて被覆基板を形成し；および被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させて該高性能膜を形成することを含む、誘電率 3.7 以下を有する高性能膜を形成するための方法が提供される。

【0024】

本発明のこれらおよび他の態様は、以下の詳細な説明から明らかとなる。

【0025】

本発明の詳細な説明

本発明は低誘電率材料および同低誘電率材料を含む膜に向けられている。本発明の誘電性材料は、比較的低い金属含量を有し、該技術分野における他の材料に比べて製造の容易さを可能とする。本発明の低誘電率材料および膜は「高性能材料 (performance material)」としての使用に適する。本明細書において用いられる用語「高性能材料」は、半導体、半導体製造、フォトニクス、ナノ規模の機械的またはナノ規模の電気的素子、ガス分離、液体分離、または化学センサーにおける使用に適する中間誘電体 (ILD)、またはメソ多孔質シリコン系材料としての使用に適する無機材料に関する。用語「シリコン系」および「シリカ系」は本明細書を通して交換可能に用いられる。

20

【0026】

一部の好ましい実施形態において、本発明の誘電性または高性能材料は、ポロジエン中のエトキシル化の重量 % を選択することの結果として、改善された機械的および他の特性を有することが可能である。特性における改善は規格化壁弾性率 (E_0') により表すことが可能である。本明細書において参考のためにその全体を引用包含する係属中の米国特許出願第 10/158,511 号には、規格化壁弾性率 (E_0') および材料特性に関するその相関が検討されている。低誘電率材料、誘電率および弾性率の二つの測定された属性は、一つの実質特徴、規格化壁弾性率 (E_0') に相関付けられ、これは改善された低誘電率材料を識別し開発するために用いることができる。改善された誘電性材料は、低誘電率を有するがなお実装および CMP 工程などの次の処理段階を耐えるにな十分な高弾性率も有する材料である。これに連して、実質的に同一の規格化壁弾性率値を有する材料は、それらの誘電率および弾性率が多孔性を変えることにより調整することができる材料系に属する。従って、一旦改善された誘電性材料、すなわち、より高い規格化壁弾性率を有するものが特定されると、目標誘電率は多孔性を変えることにより得ることができる。

30

【0027】

本明細書において用いられる用語「規格化壁弾性率 (normalized wall elastic modulus)」は、 SiO_2 高密度酸化物材料の誘電率である 4.2 の誘電率を有する壁に対して規格化された材料の壁弾性率である。一旦材料の誘電率 () および弾性率 (E) が測定されると、規格化壁弾性率 (E_0') は計算することができる。材料の E_0' は多孔質材料に適用される混合誘電体に対するマックスウェルの相関を用いて計算され、誘電率の測定値 ()、壁 SiO_2 4.2、弾性率に対するディ (Day) の 2 次元円周孔モデルを孔軸に

40

50

対して垂直に測定した弾性率を有する3次元円筒孔に拡大し、測定値はEである。規格化壁弾性率に対する誘導はデイ・モデルの拡大における円筒孔およびマックスウェル・モデルにおける球形包括に基づくが、一方で、他のタイプおよび形状または多孔性、すなわち、非円筒形、開放多孔性、閉鎖多孔性、などは本発明の範囲内に包含される。

【0028】

空隙率値は、最初に、材料の_{SiO₂}に対する測定値および高密度非晶質シリカの誘電率に対応する壁_{SiO₂}の値を用いてマックスウェルの式から計算する。材料の誘電率は、_{SiO₂}が4.2であるので、好ましくは4.2未満である。マックスウェルの式は、式(1)に与えられるように、測定値_pおよび壁_{SiO₂}の関数として多孔率または空隙率について解けるように再編した：

【数1】

$$\chi_p = \frac{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO_2}} \right] \times (\kappa_{SiO_2} - \kappa)}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO_2}} \right] \times (\kappa_{SiO_2} - \kappa) + \kappa - 1} \quad \text{式(1)}$$

10

20

上式中：

$$_{SiO_2} = 4.2$$

_p = 空隙率値

= 誘電率の測定値

【0029】

次に、規格化壁弾性率は、式(2)を用いて弾性率に対するデイの2次元円周孔モデルに基づき計算することが可能である。式は、そこで孔が接触し、そこを超えると弾性率がゼロになると予測される限界多孔率_{q_c}未満の空隙率に対して妥当である。壁_{SiO₂}を有する材料に対して、これはE>0での複合材に対する最小_p値=1.23を決める。

30

デイらの2次元円周孔モデル：

【数2】

$$\frac{E_{2d}^*}{E_0} = \left[\left(\frac{1 - q/q_c}{1 + q/mq_1} \right) \left(1 + \frac{q}{q_c} + \alpha \theta \left(\frac{q}{q_c} \right)^2 + \alpha (1 - \theta) \left(\frac{q}{q_c} \right)^3 \right) \right]^m \quad \text{式(2)}$$

40

上式中

_q = 空隙率

_{q_c} = 0.9069 = 浸透閾値、円周が重なり弾性率がゼロになる空隙率

_{q₁} = 1/3 = 初期勾配

_m = 1.5 = 臨界指數

= -0.251 = 正確な臨界振幅を得るためのパラメータ

= -1.83 = 自由適合パラメータ

【0030】

弾性率に対するデイの2次元円周孔モデルは、式(3)に与えられるように、孔軸に垂直

50

に測定した弾性率を有する3次元円筒孔に拡大される。規格化壁弾性率は、式(1)からの計算空隙率値、式(2)からの2次元円周孔に対する弾性率、Eの測定値、およびポアソン比()値0.25を用いて計算することができる。

円筒に対して垂直な3次元拡大：

【数3】

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

10

上式中：

= ポアソン比 = 0.25

q = 空隙率

E_0 = 壁弾性率

【0031】

qが測定値 および式(1)から得られる空隙率値 q_p に等しく設定され、 E_{3d}^* が弾性率の測定値 E に等しく設定される場合、次に E_0 は、 E_0' に対して以下の式(4)を与える規格化壁弾性率 E_0' となる：

【数4】

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

30

好ましくは、規格化壁弾性率は 1.6 GPa 以上、さらに好ましくは 1.8 GPa 以上である。

【0032】

本発明の材料は、多様な各種方法を用いて前駆体組成物または混合物から膜を形成することが可能である。膜を形成するために用いることが可能である方法の一部の例には、プラズマ助長化学蒸着法(「PECVD」)、高密度PECVD、フォトン支援形CVD、プラズマ-フォトン支援形CVD(「PRECVD」)、液体ポリマー前駆体のCVD、または輸送重合(「TP」)が挙げられる。米国特許第6,171,945号および第6,054,206号には、本発明により用いることが可能であるいくつかの代表的なCVD法が提供されている。膜を形成するために用いることができる他の方法には、スピンドル(回転塗布)法が挙げられる。本発明の一部の実施形態において、本明細書において参考のためにその全体を包含する「基板上に膜を形成するための装置および方法」題の係属中の米国特許出願代理人明細書2001-030-SMX3122において記載される方法などの非接触誘導展着力は、混合物を塗布するために用いることが可能である。混合物を塗布するために用いることが可能であるさらなる関連方法には、揺動非接触誘導展着力、重力誘導展着力、湿潤化誘導展着力、またはそれらの組合せが挙げられる。

【0033】

本発明の材料は、好ましくは、シリカを含む。本明細書において用いられる用語「シリカ

40

50

」、「シリカ系」、または「シリカ含有」は、シリコン(Si)および酸素(O)原子、およびH、B、C、P、またはハロゲン原子などの他の元素またはアルキル基またはアリール基などの有機基に限定されないがそれらの可能な追加置換基を有する材料である。一部の好ましい実施形態において、材料は、さらに、約20～約80モル%間、さらに好ましくは約40～約60モル%間の範囲にあるSi原子の総数に対するSi-C結合の総数を有するシリコン-炭素結合を含むことが可能である。

【0034】

本発明の膜は、好ましくは、混合物から形成される。混合物は膜を形成する前に調製することが可能であるか、または混合物は少なくとも一部の膜形成工程の間で形成することが可能である。膜形成法に応じて、混合物は混合物の液体、蒸気、ガス、またはエアゾールとして基板上に堆積することが可能である。 10

【0035】

混合物は、一般に、少なくとも一つのシリカ源および少なくとも一つのポロジエン(porogen)を含む。混合物は、さらに、限定されないが、水、溶媒(複数を含む)、触媒、および/またはイオン性添加物などの他の成分を含むことが可能である。ポロジエン重量のポロジエン重量およびSiO₂重量に対する重量比は0.9～0.1の範囲にある。好ましい範囲は、材料の誘電率がポロジエンの重量比に逆比例するので、混合物から製造される材料の所期の誘電率に応じて変えることが可能である。SiO₂重量は、混合物内のシリカ源により導入されるシリコンモルの総数から計算される。これは、シリカ源が完全にSiO₂に変換されることを意味しない。溶媒対シリカの重量比は約30:1 20 であって、溶媒は水を含むことが可能である。イオン性添加物対ポロジエン重量の重量比は0.5～0である。R、または有機成分対Siのモル比は0.2～0.8の範囲にある。水対酸素原子を通してシリコンに結合される有機基、例えばTEOS上のエトキシ官能基であるORのモル比は、40～1の範囲にある。 20

【0036】

混合物には、それらが集積回路の製造の効率を低下させる汚染物質を含有しないという理由によりエレクトロニクス産業の要求事項に合致する化学薬品を用いる。ハロゲン含有無機酸、ハロゲン対イオンを有する陽イオン界面活性剤、およびアルカリ金属対イオンを有する陰イオン界面活性剤のような成分は、それらが本発明の材料に対して望ましくない対イオンをもたらし得るので、好ましくは混合物において避けられる。本発明の混合物は、好ましくは、1パーセント・パー・ミリオン(「ppm」)未満、好ましくは200パーセント・パー・ビリオン(「ppb」)未満、およびさらに好ましくは50ppb未満の量の汚染性金属を含有する。従って、本発明の材料は、好ましくは、1パーセント・パー・ミリオン(「ppm」)未満、好ましくは200パーセント・パー・ビリオン(「ppb」)未満、およびさらに好ましくは50ppb未満の量の汚染性金属を含有することが可能である。本発明の材料は、1ppm未満、好ましくは750ppb未満、およびさらに好ましくは500ppb未満の量の汚染性ハロゲン化物を含有する。混合物内の化学試薬は、1パーセント・パー・ミリオン(「ppm」)未満、好ましくは200パーセント・パー・ビリオン(「ppb」)未満、およびさらに好ましくは50ppb未満の量の汚染性金属を含有する。一部の好ましい実施形態において、化学試薬が1ppm以上の汚染性金属を含有する場合、化学試薬は混合物に添加する前に精製することが可能である。 40

【0037】

前述のように、混合物は少なくとも一つのシリカ源を含む。本明細書において用いられる「シリカ源」は、シリコン(Si)および酸素(O)およびH、B、C、P、またはハロゲン原子などの他の元素ならびにアルキル基またはアリール基などの有機基に限定されないがそれらなどの可能な追加置換基を有する化合物である。本明細書において用いられる用語「アルキル」には、1～24個の炭素原子数、好ましくは1～12個の炭素原子数、およびさらに好ましくは1～5個の炭素原子数を含有する直鎖、分岐鎖、または環式アルキル基が含まれる。この用語は、ハロアルキル、アルカリル、またはアラルキル基などの他の基中に含有されるアルキル部分に対しても適用される。用語「アルキル」は、さらに 50

、例えばカルボニル官能基により置換されるアルキル部分にも適用される。本明細書において用いられる用語「アリール」には芳香族特性を有する6~12員の炭素環が含まれる。用語「アリール」は置換されたアリール部分にも適用される。シリカ源には、多数のSi-O結合を有する材料を含むことが可能であるが、しかし、さらにSi-O-Si橋、Si-R-Si橋、Si-C結合、Si-H結合、Si-F結合、またはC-H結合を含むことができる。少なくとも一つのシリカ源が誘電性材料における最小のSi-OH結合を与えることは好ましい。

【0038】

以下は本発明の混合物および方法における使用に適するシリカ源の非限定的な例である。これから出てくる化学式およびこの文書を通してのすべての化学式において、用語「独立に」は、対象R基が異なる上付き文字を持つ他のR基に対して独立に選択されるばかりでなく、同じR基のあらゆる追加化学種に対しても独立に選択されることを意味すると理解されるべきである。例えば、式 $R_aSi(O R^1)_{4-a}Si$ において、aが2である場合、二つのR基は互いにまたは R^1 に対して同一である必要はない。

【0039】

本明細書において用いられる用語「一価有機基」は、一重C結合を通してSiまたはOなどの対象元素に結合された有機基、すなわち、Si-CまたはO-Cに関する。一価有機基の例には、アルキルまたはアリール基が挙げられる。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、またはペンチル基などの1~5個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、または環式アルキル基であることが可能である。一価有機基として適するアリール基の例には、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニルおよびフルオロフェニル基が挙げられる。一部の実施形態において、アルキル基内の1以上の水素は、ハロゲン原子(すなわち、フッ素)、またはカルボニル官能基を与える酸素原子などの付加原子により置換することが可能である。

【0040】

一部の実施形態において、少なくとも一つのシリカ源は以下の式： $R_aSi(O R^1)_{4-a}$ により表すことが可能であり、式中、Rは独立に水素原子、フッ素原子、または一価有機基を表し； R^1 は独立に一価有機基を表し；およびaは1~2範囲の整数である。 $R_aSi(O R^1)_{4-a}$ により表される化合物の特定例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-イソ-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-s(sec)-ブトキシシラン、メチルトリ-t(tert)-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-イソ-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-s-ブトキシシラン、エチルトリ-t-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-イソ-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-s-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-t-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ-n-プロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリ-n-ブトキシシラン、イソプロピルトリ-s-ブトキシシラン、イソプロピルトリ-t-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-イソプロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-s-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-t-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン；s-ブチルトリメトキシシラン、s-ブチルトリエトキシシラン、s-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、s-ブチルトリ-イソプロポキシシラン、s-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、s-ブチルトリ-s-ブトキシシラン、s-ブチルトリ-t-ブトキシシラン、s-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-s-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-t-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン

10

20

30

40

50

シラン、ジ - t - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - t - ブチルジイソプロポキシシラン、ジ - t - ブチルジ - n - プトキシシラン、ジ - t - ブチルジ - s - プトキシシラン、ジ - t - ブチルジ - t - プトキシシラン、ジ - t - ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジ - n - プトキシシラン、ジフェニルジ - s - プトキシシラン、ジフェニルジ - t - プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、メチルネオペンチルジメトキシシラン、メチルネオペンチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、n - プロピルジメトキシシラン、イソプロピルジメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、n - ブチルジメトキシシラン、s - ブチルジメトキシシラン、t - ブチルジメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、n - ペンチルジメトキシシラン、s - ペンチルジメトキシシラン、t - ペンチルジメトキシシラン、イソペンチルジメトキシシラン、ネオペンチルジメトキシシラン、ネオヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、n - プロピルジエトキシシラン、イソプロピルジエトキシシラン、n - ブチルジエトキシシラン、s - ブチルジエトキシシラン、t - ブチルジエトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、n - ペンチルジエトキシシラン、s - ペンチルジエトキシシラン、t - ペンチルジエトキシシラン、イソペンチルジエトキシシラン、ネオペンチルジエトキシシラン、ネオヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルジエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ - n - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - n - プトキシシラン、トリ - s - ブトキシシラン、
10

トリ - t - ブトキシシラン、トリフェノキシシランが挙げられる。上記化合物の内で、好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、およびジエチルジエトキシシランである。

【0041】

少なくとも一つのシリカ源は、式中 R^2 が独立に一価有機基を表す式 $Si(O R^2)_4$ を有する化合物であることが可能である。 $Si(O R^2)_4$ により表される化合物の特定例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s - ブトキシシラン、テトラ - t - ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、およびテトラフェノキシシランが挙げられる。上記の内で、好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、またはテトライソプロポキシシラン、テトラフェノキシシランである。
30

【0042】

少なくとも一つのシリカ源は式 $R^3_b (R^4O)_{3-b} Si - (R^7) - Si(OR^5)_{3-c} R^6_c$ を有する化合物であることが可能であり、式中、 R^3 および R^6 は独立に水素原子、フッ素原子、または一価有機基であり； R^4 および R^5 は独立に一価有機基であり； b および c は同じかまたは異なることが可能であり、それぞれ 0 ~ 2 範囲の数であり； R^7 は酸素原子、フェニレン基、または n が 1 ~ 6 の範囲の整数である - $(CH_2)_n$ - により表される基であるか、またはそれらの組合せである。 R^7 が酸素原子であるこれら化合物の特定例には、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタメトキシ - 3 - メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタメトキシ - 3 - フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラエトキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3 - トリメトキシ - 1, 3, 3 - トリメチルジシロ
40

10

20

30

40

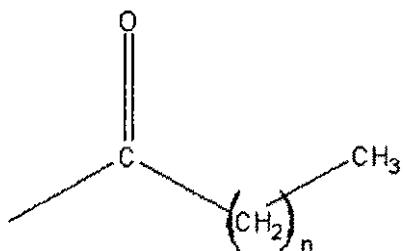
50

キサン、1, 1, 3 - トリエトキシ - 1, 3、3 - トリメチルジシロキサン、1, 1, 3 - トリメトキシ - 1, 3、3 - トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3 - トリエトキシ - 1, 3、3 - トリフェニルジシロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3、3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3、3 - テトラフェニルジシロキサンおよび1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3、3 - テトラフェニルジシロキサンが挙げられる。それらの内で、好ましい化合物は、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサン；1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサンである。R⁷が - (C_H₂)_n - により表される基であるこれらの化合物の特定例には、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3 - ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1, 3 - ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1, 3 - ビス(トリフェノキシシリル)プロパン、1, 3 - ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3 - ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3 - ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3 - ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3 - ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパンが挙げられる。それらの内で、好ましい化合物は、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタンおよびビス(エトキシジフェニルシリル)メタンである。

【0043】

本発明の一部の好ましい実施形態において、式R_aSi(OR¹)_{4-a}のR¹；式Si(OR²)₄のR²；および式R³b(R⁴O)_{3-b}Si - (R⁷) - Si(OR⁵)_{3-c}R⁶cのR⁴および/またはR⁵はそれぞれ独立に以下の式の一価有機基であることができる：

【化1】



10

上式中、nは0～4の範囲の整数である。これら化合物の特定例には、テトラアセトキシラン、メチルトリアセトキシラン、エチルトリアセトキシラン、n-プロピルトリアセトキシラン、イソブロピルトリアセトキシラン、n-ブチルトリアセトキシラン、s-ブチルトリアセトキシラン、t-ブチルトリアセトキシラン、イソブチルトリアセトキシラン、n-ペンチルトリアセトキシラン、s-ペンチルトリアセトキシラン、t-ペンチルトリアセトキシラン、イソペンチルトリアセトキシラン、ネオペンチルトリアセトキシラン、フェニルトリアセトキシラン、ジメチルジアセトキシラン、ジエチルジアセトキシラン、ジ-n-プロピルジアセトキシラン、ジイソブロピルジアセトキシラン、ジ-n-ブチルジアセトキシラン、ジ-s-ブチルジアセトキシラン、ジ-t-ブチルジアセトキシラン、ジフェニルジアセトキシラン、トリアセトキシランが挙げられる。これらの化合物の内で、テトラアセトキシランおよびメチルトリアセトキシランが好ましい。

20

【0044】

少なくとも一つのシリカ源の他の例には、米国特許第6,258,407号に提供されるようなものなどのフッ素化シランまたはフッ素化シロキサンを挙げることが可能である。

【0045】

少なくとも一つのシリカ源の別な例には、脱離するとSi-H結合を生み出す化合物を挙げることが可能である。

30

【0046】

少なくとも一つのシリカ源のなおさらなる例は、例えば、文献、Hay et al., 「Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process」, Chem. Mater., 13, 3396～3403 (2001) or Hay, et al., 「A Versatile Route to Organically-Modified Silicas and Porous Silicas via the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process」, J. Mater. Chem., 10, 1811～1818 (2000) に記載されている非加水分解的化学法において見出される。

40

【0047】

少なくとも一つのシリカ源のなお別な例には、コロイダル・シリカ、ヒュームド・シリカ、またはケイ酸出発材料を挙げることが可能である。

【0048】

シリカ源のなお他の例には、水素・シリセスキオキサン(HSQ、HSiO_{1.5})およびメチル・シリセスキオキサン(MSQ、Rがメチル基であるRSiO_{1.5})などのシリセスキオキサンが挙げられる。

【0049】

一部の好ましい実施形態において、少なくとも一つのシリカ源は、好ましくは、Si原子に結合される少なくとも一つのカルボン酸エステルを有することが可能である。シリカ源がそこに結合されるカルボン酸塩基を有する少なくとも一つのSi原子を有する少なくと

50

も一つのシリカ源に加えて、混合物は、さらに、Si原子に結合されるカルボン酸塩基を必ずしも有する必要のない追加のシリカ源を含むことが可能である。

【0050】

好ましい実施形態において、親水性および疎水性シリカ源の組合せは混合物において用いられる。好ましい実施形態において、疎水性シリカ源のシリカ源全体量に対する比率は、約0.2モル比より大きく、好ましくは0.2～0.8モル比である。本明細書において用いられる用語「親水性」は、シリコン原子が少なくとも4結合を通して架橋することができる化合物を指す。親水性源の一部の例には、アルコキシ官能基を有し少なくとも部分的に架橋できるアルコキシシラン、すなわち、4個のメトキシ、エトキシ、プロポキシ、アセトキシなどの基を有するSi原子、またはSi原子との炭素または酸素結合を有する材料およびアルコキシドであるSi原子上のすべての他官能基が挙げられる。Si原子が十分に架橋しない場合、残留Si-OH基は水を吸着することができる末端基として存在することが可能である。用語疎水性源は、少なくとも一つのアルコキシ官能基が加水分解後ヒドロキシル基を生成しないであろう末端Si-CまたはSi-F結合、すなわち、Si-メチル、Si-エチル、Si-フェニル、Si-シクロヘキシル、などにより置換された化合物を指す。これらの源において、シリコンは、末端基がそのまで残っている場合にSi-OH基の加水分解および凝縮の結果として十分に架橋した場合でさえ、4未満の橋としか架橋しないであろう。

一部の好ましい実施形態において、疎水性シリカ源はシリコン原子に結合されたメチル基を含有する。

【0051】

少なくとも一つのシリカ源は加水分解および凝縮の産物として混合物に添加することが可能である。シリカ源の加水分解および凝縮は、水および触媒を溶媒に添加し、シリカ源を一度に、間歇的にまたは連続的に添加し、一般的に-30～100、好ましくは20～100の温度範囲で0～24時間にわたり混合物を攪拌しながら加水分解および凝縮反応を行うことにより起こる。組成物は、調製の各段階において溶媒により濃縮または希釈を行うことにより、所期の固形物含量を提供するように制御することができる。

【0052】

シリカ源の加水分解および凝縮は、膜形成の間のあらゆる時点、すなわち、混合物への添加前、混合物への添加後、硬化の前または間などで行うことができる。例えば、本発明の一部の実施形態において、少なくとも一つのシリカ源は第一容器において溶媒、水、および界面活性剤と混合され、イオン性添加物および触媒は第二容器において混合されると共に、第二容器の内容物は第一容器に徐々に添加され混合される。混合物への添加の多様な各種順序は本発明の精神から逸脱することなく用いることは想像されよう。一部の実施形態において、少なくとも一つのシリカ源は、実質的に加水分解平衡に達するために低いpAcid値、すなわち約1～2.2で少なくとも部分的に加水分解され、次に、pAcid値は少なくとも一つのシリカ源を少なくとも部分的に凝縮させるために2.2～9の範囲に上げられる。pAcid値は本明細書において定義される混合物の酸性度の測定値である。

【0053】

混合物はさらにカルボン酸塩を含むことが可能である。一部の実施形態において、混合物に添加されるカルボン酸塩は、カルボン酸、カルボン酸陰イオン、カルボン酸エステル、またはそれらの組合せからなる群から選択することが可能である。カルボン酸の例には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸、グリオキサル酸、またはそれらの混合物が挙げられる。カルボン酸エステル化合物の例には、酢酸エチル、無水酢酸、およびエトキシル化脂肪酸が挙げられる。カルボン酸塩化合物は分離成分として添加され、混合物内の化学試薬が分解すると混合物内に形成され、および/またはテトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、などの、少なくとも一つのカルボン酸エステルがSi原子に結合する少なくとも一つのシリカ源の一部となることが可能である。カルボン酸エステルは水および/または触媒の存在下で反応してカルボン酸を生成する

10

20

30

40

50

ことが可能である。一部の例において、カルボン酸塩化合物は、少なくとも一つのシリカ源の加水分解および凝縮のために混合物内で触媒として作用することが可能である。

【0054】

本発明に適する触媒には、水の存在下でシリカ源からの置換基の加水分解、および／または二つのシリカ源の凝縮を触媒して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 橋を形成することができる、あらゆる有機または無機の酸または塩基が挙げられる。触媒は、アンモニウムまたはテトラメチルアンモニウムなどの第4級アンモニウム塩および水酸化物、第1級、第2級、および第3級アミンなどのアミン、およびアミン・オキシドに限定されないがそれらなどの有機塩基であることができる。触媒は、また、硝酸、マレイン酸、シュウ酸、酢酸、蟻酸、グリコール酸、グリオキサル酸、またはそれらの混合物に限定されないがそれらなどの酸であることができる。

10

好ましい実施形態において、触媒は非ハロゲン含有酸、好ましくは硝酸を含む。

一部の好ましい実施形態において、触媒は、混合物の pAcid 値を 2.2 ~ 9 の範囲に維持するために、強酸、すなわち、2 以下である pK_a を有する強酸触媒を含むことが可能である。

【0055】

本明細書において用いられる用語溶媒は、試薬との溶解性を提供し、膜厚さを調整し、リソグラフィーなどの次段階処理用の十分な光学的透明度を提供すると共に、硬化すると実質的に除去されるあらゆる液体または超臨界流体を指す。本発明における使用に適する溶媒には、例えば、試薬との溶解性を示し、混合物の粘度に影響を及ぼし、および／または基板上に堆積すると混合物の表面張力に影響を及ぼすあらゆる溶媒を挙げることが可能である。溶媒はアルコール溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒、またはエステル溶媒であることができる。一部の実施形態において、本発明に用いられる 1 以上の溶媒は、比較的低い沸点、すなわち 160 未満を有する。これらの溶媒には、テトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、およびメチル・エチル・ケトンが挙げられるがそれらに限定されない。本発明において用いることができるが、しかし 160 を超える沸点を有する他の溶媒には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル・ピロリドン、エチレン・カーボネート、プロピレン・カーボネート、グリセロールおよび誘導体、ナフタリンおよび置換体、無水酢酸、プロピオン酸および無水プロピオン酸、ジメチルスルホン、ベンゾフェノン、ジフェニル・スルホン、フェノール、m-クレゾール、ジメチル・スルホキシド、ジフェニル・エーテル、およびターフェニルなどが挙げられる。好ましい溶媒には、プロピレン・グリコール・プロピル・エーテル (PGPE)、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ペンタノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、プロピレン・グリコール・メチル・エーテル・アセテート (PGMEA)、エチレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、プロピレン・グリコール・n-ブチル・エーテル (PGBE)、1-ブトキシ-2-プロパノール、2-メチル-3-ペンタノール、2-メトキシエチル・アセテート、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチル・アセトアセテート、1-ペンタノール、およびプロピレン・グリコール・メチル・エーテルが挙げられる。

20

なおさらなる代表的な溶媒には、乳酸塩、ピルビン酸塩、およびジオールが挙げられる。上に挙げた溶媒は、単独でまたは 2 以上の溶媒の組合せとして用いることが可能である。好ましい実施形態において、溶媒は比較的低い沸点、すなわち 160 未満の沸点を有する 1 以上の溶媒を含むことが可能である。

30

【0056】

本発明の膜を形成するために用いられる混合物は、さらに、ポロジエンを含む。本明細書において用いられる「ポロジエン (porogen)」は、得られる膜内の空隙体積を生成するために用いられる試薬である。本発明の誘電性材料における使用に適するポロジエンには、易分解性有機基、溶媒、分解性ポリマー、界面活性剤、デンドリマー、超分岐ポリマー、ポリオキシアルキレン化合物、有機高分子、またはそれらの組合せが挙げられる。適す

40

50

るポロジエンのなおさらなる例には、本発明の指定代理人に委ねられる係属中の特許出願（代理入ドケット 0 6 2 7 4 P 2 ）に記載されるようなポロジエンが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

本発明の一部の実施形態において、ポロジエンは易分解性有機基を含むことが可能である。いくらかの易分解性有機基が反応混合物中に存在する場合、易分解性有機基は硬化段階の間にガス状生成物に転換するために十分な酸素を含有することが可能である。本発明のなお他の実施形態において、膜は過酸化化合物を有する易分解性有機基を含む混合物から C V D を介して蒸着し、次にアニールを行う。易分解性有機基を含有する化合物の一部の例には、本明細書において参考のためにその全体を引用して包含する米国特許第 6 , 1 7 1 , 9 4 5 号に開示されている化合物が含まれる。

10

【 0 0 5 8 】

本発明の一部の実施形態において、ポロジエンは溶媒であることが可能である。これに関連して、溶媒は、一般に、マトリクス材料の架橋の少なくとも一部の間に存在する。一般に孔形成を助けるために用いられる溶媒は、比較的高い、すなわち 1 7 5 、好ましくは 2 0 0 を超える沸点を有する。本発明の混合物内のポロジエンとしての使用に適する溶媒には、例えば米国特許第 6 , 2 3 1 , 9 8 9 号に提供されているような溶媒が含まれる。

【 0 0 5 9 】

一部の実施形態において、ポロジエンは、文献、Zheng, et al., 「Synthesis of Mesoporous Silica Materials with Hydroxyacetic Acid Derivatives as Templates via a Sol-Gel Process」, J. Inorg. Organomet. Polymers, 10, 103~113 (2000) に記載されているもののような小分子であることが可能である。

20

【 0 0 6 0 】

ポロジエンは分解性ポリマーであることもできるであろう。分解性ポリマーは、放射線分解性、または好ましくは熱分解性であることが可能である。本明細書において用いられる用語「ポリマー」は、また、そうでないと特記がない限り、用語オリゴマーおよび/またはコポリマーを包含する。放射線分解性ポリマーは、放射線、例えば紫外線、X-線、または電子線などに曝されると分解するポリマーである。熱分解性ポリマーはシリカ源材料の縮合温度に近づく温度で熱分解を行うものであり、少なくとも架橋の一部の間に存在する。こうしたポリマーは、ガラス化反応の型取り (templating) を促進し、孔径を制御すると共に規定し、処理中の適切な時にマトリクスから分解し拡散するものである。これらのポリマーには、ブロックコポリマー、すなわち、ジブロック、トリブロック、および多ブロックコポリマー；星形ブロックコポリマー；放射状ジブロックコポリマー；グラフトジブロックコポリマー；共グラフト化コポリマー；デンドリグラフトコポリマー；テーパーブロックコポリマー；およびこれら構造物の組合せに限定されないがそれらなどの 3 次元構造を提供する構造物を有するポリマーが含まれる。分解性ポリマーのさらなる例は、本明細書において参考のためにその全体を引用して包含する米国特許第 6 , 2 0 4 , 2 0 2 号に見出される。

30

【 0 0 6 1 】

ポロジエンは超分岐型または樹枝状ポリマーであることが可能である。超分岐型または樹枝状ポリマーは、一般に、低い溶解および融解粘度、表面機能による高い化学的活性度、およびより高い分子量においてさえ一層高められた溶解度を有する。適する分解性超分岐型ポリマーおよびデンドリマーの一部の非限定的例は、本明細書において参考のためにその全体を引用して包含する「Comprehensive Polymer Science」, 2nd Supplement, Aggarwal, pp. 71~132 (1966) に提供されている。

40

【 0 0 6 2 】

膜形成性混合物内のポロジエンは、また、ポリオキシアルキレン非イオン性界面活性剤、

50

ポリオキシアルキレン・ポリマー、ポリオキシアルキレン・コポリマー、ポリオキシアルキレン・オリゴマー、またはそれらの組合せなどのポリオキシアルキレン化合物であることが可能である。こうしたものの例には、ポリエチレン・オキシド、ポリプロピレン・オキシド、およびそれらのコポリマーなどのC₂～C₆範囲のアルキル部分を含むポリアルキレン・オキシドがある。

【0063】

本発明のポロジエンは、また、界面活性剤を含むことができるであろう。後に除去される界面活性剤の添加により多孔質が中に導入されるシリカ・ゾル・ゲル系膜に対して、界面活性剤の量を変化させることにより多孔性を変えることができる。一般的な界面活性剤は、それらが同時に親水性でもあり疎水性でもあり得ることを意味する両親媒性性質を示す。両親媒性界面活性剤は、水に対する強い親和性を持つ親水性頭基または複数の基、および有機親和性であり水をはじく長い疎水性尾を有する。界面活性剤は、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、または両性であることができる。界面活性剤のさらなる区分には、シリコーン界面活性剤、ポリ(アルキレン・オキシド)界面活性剤、およびフルオロケミカル界面活性剤が挙げられる。しかし、IC用途用誘電層の形成のためには、非イオン性界面活性剤が一般に好まれる。混合物中の使用に適する界面活性剤には、トリトン(TRITON)(登録商標)X-114、X-102、X-45、X-15などのオクチルおよびノニル・フェノール・エトキシレート；BRIJ(登録商標)56(C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH)(ICI)、BRIJ(登録商標)58(C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀OH)(ICI)などのアルコール・エトキシレート；およびサーフィノルズ(SURFYNOLS)(登録商標)465および485(エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products and Chemicals, Inc.))などのアセチレン型ジオールが挙げられるがそれらに限定されない。さらなる界面活性剤には、トリ・ロックEO-PO-EOコポリマー・ブルロニック(PLURONIC)(登録商標)L121、L123、L31、L81、L101およびP123(BASF, Inc.)などの高分子化合物が挙げられる。なおさらなる代表的な界面活性剤には、アルコール(第1級および第2級)エトキシレート、アミン・エトキシレート、グルコシド、グルカミド、ポリエチレン・グリコール、ポリ(エチレン・グリコール-共-プロピレン・グリコール)、または文献、McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000 published by Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.に提供されている他の界面活性剤が挙げられる。

【0064】

一部の好ましい実施形態において、ポロジエンは、エチレンオキシドをある重量%、すなわち、75%以下、好ましくは5%～75%範囲、およびさらに好ましくは5～55%の範囲の重量%のエチレンオキシド(「EO」)基を有する。

EOの重量%は、混合物内のすべてのポロジエン分子からのエチレンオキシド基(すなわち、-OCH₂CH₂-)全重量を混合物内のすべてのポロジエン分子の重量で割り、100をかけたものに相当する。一部の例において、ポロジエン分子のEO部分は、エチレンオキシド鎖長に対して多分散性を示すことが可能である。さらに、ポロジエン製造において用いられるもののような一部の非エトキシル化アルコールは、混合物中のEOの重量%中に算入することが可能である。ポロジエン中のより低いEO重量%が、より高いEO₀値を有する材料または膜を生成することが可能であることは信じられる。理論により束縛されることは意図しないが、一方で、ポロジエン内のEOがケイ酸塩壁内の微小孔性「指(fingers)」を形成すると考えられる。これらの微小孔性「指」は膜の機械的性質を損なう。従って、より短鎖のまたはEO重量%のない組成物はケイ酸塩壁までは拡大しない。本発明のEO重量%制御ポロジエンは、従来、組成物内の消泡剤として用いられる。これに関連して、ポロジエンは、1～25、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15の範囲にある界面活性剤内の疎水性-疎油性比率の尺度であるHLB値を有する。EO

10

20

30

40

50

重量%ポロジエンは水中でミセルを形成することが可能であるが混合物中では必ずしもそうでない。

【0065】

本発明の一部の実施形態において、膜形成性混合物が $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値により表されるある酸性度レベルを有することは好ましい。 $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は混合物の酸性度の推定値を提供し、混合物中の強酸および強塩基の量から計算することができる。これらの目的のために、強酸は2未満の $p\text{K}_a$ を有するとして定義され、強塩基は12を超えるその共役酸の $p\text{K}_a$ を有するとして定義される。強酸の例には、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 の両方の酸性プロトン、マレイン酸のより強い酸性プロトン、シュウ酸のより強い酸性プロトン、などが挙げられる。強塩基の例には、 NaOH 、 KOH 、水酸化テトラメチルアンモニウム (TM A H) などが挙げられる。強酸当量数が強塩基当量数よりも大きい場合は、次に、混合物の $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値を以下の式(5)を用いて計算することができる：

$$p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d} = -10 \text{g} [(\text{強酸当量} - \text{強塩基当量}) / (\text{全体混合物 kg})]$$

強酸当量数が強塩基当量数よりも小さい場合は、次に、混合物の $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値を以下の式(6)を用いて計算することができる：

$$p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d} = 14 + 10 \text{g} [(\text{強塩基当量} - \text{強酸当量}) / (\text{全体混合物 kg})]$$

強酸当量数が強塩基当量数に等しい場合は、次に、

$$p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d} = 7$$

である。

【0066】

比較的低い酸性度レベルの、すなわち、約2.2～約9の範囲にある $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値を有する膜形成性混合物は、より高い規格化壁弾性率を有する材料を提供することが可能である。一部の好ましい実施形態において、 $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は約3.8～9の範囲にある。一部の好ましい実施形態において、 $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は強酸の、すなわち2未満の $p\text{K}_a$ を有する強酸触媒を混合物に添加することによりこの範囲に調整することが可能である。 $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は混合物の $p\text{H}$ の推定値であると意図されているが、混合物に添加されるかまたはシリカ源の加水分解により現場で発生するかいずれかでの酢酸などの弱酸を含有する組成物用の $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は、弱酸の量が実質的に強酸当量マイナス強塩基当量よりも過剰である場合、実際の $p\text{H}$ の不良近似であることが可能である。それにも拘わらず、これらの系に対してさえ、混合物の $p\text{A}\text{c}\text{i}\text{d}$ 値は得られる膜の規格化壁弾性率の指示値として用いることができる。

【0067】

混合物が1 ppm未満の金属含量を有することは好ましい。混合物が1 ppm未満の金属含量を有することを保証するために、各化学試薬が1 ppm未満の金属含量を有することは好ましい。市販の未精製界面活性剤は用いることができるであろうが、一方で、最終膜は許容可能なレベルを遙かに超える不純物レベルを有することが可能であるので、従って、界面活性剤は精製することが好ましい。

これらの未精製界面活性剤は、通常、約100～約1000パーツ・パー・ミリオン (ppm) 範囲のアルカリイオン濃度を有することが可能である。一部の溶媒も、また、許容可能なレベルを遙かに超える金属不純物レベルを有することが可能である。化学試薬精製の目標は、アルカリイオン不純物レベルを50パーツ・パー・ビリオン (ppb) 未満に低下させることである。膜材料内のアルカリイオン不純物の許容可能な濃度は、各アルカリ元素に対して10パーツ・パー・ビリオン (ppb) 未満である。

【0068】

化学試薬精製は、蒸留、イオン交換カラムの使用、などの通常の手順を用いて行うことができる。好ましい実施形態において、界面活性剤および高沸点溶媒などの約160 を超える沸点を有する化学試薬は、アルカリイオンが保持され水素イオンがそれらの場所で放出され得るイオン交換カラムを用いて精製される。

精製しようとする少なくとも一つの、そのままかまたは溶液を提供する溶媒内に溶解されるかいずれかでの化学試薬が、少なくとも一つのイオン交換化合物と接触する精製方法を行うことができる。本発明の一部の実施形態において、精製しようとする少なくとも一つ

10

20

30

40

50

の化学試薬は、少なくとも一つのイオン交換化合物と接触する。イオン交換化合物は、好ましくは、以下の特徴：アルカリイオンまたは化学試薬から除去しようとするイオンに対する親和性を有すると共に合理的なイオン交換能力を有することを示す化合物である。適するイオン交換化合物の例には、非溶解性高分子マトリクスに結合したスルホン酸基（-SO₃H⁺）を有する強酸陽イオン交換樹脂；Rが通常CH₃である第4級アンモニウム基、-NR₃OH⁻を有する強塩基陰イオン交換樹脂；官能基として第1級、第2級、または第3級アミンを有することが可能である弱塩基陰イオン交換樹脂；クロマトグラフ用樹脂；および混合ベッド樹脂が挙げられる。強酸陽イオン交換樹脂の例には、アンバーライト（Amberlite）IR-120、アンバーリスト（Amberlyst）A-15、ダウエックス（Dowex）HCR-S、イオナック（Ionac）C-249、およびプロライト（Purolite）C-100樹脂が挙げられる。本発明の他の実施形態において、少なくとも一つの化学試薬が溶媒中に溶解する。溶媒は、好ましくは、混合物および/または溶液内で発泡せず；溶液からの除去が比較的容易であって試薬を回収し；および比較的低い沸点（すなわち、約160℃未満）を有する。次に、溶液は少なくとも一つのイオン交換化合物を含有する少なくとも一つのイオン交換カラムを通すことが可能であるか、または少なくとも一つのイオン交換化合物を溶液に添加することが可能である。なお別の実施形態において、少なくとも一つの化学試薬は混合物内に用いられる溶媒中に溶解される。これらの実施形態において、精製化学試薬取扱いの程度を低下させることができある。さらに、精製化学試薬を含む混合物または溶液からイオン交換樹脂を除去する段階は避けることが可能である。他の実施形態において、溶媒は溶液から除去されて少なくとも一つの精製化学試薬を提供する。好ましくは、除去段階は排出液の回転蒸発（rotovapping）を含む。

