



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 475 T2** 2008.02.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 376 671 B1**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 21/316** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 475.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 012 119.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.02.2008**

(30) Unionspriorität:

384321 P	30.05.2002	US
638942	20.05.2003	US

(73) Patentinhaber:

**Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.,
US**

(74) Vertreter:

Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**Peterson, Brian Keith, Fogelsville, PA 18051, US;
Kirner, John Francis, Orefield, PA 18069, US;
Weigel, Scott Jeffrey, Allentown, PA 18104, US;
MacDougall, James Edward, New Tripoli, PA
18066, US; Deis, Deis Thomas Allen, deceased,
US; Braymer, Thomas Albert, Allentown, PA
18103, US; Campbell, Keith Douglas, Slatington,
PA 18080, US; Devenney, Martin, Mountain View,
CA 94040, US; Ramberg, C. Eric, San Jose, CA
95117, US; Chondroudīs, Konstantinos,
Sunnyvale, CA 94086, US; Cendak, Keith, Millbrae,
CA 94030, US**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzungen für die Herstellung von Materialien niedriger Dielektrizitätskonstante**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Material, das beispielsweise zur Verwendung in elektronischen Geräten geeignet ist. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung zur Herstellung eines niedrigdielektrischen Leistungsmaterials mit geringer dielektrischer Leistung oder einen Film, der dieses umfasst, mit einem verbesserten Elastizitätsmodul und einer niedrigen Dielektrizitätskonstante.

[0002] In der Mikroelektronikindustrie ist man beständig bestrebt, die Schaltkreisdichte in integrierten Mehrschicht-Schaltkreiseinheiten, wie Speicher- und Logikchips, zu steigern, um die Betriebsgeschwindigkeit zu verbessern und den Energieverbrauch herabzusetzen. Um weiterhin die Größe von Bauelementen auf integrierten Schaltkreisen herabzusetzen, ist es notwendig geworden, Isolatoren mit einer geringen Dielektrizitätskonstante zu verwenden, um die Widerstands-Kapazitäts("RC")-Zeitverzögerung der Verbindungsmetallisierung herabzusetzen und um das kapazitive Übersprechen zwischen den verschiedenen Metallisierungsebenen zu verhindern. Solche Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante sind für dielektrische Prämetall-dielektrika-Schichten und Zwischenschichtdielektrika-Schichten wünschenswert.

[0003] Typische dielektrische Materialien für Bauelemente mit einer Linienbreite von 180 nm sind Materialien mit einer Dielektrizitätskonstante zwischen etwa 3,8 und 4,2. Mit abnehmender Linienbreite sollte die Dielektrizitätskonstante ebenfalls abnehmen. Beispielsweise erfordern Bauelemente mit einer Linienbreite von 130 nm Materialien mit einer Dielektrizitätskonstante zwischen etwa 2,5 und 3,0. Materialien mit einer extrem niedrigen Dielektrizitätskonstante ("ELK") besitzen im Allgemeinen eine Dielektrizitätskonstante zwischen etwa 2,0 und 2,5. Bauelemente mit einer Linienbreite von 90 nm erfordern Materialien mit Dielektrizitätskonstanten von weniger als 2,4. Gemäß International Technology roadmap for Semiconductors (ITRS) Interconnect Roadmap 2001 betragen die projektierten Dielektrizitätskonstanten-Anforderungen für Zwischenschicht-Metallisolatoren weniger als 2,1 für den 65-nm-Knoten, weniger als 1,9 für den 45-nm-Knoten, weniger als 1,7 für den 32-nm-Knoten und weniger als 1,6 für den 22-nm-Knoten.

[0004] Eine Anzahl von Verfahren wird bereits zur Herstellung von Filmen mit niedriger Dielektrizitätskonstante verwendet. Chemische Aufdampf(CVD)- und Dielektrikum-Spin-On(SOD)-Verfahren werden typischerweise zur Herstellung von Dünnschichten isolierender Schichten verwendet. Weitere Hybridverfahren sind ebenfalls bekannt, wie CVD von Flüssigpolymervorläufern und Transportpolymerisations-CVD. Eine breite Vielzahl von Low- κ -Materialien, die durch diese Techniken abgeschieden werden, werden im Allgemeinen in Kategorien eingeteilt, wie rein anorganische Materialien, keramische Materialien, Materialien auf der Basis von Siliciumdioxid, rein organische Materialien oder anorganisch-organische Hybride. Gleichermaßen wurde eine Vielzahl von Verfahren zum Härten dieser Materialien, zur Zersetzung und/oder Entfernung flüchtiger Komponenten und im Wesentlichen zum Vernetzen der Filme eingesetzt, wie Erwärmen, Behandeln der Materialien mit Plasmas, Elektronenstrahlen oder UV-Strahlung.

[0005] Da die Dielektrizitätskonstante von Luft nominal 1,0 beträgt, kann ein Ansatz zur Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante eines Materials im Einbringen von Porosität bestehen. Porosität wird in Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante auf eine Vielzahl unterschiedlicher Weisen eingebracht. Ein dielektrischer Film kann, wenn er porös gemacht wurde, niedrigere Dielektrizitätskonstanten im Vergleich zu einem dichten Film aufweisen, allerdings nimmt der Elastizitätsmodul des Films im Allgemeinen mit zunehmender Porosität ab. Folglich kann es aufgrund des Zielkonflikts von Dielektrizitätskonstante und Elastizitätsmodul unpraktisch sein, diese Zusammensetzungen mit niedriger Dielektrizitätskonstante zu verwenden.

[0006] Die Dielektrizitätskonstante (κ) eines Materials kann im Allgemeinen nicht ohne eine nachfolgende Minderung der mechanischen Eigenschaften, d. h. Modul, Härte etc. des Materials, herabgesetzt werden. Mechanische Festigkeit wird für spätere Verfahrensschritte, wie Ätzen, CMP ("Chemical Mechanical Planarization") und Abscheidung zusätzlicher Schichten, wie Diffusionsbarrieren für Kupfer, Kupfermetall ("Cu") und Deckschichten auf dem Produkt benötigt. Bei einigen dieser Verfahren kann Temperaturwechsel von Mehrschichten Belastungen aufgrund des nicht zusammenpassenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den verschiedenen Materialien bewirken und dadurch Rissbildung oder Schichtspaltung hervorrufen. Oberflächenplanarität ist ebenfalls erforderlich und kann durch Kontrollieren der Verfahrensparameter, wie diejenigen während des Filmbildungsverfahrens, und auch durch CMP erhalten werden. Mechanische Integrität oder Steifheit, Kompressions- und Scherfestigkeit können zum Überstehen des CMP besonders wichtig sein. Es wurde festgestellt, dass die Fähigkeit zum Überdauern des CMP mit dem Elastizitäts- oder Young-Modul des Materials, zusammen mit anderen Faktoren, einschließlich von Polierparametern, wie Anpressdruck und

Scheibendrehzahl, korreliert sein kann. Siehe beispielsweise 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. Diese mechanischen Eigenschaften sind auch beim Verpacken des Endproduktes von Bedeutung.

[0007] Eine weitere Überlegung bei der Herstellung von Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante und des resultierenden Filmes ist das Niveau an Metall-Verunreinigungen, die in dem Material vorhanden sind. Damit ein Film mit niedriger Dielektrizitätskonstante zur Fertigung integrierter Schaltkreise(IC) geeignet ist, ist es wünschenswert, dass der Film ein kontrolliertes Niveau an Verunreinigungen aufweist. Mit anderen Worten sollte der Film unter Verwendung von Bestandteilen abgeschieden werden, die möglichst geringe Niveaus an nichtflüchtigen Verunreinigungen aufweisen, die in Isolierfilmen auf Siliciumoxidbasis in mikroelektronischen Bausteinen schädlich sein können. In der Mikroelektronik-Industrie ist es hinreichend bekannt, dass Alkalimetallionen, wie Natrium und Kalium, aus Siliciumdioxidfilmen, die als Metalloxid-Halbleiter("MOS")-Transistorsolatoren und als Mehrschichtzwischenstufungsisolatoren verwendet werden, ausgeschlossen sein sollten. Diese positiv geladenen Ionen könnten bei Exposition gegenüber elektrischen Feldern mobil werden und könnten aus der Filmgrenzfläche mit positiver Vorspannung in Richtung der Filmgrenzfläche mit negativer Vorspannung abwandern, was zu Kapazitäts-Spannungsverschiebungen führt.

[0008] Einige im Handel erhältliche chemische Reagenzien, die bei der Herstellung von Filmen mit niedriger Dielektrizitätskonstante verwendet werden, enthalten Alkalimetallverunreinigungen. Diese Verunreinigungen können aus Restniveaus des Katalysators herrühren, der bei der Herstellung der chemischen Vorläuferreagenzien verwendet wurde. Verhältnisse von 0,005-0,05 : 1 Mol NaOH, KOH oder NaOCH₃ zu Alkohol werden häufig bei der Basen-katalysierten Ethoxylierung von aliphatischen Alkoholen, Alkylphenolen und Fettsäuren verwendet. Siehe z. B. Lynn et al., "Surfactants", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1997). Beispielsweise kann die Verwendung von 0,005 Mol NaOH pro Mol Alkohol bei der Herstellung von TRITON™ X-114, ein Alkylphenoethoxylat mit im Durchschnitt 7,5 Mol Ethoxylat pro Mol Alkohol, zu 214 ppm Natrium im Endprodukt führen. Solche Konzentrationen an katalytischen Restverunreinigungen besitzen oft nur geringe Konsequenzen bei den typischen Anwendungen dieser Chemikalien, da das Tensid oft in derartig geringen Konzentrationen verwendet wird, dass die katalytischen Verunreinigungen, die durch das Tensid mitgebracht werden, in der fertigen Formulierung insignifikant werden. Ein Polymer, wie Polyethylenglycol (PEG), kann unter Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme, in Abhängigkeit von dem gewünschten Molekulargewicht, hergestellt werden. Für ein Molekulargewicht unter 20 000 werden Basen oder die Na⁺- oder K⁺-Alkoxide von Methanol oder Butanol als Katalysator verwendet. Siehe beispielsweise Glass, J. E. "Water-Soluble Polymers", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1988). Lösungsmittel, wie Tenside, können ebenfalls katalytische Restverunreinigungen enthalten. Beispielsweise ist die Bildung von Ethern, wie Propylenglycolpropylether (PGPE), durch die Umsetzung von Propylenoxid mit einem Alkohol, oft Basen-katalysiert, wenn hohe Selektivität für den primären Alkylether gegenüber dem sekundären Ether erwünscht ist, was zu Restverunreinigungen führen kann. Siehe beispielsweise Brown et al., "Glycols: Ethylen Glycol and Propylen Glycol", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ausg., John Wiley & Sons, N.Y., (1980), Bd. 11, S. 953. Eine weitere Quelle von Verunreinigungen kann von einer Unaufmerksamkeit im Detail herrühren, wie Verpacken oder Handhabung außerhalb eines Reinraums, da solche stringenten Reinheitsanforderungen für typische Anwendungen nicht notwendig sind.

[0009] Alkalimetallverunreinigungsspezifikationen für chemische Vorläuferlösungen für Anwendungen bei integrierten Schaltkreisen setzen typischerweise die zulässigen Verunreinigungsniveaus auf ungefähr 20 ppb maximal für jeden Typ von Alkalimetall und weniger als 50 ppb insgesamt fest. Um diesen Grenzen gerecht zu werden, können die Materialanbieter für die Mikroelektronik-Industrie die Tenside reinigen. Die Referenz EP 1 142 832, die dem Anmelder der vorliegenden Anmeldung zugesprochen ist, schildert, wie die dielektrischen und mechanischen Eigenschaften der resultierenden Filme durch die Reinigung von Tensiden, die als Porogene in dem Film-bildenden Gemisch verwendet werden, beeinträchtigt werden können. Die Referenz US 2002/0045693 schildert, wie die dielektrischen Eigenschaften der resultierenden Filme durch die Reinigung von Reagenzien beeinträchtigt werden können, auch wenn kein Tensid vorhanden ist.

[0010] Die folgenden Referenzen US-Pat. Nrn. 6 406 794, 6 329 017, 6 495 479, 6 126 733, US-Pat. App. Seriennr. 2002/0189495, EP 1123753, und Chem. Mater. 2001 13, 2762 und 1848 stellen verschiedene Zusammensetzungen bereit, die zum Bilden dielektrischer Filme verwendet werden, die chemische Reagenzien umfassen, wie mindestens eine Quelle für Silicium, ein Porogen und ein Lösungsmittel. Diese Referenzen offenbaren nicht die Reinigung der chemischen Reagenzien, insbesondere von Porogenen vor Zugabe zu der Zusammensetzung, um Alkalimetallverunreinigungen zu entfernen. Einige Referenzen, wie US-Pat. Nrn. 6 376 634 und 6 126 733 diskutieren das Reinigen der Reagenzien vor Zugabe zu der Zusammensetzung. Allerdings

kann, wie bereits erwähnt, in bestimmten Fällen das Reinigungsverfahren die Dielektrizitätskonstante und/oder die mechanischen Eigenschaften des Materials beeinträchtigen.

[0011] Demnach besteht auf dem Fachgebiet Bedarf daran, dass verbesserte dielektrische Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante und ausreichender mechanischer Festigkeit bereitgestellt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es auf dem Fachgebiet auch der Bereitstellung eines Mittels zur Korrelation von Dielektrizitätskonstante, Porosität und Elastizitätsmodul, um Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante zu identifizieren und zu entwickeln. Auf dem Fachgebiet bedarf es auch der Bereitstellung dielektrischer Materialien und Filme, die einen relativ geringen Metallgehalt aufweisen und doch die günstigen Eigenschaften, d. h. niedrigeres κ und höherer Modul beibehalten, die hohe Konzentrationen von Metallen verleihen können. Außerdem bedarf es auf dem Fachgebiet der Bereitstellung von Verfahren zur Herstellung von Filmen mit niedriger Dielektrizitätskonstante bei relativ niedrigen Temperaturen und relativ kurzen Zykluszeiten.

KURZZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung erfüllt einige, wenn nicht alle der Bedürfnisse auf dem Fachgebiet durch Bereitstellen von Leistungsmaterialien und -Filmen, die diese umfassen, vorzugsweise mit einer Dielektrizitätskonstante von 3,7 oder darunter und doch mit einer ausreichenden mechanischen Festigkeit.

[0013] Die Erfindung ist durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche definiert. Spezielle Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen definiert.

[0014] Diese und weitere Aspekte der Erfindung gehen aus der folgenden ausführlichen Beschreibung hervor.

KURZBESCHREIBUNG VON MEHREREN ANSICHTEN DER ZEICHNUNGEN

[0015] [Fig. 1](#) stellt einen Plot von Elastizitätsmodul vs. Dielektrizitätskonstante für erfindungsgemäße Materialien mit einem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von größer als 16 GPa und unter Verwendung von MTAS als hydrophobe Siliciumdioxidquelle, im Vergleich zu Materialien mit einem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von kleiner als 16 GPa und unter Verwendung von MIES als hydrophobe Siliciumdioxidquelle dar.

[0016] Die [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) erläutern die Auswirkung von Gewichtsprozent Ethylenoxidgruppen für einzelne Tenside bzw. für Tensidgemische auf den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul der erfindungsgemäßen Materialien.

[0017] [Fig. 3](#) stellt einen Plot von erfindungsgemäßen Materialien dar, der erläutert, dass höhere pAcid-Niveaus zu einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul führen können.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante und Filme, die diese einschließen. Die erfindungsgemäßen dielektrischen Materialien besitzen einen relativ niedrigen Metallgehalt und erlauben eine leichtere Herstellung im Vergleich zu anderen Materialien auf dem Fachgebiet. Die erfindungsgemäßen Materialien mit geringer Dielektrizitätskonstante und die erfindungsgemäßen Filme sind zur Verwendung als ein "Leistungsmaterial" geeignet. Der Begriff "Leistungsmaterial", wie hier verwendet, betrifft ein anorganisches Material, das zur Verwendung als Zwischenschicht-Dielektrikum (ILD) oder als ein mesopores Material auf der Basis von Silicium geeignet ist, das zur Verwendung in Halbleitern, bei der Halbleiterherstellung, in der Photonik, in mechanischen oder elektrischen Geräten in Nanomaßstab, bei Gastrennungen, bei Flüssigkeitstrennungen oder in chemischen Sensoren geeignet ist. Die Begriffe "auf der Basis von Silicium" und "auf der Basis von Siliciumdioxid" werden in der gesamten Beschreibung austauschbar verwendet.

[0019] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße dielektrische oder Leistungsmaterial verbesserte mechanische und andere Eigenschaften, als Ergebnis der Wahl des Gewichtsprozentsatzes an Ethylenoxid in dem Poren, aufweisen. Die Verbesserung in den Eigenschaften kann durch den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul (E_0) ausgedrückt werden. Die anhängige US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 10/158 511 diskutiert den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul (E_0) und seine Beziehung auf die Materialeigenschaften. Zwei gemessene Kenngrößen eines Materials mit niedriger Dielektrizitätskonstante, die Dielektrizitätskonstante und der Elastizitätsmodul, werden in einer Kenngröße, dem normalisierte Wand-Elastizitätsmodul (E_0), korreliert, der zur Identifizierung und Entwicklung verbesserter Materialien mit

niedriger Dielektrizitätskonstante verwendet werden kann. Verbesserte dielektrische Materialien sind Materialien mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante und dennoch mit einem ausreichend hohen Elastizitätsmodul, um den späteren Bearbeitungsschritten, wie Verpackungs- und CMP-Verfahren, stand zu halten. In diesem Zusammenhang gehören Materialien mit im Wesentlichen identischen normalisiertem Wand-Elastizitätsmodulwerten einer Familie von Materialien an, deren Dielektrizitätskonstante und Elastizitätsmodul durch Variation der Porosität eingestellt werden kann. Somit kann, sobald ein verbessertes dielektrisches Material identifiziert ist, d. h. eines mit einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul, die Ziel-Dielektrizitätskonstante durch Variation der Porosität erhalten werden.

[0020] Der Begriff "normalisierter Wand-Elastizitätsmodul", wie hier verwendet, ist der Wand-Elastizitätsmodul eines Materials, der auf eine Wand mit einer Dielektrizitätskonstante von 4,2, welches die Dielektrizitätskonstante eines dichten SiO₂ Oxidmaterials darstellt, normalisiert ist. Sobald die Dielektrizitätskonstante (κ) und der Elastizitätsmodul (E) eines Materials gemessen sind, kann der normalisierte Wand-Elastizitätsmodul (E_0') berechnet werden. Der E_0' des Materials wird unter Verwendung der Maxwell-Beziehung für Dielektrizitätsmischungen, angewandt auf poröse Materialien, des gemessenen Wertes für die Dielektrizitätskonstante (κ), eines Wand- κ SiO₂ von 4,2, des 2-d-Modell kreisförmiger Löcher für den Elastizitätsmodul von Day, ausgehend auf 3-d-zylindrische Poren, wobei der Modul senkrecht zu den Porenachsen gemessen wird, und des gemessenen Wertes für E berechnet. Obgleich die Herleitung des normalisierten Wand-Elastizitätsmoduls auf zylindrischen Poren in Ausdehnung des Modells von Day und der Kugeleinschlüsse in das Maxwell-Modell beruht, wird vorweggenommen, dass andere Typen und Formen von Porosität, d. h. nicht-zylindrische, offene Porosität, geschlossene Porosität etc. in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallen.

[0021] Ein Lunkerfraktionswert wird zunächst aus der Maxwell-Gleichung unter Verwendung der beobachteten Werte für κ des Materials und eines Wertes für die Wand, κ von 4,2, entsprechend der Dielektrizitätskonstante von dichtem, amorphem Siliciumdioxid, berechnet. Die Dielektrizitätskonstante des Materials beträgt vorzugsweise weniger als 4,2, da κ_{SiO_2} 4,2 ist. Die Maxwell-Gleichung wurde umgestellt, um nach der Porosität oder der Lunker-Fraktion aufzulösen, als Funktion von gemessenem κ und Wand- κ , wie in Gleichung (1) bereitgestellt:

$$\chi_p = \frac{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{\text{SiO}_2}} \right] \times (\kappa_{\text{SiO}_2} - \kappa)}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{\text{SiO}_2}} \right] \times (\kappa_{\text{SiO}_2} - \kappa) + \kappa - 1}$$

Gleichung (1)

wobei:

$\kappa_{\text{SiO}_2} = 4,2$

χ_p = Lunkerfraktionswert

κ = gemessener Wert der Dielektrizitätskonstante

[0022] Dieser normalisierte Wand-Elastizitätsmodul kann anschließend auf der Grundlage des 2-d-Modells kreisförmiger Löcher von Day für den Elastizitätsmodul unter Verwendung von Gleichung (2) berechnet werden. Die Gleichung gilt für Lunker-Fractionen geringer als q_c , der kritischen Porosität, bei der sich die Poren berühren und über die hinaus der Modul als null vorausberechnet wird. Für Materialien mit einem Wand- κ von 4,2 bestimmt dies einen minimalen κ -Wert = 1,23 für Verbünde mit $E > 0$.

[0023] Day et al., 2-d-Modell kreisförmiger Löcher:

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

Gleichung (2)

wobei

q = Lunkerfraktion

$q_c = 0,9069$ = Perkolationschwelle, Lunker-Fraktion, bei der sich Kreise überlappen und der Modul gegen null geht

$q_i = 1/3$ = Anfangssteigung

$m = 1,5$ = kritischer Exponent

$\alpha = -0,251$ = Parameter, um die korrekte kritische Amplitude zu ermitteln

$\theta = -1,83$ = freier Anpassungsparameter

[0024] Das 2-d-Modell kreisförmiger Löcher von Day für den Elastizitätsmodul wird auf zylindrische 3-d-Poren mit dem Modul, der senkrecht zu den Porenachsen gemessen wird, ausgeweitet, wie in Gleichung (3) bereitgestellt. Der normalisierte Wand-Elastizitätsmodul kann unter Verwendung des berechneten Lunker-Fraktionswertes aus Gleichung (1), des Elastizitätsmoduls für 2-d-kreisförmige Löcher aus Gleichung (2), des festgestellten Wertes für E und eines Wertes für das Poisson-Verhältnis (ν) von 0,25 berechnet werden.

[0025] 3-d-Ausdehnung senkrecht zu den Zylindern:

$$\frac{E_0}{E_{3dL}} = \frac{\nu^2}{1-q} + \frac{1-\nu^2}{E_{2d}/E_0}$$

Gleichung (3)

wobei

ν = Poisson-Verhältnis = 0,25

q = Lunkerfraktion

E_0 = Wand-Elastizitätsmodul

[0026] Wenn q gleich dem Lunkerfraktionswert χ_p gesetzt wird, der aus dem gemessenen Wert von κ und Gleichung (1) erhalten wird, und E_{3dL} gleich dem gemessenen Wert für den Elastizitätsmodul E gesetzt wird, wird E_0 gleich E_0' , dem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul, und es ergibt sich die folgende Gleichung, Gleichung (4), für E_0' :

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

Gleichung (4)

[0027] Vorzugsweise ist der normalisierte elastische Wandmodul 16 GPa oder größer, stärker bevorzugt 18 GPa oder größer.

[0028] Das erfindungsgemäße Material kann aus einer Vorläuferzusammensetzung oder einem Gemisch unter Anwendung einer Vielzahl verschiedener Verfahren zu einem Film geformt werden. Einige Beispiele für Verfahren, die zur Bildung des Films eingesetzt werden können, umfassen Plasma-verstärktes chemisches Aufdampfen ("PECVD"), High-Density-PECVD, Photonen-unterstütztes CVD, Plasma-Photonen-unterstütztes CVD ("PPECVD"), CVD eines Flüssigpolymervorläufers oder Transportpolymerisation ("TP"). Die US-Patentschriften Nrn. 6 171 945 und 6 054 206 stellen einige beispielhafte CVD-Verfahren bereit, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können. Weitere Verfahren, die zur Bildung des Films verwendet werden können, umfassen Spin-On-Abscheidungsverfahren. Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können kontaktlos induzierte Streukräfte, wie das Verfahren, das in der anhängigen Patentanmeldung Aktenzeichen 2001-030 – SMX 3122 mit dem Titel "Apparatus and Methods for Forming Films on Substrates" beschrieben ist, verwendet werden, um das Gemisch aufzubringen, was hier in seiner Gesamtheit durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Weitere verwandte Verfahren können zum Aufbringen des Gemisches eingesetzt werden und umfassen oszillierende kontaktlos induzierte Streukräfte, schwerkraftinduzierte -Streukräfte, benetzungsinduzierte Streukräfte oder Kombinationen davon.

