

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480002329.6

[51] Int. Cl.

H01L 21/3065 (2006.01)

H01B 3/46 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01)

B29C 59/14 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1739190A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200480002329.6

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 17 [33] US [31] 10/346,560

[32] 2003. 7. 24 [33] US [31] 10/627,894

[86] 国际申请 PCT/US2004/001178 2004. 1. 16

[87] 国际公布 WO2004/066374 英 2004. 8. 5

[85] 进入国家阶段日期 2005. 7. 18

[71] 申请人 艾克塞利斯技术公司

地址 美国马萨诸塞州

共同申请人 JSR 株式会社

[72] 发明人 C·沃尔德弗里德 Q·韩

O·埃斯科尔西亚 R·阿尔巴诺

I·L·伯里三世 盐田淳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

多孔 Low - K 材料的无氟等离子体固化方法

[57] 摘要

具有提高了的弹性模量和材料硬度的低介电常数的多孔材料。制备这种多孔材料的方法包括提供多孔介电材料并用无氟等离子体气体等离子体固化此多孔介电材料以制备无氟等离子体固化的多孔介电材料。多孔介电材料的无氟等离子体固化得到具有提高了的模量和材料硬度以及相当的介电常数的材料。弹性模量的增加一般大于或约为 50%。

- 1.制备无氟等离子体固化材料的方法,包括:
提供具有第一介电常数,第一弹性模量,和第一材料硬度的多孔介电材料;和
- 5 用无氟等离子体气体等离子体固化多孔介电材料以制备具有与第一介电常数相比较小或大约相等的第二介电常数,比第一弹性模量更大的第二弹性模量,和比第一材料硬度更大的第二材料硬度的无氟等离子体固化多孔介电材料,其中无氟等离子体气体包括 CH_4 等离子体气体和 N_2 等离子体气体的混合。
- 10 2.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料选自有机介电材料,无机介电材料,或它们的组合。
- 3.权利要求 2 的方法,其中有机介电材料选自氢倍半硅氧烷介电材料,甲基倍半硅氧烷介电材料,或它们的组合。
- 15 4.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料是通过使用旋涂工艺或化学气相沉积工艺将介电涂层沉积于基体上,和在涂层中形成孔而制备的。
- 5.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料选自成孔剂-产生的多孔介电材料,溶剂-形成的多孔介电材料,分子工程的多孔介电材料,或它们的组合。
- 20 6.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料在低于或约为 450°C 的温度下被等离子体固化。
- 7.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料在约 250°C 至约 450°C 温度下被等离子体固化。
- 8.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料在约 1.0Torr 至约 5.0Torr 的加工压力下被等离子体固化。
- 25 9.权利要求 1 的方法,其中多孔介电材料在少于或约为 180 秒的时间内被等离子体固化。
- 10.权利要求 1 的方法,其中无氟等离子体气体进一步包括 H_2 等离子体气体。
- 30 11.权利要求 1 的方法,其中无氟等离子体气体进一步包括惰性气体。
12. 权利要求 11 的方法,其中惰性气体选自 He, Ar, Ne, 或它

们的组合。

13. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体气体限定 CH_4 和 N_2 的气体比例，并且此气体比例为约 0.01 至约 0.05。

5 14. 权利要求 1 的方法，其中多孔介电材料的第一弹性模量和无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二弹性模量之间的弹性模量增长大于或约为 50%。

15 15. 权利要求 1 的方法，其中多孔介电材料的第一弹性模量和无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二弹性模量之间的弹性模量增长大于或约为 100%。

10 16. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二弹性模量大于或约为 3GPa。

17. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二弹性模量为约 3GPa 至约 10GPa。

15 18. 权利要求 1 的方法，其中多孔介电材料的第一材料硬度和无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二材料硬度之间的材料硬度增长大于或约为 50%。

19. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二材料硬度大于或约为 0.3GPa。

20 20. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体固化的多孔介电材料的第二材料硬度为约 0.5GPa 至约 1.0GPa。

21. 权利要求 1 的方法，其中无氟等离子体固化多孔介电材料与热固化多孔介电材料相比，脱气水平被大大减少或消除。

22. 权利要求 1 的方法制备的无氟等离子体固化的多孔介电材料。

25 23. 含有权利要求 1 的方法制备的无氟等离子体固化的多孔介电材料的电子器件。

24. 含有权利要求 1 的方法制备的无氟等离子体固化的多孔介电材料的基体。

25. 介电常数为约 1.1 至约 2.7 和弹性模量为约 3GPa 至约 10GPa 的无氟等离子体固化的多孔介电材料。

30 26. 介电常数为约 1.5 至约 2.3 和弹性模量为约 3GPa 至约 10GPa 的无氟等离子体固化的多孔介电材料。

多孔 Low-K 材料的无氟等离子体固化方法

5 本发明一般涉及用于生产半导体芯片的方法。更详细地，本发明涉及提高用作集成电路(IC)电介质的一些多孔材料的结构性质的方法。

具有低介电常数的新材料(现有技术中称为“low-K 电介质”)在半导体芯片设计中作为绝缘体的潜在用途正被研究。低介电常数材料能帮助进一步减少集成电路特征尺寸。最低介电常数的物质是空气(k = 10 1.0)。因此，多孔电介质是非常有前途的候选者，因为它们具有提供非常低的介电常数的潜力。然而，不幸的是，这些多孔低介电常数电介质一般存在机械强度不够的难题。

电气器件上的膜介电涂层在现有技术中是已知的。例如，Haluska 等的美国专利 4,749,631 和 4,756,977 公开了通过分别将硅醇盐或者氢倍半硅氧烷的溶液涂到基体上，然后加热此涂层基体至 200 - 1000°C 15 之间而制备的二氧化硅涂层。这些涂层的介电常数对于一些电子器件和回路来说通常过高。

Haluska 等的美国专利 4,847,162 和 4,842,888 教导了通过分别将氢倍半硅氧烷树脂和硅酸酯在氨存在下加热到 200 - 1000°C 之间而形成氮化二氧化硅涂层。 20

Glasser 等，*Journal of Non-Crystalline Solids*, 64(1984),209-221 页，教导了通过在氨存在下加热四乙氧基硅烷形成陶瓷涂层。此参考文献教导了无水氨的应用并且得到的二氧化硅涂层是被氮化的。

Jada 的美国专利 4,636,440 公开了缩减溶胶-凝胶涂层的基体干燥 25 时间的方法，包括将基体暴露于含水季铵碱和/或链烷醇胺化合物中。Jada 要求在加热前先干燥涂层。此方法特别限于水解或部分水解的硅醇盐。

