

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/310

C01B 33/159

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805497.5

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1345464A

[22] 申请日 2000.1.26 [21] 申请号 00805497.5

[30] 优先权

[32] 1999.1.26 [33] US [31] 60/117,248

[86] 国际申请 PCT/US00/01626 2000.1.26

[87] 国际公布 WO00/44036 英 2000.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.25

[71] 申请人 联合讯号公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 H·J·吴 J·S·德拉格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

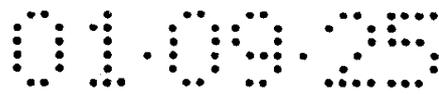
[54] 发明名称 多官能硅基低聚物/聚合物纳米孔二氧化硅薄膜的表面改性中的应用

[57] 摘要

一种用于处理在基片上的二氧化硅薄膜的方法,该方法包括使合适的二氧化硅薄膜与有效量的表面改性剂反应,其中二氧化硅薄膜存在于基片上。该反应在足以使表面改性剂在薄膜上形成疏水涂层的适当条件和时间内进行。表面改性剂含有至少一种能与二氧化硅薄膜上的硅烷醇反应的低聚物或聚合物。本发明还公开包括这种薄膜的介电薄膜和集成电路。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种处理基片上二氧化硅薄膜的方法，该方法包括使合适的二氧化硅薄膜与含有表面改性剂的组合物反应，其中所述二氧化硅薄膜存在于基片上，并且其中所述反应在足以使所述表面改性剂在所述薄膜上生成疏水涂层的条件和时间下进行，所述表面改性剂含有至少一类能与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇反应的低聚物或聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在至少一种溶剂或共溶剂存在下进行所述反应。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述二氧化硅薄膜是纳米孔介电薄膜，它具有含硅烷醇的孔结构，其中所述反应进行的时间足以使所述表面改性剂产生介电常数为约 3 或更小的处理过的纳米孔二氧化硅薄膜。
4. 根据权利要求 3 所述的方法，该方法得到介电常数为约 1.1-3.0 的纳米孔二氧化硅薄膜。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应在约 10-300℃ 温度下进行。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应在约 10 秒-1 小时时间内进行。
7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述表面改性剂是含有会与硅烷醇反应的多官能基团的聚合物/低聚物。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述表面改性剂是通过合适的单体与溶剂中的水反应生成所述表面改性剂而制备的。
9. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述溶剂或共溶剂选自醚类、酯类、酮类、乙二醇醚类、烃类、氯化溶剂、低粘度硅氧烷及其组合。
10. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述共溶剂选自醚类、酯类、酮类、乙二醇醚类、烃类、氯化溶剂、低粘度硅氧烷及其组合。
11. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述单体选自硅氧烷、硅氮烷、硅烷、碳硅烷及其组合。
12. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述共溶剂中所述水的浓度以共溶剂计为约 0.05-10%(重量)。
13. 根据权利要求 8 所述的方法，其中在所述反应期间所述水与



所述单体的比例是约 0.50:1.5 至 1.5:0.5。

14. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述单体化合物选自甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、三(二甲基氨基)甲基硅烷、三(二甲基氨基)苯基硅烷、三(二乙基氨基)甲基硅烷及其组合。

5 15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中该组合物含有低聚物或聚合物表面改性剂和单体表面改性剂，其中所述单体与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇基团反应。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中用单体表面改性剂预处理所述的二氧化硅薄膜，其中所述单体与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇基团反应。

17. 根据权利要求 8 所述的方法，该方法还包括在水完全反应后，向所述溶液加入至少一种附加的单体，其中所述单体与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇基团反应。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中单体表面改性剂选自硅氧烷、硅氮烷、硅烷、碳硅烷及其组合。

19. 根据权利要求 15 所述的方法，其中单体表面改性剂选自乙酰氧基三甲基硅烷、二乙酰氧基二甲基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、2-三甲基甲硅烷氧基戊-2-烯-4-酮、正-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、2-(三甲基甲硅烷基)乙酸、正-(三甲基甲硅烷基)咪唑、三甲基甲硅烷基丙酸酯、三甲基甲硅烷基(三甲基甲硅烷氧基)乙酸酯、九甲基三硅氮烷、六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷、三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇、叔-丁基二甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇、三(二甲基氨基)甲基硅烷、三(二乙基氨基)苯基硅烷、三(二甲基氨基)硅烷甲基三甲氧基硅烷、甲基三(甲基乙基 keoxime)硅烷、甲基三氯硅烷及其组合。

20. 一种用包括使适当的二氧化硅薄膜与含有表面改性剂的组合物反应的步骤的方法制成的介电薄膜，其中所述二氧化硅薄膜存在于基片上，并且其中所述反应在足以使所述表面改性剂在所述薄膜上生成疏水涂层的条件和时间内进行，所述表面改性剂含有至少一种能与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇基团反应的低聚物或聚合物。

21. 根据权利要求 20 所述的介电薄膜，其中用所述薄膜进行的



螺栓拉力试验显示其薄膜破裂强度大于 2KPSI，以及介电常数约 1.1-3.0。

5 22. 一种含至少一层通过介电二氧化硅薄膜与表面改性剂反应所处理的所述二氧化硅薄膜的集成电路，其中所述反应在足以使所述表面改性剂在所述薄膜上形成疏水涂层的条件和时间内进行，并且所述表面改性剂含有至少一种能与所述二氧化硅薄膜上的硅烷醇基团反应的低聚物或聚合物。

23. 根据权利要求 22 所述的集成电路，其中通过合适的单体与溶剂中的水反应以生成所述表面改性剂来制备所述的表面改性剂。

10 24. 根据权利要求 23 所述的集成电路，其中所述溶剂选自于醚类、酯类、酮类、乙二醇醚类、氯化溶剂、低粘度硅氧烷及其组合。

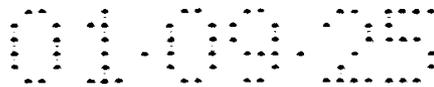
25. 根据权利要求 23 所述的集成电路，其中所述单体选自于硅氧烷、硅氮烷、硅烷、碳硅烷及其组合。

15 26. 根据权利要求 23 所述的集成电路，其中在所述共溶剂中所述水的浓度以共溶剂计是约 0.05-10%(重量)。

27. 根据权利要求 26 所述的集成电路，其中在所述反应期间所述水与所述单体的比例是约 0.50:1.5 至 1.5:0.5。

20 28. 根据权利要求 24 所述的集成电路，其中所述单体化合物选自甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、三(二甲基氨基)甲基硅烷、三(二甲基氨基)苯基硅烷、三(二乙基氨基)甲基硅烷及其组合。

29. 一种通过合适的单体与溶剂中的水反应以生成所述表面改性剂而制得的聚合物或低聚物表面改性剂。



说明书

多官能硅基低聚物/聚合物 纳米孔二氧化硅薄膜的表面改性中的应用

5 发明的技术领域

本发明涉及低介电常数的二氧化硅薄膜，还涉及在适用于生产如集成电路 (“ICs”) 之类的半导体器件的基片上生产二氧化硅薄膜的改进方法。

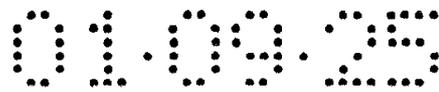
发明的技术背景

10 当集成电路 (ICs) 中特征尺寸接近 0.18 微米或 0.18 微米以下时，人们相信水平间绝缘 (ILD) 和金属间绝缘 (IMD) 应用将要求电绝缘层的介电常数 ≤ 2.5 。

