(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119948595 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380066977.0

(22)申请日 2023.10.12

(30)优先权数据
20225923 2022.10.12 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2023/050583 2023.10.12

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/079392 EN 2024.04.18

(71)申请人 彼博股份有限公司
地址 芬兰埃斯波

(72)发明人 托马斯·盖达 贾加迪什·萨伦克
汉娜·卢苏瓦 基莫·卡拉斯特
韩忠美 朱哈·兰塔拉

(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414
专利代理师 张禹

(51)Int.Cl.
H01L 21/02(2006.01)
H01L 21/768(2006.01)

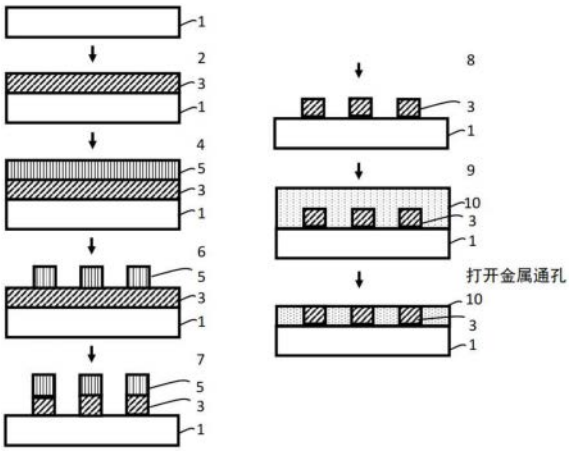
权利要求书4页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

一种生产包含低介电常数薄膜的半导体器件的方法

(57)摘要

一种制造半导体器件的方法,包括聚合物膜,所述聚合物膜包括通过聚合具有通式I的化合物获得的聚合物$X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I其中,每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组;每个R^3和R^4独立地选自具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基的组;每个R^5选自具有1至4个碳原子的烷基和苯基;n是1至5的整数;m是1至3的整数;并且p是1至3的整数。聚合物膜用作半导体器件中的低介电常数膜,特别是用作填充金属互连之间的间隙的阻挡层。



CN 119948595 A

1.一种制造半导体器件的方法,所述半导体器件包括低介电常数聚合物膜,其中,所述低介电常数聚合物膜包括通过聚合具有通式I的化合物获得的聚合物

$X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

其中,

每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组,所述烃基残基可选地被取代;

每个R^3和R^4独立地选自可选地被取代的桥接直链或支链二价烃基基团的组,例如具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基;

每个R^5选自具有1至6个碳原子的烷基和具有6至18个碳原子的芳基,例如苯基或苄基,所述基团可选地被取代;

n是1至5的整数;

m是1至3的整数;并且

p是1至3的整数;

所述方法包括以下步骤或由以下步骤组成:

-提供衬底;

-在所述衬底上沉积金属层,所述金属层包括选自钴(Co)、钼(Mo)、钨(W)和钌(Ru)的金属;

-在所述金属的顶部沉积光刻胶和辅助底层;

-通过掩模将所述光刻胶叠层暴露于光或电子束以形成所需图案;

-显影光刻胶的可溶部分并通过选择性蚀刻工艺将形成的图案转移到金属层;

-去除光刻胶叠层的残留部分;

-沉积并固化低k电介质膜;以及

-通过回蚀或化学机械抛光工艺去除多余的沉积低k电介质膜。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,在通过聚合式I的化合物获得的聚合物中,每个X^1和X^2独立地选自氢和可水解基团的组,所述可水解基团选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,在通过聚合式I的化合物获得的聚合物中,每个X^1和X^2独立地选自氢和R^7O-的组,其中,R^7代表具有1至6个碳原子的烷基。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在通过聚合式I的化合物获得的聚合物中,每个R^1和R^2独立地选自以下组:具有1至10个碳原子的直链、支链和环状烷基,以及含有1至5个芳环的芳基,其可选地含有1至3个杂原子;每个基团可选地被1至3个选自卤素、羟基、烷氧基、乙烯基和乙酰基的官能团取代。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在通过聚合式I的化合物获得的聚合物中,每个R^3和R^4独立地选自具有1至4个、特别是2个碳原子的亚烷基。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在由式I的化合物聚合得到的聚合物中,n代表1至5的整数,特别是1至4,例如1、2或4。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在由式I的化合物聚合得到的聚合物中,

每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

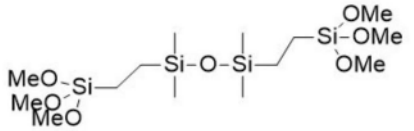
每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组;

每个R^3和R^4独立地选自具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基的组;

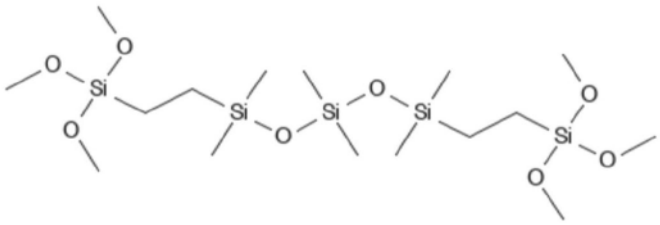
每个R^5选自具有1至4个碳原子的烷基和苯基;并且

n、m和p具有与上述相同的含义。

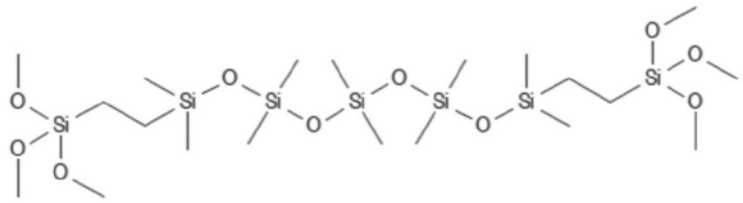
8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,根据通式I的化合物选自具有式Ia、Ib或Ic的单体



Ia



Ib



Ic

及其组合。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜由通式I的化合物,例如化合物Ia、Ib或Ic的均聚获得。

10.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜由通式I的化合物与硅烷单体共聚获得,其中,所述式I的化合物占硅烷单体总量的至少10mol%。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜由式I的化合物与式III的化合物共聚获得

$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3$ III

其中,

R^{11}是可水解基团,例如氢、卤素、烷氧基或酰氧基;

R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化率的有机基团;并且

R^{13}为桥连直链或支链二价烃基。

12.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜由式I的化合物与式IV化合物共聚而获得

$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

其中,

X^3为氢或选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团的可水解基团;

R^{14}选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团,以及具有1至6个碳原子的烷基、具有2至6个碳原子的乙烯基和具有6个碳原子的芳基;并且

n为具有与上述相同含义的整数。

13.根据权利要求10至12中任一项所述的方法,其中,在通过式I的化合物和式III或式IV或两者的化合物聚合获得的聚合物中,式I的化合物与式III或式IV或两者的化合物之间的摩尔比在10:90至90:10的范围内,例如20:80至80:20,特别是40:60至60:40。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述聚合物的有机物含量在30至60重量%的范围内,优选小于40重量%。

15.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜在1MHz下的介电常数为2.7或更低。

16.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,固化之后,所述聚合物的所述介电常数为2.45或更低,优选为2.30或更低。

17.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜具有3.5MV/cm或更高的电击穿电压。

18.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜具有小于1μm、特别是小于500nm、通常为50至350nm的厚度。

19.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述低介电常数聚合物膜具有在633nm波长下测定的大于1.4的RI。

20.根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括形成低介电常数聚合物膜的步骤,所述步骤包括

-水解具有式I的第一硅化合物

$X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

其中,

X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、i和n、m、p具有与上述相同的含义,以及

-聚合第一硅化合物,可选地与至少一种通过水解具有式III的化合物和/或具有式IV的化合物获得的第二硅化合物

$(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

其中,

R^{11}是可水解基团,例如氢、卤化物、烷氧基或酰氧基,

R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化率的有机基团,并且R^{13}是桥接线性或支链二价烃基;

$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

其中,X^3、R^{14}和n具有与上述相同的含义,

以产生聚合硅氧烷材料;以及

-将聚合硅氧烷材料成型为层,其固化成膜。

21.根据权利要求20所述的方法,包括将硅氧烷材料以薄层的形式沉积在所述衬底上;并固化所述薄层以形成膜。

22.根据前述权利要求中的任一项所述的方法,其中,所述聚合物膜在350℃或更高的温度下固化。

23.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述半导体器件的金属互连尺寸小于50nm,优选小于30nm,例如10-20nm或更小。

24.根据前述权利要求中任一项获得的半导体器件,其金属互连尺寸小于50nm,优选小于30nm,例如10-20nm或更小。

25.通过权利要求20的步骤获得的聚合物膜作为低介电常数膜在包含选自钴、钼、钨和钌的导电材料的半导体器件中的用途。

26.包含通过权利要求20的步骤获得的聚合物膜作为低介电常数膜的半导体器件,其中,所述半导体器件包含选自钴、钼、钨和钌的导电材料。

一种生产包含低介电常数薄膜的半导体器件的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种制造包含低介电常数薄膜的半导体器件的方法,该低介电常数薄膜包含聚硅氧烷。本发明还涉及聚合物膜在半导体器件中的用途。

