

## ИЗОЛИРУЮЩИЕ СЛОИ МНОГОУРОВНЕВОЙ РАЗВОДКИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

**В.А. Васильев, К.А. Воротилов, А.С. Сигов**

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики  
(технический университет)*

**А.С. Валеев, В.И. Шишко, Ч.П. Волк**

*ОАО «НИИМЭ и завод «Микрон» Е.П. Ковсман, Научно-исследовательский и проектный институт мономеров*

*Рассмотрены результаты и перспективы использования метода химического осаждения из растворов при создании изолирующих диэлектрических слоев многоуровневой разводки ИС с низкой ( $k < 3,8$ ) и ультранизкой ( $k < 2,2$ ) диэлектрической проницаемостью.*

Уменьшение топологических размеров ИС сопровождается поиском новых конструктивных и технологических решений в процессах создания систем многоуровневой разводки ИС. Общая длина межсоединений в современной ИС приближается к 10 км на кристалл, при этом для обеспечения коммутации всех элементов необходимо создание до 10 уровней металлизационной системы. Ограничения на пути дальнейшего увеличения степени интеграции обусловлены значительным увеличением времени задержки распространения сигнала и мощности, выделяемой в системе межсоединений. Для обеспечения перехода на меньшие проектные технологические нормы в микроэлектронной индустрии разрабатывают новые технологии формирования систем металлизации с использованием медных проводников и изолирующих/диэлектрических слоев с низкой ( $k < 3,8$ ), а впоследствии и с ультранизкой ( $k < 2,2$ ) диэлектрической проницаемостью (табл.1 [1]).

В качестве изолирующих диэлектрических слоев с низкой диэлектрической проницаемостью могут использоваться различные классы органических и неорганических соединений, а также гибридные неорганически-органические соединения, обеспечивающие величину диэлектрической проницаемости  $k = 2,2-3,5$  [2-4]. Дальнейшее снижение величины  $k$

обеспечивается созданием пористых структур с размером пор в единицы нанометров и объемной пористостью 20-50% [3]. Для создания таких диэлектрических слоев в основном используются два метода: химическое осаждение из газовой (паровой) фазы (CVD) [5-7] и химическое осаждение из растворов (CSD) [8-10]. Рассмотрению результатов использования последнего в технологии многоуровневых систем металлизации ИС и посвящена данная работа.

*Органически модифицированные силикаты.* За последние годы метод химического осаждения из растворов стал широко использоваться в современной микроэлектронике, что обусловлено возможностью создания материалов сложного химического состава и структуры, получение которых методом газофазного осаждения затруднено или невозможно.

Одними из подобных классов соединений, получивших значительное развитие в последнее время, являются так называемые неорганически-органические гибриды, в частности, органически-модифицированная керамика (ОРМОКЕР) и, в более конкретных случаях, органически-модифицированные силикаты (ОРМОСИЛ) [11], в которых фрагменты органических соединений встроены в металл (кремний)-кислородный каркас полимерного соединения.

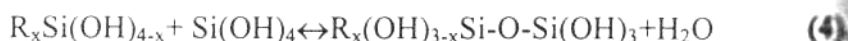
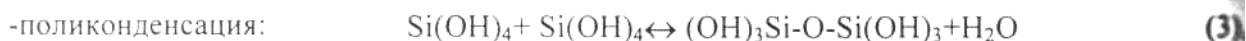
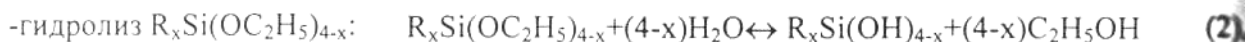
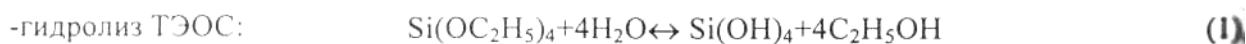
Перспективы развития многоуровневых систем металлизации ИС [1]

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2010	2013
Минимальный размер элемента, мкм	0,15	0,13	0,1	0,09	0,08	0,07	0,065	0,045	0,032
Длина затвора, мкм	0,065	0,053	0,045	0,037	0,032	0,028	0,025	0,018	0,013
Максимальное кол-во уровней металлизации	7	8	8	9	10	10	10	10	11
Длина межсоединений, м/кристалл	4086	4843	5788	6879	9068	10022	11169	16063	22695
Диэлектрическая проницаемость, к	3,0-3,6	3,0-3,6	3,0-3,6	2,6-3,1	2,6-3,1	2,6-3,1	2,3-2,7	2,1	1,9