[0029] Die erfindungsgemäßen Materialien umfassen vorzugsweise Siliciumdioxid. Der Begriff "Siliciumdioxid", "auf der Basis von Siliciumdioxid" oder "enthält Siliciumdioxid", wie hier verwendet, stellt ein Material dar, das Silicium(Si)- und Sauerstoff(O)-Atome und möglicherweise zusätzliche Substituenten, wie, jedoch nicht beschränkt auf, andere Elemente, wie H-, B-, C-, P- oder Halogenatome oder organische Gruppen, wie Alkylgruppen oder Arylgruppen aufweist. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann das Material weiterhin Silicium-Kohlenstoff-Bindungen mit einer Gesamtanzahl von Si-C-Bindungen zu der Gesamtanzahl von Si-Atomen im Bereich zwischen 20 und 80 Mol-% und stärker bevorzugt zwischen 40 und 60 Mol-% umfassen.

[0030] Der erfindungsgemäße Film wird vorzugsweise aus einem Gemisch gebildet. Das Gemisch kann vor der Filmbildung hergestellt werden, oder das Gemisch kann sich während mindestens eines Teils des Filmbildungsverfahrens bilden. In Abhängigkeit vom Filmbildungsverfahren kann das Gemisch auf einem Substrat als Flüssigkeit, Dampf, Gas oder Aerosol des Gemisches abgeschieden werden.

[0031] Im Allgemeinen umfasst das Gemisch mindestens eine Siliciumdioxidquelle und mindestens ein Poren nach Anspruch 1. Das Gemisch kann weiterhin andere Bestandteile einschließen, wie, jedoch nicht be-

schränkt auf, Wasser, Lösungsmittel, Katalysator und/oder ionische Additive. Das Gewichtsverhältnis von Gewicht an Porogen und Gewicht an Porogen und Gewicht an SiO_2 reicht von 0,9 bis 0,1. Der bevorzugte Bereich kann in Abhängigkeit von der gewünschten Dielektrizitätskonstante des Materials, das aus dem Gemisch hergestellt wurde, variieren, da die Dielektrizitätskonstante des Materials umgekehrt proportional zum Gewichtsverhältnis des Porogens ist. Das Gewicht von SiO_2 wird aus der Gesamtanzahl der Mole an Silicium, die durch die Siliciumdioxidquellen in das Gemisch eingebracht wurden, berechnet. Dies soll nicht implizieren, dass die Siliciumdioxidquellen vollständig in SiO_2 umgewandelt werden. Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Siliciumdioxid beträgt etwa 30 : 1, wobei das Lösungsmittel Wasser einschließen kann. Das Gewichtsverhältnis von ionischem Additiv zu dem Gewicht an Porogen beträgt 0,5 bis 0. Das Molverhältnis von R oder organischen Bestandteilen zu Si reicht von 0,2 bis 0,8. Das Molverhältnis von Wasser zu OR, wobei OR eine organische Gruppe ist, die über ein Sauerstoffatom an Silicium gebunden ist, z. B. Ethoxyfunktionalität an TEOS, reicht von 40 bis 1.

[0032] Das Gemisch verwendet Chemikalien, die die Anforderungen der Elektronikindustrie erfüllen, da sie keine Verunreinigungen enthalten, die die Effizienz der Herstellung von integrierten Schaltkreisen herabsetzen. Bestandteile, wie Halogen-enthaltende Mineralsäuren, kationische Tenside mit Halogenid-Gegenionen und anionische Tenside mit Alkalimetall-Gegenionen werden vorzugsweise in dem Gemisch vermieden, da sie unerwünschte Nebenionen zu den erfindungsgemäßen Materialien beisteuern können. Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten vorzugsweise verunreinigende Metalle in einer Menge von weniger als 1 Teil pro Million ("ppm"), vorzugsweise weniger als 200 Teile pro Billion ("ppb") und stärker bevorzugt weniger als 50 ppb. Folglich können die erfindungsgemäßen Materialien vorzugsweise verunreinigende Metalle in Mengen von weniger als 1 Teil pro Million ("ppm"), vorzugsweise von weniger als 200 Teile pro Billion ("ppb") und stärker bevorzugt weniger als 50 ppb enthalten. Erfindungsgemäße Materialien enthalten vorzugsweise verunreinigende Halogenide in Mengen von weniger als 1 ppm, vorzugsweise weniger als 750 ppb und stärker bevorzugt von weniger als 500 ppb. Die chemischen Reagenzien in dem Gemisch enthalten verunreinigende Metalle in Mengen von weniger als 1 Teil pro Million ("ppm"), vorzugsweise weniger als 200 Teile pro Billion ("ppb") und stärker bevorzugt von weniger als 50 ppb. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann, wenn das chemische Reagens 1 ppm oder mehr verunreinigende Metalle enthält, das chemische Reagens vor Zugabe zu dem Gemisch gereinigt werden.

[0033] Wie bereits erwähnt, umfasst das Gemisch mindestens eine Siliciumdioxidquelle gemäß beigefügtem Anspruch 1. Auch andere Siliciumdioxidquellen können vorhanden sein. Eine "Siliciumdioxidquelle", wie hier verwendet, ist eine Verbindung mit Silicium (Si) und Sauerstoff (O) und zusätzlichen Substituenten wie, jedoch nicht beschränkt auf, andere Elemente, wie H, B, C, P oder Halogenatome und organische Gruppen wie Alkylgruppen oder Arylgruppen. Der Begriff "Alkyl" wie hier verwendet umfasst lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, die 1 bis 24 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten. Dieser Begriff trifft auch auf Alkylgruppierungen zu, die in anderen Gruppen enthalten sind, wie Halogenalkyl, Alkaryl oder Aralkyl. Der Begriff "Alkyl" trifft ferner auf Alkylgruppierungen zu, die substituiert sind, beispielsweise mit einer Carbonylfunktionalität. Der Begriff "Aryl", wie hier verwendet, trifft auf sechs- bis zwölfgliedrige Kohlenstoffringe mit aromatischem Charakter zu. Der Begriff "Aryl" trifft auch auf Arylgruppierungen zu, die substituiert sind. Die Siliciumdioxidquelle kann Materialien einschließen, die eine hohe Anzahl an Si-O-Bindungen aufweisen, kann jedoch weiterhin Si-O-Si-Brücken, Si-R-Si-Brücken, Si-C-Bindungen, Si-H-Bindungen, Si-F-Bindungen oder C-H-Bindungen einschließen. Es ist bevorzugt, dass die mindestens eine Siliciumdioxidquelle ein Minimum an Si-OH-Bindungen auf das dielektrische Material überträgt.

[0034] Das Folgende sind nicht einschränkende Beispiele für Siliciumdioxidquellen, die zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Gemisch und bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind. In den chemischen Formeln, die folgen, und in sämtlichen chemischen Formeln überall in diesem Dokument sollte der Begriff "unabhängig" so verstanden werden, dass die betreffende R-Gruppe nicht nur unabhängig relativ zu anderen R-Gruppen, die unterschiedliche Hochzahlen tragen, sondern auch unabhängig relativ zu allen zusätzlichen Spezies der gleichen R-Gruppe ausgewählt ist. Beispielsweise brauchen in der Formel $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}\text{Si}$, wenn a gleich 2 ist, die beiden R-Gruppen nicht miteinander oder mit R^1 identisch zu sein.

[0035] Der Begriff "einwertige organische Gruppe", wie hier verwendet, betrifft eine organische Gruppe, die an ein Element von Interesse, wie Si oder O, über eine C-Einfachbindung, d. h. Si-C oder O-C gebunden ist. Beispiele für einwertige organische Gruppen umfassen eine Alkyl- oder eine Arylgruppe. Die Alkylgruppe kann eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sein, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Pentylgruppe. Beispiele für Arylgruppen, die als die einwertige organische Gruppe geeignet sind, umfassen Phenyl, Methylphenyl, Ethylphenyl und Fluorphenyl. Bei bestimmten Ausführ-

rungsformen können ein oder mehrere Wasserstoffe innerhalb der Alkylgruppe durch ein zusätzliches Atom, wie Halogenatom (d. h. Fluor) oder ein Sauerstoffatom, um eine Carbonylfunktionalität zu ergeben, ersetzt sein.

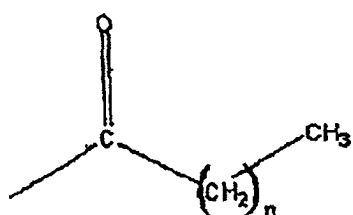
[0036] Bei bestimmten Ausführungsformen kann eine zusätzliche Siliciumdioxidquelle durch die folgende Formel $R_a(Si(OR^1)_{4-a})$ dargestellt sein, wobei R unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom oder eine einwertige organische Gruppe darstellt; R^1 unabhängig eine einwertige organische Gruppe darstellt; und a eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 2 ist. Spezielle Beispiele für die durch $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ dargestellten Verbindungen umfassen: Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltri-n-propoxysilan, Methyltri-iso-propoxysilan, Methyltri-n-butoxysilan, Methyltri-sec-butoxysilan, Methyltri-tert-butoxysilan, Methyltriphenoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Ethyltri-n-propoxysilan, Ethyltri-iso-propoxysilan, Ethyltri-n-butoxysilan, Ethyltri-sec-butoxysilan, Ethyltri-tert-butoxysilan, Ethyltriphenoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n-Propyltri-n-propoxysilan, n-Propyltri-iso-propoxysilan, n-Propyltri-n-butoxysilan, n-Propyltri-sec-butoxysilan, n-Propyltri-tert-butoxysilan, n-Propyltriphenoxysilan, Isopropyltrimethoxysilan, Isopropyltriethoxysilan, Isopropyltri-n-propoxysilan, Isopropyltri-iso-propoxysilan, Isopropyltri-n-butoxysilan, Isopropyltri-sec-butoxysilan, Isopropyltri-tert-butoxysilan, Isopropyltriphenoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltriethoxysilan, n-Butyltri-n-propoxysilan, n-Butyltriisopropoxysilan, n-Butyltri-n-butoxysilan, n-Butyltri-sec-butoxysilan, n-Butyltri-tert-butoxysilan, n-Butyltriphenoxysilan; sec-Butyltrimethoxysilan, sec-Butyltriethoxysilan, sec-Butyltri-n-propoxysilan, sec-Butyltriisopropoxysilan, sec-Butyltri-n-butoxysilan, sec-Butyltri-sec-butoxysilan, sec-Butyltri-tert-butoxysilan, sec-Butyltriphenoxysilan, tert-Butyltrimethoxysilan, tert-Butyltriethoxysilan, tert-Butyltri-n-propoxysilan, tert-Butyltriisopropoxysilan, tert-Butyltri-n-butoxysilan, tert-Butyltri-sec-butoxysilan, tert-Butyltri-tert-butoxysilan, tert-Butyltriphenoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan, Isobutyltri-n-propoxysilan, Isobutyltriisopropoxysilan, Isobutyltri-n-butoxysilan, Isobutyltri-sec-butoxysilan, Isobutyltri-tert-butoxysilan, Isobutyltriphenoxysilan, n-Pentyltrimethoxysilan, n-Pentyltriethoxysilan, n-Pentyltri-n-propoxysilan, n-Pentyltriisopropoxysilan, n-Pentyltri-n-butoxysilan, n-Pentyltri-sec-butoxysilan, n-Pentyltri-tert-butoxysilan, n-Pentyltriphenoxysilan, sec-Pentyltrimethoxysilan, sec-Pentyltriethoxysilan, sec-Pentyltri-n-propoxysilan, sec-Pentyltriisopropoxysilan, sec-Pentyltri-n-butoxysilan, sec-Pentyltri-sec-butoxysilan, sec-Pentyltri-tert-butoxysilan, sec-Pentyltriphenoxysilan, tert-Pentyltrimethoxysilan, tert-Pentyltriethoxysilan, tert-Pentyltri-n-propoxysilan, tert-Pentyltriisopropoxysilan, tert-Pentyltri-n-butoxysilan, tert-Pentyltri-sec-butoxysilan, tert-Pentyltri-tert-butoxysilan, tert-Pentyltriphenoxysilan, Isopentyltrimethoxysilan, Isopentyltriethoxysilan, Isopentyltri-n-propoxysilan, Isopentyltriisopropoxysilan, Isopentyltri-n-butoxysilan, Isopentyltri-sec-butoxysilan, Isopentyltri-tert-butoxysilan, Isopentyltriphenoxysilan, Neopentyltrimethoxysilan, Neopentyltriethoxysilan, Neopentyltri-n-propoxysilan, Neopentyltriisopropoxysilan, Neopentyltri-n-butoxysilan, Neopentyltri-sec-butoxysilan, Neopentyltri-neobutoxysilan, Neopentyltriphenoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltri-n-propoxysilan, Phenyltriisopropoxysilan, Phenyltri-n-butoxysilan, Phenyltri-sec-butoxysilan, Phenyltri-tert-butoxysilan, Phenyltriphenoxysilan, δ -Trifluorpropyltrimethoxysilan, δ -Trifluorpropyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldi-n-propoxysilan, Dimethyldiisopropoxysilan, Dimethyldi-n-butoxysilan, Dimethyldi-sec-butoxysilan, Dimethyldi-tert-butoxysilan, Dimethyldiphenoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Diethyldi-n-propoxysilan, Diethyldiisopropoxysilan, Diethyldi-n-butoxysilan, Diethyldi-sec-butoxysilan, Diethyldi-tert-butoxysilan, Diethyldiphenoxysilan, Di-n-propyldimethoxysilan, Di-n-propyldiethoxysilan, Di-n-propyldi-n-propoxysilan, Di-n-propyldiisopropoxysilan, Di-n-propyldi-n-butoxysilan, Di-n-propyldi-sec-butoxysilan, Di-n-propyldi-tert-butoxysilan, Di-n-propyldiphenoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Diisopropyldiethoxysilan, Diisopropyldi-n-propoxysilan, Diisopropyldiisopropoxysilan, Diisopropyldi-n-butoxysilan, Diisopropyldi-sec-butoxysilan, Diisopropyldi-tert-butoxysilan, Diisopropyldiphenoxysilan, Di-n-butyldimethoxysilan, Di-n-butyldiethoxysilan, Di-n-butyldi-n-propoxysilan, Di-n-butyldiisopropoxysilan, Di-n-butyldi-n-butoxysilan, Di-n-butyldi-sec-butoxysilan, Di-n-butyldi-tert-butoxysilan, Di-n-butyldiphenoxysilan, Di-sec-butyldimethoxysilan, Di-sec-butyldiethoxysilan, Di-sec-butyldi-n-propoxysilan, Di-sec-butyldiisopropoxysilan, Di-sec-butyldi-n-butoxysilan, Di-sec-butyldi-sec-butoxysilan, Di-sec-butyldi-tert-butoxysilan, Di-sec-butyldiphenoxysilan, Di-tert-butyldimethoxysilan, Di-tert-butyldiethoxysilan, Di-tert-butyldi-n-propoxysilan, Di-tert-butyldiisopropoxysilan, Di-tert-butyldi-n-butoxysilan, Di-tert-butyldi-sec-butoxysilan, Di-tert-butyldi-tert-butoxysilan, Di-tert-butyldiphenoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldi-n-propoxysilan, Diphenyldiisopropoxysilan, Diphenyldi-n-butoxysilan, Diphenyldi-sec-butoxysilan, Diphenyldi-tert-butoxysilan, Diphenyldiphenoxysilan, Methylneopentyldimethoxysilan, Methylneopentyldiethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Ethyldimethoxysilan, n-Propyldimethoxysilan, Isopropyldimethoxysilan, n-Butyldimethoxysilan, sec-Butyldimethoxysilan, tert-Butyldimethoxysilan, Isobutyldimethoxysilan, n-Pentyldimethoxysilan, sec-Pentyldimethoxysilan, tert-Pentyldimethoxysilan, Isopentyldimethoxysilan, Neopentyldimethoxysilan, Neohexyldimethoxysilan, Cyclohexyldimethoxysilan, Phenyldimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyldiethoxysilan, n-Propyldiethoxysilan, Isopropyldiethoxysilan, n-Butyldiethoxysilan, sec-Butyldiethoxysilan, tert-Butyldiethoxysilan, Isobutyldiethoxysilan, n-Pentyldiethoxysilan, sec-Pentyldiethoxysilan, tert-Pentyldiethoxysilan, Isopentyldiethoxysilan, Neopentyldiethoxysilan, Neohexyldiethoxysilan, Cyc-

lohexyldiethoxysilan, Phenyl-diethoxysilan, Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tri-n-propoxysilan, Triisopropoxysilan, Tri-n-butoxysilan, Tri-sec-butoxysilan, Tri-tert-butoxysilan, Triphenoxysilan. Von den obigen Verbindungen sind die bevorzugten Verbindungen Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltri-n-propoxysilan, Methyltriisopropoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldimethoxysilan und Diethyldiethoxysilan.

[0037] Eine zusätzliche Siliciumdioxidquelle kann eine Verbindung mit der Formel $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ sein, wobei R^2 unabhängig eine einwertige organische Gruppe darstellt. Spezielle Beispiele für die durch $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ dargestellten Verbindungen umfassen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetraisopropoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Tetra-sec-butoxysilan, Tetra-tert-butoxysilan, Tetraacetoxysilan und Tetraphenoxysilan. Von den obigen sind die bevorzugten Verbindungen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan oder Tetraisopropoxysilan, Tetraphenoxysilan.

[0038] Eine zusätzliche Siliciumdioxidquelle kann eine Verbindung mit der Formel $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}(\text{R}^7)-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ sein, wobei R^3 und R^6 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom oder eine einwertige organische Gruppe darstellen; R^4 und R^5 unabhängig eine einwertige organische Gruppe darstellen; b und c gleich oder verschieden sein können zueinander und jeweils eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 darstellen; R^7 ein Sauerstoffatom, eine Phenylengruppe oder eine durch $-(\text{CH}_2)_n$ dargestellte Gruppe ist, wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist; oder Kombinationen davon. Spezielle Beispiele für diese Verbindungen, wobei R^7 ein Sauerstoffatom ist, umfassen: Hexamethoxydisiloxan, Hexaethoxydisiloxan, Hexaphenoxysiloxan, 1,1,1,3,3-Pentamethoxy-3-methyldisiloxan, 1,1,1,3,3-Pentaethoxy-3-methyldisiloxan, 1,1,1,3,3-Pentamethoxy-3-phenyldisiloxan, 1,1,1,3,3-Pentaethoxy-3-phenyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-dimethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetraethoxy-1,3-dimethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-diphenyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetraethoxy-1,3-diphenyldisiloxan, 1,1,3-Trimethoxy-1,3,3-trimethyldisiloxan, 1,1,3-Triethoxy-1,3,3-trimethyldisiloxan, 1,1,3-Trimethoxy-1,3,3-triphenyldisiloxan, 1,1,3-Triethoxy-1,3,3-triphenyldisiloxan, 1,3-Dimethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Dimethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan und 1,3-Diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan. Von diesen sind bevorzugte Verbindungen Hexamethoxydisiloxan, Hexaethoxydisiloxan, Hexaphenoxysiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-dimethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetraethoxy-1,3-dimethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-diphenyldisiloxan, 1,3-Dimethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Diethoxy-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Dimethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan; 1,3-Diethoxy-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan. Spezielle Beispiele dieser Verbindungen, worin R^7 eine durch $-(\text{CH}_2)_n$ dargestellte Gruppe ist, umfassen: Bis(trimethoxysilyl)methan, Bis(triethoxysilyl)methan, Bis(triphenoxysilyl)methan, Bis(dimethoxymethylsilyl)methan, Bis(diethoxymethylsilyl)methan, Bis(dimethoxyphenylsilyl)methan, Bis(diethoxyphenylsilyl)methan, Bis(methoxydimethylsilyl)methan, Bis(ethoxydimethylsilyl)methan, Bis(methoxydiphenylsilyl)methan, Bis(ethoxydiphenylsilyl)methan, 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan, 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan, 1,2-Bis(triphenoxysilyl)ethan, 1,2-Bis(dimethoxymethylsilyl)ethan, 1,2-Bis(diethoxymethylsilyl)ethan, 1,2-Bis(dimethoxyphenylsilyl)ethan, 1,2-Bis(diethoxyphenylsilyl)ethan, 1,2-Bis(methoxydimethylsilyl)ethan, 1,2-Bis(ethoxydimethylsilyl)ethan, 1,2-Bis(methoxydiphenylsilyl)ethan; 1,3-Bis(trimethoxysilyl)propan, 1,3-Bis(triethoxysilyl)propan, 1,3-Bis(triphenoxysilyl)propan, 1,3-Bis(dimethoxymethylsilyl)propan, 1,3-Bis(diethoxymethylsilyl)propan, 1,3-Bis(dimethoxyphenylsilyl)propan, 1,3-Bis(diethoxyphenylsilyl)propan, 1,3-Bis(methoxydimethylsilyl)propan, 1,3-Bis(ethoxydimethylsilyl)propan, 1,3-Bis(methoxydiphenylsilyl)propan; 1,3-Bis(ethoxydiphenylsilyl)propan. Von diesen sind Bis(trimethoxysilyl)methan, Bis(triethoxysilyl)methan, Bis(dimethoxymethylsilyl)methan, Bis(diethoxymethylsilyl)methan, Bis(dimethoxyphenylsilyl)methan, Bis(diethoxyphenylsilyl)methan, Bis(methoxydimethylsilyl)methan, Bis(ethoxydimethylsilyl)methan, Bis(methoxydiphenylsilyl)methan und Bis(ethoxydiphenylsilyl)methan bevorzugte Verbindungen.

[0039] Erfindungsgemäß können R^1 der Formel $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$; R^2 der Formel $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ und R^4 und/oder R^5 der Formel $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}(\text{R}^7)-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ jeweils unabhängig eine einwertige organische Gruppe der Formel:



sein, wobei n gleich 0 ist. Spezielle Beispiele für diese Verbindungen umfassen Tetraacetoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, n-Propyltriacetoxysilan, Isopropyltriacetoxysilan, n-Butyltriacetoxysilan, sec-Butyltriacetoxysilan, tert-Butyltriacetoxysilan, Isobutyltriacetoxysilan, n-Pentyltriacetoxysilan, sec-Pentyl-

triacetoxysilan, tert-Pentyltriacetoxysilan, Isopentyltriacetoxysilan, Neopentyltriacetoxysilan, Phenyltriacetoxysilan, Dimethyldiacetoxysilan, Diethyldiacetoxysilan, Di-n-propyldiacetoxysilan, Diisopropyldiacetoxysilan, Di-n-butyldiacetoxysilan, Di-sec-butyldiacetoxysilan, Di-tert-butyldiacetoxysilan, Diphenyldiacetoxysilan, Triacetoxysilan. Von diesen Verbindungen sind Tetraacetoxysilan und Methyltriacetoxysilan bevorzugt.

[0040] Weitere Beispiele für die mindestens eine Siliciumdioxidquelle können ein fluoriertes Silan oder ein fluoriertes Siloxan umfassen, wie diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 6 258 407 bereitgestellt sind, mit der Maßgabe, dass sie innerhalb der Definition nach dem beigefügten Anspruch 1 liegen.

[0041] Ein weiteres Beispiel für mindestens eine Siliciumdioxidquelle kann Verbindungen einschließen, die eine Si-H-Bindung durch Eliminierung erzeugen, mit der Maßgabe, dass sie innerhalb der Definition des beigefügten Anspruchs 1 liegen.

[0042] Noch weitere Beispiele für die mindestens eine Siliciumdioxidquelle werden in den nicht-hydrolytischen chemischen Verfahren gefunden, die beispielsweise in den Referenzen von Hay et al., "Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process", Chem. Mater., 13, 3396–3403 (2001) oder 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) beschrieben sind, mit der Maßgabe, dass sie innerhalb der Definition des beigefügten Anspruches 1 liegen.

[0043] Wieder ein anderes Beispiel für eine zusätzliche Siliciumdioxidquelle kann kolloidales Siliciumdioxid, Quarzstaub oder Kieselsäure-Ausgangsmaterialien einschließen.