[0002] 背景

[0003] 集成电路建立在半导体衬底上,包含数百万个晶体管和其他器件,它们通过嵌入介电材料中的多层垂直和水平布线相互电通信并与外部封装材料电通信。在金属化结构中,“通孔(vias)”构成垂直布线,而“互连(interconnects)”构成水平布线。制造金属化可能涉及多层介电层和金属的连续沉积和图案化,以实现晶体管之间以及与外部封装材料的电连接。给定层的图案化通常通过多步骤工艺进行,包括在衬底上的层沉积、光刻胶旋转、光刻胶曝光、光刻胶显影、层蚀刻和光刻胶去除。或者,有时可以通过首先将图案蚀刻到介电材料层中,用金属填充图案,然后对金属进行化学/机械抛光,使金属仅嵌入介电材料的开口中来实现金属图案化。

[0004] 铝作为一种互连材料,由于其高导电性、与SiO_2的良好粘附性、已知的加工方法(溅射和蚀刻)和低成本,已被使用多年。最初,多年来还开发了铝合金,以改善与纯铝相比的熔点、扩散、电迁移和其他品质。钨传统上用作跨越连续铝层的导电通孔塞材料。对更快微处理器和更强大电子设备的追求导致了越来越高的电路密度和更快的运行速度,这反过来又要求使用导电性更高的金属和与二氧化硅相比介电常数更低(最好低于3.0)的改进电介质。铝金属化之后,该行业转向铜镶嵌工艺,其中使用铜(或铜合金)来提高导线的电导率,并使用旋涂或CVD工艺来生产低k电介质,这些电介质可用作导线周围的绝缘材料。为了避免蚀刻问题,将铜与阻挡金属一起覆盖沉积在由互连和通孔开口组成的凹陷电介质结构上,随后以称为“双镶嵌(dual damascene)”的加工方法进行抛光。通孔开口的底部通常是从前一个金属层,或者在某些情况下接触层,到衬底的互连的顶部。

[0005] 铜“双镶嵌”工艺已被业界成功使用二十年。未来器件中铜互连的临界尺寸将达到10-20nm,甚至更低。因此,互连之间的介电材料表现出相似的临界尺寸。对于铜“双镶嵌”工艺而言,这在一定程度上非常成问题,因为铜离子的流动性非常强,这意味着这些离子将迁移到电介质层。最终,铜离子浓度的增加将导致电介质击穿,从而使器件或晶体管无法工作。为了防止铜离子迁移,已经沉积了各种阻挡层,这些阻挡层通常是钛或钽的氮化物。在30nm以下的间距设计中,阻挡层将填充金属互连之间的大部分空间,从而由于所述氮化物的介电性能差而导致电介质层不充分。由于上述挑战,人们正在不断寻找互连临界尺寸为10-20nm或更小的新金属。20nm以下工艺的潜在金属包括钴(Co)、钌(Ru)、钨(W)和钼(Mo)。根据所用金属,金属线可以使用类似于铝和钨的减材工艺形成,也可以通过单镶嵌工艺形成,即先沉积替代金属,然后沉积铜。因此,需要具有合适电气和机械性能的新电介质,这些电介质还能够填充10-20nm或更低的临界尺寸,以实现未来的器件和器件架构。此外,新电介质必须承受后续工艺步骤中使用的条件,例如高温(400℃或更高)、各种化学品和机械力(化学机械抛光)。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供包含介电常数为2.7或更低的聚合物膜的半导体器件。具体而言,本发明提供了一种制造半导体器件的方法,所述半导体器件包含沉积有选自钴(Co)、钌(Ru)、钨(W)和钼(Mo)的金属的衬底。

[0007] 在本发明中,提供了包含低介电常数聚合物膜的半导体器件。所述膜包含通过聚合具有通式I的化合物获得的聚合物

[0008] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0009] 其中,

[0010] 每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

[0011] 每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组,其可选地被取代;

[0012] 每个R^3和R^4独立地选自可选取代的桥接直链或支链二价烃基,例如具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基;

[0013] 每个R^5选自具有1至6个碳原子的烷基和具有6至18个碳原子的芳基,例如苯基或苄基,所述基团可选被取代;

[0014] n是1至5的整数;

[0015] m是1至3的整数;并且

[0016] p是1至3的整数。

[0017] 在一实施例中,通过以下步骤形成在1MHz下介电常数为2.7或更低的聚合物膜:

[0018] -水解具有公式I的第一硅化合物

[0019] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0020] 其中X^1,X^2,X^3,X^4,R^1,R^2,R^3,R^4,R^5,i和n,m,p具有与上述相同的含义,

[0021] 可选地水解至少一种具有公式III和/或具有公式IV的第二化合物

[0022] $(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

[0023] 其中,

[0024] R^{11}是可水解基团,例如氢、卤化物、烷氧基或酰氧基,

[0025] R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化率的基团有机基团,

[0026] R^{13}为桥连直链或支链二价烃基

[0027] $(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

[0028] 其中,X^3,R^{14}和n具有与上述相同的含义

[0029] 并聚合或共聚该水解化合物以产生硅氧烷材料。

[0030] 硅氧烷材料通常以薄层的形式沉积在衬底上,并且薄层固化成具有低介电常数的薄膜。

[0031] 更具体地,本发明的特征在于独立权利要求中所述的内容。

[0032] 本发明获得了显著的优势。

[0033] 因此,在根据本发明的制造半导体器件的方法中,所公开的硅氧烷材料提供高模量和硬度,并且将有助于特别是在最终芯片封装步骤中将金属互连和通孔迷宫结合在一起。由于具有良好的粘合性能,这些薄膜将有助于在电介质和接触材料之间形成稳定的界面。

[0034] 本发明半导体器件制造方法中使用的硅氧烷材料可以成型为厚度在50nm至

2500nm范围内的薄膜,例如在50nm至1000nm范围内;通常,即使在厚膜结构中也不会发生任何开裂。

[0035] 用于沉积硅氧烷材料的衬底可以包含各种形貌。这些包括可能具有高纵横比的窄沟槽,这意味着沟槽的深度与宽度比(或纵横比)超过2:1,例如3:1或更高。因此,这些材料具有填充甚至低于20nm或更优选低于10nm的沟槽宽度的优异能力。同时,硅氧烷材料表现出优异的平坦化性能。平坦化性能是指硅氧烷材料在涂覆之前均匀分布由于衬底上存在的各种形貌而产生的衬底上的高度差异的能力。使衬底平坦化的能力具有显著的优势,因为可以消除或减少使衬底表面平坦化的后续工艺。这样,可以在制造成本和时间方面获得相当大的优势。此外,在需要减小膜厚度或在后续制造工艺步骤中需要更平坦的表面的情况下,可以通过化学机械抛光或蚀刻工艺容易地处理薄膜。

[0036] 此外,根据本发明制造半导体器件的方法中使用的硅氧烷材料表现出低热膨胀系数(CTE)。低热膨胀系数非常有利于防止衬底在后续工艺步骤中弯曲。这种弯曲通常发生在包含具有显著可变CTE的材料的衬底上。优选地,固化硅氧烷材料的CTE为50ppm/℃或更低,更优选地,30ppm/℃或更低,最优选地,20ppm/℃或更低。

[0037] 根据本发明,用于制造半导体器件的方法中使用的硅氧烷材料也具有热稳定性。为了使涂层能够经受半导体制造过程中的多次热循环,需要良好的热稳定性。

[0038] 重要的是,本发明的材料表现出低电流泄漏、高击穿电压和低损耗角正切。

[0039] 附图简要说明

[0040] 图1以示意图的方式示出了根据本发明的至少一些实施例,制造包含低k电介质的半导体器件的各个阶段;以及

[0041] 图2以示意图的方式示出了替代制造包含由本文公开的聚硅氧烷材料膜组成的低k电介质的半导体器件的各个阶段。

实施例

[0042] 在下文中,将更详细地描述本技术的实施例。

[0043] 除非本文另有说明或上下文中明确,否则本文中提及的任何百分比均表示为基于相应组合物总重量的重量百分比。

[0044] 除非另有说明,本文中已通过实验测量或确定的性质是在室温下测量或确定的。除非另有说明,室温为25℃。

[0045] 除非另有说明,本文中通过实验测量或测定的性质均在大气压下测量或测定。

[0046] 还必须注意,如在说明书和所附权利要求书中所用,单数形式“一/一个”和“该/所述”(“a”、“an”和“the”)包括复数指代物,除非另有说明。

[0047] 如本文所用,术语“约”是指所述值的±5%的值。

[0048] 如本文所用,术语“平均分子量”是指重均分子量(也缩写为“M_W”或“M_w”)。

[0049] 如本文所用,分子量是通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物测量的。

[0050] 如本文所用,“热膨胀系数”是通过基于触针的轮廓仪测量的,该轮廓仪检测晶片曲率的变化,这是由于加热具有涂层的衬底而导致的。

[0051] 使用金属-绝缘体-半导体(MIS)结构在高度掺杂的低电阻率N+掺杂硅晶片上实现“介电常数”κ或εr的测量。使用汞探针(Materials Development Corporation,型号802)和

