



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101111575 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200680003534.3

(22) 申请日 2006.02.01

(30) 优先权数据

026818/2005 2005.02.02 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.07.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/301662 2006.02.01

(87) PCT申请的公布数据

W02006/082848 JA 2006.08.10

(73) 专利权人 AZ 电子材料(日本)株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 松尾英树 一山昌章 石川智规

青木宏幸 布鲁斯·凯克

约瑟夫·奥伯兰德

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

C09D 9/00 (2006.01)

C11D 7/24 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C01B 21/068 (2006.01)

C08G 77/62 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 2004039904 A, 2004.05.13, 英文文摘, 同族中国专利说明书第7页第15行.

审查员 周勇毅

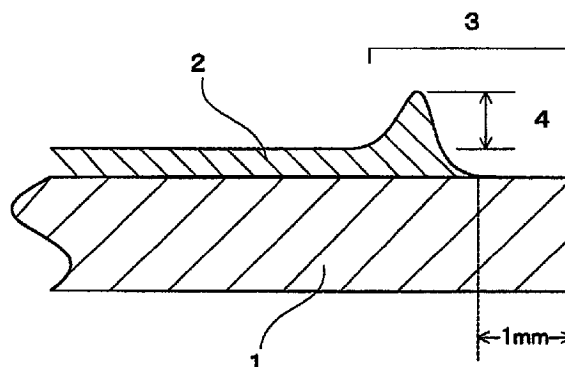
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚硅氮烷处理溶剂及用该溶剂处理聚硅氮烷的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚硅氮烷处理溶剂,其具有优异的溶解力和稳定性,对于作为底层的基底和聚硅氮烷的性能没有影响,具有良好的切割边缘形状,另外对于人体是高度安全的。该处理溶剂包含从由四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组中选出的溶剂,还涉及使用该溶剂的聚硅氮烷处理方法。该溶剂还可包含从由脂肪族烃、脂环烃及其混合物构成的组中选出的溶剂。



1. 一种聚硅氮烷处理溶剂,其特征在于包含从由四氢化萘,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组1中选出的溶剂,其中该聚硅氮烷处理溶剂的含水量不超过100ppm。

2. 权利要求1的聚硅氮烷处理溶剂,其中该聚硅氮烷处理溶剂还包含从由脂肪族烃,脂环烃及其混合物构成的组2中选出的溶剂。

3. 权利要求1或2的聚硅氮烷处理溶剂,其中1ml所述处理溶剂中包含的粒径不小于0.5微米的微细颗粒的数目不超过50。

4. 一种处理聚硅氮烷的方法,特征在于包括:将权利要求1-3任一项的聚硅氮烷处理溶剂与聚硅氮烷化合物接触。

5. 一种处理聚硅氮烷的方法,特征在于:在基底上涂覆聚硅氮烷化合物,然后在形成在基底上的聚硅氮烷涂覆膜的边缘部分或没有形成聚硅氮烷涂覆膜的基底背面喷涂根据权利要求1-3任一项的聚硅氮烷处理溶剂,从而处理该聚硅氮烷膜。

聚硅氮烷处理溶剂及用该溶剂处理聚硅氮烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚硅氮烷处理溶剂,适用于处理形成在基材上的聚硅氮烷涂覆膜或聚硅氮烷膜或类似物,以及使用该溶剂处理聚硅氮烷化合物或者聚硅氮烷涂覆膜的处理方法。更具体地,本发明提供聚硅氮烷处理溶剂,和适用于除去边缘珠粒的处理方法,其中聚硅氮烷涂覆膜在基底上形成之后,处理其边缘部分的涂覆膜。

背景技术

[0002] 公知硅质膜用作绝缘膜,电介质膜,保护膜,亲水膜等。这些硅质膜通过各种方法形成在基材上,例如 PVD 法(例如溅涂法),CVD 法,溶胶-凝胶法,和形成聚硅氧烷涂覆膜或聚硅氮烷涂覆膜并通过焙烧将该涂覆膜转化成硅质膜的方法等等。在这些方法中,PVD 和 CVD 方法的问题在于设备昂贵,而且为了形成良好的涂覆膜需要非常复杂的控制。溶胶-凝胶法的缺点在于必要的焙烧温度为 500℃或更高。而且使用聚硅氧烷的方法的问题如由于所形成的膜的厚度减少而产生裂纹等等。另一方面,近来已经特别注意到,涂覆聚硅氮烷化合物溶液(下文中各种聚硅氮烷化合物统统简称为“聚硅氮烷”)并将涂覆膜转化成硅质膜的方法是可低温焙烧简单形成性能优良的硅质膜且所形成的硅质膜具有优良性能的方法。

[0003] 这些硅质膜广泛应用于例如半导体元件如 LSI 和 TFT 液晶显示元件中的夹层绝缘膜,平面化膜,钝化膜和元件间隔离绝缘体等等。经常采用如下方法来形成半导体元件等中的上述硅质膜。特别地,首先在基底上旋涂聚硅氮烷溶液,该基底具有或不具有高度差,并非强制性选择地配置有半导体、线路、电极等。将该涂层加热以从涂覆膜中除去溶剂。然后将该涂层在 350℃或更高的温度焙烧,将聚硅氮烷转变成硅质膜。该转化的硅质膜用作夹层绝缘膜,平面化膜,钝化膜,元件间隔离绝缘体等。但已知该方法的缺点在于:当聚硅氮烷溶液旋涂在基底上时,在基底外周形成了珠粒,而且溶液流到基底的背面。为了防止基底外周部分的涂覆膜由于存在珠粒而厚度变得不均匀,通常进行边缘珠粒除去处理(下称“EBR 处理”),其中涂覆聚硅氮烷溶液之后,将处理溶剂涂覆或喷涂到形成于基底表面侧的聚硅氮烷涂覆膜的外周部分上,除去(边缘切除)其外周部分的聚硅氮烷涂覆膜。此外,还可以进行背面清洗,以除去流至并沉积在基底背面上的聚硅氮烷,使背面变得干净。