好ましくは、除去段階は真空下、溶媒の沸点の約20℃内である温度で行われる。

【0069】

前述の成分に加えて、膜生成性混合物はさらにイオン性添加物を含むことができる。イオン性添加物は、例えば、金属不純物含量が約500ppm以下である場合、混合物に添加することができる。一般に、イオン性添加物は一般組成[(NR₄)⁺]_nAⁿ⁻の陽イオン添加物の群から選択される化合物であり、式中、Rは水素原子または1~24個の炭素原子を含有する一価有機基、または水素原子および/または一価有機基（テトラメチルアンモニウムおよびセチルトリメチルアンモニウムを含む）の混合物ができると共に、Aⁿ⁻はnが陰イオン価である陰イオンである。好ましくは、Aⁿ⁻は、蟻酸塩、硝酸塩、シウ酸塩、酢酸塩、リン酸塩、炭酸塩、および水酸化物およびそれらの組合せからなる群から選択することができる。酸性媒体中のテトラメチルアンモニウム塩、またはさらに一般的にはテトラアルキルアンモニウム塩、またはテトラ有機アンモニウム塩または有機アミンは、界面活性剤鑄型化多孔性酸化物配合物に添加されてイオン含量を増大させ、ポロジエン精製の間に除去されたアルカリイオン不純物（ナトリウムおよびカリウム）を置換する。混合物に添加されるイオン性添加物の量は、0.1~5000ppm、好ましくは0.1~1000ppm、およびさらに好ましくは0.1~250ppmの範囲にある。一部の好ましい実施形態において、イオン性添加物は強塩基、すなわち、12を超えるその共役酸のpK_aを有するものであることが可能であり、混合物のpA_{ci}値を2.2~9範囲に維持するために用いることができる。

【0070】

あるいは、イオン性添加物は、酸性前駆体混合物中にイオン性アンモニウム型塩を形成するアミンまたはアミン・オキシド添加物であることが可能である。適するアミン添加物は、トリエチレンジアミン（TEDA）；ジエタノールアミン（DELA）；トリエタノールアミン（TELA）；アミノプロピルジエタノールアミン（APDEA）；ビス（p-アミノシクロヘキシル）メタン（PACM）；キヌクリジン（QUIN）；3-キヌクリジノール；トリメチルアミン（TMA）；テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）；テトラメチル-1,3-プロパンジアミン（TMPDA）；トリメチルアミン・オキシド（TMAO）；PC-9,N,N,N-トリス（N',N'-ジメチル-3-アミノブ

ロピル)アミン: P C - 7 7 , 3 , 3 ' - ビス(ジメチルアミノ)-N-メチルジプロピルアミン; C B , コリン水酸化物; D M A P , 4 - デジメチルアミノピリジン; D P A , デジフェニルアミン; または T E P A , テトラエチレンペニタミンからなる群から選択される。

【 0 0 7 1 】

膜が回転塗布法を通して形成される実施形態において、混合物は、とりわけ、少なくとも一つのシリカ源、ポロジエン、触媒、イオン性添加物、および水を含む。一部の好ましい実施形態において、混合物はさらに溶媒および界面活性剤を含む。簡単に言えば、混合物を基板上に分配し溶媒および水を蒸発させることにより膜を形成することができる。界面活性剤および残留溶媒および水は、一般に、被覆基板を 1 以上の温度に且つ十分な時間にわたり硬化させることにより除去されて、低誘電率膜を生成する。

【 0 0 7 2 】

混合物は基板上に堆積して被覆基板を形成することが可能である。本明細書において用いられる用語基板は、本発明の誘電体膜がその組成物に塗布されるかおよび/またはその上に形成される前に形成されるあらゆる適する組成物である。

本発明と共に用いることができる適する基板には、ガリウムヒ素(「G a A s」)、シリコン、および結晶シリコン、ポリシリコン、非晶質シリコン、エピタキシャルシリコン、二酸化シリコン(「S i O₂」)、およびそれらの混合物などのシリコンを含有する組成物などの半導体材料が挙げられるがそれらに限定されない。混合物は、浸し塗り、ロール塗り、はけ塗り、吹き付け塗り、または回転塗りに限定されないがそれらを含む多様な方法を介して基板上に塗布することが可能である。次に、被覆基板は予熱されて実質的にシリカ源の加水分解を完遂させ、架橋処理を継続し、存在する場合にあらゆる残留溶媒を膜から追い出すことが可能である。C V D 系方法などの他の実施形態において、混合物は蒸発されおよび/または基板を被覆する粒子を形成することが可能である。

【 0 0 7 3 】

次に、被覆基板は、さらに、加熱または硬化されて誘電体膜を形成する。特定の温度および時間持続期間は、混合物内の成分、基板、および所期の孔体積に応じて変わる。一部の実施形態において、硬化段階は制御されたランプまたはソークよりむしろ 2 以上の温度で行われる。一般的に 3 0 0 未満の第 1 温度は、水および/または溶媒を混合物から除去し、さらには架橋反応であることが可能である。第 2 温度はポロジエンを除去すると共に、実質的にしかし必ずしも完全にではなく材料を架橋するためのものであることが可能である。本発明の一部の好ましい実施形態において、被覆基板は約 2 5 0 ~ 約 4 5 0 、さらに好ましくは約 4 0 0 以下の範囲の 1 以上の温度に加熱される。加熱または硬化段階は、約 3 0 分以下、好ましくは約 1 5 分以下、およびさらに好ましくは約 6 分以下の時間にわたり行われる。シリカ源には、さらに、多孔性材料の形成後除去されなかつた有機物などの、処理工程からの残留成分を含むことが可能である。

【 0 0 7 4 】

硬化段階は、好ましくは、熱板、オープン、または加熱炉などの熱的方法を介して行われる。熱的方法のために、被覆基板の硬化は、窒素、不活性ガス、空気、または他の N₂ / O₂ 混合物(0 ~ 2 1 % O₂)を用いる大気圧、真空などの制御条件下、または制御された酸素濃度を有する減圧下で行うことが可能である。

あるいは、硬化段階は電子線、オゾン、プラズマ、X 線、紫外線放射または他の手段により行うことが可能である。時間、温度、および雰囲気などの硬化条件は、選択される方法に応じて変えることが可能である。好ましい実施形態において、硬化段階は、空気、窒素、または不活性ガス雰囲気下、真空下、または 1 0 % 以下の酸素濃度を有する減圧下での熱的方法を介して行われる。

【 0 0 7 5 】

本発明の材料は、さらに、硬化後 e - 線(電子線)、U V 、X 線または他の処理などの硬化後処理を受けることが可能である。米国特許第 6 , 3 2 9 , 0 1 7 号に記載されているような化学的後処理と違って、これらの処理は、例えば、材料の機械的- 一体性を増大させ

10

20

30

40

50

るか、または次に恐らく水を吸着しようとする部位を減少させるヒドロキシル基を低下させることにより誘電率を低減させることが可能である。

【0076】

誘電性材料の規格化壁弾性率を測定することにより、所定用途用の所期の誘電率を得るために本発明の膜の誘電率および弾性率を調整することが可能である場合がある。これは膜中の空隙率を変動させることにより達成することが可能である。空隙率は界面活性剤または溶媒などの混合物中のポロジエン量を変動させることにより変えることができる。

【0077】

本発明の材料および膜はメソ多孔質であることが可能である。本明細書において用いられる用語「メソ多孔質」は、約10 ~ 約500、好ましくは約10 ~ 約100、および最も好ましくは約10 ~ 約50の範囲にある孔径を表す。膜が狭い径範囲の孔を有すると共に孔が膜を通して均一に分配されることは好ましい。本発明の膜は、好ましくは、約10% ~ 約90%の多孔率を有する。膜の多孔質は閉鎖または開放孔であることが可能である。

【0078】

本発明の一部の実施形態において、膜の回折パターンは10オングストロームを超える格子面間隔(d-spacing)での回折ピークを示さない。膜の回折パターンは、中性子、X線法、小角度法、グレージング入射角法、および反射率分析技術に限定されないがそれらなどの多様な方法において得ることが可能である。例えば、従来のX線回折データは、CuK α 放射を用いるシーメンス(Siemens)D5000 - 回折計などの従来型回折計を用いて試料膜に関して収集することが可能である。試料膜は、また、例えば、回転陽極型X線管からのCu放射によるリガクATX-G高分解能回折システムを用いるX線反射率(XRR)データにより解析することが可能である。試料膜は、また、例えば中性子研究NISTセンター(NIST Center for Neutron Research)での30メートルNG7SANSなどのシステムを用いる小角中性子散乱(SANS)を介して分析することが可能である。

【0079】

本発明の誘電性高性能材料は、高性能膜に形成される場合、材料が割れに耐えられることを可能にすると共にそれが化学的/機械的に平坦化されることを可能とする機械的性質を有する。さらに、本発明の誘電体膜は低収縮を示す。本発明の誘電体膜は、一般に、0.05 ~ 約2 μ mの範囲にある厚さを有する。本発明の誘電体膜は、約0.5 ~ 約10GPa、一般的には2 ~ 6GPa間の範囲にある弾性率；約0.2 ~ 約2.0GPa、一般的には約0.4 ~ 約1.2GPaの範囲にある硬度値；633nmで測定される1.1 ~ 1.5間の屈折率を示すことが可能である。誘電率は約3.7以下である。

【0080】

前述のように、本発明の誘電体膜および材料は高性能材料としての使用に適する。本発明の膜は優れた絶縁特性および比較的に高い弾性率を提供する。膜は、また、有利な均一性、誘電率安定性、割れ耐性、下にある基板および/または他の膜への接着性、制御された孔径および/またはナノ孔径、および表面硬度を提供する。本発明の膜への適する用途には、LSIs、システムLSIs、DRAMs、SDRAMs、RDRAMs、およびDRDRAMsなどの半導体装置用の層間絶縁膜、半導体装置用の表面層膜などの保護膜、多層プリント基板用の層間絶縁膜、および液晶ディスプレイ素子用の保護または絶縁膜が挙げられる。

さらなる用途には、フォトニクス、ナノ規模の機械的またはナノ規模の電気的素子、ガス分離、液体分離、または化学センサーが挙げられる。

【0081】

本発明は以下の実施例を参照することによりさらに詳細に説明されるが、しかし、本発明はそれらに限定されるとは見なされることは理解されるべきである。

【0082】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下の実施例において、特記のない限り、特性は、低抵抗 (0.01 cm) 単結晶シリコン・ウエハー基板上に回転塗布され 400 nm に加熱された試料膜から得られた。厚さ、膜屈折率、および各膜の多孔率値を、可変角分光偏光解析計、センテック・インスツルメンツ(株) (Sentech Instruments GmbH) により製造されたモデル SE 800 を用いる分光偏光解析法によって測定し、スペクトラレイ (Spectrarray) ソフトウェアにより計算した。約 1 以下の平均 2 乗誤差を伴う 400 ~ 800 nm の波長範囲におけるブルッゲマン (Bruggemann) などの種々のモデルを用いて測定値をシミュレートすることにより、屈折率、膜厚さ、および空気率値を得た。厚さ値に対して、シミュレートされた厚さと側面法により測定された実際の膜厚さ値間の誤差は、一般に 2 % 未満であった。

10

【0083】

各試料膜の誘電率を ASTM 標準 D 150 - 98 により測定した。ソラートロン (Soltotron) モデル SI 1260 周波数分析器および MSI・エレクトロニクス・モデル HG 401 単一接点水銀プローブにより、1 MHz で各膜の静電容量 - 電圧を得た。静電容量測定値および水銀電極面積 (A) の誤差は 1 % 未満であった。基板 (ウエハー) 静電容量 (C_{si})、背景静電容量 (C_b) および全体静電容量 (C_T) を +20 ~ -20 ボルト間で測定し、薄膜試料の静電容量 (C_s) を式 (7) で計算した：

$$C_s = C_{si} (C_T - C_b) / [C_{si} - (C_T - C_b)] \quad \text{式 (7)}$$

各膜の誘電率を、 d が膜厚さ、 A が水銀電極面積、 ϵ_0 が真空中の誘電率である式 (8) により計算した：

$$= C_s d / \epsilon_0 A \quad \text{式 (8)}$$

膜の誘電率の全体誤差は 6 % 未満であることが期待された。

20

【0084】

各膜に対する弾性率を、ウエハーの中心から劈開し、低融点接着剤、ニューヨーク州、バリー・コッテージのアームコ・プロダクツ (Armco Products Inc.) により製造されるクリスタルボンド (CRYSTAL BOND) (登録商標) を用いてアルミニウム・スタブ上に重ねた $1 \times 0.4 \text{ cm}^2$ 試料から引き出した。本明細書において参考のためにその全体を包含する文献、Oliver et al., 「An improved technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments」, J. Material Research, 1992, 7 [6], pp. 1564 ~ 1583 に記載される連続剛性測定 (「CSM」) 法を用いるアクチップ (ACCU TIP) (商標) バーコピッチ・ダイアモンド圧子を備えた MTS・システムズ (MTS Systems Corporation) により製造されるナノインデンター (NANO INDENTER) (登録商標) ダイナミック・コンタクト・モジュール (DCM) で、圧痕試験を行った。小さな振動を主荷重信号の上に重ね、得られるシステム反応を周波数 - 特定增幅器によって分析した。励起周波数を 75 Hz での試験を通して一定に保持し (DCM) 、得られる変位振幅が 1 nm で一定のままであるように励起振幅を制御した (DCM) 。

30

40

【0085】

各圧痕実験により接点剛性、(S) の連続測定が可能であった。S の動的測定値、およびヤング率および硬度 (シリカに対してポアソン比 = 0.18、低膜に対して 0.25) に対して確立された式を用いて、個々の圧痕実験毎に表面貫入の連続関数としてヤング率および硬度を算出した。5 ~ 10 インデントのアレイを各試料上で行い、約 20 ~ 25 ミクロンの間隔で連続インデントを分離した。各圧痕実験からの結果を吟味し、あらゆる「異常値」を除外した。各試料の圧痕実験に対するヤング率および硬度対貫入の結果を、約 5 nm の個々の変位ウインドウを用いて平均化した。このウインドウ中のデータを用いて、次に、各試料に対する平均、標準偏差、および信頼区間を計算した。同じ統計を、残りの個々のウインドウに対して同様に計算した。硬度結果も得られ同じやり方で平均化した

50

。硬度およびヤング率を硬度曲線の最小値での（約30～50nmでの）硬度の測定値、および弾性率曲線の最小値での（約30～50nmでの）弾性率の測定値として報告した。膜の弾性率および硬度の誤差は10%未満であると期待される。

【0086】

以下の表、表1に実施例においておよび本出願を通して用いられる頭字語の一覧を掲げる。

表1：化学品略語

頭字語	一般名	
(シリカ源)		
T A S	テトラアセトキシシラン	10
T E O S	テトラエトキシシラン	
M T E S	メチルトリエトキシシラン	
M T A S	メチルトリアセトキシシラン	
ポリ-T E O S	ポリジエトキシシロキサン	
(溶媒)		
P G M E A	プロピレン・グリコール・メチル・エーテル・アセテート	
P G P E	プロピレン・グリコール・プロピル・エーテル	
E E A	酢酸2-エチオキシエチル	
D M F	ジメチルホルムアミド	
I P A	2-プロパノール	20
(塩基)		
T M A H	水酸化テトラメチルアンモニウム	
(界面活性剤)		
X 1 1 4	トリトンX-114（オクチフェノール・エトキシレート）	
X 1 0 2	トリトンX-102（オクチフェノール・エトキシレート）	
X 4 5	トリトンX-45（オクチフェノール・エトキシレート）	
X 3 5	トリトンX-35（オクチフェノール・エトキシレート）	
X 1 5	トリトンX-15（オクチフェノール・エトキシレート）	
L 1 0 1	プルロニックL101（EO-PO-EOトリ-ブロックコポリマー）	
)		30
L 3 1	プルロニックL31（EO-PO-EOトリ-ブロックコポリマー）	
1 5 - S - 5	タージトール15-S-5（第2級アルコール・エトキシレート）	

【0087】

試薬の精製

以下の実施例において用いられる試薬を、反応混合物に添加する前に、フィニガン・エレメント1、ドイツ、ブレーメンのフィニガン（Finnigan）により製造される高分解能誘導結合プラズマ/質量分析計（ICP/MS）を用いるICP/MSを介して分析した。化学試薬中の金属不純物のレベルが50ppbを超える場合、試薬を精製した。その組成物に応じて、減圧下での蒸留、または金属イオンがカラム中に保持され水素イオンがその場所中に放出されるイオン交換カラムなどの標準手順を介して試薬を精製した。表Aに受領したままの、または本明細書において記載される精製工程後の多様な各種試薬の元素分析を提供する。

【0088】

化学試薬精製手順を以下のやり方で行った。アンバーライトIR-120樹脂などの多量のイオン交換化合物を、約20分間にわたり樹脂を浮かせたその元の容器中の高圧液体クロマトグラフィー（「HPLC」）品質の水によりすすぎ洗いをした。樹脂をデカントし、その深い色を取り除くために必要とされる回数だけ再充填した。樹脂2Kg量を1ガロン広口ナルゲン・ボトルに移した。樹脂をHPLC水によりすすぎ洗いをし、約1時間にわたり浸漬し、次に、2リットル濾過フラスコおよびワットマン・クオリティップ1濾紙を備える7'、直径ブフナー漏斗を用いて濾過した。濾過された樹脂スラリーを別な1ガロ

ンボトルに移した。すすぎ洗い、浸漬、および濾過段階を、水すすぎがわずかに黄色になるまで繰り返した。樹脂スラリーを攪拌下約2時間にわたり約70℃の温度に加熱した。次に、熱処理された樹脂スラリーを濾過し、濾液中に色が全く見られなくなるまで加熱段階を繰り返した。それが約1.5Lの200プルーフ・エタノールにより洗浄される無水1ガロンボトルに、熱処理された樹脂スラリーを移した。エタノール樹脂スラリーを室温で浸漬し、前のように濾過した。濾液中に色が全く残らなくなるまでエタノール洗浄を繰り返した。

【0089】

エタノール樹脂スラリーを頂部から約1'の所で30'イオン交換カラムに添加した。カラム貯蔵部の残りをエタノールにより充填した。カラムにキャップをして逆さにし、それによってカラムの頂部貯蔵部を樹脂により充填し、カラムチューブ中の空気をエタノールで置き換えた。次に、カラムを回転させながら表を上にカラムを転倒させて、回転エタノールの渦を形成した。すべての樹脂がカラム中に安定化するまでこの方法を続けた。明白なチャネリングが全く見られなくなるまで充填段階を繰り返した。カラム貯蔵部のエタノールはカラム中に排出されることが可能である。排出液の出色を監視する。色が全く見られなくなるまでエタノールすすぎを繰り返した。調整栓により排出液の流量を35ml/分に設定した。

【0090】

エタノール中の少なくとも一つの化学試薬の10%溶液を、1ガロンの細口ナルゲン容器中で調製した。溶液の初期量300~500mlを第1次イオン交換カラムに通し、排出液の出色を点検し廃棄した。溶液の追加量を第1次イオン交換カラムに通し、排出液の残りを別のきれいな1ガロン細口容器中に収集した。

第1次カラムからの排出液を第2次カラムイオン交換カラムに通し、第1の300mlを廃棄した後排出液を収集した。排出液を2L丸底フラスコ(回転蒸発手順用に容量の1/2を充填)またはきれいな(イオン交換カラムを通した200プルーフ・エタノールによりすすぎ洗いをした)1ガロン細口ボトルのいずれかの中に収集した。すべての試薬溶液が二つのカラムを通過して精製された試薬エタノール溶液を提供するまで、この方法を繰り返した。

【0091】

凝縮器にドライアイスおよびアセトン、最も遅い回転速度を用いるバキュームトラップ、真空ラインにおけるわずかな隙間および室温での水浴を使用することにより、精製された試薬溶液を回転蒸発させた。溶液内のエタノールが凝縮され突沸が全く見られなくなるまで真空レベルを調整した。回転蒸発法を、すべてのカラム排出溶液が回転蒸発されてしまうまで追加の精製された試薬エタノール溶液をフラスコ中の精製された試薬に添加することにより、30℃で水浴中において継続した。残留エタノールを追い払うために浴の温度をゆっくりと上げた。後に、浴温度を60℃に上げ、すべてのエタノールが除去されて精製界面活性剤を生成するまで回転蒸発を続けた。使用前にICP-MSを用いて精製された試薬の少量試料の金属含量を分析した。

【表1】

表 A : 試薬の元素分析

試料No.	界面活性剤の名称	ppbw Li	ppbw Na	ppbw Mg	ppbw Al	ppbw Ca	ppbw Cr	ppbw Fe	ppbw Ni	ppbw Cu	ppbw Zn	ppbw K	ppbw B
18987-60	Triton X-114 (受領)	<0.2	8000	<2	<=1	<=14	<1	<4	<=0.7	<=4	6	742000	<17
18920-47-4	Triton X-114 (精製)	<0.2	18	2	1	21	<0.3	2	<0.7	2	<15	5	<17
17461-50-1	Pluronic L101 (受領)	<1	96	3	4	<5	<1	6	<1	<5	<5	2440	<300
18263-37-1	Pluronic L101 (精製)	<1	210	3.8	4.7	22.0	<5	11.0	<2	<2	2.0	<5	
18340-7-12	Tergitol 15-S-9 (受領)		60000									12900	
18263-90-1	Tergitol 15-S-9 (精製)	3.0	<=59	<18	<=7	54.0	<=1	8.0	<12	<33	<=36	<58	<=35

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

アレイ・エレメントを調製するための一般的な方法

親水性シリカ源および1以上の疎水性シリカ源を含有する混合物を調製した。

ケイ酸塩に対して、4:1体積比の量の溶媒対界面活性剤および追加溶媒を添加した。有機成分を互いに添加した後、触媒および水を以下の順序で混合物に添加した：水、酸触媒、およびイオン性添加物。水の添加後、混合物を室温で約5~10分範囲の期間にわたり熟成し、その後熟成段階を酸触媒およびイオン性添加物の添加後繰り返した。すべての試

50

薬を添加後、混合物を約5分未満の間攪拌し、混合物内の試薬に応じて1~72時間範囲の時間帯にわたり室温で熟成した。

それぞれの混合物内化学試薬は1ppm未満の金属不純物しか含有しなかった。

【0093】

約125mmの直径を有するシリコン・ウエハーを、「基板上に膜を形成するための装置および方法」題の係属中の米国特許出願（代理人ドケット2001-030-SMX3122）の図3に記載される軌道運行装置のホルダー中に置いた。軌道運行装置を操作してウエハーを約4.5mmの長軸および約2.25mmの短軸を有する軌道通路に沿って約2200rpmの速度でウエハーを動かした。

【0094】

ウエハーがその軌道通路に沿って動いている一方で、堆積装置を操作して、隣接試料の中心-中心間距離約17.5mmで、後続の液体試料をウエハー上に一般的に四角形模様で連続的に分配した（例えば、それぞれ5個の試料の5列のマトリクス）。各液体試料の体積は約2~5マイクロリットルの範囲にあった。液体試料のウエハー上への分配は約12分間の時間帯にわたり起こり、基板を約15分の全体時間帯にわたりその軌道通路上を動かし（例えば、最後の液体試料が基板上に堆積する時間よりも約3分長い）、その後、基板の軌道運動を止めた。

ウエハーの軌道運動は液体試料に非接触着力を付与し、ウエハー表面上への液体試料の着着を容易にしてその上に膜を形成した。膜のアレイを90で90秒間、180で90秒間、および400で180秒間にわたり、空気または窒素雰囲気中において熱板上で加熱し、それによって光学的に透明な薄膜を形成した。次に、この方法を通して製造された膜は、屈折率、誘電率、弾性率、硬度、および規格化壁弾性率を直接測定して特性を示すことができる。アレイ・エレメントに対して、カリフォルニア州、サンタ・クララのN&KテクノロジーからのN&K分析器1500/1512を用いて、屈折率および薄膜の厚さを測定した。ペンシルバニア州、ピッツバーグのソリッド・ステート・メシャメント（solid State Measurements）から市販されているSSM495CV測定システムを用いて、膜の静電容量を測定した。誘電率を膜の測定された静電容量および厚さから計算した。ミネソタ州、ミネアポリスのハイシトロン（Hysitron, Inc.）からのハイシトロン・トリボインデンター・ナノメカニカル試験システムを用いて、ナノ圧痕により硬度および弾性率を測定した。

【0095】

ある重量%のEO含量を有するポリオキシエチレン系ポロジエンを用いる総数180の試料膜を、混合物中のシリカ源、ポリオキシエチレン系ポロジエン、溶媒、および触媒のタイプおよび/または量が変わることを除いてアレイ膜用の一般的な手順と同じやり方で調製した。これらの変動を表V Iに示す。混合物は一つのポロジエンまたはポロジエンの混合物のいずれかを有した。各膜の特性を表V I Iに示し、図1aおよび1bにおいて図示する。図1aおよび1bは、単一ポロジエンおよびポロジエンの混合物それぞれに対するEO重量%の、本発明の材料に関する規格化壁弾性率への影響を示す。

【0096】

図1aおよび1bに図示されるように、より低い重量%のエチレンオキシドを有するポリオキシエチレン系ポロジエンは、より高い規格化壁弾性率を有する材料を提供することができる。表V IおよびV I I中のポロジエンに対する分子量およびEO重量%は以下の通りである：プルロニックL101、3800g/mol分子量およびEO10重量%；プルロニックL31、1100g/mol分子量およびEO10重量%；トリトンX102、778g/mol分子量およびEO72.7重量%；トリトンX15、250g/mol分子量およびEO17.6重量%；トリトンX35、338g/mol分子量およびEO39重量%；およびトリトンX45、426g/mol分子量およびEO51.6重量%。

【0097】

図1aは、ポロジエンとしてただ一つの界面活性剤を有する組成物において、より低い重量割合のエトキシリ化がより高い規格化壁弾性率値をもたらすことを図示する。データを

10

20

30

40

50

通して直線に適合させるための「最小2乗」法を用いる直線回帰分析により、R₂乗値0.79および有意F値 4.0×10^{-8} が与えられる。R₂乗値0.79はEO重量%の影響が79%のデータ分散を説明するだけであることを示すが、有意F値 4.0×10^{-8} はポロジエン中のEO重量%を有するE₀'の傾向が高度に有意であることを示す。図1bに関して、ポロジエンの混合物を有する組成物に対して、R₂乗値0.45は図1aのそれよりも低いが、一方で有意F値 1.0×10^{-17} は、なお、傾向が高度に有意であることを示す。より高いE₀'値は改善された特性を有する低誘電率高性能膜を生成する。

【0098】

カルボン酸塩基を含有する疎水性源選択の誘電体特性に及ぼす影響 - アレイ・エレメントカルボン酸塩を含有する、すなわち、MTEsよりむしろ疎水性源としてSi原子に結合されるカルボン酸エステルを有するMTAsを用いることにより膜特性への影響を比較するためにアレイ・エレメントを調製するための一般的な方法と同じやり方で、試料膜を調製した。個々のマイクロタイマー穴中に分配された各試薬の体積を、MTEs系組成物に対して表IIaに、MTAs系組成物に対して表IIbに示す。混合物を一般的な手順にあるように分配し、攪拌し、および加熱して、アレイ・エレメントを膜に調製した。各膜の特性を、MTEs系組成物およびMTAs系組成物に対してそれぞれ表IIaおよびIIbに示す。

【0099】

図2は、16GPa未満の規格化壁弾性率を有すると共に疎水性シリカ源としてMTEsを用いる材料にくらべて、16GPaを超える規格化壁弾性率を有すると共に疎水性シリカ源としてMTAsを用いる本発明の材料に対する弾性率対誘電率のプロットを示すが、両方の材料ともポロジエンとしてエトキシル化オクチルフェノールが用いられる。図2に示すように、ポロジエンとしてのエトキシル化オクチルフェノールを伴うエトキシ・リガンドを有するMTEsよりむしろアセトキシ・リガンドを有する疎水性源としてのMTAsの使用が、より高い規格化壁弾性率を有する材料を提供することを可能とする。MTEsよりむしろMTAsを含有する組成物が16GPa以上の規格化壁弾性率を示した。さらに、3.8を超えるpacid値を有するMTAs含有組成物は16以上の規格化壁弾性率を示した。より高い規格化壁弾性率は改善された低誘電率膜を示す。

【表2】

10

20

表 IIa: MTES 例

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	TEOS	TMAH	Triton_X-45	pAcid
122946	1	4	0.60815	0.00006	0.02162	0.32422	0.04017	0.00005	0.00574	3.87
122947	2	5	0.49988	0.00015	0.02839	0.40361	0.05276	0.00014	0.01507	3.89
122948	2	2	0.60085	0.00005	0.03551	0.32865	0.02907	0.00005	0.00581	5.90
122948	4	2	0.61073	0.00011	0.02878	0.31337	0.03519	0.00011	0.01170	6.02
122948	5	2	0.68271	0.00012	0.03217	0.23245	0.03934	0.00012	0.01308	7.39
122949	1	1	0.49009	0.00007	0.03663	0.42089	0.04480	0.00007	0.00745	5.88
122949	1	2	0.67481	0.00006	0.03171	0.24814	0.03878	0.00006	0.00644	5.94
122949	1	5	0.57841	0.00016	0.03286	0.30992	0.06105	0.00016	0.01744	5.64
122949	3	2	0.56618	0.00012	0.05335	0.32344	0.04368	0.00012	0.01310	5.81
122949	4	2	0.67134	0.00009	0.04836	0.24417	0.02605	0.00009	0.00989	6.62
122949	5	2	0.49308	0.00011	0.03694	0.41333	0.04517	0.00011	0.01126	5.83
122949	5	4	0.60312	0.00011	0.04351	0.31784	0.02344	0.00011	0.01187	5.72

表 1b: MTAS 例

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTAS	PGPE	TEOS	TMAH	Triton_X-45	pAcid
122952	3	3	0.48464	0.000160	0.027540	0.420620	0.051180	0.00015	0.01570	3.89
122953	5	4	0.59355	0.000070	0.021100	0.340000	0.039210	0.00006	0.00602	3.90
122954	2	3	0.65512	0.000100	0.038800	0.263450	0.031760	0.00010	0.01067	5.77
122954	2	4	0.47638	0.000150	0.035820	0.427740	0.043790	0.00015	0.01597	5.80
122954	3	2	0.66671	0.000130	0.031440	0.249130	0.038440	0.00013	0.01402	6.02
122954	5	2	0.47340	0.000110	0.035500	0.435600	0.043410	0.00011	0.01187	5.82
122955	2	5	0.54393	0.000130	0.051300	0.348390	0.042000	0.00013	0.01412	6.78
122955	3	2	0.48162	0.000110	0.027310	0.428440	0.050740	0.00011	0.01167	5.83
122955	3	4	0.53967	0.000090	0.050770	0.358520	0.041560	0.00009	0.00931	5.90
122955	3	5	0.46211	0.000070	0.043470	0.450710	0.035590	0.00007	0.00797	5.87
122955	4	3	0.58566	0.000060	0.027530	0.346900	0.033660	0.00006	0.00614	5.90
122955	5	3	0.57752	0.000060	0.034140	0.354000	0.027950	0.00006	0.00626	5.90

【表 4】

表IIIb : 膜特性—MTES 組成物

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率(GPa)	硬度(GPa)	誘電率	E _{0'} (GPa)
122946	1	4	1.2246	6573	4.48	0.50	2.70	13.9
122947	2	5	1.1686	8437	2.33	0.32	2.31	11.6
122948	2	2	1.2178	5308	3.24	0.47	2.39	14.5
122948	4	2	1.1688	6148	2.06	0.31	2.11	14.1
122948	5	2	1.1725	9441	1.81	0.30	2.13	11.9
122949	1	1	1.2063	6741	3.07	0.38	2.42	13.2
122949	1	2	1.2183	8338	3.24	0.38	2.43	13.7
122949	3	2	1.1979	11517	1.94	0.33	2.16	12.2
122949	4	2	1.2060	9005	1.83	0.33	2.13	12.1
122949	5	2	1.1872	7627	2.51	0.36	2.23	14.1
122949	5	4	1.1904	7022	1.50	0.26	2.07	11.0

10

20

【表5】

表IIIb : 膜特性—MTAS 組成物

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率(GPa)	硬度(GPa)	誘電率	E _{0'} (GPa)
122952	3	3	1.1684	3328	1.81	0.25	1.92	18.1
122953	5	4	1.2256	5681	4.54	0.62	2.35	21.4
122954	2	3	1.1939	8044	2.38	0.41	2.06	17.8
122954	2	4	1.1747	5572	2.08	0.32	2.00	17.5
122954	3	2	1.1711	9925	2.00	0.34	1.91	20.4
122954	5	2	1.1944	5046	2.44	0.38	2.02	19.7
122955	2	5	1.2046	7421	2.54	0.40	1.91	25.9
122955	3	2	1.1851	3410	2.60	0.32	2.02	21.0
122955	3	4	1.2287	6362	3.16	0.51	2.13	20.9
122955	3	5	1.2293	4434	3.63	0.50	2.11	24.8
122955	4	3	1.2259	6034	4.36	0.59	2.23	24.5
122955	5	3	1.2276	5887	3.70	0.57	2.08	26.7

30

40

【0100】

p - A c i d レベルの規格化壁弾性率への影響

総数 540 の試料膜を、混合物中のシリカ源、エトキシル化トリプロックコポリマー・ポジエン、溶媒、および触媒のタイプおよび / または量が変わることを除いてアレイ膜用の一般的な手順と同じやり方で調製した。これらの変動を表VIIに示す。得られたすべての膜は透明であった。各膜の特性を表IXに示し、図3に図示する。

50

【0101】

図3に図示されるように、ポロジエンとしてエトキシル化トリプロックコポリマーを有する低酸性レベル、すなわち約2.2～約9の範囲にあるpAcid値のものの使用は、より高い規格化壁弾性率を有する材料を提供することが可能である。

【0102】

図3は、より高いpAcidレベルがより高い規格化壁弾性率値をもたらすことが可能であることを図示する。データを通して直線に適合させるための「最小2乗」法を用いる直線回帰分析により、R2乗値0.23および有意F値 1.1×10^{-14} が与えられる。R2乗値0.23はpAcidの影響が23%のデータ分散を説明するだけであることを示すが、有意F値 1.1×10^{-14} は E_0' の傾向が高度に有意であることを示す。これらの実施例は、2.2～約9の範囲にあるpAcid値が膜の性能を改善することが可能であり、16GPa以上の規格化壁弾性率を有する膜を得ることを示すことを示す。10

【表6】

表VI. 特定 wt%‐E0 含分を含むポリオキシエチレン基ポロジエンとの使用アレイ元素の組成 (mole分率)

UBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	Pluronic L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	界面活性剤中E0のwt%
122844	1	1	0.513260	0.00890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.04033	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122844	1	2	0.512570	0.00890	0.047050	0.39357	0.00000	0.00383	0.04027	0.00010	0.00000	0.00173	0.00000	0.00000	10.7
122844	1	3	0.511870	0.00890	0.046980	0.39304	0.00000	0.00344	0.04022	0.00010	0.00000	0.00346	0.00000	0.00000	11.4
122844	1	4	0.511190	0.00890	0.046920	0.39251	0.00000	0.00305	0.040160	0.00010	0.00000	0.00518	0.00000	0.00000	12.1
122844	1	5	0.510500	0.00890	0.046860	0.39198	0.00000	0.00267	0.040110	0.00010	0.00000	0.00690	0.00000	0.00000	12.8
122844	2	1	0.509810	0.00890	0.046800	0.39146	0.00000	0.00228	0.040060	0.00010	0.00000	0.00862	0.00000	0.00000	13.5
122844	3	4	0.508850	0.00880	0.046710	0.39071	0.00000	0.00038	0.03980	0.00010	0.00000	0.00000	0.01239	0.00000	36.4
122844	3	5	0.508410	0.00880	0.046670	0.39038	0.00000	0.00000	0.03895	0.00010	0.00000	0.01362	0.00000	0.00000	39.0
122844	4	1	0.511040	0.00890	0.046910	0.39240	0.00000	0.00229	0.040150	0.00010	0.00000	0.00622	0.00000	0.00000	23.2
122844	4	2	0.510600	0.00890	0.046870	0.39206	0.00000	0.00191	0.040120	0.00010	0.00000	0.00746	0.00000	0.00000	25.8
122844	4	3	0.510160	0.00890	0.046830	0.39172	0.00000	0.00152	0.040080	0.00010	0.00000	0.00870	0.00000	0.00000	28.5
122844	4	4	0.509720	0.00890	0.046790	0.39139	0.00000	0.00114	0.040050	0.00010	0.00000	0.00993	0.00000	0.00000	31.1
122844	4	5	0.509280	0.00880	0.046750	0.39105	0.00000	0.00076	0.040010	0.00010	0.00000	0.01116	0.00000	0.00000	33.7
122844	5	1	0.513250	0.00890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122844	5	2	0.512810	0.00890	0.047070	0.39376	0.00000	0.00383	0.040290	0.00010	0.00000	0.00000	0.00125	0.00000	12.6
122844	5	3	0.512370	0.00890	0.047030	0.39342	0.00000	0.00344	0.040260	0.00010	0.00000	0.00250	0.00000	0.00000	15.3
122844	5	4	0.511930	0.00890	0.046990	0.39303	0.00000	0.00306	0.040220	0.00010	0.00000	0.00374	0.00000	0.00000	17.9
122844	5	5	0.511480	0.00890	0.046950	0.39274	0.00000	0.00267	0.040190	0.00010	0.00000	0.00498	0.00000	0.00000	20.6
122845	1	1	0.513260	0.00890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122845	1	2	0.512920	0.00890	0.047030	0.39384	0.00000	0.00383	0.040300	0.00010	0.00000	0.00000	0.00104	0.00000	13.9
122845	1	3	0.512590	0.00890	0.047050	0.39359	0.00000	0.00344	0.040270	0.00010	0.00000	0.00000	0.00207	0.00000	17.9
122845	1	4	0.512250	0.00890	0.047020	0.39333	0.00000	0.00306	0.040250	0.00010	0.00000	0.00311	0.00000	0.00000	21.7

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	界面活性剤中E0のwt%
122845	1	5	0.51192	0.00089	0.04699	0.39307	0.00000	0.00267	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000414	25.6
122845	2	1	0.51158	0.00089	0.04696	0.39282	0.00000	0.00229	0.04019	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00517	29.4
122845	2	2	0.51125	0.00089	0.04693	0.39256	0.00000	0.00191	0.04017	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00620	33.2
122845	2	3	0.51092	0.00089	0.04690	0.39230	0.00000	0.00153	0.04014	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00723	36.9
122845	2	4	0.51059	0.00089	0.04687	0.39205	0.00000	0.00114	0.04012	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00826	40.6
122845	2	5	0.51025	0.00089	0.04684	0.39179	0.00000	0.00076	0.04009	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00928	44.3
122845	3	1	0.50992	0.00089	0.04681	0.39154	0.00000	0.00038	0.04006	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01031	48.0
122845	3	2	0.50959	0.00089	0.04677	0.39128	0.00000	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122845	3	4	0.51326	0.00089	0.04711	0.39410	0.00000	0.00421	0.04033	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122845	3	5	0.51316	0.00089	0.04710	0.39403	0.00000	0.00383	0.04032	0.00010	0.00057	0.00000	0.00000	0.00000	16.0
122845	4	1	0.51307	0.00089	0.04709	0.39396	0.00000	0.00345	0.04031	0.00010	0.00114	0.00000	0.00000	0.00000	21.9
122845	4	2	0.51297	0.00089	0.04709	0.39388	0.00000	0.00306	0.04030	0.00010	0.00170	0.00000	0.00000	0.00000	27.7
122845	4	3	0.51288	0.00089	0.04708	0.39381	0.00000	0.00268	0.04030	0.00010	0.00227	0.00000	0.00000	0.00000	33.5
122845	4	4	0.51278	0.00089	0.04707	0.39374	0.00000	0.00230	0.04029	0.00010	0.00284	0.00000	0.00000	0.00000	39.2
122845	4	5	0.51269	0.00089	0.04706	0.39366	0.00000	0.00191	0.04028	0.00010	0.00340	0.00000	0.00000	0.00000	44.9
122845	5	1	0.51259	0.00089	0.04705	0.39359	0.00000	0.00153	0.04027	0.00010	0.00397	0.00000	0.00000	0.00000	50.6
122845	5	2	0.51250	0.00089	0.04704	0.39352	0.00000	0.00115	0.04027	0.00010	0.00454	0.00000	0.00000	0.00000	56.2
122845	5	4	0.51231	0.00089	0.04702	0.39337	0.00000	0.00038	0.04025	0.00010	0.00567	0.00000	0.00000	0.00000	67.2
122845	5	5	0.51222	0.00089	0.04702	0.39330	0.00000	0.00000	0.04024	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122846	1	1	0.51326	0.00089	0.04711	0.39410	0.00000	0.00421	0.04033	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	2	0.51340	0.00089	0.04712	0.39421	0.00011	0.00383	0.04034	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	3	0.51354	0.00089	0.04714	0.39432	0.00022	0.00345	0.04035	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	4	0.51368	0.00089	0.04715	0.39442	0.00033	0.00307	0.04036	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	5	0.51382	0.00089	0.04716	0.39453	0.00044	0.00268	0.04037	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	1	0.51396	0.00089	0.04718	0.39464	0.00056	0.00230	0.04038	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	2	0.51410	0.00089	0.04719	0.39475	0.00067	0.00192	0.04039	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0

