

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P3101788

※申請日期：P3. 1. 27

※IPC 分類：

H01L23/58

壹、發明名稱：(中文/英文)

損壞介電材料及薄膜之修復及復原

REPAIR AND RESTORATION OF DAMAGED DIELECTRIC
MATERIALS AND FILMS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

夏娜 弗塔娃

VOTAVA, SHANNON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號

P.O. BOX 2245, 101 COLUMBIA ROAD, MORRISTOWN, NEW
JERSEY 07962, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 9 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 文雅 方

FAN, WENYA

2. 維克多 劉

LU, VICTOR

3. 麥克 E 湯瑪斯

THOMAS, MICHAEL E.

4. 布萊恩 丹尼爾斯

DANIELS, BRIAN

5. 蒂芬妮 古元

NGUYEN, TIFFANY

6. 周迪令

ZHOU, DE-LING

7. 安那斯 那門

NAMAN, ANANTH

8. 雷景

JIN, LEI

9. 安尼爾 S 漢那普

BHANAP, ANIL S.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州坎普貝爾市伊貝特大道1695號

1695 EBBETS DRIVE, CAMPBELL, CA 95008, U. S. A.

2. 美國加州聖它克勞茲市皮契路115號

115 PEACH TERRACE, SANTA CRUZ, CA 95060, U. S. A.

3. 美國加州麥爾皮塔市德文廣場2258號

2258, DEVON PLACE, MILPITAS, CA 95035, U. S. A.

4. 美國加州拉洪大市第一路郵政信箱17號

ROUTE 1, BOX 17, LA HONDA, CA 94020, U. S. A.

5. 美國加州聖荷西市安尼卡廣場4922號

4922 ARNICA COURT, SAN JOSE CA 95111, U. S. A.

6. 美國加州陽光維爾市布萊爾大道1115號

1115 BLAIR AVENUE, SUNNYVALE, CA 94087, U. S. A.

7.美國加州聖荷西市伍德史塔克大道5259號

5259 WOODSTOCK WAY, SAN JOSE, CA 95118, U. S. A.

8.美國加州聖荷西市蕭大道1529號

1529 SHAW DRIVE, SAN JOSE, CA 95118, U. S. A.

9.美國加州麥爾皮塔市格萊莫爾路433號

433 GLENMOOR CIRCLE, MILPITAS CA 95035, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

1.-5.7.均美國 U.S.A.

6.8.中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

9.印度 INDONESIA

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明通常係關於半導體裝置，且尤其係關於其中具有介電或無機材料之半導體裝置。

【先前技術】

為滿足對更快性能之要求，已繼續減少了積體電路裝置之形體的特徵尺寸。具有較小形體尺寸之裝置的製造在許多通常用於半導體製造之處理中引入了新的挑戰。

作為此等產品之尺寸減少之結果，包含該等產品之元件亦必須變得更小及/或更薄。尺寸需要減小或需按比例縮小之該等元件中的一些元件的實例為微電子晶片互連、半導體晶片元件、電阻器、電容器、印刷電路或線路板、配線、鍵盤、觸摸墊、及晶片封裝。

當電子及半導體元件尺寸減小或按比例縮小時，將於該等按比例縮小之元件中增大存在於較大元件中之缺陷。因此，在將元件按比例縮小用於較小電子產品之前，應當識別並校正存在或可能存在於較大元件中之缺陷。隨著在將來諸代之裝置中將積體電路之形體尺寸減小至低於約0.15 μm ，諸如RC延遲與訊號串擾之問題將成為一主導問題。

為了識別並校正電子、半導體及通信元件，應當將該等元件、所使用之材料以及用於製造該等元件之製造方法分解並分析。在一些情況下，電子、半導體及通信/資料交換元件係由諸材料之層體與薄膜組成，該等材料例如金屬、金屬合金、介電層體、陶瓷、無機材料、聚合物、或有機

膜上。

因此，以下這樣將是理想的：a)識別產生空隙(voiding)之潛在原因；b)開發修復經識別之產生空隙或"預產生空隙"之方法及組合物；及c)利用未增加單獨或組合採取的半導體製造方法之成本或複雜性之習知組合物及方法，該製造方法將可需要來推進層化材料、電子元件與半導體元件之製造。亦需要發展具有增強及改良特性之新材料，例如1)以相似介電常數之較低孔隙度及2)包含對完整處理條件更有彈性之有機半族；或可有助於藉由重新引入碳半族"修復"對薄膜所造成之損壞並有助於"復原"低-k介電薄膜之特性的處理。

【發明內容】

本文描述了預先處理薄膜防止在材料中形成空隙之方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之材料；b)提供至少一個反應性表面改質劑；及c)以該等反應性表面改質劑之至少一個化學性罩蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一些。亦描述了在材料內碳復原之方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之缺乏碳之材料；b)提供至少一個反應性表面改質劑；及c)以該等反應性表面改質劑之至少一個化學性罩蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一些。

此外，本文亦描述了用於減小薄膜之縮合之方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之薄膜；b)將該薄膜置入一電漿室中；c)將複數個含有反應性有機部分之

矽烷引入該室中；及d)允許該等矽烷與該等反應性矽烷醇基團之至少一些反應。本文亦描述了減小缺乏碳之薄膜之縮合的方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之缺乏碳之薄膜；b)將該薄膜置入一電漿室中；c)將複數個含有反應性有機部分之矽烷引入該室中；及d)允許該等矽烷與該等反應性矽烷醇基團之至少一些反應。

