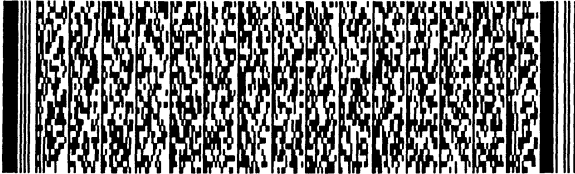


申請日期 :90.1.31	案號 :90101868
類別 : 6013 33/60, H01L 21/3105, 21/316	

(以上各欄由本局填註)

公 告 本		發明專利說明書	548236
一、發明名稱	中文	製造矽石基膜之方法、矽石基膜、絕緣膜及半導體裝置	
	英文	PROCESS FOR PRODUCING SILICA-BASED FILM, SILICA-BASED FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 鹽田淳 2. 住谷孝治	
	姓名 (英文)	1. 塩田淳 2.	
	國籍	1. 日本 2. 日本	
	住、居所	1. 日本國茨城縣つくば市並木3-3-1-D202 2. 日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-413	
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 捷時雅股份有限公司	
	姓名 (名稱) (英文)	1. ジエイエスアル株式會社	
	國籍	1. 日本	
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央區築地二丁目11番24號	
	代表人姓名 (中文)	1. 松本榮一	
	代表人姓名 (英文)	1. 松本栄一	
			

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

案號

主張優先權

2000/02/01 2000-23559

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



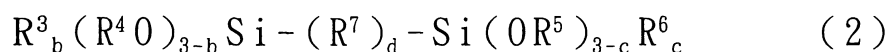
五、發明說明 (3)

(1) 」) :



其中 R^1 代表氫原子或單價有機基團； R^2 代表單價有機基團；及 a 為0至2之整數，

及由以下化學式(2)所表示之化合物(以下簡稱為「化合物(2)」)：



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 可相同或不同，且各代表單價有機基團； b 及 c 可相同或不同，且各為0至2之整數； R^7 代表氧原子或以 $-(CH_2)_n-$ 表示之基團，其中 n 為1至6；及 d 為0或1；之至少一種化合物的水解及／或縮合產物。

以化學式(1)中之 R^1 及 R^2 表示之單價有機基團的例子包括烷基、芳基、烯丙基、及環氧丙基。在化學式(1)中， R^1 為單價有機基團較佳，烷基或苯基更佳。

烷基以具有1至5個碳原子較佳，及其例子包括甲基、乙基、丙基、及丁基。該等烷基可為直鏈或分支鏈，且可為其中之一或多個氫原子經取代，例如，經氟原子取代之烷基。

在化學式(1)中，芳基之例子包括苯基、萘基、甲苯基、乙苯基、氯苯基、溴苯基、及氟苯基。

以化學式(1)表示之化合物的明確例子包括：

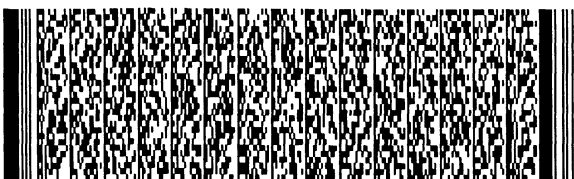
三烷氧矽烷諸如三甲氧矽烷、三乙氧矽烷、三正丙氧矽烷、三異丙氧矽烷、三正丁氧矽烷、三-第二丁氧矽烷、三-第三丁氧矽烷、三苯氧矽烷、氟三甲氧矽烷、氟三乙



五、發明說明 (4)

氧矽烷、氟三正丙氧矽烷、氟三異丙氧矽烷、氟三正丁氧矽烷、氟三-第二丁氧矽烷、氟三-第三丁氧矽烷、及氟三苯氧矽烷；四烷氧矽烷諸如四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、四正丙氧矽烷、四異丙氧矽烷、四正丁氧矽烷、四-第二丁氧矽烷、四-第三丁氧矽烷、及四苯氧矽烷；

烷基三烷氧矽烷諸如甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、甲基三正丙氧矽烷、甲基三異丙氧矽烷、甲基三正丁氧矽烷、甲基三-第二丁氧矽烷、甲基三-第三丁氧矽烷、甲基三苯氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、乙基三乙氧矽烷、乙基三正丙氧矽烷、乙基三異丙氧矽烷、乙基三正丁氧矽烷、乙基三-第二丁氧矽烷、乙基三-第三丁氧矽烷、乙基三苯氧矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、乙烯基三正丙氧矽烷、乙烯基三異丙氧矽烷、乙烯基三正丁氧矽烷、乙烯基三-第二丁氧矽烷、乙烯基三-第三丁氧矽烷、乙丙基三甲氧矽烷、正丙基三乙氧矽烷、正丙基三正丙氧矽烷、正丙基三異丙氧矽烷、正丙基三正丁氧矽烷、正丙基三-第二丁氧矽烷、正丙基三-第三丁氧矽烷、正丙基三苯氧矽烷、異丙基三甲氧矽烷、異丙基三乙氧矽烷、異丙基三正丙氧矽烷、異丙基三異丙氧矽烷、異丙基三正丁氧矽烷、異丙基三-第二丁氧矽烷、異丙基三-第三丁氧矽烷、異丙基三苯氧矽烷、正丁基三甲氧矽烷、正丁基三乙氧矽烷、正丁基三正丙氧矽烷、正丁基三異丙氧矽烷、正丁基三正丁氧矽烷、正丁基三-第二丁氧矽烷、正丁基三-第三丁氧矽烷、正丁基三苯氧



五、發明說明 (5)

矽烷、第二丁基三甲氧矽烷、第二丁基三乙氧矽烷、第二丁基三正丙氧矽烷、第二丁基三異丙氧矽烷、第二丁基三正丁氧矽烷、第二丁基三-第二丁氧矽烷、第二丁基三-第三丁氧矽烷、第二丁基三苯氧矽烷、第三丁基三甲氧矽烷、第三丁基三乙氧矽烷、第三丁基三正丙氧矽烷、第三丁基三異丙氧矽烷、第三丁基三正丁氧矽烷、第三丁基三-第二丁氧矽烷、及第三丁基三-第三丁氧矽烷；

第三丁基三苯氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、苯基三正丙氧矽烷、苯基三異丙氧矽烷、苯基三正丁氧矽烷、苯基三-第二丁氧矽烷、苯基三-第三丁氧矽烷、苯基三苯氧矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、 γ -環氧丙醇丙基三甲氧矽烷、 γ -環氧丙醇丙基三乙氧矽烷、 γ -三氟丙基三甲氧矽烷、及 γ -三氟丙基三乙氧矽烷；及

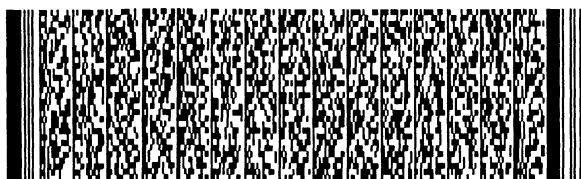
二甲基二甲氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二甲基二正丙氧矽烷、二甲基二異丙氧矽烷、二甲基二正丁氧矽烷、二甲基二-第二丁氧矽烷、二甲基二-第三丁氧矽烷、二甲基二苯氧矽烷、二乙基二甲氧矽烷、二乙基二乙氧矽烷、二乙基二正丙氧矽烷、二乙基二異丙氧矽烷、二乙基二正丁氧矽烷、二乙基二-第二丁氧矽烷、二乙基二-第三丁氧矽烷、二乙基二苯氧矽烷、二正丙基二甲氧矽烷、二正丙基二乙氧矽烷、二正丙基二正丙氧矽烷、二正丙基二異丙氧矽烷、二正丙基二正丁氧矽烷、二正丙基二-第二丁氧矽



