

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

低介電常數 Poly(silsesquioxanes)及其奈米孔洞衍生材料之製備與特性分析

Synthesis and Characterization of Low Dielectric Constant Poly(silsesquioxanes) and Their Nanoporous Derivatives

計畫編號：NSC 91-2216-E-002-012

執行期限：91年08月01日至92年07月31日

主持人：陳文章 教授 台灣大學化學工程學系

計畫參與人員：劉韋志、劉振良、蔡馥娟 台大化工系

一、中文摘要

本計劃探討 poly(silsesquioxanes)及其衍生物之製備與薄膜特性。第二年著重於利用所製備不同分子量及末端氫氧基含量之可控制結構的聚矽酸鹽高分子(HSQ)材料來製備介電常數為 2.0 以下之材料，使用 Templating 方法在薄膜中生成奈米孔洞來降低介電常數，探討 HSQ 分子量大小、氫氧末端基含量對奈米孔洞形成影響及其形成機制、薄膜製備條件、介電性質、熱性質及機械性質，以瞭解孔洞生成的機構與造成的影響。結果發現欲得到較小且均勻分佈的奈米孔洞需使用低分子量及高氫氧末端基含量之 HSQ 來製備薄膜。利用此方法可成功的製備新式的低介電常數材料。

關鍵詞：高耐熱性有機/無機、聚矽氧烷高分子、奈米孔洞、籠狀/網狀結構

Abstract

The synthesis and characterization of nanoporous silica films derived from structural controllable poly(hydrogen silsesquioxane) (HSQ) with dielectric constant lower than 2.0 by templating method will be explored in the second year of the proposed project. Three different kinds of the HSSQ with different molecular weight and Si-OH end group content were prepared through the variation of the water/triethoxysilane ratio or pH. The effects of different molecular weight and Si-OH end

group content for generating nanopore and the dielectric properties, thermal properties are investigating. For successful generating small and uniform nanopore in the film, low molecular weight and high Si-OH content of the prepared HSSQ would be required. The current approach is useful for preparing new kinds of low dielectric constant materials.

Keywords: High Temperature Organic/Inorganic, poly(silsesquioxanes), Nanoporous, Cage/network structure

二、緣由與目的

低介電常數材料 (low dielectric constant materials) 可用來解決因 IC 製程線寬縮小所造成的時間延遲、能量損耗以及訊號干擾等問題而得到廣泛的注意和研究。其中在介電常數為 2.5-3.0, poly(silsesquioxanes) 如 HSQ 與 MSQ 被廣為研究探討，這乃是由於其耐熱性及機械性質相較於其他低介電常數材料有其獨特之優點。近年來由於積體電路技術已發展至線寬 0.13 μm 以下的製程，為進一步降低介電常數至 2.0 以下以符合製程需求，奈米孔洞材料如 Nanoporous silica 及 Nanoporous polyimide 在近年來被廣泛地探討及研究。這乃是由於將空氣導入材料形成奈米孔洞，由於空氣介電常數僅為 1.0，因此可大幅度降低材料之介電常數。然而由於孔洞比例高達 70% 以上導致其機械性質變差，因此在應用上有其困難。根據文獻上預估孔洞含量在 30%~40% 且

介電常數在 2.0 以下可為 IC 製程所接受使用，因此若可由上述 HSQ 及 MSQ 中將奈米孔洞導入，可達到其介電性質及機械性質之要求。

三、結果與討論

圖一為製備具有奈米孔洞之 HSQ 前驅溶液的反應示意圖。首先製備了三種不同分子量以及 Si-OH 末端基含量之 HSQ 前驅物，如表一所示，並使用三苯環矽醇 (TPS) 當作生成孔洞的材料，利用高溫裂解 TPS 的方式進行奈米孔洞薄膜之研究。表一中所示之 HSQ1, HSQ2 與 HSQ3 分別擁有不同的分子量以及 Si-OH 末端基含量，其中 HSQ1 與 HSQ2 擁有相近的分子量但是 Si-OH 末端基含量差異大，可用來研究 Si-OH 末端基含量對於孔洞生成與薄膜性質的影響；而 HSQ1 與 HSQ3 則是擁有相近的 Si-OH 末端基含量，分子量的差異大，可用來研究 HSQ 前驅物分子量大小對於孔洞生成與薄膜性質的影響。圖二為 HSQ 前驅物在加入 TPS (HSQ1/TPS 26.8 及 31.1 wt%) 進行反應後，Si-OH/Si-H 比例隨反應時間的變化情形。由圖中可觀察到 Si-OH/Si-H 比例隨反應時間增加而有下降的情形發生，證明 TPS 與 HSQ 前驅物之間確實有反應發生。圖三為 HSQ 及 HSQ/TPS 薄膜之紅外線吸收圖譜，位於 3400, 2253 與 830, 及 1000-1200 cm^{-1} 的吸收分別為 Si-OH, Si-H 及 Si-O-Si 的吸收峰；而位於 1430, 1120 and 760-690 cm^{-1} 的吸收則為 TPS 上苯環的吸收峰。經過 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤之後，苯環的吸收峰已完全消失不見，顯示苯環已遭熱裂解移除，可能有孔洞於薄膜中生成。圖四為薄膜折射率及介電常數與 TPS 添加量的關係圖，由圖中可發現薄膜的折射率及介電常數會隨著 TPS 添加量增加而有下降的趨勢，當 TPS 添加量由 0 wt% 增加至 56.6 wt% 時，薄膜折射率會由 1.399 下降至 1.163，介電常數會由 2.89 下降至 1.85。此外，薄膜孔隙度(經由橢圓儀量測利用 EMA module 計算)亦會隨著 TPS 添加量增加而由 12% 上升至 58%。圖五為奈米孔洞薄膜斷面之掃描式電子顯微鏡圖(HSQ2/TPS 45.3 wt%)，由圖中可觀