本文描述了介電材料，其包含：a)一具有複數個矽原子之無機材料；及b)複數個含有有機部分之矽烷化合物，其中藉由該等矽原子之至少一些將該等矽烷化合物偶聯至該無機材料。本文亦描述了介電材料，其包含：a)一具有複數個矽原子之低-k介電材料；及b)複數個含有有機部分之矽烷化合物，其中藉由該等矽原子之至少一些將該等矽烷化合物偶聯至該無機材料。

【實施方式】

已發展並本文中描述了此等方法：其a)識別產生空隙之潛在原因；b)連同所述之組合物，修復所識別之產生空隙或"預產生空隙"；及c)利用未增加單獨或組合採用的半導體製造方法之成本或複雜性之習知組合物及方法，該製造方法將可需要來推進層化材料、電子元件與半導體元件之製造。具體而言，本文所述之主旨提供了修復無機材料中之空隙之方法，其包含以下步驟：a)以反應性表面改質劑化學性罩蓋該等無機材料中之反應性矽烷醇基團；及b)於灰化(ash)步驟之後就地立即使縮合最小化。本文所述之方法是特別有利的，因為其復原了無機密集或多孔薄膜之疏水

性與結構完整性。

如本文所使用，術語"空隙"包括一材料內之諸空隙與單元以及該材料中任何其他意味著由氣體所佔據之空間的術語。佔據此等空隙之氣體包括相對純的氣體及其混合物。主要為 N_2 與 O_2 之混合物的空氣通常分佈於微孔中，但亦涵蓋諸如氮氣、氬氣、氫、 CO_2 或CO之純氣體。

產生空隙之原因包括：導致剩餘氟之蝕刻步驟；灰化步驟，其導致電漿損壞、Si-F鍵斷裂、以及由於末端甲基或其他烷基(或其他組成有機矽玻璃之有機基團)之損失的矽烷醇(Si-OH)鍵形成；及銅退火步驟，其導致應力與熱能。據信該機構部分地可歸因於介電薄膜之孔隙度。該孔隙度允許更多傳輸蝕刻劑氣體(碳氟化合物及氧氣或氮氣與氬氣之組合物)。增強之擴散導致氣體不僅蝕刻所需區域，而且蝕刻受屏蔽使得其免受蝕刻之區域。此蝕刻之初級表現為移除有機覆蓋基團，例如甲基。此等基團之移除導致了不穩定之網狀物($Si-CH_3 \rightarrow [Si] \rightarrow Si-OH$)，其欲以Si-O-Si鍵形成結束。此重新排列之結構分支為無約束薄膜內之薄膜收縮。由於該等薄膜被覆蓋硬式光罩以及金屬導體約束，因而限制之系統中之重新排列導致了空隙。

本文描述了修復材料中之空隙之方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之材料；b)提供至少一個反應性表面改質劑；及c)以該等反應性表面改質劑之至少一個化學性罩蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一些。亦描述了材料內之破復原之方法，其包括：a)提供一

具有複數個反應性矽烷醇基團之缺乏碳之材料；b)提供至少一個反應性表面改質劑；及c)以該等反應性表面改質劑之至少一個化學性罩蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一些。

此外，本文亦描述了用於減小薄膜之縮合之方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之薄膜；b)將該薄膜置入一電漿室中；c)將複數個含有反應性有機部分之矽烷引入該室中；及d)允許該等矽烷與該等反應性矽烷醇基團之至少一些反應。本文亦描述了減小一缺乏碳之薄膜之縮合的方法，其包括：a)提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之缺乏碳之薄膜；b)將該薄膜置入一電漿室中；c)將複數個含有反應性有機部分之矽烷引入該室中；及d)允許該等矽烷與該等反應性矽烷醇基團之至少一些反應。

可藉由任何適當方法提供材料、薄膜及/或反應性表面改質劑，該方法包括：a)自一供應商購買該等材料、薄膜及/或反應性表面改質劑之至少一些；b)藉由使用由另一來源所提供之化學品及/或其他材料於室內製備或生產該等材料、薄膜及/或反應性表面改質劑之至少一些；及/或c)藉由使用亦於室內或於該地點所生產或提供之化學品及/或其他材料於室內製備或生產材料、薄膜及/或反應性表面改質劑。

本文所述之方法適用於密集或多孔介電材料。所涵蓋之介電材料為該等被認為具有低介電常數之材料。如本文所使用，術語"低介電常數"意指該等低於或等於約3之介電常

數。其亦涵蓋低介電常數材料或層體之介電常數值小於約3。在另一涵蓋之實施例中，低介電常數材料或層體之值小於約2.5。在再一涵蓋之實施例中，低介電常數材料或層體之值小於約2。

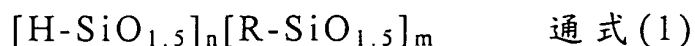
本文涵蓋所涵蓋之基於無機的化合物及/或材料及/或所涵蓋之旋塗式基於無機的化合物及或材料，例如基於矽、基於鎂、基於鋅、基於砷、基於硼之化合物或其組合物。基於矽之化合物的實例包含矽氧烷化合物，例如：甲基矽氧烷、甲基倍半矽氧烷、苯基矽氧烷、苯基倍半矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、甲基苯基倍半矽氧烷、矽氮烷聚合物；二甲基矽氧烷、二苯基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、矽氮烷聚合物；二甲基矽氧烷、二苯基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、矽酸鹽聚合物；倍矽酸(silicic acid)衍生物；及其混合物。所涵蓋之矽氮烷聚合物為全氫化矽氮烷，其具有發色團可附著之"透明"聚合物主鏈。

