



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200929359

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 7 月 1 日

(21)申請案號： 097137911

(22)申請日： 中華民國97(2008)年10月2日

(51)Int. Cl. : **H01L21/3105 (2006.01)**
C01B33/12 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/10/05

日本

2007-261620

(71)申請人： N E C 電子股份有限公司 NEC ELECTRONICS CORPORATION

日本

愛發科股份有限公司 ULVAC, INC.

日本

(72)發明人： 隣真一 CHIKAKI, SHINICHI；中山高博 NAKAYAMA, TAKAHIRO

(72)代理人： 周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數： 6 項 圖式數： 3 共 22 頁

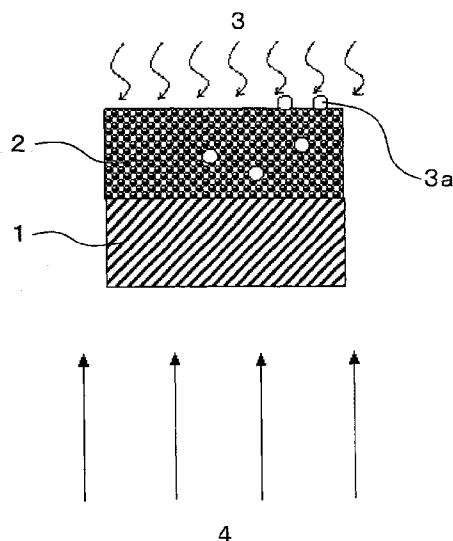
(54)名稱

疏水化多孔質膜之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING HYDROPHOBIZED POROUS MEMBRANE

(57)摘要

一種疏水化多孔質膜之製造方法，可得到有機二氧化矽絕緣膜2之表面及細孔之表面疏水化，且比介電率之上升受抑制之疏水化有機二氧化矽絕緣膜，此製造方法包含以下步驟：在基板1上形成有機二氧化矽絕緣膜2；在配置著形成了有機二氧化矽絕緣膜2之基板1之裝置內將基板1之溫度定為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，對於裝置內導入由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體3；停止對於裝置內導入混合氣體3；將形成了有機二氧化矽絕緣膜2之基板1加熱。



1：基板

2：有機二氧化矽絕緣膜

3：混合氣體

3a：吸附矽基化氣體

4：紅外線燈



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200929359

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 7 月 1 日

(21)申請案號： 097137911

(22)申請日： 中華民國97(2008)年10月2日

(51)Int. Cl. : **H01L21/3105 (2006.01)**
C01B33/12 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/10/05

日本

2007-261620

(71)申請人： N E C 電子股份有限公司 NEC ELECTRONICS CORPORATION

日本

愛發科股份有限公司 ULVAC, INC.

日本

(72)發明人： 隣真一 CHIKAKI, SHINICHI；中山高博 NAKAYAMA, TAKAHIRO

(72)代理人： 周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數： 6 項 圖式數： 3 共 22 頁

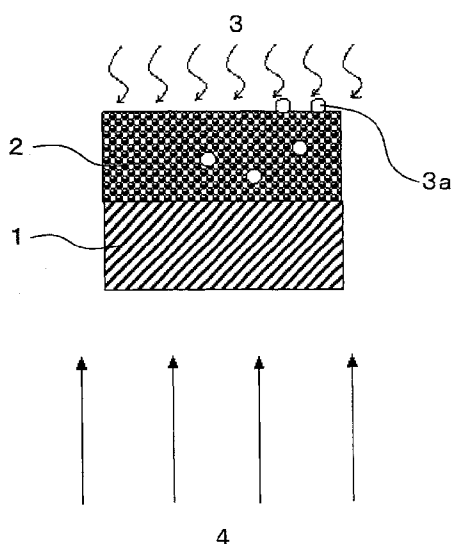
(54)名稱

疏水化多孔質膜之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING HYDROPHOBIZED POROUS MEMBRANE

(57)摘要

一種疏水化多孔質膜之製造方法，可得到有機二氧化矽絕緣膜2之表面及細孔之表面疏水化，且比介電率之上升受抑制之疏水化有機二氧化矽絕緣膜，此製造方法包含以下步驟：在基板1上形成有機二氧化矽絕緣膜2；在配置著形成了有機二氧化矽絕緣膜2之基板1之裝置內將基板1之溫度定為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，對於裝置內導入由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體3；停止對於裝置內導入混合氣體3；將形成了有機二氧化矽絕緣膜2之基板1加熱。



1：基板

2：有機二氧化矽絕緣膜

3：混合氣體

3a：吸附矽基化氣體

4：紅外線燈

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於疏水化多孔質膜之製造方法。

【先前技術】

於具有多層佈線構造之半導體裝置中，作為層間絕緣膜使用之多孔質膜，由於容易吸收空氣等所含水分，因此，會進行疏水化處理等改質。使用改質劑將多孔質膜之表面改質時，必要之特性為，兼備：使改質劑迅速、均勻地滲透至多孔質膜內之特性，及使作用後之多餘改質劑迅速排出之特性。

半導體積體電路裝置之層間絕緣膜使用之多孔質膜，其細孔徑較圖案尺寸充分小，為 5nm 以下之孔徑。因此，改質化氣體或改質化化學藥品溶液難以到達多孔質膜內部之細孔表面。

