

國立交通大學
材料科學與工程學研究所
碩士論文

高溫起孔劑對
新型兩相式多孔性介電材料整合之影響
The impact of high-temperature porogens on
the integration of novel 2-phase low-k materials



研究生：車牧龍

指導教授：呂志鵬 博士

中華民國九十五年七月

高溫起孔劑對新型式兩相多孔性介電材料整合之影響

**The impact of high-temperature porogen on integration of novel
2-phase low-k materials**

研 究 生：車牧龍

Student : Mu Lung Che

指導教授：呂志鵬 教授

Advisor: Dr. Jihperng (Jim) Leu

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

高溫起孔劑對新型兩相多孔性低介電材料整合之影響

研究生：車牧龍

指導教授：呂志鵬 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班

摘要

本研究利用 Solid-First™ 方法製備低介電薄膜：在兩相式低介電薄膜中，將起孔劑（porogen）延後至金屬層完成後才燒除，以期解決初成膜（as-deposited）的薄膜中因孔洞引起的整合問題。實驗基材選用旋塗性質良好的甲基矽氧烷（MSQ，methylsilsesquioxane），以及 polystyrene-block-poly(ethylene-random-butylene)-block-polystyrene（PS-b-PE-b-PS）和 polystyrene-block-poly-4-vinylpyridine（PS-b-P4VP）兩種熱裂解溫度不同之共聚高分子作為中、高溫的起孔劑。探討並比較「solid-only」、「兩相式」及「多孔性」三種低介電材料的材料特性，以及它們與後段製程的互相影響，以詮釋高溫起孔劑對兩相低介電材料整合的影響。

實驗結果顯示當起孔劑的增加，MSQ 的孔隙率（porosity）亦隨

之上升，折射率也有降低的趨勢。而上述三種材料系統於機械性質上之變化，則是利用奈米壓痕器和紅外線光譜儀加以研究探討。實驗發現在添加少量 PS-b-P4VP (~30%) 且低於熱裂解溫度以下固化之兩相系統，因起孔劑產生的塑化效應 (Plasticization)，促進了 MSQ 基材的交聯程度，使其較多孔性低介電材料，甚至純 MSQ 基材擁有更佳的彈性模數 (elastic modulus)。除此之外，兩相式低介電材料之吸水量亦較多孔性低介電材料低了約 40%。上述特性均說明了將兩相式低介電材料應用於多孔性介電材料之整合上的優點，綜合以上高溫起孔劑對基材整合影響之研究結果，將提供吾人選擇或設計起孔劑的方向，並對於 Solid-First™ 之可行性提出歸納及建議。



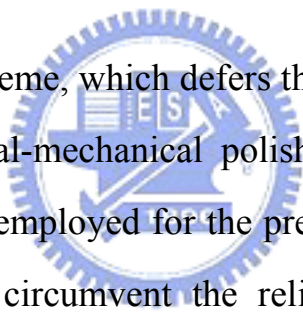
The impact of high-temperature porogen on the integration of novel 2-phase low-k materials

Student: Mu-Lung (Kima) Che

Advisor: Dr. Jihperng (Jim) Leu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT



A Solid-FirstTM scheme, which defers the removal of porogen until the completion of chemical-mechanical polish (CMP) step instead of post dielectric deposition, is employed for the preparation of low-k dielectric in this study in order to circumvent the reliability issues encountered in integration of as-deposited porous dielectrics. This study uses a spin-on organosilicate, methylsilsesquioxane (MSQ), as the matrix, and two different polymers, polystyrene-block-poly-4-vinylpyridine and polystyrene-block-poly(ethylene- random-butylene)-block-polystyrene, as medium and high temperature porogens, respectively. In order to elucidate the impact of such porogens in the Solid-FirstTM scheme, we compare the materials properties and processing characteristics among the following three types of materials (a) “solid-only” low-k materials from matrix only, without porosity as control, (b) 2-phase low-k materials (matrix + porogen) which interact with all backend processing steps, and (c) the porous low-k

materials after the removal of porogen phase.

The refractive indices decrease with the increasing porogen loading. The mechanical properties of these materials used in different integration schemes were investigated using nanoindenter and FTIR analysis for different porogen, PS-b-P4VP, loading (porosity). The modulus of 2-phase films is higher than its porous form, and even better than dense one, for porogen loading below a critical quantity (~30%), which can be attributed to its enhanced degree of crosslinking in MSQ matrix due to the plasticization by high-temperature porogen. In addition, the moisture uptake in 2-phase low-k materials is lower than those in its porous low-k materials. Such characteristics illustrate the benefits of using 2-phase low-k for the integration of porous low-k. The process interactions with major backend processing steps of 2-phase low-k as a function of porogens are also investigated involving the decomposition temperature and morphology of 2-phase low-k materials systems. The feasibility of using a high-temperature porogens in Solid-First™ scheme will be discussed and recommended for integration.

誌 謝

很開心我的碩士生涯即將告一段落，回想起這兩年裡，歡笑是奇數、汗水是偶數，數著一步一步，雖然總是跌跌撞撞，但是幸好身旁的人總是不斷給予我支持以及鼓勵，在此我必須獻上我最誠摯的感激，若是沒有你們，我是無法順利地完成我的碩士論文。

本論文能夠順利完成，首先我得感謝我的指導教授呂志鵬老師。緣起於兩年前，當時的我抱著一顆忐忑的心，敲您辦公室的門的時候，老實說對於未知的碩士生涯，我感到不知所措；但是門後那開朗的笑容，自信的神情，頓時就讓我不安的心穩定了下來。兩年來除了在專業領域上的指導，生活上的關心更是無微不至，老師您是我的良師更是益友，在此由衷的感謝您，謝謝！另外，感謝國科會（計畫編號：NSC94-2215-076）於實驗經費上的贊助，以及感謝台灣積體電路公司（TSMC）的王英郎博士在實驗上的大力支持，讓本論文得已順利完成。

接著我要謝謝兩位同窗好友：機靈過人的子豪，以及講話最中肯的元辰，我們一起修課讀書，一起做實驗，甚至開會的時候一起挨罵，回想起來有你們陪伴，我真的很開心。在實驗上我要謝謝我最佳的左右手政穎學弟以及如嫻學妹，你們是最棒的專題生。另外我要感謝其他實驗室一些狐群狗黨：超專業的博仁學長、無懈可擊的恰吉宗琦學長、超級正妹光潔學姊、最麻吉的小龜宗穎同學，這些日子裡，謝謝

你們帶給我許多美好的回憶。

還有我要謝謝一些的學長學弟們：已經出國深造的車胤學弟、無所不能的國原學長、十項全能的昱涵學長、超屌的鈞元學弟、很精明的季高學弟、每天晚上都加班的冠宇學弟、一肚子學問的玄之學弟、帥氣瀟灑的小猴岳勳學弟，以及我覺得最漂亮的馨儀學妹，與你們相處只有一年，實在是有相逢恨晚的感覺，謝謝你們。

最後，我要謝謝女友和我最親愛的家人，謝謝你們在我碩士生涯的支持與鼓勵，未來的日子我會更加努力的。謝謝親愛的爸媽和阿姨，在精神上、生活上的無條件支持，你們是我能完成碩士論文的最大動力，好不容易走到這一步，我知道明天還要接受更多的挑戰，有你們在身邊，我什麼都不怕，我願意將所有的榮耀都獻給你們，我最摯愛的家人。

目 錄

| | |
|---|-----|
| 摘 要 | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| 誌 謝 | v |
| 目 錄 | vii |
| 表目錄 | x |
| 圖目錄 | xi |
| 第一章 前言 | 1 |
| 第二章 文獻回顧 | 4 |
| 2.1 介電理論 | 8 |
| 2.1.1 極化理論與機制 | 8 |
| 2.1.2 介電常數 (dielectric constant) 之定義 | 11 |
| 2.2 低介電材料之需求 | 12 |
| 2.3 低介電薄膜之製備方式 | 13 |
| 2.3.1 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) | 13 |
| 2.3.2 旋轉塗佈法 (spin-on) | 13 |
| 2.4 低介電材料之發展 | 14 |
| 2.4.1 氟化矽酸鹽玻璃 (Fluorinated Silicate Glass, FSG) | 14 |
| 2.4.2 碳摻雜氧化物 (Carbon-doped Oxide, CDO) | 15 |
| 2.4.3 矽氧烷類高分子 (Silsesquioxane based materials) | 19 |
| 2.4.4 SiLK™ | 23 |
| 2.4.5 多孔性低介電材料 (porous low-k materials) | 24 |
| 2.5 高溫起孔洞劑 (high-temperature porogen) 之選擇 | 29 |
| 2.6 兩相式系統機械強度理論 | 33 |
| 2.6.1 Generalized Mixture Rule..... | 33 |
| 2.6.2 孔隙率與機械性質的關係 | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.6.3 Scaling Fractal Parameter (J) 的探討 | 36 |
| 2.6.4 孔洞的形貌 | 36 |
| 2.6.5 其他理論 | 37 |
| 第三章 實驗方法與步驟 | 39 |
| 3.1 使用藥品 | 39 |
| 3.1.1 基材 (Matrix) | 39 |
| 3.1.2 高溫起孔洞劑 (High-temperature porogen) | 39 |
| 3.1.3 溶劑 (solvent) | 40 |
| 3.2 實驗步驟與材料製備 | 41 |
| 3.2.1 Solid-only 低介電材料之製備 | 44 |
| 3.2.2 兩相式 (2-phase) 低介電材料之製備 | 44 |
| 3.2.3 多孔性 (Porous) 低介電材料之製備 | 45 |
| 3.3 儀器分析原理 | 45 |
| 3.3.1 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyses) | 45 |
| 3.3.2 比表面積分析儀 (BET) | 46 |
| 3.3.3 膜厚與折射率量測儀 (n&k analyzer) | 47 |
| 3.3.4 傅氏紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy) | 47 |
| 3.3.5 電容電位儀 (C-V measurement) | 48 |
| 3.3.6 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope) | 51 |
| 3.3.7 奈米壓痕儀 (Nano-indenter) | 51 |
| 3.3.8 石英晶體微天秤 (Quartz Crystal Microbalance) | 54 |
| 第四章 結果與討論 | 58 |
| 4.1 熱性質之探討 | 58 |
| 4.1.1 高溫起孔洞劑之熱穩定性 | 58 |
| 4.1.2 MSQ 基材之熱穩定性 | 60 |
| 4.1.3 兩相式材料之熱穩定性 | 62 |
| 4.2 表面形貌 (morphology) 與孔洞大小 | 64 |
| 4.3 光學性質之探討 | 66 |

| | |
|-----------------------|----|
| 4.4 機械性質之探討 | 68 |
| 4.5 材料吸水性質之初步探討 | 73 |
| 第五章 結論與未來發展方向 | 76 |
| 5.1 結論 | 76 |
| 5.2 未來發展方向 | 77 |
| 參考文獻 | 78 |



表目錄

| | | |
|-------|--|----|
| 表 2.1 | 低介電材料之需求。 | 13 |
| 表 2.2 | CDO 與 PECVD oxide 薄膜性質之比較。 | 18 |
| 表 2.3 | 市場上流通之 CDO 材料。 | 19 |
| 表 2.4 | 商品化之矽氧烷類低介電材料。 | 22 |
| 表 2.5 | Various surfactant/inorganic (S/I) mesostructures and the reaction conditions. | 32 |
| 表 2.6 | 傳統後段製程各步驟之最高溫度 | 33 |
| 表 3.1 | 試片編號與製備條件之關係。 | 42 |
| 表 4.1 | Porogen 之基本資料與熱性質。 | 60 |
| 表 4.2 | The relationship between porosity and porogen loading。 | 68 |



圖目錄

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 1.1 | 本實驗所探討之三種低介電材料系統。 | 3 |
| 圖 2.1 | Schematic drawing of a multilayer interconnect structure。 | 4 |
| 圖 2.2 | 內連接導線示意圖。 | 5 |
| 圖 2.3 | 金屬導線間距 (pitch) 與 Interconnect Delay 關係圖。 | 6 |
| 圖 2.4 | 2005 ITRI 預測未來十年 κ 值之下降趨勢。 | 8 |
| 圖 2.5 | 四種極化機制。 | 10 |
| 圖 2.6 | 外加電場頻率對極化關係圖。 | 10 |
| 圖 2.7 | 平行板電容示意圖。 | 12 |
| 圖 2.8 | FSG 之基本結構。 | 17 |
| 圖 2.9 | CDO 之基本結構。 | 17 |
| 圖 2.10 | The typical precursors of CDO materials。 | 18 |
| 圖 2.11 | 矽氧烷類材料常見之 (a) 皮革 (ladder) 狀結構, 及 (b)~(d) 籠狀 (cage) 狀結構。 | 20 |
| 圖 2.12 | HSQ 之基本結構。 | 22 |
| 圖 2.13 | MSQ 之基本結構。 | 22 |
| 圖 2.14 | SiLK 之基本結構。 | 23 |
| 圖 2.15 | 元件於 CMP 步驟時發生分層 (delamination) 之情況。 | 25 |
| 圖 2.16 | 化學藥劑對介電層可能造成之破壞。 | 26 |
| 圖 2.17 | 銅擴散入介電層中。 | 27 |
| 圖 2.18 | Solid-First TM 製程示意圖。 | 28 |
| 圖 2.19 | Ordered and disordered phases of mesostructured materials [31-37]. | 32 |
| 圖 3.1 | 本實驗之流程示意圖。 | 43 |
| 圖 3.2 | MIM 結構示意圖。 | 49 |
| 圖 3.3 | 本實驗所使用之金屬遮罩示意圖。 | 50 |
| 圖 3.4 | 利用曲線配合法 (curve fitting) 降低 κ 值測量之誤差。 | 50 |
| 圖 3.5 | 奈米壓痕儀示意圖。 | 52 |
| 圖 3.6 | 材料受壓痕器壓入, 壓痕深度彈性變形之橫截面示意圖。 | 53 |

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 3.7 | 典型壓痕試驗之負載荷重與壓痕位移關係圖。 | 53 |
| 圖 3.8 | 自製石英晶體微天秤系統設計圖。 | 56 |
| 圖 3.9 | 石英晶體振盪器。 | 57 |
| 圖 3.10 | 本實驗使用之自製 (home build) QCM 系統。 | 57 |
| 圖 4.1 | 純 porogen 與兩相系統之 TGA 實驗數據。 | 59 |
| 圖 4.2 | 不同固化溫度下之純 MSQ FTIR 吸收光譜。 | 61 |
| 圖 4.3 | Porogen : (A) PS-b-PE-b-PS, (B) PS-b-P4VP 之 IR 吸收光譜。 | 63 |
| 圖 4.4 | 添加 10% PS-b-P4VP 之 MSQ 兩相式薄膜之 IR 吸收光譜。 | 64 |
| 圖 4.5 | MSQ/PS-b-P4VP 薄膜之橫截面 SEM 影像。 | 65 |
| 圖 4.6 | 兩相式薄膜固化後膜厚之改變。 | 65 |
| 圖 4.7 | Refractive index as a function of porogen loading。 | 67 |
| 圖 4.8 | The correlation between porogen loading and porosity。 | 68 |
| 圖 4.9 | Modulus of porous MSQ and 2-phase low-k films as function of porogen loading。 | 69 |
| 圖 4.10 | FTIR absorption spectra of MSQ films cured at various temperature in the range of 950~1350 cm^{-1} 。 | 72 |
| 圖 4.11 | Volume of porogen affect crosslink degree of MSQ scheme。 | 72 |
| 圖 4.12 | The spectra of the 2-phase low-k films cured at 320 $^{\circ}\text{C}$ in the range of 950~1350 cm^{-1} 。 | 73 |
| 圖 4.13 | The preliminary adsorption / desorption curves for MSQ dielectric film before (black line) and after (red line) the removal of the porogen。 | 75 |

第一章 前言

隨著半導體製程技術提升，元件尺寸不斷縮小，為了降低元件操作的時間延遲，減少功率的損耗，傳統的二氧化矽介電層已無法符合深次微米世代（deep-submicron）的需求，而逐漸的被新型的低介電材料所取代。但材料之改變對現有的製程可能產生過大的衝擊，且有相容性之疑慮，故一開始的研究方向傾向於將現有的二氧化矽改質。最早尋求的目標是將介電常數降至約 3.6，而後陸續開發出介電常數在 3.0 至 2.65 之間的新型材料，如 Applied Materials 的 Black Diamond™、Novellus, Inc. 的 CORAL™，或是 Tokyo Electron 的 Aurora™，均因其良好的量產性與機械性質被許多主要元件供應商所採用。另外，有機低介電材料，如 SiLK™ 以及有機矽酸鹽（organo-silicate, $2.7 < \kappa < 3.0$ ）之類的低介電材料亦已經被應用於 90 奈米元件的量產 [1-3]。

但隨著摩爾定律之預言，為了降低 RC delay，介電常數小於 2.5 的材料仍持續地被研究發展。而尋求下一代低介電材料 ($\kappa < 2.5$) 之研發，其關鍵是將孔洞加入矽基的介電質中。大多數含孔洞的氧化矽膜都是藉由移除模板劑（templating agent）產生，然而截至目前為止在多孔性介電材料之整合上已發現幾個重要問題，如孔洞尺寸太大造成介電層與擴散阻障層（barrier/ILD）之間可靠度（reliability）的問題，另

在蝕刻後介電層的粗糙度影響 RC 值，還有介電層與化學藥品的相容性，以及鬆散結構對機械性質的衝擊 [4]。為了避免上述問題，我們需要在多孔性介電材料上有新的設計及整合方法。因此 Shipley 公司於 2003 年 3 月提出了 Solid-First™ 新概念：在兩相式低介電薄膜中，將起孔劑(porogen)延後至金屬層完成後才燒除。但是，目前產學界對此新穎材料的研究和整合方式、材料特性、殘留應力、界面反應及附著性與製程方面的問題，所知仍極有限。

根據之前文獻報告，PS-b-P2VP 或是 PEO-b-PPO-b-PEO 之類的兩性團聯高分子 (amphiphilic block copolymers, ABCs)，因其分子結構與分子量的緣故，可以用來控制孔洞形成之形狀及尺寸。且兩性團聯高分子與甲基矽氧烷 (methylsilsesquioxane, MSQ) 分子間的氫鍵會促進 MSQ 與 ABCs 在常溫下溶解度，而當 MSQ 受熱發生交聯時，原本的兩性性質，也會在加熱固化的過程中因 Si-OH 基團脫水轉變為 Si-O-Si 之網狀疏水結構。所以 MSQ 和兩性團聯高分子之間親疏水性的差異，會使得兩者在固化時產生微觀的相分離，兩性共聚高分子將會均勻地散佈於 MSQ 中，而不會發生聚集 (aggregation) 的現象 [5-6]。

基於上述優點，本論文選擇採用商用旋塗性的甲基矽酸鹽 (MSQ) 作為基底；PS-b-P4VP 和 PS-b-PE-b-PS 兩種熱裂解溫度 (T_d) 介於 300~400°C 的兩性團聯高分子作為中高溫以及高溫起孔劑。待瞭解

兩高溫起孔劑之材料基本特性與熱性質後，再有計劃地對(a) “solid-only” 低介電材料，(b)兩相低介電材料，及(c)多孔性低介電材料三種材料系統作一有系統的探討與比較，如圖 1.1 所示。本論文首先規劃研究以此兩種「兩性團聯高分子」作為高溫起孔劑時，對不同材料系統熱之穩定性與化學結構的影響，接著瞭解以及不同材料系統與折射率之間的關係之後，再進一步探討不同材料系統間機械性質的差異，以詮釋高溫起孔劑對兩相式低介電材料及 Solid-First™ 製程整合上的影響。最後，我們將利用自行組裝之石英晶體微天平（Quartz Crystal Microbalance, QCM）瞭解上述三種材料系統的水氣吸附脫附現象。

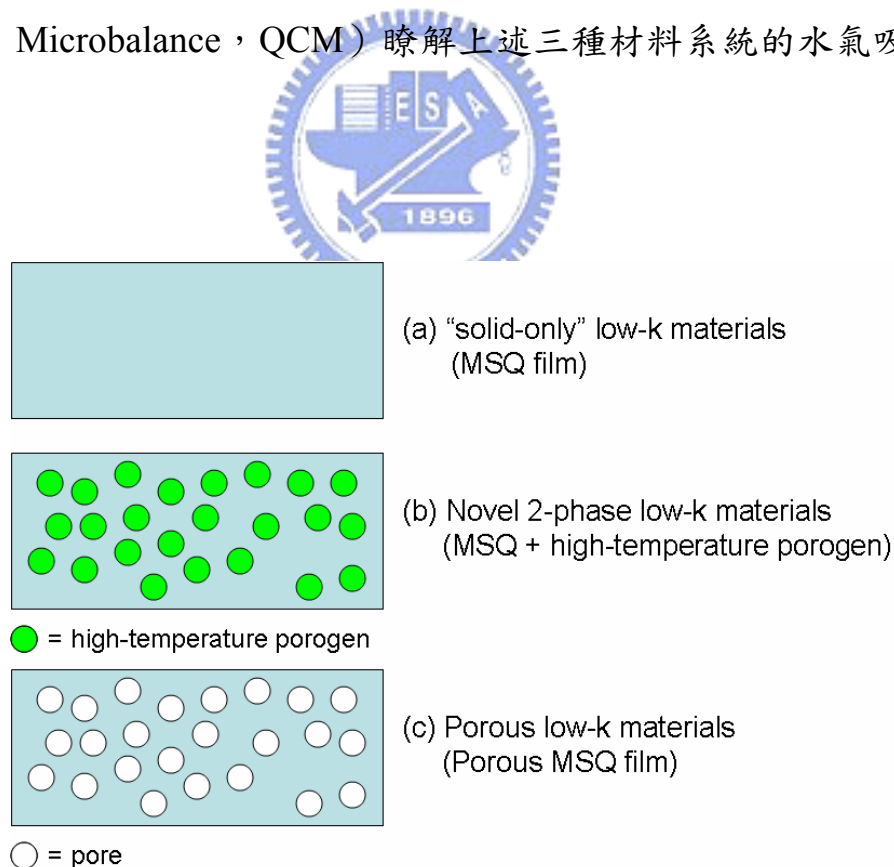


圖 1.1 本實驗所探討之三種低介電材料系統。

第二章 文獻回顧

隨著人們不斷追求更高效能及更低成本的高速元件，傳統的積體電路技術致力於縮小元件尺寸，並於製程中開始使用多層金屬接線之技術，如圖 2.1 所示。如此一來，每片晶圓上每單位面積可擁有更高的元件密度，以及更快的處理速度，不但提升了元件的性能、減少能量消耗，同時廠商生產每一元件的成本亦降低；由於價格下降造成需求上升，導致半導體業符合摩爾定律 (Moore's law) 所預期大幅成長 [7]。