如本文所使用，基於無機之材料、無機化合物及旋塗式玻璃材料亦包括：矽氧烷聚合物與嵌段聚合物；具有通式 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$ 之氫矽氧烷聚合物；具有式 $(HSiO_{1.5})_x$ 之氫倍半矽氧烷聚合物，其中x大於約4；以及倍矽酸之衍生物。亦包括有氫倍半矽氧烷與烷氧氫基矽氧烷(alkoxyhydridosiloxane)或羥基氫基矽氧烷之共聚物。本文所涵蓋之材料亦包括：有機矽氧烷聚合物；丙烯酸矽氧烷聚合物；基於倍半矽氧烷之聚合物；倍矽酸之衍生物；具有通式 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$ 之有機氫基矽氧烷

聚合物；及具有通式 $(\text{HSiO}_{1.5})_n(\text{RSiO}_{1.5})_m$ 之有機氫基倍半矽氧烷聚合物，其中 m 大於零，且 n 與 m 之和大於約4，且 R 為烷基或芳基。一些有用之有機氫基矽氧烷聚合物具有的 n 與 m 之和為自約4至約5000，其中 R 為 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{12} 芳基。有機氫基矽氧烷與有機氫基倍半矽氧烷聚合物交替表示了旋塗式聚合體。一些特定實例包括：烷基氫基矽氧烷，例如甲基氫基矽氧烷、乙基氫基矽氧烷、丙基氫基矽氧烷、第三丁基氫基矽氧烷、苯基氫基矽氧烷；及烷基氫基倍半矽氧烷，例如甲基氫基倍半矽氧烷、乙基氫基倍半矽氧烷、丙基氫基倍半矽氧烷、第三丁基氫基倍半矽氧烷、苯基氫基倍半矽氧烷、及其組合物。

如本文所使用，短語"旋塗式材料"、"旋塗式組合物"及"旋塗式無機組合物"可相互交換使用，並指該等能夠被旋塗至一基質或表面之溶液或組合物。進一步涵蓋有短語"旋塗式玻璃材料"指"旋塗式無機材料"之子集，因為旋塗式玻璃材料指該等整體或部分包括基於矽之化合物及/或聚合物之旋塗式玻璃材料。

在一些涵蓋之實施例中，本文所利用之特定有機氫基矽氧烷樹脂具有以下通式：



其中：

n 與 m 之和，或 x 、 y 及 z 之和為自約8至約5000，且選擇 m 或 y ，使得含碳之組分以小於約百分之40之量(低有機含量=LOSP)或以大於約百分之40之量(高有機含量=HOSP)存

6,319,855號。其他涵蓋之無機材料包括：ASM之Aurora™有機矽氧烷玻璃或摻雜碳之氧化物；美國專利第6,383,955號、第6,500,773號、第6,492,731號或第6,410,150號中之該等化合物；日本合成橡膠LKD™倍半矽氧烷產品；由共同讓渡之美國專利第6,472,076號所教示之有機倍半矽氧烷薄膜；多孔SiOC；應用材料之多孔BLACK DIAMOND™無機產品，其包含Si-O、Si-C、C-H與Si-H鍵；以及Novellus CORAL™無機產品(包含Si-O、Si-C、C-H與Si-H鍵)。前述專利之全文均以引用之方式併入本文中。

如本文所使用，術語"交聯"指的是至少兩個分子或長分子之兩個部分藉由化學交互作用而連接起來之處理。該等交互作用可以許多不同方式發生，包括共價鍵之形成、氫鍵之形成、疏水、親水、電離或靜電交互作用。此外，分子交互作用之特徵亦可為在分子與其自身之間或兩個或更多分子之間的至少臨時的物理連接。

在一些涵蓋之實施例中，聚合物主鏈構形為一籠型組態。因此，於籠型構形之聚合物樹脂中僅存在極低能級或反應性末端半族。聚合物主鏈之籠型結構亦確保在溶解狀態中將不會發生非吾人所樂見之鏈延長聚合，從而導致一延長之存放期。該聚合物之各矽原子鍵聯至至少三個氧原子。鍵聯至聚合物主鏈之半族包括氫與本文所述之有機基團。如本文所使用，術語"主鏈"指的是形成聚合絲股(strand)之共價鍵聯使得對任何原子或半族之移除將導致鏈斷裂之原子或半族的鄰接鍵。

如本文所使用，術語"單體"指的是任何能夠與其自身形成共價鍵之化合物或以重複方式之化學上不同的化合物。單體間之重複鍵形成會導致線性、分支、超級分支(superbranched)或三維產品。此外，單體可自身包含重複的構建嵌段，且當自該等單體形成之聚合物被聚合時，其則被稱為"嵌段聚合物"。單體可屬於各種化學類別的包括有機、有機金屬或無機分子之分子。單體之分子量可在約40道爾頓與20000道爾頓之間很大地變化。然而，尤其當單體包含重複的構建嵌段時，單體可具有甚至更高之分子量。單體亦可包括額外基團，例如用於交聯之基團。

在一些涵蓋之實施例中，可增加基於無機之化合物的分子量以改變材料之可溶性。接著，改變該材料之可溶性有助於防止產生空隙且增加該材料之平坦化能力。

可藉由溶液技術形成先前所提及之無機材料之層體(單獨或組合)，例如噴射、翻滾、浸漬、旋塗、流塗、或以旋塗鑄造，此對於微電子技術為較佳情況。在涵蓋之實施例中，將無機材料溶解於溶劑中。涵蓋之溶劑包括任何適合之純或混合之有機、無機及/或有機金屬分子，其在一所需溫度(例如臨界溫度)下揮發，或可促進任何上文提及的設計目標或需要。該溶劑亦可包含任何適當之純或混合之極性或非極性化合物。如本文所使用，術語"純"意指具有固定組份之化合物。例如，純水單純由 H_2O 組成。如本文所使用，術語"混合物"意指不純之組分，包括鹽水。如本文所使用，術語"極性"意指在分子或化合物之一點處或沿該分子或化

