

發明專利說明書

200415217

(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：92131710

※申請日期：92-11-12

※IPC 分類：C09D183/04

壹、發明名稱：(中文/英文)

沸石溶膠及其製備方法、用以形成多孔薄膜的組成物、多孔薄膜及其形成方法、層間絕緣膜以及半導體元件

ZEOLITE SOL AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, COMPOSITION FOR FORMING POROUS FILM, POROUS FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME, INTERLEVEL INSULATOR FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

貳、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 信越化學工業股份有限公司 / SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
2. 松下電器產業股份有限公司 / MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 金川千尋 / KANAGAWA, CHIHIRO
2. 中村邦夫 / NAKAMURA, KUNIO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 1 號
6-1, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN
2. 日本國大阪府門真市大字門真 1006 番地
1006, OAZA-KADOMA, KADOMA-SHI, OSAKA 571-8501 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 荻原勤 / OGIHARA, TSUTOMU
2. 八木橋不二夫 / YAGIHASHI, FUJIO
3. 中川秀夫 / NAKAGAWA, HIDEO
4. 笹子勝 / SASAGO, MASARU

住居所地址：(中文/英文)

- 1.~2. 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地之 1
28-1, OAZA NISHI-FUKUSHIMA, KUBIKI-MURA, NAKA KUBIKI-GUN,
NIIGATA-KEN, JAPAN
- 3.~4. 日本國大阪府門真市大字門真 1006 番地
1006, OAZA-KADOMA, KADOMA-SHI, OSAKA 571-8501 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

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 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本； 2002.11.13； 特願 2002-329129

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。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關一種沸石溶膠，其可被形成於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異之多孔薄膜；用於形成薄膜之組成物；多孔薄膜及其形成方法；及內側含有此多孔薄膜之半導體元件。

【先前技術】

發明背景

10 於製備半導體積體電路，當電路以較緊密封裝時，互連電容(其係金屬互連間之寄生電容)增加導致互連延遲時間增加，因而阻礙半導體電路性能之促進。互連延遲時間被稱為RC延遲，其係與金屬互連之電阻及互連間之靜電電容之乘積呈比例。降低互連延遲時間需降低金屬互連之電阻或互連電容。

互連金屬及互連電容之電阻降低可防止緻密封裝之半導體元件造成互連延遲，藉此，可實現具降低電力耗損之更細微且更快速之半導體元件。

近年來，於降低金屬互連之電阻之嘗試中，金屬銅互連已比傳統鋁互連更多地使用於半導體元件結構內。但是，單獨使用此結構於性能之促進具限制性，因此，互連電容之降低對於較高性能之半導體係一急切需求。

一種降低互連電容之方法係降低置放於金屬互連間之層間絕緣膜之相對滲透性(介電常數)。作為此一具低相對滲

透性之絕緣膜，已被認為使用多孔薄膜以替代傳統使用之氧化矽膜。因為多孔薄膜係唯一適於層間絕緣膜之具2.0或更少之相對滲透性之實際材料，各種用以形成多孔薄膜之方法已被提出。

5 第一種形成多孔薄膜之方法係如下：含有熱不安定之有機組份之矽氧烷聚合物之先質溶液被合成；然後，先質溶液被塗敷至基材上形成一塗覆膜；且其後，熱處理被施加以使有機組份分解及揮發。結果係於薄膜具形成多數個微孔。

10 第二種用以形成多孔薄膜之方法，已知係以如下進行加工處理：矽石溶膠溶液係藉由塗覆或使用CVD方法塗敷至基材上形成濕凝膠；然後，矽石溶膠接受縮合反應，同時藉由控制溶劑自濕凝膠之蒸發速率而限制體積之降低。

15 第三種用以形成多孔薄膜之方法，已知係使矽石微顆粒溶液塗敷至基材形成塗覆物薄膜，然後，塗覆物薄膜被燒結於矽石微顆粒間形成多數個微孔洞。

20 第四種方法，日本臨時公告第2000-44875號案提議一種用於形成多孔薄膜之組成物，其含有(A)以 $(R^{1'})_mSi(OR^{2'})_{4-m}$ 表示之組份(於通式中， $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 係彼此相同或相異，且每一者表示單價有機基，且m係0至2之整數)；(B)金屬螯合物化合物；及(C)具有聚烯化氧結構之化合物。

但是，此等方法具有如下之個別主要缺點。

於第一種用以形成多孔薄膜之方法，矽氧烷聚合物之先質溶液之合成增加成本。此外，藉由塗覆先質溶液形成

塗覆物薄膜增加保留於塗覆物薄膜內之矽烷醇基之量，其造成排氣現象，表示於其後進行之熱處理方法中蒸發水等，且由於多孔薄膜吸收濕氣而不利於薄膜性質。

於第二種用以形成多孔薄膜之方法，溶劑自濕凝膠蒸發之速率控制需要一種特殊型式之塗覆裝置，其增加成本。此外，大量之矽烷醇保留於微孔洞表面上，其需被矽烷化，因為否則吸水性高且薄膜品質減低。矽烷化使此方法更複雜。於其間濕凝膠藉由CVD方法形成之情況，需要使用特殊型式之CVD裝置，其係不同於一般用於半導體方法之等離子CVD裝置，因此，亦增加成本。

於第三種形成多孔薄膜之方法，矽石微顆粒間形成之微孔洞之直徑(其係藉由整齊勻稱地累積之矽石微顆粒之累積結構而決定)變成非常大。此使其難以將多孔薄膜之相對滲透性定於2或更低。

於第四種方法之情況，三組份(A)、(B)及(C)，(B)之金屬螯合物化合物對於增加組份(A)及(C)之相容性及使塗覆物薄膜厚度於硬化後呈均勻係重要的。但是，其非較佳，因為使製造方法更複雜且增加成本。因此，所欲者係發展一種能使均質溶液於無螯合物組份下形成且塗覆物薄膜於硬化後呈平坦之材料。

相較於傳統上使用之用以形成多孔薄膜之方法，已發現具有中等孔洞尺寸之通道結構(具2 nm至50 nm直徑之微孔洞)之多孔膜可以如下所述形成：矽酸鋁、矽石等被縮合，同時使用自表面活性劑製得之膠束作為模具形成此結

構，然後，表面活性劑組份藉由燒結或溶劑萃取而移除。
例如，Inagaki等人提議使聚矽酸鹽於水中反應，同時使用
表面活性劑作為模具之方法(J. Chem. Soc. Chem. Commun.,
第680頁，1993)。再者，日本專利臨時公告第9-194298號案
5 揭示四烷氧基矽烷於酸性條件之水中反應，同時使用表面
活性劑作為模具，且被塗敷至基材上形成具1至2 nm直徑之
微孔洞之矽石多孔薄膜。