五、發明說明(6)

烷、二正丙基二-第三丁氧矽烷、二正丙基二苯氧矽烷、二異丙基二甲氧矽烷、二異丙基二乙氧矽烷、二異丙基二正丙氧矽烷、二異丙基二異丙氧矽烷、二異丙基二正丁氧矽烷、二異丙基二-第二丁氧矽烷、二異丙基二-第三丁氧矽烷、二異丙基二苯氧矽烷、二正丁基二甲氧矽烷、二正丁基二乙氧矽烷、二正丁基二正丙氧矽烷、二正丁基二異丙氧矽烷、二正丁基二正丁氧矽烷、二正丁基二-第二丁氧矽烷、二正丁基二-第三丁氧矽烷、二正丁基二苯氧矽烷、二-第二丁基二甲氧矽烷、二-第二丁基二乙氧矽烷、二-第二丁基二正丙氧矽烷、二-第二丁基二異丙氧矽烷、二-第二丁基二正丁氧矽烷、二-第二丁基二-第二丁氧矽烷、二-第二丁基二-第三丁氧矽烷、二-第二丁基二苯氧矽烷、二-第三丁基二甲氧矽烷、二-第三丁基二乙氧矽烷、二-第三丁基二正丙氧矽烷、二-第三丁基二異丙氧矽烷、二-第三丁基二正丁氧矽烷、二-第三丁基二-第二丁氧矽烷、二-第三丁基二-第三丁氧矽烷、二-第三丁基二苯氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、二苯基二乙氧矽烷、二苯基二正丙氧矽烷、二苯基二異丙氧矽烷、二苯基二正丁氧矽烷、二苯基二-第二丁氧矽烷、二苯基二-第三丁氧矽烷、二苯基二苯氧矽烷、二乙烯基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、 γ -環氧丙醇丙基三甲氧矽烷、 γ -環氧丙醇丙基三乙氧矽烷、 γ -三氟丙基三甲氧矽烷、及 γ -三氟丙基三乙氧矽烷。

該等化合物(1)之較佳者為四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、

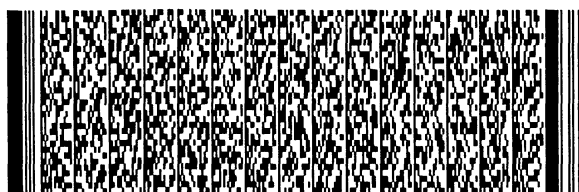


五、發明說明 (8)

基-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、1, 3-二乙氧基-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、1, 3-二甲氧基-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷、及1, 3-二乙氧基-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。其中較佳者為六甲氧二矽氧烷、六乙氧二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四甲氧基-1, 3-二甲基二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四乙氧基-1, 3-二甲基二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四甲氧基-1, 3-二苯基二矽氧烷、1, 3-二甲氧基-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、1, 3-二乙氧基-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、1, 3-二甲氧基-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷、1, 3-二乙氧基-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷等等。

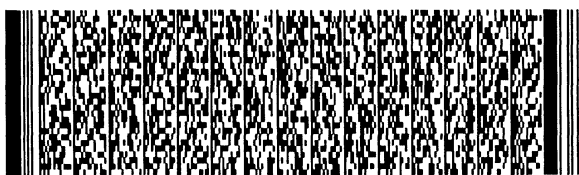
d 為 0 之以化學式(2)表示之化合物的例子包括六甲氧二矽烷、六乙氧二矽烷、六苯氧二矽烷、1, 1, 1, 2, 2-五甲氧基-2-甲基二矽烷、1, 1, 1, 2, 2-五乙氧基-2-甲基二矽烷、1, 1, 1, 2, 2-五甲氧基-2-苯基二矽烷、1, 1, 1, 2, 2-五乙氧基-2-苯基二矽烷、1, 1, 2, 2-四甲氧基-1, 2-二甲基二矽烷、1, 1, 2, 2-四乙氧基-1, 2-二甲基二矽烷、1, 1, 2, 2-四甲氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 1, 2, 2-四乙氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 1, 2-三甲氧基-1, 2, 2-三甲基二矽烷、1, 1, 2-三乙氧基-1, 2, 2-三甲基二矽烷、1, 1, 2-三甲氧基-1, 2, 2-三苯基二矽烷、1, 1, 2-三乙氧基-1, 2, 2-三苯基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、及1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷。

R⁷ 為以 $-(\text{CH}_2)_n-$ 表示之基團之以化學式(2)表示之化合物



五、發明說明 (9)

的例子包括雙(六甲氧矽烷基)甲烷、雙(六乙氧矽烷基)甲烷、雙(六苯氧矽烷基)甲烷、雙(二甲氧甲基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧甲基矽烷基)甲烷、雙(二甲氧苯基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧苯基矽烷基)甲烷、雙(甲氧二甲基矽烷基)甲烷、雙(乙氧二甲基矽烷基)甲烷、雙(甲氧二苯基矽烷基)甲烷、雙(乙氧二苯基矽烷基)甲烷、雙(六甲氧矽烷基)乙烷、雙(六乙氧矽烷基)乙烷、雙(六苯氧矽烷基)乙烷、雙(二甲氧甲基矽烷基)乙烷、雙(二乙氧甲基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧苯基矽烷基)乙烷、雙(二乙氧苯基矽烷基)乙烷、雙(甲氧二甲基矽烷基)乙烷、雙(乙氧二甲基矽烷基)乙烷、雙(甲氧二苯基矽烷基)乙烷、雙(乙氧二苯基矽烷基)乙烷、1,3-雙(六甲氧矽烷基)丙烷、1,3-雙(六乙氧矽烷基)丙烷、1,3-雙(六苯氧矽烷基)丙烷、1,3-雙(二甲氧甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二乙氧甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二甲氧苯基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二乙氧苯基矽烷基)丙烷、1,3-雙(甲氧二甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(乙氧二甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(甲氧二苯基矽烷基)丙烷、及1,3-雙(乙氧二苯基矽烷基)丙烷。其中較佳者為六甲氧二矽烷、六乙氧二矽烷、六苯氧二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二苯基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二苯基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷、1,2-二乙氧基



五、發明說明 (10)

-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、雙(六甲氧矽烷基)甲烷、雙(六乙氧矽烷基)甲烷、雙(二甲氧甲基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧甲基矽烷基)甲烷、雙(二甲氧苯基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧苯基矽烷基)甲烷、雙(甲氧二甲基矽烷基)甲烷、雙(乙氧二甲基矽烷基)甲烷、雙(甲氧二苯基矽烷基)甲烷、及雙(乙氧二苯基矽烷基)甲烷。

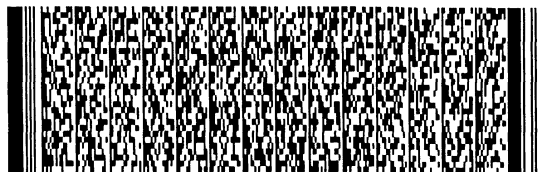
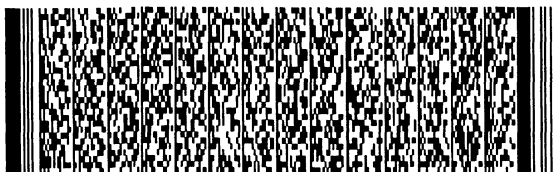
在本發明，使用在以上列舉之化合物(1)及(2)之中之烷基三烷氧矽烷及四烷氧矽烷的組合較佳。在此情況，以完全水解及縮合之產物的量計，四烷氧矽烷之比例一般係自5至75重量百分比，以自10至70重量百分比較佳，自15至70重量百分比更佳，及烷基三烷氧矽烷之比例一般係自25至95重量百分比，以自30至90重量百分比較佳，自30至85重量百分比更佳。當以在該範圍內之比例使用四烷氧矽烷及三烷氧矽烷時，製得之塗膜具有高彈性模數及異常低的介電常數。

