(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102859666 B
(45)授权公告日 2015.05.13

(21)申请号 201180016921.1
(22)申请日 2011.02.09
(30)优先权数据
10-2010-0011830 2010.02.09 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.09.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2011/000865 2011.02.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/099768 KO 2011.08.18
(73)专利权人 西江大学校产学协力团
地址 韩国首尔
(72)发明人 李熙又 申波拉 崔圭润 金范锡
(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263
代理人 李献忠
(51)Int.Cl.
H01L 21/31(2006.01)

(56)对比文件
US 2004/0213911 A1,2004.10.28,说明书第[0017]-[0062]段,附图1A-1D.
US 2005/0260420 A1,2005.11.24,全文.
US 7208389 B1,2007.04.24,全文.
US 2008/0118995 A1,2008.05.22,全文.
CN 101312129 A,2008.11.26,全文.
CN 101575700 A,2009.11.11,全文.

审查员 祁恒

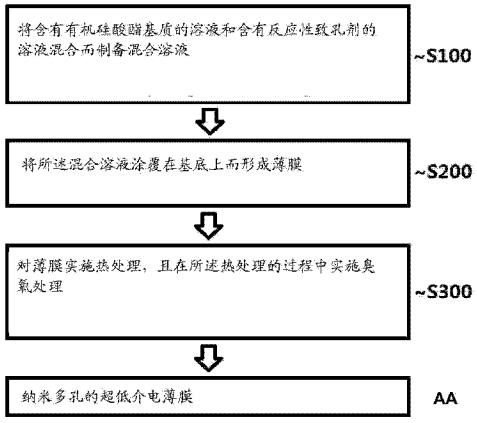
权利要求书1页 说明书13页 附图24页

(54)发明名称

纳米多孔超低介电薄膜及其包括高温臭氧处理的制备方法

(57)摘要

本发明提供包括高温臭氧处理的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法以及由其制备得到的纳米多孔超低介电薄膜;所述方法包括:通过混合含有有机硅酸酯基质的溶液和含有反应性致孔剂的溶液而制备混合溶液;将所述混合溶液涂覆在基底上形成薄膜;和对所述薄膜实施热处理并且在所述热处理的过程中实施臭氧处理;通过采用高温臭氧处理和优化的处理温度,而改善在所述薄膜中的微孔大小以及微孔分布,使得通过所述制备方法制备得到的纳米多孔超低介电薄膜可具有2.3以下的介电常数和10GPa以上的机械强度。



CN 102859666 B

1. 一种制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，所述方法包括：

混合含有有机硅酸酯基质的溶液和含有反应性致孔剂的溶液而制备混合溶液；

将所述混合溶液涂覆在基底上形成薄膜；和

对所述薄膜进行热处理，并且在所述热处理的过程中进行臭氧处理，

其中所述臭氧处理是在 100℃至 250℃的温度下实施，

其中所述纳米多孔超低介电薄膜具有的介电常数为 2.3 以下，弹性模量为 10GPa 以上，以及硬度为 1.2GPa 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中所述有机硅酸酯基质是烷基三烷氧基硅烷和双（三烷氧基硅烷基）烷烃的共聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中所述反应性致孔剂包括：选自玻璃状多元醇类化合物、还原糖类化合物及其组合物的化合物的末端羟基被三烷氧基硅烷基烷基取代而成的化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中将所述混合溶液涂覆在基底上是通过旋涂法来实施。

5. 根据权利要求 1 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中所述热处理包括固化过程。

6. 根据权利要求 5 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中所述热处理包括：第一固化处理，以除去溶剂和诱导所述有机硅酸酯基质的缩合反应；第二固化处理，其在高于所述第一固化处理的温度实施，以引入微孔并增加固化密度；和最后热处理，其在高于所述第二固化处理的温度实施。

7. 根据权利要求 6 所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，其中所述臭氧处理是在所述第一固化处理过程中或所述第二固化处理过程中实施。

8. 一种纳米多孔超低介电薄膜，其具有 2.3 以下的介电常数、10GPa 以上的弹性模量和 1.2GPa 以上的硬度，其通过根据权利要求 1 至 7 项中任一项所述的制备纳米多孔超低介电薄膜的方法制备得到。

纳米多孔超低介电薄膜及其包括高温臭氧处理的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括高温臭氧处理的用于制备纳米多孔超低介电薄膜的方法以及由所述方法制备得到的纳米多孔超低介电薄膜；更具体来说，本发明涉及一种通过在制备所述超低介电薄膜时在热处理过程中实施臭氧处理，并且使所述臭氧处理的施行温度优化，来改善在制备的超低介电薄膜中的微孔的大小和微孔的分布，从而制备具有低介电常数、高机械强度和高弹性模量的纳米多孔超低介电薄膜的方法，以及由该方法制备得到的纳米多孔超低介电薄膜。

背景技术

[0002] 观察世界的半导体市场规模后，知道非存储用半导体市场占全球半导体市场份额的 78%，且其规模有持续增长的趋势。与存储用半导体价格频繁波动不同，所述非存储用半导体在价格上较少波动，且附加值高。然而，所述非存储用半导体需要高级别设计技术，因此，到目前为止，国内的企业集中在能采用相对低级别技术大规模生产小品种的存储用半导体工业。因此，有关的国内的存储器制造技术处于世界领先水平，且存储用半导体占全球存储用半导体市场份额的 40% 以上，然而，存储用半导体市场已经饱和化，因此价格也已下降，这意味着国内企业必须进入到新的商业领域。因此对于国内企业而言，要确保在全球半导体市场中的竞争力，重要的是进入非存储用半导体市场。

[0003] 在非存储用半导体器件的制造工艺中，最重要的是形成布线的工艺，并且由于半导体器件的高速化、高集成化、多层布线工艺的微型化，因此布线线宽也迅速减小。然而，在所述的超大规模集成电路半导体器件中布 线线宽的减小，会导致以下问题：发生由于金属布线间的静电电容(C)和布线金属的电阻(R)而出现的信号延迟现象(RC delay)；以及使所述整个器件的运行速度降低。事实上，在用现有的铝和硅氧化物 (SiO_2) 膜的绝缘材料制造 130nm 以下的半导体器件时，由于铝的电阻率和所述氧化物膜的高介电常数，数据处理速度会降低。为此，已开展了针对采用布线用的具有高电导率的铜和同时采用作为绝缘材料的低介电常数的低介电材料(低 -k)的 Cu/ 低 -k 集成的研究，对于当前大批量生产的 90nm 级逻辑器件，已采用 Cu/ 低 -k 材料替代 Al/SiO_2。同时，随着铜布线工艺以较高密度实施，必须开发能够用于 50nm 级以下、而且能够用于 40nm 级以下的超低介电材料(超低 -k)的材料。

[0004] 在最近几年，低介电材料已被用作为层间绝缘材料，这促进了半导体工业的发展。然而，由于半导体器件持续的高度集成和高速化，要求开发一种新的材料，这种新的材料可以替代现有的低介电材料并具有更低的介电常数。纳米多孔超低介电材料作为一种新的替代材料而受到期待，然而由于用于降低介电常数的微孔，其存在机械性能或电气性能弱化的问题。

发明内容

[0005] 本发明要解决的问题

[0006] 为了解决上述以往的技术问题，本发明提供了一种通过高温臭氧处理的用于制备

具有低介电常数和高机械强度的纳米多孔超低介电薄膜的方法，以及由所述方法制备得到的纳米多孔超低介电薄膜。

[0007] 然而，本发明要解决的问题不局限于上述说明内容，本领域技术人员从以下说明的内容可清楚的理解其它的问题。

[0008] 解决所述问题的技术方案

[0009] 为了实现如上所述的目的，根据本发明的一方面，提供一种用于制备纳米多孔超低介电薄膜的方法，所述方法包括：混合含有有机硅酸酯基质的溶液和含有反应性致孔剂的溶液而制备混合溶液；将所述混合溶液涂覆在基底上形成薄膜；固化所述薄膜；对所述已固化的薄膜进行热处理；并且 在所述热处理过程中进行臭氧处理。

[0010] 根据举例说明的具体实施方式，所述有机硅酸酯基质可以是烷基三烷氧基硅烷和双（三烷氧基硅烷基）烷烃的共聚物，但不局限于此，所述有机硅酸酯基质可通过采用各种本技术领域公知的有机硅酸酯前体化合物制备得到。

[0011] 在所述双（三烷氧基硅烷基）烷烃中，所述烷氧基和烷烃可具有 1 至 6 个碳原子，非限制性例子可举例：双（三甲氧基硅烷基）甲烷、双（三乙氧基硅烷基）甲烷、双（三甲氧基硅烷基）乙烷和双（三乙氧基硅烷基）乙烷，但不限于此。在所述烷基三烷氧基硅烷中，所述烷氧基和烷基可具有 1 至 6 个碳原子，非限制性例子可举例：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷，但不限于此。

[0012] 所述双（三烷氧基硅烷基）乙烷的非限制性例子可举例：双（三甲氧基硅烷基）乙烷和双（三乙氧基硅烷基）乙烷，但不限于此。所述甲基三烷氧基硅烷的非限制性例子可举例：甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷，但不限于此。

[0013] 在所述双（三烷氧基硅烷基）烷烃中，所述烷氧基和烷烃可具有 1 至 6 个碳原子，非限制性例子可举例：双（三甲氧基硅烷基）甲烷、双（三乙氧基硅烷基）甲烷、双（三甲氧基硅烷基）乙烷和双（三乙氧基硅烷基）乙烷，但不限于此。在所述烷基三烷氧基硅烷中，所述烷氧基和烷烃可具有 1 至 6 个碳原子，非限制性例子可举例：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷，但不限于此。

[0014] 根据举例说明的具体实施方式，所述反应性致孔剂是一种诱导产生孔的材料，其可无特别限制地采用本领域中公知的那些材料。举例来说，所述反应性致孔剂可包括：选自玻璃状多元醇类化合物、还原糖类化合物和其组合物的化合物的末端羟基被三烷氧基硅烷基烷基取代而成的化合物，但不局限于此。举例来说，所述反应性致孔剂可包括，但不限于，选自玻璃状多元醇类化合物、还原糖类化合物和其组合物的化合物的末端羟基被三烷氧基硅烷基烷基（例如三甲氧基硅烷基丙基或三乙氧基硅烷基丙基）取代而成的化合物或其组合物；所述玻璃状多元醇类化合物为例如环糊精、葡萄糖、 季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇等，所述还原糖类化合物为例如赤藓醇、（内消旋）赤藓醇、木糖醇和（D）甘露糖醇等。

[0015] 根据举例说明的具体实施方式，所述混合溶液可以是相对于所述含有有机硅酸酯基质的溶液，而以 60vol% 以下、例如 20vol% 至 60vol% 混合所述含有反应性致孔剂的溶液而成的混合溶液。

[0016] 根据举例说明的具体实施方式，将所述混合溶液涂覆在基底上，是通过将所述混合溶液旋涂在基底上而实施，但不限于此。

[0017] 根据举例说明的具体实施方式，所述臭氧处理在所述热处理的过程中的温度可以

是 100℃以上、例如 100℃至 250℃，100℃至 200℃，100℃至 150℃，或 100℃至 130℃，但不限于此。

[0018] 由于臭氧的高反应性，即使在短时间内实施所述臭氧处理，也可以达到本发明的效果。所述臭氧处理的时间没有特别限制。举例来说，所述臭氧处理可进行 0.1 秒以上的短的时间，但不限于此时间。

[0019] 根据举例说明的具体实施方式，所述热处理可包括固化处理，举例来说，所述热处理可包括：第一固化处理，以除去溶剂和诱导所述有机硅酸酯基质的缩合反应；第二固化处理，其在高于所述第一固化处理的温度实施，以引入微孔并增加固化密度；和最后的热处理，其在高于所述第二固化处理的温度实施，但不限于此。

[0020] 根据本发明的另一方面，提供由上述制备方法制备得到的纳米多孔超低介电薄膜。

[0021] 所述纳米多孔超低介电薄膜的介电常数可为 2.3 以下，弹性模量可为 10GPa 以上，以及硬度可为 1.2GPa 以上，但不限于此。

[0022] 根据所附的附图和以下详细叙述的实施例，将会更清楚地理解用以实现所述目的的详细内容。

[0023] 然而，本发明并不局限于以下揭示的实施例，可以由互不相同的各种方式构成，以下的实施例是为了完成本发明，并使本发明所属的技术领域中的技术人员清楚地理解本发明的范围而提供。

[0024] 本发明的有益效果

[0025] 根据本发明的实施例制备得到的纳米多孔超低介电薄膜，经过高 温臭氧处理，从而可以维持低介电常数并具有高机械强度。根据本发明的所述纳米多孔超低介电薄膜，可以具有 2.3 以下的非常低的介电常数，10GPa 以上的弹性模量，以及 1.2GPa 以上的硬度这些性能，并且可应用于下一代 36nm 级以上的半导体，并具有优于到目前为止开发的任何其它的超低介电材料的特性。

[0026] 附图简要说明

[0027] 图 1 是概略地表示本发明实施例的纳米多孔超低介电薄膜的制备方法的流程图。

[0028] 图 2 是图示本发明实施例的臭氧处理的过程的示意图。

[0029] 图 3 是本发明实施例的超低介电薄膜的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析(a)和去卷积(b)分析结果的曲线图。

[0030] 图 4 是本发明实施例的超低介电薄膜的折射率(a)和 FT-IR (b)分析结果的曲线图。

[0031] 图 5 是表示本发明实施例的用作有机硅酸酯基质的聚 (MTMS-co-BTESE) 结构的化学式。

[0032] 图 6 是本发明实施例的经臭氧处理的基质的 FT-IR (a)和 ^{29}Si-NMR (b)分析结果的曲线图。

[0033] 图 7 是表示本发明实施例的用作反应性致孔剂的三甲氧基硅烷基木糖醇的结构的化学式。

[0034] 图 8 是本发明实施例的经臭氧处理的致孔剂的 FT-IR (a)和 ^{29}Si-NMR (b)分析结果的曲线图。

[0035] 图 9 是表示本发明实施例的超低介电薄膜的由臭氧处理时间和致孔剂的含量所确定的折射率(a)和孔隙率(b)的曲线图。

[0036] 图 10 是表示本发明实施例的超低介电薄膜的由臭氧处理时间和致孔剂含量所确定的弹性模量(a)和硬度(b)的曲线图。

[0037] 图 11 是表示本发明实施例的超低介电薄膜在包含基质(a)、或 20vol%(b)的致孔剂、或 40vol%(c)的致孔剂、或 60vol%(d)的致孔剂时的 Si-O-Si 结构变化(网状结构和笼形结构的面积比)的曲线图。

[0038] 图 12 是表示本发明实施例的超低介电薄膜在包含基质(a)、或 20vol%(b)的致孔剂、或 40vol%(c)的致孔剂、或 60vol%(d)的致孔剂时的网状结构和笼形结构的相对比例的曲线图。

[0039] 图 13 是表示本发明实施例的超低介电薄膜的由臭氧处理时间和致孔剂含量所确定的介电常数的曲线图。

具体实施方式

[0040] 在下文中,将参照附图详细说明本发明的实施例,以便本发明所属技术领域的技术人员可以容易地实现本发明。然而,本发明可以各种不同的方式来实现,并不受限于这里所说明的实施例。并且,在附图中,为了清楚地说明本发明,而省略与说明无关的部分,在通篇内容中,对类似的部分标记类似的附图符号。

[0041] 在全文中,在将某个部分所具有的构成要素记为“包括”时,除了文中另有规定,是指并不排除其他构成要素,而且还包括其他构成要素。

[0042] 在下文中,将参照附图 1 详细说明制备本发明的纳米多孔超低介电薄膜的方法。

[0043] 首先,准备含有有机硅酸酯基质的溶液和含有反应性致孔剂的溶液,将这些溶液混合而制备混合溶液 (S100)。

[0044] 所述有机硅酸酯基质可为烷基三烷氧基硅烷和双(三烷氧基硅烷基)烷烃的共聚物,但不限于此,所述有机硅酸酯基质可采用本技术领域公知的各种有机硅酸酯前体化合物制备得到。

[0045] 在所述双(三烷氧基硅烷基)烷烃中,所述烷氧基和烷烃可具有 1 至 6 个碳原子;非限制性例子可以举例:双(三甲氧基硅烷基)甲烷、双(三乙氧基硅烷基)甲烷、双(三甲氧基硅烷基)乙烷和双(三乙氧基硅烷基)乙烷,但不限于此。在所述烷基三烷氧基硅烷中,所述烷氧基和烷基可具有 1 至 6 个碳原子;非限制性例子可以举例:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷和乙基三乙氧基硅烷,但不限于此。

[0046] 所述反应性致孔剂是一种诱导产生孔的材料,其可无特别限制地采用本领域中公知的材料。举例来说,所述反应性致孔剂可包括:选自玻璃 状多元醇类化合物、还原糖类化合物和其组合物的化合物的末端羟基,被三烷氧基硅烷基烷基取代而成的化合物,但并不限定于此。举例来说,所述反应性致孔剂可包括,但不限于,选自玻璃状多元醇类化合物、还原糖类化合物和其组合物的化合物的末端羟基被三烷氧基硅烷基烷基(例如三甲氧基硅烷基丙基或三乙氧基硅烷基丙基等)或这些基团的组合取代而成的化合物,但不限于此;其中所述玻璃状多元醇类化合物为例如环糊精、葡萄糖、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇等,所述还原糖类化合物为例如赤藓醇、(内消旋)赤藓醇、木糖醇和(D)甘露糖醇等。举例