[0044] Wieder andere Beispiele für zusätzliche Siliciumdioxidquellen umfassen Silsesquioxane, wie Hydrogensilsesquioxane (HSQ, $\text{HSiO}_{1,5}$) und Methylsilsesquioxane (MSQ, $\text{RSiO}_{1,5}$, wobei R eine Methylgruppe ist).

[0045] Bei bestimmten Ausführungsformen kann die mindestens eine Siliciumdioxidquelle vorzugsweise mindestens einen Carbonsäureester, der an das Si-Atom gebunden ist, aufweisen. Zusätzlich zu der mindestens einen Siliciumdioxidquelle, bei der die Siliciumdioxidquelle mindestens ein Si-Atom mit einer daran angeknüpften Carboxylatgruppe aufweist, kann das Gemisch weiterhin zusätzliche Siliciumdioxidquellen umfassen, bei denen nicht notwendigerweise das Carboxylat an das Si-Atom angeknüpft sein muss.

[0046] Bei bevorzugten Ausführungsformen wird eine Kombination von hydrophilen und hydrophoben Siliciumdioxidquellen in dem Gemisch verwendet. Bei bevorzugten Ausführungsformen ist das Verhältnis von hydrophober Siliciumdioxidquelle zu der Gesamtmenge an Siliciumdioxidquelle größer als etwa ein Molverhältnis von 0,2, vorzugsweise ein Molverhältnis von 0,2 bis 0,8. Der Begriff "hydrophil", wie hier verwendet, bezieht sich auf Verbindungen, in denen das Siliciumatom über mindestens vier Bindungen vernetzen kann. Einige Beispiele für hydrophile Quellen umfassen Alkoxysilane mit einer Alkoxyfunktionalität und können mindestens teilweise vernetzen, d. h. ein Si-Atom mit vier Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Acetoxy- etc. -Gruppen oder Materialien mit Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindungen zwischen Si-Atomen und wobei alle anderen Funktionalitäten an dem Si-Atom ein Alkoxid darstellen. Wenn die Si-Atome nicht vollständig vernetzen, können restliche Si-OH-Gruppen als terminale Gruppen vorhanden sein, die Wasser adsorbieren können. Der Begriff hydrophobe Quelle bezieht sich auf Verbindungen, wobei mindestens eine der Alkoxyfunktionalitäten durch eine terminale Si-C- oder Si-F-Bindung ersetzt wurde, d. h. Si-Methyl, Si-Ethyl, Si-Phenyl, Si-Cyclohexyl etc., was nach Hydrolyse kein Hydroxyl erzeugen würde. In diesen Quellen würde das Silicium mit weniger als vier Brücken vernetzen, auch bei vollständiger Vernetzung, als Ergebnis der Hydrolyse und Kondensation von Si-OH-Gruppen, wenn die terminale Gruppe intakt bleibt. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen enthält die hydrophobe Siliciumdioxidquelle eine an das Siliciumatom gebundene Methylgruppe.

[0047] Die mindestens eine Siliciumdioxidquelle kann dem Gemisch als das Produkt von Hydrolyse und Kondensation zugesetzt werden. Hydrolyse und Kondensation der Siliciumdioxidquelle erfolgen durch Zugabe von Wasser und einem Katalysator zu einem Lösungsmittel, und Zugabe der Siliciumdioxidquelle jeweils mit Unterbrechung oder kontinuierlich, und Durchführen der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion unter Rühren des Gemisches in einem Temperaturbereich im Allgemeinen von -30 bis 100°C , vorzugsweise von 20 bis 100°C , 0 bis 24 h lang. Die Zusammensetzung kann zur Bereitstellung eines gewünschten Feststoffgehalts eingestellt werden, indem Konzentration oder Verdünnung mit dem Lösungsmittel in jedem Herstellungsschritt durchgeführt wird.

[0048] Die Hydrolyse und Kondensation der Siliciumdioxidquelle kann an jedem beliebigen Punkt während der Filmbildung erfolgen, d. h. vor Zugabe zu dem Gemisch, nach Zugabe zu dem Gemisch, vor oder während

des Härten etc. Beispielsweise wird bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung die mindestens eine Siliciumdioxidquelle mit dem Lösungsmittel, Wasser und Tensid in einem ersten Gefäß kombiniert, das ionische Additiv und der Katalysator werden in einem zweiten Gefäß kombiniert, und der Inhalt des zweiten Gefäßes wird nach und nach dem ersten Gefäß zugesetzt und vermischt. Es ist vorstellbar, dass eine Vielzahl von verschiedenen Reihenfolgen der Zugabe zum Gemisch eingesetzt werden. Bei bestimmten Ausführungsformen wird die mindestens eine Siliciumdioxidquelle zumindest teilweise bei einem niedrigen pAcid-Wert, d. h. 1 bis 2,2 hydrolysiert, um im Wesentlichen ein Hydrolysegleichgewicht zu erreichen, dann wird der pAcid-Wert auf einen Bereich von 2,2 bis 9 erhöht, um zumindest teilweise die mindestens eine Siliciumdioxidquelle zu kondensieren. Der pAcid-Wert, wie hier definiert, ist ein Maß für die Acidität des Gemischs.

[0049] Weiterhin kann das Gemisch ein Carboxylat einschließen. Bei bestimmten Ausführungsformen kann das Carboxylat, das dem Gemisch zugesetzt wird, aus der Gruppe ausgewählt sein, bestehend aus Carbon-säure, einem Carboxylatanion, einem Carboxylsäureester oder Kombinationen davon. Beispiele für Carbon-säuren umfassen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxal-säure oder Gemische davon. Beispiele für Carboxylsäureesterverbindungen umfassen Ethylacetat, Essigsäu-reanhydrid und ethoxylierte Fettsäuren. Die Carboxylatverbindung kann als getrennter Bestandteil zugesetzt werden, kann innerhalb des Gemisches mit der Auflösung des chemischen Reagens innerhalb des Gemisches gebildet werden; und/oder kann Teil von mindestens einer Siliciumdioxidquelle sein, bei der mindestens ein Carbonsäureester an das Si-Atom gebunden ist, wie Tetraacetoxysilan, Methyltriacetoxysilan etc. Die Carbon-säureester können in Gegenwart von Wasser und/oder Katalysator reagieren, um Carbonsäure zu erzeugen. In einigen Fällen kann die Carboxylatverbindung als Katalysator innerhalb des Gemischs für die Hydrolyse und Kondensation der mindestens einen Siliciumdioxidquelle wirken.

[0050] Der für die vorliegende Erfindung geeignete Katalysator umfasst Salpetersäure und Tetramethylam-moniumhydroxid. Er kann weiterhin jede organische oder anorganische Säure oder Base einschließen, die die Hydrolyse von Substituenten aus der Siliciumdioxidquelle in Gegenwart von Wasser und/oder die Kondensa-tion von zwei Siliciumdioxidquellen unter Bildung einer Si-O-Si-Brücke katalysieren kann. Der Katalysator kann eine organische Base einschließen wie, jedoch nicht begrenzt auf, quartäre Ammoniumsalze und Hydroxide, wie Ammonium oder Tetramethylammonium, Amine, wie primäre, sekundäre und tertiäre Amine und Aminoxi-de. Der Katalysator kann auch eine Säure einschließen, wie, jedoch nicht beschränkt auf, Maleinsäure, Oxal-säure, Essigsäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure oder Gemische davon. Bei bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Katalysator eine Säure, die kein Halogenid enthält. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann der Katalysator einen stark sauren Katalysator umfassen, d. h. mit einem pK_a -Wert, der 2 oder weniger beträgt, um den pAcid-Wert des Gemisches in einem Bereich von 2,2 bis 9 zu halten.

[0051] Der Begriff Lösungsmittel, wie hier verwendet, bezieht sich auf jedes flüssige oder superkritische Fluid, das Löslichkeit mit den Reagenzien bereitstellt, die Filmdicke einstellt, eine ausreichende optische Klarheit für spätere Bearbeitungsschritte, wie Lithographie, bereitstellt und im Wesentlichen beim Harten entfernt wird. Lö-sungsmittel, die für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können jedes Lösungsmittel einschließen, das beispielsweise Löslichkeit mit den Reagenzien aufweist, die Viskosität des Gemisches be-einflusst und/oder die Oberflächenspannung des Gemisches über Abscheidung auf das Substrat beeinflusst. Lösungsmittel können Alkohollösungsmittel, Keton-Lösungsmittel, Amid-Lösungsmittel oder Ester-Lösungs-mittel sein. Bei bestimmten Ausführungsformen besitzen ein oder mehrere bei der vorliegenden Erfindung ver-wendete Lösungsmittel relativ niedrige Siedepunkte, d. h. unterhalb von 160°C. Diese Lösungsmittel umfas-sen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Tetrahydrofuran, Aceton, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ethylacetat und Me-thylethylketon. Weitere Lösungsmittel, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, jedoch Siedepunkte oberhalb von 160°C aufweisen, umfassen Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrro-lidon, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Glycerin und Derivate, Naphthalin und substituierte Varianten, Es-sigsäureanhydrid, Propionsäure und Propionsäureanhydrid, Dimethylsulfon, Benzophenon, Diphenylsulfon, Phenol, m-Cresol, Dimethylsulfoxid, Diphenylether, Terphenyl und dergleichen. Bevorzugte Lösungsmittel um-fassen Propylenglycolpropylether (PGPE), 3-Heptanol, 2-Methyl-1-pentanol, 5-Methyl-2-hexanol, 3-Hexanol, 2-Heptanol, 2-Hexanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol, Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA), Ethylengly-col-n-butylether, Propylenglycol-n-butylether (PGBE), 1-Butoxy-2-propanol, 2-Methyl-3-pentanol, 2-Methoxye-thylacetat, 2-Butoxyethanol, 2-Ethoxyethylacetacetat, 1-Pentanol und Propylenglycolmethylether. Noch weite-re beispielhafte Lösungsmittel umfassen Lactate, Pyruvate und Diole. Die vorstehend aufgezählten Lösungs-mittel können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden. Bei be-vorzugten Ausführungsformen kann das Lösungsmittel ein oder mehrere Lösungsmittel mit relativ niedrigen Siedepunkten, d. h. Siedepunkten unter 160°C, einschließen.

[0052] Das zur Bildung der erfindungsgemäßen Filme verwendete Gemisch umfasst weiterhin ein Porogen,

nämlich ein Polyalkylenoxid-Tensid nach Anspruch 1. Ein "Porogen", wie hier verwendet, ist ein Reagens, das zur Erzeugung von Lunker-Volumen im resultierenden Film verwendet wird. Geeignete zusätzliche Porogen zur Verwendung in den erfindungsgemäßen dielektrischen Materialien umfassen labile organische Gruppen, Lösungsmittel, abbaubare Polymere, Tenside, Dendrimere, hypervverzweigte Polymere, Polyoxyalkylenverbindungen, organische Makromoleküle oder Kombinationen davon. Noch weitere Beispiele für geeignete Porogene umfassen diejenigen Porogene, die in der anhängigen Patentanmeldung, Aktenzeichen 06274P2, die der Anmelderin der vorliegenden Erfindung zugeordnet wird, beschrieben sind.

[0053] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann das zusätzliche Porogen labile organische Gruppen einschließen. Wenn einige labile organische Gruppen im Reaktionsgemisch vorhanden sind, können die labilen organischen Gruppen genügend Sauerstoff enthalten, um sich während des Härtungsschrittes zu gasförmigen Produkten umzuwandeln. Bei wieder anderen Ausführungsformen der Erfindung wird ein Film über CVD aus einem Gemisch, das die labilen organischen Gruppen mit einer Peroxidverbindung enthält, abgeschieden und anschließend thermisch gehärtet. Einige Beispiele für Verbindungen, die labile organische Gruppen enthalten, umfassen die in US-Patentschrift Nr. 6 171 945 offenbarten Verbindungen.

[0054] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann das zusätzliche Porogen ein Lösungsmittel sein. In diesem Zusammenhang ist das Lösungsmittel im Allgemeinen während mindestens eines Teils des Vernetzens des Matrixmaterials vorhanden. Lösungsmittel, die typischerweise zur Unterstützung der Porenbildung eingesetzt werden, besitzen relativ höhere Siedepunkte, d. h. größer als 175°C, vorzugsweise größer als 200°C. Lösungsmittel, die zur Verwendung als Porogen in dem erfindungsgemäßen Gemisch geeignet sind, umfassen diejenigen Lösungsmittel, die beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 6 231 989 bereitgestellt sind.

[0055] Bei bestimmten Ausführungsformen kann das zusätzliche Porogen ein kleines Molekül sein, wie diejenigen, die in der Referenz von 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), beschrieben sind.

[0056] Das zusätzliche Porogen könnte auch ein abbaubares Polymer sein. Das abbaubare Polymer kann durch Bestrahlung abbaubar sein, oder stärker bevorzugt thermisch abbaubar sein. Der Begriff "Polymer", wie hier verwendet, umfasst auch die Begriffe Oligomere und/oder Copolymere, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil angegeben ist. Durch Bestrahlung abbaubare Polymere sind Polymere, die bei Exposition gegenüber Strahlung, z. B. UV-Strahlung, Röntgenstrahlung, Elektronenstrahlung oder dergleichen zerfallen. Thermisch abbaubare Polymere durchlaufen einen thermischen Abbau bei Temperaturen, die an die Kondensationstemperatur der Siliciumdioxidquellenmaterialien heranreichen und während mindestens eines Teils des Vernetzens vorhanden sind. Solche Polymere sind diejenigen, die die Templat-Bildung der Vitrifizierungsreaktion begünstigen, Porengröße kontrollieren und definieren und in der entsprechenden Zeit während der Bearbeitung zerfallen und aus der Matrix diffundieren. Beispiele für diese Polymere umfassen Polymere, die eine Architektur aufweisen, die eine dreidimensionale Struktur bereitstellt, wie, jedoch nicht beschränkt auf Blockcopolymere, d. h. Zweiblock-, Dreiblock- und Multiblockcopolymere, Sternblockcopolymere, radiale Zweiblockcopolymere, Pfropf-Zweiblockcopolymere, cogeopfropfte Copolymere, dendritische Pfropfcopolymere, konische Blockcopolymere und Kombinationen dieser Architekturen. Weitere Beispiele für abbaubare Polymere finden sich in US-Patentschrift Nr. 6 204 202.

[0057] Das zusätzliche Porogen kann ein hypervverzweigtes oder dendrimeres Polymer sein. Hypervverzweigte und dendrimere Polymere besitzen im Allgemeinen niedrige Lösungs- und Schmelzviskositäten, hohe chemische Reaktivität aufgrund von Oberflächenfunktionalität und erhöhte Löslichkeit auch bei höheren Molekulargewichten. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete abbaubare hypervverzweigte Polymere und Dendrimere sind in "Comprehensive Polymer Science", 2. Ergänzung, Aggarwal, S. 71–132 (1996) bereitgestellt.

[0058] Das zusätzliche Porogen innerhalb des filmbildenden Gemisches kann auch eine Polyoxyalkylenverbindung sein, wie nicht-ionische Polyoxyalkylentenside, Polyoxyalkylenpolymere, Polyoxyalkylencopolymere, Polyoxyalkylenoligomere oder Kombinationen davon. Ein Beispiel dafür ist ein Polyalkylenoxid, das eine Alkylgruppierung im Bereich von C₂ bis C₈ einschließt, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Copolymere davon.

[0059] Das zusätzliche erfindungsgemäße Porogen könnte auch ein Tensid umfassen. Bei Filmen auf der Grundlage von Siliciumdioxid-Sol-Gel, bei denen die Porosität durch Zugabe von Tensid, das später entfernt

wird, eingebracht wird, kann die Variation der Menge an Tensid die Porosität verändern. Typische Tenside zeigen eine amphiphile Natur, was heißt, dass sie gleichzeitig sowohl hydrophil als auch hydrophob sein können. Amphiphile Tenside besitzen eine hydrophile Kopfgruppe oder Kopfgruppen, die eine starke Affinität gegenüber Wasser aufweisen, und einen langen hydrophoben Schwanz, der organophil ist und Wasser abstößt. Die Tenside können anionisch, kationisch, nicht-ionisch oder amphoter sein. Weitere Klassifizierungen von Tensiden umfassen Silikon-Tenside, Poly(alkylenoxid)-Tenside und Fluorchemikalien-Tenside. Allerdings sind für die Bildung von dielektrischen Schichten für IC-Anwendungen nicht-ionische Tenside im Allgemeinen bevorzugt. Geeignete Tenside zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Gemisch umfassen, sind jedoch beschränkt auf, Octyl- und Nonylphenolethoxylate, wie TRITON® X-114, X-102, X-45, X-15; Alkoholethoxylate, wie BRIJ® 56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ (ICI), BRIJ® 58 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ (ICI) und Acetylen-Diole, wie SURFYNOL® 465 und 485 (Air Products and Chemicals, Inc.). Weitere Tenside umfassen polymere Verbindungen, wie die Dreiblock-EO-PO-EO-Copolymere PLURONIC® L121, L123, L31, L81, L101 und P123 (BASF, Inc.). Noch weitere beispielhafte Tenside umfassen Alkohol (primär und sekundär)-Ethoxylate, Aminethoxylate, Glucoside, Glucamide, Polyethylenglycole, Poly(ethylenglycolco-propylenglycol) oder andere Tenside, die in der Referenz McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, Ausgabe für Nordamerika für das Jahr 2000, veröffentlicht von Manufacturers Confectioners Publishing Co., Glen Rock, N.J., bereitgestellt werden.

[0060] Bei bestimmten Ausführungsformen besitzt das Porogen einen bestimmten Gewichtsprozentsatz an Ethylenoxid, d. h. 75 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 75 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich von 5 bis 55 Gew.-% oder weniger Ethylenoxid("EO")-Gruppen. Der Gewichtsprozentsatz an EO entspricht dem Gesamtgewicht an Ethylenoxidgruppen (d. h. $-OCH_2CH_2-$) von sämtlichen Porogenmolekülen im Gemisch, dividiert durch das Gesamtgewicht sämtlicher Porogenmoleküle im Gemisch, multipliziert mit 100. In einigen Fällen kann der EO-Teil des Porogenmoleküls Polydispersität bezüglich der Ethylenoxidkettenlänge aufweisen. Außerdem kann etwas unethoxylierter Alkohol, wie diejenigen, die bei der Herstellung des Porogens verwendet werden, in den Gewichtsprozenten von EO im Gemisch einbezogen sein. Es wird angenommen, dass niedrigere Gewichtsprozentsätze an EO im Porogen Materialien und Filme erzeugen können, die höhere E_0 -Werte aufweisen. Obgleich nicht gewünscht ist, an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das EO in dem Porogen mikroporöse "Finger" in den Silikatwänden bildet. Diese mikroporösen "Finger" untergraben die mechanischen Eigenschaften des Films. Folglich erstrecken sich kürzerkettige oder Zusammensetzungen ohne einen Gewichtsprozentsatz an EO im Allgemeinen nicht bis zu den Silikatwänden. Erfindungsgemäße Porogene mit kontrolliertem EO-Gewichtsprozentsatz werden traditionsgemäß als Entschäumungsmittel in einer Zusammensetzung eingesetzt. In diesem Zusammenhang besitzt das Porogen einen HLB-Wert, der das Maß für das hydrophobe-lipophobe Verhältnis im Tensid darstellt, welcher von 1 bis 25, vorzugsweise von 1 bis 20 und stärker bevorzugt von 1 bis 15 reicht. Der Gewichtsprozentsatz an EO-Porogen kann Micellen in Wasser, jedoch nicht notwendigerweise in dem Gemisch bilden.

[0061] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das filmbildende Gemisch ein bestimmtes Aciditätsniveau, ausgedrückt durch den pAcid-Wert, aufweist. Der pAcid-Wert stellt eine Abschätzung der Acidität des Gemisches bereit und kann aus den Mengen von starker Säure und starker Base in dem Gemisch berechnet werden. Für diese Zwecke ist eine starke Säure definiert mit einem pK_a -Wert von weniger als 2, und eine starke Base ist definiert mit einem pK_a -Wert ihrer konjugierten Säure von größer als 12. Beispiele für starke Säuren umfassen HNO_3 , HCl , beide Säureprotonen von H_2SO_4 , das stärker saure Proton von Maleinsäure, das stärker saure Proton von Oxalsäure etc. Beispiele für starke Basen umfassen $NaOH$, KOH , Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) etc. Wenn die Anzahl an Äquivalenten starker Säure größer ist als die Anzahl an Äquivalenten starker Base, kann der pAcid-Wert des Gemisches unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet werden (5):

$$pAcid = -\log [(\text{Äquivalente von starker Säure} - \text{Äquivalente von starker Base})/(\text{kg Gesamtgemisch})]$$

[0062] Wenn die Anzahl an Äquivalenten von starker Säure kleiner ist als die Anzahl an Äquivalenten von starker Base, kann der pAcid-Wert des Gemisches unter Verwendung der folgenden Gleichung (6) berechnet werden:

$$pAcid = 14 + \log [(\text{Äquivalente von starker Base} - \text{Äquivalente von starker Säure})/(\text{kg Gesamtgemisch})]$$

[0063] Wenn die Anzahl an Äquivalenten starker Säure der Anzahl an Äquivalenten starker Base entspricht, dann gilt

$$pAcid = 7$$

[0064] Ein filmbildendes Gemisch mit einem relativ niedrigen Aciditätsniveau, d. h. mit einem pAcid-Wert, der von etwa 2,2 bis etwa 9 reicht, kann Materialien mit einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul bereitstellen. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen reicht der pAcid-Wert von etwa 3,8 bis 9. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann der pAcid-Wert auf diesen Bereich durch Zugabe eines stark sauren Katalysators, d. h. mit einem pK_a -Wert von weniger als 2, zu dem Gemisch, eingestellt werden. Obwohl der pAcid-Wert eine Abschätzung des pH des Gemisches sein soll, können pAcid-Werte für Zusammensetzungen, die schwache Säuren, wie Essigsäure, enthalten, die entweder dem Gemisch zugesetzt werden oder in situ durch Hydrolyse der Siliciumdioxidquelle erzeugt werden, eine schlechte Annäherung an den tatsächlichen pH sein, wenn die Menge an schwacher Säure erheblich über den Äquivalenten an starker Säure minus den Äquivalenten an starker Base liegt. Dennoch kann, auch für diese Systeme, der pAcid-Wert des Gemisches als Indikator für den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul des resultierenden Films eingesetzt werden.

[0065] Es ist bevorzugt, dass das Gemisch einen Metallgehalt unter 1 ppm aufweist. Zur Sicherstellung, dass das Gemisch einen Metallgehalt unter 1 ppm aufweist, ist es bevorzugt, dass jedes chemische Reagens einen Metallgehalt unter 1 ppm aufweist, mit der Maßgabe, dass, wenn das mindestens eine chemische Reagens ein Metallverunreinigungs-niveau von 50 ppb oder größer aufweist, dann das mindestens eine chemische Reagens vor der Zugabe zu dem Gemisch gereinigt wird. Obgleich die im Handel erhältlichen ungereinigten Tenside verwendet werden könnten, können die endgültigen Filme Verunreinigungs-niveau weit über den annehmbaren Niveaus aufweisen, und deshalb sollte das Tensid gereinigt werden. Diese ungereinigten Tenside können allgemein Alkaliionenkonzentrationen im Bereich von 100 bis 1 000 ppm besitzen. Einige Lösungsmittel können auch Metallverunreinigungs-niveau weit über den annehmbaren Niveaus besitzen. Das Ziel der Reinigung der chemischen Reagenzien besteht in der Herabsetzung der Alkaliionenverunreinigungs-niveau auf weniger als 50 ppb. Annehmbare Konzentrationen an Alkaliionenverunreinigungen in dem Filmmaterial betragen weniger als 10 ppb für jedes Alkalielement.