[0004] 另外,根据进行随后处理的需要,有时应将使用上述方法涂覆形成的聚硅氮烷膜从基底上分离,而且沉积在涂覆设备例如旋转涂覆机上的聚硅氮烷应该被清洗掉。

[0005] 例如已知使用丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)作为清洗液或剥离液除去聚硅氮烷。然而,使用普通清洗液或剥离液的缺点在于:在某些情况下,聚硅氮烷不能令人满意地被清洗或剥离,或者即使能够进行令人满意的聚硅氮烷的清洗或剥离,也会由于废液槽中废液的凝胶化或气体如硅烷、氢或氨气的产生,而在涂覆设备中发生废液线的阻塞。当发生废液凝胶时,应该经常清洗涂覆设备和废液线。而且当硅烷气体或类似物从废液槽中释放,例如硅烷的浓度超过自发着火界限,会发生非常危险的状况,其中当废液槽的盖子被打开时,会发生爆炸。

[0006] 由聚硅氮烷涂覆膜形成的硅质膜可以应用于各种领域,例如,不仅作为半导体元件,还作为液晶显示元件和等离子体显示面板(PDP)中的电介质膜,绝缘膜或分隔壁膜,还作为汽车等车体表面,住宅的内外装饰,以及各种制品,例如玻璃制品,陶器器具和塑料制品的保护膜。而且在这些领域,与制备半导体元件的情况相同,在一些情形下,沉积在非必要部分上的聚硅氮烷膜必须除去。

[0007] 考虑到上述因素,已经研制了用于减少废液凝胶化和气体释放量的聚硅氮烷处理溶剂。例如专利文献1公开了聚硅氮烷处理溶剂,包含选自以下的至少一种溶剂或两种或多种溶剂的混合物:二甲苯,苯甲醚,萘烷,环己烷,环己烯,甲基环己烷,乙基环己烷,柠檬烯,己烷,辛烷,壬烷,癸烷,C8-C11烷烃混合物,C8-C11芳烃混合物,含不小于5wt%且不超过25wt%的C8或更高芳香烃的脂肪族烃/脂环烃混合物,和二丁基醚。

[0008] 但从近年来满足更高精确度质量控制、安全可靠等要求的角度看,与现有技术相比,需要处理溶剂能够进一步降低废液的凝胶化和气体释放量。而且还需要不含任何对人体具有强毒性的化合物(例如萘,三甲苯,和二甲苯)的溶剂。此外,还需要其中聚硅氮烷的溶解度高,并对于聚硅氮烷和作为底层的基底等没有明显影响的处理溶剂。虽然这样的溶剂也已在EBR处理中使用,在EBR处理中产生的边缘切割部分,在某些情形中,在膜和膜除去部分之间会产生膜厚度增加部分,称作隆起。该隆起会导致在焙烧膜时产生裂纹或者膜分离。基于以上原因,需要能够制备在EBR处理后具有较好边缘切割部分形状的处理溶剂。

[0009] 专利文献1:日本专利未审公开No.197611/2003

[0010] 专利文献2:日本专利未审公开No.105185/1999

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种聚硅氮烷处理溶剂,它可以实现在形成聚硅氮烷涂覆膜时的EBR处理,或清洗、剥离聚硅氮烷膜等,而不会产生上述问题,还提供一种使用聚硅氮烷处理溶剂来处理聚硅氮烷化合物或聚硅氮烷涂覆膜的方法。

[0012] 即,本发明的目的是提供一种聚硅氮烷处理溶剂,它能够在EBR处理时获得良好的边缘切割形状,几乎不分解聚硅氮烷,还提供使用该溶剂的聚硅氮烷处理方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种聚硅氮烷处理溶剂,除了上述性能之外,它对于聚硅氮烷还具有优异的溶解性,对于下层的半导体或基底等的性能和残余聚硅氮烷涂覆液的性能没有影响,还提供使用该溶剂的聚硅氮烷处理方法。

[0014] 根据本发明的第一种聚硅氮烷处理溶剂的特征在于包含从由四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组1中选出的溶剂。

[0015] 根据本发明的第二种聚硅氮烷处理溶剂的特征在于包含从由四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组1中选出的溶剂;还包含从由脂肪族烃,脂环烃及其混合物构成的组2中选出的溶剂。

[0016] 根据本发明的第一种处理聚硅氮烷化合物的方法的特征在于:将上述聚硅氮烷处理溶剂与聚硅氮烷化合物接触。

[0017] 根据本发明的第二种处理聚硅氮烷涂覆膜的方法的特征在于:在基底上涂覆聚硅氮烷化合物,然后在形成在基底上的聚硅氮烷涂覆膜的边缘部分或者在没有形成聚硅氮烷

