



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1757445 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200510065651.X

(22) 申请日 2005.03.02

(30) 优先权数据

60/549251 2004.03.02 US

11/060371 2005.02.18 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 S·J·维格 S·N·克霍特

J·E·马道加尔 T·A·布拉梅

J·F·基尔纳 B·K·彼得森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 关立新 赵苏林

(51) Int. Cl.

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 1/40 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1449576 A, 2003.10.15, 摘要.

WO 03088343 A1, 2003.10.23, 说明书第7页
第22行至第22页第22行.

CN 1335820 A, 2002.02.13, 摘要.

审查员 马志锋

权利要求书 3 页 说明书 30 页

(54) 发明名称

用于制备含溶剂的低介电材料的组合物

(57) 摘要

本文公开了介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基材料和薄膜以及用于制备它们的组合物和方法以及使用它们的方法。一方面,提供了一种用于制备二氧化硅基材料的组合物,其含有至少一种二氧化硅源、溶剂、至少一种气孔源、任选的催化剂和任选的流动添加剂,其中溶剂在 90°C -170°C 的温度范围内沸腾,并且选自由下式表示的化合物:HO-CHR⁸-CHR⁹-CH₂-CHR¹⁰R¹¹,其中 R⁸, R⁹, R¹⁰和 R¹¹可以独立地为 1-4 个碳原子的烷基基团或氢原子;和 R¹²-CO-R¹³,其中 R¹²是具有 3-6 个碳原子的基;R¹³是具有 1-3 个碳原子的烃基;以及它们的混合物。

1. 一种用于生产介电常数 3.7 或更低的二氧化硅基材料的组合物,该组合物含有:至少一种二氧化硅源、溶剂、至少一种气孔源、任选的催化剂和任选的流动添加剂,其中溶剂在 90°C -170°C 的温度范围内沸腾,并且选自由下式表示的化合物:

a. $\text{HO}-\text{CHR}^8-\text{CHR}^9-\text{CH}_2-\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$, 其中 R^8 , R^9 , R^{10} 和 R^{11} 独立地为 1-4 个碳原子的烷基基团或氢原子;和

b. $\text{R}^{12}-\text{CO}-\text{R}^{13}$, 其中 R^{12} 是具有 3-6 个碳原子的烃基, R^{13} 是具有 1-3 个碳原子的烃基;以及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物,进一步包含离子添加剂。

3. 权利要求 1 的组合物,其中至少一种二氧化硅源选自由下式表示的化合物:

a. $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$, 其中 R 独立地表示氢原子、氟原子、或一价有机基团; R^1 表示一价有机基团;a 为选自 1 和 2 的整数;

b. $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$, 其中 R^2 表示一价有机基团;

c. $\text{R}_b^3(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-\text{R}^7\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$, 其中 R^4 和 R^5 可以相同或不同并各自表示一价有机基团; R^3 和 R^6 独立地是氢原子、氟原子或一价有机基团;b 和 c 可以相同或不同并且各自分别为 0-3 的数; R^7 表示氧原子、亚苯基或由 $-(\text{CH}_2)_n-$ 表示的基团,其中 n 是 1-6 的整数;以及它们的混合物。

4. 权利要求 1 的组合物,其中相对于组合物中 Si 原子总数而言组合物含有 20-80 摩尔%的 Si-C 键。

5. 权利要求 1 的组合物,其中溶剂选自具有 4-6 个碳原子的醇异构体、具有 4-8 个碳原子的酮异构体,以及它们的混合物。

6. 权利要求 5 的组合物,其中溶剂选自 1- 戊醇、2- 戊醇、2- 甲基 -1- 丁醇、2- 甲基 -1- 戊醇、2- 庚酮、4- 庚酮、1- 叔 - 丁氧基 -2- 乙氧基乙烷、2- 甲氧基乙基乙酸酯、2,3- 二甲基 -3- 戊醇、1- 甲氧基 -2- 丁醇、4- 甲基 -2- 戊醇、1- 叔 - 丁氧基 -2- 甲氧基乙烷、3- 甲基 -1- 丁醇、2- 甲基 -1- 丁醇、3- 甲基 -2- 戊醇、1,2- 二乙氧基乙烷、1- 丁醇、3- 甲基 -2- 丁醇、5- 甲基 -2- 己醇,以及它们的混合物。

7. 权利要求 1 的组合物,其中溶剂具有低于 1ppm 的总金属含量。

8. 权利要求 1 的组合物,其中溶剂具有 $15-25(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的总溶解度参数。

9. 权利要求 1 的组合物,其中溶剂具有 20-50 达因 / 厘米的表面张力。

10. 权利要求 1 的组合物,其中溶剂具有 0.5-7 厘泊的粘度,其通过平行板方法测定。

11. 权利要求 1 的组合物,其中组合物具有低于 1ppm 的总金属含量。

12. 权利要求 1 的组合物,其中气孔源重量对组合物中气孔源重量和二氧化硅源重量的重量比为 0.9-0.1。

13. 权利要求 1 的组合物,其含有催化剂,并且其中催化剂是酸催化剂。

14. 权利要求 1 的组合物,其显示出牛顿行为。

15. 权利要求 1 的组合物,其含有流动添加剂。

16. 权利要求 15 的组合物,其中组合物中流动添加剂的量为 1 重量%或更低。

17. 权利要求 15 的组合物,其中流动添加剂在 100°C 或更高温度沸腾。

18. 权利要求 15 的组合物,其中流动添加剂包括聚二甲基硅氧烷。

19. 权利要求 15 的组合物,其中流动添加剂包括聚醚改性的二甲基硅氧烷。

20. 权利要求 1 的组合物,其中至少一种二氧化硅源水解和缩合,并且水解和缩合的产物具有 5 纳米或更低的回转半径。

21. 一种形成介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的方法,该方法包括:

提供一种组合物,其含有:至少一种二氧化硅源、溶剂、任选的至少一种气孔源、任选的至少一种催化剂和任选的流动添加剂,其中溶剂在 90°C -170°C 的温度范围内沸腾,并且选自自由下式表示的化合物:

a. HO-CHR⁸-CHR⁹-CH₂-CHR¹⁰R¹¹,其中 R⁸, R⁹, R¹⁰ 和 R¹¹ 独立地为 1-4 个碳原子的烷基基团或氢原子;和

b. R¹²-CO-R¹³,其中 R¹² 是具有 3-6 个碳原子的烃基;R¹³ 是具有 1-3 个碳原子的烃基;以及它们的混合物;

使用选自开放式旋转碗状体和半封闭式旋转碗状体的碗状体将组合物沉积在基底上以形成涂覆基底;并且

固化此涂覆基底形成二氧化硅基薄膜。

22. 权利要求 21 的方法,其中使用开放式旋转碗状体进行沉积。

23. 权利要求 21 的方法,其中使用半封闭式旋转碗状体进行沉积。

24. 权利要求 21 的方法,其中溶剂含有一种或多种选自羟基、羰基、酯、以及它们的组合的官能度。

25. 权利要求 21 的方法,其中溶剂在 120-170°C 的温度范围内沸腾。

26. 权利要求 21 的方法,其中溶剂具有 15-25(J/m³)^{1/2} 的总溶解度参数。

27. 权利要求 21 的方法,其中溶剂具有 20-50 达因/厘米的表面张力。

28. 权利要求 21 的方法,其中溶剂具有 0.5-7 厘泊的粘度,其通过平行板方法测定。

29. 权利要求 21 的方法,其中溶剂选自具有 4-6 个碳原子的醇异构体、具有 4-8 个碳原子的酮异构体,其中烃基具有 4-6 个碳原子的直链或支链烃基乙酸酯、乙二醇醚、丙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯、丙二醇醚乙酸酯,以及它们的混合物。

30. 权利要求 29 的方法,其中溶剂选自 1-戊醇、2-戊醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、1-丙氧基-2-丙醇、2-庚酮、4-庚酮、1-叔-丁氧基-2-乙氧基乙烷、2-甲氧基乙基乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸戊酯、1-叔-丁氧基-2-丙醇、2,3-二甲基-3-戊醇、1-甲氧基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、1-叔-丁氧基-2-甲氧基乙烷、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲氧基乙醇、3-甲基-2-戊醇、1,2-二乙氧基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、5-甲基-2-己醇,以及它们的混合物。

31. 权利要求 29 的方法,其中溶剂选自乙二醇醚、丙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯、丙二醇醚乙酸酯,以及它们的混合物。

32. 权利要求 21 的方法,其中至少一种二氧化硅源水解和缩合,并且水解和缩合的产物具有 5 纳米或更低的回转半径。

33. 由权利要求 21 的方法形成的二氧化硅基薄膜。

34. 权利要求 33 的二氧化硅基薄膜,其含有 Si 原子总数的 20-80 摩尔%的 Si-C 键。

35. 权利要求 33 的二氧化硅基薄膜,其含有 500ppm 或更低的胺或氢氧化物。

36. 权利要求 33 的二氧化硅基薄膜,其含有孔。

37. 权利要求 33 的二氧化硅基薄膜,其中薄膜显示出 5%或更低的薄膜均匀性。

38. 一种形成介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的方法,该方法包括:

提供一种组合物,其含有:至少一种二氧化硅源、至少一种溶剂、水和催化剂,其中至少一种二氧化硅源部分水解以提供低沸点溶剂,其中所述至少一种溶剂在 90℃ -170℃ 的温度范围内沸腾,并且选自由下式表示的化合物:

a. $\text{HO-CHR}^8\text{-CHR}^9\text{-CH}_2\text{-CHR}^{10}\text{R}^{11}$,其中 R^8 , R^9 , R^{10} 和 R^{11} 独立地为 1-4 个碳原子的烷基基团或氢原子;和

b. $\text{R}^{12}\text{-CO-R}^{13}$,其中 R^{12} 是具有 3-6 个碳原子的烃基; R^{13} 是具有 1-3 个碳原子的烃基;以及它们的混合物;

从组合物中除去总摩尔数 20-75%的低沸点溶剂和总摩尔数 20-80%的水以提供浓缩的组合物;

使用选自开放式旋转碗状体和半封闭式旋转碗状体的碗状体将浓缩的组合物沉积在基底上以形成涂覆基底;并且

固化此涂覆基底形成二氧化硅基薄膜。

39. 权利要求 38 的方法,其进一步包括在沉积之前向浓缩的组合物加入溶剂。

40. 权利要求 38 的方法,其中除去是通过将组合物加热到 30-100℃ 的温度来进行的。

41. 权利要求 38 的方法,其中除去是通过真空蒸馏进行的。

42. 权利要求 38 的方法,其中组合物进一步含有至少一种气孔源。

43. 权利要求 38 的方法,其中使用开放式旋转碗状体进行沉积。

44. 权利要求 38 的方法,其中使用半封闭式旋转碗状体进行沉积。

45. 权利要求 38 的方法,其中组合物含有 1ppm 或更低的金属。

46. 权利要求 38 的方法,其中组合物进一步含有离子添加剂。

47. 权利要求 38 的方法,其中浓缩的组合物具有 10 天或更长的环境温度储存稳定性。

48. 权利要求 38 的方法,其中至少一种二氧化硅源水解和缩合,并且水解和缩合的产物具有 5 纳米或更低的回转半径。

49. 由权利要求 38 的方法形成的二氧化硅基薄膜。

50. 权利要求 49 的二氧化硅基薄膜,其中薄膜显示出 5%或更低的薄膜均匀性。

用于制备含溶剂的低介电材料的组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2004 年 3 月 2 日提交的美国临时申请 No. 60/549, 251 的优先权。

背景技术

[0003] 本发明总体上涉及适用于例如电子器件的材料。

[0004] 在微电子工业中,对提高多层集成电路器件如存储器和逻辑芯片中的电路密度以改善运行速度并降低功率消耗存在着持续的要求。为了继续减小集成电路上的器件尺寸,已有必要使用具有低介电常数的绝缘体以降低互连金属化的阻容(“RC”)时间延迟并防止在不同层金属化之间的电容性串扰。这样的低介电材料对于金属前体(premetal)介电层和层间介电层是理想的。

[0005] 用于具有 180nm 线宽的器件的典型介电材料是介电常数约为 3.8-4.2 的材料。随着线宽减小,介电常数也应该减小。例如,具有 130nm 线宽的器件需要介电常数约为 2.5-3.0 的材料。极低介电常数(“ELK”)材料通常具有约 2.0-2.5 的介电常数。具有 90nm 线宽的器件需要介电常数小于 2.4 的材料。

[0006] 已经使用许多方法来制备低介电常数薄膜。通常使用化学气相沉积(CVD)和旋压介电(SOD)方法制备绝缘层的薄膜。通过这些技术沉积的许多种低 κ 材料一般分成许多类型,如纯无机材料、陶瓷材料、二氧化硅基材料、纯有机材料或无机-有机混合材料。类似地,已经使用许多方法来固化这些材料,以分解和/或除去挥发性成分并且随后交联这些薄膜例如加热这些材料,并用等离子体、电子束或紫外辐射处理这些材料。

[0007] 由于空气的介电常数通常为 1.0,因而降低材料介电常数的一种方法可以是引入气孔。已经通过许多不同措施在低介电材料中引入气孔结构。与致密的薄膜相比,在使介电薄膜多孔时,介电薄膜可能表现出更低的介电常数,但是,薄膜的弹性模量一般会随着孔隙率提高而降低。因此,出于介电常数与弹性模量的平衡,使用这些低介电组合物可能是不实用的。