来说，当采用木糖醇制备反应性致孔剂时，为了使相对于基质的相分离降至最低，可采用其中所有末端基团被三甲氧基硅烷基木糖醇 (Si-$(OCH_3)_3$) 基团取代的材料 (TMSXT)，以使在两相之间产生化学键，其中所述取代是通过包括烯丙基化反应和氢化硅烷化反应的两步反应得以实现。

[0047] 在采用所述反应性致孔剂制备超低介电薄膜时，通过进行与基质的溶胶－凝胶反应和固化处理可形成 Q 结构，并可制备得到具有高机械强度的纳米多孔超低介电材料。作为一种产生微孔的树脂的所述致孔剂通过调节与基质的相溶性，可使由微孔含量所确定的机械强度的降低达到最小，并出现与基质的相分离现象而形成开口结构的微孔。因此，将单糖或多糖的末端基团进行修饰并参与所述基质的固化反应，从而可制备得到微孔的尺寸固定且具有封闭结构的超低介电材料。

[0048] 可将所述有机硅酸酯基质的前体溶液和所述反应性致孔剂的前体溶液混合，而制备用以形成超低介电薄膜的混合溶液。在这种情况下，相对于所述包含有有机硅酸酯基质的溶液，可混合 60vol% 以下例如 20vol% 至 60vol% 的包含致孔剂的溶液，而制备所述混合溶液。

[0049] 将制备得到的混合溶液涂覆在基底上，从而形成薄膜 (S200)。

[0050] 所述涂覆方法可采用各种方式，优选使用旋涂的方法。所述旋涂方式能形成大面积被膜，并能将几纳米大小的微孔引入到所述薄膜中，从而可容易地降低介电常数。并且旋涂方式具有被膜形成速度快，且工艺费用低廉的优点，但与此相对，具有将孔引入到所述薄膜中可导致机械性能和电可 靠性等其他性能降低的缺点。因此，虽然取决于旋涂方式，但为了维持低介电常数和高机械强度，而需要对纳米多孔超低介电薄膜追加其它工艺。

[0051] 将在所述基底上形成的薄膜进行热处理，且在所述热处理的过程中在高温下进行臭氧处理 (S300)。

[0052] 所述热处理可包括固化处理。因此，所述臭氧处理可在所述热处理中的固化处理中实施。

[0053] 所述臭氧处理在相对低的温度下会有效除去致孔剂，并使薄膜内的微孔均匀化，从而提高薄膜的机械强度，并且有助于取得平滑的表面。另外，由臭氧处理产生的羟基在基质中会诱导溶胶－凝胶反应，从而进一步提高机械强度以及致孔剂和基质之间的反应性。

[0054] 在各种温度实施的高温臭氧处理可对所述基质和所述致孔剂产生影响，而用 Si-OH 基团取代烷氧基或烷基。通过溶胶－凝胶反应，以所述方式形成的 Si-OH 基团可增加 Si-O-Si 键，并可提高机械强度。所述超低介电薄膜通过在 250℃以上的温度进行臭氧处理而发生硅氧化 (SiO_2)，并残留 -OH 基团而折射率和介电常数增加。

[0055] 可使基质和致孔剂之间的反应性最大化，并使介电特性和机械强度最优化的臭氧处理温度，可为 100℃以上例如 100℃至 250℃，100℃至 200℃，或 100℃至 150℃，或 100℃至 130℃，但不限于此。但是所述臭氧处理的最佳的温度可根据要采用的有机硅酸酯基质和反应性致孔剂而发生变化。

[0056] 所述热处理中的所述固化处理，可通过将形成于所述基底上的薄膜加热到特定温度，并可通过多步的温度调节来进行。因此，所述热处理可包括：第一固化处理，以除去溶剂和诱导所述有机硅酸酯基质的缩合反应；第二固化处理，其在高于所述第一固化处理的温度实施，以引入纳米微孔并增加固化密度；和最后的热处理，其在高于所述第二固化处理

的温度实施，但不限于此。另外如上所述，为了固化经旋涂得到的薄膜，而可采用各种本领域公知的固化方法。举例来说，所述第一固化处理的温度可以是 200℃以上或 250℃以上，所述第二固化处理的温度可以是 250℃以上或 300℃以上，以及所述热处理的温度可以是 400℃以上，本领域技术人员可根据所述使用 的材料的特性适当选择使用所述固化处理和热处理的温度。并且，本领域技术人员可根据所述使用的各材料的特性适当选择使用所述固化处理和热处理的时间。

[0057] 可通过上述过程制备纳米多孔超低介电薄膜。

[0058] 制备得到的纳米多孔超低介电薄膜的例如介电常数可为 2.3 以下，弹性模量为 10GPa 以上，以及硬度为 1.2GPa 以上。另外，通过最佳的臭氧处理的温度和时间，可制备得到例如介电常数为 2.2 至 2.3、弹性模量为 10GPa 至 15GPa、以及硬度为 1.2GPa 至 1.8GPa 的纳米多孔超低介电薄膜。

[0059] 在下文中，为了有助于理解本发明，而提供实施例。但下面的实施例仅是为了更容易理解本发明而提供，并非通过实施例来限定本发明的内容。

[0060] [实施例 1]

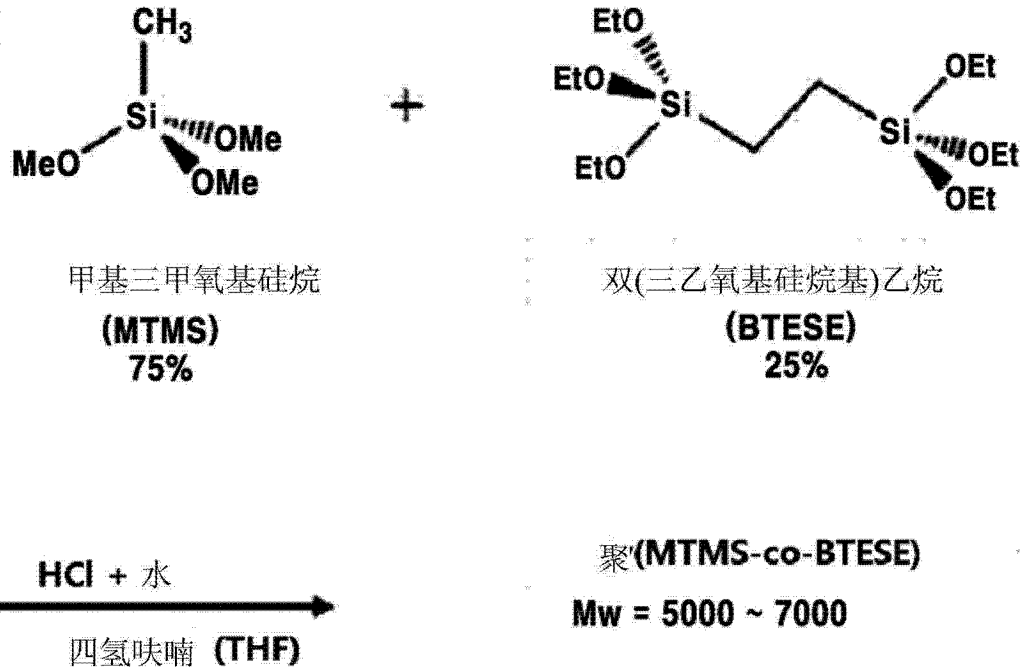
[0061] 制造例 1 ：合成有机硅酸酯基质

[0062] 根据以下反应式 1 合成并采用作为多孔性超低介电薄膜的基质的共聚物，所述共聚物是将甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 和双 (三乙氧基硅烷基) 乙烷 (BTESE) 分别以 75% :25% 的摩尔比的共聚合得到。在所述合成中，采用 HCl 和水作为催化剂，并采用 THF 作为溶剂。反应条件是 r_1(HClmol/ 总单体 mol) 设定为 0.03，将 r_2(H_2Omol/ 总单体 mol) 设定为 10.0。反应后，通过萃取除去催化剂，在除去溶剂之后，可得到白色固体状的所述共聚合成物。

[0063] [反应式 1]

[0064]

[0060]



[0065] 通过使 2 个 Si 原子间经亚乙基桥连接而成的结构 BTESE 共聚合，而以可形成网络的反应性笼状结构的形式制成三官能硅烷 (如 MTMS)，所述三官能硅烷易于形成笼状结构。结果，通过抑制分离的笼状结构或理想的笼状结构的形成，合成得到具有优异机械性能的

基质。并且可知，含有 25mol% 的 BTESE 的共聚物的介电常数为 2.9，略高于作为 MTMS 的均聚物的聚甲基倍半硅氧烷 (MSSQ)(k=2.7)，弹性模量为 11GPa 以上而非常优异 (MSSQ=3GPa 至 5GPa)。另外，所述共聚物在其末端具有大量的亲水性 -OH 基团，而成为和本发明所采用的产生微孔的树脂易于发生溶胶 - 凝胶缩合反应的结构。

[0066] 制造例 2 :合成反应性致孔剂

[0067] 反应性致孔剂是采用 :通过烯丙基化反应以及氢化硅烷化反应将作为还原糖类材料的木糖醇的所有末端基团被三甲氧基硅烷基 [Si-$(OCH_3)_3$] 基团取代而成的三甲氧基硅烷基木糖醇 (TMSXT)。所述取代的末端在根据所述制造例 1 制备的基质与致孔剂这两种材料之间形成化学键，而使相分离降至最低，在采用 TMSXT 制备超低介电薄膜时，发现所述薄膜具有优异性能 (k=2.12, E=9.1GPa)。

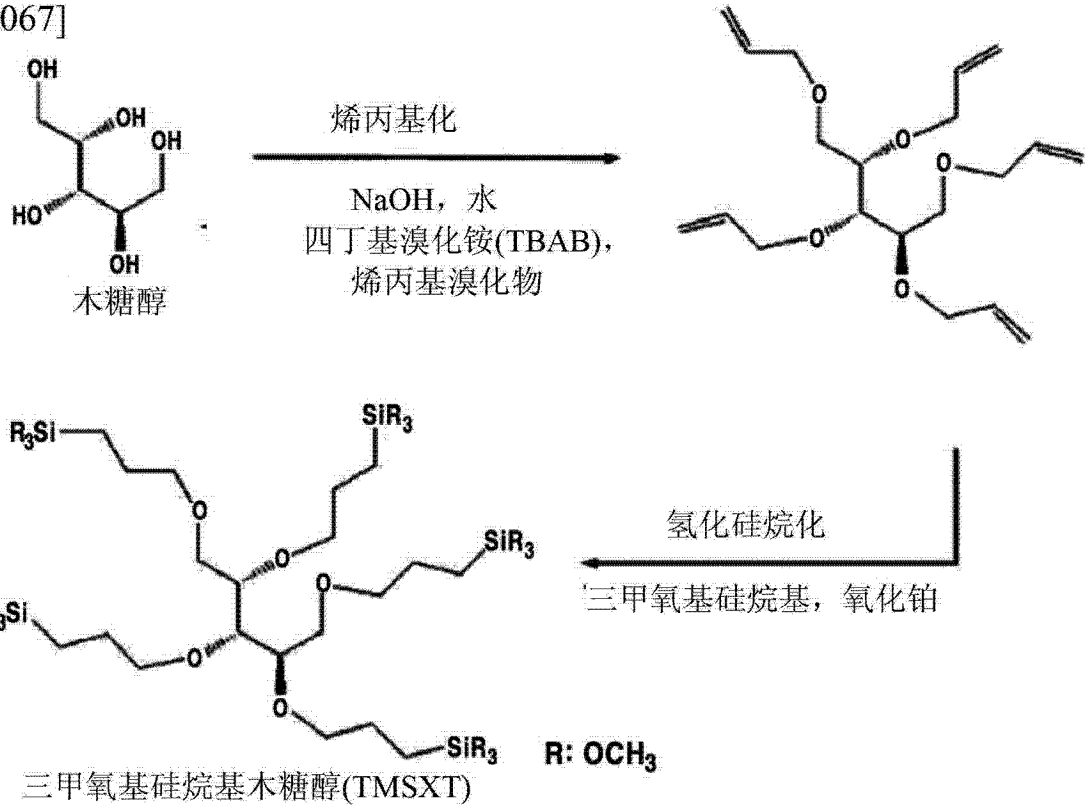
[0068] TMSXT 的制备过程如下所述。

[0069] 在 44mol 的木糖醇溶解于 100ml (33vol%) 的 NaOH 水溶液之后，将 12.4mol 的作为表面活性剂的四丁基溴化铵 (TBAB) 溶解于其中。然后在 40℃的温度条件下，定期滴加当量匹配的烯丙基溴化物，进行烯丙基化反应 24 小时，然后除去过量的烯丙基溴化物，从而制备含有烯丙基的材料。将当量匹配的三甲氧基硅烷再次溶解于所述制备的材料中，然后向其中加入氧化铂催化剂，在 90℃进行氢化硅烷化反应，然后，通过除去溶剂和催化剂，而最终制备含有三甲氧基硅烷基的反应性致孔剂。可通过 ^{1}H-NMR 光谱确认所制备的反应性致孔剂的合成结果。上述制备过程的反应式如下所示。

[0070] [反应式 2]

[0071]

[0067]



[0072] 实施例 1 :经高温臭氧处理的纳米多孔超低介电薄膜的制备以及特性分析

[0073] 1. 制备经高温臭氧处理的纳米多孔超低介电薄膜

[0074] 采用根据所述制造例 1 制备的基质即包含 25mole% 的 BTESE 的共聚物、和根据所述制造例 2 制备的 MSXT 致孔剂制备含有纳米多孔的超低介电薄膜的过程，如下所示述。

[0075] 采用乙酸 -1- 甲氧基 -2- 丙酯（PMA）溶剂制备含有 20wt% 所述基 质的溶液之后，制备同样重量百分比的致孔剂溶液，制备相对于所述基质溶液含有 0vol%、20vol%、40vol% 和 60vol% 的致孔剂溶液的混合溶液，将所述混合溶液旋涂在基底上而制备薄膜。此时所述旋涂时的转速固定为 2500rpm，时间固定为 30 秒。对制备的薄膜进行如下文说明的包括固化过程的热处理。

[0076] < 热处理 >

[0077] 以 3℃ /min 的速度将制备的薄膜加热至 250℃，然后，在 250℃进行固化 2 小时，而除去溶剂并诱导基质的缩合反应。随后，以同样的速度加热至 300℃，并在 300℃进行固化 2 小时，从而通过基质和致孔剂的反应、以及致孔剂的自发化学重排来引入微孔，并且诱导基质的固化密度的增加。最后，加热至 430℃后，在 430℃经过 1 小时热处理过程，而制备纳米多孔超低介电薄膜。

[0078] 在所述热处理过程的过程中，在各温度为 110、130℃、150℃、250℃和 430℃分别进行臭氧处理 1 分钟、2 分钟和 10 分钟。此时所供给的臭氧的流速为 5LPM（升 / 分钟），且臭氧的浓度设定为 100%。

[0079] 2. 经高温臭氧处理的纳米多孔超低介电薄膜的特性分析

[0080] （1）折射率（n）和孔隙率（p）

[0081] 采用具有波长为 632.8nm 的光源的 Filmetrics(F-20, Filmetrics, 有限公司）测量所述纳米多孔超低介电薄膜的折射率 (R.I.)，并通过对每个样本扫描 20 个以上点求出所述折射率的平均值。接着，采用以下的洛伦兹 - 洛伦兹（Lorentz-Lorenz's）方程式，基于所述折射率计算孔隙率（p）。

[0082] $$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}(1-p)=\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

[0083] n_0: 基质膜的折射率

[0084] n: 多孔膜的折射率

[0085] p: 孔隙率

[0086] （2）介电常数

[0087] 采用以下麦克斯韦 - 加内特（Maxwell-Garnett）方程式，基于由 所述折射率获得的孔隙率计算在该光学频率的理论介电常数（预期的 k）。

[0088] $$\frac{k_0-1}{k_0+1}(1-p)=\frac{k-1}{k+1}$$

[0089] k_0: 基质膜的介电常数

[0090] k: 多孔膜的介电常数

[0091] p: 孔隙率

[0092] 制备金属 - 绝缘体 - 半导体 (MIS) 器件，来测量纳米多孔薄膜的实际介电常数。在所述 MIS 器件中，将超低介电材料旋涂在作为下部电极的高度掺杂的 Si- 晶片上，而形成薄膜。在固化的超低介电薄膜上真空沉积 9 个 1mm 直径的铝点，而用作为电极，并且将铟 (In)

附着在晶片上，而用作为电极。此时为了晶片和 In 的界面处的欧姆接触，而采用导电漆 P-100（银浆）使它们连接。最后，采用电感电容电阻测量计（LCR meter）(Agilent, 4284A) 在常温、以 1MHz 频率测量所制备的 MIS 器件的介电常数。

