



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103276370 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201310216757. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 09. 28

C23C 16/448 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C23C 16/56 (2006. 01)

60/613, 937 2004. 09. 28 US

H01L 21/31 (2006. 01)

11/228, 223 2005. 09. 19 US

(62) 分案原申请数据

200510129199. 9 2005. 09. 28

(71) 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 A. S. 鲁卡斯 E. J. 小卡瓦基

M. L. 奥内尔 J. L. 文森特

R. N. 维蒂斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 杨思捷

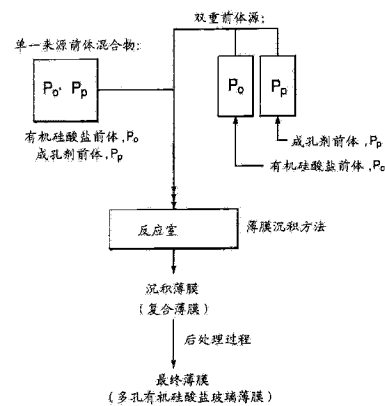
权利要求书10页 说明书33页 附图4页

(54) 发明名称

多孔低介电常数组合物、其制备方法及其使用方法

(57) 摘要

本发明披露了一种多孔有机硅酸盐玻璃(OSG)薄膜:Si_vO_wC_xH_yF_z,其中v+w+x+y+z=100%,v为10-35%原子,w为10-65%原子,x为5-30%原子,y为10-50%原子,而z为0-15%原子,所述薄膜具有带碳键如甲基(Si-CH₃)的硅酸盐网络并且有直径小于3nm当量球体直径的孔,且介电常数小于2.7.由有机硅烷和/或有机硅氧烷前体,以及独立的成孔前体,通过化学气相沉积方法沉积预备薄膜.成孔剂前体在预备薄膜内形成孔,随后被除去以提供多孔薄膜.组合物,即成膜成套工具包括:含至少一个Si-H键的有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物,以及含醇、醚、羰基、羧酸、酯、硝基、伯胺、仲胺和/或叔胺官能团或其组合的烃的成孔剂前体.



1. 一种在基材上形成有机硅酸盐玻璃多孔薄膜的化学气相沉积方法,所述薄膜具有孔并且介电常数为 2.7 或更小,所述方法包括:使包含至少一种有机硅烷和/或有机硅氧烷前体和选自如下的成孔剂前体的前体混合物进行反应:

a) 包含一个或更多个醇基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(OH)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醇官能团可是环外和/或环内的;

b) 包含一个或更多个醚基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y}O_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醚键的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醚键可是环外和/或环内的;

c) 包含一个或更多个环氧基团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中环氧基团的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中环氧基团可连接至环上或直链上;

d) 包含一个或更多个醛基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间;

e) 包含一个或更多个酮基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中酮基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中酮基可是环外和/或环内的;

f) 包含一个或更多个羧酸基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(OOH)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中羧酸基的数量并且在 1 和 4 之间;

(g) 包含偶数个羧酸基并且酸官能团被脱水以形成环状酸酐基团的烃结构,其中,所述结构的通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-6z}(O_3)_z$,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2;

(h) 包含酯基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且没有不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2;

(i) 包含丙烯酸酯官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构,所述官能团由酯基和至少一个与酯基的羰基共轭的不饱和键组成,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量且大于或等于 1,其中至少不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酯基的数量并且为 1 或 2;

(j) 包含醚和羰基官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-2y}(O)_y(O)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, w 是通式中环的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 是结构中羰基的数量,其中羰基可为酮和/或醛, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2,并且醚基可是环外或环内的;

(k) 包含醚和醇官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-y}(OH)_y(O)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, w 是结构中环的数量且在 0 和 4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0- n 之间, y 是结构中醇基的数量, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2,并且其中醚基可是环外或环内的;

(l) 包含选自醇、醚、羰基和羧酸的官能团的任意组合并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2y-3z}(OH)$

$w(O)_x(O)_y(OOH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量且在 0 和 n 之间, w 是通式中醇基的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中醚基的数量并且在 0 和 4 之间且该醚基可是环外或环内的, y 是结构中羰基的数量且在 0 和 3 之间, 其中羰基可为酮和 / 或醛, z 为结构中羧酸基的数量并且在 0 和 2 之间;

(m) 包含一个或更多个伯胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NH_2)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的;

(n) 包含一个或更多个仲胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(NH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中仲胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的;

(o) 包含一个或更多个叔胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(N)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中叔胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的;

(p) 包含一个或更多个硝基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NO_2)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中硝基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中硝基官能团可是环外和 / 或环内的;

(q) 包含胺和醚官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量, 并且 $1 < w+x+y < 4$, 并且其中 z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且醇基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的;

(r) 包含胺和醇官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 为结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量, 并且 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中醚基的数量并且在 1 和 4 之间, 且醚基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的;

(s) 及其混合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中, 介电常数小于 1.9。

3. 权利要求 1 的方法, 其中多孔薄膜包含 $Si_vO_wC_xH_yF_z$, 其中 $v+w+x+y+z = 100\%$ 原子, v 为 20-30% 原子, w 为 20-45% 原子, x 为 5-20% 原子, y 为 15-40% 原子, 且 z 为 0。

4. 权利要求 1 的方法, 其中, z 为 0.5-7% 原子, 至少一种氟化剂选自 SiF_4 、 NF_3 、 F_2 、 COF_2 、 CO_2F_2 和 HF , 并且用来将 F 引至多孔薄膜上, 基本上所有多孔薄膜中的 F 均以 Si-F 基团的形式键合至 Si 上。

5. 权利要求 1 的方法, 其中, 薄膜中 50% 或更多的氢键合至碳上。

6. 权利要求 1 的方法, 其中, 多孔薄膜的密度小于 1.5 克 / 毫升。

7. 权利要求 1 的方法, 其中, 孔的当量球体直径小于或等于 3nm。

8. 权利要求 1 的方法, 其中, 多孔薄膜的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱与用除了气体试剂中没有任何成孔剂前体以外基本上相同的方法制备的参考薄膜的参考 FTIR 基本相同。

9. 权利要求 8 的方法, 其中, 多孔薄膜的介电常数比用除了气体试剂中没有任何成

孔剂前体以外基本上相同的方法制备的参考薄膜小至少 0.3。

10. 权利要求 8 的方法,其中,多孔薄膜的介电常数比用除了在气体试剂中没有任何成孔剂前体以外基本上相同的方法制备的参考薄膜小至少 10%。

11. 权利要求 1 的方法,其中,多孔薄膜在氮气气氛下于 425°C 恒温的平均重量损失小于 1.0wt% /hr。

12. 权利要求 1 的方法,其中,多孔薄膜在空气中于 425°C 恒温的平均重量损失小于 1.0wt% /hr。

13. 权利要求 1 的方法,其中,成孔剂前体与至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体不同。

14. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体由式 $\text{SiR}_n^1(\text{OR}^2)_p(\text{O}(\text{O})\text{CR}^3)_{4-(n+p)}$ 表示,其中, R^1 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, 且 p 为 0-3。

15. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷由式 $\text{R}_n^1(\text{OR}^2)_p(\text{O}(\text{O})\text{CR}^4)_{3-n+p}\text{Si-O-SiR}_m^3(\text{O}(\text{O})\text{CR}^5)_q(\text{CR}^6)_{3-m-q}$ 表示,其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$ 。

16. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷由式 $\text{R}_n^1(\text{OR}^2)_p(\text{O}(\text{O})\text{CR}^4)_{3-n+p}\text{Si-SiR}_m^3(\text{O}(\text{O})\text{CR}^5)_q(\text{OR}^6)_{3-m-q}$ 表示,其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$ 。

17. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷由式 $\text{R}_n^1(\text{OR}^2)_p(\text{O}(\text{O})\text{CR}^4)_{3-n+p}\text{Si-R}^7\text{-SiR}_m^3(\text{O}(\text{O})\text{CR}^5)_q(\text{OR}^6)_{3-m-q}$ 表示,其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^7 为 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$ 。

18. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体由式 $(\text{R}_n^1(\text{OR}^2)_p(\text{O}(\text{O})\text{CR}^3)_{4-(n+p)}\text{Si})_t\text{CH}_{4-t}$ 表示,其中, R^1 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, 且 t 为 2-4, $n+p \leq 4$ 。

19. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体由式 $(R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_t NH_{3-t}$ 表示,其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3,且 t 为 1-3, $n+p \leq 4$ 。

20. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体由式 $(N(R^1)Si(R^1R^2))_x$ 的环硅氮烷表示,其中, R^1 和 R^2 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃,且 x 是 2-8 的整数。

21. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体由式 $(C(R^1R^2)Si(R^1R^2))_x$ 的环硅碳烷表示,其中, R^1 和 R^2 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃,且 x 是 2-8 的整数,前提条件是,在分子中至少有一个 Si-H 键。

22. 权利要求 13 的方法,其中,至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体选自:二甲氧基甲基甲硅烷、二乙氧基甲基甲硅烷、二异丙氧基甲基甲硅烷、二叔丁氧基甲基甲硅烷、三甲氧基甲硅烷、三乙氧基甲硅烷、三异丙氧基甲硅烷、甲基三甲氧基甲硅烷、甲基三乙氧基甲硅烷和三叔丁氧基甲硅烷。

23. 权利要求 1 的方法,其中,所述至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体是带有两个或更少 S-O 键的第一含硅前体和带有三个或更多个 Si-O 键的第二含硅前体的混合物,并且该混合物用来调整多孔薄膜的化学组成,前提条件是,所述前体包含至少一个 Si-O 键。

24. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个醇基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(OH)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醇官能团可是环外和 / 或环内的。

25. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个醚基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y}O_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醚键的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醚键可是环外和 / 或环内的。

26. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个环氧基团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中环氧基团的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中环氧基团可连接至环上或直链上。

27. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个醛基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间。

28. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个酮基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中酮基可是环外和 / 或环内的。

29. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个羧酸基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(OOH)_z$ 的烃结构,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中羧酸基的数量并且在 1 和 4 之间。

30. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含偶数个羧酸基并且酸官能团被脱水以形成环状酸酐基团的烃结构表示,其中,所述结构的通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-6z}(O_3)_z$,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2。

31. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含酯基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2z-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且没有不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2。

32. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含丙烯酸酯官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构表示,所述官能团由酯基和至少一个与酯基的羰基共轭的不饱和键组成,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量且大于或等于 1,其中至少不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酯基的数量并且为 1 或 2。

33. 权利要求 13 的方法,其中,所述的成孔剂前体由包含醚基和羰基官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-2y}(O)_y(O)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, w 是通式中环的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 是结构中羰基的数量,其中羰基可为酮和 / 或醛, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2,并且醚基可是环外或环内的。

34. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含醚基和醇基官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-y}(OH)_y(O)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, w 是通式中环的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 是结构中醇基的数量, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2,并且醚基可是环外或环内的。

35. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含选自醇、醚、羰基和羧酸基的官能团的任意组合且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2y-3z}(OH)_w(O)_x(O)_y(OOH)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是通式中醇基的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中醚基的数量并且在 0 和 4 之间,并且醚基可是环外或环内的, y 是结构中羰基的数量并且在 0 和 3 之间,其中羰基可为酮和 / 或醛, z 为结构中羧酸基的数量并且在 0 和 2 之间。

36. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个伯胺并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NH_2)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中胺基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。

37. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个仲胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(NH)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中仲胺基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。

38. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个叔胺基并且通式

为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(N)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中叔胺基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。

39. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由包含一个或更多个硝基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NO_2)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中硝基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中硝基官能团可是环外和 / 或环内的。

40. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由具有胺和醚官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量,并且, $1 < w+x+y < 4$, 且其中 z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间,醇基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的。

41. 权利要求 13 的方法,其中,所述成孔剂前体由具有胺和醇官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构表示,其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量,并且 $1 < w+x+y < 4$, 且 z 为化合物中醚基的数量并且在 1 和 4 之间,其中醚和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的。

42. 权利要求 1 的方法,其中,前体混合物还包含成孔前体。

43. 权利要求 19 的方法,其中,成孔前体选自:1-新己基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1-新戊基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、新戊基二乙氧基甲硅烷、新己基二乙氧基甲硅烷、新己基三乙氧基甲硅烷、新戊基三乙氧基甲硅烷和新戊基二叔丁氧基甲硅烷。

44. 一种由权利要求 1 的方法生产的有机硅酸盐玻璃多孔薄膜,所述薄膜由化学式 $Si_vO_wC_xH_yF_z$ 表示的材料组成,其中 $v+w+x+y+z = 100\%$, v 为 10-35% 原子, w 为 10-65% 原子, x 为 5-30% 原子, y 为 10-50% 原子,而 z 为 0-15% 原子,其中所述薄膜具有孔并且介电常数小于 2.6。

45. 权利要求 42 的薄膜,其中, v 为 20-30% 原子, w 为 20-45% 原子, x 为 5-25% 原子, y 为 15-40% 原子,且 z 为 0。

46. 权利要求 42 的薄膜,其中, z 为 0.5-7% 原子,并且其中多孔薄膜中基本上所有 F 均以 Si-F 基团的形式键合至 Si 上。

47. 权利要求 42 的薄膜,其中,包含在薄膜中的 50% 或更多的氢键合至碳上。

48. 一种组合物,包含:

(a) 选自如下的至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体:

1) 式 $SiR^1_n(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, 且 p 为 0-3, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

2) 式 $R^1_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-O-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立

地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

3) 式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-SiR_m^3(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$, 且 $m+q \leq 3$, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

4) 式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-R^7-SiR_m^3(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^7 为 C_2-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

5) 式 $(R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tCH_{4-t}$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, 且 t 为 2-4, $n+p \leq 4$, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

6) 式 $(R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tNH_{3-t}$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, 且 t 为 1-3, $n+p \leq 4$, 前提条件是,分子中至少有一个 Si-H 键;

7) 式 $(N(R^1)Si(R^2))_x$, 其中, R^1 和 R^2 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃基,且 x 可以是 2-8 的整数;

8) 式 $(C(R^1R^2)Si(R^1R^2))_x$, 其中, R^1 和 R^2 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃,且 x 是 2-8 的整数,前提条件是分子中至少有一个 Si-H 键;

9) 及其混合物;

(b) 选自如下、与所述至少一种有机硅烷和 / 或有机硅氧烷前体不同的成孔剂:

1) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(OH)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醇基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且所述醇官能团可是环外和 / 或环内的;

2) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y}O_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醚键的数量并且在 1 和 4 之间, 并且醚键可是

环外和 / 或环内的 ;

3) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中环氧基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且所述环氧基可连接至环上或直链上 ;

4) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间 ;

5) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且酮基可是环外和 / 或环内的 ;

6) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(OOH)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中羧酸基的数量并且在 1 和 4 之间 ;

7) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-6z}(O_3)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2 ;

8) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且没有不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2 ;

9) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且大于或等于 1, 并且至少一个不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酯基的数量并且为 1 或 2 ;

10) 式 $C_nH_{2n+2-2w-2x-2y}(O)_y(O)_z$, 其中 $n = 1-12$, w 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0- n 之间, y 是结构中羰基的数量并且羰基可是酮和 / 或醛, z 为化合物中醚基的数量并且为 1 或 2, 并且其中醚基可是环外或环内的。

11) 式 $C_nH_{2n+2-2w-2x-y}(OH)_y(O)_z$, 其中 $n = 1-12$, w 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 是结构中醇基的数量, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2, 并且其中醚基可是环外或环内的 ;

12) 式 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2y-3z}(OH)_w(O)_x(O)_y(OOH)_z$, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是结构中醇基的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中醚基的数量并且在 0 和 4 之间, 并且该醚基可为环外或环内的, y 是结构中羰基的数量并且在 0 和 3 之间, 其中羰基可是酮和 / 或醛, z 为结构中羧酸基的数量并且在 0 和 2 之间 ;

13) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NH_2)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的 ;

14) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(NH)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中仲胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的 ;

15) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(N)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中叔胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的 ;

16) 式 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NO_2)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中硝基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中硝基官能团可是环外和 / 或环内的;

17) 式 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 为伯胺基的数量, x 为仲胺基的数量, y 为叔胺基的数量, 并且 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中醇和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的;

18) 式 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$, 其中 $n = 1-12$, u 是结构式中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量, 并且 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中醚基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且醚基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的;

(19) 及其混合物。

49. 权利要求 48 的组合物, 其中所述组合物还包含:

(c) 选自如下的成孔前体:

1) 式 $R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^3 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, 且 p 为 0-3, 前提条件是, $n+p \leq 4$, 并且至少一个 R^1 被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

2) 式 $R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-O-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, 前提条件是, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$, $m+q \leq 3$, 并且 R^1 和 R^3 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

3) 式 $R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3 且 p 为 0-3, 前提条件是, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$, $m+q \leq 3$, 并且 R^1 和 R^3 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

4) 式 $R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-R^7-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3 且 p 为 0-3, 前提条件是, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$, $m+q \leq 3$, 并且 R^1 、 R^3 和 R^7 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

5) 式 $(R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tCH_{4-t}$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^3 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, 且 t 为 2-4, 前提条件是, $n+p \leq 4$, 并且至少一个 R^1 被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

6) 式 $(R^n_n(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tNH_{3-t}$, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^3 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链

的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,芳族的,部分或完全氟化的烃,n为1-3,p为0-3,且t为1-3,前提条件是, $n+p \leq 4$,并且至少一个 R^1 被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

7) 式 $(OSiR^1R^3)_x$ 的环硅氧烷,其中, R^1 和 R^3 独立地为H或 C_1-C_{12} 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃基,且x可以是2-8的整数,前提条件是, R^1 和 R^3 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

8) 式 $(NR^1SiR^3)_x$ 的环硅氮烷,其中, R^1 和 R^3 独立地为H或 C_1-C_{12} 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃基,且x可以是2-8的整数,前提条件是, R^1 和 R^3 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

9) 式 $(CR^1R^3SiR^1R^3)_x$ 的环硅碳烷,其中, R^1 和 R^3 独立地为H或 C_1-C_{12} 直链或支链的,饱和的,单或多不饱和的,环状的,部分或完全氟化的烃基,且x可以是2-8的整数,前提条件是, R^1 和 R^3 中至少之一被作为成孔剂的 C_3 或更大的烃取代;

10) 及其混合物。

50. 权利要求1的方法,所述方法还包括:用至少一种选自热能、等离子能、光子能量、电子能量、微波能和化学物质的后处理剂对预备的薄膜进行处理。

51. 权利要求50的方法,其中,在从预备薄膜中除去基本上所有成孔剂之前、期间和/或之后,至少一种后处理剂改善得到的多孔有机硅玻璃薄膜的性能。

52. 权利要求50的方法,其中,附加的后处理剂从预备薄膜中除去至少一部分成孔剂。

53. 权利要求50的方法,其中,至少一种后处理剂是200-8000纳米范围内的光子能量。

54. 权利要求50的方法,其中,至少一种后处理剂是由电子束提供的电子能量。

55. 权利要求50的方法,其中,至少一种后处理剂是超临界流体。

多孔低介电常数组合物、其制备方法及其使用方法

[0001] 本申请是申请号为 200510129199.9 母案的分案申请。该母案的申请日为 2005 年 9 月 28 日；发明名称为“多孔低介电常数组合物、其制备方法及其使用方法”。

[0002] 相互参照的相关申请

[0003] 本申请要求 2004 年 9 月 28 日提交的美国临时申请 No. 60/613,937 的优先权。

背景技术

[0004] 由化学气相沉积 (CVD) 法生产的低介电常数材料通常用作电子器件的绝缘层。电子工业中将绝缘材料用作集成电路 (IC) 和相应的电子器件的电路和元件之间的绝缘层。为了增加微电子器件 (例如计算机芯片) 的速度和器件密度,其线性尺寸正日益减小。随着线性尺寸的减小,对于层间绝缘材料 (ILD) 的绝缘要求也变得更为苛刻。将间距缩小要求更低的介电常数,以便使 RC 时间常数最小化,其中,R 是导线的电阻,C 是层间绝缘介电的电容。C 与间距成反比并且与层间绝缘材料 (ILD) 的介电常数 (k) 成正比。

[0005] 由 SiH_4 或 TEOS ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, 正硅酸四乙酯) 和 O_2 生产的传统的二氧化硅 (SiO_2) CVD 介电薄膜,其介电常数 (k) 大于 4.0。工业上有若干种试图生产具有低介电常数的二氧化硅-基化学气相沉积 (CVD) 薄膜的方法,其中最为成功的方法是将有机基团引入绝缘二氧化硅薄膜中,其提供的介电常数在 2.7-3.5 的范围内。除氧化剂如 O_2 或 N_2O 外,该有机硅酸盐 (OSG) 玻璃通常由含硅前体,如烷基硅烷,烷氧基硅烷和 / 或硅氧烷,以致密薄膜 (密度约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$) 的形式沉积。由于越来越高的器件密度和越来越小的器件尺寸要求介电常数或“k”值降低至 2.7 以下,因此,工业上正转向改善绝缘性能的各种多孔材料。给 OSG 增加孔隙率将降低该材料的总介电常数,其中空隙空间的固有介电常数为 1.0。多孔 OSG 材料被认为是低 k 材料,这是因为其介电常数小于传统上在工业-不掺杂石英玻璃中使用的标准材料。这些材料通常由下述方法形成:在沉积过程中作为反应物添加成孔物质或成孔剂 (porogen) 前体,并从沉积过的或预备的材料中除去成孔剂以便提供多孔材料。其它的材料性能如机械硬度,弹性模数,残余应力,热稳定性,和对各种底物的粘着力取决于多孔材料或薄膜的化学成分和结构。遗憾的是,当给薄膜增加孔隙率时,许多这些薄膜的性能将遭受有害影响。

发明内容

[0006] 在发明中,将描述由化学式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 表示的单相材料组成的多孔有机硅酸盐玻璃 (OSG) 薄膜,其中 $v+w+x+y+z = 100\%$,v 为 10-35% 原子,w 为 10-65% 原子,x 为 5-30% 原子,y 为 10-50% 原子,而 z 为 0-15% 原子,其中所述薄膜带有孔并且介电常数为 2.7 或更小。

[0007] 本发明还将描述的是用于生产多孔有机硅酸盐玻璃膜的化学气相沉积方法,包括:在处理室内提供一基材;引入气体试剂,所述试剂包含选自至少一个 Si-H 键的有机硅烷和有机硅氧烷的至少一种前体和成孔剂前体;对处理室中的气体试剂施加能量以引发气体试剂的反应并在基材上提供预备的薄膜,其中,预备的薄膜包含成孔剂;然后,从预备

的薄膜上除去至少一部分成孔剂,以提供包含孔且介电常数低于 2.7 的多孔薄膜。

[0008] 另外,本发明还将描述:包含用于生产多孔 OSG 薄膜的成孔剂和前体的组合物。

附图说明

[0009] 图 1 提供用于形成本发明所述多孔有机硅酸盐玻璃材料的方法的一实施方案的工艺流程图。

[0010] 图 2 提供:用于由有机硅烷前体二乙氧基甲基甲硅烷 (DEMS) 和环己酮 (CHO) 或 1, 2, 4- 三甲基环己烷 (TMC) 成孔剂前体沉积的薄膜的两种不同成孔剂前体化学计量的折射率。

[0011] 图 3 提供:在沉积之后和在暴露于紫外光 5 分钟之后,由有机硅烷前体 DEMS 和成孔剂前体 CHO 或 TMC 沉积的多孔 OSG 薄膜的傅里叶变换红外 (FT-IR) 吸收光谱。

[0012] 图 4 提供:由包含 DEMS 和 CHO (22/78 摩尔比) 的前体混合物沉积的薄膜的 FT-IR 吸收光谱。

[0013] 图 5 提供:由包含 DEMS 和 DMHD (20/80 摩尔比) 的前体混合物沉积的薄膜的 FT-IR 吸收光谱。

[0014] 图 6 提供:由包含 α -萜品烯 (ATP), 苧烯 (LIM), CHO, 和环己烷氧化物 (CHO_x) 的前体混合物沉积的薄膜的硬度与介电常数。

具体实施方式

[0015] 本发明将描述多孔有机硅酸盐材料和薄膜,其制备方法以及用来制备的混合物。与多孔无机 SiO_2 材料不同,在本发明中描述的多孔 OSG 材料和薄膜由于其中所包含的有机基团而显示出疏水性。多孔 OSG 材料还显示出低的介电常数,或 2.7 或更低的介电常数,同时还具有足够的机械硬度,弹性模量,低残余应力,高热稳定性,以及使其适合于多种应用的对各种底物的高粘着力。在此描述的多孔 OSG 材料的密度为 1.5g/ml 或更低,或 1.25g/ml 或更低,或 1.0g/ml 或更低。在某些实施方案中,多孔 OSG 材料可制成薄膜,相对于其它多孔 OSG 玻璃材料,所述薄膜具有低介电常数,高机械性能,和在各种环境中(例如氧,水,氧化或还原环境)相对高的热和化学稳定性。据信,所述这些性能中的某些性能可能是由于选择性地向薄膜中引入碳的结果,优选主要引入有机碳, $-\text{CH}_x$, 其中 x 为 1-3, 或者至少部分有机碳为通过 Si-C 键作为末端甲基连接至硅酸盐网状物上的 $-\text{CH}_3$ 形式。在某些优选的实施方案中,包含在本发明所述的 OSG 材料中的 50% 或更多,或 75% 或更多,或 90% 或更多的氢与碳键合,或者,在最终薄膜中末端 Si-H 键的数量最少化。在某些实施方案中,所述材料对于每一个 Si-H 键有至少 10 个 SiCH_3 键,更优选的是,对于每个 Si-H 键有 50 个 Si-CH_3 键,最为优选的是对于每个 Si-H 键有 100 个 Si-CH_3 键。

[0016] 图 1 提供用于形成多孔 OSG 材料薄膜的、在此所披露方法的一实施方案的工艺流程图。多孔 OSG 材料或薄膜可以由包含含硅前体的试剂和成孔剂前体的混合物进行沉积。在此所使用的“含-硅前体”是包含至少一个硅原子的试剂,如有机硅烷或有机硅氧烷。在此所使用的“成孔剂前体”是用来在形成的薄膜中产生空隙体积的试剂。在第一步骤中,将基材引入处理室中。在沉积步骤期间,将含硅前体和成孔剂前体引入处理室中并在引入处理室之前和/或之后通过一个或更多个能源进行激活。所述前体可能共沉积或共聚合在至

少一部分基材表面上,从而提供一预备的薄膜。在下一步骤中,可通过施加一个或更多个能源,例如但并不局限于加热,光照,电子束,及其组合至薄膜上而从预备的薄膜上除去至少一部分成孔剂前体。所述处理可以在真空至环境压力的一个或更多个压力下,并在惰性、氧化或还原条件下进行。至少一部分成孔剂的除去将形成多孔有机硅酸盐材料。在这些实施方案中,最终薄膜的孔隙率和 / 或介电常数可能受多种因素的影响,所述因素包括但不限于:在前体混合物中含硅前体与成孔剂前体的比。在某些实施方案中,在至少部分薄膜形成期间或在薄膜形成之后,还可以进行进一步的处理。这些附加的处理例如可能提高某些性能,如机械强度,残余应力,和 / 或粘着力。

[0017] 在本发明中,术语“化学前体”用来描述这样的试剂,其包含“有机硅前体”和“成孔剂前体”,以及在基材上形成薄膜所希望的任何另外的试剂,如“载气”,或其它“添加的气体”。尽管术语“气态的”在本发明中有时用来描述所述前体,但该术语应当无任何限制地包括作为气体直接输送至反应器,作为蒸发的液体输送入反应器,作为升华的固体输送入反应器,和 / 或通过惰性载气输送入反应器的试剂。

[0018] 在某些实施方案中,含硅前体和成孔剂前体在化学性质上彼此不同,并且没有通过任何共价键相连接。在这些和其它的实施方案中,含硅前体和成孔剂前体的浓度可通过不同的质量流量控制器来控制,并由不同的供应源引入反应室中,然后在反应室中混合,在进入反应室之前的输送管线中混合,和 / 或在进入反应室之前混合以提供反应混合物。在后者的实施方案中,可由单一供应源的反应混合物来输送含硅前体和成孔剂前体以及其它可有可无的添加剂,其中,其在反应室中的浓度通过混合物的化学计量来确定,并且进入反应室的流速用单一的质量流量控制器来控制。可通过许多方法将化学前体输送至反应系统中,所述方法包括但不限于:利用安装有适当的阀和配件的可增压的不锈钢容器,以便使液体能够输送至反应室中。

[0019] 在其它的实施方案中,可以将单一种类的分子同时用作结构 - 形成剂和成孔剂。亦即,形成结构的前体和形成孔的前体无需不同的分子,并且在某些实施方案中,成孔剂为形成结构前体的一部分(例如共价地连接至其上)。包含连接至其上的成孔剂的前体在下文有时称之为“成孔前体”。例如,有可能将新己基 TMCTS 用作单一物质,由此该分子的 TMCTS 部分形成基础 OSG 结构,而庞大的烷基取代基新己基为在退火处理期间被除去的形成孔的物质。具有连接至将网成 OSG 结构的 Si 类物质上的成孔剂,对于在沉积过程中更高效地将成孔剂引入薄膜中是有利的。此外,在前体中如在二 - 新己基 - 二乙氧基硅烷中的一个硅上连接有两个成孔剂,或者两个硅连接至一个成孔剂上如 1,4-二(二乙氧基甲硅烷基)环己烷上也是有利的,这是因为,在沉积过程中在等离子体中断裂的绝大多数键都是硅 - 成孔剂键。在此方式,在等离子体中一个硅 - 成孔剂键的反应仍将使成孔剂引入沉积薄膜中。优选成孔前体的另外的非限定性例子包括:1-新己基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1-新戊基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、新戊基二乙氧基甲硅烷、新己基二乙氧基甲硅烷、新己基三乙氧基甲硅烷、新戊基三乙氧基甲硅烷和新戊基二叔丁氧基甲硅烷。

