



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I549187 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：101105177

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : H01L21/316 (2006.01)

H01L21/336 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/18 日本

JP2011-032897

(71)申請人：默克專利有限公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：高野祐輔 TAKANO, YUSUKE (JP)；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO (JP)；尼

納度 辛迪 NINAD, SHINDE (IN)；岩田孝文 IWATA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 2009/0061633A1

審查人員：孫建文

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

絕緣膜的形成方法

METHOD FOR PRODUCING INSULATING FILM

(57)摘要

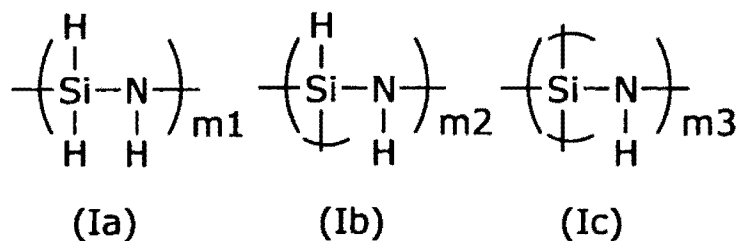
本發明提供一種方法，其係能夠形成具有均一且高的填充密度、且缺陷少的絕緣膜。

本發明係一種絕緣膜之形成方法，其係將含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質之二氧化矽分散液塗布於基板表面，接著塗布聚矽氮烷組成物後，進行加熱而使絕緣膜形成。

The present invention provides a method which is capable of forming an insulating film having a uniform and high packing density and few defects.

The present invention is a method for producing an insulating film, wherein the insulating film is formed by coating a silicon dioxide dispersion comprising a silicon dioxide microparticle, a polymer, a surfactant and a dispersion medium onto a substrate surface, and then after coating a polysilazane composition and heating.

特徵化學式：



發明專利說明書

PD1128562

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

10105117

※申請日：

101. 2. 17

※IPC 分類：

H01L 21/316 (2006.01)

H01L 21/336 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

絕緣膜的形成方法

METHOD FOR PRODUCING INSULATING FILM

二、中文發明摘要：

本發明提供一種方法，其係能夠形成具有均一且高的填充密度、且缺陷少的絕緣膜。

本發明係一種絕緣膜之形成方法，其係將含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質之二氧化矽分散液塗布於基板表面，接著塗布聚矽氮烷組成物後，進行加熱而使絕緣膜形成。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method which is capable of forming an insulating film having a uniform and high packing density and few defects.

The present invention is a method for producing an insulating film, wherein the insulating film is formed by coating a silicon dioxide dispersion comprising a silicon dioxide microparticle, a polymer, a surfactant and a dispersion medium onto a substrate surface, and then after coating a polysilazane composition and heating.

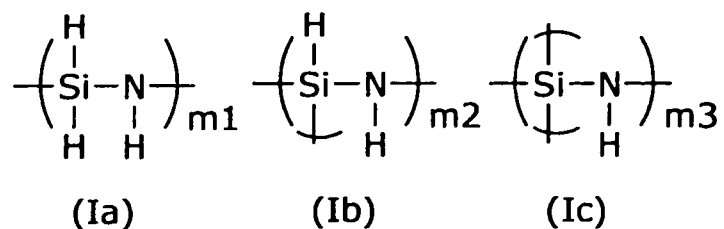
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在電子裝置中之絕緣膜的製造法。更詳言之，本發明係於半導體元件等之電子裝置的製造中形成二氧化矽膜之方法，該二氧化矽膜係為了用於電子裝置所用之絕緣膜的形成，例如金屬配線層間絕緣膜、前金屬絕緣膜、及淺溝槽隔離構造的形成。

【先前技術】

一般而言，如半導體裝置之電子裝置中，在基板上已配置半導體，例如電晶體、電阻及其他等，此等必須被電性絕緣。因而，在此等元件間，必須具有分離元件之區域，將此區域稱為隔離區域。一般而言，習知係藉由在半導體基板之表面上選擇性地形成絕緣膜而進行此隔離區域。

另一方面，於電子裝置之領域中，近年來，朝高密度化及高積體化發展。一旦朝高密度化及高積體化發展時，衡量必要的積體度後形成微細之隔離構造將成為困難，要求與該需求一致的新型隔離構造。該隔離構造可舉例：溝槽隔離構造。此構造係在半導體基板之表面形成微細之溝，將絕緣物填充於其溝之內部而電性分離在溝兩側所形成的元件間之構造。由於該元件分離之構造能夠較習知方法更窄化隔離區域，為了達成最近所要求之高積體度而為有效之元件分離構造。