[0093] （3）机械强度

[0094] 通过纳米压痕 (MTS XP, MTS System 公司）试验测量所制备的纳米多孔薄膜的弹性模量(E)和表面硬度(H)。已知，纳米压痕试验是一种采用非常小的载荷将尖锐的压头压入薄膜 1μm 以下的深度来测量薄膜弹性模量和硬度的方法，并且该试验是测量薄膜的机械性能的最有用方法之一。另外，如果利用连续刚度测量法的功能，则可在压入深度的控制过程中增加振动，而获得从压入开始到最大压入深度为止的薄膜材料的连续性能。必须将此时的振幅设定得非常低（1nm 或 0.3μN），以使初始的压入过程不受影响。压入深度的测量结果分布受到基底材料的性质的影响，而表现出增加或减少的趋势。当性质受到薄膜底层的影响并根据压入深度发生变化时，通常取得因压入深度而看到一定趋势的部分的值作为薄膜的特有的性质。

[0095] （4）固体 NMR/FT-IR

[0096] 采用固体 NMR(unity INOVA, Varinan) 和 FT-IR(Nicolet, Thermo Fisher Scientific)，来分析所述臭氧处理的温度对基质和致孔剂的分子结构的影响。尤其是，采用 ^{29}Si-NMR 分析基于硅原子合成的基质和致孔剂的分子结 构的变化。硅化合物的结构是根据其周围的元素种类进行分类，以硅原子为中心，在 SiC_xO_{4-x} 中根据 x 值 (x=0、1、2、3、4)，分别区分为 Q^n、T^n、D^n 和 M^n 的结构。除了 ^{29}Si-NMR 之外，还可采用 ^{13}C-NMR 和 ^{1}H-NMR 以便更准确地分析分子结构。

[0097] 另外，采用 FT-IR 分析因温度所产生的臭氧的影响，并分析在波数 950cm^{-1} 至 1250cm^{-1} 的范围出现的 Si-O-Si 峰的面积变化，从而分析由臭氧处理引起的机械强度的提高。尽管 FT-IR 精确度低于固体 NMR，但是具有由于能在薄膜形态下测定，而可容易确认分子结构的变化的优点。

[0098] 根据取代的元素和立体结构，Si-O-Si 键结构（bonding structure）被分类成三种结构：低价氧化物结构；网状结构；以及笼状结构。笼状结构由于其结构特性而具有低的机械强度和低的折射率。另一方面，低价氧化物结构和网状结构由于它们的相对致密分子结构而具有高折射率和高机械性能。采用各个结构的三个峰对 FT-IR 光谱去卷积，并利用各面积的变化来解释机械强度的提高。

[0099] （5）在薄膜中 C/Si 的含量

[0100] 通过 X 射线光电子能谱法对所述薄膜中的碳原子和硅原子进行定量分析。当将具有固定能量的光子（X 射线）照射到样本时，会从样本释放出光电子，通过测量这些光电子的动能后，可知从样本释放光电子所需的结合能。该结合能是原子特有的性质，因此，通过参考所述性质，可进行元素分析以及测量元素的表面浓度。基于定量分析的碳原子和硅原子的量，计算 C/Si 含量。

[0101] 3. 特性分析结果

[0102] （1）温度变化的臭氧处理效果

[0103] <FT-IR 分析 >

[0104] 为了确认温度变化的臭氧处理效果，而在各种温度下对所述制备的含有纳米多孔

的低介电薄膜进行臭氧处理 10 分钟，所述各种温度为 110℃、130℃、150℃、250℃和 430℃。图 3a 是在各温度进行臭氧处理以及经过一系列固化处理的低介电薄膜的 FT-IR 分析的结果。在 250℃和 430℃的温度下进行臭氧处理的低介电薄膜，通过与臭氧反应而产生 -OH 基团，并在 3700cm^{-1}至 3200cm^{-1}左右宽的范围内出现 -OH 峰以及在 955cm^{-1}至 830cm^{-1}范围内出现 Si-OH 峰。由于在与臭氧反应期间 Si-CH_3被 Si-OH 取代，从而产生 -OH 基团。这也可以从在 1273cm^{-1}出现的 CH_3峰的减小来说明，另外，可确认随着温度升高，Si-C 峰 (890cm^{-1}至 740cm^{-1}) 和 Si-CH_3峰 (2950cm^{-1}) 消失或变弱。

[0105] 从在 1250cm^{-1}至 950cm^{-1}范围内出现的 Si-O-Si 峰的变化可以看出，随着温度升高，峰的顶点发生移动。这是因为：由于 Si-CH_3的减少，而在 1023cm^{-1}出现的低价氧化物峰变弱，并且网状结构相对增加。图 3b 是对在 950cm^{-1}至 1280cm^{-1}范围内出现的 Si-O-Si 峰和 Si-CH_3峰去卷积的结果。低价氧化物结构的面积减小，而笼状结构的面积和网状结构的面积相对增加。因此，可知在 250℃以上的温度进行臭氧处理会将薄膜硅氧化 (SiO_2)。

[0106] < - OH 残基 >

[0107] 如上所述，确认到在 250℃以上的高温下进行臭氧处理时，臭氧的反应性增加，而 Si-CH_3基团受到影响并变换成 Si-OH 基团。然而，在热处理过程之后在 FT-IR 光谱 (图 3a) 中出现的 -OH 残基成为薄膜的折射率增加的一个原因。图 4a 是在各温度进行臭氧处理的低介电薄膜的折射率。从图 3a 和 4a 可以确认，由于固化过程之后残留的 -OH 基团而使折射率的增加。通常如果在超低介电薄膜中存在有 -OH 基团，则吸水性变高，而导致介电常数增加。因此，对在 430℃进行臭氧处理的低介电薄膜额外导入热固化过程，而诱导 -OH 基团的缩合反应。

[0108] 图 4b 是在 430℃的臭氧处理以后在 430℃分别经过 2 小时及 6 小时的额外的热处理过程的低介电薄膜的 FT-IR 光谱图。由于额外的热处理，-OH 峰略有减小，但是与未经臭氧处理的薄膜的峰相比较，能发现在薄膜中仍存在有 -OH 基团。这是因为，如果在 430℃的温度下对所述薄膜进行臭氧处理，则已固化的基质的 Si-CH_3基团被 Si-OH 基团取代，而取代的 -OH 基团不能在刚性的基质内相互发生缩合反应，由于空间位阻而残留 -OH 基团。

[0109] 其结果是，在 250℃以上的温度下臭氧处理会对基质的 Si-CH_3产生影响，而形成多孔性 SiO_2形态的薄膜。然而，在本发明中用作基质的 MSQ 类材料是一种将 SiO_2(k=4) 的一个反应基团取代成甲基将介电常数降低 为 2.7 的材料，如果甲基因臭氧处理减少，则会使介电常数增加。此外，存在的问题是未反应而残留的 -OH 基团也会使介电常数增加。

[0110] (2) 臭氧处理温度的优化

[0111] < 基质的臭氧处理 >

[0112] 为了找到臭氧处理的最佳温度，在不会对基质的 Si-CH_3造成影响的 250℃以下的温度下实施臭氧处理。旋涂基质得到的薄膜分别在常温和 150℃进行臭氧处理，为了仅对由温度产生的臭氧效果进行比较，将未经受臭氧处理的薄膜和在常温经受臭氧处理的薄膜分别烘烤到 150℃。

[0113] 图 5 是用作基质的聚 (MTMS-co-BTESE) 结构。所述结构的四个末端是：由 MTMS 产生的 Si-CH_3和 Si-OCH_3、由 BTESE 产生的 Si-OEt 和由溶胶 - 凝胶反应产生的 Si-OH。根据 FT-IR 观察在 150℃和常温进行臭氧处理的薄膜和未经臭氧处理的薄膜的结构变化 (图 6a)。结果可以确认，经 150℃臭氧处理，Si-OCH_3(2955cm^{-1}至 2925cm^{-1}) 和 Si-OEt(650cm^{-1}

至 750cm^{-1}) 峰减小，而 Si-OH(955cm^{-1}至 830cm^{-1}) 峰反而减少。其原因是温度的上升导致臭氧的反应性提高，Si-OCH$_3$和 Si-OEt 基团被转换成 Si-OH 基团，并立即发生缩合反应，从而形成 Si-O-Si 结构。这也可以确认，在 150℃臭氧处理期间，Si-O-Si 峰顶点移动至网状结构 (1063cm^{-1})。

[0114] 在 250℃以上的臭氧处理通过由基质的 Si-CH$_3$基团转换成 Si-OH 基团的反应而形成 Si-O-Si 结构，然而在 150℃以下的臭氧处理通过由 Si-OCH$_3$和 Si-OEt 基团转换成 Si-OH 基团的反应而形成 Si-O-Si 结构。参考图 6b，通过各不同温度的臭氧处理，Si 周围的结构没有发生变化。如果 Si-CH$_3$基团通过臭氧转换成 Si-OH 基团，则在 ^{29}Si-NMR 光谱上应出现 Q 峰。也就是说，在 ^{29}Si-NMR 光谱上没有变化意味着 Si-CH$_3$基团没有受到影响，并且可以从 FT-IR 的峰变化观察到 -OCH$_3$基团被 -OH 基团取代。

[0115] < 致孔剂的臭氧处理 >

[0116] 合成的致孔剂的热解温度是 200℃至 300℃，因此，250℃以下臭氧处理不仅对基质产生影响，而且对致孔剂也产生影响。为了确认致孔剂本身所受到的影响，而在采用致孔剂溶液本身实施旋涂后，在各温度实施臭氧处理。为了仅对因温度产生的臭氧效果进行比较，以与基质相同的方式，在 各温度对制备的薄膜进行臭氧处理后，并对其进行烘烤到 150℃。

[0117] 图 7 是合成的反应性致孔剂的结构，其可通过被三甲氧基硅烷基取代的部分（反应性部分）和与木糖醇连接的部分（有机部分）来区分。被引入到基质中的致孔剂由于末端的 Si-OCH$_3$而被分散在基质中，并发生纳米混合（nanohybridized）。此后，如果在热固化过程中实施臭氧处理，则致孔剂的末端会被 Si-OH 基团取代，而导致其与基质的混溶性增加。然而，如果在基质固化之前，连接木糖醇的部分首先因臭氧而受到影响，则会发生以下问题 :致孔剂在产生微孔之前被除去，因此不能产生理想的微孔。

[0118] 图 8a 示出了对由于臭氧而发生的化学、结构变化进行的 FT-IR 分析的结果。在常温、100℃和 150℃进行臭氧处理的结果是，在 100℃以上，出现 -OH 峰 (3200cm^{-1}至 3600cm^{-1}) 和 Si-OH 峰 (830cm^{-1}至 955cm^{-1})，而 Si-OCH3 峰 (2880cm^{-1}至 2815cm^{-1}) 消失。并且，随着反应的进行，形成了 Si-O-Si 结构。为了准确观察结构的变化，而采用 ^{29}Si-NMR 分析末端的变化（图 8b）。从图 7 的结构可以看出，致孔剂的末端具有 T- 结构，而根据 ^{29}Si-NMR 的结果，在 -40ppm 至 -60ppm 出现了 T^{0}至 T^{2}的三个峰。当在 110℃以上实施臭氧处理时，产生 -OH 基团并在致孔剂之间发生反应，而出现 T^{3}结构，在 130℃以上实施臭氧处理时，产生 Q 峰。Q 峰的产生意味着连接所述致孔剂的末端和木糖醇的部分受到臭氧的影响，因此，可以确认，在 110℃实施臭氧处理时，仅致孔剂的 Si-OCH$_3$的末端被 Si-OH 取代，而与基质的混溶性增加。

[0119] （3）超低介电薄膜的性质

[0120] < 折射率和孔隙率 >

[0121] 图 9 是在 110℃臭氧处理 1 分钟、2 分钟和 10 分钟的纳米多孔超低介电薄膜的折射率和孔隙率。在臭氧处理的情况下，由于形成额外的 Si-O-Si 结构，而导致孔隙率降低以及折射率增加，随着致孔剂的含量以 0vol%、20vol%、40vol% 和 60vol% 的方式增加，这样的现象会明显地出现。这是因为，为基质时会同时出现 :孔隙率因由于臭氧处理形成的 Si-O-Si 结构而降低，以及由于臭氧处理引起在基质中的甲氧基（-OMe）和乙氧基 (-OEt) 消失从而

出现的折射率降低。另外，处理时间越增加，则折射率越大幅增加，但 是在处理实施 2 分钟以上，并未发生大幅变化。也就是说，由于臭氧的高反应性，向羟基的转变是在 2 分钟内完成的。

[0122] 〈机械强度〉

[0123] 为了观察因臭氧处理的时间引起的机械强度的变化，而测量经过臭氧处理 0 分钟、1 分钟、和 10 分钟的超低介电薄膜的弹性模量和硬度。根据图 10 可知，随着臭氧处理时间的增加，机械强度大幅增加。机械强度也取决于由臭氧处理额外形成的 Si-O-Si 键。也就是说，臭氧处理通过将致孔剂的末端被 Si-OH 取代，而提高基质和致孔剂之间的反应性，并且反应的结果是，由于所形成的 Si-O-Si 结构而表现出高机械强度。

[0124] 〈FT-IR 峰去卷积〉

[0125] 将在 FT-IR 的 950cm^{-1}至 1250cm^{-1}出现的 Si-O-Si 结构的峰去卷积，对因各不同含量的臭氧处理的时间所引起的结构性变化进行分析。图 11 是表示网状结构和笼状结构的面积比，所述面积比通过将低价氧化物结构、网状结构和笼状结构中去卷积获得的面积比除以低价氧化物结构的面积而得到。原因是，由于在 110℃臭氧处理仅影响 Si-OCH_3和 Si-OEt，因此从基质和致孔剂的 FT-IR 以及 ^{29}Si-NMR 的结果确认到，在 T- 结构中，即在低价氧化物结构中没有发生变化。结果是基于 SiO_2化学结构的网状结构和笼状结构增多。也就是说，由于 Si-OH 基团的额外形成，而使 Si-O-Si 结构增多。

[0126] 图 12 是根据图 11 得到的网状结构和笼状结构的变化分别除以网状结构和笼状结构的总和而表示各结构的相对比例的图。整体来看，具有 Si-O-Si 结构的网状结构和笼状结构增多(图 11)，但是相对地，笼状结构相对于网状结构增多而减少(图 12)。也就是说，通过臭氧处理的机械强度的提高是可解释为由网状结构的比例增多所引起。

[0127] 〈介电常数〉

[0128] 图 13 表示在 110℃臭氧处理 0 分钟、1 分钟和 10 分钟的薄膜的介电常数。随着臭氧处理时间的增加，由于微孔率的增加，而各不同含量的介电常数增加，随着致孔剂含量越增加，则介电常数越表现出更大幅的增加。这是因为与基质相比，致孔剂在其末端具有更多的 Si-OCH_3基团，并形成更多的 Si-O-Si 结构，因此导致微孔率的降低。结果是，对于未经臭氧处理的低 介电薄膜，介电常数为 2.9，在致孔剂含量为 60vol% 的情况下，介电常数降低至 2.11；相对于此，对于经臭氧处理 10 分钟的低介电薄膜，在致孔剂含量为 60vol% 的情况下，介电常数为 2.51，对于经臭氧处理 1 分钟的低介电薄膜，介电常数为 2.30。

[0129] 如上所述确认到，通过各种温度的臭氧处理，在 250℃以上的温度下通过臭氧处理而使低介电薄膜被硅氧化 (SiO_2)，且残留有未反应的 -OH 基团。这些 -OH 基团会使折射率和介电常数增加，因此，通过分析基质和致孔剂各自的臭氧处理效果，发现了可以使基质和致孔剂的反应性最大化的最佳温度 (110℃)。尤其是，在温度为 110℃，致孔剂末端的甲氧基被 -OH 基团取代，且 Si-O-Si 结构通过溶胶 - 凝胶反应而增多。结果是，可以制备得到具有略微增加的介电常数和高机械强度的超低介电薄膜，在致孔剂的含量为 60vol% 的情况下，表现出弹性模量为 11.25GPa，硬度为 1.36GPa，以及介电常数为 2.30 的性质。

[0130] 结果是，根据本发明，通过在热处理过程中在高温下实施臭氧处理，可开发出具有高机械强度和低介电常数的超低介电材料，并且通过采用各种分析仪器发现了其产生的原因。下表 1 表示通过上述臭氧处理制备得到的纳米多孔超低介电材料的性质。根据本发明，

可开发出介电常数为2.3以下、弹性模量为10GPa以上和硬度为1.2GPa以上的超低介电材料，且这种超低介电材料的性质是可应用于下一代36nm级以上的半导体的世界级水平的性质。

[0131] [表1]

[0132]

条件		k	E(GPa)	H(GPa)
未经臭氧处理		2.17	9.3	1.1
臭氧处理	110℃, 1 min	2.30	11.25	1.36
臭氧处理	110℃, 10 min	2.51	14.21	1.71