【表8】

LBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L1101	Pluronic L31	TEOS	TMAH	Triton-X-102	Triton-X-15	Triton-X-35	Triton-X-45	界面活性剤中E0のwt%
122846	2	3	0.514240.000890.047200.39485	0.00078	0.00154	0.040400.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	4	0.514380.000890.047210.39496	0.00089	0.00115	0.040410.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	5	0.514520.000890.047230.39507	0.00100	0.00077	0.040430.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	2	0.514800.000890.047250.39528	0.00122	0.00000	0.040450.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	5	0.508980.000880.046720.39082	0.00011	0.00000	0.039890.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01240	0.00000	0.00000	0.00000	36.4
122846	4	1	0.509560.000890.046770.39126	0.00022	0.00000	0.040040.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01117	0.00000	0.00000	0.00000	33.7
122846	4	2	0.510140.000890.046820.39170	0.00033	0.00000	0.040080.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00994	0.00000	0.00000	0.00000	31.1
122846	4	4	0.511290.000890.046930.39259	0.00055	0.00000	0.040170.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00747	0.00000	0.00000	0.00000	25.8
122846	4	5	0.511880.000890.046980.39304	0.00066	0.00000	0.040220.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00623	0.00000	0.00000	0.00000	23.2
122846	5	1	0.512460.000890.047040.39349	0.00077	0.00000	0.040260.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00499	0.00000	0.00000	0.00000	20.6
122846	5	3	0.513630.000890.047150.39438	0.00100	0.00000	0.040360.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00250	0.00000	0.00000	0.00000	15.3
122846	5	4	0.514210.000890.047200.39483	0.00111	0.00000	0.040400.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00125	0.00000	0.00000	0.00000	12.6
122846	5	5	0.514800.000890.047250.39528	0.00122	0.00000	0.040450.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	1	1	0.509590.000890.046770.39128	0.00000	0.00000	0.040040.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	0.00000	0.00000	0.00000	51.6
122847	1	2	0.510060.000890.046820.39164	0.00011	0.00000	0.040070.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01031	0.00000	0.00000	0.00000	48.0
122847	1	3	0.510530.000890.046860.39201	0.00022	0.00000	0.040110.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00929	0.00000	0.00000	0.00000	44.3
122847	1	4	0.511000.000890.046900.39237	0.00033	0.00000	0.040150.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00826	0.00000	0.00000	0.00000	40.6
122847	1	5	0.511470.000890.046950.39273	0.00044	0.00000	0.040190.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00724	0.00000	0.00000	0.00000	36.9
122847	2	1	0.511940.000890.046990.39309	0.00055	0.00000	0.040220.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00621	0.00000	0.00000	0.00000	33.2
122847	2	3	0.512890.000890.047030.39382	0.00078	0.00000	0.040300.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00415	0.00000	0.00000	0.00000	25.6
122847	2	5	0.513840.000890.047170.39455	0.00100	0.00000	0.040370.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00208	0.00000	0.00000	0.00000	17.9
122847	3	2	0.514800.000890.047250.39528	0.00122	0.00000	0.040450.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	3	4	0.512220.000890.047020.39330	0.00000	0.00000	0.040240.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122847	3	5	0.512450.000890.047040.39348	0.00011	0.00000	0.040260.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	67.2
122847	4	1	0.512680.000890.047060.39366	0.00022	0.00000	0.040280.00010	0.000511	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	61.7
122847	4	2	0.512920.000890.047080.39384	0.00033	0.00000	0.040300.00010	0.000454	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	56.2

【表9】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	Pluronic L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	界面活性剤中EOのwt%
122847	4	3	0.513150	0.00890	0.047100	0.39402	0.00044	0.00000	0.040320	0.00010	0.000398	0.00000	0.00000	0.00000	50.6
122847	4	4	0.513390	0.00890	0.047120	0.39420	0.00055	0.00000	0.040340	0.00010	0.000341	0.00000	0.00000	0.00000	44.9
122847	4	5	0.513620	0.00890	0.047140	0.39438	0.00067	0.00000	0.040350	0.00010	0.000284	0.00000	0.00000	0.00000	39.2
122847	5	1	0.513860	0.00890	0.047170	0.39456	0.00078	0.00000	0.040370	0.00010	0.000228	0.00000	0.00000	0.00000	33.5
122847	5	3	0.514330	0.00890	0.047210	0.39492	0.00100	0.00000	0.040410	0.00010	0.000114	0.00000	0.00000	0.00000	21.9
122847	5	5	0.514800	0.00890	0.047250	0.39528	0.00122	0.00000	0.040450	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	1	3	0.507380	0.00880	0.046570	0.38956	0.00022	0.00000	0.039860	0.00010	0.00000	0.01543	0.00000	0.00000	16.3
122848	3	2	0.514820	0.00890	0.047250	0.39527	0.00122	0.00000	0.040450	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	4	4	0.507500	0.00880	0.046580	0.38965	0.00000	0.00000	0.039870	0.00010	0.00000	0.01029	0.00000	0.000513	33.2
122848	4	5	0.507850	0.00880	0.046610	0.38992	0.00000	0.00000	0.039890	0.00010	0.00000	0.00858	0.00000	0.00616	36.3
122848	5	1	0.508200	0.00880	0.046640	0.39019	0.00000	0.00000	0.039830	0.00010	0.00000	0.00687	0.00000	0.00719	39.4
122848	5	2	0.508550	0.00880	0.046680	0.39046	0.00000	0.00000	0.039950	0.00010	0.00000	0.00516	0.00000	0.00822	42.5
122848	5	3	0.508910	0.00880	0.046710	0.39073	0.00000	0.00000	0.039980	0.00010	0.00000	0.00344	0.00000	0.00926	45.5
122848	5	4	0.509260	0.00880	0.046740	0.39100	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00000	0.00172	0.00000	0.01029	48.6
122848	5	5	0.509610	0.00890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122849	2	2	0.509270	0.00890	0.046740	0.39101	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00338	0.00000	0.00000	0.00000	47.9
122849	2	3	0.509860	0.00890	0.046800	0.39146	0.00000	0.00000	0.040060	0.00010	0.00395	0.00000	0.00000	0.00000	52.9
122849	2	4	0.510450	0.00890	0.046850	0.39192	0.00000	0.00000	0.040100	0.00010	0.00452	0.00000	0.00000	0.00000	57.9
122849	2	5	0.511050	0.00890	0.046900	0.39237	0.00000	0.00000	0.040150	0.00010	0.00509	0.00000	0.00000	0.00000	62.8
122849	3	1	0.511640	0.00890	0.046950	0.39283	0.00000	0.00000	0.040200	0.00010	0.00566	0.00000	0.00000	0.00000	67.8
122849	3	2	0.512240	0.00890	0.047010	0.39328	0.00000	0.00000	0.040240	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122849	5	5	0.508430	0.00880	0.046660	0.39036	0.00000	0.00000	0.039940	0.00010	0.00000	0.01362	0.00000	0.00000	39.0
122850	1	1	0.512240	0.00890	0.047010	0.39328	0.00000	0.00000	0.040240	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122850	1	2	0.511890	0.00890	0.046980	0.39302	0.00000	0.00000	0.040220	0.00010	0.00567	0.00000	0.00125	0.00000	69.8
122850	1	3	0.511540	0.00890	0.046950	0.39275	0.00000	0.00000	0.040190	0.00010	0.00510	0.00000	0.00249	0.00000	66.8
122850	1	5	0.510850	0.00890	0.046890	0.39222	0.00000	0.00000	0.040130	0.00010	0.00396	0.00000	0.00498	0.00000	60.8

【表10】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	界面活性剤中EOのwt%
122850	2	1	0.510500	0.000890	0.046850	0.39195	0.00000	0.00000	0.040110	0.00010	0.00339	0.00000	0.00822	0.00000	57.8
122850	2	2	0.510150	0.000890	0.046820	0.39168	0.00000	0.00000	0.040080	0.00010	0.00282	0.00000	0.00746	0.00000	54.7
122850	2	3	0.509810	0.000890	0.046790	0.39142	0.00000	0.00000	0.040050	0.00010	0.00226	0.00000	0.00869	0.00000	51.6
122850	2	4	0.509460	0.000890	0.046760	0.39115	0.00000	0.00000	0.040020	0.00010	0.00169	0.00000	0.00993	0.00000	48.5
122850	2	5	0.509120	0.000880	0.046730	0.39089	0.00000	0.00000	0.040000	0.00010	0.00113	0.00000	0.01116	0.00000	45.4
122850	3	1	0.508770	0.000880	0.046701	0.39063	0.00000	0.00000	0.039970	0.00010	0.00056	0.00000	0.01239	0.00000	42.2
122850	3	2	0.508430	0.000880	0.046660	0.39036	0.00000	0.00000	0.039940	0.00010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122851	1	1	0.509610	0.000890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122851	1	2	0.509500	0.000890	0.046760	0.39119	0.00000	0.00000	0.040030	0.00010	0.00000	0.00000	0.0124	0.01030	50.5
122851	1	3	0.509390	0.000890	0.046750	0.39110	0.00000	0.00000	0.040020	0.00010	0.00000	0.00000	0.00248	0.00927	49.4
122851	1	4	0.509290	0.000890	0.046740	0.39102	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00000	0.00000	0.00372	0.00824	48.3
122851	1	5	0.509180	0.000880	0.046730	0.39094	0.00000	0.00000	0.040000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00496	0.00720	47.1
122851	2	1	0.509070	0.000880	0.046720	0.39086	0.00000	0.00000	0.039990	0.00010	0.00000	0.00000	0.00620	0.00617	46.0
122851	2	2	0.508970	0.000880	0.046710	0.39077	0.00000	0.00000	0.039980	0.00010	0.00000	0.00000	0.00744	0.00514	44.9
122851	2	3	0.508860	0.000880	0.046700	0.39069	0.00000	0.00000	0.039980	0.00010	0.00000	0.00000	0.00868	0.00411	43.7
122851	2	5	0.508640	0.000880	0.046680	0.39053	0.00000	0.00000	0.039960	0.00010	0.00000	0.00000	0.01115	0.00206	41.4
122851	3	4	0.509610	0.000890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.01133	51.6	
122851	3	5	0.509850	0.000890	0.046790	0.39145	0.00000	0.00000	0.040050	0.00010	0.00056	0.00000	0.01031	53.5	
122851	4	1	0.510090	0.000890	0.046820	0.39163	0.00000	0.00000	0.040070	0.00010	0.00113	0.00000	0.00928	55.4	
122851	4	2	0.510320	0.000890	0.046840	0.39182	0.00000	0.00000	0.040090	0.00010	0.00169	0.00000	0.00825	57.4	
122851	4	3	0.510560	0.000890	0.046860	0.39200	0.00000	0.00000	0.040110	0.00010	0.00226	0.00000	0.00722	59.3	
122851	4	4	0.510800	0.000890	0.046880	0.39218	0.00000	0.00000	0.040130	0.00010	0.00283	0.00000	0.00619	61.2	
122851	4	5	0.511040	0.000890	0.046900	0.39237	0.00000	0.00000	0.040150	0.00010	0.00339	0.00000	0.00516	63.1	

【表11】

表VII. 特定 wt% EO 含分を含むポリオキシエチレン基
ポロジエンの使用 (特性)

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 GPa	硬度 GPa	誘電率	EO', GPa
122844	1	1	1.2075	8015	2.17	0.32	2.13	14.4
122844	1	2	1.2110	7855	2.32	0.32	2.26	12.4
122844	1	3	1.2181	7533	2.64	0.41	2.22	15.0
122844	1	4	1.2218	7480	2.83	0.44	2.32	14.0
122844	1	5	1.2291	6628	3.09	0.48	2.37	14.2
122844	2	1	1.2409	6631	3.49	0.52	2.46	14.2
122844	3	4	1.2299	6674	3.25	0.48	2.46	13.2
122844	3	5	1.2389	6505	3.20	0.53	2.47	12.9
122844	4	1	1.2239	7838	2.83	0.45	2.30	14.4
122844	4	2	1.2287	7584	3.09	0.49	2.36	14.3
122844	4	3	1.2258	7193	3.14	0.55	2.30	15.8
122844	4	4	1.2282	6902	3.20	0.54	2.43	13.5
122844	4	5	1.2324	6903	3.23	0.51	2.48	12.8
122844	5	1	1.2119	8628	2.24	0.35	2.12	14.9
122844	5	2	1.2104	8369	2.34	0.37	2.13	15.3
122844	5	3	1.2092	8377	2.46	0.42	2.20	14.5
122844	5	4	1.2091	7511	2.51	0.35	2.23	14.0
122844	5	5	1.2211	7586	2.66	0.40	2.34	12.7
122845	1	1	1.2089	8645	2.37	0.41	2.16	15.0
122845	1	2	1.2037	9197	2.33	0.36	2.15	14.8
122845	1	3	1.2067	8832	2.41	0.38	2.18	14.8
122845	1	4	1.2012	8543	2.51	0.40	2.21	14.5
122845	1	5	1.2074	8204	2.47	0.40	2.20	14.5
122845	2	1	1.2148	8325	2.50	0.41	2.25	13.6
122845	2	2	1.2104	8686	2.63	0.41	2.24	14.6
122845	2	3	1.2104	8207	2.64	0.44	2.24	14.7
122845	2	4	1.2164	7677	2.69	0.44	2.29	13.8
122845	2	5	1.2190	8131	2.53	0.40	2.36	11.7
122845	3	1	1.2255	8770	2.70	0.44	2.40	11.9
122845	3	2	1.2240	7893	2.81	0.47	2.40	12.4
122845	3	4	1.2076	8956	2.47	0.42	2.15	15.8
122845	3	5	1.2086	8747	2.40	0.39	2.19	14.3
122845	4	1	1.2083	9540	2.28	0.37	2.18	13.7
122845	4	2	1.1999	9005	2.24	0.36	2.18	13.5
122845	4	3	1.2004	8829	2.27	0.37	2.18	13.8
122845	4	4	1.2029	9197	2.34	0.39	2.22	13.5
122845	4	5	1.2057	9105	2.31	0.37	2.22	13.1
122845	5	1	1.2054	9105	2.23	0.38	2.24	12.4
122845	5	2	1.2045	9482	2.33	0.38	2.25	12.6
122845	5	4	1.1960	10025	2.20	0.34	2.27	11.7

10

20

30

40

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 GPa	硬度 GPa	誘電率	E'_0 , GPa
122845	5	5	1.1926	9568	2.07	0.34	2.23	11.7
122846	1	1	1.2246	7829	2.14	0.31	2.19	12.7
122846	1	2	1.2056	8808	2.08	0.29	2.13	13.7
122846	1	3	1.2142	8632	2.49	0.36	2.15	15.8
122846	1	4	1.1999	9235	2.27	0.35	2.11	15.6
122846	1	5	1.2031	8507	2.35	0.36	2.07	17.4
122846	2	1	1.2169	9658	2.25	0.37	2.11	15.3
122846	2	2	1.1986	9642	2.24	0.37	2.10	15.6
122846	2	3	1.1919	9432	2.22	0.37	2.11	15.3
122846	2	4	1.2017	10013	2.27	0.38	2.13	15.0
122846	2	5	1.1940	9340	1.87	0.31	2.09	13.2
122846	3	2	1.2016	10016	2.10	0.35	2.12	14.1
122846	3	5	1.2368	7375	3.38	0.53	2.48	13.4
122846	4	1	1.2320	8262	3.09	0.45	2.43	13.1
122846	4	2	1.2271	8304	3.16	0.47	2.46	13.0
122846	4	4	1.2147	8039	2.72	0.43	2.38	12.3
122846	4	5	1.2141	8619	2.55	0.42	2.32	12.5
122846	5	1	1.2020	10421	2.42	0.40	2.33	11.7
122846	5	3	1.1999	10403	2.21	0.35	2.20	13.0
122846	5	4	1.1903	10491	1.97	0.31	2.09	14.1
122846	5	5	1.1894	10610	1.90	0.30	2.08	13.7
122847	1	1	1.2247	7731	2.72	0.37	2.38	12.3
122847	1	2	1.2184	7749	2.45	0.33	2.32	12.1
122847	1	3	1.2118	7842	2.39	0.35	2.29	12.2
122847	1	4	1.2119	8392	2.49	0.37	2.31	12.4
122847	1	5	1.2123	8790	2.64	0.43	2.24	14.5
122847	2	1	1.1914	9629	2.60	0.41	2.24	14.4
122847	2	3	1.1866	9238	2.24	0.37	2.20	13.3
122847	2	5	1.1887	9823	2.06	0.35	2.13	13.6
122847	3	2	1.1875	10667	1.97	0.34	2.10	13.8
122847	3	4	1.1945	9373	2.12	0.33	2.27	11.2
122847	3	5	1.1953	8763	2.12	0.32	2.26	11.4
122847	4	1	1.1916	10025	2.12	0.33	2.22	12.0
122847	4	2	1.1982	9510	2.15	0.34	2.18	13.0
122847	4	3	1.1920	10689	2.07	0.33	2.18	12.6
122847	4	4	1.1892	9629	1.94	0.32	2.18	11.7
122847	4	5	1.1909	10870	2.08	0.36	2.21	12.0
122847	5	1	1.1882	10504	2.06	0.36	2.05	15.7
122847	5	3	1.1883	11476	2.01	0.33	2.12	13.6
122847	5	5	1.1889	11391	1.96	0.31	2.10	13.5
122848	1	3	1.2849	6053	4.46	0.69	2.65	14.6
122848	3	2	1.2001	9888	2.03	0.37	2.08	14.8

10

20

30

40

【表13】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 GPa	硬度 GPa	誘電率	Eo' , GPa
122848	4	4	1.2657	7187	4.14	0.75	2.59	14.5
122848	4	5	1.2538	6996	3.55	0.57	2.54	13.2
122848	5	1	1.2490	6888	3.46	0.55	2.50	13.5
122848	5	2	1.2393	7910	3.15	0.54	2.45	13.1
122848	5	3	1.2407	8095	2.95	0.52	2.46	12.1
122848	5	4	1.2330	8077	2.99	0.48	2.44	12.6
122848	5	5	1.2232	8072	2.61	0.43	2.35	12.3
122849	2	2	1.2356	7681	3.44	0.56	2.46	14.1
122849	2	3	1.2232	7666	2.94	0.46	2.43	12.4
122849	2	4	1.2164	8040	2.71	0.44	2.39	12.1
122849	2	5	1.2086	8682	2.72	0.52	2.33	13.2
122849	3	1	1.1981	9372	2.23	0.35	2.30	11.3
122849	3	2	1.1880	9010	1.98	0.36	2.22	11.3
122849	5	5	1.2360	7777	3.11	0.48	2.42	13.4
122850	1	1	1.1964	9291	2.03	0.31	2.29	10.5
122850	1	2	1.1975	9351	2.26	0.33	2.28	11.7
122850	1	3	1.1959	9142	2.33	0.36	2.30	11.8
122850	1	5	1.2125	7299	2.64	0.42	2.30	13.4
122850	2	1	1.2111	8504	2.66	0.45	2.37	12.2
122850	2	2	1.2317	8240	3.27	0.55	2.36	15.3
122850	2	3	1.2238	7801	3.19	0.54	2.41	13.9
122850	2	4	1.2300	7471	3.28	0.55	2.45	13.5
122850	2	5	1.2353	7672	3.30	0.54	2.34	15.7
122850	3	1	1.2373	7424	3.50	0.59	2.53	13.1
122850	3	2	1.2370	7632	3.32	0.57	2.54	12.3
122851	1	1	1.2196	7568	2.53	0.34	2.37	11.6
122851	1	2	1.2246	7641	2.56	0.34	2.37	11.8
122851	1	3	1.2095	7058	2.68	0.36	2.39	11.9
122851	1	4	1.2233	7648	2.90	0.41	2.32	14.3
122851	1	5	1.2188	8022	2.98	0.48	2.47	12.0
122851	2	1	1.2299	7918	2.98	0.50	2.36	13.8
122851	2	2	1.2371	8039	3.07	0.53	2.44	12.9
122851	2	3	1.2205	7132	3.14	0.51	2.46	12.9
122851	2	5	1.2352	7233	2.98	0.46	2.42	12.8
122851	3	4	1.2196	7462	2.77	0.47	2.38	12.6
122851	3	5	1.2167	8250	2.69	0.45	2.38	12.2
122851	4	1	1.2294	8775	2.46	0.41	2.32	12.0
122851	4	2	1.2217	8856	2.50	0.42	2.33	12.1
122851	4	3	1.2154	8120	2.54	0.43	2.30	12.9
122851	4	4	1.2083	8461	2.53	0.45	2.25	13.9
122851	4	5	1.2076	8226	2.39	0.40	2.26	12.8

10

20

30

40

【表14】

表VIII：規格化型弾性率に対するpAcidレベルの影響-

アレイ元素の組成（モル分率）

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119410	1	1	0.69235	0.00231	0.03537	0.24894	0.00083	0.02018	0.00002	1.39
119410	1	3	0.69555	0.00230	0.02922	0.24680	0.00110	0.02501	0.00002	1.39
119410	2	1	0.63377	0.00100	0.03081	0.30671	0.00116	0.02638	0.00017	1.88
119410	2	2	0.63736	0.00099	0.02447	0.30445	0.00115	0.03142	0.00017	1.88
119410	3	1	0.66471	0.00094	0.03231	0.27297	0.00121	0.02767	0.00018	1.90
119410	3	2	0.66824	0.00094	0.02565	0.27085	0.00120	0.03294	0.00018	1.90
119410	3	3	0.66325	0.00094	0.03391	0.28133	0.00106	0.01936	0.00015	1.88
119410	3	4	0.66678	0.00093	0.02803	0.27905	0.00105	0.02400	0.00015	1.88
119410	3	5	0.67020	0.00093	0.02225	0.27685	0.00104	0.02857	0.00015	1.88
119410	4	1	0.59037	0.00091	0.04132	0.34282	0.00097	0.02358	0.00002	1.88
119410	4	2	0.59768	0.00091	0.02717	0.33805	0.00127	0.03489	0.00003	1.88
119410	4	4	0.59416	0.00091	0.03420	0.34047	0.00096	0.02928	0.00002	1.88
119410	5	2	0.67049	0.00089	0.02225	0.27690	0.00078	0.02857	0.00011	1.87
119410	5	3	0.69287	0.00089	0.03542	0.24934	0.00111	0.02022	0.00016	1.89
119410	5	4	0.69627	0.00088	0.02927	0.24725	0.00110	0.02506	0.00016	1.89
119410	5	5	0.69961	0.00088	0.02322	0.24522	0.00109	0.02982	0.00016	1.89
119411	1	1	0.69889	0.00229	0.02318	0.24476	0.00109	0.02977	0.00002	1.39
119411	1	4	0.58998	0.00104	0.04134	0.34294	0.00097	0.02360	0.00014	1.88
119411	1	5	0.59380	0.00103	0.03421	0.34057	0.00096	0.02929	0.00014	1.88
119411	2	1	0.62237	0.00098	0.04361	0.30698	0.00102	0.02489	0.00015	1.89
119411	2	2	0.62616	0.00097	0.03608	0.30474	0.00102	0.03089	0.00015	1.89
119411	2	5	0.63403	0.00096	0.03082	0.30681	0.00087	0.02639	0.00013	1.87
119411	3	3	0.59015	0.00092	0.04131	0.34273	0.00129	0.02358	0.00003	1.88
119411	4	2	0.66143	0.00091	0.03910	0.27520	0.00092	0.02232	0.00013	1.89
119411	4	4	0.66355	0.00090	0.03392	0.28136	0.00080	0.01936	0.00012	1.87
119411	4	5	0.66503	0.00090	0.03232	0.27303	0.00091	0.02767	0.00013	1.89
119411	5	3	0.63050	0.00086	0.03724	0.30896	0.00116	0.02126	0.00002	1.88
119412	1	1	0.59755	0.00103	0.02718	0.33824	0.00096	0.03491	0.00014	1.88
119412	1	2	0.63009	0.00100	0.03725	0.30906	0.00117	0.02126	0.00017	1.88
119412	1	4	0.63071	0.00085	0.03725	0.30903	0.00087	0.02126	0.00002	1.87
119412	2	1	0.63764	0.00095	0.02447	0.30452	0.00086	0.03143	0.00013	1.87
119412	2	2	0.66110	0.00095	0.03909	0.27515	0.00122	0.02231	0.00018	1.90
119412	2	3	0.62630	0.00085	0.03606	0.30455	0.00135	0.03087	0.00003	1.90
119412	2	4	0.63776	0.00085	0.02446	0.30435	0.00115	0.03141	0.00002	1.88
119412	3	1	0.59394	0.00092	0.03419	0.34037	0.00128	0.02927	0.00003	1.88
119412	3	3	0.69657	0.00084	0.02928	0.24730	0.00082	0.02507	0.00012	1.88
119412	3	5	0.63023	0.00084	0.02865	0.30247	0.00101	0.03679	0.00002	1.89
119412	4	2	0.66703	0.00090	0.02804	0.27913	0.00079	0.02400	0.00012	1.87
119412	4	4	0.66382	0.00080	0.03391	0.28131	0.00080	0.01935	0.00002	1.87

10

20

30

40

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	TEOS	TMAH	pAcid
119412	4	5	0.67056	0.00080	0.02224	0.27677	0.00104	0.02856	0.00002	1.88
119412	5	1	0.62256	0.00086	0.04358	0.30674	0.00136	0.02487	0.00003	1.90
119412	5	2	0.63412	0.00085	0.03081	0.30666	0.00116	0.02637	0.00002	1.88
119412	5	4	0.66732	0.00080	0.02803	0.27905	0.00079	0.02400	0.00002	1.87
119412	5	5	0.66155	0.00080	0.03907	0.27503	0.00122	0.02230	0.00003	1.90
119413	1	1	0.62276	0.00085	0.04360	0.30688	0.00102	0.02488	0.00002	1.89
119413	1	2	0.63435	0.00085	0.03081	0.30673	0.00087	0.02638	0.00002	1.87
119413	1	3	0.63001	0.00085	0.02864	0.30236	0.00134	0.03678	0.00003	1.90
119413	1	4	0.69316	0.00085	0.03543	0.24939	0.00083	0.02022	0.00012	1.88
119413	2	4	0.66364	0.00081	0.03390	0.28123	0.00106	0.01935	0.00002	1.88
119413	3	3	0.66513	0.00079	0.03230	0.27288	0.00121	0.02766	0.00003	1.90
119413	3	5	0.66176	0.00079	0.03908	0.27512	0.00092	0.02231	0.00002	1.89
119413	4	3	0.66712	0.00080	0.02803	0.27899	0.00105	0.02399	0.00002	1.88
119413	5	2	0.66863	0.00079	0.02564	0.27078	0.00120	0.03293	0.00003	1.90
119415	1	1	0.66536	0.00079	0.03231	0.27295	0.00091	0.02767	0.00002	1.89
119415	1	2	0.66198	0.00078	0.03910	0.27521	0.00061	0.02231	0.00001	1.88
119415	1	3	0.66887	0.00078	0.02565	0.27083	0.00090	0.03294	0.00002	1.89
119415	2	3	0.59004	0.00047	0.04135	0.34306	0.00129	0.02360	0.00019	2.38
119415	2	4	0.59380	0.00047	0.03423	0.34073	0.00128	0.02930	0.00019	2.38
119415	2	5	0.59755	0.00047	0.02719	0.33840	0.00128	0.03492	0.00019	2.38
119415	3	1	0.66145	0.00042	0.03911	0.27529	0.00122	0.02232	0.00018	2.40
119415	3	2	0.59413	0.00042	0.03423	0.34080	0.00096	0.02931	0.00014	2.38
119415	3	3	0.59791	0.00042	0.02720	0.33844	0.00096	0.03493	0.00014	2.38
119415	3	4	0.66506	0.00042	0.03233	0.27311	0.00121	0.02768	0.00018	2.40
119415	3	5	0.66857	0.00042	0.02567	0.27101	0.00120	0.03296	0.00018	2.40
119415	4	1	0.69321	0.00039	0.03544	0.24946	0.00111	0.02023	0.00016	2.39
119415	4	2	0.63439	0.00039	0.03084	0.30699	0.00087	0.02640	0.00013	2.37
119415	4	3	0.69662	0.00039	0.02929	0.24738	0.00110	0.02607	0.00016	2.39
119415	4	4	0.63803	0.00039	0.02448	0.30467	0.00086	0.03144	0.00013	2.37
119415	4	5	0.69995	0.00039	0.02324	0.24534	0.00109	0.02984	0.00016	2.39
119415	5	1	0.66739	0.00036	0.02805	0.27928	0.00079	0.02402	0.00012	2.37
119415	5	3	0.67084	0.00036	0.02226	0.27705	0.00078	0.02859	0.00011	2.37
119417	1	1	0.69324	0.00075	0.03541	0.24926	0.00111	0.02021	0.00002	1.89
119417	1	2	0.69664	0.00075	0.02926	0.24718	0.00110	0.02505	0.00002	1.89
119417	1	3	0.69344	0.00074	0.03542	0.24933	0.00083	0.02022	0.00002	1.88
119417	1	4	0.69999	0.00074	0.02322	0.24513	0.00109	0.02981	0.00002	1.89
119417	1	5	0.69684	0.00074	0.02927	0.24725	0.00082	0.02506	0.00002	1.88
119417	2	1	0.62243	0.00046	0.04362	0.30703	0.00136	0.02489	0.00020	2.40
119417	2	2	0.62617	0.00046	0.03609	0.30483	0.00135	0.03090	0.00020	2.40
119417	2	3	0.62986	0.00046	0.02867	0.30266	0.00134	0.03681	0.00020	2.40
119417	2	4	0.63045	0.00043	0.03728	0.30923	0.00117	0.02128	0.00017	2.38
119417	2	5	0.63411	0.00043	0.03083	0.30691	0.00116	0.02640	0.00017	2.38

10

20

30

40

【表16】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	TEOS	TMAH	pAcid
119417	3	1	0.62273	0.00041	0.04364	0.30715	0.00102	0.02490	0.00015	2.39
119417	3	2	0.62651	0.00041	0.03610	0.30491	0.00102	0.03091	0.00015	2.39
119417	3	3	0.63024	0.00041	0.02867	0.30271	0.00101	0.03681	0.00015	2.39
119417	3	4	0.66363	0.00040	0.03392	0.28146	0.00106	0.01937	0.00015	2.38
119417	3	5	0.66714	0.00040	0.02805	0.27920	0.00105	0.02401	0.00015	2.38
119417	4	3	0.66540	0.00038	0.03234	0.27316	0.00091	0.02768	0.00013	2.39
119417	5	1	0.69348	0.00035	0.03545	0.24953	0.00083	0.02023	0.00012	2.38
119417	5	3	0.69689	0.00035	0.02929	0.24744	0.00082	0.02508	0.00012	2.38
119417	5	5	0.70025	0.00035	0.02324	0.24538	0.00082	0.02985	0.00012	2.38
119418	1	1	0.69365	0.00074	0.03543	0.24940	0.00055	0.02022	0.00001	1.88
119418	2	1	0.63769	0.00043	0.02448	0.30465	0.00115	0.03144	0.00017	2.38
119418	2	2	0.59034	0.00042	0.04137	0.34315	0.00097	0.02361	0.00014	2.38
119418	2	5	0.59449	0.00030	0.03422	0.34070	0.00096	0.02930	0.00002	2.38
119418	3	1	0.67056	0.00040	0.02226	0.27700	0.00104	0.02859	0.00015	2.38
119418	3	2	0.63075	0.00039	0.03728	0.30930	0.00087	0.02128	0.00013	2.37
119418	4	1	0.66892	0.00037	0.02567	0.27104	0.00090	0.03296	0.00013	2.39
119418	4	2	0.66391	0.00036	0.03393	0.28151	0.00080	0.01937	0.00012	2.37
119418	4	4	0.63107	0.00028	0.03727	0.30921	0.00087	0.02127	0.00002	2.37
119418	5	3	0.63471	0.00028	0.03083	0.30690	0.00087	0.02639	0.00002	2.37
119418	5	4	0.63058	0.00028	0.02866	0.30264	0.00101	0.03681	0.00002	2.39
119419	1	2	0.59051	0.00031	0.04133	0.34294	0.00129	0.02359	0.00003	2.38
119419	1	4	0.59427	0.00031	0.03421	0.34061	0.00128	0.02929	0.00003	2.38
119419	2	1	0.62289	0.00029	0.04361	0.30694	0.00136	0.02489	0.00003	2.40
119419	2	2	0.62662	0.00029	0.03608	0.30474	0.00135	0.03089	0.00003	2.40
119419	2	3	0.63088	0.00029	0.03726	0.30911	0.00117	0.02127	0.00002	2.38
119419	2	4	0.63037	0.00029	0.02865	0.30253	0.00134	0.03680	0.00003	2.40
119419	2	5	0.63451	0.00029	0.03082	0.30681	0.00116	0.02639	0.00002	2.38
119419	3	2	0.62336	0.00028	0.04363	0.30713	0.00068	0.02490	0.00001	2.38
119419	4	1	0.59805	0.00031	0.02718	0.33826	0.00128	0.03491	0.00003	2.38
119419	4	2	0.59070	0.00030	0.04135	0.34305	0.00097	0.02360	0.00002	2.38
119419	4	3	0.63812	0.00029	0.02447	0.30453	0.00115	0.03142	0.00002	2.38
119419	5	1	0.62311	0.00028	0.04362	0.30705	0.00102	0.02490	0.00002	2.39
119419	5	3	0.66400	0.00027	0.03391	0.28138	0.00106	0.01936	0.00002	2.38
119421	1	1	0.66190	0.00027	0.03909	0.27518	0.00122	0.02231	0.00003	2.40
119421	1	2	0.66748	0.00027	0.02804	0.27914	0.00105	0.02400	0.00002	2.38
119421	1	3	0.66548	0.00027	0.03232	0.27302	0.00121	0.02767	0.00003	2.40
119421	1	4	0.67094	0.00027	0.02225	0.27690	0.00104	0.02858	0.00002	2.38
119421	1	5	0.66898	0.00027	0.02566	0.27092	0.00120	0.03295	0.00003	2.40
119421	3	3	0.62254	0.00028	0.04363	0.30709	0.00136	0.02490	0.00020	2.90
119421	3	4	0.62625	0.00028	0.03610	0.30491	0.00135	0.03090	0.00020	2.90
119421	3	5	0.63000	0.00028	0.02867	0.30269	0.00134	0.03682	0.00020	2.90
119421	4	1	0.63422	0.00025	0.03084	0.30697	0.00116	0.02640	0.00017	2.88

10

20

30

40

【表17】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119421	4	2	0.63783	0.00025	0.02449	0.30468	0.00115	0.03144	0.00017	2.88
119421	4	3	0.69332	0.00023	0.03544	0.24950	0.00111	0.02023	0.00016	2.89
119421	4	4	0.66374	0.00023	0.03393	0.28151	0.00106	0.01937	0.00015	2.88
119421	4	5	0.69672	0.00023	0.02929	0.24741	0.00110	0.02508	0.00016	2.89
119422	1	1	0.66420	0.00027	0.03392	0.28144	0.00080	0.01936	0.00002	2.37
119422	1	2	0.66767	0.00026	0.02804	0.27920	0.00079	0.02401	0.00002	2.37
119422	1	3	0.66211	0.00026	0.03910	0.27526	0.00092	0.02232	0.00002	2.39
119422	1	4	0.67111	0.00026	0.02226	0.27698	0.00078	0.02858	0.00002	2.37
119422	1	5	0.66569	0.00026	0.03233	0.27311	0.00091	0.02768	0.00002	2.39
119422	2	1	0.69358	0.00025	0.03543	0.24939	0.00111	0.02022	0.00002	2.39
119422	2	2	0.69696	0.00025	0.02928	0.24732	0.00110	0.02507	0.00002	2.39
119422	2	3	0.70034	0.00025	0.02323	0.24525	0.00109	0.02983	0.00002	2.39
119422	2	4	0.69378	0.00025	0.03544	0.24946	0.00083	0.02023	0.00002	2.38
119422	2	5	0.69718	0.00025	0.02928	0.24737	0.00082	0.02507	0.00002	2.38
119422	3	1	0.59015	0.00028	0.04136	0.34312	0.00129	0.02361	0.00019	2.88
119422	3	2	0.59395	0.00028	0.03423	0.34077	0.00128	0.02931	0.00019	2.88
119422	3	3	0.59767	0.00027	0.02720	0.33847	0.00128	0.03493	0.00019	2.88
119422	3	4	0.66156	0.00026	0.03911	0.27534	0.00122	0.02233	0.00018	2.90
119422	3	5	0.66517	0.00025	0.03234	0.27316	0.00121	0.02769	0.00018	2.90
119422	4	1	0.62284	0.00023	0.04364	0.30721	0.00102	0.02491	0.00015	2.89
119422	4	2	0.66725	0.00023	0.02805	0.27924	0.00105	0.02401	0.00015	2.88
119422	4	3	0.59045	0.00023	0.04137	0.34321	0.00097	0.02361	0.00014	2.87
119422	4	4	0.70006	0.00023	0.02324	0.24538	0.00109	0.02984	0.00016	2.89
119423	1	1	0.66922	0.00026	0.02567	0.27097	0.00090	0.03296	0.00002	2.39
119423	2	1	0.70053	0.00024	0.02324	0.24532	0.00082	0.02984	0.00002	2.38
119423	2	2	0.69399	0.00024	0.03545	0.24952	0.00055	0.02023	0.00001	2.38
119423	3	1	0.63056	0.00025	0.03728	0.30929	0.00117	0.02128	0.00017	2.88
119423	3	2	0.66868	0.00025	0.02567	0.27105	0.00120	0.03297	0.00018	2.89
119423	4	1	0.67067	0.00023	0.02226	0.27705	0.00104	0.02859	0.00015	2.88
119423	4	2	0.59428	0.00023	0.03424	0.34084	0.00096	0.02931	0.00014	2.87
119423	4	4	0.62674	0.00011	0.03608	0.30479	0.00135	0.03089	0.00003	2.90
119423	4	5	0.63048	0.00011	0.02866	0.30258	0.00134	0.03680	0.00003	2.90
119423	5	3	0.59082	0.00011	0.04136	0.34312	0.00097	0.02361	0.00002	2.88
119423	5	4	0.59462	0.00011	0.03423	0.34076	0.00096	0.02930	0.00002	2.88
119423	5	5	0.59835	0.00011	0.02720	0.33844	0.00096	0.03493	0.00002	2.87
119424	2	1	0.69390	0.00015	0.03546	0.24961	0.00055	0.02024	0.00008	2.88
119424	2	4	0.59062	0.00012	0.04134	0.34300	0.00129	0.02360	0.00003	2.88
119424	2	5	0.59440	0.00012	0.03422	0.34065	0.00128	0.02930	0.00003	2.88
119424	3	1	0.63097	0.00011	0.03727	0.30919	0.00117	0.02127	0.00002	2.88
119424	3	2	0.63463	0.00011	0.03082	0.30687	0.00116	0.02639	0.00002	2.88
119424	3	3	0.63821	0.00011	0.02448	0.30460	0.00115	0.03143	0.00002	2.88
119424	3	4	0.62323	0.00010	0.04363	0.30709	0.00102	0.02490	0.00002	2.89

10

20

30

40

【表18】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119424	4	3	0.59815	0.00012	0.02719	0.33833	0.00128	0.03492	0.00003	2.88
119424	5	1	0.62300	0.00011	0.04361	0.30699	0.00136	0.02489	0.00003	2.90
119424	5	2	0.63070	0.00010	0.02867	0.30269	0.00101	0.03681	0.00002	2.89
119499	1	1	0.66200	0.00010	0.03910	0.27524	0.00122	0.02232	0.00003	2.90
119499	1	3	0.66559	0.00010	0.03233	0.27307	0.00121	0.02768	0.00003	2.90
119499	1	5	0.63118	0.00010	0.03728	0.30927	0.00087	0.02128	0.00002	2.87
119499	2	2	0.66223	0.00010	0.03911	0.27531	0.00092	0.02232	0.00002	2.89
119499	2	4	0.66580	0.00010	0.03234	0.27315	0.00091	0.02769	0.00002	2.89
119499	2	5	0.69370	0.00010	0.03543	0.24942	0.00111	0.02023	0.00002	2.89
119499	3	1	0.70044	0.00009	0.02323	0.24529	0.00109	0.02983	0.00002	2.89
119499	3	2	0.67120	0.00009	0.02227	0.27705	0.00078	0.02859	0.00002	2.87
119499	3	4	0.69389	0.00009	0.03544	0.24950	0.00083	0.02023	0.00002	2.88
119499	4	3	0.62258	0.00023	0.04363	0.30710	0.00136	0.02490	0.00020	3.40
119499	4	4	0.62632	0.00022	0.03610	0.30490	0.00135	0.03090	0.00020	3.40
119499	4	5	0.63001	0.00022	0.02867	0.30273	0.00135	0.03682	0.00020	3.40
119499	5	1	0.63426	0.00020	0.03084	0.30698	0.00116	0.02640	0.00017	3.38
119499	5	2	0.63787	0.00019	0.02449	0.30470	0.00115	0.03144	0.00017	3.38
119499	5	3	0.69337	0.00018	0.03544	0.24950	0.00111	0.02023	0.00016	3.39
119499	5	4	0.69674	0.00018	0.02930	0.24744	0.00110	0.02508	0.00016	3.39
119499	5	5	0.70010	0.00018	0.02324	0.24539	0.00109	0.02984	0.00016	3.39
119500	1	1	0.66910	0.00010	0.02566	0.27095	0.00120	0.03295	0.00003	2.90
119500	1	2	0.63483	0.00010	0.03083	0.30695	0.00087	0.02640	0.00002	2.87
119500	1	3	0.63840	0.00010	0.02448	0.30469	0.00086	0.03144	0.00002	2.87
119500	1	4	0.66410	0.00010	0.03392	0.28143	0.00106	0.01936	0.00002	2.88
119500	1	5	0.66758	0.00010	0.02805	0.27919	0.00105	0.02401	0.00002	2.88
119500	2	2	0.66934	0.00010	0.02567	0.27101	0.00090	0.03296	0.00002	2.89
119500	2	4	0.66429	0.00010	0.03393	0.28150	0.00080	0.01937	0.00002	2.87
119500	2	5	0.69710	0.00010	0.02928	0.24734	0.00110	0.02507	0.00002	2.89
119500	3	2	0.69729	0.00009	0.02929	0.24741	0.00082	0.02508	0.00002	2.88
119500	3	5	0.70064	0.00009	0.02324	0.24536	0.00082	0.02984	0.00002	2.88
119500	4	1	0.59019	0.00022	0.04136	0.34315	0.00129	0.02361	0.00019	3.38
119500	4	2	0.59395	0.00022	0.03423	0.34081	0.00128	0.02931	0.00019	3.38
119500	4	3	0.59770	0.00021	0.02720	0.33849	0.00128	0.03493	0.00019	3.38
119500	4	4	0.66160	0.00020	0.03911	0.27535	0.00122	0.02233	0.00018	3.40
119500	4	5	0.66521	0.00020	0.03234	0.27317	0.00121	0.02769	0.00018	3.40
119500	5	1	0.66376	0.00018	0.03393	0.28154	0.00106	0.01937	0.00015	3.38
119500	5	2	0.66727	0.00018	0.02805	0.27928	0.00105	0.02402	0.00015	3.38
119500	5	3	0.67071	0.00018	0.02226	0.27706	0.00104	0.02859	0.00015	3.37
119500	5	4	0.62287	0.00018	0.04365	0.30722	0.00102	0.02491	0.00015	3.39
119500	5	5	0.62669	0.00017	0.03610	0.30496	0.00102	0.03091	0.00015	3.39
119501	1	1	0.67104	0.00010	0.02226	0.27696	0.00104	0.02858	0.00002	2.88
119501	1	3	0.59432	0.00017	0.03424	0.34086	0.00096	0.02931	0.00014	3.37