[0008] 一般不可能减小材料的介电常数(K)而没有材料力学性能的相应降低,即材料的模量、硬度等。对于随后的加工步骤如蚀刻、CMP(“化学机械平面化”)和沉积附加层例如铜、铜金属(“Cu”)的扩散阻挡层和在产品上的覆盖层,都需要机械强度。在这些过程的某一些中,多层的温度循环可能由于在不同材料之间的热膨胀系数失配而诱发应力,从而产生开裂或层离。表面平面性也是需要的,并且可以通过控制工艺参数来保持,例如在成膜过程中的工艺参数,以及通过 CMP 来保持。力学统一性或韧性、压缩和剪切强度对于经受 CMP 可能特别重要。

[0009] 在低介电材料和相应薄膜的生产中的另一个问题是材料中存在的金属杂质的含量。为了使低介电薄膜适合集成电路(IC)制造,希望薄膜具有可控的杂质含量。换言之,该薄膜应该使用具有最低含量非挥发性杂质的成分来沉积,这些杂质可能对微电子器件中的二氧化硅基绝缘体薄膜有损害。在 IC 工业中,众所周知,碱金属离子例如钠和钾应该从用作金属氧化物半导体(“MOS”)晶体管绝缘体和多层互连绝缘体的二氧化硅薄膜中除去。

[0010] 在低介电薄膜生产中的一些市售化学试剂含有碱金属杂质。这些杂质可能来源于在化学前驱体试剂制造过程中所用的催化剂残余物。在脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的碱催化乙氧基化过程中 NaOH、KOH 或 NaOCH₃ 与醇的比例通常为 0.005-0.05 : 1 摩尔。参见如 Lynn 等人, “Surfactants”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1997)。例如, 在 TRITON™X-114 的生产中, 即一种每摩尔醇具有平均 7.5 摩尔乙氧基化物的烷基酚乙氧基化物的生产中, 每摩尔醇含 0.005 摩尔 NaOH 的使用可能导致在最终的产品中有 214ppm 的钠。这样的残余催化剂杂质含量在这些化学物质的通常应用中后果很小, 因为经常按这样低的用量使用表面活性剂, 使得由表面活性剂带来的催化剂杂质含量在最终的配方中变得不重要。根据预期的分子量, 可以使用不同的催化体系制备诸如聚乙二醇 (PEG) 之类的聚合物。对于小于 20,000 的分子量, 使用碱或者甲醇或丁醇的 Na⁺ 或 K⁺ 醇盐作为催化剂。参见如 Glass, J.E. “Water-Soluble Polymers”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1988)。与表面活性剂一样, 溶剂也可能含有残余的催化剂杂质。例如, 当希望对伯烷基醚的选择性高于仲醚时, 通过环氧丙烷与醇的反应形成如丙二醇丙醚 (PGPE), 通常是碱催化的, 这可能导致残余的杂质。参见例如 Brown 等人, “Glycols :Ethylene Glycol and Proptlene Glycol”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed, John Wiley & Sons, N. Y. (1980), Vol. 11, p953。另一个杂质来源可能源于对细节的疏忽, 例如在干净房间的室外包装或操作, 因为对于通常的用途不需要这样严格的纯度要求。

[0011] 用于集成电路用途的化学前驱体溶液的碱金属杂质规定通常设定允许的杂质含量为每种类型碱金属的最大值约为 20ppb 并且总量小于 50ppb。为了满足这些限定, IC 工业的原料供应商可以提纯试剂。转让于本申请受让人的参考文献 EP1, 142, 832 讨论了在成膜混合物中用作气孔源 (porogen) 的表面活性剂的提纯如何不利地影响所得薄膜的介电和力学性能。美国专利 No. 6, 472, 079 讨论了即使表面活性剂不存在, 试剂的提纯如何不利地影响所得薄膜的介电性能。

[0012] 以下参考文献, 美国专利 No. 6, 406, 794、6, 329, 017、6, 495, 479、6, 126, 733, 美国专利申请 No. 2002/0189495, EP1123753 和 Chem. Master. 2001 13, 2762 和 1848, 提供了用于形成介电薄膜的各种组合物, 其包含诸如至少一种硅源、气孔源和溶剂的化学试剂。这些参考文献没有公开在加入到组合物之前提纯化学试剂, 特别是气孔源, 用以除去碱金属杂质。某些参考文献如美国专利 No. 6, 376, 634 和 6, 126, 733 讨论了在加入到组合物之前提纯试剂。但是, 如前所述, 在某些情况下提纯过程可能不利地影响了材料的介电常数和 / 或力学性能。

[0013] 如上所述, 溶剂是用于旋压介电薄膜配方的一种典型组分。在这些配方中, 用于使薄膜沉积在基底上的溶剂应该在适当的时间内挥发, 例如 <5 分钟, 并且应当提供高度均匀的、无缺陷的薄膜。

[0014] 生产高度均匀、无缺陷薄膜的能力对于 SOD 薄膜成功集成为 IC 结构是必要的。SOD 薄膜可以使用封闭式、半封闭式或开放式的旋转碗状体来形成。在封闭式的旋转碗状体中, 旋转室上有一个盖子, 此旋转室在铺展、薄化和干燥薄膜过程中保持封闭。此构造允许对晶片上方大气的环境控制, 从而在薄膜形成和减小薄膜缺陷如条纹或晶片上的厚度变化时更容易控制溶剂的蒸发过程。与封闭式旋转碗状体一样, 半封闭式旋转碗状体有一个盖子或

台板,其能够在薄膜形成过程中调整,但是确实允许薄膜在分配和成膜的过程中暴露于环境条件下。盖子或台板的调整在溶剂离开薄膜时控制其湍流和蒸发过程,从而得到对成膜过程的优异控制。在开放式旋转碗状体中,加工设备上没有盖子。因此,分配、铺展、薄化和干燥步骤更依赖于混合物中所使用的溶剂,因为没有可选择的能够改变溶剂蒸发特性的物理方法。

[0015] 在半封闭式和开放式旋转碗状体中,成膜组合物和晶片对环境条件更敏感;因而难于控制碗内溶剂的蒸发速率。这需要在半封闭式或开放式碗状体中使用的成膜组合物中溶剂的性能,即溶剂沸腾温度、表面张力、粘度和蒸发速率,适于减少缺陷并且保持晶片上的均匀性。如果溶剂性能不合适,那么例如条纹、孔、漩涡、厚度不均等薄膜缺陷会产生,并且它们能够在随后过程中导致器件失效。

[0016] 还有一个成膜组合物的相关属性是室温储存稳定性。成膜溶液的稳定性定义为当组合物在环境条件下储存时,能够维持由成膜组合物制得的薄膜的厚度、折射率、介电常数和机械性能。室温储存稳定性可以减少用于冷藏的费用和意外的设备中断导致的加工设备停机时间,而所述中断需要排水、冲洗、重新填充和重新检验化学管道再加上准备可管理的库存控制。在其中一种或多种成膜组合物组分没有反应的反应体系中,其储存稳定性通常比含有已完全反应的聚合物的组合物短。

[0017] 发明概述

[0018] 此处描述的是介电常数为 3.7 或以下的二氧化硅基材料和薄膜以及用于制备它们的组合物和方法。

[0019] 一方面,提供了用于生产具有介电常数为约 3.7 或更低的二氧化硅基材料的组合物,其包含:至少一种二氧化硅源、溶剂、至少一种气孔源、任选的催化剂和任选的流动添加剂,其中溶剂在 90°C -170°C 的温度范围内沸腾,并且其选自由下式表示的化合物: $\text{HO-CHR}^8\text{-CHR}^9\text{-CH}_2\text{-CHR}^{10}\text{R}^{11}$, 其中 R^8 , R^9 , R^{10} 和 R^{11} 独立地为 1-4 个碳原子的烷基基团或氢原子;和 $\text{R}^{12}\text{-CO-R}^{13}$, 其中 R^{12} 是具有 3-6 个碳原子的烃基, R^{13} 是具有 1-3 个碳原子的烃基;以及它们的混合物。

[0020] 另一方面,提供了用于生成介电常数为约 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的组合物,包含:至少一种二氧化硅源、溶剂、任选的至少一种气孔源、任选的催化剂和流动添加剂。

[0021] 再一方面,提供了用于生成介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的方法,包括:提供一种组合物,包含至少一种二氧化硅源、溶剂、任选的至少一种气孔源、任选的至少一种催化剂和任选的流动添加剂,其中溶剂在 90°C -170°C 的温度范围内沸腾;利用选自开放式旋转碗状体和半封闭式旋转碗状体的碗状体使组合物沉积在基底上以生成涂复基底;以及固化涂覆基底以形成二氧化硅基薄膜。

[0022] 更深一方面,提供了用于生成介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的方法,包括:提供一种组合物,该组合物包含至少一种二氧化硅源、至少一种溶剂、水和催化剂,其中至少一种二氧化硅源部分水解以提供一种低沸点溶剂;从组合物中除去摩尔总数约 20—约 75% 的低沸点溶剂和摩尔总数为 20-80% 的水,以提供浓缩的组合物;利用选自开放式旋转碗状体和半封闭式旋转碗状体的碗状体使浓缩的组合物沉积在基底上以生成涂复基底;以及在一个或多个温度下固化此涂覆基底足够时间以形成二氧化硅基薄膜。

[0023] 更进一步的一方面,提供了用于生成介电常数为 3.7 或更低的二氧化硅基薄膜的方法,包括:提供一种组合物,该组合物包含至少一种二氧化硅源、一种溶剂、任选的至少一种气孔源、任选的一种催化剂和一种流动添加剂;将 3ml 或更少的组合物沉积在基底上以形成涂覆基底,其中沉积以连续流进行;以及在一个或多个温度下固化此涂覆基底足够时间以形成二氧化硅基薄膜。

[0024] 详细说明

[0025] 此处描述的是二氧化硅基低介电材料、薄膜和组合物以及用于制备它们的组合物和方法以及使用它们的方法。与现有技术其他材料相比,此材料和薄膜具有相对低的金属含量并且容易制造。术语“硅基”和“二氧化硅基”在说明书中可以替换使用。虽然此处描述的材料非常适于制备薄膜并且其产品在此处主要描述为薄膜,但是并不限于此。此处描述的材料可以以任何能够通过旋压沉积或其他技术沉积的形式提供,例如,涂层、多片层组装和非必须平或薄的其它类型物品,和非必须用于集成电路的多数物品,但是并不限于此。此处描述的材料或薄膜可以用于,例如电子器件。

[0026] 此处描述的薄膜可以由此处所提到的作为成膜组合物的组合物形成。可以在形成薄膜之前制备此组合物,或可选择在至少一部分薄膜形成过程中形成此组合物。根据成膜方法,组合物可以作为一种流体在基底上沉积。此处所用的术语“流体”表示组合物的液相、气相和它们的混合物(如水蒸气)。此处所用的术语“基底”是任何合适的组合物,其在所述薄膜涂敷于和/或形成于该组合物之前形成。可以使用的合适的基底包括但不限于,半导体材料如砷化镓(“GaAs”)、硅和含硅的组合物,如结晶硅、多晶硅、无定形硅、外延硅、二氧化硅(“SiO₂”)、硅玻璃、氮化硅、熔融石英、玻璃、石英、硼硅玻璃和它们的混合物。其它合适的基底包括通常用于半导体、平板显示器和柔性显示器的金属。

[0027] 成膜组合物可以通过多种方法在基底上沉积,包括但不限于,浸渍、滚压、刷涂、喷射、挤压、旋压沉积、印刷及它们的混合方式。更典型的沉积方法包括非接触型振荡引起的铺展力、重力引起的铺展力、润湿引起的铺展力、模头挤塑以及它们的结合方式。

[0028] 在一个具体实施方案中,使用旋压沉积方法进行成膜组合物的沉积。简单地说,将成膜组合物分配在基底上并且蒸发掉其中包含的溶剂而形成涂覆基底。进一步,使用离心力以确保成膜组合物均匀地沉积在基底上。在这些实施方案中,旋转碗状体可以是封闭式、半封闭式或开放式的旋转碗状体。在某些实施方案中,此处所公开的溶剂用于开放式或半封闭式的旋转碗状体特别有利,因为它可能相对难于在成膜期间改变周围环境。

[0029] 本发明的材料优选包含二氧化硅。本文所用的“二氧化硅”、“二氧化硅基”或“含二氧化硅”是一种含有硅(Si)和氧(O)原子的材料,并且可能含有其它取代基,例如但不限于其它元素如H、B、C、P,或卤素原子或者有机基团,如烷基或芳基。在一些优选的实施方案中,该材料可以进一步包含硅-碳键,且Si-C键总数与Si原子总数的比例为约20—约80摩尔%或约40—约60摩尔%。

[0030] 该组合物通常包含至少一种二氧化硅源和一种溶剂。该组合物可以进一步包含其它组分,例如但不限于水、至少一种气孔源、催化剂、流动添加剂和/或离子添加剂。在一些实施方案中,其中组合物包含至少一种气孔源,气孔源与二氧化硅和SiO₂总重量的重量比,即空隙率,为0.9-0.1。此范围可以根据由该组合物生产的材料的预期的介电常数而变化,因为该材料的介电常数与气孔源的重量的重量比成反比或与组合物/薄膜的空隙率成正比。在前述