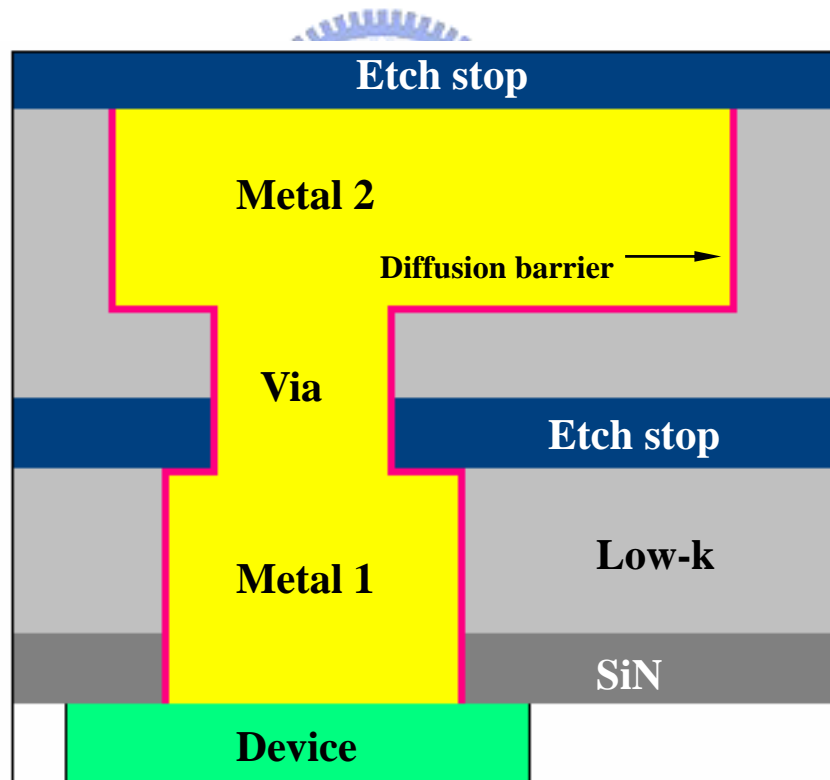


圖 2.1 Schematic drawing of a multilayer interconnect structure。

然而當製程技術邁向深次微米（deep-submicron）領域時，由於線寬縮小，加上多層又複雜的內連接增加導線長度，使得金屬導線的總電阻（R）上升，導線間介電質（Inter Metal Dielectric，IMD）之寄生電容（C）亦隨之大幅增加。就元件之設計而言，雖然元件速度可因閘極（gate）尺寸縮小而增加，但是晶片總效能卻被內連線之速度所限制。內連接導線對元件效能之時間延遲（RC delay）可利用（2.1）式計算[8]，其中 ρ 為金屬導線之電阻率， κ 為介電質之介電常數， ϵ_0 為真空介電係數， L 、 P 、 T 則分別為導線的長度、線距及厚度，如圖 2.2 所示。

$$\text{delay} = 2 \cdot \rho \cdot \kappa \cdot \epsilon_0 \cdot \left(\frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{T^2} \right) \quad (2.1)$$

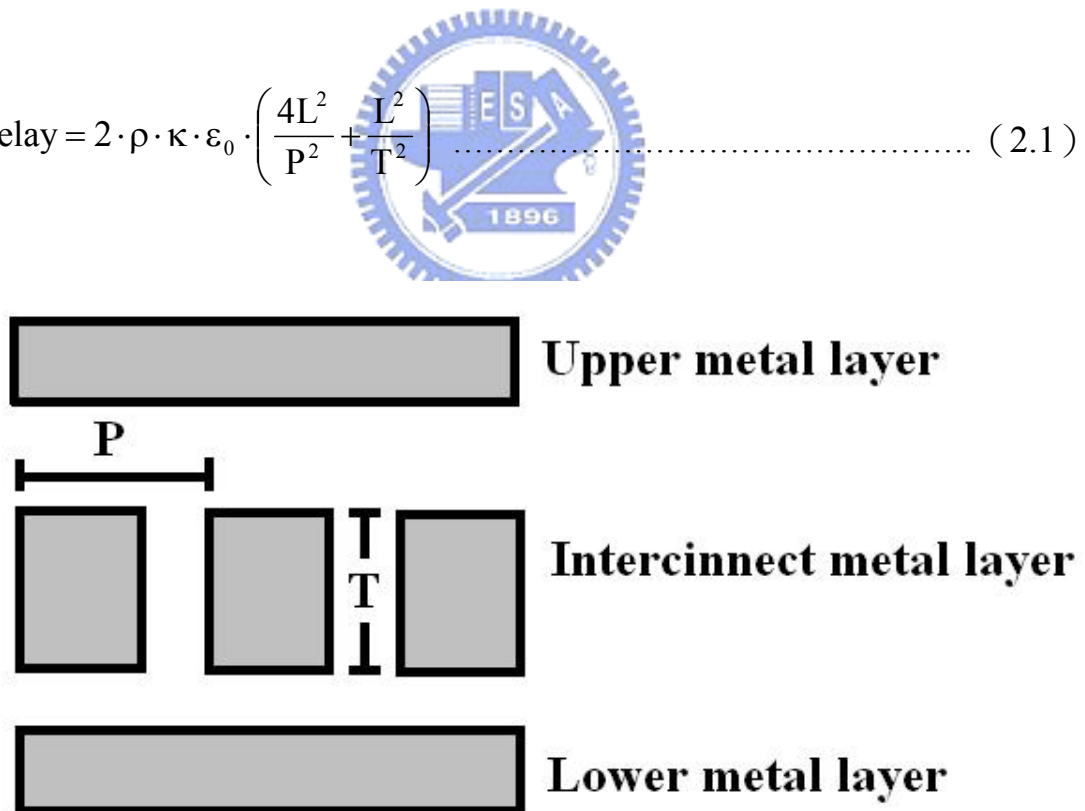


圖 2.2 內連接導線示意圖。

由 (2.1) 式可發現，當金屬導線長度 (L) 增加，線距 (P) 減少時，RC delay 將會急速上升，使元件效能下降。幸好在 250 nm 製程之前 RC delay 對元件效能之影響，尚可忽略。然而根據圖 2.3 所示，當元件尺寸持續縮小，製程技術小於 250 nm 之後，RC delay 將成為影響元件效能之重要因素 [9]。為了降低 RC delay，提升元件效能，由 (2.1) 式中可知道，最直接有效的方法便是降低金屬導線的電阻率 (ρ)，以及降低導線間介電質之介電常數 (κ)。

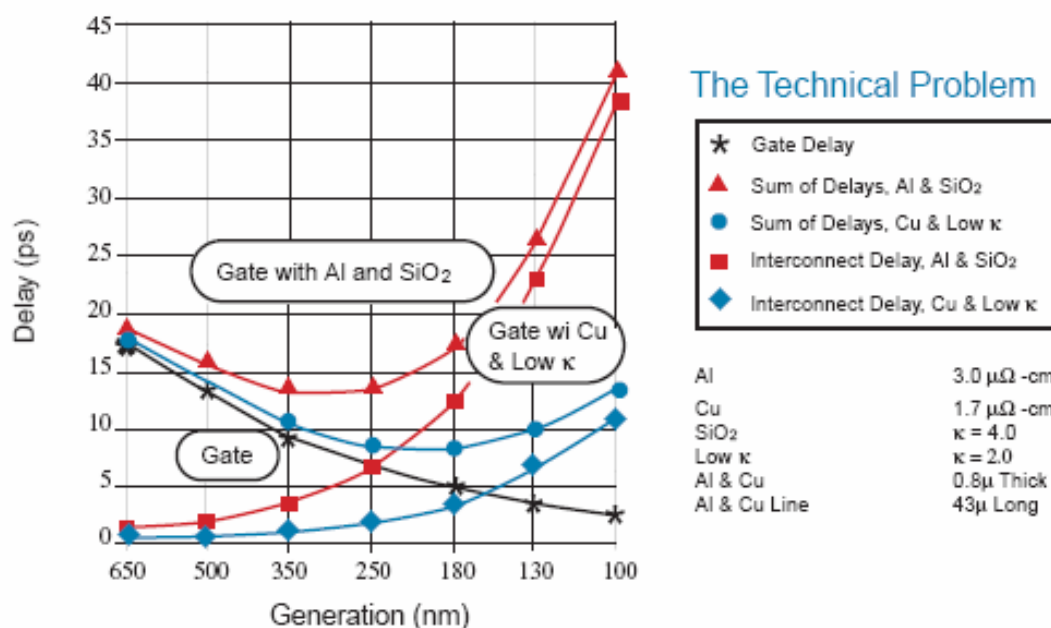


圖 2.3 金屬導線間距 (pitch) 與 Interconnect Delay 關係圖。

西元 1997 年，International Business Machine Corp. (IBM) 率先成功將銅 ($\rho \sim 1.7 \mu\Omega$ -cm) 取代傳統半導體製程中使用之鋁合金 ($\rho \sim 1.7$

$\mu\Omega\text{-cm}$)，作為新一代之金屬導線 [10]。然而一般預期，若能將傳統 IMD (二氧化矽， $\kappa \sim 4.0$) 更換為介電常數較低的新材料，RC delay 所降低的幅度將遠優於以銅製程替代為鋁製程。此外，低介電材料的使用更可以有效減少層間交互干擾之雜訊 (cross-talk noise) 和能量之損耗 (power dissipation)，對以矽為基材之射頻元件 (RF device) 而言亦為一重要技術 [11-12]。但材料之改變對現有的製程會產生很大的衝擊，且有相容性之疑慮，所以一開始的研究方向傾向於將現有的二氧化矽改質，添加入不同雜質原子將介電常數降至 3.6 左右；而後才陸續開發出介電常數在 3.0 至 2.65 之間的新型低介電材料，如 Applied Materials 的 Blackdiamond™ 或是 Novellus Inc. 的 CORAL™，亦因其良好的量產性與機械性質被許多主要元件供應商所採用。而在介電常數低於 2.5 的世代，人們開始將孔洞加入現有的低介電材料中，期望可以如圖 2.4 所預測，使介電常數繼續下降 [13]。

然而多孔性介電材料在與現金銅導線製程的整合上發現與多問題，故目前半導體最大之挑戰，便在於如何將銅導線製程與多孔性低介電材料之整合衝擊減至最低。接下來，吾人將會對介電材料之介電理論，低介電材料的發展以及種類詳細說明。

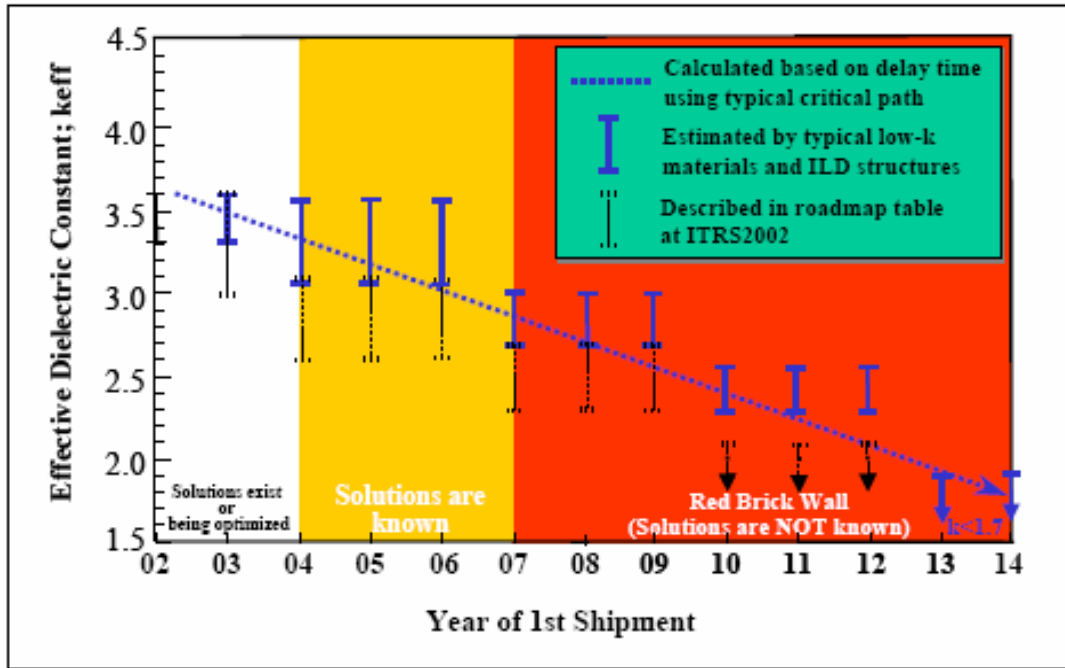


圖 2.4 2005 ITRI 預測未來十年 κ 值之下降趨勢。

2.1 介電理論

2.1.1 極化理論與機制

外加電場作用下，材料內部之電子雖無法自由行動，但其正負電荷仍可以產生局部的分離，形成偶極（dipole）。偶極將會有平行外加電場方向排列的傾向，此一現象即稱為極化（polarization），通常材料的介電性質取決材料本身極化的難易程度而定；而極化之大小則是以單位體積內平行電場之偶極矩（dipole moment）來表示，稱為極化強度（polarization strength）。極化之主要機制如圖 2.5 所示，分為電子極化（electronic polarization）、離子極化（ionic polarization）、原子極化（atomic polarization）和空間電荷（space charge）四種。電子極化為材

料內部原子在外加電場作用下，核外帶負電之電子和核內代正電之質子發生相對位移所造成之電荷分離，此種極化現象發生於所有由原子組成之材料內部，但一但外加電場消失，電子極化亦會跟著消失。原子極化則是在外加電場作用下，材料內部陰陽離子發生相對位移所造成之電荷分離，此種極化現象多發生在離子鍵結之材料上。分子極化亦稱為方向性極化 (orientation polarization)，是具有永久偶極之分子或是不對稱結構 (chiral or asymmetric structure) 之高分子或陶瓷，在外加電場下偶極平行電場方向排列之極化現象。而空間電荷則是在介電材料內部出現半導體或是導體微粒時，在兩相界面上發展出電荷。在外加電場下，界面電荷將沿電場方向平行排列造成極化。極化可發生之最高頻率和偶極依電場方向旋轉之難易程度有關，該類型偶極之質量越小，越容易隨電場場之瞬間方向改變而反轉平行排列。如此一來，其相對應之極化現象將可發生在越高之外加電場頻率之下，圖 2.6 即為外加電場頻率與極化之關係圖。

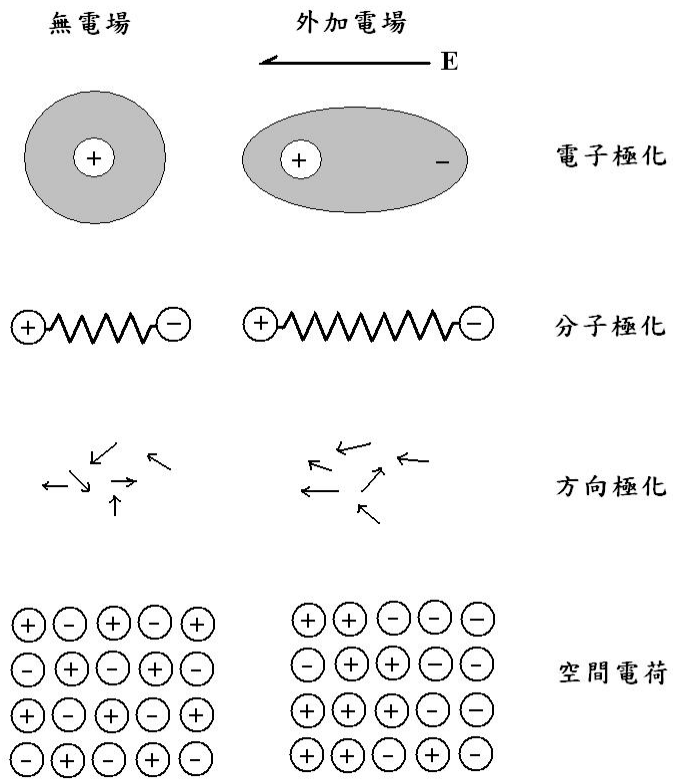


圖 2.5 四種極化機制。

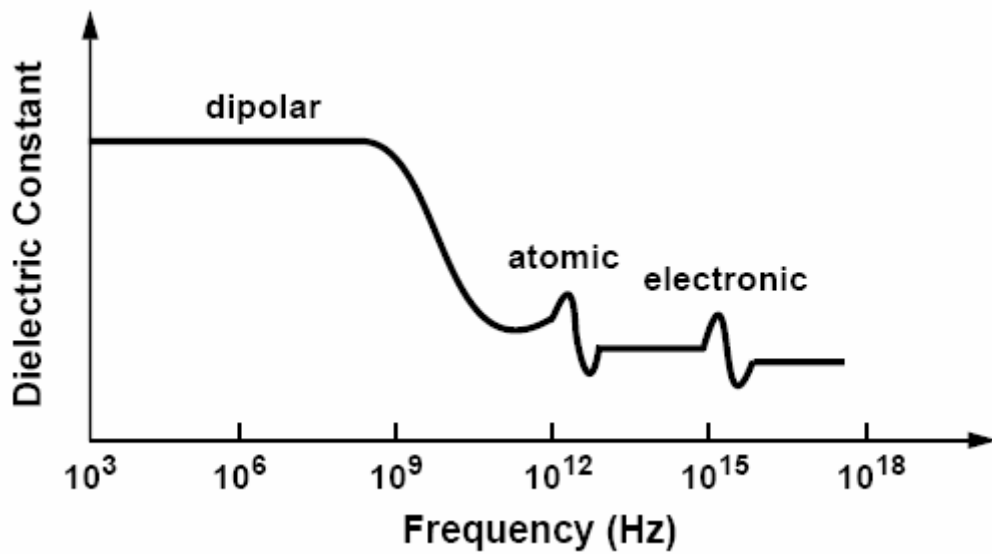


圖 2.6 外加電場頻率對極化關係圖。

2.1.2 介電常數 (dielectric constant) 之定義

當兩相近之導體連接上外加電場時，即形成一電容，其所對應的儲電能，即為該電容所擁有的電容量。電容的特性和導體的幾何參數有關，以兩面積為 A ，中間為真空狀態，距離為 d 之平行板導體外加一 V 伏特之電壓，如圖 2.7 (a) 此時平行板將會累積 Q 庫倫之電荷，此電容之電容量可以 (2.2) 式表示：

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \dots\dots\dots (2.2)$$

其中 ϵ_0 為真空介電係數 (the permittivity of vacuum) 值約為 $8.845 \cdot 10^{-12}$ F/m；若將平行板間置入一介電材料，如圖 2.7 (b) 所示，由於材料被外加電場極化的緣故，若極化量為 P ，此平行板電容之電容量將增加為

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} + \frac{AP}{V} \text{。若令 } \kappa = 1 + \frac{P \cdot d}{\epsilon_0 \cdot V} \text{，則 (2.2) 式可再表示為：}$$

$$C = \kappa \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \dots\dots\dots (2.3)$$

其中 κ 即為相對介電係數 (relative permittivity)，亦稱作介電常數 (dielectric constant)。

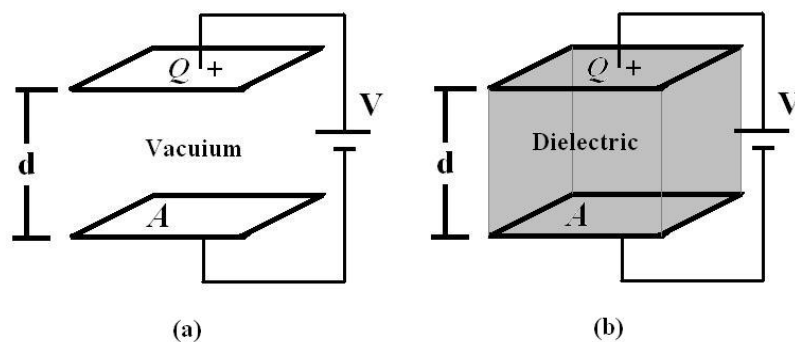


圖 2.7 平行板電容示意圖。

2.2 低介電材料之需求

低介電材料相較於傳統之二氧化矽介電層而言，都具有較低介電常數，然而作為一個好的替代介電層材料除了在介電性質上之考量外，其機械性質、化學性質與熱穩定性都有嚴格之要求，如膜材強度、表面親疏水性質、熱穩定性、加工難易度及與其他材料之黏著性問題等，這些都是急欲克服且不容忽視之課題，表 2.1 列出理想之低介電材料在各種性質上之基本需求 [14]。

表 2.1 低介電材料之需求 [14]。

| Electrical | Chemical | Mechanical | Thermal |
|---|---|--|--|
| Low dielectric constant Isotropic property Low dissipation Low leakage current Low charge trapping High electric-field strength high reliability | Chemical resistance Low moisture uptake Low solubility in water Low gas permeability High purity Etch selectivity No metal corrosion Long storage life Environment safe | Good adhesion High hardness High elastic modulus Low stress Low shrinkage Thickness uniformity Crack resistance | High thermal stability Low CTE Low thermal shrinkage Low thermal weight loss High thermal conductivity |

2.3 低介電薄膜之製備方式

2.3.1 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

此沉積方式乃是施加外力（如熱能或外加電場）將欲成膜之膜材先驅物（precursor）斷鍵或游離，使其於氣相中或基材表面發生反應而沉積為薄膜。薄膜平坦度佳，同一設備可適用於數個技術世代為 CVD 製程最大之優點，但薄膜製備時需全程處於真空狀態，故 CVD 之設備大多極其昂貴，另外反應氣體用量大亦為其主要缺點之一。

2.3.2 旋轉塗佈法 (spin-on)

旋轉式塗佈沈積法是將低介電材料的單體物質（monomer）溶解於特定的有機化學溶劑（solvent）中，以形成化學溶液（chemical solution）

後，再將此低介電材料溶液滴到旋轉塗佈機 (Spin-Coater) 內的晶片上，利用旋轉加速時所產生的離心力，將溶液均勻散佈在整個晶片的表面，以完成薄膜之初成膜 (ad-deposited) 步驟。接著為使薄膜品質提高和降低其有機溶劑之含量，必須進行一連串軟烤 (baking) 步驟驅離薄膜中的溶劑，軟烤溫度必須視溶液使用之有機溶劑的沸點而定。最後將軟烤後之薄膜置於爐管中進行固化 (curing)，使單體產生交聯反應 (Cross-Linking) 轉變為低溶劑含量之固態薄膜。雖然 spin-on 之缺點為薄膜中容殘留有機溶液，但是其填洞能力 (gap fill) 佳，可達局部平坦化 (local planarization)，製程設備便宜等優點，故本實驗選擇以此方式來沉積吾人所需要之薄膜。



2.4 低介電材料之發展

低介電材料發展至今種類繁多，發展重點或是研究各種耐熱高分子與添加其他原子以降低極化現象，或是將孔洞添加入現有之基材中，然而各種方式均有其問題產生。以下將針對幾種較具代表性，曾經或是現正應用於實際製程中的低介電材料，就 κ 值範圍作一概括性的討論。

2.4.1 氟化矽酸鹽玻璃 (Fluorinated Silicate Glass, FSG)

傳統之二氧化矽 (SiO_2) 介電常數在 3.9~4.2 之間，若將陰電性極

高之氟原子添加入 SiO_2 改質，如圖 2.8 所示，可降低其極化能力，使 κ 值降至 3.5~3.9 左右，稱為氟化矽酸鹽玻璃 (Fluorinated Silicate Glass, FSG) [15]，FSG 之生成通常係利用化學相沉積法生成 SiO_2 的同時，通入 SiF_4 、 C_2F_6 、 CF_4 或其它含 F 氣體。基本上若 F 含量越高，則介電常數將越低，但是過多的 Si-F 鍵結會增加低介電薄膜之吸水性，且水氣會於後續製程中逸出，造成接觸電阻上升，另外添加氟的介電薄膜性質並不穩定，容易在高溫時形成 HF，或是與 Ti、Ta、TiN 反應形成氟化物，此對於後段製程有著非常嚴重的傷害，如分層 (delamination) 與腐蝕金屬導線等問題發生，使元件的可靠度受到影響 [16]。



2.4.2 碳摻雜氧化物 (Carbon-doped Oxide, CDO)

CDO 之前驅物種類繁多，基本結構如圖 2.9 所示，其介電常數約為 2.5~3.3 之間，且多可以傳統之 PECVD 製程成膜，對現今製成的衝擊性小。CDO 之前驅物 (precursor) 很多，但主要可分為不含氧的 methylsilane (1MS)、dimethylsilane (2MS)、trimethylsilane (3MS) 和 tetramethylsilane (4MS) 的高分子 [17-19]，以及其它不含氧的高分子，如 tetramethylsilane (TMCTS) [20-21]、octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) [22] 和 dimethyldimethoxysilane (DMDMOS) [23]，結構如圖 2.10 所示。兩者最主要的差別在於，以 CVD 製備低介電薄膜時，