但是，此等方法具有如下之問題。於前者之方法，粉
末狀之多孔膜可輕易形成，但其不能於用於製造半導體元
10 件之基材上以薄膜形成多孔薄膜。於後者之方法，多孔薄
膜可形成薄膜，但其不能控制微孔洞之位向，且亦不能於
廣泛區域形成均一薄膜。

日本專利臨時公告第2001-130911號案揭示一種藉由
使用烷氧化矽之酸水解縮合物及表面活性劑之混合物且於
15 使混合物調整至pH3或更低以進行安定化之後形成矽石中
等孔性薄膜之方法。

但是，於此方法中，溶質濃度之限制亦使其難以適當
控制塗覆物薄膜之厚度，因此，使其難以應用於實際之半
導體製造方法。當此溶液以水稀釋時，塗覆物薄膜之厚度
20 變成可控制，但矽石組份之聚縮合反應速率增加損失塗覆
物溶液之安定性。

另一方面，使用沸石作為氧化矽薄膜已被嘗試。例如，
於Adv. Mater., 2001, 13, 編號10, 5月17日，第746頁，沸石薄
膜藉由使四丙基銨氫氧化物、四乙氧基矽烷及水塗覆至矽

晶圓上且使其於密封容器內加工處理而製得。某些其它方法已被提出。例如，依據AICHJ., 42, 3020, (1996)，籽結晶係於高壓釜內被塗覆於支撐膜上，且稀的水凝膠溶液被使用僅進行結晶生長。依據J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1990, 5 第755頁，乾燥凝膠藉由乙二胺、三乙基胺及水之混合蒸氣變成沸石。

但是，此等方法於諸如高壓釜之密封容器內形成沸石薄膜，且未被實際使用於半導體元件之製造方法。

另一方面，日本專利公告第2001-115029及2001-203197 10 號案顯示具優異介電性質之塗覆溶液藉由矽烷化合物之水解及縮合而製得。因為認為對於實際半導體製造方法彈性係數需為5 GPa或更高，此等發明不被認為具有令人滿意之機械強度。

如前所述，傳統多孔薄膜具有其間薄膜一致性低且厚度不能適當控制之問題，因此，難以自使用沸石之材料製造塗覆物膜。因此，當使用傳統沸石溶膠之多孔薄膜被積體化於半導體元件之多層互連內作為絕緣膜時，多孔薄膜難以被薄化，薄膜一致性低，且膜厚度不能適當控制。此等問題減低半導體元件製造之產率且使製造本身變困難。 15 再者，具低機械強度之多孔薄膜不利於半導體元件之信賴度，即使其可被用於製造半導體。 20

【發明內容】

發明概要

本發明具有提供一種可被形成多孔薄膜之沸石溶膠，

此薄膜可藉由一般半導體處理中使用之方法薄化至所欲厚度，其於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度優異，且易於薄化；用以形成薄膜之組成物；多孔薄膜與其形成方法之目的。本發明具有提供其內含有多孔薄膜之高性能及高可信賴性之半導體元件之另一目的。

因致力於發展用以形成前述多孔薄膜之塗覆溶液之熱心研究，本發明之發明人已達成一種用以製造一種添加劑之方法，藉此，完成本發明。此添加劑可藉由添加於特定條件製得之沸石溶膠至用以形成多孔薄膜之組成物，改良含有傳統矽石作為主要組份之用以形成多孔薄膜之組成物之機械強度及介電性質，最高達可應用於半導體製造方法之物理性質之程度。

沸石係結晶多孔性矽酸鋁之一般用辭。此結晶不僅含有多數個具0.4至0.8 nm左右之直徑之孔洞，而且因其結晶結構而具有格外高之機械強度。已知高矽石之沸石係疏水性，且其介電常數被假定係1.5至1.7或依據分子軌道方法。具此一介電常數之高矽石沸石係適於半導體之層間絕緣膜。

可藉由本發明製得之沸石溶膠具有3至15 nm直徑之微顆粒，且因為此等微顆粒，結晶結構比具有不少於數百nm之顆粒直徑及具有長距離規則之沸石更弱。但是，當沸石溶膠被添加至傳統上已被使用之用於形成多孔薄膜之組成物時，沸石係藉由形成多孔薄膜期間之熱處理於塗覆物膜內部產生結晶。此提供多孔薄膜具有如沸石顆粒般之優異

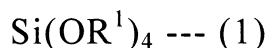
機械特性及介電性質。

於已知之製造沸石溶膠之方法中，矽烷之水解及聚合係藉由結構導引劑之鹼性質促進 (R. F. Loboreal., Phenomena and Molecular Recognition in Chem., 98, 21, 47 (1995); S. L. Burkett, M. E. Davis, J. Phys. Chem., 98, 4647 (1994); S. L. Burkett, M. E. Davis, Chem., Mater., 7, 1453 (1995); 及 M. E. Davis, S. L. Burkett, Zeolite, 12, 33 (1995))。於本發明，不同於結構導引劑之鹼性化合物可為添加作為水解催化劑，以製造即使於細微顆粒形式亦為安定之沸石溶膠。

一般，沸石係於200°C或更高時藉由使用矽石源、氧化鋁源、鹼金屬氫氧化物及水，且藉由高反應性之非晶型水凝膠而合成。自此等傳統源料及方法製得之沸石含有太多雜質而無法被用於半導體元件。因此，需製造不含有諸如金屬及鹵素之雜質的純沸石。例如，已知諸如J. Chem. Soc. Chem. Comm., 2000, 2333及J. Am. Chem. Soc., 122, 3530 (2000)中之已知方法。但是，此等方法係欲製造沸石微結晶，且幾乎不適於半導體製造方法。

另一方面，依據J. Phys. Chem., 98, 4647 (1994), Chem. Mater., 7, 920 (1995)及Chem. Mater., 7, 1453 (1995)，研究高矽石沸石之反應機構之方法被呈現。此等方法具有藉由於100°C或更高之反應溫度時最後製造沸石顆粒而研究顆粒形成機械之目的，其不被認為係用以製造5 nm或更小之微顆粒之方法。

因此，本發明提供一種製造具3至15 nm之較佳顆粒直徑之沸石溶膠之方法，包含步驟：於結構導引劑及鹼性催化劑存在中水解以下列通式(1)表示之矽烷化合物：



- 5 (其中， R^1 表示直鏈或支化之具1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^1 時， R^1 可為獨立且彼此係相同或相異)；及於較佳不多於75°C，更佳係30°C至75°C，且更佳係50°C至75°C，之溫度加熱此矽烷化合物。