10

20

30

40

【表19】

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119501	1	4	0.59806	0.00017	0.02721	0.33853	0.00096	0.03494	0.00014	3.38
119501	1	5	0.66195	0.00016	0.03912	0.27539	0.00092	0.02233	0.00013	3.39
119501	2	2	0.66778	0.00009	0.02805	0.27925	0.00079	0.02401	0.00002	2.87
119501	2	3	0.66553	0.00016	0.03235	0.27324	0.00091	0.02769	0.00013	3.39
119501	2	4	0.66904	0.00016	0.02568	0.27111	0.00090	0.03297	0.00013	3.39
119501	2	5	0.66753	0.00014	0.02806	0.27934	0.00079	0.02402	0.00012	3.37
119501	3	3	0.67099	0.00014	0.02227	0.27711	0.00078	0.02859	0.00011	3.37
119501	4	1	0.66871	0.00020	0.02567	0.27107	0.00120	0.03297	0.00018	3.40
119501	4	2	0.63060	0.00020	0.03728	0.30931	0.00117	0.02128	0.00017	3.38
119501	4	3	0.63073	0.00012	0.02868	0.30285	0.00067	0.03684	0.00010	3.38
119501	4	5	0.63845	0.00011	0.02450	0.30483	0.00057	0.03146	0.00008	3.36
119501	5	1	0.63036	0.00017	0.02868	0.30280	0.00101	0.03683	0.00015	3.39
119501	5	2	0.59049	0.00017	0.04138	0.34324	0.00097	0.02362	0.00014	3.37
119502	1	2	0.63457	0.00015	0.03084	0.30704	0.00087	0.02640	0.00013	3.37
119502	1	3	0.63815	0.00015	0.02449	0.30477	0.00086	0.03145	0.00013	3.37
119502	1	4	0.69364	0.00014	0.03545	0.24957	0.00083	0.02024	0.00012	3.38
119502	1	5	0.69703	0.00014	0.02930	0.24749	0.00082	0.02508	0.00012	3.38
119502	3	2	0.66783	0.00010	0.02806	0.27938	0.00053	0.02402	0.00008	3.36
119502	3	4	0.65041	0.00115	0.03370	0.28505	0.00082	0.02880	0.00006	1.75
119502	3	5	0.81435	0.00061	0.01790	0.15137	0.00044	0.01530	0.00003	1.85
119502	4	1	0.70040	0.00014	0.02325	0.24543	0.00082	0.02985	0.00012	3.38
119502	4	2	0.66406	0.00014	0.03394	0.28157	0.00080	0.01937	0.00012	3.37
119502	5	2	0.63121	0.00011	0.03730	0.30942	0.00058	0.02129	0.00009	3.36

10

20

30

【表 20】

表IX. 規格化壁弾性率に対するpAcidレベルの影響－特性

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率(GPa)	硬度(GPa)	誘電率(GPa)	Eo'(GPa)
119410	1	1	1.2001	10631	1.57	0.24	2.12	10.5
119410	1	3	1.1714	11429	1.35	0.19	2.09	9.6
119410	2	1	1.1618	9046	1.24	0.19	1.96	11.4
119410	2	2	1.1608	9515	1.46	0.19	2.04	11.3
119410	3	1	1.1640	11338	1.38	0.23	1.84	16.5
119410	3	2	1.1643	12851	1.42	0.22	1.99	12.1
119410	3	3	1.1643	11585	1.23	0.23	1.84	15.0
119410	3	4	1.1612	12488	1.16	0.20	1.97	10.4
119410	3	5	1.1561	11976	1.35	0.20	2.05	10.2
119410	4	1	1.1861	9957	1.54	0.28	2.05	11.8
119410	4	2	1.1654	10374	1.53	0.22	2.14	9.9
119410	4	4	1.1849	8940	1.87	0.30	2.09	13.3

10

20

【表21】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	誘電率	E _{o'} (GPa)
119410	5	2	1.1808	10174	1.99	0.29	2.22	11.4
119410	5	3	1.1729	13653	1.21	0.22	2.03	9.6
119410	5	4	1.1600	13308	1.15	0.18	1.92	11.6
119410	5	5	1.1607	13610	1.40	0.20	2.02	11.4
119411	1	1	1.1683	11054	1.53	0.21	2.15	9.7
119411	1	4	1.1882	8523	1.30	0.20	2.01	10.7
119411	1	5	1.1873	8396	1.70	0.27	2.12	11.5
119411	2	1	1.1933	9762	1.52	0.29	2.08	10.9
119411	2	2	1.1864	9924	1.77	0.30	2.14	11.5
119411	2	5	1.1841	9290	1.71	0.27	2.11	11.8
119411	3	3	1.1703	9502	1.25	0.22	1.97	11.2
119411	4	2	1.1906	11189	1.49	0.28	2.07	11.0
119411	4	4	1.1839	9691	1.49	0.29	2.08	10.7
119411	4	5	1.1850	11582	1.62	0.28	2.11	11.0
119411	5	3	1.1693	10567	1.16	0.21	1.92	11.5
119412	1	1	1.1865	8314	2.02	0.27	2.13	13.4
119412	1	2	1.1648	9874	1.33	0.23	1.86	15.5
119412	1	4	1.1847	9688	1.53	0.25	2.04	11.8
119412	2	1	1.1858	8961	2.22	0.34	2.19	13.2
119412	2	2	1.1671	12255	1.49	0.31	1.95	14.0
119412	2	3	1.1655	11207	1.33	0.23	1.96	12.2
119412	2	4	1.1591	10107	1.46	0.21	2.04	11.3
119412	3	1	1.1693	8855	1.52	0.25	1.92	15.2
119412	3	3	1.1754	11514	1.70	0.30	2.10	11.8
119412	3	5	1.1866	9864	2.04	0.31	2.27	10.8
119412	4	2	1.1840	10584	1.67	0.29	2.05	12.9
119412	4	4	1.1874	10031	1.55	0.31	2.02	12.6
119412	4	5	1.1612	11041	1.46	0.23	2.06	10.9
119412	5	1	1.1782	10909	1.20	0.22	1.94	11.3
119412	5	2	1.1701	10049	1.39	0.24	1.95	13.0
119412	5	4	1.1932	9774	1.82	0.32	2.08	13.1
119412	5	5	1.1710	12038	1.13	0.22	1.93	11.1
119413	1	1	1.1963	9147	1.54	0.25	2.10	10.6
119413	1	2	1.1826	9248	1.79	0.26	2.18	10.8
119413	1	3	1.1605	10529	1.45	0.20	2.01	12.1
119413	1	4	1.1931	10802	1.65	0.30	2.02	13.4
119413	2	4	1.1655	10198	1.13	0.20	1.82	14.4
119413	3	3	1.1607	13983	1.31	0.22	2.08	9.4
119413	3	5	1.1896	11285	1.45	0.26	2.08	10.5
119413	4	3	1.1681	10381	1.39	0.24	1.94	13.4
119413	5	2	1.1685	11941	1.54	0.24	2.07	11.4
119415	1	1	1.1956	9764	1.77	0.26	2.07	12.9

10

20

30

40

【表22】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率(GPa)	硬度(GPa)	誘電率	Eo'(GPa)
119415	1	2	1.2227	9047	2.28	0.34	2.31	11.3
119415	1	3	1.1915	9811	2.21	0.29	2.27	11.7
119415	2	3	1.1674	8488	1.35	0.25	1.89	14.5
119415	2	4	1.1627	8549	1.42	0.23	1.96	13.1
119415	2	5	1.1615	8624	1.45	0.18	2.06	10.9
119415	3	1	1.1640	10414	0.96	0.18	1.87	10.8
119415	3	2	1.1882	7688	1.94	0.33	2.20	11.5
119415	3	3	1.1908	7778	2.68	0.37	2.28	13.9
119415	3	4	1.1573	11010	1.44	0.25	1.94	13.7
119415	3	5	1.1531	11868	1.46	0.22	2.13	9.6
119415	4	1	1.1670	11075	0.99	0.19	1.69	18.9
119415	4	2	1.1933	7937	2.02	0.34	2.07	14.8
119415	4	3	1.1591	11736	1.21	0.21	1.88	13.1
119415	4	4	1.1860	7668	2.46	0.36	2.18	15.0
119415	4	5	1.1592	11670	1.43	0.21	2.09	10.1
119415	5	1	1.1936	8590	1.92	0.32	2.02	15.6
119415	5	3	1.1917	8748	2.58	0.38	2.29	13.3
119417	1	1	1.1539	10910	0.84	0.14	1.72	14.1
119417	1	2	1.1602	11338	1.26	0.20	1.94	12.1
119417	1	3	1.1818	10327	1.32	0.23	1.99	11.4
119417	1	4	1.1591	11183	1.40	0.19	2.14	9.1
119417	1	5	1.1906	11069	1.90	0.31	2.31	9.5
119417	2	1	1.1701	9957	1.24	0.24	1.92	12.3
119417	2	2	1.1619	9907	1.38	0.25	1.97	12.4
119417	2	3	1.1571	9905	1.53	0.25	2.13	10.1
119417	2	4	1.1438	6252	1.04	0.17	1.81	13.6
119417	2	5	1.1642	8629	1.28	0.20	1.96	11.7
119417	3	1	1.1874	9671	1.58	0.29	2.13	10.4
119417	3	2	1.1964	9177	2.19	0.35	2.16	13.8
119417	3	3	1.1836	10144	2.26	0.36	2.32	11.2
119417	3	4	1.1621	9573	0.98	0.18	1.86	11.1
119417	3	5	1.1642	9064	1.22	0.21	1.90	12.6
119417	4	3	1.1864	10177	1.83	0.33	2.04	14.1
119417	5	1	1.2061	9617	1.66	0.35	1.80	22.2
119417	5	3	1.1914	9441	1.82	0.30	2.00	15.4
119417	5	5	1.1779	9785	1.99	0.32	2.36	9.2
119418	1	1	1.2195	10425	1.94	0.33	2.27	10.2
119418	2	1	1.1606	9209	1.45	0.21	2.12	9.8
119418	2	2	1.1942	7911	1.54	0.26	2.25	8.4
119418	2	5	1.1961	7830	1.93	0.26	2.22	11.0
119418	3	1	1.1633	8804	1.35	0.19	1.90	14.1
119418	3	2	1.1907	8434	1.47	0.28	2.09	10.4

10

20

30

40

【表23】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	誘電率	Eo' (GPa)
119418	4	1	1.1858	9003	1.98	0.32	1.92	19.5
119418	4	2	1.1952	9330	1.53	0.28	2.05	11.8
119418	4	4	1.1917	8672	1.47	0.26	2.06	11.1
119418	5	3	1.1944	7699	1.96	0.33	2.01	16.2
119418	5	4	1.1882	8584	2.12	0.32	2.26	11.3
119419	1	2	1.1573	8583	0.88	0.16	1.81	11.4
119419	1	4	1.1555	8509	1.04	0.16	1.89	11.2
119419	2	1	1.1582	11204	0.89	0.17	1.86	10.2
119419	2	2	1.1591	10441	1.13	0.20	1.99	9.8
119419	2	3	1.1607	9770	1.01	0.19	1.92	10.1
119419	2	4	1.1574	10899	1.34	0.20	2.14	8.7
119419	2	5	1.1604	9329	1.15	0.18	2.02	9.3
119419	3	2	1.2194	8812	2.46	0.47	2.24	13.6
119419	4	1	1.1640	8379	1.46	0.22	2.10	10.2
119419	4	2	1.1820	8633	1.49	0.29	2.16	9.4
119419	4	3	1.1665	9769	1.62	0.25	2.26	8.7
119419	5	1	1.1882	9655	1.37	0.27	1.97	12.2
119419	5	3	1.1640	9810	0.97	0.19	1.72	16.6
119421	1	1	1.1705	10398	0.84	0.12	1.77	12.2
119421	1	2	1.1624	9835	1.24	0.22	1.86	14.3
119421	1	3	1.1632	10462	1.22	0.22	1.96	11.2
119421	1	4	1.1662	9700	1.57	0.25	2.10	10.8
119421	1	5	1.1604	10581	1.37	0.23	2.04	10.7
119421	3	3	1.1711	10580	1.07	0.22	1.82	13.5
119421	3	4	1.1633	10629	1.39	0.27	1.83	17.2
119421	3	5	1.1566	10907	1.37	0.25	1.96	12.5
119421	4	1	1.1683	8860	1.26	0.24	1.70	22.7
119421	4	2	1.1568	8927	1.42	0.24	1.82	18.1
119421	4	3	1.1693	11915	1.35	0.29	1.81	17.5
119421	4	4	1.1613	10022	0.99	0.22	1.71	17.7
119421	4	5	1.1576	11739	1.34	0.27	1.77	19.4
119422	1	1	1.1897	8328	1.55	0.27	1.92	15.6
119422	1	2	1.1971	8117	2.12	0.31	2.12	14.2
119422	1	3	1.1835	9572	1.43	0.27	1.81	18.7
119422	1	4	1.1850	7944	2.13	0.29	2.14	13.9
119422	1	5	1.1977	9326	2.17	0.36	2.09	15.4
119422	2	1	1.1575	11830	0.92	0.18	1.85	10.7
119422	2	2	1.1625	11219	1.17	0.22	1.91	12.1
119422	2	3	1.1672	11143	1.52	0.25	1.98	13.4
119422	2	4	1.1738	9001	1.35	0.26	1.84	16.3
119422	2	5	1.1873	11547	1.82	0.31	2.21	10.5
119422	3	1	1.1740	8158	1.24	0.24	1.80	16.8

10

20

30

40

【表24】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	誘電率	Eo' (GPa)
119422	3	2	1.1644	8370	1.24	0.21	1.85	14.6
119422	3	3	1.1582	8457	1.41	0.22	1.90	14.6
119422	3	4	1.1617	10306	0.99	0.19	1.81	12.9
119422	3	5	1.1600	11231	1.08	0.19	1.86	12.6
119422	4	1	1.2073	8686	1.71	0.33	1.80	22.6
119422	4	2	1.1655	9479	1.10	0.19	1.76	16.6
119422	4	3	1.1955	7382	1.57	0.30	1.87	17.6
119422	4	4	1.1634	11465	1.31	0.22	1.84	16.0
119423	1	1	1.1923	9185	2.33	0.36	2.12	15.7
119423	2	1	1.1930	9333	2.24	0.33	2.21	12.9
119423	2	2	1.2198	9146	2.35	0.37	2.22	13.3
119423	3	1	1.1666	8472	1.05	0.19	1.76	15.6
119423	3	2	1.1634	10436	1.42	0.22	1.95	13.3
119423	4	1	1.2148	9486	3.09	0.48	2.16	19.5
119423	4	2	1.1994	7230	2.09	0.36	2.00	17.4
119423	4	4	1.1580	9795	1.22	0.23	1.82	15.6
119423	4	5	1.1596	9901	1.35	0.22	1.89	14.3
119423	5	3	1.1960	7318	1.66	0.33	1.85	19.5
119423	5	4	1.1889	7812	1.92	0.33	1.91	19.4
119423	5	5	1.1904	8342	2.44	0.39	2.16	15.3
119424	2	1	1.2220	8605	2.18	0.37	2.18	13.3
119424	2	4	1.1705	8426	1.04	0.19	1.91	10.6
119424	2	5	1.1645	8592	1.13	0.19	1.98	10.0
119424	3	1	1.1674	9000	0.97	0.18	1.84	11.8
119424	3	2	1.1678	9483	1.16	0.20	2.06	8.6
119424	3	3	1.1609	9964	1.19	0.18	2.13	7.9
119424	3	4	1.1949	10017	1.42	0.27	2.09	10.0
119424	4	3	1.1648	8892	1.29	0.20	2.14	8.3
119424	5	1	1.1715	9612	1.01	0.20	1.78	14.5
119424	5	2	1.1832	9746	1.68	0.28	2.27	8.9
119499	1	1	1.1637	10014	0.93	0.17	1.76	14.1
119499	1	3	1.1592	10350	1.13	0.18	1.73	18.5
119499	1	5	1.1886	7962	1.47	0.24	2.00	12.5
119499	2	2	1.1842	10197	1.50	0.29	2.04	11.5
119499	2	4	1.1838	10658	1.79	0.33	2.13	11.8
119499	2	5	1.1614	12477	0.92	0.18	1.91	9.5
119499	3	1	1.1641	11931	1.39	0.23	1.68	26.7
119499	3	2	1.1859	8511	2.49	0.37	2.13	16.3
119499	3	4	1.1937	10946	1.55	0.31	1.99	13.2
119499	4	3	1.1634	10448	0.89	0.18	1.73	14.4
119499	4	4	1.1576	10345	1.12	0.21	1.77	16.4
119499	4	5	1.1602	10185	1.29	0.21	1.94	12.2

10

20

30

40

【表25】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	誘電率	Eo' (GPa)
119499	5	1	1.1569	8051	0.96	0.17	1.65	21.1
119499	5	2	1.1643	8849	1.38	0.23	1.86	15.9
119499	5	3	1.1614	10118	0.95	0.19	1.68	18.3
119499	5	4	1.1393	7873	0.60	0.09	1.52	22.8
119499	5	5	1.1515	12823	1.09	0.19	1.82	13.9
119500	1	1	1.1529	9873	1.01	0.12	1.84	12.2
119500	1	2	1.1783	7280	1.58	0.21	1.91	16.0
119500	1	3	1.1828	7418	2.20	0.30	2.10	15.3
119500	1	4	1.1590	8961	0.90	0.15	1.79	12.3
119500	1	5	1.1591	9247	1.17	0.19	1.89	12.4
119500	2	2	1.1915	10865	2.51	0.40	2.06	18.7
119500	2	4	1.1793	8576	1.41	0.28	1.85	16.4
119500	2	5	1.1644	12120	1.12	0.19	1.73	18.4
119500	3	2	1.1933	12510	2.36	0.46	2.14	15.4
119500	3	5	1.1938	11160	2.40	0.37	2.20	14.2
119500	4	1	1.1578	9286	0.96	0.18	2.10	6.7
119500	4	2	1.1578	8856	1.29	0.22	1.76	19.6
119500	4	3	1.1517	8854	1.23	0.19	1.84	14.9
119500	4	4	1.1642	10232	0.94	0.19	1.72	16.2
119500	4	5	1.1562	10902	0.96	0.18	1.71	16.9
119500	5	1	1.1609	9246	1.36	0.27	1.65	29.9
119500	5	2	1.1493	9048	0.79	0.14	1.62	19.0
119500	5	3	1.1500	10063	1.29	0.22	1.73	21.4
119500	5	4	1.1862	9314	1.70	0.33	1.88	18.4
119500	5	5	1.1906	9062	2.03	0.37	1.92	20.5
119501	1	1	1.1569	9971	1.34	0.21	1.90	14.1
119501	1	3	1.1780	7823	1.96	0.31	1.99	16.8
119501	1	4	1.1820	8292	2.10	0.27	2.13	13.9
119501	1	5	1.1410	4779	0.67	0.08	1.71	12.0
119501	2	2	1.1898	8599	1.91	0.32	2.11	13.0
119501	2	3	1.1661	8770	1.38	0.23	1.79	19.1
119501	2	4	1.1825	9582	2.25	0.34	2.06	17.0
119501	2	5	1.1840	9048	1.83	0.29	2.02	14.7
119501	3	3	1.1776	8954	2.41	0.37	1.99	20.9
119501	4	1	1.1483	12142	1.02	0.18	1.81	13.5
119501	4	2	1.1300	5119	0.63	0.07	1.68	12.1
119501	4	3	1.1682	4998	1.68	0.26	1.85	19.8
119501	4	5	1.1542	4259	1.53	0.18	1.84	18.6
119501	5	1	1.1776	10380	2.28	0.35	2.14	14.7
119501	5	2	1.1821	8668	1.38	0.26	1.94	13.1
119502	1	2	1.1719	8254	1.90	0.34	2.03	15.0
119502	1	3	1.1788	8757	2.16	0.36	2.13	14.4

10

20

30

40

【表26】

LIBID	R	C	屈折率	厚さ(Å)	弾性率(GPa)	硬度(GPa)	誘電率	E_o' (GPa)
119502	1	4	1.1592	5487	0.75	0.13	1.84	9.1
119502	1	5	1.1784	12045	1.96	0.31	2.05	14.8
119502	3	2	1.2178	7201	3.41	0.53	2.22	19.3
119502	3	4	1.2102	8539	2.61	0.48	2.23	14.7
119502	3	5	1.2034	9722	2.22	0.42	2.05	17.0
119502	4	1	1.1896	11420	2.43	0.39	2.17	15.0
119502	4	2	1.1822	8466	1.47	0.28	1.92	14.6
119502	5	2	1.2252	6972	3.12	0.56	2.23	17.5

10

【0103】

実施例1～8：親水性シリカ源としてTEOSまたはポリ-TEOSを用いる回転塗布膜の調製

他の製造方法に対しても結果が得られるであろうことを説明するために、回転塗布膜を調製した。以下の実施例1～8において、親水性および疎水性シリカ源の混合物を、1以上の溶媒をも含有するポリプロピレン・ボトルに添加した。混合物に添加された各化学試薬の量および識別を表IVaに示す。初期の混合物を2時間にわたり周囲条件下で熟成した。次に、1以上のポロジエンおよび水を混合物に添加し、次いでそれを攪拌し5分間にわたり熟成した。後に、硝酸を混合物に添加してシリカ源の加水分解を触媒した。混合物を攪拌し、5分間にわたり熟成した。最後に、イオン性添加物を混合物に添加した。すべての試薬が添加された後、混合物を約2～3分間にわたり攪拌して混合物が均質であることを確保した。次に、得られた溶液を回転塗布の前に室温で12～24時間にわたり熟成した。熟成後、次に、0.2μmテフロン濾過器を通して溶液を濾過した。混合物内の各化学試薬は1ppm未満の金属不純物を含有した。

20

【0104】

溶液を500rpmで7秒間にわたり回転する低抵抗性Pタイプ<100>Siウエハー上に分配してウエハーを横断して配合物を展着させ、次に、1800rpmに加速して35～40秒間にわたり回転させて溶媒を蒸発させ膜を乾燥させた。次に、回転塗布工程の間に形成された膜を、空気または窒素雰囲気中において90で90秒間、180で90秒間、および400で180秒間にわたり熱板上で加熱して、ポロジエンを除去した。ウエハーを周囲条件下で冷却した。各膜の特性を表Vに示した。実施例1～8は、混合物のカルボン酸塩、EO重量%、およびpacid値の規格化壁弾性率に及ぼす影響のアレイ結果を再確認する。

30

【0105】

実施例9～11：親水性シリカ源としてTASを用いる回転塗布膜の調製

以下の実施例9～11において、親水性シリカ源(TAS)、水、および1以上の溶媒を含有する初期溶液(溶液A)調製し、約1時間にわたり攪拌して、加水分解を開始しシリカ源を溶解した。溶液に添加された各試薬の量および識別を表IVbに示す。初期の混合物を12～24時間にわたり周囲条件下で熟成した。溶液Aを熟成後、0.2μmテフロン濾過器を通して溶液を濾過した。

40

【0106】

次に、1以上の疎水性シリカ源、水、硝酸、および3.4グラムの溶液Aを含有する溶液Bを調製した。溶液に添加された各試薬の量および識別を表IVbに示す。次に、溶液Bを2～3分間にわたり攪拌し、約1時間にわたり熟成した。

50

後に、追加試薬を以下の順序で溶液Bに添加して混合物を提供した：溶媒中に溶解したポロジエン：溶媒：およびイオン性添加剤TMAH。すべての試薬を添加した後、混合物を約2～3分間にわたり攪拌して混合物が均質であることを確保した。次に、得られた混合物を回転塗布の前に室温で12～24時間にわたり熟成した。熟成後、次に、0.2μmテフロン濾過器を通して溶液を濾過した。

【0107】

溶液を500rpmで7秒間にわたり回転する低抵抗性Pタイプ<100>Siウエハー上に分配してウエハーを横断して配合物を展着させ、次に、1800rpmに加速して35～40秒間にわたり回転させて溶媒を蒸発させ膜を乾燥させた。次に、回転塗布工程の間に形成された膜を、空気または窒素雰囲気中において90で90秒間、180で90秒間、および400で180秒間にわたり熱板上で加熱して、ポロジエンを除去した。ウエハーを周囲条件下で冷却した。各膜の特性を表Vに示す。実施例9～11は、混合物のカルボン酸塩、EO重量%、およびpAcid値の規格化壁弾性率に及ぼす影響のアレイ結果を再確認する。

【表27】

表Ⅳa：スピンドルコートした膜の組成

Ex.	親水性Si源 (g)	疎水性Si源 (g)	溶媒 (g)	ポロジエン (g)	水 (g)	硝酸 (g)	TMAH (g)
1	6.0 TEOS	6.0 MTES	18.6 EEA; 19.1 PGMEA	3.2 L101	5.7	0.2 M	0.2 2.4 wt%
2	5.7 TEOS	5.7 MTES	23.2 PGPE; 9.3 DMF	2.9 L101	5.4	0.025 M	0.22 2.4 wt%
3	8.0 TEOS	8.5 MTAS	54.5 PGPE	4.0 L81	4.0	0.025 M	0.33 2.4 wt%
4	5.5 TEOS	7.1 MTAS	45.6 PGPE	3.2 X45	6.8	0.025 M	1.78 0.26 2.4 wt%
5	6.4 TEOS	6.4 MTES	36.0 PGPE	3.9 L101	3.8	0.25 M	7.0 0.54 2.4 wt%
6	4.5 TEOS	8.8 MTAS	43.8 PGPE 21.7 EEA;	4.0 L101	5.8	0.025 M	3.9 0.33 2.4 wt%
7	7.7 TEOS	7.7 MTES	25.7 PGMEA	5.3 L101	4.1	0.2 M	4.1 0.34 2.4 wt%
8	3.8 poly-TEOS	8.7 MTES	45.7 PGPE	5.0 L81	5.9	0.2 M	3.4 0.42 2.4 wt%

【表28】

表IVb

溶液 A		
Ex	gram TAS	grams water
9	2.5	0.8
		9.3g PGPE
10	7.4	4.5
		25.5g PGPE
11	9.0	5.0
		16.0g IPA

【表 2 9】

溶液 B		
grams soln A	grams MTAS	grams water
3.4	1.1	1.1
		0.025 M HNO ₃
3.4	1.1	0.33
		wt% porogen in PGPE
3.4	1.1	0.0
		1.6 Triton X-45
3.4	1.1	0.33
		2.0 Tergitol 15-S-5
3.4	1.1	0.33
		2.2 Tergitol 15-S-5
		0.0
		0.06
		0.06
		0.06
		0.06

表V：スピンドルコートした膜の特性

Ex.	シリケート	界面活性剤	Wt % EO	P Acid	k	E(GPa)	FOM
1	TEOS/MTES	L101	10	1.8	2.09	2.12	15.1
2	TEOS/MTES	L101	10	2.9	2.09	2.23	15.6
3	TEOS/MTAS	L81	10	3.9	2.09	2.01	14.0
4	TEOS/MTAS	X-45	52	5.9	2.34	3.2	15.1
5	TEOS/MTES	L101	10	3.4	1.92	1.46	14.5
6	TEOS/MTAS	L101	10	3.9	1.77	1.43	20.8
7	TEOS/MTES	L101	10	2.0	2.17	2.6	16.1
8	Poly- TEOS/MTES	L81	10	2.1	1.86	1.3	14.7
9	TAS/MTAS	X-45	52	8.5	2.13	2.8	18.5
10	TAS/MTAS	15-S-5	52	8.6	1.93	2.0	19.7
11	TAS/MTAS	15-S-5	52	8.8	2.08	2.32	15.8

【0108】

本発明は詳細に且つその特定実施例を参照しながら記載されてきたが、一方で、その精神と範囲を逸脱することなく種々の変更および修正がその中に加えることができることは当業者に明白である。

【図面の簡単な説明】

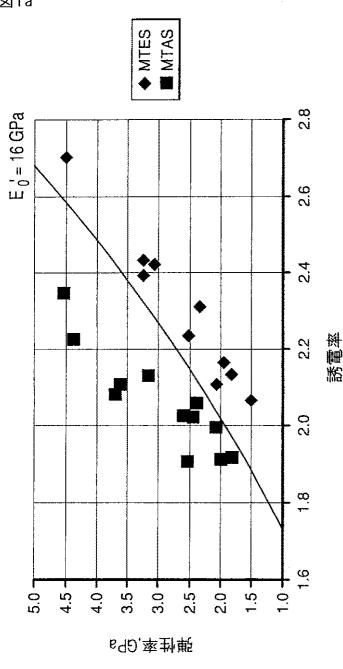
【図1aおよび図1b】本発明の材料に関する、単一界面活性剤および界面活性剤混合物それぞれに対するエチレンオキシド基重量%の規格化壁弾性率に及ぼす影響を説明する。

【図2】16 GPa未満の規格化壁弾性率を有し疎水性シリカ源としてMTESを用いる材料に比べて、16 GPaを超える規格化壁弾性率を有し疎水性シリカ源としてMTASを用いる本発明の材料に対する弾性率対誘電率のプロットを提供する。

【図3】より高いp Acidレベルがより高い規格化壁弾性率をもたらすことが可能であることを説明する本発明の材料のプロットを提供する。

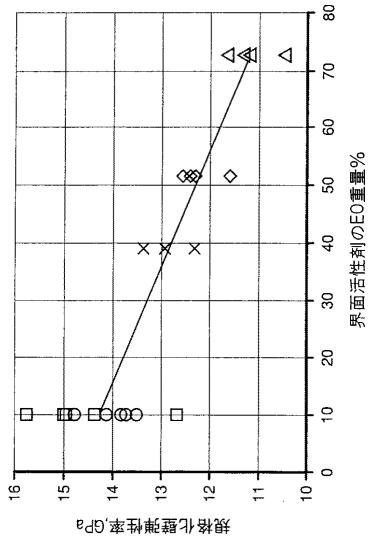
【図 1 a】

図1a



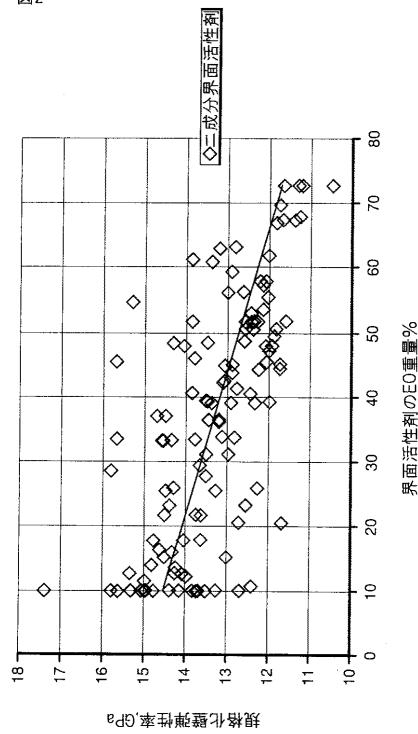
【図 1 b】

図1b



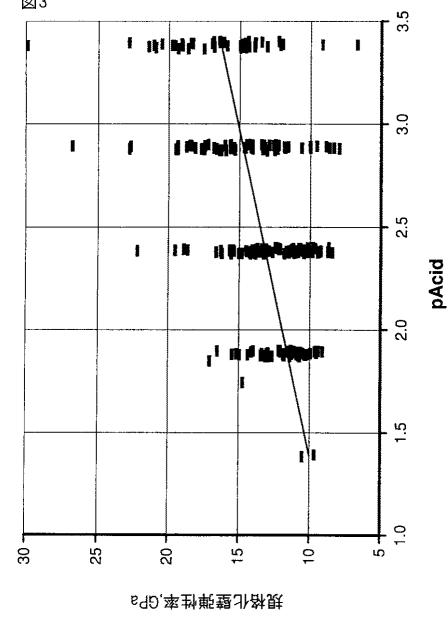
【図 2】

図2



【図 3】

図3



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 01 B 3/12	H 01 B 3/12 3 3 6	5 F 0 5 8
H 01 L 21/312	H 01 L 21/312 C	5 G 3 0 3
// C 09 D 1/00	C 09 D 1/00	

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ブライアン キース ピーターソン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18051, フォーゲルスピル, マスターズ ヒル ロード
3049

(72)発明者 ジョン フランシス カーナー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18069, オレフィールド, ウィロー ウェイ 5416

(72)発明者 スコット ジェフリー ウェイグル

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, エルム ロード 246

(72)発明者 ジェームズ エドワード マクドゥガル

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18066, ニュー トリポリ, ガン クラブ ロード 74
10

(72)発明者 トーマス アラン ディース

アメリカ合衆国, カリフォルニア 92083, ビスタ, サウス メルローズ ドライブ 151
5, アパートメント ナンバー 58

(72)発明者 トーマス アルバート ブレイマー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレンタウン, ダイアモンド アベニュー 292
3

(72)発明者 キース ダグラス キャンベル

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18080, スレイティントン, フェアビュー アベニュー 5
05

(72)発明者 マーティン デイベニー

アメリカ合衆国, カリフォルニア 94040, マウンテン ビュー, ボニータ アベニュー 13
11

(72)発明者 シー.エリック ランバーグ

アメリカ合衆国, カリフォルニア 95117, サンノゼ, コークレー ドライブ 736

(72)発明者 コンスタンティノス コンドローディス

アメリカ合衆国, カリフォルニア 94086, サニーベイル, ファーロッチ アベニュー 542
, アパートメント ナンバー 3

(72)発明者 キース センダック

アメリカ合衆国, カリフォルニア 94030, ミルブレイ, オーラ ビスタ 9

F ターム(参考) 4F100 AK52B AL05B AT00A BA02 EJ01 GB41

4G030 AA37 BA09 BA18 CA08 GA01 GA04 GA09 GA12 GA14 GA16
GA17 GA20

4G072 AA25 BB09 FF06 GG02 GG03 HH28

4J002 BB001 BP001 CH021 EF037 EF067 EF077 EF127 EG017 EH037 EN138

EX036 FD200 FD208 GQ05

4J038 DL031 HA441 NA11 NA12 NA17 NA20 PA19

5F058 BA20 BF46

5G303 AA07 AB06 BA03 BA12 CA01 CA09 CB30

【外國語明細書】

1. Title of Invention

COMPOSITIONS FOR PREPARING LOW DIELECTRIC MATERIALS

2. Detailed Description of Invention

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims the benefit of U.S. Provisional Patent Application No. 60/384,321, filed 30 May 2002.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates generally to a material suitable for use, for example, in electronic devices. More specifically, the invention relates to a composition for making a low dielectric performance material or film comprising same having an improved elastic modulus and a low dielectric constant.

[0003] There is a continuing desire in the microelectronics industry to increase the circuit density in multilevel integrated circuit devices such as memory and logic chips in order to improve the operating speed and reduce power consumption. In order to continue to reduce the size of devices on integrated circuits, it has become necessary to use insulators having a low dielectric constant to reduce the resistance-capacitance ("RC") time delay of the interconnect metallization and to prevent capacitive cross talk between the different levels of metallization. Such low dielectric materials are desirable for premetal dielectric layers and interlevel dielectric layers.

[0004] Typical dielectric materials for devices with 180 nm line width are materials with a dielectric constant between about 3.8 and 4.2. As the line width decreases, the dielectric constant should also be decreased. For example, devices with 130 nm line width require materials with a dielectric constant between about 2.5 and 3.0. Extremely low dielectric constant ("ELK") materials generally have a dielectric constant between about 2.0 and 2.5. Devices with 90 nm line width require materials with dielectric constants less than 2.4. According to the 2001 International Technology roadmap for Semiconductors (ITRS) interconnect roadmap, the projected dielectric constant requirements for interlevel metal insulators will be less than 2.1 for the 65 nm node, less than 1.9 for the 45 nm node, less than 1.7 for the 32 nm node, and less than 1.6 for the 22 nm node.

[0005] A number of processes have been used for preparing low dielectric constant films. Chemical vapor deposition (CVD) and spin-on dielectric (SOD) processes are typically used to prepare thin films of insulating layers. Other hybrid processes are also known such as CVD of liquid polymer precursors and transport polymerization CVD. A wide variety of low κ materials deposited by these techniques have been generally classified in categories such as purely inorganic materials, ceramic materials, silica-based materials, purely organic materials, or inorganic-organic hybrids. Likewise, a variety of processes have been used for curing these materials to decompose and/or remove volatile components and substantially crosslink the films such as heating, treating the materials with plasmas, electron beams, or UV radiation.

[0006] Since the dielectric constant of air is nominally 1.0, one approach to reducing the dielectric constant of a material may be to introduce porosity. Porosity has been introduced in low dielectric materials through a variety of different means. A dielectric film when made porous may exhibit lower dielectric constants compared to a dense film, however, the elastic modulus of the film generally decreases with increasing porosity. Consequently, it may be impractical to use these low dielectric compositions due to the trade-off in dielectric constant with elastic modulus.

[0007] The dielectric constant (κ) of a material generally cannot be reduced without a subsequent reduction in the mechanical properties, i.e., modulus, hardness, etc., of the material. Mechanical strength is needed for subsequent processing steps such as etching, CMP ("Chemical Mechanical Planarization"), and depositing additional layers such as diffusion barriers for copper, copper metal ("Cu"), and cap layers on the product. In some of these processes, temperature cycling of multiple layers may induce stresses due to the thermal coefficient of expansion mismatch between the different materials thereby causing cracking or delamination. Surface planarity is also required and may be maintained through controlling processing parameters such as those during the film formation process and also through CMP. Mechanical integrity, or stiffness, compressive, and shear strengths, may be particularly important to survive CMP. It has been found that the ability to survive CMP may be correlated with the elastic, or Young's, modulus of the material, along with other factors including polishing parameters such as the down force and platen speed. See, for example, Wang et al., "Advanced processing: CMP of Cu/low- κ and Cu/ultralow- κ layers", Solid State Technol., September, 2001; Lin et al., "Low- κ Dielectrics Characterization for Damascene Integration", International

Interconnect Technology Conference, Burlingame, CA, June, 2001. These mechanical properties are also important in the packaging of the final product.

[0008] Another consideration in the production of low dielectric materials and the resultant film is the level of metal impurities present in the material. In order for a low dielectric film to be suitable for Integrated Circuit (IC) fabrication, it is desirable that the film has a controlled level of impurities. In other words, the film should be deposited using ingredients that have minimal levels of nonvolatile impurities that may be harmful in silicon oxide-based insulator films in microelectronic devices. In the IC industry, it is well known that alkali metal ions such as sodium and potassium should be excluded from silicon dioxide films used as metal oxide semiconductor ("MOS") transistor insulators and multilevel interconnection insulators. These positively charged ions might become mobile when exposed to electric fields and drift away from the positively biased film interface and toward the negatively biased film interface causing capacitance-voltage shifts.

[0009] Some commercially available chemical reagents used in the production of low dielectric films contain alkali metal impurities. These impurities may result from residual levels of catalyst used in the manufacture of the chemical precursor reagents. Ratios of 0.005–0.05:1 mol of NaOH, KOH, or NaOCH₃ to alcohol are frequently used in the base-catalyzed ethoxylation of aliphatic alcohols, alkylphenols, and fatty acids. See, e.g., Lynn et al., "Surfactants", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., (1997). For example, the use of 0.005 mol NaOH per mol of alcohol in the production of TRITON™ X-114, an alkylphenol ethoxylate with an average 7.5 moles of ethoxylate per mole of alcohol, may result in 214 ppm of sodium in the final product. Such levels of residual catalytic impurities are often of little consequence in typical applications of these chemicals because the surfactant is often used at such low levels that the catalytic impurities imparted by the surfactant become insignificant in the final formulation. A polymer such as polyethylene glycol (PEG) may be made using different catalyst systems depending on the desired molecular weight. For molecular weight below 20,000, base or the Na⁺ or K⁺ alkoxides of methanol or butanol are used as the catalyst. See, for instance, Glass, J. E. "Water-Soluble Polymers", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1988). Solvents, like surfactants, can also contain residual catalytic impurities. For instance, the formation of ethers, such as propylene glycol propyl ether (PGPE), through the reaction of propylene oxide with an alcohol, is often base-catalyzed when high selectivity to the primary alkyl

ether over the secondary ether is desired which can result in residual impurities. See, for instance, Brown, et al., "Glycols: Ethylene Glycol and Propylene Glycol", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, N.Y., (1980), Vol. 11, p 953. A further source of impurities may result from an inattention to detail, such as packaging or handling outside a clean room, because such stringent purity requirements are not needed for typical applications.

[0010] Alkali metal impurity specifications for chemical precursor solutions for integrated circuit applications typically set the allowable impurity levels to approximately 20 parts per billion maximum for each type of alkali metal and less than 50 ppb total. To meet these limits, the material supplier to the IC industry may purify the surfactants. The reference, EP 1,142,832, assigned to the assignee of the present application, discusses how the dielectric and mechanical properties of the resulting films may be adversely affected by the purification of surfactants used as porogens in the film-forming mixture. The reference, US 2002/0045693, discusses how the dielectric properties of the resulting films may be adversely affected by the purification of reagents even if surfactant is not present.