纳米孔二氧化硅薄膜

15 具有低介电常数 (“k”) 的一种材料是纳米孔二氧化硅，通过加入空气，可以制备具有相对低介电常数的纳米孔二氧化硅，k 为 1，呈纳米级孔形态。纳米孔二氧化硅之所以具有吸引力，是因为它采用了类似前体，其中包括有机取代的硅烷，例如四甲氧基硅烷 (“TMOS”) 和/或四乙氧基硅烷 (“TEOS”)，和/或甲基三乙氧基硅烷，正如目前采用玻璃旋涂 (“SOG”) 和二氧化硅 (SiO_2) 化学气相沉积 (“CVD”) 所
20 使用的化合物。纳米孔二氧化硅之所以具有吸引力，还因为它能够控制孔隙度，因此能够控制所得到薄膜材料的密度、材料强度和介电常数。除了低的 k，纳米孔二氧化硅还提供了其他优点，其中包括：1) 到 500°C 的热稳定性，2) 基本上很小的孔，即在标度上比集成电路微电子特征小至少一个数量级，3) 如上所述，可以用在半导体中广泛使
25 用的二氧化硅和 TEOS 之类的材料制备，4) 能够在较宽范围内 “调整” 纳米孔二氧化硅介电常数，以及 5) 使用与通常 SOG 加工所采用的类似工具，可以达到沉积纳米孔薄膜。

与纳米孔二氧化硅薄膜相关的一个难点是在内孔表面上存在可极化的官能团。在过去得到的纳米孔薄膜中存在的官能团包括硅烷醇
30 (SiOH)、硅氧烷 (SiOSi)、烷氧基 (SiOR)，其中 R 是如 (但并不局限于) 甲基、乙基、异丙基或苯基之类的有机种类，或者是烷基硅烷 (SiR)，其式中 R 是如上所限定。特别地，硅烷醇基团是极高化的且又吸湿的



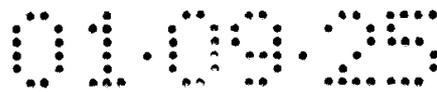
基团。由于纳米孔二氧化硅具有与其多孔结构相关的较大（内部）表面积，因此高极化硅烷醇基团的作用导致了比要求的介电常数值更高的值。硅烷醇基团吸收了周围环境中的水，能够更进一步地提高这种材料的介电常数。

5 即使由于在随后的处理之前加热介电薄膜而使其中的气体逸出，但极性硅烷醇的存在还是能够对介电常数和介电损耗产生负面影响。为了克服这些限制并使纳米孔二氧化硅内部孔表面减少极化和减少亲水性，过去采用了一些方法，其中包括让内部表面硅烷醇与表面改性剂反应，在本技术领域中也称作甲硅烷化剂或封端剂。这样的封端剂例如包括氯代硅烷或硅氮烷。

10 在过去采用的在孔表面上封端硅烷醇基团的方法中，向薄膜的孔加入如己甲基二硅氮烷(HMDZ)之类的有机试剂，并使其与表面硅烷醇基团反应，以生成三甲基甲硅烷基而封端硅烷醇。这些甲硅烷基化的表面基团比最初的硅烷醇的极化明显小，并使薄膜孔表面疏水。使用三甲基甲硅烷基的一个不足之处是它们热稳定性非常不好，并在 IC 加工过程中可能逸出气体，造成通路污染。

20 纳米孔二氧化硅薄膜的另一个关键性参数是其机械强度。通常，材料的机械强度与材料密度的降低成比例下降。对于在集成电路器件中作为介电薄膜使用的纳米孔薄膜，机械强度与低介电常数的优化组合是很重要的。至少对于特定的化学组成来说，对于一定的介电常数（它与折射率和密度成比例），密度是固定的。密度固定时，由于在薄膜骨架内有最大部分的固体，而不是由于纳米级孔表面上的附加化学基团，纳米孔二氧化硅的强度达到最大。因此，在另一个缺陷中，如 HMDZ 之类的试剂以三甲基甲硅烷基的形式向孔表面添加了大量的额外质量。三甲基甲硅烷基团不成比例的质量没有对机械强度产生影响，但它确实提高了薄膜的密度，因此对达到可能最低的 k 造成了阻碍。

30 由于这些原因，考虑到半导体、和/或微处理器或 IC 制造技术中迅速提高竞争力的需要，不断要求改进过去的方法和材料。特别地，需要提供具有疏水表面的二氧化硅介电薄膜，特别是提供具有疏水孔表面的纳米孔二氧化硅薄膜，同时希望增加这样处理过的疏水薄膜的机械强度。对于给定的所需的介电常数而言，该问题的成功解决将提



供更大的材料薄膜强度。

发明简要说明

令人吃惊地，通过提供能使处理过的二氧化硅介电薄膜疏水，同时提高处理过薄膜的机械强度的表面改性剂，相对于过去采用的方法和介质或试剂，本发明方法能够解决该技术中存在的这些问题以及其他问题。

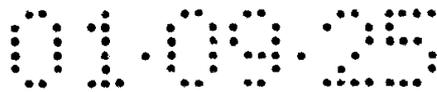
因此，本发明提供了新方法，该方法是通过适当的二氧化硅薄膜与表面改性剂反应的步骤，在所需的基片上生成或涂布二氧化硅介电薄膜。二氧化硅薄膜存在于基片上，在适当条件下进行该反应，反应时间足以使表面改性剂在二氧化硅介电薄膜上生成疏水涂层。表面改性剂含有至少一种与二氧化硅薄膜上的硅烷醇反应的低聚物或聚合物。本发明还提供了一些合成物，它们包括二氧化硅介电薄膜和带有至少一层采用本发明方法处理的二氧化硅介电薄膜的集成电路。出乎意料地，本发明方法应用于二氧化硅介电薄膜，没有明显降低可得到的所需介电常数范围。

任选地，用单体类表面改性剂对二氧化硅薄膜进行预处理，该表面改性剂能够使介电薄膜表面中的硅烷醇封端或甲硅烷基化。另外任选地，用既含有低聚物或聚合物表面改性剂，又含有单体类表面改性剂的组合物处理二氧化硅薄膜。

待处理的二氧化硅介电薄膜可以是无孔的，但优选地是纳米孔二氧化硅薄膜，其薄膜可在处理时间之前即刻在基片上制备，或者可由另一来源预先制备、储存或获得。还应该提及，采用本发明新方法处理的二氧化硅介电薄膜任选地经老化或胶凝，虽然这不是必要的。如果采用老化步骤，那么能够在如这里所描述的表面改性处理之前或之后进行这个老化步骤，但优选地，在表面改性之前经老化处理。

如需要的话，本发明方法可在蒸汽相或液相中进行。此外，这些方法任选地在有溶剂或共溶剂的情况下进行，应该推荐的是，当要在液相中进行表面改性时，溶剂或共溶剂能够有效溶解和/或悬浮表面改性剂或多种表面改性剂，而不会明显溶解待处理的薄膜。

任何合适的材料都可用作溶剂或共溶剂，其中包括酮类和非酮类，但优选地，这样的溶剂或共溶剂选自醚类、酯类、酮类、乙二醇醚类、氯化溶剂、低粘度硅氧烷以及它们的适当组合。



虽然待处理二氧化硅薄膜不需是有孔的薄膜时，但优选地，待处理薄膜是具有高表面积孔结构的纳米孔介电薄膜，用该表面改性剂进行表面改性处理达到足够的时间，以便表面改性剂有效涂布薄膜表面，并得到介电常数约 3 或更小的处理过的纳米孔二氧化硅薄膜。优选地，表面改性反应在温度约 10-300℃ 下进行约 10 秒至约 1 小时。

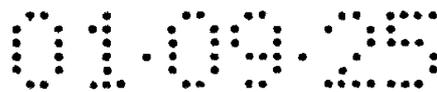
优选地，待处理薄膜是在基片上，例如，适于生产集成电路的晶片上。

本发明还提供了介电薄膜，和包括至少一层采用本发明方法生产的介电薄膜的一种集成电路或多种集成电路。优选地，采用傅立叶变换红外光谱在约 3200-3700 cm^{-1} 波长范围内测量，本发明方法生产的二氧化硅基介电薄膜没有显示出任何明显的硅烷醇吸收。