[0066] Die Reinigung der chemischen Reagenzien kann unter Verwendung allgemeiner Verfahrensweisen, wie Destillation, Einsatz von Ionenaustauschersäulen etc., durchgeführt werden. Bei bevorzugten Ausführungsformen werden chemische Reagenzien mit Siedepunkten von über etwa 160°C, wie Tenside und hoch siedende Lösungsmittel, unter Verwendung von Ionenaustauschersäulen gereinigt, in denen Alkaliionen zurückgehalten werden können und Wasserstoffionen an ihrer Stelle freigesetzt werden können. Das Reinigungsverfahren kann durchgeführt werden, wobei mindestens das zu reinigende chemische Reagens, entweder unverdünnt oder gelöst in einem Lösungsmittel, um eine Lösung bereitzustellen, mit mindestens einer Ionenaustauscherverbindung in Kontakt gebracht wird. Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das mindestens eine chemische zu reinigende Reagens mit mindestens einer Ionenaustauscherverbindung zusammengebracht. Die Ionenaustauscherverbindung ist vorzugsweise eine Verbindung, die die folgenden Merkmale aufweist: eine Affinität gegenüber Alkaliionen oder den aus dem chemischen Reagens zu entfernenden Ionen besitzt und ein recht gutes Ionenaustauschervermögen aufweist. Beispiele für geeignete Ionenaustauscherverbindungen umfassen stark saure kationische Austauscherharze, die Sulfonsäuregruppen ($-SO_3H^+$) gebunden an eine unlösliche Polymermatrix aufweisen; stark basische Anionenaustauscherharze mit quartären Ammoniumgruppen, $-NR_3OH$, wobei R im Allgemeinen CH_3 ist; schwach basische Anionenaustauscherharze, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine als funktionelle Gruppe aufweisen können; chromatographische Harze und Mischbettharze. Beispiele für stark saure Kationenaustauscherharze umfassen Amberlite IR-120-, Amberlyst A-15-, Dowex HCR-S-, Ionac C-249- und Purolite C-100-Harze. Bei anderen Ausführungsformen der Erfindung wird das mindestens eine chemische Reagens in dem Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel schäumt vorzugsweise nicht in dem Gemisch und/oder der Lösung; lässt sich relativ leicht aus der Lösung entfernen, um das Reagens zurückzugewinnen und besitzt einen relativ niedrigen Siedepunkt (d. h. weniger als etwa 160°C). Anschließend kann die Lösung über mindestens eine Ionenaustauschersäule gegeben werden, die mindestens eine Ionenaustauscherverbindung enthält, oder die mindestens eine Ionenaustauscherverbindung kann der Lösung zugesetzt werden. Bei wieder einer anderen Ausführungsform wird das mindestens eine chemische Reagens in dem Lösungsmittel, das in dem Gemisch verwendet wird, gelöst. Bei diesen Ausführungsformen kann der Handhabungsgrad des gereinigten chemischen Reagens herabgesetzt werden. Außerdem kann der Schritt der Entfernung des Ionenaustauscherharze aus dem Gemisch oder der Lösung, die das gereinigte chemische Reagens einschließt, vermieden werden. Bei anderen Ausführungsformen wird das Lösungsmittel aus der Lösung entfernt, um mindestens ein gereinigtes chemisches Reagens bereitzustellen. Vorzugsweise umfasst der Entfernungsschritt Rotationsverdampfen des Auslaufs. Vorzugsweise wird der Entfernungsschritt unter Vakuumdruck und bei einer Temperatur durchgeführt, die innerhalb von etwa 20°C des Siedepunktes des Lösungsmittels liegt.

[0067] Zusätzlich zu den zuvor genannten Bestandteilen kann das filmbildende Gemisch weiterhin ein ionisches Additiv einschließen. Ionische Additive können dem Gemisch beispielsweise zugesetzt werden, wenn

der Metallverunreinigungsgehalt 500 ppm oder weniger beträgt. Im Allgemeinen ist das ionische Additiv eine Verbindung, die aus einer Gruppe ausgewählt ist von kationischen Additiven der allgemeinen Zusammensetzung $[(NR_4)^+]_n A^{n-}$, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine einwertige organische Gruppe, die 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, sein kann oder Gemische von Wasserstoffatomen und/oder einwertigen organischen Gruppen, einschließlich Tetramethylammonium und Cetyltrimethylammonium, und A^{n-} ein Anion ist, wobei n die Valenz des Anions ist. Vorzugsweise kann A^{n-} aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Formiat, Nitrat, Oxalat, Acetat, Phosphat, Carbonat und Hydroxid und Kombinationen davon. Tetramethylammoniumsalze oder allgemeiner Tetraalkylammoniumsalze oder Tetraorganoammoniumsalze oder Organoamine in sauren Medien werden den Vorläuferformulierungen des porösen Tensidtemplat-Oxids zugesetzt, um den Ionengehalt zu erhöhen, wodurch die Alkaliionenverunreinigungen (Natrium und Kalium), die während der Porogenreinigung entfernt wurden, ersetzt werden. Die Menge an ionischem Additiv, das dem Gemisch zugesetzt wird, reicht von 0,1 bis 5 000 ppm, vorzugsweise von 0,1 bis 1 000 ppm und stärker bevorzugt von 0,1 bis 250 ppm. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann das ionische Additiv eine starke Base sein, d. h. einen pK_a -Wert ihrer konjugierten Säure aufweisen, der größer ist als 12, und kann zur Aufrechterhaltung des pA -Wertes des Gemisches in einem Bereich von 2,2 bis 9 eingesetzt werden.

[0068] Alternativ kann das ionische Additiv ein Amin- oder ein Aminoxidadditiv sein, das ein ionisches ammoniumartiges Salz in dem sauren Vorläufergemisch bildet. Das geeignete Aminadditiv wird aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus: Triethylendiamin (TEDA); Diethanolamin (DELA); Triethanolamin (TELA); Aminopropyl-diethanolamin (APDEA); Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM); Quinuclidin (QUIN); 3-Quinuclidinol; Trimethylamin (TMA); Tetramethylethyldiamin (TMEDA); Tetramethyl-1,3-propandiamin (TMPDA); Trimethylaminoxid (TMAO); PC-9, N,N,N-Tris(N',N'-dimethyl-3-aminopropyl)amin; PC-77, 3,3'-Bis(dimethylamino)-N-methyldipropylamin; CB, Cholinhydroxid; DMAP, 4-Dimethylaminopyridin; DPA, Diphenylamin; oder TEPA, Tetraethylenpentin.

[0069] Bei Ausführungsformen, wobei der Film über eine Spin-On-Methode gebildet wird, umfasst das Gemisch inter alia mindestens eine Siliciumdioxidquelle, ein Porogen, einen Katalysator, ein ionisches Additiv und Wasser. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Gemisch weiterhin ein Lösungsmittel und ein Tensid. Kurz gesagt, kann das Dispensieren des Gemisches auf ein Substrat und das Verdampfen des Lösungsmittels und Wassers den Film bilden. Das Tensid und das restliche Lösungsmittel und Wasser werden im Allgemeinen durch Härten des beschichteten Substrats bei einer oder mehreren Temperaturen und für eine Zeit, die ausreicht, um den Film mit niedriger Dielektrizitätskonstante zu erzeugen, entfernt.

[0070] Das Gemisch kann auf dem Substrat unter Bildung des beschichteten Substrats abgeschieden werden. Der Begriff Substrat, wie hier verwendet, ist jede geeignete Zusammensetzung, die gebildet wird, bevor der erfindungsgemäße dielektrische Film auf dieser Zusammensetzung aufgebracht und/oder darauf gebildet wurde. Geeignete Substrate, die in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Halbleitermaterialien, wie Galliumarsenid ("GaAs"), Silicium, und Zusammensetzungen, die Silicium, wie kristallines Silicium, Polysilicium, amorphes Silicium, epitaxiales Silicium, Siliciumdioxid (" SiO_2 ") und Gemische davon enthalten. Das Gemisch kann auf das Substrat über eine Vielzahl von Verfahren aufgebracht werden, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf, Tauchen, Rollen, Bürsten, Sprühen oder Spincoating. Das beschichtete Substrat kann anschließend vorgeheizt werden, um die Hydrolyse der Siliciumdioxidquelle im Wesentlichen abzuschließen, das Vernetzungsverfahren fortzusetzen und alles verbleibende Lösungsmittel, sofern vorhanden, aus dem Film abziehen. Bei anderen Ausführungsformen, wie Verfahren auf CVD-Basis, kann das Gemisch verdampft werden und/oder Teilchen bilden, die das Substrat überziehen.

[0071] Das beschichtete Substrat wird sodann zur Bildung des dielektrischen Films weiter erhitzt oder gehärtet. Spezielle Temperaturen und Zeitdauern variieren in Abhängigkeit von den Bestandteilen innerhalb des Gemisches, des Substrats und dem gewünschten Porenvolumen. Bei bestimmten Ausführungsformen wird der Härtungsschritt bei zwei oder mehreren Temperaturen statt bei einer kontrollierten Aufheiz- oder Abkühlphase durchgeführt. Die erste Temperatur, typischerweise unter 300°C, kann zur Entfernung des Wassers und/oder Lösungsmittel aus dem Gemisch und für weitere Vernetzungsreaktionen dienen. Die zweite Temperatur kann zur Entfernung des Porogens dienen, und um im Wesentlichen, jedoch nicht notwendigerweise, das Vernetzen des Materials abzuschließen. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das beschichtete Substrat auf eine oder mehrere Temperaturen im Bereich von etwa 250 bis etwa 450°C, oder stärker bevorzugt etwa 400°C oder weniger erhitzt. Das Erhitzen oder der Härtungsschritt wird für eine Zeit von etwa 30 min oder weniger, vorzugsweise etwa 15 min oder weniger und stärker bevorzugt von etwa 6 min oder weniger durchgeführt. Die Siliciumdioxidquelle kann weiterhin Restkomponenten aus der Verarbeitung einschließen, wie organische Substanzen, die nach Bildung des porösen Materials nicht entfernt wurden.

[0072] Der Härtungsschritt wird vorzugsweise über thermische Verfahren, wie Heizplatte, Ofen, Brennofen oder dergleichen durchgeführt. Bei den thermischen Verfahren kann das Harten des beschichteten Substrats unter kontrollierten Bedingungen, wie Atmosphärendruck unter Verwendung von Stickstoff, Inertgas, Luft oder andere N_2/O_2 -Gemische (0–21% O_2), Vakuum, oder unter reduziertem Druck mit kontrollierter Sauerstoffkonzentration durchgeführt werden. Alternativ kann der Härtungsschritt durch Elektronenstrahl, Ozon, Plasma, Röntgenstrahlung, UV-Strahlung oder andere Mittel durchgeführt werden. Die Härtungsbedingungen, wie Zeit, Temperatur und Atmosphäre können in Abhängigkeit von dem gewählten Verfahren variieren. Bei bevorzugten Ausführungsformen wird der Härtungsschritt über ein thermisches Verfahren in einer Luft-, Stickstoff- oder Inertgasatmosphäre, unter Vakuum oder unter reduziertem Druck mit einer Sauerstoffkonzentration von 10% oder weniger durchgeführt.

[0073] Die erfindungsgemäßen Materialien können weiterhin Nachhärtungsschritten wie einer Nachhärtung durch Elektronenstrahl, UV, Röntgenstrahl oder andere Behandlungen unterzogen werden. Im Gegensatz zu den chemischen Nachbehandlungen, wie diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 6 329 017 beschrieben sind, können diese Behandlungen beispielsweise die mechanische Integrität des Materials erhöhen oder die Dielektrizitätskonstante durch Verminderung der Hydroxylgruppen, was wiederum die Stellen vermindert, die wahrscheinlich Wasser absorbieren, herabsetzen.

[0074] Durch Bestimmen des normalisierten Wand-Elastizitätsmoduls eines dielektrischen Materials kann es möglich sein, die Dielektrizitätskonstante und den Elastizitätsmodul des erfindungsgemäßen Films einzustellen, um die gewünschte Dielektrizitätskonstante für eine gegebene Anwendung zu erhalten. Dies kann durch Variieren der Lunker-Fraktion in dem Film erreicht werden. Die Lunker-Fraktion kann durch Variieren der Menge an Porogen im Gemisch, wie Tensid oder Lösungsmittel, variiert werden.

[0075] Die erfindungsgemäßen Materialien und Filme können mesoporös sein. Der Begriff "mesoporös", wie hier verwendet, beschreibt Porengrößen im Bereich von etwa 1 nm (10 Å) bis etwa 50 nm (500 Å), vorzugsweise von 1 nm (10 Å) bis 10 nm (100 Å) und stärker bevorzugt von etwa 1 nm (10 Å) bis etwa 5 nm (50 Å). Es ist bevorzugt, dass der Film Poren eines schmalen Größenbereichs aufweist und dass die Poren homogen über den Film verteilt sind. Erfindungsgemäße Filme besitzen vorzugsweise eine Porosität von etwa 10% bis etwa 90%. Die Porosität der Filme kann geschlossen- oder offenporig sein.

[0076] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zeigt das Beugungsmuster des Films keine Beugungspeaks bei einem d-Abstand von größer als 1 nm (10 Angström). Das Beugungsmuster des Films kann auf eine Vielzahl von Wegen erhalten werden, wie, jedoch nicht beschränkt auf, Neutronen-, Röntgen-, Kleinwinkel-, touchierende Einfall- und Reflexions-Analysetechniken, erhalten werden. Beispielsweise können herkömmliche Röntgenbeugungsdaten an einem Probenfilm unter Verwendung eines herkömmlichen Diffraktometers, wie eines Siemens D5000 θ - θ Diffraktometers unter Verwendung von CuK_α -Strahlung gemeldet werden. Probenfilme können auch durch Röntgenbeugungs(XRR)-Daten unter Verwendung beispielsweise eines Rigaku ATX-G hochauflösenden Diffraktionssystems mit Cu-Strahlung aus einer rotierenden Anoden-Röntgenröhre analysiert werden. Probenfilme können auch über Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) unter Verwendung beispielsweise eines Systems, wie des 30 Meter NG7 SANS-Instruments, am NIST-Zentrum für Neutronenforschung analysiert werden.

[0077] Das erfindungsgemäße, dielektrische Leistungsmaterial besitzt mechanische Eigenschaften, die es dem Material ermöglichen, nach Formung in einen Performance-Film der Rissbildung zu widerstehen, und die es befähigen, chemisch/mechanisch geebnet zu werden. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen dielektrischen Filme eine geringe Schrumpfung. Die erfindungsgemäßen dielektrischen Filme besitzen im Allgemeinen eine Dicke, die von 0,05 bis 2 μ m reicht. Die erfindungsgemäßen dielektrischen Filme können einen Elastizitätsmodul aufweisen, der von 0,5 bis 10 GPa und im Allgemeinen von 2 bis 6 GPa reicht; einen Härtewert, der von 0,2 bis 2,0 GPa und im Allgemeinen von 0,4 bis 1,2 GPa reicht und einen Brechungsindex, bestimmt bei 633 nm, zwischen 1,1 und 1,5. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 3,7 oder weniger.

[0078] Wie zuvor erwähnt sind die erfindungsgemäßen dielektrischen Filme und Materialien zur Verwendung als Leistungsmaterialien geeignet. Der erfindungsgemäße Film stellt ausgezeichnete Isoliereigenschaft und einen relativ hohen Elastizitätsmodul bereit. Der Film stellt auch zweckmäßige Gleichmäßigkeit, Dielektrizitätskonstantenstabilität, Rissbildungsbeständigkeit, Haftung an dem darunterliegenden Substrat und/oder an anderen Filmen, kontrollierte Porengröße und/oder Nanoporengröße und Oberflächenhärte bereit. Geeignete Anwendungsmöglichkeiten für den erfindungsgemäßen Film umfassen Zwischenschichtisolierfilme für Halbleiterbauelemente, wie LSIs, System-LSIs, DRAMs, SDRAMs, RDRAMs und D-RDRAMs, Schutzfilme, wie Oberflächenbeschichtungsfilme für Halbleiterbauelemente, Zwischenschichtisolierfilme für mehrschichtige ge-

druckte Leiterplatten und Schutz- oder Isolierfilme für Flüssigkristallanzeigenelemente. Weitere Anwendungsmöglichkeiten umfassen Photonik, mechanische Bauelemente im Nanomaßstab oder elektrische Bauelemente im Nanomaßstab, Gastrennungen, Flüssigtrennungen oder chemische Sensoren.

[0079] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele ausführlicher erläutert, es sollte jedoch selbstverständlich sein, dass die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt sein soll.

BEISPIELE

[0080] In den folgenden Beispielen wurden, wenn nicht anderweitig angegeben, Eigenschaften von Probenfilmen erhalten, die auf ein Siliciumeinkristall-Wafersubstrat mit geringem spezifischen Widerstand ($0,01 \Omega\text{cm}$) aufgeschleudert und auf 400°C erhitzt wurden. Die Dicke, der Film-Brechungsindex und die Porositätswerte jedes Films wurden durch spektroskopische Ellipsometrie unter Verwendung eines variablen Winkel-Spektroskop-Ellipsometers, Modell SE 800, hergestellt von Sentech Instruments GmbH, bestimmt und durch Spectra-Ray-Software berechnet. Der Brechungsindex, Filmdicke und Luftwerte in Prozent wurden durch Simulation der Messung unter Verwendung verschiedener Modelle, wie Bruggemann, in dem Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm mit einem mittleren Fehlerquadrat von etwa 1 oder weniger erhalten. Für Dickewerte betrug der Fehler zwischen den simulierten Dicke- und den tatsächlichen Filmdickewerten, gemessen durch Profilometrie, im Allgemeinen weniger als 2%.

[0081] Die Dielektrizitätskonstante eines jeden Probenfilms wurde gemäß ASTM Standard D150-98 bestimmt. Die spezifische Kapazitätsspannung jedes Films wurde bei 1 MHz mit einem Solartron Modell SI 1260-Frequenzanalysator und einem MSI Elektronik Modell Hg 401 Einzelkontaktquecksilbersonde erhalten. Der Fehler in den Kapazitätsspannungen und in der Quecksilberelektrodenfläche (A) betrug weniger als 1%. Die Substrat-(Wafer)-Kapazität (C_{Si}), Hintergrundkapazität (C_{b}) und Gesamtkapazität (C_{T}) wurden zwischen +20 und -20 Volt gemessen, und die Dünnschichtprobenkapazität (C_{s}) wurde durch Gleichung (7) berechnet:

$$C_{\text{s}} = C_{\text{Si}}(C_{\text{T}} - C_{\text{b}}) / [C_{\text{Si}} - (C_{\text{T}} - C_{\text{b}})] \quad \text{Gleichung (7)}$$

[0082] Die Dielektrizitätskonstante eines jeden Films wurde durch Gleichung (8) bestimmt, wobei d die Filmdicke ist, A die Quecksilberelektrodenfläche ist und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum ist:

$$\epsilon = \frac{C_{\text{s}} d}{\epsilon_0 A} \quad \text{Gleichung (8)}$$

[0083] Es wurde erwartet, dass der Gesamtfehler der Dielektrizitätskonstante des Films weniger als 6% betrug.

[0084] Der Elastizitätsmodul für jeden Film wurde von $1 \times 0,4 \text{ cm}^2$ Proben genommen, die vom Mittelpunkt des Wafers abgespalten und auf einen Aluminiumstumpf unter Verwendung eines niedrig schmelzenden Klebstoffes, CRYSTALBOND®, der von Armco Products Inc., of Valley Cottage, N.Y., hergestellt wurde, befestigt wurden. Indentationstests wurden auf einem NANOINDENTER® Dynamic Contact Module (DCM), hergestellt von MTS Systems Corporation, mit einer ACCUTIP™ Berkovich-Diamantspitze unter Verwendung des kontinuierlichen Steifigkeitsmessung-("CSM")-Verfahrens, das in der Referenz von 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), Ss. 1564–1583, beschrieben ist, durchgeführt. Eine kleine Oszillation wurde dem Primärlastsignal überlagert, und die resultierende Systemantwort wurde mittels eines frequenzspezifischen Amplifiers analysiert. Die Anregungsfrequenz wurde während des Tests bei 75 Hz (DCM) konstant gehalten, und die Anregungsamplitude wurde so kontrolliert, dass die resultierende Verschiebungsamplitude bei 1 nm (DCM) konstant blieb.

[0085] Jedes Indentationsexperiment gestattete eine kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit, S. Unter Verwendung der dynamischen Messung von S und entwickelten Formeln für Young-Modul und Härte (Poisson-Verhältnis = 0,18 für Siliciumdioxid, 0,25 für Filme mit niedrigem κ) ergab jedes einzelne Indentationsexperiment den Young-Modul und die Härte als kontinuierliche Funktion der Oberflächenpenetration. Eine Serie von 5 bis 10 Indentationen wurde auf jeder Probe und in einem Abstand von 20–25 μm (Mikron) getrennter aufeinanderfolgender Indentationen durchgeführt. Die Ergebnisse von jedem Indentationsexperiment wurden untersucht, und alle "Ausreißer" wurden ausgeschlossen. Die Ergebnisse für Young-Modul und Härte vs. Penetration für die Indentationsexperimente einer jeden Probe wurden unter Verwendung diskreter Verschiebungsfenster von 5 nm gemittelt. Unter Verwendung der Messwerte dieses Fensters wurden anschließend ein

Mittelwert, eine Standardabweichung und ein Konfidenzintervall für jede Probe berechnet. Die gleiche Statistik wurde ebenso für den Rest der diskreten Fenster berechnet. Härteergebnisse wurden auf die gleiche Weise erhalten und gemittelt. Härte und Young-Modul wurden als der gemessene Härtewert am Minimum der Härtekurve (bei 30–50 nm) und der gemessene Wert des Moduls am Minimum der Modulkurve (bei 30–50 nm) angegeben. Die Fehler des Moduls und der Härte des Films betragen erwartungsgemäß weniger als 10 Prozent.

[0086] Die folgende Tabelle, Tabelle I, stellt eine Liste von Akronymen bereit, die in den Beispielen und in der Anmeldung verwendet wurden.

Tabelle I: Chemische Abkürzungen

Akronym	generischer Name
Siliciumdioxidquellen	
TAS	Tetraacetoxysilan
TEOS	Tetraethoxysilan
MIES	Methyltriethoxysilan
MTAS	Methyltriacetoxysilan
poly-TEOS	Polydiethoxysilan
Lösungsmittel	
PGMEA	Propylenglycolmethyletheracetat
PGPE	Propylenglycolpropylether
EEA	2-Ethoxyethylacetat
DMF	Dimethylformamid
IPA	2-Propanol
Basen	
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
Tenside	
X114	Triton X-114 (Octylphenoethoxylat)
X102	Triton X-102 (Octylphenoethoxylat)
X45	Triton X-45 (Octylphenoethoxylat)
X35	Triton X-35 (Octylphenoethoxylat)
X15	Triton X-15 (Octylphenoethoxylat)
L101	Pluronic L101 (EO-PO-EO-Dreiblock-Copolymer)
L31	Pluronic L31 (EO-PO-EO-Dreiblock-Copolymer)
15-S-5	Tergitol 15-S-5 (sek. Alkoholethoxylat)

REINIGUNG DER REAGENZIEN

[0087] Die in den folgenden Beispielen verwendeten Reagenzien wurden über ICP/MS unter Verwendung eines Finnigan Elements 1, High resolution Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometer (ICP/MS), hergestellt durch Finnigan in Bremen, Deutschland, vor Zugabe zu dem Reaktionsgemisch analysiert. Wenn die Konzentration an Metallverunreinigungen in dem chemischen Reagens 50 ppb überschritt, wurde das Reagens gereinigt. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung wurden die Reagenzien über Standardverfahren, wie Destillation unter reduziertem Druck oder über Ionenaustauschersäulen, in denen die Metallionen in der Säule zurückgehalten und Wasserstoffionen an ihrer Stelle freigesetzt wurden, gereinigt. Tabelle A stellt die Elementaranalyse für eine Vielzahl verschiedener Reagenzien, wie erhalten oder nach dem hier beschriebenen Reinigungsverfahren, bereit.

[0088] Das chemische Reagensreinigungsverfahren wurde auf die folgende Weise durchgeführt. Eine Menge an Ionenaustauscherverbindung, wie AMBERLITE IR-120-Harz wurde mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie("HPLC")-reinem Wasser in seinem Originalbehälter, wobei das Harz etwa 20 Minuten darin schwamm, gespült. Das Harz wurde dekantiert und wieder aufgefüllt, so oft wie nötig, um seine tiefe Farbe zu entfernen. Eine Menge von 2 kg Harz wurde in eine 1-Gallonen-Nalgene-Flasche mit breiter Öffnung überführt. Das Harz wurde mit HPLC-Wasser gespült, etwa 1 Stunde eingeweicht und dann unter Verwendung einer 2-Liter-Filterflasche und eines 7"-Durchmesser-Büchner-Trichters über Whatman Qualitative-1 Filterpapier filtriert. Die filtrierte Harzaufschlammung wurde in eine andere 1-Gallonen-Flasche überführt. Die Spül-Einweich- und Filterschritte wurden wiederholt, bis das Spülwasser in der Farbe leicht gelb war. Die Harzaufschlammung wurde auf eine Temperatur von etwa 70°C etwa 2 h unter Rühren erwärmt. Die wärmebehandelte Harzaufschlammung wurde anschließend filtriert, und der Erwärmungsschritt wurde wiederholt, bis in dem Filtrat keine Farbe mehr festgestellt wurde. Die wärmebehandelte Harzaufschlammung wurde in eine trockene 1-Gallonen-Fla-

sche überführt, wo sie mit etwa 1,5 l 200 Proof Alkohol gewaschen wurde. Die Ethanolharzaufschlammung wurde bei Raumtemperatur eingeweicht und wie vorstehend filtriert. Die Ethanolwäsche wurde wiederholt, bis im Filtrat keine Farbe zurückblieb.