[0011] The following references, U.S. Pat. Nos. 6,406,794, 6,329,017, 6,495,479, 6,126,733, U. S. Pat. App. Serial No. 2002/0189495, EP 1123753, and Chem. Mater. 2001 13, 2762 and 1848, provide various compositions used for forming dielectric films that include chemical reagents such as at least one source for silicon, a porogen, and a solvent. These references fail to disclose the purification of the chemical reagents, particularly porogens, prior to addition to the composition to remove alkali metal impurities. Some references, such as U. S. Pat. No. 6,376,634 and 6,126,733, discuss purifying the reagents prior to addition to the composition. However, as mentioned previously, in certain instances the purification process may adversely affect the dielectric constant and/or mechanical properties of the material.

[0012] Accordingly, there is a need in the art to provide improved dielectric materials having low dielectric constant and sufficient mechanical strength. To achieve that end, there is also a need in the art to provide a means to correlate dielectric constant, porosity, and elastic modulus to identify and develop low dielectric materials. There is also a need in the art to provide dielectric materials and films that have relatively low metal content yet still maintain the beneficial properties, i.e., lower κ and higher modulus, that high levels of metals may impart. Further, there is a need in the art to provide

processes for making low dielectric films at relatively low temperatures and relatively short cycle times.

[0013] All references cited herein are incorporated herein by reference in their entirety.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] The present invention satisfies some, if not all of the needs in the art by providing improved performance materials and films comprising same, preferably having a dielectric constant of 3.7 or below, yet sufficient mechanical strength.

[0015] In one aspect of the present invention, there is provided a mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising: at least one silica source; at least one porogen; a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof; and an ionic additive. The at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture if it has a metal impurity level of 1 ppm or greater.

[0016] In a further aspect of the present invention, there is provided a process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less comprising: providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising: an at least one silica source; a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof; and an at least one porogen comprising from about 5 weight percent to about 75 weight percent ethylene oxide groups; wherein if at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the reagent is purified; depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

[0017] In an another aspect of the present invention, there is provided a mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising: at least one silica source; at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 75 weight percent ethylene oxide groups; and a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or

combinations thereof; wherein the at least one chemical reagent has a metal impurity level below 1 ppm.

[0018] In yet another aspect of the present invention, there is provided a mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising: at least one silica source; an at least one porogen; and a strong acid catalyst in an amount sufficient to adjust a pAcid value of the mixture to a range of from about 2.2 to about 9.

[0019] In a still further aspect of the present invention, there is provided a mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising: at least one silica source; at least one porogen wherein the at least one porogen comprises about 75 weight percent or less of ethylene oxide groups; and an ionic additive; provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture.

[0020] In another aspect of the present invention, there is provided a mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising: at least one silica source; and at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 to about 75 weight percent of ethylene oxide groups, provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture.

[0021] In a still further aspect of the present invention, there is provided a process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less comprising: providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising an at least one silica source, an at least one porogen, and about 5000 ppm or less of an ionic additive; depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film; provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the step of purifying the at least one chemical reagent is conducted prior to adding the at least one chemical reagent to the mixture.

[0022] In another aspect of the present invention, there is provided a process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less comprising: providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising: at least

one silica source; and at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 to about 75 weight percent of ethylene oxide groups provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then a step of purifying the at least one chemical reagent is conducted prior to adding the at least one chemical reagent to the mixture; depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

[0023] In yet another aspect of the present invention, there is provided a process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less comprising: providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising: at least one silica source; at least one porogen; and a strong acid catalyst in an amount sufficient to adjust a pAcid value of the mixture to a range of from about 2.2 to about 9; depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

[0024] These and other aspects of the invention will become apparent from the following detailed description.

BRIEF DESCRIPTION OF SEVERAL VIEWS OF THE DRAWINGS

[0025] FIGs. 1a and 1b illustrate the effect of weight percent ethylene oxide groups for single surfactants and mixtures of surfactants, respectively, on the normalized wall elastic modulus on the materials of the present invention.

[0026] FIG. 2 provides a plot of elastic modulus vs. dielectric constant for materials of the present invention having a normalized wall elastic modulus greater than 16 GPa and using MTAS as the hydrophobic silica source compared to materials having a normalized wall elastic modulus less than 16 GPa and using MTES as the hydrophobic silica source.

[0027] FIG. 3 provides a plot of materials of the present invention that illustrates that higher pAcid levels may result in a higher normalized wall elastic modulus.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0028] The present invention is directed to low dielectric materials and films comprising same. The dielectric materials of the present invention have relatively low metal content

and allow for ease of manufacture in comparison to other materials in the art. The low dielectric materials and films of the present invention are suitable for use as a "performance material". The term "performance material" as used herein relates to an inorganic material that is suitable for use as an interlevel dielectric (ILD), or a mesoporous silicon-based material that is suitable for use in semiconductors, semiconductor manufacturing, photonics, nano-scale mechanical or nano-scale electrical devices, gas separations, liquid separations, or chemical sensors. The terms "silicon-based" and "silica-based" are used interchangeably throughout the specification.

[0029] In certain preferred embodiments, the dielectric or performance material of the present invention may have improved mechanical and other properties as a result of the selecting the weight percentage of ethoxylation in the porogen. The improvement in properties may be expressed by the normalized wall elastic modulus (E_0'). Pending U. S. Pat. Application Serial No. 10/158,511, which is incorporated herein by reference in its entirety, discusses the normalized wall elastic modulus (E_0') and its relationship on the material properties. Two measured attributes of a low dielectric material, dielectric constant and elastic modulus, are correlated into one figure of merit, the normalized wall elastic modulus (E_0'), that can be used to identify and develop improved low dielectric materials. Improved dielectric materials are materials having a low dielectric constant yet high enough elastic modulus to tolerate subsequent processing steps such as packaging and CMP processes. In this connection, materials with substantially identical normalized wall elastic modulus values belong to a family of materials whose dielectric constant and elastic modulus can be adjusted by varying the porosity. Thus, once an improved dielectric material is identified, i.e. one with a higher normalized wall elastic modulus, the target dielectric constant can be obtained by varying the porosity.

[0030] The term "normalized wall elastic modulus", as used herein, is the wall elastic modulus of a material that is normalized to a wall with a dielectric constant of 4.2, which is the dielectric constant of a SiO_2 dense oxide material. Once the dielectric constant (κ) and the elastic modulus (E) of a material are measured, the normalized wall elastic modulus (E_0') can be calculated. The E_0' of the material is calculated using Maxwell's relationship for mixed dielectrics applied to porous materials, the measured value for dielectric constant (κ), a wall κ_{SiO_2} of 4.2, Day's 2-d circular hole model for elastic modulus extended to 3-d cylindrical pores with the modulus measured perpendicular to the pore axes, and the measured value for E . While the derivation for the normalized wall elastic modulus is based upon cylindrical pores in the extension of the Day model

and spherical inclusions in the Maxwell model, it is anticipated that other types and forms or porosity, i.e., non-cylindrical, open porosity, closed porosity, etc., would fall within the scope of the present invention.

[0031] A void fraction value is first calculated from the Maxwell equation using the observed value for κ of the material and a value for the wall κ of 4.2, corresponding to the dielectric constant of dense, amorphous silica. The dielectric constant of the material is preferably less than 4.2 since κ_{SiO_2} is 4.2. The Maxwell equation was rearranged to solve for porosity or void fraction, as a function of measured κ and wall κ , as provided in Equation (1):

$$\chi_p = \frac{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO_2}} \right] \times (\kappa_{SiO_2} - \kappa)}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO_2}} \right] \times (\kappa_{SiO_2} - \kappa) + \kappa - 1} \quad \text{Equation (1)}$$

where:

$\kappa_{SiO_2} = 4.2$

χ_p = void fraction value

κ = measured value of dielectric constant

[0032] The normalized wall elastic modulus may then be calculated based on Day's 2-d circular hole model for elastic modulus using Equation (2). The equation is valid for void fractions less than q_c , the critical porosity at which the pores touch, and beyond which the modulus is predicted to be zero. For materials with a wall κ of 4.2, this determines a minimum κ value = 1.23 for composites with $E > 0$.

Day et al. 2-d circular hole model:

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

where

q = void fraction

$q_c = 0.9069$ = percolation threshold, void fraction at which circles overlap and modulus goes to zero

$q_i = 1/3$ = initial slope

$m = 1.5$ = critical exponent

$\alpha = -0.251$ = parameter to get correct critical amplitude

$\theta = -1.83$ = free fitting parameter

[0033] The Day 2-d circular hole model for elastic modulus is extended to 3-d cylindrical pores with the modulus measured perpendicular to the pore axes as provided in the Equation (3). The normalized wall elastic modulus can be calculated using the calculated void fraction value from Equation (1), the elastic modulus for 2-d circular holes from Equation (2), the observed value for E, and a value for Poisson's ratio (v) of 0.25.

3-d extension perpendicular to the cylinders:

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

where

v = Poisson's ratio = 0.25

q = void fraction

E_0 = wall elastic modulus

[0034] When q is set equal to the void fraction value χ , obtained from the measured value of κ and Equation (1), and $E_{3d\perp}^*$ is set equal to the measured value of elastic modulus, E, then E_0 becomes E_0' , the normalized wall elastic modulus, giving the following equation, Equation (4), for E_0' :

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

Preferably the normalized wall elastic modulus is 16 GPa or greater, more preferably 18 GPa or greater.

[0035] The material of the present invention may be formed into a film from a precursor composition or mixture using a variety of different methods. Some examples of processes that may be used to form the film include plasma enhanced chemical vapor deposition ("PECVD"), high density PECVD, photon assisted CVD, plasma-photon assisted CVD ("PPECVD"), CVD of a liquid polymer precursor, or transport polymerization ("TP"). U. S. Pat. Nos. 6,171,945 and 6,054,206 provide some exemplary CVD methods that may be used with the present invention. Other processes that can be used to form the film include spin-on deposition methods. In certain embodiments of the present invention, non-contact induced spreading forces such as the process described in pending U.S. Pat. Application Attorney's Docket 2001-030 - SMX 3122 entitled

"Apparatus and Methods for Forming Films on Substrates", may be used to apply the mixture, which is incorporated herein by reference in its entirety. Further related processes may be used to apply the mixture include oscillating non-contact induced spreading forces, gravity-induced spreading forces, wetting-induced spreading forces, or combinations thereof.

[0036] The materials of the present invention preferably comprise silica. The term "silica", "silica based", or "silica containing", as used herein, is a material that has silicon (Si) and oxygen (O) atoms, and possibly additional substituents such as, but not limited to, other elements such as H, B, C, P, or halide atoms or organic groups such as alkyl groups or aryl groups. In certain preferred embodiments, the material may further comprise silicon-carbon bonds having a total number of Si-C bonds to the total number of Si atoms ranging from between about 20 to about 80 mole percent, and more preferably from between about 40 to about 60 mole percent.

[0037] The film of the present invention is preferably formed from a mixture. The mixture may be prepared prior to forming the film or the mixture may form during at least a portion of the film forming process. Depending upon the film formation method, the mixture may be deposited onto a substrate as a liquid, vapor, gas, or aerosol of the mixture.

[0038] The mixture generally comprises an at least one silica source and at least one porogen. The mixture may further include other constituents such as, but not limited to, water, solvent(s), catalyst, and/or ionic additives. The weight ratio of weight of porogen to the weight of porogen and weight of SiO₂ ranges from 0.9 to 0.1. The preferred range may vary depending the desired dielectric constant of the material produced from the mixture because the dielectric constant of the material is inversely proportional to the weight ratio of the porogen. The weight of SiO₂ is calculated from the total number of moles of silicon introduced by the silica sources within the mixture. This is not meant to imply that the silica sources are completely converted to SiO₂. The weight ratio of solvent to silica is about 30:1 wherein the solvent may include water. The weight ratio of ionic additive to weight of porogen is 0.5 to 0. The molar ratio of R, or organic constituents, to Si ranges from 0.2 to 0.8. The molar ratio of water to OR, where OR is an organic group bonded to silicon through an oxygen atom, e.g. ethoxy functionality on TEOS, ranges from 40 to 1.

[0039] The mixture employs chemicals that meet the requirements of the electronics industry because they do not contain contaminants, which reduce the efficiency of preparation of integrated circuits. Constituents like halogen-containing mineral acids, cationic surfactants with halide counter ions, and anionic surfactants with alkali metal counter ions are preferably avoided in the mixture because they may contribute undesirable counter ions to the materials of the invention. The mixtures of the present invention preferably contain contaminating metals in amounts less than 1 parts per million ("ppm"), preferably less than 200 parts per billion ("ppb"), and more preferably less than 50 ppb. Consequently, materials of the invention may preferably contain contaminating metals in amounts less than 1 parts per million ("ppm"), preferably less than 200 parts per billion ("ppb"), and more preferably less than 50 ppb. Materials of the invention preferably contain contaminating halides in amounts less than 1 ppm, preferably less than 750 ppb, and more preferably less than 500 ppb. The chemical reagents within the mixture contain contaminating metals in amounts less than 1 parts per million ("ppm"), preferably less than 200 parts per billion ("ppb"), and more preferably less than 50 ppb. In certain preferred embodiments, if the chemical reagent contains 1 ppm or greater of contaminating metals, the chemical reagent may be purified prior to addition to the mixture.

[0040] As mentioned previously, the mixture comprises at least one silica source. A "silica source", as used herein, is a compound having silicon (Si) and oxygen (O) and possibly additional substituents such as, but not limited to, other elements such as H, B, C, P, or halide atoms and organic groups such as alkyl groups; or aryl groups. The term "alkyl" as used herein includes linear, branched, or cyclic alkyl groups, containing from 1 to 24 carbon atoms, preferably from 1 to 12 carbon atoms, and more preferably from 1 to 5 carbon atoms. This term applies also to alkyl moieties contained in other groups such as haloalkyl, alkaryl, or aralkyl. The term "alkyl" further applies to alkyl moieties that are substituted, for example with carbonyl functionality. The term "aryl" as used herein six to twelve member carbon rings having aromatic character. The term "aryl" also applies to aryl moieties that are substituted. The silica source may include materials that have a high number of Si-O bonds, but can further include Si-O-Si bridges, Si-R-Si bridges, Si-C bonds, Si-H bonds, Si-F bonds, or C-H bonds. It is preferred that the at least one silica source imparts a minimum of Si-OH bonds in the dielectric material.

[0041] The following are non-limiting examples of silica sources suitable for use in the mixture and method of the present invention. In the chemical formulas which follow and

in all chemical formulas throughout this document, the term "independently" should be understood to denote that the subject R group is not only independently selected relative to other R groups bearing different superscripts, but is also independently selected relative to any additional species of the same R group. For example, in the formula $R_aSi(OR^1)_{4-a}Si$, when a is 2, the two R groups need not be identical to each other or to R^1 .

[0042] The term "monovalent organic group" as used herein relates to an organic group bonded to an element of interest, such as Si or O, through a single C bond, i.e., Si-C or O-C. Examples of monovalent organic groups include an alkyl or an aryl group. The alkyl group may be a linear, branched, or cyclic alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms such as, for example, a methyl, ethyl, propyl, butyl, or pentyl group. Examples of aryl groups suitable as the monovalent organic group include phenyl, methylphenyl, ethylphenyl and fluorophenyl. In certain embodiments, one or more hydrogens within the alkyl group may be substituted with an additional atom such as a halide atom (i.e., fluorine), or an oxygen atom to give a carbonyl functionality.

[0043] In certain embodiments, the at least one silica source may be represented by the following formula: $R_aSi(OR^1)_{4-a}$, wherein R independently represents a hydrogen atom, a fluorine atom, or a monovalent organic group; R^1 independently represents a monovalent organic group; and a is an integer ranging from 1 to 2. Specific examples of the compounds represented by $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ include: methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, methyltri-n-propoxysilane, methyltri-iso-propoxysilane, methyltri-n-butoxysilane, methyltri-sec-butoxysilane, methyltri-tert-butoxysilane, methyltriphenoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, ethyltri-n-propoxysilane, ethyltri-iso-propoxysilane, ethyltri-n-butoxysilane, ethyltri-sec-butoxysilane, ethyltri-tert-butoxysilane, ethyltriphenoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyltriethoxysilane, n-propyltri-n-propoxysilane, n-propyltri-iso-propoxysilane, n-propyltri-n-butoxysilane, n-propyltri-sec-butoxysilane, n-propyltri-tert-butoxysilane, n-propyltriphenoxysilane, isopropyltrimethoxysilane, isopropyltriethoxysilane, isopropyltri-n-propoxysilane, isopropyltri-iso-propoxysilane, isopropyltri-n-butoxysilane, isopropyltri-sec-butoxysilane, isopropyltri-tert-butoxysilane, isopropyltriphenoxysilane, n-butytrimethoxysilane, n-butytriethoxysilane, n-butytri-n-propoxysilane, n-butytriisopropoxysilane, n-butytri-n-butoxysilane, n-butytri-sec-butoxysilane, n-butytri-tert-butoxysilane, n-butytriethoxysilane; sec-butytrimethoxysilane, sec-butytriethoxysilane, sec-butytri-n-propoxysilane, sec-butytriisopropoxysilane, sec-

butyltri-n-butoxysilane, sec-butyltri-sec-butoxysilane, sec-butyltri-tert-butoxysilane, sec-butyltriphenoxysilane, tert-butyltrimethoxysilane, tert-butyltriethoxysilane, tert-butyltri-n-propoxysilane, tert-butyltriisopropoxysilane, tert-butyltri-n-butoxysilane, tert-butyltri-sec-butoxysilane, tert-butyltri-tert-butoxysilane, tert-butyltriphenoxysilane, isobutyltrimethoxysilane, isobutyltriethoxysilane, isobutyltri-n-propoxysilane, isobutyltriisopropoxysilane, isobutyltri-n-butoxysilane, isobutyltri-sec-butoxysilane, isobutyltri-tert-butoxysilane, isobutyltriphenoxysilane, n-pentyltrimethoxysilane, n-pentyltriethoxysilane, n-pentyltri-n-propoxysilane, n-pentyltriisopropoxysilane, n-pentyltri-n-butoxysilane, n-pentyltri-sec-butoxysilane, n-pentyltri-tert-butoxysilane, n-pentyltriphenoxysilane; sec-pentyltrimethoxysilane, sec-pentyltriethoxysilane, sec-pentyltri-n-propoxysilane, sec-pentyltriisopropoxysilane, sec-pentyltri-n-butoxysilane, sec-pentyltri-sec-butoxysilane, sec-pentyltri-tert-butoxysilane, sec-pentyltriphenoxysilane, tert-pentyltrimethoxysilane, tert-pentyltriethoxysilane, tert-pentyltri-n-propoxysilane, tert-pentyltriisopropoxysilane, tert-pentyltri-n-butoxysilane, tert-pentyltri-sec-butoxysilane, tert-pentyltri-tert-butoxysilane, tert-pentyltriphenoxysilane, isopentyltrimethoxysilane, isopentyltriethoxysilane, isopentyltri-n-propoxysilane, isopentyltriisopropoxysilane, isopentyltri-n-butoxysilane, isopentyltri-sec-butoxysilane, isopentyltri-tert-butoxysilane, isopentyltriphenoxysilane, neo-pentyltrimethoxysilane, neo-pentyltriethoxysilane, neo-pentyltri-n-propoxysilane, neo-pentyltriisopropoxysilane, neo-pentyltri-n-butoxysilane, neo-pentyltri-sec-butoxysilane, neo-pentyltri-tert-butoxysilane, neo-pentyltriphenoxysilane phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, phenyltri-n-propoxysilane, phenyltriisopropoxysilane, phenyltri-n-butoxysilane, phenyltri-sec-butoxysilane, phenyltri-tert-butoxysilane, phenyltriphenoxysilane, δ -trifluoropropyltrimethoxysilane, δ -trifluoropropyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, dimethyldi-n-propoxysilane, dimethyldiisopropoxysilane, dimethyldi-n-butoxysilane, dimethyldi-sec-butoxysilane, dimethyldi-tert-butoxysilane, dimethyldiphenoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, diethyldi-n-propoxysilane, diethyldiisopropoxysilane, diethyldi-n-butoxysilane, diethyldi-sec-butoxysilane, diethyldi-tert-butoxysilane, diethyldiphenoxysilane, di-n-propyldimethoxysilane, di-n-propyldimethoxysilane, di-n-propyldi-n-propoxysilane, di-n-propyldiisopropoxysilane, di-n-propyldi-n-butoxysilane, di-n-propyldi-sec-butoxysilane, di-n-propyldi-tert-butoxysilane, di-n-propyldiphenoxysilane, diisopropyldimethoxysilane, diisopropyldiethoxysilane, diisopropyldi-n-propoxysilane, diisopropyldiisopropoxysilane, diisopropyldi-n-butoxysilane, diisopropyldi-sec-butoxysilane, diisopropyldi-tert-

butoxysilane, diisopropyldiphenoxysilane, di-n-butyldimethoxysilane, di-n-butyldiethoxysilane, di-n-butyldi-n-propoxysilane, di-n-butyldiisopropoxysilane, di-n-butyldi-n-butoxysilane, di-n-butyldi-sec-butoxysilane, di-n-butyldi-tert-butoxysilane, di-n-butyldiphenoxysilane, di-sec-butyldimethoxysilane, di-sec-butyldiethoxysilane, di-sec-butyldi-n-propoxysilane, di-sec-butyldiisopropoxysilane, di-sec-butyldi-n-butoxysilane, di-sec-butyldi-sec-butoxysilane, di-sec-butyldi-tert-butoxysilane, di-sec-butyldiphenoxysilane, di-tert-butyldimethoxysilane, di-tert-butyldiethoxysilane, di-tert-butyldi-n-propoxysilane, di-tert-butyldiisopropoxysilane, di-tert-butyldi-n-butoxysilane, di-tert-butyldi-sec-butoxysilane, di-tert-butyldi-tert-butoxysilane, di-tert-butyldiphenoxysilane, diphenyldimethoxysilane, diphenyldiethoxysilane, diphenyldi-n-propoxysilane, diphenyldiisopropoxysilane, diphenyldi-n-butoxysilane, diphenyldi-sec-butoxysilane, diphenyldi-tert-butoxysilane, diphenyldiphenoxysilane, methylneopentyldimethoxysilane, methylneopentyldiethoxysilane, methyldimethoxysilane, ethyldimethoxysilane, n-propyldimethoxysilane, isopropyldimethoxysilane, n-butyldimethoxysilane, sec-butyldimethoxysilane, tert-butyldimethoxysilane, isobutyldimethoxysilane, n-pentyldimethoxysilane, sec-pentyldimethoxysilane, tert-pentyldimethoxysilane, isopentyldimethoxysilane, neopentyldimethoxysilane, neohexyldimethoxysilane, cyclohexyldimethoxysilane, phenyldimethoxysilane, methyldiethoxysilane, ethyldiethoxysilane, n-propyldiethoxysilane, isopropyldiethoxysilane, n-butyldiethoxysilane, sec-butyldiethoxysilane, tert-butyldiethoxysilane, isobutyldiethoxysilane, n-pentyldiethoxysilane, sec-pentyldiethoxysilane, tert-pentyldiethoxysilane, isopentyldiethoxysilane, neopentyldiethoxysilane, neohexyldiethoxysilane, cyclohexyldiethoxysilane, phenyldiethoxysilane, trimethoxysilane, triethoxysilane, tri-n-propoxysilane, triisopropoxysilane, tri-n-butoxysilane, tri-sec-butoxysilane, tri-tert-butoxysilane, triphenoxy silane. Of the above compounds, the preferred compounds are methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, methyltri-n-propoxysilane, methyltriisopropoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, diethyldimethoxysilane, and diethyldiethoxysilane.

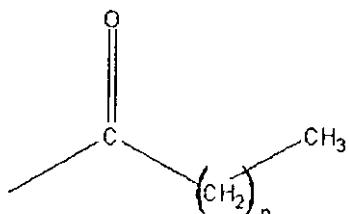
[0044] The at least one silica source may be a compound having the formula $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ wherein R^2 independently represents a monovalent organic group. Specific examples of the compounds represented by $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ include tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetra-n-propoxysilane, tetraisopropoxysilane tetra-n-butoxysilane, tetra-sec-butoxysilane,

tetra- tert-butoxysilane, tetraacetoxysilane, and tetraphenoxy silane. Of the above, the preferred compounds are tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetra-n-propoxysilane, or tetraisopropoxysilane, tetraphenoxy silane.

[0045] The at least one silica source may be a compound having the formula $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$, wherein R^3 and R^6 are independently a hydrogen atom, a fluorine atom, or a monovalent organic group; R^4 and R^5 are independently a monovalent organic group; b and c may be the same or different and each is a number ranging from 0 to 2; R^7 is an oxygen atom, a phenylene group, or a group represented by $-(CH_2)_n-$, wherein n is an integer ranging from 1 to 6; or combinations thereof. Specific examples of these compounds wherein R^7 is an oxygen atom include: hexamethoxydisiloxane, hexaethoxydisiloxane, hexaphenoxydisiloxane, 1,1,1,3,3-pentamethoxy-3-methyldisiloxane, 1,1,1,3,3-pentaethoxy-3-methyldisiloxane, 1,1,1,3,3-pentamethoxy-3-phenyldisiloxane, 1,1,1,3,3-pentaethoxy-3-phenyldisiloxane, 1,1,3,3-tetramethoxy-1,3-dimethyldisiloxane, 1,1,3,3-tetraethoxy-1,3-dimethyldisiloxane, 1,1,3,3-tetramethoxy-1,3-diphenyldisiloxane, 1,1,3,3-tetraethoxy-1,3-diphenyldisiloxane, 1,1,3-trimethoxy-1,3,3-trimethyldisiloxane, 1,1,3-triethoxy-1,3,3-trimethyldisiloxane, 1,1,3-trimethoxy-1,3,3-triphenyldisiloxane, 1,1,3-triethoxy-1,3,3-triphenyldisiloxane, 1,3-dimethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 1,3-dimethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane and 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane. Of those, preferred compounds are hexamethoxydisiloxane, hexaethoxydisiloxane, hexaphenoxydisiloxane, 1,1,3,3-tetramethoxy-1,3-dimethyldisiloxane, 1,1,3,3-tetraethoxy-1,3-dimethyldisiloxane, 1,1,3,3-tetramethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 1,3-dimethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane; 1,3-diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane. Specific examples of these compounds wherein R^7 is a group represented by $-(CH_2)_n-$ include: bis(trimethoxysilyl)methane, bis(triethoxysilyl)methane, bis(triphenoxysilyl)methane, bis(dimethoxymethylsilyl)methane, bis(diethoxymethylsilyl)methane, bis(dimethoxyphenylsilyl)methane, bis(diethoxyphenylsilyl)methane, bis(methoxydimethylsilyl)methane, bis(ethoxydimethylsilyl)methane, bis(methoxydiphenylsilyl)methane, bis(ethoxydiphenylsilyl)methane, 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane, 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, 1,2-bis(dimethoxymethylsilyl)ethane, 1,2-bis(diethoxymethylsilyl)ethane, 1,2-bis(dimethoxyphenylsilyl)ethane, 1,2-bis(diethoxyphenylsilyl)ethane, 1,2-

bis(methoxydimethylsilyl)ethane, 1,2-bis(ethoxydimethylsilyl)ethane, 1,2-bis(methoxydiphenylsilyl)ethane, 1,2-bis(ethoxydiphenylsilyl)ethane, 1,3-bis(trimethoxysilyl)propane, 1,3-bis(triethoxysilyl)propane, 1,3-bis(triphenoxysilyl)propane, 1,3-bis(dimethoxymethylsilyl)propane, 1,3-bis(diethoxymethylsilyl)propane, 1,3-bis(dimethoxyphenylsilyl)propane, 1,3-bis(methoxydimethylsilyl)propane, 1,3-bis(ethoxydimethylsilyl)propane, 1,3-bis(methoxydiphenylsilyl)propane; 1,3-bis(ethoxydiphenylsilyl) propane;. Of those, preferred compounds are bis(trimethoxysilyl)methane, bis(triethoxysilyl)methane, bis(dimethoxymethylsilyl)methane, bis(diethoxymethylsilyl)methane, bis(dimethoxyphenylsilyl)methane, bis(diethoxyphenylsilyl)methane, bis(methoxydimethylsilyl)methane, bis(ethoxydimethylsilyl)methane, bis(methoxydiphenylsilyl)methane and bis(ethoxydiphenylsilyl)methane.

[0046] In certain preferred embodiments of the present invention, R¹ of the formula R_aSi(OR¹)_{4-a}; R² of the formula Si(OR²)₄; and R⁴ and/or R⁵ of the formula R³_b(R⁴O)_{3-b}Si-(R⁷)-Si(OR⁵)_{3-c}R⁶_c can each independently be a monovalent organic group of the formula:



wherein n is an integer ranging from 0 to 4. Specific examples of these compounds include: tetraacetoxysilane, methyltriacetoxysilane, ethyltriacetoxysilane, n-propyltriacetoxysilane, isopropyltriacetoxysilane, n-butyltriacetoxysilane, sec-butyltriacetoxysilane, tert-butyltriacetoxysilane, isobutyltriacetoxysilane, n-pentyltriacetoxysilane, sec-pentyltriacetoxysilane, tert-pentyltriacetoxysilane, isopentyltriacetoxysilane, neopentyltriacetoxysilane, phenyltriacetoxysilane, dimethyldiacetoxysilane, diethyldiacetoxysilane, di-n-propyldiacetoxysilane, diisopropyldiacetoxysilane, di-n-butylacetoxysilane, di-sec-butylacetoxysilane, di-tert-butylacetoxysilane, diphenyldiacetoxysilane, triacetoxysilane. Of these compounds, tetraacetoxysilane and methyltriacetoxysilane are preferred.

[0047] Other examples of the at least one silica source may include a fluorinated silane or fluorinated siloxane such as those provided in U. S. Pat. No. 6,258,407.

[0048] Another example of at least one silica source may include compounds that produce a Si-H bond upon elimination.

[0049] Still further examples of the at least one silica source are found in the non-hydrolytic chemistry methods described, for example, in the references Hay et al., "Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process", *Chem. Mater.*, 13, 3396-3403 (2001) or Hay, et al., "A Versatile Route to Organically-Modified Silicas and Porous Silicas via the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process", *J. Mater. Chem.*, 10, 1811-1818 (2000).

[0050] Yet another example of at least one silica source may include colloidal silica, fumed silica, or silicic acid starting materials.

[0051] Still other examples of silica sources include silsesquioxanes such as hydrogen silsesquioxanes (HSQ, $\text{HSiO}_{1.5}$) and methyl silsesquioxanes (MSQ, $\text{RSiO}_{1.5}$ where R is a methyl group).

[0052] In certain preferred embodiments, the at least one silica source may preferably have an at least one carboxylic acid ester bonded to the Si atom. In addition to the at least one silica source wherein the silica source has at least one Si atom having an carboxylate group attached thereto, the mixture may further comprise additional silica sources that may not necessarily have the carboxylate attached to the Si atom.

[0053] In preferred embodiments, a combination of hydrophilic and hydrophobic silica sources is used in the mixture. In preferred embodiments, the ratio of hydrophobic silica source to the total amount of silica source is greater than about 0.2 molar ratio, preferably from 0.2 to 0.8 molar ratio. The term "hydrophilic", as used herein, refers to compounds wherein the silicon atom can crosslink through at least four bonds. Some examples of hydrophilic sources include alkoxy silanes having an alkoxy functionality and can at least partially crosslink, i.e. a Si atom with four methoxy, ethoxy, propoxy, acetoxy, etc. groups, or materials with carbon or oxygen bonds between Si atoms and all other functionality on the Si atoms being an alkoxide. If the Si atoms do not fully crosslink, residual Si-OH groups may be present as terminal groups that can adsorb water. The term hydrophobic source refers to compounds where at least one of the alkoxy functionalities has been replaced with a terminal Si-C or Si-F bond, i.e. Si-methyl, Si-ethyl, Si-phenyl, Si-cyclohexyl, etc., that would not generate a hydroxyl after hydrolysis. In these sources, the silicon would crosslink with less than four bridges even when fully crosslinked as a result of hydrolysis and condensation of Si-OH groups if the

terminal group remains intact. In certain preferred embodiments, the hydrophobic silica source contains a methyl group attached to the silicon atom.

[0054] The at least one silica source may be added to the mixture as the product of hydrolysis and condensation. Hydrolysis and condensation of the silica source occurs by adding water and a catalyst to a solvent and adding the silica source at a time, intermittently or continuously, and conducting hydrolysis and condensation reactions while stirring the mixture at a temperature range generally from -30 to 100°C, preferably from 20 to 100°C, for 0 to 24 hours. The composition can be regulated to provide a desired solid content by conducting concentration or dilution with the solvent in each step of the preparation.

[0055] The hydrolysis and condensation of the silica source can occur at any point during the formation of the film, i.e., before adding to the mixture, after adding to the mixture, prior to or during curing, etc. For example, in certain embodiments of the present invention, the at least one silica source is combined with the solvent, water, and surfactant in a first vessel, the ionic additive and catalyst are combined in a second vessel, and the contents of the second vessel are gradually added to the first vessel and mixed. It is envisioned that a variety of different orders of addition to the mixture can be used without departing from the spirit of the present invention. In certain embodiments, the at least one silica source is at least partially hydrolyzed at a low pAcid value, i.e., from about 1 to 2.2 to substantially reach hydrolysis equilibrium, and then the pAcid value is increased to a range of from 2.2 to 9 to at least partially condense the at least one silica source. The pAcid value is a measurement of the acidity of the mixture as defined herein.

[0056] The mixture may further include a carboxylate. In certain embodiments, the carboxylate that is added to the mixture may be selected from the group consisting of carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof. Examples of carboxylic acids include formic, acetic, propionic, maleic, oxalic, glycolic, glyoxalic, or mixtures thereof. Examples of carboxylic acid ester compounds include ethyl acetate, acetic anhydride, and ethoxylated fatty acids. The carboxylate compound may be added as a separate ingredient, be formed within the mixture upon the dissolution of the chemical reagent within the mixture; and/or be part of at least one silica source wherein at least one carboxylic acid ester is bonded to the Si atom, such as tetraacetoxysilane, methyltriacetoxysilane, etc. The carboxylic acid esters may react in

the presence of water and/or catalyst to generate carboxylic acid. In some instances, the carboxylate compound may act as the catalyst within the mixture for the hydrolysis and condensation of the at least one silica source.

[0057] The catalyst suitable for the present invention includes any organic or inorganic acid or base that can catalyze the hydrolysis of substituents from the silica source in the presence of water, and/or the condensation of two silica sources to form an Si-O-Si bridge. The catalyst can be an organic base such as, but not limited to, quaternary ammonium salts and hydroxides, such as ammonium or tetramethylammonium, amines such as primary, secondary, and tertiary amines, and amine oxides. The catalyst can also be an acid such as, but not limited to, nitric acid, maleic, oxalic, acetic, formic, glycolic, glyoxalic acid, or mixtures thereof. In preferred embodiments, the catalyst comprises a non-halide containing acid, preferably nitric acid. In certain preferred embodiments, the catalyst may comprise a strong acid catalyst, i.e., have a pK_a that is 2 or less, to maintain the pAcid value of the mixture at a range of from 2.2 to 9.

[0058] The term solvent as used herein refers to any liquid or supercritical fluid that provides solubility with the reagents, adjusts the film thickness, provides sufficient optical clarity for subsequent processing steps, such as lithography, and is substantially removed upon curing. Solvents that are suitable for the use in the present invention may include any solvent that, for example, exhibits solubility with the reagents, affects the viscosity of the mixture, and/or affects the surface tension of the mixture upon deposition onto the substrate. Solvents can be alcohol solvents, ketone solvents, amide solvents, or ester solvents. In certain embodiments, one or more solvents used in the present invention have relatively low boiling points, i.e., below 160°C. These solvents include, but are not limited to, tetrahydrofuran, acetone, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, ethyl acetate, and methyl ethyl ketone. Other solvents, that can be used in the present invention but have boiling points above 160°C, include dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, ethylene carbonate, propylene carbonate, glycerol and derivatives, naphthalene and substituted versions, acetic acid anhydride, propionic acid and propionic acid anhydride, dimethyl sulfone, benzophenone, diphenyl sulfone, phenol, m-cresol, dimethyl sulfoxide, diphenyl ether, terphenyl, and the like. Preferred solvents include propylene glycol propyl ether (PGPE), 3-heptanol, 2-methyl-1-pentanol, 5-methyl-2-hexanol, 3-hexanol, 2-heptanol, 2-hexanol, 2,3-dimethyl-3-pentanol, propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), ethylene glycol n-butyl ether, propylene glycol n-butyl ether (PGBE), 1-butoxy-2-propanol, 2-methyl-3-pentanol, 2-methoxyethyl acetate,

2-butoxyethanol, 2-ethoxyethyl acetoacetate, 1-pentanol, and propylene glycol methyl ether. Still further exemplary solvents include lactates, pyruvates, and diols. The solvents enumerated above may be used alone or in combination of two or more solvents. In preferred embodiments, the solvent may comprise one or more solvents with relatively low boiling points, i.e., boiling points below 160°C.

[0059] The mixture used to form the films of the present invention further comprises a porogen. A "porogen", as used herein, is a reagent that is used to generate void volume within the resultant film. Suitable porogens for use in the dielectric materials of the present invention include labile organic groups, solvents, decomposable polymers, surfactants, dendrimers, hyper-branched polymers, polyoxyalkylene compounds, organic macromolecules, or combinations thereof. Still further examples of suitable porogens include those porogens described in pending patent application, Attorney Docket 06274P2, which is assigned to the assignee of the present invention.

[0060] In certain embodiments of the present invention, the porogen may include labile organic groups. When some labile organic groups are present in the reaction mixture, the labile organic groups may contain sufficient oxygen to convert to gaseous products during the cure step. In yet other embodiments of the present invention, a film is deposited via CVD from a mixture comprising the labile organic groups with a peroxide compound followed by thermal annealing. Some examples of compounds containing labile organic groups include the compounds disclosed in U. S. Pat. No. 6,171,945, which is incorporated herein by reference in its entirety.

[0061] In some embodiments of the present invention, the porogen may be a solvent. In this connection, the solvent is generally present during at least a portion of the cross-linking of the matrix material. Solvents typically used to aid in pore formation have relatively higher boiling points, i.e., greater than 175°C, preferably greater than 200°C. Solvents suitable for use as a porogen within the mixture of the present invention include those solvents provided, for example, in U. S. Pat. No. 6,231,989.

[0062] In certain embodiments, the porogen may be a small molecule such as those described in the reference Zheng, et al., "Synthesis of Mesoporous Silica Materials with Hydroxyacetic Acid Derivatives as Templates via a Sol-Gel Process", *J. Inorg. Organomet. Polymers*, 10, 103-113 (2000).

[0063] The porogen could also be a decomposable polymer. The decomposable polymer may be radiation decomposable, or more preferably, thermally decomposable.

The term "polymer", as used herein, also encompasses the terms oligomers and/or copolymers unless expressly stated to the contrary. Radiation decomposable polymers are polymers that decompose upon exposure to radiation, e.g., ultraviolet, X-ray, electron beam, or the like. Thermally decomposable polymers undergo thermal decomposition at temperatures that approach the condensation temperature of the silica source materials and are present during at least a portion of the cross-linking. Such polymers are those which foster templating of the vitrification reaction, control and define pore size, and decompose and diffuses out of the matrix at the appropriate time in processing. Examples of these polymers include polymers that have an architecture that provides a three-dimensional structure such as, but not limited to, block copolymers, i.e., diblock, triblock, and multiblock copolymers; star block copolymers; radial diblock copolymers; graft diblock copolymers; cografted copolymers; dendrigraft copolymers; tapered block copolymers; and combinations of these architectures. Further examples of degradable polymers are found in U. S. Pat. No. 6,204,202, which is incorporated herein by reference in its entirety.

[0064] The porogen may be a hyper branched or dendrimeric polymer. Hyper branched and dendrimeric polymers generally have low solution and melt viscosities, high chemical reactivity due to surface functionality, and enhanced solubility even at higher molecular weights. Some non-limiting examples of suitable decomposable hyper-branched polymers and dendrimers are provided in "Comprehensive Polymer Science", 2nd Supplement, Aggarwal, pp. 71-132 (1996) that is incorporated herein by reference in its entirety.

[0065] The porogen within the film-forming mixture may also be a polyoxyalkylene compound such as polyoxyalkylene non-ionic surfactants, polyoxyalkylene polymers, polyoxyalkylene copolymers, polyoxyalkylene oligomers, or combinations thereof. An example of such is a polyalkylene oxide that includes an alkyl moiety ranging from C₂ to C₆ such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, and copolymers thereof.

[0066] The porogen of the present invention could also comprise a surfactant. For silica sol-gel based films in which the porosity is introduced by the addition of surfactant that is subsequently removed, varying the amount of surfactant can vary porosity. Typical surfactants exhibit an amphiphilic nature, meaning that they can be both hydrophilic and hydrophobic at the same time. Amphiphilic surfactants possess a hydrophilic head group or groups, which have a strong affinity for water and a long

hydrophobic tail that is organophilic and repels water. The surfactants can be anionic, cationic, nonionic, or amphoteric. Further classifications of surfactants include silicone surfactants, poly(alkylene oxide) surfactants, and fluorochemical surfactants. However, for the formation of dielectric layers for IC applications, non-ionic surfactants are generally preferred. Suitable surfactants for use in the mixture include, but are not limited to, octyl and nonyl phenol ethoxylates such as TRITON® X-114, X-102, X-45, X-15; alcohol ethoxylates such as BRIJ® 56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) (ICI), BRIJ® 58 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$) (ICI), and acetylenics diols such as SURFYNOLS® 465 and 485 (Air Products and Chemicals, Inc.). Further surfactants include polymeric compounds such as the tri-block EO-PO-EO co-polymers PLURONIC® L121, L123, L31, L81, L101 and P123 (BASF, Inc.). Still further exemplary surfactants include alcohol (primary and secondary) ethoxylates, amine ethoxylates, glucosides, glucamides, polyethylene glycols, poly(ethylene glycol-co-propylene glycol), or other surfactants provided in the reference *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American Edition for the Year 2000 published by Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.