精密阻抗分析仪(Agilent 4294A)

[0052] 来确定介电膜上的电容,该电容与汞点接触面积和膜厚度一起可用于使用公式x计算介电常数

[0053] $$\kappa = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}$$

[0054] 其中,κ是介电常数,C是电容,d是膜厚度,ε0是真空介电常数,A是电容器面积。

[0055] “击穿电压”是使用带有汞探针(Materials DevelopmentCorporation,型号802)和半导体参数分析仪(Agilent4155B)的类似MIS结构测量的。

[0056] 在电压扫描从-20V到100V期间测量作为电压函数的“漏电流”,并在薄膜击穿时电流突然激增时找到击穿电压。击穿电压以MV/cm为单位,通过将测量的击穿电压除以薄膜厚度来计算。

[0057] “折射率”(RI)是使用波长为633nm的折射仪测定的。可以通过干涉法、偏差法或布儒斯特角法等从厚度为400nm的聚合物薄膜样品计算出RI。

[0058] 薄膜的“硬度”和“弹性模量”可以通过Oliver-Pharr方法从压痕曲线计算得出。

[0059] 实施例公开了低介电常数聚合物膜的生产,该聚合物膜包括具有-(Si-O-Si)-链段的硅氧烷聚合物,其中硅原子通常带有烃基取代基,例如低级烷基,以及所述聚合物膜在制造半导体器件的方法中的用途。这种聚合物膜是通过硅烷单体的均聚或共聚聚合而获得的。

[0060] 通常,在本技术中,首先对含有可水解基团的硅烷单体进行水解,然后通常在液相中在室温和液体沸点之间的温度下进行聚合。除了硅单体和为单体水解而添加的水之外,液体还可以由一种或多种溶剂组成。具体而言,合适的溶剂包括丙酮、乙基甲基酮、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和四氢呋喃。特别合适的溶剂是醇、酮和醚。

[0061] 通过添加摩尔浓度范围为0.0001M至1M的酸或碱溶液来控制单体的水解。合成中可以使用有机或无机酸。可以使用无机酸,例如硝酸、硫酸、盐酸、氢碘酸、氢溴酸、氢氟酸、硼酸、高氯酸、碳酸和磷酸。优选使用硝酸或盐酸,因为它们的沸点低,这使得产品的纯化变得简单。在其他选择中,使用各种有机酸代替无机酸。有机酸包括羧酸、磺酸、醇、巯基、烯醇基和酚羟基。例如甲磺酸、乙酸、乙磺酸、甲苯磺酸、甲酸和草酸。

[0062] 合成中使用的碱同样可以是无机的或有机的。典型的无机碱包括金属氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和其他产生碱性水溶液的盐。此类物质的示例是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化钙、碳酸钠和碳酸氢钠。另一方面,有机碱包括一大类,包括有机酸的金属盐(例如乙酸钠、醋酸钾、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、苯甲酸钠)、直链、支链或环状烷基胺(例如二氨基乙烷、腐胺、尸胺、三乙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、哌啶)、脒和胍(例如8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯、1,1,3,3-四甲基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]-癸-5-烯)、磷腈(例如P1-t-Bu、P2-t-Bu、P4-t-Bu)和季铵化合物(例如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵)。

[0063] 水解和缩合过程中反应混合物的温度可在-30至170℃的范围内变化。较低的反应温度以较长的反应时间为代价提供对反应的改进控制,而过高的温度可能使过程过快而无法充分控制。优选在0-100℃的温度下反应时间为1-48小时。更优选反应时间为2-24小时。

[0064] 使用适当的条件,在有机溶剂体系中获得部分交联的有机硅氧烷聚合物,所述聚合物的分子量约为500至100,000g/mol,优选800至50,000g/mol,最优选1000至10,000(以聚苯乙烯标准为基准)。

[0065] 在一些实施例中,进行水解和聚合的溶剂在聚合之后被替换为通过某种形式的稳定化为材料提供更好的涂层性能和产品储存性能的溶剂。这种稳定有机溶剂体系由有机醚与其它一种或多种共溶剂混合而成。有机醚是线性、支链或环状醚,通常包含4至26个碳原子和其它官能团,例如羟基。特别合适的示例是五元和六元环状醚,其环上可选带有取代基,以及醚,例如(C1-20)烷二醇(C1-6)烷基醚。所述烷二醇烷基醚的示例是丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇单甲醚及其混合物。这些醚的特别优选示例为甲基四氢呋喃甲醚、四氢糠醇、丙二醇正丙基醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正甲基醚、丙二醇正乙基醚及其混合物。稳定溶剂系统由仅包含此类醚的溶剂或此类醚与水解的典型反应介质或其他溶剂(例如丙二醇单甲醚乙酸酯)的混合物组成。在这种情况下,醚的比例约为溶剂总量的10至90wt%,特别是约20至80wt%。

[0066] 由所选溶剂和水解和聚合产物组成的配方的固体含量在0.1至60%的范围内,优选0.5至30%,最优选1至10%。

[0067] 在一个特定实施例中,制造半导体器件的方法中的聚合物膜是通过聚合或共聚具有通式I的化合物获得的$X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0068] 其中,

[0069] 每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

[0070] 每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组,其可选地被取代;

[0071] 每个R^3和R^4独立地选自可选取代的桥接直链或支链二价烃基组,例如具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基;

[0072] 每个R^5选自具有1至6个碳原子的烷基和具有6至18个碳原子的芳基,例如苯基或苄基,所述基团可选地被取代;

[0073] n是1至5的整数;

[0074] m是1至3的整数;并且

[0075] p是1至3的整数。

[0076] 根据一实施例,在式I中,

[0077] 每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团组;

[0078] 每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组;

[0079] 每个R^3和R^4独立地选自具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基的组;

[0080] 每个R^5选自具有1至4个碳原子的烷基和苯基;且

[0081] n、m和p具有与上述相同的含义。

[0082] 在一实施例中,在式I中,每个X^1和X^2独立地选自氢和可水解基团的组,所述可水解基团选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团。通常,卤素选自氟、氯或溴,并且酰氧基的酰基(烷酰基)官能团的烃基残基选自具有1至6个碳原子的烷基。

[0083] 在一实施例中,在式I中,每个X^1和X^2独立地选自氢和式R^7O-的烷氧基的组,其中,

R^7代表具有1至6个碳原子的烷基。

[0084] 在一实施例中,在式I中,每个R^1和R^2独立地选自具有1至10个碳原子的直链、支链和环状烷基、含有1至5个芳环的芳基、可选地含有1至3个杂原子的组。

[0085] 在一实施例中,每个R^3和R^4代表二价烃基残基,并且特别是每个R^3和R^4独立地选自具有1至4个碳原子、特别是2个碳原子的饱和亚烷基。R^3和R^4还可以选自二价芳族烃基残基,例如亚芳基,例如亚苯基或亚萘基。

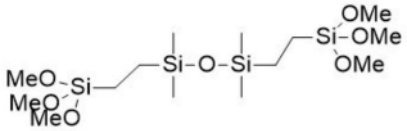
[0086] 在式I中,烃基,例如烷基、亚烷基、芳基或亚芳基,例如R^1、R^2、R^3、R^4和R^5,可以可选地被1至3个选自卤素、羟基、烷氧基、特别是C_{1-4}烷氧基、乙烯基和乙酰基及其组合的官能团取代。

[0087] 在一实施例中,烃基,例如R^1、R^2、R^3、R^4和R^5,可以在薄膜固化过程中分解并留下交联基团或降低极化率的基团或其组合。如果基团是离去基团,则仍然会产生非常小的孔径,即通常为1.5nm或更小。然而,根据本技术形成的聚合物也与传统类型的致孔剂(例如环糊精)相容,其可用于在聚合物中形成微孔,从而降低聚合物的介电常数。

[0088] 有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化性的有机基团的示例是烷基、烯基、炔基、芳基、多环基团或有机含硅基团。该基团也可以完全或部分卤化。

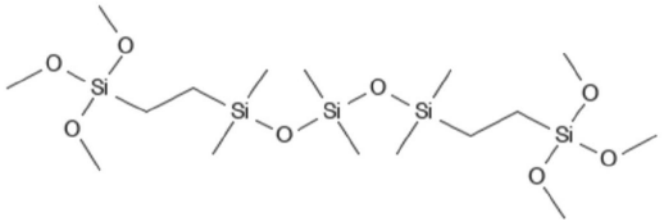
[0089] 在一实施例中,在式I中,符号n代表1至5的整数,特别是1至4,例如1、2或4。