Синтез таких материалов осуществляется, как правило, путем согидролиза алкоголята соответствующего металла (например, тетраэтоксисилана) и алкил (арил)-замещенного алкоксида. В отличие от алкокси-групп, алкильные или арильные группы не подвергаются гидролизу и в результате блокируют дальнейший рост отдельных молекулярных цепей формируемого полимера, конечная структура которого представляет собой кремний-кислородный каркас с включениями отдельных алкильных (арильных) групп. Такая модификация структуры полимера позволяет в широком диапазоне изменять свойства формируемого материала, сочетая свойства неорганических (хорошая адгезия, твердость, температурная стойкость, плазмо-химическое травление в  $C_4F_8$ ) и органических (пластичность, гидро-

фобность, низкая диэлектрическая проницаемость) соединений. Тип, концентрация и пространственной распределение органических групп в металл-кислородных цепях в значительной степени определяет свойства формируемого материала. Комбинирование свойств неорганических и органических молекулярных структур получило широкое распространение в материаловедении для создания принципиально новых материалов с уникальными свойствами для различных применений [12-16].

В работе образование ОРМОСИЛ-структуры проводилось путем согидролиза и поликонденсации в общем органическом растворителе (*n*-бутанол, изопропанол) тетраэтоксисилана (ТЭОС) и алкил (арил)-замещенного алкоксисилана  $R_xSi(OC_2H_5)_{4-x}$ :



Степень модификации исходного полимера характеризовалась числом связей Si-R, приходящихся на каждый атом кремния в структуре кремний-органического полимера (R/Si), которая в данной работе изменялась от 0 (исходный силикат) до 1 (одна Si-R связь на каждый атом кремния).

Формирование пленки из исходного пленкообразующего раствора проводили методом центрифугирования, в ходе которого испарение растворителя приводит к усилению поликонденсационных процессов и образованию пространственной структуры кремнийорганического полимера с последующим уплотнением на этапах сушки и отжига. Изучение процессов эволюции структуры пленок и их физических свойств в процессе термообработки (на воздухе) проводилось путем эллипсометрических измерений, а также методами ИК-спектроскопии и вольт-фарадных характеристик [17-20].

Данные ИК-спектроскопии показывают, что модификация исходной силикатной структуры органическими радикалами приводит к образованию связей Si-R, некоторому изменению положения пиков Si-O вследствие снижения плотности силикатного каркаса, а также к уменьшению и исчезновению пиков Si-OH и адсорбированной воды [17-19]. В ходе проведенных исследований показано, что для применения в процессах полупроводникового производства с температурным бюджетом более 350°C могут быть использованы метил- и фенилмодифицированные силикаты, характеризующиеся высокой температурой термодеструкции органических групп (около 450°C и 500°C, соответственно) [18, 19]. Оптимальная концентрация органических групп в них составляет Ph/Si = 0,3 и Me/Si = 0,6, при этом пленки характеризуются малой термоусадкой (3,5% и 4%, соответственно), а также низким значением диэлектрической проницаемости (3,5 и 3,2, соответственно) [20]. Величина фиксированного заряда уменьшается с увеличением содержания органических радикалов с  $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2}$  для силикатных пленок до менее чем  $10^{-9} \text{ см}^{-2}$  для фенил- и метилмодифицированных силикатных пленок [17,18].

При увеличении содержания метильных радикалов в пленках уменьшается диэлектрическая проницаемость ( $\kappa$ ) и тангенс угла диэлектрических

потерь ( $\text{tg } \delta$ ) (рис. 1). В исходной силикатной пленке  $\kappa=11,7$ ,  $\text{tg } \delta=0,19$ . Модификация силикатных пленок металльными радикалами приводит к уменьшению  $\kappa$  и  $\text{tg } \delta$  при увеличении содержания метильных групп до Me/Si=0,4 ( $\kappa=3,5$ ,  $\text{tg } \delta=0,02$ ). Уменьшение диэлектрической проницаемости до минимальных значений ( $\kappa=3,2$ ) происходит при Me/Si=0,6. Дальнейшее увеличение содержания метильных групп приводит к увеличению диэлектрических потерь и проблемам вскрытия контактных окон вследствие переосаждения углерода в процессе ПХТ.

*Применение метилмодифицированных силикатов в процессе планаризации многоуровневой разводки СБИС*, Были проведены контрольные испытания разработанных в МИРЭА пленкообразующих растворов, которые в настоящее время выпускаются экспериментальными партиями в НИИПИМ, г.Тула (ММТ 1-236, ММТ 2-256, ММТ 2-304 и ММТ 3-405), а также выпускаемых фирмой Allied Signal, США, (товарные марки Accuglass 111, Accuglass 211, Accuglass 214, Accuglass 311, Accuglass 314).

В зависимости от толщины формируемой пленки все пленкообразующие растворы можно разбить на три группы, которые могут быть использованы для планаризации ИС с различной топологией:

- "тонкие" слои (около 0,15-0,18 мкм) - растворы Accuglass 111, ММТ 1-236;



- слои "средней" толщины (около 0,21-0,24 мкм) - растворы Accuglass 211, Accuglass 214, ММТ 2-256, ММТ 2-304;

- "толстые" слои (более 0,3 мкм) - растворы Accuglass 311, Accuglass 314 и ММТ 3-405.