合物之一點處引起不平衡電荷、局部電荷或自發電荷分佈之分子或化合物的特徵。如本文所使用，術語"非極性"意指在分子或化合物之一點處或沿該分子或化合物之一點處引起平衡電荷、局部電荷或自發電荷分佈之分子或化合物的特徵。

一些適當之溶劑包括非質子性溶劑，例如：環酮，諸如環戊酮、環己酮、環庚酮與環辛酮；環醯胺，諸如正-烷基吡咯烷酮(alkylpyrrolidinone)，其中烷基具有自約1至4個碳原子；及正-環己基吡咯烷酮(cyclohexylpyrrolidinone)及其混合物。本文亦可使用範圍廣泛之其他有機溶劑，只要其在能夠有效控制作為塗佈溶液之合成溶液之黏度的範圍內。在其他涵蓋之實施例中，溶劑或溶劑混合物可包含溶劑，例如酮，諸如丙酮、二乙基酮、烷基乙基酮及其類似物，醇類，酯，醚與胺。在再一涵蓋之實施例中，溶劑或溶劑混合物可包含本文所提及之任何溶劑之組合物。

其他適當溶劑包括丙酮、2-丙醇、乙醇、丁醇、甲醇、乙酸丙酯、乳酸乙酯、丙二醇甲基醚醋酸酯、及丙二醇丙基醚，商業上稱為正丙醇-P、二丁醚、環二烷基聚矽氧烷、丁內酯、 γ -丁內酯、2-庚酮、乙基3-乙氧基丙酸酯、聚乙烯乙二醇[二]烷基醚、丙烯乙二醇烷基醚醋酸酯(PGMEA)、及苯甲醚。吾人已經發現具有高沸點之稀釋溶劑(如乳酸乙酯及丙二醇丙基醚)是有利的。據信高沸點溶劑降低形成氣泡薄膜缺陷之可能性。相反，較低沸點溶劑會殘存於薄膜之交聯之頂部層體之下，並隨後當在烘焙處理步驟期間被

餾出時產生空隙。用於本發明中之額外溶劑包括乙烯乙二醇雙烷基醚(或者稱為乙二醇二甲醚)、苯甲醚、二丁醚、二丙醚、丙烯二乙醇烷基醚醋酸酯、及戊醇。

在一些涵蓋之實施例中，溶劑或溶劑混合物(包含至少兩種溶劑)包含該等被視為烴族之溶劑之部分的溶劑。烴溶劑為該等包含碳與氫之溶劑。應當理解，烴溶劑大部分是非極性的；然而，存在一些可被視為極性之烴溶劑。烴溶劑一般分為三類；脂肪族、環狀族及芳香族。脂肪族烴溶劑可包含直鏈化合物與分支或可能為交聯之化合物；然而並未將脂肪族烴溶劑視為環狀族。環狀族烴溶劑為該等包含環向結構之至少三個碳原子之溶劑，其特性與脂肪族烴溶劑相似。芳香族烴溶劑為該等一般包含三個或更多不飽和鍵之溶劑，其具有由共同鍵附著之單環或多環及/或稠合在一起的多環。涵蓋之烴溶劑包括甲苯、二甲苯、對-二甲苯、間-二甲苯、三甲基苯、溶劑石腦油H、溶劑石腦油A、烷烴(如戊烷、異戊烷、壬烷、辛烷、十二烷、2-甲基丁烷、十六烷、十三烷、十五烷、環戊烷、2,2,4-三甲基戊烷)、石油醚、鹵化烴(如氯化烴、硝化烴)、苯、1,2-二甲苯、1,2,4-三甲基苯、礦物油精、煤油、異丁苯、甲基萘、乙基甲苯、石油醚。尤其涵蓋之溶劑包括(但不限制於)戊烷、己烷、庚烷、環庚烷、苯、甲苯、二甲苯及其混合物或組合物。可使用各種可促進措施(如攪拌及/或加熱)以幫助溶解。

更涵蓋之溶劑為環己酮。通常，層體厚度為0.1至約15微米之間。作為用於微電子技術之介電層間，層體厚度一般

小於約2微米。本文所述之介電材料包含：a)一具有複數個矽原子之無機材料；及b)複數個含有有機部分之矽烷化合物，其中藉由該等矽原子之至少一些將該等矽烷化合物偶聯至該無機材料。本文所述之介電材料亦包含：a)具有複數個矽原子之低-k介電材料；及b)複數個含有有機部分之矽烷化合物，其中藉由該等矽原子之至少一些將該等矽烷化合物偶聯至該材料。

視具體製造過程而定，一般藉由習知之旋塗式沈積技術，如前述將本文所述之組合物應用至各種基質，以形成層化材料、半導體處理中所使用之層體或電子元件中所使用之層體。本文所揭示之無機材料可作為一層間介電且可由其他塗層覆蓋，如其他介電(SiO_2)塗層、 SiO_2 改質陶瓷氧化物層體、含矽塗層、含碳化矽之塗層、含氮化矽之塗層、含碳氮化矽之塗層、鑽石狀碳塗層、氮化鈦塗層、氮化鉭塗層、氮化鎢塗層、鋁塗層、銅塗層、鉭塗層、有機矽氧烷塗層、有機矽玻璃塗層及氟化矽玻璃塗層。美國專利號第4,973,526號中教示了該等多層塗層，該案以引用的方式併入本文中。以及，如詳細之表明，當前無機材料易於形成為製造之電子或半導體基質上相鄰導體路徑之間的行間介電層體。可將無機材料用於所需之所有旋塗式堆疊薄膜上，如Michael E. Thomas之"用於低 k_{eff} 介電之旋塗式堆疊薄膜"，固態技術(2001年7月)所教示，該案之全文以引用的形式併入本文中。