就將形成在基板上之多孔質膜疏水化之技術而言，例如於專利文獻 1，記載：形成在基板上之多孔質膜中，將具疏水性基之有機矽烷化合物之氣體導入疏水處理系，於 0°C 至 450°C 之溫度下進行疏水化處理。

專利文獻 2 記載：關於基板上之中多孔性氧化物膜之矽基化步驟，藉由於約 25°C 至約 200°C 間之溫度將矽基化劑擴散，使中多孔性氧化物膜成為疏水性。

專利文獻 3 記載：藉由使基板冷卻到約 100 至約 300K 之溫度，使疏水化劑容易在晶圓上冷凝，其次為了使此疏水化劑活化，將晶圓從約 300°C 加熱至約 450°C。

專利文獻 4 記載：於強化劑（矽基化劑）之蒸氣或液體之形態，塗布在奈米多孔質二氧化矽表面後，乾燥，之後於最高 425°C 烘烤。又，記載：就意圖之態樣而言，矽基化劑使用 50% 之六甲基二矽氮烷（HMDZ）與 50% 之 3-戊酮之混合物。

【專利文獻 1】 日本特開 2005-272188 號公報

【專利文獻 2】 日本特開 2002-33314 號公報

【專利文獻 3】 日本特開 2005-236285 號公報

【發明內容】

然而，專利文獻 1、2 記載之方法中，使疏水化氣體成為高溫之情形，會於疏水化氣體擴散到多孔質膜內之前，多孔質膜內之細孔所吸附之水等揮發性成分氣化並充滿於多孔質膜之細孔內，並且此等從多孔質膜放出。因此，會妨礙疏水化氣體往多孔質膜內擴散，造成疏水化處理花費之時間變長的問題。

另一方面，若為了縮短疏水化處理時間，於升溫狀態升高疏水化氣體之濃度，則疏水化氣體之微粒容易析出到多孔質膜上。疏水化氣體之微粒析出之理由，例如：於升溫狀態時，在疏水化氣體到達多孔質膜內之前，疏水化氣體之分子彼此反應，巨大化成微粒而附著在多孔質膜表面。又，例如：過剩的疏水化氣體在多孔質膜表面凝集，並因為升溫加熱使疏水化氣體之微粒析出。由於此種疏水化氣體之微粒產生之析出物，會妨礙疏水化氣體往多孔質膜內之擴散，無法得到多孔質膜之充分疏水化效果。因此，多孔質膜會吸附水分，造成比介電率上升的問題。

又，專利文獻 3 記載之方法，由於將基板冷卻到約 100 至約 300K 之溫度，因此，疏水化劑在多孔質膜之表面液化，之後因為加熱，在多孔質膜之表面成為微粒，會有無法疏水化到達多孔質膜之細孔內部之問題。又，可認為是：由於在過剩疏水化劑存在之狀態加熱，因此，過剩疏水化氣體在多孔質膜表面凝集，並由於升溫加熱而使疏水化氣體之微粒析出。

又，由於此種多孔質膜表面之析出物，於半導體裝置之多孔質膜之圖案化步驟，會有發生形狀不良等之問題。

又，專利文獻 4 記載之方法中，有時多孔質膜之表面及細孔內部之疏水化處理不足。尤其，若使用溶劑與矽基化劑之混合物，於低溫處理時，溶劑在多孔質膜之表面及細孔內部液化，並且因為此液化物，會有在多孔質膜表面發生微粒，或堵塞在細孔內部之問題。另一方面，經高溫處理時，會有溶劑氣化後變成反應氣

體之問題。

為了解決像這樣的問題，本案發明人探討之結果，得知藉由使用矽基化氣體與惰性氣體之混合氣體，且使基板之溫度為該矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，能疏水化到達多孔質膜之表面及細孔內部。

本發明之疏水化多孔質膜之製造方法，特徵在於包含以下步驟：

在基板上形成多孔質膜；

於配置有形成了前述多孔質膜之前述基板之裝置內，使前述基板之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，將由前述矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體導入前述裝置內；

停止將前述混合氣體導入前述裝置內；

將形成有前述多孔質膜之前述基板加熱。

於該疏水化多孔質膜之製造方法中，於裝置內使基板之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下之狀態，並將由該矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體導入。亦即，藉由導入由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體為前提，將基板溫度特定在該矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下。藉此，能使矽基化氣體滲透到多孔質膜之表面及細孔內部。再者，若一旦該混合氣體之導入停止，則藉加熱基板，使多孔質膜之表面及細孔內部利用滲透之矽基化氣體疏水化。利用該疏水化多孔質膜之製造方法，能得到疏水化處理時間縮短且比介電率上升受到抑制之疏水化多孔質膜之製造方法。

依照本發明，能實現疏水化處理時間縮短、比介電率上升受到抑制之疏水化多孔質膜之製造方法。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

以下，一面參照圖式，一面詳細說明本發明之多孔質膜之製造方法之較佳實施形態。又，圖式說明中，同一要素標記同一符

號，並省略重複說明。

(第 1 實施形態)

說明本實施形態之多孔質膜之製造方法。

圖 1 顯示本實施形態之多孔質膜之製造方法之示意圖。如圖 1 所示，裝置（無圖示）內，配置著形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 的基板 1。基板 1，藉由從下方照射紅外線燈 4 而加熱。在基板 1 所形成之有機二氧化矽絕緣膜 2 之上方，導入有混合氣體 3。基板 1 及有機二氧化矽絕緣膜 2，由於為混合氣體 3 所含矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，因此混合氣體 3，擴散到有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及有機二氧化矽絕緣膜 2 內部，且混合氣體 3 所含矽基化氣體吸附於內部之細孔表面（吸附矽基化氣體 3a）。