用以形成本發明多孔薄膜之組成物含有上述沸石溶
10 膠。再者，用以形成本發明多孔薄膜之組成物包含上述沸石溶膠及含有含矽化合物之組成物。此達成一種用以形成多孔薄膜之組成物，其可被形成可藉由一般半導體方法中使用之方法變薄至所欲厚度之多孔薄膜，其於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異，且可輕易被薄化。

15 於製造沸石溶膠及含有含矽化合物之組成物之混合物，沸石溶膠較佳可於其濕條件中與含有含矽化合物之組成物混合。此條件避免沸石溶膠於混合期間產生二次凝聚。

含矽之組成物較佳可為藉由水解及縮合至少一種矽化合物而製得之矽化合物聚合物。此能使具所欲厚度，於介
20 電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異，且可輕易被薄化之多孔薄膜自含有沸石溶膠及含有含矽化合物之組成物之混合物之用以形成多孔薄膜之組成物形成。

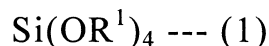
沸石溶膠較佳可為每重量份之矽烷化合物聚合物時係0.0001至約30重量份。此比例能使沸石溶膠均勻分散於含

有矽烷化合物聚合物之溶液內。

- 本發明之多孔薄膜係藉由使用前述之含有沸石溶膠之用以形成多孔薄膜之組成物製得。此可形成具有所欲厚度，於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異，
- 5 且可輕易被薄化之多孔薄膜。

本發明之絕緣膜係藉由使用前述之含有沸石溶膠之用於形成多孔薄膜之組成物製得。此能形成可具有所欲厚度以便應用於半導體製造方法，於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異，且可輕易被薄化之多孔薄膜。

- 10 本發明之半導體元件係於內部含有多孔薄膜，此多孔薄膜係藉由使用具3至15 nm之較佳平均顆粒直徑之沸石溶膠，且於結構導引劑及鹼性催化劑存在中縮合以通式(1)表示之矽烷化合物：



- 15 (其中， R^1 表示直鏈或支化之具1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^1 時， R^1 可為獨立且彼此係相同或相異)；然後於75°C或更少之溫度加熱此矽烷化合物而製得。更特別地，前述之多孔薄膜被作為多層互連之絕緣膜。

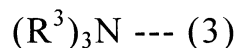
- 結構導引劑較佳可為以通式(2)表示之有機氫氧化季
- 20 銨：



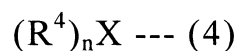
其中， R^2 表示直鏈或支化之具1至5個碳之烷基，且可為獨立且彼此相同或相異。

鹼性催化劑較佳可為以通式(3)或通式(4)表示之化合

物：



其中， R^3 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之
 烷基或芳基，且可為獨立及彼此相同或相異，且烷基或芳
 5 基內所含之氫原子可以羥基或胺基取代；或



其中， R^4 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之
 烷基或芳基，或以通式(3)表示之單價化合物，且可為獨立
 及彼此相同或相異，且烷基或芳基內所含之氫原子可以羥
 10 基或胺基取代，且n表示0至3之整數，且X表示n價之雜環化
 合物。

此實現一種含有具高的膜一致性、低介電常數及對於
 半導體元件之製造足以作為多層互連之絕緣膜之機械強度
 之多孔薄膜之半導體元件。多孔薄膜厚度之適當控制促進
 15 半導體之製造。因為含沸石之薄膜係具低介電常數之絕緣
 膜，多層互連周圍之寄生電容被降低，因此，達成高速率
 及低電力之半導體元件操作。

於本發明之半導體元件，多孔薄膜較佳可以多層互連
 內之相同層存在於金屬互連間之絕緣膜，或垂直堆疊之金
 20 屬互連層間之層間絕緣膜內。此配置可達成高性能及高可
 信賴度之半導體元件。

添加藉由本發明方法製得之沸石溶膠至用以形成多孔
 薄膜之組成物能使具有適當控制厚度之多孔薄膜被輕易被
 形成。此多孔薄膜係格外有用，特別是作為半導體積體電

路之互連之層間絕緣膜，因為其具有低介電常數及優異黏度性、膜一致性及機械強度之特徵。

使用已添加藉由本發明方法製得之沸石溶膠之多孔薄膜能製造高信賴度、高速率及尺寸降低之半導體元件。

- 5 此外，使用自本發明組成物製成之多孔薄膜作為多層互連之絕緣膜可達成高性能及高可信賴度之半導體元件。

圖式簡單說明

第1圖係本發明之半導體元件之整體截面圖。

【實施方式】

- 10 較佳實施例之詳細說明

用於本發明之矽烷化合物係以通式(1)表示。以通式(1)表示之矽烷化合物可於結構導引劑及鹼性催化劑存在中水解，然後，接受熱處理以製成沸石溶膠。

在此， R^1 可特別包含甲基、乙基、丙基及丁基。

- 15 較佳被用於本發明之矽烷化合物可不受限地包含四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四異丁氧基矽烷、三乙氧基甲氧基矽烷、三丙氧基甲氧基矽烷、三丁氧基甲氧基矽烷、三甲氧基乙氧基矽烷、三甲氧基丙氧基矽烷及三甲氧基丁氧基矽烷。

- 20 於本發明方法中，此等矽烷化合物可單獨或混合其二或更多而使用。

用於本發明之結構導引劑已知係於決定沸石之結晶型式扮演重要角度。

較佳係使用以通式(2)表示之有機氫氧化季胺作為結構

導引劑：



其中， R^2 表示直鏈或支化之具1至5個碳之烷基，且可為獨立且彼此相同或相異。

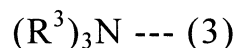
- 5 在此，特別地， R^2 可不受限地包含甲基、乙基、丙基及丁基。

結構導引劑可不受限地包含四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、四丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物、三乙基甲基銨氫氧化物、三丙基甲基銨氫氧化物及三丁基
10 甲基銨氫氧化物。

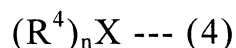
於製造本發明沸石溶膠之方法中，結構導引劑係藉由與矽烷化合物混合而使用。欲被添加之結構導引劑之量以莫耳比例計較佳係以通式(1)表示之矽烷化合物莫耳量之0.1至20倍，且更佳係0.5至10倍。