优选实施方案的详细说明

因此，与以前报导的使二氧化硅介电薄膜和材料疏水的方法相比，本发明提供了用于表面改性处理的基于聚合物和/或低聚物的试剂。该方法比起过去的方法有许多优点。特别地，相对于以前应用的试剂，使用基于聚合物的试剂进行表面改性，将提供改善的机械强度。人们并不希望通过任何假设或理论来约束本发明试剂可能如何起作用，但相信纳米孔二氧化硅薄膜微细结构的最弱部分是薄膜微粒或颗粒之间的接触点。因此，据信薄膜表面上的聚合物涂层，特别地在纳米级孔表面上的涂层，通过外涂层并使构成薄膜的微粒或颗粒粘合在一起，从而既消除了吸湿问题，又增强了薄膜的机械性能。不论它们正面影响薄膜机械强度的潜在原因是什么，下文中提供的几个实施例都证实，本发明的方法和试剂事实上提供了增强的薄膜强度。

本发明的方法和试剂应用于二氧化硅介电薄膜。正如前面“发明的技术背景”概述的那样，本技术领域已知在基片上制备纳米孔二氧化硅薄膜的许多方法。此外，于 1998 年 3 月 25 日提出申请的共同拥有的美国专利申请 09/046 475 和 09/046 473；于 1998 年 4 月 3 日提出的美国专利申请 09/054 262；和在 1998 年 4 月 6 日提出的美国专利申请 09/055 244 和 09/055 516，以及于 1999 年 8 月 23 日提出的共同拥有的美国专利申请 09/379 484、和在 1999 年 9 月 9 日提出的 09/392 413，讲授了这些普遍所知的纳米孔薄膜制备方法的变化和改进，这些专利申请公开的全部内容在本文作为参考文献引入。无



论如何，技工们将意识到，本发明的方法和材料迅速地应用于各种本技术领域已知的介电材料，其中包括基于有机物的介电材料，优选地应用于基于二氧化硅的介电材料，最优选地应用于纳米孔介电二氧化硅材料，以提供增强的强度和/或保护性疏水涂层。

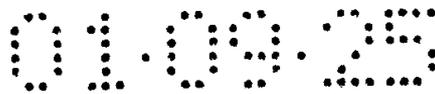
5 为了更好地了解本发明的范围，应该理解，如果在使用术语“二氧化硅”时没有特别提及“SiO₂”官能团时，那么这里使用的术语“二氧化硅”，例如涉及介电薄膜，是指利用本发明方法由有机或无机玻璃基材(例如任何合适的硅基材料)制备而成的介电薄膜。此外，还应该理解，这里使用单数术语并不表示要受到如此的限制，而是在适当
10 地方也包含复数形式，例如，本发明的示例方法还可描述成应用于并产生一层“薄膜”，但意指如果需要，可以采用所述、举例和权利要求的方法生产多层薄膜。

而且，如果没有另外指出，这里使用的术语“一种剂”或“多种剂”应当认为与术语“一种试剂”或“多种试剂”是同义的。如果没有另外指出，使用的术语“集成电路”或“IC”是表示采用本发明方
15 法和组合物生产的任何半导体产品。

此外还有，尽管这里所作的说明一般描述了处理纳米孔介电材料所应用的方法，但技工们还将迅速理解到，即刻提供的方法和组合物也将迅速应用于无孔介电二氧化硅薄膜。因此，如下所述，应用于合
20 适基片，例如适于制造集成电路的半导体晶片的无孔薄膜也将得益于本发明提供的方法和材料。例如，在制造集成电路中作为绝缘体等应用的疏水二氧化硅薄膜上吸收周围环境的水蒸气将造成如介电常数超高、漏电和通路污染等问题。通过本发明的方法和组合物可解决这些额外的问题。

25 基片

广泛地说，这里所述的“基片”包括在本发明纳米孔二氧化硅薄膜涂布在那种组合物和/或在那种组合物上生成之前所生成的任何合适组合物。例如，基片典型地是适于制造集成电路的硅晶片，生成纳
30 米孔二氧化硅薄膜的基材可采用任何方法，例如包括但不局限于旋涂、化学气相沉积或 CVD 和蘸涂等本技术已知的方法，涂布到该基片上。在涂布基材生成纳米孔二氧化硅薄膜之前，为了涂布可任选地采用标准的技术上已知的清洗方法准备基体表面。



本发明合适的基片还可包括半导体材料如砷化镓 (“GaAs”)、硅和含硅组合物如结晶硅、多晶硅、无定形硅、外延硅和二氧化硅 (“SiO₂”) 及其混合物。在基片表面上有任选的凸线图案，例如采用广为人知的平版印刷技术制成的金属、氧化物、氮化物或氮氧化合物线。该线的合适材料包括二氧化硅、氮化硅、氮化钛、氮化钽、铝、铝合金、铜、铜合金、钽、钨和氮氧化硅。这些线形成集成电路的导体或绝缘体。这些线典型地互相精细地分开，距离是约 20 微米或更小，优选地 1 微米或更小，更优选地约 0.05-1 微米。合适基片表面的其他任选特征包括以前生成的纳米孔二氧化硅介电薄膜。

实施本发明方法的原料还包括通过在基片上以涂布二氧化硅前体如旋涂玻璃组合物，然后任选地老化薄膜，而在基片上形成的纳米孔二氧化硅薄膜。如果采用老化步骤，典型地例如使用 例如氨 和水蒸气处理涂布的基片来实施该步骤，以促进凝胶化。

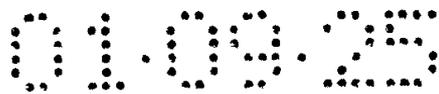
通常，直接在老化后在纳米孔薄膜还是湿的时候，在其薄膜上实施本发明方法。在可选择的多个实施方案中，任选地在没有老化的纳米孔二氧化硅薄膜上，对完成老化处理后已经储存一段时间的干燥纳米孔薄膜和纳米孔二氧化硅薄膜实施本发明方法。

虽有许多可供选择的老化方法在本技术领域里是已知的，但在本发明方法中，优选地采用氢氧化氨处理以老化薄膜。如以下示例的那样，可以在密闭的小室中，在能使水和氨蒸汽扩散到薄膜中的有效条件下，让带薄膜的基片与 15M 氢氧化铵和水蒸气接触一段时间，以这种静态方法老化该薄膜。

聚合物/低聚物表面改性组合物

为了将优化密度/介电常数参数及足够的机械强度的需要相组合，本发明提供了表面改性方法，该方法使用一种或多种聚合物/低聚物表面改性组合物，它们能够在含有硅烷醇的二氧化硅介电薄膜表面上形成疏水表面。因此，在这些主要参数中，表面改性组合物包括配制在与二氧化硅介电薄膜表面接触时能形成疏水涂层的组合物中的一种或多种表面改性剂，。

更特别地，设想由单体制备表面改性剂，即一种单体前体，可引发该单体自身和/或与在反应混合物中其他类型单体聚合并交联以生成表面改性剂。生成的表面改性剂例如是一种混合物，它含有低聚



物，例如 100 或更少重复单元的多聚体，和/或聚合物，例如 100 或更多重复单元的多聚体。然后，该表面改性剂涂布到需要如此处理的二氧化硅介电薄膜上，在那里它将与其上相当大比例的硅烷醇基团反应，即封端，形成要求的疏水涂层。该表面改性剂可用一种或多种合适单体制备，其单体包括能够与硅烷醇反应生成聚合物的有机硅单体，例如甲基三乙酰氧基硅烷、三(二甲基氨基)甲硅烷和三(二乙基氨基)甲硅烷。

更典型地，该表面改性剂可用以硅基单体，例如硅氧烷、硅氮烷、硅烷、碳硅烷等，及其组合，例如采用水解/缩合反应或其他类型的聚合/反应进行制备。简单地通过举例但不是限定性地可进行如下这样的反应。



其中“ \rightarrow ”表示进行聚合反应，在这种情况下，表示水解/缩合反应，“ n ”是 2-10,000 或更大的整数。

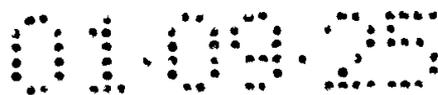
根据具体的产物，可以容易地调整反应混合物中水与单体的摩尔比。在优选的实施方案中，反应过程中水与单体的比例为约 0.50 : 1.5 至约 1.5 : 0.5 (摩尔/摩尔)。