混合氣體 3，由矽基化氣體與惰性氣體所構成。

矽基化氣體之露點溫度，因為混合氣體 3 之壓力而變化。因此，基板 1 之溫度，因應裝置內之混合氣體 3 之壓力而調整。

矽基化氣體之露點溫度為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、氣化溫度為 $0^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 較佳。藉此，矽基化氣體吸附於有機二氧化矽絕緣膜 2（多孔質膜）內部之細孔表面，可得高疏水化效果。矽基化氣體之氣化溫度，因應導入之混合氣體 3 之壓力變化。

惰性氣體，作為矽基化氣體之載流氣體使用，使矽基化氣體氣化。具體而言，氮氣、氬氣較佳。

藉由使基板 1 之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，導入到有機二氧化矽絕緣膜 2 上之混合氣體 3 中所含矽基化氣體，能擴散到達有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及內部之細孔。

本實施形態中，混合氣體 3 之擴散，係指混合氣體 3 滲透到達有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及內部之細孔表面。又，本實施形態中，矽基化氣體之吸附，意指有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及內部之細孔表面之末端親水基 $\text{S}-\text{OH}$ 與矽基化氣體進行脫氫鍵結而疏水化前之狀態。

關於本實施形態之多孔質膜之製造方法，詳細說明。

步驟 101：於基板 1 上形成有機二氧化矽絕緣膜 2。

在基板 1 上塗布矽氧烷、酸、有機單體之混合溶液，於氮氛圍中，將基板 1 從 100°C 階段性升溫到達 400°C。伴隨升溫，形成有機單體之凝集物，並以包圍此凝集物之方式，矽氧烷聚合，之後，有機單體之凝集物熱分解，在基板 1 上形成具開放型之細孔的有機二氧化矽絕緣膜 2。以此方式，可得形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 之基板 1。

步驟 103：於配置有形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 之基板 1 的裝置內，使基板 1 之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，於裝置內導入混合氣體 3。

基板 1，藉由從基板 1 之下方照射紅外線燈 4，加熱到任意設定的溫度。

藉由使基板 1 之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上，能防止液化矽基化氣體於之後之加熱在有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面成為微粒。又，能避免液化矽基化氣體堵塞在有機二氧化矽絕緣膜 2 之細孔內。

又，藉由使基板 1 之溫度為矽基化氣體之氣化溫度以下，矽基化氣體擴散到有機二氧化矽絕緣膜 2 之細孔內，且矽基化氣體吸附到有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及細孔表面（吸附矽基化氣體 3a）。

確認是否矽基化氣體擴散到有機二氧化矽絕緣膜 2（多孔質膜）內，例如可將導入矽基化氣體後之基板 1 取出，於不存在矽基化氣體之條件下加熱，並將之後之基板 1 進行熱分解質量分析，確認基板 1 質量增加以進行。

裝置內之混合氣體 3 之壓力，藉由調整混合氣體 3 之導入等，保持在既定壓力。裝置內之混合氣體 3 之壓力，以 1kPa 以上 30kPa 以下較佳。藉此，混合氣體 3 所含矽基化氣體，容易吸附到有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及細孔表面，更能得到疏水化效果。

步驟 105：停止將混合氣體 3 導入裝置內。

藉由停止將混合氣體 3 導入裝置內，裝置內之混合氣體 3 之

壓力降低。亦即，除去裝置內之過剩混合氣體 3。藉此，混合氣體 3 所含過剩矽基化氣體，在有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面凝集，並藉之後之升溫加熱，能抑制矽基化氣體之微粒析出。

基板 1 之溫度，可維持於步驟 103 之溫度，亦可不加熱。又，可為較後述步驟 107 之加熱溫度更低之溫度。

步驟 107：將形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 之基板 1 加熱。

從基板 1 之下方照射紅外線燈 4，並急速加熱。藉此，能縮短有機二氧化矽絕緣膜 2 之疏水化時間。

加熱溫度，以較步驟 103 之基板 1 之溫度為高較佳。

基板 1 之加熱溫度以 350℃ 以上較佳。藉此，使矽基化氣體與有機二氧化矽絕緣膜 2 反應，疏水化到達有機二氧化矽絕緣膜 2 之內部細孔表面。又，基板 1 之加熱溫度，以 450℃ 以下較佳。藉此，能使矽基化氣體與有機二氧化矽絕緣膜 2 的反應順利，能更縮短疏水化時間。

又，於步驟 105 將混合氣體 3 導入裝置內後，接著，藉由將基板 1 加熱，於步驟 103 僅使剛好量之吸附於有機二氧化矽絕緣膜內之矽基化氣體，與有機二氧化矽絕緣膜 2 反應。

說明本實施形態之效果。

多孔質膜，由於本身具有之細孔，表面積大，因此容易吸附水。水由於比介電率大至 80，因此，多孔質膜會有由於吸附水而使比介電率增加之問題。又，形成多孔質膜之 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 構造與 H_2O 反應造成鍵結斷開，會成為 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造，造成多孔質膜之彈性率降低之問題。

相對於此，本實施形態之有機二氧化矽絕緣膜 2，由於使基板 1 之溫度為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，並將矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體 3 導入裝置內，因此，矽基化氣體擴散到達有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及內部細孔，並且疏水化。