涂覆膜的基底背面喷涂上述聚硅氮烷处理溶剂,从而处理该聚硅氮烷涂覆膜。

[0018] 本发明提供一种处理溶剂,它能够在 EBR 处理时产生良好的边缘切割部分形状。该处理溶剂同时具有以下性能,包括优异的聚硅氮烷溶解性,与聚硅氮烷形成的混合物形式的稳定性,对于作为底层的基底和聚硅氮烷化合物或涂覆膜的性能无影响,因此当聚硅氮烷涂覆液涂覆到基底上时还适用于清洗背面。而且根据本发明的处理溶剂对于人体是高度安全的。

附图说明

[0019] 图 1 所示为用处理溶剂处理之后基底表面的横截面图。

具体实施方式

[0020] 下面将更详细地说明本发明。

[0021] 本发明的聚硅氮烷处理溶剂包含从由四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组 1 中选出的溶剂。当选自该组的溶剂作为混合物使用时,其混合比没有特别限定。

[0022] 本发明另一种聚硅氮烷处理溶剂包含从由四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷, α -蒎烯,1,8-桉树脑及其混合物构成的组 1 中选出的溶剂;还包含从由脂肪族烃,脂环烃及其混合物构成的组 2 中选出的溶剂。组 2 溶剂的具体例子包括:己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氢化萘、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、异壬烷、异癸烷、异十一烷、异十二烷、异十三烷、异十四烷、环壬烷、环癸烷、环十一烷、环十二烷、环十三烷和环十四烷。也可使用组 2 的脂肪族烃和脂环烃组成的混合物作为溶剂。这样的溶剂包括例如:可以应用于本发明的 EXXSOL D-60 和 D-80(商品名),购自 Exxon Mobil Corporation。以全部处理溶剂的重量计,组 1 溶剂/组 2 溶剂的混合比没有特别限定。优选地,组 1 溶剂的含量不小于 10wt%,更优选不小于 20wt%。通常,组 1 溶剂的较高混合比能够产生较好的溶解性和较好的边缘切割部分形状,因此是优选的。然而从安全的角度看,加入组 2 的溶剂也是优选的,因为组 2 的溶剂能够调节闪点;从节约成本角度来看也是如此,因为组 1 的溶剂一般都价格昂贵。

[0023] 其中,如下溶剂特别优选,因为在半导体基底 EBR 处理中非常重要的边缘切割部分形状有可能是良好的,

[0024] (1) 选自四氢化萘,对薄荷烷,对异丙基苯甲烷及其混合物的处理溶剂。

[0025] (2) 处理溶剂,包含:四氢化萘;选自以下的单独或混合溶剂: α -蒎烯,1,8-桉树脑、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氢化萘、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、异壬烷、异癸烷、异十一烷、异十二烷、异十三烷、异十四烷、环壬烷、环癸烷、环十一烷、环十二烷、环十三烷和环十四烷。

[0026] (3) 处理溶剂,包含:对薄荷烷;选自以下的单独或混合溶剂: α -蒎烯,1,8-桉树脑、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氢化萘、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、异壬烷、异癸烷、异十一烷、异十二烷、异十三烷、异十四烷、环壬烷、环癸烷、环十一烷、环十二烷、环十三烷和环十四烷。

[0027] 1ml 根据本发明的处理溶剂中包含的粒径不小于 0.5 微米的微细颗粒的数量优选不超过 50,更优选不超过 10。当 1ml 的处理溶剂中包含的粒径不小于 0.5 微米的微细颗粒

的数量超过 50 时,可以通过适当方式如过滤或蒸馏除去包含于处理溶剂中的微细颗粒,而减少微细颗粒的数量,从而使得 1ml 的处理溶剂中包含的粒径不小于 0.5 微米的微细颗粒的数量不超过 50。当 1ml 的处理溶剂中包含的粒径不小于 0.5 微米的微细颗粒的数量超过 50 时,微细颗粒有时保留于处理过的聚硅氮烷膜中。在此情况中,在焙烧聚硅氮烷膜形成硅质膜时,例如有时会使得绝缘性和介电性能变差。而且微细颗粒粘附到涂覆有聚硅氮烷等的半导体基底上,该现象有时会导致诸如半导体的性能变差,在一些情况中,例如由于短路或导通不良,设备产率(device yield)变差。特别是在微细颗粒是金属的情况下,经常会观察到绝缘性能、介电性能、半导体性能和短路的问题。因此金属微细颗粒的含量优选为 0(零)。更优选,粒径不小于 0.2 μm 的颗粒的数量不超过 400。

[0028] 在本发明的处理溶剂中,可以混合其他溶剂,其用量不损害本发明的效果。例如芳烃类的作用是增强聚硅氮烷的溶解性,因此可以在处理溶剂中加入芳烃来加强聚硅氮烷的溶解性。这些溶剂的具体例子包括芳烃溶剂,即 C8-C11 芳烃混合物(例如, Solvesso100(商品名)和 Solvesso 150(商品名),分别购自 Shell Oil Corporation,美国),或者是脂肪族烃/脂环烃混合物,包含不小于 5wt% 且不超过 25wt% 的 C8 或更高芳烃(例如 Pegasol AN45(商品名),购自 Exxon Mobil Corporation,美国)。但是,当使用对人体有毒的溶剂例如苯、三甲苯和二甲苯时,应该引起注意。以本发明处理溶剂计,这些溶剂的添加量优选不超过 50wt%,更优选不超过 20wt%。