[0133] 所述本发明的说明是为了举例说明的目的而提供，本发明所属的技术领域的技术人员应会了解，在不改变本发明的技术构思和必要特征的情况下，可容易变形为其它的具体方式。因此，必须理解的是，上述实施例是 在各方面的举例说明，并不限制本发明。例如，以单一类型的方式说明的各构成要素也可以分散而实施，同样，以分散的方式说明的构成要素也可以组合的方式实施。

[0134] 必须解释的是，本发明的范围相比所述详细的说明是由后述的权利要求的范围所表示，权利要求的意义和范围、以及由其同等概念引出的全部变更或变形的方式，均包括在本发明的范围中。

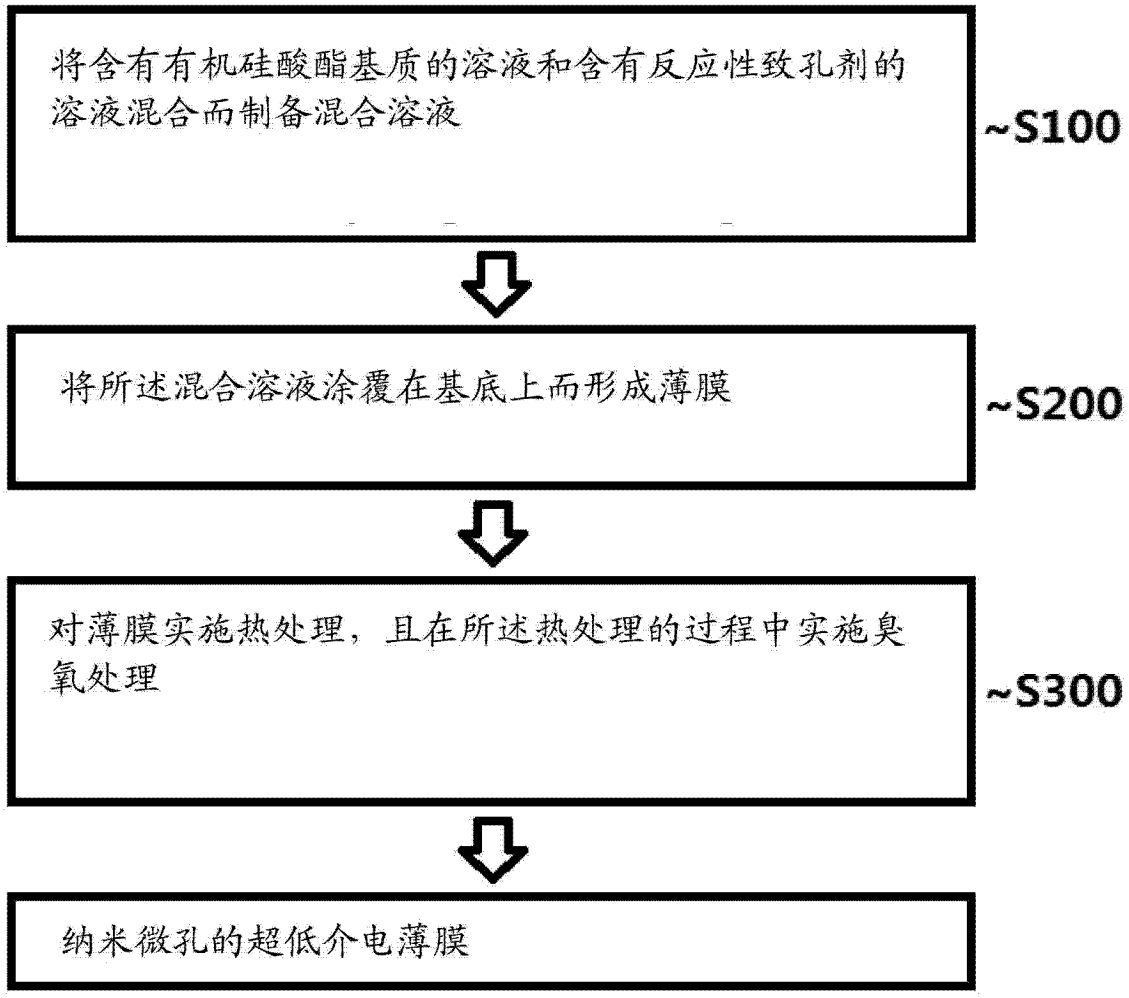

将含有有机硅酸酯基质的溶液和含有反应性致孔剂的溶液混合而制备混合溶液
~S100
将所述混合溶液涂覆在基底上而形成薄膜
~S200
对薄膜实施热处理，且在所述热处理的过程中实施臭氧处理
~S300
纳米微孔的超低介电薄膜

图 1

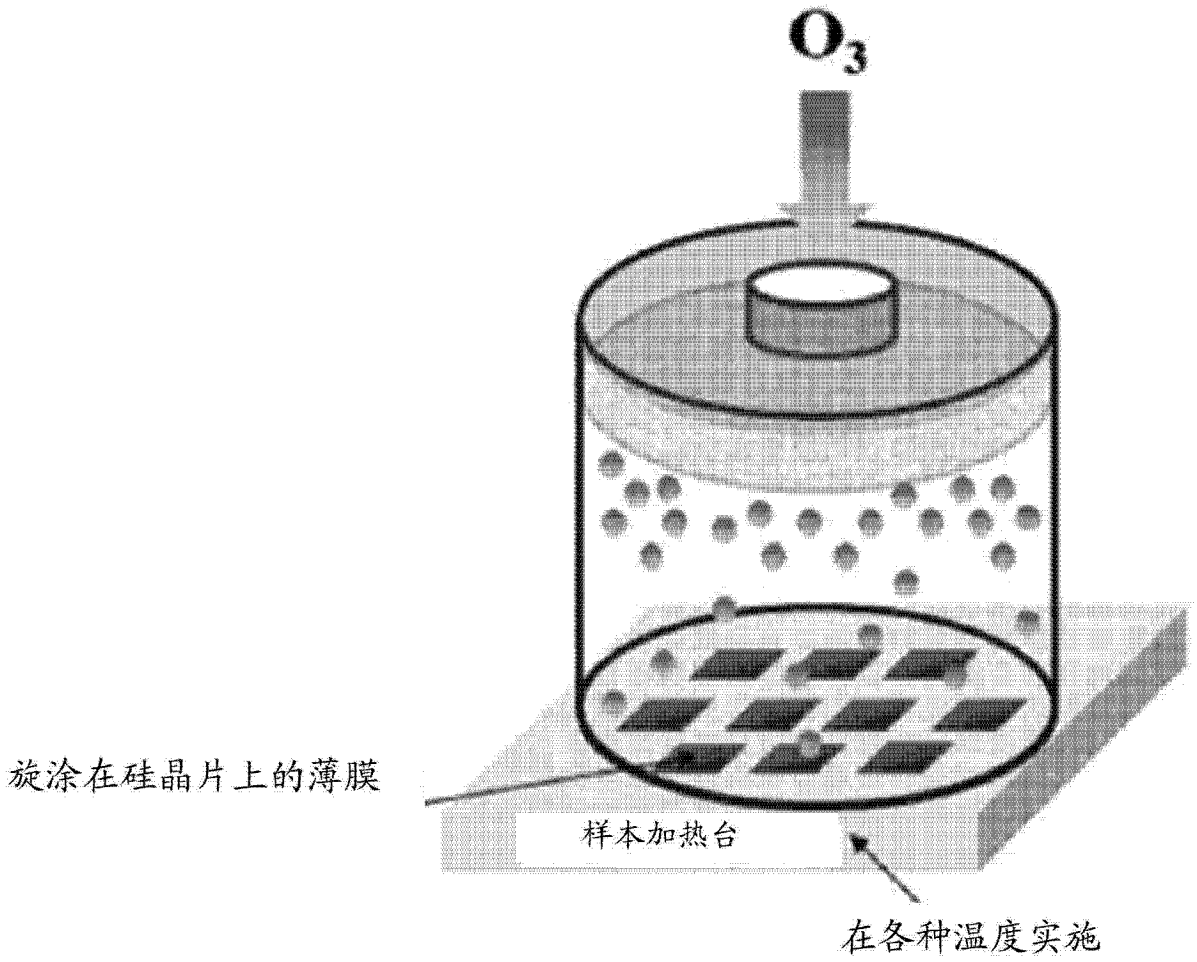


图 2

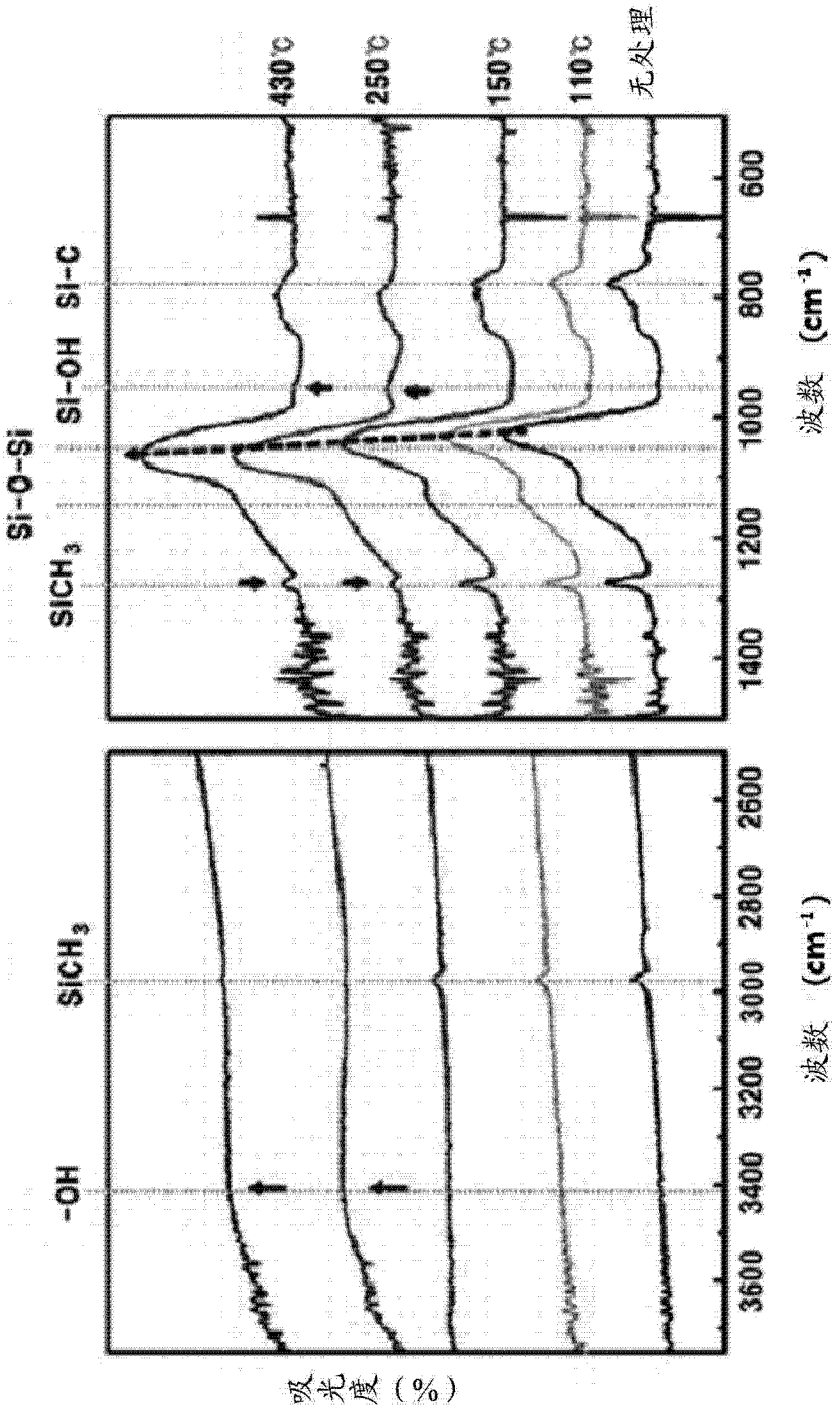

430℃
250℃
150℃
110℃
无处理
Si-O-Si
SiCH3
Si-OH
Si-C
-OH
SiCH3
3600
3400
3200
3000
2800
2600
1400
1200
1000
800
600
波数 (cm-1)
波数 (cm-1)
吸光度（%）