是否需要再通入 O₂ 或是 N₂O 作為氧化劑，及不同的 C/Si 比例。

CDO 能夠擁有較 SiO₂ 更低之介電數乃是因為甲基摻雜入二氧化矽中，使得部份 Si-O 鍵被 Si-CH₃ 取代無法再發生交聯 (cross-linking)，減少了材料內部之極化率 (polarizability)，故可降低介電常數。甲基的添加除了會影響 CDO 材料的電性 (如：降低介電常數) 外，亦會影響 CDO 材料的物理、化學和熱性質。表 2.2 為 CDO 與 PECVD SiO₂ 膜材性質之比較。由表中不僅可以看出 CDO 材料在眾多低介電材料之中擁有相對不錯的熱傳導性，其熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, CTE) 和 Cu (~17.7 ppm/°C) 及 TaN (~6 ppm/°C) 相近，在銅製程整合時材料比較不會發生破裂、彎曲等損壞 [24]。目前，世界 90% 的半導體廠商皆使用 CDO 為 90 奈米製程中的低介電材料，其中英特爾 (Intel) 採用 Tokyo Electron 的 Aurora™，而台灣積體電路公司 (TSMC) 亦已經將 Applied Materials 所開發的 BLACK Diamond™ 系統用於其 90 奈米製程中，表 2.3 列出目前市場上流通的 CDO 材料。

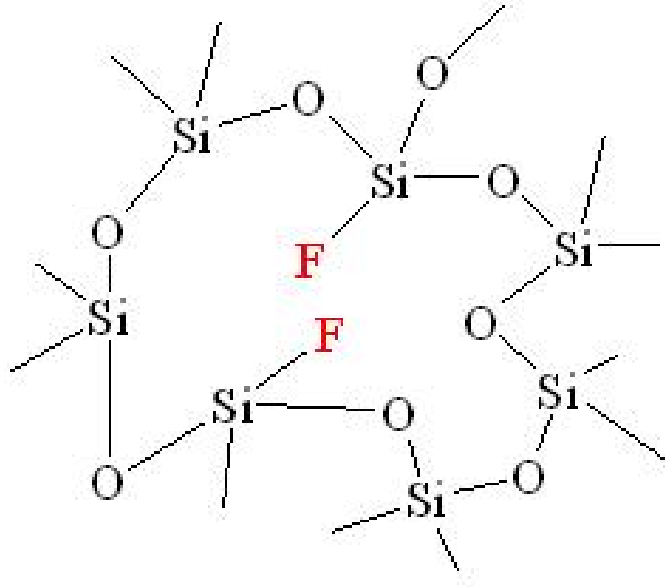


圖 2.8 FSG 之基本結構。

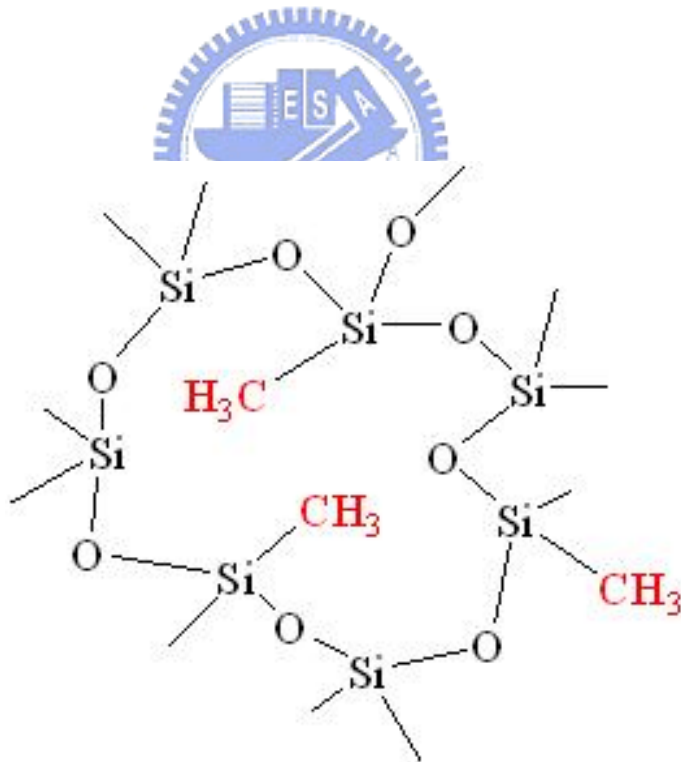


圖 2.9 CDO 之基本結構。

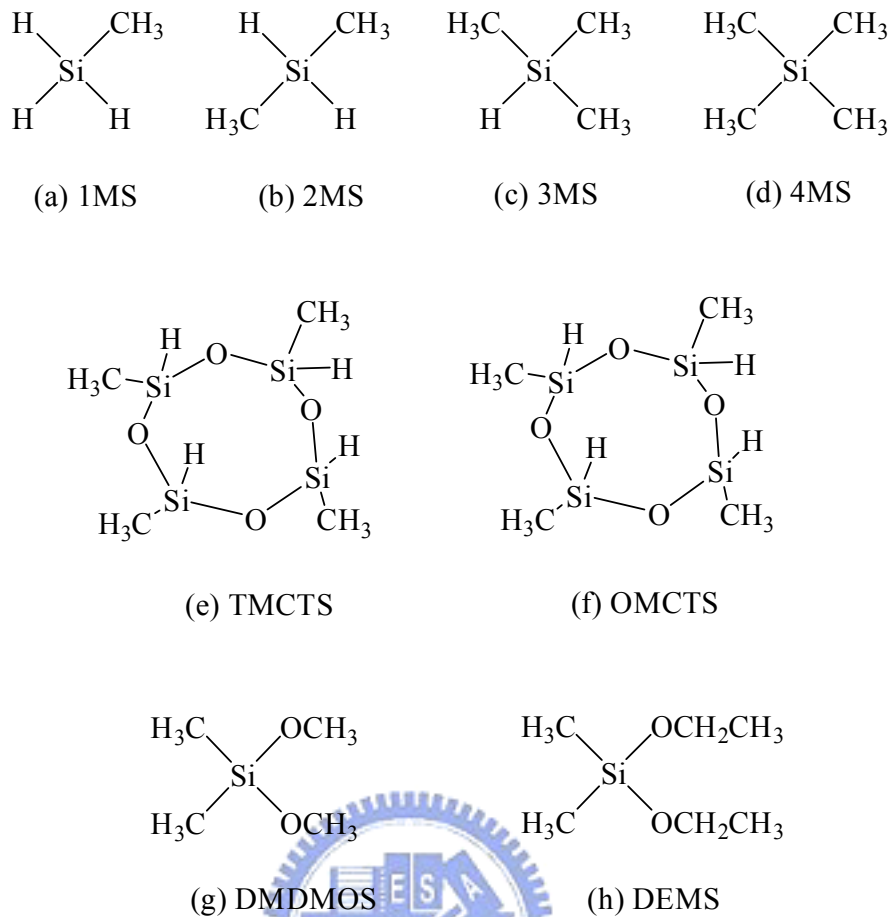


圖 2.10 The typical precursors of CDO materials。

表 2.2 CDO 與 PECVD oxide 薄膜性質之比較 [24]。

| Property | Carbon-doped oxide | PECVD SiO ₂ |
|----------------------|-------------------------|------------------------|
| Dielectric constant | < 3.0 | ~ 4.2 |
| Refractive index | < 1.42 | ~ 1.46 |
| Stress | Tensile | Compressive |
| Elastic modulus | < 10 GPa | 70~80 GPa |
| Hardness | < 2.0 GPa | 7~9 GPa |
| Density | < 1.4 g/cm ³ | 2.2 g/cm ³ |
| Thermal conductivity | < 0.4 W/mC | ~1 W/mC |
| CTE | < 10 ppm/°C | < 1 ppm/°C |

表 2.3 市場上流通之 CDO 材料。

| 商品名 | 生產廠商 | 薄膜製備方式 |
|----------------|-------------------|---------|
| Black Diamond™ | Applied Materials | PECVD |
| CORAL™ | Novellus | PECVD |
| Aurora™ | Tokyo Electron | PECVD |
| HOSP™ | Honeywell | Spin-on |

2.4.3 矽氧烷類高分子 (Silsequioxane based materials)

矽氧烷類的高分子同時具有無機的 (inorganic) Si-O 鍵結與有機的 (organic) 小分子官能基。其化學分子式通常為 $(RSiO_{1.5})_n$ ，圖 2.11 為此類材料常見的化學結構，其中 R 即為氫 (hydrogen)、烷基 (alkyl)、鏈烯基 (alkenyl)、烷氧基 (alkoxy) 或芳香族羥基 (aryl) 等小分子官能基，這些有機的官能基可以讓矽氧烷類的材料溶於有機溶液中，故大多擁有良好的成膜性，適用於旋轉塗佈 (spin-on) 製程中。以下將簡單介紹此類材料中最為常見之含氫矽氧烷 (hydrogen silsequioxane, HSQ) 與甲基矽氧烷 (methyl silsequioxane, MSQ) 兩種低介電材料。

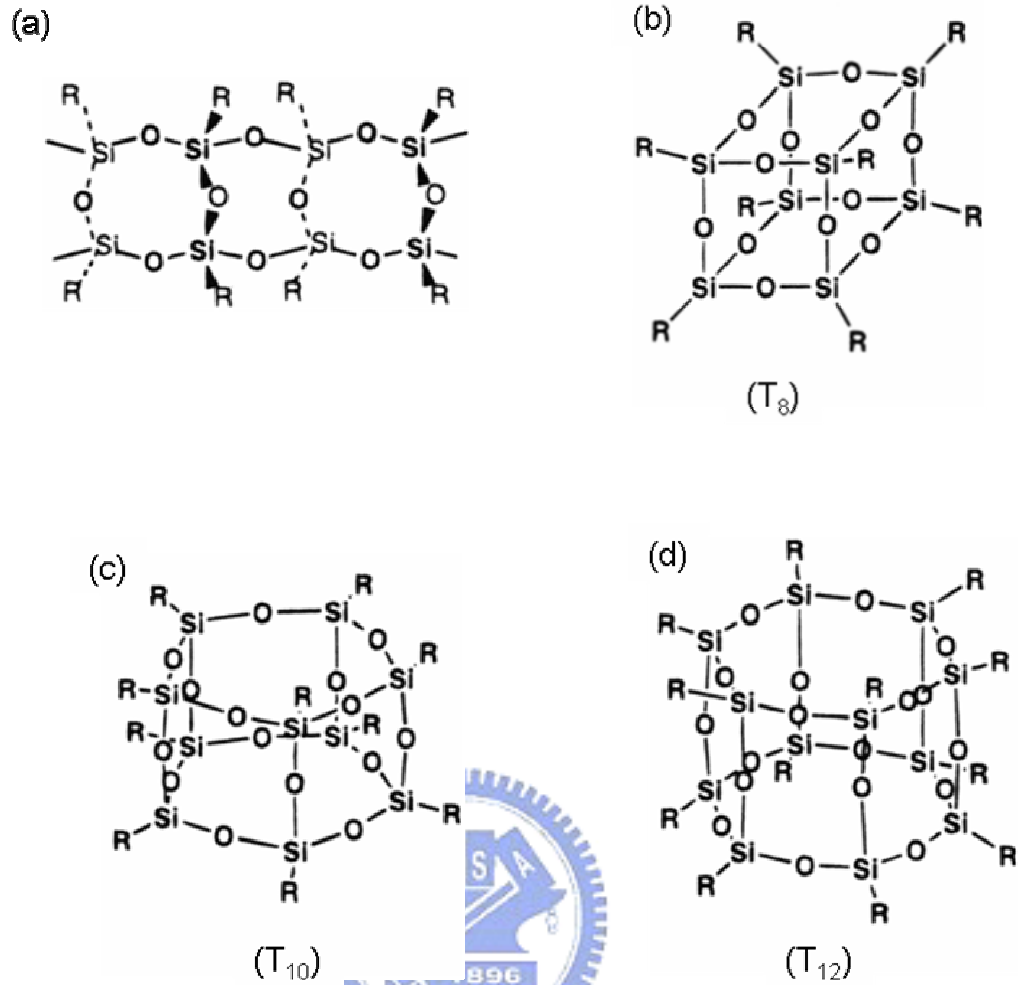


圖 2.11 矽氧烷類材料常見之 (a) 皮革 (ladder) 狀結構，及 (b)~(d) 籠狀 (cage) 狀結構。

2.4.3.1 含氫矽氧烷 (Hydrogen Silsesquioxane, HSQ)

HSQ 是一種官能基為氫之矽氧烷類高分子，分子式 $(\text{HSiO}_{1.5})_n$ 。利用旋塗方式成膜，經軟烤、固化後，原本籠狀 (cage) 之結構將會轉變為網狀 (network) 結構，如圖 2.12 所示 [25]。此一變化將使得 HSQ

薄膜形成多孔性之結構，介電常數可降至 3.0 以下。然而 HSQ 在固化中假若有氧氣存在，薄膜中 Si-H 鍵很容易因氧原子的存在氧化為 Si-OH 鍵，隨著 Si-OH 鍵的增加，膜材的吸水性質也會因為 OH 基的親水性而跟著提高，並且間接的影響到膜材之電性性質，使得介電常數上升。

2.4.3.2 甲基矽氧烷 (Methyl Silsesquioxane, MSQ)

MSQ 結構與 HSQ 非常相似，主要差別是以甲基來取代 HSQ 中氫原子的位置，如圖 2.13 所示 [26]。因為甲基比氧原子所佔的體積大且較難被極化，因此其介電常數值比 HSQ 還要來得低 ($\kappa \sim 2.7$)。MSQ 與 HSQ 相同屬於可流動旋塗式材料，經適當的烘烤、固化過程，可形成介電常數約為 2.7 的低介電材料。也由於此甲基交聯的網狀結構，使得 MSQ 比 HSQ 擁有較佳之熱穩定性，和外界環境接觸時其化學性質亦較穩定，故本實驗選擇以 MSQ 作為研究探討之基材。

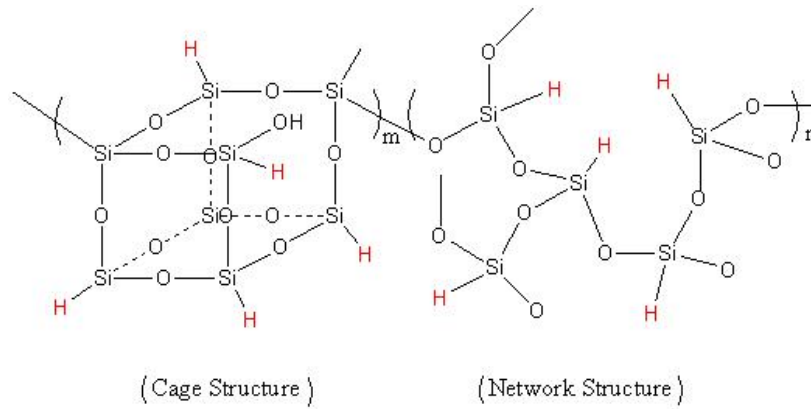


圖 2.12 HSQ 之基本結構。

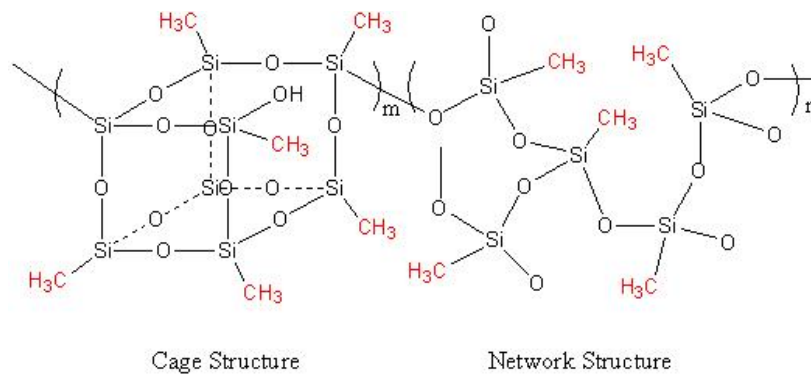


圖 2.13 MSQ 之基本結構。

表 2.4 商品化之矽氧烷類低介電材料。

| Material | Trade name | κ value | Supplier |
|----------|------------|----------------|-------------|
| HSQ | FOX | 2.9~3.0 | Dow Corning |
| MSQ | RZ25-15 | 2.6~2.8 | Hitachi |
| MSQ | HOSP | 2.6~2.8 | Honeywell |

2.4.4 SiLK™

SiLK™ 為 Dow Chemical 所發展之一種低分子量含苯環熱固性之旋塗佈式高分子，其單體結構如圖 2.15 所示。SiLK™ 之介電常數約為 2.65，雖然具有非常優良的填洞能力與機械性質，且熱穩定性約可達 450°C ($T_g > 490^\circ\text{C}$) [27]，使得 IBM 於 2000 年 5 月率先宣布正式將 SiLK™ 使用於 0.13 μm 後段製程中，其它半導體廠商亦陸續跟進，但由於 SiLK™ 的熱膨脹係數 (CTE) 為溫度之函數，在製程溫度超過 150°C 時其 CTE 太高之緣故，許多半導體廠放棄使用 SiLK™，轉而使用 CVD 之 CDO 產品。目前僅剩 IBM、Sony、Fujitsu 等少數廠商仍然繼續使用 [28-29]。

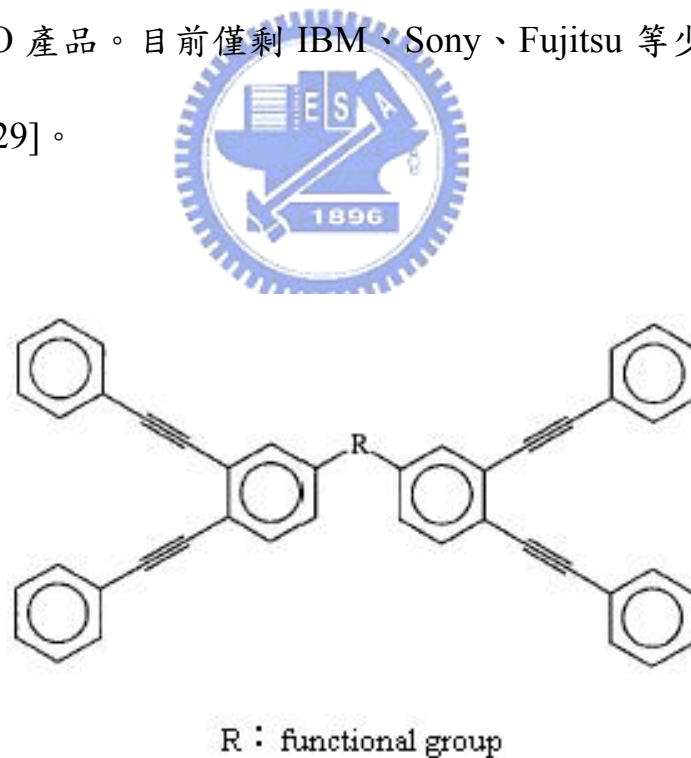


圖 2.14 SiLK 之基本結構。

2.4.5 多孔性低介電材料 (porous low-k materials)

隨著製程技術的持續進步，為了降低 RC delay，擁有更低介電常數的材料仍然持續地被研究發展，為了尋求下一代低介電材料($\kappa < 2.5$)之研發，公認的關鍵是將孔洞加入矽基的介電材料中。具有孔洞之材料可以大幅降低介電常數，因為空氣（真空）之介電常數為 1，所以可以使得材料的介電常數下降至 1.5~2.5 左右，所以也有人把介電常數低於 2.5 之材料稱為超低介電材料 (ultra low-k materials, ULK)。以 SiO_2 為例，緻密之 SiO_2 介電常數約為 3.9~4.2，但當 SiO_2 內部孔隙率達到 50%後，其有效介電常數可大幅降低至 2.5 左右。一般來說，產學界大多希望超低介電材料除了擁有較介電材料更低的介電常數之外，其它性質仍能夠符合表 2.1 所列。本實驗選擇以旋轉塗佈法 (spin-on) 製備所需要之材料試片，而目前利用旋轉塗佈法製做多孔性材料的方法有兩種：(1) “氣凝膠 (aerogel)、乾凝膠 (xerogel) 法”：利用氣凝膠或是乾凝膠固化的時候，移除醇類 (alcohol-type) 溶劑或是其他共溶劑 (co-solvent)，將孔洞引入至材料內部。雖然製備方式簡單，但缺點是孔洞尺寸偏大不易控制，而且無法控制孔洞的排列。(2) “模板劑 (templating agent) 移除法”：模板劑為一種界面活性劑 (surfactant)，亦是本論文所指之起孔洞劑 (pore generator, porogen) 由於本身與基材間的反應使其在基材間會形成規則有序 (ordered) 的

排列，故稱為模板劑。藉由移除基材中的模板劑，使其原本所佔有的體積成為孔洞，達到將孔洞引入材料內部之目的。雖然業界正在積極研究以 CVD 的方式來沉積多孔性低介電薄膜，但是誠如前面章節所述，旋轉塗佈法有著實驗簡單方便、設備成本便宜，並且可得局部平坦化之薄膜，故現今學術界仍以旋轉塗佈為研究主軸。

然而根據文獻指出[4]，多孔性材料因其本身鬆散之孔洞結構所致，會降低超低介電材料的機械強度及附著性，而且容易造成吸水性的情況增加。機械性質方面，孔洞的大小及分佈情況都會對介電常數有影響，也會使機械強度受到影響。當孔洞的比例、大小或分佈越大時，機械強度也將會降得越低，最後可能如圖 2.16 所示，無法承受 CMP 時所遭受之應力，導致元件破壞。

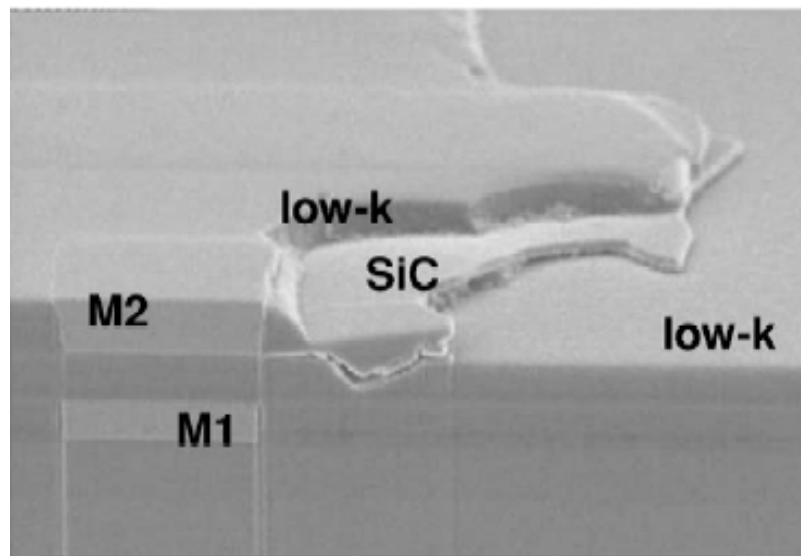


圖 2.15 元件於 CMP 步驟時發生分層（delamination）之情況。

另外，不論是在去光阻或是製程中溝渠時會使用濕式化學製程，而去離子水為製程中沖洗最常用之溶劑，此時多孔性薄膜容易吸收水氣，造成介電常數大幅上揚 ($\kappa_{\text{water}} \sim 80$)，圖 2.17 為製程中所使用之溶劑對多孔性低介電材料可能產生之影響。而在附著性方面，多孔性介電薄膜的附著性較差，鑲嵌製程中為了阻擋銅導線之擴散，將沉積一層阻障層於介電層上，阻障層在溝渠或側壁的附著性必須良好。倘若孔洞太大或分佈不均，在蝕刻過程中，將使得多孔性介電層之表面粗糙度難以控制，易造成阻障層無法完全遮蓋介電層而失去阻擋銅擴散的能力，如圖 2.17 所示。