的比率中, SiO_2 的重量由通过组合物内的二氧化硅源引入的硅的总摩尔数计算。但是, 这并不必定意味着是二氧化硅源完全转变成 SiO_2 。在组合物含有离子添加剂的实施方案中, 离子添加剂与气孔源的重量比为 0.5-0。在进一步的实施方案中, 有机成分或 R 基与 Si 的摩尔比为 0.2-3, 或 0.2-2, 或 0.2-1。在更进一步的实施方案中, 水与 OR 基 (一个或多个) 的摩尔比为 40-0.1, 其中 OR 是通过氧原子键合到硅上的有机基团。

[0031] 在某些实施方案中, 该组合物采用满足电子工业要求的化学物质, 因为它们不含降低集成电路制备效率的污染物。在该组合物中避免如含卤素无机酸、带有卤素反离子的阳离子表面活性剂和带有碱金属反离子的阴离子表面活性剂的组分, 因为它们可能为本发明的材料带来不希望的离子。在这些实施方案中, 本发明的组合物含有含量为百万分之一 (“ppm”) 或更少, 十亿分之二百 (“ppb”) 或更少, 或 50ppb 或更少的杂质金属。因此, 本发明材料可含有含量为 1ppm 或更少、200ppb 或更少或者 50ppb 或更少的杂质金属。本文的材料优选含有含量为 1ppm 或更少, 750ppb 或更少, 或 500ppb 或更少的杂质卤化物。组合物中的化学试剂含有含量为 1ppm 或更少, 200ppb 或更少, 或 50ppb 或更少的杂质金属。在某些实施方案中, 如果化学试剂含有大于 1ppm 的杂质金属, 该化学试剂可以在加入组合物之前进行提纯。待批的美国公开申请 2004-0048960 提供了合适的化学试剂的例子和能够用于成膜组合物的纯化它们的方法, 该公开申请此处引入作为参考并且转让于本申请的受让人。

[0032] 如前所述, 所述组合物包含至少一种二氧化硅源。此处所用的“二氧化硅源”是一种含有硅 (Si) 和氧 (O) 的化合物, 并且可能含有其它取代基, 例如 (但不限于) 其它元素如 H、B、C、P 或卤素原子或有机基团, 如烷基或芳基。此处所用的术语“烷基”包含直链、支链或者环状烷基, 其含有 1-24 个碳原子, 或 1-12 个碳原子, 或 1-5 个碳原子。该术语还用于含其它基团的烷基部分如卤代烷基、烷芳基或芳烷基。术语“烷基”还用于被取代的烷基部分, 例如用羰基官能团取代的烷基部分。此处所用的术语“芳基”是具有芳族特征的 6-12 元碳环。术语“芳基”还用于被取代的芳基部分。二氧化硅源可以包括具有高 Si-O 键数量的材料, 但是还可以包括 Si-O-Si 桥、Si-R-Si 桥、Si-C 键、Si-H 键、Si-F 键或 C-H 键。在某些实施方案中, 所述至少一种二氧化硅源赋予介电材料中最少量的 Si-OH 键。

[0033] 以下是适用于本发明组合物的二氧化硅源的非限制性实例。在以下的化学分子式中以及在本文件全文的所有化学分子式中, 术语“独立地”应该理解为是指主题 R 基团不仅相对于其它带有不同上标的 R 基团独立地选择, 而且相对于相同 R 基团的任何其它物质独立地选择。例如, 在 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}\text{Si}$ 中, 当“a”为 2 时, 两个 R 基团不必彼此相同或者不必与 R^1 相同。此外, 在下面的分子式中, 术语“一价有机基团”涉及通过单 C 键即 Si-C 键或 O-C 键键合到感兴趣的元素如 Si 或 O 上的有机基团。一价有机基团的实例包括烷基、芳基、不饱和烷基和 / 或被烷氧基、酯、酸、羰基或烷基羰基官能团取代的不饱和烷基。烷基可以是含有 1-5 个碳原子的直链、支链或环状烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。适合于作为一价有机基团的芳基的实例包括苯基、甲基苯基、乙基苯基和氟苯基。在某些实施方案中, 烷基内的一个或多个氢可以用其它原子取代, 如卤素原子 (即氟), 或氧原子取代以获得羰基或醚官能团。

[0034] 在某些实施方案中, 二氧化硅源可以由下式表示: $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$, 其中, R 独立地表示氢原子、氟原子或一价有机基团; R^1 独立地表示一价有机基团; a 为 1-2 的整数。由

$R_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ 表示的化合物的具体实例包括：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、乙基三仲丁氧基硅烷、乙基三叔丁氧基硅烷、乙基三苯氧基硅烷、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、叔丁基三叔丁氧基硅烷、叔丁基三苯氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三正丙氧基硅烷、异丁基三异丙氧基硅烷、异丁基三正丁氧基硅烷、异丁基三仲丁氧基硅烷、异丁基三叔丁氧基硅烷、异丁基三苯氧基硅烷、正戊基三甲氧基硅烷、正戊基三乙氧基硅烷、正戊基三正丙氧基硅烷、正戊基三异丙氧基硅烷、正戊基三正丁氧基硅烷、正戊基三仲丁氧基硅烷、正戊基三叔丁氧基硅烷、正戊基三苯氧基硅烷、仲戊基三甲氧基硅烷、仲戊基三乙氧基硅烷、仲戊基三正丙氧基硅烷、仲戊基三异丙氧基硅烷、仲戊基三正丁氧基硅烷、仲戊基三仲丁氧基硅烷、仲戊基三叔丁氧基硅烷、仲戊基三苯氧基硅烷、叔戊基三甲氧基硅烷、叔戊基三乙氧基硅烷、叔戊基三正丙氧基硅烷、叔戊基三异丙氧基硅烷、叔戊基三正丁氧基硅烷、叔戊基三仲丁氧基硅烷、叔戊基三叔丁氧基硅烷、叔戊基三苯氧基硅烷、异戊基三甲氧基硅烷、异戊基三乙氧基硅烷、异戊基三正丙氧基硅烷、异戊基三异丙氧基硅烷、异戊基三正丁氧基硅烷、异戊基三仲丁氧基硅烷、异戊基三叔丁氧基硅烷、异戊基三苯氧基硅烷、新戊基三甲氧基硅烷、新戊基三乙氧基硅烷、新戊基三正丙氧基硅烷、新戊基三异丙氧基硅烷、新戊基三正丁氧基硅烷、新戊基三仲丁氧基硅烷、新戊基三叔丁氧基硅烷、新戊基三苯氧基硅烷、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、苯基三异丙氧基硅烷、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、苯基三苯氧基硅烷、 δ -三氟丙基三甲氧基硅烷、 δ -三氟丙基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二正丙氧基硅烷、二甲基二异丙氧基硅烷、二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、甲基新戊基二甲氧基硅烷、甲基新戊基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、乙基二甲氧基硅烷、正丙基二甲氧基硅烷、异丙基二甲氧基硅烷、正丁基二甲氧基硅烷、仲丁基二甲氧基硅烷、叔丁基二甲氧基硅烷、异丁基二甲氧基硅烷、正戊基二甲氧基硅烷、仲戊基二甲氧基硅烷、叔戊基二甲氧基硅烷、异戊基二甲氧基硅烷、新戊基二甲氧基硅烷、新己基二甲氧基硅烷、环己基二甲氧基硅烷、苯基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、乙基二乙氧基硅烷、正丙基二乙氧基硅烷、异丙基二乙氧基硅烷、正丁基二乙氧基硅烷、仲丁基二乙氧基硅烷、叔丁基二乙氧基硅烷、异丁基二乙氧基硅烷、正戊基二乙氧基硅烷、仲戊基二乙氧基硅烷、叔戊基二乙氧基硅烷、异戊基二乙氧基硅烷、新戊基二乙氧基硅烷、新己基二乙氧基硅烷、环己基二乙氧基硅烷、苯基二乙氧基硅烷、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、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷。在上述化合物中,优选的化合物是甲基三甲氧基硅烷、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、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和二乙基二乙氧基硅烷。

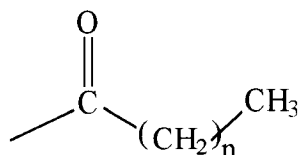
[0035] 二氧化硅源可以是式 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ 所示的化合物,其中, R^2 独立地表示一价有机基团。由 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ 表示的化合物的具体实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四仲丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷和四苯氧基硅烷。以上中优选的化合物是四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷或四苯氧基硅烷。

[0036] 二氧化硅源可以是式 $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-(\text{R}^7)-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ 所示的化合物,其中, R^3 和 R^6 独立地是氢原子、氟原子或一价有机基团; R^4 和 R^5 独立地是一价有机基团; b 和 c 可以相同或不同并且各自是 0-2 的数; R^7 是氧原子、亚苯基、联苯基、萘基或由 $-(\text{CH}_2)_n-$ 表示的基团,其中 n 是 1-6 的整数;或者它们的组合。其中 R_7 是氧原子的这些化合物的具体实例包括: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。其中,优选的化合物是六甲氧基二硅氧烷、六乙氧基二硅氧烷、六苯氧基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-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-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。其中 R^7 是 $-(CH_2)_n-$ 所示基团的这些化合物的具体实例包括:二(三甲氧基甲硅烷基)甲烷、二(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、二(三苯氧基甲硅烷基)甲烷、二(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲烷、二(二乙氧基甲基甲硅烷基)甲烷、二(二甲氧基苯基甲硅烷基)甲烷、二(二乙氧基苯基甲硅烷基)甲烷、二(甲氧基二甲基甲硅烷基)甲烷、二(乙氧基二甲基甲硅烷基)甲烷、二(甲氧基二苯基甲硅烷基)甲烷、二(乙氧基二苯基甲硅烷基)甲烷、1,2-二(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(三苯氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(二甲氧基甲基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(二乙氧基甲基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(二甲氧基苯基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(二乙氧基苯基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(甲氧基二甲基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(乙氧基二甲基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(甲氧基二苯基甲硅烷基)乙烷、1,2-二(乙氧基二苯基甲硅烷基)乙烷、1,3-二(三甲氧基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(三乙氧基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(三苯氧基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(二乙氧基甲基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(二甲氧基苯基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(二乙氧基苯基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(甲氧基二甲基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(乙氧基二甲基甲硅烷基)丙烷、1,3-二(甲氧基二苯基甲硅烷基)丙烷、和1,3-二(乙氧基二苯基甲硅烷基)丙烷。其中,优选的化合物是二(三甲氧基甲硅烷基)甲烷、二(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、二(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲烷、二(二乙氧基甲基甲硅烷基)甲烷、二(二甲氧基苯基甲硅烷基)甲烷、二(二乙氧基苯基甲硅烷基)甲烷、二(甲氧基二甲基甲硅烷基)甲烷、二(乙氧基二甲基甲硅烷基)甲烷、二(甲氧基二苯基甲硅烷基)甲烷和二(乙氧基二苯基甲硅烷基)甲烷。

[0037] 在本发明的某些实施方案中,式 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 的 R^1 ;式 $Si(OR^2)_4$ 的 R^2 ;式 $R_b^3(R^4O)_{3-b}Si-(R_7)-Si(OR^5)_{3-c}R_c^6$ 的 R^4 和/或 R^5 各自独立地是下式的一价有机基团:

[0038]



[0039] 其中, n 是0-4的整数。这些化合物的具体实例包括:四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、正丙基三乙酰氧基硅烷、异丙基三乙酰氧基硅烷、正丁基三乙酰氧基硅烷、仲丁基三乙酰氧基硅烷、叔丁基三乙酰氧基硅烷、异丁基三乙酰氧基硅烷、正戊基三乙酰氧基硅烷、仲戊基三乙酰氧基硅烷、叔戊基三乙酰氧基硅烷、异戊基三乙酰氧基硅烷、新戊基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二乙基二乙酰氧基硅烷、二正丙基二乙酰氧基硅烷、二异丙基二乙酰氧基硅烷、二正丁基二乙酰

氧基硅烷、二仲丁基二乙酰氧基硅烷、二叔丁基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、三乙酰氧基硅烷。在这些化合物中,四乙酰氧基硅烷和甲基三乙酰氧基硅烷是优选的。

[0040] 至少一种二氧化硅源的其它实例可以包括氟化硅烷或氟化硅氧烷,如在美国专利 6, 258, 407 中所提供的那些。

[0041] 至少一种二氧化硅源的另一个实例包括在消去时产生 Si-H 键的那些化合物。

[0042] 至少一种二氧化硅源的其它实例可以在非水解化学方法中发现,例如在参考文献 Hay 等人,“Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process”, Chem. Mater., 13, 3396-3403 (2001) 或 Hay 等人,“A Versatile Route to Organically-Modified Silicas and Porous Silicas via the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process”, J. Mater. Chem., 10, 1811-1818 (2000) 中所描述的。

[0043] 二氧化硅源的其它实例包括倍半硅氧烷如氢倍半硅氧烷 (HSQ、 $\text{HSiO}_{1.5}$) 和甲基倍半硅氧烷 (MSQ, $\text{RSiO}_{1.5}$, 其中 R 是甲基)。

[0044] 在某些实施方案中,至少一种二氧化硅源可以优选具有键合到 Si 原子上的至少一种羧酸酯。这些二氧化硅源的实例包括四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷和苯基三乙酰氧基硅烷。除了其中二氧化硅源具有至少一个连有羧酸酯基团的 Si 原子的至少一种二氧化硅源以外,所述组合物还可以包含非必须含有连接到 Si 原子上的羧酸酯的其它二氧化硅源。