察到分佈均勻的孔洞結構，而孔洞的大小皆小於 25 nm。由圖四與圖五的結果證明了薄膜內確有奈米孔洞生成；其折射率與介電常數隨著 TPS 的添加量呈現線性下降的趨勢，顯示薄膜性質可藉由 TPS 添加量進行控制。薄膜表面粗糙度使用原子力掃描探針顯微鏡(AFM)進行分析，發現薄膜表面粗糙度會隨著 TPS 的添加量增加而上升，這可能是由於薄膜內孔隙度增加所造成的結果。不過其表面粗糙度相對於薄膜厚度的比值皆小於 1%，顯示所製備之奈米孔洞薄膜擁有良好的表面平坦度。圖六與圖七分別為所製備之 HSQ1-HSQ3 前驅物分別添加不同 TPS 含量得到之薄膜折射率與介電常數關係圖，如圖中所示，增加 TPS 的添加量對 HSQ1-HSQ3 都有降低薄膜折射率與介電常數的趨勢，從圖中亦可觀察到擁有較低分子量與較高 Si-OH 末端基含量之 HSQ2 可得到較低的薄膜折射率與介電常數。這可由兩方面來解釋：使用較低的 Si-OH 末端基含量之 HSQ 前驅物(分子量相似)來與 TPS 反應，結果導致只有少量的 TPS 能與 HSQ 前驅物反應而使得孔隙度下降；而使用分子量較大的 HSQ 前驅物(Si-OH 末端基含量相似)來與 TPS 反應，結果可能由於分子量較大造成立體障礙會阻礙 Si-OH 末端基與 TPS 反應，因此在相似的 TPS 添加量時會得到較高的折射率與介電常數。所製備之奈米孔洞薄膜性質如表二所示。

四、結論

1. 所合成之 HSQ/TPS 奈米孔洞前驅溶液可經由旋轉塗佈及熱固化與熱裂解程序獲得平坦度良好並具有奈米孔洞之薄膜。
2. 由實驗結果發現，奈米孔洞薄膜的折射率與介電常數隨著 TPS 的添加量呈現線性下降的趨勢，顯示薄膜性質可藉由 TPS 添加量進行控制。
3. 表面粗糙度相對於薄膜厚度的比值皆小於 1%，顯示所製備之奈米孔洞薄膜擁有良好的表面平坦度。
4. 使用低分子量及高 Si-OH 末端基含量之 HSQ 前驅物來製備奈米孔洞薄膜，可得到較小且均勻分佈的奈米孔洞。

五、計畫成果自評

本實驗室已成功製備可調控折射率、介電常數與孔隙度之聚矽酸鹽高分子(HSQ)奈米孔洞薄膜，並擁有應用於低介電常數材料的潛力，本計畫第二年度的目標已順利達成。本計畫在兩年內已發表 7 篇 SCI 期刊論文(如 J. Polym. Sci. Polym. Chem., J. Mater. Chem. J. Non-Crystal. Sol., Mater. Chem. Phys., J. Appl. Polym. Sci.)