為了使該溝槽隔離構造形成的方法之一，已有人探討塗布聚矽氮烷(polysilazane)組成物，並使其轉化成二

氧化矽之方法(例如，專利文獻 1 及 2)。於該方法中，一般係將聚矽氮烷組成物塗布於已形成溝構造之基板表面而將聚矽氮烷組成物填充於溝內，接著藉由煅燒等而使聚矽氮烷組成物硬化後使其轉化成二氧化矽，並藉由化學機械研磨方法(Chemical Mechanical Polishing：以下，稱為 CMP)而去除於基板表面所形成的剩餘之二氧化矽。

然而，針對最近的半導體裝置中要求非常高的精確度，於藉由習知方法所形成的絕緣膜中，有未發揮充分功能之情形。例如，在基板表面所形成的溝之縱橫比為高的情形，將有溝之內部氧化變得不充分之情形。亦即，針對使溝內所填充的聚矽氮烷予以氧化，必須充分地供應氧或水分，但於溝之內部，尤其離表面為長距離的溝底座中，聚矽氮烷並未被充分氧化。其結果，將有隔離構造之高密度化變得不充分，於其後的濕式蝕刻處理等之中無法如期待般之加工等之問題。

又，針對溝槽隔離構造以外之隔離構造，期望更為精密者。但是，利用習知方法所獲得的絕緣膜等則尚有改良的餘地。亦即，將含有聚矽氮烷之組成物塗布於基板表面後，使其硬化而形成金屬配線層間絕緣膜或前金屬絕緣膜之情形下，由於硬化時之體積收縮較大，在絕緣膜中生成裂縫，或引起在界面之結晶缺陷。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特許第 3178412 號公報(段落 0005 至 0016)

專利文獻 2：日本專利特開 2001-308090 號公報

【發明內容】

〔發明的概要〕

〔發明所欲解決之問題〕

本發明係欲提供一種方法，其進一步改良該習知技術，具有更均一且高的填充密度，且能夠形成裂縫等之缺陷少的絕緣膜。

〔用以解決問題之手段〕

根據本發明所進行的絕緣膜之形成方法，其特徵為包含：

(1)二氧化矽微粒塗布步驟，其係將含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質之二氧化矽分散液塗布於基板表面；

(2)聚矽氮烷塗布步驟，其係進一步將聚矽氮烷組成物塗布於已塗布二氧化矽分散液之基板表面；及

(3)加熱步驟，其係加熱已塗布聚矽氮烷組成物之基板而使聚矽氮烷轉化成二氧化矽，形成由該二氧化矽微粒與源自聚矽氮烷之二氧化矽所構成的絕緣膜。

又，根據本發明所獲得的二氧化矽微粒分散液，其係被用於該絕緣膜之形成方法，且其特徵為由含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質而構成。

〔發明之效果〕

若根據本發明，即使為填充縱橫比高的溝之情形，能夠至溝內之底部達成既均一且高密度之填充密度，故能夠實現高的蝕刻耐性。再者，也能夠使絕緣膜之裂縫

或在界面之結晶缺陷得以減低。

【實施方式】

[用於實施發明之形態]

以下，針對本發明之實施形態，詳細加以說明。

絕緣膜之形成方法

根據本發明所獲得的絕緣膜係以 3 個步驟設為必要。如下所述，說明各步驟：

(1) 二氧化矽微粒塗布步驟

首先，準備使絕緣膜形成之基板。基板之材質並未予以特別限定，能夠使用已習知之任意基板，例如矽基板。於欲使金屬配線層間絕緣膜形成之情形下，也可以在基板上配置各種半導體元件。又，於欲使淺溝槽隔離形成之情形下，也可以在基板表面形成溝或孔等之凹凸構造。針對在基板表面形成凹凸構造，能夠利用任意之方法，也已記載於例如專利文獻 1 或 2 中。具體之方法係如下所示。

首先，例如藉由熱氧化法而在矽基板表面形成二氧化矽膜。於此，使其形成的二氧化矽膜之厚度一般為 5 至 30 nm。

視需要而在所形成的二氧化矽膜上，例如藉由減壓 CVD 法而使氮化矽膜形成。此氮化矽膜能夠發揮作為在以後的蝕刻步驟中之光罩或後述之研磨步驟中之停止層的功能。氮化矽膜係於使其形成之情形下，一般形成 100 至 400 nm 之厚度。