[0045] 在一些实施方案中,在组合物中使用亲水和疏水二氧化硅源的组合。此处所用的术语“亲水”是指其中硅原子可以通过至少四个键交联的化合物。在这些实施方案中,疏水二氧化硅源与二氧化硅源总量之比大于约 0.2 摩尔比,或为 0.2-0.8 摩尔比。亲水源的一些实例包括具有烷氧基官能团的烷氧基硅烷,并且至少可以部分交联,即 Si 原子与四个甲氧基、乙氧基、丙氧基、乙酰氧基等基团交联,或者在 Si 原子之间有碳或氧键并且在 Si 原子上的所有其它官能团是烷氧基的材料。如果 Si 原子不完全交联,残余的 Si-OH 基可能作为吸水端基存在。术语“疏水”是指化合物中至少一个烷氧基官能团被端部 Si-C 或 Si-F 键取代,即 Si-甲基、Si-乙基、Si-苯基、Si-环己基等,其在水解后不能产生羟基。在这些源中,如果端基保持不变,即使由于 Si-OH 基团的水解和缩合而完全交联,硅也可以以小于四个桥来交联。在某些实施方案中,疏水二氧化硅源含有连接到硅上的甲基。

[0046] 至少一种二氧化硅源可以以水解和缩合产物形式加入到所述组合物中。通过向溶剂中加入水和任选的催化剂,及一次性、间歇或连续加入二氧化硅源,实施水解和缩合反应温度范围一般为 $-30-100^{\circ}\text{C}$, 或 $20-100^{\circ}\text{C}$, 使得二氧化硅源发生水解和缩合反应。当接触水和任选的催化剂时,至少一种二氧化硅源的至少一部分水解并缩合。水解和缩合反应的副产物是生成的低沸点溶剂。此处所用术语“低沸点溶剂”是指在 90°C 以下温度沸腾的不同于水的溶剂。

[0047] 二氧化硅源的水解和缩合可以在成膜过程中的任何时候发生,即在加入到组合物中之前、在加入到组合物中之后、在沉积之前和 / 或固化过程中等等。例如,使至少一种二氧化硅源与溶剂、水和表面活性剂在第一个容器中组合,任选的离子添加剂和任选的催化剂在第二个容器中组合,并且逐渐把第二个容器的内容物加入到第一个容器中并混合。可以预想到加入组合物的各种不同加入顺序都可以使用。

[0048] 该组合物可以包含羧化物。在这些实施方案中,加入到组合物中的羧化物可以选

自羧酸、羧酸根阴离子、羧酸酯或其组合。羧酸的实例包括甲酸、乙酸、丙酸、马来酸、草酸、乙醇酸、乙醛酸或它们的混合物。羧酸酯化合物的实例包括乙酸乙酯、乙酸酐和乙氧基化的脂肪酸。羧化物可以作为单独的成分加入,当该组合物内的化学试剂离解时在组合物内形成;和/或是至少一种二氧化硅源的一部分,其中至少一种羧酸酯键合到Si原子上,例如四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷等。羧酸酯可以在水和/或催化剂存在下反应以产生羧酸。在某些情况下,羧化物可以在组合物内作为催化剂用于所述至少一种二氧化硅源水解和缩合。

[0049] 在加入催化剂的实施方案中,催化剂包括可以在水的存在下催化二氧化硅源的取代基水解和/或两种二氧化硅源缩合形成Si-O-Si桥的任何有机或无机酸或碱。该催化剂可以是有机碱,例如但不限于季铵盐和氢氧化物,如铵或四甲基铵,胺如伯、仲和叔胺,以及胺的氧化物。该催化剂也可以是酸,例如但不限于硝酸、马来酸、草酸、乙酸、甲酸、乙醇酸、乙醛酸或它们的混合物。在某些实施方案中,该催化剂包括不含卤素的酸,如硝酸。

[0050] 本发明所公开的成膜组合物和方法包括它们的溶剂或混合物。此处所用的术语“溶剂”是指提供以下至少一种的任何液体或超临界流体:对试剂的溶解性、能够调节薄膜厚度的数量、为后续步骤如光刻提供足够的光学透明度和/或可以在固化过程中基本排出。适用于成膜组合物的至少一种典型溶剂可以是醇溶剂、酮溶剂、酰胺溶剂或酯溶剂。该溶剂也可以具有羟基、羰基和/或酯官能团。在某些实施方案中,溶剂具有一个或更多的羟基或酯官能团,例如溶剂包含下式:HO-CHR⁸-CHR⁹-CH₂-CHR¹⁰R¹¹,其中R⁸, R⁹, R¹⁰和R¹¹独立地为1-4个碳原子的烷基基团或氢原子;和R¹²-CO-R¹³,其中R¹²是具有3-6个碳原子的烷基, R¹³是具有1-3个碳原子的烷基;以及它们的混合物。更典型的溶剂包括具有4-6个碳原子的醇异构体、具有4-8个碳原子的酮异构体、烷基含4-6个碳原子的直链或支链烷基乙酸酯、乙二醇醚或丙二醇醚、或乙二醇醚或丙二醇醚的乙酸酯。其它可以使用的溶剂包括1-戊醇、2-戊醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、1-丙氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-庚酮、4-庚酮、1-叔-丁氧基-2-乙氧基乙烷、2-甲氧基乙基乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸戊酯、1-叔-丁氧基-2-丙醇、2,3-二甲基-3-戊醇、1-甲氧基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、1-叔-丁氧基-2-甲氧基乙烷、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-戊醇、1,2-二乙氧基乙烷、1-丁醇、3-甲基-2-丁醇或5-甲基-2-己醇。更加典型的溶剂包括乳酸酯、丙酮酸酯和二元醇。以上列举的溶剂可以单独使用或者两种或多种溶剂组合使用。

[0051] 适合于本发明所描述的成膜组合物的溶剂可以包括例如表现出对试剂的溶解性、影响组合物粘度和/或影响组合物沉积在基底上时的表面张力的任何溶剂。表I提供了典型溶剂以及与它们相关的各种性质的列表。如果不是全部的话,这些性质中的某些性能对于调节以确保如组合物均匀、分配体积最小、薄膜覆盖全部的基底、薄膜中无缺陷和/或薄膜粘附基底或设备中存在的其它薄膜可能是重要的。

[0052] 表I:典型溶剂

[0053]

溶剂	分子量	沸点 (°C)	闪点 (°F)	表面张力 (达因/厘米)	粘度 (厘泊)	密度 (g/cc)	总溶解度参数 ($(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$)
4-甲基-1-戊醇	102.18	163	125	22.6	4.1	0.821	19.3
2-丙氧基乙醇	104.15	151	120	27.3	2.7	0.913	20.8
1-丙氧基-2-丙醇 (PGPE)	118.18	150	119	25.4	2.4	0.885	19.9
5-甲基-2-己醇	116.2	149	115	25.1	5.9	0.819	20.2
2-甲基-1-戊醇	102.18	148	123	24.9	55	0.824	20.8
丙二醇甲醚乙酯	132.16	145	110	289	1.1	0.968	18.4
1-戊醇	88.15	137	120	25.6	3.6	0.811	21.6

[0054] 溶剂的沸点可能与挥发速率有关。例如,在 200 和 300mm 的晶片基底上,溶剂的挥发速率应该被严格控制。就此而论,如果沸点太高,溶剂挥发慢并且薄膜不会完全干燥,反之如果沸点太低,产物薄膜上就会有高的条纹密度。对于在开放式或半封闭式旋转碗状体中实施的旋压沉积的实施,成膜组合物中的溶剂在温度范围为约 90—约 170°C 或约

120—约 170℃时沸腾。

[0055] 在某些实施方案中,溶剂的表面张力和粘度对于提供没有边缘效应如后拉、压出凸缘的连续薄膜,以及确保液体在旋压过程中的分配和初始水平期间平稳地流过晶片可能是重要的。在这些实施方案中,组合物的粘度可能显示出 Newtonian 行为,即在剪切条件下基本不显示变厚或变薄以致薄膜在基底上铺展得不均匀。为了旋涂无光学缺陷的均匀薄膜,表面张力和粘度的结合是很重要的。在这些实施方案中,通过白金板法(威廉米悬片法)测定的至少一种溶剂的表面张力范围为 20-50 达因/厘米。此外,通过平行板法(Parallel plate method)测定的至少一种溶剂的粘度范围为 0.5-7 厘泊。

[0056] 在其它实施方案中,至少一种溶剂的总溶解度参数对于提供一种没有可见沉淀和/或相分离的成膜组合物可能是重要的。溶剂的总溶解度参数可以通过下面的等式描述: $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ 其中 δ_d^2 是与分散力有关的要素, δ_p^2 是与极性有关的要素,以及 δ_h^2 是与氢键力有关的要素。在这些实施方案中,总溶解度参数范围为 15-25 (J/m³)^{1/2}。该总的溶解度参数可以说明由硅酸盐水解和缩合、增长的有机硅酸盐聚合物和/或组合物中含有的气孔源产生的水和低沸点溶剂的溶解度。如果溶剂不能够溶解成膜组合物中的所有这些组分,则会出现沉淀或相分离,并且这样形成的薄膜可能含有条纹、孔和颗粒。

[0057] 在某些实施方案中,能够提供至少一种下列好处的溶剂是优选的:避免毛孔的膨胀,这可能潜在地导致不良的阻挡层及 IC 堆(IC stack)中其它薄膜的覆盖性能;在厚度和组成方面,产生均匀的薄膜;帮助湿润基底或其它薄膜,其不会不利地影响薄膜与集成电路中使用的其它薄膜的粘合,例如二氧化硅、掺杂了碳的二氧化硅、金刚砂、碳化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化钽、氮化钽、氮氧化钽、氧化钛、氮化钛、氮氧化钛、铝和铜;和/或避免引入能够中和光致抗蚀剂中酸部分的杂质或官能团,这样会降低它们的活性,也就是使光致抗蚀剂中毒。

[0058] 在某些实施方案中,组合物可以进一步包含至少一种气孔源。此处所用的“气孔源”是用来在所得的薄膜中产生孔隙体积的试剂。用于此的合适的气孔源包括不稳定的有机基团、溶剂、可分解的聚合物、表面活性剂、枝状体(dendrimer)、高度支化的聚合物、聚氧化烯化合物、有机大分子或它们的组合。

[0059] 在本发明的某些实施方案中,气孔源可以包括不稳定的有机基团。当一些不稳定的有机基团存在于组合物中时,这些不稳定的有机基团可以包含足够的氧以便在固化步骤期间转变为气态产物。含有不稳定有机基团的化合物的一些实例包括在美国专利 6,171,945 中公开的化合物,该专利整体并入本文作为参考。

[0060] 在本发明的一些实施方案中,至少一种气孔源可以是一种高沸点溶剂。在这方面,该溶剂一般存在于基质材料的至少一部分发生交联的过程中。典型的用来帮助气孔形成的溶剂具有相对较高的沸点,即高于 170℃或高于 200℃。适合在本发明组合物中用作气孔源的溶剂包括例如在美国专利 6,231,989 中提供的那些溶剂。

[0061] 在某些实施方案中,至少一种气孔源可以是小分子,例如在参考文献 Zheng, et al. "Synthesis of Mesoporous Silica Materials with Hydroxyacetic Acid Derivatives as Templates via a Sol-Gel Process", J. Inorg. Organomet. Polymers, 10, 103-113 (2000) 中所述的那些或季铵盐,例如硝酸四丁铵。

[0062] 至少一种气孔源也可以是可分解的聚合物。可分解的聚合物可以是可辐射分解

的,或者更优选的是可热分解的。除非有相反的确切表述,此处所用的术语“聚合物”也包括术语低聚物和 / 或共聚物。可辐射分解的聚合物是在暴露于例如紫外线、X-射线、电子束等辐射时分解的聚合物。可热分解的聚合物在接近二氧化硅源材料缩合温度的温度下进行热分解并且在至少一部分发生交联的过程中存在。这样的聚合物是可以培育玻璃固化反应的模板、可以控制和确定气孔尺寸,和 / 或可以在加工过程的适当时间分解并从基质中扩散出来的那些聚合物。这些聚合物的实例包括但不限于,嵌段共聚物,即二嵌段、三嵌段和多嵌段共聚物;星形嵌段共聚物;放射状二嵌段共聚物;接枝二嵌段共聚物;共接枝共聚物;枝形接枝共聚物;递变嵌段共聚物;和这些构造的组合。可分解聚合物的其它实例见于美国专利 6,204,202 中,该专利整体并入本文作为参考。

[0063] 至少一种气孔源可以是高度支化或枝状聚合的聚合物。高度支化和枝状聚合的聚合物通常具有低的溶液和熔体粘度,由于表面官能团而具有高化学反应性,并且即使在较高分子量也有提高的溶解度。合适的可分解高度支化聚合物和枝状聚合物的一些非限制性实例提供在“Comprehensive Polymer Science”,2nd Supplement, Aggarwal, pp. 71-132(1996) 中,其整体并入本文作为参考。

[0064] 成膜组合物中的至少一种气孔源也可以是聚氧化烯化合物,如聚氧化烯非离子表面活性剂、聚氧化烯聚合物、聚氧化烯共聚物、聚氧化烯低聚物或它们的组合。其一个实例是包含 C₂-C₆ 烷基部分的聚氧化亚烷基,如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和它们的共聚物。