[0020] 在将单一或多重的成孔剂连接至硅上的材料的某些实施方案中,可能有利的是这样来设计成孔剂,以致使,当薄膜固化形成孔时,一部分成孔剂仍连接至硅上从而赋予薄膜以疏水性。含硅 - 成孔剂前体中的成孔剂可以这样来选择,以致使在分解或固化时,保留连接至硅上的源自成孔剂的末端化学基团,如 $-CH_3$ 。例如,如果选择成孔剂新戊基时,可以预

期的是,在适当条件下的加热退火将造成在 Si 的 β 处的 C-C 键的键断裂,即在连接硅的仲碳原子和叔丁基的四元碳之间的键在加热时将最为有利的发生键断裂。在适当的条件下,这将留下末端 $-\text{CH}_3$ 基,从而补偿硅,并给薄膜提供疏水性和低介电常数。前体的例子是新戊基三乙氧基甲硅烷、新戊基二乙氧基甲硅烷和新戊基二乙氧基甲基甲硅烷。

[0021] 在某些实施方案中,多孔 OSG 薄膜包含:(a) 约 10- 约 35% 原子或约 20- 约 30% 原子的硅;(b) 约 10- 约 65% 原子或约 20- 约 45% 原子的氧;(c) 约 10- 约 50% 原子或约 15- 约 40% 原子的氢;(d) 约 5- 约 30% 原子或约 5- 约 20% 原子的碳。取决于所使用的前体,在此描述的 OSG 薄膜还可以包含约 0.1- 约 15% 原子或约 0.5- 约 7.0% 原子的氟,以便改善一种或更多种材料的性能。在这些和其它的实施方案中,OSG 薄膜另外还可以包含至少一种下列元素:氟,硼,氮,和磷。

[0022] 由等离子体增强的 (PE)CVD TEOS 生产的未掺杂的石英玻璃具有固有的由正子湮没寿命光谱学 (PALS) 分析确定的自由体积孔径,以当量球体直径计其值约为 0.6nm。仅由烷基、烷氧基和 / 或硅 (氧) 烷前体 (不存在形成孔的成孔剂前体) 生产的 CVD 生产的致密 OSG 薄膜具有由 PALS 分析确定的固有的自由体积孔径,以当量球体直径计其值约为 0.7-0.9nm。

[0023] 沉积薄膜的孔隙率具有与未掺杂的硅酸盐玻璃和致密有机硅酸盐玻璃的当量球体直径 (约 0.6-0.9nm) 相差不大的、由正子湮没寿命光谱学 (PALS) 分析确定的固有的自由体积孔径。由于在薄膜中存在的成孔剂填充所述空隙体积,因此,在某些情况下,沉积薄膜的孔径甚至可能小于在未掺杂硅酸盐玻璃或致密有机硅酸盐玻璃中所观察到的孔径。借助小角度中子散射 (SANS) 或 PALS 确定的、本发明薄膜 (“最终薄膜”) 的孔径以当量球体直径计小于 3.0nm, 或者以当量球体直径计小于 2.0nm。

[0024] 取决于处理条件和薄膜所希望的最终性能,最终薄膜的总孔隙率可以为 5-75%。在此所述的多孔薄膜的密度小于 1.5g/ml, 或者小于 1.25g/ml 或小于 1.00g/ml。在某些实施方案中,在此所述的 OSG 薄膜的密度至少比没有成孔剂而生产的类似的 OSG 薄膜的密度低 10%, 或至少低 20%。

[0025] 在整个薄膜中薄膜的孔隙率无需是均匀的。在某些实施方案中,存在着孔隙率梯度和 / 或具有不同孔隙度的多层。例如,可通过在沉积期间调节成孔剂与前体的比例,或通过在沉积后对薄膜进行处理,以便形成组成或密度的梯度来提供所述的薄膜。

[0026] 在此所述的多孔 OSG 薄膜与没有控制孔隙率的致密 OSG 材料相比,具有更低的介电常数。在某些实施方案中,在此所述的薄膜的介电常数至少比没有成孔剂而生产的类似的 OSG 薄膜的介电常数低 15%, 更优选至少低 25%。

[0027] 在某些实施方案中,在此所述的多孔 OSG 薄膜与普通的 OSG 材料相比具有优异的机械性能。利用标准 MTS 规程通过毫微压痕确定的机械硬度大于 0.5GPa, 或大于 1.0GPa。

[0028] 在某些实施方案中,多孔 OSG 薄膜可以包含呈无机氟 (例如 Si-F) 形式的氟。当存在氟时,其含量为 0.5-7% 原子。

[0029] 所述薄膜是热稳定的。在退火后特别优选的薄膜,其在 425°C 于氮气中恒温时平均重量损失小于 1.0% 重量 / 小时。此外优选的是,在 425°C 于空气中恒温时薄膜的平均重量损失小于 1.0% 重量 / 小时。

[0030] 所述薄膜显示出对于各种化学环境良好的耐化学性。可通过介电常数的改变或红

外光谱中振动谱带的出现或消失,或者借助 X-射线光电子光谱学(XPS)测量的薄膜组成的改变来测量耐化学性。这些薄膜显示出其优异化学稳定性的典型的化学环境是:通常在光刻胶剥离配方中使用的含水酸性或碱性环境,通常在等离子体灰化中使用的氧化等离子条件,以及例如高湿度(>85%相对湿度,>85°C)的其它环境。

[0031] 所述薄膜可与化学机械平面化(CMP)和各向同性刻蚀相容,并且能够粘着至各种材料上,如硅,二氧化硅, Si_3N_4 , OSG, FSG, 金刚砂, 氢化金刚砂, 氮化硅, 氢化氮化硅, 碳氮化硅, 氢化碳氮化硅, 硼氮化物, 防反射涂层, 光致抗蚀剂, 有机聚合物, 多孔有机和无机材料, 金属如铜和铝, 以及扩散阻碍层如(但不局限于)TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WN或W(C)N。优选的是,所述薄膜能够粘着至前述材料的至少一种上,并足以通过传统的拉力试验,如ASTM D3359-95a带拉力试验。如果没有可觉察的薄膜除去,那么就认为试样试验合格。

[0032] 因此,在某些实施方案中,薄膜是集成电路中的绝缘层,层间介电层,金属间的介电层,盖面层,化学机械平面化或蚀刻停止层,阻挡层或粘附层。

[0033] 利用这些性能,所述薄膜适用于各种用途。所述薄膜特别适于沉积至半导体基片上,并且特别适于用作例如绝缘层,层间介电层和/或金属间介电层。所述薄膜可形成保形涂层。由所述薄膜显示出的机械性能使其特别适用于:铝除去技术和铜波纹或双波纹技术。

[0034] 尽管在此描述的方法和混合物的产品大量的以薄膜形式描述,但本发明所披露的并不局限于此。例如,多孔OSG材料可以能够通过CVD进行沉积的任何形式提供,如涂层,多层组件,以及无需进行平面化或弄薄的其它类型的物体,以及无需在集成电路中使用的众多物体。在某些优选的实施方案中,基片是半导体。

[0035] 除在此所述的多孔OSG材料和薄膜之外,在本发明中还描述了制备所述产品的方法,所述产品的使用方法,以及用来制备所述产品的化合物和组合物。

[0036] 在此描述的组合物还可包括:例如填充有适用阀和填料以便能够将成孔剂前体、含硅前体,和/或成孔剂和含硅前体的混合物输送至反应室的至少一可加压的容器(优选是不锈钢容器)。容器的内含物可预先混合。另外,可将成孔剂和含硅前体保存在独立的容器中或保存在有隔离机构以便在贮存期间使成孔剂和前体保持分离的单一容器中。当希望时,所述的容器也可有混合成孔剂和前体的机构。

[0037] 在某些实施方案中,含硅前体可由不同的有机硅烷和/或有机硅氧烷的混合物组成。另外还可以预期的是,成孔剂前体可由不同成孔剂前体的混合物组成。

[0038] 在某些实施方案中,除含硅前体和成孔剂前体以外的一种或更多种化学前体可在形成薄膜步骤之前,期间,和/或之后输送至反应室中。所述另外的化学前体可包括例如:惰性气体(例如He、Ar、 N_2 、Kr、Xe等等)和可用作载气活性物质如气态、液态、或挥发性固态的有机物质(例如 NH_3 、 H_2 、 CO_2 、CO、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等等),其以亚化学计算量、化学计算量或过量浓度使用,以便促进薄膜形成反应的改善,并因此改善薄膜的性能,和/或可作为后处理剂使用,以便改善最终薄膜的性能或稳定性。

[0039] 本领域熟练技术人员应当理解的是,氦经常用作载气以促进化学前体向反应室的输送。可能有利的是,采用具有不同于氦的电离能的载气。这能够使等离子体中的电子温度下降,这将改变薄膜形成过程,其依次又将改变沉积薄膜的结构和/或组成。电离能低于氦的气体的例子包括: CO_2 、 NH_3 、CO、 CH_4 、Ne、Ar、Kr,和Xe。

[0040] 对于在单一 200mm 圆片上形成的薄膜而言, 每种气态化学前体的流速优选为 5-5000sccm。用于其它反应室的流速可取决于基片的大小和反应室的构造, 并且无论如何也不局限于 200mm 的硅片或存放单一基材的反应室。在某些实施方案中, 选择有机硅和成孔剂前体的流速, 以便在沉积薄膜中提供希望量的有机硅酸盐和成孔剂, 从而提供介电常数在约 1.1 和约 2.7 之间的最终薄膜。

[0041] 将能量施加至化学前体上, 以便引发所述反应并在基材上形成薄膜。所述能量可通过例如, 加热, 等离子体, 脉冲等离子体, 微波等离子体, 螺旋 (helicon) 等离子体, 高密度等离子体, 感应耦合等离子体, 和远程等离子体方法来提供。在某些实施方案中, 在相同的等离子体中可使用两种频率的幅射, 并且可用来改进基片表面上的等离子体特性。优选的是, 薄膜通过等离子体增强的化学蒸气沉积法形成。在这些实施方案中, 电容耦合的等离子体可以在 13.56MHz 的频率产生。等离子体的功率以基片的表面积计可以为 0.02-7 瓦/平方厘米, 或为 0.3-3 瓦/平方厘米。

[0042] 在沉积期间反应室中的压力可以为 0.01-600 托或 1-15 托。

[0043] 尽管薄膜的厚度根据需要可以改变, 但优选的是薄膜沉积的厚度为 0.002-10 微米。在非构图表面上沉积的覆盖薄膜具有优异的均匀性, 除去适当的边缘以外, 例如其中基片 5 毫米的最外边缘不包括在均匀性的统计计算中, 在横跨基片的 1 个标准偏差上, 其厚度改变低于 2%。

[0044] 所沉积的薄膜由有机硅酸盐和成孔剂组成。薄膜的总质量或总体积是这样的, 其中有机硅酸盐的百分质量或体积加上成孔剂的百分质量或体积等于沉积薄膜的总质量或体积。

[0045] 不被理论所束缚, 沉积薄膜中有机硅酸盐和成孔剂的相对量可能受如下参数之一或多个影响。在化学前体混合物中成孔剂前体和含硅前体的相对量, 以及有机硅酸盐玻璃和成孔剂在基材上的相对形成率, 其中在沉积薄膜中有机硅酸盐的相对量是前体混合物中含硅前体的量和在基材上有机硅酸盐相对形成率的函数。同样地, 在沉积薄膜中成孔剂的量可能是前体混合物中成孔剂前体的量以及成孔剂在基材上的相对形成率的函数。因此, 有可能通过选择有机硅前体和成孔剂前体来单独地影响在薄膜形成步骤期间在基材上形成的有机硅酸盐和成孔剂的各自的量、组成以及结构。

[0046] 由包含一种或更多种含硅前体和成孔剂前体的化学试剂或前体的混合物制备具有希望机械性能的多孔 OSG 薄膜。下面是适于与不同成孔剂前体一起使用的含硅前体的非限定性例子。在下面的化学式以及整个申请文件中的所有化学式中, 术语“独立地”应当理解为: R 基团不仅相对于带有不同上标的其它 R 基团独立地选择, 而且还相对于任何其它类相同的 R 基团独立地选择。例如, 在化学式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si$ 中, 当 $n = 2$ 或 3 时, 两个或三个 R^1 无需彼此相同或与 R^2 相同。

[0047] 1) 由式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si$ 表示的化学结构, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, 且 p 为 0-3,

[0048] 2) 由式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-O-SiR_m^3(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$ 表示的化学结构, 其

中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$,

[0049] 3) 由式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-SiR_m^3(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$ 表示的化学结构, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$,

[0050] 4) 由式 $R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-R^7-SiR_m^3(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$ 表示的化学结构, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^6 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^4 和 R^5 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^7 为 C_2-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃, n 为 0-3, m 为 0-3, q 为 0-3, 且 p 为 0-3, $n+m \geq 1$, $n+p \leq 3$ 且 $m+q \leq 3$,

[0051] 5) 由式 $(R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tCH_{4-t}$ 表示的化学结构, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, t 为 2-4, 且 $n+p \leq 4$,

[0052] 6) 由式 $(R_n^1(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si)_tNH_{3-t}$ 表示的化学结构, 其中, R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 独立地为 C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, R^3 独立地为 H, C_1-C_6 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃, n 为 1-3, p 为 0-3, t 为 1-3, 且 $n+p \leq 4$,

[0053] 7) 由式 $(NR^1SiR^2R^3)_x$ 的环硅氮烷表示的化学结构, 其中, R^1 和 R^3 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃, 且 x 可以是 2-8 的整数,

[0054] 8) 由式 $(C(R^1R^2)Si(R^3R^4))_x$ 的环硅氮烷表示的化学结构, 其中, R^1-R^4 独立地为 H, C_1-C_4 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃, 且 x 可以是 2-8 的整数,

[0055] 尽管在整个说明书中均参考硅氧烷, 碳硅烷, 和硅氮烷作为前体和成孔化的前体, 但应当理解的是, 本发明的方法和薄膜并不局限于此, 例如其它的硅氧烷如三硅氧烷, 四硅氧烷, 以及其它甚至长度更长的直链硅氧烷也可能用于本发明。