六、參考文獻

- [1]. M. G. Albrecht and C. Blanchette, *J. Electrochem. Soc.* 145, 4019 (1998).
- [2]. M. J. Loboda, C. M. Grove and R. F. Schneider, *J. Electrochem. Soc.* 145, 2861 (1998).
- [3]. H. C. Liou and J. Pretzer, *Thin Solid Films* 335, 186 (1998).
- [4]. F. Cook and E. G. Liniger, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4439 (1999).
- [5]. C. C. Yang, W. C. Chen, L. M. Chen, and C. J. Wang, *Proc. Nsc. ROC. A.* 339 (2001).
- [6]. C. C. Yang and W. C. Chen, *J. Mater. Chem.* 12, 1138 (2002).
- [7]. L. H. Lee, W. C. Chen, and W.-C. Liu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 40, 1560 (2002).
- [8]. N. Aoi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 1355 (1997).
- [9]. S. Yang, P. A. Mirau, C.-S. Pai, O. Nalamasu, E. Reichamnis, J. C. Pai, Y. S. Obeng, J. Seputro, E. K. Lin, H.-J. Lee, J. Sun, D. W. Gidley, *Chem. Mater.* 14, 369 (2002).
- [10]. H.-J. Lee, E. K. Lin, H. Wang, W.-L. Wu, W. Chen, and E. S. Moyer, *Chem. Mater.* 14, 1845 (2002).
- [11]. C. C. Yang, P. T. Wu, and W. C. Chen, unpublished results.

表一、HSQ 前驅溶液組成分析

Precursors	R ₁	pH	Si-OH (%)	GPC		
				M _n	M _w	PDI
HSQ1	1.5	4.0	2.27	2118	4899	2.31
HSQ2	3.0	4.0	5.08	2507	6349	2.53
HSQ3	3.0	2.0	1.53	5548	19299	3.48

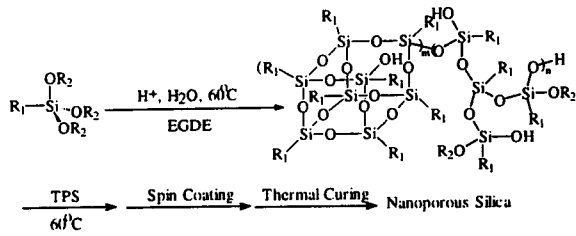
表二、HSQ/TPS 奈米孔洞薄膜分析

Sample	TPS (wt%)	n	h(Å)	k
HSQ1	0	1.400	2707	2.97
HSQ1-1	16.5	1.394	8769	2.83
HSQ1-2	26.8	1.363	5301	2.49
HSQ1-3	31.1	1.348	4662	2.38
HSQ1-4	45.8	1.349	4874	2.26
HSQ1-5	53.0	-	-	-
HSQ2	0	1.399	2654	2.89
HSQ2-1	30.3	1.368	5229	2.56
HSQ2-2	39.5	1.320	6558	2.11
HSQ2-3	45.3	1.245	7411	2.04
HSQ2-4	52.1	1.176	7520	1.96
HSQ2-5	56.6	1.163	10430	1.85
HSQ3	0	1.396	2473	2.93
HSQ3-1	12.5	1.388	3758	2.81
HSQ3-2	19.9	1.386	3768	2.71
HSQ3-3	30.1	1.376	3718	2.56
HSQ3-4	41.7	-	-	-
HSQ3-5	50.1	-	-	-

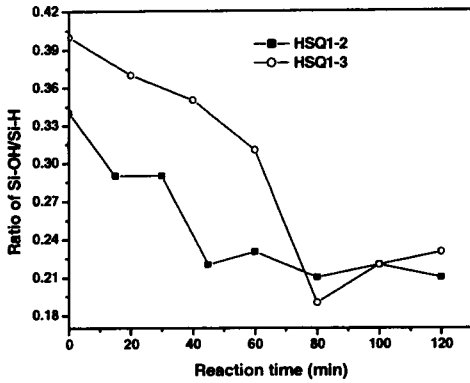
表二(續)、HSQ/TPS 奈米孔洞薄膜分析

Sample	TPS	Ra(Å)	Rq(Å)	Porosity ^a
HSQ1	0	2.75	3.31	-
HSQ1-1	16.5	2.56	3.25	6.52
HSQ1-2	26.8	3.60	4.51	18.99
HSQ1-3	31.1	12.09	16.26	20.33
HSQ1-4	45.8	72.18	91.38	40.51
HSQ1-5	53.0	125.91	158.99	-
HSQ2	0	2.89	3.53	-
HSQ2-1	30.3	2.95	3.66	14.87
HSQ2-2	39.5	44.28	56.00	25.57
HSQ2-3	45.3	20.31	25.45	46.89
HSQ2-4	52.1	34.56	46.53	54.72
HSQ2-5	56.6	36.42	48.80	57.95
HSQ3	0	2.79	3.39	-
HSQ3-1	12.5	3.01	3.80	9.18
HSQ3-2	19.9	3.21	4.03	12.53
HSQ3-3	30.1	3.51	4.40	14.00
HSQ3-4	41.7	17.89	22.27	-
HSQ3-5	50.1	69.31	88.07	-

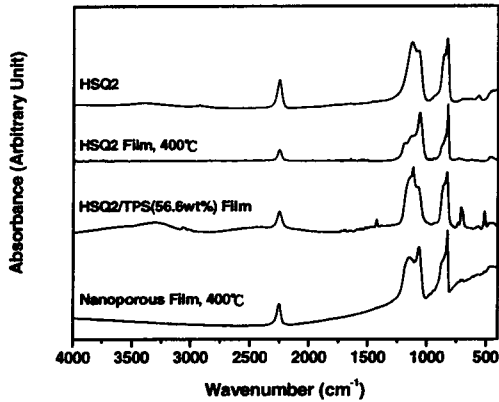
^aThe porosity of the porous film was determined by the effective medium approximation (EMA) module of the ellipsometer (VB-200, Ellipsometer).



