

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 1 月 16 日 (16.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/008744 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 33/20 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/086635
- (22) 国际申请日: 2012 年 12 月 14 日 (14.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210237364.2 2012 年 7 月 10 日 (10.07.2012) CN
- (71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (72) 发明人: 唐建新 (TANG, Jianxin); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。 朱钧钧 (ZHU, Junjun); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。 李艳青 (LI, Yanqing); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市朝阳区建国门外大街 22 号赛特广场 7 层, Beijing 100004 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD OF LOW DIELECTRIC MATERIAL WITH ARRAY HOLES

(54) 发明名称: 一种阵列孔低介电材料的制备方法

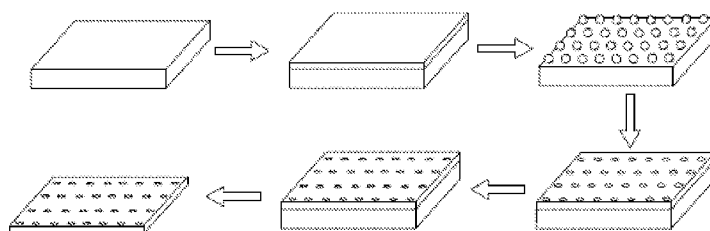


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: Provided are a low dielectric material with array holes and preparation method thereof. The low dielectric material with array holes comprises silicate gel and a plurality of holes penetrating said silicate gel, wherein said plurality of holes are arranged in the form of an array. The method comprises the steps of: providing a substrate; coating a polymer solution on the substrate and proceeding self assembly to obtain a substrate coated with the polymer, wherein the polymer is spherical, and the polymer after self assembly is regularly arranged on the substrate in the form of an array; coating a silicate sol on the substrate coated with the polymer to obtain a substrate coated with the silicate sol, wherein the thickness of the silicate sol is less than the diameter of the polymer; and removing the polymer and the substrate to obtain the low dielectric material with array holes. The size and the distribution of the monolayer hubble template prepared by the self-assembling process in the method are even and controllable; the film has a higher forming intensity and even performance; and the defects of poor mechanical strength, tendency of local collapse and performance difference in each area of the common porous material are overcome.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/008744 A1



提供一种阵列孔低介电材料及其制备方法。该阵列孔低介电材料包括硅酸盐凝胶和贯穿所述硅酸盐凝胶的多个孔，所述多个孔呈阵列排布。该方法包括步骤：提供基底；在基底上涂覆聚合物溶液，进行自组装得到覆盖有聚合物的基底，聚合物为球形，自组装后的聚合物在基底上呈现阵列规则排布；在覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐凝胶的基底，硅酸盐溶胶的厚度小于聚合物的直径；将聚合物和基底去除，得到具有阵列孔的低介电材料。该方法利用自组装法制备的单层小球模板尺寸和分布均匀且可控，薄膜的成型强度较高，性能均一，克服了一般多孔材料机械强度差、容易局部塌陷、各区性能迥异的缺点。

一种阵列孔低介电材料的制备方法

本申请要求于 2012 年 07 月 10 日提交中国专利局、申请号为 201210237364.2、发明名称为“一种阵列孔低介电材料的制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于薄膜材料制备加工技术领域，尤其是一种阵列低介电材料及其制备方法。

背景技术

10 随着集成电路集成度增加，器件尺寸微纳化，电子元器件的密度提高使线间电容、层间电容和金属连线电阻变大，从而导致信号延时、噪声、功率损耗等问题愈发突出。为解决这些问题，使用低介电材料做介质绝缘层是集成电路发展的必然趋势。目前研究较多的有无机低 k 材料（无定形碳氮薄膜、多晶硼氮薄膜、氟硅玻璃等），有机低 k 材料（聚酰亚胺、聚乙烯-芳基化合物、聚苯醚、聚丙烯等）和有机-无机杂化低 k 材料（混合有机硅氧烷聚合物）。由于空气的介电常数接近于真空，一般情况下认为其相对介电常数为 1。因此，材料内部填充一定的空气，即材料多孔化，是降低材料介电常数的一种有效方法。如 k 值较低的绝缘体材料 SiO_2 中注入孔穴，形成气溶胶（孔隙率可达 98%，介电常数低达 1.05）或干凝胶（孔隙率一般在 50-90%，介电常数一般在 1.3 到 2.5 之间）。

虽然多孔材料可以降低材料的介电常数，但是多孔的特性也影响了薄膜的机械强度，对铜导线的布线工艺要求更加复杂。另外，现有工艺中，制备的多孔往往因为分布不均而对材料的表面特性带来负面影响，比如使材料表面各处的介电常数不一致等。

25 因此有必要提出一种能够改善材料孔洞的分布情况的阵列孔低介电材料制备工艺，以解决现有工艺中的问题。

发明内容

有鉴于此，本发明提供一种孔洞分布有规律，孔径大小可调节的阵列孔低介电材料制备方法，从而改善材料的机械强度以及表面分布特性。

本发明提供了一种阵列孔低介电材料，包括硅酸盐凝胶；
贯穿所述硅酸盐凝胶的多个孔，所述多个孔呈阵列排布。

优选的，所述孔的直径为 100 nm~500 nm。

本发明提供了一种阵列孔低介电材料的制备方法，包括以下步骤：

5 提供基底；

在所述基底上涂覆聚合物溶液，所述聚合物进行自组装后得到覆盖有聚合物的基底，所述聚合物为球形，所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布；

10 在所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐凝胶的基底，所述硅酸盐溶胶的厚度小于所述聚合物的直径；