- 15 本發明之鹼性催化劑用以促進矽烷化合物之水解及縮合。

所用之鹼性催化劑可為以通式(3)或通式(4)表示之化合物：



- 20 其中， R^3 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之烷基或芳基，且可為獨立及彼此相同或相異，且烷基或芳基內所含之氫原子可以羥基或胺基取代；或



其中， R^4 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之

烷基或芳基，或以通式(3)表示之單價化合物，且可為獨立及彼此相同或相異，且烷基或芳基內所含之氮原子可以羥基或胺基取代，且n表示0至3之整數，且X表示含氮原子之n價雜環化合物。

- 5 於通式(3)， R^3 特別地係不受限地包含氮原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、環己基、苯基及甲苯基。

- 10 以通式(3)表示之鹼性催化劑可包含氮、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、十二烷基胺、十八烷基胺、異丙基胺、第三丁基胺、乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、六伸甲基二胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基辛基胺、三乙醇胺、環己基胺、苯胺、
15 N-甲基苯胺、二苯基胺及甲苯胺。

- 於通式(4)， R^4 可包含氮原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、環己基、苯基、甲苯基、胺基、甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基、十二烷基胺基、
20 十八烷基胺基、異丙基胺基、第三丁基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二異丙基胺基、二丁基胺基、N,N-二甲基辛基胺基、環己基胺基及二苯基胺基。

X可不受限地包含吡咯烷、哌啶、嗎啉、吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪及三嗪。

以通式(4)表示之鹼性催化劑可不受限地包含吡咯烷、
哌啶、嗎啉、吡啶、皮考啉、苯基吡啶、N,N-二甲基胺基
吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪及三嗪。

最重要，用於本發明方法之鹼性催化劑較佳可包含
5 氮、甲胺、乙胺、丙胺、異丙胺、吡咯烷、哌啶、嗎啉及
吡啶。

於本發明方法中，鹼性催化劑可單獨或藉由混合其二
或更多而使用。

鹼性催化劑可藉由與以通式(1)表示之矽烷化合物及以
10 通式(2)表示之結構導引劑混合而使用。於此情況，欲被添
加之鹼性催化劑之量較佳係以通式(1)表示之矽烷化合物之
莫耳量之0.01至20倍且更佳係0.05至10倍之莫耳量。

於製造本發明沸石溶膠之方法，當沸石溶膠藉由水解
及聚合以通式(1)表示之矽烷化合物而製得時，除矽烷化合
15 物、結構導引劑及鹼性催化劑外，水另被添加以供水解反
應。被添加之水量較佳可為矽烷化合物重量之0.1至100
倍，且更佳係0.5至20倍。

於其間以通式(1)表示之矽烷化合物被水解及縮合以製
造沸石溶膠之情況，除水外，可另含有諸如醇之溶劑。醇
20 可包含甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、丙二醇單甲基醚、丙
二醇單丙基醚、丙二醇單丙基醚乙酸酯、乳酸乙酯及環己
酮。欲被添加之溶劑的量以重量計較佳係矽烷化合物之0.1
至100倍，且更佳係0.5至2倍。

水解時間可為1至100小時，且較佳係10至70小時，且

溫度可為0至50℃，且較佳係15至30℃。

水解反應後之熱處理可於30℃或更高之溫度實施，且較佳係於不少於50℃且不多於75℃之溫度。熱處理時間係1至100小時，且較佳係10至70小時。當水解反應後之熱處理時間太短時，難以造成自凝聚矽離子轉移成沸石微結晶，其不被預期改良用以形成多孔薄膜之組成物之物理性質。另一方面，當熱處理溫度多於75℃時，沸石結晶會長成大於15 nm。當被添加至用以形成多孔薄膜之組成物時，如此大之結晶不會造成顆粒彼此熔合及結晶，因此，使整個薄膜均勻地結晶之能力變弱。

因而製得之沸石溶膠係具有3至15 nm平均顆粒直徑之微顆粒，但具有格外高之機械強度，因其具有與具有15 nm或更大之顆粒直徑之沸石相同之結晶結構。此外，此等顆粒形成均質之微孔性結晶結構，其提供優異之機械強度，即使高速率之孔洞分佈於整個形成之薄膜。由於其固有之疏水特性造成之沸石多孔性及低相對滲透性之結合使其能獲得具有可應用於半導體製造方法之介電性質之多孔薄膜。

相反地，於可購得之由矽石氣溶膠製得之矽石溶膠或藉由烷氧基矽烷之鹼性水解或水玻璃之去離子化製得之濕膠體矽石之情況，不僅機械強度低，而且顆粒本身不具有微孔洞，因為矽石之微結構係非晶性之故。此等非晶型矽石係不同於藉由本發明方法製得之結晶性沸石溶膠。因此，由非晶性矽石氣溶膠製得之塗覆物膜於機械強度及介

電常數皆低。

藉由本發明方法製得之沸石溶膠可於分散於諸如水或醇之反應溶劑內之情況。將此添加至傳統已知之用以形成多孔薄膜之含矽組成物可產生具所欲強度及適於半導體之層間絕緣膜之介電常數之多孔薄膜。

但是，若致力於藉由自分散於製得之反應溶劑內之沸石溶膠移除溶劑而獲得沸石，此會造成沸石溶膠之二次凝聚，且發展大顆粒。若被添加至傳統之用以形成多孔薄膜之組成物，不僅完成之多孔薄膜之表面不均勻，而且不能獲得所欲之介電常數及機械性質。為避免此等情況，沸石微顆粒於濕條件中接受濃度調整，且與含有含矽化合物之用以形成多孔薄膜之傳統組成物混合，以獲得所欲之用以形成多孔薄膜之組成物。

於此，含有含矽化合物之用以形成多孔薄膜之傳統組成物係意指所有含有矽之用以形成多孔薄膜之組成物。熟習此項技藝者所知之此等組成物係於下解釋。

本發明之沸石溶膠可藉由與含藉由水解及縮合至少一種以下列通式(5)表示之矽烷化合物製得之聚合物之溶液混合提供用以形成多孔薄膜之組成物：



其中， R^5 表示直鏈或支化之具有1至8個碳之烷基或芳基，其可具有取代基，且當具有多於一個 R^5 時， R^5 可為獨立且彼此相同或相異； R^6 表示具有1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^6 時， R^6 可為獨立且彼此相同或相異；且n係0至3

之整數。

於通式(5)， R^5 表示可具有取代基之直鏈或支化之具1至8個碳之烷基或芳基。取代基可特別包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、第二戊基、新戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、苯基、鄰-甲苯基、間-甲苯基、對-甲苯基、二甲苯基及苯偶