图 3a

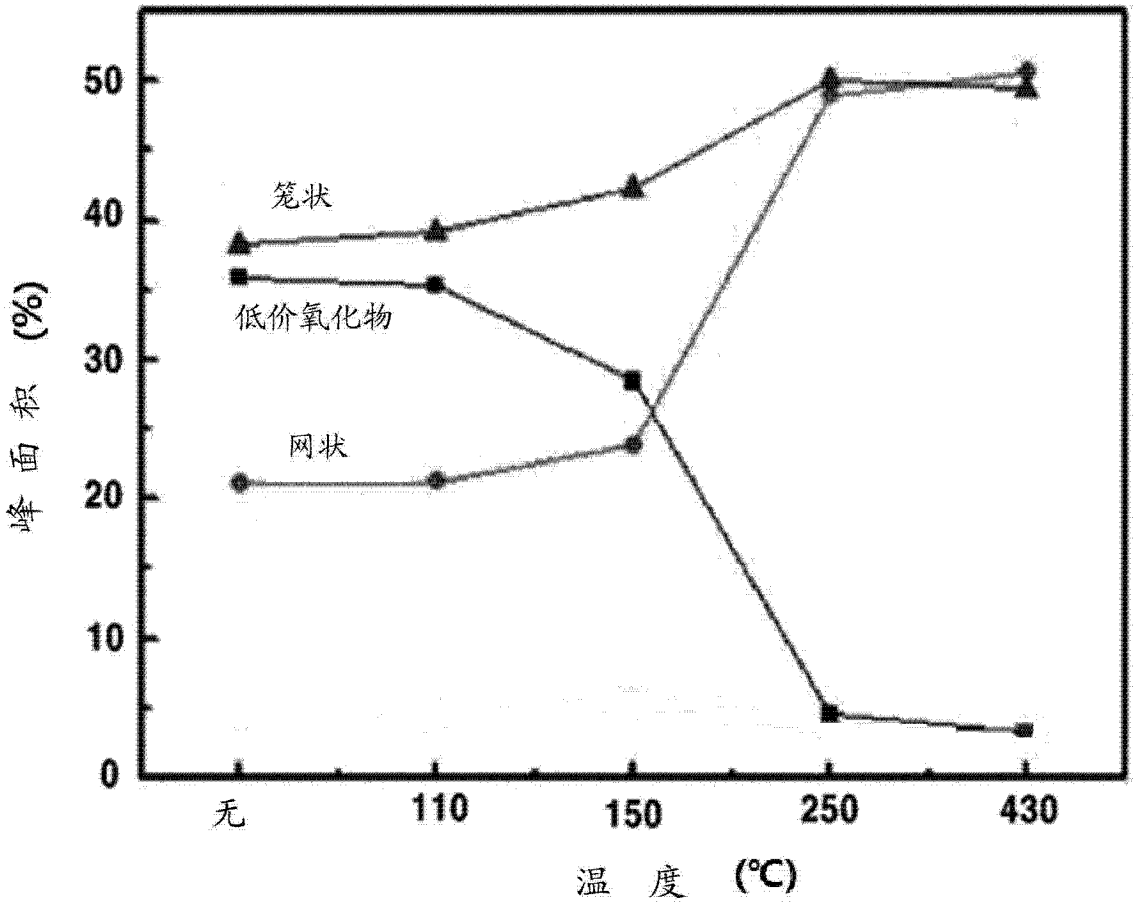


图 3b

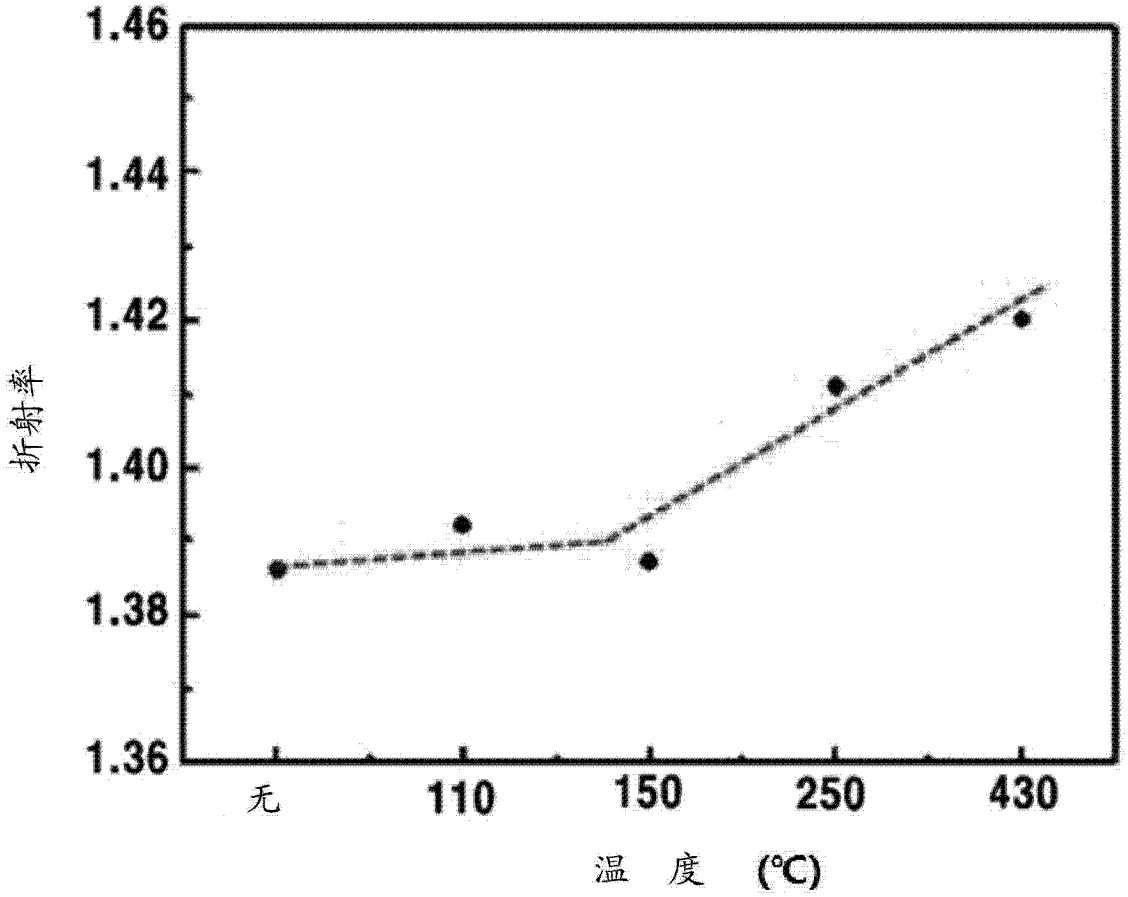


图 4a

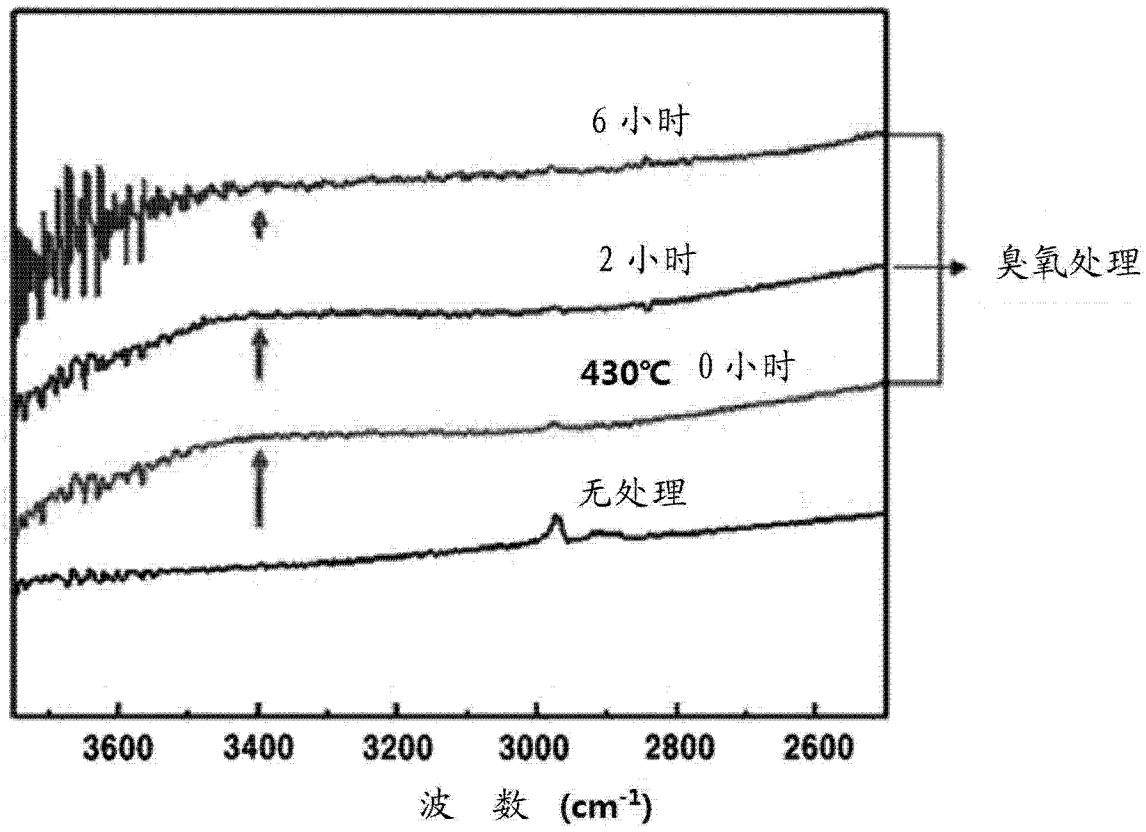


图 4b

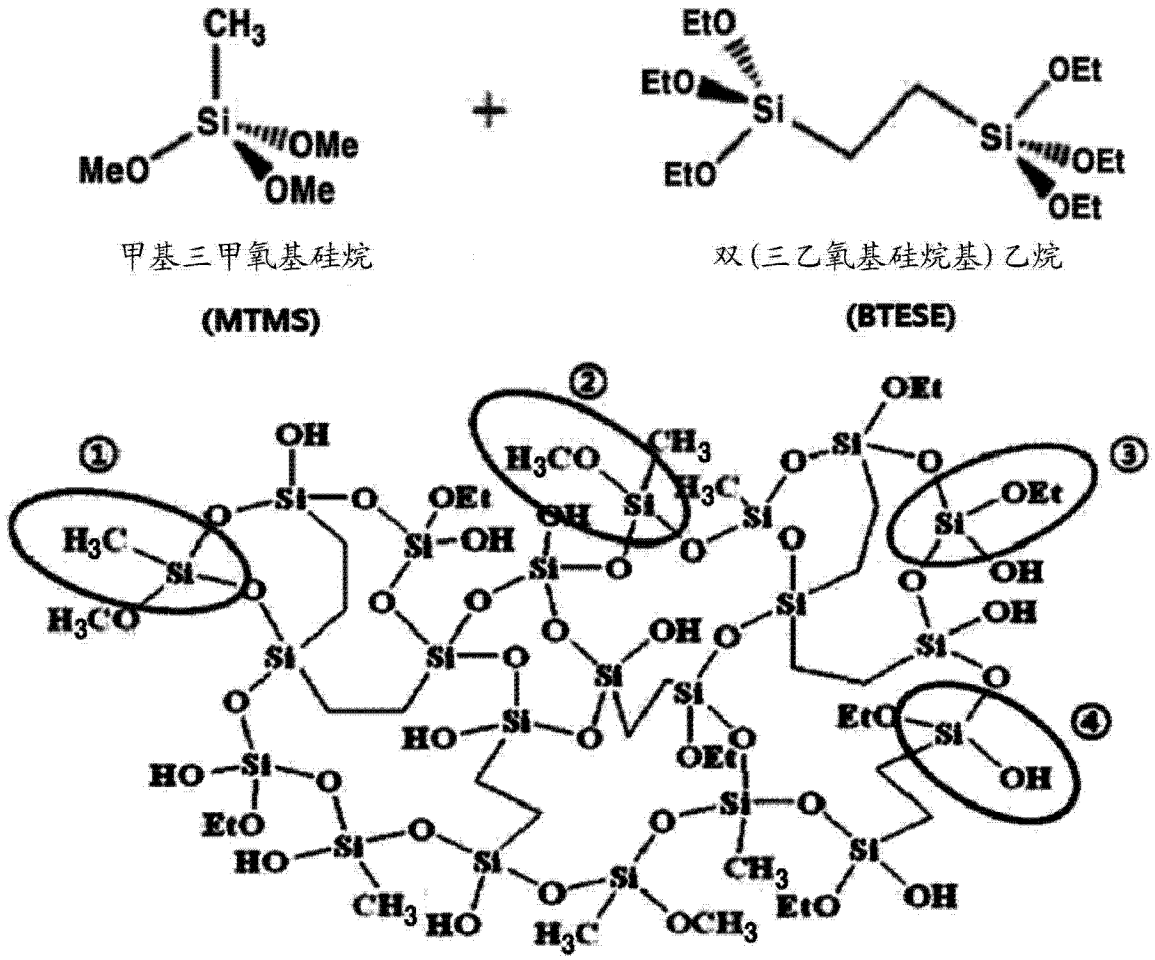


图 5

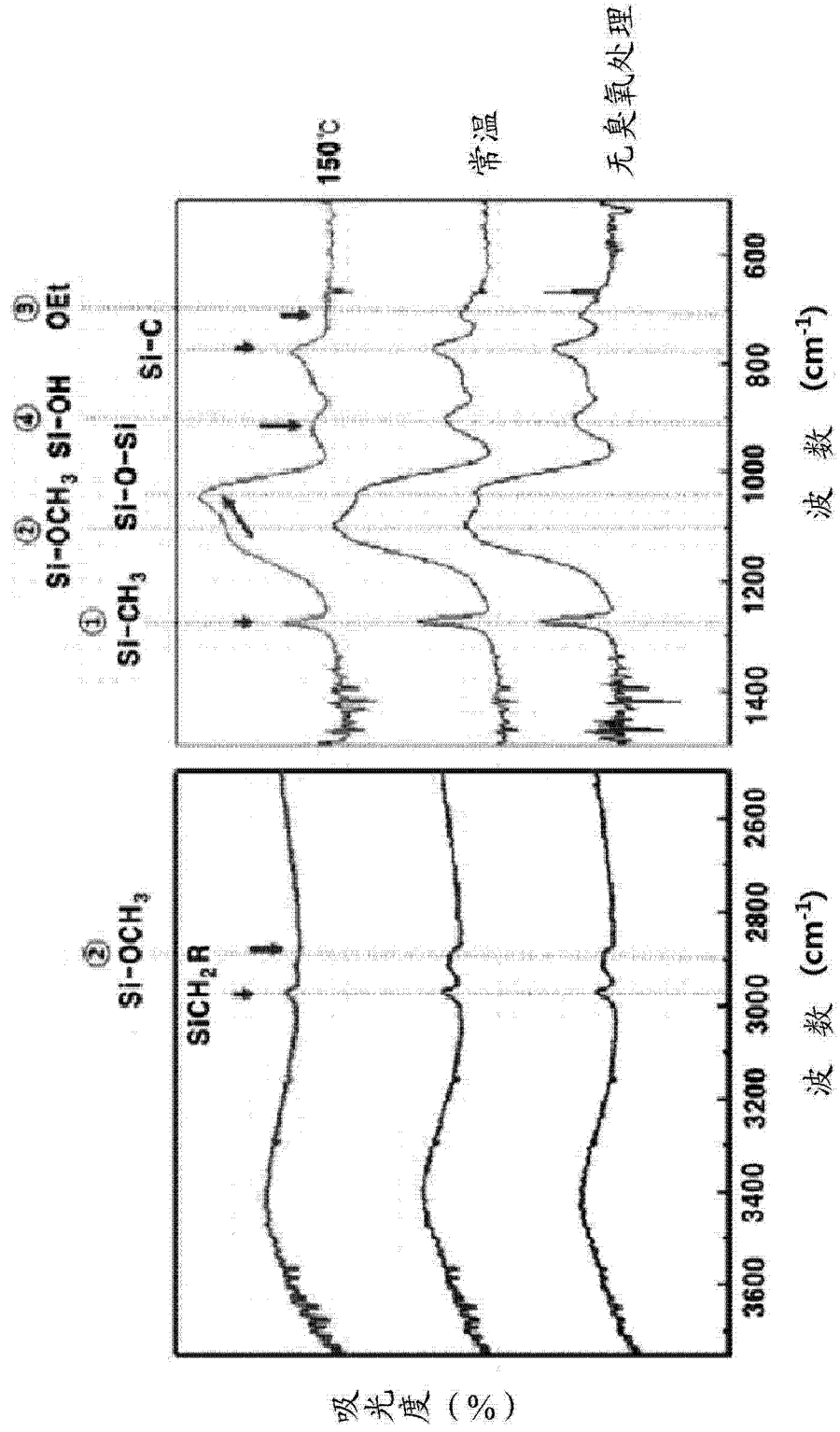

吸光度（%）
波数 (cm-1)
3600
3400
3200
3000
2800
2600
② Si-OCH3
SiCH2R
波数 (cm-1)
1400
1200
1000
800
600
① Si-CH3
② Si-OCH3
Si-O-Si
④ Si-OH
③ OEt
Si-C
150℃
常温
无臭氧处理

图 6a

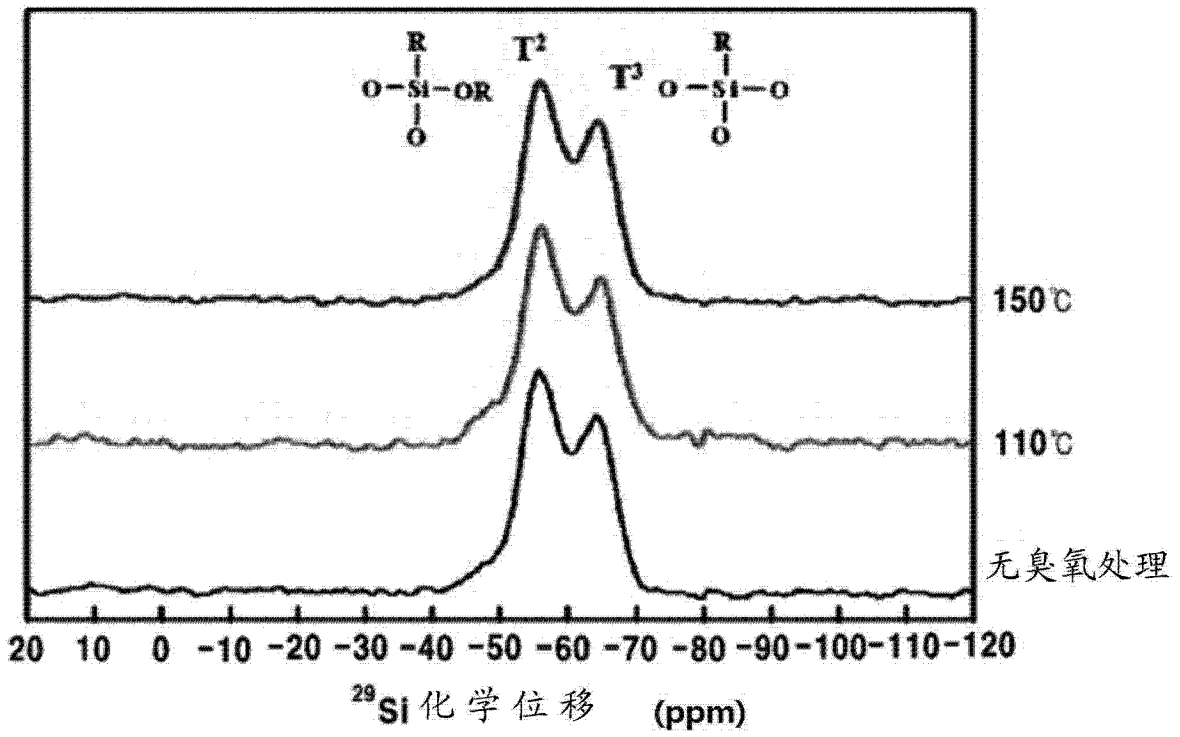

R
O—Si—OR
O
T²
T³
R
O—Si—O
O
150℃
110℃
无臭氧处理
20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 -60 -70 -80 -90 -100 -110 -120
²⁹Si 化学位移 (ppm)