将所述覆盖有硅酸盐凝胶的基底中的聚合物和基底去除，得到具有阵列孔的低介电材料。

优选的，包括以下步骤：

清洗基底；

15 在所述基底上涂覆聚合物溶液，对所述涂覆在基底上的溶液进行溶剂挥发和聚合物的自组装，得到覆盖有聚合物小球的基底，所述聚合物为球形，所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布；

将所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐湿凝胶的基底，所述硅酸盐溶胶的厚度小于聚合物的直径；

20 将所述覆盖在基底上的湿凝胶进行老化、干燥和热处理，得到覆盖有硅酸盐干凝胶的基底；

将所述覆盖有硅酸盐干凝胶的基底中的聚合物和基底去除，得到具有阵列孔的低介电材料。

优选的，包括步骤：

25 清洗基底；

在所述基底上涂覆含有聚合物小球的溶液，对该涂覆的溶液进行溶剂挥发和自组装处理，使该聚合物小球规则排布在基底上；

以酸性水解和碱性缩聚两步法制备硅酸盐溶胶，将该硅酸盐溶液旋涂在基底表面形成湿凝胶，该湿凝胶的厚度小于聚合物小球的直径；

对该湿凝胶进行老化、干燥和热处理得到干凝胶；

去除所述干凝胶中的聚合物小球，得到具有阵列孔的低介电材料。

优选的：所述清洗基底的步骤具体为采用丙酮、乙醇和去离子水依次分别超声清洗 2 次，每次 10 分钟。

5 优选的：所述含聚合物小球的溶液为聚苯乙烯纳球溶液，该聚苯乙烯纳球的直径为 100nm-500nm，该溶液的固含量为 1%-10%，该溶液的涂覆采用滴涂的方式进行。

10 优选的：在涂覆所述聚苯乙烯纳球溶液之前，还包括对基底进行亲水处理，该亲水处理采用浓度为 98% 的 H_2SO_4 和浓度为 30% 的 H_2O_2 按 3: 1 的比例混合而成的混合液对基底进行清洗。

优选的：所述溶剂挥发和自组装处理具体为将所述涂覆完聚苯乙烯纳球溶液之后的基底放置在大气中静置 24 小时，使溶剂挥发并使聚苯乙烯纳球完成自组装。

15 优选的：所述含聚合物小球的溶液为 PS-b-PMMA 的甲苯溶液，该溶液的涂覆采用旋涂的方式进行。

优选的：所述溶剂挥发和自组装处理具体为将涂覆完 PS-b-PMMA 甲苯溶液的基底在 180℃ 环境下加热 24 小时，再浸入 80℃ 乙酸中 20 分钟，完成自组装过程，最后用去离子水清洗，并用氮气干燥。

20 优选的：所述硅酸盐溶胶的酸性水解是指将正硅酸乙酯、乙醇、水和盐酸混合后进行搅拌，以形成标准溶液，其中盐酸的比例和搅拌时间视正硅酸乙酯的水解速度和程度而定。

优选的：所述的硅酸盐溶胶的碱性缩聚是指在所述标准溶液中加入氨水和乙醇，使水解后的正硅酸乙酯开始缩聚，形成聚合产物即硅酸盐溶胶。

25 优选的：所述得到干凝胶的具体步骤为：先将湿凝胶在乙醇气氛中进行老化处理、再将老化后的胶体在 60℃ 的温度下进行干燥处理、最后将干燥处理后的样品以 1℃/min 的速度升温至 200℃-500℃，保持 2 小时，并以 2℃/min 的速度冷却。

优选的：所述去除所述干凝胶中的聚合物小球具体为：先将干凝胶浸入到有机溶剂中溶解除去聚合物小球，然后在 60℃ 下烘干清除所有的溶剂，最终

得到具有阵列孔的低介电材料。

本发明提供了一种阵列孔的低介电材料，包括硅酸盐凝胶和贯穿所述硅酸盐凝胶中的多个孔，所述多个孔呈阵列排布。本发明首先将聚合物溶液涂覆在基底上，所述聚合物为球形，所述聚合物在基底上进行自组装，在自组装的过程中，聚合物小球在自身非共价键的相互作用下，自发组装得到一个稳定的、具有阵列结构的排布，所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布；然后在得到的涂覆有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，使硅酸盐凝胶的涂覆厚度小于聚合物的直径；再将聚合物和基底去除后，即得到具有阵列孔的低介电材料。与现有技术相比，本发明所述的阵列孔低介电材料的优点是：目前尚无单层的球孔模板可用于纳米多孔薄膜的制备，当薄膜的厚度小于小球的直径时，薄膜的空洞从下至上贯穿，有助于提高散热效果；薄膜的支撑骨架的尺寸可以通过降低小球的分布密度调控，有助于提高薄膜的机械强度；网状结构呈周期性延伸，可保证薄膜各部位的性能差异较小。本发明所提供的，利用自组装法制备的单层小球模板，尺寸和分布均匀且可控，薄膜的成型强度较高，性能均一，克服了一般多孔材料机械强度差，容易局部塌陷，各区域性能迥异的缺点。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例提供的阵列孔低介电材料的制备方法的流程示意图；

图 2 是本发明实施例提供的阵列孔低介电材料制备过程的结构示意图；

图 3 是本发明实施例一和实施例二制备的样品的侧面示意比较图。

具体实施方式

本发明提供了一种阵列孔低介电材料，包括硅酸盐凝胶；
贯穿所述硅酸盐凝胶的多个孔，所述多个孔呈阵列排布。

本发明提供的介电材料中包括贯穿硅酸盐凝胶的多个孔，所述多个孔呈阵列排布，本发明提供的介电材料中孔的排布更加规律，呈阵列状；使得到的介电材料具有较低的介电系数，而且使材料的表面性能具有很好的一致性；而且