В табл. 2 показаны значения толщины, показателя преломления и усадки некоторых пленок от температуры их отжига. На рис. 2 показаны микрофотографии сколов тестовых структур при планаризации различными растворами (рис. 2,а - скол тестовой структуры после процесса планаризации без обратного травления планаризирующего слоя (ПС), рис. 2,б - микрофотографии сколов тестовых структур с зазорами от 0,8 до 2 мкм, рис. 2,с демонстрирует возможность квазиглобальной планаризации структуры с большими зазорами между проводниками (раствор ММТ 3-405)).

На рис. 3 показана зависимость коэффициента планаризации рельефа тестовой структуры от ширины зазора между проводниками и аспектного соотношения для трех растворов. При малых зазорах раствор ММТ 2-256 продемонстрировал планаризирующие свойства, намного превосходящие свойства аналогичного раствора Allied Signal. Так, для зазоров до 2,5 мкм между проводниками коэффициент планаризации составил 80-92%, что на 10-15% лучше, чем для раствора Accuglass 211. Точка, изображенная на рис. 3,б (черный ромб), получена путем определения

коэффициента планаризации раствора Accuglass 211 по РЭМ-снимку из проспекта фирмы Allied Signal [21] Результат практически совпал с результатами наших исследований раствора Accuglass 211.

Испытание растворов Accuglass 211, ММТ 2-256 и ММТ 3-405 было проведено на кристаллах КМОП ОЗУ 64К. В табл. 3 представлено изменение глубины рельефа в зазорах до и после планаризации. Как видно из таблицы, растворы ММТ 3-405 и ММТ 2-256 позволяют с достаточно высоким коэффициентом планаризовать рельеф, образуемый проводниками большой толщины, который характерен для верхних уровней в 3-4 уровневых системах металлизации. Кроме того, даже в случае, когда ширина зазора больше, а рельеф до проведения процесса планаризации примерно одинаков, коэффициент планаризации для раствора ММТ 3-405 на 16% выше, чем для раствора Accuglass 211. В отличие от испытаний раствора ММТ 3-405, результаты которых представлены на рис.3, в процессе планаризации кристаллов КМОП ОЗУ было использовано стандартное двухслойное нанесение, что привело к существенному увеличению коэффициента планаризации. Однако для зазоров с шириной более 3 мкм вполне допустимо использование однослойного нанесения.

**Методы получения материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью.** К материалам с ультранизкой диэлектрической проница-

Таблица 3

Значения толщины, показателя преломления и усадок пленок

№ раствора	Толщина пленки, мкм	Показатель преломления	Усадка пленок при изменении температуры от 20°С до 420°С, %
ММТ 1-236*	0,347	1,393	4,02
Accuglass 211*	0,451	1,412	4,43
ММТ 2-256*	0,462	1,399	3,99
ММТ 2-304*	0,460	1,412	4,21
ММТ 3-405**	0,332	1,410	4,05

\* – Двухслойное нанесение с промежуточной сушкой

\*\* – Однократное нанесение

емостью принято относить диэлектрики с величиной  $k < 2,2$  [1, 22]. Требования к столь малой величине обусловлены дальнейшим скейлингом размеров ИС при переходе на топологические нормы 65nm и менее [1, 23]. Достижение величины  $k < 2,0$  возможно лишь в композитных материалах диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью/воздух. Такие нанопористые диэлектрики представляют собой диэлектрик (кремнийорганический, силикатный или органический) с общей пористостью 20-50% и размером пор в единицы нанометров. Основным методом получения таких материалов является метод химического осаждения из растворов, обеспечиваю-