[0065] 至少一种气孔源还可以包含表面活性剂。对于通过加入表面活性剂引入气孔的二氧化硅基薄膜,所述表面活性剂随后被排出,改变表面活性剂的量可以改变气孔率。典型的表面活性剂表现出两亲性质,意味着它们同时是亲水和疏水的。两亲表面活性剂具有对水有强亲合性的亲水头基(一个或多个)和长的疏水尾部,该疏水尾部是亲有机物并且排斥水的。表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子或两性的。表面活性剂的进一步分类包括硅氧烷表面活性剂、聚(氧化烯)表面活性剂和氟化学品表面活性剂。但是,对于 IC 用途的介电层的形成,非离子表面活性剂一般是优选的。用在组合物中的合适的表面活性剂包括但不限于辛基和壬基酚乙氧基化物如 TRITON[®] X-114、X-102、X-45、X-15;醇的乙氧基化物如 BRIJ[®] 56(C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH)(ICI)、BRIJ[®] 58(C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀OH)(ICI)和炔属二醇如 SURFYNOLS[®] 465 和 485(AirProducts and Chemicals, Inc.)。其它表面活性剂包括聚合化合物如三嵌段 EO-PO-EO 共聚物 PLURONIC[®] L121、L123、L31、L81、L101 和 P123(BASF, Inc.)。更进一步的典型表面活性剂包括醇(伯和仲)的乙氧基化物、胺的乙氧基化物、葡糖苷、葡糖酰胺(glucamide)、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)或在 Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N. J. 出版印刷的参考文献 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 2000 年北美版中提供的其它表面活性剂。

[0066] 如前所述,优选的是所述组合物具有低于 1ppm 的金属含量。为了保证组合物具有低于 1ppm 的金属含量,优选的是每种化学试剂具有低于 1ppm 的金属含量。虽然可以使用市售未提纯的表面活性剂,但是最终的薄膜具有远高于可接受水平的杂质含量,因此表面活性剂应该提纯。这些未提纯的表面活性剂通常可以具有约 100-1000ppm 的碱金属离子浓度。某些溶剂还可能具有远高于可接受水平的金属杂质含量。化学试剂提纯的目的是把碱金属离子杂质含量降低到小于 50ppb。

[0067] 除了上述成分以外,成膜组合物可以进一步包含离子添加剂。例如如果金属杂质

含量为约 500ppm 或更小,则可以将离子添加剂加入到组合物中。通常,离子添加剂是选自通式组成为 $[(NR_4)]^+_n A^{n-}$ 的阳离子添加剂,其中 R 是氢原子或含有 1-24 个碳原子的一价有机基团或氢原子和 / 或一价有机基团的混合物,包括四甲基铵和十六烷基三甲基铵在内,并且 A^{n-} 是阴离子, n 是阴离子的价态。优选地, A^{n-} 可以选自甲酸根、硝酸根、草酸根、乙酸根、磷酸根、碳酸根和氢氧根及其组合。把在酸性介质中的四甲基铵盐或更一般性的四烷基铵盐或四有机基铵盐或有机胺加入到表面活性剂模板化的多孔氧化物前驱体配方中,以提高离子含量,取代在气孔源提纯过程中除去的碱金属离子杂质(钠和钾)。加入到组合物中的离子添加剂的量为 0.1-5000ppm,优选为 0.1-1000ppm,更优选为 0.1-250ppm。

[0068] 另外,离子添加剂可以是在酸性前驱体组合物中形成离子铵型盐的胺或氧化胺添加剂。合适的胺添加剂选自:三亚乙基二胺(TEDA);二乙醇胺(DELA);三乙醇胺(TELA);氨丙基二乙醇胺(APDEA);双(对氨基环己基)甲烷(PACM);奎宁环(QUIN);3-奎宁环醇;三甲胺(TMA);四甲基亚乙基二胺(TMEDA);四甲基-1,3-丙二胺(TMPDA);氧化三甲胺(TMAO);PC-9, N, N, N'-三(N', N'-二甲基-3-氨丙基)胺;PC-77, 3, 3'-双(二甲基氨基)-N-甲基二丙胺;CB, 氢氧化胆碱;DMAP, 4-二甲基氨基吡啶;DPA, 二苯基胺;或 TEPA, 四亚乙基戊胺。

[0069] 在某些实施方案中,组合物可以含有一种或多种流动添加剂,与不含流动添加剂的组合物相比,其可以改变组合物的表面张力、粘度和 / 或溶液润滑性能。此处所用的“流动添加剂”指除二氧化硅源、溶剂、水、气孔源、催化剂或离子添加剂之外成膜组合物的一种组分,如果与不含流动添加剂的类似组合物的表面张力相比它可以改变组合物的表面张力。在这些实施方案中,流动添加剂可以用于,例如,防止许多缺陷如非最佳的基底润湿、凹陷形成、贝纳尔旋流“窝”形成、溢流、非最佳流动和 / 或气流敏感度。许多这样的缺陷的产生是由于表面张力差异、基底表面粗糙度、薄膜厚度、应用后的流变性能(凝胶化过程中粘度和表面张力的改变)、溶剂挥发速度、温度梯度和浓度梯度。当组合物中具有两种或多种可以在成膜过程中导致不稳定的溶剂时,所述缺陷就会被引入或扩展。组合物中的流动添加剂通常不会很快挥发,即流动添加剂应当存在于旋压过程的分配、铺展、水平化和干燥部分,在低温分解,和 / 或不会留下碳质残渣。少量这些流动添加剂的使用可以稍微减小配方的表面张力以得到更好的基底润湿,可以减少在分配过程中源于过喷涂而陷穴,和 / 或可以降低薄膜对外部影响的敏感度,例如灰尘、湿气或交联或固化时的薄膜自身。典型的流动添加剂可以包括但不限于,具有氟化基团如全氟烷基的化合物;硅树脂和聚二甲基硅氧烷,如聚醚改性的聚二甲基硅氧烷;市售的流动添加剂,如 BYKCHEMIE™307, 331 和 333;硅树脂;聚丙烯酸酯;和石蜡蒸馏物。在某些实施例中如含 YKCHEMIE™307 添加剂时,流动添加剂的加入可以导致表面张力 0.001-50% 的减小,或 0.001-20%,或 0.001-15% 的减小。

[0070] 在某些实施方案中,提供了一种用于改进组合物在周围环境中储存稳定性的方法。当组合物加工成薄膜时,希望它能显示出高度再现性、特别是厚度、结构和介电常数。配方的储存稳定性作为周围环境条件下储存时间的函数,可以受到薄膜性能的影响,即介电常数、薄膜厚度和模量。与薄膜外观上无任何变化也即条纹、孔或反浸润的初始值相比,稳定性与少于 3% 或少于 1.5% 的厚度改变有关,与少于 2% 或少于 1% 的介电常数变化有关。在一个实施方案中,包括至少一种二氧化硅源、溶剂、至少一种气孔源、催化剂和任选的流动添加剂的成膜组合物的储存稳定性,能够通过使用一种酸催化剂在 30-100°C 的温度范

围内预水解至少一种二氧化硅源而改进。如前所述,二氧化硅源水解和缩合的副产物是低沸点溶剂。硅酸盐一旦部分聚合,低沸点溶剂副产物,另外加入的低沸点溶剂和/或水被除去以达到一种能够提供浓缩的组合物的水平。在某些实施方案中,总摩尔数约 20—约 75% 的低沸点溶剂及总摩尔数 20—80% 的水从初始组合物中除去以提供浓缩的组合物。此浓缩的组合物导致组合物环境储存稳定性提高 10 天或更长。低沸点溶剂和/或水可以通过例如真空蒸馏、使用旋转蒸发器进行的闪蒸或其它方法除去。在其它的实施方案中,水和低沸点溶剂可以通过在 25—100℃ 温度范围内在真空下加热除去。一旦水和低沸点溶剂从组合物中除去,可以加入如本发明所公开的在高于 90℃ 的温度沸腾的溶剂至浓缩的组合物中以控制厚度及全部的组合物性能。

[0071] 在某些实施方案中,成膜组合物中已水解和缩合的硅酸盐物质的回转半径范围为 5nm 或更低或为 3nm 或更低,其通过低质量凝胶渗透色谱法结合在线的差示粘度检测测量。当已水解和缩合的硅酸盐的回转半径为 5nm 或更低以及水和低沸点溶剂被除去时,组合物能够在环境条件下储存更长的时间。前述组合物能够生产具有优秀的均匀性、介电常数、模量和在 IC 堆和硅基底中对薄膜的粘附力的薄膜。

[0072] 在通过旋压法形成薄膜的实施方案中,组合物特别包括至少一种二氧化硅源、和溶剂。组合物进一步包括至少一种气孔源、任选的催化剂、任选的离子添加剂和水。在某些实施方案中,组合物进一步含有流动添加剂。简而言之,将组合物分配至基底上并且蒸发掉溶剂和水可以形成薄膜。气孔源、剩余溶剂和水通常通过在一个或多个温度下固化被涂覆的基底并持续足以生产低介电薄膜的时间而除去。

[0073] 可以将组合物沉积在基底上以形成涂覆的基底。在某些实施方案中通过旋压沉积法沉积组合物,其使用开放式或半封闭式的旋转碗状体。如前所述,当溶剂的饱和程度与基底上方大气的水份含量已经通过周围环境,通常是 45% 相对湿度和环境温度来规定时,组合物中溶剂的性能、蒸发速率、沸点、表面张力和粘度对于制备高度均匀的无缺陷薄膜很重要。在某些实施方案中,成膜组合物含有一种或多种溶剂,该溶剂在 90—170℃ 或 120—170℃ 温度范围内沸腾,表面张力范围为 20—50 达因/厘米,粘度范围为 0.5—7cP,并且总溶解度参数范围为 $15-25(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。组合物可以进一步含有催化剂、至少一种气孔源、离子添加剂和/或流动添加剂。

[0074] 为了减少分配在基底上的物质的含量,含有二氧化硅源、溶剂和任选的流动添加剂的成膜组合物的性能应该足以完全覆盖整个表面积而不会在晶片边缘上引入任何缺陷,例如破裂、分层、剥落和/或薄膜收缩。沉积是通过使用液体基组合物的连续流操作的。成膜组合物分配量的减少对于控制工具所有权费用、减少浪费、缩小需要使用碗状体清洗溶剂从碗状体中除去的物质的含量是很重要的。重要的溶剂性能包括在 90—170℃ 的温度范围内沸腾,表面张力范围为 20—50 达因/厘米,粘度范围为 0.5—7cP,且总溶解度参数范围为 $15-25(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。在剪切可以帮助减少成膜组合物的分配量时,组合物具有 Newtonian 行为。组合物可以进一步含有催化剂、气孔源和离子添加剂。减少制备均匀薄膜的成膜组合物用量的其它方式包括挤出和喷射沉积技术。

[0075] 加热或固化涂覆的基底可以形成介电薄膜。具体温度和时间将根据组合物内的成分、基底和希望的孔隙体积而变化。在某些实施方案中,固化步骤在两个或更多个温度下进行,而不是控制升温或保温。第一温度通常低于 300℃,可以从组合物中除去水和/或溶剂

并进一步进行交联反应。第二温度可以除去气孔源并基本,但非必须完全,交联所述材料。在本发明的一些优选的实施方案中,把涂覆的基底加热到约 250-450°C 的温度范围内的一个或多个温度,更优选约 400°C 或更低。加热或固化步骤进行约 30 分钟或更短,或约 15 分钟或更短,或约 6 分钟或更短的时间。二氧化硅源可以进一步包含来自加工过程的残余部分,如在形成多孔材料后没有除去的有机物。

[0076] 固化步骤优选通过热方法进行,如电热板、烘箱、炉子等。对于热方法,涂覆基底的固化可以在可控的条件下进行,如使用氮气、惰性气体、空气或其它 N_2/O_2 组合物 (0-21% O_2) 的大气压下,真空或具有可控氧浓度的减压下。另外,固化步骤可以通过电子束、臭氧、等离子体、X-射线、紫外线辐射或其它方法进行。固化条件如时间、温度和气氛可以根据所选择的方法而变化。在优选的实施方案中,固化步骤是在真空下或者在具有 10% 或更低氧浓度的减压下,通过在空气、氮气或惰性气氛中的热方法进行。

[0077] 此处所述的材料和薄膜可以进一步经过后固化的步骤,如后固化的电子束、紫外线、X-射线或其它处理。与诸如美国专利 No. 6, 239, 017 中所述的那些的化学后处理不同,这些处理例如可以提高材料的力学一致性或通过减少羟基来降低介电常数,减少羟基转而又减少可能吸收水的位置。

[0078] 此处所述的材料和薄膜可以是中孔性的。此处所用的术语“中孔性的”描述在约 10 Å 至约 500 Å, 或约 10 Å 至约 100 Å, 或约 10 Å 至约 50 Å 范围内的孔隙尺寸。优选的是所述薄膜具有窄尺寸范围的孔隙并且这些孔隙均匀分布在整个薄膜中。本发明的薄膜优选具有约 10% - 约 90% 的孔隙率。薄膜的孔可以是闭口的或开口的细孔。

[0079] 在本发明的某些实施方案中,薄膜的衍射图谱在大于 10 埃的 d-间距处没有出现衍射峰。薄膜的衍射图谱可以用许多方法获得,例如但不限于中子、X-射线、小角、切线入射和反射率分析技术。例如,可以使用常规的衍射仪如使用 $CuK\alpha$ 辐射的 Siemens D5000 $\theta - \theta$ 衍射仪在样品薄膜上收集常规的 X-射线衍射数据。样品薄膜也可以通过使用例如具有来自旋转阳极 X-射线管的 Cu 辐射的 Rigaku ATX-G 高分辨率衍射系统的 X-射线反射率 (XRR) 数据进行分析。样品薄膜也可以通过小角中子散射 (SANS) 进行分析,例如使用诸如在 NIST Center for Neutron Research 的 30 米 NG7 SANS 仪器的系统进行分析。在另外的一些实施方案中,薄膜的衍射图谱在大于 10 埃的 d-间距处不显示衍射峰。