[0029] 本发明的处理溶剂可以用松香水作为稀释溶剂进行稀释,其用量使得能够实现本发明的目的。还是这种情况,优选所用的 1ml 松香水中包含的粒径不小于 0.5 微米的微细颗粒的数量不超过 50。当需要无味特性时,可以选择不发出任何明显气味的溶剂,例如甲基环己烷和乙基环己烷。Pegasol AN45(商品名)是氢化处理常压蒸馏原油得到的蒸馏油而得到的馏分,它是石油烃,主要由 C8-C11 石油烃组成,这是一种苯胺点为 43°C 的液体。

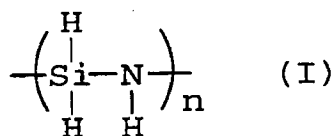
[0030] 优选地,本发明的处理溶剂的含水量不超过 100ppm,更优选不超过 80ppm。当含水量不超过 100ppm 时,通过分解与溶剂接触的聚硅氮烷,凝胶速度可能降低,并且可以有利地防止发生诸如在旋涂机中的废液线的堵塞和需要用很长的时间来除去沉积在旋涂机上的聚硅氮烷的问题。防止从基底上除去的聚硅氮烷与废液槽中的水接触可以防止气体,例如硅烷,氢或氨气的释放。这能够降低导致硅烷浓度超过自发着火界限的风险,还能够防止更坏事态的发生,例如废液槽爆炸。

[0031] 本发明的处理溶剂通常可以应用于任何聚硅氮烷。但是关于这一点,应该注意到最佳的处理溶剂根据聚硅氮烷的种类而变化,即根据待处理的聚硅氮烷的结构或组成而变化。即使处理溶剂是相同的,处理溶剂中聚硅氮烷的溶解度也会根据不同的条件而变化,例如聚硅氮烷是无机还是有机的,聚硅氮烷是均聚物还是共聚物,共聚物中的共聚单体种类如何,聚合物中是否有环状结构,聚硅氮烷是否被进一步化学改性,以及是否单独加入添加剂。而且即使使用相同的聚硅氮烷,聚硅氮烷的溶解度也会根据溶剂种类而变化。因此根据欲被处理的聚硅氮烷的结构或组成,从本发明的溶剂中适当选择最佳溶剂。

[0032] 另一方面,被施覆本发明处理溶剂的聚硅氮烷可以是无机的,也可以是有机的。在这些聚硅氮烷中,无机聚硅氮烷包括例如全氢聚硅氮烷类,它们包含具有以下通式表示的结构单元的线性结构:

[0033] [化学式 1]

[0034]

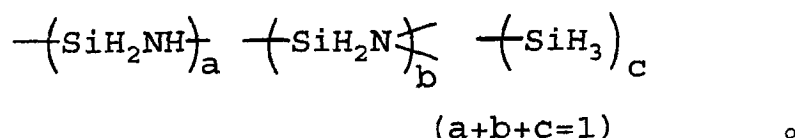


[0035] 分子量 690-2000, 每分子包含 3-10 个 SiH₃ 基团, 通过化学分析测得具有如下的元素比: Si: 59-61wt%, N: 31-34wt%, 和 H: 6.5-7.5wt%, 按照聚苯乙烯, 全氢聚硅氮烷的平均分子量在 3,000-20,000 的范围内。

[0036] 这些全氢聚硅氮烷是用任何所需方法制备的那些, 在其分子中基本包含链部分和环状部分, 可以用以下化学式表示:

[0037] [化学式 2]

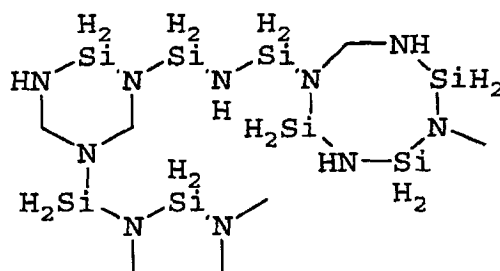
[0038]



[0039] 全氢聚硅氮烷结构的一个例子如下:

[0040] [化学式 3]

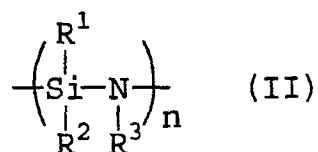
[0041]



[0042] 其它聚硅氮烷的例子包括主要由下式表示的结构单元构成骨架的数均分子量约 100-50,000 的那些, 或其改性产品:

[0043] [化学式 4]

[0044]



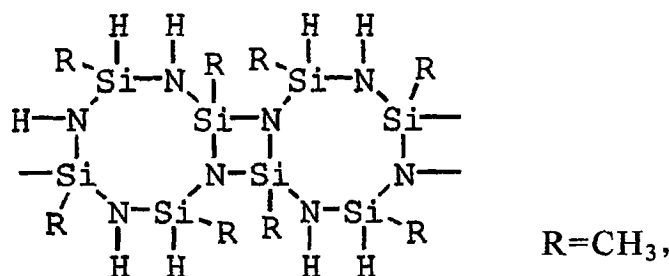
[0045] 其中, R¹、R² 和 R³ 分别独立地表示氢原子, 烷基, 链烯基, 环烷基, 芳香基, 或者是除上述基团以外的、并且其中直接与硅原子相连的基是碳的基团 (如氟烷基), 烷基甲硅烷基, 烷基氨基, 或烷氧基, 条件是 R¹、R² 和 R³ 中的至少一个是氢原子。