虽然不希望将本发明的试剂是如何生效的受限于任何的假设理论，但以此说明性反应图解为基础，聚合的 $-\text{OCOCH}_3$ 部分是认为能与多孔二氧化硅表面上的硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 反应的官能团。虽然认为这样的表面改性试剂将主要与表面硅烷醇连接，但还设想在某些任选的实施方案中，在生成亲水涂层时会在得到的疏水涂层中发生大量的交联作用。

因此，一类具有能与硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 反应的多官能团的硅氧烷聚合物/低聚物的示例具有如下通式：



其中 R 可以是 H、烷基或芳基，X 例如选自以下部分的一种或多种：H、乙酰氧基 (OCOCH_3)、丙烯氧基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Si}$)、脞 ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{Si}$)、烷氧基 ($\text{RO}-\text{Si}$)、胺 ($\text{R}_2\text{N}-\text{Si}$) 和/或硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$)， n 例如是约 2-10,000 或更大的整数。在另外选择中， n 是约 2-1000 的整数。还应该理解，在给定的制备方法中，形成的低聚物和/或聚合物类的大小，以及因此 n 的值，将典型地分布在一个范围内。



另一大类合适的表面改性剂包括能与硅烷醇(Si-OH)反应的多官能团的硅氮烷聚合物/低聚物, 其具有如下通式:



其中 R_1 和 R_2 独自是 H、烷基和/或芳基, 例如选自以下的部分的一个或多个: 乙酰氧基(OCOCH₃)、丙烯氧基(CH₂=C(CH₃)-O-Si)、脞(R₂C=N-Os-Si)、烷氧基(RO-Si)和胺(R₂N-Si), n 如化学式 I 所界定。

还应该理解, 由于硅氮烷的主链是 Si-N, 因此该基团可任选地为衍生作用和交联反应提供额外的官能度和选择。合适的硅氮烷试剂例如包括聚(1,2-二甲基硅氮烷)、(1,2-二甲基硅氮烷)(1-甲基硅氮烷)共聚物, 和甲苯中的 N-甲基硅氮烷树脂。可通过适当的胺或 NH₃ 与所需的硅烷试剂反应来合成这些硅氮烷聚合物。

而再一大类合适的表面改性剂包括能与硅烷醇(Si-OH)反应的多官能团的硅烷聚合物/低聚物, 其具有以下通式:



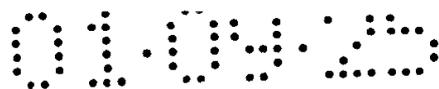
其中 R 可以是 H、烷基或芳基, X 例如选自以下部分的一种或多种: H、乙酰氧基(OCOCH₃)、丙烯氧基(CH₂=C(CH₃)-O-Si)、脞(R₂C=N-Os-Si)、烷氧基(RO-Si)和胺(R₂N-Si), n 如化学式 I 所界定。还应该理解, 由于硅烷的主链是 Si-Si, 该基团可任选地为衍生作用和交联反应提供额外的官能度和选择。能用于该应用的典型硅烷试剂例如包括聚二甲基硅烷、聚苯基甲基硅烷等, 以及这些聚合物的组合。

另一大类合适的表面改性剂包括具有能与硅烷醇(Si-OH)反应的多官能团的碳硅烷聚合物/低聚物, 其具有以下通式:



其中 R_1 和 R_2 可独自地是 H、烷基、芳基、乙酰氧基(OCOCH₃)、丙烯氧基(CH₂=C(CH₃)-O-Si)、脞(R₂C=N-Os-Si)、烷氧基(RO-Si), 或胺(R₂N-Si), R_3 可以是取代的或未取代的亚烷基或亚芳基。

具有多官能团和硅氧烷基团的合适硅氧烷聚合物也是可以购买到的。例如, 技工们熟悉从 Honeywell(前 Allied Signal)(Sunnyvale, California) 的 Advanced Microelectronic Materials(先进微电子材料分公司)获得的 T-11 系列硅氧烷试剂。许多合适的硅烷和硅氮烷聚合物也是可从市场上获得的, 例如, 从



United Chemical Technology (联合化学工业公司) (Bristol PA) 获得。

5 还设想，例如，由化学式 I、II、III 和/或 IV 表示的、呈聚合物和/或共聚物组合形式的以上一种或多种试剂组合，还通常用于本发明的方法和组合物。

优选地，表面改性剂是旋涂玻璃型二氧化硅试剂的水解/缩合产物，例如，是甲基三乙酰氧基硅烷 (“MTAS”)。MTAS 的水解/缩合产物有一个带有乙酰氧基多官能基团的硅烷主链结构，通过合适的 MTAS 溶液与限定比例的水在适宜条件下混合生成。

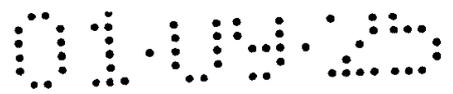
10 二氧化硅介电薄膜与表面改性剂的反应方法

正如例如于 1998 年 7 月 7 日提出的共同拥有的序号 09/111 084 所描述的那样，尽管二氧化硅薄膜与表面改性剂反应的例证方法是在液相中进行的，但技工们将认识到，可在含有或不含有任选共溶剂的液相中，或在含有或不含有任选共溶剂的蒸汽相中，将一种或多种表面改性剂与待处理薄膜接触，条件是用一种或多种表面改性剂进行反
15 应，该表面改性剂的量或浓度能有效使处理的介电薄膜具有所需范围的介电常数和机械强度以便在基片上制造合适的集成电路，该专利申请的全部内容在这里作为参考文献引入。

在本发明的一个实施方案中，二氧化硅薄膜与含有生成如本文所
20 述的聚合物/低聚物表面改性剂的单体的蒸汽相材料接触，任选地与载体气体组合，其量和条件能有效封端薄膜表面上的硅烷醇部分。

人们将认识到，合适的用于生成聚合物/低聚物表面改性剂的蒸汽单体将分别具有满意的沸点/蒸汽压力、反应性、纯度，将在处理的薄膜上产生有效和热稳定的疏水表面，而不会造成明显的不利影
25 响。在蒸汽相中希望使用的生成表面改性剂的单体在进行表面改性处理的温度范围内应具有合适的蒸汽压。简单地举例来说，但不是限定，适合单体的蒸汽压是约 1-500 托。优选地，合适的表面改性剂的蒸汽压应是约 5-100 托。更优选地，单体的蒸汽压应是约 5-100 托。最优选地，生成表面改性剂的单体的蒸汽压应是约 10-50 托。

30 如这里所举例说明的那样，单体在液相中与合适的溶剂/共溶剂混合。合适的共溶剂是可溶解表面改性剂和任何其他任选材料的溶剂，但该共溶剂不会溶解待处理的介电材料，或阻碍待处理表面上的



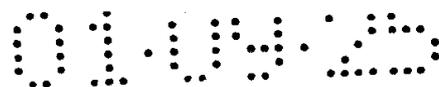
硅烷醇的封端，并且该共溶剂在表面改性反应完成后，可采用蒸发和/或加热很容易除去。简单地举例来说，但不是限定，这样的共溶剂包括醚类、酯类、酮类、乙二醇醚类、氯化溶剂、低粘度硅氧烷和这些溶剂的适当组合。技工将认识到，术语“低粘度”应用于硅氧烷时，
5 是本技术领域里通常理解的那样，应优选地是约 1-100 厘沱，优选地分子量为约 160-3800 道尔顿。在本发明方法中使用的典型低粘度硅氧烷例如是从 Dow Corning 公司购买的。