此處所使用之術語「完全水解及縮合之產物」係指化合物(1)及(2)中之所有 R^2O- 、 R^4O- 、及 R^5O- 基團皆經水解成為 $SiOH$ 基團，並完全縮合形成矽氧烷結構之產物。

化合物(1)及(2)係於有機溶劑中水解及縮合。將水以對每莫耳以化學式(1)及(2)中之 R^2O- 、 R^4O- 、及 R^5O- 表示之基團自0.3至10莫耳之量使用於水解及縮合較佳。

一般將催化劑使用於化合物(1)及(2)於有機溶劑中之水解及縮合。

催化劑之例子包括有機酸、無機酸、有機鹼、無機鹼、



五、發明說明 (11)

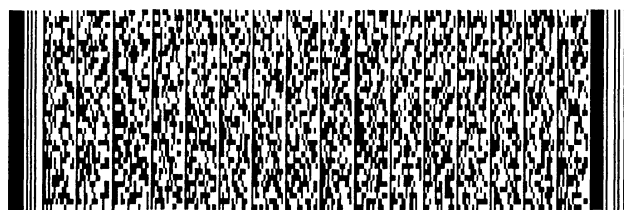
及金屬螯合物。

有機酸之例子包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、梛酸、丁酸、苯六酸、花生四烯酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、及酒石酸。

無機酸之例子包括氫氯酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、及磷酸。

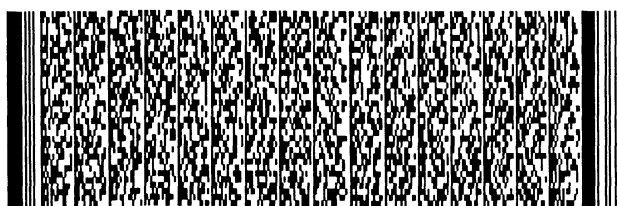
無機鹼之例子包括氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、及氫氧化鈣。

有機鹼之例子包括甲醇胺、乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺、N-甲基甲醇胺、N-乙基甲醇胺、N-丙基甲醇胺、N-丁基甲醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基丙醇胺、N-乙基丙醇胺、N-丙基丙醇胺、N-丁基丙醇胺、N-甲基丁醇胺、N-乙基丁醇胺、N-丙基丁醇胺、N-丁基丁醇胺、N,N-二甲基甲醇胺、N,N-二乙基甲醇胺、N,N-二丙基甲醇胺、N,N-二丁基甲醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、N,N-二乙基丙醇胺、N,N-二丙基丙醇胺、N,N-二丁基丙醇胺、N,N-二甲基丁醇胺、N,N-二乙基丁醇胺、N,N-二丙基丁醇胺、N,N-二丁基丁醇胺、N-甲基二甲醇胺、N-乙基二甲醇胺、N-丙基



五、發明說明 (12)

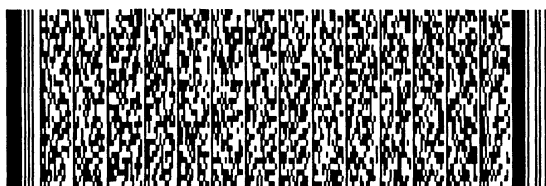
二 甲 醇 胺、N- 丁 基 二 甲 醇 胺、N- 甲 基 二 乙 醇 胺、N- 乙 基 二
 乙 醇 胺、N- 丙 基 二 乙 醇 胺、N- 丁 基 二 乙 醇 胺、N- 甲 基 二 丙
 醇 胺、N- 乙 基 二 丙 醇 胺、N- 丙 基 二 丙 醇 胺、N- 丁 基 二 丙 醇
 胺、N- 甲 基 二 丁 醇 胺、N- 乙 基 二 丁 醇 胺、N- 丙 基 二 丁 醇
 胺、N- 丁 基 二 丁 醇 胺、N-(胺 甲 基) 甲 醇 胺、N-(胺 甲 基) 乙
 醇 胺、N-(胺 甲 基) 丙 醇 胺、N-(胺 甲 基) 丁 醇 胺、N-(胺 乙
 基) 甲 醇 胺、N-(胺 乙 基) 乙 醇 胺、N-(胺 乙 基) 丙 醇 胺、N-
 (胺 乙 基) 丁 醇 胺、N-(胺 丙 基) 甲 醇 胺、N-(胺 丙 基) 乙 醇 胺
 、N-(胺 丙 基) 丙 醇 胺、N-(胺 丙 基) 丁 醇 胺、N-(胺 丁 基) 甲
 醇 胺、N-(胺 丁 基) 乙 醇 胺、N-(胺 丁 基) 丙 醇 胺、N-(胺 丁
 基) 丁 醇 胺、甲 氧 甲 基 胺、甲 氧 乙 基 胺、甲 氧 丙 基 胺、甲
 氧 丁 基 胺、乙 氧 甲 基 胺、乙 氧 乙 基 胺、乙 氧 丙 基 胺、乙 氧
 丁 基 胺、丙 氧 甲 基 胺、丙 氧 乙 基 胺、丙 氧 丙 基 胺、丙 氧 丁
 基 胺、丁 氧 甲 基 胺、丁 氧 乙 基 胺、丁 氧 丙 基 胺、丁 氧 丁 基
 胺、甲 胺、乙 胺、丙 胺、丁 胺、N, N- 二 甲 胺、N, N- 二 乙 胺
 、N, N- 二 丙 胺、N, N- 二 丁 胺、三 甲 胺、三 乙 胺、三 丙 胺、
 三 丁 胺、氫 氧 化 四 甲 銨、氫 氧 化 四 乙 銨、氫 氧 化 四 丙 銨、
 氫 氧 化 四 丁 銨、四 甲 基 乙 二 胺、四 乙 基 乙 二 胺、四 丙 基 乙
 二 胺、四 丁 基 乙 二 胺、甲 胺 基 甲 胺、甲 胺 基 乙 胺、甲 胺 基
 丙 胺、甲 胺 基 丁 胺、乙 胺 基 甲 胺、乙 胺 基 乙 胺、乙 胺 基 丙
 胺、乙 胺 基 丁 胺、丙 胺 基 甲 胺、丙 胺 基 乙 胺、丙 胺 基 丙 胺
 、丙 胺 基 丁 胺、丁 胺 基 甲 胺、丁 胺 基 乙 胺、丁 胺 基 丙 胺、
 丁 胺 基 丁 胺、吡 啶、吡 咯、六 氫 吡 咩、吡 咯 啶、六 氫 吡 啶
 、甲 基 吡 啶、嗎 啉、甲 基 嗎 啉、二 吡 雙 環 辛 烷、二 吡 雙 環



五、發明說明 (13)