在如此般之使其形成的二氧化矽膜或氮化矽膜上塗

布光阻。必要時，使光阻膜乾燥或硬化後，利用所欲之圖案而進行曝光及顯影後使圖案形成。曝光之方法能夠利用光罩曝光、掃描曝光等之任意方法而進行。又，從解析度等之觀點，光阻也能夠選擇任意之光阻而使用。

將所形成的光阻膜作為遮罩而依序蝕刻氮化矽膜及在其下方之二氧化矽膜。藉由此操作而在氮化矽膜及二氧化矽膜中形成所欲之圖案。

將形成有圖案之氮化矽膜及二氧化矽膜作為遮罩而乾蝕刻矽基板，使溝槽隔離溝形成。

所形成的溝槽隔離溝之寬度係依照進行光阻膜之曝光的圖案所決定。半導體元件中之溝槽隔離溝之寬度係依照作為目的之半導體元件而適切予以設定，於本發明中，即使為縱橫比高的溝也能夠均一且高密度地填充。於本發明中，溝之寬度較佳為 5 至 50 nm，特佳為 5 至 40 nm。又，溝之深度對溝之寬度的比，亦即縱橫比較佳為 3 至 100，更佳為 10 至 50。

在如上述般所準備的基板上，塗布二氧化矽微粒。二氧化矽微粒係以含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質之分散液的形態所塗布。

二氧化矽微粒係於二氧化矽中，存在多種膠體二氧化矽、發煙二氧化矽、及其他製造法或特性不同者，亦可為其中任一種。從取得容易性等之觀點，一般選擇膠體二氧化矽。又，微粒之大小係按照在欲塗布之基板所形成的凹凸構造、或分散液之塗布方法等而予以任意選擇，一般而言，選擇平均粒徑為 4 至 50 μm 者，較佳為

4 至 20 μm 者。再者，於欲使絕緣膜形成在具有溝或孔之基板之情形下，為了使絕緣膜均一地形成於此等之溝或孔之內側，較佳使用較此等之溝或孔為小的二氧化矽微粒。由於二氧化矽微粒在通常粒徑中具有分布，即使於利用平均粒徑較溝寬或孔徑為大的二氧化矽之情形下，由於含有微小之粒子，溝內或孔內也被填充，但為了使本發明之效果更顯著地發揮，應該使用平均粒徑較溝寬或孔徑為小的二氧化矽微粒。於此，在本發明中，平均粒徑係設為利用 BET 法而從所測定的比表面積所算出者。

在二氧化矽微粒分散液中所含之二氧化矽微粒的含量並未予以特別限定，雖然能夠按照欲塗布的基板之種類或所形成的凹凸構造之尺寸、塗布方法等而任意地選擇，以二氧化矽微粒分散液之總重作為基準，較佳為 2 至 30%，更佳為 5 至 20%。

有人認為聚合物係使二氧化矽微粒之分散狀態安定化的作用、於塗布分散液後發揮作為黏結劑的功能。作為該黏結劑係均一地溶解於所後述之分散介質中，又，較佳為與二氧化矽微粒或基板表面之親和性高者。例如於分散介質為水之情形下，較佳為由丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯吡咯啉酮、與此等之衍生物所構成之族群中所選出的聚合物。具體而言，可舉例：聚乙醇醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯吡咯啉酮、聚 α -三氟甲基丙烯酸、聚(乙烯基甲基醚-co-馬來酸酐)、聚(乙二醇-co-丙二醇)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-乙酸乙烯

酯)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-乙醇)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-丙烯酸)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-丙烯酸甲酯)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-甲基丙烯酸)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-甲基丙烯酸甲酯)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-馬來酸)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-馬來酸)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-馬來酸二甲酯)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-馬來酸酐)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-衣康酸)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-衣康酸甲酯)、聚(N-乙烯吡咯啉酮-co-衣康酸酐)、氟化聚醚等。

雖然此等聚合物存在分子量不同者，但從分散狀態改良或塗布性之觀點，較佳為分子量大者。具體而言，重量平均分子量較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上。另一方面，為了適當地保持分散液之黏度而使塗布成為容易，分子量較佳為一定值以下。具體而言，重量平均分子量較佳為 100,000 以下，更佳為 30,000 以下。

在二氧化矽微粒分散液中所含之聚合物的含量並未予以特別限定，能夠按照聚合物之種類、欲塗布之基板種類或所形成的凹凸構造之尺寸、塗布方法等而任意地調整，以二氧化矽微粒分散液之總重為基準，較佳為 0.05 至 3%，更佳為 0.1 至 1%。

界面活性劑主要係用以改良二氧化矽微粒分散液之塗布性，使均一之塗布成為可能。該界面活性劑能夠選自陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等任意者。此等之中，較佳為非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩

性界面活性劑。非離子性界面活性劑之具體例，可舉例：聚氧乙烯烷基醚(例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯十六烷基醚)、聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧乙烯脂肪酸單酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、乙炔二醇及其衍生物(例如環氧烷加成物)。又，陰離子系界面活性劑之具體例，可舉例：烷基二苯基醚二磺酸、烷基二苯基醚磺酸、烷基苯磺酸、聚氧乙烯烷基醚硫酸、及烷基磺酸、及此等之銨鹽或有機胺鹽。又，兩性活性劑之具體例，可舉例：2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑鎧甜菜鹼、月桂酸鹽胺丙羥基磺甜菜鹼等。

該界面活性劑之中，較佳為從烷基磺酸鹽、環氧乙烷型活性劑所構成之族群中所選出的界面活性劑。更具體而言，較佳為使用烷基磺酸鹽界面活性劑。

二氧化矽微粒分散液中所含之界面活性劑的含量並未予以特別限定，能夠按照欲進行塗布的基板之種類或所形成的凹凸構造之尺寸、塗布方法等而任意地調整，以二氧化矽微粒分散液之總重為基準，較佳為 0.01 至 5%，更佳為 0.01 至 1%。

又，因本發明所獲得的二氧化矽微粒分散液係含有分散介質。此分散介質係一種能夠使該成分溶解或分散者。從操作性或成本之觀點，該分散介質較佳為使用水。特佳為使用蒸餾水、去離子水等之去除異物成分之純水。又，必要時也能夠使用水以外之有機溶劑，例如醇或酯等。

於分散介質中，必要時也能夠使用數種者。例如，

主要的分散介質係使用水，用以改良聚合物或界面活性劑溶解性，也能夠組合醇等之有機溶劑。

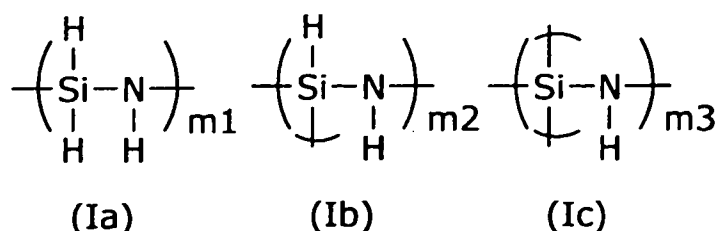
因本發明所獲得的二氧化矽微粒分散液必要時也能夠含有其他成分。該成分可舉例：用以 pH 調整之酸化合物或鹼性化合物、為了黏度調整之增黏劑等。

將含有該成分之二氧化矽微粒分散液塗布於基板表面。塗布方法能夠從所習知之任意塗布方法而選擇。具體而言，可舉例：旋轉塗布、簾幕塗布、浸漬塗布、及其他。此等之中，從塗膜面均一性等之觀點，特佳為旋轉塗布。所塗布之塗膜的厚度，亦即在基板表面的無溝部分之塗膜的厚度較佳為 300 nm 以下，更佳為 100 至 200 nm。必要時，也能夠將二氧化矽微粒分散液僅填充於溝內。

(2) 聚矽氮烷塗布步驟

接著，如此方式，將聚矽氮烷組成物塗布於已塗布二氧化矽微粒分散液之矽基板上而使塗膜形成。此矽氮組成物能夠使用使所習知之任意聚矽氮烷化合物溶解於溶劑中者。

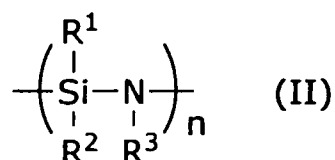
可用於本發明之聚矽氮烷化合物並未予以特別限定，只要不損害本發明之效果，能夠任意地選擇。此等亦可為無機化合物或有機化合物中任一種。此等聚矽氮烷之中，較佳者可舉例：由以下列通式 (Ia) 至 (Ic) 所示之單位組合所構成者。



(式中， m_1 至 m_3 係表示聚合度之數目)。

此式中，特佳者係苯乙烯換算重量平均分子量為 700 至 30,000 者。

又，其他聚矽氮烷之例子，例如，可舉例：具有由
● 主要以通式 (II)：



(式中， R^1 、 R^2 與 R^3 係各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、或此等之基以外為氟烷基等之直接鍵結於矽之基為碳之基、烷矽基、烷胺基或烷氧基。但是， R^1 、 R^2 與 R^3 之至少一個為氫原子， n 係表示
● 聚合度之數目)所表示之構造單元所構成的骨架之數量平均分子量約 100 至 50,000 之聚矽氮烷或其改性物。此等之聚矽氮烷化合物也能夠組合 2 種以上而使用。