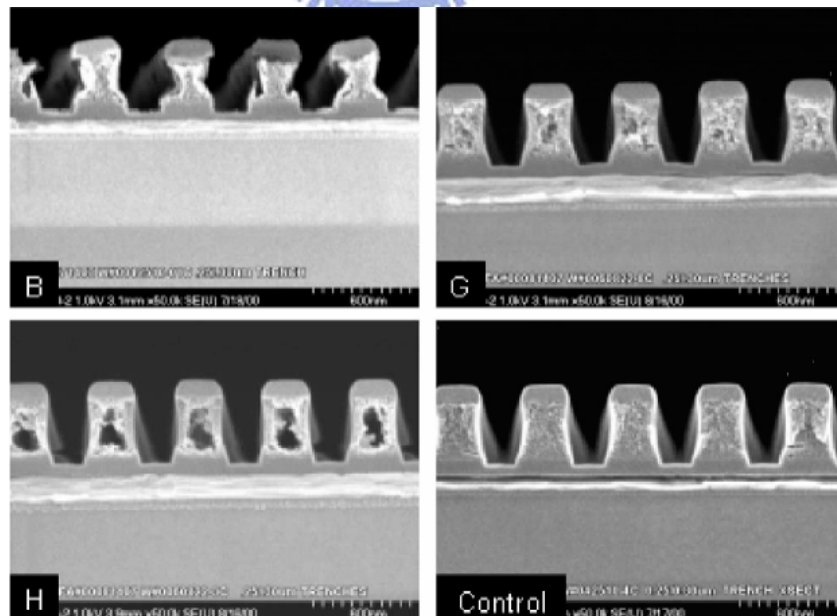


圖 2.16 化學藥劑對介電層可能造成之破壞。

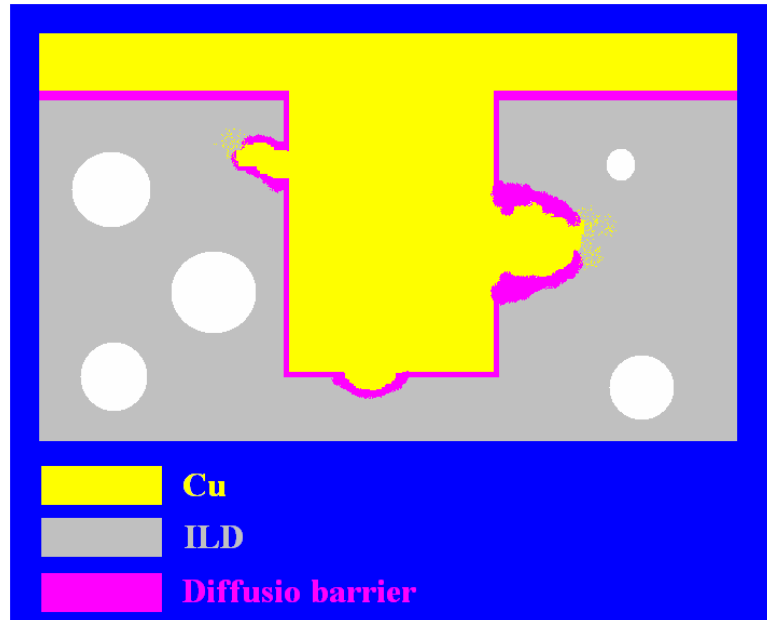


圖 2.17 銅擴散入介電層中。

為了避免上述問題，我們需要在多孔性介電材料上有新的設計及整合，且對目前現有之製程不會造成太大衝擊。有鑑於此，Shibley 公司提出了 Solid-First™ 新概念，其示意圖如圖 2.18 所示 [30]：將含有高溫起孔劑（high temperature porogen）之低介電材料前驅物以旋塗方式形成一兩相式低介電薄膜，在經過微影（lithography）、蝕刻（etch）、清洗（clean）、金屬化（metallization）以及化學機械研磨（CMP）等後段製程後，才將內部之起孔劑移除。然而截止目前為止，不論是高溫起孔劑本身的性質，或是其對基材的影響，

亦或是後段製程對此一新型態介電材料之合適性如何，產學界均瞭解甚少。故本實驗希望先瞭解如何選擇高溫起孔劑之後，接著再研究高溫起孔劑對此種新型兩相式材料與新式製程有何影響，最後再探討新型兩相式薄膜與傳統多孔性薄膜與探討後段製程對此類新式兩相材料之影響，以研究結果提供吾人之後選擇或設計起孔劑的方向，使其可應用於 Solid-First™ 之中，並對於 Solid-First™ 實際應用於半導體製程之可行性提出歸納及建議。

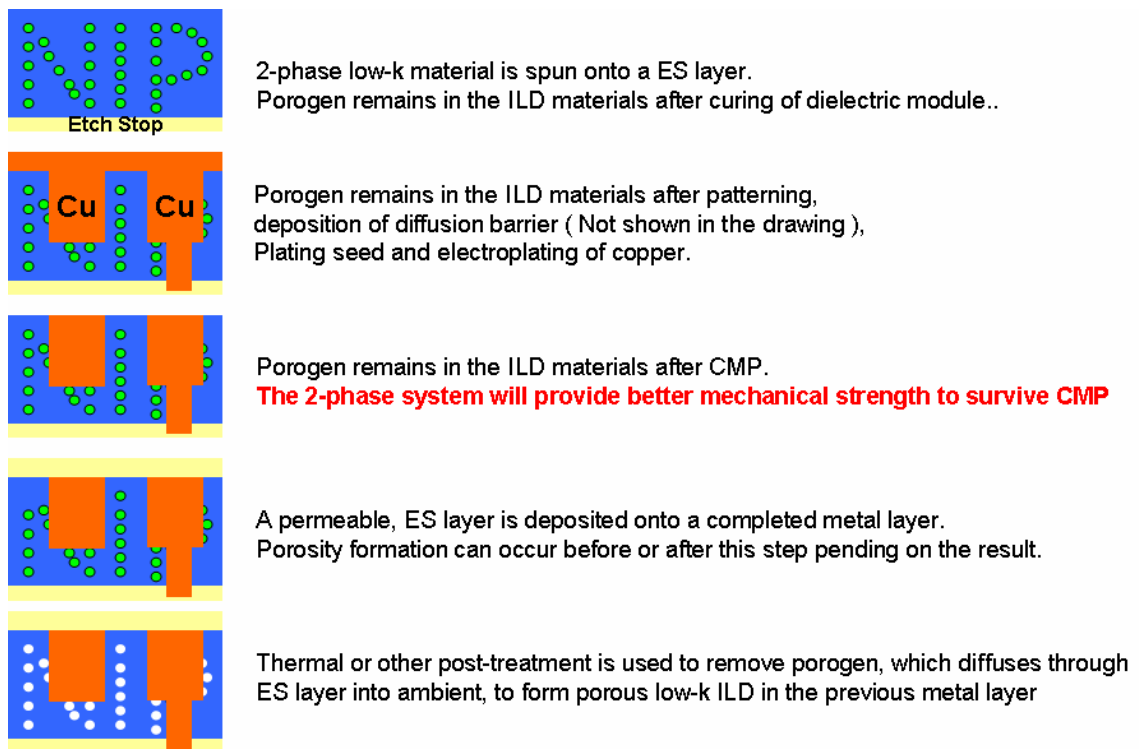


圖 2.18 Solid-First™ 製程示意圖。

2.5 高溫起孔洞劑 (high-temperature porogen) 之選擇

「模板劑 (templating agent) 移除法」已經廣泛地被用來製備多孔性的超低介電薄膜，除了孔洞的排列較為規則有序外，能根據實際需要自由控制孔隙率的優點，也是產學界廣泛使用的原因之一。根據前人之研究 [31-37]，模板劑在基材中的排列可分為有序 (ordered) 與無序 (disordered) 兩種，有序排列又分為層狀 (lamellar)、立方 (cubic) 堆積、六方 (hexagonal) 堆積三種形式，其微觀結構如圖 2.18 所示。這些微觀結構上的差異，是由於作為模板劑使用的界面活性劑 (surfactant, S) 與無機基材 (inorganic matrix, I) 間的交互作用所引起。根據界面活性劑分子的性質和合成條件，吾人將各種 S/I 間可能的化學反應列於表 2.5，其中包括靜電 (electrostatic) 反應 (S^+I^- , S^-I^+ , S^+XI^- , $S^-M^+I^-$) [38-41]、氫鍵反應 (S^0I^0 , N^0I^0) [42-43]、靜電/氫鍵反應 [$(S^0H^+)(X^-I^-)$] [44-45] 以及共價鍵反應 (S-I) [46] 四種，列於表 2.5。舉例來說，1992 年由 Mobil 率先成功以人工合成的多孔性材料 MCM-41 和 M41S 即是因為擁有銨鹽基 (ammonium) 的界面活性劑作為陽離子 (S^+)，和作為陰離子 (I^-) 的含水矽酸鹽，利用陰陽離子間的靜電引力讓界面活性劑以六方堆積桿狀排列 (hexagonal micelle rod array) [38-39]。另外 Pannavania 等人亦利用中性的胺類 (amine) 界面活性劑 (S^0) 和無機的基材前驅物 (I^0) 藉著 S^0I^0 氫鍵吸引力，來

製備多孔性的金屬氧化物 (metal oxide) [42]。但是上述的離子或中性胺類界面活性劑大多有毒且昂貴，難以將其應用於半導體產業中。

相較之下，擁有親水段 (hydrophilic segments) 與疏水段 (hydrophobic segments) 且無毒性的兩性團聯高分子 (amphiphilic block copolymers, ABCs) 不僅在價格上相對低廉，其能夠利用分子量控制孔洞大小的特性更適合用於產學界的研究中。且兩性團聯高分子與本實驗所選擇的基材「甲基矽酸鹽 (methylsilsesquioxane, MSQ)」之間所產生的分子間氫鍵，會使得 MSQ 與 ABCs 在常溫下的溶解度上升，當 MSQ 受熱發生交聯時，其原本的兩性性質也會在加熱固化的過程中因 Si-OH 基團的脫去轉變為 Si-O-Si 之網狀疏水結構。所以 MSQ 和兩性團聯高分子之間親疏水性的差異，會使得兩者在固化時產生微觀的相分離，兩性共聚高分子將會均勻地散佈於 MSQ 中，而且有序的排列成立方堆積或是六方堆積結構 [5-6, 44-45]。

另外，兩性團聯高分子多為熱裂解之高分子，適合藉由模板劑移除法來產生有序排列的孔洞。然而，因為本實驗所探討的對象是利用新型 Solid-First™ 製程所製備的兩相式低介電材料與傳統製程之多孔性低介電材料，兩者間性質的差異。故本實驗所使用之模板劑，其熱裂解溫度 (decomposition temperature, T_d) 必須高於後段製程中各步驟的最高溫度之上，故稱「高溫起孔洞劑」(high-temperature porogen)。

另外，吾人還希望選擇的模板劑在高於其熱裂解溫度時能夠迅速地將模板劑完全移除，不會殘留於基材內部。表 2.6 所列即為傳統後段製程中，各主要步驟之最高製程溫度，由表中可以看出吾人所選擇之模板劑，其熱裂解溫度至少比須高於 300°C，最好在 350~450°C 之間 [14, 47]。根據高分子理論，選擇分子量較大或是分子鏈上含有結構穩定的基團（如芳香環類之類的官能基）的分子，都可以有效提升兩性團聯高分子的熱裂解溫度。

最後，吾人根據上述選擇模板劑的原理，挑選了 di-block 的 polystyrene-block-poly-4-vinylpyridine (PS-b-P4VP) 以及 tri-block 的 polystyrene-block-poly(ethylene-random-butylene)-block-polystyrene (PS-b-PE-b-PS)，兩種分子結構不同但都帶有苯環 (benzene) 的兩性團聯高分子作為本實驗所使用的高溫起孔劑。其熱分解溫度的測良方法與數據，將分別在第三章「實驗方法與步驟」、第四章「結果與討論」中有詳細的介紹。

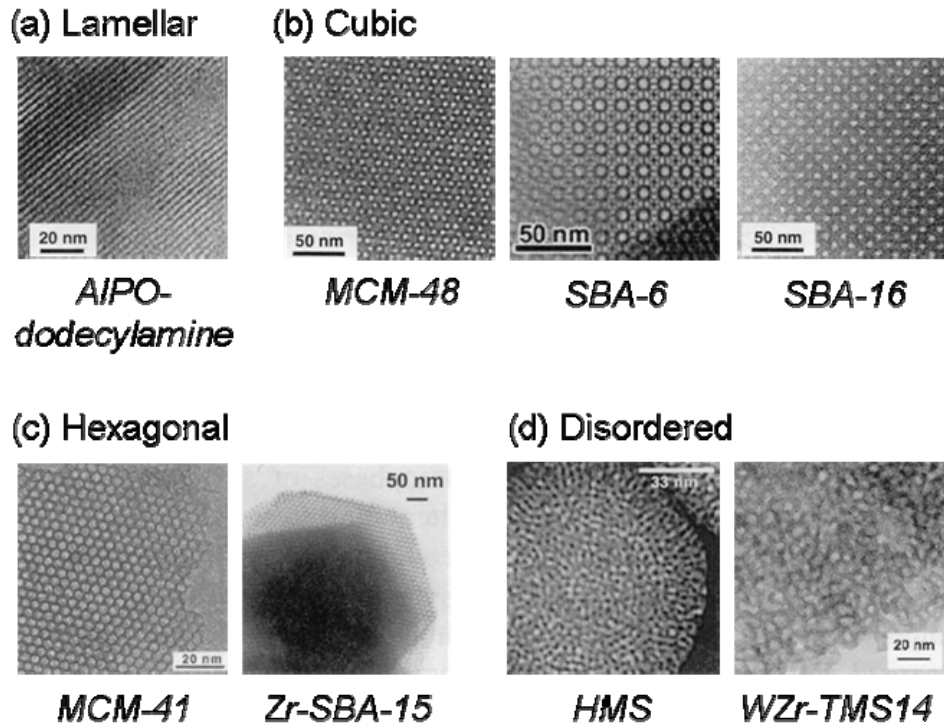


圖 2.19 Ordered and disordered phases of mesostructured materials

[31-37].



表 2.5 Various surfactant/inorganic (S/I) mesostructures and the reaction conditions.

| Interaction | Example |
|--|---|
| S ⁺ I ⁻ | MCM-41 mesoporous SiO ₂ (at basic pH) |
| S ⁻ I ⁺ | Al-dodecylphosphate mesostructure (at acidic pH) |
| S ⁺ X ⁻ I ⁺ | SBA-3 mesoporous SiO ₂ (at acidic pH) |
| S ⁻ M ⁺ I ⁻ | Al-dodecylphosphate mesostructure (at basic pH) |
| S ^o I ^o | HMS mesoporous SiO ₂ (at neutral pH) |
| N ^o I ^o | MSU-1 mesoporous SiO ₂ (at neutral pH) |
| (S ^o H ⁺)(X ⁻ I ⁺) | SBA-15 mesoporous SiO ₂ (at acidic pH) |
| S-I | Nb-TMS1 mesoporous Nb ₂ O ₅ |

表 2.6 傳統後段製程各步驟之最高溫度

| Processing step | Upper limit (°C) | Solid-First™ (°C) |
|-------------------------|------------------|---|
| ILD deposition or cure | 400 | 250~300 |
| Lithography | < 160 | < 160 |
| Plasma etching | < 150 | 30 (RIE N ₂ H ₂) |
| Wet clean | <100 | < 100 |
| Barrier/seed deposition | < 250 | < 100 |
| Electroplating | < 70 | < 100 |
| Annealing (Cu or low-k) | 300 | 150 |
| CMP | R.T. | R.T. |
| SiN ES depositions | 400 | |

2.6 兩相式系統機械強度理論

2.6.1 Generalized Mixture Rule

未來低介電材料之研究，一般預期將朝向多孔性材料發展，為了瞭解多孔性材料之機械強度，必須先考慮含有兩相材料之介電理論。因此本論文在此引用一個簡單，但卻可以精確地以材料的成分特性，體積分率，和微觀結構來描述孔隙率與材料機械性質之間關係的定率：Generalized Mixture Rule (GMR) [48]。它將所有之材料均看成是由兩個相所組成，第二相（亦包含孔洞）分布於固態材料之中，並嚴格的描述了孔隙率與機械性質之間的關係，GMR 公式如下：

$$M_c^J = \sum_{i=1}^N (V_i M_i^j) \dots\dots\dots (2.4)$$

M ：材料之任何物理性質，本論文視為彈性模數 (elastic modulus, E)

V ：組成的體積分率

i ：表示第幾個相， $i = 1 \sim N$

c ：表示成分

另外一些微觀結構的影響用 scaling fractal parameter “ J ” 來表示，包括形狀、大小分佈、相的分布等等， $J = 1 \sim 0$ 。若僅討論一個兩相組成

(2-phase component) 的材料系統之彈性模數 (E)，則 (2.4) 式可以

表示成下：

$$E_c^j = (1 - V_w)E_s^j + V_w E_w^j \dots\dots\dots (2.5)$$



其中 s 代表含量較多之基材 (strong phase)； w 則為含量較少之第二相 (weak phase)。

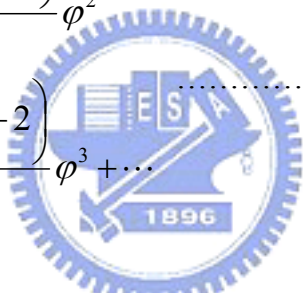
2.6.2 孔隙率與機械性質的關係

對於一個多孔性材料而言，可以將其視為一個特殊的兩相組成，孔洞 (weak phase) 分佈於基材 (strong phase) 之中，並假設其機械性質為零 ($M_w = 0$)， V_w 即為材料的孔隙率 (φ) [49]，因此 (2.5) 式

可以被表示成：

$$\frac{E_c}{E_s} = (1 - \varphi)^{1/J} = V_s^{1/J} = \left(\frac{\rho_c}{\rho_s} \right)^{1/J} \dots\dots\dots (2.6)$$

我們可以看出來孔隙率越高，材料的彈性模數越低，且此時材料的機械性質與孔隙率呈現一個指數關係，故可將 (2.6) 式可以展開成數列級數，如：

$$\begin{aligned} \frac{E_c}{E_s} = & 1 + \left(-\frac{1}{J} \cdot \varphi \right) + \frac{1}{J} \left(\frac{1}{J} - 1 \right) \frac{\varphi^2}{2} \\ & + \frac{\left(-\frac{1}{J} \right) \left(\frac{1}{J} - 1 \right) \left(\frac{1}{J} - 2 \right)}{6} \varphi^3 + \dots \end{aligned} \dots\dots\dots (2.7)$$


當孔隙率趨近於 0 的時候 ($\varphi \rightarrow 0$)，機械性質與孔隙率之間的關係可以再表示成：

$$\frac{E_c}{E_s} = 1 - \frac{1}{J} \cdot \varphi \dots\dots\dots (2.8)$$

此時材料的機械性質與孔隙率呈現線性關係 [50]，而且 scaling fractal parameter (J) 之值亦與多孔性材料的性質密切相關， J 值越小材料機械性質越差，但是影響 J 值的因素實在太多了，所以接下來吾人將對

某些特別的情況下的 J 值做一簡單的討論。

2.6.3 Scaling Fractal Parameter (J) 的探討

I. $J = 0$

孔隙率不影響材料的機械性質，但實際上此種情況非常少見。

II. $J = 1$

當材料內部的孔洞是以長柱狀 (cellular) 或六邊形柱狀 (Hexagonal)

結構，規則排列平行於應力方向的話，此時 J 值可以估計為 1，並可

將 (2.7) 式改寫為：

$$\frac{E_c}{E_s} = 1 - \phi = \frac{\rho_c}{\rho_s} \quad \text{..... (2.9)}$$



III. 當許多孔洞互相連結 (interconnect) 變成大的孔洞或是 open pore

時 J 值會變小，機械性質變差。

IV. Open pore 的 J 值會比 Close pore 小。

2.6.4 孔洞的形貌

綜合以上討論我們發現影響 J 值的因素實在太多，每一種孔洞排列方式，孔洞大小，孔隙率，甚至每一種不同材料與不同的製程，都有其對應的 J 值。因此了解孔洞的特性將有助於評估材料之機械性質。

此處吾人將介紹幾個簡單的孔洞特性：

1. 一般來說孔隙率很低的材料其孔洞通常都是圓形，而且很有一致性。
2. 隨著孔隙率增加，孔洞的幾何形狀將變得越來越複雜。
3. 當孔隙率到一個臨界值時，孔洞將從 close pore 變成 open pores。
4. 通常較小的孔洞分布比較規則，而大孔洞的分布則比較不規則。

2.6.5 其他理論

因為我們不可能去對每一種多孔性材料做實驗，然後找出孔隙率與機械性質之間的關係。所以有很多經驗或理論公式被用來估計材料的機械性質與孔隙率。有些經驗公式與實驗數據相符合，但是他們的物理意義還沒有辦法清楚的解釋。有些比較特殊且排列規則的結構，如：均勻散佈的球狀孔洞（uniform spherical）、圓柱（cylindrical）或是排列成方形的立方孔洞（cubic pores） [51-54]，則可以用一些理論公式來描述，不過一旦結構不規則理論公式又將失效。其中如果孔洞是球型結構且規則排列成簡單立方陣列，Eudier [51]提出下列 model：

$$\frac{E_c}{E_s} = 1 - \pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot \phi^{2/3} = 1 - 1.21 \cdot \phi^{2/3} \dots\dots\dots (2.10)$$

根據 Eudier 所提出之理論，由 close pore 轉變為 open pore 之臨界孔隙率 $\phi_{critical}$ 約等於 0.524，當孔隙率大於這個值的時候，孔洞將會互相連

接在一起，而當 $\phi > 0.752$ 時 (2.10) 式將會失效。

然而，實際上孔洞之形狀、兩相間的排列方式極其複雜，並非單純如上述幾條公式就能蓋括。雖然經過一再簡化，用於計算兩相式材料機械性質的公式仍不下數十條，而每一條又皆有其特定之適用條件，無法涵概所有真實情況之計算。



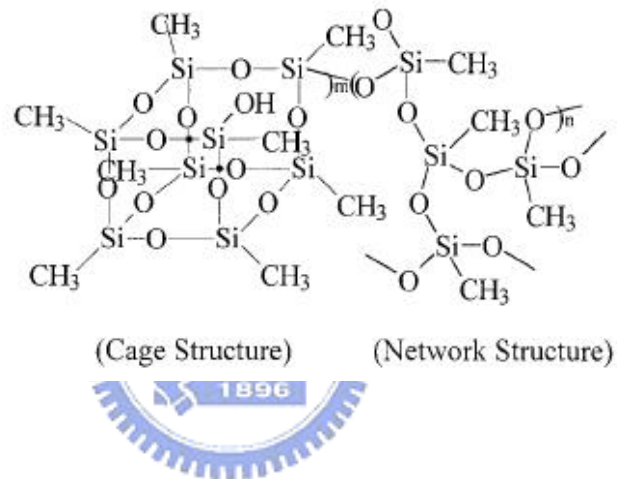
第三章 實驗方法與步驟

3.1 使用藥品

3.1.1 基材 (Matrix)

(1) Polymethylsilsesquioxane

MSQ, CAS No.68554-70-1, 純度≥95%, Gelest Inc.生產。

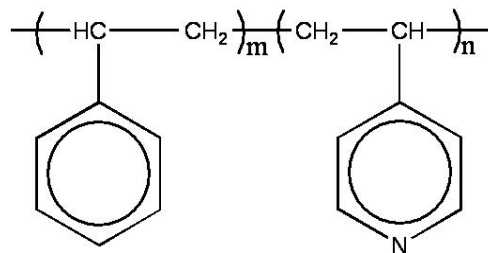


3.1.2 高溫起孔劑 (High-temperature porogen)

(1) Poly(styrene-block-4vinylpyridine)