[0090] 一实施例包括使用根据通式I的单体,其具有式Ia

[0091] 

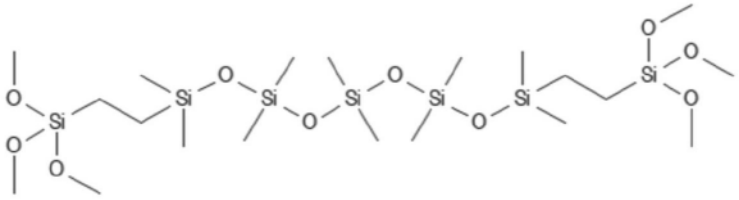
Ia

[0092] 一实施例包括使用具有式Ib的通式I的单体

[0093] 

Ib

[0094] 一实施例包括使用具有式Ic的通式I的单体

[0095] 

Ic

[0096] 通式I以及式Ia至Ic的化合物可通过在催化剂(例如贵金属催化剂)存在下,将双官能硅氧烷化合物与包含可水解基团和至少一个反应性基团(例如乙烯基)的硅烷单体反应而获得。

[0097] 例如,双官能硅氧烷化合物可具有式II

[0098] $R^8_pR^9_{3-p}Si\text{-}O\text{-}SiR^8_pR^9_{3-p}$ II

[0099] 其中,

[0100] R^8代表氢或具有乙烯基的烃,

[0101] R^9代表具有1至6个碳原子(优选1至4个碳原子)的烷基,

[0102] p代表0或1至3的整数。

[0103] 具体而言,R^9代表甲基,p代表1。

[0104] 在一实施例中,通过通式I的化合物(例如化合物Ia、Ib或Ic)的均聚或通过两种或三种式Ia、Ib或Ic的化合物的共聚来提供聚合物膜。

[0105] 在一实施例中,通过至少一种式I的化合物(例如根据式Ia、Ib或Ic的化合物)与式III的化合物的共聚来提供聚合物膜

[0106] $(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

[0107] 其中,

[0108] R^{11}是可水解基团,例如氢、卤化物、烷氧基或酰氧基,

[0109] R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化性的有机基团,并且

[0110] R^{13}是桥接线性或支链二价烃基。

[0111] R^{11}优选选自卤化物、烷氧基、酰氧基和氢,R^{12}优选选自烷基、烯基、炔基和芳基、多环基团或含硅有机基团,R^{13}优选选自直链和支链亚烷基、亚烯基和亚炔基、二价脂环族基团(多环基团)和二价芳族基团,它们均包括在二价烃基的定义中。

[0112] 本文所用的“烯基”包括直链和支链烯基,例如乙烯基和丙烯基。本文所用的术语“炔基”包括直链和支链炔基,适宜的是乙炔基。“芳基”是指取代或未取代的单环、双环或更多环的芳族碳环基团;芳基的示例是苯基、萘基或五氟苯基丙基。本文使用的“多环”基团包括例如金刚烷基、二甲基金刚烷基丙基、降冰片基或降冰片烯。更具体地说,烷基、烯基或炔基可以是直链或支链的。

[0113] 二价脂环族基团可以是多环脂肪族基团,包括衍生自具有5至20个碳原子的环结构的残基,例如降冰片烯(降冰片烯基)和金刚烷基(金刚烷基亚)。“亚芳基”代表包含1至6个环、优选1至6个、特别是1至5个稠合环的二价芳基,例如亚苯基、亚萘基和蒽基。

[0114] 在一实施例中,用于制造本文所定义的半导体器件的方法的聚合物膜由至少一种式I的化合物(例如根据式Ia、Ib或Ic的化合物)与式IV化合物共聚而提供

[0115] $(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

[0116] 在式IV中,

[0117] X^3为氢或选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团的可水解基团;

[0118] R^{14}选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团,以及具有1至6个碳原子的烷基、具有2至6个碳原子的乙烯基和具有6至10个碳原子的芳基;并且

[0119] n为具有与上述相同含义的整数。

[0120] 酰氧基、烷氧基、烷基、乙烯基和芳基基团具有与上述相同的含义。

[0121] 式IV的具体示例包括但不限于四甲氧基硅烷、四氯硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、甲基三苄氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三乙氧基硅烷、γ-氯丙基三乙酰氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、γ-

(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、β-氰乙基三乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、γ-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、γ-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-巯基甲基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、α-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、β-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、β-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、α-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、β-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、β-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三丙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三丁氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三苯氧基硅烷、α-环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、β-环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、δ-环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、δ-环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)甲基三甲氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)甲基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三丙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三丁氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三苯氧基硅烷、γ-(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷、γ-(3,4-环氧环己基)丙基三乙氧基硅烷、δ-(3,4-环氧环己基)丁基三甲氧基硅烷、δ-(3,4-环氧环己基)丁基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基甲基二乙氧基硅烷、α-环氧丙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基乙基甲基二乙氧基硅烷、β-环氧丙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、β-环氧丙氧基乙基乙基二甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、α-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、β-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、β-环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二丙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二丁氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二苯氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基乙烯基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基乙烯基二乙氧基硅烷、苯基磺酰基氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0122] 如本文所用,“烷氧基”和“酰氧基”通常具有1至6个碳原子。

[0123] 如本文所用,“卤素”具有常规含义,尤其代表氯、氟或溴。

[0124] 如本文所用,“卤化物”具有常规含义,代表卤素化合物。

[0125] 在一个实施方式中,通过将式I的化合物与式III和IV化合物共聚(即式III和IV化合物的混合物)来提供聚合物膜。

[0126] 在一个实施方式中,其中,生产共聚物,式I的化合物和式III化合物之间的摩尔比在10:90至90:10的范围内。例如,式I的化合物和式III化合物之间的摩尔比为20:80至80:20,尤其是40:60至60:40。

[0127] 在一种生产共聚物的实施例中,式I的化合物和式IV化合物的摩尔比在10:90至90:10的范围内。例如,式I的化合物和式IV化合物的摩尔比为20:80至80:20,特别是40:60

至60:40。

[0128] 在一种生产共聚物的实施例中,式I的化合物与式III和IV化合物的摩尔比在10:90至90:10的范围内。例如,式I的化合物与式III和IV化合物的摩尔比为20:80至80:20,特别是40:60至60:40。

[0129] 通常,聚合物的有机含量在20至60wt%的范围内。通常,有机含量小于40wt%是优选的。

[0130] 在一实施例中,用于制造根据本发明的半导体器件的方法的聚合物膜在1MHz下介电常数为2.7或更低(例如2.5或更低)是通过包括以下步骤的方法生产的:

[0131] -水解具有公式I的第一硅化合物

[0132] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0133] 其中,X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、I和n、m、p具有与上述相同的含义;

[0134] -可选地水解至少一种具有公式III和/或具有公式IV的第二硅化合物

[0135] $(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

[0136] 其中,

[0137] R^{11}是可水解基团,例如氢、卤化物、烷氧基或酰氧基,

[0138] R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化性的有机基团,并且

[0139] R^{13}是桥接线性或支链二价烃基;

[0140] $(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

[0141] 其中,X^3、R^{14}和n具有与上述相同的含义,

[0142] -聚合水解化合物以产生聚合硅氧烷材料;以及

[0143] -将聚合材料成型为层,该层固化成薄膜。

[0144] 在一实施例中,将根据式I和可选的式III和/或式IV的化合物的均聚或可选共聚而获得的硅氧烷材料以层的形式沉积在衬底上,然后将沉积的材料固化成膜。

[0145] 该层的厚度通常小于2μm,特别是小于1μm,特别是小于约500nm。

[0146] 这些层固化成聚合物膜,该聚合物膜的厚度通常小于1μm,特别是小于约500nm,通常约为50至350nm。

[0147] 本发明的膜具有良好的光学性能。因此,聚合物膜的折射率(RI)在633nm波长处测定时可以大于1.4。

[0148] 令人惊讶的是,人们发现,通过在由此类单体组成或包含此类单体的聚合物膜中使用式I的单体,半导体器件中可获得优异的电性能,半导体器件包括沉积有选自钴(Co)、钌(Ru)、钨(W)和钼(Mo)的金属的衬底。

[0149] 此外,还发现,通过结合短线性链段(n的值为1至5),可获得表现出低热膨胀和适度弹性/柔软度或显著硬度组合的材料。

[0150] 在一实施例中,薄膜在1MHz下的介电常数为2.7或更低,例如2.5或更低。在进一步的实施例中,聚合物固化后的介电常数为2.45或更低,优选为2.30或更低。