可用於本發明之聚矽氮烷組成物係由含有可溶解該聚矽氮烷化合物而構成。此處所用之溶劑係不同於該浸漬用溶液所用之溶劑。若該溶劑係可溶解該各成分的話，雖然並未予以特別限定，但較佳的溶劑之具體例，可舉例如下之物：

(a) 芳香族化合物，例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、

二乙基苯、三甲基苯、三乙基苯等；(b)飽和烴化合物，例如正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷等；(c)脂環式烴化合物，例如乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷、環己烯、對萘烷、十氫萘、二戊烯、檸檬烯等；(d)醚類，例如二丙基醚、二丁基醚、二乙基醚、甲基三級丁基醚(以下，稱為 MTBE)、大茴香醚；及(e)酮類，例如甲基異丁基酮(以下，稱為 MIBK)等。此等之中，更佳為(b)飽和烴化合物、(c)脂環式烴化合物、(d)醚類、及(e)酮類。

此等之溶劑係用以調整溶劑之蒸發速度，且用以降低對人體之危害性，另外為了調製各成分之溶解性，亦可使用適當混合 2 種以上者。

可用於本發明之聚矽氮烷組成物必要時也能夠含有其他添加劑成分。該成分可舉例：例如促進聚矽氮烷之交聯反應之交聯促進劑等、使其轉化成二氧化矽之反應之觸媒、用以調製組成物之黏度的黏度調整劑等。又，被用於半導體裝置時，以鈉之除氣效果等為目的，也能夠含有磷化合物，例如，叁(三甲基矽烷基)磷酸酯等。

又，該各成分之含量係根據塗布條件或加熱條件等而改變。但是，以聚矽氮烷組成物之總重為基準，聚矽氮烷化合物之含有率較佳為 1 至 30 重量%，更佳為 2 至 20 重量%。但是，聚矽氮烷組成物中所含之聚矽氮烷的濃度並未予以特別限定，若為能形成絕緣膜者的話，能夠使用任意濃度之聚矽氮烷組成物。又，雖然聚矽氮烷

以外之各種添加劑的含量係根據添加劑之種類等而改變，添加量對聚矽氮烷化合物之添加量較佳為 0.001 至 40 重量%，更佳為 0.005 至 30 重量%，進一步較佳為 0.01 至 20 重量%。

上述聚矽氮烷組成物能夠利用任意之方法而塗布於基板上。具體而言，可舉例：旋轉塗布、簾幕塗布、浸漬塗布、及其他。此等之中，從塗膜面均一性等之觀點，特佳為旋轉塗布。所塗布的塗膜厚度，亦即基板表面無溝之部分的塗膜厚度較佳為 20 至 150 nm，更佳為 30 至 100 nm。若此塗膜厚度過度高時，於具有凹凸構造之情形下，未能至凹部內形成均一絕緣膜；另一方面，若膜厚過薄時，因為在二氧化矽微粒之間隙中所填充的聚矽氮烷組成物不足，必須注意無法形成均一的絕緣膜。

(3) 加熱步驟

接續聚矽氮烷塗布步驟，加熱聚矽氮烷塗膜而使整體塗膜轉化成二氧化矽膜。藉此加熱，聚矽氮烷將被轉化成二氧化矽，且被轉化成與在聚矽氮烷組成物之塗布前所已塗布的二氧化矽微粒一體化的絕緣膜，煅燒較佳為使用硬化爐或熱板而於含有水蒸氣之惰性氣體或氧氣環境下進行。

使含矽之化合物或含矽之聚合物、及於所存在之情形下使聚矽氮烷化合物充分轉化成二氧化矽，水蒸氣係重要，水蒸氣濃度較佳設為 1% 以上，更佳設為 10% 以上，最佳設為 20% 以上。尤其，水蒸氣濃度較佳設為 20% 以上，使得對矽氮化合物之二氧化矽膜的轉化變得容易

進行，且使得空孔等之缺陷發生變少，因為二氧化矽膜之特性被改良，故較佳。於將惰性氣體作為環境氣體使用之情形下，使用氮、氬、或氦等。

為了使其硬化之溫度條件係根據所用之聚矽氮烷組成物之種類或步驟之組合方式而改變。然而，溫度越高，具有使聚矽氮烷化合物轉化成二氧化矽的速度變快之傾向；又，溫度越低，將有使對於因矽基板之氧化或結晶構造之變化所導致的裝置特性之不良影響變小之傾向。