Chandra 等的美国专利 5,262,201 和 Baney 等的美国专利 5,116,637 教导了使用碱性催化剂，来降低要使包括氢倍半硅氧烷的各种前陶瓷 30 材料转化成陶瓷涂层所必要的温度。这些参考文献教导了在把涂层暴露于碱性催化剂之前要先将溶剂除去。

Camilletti 等的美国专利 5,547,703 教导了在基体上形成低介电常

数含 Si-O 涂层的方法，包括依次在湿氨、干氨和氧中加热氢倍半硅氧烷树脂。由此形成的涂层在 1MHz 下具有低达 2.42 的介电常数。此参考文献教导了在将涂层转化为陶瓷之前，要去除溶剂。

5 Balance 等的美国专利 5,523,163 教导了在基体上形成含 Si-O 涂层的方法，包括加热氢倍半硅氧烷树脂，使其转化为含 Si-O 的陶瓷涂层，随后将此涂层暴露于含氢气的退火气氛中。由此得到的涂层具有低达 2.773 的介电常数。该文献提出，在将涂层转化为陶瓷之前，要去除溶剂。

10 Syktich 等的美国专利 5,618,878 公开了用于形成厚陶瓷涂层的含溶于饱和烷烃中的氢倍半硅氧烷树脂的涂层组合物。此处公开的烷烃最长为十二烷。此参考文献没有教导在除去溶剂前将涂布基体暴露于碱性催化剂中。

15 Chung 等的美国专利 6,231,989，标题为“形成涂层的方法”，公开了制备低介电常数的多孔网络涂层的方法。此方法包括用溶液在基体上沉积涂层，该溶液含有包含至少两个 Si-H 基团的树脂和溶剂，沉积方式要使沉积后的涂层里保留至少 5 体积%的溶剂。随后将此涂层置于含有碱性催化剂和水的环境中。最后，从涂层中蒸发除去溶剂形成多孔网络。如果需要，此涂层可以通过加热固化为陶瓷。通过此方法制备的膜介电常数为 1.5 至 2.4，弹性模量为约 2 至约 3Gpa。

20 通过旋涂(Spin-on)和化学气相沉积制备的多孔 low-k 介电常数材料通常在沉积之后需要一个固化过程。固化这些 low-k 膜的典型加工条件包括在约 350 至约 450°C 的温度下用氮气清洗加热炉退火 30 到 180 分钟。正如在美国专利申请号 09/681,332、09/952,649、09/906,276 和 09/952,398 中描述的那样，其内容在此引入作为参考，多孔网络涂层
25 可以用等离子体或紫外线固化代替热固化和等离子体处理，排除了前述加热炉固化的必要。

然而，仍然需要制备多孔 low-k 材料的方法，这些材料应具有改进的结构性质，例如提高的弹性模量和材料硬度，而不损害或破坏其电性能。

30 本发明提供了一种多孔 low-k 材料的无氟等离子体固化方法来满足上述需要。

尽管本发明不局限于特定的优点或功能，值得一提的是此方法生

产的材料具有低的介电常数和改善的弹性模量和材料硬度。除避免了将电介质暴露于氟等离子体物质的优点外，该方法与常规热固化技术相比，还大大减少固化处理时间，并使固化在较低的晶片温度下进行。

5 根据本发明的一个实施方式，本发明提供了一种制备无氟等离子体固化材料的方法，包括提供一种具有第一介电常数、第一弹性模量和第一材料硬度的多孔介电材料。将此多孔介电材料用无氟等离子体气体进行等离子体固化，以制备具有与第一介电常数相当的第二介电常数和比第一弹性模量更大的第二弹性模量以及比第一材料硬度更高的第二材料硬度的无氟等离子体固化多孔介电材料。此处的“相当”
10 我们指的是等于和稍低于，例如，第二介电常数比第一介电常数低0.05。弹性模量的增加一般大于或大约为50%，更典型地为大于或大约为100%。材料硬度的增加一般大于或大约为50%。

因此，本发明的目标是生产具有提高的弹性模量和材料硬度以及低介电常数的多孔介电材料。

15 本发明的这些和其它特点和优点可以从本发明以下的详细说明深入理解。值得一提的是权利要求的范围是通过叙述限定的，而不是通过对本说明书阐明的特点和优点的详细讨论限定的。

本发明是建立在等离子体实际上能固化任何多孔介电材料的发现基础上的，它不需要热固化此材料，能提高材料的弹性模量(杨氏模量)
20 和材料硬度，同时保持大大减少的固化时间而不损害它的低介电常数的性质。多孔介电材料包含，但不限于有机介电材料例如氢倍半硅氧烷(HSQ)，甲基倍半硅氧烷(MSQ)，和它们的组合，无机介电材料和其组合，它们可以通过利用旋涂或化学气相沉积(CVD)的方法将介电涂层沉积在基体上来制备。多孔介电材料可以具有成孔剂 - 产生的，
25 溶剂 - 形成的，或分子工程加固的孔，这些孔可以是相互连接的或孤立的(closed)，可以是随意分布或规则分布的，例如立式孔。

本发明的方法尤其适用于电子装置或电路板的涂层沉积，它们在生产晶体管类器件中可以用作层内介电层、掺杂(doped)介电层，在生产电容器或电容器类器件、多层器件、三维器件、绝缘体器件上的硅、
30 超晶格器件等中，用作含硅带颜料沉积粘结剂体系。然而，拟用本发明涂布的基体和器件的选择仅受基体在本发明所用的温度和压力下的热稳定性和化学稳定性的限制。因此，本发明的多孔介电材料可用在

下列基体上，例如包括如聚酰亚胺、环氧化物、聚四氟乙烯及其共聚物、聚碳酸酯、丙烯酸类和聚酯之类的塑料、陶瓷、皮革、织物以及金属等等。

用于本发明，术语“陶瓷”包括如无定性二氧化硅之类的陶瓷和类陶瓷材料，如并非完全没有碳和/或氢、但呈陶瓷特性的无定性类二氧化硅材料。术语“电子装置”或“电路板”包括，但不限于，二氧化硅-基器件、砷化镓-基器件，碳化硅-基器件，聚焦平面阵列，光电子器件，光伏电池和光学器件。

本发明需要多孔介电材料作为起始原料。适用于本发明的典型的HSQ-基介电材料包括 FOx HSQ-基介电材料和可从 Dow Corning Corporation(Midland, MI)获得的 HSQ-基 XLK 多孔介电材料。另外，适用于本发明的通过旋涂方法制备的典型的超低介电常数多孔 MSQ-基介电材料可从 Chemat Technology, Inc(Northridge, CA)和 JSR Corporation(Tokyo, Japan)获得。