图 6b

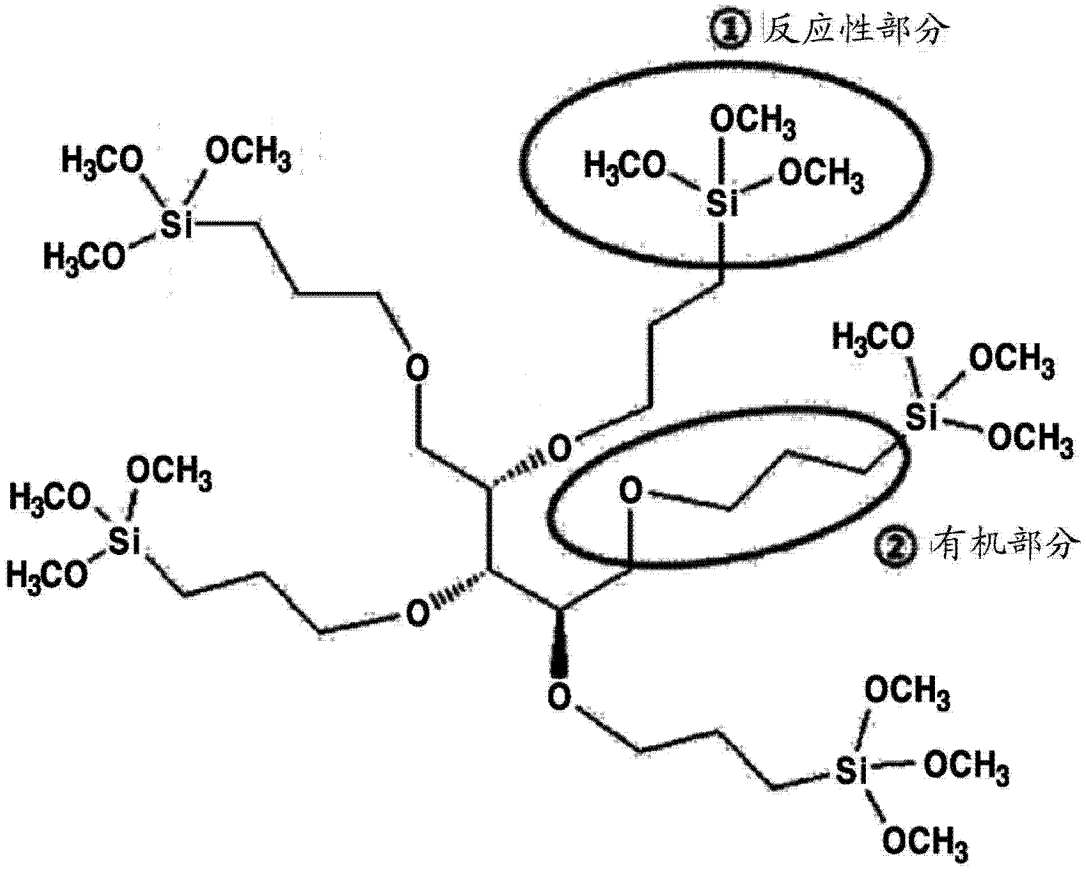


图 7

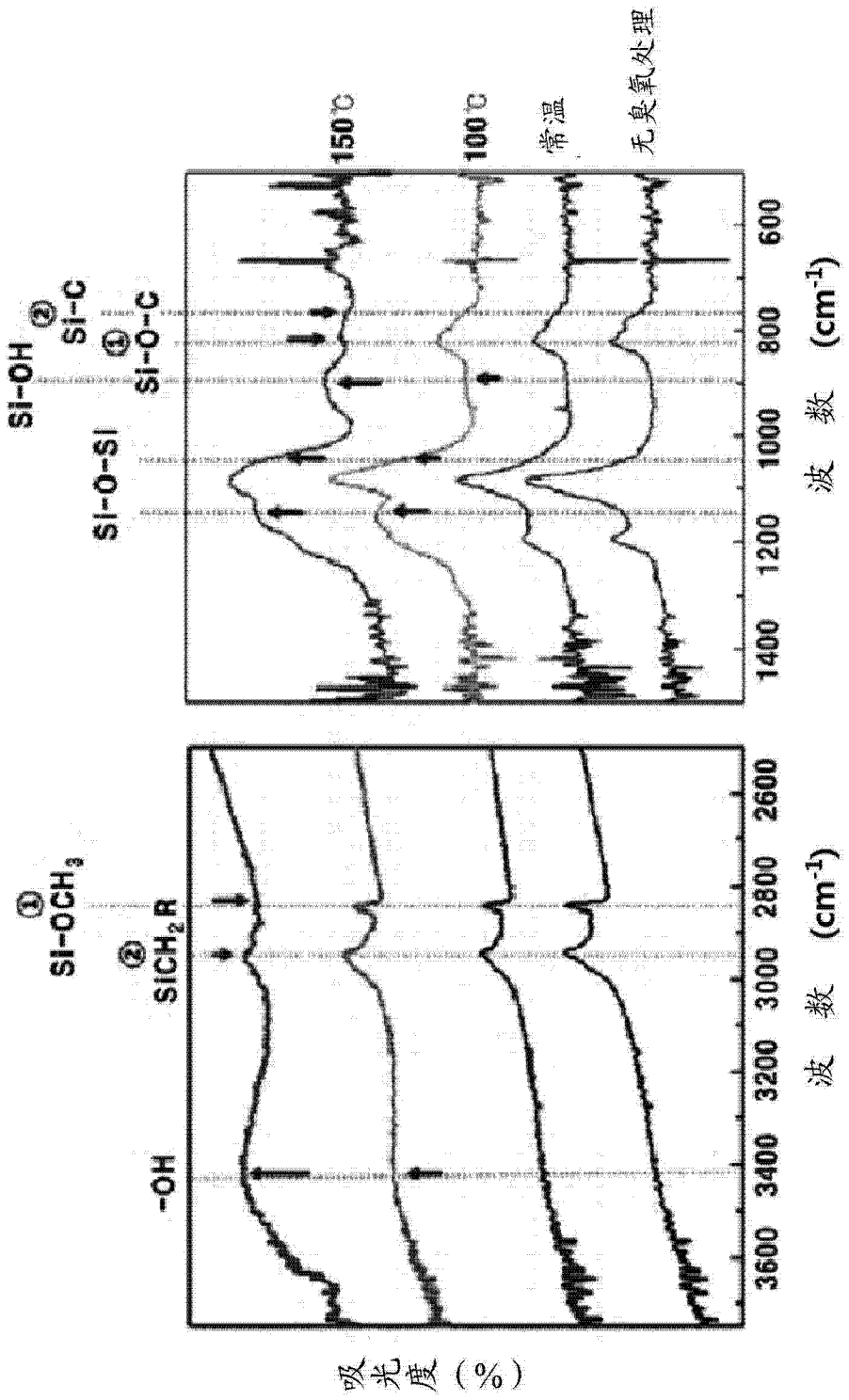

无臭氧处理
常温
100℃
150℃
Si-OH
② Si-C
① Si-O-C
Si-O-Si
波 数 (cm-1)
600
800
1000
1200
1400
① SI-OCH3
② SiCH2R
-OH
3600
3400
3200
3000
2800
2600
波 数 (cm-1)
吸光度（%）

图 8a

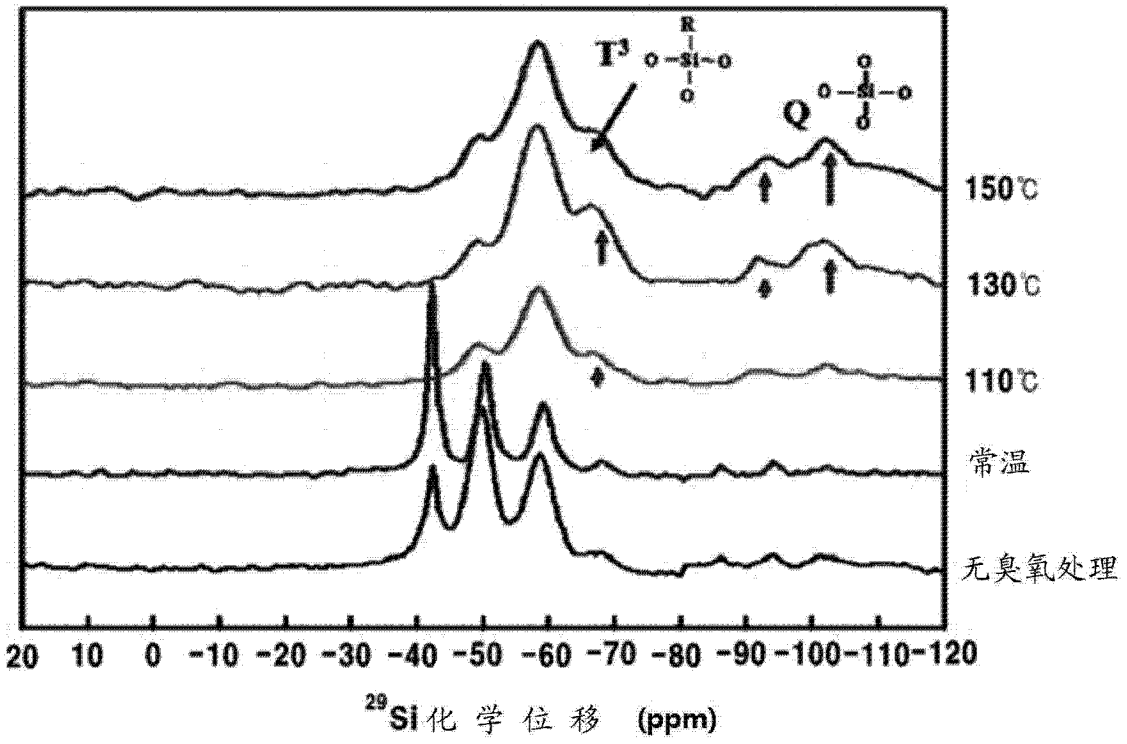

T³
Q
150℃
130℃
110℃
常温
无臭氧处理
20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 -60 -70 -80 -90 -100 -110 -120
²⁹Si化 学 位 移 (ppm)

图 8b

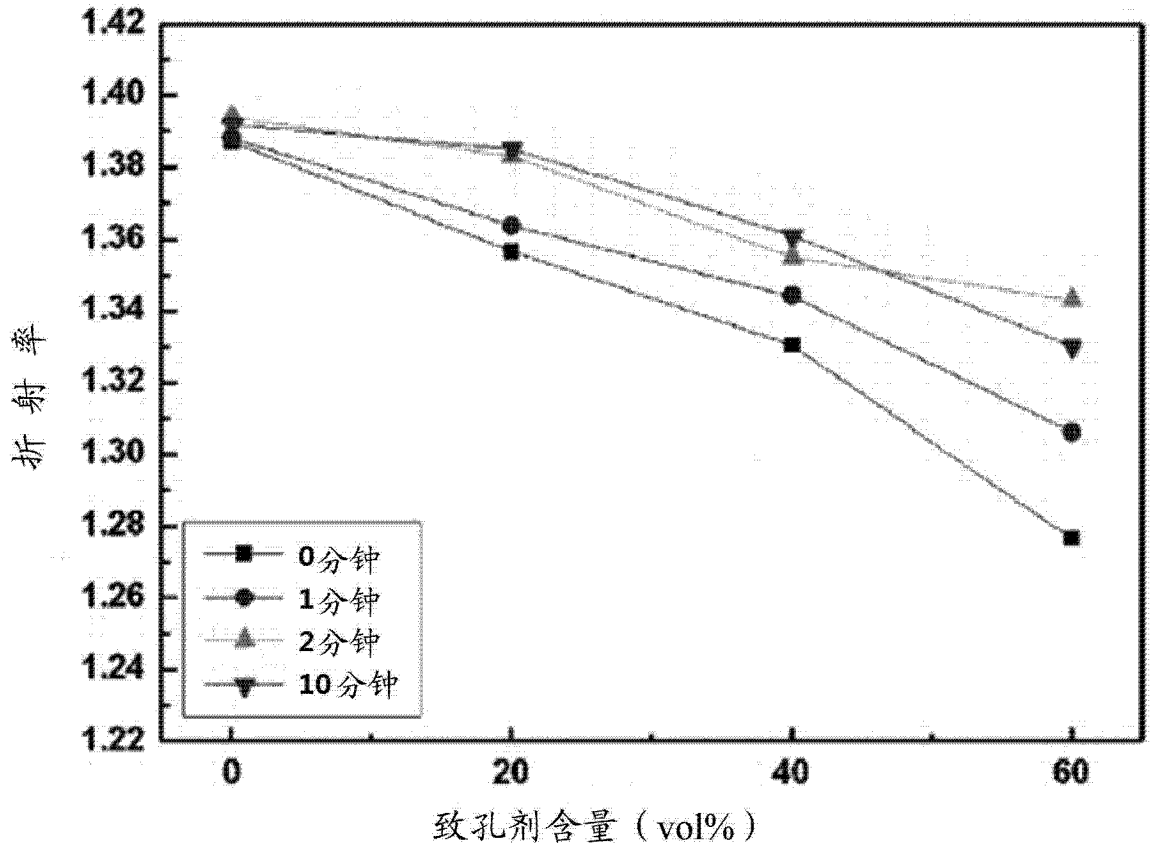

折 射 率
1.42
1.40
1.38
1.36
1.34
1.32
1.30
1.28
1.26
1.24
1.22
0分钟
1分钟
2分钟
10分钟
0
20
40
60
致孔剂含量（vol%）