又，如上述專利文獻 4 記載，單只導入含矽基化劑之蒸氣或液體時，無法得到足夠的疏水化效果，相對於此，本實施形態中，

使用由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體，且藉由使基板 1 之溫度為該矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，能發揮疏水化到達有機二氧化矽絕緣膜 2（多孔質膜）之表面及內部細孔表面之效果。

藉此，能得到比介電率之上升受到抑制之疏水化有機二氧化矽絕緣膜。

又，於半導體裝置之製造步驟，多孔質膜吸附水分之步驟，亦即半導體裝置所具有之多孔質膜露出之步驟，例如於多孔質膜成膜後、乾蝕刻後至阻障金屬成膜前，又，蝕刻遮罩非抗蝕劑時，為乾蝕刻後、灰化後、清洗後。又，多孔質膜雖不露出但可通過表面之膜而將氣體導入於多孔質膜之步驟，為阻障金屬成膜後與 Cu—CMP 後。

依照本實施形態之疏水化多孔質膜之製造方法，能於此種步驟中，抑制半導體裝置具有之有機二氧化矽絕緣膜 2（多孔質膜）吸附水而比介電率增高。又，能抑制由於疏水化氣體在多孔質膜表面析出，造成半導體裝置之多孔質膜之圖案化步驟之形狀不良這些問題發生。

本發明之疏水化多孔質膜之製造方法，不限上述實施形態，可為各種變形。

多孔質膜，只要疏水化氣體能擴散到該膜中即可，細孔構造不特別限定。開放型之細孔，意指疏水化氣體能從多孔質膜之表面擴散到內部之意。疏水化氣體是否擴散到多孔質膜中，可藉例如於密閉容器內使疏水化氣體與膜接觸，而從疏水化氣體之減少及膜質量增加確認。又，可藉由對於多孔質膜照射 X 光，從是否有散射而確認。

多孔質膜不特別限定，以主成分為 Si—O，且具 Si—O—Si 鍵結之材料較佳。多孔質膜只要是欠缺疏水性者即可，例如多孔二氧化矽，其他例如：超低比介電率層間絕緣膜、多孔質層間膜、多孔質二氧化矽、多孔質 MSQ、多孔質 SiOCH 等。

多孔質膜原本含有的水分，不需特別除去，保持原本狀態亦

能得到與本實施形態之效果同樣之效果。

基板可使用矽基板、SOI (Silicon on Insulator) 基板及化合物半導體基板等。半導體裝置之製造步驟中，可在基板表面先形成電晶體、電阻等元件，及連繫元件間之佈線層等。

矽基化氣體不特別限定，以含具有疏水性基之有機矽烷化合物。又，具體例而言，例如：HMDS (六甲基二矽氮烷：沸點 125—126°C、蒸氣壓 2.7kPa 時之露點溫度約 20°C)、TMCTS (1,3,5,7—四甲基環四矽氧烷：沸點 135°C、蒸氣壓 5.33kPa 時之露點溫度約 60°C)、OMCTS (1,1,3,3,5,5,7,7—八甲基環四矽氧烷：沸點 175~176°C、蒸氣壓 5.33kPa 時之露點溫度約 90°C) 等。藉此，多孔質膜能疏水化。尤其，TMCTS 較佳。TMCTS 由於不具—N—Si—構造，不易分解，在 350°C 以下不反應。因此，混合氣體導入時，多孔質膜與 TMCTS 不反應，之後之加熱步驟劇烈反應。藉此，能在短時間得到比介電率之上升受到抑制之疏水化多孔質膜。

又，加熱方法不限於紅外線燈照射，只要能使基板急速加熱者即可。例如，使基板接近高溫體之方法、使接觸之 Peltier 元件升溫之方法、使用微波加熱之方法、暴露於稀有氣體電漿之方法、將高溫氣體吹送到基板之方法等，此等方法可以單獨或組合多數使用。

(實施例)

以下，將本發明以實施例具體說明，但本發明不限於此等實施例。

(實施例 1)

於矽基板上塗布矽氧烷、酸、有機單體之混合溶液，在氮氛圍中，使矽基板從 100°C 階段性地升溫直到 400°C。伴隨升溫形成有機單體之凝集物，並以包圍此凝集物之方式，矽氧烷聚合，之後，有機單體之凝集物熱分解，形成具開放型之細孔之有機二氧化矽絕緣膜。以此方式，得到形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板。

其次，將形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板放入真空腔

室，使用乾式泵浦將腔室抽真空到約 0.01Pa。

一面持續抽真空，一面使用紅外線燈將矽基板溫度保持在約 50°C。

其次，將以加熱型氯化器使氯化之六甲基二矽氮烷與氮載流氣體之混合氣體，以每分鐘 2 公升導入腔室內，並且維持腔室內之壓力為 1kPa，使矽基板暴露於混合氣體中 1 分鐘。

其次，停止導入混合氣體，提高紅外線燈之輸出，使矽基板溫度升高至達 400°C，保持 1 分~10 分鐘（疏水化處理時間）。之後，使矽基板之溫度降低，將矽基板從腔室內取出。

又，六甲基二矽氮烷之露點溫度，由於取決於混合氣體之壓力而變化，因此，於腔室內之壓力 1kPa，將矽基板之溫度設定為約 50°C，使得成為六甲基二矽氮烷之露點溫度以上、氯化溫度以下。