PS-b-P4VP, 10% PS, CAS Np.26222-40-2,

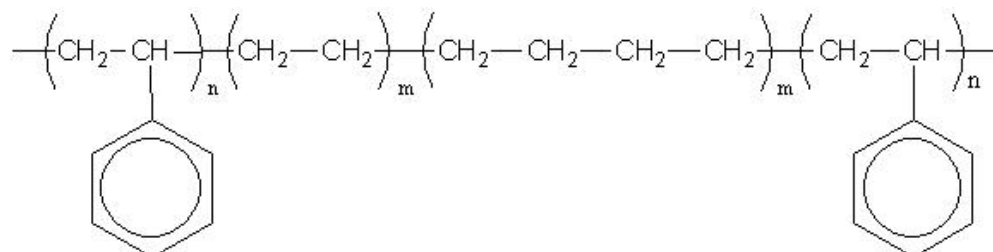
Sigma-Aldrich Co.生產。



(2) Poly(styrene-block-ethylene-random-butylene-block-styrene)

PS-b-PE-ran-PBu-b-PS , 31% PS , CAS No.66070-58-4 ,

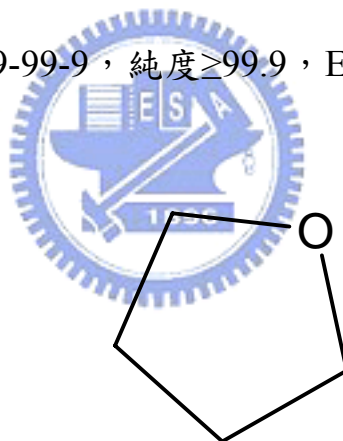
Sigma-Aldrich Co. 生產。



3.1.3 溶劑 (solvent)

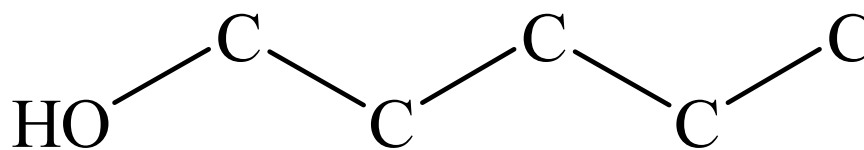
(1) Tetrahydrofuran

THF , CAS No.109-99-9 , 純度 ≥ 99.9 , ECHO 生產。



(1) n-Butanol

CAS NO.71-36-3 , 純度 ≥ 99.4 , Scharlau 生產。



3.2 實驗步驟與材料製備

本研究利用 Solid-First™ 方法製備吾人所需之低介電薄膜：在兩相式低介電薄膜中，將起孔劑 (porogen) 延後至金屬層完成後才燒除，以期解決 as-deposited 薄膜中因孔洞所引起的整合問題。圖 3.1 為本研究之實驗流程圖，為了解此類膜材之基本特性，我們規劃比較及探討下列三種不同類型的低介電材料模型：(a) 僅包含 MSQ 的 “solid only” 低介電材料，(b) 含有不同比例起孔劑的兩相式 (2-phase) 低介電材料，以及 (c) 傳統將起孔劑移除後之多孔性 (porous) 低介電材料。依實驗設計選取上述材料之溶液，將欲成膜之溶液事先靜置於室溫中回溫，再利用旋轉塗佈機以 2000 rpm 之轉速直接將溶液旋塗於 1 平方英吋之矽晶圓破片上 60 秒鐘。之後再將試片置於熱風循環烘箱中，以 1°C/min 的升溫速率於 30°C、50°C、80°C、100°C 各 30 分鐘，150°C 八小時的過程進行軟烤 (Baking)。最後將試片置於水平石英爐管中，在已通入一小時氮氣的氣氛下，以 2°C/min 的升溫速率，升溫至指定溫度進行固化 (Curing) 來完成樣品製備。軟烤之主要目的是將 as-deposited 薄膜中之有機溶劑 (THF, $T_b \sim 66^\circ\text{C}$; n-Butanol, $T_b \sim 118^\circ\text{C}$) 緩慢趕出，以期達到較佳的薄膜品質；而固化之目的則是為使 (a)、(b)、(c) 溶液轉變為低溶劑含量之固態薄膜。各低介電材料之製備方式與實驗步驟將詳述如下，表 3.1 為各試片之編號，其命名方式為：

M 為 MSQ ; D 為 di-block copolymer porogen ; T 為 tri-block copolymer porogen ; 0 ~ 6 分別為 0 ~ 60 wt % 之 porogen loading ; a、b 則分為 320 °C 與 400 °C 之固化溫度。

表 3.1 試片編號與製備條件之關係。

| Number | Porogen type | Porogen ratio (wt %) | Curing temp. |
|--------|--------------|----------------------|--------------|
| M-0a | none | 0 | 320 |
| M-0b | none | 0 | 400 |
| D-1a | PS-b-P4VP | 10 | 320 |
| D-1b | PS-b-P4VP | 10 | 400 |
| D-2a | PS-b-P4VP | 20 | 320 |
| D-2b | PS-b-P4VP | 20 | 400 |
| D-3a | PS-b-P4VP | 30 | 320 |
| D-3b | PS-b-P4VP | 30 | 400 |
| D-4a | PS-b-P4VP | 40 | 320 |
| D-4b | PS-b-P4VP | 40 | 400 |
| D-5a | PS-b-P4VP | 50 | 320 |
| D-5b | PS-b-P4VP | 50 | 400 |
| D-6a | PS-b-P4VP | 60 | 320 |
| D-6b | PS-b-P4VP | 60 | 400 |
| T-1a | PS-b-PE-b-PS | 10 | 320 |
| T-1b | PS-b-PE-b-PS | 10 | 400 |
| T-2a | PS-b-PE-b-PS | 20 | 320 |
| T-2b | PS-b-PE-b-PS | 20 | 400 |
| T-3a | PS-b-PE-b-PS | 30 | 320 |
| T-3b | PS-b-PE-b-PS | 30 | 400 |
| T-4a | PS-b-PE-b-PS | 40 | 320 |
| T-4b | PS-b-PE-b-PS | 40 | 400 |
| T-5a | PS-b-PE-b-PS | 50 | 320 |
| T-5b | PS-b-PE-b-PS | 50 | 400 |
| T-6a | PS-b-PE-b-PS | 60 | 320 |
| T-6b | PS-b-PE-b-PS | 60 | 400 |

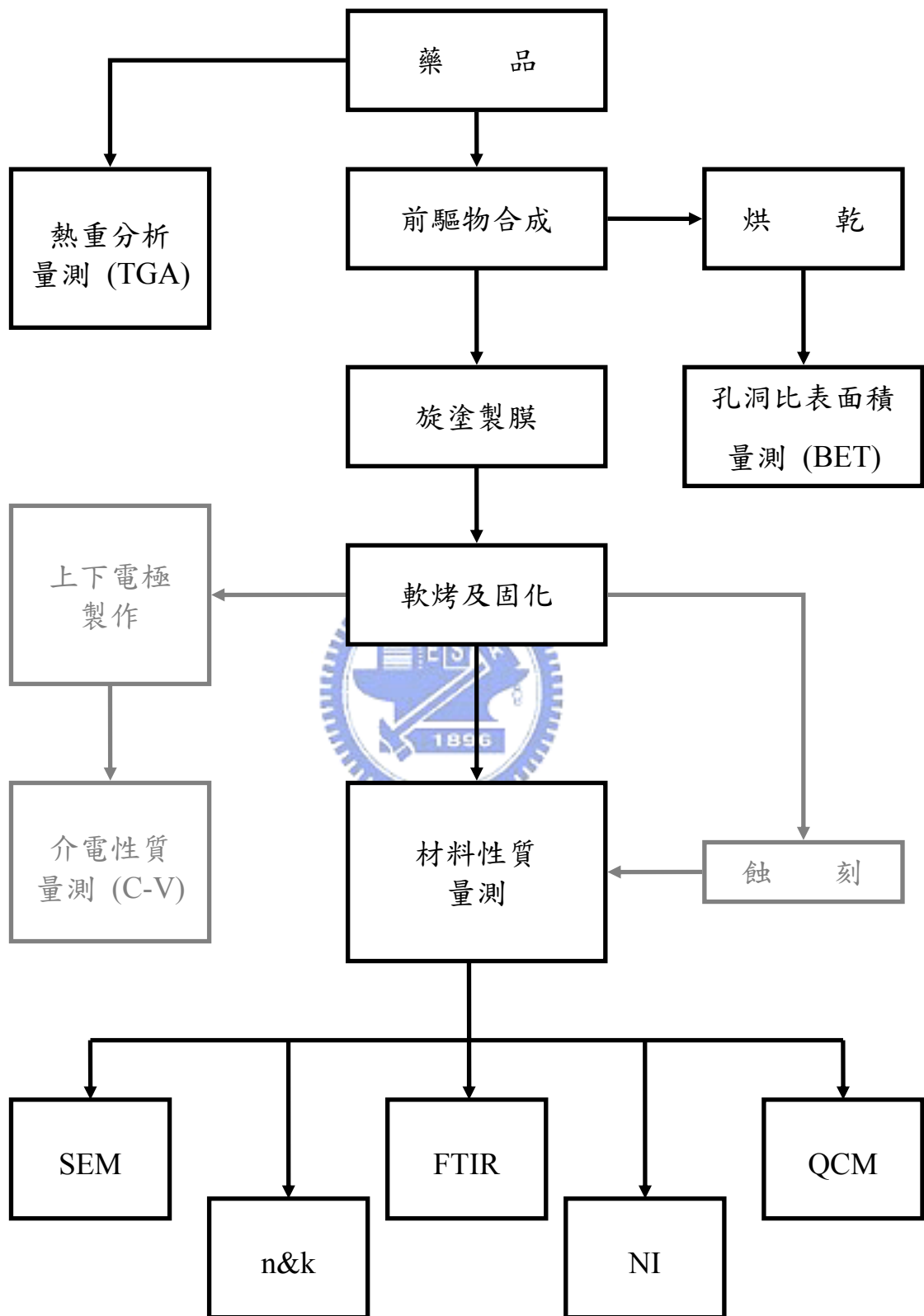


圖 3.1 本實驗之流程示意圖。

3.2.1 Solid-only 低介電材料之製備

取一 20 ml 之樣品瓶，加入 1.5g 的 MSQ 與 13.5g 的 THF，以超音波震盪器使 MSQ 完全溶解於 THF 中，使其成為 5% solid contents 之溶液，並置於冷藏庫備用。使用前先將 MSQ 溶液於室溫中回溫，再以加裝 0.45 μm PTFE 過濾器的針筒抽取溶液，並過濾於 (100) 之矽晶圓破片上。隨後以 2000 rpm 及 60 秒的轉速與時間旋塗成膜，經軟烤與固化後使之成為吾人所需之 Solid only 低介電材料薄膜備用。

3.2.2 兩相式 (2-phase) 低介電材料之製備

取一 20 ml 之樣品瓶，將 MSQ 與不同重量百分比之 porogen (10 ~ 50 wt%) 以及有機溶劑置於其中，以超音波震盪器震盪至藥品完全溶解於溶劑中，使其成為 5% solid contents 溶液，並置於冷藏庫備用。使用前先將溶液於室溫中回溫，再以加裝 0.45 μm PTFE 過濾器的針筒抽取溶液，並過濾於 (100) 之矽晶圓破片上。隨後以 2000 rpm 及 60 秒的轉速與時間旋塗成膜，經軟烤過程後，將試片置於水平石英爐管中以「低於起孔劑熱裂解溫度」固化，使其成為吾人所需之兩相式低介電材料薄膜備用。

3.2.3 多孔性 (Porous) 低介電材料之製備

取一 20 ml 之樣品瓶，將 MSQ 與不同重量百分比之 porogen (10 ~ 50 wt%) 以及有機溶劑置於其中，以超音波震盪器震盪至藥品完全溶解於溶劑中，使其成為 5% solid contents 溶液，並置於冷藏庫備用。使用前先將溶液於室溫中回溫，再以加裝 0.45 μm PTFE 過濾器的針筒抽取溶液，並過濾於 (100) 之矽晶圓破片上。隨後以 2000 rpm 及 60 秒的轉速與時間旋塗成膜，經軟烤過程後，將試片置於水平石英爐管中以「高於起孔劑熱裂解溫度」固化，使其成為吾人所需之兩相式低介電材料薄膜備用。



3.3 儀器分析原理

3.3.1 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyses)

聚合物裂解大都由光或熱引發之自由基所造成，若在含氧氣氛下更可加速裂解。一般使用熱重分析儀測量聚合物之熱裂解溫度，藉此獲得材料使用溫度之上限，避免實際應用時之損失。本實驗使用 TGA 進行起孔劑熱裂解溫度之判定，使用機台型號為 TA Instruments TGA Q500。首先，將適量之起孔劑粉末置於白金秤盤內，在 100 ml/min 的氮氣流量下，為除去樣品中多餘之水氣，故先以高升溫速率升至 80°C 持溫 30 分鐘，後爐冷至 30°C 作為平衡溫度。接著在相同的氮氣流量

下，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率自 30°C 升溫至 800°C 觀察起孔洞劑之熱裂解現象。最後以溫度 (T) 對損失重量百分比 (wt %) 作圖，得 TGA 分析圖。

3.3.2 比表面積分析儀 (BET)

吾人使用 NOVA 1000e 比表面積分析儀，以氮氣作為物理吸附氣體，瞭解起孔洞劑添加量 (porogen loading) 與孔隙率 (porosity) 之間的關係。其實驗步驟為：將欲測量之溶液自冰箱中取出，待回溫至室溫後置於熱風循環烘箱內，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加溫至低於溶劑沸點約 5°C 之溫度，持溫三小時，緩慢將溶劑驅離。接著將樣品瓶中之混合物以刮勺刮下，研磨成粉末後放入水平石英爐管內，待通入氮氣一小時後，才以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加溫至熱 400°C ($T \geq T_d$)，並持溫半小時，使粉末中之起孔洞劑能完全熱分解驅離。待爐冷後取出待測粉末置入 BET 專用試管內，並浸於液態氮中。通入氮氣，緩慢增加其相對壓力 (P/P_0) 至 1 後，再以幫浦抽氣使其相對壓力降回 0，測量粉末物理吸附及脫附氮氣之量，換算粉末內部孔洞之總表面積與孔洞所佔總體積之值。

3.3.3 膜厚與折射率量測儀 (n&k analyzer)

材料之光學介電常數 (optical dielectric constant) 可以折射率之平方 ($\epsilon = n^2$) 來估算，有助於吾人以較便利的形式推估孔隙率對介電常數的影響。本研究以 n&k Technology Inc. 之 n&k analyzer 1280 取得各低介電薄膜之厚度與其折射率。其實驗步驟為：先將標準試片置於 n&k analyzer 上，以 190 ~ 900 nm 之波長掃瞄 Base-line 之折射光譜。取下標準試片，將吾人製備之低介電薄膜試片放置於 n&k analyzer 之載台上，以相同波長範圍測其折射光譜。將所測得之光譜以 (3.1) 式之 Forouhi-Bloomer Dispersion relation 作 curve fitting，可推算出吾人所量測之低介電薄膜的折射率 (refractive index, n)、膜厚 (thickness, d) 等數據。



$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i}E + C_{0i}}{E^2 - B_iE + C_i} \dots\dots\dots (3.1)$$

E : 入射光能量

B 、 C : 與材料電子結構有關之參數

B_0 、 C_0 : 和 B 、 C 有關之參數

q : number of term

$n(\infty) > 1$

3.3.4 傅氏紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared

spectroscopy)

紅外線光譜學在定性和定量上均有廣泛之應用，它最主要功能就是對有機化合物作鑑定，也就是說所呈現的光譜能因其不同的分子振動或轉動而有特定性，而藉由光譜的特性來獲得待測物之化學結構及鍵結型態特性。吾人所使用之 Nicolet Inc. 所生產的 MAGNA-IR Technology Protage 460 採 transmission mode 來獲得膜材中各種鍵結型態之分析以及因溫度而可能造成之反應。實驗步驟為：將空白矽晶圓破片夾於 FTIR holder 之間，並將其放置於通入氮氣的 FTIR 主腔體中，有 4000 到 400 cm^{-1} 的波數 (wave number) 範圍，以 4 cm^{-1} 的解析度掃描 32 次，作為 background 圖譜。接著取出空白矽晶圓破片，換上欲測量之試片並以相同參數掃描試片，可得待測低介電材料之 FTIR 圖譜。

3.3.5 電容電位儀 (C-V measurement)

低介電薄膜之介電常數 (κ , dielectric constant) 主要由半導體電容-電位 (C-V) 量測系統所測得之電容值代入 (2.3) 式所求得。吾人利用如圖 3.2 所示類似平行板電容之 MIM 結構，量測待測試片之電容值，其實驗步驟為：將金屬遮罩 (contact mask) 用耐熱膠帶固定於已旋塗於 p 型矽晶圓破片之低介電薄膜上方，再利用熱蒸鍍之方式沉積 0.5~1.0 μm 之鋁膜作為上電極，下電極亦以相同方式但不覆蓋金屬遮罩，

沉積相同厚度之鋁膜。電極製作完成之試片，利用架設於探針站 (probe station) 內部之光學顯微鏡準確地將兩探針分別與上下電極接觸，以 Keithley 590CV 測量其電容值。根據 (2.3) 式可知道鋁膜的形狀、厚度和面積大小均會產生誤差，影響所量測到的電容值。故本實驗使用之金屬遮罩如圖 3.3 所示，其上包含 200、400、800 μm 三種不同直徑以雷射鑽孔的圓形孔徑。由於不同面積大小之鋁金屬點 (Aluminum dot) 均有其相對應之電容值，可以作出和圖 3.4 一樣的「電容-面積」關係圖，所以我們可以利用曲線配合法 (curve fitting) 將 C/A 修正為一定值，把實驗上可能發生的誤差降至最低，使吾人能更精確地獲得材料真正的電容值。

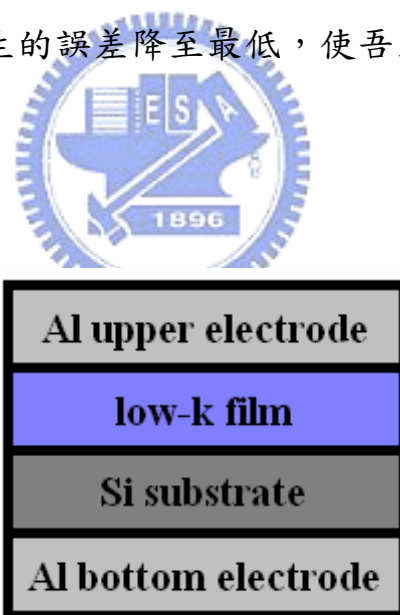


圖 3.2 MIM 結構示意圖。

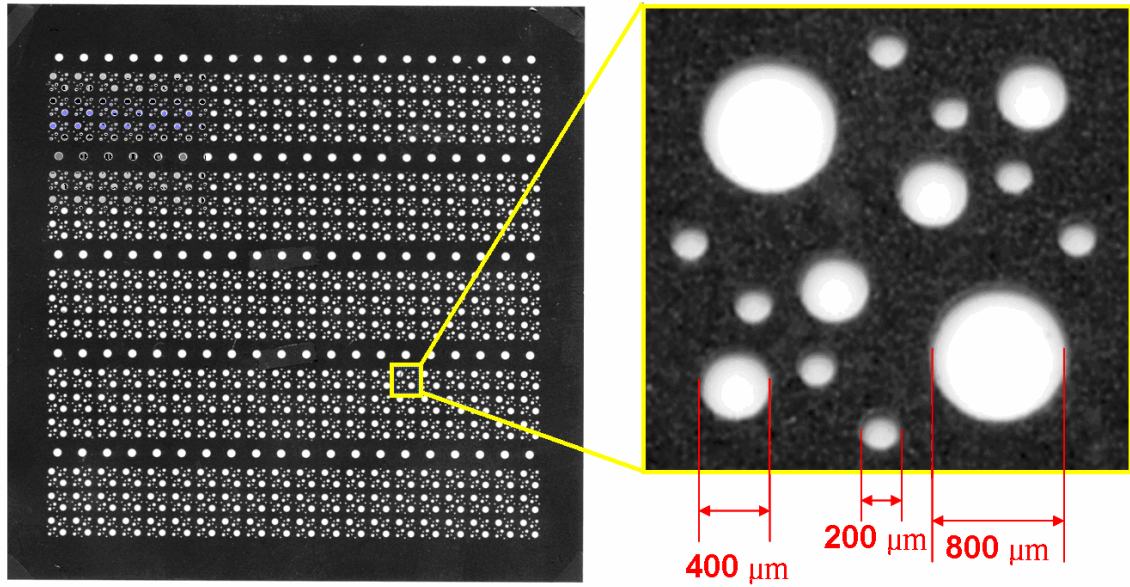


圖 3.3 本實驗所使用之金屬遮罩示意圖。

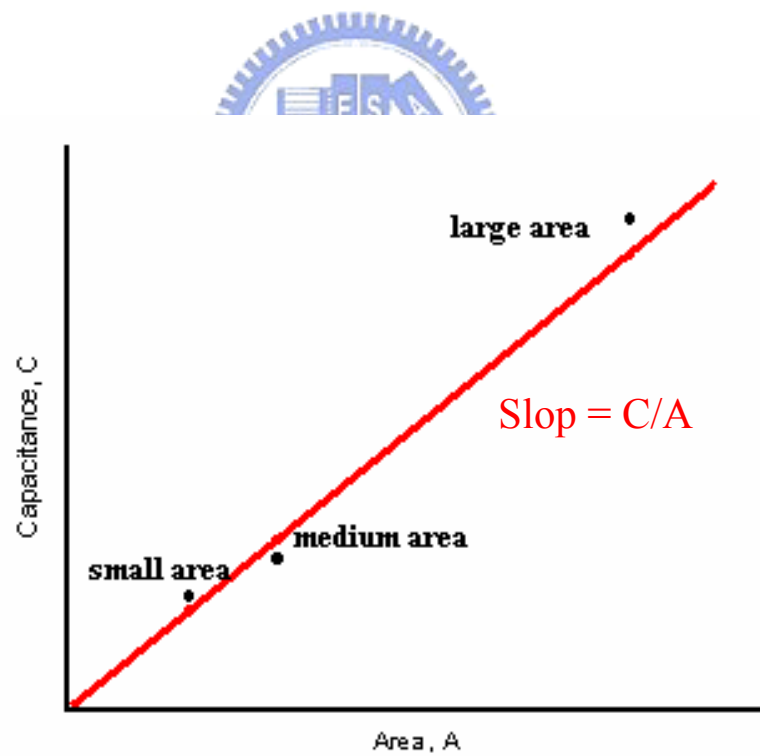


圖 3.4 利用曲線配合法 (curve fitting) 降低 κ 值測量之誤差。

3.3.6 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

本研究使用之 SEM 型號分別為 Hitachi 4200 以及 JOEL 6500，其原理是藉由加速電子衝撞固體表面，把所發生相互作用的電子能量影像化而提供表面結構之訊息。本研究以 SEM 來觀察吾人所製備低介電薄膜之表面形貌，蝕刻輪廓及膜厚，並將觀測到之薄膜厚度與 n&k analyzer 所量測之厚度作一比較。

3.3.7 奈米壓痕儀 (Nano-indenter)

本實驗之試片多為薄膜 (thickness < 1.5 μm) 型式，無法承受傳統拉伸試驗機所施加之荷重，惟使用奈米壓痕儀才獲得待測低介電薄膜之彈性模數 (elastic modulus)。吾人使用之奈米壓痕儀為 MTS corp. 之 Nano Indenter XP system，其示意圖如圖 3.5 所示，量測原理為使用 Berkovich 形式切割的鑽石壓痕器以 0.5~20 mN 之負荷，用設定速度、增加力量的方式緩慢壓入試片內部。根據彈性接觸的理論 [55]，吾人利用奈米壓痕儀記錄壓痕器負載 (loading) 和卸載 (unloading) 時負荷與位移量之關係圖，計算卸載曲線之初始斜率作為薄膜材料之初始剛性 (initial stiffness)，如圖 3.6 和 3.7 所示。因為剛性和材料之變形模數 (reduced modulus) 有 (3.3) 式的關係，故只需將所得之變形模數代入 (3.4) 式，即可獲得薄膜材料真正的彈性模數。