[0080] 此处所述的材料表现了使该材料在成形成薄膜时抵抗开裂并使其能够化学 / 机械平面化的机械性能。此外,薄膜表现出低收缩率。薄膜通常具有 0.05—约 2 微米的厚度。薄膜可以表现出约 0.5—约 10GPa 且通常为 1.2-6GPa 的弹性模量;约 0.1—约 2.0GPa 且通常为约 0.4—约 1.2GPa 的硬度值,以及在 633nm 为 1.1-1.5 的折射率。介电常数为约 3.7 或更小。

[0081] 如前所述,此处描述的薄膜和材料适合于用作电子器件。薄膜提供了优异的绝缘性能和相对高的弹性模量。该薄膜还提供有益的均匀性、介电常数稳定性、抗开裂性、与下面的基底和 / 或其它薄膜的粘附力、可控的孔隙尺寸和 / 或纳米孔隙尺寸、以及表面硬度。通常作为百分比标准偏差的被测量基底的薄膜均匀性在此处定义为标准偏差除平均薄膜厚度再乘以 100%。在某些实施方案中薄膜均匀性是 5% 或更低,或 2% 或更低,其中百分数表示 % 标准偏差。本发明的薄膜的合适用途包括用于半导体器件如大规模集成电路 (LSI)、系统 LSI s、动态随机存取内存 (DRAM)、静态动态随机存取内存 (SDRAM)、RDRAMs 和 D-RDRAMs

的层间绝缘膜,保护膜如用于半导体器件的表面涂层膜,用于多层印刷电路板的层间绝缘膜,以及用于液晶显示器件的保护或绝缘膜。其它用途包括光子学、纳米级机械或纳米级电器件、气体分离、液体分离或化学传感器。

[0082] 实施例

[0083] 在以下实施例中,除非另外说明,样品薄膜获得性能是从旋压至低电阻(0.01 Ω cm)单晶硅晶片基底并加热到 400°C。每个薄膜的厚度、薄膜折射率和孔隙率值通过分光椭圆偏光法测定,使用由 Sentech Instruments GmbH 制造的可变角度分光椭圆偏光计 Model SE 800 并用 SpectraRay 软件计算。折射率、薄膜厚度和空气百分比值通过使用各种模型如 Bruggemann 在 400-800nm 的波长范围内模拟测量而获得,均方差约为 1 或更小。对于厚度值,在模拟厚度与通过表面光度法测量的实际薄膜厚度值之间的误差一般小于 2%。在 200 和 300mm 晶片上的均匀度使用标准 49 点晶片图在 Rudolph Model#Focus Fe IV-D 分光椭圆偏光计工具上完成。

[0084] 根据 ASTM Standard D150-98,测定每个样品薄膜的介电常数。在 1MHz 用 Solartron Model SI 1260 频率分析仪和 MSI Electronics Model Hg 401 单接触汞探针获得每个薄膜的电容-电压。电容测定和汞电极面积(A)的误差小于 1%。基底(晶片)电容(C_{si})、背景电容(C_b)和总电容(C_T)在 +20 至 -20 伏特之间测定,并且通过方程(1)计算薄膜样品电容(C_s):

$$[0085] \quad C_s = C_{si}(C_T - C_b) / [C_{si} - (C_T - C_b)] \quad \text{方程 (1)}$$

[0086] 每个薄膜的介电常数通过方程(2)计算,其中 d 是薄膜厚度,A 是汞电极面积, ϵ_0 是真空中介电常数:

$$[0087] \quad \epsilon = \frac{C_s d}{\epsilon_0 A} \quad \text{方程 (2)}$$

[0088] 薄膜的介电常数的总误差预期小于 6%。

[0089] 每个薄膜的弹性模量取自从晶片中心劈开并使用低熔融温度胶 CRYSTALBOND[®] 安装在铝质短柱上的 1×0.4cm² 样品,CRYSTALBOND[®] 由 Valley Cottage, N.Y. 的 Armco Products Inc. 制造。使用在参考文献 Oliver et al., "An improved technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments", J. Material Research, 1992, 7[6], pp. 1564-1583 (其整体引入本文作为参考)中所述的连续刚性测定("CSM")方法,在由 MTS Systems Corporation 制造的带有 ACCUTIP[™] Berkovich 钻石锥头的 NANOINDENTER[®] Dynamic Contact Module (DCM) 上进行压痕试验。对初始负荷信号叠加小的振荡,并且通过特定频率放大器分析所得的系统响应。在整个试验中使激发频率保持恒定为 75Hz (DCM) 并控制激发振幅以使所得的位移幅度保持恒定在 1nm (DCM)。

[0090] 每次压痕试验可以连续测量接触刚度 S。每个单独的压痕试验产生作为表面贯入度的连续函数的杨氏模量和硬度,使用 S 的动态测量并对于杨氏模量和硬度(对于二氧化硅,泊松比 = 0.18,对于低 κ 薄膜,泊松比 = 0.25) 建立公式。在每个样品上进行 5-10 个压痕的排列,并且连续的压痕分开约 20-25 微米的距离。考察来自每个压痕实验的结果并排除任何“非正常值”。对于每个样品的压痕试验的杨氏模量和硬度与贯入度的关系结果使用约 5nm 的离散位移范围 (discrete displacement windows) 进行平均。使用在该范围内

的数据,然后计算每个样品的平均偏差、标准偏差和置信区间。对于离散范围的其余部分,类似地计算相同的统计数据。用同样的方式获得硬度结果并进行平均。硬度和杨氏模量报告为在硬度曲线的最小值(在约 30-50nm)处的测量硬度值和在模量曲线的最小值(在约 30-50nm)处的测量模量值。薄膜的模量和硬度的误差预期小于 10%。

[0091] 使用低质量凝胶渗透色谱法(GPC)测量成膜组合物分子量分布。使用 Water Corporation Alliance2690 HPLC 及作为流动相的 35°C 下 1ml/min 流动速率的 THF 分析样品;分离前在新制 THF 中稀释样品至近似 0.2wt%。样品结果与范围为 194-70,000 道尔顿的聚苯乙烯校准曲线相关。

[0092] 使用低质量凝胶渗透色谱法外加在线的差示粘度检测测量回转半径(Rg),回转半径定义为离开分子重心均方距离的平方根。Rg 的计算基于利用普适标定概念的分子量测量法,它是在线粘度检测的直接结果。光散射测量法通常不适用于 Rg 值 <10nm 的聚合材料并且不能用于这些成膜组合物。下列条件被用来测定成膜组合物的 Rg:Low Mass GPC 体系:Water Corporation Alliance2690;差示折光计检测器:Water Model 410;差示粘度检测器:Viscotek Model T60A;溶剂:由 BHT 稳定的 THF;流速:1.0ml/min;温度:35°C;样品浓度:~1 重量百分比;校准标准物:聚合物实验室聚(苯乙烯),162-70,000 质量;内部标准物:甲苯,在流动相中为 0.1 重量%。通过使用差示粘度探测器测量 GPC 校准标准和样品的在线的本征粘度,能够使用普适标定概念计算出分子量和 Rg。

[0093] 在 Kruss Digital Tensiometer#K10ST 上使用白金板法(威廉米悬片法)测定成膜组合物的表面张力。白金板法是一种特别适合经过长时间间隔检测表面张力的通用方法。已知周长的垂直板,尤其是由铂制成的,连接到一天平上,并且当平板降至成膜液中时,使用数字张力计测出润湿力。

[0094] 使用得自 Rheometric Scientific 并由 SR5 控制的应力流变计进行粘度的测量。所有的测量均在 25°C 下进行;使用 Peltier 加热器控制温度。使用一块 40mm 的平行板固定装置。使用一次性移液管将样品加至底板上;平板间隙为 0.3mm 标称。施加剪应力以获得在对数标尺上 5 个均匀的空间点 100-1000sec⁻¹ 之间的剪切率。在每个点上使用总共 45 秒的建立时间和 15 秒的测量时间。

[0095] 薄膜的表面粗糙度是薄膜表面上条纹或其它缺陷如孔、灰尘的表征。表面粗糙度和边缘形状在 Tencor P-2 表面光度仪上测定。为了测定表面粗糙度,将晶片放在样品支架上,并且其将被扫描的面积从边缘起约为 10mm。扫描长度为 1mm 并且每 40 微米取样。扫描开始时,施加 2mg 的力至 5 微米端。

[0096] 制备组合物的一般过程

[0097] 通过向溶剂中加入一种或多种疏水和亲水二氧化硅源得到溶液来制备组合物。向硅酸酯中加入气孔源。将下列试剂,催化剂、水(如果试剂没有提供全部的水)和离子添加剂,按连续地添加顺序加至硅酸酯或在单独的容器中加至硅酸盐。如果一个单独的容器被用来混合催化剂和离子添加剂,则此溶液应加至硅酸酯溶液中以得到组合物。在催化剂和离子添加剂加入之后,搅拌此组合物不超过 5 分钟,并且在室温下陈化 1-72 小时。组合物中的每种化学试剂包含少于 1ppm 的金属杂质。此配方中所用的全部试剂使用 U. S. 公开申请 2004-0048960 中描述的方法通过填充床离子交换树脂或蒸馏纯化到少于 200ppb 的碱金属。

[0098] 实施例 1

[0099] 将 22.5g 四乙基正硅酸酯 (TEOS) 和 22.5g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 加入 100g 1-戊醇并且完全混合。将 9.67g 纯化的 Triton X-114 加入硅酸酯溶液中, 搅拌得到均匀溶液。在一个单独的瓶子中, 将 1g 2.4wt% 的氢氧化四甲铵水溶液 (TMAH) 加入至 24g 0.1M 硝酸 (HNO_3) 中。将此 HNO_3 溶液直接加入硅酸酯溶液中。搅拌整个组合物达到 ~ 30 分钟。

[0100] 在使组合物处于周围环境下 12-24 个小时后, 将组合物通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。在开放式的旋转碗状体中, 以 500rpm 旋转 7 秒, 使约 1.2 毫升 (mls) 的组合物分配在 4" 硅晶片上。在分配步骤完成时, 加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0101] 然后在 90°C 下将晶片置于空气中煅烧 90 秒, 180°C 下煅烧 90 秒, 以及在 400°C 下煅烧 180 秒得到充分固化的低介电有机硅酸盐薄膜。煅烧的薄膜介电常数为 2.07, 折射率为 1.1785, 并且薄膜厚度为 4676 Å。

[0102] 实施例 2-13

[0103] 重复实施例 1 中所使用的相同过程, 除了使用具有沸点、表面张力、粘度和溶解度参数适当结合的 100g 溶剂或 50/50 摩尔百分比混合溶剂代替 1-戊醇。实施例 2-5 和 12-13 是使用理化性能落在优选范围之外的一种或多种溶剂的对比组合物。表 II 提供了由组合物 1 至 13 制备的薄膜的性能。

[0104] 表 II

[0105]

实施例 #	溶剂	介电常数	均质	条纹	反浸润	均匀性
2(比较)	二丙二醇	n/t	是	有	有	无
3(比较)	丙二醇	n/t	否(乳液)	有	有	无
4(比较)	双丙酮醇	n/t	否(两相)	有	有	无
5(比较)	环己酮	n/t	是	有(颗粒)	无	无
12(比较)	乙醇	2.05	是	有	无	有
13(比较)	乙酸乙酯	2.06	是	有	无	有
6	丙二醇丙醚	2.06	是	无	无	有
7	2-甲基-1-戊醇	2.07	是	无	无	有
1	1-戊醇	2.07	是	无	无	有
8	丙二醇甲醚乙酸酯	1.99	是	无	无	有
9	2-甲基-1-戊醇/4-庚酮	2.13	是	无	无	有
10	2-己醇/2-甲基-1-丁醇	2.13	是	无	无	有
11	5-甲基-2-己醇/丙二醇甲醚乙酸酯	208	是	无	无	有

[0106] 周围环境下的存储稳定性

[0107] 表 III 提供了与成膜组合物 1 和 14-24 的环境保存期相关的多种参数的比较。在表 III 中,厚度稳定性定义为厚度从初始值改变 1.5%;介电常数稳定性或 κ 稳定性定义为介电常数从初始值改变 1%;并且被移除组分(例如,低沸点溶剂、溶剂和水)的%是基于浓缩的组合物中每种组分的摩尔总数用可得到的初始或未减少组合物的摩尔总数除,再乘以 100。如表 III 所描述的,典型的组合物 14,17,18,19,21 和 23 具有大于 10 天的环境存储稳定性。剩下的实施例是组合物落在预期范围之外的对比实施例。

[0108] 实施例 14

[0109] 将 97.3gTEOS,97.3gMTES,497.3g1-戊醇和 108.1g 催化剂溶液(103.7g0.1M 的 HNO_3 ,和 4.3g2.4wt% TMAH)结合在一起并直到混合均匀。在 60°C 下搅拌溶液 2 小时。在 60°C 下经过 2 小时后,使用旋转蒸发器在 60°C 下浓缩溶液,从混合物中除去~20%的挥发性组分(除去 160g 乙醇、水和戊醇)。冷却溶液至室温。向配料中加入 160g1-戊醇并搅拌直至均匀。然后向溶液中加入 69.9gTriton X-114,混合并确保组合物的均匀性。