以总溶液重量计，使用的合适溶剂/共溶剂的浓度一般是约 0.5-99%或更大些。在本发明方法中使用的实例性醚类包括二乙醚、异丙
10 醚、二丁醚和这些醚的组合。在本发明方法中使用的实例性酯类包括：乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯和这些酯的组合。本发明方法中使用的实例性烃类包括：正己烷、正庚烷、环己烷、甲苯及其组合。在本发明方法中使用的实例性酮类包括：丙酮、3-戊酮、甲基异丁基酮及其组合。在本发明方法中使用的实例性乙二醇醚类包括：三
15 (乙二醇)二甲基醚、四(乙二醇)二甲基醚、三(丙二醇)二甲醚及其组合。在本发明方法中使用的实例性氯化溶剂包括 1,2-二氯乙烷、四氯化碳、氯仿及其组合。如以下实施例所举例说明的那样，3-戊酮是优选的共溶剂。以总溶液重量计，3-戊酮使用量是约 0.5-99%或更大，更优选地，约 50-80%。

20 在本发明的示范性实施方案中，该单体与含有水的溶剂或共溶剂混合，而表面改性剂是在有水的情况下生成的水解/缩合产物。共溶剂的水含量是约 0.05%或更大。优选地，溶剂或共溶剂中水含量是约 0.05-10%或更高。更优选地，溶剂或共溶剂中的水含量是约 0.5-4%。

然后，该溶液与各种确定比例的共溶剂溶液混合，采用本技术的
25 标准方法涂布到基片的介电薄膜上，例如，含有水解/缩合产物的溶液或悬浮液旋涂到各种试验薄膜上。单体与含有水的溶剂/共溶剂混合，其浓度(单体与共溶剂比)是约 5-90%或更高。优选地，共溶剂中单体的浓度是约 5-50%。更优选地，共溶剂中单体的浓度是约 10-30%。单体与水的比例是约 0.50:1 至 1:0.50(摩尔:摩尔)。更优选地，
30 单体与水的比例是约 0.75:1 至 1:0.75。在以下实施例中，单体例如是 MTAS。

下面将基片和处理的薄膜加热到一定温度，其加热时间足以除去



余留的表面改性剂和溶剂。在一个优选的实施方案中，然后固化薄膜。任选地，可分段实施加热步骤，每段的时间和温度可以相同或不同，或合并成单个处理步骤。例如，分别在 175℃ 和 320℃ 空气下进行加热处理。之后，例如在 400℃ 下固化处理的薄膜。

5 与其他方法和试剂-单体类表面改性剂的组合

如在上述发明技术背景中所述的，一种曾采用的在介电薄膜孔表面上封端硅烷醇基团的方法使用有机试剂单体，例如六甲基二硅氮烷 (HMDZ)，将它引入薄膜孔中，使其与表面硅烷醇基团反应。该反应通过形成疏水三甲基甲硅烷基而封端硅烷醇。如上所述，使用三甲基甲
10 硅烷基的一个不利之处是它们热稳定非常差，可能在 IC 进一步处理过程中逸出气体，引起通路污染。

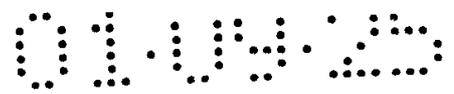
但是，本发明的任选实施方案提供了该方法与其他方法的组合，即采用本发明的方法和组合物，用单体封端硅烷醇基团，形成疏水表面。有利地，组合处理方法对例如位于纳米孔薄膜的孔结构内部的薄膜表面上的内部硅烷醇提供了额外封端，但认为这样进一步降低了薄膜的介电常数。此外，本发明的低聚物或聚合物表面改性剂封闭了薄膜表面，提供了附加的机械强度、改善的疏水性，并且还认为该表面
15 改性剂抑制了 IC 处理过程中的气体逸出。

可相继实施组合的方法，首先薄膜与单体类表面改性剂反应，然后薄膜与本发明的低聚物或聚合物表面改性剂反应。优选地，通过(1)制成低聚物或聚合物表面改性剂溶液，然后(2)向该溶液加入附加量的选定单体试剂，从而同时进行该反应。通过前述的方法，将组合溶液涂布到待处理的介电薄膜上。
20

例如，在 1998 年 8 月 27 日提出申请的共同拥有的 US 申请序号
25 60/098 068 和 09/140 855 和在 1999 年 1 月 21 日提出申请的 09/234 609 和 09/235 186 描述了生产疏水的低介电的纳米孔二氧化硅薄膜的大量单体类表面改性剂和方法，其内容引此作为参考。

一种优选的单体类表面改性剂是具有选自化学式 V(1)-(6)的化合物：
30 (1) $R_3SiNHSiR_3$ ，(2) R_xSiCl_y ，(3) $R_xSi(OH)_y$ ，(4) $R_3SiOSiR_3$ ，
(5) $R_xSi(OR)_y$ ，和/或(6) $R_xSi(OCOCH_3)_y$ ，

及其组合，其式中 x 是 1-3 的整数，y 是 1-3 的整数，以使 $y=4-x$ ，p 是 2-3 的整数；各个 R 基团独自地选自氢和疏水有机部分。R 基团优



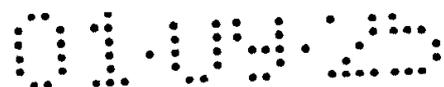
选地独自选自由烷基、芳基及其组合组成的有机部分。烷基部分被取代或未被取代，并选自直链烷基、支链烷基、环烷基及其组合，其中所述烷基部分大小是约 C_1-C_{10} 。芳基部分被取代或未被取代，大小是约 C_5-C_{10} 。优选地，单体类表面改性剂是乙酰氧基硅烷，例如乙酰氧基三甲基硅烷、二乙酰氧基二甲基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷，和/或烷氧基硅烷如三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、2-三甲基甲硅烷氧基戊-2-烯-4-酮、正-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺，和/或一种或多种如下化合物：
2-(三甲基甲硅烷基)乙酸、正-(三甲基甲硅烷基)咪唑、三甲基甲硅烷基丙酸酯、三甲基甲硅烷基(三甲基甲硅烷氧基)乙酸酯、九甲基三硅氮烷、六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷、三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇、叔-丁基二甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇及其组合。

单体类表面改性剂可与如丙酮之类的适当溶剂混合，以蒸汽或液体的形式涂布到纳米孔二氧化硅表面，然后干燥。

附加的单体类表面改性剂包括多官能性表面改性剂，如在共同拥有的美国申请序号 09/235 186 中详细描述改性剂，其文献作为参考文献以全部内容引入本文。这样的多官能性表面改性剂可以蒸汽或液体形式涂布，任选地与共溶剂或不与共溶剂一起涂布。合适的共溶剂例如包括如于 1998 年 7 月 17 日提出申请的共同拥有的美国申请序号 09/111 084 详细描述酮类，如 3-戊酮、异丙酮和其他酮类，其文献作为参考文献以全部内容引入本文。例如，如在美国申请序号 09/235 186 中详细描述，该文献作为参考文献引入本文，某些优选的表面改性剂应含有两个或多个官能团，并且与表面硅烷醇官能团反应，同时在薄膜结构框架外存在的质量减到最小，并且还例如包括合适的硅烷醇，该表面改性剂如



其中 R_1 和 R_2 是独自选择的部分，如 H 和/或如烷基、芳基或其衍生物的有机部分。当 R_1 或 R_2 是烷基时，烷基部分任选地被取代或未被取代，可以是直链、支链或环烷基，优选地其大小是 C_1-C_{18} 或更大，更优选地是 C_1-C_8 。当 R_1 或 R_2 是芳基时，芳基部分优选地由任选取代或未取代的单个芳环构成，其大小是 C_5-C_{18} 或更大，更优选地是 C_5-C_8 。



在另外的选择中，芳基部分不是杂芳基。

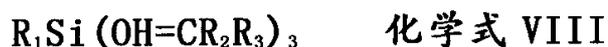
因此， R_1 或 R_2 独自地选自于 H、甲基、乙基、丙基、苯基，和/或其衍生物，条件是其 R_1 或 R_2 中至少一个是有机。在一个实施方案中， R_1 和 R_2 是甲基，化学式 VI 的三官能性表面改性剂是甲基三甲氧基硅烷。