[0067] In certain preferred embodiments, the porogen has a certain weight percent of ethylene oxide, i.e., 75 % or less, preferably ranging from 5 % to 75 %, and more preferably ranging from 5 to 55 % or less weight percent of ethylene oxide ("EO") groups. The weight percentage of EO corresponds to the total weight ethylene oxide groups (i.e., $-OCH_2CH_2-$) from all of the porogen molecules within the mixture divided by the total weight of all of the porogen molecules within the mixture, multiplied by 100. In some instances, the EO portion of the porogen molecule may exhibit polydispersity with respect to ethylene oxide chain length. Further, some unethoxylated alcohol, such as those used in the manufacture of the porogen, may factor into the weight percent of EO in the mixture. It is believed that lower weight percents of EO in the porogen may produce materials and films that have higher E_0' values. While not intending to be bound by theory, it is believed that the EO within the porogen forms microporous "fingers" within the silicate walls. These microporous "fingers" undermine the mechanical properties of the film. Consequently, shorter chained or compositions without a weight percent of EO generally do not extend to the silicate walls. The controlled weight percent EO porogens of the present invention are traditionally used as defoamer agents within a composition. In this connection, the porogen has a HLB value, which is the measure of the hydrophobic-lipophobic ratio within the surfactant that ranges from 1 to 25, preferably

ranging from 1 to 20, and more preferably ranging from 1 to 15. The weight percentage EO porogen may form micelles in water but not necessarily in the mixture.

[0068] In certain preferred embodiments of the present invention, it preferable that the film-forming mixture has a certain acidity level expressed by the pAcid value. The pAcid value provides an estimate of the acidity of the mixture and can be calculated from the amounts of strong acid and strong base in the mixture. For these purposes, a strong acid is defined as having a pK_a of less than 2, and a strong base is defined as having a pK_b of its conjugate acid of greater than 12. Examples of strong acids include HNO_3 , HCl , both acidic protons of H_2SO_4 , the stronger acidic proton of maleic acid, the stronger acidic proton of oxalic acid, etc. Examples of strong bases include $NaOH$, KOH , tetramethylammonium hydroxide (TMAH), etc. When the number of equivalents of strong acid is greater than the number of equivalents of strong base, then the pAcid value of the mixture can be calculated using the following equation (5):

$$pAcid = -\log[(\text{equivalents of strong acid} - \text{equivalents of strong base})/(\text{kg total mixture})]$$

When the number of equivalents of strong acid is less than the number of equivalents of strong base, then the pAcid value of the mixture can be calculated using the following equation (6):

$$pAcid = 14 + \log[(\text{equivalents of strong base} - \text{equivalents of strong acid})/(\text{kg total mixture})]$$

When the number of equivalents of strong acid equals the number of equivalents of strong base, then

$$pAcid = 7$$

[0069] A film-forming mixture with a relatively low acidity level, i.e., having a pAcid value that ranges from about 2.2 to about 9, may provide materials with a higher normalized wall elastic modulus. In certain preferred embodiments, the pAcid value ranges from about 3.8 to 9. In certain preferred embodiments, the pAcid value may be adjusted to this range by adding a strong acid catalyst, i.e., having a pK_a of less than 2, to the mixture. Although the pAcid value is intended to be an estimate of the pH of the mixture, pAcid values for compositions containing weak acids such as acetic acid, either added to the mixture or generated in situ by hydrolysis of the silica source, may be a

poor approximation of the actual pH when the amount of weak acid is substantially in excess of the equivalents of strong acid minus the equivalents of strong base.

Nevertheless, even for these systems, the pAcid value of the mixture can be used as an indicator of the normalized wall elastic modulus of the resulting film.

[0070] It is preferred that the mixture has a metal content below 1 ppm. To ensure that the mixture has a metal content below 1 ppm, it is preferred that each chemical reagent has a metal content below 1 ppm. While commercially available unpurified surfactants could be used, the final films may have impurity levels far in excess of acceptable levels, and thus the surfactant should be purified. These unpurified surfactants may commonly possess alkali ion concentrations in the range from about 100 to 1000 parts per million. Some solvents may also have metal impurity levels far in excess of acceptable levels. The goal of chemical reagent purification is to reduce alkali ion impurity levels to less than 50 parts per billion. Acceptable concentrations of alkali ion impurities within the film material are less than 10 parts per billion for each alkali element.

[0071] Chemical reagent purification can be performed using common procedures, such as distillation, employment of ion exchange columns, etc. In preferred embodiments, chemical reagents with boiling points greater than about 160°C, such as surfactants and high boiling point solvents, are purified using ion exchange columns in which alkali ions can be retained and hydrogen ions released in their place. The purification process can be conducted wherein the at least chemical reagent to be purified, either neat or dissolved within solvent to provide a solution, is contacted with at least one ion exchange compound. In certain embodiments of the present invention, the at least one chemical reagent to be purified is contacted with at least one ion exchange compound. The ion exchange compound is preferably a compound that exhibits the following characteristics: has an affinity for alkali ions or the ions to be removed from the chemical reagent and has a reasonable ion exchange capacity. Examples of suitable ion exchange compounds include strong acid cation exchange resins that have sulfonic acid groups (-SO₃H⁺) attached to an insoluble polymeric matrix; strong base anion exchange resins having quaternary ammonium groups, -NR₃OH⁻ wherein R is usually CH₃; weak base anion exchange resins that may have primary, secondary, or tertiary amines as the functional group; chromatographic resins; and mixed bed resins. Examples of strong acid cation exchange resins include Amberlite IR-120, Amberlyst A-15, Dowex HCR-S, Ionac C-249, and Purolite C-100 resins. In other embodiments of the present invention, the at least one chemical reagent is dissolved in the solvent. The solvent preferably

does not foam within the mixture and/or solution; has a relative ease of removal from the solution to recover the reagent; and has a relatively low boiling point (i.e., less than about 160°C). The solution may be then be passed through at least one ion exchange column containing at least one ion exchange compound or the at least one ion exchange compound may be added to the solution. In yet another embodiment, the at least one chemical reagent is dissolved in the solvent that is used within the mixture. In these embodiments, the degree of handling of the purified chemical reagent may be reduced. Further, the step of the removing the ion exchange resin from the mixture or solution comprising the purified chemical reagent may be avoided. In other embodiments, the solvent is removed from the solution to provide at least one purified chemical reagent. Preferably, the removing step comprises rotovapping the effluent. Preferably, the removing step is conducted under vacuum pressure and at a temperature that is within about 20°C of the boiling point of the solvent.

[0072] In addition to the aforementioned ingredients, the film-forming mixture may further comprise an ionic additive. Ionic additives can be added to mixture, for example, if the metal impurity content is about 500 ppm or less. Generally, the ionic additive is a compound chosen from a group of cationic additives of the general composition $[(NR_4)_nA^n]$, where R can be a hydrogen atom or a monovalent organic group containing 1 to 24 carbon atoms, or mixtures of hydrogen atoms and/or monovalent organic groups, including tetramethylammonium and cetyltrimethylammonium, and A^n is an anion where n is the valence of the anion. Preferably, A^n may be chosen from the group consisting of formate, nitrate, oxalate, acetate, phosphate, carbonate, and hydroxide and combinations thereof. Tetramethylammonium salts, or more generally tetraalkylammonium salts, or tetraorganoammonium salts or organoamines in acidic media are added to surfactant templated porous oxide precursor formulations to increase the ionic content, replacing alkali ion impurities (sodium and potassium) removed during porogen purification. The amount of the ionic additive that is added to the mixture ranges from 0.1 to 5000 ppm, preferably from 0.1 to 1000 ppm, and more preferably from 0.1 to 250 ppm. In certain preferred embodiments, the ionic additive may be a strong base, i.e., have a pK_a of its conjugate acid that is greater than 12, and can be used to maintain the pAcid value of the mixture at a range of from 2.2 to 9.

[0073] Alternatively, the ionic additive may be an amine or an amine oxide additive which forms an ionic ammonium type salt in the acidic precursor mixture. The suitable amine additive is selected from the group consisting of: triethylenediamine (TEDA);

diethanolamine (DELA); triethanolamine, (TELA); aminopropyldiethanolamine (APDEA); bis(p-aminocyclohexyl)methane (PACM); quinuclidine (QUIN); 3-Quinuclidinol; trimethylamine (TMA); tetramethylethylendiamine, (TMEDA); tetramethyl-1,3-propanediamine (TMPDA); trimethylamine oxide (TMAO); PC-9, N,N,N-tris(N',N'-dimethyl-3-aminopropyl)amine; PC-77, 3,3'-bis(dimethylamino)-N-methyldipropylamine; CB, choline hydroxide; DMAP, 4-dimethylaminopyridine; DPA, diphenylamine; or TEPA, tetraethylenepentamine.

[0074] In embodiments where the film is formed through a spin-on approach, the mixture comprises, *inter alia*, at least one silica source, a porogen, a catalyst, an ionic additive, and water. In certain preferred embodiments, the mixture further comprises a solvent and a surfactant. In brief, dispensing the mixture onto a substrate and evaporating the solvent and water can form the films. The surfactant and remaining solvent and water are generally removed by curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to produce the low dielectric film.

[0075] The mixture may be deposited onto the substrate to form the coated substrate. The term substrate, as used herein, is any suitable composition that is formed before the dielectric film of the present invention is applied to and/or formed on that composition. Suitable substrates that may be used in conjunction with the present invention include, but are not limited to, semiconductor materials such as gallium arsenide ("GaAs"), silicon, and compositions containing silicon such as crystalline silicon, polysilicon, amorphous silicon, epitaxial silicon, silicon dioxide ("SiO₂"), and mixtures thereof. The mixture may be applied onto the substrate via a variety of methods including, but not limited to, dipping, rolling, brushing, spraying, or spin coating. The coated substrate may then be pre-heated to substantially complete the hydrolysis of the silica source, continue the crosslinking process, and drive off any remaining solvent, if present, from the film. In other embodiments such as CVD based methods, the mixture may be vaporized and/or form particulates that coat the substrate.

[0076] The coated substrate is then further heated or cured to form the dielectric film. Specific temperature and time durations will vary depending upon the ingredients within the mixture, the substrate, and the desired pore volume. In certain embodiments, the cure step is conducted at two or more temperatures rather than a controlled ramp or soak. The first temperature, typically below 300°C, may be to remove the water and/or solvent from the mixture and to further cross-linking reactions. The second temperature

may be to remove the porogen and to substantially, but not necessarily completely, cross-link the material. In certain preferred embodiments of the present invention, the coated substrate is heated to one or more temperatures ranging from about 250 to about 450°C, or more preferably about 400°C or below. The heating or cure step is conducted for a time of about 30 minutes or less, preferably about 15 minutes or less, and more preferably about 6 minutes or less. The silica source may further include residual components from processing, such as organics that were not removed after formation of the porous material.

[0077] The cure step is preferably conducted via thermal methods such as a hot plate, oven, furnace or the like. For thermal methods, the curing of the coated substrate may be conducted under controlled conditions such as atmospheric pressure using nitrogen, inert gas, air, or other N₂/O₂ mixtures (0-21% O₂), vacuum, or under reduced pressure having controlled oxygen concentration. Alternatively, the cure step may be conducted by electron-beam, ozone, plasma, X-ray, ultraviolet radiation or other means. Cure conditions such as time, temperature, and atmosphere may vary depending upon the method selected. In preferred embodiments, the curing step is conducted via a thermal method in an air, nitrogen, or inert gas atmosphere, under vacuum, or under reduced pressure having an oxygen concentration of 10% or lower.

[0078] The materials of the present invention may be further subjected to post cure steps such as a post-cure e-beam, UV, X-ray or other treatments. Unlike chemical post treatments such as those described in U.S. Pat. No. 6,329,017, these treatments may, for example, increase the mechanical integrity of the material or decrease the dielectric constant by reducing hydroxyl groups that in turn reduce sites likely to adsorb water.

[0079] By determining the normalized wall elastic modulus of a dielectric material, it may be possible to adjust the dielectric constant and elastic modulus of the film of the invention to attain the desired dielectric constant for a given application. This may be accomplished by varying the void fraction in the film. The void fraction can be varied by varying the amount of porogen in the mixture, such as surfactant or solvent.

[0080] The materials and films of the invention may be mesoporous. The term "mesoporous", as used herein, describes pore sizes that range from about 10 Å to about 500 Å, preferably from about 10 Å to about 100 Å, and most preferably from about 10 Å to about 50 Å. It is preferred that the film have pores of a narrow size range and that the pores are homogeneously distributed throughout the film. Films of the invention

preferably have a porosity of about 10% to about 90%. The porosity of the films may be closed or open pore.

[0081] In certain embodiments of the present invention, the diffraction pattern of the film does not exhibit diffraction peaks at a d-spacing greater than 10 Angstroms. The diffraction pattern of the film may be obtained in a variety of ways such as, but not limited to, neutron, X-ray, small angle, grazing incidence, and reflectivity analytical techniques. For example, conventional x-ray diffraction data may be collected on a sample film using a conventional diffractometer such as a Siemens D5000 0-0 diffractometer using CuK α radiation. Sample films may also be analyzed by X-ray reflectivity (XRR) data using, for example, a Rigaku ATX-G high-resolution diffraction system with Cu radiation from a rotating anode x-ray tube. Sample films may also be analyzed via small-angle neutron scattering (SANS) using, for example, a system such as the 30 meter NG7 SANS instrument at the NIST Center for Neutron Research.

[0082] The dielectric performance material of the present invention has mechanical properties that allow the material, when formed into a performance film, to resist cracking and enable it to be chemically/mechanically planarized. Further, the dielectric films of the present invention exhibit low shrinkage. Dielectric films of the present invention generally have a thickness that ranges from 0.05 to about 2 μ m. Dielectric films of the present invention may exhibit a modulus of elasticity that ranges from about 0.5 to about 10 GPa, and generally between 2 and 6 GPa; a hardness value that ranges from about 0.2 to about 2.0 GPa, and generally from about 0.4 to about 1.2 GPa, and a refractive index determined at 633 nm of between 1.1 and 1.5. The dielectric constant is about 3.7 or less.

[0083] As mentioned previously the dielectric films and materials of the present invention are suitable for use as performance materials. The film of the present invention provides excellent insulating properties and a relatively high modulus of elasticity. The film also provides advantageous uniformity, dielectric constant stability, cracking resistance, adhesion to the underlying substrate and/or other films, controlled pore size and/or nanopore size, and surface hardness. Suitable applications for the film of the present invention include interlayer insulating films for semiconductor devices such as LSIs, system LSIs, DRAMs, SDRAMs, RDRAMs, and D-RDRAMs, protective films such as surface coat films for semiconductor devices, interlayer insulating films for multilayered printed circuit boards, and protective or insulating films for liquid-crystal

display devices. Further applications include photonics, nano-scale mechanical or nano-scale electrical devices, gas separations, liquid separations, or chemical sensors.

[0084] The invention will be illustrated in more detail with reference to the following examples, but it should be understood that the present invention is not deemed to be limited thereto.

EXAMPLES

[0085] In the following examples, unless stated otherwise, properties were obtained from sample films that were spun onto a low resistance (0.01 Ωcm) single crystal silicon wafer substrate and heated to 400°C. The thickness, film refractive index, and porosity values of each film were determined by spectroscopic ellipsometry using a variable angle spectroscopic ellipsometer, Model SE 800 manufactured by Sentech Instruments GmbH, and calculated by SpectraRay software. The refractive index, film thickness, and percentage of air values were obtained by simulating the measurement using various models such as Bruggemann in the wavelength range from 400 to 800 nm with mean square error of about 1 or less. For the thickness values, the error between the simulated thickness and actual film thickness values measured by profilometry was generally less than 2%.

[0086] The dielectric constant of each sample film was determined according to ASTM Standard D150-98. The capacitance-voltage of each film were obtained at 1 MHz with a Solartron Model SI 1260 Frequency Analyzer and MSI Electronics Model Hg 401 single contact mercury probe. The error in capacitance measurements and mercury electrode area (A) was less than 1%. The substrate (wafer) capacitance (C_{Si}), background capacitance (C_b) and total capacitance (C_T) were measured between +20 and -20 volts and the thin film sample capacitance (C_s) was calculated by Equation (7):

$$C_s = C_{Si} (C_T - C_b) / [C_{Si} - (C_T - C_b)] \quad \text{Equation (7)}$$

The dielectric constant of each film was calculated by Equation (8) wherein d is the film thickness, A is the mercury electrode area, and ϵ_0 is the dielectric constant in vacuum:

$$\epsilon = \frac{C_s d}{\epsilon_0 A} \quad \text{Equation (8)}$$

The total error of the dielectric constant of the film was expected to be less than 6%.

[0087] The elastic modulus for each film was taken from 1x0.4cm² samples cleaved from the center of the wafer and mounted onto an aluminum stub using a low-melting-temperature adhesive, CRYSTALBOND® which is manufactured by Armco Products Inc., of Valley Cottage, N.Y. Indentation tests were performed on a NANOINDENTER® Dynamic Contact Module (DCM) manufactured by MTS Systems Corporation with an ACCUTIP™ Berkovich diamond tip using the continuous stiffness measurement ("CSM") method described in the reference, Oliver et al., "An improved technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments", J. Material Research, 1992, 7 [6], pp. 1564-1583, incorporated herein by reference in its entirety. A small oscillation was superimposed on the primary loading signal and the resultant system response was analyzed by means of a frequency-specific amplifier. The excitation frequency was held constant throughout the test at 75 Hz (DCM) and the excitation amplitude was controlled such that the resulting displacement amplitude remained constant at 1 nm (DCM).

[0088] Each indentation experiment allowed for a continuous measure of the contact stiffness, S. Using the dynamic measure of S, and established formulae for Young's modulus and hardness (Poisson's Ratio = 0.18 for silica, 0.25 for low κ films), every individual indentation experiment yielded Young's modulus and hardness as a continuous function of surface penetration. An array of 5 to 10 indents was performed on each sample and a distance of approximately 20 - 25 microns separated successive indents. The results from each indentation experiment were examined and any "outliers" were excluded. The results for Young's modulus and hardness vs. penetration for the indentation experiments of each sample were averaged using discrete displacement windows of approximately 5 nm. Using the data in this window, an average, standard deviation, and confidence interval for each sample were then calculated. The same statistics were likewise calculated for the rest of the discrete windows. Hardness results were obtained and averaged in the same manner. Hardness and Young's modulus were reported as the measured value of hardness at the minimum of the hardness curve (at about 30-50 nm) and the measured value of modulus at the minimum of the modulus curve (at about 30-50 nm). The errors of the modulus and the hardness of the film are expected to be less than 10 percent.

[0089] The following table, Table I, provides a list of acronyms that are used in the examples and throughout the application.

TABLE I: CHEMICAL ABBREVIATIONS

Acronym	Generic Name
Silica sources	
TAS	Tetraacetoxysilane
TEOS	Tetraethoxysilane
MTES	Methyltriethoxysilane
MTAS	Methytriacetoxysilane
poly-TEOS	Polydiethoxysiloxane
Solvents	
PGMEA	propylene glycol methyl ether acetate
PGPE	propylene glycol propyl ether
EEA	2-ethoxyethylacetate
DMF	Dimethylformamide
IPA	2-propanol
Bases	
TMAH	Tetramethylammonium hydroxide
Surfactants	
X114	Triton X-114 (octyphenol ethoxylate)
X102	Triton X-102 (octyphenol ethoxylate)
X45	Triton X-45 (octyphenol ethoxylate)
X35	Triton X-35 (octyphenol ethoxylate)
X15	Triton X-15 (octyphenol ethoxylate)
L101	Pluronic L101 (EO-PO-EO tri-block co-polymer)
L31	Pluronic L31 (EO-PO-EO tri-block co-polymer)
15-S-5	Tergitol 15-S-5 (secondary alcohol ethoxylate)

PURIFICATION OF REAGENTS

[0090] The reagents used in the following examples were analyzed via ICP/MS using a Finnigan Element 1, High resolution Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometer (ICP/MS), manufactured by Finnigan of Bremen, Germany, prior to addition to the reaction mixture. If the level of metal impurities in the chemical reagent exceeded 50 ppb, the reagent was purified. Depending upon its composition, reagents were purified via standard procedures such as distillation under reduced pressure or ion exchange columns in which metal ions are retained in the column and hydrogen ions are released in its place. Table A provides the elemental analysis for a variety of different reagents, as received or after the purification process described herein.

[0091] The chemical reagent purification procedure was conducted in the following manner. A quantity of ion exchange compound such as AMBERLITE IR-120 resin was rinsed with High-pressure liquid chromatography ("HPLC") grade water in its original

container wherein the resin was floated for about 20 minutes. The resin was decanted and refilled as many times as needed to remove its deep color. A quantity of 2 Kg of resin was transferred to a 1 gallon wide-mouth Nalgene bottle. The resin was rinsed with HPLC water, soaked for about 1 hour, and then filtered using a 2-liter filter flask and a 7" diameter Buchner funnel with Whatman Qualitive 1 filter paper. The filtered resin slurry was transferred to another 1 gallon bottle. The rinse, soak, and filter steps were repeated until the water rinse was slightly yellow in color. The resin slurry was heated to a temperature of about 70°C for about 2 hours under agitation. The heat-treated resin slurry was then filtered and the heating step was repeated until no color was observed in the filtrate. The heat-treated resin slurry was transferred to a dry 1-gallon bottle where it is washed with about 1.5 L of 200 proof ethanol. The ethanol resin slurry was soaked at room temperature and filtered as before. The ethanol wash was repeated until no color remained in the filtrate.

[0092] The ethanol resin slurry was added to a 30" ion exchange column at about 1" from the top. The remainder of the column reservoir was filled with ethanol. The column was capped and inverted thereby filling the top reservoir of column with the resin and displacing air in the column tube with ethanol. The column was then inverted right side up while rotating the column to form a vortex of spinning ethanol. This process was continued until all resin has settled into the column. The packing step was repeated until no apparent channeling was observed. The ethanol in the column reservoir is allowed to drain into the column. The effluent is monitored for color bleed. The ethanol rinse was repeated until no color was evident. A regulating stopcock set the flow rate of effluent to 35 ml/min.

[0093] A 10 % solution of the at least one chemical reagent in ethanol was prepared in 1-gallon narrow mouth Nalgene container. An initial quantity of 300-500 ml of solution was passed through the 1st ion exchange column and the effluent was checked for color bleed and discarded. Additional quantities of solution were passed through the 1st ion exchange column and the remainder of the effluent was collected in another clean 1-gallon narrow mouth container. The effluent from the 1st column was passed through the 2nd column ion exchange column and the effluent was collected after discarding the first 300 ml. The effluent was collected in either a 2 L round bottom flask (filling ½ full for rotovap procedure) or a clean (rinsed with 200 proof ethanol passed through ion exchange column) 1 gallon narrow mouth bottle. This process was repeated until all of

the reagent solution has passed through the two columns to provide a purified reagent ethanol solution.

[0094] The purified reagent solution was rotovaped by using dry ice and acetone in condenser and vacuum trap using the slowest rotation speed and a slight crack in the vacuum line and water bath at room temperature. The vacuum level was adjusted until ethanol within the solution was condensed and no bumping was evident. The rotovapping process is continued in a water bath at 30°C by adding additional purified reagent ethanol solution to the purified reagent in flask until all of column effluent solution has been rotovapped. The temperature of the bath was increased slowly to drive off residual ethanol. Afterwards, the bath temperature was increased to 60° C and rotovapping was continued until all ethanol has been removed to yield the purified surfactant. A small sample of the purified reagent was analyzed for metal content using ICP-MS prior to use.

Table A: Elemental Analysis for Reagents

Sample #	Surfactant name	ppbw Li	ppbw Na	ppbw Mg	ppbw Al	ppbw Ca	ppbw Cr	ppbw Fe	ppbw Ni	ppbw Zn	ppbw Cu	ppbw K	ppbw B
18967-60	Triton X-114 as rec'd	<0.2	8000	<2	<=1	<=14	<1	<4	<=0.7	<=4	6	742000	<17
18920-474	Triton X-114 purified	<0.2	18	2	1	21	<0.3	2	<0.7	2	<15	5	<17
17461-50-1	Pluronic L101 as rec'd	<1	96	3	4	<5	<1	6	<1	<5	<5	2440	<300
18263-37-1	Pluronic L101 purified	<1	210	3.6	4.7	22.0	<5	11.0	<2	<2	2.0	<5	
18340-7-12	Tergitol 15-S-9 as rec'd		6000									12900	
18263-90-1	Tergitol 15-S-9 purified	3.0	<59	<18	<7	54.0	<=1	8.0	<12	<33	<=36	<58	<=35

GENERAL PROCESS FOR PREPARING ARRAY ELEMENTS

[0095] A mixture was prepared containing a hydrophilic silica source and one or more hydrophobic silica sources. To the silicates, a quantity of a 4:1 volume ratio of solvent to surfactant and additional solvent was added. After the organic components were added to one another, the catalysts and water were added to the mixture in the following order: water, acid catalyst, and ionic additives. Following the addition of water, the mixture was aged at room temperature for a period ranging from approximately 5 to 10 minutes after which the aging step was repeated after the addition of the acid catalyst and ionic additive. After all the reagents were added, the mixture was agitated for less than about 5 minutes and aged at room temperature for a period ranging from 1-72 hours, depending upon the reagents within the mixture. Each of the chemical reagents within the mixture contained less than 1 ppm of metal impurities.

[0096] A silicon wafer having a diameter of about 125 mm was placed in the holder of an orbital movement device described in FIG. 3 of pending U.S. Pat. App., Attorney's Docket 2001-030 - SMX 3122 entitled "Apparatus and Methods for Forming Films on Substrates". The orbital movement device was operated to move the wafer at a speed of about 2200 rpm along an orbital path having a major axis of about 4.5 mm and a minor axis of about 2.25 mm.

[0097] While the wafer was moving along its orbital path, the deposition device was operated to serially dispense subsequent samples of liquid on the wafer in a generally square pattern (e.g., a matrix of five rows of five samples each), with the center-to-center spacing between adjacent samples being about 17.5 mm. The volume of each liquid sample was in the range of about 2-5 microliters. Dispensing of the liquid samples on the wafer occurred over a period of about 12 minutes, and the substrate was moved on its orbital path for a total duration of about 15 minutes (e.g., about 3 minutes longer than the time at which the last liquid sample is deposited on the substrate), after which orbital movement of the substrate was stopped. Orbital movement of the wafer subjected the liquid samples to a non-contact spreading force to facilitate spreading of the liquid samples on the wafer surface to form films thereon. The array of films were heated on a hot plate at 90°C for 90 seconds, 180°C for 90 seconds, and 400°C for 180 seconds in an air or nitrogen atmosphere, thereby forming optically transparent thin films. The films produced through this process could then be characterized directly to determine the refractive index, dielectric constant, modulus, hardness, and normalized wall elastic

modulus. For the array elements, an N&K Analyzer 1500/1512 from N&K Technology, Santa Clara, CA, was used to determine refractive index and thickness of the thin films. An SSM 495 CV Measurement System available from solid State Measurements, Pittsburgh, PA, was used to measure the capacitance of the film. Dielectric constant was calculated from the measured capacitance and the thickness of the film. A Hysitron triboindentor nanomechanical test system from Hysitron, Inc., Minneapolis, MN, was used to determine hardness and elastic modulus by nanoindentation.

USING POLYOXYETHYLENE-BASED POROGENS WITH A CERTAIN WT% EO CONTENT

[0098] A total of 180 sample films were prepared in the same manner as the general procedure for array films except that the types and/or amounts of silica sources, polyoxyethylene-based porogen, solvent, and catalyst in the mixture were varied. These variations are provided in Table VI. The mixtures had either one porogen or a mixture of porogens. The properties of each film are provided in Table VII and illustrated in FIGs. 1a and 1b. FIGs. 1a and 1b show the effect of weight percent EO for single porogens and mixtures of porogens, respectively, on the normalized wall elastic modulus on the materials of the present invention.

[0099] As Figures 1a and 1b illustrate, polyoxyethylene-based porogens that have lower weight percent of ethylene oxide may provide materials with a higher normalized wall elastic modulus. The molecular weight and weight percent EO for the porogen in tables VI and VII are as follows: Pluronic L101, 3800 g/mol molecular weight and 10 wt. % EO; Pluronic L31, 1100 g/mol molecular weight and 10 wt. % EO; Triton X102, 778 g/mol molecular weight and 72.7 wt. % EO; Triton X15, 250 g/mol molecular weight and 17.6 wt. % EO; Triton X35, 338 g/mol molecular weight and 39 wt. % EO; and Triton X45, 426 g/mol molecular weight and 51.6 wt. % EO.

[00100] FIG. 1a illustrates that for compositions having only one surfactant as a porogen, the lower weight percentage of ethoxylation leads to higher normalized wall elastic modulus values. Linear regression analysis using the "least squares" method to fit a line through the data provides a R square value of 0.79 and a Significance F of value of 4.0×10^{-8} . Although the R square value of 0.79 indicates that the effect of the weight percent EO explains only 79% of the variance of the data, the value of 4.0×10^{-8} for the Significance F indicates that the trend in E'_w with weight percent EO in the porogen is

highly significant. Referring to FIG. 1b, for compositions having a mixture of porogens, while the R square value of 0.45 is lower than that of FIG. 1a, the value of the Significance F of 1.0×10^{17} still indicates that the trend is highly significant. Higher E_o' values yield a low dielectric constant performance film with improved properties.

EFFECT OF SELECTION OF HYDROPHOBIC SOURCE CONTAINING A CARBOXYLATE GROUP ON PROPERTIES OF DIELECTRIC MATERIAL – ARRAY ELEMENTS

[00101] Sample films were prepared in the same manner as the general process for preparing array elements to compare the effect on film properties by using MTAS that contains a carboxylate, i.e., has a carboxylic acid ester bonded to the Si atom, as a hydrophobic source rather than MTES. The volume of each reagent dispensed into individual microtiter wells is provided in Table IIa for MTES-based compositions and Table IIb for MTAS-based compositions. The mixtures were dispensed, agitated, and heated as in the general procedure to prepare array elements to films. The properties of each film are provided in Tables IIIa and IIIb for MTES-based compositions and MTAS-based compositions, respectively.

[00102] FIG. 2 provides a plot of elastic modulus vs. dielectric constant for materials of the present invention having a normalized wall elastic modulus greater than 16 GPa and using MTAS as the hydrophobic silica source compared to materials having a normalized wall elastic modulus less than 16 GPa and using MTES as the hydrophobic silica source wherein ethoxylated octylphenols is used in both materials as the porogens. As FIG. 2 illustrates, the use of MTAS as the hydrophobic source that has an acetoxy ligand rather than MTES that has an ethoxy ligand with ethoxylated octylphenols as the porogen may provide materials with a higher normalized wall elastic modulus. Compositions that contained MTAS rather than MTES exhibited a normalized wall elastic modulus of 16 GPa or greater. Further, MTAS-containing compositions having a pAcid greater than 3.8 exhibited a normalized wall elastic modulus of 16 or greater. A higher normalized wall elastic modulus indicates an improved low dielectric constant film.

Table IIa: MTES Examples

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	TEOS	TMAH	Triton_X-45	pAcid
122946	1	4	0.60815	0.00006	0.02162	0.32422	0.04017	0.00005	0.00574	3.87
122947	2	5	0.49988	0.00015	0.02839	0.40361	0.05276	0.00014	0.01507	3.89
122948	2	2	0.60085	0.00005	0.03551	0.32865	0.02907	0.00005	0.00581	5.90
122948	4	2	0.61073	0.00011	0.02878	0.31337	0.03519	0.00011	0.01170	6.02
122948	5	2	0.68271	0.00012	0.03217	0.23245	0.03934	0.00012	0.01308	7.39
122949	1	1	0.49009	0.00007	0.03663	0.42089	0.04480	0.00007	0.00745	5.88
122949	1	2	0.67481	0.00006	0.03171	0.24814	0.03878	0.00006	0.00644	5.94
122949	1	5	0.57841	0.00016	0.03286	0.30992	0.06105	0.00016	0.01744	5.64
122949	3	2	0.56618	0.00012	0.05335	0.32344	0.04368	0.00012	0.01310	5.81
122949	4	2	0.67134	0.00009	0.04836	0.24417	0.02605	0.00009	0.00989	6.62
122949	5	2	0.49308	0.00011	0.03694	0.41333	0.04517	0.00011	0.01126	5.83
122949	5	4	0.60312	0.00011	0.04351	0.31784	0.02344	0.00011	0.01187	5.72

Table IIb: MTAS Examples

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTAS	PGPE	TEOS	TMAH	Triton_X-45	pAcid
122952	3	3	0.48464	0.00016	0.02754	0.42062	0.05118	0.00015	0.01570	3.89
122953	5	4	0.59355	0.00007	0.02110	0.34000	0.03921	0.00006	0.00602	3.90
122954	2	3	0.65512	0.00010	0.03880	0.26345	0.03176	0.00010	0.01067	5.77
122954	2	4	0.47638	0.00015	0.03582	0.42774	0.04379	0.00015	0.01597	5.80
122954	3	2	0.66671	0.00013	0.03144	0.24913	0.03844	0.00013	0.01402	6.02
122954	5	2	0.47340	0.00011	0.03550	0.43560	0.04341	0.00011	0.01187	5.82
122955	2	5	0.54393	0.00013	0.05130	0.34839	0.04200	0.00013	0.01412	6.78
122955	3	2	0.48162	0.00011	0.02731	0.42844	0.05074	0.00011	0.01167	5.83
122955	3	4	0.53967	0.00009	0.05077	0.35852	0.04156	0.00009	0.00931	5.90
122955	3	5	0.46211	0.00007	0.04347	0.45071	0.03559	0.00007	0.00797	5.87
122955	4	3	0.58566	0.00006	0.02753	0.34690	0.03366	0.00006	0.00614	5.90
122955	5	3	0.57752	0.00006	0.03414	0.35400	0.02795	0.00006	0.00626	5.90

Table IIIb: Film Properties – MTES Compositions

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
122946	1	4	1.2246	6573	4.48	0.50	2.70	13.9
122947	2	5	1.1686	8437	2.33	0.32	2.31	11.6
122948	2	2	1.2178	5308	3.24	0.47	2.39	14.5
122948	4	2	1.1688	6148	2.06	0.31	2.11	14.1
122948	5	2	1.1725	9441	1.81	0.30	2.13	11.9
122949	1	1	1.2063	6741	3.07	0.38	2.42	13.2
122949	1	2	1.2183	8338	3.24	0.38	2.43	13.7
122949	3	2	1.1979	11517	1.94	0.33	2.16	12.2
122949	4	2	1.2060	9005	1.83	0.33	2.13	12.1
122949	5	2	1.1872	7627	2.51	0.36	2.23	14.1
122949	5	4	1.1904	7022	1.50	0.26	2.07	11.0

Table IIIb: Film Properties – MTAS Compositions

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
122952	3	3	1.1684	3328	1.81	0.25	1.92	18.1
122953	5	4	1.2256	5681	4.54	0.62	2.35	21.4
122954	2	3	1.1939	8044	2.38	0.41	2.06	17.8
122954	2	4	1.1747	5572	2.08	0.32	2.00	17.5
122954	3	2	1.1711	9925	2.00	0.34	1.91	20.4
122954	5	2	1.1944	5046	2.44	0.38	2.02	19.7
122955	2	5	1.2046	7421	2.54	0.40	1.91	25.9
122955	3	2	1.1851	3410	2.60	0.32	2.02	21.0
122955	3	4	1.2287	6362	3.16	0.51	2.13	20.9
122955	3	5	1.2293	4434	3.63	0.50	2.11	24.8
122955	4	3	1.2259	6034	4.36	0.59	2.23	24.5
122955	5	3	1.2276	5887	3.70	0.57	2.08	26.7

EFFECT OF P-ACID LEVELS ON NORMALIZED WALL ELASTIC MODULUS

[00103] A total of 540 sample films were prepared in the same manner as the general procedure for array films except that the types and/or amounts of the silica sources, the ethoxylated triblock copolymer porogen, solvent, and catalyst in the mixture were varied. These variations are provided in Table VIII. All of the films obtained were transparent. The properties of each film are provided in Table IX and illustrated in FIG. 3

[00104] As FIG. 3 illustrates, the use low acid levels, or a pAcid value which ranges from about 2.2 to about 9, with ethoxylated triblock copolymers as the porogen may provide materials with a higher normalized wall elastic modulus.

[00105] FIG. 3 illustrates that higher pAcid levels may result in a higher normalized wall elastic modulus. Linear regression analysis using the "least squares" method to fit a line through the data provides an R square value of 0.23 and a Significance F value of 1.1×10^{-14} . Although the R square value of 0.23 indicates that the effect of pAcid only explains 23% of the variance in the data, the value of 1.1×10^{-14} for the Significance F indicates that the trend in E_0' is highly significant. These examples illustrate that pAcid values in the range of 2.2 to 9 may improve the performance of the film and films having a normalized wall elastic modulus of 16 GPa or greater can be obtained.