[0056] 可以将上述含硅前体与上面所列的成孔剂前体和 / 或任何其它含硅前体混合, 所述含硅前体包括除 n 和 / 或 m 为 0-3 的所述种类的不同的含硅前体。其例子有: TEOS、三乙

氧基甲硅烷、二叔丁氧基甲硅烷、甲硅烷、乙硅烷、二叔丁氧基二乙酰氧基甲硅烷等等。

[0057] 所述实施方案将有利于控制沉积薄膜有机硅酸盐部分的量, 结构以及组成。这些实施方案还可以控制沉积薄膜中成孔剂与有机硅酸盐的比例, 提高沉积薄膜和 / 或最终薄膜的一个或更多个临界性质, 或控制沉积薄膜中成孔剂的大小或最终薄膜中孔的大小, 控制沉积薄膜中成孔剂的分布或在最终薄膜中孔的分布, 和 / 或控制最终薄膜中的孔隙连通性。例如, 由二乙氧基甲基甲硅烷 (DEMS) 和成孔剂前体反应所形成的薄膜可能得益于另外含硅前体如 TEOS 的使用, 从而减少了粘着于薄膜有机硅酸盐部分的末端基团的数量, 由此增加了沉积薄膜和最终多孔薄膜中硅酸盐的密度, 并改善了沉积薄膜和最终薄膜的一个或更多个希望的薄膜性能, 即机械强度, 或更低的拉伸应力。另外的例子是由二叔丁氧基甲基甲硅烷和成孔剂前体反应所形成的薄膜, 其同样可能得益于向反应室中添加了二叔丁氧基二乙酰氧基甲硅烷。因此, 在某些实施方案中, 提供了具有两个或更少 Si-O 键的第一含硅前体和具有三个或更多个 Si-O 键的第二含硅前体的混合物, 以便对本发明薄膜的化学组成进行修整。

[0058] 不被如下理论所束缚: 在有机硅酸盐玻璃薄膜中利用成孔剂形成受控的孔, 成孔剂的大小和形状基本上决定了在其除去时所形成的气孔的大小和形状。因此, 在最终薄膜中孔的大小、形状, 连通性, 以及数量主要由沉积薄膜中成孔剂的大小、形状、连通性, 以及数量来决定。因此, 可以通过控制成孔剂前体的结构、组成、引入反应室中的有机硅酸盐前体与成孔剂前体的比例以及用来在反应室中基材上形成成孔剂的条件来影响多孔有机硅酸盐材料中气孔的大小, 形状, 连通性, 和数量。此外, 在沉积薄膜中一定组成和结构的成孔剂前体对于形成成孔剂可能是有利的, 它将赋予最终薄膜以优选的性能。

[0059] 沉积薄膜中的成孔剂可以与引入反应室中的成孔剂前体的形式相同或不同。成孔剂除去处理将从薄膜中释放或除去基本上所有的成孔剂或成孔剂片段。成孔剂前体, 沉积薄膜中的成孔剂, 以及被除去的成孔剂可以是相同的物质或不同的物质, 但优选的是, 它们均源自成孔剂前体或成孔剂前体的混合物。与整个本发明的方法中成孔剂组成是否改变无关, 在此所用的术语“成孔剂前体”意指包括: 所有气孔形成剂及其衍生物, 包括在本发明所述整个方法中所发现的任何形式。

[0060] 沉积薄膜中成孔剂材料的组成由碳和氢以及选自如下的至少一种元素组成: 氧, 氮, 氟, 硼, 和磷。

[0061] 成孔剂在沉积薄膜中的结构和组成可利用各种分析技术来测量。在沉积薄膜中的成孔剂组成主要由碳组成, 其可通过各种技术来检测, 包括 X-射线光电子散射 (XPS) 和卢瑟福反向散射 / 氢前向散射 (RBS/HFS)。沉积薄膜的碳含量将比在前体混合物中没有成孔剂前体而沉积的对比薄膜高 10% 以上或高 20%。另外, 沉积薄膜增加的碳含量还可通过测量与 C-H 振动延伸的频率有关的 2600 和 3100cm^{-1} 区域内的峰的面积利用 FT-IR 来测量。在主要是烃成孔剂物质的情况下, 在所述区域内的峰面积至少比在前体混合物中没有成孔剂前体而沉积的对比薄膜的峰面积大至少 100% 或大 200%。

[0062] 在某些实施方案中, 在后处理步骤期间, 至少一部分或基本上所有沉积薄膜中的成孔剂可以基本上被除去。所述后处理步骤还可以影响保留在基材上以形成最终多孔薄膜的多孔有机硅酸盐网状物的化学结构和 / 或组成。

[0063] 基于各种判断标准, 可以鉴定用作成孔剂前体的所希望的气态、液态、或固态的化

学物质。例如,为了在基材上形成成孔剂,成孔剂前体应当具有输送进入反应室的足够的挥发性。一旦进入反应室,成孔剂前体就能够在气相或蒸气相中,或者在基材的表面进行反应,从而以成孔剂的形式掺入薄膜中。可能用来促进由成孔剂前体形成成孔剂的方法包括:分子内反应和/或分子间反应,包括两体撞击,三体撞击,与侧壁的撞击,与惰性气体的撞击,与亚稳定态惰性气体的反应,与氧化或还原气体的反应,与硅酸盐网状物形成前体的反应或撞击,与等离子体中活性电子的反应或撞击,与等离子体中的活性中子的反应或撞击,离子化,氧化反应,还原反应,与等离子体中的离子的撞击,光化反应或重排,热激活反应或重排,与基材上激活和/或中性物质的反应,或者能够使成孔剂前体沉积至基材上的任何其它方法均认为是在薄膜内沉积成孔剂可行的方法。另外,除了在基材上缩合以转变为成孔剂以外,成孔剂前体可能没有任何其它的反应。

[0064] 成孔剂前体的结构和组成可包含:使之可用来在基材上形成成孔剂的官能团。可能包括在成孔剂前体内的官能团的例子包括:醚;环氧化物;醛;酮;烯酮;乙酰氧基;酯;丙烯酸酯;丙烯醛;丙烯酸;丙烯腈;羧酸;伯、仲或叔胺;硝基;氰基;异氰基;酰胺;酰亚胺;酸酐;部分氟化和/或全氟化的基团;硼氮化物,硼酸,硼酸酯;磷酰基(phosphyl),亚磷酸酯(phospite)和/或磷酸酯及其组合。

[0065] 据信,利用等离子体增强的化学气相沉积技术,由成孔剂前体形成成孔剂可能取决于成孔剂前体内官能团的电子撞击横截面,这可诱发形成成孔剂的次级反应。因此,在某些实施方案中,为了提高由成孔剂前体形成成孔剂的速率和固化过程,元素,组成,和/或结构,如其它原子种类如 O_2 、 N_2 、B或Ph可能是所希望的。

[0066] 不被理论所束缚,可能的是,由成孔剂前体形成成孔剂不会严重影响由有机硅前体形成有机硅酸盐,并且在某些条件下,有机硅酸盐薄膜和成孔剂之间的共价键可能会最少化。例如,在成孔剂和沉积薄膜的有机硅酸盐区域之间没有共价键,可能使得成孔剂更易于用后处理步骤从沉积薄膜中除去,这可能使得后处理的热预算(thermal budget)需求最小化。对于半导体加工的主要限制之一是热预算。对于单独处理步骤的热预算由进行所述步骤所需的时间和温度组成。在某些例子中,所希望的是,使任何处理步骤的热预算最小化。因此,与要求高温和/或长时间的类似处理相比,能够在低温和/或短时间进行的处理将是更为希望的。因此,在此所述的成孔剂前体和含硅前体利用其中热预算可以控制乃至最小化的某些处理步骤形成多孔有机硅酸盐薄膜。

[0067] 成孔剂通过后处理步骤从沉积薄膜中除去,所述处理步骤可包括:在惰性气氛下的热退火,在真空下的热退火,在氧化气氛下的热退火,在还原气氛下的热退火,暴露于氧化和/或还原化学试剂中,暴露于电子束照射中,暴露于氧化等离子体中,暴露于还原等离子体中,暴露于真空下的紫外线中,暴露于惰性气氛下的紫外线中,暴露于氧化和/或还原氮气下的紫外线中,暴露于真空下的微波辐射中,暴露于惰性气氛下的微波辐射中,暴露于氧化和/或还原气氛下的微波辐射中,暴露于激光辐射中,暴露于同时应用的所列任何上述处理中,或暴露于起引发剂作用以使结构分解并从薄膜中除去成孔剂的任何形式的能量或化学处理中。另外还可以用其它就地或沉积后处理来提高材料的性能,如硬度,稳定性(相对于收缩,暴露于空气中,蚀刻,湿蚀刻,等等),整体性,一致性以及粘着性。所述处理可在利用除去成孔剂的相同或不同的手段除去成孔剂之前,期间和/或之后应用于所述薄膜。因此,在此所用的术语“后处理”通常表示:利用能量(例如加热,等离子体,光子,电

子,微波,等等)或化学物质对薄膜的处理,以便除去成孔剂,以及可有可无地提高材料的性能。

[0068] 成孔剂前体可以根据帮助从沉积薄膜中完全除去成孔剂所引入的结构,组成,或官能团来选择。例如,导致在基材上的成孔剂中引入热敏、光敏或化学敏感官能团的成孔剂前体使之可能有效地采用热、光或化学反应,以便从薄膜中除去成孔剂。因此,利用在沉积薄膜中形成成孔剂的成孔剂前体,其中通过成孔剂中化学基团或结构的激活使所述成孔剂能够有效且潜在地完全除去。

[0069] 进行后处理的条件可多种多样。例如,后处理可在高压、常压或在真空下进行。另外,后处理还可在高温下(400–500°C),低温(-100°C及以上),或在这两个温度点之间的温度下进行。后处理还可由在不同压力和/或温度组合下进行的一系列步骤组成。

[0070] 在下列条件下进行热退火:环境可为惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、空气、稀氧环境、富氧环境、臭氧、一氧化二氮等等)或还原性的(稀或浓氢,烃(饱和,不饱和直链或支链的,芳香烃类),等等)。压力优选在约1–约1000托,更优选在大气压力下。然而,对于热退火以及任何其它的后处理手段,真空环境也是可能的。温度优选为200–500°C,且温度斜率为0.1–100°C/分钟。总退火时间优选从0.01分钟至12小时。

[0071] OSG薄膜的化学处理在下列条件下进行:利用氟化处理(HF、SiF₄、NF₃、F₂、COF₂、CO₂F₂等等)、氧化处理(H₂O₂、O₃等等)、化学干燥、甲基化或提高最终材料性能的其它化学处理。在所述处理中使用的化学物质可以是固体,液体,气体和/或超临界流体状态。

[0072] 从有机硅酸盐薄膜中选择性除去成孔剂的超临界流体后处理可在下列条件下进行:流体可为二氧化碳、水、一氧化二氮、乙烯、SF₆和/或其它类型的化学物质。可以将其它化学物质添加至超临界流体中以增强该处理。化学物质可为惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、臭氧、一氧化二氮等等)或还原性的(稀或浓烃、氢等等)。温度优选从环境温度至500°C。另外化学物质还可包括大量的化学物质,如表面活性剂。总暴露时间优选为0.01分钟至12小时。

[0073] 在下列条件下进行除去成孔剂以及可能的有机硅酸盐化学改性的等离子体处理:环境可为惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、空气、稀氧环境、富氧环境、臭氧、一氧化二氮等等)或还原性的(稀或浓氢,烃(饱和,不饱和和直链或支链的,芳香烃类)等等)。等离子体的功率优选为0–5000W。温度优选为环境温度至500°C。压力优选为10毫托至大气压力。总固化时间优选为0.01分钟至12小时。圆片大小及方法随条件而改变。

[0074] 在下列条件下进行除去成孔剂的光固化处理:环境可为惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、空气、稀氧环境、富氧环境、臭氧、一氧化二氮、等等)或还原性的(稀或浓烃、氢、等等)。温度优选为环境温度至500°C。功率优选为0.1–5000W每平方英寸。波长优选为IR,可见光,UV或远UV(波长小于200nm)。总固化时间优选为0.01分钟至12小时。

[0075] 在下列条件下进行除去成孔剂的微波后处理:环境可为惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、空气、稀氧环境、富氧环境、臭氧、一氧化二氮等等)或还原性的(稀或浓烃、氢、等等)。温度优选为环境温度至500°C。功率

和波长可改变,并且可调至特定值。总固化时间优选为 0.01 分钟至 12 小时。

[0076] 在下列条件下进行除去成孔剂和 / 或改进薄膜性能的电子束后处理:环境可为真空、惰性的(例如氮气、CO₂、稀有气体(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如氧、空气、稀氧环境、富氧环境、臭氧、一氧化二氮、等等)或还原性的(稀或浓烃、氢、等等)。温度优选为环境温度至 500℃。电子密度和能量可以改变并可调至特定值。总固化时间优选为 0.001 分钟至 12 小时,并且可以是连续或脉冲的。电子束一般性使用的其它的指导可参考如下出版物:S. Chattopadhyay 等人的, Journal of Materials Science, 36(2001)4323-4330; G. Kloster 等人的, Proceedings of IITC, June 3-5, 2002, SF, CA; 以及 US6, 207, 555B1, 6, 204, 201B1 和 6, 132, 814A1。利用电子束处理可以除去成孔剂并提高薄膜的机械性能。

[0077] 随着堆密度相应地减小,可增加薄膜的孔隙率,从而进一步降低材料的介电常数,并使该材料的适用性扩展至后代(例如 $k < 2.0$)。

[0078] 在其中基本上所有成孔剂被除去的实施方案中,如果在后处理的多孔有机硅酸盐和在没有成孔剂前体存在的反应室中形成的类似的有机硅酸盐薄膜之间,在烃区域(也称为 C-Hx, 2600-3100cm⁻¹)的 FT-IR 吸收中没有明显的统计学意义测量差异的话,就认定基本上所有成孔剂被除去。

[0079] 适用作成孔剂前体的材料的非限定性例子包括:

[0080] 1) 包含一个或更多个醇基并且通式为 C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(OH)_z 的烃结构,其中 n = 1-12, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醇官能团可是环外和 / 或环内的。其例子有:丙醇 (n = 3, x = 0, y = 0, z = 1), 乙二醇 (n = 2, x = 0, y = 0, z = 2), 己醇 (n = 6, x = 0, y = 0, z = 1), 环戊醇 (n = 5, x = 1, y = 0, z = 1), 1,5-己二烯-3,4-二醇 (n = 6, x = 0, y = 2, z = 2), 甲酚 (n = 7, x = 1, y = 3, z = 1), 和间苯二酚 (n = 6, x = 1, y = 3, z = 2), 等等。