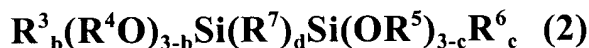
制备多孔网络涂层的下述方法作为生产典型的多孔介电材料的实例。将发明局限于仅为 MSQ-基膜不是发明者的意图。本发明的方法实际上适用于任何多孔介电材料。

LKD(可从 JSR Corporation, Tokyo, Japan 获得)是通过在有机溶剂中溶解至少一种硅氧烷化合物制备的涂层组合物(在下文中称为“涂层组合物”)。本发明所指成分(A)即硅氧烷化合物，是将选自包括用下面式(1)表示的化合物(在下文中称为“化合物(1)”)：



其中 R^1 表示氢原子或一价有机基团； R^2 表示一价有机基团；和 a 为 0-2 的整数，

和由下式(2)表示的化合物(在下文中称为“化合物(2)”)中的至少一种化合物水解和/或浓缩得到的产物，



其中，式(2)中， R^3 ， R^4 ， R^5 和 R^6 可以是相同或不同并且各自表示一价有机基团； b 和 c 可以是相同或不同并且各自为 0-2 的整数； R^7 表示氧原子或由 $-(CH_2)_n-$ 表示的基团，其中 n 为 1-6 的整数；和 d 为整数 0 或 1。

式(1)中 R^1 和 R^2 表示的一价有机基团的例子包括烷基，芳基，烯

丙基和缩水甘油基。在式(1)中, R^1 典型地为一价有机基团, 更典型为烷基或苯基。

5 烷基一般含有 1 到 5 个碳原子, 其例子包括甲基, 乙基, 丙基和丁基。这些烷基可以是直链或支链的, 而且其中一个或多个氢原子可以被例如氟原子取代。

在式(1)中, 芳基的实例包括苯基, 萘基, 甲基苯基, 乙基苯基, 氟苯基, 溴苯基和氯苯基。

式(1)表示的化合物的具体实例包括: 三烷氧基硅烷, 例如三甲氧基硅烷, 三乙氧基硅烷, 三-正-丙氧基硅烷, 三异丙氧基硅烷, 三-正-
10 丁氧基硅烷, 三-仲-丁氧基硅烷, 三-叔-丁氧基硅烷, 三苯氧基硅烷, 氟代三甲氧基硅烷, 氟代三乙氧基硅烷, 氟代三-正-丙氧基硅烷, 氟代三异丙氧基硅烷, 氟代三-正-丁氧基硅烷, 氟代三-仲-丁氧基硅烷, 氟代三-叔-丁氧基硅烷和氟代三苯氧基硅烷; 四烷氧基硅烷, 例如四
15 甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 四-正-丙氧基硅烷, 四异丙氧基硅烷, 四-正-丁氧基硅烷, 四-仲-丁氧基硅烷, 四-叔-丁氧基硅烷, 和四苯氧基硅烷; 烷基三烷氧基硅烷例如甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 甲基三-正-丙氧基硅烷, 甲基三异丙氧基硅烷, 甲基三-正-丁氧基
20 硅烷, 甲基三-仲-丁氧基硅烷, 甲基三-叔-丁氧基硅烷, 甲基三苯氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 乙基三乙氧基硅烷, 乙基三-正-丙氧基硅烷, 乙基三异丙氧基硅烷, 乙基三-正-丁氧基硅烷, 乙基三-仲-丁氧基
25 硅烷, 乙基三-叔-丁氧基硅烷, 乙基三苯氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三-正-丙氧基硅烷, 乙烯基三异丙氧基硅烷, 乙烯基三-正-丁氧基硅烷, 乙烯基三-仲-丁氧基硅烷, 乙
30 烯基-叔-丁氧基硅烷, 乙烯基三苯氧基硅烷, 正-丙基三甲氧基硅烷, 正-丙基三乙氧基硅烷, 正-丙基三-正-丙氧基硅烷, 正-丙基三异丙氧基硅烷, 正-丙基三-正-丁氧基硅烷, 正-丙基三-仲-丁氧基硅烷, 正-丙基三-叔-丁氧基硅烷, 正-丙基三苯氧基硅烷, 异丙基三甲氧基硅烷, 异丙基三乙氧基硅烷, 异丙基三-正-丙氧基硅烷, 异丙基三异丙氧基硅烷, 异丙基三-正-丁氧基硅烷, 异丙基三-仲-丁氧基硅烷, 异丙基三-叔-丁氧基硅烷, 异丙基三苯氧基硅烷, 正-丁基三甲氧基硅烷, 正-丁基三乙氧基硅烷, 正-丁基三-正-丙氧基硅烷, 正-丁基三异丙氧基硅烷, 正-丁基三-正-丁氧基硅烷, 正-丁基三-仲-丁氧基硅烷, 正-丁基三-叔-

丁氧基硅烷, 正-丁基三苯氧基硅烷, 仲-丁基三甲氧基硅烷, 仲-丁基三乙氧基硅烷, 仲-丁基三-正-丙氧基硅烷, 仲-丁基三异丙氧基硅烷, 仲-丁基三-正-丁氧基硅烷, 仲-丁基三-仲-丁氧基硅烷, 仲-丁基三-叔-丁氧基硅烷, 仲-丁基三苯氧基硅烷, 叔-丁基三甲氧基硅烷, 叔-丁基三乙氧基硅烷, 叔-丁基三-正丙氧基硅烷, 叔-丁基三异丙氧基硅烷, 叔-丁基三-正-丁氧基硅烷, 叔-丁基三-仲-丁氧基硅烷, 和叔-丁基三-叔-丁氧基硅烷; 叔-丁基三苯氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基三-正丙氧基硅烷, 苯基三异丙基硅烷, 苯基三-正-丁氧基硅烷, 苯基三-仲-丁氧基硅烷, 苯基三-叔-丁氧基硅烷, 苯基三

10 苯氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, γ -氨基丙基三甲氧基硅烷, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷, γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷, γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷, γ -三氟丙基三甲氧基硅烷, 和 γ -三氟丙基三乙氧基硅烷; 和二甲基二甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 二甲基二-正-丙氧基硅烷, 二甲基二异丙氧基硅烷, 二

15 甲基二-正-丁氧基硅烷, 二甲基二-仲-丁氧基硅烷, 二甲基二-叔-丁氧基硅烷, 二甲基二苯氧基硅烷, 二乙基二甲氧基硅烷, 二乙基二乙氧基硅烷, 二乙基二-正-丙氧基硅烷, 二乙基二异丙氧基硅烷, 二乙基二-正-丁氧基硅烷, 二乙基二-仲-丁氧基硅烷, 二乙基二-叔-丁氧基硅烷, 二乙基二苯氧基硅烷, 二-正-丙基二甲氧基硅烷, 二-正-丙基二乙