醯。
於通式(5)， R^6 表示具1至4個碳之烷基。烷基可特別地包含甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基。於通式(5)， n 係0至3之整數。

通式(5)之矽烷化合物可不受限地包含四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、戊基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、2-乙基己基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三乙基甲氧基矽烷及丁基二甲基甲氧基矽烷。

此等矽烷化合物被水解及縮合而製得聚合物溶液。此水解及縮合之反應較佳係於水存在中且於酸性條件下同時使用酸作為催化劑而實施，以製得聚合物溶液。用於催化劑之酸可包含無機酸，諸如，氫氯酸、硫酸，或硝酸；磺酸，諸如，甲烷磺酸、苯磺酸、對-甲苯磺酸，或三氟甲烷磺酸；有機酸，諸如，甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、

福馬酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸，或蘋果酸；及磷酸。
酸催化劑之添加量可為矽烷化合物量之0.001至10重量份，且更佳係0.01至1重量份。水解用之水含量可為使矽烷化合物完全水解所需之莫耳數之0.5至10倍，且更佳係1.0
5 至4.0倍。

聚合物溶液之合成亦可於鹼條件下實施。用於此情況之鹼可包含氨、胺，諸如，乙胺、丙胺、二異丙基胺、三乙基胺及三乙醇胺；及鹼金屬氫氧化物與鹼土金屬氫氧化物，諸如，氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣。欲被添加之
10 鹼性催化劑量較佳係矽烷化合物量之0.001至10重量份，且更佳係0.01至1重量份。

於其間以通式(5)表示之矽烷化合物被水解及縮合形成聚合物溶液之情況，其除水外，另可含有相對應於矽烷化合物之烷氧基之諸如醇之溶劑。醇可包含甲醇、乙醇、異
15 丙醇、丁醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丙基醚乙酸酯、乳酸乙酯及環己酮。除水外欲另被添加之溶劑的量以重量計較佳係矽烷化合物之0.1至500倍，且更佳係1至100倍。

以通式(5)表示之矽烷化合物之水解及縮合反應可於一般水解及縮合反應所用之條件下實施，且反應溫度範圍可
20 於0°C至水解及縮合反應產生之醇之沸點，且較佳係室溫與60°C之間。

反應時間未特殊限定；但是，一般係10分鐘至18小時，且更佳係約30分鐘至3小時左右。

自以通式(5)表示之矽烷化合物獲得之聚合物可具有500至50,000,000之重量平均分子量，其係當凝膠滲透色譜術(GPC)被使用時以聚苯乙烯為基準計。

其後，含有含矽化合物之用以形成多孔薄膜之組成物之傳統組份之以通式(5)表示之矽烷化合物被稱為基本組份。

一般，沸石溶膠可藉由與基本組份之溶液混合並攪拌而均勻分散，如此，獲得用於多孔薄膜之組成物。

但是，欲被均勻分散之沸石溶膠之最大量可依所用沸石溶膠之結晶結構及疏水特性而異。因此，欲被添加至基本組份之沸石溶膠之量可隨被使用之材料型式而改變。欲被添加之沸石溶膠之量對每一份基本組份內之矽烷化合物聚合物較佳係0.0001至約30份重量份。當主要焦點係改良沸石溶膠之分散性時，較佳係使沸石溶膠對基本組份內之矽烷聚合物之重量比例被降低。但是，當沸石溶膠對基本組份內之矽烷化合物聚合物之重量比例之降低減少時，改良機械強度及介電性質之功效減少。

因此，沸石之重量比例可依據欲被使用矽烷化合物聚合物而適當決定。此可達成製備可提供沸石溶膠於基本組份溶液內之均勻分散、於形成多孔薄膜後之高機械強度及高介電常數之所有者之用於形成多孔薄膜之組成物。

以此方式製造用於形成多孔薄膜之組成物後，具所欲厚度之薄膜可藉由控制用於形成多孔薄膜之組成物之溶質濃度及以適當轉數實施旋轉塗覆而獲得。實際膜厚度可變

為0.2至1 μm 左右，但此厚度不限於此範圍。例如，較厚之膜可藉由塗覆多次而形成。除旋轉塗覆外，其它塗覆方法可被使用，諸如，掃瞄塗覆。於此情況，稀釋用之溶劑可包含脂族烴溶劑，諸如，正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、2,2,2-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷或甲基環己烷；芳香族烴溶劑，諸如，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙基苯、異丙基苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二異丙基苯或正戊基苯；酮溶劑，諸如，丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、甲基異丁基酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊烷二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、乙醯苯或倍硫磷；醚溶劑，諸如，乙基醚、異丙基醚、正丁基醚、正己基醚、2-乙基己基醚、二噁茂烷、4-甲基二噁茂烷、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單正丁基醚、乙二醇單正己基醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁基醚、乙二醇二丁基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇單乙基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇單丙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇單丁基醚、二甘醇二丁基醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、丙二醇單甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇二丙基醚或二丙二醇二丁基醚；酯溶劑，諸如，二乙基碳酸酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二

丁酯、乙酸正戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、
 乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、苯偶酰乙酸酯、乙酸環
 己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙
 醯乙酸乙酯、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙
 5 酸酯、二甘醇單甲基醚乙酸酯、二甘醇單乙基醚乙酸酯、
 二甘醇單正丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二
 醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇
 單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單正丁基醚乙酸酯、乙二醇二
 乙酸酯、甲氧基乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、
 10 丙酸異戊酯。草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳
 酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸
 二甲酯或酞酸二乙酯；含氮之溶劑，諸如，N-甲基甲醯胺、
 N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基
 乙醯胺、N-甲基丙酮醯胺或N-甲基吡咯烷酮；或含硫之溶
 15 劑，諸如，二甲基硫化物、二乙基硫化物、噻吩、四氫噻
 吩、二甲基硫氧化物、四氫噻吩砜或1,3-丙烷羧1,8-磺酸內
 酯。此等物料可單獨或藉由混合其二或更多種而使用。

雖然稀釋度可依黏度及所欲膜厚度而定，但稀釋度一
 般係以使溶劑可為50至99重量%(較佳係75至95%)而決定。
 20 因而製得之薄膜可於乾燥處理(於半導體方法中一般
 係稱為預烘烤)中於50°C至150°C時加熱較佳係數分鐘，以
 便移除溶劑。多孔薄膜最後被獲得。