本文所涵蓋之基質可包含任何所需之充分固體材料。尤

其所需之基質層體將包含薄膜、玻璃、陶瓷、塑料、金屬或塗佈之金屬、或複合材料。在較佳之實施例中，基質包含：矽或砷化鎢晶粒或晶圓表面；如於鍍銅、銀、鎳或金之引線框中發現的封裝表面；如於電路板或封裝互連接迹線中發現的銅表面；通路壁或加固物界面("銅"包括裸銅及其氧化物之考慮)；如於基於聚醯亞胺之撓曲封裝中發現的基於聚合物之封裝或板界面；鉛或其他金屬合金焊球表面；玻璃及如聚醯亞胺之聚合物。在更佳之實施例中，基質包含通常在封裝與電路板行業中之材料，如矽、銅、玻璃以及另一聚合物。

涵蓋之表面改質劑為任何適合之含有有機部分之矽烷，可將其於相對溫和條件下蒸發(借助或不借助載體氣體)並與矽烷醇基團於該室條件下有效反應。在一些實施例中，表面改質劑包含矽烷，如 $(R_1)_xSi(R_2)_{4-x}$ ，其中 R_1 為具有1至3個碳原子之烷基、乙烯基或芳基； R_2 為氫、氯、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基或其他乙醯氧基基團；且 x 為1、2或3。

本文所使用之術語"烷基"意指分支或直鏈飽和的1至24個碳原子(除非另行指定)之烴基團或取代基，例如甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、t-丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基及其類似物。在一些實施例中，所涵蓋之烷基包含1至12個碳原子。術語"環烷基"意指結構之特性為具有一個或多個封閉環之烷基化合物。視存在於化合物中之環的數目而定，該環烷基可為單-、雙-、三-或多環。

本文所使用之術語"芳基"意指具有5至7個碳原子之單環芳香族物質或構建有具有5至7個碳原子之單環芳香族物質的化合物，且其通常為苯基、萘基、菲基、蒽基等等。視需要，將該等基團以一至四個、較佳為一至兩個烷基、烷氧基、羥基及/或硝基取代基而取代。

本文所使用之術語"烯基"意指一分支或直鏈烴鏈，其包括2至24個碳原子與至少一個雙鍵。此處較佳之烯基包含1至12個碳原子。

本文所使用之術語"烷氧基"意指藉由單個末端醚鍵而鍵聯之烷基；意即，可將烷氧基定義為-OR，其中R為烷基，如上所定義。

可利用之所涵蓋之塗佈材料，塗佈溶液與薄膜有利於製造各種電子裝置、微電子裝置，尤其為半導體積體電路及用於電子與半導體元件之各種層化材料，包括硬式光罩層體、介電層體、蝕刻停止層體與內埋蝕刻停止層體。此等塗佈材料、塗佈溶液及薄膜與其他可能用於層化材料及裝置之材料極其相容，如基於金剛烷之化合物，基於金剛烴之化合物，矽核心化合物、有機介電體、及毫微多孔介電體。與本文所涵蓋之塗佈材料、塗佈溶液及薄膜相當相容之化合物揭示於：2001年10月17日申請之PCT申請案PCT/US01/32569；2001年12月31日申請之PCT申請案PCT/US01/50812；美國申請案序號第09/538276號；美國申請案序號第09/544504號；美國申請案序號第09/587851號；美國專利第6,214,746號；美國專利第6,171,687號；美國專

利第6,172,128號；美國專利第6,156,812號；2002年1月15日申請之美國申請案序號第60/350187號；以及2002年1月8日申請之美國申請案序號第60/347195號該等案之全文均以引用的方式併入本文中。

本文所述之化合物、塗層、薄膜、材料及其類似物可用於成為電子元件及/或半導體元件之一部分、形成該電子元件及/或半導體元件之部分或形成該電子元件及/或半導體元件。如本文所使用，術語"電子元件"亦意指任何可用於電路以獲得一些所需之電子行動之裝置或部分。可以許多不同之方式將此處所涵蓋之電子元件進行分類，包括分類為主動與被動元件。主動元件為具有某動態功能(如擴大、振動、或訊號控制)之電子元件，其通常要求一能源體用於其進行運行。實例為雙極性電晶體、場效應電晶體及積體電路。被動元件為於運行時為靜態之電子元件，意即：為通常無法進行擴大或振動，且通常無需動力用於其進行特徵運行。實例為習知電阻器、電容器、感應器、二極體、整流器及熔絲。

本發明組合物亦可用作與單一積體電路(IC)晶片相互連接之層間介電體。積體電路晶片之表面上通常具有多層本發明組合物及多層金屬導體。其亦可於積體電路之相同層或階層中包括無機組合物介於離散金屬導體之間的區域或導體的區域。

亦可將本文所涵蓋之電子元件分類為導體、半導體或絕緣體。此處，導體為允許電荷載體(如電子)在原子間如於電

流中一樣輕易移動之元件。導體元件之實例為包括金屬之電路迹線與通路。絕緣體為功能基本關於材料完全抵抗電流之傳導之能力的元件，例如被採用來電隔離其他元件之材料，而半導體為具有基本關於材料以導體與絕緣體之間之自然電阻率傳導電流之能力的元件。半導體元件之實例為電晶體、二極體、一些雷射器、整流器、半導體閘流管(thyristor)與光學感應器。