Table VI. USING POLYOXYETHYLENE-BASED POROGENS WITH A CERTAIN WT% EO CONTENT- Composition of Array Elements
(mole Fractions)

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	wt % EO in surfactant
122844	1	1	0.513260	0.000890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122844	1	2	0.512570	0.000890	0.047050	0.393571	0.00000	0.00383	0.040270	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.7
122844	1	3	0.511870	0.000890	0.046980	0.39304	0.00000	0.00344	0.040220	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	11.4
122844	1	4	0.511190	0.000890	0.046920	0.39251	0.00000	0.00305	0.040160	0.000010	0.00000	0.000518	0.00000	0.00000	12.1
122844	1	5	0.510500	0.000890	0.046860	0.39198	0.00000	0.00267	0.040110	0.000010	0.00000	0.000690	0.00000	0.00000	12.8
122844	2	1	0.509810	0.000890	0.046800	0.39146	0.00000	0.00228	0.040060	0.000010	0.00000	0.000862	0.00000	0.00000	13.5
122844	3	4	0.508850	0.000880	0.046710	0.39071	0.00000	0.00038	0.039980	0.000010	0.00000	0.00000	0.01239	0.00000	36.4
122844	3	5	0.508410	0.000880	0.046670	0.39038	0.00000	0.00000	0.039550	0.000010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122844	4	1	0.511040	0.000890	0.046910	0.39240	0.00000	0.00229	0.040150	0.000010	0.00000	0.000622	0.00000	0.00000	23.2
122844	4	2	0.510600	0.000890	0.046870	0.39206	0.00000	0.00191	0.040120	0.000010	0.00000	0.000746	0.00000	0.00000	25.8
122844	4	3	0.510160	0.000890	0.046830	0.39172	0.00000	0.00152	0.040080	0.000010	0.00000	0.000870	0.00000	0.00000	28.5
122844	4	4	0.509720	0.000890	0.046790	0.39139	0.00000	0.00114	0.040050	0.000010	0.00000	0.000993	0.00000	0.00000	31.1
122844	4	5	0.509280	0.000880	0.046750	0.39105	0.00000	0.00076	0.040010	0.000010	0.00000	0.001116	0.00000	0.00000	33.7
122844	5	1	0.513260	0.000890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122844	5	2	0.512810	0.000890	0.047070	0.39376	0.00000	0.00383	0.040290	0.000010	0.00000	0.00000	0.00125	0.00000	12.6
122844	5	3	0.512370	0.000890	0.047030	0.39342	0.00000	0.00344	0.040260	0.000010	0.00000	0.000250	0.00000	0.00000	15.3
122844	5	4	0.511930	0.000890	0.046990	0.39308	0.00000	0.00306	0.040220	0.000010	0.00000	0.000374	0.00000	0.00000	17.9
122844	5	5	0.511480	0.000890	0.046950	0.39274	0.00000	0.00267	0.040190	0.000010	0.00000	0.000498	0.00000	0.00000	20.6
122845	1	1	0.513260	0.000890	0.047110	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122845	1	2	0.512920	0.000890	0.047080	0.39384	0.00000	0.00383	0.040300	0.000010	0.00000	0.00000	0.00104	0.00000	13.9
122845	1	3	0.512590	0.000890	0.047050	0.39359	0.00000	0.00344	0.040270	0.000010	0.00000	0.00000	0.00207	0.00000	17.9
122845	1	4	0.512250	0.000890	0.047020	0.39333	0.00000	0.00306	0.040250	0.000010	0.00000	0.00000	0.00311	0.00000	21.7

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	wt % EO in surfactant
122845	1	5	0.51192	0.000890	0.04699	0.39307	0.00000	0.00267	0.040220	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000414	25.6
122845	2	1	0.51158	0.000890	0.04696	0.39282	0.00000	0.00229	0.040190	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000517	29.4
122845	2	2	0.51125	0.000890	0.04693	0.39256	0.00000	0.00191	0.040170	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000620	33.2
122845	2	3	0.51092	0.000890	0.04690	0.39230	0.00000	0.00153	0.040140	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000723	36.9
122845	2	4	0.51059	0.000890	0.04687	0.39205	0.00000	0.00114	0.040120	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000826	40.6
122845	2	5	0.51025	0.000890	0.04684	0.39179	0.00000	0.00076	0.040090	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.000928	44.3
122845	3	1	0.50992	0.000890	0.04681	0.39154	0.00000	0.00038	0.040060	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01031	48.0
122845	3	2	0.50959	0.000890	0.04677	0.39128	0.00000	0.00000	0.040040	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122845	3	4	0.51326	0.000890	0.04711	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122845	3	5	0.51316	0.000890	0.04710	0.39403	0.00000	0.00383	0.040320	0.000010	0.00057	0.00000	0.00000	0.00000	16.0
122845	4	1	0.51307	0.000890	0.04709	0.39396	0.00000	0.00345	0.040310	0.000010	0.00114	0.00000	0.00000	0.00000	21.9
122845	4	2	0.51297	0.000890	0.04709	0.39388	0.00000	0.00306	0.040300	0.000010	0.00170	0.00000	0.00000	0.00000	27.7
122845	4	3	0.51288	0.000890	0.04708	0.39381	0.00000	0.00268	0.040300	0.000010	0.00227	0.00000	0.00000	0.00000	33.5
122845	4	4	0.51278	0.000890	0.04707	0.39374	0.00000	0.00230	0.040290	0.000010	0.00284	0.00000	0.00000	0.00000	39.2
122845	4	5	0.51269	0.000890	0.04706	0.39366	0.00000	0.00191	0.040280	0.000010	0.00340	0.00000	0.00000	0.00000	44.9
122845	5	1	0.51259	0.000890	0.04705	0.39359	0.00000	0.00153	0.040270	0.000010	0.00397	0.00000	0.00000	0.00000	50.6
122845	5	2	0.51250	0.000890	0.04704	0.39352	0.00000	0.00115	0.040270	0.000010	0.00454	0.00000	0.00000	0.00000	56.2
122845	5	4	0.51231	0.000890	0.04702	0.39337	0.00000	0.00038	0.040250	0.000010	0.00567	0.00000	0.00000	0.00000	67.2
122845	5	5	0.51222	0.000890	0.04702	0.39330	0.00000	0.00000	0.040240	0.000010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122846	1	1	0.51326	0.000890	0.04711	0.39410	0.00000	0.00421	0.040330	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	2	0.51340	0.000890	0.04712	0.39421	0.00011	0.00383	0.040340	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	3	0.51354	0.000890	0.04714	0.39432	0.00022	0.00345	0.040350	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	4	0.51368	0.000890	0.04715	0.39442	0.00033	0.00307	0.040360	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	1	5	0.51382	0.000890	0.04716	0.39453	0.00044	0.00268	0.040370	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	1	0.51400	0.000890	0.04719	0.39464	0.00056	0.00230	0.040380	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	2	0.51410	0.000890	0.04719	0.39475	0.00067	0.00192	0.040390	0.000010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	wt % EO in surfactant
122846	2	3	0.514240	0.00890	0.04720	0.39485	0.00078	0.00154	0.04040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	4	0.514380	0.00890	0.04721	0.39496	0.00089	0.00115	0.04041	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	5	0.514520	0.00890	0.04723	0.39507	0.00100	0.00077	0.04043	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	2	0.514800	0.00890	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	5	0.508980	0.00880	0.04672	0.39082	0.00011	0.00000	0.03999	0.00010	0.00000	0.01240	0.00000	36.4
122846	4	1	0.509560	0.00890	0.04677	0.39126	0.00022	0.00000	0.04040	0.00010	0.00000	0.01117	0.00000	33.7
122846	4	2	0.510140	0.00890	0.04682	0.39170	0.00033	0.00000	0.04008	0.00010	0.00000	0.00994	0.00000	31.1
122846	4	4	0.511290	0.00890	0.04693	0.39259	0.00055	0.00000	0.04017	0.00010	0.00000	0.00747	0.00000	25.8
122846	4	5	0.511880	0.00890	0.04698	0.39304	0.00066	0.00000	0.04022	0.00010	0.00000	0.00623	0.00000	23.2
122846	5	1	0.512460	0.00890	0.04704	0.39349	0.00077	0.00000	0.04026	0.00010	0.00000	0.00499	0.00000	20.6
122846	5	3	0.513630	0.00890	0.04715	0.39438	0.00100	0.00000	0.04036	0.00010	0.00000	0.00250	0.00000	15.3
122846	5	4	0.514210	0.00890	0.04720	0.39483	0.00111	0.00000	0.04040	0.00010	0.00000	0.00125	0.00000	12.6
122846	5	5	0.514800	0.00890	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	1	1	0.509590	0.00890	0.04677	0.39128	0.00000	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122847	1	2	0.510060	0.00890	0.04682	0.39164	0.00011	0.00000	0.04007	0.00010	0.00000	0.00000	0.01031	48.0
122847	1	3	0.510530	0.00890	0.04686	0.39201	0.00022	0.00000	0.04011	0.00010	0.00000	0.00000	0.00929	44.3
122847	1	4	0.511000	0.00890	0.04690	0.39237	0.00033	0.00000	0.04015	0.00010	0.00000	0.00000	0.00826	40.6
122847	1	5	0.511470	0.00890	0.04695	0.39273	0.00044	0.00000	0.04019	0.00010	0.00000	0.00000	0.00724	36.9
122847	2	1	0.511940	0.00890	0.04699	0.39309	0.00055	0.00000	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00621	33.2
122847	2	3	0.512280	0.00890	0.04700	0.39330	0.00078	0.00000	0.04030	0.00010	0.00000	0.00000	0.00415	25.6
122847	2	5	0.513840	0.00890	0.04717	0.39455	0.00100	0.00000	0.04037	0.00010	0.00000	0.00000	0.00208	17.9
122847	3	2	0.514800	0.00890	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	3	4	0.512220	0.00890	0.04720	0.39330	0.00000	0.00000	0.04024	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122847	3	5	0.512450	0.00890	0.04740	0.39348	0.00011	0.00000	0.04026	0.00010	0.00057	0.00000	0.00000	67.2
122847	4	1	0.512680	0.00890	0.04706	0.39366	0.00022	0.00000	0.04028	0.00010	0.00511	0.00000	0.00000	61.7
122847	4	2	0.512920	0.00890	0.04708	0.39384	0.00033	0.00000	0.04030	0.00010	0.00454	0.00000	0.00000	56.2

LBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	Pluronic_L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	wt % EO in surfactant
122847	4	3	0.513150	0.000890	0.047100	0.39402	0.00044	0.00000	0.040320	0.00010	0.00398	0.00000	0.00000	0.00000	50.6
122847	4	4	0.513390	0.000890	0.047120	0.39420	0.00055	0.00000	0.040340	0.00010	0.00341	0.00000	0.00000	0.00000	44.9
122847	4	5	0.513620	0.000890	0.047140	0.39438	0.00067	0.00000	0.040350	0.00010	0.00284	0.00000	0.00000	0.00000	39.2
122847	5	1	0.513860	0.000890	0.047170	0.39456	0.00078	0.00000	0.040370	0.00010	0.00228	0.00000	0.00000	0.00000	33.5
122847	5	3	0.514330	0.000890	0.047210	0.39492	0.00100	0.00000	0.040410	0.00010	0.00114	0.00000	0.00000	0.00000	21.9
122847	5	5	0.514800	0.000890	0.047250	0.39528	0.00122	0.00000	0.040450	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	1	3	0.507380	0.000880	0.046570	0.38956	0.00022	0.00000	0.039850	0.00010	0.00000	0.01543	0.00000	0.00000	16.3
122848	3	2	0.514820	0.000890	0.047250	0.39527	0.00122	0.00000	0.040450	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	4	4	0.507500	0.000880	0.046580	0.38965	0.00000	0.00000	0.039870	0.00010	0.00000	0.01029	0.00000	0.00513	33.2
122848	4	5	0.507850	0.000880	0.046610	0.38992	0.00000	0.00000	0.039900	0.00010	0.00000	0.00858	0.00000	0.00616	36.3
122848	5	1	0.508200	0.000880	0.046640	0.39019	0.00000	0.00000	0.039930	0.00010	0.00000	0.00687	0.00000	0.00719	39.4
122848	5	2	0.508550	0.000880	0.046680	0.39046	0.00000	0.00000	0.039950	0.00010	0.00000	0.00516	0.00000	0.00822	42.5
122848	5	3	0.508910	0.000880	0.046710	0.39073	0.00000	0.00000	0.039980	0.00010	0.00000	0.00344	0.00000	0.00926	45.5
122848	5	4	0.509260	0.000880	0.046740	0.39100	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00000	0.00172	0.00000	0.01029	48.6
122848	5	5	0.509610	0.000890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122849	2	2	0.509270	0.000890	0.046740	0.39101	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00338	0.00861	0.00000	0.00000	47.9
122849	2	3	0.509860	0.000890	0.046800	0.39146	0.00000	0.00000	0.040060	0.00010	0.00395	0.00689	0.00000	0.00000	52.9
122849	2	4	0.510450	0.000890	0.046850	0.39192	0.00000	0.00000	0.040100	0.00010	0.00452	0.000518	0.00000	0.00000	57.9
122849	2	5	0.511050	0.000890	0.046900	0.39237	0.00000	0.00000	0.040150	0.00010	0.00509	0.00345	0.00000	0.00000	62.8
122849	3	1	0.511640	0.000890	0.046960	0.39283	0.00000	0.00000	0.040200	0.00010	0.00566	0.00173	0.00000	0.00000	67.8
122849	3	2	0.512240	0.000890	0.047010	0.39328	0.00000	0.00000	0.040240	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122849	5	5	0.508430	0.000880	0.046660	0.39036	0.00000	0.00000	0.039940	0.00010	0.00000	0.01362	0.00000	0.00000	39.0
122850	1	1	0.512240	0.000890	0.047010	0.39328	0.00000	0.00000	0.040240	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122850	1	2	0.511890	0.000890	0.046980	0.39302	0.00000	0.00000	0.040220	0.00010	0.00567	0.00000	0.00125	0.00000	69.8
122850	1	3	0.511540	0.000890	0.046950	0.39275	0.00000	0.00000	0.040190	0.00010	0.00510	0.00000	0.00249	0.00000	66.8
122850	1	5	0.510850	0.000890	0.046890	0.39222	0.00000	0.00000	0.040130	0.00010	0.00396	0.00000	0.00498	0.00000	60.8

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	Pluronic L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	wt % EO in surfactant
122850	2	1	0.510500	0.000890	0.046850	0.39195	0.00000	0.00000	0.040110	0.00010	0.00339	0.00000	0.00622	0.00000	57.8
122850	2	2	0.510150	0.000890	0.046820	0.39168	0.00000	0.00000	0.040080	0.00010	0.00282	0.00000	0.00746	0.00000	54.7
122850	2	3	0.509810	0.000890	0.046790	0.39142	0.00000	0.00000	0.040050	0.00010	0.00226	0.00000	0.00869	0.00000	51.6
122850	2	4	0.509460	0.000890	0.046760	0.39115	0.00000	0.00000	0.040020	0.00010	0.00169	0.00000	0.00993	0.00000	48.5
122850	2	5	0.509120	0.000880	0.046730	0.39089	0.00000	0.00000	0.040000	0.00010	0.00113	0.00000	0.01116	0.00000	45.4
122850	3	1	0.508770	0.000880	0.046700	0.39063	0.00000	0.00000	0.039970	0.00010	0.00056	0.00000	0.01239	0.00000	42.2
122850	3	2	0.508430	0.000880	0.046660	0.39036	0.00000	0.00000	0.039940	0.00010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122851	1	1	0.509610	0.000890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.01133	0.01133	51.6
122851	1	2	0.509500	0.000890	0.046760	0.39119	0.00000	0.00000	0.040030	0.00010	0.00000	0.00000	0.01124	0.01030	50.5
122851	1	3	0.509390	0.000890	0.046750	0.39110	0.00000	0.00000	0.040020	0.00010	0.00000	0.00000	0.00248	0.00927	49.4
122851	1	4	0.509290	0.000890	0.046740	0.39102	0.00000	0.00000	0.040010	0.00010	0.00000	0.00000	0.00372	0.00824	48.3
122851	1	5	0.509180	0.000880	0.046730	0.39094	0.00000	0.00000	0.040000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00496	0.007720	47.1
122851	2	1	0.509070	0.000880	0.046720	0.39086	0.00000	0.00000	0.039990	0.00010	0.00000	0.00000	0.00620	0.00617	46.0
122851	2	2	0.508970	0.000880	0.046710	0.39077	0.00000	0.00000	0.039990	0.00010	0.00000	0.00000	0.00744	0.00514	44.9
122851	2	3	0.508860	0.000880	0.046700	0.39069	0.00000	0.00000	0.039980	0.00010	0.00000	0.00000	0.00868	0.00411	43.7
122851	2	5	0.508640	0.000880	0.046680	0.39053	0.00000	0.00000	0.039960	0.00010	0.00000	0.00000	0.01115	0.00206	41.4
122851	3	4	0.509610	0.000890	0.046770	0.39127	0.00000	0.00000	0.040040	0.00010	0.00000	0.00000	0.01133	0.01133	51.6
122851	3	5	0.509850	0.000890	0.046790	0.39145	0.00000	0.00000	0.040050	0.00010	0.00056	0.00000	0.01031	0.01031	53.5
122851	4	1	0.510090	0.000890	0.046820	0.39163	0.00000	0.00000	0.040070	0.00010	0.00113	0.00000	0.00928	0.00928	55.4
122851	4	2	0.510320	0.000890	0.046840	0.39182	0.00000	0.00000	0.040090	0.00010	0.00169	0.00000	0.00825	0.00825	57.4
122851	4	3	0.510560	0.000890	0.046860	0.39200	0.00000	0.00000	0.040110	0.00010	0.00226	0.00000	0.00722	0.00722	59.3
122851	4	4	0.510800	0.000890	0.046880	0.39218	0.00000	0.00000	0.040130	0.00010	0.00283	0.00000	0.00619	0.00619	61.2
122851	4	5	0.511040	0.000890	0.046900	0.39237	0.00000	0.00000	0.040150	0.00010	0.00339	0.00000	0.00516	0.00516	63.1

Table VII. USING POLYOXYETHYLENE-BASED POROGENS WITH A CERTAIN WT% EO
CONTENT, Properties

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
122844	1	1	1.2075	8015	2.17	0.32	2.13	14.4
122844	1	2	1.2110	7855	2.32	0.32	2.26	12.4
122844	1	3	1.2181	7533	2.64	0.41	2.22	15.0
122844	1	4	1.2218	7480	2.83	0.44	2.32	14.0
122844	1	5	1.2291	6628	3.09	0.48	2.37	14.2
122844	2	1	1.2409	6631	3.49	0.52	2.46	14.2
122844	3	4	1.2299	6674	3.25	0.48	2.46	13.2
122844	3	5	1.2389	6505	3.20	0.53	2.47	12.9
122844	4	1	1.2239	7838	2.83	0.45	2.30	14.4
122844	4	2	1.2287	7584	3.09	0.49	2.36	14.3
122844	4	3	1.2258	7193	3.14	0.55	2.30	15.8
122844	4	4	1.2282	6902	3.20	0.54	2.43	13.5
122844	4	5	1.2324	6903	3.23	0.51	2.48	12.8
122844	5	1	1.2119	8628	2.24	0.35	2.12	14.9
122844	5	2	1.2104	8369	2.34	0.37	2.13	15.3
122844	5	3	1.2092	8377	2.46	0.42	2.20	14.5
122844	5	4	1.2091	7511	2.51	0.35	2.23	14.0
122844	5	5	1.2211	7586	2.66	0.40	2.34	12.7
122845	1	1	1.2089	8645	2.37	0.41	2.16	15.0
122845	1	2	1.2037	9197	2.33	0.36	2.15	14.8
122845	1	3	1.2067	8832	2.41	0.38	2.18	14.8
122845	1	4	1.2012	8543	2.51	0.40	2.21	14.5
122845	1	5	1.2074	8204	2.47	0.40	2.20	14.5
122845	2	1	1.2148	8325	2.50	0.41	2.25	13.6
122845	2	2	1.2104	8686	2.63	0.41	2.24	14.6
122845	2	3	1.2104	8207	2.64	0.44	2.24	14.7
122845	2	4	1.2164	7677	2.69	0.44	2.29	13.8
122845	2	5	1.2190	8131	2.53	0.40	2.36	11.7
122845	3	1	1.2255	8770	2.70	0.44	2.40	11.9
122845	3	2	1.2240	7893	2.81	0.47	2.40	12.4
122845	3	4	1.2076	8956	2.47	0.42	2.15	15.8
122845	3	5	1.2086	8747	2.40	0.39	2.19	14.3
122845	4	1	1.2083	9540	2.28	0.37	2.18	13.7
122845	4	2	1.1999	9005	2.24	0.36	2.18	13.5
122845	4	3	1.2004	8829	2.27	0.37	2.18	13.8
122845	4	4	1.2029	9197	2.34	0.39	2.22	13.5
122845	4	5	1.2057	9105	2.31	0.37	2.22	13.1
122845	5	1	1.2054	9105	2.23	0.38	2.24	12.4
122845	5	2	1.2045	9482	2.33	0.38	2.25	12.6
122845	5	4	1.1960	10025	2.20	0.34	2.27	11.7

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	E _{0'} , GPa
122845	5	5	1.1926	9568	2.07	0.34	2.23	11.7
122846	1	1	1.2246	7829	2.14	0.31	2.19	12.7
122846	1	2	1.2056	8808	2.08	0.29	2.13	13.7
122846	1	3	1.2142	8632	2.49	0.36	2.15	15.8
122846	1	4	1.1999	9235	2.27	0.35	2.11	15.6
122846	1	5	1.2031	8507	2.35	0.36	2.07	17.4
122846	2	1	1.2169	9658	2.25	0.37	2.11	15.3
122846	2	2	1.1986	9642	2.24	0.37	2.10	15.6
122846	2	3	1.1919	9432	2.22	0.37	2.11	15.3
122846	2	4	1.2017	10013	2.27	0.38	2.13	15.0
122846	2	5	1.1940	9340	1.87	0.31	2.09	13.2
122846	3	2	1.2016	10016	2.10	0.35	2.12	14.1
122846	3	5	1.2368	7375	3.38	0.53	2.48	13.4
122846	4	1	1.2320	8262	3.09	0.45	2.43	13.1
122846	4	2	1.2271	8304	3.16	0.47	2.46	13.0
122846	4	4	1.2147	8039	2.72	0.43	2.38	12.3
122846	4	5	1.2141	8619	2.55	0.42	2.32	12.5
122846	5	1	1.2020	10421	2.42	0.40	2.33	11.7
122846	5	3	1.1999	10403	2.21	0.35	2.20	13.0
122846	5	4	1.1903	10491	1.97	0.31	2.09	14.1
122846	5	5	1.1894	10610	1.90	0.30	2.08	13.7
122847	1	1	1.2247	7731	2.72	0.37	2.38	12.3
122847	1	2	1.2184	7749	2.45	0.33	2.32	12.1
122847	1	3	1.2118	7842	2.39	0.35	2.29	12.2
122847	1	4	1.2119	8392	2.49	0.37	2.31	12.4
122847	1	5	1.2123	8790	2.64	0.43	2.24	14.5
122847	2	1	1.1914	9629	2.60	0.41	2.24	14.4
122847	2	3	1.1866	9238	2.24	0.37	2.20	13.3
122847	2	5	1.1887	9823	2.06	0.35	2.13	13.6
122847	3	2	1.1875	10667	1.97	0.34	2.10	13.8
122847	3	4	1.1945	9373	2.12	0.33	2.27	11.2
122847	3	5	1.1953	8763	2.12	0.32	2.26	11.4
122847	4	1	1.1916	10025	2.12	0.33	2.22	12.0
122847	4	2	1.1982	9510	2.15	0.34	2.18	13.0
122847	4	3	1.1920	10689	2.07	0.33	2.18	12.6
122847	4	4	1.1892	9629	1.94	0.32	2.18	11.7
122847	4	5	1.1909	10870	2.08	0.36	2.21	12.0
122847	5	1	1.1882	10504	2.06	0.36	2.05	15.7
122847	5	3	1.1883	11476	2.01	0.33	2.12	13.6
122847	5	5	1.1889	11391	1.96	0.31	2.10	13.5
122848	1	3	1.2849	6053	4.46	0.69	2.65	14.6
122848	3	2	1.2001	9888	2.03	0.37	2.08	14.8

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	E ₀ ', GPa
122848	4	4	1.2657	7187	4.14	0.75	2.59	14.5
122848	4	5	1.2538	6996	3.55	0.57	2.54	13.2
122848	5	1	1.2490	6888	3.46	0.55	2.50	13.5
122848	5	2	1.2393	7910	3.15	0.54	2.45	13.1
122848	5	3	1.2407	8095	2.95	0.52	2.46	12.1
122848	5	4	1.2330	8077	2.99	0.48	2.44	12.6
122848	5	5	1.2232	8072	2.61	0.43	2.35	12.3
122849	2	2	1.2356	7681	3.44	0.56	2.46	14.1
122849	2	3	1.2232	7666	2.94	0.46	2.43	12.4
122849	2	4	1.2164	8040	2.71	0.44	2.39	12.1
122849	2	5	1.2086	8682	2.72	0.52	2.33	13.2
122849	3	1	1.1981	9372	2.23	0.35	2.30	11.3
122849	3	2	1.1880	9010	1.98	0.36	2.22	11.3
122849	5	5	1.2360	7777	3.11	0.48	2.42	13.4
122850	1	1	1.1964	9291	2.03	0.31	2.29	10.5
122850	1	2	1.1975	9351	2.26	0.33	2.28	11.7
122850	1	3	1.1959	9142	2.33	0.36	2.30	11.8
122850	1	5	1.2125	7299	2.64	0.42	2.30	13.4
122850	2	1	1.2111	8504	2.66	0.45	2.37	12.2
122850	2	2	1.2317	8240	3.27	0.55	2.36	15.3
122850	2	3	1.2238	7801	3.19	0.54	2.41	13.9
122850	2	4	1.2300	7471	3.28	0.55	2.45	13.5
122850	2	5	1.2353	7672	3.30	0.54	2.34	15.7
122850	3	1	1.2373	7424	3.50	0.59	2.53	13.1
122850	3	2	1.2370	7632	3.32	0.57	2.54	12.3
122851	1	1	1.2196	7568	2.53	0.34	2.37	11.6
122851	1	2	1.2246	7641	2.56	0.34	2.37	11.8
122851	1	3	1.2095	7058	2.68	0.36	2.39	11.9
122851	1	4	1.2233	7648	2.90	0.41	2.32	14.3
122851	1	5	1.2188	8022	2.98	0.48	2.47	12.0
122851	2	1	1.2299	7918	2.98	0.50	2.36	13.8
122851	2	2	1.2371	8039	3.07	0.53	2.44	12.9
122851	2	3	1.2205	7132	3.14	0.51	2.46	12.9
122851	2	5	1.2352	7233	2.98	0.46	2.42	12.8
122851	3	4	1.2196	7462	2.77	0.47	2.38	12.6
122851	3	5	1.2167	8250	2.69	0.45	2.38	12.2
122851	4	1	1.2294	8775	2.46	0.41	2.32	12.0
122851	4	2	1.2217	8856	2.50	0.42	2.33	12.1
122851	4	3	1.2154	8120	2.54	0.43	2.30	12.9
122851	4	4	1.2083	8461	2.53	0.45	2.25	13.9
122851	4	5	1.2076	8226	2.39	0.40	2.26	12.8

Table VIII: EFFECT OF PACID LEVELS ON NORMALIZED WALL ELASTIC MODULUS -

Composition of Array Elements (mole Fractions)

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119410	1	1	0.69235	0.00231	0.03537	0.24894	0.00083	0.02018	0.00002	1.39
119410	1	3	0.69555	0.00230	0.02922	0.24680	0.00110	0.02501	0.00002	1.39
119410	2	1	0.63377	0.00100	0.03081	0.30671	0.00116	0.02638	0.00017	1.88
119410	2	2	0.63736	0.00099	0.02447	0.30445	0.00115	0.03142	0.00017	1.88
119410	3	1	0.66471	0.00094	0.03231	0.27297	0.00121	0.02767	0.00018	1.90
119410	3	2	0.66824	0.00094	0.02565	0.27085	0.00120	0.03294	0.00018	1.90
119410	3	3	0.66325	0.00094	0.03391	0.28133	0.00106	0.01936	0.00015	1.88
119410	3	4	0.66678	0.00093	0.02803	0.27905	0.00105	0.02400	0.00015	1.88
119410	3	5	0.67020	0.00093	0.02225	0.27685	0.00104	0.02857	0.00015	1.88
119410	4	1	0.59037	0.00091	0.04132	0.34282	0.00097	0.02358	0.00002	1.88
119410	4	2	0.59768	0.00091	0.02717	0.33805	0.00127	0.03489	0.00003	1.88
119410	4	4	0.59416	0.00091	0.03420	0.34047	0.00096	0.02928	0.00002	1.88
119410	5	2	0.67049	0.00089	0.02225	0.27690	0.00078	0.02857	0.00011	1.87
119410	5	3	0.69287	0.00089	0.03542	0.24934	0.00111	0.02022	0.00016	1.89
119410	5	4	0.69627	0.00088	0.02927	0.24725	0.00110	0.02506	0.00016	1.89
119410	5	5	0.69961	0.00088	0.02322	0.24522	0.00109	0.02982	0.00016	1.89
119411	1	1	0.69889	0.00229	0.02318	0.24476	0.00109	0.02977	0.00002	1.39
119411	1	4	0.58998	0.00104	0.04134	0.34294	0.00097	0.02360	0.00014	1.88
119411	1	5	0.59380	0.00103	0.03421	0.34057	0.00096	0.02929	0.00014	1.88
119411	2	1	0.62237	0.00098	0.04361	0.30698	0.00102	0.02489	0.00015	1.89
119411	2	2	0.62616	0.00097	0.03608	0.30474	0.00102	0.03089	0.00015	1.89
119411	2	5	0.63403	0.00096	0.03082	0.30681	0.00087	0.02639	0.00013	1.87
119411	3	3	0.59015	0.00092	0.04131	0.34273	0.00129	0.02358	0.00003	1.88
119411	4	2	0.66143	0.00091	0.03910	0.27520	0.00092	0.02232	0.00013	1.89
119411	4	4	0.66355	0.00090	0.03392	0.28136	0.00080	0.01936	0.00012	1.87
119411	4	5	0.66503	0.00090	0.03232	0.27303	0.00091	0.02767	0.00013	1.89
119411	5	3	0.63050	0.00086	0.03724	0.30896	0.00116	0.02126	0.00002	1.88
119412	1	1	0.59755	0.00103	0.02718	0.33824	0.00096	0.03491	0.00014	1.88
119412	1	2	0.63009	0.00100	0.03725	0.30906	0.00117	0.02126	0.00017	1.88
119412	1	4	0.63071	0.00085	0.03725	0.30903	0.00087	0.02126	0.00002	1.87
119412	2	1	0.63764	0.00095	0.02447	0.30452	0.00086	0.03143	0.00013	1.87
119412	2	2	0.66110	0.00095	0.03909	0.27515	0.00122	0.02231	0.00018	1.90
119412	2	3	0.62630	0.00085	0.03606	0.30455	0.00135	0.03087	0.00003	1.90
119412	2	4	0.63776	0.00085	0.02446	0.30435	0.00115	0.03141	0.00002	1.88
119412	3	1	0.59394	0.00092	0.03419	0.34037	0.00128	0.02927	0.00003	1.88
119412	3	3	0.69657	0.00084	0.02928	0.24730	0.00082	0.02507	0.00012	1.88
119412	3	5	0.63023	0.00084	0.02865	0.30247	0.00101	0.03679	0.00002	1.89
119412	4	2	0.66703	0.00090	0.02804	0.27913	0.00079	0.02400	0.00012	1.87
119412	4	4	0.66382	0.00080	0.03391	0.28131	0.00080	0.01935	0.00002	1.87

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119412	4	5	0.67056	0.00080	0.02224	0.27677	0.00104	0.02856	0.00002	1.88
119412	5	1	0.62256	0.00086	0.04358	0.30674	0.00136	0.02487	0.00003	1.90
119412	5	2	0.63412	0.00085	0.03081	0.30666	0.00116	0.02637	0.00002	1.88
119412	5	4	0.66732	0.00080	0.02803	0.27905	0.00079	0.02400	0.00002	1.87
119412	5	5	0.66155	0.00080	0.03907	0.27503	0.00122	0.02230	0.00003	1.90
119413	1	1	0.62276	0.00085	0.04360	0.30688	0.00102	0.02488	0.00002	1.89
119413	1	2	0.63435	0.00085	0.03081	0.30673	0.00087	0.02638	0.00002	1.87
119413	1	3	0.63001	0.00085	0.02864	0.30236	0.00134	0.03678	0.00003	1.90
119413	1	4	0.69316	0.00085	0.03543	0.24939	0.00083	0.02022	0.00012	1.88
119413	2	4	0.66364	0.00081	0.03390	0.28123	0.00106	0.01935	0.00002	1.88
119413	3	3	0.66513	0.00079	0.03230	0.27288	0.00121	0.02766	0.00003	1.90
119413	3	5	0.66176	0.00079	0.03908	0.27512	0.00092	0.02231	0.00002	1.89
119413	4	3	0.66712	0.00080	0.02803	0.27899	0.00105	0.02399	0.00002	1.88
119413	5	2	0.66863	0.00079	0.02564	0.27078	0.00120	0.03293	0.00003	1.90
119415	1	1	0.66536	0.00079	0.03231	0.27295	0.00091	0.02767	0.00002	1.89
119415	1	2	0.66198	0.00078	0.03910	0.27521	0.00061	0.02231	0.00001	1.88
119415	1	3	0.66887	0.00078	0.02565	0.27083	0.00090	0.03294	0.00002	1.89
119415	2	3	0.59004	0.00047	0.04135	0.34306	0.00129	0.02360	0.00019	2.38
119415	2	4	0.59380	0.00047	0.03423	0.34073	0.00128	0.02930	0.00019	2.38
119415	2	5	0.59755	0.00047	0.02719	0.33840	0.00128	0.03492	0.00019	2.38
119415	3	1	0.66145	0.00042	0.03911	0.27529	0.00122	0.02232	0.00018	2.40
119415	3	2	0.59413	0.00042	0.03423	0.34080	0.00096	0.02931	0.00014	2.38
119415	3	3	0.59791	0.00042	0.02720	0.33844	0.00096	0.03493	0.00014	2.38
119415	3	4	0.66506	0.00042	0.03233	0.27311	0.00121	0.02768	0.00018	2.40
119415	3	5	0.66857	0.00042	0.02567	0.27101	0.00120	0.03296	0.00018	2.40
119415	4	1	0.69321	0.00039	0.03544	0.24946	0.00111	0.02023	0.00016	2.39
119415	4	2	0.63439	0.00039	0.03084	0.30699	0.00087	0.02640	0.00013	2.37
119415	4	3	0.69662	0.00039	0.02929	0.24738	0.00110	0.02507	0.00016	2.39
119415	4	4	0.63803	0.00039	0.02448	0.30467	0.00086	0.03144	0.00013	2.37
119415	4	5	0.69995	0.00039	0.02324	0.24534	0.00109	0.02984	0.00016	2.39
119415	5	1	0.66739	0.00036	0.02805	0.27928	0.00079	0.02402	0.00012	2.37
119415	5	3	0.67084	0.00036	0.02226	0.27705	0.00078	0.02859	0.00011	2.37
119417	1	1	0.69324	0.00075	0.03541	0.24926	0.00111	0.02021	0.00002	1.89
119417	1	2	0.69664	0.00075	0.02926	0.24718	0.00110	0.02505	0.00002	1.89
119417	1	3	0.69344	0.00074	0.03542	0.24933	0.00083	0.02022	0.00002	1.88
119417	1	4	0.69999	0.00074	0.02322	0.24513	0.00109	0.02981	0.00002	1.89
119417	1	5	0.69684	0.00074	0.02927	0.24725	0.00082	0.02506	0.00002	1.88
119417	2	1	0.62243	0.00046	0.04362	0.30703	0.00136	0.02489	0.00020	2.40
119417	2	2	0.62617	0.00046	0.03609	0.30483	0.00135	0.03090	0.00020	2.40
119417	2	3	0.62986	0.00046	0.02867	0.30266	0.00134	0.03681	0.00020	2.40
119417	2	4	0.63045	0.00043	0.03728	0.30923	0.00117	0.02128	0.00017	2.38
119417	2	5	0.63411	0.00043	0.03083	0.30691	0.00116	0.02640	0.00017	2.38

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119417	3	1	0.62273	0.00041	0.04364	0.30715	0.00102	0.02490	0.00015	2.39
119417	3	2	0.62651	0.00041	0.03610	0.30491	0.00102	0.03091	0.00015	2.39
119417	3	3	0.63024	0.00041	0.02867	0.30271	0.00101	0.03681	0.00015	2.39
119417	3	4	0.66363	0.00040	0.03392	0.28146	0.00106	0.01937	0.00015	2.38
119417	3	5	0.66714	0.00040	0.02805	0.27920	0.00105	0.02401	0.00015	2.38
119417	4	3	0.66540	0.00038	0.03234	0.27316	0.00091	0.02768	0.00013	2.39
119417	5	1	0.69348	0.00035	0.03545	0.24953	0.00083	0.02023	0.00012	2.38
119417	5	3	0.69689	0.00035	0.02929	0.24744	0.00082	0.02508	0.00012	2.38
119417	5	5	0.70025	0.00035	0.02324	0.24538	0.00082	0.02985	0.00012	2.38
119418	1	1	0.69365	0.00074	0.03543	0.24940	0.00055	0.02022	0.00001	1.88
119418	2	1	0.63769	0.00043	0.02448	0.30465	0.00115	0.03144	0.00017	2.38
119418	2	2	0.59034	0.00042	0.04137	0.34315	0.00097	0.02361	0.00014	2.38
119418	2	5	0.59449	0.00030	0.03422	0.34070	0.00096	0.02930	0.00002	2.38
119418	3	1	0.67056	0.00040	0.02226	0.27700	0.00104	0.02859	0.00015	2.38
119418	3	2	0.63075	0.00039	0.03728	0.30930	0.00087	0.02128	0.00013	2.37
119418	4	1	0.66892	0.00037	0.02567	0.27104	0.00090	0.03296	0.00013	2.39
119418	4	2	0.66391	0.00036	0.03393	0.28151	0.00080	0.01937	0.00012	2.37
119418	4	4	0.63107	0.00028	0.03727	0.30921	0.00087	0.02127	0.00002	2.37
119418	5	3	0.63471	0.00028	0.03083	0.30690	0.00087	0.02639	0.00002	2.37
119418	5	4	0.63058	0.00028	0.02866	0.30264	0.00101	0.03681	0.00002	2.39
119419	1	2	0.59051	0.00031	0.04133	0.34294	0.00129	0.02359	0.00003	2.38
119419	1	4	0.59427	0.00031	0.03421	0.34061	0.00128	0.02929	0.00003	2.38
119419	2	1	0.62289	0.00029	0.04361	0.30694	0.00136	0.02489	0.00003	2.40
119419	2	2	0.62662	0.00029	0.03608	0.30474	0.00135	0.03089	0.00003	2.40
119419	2	3	0.63088	0.00029	0.03726	0.30911	0.00117	0.02127	0.00002	2.38
119419	2	4	0.63037	0.00029	0.02865	0.30253	0.00134	0.03680	0.00003	2.40
119419	2	5	0.63451	0.00029	0.03082	0.30681	0.00116	0.02639	0.00002	2.38
119419	3	2	0.62336	0.00028	0.04363	0.30713	0.00068	0.02490	0.00001	2.38
119419	4	1	0.59805	0.00031	0.02718	0.33826	0.00128	0.03491	0.00003	2.38
119419	4	2	0.59070	0.00030	0.04135	0.34305	0.00097	0.02360	0.00002	2.38
119419	4	3	0.63812	0.00029	0.02447	0.30453	0.00115	0.03142	0.00002	2.38
119419	5	1	0.62311	0.00028	0.04362	0.30705	0.00102	0.02490	0.00002	2.39
119419	5	3	0.66400	0.00027	0.03391	0.28138	0.00106	0.01936	0.00002	2.38
119421	1	1	0.66190	0.00027	0.03909	0.27518	0.00122	0.02231	0.00003	2.40
119421	1	2	0.66748	0.00027	0.02804	0.27914	0.00105	0.02400	0.00002	2.38
119421	1	3	0.66548	0.00027	0.03232	0.27302	0.00121	0.02767	0.00003	2.40
119421	1	4	0.67094	0.00027	0.02225	0.27690	0.00104	0.02858	0.00002	2.38
119421	1	5	0.66898	0.00027	0.02566	0.27092	0.00120	0.03295	0.00003	2.40
119421	3	3	0.62254	0.00028	0.04363	0.30709	0.00136	0.02490	0.00020	2.90
119421	3	4	0.62625	0.00028	0.03610	0.30491	0.00135	0.03090	0.00020	2.90
119421	3	5	0.63000	0.00028	0.02867	0.30269	0.00134	0.03682	0.00020	2.90
119421	4	1	0.63422	0.00025	0.03084	0.30697	0.00116	0.02640	0.00017	2.88

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	TEOS	TMAH	pAcid
119421	4	2	0.63783	0.00025	0.02449	0.30468	0.00115	0.03144	0.00017	2.88
119421	4	3	0.69332	0.00023	0.03544	0.24950	0.00111	0.02023	0.00016	2.89
119421	4	4	0.66374	0.00023	0.03393	0.28151	0.00106	0.01937	0.00015	2.88
119421	4	5	0.69672	0.00023	0.02929	0.24741	0.00110	0.02508	0.00016	2.89
119422	1	1	0.66420	0.00027	0.03392	0.28144	0.00080	0.01936	0.00002	2.37
119422	1	2	0.66767	0.00026	0.02804	0.27920	0.00079	0.02401	0.00002	2.37
119422	1	3	0.66211	0.00026	0.03910	0.27526	0.00092	0.02232	0.00002	2.39
119422	1	4	0.67111	0.00026	0.02226	0.27698	0.00078	0.02858	0.00002	2.37
119422	1	5	0.66569	0.00026	0.03233	0.27311	0.00091	0.02768	0.00002	2.39
119422	2	1	0.69358	0.00025	0.03543	0.24939	0.00111	0.02022	0.00002	2.39
119422	2	2	0.69696	0.00025	0.02928	0.24732	0.00110	0.02507	0.00002	2.39
119422	2	3	0.70034	0.00025	0.02323	0.24525	0.00109	0.02983	0.00002	2.39
119422	2	4	0.69378	0.00025	0.03544	0.24946	0.00083	0.02023	0.00002	2.38
119422	2	5	0.69718	0.00025	0.02928	0.24737	0.00082	0.02507	0.00002	2.38
119422	3	1	0.59015	0.00028	0.04136	0.34312	0.00129	0.02361	0.00019	2.88
119422	3	2	0.59395	0.00028	0.03423	0.34077	0.00128	0.02931	0.00019	2.88
119422	3	3	0.59767	0.00027	0.02720	0.33847	0.00128	0.03493	0.00019	2.88
119422	3	4	0.66156	0.00026	0.03911	0.27534	0.00122	0.02233	0.00018	2.90
119422	3	5	0.66517	0.00025	0.03234	0.27316	0.00121	0.02769	0.00018	2.90
119422	4	1	0.62284	0.00023	0.04364	0.30721	0.00102	0.02491	0.00015	2.89
119422	4	2	0.66725	0.00023	0.02805	0.27924	0.00105	0.02401	0.00015	2.88
119422	4	3	0.59045	0.00023	0.04137	0.34321	0.00097	0.02361	0.00014	2.87
119422	4	4	0.70006	0.00023	0.02324	0.24538	0.00109	0.02984	0.00016	2.89
119423	1	1	0.66922	0.00026	0.02567	0.27097	0.00090	0.03296	0.00002	2.39
119423	2	1	0.70053	0.00024	0.02324	0.24532	0.00082	0.02984	0.00002	2.38
119423	2	2	0.69399	0.00024	0.03545	0.24952	0.00055	0.02023	0.00001	2.38
119423	3	1	0.63056	0.00025	0.03728	0.30929	0.00117	0.02128	0.00017	2.88
119423	3	2	0.66868	0.00025	0.02567	0.27105	0.00120	0.03297	0.00018	2.89
119423	4	1	0.67067	0.00023	0.02226	0.27705	0.00104	0.02859	0.00015	2.88
119423	4	2	0.59428	0.00023	0.03424	0.34084	0.00096	0.02931	0.00014	2.87
119423	4	4	0.62674	0.00011	0.03608	0.30479	0.00135	0.03089	0.00003	2.90
119423	4	5	0.63048	0.00011	0.02866	0.30258	0.00134	0.03680	0.00003	2.90
119423	5	3	0.59082	0.00011	0.04136	0.34312	0.00097	0.02361	0.00002	2.88
119423	5	4	0.59462	0.00011	0.03423	0.34076	0.00096	0.02930	0.00002	2.88
119423	5	5	0.59835	0.00011	0.02720	0.33844	0.00096	0.03493	0.00002	2.87
119424	2	1	0.69390	0.00015	0.03546	0.24961	0.00055	0.02024	0.00008	2.88
119424	2	4	0.59062	0.00012	0.04134	0.34300	0.00129	0.02360	0.00003	2.88
119424	2	5	0.59440	0.00012	0.03422	0.34065	0.00128	0.02930	0.00003	2.88
119424	3	1	0.63097	0.00011	0.03727	0.30919	0.00117	0.02127	0.00002	2.88
119424	3	2	0.63463	0.00011	0.03082	0.30687	0.00116	0.02639	0.00002	2.88
119424	3	3	0.63821	0.00011	0.02448	0.30460	0.00115	0.03143	0.00002	2.88
119424	3	4	0.62323	0.00010	0.04363	0.30709	0.00102	0.02490	0.00002	2.89