孔的密度和材料主体的厚度具有良好的可调节性,使得到的介电材料具有较高的机械强度。

本发明提供的具有阵列孔的低介电材料包括硅酸盐凝胶,在本发明中,所述硅酸盐凝胶的粘度系数优选为 8 cP~14 cP,更优选为 10 cP~12 cP;所述硅酸盐凝胶为硅酸盐溶胶涂覆在基底上形成的,将硅酸盐溶胶涂覆与基底上形成硅酸盐湿凝胶,将所述湿凝胶依次进行老化、干燥和热处理,再将基底去除得到硅酸盐凝胶。在本发明中,所述硅酸盐溶胶优选按照以下方法制备:

将正硅酸乙酯(以下简称 TEOS)、乙醇、水和盐酸混合,得到正硅酸乙酯的水解溶液;

将所述正硅酸乙酯的酸性溶液与氨水和乙醇混合,得到硅酸盐溶胶。

本发明将 TEOS、乙醇、水和盐酸混合,优选将得到的混合溶液进行搅拌,得到正硅酸乙酯的水解性溶液,TEOS 将在酸性条件下进行水解。在本发明中,盐酸的比例和搅拌时间视 TEOS 的水解速度和程度而定,比如当 TEOS、乙醇和水的摩尔比为 1: 3: 1 时,则盐酸的摩尔比例在 1.4×10^{-3} 左右。而搅拌时间则需要大于 1 个小时,使 TEOS 充分水解;

完成对 TEOS 的水解后,本发明将得到的水解溶液进行酸性缩聚,将所述 TEOS 的水解溶液与氨水和乙醇混合后,得到硅酸盐溶胶。本发明优选将氨水和乙醇加入到所述 TEOS 水解溶液中,并优选将得到的混合溶液进行搅拌使水解后的 TEOS 在碱性条件下进行缩聚,形成聚合产物即硅酸盐溶胶。本发明对所述搅拌的方法没有特殊的要求,采用本领域技术人员熟知的搅拌的技术方案即可,在本发明中,所述搅拌的时间根据硅酸盐溶胶的粘度而定,通常需要搅拌 2 小时左右,得到粘度系数在 8 cP~14cP 的硅酸盐溶胶;

本发明提供的阵列孔低介电材料包括贯穿所述硅酸盐凝胶的多个孔,所述多个孔呈阵列排布。本发明提供的阵列孔低介电材料中的孔分布均一,降低了材料的介电系数,且具有均一的表面性能,利于其应用。另外,本发明提供的介电材料中孔具有良好的可控性,可以通过调整聚合物小球的直径、硅酸盐凝胶的厚度等来调节孔的直径和孔密度,在本发明中,所述孔的直径优选为 100 nm~500 nm,更优选为 120 nm~480 nm,最优选为 150 nm~450 nm。

现有的制备多孔低介电材料的工艺中,没有办法实现规则的阵列孔排布和

对孔密度的调节,导致现有的多孔低介电材料的机械强度以及表面特性在使用中存在诸多不足。

本发明针对现有技术中的不足,提出了一种可以实现具有规则排布的阵列孔的低介电材料制备方法,通过在低介电材料主体中引入微纳小球,使这些微纳小球经过自组装过程后具有一定的排布规则,然后去除小球,从而在材料主体得到规则排布的阵列孔。通过该方法制得的阵列孔低介电材料,不仅材料表面的性能具有很好的一致性,而且由于可以控制微纳小球的排列密度以及材料主体的厚度,所以能够很好的解决材料机械强度的问题,从而实现高质量低介电材料的制作。

10 本发明提供了一种阵列孔低介电材料的制备方法,包括以下步骤:

提供基底;

在所述基底上涂覆聚合物溶液,所述聚合物进行自组装后得到覆盖有聚合物的基底,所述聚合物为球形,所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布;

15 在所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶,得到覆盖有硅酸盐凝胶的基底,所述硅酸盐溶胶的厚度小于所述聚合物的直径;

将所述覆盖有硅酸盐凝胶的基底中的聚合物和基底去除,得到具有阵列孔的低介电材料。

20 本发明提供的制备方法首先提供基底,本发明对所述基底的种类、尺寸等没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的基底材料即可,如可以采用 Si 基底;本发明优选将基底进行清洗,以保证基底表面的洁净程度,利于聚合物小球溶液的涂覆;在本发明中,所述清洗剂优选为水和有机溶剂的混合液,所述有机溶剂优选为酮类化合物和醇类化合物中的一种或多种,更优选为丙酮和乙醇;所述清洗优选为超声清洗;所述清洗的次数优选为 2~5 次,更优选为 3
25 次;所述每次清洗的时间优选为 5 min~15 min,更优选为 10 min;

本发明为了使与基底粘度低的涂覆溶液能够更好的粘附在基底上,优选对清洗后的基底表面进行亲水处理,本发明对所述亲水处理的方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的亲水处理即可;在本发明优选采用浓硫酸和双氧水的混合溶液对所述基底进行处理,实现对所述基底的亲水处理;在本发明

中, 所述浓硫酸的质量浓度优选为 98%; 所述双氧水的质量浓度优选为 25%~35%, 更优选为 30%, 所述浓硫酸与所述双氧水的体积比优选为 (1~5):1, 更优选为 3:1;