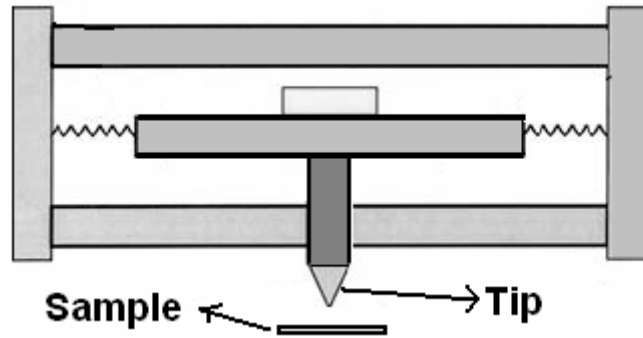
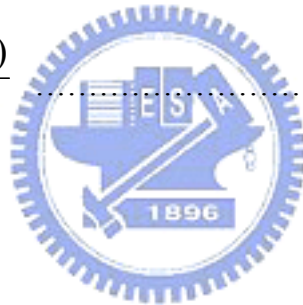


圖 3.5 奈米壓痕儀示意圖。

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \dots\dots\dots (3.3)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \dots\dots\dots (3.4)$$



其中：

S ：初始剛性 (Initial stiffness)

E_r ：變形模數 (Reduced modulus)

P ：施加於壓痕器之負荷 (Loading)

h ：壓痕位移量 (Displacement of diamond tip)

A ：彈性接觸之投影面積

β ：壓痕器之材料係數 ($\beta \sim 1.034$ for indenter of Berkovich type)

E 、 E_i ：薄膜、壓痕器之彈性模數 ($E_i \sim 1141$ GPa for diamond tip)

ν 、 ν_i ：薄膜、壓痕器之蒲松比 (poisson's ratio, $\nu_i \sim 0.07$ for diamond tip)

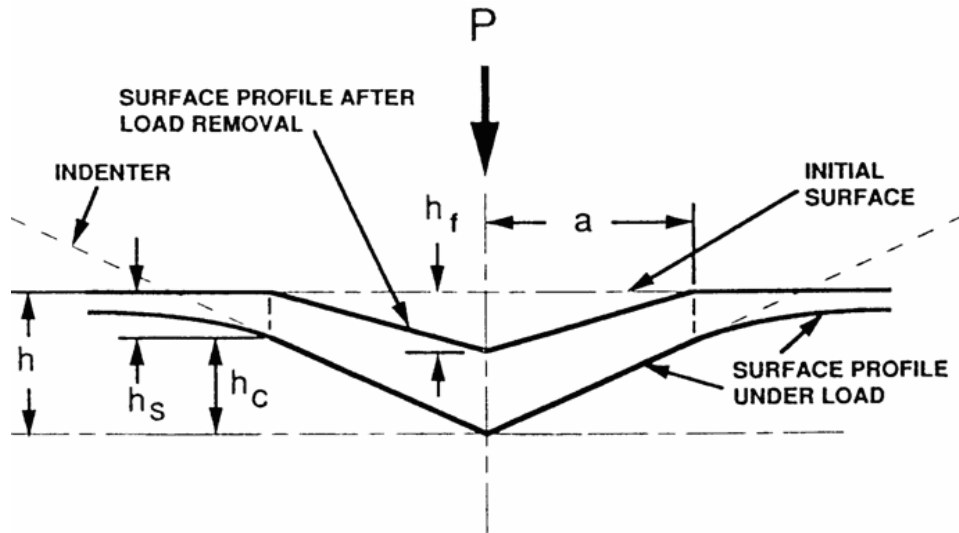


圖 3.6 材料受壓痕器壓入，壓痕深度彈性變形之橫截面示意圖。

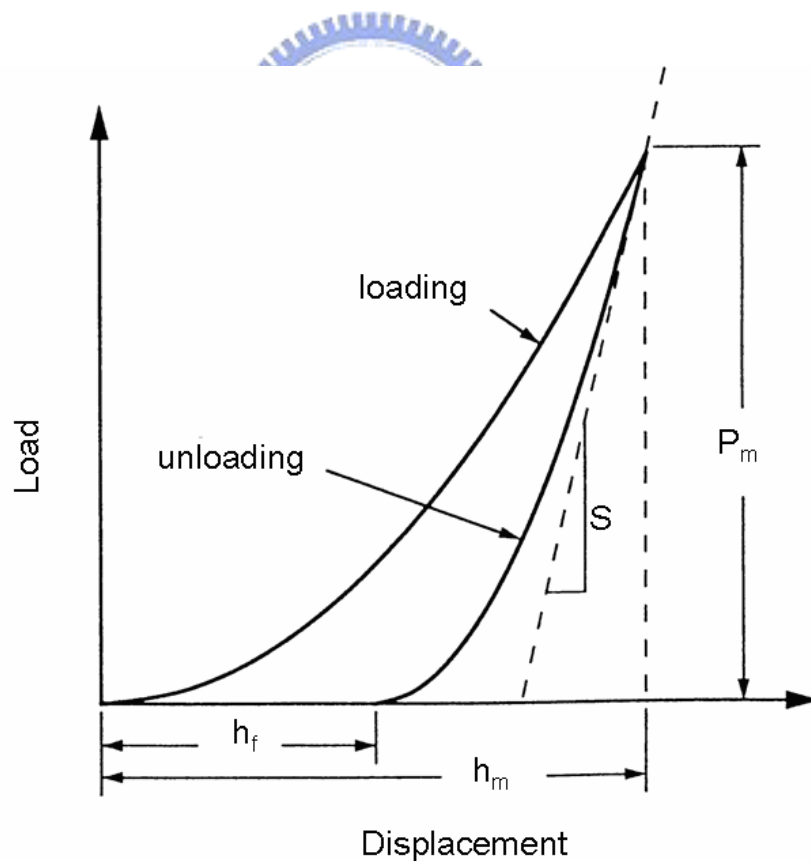


圖 3.7 典型壓痕試驗之負載荷重與壓痕位移關係圖。

3.3.8 石英晶體微天秤 (Quartz Crystal Microbalance)

由前一章吾人可瞭解，若低介電薄膜容易吸附周遭環境之水氣，其介電常數將會大幅提升，故吸水性對多孔性低介電薄膜而言，為一重要之變數。本研究使用學生自行組裝之石英晶體微天秤 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) 作為水氣吸收量之檢測儀器。QCM 為一種利用石英晶體壓電性之裝置 (piezoelectric device)，計算薄膜吸附水氣前後共振頻率之改變，推算出吸附水氣之量，其精確度可達 10^{-8} 克。

QCM 所使用之石英晶體為一種常用之壓電晶體，當外加電壓時石英晶體會產生一特定的共振頻率，且此共振頻率會因其表面之重量或壓力受環境影響改變時而隨之改變，此一改變可藉由 Sauerbrey equation 來定量 [56]，如下所示：

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \dots\dots\dots (3.4)$$

$$\Delta f = -C_f \cdot A \cdot \Delta m \dots\dots\dots (3.5)$$

其中

C_f : 石英晶體之敏感因子 (sensitivity factor)

f_0 : 石英晶體初始之共振頻率 (initial frequency)

ρ_q ：石英之密度 ($\sim 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

μ_q ：為石英之剪切模數 ($\sim 2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}$)

A ：量測之有效面積，

Δf ：吸附氣體前後頻率之變化量

Δm ：吸附氣體前後重量之變化量

將 (3.4) 式代入 (3.5) 式中，移項整理後可得：

$$\Delta m = -\frac{A}{2} \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q} \cdot \frac{\Delta f}{f^2} \quad (3.6)$$

由 (3.6) 式可發現水氣吸附之量與石英晶體共振頻率變化量成比例，故可用來檢測塗佈於石英晶體上方之低介電薄膜吸附水氣之量。

吾人所設計之 QCM 如圖 3.8，包含 (1) 頻率計數器，(2) 可放置石英晶體之真空腔體，(3) 機械真空幫浦，(4) 自製振盪電路，(5) 水氣供應系統，以及 (6) 截取資料之電腦設備，共六大部分。而吾人所使用之石英晶體之共振頻率為 9 MHz，切割方式為 AT-cut 且正反兩面均鍍有黃金電極，其有效量測面積 0.16 cm^2 ，如圖 3.9 所示。實驗步驟為先將空白石英晶片置於真空腔體內，抽真空後測得初始頻率 f_0 。接

著取出空白石英片，以旋塗方式沉積欲測量之低介電材料後，放置於熱風循環烘箱軟烤，軟烤後再於水平爐管內將膜固化並爐冷。將塗有低介電薄膜之石英晶片置於 QCM 真空腔體內，抽真空後測得頻率 f_1 ，將 $f_1 - f_0$ 代入 (3.5) 式可得薄膜重量 m_1 。將幫浦關掉並通入 30°C 下之飽和水氣，待薄膜吸附之水氣飽和後，可測得一穩定頻率 f_2 ，將 $f_2 - f_1$ 代入 (3.5) 式可得水氣吸附之量 m_2 。 m_1 與 m_2 之比值即為薄膜吸附水氣之重量百分比。

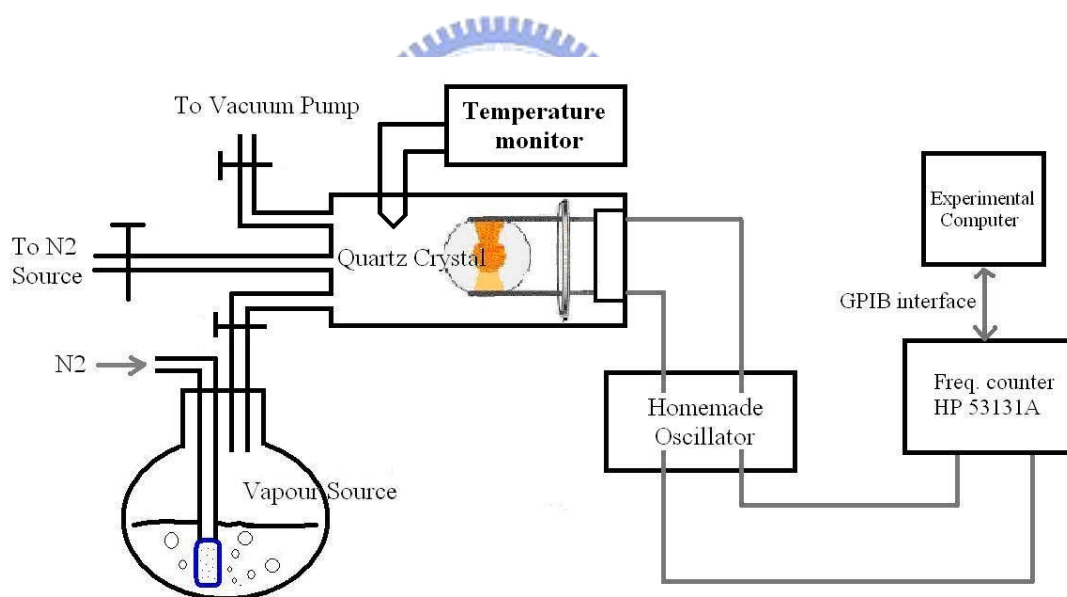


圖 3.8 自製石英晶體微天秤系統設計圖。

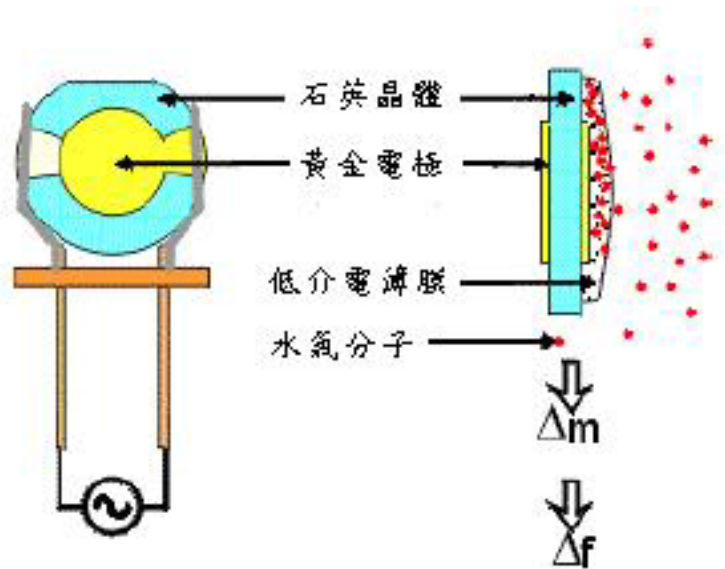


圖 3.9 石英晶體振盪器。

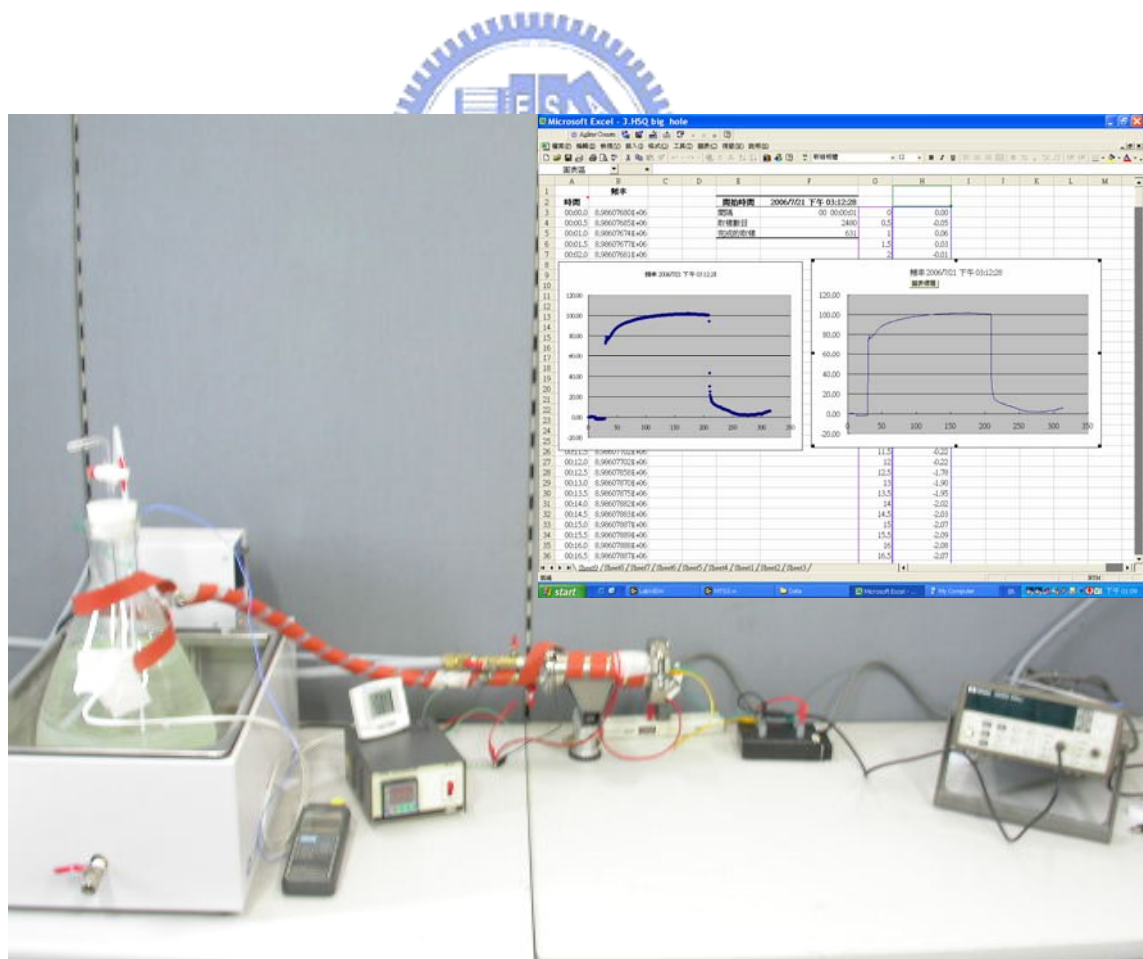


圖 3.10 本實驗使用之自製 (home build) QCM 系統。

第四章 結果與討論

本論文研究高溫起孔劑對低介電基材之間的交互作用。首先瞭解高溫起孔劑與基材之熱性質後，再觀察兩種不同固化溫度下。最後再對三種材料進行機械強度與吸水性之探討，以期能夠對 Solid-First™ 製程之可行性做提出規納與建議。

欲證明 Solid-First™ 方法之可行性，吾人選擇了 PS-b-PE-b-PS 與 PS-b-P4VP 兩種熱裂解溫度大於 300°C 之高分子，做為 MSQ/porogen 兩相系統中的高溫起孔劑。並且研究探討 (a) 僅含 MSQ 並經過不同固化溫度熱處理之“solid-only”低介電材料，(b) 經過 300~350°C 固化，包含 MSQ 與高溫起孔劑的兩相低介電材料，以及 (c) 歷經 400~450°C 固化，將起孔劑完全移除之多孔性低介電材料等三種不同材料模型，如先前圖 1.1 所示。

4.1 熱性質之探討

4.1.1 高溫起孔劑之熱穩定性

為了能夠決定 Solid-First™ 製程之溫度上限，吾人必須找出各 porogen 之熱裂解溫度 (T_d) 並確定兩相式材料系統的熱穩定性。由熱重分析儀 (TGA) 的實驗結果顯示，此二 di-block 和 tri-block 共聚高分

子在氮氣環境下，其 2%重量損失時的 T_d 分別為 313°C 與 390°C ，並且均可在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 完全移除，如同圖 4.1 (a)、(b)所示，而兩 porogen 之 TGA 數據整理列於表 4.1 中。另外比較圖 4.1 中的 (a)、(c)尚可發現，當 MSQ 中加入 10%之 PS-b-P4VP 作為 porogen 時，其相同條件下之 T_d 從 313°C 提升至 325°C 以上。這是因為 PS-b-P4VP 中 pyridine 的 N 原子與 MSQ 上的 OH 基之間會產生分子間氫鍵，導致兩相式材料系統之熱裂解溫度向後延遲。

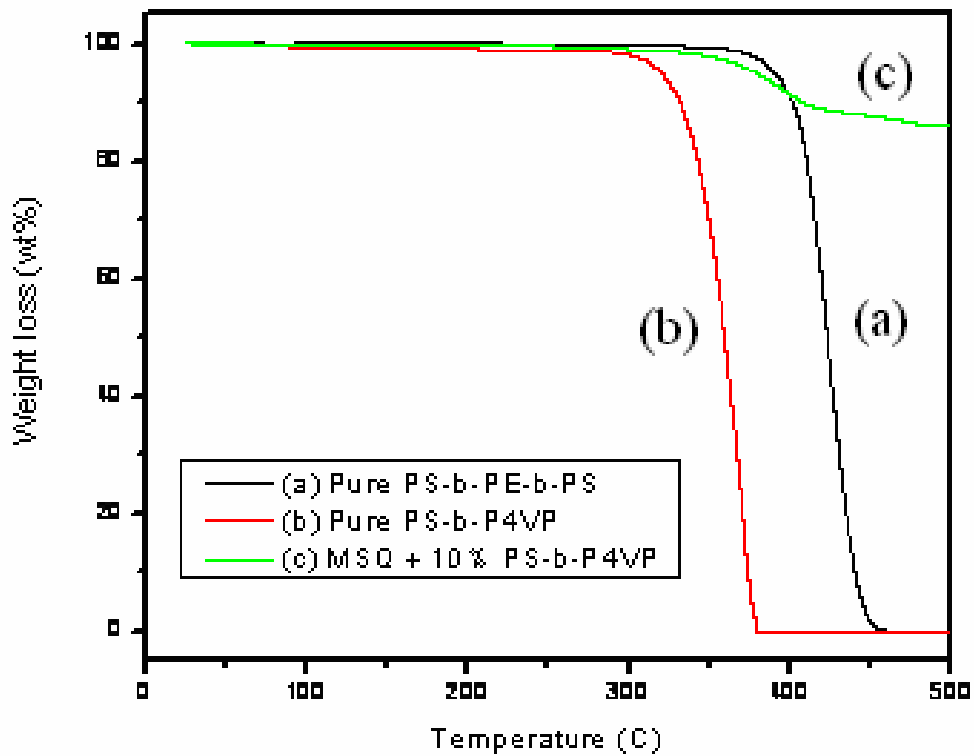
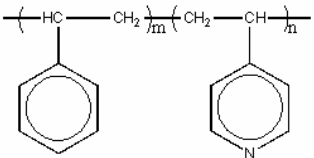
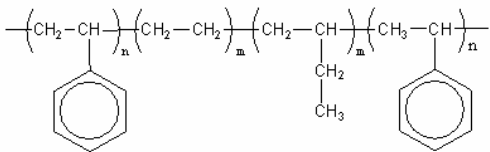


圖 4.1 純 porogen 與兩相系統之 TGA 實驗數據。

表 4.1 Porogen 之基本資料與熱性質。

| | | |
|---|----------------------------------|----------------|
| Porogen | abbreviation | |
| Poly(styrene-block-4vinylpyridine) | PS-b-P4VP | |
| Chemical structure | Decomposition Temp. $T_{d, 5\%}$ | $T_{d, 100\%}$ |
|  | 324 °C | 400 °C (2hr) |
| Porogen | abbreviation | |
| Poly(styrene-block-ethylene-random-butylene-block-styrene) | PS-b-PE-b-PS | |
| Chemical structure | Decomposition Temp. $T_{d, 5\%}$ | $T_{d, 100\%}$ |
|  | 390 °C | TBD |

4.1.2 MSQ 基材之熱穩定性

因為甲基矽氧烷 (MSQ) 類為熱固性的材料，故受熱加溫時會發生交聯反應，本實驗利用 FTIR 鑑定 “solid-only” 之 MSQ 薄膜在經過 50°C、150°C、250°C、300°C、350°C、400°C 等不同固化溫度後，其化學結構間的差異。藉由圖 4.2 之 FTIR 光譜可定義 MSQ 基材之主要紅外線吸收峰：Si-CH₃ 之吸收峰分別位於 1273 cm⁻¹ 以及 781 cm⁻¹，而 2972 cm⁻¹ 為軟鏈段 (alkyl chain) 之 C-H 吸收峰。另外 1130 cm⁻¹ 和 1030 cm⁻¹ 這兩根吸收峰則被認定為 MSQ 中 cage 與 network 結構之 Si-O-Si 紅外線吸收光譜。