[0046] 施用了本发明聚硅氮烷处理溶剂的聚硅氮烷的例子包括: 通式 (II) 表示的聚有机 (氢) 硅氮烷, 其中 R¹ 和 R² 表示氢原子, R³ 表示有机基团; 具有含重复单元 -(R²SiHNH)- 的环状结构的聚硅氮烷, 主要的聚合度为 3-5; 化学式 (R³SiHNH)_x[(R²SiH)_{1.5}N]_{1-x} 表示的聚硅氮烷, 其中 0.4 < x < 1, 同时在其分子中含链结构和环状结构; 通式 (II) 表示的聚硅氮烷, 其中 R¹ 表示氢原子, R² 和 R³ 表示有机基团; 含环状结构的聚硅氮烷, 包含重复单元 -(R¹R²SiNR³)-, 其中 R¹ 和 R² 表示有机基团, R³ 表示氢原子, 并且主要聚合度为 3-5。

[0047] 除了通式 (II) 表示的那些之外的有机聚硅氮烷包括,例如聚有机(氢)硅氮烷,在其分子中包含下式表示的交联结构:

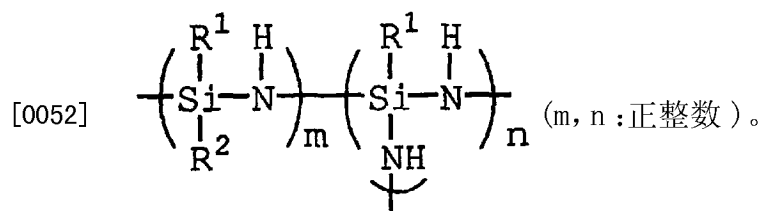
[0048] [化学式 5]

[0049]



[0050] 含交联结构的聚硅氮烷,是通过氨解 R^1SiX_3 (X : 卤素) 形成的;含如下结构的聚硅氮烷,是共氨解 $R^1Si(NH)_x$ 或 R^1SiX_3 和 R^2SiX_2 形成的。

[0051] [化学式 6]



[0053] 其它聚硅氧烷包括含 $[(SiH_2)_n(NH)_m]$ 和 $[(SiH_2)_rO]$ 表示的重复单元的聚硅氮烷(其中 n, m 和 r 都是 1, 2 或 3),通过在全氢聚硅氮烷的末端 N 原子中加入醇(例如甲醇或者六甲基二硅氮烷)制备的改性聚硅氮烷,和包含金属(例如铝)的含金属聚硅氮烷。

[0054] 其它的聚硅氮烷包括,例如聚硼硅氮烷,无机硅氮烷高聚物,和改性聚硅氮烷,共聚硅氮烷,低温下变成陶瓷的聚硅氮烷(其中加入或混入了促进聚硅氮烷向陶瓷转变的催化化合物),其中加入硅醇盐的聚硅氮烷,其中加入了缩水甘油的聚硅氮烷,其中加入了乙酰基丙酮络合物的聚硅氮烷,和其中加入了金属羧酸盐的聚硅氮烷,以及向上述各种聚硅氮烷或其改性产品中加入胺或/和酸制备的聚硅氮烷组合物。

[0055] 施用了本发明溶剂的聚硅氮烷的形式通常是膜,但不限于膜。聚硅氮烷可以通过任何方法覆盖在基材上,没有特别限定,例如传统方法如旋涂,喷涂,流涂,辊涂,浸涂,布拭法(clothwiping),海绵拭法(sponge wiping)。而且基材也可以是何种形式,例如板或膜,表面是平的或凹凸状形式或是曲线表面形式。基材可以由半导体、玻璃、金属、金属氧化物、塑料等的任何一种形成。

[0056] 本发明的溶剂可以通过任何方法与聚硅氮烷接触,没有特别限定,其例子包括:其中溶剂通过喷嘴被喷涂或喷射到基材上的聚硅氮烷上的方法;其上覆有聚硅氮烷的基材被浸入到溶剂中的方法;以及用溶剂洗涤聚硅氮烷的方法。

[0057] 下面将描述使用本发明溶剂进行 EBR 处理的方法,举例说明,聚硅氮烷溶液被涂覆在半导体基底(硅晶片)上形成例如半导体基底上的夹层绝缘膜、平面化膜、钝化膜或元件间隔膜。具体的,非强制性地配有半导体、布线或类似物的 8 英寸硅晶片被安装在旋涂机上。聚硅氮烷溶液被旋涂在旋转的晶片上,例如旋转速度为 500-4000rpm。接下来,在聚硅氮烷涂覆晶片旋转的状态下,本发明的溶剂作为洗涤(清洗)液通过喷嘴被喷涂到涂覆膜的边缘部分,使得溶剂与聚硅氮烷接触,从而除去了晶片边缘部分的珠粒。通过传统的旋

涂机涂覆晶片后进行 EBR 处理时,优选在如下条件下进行 EBR 处理:

[0058] EBR 处理时涂敷器的旋转速度为 1000-6000rpm

[0059] 通过喷嘴喷涂的处理溶剂的流动速率:2-100ml/min

[0060] 通过喷嘴喷涂处理溶剂的压力:0.01-1Mpa

[0061] 处理溶剂喷涂时间:0.01-60 秒

[0062] 在该例子中,聚硅氮烷处理溶剂可以同时喷涂到基底背面进行背面的清洗。虽然 EBR 处理和背面清洗可以相互单独进行,优选 EBR 处理与背面清洗同时进行,因为可以省略背面清洗的步骤。