製得之薄膜具有優異機械性質，因為具有高機械性質
 之沸石被均勻分佈於整個薄膜，且藉由毫微壓痕之測得一

般顯示0.7至5 GPa之硬度，且彈性係數係5至40 GPa左右。此表示所獲得之薄膜具有比使用其間孔洞係藉由添加熱分解聚合物至矽酮樹脂且藉由加熱移除聚合物而產生之多孔材料之情況更高之機械強度，藉此，形成之薄膜僅展現0.05
5 至2 GPa之硬度，及1.0至4.0 GPa之彈性係數。此係因為添加之沸石溶膠於乾燥處理使其微顆粒彼此熔合及於整個薄膜產生結晶。

藉由使用已添加藉由本發明方法製得之沸石溶膠之用以形成多孔薄膜之組成物製得之多孔薄膜於相對滲透度係
10 低，且特別佳係作為半導體積體電路之互連之層間絕緣膜。

具有一傳統問題，當多孔薄膜藉由將引洞引入薄膜內以降低介電常數而製得時，薄膜之機械強度因為構成此薄膜之材料之密度降低而減低。機械強度降低不僅影響半導體元件本身之強度，而且由於化學機械拋光處理(其係一般
15 用於製造方法)之不充足強度造成剝落。特別地，當作為半導體之層間絕緣膜時，具高機械強度及低相對滲透性之本發明多孔薄膜避免此剝落，因而能製造高速率、高可信賴度及尺寸降低之半導體元件。

本發明半導體元件之實施例將描述如下。第1圖顯示本
20 發明半導體元件之實施例之整體截面圖。

於第1圖，基材1係Si半導體基材，諸如，Si基材或SOI(於絕緣體上之Si)基材；但是，其可為一種化合物半導體基材，諸如，SiGe或GaAs。層間絕緣膜包含接觸層之層間絕緣膜2；互連層之層間絕緣膜 3,5,7,9,11,13,15及17；及通孔層之

層間絕緣膜 4,6,8,10,12,14及16。相對應於最低層間絕緣膜3至最上絕緣膜17之互連層係個別縮寫為M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7及M8。相對應於最低層間絕緣膜4至最上絕緣膜16之通孔層係個別縮寫成V1, V2, V3, V4, V5, V6及V7。

- 5 雖然某些金屬互連係以數字18及21至24標號，未以數字標號之具相同圖案之其它區域表示金屬互連。通孔栓19係由金屬製成。於銅互連之情況，銅一般被使用。具有與通孔栓19相同圖案之區域代表通孔栓，即使其等未於圖中以數字標號。接觸栓20係連接至於基材1之上表面上形成之電晶體(未例示)之閘，或連接至基材。因此，互連層及通孔層係被交替地堆疊，多層互連一般係指M1及高於M1之區域。一般，M1至M3被稱為局域互連，M4及M5被稱為中間互連或半全體互連；且M6至M8被稱為全體互連。
- 10

- 於本發明之半導體元件，本發明之多孔薄膜被作為互連層之層間絕緣膜3, 5, 7, 9, 11, 13, 15及17及通孔層之絕緣膜4, 6, 8, 10, 12, 14及16之一或更多。
- 15

- 例如，當本發明之多孔薄膜用於互連層(M1)之層間絕緣膜3時，金屬互連21及金屬互連22間之互連電容被極度地降低。當本發明之多孔薄膜用於通孔層(V1)之層間絕緣膜4時，金屬互連23及金屬互連24間之互連電容可被極度地降低。使用本發明之具低相對滲透性之多孔薄膜作為互連層可極度地降低相同層內之金屬互連電容。另一方面，使用本發明之具低相對滲透性之多孔薄膜作為通孔層可極度地降低垂直金屬互連間之層間電容。因此，使用本發明之多
- 20

孔薄膜用於所有之互連層及通孔層可極度地降低互連之寄生電容。因此，使用本發明之多孔薄膜作為互連之絕緣膜避免傳統之問題，即，當多層互連藉由多孔薄膜堆疊而形成時由於多孔薄膜吸收濕氣造成介電常數增加。因此，半導體元件可實施高速率及低電力之操作。

本發明之多孔薄膜能可藉由其高機械強度使半導體元件具有較高之機械強度，藉此，極度地改良半導體元件之製造產率及信賴度。

本發明將經由下列實施例特別描述，但非限於此。

於下列實施例1-4，沸石溶膠係藉由本發明方法製得。

實施例1

69克之四甲氧基矽烷及66克之甲烷之混合物於40°C時於1小時期間滴至41克之28重量%之氨水溶液、30克之超純的水、430克之甲醇及163克之1莫耳/公升之四丙基銨氫氧化物水溶液之混合物。形成之溶液於40°C至45°C時縮合，反應混合物於75°C攪拌24小時，以獲得具沸石溶液。藉由使用次微米顆粒尺寸分析器(測量極限:3 nm)測量此沸石溶膠之顆粒直徑，但顆粒尺寸分佈之中心係5 nm，如此，難以測量整個顆粒尺寸分佈。所獲得之溶膠被應用至玻璃製造，且加熱至100°C以使濕氣蒸發，其結晶結構藉由使用X-射線衍射裝置測量。因此，微結晶結構被發現。所獲得之沸石溶膠之結構係以如下測量。

1.沸石結構之決定

藉由真空乾燥粉末化後，沸石溶膠藉由使用X-射線衍

射裝置：M18XHF-SRA (MAC Science co., Ltd.)而測量。

2.沸石顆粒直徑之測量

沸石顆粒直徑係藉由激光散射方法，藉由次微米顆粒尺寸分析器：N4 Plus (Coulter, Inc.)而測量。

5 實施例2

另一沸石溶膠以與實施例1相同之方式製造，但210克之1莫耳/公升之四丁基銨氫氧化物水溶液被使用，以替代163克之1莫耳/公升之四丙基銨氫氧化物水溶液。

實施例3

- 10 另一沸石溶膠以與實施例1相同之方式製造，但94克之四乙氧基矽烷被使用，以替代69克之四甲氧基矽烷。

實施例4

- 69克之四甲氧基矽烷及66克之甲烷之混合物於40°C時於1小時期間滴至65克之40重量%之甲基胺水溶液、30克之
15 超純的水、430克之甲醇及163克之1莫耳/公升之四丙基銨氫氧化物水溶液之混合物。形成之溶液於40°C至45°C時縮合，反應混合物於75°C攪拌24小時，以獲得具沸石溶液。

- 於下列塗覆實施例1至4，實施例1至4獲得之沸石溶膠被添加至基本組份，以製備用於多形成多孔薄膜之組成
20 物。然後，多孔薄膜被形成，且其物理性質藉由下列方法測量。