亦可將本文所涵蓋之電子元件分類為能源體或耗能體。能源體元件一般用於為其他元件提供能源，且包括電池、電容器、螺旋管及燃料電池。耗能體元件包括電阻器、電晶體、積體電路(IC)、感應器及其類似物。

更進一步，亦可將本文所涵蓋之電子元件分類為離散的或積合的。離散元件為集中於電路中之一處提供一特定電子特性的裝置。實例為電阻器、電容器、二極體及電晶體。積合元件為可於電路中之一處提供多重電子特性之元件的組合。實例為積體電路，在其中組合多個元件及連接迹線以執行多重或複雜之功能，例如邏輯。

實例

實例 1

於將本文所述之組合物應用於IC中，藉由使用習知濕式塗佈處理(例如，旋塗)將本發明組合物之溶液應用至半導體晶圓；在特定情況下可利用其他熟知之諸如噴濺塗佈、流動塗佈或浸漬塗佈之塗佈技術。舉例來說，將本發明之一環己酮溶液(在周圍條件下製備，且嚴格遵守清潔處理協定

以防止迹線金屬在任何具有非金屬襯裏之習知設備中污染)塗佈至一具有此處所製造的電傳導元件之基質上，且接著將塗佈之基質進行熱處理。可藉由任何習知設備，包括旋塗器進行對此組合物之將層體形成於一平面或地形表面上的應用，因為本文所使用之組合物具有經控制之適合該塗佈器之黏度。可藉由任何適當之習知方法或設備完成溶劑之蒸發，例如於旋塗時進行簡單的空氣乾燥、藉由曝露至周圍環境或藉由於一熱板上加熱至高達約350°C。

於將無機材料應用至電子地形基質後，於不斷增加之溫度對塗佈之結構進行烘焙與固化熱處理，該溫度範圍為自約50°C至約450°C，以聚合該塗層。固化溫度至少為約300°C，因為較低溫度不足以完成此處該反應。一般而言，較佳為於溫度為自約375°C至約425°C進行固化。可於一習知固化室中進行固化，如電子爐、熱板及其類似物，且通常在該固化室之一惰性(非氧化)大氣(氮)中進行。除熱板固化之外，亦可藉由曝露至紫外線輻射、微波輻射或電子束輻射來固化本發明組合物，如於共同讓渡之專利公告PCT/US96/08678與美國專利第6,042,994號、第6,080,526號、第6,177,143號及第6,235,353號中所教示，該等案之全文以引用的方式併入本文中。若任何非氧化或還原大氣(例如，氫、氮、氫及氮處理氣體)能有效進行無機材料之固化，則可將其用於對本發明之實踐中。

在一實施例中，當前方法涉及於電漿蝕刻/灰化後，藉由將薄膜置於電漿室中對碳損耗損壞的無機薄膜進行碳復

原。接著借助或不借助載體氣體下引入含有反應性有機部分矽烷(如本文所述)。藉由最優化處理條件，可允許氣體分散入薄膜內並與剩餘矽烷醇基團反應。在覆蓋或嵌段游離矽烷醇基團之後，由於缺乏任何反應性基團從而進一步使縮合最小化。藉由重新引入碳半族，亦復原了低k薄膜之疏水性及結構完整性。

因此，已經揭示了無機組合物與空隙修復之方法的特定實施例及應用。然而，應當理解，熟習此項技術者會發現存在除了該等已述之實施例外可進行更多的修改，而不脫離本文之發明性概念。因此，除了隨附之申請專利範圍之精神，並不限制發明性主旨。此外，在解釋說明書與申請專利範圍兩者時，應以與本文內容相一致之盡可能最廣泛之方式來解釋所有術語。具體而言，應將術語"包含"與"包含有"解釋為指的是以非獨占式之方式之零件、元件或步驟，表示可存在所指代之零件、元件或步驟，或將其利用或與其他未明確指代之零件、元件或步驟組合。

伍、中文發明摘要：

本文描述一種修復一材料內之空隙的方法，其包括：a) 提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之材料；b) 提供至少一種反應性表面改質劑；及c) 以該至少一種反應性表面改質劑化學性覆蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一部分。本文亦描述一種於一材料內之碳復原方法，其包括：a) 提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之缺乏碳之材料；b) 提供至少一種反應性表面改質劑；及c) 以該至少一種反應性表面改質劑化學性罩蓋該等複數個反應性矽烷醇基團之至少一部分。此外，本文亦描述了用於減小一薄膜及/或缺乏碳之薄膜之縮合的方法，其包括：a) 提供一具有複數個反應性矽烷醇基團之薄膜；b) 將該薄膜置入一電漿室中；c) 將複數個含有反應性有機部分之矽烷引入該室中；及d) 允許該等矽烷與該等反應性矽烷醇基團之至少一部分進行反應。本文描述了介電材料與低-k介電材料，其包含：a) 一具有複數個矽原子之無機材料；及b) 複數個含有有機部分之矽烷化合物，其中該等矽烷化合物係經由該等矽原子中之至少一部分偶聯至該無機材料。