20 氧基硅烷, 二-正-丙基二-正-丙氧基硅烷, 二-正-丙基二异丙氧基硅烷, 二-正-丙基二-正-丁氧基硅烷, 二-正-丙基二-仲-丁氧基硅烷, 二-正-丙基二-叔-丁氧基硅烷, 二-正-丙基二苯氧基硅烷, 二异丙基二甲氧基硅烷, 二异丙基二乙氧基硅烷, 二异丙基二-正-丙氧基硅烷, 二异丙基二异丙氧基硅烷, 二异丙基二-正-丁氧基硅烷, 二异丙基二-仲-丁氧

25 基硅烷, 二异丙基二-叔-丁氧基硅烷, 二异丙基二苯氧基硅烷, 二-正-丁基二甲氧基硅烷, 二-正-丁基二乙氧基硅烷, 二-正-丁基二-正-丙氧基硅烷, 二-正-丁基二异丙氧基硅烷, 二-正-丁基二-正-丁氧基硅烷, 二-正-丁基二-仲-丁氧基硅烷, 二-正-丁基二-叔-丁氧基硅烷, 二-正-丁基二苯氧基硅烷, 二-仲-丁基二甲氧基硅烷, 二-仲-丁基二乙氧基硅

30 烷, 二-仲-丁基二-正-丙氧基硅烷, 二-仲-丁基二异丙氧基硅烷, 二-仲-丁基二-正-丁氧基硅烷, 二-仲-丁基二-仲-丁氧基硅烷, 二-仲-丁基二-叔-丁氧基硅烷, 二-仲-丁基二苯氧基硅烷, 二-叔-丁基二甲氧基硅烷,

二-叔-丁基二乙氧基硅烷，二-叔-丁基二-正-丙氧基硅烷，二-叔-丁基二异丙氧基硅烷，二-叔-丁基二-正-丁氧基硅烷，二-叔-丁基二-仲-丁氧基硅烷，二-叔-丁基二-叔-丁氧基硅烷，二-叔-丁基二苯氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，二苯基二-正-丙氧基硅烷，二苯基二异丙氧基硅烷，二苯基二-正-丁氧基硅烷，二苯基二-仲-丁氧基硅烷，二苯基二-叔-丁氧基硅烷，二苯基二苯氧基硅烷，二乙烯基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷， γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷， γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷， γ -三氟丙基三甲氧基硅烷，和 γ -三氟丙基三乙氧基硅烷。

典型的化合物(1)为四甲氧基硅烷，四乙氧基硅烷，四-正-丙氧基硅烷，四异丙氧基硅烷，四苯氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，甲基三乙氧基硅烷，甲基三-正-丙氧基硅烷，甲基三异丙氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二乙基二甲氧基硅烷，二乙基二乙氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，三甲基一甲氧基硅烷，三甲基一乙氧基硅烷，三乙基一甲氧基硅烷，三乙基一乙氧基硅烷，三苯基一甲氧基硅烷，和三苯基一乙氧基硅烷。

在式(2)中，一价有机基团的实例包括与上述关于式(1)化合物所列举的有机基团相同的那些。

式(2)中由 R^7 表示的二价有机基团的实例包括含有 2 至 6 个碳原子的亚烷基，例如亚甲基。

其中 R^7 为氧原子的由式(2)表示的化合物实例包括六甲氧基二硅氧烷，六乙氧基二硅氧烷，六苯氧基二硅氧烷，1,1,1,3,3-五甲氧基-3-甲基二硅氧烷，1,1,1,3,3-五乙氧基-3-甲基二硅氧烷，1,1,1,3,3-五甲氧基-3-苯基二硅氧烷，1,1,1,3,3-五乙氧基-3-苯基二硅氧烷，1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二甲基二硅氧烷，1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二甲基二硅氧烷，1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二苯基二硅氧烷，1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二苯基二硅氧烷，1,1,3,-三甲氧基-1,3,3-三甲基二硅氧烷，1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三甲基二硅氧烷，1,1,3-三甲氧基-1,3,3-三苯基二硅氧烷，1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三苯基二硅氧烷，1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四苯基二硅

氧烷，和 1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷。典型地，可以为六甲
 氧基二硅氧烷，六乙氧基二硅氧烷，1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二甲基二硅
 氧烷，1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二甲基二硅氧烷，1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二
 苯基二硅氧烷，1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，1,3-二乙氧基-
 5 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷，1,3-
 二乙氧基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷，等等。

其中当 d 为整数 0 时由式(2)表示的化合物实例包括六甲氧基二硅
 氧烷，六乙氧基二硅烷，六苯氧基二硅烷，1,1,1,2,2-五甲氧基-2-甲基二
 硅烷，1,1,1,2,2-五乙氧基-2-甲基二硅烷，1,1,1,2,2-五甲氧基-2-苯基二
 10 硅烷，1,1,1,2,2-五乙氧基-2-苯基二硅烷，1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基
 二硅烷，1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二硅烷，1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二
 苯基二硅烷，1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二苯基二硅烷，1,1,2-三甲氧基-1,2,2-
 三甲基二硅烷，1,1,2-三乙氧基-1,2,2-三甲基二硅烷，1,1,2-三甲氧基-
 1,2,2-三苯基二硅烷，1,1,2-三乙氧基-1,2,2-三苯基二硅烷，1,2-二甲氧
 15 基-1,1,2,2-四甲基二硅烷，1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四甲基二硅烷，1,2-二
 甲氧基-1,1,2,2-四苯基二硅烷，和 1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四苯基二硅烷。