壬烷、二吡雙環十一烯、及脲。

金屬螯合物之例子包括鈦螯合物化合物諸如三乙氧單(乙醯丙酮)鈦、三正丙氧單(乙醯丙酮)鈦、三異丙氧單(乙醯丙酮)鈦、三正丁氧單(乙醯丙酮)鈦、三-第二丁氧單(乙醯丙酮)鈦、三-第三丁氧單(乙醯丙酮)鈦、二乙氧雙(乙醯丙酮)鈦、二正丙氧雙(乙醯丙酮)鈦、二異丙氧雙(乙醯丙酮)鈦、二正丁氧雙(乙醯丙酮)鈦、二-第二丁氧雙(乙醯丙酮)鈦、二-第三丁氧雙(乙醯丙酮)鈦、單乙氧參(乙醯丙酮)鈦、單正丙氧參(乙醯丙酮)鈦、單異丙氧參(乙醯丙酮)鈦、單正丁氧參(乙醯丙酮)鈦、單-第二丁氧參(乙醯丙酮)鈦、單-第三丁氧參(乙醯丙酮)鈦、肆(乙醯丙酮)鈦、三乙氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、三正丙氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、三異丙氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、三正丁氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、三-第二丁氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、三-第三丁氧單(乙基乙醯丙酮)鈦、二乙氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、二正丙氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、二異丙氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、二正丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、二-第二丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、二-第三丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鈦、單乙氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、單正丙氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、單異丙氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、單正丁氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、單-第二丁氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、單-第三丁氧參(乙基乙醯丙酮)鈦、肆(乙基乙醯丙酮)鈦、單(乙醯丙酮)參(乙基乙醯丙酮)鈦、雙(乙醯丙酮)雙(乙基乙醯丙酮)鈦、及參(乙醯丙酮)單(乙基乙醯丙酮)鈦；鋅



五、發明說明 (14)

螯合物化合物諸如三乙氧單(乙醯丙酮)鋯、三正丙氧單(乙醯丙酮)鋯、三異丙氧單(乙醯丙酮)鋯、三正丁氧單(乙醯丙酮)鋯、三-第二丁氧單(乙醯丙酮)鋯、三-第三丁氧單(乙醯丙酮)鋯、二乙氧雙(乙醯丙酮)鋯、二正丙氧雙(乙醯丙酮)鋯、二異丙氧雙(乙醯丙酮)鋯、二正丁氧雙(乙醯丙酮)鋯、二-第二丁氧雙(乙醯丙酮)鋯、二-第三丁氧雙(乙醯丙酮)鋯、單乙氧參(乙醯丙酮)鋯、單正丙氧參(乙醯丙酮)鋯、單異丙氧參(乙醯丙酮)鋯、單正丁氧參(乙醯丙酮)鋯、單-第二丁氧參(乙醯丙酮)鋯、單-第三丁氧參(乙醯丙酮)鋯、肆(乙醯丙酮)鋯、三乙氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、三正丙氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、三異丙氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、三正丁氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、三-第二丁氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、三-第三丁氧單(乙基乙醯丙酮)鋯、二乙氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、二正丙氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、二異丙氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、二正丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、二-第二丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、二-第三丁氧雙(乙基乙醯丙酮)鋯、單乙氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、單正丙氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、單異丙氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、單正丁氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、單-第二丁氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、單-第三丁氧參(乙基乙醯丙酮)鋯、肆(乙基乙醯丙酮)鋯、單(乙醯丙酮)參(乙基乙醯丙酮)鋯、雙(乙醯丙酮)雙(乙基乙醯丙酮)鋯、及參(乙醯丙酮)單(乙基乙醯丙酮)鋯；及鋁螯合物化合物諸如參(乙醯丙酮)鋁及參(乙基乙醯丙酮)鋁。



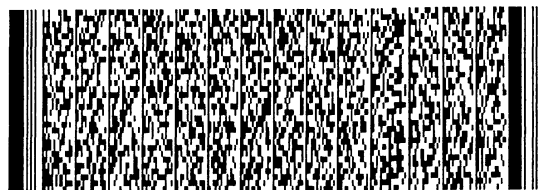
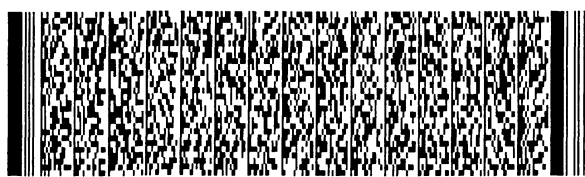
五、發明說明 (15)

對每莫耳化合物(1)及(2)之總量之催化劑之使用量一般係自0.0001至1莫耳，以自0.001至0.1莫耳較佳。

在矽氧烷化合物為縮合物之情況中，其以具有對標準聚苯乙烯計算得為自500至100,000之重量平均分子量較佳。

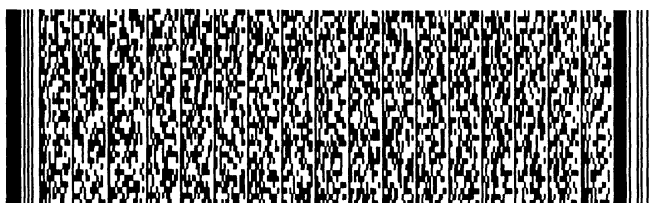
在本發明，通常將矽氧烷化合物溶解於有機溶劑中，並以塗布組成物塗布。

可使用於本發明之溶劑的例子包括脂族烴溶劑諸如正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、及甲基環己烷；芳族烴溶劑諸如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、甲基乙苯、正丙苯、異丙苯、二乙苯、異丁苯、三乙苯、二異丙苯、正戊苯、及三甲苯；單羥醇諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一醇、三甲基壬醇、第二-十四醇、第二-十七醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苯甲醇、苯基甲基原醇、二丙酮醇、及甲酚；多羥醇諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、及甘油；酮溶劑諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、



五、發明說明 (16)

甲基異丁基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮、環己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、及蒽酮；醚溶劑諸如乙醚、異丙醚、正丁醚、正己醚、2-乙基己醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧五環、4-甲基二氧五環、二氧陸環、二甲基二氧陸環、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單正己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇單正己醚、乙氧三乙二醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、及2-甲基四氫呋喃；酯溶劑諸如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸3-甲氧丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙



五、發明說明 (17)

酸乙二醇酯、乙酸甲氧三乙二醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、及酞酸二乙酯；含氮溶劑諸如N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、及N-甲基吡咯啉酮；及含硫溶劑諸如二甲基硫、二乙基硫、噻吩、四氫噻吩、二甲亞砷、四氫噻吩砷、及1,3-丙砷。此等溶劑可單獨使用，或以其兩者以上之混合物使用。

在本發明使用沸點低於250°C之有機溶劑為特佳。其例子包括醇諸如甲醇、乙醇、及異丙醇；多羥醇諸如乙二醇及甘油；二醇醚溶劑諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇單丙醚、及二丙二醇單乙醚；乙酸二醇酯/醚溶劑諸如乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、及丙二醇甲基醚乙酸酯；醯胺溶劑諸如N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、及N-甲基-2-吡咯啉酮；酮溶劑諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、及甲基戊基酮；及羧酸酯溶劑諸如乳酸乙酯、丙酸甲氧甲酯、及丙酸乙氧乙酯。此等溶劑可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

在本發明中之有機溶劑的使用量一般係自矽氧烷化合物之量(以完全水解及縮合之產物計)的0.3至25倍(以重量計)。



五、發明說明 (22)

，直至總溶液量達到1,000克為止。如此製得具有20%固體含量之成份(A)溶液。

製造實施例2

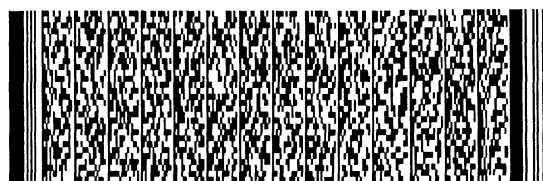
將經由將1.2克之順丁烯二酸溶於157.7克水中而製備得之水溶液在室溫下於1小時內逐滴加至經由將152.0克之四甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為60.0克)、284.1克之甲基三甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為140.0克)、及798.8克之丙二醇單甲醚混合而製備得之溶液中。於添加完成後，使所產生之混合物於60°C下反應2小時，然後於減壓下濃縮，直至總溶液量達到1,000克為止。如此製得具有20%固體含量之成份(A)溶液。