1.相對滲透性

相對滲透性係藉由CV方法且以自動汞探針，藉由使用495 CV測量系統(SSM Japan)測量。

2. 彈性係數

彈性係數係藉由使用毫微指示器(Nano Instruments, Inc.)測量。

塗覆實施例1

- 5 於室溫時使8克之28重量%氨水溶液、512克之超純的水及960克之乙醇混合後，32克之四乙氧基矽烷及24克之甲基三甲氧基矽烷被添加並於65°C攪拌4小時。然後，320克之丙二醇單丙基醚被添加以獲得反應溶液，並縮合至溶液重量達320克，藉此，獲得基本組份。然後，2克之實施例1
10 之沸石溶膠被添加至50克之基本組份，並充分攪拌以獲得用以形成多孔薄膜之組成物。

- 因而獲得之用以形成多孔薄膜之組成物藉由使用旋轉塗覆器以4000 rpm旋轉塗覆1分鐘，以於8英吋晶圓上形成薄膜。當藉由使用熱板於120°C加熱2分鐘時，此薄膜具有
15 7,800 Å之厚度。此薄膜於250°C進一步加熱3分鐘。然後，於氮氛圍中藉由使用乾淨爐於450°C加熱1小時。此時之厚度係7,200 Å。因而形成之多孔薄膜具有2.1之相對滲透性及5.5 GPa之彈性係數。

塗覆實施例2至4

- 20 多孔薄膜以塗覆實施例1之相同方式製造，但4克之每一實施例2、3及4製得之個別沸石溶膠被添加至50克之塗覆實施例1製得之基本組份。獲得之多孔薄膜之物理性質如下第1表所示。

第1表

	相對滲透性	彈性係數/GPa
塗覆實施例1	2.1	5.5
塗覆實施例2	2.1	6.5
塗覆實施例3	2.2	5.8
塗覆實施例4	2.1	5.5

比較塗覆例1

塗覆用之組成物溶液以塗覆實施例1之相同方式製造，但4克之SNOWTEX ST-XS(Nissan化學工業有限公司，平均顆粒直徑：4至6 nm)，其係可購得之非晶型矽石溶液，
5 被使用以替代沸石溶膠。再者，多孔薄膜以塗覆實施例1之塗覆及乾燥之相同方式製得。此情況之相對滲透性及彈性係數係如第2表所示。此等結果表示添加可購得之非晶型矽石溶膠添加至組成物不合作為層間絕緣膜之所需之相對滲透性及彈性係數之數值。

10 比較塗覆例2

用以形成多孔薄膜之組成物溶液以塗覆實施例1之相同方式製造，但未添加沸石溶膠。此情況之相對滲透性及彈性係數係顯示於第2表。此等結果表示其內不具有沸石溶膠之組成物溶液不合作為層間絕緣膜之所需之相對滲透
15 性及彈性係數之數值。

第2表

	相對滲透性	彈性係數/GPa
比較塗覆例1	2.8	3.5
比較塗覆例2	2.5	1.8

【圖式簡單說明】

第1圖係本發明之半導體元件之整體截面圖。

【圖式之主要元件代表符號表】

1.....基材

2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17層間絕緣膜

18,21-24.....金屬互連

19.....通孔栓

20.....接觸栓

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種沸石溶膠，其可被形成一多孔薄膜，其係可藉由一般半導體方法中所用之方法薄化至所欲厚度，於介電性質、黏著性、膜一致性及機械強度係優異，且可輕易變薄；用於形成膜之組成物；多孔薄膜及其形成方法；及其內含有此多孔薄膜之高性能及高可信賴性之半導體元件。更特別地，沸石溶膠係藉由於結構導引劑及鹼性催化劑存在中水解及分解於傳統用於形成多孔薄膜之塗覆溶液內之以通式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (其中， R^1 表示直鏈或支化之具1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^1 時， R^1 可為獨立且彼此係相同或相異)表示之矽烷化合物；然後於75°C或更低之溫度加熱此矽烷化合物而製得。含有此沸石溶膠之用以形成多孔薄膜之組成物被使用。

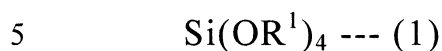
陸、英文發明摘要：

The present invention provides a zeolite sol which can be formed into a porous film that can be thinned to an intended thickness by a method used in the ordinary semiconductor process, that excels in dielectric properties, adhesion, film consistency and mechanical strength, and that can be easily thinned; a composition for film formation; a porous film and a method for forming the same; and a high-performing and highly reliable semiconductor device which contains this porous film inside. More specifically, the zeolite sol is prepared by hydrolyzing and decomposing a silane compound expressed by a general formula: $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (wherein R^1 represents a straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbons, and when there is more than one R^1 , the R^1 s can be independent and the same or different from each other) in a conventional coating solution for forming a porous film in the presence of a structure-directing agent and a basic catalyst; and then by heating the silane compound at a temperature of 75°C or lower. A composition for forming a porous film which contains this zeolite sol is used.

拾、申請專利範圍：

1.一種製造沸石溶膠之方法，包含步驟：

於一結構導引劑及一鹼性催化劑之存在下，將一以通式(1)所表示之矽烷化合物予以水解及縮合：



其中， R^1 表示直鏈或支化之具1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^1 時，該等 R^1 可為獨立且彼此係相同或相異；以及

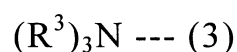
於75°C或更低之溫度加熱該矽烷化合物。

10 2.如申請專利範圍第1項之製造沸石溶膠之方法，其中，該結構導引劑係一以通式(2)所表示之有機氫氧化季銨：

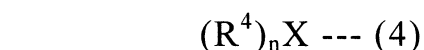


其中， R^2 表示直鏈或支化之具1至5個碳之烷基，且可為獨立且彼此相同或相異。

15 3.如申請專利範圍第1或2項之製造沸石溶膠之方法，其中，該鹼性催化劑係一以通式(3)或通式(4)表示之化合物：



其中， R^3 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之烷基或芳基，且可為獨立及彼此相同或相異，且該烷基或該芳基內所含之該氫原子可以羥基或胺基取代；



其中， R^4 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之烷基或芳基，或以通式(3)表示之單價化合物，且可為獨立及彼此相同或相異，且該烷基或該芳基內所含之該氫原子