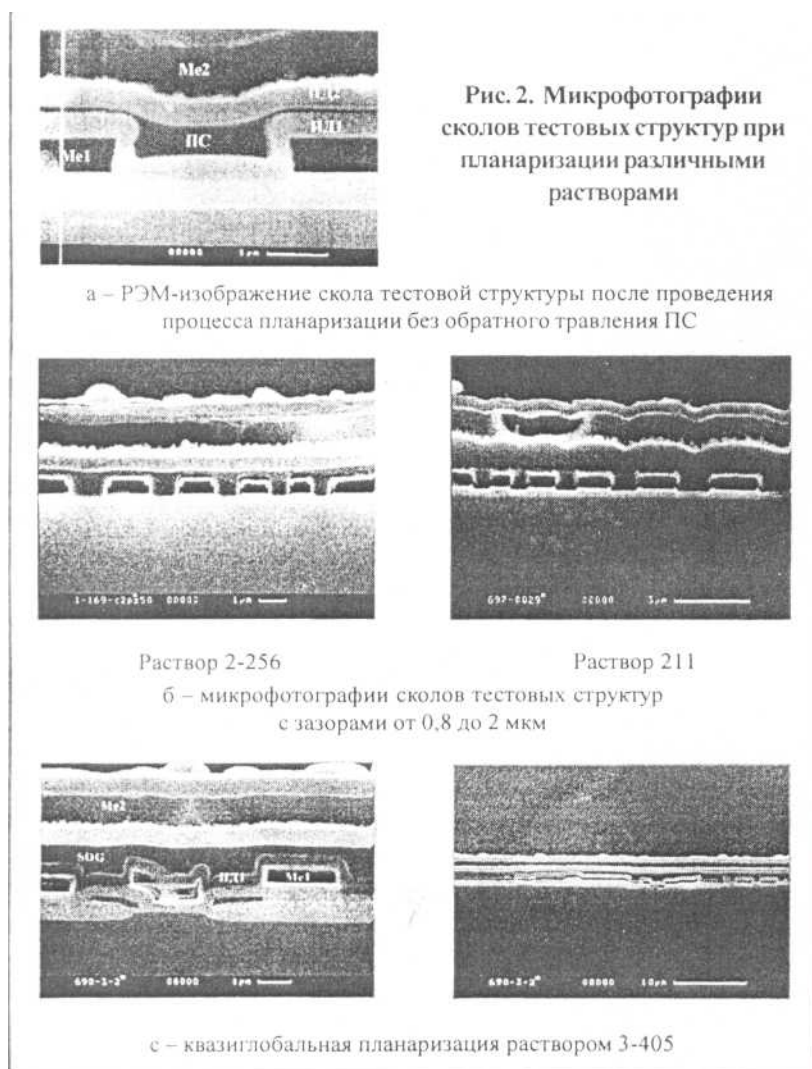
щий синтез требуемой молекулярной структуры путем проведения химических реакций в жидкой фазе. Для формирования материалов с ультранизкой  $k$  используются два основных подхода:

1. Гелирование алкоксидных производных с целью создания металл-кислородных цепей с низкой плотностью (аэрогели);

2. Введение в процессе синтеза диэлектрика органических добавок, подвергаемых термодеструкции в процессе отжига с образованием в матрице исходного диэлектрика пор нанометрового размера.

В первом случае используется классический в золь-гельной технологии метод получения аэрогелей, основанный на проведении реак-

ций гидролиза и поликонденсации алкоксисилана (обычно ТЭОС) в условиях преобладания поликонденсационных процессов (обычно в щелочной среде), что приводит к формированию гелей с низкой плотностью [24, 25]. Однако, в отличие от синтеза объемных аэрогелей, основной проблемой является трудность обеспечения контролируемых условий гелирования, так как нанесение пленок методом центрифугирования сопровождается интенсивным испарением растворителя (время гелирования должно быть меньше времени высыхания пленки на центрифуге, которое в обычных условиях составляет несколько секунд). Для решения этой проблемы при получении пленок используют исходные растворы, находящиеся вблизи точки гелирования, однако такие растворы очень нестабильны и обладают большой вязкостью, что приводит к формированию "толстых" пленок толщиной в единицы микрон и более [26]. С другой стороны, для предотвращения испарения растворителя процесс нанесения проводят в атмосфере его паров, однако и это не позволяет существенно увеличить время высыхания пленки



вследствие ее большой по отношению к объему поверхности [27]. После нанесения пленки для окончательной "зашивки" полимера обычно используют обработку в щелочном растворе или его парах для придания каркасу механической прочности, превышающей механические напряжения, возникающие при удалении растворителя из пор в процессе последующей сушки [28, 29]. В случае, если каркас исходного геля обладает достаточной механической прочностью, возможно использование обычной сушки. В противном случае используют сушку в так называемых суперкритических условиях при внешнем давлении, устраняющем фазовый переход жидкость-пар (плотность газа равна плотности жидкости) [30, 31]. Высушенный таким образом гель представляет собой материал с открытой пористой системой. Наличие в порах остаточных гидроксидов приводит к сильной гидрофильности таких покрытий, поэтому на заключительной стадии обычно осуществляют операцию гидрофобизации (например, обработкой в метилтрихлорсилане [32, 38] или гексаметилдисилозане [33]).

Таким образом, данный подход к получению нанопористых диэлектриков пока является слишком длительным и сложным для использования в технологическом цикле производства ИС. Однако на сегодняшний день такой процесс является единственным способом получения силикатов с абсолютно уникальными свойствами: пористостью вплоть до 99%, диэлектрической проницаемостью 1,1-1,8, хорошими механическими свойствами, температурной стойкостью до 700-800°C, высокой электрической прочностью и отсутствием дрейфа ионов [34].