製造實施例3

於經由將5克之25%氨水溶液、320克超純水、及600克乙醇混合而製備得之溶液中加入15克之甲基三甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為7.4克)及20克之四乙氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為5.8克)。於使此混合物在60°C下反應3小時後，加入200克之丙二醇單丙醚。使所產生之混合物於減壓下濃縮，直至總溶液量達到140克為止。其後加入10克之於丙二醇單丙醚中之10%醋酸溶液。如此製得具有8.3%固體含量的組成物溶液。

製造實施例4

在由石英製成之可分離燒瓶中，將77.04克之甲基三甲氧矽烷、24.05克之四甲氧矽烷、及0.48克之肆(乙醯丙酮)鈦溶解於290克之丙二醇單丙醚中。利用三一馬達(Three



五、發明說明 (23)

-One Motor) 攪拌此溶液，並將溶液之溫度維持於60℃。於1小時內於其中加入84克之離子交換水。使所產生之混合物在60℃下反應2小時，然後加入25克之乙醯丙酮。使此反應混合物再多反應30分鐘，然後冷卻至室溫。經由在50℃下蒸發，而自反應混合物移除149克之包含甲醇及水之溶液。如此製得反應混合物。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有8,900之重量平均分子量。

製造實施例5

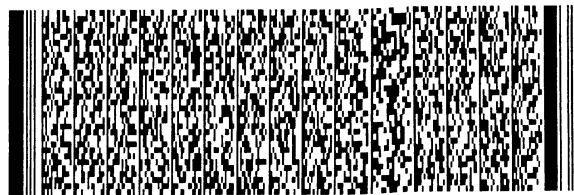
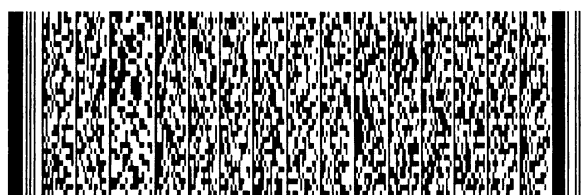
於經由將6克之40%甲胺水溶液、228克超純水、及570克乙醇混合而製備得之溶液中加入13.6克之甲基三甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為6.7克)及20.9克之四乙氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為6克)。於使此混合物在60℃下反應2小時後，加入200克之丙二醇單丙醚。使所產生之混合物於減壓下濃縮，直至總溶液量達到116克為止。其後加入10克之於丙二醇單丙醚中之10%醋酸溶液。如此製得具有10%固體含量的塗布組成物5。

實施例1

經由旋塗將於製造實施例1中製得之塗布組成物1塗布至8英吋矽晶圓，而得厚度0.7微米之塗膜。使此塗膜先於80℃下在空氣中加熱5分鐘，接著再在200℃下於氮中加熱5分鐘，然後在表1所示之條件下照射電子束。

利用以下方法評估製得的薄膜。所得結果示於表2。

1. 介電常數



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造矽石基膜之方法、矽石基膜、絕緣膜及半導體裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING SILICA-BASED FILM, SILICA-BASED FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE)

dielectric film in semiconductor devices and the like.



五、發明說明(1)

發明之領域

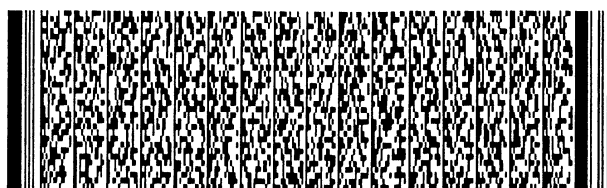
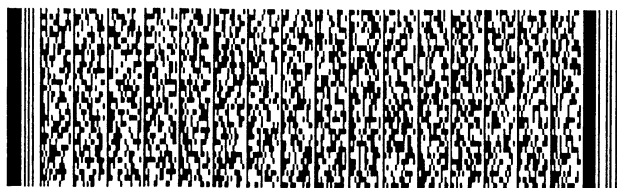
本發明係關於膜之製造方法。尤其，本發明係關於可產生優異的介電常數、機械強度及低吸濕性，且適合於半導體裝置及其類似物中使用作為介電膜之塗膜的方法。

發明之背景

迄今為止在半導體裝置及其他裝置中經常將利用真空程序諸如CVD方法所形成之矽石(SiO_2)膜使用作為介電膜。近年來，將包含四烷氧矽烷水解產物為主成份，且被稱為SOG(旋塗玻璃(spin on glass))膜的介電膜使用於形成更均勻的介電膜。再者，由於在半導體裝置及其類似物中朝向更高度整合的趨勢，因而發展出一種包含聚有機矽氧烷為主成份，且具有低介電常數之稱為有機SOG膜的介電膜。

然而，隨在半導體裝置及其類似物中之高度整合或多層膜互連的進一步進展，而需要在金屬線與通孔之間之更佳的電絕緣，因此，須要具有令人滿意的儲存穩定性、較低介電常數、及優異漏電流特性的介電膜。

JP-A-6-181201(此處所使用之術語「JP-A」係指「未經審查已公告的日本專利申請案」)揭示一種具有較低介電常數的介電膜。此項技術係要提供具有低吸水性及優異耐龜裂性之供半導體裝置用的絕緣膜。此絕緣膜係由包含經由縮合聚合含有選自鈦、鋯、鈮、及鉭之至少一元素之有機金屬化合物與分子中具有至少一烷氧基之有機矽化合物而製得之數目平均分子量為500以上之寡聚物為主成份的



五、發明說明 (2)

組成物所形成。

JP-A-10-237307 及 W097/00535 揭示利用電子束使 SOG 膜固化之技術，其包括以電子束照射包含矽氧烷樹脂為主成份之樹脂。此等技術係要藉由電子束照射而將矽氧烷樹脂轉化為矽石(SiO_2)。如此製得的絕緣膜通常具有自 3.5 至 4.2 之介電常數，其對於將絕緣膜應用至在高頻下操作之半導體裝置仍然太高。

發明之概述

因此，本發明之一目的為提供一種可消除前述問題的膜製造方法。尤其，其目的係要提供在介電常數與機械強度之間具有優異平衡，且適合於半導體裝置及其類似物中使用作為介電膜之絕緣膜的製造方法。

本發明之另一目的為提供一種矽石基膜之製造方法，其包括以電子束照射包含至少一矽氧烷化合物之膜。

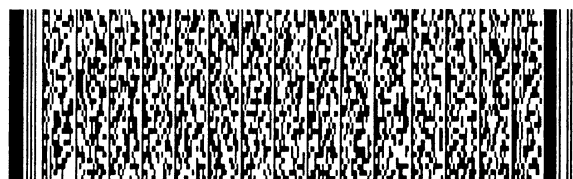
本發明之又另一目的為提供一種利用此方法製得之膜及絕緣膜。

發明之詳細說明

在本發明，將包含至少一矽氧烷化合物之膜(以下簡稱為「塗膜」)形成於基材上。

為形成塗膜，將經由將至少一矽氧烷化合物溶解於有機溶劑中而製備得之塗布組成物(以下簡稱為「塗布組成物」)塗布至基材，並將有機溶劑自塗層移除。

成份(A)-其係本發明中之矽氧烷化合物-係選自包括由以下化學式(1)所表示之化合物(以下簡稱為「化合物



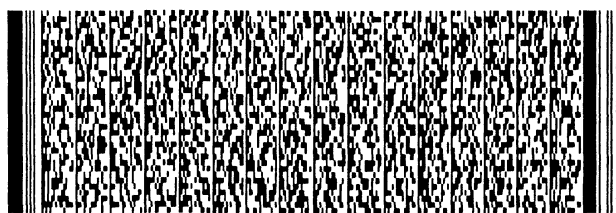
五、發明說明 (7)