[0089] Die Ethanolharzlösung wurde auf eine 30"-Ionenaustauschersäule bei 1" von oben aufgegeben. Der Rest des Säulenreservoirs wurde mit Ethanol aufgefüllt. Die Säule wurde mit einer Kappe verschlossen und umgedreht, wodurch sich das obere Säulenreservoir mit dem Harz füllte und die Luft in der Säulenröhre durch Ethanol verdrängt wurde. Anschließend wurde die Säule mit der rechten Seite nach oben umgedreht, während die Säule unter Bildung eines Wirbels von sich verwirbelndem Ethanol gedreht wurde. Dieser Vorgang wurde fortgesetzt bis sich das ganze Harz in der Säule abgesetzt hatte. Der Packschritt wurde wiederholt, bis keine offensichtliche Kanalbildung mehr beobachtet wurde. Das Ethanol in dem Säulenreservoir wird in die Säule ablaufen gelassen. Der Ablauf wird auf Farbausblutung hin überwacht. Die Ethanolspülung wurde wiederholt, bis keine Farbe mehr zu sehen war. Ein Regulierhahn stellte die Fließgeschwindigkeit des Ablaufes auf 35 ml/min ein.

[0090] Eine 10-%-Lösung des mindestens einen chemischen Reagens in Ethanol wurde in einem 1-Gallonen-Nalgen-Behälter mit kleiner Öffnung hergestellt. Eine Ausgangsmenge von 300–500 ml Lösung wurde durch die 1. Ionenaustauschersäule hindurchgeschickt, und der Ablauf wurde auf Farbausblutung überprüft und verworfen. Zusätzliche Mengen an Lösung wurden durch die erste Ionenaustauschersäule hindurchgeschickt, und der Rest des Ablaufes wurde in einem anderen sauberen 1-Gallonen-Behälter mit schmaler Öffnung gesammelt. Der Ablauf der 1. Säule wurde durch die 2. Ionenaustauschersäule hindurchgeschickt, und der Ablauf wurde nach Verwerfen der ersten 300 ml gesammelt. Der Ablauf wurde entweder in einem 2-l-Rundkolben (zur Hälfte gefüllt für den Rotationsverdampfungsvorgang) oder einer sauberen (gespült mit 200 Proof Ethanol, der über eine Ionenaustauschersäule gegeben wurde) 1 Gallonenkolben mit schmaler Öffnung gesammelt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die gesamte Reagenzlösung die beiden Säulen passiert hatte, um eine gereinigte Reagenz-Ethanollösung bereitzustellen.

[0091] Die gereinigte Reagenzlösung wurde unter Verwendung von Trockeneis und Aceton im Kühler und einer Vakuumfalle unter Verwendung der langsamsten Rotationsgeschwindigkeit und eines leichten Spalts in der Vakuumleitung und einem Wasserbad bei Raumtemperatur einrotiert. Das Vakuumniveau wurde so eingestellt, dass das Ethanol in der Lösung kondensierte und kein Siedeverzug auftrat. Der Rotationsverdampfungsvorgang wird in einem Wasserbad bei 30°C durch Zugabe von zusätzlicher gereinigter Reagenz-Ethanollösung zu dem gereinigten Reagens in dem Kolben fortgesetzt, bis die gesamte Ablauflösung einrotiert war. Die Temperatur des Bades wurde langsam erhöht, um das Restethanol auszutreiben.

[0092] Danach wurde die Badtemperatur auf 60°C erhöht, und das Einrotieren wurde fortgesetzt, bis das gesamte Ethanol entfernt wurde, um das gereinigte Tensid zu ergeben. Eine kleine Probe des gereinigten Reagens wurde auf den Metallgehalt unter Verwendung von ICP-MS vor der Verwendung analysiert.

Tabelle A: Elementaranalyse für Reagenzien

Probennummer	Tensidname	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, wie angegeben	<0,2	8 000	<2	<=1	<=14	<1	<4	<=0,7	<=4	6	742 000	<17
18920-47-4	Triton X-114, gereinigt	<0,2	18	2	1	21	<0,3	2	<0,7	2	<15	5	<17
17461-50-1	Pluronic L101, wie angegeben	<1	96	3	4	<5	<1	6	<1	<5	<5	2 440	<300
18263-37-1	Pluronic L101, gereinigt	<1	21,0	3,8	4,7	22,0	<5	11,0	<2	<2	2,0	<5	
18340-7-12	Tergitol 15-S-9, wie angegeben		6 000									12 900	
18263-90-1	Tergitol 15-S-9, gereinigt	3,0	<=59	<18	<=7	54,0	<=1	8,0	<12	<33	<=36	<58	<=35

ALLGEMEINES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ARRAY-ELEMENTEN

[0093] Es wurde ein Gemisch hergestellt, das eine hydrophile Siliciumdioxidquelle und eine oder mehrere hydrophobe Siliciumdioxidquellen enthielt. Den Silikaten wurde eine Menge eines 4 : 1-Volumenverhältnisses von Lösungsmittel zu Tensid und zusätzliches Lösungsmittel zugesetzt. Nach Zugabe der organischen Komponenten zueinander wurden der Katalysator und Wasser dem Gemisch in der folgenden Reihenfolge zugesetzt: Wasser, Säure-Katalysator und ionische Additive. Nach Zugabe von Wasser wurde das Gemisch bei Raumtemperatur für eine Dauer im Bereich von ungefähr 5 bis 10 min gealtert, wonach der Alterungsschritt nach der Zugabe des Säurekatalysators und des ionischen Additivs wiederholt wurde. Nach Zugabe sämtlicher Reagenzien wurde das Gemisch weniger als etwa 5 min gerührt und bei Raumtemperatur für eine Dauer im Bereich von 1–72 h, in Abhängigkeit von den Reagenzien in dem Gemisch, gealtert. Die chemischen Reagenzien in dem Gemisch enthielten jeweils weniger als 1 ppm Metall-Verunreinigungen.

[0094] Ein Siliciumwafer mit einem Durchmesser von 125 mm wurde in die Halterung einer Orbitalbewegungsvorrichtung, die in [Fig. 3](#) der anhängigen US-Patentanmeldung, Aktenzeichen 2001-030 – SMX 3122, mit dem Titel "Apparatus and Methods for Forming Films on Substrates" beschrieben ist, angeordnet. Die Orbitalbewegungsvorrichtung wurde zur Bewegung des Wafers mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 200 U/min längs eines Orbitalweges mit einer Hauptachse von etwa 4,5 mm und einer Nebenachse von etwa 2,25 mm betrieben.

[0095] Während sich der Wafer entlang seines Orbitalweges bewegte, wurde die Abscheidungsvorrichtung betrieben, um reihenweise aufeinander folgende Flüssigkeitsproben auf dem Wafer in einem in der Regel rechteckigen Muster (z. B. eine Matrix von fünf Reihen von jeweils fünf Proben) zu dispensieren, wobei der Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt-Abstand zwischen den nebeneinanderliegenden Proben 17,5 mm betrug. Das Volumen einer jeden Flüssigkeitsprobe lag im Bereich von 2–5 Mikrolitern. Das Dispensieren der Flüssigkeitsproben auf dem Wafer erfolgte während eines Zeitraumes von 12 min, und das Substrat wurde auf seinem Orbitalweg für eine Gesamtdauer von 15 min (z. B. etwa 3 min länger als die Zeit, bei der die letzte Flüssigkeitsprobe auf dem Substrat abgeschieden wird) bewegt, wonach die Orbitalbewegung des Substrats gestoppt wurde. Die Orbitalbewegung des Wafers unterzog die Flüssigkeitsproben einer kontaktlosen Streukraft, um das Verteilen der flüssigen Proben auf der Waferoberfläche zur Bildung von Filmen darauf zu erleichtern. Die Filmmarrays wurden auf einer Heizplatte 90 Sekunden bei 90°C, 90 Sekunden bei 180°C und 180 Sekunden bei 400°C an einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre erwärmt, wodurch sich optisch transparente dünne Filme bildeten. Die Filme, die durch dieses Verfahren hergestellt wurden, konnten anschließend direkt charakterisiert werden, um den Brechungsindex, die Dielektrizitätskonstante, den Modul, die Härte und den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul zu bestimmen. Für die Array-Elemente wurde ein N&K Analysator 1500/1512 von N&K Technology, Santa Clara, CA, zur Bestimmung des Brechungsindex und der Dicke der dünnen Filme verwendet. Ein SSM 495 CV-Messsystem, das von solid State Measurements, Pittsburg, PA, zur Verfügung stand, wurde zum Messen der Kapazität des Films verwendet. Die Dielektrizitätskonstante wurde aus der gemessenen Kapazität und der Dicke des Films berechnet. Ein nanomechanisches Testsystem Hysitron Triboindenter von Hysitron, Inc., Minneapolis, MN, wurde zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmodul durch Nanoindentation verwendet.

VERWENDUNG VON POLYOXYETHYLEN-BASIERENDEN POROGENEN MIT EINEM BESTIMMTEN EO-GEW.-%-GEHALT

[0096] Insgesamt wurden 180 Probenfilme auf die gleiche Weise wie das allgemeine Verfahren für die Array-Filme hergestellt, außer dass die Typen und/oder Mengen von Siliciumdioxidquellen, Polyoxyethylen-basierendem Porogen, Lösungsmittel und Katalysator in dem Gemisch variiert wurden. Diese Variationen sind in Tabelle VI bereitgestellt (nicht Teil der Erfindung). Das Gemisch besaß entweder ein Porogen oder ein Gemisch von Porogenen. Die Eigenschaften jedes Films sind in Tabelle VII (nicht Teil der Erfindung) bereitgestellt und in den [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) erläutert. Die [Fig. 1a](#) und [1b](#) zeigen die Auswirkung von EO in Gewichtsprozent für einzelne Porogen bzw. Gemische von Porogenen auf den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul auf den erfindungsgemäßen Materialien.

[0097] Wie die [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) erläutern, können Polyoxyethylen-basierende Porogene, die einen niedrigeren Gewichtsprozentsatz an Ethylen aufweisen, Materialien mit einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul bereitstellen. Das Molekulargewicht und der Gewichtsprozentsatz an EO für das Porogen in den Tabellen VI und VII sind wie folgt: Pluronic L101, 3 800 g/Mol Molekulargewicht und 10 Gew.-% EO; Pluronic L31, 1 100 g/Mol Molekulargewicht und 10 Gew.-% EO; Triton X102, 778 g/Mol Molekulargewicht und 72,7 Gew.-% EO; Triton X15, 250 g/Mol Molekulargewicht und 17,6 Gew.-% EO; Triton X35, 338 g/Mol Molekular-

gewicht und 39 Gew.-% EO; und Triton X45, 426 g/Mol Molekulargewicht und 51,6 Gew.-% EO.

[0098] [Fig. 2a](#) erläutert, dass für Zusammensetzungen mit nur einem Tensid als Porogen der niedrigere Gewichtsprozentsatz an Ethoxylierung zu höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul-Werten führt. Die lineare Regressionsanalyse unter Verwendung des Verfahrens des "kleinsten Quadrates", um eine Kurve durch die Daten anzupassen, stellt einen R^2 -Wert von 0,79 und eine Signifikanz F eines Wertes von $4,0 \times 10^{-8}$ bereit. Obwohl der R^2 -Wert von 0,79 anzeigt, dass die Auswirkung des Gewichtsprozentsatzes an EO nur 79% der Varianz der Daten erklärt, gibt der Wert von $4,0 \times 10^{-8}$ für die Signifikanz F an, dass der Trend in E_0' mit Gewichtsprozent EO in dem Porogen äußerst signifikant ist. Unter Bezugnahme auf [Fig. 2b](#) zeigt für die Zusammensetzungen mit einem Gemisch an Porogenen, obgleich der R^2 -Wert von 0,45 geringer als derjenige von [Fig. 2a](#) ist, der Wert der Signifikanz F von $1,0 \times 10^{-17}$ immer noch an, dass der Trend äußerst signifikant ist. Höhere E_0' -Werte ergeben einen Performance-Film mit niedriger Dielektrizitätskonstante mit verbesserten Eigenschaften.

AUSWIRKUNG DER AUSWAHL VON HYDROPHOBER QUELLE, DIE EINE CARBOXYLATGRUPPE ENTHÄLT, AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER ARRAY-ELEMENTE AUS DIELEKTRISCHEM MATERIAL

[0099] Probenfilme wurden auf die gleiche Weise wie das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Array-Elementen hergestellt, um die Auswirkung auf die Filmeigenschaften unter Verwendung von MTAS, das ein Carboxylat enthält, d. h. einen Carbonsäureester, der an das Si-Atom gebunden ist, als hydrophobe Quelle, statt MIES zu vergleichen. Das Volumen eines jeden Reagens, das in die einzelnen Mikrotitervertiefungen verteilt ist, ist in Tabelle IIa für MTES-basierende Zusammensetzungen und in Tabelle IIb für die MTAS-basierenden Zusammensetzungen bereitgestellt. Das Gemisch wurde dispensiert, gerührt und wie bei der allgemeinen Vorgehensweise zur Herstellung von Array-Elementen zu Filmen erwärmt. Die Eigenschaften eines jeden Films sind in den Tabellen IIIa und IIIb für MIES-basierende Zusammensetzungen bzw. MTAS-basierende Zusammensetzungen bereitgestellt.

[0100] [Fig. 1](#) stellt einen Plot von Elastizitätsmodul vs. Dielektrizitätskonstante für erfindungsgemäße Materialien mit einem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von größer als 16 GPa und unter Verwendung von MTAS als hydrophobe Siliciumdioxidquelle im Vergleich zu Materialien mit einem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von weniger als 16 GPa und unter Verwendung von MIES als hydrophobe Siliciumdioxidquelle bereit, wobei ethoxylierte Octylphenole in beiden Materialien als Porogene verwendet werden. Wie [Fig. 1](#) erläutert, kann die Verwendung von MTAS als hydrophobe Quelle, die einen Acetoxyliganden aufweist, statt MIES, welches einen Ethoxyliganden mit ethoxylierten Octylphenolen aufweist, als Porogen Materialien mit einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul bereitstellen. Zusammensetzungen, die MTAS statt MIES enthielten, zeigten einen normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von 16 GPa oder größer. Außerdem zeigten MTAS-enhaltende Zusammensetzungen mit einem pAcid von größer als 3,8 einen normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von 16 oder größer. Ein höherer normalisierter Wand-Elastizitätsmodul zeigt einen verbesserten Film mit niedriger Dielektrizitätskonstante an.

Tabelle IIa: MIES-Beispiele (zum Vergleich)

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MIES	PGPE	TEOS	TMAH	Triton X-45	pAcid
12294 6	1	4	0,6081 5	0,0000 6	0,0216 2	0,3242 2	0,0401 7	0,0000 5	0,0057 4	3,87
12294 7	2	5	0,4998 8	0,0001 5	0,0283 9	0,4036 1	0,0527 6	0,0001 4	0,0150 7	3,89
12294 8	2	2	0,6008 5	0,0000 5	0,0355 1	0,3286 5	0,0290 7	0,0000 5	0,0058 1	5,90
12294 8	4	2	0,6107 3	0,0001 1	0,0287 8	0,3133 7	0,0351 9	0,0001 1	0,0117 0	6,02
12294 8	5	2	0,6827 1	0,0001 2	0,0321 7	0,2324 5	0,0393 4	0,0001 2	0,0130 8	7,39
12294 9	1	1	0,4900 9	0,0000 7	0,0366 3	0,4208 9	0,0448 0	0,0000 7	0,0074 5	5,88
12294 9	1	2	0,6748 1	0,0000 6	0,0317 1	0,2481 4	0,0387 8	0,0000 6	0,0064 4	5,94
12294 9	1	5	0,5784 1	0,0001 6	0,0328 6	0,3099 2	0,0610 5	0,0001 6	0,0174 4	5,64
12294 9	3	2	0,5661 8	0,0001 2	0,0533 5	0,3234 4	0,0436 8	0,0001 2	0,0131 0	5,81
12294 9	4	2	0,6713 4	0,0000 9	0,0483 6	0,2441 7	0,0260 5	0,0000 9	0,0098 9	6,62
12294 9	5	2	0,4930 8	0,0001 1	0,0369 4	0,4133 3	0,0451 7	0,0001 1	0,0112 6	5,83
12294 9	5	4	0,6031 2	0,0001 1	0,0435 1	0,3178 4	0,0234 4	0,0001 1	0,0118 7	5,72

Tabelle IIb: MTAS-Beispiele

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTAS	PGPE	TEOS	TMAH	Triton X-45	pAcid
12295 2	3	3	0,4846 4	0,0001 6	0,0275 4	0,4206 2	0,0511 8	0,0001 5	0,0157 0	3,89
12295 3	5	4	0,5935 5	0,0000 7	0,0211 0	0,3400 0	0,0392 1	0,0000 6	0,0060 2	3,90
12295 4	2	3	0,6551 2	0,0001 0	0,0388 0	0,2634 5	0,0317 6	0,0001 0	0,0106 7	5,77
12295 4	2	4	0,4763 8	0,0001 5	0,0358 2	0,4277 4	0,0437 9	0,0001 5	0,0159 7	5,80
12295 4	3	2	0,6667 1	0,0001 3	0,0314 4	0,2491 3	0,0384 4	0,0001 3	0,0140 2	6,02
12295 4	5	2	0,4734 0	0,0001 1	0,0355 0	0,4356 0	0,0434 1	0,0001 1	0,0118 7	5,82
12295 5	2	5	0,5439 3	0,0001 3	0,0513 0	0,3483 9	0,0420 0	0,0001 3	0,0141 2	6,78
12295 5	3	2	0,4816 2	0,0001 1	0,0273 1	0,4284 4	0,0507 4	0,0001 1	0,0116 7	5,83
12295 5	3	4	0,5396 7	0,0000 9	0,0507 7	0,3585 2	0,0415 6	0,0000 9	0,0093 1	5,90
12295 5	3	5	0,4621 1	0,0000 7	0,0434 7	0,4507 1	0,0355 9	0,0000 7	0,0079 7	5,87
12295 5	4	3	0,5856 6	0,0000 6	0,0275 3	0,3469 0	0,0336 6	0,0000 6	0,0061 4	5,90
12295 5	5	3	0,5775 2	0,0000 6	0,0341 4	0,3540 0	0,0279 5	0,0000 6	0,0062 6	5,90

Tabelle IIIa: Filmeigenschaften-MTES-Zusammensetzungen (zum Vergleich)

LI-BID	R	C	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elastizitätsmodul, GPa	Härte, GPa	Dielektrizitätskonstante	E_0' , GPa
1229 46	1	4	1,2246	6573	4,48	0,50	2,70	13,9
1229 47	2	5	1,1686	8437	2,33	0,32	2,31	11,6
1229 48	2	2	1,2178	5308	3,24	0,47	2,39	14,5
1229 48	4	2	1,1688	6148	2,06	0,31	2,11	14,1
1229 48	5	2	1,1725	9441	1,81	0,30	2,13	11,9
1229 49	1	1	1,2063	6741	3,07	0,38	2,42	13,2
1229 49	1	2	1,2183	8338	3,24	0,38	2,43	13,7
1229 49	3	2	1,1979	11517	1,94	0,33	2,16	12,2
1229 49	4	2	1,2060	9005	1,83	0,33	2,13	12,1
1229 49	5	2	1,1872	7627	2,51	0,36	2,23	14,1
1229 49	5	4	1,1904	7022	1,50	0,26	2,07	11,0

1 Angström entspricht 0,1 nm.

Tabelle IIIb: Filmeigenschaften-MTAS-Zusammensetzungen

LI-BID	R	C	Brechungs-index	Dicke, Angström	Elastizitätsmodul, GPa	Har- te, GPa	Dielektrizitätskonstante	E ₀ ', GPa
1229 52	3	3	1,1684	3328	1,81	0,25	1,92	18,1
1229 53	5	4	1,2256	5681	4,54	0,62	2,35	21,4
1229 54	2	3	1,1939	8044	2,38	0,41	2,06	17,8
1229 54	2	4	1,1747	5572	2,08	0,32	2,00	17,5
1229 54	3	2	1,1711	9925	2,00	0,34	1,91	20,4
1229 54	5	2	1,1944	5046	2,44	0,38	2,02	19,7
1229 55	2	5	1,2046	7421	2,54	0,40	1,91	25,9
1229 55	3	2	1,1851	3410	2,60	0,32	2,02	21,0
1229 55	3	4	1,2287	6362	3,16	0,51	2,13	20,9
1229 55	3	5	1,2293	4434	3,63	0,50	2,11	24,8
1229 55	4	3	1,2259	6034	4,36	0,59	2,23	24,5
1229 55	5	3	1,2276	5887	3,70	0,57	2,08	26,7

1 Angström entspricht 0,1 nm.

AUSWIRKUNG VON pACID-NIVEAUS AUF DEN NORMALISIERTEN WANDELASTIZITÄTSMODUL

[0101] Insgesamt wurden 540 Probenfilme auf die gleiche Weise wie das allgemeine Verfahren für die Array-Filme hergestellt, außer dass die Typen und/oder Mengen von Siliciumdioxidquellen, ethoxyliertem Dreiblockcopolymer-Porogen, Lösungsmittel und Katalysator in dem Gemisch variiert wurden. Diese Variationen sind in Tabelle VIII bereitgestellt (nicht Teil der Erfindung). Alle erhaltenen Filme waren transparent. Die Eigenschaften jedes Films sind in Tabelle IX (nicht Teil der Erfindung) bereitgestellt und in [Fig. 3](#) erläutert.

[0102] Wie [Fig. 3](#) erläutert, kann die Verwendung von niedrigen Säurekonzentrationen oder eines pAcid-Wertes, der von etwa 2,2 bis etwa 9 reicht, mit ethoxylierten Dreiblockcopolymeren als Porogen Materialien mit einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul bereitstellen.

[0103] [Fig. 3](#) erläutert, dass höhere pAcid-Niveaus zu einem höheren normalisierten Wand-Elastizitätsmodul führen können. Die lineare Regressionsanalyse unter Verwendung des Verfahrens der "kleinsten Quadrate", um eine Kurve durch die Daten anzupassen, stellt einen R²-Wert von 0,23 und einen Signifikanzwert F von $1,1 \times 10^{-14}$ bereit. Obwohl der R²-Wert von 0,23 anzeigt, dass die Auswirkung des pAcid-Wertes nur 23% der Varianz in den Daten erklärt, gibt der Wert von $1,1 \times 10^{-14}$ für die Signifikanz F an, dass der Trend in E₀' äußerst signifikant ist. Diese Beispiele erläutern, dass pAcid-Werte im Bereich von 2,2 bis 9 die Performance des Films verbessern kann und Filme mit einem normalisierten Wand-Elastizitätsmodul von 16 GPa oder größer erhalten werden können.