其中当 R^7 为 $-(CH_2)-$ 表示的基团时的式(2)表示的化合物实例包括
 双(六甲氧基甲硅烷基)甲烷，双(六乙氧基甲硅烷基)甲烷，双(六苯氧
 基甲硅烷基)甲烷，双(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲烷，双(二乙氧基甲基
 20 甲硅烷基)甲烷，双(二甲氧基苯基甲硅烷基)甲烷，双(二乙氧基苯基甲
 硅烷基)甲烷，双(甲氧基二甲基甲硅烷基)甲烷，双(乙氧基二甲基甲硅
 烷基)甲烷，双(甲氧基二苯基甲硅烷基)甲烷，双(乙氧基二苯基甲硅烷
 基)甲烷，双(六甲氧基甲硅烷基)乙烷，双(六乙氧基甲硅烷基)乙烷，
 双(六苯氧基甲硅烷基)乙烷，双(二甲氧基甲基甲硅烷基)乙烷，双(二
 25 乙氧基甲基甲硅烷基)乙烷，双(二甲氧基苯基甲硅烷基)乙烷，双(二乙
 氧基苯基甲硅烷基)乙烷，双(甲氧基二甲基甲硅烷基)乙烷，双(乙氧基
 二甲基甲硅烷基)乙烷，双(甲氧基二苯基甲硅烷基)乙烷，双(乙氧基二
 苯基甲硅烷基)乙烷，1,3-双(六甲氧基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(六乙氧
 基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(六苯氧基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(二甲氧基
 30 甲基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(二乙氧基甲基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(二
 甲氧基苯基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(二乙氧基苯基甲硅烷基)丙烷，1,3-
 双(甲氧基二甲基甲硅烷基)丙烷，1,3-双(乙氧基二甲基甲硅烷基)丙

烷, 1,3-双(甲氧基二苯基甲硅烷基)丙烷, 和 1,3-双(乙氧基二苯基甲硅烷基)丙烷。典型地, 可以为六甲氧基二硅烷, 六乙氧基二硅烷, 六苯氧基二硅烷, 1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基二硅烷, 1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二硅烷, 1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二苯基二硅烷, 1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二苯基二硅烷, 1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四甲基二硅烷, 1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四甲基二硅烷, 1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四苯基二硅烷, 1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四苯基二硅烷, 双(六甲氧基甲硅烷基)甲烷, 双(六乙氧基甲硅烷基)甲烷, 双(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲烷, 双(二乙氧基甲基甲硅烷基)甲烷, 双(二甲氧基苯基甲硅烷基)甲烷, 双(二乙氧基苯基甲硅烷基)甲烷, 双(甲氧基二甲基甲硅烷基)甲烷, 双(乙氧基二甲基甲硅烷基)甲烷, 双(甲氧基二苯基甲硅烷基)甲烷, 和双(乙氧基二苯基甲硅烷基)甲烷。

在本发明中, 一般使用上述例举的化合物(1)和(2)中的烷基三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷的组合。在这种情况下, 四烷氧基硅烷所占比例通常为按重量计算约 5 至约 75%, 典型为按重量计算约 10 至约 70%, 更典型为按重量计算约 15 至约 70%, 烷基三烷氧基硅烷的比例通常为按重量计算约 25 至约 95%, 典型为按重量计算约 30 至约 90%, 更典型为按重量计算约 30 至约 85%, 按照完全水解和浓缩得到的产品的量计算。当四烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷按上述范围内的比例使用, 所得到的涂层膜具有高的弹性模量和非常低的介电常数。

此处使用的术语“完全水解和浓缩得到的产品”含义为当化合物(1)和(2)中所有的 R^2O- , R^4O- 和 R^5O- 基团水解成为 $SiOH$ 基团并且被完全浓缩而形成硅氧烷结构所得到的产品。

化合物(1)和(2)在有机溶剂中被水解和浓缩。在水解和浓缩中, 水一般以与式(1)和式(2)中 R^2O- , R^4O- 和 R^5O- 表示的基团按照约 0.3 至约 10 摩尔每摩尔的量使用。

化合物(1)和(2)在有机溶剂中的水解和浓缩中通常要使用催化剂。

催化剂的实例包括有机酸, 无机酸, 有机碱, 无机碱, 和金属螯合物。

有机酸的实例包括乙酸, 丙酸, 丁酸, 戊酸, 己酸, 庚酸, 辛酸, 壬酸, 癸酸, 草酸, 马来酸, 甲基丙二酸, 己二酸, 癸二酸, 没食子酸, 丁酸, 苯六甲酸, 花生四烯酸, 莽草酸, 2-乙基己酸, 油酸, 硬

脂酸，亚油酸，亚麻酸，水杨酸，安息香酸，对氨基苯甲酸，对甲苯磺酸，苯磺酸，一氯乙酸，二氯乙酸，三氯乙酸，三氟乙酸，蚁酸，丙二酸，磺酸，邻苯二甲酸，富马酸，柠檬酸，和酒石酸。

无机酸的实例包括盐酸，硝酸，硫酸，氢氟酸，和磷酸。

5 无机碱的实例包括氨，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钡，和氢氧化钙。

有机碱的实例包括甲醇胺，乙醇胺，丙醇胺，丁醇胺，N-甲基醇胺，N-乙基甲醇胺，N-丙基甲醇胺，N-丁基甲醇胺，N-甲基乙醇胺，N-乙基乙醇胺，N-丙基乙醇胺，N-丁基乙醇胺，N-甲基丙醇胺，N-乙基丙醇胺，N-丙基丙醇胺，N-丁基丙醇胺，N-甲基丁醇胺，N-乙基丁醇胺，N-丙基丁醇胺，N-丁基丁醇胺，N，N-二甲基甲醇胺，N，N-二乙基甲醇胺，N，N-二丙基甲醇胺，N，N-二丁基甲醇胺，N，N-二甲基乙醇胺，N，N-二乙基乙醇胺，N，N-二丙基乙醇胺，N，N-二丁基乙醇胺，N，N-二甲基丙醇胺，N，N-二乙基丙醇胺，N，N-二丙基丙醇胺，N，N-二丁基丙醇胺，N，N-二甲基丁醇胺，N，N-二乙基丁醇胺，N，N-二丙基丁醇胺，N，N-二丁基丁醇胺，N-甲基二甲醇胺，N-乙基二甲醇胺，N-丙基二甲醇胺，N-丁基二甲醇胺，N-甲基二乙醇胺，N-乙基二乙醇胺，N-丙基二乙醇胺，N-丁基二乙醇胺，N-甲基二丙醇胺，N-乙基二丙醇胺，N-丙基二丙醇胺，N-丁基二丙醇胺，N-甲基二丁醇胺，N-乙基二丁醇胺，N-丙基二丁醇胺，N-丁基二丁醇胺，N-(氨基甲基)甲醇胺，N-(氨基甲基)乙醇胺，N-(氨基甲基)丙醇胺，N-(氨基甲基)丁醇胺，N-(氨基乙基)甲醇胺，N-(氨基乙基)乙醇胺，N-(氨基乙基)丙醇胺，N-(氨基乙基)丁醇胺，N-(氨基丙基)甲醇胺，N-(氨基丙基)乙醇胺，N-(氨基丙基)丙醇胺，N-(氨基丙基)丁醇胺，N-(氨基丁基)甲醇胺，N-(氨基丁基)乙醇胺，N-(氨基丁基)丙醇胺，N-(氨基丁基)丁醇胺，甲氧基甲基胺，甲氧基乙基胺，甲氧基丙基胺，甲氧基丁基胺，乙氧基甲基胺，乙氧基乙基胺，乙氧基丙基胺，乙氧基丁基胺，丙氧基甲基胺，丙氧基乙基胺，丙氧基丙基胺，丙氧基丁基胺，丁氧基甲基胺，丁氧基乙基胺，丁氧基丙基胺，丁氧基丁基胺，甲基胺，乙基胺，丙基胺，丁基胺，N，N-二甲基胺，N，N-二乙基胺，N，N-二丙基胺，N，N-二丁基胺，三甲基胺，三乙基胺，三丙基胺，三丁基胺，四甲基氢氧化铵，四乙基氢氧化铵，四丙基氢氧化铵，四丁基