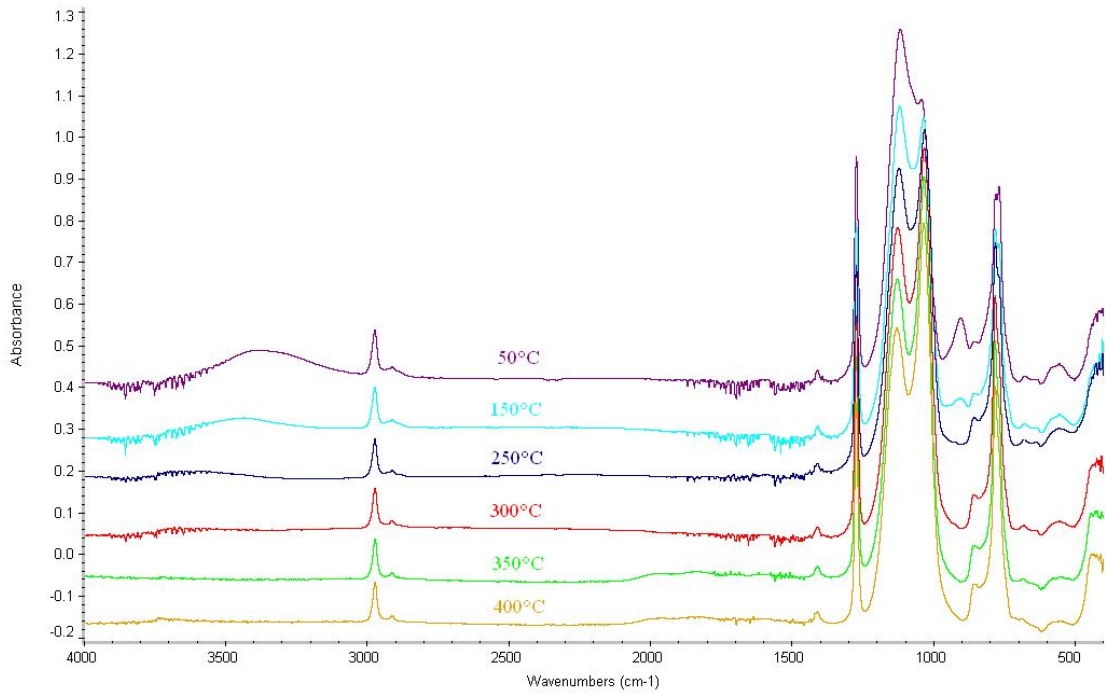


圖 4.2 不同固化溫度下之純 MSQ FTIR 吸收光譜。

隨著最後固化溫度的不同，吾人可從圖 4.2 中發現兩點很明顯的改變：位於 3400 cm^{-1} 周圍之 O-H stretching 吸收峰以及 903 cm^{-1} 之 Si-OH 吸收峰訊號，會隨著固化溫度升高而逐漸減小，當固化溫度大於 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上後訊號將完全消失。第二個明顯的改變發生在 1000 cm^{-1} 到 1200 cm^{-1} 之間，當固化溫度升高 MSQ 中 cage 結構之 Si-O-Si 訊號(1130 cm^{-1}) 將逐漸減少，而 network 之 Si-O-Si 訊號 (1030 cm^{-1}) 則呈現相反的趨勢。以上兩個改變表示隨著溫度上升，材料內部除了發生 Si-OH 的縮合 (condensation) 反應外，cage 結構也會在加溫的過程中逐漸轉變為 network 結構。上述兩項因素都會造成 MSQ 之交聯程度 (degree of

cross-linking) 隨固化溫度之上升而增加。吾人可藉由分析圖 4.2 中 network 吸收峰所佔比例作為判斷 MSQ 交聯程度之標準，如：固化溫度為 150°C 時 MSQ 約有 50% 左右之交聯，但是當固化溫度提升至 300°C 以上時，其交聯程度亦提升至大於 85% 以上。在高固化溫度 (300°C、350°C、400°C) 的情況下，其 FTIR 圖譜中最主要之差異將只剩下 cage 與 network 之比例，所以此差異可能成為影響 MSQ 薄膜機械性質的重要因素之一。

4.1.3 兩相式材料之熱穩定性

另外，為了利用 FTIR 監測在不同固化溫度下兩相式材料系統內部 porogen 分解變化之情形，更進一步確認 Solid-First™ 製程之溫度上限。吾人必須先瞭解 porogen 本身 IR 吸收光譜的特性峰，圖 4.3 (A) 即為純 PS-b-PE-b-PS 之 IR 吸收光譜，其主要吸收峰為 1130 cm^{-1} 之 C-O 鍵以及位於 2900 cm^{-1} 和 3025 cm^{-1} 處芳香環 (Aromatic) 與軟鏈段 (alky chain) 上的 C-H 鍵結。因為其主要訊號大多都和 MSQ 之訊號重疊，所以無法利用此方式進一步確認溫度改變時，PS-b-PE-b-PS 在 MSQ 基材中的變化情形。圖 4.3 (B) 則為 PS-b-P4VP 之 IR 吸收光譜，除了在 3000 cm^{-1} 周圍的 C-H 訊號外，位於 1400 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 處芳香環上的 C-N 與 C-C 訊號為其主要之吸收峰。根據上述 IR 資訊即可明確監控兩相式材

料系統中 PS-b-P4VP 在 MSQ 內部之變化情形。圖 4.4 為添加 10% PS-b-P4VP 之兩相式材料系統在不同固化溫度下之 FTIR 吸收光譜，吾人發現 PS-b-P4VP 之主要特性峰存在於 320°C 以下之溫度，並且在 350 °C 之後完全消失，此正好可和 TGA 之實驗數據互相對照。藉由 TGA 和 FTIR 之分析將有助於吾人確認製作兩相式薄膜與多孔性薄膜試片之溫度限制。

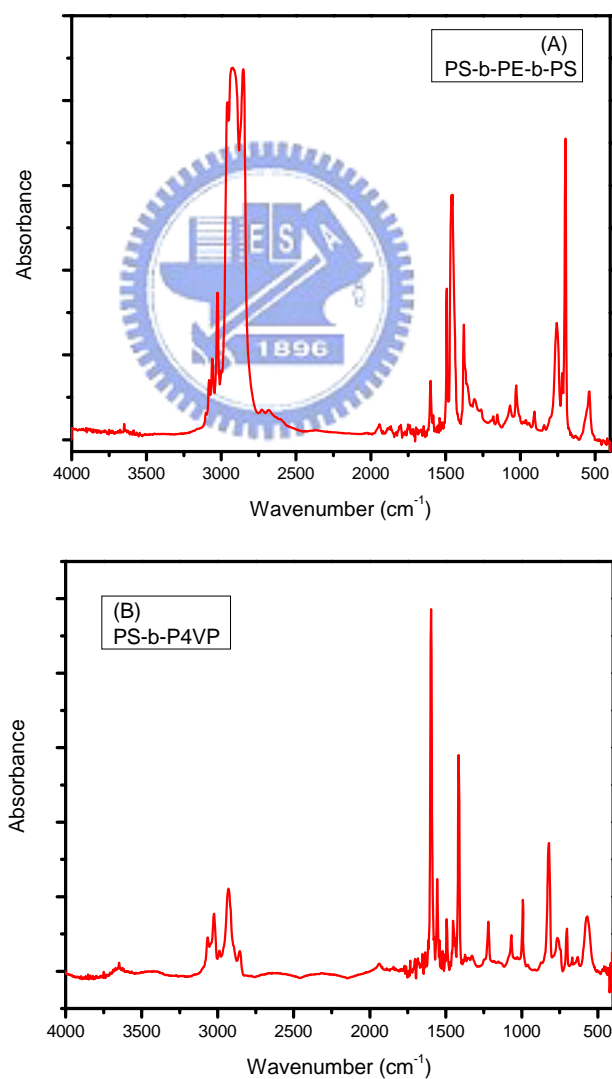


圖 4.3 Porogen : (A) PS-b-PE-b-PS, (B) PS-b-P4VP 之 IR 吸收光譜。

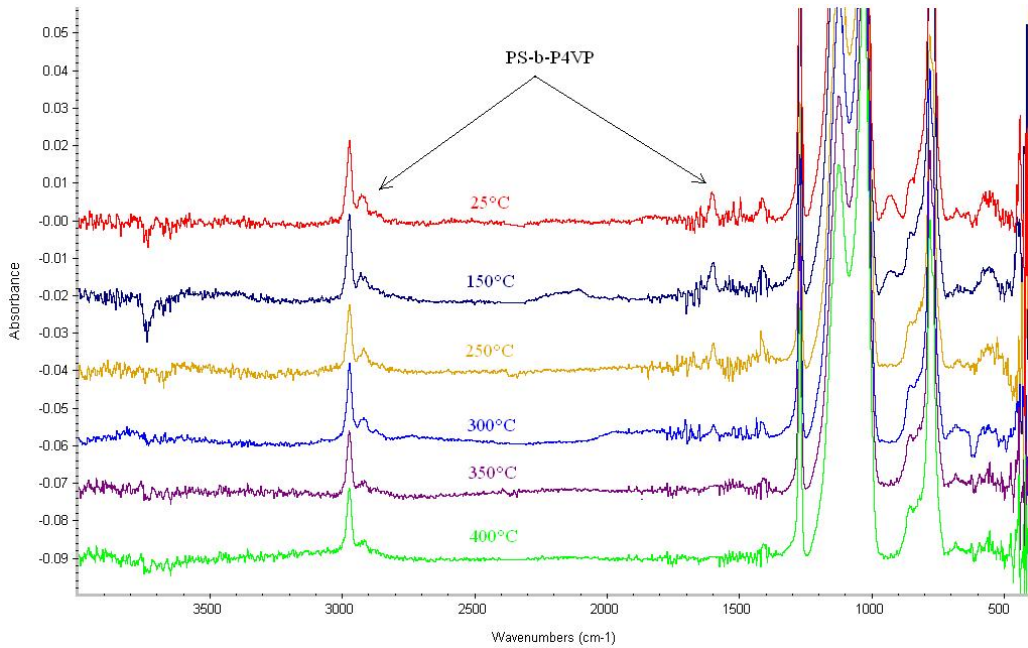


圖 4.4 添加 10% PS-b-P4VP 之 MSQ 兩相式薄膜之 IR 吸收光譜。

4.2 表面形貌 (morphology) 與孔洞大小

本論文利用 SEM 觀察高溫起孔劑於 MSQ 基材中，且對薄膜之表面形貌有何影響。因為 PS-b-PE-b-PS 於 MSQ 基材中所形成之孔洞太小 ($< 200 \text{ \AA}$)，沒辦法使用 SEM 觀察，故需要使用其它解析度更好的設備。圖 4.5 為利用聚焦離子束 (Focus ion beam, FIB) 切割 MSQ/10% PS-b-P4VP 兩相式薄膜於 300°C 之 SEM 橫截面 (cross-section) 影像，從圖中可以判斷孔洞尺寸約為 $15\sim 70 \text{ nm}$ 。圖 4.7 為含有 30% di-block porogen (PS-b-P4VP) 之 MSQ 薄膜，於 (a) 300°C 和 (b) 400°C 固化之橫截面 SEM 影像，其膜厚分別為 $0.6 \mu\text{m}$ 和 $0.4 \mu\text{m}$ 左右，故膜厚收縮率約為 33%。

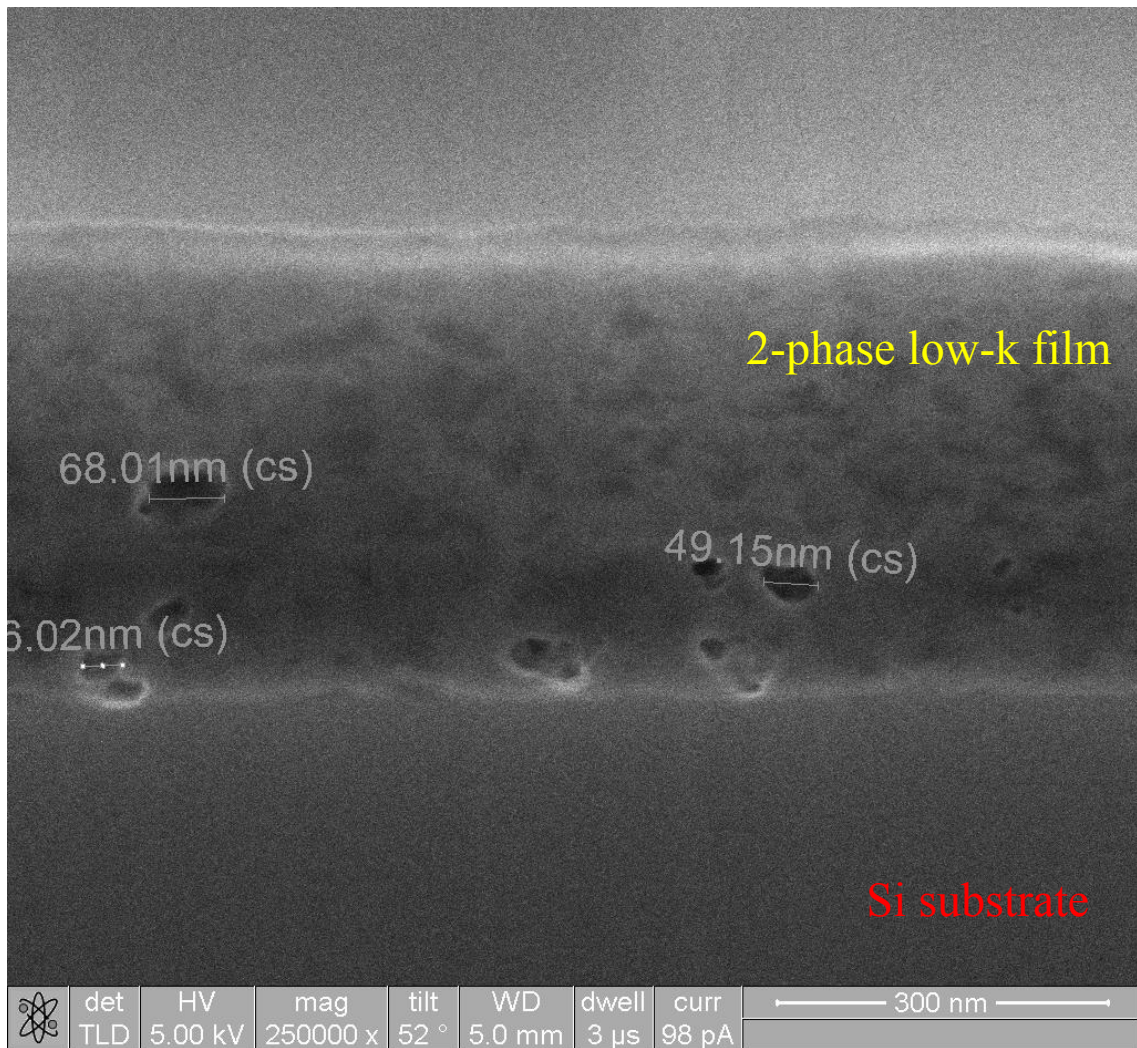


圖 4.5 MSQ/PS-b-P4VP 薄膜之橫截面 SEM 影像。

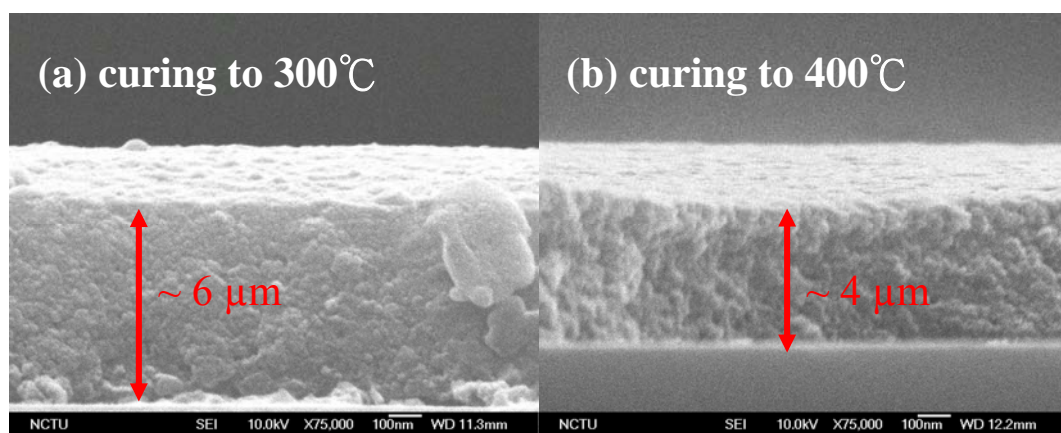


圖 4.6 兩相式薄膜固化後膜厚之改變。

4.3 光學性質之探討

為了更瞭解 Solid-First™ 製程對超低介電薄膜性質之影響，吾人根據上述實驗結果將焦點放在此類新型高溫起孔劑（high-temperature porogen）對 Solid-First™ 製程之影響，探討經過 320°C 固化的 MSQ/porogen 兩相式薄膜與經過 400°C 固化的 MSQ 多孔性薄膜之材料性質。因為材料的光介電常數（optical dielectric constant）約為折射率（refractive index）之平方（ $\kappa = n^2$ ），因此藉著測量折射率對孔隙率之變化，吾人即可先預測其介電常數變化之趨勢。圖 4.8 為添加 10~40% 高溫 porogen 之低介電薄膜在經過 400°C 固化移除 porogen 後，其折射率之變化情形。吾人發現隨著 MSQ 內部 porogen 的含量增加，MSQ 之折射率亦會隨之下降。此乃因為當 MSQ 內部 porogen 因加熱而移除後，其原本所佔之體積形成孔洞被空氣所取代。若 MSQ 所含之 porogen 越多，之後所形成之孔洞亦越多，甚至會發生孔洞互相連結之情形，使得孔洞所佔整體之比例上升，如圖 4.9 所示。因為空氣之折射率為 1，故若 MSQ 內含之孔洞越多，其折射率亦越低，所以吾人亦可將折射率經由 Maxwell-Garnett model（4.1 式）換算成孔隙率（porosity） [57]，表 4.2 即為本實驗利用 BET 所測得之孔隙率與利用 Maxwell-Garnett model 換算所得之值。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (1 - \varphi) \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \dots\dots\dots (4.1)$$

其中：

n_0 ：純 MSQ 之折射率

n ：多孔性 MSQ 薄膜之折射率

φ ：孔隙率 (porosity)

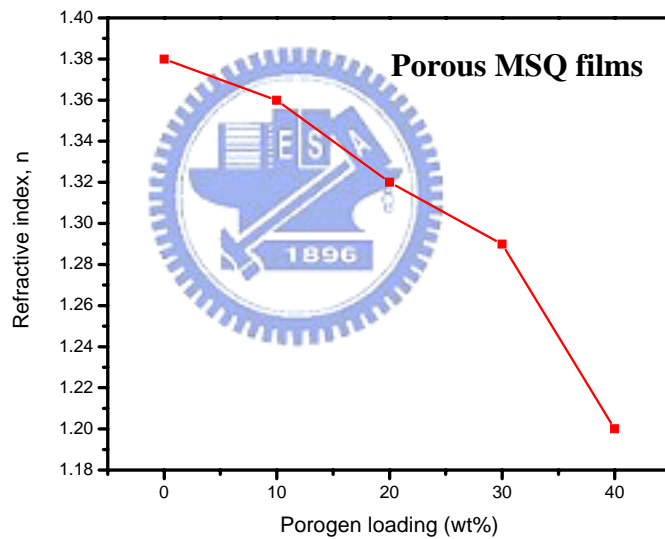


圖 4.7 Refractive index as a function of porogen loading。

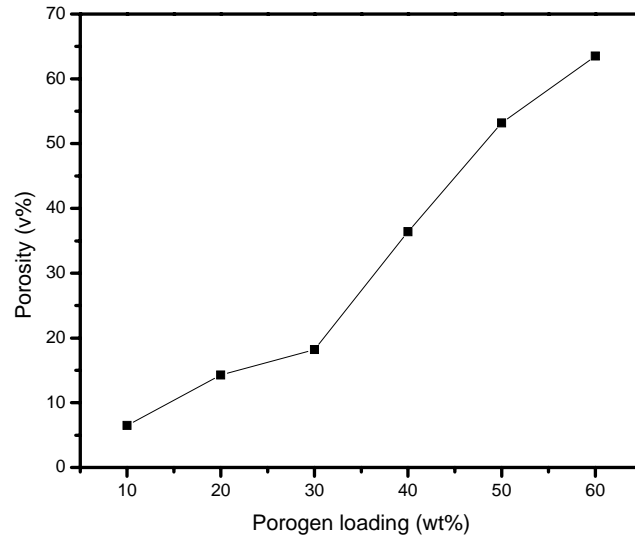


圖 4.8 The correlation between porogen loading and porosity。

表 4.2 The relationship between porosity and porogen loading。

| Porogen Loading (wt%) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Porosity by BET (v%) | 6.5 | 14.3 | 18.2 | 36.4 | 53.2 | 63.2 |
| Porosity by Equation (v%) | 4.7 | 14.4 | 21.8 | 39.6 | × | × |

4.4 機械性質之探討

雖然孔洞的存在能夠使得材料之折射率（或介電常數）下降，但是孔洞同時也會造成材料的密度下降，導致材料整體的結構變得鬆散，讓機械性質降低。上述情形可由圖 4.10 中多孔性薄膜之彈性模數隨孔隙率增加而降低的趨勢得到印證。Nano-Indenter 之實驗結果指出，傳統製程的多孔性薄膜在 porogen 添加量大於 20% (porosity > 15%) 之後其 modulus 已降至 4 GPa 以下，但是以 Solid-First™ 製程所

製造之新型兩相式薄膜的 modulus 卻高達 5 GPa，甚至在 30% porogen 添加量 (porosity ~ 20%) 時，modulus 仍有 4.5 GPa。直到添加量接近 40% (porosity ~ 35%) 的時候，modulus 才降至 4 GPa 以下。

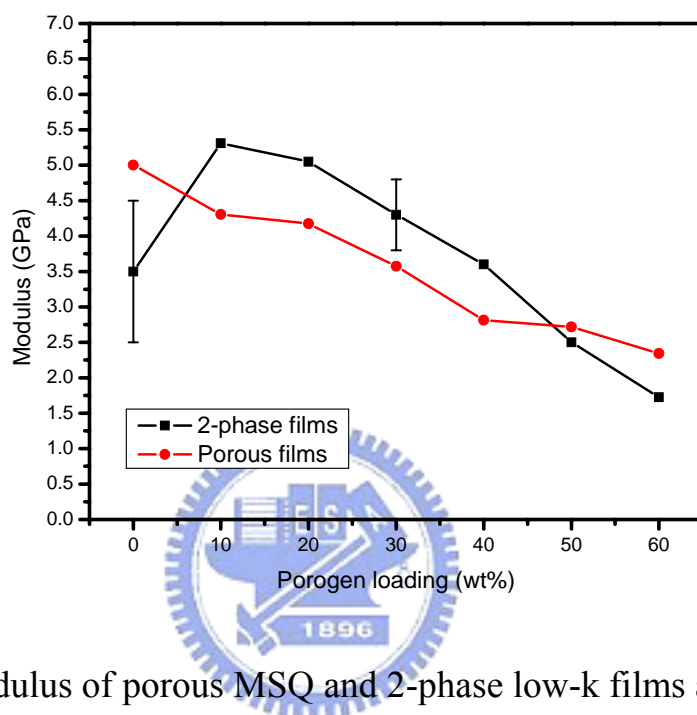


圖 4.9 Modulus of porous MSQ and 2-phase low-k films as function of porogen loading。

本論文利用 FTIR 光譜圖來判定各個 sample 內部 Si-O-Si 之交聯程度 (degree of crosslink) 來解釋多孔性薄膜與兩相式薄膜兩種不同低介電材料模型的彈性係數差異。MSQ 基材之交聯程度會受到固化溫度、加溫速率與持溫時間的影響，圖 4.11 為 “solid-only” 之 MSQ 以 2°C/min 分別加熱至 320、400、450°C 後持溫 30 分鐘之 FTIR 光譜圖，光譜範圍在 950~1350 cm^{-1} ，其中 1130 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 分別為 MSQ 中

cage 和 network 結構之 Si-O 吸收峰。圖中可發現當固化溫度越高，MSQ 整體結構中 network 所佔之比例也越高，這是由於固化溫度越高，MSQ 分子鏈將擁有越多的能量克服活化能障發生交聯，交聯程度提升後彈性模數亦隨之增加，此一差異可從圖 4.10 “solid-only” MSQ (porosity ~ 0) 彈性模數之變化得到驗證。