Tabelle VI. VERWENDUNG VON POLYOXYETHYLEN-BASIERENDEN POROGENEN MIT EINEM BESTIMMTEN EO-GEHALT, in Gew.-% – Zusammensetzung für Array-Elemente (Mol-Anteile) (nicht Teil der Erfindung)

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluronic L101	Pluronic L31	TEOS	TMAH	Triton_X-102	Triton_X-15	Triton_X-35	Triton_X-45	Gew.-% EO in Tensid
122844	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
122844	1	2	0.51257	0.00089	0.04705	0.39357	0.00000	0.00383	0.04027	0.00010	0.00000	0.00173	0.00000	0.00000	10.7
122844	1	3	0.51187	0.00089	0.04698	0.39304	0.00000	0.00344	0.04022	0.00010	0.00000	0.00346	0.00000	0.00000	11.4
122844	1	4	0.51119	0.00089	0.04692	0.39251	0.00000	0.00305	0.04016	0.00010	0.00000	0.00518	0.00000	0.00000	12.1
122844	1	5	0.51050	0.00089	0.04686	0.39198	0.00000	0.00267	0.04011	0.00010	0.00000	0.00690	0.00000	0.00000	12.8
122844	2	1	0.50981	0.00089	0.04680	0.39146	0.00000	0.00228	0.04006	0.00010	0.00000	0.00862	0.00000	0.00000	13.5
122844	3	4	0.50885	0.00088	0.04671	0.39071	0.00000	0.00038	0.03998	0.00010	0.00000	0.00000	0.01239	0.00000	36.4
122844	3	5	0.50841	0.00088	0.04667	0.39038	0.00000	0.00000	0.03995	0.00010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122844	4	1	0.51104	0.00089	0.04691	0.39240	0.00000	0.00229	0.04015	0.00010	0.00000	0.00000	0.00622	0.00000	23.2
122844	4	2	0.51060	0.00089	0.04687	0.39206	0.00000	0.00191	0.04012	0.00010	0.00000	0.00000	0.00746	0.00000	25.8
122844	4	3	0.51016	0.00089	0.04683	0.39172	0.00000	0.00152	0.04008	0.00010	0.00000	0.00000	0.00870	0.00000	28.5
122844	4	4	0.50972	0.00089	0.04679	0.39139	0.00000	0.00114	0.04005	0.00010	0.00000	0.00000	0.00993	0.00000	31.1
122844	4	5	0.50928	0.00088	0.04675	0.39105	0.00000	0.00076	0.04001	0.00010	0.00000	0.00000	0.01116	0.00000	33.7
122844	5	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
122844	5	2	0.51281	0.00089	0.04707	0.39376	0.00000	0.00383	0.04029	0.00010	0.00000	0.00000	0.00125	0.00000	12.6
122844	5	3	0.51237	0.00089	0.04703	0.39342	0.00000	0.00344	0.04026	0.00010	0.00000	0.00000	0.00250	0.00000	15.3
122844	5	4	0.51193	0.00089	0.04699	0.39308	0.00000	0.00306	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00374	0.00000	17.9
122844	5	5	0.51148	0.00089	0.04695	0.39274	0.00000	0.00267	0.04019	0.00010	0.00000	0.00000	0.00498	0.00000	20.6
122845	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
122845	1	2	0.51292	0.00089	0.04708	0.39384	0.00000	0.00383	0.04030	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00104	13.9
122845	1	3	0.51259	0.00089	0.04705	0.39359	0.00000	0.00344	0.04027	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00207	17.9
122845	1	4	0.51225	0.00089	0.04702	0.39333	0.00000	0.00306	0.04025	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00311	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	Gew.-% EO in Tensid	
1122845	1	5	0.51192	0.00089	0.04699	0.39307	0.00000	0.00267	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00414	25.6	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122845	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	
1122846	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	
1122846	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	
1122846	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	
1122846	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	
1122846	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	
1122846	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	
1122846	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	

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	Gew.-% EO in Tensid
122846	2	3	0.51424	0.00089	0.04720	0.39485	0.00078	0.00154	0.04040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	4	0.51438	0.00089	0.04721	0.39496	0.00089	0.00115	0.04041	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	2	5	0.51452	0.00089	0.04723	0.39507	0.00100	0.00077	0.04043	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	2	0.51480	0.00089	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122846	3	5	0.50898	0.00088	0.04672	0.39082	0.00011	0.00000	0.03999	0.00010	0.00000	0.00000	0.01240	0.00000	36.4
122846	4	1	0.50956	0.00089	0.04677	0.39126	0.00022	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.01117	0.00000	33.7
122846	4	2	0.51014	0.00089	0.04682	0.39170	0.00033	0.00000	0.04008	0.00010	0.00000	0.00000	0.00994	0.00000	31.1
122846	4	4	0.51129	0.00089	0.04693	0.39259	0.00055	0.00000	0.04017	0.00010	0.00000	0.00000	0.00747	0.00000	25.8
122846	4	5	0.51188	0.00089	0.04698	0.39304	0.00066	0.00000	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00623	0.00000	23.2
122846	5	1	0.51246	0.00089	0.04704	0.39349	0.00077	0.00000	0.04026	0.00010	0.00000	0.00000	0.00499	0.00000	20.6
122846	5	3	0.51363	0.00089	0.04715	0.39438	0.00100	0.00000	0.04036	0.00010	0.00000	0.00000	0.00250	0.00000	15.3
122846	5	4	0.51421	0.00089	0.04720	0.39483	0.00111	0.00000	0.04040	0.00010	0.00000	0.00000	0.00125	0.00000	12.6
122846	5	5	0.51480	0.00089	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	1	1	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
122847	1	2	0.51006	0.00089	0.04682	0.39164	0.00011	0.00000	0.04007	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01031	48.0
122847	1	3	0.51053	0.00089	0.04686	0.39201	0.00022	0.00000	0.04011	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00929	44.3
122847	1	4	0.51100	0.00089	0.04690	0.39237	0.00033	0.00000	0.04015	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00826	40.6
122847	1	5	0.51147	0.00089	0.04695	0.39273	0.00044	0.00000	0.04019	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00724	36.9
122847	2	1	0.51194	0.00089	0.04699	0.39309	0.00055	0.00000	0.04022	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00621	33.2
122847	2	3	0.51289	0.00089	0.04708	0.39382	0.00078	0.00000	0.04030	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00415	25.6
122847	2	5	0.51384	0.00089	0.04717	0.39455	0.00100	0.00000	0.04037	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00208	17.9
122847	3	2	0.51480	0.00089	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122847	3	4	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
122847	3	5	0.51245	0.00089	0.04704	0.39348	0.00011	0.00000	0.04026	0.00010	0.00567	0.00000	0.00000	0.00000	67.2
122847	4	1	0.51268	0.00089	0.04706	0.39366	0.00022	0.00000	0.04028	0.00010	0.00511	0.00000	0.00000	0.00000	61.7
122847	4	2	0.51292	0.00089	0.04708	0.39384	0.00033	0.00000	0.04030	0.00010	0.00454	0.00000	0.00000	0.00000	56.2

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	Gew.-% EO in Tensid
122847	4	3	0.51315	0.00089	0.04710	0.39402	0.00044	0.00000	0.04032	0.00010	0.00398	0.00000	0.00000	0.00000	50.6
122847	4	4	0.51339	0.00089	0.04712	0.39420	0.00055	0.00000	0.04034	0.00010	0.00341	0.00000	0.00000	0.00000	44.9
122847	4	5	0.51362	0.00089	0.04714	0.39438	0.00067	0.00000	0.04035	0.00010	0.00284	0.00000	0.00000	0.00000	39.2
122847	5	1	0.51386	0.00089	0.04717	0.39456	0.00078	0.00000	0.04037	0.00010	0.00228	0.00000	0.00000	0.00000	33.5
122847	5	3	0.51433	0.00089	0.04721	0.39492	0.00100	0.00000	0.04041	0.00010	0.00114	0.00000	0.00000	0.00000	21.9
122847	5	5	0.51480	0.00089	0.04725	0.39528	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	1	3	0.50738	0.00088	0.04657	0.38956	0.00022	0.00000	0.03986	0.00010	0.00000	0.01543	0.00000	0.00000	16.3
122848	3	2	0.51482	0.00089	0.04725	0.39527	0.00122	0.00000	0.04045	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	10.0
122848	4	4	0.50750	0.00088	0.04658	0.38965	0.00000	0.00000	0.03987	0.00010	0.00000	0.01029	0.00000	0.00513	33.2
122848	4	5	0.50785	0.00088	0.04661	0.38992	0.00000	0.00000	0.03990	0.00010	0.00000	0.00858	0.00000	0.00616	36.3
122848	5	1	0.50820	0.00088	0.04664	0.39019	0.00000	0.00000	0.03993	0.00010	0.00000	0.00687	0.00000	0.00719	39.4
122848	5	2	0.50855	0.00088	0.04668	0.39046	0.00000	0.00000	0.03995	0.00010	0.00000	0.00516	0.00000	0.00822	42.5
122848	5	3	0.50891	0.00088	0.04671	0.39073	0.00000	0.00000	0.03998	0.00010	0.00000	0.00344	0.00000	0.00926	45.5
122848	5	4	0.50926	0.00088	0.04674	0.39100	0.00000	0.00000	0.04001	0.00010	0.00000	0.00172	0.00000	0.01029	48.6
122848	5	5	0.50961	0.00089	0.04677	0.39127	0.00000	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122849	2	2	0.50927	0.00089	0.04674	0.39101	0.00000	0.00000	0.04001	0.00010	0.00338	0.00861	0.00000	0.00000	47.9
122849	2	3	0.50986	0.00089	0.04680	0.39146	0.00000	0.00000	0.04006	0.00010	0.00395	0.00689	0.00000	0.00000	52.9
122849	2	4	0.51045	0.00089	0.04685	0.39192	0.00000	0.00000	0.04010	0.00010	0.00452	0.00518	0.00000	0.00000	57.9
122849	2	5	0.51105	0.00089	0.04690	0.39237	0.00000	0.00000	0.04015	0.00010	0.00509	0.00345	0.00000	0.00000	62.8
122849	3	1	0.51164	0.00089	0.04696	0.39283	0.00000	0.00000	0.04020	0.00010	0.00566	0.00173	0.00000	0.00000	67.8
122849	3	2	0.51224	0.00089	0.04701	0.39328	0.00000	0.00000	0.04024	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122849	5	5	0.50843	0.00088	0.04666	0.39036	0.00000	0.00000	0.03994	0.00010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122850	1	1	0.51224	0.00089	0.04701	0.39328	0.00000	0.00000	0.04024	0.00010	0.00624	0.00000	0.00000	0.00000	72.7
122850	1	2	0.51189	0.00089	0.04698	0.39302	0.00000	0.00000	0.04022	0.00010	0.00567	0.00000	0.00125	0.00000	69.8
122850	1	3	0.51154	0.00089	0.04695	0.39275	0.00000	0.00000	0.04019	0.00010	0.00510	0.00000	0.00249	0.00000	66.8
122850	1	5	0.51085	0.00089	0.04689	0.39222	0.00000	0.00000	0.04013	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	Gew.-% EO in Tensid
122850	2	1	0.51050	0.00089	0.04685	0.39195	0.00000	0.00000	0.04011	0.00010	0.00339	0.00000	0.00622	0.00000	57.8
122850	2	2	0.51015	0.00089	0.04682	0.39168	0.00000	0.00000	0.04008	0.00010	0.00282	0.00000	0.00746	0.00000	54.7
122850	2	3	0.50981	0.00089	0.04679	0.39142	0.00000	0.00000	0.04005	0.00010	0.00226	0.00000	0.00869	0.00000	51.6
122850	2	4	0.50946	0.00089	0.04676	0.39115	0.00000	0.00000	0.04002	0.00010	0.00169	0.00000	0.00993	0.00000	48.5
122850	2	5	0.50912	0.00088	0.04673	0.39089	0.00000	0.00000	0.04000	0.00010	0.00113	0.00000	0.01116	0.00000	45.4
122850	3	1	0.50877	0.00088	0.04670	0.39063	0.00000	0.00000	0.03997	0.00010	0.00056	0.00000	0.01239	0.00000	42.2
122850	3	2	0.50843	0.00088	0.04666	0.39036	0.00000	0.00000	0.03994	0.00010	0.00000	0.00000	0.01362	0.00000	39.0
122851	1	1	0.50961	0.00089	0.04677	0.39127	0.00000	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122851	1	2	0.50950	0.00089	0.04676	0.39119	0.00000	0.00000	0.04003	0.00010	0.00000	0.00000	0.00124	0.01030	50.5
122851	1	3	0.50939	0.00089	0.04675	0.39110	0.00000	0.00000	0.04002	0.00010	0.00000	0.00000	0.00248	0.00927	49.4
122851	1	4	0.50929	0.00089	0.04674	0.39102	0.00000	0.00000	0.04001	0.00010	0.00000	0.00000	0.00372	0.00824	48.3
122851	1	5	0.50918	0.00088	0.04673	0.39094	0.00000	0.00000	0.04000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00496	0.00720	47.1
122851	2	1	0.50907	0.00088	0.04672	0.39086	0.00000	0.00000	0.03999	0.00010	0.00000	0.00000	0.00620	0.00617	46.0
122851	2	2	0.50897	0.00088	0.04671	0.39077	0.00000	0.00000	0.03999	0.00010	0.00000	0.00000	0.00744	0.00514	44.9
122851	2	3	0.50886	0.00088	0.04670	0.39069	0.00000	0.00000	0.03998	0.00010	0.00000	0.00000	0.00868	0.00411	43.7
122851	2	5	0.50864	0.00088	0.04668	0.39053	0.00000	0.00000	0.03996	0.00010	0.00000	0.00000	0.01115	0.00206	41.4
122851	3	4	0.50961	0.00089	0.04677	0.39127	0.00000	0.00000	0.04004	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.01133	51.6
122851	3	5	0.50985	0.00089	0.04679	0.39145	0.00000	0.00000	0.04005	0.00010	0.00056	0.00000	0.00000	0.01031	53.5
122851	4	1	0.51009	0.00089	0.04682	0.39163	0.00000	0.00000	0.04007	0.00010	0.00113	0.00000	0.00000	0.00928	55.4
122851	4	2	0.51032	0.00089	0.04684	0.39182	0.00000	0.00000	0.04009	0.00010	0.00169	0.00000	0.00000	0.00825	57.4
122851	4	3	0.51056	0.00089	0.04686	0.39200	0.00000	0.00000	0.04011	0.00010	0.00226	0.00000	0.00000	0.00722	59.3
122851	4	4	0.51080	0.00089	0.04688	0.39218	0.00000	0.00000	0.04013	0.00010	0.00283	0.00000	0.00000	0.00619	61.2
122851	4	5	0.51104	0.00089	0.04690	0.39237	0.00000	0.00000	0.04015	0.00010	0.00339	0.00000	0.00000	0.00516	63.1

Tabelle VII. VERWENDUNG VON AUF POLYETHYLEN BASIERENDEN POROGENEN MIT EINEM BESTIMMTEN GEHALT AN EO IN GEW.-%, Eigenschaften (nicht Teil der Erfindung)

LIBID	R	C	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elektrizitätsmodul, GPa	Härte, GPa	Dielektrizitätskonstante	E ₀ ', 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	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elektrizitätsmodul, GPa	Härte, GPa,	Dielektrizitätskonstante	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

DE 603 14 475 T2 2008.02.28

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	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elektrizitätsmodul, GPa	Härte, GPa	Dielektrizitätskonstante	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

Tabelle VIII: EFFEKT VON PACID-NIVEAUS AUF DEN NORMALISIERTEN WANDELASTIZITÄTSMODUL –
Zusammensetzung von Array-Elementen (Molanteile)(nicht Teil der Erfindung)

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluronic_L10 1	TEOS	TMAH	pAcid
11941 0	1	1	0.6923 5	0.0023 1	0.0353 7	0.2489 4	0.0008 3	0.0201 8	0.0000 2	1.39
11941 0	1	3	0.6955 5	0.0023 0	0.0292 2	0.2468 0	0.0011 0	0.0250 1	0.0000 2	1.39
11941 0	2	1	0.6337 7	0.0010 0	0.0308 1	0.3067 1	0.0011 6	0.0263 8	0.0001 7	1.88
11941 0	2	2	0.6373 6	0.0009 9	0.0244 7	0.3044 5	0.0011 5	0.0314 2	0.0000 2	1.88
11941 0	3	1	0.6647 1	0.0009 4	0.0323 1	0.2729 7	0.0012 1	0.0276 7	0.0001 8	1.90
11941 0	3	2	0.6682 4	0.0009 4	0.0256 5	0.2708 5	0.0012 0	0.0329 4	0.0001 8	1.90
11941 0	3	3	0.6632 5	0.0009 4	0.0339 1	0.2813 3	0.0010 6	0.0193 6	0.0001 5	1.88
11941 0	3	4	0.6667 8	0.0009 3	0.0280 3	0.2790 5	0.0010 5	0.0240 0	0.0001 5	1.88
11941 0	3	5	0.6702 0	0.0009 3	0.0222 5	0.2768 5	0.0010 4	0.0285 7	0.0001 5	1.88
11941 0	4	1	0.5903 7	0.0009 1	0.0413 2	0.3428 2	0.0009 7	0.0235 8	0.0000 2	1.88
11941 0	4	2	0.5970 6	0.0009 1	0.0271 7	0.3380 5	0.0012 7	0.0348 9	0.0000 3	1.88
11941 0	4	4	0.5941 6	0.0009 1	0.0342 0	0.3404 7	0.0009 6	0.0292 8	0.0000 2	1.88
11941 0	5	2	0.6704 9	0.0008 9	0.0222 5	0.2769 0	0.0007 8	0.0285 7	0.0001 1	1.87
11941 0	5	3	0.6928 7	0.0008 9	0.0354 2	0.2493 4	0.0011 1	0.0202 2	0.0001 6	1.89
11941 0	5	4	0.6962 7	0.0008 9	0.0292 7	0.2472 5	0.0011 0	0.0250 6	0.0001 6	1.89
11941 0	5	5	0.6996 1	0.0008 8	0.0232 2	0.2452 2	0.0010 9	0.0298 2	0.0001 6	1.89
11941 1	1	1	0.6988 9	0.0022 9	0.0231 8	0.2447 6	0.0010 9	0.0297 7	0.0000 2	1.39
11941 1	1	4	0.5899 8	0.0010 4	0.0413 4	0.3429 4	0.0009 7	0.0236 0	0.0001 4	1.88
11941 1	1	5	0.5938 0	0.0010 3	0.0342 1	0.3405 7	0.0009 6	0.0292 9	0.0001 4	1.88
11941 1	2	1	0.6223 7	0.0009 8	0.0436 1	0.3069 8	0.0010 2	0.0248 9	0.0001 5	1.89

11941 1	2	2	0.6261 6	0.0009 7	0.0360 8	0.3047 4	0.0010 2	0.0308 9	0.0001 5	1.89
11941 1	2	5	0.6340 3	0.0009 6	0.0308 2	0.3068 1	0.0008 7	0.2639	0.0001 3	1.87
11941 1	3	3	0.5901 5	0.0009 2	0.0413 1	0.3427 3	0.0012 9	0.0235 8	0.0000 3	1.88
11941 1	4	2	0.6614 3	0.0009 1	0.0391 0	0.2752 0	0.0009 2	0.0223 2	0.0001 3	1.89
11941 1	4	4	0.6635 5	0.0009 0	0.0339 2	0.2813 6	0.0008 0	0.0193 6	0.0001 2	1.87
11941 1	4	5	0.6650 3	0.0009 0	0.0323 2	0.2730 3	0.0009 1	0.0276 7	0.0001 3	1.89
11941 1	5	3	0.6305 0	0.0008 6	0.0372 4	0.3089 6	0.0011 6	0.0212 6	0.0000 2	1.88
11941 2	1	1	0.5975 5	0.0010 3	0.0271 8	0.3382 4	0.0009 6	0.0349 1	0.0001 4	1.88
11941 2	1	2	0.6300 9	0.0010 0	0.0372 5	0.3090 6	0.0011 7	0.0212 6	0.0001 7	1.88
11941 2	1	4	0.6307 1	0.0008 5	0.0372 5	0.3090 3	0.0008 7	0.0212 6	0.0000 2	1.87
11941 2	2	1	0.6376 4	0.0009 5	0.0244 7	0.3045 2	0.0008 6	0.0314 3	0.0001 3	1.87
11941 2	2	2	0.6611 0	0.0009 5	0.0390 9	0.2751 5	0.0012 2	0.0223 1	0.0001 8	1.90
11941 2	2	3	0.6263 0	0.0008 5	0.0360 6	0.3045 5	0.0013 5	0.0308 7	0.0000 3	1.90
11941 2	2	4	0.6377 6	0.0008 5	0.0244 6	0.3043 5	0.0011 5	0.0314 1	0.0000 2	1.88
11941 2	3	1	0.5939 4	0.0009 2	0.0341 9	0.3403 7	0.0012 8	0.0292 7	0.0000 3	1.88
11941 2	3	3	0.6965 7	0.0008 4	0.0292 8	0.2473 0	0.0008 2	0.0250 7	0.0001 2	1.88
11941 2	3	5	0.6302 3	0.0008 4	0.0286 5	0.3024 7	0.0010 1	0.0367 9	0.0000 2	1.89
11941 2	4	2	0.6670 3	0.0009 0	0.0280 4	0.2791 3	0.0007 9	0.0240 0	0.0001 2	1.87
11941 2	4	4	0.6638 2	0.0008 0	0.0339 1	0.2813 1	0.0008 0	0.0193 5	0.0000 2	1.87

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	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

11941 5	3	5	0.6685 7	0.0004 2	0.0256 7	0.2710 1	0.0012 0	0.0329 6	0.0001 8	2.40
11941 5	4	1	0.6932 1	0.0003 9	0.0354 4	0.2494 6	0.0011 1	0.0202 3	0.0001 6	2.39
11941 5	4	2	0.6343 9	0.0003 9	0.0308 4	0.3069 9	0.0008 7	0.0264 0	0.0001 3	2.37
11941 5	4	3	0.6966 2	0.0003 9	0.0292 9	0.2473 8	0.0011 0	0.0250 7	0.0001 6	2.39
11941 5	4	4	0.6380 3	0.0003 9	0.0244 8	0.3046 7	0.0008 6	0.0314 4	0.0001 3	2.37
11941 5	4	5	0.6999 5	0.0003 9	0.0232 4	0.2453 4	0.0010 9	0.0298 4	0.0001 6	2.39
11941 5	5	1	0.6673 9	0.0003 6	0.0280 5	0.2792 8	0.0007 9	0.0240 2	0.0001 2	2.37
11941 5	5	3	0.6708 4	0.0003 6	0.0222 6	0.2770 5	0.0007 8	0.0285 9	0.0001 1	2.37
11941 7	1	1	0.6932 4	0.0007 5	0.0354 1	0.2492 6	0.0011 1	0.0202 1	0.0000 2	1.89
11941 7	1	2	0.6966 4	0.0007 5	0.0292 6	0.2471 8	0.0011 0	0.0250 5	0.0000 2	1.89
11941 7	1	3	0.6934 4	0.0007 4	0.0354 2	0.2493 3	0.0008 3	0.0202 2	0.0000 2	1.88
11941 7	1	4	0.6999 9	0.0007 4	0.0232 2	0.2451 3	0.0010 9	0.0298 1	0.0000 2	1.89
11941 7	1	5	0.6968 4	0.0007 4	0.0292 7	0.2472 5	0.0008 2	0.0250 6	0.0000 2	1.88
11941 7	2	1	0.6224 3	0.0004 6	0.0436 2	0.3070 3	0.0013 6	0.0248 9	0.0002 0	2.40
11941 7	2	2	0.6261 7	0.0004 6	0.0360 9	0.3048 3	0.0013 5	0.0309 0	0.0002 0	2.40
11941 7	2	3	0.6298 6	0.0004 6	0.0286 7	0.3026 6	0.0013 4	0.0368 1	0.0002 0	2.40
11941 7	2	4	0.6304 5	0.0004 3	0.0372 8	0.3092 3	0.0011 7	0.0212 8	0.0001 7	2.38
11941 7	2	5	0.6341 1	0.0004 3	0.0308 3	0.3069 1	0.0011 6	0.0264 0	0.0001 7	2.38

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluroni c_L10 1	TEOS	TMAH	pAcid
11941 7	3	1	0.6227 3	0.0004 1	0.0436 4	0.3071 5	0.0010 2	0.0249 0	0.0001 5	2.39
11941 7	3	2	0.6265 1	0.0004 1	0.0361 0	0.3049 1	0.0010 2	0.0309 1	0.0001 5	2.39
11941 7	3	3	0.6302 4	0.0004 1	0.0286 7	0.3027 1	0.0010 1	0.0368 1	0.0001 5	2.39
11941 7	3	4	0.6636 3	0.0004 0	0.0339 2	0.2814 6	0.0010 6	0.0193 7	0.0001 5	2.38
11941 7	3	5	0.6671 4	0.0004 0	0.0280 5	0.2792 0	0.0010 5	0.0240 1	0.0001 5	2.38