5 得到基底后, 本发明在所述基底上涂覆聚合物溶液, 所述聚合物进行自组装后得到覆盖有聚合物的基底, 所述聚合物为球形, 所述聚合物在基底上呈阵列排布。本发明对所述涂覆的方法没有特殊的限制, 可以按照聚合物小球的溶液种类进行选择; 所述聚合物小球的直径应当视所需低介电材料的主体厚度以及设计的孔径大小而定, 为了保证聚合物小球能够贯穿整片材料, 其直径最少要大于材料厚度。除此之外, 选用的聚合物应当是一种易溶于有机溶液, 并且
10 在温度高于 500℃ 的环境下, 能够稳定的存在;

在本发明中, 所述聚合物溶液优选为聚苯乙烯纳球溶液或者聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物 (以下简称: PS-b-PMMA) 的甲苯溶液;

在本发明中, 当所述聚合小球溶液为聚苯乙烯纳球溶液时, 所述聚苯乙烯纳球的直径优选为 100 nm~500 nm, 更优选为 120 nm~480 nm, 最优选为 150
15 nm~450 nm; 所述聚苯乙烯纳球溶液的固含量优选为 1%~10%, 更优选为 3%~8%; 本发明可以通过调节溶液的固含量, 即调节聚苯乙烯纳球的数量, 从而可以实现调节小球在基底上的排布密布, 从而达到调节阵列孔密度, 使材料主体薄膜的支撑骨架的尺寸扩大, 提高薄膜的机械强度的目的;

当所述聚合物小球溶液为聚苯乙烯纳球溶液时, 所述涂覆的方式优选为滴
20 涂;

当所述包含聚合物小球的溶液为 PS-b-PMMA 的甲苯溶液时, 所述涂覆的方式优选为旋涂;

完成在基底上聚合物溶液的涂覆, 所述聚合物在基底上进行自组装, 得到覆盖有聚合物的基底。在自组装的过程中, 所述聚合物能够靠自身的相互作用,
25 组织或聚集为一个稳定的、具有一定规则几何排列的结构。本发明优选在进行所述自组装前, 去除涂覆在基底上溶液中的溶剂, 本发明根据聚合物溶液的种类不同, 采用不同的去除溶剂和自组装的方法, 在本发明中, 所述去除溶剂和自组装过程具体如下:

当所述聚合物小球溶液为苯乙烯纳球溶液时, 本发明优选将所述涂覆有聚

苯乙烯纳球的基底静置于大气中，使其中的溶剂挥发，在静置的过程中，聚苯乙烯纳球之间非共价键的相互作用，使聚苯乙烯纳球自发地组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何排列的结构。在本发明中，所述静置的时间优选为 24 小时；

- 5 当所述聚合物小球溶液为 PS-b-PMMA 的甲苯溶液时，本发明优选将得到的涂覆有 PS-b-PMMA 的甲苯溶液的基底进行加热，使其中的溶剂挥发掉；然后再将其浸入乙酸中，在乙酸提供的环境中 PS 球进行自组装，得到具有一定规则几何排列的结构；在本发明中，所述对基底进行加热的温度优选为 180℃；所述加热的时间优选为 24 小时；所述乙酸的温度优选为 80℃；所述浸入乙酸
10 中的时间优选为 20 分钟；完成在乙酸中的自组装过程后，本发明优选将得到的涂覆有 PS 球的基底用去离子水清洗，并用氮气进行干燥；

- 得到覆盖有聚合物的基底后，本发明在所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐凝胶的基底，所述硅酸盐凝胶的厚度小于聚合物的直径。在本发明中，所述硅酸盐溶胶的获得按照上述技术方案提供的硅酸盐
15 溶胶的制备方法即可，在此不再赘述。

- 在本发明中，所述涂覆硅酸盐溶胶的方法优选为旋涂；将硅酸盐溶胶涂覆到覆盖有聚合物的基底上后，其在聚合物层上首先形成湿凝胶，本发明优选将所述湿凝胶进行老化、干燥和热处理，得到覆盖有硅酸盐干凝胶的基底；在本
20 发明中，将所述湿凝胶制备成干凝胶的方法优选包括以下步骤：

- 先将湿凝胶在乙醇气氛中进行老化处理、再将老化后的胶体在 60℃ 的温度下进行干燥处理、最后将干燥处理后的样品以 1℃/min 的速度升温至 200℃-500℃，保持 2 小时，并以 2℃/min 的速度进行冷却，直至常温。

- 得到覆盖有硅酸盐干凝胶的基底后，本发明去除所述覆盖有硅酸盐干凝胶的基底中的聚合物和基底，得到具有阵列孔的低介电材料。本发明优选将所述
25 覆盖有硅酸盐凝胶的基底浸入到有机溶剂中以溶解除去聚合物小球，本发明对所述有机溶剂没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知能够溶解聚合物的有机溶剂即可；然后在 60℃ 下烘干清除所有的溶剂，使硅酸盐凝胶最终与基底脱离后得到具有阵列孔的低介电材料。

请一并参见图 1 和图 2，图 1 是本发明的阵列孔低介电材料的制备方法的

流程示意图。图 2 是上述方法对应的结构示意图。如图所示,本发明的制备方法包括步骤:

S1: 清洗基底;

5 S2: 在所述基底上涂覆含有聚合物小球的溶液,对该涂覆的溶液进行溶剂挥发和自组装处理,使该聚合物小球规则排布在基底上;

S3: 以酸性水解和碱性缩聚两步法制备硅酸盐溶胶,将该硅酸盐溶液旋涂在基底表面形成湿凝胶,该湿凝胶的厚度小于聚合物小球的直径;