LIBID	R	C	H2O	HN03	MTES	PGPE	Pluronic_L101	TEOS	TMAH	pAcid
119424	4	3	0.59815	0.00012	0.02719	0.33833	0.00128	0.03492	0.00003	2.88
119424	5	1	0.62300	0.00011	0.04361	0.30699	0.00136	0.02489	0.00003	2.90
119424	5	2	0.63070	0.00010	0.02867	0.30269	0.00101	0.03681	0.00002	2.89
119499	1	1	0.66200	0.00010	0.03910	0.27524	0.00122	0.02232	0.00003	2.90
119499	1	3	0.66559	0.00010	0.03233	0.27307	0.00121	0.02768	0.00003	2.90
119499	1	5	0.63118	0.00010	0.03728	0.30927	0.00087	0.02128	0.00002	2.87
119499	2	2	0.66223	0.00010	0.03911	0.27531	0.00092	0.02232	0.00002	2.89
119499	2	4	0.66580	0.00010	0.03234	0.27315	0.00091	0.02769	0.00002	2.89
119499	2	5	0.69370	0.00010	0.03543	0.24942	0.00111	0.02023	0.00002	2.89
119499	3	1	0.70044	0.00009	0.02323	0.24529	0.00109	0.02983	0.00002	2.89
119499	3	2	0.67120	0.00009	0.02227	0.27705	0.00078	0.02859	0.00002	2.87
119499	3	4	0.69389	0.00009	0.03544	0.24950	0.00083	0.02023	0.00002	2.88
119499	4	3	0.62258	0.00023	0.04363	0.30710	0.00136	0.02490	0.00020	3.40
119499	4	4	0.62632	0.00022	0.03610	0.30490	0.00135	0.03090	0.00020	3.40
119499	4	5	0.63001	0.00022	0.02867	0.30273	0.00135	0.03682	0.00020	3.40
119499	5	1	0.63426	0.00020	0.03084	0.30698	0.00116	0.02640	0.00017	3.38
119499	5	2	0.63787	0.00019	0.02449	0.30470	0.00115	0.03144	0.00017	3.38
119499	5	3	0.69337	0.00018	0.03544	0.24950	0.00111	0.02023	0.00016	3.39
119499	5	4	0.69674	0.00018	0.02930	0.24744	0.00110	0.02508	0.00016	3.39
119499	5	5	0.70010	0.00018	0.02324	0.24539	0.00109	0.02984	0.00016	3.39
119500	1	1	0.66910	0.00010	0.02566	0.27095	0.00120	0.03295	0.00003	2.90
119500	1	2	0.63483	0.00010	0.03083	0.30695	0.00087	0.02640	0.00002	2.87
119500	1	3	0.63840	0.00010	0.02448	0.30469	0.00086	0.03144	0.00002	2.87
119500	1	4	0.66410	0.00010	0.03392	0.28143	0.00106	0.01936	0.00002	2.88
119500	1	5	0.66758	0.00010	0.02805	0.27919	0.00105	0.02401	0.00002	2.88
119500	2	2	0.66934	0.00010	0.02567	0.27101	0.00090	0.03296	0.00002	2.89
119500	2	4	0.66429	0.00010	0.03393	0.28150	0.00080	0.01937	0.00002	2.87
119500	2	5	0.69710	0.00010	0.02928	0.24734	0.00110	0.02507	0.00002	2.89
119500	3	2	0.69729	0.00009	0.02929	0.24741	0.00082	0.02508	0.00002	2.88
119500	3	5	0.70064	0.00009	0.02324	0.24536	0.00082	0.02984	0.00002	2.88
119500	4	1	0.59019	0.00022	0.04136	0.34315	0.00129	0.02361	0.00019	3.38
119500	4	2	0.59395	0.00022	0.03423	0.34081	0.00128	0.02931	0.00019	3.38
119500	4	3	0.59770	0.00021	0.02720	0.33849	0.00128	0.03493	0.00019	3.38
119500	4	4	0.66160	0.00020	0.03911	0.27535	0.00122	0.02233	0.00018	3.40
119500	4	5	0.66521	0.00020	0.03234	0.27317	0.00121	0.02769	0.00018	3.40
119500	5	1	0.66376	0.00018	0.03393	0.28154	0.00106	0.01937	0.00015	3.38
119500	5	2	0.66727	0.00018	0.02805	0.27928	0.00105	0.02402	0.00015	3.38
119500	5	3	0.67071	0.00018	0.02226	0.27706	0.00104	0.02859	0.00015	3.37
119500	5	4	0.62287	0.00018	0.04365	0.30722	0.00102	0.02491	0.00015	3.39
119500	5	5	0.62669	0.00017	0.03610	0.30496	0.00102	0.03091	0.00015	3.39
119501	1	1	0.67104	0.00010	0.02226	0.27696	0.00104	0.02858	0.00002	2.88
119501	1	3	0.59432	0.00017	0.03424	0.34086	0.00096	0.02931	0.00014	3.37

LIBID	R	C	H2O	HNO3	MTES	PGPE	Pluronic L101	TEOS	TMAH	pAcid
119501	1	4	0.59806	0.00017	0.02721	0.33853	0.00096	0.03494	0.00014	3.38
119501	1	5	0.66195	0.00016	0.03912	0.27539	0.00092	0.02233	0.00013	3.39
119501	2	2	0.66778	0.00009	0.02805	0.27925	0.00079	0.02401	0.00002	2.87
119501	2	3	0.66553	0.00016	0.03235	0.27324	0.00091	0.02769	0.00013	3.39
119501	2	4	0.66904	0.00016	0.02568	0.27111	0.00090	0.03297	0.00013	3.39
119501	2	5	0.66753	0.00014	0.02806	0.27934	0.00079	0.02402	0.00012	3.37
119501	3	3	0.67099	0.00014	0.02227	0.27711	0.00078	0.02859	0.00011	3.37
119501	4	1	0.66871	0.00020	0.02567	0.27107	0.00120	0.03297	0.00018	3.40
119501	4	2	0.63060	0.00020	0.03728	0.30931	0.00117	0.02128	0.00017	3.38
119501	4	3	0.63073	0.00012	0.02868	0.30285	0.00067	0.03684	0.00010	3.38
119501	4	5	0.63845	0.00011	0.02450	0.30483	0.00057	0.03146	0.00008	3.36
119501	5	1	0.63036	0.00017	0.02868	0.30280	0.00101	0.03683	0.00015	3.39
119501	5	2	0.59049	0.00017	0.04138	0.34324	0.00097	0.02362	0.00014	3.37
119502	1	2	0.63457	0.00015	0.03084	0.30704	0.00087	0.02640	0.00013	3.37
119502	1	3	0.63815	0.00015	0.02449	0.30477	0.00086	0.03145	0.00013	3.37
119502	1	4	0.69364	0.00014	0.03545	0.24957	0.00083	0.02024	0.00012	3.38
119502	1	5	0.69703	0.00014	0.02930	0.24749	0.00082	0.02508	0.00012	3.38
119502	3	2	0.66783	0.00010	0.02806	0.27938	0.00053	0.02402	0.00008	3.36
119502	3	4	0.65041	0.00115	0.03370	0.28505	0.00082	0.02880	0.00006	1.75
119502	3	5	0.81435	0.00061	0.01790	0.15137	0.00044	0.01530	0.00003	1.85
119502	4	1	0.70040	0.00014	0.02325	0.24543	0.00082	0.02985	0.00012	3.38
119502	4	2	0.66406	0.00014	0.03394	0.28157	0.00080	0.01937	0.00012	3.37
119502	5	2	0.63121	0.00011	0.03730	0.30942	0.00058	0.02129	0.00009	3.36

Table IX EFFECT OF PACID LEVELS ON NORMALIZED WALL ELASTIC MODULUS, Properties

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119410	1	1	1.2001	10631	1.57	0.24	2.12	10.5
119410	1	3	1.1714	11429	1.35	0.19	2.09	9.6
119410	2	1	1.1618	9046	1.24	0.19	1.96	11.4
119410	2	2	1.1608	9515	1.46	0.19	2.04	11.3
119410	3	1	1.1640	11338	1.38	0.23	1.84	16.5
119410	3	2	1.1643	12851	1.42	0.22	1.99	12.1
119410	3	3	1.1643	11585	1.23	0.23	1.84	15.0
119410	3	4	1.1612	12488	1.16	0.20	1.97	10.4
119410	3	5	1.1561	11976	1.35	0.20	2.05	10.2
119410	4	1	1.1861	9957	1.54	0.28	2.05	11.8
119410	4	2	1.1654	10374	1.53	0.22	2.14	9.9
119410	4	4	1.1849	8940	1.87	0.30	2.09	13.3

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119410	5	2	1.1808	10174	1.99	0.29	2.22	11.4
119410	5	3	1.1729	13653	1.21	0.22	2.03	9.6
119410	5	4	1.1600	13308	1.15	0.18	1.92	11.6
119410	5	5	1.1607	13610	1.40	0.20	2.02	11.4
119411	1	1	1.1683	11054	1.53	0.21	2.15	9.7
119411	1	4	1.1882	8523	1.30	0.20	2.01	10.7
119411	1	5	1.1873	8396	1.70	0.27	2.12	11.5
119411	2	1	1.1933	9762	1.52	0.29	2.08	10.9
119411	2	2	1.1864	9924	1.77	0.30	2.14	11.5
119411	2	5	1.1841	9290	1.71	0.27	2.11	11.8
119411	3	3	1.1703	9502	1.25	0.22	1.97	11.2
119411	4	2	1.1906	11189	1.49	0.28	2.07	11.0
119411	4	4	1.1839	9691	1.49	0.29	2.08	10.7
119411	4	5	1.1850	11582	1.62	0.28	2.11	11.0
119411	5	3	1.1693	10567	1.16	0.21	1.92	11.5
119412	1	1	1.1865	8314	2.02	0.27	2.13	13.4
119412	1	2	1.1648	9874	1.33	0.23	1.86	15.5
119412	1	4	1.1847	9688	1.53	0.25	2.04	11.8
119412	2	1	1.1858	8961	2.22	0.34	2.19	13.2
119412	2	2	1.1671	12255	1.49	0.31	1.95	14.0
119412	2	3	1.1655	11207	1.33	0.23	1.96	12.2
119412	2	4	1.1591	10107	1.46	0.21	2.04	11.3
119412	3	1	1.1693	8855	1.52	0.25	1.92	15.2
119412	3	3	1.1754	11514	1.70	0.30	2.10	11.8
119412	3	5	1.1866	9864	2.04	0.31	2.27	10.8
119412	4	2	1.1840	10584	1.67	0.29	2.05	12.9
119412	4	4	1.1874	10031	1.55	0.31	2.02	12.6
119412	4	5	1.1612	11041	1.46	0.23	2.06	10.9
119412	5	1	1.1782	10909	1.20	0.22	1.94	11.3
119412	5	2	1.1701	10049	1.39	0.24	1.95	13.0
119412	5	4	1.1932	9774	1.82	0.32	2.08	13.1
119412	5	5	1.1710	12038	1.13	0.22	1.93	11.1
119413	1	1	1.1963	9147	1.54	0.25	2.10	10.6
119413	1	2	1.1826	9248	1.79	0.26	2.18	10.8
119413	1	3	1.1605	10529	1.45	0.20	2.01	12.1
119413	1	4	1.1931	10802	1.65	0.30	2.02	13.4
119413	2	4	1.1655	10198	1.13	0.20	1.82	14.4
119413	3	3	1.1607	13983	1.31	0.22	2.08	9.4
119413	3	5	1.1896	11285	1.45	0.26	2.08	10.5
119413	4	3	1.1681	10381	1.39	0.24	1.94	13.4
119413	5	2	1.1685	11941	1.54	0.24	2.07	11.4
119415	1	1	1.1956	9764	1.77	0.26	2.07	12.9

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119415	1	2	1.2227	9047	2.28	0.34	2.31	11.3
119415	1	3	1.1915	9811	2.21	0.29	2.27	11.7
119415	2	3	1.1674	8488	1.35	0.25	1.89	14.5
119415	2	4	1.1627	8549	1.42	0.23	1.96	13.1
119415	2	5	1.1615	8624	1.45	0.18	2.06	10.9
119415	3	1	1.1640	10414	0.96	0.18	1.87	10.8
119415	3	2	1.1882	7688	1.94	0.33	2.20	11.5
119415	3	3	1.1908	7778	2.68	0.37	2.28	13.9
119415	3	4	1.1573	11010	1.44	0.25	1.94	13.7
119415	3	5	1.1531	11868	1.46	0.22	2.13	9.6
119415	4	1	1.1670	11075	0.99	0.19	1.69	18.9
119415	4	2	1.1933	7937	2.02	0.34	2.07	14.8
119415	4	3	1.1591	11736	1.21	0.21	1.88	13.1
119415	4	4	1.1860	7668	2.46	0.36	2.18	15.0
119415	4	5	1.1592	11670	1.43	0.21	2.09	10.1
119415	5	1	1.1936	8590	1.92	0.32	2.02	15.6
119415	5	3	1.1917	8748	2.58	0.38	2.29	13.3
119417	1	1	1.1539	10910	0.84	0.14	1.72	14.1
119417	1	2	1.1602	11338	1.26	0.20	1.94	12.1
119417	1	3	1.1818	10327	1.32	0.23	1.99	11.4
119417	1	4	1.1591	11183	1.40	0.19	2.14	9.1
119417	1	5	1.1906	11069	1.90	0.31	2.31	9.5
119417	2	1	1.1701	9957	1.24	0.24	1.92	12.3
119417	2	2	1.1619	9907	1.38	0.25	1.97	12.4
119417	2	3	1.1571	9905	1.53	0.25	2.13	10.1
119417	2	4	1.1438	6252	1.04	0.17	1.81	13.6
119417	2	5	1.1642	8629	1.28	0.20	1.96	11.7
119417	3	1	1.1874	9671	1.58	0.29	2.13	10.4
119417	3	2	1.1964	9177	2.19	0.35	2.16	13.8
119417	3	3	1.1836	10144	2.26	0.36	2.32	11.2
119417	3	4	1.1621	9573	0.98	0.18	1.86	11.1
119417	3	5	1.1642	9064	1.22	0.21	1.90	12.6
119417	4	3	1.1864	10177	1.83	0.33	2.04	14.1
119417	5	1	1.2061	9617	1.66	0.35	1.80	22.2
119417	5	3	1.1914	9441	1.82	0.30	2.00	15.4
119417	5	5	1.1779	9785	1.99	0.32	2.36	9.2
119418	1	1	1.2195	10425	1.94	0.33	2.27	10.2
119418	2	1	1.1606	9209	1.45	0.21	2.12	9.8
119418	2	2	1.1942	7911	1.54	0.26	2.25	8.4
119418	2	5	1.1961	7830	1.93	0.26	2.22	11.0
119418	3	1	1.1633	8804	1.35	0.19	1.90	14.1
119418	3	2	1.1907	8434	1.47	0.28	2.09	10.4

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119418	4	1	1.1858	9003	1.98	0.32	1.92	19.5
119418	4	2	1.1952	9330	1.53	0.28	2.05	11.8
119418	4	4	1.1917	8672	1.47	0.26	2.06	11.1
119418	5	3	1.1944	7699	1.96	0.33	2.01	16.2
119418	5	4	1.1882	8584	2.12	0.32	2.26	11.3
119419	1	2	1.1573	8583	0.88	0.16	1.81	11.4
119419	1	4	1.1555	8509	1.04	0.16	1.89	11.2
119419	2	1	1.1582	11204	0.89	0.17	1.86	10.2
119419	2	2	1.1591	10441	1.13	0.20	1.99	9.8
119419	2	3	1.1607	9770	1.01	0.19	1.92	10.1
119419	2	4	1.1574	10899	1.34	0.20	2.14	8.7
119419	2	5	1.1604	9329	1.15	0.18	2.02	9.3
119419	3	2	1.2194	8812	2.46	0.47	2.24	13.6
119419	4	1	1.1640	8379	1.46	0.22	2.10	10.2
119419	4	2	1.1820	8633	1.49	0.29	2.16	9.4
119419	4	3	1.1665	9769	1.62	0.25	2.26	8.7
119419	5	1	1.1882	9655	1.37	0.27	1.97	12.2
119419	5	3	1.1640	9810	0.97	0.19	1.72	16.6
119421	1	1	1.1705	10398	0.84	0.12	1.77	12.2
119421	1	2	1.1624	9835	1.24	0.22	1.86	14.3
119421	1	3	1.1632	10462	1.22	0.22	1.96	11.2
119421	1	4	1.1662	9700	1.57	0.25	2.10	10.8
119421	1	5	1.1604	10581	1.37	0.23	2.04	10.7
119421	3	3	1.1711	10580	1.07	0.22	1.82	13.5
119421	3	4	1.1633	10629	1.39	0.27	1.83	17.2
119421	3	5	1.1566	10907	1.37	0.25	1.96	12.5
119421	4	1	1.1683	8860	1.26	0.24	1.70	22.7
119421	4	2	1.1568	8927	1.42	0.24	1.82	18.1
119421	4	3	1.1693	11915	1.35	0.29	1.81	17.5
119421	4	4	1.1613	10022	0.99	0.22	1.71	17.7
119421	4	5	1.1576	11739	1.34	0.27	1.77	19.4
119422	1	1	1.1897	8328	1.55	0.27	1.92	15.6
119422	1	2	1.1971	8117	2.12	0.31	2.12	14.2
119422	1	3	1.1835	9572	1.43	0.27	1.81	18.7
119422	1	4	1.1850	7944	2.13	0.29	2.14	13.9
119422	1	5	1.1977	9326	2.17	0.36	2.09	15.4
119422	2	1	1.1575	11830	0.92	0.18	1.85	10.7
119422	2	2	1.1625	11219	1.17	0.22	1.91	12.1
119422	2	3	1.1672	11143	1.52	0.25	1.98	13.4
119422	2	4	1.1738	9001	1.35	0.26	1.84	16.3
119422	2	5	1.1873	11547	1.82	0.31	2.21	10.5
119422	3	1	1.1740	8158	1.24	0.24	1.80	16.8

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119422	3	2	1.1644	8370	1.24	0.21	1.85	14.6
119422	3	3	1.1582	8457	1.41	0.22	1.90	14.6
119422	3	4	1.1617	10306	0.99	0.19	1.81	12.9
119422	3	5	1.1600	11231	1.08	0.19	1.86	12.6
119422	4	1	1.2073	8686	1.71	0.33	1.80	22.6
119422	4	2	1.1655	9479	1.10	0.19	1.76	16.6
119422	4	3	1.1955	7382	1.57	0.30	1.87	17.6
119422	4	4	1.1634	11465	1.31	0.22	1.84	16.0
119423	1	1	1.1923	9185	2.33	0.36	2.12	15.7
119423	2	1	1.1930	9333	2.24	0.33	2.21	12.9
119423	2	2	1.2198	9146	2.35	0.37	2.22	13.3
119423	3	1	1.1666	8472	1.05	0.19	1.76	15.6
119423	3	2	1.1634	10436	1.42	0.22	1.95	13.3
119423	4	1	1.2148	9486	3.09	0.48	2.16	19.5
119423	4	2	1.1994	7230	2.09	0.36	2.00	17.4
119423	4	4	1.1580	9795	1.22	0.23	1.82	15.6
119423	4	5	1.1596	9901	1.35	0.22	1.89	14.3
119423	5	3	1.1960	7318	1.66	0.33	1.85	19.5
119423	5	4	1.1889	7812	1.92	0.33	1.91	19.4
119423	5	5	1.1904	8342	2.44	0.39	2.16	15.3
119424	2	1	1.2220	8605	2.18	0.37	2.18	13.3
119424	2	4	1.1705	8426	1.04	0.19	1.91	10.6
119424	2	5	1.1645	8592	1.13	0.19	1.98	10.0
119424	3	1	1.1674	9000	0.97	0.18	1.84	11.8
119424	3	2	1.1678	9483	1.16	0.20	2.06	8.6
119424	3	3	1.1609	9964	1.19	0.18	2.13	7.9
119424	3	4	1.1949	10017	1.42	0.27	2.09	10.0
119424	4	3	1.1648	8892	1.29	0.20	2.14	8.3
119424	5	1	1.1715	9612	1.01	0.20	1.78	14.5
119424	5	2	1.1832	9746	1.68	0.28	2.27	8.9
119499	1	1	1.1637	10014	0.93	0.17	1.76	14.1
119499	1	3	1.1592	10350	1.13	0.18	1.73	18.5
119499	1	5	1.1886	7962	1.47	0.24	2.00	12.5
119499	2	2	1.1842	10197	1.50	0.29	2.04	11.5
119499	2	4	1.1838	10658	1.79	0.33	2.13	11.8
119499	2	5	1.1614	12477	0.92	0.18	1.91	9.5
119499	3	1	1.1641	11931	1.39	0.23	1.68	26.7
119499	3	2	1.1859	8511	2.49	0.37	2.13	16.3
119499	3	4	1.1937	10946	1.55	0.31	1.99	13.2
119499	4	3	1.1634	10448	0.89	0.18	1.73	14.4
119499	4	4	1.1576	10345	1.12	0.21	1.77	16.4
119499	4	5	1.1602	10185	1.29	0.21	1.94	12.2

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119499	5	1	1.1569	8051	0.96	0.17	1.65	21.1
119499	5	2	1.1643	8849	1.38	0.23	1.86	15.9
119499	5	3	1.1614	10118	0.95	0.19	1.68	18.3
119499	5	4	1.1393	7873	0.60	0.09	1.52	22.8
119499	5	5	1.1515	12823	1.09	0.19	1.82	13.9
119500	1	1	1.1529	9873	1.01	0.12	1.84	12.2
119500	1	2	1.1783	7280	1.58	0.21	1.91	16.0
119500	1	3	1.1828	7418	2.20	0.30	2.10	15.3
119500	1	4	1.1590	8961	0.90	0.15	1.79	12.3
119500	1	5	1.1591	9247	1.17	0.19	1.89	12.4
119500	2	2	1.1915	10865	2.51	0.40	2.06	18.7
119500	2	4	1.1793	8576	1.41	0.28	1.85	16.4
119500	2	5	1.1644	12120	1.12	0.19	1.73	18.4
119500	3	2	1.1933	12510	2.36	0.46	2.14	15.4
119500	3	5	1.1938	11160	2.40	0.37	2.20	14.2
119500	4	1	1.1578	9286	0.96	0.18	2.10	6.7
119500	4	2	1.1578	8856	1.29	0.22	1.76	19.6
119500	4	3	1.1517	8854	1.23	0.19	1.84	14.9
119500	4	4	1.1642	10232	0.94	0.19	1.72	16.2
119500	4	5	1.1562	10902	0.96	0.18	1.71	16.9
119500	5	1	1.1609	9246	1.36	0.27	1.65	29.9
119500	5	2	1.1493	9048	0.79	0.14	1.62	19.0
119500	5	3	1.1500	10063	1.29	0.22	1.73	21.4
119500	5	4	1.1862	9314	1.70	0.33	1.88	18.4
119500	5	5	1.1906	9062	2.03	0.37	1.92	20.5
119501	1	1	1.1569	9971	1.34	0.21	1.90	14.1
119501	1	3	1.1780	7823	1.96	0.31	1.99	16.8
119501	1	4	1.1820	8292	2.10	0.27	2.13	13.9
119501	1	5	1.1410	4779	0.67	0.08	1.71	12.0
119501	2	2	1.1898	8599	1.91	0.32	2.11	13.0
119501	2	3	1.1661	8770	1.38	0.23	1.79	19.1
119501	2	4	1.1825	9582	2.25	0.34	2.06	17.0
119501	2	5	1.1840	9048	1.83	0.29	2.02	14.7
119501	3	3	1.1776	8954	2.41	0.37	1.99	20.9
119501	4	1	1.1483	12142	1.02	0.18	1.81	13.5
119501	4	2	1.1300	5119	0.63	0.07	1.68	12.1
119501	4	3	1.1682	4998	1.68	0.26	1.85	19.8
119501	4	5	1.1542	4259	1.53	0.18	1.84	18.6
119501	5	1	1.1776	10380	2.28	0.35	2.14	14.7
119501	5	2	1.1821	8668	1.38	0.26	1.94	13.1
119502	1	2	1.1719	8254	1.90	0.34	2.03	15.0
119502	1	3	1.1788	8757	2.16	0.36	2.13	14.4

LIBID	R	C	refractive index	thickness, Angstroms	elastic modulus, GPa	hardness, GPa	dielectric constant	Eo', GPa
119502	1	4	1.1592	5487	0.75	0.13	1.84	9.1
119502	1	5	1.1784	12045	1.96	0.31	2.05	14.8
119502	3	2	1.2178	7201	3.41	0.53	2.22	19.3
119502	3	4	1.2102	8539	2.61	0.48	2.23	14.7
119502	3	5	1.2034	9722	2.22	0.42	2.05	17.0
119502	4	1	1.1896	11420	2.43	0.39	2.17	15.0
119502	4	2	1.1822	8466	1.47	0.28	1.92	14.6
119502	5	2	1.2252	6972	3.12	0.56	2.23	17.5

Examples 1 through 8: Preparation of Spin-Coated Films Using TEOS or poly-TEOS as Hydrophilic Silica Source

[00106] Spin-coated films were prepared to illustrate that the results could be obtained for other manufacturing methods. In the following examples 1 through 8, a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica sources were added to a polypropylene bottle that also contained one or more solvents. The amount and identity of each chemical reagent added to the mixture are provided in Table IVa. The initial mixture was aged under ambient conditions for 2 hours. Next, one or more porogens and water, were added to the mixture that was then agitated and aged for 5 minutes. Afterwards, nitric acid was added to the mixture to catalyze the hydrolysis of the silica sources. The mixture was agitated and aged for 5 minutes. Lastly, an ionic additive was added to mixture. Once all of the reagents have been added, the mixture was agitated for approximately 2-3 minutes to ensure that the mixture was homogeneous. The resulting solution was then aged for 12-24 hours at room temperature prior to spin coating. After aging, the solution was then filtered through a 0.2 μ m Teflon filter. Each of the chemical reagents within the mixture contained less than 1 ppm of metal impurities.

[00107] The solution was dispensed onto a low resistivity P type <100> Si wafer spinning at 500 rpm for 7 seconds to spread the formulation across the wafer and then accelerated to 1800 rpm for 35-40 seconds to evaporate the solvents and dry the film. The film formed during the spin coating process was then heated on a hot plate at 90°C for 90 seconds, 180°C for 90 seconds, and 400°C for 180 seconds in an air or nitrogen atmosphere to remove the porogen. The wafer was cooled under ambient conditions. The properties of each film are provided in Table V. Examples 1 through 8 reconfirm the array results of the effect of the carboxylate, the weight percent EO, and the pAcid values of the mixture have on the normalized wall elastic modulus.

Examples 9 through 11: Preparation of Spin-Coated Films Using TAS as Hydrophilic Silica Source

[00108] In the following examples 9 through 11, an initial solution, solution A, containing the hydrophilic silica source (TAS), water, and one or more solvents was prepared and agitated for about 1 hour to initiate hydrolysis and dissolve the silica source. The amount and identity of each reagent added to the solution are provided in Table IVb. The initial mixture was aged under ambient conditions for 12-24 hours. After solution A was aged, the solution was passed through a 0.2 μ m Teflon filter.

[00109] Next, solution B was prepared containing one or more hydrophobic silica sources, water, nitric acid, and 3.4 grams of solution A. The amount and identity of each reagent added to the solution are provided in Table IVb. Solution B was then agitated for 2-3 minutes and aged for about 1 hour. Afterwards, additional reagents were added to solution B in the following order: porogen dissolved in a solvent; a solvent; and the ionic additive TMAH to provide a mixture. Once all of the reagents have been added, the mixture is agitated for approximately 2-3 minutes to ensure that the mixture was homogeneous. The resulting mixture was then aged for 12-24 hours at room temperature prior to spin coating. After aging, the solution was then filtered through a 0.2 μ m Teflon filter.

[0100] The solution was dispensed onto a low resistivity P type <100> Si wafer spinning at 500 rpm for 7 seconds to spread the formulation across the wafer and then accelerated to 1800 rpm for 35-40 seconds to evaporate the solvents and dry the film. The film formed during the spin coating process was then heated on a hot plate at 90°C for 90 seconds, 180°C for 90 seconds, and 400°C for 180 seconds in an air or nitrogen atmosphere to remove the porogen. The wafer was cooled under ambient conditions. The properties of each film are provided in Table V. Examples 9 through 11 reconfirm the array results of the effect of the carboxylate, the weight percent EO, and the pAcid values of the mixture have on the normalized wall elastic modulus.

TABLE IVa: COMPOSITION OF SPIN COATED FILMS

Ex.	Hydrophilic Si Source (g)	Hydrophobic Si Source (g)	Solvent (g)	Porogen (g)	Water (g)	Nitric Acid (g)	TMAH (g)
1	6.0 TEOS	6.0 MTES	18.6 EEA; 19.1 PGMEA	3.2 L101	5.7	5.8 0.2 M	0.2 2.4 wt%
2	5.7 TEOS	5.7 MTES	23.2 PGPE; 9.3 DMF	2.9 L101	5.4	5.4 0.025 M	0.22 2.4 wt%
3	8.0 TEOS	8.5 MTAS	54.5 PGPE	4.0 L81	4.0	3.93 0.025 M	0.33 2.4 wt%
4	5.5 TEOS	7.1 MTAS	45.6 PGPE	3.2 X45	6.8	1.78 0.025 M	0.26 2.4 wt%
5	6.4 TEOS	6.4 MTES	36.0 PGPE	3.9 L101	3.8	7.0 .025 M	0.54 2.4 wt%
6	4.5 TEOS	8.8 MTAS	43.8 PGPE	4.0 L101	5.8	3.9 0.025 M	0.33 2.4 wt%
7	7.7 TEOS	7.7 MTES	21.7 EEA; 25.7 PGMEA	5.3 L101	4.1	4.1 0.2 M	0.34 2.4 wt%
8	3.8 poly-TEOS	8.7 MTES	45.7 PGPE	5.0 L81	5.9	3.4 0.2 M	0.42 2.4 wt%

Table IVb

Solution A				Solution B						
Ex	gram s TAS	grams water	solvent	grams sol'n A	grams MTAS	grams water	Grams 0.025 M HNO ₃	grams 21.9 wt% porogen in PGPE	grams PGPE	grams 1.2 wt% TMAH
9	2.5	0.8	9.3g PGPE	3.4	1.1	1.1	0.33	1.6 Triton X-45	5.6	0.06
10	7.4	4.5	25.5g PGPE	3.4	1.1	1.1	0.33	2.0 Tergitol 15-S-5	3.9	0.06
11	9.0	5.0	16.0g IPA	3.4	1.1	0.0	0.33	2.2 Tergitol 15-S-5	0.0	0.06

Table V: Properties of Spin-Coated Films

Ex.	Silicate	Surfactant	Wt % EO	PAcid	k	E(GPa)	FOM
1	TEOS/MTES	L101	10	1.8	2.09	2.12	15.1
2	TEOS/MTES	L101	10	2.9	2.09	2.23	15.6
3	TEOS/MTAS	L81	10	3.9	2.09	2.01	14.0
4	TEOS/MTAS	X-45	52	5.9	2.34	3.2	15.1
5	TEOS/MTES	L101	10	3.4	1.92	1.46	14.5
6	TEOS/MTAS	L101	10	3.9	1.77	1.43	20.8
7	TEOS/MTES	L101	10	2.0	2.17	2.6	16.1
8	Poly- TEOS/MTES	L81	10	2.1	1.86	1.3	14.7
9	TAS/MTAS	X-45	52	8.5	2.13	2.8	18.5
10	TAS/MTAS	15-S-5	52	8.6	1.93	2.0	19.7
11	TAS/MTAS	15-S-5	52	8.8	2.08	2.32	15.8

[0101] While the invention has been described in detail and with reference to specific examples thereof, it will be apparent to one skilled in the art that various changes and modifications can be made therein without departing from the spirit and scope thereof.

3. Scope of Claims for patent

1. A mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less, the mixture comprising:

an at least one silica source;

an at least one porogen;

a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof; and

an ionic additive;

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture.

2. The mixture of claim 1 wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 75 weight percent ethylene oxide groups.

3. The mixture of claim 2 wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 55 weight percent ethylene oxide groups.

4. The mixture of claim 1 wherein the weight ratio of weight of porogen to the weight of porogen and weight of SiO_2 ranges from 0.9 to 0.1.

5. The mixture of claim 1 wherein the at least one silica source comprises at least one carboxylic acid ester bonded to the Si atom.

6. The mixture of claim 1 wherein the at least one silica source is selected from the group of compounds represented by the following formulas:

i. $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$, wherein R is independently a

hydrogen atom, a fluorine atom, or a monovalent organic group;

R^1 is independently a monovalent organic group; and a is an integer of 1 or 2;

ii. $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$, where R^2 is independently a monovalent organic group;

iii. $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-(\text{R}^7)\text{-Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$, wherein R^3 and R^6 are independently a hydrogen atom, a fluorine atom, or a

monovalent organic group, R⁴ and R⁵ are independently a monovalent organic group; b and c may be the same or different and each is a number of 0 to 2; R⁷ is an oxygen atom, a phenylene group, or a group represented by -(CH₂)_n-, wherein n is an integer of 1 to 6; or combinations thereof.

7. A process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less, the process comprising:

providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising:

an at least one silica source;

a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof; and

an at least one porogen comprising from about 5 weight percent to about 75 weight percent ethylene oxide groups;

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture;

depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and

curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

8. The process of claim 7 wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 55 weight percent ethylene oxide groups.

9. The process of claim 7 wherein the temperature of the curing step is 450°C or less.

10. The process of claim 7 wherein the time of the curing step is 30 minutes or less.

11. The process of claim 7 wherein the mixture further comprises an ionic additive.

12. The process of claim 7 wherein the at least one silica source comprises at least one carboxylic acid ester bonded to the Si atom.

13. The performance film formed by the process of claim 12.
14. The performance film of claim 13 wherein the normalized wall elastic modulus is 16 GPa or greater.
15. The semiconductor device comprising the performance film of claim 14.
16. A mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less comprising:
 - an at least one silica source;
 - an at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 75 weight percent ethylene oxide groups; and
 - a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof;

wherein the at least one chemical reagent has a metal impurity level below 1 ppm.
17. The mixture of claim 16 wherein the at least one silica source comprises at least one carboxylic acid ester bonded to a Si atom.
18. The mixture of claim 16 wherein the at least one porogen comprises from about 5 weight percent to about 55 weight percent ethylene oxide groups.
19. The mixture of claim 16 wherein the at least one porogen comprises a non-ionic surfactant.
20. The mixture of claim 16 wherein the pAcid value of the mixture ranges from about 2.2 to about 9.
21. A mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less, the mixture comprising:
 - an at least one silica source;
 - an at least one porogen; and
 - a strong acid catalyst in an amount sufficient to adjust a pAcid value of the mixture to a range of from about 2.2 to about 9.

22. The mixture of claim 21 wherein the mixture further comprises a carboxylate selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylate anion, a carboxylic acid ester, or combinations thereof.

23. The mixture of claim 22 wherein the at least one silica source comprises at least one carboxylic acid ester bonded to a Si atom.

24. The mixture of claim 21 wherein the at least one chemical reagent has a metal impurity level below 1 ppm.

25. The mixture of claim 24 further comprising an ionic additive.

26. A mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less, the mixture comprising:

an at least one silica source;

an at least one porogen wherein the at least one porogen comprises about 75 weight percent or less of ethylene oxide groups; and

an ionic additive;

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture.

27. A mixture of an at least one chemical reagent for producing a performance material having a dielectric constant of about 3.7 or less, the mixture comprising:

an at least one silica source; and

an at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 to about 75 weight percent of ethylene oxide groups

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the at least one chemical reagent is purified prior to adding to the mixture.

28. A process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less, the process comprising:

providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising an at least one silica source, an at least one porogen, and about 5000 ppm or less of an ionic additive;

depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and
curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film;

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then the step of purifying the at least one chemical reagent is conducted prior to adding the at least one chemical reagent to the mixture.

29. The process of claim 28 wherein the purifying step comprises contacting the at least one chemical reagent with an at least one ion exchange compound.

30. The process of claim 29 wherein the at least one chemical reagent is passed through an at least one ion exchange column comprising the at least one ion exchange compound.

31. The process of claim 28 wherein the purifying step comprises:

dissolving the at least one chemical reagent in a solvent to provide a solution;
passing the solution through an at least one ion exchange column comprising an at least one ion exchange compound to provide an effluent; and
removing the solvent from the effluent to provide at least one purified chemical reagent.

32. The process of claim 31 wherein the removing step comprises rotovapping the effluent.

33. The process of claim 31 wherein the removing step is conducted under vacuum pressure and at a temperature that is within about 20°C of the boiling point of the solvent.

34. A process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less, the process comprising:

providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising:
an at least one silica source; and

an at least one porogen wherein the at least one porogen comprises from about 5 to about 75 weight percent of ethylene oxide groups

provided that if the at least one chemical reagent has a metal impurity level of 1 ppm or greater then a step of purifying the at least one chemical reagent is conducted prior to adding the at least one chemical reagent to the mixture;

depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and

curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

35. The process of claim 34 wherein the mixture further comprises an ionic additive.

36. The performance film formed by the process of claim 34.

37. The semiconductor device comprising the performance film of claim 36.

38. A process for forming a performance film having a dielectric constant of 3.7 or less, the process comprising:

providing a mixture of an at least one chemical reagent comprising:

an at least one silica source;

an at least one porogen; and

a strong acid catalyst in an amount sufficient to adjust a pAcid value of the mixture to a range of from about 2.2 to about 9;

depositing the mixture onto a substrate to form a coated substrate; and

curing the coated substrate to one or more temperatures and for a time sufficient to form said performance film.

39. The process of claim 38 wherein the at least one chemical reagent has a metal impurity level below 1 ppm.

40. The process of claim 39 wherein the mixture further comprises an ionic additive.

41. The process of claim 38 wherein the providing step comprises:

decreasing the pAcid value of the mixture to a range of from about 1 to about 2.2 to at least partially hydrolyze the at least one silica source; and

increasing the pAcid value of the mixture to a range of from about 2.2 to about 9 to at least partially condense the at least one silica source.

42. The process of claim 38 wherein the providing step comprises:

preparing a first solution comprising the at least one silica source, water, and an at least one solvent wherein the at least one silica source is at least partially hydrolyzed;

preparing a second solution comprising the at least one silica source, water, the strong acid catalyst, and at least a portion of the first solution wherein the strong acid catalyst is dissolved in water;

adding the at least one porogen and an ionic additive to the second solution to form the mixture wherein the at least one porogen is optionally dissolved in the solvent.

43. The performance film formed by the process of claim 38.

44. The performance film of claim 43 wherein the normalized wall elastic modulus is 16 GPa or greater.

45. The semiconductor device comprising the performance film of claim 44.

46. The process of claim 38 wherein the providing step comprises:

preparing a first solution comprising an at least one solvent and the at least one silica source;

preparing a second solution comprising the at least one porogen and at least a portion of the first solution wherein the at least one porogen is optionally dissolved in an at least one solvent;

adding water to the second solution to provide a third solution;

adding the strong acid catalyst to the third solution wherein the strong acid catalyst is dissolved in water prior to adding to form a fourth solution;

adding the ionic additive to the fourth solution to form the mixture wherein the ionic additive comprises a strong base and is dissolved in water prior to the third adding step.

1. Abstract

Low dielectric materials and films comprising same have been identified for improved performance when used as performance materials, for example, in interlevel dielectrics integrated circuits as well as methods for making same. In one aspect of the present invention, the performance of the dielectric material may be improved by controlling the weight percentage of ethylene oxide groups in the at least one porogen.

2. Representative Drawing

None

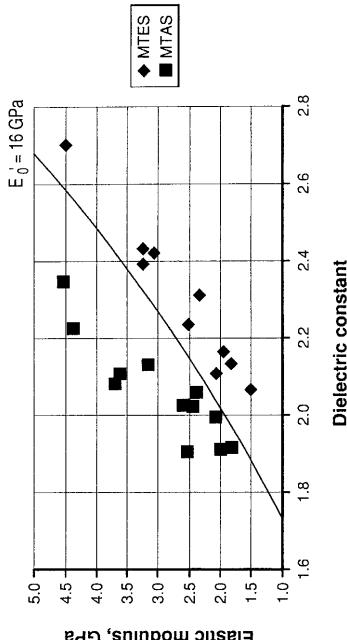


FIG. 1a

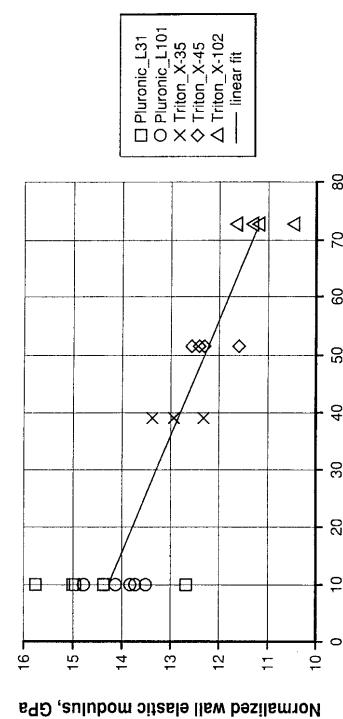


FIG. 1b

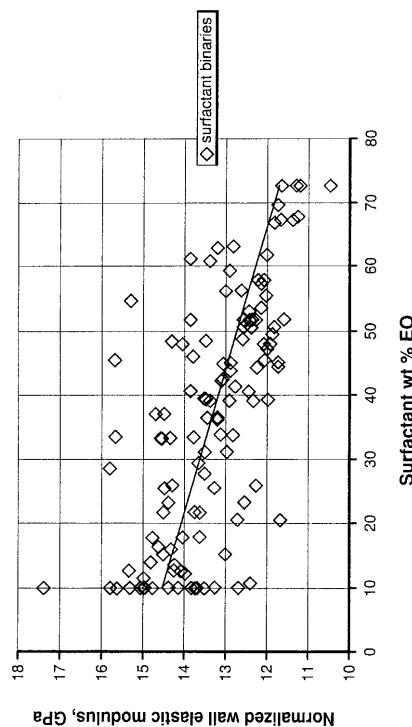


FIG. 2

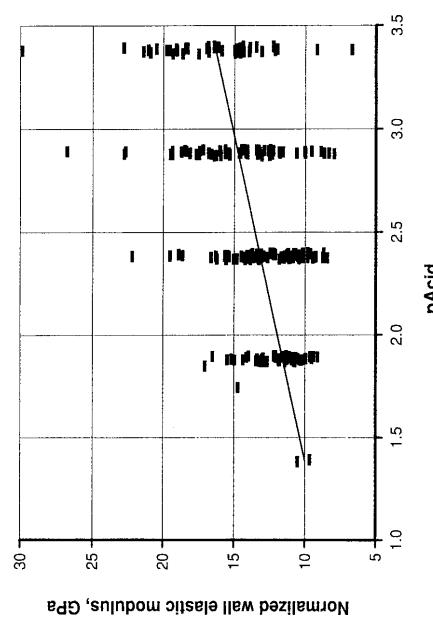


FIG. 3