四正丙氧矽烷、四異丙氧矽烷、四苯氧矽烷、甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、甲基三正丙氧矽烷、甲基三異丙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、乙基三乙氧矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、二甲基二甲氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二乙基二甲氧矽烷、二乙基二乙氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、二苯基二乙氧矽烷、三甲基單甲氧矽烷、三甲基單乙氧矽烷、三乙基單甲氧矽烷、三乙基單乙氧矽烷、三苯基單甲氧矽烷、及三苯基單乙氧矽烷。

在化學式(2)中，單價有機基團之例子包括與以上關於化學式(1)所列舉之相同的有機基團。

以化學式(2)中之 R^7 表示之二價有機基團的例子包括具有2至6個碳原子之烷撐基，諸如亞甲基。

R^7 為氧原子之以化學式(2)表示之化合物的例子包括六甲氧二矽氧烷、六乙氧二矽氧烷、六苯氧二矽氧烷、1,1,1,3,3-五甲氧基-3-甲基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五乙氧基-3-甲基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五甲氧基-3-苯基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五乙氧基-3-苯基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,1,3-三甲氧基-1,3,3-三甲基二矽氧烷、1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三甲基二矽氧烷、1,1,3-三甲氧基-1,3,3-三苯基二矽氧烷、1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三苯基二矽氧烷、1,3-二甲氧



五、發明說明(18)

使用於本發明之塗布組成物可經由將矽氧烷化合物與有機溶劑以及根據需求而定之其他成份混合而製得。

其他添加劑

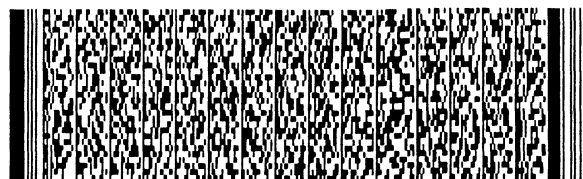
使用於本發明之塗布組成物可更包含諸如膠態矽石、膠態氧化鋁、及表面活性劑之成份。

膠態矽石係包含，例如，任何前述之親水性有機溶劑及分散於其中之高純度矽酸酐的分散物。其具有一般自5至30毫微米，以自10至20毫微米較佳之平均顆粒直徑，及一般約自10至40重量百分比之固體濃度。膠態矽石之例子包括由尼賞化學工業股份有限公司(Nissan Chemical Industries, Ltd.)製造之甲醇矽石溶膠及異丙醇矽石溶膠，及由催化劑及化學品工業股份有限公司(Catalysts & Chemicals Industries, Co., Ltd.)製造之Oscal。

膠態氧化鋁之例子包括尼賞化學工業股份有限公司製造之氧化鋁溶膠520、100、及200，及卡娃肯微細化學品股份有限公司(Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.)製造之氧化鋁透明溶膠及氧化鋁溶膠10及132。

表面活性劑之例子包括非離子性表面活性劑、陰離子表面活性劑、陽離子表面活性劑、及兩性表面活性劑，且更包括聚矽氧表面活性劑、聚(氧化烷撐基)表面活性劑、及聚(甲基)丙烯酸酯表面活性劑。

使用於本發明之塗布組成物以具有自2至30重量百分比之總固體濃度較佳。其之總固體濃度係根據其之用途而適當地調整。當塗布組成物具有自2至30重量百分比之總固



五、發明說明 (19)

體濃度時，組成物不僅可產生具有適當厚度之塗膜，並且具有較佳的儲存穩定性。

在使用於本發明之塗布組成物中，沸點在 100°C 以下之醇的含量為20重量百分比以下較佳，5重量百分比以下更佳。在一些情況中，在化合物(1)及(2)之水解及縮合過程中會產生沸點在 100°C 以下之醇。因此，經由蒸餾或另一方式將此種低沸點醇移除較佳，以使其之含量為20重量百分比以下，以5重量百分比以下較佳。

在本發明中之塗布組成物所塗布之基材的例子包括矽晶圓、 SiO_2 晶圓、及 SiN 晶圓。可使用的塗布技術包括旋塗、蘸塗、輓塗、及噴塗。

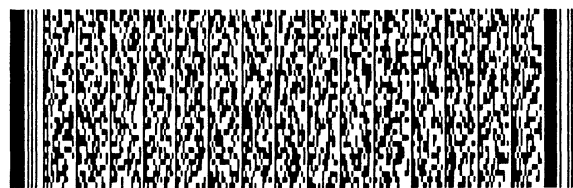
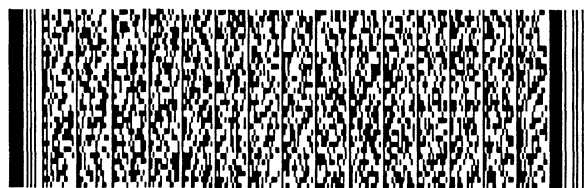
在本發明經由將塗布組成物塗布至基材，並將有機溶劑自其移除而製得之塗膜一般具有自0.05至3微米之厚度，以自0.1至2.5微米較佳。

在本發明，使經如此形成之塗膜或經由使塗膜固化而製得之有機矽石基膜以電子束照射。

根據本發明之照射電子束係在一般自0.1至50仟電子伏特(keV)，以自1至30仟電子伏特較佳之能量下，以一般自1至1,000微庫侖/平方公分($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)，以自10至500微庫侖/平方公分較佳之輻射劑量進行。

使用自0.1至50仟電子伏特之加速電壓由於電子束可充分地穿透至塗膜之內部，而不會通過膜，及損壞下方之半導體裝置而有利。

再者，當電子束輻射係在自1至1,000微庫侖/平方公分



五、發明說明(20)

之輻射劑量下進行時，可使矽氧烷化合物在整個塗膜中反應，同時可使對塗膜的損壞減至最小。

在電子束照射過程中之基材的溫度一般係自25至500°C，以自25至450°C較佳。

利用電子束使塗膜固化所需之時間一般係約自1至5分鐘，其甚短於熱固化所需之自15分鐘至2小時之時間。因此，電子束照射可說適用於個別晶圓之處理。

在根據本發明照射電子束之前，可經由將基材在自250至500°C下加熱，因而使根據本發明之矽氧烷成份熱固化，而將塗膜轉變為具有3.0以下，以2.9以下較佳，2.8以下更佳之介電常數的有機矽石膜。

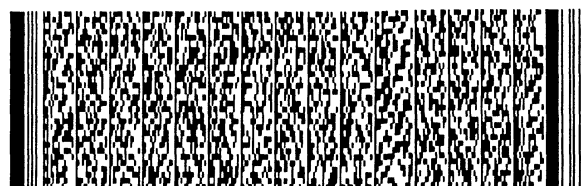
使塗膜先熱固化，然後再照射電子束之方法可有效降低可歸因於電子束輻射劑量之不均勻之膜厚的不均勻。

本發明之電子束照射以在具有10,000 ppm以下之氧濃度的環境中進行較佳，1,000 ppm以下更佳。

可於惰性氣體環境中進行根據本發明之電子束照射。惰性氣體之例子包括氮、氬、氫、氫、及氫。其中較佳者為氬、氫及氫。當電子束照射係於惰性氣體環境中進行時，經照射的膜較不易被氧化，以致可製得保有低介電常數的矽石基膜。

電子束照射可於具有減壓的環境中進行。真空度一般為133 Pa以下，以自0.133至26.7 Pa較佳。

由本發明所製得之矽石基膜具有一般自5至17莫耳百分比之碳含量(碳原子之數目)，以自9至15.5莫耳百分比較



五、發明說明 (21)