在另一实施方案中，本发明的合适硅烷有以下通式



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 独自地是 H、烷基和/或芳基。当 R_1 、 R_2 、 R_3 中任何一个为烷基和/或芳基时，它们限定为化学式 VI 的 R_1 和 R_2 。在根据化学式 VII 的优选实施方案中， R_1 选自于 H、 CH_3 、 C_6H_5 ， R_2 和 R_3 都是 CH_3 。因此，根据化学式 VI 的三官能单体类表面改性剂例如包括三(二甲基氨基)甲基硅烷、三(二甲基氨基)苯基硅烷，和/或三(二甲基氨基)硅烷。

在另一实施方案中，根据本发明的合适硅烷具有如下通式



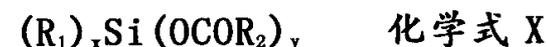
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 独自地是 H、烷基和/或芳基。当 R_1 、 R_2 、 R_3 中任何一个为烷基和/或芳基时，它们限定为以上化学式 VI 的 R_1 和 R_2 。在一个优选实施方案中， R_1 和 R_2 是 CH_3 ，而 R_3 是 CH_2CH_3 。因此，根据化学式 VII 的三官能单体类表面改性剂例如包括甲基三(甲基乙基 keoxime) 硅烷。

在另一实施方案中，根据本发明的合适的硅烷具有如下通式



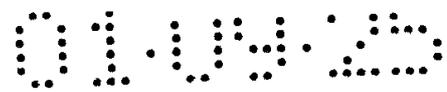
其中 R_1 是 H、烷基或芳基。当 R_1 是烷基和/或芳基时，它们限定为以上化学式 IV。在一个优选的实施方案中， R_1 是 CH_3 。因此根据化学式 VIII 的三官能单体类表面改性剂例如包括甲基三氯硅烷。

在一个更优选的实施方案中，封端剂包括一种或多种有机乙酰氧基硅烷，它具有以下通式，



优选地， x 是 1-2 的整数， x 和 y 可以相同或不同， y 是 2-3 的整数，或更大。

包括多官能烷基乙酰氧基硅烷和/或芳基乙酰氧基硅烷化合物的有用有机乙酰氧基硅烷，简单地通过举例，但不是限定，包括甲基三



乙酰氧基硅烷(“MTAS”)、二甲基二乙酰氧基硅烷(DMDAS)、苯基三乙酰氧基硅烷和二苯基二乙酰氧基硅烷及其组合。

生产的纳米孔介电薄膜的性能

5 在根据本发明使用的基片上生成的纳米孔二氧化硅薄膜一般孔隙度约 20%或更大，孔尺寸为约 1-100 纳米，更优选地约 2-30 纳米，最优选地约 3-20 纳米。有孔的含硅组合物的密度是约 1.9 克/立方厘米，更优选地约 0.25-1.6 克/立方厘米，最优选地约 0.4-1.2 克/立方厘米。

10 因此，采用本发明方法生产的纳米孔二氧化硅薄膜的湿稳定介电常数优选地小于约 3。更优选地，本发明的纳米孔二氧化硅薄膜的介电常数是约 1.1-3.0，甚至更优选地是约 1.3-2.5，最优选地是约 1.7-2。

无孔二氧化硅介电薄膜

15 从本发明的另一有益结果将会看到，对于不要求非常低的介电常数和/或孔隙度的设备，正如可能所要求的，无孔二氧化硅介电材料在微电子和/或集成电路产品中用作绝缘体和电介质时，例如为了使这样的材料不受周围环境潮湿等的影响而保持稳定，上述方法和组合物可以任选地应用于这样的材料。这种基于无孔二氧化硅的介电材料例如包括采用本技术的标准方法沉积的薄膜或具有希望封端的表面
20 硅烷醇的任何其他类似的材料，该技术的标准方法例如是化学气相沉积(“CVD”)、浸涂、喷涂。

25 优选地，这样二氧化硅介电材料采用 CVD 制成。但是，这样制成的薄膜倾向于在表面上有游离的硅烷醇，它会吸收周围环境中的水分。因此，实施本发明方法将有效地封端这些游离的硅烷醇，甚至无孔介电二氧化硅材料上封端这些硅烷醇。

以下非限定性实施例用来进一步解释和说明本发明。

实施例 1

30 本实施例说明了制备用 25%的 MTAS 衍生硅氧烷聚合物溶液处理的介电薄膜，该聚合物的每个重复单元含有平均 1.5 反应官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

在使用前，采用真空蒸馏纯化甲基三乙酰氧基硅烷(“MTAS”；从 United Chemical Technologies, Bristol, PA 购买)。使用低含

水量 (< 250ppm) 的 3-戊酮 (Pacific Pac)。在带有磁搅拌棒的 500 毫升烧瓶中的 1.78 克水里加入 116 克 3-戊酮。然后，向上述 3-戊酮/水混合物加入 29 克 MTAS，并适当搅拌，在室温下连续搅拌一夜，得到澄清的无色溶液。用气体色谱法-质谱法分析该产物，没有测到产物中存在的任何的 MTAS 的信号，表明所有的 MTAS 已经反应。然后用 0.2 微米 Teflon[®] 过滤器过滤该溶液，用于下述的表面处理。

纳米孔薄膜的制备

往圆底烧瓶一起加入 208 毫升四乙氧基硅烷、94 毫升三乙二醇单甲基醚 (TIEGMME)、16.8 毫升去离子水和 0.68 毫升 1N 硝酸，合成出 10 纳米孔二氧化硅前体。加热该溶液到约 80℃，同时剧烈搅拌 (加热和搅拌同时开始)，并且回流约 1.5 小时，生成澄清溶液。使得到的溶液冷却到室温，然后用乙醇将其溶液稀释到 25% (重量)，用 0.1 微米 Teflon[®] 过滤器过滤。

在 4 英寸硅晶片上沉积约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，然后以 15 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。然后以如下方法在真空室中使得到的薄膜凝胶化/老化。

1、小室抽空至 250 毛。

2、15M 氢氧化铵在 45℃ 加热并达到平衡，将其加入小室中，将压力提高到 660 毛达 10 分钟。

20 3、用空气再次充满小室，从小室中取出薄膜，用于以下步骤的表面处理/溶剂交换。

薄膜表面的低聚物/聚合物处理

用以下条件进行薄膜的表面处理/溶剂交换：

1、如上所述制备用于表面处理的试剂。

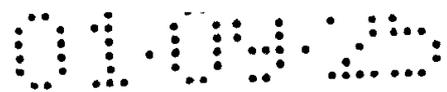
25 2、将老化薄膜放到旋压模上，并以 250 转/分钟的速度旋转。

3、在薄膜上旋涂约 30 毫升上述 MTAS 溶液，不使薄膜干燥达 20 秒。

4、然后，以 2500 转/分钟的速度旋转干燥薄膜达 10 秒，然后从旋压模上取下薄膜，进行加热处理。

加热处理

30 然后在空气下，分别在 175℃ 和 320℃ 加热由上述过程得到的薄膜，分两步加热，各约 60 秒。然后，在加热炉中在氮气下于 400℃ 固



化薄膜达 30 分钟。

根据标准方法，采用 Woollam 偏振光椭圆率测量仪测量所得到薄膜的折射率和厚度。

介电常数的测定

5 采用标准 CV 曲线技术，使用如下的 MOS 电容器 (“MOSCAP”) 结构测量介电常数。通过一个圆点掩模向薄膜上溅射铝制成 MOSCAP 结构，再将铝覆盖薄膜喷到晶片的背面。向 MOSCAP 施加合适的偏压，然后在 1 兆赫时测量电容量。在所有接下来的实施例中，都用该方法测量介电常数。

10 薄膜机械强度的确定

采用技术标准螺栓-拉力试验测量薄膜破裂所需的力。待试验薄膜放在基片晶片上，然后铝层放到薄膜上，以便防止接下来涂布的环氧树脂渗透孔结构。然后将环氧树脂试验螺栓粘合到以铝覆盖的薄膜上部。一旦环氧树脂固化，就用测量的力将螺栓拉离薄膜，直到某些
15 部分破裂。就在破裂前一刻测量到的拉力记录为螺栓拉力。如以下所述以及在以下实施例中，螺栓-拉力定义为在机械失效时以千磅/平方英寸 (“KPSI”) 测量的施加在工件上的力。