[0110] 在室温下陈化 16-24 个小时后,用 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤组合物。使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转使 4ml 过滤后的组合物分配在 8" 硅基底上(分配时间~8 秒),然后加速至 1800rpm 旋转 25 秒以干燥薄膜。旋转样品之后,在 140°C 下煅烧薄膜 60 秒以除去残余溶剂,并且在 400°C 下煅烧 180 秒以除去气孔源。如上述加工过程的配方可以稳定 >30 天。初始薄膜厚度为 0.4587 微米,折射率为 1.1748,平均介电常数为 2.45,并且模量为 1.24Gpa。

[0111] 实施例 15

[0112] 将 109.2gTEOS,109.4gMTES,557.4gPGPE 充入一个圆底烧瓶中,充分混合制得澄清溶液。接着,向烧瓶中加入 116.4g0.1M HNO_3 和 4.9g2.4wt% 的 TMAH,并且完全混合。将烧瓶放置在旋转蒸发器上,并且旋转过程中在 60°C 下加热 2 小时。水解部分结束时,在真空下缓慢蒸馏乙醇、水和 PGPE 直至 5wt% 的初始溶液被移除。这时去除真空,并在蒸馏过程开始后使溶液在 60°C 下总共反应 2 小时。加热溶液之后,给烧瓶加上盖子并冷却至室温。45gPGPE 和 103.6gTriton X-114 被加入到硅酸酯溶液中。混合此组合物直至溶液澄清且均匀。

[0113] 在室温下陈化 16-24 个小时后,用 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤组合物。使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转使 1.2ml 过滤后的组合物分配在 4-英寸硅基底上(分配时间~7 秒),然后加速至 1800rpm 旋转 40 秒以干燥薄膜。旋转样品之后,在 90°C 下煅烧薄膜 90 秒,在 180°C 下煅烧 90 秒,以除去残余溶剂,并且在 400°C 下煅烧 180 秒以除去气孔源。

[0114] 实施例 16-20:

[0115] 使用如实施例 15 的相同过程,除了在蒸馏中被除去的初始溶液的重量百分比,典型的低沸点溶剂,水和溶剂如表 V 中所示变化。补加至组合物的溶剂重量等于在蒸馏中除去的低沸点溶剂,水和溶剂的重量。

[0116] 实施例 21:

[0117] 下列试剂,109.1gTEOS,109.4gMTES,557.3gPGPE,105.4gTriton X-114 和 195.3g 水被充入一个圆底烧瓶中。封住烧瓶并使其处于室温下 1 小时。在一个单独的容器中,结合 116.5g0.1M HNO_3 和 5.0g2.4wt% 的 TMAH,并充分混合。然后将 HNO_3 /TMAH 溶液加至含硅

酸酯的溶液中并充分混合。将烧瓶放置在旋转蒸发器上,在连续搅拌 2 小时下加热到 60°C。初始加热之后,在 60°C 下接近 90 分钟内真空蒸馏除去 347.4g 乙醇,水和 PGPE (~30wt% 的初始配料)。冷却溶液至室温。为了保持溶液总重量恒定,向配料中补加 347.1g PGPE。摇动烧瓶确保组合物均匀。

[0118] 在室温下陈化 16-24 个小时后,用 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤组合物。使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转使 1.2ml 过滤后的组合物分配在 4-英寸硅基底上(分配时间~7 秒),然后加速至 1800rpm 旋转 4 秒以干燥薄膜。旋转样品之后,在 90°C 下煅烧薄膜 90 秒,在 180°C 下煅烧 90 秒,以除去残余溶剂,并且在 400°C 下煅烧 180 秒以除去气孔源。

[0119] 实施例 22:

[0120] 下列试剂,3.82g TEOS,3.82g MTES,33.2g PGPE,1.86g L101 被混合在一起直到溶液澄清。接着,向含有硅酸酯的溶液中加入 3.51g 水并简单混合。在一个单独的容器中,将 3.54g 0.025M HNO₃ 和 0.27g 1.2wt% 的 TMAH 混合在一起。向含硅酸酯的溶液中加入 HNO₃/TMAH 溶液并搅拌直到组合物变澄清。

[0121] 组合物澄清之后,在将其用 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤之前先使此组合物在周围环境的条件下陈化 12-24 个小时。使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转 7 秒,使约 1.2ml 的组合物分配在 4" 晶片上。在分配步骤完成时,加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0122] 在 90°C 下将晶片置于空气中煅烧 90 秒,180°C 下煅烧 90 秒,以及在 400°C 下煅烧 180 秒以除去气孔源。

[0123] 实施例 23:

[0124] 在一个圆底烧瓶中将 112.5g TEOS,112.55g MTES,575.2g PGPE 混合在一起。在一个单独的容器中,将 120.5g 0.1M HNO₃ 和 5.4g 2.4wt% 的 TMAH 加至一起并搅拌直至酸碱中和产生的热消散掉。向硅酸酯溶液加入催化剂溶液,并搅拌直至获得澄清的溶液。在连续搅拌下加热溶液至 60°C 并且在 60°C 下保持 2 小时。硅酸酯水解之后,将产物在 60°C 下真空蒸馏除去~20wt% 乙醇,水和 PGPE (187.2g 溶液)。在 60°C 下蒸馏耗时约 45 分钟完成。在约 1 小时内将溶液冷却回室温。接着,向组合物中加入 187.2g PGPE 和 54.9g Pluronic L101,并搅拌该组合物直至其变得均匀。

[0125] 实施例 24:

[0126] 将 101.3g TEOS,101.32g MTES,540.9g 1-戊醇和 52.48g Pluronic L-31E0-P0-E0 三段共聚物充入圆底烧瓶中。在将表面活性剂和硅酸酯混合在一起之后,加入 93.34g 水并强烈搅拌 3-4 分钟。在一个单独的容器中,将 93.13g 0.025M HNO₃ 和 7.51g 1.2wt% 的 TMAH 混合在一起。向硅酸酯溶液中加入 HNO₃/TMAH 溶液。在连续搅拌下加热溶液至 60°C。并在 60°C 下将溶液保持 2 小时。2 小时后,将溶液在 60°C 下真空蒸馏以除去~30wt% 含有乙醇、水和戊醇的溶液 (228.2g 溶液)。冷却溶液至室温,然后通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。接着,向组合物中加入 288.2g 1-戊醇并搅拌直至溶液变澄清。

[0127] 表 III:环境条件下保存期

[0128]

实施例 #	溶剂	表面活性剂	蒸馏中除去的溶剂 Wt%	厚度稳定性	K 稳定性	条纹	%低沸点溶剂	%除去的水	%除去的溶剂
1	戊醇	Triton™ X-114	0	15	6	无	0	0	0
14	戊醇	Triton™ X-114	20	>30	>30	无	597	38.9	4.4
15	PGPE	Triton™ X-114	0	8	4	有	0	0	0
16	PGPE	Triton™ X-114	5	>>30	3	有	15.5	9.6	1
17	PGPE	Triton™ X-114	10	>>30	>>30	无	30.8	24.7	2.6
18	PGPE	Triton™ X-114	20	>>30	>>30	无	55.8	44.6	6.5
19	PGPE	Triton™ X-114	30	33	10	无	73.6	58.4	8
20	PGPE	Triton™ X-114	50	10	6	无	99.7	69.7	31.9
21	PGPE	Triton™ X-114/ 额外的水	30	>30	20	无	64.9	72.4	11.8
22	PGPE	L101	0	5	3	无	0	0	0
23	PGPE	L101	20	15	14	无	72.3	52.7	11.9
24	戊醇	L31	30	24	8	无	75.5	60.2	9.9

[0129] 实施例 25-49 :组合物中流动添加剂的影响

[0130] 表 IV 概括了含流动添加剂的某些组合物的表面张力和粘度数据。表 V 概括了不同厚度薄膜的表面粗糙度,所述薄膜使用含有流动添加剂的成膜组合物制备,并且表 V 还将其与没有使用流动添加剂的比较实施例进行了对比。由外形仪测定的表面粗糙度是薄膜中条纹高度的度量方式和其它缺陷的指示。

[0131] 实施例 25 :

[0132] 依次加入下列试剂:22.5gTEOS,22.5gMTES,130.5gPGPE,40g0.1MHN₃,8.3g水,7.4g2.4wt% TMAH,11.8gTriton X-114。当配方中的所有组分都加入以后,充分混合溶液 2-3 分钟。以滴加方式向配料中加入 2.45g Byk354 并且充分混合。在通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤之前使组合物陈化 12-24 小时。

[0133] 使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转 7 秒,使约 1.2ml 过滤后的组合物分配在 4" 晶片上。在分配步骤完成时,加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0134] 在 90°C 下将晶片置于空气中煅烧 90 秒,180°C 下煅烧 90 秒,以及在 400°C 下煅烧 180 秒以除去残余溶剂和气孔源。薄膜上具有贯穿其上的 ~ 225 μm 的高条纹。

[0135] 实施例 26-35 :

[0136] 实施例 26 至 35 与实施例 25 相同的加料顺序和试剂用量,除了配方中流动添加剂的类型和用量如表 VI 中所示改变。

[0137] 实施例 36：

[0138] 依次向 Teflon 瓶中加入下列试剂：15.2gTEOS, 15.3gMTES, 40.5gPGPE, 16g0.1M HNO₃, 和 0.7g2.4wt% TMAH 溶液。摇动组合物以得到澄清溶液。向硅酸酯溶液中加入气孔源, 6.5gTriton X-114, 并且混合 2-3 分钟。组合物充分混合之后, 取出 20.96g 等分试样并加入到另一个容器中。在搅拌硅酸酯组合物过程中, 向含气孔源 / 硅酸酯组合物的等分试样中加入 0.05g ISOPAR™G 并且混合 4-5 分钟。

[0139] 将组合物陈化 12-24 个小时后, 将其用 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。使用开放式旋转碗状体的过程中, 以 500rpm 旋转 7 秒, 使约 1.2ml 过滤后的组合物分配在 4" 晶片上。在分配步骤完成时, 加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0140] 在 90°C 下将晶片置于空气中煅烧 90 秒, 180°C 下煅烧 90 秒, 以及在 400°C 下煅烧 180 秒以除去残余溶剂和气孔源。薄膜上具有通过外形仪测量的 ~ 304 Å 的高条纹。

[0141] 实施例 37-43：

[0142] 这些实施例以与实施例 36 相同的方式完成, 除了以溶液的 0.2wt% 向 PGPE 中加入 BYK 添加剂。表 VI 说明了溶液中的流动添加剂, 即 Byk331, 307, 333, 使薄膜中的条纹减到最小, 其中所述流动添加剂适度地或大大地降低了表面张力。还应该注意到组合物中的流动添加剂用于生产较厚薄膜的用途, 即更少的溶剂, 可能比降低表面粗糙度更有效。

[0143] 实施例 44：

[0144] 在 Teflon 瓶中结合 22.5gTEOS, 22.5gMTES, 115gPGPE, 16.1gTriton X-114 并且没有加入流动添加剂, 得到溶液 A。在另一个容器中, 结合 24g0.1M HNO₃ 和 1g2.4wt% TMAH 溶液得到溶液 B。随着搅拌溶液 A, 将溶液 B 缓慢地加入溶液 A 中并且混合 15 分钟使溶液均匀。陈化组合物 12-24 个小时。

[0145] 陈化之后, 通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤组合物。使用开放式旋转碗状体的过程中, 以 500rpm 旋转 8 秒, 使过滤后的组合物机械分配在 8" 晶片上。加速晶片至 2000rpm 并旋转 6 秒以展开薄膜, 并在 1800rpm 下旋转 25 秒以干燥晶片。在 140°C 下将薄膜煅烧 90 秒, 并且 400°C 下煅烧 180 秒以除去薄膜中的气孔源。薄膜上具有通过外形仪测量的 100-200 Å 的高条纹。

[0146] 实施例 45-49：

[0147] 实施例 45-49 遵循实施例 44 中同样的混合方案及沉积方法, 除了加入适当量的流动添加剂, 如表 V 所指出的。根据表 V 的数据, 当组合物中含有 >17ppm 的表面流动添加剂时, 通过外形仪没再检测到条纹或者在放大时不再有可视的条纹, 其中所述的流动添加剂可描述为能够降低组合物的表面张力。

[0148] 表 IV : 表面张力和粘度数据

[0149]

实施例 #	包含溶剂和流动添加剂 (如果加入) 的成膜组合物	表面张力 (dyne/cm)	粘度 (cP)
1	1- 戊醇	25.4	47
7	2- 甲基 -1- 戊醇	25.2	6.2
8	PGMEA	289	2.6
12 (比较)	乙醇	25.5	2.5
26	乙醇 / BYKCHEMIE™361	26	2.7
27	乙醇 / MODAFLOW™AQ-3000	26.1	2.7

28	乙醇 / ISOPAR™ G	25.7	2.6
31	乙醇 / BYKCHEMIE™331	22.6	2.8
32	乙醇 / BYKCHEMIE™307	23	2.8
33	乙醇 / BYKCHEMIE™333	22.3	27
34	乙醇 / BYKCHEMIE™346	25.7	2.6
36	乙醇 / ISOPAR™ G	26.7	5.9
39	乙醇 / BYKCHEMIE™302	25.1	5.9
40	乙醇 / BYKCHEMIE™331	26.4	6
41	乙醇 / BYKCHEMIE™307	25.1	5.9
42	乙醇 / BYKCHEMIE™333	25.3	5.9