11941 7	4	3	0.6654 0	0.0003 8	0.0323 4	0,2731 6	0.0009 1	0.0276 8	0.0001 3	2.39
11941 7	5	1	0.6934 8	0.0003 5	0.0354 5	0.2495 3	0.0008 3	0.0202 3	0.0001 2	2.38
11941 7	5	3	0.6968 9	0.0003 5	0.0292 9	0.2474 4	0.0008 2	0.0250 8	0.0001 2	2.38
11941 7	5	5	0.7002 5	0.0003 5	0.0232 4	0.2453 8	0.0008 2	0.0298 5	0.0001 2	2.38
11941 8	1	1	0.6936 5	0.0007 4	0.0354 3	0.2494 0	0.0005 5	0.0202 2	0.0000 1	1.88
11941 8	2	1	0.6376 9	0.0004 3	0.0244 8	0.3046 5	0.0011 5	0.0314 4	0.0001 7	2.38
11941 8	2	2	0.5903 4	0.0004 2	0.0413 7	0.3431 5	0.0009 7	0.0236 1	0.0001 4	2.38
11941 8	2	5	0.5944 9	0.0003 0	0.0342 2	0.3407 0	0.0009 6	0.0293 0	0.0000 2	2.38
11941 8	3	1	0.6705 6	0.0004 0	0.0222 6	0.2770 0	0.0010 4	0.0285 9	0.0001 5	2.38
11941 8	3	2	0.6307 5	0.0003 9	0.0372 8	0.3093 0	0.0008 7	0.0212 8	0.0001 3	2.37
11941 8	4	1	0.6689 2	0.0003 7	0.0256 7	0.2710 4	0.0009 0	0.0329 6	0.0001 3	2.39
11941 8	4	2	0.6639 1	0.0003 6	0.0339 3	0.2815 1	0.0008 0	0.0193 7	0.0001 2	2.37
11941 8	4	4	0.6310 7	0.0002 8	0.0372 7	0.3092 1	0.0008 7	0.0212 7	0.0000 2	2.37
11941 8	5	3	0.6347 1	0.0002 8	0.0308 3	0.3069 0	0.0008 7	0.0263 9	0.0000 2	2.37
11941 8	5	4	0.6305 8	0.0002 8	0.0286 6	0.3026 4	0.0010 1	0.0368 1	0.0000 2	2.39
11941 9	1	2	0.5905 1	0.0003 1	0.0413 3	0.3429 4	0.0012 9	0.0235 9	0.0000 3	2.38
11941 9	1	4	0.5942 7	0.0003 1	0.0342 1	0.3406 1	0.0012 8	0.0292 9	0.0000 3	2.38
11941 9	2	1	0.6228 9	0.0002 9	0.0436 1	0.3069 4	0.0013 6	0.0248 9	0.0000 3	2.40
11941 9	2	2	0.6266 2	0.0002 9	0.0360 8	0.3047 4	0.0013 5	0.0308 9	0.0000 3	2.40
11941 9	2	3	0.6308 8	0.0002 9	0.0372 6	0.3091 1	0.0011 7	0.0212 7	0.0000 2	2.38
11941 9	2	4	0.6303 7	0.0002 9	0.0286 5	0.3025 3	0.0013 4	0.0368 0	0.0000 3	2.40
11941 9	2	5	0.6345 1	0.0002 9	0.0308 2	0.3068 1	0.0011 6	0.0263 9	0.0000 2	2.38
11941 9	3	2	0.6233 6	0.0002 8	0.0436 3	0.3071 3	0.0006 8	0.0249 0	0.0000 1	2.38
11941 9	4	1	0.5980 5	0.0003 1	0.0271 8	0.3382 6	0.0012 8	0.0349 1	0.0000 3	2.38
11941 9	4	2	0.5907 0	0.0003 0	0.0413 5	0.3430 5	0.0009 7	0.0236 0	0.0000 2	2.38
11941 9	4	3	0.6381 2	0.0002 9	0.0244 7	0.3045 3	0.0011 5	0.0314 2	0.0000 2	2.38

11941 9	5	1	0.6231 1	0.0002 8	0.0436 2	0.3070 5	0.0010 2	0.0249 0	0.0000 2	2.39
11941 9	5	3	0.6640 0	0.0002 7	0.0339 1	0.2813 8	0.0010 6	0.0193 6	0.0000 2	2.38
11942 1	1	1	0.6619 0	0.0002 7	0.0390 9	0.2751 8	0.0012 2	0.0223 1	0.0000 3	2.40
11942 1	1	2	0.6674 8	0.0002 7	0.0280 4	0.2791 4	0.0010 5	0.0240 0	0.0000 2	2.38
11942 1	1	3	0.6654 8	0.0002 7	0.0323 2	0.2730 2	0.0012 1	0.0276 7	0.0000 3	2.40
11942 1	1	4	0.6709 4	0.0002 7	0.0222 5	0.2769 0	0.0010 4	0.0285 8	0.0000 2	2.38
11942 1	1	5	0.6689 8	0.0002 7	0.0256 6	0.2709 2	0.0012 0	0.0329 5	0.0000 3	2.40
11942 1	3	3	0.6225 4	0.0002 8	0.0436 3	0.3070 9	0.0013 6	0.0249 0	0.0002 0	2.90
11942 1	3	4	0.6262 5	0.0002 8	0.0361 0	0.3049 1	0.0013 5	0.0309 0	0.0002 0	2.90
11942 1	3	5	0.6300 0	0.0002 8	0.0286 7	0.3026 9	0.0013 4	0.0368 2	0.0002 0	2.90
11942 1	4	1	0.6342 2	0.0002 5	0.0308 4	0.3069 7	0.0011 6	0.0264 0	0.0001 7	2.88

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluronic_L10 1	TEOS	TMAH	pAcid
11942 1	4	2	0.6378 3	0.0002 5	0.0244 9	0.3046 8	0.0011 5	0.0314 4	0.0001 7	2.88
11942 1	4	3	0.6933 2	0.0002 3	0.0354 4	0.2495 0	0.0011 1	0.0202 3	0.0001 6	2.89
11942 1	4	4	0.6637 4	0.0002 3	0.0339 3	0.2815 1	0.0010 6	0.0193 7	0.0001 5	2.88
11942 1	4	5	0.6957 2	0.0002 3	0.0292 9	0.2474 1	0.0011 0	0.0250 8	0.0001 6	2.89
11942 2	1	1	0.6642 0	0.0002 7	0.0339 2	0.2814 4	0.0008 0	0.0193 6	0.0000 2	2.37
11942 2	1	2	0.6676 7	0.0002 6	0.0280 4	0.2792 0	0.0007 9	0.0240 1	0.0000 2	2.37
11942 2	1	3	0.6621 1	0.0002 6	0.0391 0	0.2752 6	0.0009 2	0.0223 2	0.0000 2	2.39
11942 2	1	4	0.6711 1	0.0002 6	0.0222 6	0.2769 8	0.0007 8	0.0285 8	0.0000 2	2.37
11942 2	1	5	0.6656 9	0.0002 6	0.0323 3	0.2731 1	0.0009 1	0.0276 8	0.0000 2	2.39
11942 2	2	1	0.6935 8	0.0002 5	0.0354 3	0.2493 9	0.0011 1	0.0202 2	0.0000 2	2.39

11942 2	2	2	0.6969 6	0.0002 5	0.0292 8	0.2473 2	0.0011 0	0.0250 7	0.0000 2	2.39
11942 2	2	3	0.7003 4	0.0002 5	0.0232 3	0.2452 5	0.0010 9	0.0298 3	0.0000 2	2.39
11942 2	2	4	0.6937 8	0.0002 5	0.0354 4	0.2494 6	0.0008 3	0.0202 3	0.0000 2	2.38
11942 2	2	5	0.6971 8	0.0002 5	0.0292 8	0.2473 7	0.0008 2	0.0250 7	0.0000 2	2.38
11942 2	3	1	0.5901 5	0.0002 8	0.0413 6	0.3431 2	0.0012 9	0.0236 1	0.0001 9	2.88
11942 2	3	2	0.5939 5	0.0002 8	0.0342 3	0.3407 7	0.0012 8	0.0293 1	0.0001 9	2.88
11942 2	3	3	0.5976 7	0.0002 7	0.0272 0	0.3384 7	0.0012 8	0.0349 3	0.0001 9	2.88
11942 2	3	4	0.6615 6	0.0002 6	0.0391 1	0.2753 4	0.0012 2	0.0223 3	0.0001 8	2.90
11942 2	3	5	0.6651 7	0.0002 5	0.0323 4	0.2731 6	0.0012 1	0.0276 9	0.0001 8	2.90
11942 2	4	1	0.6228 4	0.0002 3	0.0436 4	0.3072 1	0.0010 2	0.0249 1	0.0001 5	2.89
11942 2	4	2	0.6672 5	0.0002 3	0.0280 5	0.2792 4	0.0010 5	0.0240 1	0.0001 5	2.88
11942 2	4	3	0.5904 5	0.0002 3	0.0413 7	0.3432 1	0.0009 7	0.0236 1	0.0001 4	2.87
11942 2	4	4	0.7000 6	0.0002 3	0.0232 4	0.2453 8	0.0010 9	0.0298 4	0.0001 6	2.89
11942 3	1	1	0.6692 2	0.0002 6	0.0256 7	0.2709 7	0.0009 0	0.0329 6	0.0000 2	2.39
11942 3	2	1	0.7005 3	0.0002 4	0.0232 4	0.2453 2	0.0008 2	0.0298 4	0.0000 2	2.38
11942 3	2	2	0.6939 9	0.0002 4	0.0354 5	0.2495 2	0.0005 5	0.0202 3	0.0000 1	2.38
11942 3	3	1	0.6305 6	0.0002 5	0.0372 8	0.3092 9	0.0011 7	0.0212 8	0.0001 7	2.88
11942 3	3	2	0.6686 8	0.0002 5	0.0256 7	0.2710 5	0.0012 0	0.0329 7	0.0001 8	2.89
11942 3	4	1	0.6706 7	0.0002 3	0.0222 6	0.2770 5	0.0010 4	0.0285 9	0.0001 5	2.88

11942 3	4	2	0.5942 8	0.0002 3	0.0342 4	0.3408 4	0.0009 6	0.0293 1	0.0001 4	2.87
11942 3	4	4	0.6267 4	0.0001 1	0.0360 8	0.3047 9	0.0013 5	0.0308 9	0.0000 3	2.90
11942 3	4	5	0.6304 8	0.0001 1	0.0286 6	0.3025 8	0.0013 4	0.0368 0	0.0000 3	2.90
11942 3	5	3	0.5908 2	0.0001 1	0.0413 6	0.3431 2	0.0009 7	0.0236 1	0.0000 2	2.88
11942 3	5	4	0.5946 2	0.0001 1	0.0342 3	0.3407 6	0.0096	0.0293 0	0.0000 2	2.88
11942 3	5	5	0.5983 5	0.0001 1	0.0272 0	0.3384 4	0.0009 6	0.0349 3	0.0000 2	2.87
11942 4	2	1	0.6939 0	0.0001 5	0.0354 6	0.2496 1	0.0005 5	0.0202 4	0.0000 8	2.88
11942 4	2	4	0.5906 2	0.0001 2	0.0413 4	0.3430 0	0.0012 9	0.0236 0	0.0000 3	2.88
11942 4	2	5	0.5944 0	0.0001 2	0.0342 2	0.3406 5	0.0012 8	0.0293 0	0.0000 3	2.88
11942 4	3	1	0.6309 7	0.0001 1	0.0372 7	0.3091 9	0.0011 7	0.0212 7	0.0000 2	2.88
11942 4	3	2	0.6346 3	0.0001 1	0.0308 2	0.3068 7	0.0011 6	0.0263 9	0.0000 2	2.88
11942 4	3	3	0.6382 1	0.0001 1	0.0244 8	0.3046 0	0.0011 5	0.0314 3	0.0000 2	2.88
11942 4	3	4	0.6232 3	0.0001 0	0.0436 3	0.3070 9	0.0010 2	0.0249 0	0.0000 2	2.89

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluroni c_L10 1	TEOS	TMAH	pAcid
11942 4	4	3	0.598 15	0.0001 2	0.0271 9	0.3383 3	0.0012 8	0.0349 2	0.0000 3	2.88
11942 4	5	1	0.623 00	0.0001 1	0.0436 1	0.3069 9	0.0013 6	0.0248 9	0.0000 3	2.90
11942 4	5	2	0.630 70	0.0001 0	0.0286 7	0.3026 9	0.0010 1	0.0368 1	0.0000 2	2.89
11949 9	1	1	0.662 00	0.0001 0	0.0391 0	0.2752 4	0.0012 2	0.0223 2	0.0000 3	2.90
11949 9	1	3	0.665 59	0.0001 0	0.0323 3	0.2730 7	0.0012 1	0.0276 8	0.0000 3	2.90
11949 9	1	5	0.631 18	0.0001 0	0.0372 8	0.3092 7	0.0008 7	0.0212 8	0.0000 2	2.87
11949 9	2	2	0.662 23	0.0001 0	0.0391 1	0.2753 1	0.0009 2	0.0223 2	0.0000 2	2.89
11949 9	2	4	0.665 80	0.0001 0	0.0323 4	0.2731 5	0.0009 1	0.0276 9	0.0000 2	2.89

DE 603 14 475 T2 2008.02.28

11949 9	2	5	0.693 70	0.0001 0	0.0354 2	0.2494 2	0.0011 1	0.0202 3	0.0000 2	2.89
11949 9	3	1	0.700 44	0.0000 9	0.0232 3	0.2452 9	0.0010 9	0.0298 3	0.0000 2	2.89
11949 9	3	2	0.671 20	0.0000 9	0.0222 7	0.2770 5	0.0007 8	0.0285 9	0.0000 2	2.87
11949 9	3	4	0.693 89	0.0000 9	0.0354 4	0.2495 0	0.0008 3	0.0202 3	0.0000 2	2.88
11949 9	4	3	0.622 58	0.0002 3	0.0436 3	0.3071 0	0.0013 6	0.0249 0	0.0002 0	3.40
11949 9	4	4	0.626 32	0.0002 2	0.0361 0	0.3049 0	0.0013 5	0.0309 0	0.0002 0	3.40
11949 9	4	5	0.630 01	0.0002 2	0.0286 7	0.3027 3	0.0013 5	0.0368 2	0.0002 0	3.40
11949 9	5	1	0.634 26	0.0002 0	0.0308 4	0.3069 8	0.0011 6	0.0264 0	0.0001 7	3.38
11949 9	5	2	0.637 87	0.0001 9	0.0244 9	0.3047 0	0.0011 5	0.0314 4	0.0001 7	3.38
11949 9	5	3	0.693 37	0.0001 8	0.0354 4	0.2495 0	0.0011 1	0.0202 3	0.0001 6	3.39
11949 9	5	4	0.696 74	0.0001 8	0.0293 0	0.2474 4	0.0011 0	0.0250 8	0.0001 6	3.39
11949 9	5	5	0.700 10	0.0001 8	0.0232 4	0.2453 9	0.0010 9	0.0298 4	0.0001 6	3.39
11950 0	1	1	0.669 10	0.0001 0	0.0256 6	0.2709 5	0.0012 0	0.0329 5	0.0000 3	2.90
11950 0	1	2	0.634 83	0.0001 0	0.0308 3	0.3069 5	0.0008 7	0.0264 0	0.0000 2	2.87
11950 0	1	3	0.638 40	0.0001 0	0.0244 8	0.3046 9	0.0008 6	0.0314 4	0.0000 2	2.87
11950 0	1	4	0.664 10	0.0001 0	0.0339 2	0.2814 3	0.0010 6	0.0193 6	0.0000 2	2.88
11950 0	1	5	0.667 58	0.0001 0	0.0280 5	0.2791 9	0.0010 5	0.0240 1	0.0000 2	2.88
11950 0	2	2	0.669 34	0.0001 0	0.0256 7	0.2710 1	0.0009 0	0.0329 6	0.0000 2	2.89
11950 0	2	4	0.664 29	0.0001 0	0.0339 3	0.2815 0	0.0008 0	0.0193 7	0.0000 2	2.87
11950 0	2	5	0.697 10	0.0001 0	0.0292 8	0.2473 4	0.0011 0	0.0250 7	0.0000 2	2.89
11950 0	3	2	0.697 29	0.0000 9	0.0292 9	0.2474 1	0.0008 2	0.0250 8	0.0000 2	2.88
11950 0	3	5	0.700 64	0.0000 9	0.0232 4	0.2453 6	0.0008 2	0.0298 4	0.0000 2	2.88
11950 0	4	1	0.590 19	0.0002 2	0.0413 6	0.3431 5	0.0012 9	0.0236 1	0.0001 9	3.38
11950 0	4	2	0.593 95	0.0002 2	0.0342 3	0.3408 1	0.0012 8	0.0349 3	0.0001 9	3.38
11950 0	4	3	0.597 70	0.0002 1	0.0272 0	0.3384 9	0.0012 8	0.0349 3	0.0001 9	3.38
11950 0	4	4	0.661 60	0.0002 0	0.0391 1	0.2753 5	0.0012 2	0.0223 3	0.0001 8	3.40

DE 603 14 475 T2 2008.02.28

11950 0	4	5	0.665 21	0.0002 0	0.0323 4	0.2731 7	0.0012 1	0.0276 9	0.0001 8	3.40
11950 0	5	1	0.663 76	0.0001 8	0.0339 3	0.2815 4	0.0010 6	0.0193 7	0.0001 5	3.38
11950 0	5	2	0.667 27	0.0001 8	0.0280 5	0.2792 8	0.0010 5	0.0240 2	0.0001 5	3.38
11950 0	5	3	0.670 71	0.0001 8	0.0222 6	0.2770 6	0.0010 4	0.0285 9	0.0001 5	3.37
11950 0	5	4	0.622 87	0.0001 8	0.0436 5	0.3072 2	0.0010 2	0.0249 1	0.0001 5	3.39
11950 0	5	5	0.626 69	0.0001 7	0.0361 0	0.3049 6	0.0010 2	0.0309 1	0.0001 5	3.39
11950 1	1	1	0.671 04	0.0001 0	0.0222 6	0.2769 6	0.0010 4	0.0285 8	0.0000 2	2.88
11950 1	1	3	0.594 32	0.0001 7	0.0342 4	0.3408 6	0.0009 6	0.0293 1	0.0001 4	3.37

LIBID	R	C	H ₂ O	HNO ₃	MTES	PGPE	Pluronic _L101	TEO S	TMAH	pAcid
11950 1	1	4	0.5980 6	0.0001 7	0.0272 1	0.3385 3	0.00096	0.03 494	0.0001 4	3.38
11950 1	1	5	0.6619 5	0.0001 6	0.0391 2	0.2753 9	0.00092	0.02 233	0.0001 3	3.39
11950 1	2	2	0.6677 8	0.0000 9	0.0280 5	0.2792 5	0.00079	0.02 401	0.0000 2	2.87
11950 1	2	3	0.6655 3	0.0001 6	0.0323 5	0.2732 4	0.00091	0.02 769	0.0001 3	3.39
11950 1	2	4	0.6690 4	0.0001 6	0.0256 8	0.2711 1	0.00090	0.03 297	0.0001 3	3.39
11950 1	2	5	0.6675 3	0.0001 4	0.0280 6	0.2793 4	0.00079	0.02 402	0.0001 2	3.37
11950 1	3	3	0.6709 9	0.0001 4	0.0222 7	0.2771 1	0.00078	0.02 859	0.0001 1	3.37
11950 1	4	1	0.6687 1	0.0002 0	0.0256 7	0.2710 7	0.00120	0.03 297	0.0001 8	3.40
11950 1	4	2	0.6306 0	0.0002 0	0.0372 8	0.3093 1	0.00117	0.02 128	0.0001 7	3.38
11950 1	4	3	0.6307 3	0.0001 2	0.0286 8	0.3028 5	0.00067	0.03 684	0.0001 0	3.38
11950 1	4	5	0.6384 5	0.0001 1	0.0245 0	0.3048 3	0.00057	0.03 146	0.0000 8	3.36
11950 1	5	1	0.6303 6	0.0001 7	0.0286 8	0.3028 0	0.00101	0.03 683	0.0001 5	3.39
11950 1	5	2	0.5904 9	0.0001 7	0.0413 8	0.3432 4	0.00097	0.02 382	0.0001 4	3.37
11950 2	1	2	0.6345 7	0.0001 5	0.0308 4	0.3070 4	0.00087	0.02 640	0.0001 3	3.37
11950 2	1	3	0.6381 5	0.0001 5	0.0244 9	0.3047 7	0.00086	0.03 145	0.0001 3	3.37
11950 2	1	4	0.6936 4	0.0001 4	0.0354 5	0.2495 7	0.00083	0.02 024	0.0001 2	3.38
11950 2	1	5	0.6970 3	0.0001 4	0.0293 0	0.2474 9	0.00082	0.02 508	0.0001 2	3.38
11950 2	3	2	0.6678 3	0.0001 0	0.0280 6	0.2793 8	0.00053	0.02 402	0.0000 8	3.36
11950 2	3	4	0.6504 1	0.0011 5	0.0337 0	0.2850 5	0.00082	0.02 880	0.0000 6	1.75
11950 2	3	5	0.8143 5	0.0006 1	0.0179 0	0.1513 7	0.00044	0.01 530	0.0000 3	1.85
11950 2	4	1	0.7004 0	0.0001 4	0.0232 5	0.2454 3	0.00082	0.02 985	0.0001 2	3.38
11950 2	4	2	0.6640 6	0.0001 4	0.0339 4	0.2815 7	0.00080	0.01 937	0.0001 2	3.37
11950 2	5	2	0.6312 1	0.0001 1	0.0373 0	0.3094 2	0.00058	0.02 129	0.0000 9	3.36

Tabelle IX: EFFEKT VON PACID-NIVEAUS AUF DEN NORMALISIERTEN WANDELASTIZITÄTSMODUL, Eigenschaften (nicht Teil der Erfindung)(1 Angström entspricht 0,1 nm)

LIBID	R	C	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elektrizitätsmodul, GPa	Härte, GPa	Dielekttrizitätskonstante	E ₀ ', GPa
1194101	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	Brechungsindex	Dicke, Angström	Elektrizitätsmodul, GPa	Härte, GPa	Dielekttrizitätskonstante	E ₀ ', 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	0.13	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	Brechungs- index	Dicke, Ang- ström	Elektrizi- tätsmo- dul, GPa	Härte, GPa	Dieledtri- zitäts- konstan- te	E ₀ ', 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	Bre- chungs- index	Dicke, Ang- ström	Elektrizi- tätsmo- dul, GPa	Härte, GPa	Dieledtri- zitäts- konstan- te	E ₀ ', 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	Bre- chungs- index	Dicke, Ang- ström	Elektrizi- tätsmo- dul, GPa	Härte, GPa	Dieledtri- zitäts- konstan- te	E ₀ ', 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	Bre- chungs- index	Dicke, Ang- ström	Elektrizi- tätsmo- dul, GPa	Härte, GPa	Dieledtri- zitäts- konstan- te	E ₀ ¹ , 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	Bre- chungs- index	Dicke, Ang- ström	Elektrizi- tätsmo- dul, GPa	Härte, GPa	Dieledtri- zitäts- konstan- te	E ₀ ', 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

Beispiele 1 bis 8: Herstellung von schleuderbeschichteten Filmen unter Verwendung von TEOS oder Poly-TEOS als hydrophile Siliciumdioxidquelle

[0104] Schleuderbeschichtete Filme wurden hergestellt, um zu erläutern, dass die Ergebnisse für andere Her-

stellungsverfahren erhalten werden konnten. In den folgenden Beispielen 1 bis 8 wurde ein Gemisch von hydrophilen und hydrophoben Siliciumdioxidquellen einer Polypropylenflasche zugesetzt, die auch ein oder mehrere Lösungsmittel enthielt. Die Menge und Identität jedes chemischen Reagens, das dem Gemisch zugesetzt wurde, sind in Tabelle IVa bereitgestellt. Das Ausgangsgemisch wurde unter Umgebungsbedingungen 2 h gealtert.