Как указывалось выше, другой подход к формированию нанопористых пленок заключается в

добавлении в стандартные кремний органические пленки органических фрагментов или растворителя с высокой температурой кипения, подвергаемых термодеструкции после процесса формирования пленки. В отличие от первого варианта этот *путь* позволяет получить закрытую пористую структуру и использовать более простой технологический процесс. Однако общая пористость в данном случае может быть доведена до 10-20%, что соответствует  $k=2,0-2,8$ .

В случае добавления к обычному пленкообразующему раствору растворителя с высокой температурой кипения в процессе сушки пленки проводят фазовую сегрегацию растворителя [35]. Для этого используют два растворителя с разницей в температурах кипения порядка 50-100°C. Температура кипения одного растворителя составляет около 100-120°C, второго - 175-200°C [36]. В качестве основного материала диэлектрика выбирают модифицированный или стандартный силикат [37, 38], силесквioxсан [36] или органический полимер [35]. Особенность процесса формирования пористой пленки заключается в том, что после удаления преобладающего количества растворителя с низкой температурой кипения проводят гелирование пленок в атмосфере аммиака и воды. После придания пленке необходимой механической прочности, пленки сушат при 150°C в течение нескольких минут *для* удаления растворителя с высокой температурой кипения, что сопровождается формированием пор. Окончательный отжиг проводят при температурах 400-450°C. Примерами нанопористых материалов, созданных по данной технологии, являются материалы FOx® и XLK® (Dow Corning  $k=2,0-2,8$ ) и LKD® (JSR,  $k=2,2-2,7$ ) [22]. Пленки LKD® основанные на метилсилесквioxсане, содержат око-

Таблица 3

Сравнение коэффициентов планаризации рельефа на кристаллах КМОП ОЗУ 64 К

Тип раствора	Толщина слоя, мкм (двухслойное нанесение)	Рельеф в зазоре до и после планаризации, мкм		Ширина зазора, мкм	Козф. планар., %
		до	после		
Accuglass 211	0,46	1,67	0,63	2,0	62
ММТ 3-405	0,63	1,54	0,34	3,5	78
ММТ 2-256	0,44	1,78	0,5	2,0	72

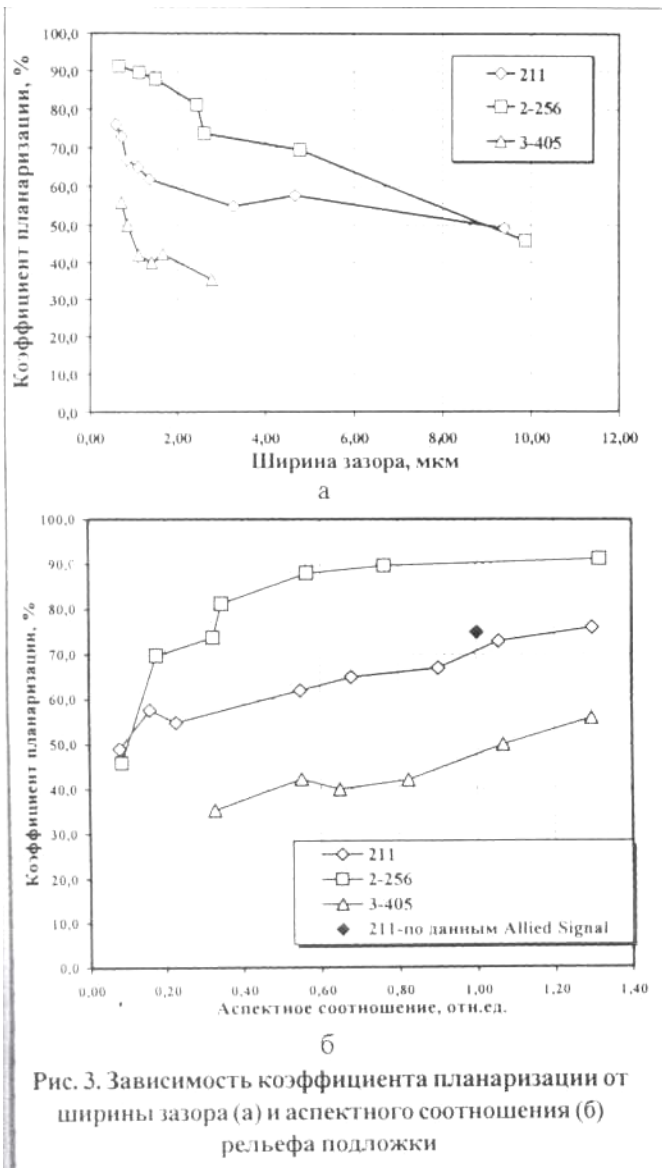


Рис. 3. Зависимость коэффициента планаризации от ширины зазора (а) и аспектного соотношения (б) рельефа подложки

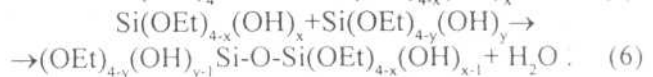
ло 18% пор с диаметром ~2 нм, а пленки FOX® и XLK®, основанные на гидрогенсилсесквиоксане, содержат около 20% пор с размером 2 нм [39].