佳。

當製得的矽石基膜具有在該範圍內之碳含量時，可具有改良的機械強度，同時可保有低介電常數。

此矽石基膜之特徵在於其具有在膜結構內的碳化矽鍵(Si-C-Si)。在紅外線吸收光譜中，碳化矽鍵在890 / 公分附近產生特性吸收。

由於此等特徵，因此矽石基膜之絕緣性質、均勻度、介電常數特性、耐龜裂性、及硬度優異。

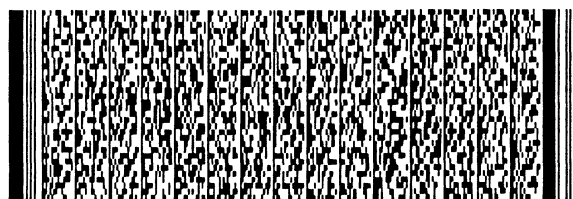
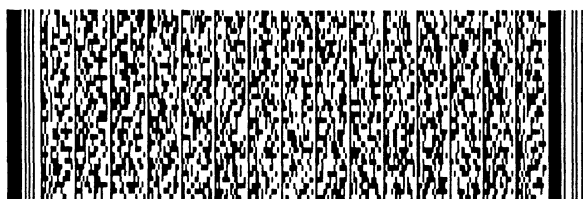
因此，矽石基膜有用於諸如供半導體裝置諸如LSI、系統LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、及D-RDRAM用之介電膜，保護膜諸如半導體裝置之表面塗膜，多層印刷電路板之介電膜，及液晶顯示裝置之保護或絕緣膜的應用。

本發明將經由參照以下實施例而更詳細說明於下。

在以下的實施例及製造實施例中，除非特別指示，否則所有「份數」及「百分比」係以重量計。

製造實施例1

將經由將1.0克之順丁烯二酸溶於157.7克水中而製備得之水溶液在室溫下於1小時內逐滴加至經由將101.3克之四甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為40.0克)、203.0克之甲基三甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為100.0克)、97.3克之二甲基二甲氧矽烷(以完全水解及縮合之產物計為60.0克)、559.3克之丙二醇單丙醚、及239.7克之甲基正戊基酮混合而製備得之溶液中。於添加完成後，使所產生之混合物於60℃下反應2小時，然後於減壓下濃縮



五、發明說明 (24)

經由在製得的膜上蒸氣沈積形成鋁電極圖案，而製得供介電常數測量用之樣品。利用由惠普公司(Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd.)製造之精密LCR儀HP4284A，利用CV法在100仟赫(kHz)之頻率下檢測此樣品，而測定塗膜之介電常數。

2. 硬度

將巴可必契(Barkobitch)型的壓痕機附接至由MTS所製造之毫微硬度計(商品名: Nanoindentator XP)，並使用此硬度計於測定形成於矽晶圓上之有機矽石基膜的通用硬度。硬度係利用機械性質微探針(Mechanical Properties Microprobe)法測量。

3. 碳含量

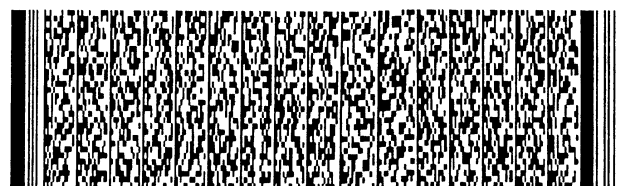
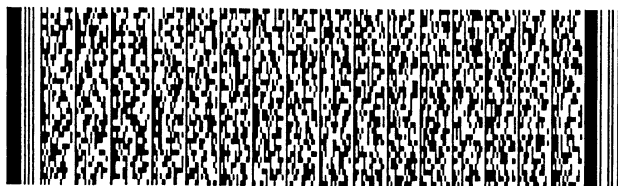
利用拉塞福(Rutherford)後向散射法及氫前向線圈散射法測定碳原子數。以碳原子對全部原子的比例(莫耳百分比)顯示碳含量。

4. 碳化矽鍵之檢測

利用紅外光譜術，根據可歸因於Si-C-Si之伸縮振動之在890 / 公分附近的吸收，判定是否存在碳化矽鍵。

5. 耐龜裂性

利用旋塗，以可產生1.6微米厚度之固化塗膜之量，將組成物樣品塗布至8英吋的矽晶圓上。使此塗膜先於電熱板上在90℃下乾燥3分鐘，接著再在氮氣中在200℃下乾燥3分鐘。接著使經塗布基材於經抽真空至6.65 Pa之420℃的真空烘箱中燃燒60分鐘。利用刀片將製得的塗膜部分



五、發明說明 (25)

切開，然後於純水中浸泡5小時。其後以顯微鏡檢查塗膜之切口，以根據以下標準而評估耐龜裂性。

○：未觀察到裂紋蔓延

X：觀察到裂紋蔓延

實施例2至7

以與實施例1相同之方式使用表1所示之塗布組成物，而製得分別具有表1所示之厚度的塗膜。使製得之塗膜先在空氣中於80℃下加熱5分鐘，接著再在氮中在200℃下加熱5分鐘，然後於表1所示之條件下照射電子束。

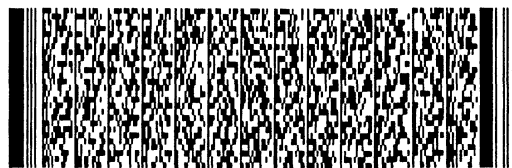
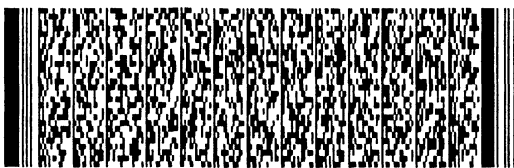
以與實施例1相同之方式評估製得之膜。所得結果示於表2。

參考實施例1

經由旋塗將於製造實施例1中製得之塗布組成物1塗布至8英吋的矽晶圓，而得厚度0.8微米之塗膜。使此塗膜先在空氣中於80℃下加熱5分鐘，然後再在氮中在200℃下加熱5分鐘。接著將經塗布之晶圓插入至電子束輻射器中，並於其中在400℃下加熱5分鐘，而不進行電子束照射。

以與實施例1相同之方式評估製得之膜。所得結果示於表2。

在各實施例1至7中電子束照射所需之時間係在7分鐘內。



五、發明說明 (26)

表1

實施例	塗布組 成物	膜厚 (μm)	電子束照射條件				
			加速電 壓 (keV)	輻射劑量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	環境溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	環境壓 力 (Pa)	環境氣 體
實施例 1	1	0.7	5	10	400	1.33	Ar
實施例 2	3	0.7	7	50	400	1.33	N ₂
實施例 3	2	1.8	15	75	350	1.33	He
實施例 4	2	1.2	5	100	400	13.3	Ar
實施例 5	1	1.2	3	200	350	1.33	Ar
實施例 6	3	0.1	1	75	400	93100	Ar
實施例 7	4	0.4	6	50	400	1.33	Ar
參考實 施例 1	1	0.7	無電子束照射		400	6.65	N ₂

表2

	介電常數	硬度 (GPa)	碳含量 (mol%)	碳化矽
實施例 1	2.65	0.7	15.3	存在
實施例 2	2.18	0.7	11.0	存在
實施例 3	2.75	0.9	12.5	存在
實施例 4	2.78	1.4	12.4	存在
實施例 5	2.75	1.1	14.9	存在
實施例 6	2.22	0.7	11.5	存在
實施例 7	2.55	1.1	15.0	存在
參考實施 例 1	3.11	0.3	10.8	不存在



五、發明說明 (27)

實施例8至14

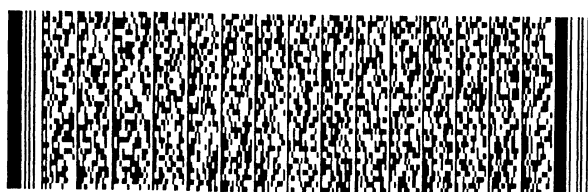
經由旋塗將表3所示之各塗布組成物塗布至8英吋的矽晶圓，而得厚度0.8微米之塗膜。使此塗膜先在空氣中於80℃下加熱5分鐘，接著再在氮中在200℃下加熱5分鐘，然後經由在400℃下加熱30分鐘固化，而於基材上形成具有2.8以下之介電常數的有機矽石膜。