[0151] 在一实施例中,固化聚合物膜具有3.5MV/cm或更高,例如3.55MV/cm或更高,例如3.6MV/cm或更高的电击穿电压。

[0152] 在一实施例中,固化聚合物膜表现出低于10ppm/℃,例如低于9.5ppm/℃或低于9ppm/℃的热膨胀系数。

[0153] 在一实施例中,固化聚合物膜表现出6.3GPa或更高,例如6.5GPa或更高,例如6.7GPa或更高的弹性模量。

[0154] 在一实施例中,固化的聚合物膜表现出1.5GPa或更高,例如1.6GPa或更高,例如1.7GPa或更高的硬度。

[0155] 对机械性能的影响主要由式I中的桥接基团的长度决定,因为式I中n的增加会降低弹性模量和硬度。令人惊讶的是,已经发现,使用n≤2的式I单体,通过均聚或共聚制备的膜的硬度与由式III和/或IV的单体制备的膜相当。

[0156] 在一实施例中,通过使用量为硅烷单体总量的至少10mol%的式I单体,由式II的硅烷单体制成的聚硅氧烷膜的电性能(例如电击穿电压)可以显著改善。

[0157] 在一实施例中,通过使用量为硅烷单体总量的至少10mol%的式I单体,与仅由式III和/或IV单体制成的薄膜相比,可以观察到介电常数的显著降低。令人惊讶的是,对于包括式I单体的均聚物和共聚物,都检测到介电常数的显著降低。

[0158] 在一实施例中,通过使用量为硅烷单体总量的至少10mol%的式I单体,与仅由式III和/或IV单体制成的薄膜相比,可以观察到薄膜收缩的显著降低。令人惊讶的是,对于包括式I单体的均聚物和共聚物,都检测到收缩的显著降低。小的收缩对于防止后续工艺步骤中衬底弯曲非常有益。

[0159] 可以使用各种类型的表面活性剂(例如硅酮或氟表面活性剂)优化配方,因为它们降低了含硅醇的聚硅氧烷配方涂层的表面张力。如果需要,使用此类表面活性剂可以改善涂层质量。表面活性剂的量相对于含硅醇的有机硅氧烷的量在0.001%至20%的质量范围内,优选为0.005至10%,最优选为0.01至5%或0.05至2.5%。

[0160] 可以通过将各种类型的光或热不稳定催化剂或化合物添加到配方混合物中来优化配方,以增强有机硅氧烷膜的交联。配方中热或光不稳定化合物的量相对于含硅醇的有机硅氧烷的量在0.05至20%的质量范围内,优选为0.1至10%,最优选为0.5至5%或0.5至3%,对应于聚合物的固体含量。

[0161] 图1示出了根据本技术的包括由本文公开的聚硅氧烷膜组成的低k电介质的半导体器件的生产的各个阶段。

[0162] 如图所示,首先提供衬底1。这种衬底例如可以包括硅晶片。在第二阶段中,衬底进行金属沉积2。金属层由导电金属3组成。传统上,铜已用于此类目的,但对于具有1至50nm直径的图案化器件,例如1至20nm或甚至5至15nm,金属选自钴、钼、钨、钌或一些其他合适的金属,优选选自钴(Co)、钼(Mo)和钌(Ru)。

[0163] 带有金属层3的衬底1通过光刻中的已知步骤进行图案化,包括使用合适的光刻胶涂层材料5进行光刻胶涂层4(和所需的光刻胶底层),例如适合使用UV范围或甚至极UV范围(EUV)中的电磁辐射进行图案化的材料。

[0164] 在曝光和显影步骤6之后,通过蚀刻7对金属层3进行图案转移。此后,剥离剩余的光刻胶和光刻胶底层8,留下带有图案化金属层3的衬底。

[0165] 以下两个步骤中,将电介质涂层10施加9到图案化金属层3上和衬底1上,以填充金属图案之间的间隙。最后,通过回蚀(例如使用气体或化学机械抛光(CMP))打开11由电介质隔开的金属10。

[0166] 结果,提供了包括由根据本技术的聚合物膜形成的电介质的半导体器件。

[0167] 综上所述,根据本技术的制造半导体器件的方法包括或由以下步骤组成:

[0168] -提供衬底;

[0169] -在衬底上沉积金属层,该金属层包括选自钴(Co)、钼(Mo)、钨(W)和钌(Ru)的金属;

[0170] -在金属的顶部沉积光刻胶和辅助底层;

[0171] -通过掩模将所述光刻胶叠层暴露于光或电子束以形成所需图案;

[0172] -通过选择性蚀刻工艺显影光刻胶的可溶部分并将形成的图案转移到金属层;

[0173] -去除光刻胶叠层的残留部分;

[0174] -根据本实施例的任何一种沉积和固化低k介电膜;以及

[0175] -通过蚀刻或化学机械抛光工艺去除沉积的低k介电膜的多余部分。

[0176] 优选地,金属选自钴(Co)、钼(Mo)和钌(Ru)。

[0177] 图2示出了根据本技术的半导体器件的替代生产的各个阶段,该半导体器件包括由本文公开的聚硅氧烷材料膜组成的低k电介质。

[0178] 如图所示,首先提供衬底11。这种衬底例如可以包括硅晶片。在第二阶段12中,对衬底进行电介质涂覆,以在衬底11的(至少一个表面的)顶部提供一层低k电介质13。然后,在第二步中,对这样涂覆的衬底进行蚀刻,以去除预定的电介质部分,从而对表面进行图案化。在第三阶段,在表面上沉积阻挡材料16和金属17的重叠层。金属层可以例如包括导电层,例如铜。

[0179] 可以看出,阻挡材料16和金属17通常覆盖表面的蚀刻部分和未蚀刻部分。在最后的第四阶段18中,多层结构随后进行金属通孔开口,例如通过化学机械抛光。

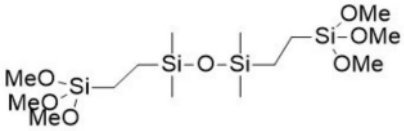
[0180] 结果,获得了半导体器件,其包括具有嵌入式金属通孔的低k电介质。

[0181] 以下非限制性示例说明了进一步的实施例。

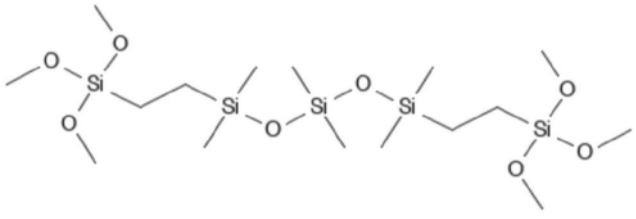
[0182] 示例

[0183] 单体

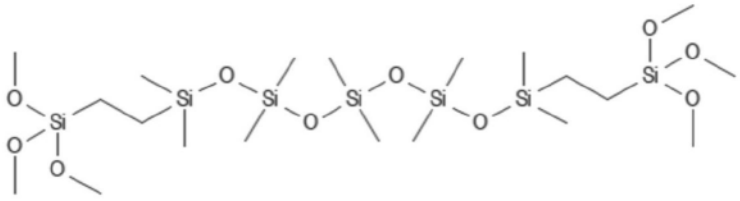
[0184] 单体A:(1,2-双(三甲氧基硅乙基)四甲基二硅氧烷)

[0185] 

[0186] 单体B:(1,3-双(三甲氧基硅乙基)六甲基三硅氧烷)

[0187] 

[0188] 单体C:(1,5-双(三甲氧基硅乙基)十甲基五硅氧烷)

[0189] 

[0190] 单体A的合成:

[0191] 单体A的制备:将乙烯基三甲氧基硅烷(VinTMOS,971.9g,6.56mol)、铂催化剂(1g)和乙酸(0.2g)加入3L烧瓶中。将溶液在40℃下充分混合,然后将四甲基二硅氧烷(TMDS,400g,2.98mol)加入溶液中。加入TMDS后,将反应混合物在室温下放置过夜。反应完成后,减压蒸馏。所得产物量为920g(产率71%,GC-MS纯度99%)。

[0192] 单体B的合成:

[0193] 单体B的制备:将VinTMOS(39g,0.26mol)、铂催化剂(100mg)和2滴乙酸加入烧瓶中。将六甲基三硅氧烷(HMTS,0.12mol)缓慢加入溶液中,搅拌过夜。通过减压蒸馏纯化单体。所得产物的量为44g(产率76%,GC-MS纯度99%)。

[0194] 单体C的合成:

[0195] 单体C的制备:将六甲基环三硅氧烷(D3,7g,0.34mol)、TMDS(113g,0.84mol)和甲苯(20g)加入烧瓶中。将烧瓶保持在冰冷条件下,并用氮气吹扫五分钟。将三氟甲磺酸(300mg)加入溶液中。五分钟后,将六甲基二硅氮烷(6ml)作为猝灭剂加入溶液中。在冰冷条件下继续搅拌十分钟。在减压下纯化中间产物。获得的中间产物的量为81g(产率67%,GC-MS纯度99%)。