[0081] 2) 包含一个或更多个醚基并且通式为 C_nH_{2n+2-2x-2y}O_z 的烃结构,其中 n = 1-12, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醚键的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中醚键可是环外和 / 或环内的。其例子有:乙醚 (n = 4, x = 0, y = 0, z = 1), 2-甲基-四氢呋喃 (n = 5, x = 1, y = 0, z = 1), 2,3-苯并呋喃 (n = 8, x = 2, y = 4, z = 1), 乙二醇二乙基醚 (n = 6, x = 0, y = 2, z = 2), 桉树脑(桉叶油素) (n = 10, x = 2, y = 0, z = 1), 等等。

[0082] 3) 包含一个或更多个环氧基团并且通式为 C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z 的烃结构,其中 n = 1-12, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中环氧基团的数量并且在 1 和 4 之间,并且其中环氧基团可连接至环上或直链上。其例子有:1,2-环氧-3-甲基丁烷 (n = 5, x = 0, y = 0, z = 1), 1,2-环氧-5-己烯 (n = 5, x = 0, y = 1, z = 1), 氧化环己烯 (n = 6, x = 1, y = 0, z = 1), 9-氧杂二环[6.1.0]壬-4-烯 (n = 8, x = 1, y = 1, z = 1), 等等。

[0083] 4) 包含一个或更多个醛基并且通式为 C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z 的烃结构,其中 n = 1-12, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间。其例子有:环戊烷甲醛 (n = 5, x = 1, y = 0, z = 1) 等等。

[0084] 5) 包含一个或更多个酮基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}O_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中醛基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中酮基可是环外和 / 或环内的。其例子有 :3, 4- 己二酮 ($n = 6, x = 0, y = 0, z = 2$), 环戊酮 ($n = 5, x = 1, y = 0, z = 1$), 2,4,6- 三甲苯基氧化物 ($n = 6, x = 0, y = 1, z = 1$), 等等。

[0085] 6) 包含一个或更多个羧酸基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(OOH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中羧酸基的数量并且在 1 和 4 之间。其例子有 :环戊烷甲酸 ($n = 6, y = 1, x = 0, z = 1$), 等等。

[0086] 7) 包含偶数个羧酸基并且酸官能团被脱水以形成环状酸酐基团的烃结构, 其中, 所述结构的通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-6z}(O_3)_z$, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2。其例子有 :马来酸酐 ($n = 2, x = 0, y = 1, z = 1$), 等等。

[0087] 8) 包含酯基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且没有不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酸酐基的数量并且为 1 或 2。

[0088] 9) 包含丙烯酸酯官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(O_2)_z$ 的烃结构, 所述官能团由酯基和至少一个与酯基的羰基共轭的不饱和键组成, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量且大于或等于 1, 其中至少不饱和键与酯的羰基共轭, z 为结构中酯基的数量并且为 1 或 2。其例子有 :甲基丙烯酸乙酯 ($n = 6, x = 0, y = 1, z = 1$), 等等。

[0089] 10) 包含醚基和羰基官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-2y}(O)_y(O)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, w 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 是结构中羰基的数量, 其中羰基可为酮和 / 或醛, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2, 并且醚基可是环外和 / 或环内的。其例子有 :乙氧基异丁烯醛 ($n = 6, w = 0, x = 1, y = 1, z = 1$), 等等。

[0090] 11) 包含醚和醇官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2w-2x-y}(OH)_y(O)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, w 是结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, x 为结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, y 为结构中醇基的数量, z 为结构中醚基的数量并且为 1 或 2, 并且其中醚基可为环外或内环的。其例子有 :3- 羟基四氢呋喃, 等等。

[0091] 12) 包含选自下列的官能团的任何组合并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2y-3z}(OH)_w(O)_x(O)_y(OOH)_z$ 的烃结构, 所述官能团为 :醇、醚、羰基和羧酸, 其中 $n = 1-12$, u 为结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 为结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, w 是通式中醇基的数量并且在 0 和 4 之间, x 是结构中醚基的数量且在 0 和 4 之间并且其中醚基可是环外或环内的, y 是结构中羰基的数量且在 0 和 3 之间, 其中所述羰基可为酮和 / 或醛, z 为结构中羧酸基的数量并且 0 和 2 之间。

[0092] 13) 包含一个或更多个伯胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NH_2)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。其

例子有：环戊胺 ($n = 5, x = 1, y = 0, z = 1$), 等等。

[0093] 14) 包含一个或多个仲胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-2z}(NH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中仲胺基团的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。其例子有：二异丙胺 ($n = 6, x = 0, y = 0, z = 1$), 哌啶 ($n = 5, x = 1, y = 0, z = 1$), 吡啶 (pyridine) ($n = 5, x = 1, y = 3, z = 1$), 等等。

[0094] 15) 包含一个或多个叔胺基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-3z}(N)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中叔胺基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中胺官能团可是环外和 / 或环内的。其例子有：三乙胺 ($n = 6, x = 0, y = 0, z = 1$), N-甲基吡咯烷 ($n = 5, x = 1, y = 0, z = 1$), N-甲基吡咯 ($n = 5, x = 1, y = 2, z = 1$), 等等。

[0095] 16) 包含一个或多个硝基并且通式为 $C_nH_{2n+2-2x-2y-z}(NO_2)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, x 是结构中环的数量并且在 0-4 之间, y 是结构中不饱和键的数量并且在 0 和 n 之间, z 为化合物中硝基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且其中硝基官能团可是环外和 / 或环内的。其例子有：硝基环戊烷 ($n = 5, x = 1, y = 0, z = 1$), 硝基苯 ($n = 6, x = 1, y = 3, z = 1$), 等等。

[0096] 17) 包含胺和醚官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 为结构中环的数量并且在 0 和 4 之间, v 为结构中不饱和键的数量且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量, 且 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中醇基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且醇基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的。其例子有：2-(2-氨基乙基氨基)乙醇 ($n = 4, u = 0, v = 0, w = 1, x = 1, y = 0, z = 1$), N-甲基吗啉 ($n = 5, u = 1, v = 0, w = 0, x = 0, y = 1, z = 1$), 等等。

[0097] 18) 包含胺和醇官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(OH)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 为结构中环的数量且在 0 和 4 之间, v 为结构中不饱和键的数量且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 为仲胺基的数量, y 为叔胺基的数量, 并且其中 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中醚基的数量并且在 1 和 4 之间, 并且醚基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的。其例子有：四氢糠胺 ($n = 5, u = 1, v = 0, w = 1, x = 0, y = 0, z = 1$), 等等。

[0098] 19) 包含胺和羰基官能团并且通式为 $C_nH_{2n+2-2u-2v-w-2x-3y-2z}(NH_2)_w(NH)_x(N)_y(O)_z$ 的烃结构, 其中 $n = 1-12$, u 是结构中环的数量且在 0 和 4 之间, v 是结构中不饱和键的数量且在 0 和 n 之间, w 是伯胺基的数量, x 是仲胺基的数量, y 是叔胺基的数量, 且 $1 < w+x+y < 4$, z 为化合物中羰基的数量且在 1 和 4 之间, 其中羰基可为醛和 / 或酮, 羰基和 / 或胺基可是环外和 / 或环内的。其例子有：N,N-二乙基甲酰胺 ($n = 5, u = 0, v = 0, w = 0, x = 0, y = 1, z = 1$), (二甲胺)丙酮 ($n = 5, u = 0, v = 0, w = 0, x = 0, y = 1, z = 1$), N-甲基吡咯烷酮 ($n = 5, u = 1, v = 1, w = 0, x = 0, y = 1, z = 1$), 等等。

[0099] 在某些实施方案中, 前体混合物还包含成孔前体。下面是硅基成孔化的前体的非限定性例子, 其中, 成孔剂材料是 R^1 、 R^3 或 R^7 中之一或多个：

[0100] $-R_n^1(OR^2)_{3-n}Si$, 其中, R^1 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3。

[0101] - 例子 :二乙氧基 - 新己基甲硅烷

[0102] $-R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-O-SiR^3_m(OR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3。

[0103] 例子 :1,3- 二乙氧基 -1- 新己基二硅氧烷

[0104] $-R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-SiR^3_m(OR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3。

[0105] 例子 :1,2- 二乙氧基 -1- 新己基乙硅烷

[0106] $-R^1_n(OR^2)_mSi-R^7-SiR^3_m(OR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, R^7 为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的, 并且桥接两个硅原子, n 为 1-3, m 为 1-3。

[0107] - 例子 :1,4- 二(二甲氧基甲硅烷基)环己烷

[0108] $-R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-SiR^3_m(OR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 和 R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3。

[0109] 例子 :1,2- 二乙氧基 -1- 新己基乙硅烷

[0110] $-R^1_n(O(O)(CR^2)_{4-n})Si$, 其中, R^1 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃; R^2 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3。

[0111] - 例子 :二乙酰氧基 - 新己基甲硅烷

[0112] $-R^1_n(O(O)(CR^2)_{3-n})Si-O-SiR^3_m(O(O)CR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 和 R^4 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3, 且 m 为 1-3。

[0113] - 例子 :1,3- 二乙酰氧基 -1- 新己基二硅氧烷

[0114] $-R^1_n(O(O)(CR^2)_{3-n})Si-SiR^3_m(O(O)CR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 和 R^4 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, n 为 1-3, 且 m 为 1-3。

[0115] 例子 :1,2- 二乙酰氧基 -1- 新己基乙硅烷

[0116] $-R^1_n(O(O)CR^2)_{3-n}Si-O-SiR^3_m(OR^4)_{3-m}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, n 为 1-3, 且 m 为 1-3。

[0117] - 例子 :1- 乙酰氧基 -3,3- 二叔丁氧基 -1- 新己基二硅氧烷

[0118] $-R^1_n(O(O)(CR^2)_{3-n}Si-SiR^3_m(OR^4)_{3-m})$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, R^4 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3。

[0119] - 例子: 1- 乙酰氧基 -2, 2- 二叔丁氧基 -1- 新己基乙硅烷

[0120] $-R^1_n(OR^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si$, 其中, R^1 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或全氟化的烃基, R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, n 为 1-3, 且 p 为 1-3。

[0121] - 例子: 乙酰氧基 - 叔丁氧基新己基甲硅烷

[0122] $-R^1_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-O-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 , R^6 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, R^4 , R^5 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3, p 为 1-3, 且 q 为 1-3。

[0123] - 例子: 1, 3- 二乙酰氧基 -1, 3- 二叔丁氧基 -1- 新己基二硅氧烷

[0124] $-R^1_n(OR^2)_p(O(O)CR^4)_{3-n-p}Si-SiR^3_m(O(O)CR^5)_q(OR^6)_{3-m-q}$, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基; R^2 , R^6 可独立地为 C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, R^4 , R^5 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 芳族的, 部分或完全氟化的烃基, n 为 1-3, m 为 1-3, p 为 1-3, 且 q 为 1-3。

[0125] - 例子: 1, 2- 二乙酰氧基 -1, 2- 二叔丁氧基 -1- 新己基乙硅烷

[0126] - 式 $(OSiR^1R^3)_x$ 的环硅氧烷, 其中, R^1 和 R^3 可独立地为 H, C_1-C_{12} 直链或支链的, 饱和的, 单或多不饱和的, 环状的, 部分或完全氟化的烃基, 且 x 可以是 2-8 的整数。

[0127] - 例子: 如 1- 新己基 -1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷。

[0128] 实施例

[0129] 所有试验均利用未掺杂的 TEOS 处理装备, 在装配有 Advance Energy2000 射频发生器的 200mm D×Z 的室中, 在 Applied Materials Precision-5000 系统上完成。该方法包括如下基本步骤: 初始设置及气流的稳定化, 沉积, 以及在除去圆片之前对室进行清洗/抽空。

[0130] 利用热退火的后处理步骤在氮气氛下于 425°C 的管式炉中进行至少 1 小时。利用 6000 瓦宽带的紫外灯, 由装配有 H+ 灯泡的 Fusion UV 来完成暴露于 UV 光中。通过将薄膜置于装配有 12.52mm 厚合成二氧化硅片的处理室中来控制气氛, 以致使所述薄膜能够用光线来照射。所述室中的压力保持在 0.3 和 760 托之间。

[0131] 成孔剂与 DEMS 的比率是成孔剂前体与引入反应室的含硅前体的相对摩尔浓度。当所述比率增加时, 相对于含硅前体, 成孔剂前体的量将增加。由于它是摩尔比, 因此, 相对浓度以每分子为基准; 例如, 成孔剂: DEMS 为 4 意味着每一分子含硅前体有 4 分子引入反应

室的成孔剂前体。

[0132] 沉积速率是：沉积薄膜在反应室的基材上形成的速率。其通过测量沉积薄膜的薄膜厚度并除以沉积结束所需的时间来确定。沉积速率涉及：成孔剂前体和含硅前体在沉积室中进行反应的效率，以便在基材表面分别形成成孔剂和有机硅酸盐。

[0133] 利用 SCI Filmtek2000 反射计测量厚度和折射率。材料的折射率定义为：

$$[0134] \quad RI = c/v$$

[0135] 式中， c 为光在真空中的速度， v 为光通过薄膜的速度。利用 632nm 的光线测量折射率。光线通过薄膜的速度取决于薄膜的电子密度，在该研究中，为了比较和对比沉积薄膜和最终薄膜的性能，使电子密度适度地与介电常数相关。因此，具有较高折射率的薄膜通常具有较高的介电常数值。通常，在后处理之后的薄膜具有低于沉积薄膜的折射率。这是因为，沉积薄膜中的成孔剂已经被空隙体积所替代，并且与成孔剂的约 1.400-1.600 的折射率相比，空气的折射率约为 1.00029。

[0136] 材料的介电常数， k 定义为：

$$[0137] \quad k = C/C_0$$

[0138] 式中， C 为电介质的电容， C_0 为真空的电容。利用汞探头技术，对沉积在低阻 p- 型硅片（ < 0.02 欧姆-厘米）上的沉积薄膜和 / 或最终的多孔有机硅酸盐薄膜的电容进行测量。

[0139] 利用标准规约，利用 MTS Nano Indenter 测量机械性能（毫微刻痕硬度，杨氏模量）。

[0140] 利用 Thermo TA Instruments2050TGA，通过热重分析来测量热稳定性和尾气产品。利用 Physical Electronics5000LS，通过 x- 射线光电子光谱学（XPS）获得组成数据。在表中列出的 % 原子值不包括氢。