陸、英文發明摘要：

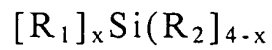
Methods of repairing voids in a material are described herein that include: a) providing a material having a plurality of reactive silanol groups; b) providing at least one reactive surface modification agent; and c) chemically capping at least some of the plurality of reactive silanol groups with the at least one of the reactive surface modification agents. Methods of carbon restoration in a material are also described that include: a) providing a carbon-deficient material having a plurality of reactive silanol groups; b) providing at least one reactive surface modification agent; and c) chemically capping at least some of the plurality of reactive silanol groups with the at least one of the reactive surface modification agents. In addition, methods are described herein for reducing the condensation of a film and/or a carbon-deficient film that include: a) providing a film having a plurality of reactive silanol groups; b) placing the film into a plasma chamber; c) introducing a plurality of reactive organic moieties-containing silanes into the chamber; and d) allowing the silanes to react with at least some of the reactive silanol groups. Dielectric materials and low-k dielectric materials are described herein that comprise: a) an inorganic material having a plurality of silicon atoms; and b) a plurality of organic moiety-containing silane compounds, wherein the silane compounds are coupled to the inorganic material through at least some of the silicon atoms.

柒、指定代表圖：

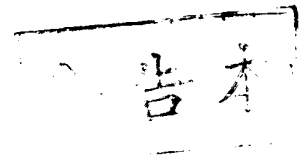
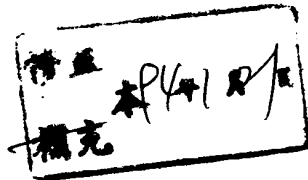
(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



第093101788號專利申請案
中文說明書替換頁(94年1月)



肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 美國；2003年01月25日；60/442,479
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003年01月25日；60/442,479
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

金屬材料。

克服關於以上所提及之積體電路之問題的可行解決辦法之一為使用低介電常數(k)材料，對於層間(ILD)與金屬間(IMD)介電應用而言其具有約小於3之介電常數。主要障礙之一為低介電常數(k)含矽材料之機械強度。通常，機械強度與材料之密度成比例。然而，對於一給定介電常數之給定化學組合物，密度不會變化。在此情況下，藉由具有最高的交聯度使奈米微孔矽石之強度最大化。

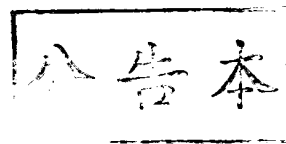
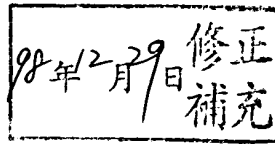
具有無機介電體之單級金屬圖案化晶圓顯示了銅線之間的空隙。該等空隙之形成的原因在於：由於化學變化使材料處理由周圍金屬置於其上之應力的能力降低，從而使得該材料需要重新排列。該等空隙之尺寸及形狀天生無法預測，且由置於介電空間上之應力量以及該空間內之固有缺陷(inherent flaw)所規定。該等空隙是不合需要的，因為其無法預測且將降低電路之良率與可靠性。

美國專利第 6,208,014 號教示了其中使矽石介電薄膜與多功能表面改質劑反應之薄膜形成方法，該案共同由哈尼威爾國際公司(Honeywell International Inc)擁有並共同讓渡於該公司，且該案之全文又以引用的方式併入本文中。此專利教示了可立即在處理之前於一基質上製備奈米微孔矽石薄膜，或可將其預先製備並將其儲存，或自另一來源獲得奈米微孔矽石薄膜。該專利亦教示了在改質之前，可將該薄膜老化，例如進一步交聯/縮合。然而，該專利未教示空隙問題或教示可將表面改質處理用於一積體薄

在；R選自取代或未取代、正常與支鏈烷基(甲基、乙基、丁基、丙基、戊基)、烯基(乙烯基、烯丙基、異丙烯基)、環烷基、環烯基、芳基(苯基、苜基、萘基、蒽基及菲基)、及其混合物；且其中含碳取代基之特定莫耳百分數為起始材料之數量之比率之函數。在一些LOSP實施例中，獲得尤其較佳之結果是含碳取代基之莫耳百分數範圍在約15莫耳百分數至約25莫耳百分數之間。在一些HOSP實施例中，獲得較佳之結果是含碳取代基之莫耳百分數範圍在約55莫耳百分數至約75莫耳百分數之間。

若干所涵蓋之聚合物包含一包括交替矽與氧原子之聚合物主鏈。與先前已知之有機矽氧烷樹脂相比，本文所利用之聚合物及基於無機之組合物與材料中之一些實質無鍵聯至主鏈矽原子之羥基或烷氧基基團。相反，除了前述主鏈氧原子，各矽原子僅鍵鏈至如式1所定義之氫原子及/或R基團。藉由僅將氫及/或R基團直接附著至聚合物中之主鏈矽原子，可避免非吾人所樂見之鏈延長與交聯。且假定(其中)在本發明之樹脂中避免了非吾人所樂見之鏈延長與交聯，與先前已知之有機矽氧烷樹脂相比，該等樹脂溶液之存放期提高。此外，由於矽-碳鍵比矽-氫鍵反應性較小，因而與先前已知之氫基矽氧烷樹脂相比，本文所述之有機氫基矽氧烷樹脂溶液之存放期增強了。

有些以前提及的所涵蓋之化合物於下列文獻中有所教示：共同讓渡之美國專利第6,143,855號與2002年2月19日申請的未決之美國序號第10/078919號；哈尼威爾國際公