[0063] 实施例 1-26 和对比例 1-7

[0064] 提供表 1 所示的处理溶剂和聚硅氮烷,即如专利文献 1 的参考例 1-3 所述的全氢聚硅氮烷,其中加入了甲醇的聚硅氮烷,其中加入了六甲基二硅氮烷的聚硅氮烷,以及如专利文献 2 的实施例 1 所述的含铝聚硅氮烷。对于独立的聚硅氮烷,用如下方法评估凝胶需要的天数、气体的释放量和边缘切割部分的特性。

[0065] (评估凝胶所需天数的方法)

[0066] 在玻璃瓶(100g)中放置每种聚硅氮烷化合物于二正丁基醚中的 20wt% 溶液(5g)和 50g 的处理溶剂,混合在一起。在 22℃ 和 50% RH 的条件下的室内,玻璃瓶开盖放置,目测凝胶所需天数。通常凝胶所需天数优选 2 天或更长,更优选 3 天或更长。

[0067] (气体释放量的评估方法)

[0068] 在玻璃瓶(100g)中放置每种聚硅氮烷化合物于二正丁基醚中的 20wt% 溶液(5g)和 50g 的处理溶剂,混合在一起,将瓶子密封,密封一个小时后,取样气相部分用于气相色谱法分析。

[0069] (由 EBR 处理形成的边缘切割部分的形状评估方法,以及背面清洗过的背面状态)

[0070] 使用由 Tokyo Electron Limited 制造的 CLEAN TRACKMark-8。每种聚硅氮烷化合物于二正丁基醚中的 20% 溶液以 1000rpm 的旋转速度旋涂 10 秒,随后,以 2000rpm 的旋转速度用 5 秒钟将处理溶剂喷涂到基底表面上涂覆膜的外周部分和基底背面,在 EBR 处理的同时进行背面清洗。对于薄膜形成的表面,处理溶剂喷涂到从晶片外周向内 1mm 的位置处,对于背面,处理溶剂喷涂到从晶片外周向内 3mm 的位置处。图 1 是处理过的基底的典型横截面图。膜厚的平均值为 0.35 μm 。形成在基底 1 上的聚硅氮烷的涂覆膜 2 在其边缘切割部分 3 有隆起。在薄膜形成面上边缘切割形状用 Spectral Reflectance Thickness MonitorFE-3000(Otsuka Electronics Co., Ltd 制造)测量,用来评估边缘切割部分增加的膜厚 4。从实用性的角度考虑,边缘切割部分膜厚增加的值优选小于 1 μm 。在光学显微镜下观察评估背面,从而确认是否有残余。

[0071] 得到的结果示于表 2-5。

[0072] 表 1

[0073]

	处理溶剂 ^{*1}				颗粒 ^{*2} (个/ml)	含水量 (wt%)
实施例 1	四氢化萘	(100)			5	0.002
实施例 2	对薄荷烷	(100)			5	0.002
实施例 3	对异丙基苯甲烷	(100)			4	0.002
实施例 4	α -蒎烯	(100)			5	0.003
实施例 5	四氢化萘	(50)	+ 对薄荷烷	(50)	5	0.002
实施例 6	四氢化萘	(50)	+ 对异丙基苯甲烷	(50)	5	0.002
实施例 7	四氢化萘	(50)	+ α -蒎烯	(50)	3	0.002
实施例 8	四氢化萘	(50)	+ 1,8-桉树脑	(50)	4	0.003
实施例 9	四氢化萘	(50)	+ 己烷	(50)	4	0.002
实施例 10	四氢化萘	(50)	+ 辛烷	(50)	6	0.002
实施例 11	四氢化萘	(50)	+ 壬烷	(50)	5	0.002
实施例 12	四氢化萘	(50)	+ 癸烷	(50)	4	0.002
实施例 13	四氢化萘	(50)	+ 十氢化萘	(50)	6	0.005
实施例 14	四氢化萘	(50)	+ D-60 ^{*3}	(50)	2	0.002
实施例 15	四氢化萘	(20)	+ D-80 ^{*4}	(80)	2	0.002
实施例 16	四氢化萘	(30)	+ D-80	(70)	4	0.002
实施例 17	四氢化萘	(50)	+ D-80	(50)	3	0.002
实施例 18	对薄荷烷	(50)	+ α -蒎烯	(50)	2	0.002
实施例 19	对薄荷烷	(50)	+ 1,8-桉树脑	(50)	4	0.003
实施例 20	对薄荷烷	(50)	+ 己烷	(50)	1	0.002
实施例 21	对薄荷烷	(50)	+ 辛烷	(50)	2	0.002
实施例 22	对薄荷烷	(50)	+ 壬烷	(50)	8	0.002
实施例 23	对薄荷烷	(50)	+ 癸烷	(50)	4	0.002
实施例 24	对薄荷烷	(50)	+ 十氢化萘	(50)	6	0.005
实施例 25	对薄荷烷	(50)	+ D-60	(50)	5	0.002
实施例 26	对薄荷烷	(50)	+ D-80	(50)	3	0.002
对比例 1	壬烷	(100)			5	0.001
对比例 2	二戊烯	(100)			4	0.003
对比例 3	D-80	(100)			3	0.004
对比例 4	DBE ^{*5}	(100)			3	0.005
对比例 5	PGMEA ^{*6}	(100)			1	0.01
对比例 6	PGME ^{*7}	(70)	+ PGMEA	(30)	1	0.02
对比例 7	十氢化萘	(100)			5	0.002