[0105] Als Nächstes wurden ein oder mehrere Porogene und Wasser dem Gemisch zugesetzt, das anschließend gerührt und 5 min gealtert wurde. Danach wurde dem Gemisch zur Katalyse der Hydrolyse der Siliciumdioxidquellen Salpetersäure zugesetzt. Das Gemisch wurde gerührt und 5 min gealtert. Als Letztes wurde dem Gemisch ein ionisches Additiv zugesetzt. Nachdem alle Reagenzien zugesetzt worden waren, wurde das Gemisch für ungefähr 2–3 min gerührt, um zu gewährleisten, dass das Gemisch homogen war. Die resultierende Lösung wurde anschließend 12–24 Stunden bei Raumtemperatur vor dem Schleuderbeschichten gealtert. Nach dem Altern wurde die Lösung sodann über ein 0,2 µm-Teflonfilter filtriert. Die chemischen Reagenzien innerhalb des Gemisches enthielten jeweils weniger als 1 ppm Metallverunreinigungen.

[0106] Die Lösung wurde auf einen P Typ <100> Si-Wafer mit geringem spezifischen Widerstand dispensiert, der sich 7 Sekunden lang bei 500 U/min drehte, um die Formulierung über den Wafer zu verteilen, und wurde anschließend auf 1 800 U/min für 35–40 Sekunden beschleunigt, um die Lösungsmittel zu verdampfen und den Film zu trocknen. Der während des Schleuderbeschichtungsverfahrens gebildete Film wurde sodann auf einer Heizplatte 90 Sekunden bei 90°C, 90 Sekunden bei 180°C und 180 Sekunden bei 400°C in einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre zur Entfernung des Porogens erwärmt. Der Wafer wurde unter Umgebungsbedingungen abgekühlt. Die Eigenschaften jedes Films sind in Tabelle V bereitgestellt. Die Beispiele 1 bis 8 bestätigen nochmals die Array-Ergebnisse des Effekts des Carboxylats, des Gewichtsprozentsatzes an EO und des pAcid-Wertes des Gemisches auf den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul.

Beispiele 9 bis 11: Herstellung von schleuderbeschichteten Filmen unter Verwendung von TAS als hydrophile Siliciumdioxidquelle

[0107] In den folgenden Beispielen 9 bis 11 wurde eine Ausgangslösung, Lösung A, die die hydrophile Siliciumdioxidquelle (TAS), Wasser und ein oder mehrere Lösungsmittel enthielt, hergestellt und etwa 1 h zum Starten der Hydrolyse und zur Lösung der Siliciumdioxidquelle gerührt. Die Menge und Identität eines jeden der Lösung zugesetzten Reagens sind in Tabelle IVb bereitgestellt. Das Ausgangsgemisch wurde unter Umgebungsbedingungen 12–24 h gealtert. Nach Alterung von Lösung A wurde die Lösung über ein 0,2 µm Teflon-Filter gegeben.

[0108] Als Nächstes wurde Lösung B hergestellt, die eine oder mehrere hydrophobe Siliciumdioxidquellen, Salpetersäure und 3,4 g von Lösung A enthielt. Die Menge und Identität jedes der Lösung zugesetzten Reagens sind in Tabelle IVb bereitgestellt. Lösung B wurde anschließend 2–3 min gerührt und etwa 1 h gealtert. Danach wurde zusätzliche Reagenzien der Lösung B in der folgenden Reihenfolge zugesetzt: Porogen, gelöst in einem Lösungsmittel; ein Lösungsmittel; und das ionische Additiv TMAH, um ein Gemisch bereitzustellen. Nach Zugabe sämtlicher Reagenzien wird das Gemisch für ungefähr 2–3 min gerührt, um zu gewährleisten, dass das Gemisch homogen ist. Das resultierende Gemisch wurde anschließend 12–24 h bei Raumtemperatur vor dem Schleuderbeschichten gealtert. Nach dem Alter wurde die Lösung sodann über ein 0,2 µm Teflon-Filter filtriert.

[0109] Die Lösung wurde auf einen P Typ <100> Si-Wafer mit niedrigem spezifischen Widerstand dispensiert, der sich 7 Sekunden bei 500 U/min drehte, um die Formulierung über den Wafer zu verteilen, und der anschließend auf 1 800 U/min 35–40 Sekunden beschleunigt wurde, um die Lösungsmittel zu verdampfen und den Film zu trocknen. Der während des Schleuderbeschichtungsverfahrens gebildete Film wurde sodann auf einer Heizplatte 90 Sekunden bei 90°C, 90 Sekunden bei 180°C und 180 Sekunden bei 400°C in einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre erwärmt, um das Porogen zu entfernen. Der Wafer wurde unter Umgebungsbedingungen abgekühlt. Die Eigenschaften jedes Films sind in Tabelle V bereitgestellt. Die Beispiele 9 bis 11 bestätigen wiederum die Array-Ergebnisse des Effekts des Carboxylats, des Gewichtsprozentsatzes an EO und der pAcid-Werte des Gemisches auf den normalisierten Wand-Elastizitätsmodul.

Tabelle IVa: Zusammensetzung von schleuderbeschichteten Filmen

Bsp.	hydrophile Si-Quelle (g)	hydrophobe Si-Quelle (g)	Lösungs- mittel (g)	Porogen (g)	Wasser (g)	Salpeter- säure (g)	TMAH
1*	6,0 TEOS	6,0 MTES	18,6 EEA; 19,1 PG- MEA	3,2 L101	5,7	5,8 0,2 M	0,2 2,4 Gew.-%
2*	5,7 TEOS	5,7 MTES	23,2 PG- PE; 9,3 DMF	2,9 L101	5,4	5,4 0,025 M	0,22 2,4 Gew.-%
3	8,0 TEOS	8,5 MTAS	54,5 PGPE	4,0 L81	4,0	3,93 0,025 M	0,33 2,4 Gew.-%
4	5,5 TEOS	7,1 MTAS	45,6 PGPE	3,2 X45	6,8	1,78 0,025 M	0,26 2,4 Gew.-5
5*	6,4 TEOS	6,4 MTES	36,0 PGPE	3,9 L101	3,8	7,0 0,25 M	0,54 2,4 Gew.-%
6	4,5 TEOS	8,8 MTAS	43,8 PGPE	4,0 L101	5,8	3,9 0,025 M	0,33 2,4 Gew.-%
7*	7,7 TEOS	7,7 MTES	21,7 EEA; 25,7 PG- MEA	5,3 L101	4,1	4,1 0,2 M	0,34 2,4 Gew.-%
8*	3,8 Po- ly-TEOS	8,7 MTES	45,7 PGPE	5,0 L81	5,9	3,4 0,2 M	0,42 2,4 Gew.-%

Tabelle IVb

Lösung A				Lösung B						
Bsp.	Gramm TAS	Gramm Wasser	Lösungs- mittel	Gramm Lösung A	Gramm MTAS	Gramm Wasser	Gramm 0,025 M HNO ₃	Gramm 21,9 Gew.-% Porogen in PGPE	Gramm PGPE	Gramm 1,2 Gew.-% TMAH
9	2,5	0,8	9,3 g PGPE	3,4	1,1	1,1	0,33	1,6 Triton X-45	5,6	0,06
10	7,4	4,5	2,5 g PGPE	3,4	1,1	1,1	0,33	2,0 Tergitol 15-S-5	3,9	0,06
11	9,0	5,0	16,0 g IPA	3,4	1,1	0,0	0,33	2,2 Tergitol 15-S-5	0,0	0,06

* nicht Teil der Erfindung

Tabelle V: Eigenschaften von schleuderbeschichteten Filmen

Bsp.	Silikat	Tensid	Gew.-% EO	pAcid	k	E (GPa)	FOM
1*	TEOS/MT ES	L101	10	1,8	2,09	2,12	15,1
2*	TEOS/MT ES	L101	10	2,9	2,09	2,23	15,6
3	TEOS/MT AS	L81	10	3,9	2,09	2,01	14,0
4	TEOS/MT AS	X-45	52	5,9	2,34	3,2	15,1
5*	TEOS/MT ES	L101	10	3,4	1,92	1,46	14,5
6	TEOS/MT AS	L101	10	3,9	1,77	1,43	20,8
7*	TEOS/MT ES	L101	10	2,0	2,17	2,6	16,1
8*	Po- ly-TEOS/ MIES	L81	10	2,1	1,86	1,3	14,7
9	TAS/MTA S	X-45	52	8,5	2,13	2,8	18,5
10	TAS/MTA S	15-S-5	52	8,6	1,93	2,0	19,7
11	TAS/MTA S	15-S-5	52	8,8	2,08	2,32	15,8

* nicht Teil der Erfindung

[0110] Obgleich die Erfindung unter Bezugnahme auf spezielle Beispiele davon ausführlich beschrieben wurde, ist es für einen Fachmann offenkundig, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können.

Patentansprüche

1. Gemisch aus mindestens einem chemischen Reagenz zur Herstellung eines Funktionsmaterials mit einer Dielektrizitätskonstante von 3,7 oder weniger, wobei das Gemisch umfasst:
mindestens eine Siliciumdioxidquelle;
mindestens ein Porogen, wobei das mindestens eine Porogen ein Poly(alkylenoxid)-Tensid ist, das Ethylenoxid-Einheiten einschließt;
und Salpetersäure-Katalysator und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)-Katalysator;
und wobei mindestens eine der Siliciumdioxidquellen 3 oder 4 Acetoxygruppen, die an ein Si-Atom gebunden sind, umfasst;
mit der Maßgabe, dass, wenn das mindestens eine chemische Reagenz eine Metallverunreinigungskonzentration von 50 ppb oder größer aufweist, das mindestens eine chemische Reagenz vor Zugabe zu dem Ge-

misch gereinigt wird.

2. Gemisch nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine Siliciumdioxidquelle aus Tetraacetoxysilan (TAS) und Methyltriacetoxysilan (MTAS) ausgewählt ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, welches weiterhin einen ionischen Hilfsstoff umfasst.

4. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Porogen ein nicht ionisches Tensid umfasst.

5. Verfahren zum Bilden eines Funktionsfilms mit einer Dielektrizitätskonstante von 3,7 oder weniger, wobei das Verfahren umfasst:

Bereitstellen eines Gemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 4;

Abscheiden des Gemisches auf einem Substrat, um ein beschichtetes Substrat zu bilden; und

Härten des beschichteten Substrats bei einer oder mehreren Temperaturen und bei 30 min oder weniger, um den Funktionsfilm zu bilden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Temperatur des Härtungsschrittes im Bereich von 250 bis 450°C liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Reinigungsschritt das Zusammenbringen des mindestens einen chemischen Reagenz mit mindestens einer Ionenaustauscherverbindung umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das mindestens eine chemische Reagenz über mindestens eine Ionenaustauschersäule gegeben wird, die mindestens eine Ionenaustauscherverbindung umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Reinigungsschritt umfasst:

Auflösen des mindestens einen chemischen Reagenz in einem Lösungsmittel, um eine Lösung bereitzustellen;

Überleiten der Lösung über mindestens eine Ionenaustauschersäule, die mindestens eine Ionenaustauscherverbindung umfasst, um einen Ablauf bereitzustellen; und

Entfernen des Lösungsmittels aus dem Ablauf, um mindestens ein gereinigtes chemisches Reagenz bereitzustellen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Entfernungsschritt das Rotationsverdampfen des Ablaufes umfasst.

11. Funktionsfilm, der durch das Verfahren nach Anspruch 5 gebildet wird.

12. Halbleitervorrichtung, die den Funktionsfilm nach Anspruch 11 umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Bereitstellungsschritt umfasst:

Herstellen einer ersten Lösung, die mindestens ein Lösungsmittel und die mindestens eine Siliciumdioxidquelle einschließt;

Herstellen einer zweiten Lösung, die das mindestens eine Porogen und mindestens einen Teil der ersten Lösung einschließt, wobei das mindestens eine Porogen gegebenenfalls in mindestens einem Lösungsmittel gelöst wird;

Zugabe von Wasser zu der zweiten Lösung, um eine dritte Lösung bereitzustellen;

Zugabe des Salpetersäure-Katalysators zu der dritten Lösung, wobei der Salpetersäure-Katalysator vor der Zugabe unter Bildung einer vierten Lösung in Wasser gelöst wird;

Zugabe des ionischen Hilfsstoffes zu der vierten Lösung, um das Gemisch zu bilden, wobei der ionische Hilfsstoff TMAH einschließt und vor dem dritten Zugabeschritt in Wasser gelöst wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

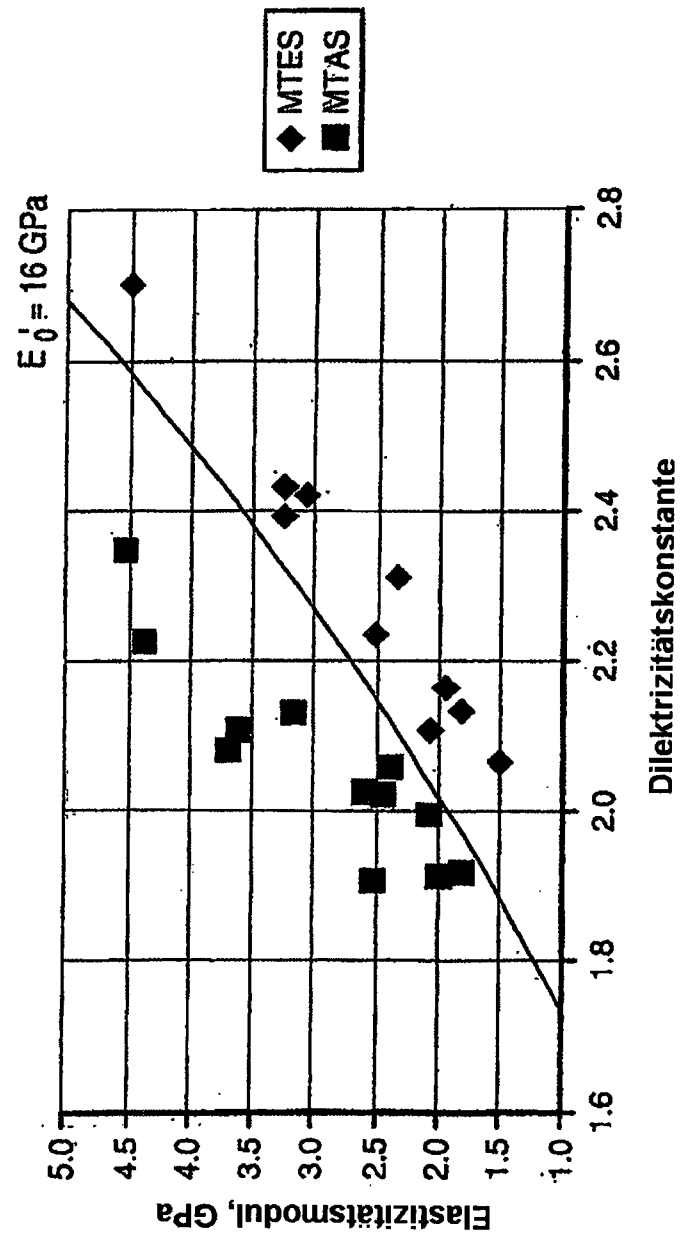


FIG. 1

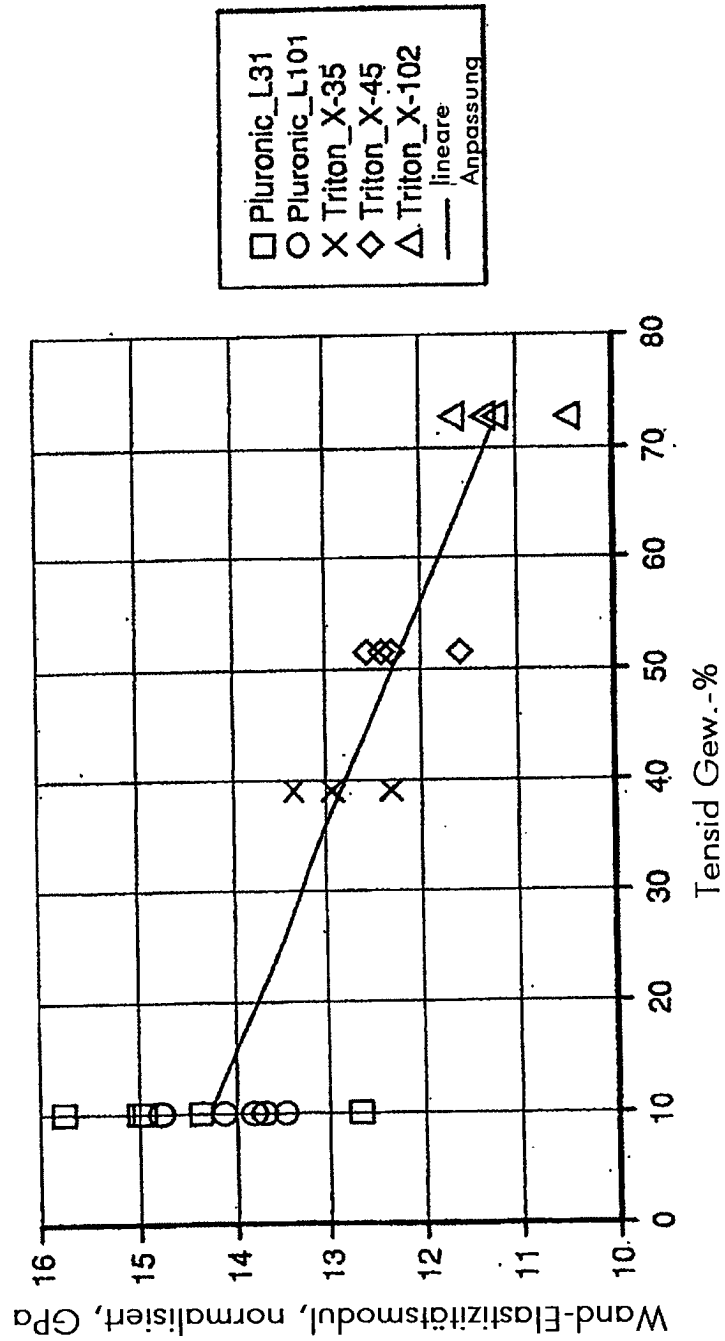


FIG. 2a

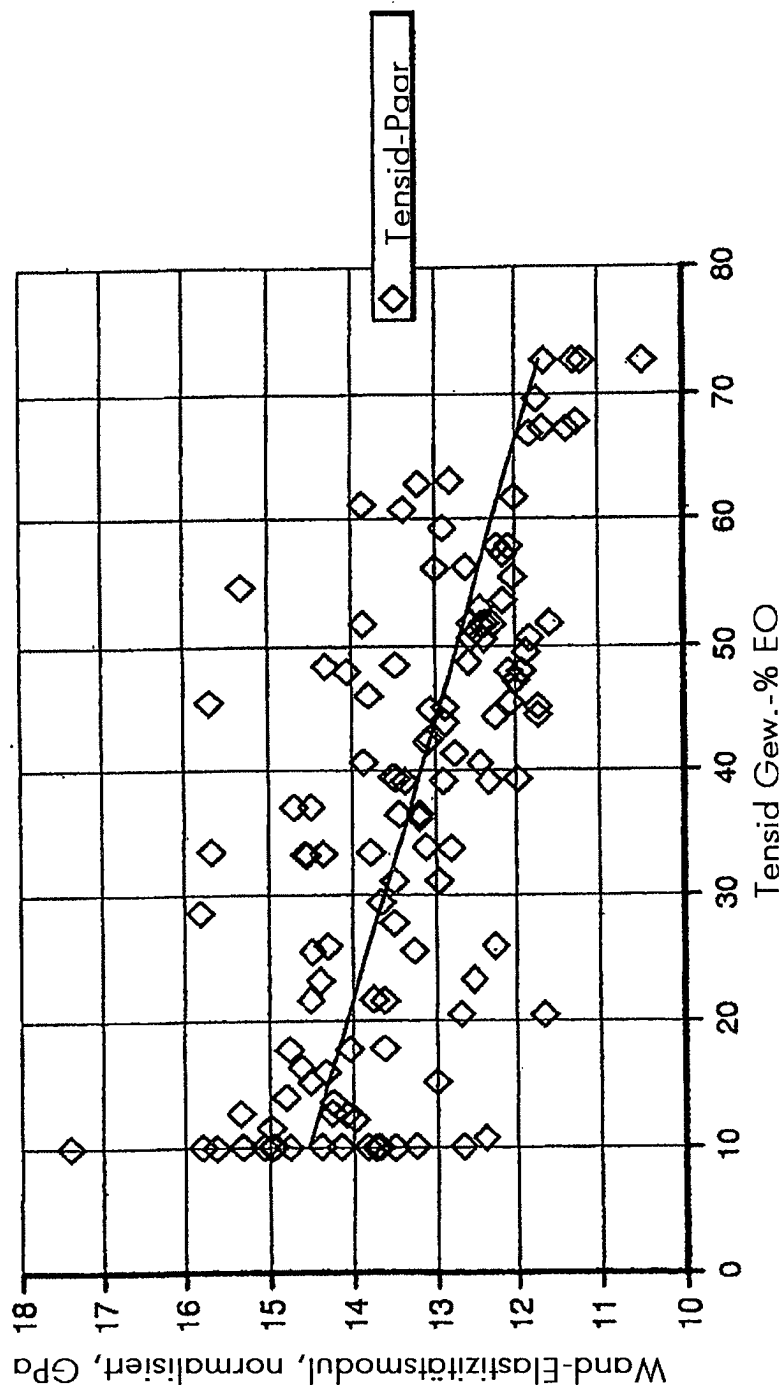


FIG. 2b

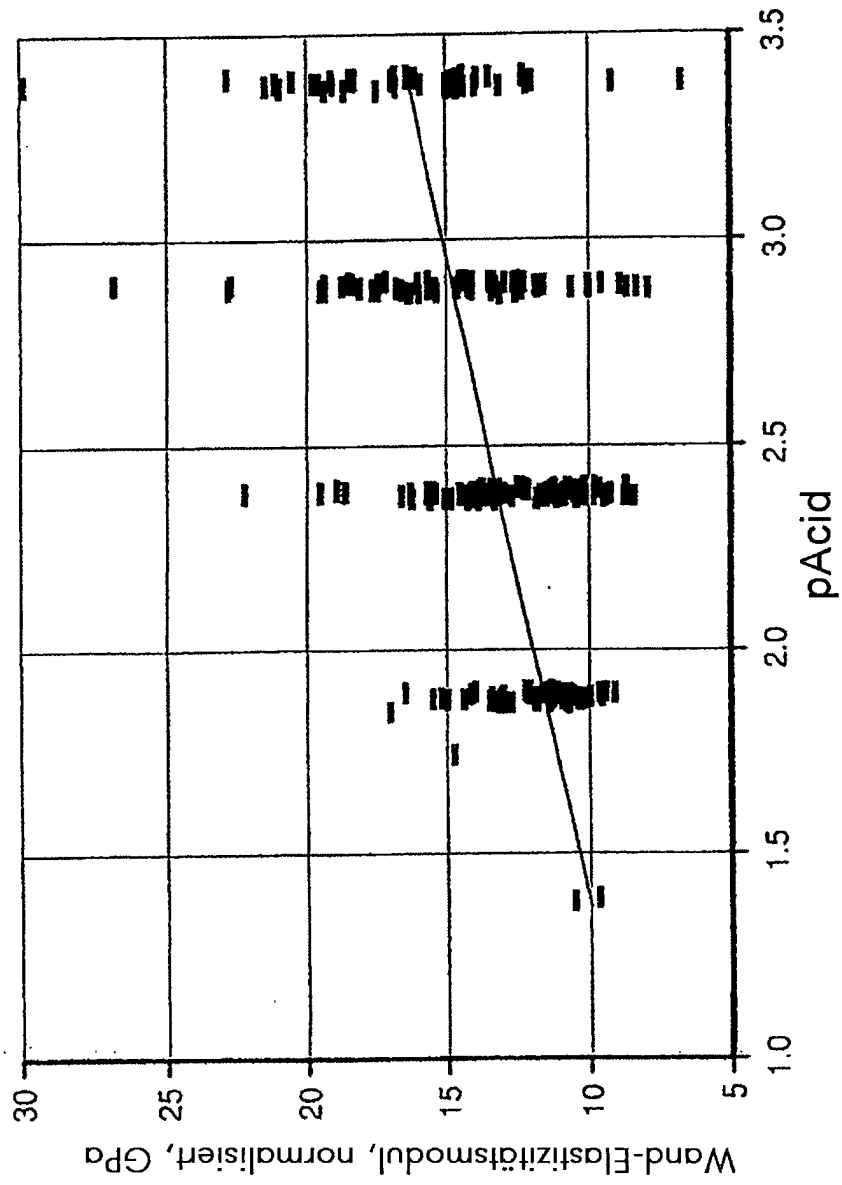


FIG. 3