[0141] 在下列表的一些表中，“n/a” 表示数据没获得。

[0142] 实施例 1

[0143] 成孔剂前体相对含硅前体化学计算量的改变

[0144] 由环己酮（CHO）和二乙氧基甲基甲硅烷（DEMS）的混合物沉积复合薄膜。沉积条件如下：等离子体功率为 450 瓦，反应室压力为 8 托，电极距为 350 毫米，载气为氦，其流速为 210scm，且基材温度为 225℃。改变 CHO 和 DEMS 的流速以控制引入反应室的 CHO 和 DEMS 的比例，同时保持进入反应室中的化学物质的总流速恒定。通过将其暴露于真空下宽带 UV 光（ $\lambda = 200-400\text{nm}$ ）下 5 分钟而对薄膜进行后处理。

[0145] 表 1a 和 1b. 对于利用环己酮和 DEMS 沉积的薄膜而言，沉积薄膜和最终薄膜的性能，

[0146]

CHO 流速 (mg/min)	DEMS 流速 (mg/min)	总流速 (mg/min)	CHO:DEMS 比例	沉积速率 (nm/min)	折射率 (沉积薄膜)
450	150	600	4.10	200	1.480
400	200	600	2.74	230	1.470
350	250	600	1.91	260	1.460

[0147]

[0148]

CHO:DEMS 比例	UV 固化 收缩率(%)	折射率 (最终)	介电常数 (最终)	扬氏模量 (GPa)	硬度 (GPa)
4.16	28	1.340	2.49	8.0	1.2
2.78	17	1.350	2.56	8.3	1.3
1.94	16	1.370	2.67	9.7	1.6

[0149] 表 1a 和 2a 中的数据表明：前体化学计算量的改变将导致薄膜最终性能的改变。这是因为，在输入反应室的化学进料中的成孔剂前体和含硅前体的量基本上决定了沉积至基材上成孔剂和有机硅酸盐的量。例如，在最高 CHO : DEMS 比例时，将实现最低的最终薄膜介电常数。当 CHO : DEMS 比例减小时，薄膜的介电常数和机械硬度均将增加。因此，薄膜性能可通过反应室中成孔剂前体的量和有机硅前体的量来控制。

[0150] 实施例 2

[0151] 成孔剂前体的官能团

[0152] 另外，还可以用成孔剂前体的结构和 / 或组成来控制薄膜性能。复合薄膜由 CHO 或 1,2,4- 三甲基环己烷 (TMC) 沉积。表 2 将对这些前体的纯液体性能进行对比。CHO 前体由具有酮官能团的 6 碳环组成，而 TMC 前体具有带有连接在 1,2 和 4- 位上的三个甲基的 6 碳环。

[0153] 表 2. 纯液体成孔剂前体的性能。

[0154]

成孔剂前体	化学式	H/C 比例	分子量	密度 (g/mL)	折射率	沸点(°C)
环己酮 (CHO)	C ₆ H ₁₀ O	1.67	98.15	0.947	1.450	155
1,2,4-三甲基 环己烷(TMC)	C ₉ H ₁₈	2.0	126.24	0.786	1.433	141-143

[0155]

[0156] 表 3 中详细列出了由 TMC 和 DEMS, 或由 CHO 和 DEMS 沉积得到的复合薄膜的沉积条件。与沉积的 TMC 薄膜相比，利用 CHO 前体沉积的薄膜具有更高的沉积速率和沉积折射率，因此暗示，沉积 CHO 薄膜中有更高的成孔剂浓度。如图 2 所示，通过检测沉积薄膜的 FT-IR 光谱可容易地观察到 CHO 薄膜中成孔剂的所述更高量。图 2 中的光谱已标准化至 1 微米的薄膜厚度。当在 2700-3100cm⁻¹ 之间的 C-H_x 振动伸展增加时，可最佳地观测沉积薄膜中的成孔剂浓度。表 3 中的数据表明：CHO-1 薄膜中的峰面积为 5.25，而 TMC-1 薄膜中的峰面积为 3.27。因此，在同样的处理条件下，CHO 成孔剂前体在增加沉积复合薄膜的 C-H_x 键浓度方面更为有效。

[0157] 表 3. 实施例 2 中沉积复合薄膜的沉积条件，沉积速率，和折射率。

[0158]	处理变量	TMC-1	CHO-1
	离子体功率(瓦)	600	600
	反应室压力(托)	8	8
	电极距(毫-英寸)	350	350
	基材温度 (°C)	300	300
	成孔剂流速 (mg/min)	435	450
	DEMS 流速(mg/min)	120	150
	成孔剂:DEMS 摩尔比	3.86	4.10
[0159]	载气	CO ₂	He
	载气流速 (sccm)	200	200
	附加气体	O ₂	O ₂
	附加气体流速 (sccm)	10	10
	沉积速率 (nm/min)	150	290
	折射率	1.452	1.515
	FT-IR C-H _x 峰面积	3.27	5.25

[0160] 图 3 显出了在真空下暴露于宽带 UV 光 5 分钟之后 CHO-1 薄膜和 TMC-1 薄膜的 FT-IR 光谱。该光谱表明：两个薄膜的 C-H_x 峰面积分别减少至约 0.9 和 0.6。在成孔剂除去之后 C-H_x 峰强度之间的差异可归因于 CHO-1 薄膜中更高量的 Si-CH₃ 基团，这将有助于该区域中的某些吸收。

[0161] 表 4 中列出了在真空下暴露于宽带 UV 光 5 分钟之后，对于 TMC-1 和 CHO-1 而言薄膜的最终性能。该数据表明：CHO-1 薄膜具有比 TMC-1 薄膜更低的介电常数。这归因于：利用 CHO 前体所取得的更高的成孔剂浓度，并因此更高的孔隙率。因此，对于某些应用有利的是，相对于具有纯有机组成的成孔剂前体中，选择具有酮基或其它官能团的成孔剂前体，以便提高多孔有机硅酸盐薄膜的一个或更多个性能。

[0162] 表 4. 对于对比例 2 中的薄膜，其最终多孔薄膜的性能。

[0163]

薄膜	折射率	介电常数	UV 固化 收缩率(%)	杨氏模量 (GPa)	硬度 (GPa)	FT-IR C-H _x 面积
TMC-1	1.410	2.61	7	4.8	0.6	0.6
CHC-1	1.370	2.77	6	10.8	1.5	0.9

[0164] 实施例 3

[0165] 由摩尔百分比为 22/78 的环己酮 (CHO) 和二乙氧基甲基甲硅烷 (DEMS) 的混合物

沉积复合薄膜。沉积条件如下：等离子体功率为 600 瓦，反应室压力为 8 托，电极距为 350 毫米，载气为 CO₂，其流速为 200sccm，附加气体为 O₂，其流速为 10sccm，沉积速率为 450 纳米 (nm)/ 分钟，且基材温度为 250°C。改变 CHO 和 DEMS 的流速以控制引入反应室的 CHO 和 DEMS 的比例，同时保持进入反应室中的化学物质的总流速恒定。通过将其暴露于真空下宽带 UV 光 ($\lambda = 200-400\text{nm}$) 下 5 分钟而对薄膜进行后处理，且收缩百分比为 30%。表 5 提供了在暴露于 UV 光处理之后沉积薄膜和最终薄膜的各种特性。

[0166] 图 4 显示了：在沉积之前或在沉积后以及在真空下暴露于宽带 UV 光 5 分钟之后，DEMS/CHO 薄膜的 FT-IR 光谱。该光谱表明：相对于沉积薄膜、UV 处理后的薄膜的 C-H_x 峰面积减小约 84%。

[0167] 表 5. 对于利用 DEMS/CHO (22/78) 沉积的薄膜而言，沉积薄膜和最终薄膜各自的性能

[0168]

性能	沉积薄膜	最终薄膜
折射率	1.486	1.340
介电常数	n/a	2.3

[0169] 实施例 4

[0170] 由摩尔百分比为 20/80 的 DMHD 和二乙氧基甲基甲硅烷 (DEMS) 的混合物沉积复合薄膜。沉积条件如下：等离子体功率为 600 瓦，反应室压力为 8 托，电极距为 350 毫米，载气为 CO₂，其流速为 200sccm，附加气体为 O₂，其流速为 10sccm，且基材温度为 300°C。改变 DMHD 和 DEMS 的流速以控制引入反应室的 DMHD 和 DEMS 的比例，同时保持进入反应室中的化学物质的总流速恒定。通过将其暴露于真空下宽带 UV 光 ($\lambda = 200-400\text{nm}$) 下 5 分钟而对薄膜进行后处理，且收缩百分比为 30%。表 6 提供了在暴露于 UV 光处理之后沉积薄膜和最终薄膜的各种特性。

[0171] 图 5 显示了：在沉积之前或在沉积时以及在真空下暴露于宽带 UV 光 5 分钟之后，DEMS/DMHD 薄膜的 FT-IR 光谱。

[0172] 表 6. 对于利用 DEMS/DMHD (22/78) 沉积的薄膜而言，沉积薄膜和最终薄膜各自的性能

[0173]

性能	沉积薄膜	最终薄膜
折射率	1.48	1.35
介电常数	n/a	2.47
硬度	n/a	0.9
弹性模量	n/a	6.2

[0174] 实施例 5

[0175] 利用如下成孔剂前体沉积含 DEMS 的薄膜 :ATP, LIM, CHO, CHO_x。对于每种薄膜的沉积条件提供在表 7a-7d 中。在暴露于 UV 固化 5 分钟之后最终薄膜的特性提供在表 8a-8d 中。图 6 表明了这些薄膜的硬度和介电常数之间的关系。

[0176] 表 7A. DEMS+ATRP 的沉积条件

[0177]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	ATRP流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	ATRP/DEMS比例
1	450	8	300	225	800	200	He	500	O2	50	-	0	4.0
2	450	8	300	225	800	200	He	500	O2	50	-	0	4.0
3	450	8	300	225	720	180	He	500	O2	50	-	0	4.0
4	450	8	300	225	800	200	He	750	O2	50	-	0	4.0
5	450	8	300	225	800	200	He	450	O2	50	Ar	300	4.0
6	450	8	300	225	800	200	He	750	O2	50	-	0	4.0
7	450	8	300	225	880	220	He	500	O2	50	-	0	4.0
8	750	8	350	300	660	165	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
9	750	8	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
10	750	8	350	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
11	600	6	350	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
12	600	8	350	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
13	450	8	300	225	800	200	He	450	O2	50	CO2	300	4.0
14	750	8	350	300	760	190	CO2	200	O2	25	-	0	4.0
15	750	8	350	300	760	190	CO2	200	O2	25	-	0	4.0
16	750	8	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
17	750	8	350	300	760	190	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
18	750	8	350	300	760	190	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
19	600	6	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
20	600	8	350	300	420	105	CO2	220	O2	25	-	0	4.0
21	750	10	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
22	600	8	550	300	580	145	CO2	600	O2	10	-	0	4.0
23	600	8	550	300	580	145	CO2	600	O2	10	-	0	4.0
24	750	8	350	330	420	105	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
25	750	8	350	330	420	105	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
26	750	8	350	350	420	105	CO2	200	O2	25	-	0	4.0
27	750	8	350	300	560	240	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
28	750	8	350	330	360	90	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
29	600	8	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
30	600	8	550	300	580	145	CO2	400	O2	10	-	0	4.0

[0178] 表 7A. DEMS+ATRP 的沉积条件 (续)

[0179]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	ATRP 流速 (mg/min)	DEMS 流速 (mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	ATRP/DEMS比例
31	600	8	450	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
32	750	8	400	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
33	600	6	350	300	490	210	CO2	200	-	0	-	0	2.3
34	600	10	350	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
35	750	8	350	350	420	105	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
36	750	8	350	350	420	105	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
37	750	8	350	330	420	105	CO2	200	O2	75	-	0	4.0
38	600	8	350	330	420	105	CO2	220	O2	25	-	0	4.0
39	750	8	350	350	360	90	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
40	450	6	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
41	750	8	350	330	480	120	CO2	200	O2	50	-	0	4.0
42	450	6	350	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
43	750	8	350	300	490	210	CO2	200	O2	35	-	0	2.3
44	750	10	350	325	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
45	750	8	350	300	420	180	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
46	750	8	300	300	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
47	600	8	550	300	580	145	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
48	750	8	350	350	480	120	CO2	200	O2	50	-	0	4.0

[0180] 表 7B. DEMS+LIMO 的沉积条件

[0181]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	LIMO流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	LIMO/DEMS比例
1	750	8	350	300	850	150	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
2	750	8	350	300	723	127.5	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
3	600	8	400	250	568	142	CO2	250	-	0	-	0	4.0
4	750	8	350	300	808	142.5	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
5	750	8	350	300	680	120	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
6	600	8	400	200	500	200	CO2	300	-	0	-	0	2.5
7	750	8	350	300	659	116.25	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
8	750	8	350	300	560	240	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
9	600	8	350	250	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
10	600	8	350	250	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
11	600	8	400	250	456	114	CO2	250	-	0	-	0	4.0
12	750	8	350	300	765	135	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
13	450	8	300	225	720	180	He	750	O2	50	-	0	4.0
14	750	8	350	300	638	112.5	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
15	750	8	350	300	350	150	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
16	750	8	350	300	490	210	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
17	700	8	350	300	210	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	1.0
18	600	8	350	300	210	195	CO2	200	O2	10	-	0	1.1
19	750	8	350	300	333	142.5	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
20	600	8	400	250	680	170	CO2	250	-	0	-	0	4.0
21	500	6	350	300	210	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	1.0
22	600	8	350	300	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
23	600	8	350	300	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
24	750	8	350	300	595	105	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
25	450	8	300	225	800	200	He	450	O2	50	Ar	300	4.0
26	450	8	300	225	800	200	He	750	O2	50	-	0	4.0
27	450	8	300	225	800	200	He	750	O2	50	-	0	4.0
28	750	8	350	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
29	750	8	350	300	368	157.5	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
30	750	8	350	300	385	165	CO2	200	O2	25	-	0	2.3

[0182] 表 7B. DEMS+LIMO 的沉积条件 (续)

[0183]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	LIMO流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	LIMO/DEMS比例
31	750	8	350	300	553	97.5	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
32	600	8	350	300	210	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	1.0
33	500	6	350	300	210	195	CO2	200	O2	10	-	0	1.1
34	700	10	350	300	210	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	1.0
35	750	8	350	300	315	135	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
36	750	8	350	300	315	135	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
37	450	8	300	225	800	200	He	450	O2	50	CO2	300	4.0
38	750	8	350	300	490	210	CO2	200	-	0	-	0	2.3
39	600	6	350	300	210	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	1.0
40	700	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
41	450	8	300	225	880	220	He	750	O2	50	-	0	4.0
42	750	8	350	300	420	180	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
43	750	8	350	300	420	180	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
44	600	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
45	750	8	350	300	510	90	CO2	200	O2	25	-	0	5.7
46	600	8	350	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
47	450	6	300	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
48	500	6	350	300	210	232.5	CO2	200	O2	10	-	0	0.9
49	700	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
50	750	8	350	325	490	210	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
51	750	8	350	300	455	195	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
52	750	8	350	325	490	210	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
53	750	8	350	325	560	240	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
54	600	8	350	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
55	750	8	350	325	560	240	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
56	750	8	350	325	630	270	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
57	750	8	350	300	280	120	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
58	650	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
59	600	8	350	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
60	750	8	350	300	630	270	CO2	200	-	0	-	0	2.3