[0196] 在500ml烧瓶中,加入VinTMOS(46g,0.31mol)、几滴乙酸和铂催化剂(100mg)。将烧瓶置于油浴中(50摄氏度),并将获得的中间产物(50g)加入溶液中。将溶液搅拌过夜。通过减压蒸馏纯化由此获得的单体。所得产物量为56g(产率61%,GC-MS纯度97.5%)。

[0197] 聚合物制备

[0198] 示例1:在250ml圆底烧瓶中制备所得单体A的均聚物。将单体A(5.6g,0.03mol)、丙酮(37g)和0.01MHCl(2.2g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30分钟,然后冷却至室温。将PGMEA(56g)加入反应混合物中。在减压下除去丙酮和水解产物,得到固体含量为23%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为1716/968。用制备8%的聚合物制剂PGMEA并旋涂在硅片上,用于折射率和电性能测量。

[0199] 示例2:在100ml圆底烧瓶中制备所得单体A和1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的共聚物。将单体A(8.6g,0.02mol)、1-三甲氧基硅基-2-二甲氧基甲基-乙烯(5.1g,0.02mol)、丙酮(41g)和0.01MHCl(4.0g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(55g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固体含量为15%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。测定的重均分子量和数均分子量分别为1823/821。用PGMEA制备8%的聚合物配方,并旋涂在硅片上,以测量折射率和电性能。

[0200] 示例3:在100ml圆底烧瓶中制备所得单体A和1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的共聚物。将单体A(4.3g,0.01mol)、1-三甲氧基硅基-2-二甲氧基甲基-乙烯

(22.9g,0.09mol)、丙酮(82g)和0.01MHCl(9.2g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将MIBK(190g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固体含量为19%的配方。所得聚合物溶液用0.2μmPTFE过滤器过滤,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为1833/922。用PGMEA制备8%聚合物配方,并将其旋涂在硅晶片上,以测量折射率和电性能。

[0201] 示例4:在100ml圆底烧瓶中制备所得单体A、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)和四乙基正硅酸酯(TEOS)的三元共聚物。将前体A(8.6g,0.02mol)、MTEOS(1.78g,0.01mol)、TEOS(2.08g,0.01mol)、丙酮(26g)和0.01MHCl(3.4g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(33g)加入到反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固含量为12%的制剂。将所得聚合物溶液用0.2μmPTFE过滤器过滤,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。测定的重均分子量和数均分子量分别为1860/893。用PGMEA制备8%的聚合物配方,并将其旋涂在硅晶片上,以测量折射率和电性能。

[0202] 示例5:在100ml圆底烧瓶中制备所得单体A、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)和四乙基正硅酸酯(TEOS)的三元共聚物。将前体A(8.6g,0.02mol)、MTEOS(4.3g,0.02mol)、TEOS(4.87g,0.02mol)、丙酮(26g)和0.01MHCl(5.1g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(63g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固含量为19%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。测定的重均分子量和数均分子量分别为2532/1200。用PGMEA制备8%的聚合物配方,并旋涂在硅片上,以测量折射率和电性能。

[0203] 示例6:在100ml圆底烧瓶中制备所得前体单体B的均聚物。将单体B(10.1g,0.02mol)、丙酮(30g)和0.01MHCl(2.2g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(100g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固含量为36%的配方。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。测定的重均分子量和数均分子量分别为1744/652。用PGMEA、MIBK和表面活性剂制备8%的聚合物配方,并旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0204] 示例7:在100ml圆底烧瓶中制备所得单体B和1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的共聚物。将单体B(10.1g,0.02mol)、1-三甲氧基硅基-2-二甲氧基甲基-乙烯(5.1g,0.02mol)、丙酮(46g)和0.01MHCl(4.0g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(100g)加入反应混合物中。在减压下除去丙酮和水解产物,得到固含量为40%的配方。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为1644/602。用PGMEA和MIBK制备7%的聚合物配方,并旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0205] 示例8:在100ml圆底烧瓶中制备所得前体单体C和1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的共聚物。将单体C(6.5g,0.01mol)、1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷(1.1g,0.004mol)、丙酮(23g)和0.01MHCl(1.6g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将MIBK(100g)添加到反应混合物中。在减压下除去丙酮和水解产物,得到固体含量为30%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为3287/1547。用MIBK制备8%的聚合物制剂,并将其旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0206] 示例9:在100ml圆底烧瓶中制备所得前体单体C和1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的共聚物。将单体C(6.5g,0.01mol)、1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷(2.5g,0.01mol)、丙酮(27g)和0.01MHCl(2.2g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将MIBK(100g)加入到反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固含量为21%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均和数均分子量分别测定为2758/1324。用MIBK制备8%的聚合物制剂,并旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0207] 示例10:在100ml圆底烧瓶中制备所得前体单体C、TEOS和MTEOS的三元共聚物。将单体C(6.5g,0.01mol)、MTEOS(0.89g,0.01mol)、TEOS(1.0g,0.005mol)、丙酮(25g)和0.01MHCl(1.9g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将MIBK(100g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固体含量为12%的制剂。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为2980/1513。用MIBK制备8%的聚合物配方,并将其旋涂在硅晶片上,以测量折射率和电性能。

[0208] 对比示例

[0209] 对比示例1:在100ml圆底烧瓶中制备四乙基硅酸酯(TEOS)和甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)的共聚物。将TEOS(83g,0.4mol)、MTEOS(71g,0.4mol)、丙酮(155g)和0.01MHCl(61g)加入烧瓶中。将反应混合物回流18h,然后冷却至室温。将PGEE(500g)加入反应混合物中。在减压下除去丙酮和水解产物,得到固体含量为21%的配方。将PGMEA加入配方中,用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。测定的重均分子量和数均分子量分别为2061/1293。用PGMEA制备6%的聚合物配方,并将其旋涂在硅片上,以测量折射率和电性能。

[0210] 对比示例2:在4L烧瓶中制备由TEOS、MTEOS和三乙氧基硅烷(HTEOS)组成的聚合物。将TEOS(57g,0.27mol)、MTEOS(98g,0.55mol)、HTEOS(45g,

[0211] 0.27mol)、异丙醇(301g)和0.01MHCl(97g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGMEA(900g)加入反应混合物中。减压除去丙酮和水解产物,得到固体含量为40%的配方。所得聚合物溶液用0.2μmPTFE过滤器过滤,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为1624/900。用PGMEA和PGEE制备5%聚合物配方,并旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0212] 对比示例3:在4L烧瓶中制备1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷的均聚物。将1-三甲氧基硅基-2-甲基二甲氧基硅基-乙烷(200g,0.78mol)、甲醇(402g)和0.01MHCl(71g)加入烧瓶中。将反应混合物回流30min,然后冷却至室温。将PGME(870g)加入反应混合物中。在减压下除去丙酮和水解产物,得到固体含量为25%的配方。用0.2μmPTFE过滤器过滤所得聚合物溶液,并用凝胶渗透色谱法(GPC)进行表征。重均分子量和数均分子量分别确定为1313/629。用PGMEA和PGEE制备5%聚合物配方,并旋涂在硅晶片上以测量折射率和电性能。

[0213] 分析了示例1至10和比较示例1至3中描述的聚合物的性能。

[0214] 在目标厚度为340nm±20nm的薄膜上以100kHz频率测量介电常数。在测量之前,将晶片在150℃/5min下预烘烤以去除任何积聚的水分,并在室温下进行测量。

[0215] 在目标厚度为100nm±20nm的薄膜上测量漏电流。测量前,将晶片在150℃/5min下预烘烤,以除去任何积聚的水分,然后在室温下进行测量。

[0216] 使用Waters HPLC设备,以已知分子量的聚苯乙烯标准为参考,采用凝胶渗透色谱法收集分子量测量值,包括Waters 1515等度HPLC泵、Waters2414折射率检测器、Water柱块加热器模块、Waters 717plus自动进样器、Waters阀门选择器、Waters切换阀、Waters在线脱气机AF和Waters温度控制模块II。它配备了串联的Styragel HR柱(保护柱、HR1、HR3、HR4)。THF洗脱液的流速为1.0ml/min。

[0217] 使用J.A.Woollam M2000D-ESM-200AXY光谱椭偏仪测量薄膜厚度。

[0218] 使用KLA-Tencor FLX-2320薄膜应力测量系统确定热膨胀系数(CTE),该系统使用双波长激光确定薄膜沉积前后晶圆曲率半径的变化。通过在两个具有已知热膨胀特性的不同衬底上沉积相同的薄膜并进行应力与温度测量,可以计算出薄膜的CTE。在21至200℃之间的温度下测量应力与温度,并使用硅和GaAs衬底。在升温阶段温度以2.5℃/min的速度升高,在冷却阶段温度以1.5℃/min的速度降低。