В случае использования в качестве "жертвенного" материала органических молекул, в качестве основного диэлектрика выбирают кремнийорганический материал из группы силосанов или силсесквиоксанов. В качестве "жертвенного" материала могут быть использованы органические группы (например, металлические, фенильные и т.д.) [1 8-20, 40] или

органические сверхразветвленные полимеры, имеющие реакционные группы на концах цепи и вдоль открытой поверхности макромолекулы [41]. Примером подобных диэлектриков является материал Dendriglass® (IBM, k=2,8-2,1), основанный на пористом метилсилсесквиоксане с порами размером 2-5 нм и пористостью 18-20%. Эти пленки имеют относительно хорошую твердость и адгезию. Недостатками данных пленок являются большие внутренние механические напряжения и низкая температурная стабильность [22].

Получение материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью методом двухстадийного гидролиза тетраэтоксисилана. В данной работе был использован один из вариантов золь-гельного метода, основанный на двухстадийном гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) без использования органического растворителя [42].

На первой стадии проводили гидролиз ТЭОС в щелочной среде. ТЭОС растворяли в воде при интенсивном перемешивании в среде катализатора NH<sub>4</sub>OH в соотношении ТЭОС/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>OH=5/30/2 мл. Полученный раствор помещали в термостат при температуре 60°C на 6 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. В условиях щелочной среды скорость реакции гидролиза (5) меньше скорости реакции поликонденсации (6), что приводит к образованию разветвленных полимерных частиц с малой плотностью [43]:



На второй стадии изменяли pH раствора путем добавления азотной кислоты, что обеспечивало полный гидролиз алкокси-групп. Для стабилизации свойств пленкообразующего раствора во времени добавляли поливиниловый спирт, препятствующий дальнейшему взаимодействию между частицами золя.

Нанесение пленок на кремниевые подложки проводили методом центрифугирования со скоростью вращения 2000 об/мин. Полученная пленка подвергалась ИК-сушке и отжигу в печи при температурах от 100 до 700°C с шагом в 100°C в течение 20 мин.

Таблица 4

Толщина и показатель преломления пористой пленки диоксида кремния при различных температурах отжига

Температура отжига, °C	Толщина пленки, мкм	Показатель преломления	Усадка, %
150	0,56	1,275	0
300	0,54	1,3	3,57
400	0,53	1,29	5,36
500	0,52	1,29	7,10
600	0,52	1,28	7,10
700	0,515	1,285	8,00

В табл. 4 приведены значения толщины, показателя преломления и усадки пленки при различных температурах термообработки. Измерения проводили методом многоугловой эллипсометрии. Показатель преломления полученной пленки составлял  $n=1,28$  и практически не изменялся в процессе дальнейшего отжига (в силикатных пленках, сформированных традиционным методом  $n=1,44$ ). Для определения объемной доли пор воспользуемся соотношением Лорентц-Лоренца для пористого диоксида кремния:

$$V_{\text{пор}} = 1 - V_{\text{SiO}_2} = 1,883(1,458 - n),$$

где  $V_{\text{пор}}$  – объемная доля пор в пленке,  $V_{\text{SiO}_2}$  –

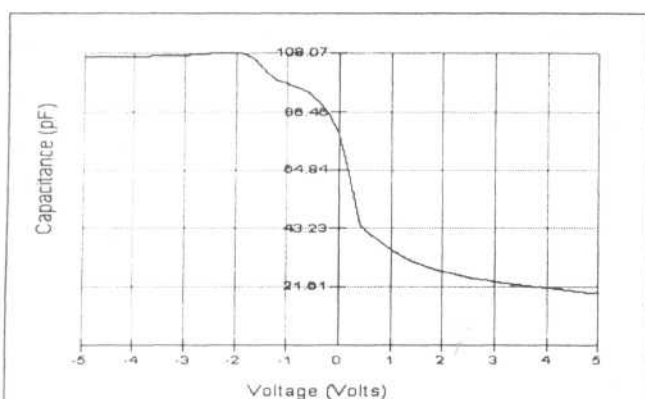


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика МДП-структуры с пористой пленкой диоксида кремния в качестве диэлектрического слоя

объемная доля диоксида кремния,  $n$  – показатель преломления пленки (показатель преломления диоксида кремния принят равным 1,458). Для значения показателя преломления пористой пленки  $n=1,28$  объемная доля пор составляет 30%.

На рис. 4 представлена вольт-фарадная характеристика МДП-структуры с пористой пленкой в качестве диэлектрического слоя и верхним ртутным контактом диаметром 790 мкм (ртутный зонд MDC 802-150, измерительный блок Agilent Technologies 4284A, частота измерительного сигнала 1МГц). Определенное из емкости структуры в режиме обогащения значение диэлектрической проницаемости  $\kappa = 1,9$ . В отличие от силикатных пленок отсутствует гистерезис ВФХ, обусловленный полиризацией молекул гидроксигрупп и дрейфом ионов.