（比較例 1）

與實施例 1 同樣進行，得到形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板。

又，比較例 1 中，並沒有如同實施例 1 之使矽基板之溫度為六甲基二矽氮烷之露點溫度以上、氯化溫度以下而導入混合氣體之步驟。

其次，將矽基板放入真空石英爐，使用乾式泵浦，將腔室抽真空至達約 0.01Pa。

一面繼續抽真空，一面使用紅外線燈，將矽基板溫度保持在約 400°C。

其次，將以加熱型氯化器使氯化之六甲基二矽氮烷與氮載流氣體之混合氣體，以每分鐘 2 公升導入腔室內，保持腔室內之壓力為 1kPa，將矽基板暴露於混合氣體中 10 分~30 分鐘（疏水化處理時間）。

其次，停止導入混合氣體，使紅外線燈之輸出降低，使矽基板之溫度下降，將矽基板從腔室內取出。

將實施例 1 及比較例 1 得到之矽基板上之多孔質二氧化矽

膜，從腔室內取出，使露出於空氣中。

圖 2，係關於實施例 1 與比較例 1 得到之矽基板，顯示疏水化處理時間與多孔質二氧化矽膜之比介電率關係之圖。疏水化效果愈大，則具吸附於多孔質二氧化矽膜表面及細孔表面之水分量受到抑制，多孔質二氧化矽膜之比介電率上升受到抑制之關係。

比介電率之測定，係將水銀電極連接在多孔質二氧化矽膜，測定電容，從電容值與水銀電極之面積與多孔質二氧化矽膜膜厚，進行計算。

如圖 2 所示，比較例 1 中，多孔質二氧化矽膜之比介電率，在疏水化處理時間 10 分鐘時為 4、於疏水化處理時間 30 分鐘時為 2。相對於此，實施例 1 中，多孔質二氧化矽膜之比介電率，從疏水化處理時間 1 分鐘至 10 分鐘為 2。

從此，可得知：藉由使矽基板之溫度為六甲基二矽氮烷之露點溫度以上、氣化溫度以下，將混合氣體導入，能得到更佳的疏水化效果。

（實施例 2）

與實施例 1 同樣進行，得到形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板。

其次，將形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板放入真空腔室，使用乾式泵浦，將腔室抽真空到達約 0.01Pa。

一面繼續抽真空，一面使用紅外線燈，將矽基板溫度保持在約 50°C。

其次，將以加熱型氣化器使氣化之四甲基環四矽氧烷與氮載流氣體之混合氣體，以每分鐘 2 公升導入腔室內，將腔室內之壓力保持在 1kPa~30kPa，將矽基板暴露於混合氣體中 1 分鐘。

其次，停止導入混合氣體，提高紅外線燈之輸出，並使矽基板溫度升高到達 400°C，保持 30 分鐘（疏水化處理時間）。之後，使矽基板之溫度下降，將矽基板從腔室內取出。

又，四甲基環四矽氧烷之露點溫度，由於取決於混合氣體之壓力而變化，因此，於腔室內之壓力 1kPa~30kPa，將矽基板之溫

度設定為約 50°C，使得成為四甲基環四矽氧烷之露點溫度以上氣化溫度以下。

(比較例 2)

與實施例 1 同樣地進行，得到形成了有機二氧化矽絕緣膜之矽基板。

又，於比較例 2 中，不具如同實施例 1 之使矽基板之溫度為四甲基環四矽氧烷之露點溫度以上、氣化溫度以下而導入混合氣體之步驟。

其次，將矽基板放入真空石英爐，使用乾式泵浦，將腔室抽真空到達約 0.01Pa 程度。

一面繼續抽真空，一面使用紅外線燈，使矽基板溫度保持在約 400°C。

其次，將以加熱型氣化器使氣化之四甲基環四矽氧烷與氮載流氣體之混合氣體，以每分鐘 2 公升導入腔室內，保持腔室內之壓力為 1kPa~30kPa，並將矽基板暴露於混合氣體中 30 分鐘（疏水化處理時間）。

其次，停止導入混合氣體，降低紅外線燈之輸出，使矽基板之溫度下降，將矽基板從腔室內取出。

圖 3 顯示實施例 2 與比較例 2 中，混合氣體之壓力與多孔質二氧化矽膜表面之四甲基環四矽氧烷（矽基化氣體）粒子數之關係圖。該粒子數，可使用雷射微粒計數器測定。

比較例 2 中，混合氣體壓力 30kPa 之疏水化處理，有約 10,000 個四甲基環四矽氧烷之微粒析出於基板。可認為係：混合氣體所含四甲基環四矽氧烷由於反應性大，因此，壓力升高造成微粒析出。另一方面，混合氣體之壓力為 1kPa 之疏水化處理，四甲基環四矽氧烷之微粒數壓抑在起始值。但是，未見到比介電率上升之抑制效果，疏水化不足。其理由可認為係：混合氣體之壓力小，因此四甲基環四矽氧烷未充分擴散到多孔質二氧化矽膜之細孔內，疏水化反應未進行到達膜內部。