而當 porogen 開始以不同比例加入 MSQ 後，MSQ 和 porogen 之間將會有 Plasticization、Volume effect 以及 Intermolecular hydrogen bond 三種不同的交互作用影響 MSQ 交聯的難易。Plasticization：porogen 可作為 plasticizer，使 MSQ 分子鏈的流動性增加，提升 MSQ 發生交聯的機率。Volume effect：porogen 的體積會對 MSQ 的分子鏈造成立體障礙，降低 MSQ 發生交聯的機率，如圖 4.12 (a) 少量 porogen 添加時，因為 porogen 分散均勻且體積較小，對 MSQ 內部之 Si-O-Si 交聯反應不會有太大之影響；當 porogen 逐漸增加，會發生 porogen 聚集(cluster) 的情況，造成 porogen 形狀變成不規則，且龐大的體積將對 MSQ 分子鏈形成立體障礙 (steric barrier)，使 MSQ 難以發生交聯，如圖 4.12 (b) 所示。Intermolecular hydrogen bond：由於 porogen 中的某些官能基可能會與 MSQ 中的 OH 基有特別強的引力，形成分子間氫鍵，使得 MSQ 中的 cage 結構難以轉換為 network 結構，減少 MSQ 的交聯程度，基本上這三種交互作用都是同時發生 [5, 58-60]。

吾人可以注意到在圖 4.10 中添加 10~20% porogen 之兩相式低介電薄膜的 modulus 比 “solid-only” 之 MSQ 還高，此乃當固化溫度緩慢升至 120°C 以上時，大多數的溶劑都已經揮發殆盡，此時 MSQ 的分子鏈在沒有溶劑潤滑的情形下將變得難以移動；但此時因為兩相式系統內含有少量之起孔劑可以作為 plasticizer，增加 MSQ 分子鏈之流動性。且少量之起孔劑所佔之體積還不足以形成體積立體障礙，阻礙 MSQ 發生交聯。綜合以上所述，所以含有 10% porogen 的 MSQ 其交聯程度會大於 “solid-only” 之 MSQ。但是隨著 porogen 添加的比例增加，Volume effect 和 Intermolecular hydrogen bond 這兩項因素對 MSQ 交聯所造成的負面影響也將越來越大，使得 MSQ 的交聯程度下降。此即表示 porogen 的添加量有一臨界值，當添加量低於此臨界值時，porogen 所造成的 plasticization 影響將大於其體積所造成的立體障礙，若添加量大於臨界值，則 volume effect 將大於 plasticization，使 MSQ 交聯程度下降，故彈性模數將隨著添加量之增加而逐漸下降，甚至有可能低於傳統之多孔性薄膜。porogen 添加量對 MSQ 交聯程度的影響可由圖 4.13 觀察出，並且和圖 4.10 之實驗結果互相呼應。

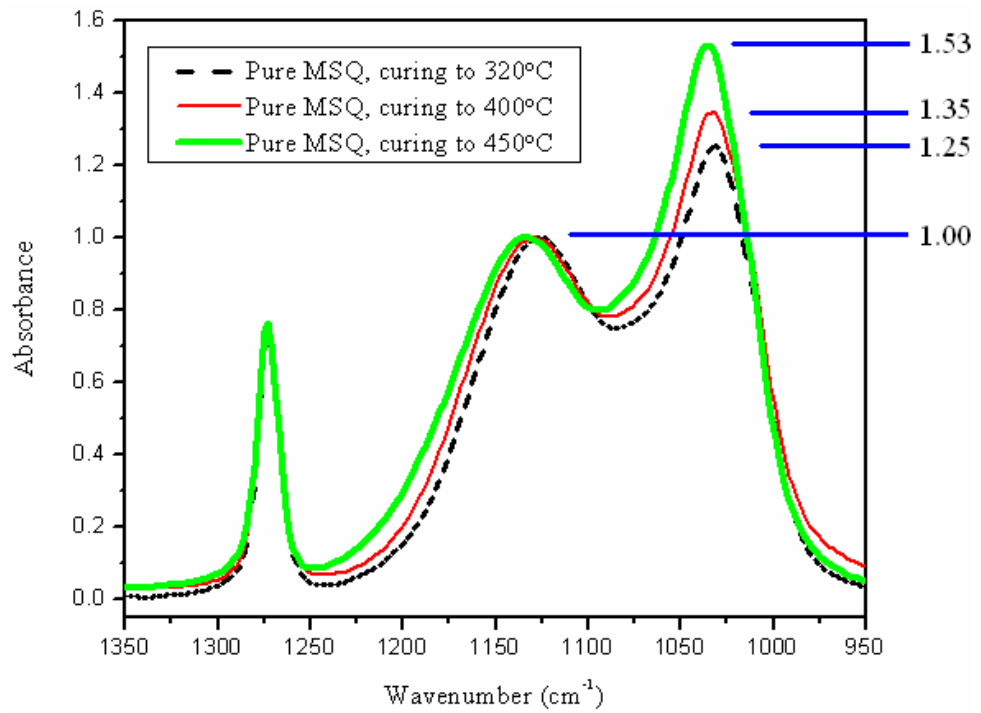


圖 4.10 FTIR absorption spectra of MSQ films cured at various temperature in the range of 950~1350 cm⁻¹。

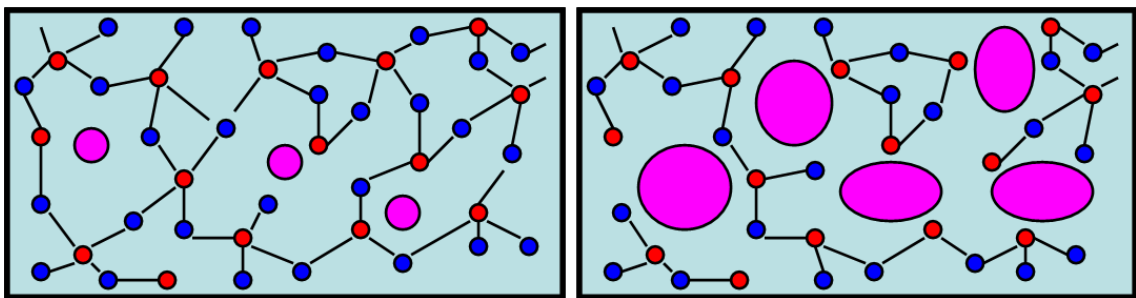


圖 4.11 Volume of porogen affect crosslink degree of MSQ scheme。

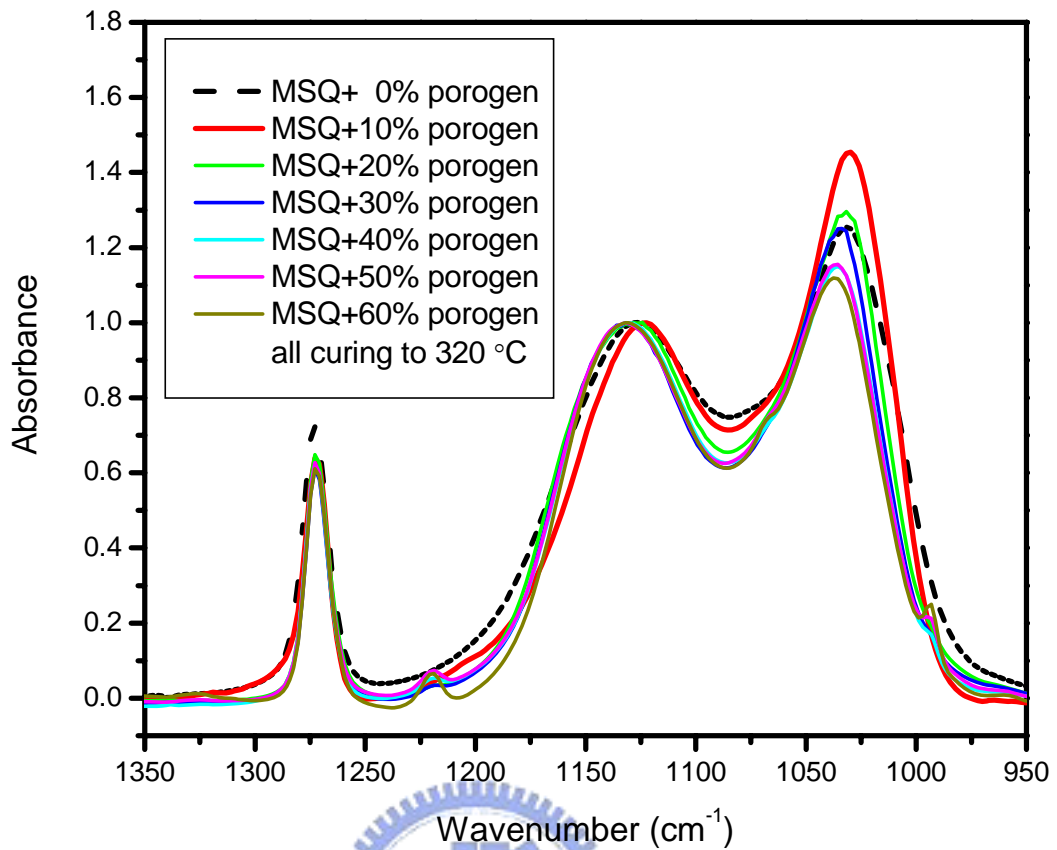


圖 4.12 The spectra of the 2-phase low-k films cured at 320°C in the range of 950~1350 cm⁻¹。

根據先前 SEMATECH 所發表的文獻指出若一介電材料能夠同時通過 CMP 測試，其 modulus 至少必須大於 4 GPa 以上 [61]。這即表示吾人可利用相同的 matrix 與 porogen 以 Solid-FirstTM 製程生產出介電常數更低的介電層，卻仍能夠使元件在經過 CMP 步驟後不致損壞。

4.5 材料吸水性質之初步探討

孔洞除了會造成材料機械性質降低之外，材料本身亦因較大之比

表面積容易吸附環境中的水氣。尤其在目前後段製程中去離子水極為常被用來當作清洗時的溶劑，一旦元件在製程中吸附水氣，其高達 80 的介電常數將造成介電薄膜電性上的破壞。故兩相式薄膜之水氣吸附及脫附行為亦是產學界所關心的問題之一，本實驗亦利用 QCM 進行了一些初步的研究，圖 4.14 為所測得含有 10% porogen 兩相式低介電薄膜與移除 porogen 後之多孔性低介電薄膜兩者的水氣吸/脫附曲線，由圖中可以看出兩相式薄膜除了擁有較低的吸水性外，在脫附行為上因內部無孔洞存在之緣故，水氣不會陷入 (trapped) 孔洞之中可以完全脫附離開薄膜內部。但水氣對兩相式薄膜的影響、porogen 添加量與水氣吸收之間的關係以及影響水氣吸/脫附的機制，將是下一步本實驗計劃要研究探討的問題。另外，未來本實驗室對於後段製程對此類新型兩相式材料之影響，包括介電常數、蝕刻特性及化學藥品相容性亦會有進一步的探討。最後上述高溫起孔洞劑對基材整合影響之研究結果，將提供吾人選擇或設計起孔洞劑的方向，並對於 Solid-First™ 之可行性提出歸納及建議。

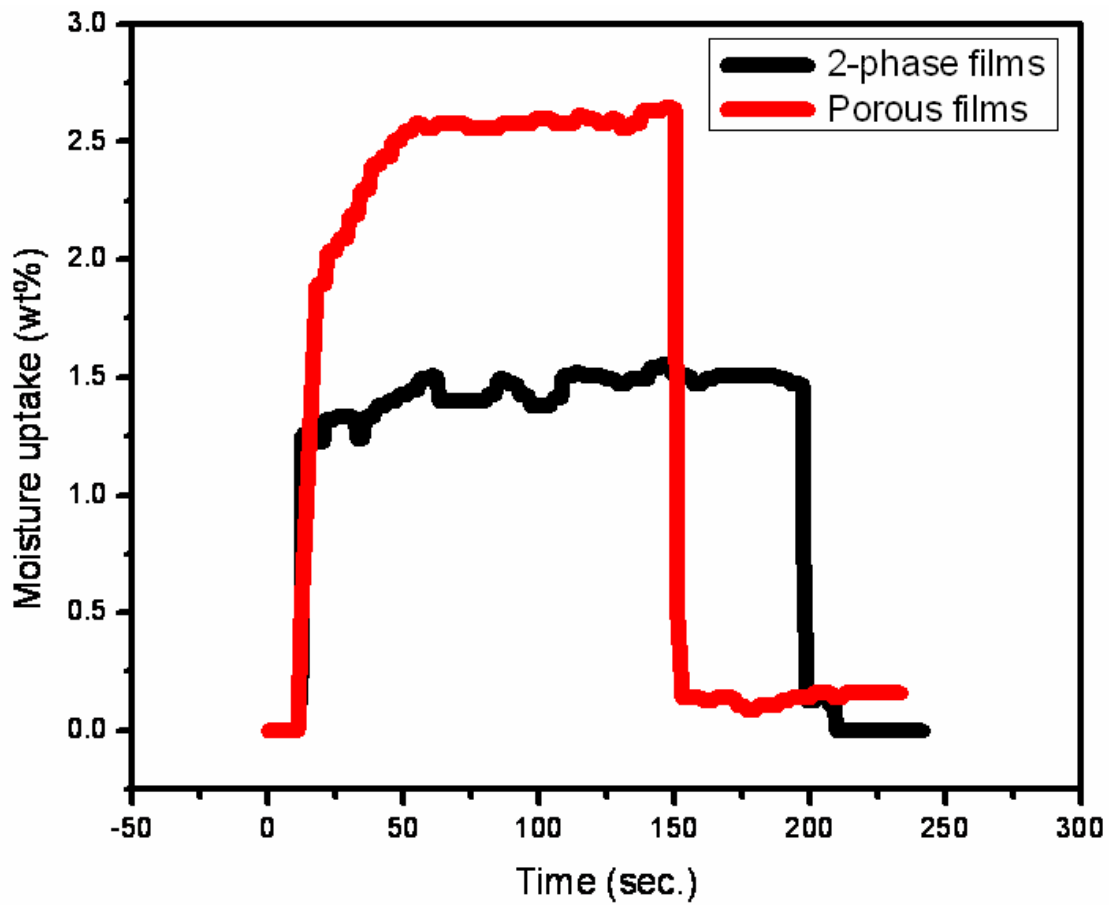


圖 4.13 The preliminary adsorption / desorption curves for MSQ dielectric film before (black line) and after (red line) the removal of the porogen ◦

第五章 結論與未來發展方向

5.1 結論

1. “solid-only” MSQ 薄膜之 modulus 會受到溫度之影響。在相同的持溫時間下，若最後固化之溫度越高，則薄膜之 modulus 越佳。
2. MSQ 之折射率 (refractive index) 會隨其孔隙率 (porosity) 之增加而下降，這是因為孔洞空氣之折射率為 1 之緣故。光介電常數 (optical dielectric constant) 約為折射率之平方，故可用來預估孔隙率對 MSQ 介電常數的影響。
3. 多孔性 (porous) 低介電薄膜之 modulus 會隨其孔隙率之上升而減弱，此乃孔洞會降低材料整體之密度，使結構鬆散所致。
4. 高溫起孔劑 (high-temperature porogen) 於 MSQ 內部會有 plasticization、volume effect 與 intermolecular hydrogen bond 三種交互作用。
5. 兩相式低介電薄膜之起孔劑添加量低於某一臨界值時，起孔劑所造成的 plasticization 影響將大於體積所造成的立體障礙，彈性模數將優於傳統之多孔性薄膜；若起孔劑添加量大於該臨界值，則 volume effect 將大於 plasticization，故彈性模數將隨著添加量之增加而逐漸下降，甚至有可能低於傳統之多孔性薄膜。

6. 利用 Solid-First™ 製程，吾人可以相同之 matrix 與 porogen 製作出經過後段製程（如：CMP）後，擁有更低介電常數卻又不致損壞之元件。
7. 兩相式低介電薄膜其吸水性可能較傳統之多孔性薄膜低，且不會有水氣陷於（trapped）材料內部之情形。

5.2 未來發展方向

為了成功將 κ 值降低至 2.5 以下，且又能夠整合至現今半導體製程技術之中，Solid-First™ 為一非常有潛力的製程方式。惟目前產學界對此一新式製程與兩相式材料瞭解甚少，故仍然有許多問題需要探討，如：



1. 對於兩相式與多孔性材料系統吸水性質之完整比較，以及水氣於此兩種材料系統中擴散行為探討。
2. 兩相式與多孔性材料介電性質之探討，如孔隙率對介電常數之影響
3. 其它薄膜性質之量測，如界面強度（adhesion）、薄膜應力（film stress）或蝕刻（etching）特性之研究。
4. 高溫起孔劑之「分子量」、「化學結構」對孔洞大小、孔洞形狀以及熱裂解溫度之影響。

參考文獻

- [1] J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D.Y. Yoon, and M. Trollsås, Advanced Materials, 10, pp.1049, 1998.
- [2] T. J. Shin and M. Ree, Macromolecular Chemistry and Physics, 203, pp.791, 2002.
- [3] C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H. W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsås, and D. Y. Yoon, Chemistry Materials, 11, pp.3080, 1999.
- [4] K. Mosiga , T. Jacobsb, K. Brennanc, M. Rascod, J. Wolfe, and R. Augurb, Microelectronic Engineering, 64, pp.11, 2002.
- [5] C. C. Yang, P. T. Wu, W. C. Chen, and H. L. Chen, Polymer, 45, pp.5691, 2004.
- [6] S. Yang, P. A. Mirau, C. S. Pai, O. Nalamasu, E. Reichmanis, E. K. Lin, H. J. Lee, D. W. Gidley, and J. Sun, Chemistry Materials, 13, pp.2762, 2003.
- [7] International Technology Roadmap for Semiconductors, Executive Summary, 2005.
- [8] M. T. Bohr, IEEE International Electronic Device Meeting, pp.241, 1995.
- [9] R. Singh and R. K. Ulrich, The Electrochemical Society Interface, pp.26, 1990.
- [10] D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery, IEEE

- International Electronic Device Meeting, pp.773, 1997.
- [11] R. J. Gutmann, IEEE RAWCON Proceeding, pp.285, 1998.
- [12] R. J. Gutmann, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 47, pp.667, 1999.
- [13] International Technology Roadmap for Semiconductors, Interconnect, 2005.
- [14] J. Leu, Low-k Materials and Processing Technologies Class, Lecture 2, 2005.
- [15] K. Mikagi, H. Ishikawa, T. Usami, M. Suzuki, K. Inoue, N. Oda, S. Chikaki, I. Sakai, and T. Kikkawa, IEEE International Electronic Device Meeting, pp.365, 1996.
- [16] V. L. Shannon and M. Z. Karim, Thin Solid Films, 270, pp.498, 1995.
- [17] M. J. Loboda, Microelectronic Engineering, 50, pp.15, 2000.
- [18] H. G. P. Lewis, D. J. Edell, and K. Gleason, Chemistry of Materials, 12, pp.3488, 2000.
- [19] Q. Wu and K. Gleason, Journal of Vacuum Science Technology A, 21, pp.388, 2003.
- [20] A. Grill, Thin Solid Films, 398-399, pp.527, 2001.
- [21] A. Grill and V. Patel, Applied Physics Letters, 79, pp.803, 2001.
- [22] C. C. Chiang, M. C. Chen, L. J. Li, Z. C. Wu, S. M. Jang, and M. S. Liang, Journal of Electrochemical Society, 151, pp.G612, 2004.
- [23] J. Leu, Low-k Materials and Processing Technologies Class, Lecture 4, 2005.
- [24] M. Naik, S. Parikh, P. Li, J. Educato, D. Cheung, I. Hashim, P. Hey, S.

- Jenq, T. Pan, F. Redeker, V. Rana, B. Tang, and D. Yost, IEEE International Interconnect Technology Conference, pp.181, 1999.
- [25] M. J. Lobada, Solid State Technology, pp.99, 1998.
- [26] P. T. Liu, T. C. Chang, Y. L. Yang, Y. F. Cheng, and S. M. Sze, IEEE Transaction on Electron Device, 47, pp.1733, 2000.
- [27] P. Townsend, Materials Research Society, 476, pp.9, 1997.
- [28] S. J. Martin, J. P. Godschalx, M. E. Mills, E. O. Shaffer II, and P. H. Townsend, Advanced Materials, 12, pp.1770, 2000.
- [29] J. Leu, Low-k Materials and Processing Technologies Class, Lecture 5, 2005.
- [30] Y. You, A.A. Lamola, R.H. Gore, M.K. Gallagher, and N. Annan, U.S. Patent No. 6,271,273, August 7, 2001.
- [31] A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, and K. F. Preston, Chemistry of Materials, 8, pp.2080, 1996.
- [32] J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai, W. Zhou, and J. G. Calbet, Accounts of Chemical Research, 34, pp.583, 2001.
- [33] Y. H. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhou, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, Nature, 408, pp.449, 2000.
- [34] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and C. H. Ko, Journal of Physical Chemistry B, 104, pp.292, 2000.
- [35] M. S. Wong, H. C. Huang, and J. Y. Ying, Chemistry of Materials, 14, pp.1961, 2002.
- [36] T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, Chemistry of Materials, 13, pp.987, 2001.

- [37] M. S. Wong, E. S. Jeng, and J. Y. Ying, Nano. Letters, 1, pp.637, 2001.
- [38] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, Nature, 359, pp.710, 1992.
- [39] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, Journal of the American Chemical Society, 114, pp.10834, 1992.
- [40] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky, Chemistry of Materials, 6, pp.1176, 1994.
- [41] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, Nature, 368, pp.317, 1994.
- [42] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, Science, 267, pp.865, 1995.
- [43] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, Science, 269, pp.1242, 1995.
- [44] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Science, 279, pp.548, 1998.
- [45] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Journal of the American Chemical Society, 120, pp.6024, 1998.
- [46] M. S. Wong and J. Y. Ying, Chemistry of Materials, 10, pp.2067, 1998.
- [47] M. Fayolle, V. Jousseume, M. Assousa, E. Tabouret, C. Le Comec, P.H. Hamessera, P. Leduc, H. Feldis, O. Louveau, G. Passernard, and

- F. Fusalbab, IEEE International Interconnect Technology Conference, pp.208, 2004.
- [48] Y. C. Wu, Journal of Physical Chemistry, 74, pp.3781, 1970
- [49] J. Kovacic, Journal of Materials Science Letters, 18, pp.1007, 1999.
- [50] J. C. RUSS, Practical Stereology, Plenum Press, New York, 1986.
- [51] M. EUDIER, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 9, pp.278, 1962.
- [52] B. PAUL, Transactions of the American Mathematical Society, 218, 36, 1960.
- [53] L. J. GIBSON and M. F. ASHBY, Cellular Solids: Structure & Properties, Pergamon, Oxford, 1988.
- [54] R. W. RICE, Porosity of Ceramics, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [55] W. C. Oliver and G. M. Pharr, Journal of Materials Research, 7, pp.1564, 1992.
- [56] C. Lu and A. Czanderna, Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [57] S. V. Nitta, V. Pisupatti, A. Jain, P. C. Wayner, W. N. Gill, and J. L. Plawsky. Journal of Vacuum Science Technology B, 17, pp.205, 1999.
- [58] F. Ciaramella, V. Jousseume, S. Maitrejean, M. Verdier, B. Remiat, A. Zenasni, and G. Passemard, Thin Solid Films, 495, pp.124, 2006.
- [59] S. Kim, Y. Toivola, R. F. Cook, K. Char, S. H. Chu, J. K. Lee, D. Y. Yoon, and H. W. Rhee, Journal of The Electrochemical Society, 151, pp.F37, 2004.

- [60] Y. Toivola, S. Kim, R. F. Cook, K. Char, J. K. Lee, D. Y. Yoon, H. W. Rhee, S. Y. Kim, and M. Y. Jin, Journal of The Electrochemical Society, 151, pp.F45,2004.
- [61] J. T. Wetzel, S. H. Lin, E. Mickler, J. Lee, B. Ahlbum, C. Jin, R. J. Fox III, M. H. Tsai, W. Mlynko, K.A. Monnig, and P. M. Winebarger, IEEE International Electronic Device Meeting, pp.73, 2001.