從該觀點，於根據本發明所進行的方法中，通常在 1000°C 以下，較佳為 400 至 900°C 下進行加熱。於此，至目標溫度之升溫時間一般為 1 至 $100^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，到達目標溫度後之硬化時間為 1 分鐘至 10 小時，更佳為 15 分鐘至 3 小時。必要時也能夠使硬化溫度或硬化氣體環境之組成階段性改變。

根據本發明所進行的絕緣膜之形成方法係使所上述的(1)至(3)之步驟成為必要，視需要也能夠組合下列之輔助步驟。

(a) 預熱步驟

於二氧化矽微粒塗布步驟與聚矽氮烷塗布步驟間，為了去除在二氧化矽微粒分散液中所含之溶劑的至少一部分，能夠加熱基板。於此步驟中，以去除二氧化矽微粒分散液中所含之分散介質的至少一部分作為目的。

通常，於預熱步驟中，實質上採取在一定溫度下進行加熱的方法。此步驟之目的係在於去除過剩之分散介質而改良其後的聚矽氮烷組成物的塗布性。因而，預熱

步驟之溫度應為分散介質可蒸發之溫度，根據分散介質之種類而予以適切地決定。例如於分散介質為水之情形下，一般為 90 至 120℃，較佳為 100 至 110℃ 之範圍內。預熱步驟所需時間一般為 3 分鐘以下，較佳為 0.5 至 1.5 分鐘。

(b) 前加熱步驟

在塗布步驟後、煅燒步驟之前，能夠進行已塗布聚矽氮烷組成物之基板的前加熱處理。於此步驟中，以去除塗膜中所含之溶劑的至少一部分為目的。

通常，於該加熱步驟中，實質上採取在一定溫度下進行加熱的方法。此時，實質上應該以不引起聚矽氮烷之氧化或聚合反應之條件進行溶劑去除。因而，在該加熱步驟之溫度通常為 50 至 250℃，較佳為 80 至 200℃ 之範圍內。該加熱步驟之所需時間一般為 0.5 至 10 分鐘，較佳為 1 至 5 分鐘。

(c) 研磨步驟

使聚矽氮烷塗膜硬化後，較佳為去除所硬化的二氧化矽膜之不需要部分。尤其，於使淺溝槽隔離構造形成之情形下，首先，藉由研磨步驟而殘留在基板上之溝部內側所形成的二氧化矽膜，並藉由研磨而去除在基板表面之平坦部上所形成的二氧化矽膜。此步驟係一種研磨步驟，此研磨步驟係除了於硬化處理後進行之外，於組合該加熱步驟之情形下，也能夠於該加熱步驟隨後進行。

一般而言，研磨係藉由 CMP 而進行。根據此 CMP 所進行的研磨，能夠藉由一般之研磨劑及研磨裝置而進

行。具體而言，研磨劑能夠使用二氧化矽、氧化鋁、或二氧化鈾等之研磨劑與視需要而使其他添加劑分散的水溶液等。研磨裝置能夠使用市售的一般之 CMP 裝置。

(d)蝕刻步驟

於該研磨步驟中，雖然源自在基板表面平坦部上所形成的聚矽氮烷組成物之二氧化矽膜幾乎被去除，但為了去除殘存於基板表面之平坦部的二氧化矽膜，能夠進一步進行蝕刻處理。一般而言，蝕刻處理係使用蝕刻液，只要蝕刻液為一種能去除二氧化矽膜者的話，並未予以特別限定，通常使用含有氟化銨之氟酸水溶液。此水溶液之氟化銨濃度較佳為 5% 以上，更佳為 30% 以上。

以下，使用各例說明本發明。

實施例 101

首先，準備在表面具有溝構造之矽基板。其溝之寬度為 50 nm，深度為 570 nm(縱橫比約 11)。

接著，準備平均粒徑 12 nm 之膠體二氧化矽(PL-1(商品名)、扶桑化學工業股份有限公司製)。於其中，混合作為分散介質之純水、作為聚合物之聚丙烯酸(Aron(註冊商標)A-210(商品名)、東亞合成股份有限公司製、重量平均分子量約 3,000)、作為界面活性劑之十二基苯磺酸，藉由攪拌而使膠體二氧化矽分散後調製二氧化矽微粒分散液。摻合量係如表 1 所示，於此，各成分之濃度係以分散液之總重作為基準的重量百分率。