實施例 2 中，不論混合氣體壓力之高低，幾乎未見到四甲基

環四矽氧烷之微粒析出。可認為係：混合氣體壓力為 30kPa 時，由於停止混合氣體之導入並降低混合氣體之壓力後將矽基板加熱，因此，矽基板上之過剩混合氣體蒸發，四甲基環四矽氧烷之微粒析出受到抑制。又，混合氣體壓力定為 10kPa 之時，疏水化處理亦能得到充分的疏水化效果。可認為係：矽基板升溫前，混合氣體滲透到多孔質二氧化矽膜之細孔內，之後急速地將矽基板加熱，因此，足夠量之四甲基環四矽氧烷在細孔內反應。

由此可知：將矽基板之溫度定為四甲基環四矽氧烷之露點溫度以上、氣化溫度以下，導入混合氣體，能得到更好的疏水化效果。

從以上實施例及比較例，可知將矽基板之溫度定為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，並導入由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體，能得到多孔質膜之疏水化效果。又，矽基板之溫度定為低於矽基化氣體之露點溫度時，無法得到充分疏水化效果。

【圖式簡單說明】

上述目的、及其他目的、特徵及優點，可利用以上所述較佳實施形態、及附隨之以下圖式更為明瞭。

圖 1 顯示本發明之疏水化多孔質膜之製造方法之實施形態示意圖。

圖 2 顯示疏水化處理時間與多孔質二氧化矽膜之比介電率之關係圖。

圖 3 顯示混合氣體之壓力與多孔質二氧化矽膜表面之矽基化氣體粒子數之關係圖。

【主要元件符號說明】

- 1 基板
- 2 有機二氧化矽絕緣膜
- 3 混合氣體

200929359

3a 吸附矽基化氣體

4 紅外線燈

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97137911 H01L 21/3105 (2006.01)

※ 申請日： 97.10.2 ※IPC 分類： H01L 21/316 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) ColB 33/12 (2006.01)

疏水化多孔質膜之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING HYDROPHOBIZED POROUS
MEMBRANE

二、中文發明摘要：

一種疏水化多孔質膜之製造方法，可得到有機二氧化矽絕緣膜 2 之表面及細孔之表面疏水化，且比介電率之上升受抑制之疏水化有機二氧化矽絕緣膜，此製造方法包含以下步驟：在基板 1 上形成有機二氧化矽絕緣膜 2；在配置著形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 之基板 1 之裝置內將基板 1 之溫度定為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，對於裝置內導入由矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體 3；停止對於裝置內導入混合氣體 3；將形成了有機二氧化矽絕緣膜 2 之基板 1 加熱。

三、英文發明摘要：

This invention provides a hydrophobized organic silica insulating membrane in which the surface of an organic silica insulating membrane 2 and the surfaces of pores are made hydrophobized and a rise of dielectric constant is controlled by including (a) a process to form an organic silica insulating membrane 2 on a substrate 1, (b) a process to introduce mixed gas 3 consisting of silylated gas and inert

gas into a device receiving the substrate 1 on which the organic silica insulating membrane 2 is formed while the temperature of the substrate 1 is kept above the dew point temperature and under the vaporization temperature of the silylated gas, (c) a process to stop the introduction of the mixed gas 3 into the device, and (d) a process to heat the substrate 1 on which the organic silica insulating membrane 2 is formed.

七、申請專利範圍：

1.一種疏水化多孔質膜之製造方法，特徵在於包含以下步驟：
在基板上形成多孔質膜；

於配置著形成有該多孔質膜之該基板的裝置內，使該基板之溫度成為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，將由該矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體導入該裝置內；

停止將該混合氣體導入該裝置內；

將形成有該多孔質膜之該基板加熱。

2.如申請專利範圍第 1 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，於該加熱基板之步驟，使該基板之溫度為 350°C 以上、450°C 以下。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該矽基化氣體，包含具有疏水性基之有機矽烷化合物。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該矽基化氣體，包含六甲基二矽氮烷、四甲基環四矽氧烷、及八甲基環四矽氧烷中至少 1 種以上。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該多孔質膜，由具有 Si—O—Si 鍵結之材料所構成。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，於將該混合氣體導入該裝置內之該步驟，使該裝置內之該混合氣體壓力為 1kPa 以上、30kPa 以下。

八、圖式：

七、申請專利範圍：

1.一種疏水化多孔質膜之製造方法，特徵在於包含以下步驟：
在基板上形成多孔質膜；

於配置著形成有該多孔質膜之該基板的裝置內，使該基板之溫度成為矽基化氣體之露點溫度以上、氣化溫度以下，將由該矽基化氣體與惰性氣體所構成之混合氣體導入該裝置內；

停止將該混合氣體導入該裝置內；

將形成有該多孔質膜之該基板加熱。

2.如申請專利範圍第 1 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，於該加熱基板之步驟，使該基板之溫度為 350°C 以上、450°C 以下。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該矽基化氣體，包含具有疏水性基之有機矽烷化合物。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該矽基化氣體，包含六甲基二矽氮烷、四甲基環四矽氧烷、及八甲基環四矽氧烷中至少 1 種以上。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，該多孔質膜，由具有 Si—O—Si 鍵結之材料所構成。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之疏水化多孔質膜之製造方法，其中，於將該混合氣體導入該裝置內之該步驟，使該裝置內之該混合氣體壓力為 1kPa 以上、30kPa 以下。