S4: 对该湿凝胶进行老化、干燥和热处理得到干凝胶;

S5: 去除所述干凝胶中的聚合物小球,得到具有阵列孔的低介电材料。

10 步骤 S1 具体为采用丙酮、乙醇和去离子水依次分别超声清洗 2 次,每次 10 分钟,以保证衬底表面的洁净程度,同时清洗时采用的清洗液也可以将衬底表面润湿,为后续的涂覆工作做好准备。对于一些与基底粘结度比较低的涂覆溶液,还需要在基底表面做亲水处理,以增加后续过程中涂覆溶液的附着性。

15 步骤 S2 中选用的聚合物小球的直径应当视所需低介电材料的主体厚度以及设计的孔径大小而定,为了保证聚合物小球能够贯穿整片材料,其直径最少要大于材料厚度。除此之外,选用的聚合物小球应当是一种易溶于有机溶液,并且在温度高于 500℃ 的环境下,能够稳定的存在。

在本发明中,该聚合物小球溶液优选为聚苯乙烯纳球溶液或者聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物(以下简称: PS-b-PMMA)的甲苯溶液。

20 特别地,当聚合物小球溶液为聚苯乙烯纳球溶液时,该聚苯乙烯纳球的直径为 100nm-500nm,该溶液的固含量为 1%-10%,通过调节溶液的固含量,即调节聚苯乙烯纳球的数量,可以实现调节小球在覆盖之后的排布密布,从而达到调节阵列孔密度,使材料主体薄膜的支撑骨架的尺寸扩大,提高薄膜的机械强度的目的。

25 该溶液的涂覆采用滴涂的方式进行。滴涂前,最好对基底进行亲水处理,使得滴涂时聚苯乙烯纳球溶液能够较好地附着在基底表面。该亲水处理采用浓度为 98% 的 H_2SO_4 和浓度为 30% 的 H_2O_2 按 3: 1 的比例混合而成的混合液对基底进行清洗。

涂覆完成后,将聚苯乙烯纳球溶液中的溶剂挥发掉,并使聚苯乙烯纳球自

组装排列成点阵列，这里的自组装是指以聚苯乙烯纳球为基础单元，借助聚苯乙烯纳球之间非共价键的相互作用，使聚苯乙烯纳球自发的组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何排列的结构。所述溶剂挥发和自组装处理具体为将所述涂覆完聚苯乙烯纳球溶液之后的基底放置在大气中静置 24 小时，使溶剂挥发并使聚苯乙烯纳球完成自组装。

而当所述含聚合物小球的溶液为 PS-b-PMMA 的甲苯溶液时，该溶液的涂覆采用旋涂的方式进行。涂覆完成后，同样需要将 PS-b-PMMA 甲苯溶液中的溶剂挥发，以使 PS 球进行自组装。具体为将涂覆完 PS-b-PMMA 甲苯溶液的基底在 180℃ 环境下加热 24 小时，再浸入 80℃ 乙酸中 20 分钟，完成自组装过程，最后用去离子水清洗，并用氮气干燥。

步骤 S3 中制备硅酸盐溶胶的具体步骤为：酸性水解：将正硅酸乙酯（以下简称 TEOS）、乙醇、水和盐酸混合后进行搅拌，以形成标准溶液，其中盐酸的比例和搅拌时间视 TEOS 的水解速度和程度而定，比如当 TEOS、乙醇和水的摩尔比为 1: 3: 1 时，则盐酸的摩尔比例在 1.4×10^{-3} 左右。而搅拌时间则需要大于 1 个小时，使 TEOS 充分水解。碱性缩聚：在所述制得的标准溶液中加入氨水和乙醇，同时搅拌，使水解后的 TEOS 开始缩聚，形成聚合产物即硅酸盐溶胶。搅拌时间视硅酸盐溶胶的粘度而定，通常需要搅拌 2 小时左右，得到粘度系数在 8-14cP 硅酸盐溶胶。

将此粘度下的硅酸盐溶胶以旋涂的方式覆盖在基底上，形成湿凝胶，要求该湿凝胶的厚度低于上述聚合物小球的直径，这样一来，聚合物小球可以实现对上述湿凝胶的贯穿，参见图 3。

步骤 S4 中将上述湿凝胶制备成干凝胶，具体过程为先将湿凝胶在乙醇气氛中进行老化处理、再将老化后的胶体在 60℃ 的温度下进行干燥处理、最后将干燥处理后的样品以 1℃/min 的速度升温至 200℃-500℃，保持 2 小时，并以 2℃/min 的速度进行冷却，直至常温。

最后步骤 S5 中，将得到的干凝胶浸入到有机溶剂中以溶解除去聚合物小球，然后在 60℃ 下烘干清除所有的溶剂，最终与基底脱离后得到具有阵列孔的低介电材料。

下面将通过具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述。显

然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例一：

- 5 步骤一： 分别用丙酮、乙醇和去离子水对 Si 基底超声清洗 10 分钟，再用浓 H_2SO_4 (98%) : $\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ 的混合溶液进行亲水性处理。
- 步骤二： 选取固含量为 3% 的 500nm 普通聚苯乙烯纳球的水溶液，在 Si 基底表面滴涂，溶剂在空气中自然挥发，并放置 24 小时以上，待其进行自组装，得到规则分布的纳米小球。
- 10 步骤三： 先用正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇、水和盐酸 (摩尔比 $1:3:1:1.4 \times 10^{-3}$) 混合配制成标准溶液，在室温下搅拌 90 分钟；再取十毫升的标准溶液，加入 2ml 的 0.05mol/L 的氨水溶液和 14 毫升的乙醇，搅拌 110 分钟，待其粘度系数在 8-14cP 时，在乙醇大的饱和蒸汽中进行旋涂，速度 2000 转/分钟，时间 18 秒；然后仍早该气氛和室温下进行老化和 60℃ 下干燥；最后在 300℃ 下
- 15 进行热处理得到 400nm 厚的干凝胶。
- 步骤四： 把样品浸入甲苯溶剂中，超声清洗，取出后在 60℃ 下干燥足够，得到干燥的阵列孔低介电材料。