[0074] 备注：*1 “处理溶剂”栏中圆括号内的数值指的是重量混合比；

[0075] *2 处理溶剂中每单位体积粒径超过 0.5 μm 的颗粒数量；

[0076] *3,4 脂肪族烃 / 脂环烃混合物, Exxon Mobil Corporation 制造：商品名；

[0077] *5 二丁基醚；*6 丙二醇单甲基醚乙酸酯；*7 丙二醇单甲基醚

[0078] 表 2

[0079]

	全氢聚硅氮烷				
	凝胶天数 (天)	释放的气体		边缘切割部分的形状 (增加的膜厚)(μm)	背面清洗 (残余)
		甲硅烷 (vol%)	氢 (vol%)		
实施例 1	4	0.001	0.05	0	好
实施例 2	3	0.003	0.1	0.1	好
实施例 3	3	0.003	0.4	0.3	好
实施例 4	5	0.003	0.05	2	好
实施例 5	3	0.003	0.1	0	好
实施例 6	3	0.003	0.1	0.1	好
实施例 7	4	0.001	0.05	0.5	好
实施例 8	2	0.01	0.1	0.5	好
实施例 9	2	0.005	0.05	0.4	好
实施例 10	2	0.002	0.05	0.4	好
实施例 11	2	0.002	0.06	0.4	好
实施例 12	2	0.002	0.1	0.4	好
实施例 13	3	0.002	0.1	0	好
实施例 14	3	0.004	0.04	0.3	好
实施例 15	3	0.002	0.03	0.05	好
实施例 16	3	0.002	0.02	0	好
实施例 17	3	0.002	0.02	0	好
实施例 18	4	0.003	0.02	0.6	好
实施例 19	2	0.01	0.1	0.6	好
实施例 20	2	0.003	0.05	0.6	好
实施例 21	2	0.003	0.05	0.6	好
实施例 22	2	0.003	0.05	0.6	好
实施例 23	2	0.003	0.05	0.6	好
实施例 24	3	0.003	0.03	0.7	好
实施例 25	2	0.003	0.06	0.5	好
实施例 26	2	0.003	0.05	0.3	好
对比例 1	1	0.004	0.07	未剥落	失败
对比例 2	1	0.005	0.06	3	好
对比例 3	1	0.003	0.05	0.3	失败
对比例 4	1	0.008	0.1	1.5	好
对比例 5	0.5	0.5	25	1	好
对比例 6	>10	1.4	25	1	好
对比例 7	2	0.003	0.03	未剥落	失败

[0080] 表 3

[0081]

	其中加入了甲醇的聚硅氮烷				
	凝胶天数 (天)	释放的气体		边缘切割部分的形状 (增加的膜厚)(μm)	背面清洗 (残余)
		甲硅烷 (vol%)	氢 (vol%)		
实施例 1	5	0.002	0.1	0	好
实施例 2	4	0.003	0.08	0.1	好
实施例 3	4	0.003	0.5	0.4	好
实施例 4	5	0.003	0.06	2	好
实施例 5	4	0.004	0.1	0.1	好
实施例 6	4	0.005	0.1	0.1	好
实施例 7	4	0.001	0.1	0.4	好
实施例 8	3	0.02	0.2	0.5	好
实施例 9	3	0.01	0.1	0.5	好
实施例 10	3	0.01	0.1	0.4	好
实施例 11	3	0.005	0.1	0.5	好
实施例 12	3	0.002	0.1	0.4	好
实施例 13	3	0.002	0.1	0.1	好
实施例 14	3	0.004	0.1	0.3	好
实施例 15	3	0.003	0.1	0	好
实施例 16	3	0.003	0.2	0	好
实施例 17	3	0.003	0.2	0	好
实施例 18	4	0.003	0.05	0.6	好
实施例 19	3	0.02	0.15	0.3	好
实施例 20	3	0.005	0.1	0.4	好
实施例 21	3	0.004	0.1	0.4	好
实施例 22	3	0.003	0.1	0.4	好
实施例 23	3	0.005	0.1	0.4	好
实施例 24	3	0.004	0.05	0.5	好
实施例 25	3	0.002	0.08	0.4	好
实施例 26	3	0.005	0.07	0.4	好
对比例 1	1	0.005	0.07	未剥落	失败
对比例 2	1	0.006	0.08	3	好
对比例 3	1	0.005	0.03	0.3	失败
对比例 4	1	0.009	0.1	1.5	好
对比例 5	0.5	0.4	20	1	好
对比例 6	>10	1.5	25	1	好
对比例 7	2	0.04	0.04	未剥落	失败

[0082] 表 4

[0083]