图 9a

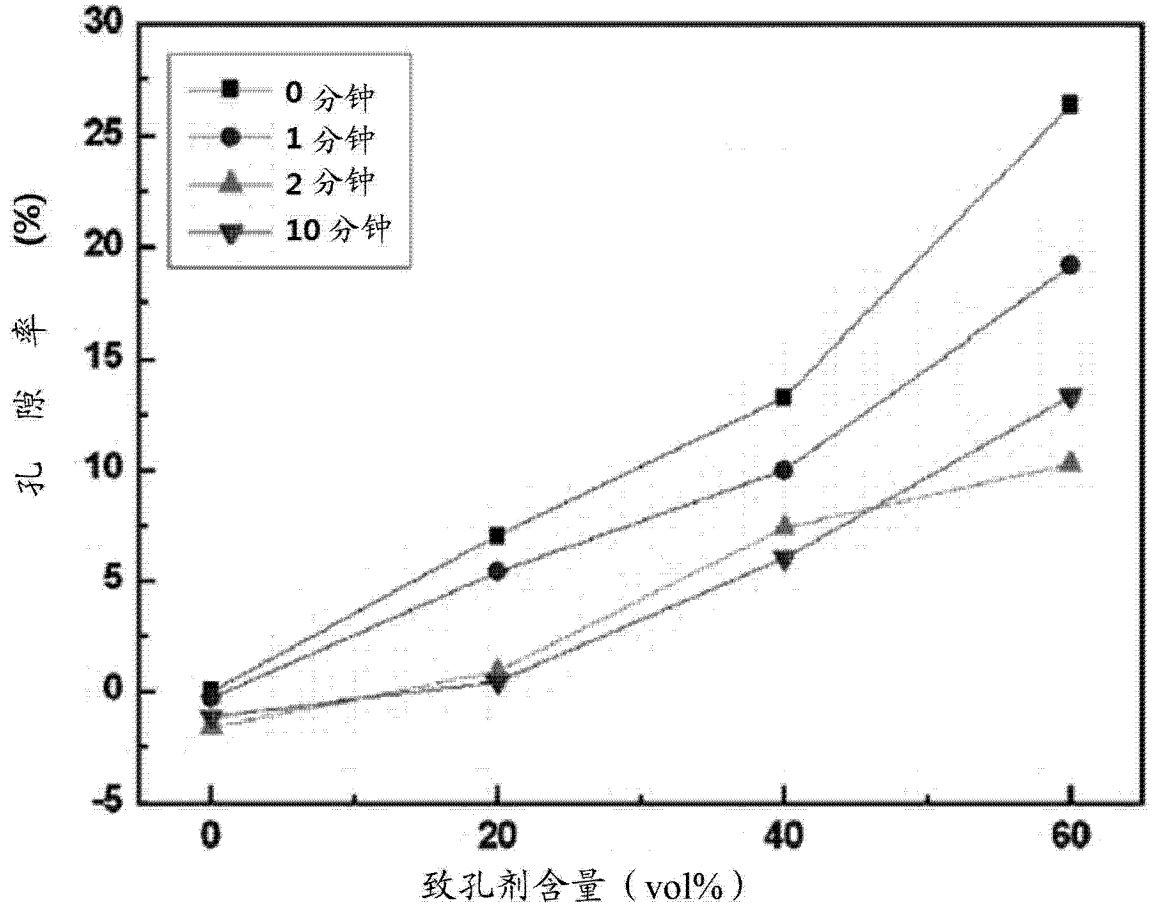


图 9b

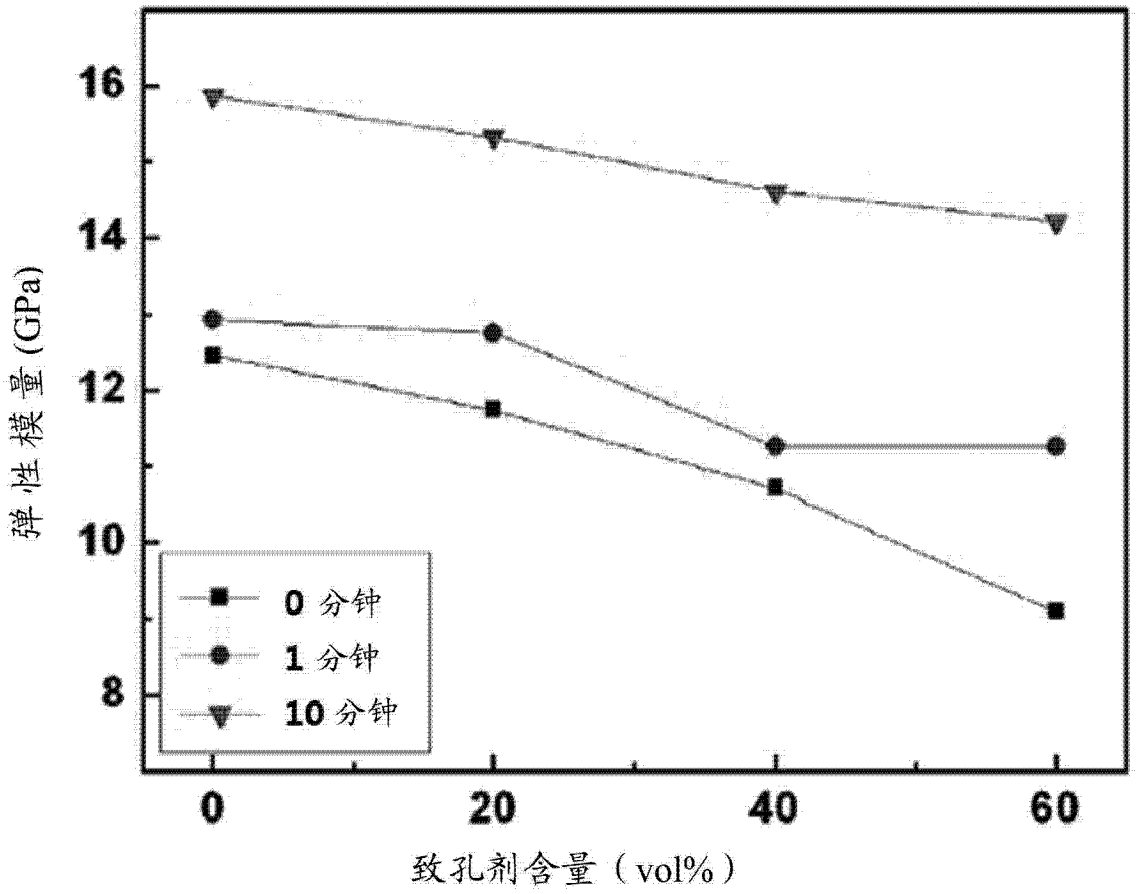


图 10a

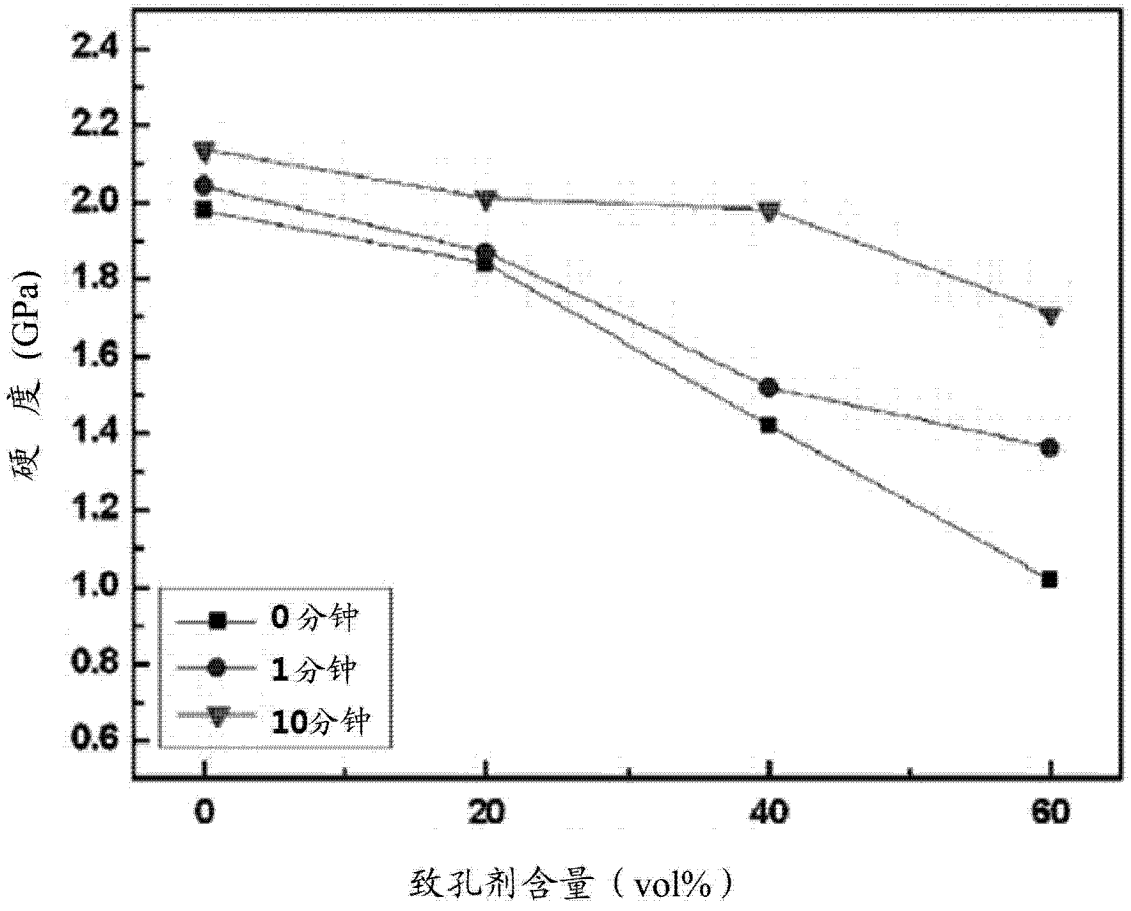

硬 度 (GPa)
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0
20
40
60
0 分钟
1 分钟
10分钟
致孔剂含量（vol%）