实施例二：

- 20 步骤一： 分别用丙酮、乙醇和去离子水对 Si 基底超声清洗 10 分钟，再用浓 H_2SO_4 (98%) : $\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ 的混合溶液进行亲水性处理。
- 步骤二： 选取固含量为 1% 的 500nm 普通聚苯乙烯纳球的水溶液，在 Si 基底表面滴涂，溶剂在空气中自然挥发，并放置 24 小时以上，待其进行自组装，得到规则分布的纳米小球。
- 25 步骤三： 先用硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇、水和盐酸 (摩尔比 $1:3:1:1.4 \times 10^{-3}$) 混合配制成标准溶液，在室温下搅拌 90 分钟；再取十毫升的标准溶液，加入 2ml 的 0.05mol/L 的氨水溶液和 14 毫升的乙醇，搅拌 110 分钟，待其粘度系数在 8-14cP 时，在乙醇氛围中进行旋涂，速度 2000 转/分钟，时间 18 秒；然后仍早该气氛和室温下进行老化和 60℃ 下干燥；最后在 300℃ 下进行热处理得到 400nm 厚的干凝胶。

步骤四：把样品浸入甲苯溶剂中，超声清洗，取出后在 60℃ 下干燥足够，得到干燥的阵列孔低介电材料。

实施例三：

步骤一： 分别用丙酮、乙醇和去离子水对 Si 基底超声清洗 10 分钟。

5 步骤二： 将 PS-b-PMMA (poly(styrene-co-methyl-methacrylate)) 的甲苯溶液旋涂在 Si 基底表面后，180℃ 加热 24 小时，再浸入 80℃ 乙酸中 20 分钟，完成自组装过程，最后用去离子水清洗，并用氮气干燥，得到规则分布的纳米小球。

10 步骤三：先用硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇、水和盐酸 (摩尔比 1:3:1:1.4 × 10⁻³) 混合配制标准溶液，在室温下搅拌 90 分钟；再取十毫升的标准溶液，加入 2ml 的 0.05M/L 的氨水溶液和 14 毫升的乙醇，搅拌 110 分钟，待其粘度系数在 8-14cP 时，在乙醇氛围中进行旋涂，速度 2000 转/分钟，时间 18 秒；然后仍在该气氛和室温下进行老化和 60℃ 下干燥；最后在 300℃ 下进行热处理得到 400nm 厚的干凝胶。

15 步骤四：把样品浸入甲苯溶剂中，超声清洗，取出后在 60℃ 下干燥足够，得到干燥的阵列孔低介电材料。

20 将阵列孔低介电材料，进行孔隙率和介电性能测试。经测试，该样品的孔隙率超过 60%，相对介电常数可降至 2。请继续参见图 3，它是实施例一和实施例二制备的样品的侧面示意比较图，反映溶液的密度对小球的分布密度的影响。聚合物小球的分布密度，明显影响薄膜的孔隙率，从而改变材料的相对介电常数。

25 综上所述，本发明提出了一种阵列孔低介电材料的制备方法，通过在低介电材料主体中引入微纳小球，使这些微纳小球经过自组装过程后具有一定的排布规则，然后去除小球，从而在材料主体得到规则排布的阵列孔。相比较现有技术，本发明所提供的，利用自组装法制备的单层小球模板，尺寸和分布均匀且可控，薄膜的成型强度较高，性能均一，克服了一般多孔材料机械强度差，容易局部塌陷，各区域性能迥异的缺点。

对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见

的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

5

权 利 要 求

1、一种阵列孔低介电材料，包括硅酸盐凝胶；

贯穿所述硅酸盐凝胶的多个孔，所述多个孔呈阵列排布。

5 2、根据权利要求 1 所述的阵列孔低介电材料，其特征在于，所述孔的直径为 100 nm~500 nm。

3、一种阵列孔低介电材料的制备方法，包括以下步骤：

提供基底；

10 在所述基底上涂覆聚合物溶液，所述聚合物进行自组装后得到覆盖有聚合物的基底，所述聚合物为球形，所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布；

在所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐凝胶的基底，所述硅酸盐溶胶的厚度小于所述聚合物的直径；

15 将所述覆盖有硅酸盐凝胶的基底中的聚合物和基底去除，得到具有阵列孔的低介电材料。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

清洗基底；

20 在所述基底上涂覆聚合物溶液，对所述涂覆在基底上的溶液进行溶剂挥发和聚合物的自组装，得到覆盖有聚合物的基底，所述聚合物为球形，所述自组装后的聚合物在基底上呈阵列规则排布；

将所述覆盖有聚合物的基底上涂覆硅酸盐溶胶，得到覆盖有硅酸盐湿凝胶的基底，所述硅酸盐溶胶的厚度小于聚合物的直径；

将所述覆盖在基底上的湿凝胶进行老化、干燥和热处理，得到覆盖有硅酸盐干凝胶的基底；

25 将所述覆盖有硅酸盐干凝胶的基底中的聚合物和基底去除，得到具有阵列孔的低介电材料。

5、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，包括步骤：

清洗基底；

在所述基底上涂覆含有聚合物小球的溶液，对该涂覆的溶液进行溶剂挥发

和自组装处理,使该聚合物小球规则排布在基底上;