藉由旋轉塗布而將所獲得的二氧化矽微粒分散液塗布於上述之矽基板上。塗布條件係設定以 500 rpm、5 秒

鐘，接著以 1000 rpm、30 秒鐘。隨後，以 150℃、3 分鐘預熱已塗布二氧化矽微粒分散液之基板而去除溶劑。

接著，將聚矽氮烷組成物塗布於此基板表面。聚矽氮烷組成物係藉由將過羥基聚矽氮烷(重量平均分子量 3,810)溶解於二丁基醚中而調製。以聚矽氮烷組成物之總重作為基準，過羥基聚矽氮烷之含有率係作成 10 重量%。塗布條件係設定以 500 rpm、5 秒鐘，接著以 1000 rpm、30 秒鐘。

首先，於空氣中 150℃、3 分鐘進行聚矽氮烷組成物塗布後之基板的前加熱，接著於水蒸氣含有率 80%之空氣中進行 350℃、60 分鐘之加熱而使聚矽氮烷氧化，進一步於氮氣環境下進行 850℃、60 分鐘之追加加熱。藉由該處理而獲得實施例 1 之絕緣膜。

比較例 10

相對於實施例 101，並不塗布二氧化矽微粒分散液而是僅塗布聚矽氮烷組成物後使絕緣膜形成。再者，以聚矽氮烷組成物之總重作為基準，在聚矽氮烷組成物之過羥基聚矽氮烷之含有率係作成 20 重量%。

實施例 102 至 108 及比較例 101 至 106

相對於實施例 101，除了將二氧化矽微粒分散液之組成變更成表 1 所示之外，也與實施例 101 同樣地進行而嘗試絕緣膜之形成。

評估

相對於溝方向而言，於垂直方向切斷所獲得的絕緣膜，30 秒鐘浸漬於 0.5%HF 水溶液中之後，藉由掃瞄型

電子顯微鏡觀察剖面而評估溝槽內之膜質。所獲得的結果係顯示於表 1。再者，評估基準係如下所示：

A：溝槽內之膜質已被均一地填充；

B：溝槽內之膜質為以可實用之等級而已被幾乎均一地填充；

C：溝槽內之膜質為不均一，無法實用；

D：在溝槽內幾乎未形成絕緣膜。

實施例 201 至 208 及比較例 200 至 208

二氧化矽微粒係使用平均粒徑 6 nm 之膠體二氧化矽 (PL-06(商品名)、扶桑化學工業股份有限公司製)，調製如表 2 所示之二氧化矽微粒分散液，與實施例 101 同樣地進行評估。再者，所獲得的結果係如表 2 所示。

表 1

	二氧化矽 濃度(%)	界面活性劑		聚合物		溝槽內之膜質	附註
		種類	濃度(%)	種類	濃度(%)		
實施例 101	6.05	DBS	0.01	A-210	0.05	A	塗膜中稍有不均
實施例 102	6.05	DBS	0.01	A-210	0.12	A	
實施例 103	6.05	DBS	0.01	A-210	1.2	A	塗膜中稍有不均
實施例 104	6.05	DBS	0.01	A-10SL	0.32	B	塗膜中有彗星狀之塗布不均 溝槽內稍有空孔
實施例 105	3.05	DBS	0.006	A-210	0.02	A	塗膜中稍有不均
實施例 106	3.01	DBS	0.006	A-210	0.06	A	
實施例 107	3.01	DBS	0.006	A-210	0.61	A	塗膜中稍有不均
實施例 108	3.01	DBS	0.006	A-10SL	0.15	B	溝槽內稍有空孔 塗膜稍有不均
比較例 100	—	—	—	—	—	C	
比較例 101	6.00	DBS	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 102	6.00	SF-485	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 103	6.00	—	—	A-210	0.06	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 104	6.00	氨水	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 105	6.00	—	—	12pF	0.06	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 106	6.00	—	—	A-10SL	0.31	D	分散液白濁 無法形成聚矽氮烷塗膜