下表汇集了测量薄膜的性能。

表 1

折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	螺栓拉力 (KPSI)
1.221	7206	2.23	2.54

20

实施例 2

本实施例说明制备用 30% 来自 MTAS 的硅氧烷聚合物溶液处理的介电薄膜，该聚合物的每个重复单元含有 1 个反应性官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

25 如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。向在带磁搅拌棒的 250 毫升烧瓶中的 2.67 克水里加入 76.3 克 3-戊酮。然后，向上述 3-戊酮/水混合物加入 32.7 克 MTAS，并适当搅拌，在室温下连续搅拌一夜，得到澄清的无色溶液。用气体色谱法-质谱法分析该产物，没有发现产物中存在有 MTAS 的信号，表示所有的 MTAS 已经反应。
30 然后用 0.2 微米 Teflon® 过滤器过滤该溶液，并用于下述的表面处

理。

纳米孔薄膜的制备

如上述实施例 1 所述方法制备约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，将其沉积在 4 英寸硅晶片上，并再以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。
5 然后使用上述实施例 1 所述的三步骤方法，在真空室中使薄膜凝胶化/老化。

采用实施例 1 所述四步骤方法，使用上述表面改性剂进行薄膜的表面处理/溶剂交换。

10 然后如实施例 1 所述在两步骤过程中加热由以上步骤得到的薄膜，并在氮气下固化。如实施例 1 所述进行折射率、介电常数和螺栓拉力试验。测量的薄膜性能列在下表中。

表 2

折射率	薄膜厚度(Å)	介电常数	螺栓拉力(KPSI)
1.3144	6115	3.13	3.96

实施例 3

15 本实施例说明用由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物的 20% 溶液制备介电薄膜，该聚合物的每个重复单元含有 1 个反应性官能团。

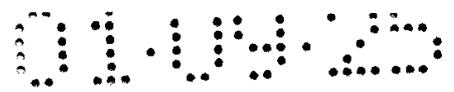
用于表面改性的水解 MTAS 的制备

如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。向带磁搅拌棒的 500 毫升烧瓶中的 2.5 克水中加入 122 克 3-戊酮。然后，向上述
20 3-戊酮/水混合物加入 30.5 克 MTAS，并适当搅拌，在室温下连续搅拌一夜，得到澄清的无色溶液。用气体色谱法-质谱法分析该产物，没有发现在产物中存在有 MTAS 的信号，表示所有的 MTAS 已经反应。然后用 0.2 微米 Teflon® 过滤器过滤该溶液，并用于下述的表面处理。

25 纳米孔薄膜的制备

如上述实施例 1 所述方法制备约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，将其沉积在 4 英寸硅晶片上，再以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。然后使用上述实施例 1 所述的三步骤方法，在真空室中使薄膜凝胶化/老化。

30 采用实施例 1 所述四步骤方法，使用上述表面改性剂进行薄膜的



表面处理/溶剂交换。

然后如实施例 1 所述在两步骤过程中加热由以上步骤得到的薄膜，并在氮气下固化。如实施例 1 所述进行折射率、介电常数和螺栓拉力试验。测定的薄膜性能列于下表中。

5

表 3

折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	螺栓拉力 (KPSI)
1.2329	6390	2.18	2.21

实施例 4

本实施例说明制备用由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物的 10% 的溶液处理的介电薄膜，该聚合物的每个重复单元含有 1 个反应性官能团。

10

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。向带磁搅拌棒的 500 毫升烧瓶中的 1.68 克水中加入 185.4 克 3-戊酮。然后，向上述 3-戊酮/水混合物加入 20.6 克 MTAS，并适当搅拌，在室温下连续搅拌一夜，得到澄清的无色溶液。用气体色谱法-质谱法分析该产物，没有发现在产物中存在有 MTAS 的信号，表示所有的 MTAS 已经反应。然后用 0.2 微米 Teflon® 过滤器过滤该溶液，并用于下述的表面处理。

15

纳米孔薄膜的制备

如上述实施例 1 所述方法制备约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，将其沉积在 4 英寸硅晶片上，再以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。然后使用上述实施例 1 所述的三步骤方法，在真空室中使薄膜凝胶化/老化。

20

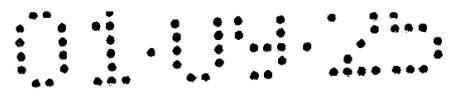
采用实施例 1 所述四步骤方法，使用上述表面改性剂进行薄膜的表面处理/溶剂交换。

25

然后如实施例 1 所述在两步骤过程中加热由以上步骤得到的薄膜，并在氮气下固化。如实施例 1 所述进行折射率、介电常数和螺栓拉力试验。测定的薄膜性能列于下表中。

表 4

折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	螺栓拉力 (KPSI)
1.1933	5871	2.49	1.70



5 实施例 5

本实施例说明制备用由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物的 10% 的溶液处理的介电薄膜，该聚合物的每个重复单元含有 1.5 个反应性官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。向带磁搅拌棒的 500 毫升烧瓶中的 1.52 克水中加入 223.2 克 3-戊酮。然后，向上述 3-戊酮/水混合物加入 24.8 克 MTAS，并适当搅拌，在室温下连续 10 搅拌一夜，得到澄清的无色溶液。用气体色谱法-质谱法分析该产物，没有发现在产物中存在有 MTAS 的信号，表示所有的 MTAS 已经反应。然后用 0.2 微米 Teflon©过滤器过滤该溶液，并用于下述的表面处理。

15 纳米孔薄膜的制备

如上述实施例 1 所述方法制备约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，将其沉积在 4 英寸硅晶片上，再以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。然后使用上述实施例 1 所述的三步骤方法，在真空室中使薄膜凝胶化/老化。

采用实施例 1 所述四步骤方法，使用上述表面改性剂进行薄膜的表面处理/溶剂交换。

然后如实施例 1 所述在两步骤过程中加热由以上步骤得到的薄膜，并在氮气下固化。如实施例 1 所述进行折射率、介电常数和螺栓拉力试验。测定的薄膜性能列于下表中。

表 5

折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	螺栓拉力 (KPSI)
1.1766	6694	2.25	1.54

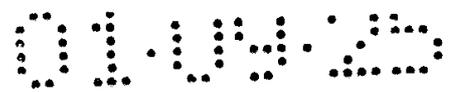
25

实施例 6

本实施例用于对比目的，说明仅用 MTAS 单体处理的介电薄膜的制备。这些薄膜未涂布任何聚合物/低聚物。

纳米孔薄膜的制备

30 如上述实施例 1 所述方法制备约 2 毫升纳米孔二氧化硅前体，将



其沉积在 4 英寸硅晶片上，再以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。然后使用上述实施例 1 所述的三步骤方法，在真空室中使薄膜凝胶化/老化。

5 根据实施例 1 的方法，进行薄膜的表面处理/溶剂交换，但通过 5 克 MTAS 与 95 克 3-戊酮(每种根据实施例 1 所述方法得到)混合制备出用于表面改性的试剂，生成澄清的无色溶液。

然后如实施例 1 所述在两步骤过程中加热由以上步骤得到的薄膜，并在氮气下固化。如实施例 1 所述进行折射率、介电常数和螺栓拉力试验。测定的薄膜性能列于下表中。

10

表 6

折射率	薄膜厚度(Å)	介电常数	螺栓拉力(KPSI)
1.1665	7518	1.98	1.5

实施例 7

15 本实施例说明制备介电薄膜，该薄膜用(单体)甲硅烷基化表面试剂处理，接着用由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物的 25% 的溶液处理，该聚合物的每个重复单元含有平均 1.5 个反应性官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

20 如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。50 克 MTAS 溶于 150 克 3-戊酮中。然后，往上述溶液加入 3.05 克水，并适当搅拌。含有水解 MTAS 的所得澄清无色溶液在用于表面处理前，用 0.2 微米过滤器过滤。