以酸性水解和碱性缩聚两步法制备硅酸盐溶胶,将该硅酸盐溶液旋涂在基底表面形成湿凝胶,该湿凝胶的厚度小于聚合物小球的直径;

对该湿凝胶进行老化、干燥和热处理得到干凝胶;

5 去除所述干凝胶中的聚合物小球,得到具有阵列孔的低介电材料。

6、根据权利要求5所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述清洗基底的步骤具体为采用丙酮、乙醇和去离子水依次分别超声清洗2次,每次10分钟。

10 7、根据权利要求5所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述含聚合物小球的溶液为聚苯乙烯纳球溶液,该聚苯乙烯纳球的直径为100nm-500nm,该溶液的固含量为1%-10%,该溶液的涂覆采用滴涂的方式进行。

15 8、根据权利要求7所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:在涂覆所述聚苯乙烯纳球溶液之前,还包括对基底进行亲水处理,该亲水处理采用浓度为98%的 H_2SO_4 和浓度为30%的 H_2O_2 按3:1的比例混合而成的混合液对基底进行清洗。

9、根据权利要求7所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述溶剂挥发和自组装处理具体为将所述涂覆完聚苯乙烯纳球溶液之后的基底放置在大气中静置24小时,使溶剂挥发并使聚苯乙烯纳球完成自组装。

20 10、根据权利要求5所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述含聚合物小球的溶液为PS-b-PMMA的甲苯溶液,该溶液的涂覆采用旋涂的方式进行。

25 11、根据权利要求10所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述溶剂挥发和自组装处理具体为将涂覆完PS-b-PMMA甲苯溶液的基底在180℃环境下加热24小时,再浸入80℃乙酸中20分钟,完成自组装过程,最后用去离子水清洗,并用氮气干燥。

12、根据权利要求5所述的阵列孔低介电材料制备方法,其特征在于:所述硅酸盐溶胶的酸性水解是指将正硅酸乙酯、乙醇、水和盐酸混合后进行搅拌,以形成标准溶液,其中盐酸的比例和搅拌时间视正硅酸乙酯的水解速度和程度

而定。

13、根据权利要求 12 所述的阵列孔低介电材料制备方法，其特征在于：所述的硅酸盐溶胶的碱性缩聚是指在所述标准溶液中加入氨水和乙醇，使水解后的正硅酸乙酯开始缩聚，形成聚合物即硅酸盐溶胶。

5 14、根据权利要求 5 所述的阵列孔低介电材料制备方法，其特征在于：所述得到干凝胶的具体步骤为：先将湿凝胶在乙醇气氛中进行老化处理、再将老化后的胶体在 60℃ 的温度下进行干燥处理、最后将干燥处理后的样品以 1℃/min 的速度升温至 200℃-500℃，保持 2 小时，并以 2℃/min 的速度冷却。

10 15、根据权利要求 5 所述的阵列孔低介电材料制备方法，其特征在于：所述去除所述干凝胶中的聚合物小球具体为：先将干凝胶浸入到有机溶剂中溶解除去聚合物小球，然后在 60℃ 下烘干清除所有的溶剂，最终得到具有阵列孔的低介电材料。