八、圖式：

圖式

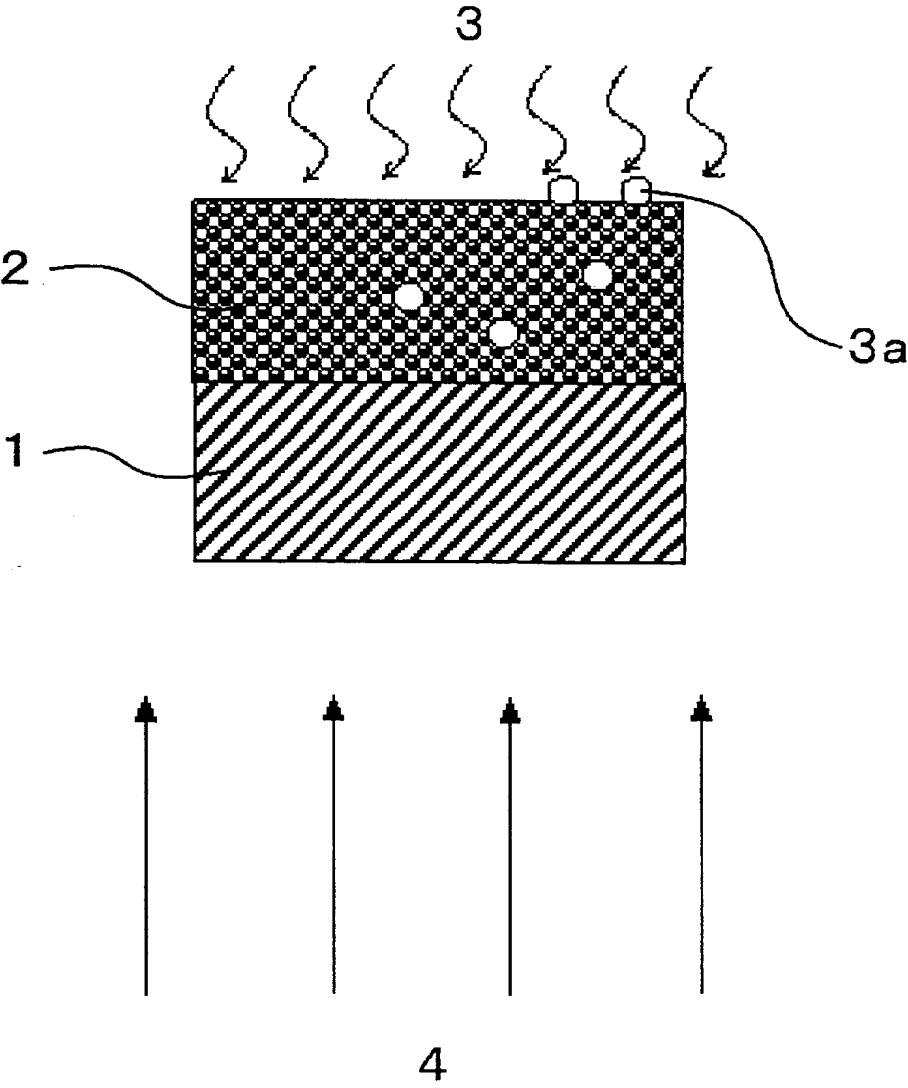


圖 1

圖式

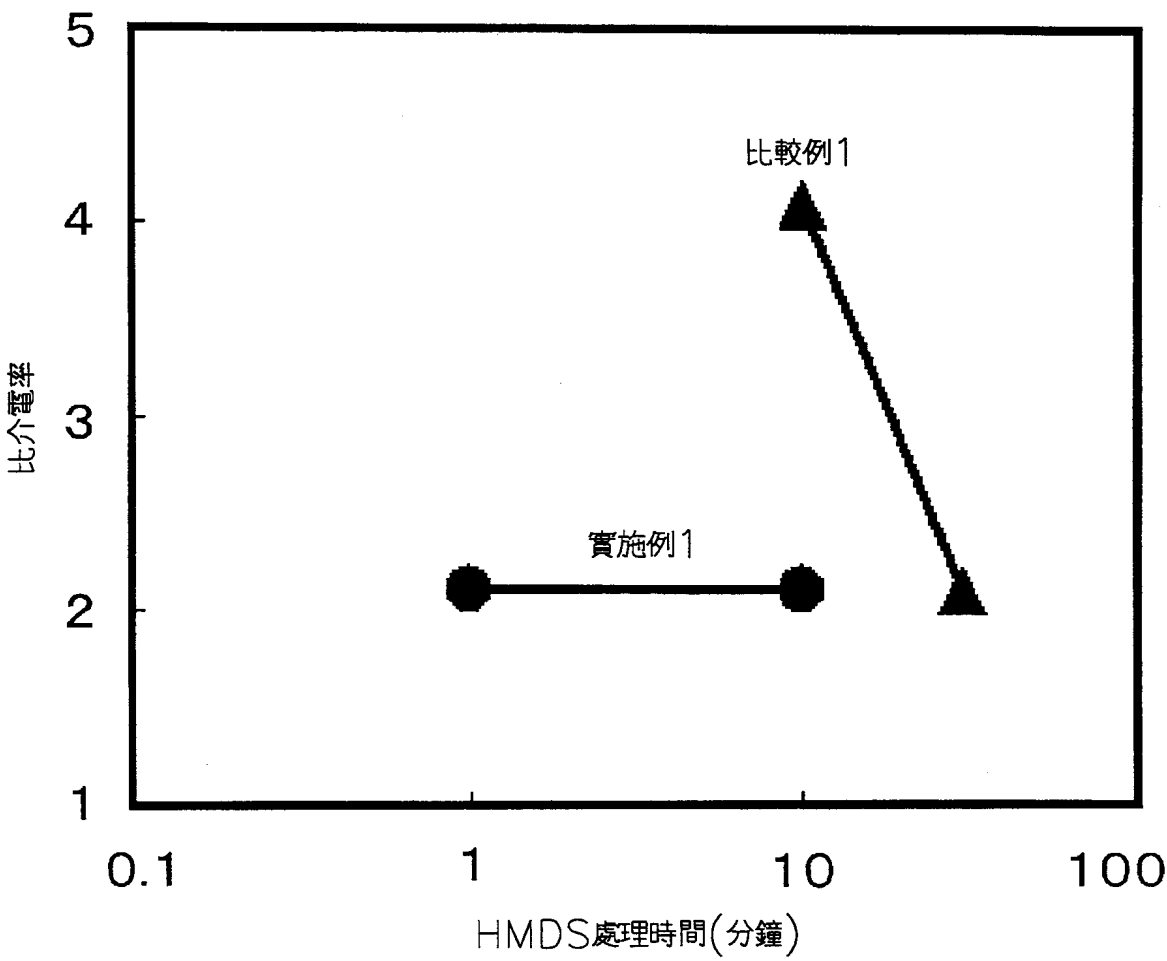


圖 2

圖式

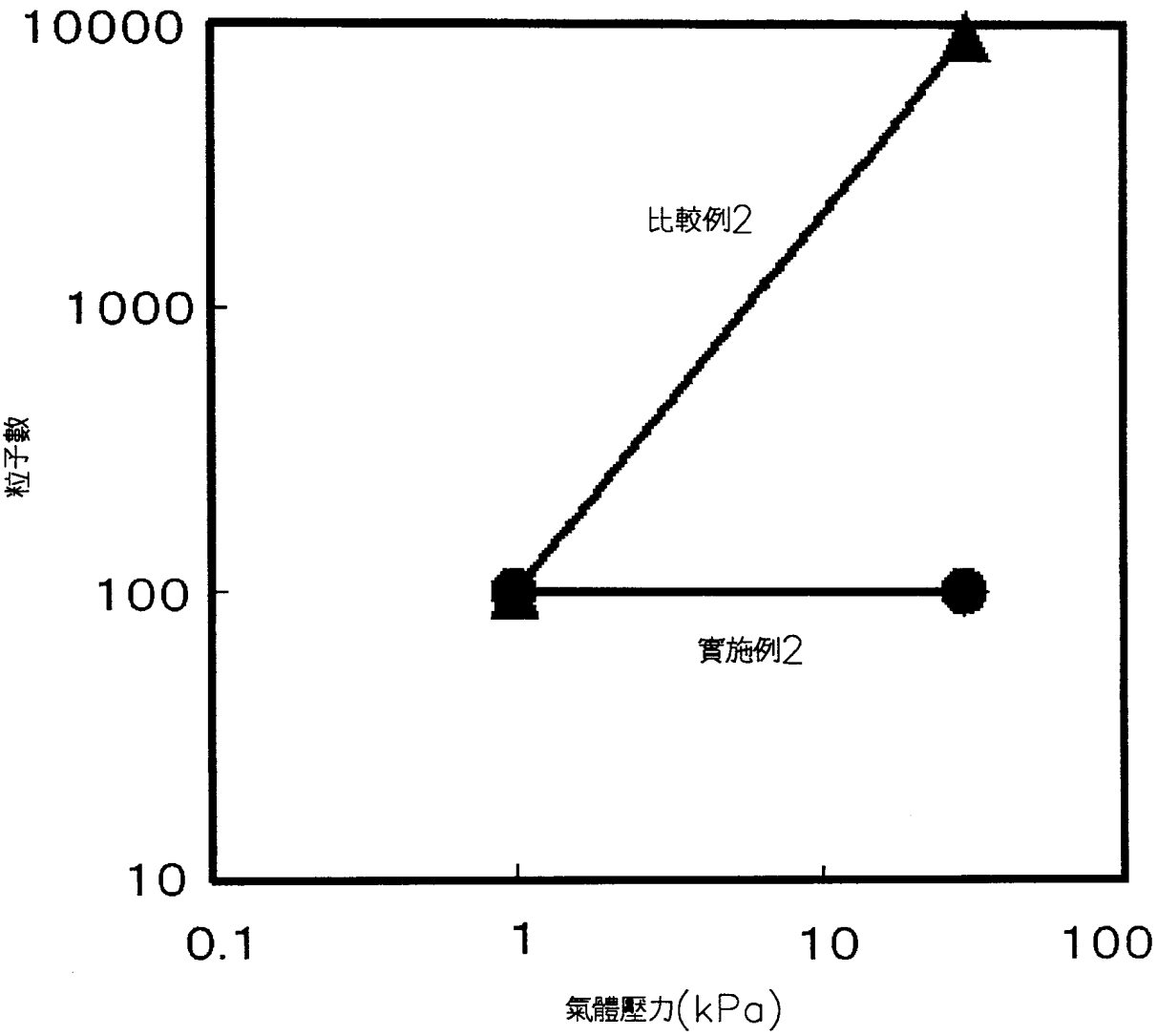


圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 基板
- 2 有機二氧化矽絕緣膜
- 3 混合氣體
- 3a 吸附矽基化氣體
- 4 紅外線燈

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無