氢氧化铵，四甲基乙二胺，四乙基乙二胺，四丙基乙二胺，四丁基乙二胺，甲基氨基甲基胺，甲基氨基乙基胺，甲基氨基丙基胺，甲基氨基丁基胺，乙基氨基甲基胺，乙基氨基乙基胺，乙基氨基丙基胺，乙基氨基丁基胺，丙基氨基甲基胺，丙基氨基乙基胺，丙基氨基丙基胺，丙基氨基丁基胺，丁基氨基甲基胺，丁基氨基乙基胺，丁基氨基丙基胺，丁基氨基丁基胺，吡啶，吡咯，哌嗪，吡咯烷，哌啶，甲基吡啶，吗啉，甲基吗啉，二氮杂双环辛烷，二氮杂双环壬烷，二氮杂双环十一碳烯，和脲。

金属螯合物的实例包括钛螯合化合物，例如三乙氧基-(乙酰丙酮(acetylacetonato))钛，三-正-丙氧基-(乙酰丙酮)钛，三-异丙氧基-(乙酰丙酮)钛，三-正-丁氧基-(乙酰丙酮)钛，三-仲-丁氧基-(乙酰丙酮)钛，三-叔-丁氧基-(乙酰丙酮)钛，二乙氧基双(乙酰丙酮)钛，二-正-丙氧基双(乙酰丙酮)钛，二-异丙氧基双(乙酰丙酮)钛，二-正-丁氧基双(乙酰丙酮)钛，二-仲-丁氧基双(乙酰丙酮)钛，二-叔-丁氧基双(乙酰丙酮)钛，一乙氧基三(乙酰丙酮)钛，一-正-丙氧基三(乙酰丙酮)钛，一-异丙氧基三(乙酰丙酮)钛，一-正-丁氧基三(乙酰丙酮)钛，一-仲-丁氧基三(乙酰丙酮)钛，一-叔-丁氧基三(乙酰丙酮)钛，四(乙酰丙酮)钛，三乙氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，三-正-丙氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，三-异丙氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，三-正-丁氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，三-仲-丁氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，三-叔-丁氧基-(乙基乙酰乙酸基)钛，二乙氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，二-正-丙氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，二-异丙氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，二-正-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，二-仲-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，二-叔-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)钛，一乙氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，一-正-丙氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，一-异丙氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，一-正-丁氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，一-仲-丁氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，一-叔-丁氧基三(乙基乙酰乙酸基)钛，四(乙基乙酰乙酸基)钛，一(乙酰丙酮)三(乙基乙酰乙酸基)钛，双(乙酰丙酮)双(乙基乙酰乙酸基)钛，和三(乙酰丙酮)一(乙基乙酰乙酸基)钛；锆螯合化合物，例如三乙氧基-(乙酰丙酮)锆，三-正-丙氧基-(乙酰丙酮)锆，三-异丙氧基-(乙酰丙酮)锆，三-正-丁氧基-(乙酰丙酮)锆，三-仲-丁氧基-(乙酰丙酮)锆，三-叔-丁氧基-(乙酰丙酮)锆，二乙氧基双(乙酰丙酮)锆，二-正-丙氧基双(乙

酰丙酮)锆, 二异丙氧基双(乙酰丙酮)锆, 二-正-丁氧基双(乙酰丙酮)锆,
 二-仲-丁氧基双(乙酰丙酮)锆, 二-叔-丁氧基双(乙酰丙酮)锆, 一乙氧
 基三(乙酰丙酮)锆, 一-正-丙氧基三(乙酰丙酮)锆, 一异丙氧基三(乙酰
 丙酮)锆, 一-正-丁氧基三(乙酰丙酮)锆, 一-仲-丁氧基三(乙酰丙酮)锆,
 5 一-叔-丁氧基三(乙酰丙酮)锆, 四(乙酰丙酮)锆, 三乙氧基一(乙基乙酰
 乙酸基)锆, 三-正-丙氧基一(乙基乙酰乙酸基)锆, 三异丙氧基一(乙基
 乙酰乙酸基)锆, 三-正-丁氧基一(乙基乙酰乙酸基)锆, 三-仲-丁氧基一
 (乙基乙酰乙酸基)锆, 三-叔-丁氧基一(乙基乙酰乙酸基)锆, 二乙氧基
 双(乙基乙酰乙酸基)锆, 二-正-丙氧基双(乙基乙酰乙酸基)锆, 二异丙
 10 氧基双(乙基乙酰乙酸基)锆, 二-正-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)锆, 二-
 仲-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)锆, 二-叔-丁氧基双(乙基乙酰乙酸基)
 锆, 一乙氧基三(乙基乙酰乙酸基)锆, 一-正-丙氧基三(乙基乙酰乙酸
 基)锆, 一异丙氧基三(乙基乙酰乙酸基)锆, 一-正-丁氧基三(乙基乙酰
 乙酸基)锆, 一-仲-丁氧基三(乙基乙酰乙酸基)锆, 一-叔-丁氧基三(乙
 15 基乙酰乙酸基)锆, 四(乙基乙酰乙酸基)锆, 一(乙酰丙酮)三(乙基乙酰
 乙酸基)锆, 双(乙酰丙酮)双(乙基乙酰乙酸基)锆, 和三(乙酰丙酮)一(乙
 基乙酰乙酸基)锆; 和铝螯合化合物, 例如三(乙酰丙酮)铝和三(乙基乙
 酰乙酸基)铝。