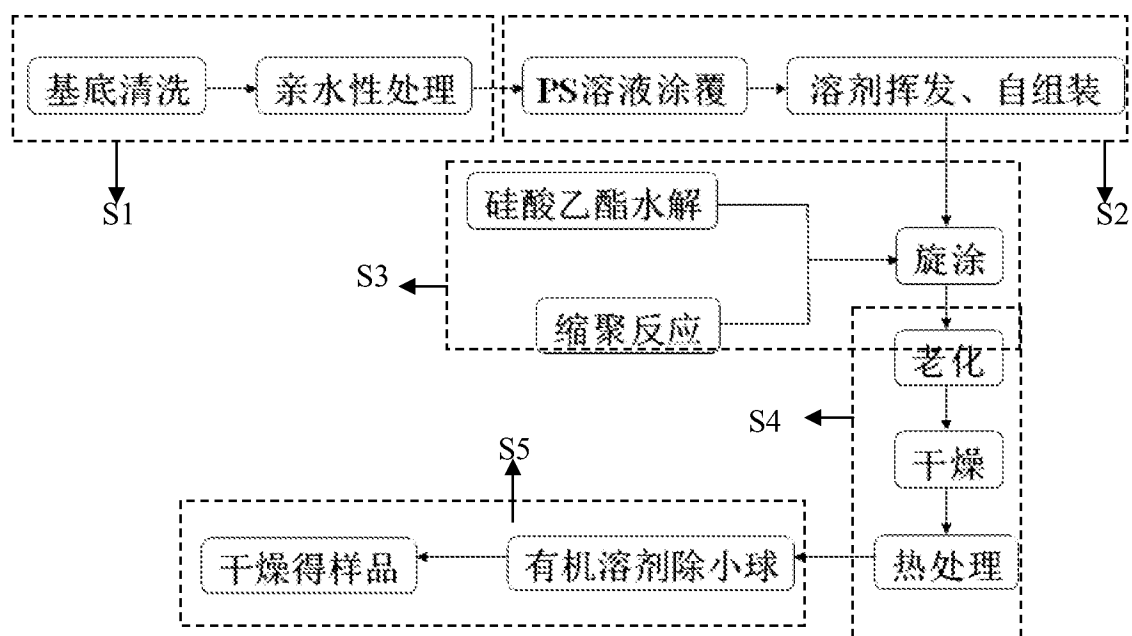


图 1

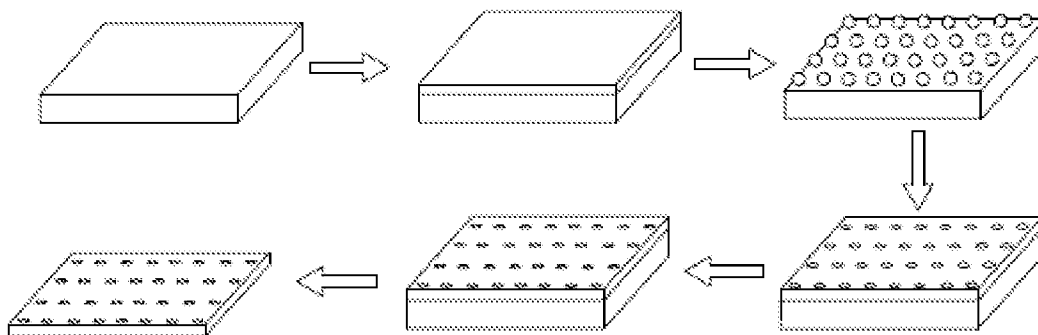


图 2

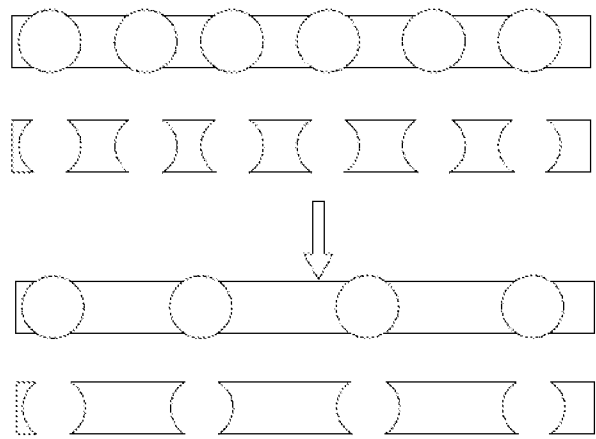


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 33/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, EPODOC, CNKI, WPI: dielectric, polystyrene, sphere, hole, template, array, sol, gel, silica, SiO₂, silicon dioxide, silicate, self assemb+, PS, polystyrene sphere

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHOU, Lijuan et al., Fabrication of Hydrogen Peroxide Biosensors Based on Microelectrode Array of Silicon Dioxide Cavities, CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, September 2011, vol. 39, no. 9, pages 1313-1317, ISSN: 0253-3820	1-15
P, X	CN 102730705 A (SOOCHOW UNIVERSITY), 17 October 2012 (17.10.2012), claims 1-11, and description, paragraph [0045]	1-15
P, X	CN 102691102 A (INSTITUTE OF SEMICONDUCTORS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 September 2012 (26.09.2012), description, paragraphs [0024]-[0026], and figure 2	1-15
P, X	CN 102694088 A (INSTITUTE OF SEMICONDUCTORS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 September 2012 (26.09.2012), description, paragraphs [0022]-[0024], and figures 1 and 2	1-15
X	CN 102183561 A (CHANGSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 14 September 2011 (14.09.2011), description, paragraphs [0034], [0035], [0046] and [0047]	1-15
A	CN 1817786 A (NANJING UNIVERSITY), 16 August 2006 (16.08.2006), the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 March 2013 (11.03.2013)	Date of mailing of the international search report 18 April 2013 (18.04.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHI, Weiliang Telephone No.: (86-10) 62085010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/086635

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102730705 A	17.10.2012	None	
CN 102691102 A	26.09.2012	None	
CN 102694088 A	26.09.2012	None	
CN 102183561 A	14.09.2011	None	
CN 1817786 A	16.08.2006	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/086635

A. 主题的分类

C01B 33/20 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B33/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CPRS, EPODOC, CNKI, WPI: 阵列, 硅酸盐, 二氧化硅, 溶胶, 凝胶, 介电, 聚苯乙烯, 球, 孔, 模板, array, sol, gel, silica, SiO2, silicon dioxide, silicate, self assemb+, PS, polystyrene sphere

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	周丽娟等, 基于二氧化硅球腔微电极阵列的过氧化氢生物传感器制备, 分析化学, 9 月 2011, 第 39 卷, 第 9 期, 第 1313-1317, ISSN: 0253-3820	1-15
P, X	CN102730705A (苏州大学) 17.10 月 2012 (17.10.2012) 权利要求 1-11, 说明书第[0045]段	1-15
P, X	CN102691102A (中国科学院半导体研究所) 26.9 月 2012 (26.09.2012) 说明书第[0024]-[0026]段, 图 2	1-15
P, X	CN102694088A (中国科学院半导体研究所) 26.9 月 2012 (26.09.2012) 说明书第[0022]-[0024]段, 图 1、图 2	1-15
X	CN102183561A (常熟理工学院) 14.9 月 2011 (14.09.2011) 说明书第 [0034]、[0035]、[0046]、[0047]段	1-15
A	CN1817786A (南京大学) 16.8 月 2006 (16.08.2006) 全文	1-15

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
11.3 月 2013 (11.03.2013)

国际检索报告邮寄日期
18.4 月 2013 (18.04.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

史卫良
电话号码: (86-10) 62085010

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/086635

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102730705A	17.10.2012	无	
CN102691102A	26.09.2012	无	
CN102694088A	26.09.2012	无	
CN102183561A	14.09.2011	无	
CN1817786A	16.08.2006	无	