[0150] 表 V

[0151]

实施 例#	流动添加剂	流动添加剂类型	流动添加剂的 加入量 (ppm)	介电 常数	厚度 (Å)	表面粗糙 度 (Å)
空晶 片	无					50
25	BYKCHEMIE™ 354	聚丙烯酸酯	10000	—	4796	225
26	BYKCHEMIE™ 361	聚丙烯酸酯	5000	2.1	3238	165
27	MODAFLOW™ AQ3000	聚丙烯酸酯	5000	2.18	5000	136
28	ISOPAR™ G	石蜡蒸馏物	5000	2.16	3359	72
29	ISOPAR™ H	石蜡蒸馏物	5000	2.14	3363	170
30	ISOPAR™ L	石蜡蒸馏物	5000	2.23	3399	226
31	BYKCHEMIE™ 331	聚醚改性的二甲基硅氧烷	5000	2.22	3362	148
32	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	5000	2.21	4734	48
33	BYKCHEMIE™ 333	聚醚改性的二甲基硅氧烷	5000	2.22	3326	71
34	BYKCHEMIE™ 346	聚醚改性的二甲基硅氧烷	5000	2.29	3311	89
35	无 (与实施例 25-34 比较)		0	2.26	3242	110
36	ISOPAR™ G	石蜡蒸馏物	2380	2.2	8179	304
37	ISOPAR™ H	石蜡蒸馏物	1430	2.17	8193	201
38	ISOPAR™ L	石蜡蒸馏物	1910	2.19	8140	120
39	BYKCHEMIE™ 302	聚醚改性的二甲基硅氧烷	178	2.12	7832	49
40	BYKCHEMIE™ 331	聚醚改性的二甲基硅氧烷	178	2.19	7797	46
41	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	178	2.13	6709	95
42	BYKCHEMIE™ 333	聚醚改性的二甲基硅氧烷	178	2.22	7733	59
43	无 (与实施例 36-42 比较)		0	2.07	8346	281
44	无 (与实施例 45-49 比较)		0		5154	100-200Å
45	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	6.7		5167	50-100Å
46	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	17		5086	100Å
47	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	34		5063	无
48	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	67		5061	无
49	BYKCHEMIE™ 307	聚醚改性的二甲基硅氧烷	102		5053	无

[0152] 实施例 57

[0153] 将 12.5g 水和 22.5g 四乙酸基硅烷 (TAS) 加入到 40.1g 1-戊醇中并摇动溶液 1 小时。在周围环境的条件下将 TAS 溶液陈化 1-24 小时。将 23.1g 甲基三乙酰氧基硅烷 (MTAS) 和 7.2g 0.025M HNO₃ 的溶液加入到 TAS 溶液中并将结合后的溶液陈化约 1 个小时。将 10.2g 50wt% 纯化 Tergitol 15-S-5 的 1-戊醇溶液加入到硅酸酯溶液中并搅拌以得到均匀的溶液。将 1.4g 1.2wt% 氢氧化四甲铵的水溶液 (TMAH) 加入到溶液中。搅拌整个组合物约 1-15 分钟。

[0154] 在使组合物处于周围环境下 12-24 个小时后,将组合物通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。在开放式的旋转碗状体中,以 500rpm 旋转 7 秒,使约 1.2 毫升该组合物分配在 4" 硅晶片上。在分配步骤完成时,加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。然后在 90°C 下将晶片置于空气中煅烧 90 秒,180°C 下煅烧 90 秒,以及在 400°C 下煅烧 180 秒以除去残余溶剂和气孔源。煅烧的薄膜介电常数为 2.06,折射率为 1.20,并且薄膜厚度为 5600 Å。

[0155] 实施例 58

[0156] 将 22.5g 四乙基正硅酸酯 (TEOS) 和 22.5g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 加入 100g PGPE 中。使溶液完全混合。将 9.67g 纯化的 Triton X-114 加入硅酸酯溶液中,搅拌得到均匀的溶液。在一个单独的瓶子中,将 1g 2.4wt% 的氢氧化四甲铵水溶液 (TMAH) 加入至 24g 0.1M 硝酸 (HNO₃) 中。将此 HNO₃ 溶液直接加入硅酸酯溶液中。搅拌整个组合物 ~ 30 分钟。

[0157] 使组合物处于环境温度后,在使用开放式旋转碗状体的过程中,以 500rpm 旋转 8 秒,使 10ml 该组合物分配在 8" 晶片上。分配步骤结束时,加速晶片至 2000rpm 并旋转 6 秒,减速至 1200rpm 旋转 15 秒,再加速至 1800rpm 旋转 10 秒以完成初始薄膜的干燥。在此期间内 EBR 溶剂,乙基乙酰乙酸酯被分配在晶片的边缘上。在 EBR 溶剂被分配之后,加速晶片至 2000rpm 并旋转 10 秒以完成薄膜的干燥。一旦薄膜干燥,即开始异丙醇后背清洗以除去晶片背部的微粒或残余物。当整个涂覆过程完成时,用异丙醇清洗碗状体以除去沉积在旋转碗状体壁或底上的材料。碗状体清洗可以在每个晶片之后,或预定数目的晶片之后连续进行。

[0158] 实施例 59

[0159] 用在开放式碗状体中将薄膜沉积在 200 和 300mm 晶片上的旋转涂覆方法如下: 2000rpm 旋转 15 秒 (5000rpm/sec 的加速率), 500rpm 旋转 8 秒 (1000rpm/sec 的加速率, 分配溶液), 2000rpm 旋转 6 秒 (30000rpm/sec 的加速率, 铺展), 1200rpm 旋转 15 秒 (3000rpm/sec 的加速率, 干燥 1), 1800rpm 旋转 10 秒 (30000rpm/sec 的加速率, 干燥 2), 1200rpm 旋转 15 秒 (3000rpm/sec 的加速率, 顶部边缘卷边去除 (TSEBR)), 和 2000rpm 旋转 10 秒 (1000rpm/sec 的加速率, 最终干燥)。晶片可以是裸硅 (含天然氧化物或 150A 热氧化物) 或涂覆有传统 CVD 薄膜的硅晶片, 如用于半导体生产的 BLACK DIAMOND™ ("BD")、AURORA™、BLOK™、CORAL™、二氧化硅、掺杂了碳的二氧化硅、金刚砂、氮化硅、氮氧化硅、碳氧化硅。使用如表 VI 提供的分配量, 整个 200 或 300mm 晶片能够被均匀涂敷并且没有任何缺陷。

[0160] 表 VI : 分配量

[0161]

晶片	组合物介电常数	尺寸 (mm)	面积 (cm ²)	分配组合物的量	毫升溶液/cm ² 晶片
硅	1.9	200	314	1	0.00318
硅-氧化物 (150 Å)	1.9	200	314	1	0.00318
硅-BD (750 Å)	1.9	200	314	1	0.00318
硅-氧化物	1.9	300	707	3	0.00424
硅-BD	1.9	300	707	3	0.00424
硅-BLOK™	1.9	300	707	3	0.00424
硅	2.2	200	314	1	0.00318
硅-氧化物 (150 Å)	2.2	200	314	1	0.00318
硅-BD (750 Å)	2.2	200	314	1	0.00318
硅-氧化物	2.2	300	707	2	0.00283
硅-BD	2.2	300	707	3	0.00424
硅-BLOK™	2.2	300	707	2	0.00283

[0162] 实施例 60A 至 60E

[0163] 制备五种包括 22.5g 四乙基正硅酸酯 (TEOS)、22.5g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和变化量 PGPE 的典型组合物并充分混合。下列实施例中, 存在于给定厚度组合物中的 PGPE 的量在表 VII 中给出。接着, 将 9.67g 纯化的 TritonX-114 加入每份硅酸酯溶液中, 搅拌得到均匀溶液。在一个单独的瓶子中, 将 1g 2.4wt% 的氢氧化四甲铵水溶液 (TMAH) 加入至 24g 0.1M 硝酸 (HNO₃) 中。将此 HNO₃ 溶液直接加入硅酸酯溶液中。搅拌整个组合物 ~ 30 分钟。

[0164] 在使组合物处于周围环境条件下 12-24 个小时后, 将每种组合物通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。在使用开放式旋转碗状体的过程中, 以 500rpm 旋转 7 秒, 使约 1.2 毫升的组合物分配在 4" 硅晶片上。在分配步骤完成时, 加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0165] 表 VII

[0166]

实施例#	薄膜厚度 (Å)	g PGPE
60A	3000	170
60B	4000	120
60C	5000	95
60D	8000	55
60E	9000	48

[0167] 实施例 61A 至 61E

[0168] 制备五种包括 22.5g 四乙基正硅酸酯 (TEOS)、22.5g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和变化量 PGPE 的典型组合物并充分混合。下列实施例中, 存在于给定厚度组合物中的 PGPE 的量在表 VIII 中给出。接着, 将 16.1g 纯化的 TritonX-114 加入每份硅酸酯溶液中, 搅拌得到均匀溶液。在一个单独的瓶子中, 将 1g 2.4wt% 的氢氧化四甲铵水溶液 (TMAH) 加入至 24g 0.1M 硝酸 (HNO_3) 中。将此 HNO_3 溶液直接加入每份硅酸酯溶液中。搅拌整个组合物 ~ 30 分钟。

[0169] 在使组合物处于周围环境条件下 12-24 个小时后, 将组合物溶液通过 0.2 微米的 Teflon 过滤器过滤。在使用开放式旋转碗状体的过程中, 以 500rpm 旋转 7 秒, 使约 1.2 毫升的组合物分配在 4" 硅晶片上。在分配步骤完成时, 加速晶片至 1800rpm 并旋转 40 秒以完成蒸发过程。

[0170] 表 VII

[0171]

实施例#	薄膜厚度 (Å)	g PGPE
61A	3000	200
61B	4000	150
61C	5000	120
61D	8000	76
61E	9000	67

[0172] 回转半径

[0173] 如这里所述制备三种典型的组合物, 实施例 60C, 61C 和 18, 其使用 PGPE 作为溶剂, 并且得到每个实施例中的回转半径 (R_g) 结果, 其在表 IX 中给出。在 35°C 下通过低质量凝胶渗透色谱法 (GPC) 与在线差示粘度检测结合并使用 THF 得到回转半径结果。在测定我们的实验样品回转半径之前使用几种标准验证该技术和设备, 包括聚苯乙烯标准物 20, 650 质量, 聚乙二醇 (PEG) 2, 500 质量 (供货商), PEG4, 885 质量 (供货商), 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 4, 000 质量 (供货商)。表 IX 也提供了聚硅酸酯聚合物的结果, 其与使用 GPC/ 粘度测定法结合技术测定每种组合物一样测定 (如果配方中存在表面活性剂, 则使用 GRAMS AI 软件包安装数据并分析以得到硅酸酯种类的 R_g)。表 IX 进一步说明了典型组合物 18 在不

同加工阶段 Rg 的变化。

[0174] 表 IX

[0175]

实施例 #	组合物	Rg (nm)
60C	2. 2k, 5000A, PGPE, X-114	1. 30
61C	1. 9k, 5000A, PGPE, X-114	1. 26
18	加工配方 (1. 9k, 5000A, PGPE, X-114)	1. 26
18	在 60°C 下 2 小时之后	1. 39
18	60°C 蒸馏的中点	141
18	60°C 蒸馏结束	1. 46
18	加入 PGPE/ 表面活性剂之后	1. 59

[0176] 均匀性数据

[0177] 制备典型的成膜组合物 1, 14, 18, 60B 和 61C, 并且如此处所描述那样分析薄膜在 200 和 300mm 晶片上的均匀性。对于 200mm 晶片, 使用 49- 点晶片图; 对于 300mm 晶片, 使用 85- 点晶片图。此分析结果在表 X 中给出。

[0178] 表 X

[0179]

实施例 #	平均值	最大值	最小值	差值	标准偏差	%标准偏差	晶片 (mm)
实施例 1- 晶片 #2	3511. 5	3594. 9	3460. 2	134. 7	31. 19	0. 89	200
实施例 1- 晶片 #1	3476. 8	35944	3405. 8	188. 6	49. 33	1. 42	200
实施例 14- 晶片 #2	3018. 6	3052. 6	2897. 6	155	24. 91	0. 83	200
实施例 14- 晶片 #1	4315. 4	4375. 8	4263. 3	112. 5	22. 53	0. 52	200
实施例 60B- 晶片 #2	4308. 1	4337	4263. 6	73. 4	15. 62	0. 36	200
实施例 60B- 晶片 #1	4322. 8	4364. 7	4264. 8	99. 9	21. 76	0. 50	200
实施例 18- 晶片 #2	3755. 7	3804. 5	3676. 2	128. . 3	25. 08	0. 67	200
实施例 18- 晶片 #1	3729	3804	3647. 2	156. 8	3789	1. 02	200
实施例 14- 晶片 #2	3041. 5	3071. 7	3013. 7	58	12. 48	0. 41	300
实施例 14- 晶片 #1	3035. 3	3063. 2	3008. 1	55. 1	12. 08	0. 40	300
实施例 61C- 晶片 #2	4711. 5	4755. 5	4661. 1	944	22. 19	0. 47	300
实施例 61C- 晶片 #1	4725. 5	4790	4662. 7	127. 3	29. 9	0. 63	300

实施例 60B- 晶片 #2	41432	41955	4089.8	1057	19.32	0.47	300
实施例 60B- 晶片 #1	4160.1	4267.2	4130.1	137.1	20.1	0.48	300