	其中加入了六甲基二硅氮烷的聚硅氮烷				
	凝胶天数 (天)	释放的气体		边缘切割部分的形状 (增加的膜厚)(μm)	背面清洗 (残余)
		甲硅烷 (vol%)	氢 (vol%)		
实施例 1	7	0.001	0.05	0	好
实施例 2	7	0.003	0.06	0.1	好
实施例 3	7	0.02	0.1	0.2	好
实施例 4	5	0.002	0.03	1.5	好
实施例 5	6	0.002	0.05	0	好
实施例 6	6	0.002	0.08	0.2	好
实施例 7	6	0.001	0.04	0.4	好
实施例 8	6	0.01	0.1	0.5	好
实施例 9	7	0.002	0.06	0.3	好
实施例 10	7	0.002	0.05	0.4	好
实施例 11	7	0.002	0.04	0.4	好
实施例 12	7	0.002	0.05	0.3	好
实施例 13	7	0.002	0.05	0.1	好
实施例 14	7	0.003	0.04	0.3	好
实施例 15	7	0.001	0.03	0.1	好
实施例 16	7	0.001	0.01	0	好
实施例 17	7	0.003	0.01	0	好
实施例 18	7	0.003	0.02	0.6	好
实施例 19	7	0.005	0.1	0.5	好
实施例 20	7	0.002	0.01	0.6	好
实施例 21	7	0.002	0.03	0.5	好
实施例 22	7	0.003	0.03	0.6	好
实施例 23	7	0.004	0.03	0.4	好
实施例 24	7	0.003	0.04	0.7	好
实施例 25	7	0.001	0.05	0.2	好
实施例 26	7	0.001	0.05	0.2	好
对比例 1	1	0.005	0.07	未剥落	失败
对比例 2	1	0.005	0.08	3	好
对比例 3	1	0.005	0.05	0.3	失败
对比例 4	2	0.008	0.09	1.5	好
对比例 5	0.5	0.3	15	1	好
对比例 6	>10	1	20	1	好
对比例 7	2	0.003	0.02	未剥落	失败

[0084] 表 5

[0085]

	含铝聚硅氮烷				
	凝胶天数 (天)	释放的气体		边缘切割部分的形状 (增加的膜厚)(μm)	背面清洗 (残余)
		甲硅烷 (vol%)	氢 (vol%)		
实施例 1	3	0.001	0.05	0	好
实施例 2	2	0.003	0.1	0	好
实施例 3	2	0.003	0.4	0	好
实施例 4	3	0.003	0.05	0.15	好
实施例 5	2	0.003	0.1	0	好
实施例 6	2	0.003	0.1	0	好
实施例 7	3	0.001	0.05	0.1	好
实施例 8	2	0.01	0.1	0.1	好
实施例 9	1	0.005	0.05	0.1	好
实施例 10	1	0.002	0.05	0.1	好
实施例 11	1	0.002	0.06	0.1	好
实施例 12	1	0.002	0.1	0.1	好
实施例 13	1	0.002	0.1	0	好
实施例 14	1	0.004	0.04	0	好
实施例 15	1	0.002	0.03	未剥落	失败
实施例 16	1	0.002	0.02	未剥落	失败
实施例 17	1	0.002	0.02	0	好
实施例 18	3	0.003	0.02	0.2	好
实施例 19	2	0.01	0.1	0.2	好
实施例 20	1	0.003	0.05	0.2	好
实施例 21	1	0.003	0.05	0.2	好
实施例 22	1	0.003	0.05	0.2	好
实施例 23	1	0.003	0.05	0.2	好
实施例 24	1	0.003	0.03	0.2	好
实施例 25	1	0.003	0.06	0.3	好
实施例 26	1	0.003	0.05	0.3	好
对比例 1	0	0.005	0.07	未剥落	失败
对比例 2	1	0.005	0.06	1.5	好
对比例 3	0	0.004	0.05	未剥落	失败
对比例 4	1	0.009	0.1	1	好
对比例 5	0.5	0.6	30	0.5	好
对比例 6	>10	1	20	0.5	好
对比例 7	1	0.004	0.05	未剥落	失败

[0086] 从这些结果可以看出以下几点：

[0087] 当壬烷、二戊烯、D-80、二丁基醚或十氢化萘用作处理溶剂时，尽管气体的释放量小，但凝胶天数少，而且有改进边缘切割部分形状的余地。当D-80用作处理溶剂时，在基底背面观察到残留物，可能是由于聚硅氮烷的溶解度低。

[0088] 当使用 PGMEA 或 PGME 和 PGMEA 构成的混合溶剂作为处理溶剂时,气体的释放大,边缘切割部分形状也不令人满意。

[0089] 另一方面,本发明的处理溶剂改进了凝胶天数、气体释放量以及边缘切割部分形状,证明了本发明的处理溶剂是优异的溶剂。

[0090] 附图标记的说明

[0091] 1:基底,

[0092] 2:聚硅氮烷涂覆膜,

[0093] 3:边缘切割部分,和

[0094] 4:增加的膜厚。

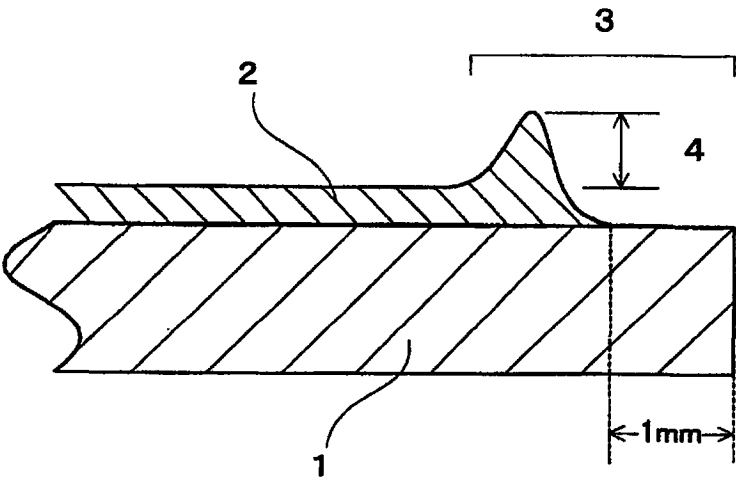


图 1