司之市售 HOSP® 產品；諸如由共同讓渡之美國專利第 6,372,666 號所教示之毫微矽石；哈尼威爾國際公司之市售 NANOGLASS®E 產品；由共同讓渡之 WO 01/29052 所教示之有機倍半矽氧烷；及由共同讓渡之美國專利第 6,440,550 號所教示之氟倍半矽氧烷，其全文以引用之方式併入本文中。以下發表之專利案與未決申請案中描述其他涵蓋之化合物，其全文以引用之方式併入本文中：(2000 年 6 月 8 日申請的 PCT/US00/15772；1999 年 6 月 10 日申請的美國申請案序號第 09/330248 號；1999 年 6 月 10 日申請的美國申請案序號第 09/491166 號；2002 年 4 月 2 日發表的 US 6,365,765；2001 年 7 月 31 日發表的 US 6,268,457；2001 年 11 月 10 日申請的美國申請案序號第 10/001143 號；2000 年 1 月 26 日申請的美國申請案序號第 09/491166 號；1999 年 1 月 7 日申請的 PCT/US00/00523；2001 年 1 月 23 日發表的 US 6,177,199；2002 年 3 月 19 日發表的 US 6,358,559；2001 年 4 月 17 日發表的 US 6,218,020；2002 年 3 月 26 日發表的 US 6,361,820；2001 年 4 月 17 日發表的 US 6,218,497；2002 年 3 月 19 日發表的 US 6,359,099；2000 年 11 月 7 日發表的 US 6,143,855；1998 年 3 月 20 日申請的美國申請案序號第 09/611528 號；以及美國申請案序號第 60/043,261 號)。本文所涵蓋之矽石化合物為該等發現於以下的美國發表專利中之化合物：第 6,022,812 號、第 6,037,275 號、第 6,042,994 號、第 6,048,804 號、第 6,090,448 號、第 6,126,733 號、第 6,140,254 號、第 6,204,202 號、第 6,208,041 號、第 6,318,124 號及第

拾、申請專利範圍：

1. 一種改良材料表面之方法，其實質上由以下所組成：

提供一具有複數個矽烷醇基團之材料；

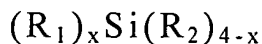
提供至少一種實質上由至少一單體所組成的表面改質劑，該至少一單體包含含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物；

使該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物與至少某些該等複數個矽烷醇基團反應；

沈積金屬導體於該材料上；及

使該材料接受應力及熱能，且使該金屬退火。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該表面改質劑單體復原該材料之疏水性。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該材料包含一無機材料。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該無機材料包含一基於矽之無機材料。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包含具有下式之化合物：



其中 R_1 為具有 1 至 3 個碳原子之烷基、乙烯基或芳基；

R_2 為氫、氯、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基或其他乙醯氧基基團；且 x 為 1、2 或 3。

6. 一種於碳損耗損壞材料復原碳之方法，其包含：

提供一具有複數個矽烷醇基團之碳損耗損壞材料；

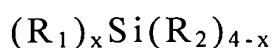
提供至少一種實質上由至少一單體所組成的表面改質劑，該至少一單體包含含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物；

使該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物與至少某些該等複數個矽烷醇基團反應；

沈積金屬導體於該材料上；及

使該材料接受應力及熱能，且使該金屬退火。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該表面改質劑單體復原該材料之疏水性。
8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該碳損耗損壞材料包含一無機材料。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該無機材料包含一基於矽之無機材料。
10. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包含具有下式之化合物：



其中 R_1 為具有1至3個碳原子之烷基、乙烯基或芳基；
 R_2 為氫、氯、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基或其他乙醯氧基基團；且 x 為1、2或3。

11. 一種改良薄膜表面之方法，其包含：

提供一具有複數個矽烷醇基團之薄膜；

將該薄膜置入一電漿室中；

將至少一種實質上由至少一單體所組成的表面改質劑以電漿之形式引入該室中，該至少一單體包含含有至少

一種有機部分之矽烷單體化合物，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物與至少某些該等矽烷醇基團反應；

沈積金屬導體於該薄膜上；及

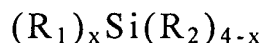
使該薄膜接受應力與熱能，且使該金屬退火。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該表面改質劑單體復原該薄膜之疏水性。

13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該薄膜包含一無機材料。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該無機材料包含一基於矽之無機材料。

15. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包含具有下式之化合物：



其中 R_1 為具有1至3個碳原子之烷基、乙烯基或芳基；

R_2 為氫、氯、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基或其他乙醯氧基基團；且 x 為1、2或3。

16. 一種改良碳損耗損壞之薄膜表面之方法，其包含：

提供一具有複數個矽烷醇基團之碳損耗損壞薄膜；

將該薄膜置入一電漿室中；

將至少一種實質上由至少一單體所組成的表面改質劑引入該室中，該至少一單體包含含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物；

使該等含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物與至

少某些該等矽烷醇基團反應；

沈積金屬導體於該薄膜上；及

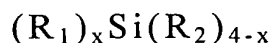
使該薄膜接受應力與熱能，且使該金屬退火。

17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該表面改質劑單體復原該薄膜之疏水性。

18. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該薄膜包含一無機材料。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該無機材料包含一基於矽之無機材料。

20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該等含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包含具有下式之化合物：



其中 R_1 為具有1至3個碳原子之烷基、乙烯基或芳基；

R_2 為氫、氯、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基或其他乙醯氧基基團；且 x 為1、2或3。

21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法可防止應力所導致之空隙。

22. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該方法可防止應力所導致之空隙。

23. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包括烷基乙醯氧基矽烷、芳基乙醯氧基矽烷及其組合。

24. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該含有至少一種有機部分之矽烷單體化合物包括三(二甲胺基)甲基矽烷、三

(二甲胺基)苯基矽烷、三(二甲胺基)矽烷、甲基三(甲基乙基酮肟)矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二苯基二乙醯氧基矽烷及其組合。