纳米孔薄膜的制备

如以上实施例 1 所述制备约 4 毫升纳米孔二氧化硅前体，将其沉积在 8 英寸硅晶片上，然后以 2500 转/分钟的速度旋转约 30 秒。在真空室中采用以下条件将旋涂的薄膜凝胶化/老化：

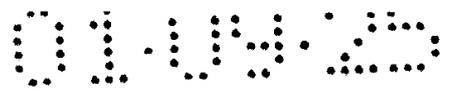
25

1、小室抽空至 250 毛。

2、15M 氢氧化铵在 45℃ 加热并达到平衡，并将其加入小室中，将压力提高到 660 毛达 5 分钟。

3、小室抽空至 250 毛。

30 4、15M 氢氧化铵在 45℃ 加热并达到平衡，将其加入小室中，将压力提高到 660 毛达 5 分钟。



5、小室用空气再次充满，从小室中取出老化的薄膜。

甲硅烷基化孔表面的一般表面改性

然后，老化的薄膜进行表面处理/溶剂交换。将如实施例 1 所述方法制备和蒸馏的 MTAS 溶解于 3-戊酮，制成浓度 5% (重量)MTAS 的 3-戊酮溶液，从而制得用于表面处理/溶剂交换的溶液。采用以下条件进行薄膜的表面处理/溶剂交换：

1、将老化薄膜放到旋压模上，并以 250 转/分钟的速度旋转。

2、在薄膜上旋涂约 30 毫升上述 MTAS 溶液，不使薄膜干燥，达 20 秒。

10 3、然后，以 2500 转/分钟的速度旋转薄膜达 10 秒，使其干燥，并在空气下，在 175℃ 和 320℃ 下分别热处理 60 秒，制成烘干薄膜。

聚合物/低聚物表面处理

然后，用所述水解的 MTAS 溶液处理由以上程序步骤 3 得到的烘干薄膜。

15 采用下述条件进行薄膜的表面处理/溶剂交换：

1、将上述过程得到的烘干薄膜放到旋压模上，并以 250 转/分钟的速度旋转。

2、在薄膜上旋涂约 30 毫升上述水解 MTAS 溶液，不使薄膜干燥达 20 秒。

20 3、然后，以 2500 转/分钟的速度旋转干燥薄膜达 10 秒，然后从旋压模上取下薄膜，进行热处理。

然后，在空气下，在 175℃ 和 320℃ 分别热理由上述方法得到的薄膜 60 秒。然后在氮气下，在 400℃ 加热炉中固化该薄膜 30 分钟。使用 Woollam 偏振光椭圆率测量仪测量所得薄膜的折射率和厚度。

测量介电常数

25 如上述实施例 1 所述的方法，采用标准 CV 曲线技术测量介电常数。

测量薄膜机械强度

30 如上述实施例 1 所述的方法，采用螺栓拉力试验测量薄膜的粘结强度。

用 Nano Indenter XP (MTS Systems Corp., Oak Ridge, Tn 37830) 测量所制备薄膜的模量。该测量得到了以 GPa (10^6 N/M²) 表示的薄膜

模量。

表 7

	折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	粘结强度 (KPSI)	模量 (GPa)
<u>实施例 7 数据</u> 多官能聚合物	1.2565	7823	2.4	8.3	6.3
<u>实施例 6 数据</u> 用不带 H ₂ O 的 MTAS 处理(单体)	1.1665	7518	1.98	1.5	未得到

从以上表 7 可以看出，相对于只用 MTAS 单体处理的薄膜的性能，
5 用示范性多官能聚合物/低聚物对照物处理的薄膜性能有改进。特别地，粘结强度增加 5 倍以上，而介电常数也相对适度增加。

实施例 8

本实施例说明制备用含有 5% 单体甲硅烷基化剂 (MTAS 单体) 和
25% 的由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物的溶液处理的介电薄膜，硅氧烷聚
10 合物的每个重复单元含有平均 1.5 个反应性官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

如上述实施例 1 一样得到和制备 MTAS 和 3-戊酮。250 克 MTAS 与
750 克 3-戊酮混合，然后加入 15.3 克水，同时适当搅拌该溶液。在
15 室温下连续搅拌该溶液过夜。把 15.4 克 MTAS 加到 185 克前面步骤得
到的澄清溶液中。在用于表面处理前，用 0.2 微米过滤器过滤得到的
澄清无色溶液。

纳米孔薄膜的制备

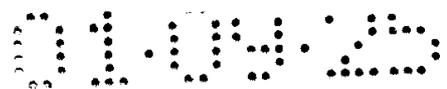
如上述实施例 7 所述，在 8 英寸硅晶片上合成、旋涂纳米孔二氧化
硅前体，然后在真空室中将其凝胶化/老化。

聚合物/低聚物表面处理

如上所述，然后用水解的 MTAS 聚合物溶液处理得到的老化薄膜，
该聚合物溶液也含有单体 MTAS。

采用以下条件进行薄膜的表面处理/溶剂交换：

1、将上述步骤得到的老化薄膜放到旋压模上，并以 250 转/分钟
25 的速度旋转。



2、在薄膜上旋涂约 30 毫升上述水解的 MTAS 溶液，不使薄膜干燥达 20 秒。

3、然后，以 2500 转/分钟的速度旋转干燥薄膜达 10 秒，然后从旋压模上取下薄膜，进行热处理。

5 然后，在空气下，在 175℃ 和 320℃ 分别加热由上述方法得到的薄膜达 60 秒。然后在氮气下在 400℃ 加热炉中固化该薄膜 30 分钟。采用 Woollam 偏振光椭圆率测量仪测量所得薄膜的折射率和厚度。

表 8

折射率	薄膜厚度(Å)	介电常数	螺栓拉力(KPSI)
1.3054	6898	2.38	8.27

10 本方法证明了使用 MTAS 单体和水解的 MTAS 聚合物组合物对表面硅烷醇进行甲硅烷基化的简化共同处理方法(与实施例 7 比较)。结果是该薄膜的物理性能(介电常数、粘结强度)与采用实施例 8 方法得到的薄膜物理性能相似。

实施例 9

15 本实施例说明介电薄膜的制备，该薄膜用甲硅烷基化试剂(MTAS 单体)处理，接着用 25% 的由 MTAS 衍生的硅氧烷聚合物溶液处理，该聚合物的每个重复单元含有平均 1.5 个反应性官能团。

用于表面改性的水解 MTAS 的制备

20 250 克 MTAS 与 750 克 3-戊酮混合，然后加入 15.3 克水，同时适当搅拌该溶液。然后该溶液搅拌过夜。在用于表面处理前，用 0.2 微米过滤器过滤所得到的澄清无色溶液。

纳米孔薄膜的制备

如上述实施例 7 所述，在 8 英寸硅晶片上合成、旋涂纳米孔二氧化硅前体，然后在真空室中将其凝胶化/老化。

聚合物/低聚物表面处理

25 然后，采用以上实施例 8 所述方法，使用本实施例的水解 MTAS 聚合物组合物进行薄膜的表面处理/溶剂交换。

然后，在空气下，在 175℃ 和 320℃ 分别加热由上述方法得到的薄膜达 60 秒。然后在氮气下，在 400℃ 加热炉中固化该薄膜 30 分钟。

30 如实施例 1 所述，采用 Woollam 偏振光椭圆率测量仪测量所得到薄膜

的折射率和厚度。

表 9

折射率	薄膜厚度 (Å)	介电常数	螺栓拉力 (KPSI)
1.2826	6439	2.15	8.29

5 本方法证明了一种简化方法(与实施例 8 相比), 并提供了具有相近物理性能(介电常数、粘结强度)的薄膜。

10 虽然已经描述了目前认为是本发明的优选实施方案, 但本技术领域的技术人员会认识到可对其进行改变和修改, 而不偏离本发明的精神。试图要求保护本发明的真正的范围内的所有这些改变和修改。在本说明书中引用了大量的参考文献, 这些文献的全部公开内容作为参考文献引入本文。