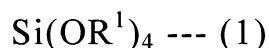
- 可以羥基或胺基取代，且n表示0至3之整數，且X表示n價之含氮原子之雜環化合物。
- 4.如申請專利範圍第1或2項之製造沸石溶膠之方法，其中，該沸石溶膠具有3至15 mm之平均顆粒直徑。
- 5 5.一種沸石溶膠，其係藉由如申請專利範圍第1或2項之方法所製造。
- 6.一種用以形成多孔薄膜之組成物，其含有如申請專利範圍第5項之沸石溶膠。
- 7.一種用以形成多孔薄膜之組成物，其含有申請專利範圍
- 10 第5項之沸石溶膠以及一包含含矽化合物之組成物。
- 8.一種製造用於形成多孔薄膜之組成物之方法，其包含令如申請專利範圍第5項之沸石溶膠與包含含矽化合物之組成物混合之步驟。
- 9.如申請專利範圍第7項之用以形成多孔薄膜之組成物，其中該含矽化合物為一藉由將至少一種矽烷化合物予以水解
- 15 並縮合而製得之矽烷化合物聚合物。
- 10.如申請專利範圍第8項之製造用以形成多孔薄膜之組成物之方法，其中該含矽化合物為一藉由將至少一種矽烷化合物予以水解並縮合而製得之矽烷化合物聚合物。
- 20 11.如申請專利範圍第9項之用以形成多孔薄膜之組成物，其中該沸石溶膠在每1重量份之該矽烷化合物聚合物中為0.0001至約30重量份。
- 12.如申請專利範圍第10項之製造用以形成多孔薄膜之組成物之方法，其中該沸石溶膠在每1重量份之該矽烷化合物

聚合物中為0.0001至約30重量份。

13.一種多孔薄膜，其係藉由使用如申請專利範圍第6項之用以形成多孔薄膜之組成物所製造。

14.一種層間絕緣膜，其係藉由使用申請專利範圍第6項之用以形成多孔薄膜之組成物所製造。

15.一種半導體元件，含有位於內側之多孔薄膜，該多孔薄膜係藉由使用具有3至15 nm之平均顆粒直徑之沸石溶膠而形成，其中該沸石溶膠係於一結構導引劑及一鹼性催化劑的存在下，將一以通式(1)表示之矽烷化合物予以水解及縮合：



其中， R^1 表示直鏈或支化之具1至4個碳之烷基，且當具有多於一個 R^1 時，該等 R^1 可為獨立且彼此係相同或相異；及其後

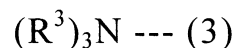
15 於75°C或更低之溫度熱處理該矽烷化合物而製得。

16.如申請專利範圍第15項之半導體元件，其中該結構導引劑係以通式(2)表示之有機氫氧化季銨：



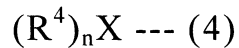
20 其中， R^2 表示直鏈或支化之具1至5個碳之烷基，且可為獨立且彼此相同或相異。

17.如申請專利範圍第15或16項之半導體元件，其中，該鹼性催化劑係以通式(3)或通式(4)表示之化合物：



其中， R^3 表示氫原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之

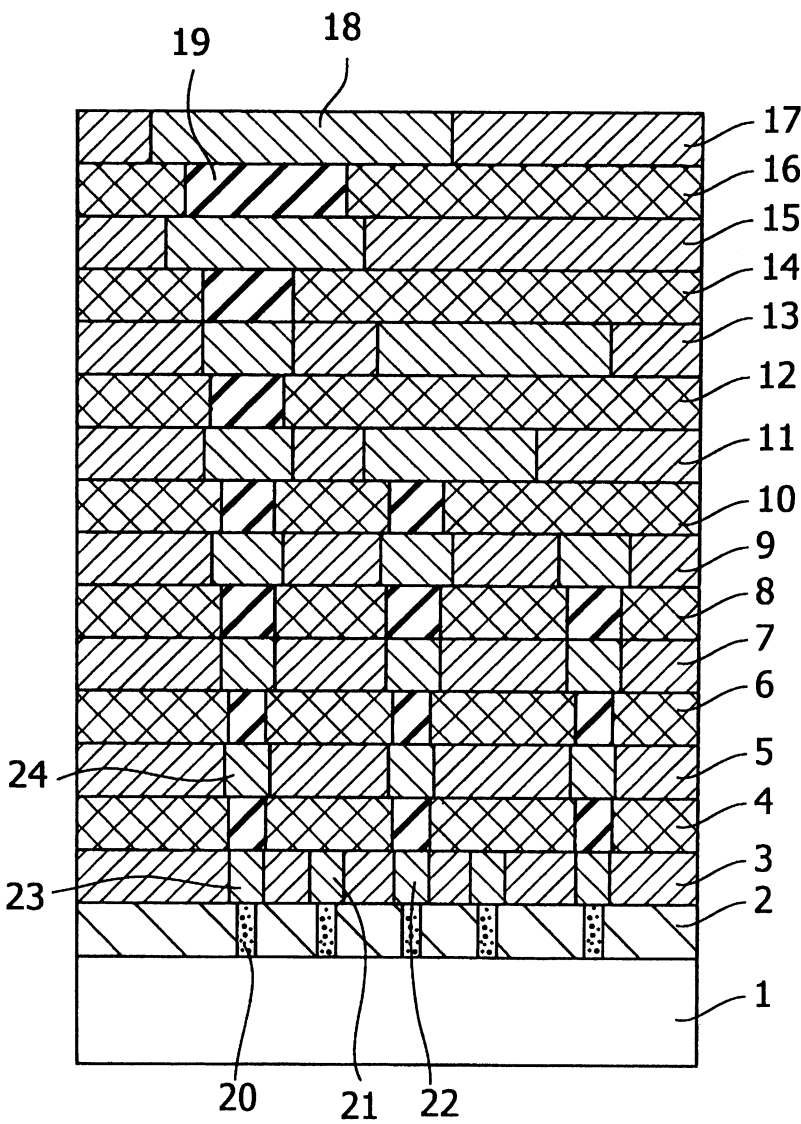
烷基或芳基，且可為獨立及彼此相同或相異，且該烷基或該芳基內所含之該氮原子可以羥基或胺基取代；



其中， R^4 表示氮原子、直鏈、支化或環狀之具1至20個碳之
5 烷基或芳基，或以通式(3)表示之單價化合物，且可為獨立及彼此相同或相異，且該烷基或該芳基內所含之該氮原子可以羥基或胺基取代，且n表示0至3之整數，且X表示n價之含氮原子之雜環化合物。

18.如申請專利範圍第15或16項之半導體元件，其中，該多
10 孔薄膜係以多層互連之相同層存在於金屬互連間之絕緣膜，或存在於垂直金屬互連層間之層間絕緣膜。

第 1 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1.....基材

2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17

.....層間絕緣膜

18,21-24.....金屬互連

19.....通孔栓

20.....接觸栓

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：