[0184] 表 7B. DEMS+LIMO 的沉积条件 (续)

[0185]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	LIMO流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	LIMO/DEMS比例
61	600	8	350	300	210	232.5	CO2	200	O2	10	-	0	0.9
62	650	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
63	500	7	300	325	507.5	217.5	CO2	140	O2	15	-	0	2.3
64	600	8	325	320	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
65	750	8	350	325	700	300	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
66	750	8	450	325	577.5	247.5	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
67	450	6	300	320	620	155	CO2	200	O2	10	-	0	4.0
68	750	8	350	300	420	180	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
69	750	8	350	300	420	180	CO2	200	-	0	-	0	2.3
70	600	8	350	300	630	270	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
71	750	8	350	325	630	270	CO2	200	O2	25	-	0	2.3
72	600	8	400	300	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
73	450	6	325	320	507.5	217.5	CO2	200	O2	10	-	0	2.3
74	750	8	450	320	620	155	CO2	200	O2	25	-	0	4.0

[0186] 表 7C. DEMS+CHO 的沉积条件

[0187]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	CHO流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体2	附加气体2(ssm)	CHO/DEMS比例
1	600	8	350	250	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
2	600	8	350	250	450	150	CO2	200	O2	10	-	0	3.0
3	350	8	350	225	450	150	He	190	O2	20	-	0	3.0
4	600	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
5	600	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
6	450	8	350	225	450	150	He	200	O2	10	-	0	3.0
7	450	8	350	225	450	150	He	200	O2	10	-	0	3.0
8	450	10	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
9	450	8	350	225	450	150	He	210	-	0	Ar	200	3.0
10	750	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
11	450	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
12	450	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
13	600	8	350	225	450	150	He	420	-	0	-	0	3.0
14	450	8	350	225	575	200	He	210	-	0	-	0	2.9
15	450	6	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
16	450	8	350	225	450	150	He	420	-	0	-	0	3.0
17	450	8	350	225	450	150	He	420	-	0	-	0	3.0
18	450	8	350	225	400	200	He	210	-	0	-	0	2.0
19	450	8	350	225	700	250	He	210	-	0	-	0	2.8
20	600	8	350	300	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
21	600	8	350	300	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0

[0188] 表 7D. DEMS+CHO_x 的沉积条件

[0189]

操作序号#	功率(瓦)	压力(托)	电极距(密耳)	温度(°C)	CHO _x 流速(mg/min)	DEMS流速(mg/min)	载气	载气(sccm)	附加气体	附加气体(sccm)	附加气体?	附加气体2(ssm)	CHO _x /DEMS比例
1	450	8	350	225	450	150	He	190	O ₂	20	-	0	3.0
2	450	8	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
3	450	8	350	225	400	130	He	210	-	0	-	0	3.1
4	450	10	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
5	450	6	350	225	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0
6	450	8	350	225	500	170	He	210	-	0	-	0	2.9
7	450	8	350	225	450	150	He	420	-	0	-	0	3.0
8	450	8	350	225	350	250	He	210	-	0	-	0	1.4
9	600	8	350	300	450	150	He	210	-	0	-	0	3.0

[0190] 表 8A. DEMS+ATRP 的薄膜性能

[0191]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
1	1.505	1.308	-0.197	1046	699	33	2.04	1.71	0.09
2	1.511	1.308	-0.203	1046	699	33	2.04	1.71	0.18
3	1.516	1.347	-0.169	756	480	37	2.14	2.99	0.32
4	1.516	1.364	-0.152	667	422	37	2.15	3.70	0.42
5	1.514	1.343	-0.171	703	448	36	2.15	3.54	0.41
6	1.517	1.364	-0.153	667	422	37	2.15	3.70	0.21
7	1.504	1.330	-0.174	651	459	29	2.17	2.47	0.25
8	1.479	1.351	-0.128	941	784	17	2.18	4.09	0.50
9	1.477	1.343	-0.134	1003	884	12	2.21	4.32	0.62
10	1.510	1.374	-0.136	1157	955	17	2.22	2.51	0.25
11	1.506	1.363	-0.143	1151	919	20	2.25	3.30	0.40
12	1.492	1.350	-0.142	848	719	15	2.25	5.64	0.76
13	1.505	1.356	-0.149	654	423	35	2.26	3.50	0.40
14	1.456	1.324	-0.132	727	613	16	2.29	5.44	0.69
15	1.478	1.349	-0.129	1187	1037	13	2.29	6.53	0.95
16	1.482	1.345	-0.137	1723	1529	11	2.29	3.74	0.57
17	1.503	1.351	-0.152	499	414	17	2.30		
18	1.466	1.363	-0.103	946	767	19	2.30	9.37	1.32
19	1.483	1.344	-0.139	1007	910	10	2.30	3.64	0.48
20	1.479	1.333	-0.146	797	732	8	2.30	6.13	0.91
21	1.463	1.345	-0.118	993	899	9	2.34	4.32	0.61
22	1.494	1.369	-0.125	608	515	15	2.34	6.89	0.86
23	1.495	1.338	-0.157	385	346	10	2.34		
24	1.493	1.347	-0.146	867	810	7	2.39	4.91	0.65
25	1.493	1.348	-0.145	868	821	5	2.39	4.91	0.65
26	1.468	1.352	-0.116	825	791	4	2.42	4.76	0.62
27	1.469	1.355	-0.114	1081	1022	5	2.43	4.26	0.61
28	1.509	1.365	-0.144	1035	925	11	2.44	3.90	0.47
29	1.458	1.338	-0.120	783	748	4	2.44	5.87	0.90
30	1.467	1.328	-0.139	418	385	8	2.46		

[0192] 表 8A. DEMS+ATRP 的薄膜性能 (续)

[0193]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
31	1.452	1.338	-0.114	463	435	6	2.46		
32	1.476	1.364	-0.112	1041	987	5	2.47	4.28	0.54
33	1.479	1.362	-0.117	487	402	17	2.48	6.90	0.95
34	1.444	1.341	-0.103	557	503	10	2.50	10.30	1.51
35	1.492	1.378	-0.114	899	842	6	2.50	6.10	0.84
36	1.492	1.378	-0.114	824	786	5	2.50	6.10	0.84
37	1.488	1.367	-0.121	947	888	6	2.50	4.90	0.58
38	1.467	1.369	-0.098	899	858	5	2.51	7.55	1.15
39	1.494	1.400	-0.094	1048	954	9	2.53	4.16	0.48
40	1.450	1.357	-0.093	1013	993	2	2.54	5.85	0.85
41	1.467	1.371	-0.096	755	694	8	2.55	9.25	1.34
42	1.447	1.339	-0.108	696	676	3	2.56	7.43	1.12
43	1.485	1.392	-0.093	1214	1174	3	2.56	4.08	0.47
44	1.434	1.346	-0.088	743	734	1	2.56	7.19	1.11
45	1.502	1.381	-0.121	1313	1223	7	2.57	3.46	0.36
46	1.490	1.390	-0.100	1300	1245	4	2.58	3.64	0.40
47	1.423	1.366	-0.057	359	330	8	2.60		
48	1.467	1.366	-0.101	706	683	3	2.60	7.38	1.04

[0194] 表 8B. DEMS+LIMO 的薄膜性能

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
1	1.504	1.318	-0.186	898	741	17	2.12	3.26	0.41
2	1.511	1.335	-0.176	902	712	21	2.12	1.98	0.14
3	1.517	1.338	-0.179	465	346	26	2.13	6.40	0.74
4	1.510	1.332	-0.178	859	724	16	2.14	2.58	0.28
5	1.516	1.361	-0.155	916	712	22	2.15	2.50	0.25
6	1.471	1.318	-0.153	494	408	17	2.19	2.75	0.28
7	1.512	1.362	-0.150	949	726	23	2.20	2.49	0.24
8	1.514	1.371	-0.143	817	597	27	2.22	2.62	0.24
9	1.506	1.337	-0.169	1305	869	33	2.23		
10	1.500	1.317	-0.183	1445	1000	31	2.23	2.60	0.32
11	1.524	1.386	-0.138	560	315	44	2.26	4.10	0.43
12	1.516	1.351	-0.165	885	750	15	2.26	2.48	0.22
13	1.480	1.309	-0.171	1703	1269	25	2.29	3.61	0.55
14	1.511	1.410	-0.101	1011	769	24	2.29	2.63	0.28
15	1.484	1.355	-0.129	1396	1251	10	2.31	3.15	0.55
16	1.523	1.388	-0.135	963	610	37	2.32	2.72	0.25
17	1.485	1.366	-0.119	1112	917	18	2.33	4.35	0.61
18	1.478	1.332	-0.146	811	669	18	2.33	4.44	0.58
19	1.494	1.363	-0.131	1454	1300	11	2.33	3.30	0.44
20	1.502	1.298	-0.204	420	349	17	2.34	7.70	0.92
21	1.479	1.378	-0.101	1044	855	18	2.34	2.34	0.91
22	1.500	1.353	-0.147	986	821	17	2.34		
23	1.503	1.330	-0.173	1316	1131	14	2.34	3.20	0.44
24	1.527	1.410	-0.117	1080	774	28	2.35	2.66	0.20
25	1.467	1.302	-0.165	1117	848	24	2.36	5.30	0.83
26	1.471	1.315	-0.156	966	741	23	2.36	4.40	0.69
27	1.471	1.315	-0.156	966	741	23	2.36	3.40	0.51
28		1.362	1.362	1500	1235	18	2.36	5.09	0.75
29	1.478	1.356	-0.122	1297	1181	9	2.37	3.94	0.57
30	1.475	1.343	-0.132	1301	1179	9	2.37	4.45	0.66

[0195]

[0196] 表 8B. DEMS+LIMO 的薄膜性能 (续)

[0197]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
31	1.541	1.422	-0.119	1171	764	35	2.38	3.00	0.28
32	1.469	1.334	-0.135	962	849	12	2.38	4.71	0.68
33	1.483	1.355	-0.128	824	662	20	2.38	5.70	0.78
34	1.465	1.335	-0.130	1014	900	11	2.39	4.48	0.65
35	1.490	1.358	-0.132	1569	1379	12	2.40	3.38	0.44
36	1.501	1.351	-0.150	1479	1318	11	2.40	3.38	0.44
37	1.464	1.299	-0.165	1076	856	20	2.40	4.50	0.72
38	1.514	1.414	-0.100	665	478	28	2.40	3.65	0.34
39	1.497	1.410	-0.087	1164	951	18	2.41	4.34	0.59
40	1.450	1.341	-0.109	1194	1104	8	2.42	4.13	0.56
41	1.465	1.321	-0.144	976	796	18	2.43	4.00	0.61
42	1.461	1.338	-0.123	1223	1149	6	2.43	4.45	0.65
43	1.475	1.342	-0.133	1172	1085	7	2.43	4.45	0.65
44	1.445	1.323	-0.122	1018	937	8	2.44	5.32	0.87
45	1.543	1.449	-0.094	1287	779	39	2.44	3.74	0.41
46		1.351	1.351	851	733	14	2.45	7.42	1.11
47		1.351	1.351	640	524	18	2.45	9.01	1.22
48	1.479	1.337	-0.142	878	714	19	2.45	7.98	1.16
49	1.454	1.341	-0.113	920	839	9	2.45	5.55	0.87
50	1.482	1.356	-0.126	1479	1371	7	2.46	3.70	0.54
51	1.464	1.349	-0.115	1188	1113	6	2.46	5.64	0.88
52	1.490	1.355	-0.135	1253	1149	8	2.46	3.80	0.55
53	1.464	1.349	-0.115	1043	996	5	2.49	5.26	0.83
54		1.348	1.348	1117	976	13	2.49	7.05	1.13
55	1.460	1.345	-0.115	1303	1227	6	2.50	4.87	0.74
56	1.448	1.360	-0.088	955	896	6	2.52	6.74	1.07
57	1.509	1.389	-0.120	1689	1468	13	2.52	3.13	0.36
58	1.443	1.330	-0.113	1058	1009	5	2.52	4.94	0.74
59		1.396	1.396	1031	862	16	2.52	9.65	1.41
60	1.495	1.407	-0.088	596	476	20	2.53	3.95	0.40

[0198] 表 8B. DEMS+LIMO 的薄膜性能 (续)

[0199]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
61	1.459	1.306	-0.153	830	690	17	2.53	8.69	1.28
62	1.435	1.331	-0.104	741	702	5	2.54	6.88	1.11
63		1.355	1.355	852	727	15	2.55	12.50	1.10
64		1.366	1.366	1055	901	15	2.55	10.45	1.61
65	1.445	1.362	-0.083	1143	1085	5	2.55	7.31	1.19
66		1.375	1.375	1075	983	9	2.56	12.46	1.61
67		1.355	1.355	773	677	12	2.56	10.99	1.65
68	1.535	1.488	-0.047	1114	660	41	2.58	3.32	0.25
69	1.540	1.461	-0.079	807	536	34	2.58	3.84	
70	1.438	1.343	-0.095	654	629	4	2.59	7.16	1.13
71	1.454	1.348	-0.106	1200	1138	5	2.59	6.13	0.98
72		1.336	1.336	864	785	9	2.59	8.61	1.35
73		1.374	1.374	734	641	13	2.60	11.53	1.71
74		1.367	1.367	966	892	8	2.60	8.94	1.42

[0200] 表 8C. DEMS+CHO 的薄膜性能

[0201]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
1	1.485	1.339	-0.146	1538	1237	20	2.30		
2	1.487	1.340	-0.147	1568	1264	19	2.30		
3	1.456	1.322	-0.134	1008	764	24	2.30	3.52	0.36
4	1.502	1.350	-0.152	1018	760	25	2.36	5.48	0.83
5	1.504	1.388	-0.116	1364	1018	25	2.36	5.48	0.83
6	1.472	1.342	-0.130	947	689	27	2.37	6.34	0.95
7	1.476	1.355	-0.121	1233	890	28	2.37	6.34	0.95
8	1.464	1.320	-0.144	807	625	23	2.40	5.69	0.92
9	1.489	1.352	-0.137	814	641	21	2.44	5.79	0.81
10	1.533	1.385	-0.148	1158	923	20	2.47	4.22	0.60
11	1.478	1.347	-0.131	676	486	28	2.49	9.01	1.33
12	1.475	1.360	-0.115	914	654	28	2.49	9.01	1.33
13	1.494	1.375	-0.119	829	672	19	2.51	6.26	0.94
14	1.457	1.328	-0.129	825	659	20	2.52	7.63	1.24
15	1.474	1.368	-0.106	548	431	21	2.52	7.12	1.02
16	1.465	1.346	-0.119	535	420	21	2.56	8.50	1.26
17	1.477	1.387	-0.090	801	607	24	2.56	8.50	1.26
18	1.459	1.350	-0.109	682	563	17	2.56	8.30	1.27
19	1.447	1.348	-0.099	918	755	18	2.60	8.13	1.34
20	1.514	1.396	-0.118	1131	1061	6	2.60	4.91	0.64
21	1.507	1.436	-0.071	1291	1155	11	2.60	4.91	0.64