[0219] 机械性能采用Nanovea力学测试仪PB1000进行nm压痕测量,目标载荷为0.05mN,加载和卸载速率为0.02V/min,接近速度为0.5μm/min,接触载荷为0.006mN,材料为Berkovich压头和金刚石。硬度和弹性模量通过Oliver-Pharr方法从压痕曲线直接计算得出。

[0220] 表1列出了根据本技术上述10种聚合物的平均分子量(Mw)、其折射率(RI)、电击穿电压(EBD)和收缩率,表2列出了三个参考样品的平均分子量(Mw)、其折射率(RI)、电击穿电压(EBD)和收缩率。

[0221] 表1

[0222]

聚合物#	Mw(g/mol)	633nm处的n	EBD(MV/cm)	收缩率(%)
1	1716	1.434	4.5	0.6
2	1823	1.423	4.7	0.8
3	1833	1.426	3.9	0.1
4	1860	1.418	4.5	-0.9
5	2532	1.408	4.5	-0.2
6	1744	1.445	3.6	4.8
7	1649	1.442	4.0	-0.7
8	3287	1.440	4.1	10.2
9	2758	1.432	4.0	6.1
10	2980	1.432	3.7	7.6

[0223] 表2.对比示例

[0224]

聚合物#	Mw(g/mol)	633nm处的n	EBD(MV/cm)	收缩率(%)
C1	2061	1.373	3.2	3.6
C2	1877	1.376	3.6	2.0
C3	1313	1.420	3.6	1.8

[0225] 从上文可以看出,利用本材料可以获得高电击穿电压和优异折射率的组合。

[0226] 表3提供了介电常数和折射率的汇总。

[0227] 表3.介电常数

[0228]

聚合物	633nm处的n	k
对比示例2	1.373	2.9
示例1	1.434	2.5
示例2	1.423	2.4
示例10	1.432	2.7

[0229] 如上所述,利用本材料可以获得低介电常数和优异折射率的组合。值得注意的是,通过增加薄膜的孔隙率并不能降低介电常数,因为折射率远高于1.4。

[0230] 表4提供了机械性能的汇总。

[0231] 表4.机械性能

[0232]

聚合物	弹性模量（GPa）	硬度（GPa）	硬度（HV）
对比示例 2	12.3	2.4	228
示例 1	6.8	2.2	205
示例 2	6.8	1.6	149
示例 4	6.3	1.5	144

[0233] 表5提供了热膨胀系数(CTE)的汇总。

[0234] 表5.热膨胀系数

[0235]

聚合物	CTE
示例1	6.4
示例6	6.0

[0236] 从前面对本发明的在先描述和示例性实验示例中可以看出,本发明还可以参考以下实施例进行描述:

[0237] 1.一种低介电常数聚合物膜,包括由具有通式I的化合物聚合获得的聚合物

[0238] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0239] 其中,

[0240] 每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

[0241] 每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组,其可选地被取代;

[0242] 每个R^3和R^4独立地选自可选地被取代的桥连直链或支链二价烃基的组,例如具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基;

[0243] 每个R^5选自具有1至6个碳原子的烷基和具有6至18个碳原子的芳基,例如苯基或苄基,所述基团可选地被取代;

[0244] n是1至5的整数;

[0245] m是1至3的整数;并且

[0246] p是1至3的整数。

[0247] 2.根据实施例1的聚合物薄膜,其中,每个X^1和X^2独立地选自氢和可水解基团的组,所述可水解基团选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团。

[0248] 3.根据实施例1或2的聚合物薄膜,其中,每个X^1和X^2独立地选自氢和R^7O-的组,其中,R^7代表具有1至6个碳原子的烷基。

[0249] 4.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,每个R^1和R^2独立地选自以下组:具有1至10个碳原子的直链、支链和环状烷基,以及含有1至5个芳环的芳基,其可选地含有1至3个杂原子;每个基团可选地被1至3个选自卤素、羟基、烷氧基、乙烯基和乙酰基的官能团取代。

[0250] 5.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,每个R^3和R^4独立地选自具有1至4个碳原子、特别是2个碳原子的亚烷基。

[0251] 6.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中n代表1至5、特别是1至4的整数,例如1、2或4。

[0252] 7.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,在式I中,

[0253] 每个X^1和X^2独立地选自氢和有机或无机可水解基团的组;

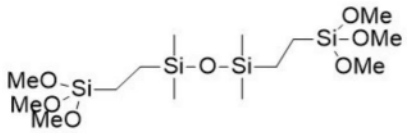
[0254] 每个R^1和R^2独立地选自烃基残基的组;

[0255] 每个R^3和R^4独立地选自具有1至6个碳原子的亚烷基和具有6至10个碳原子的亚芳基的组;

[0256] 每个R^5选自具有1至4个碳原子的烷基和苯基;并且

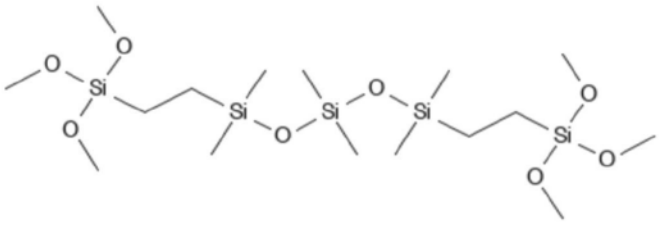
[0257] n、m和p具有与上述相同的含义。

[0258] 8.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,根据通式I的单体选自具有式Ia、Ib或Ic的单体

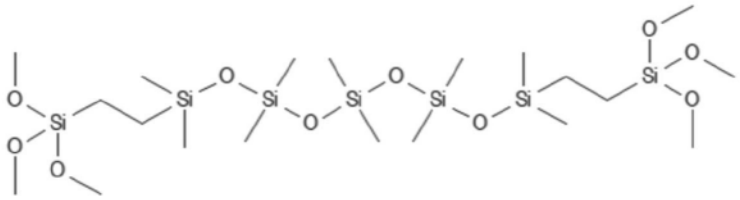


Ia

[0259]



Ib



Ic

[0260] 及其组合。

[0261] 9.根据前述任一实施例的聚合物膜,由通式I的化合物,例如化合物Ia、Ib或Ic的均聚获得。

[0262] 10.根据前述任一实施例的聚合物膜,由通式I的化合物与硅烷单体共聚获得,其中,式I的化合物占硅烷单体总量的至少10mol%。

[0263] 11.根据前述任一实施例的聚合物膜,由式I的化合物与式III的化合物共聚获得

[0264] $(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3$ III

[0265] 其中,

[0266] R^{11}是可水解基团,例如氢、卤素、烷氧基或酰氧基;

[0267] R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化率的有机基团;并且

[0268] R^{13}为桥连直链或支链二价烃基。

[0269] 12.根据实施例1至10中任一项的聚合物薄膜,由式I的化合物与式IV化合物共聚而获得

[0270] $(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

[0271] 其中,

[0272] X^3为氢或选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团的可水解基团;

[0273] R^{14}选自卤素、酰氧基、烷氧基和OH基团,以及具有1至6个碳原子的烷基、具有2至6个碳原子的乙烯基和具有6个碳原子的芳基;并且

[0274] n为具有与上述相同含义的整数。

[0275] 13.根据实施例10至12的聚合物膜,其中,根据式I的化合物与式III或式IV或两者的化合物之间的摩尔比在10:90至90:10的范围内,例如20:80至80:20,特别是40:60至60:40。

[0276] 14.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,聚合物的有机含量在30至60重量%的范围内,优选小于40重量%。

[0277] 15.根据前述任一实施例的聚合物膜,在1MHz下的介电常数为2.7或更低。

[0278] 16.根据前述任一实施例的聚合物膜,其中,固化后的聚合物的介电常数为2.45或更低,优选2.30或更低。

[0279] 17.根据前述任一实施例的聚合物薄膜,其电击穿电压为3.5MV/cm或更高。

[0280] 18.根据前述任一实施例的聚合物薄膜,其厚度小于1μm,特别是小于500nm,通常为50至350nm。

[0281] 19.根据前述任一实施例的聚合物薄膜,其在633nm波长下测定的RI大于1.4。

[0282] 20.一种形成聚合物膜的方法,包括

[0283] -水解具有式I的第一硅化合物

[0284] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}$ I

[0285] 其中,

[0286] X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、I和n、m、p具有与上述相同的含义,以及

[0287] -聚合第一硅化合物,可选地与至少一种通过水解具有式III的化合物和/或具有式IV的化合物获得的第二硅化合物

[0288] $(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

[0289] 其中,

[0290] R^{11}是可水解基团,例如氢、卤化物、烷氧基或酰氧基,

[0291] R^{12}是氢、有机交联基团、反应性裂解基团或降低极化率的有机基团,并且R^{13}是桥接线性或支链二价烃基;