Таким образом, метод двухстадийного гидролиза ТЭОС позволяет формировать пленки с пористой структурой (объемная доля пор 30%), низкой диэлектрической проницаемостью ( $\kappa=1,9$ ), а также высокой термостойкостью (700°C) [44].

Заключение. Метод химического осаждения из растворов обеспечивает уникальную возможность синтеза диэлектрических материалов различного состава и внутренней структуры, обеспечивающий его применение в микроэлектронной технологии на всех обозримых этапах ее будущего развития. Несмотря на традиционную приверженность многих производителей ИС к CVD-методам осаждения диэлектриков, синтез исходных соединений в жидкой фазе обладает существенно большей гибкостью при создании заданной молекулярной структуры, чем в случае использования газофазных реакций. Тем не менее, в ближайшие годы эти две технологии будут развиваться параллельно, конкурируя друг с другом. Однако, уже сейчас, производители CVD-оборудования предлагают процессом формирования диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью, основанные на низкотемпературной конденсации и превращениях тех же исходных материалов, что и в методе химического осаждения из растворов, поэтому понятен столь огромный интерес к последнему ведущих материаловедческих центров. Данный обзор зарубежных и собственных работ в этом направлении затрагивает.



лишь небольшую часть исследований, ограничиваясь лишь процессами получения силикатных и модифицированных слоев. Это связано с тем, что, на наш взгляд, производители ИС не будут использовать органические диэлектрики до тех пор, пока они смогут использовать кремнийсодержащие материалы. Представленные в статье данные свидетельствуют о том, что материалы на основе силикатов обеспечивают потребности как современной технологии ( $\kappa=3,2-3,5$  для метилмодифицированных силикатов), так и технологии ближайшего и отдаленного будущего ( $\kappa=2,0$ ), хотя в последнем случае вопросы интеграции данных технологий несомненно требуют проведения дальнейших исследований.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Semiconductor Industrial Association. The international technology roadmap for semiconductor. 2003 - SEMATECH, <http://public.itrs.net/Files/2003Update/2003Update.pdf>
2. Shamiryan D., Abell T., Iacopi F. and Maex K.. Low-k dielectric materials // *J. Materials today*, 2004, №1, -p.34-39.
3. Calvert J.M. and Gallagher M.K. A new approach to ultralow-k dielectrics // *J. Semiconductor International*, 2003, v.26, №12, p.56-60.
4. Ohba T. A study of current multilevel interconnect technologies for 90 nm nodes and beyond // *Fujitsu Sci. Tech. J.*, 2002, v. 38/1, -p. 13-21.
5. Gotuaco M. et al. Implementation of CVD low-k dielectrics for high-volume production // *J. Solid State Technology*, -2004, №1, p.29-37.
6. Laxman R.K., Hendrics N.H., Arkles B-, Tabler T.A. Synthesizing low-k CVD materials for Fab use // *J. Semiconductor international*, 2000, v. 23, №13, p.95-102.
7. Uchida Y. et al. Chemical vapor deposition based preparation on porous silica films // *Jpn. J. Appl. Phys*, 2000, v. 39, № 1 1B, p. 1155-1157.
8. Kohl P.A. et al. Low-k porous spin-on-glass // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 1999, v.565, p. 55-61.
9. Batchelder T., Cai W., Bremmer J., Gray D. In-line cure of SOD low-k films // *J. Solid State Technology*, 1999, №3, p.29-34.
10. Hacker N.P. Organic and inorganic spin-on polymers for low-dielectric-constant applications. // *J. MRS bulletin*, 1997, №10, p.33-38.
11. Mackenzie J.D., Chung Y.J. and Y.Hu. Rubbery ormosils and their applications // *J. of Non-Crystalline Solids*, 1992, V.147&148, p.271-279.
12. Wongcharee K., Brungs M. et al. Sol-gel processing by aging and pore creator addition for porous silica antireflective coatings // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2002, v. 25, p.215-221.
13. Buestrich R., Kahlenberg F. et al. ORMOCERs for optical interconnection technology // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2001, v 20, p. 181-186.
14. Chou TP., Chandrasekaran C. and G.Z. Cao. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2003, v. 26, p.321-327.
15. Zhou H.-S., Yamada T. et al. NO gas sensor based on surface photovoltage system fabricated by self-ordered hexagonal mesoporous silicate film // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, v. 40, № 12, p.7098-7102.
16. Yabuta T, Mackenzie J.D. et al. Synthesis of PDMS-based porous materials for biomedical applications // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2003, v. 26, p.1219-1222.