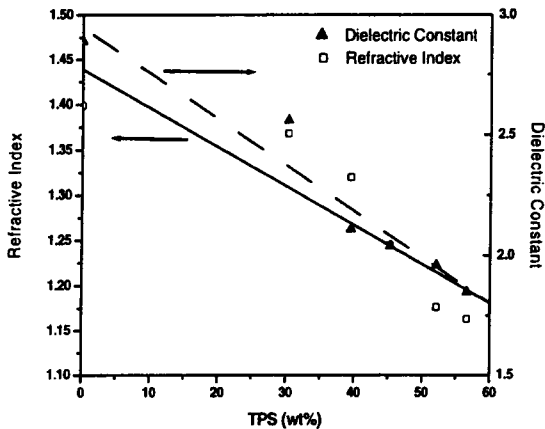
圖一、HSQ/TPS 奈米孔洞前驅溶液的合成反應式



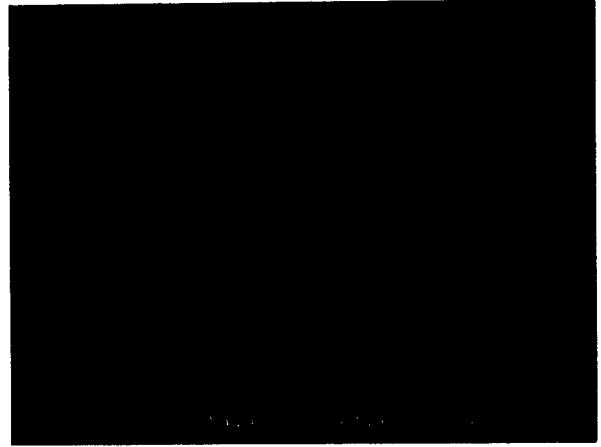
圖二、HSQ/TPS 前驅溶液之 Si-OH/Si-H 的比值與反應時間的關係



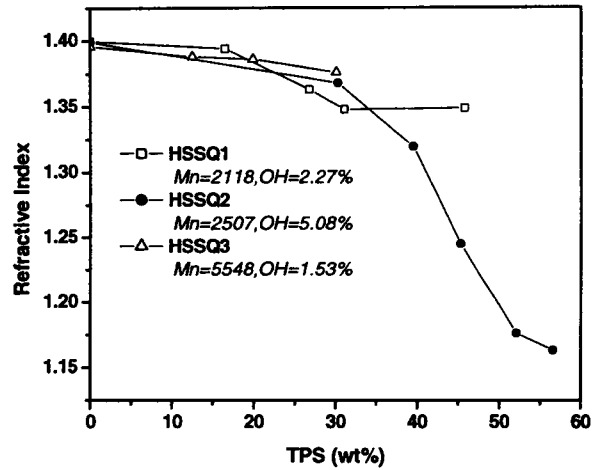
圖三、HSQ 及 HSQ/TPS 薄膜的 FTIR 圖譜



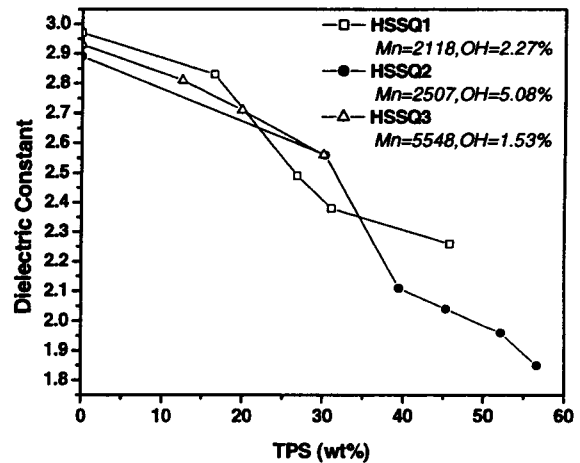
圖四、HSQ2/TPS 薄膜之 TPS 添加量與折射率及介電常數的關係



圖五、HSQ 奈米孔洞薄膜(TPS 45.3 wt%) 截面之掃描式電子顯微鏡圖



圖六、HSQ1-HSQ3/TPS 奈米孔洞薄膜之 TPS 添加量與折射率的關係



圖七、HSQ1-HSQ3/TPS 奈米孔洞薄膜之 TPS 添加量與介電常數的關係