20 催化剂的用量通常为约 0.0001 至约 1 摩尔, 典型为约 0.001 至约
 0.1 摩尔, 每摩尔化合物(1)和(2)的总量。

在硅氧烷化合物为聚合物的情况下, 它一般具有约 500 至约
 100,000 的重均分子量, 以标准聚苯乙烯计算。

在本发明中, 硅氧烷化合物通常溶解在有机溶剂中用作涂层组合
 物。

25 可用于本发明的溶剂实例包括脂肪烃溶剂, 例如正-戊烷, 异戊烷,
 正-己烷, 异己烷, 正-庚烷, 异庚烷, 2,2,4-三甲基戊烷, 正-辛烷, 异
 辛烷, 环己烷, 和甲基环己烷; 芳香烃溶剂, 例如苯, 甲苯, 二甲苯,
 乙苯, 三甲基苯, 甲基乙基苯, 正-丙基苯, 异丙基苯, 二乙基苯, 异
 丁基苯, 三乙基苯, 二异丙基苯, 正-戊基苯, 和三甲基苯; 一羟基醇,
 30 例如甲醇, 乙醇, 正-丙醇, 异丙醇, 正-丁醇, 异丁醇, 仲-丁醇, 叔-
 丁醇, 正-戊醇, 异戊醇, 2-甲基丁醇, 仲-戊醇, 叔-戊醇, 3-甲氧基
 丁醇, 正-己醇, 2-甲基戊醇, 仲-己醇, 2-乙基丁醇, 仲-庚醇, 庚醇-

3, 正-辛醇, 2-乙基己醇, 仲-辛醇, 正-壬醇, 2,6-二甲基庚醇-4, 正-癸醇, 仲-十一醇, 三甲基壬醇, 仲-十四醇, 仲-十五醇, 苯酚, 环己醇, 甲基环己醇, 3,3,5-三甲基环己醇, 苯甲醇, 苯基甲基甲醇双丙酮醇, 和甲酚; 多羟基醇, 例如乙二醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丁二醇, 戊二醇-2,4, 2-甲基戊二醇-2,4, 己二醇-2,5, 庚二醇-2,4, 2-乙基己二醇-1,3, 二甘醇, 双丙二醇, 三甘醇, 三丙二醇, 和丙三醇; 酮溶剂, 例如丙酮, 甲基乙酮, 甲基正-丙酮, 甲基正-丁酮, 二乙酮, 甲基异丁酮, 甲基正-戊酮, 乙基正-丁酮, 甲基正-己酮, 二异丁酮, 三甲基壬酮, 环己酮, 甲基环己酮, 2,4-戊二酮, 丙酮基丙酮, 双丙酮醇, 苯乙酮, 和蒽酮; 醚溶剂, 例如乙醚, 异丙醚, 正-丁醚, 正-己醚, 2-乙基己醚, 环氧乙烷, 1,2-环氧丙烷, 二氧戊环, 4-甲基二氧戊环, 二氧杂环己烷, 二甲基二氧杂环己烷, 乙二醇单甲基醚, 乙二醇单乙基醚, 乙二醇二乙基醚, 乙二醇单-正-丁基醚, 乙二醇单-正己基醚, 乙二醇单苯基醚, 乙二醇单-2-乙基丁基醚, 乙二醇二丁基醚, 二甘醇单甲基醚, 二甘醇单乙基醚, 二甘醇二乙基醚, 二甘醇单-正-丁基醚, 二甘醇二-正-丁基醚, 二甘醇-单-正己基醚, 乙氧基三甘醇, 四甘醇二-正-丁基醚, 丙二醇单甲基醚, 丙二醇单乙基醚, 丙二醇单丙基醚, 丙二醇单丁基醚, 二丙二醇单甲基醚, 二丙二醇单乙基醚, 三丙二醇单甲基醚, 四氢呋喃, 和 2-甲基四氢呋喃; 酯溶剂, 例如, 碳酸二乙酯, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯, γ -丁内酯, γ -戊内酯, 乙酸正-丙酯, 乙酸异丙酯, 乙酸正-丁酯, 乙酸异丁酯, 乙酸仲-丁酯, 乙酸正-戊酯, 乙酸仲-戊酯, 乙酸 3-甲氧基丁酯, 乙酸甲基戊酯, 乙酸 2-乙基丁酯, 乙酸 2-乙基己酯, 乙酸苯甲酯, 乙酸环己酯, 乙酸甲基环己酯, 乙酸正-壬酯, 乙酰乙酸甲酯, 乙基乙酰乙氧基, 乙二醇单甲醚醋酸酯, 乙二醇单乙醚醋酸酯, 二甘醇单甲醚醋酸酯, 二甘醇单乙醚醋酸酯, 二甘醇单-正-丁醚醋酸酯, 丙二醇单甲醚醋酸酯, 丙二醇单乙醚醋酸酯, 丙二醇单丙醚醋酸酯, 丙二醇单丁醚醋酸酯, 二丙二醇单甲醚醋酸酯, 二丙二醇单乙醚醋酸酯, 乙二醇二乙酸酯, 甲氧基三乙二醇乙酸酯, 丙酸乙酯, 丙酸正-丁酯, 丙酸异戊酯, 草酸二乙酯, 草酸二-正-丁酯, 乳酸甲酯, 乳酸乙酯, 乳酸正-丁酯, 乳酸正-戊酯, 丙二酸二乙酯, 邻苯二甲酸二甲酯, 和邻苯二甲酸二乙酯; 含氮溶剂, 例如 N-甲基甲酰胺, N, N-二甲基甲酰胺, N, N-二乙基甲酰胺, 乙酰胺, N-甲基

乙酰胺, N, N-二甲基乙酰胺, N-甲基丙酰胺, 和 N-甲基吡咯烷酮; 含硫溶剂, 例如二甲硫, 二乙硫, 噻吩, 四氢噻吩, 二甲基亚砷, 环丁砷, 和 1, 3-丙基 sultane。这些溶剂可以单独使用或将两种或多种混合使用。

5 本发明所用的有机溶剂通常具有低于约 250°C 的沸点。其中的实例包括醇, 例如甲醇, 乙醇, 和异丙醇; 多羟基醇, 例如乙二醇和丙三醇; 乙二醇醚溶剂, 例如乙二醇单甲醚, 乙二醇单丁醚, 二乙基乙二醇单乙醚, 二乙二醇二乙醚, 丙二醇单丙醚, 和二丙二醇单乙醚; 乙二醇乙酸酯/醚溶剂, 例如乙二醇单甲醚醋酸酯, 二乙二醇单丁醚醋酸酯, 乙二醇二醋酸酯, 和丙二醇甲醚醋酸酯; 酰胺溶剂, 例如 N, 10 N-二甲基乙酰胺, N, N-二甲基甲酰胺, 和 N-甲基-2-吡咯烷酮; 酮溶剂, 例如丙酮, 甲基乙基酮, 甲基异丁基酮, 乙酰丙酮, 和甲基戊基酮; 和羧酸酯溶剂, 例如乳酸乙酯, 丙酸甲氧基甲酯, 和丙酸乙氧基乙酯。这些溶剂可以单独使用或将两种或多种混合使用。