17. Vorotilov K.A., Vasiljev V.A., Sobolevsky M.V., Afanasyeva N.I. Structure, properties and applications of phenylmodified silicate films // *Thin Solid Films*, 1996, v. 288, № 1-2, p.57-63.
18. Vorotilov K.A., Petrovsky V.I., Vasiljev V.A., Sobolevsky M.V., Valeev A.S. ORMOSILS films: properties and microelectronic applications // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 1997, v. 8, p.581-584.
19. Vorotilov K.A., Vasiljev V.A., Sobolevsky M.V., Sigov A.S. Thin ormosils films with different organics // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 1998, v.13, p.467-472.
20. Васильев В.А., Воротилов К.А., Сигов А.С. Получение, структура и свойства силикатных пленок, модифицированных различными органическими группами // *Материалы Международной научно-технической конференции "Межфазная релаксация в полиматериалах"*, Москва, 2001, с.43-49.
21. Allied Signal. Material safety data sheet Accuglass 211 spin-on glass // MSDS Number: PDIIF 00385. Current Issue Date: May 22, 2001, p.1-8
22. Petkov M.P. Preliminary reliability evaluation of commercially available low-k interlayer dielectrics for space applications // *NASA 100774-1.G.42.2 NEPP EPAR*, 2002, p.1-19
23. Kumar D. Looking forward to 65nm: nonporous low-k dielectric // *J. Solid State Technology*, 2004, №3, p.26.
24. Bmsatin G., Innocenzi P. and Guglielmi M. Basic catalyzed synthesis of hybrid sol-gel materials based on 3-glycidoxyp-ropyltrimethoxysilane // *J Sol-Gel Science and Technology*, 2003, v.26, p.303-306.
25. Nakanishi K. Porous gels made by phase separation: recent progress and future directions // *J. Sol-Gel Science and Technology* 2000, v. 19, p.65-70.
26. Jain A. et al. Processing and characterization of silica xerogel films for low-k dielectric applications // *Mat. Res Soc Symp Proc* 1999, v.565, p.29-40.
27. Jung S.-B. Effect of solvent on the preparation of ambient pressure-dried SiO<sub>2</sub> aerogel films // *Microelectronic Engineering*, 2003 v.65, p.113-122.
28. Smith D.M. et al. Nanoporous dielectric thin film formation using a post-deposition catalyst // *Патент США № 6,319,852*, 2001.
29. Hendricks N. et al. Deposition of nanoporous silic films using a closed cup coater // *Патент США № 6,319,855*, 2001.
30. Kawakami N. et al. Preparation of highly porous silica aerogel thin films by supercritical drying // *Jpn. J. Appl. Phys*, 2000 v 39 № 3A/B, p.182-184.
31. Husing N. Novel siloxane-silica nanocomposite aerogels and xerogels // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2003, v. 26, p. 1219-1222.
32. Miller R.D. et al. Porous organosilicates for on-chip dielectric applications // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 1999, v.565, p.3-15.
33. Yu S. and Wong T.K.S.. Low dielectric constant organosilicate films prepared by sol-gel and templating methods // *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2004, v. 29, p.56-62.
34. Jin C, Lin S. and Wetzel J.T. Evaluation of ultra-low-k dielectric materials for advanced interconnects // *J. of Electronic Materials*, 2001, v. 30, № 4, p.284.
35. O'Neill M.L. et al. Nanoporous polymer films for extreme low and interlayer dielectrics // *Патент США № 6,187,248*, 2001.
36. Ramos T. et al. Process for producing dielectric thin films // *Патент США № 6,372,666*, 2002.
37. Smith D.M. et al. Low volatility solvent-based method for forming thin film nanoporous aerogels on semiconductor substrates // *Патент США № 6,380,105*, 2002.
38. Smith D.M. et al. Aerogel thin film formation from multi-solvent systems // *Патент США № 6,437,007*, 2002.
39. Liou H-C, Pretzer J. Effect of film thickness and cure temperature on the mechanical properties of Fox flowable thin films. // *Low-Dielectric Constant materials V. -MRS Symposium held*, 1999, p.239-247.
40. Leung R.Y., Case S. et al. Low dielectric constant porous films // *Патент США № 6,204,202*, 2001.
41. Hawker C.J. et al. Integrated circuit and process for its manufacture // *Патент США № 5,767,014*, 1998.
42. Liu Y., Chen H., Zhang L., Yao X. Preparation and characterization of porous silica films by a modified base-catalyzed sol-gel process containing PVA: I. The precursor solution synthesis. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, v. 25, p.95-101
43. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. - N.Y.: Academic Press, 1990. - 666 p.
44. Васильев В.А., Мишин В.В., Воротилов К.А., Сигов А.С. Методы получения и свойства нанопористых диэлектрических слоев на основе диоксида кремния. // *Материалы 52-ой научно-технической конференции МИРЭА (Москва, 12 - 19 мая, 2003)*. - М.: МИРЭА, 2003, часть 2, с.70-75.