[0292] $(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n$ IV

[0293] 其中,X^3、R^{14}和n具有与上述相同的含义,

[0294] 以产生聚合硅氧烷材料;以及

[0295] -将聚合硅氧烷材料成型为层,其固化成膜。

[0296] 21.根据实施例20所述的方法,包括将硅氧烷材料以薄层形式沉积在衬底上;以及固化所述薄层以形成薄膜。

[0297] 22.根据实施例21所述的方法,其中,所述衬底为半导体衬底。

[0298] 23.根据实施例20至22中任一项所述的方法,其中,所述聚合物薄膜的厚度小于1μm,特别是小于500nm,通常为50至350nm。

[0299] 24.根据实施例20至23中任一项所述的方法,其中,所述聚合物薄膜在350℃或更高的温度下固化。

[0300] 25.根据实施例20至24中任一项所述的方法,包括形成在1MHz下介电常数为2.7或更低的聚合物薄膜。

[0301] 26.根据实施例20至25中任一项制造半导体器件的方法,所述方法包括或由以下步骤组成:

[0302] -沉积金属层;

[0303] -在金属的顶部沉积光刻胶和辅助底层;

[0304] -通过掩模将所述光刻胶叠层暴露于光或电子束以形成所需图案;

[0305] -通过选择性蚀刻工艺显影光刻胶的可溶部分并将形成的图案转移到金属层;

[0306] -去除光刻胶叠层的残留部分;

[0307] -沉积和固化低k介电膜;以及

[0308] -通过回蚀或化学机械抛光工艺去除多余的沉积低k介电膜。

[0309] 27.根据实施例1至19中任一项的聚合物膜作为半导体器件中的低介电常数膜的用途。

[0310] 28.半导体器件,包括根据实施例1至19中任一项的聚合物膜作为低介电常数膜,特别是作为在1MHz时介电常数为2.7或更低的膜。

[0311] 工业实用性

[0312] 本发明提供了一种制造包括低介电常数膜的半导体器件的方法,其中,该膜包括适合作为阻挡层的聚合物,用于填充金属互连之间的间隙,该间隙的最大尺寸小于30nm,例如10至20nm。具体而言,该金属选自钴(Co)、钼(Mo)、钨(W)和钌(Ru)。

[0313] 参考标记

[0314] 1=衬底

[0315] 2=金属沉积

[0316] 3=金属层,例如Co或Ru

[0317] 4=光刻胶涂层

[0318] 5=光刻胶-EUV材料

[0319] 6=曝光和显影

[0320] 7=蚀刻

[0321] 8=光刻胶剥离

[0322] 9=介电涂层

[0323] 10=低k电介质

[0324] 11=衬底

[0325] 12=介电涂层

[0326] 13＝低k电介质

[0327] 14＝蚀刻

[0328] 15＝阻挡材料和金属涂层

[0329] 16＝阻挡材料

[0330] 17＝金属,例如Cu

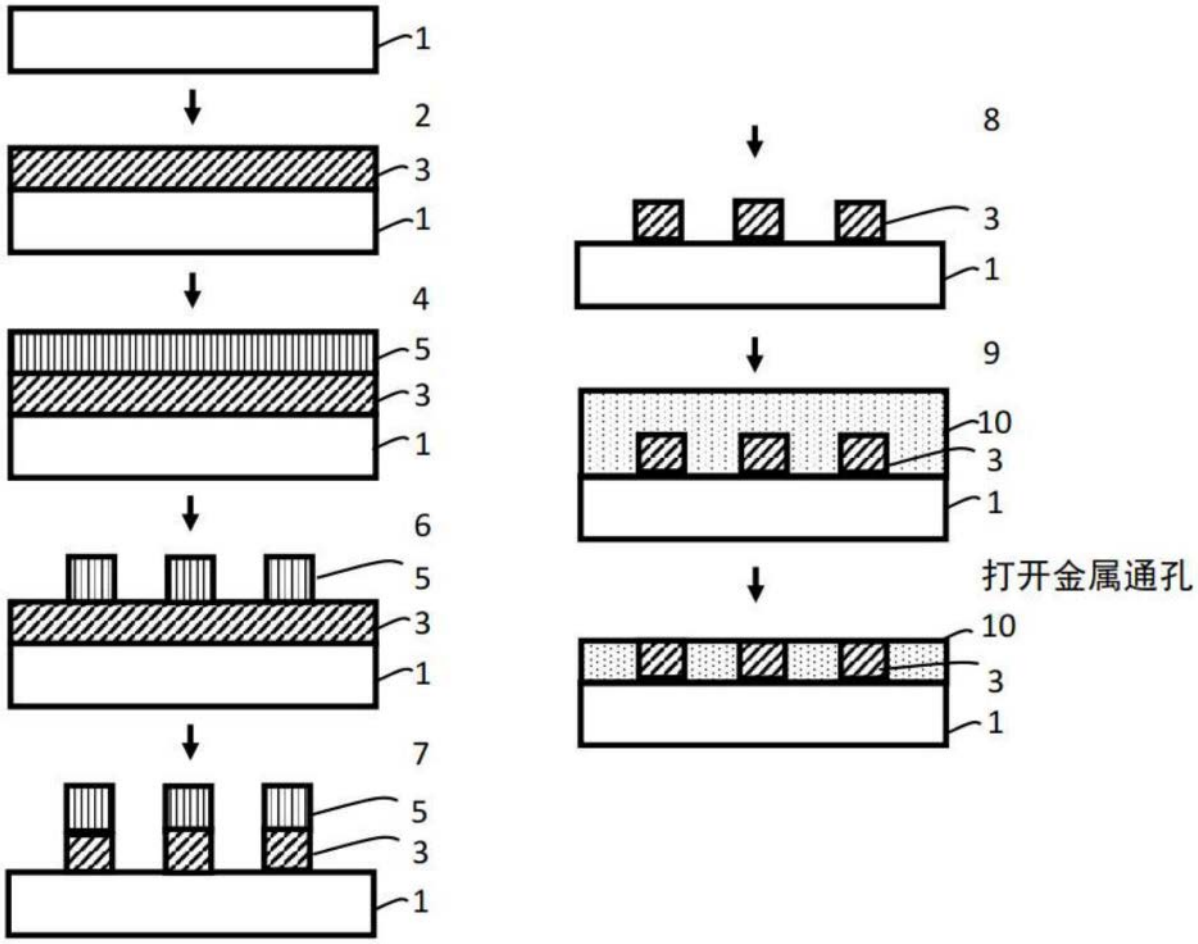


图1

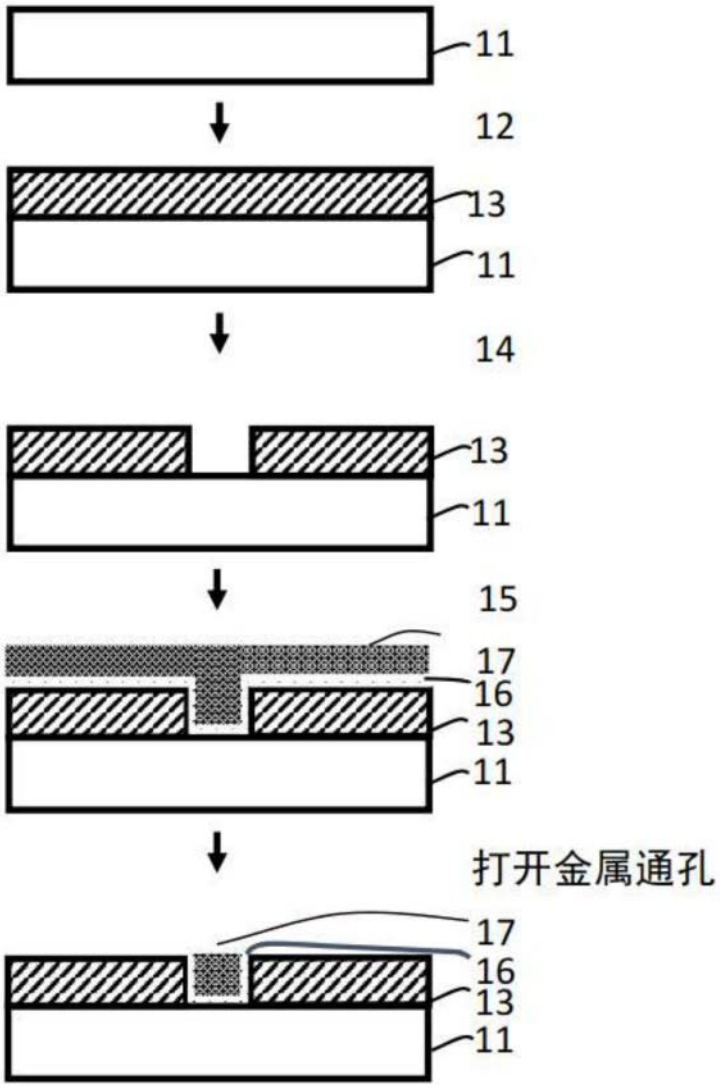


图2