表 2

	二氧化矽 濃度(%)	界面活性劑		聚合物		溝槽內之膜質	附註
		種類	濃度(%)	種類	濃度(%)		
實施例 201	6.15	DBS	0.012	A-10SL	0.31	A	塗膜中有彗星狀之塗布不均 溝槽內稍有空孔
實施例 202	6.05	DBS	0.012	A-210	0.05	A	
實施例 203	6.05	DBS	0.012	A-210	0.12	A	
實施例 204	6.05	DBS	0.012	A-210	0.21	A	
實施例 205	6.05	DBS	0.012	A-210	1.24	A	
實施例 206	6.10	SF-485	0.012	A-210	0.37	A	
實施例 207	3.03	SF-485	0.006	A-210	0.18	A	
實施例 208	3.11	SF-485	0.006	A-10SL	0.19	A	
比較例 100	—	—	—	—	—	C	
比較例 201	6.25	DBS	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 202	6.20	SF-485	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 203	6.00	—	—	A-210	0.06	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 204	6.00	氨水	0.06	—	—	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 205	6.20	—	—	12pF	0.31	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 206	6.20	—	—	A-10SL	0.31	D	分散液白濁 無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 207	3.00	—	—	12pF	0.15	D	無法形成聚矽氮烷塗膜
比較例 208	3.00	—	—	A-10SL	0.15	D	分散液白濁 無法形成聚矽氮烷塗膜

表中：

DBS：十二基苯磺酸

SF-485：乙炔二醇之環氧乙烷加成物 (Surfynol 4SF-485(商品名)、日信化學工業股份有限公司製)

A-210：聚丙烯酸(Aron(註冊商標)A-210(商品名)、東亞合成股份有限公司製、重量平均分子量約 3,000)

A-10SL：聚丙烯酸(Aron(註冊商標)A-10SL(商品名)、東亞合成股份有限公司製、重量平均分子量約 6,000)

12pF：聚乙烯吡咯啉酮(Kollidon 12pF(商品名)、BASF 公司製、重量平均分子量約 2,000)

濕式蝕刻耐性之評估

使用比較例 100 及實施例 203 之試料而進行蝕刻耐性之評估。將形成聚矽氮烷塗膜後之試料，浸漬於 23℃ 之 0.25%HF 水溶液中，測定二氧化矽膜之膜厚減少對浸漬時間而算出濕式蝕刻速度。

相對於比較例 100 及實施例 203 而言，濕式蝕刻耐性分別為 95 Å/分鐘及 65 Å/分鐘。相對於依照習知方法所形成的二氧化矽膜而言，得知依照本發明所形成的二氧化矽膜係具優越之濕式蝕刻耐性，亦即膜之填充密度高。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種絕緣膜之形成方法，其特徵為包含：
 - (1) 二氧化矽微粒塗布步驟，其係將含有二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質之二氧化矽分散液塗布於基板表面；
 - (2) 聚矽氮烷塗布步驟，其係進一步將聚矽氮烷組成物塗布於已塗布二氧化矽分散液之基板表面；及
 - (3) 加熱步驟，其係加熱已塗布聚矽氮烷組成物之基板而使聚矽氮烷轉化成二氧化矽，形成由該二氧化矽微粒與源自聚矽氮烷之二氧化矽所構成的絕緣膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項之絕緣膜之形成方法，其中在加熱步驟之加熱溫度為 200 至 1500℃。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中在含有水蒸氣之氣體環境下進行加熱步驟。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中在基板每單位面積所塗布之二氧化矽分散液中所含之矽的重量、與在基板每單位面積所塗布之聚矽氮烷組成物中所含之矽重量的比為 1：15 至 6：1。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中於該加熱步驟後，更包含進一步於惰性氣體環境下進行加熱之追加加熱步驟。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中在二氧化矽微粒塗布步驟與聚矽氮烷塗布步驟間，更包含加熱基板而使分散介質之至少一部分蒸發的預熱步驟。

- 7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中該基板具有用以元件絕緣之溝構造，所形成的絕緣膜形成溝槽隔離構造。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之絕緣膜之形成方法，其中該絕緣膜係金屬膜下絕緣膜或金屬配線層間絕緣膜。
- 9.一種二氧化矽微粒分散液，其特徵為包含如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之絕緣膜的形成方法所使用之二氧化矽微粒、聚合物、界面活性劑與分散介質。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之二氧化矽微粒分散液，其中以二氧化矽微粒分散液之總重為基準，二氧化矽微粒之含量為 2 至 30%。
- 11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之二氧化矽微粒分散液，其中該聚合物為由丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯吡咯啉酮、與此等之衍生物所構成之族群中所選出。
- 12.如申請專利範圍第 9 或 10 項之二氧化矽微粒分散液，其中以二氧化矽微粒分散液之總重為基準，該聚合物之含量為 1 至 10%。
- 13.如申請專利範圍第 9 或 10 項之二氧化矽微粒分散液，其中該界面活性劑係由烷基磺酸、環氧乙烷型活性劑所構成之族群中所選出。
- 14.如申請專利範圍第 9 或 10 項之二氧化矽微粒分散液，其中以二氧化矽微粒分散液之總重為基準，該界面活性劑之含量為 0.01 至 5%。