[0202] 表 8D. DEMS+CHO_x 的薄膜性能

[0203]

操作序号#	RI (沉积薄膜)	RI (UV处理后)	RI的改变	d (nm, 沉积薄膜)	d (nm, UV处理后)	%收缩率	k (UV处理后)	Mod (GPa, UV处理后)	H (GPa, UV处理后)
1	1.481	1.334	-0.147	1548	1048	32	2.21	3.60	0.48
2	1.499	1.327	-0.172	1086	690	36	2.29	4.20	0.61
3	1.505	1.338	-0.167	1033	649	37	2.29	2.60	0.24
4	1.493	1.325	-0.168	1236	756	39	2.31	3.70	0.54
5	1.495	1.366	-0.129	881	612	31	2.31	5.10	0.71
6	1.490	1.336	-0.154	1438	958	33	2.35	3.20	0.39
7	1.497	1.331	-0.166	891	624	30	2.40	5.20	0.77
8	1.471	1.357	-0.114	1234	935	24	2.48	6.10	0.97
9	1.522	1.404	-0.118	1411	1253	11	2.50	3.90	0.55

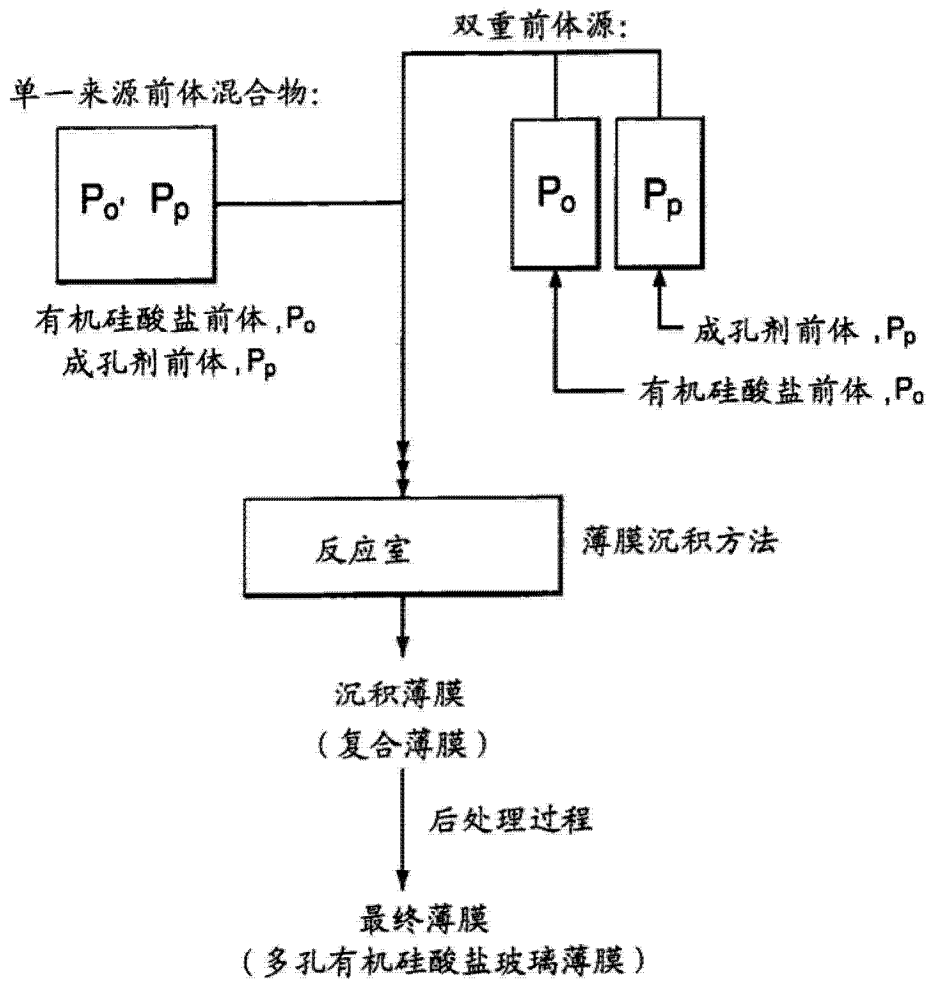


图 1

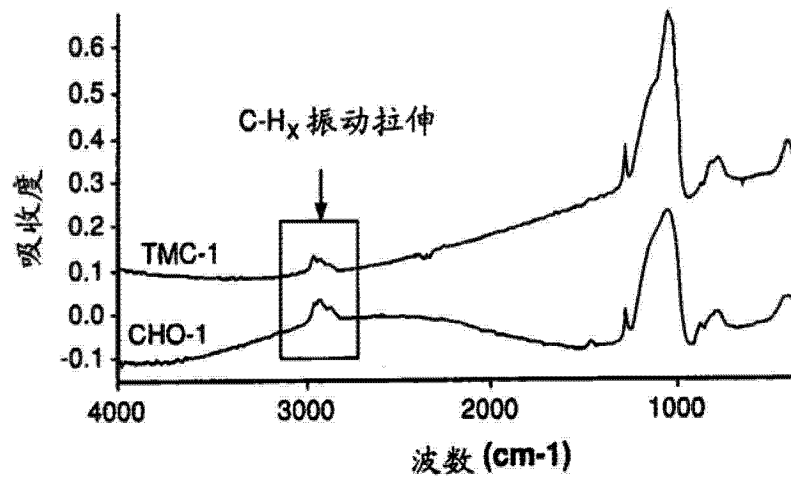


图 2

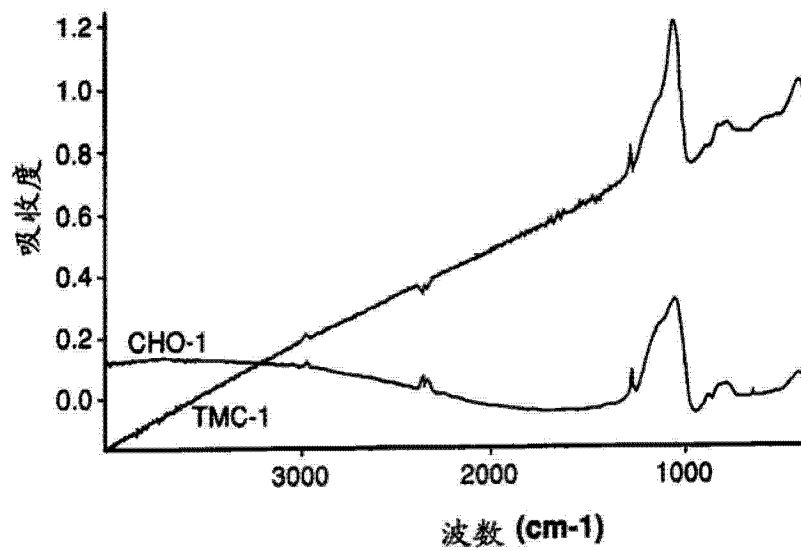


图 3

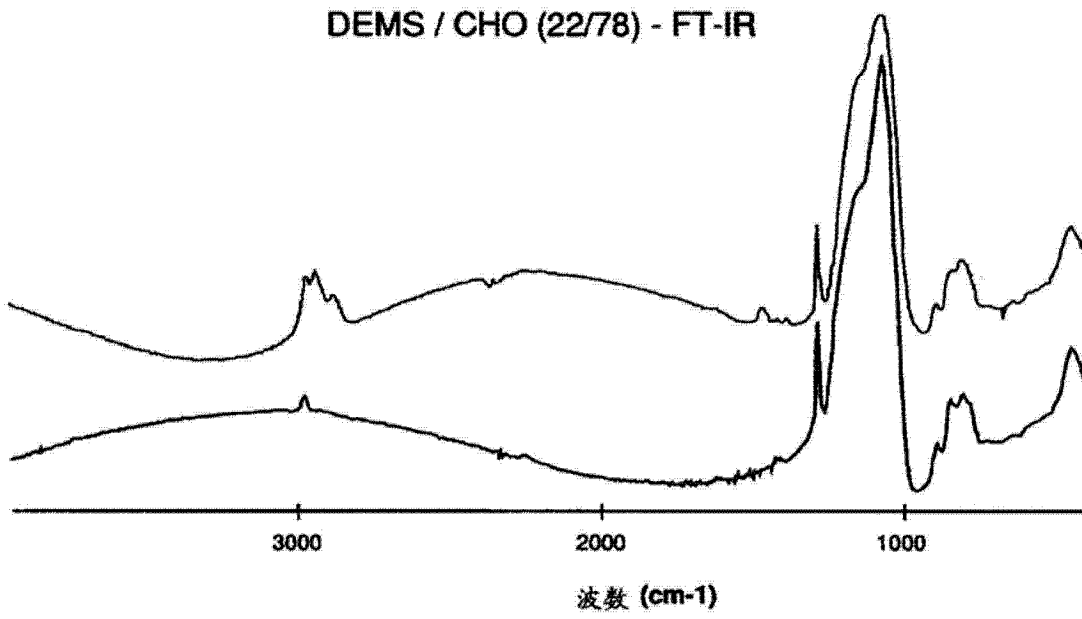


图 4

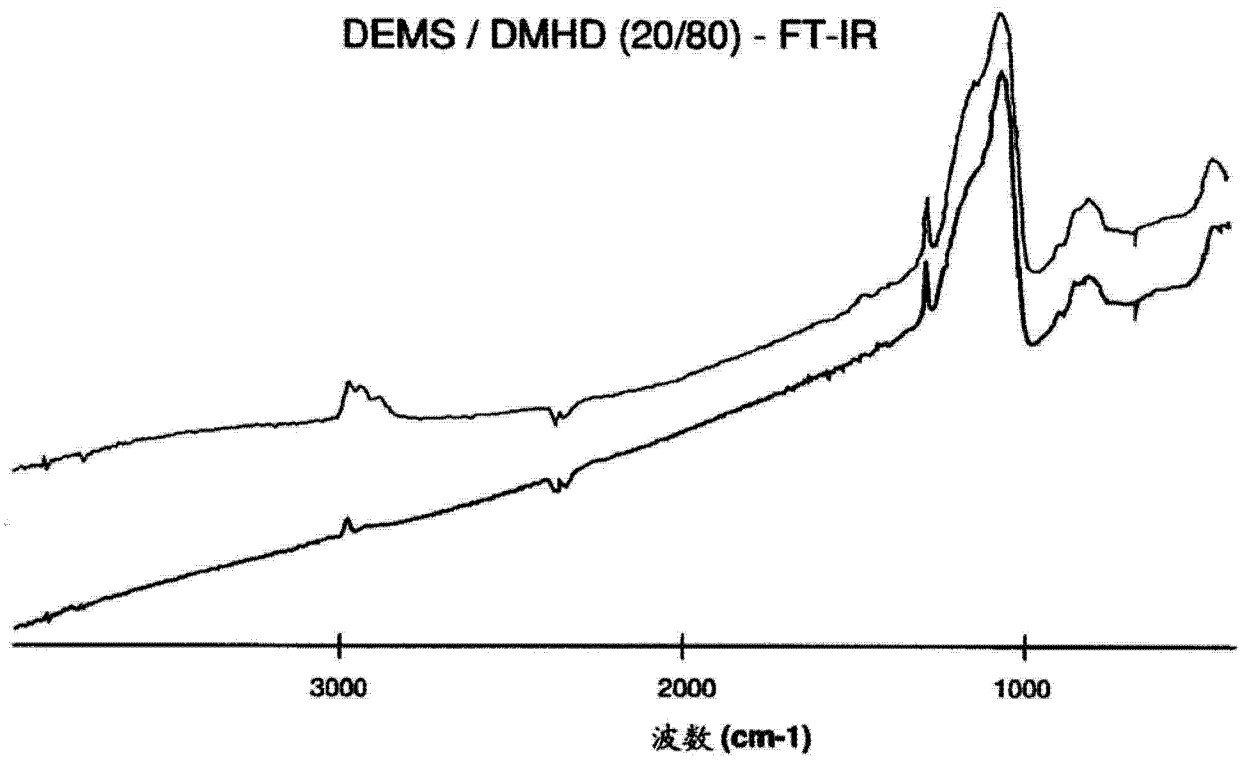


图 5

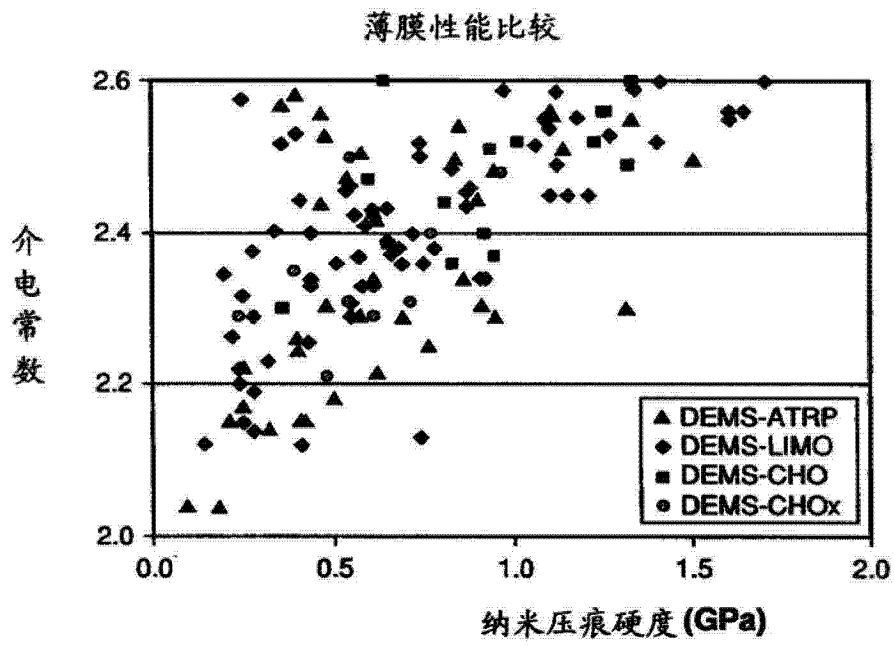


图 6