图 10b

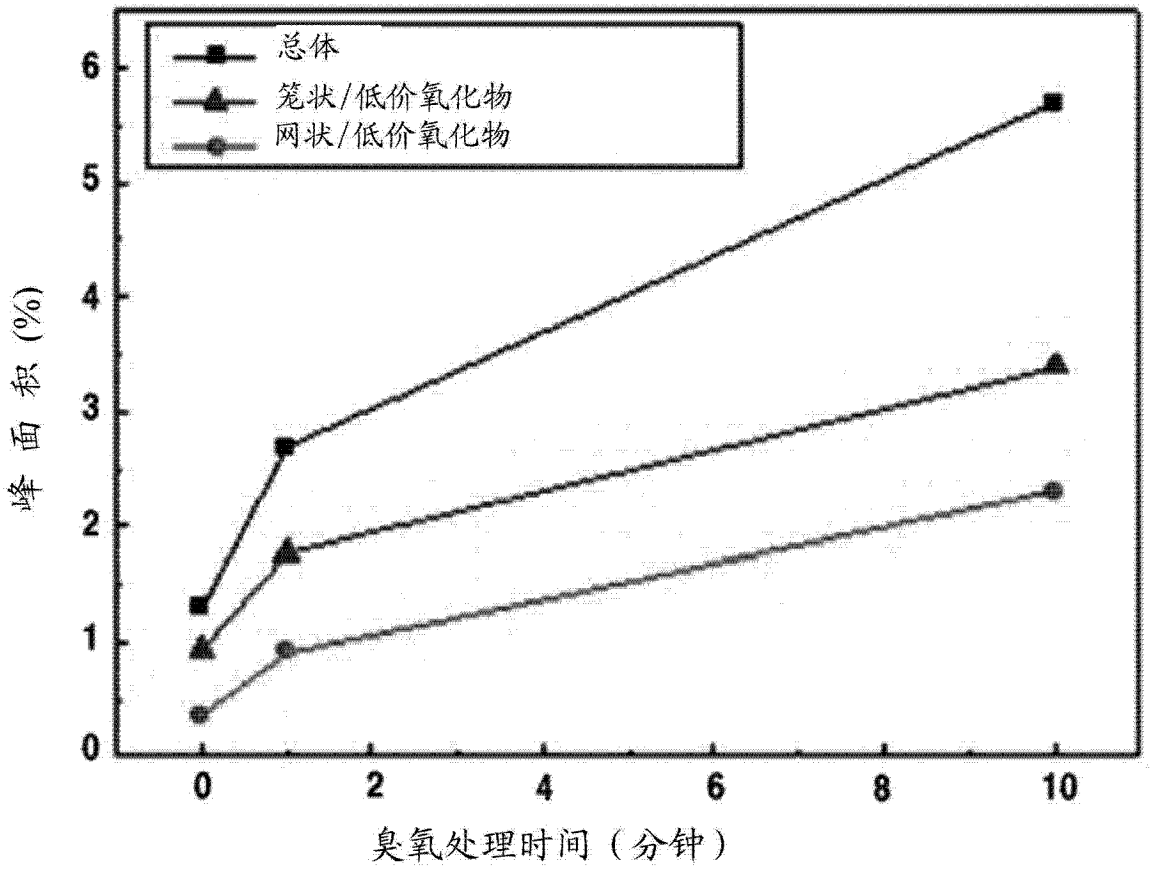


图 11a

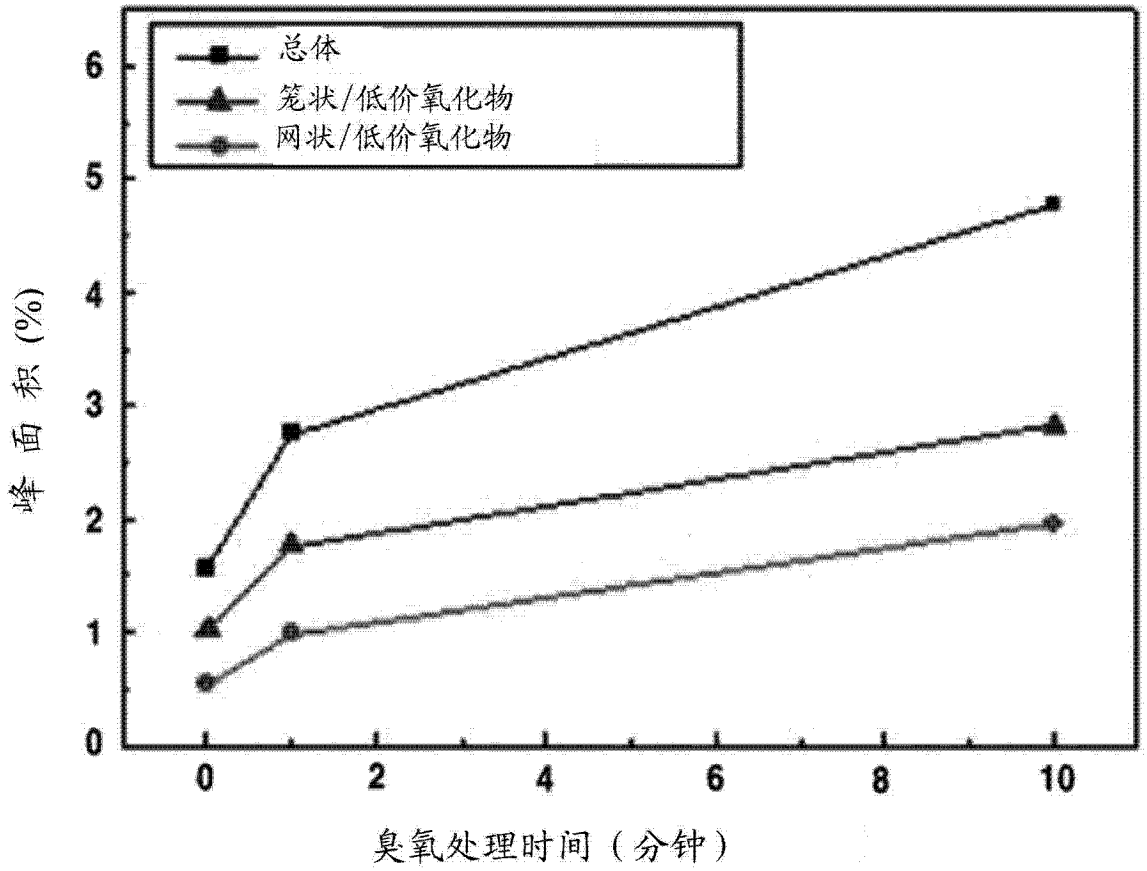


图 11b

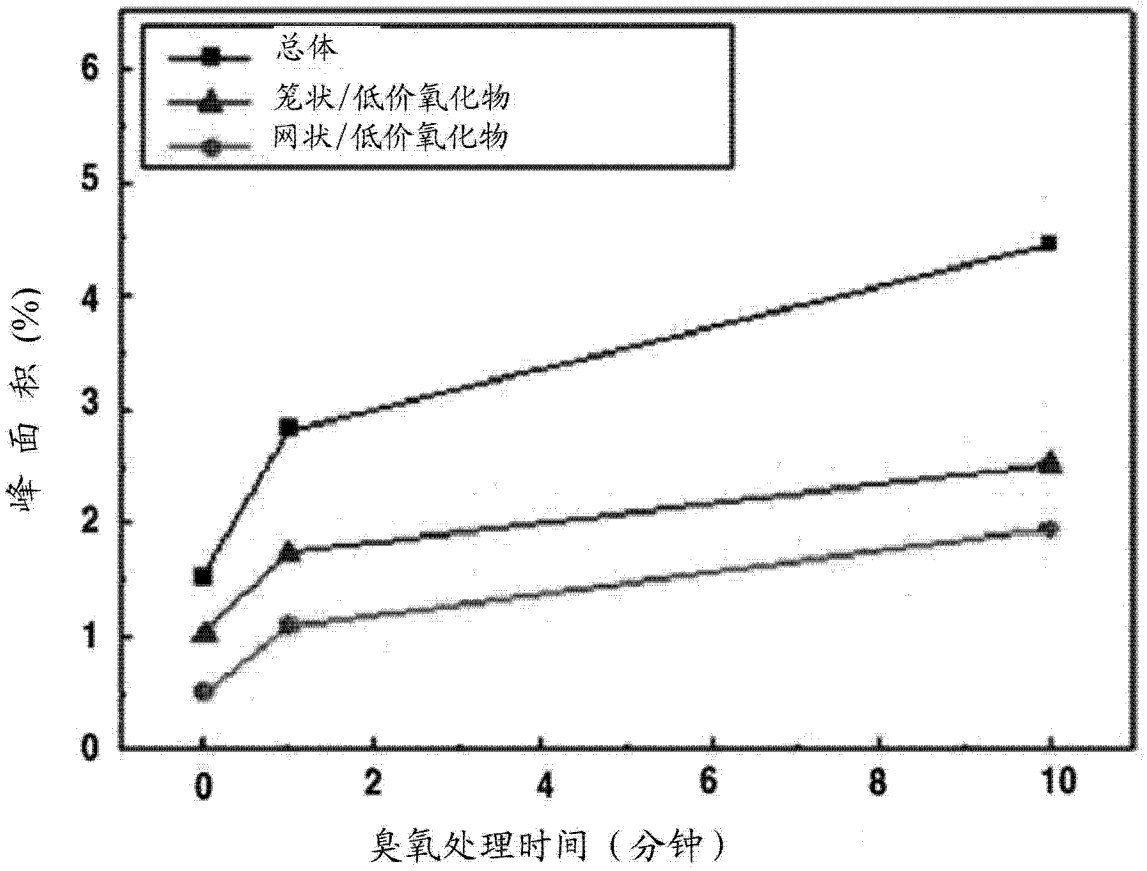


图 11c

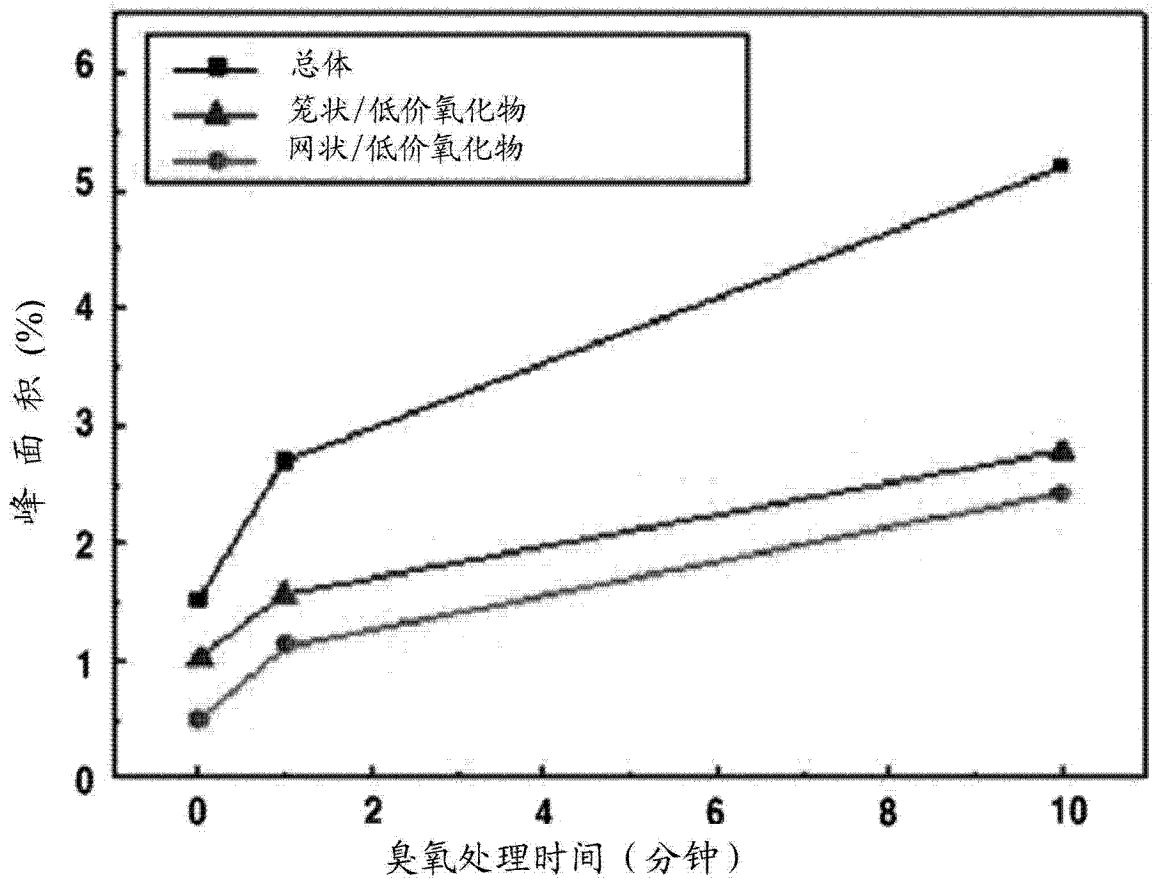


图 11d

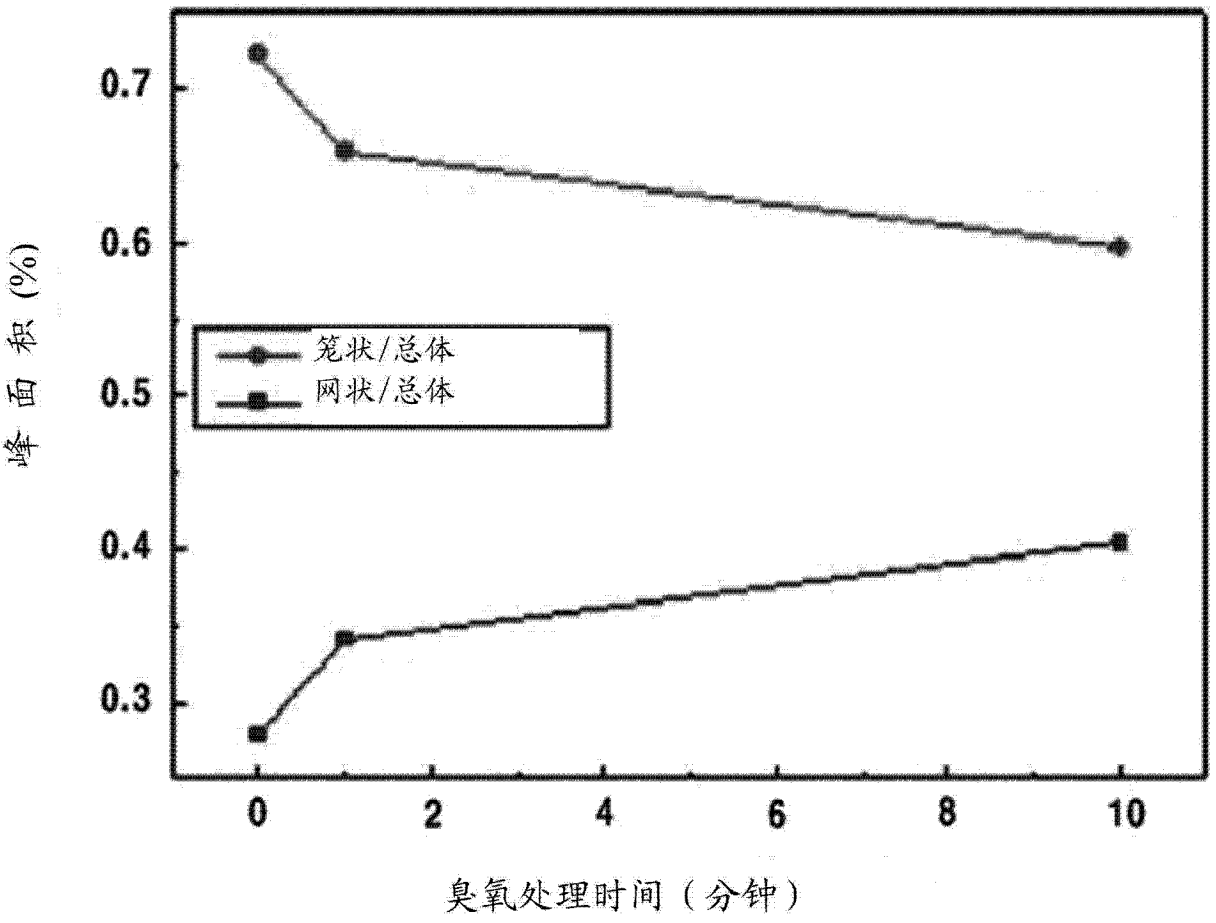


图 12a

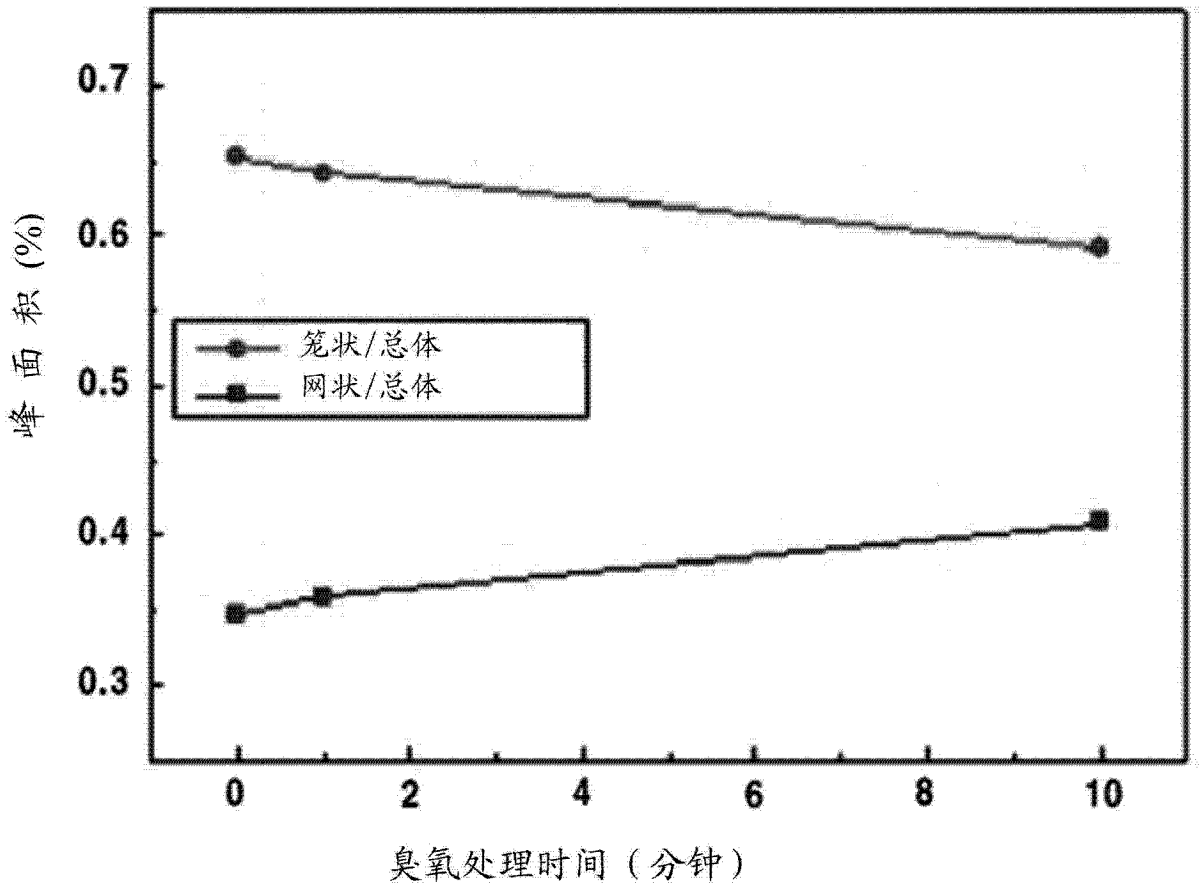


图 12b

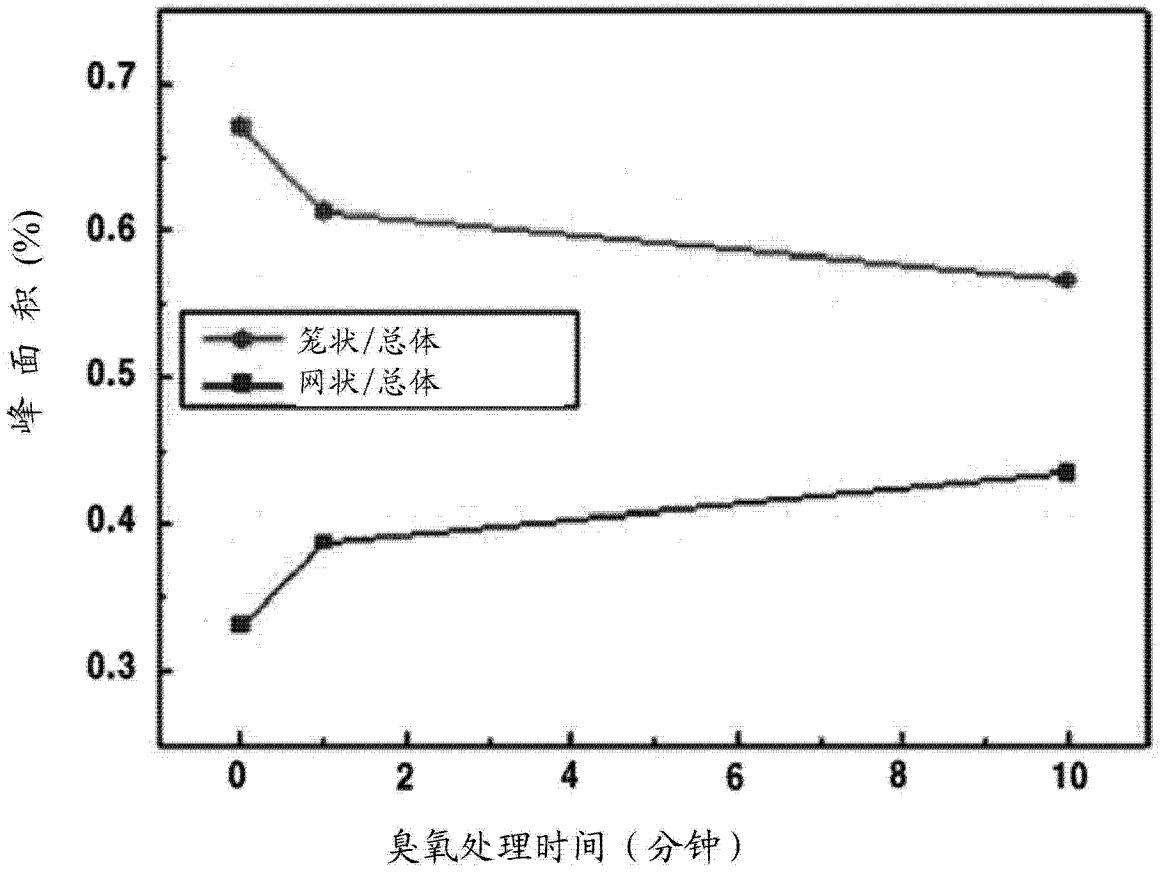


图 12c

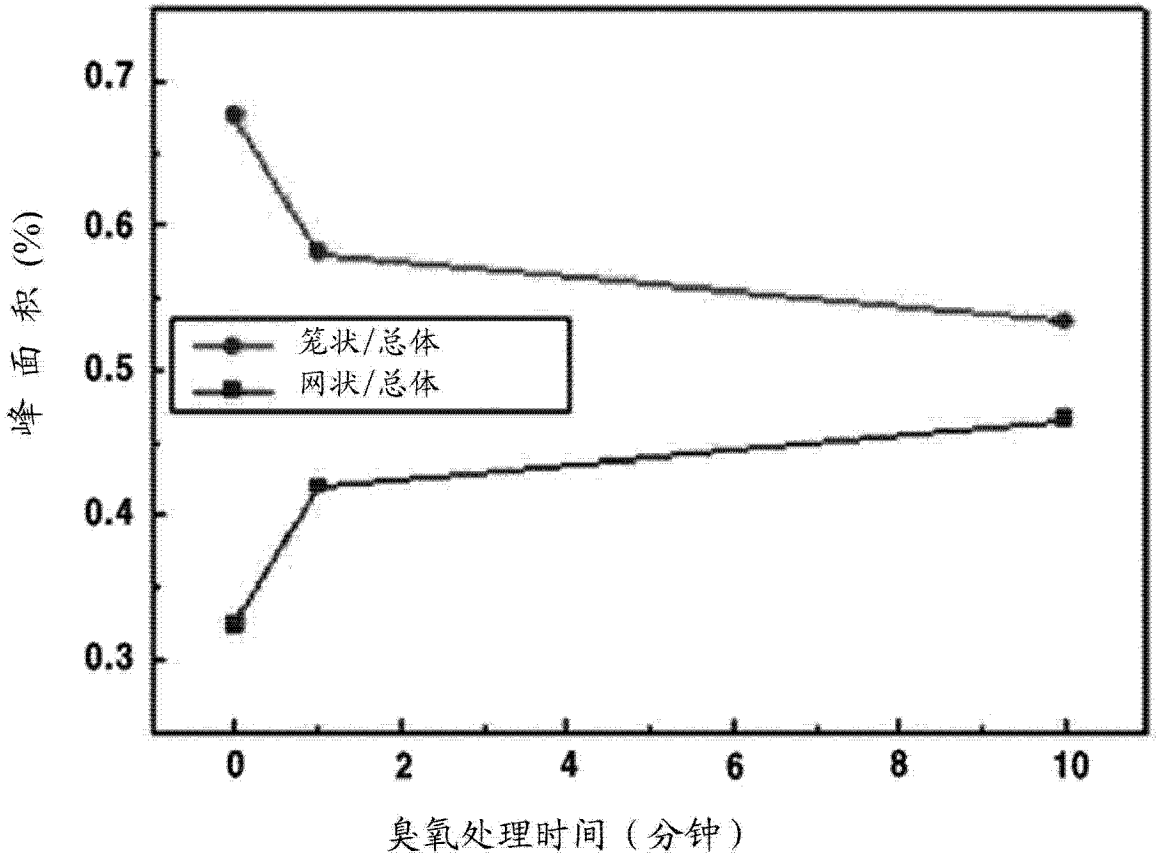


图 12d

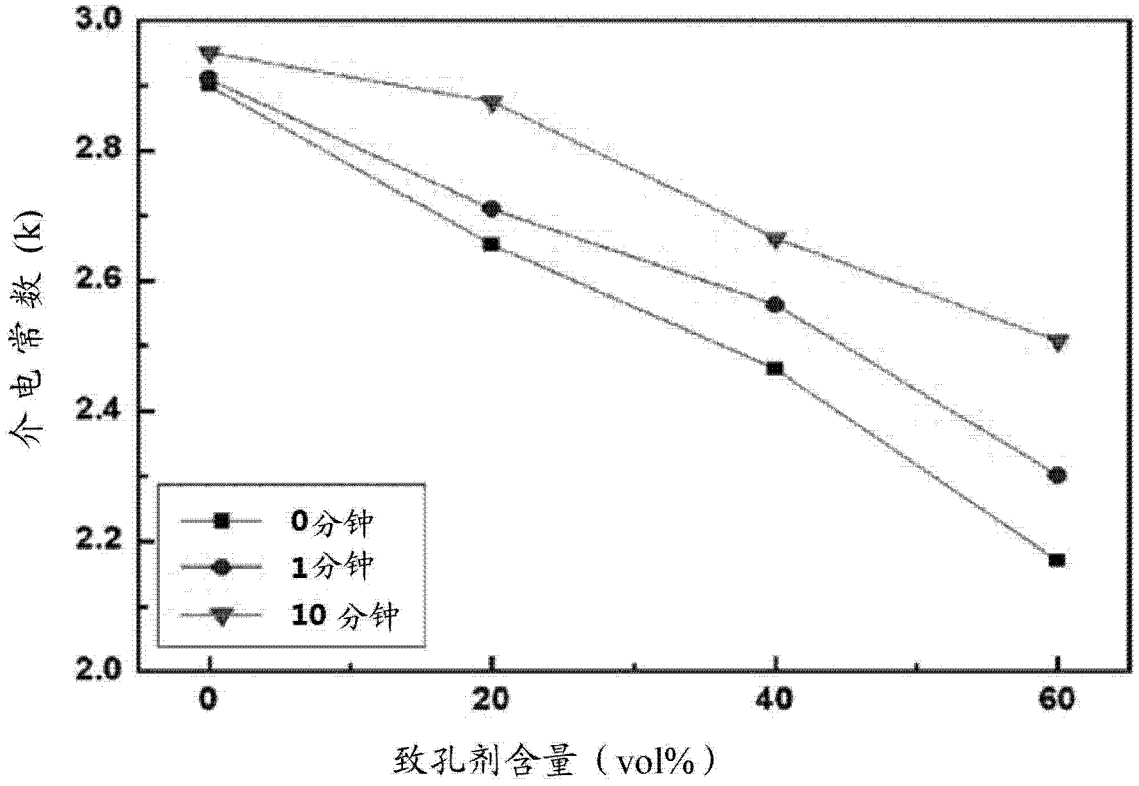


图 13