使此等有機矽石膜在表3所示之條件下照射電子束。在各實施例8至14中供電子束照射所需之時間係在7分鐘內。

以與實施例1相同之方式評估製得之膜。所得結果示於表4。

表3

實施例	塗布組成物	膜厚 (μm)	碳含量 (mol%)	電子束照射條件				
				加速電壓 (keV)	輻射劑量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	環境溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	環境壓力 (Pa)	環境氣體
實施例 8	4	1.2	13.5	5	10	400	1.33	Ar
實施例 9	5	0.7	10.5	7	50	400	1.33	N ₂
實施例 10	2	1.8	12.5	15	75	350	1.33	He
實施例 11	2	1.2	12.5	5	100	400	13.3	Ar
實施例 12	4	1.6	13.5	3	200	350	1.33	Ar
實施例 13	5	0.1	10.5	1	75	400	93100	Ar
實施例 14	4	1.2	13.5	5	100	250	1.33	Ar

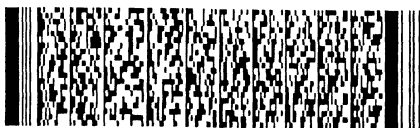


五、發明說明 (28)

表 4

實施例	電子束照射前				電子束照射後			
	k	硬度 (GPa)	Si-C-Si 鍵	耐龜 裂性	k	硬度 (GPa)	Si-C-Si 鍵	耐龜 裂性
實施例 8	2.6	0.71	不存在	X	2.6	0.9	存在	○
實施例 9	2.3	0.50	不存在	○	2.3	0.9	存在	○
實施例 10	2.2	0.25	不存在	X	2.2	0.6	存在	○
實施例 11	2.2	0.25	不存在	○	2.2	0.8	存在	○
實施例 12	2.6	0.71	不存在	X	2.7	1.1	存在	○
實施例 13	2.3	0.50	不存在	○	2.3	0.8	存在	○
實施例 14	2.6	0.71	不存在	X	2.6	1.0	存在	○

根據本發明，可提供具低介電常數及優異機械強度之膜。

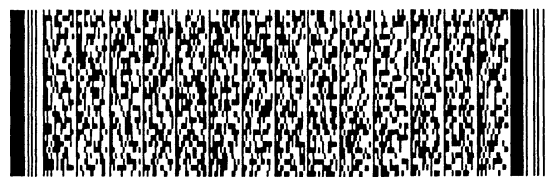
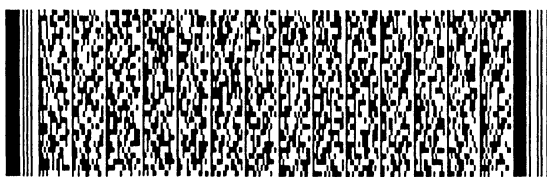


四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造矽石基膜之方法、~~矽石基膜~~絕緣膜及半導體裝置)

揭示一種製造矽石基膜之方法，其包括以電子束照射包含至少一矽氧烷化合物之膜，因而將膜轉變成具有3以下之介電常數，且具有以Si-C-Si表示之碳化矽鍵的膜。此膜具有均勻厚度，優異的儲存穩定性、介電常數、機械強度等等，具有低吸濕性，且適合於半導體裝置及其類似物中使用作為介電膜。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING SILICA-BASED FILM, SILICA-BASED FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE)

A process for producing a silica-based film which comprises irradiating a film comprising at least one siloxane compound with electron beams to thereby convert the film into a film having a dielectric constant of 3 or lower and having silicon carbide bonds represented by Si-C-Si is disclosed. The film has an even thickness, is excellent in storage stability, dielectric constant, mechanical strength, etc., has low hygroscopicity, and is suitable for use as a



六、申請專利範圍

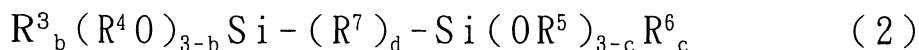
1. 一種製造矽石基膜之方法，其包括以電子束照射包含至少一矽氧烷化合物之膜，因而將膜轉變成具有3以下之介電常數，且具有以Si-C-Si表示之碳化矽鍵的膜。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該矽石基膜具有2.8以下之介電常數。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該矽氧烷化合物係選自包括由以下化學式(1)所表示之化合物及由以下化學式(2)所表示之化合物之至少一種化合物的水解及／或縮合產物：



其中R¹代表單價有機基團或氫原子；R²代表單價有機基團；及a為0至2之整數；



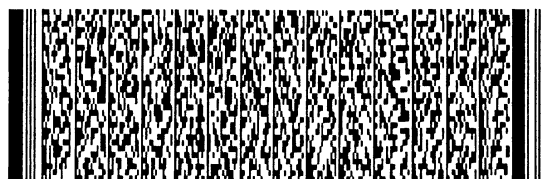
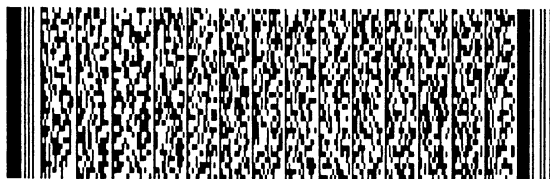
其中R³、R⁴、R⁵、及R⁶可相同或不同，且各代表單價有機基團；b及c可相同或不同，且各為0至2之整數；R⁷代表氧原子或以-(CH₂)_n-表示之基團，其中n為1至6；及d為0或1。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該包含矽氧烷化合物之膜係為有機矽石膜。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該包含矽氧烷化合物之膜具有自0.05至3微米之厚度。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於自0.1至50仟電子伏特(keV)之能量下，以自1至1,000微庫侖／平方公分(μC/cm²)之輻射劑量進行。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係



六、申請專利範圍

於自0.1至50仟電子伏特(keV)之能量下，以自1至500微庫侖／平方公分($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)之輻射劑量進行。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於自0.1至50仟電子伏特(keV)之能量下，以自1至200微庫侖／平方公分($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)之輻射劑量進行。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於25至500℃下進行。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於具有10,000 ppm以下之氧濃度的環境中進行。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於惰性氣體環境中進行。

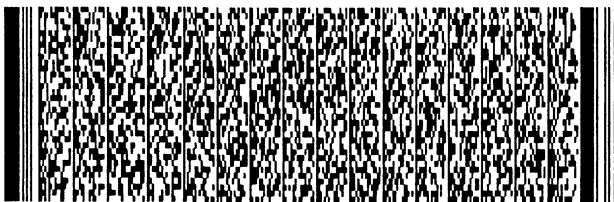
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電子束照射係於133.3 Pa以下進行。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中使該包含矽氧烷化合物之膜於接受電子束照射之前，先在300至500℃下熱固化。

14. 一種利用如申請專利範圍第1項之方法製得之矽石基膜，其具有3以下之介電常數，且具有以Si-C-Si表示之碳化矽鍵。

15. 如申請專利範圍第14項之矽石基膜，其具有自5至17莫耳百分比之碳含量。

16. 一種低介電膜，其包含如申請專利範圍第14項之矽石基膜，該矽石基膜具有3以下之介電常數，且具有以Si-C-Si表示之碳化矽鍵。



六、申請專利範圍

17. 一種半導體裝置，其具有如申請專利範圍第16項之低介電膜，該低介電膜包含具有3以下之介電常數，且具有以Si-C-Si表示之碳化矽鍵的矽石基膜。