15 本发明中有机溶剂的用量通常为硅氧烷化合物(以完全水解和浓缩得到的产品计)的量的约 0.3 至约 25 倍(按重量计算)。本发明所用的涂层组合物可通过将硅氧烷化合物与有机溶剂和根据需要加入的其他成分混合来制备。

20 尽管具有低介电常数的多孔介电材料是理想的, 获得具有更高弹性模量和材料硬度的多孔介电材料仍将是有益的。

为了提高多孔介电材料的弹性模量, 要将其等离子体固化。依照本发明, 此过程利用无氟等离子体气体。所述“无氟”指的是不含氟的等离子体气体。例如, 无氟等离子体气体可以为 CH_4 和 N_2 的混合, 或者是 CH_4 和 N_2 与 H_2 或惰性气体的混合, 惰性气体如 He, Ar, Ne 25 或其混合。

通过利用无氟等离子体气体, 将不存在氟与多孔低介电常数材料反应或渗透进入多孔 low-k 材料的机会。氟在多孔网络中的陷落可能导致介电材料的空隙化, 腐蚀和其他形式的损害, 这些将导致含有这些材料的器件的直接故障, 并影响设备产量和/或大大减少设备的使用寿命。而且, 游离的氟可通过电介质并与其它被吸收或陷落的残留化合物反应, 或到达电介质内的界面的其他材料上而导致严重的损害。因此, 本发明通过利用无氟等离子体气体进行多孔介电材料的固化大大 30

减少或消除了膜内的氟。

5 无氟等离子体固化可通过射频(RF)，电感耦合，RF 电容耦合，螺旋形谐振器(resinator)，微波顺流和微波电子回旋共振(ESR)等离子体进行。无氟等离子体固化过程提高了多孔 low-k 介电材料的机械性能，在保持介电孔，结构，密度和电学性能的同时提高了材料硬度。

在典型的无氟等离子体固化工序中，晶片在快速斜坡升温步骤中被加热到所要求的温度，并且晶片用 CH₄ 和 N₂ 的混合气体进行等离子体固化，这产生了固化等离子体化学。等离子体气体不含任何等离子体氟。

10 无氟等离子体固化的精确条件取决于使用的等离子体固化的类型。典型地，多孔介电材料在约 1.0Torr 至约 5.0Torr 的加工压力进行等离子体固化。200 毫米晶片的典型的微波等离子体固化条件的实例如下表 1 所示。

表 1 200 毫米晶片的典型无氟等离子体固化条件

微波等离子体功率	1000-2000W
晶片温度	250-450°C
加工压力	1.0-5.0Torr
等离子体固化时间	<180 秒
等离子体气体	CH ₄ /N ₂ 或 CH ₄ /N ₂ /H ₂
CH ₄ /N ₂ 流动速率	2000-3000scm
CH ₄ :N ₂ 气体比例	0.01 至 0.05

15 与那些炉内(热)固化多孔介电材料的弹性模量和材料硬度相比，本发明的无氟等离子体固化得到的多孔介电材料的弹性模量和材料硬度相当或者更高。炉内固化的多孔介电材料当介电常数为 1.6~2.4 时的弹性模量通常为约 0.5GPa 至约 5GPa。本发明的无氟等离子体固化的多孔介电材料的弹性模量一般大于或者约为 3GPa，更典型地约 3
20 GPa 至约 10 GPa。炉内固化多孔膜的材料硬度为约 0.1 至约 0.8 GPa。典型地，本发明的无氟等离子体固化的多孔介电材料的材料硬度为大于或约为 0.3 GPa，更典型为约 0.5 GPa 至 1.0 GPa。

本发明的无氟等离子体固化，含氟等离子体固化，和立式炉内热固化的工艺条件和材料性质对比如下表 2。

表 2 不同固化条件下的工艺条件和材料性质

	无氟等离子体固化	含氟等离子体固化	立式炉热固化
工具	等离子体固化	等离子体固化	立式炉
气氛	CH ₄ /N ₂	CF ₄ +H ₂ /N ₂	LP STD
压力 (Torr)	3.50	3.50	0.15
固化温度 (°C)	420	420	420
固化时间 (分)	2	1.5	60
等离子体功率	2000W	2000W	n/a
R.I.	1.2458	1.2580	1.2514
Th/A	6036	6252	5972
3σ (%)	1.5	1.45	1.5
晶片收缩 (%)	-1.9	-2.8	-2.7
介电常数 (k)	2.32	2.23	2.22
200°C下 介电常数	2.15	2.13	2.12
Δ k	0.17	0.10	0.10
弹性模量 (GPa)	3.82 at 0.20 st. dev.	3.95 at 0.16 st. dev.	3.82 at 0.13 st. dev.
材料硬度 (GPa)	0.62 at 0.02 st. dev.	0.62 at 0.05 st. dev.	0.63 at 0.03 st. dev.

表 2 说明无氟等离子体固化导致减少的热量预算。工艺时间从立式炉内热固化的 60 分钟缩减到无氟等离子体固化的 2 分钟，而温度却是相当的(420 °C)。本发明的无氟等离子体固化得到的多孔介电材料与炉固化的材料相比，具有相当的化学稳定性和提高了的空间稳定性。所述化学稳定性，我们指无氟多孔介电材料能抵抗化学物质，比如洗涤剂 and 化学抛光剂的侵蚀，以及在光刻抛光和干刻蚀工艺中的等离子体损伤。

无氟等离子体固化与加热炉或热固化的 low-k 膜相比，大大减少或消除了齐聚(oligomeric)二氧化硅和其他物质从多孔膜中脱气。另外，和使用含氟的等离子体气体的等离子体固化工艺不同，本发明的无氟等离子体固化工艺不会在膜中产生大量的极性成分。通常，利用这种含氟等离子体固化工艺，膜的初始等离子体固化将引起化学和电学上的变化，这些变化可利用对膜的第二次后固化等离子体处理进行回复或修复。然而，通过利用无氟等离子体气体，本发明的等离子体固化工

艺限定了不引起以上不期望的变化而固化膜的单步骤过程。因此，膜的附加的后固化处理就不需要了。

5 虽然为了说明本发明给出了一些有代表性的实施方案和细节，但对本领域技术人员来说，显然在公开于此的组成和方法上都可作各种变化而不超出本发明的范围。因此，本发明不限于所述的实施方案，范围规定在下述权利要求中。