

發明專利說明書 200400237

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92104285

※IPC 分類：C09D5/25

※申請日期：92年02月27日

壹、發明名稱：

(中文) 形成二氧化矽系被膜用組成物、二氧化矽系被膜及其製造方法、以及電子零件

(英文) シリカ系被膜形成用組成物、シリカ系被膜及びその製造方法、並びに電子部品

貳、發明人(共 4 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 櫻井治彰

(英文) 桜井治彰

住居所地址：(中文) 日本國茨城縣日立市東町四丁目一三番一號
日立化成工業株式会社 山崎事業所内

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 日立化成工業股份有限公司

(英文) 日立化成工業株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(或營業所) (英文) _____

國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1. 內崎功

(英文) _____

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 阿部浩一

(英文) 阿部浩一

住居所地址：(中文) 日本國茨城縣日立市東町四丁目一三番一號

日立化成工業株式会社 山崎事業所內

(英文)

發明人 3

姓 名：(中文) 榎本和宏

(英文) 榎本和宏

住居所地址：(中文) 日本國茨城縣日立市東町四丁目一三番一號

日立化成工業株式会社 山崎事業所內

(英文)

發明人 4

姓 名：(中文) 野部茂

(英文) 野部茂

住居所地址：(中文) 日本國茨城縣日立市東町四丁目一三番一號

日立化成工業株式会社 山崎事業所內

(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本	； 2002/02/27	； 2002-052025
------	--------------	---------------

2.日本	； 2002/03/06	； 2002-060615
------	--------------	---------------

3.日本	； 2002/03/06	； 2002-060620
------	--------------	---------------

4.日本	； 2002/03/06	； 2002-060622
------	--------------	---------------

5.日本	； 2002/04/26	； 2002-127012
------	--------------	---------------

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關二氧化矽系被膜形成用組成物、二氧化矽系被膜、二氧化矽系被膜之製造方法及電子零件。

【先前技術】

隨著 LSI 等半導體元件等電子裝置零件因高集成化而配線微細化，產生因配線間容量增加而增加信號延遲時間之問題，因此，對電子零件之絕緣材料除了耐熱性、機械特性等之外，還需求低電容率及縮短熱處理過程。

一般配線之信號傳送速度（V）與連接配線材料之絕緣材料的電容率（ ϵ ）之關係式如下列式（3）所示（式中 k 為定數）。

$$v = k \sqrt{\epsilon} \quad \dots \dots (3)$$

即，提高所使用之周波數領域的同時，減低絕緣材料之電容率（ ϵ ），可達成信號傳送高速化。例如，目前係以電容率 4.2 之 CVD 法所形成的 SiO_2 膜為形成層間絕緣膜用材料，但為了減少裝置之配線間容量以提升 LSI 之動作速度，而寄望更低電容率之材料。

相對於此，目前實現化之低電容率材料如，電容率 3.5 之 CVD 法所形成的 SiOF 膜。又如，電容率 2.5 至 3.0 之絕緣材料的有機 SOG（Spin On Glass）、有機聚合物等。另外，有利之電容率 2.5 以下的絕緣材料如，膜中具有

(2)

空隙之多孔材，因此，出現許多其適用於 LSI 之層間絕緣膜的檢討開發案。

該多孔材之形成方法如，特開平 11-322992 號公報、特開平 11-310411 號公報等所提案之有機 SOG 材低電容率化。該方法係利用，與金屬烷氧基矽烷之水解縮聚合物同時加熱，由含有具揮發或分解特性之聚合物的組成物形成被膜後，加熱使該被膜形成空孔。

【發明內容】

發明之揭示

本發明者們針對先前方法詳細檢討後發現，先前方法中，以最終加熱步驟使有機 SOG 縮合時，除了因加熱產生應力外，被膜所產生之急烈應力作用，恐對下層配線等造成機能喪失等重大影響。

又，先前方法中，被膜最終硬化時之加熱溫度需高於 450℃，且硬化所需時間為長時間之 1 小時。因此，會因入熱量 (thermal budget) 過度增加，而使下層，特別是配線層惡化，且隨著入熱量增加，會明顯使基板彎曲。

如上述般，因高集成化而加速配線微細化，而促進構成裝置用各零件層之薄層化、多層化及配線層等材料更新。因此，可預測入熱所造成之各層材料惡化情形會擴大，故急需減少各步驟之熱負荷以改善熱履歷。

又，本發明者們使用先前方法時發現，為了使絕緣膜達成所要求之低電容率，需將極大量之空孔（空隙）導入

(3)

膜中，因此，當膜基本材料之 SOG 的機械膜強度或膜硬度不足時，會因空隙率過高而進一步降低膜之機械強度。換言之，先前方法會隨著絕緣膜電容率降低，而降低膜強度，故就步驟適應性，會產生重大問題。

另外，二氧化矽系被膜適用於 Cu 鑲嵌層間絕緣膜時，以 CVD 法所成膜之 SiO_2 膜為蓋膜下，會減弱表面間之接著性（接合性），因此，研磨層合配線金屬時所生成之多餘 Cu 膜的 Cu-CMP（Chemical Mechanical Polish）步驟中，恐產生表面剝離。

又，會因層間絕緣膜材料所添加之成分吸濕，而使電容率上升或增加脫離氣體。因此，就步驟適合性極不宜。

有鑑於此，本發明之目的為，提供能製得具有優良低介電性及充分之二氧化矽系被膜，且形成該二氧化矽系被膜時，能於低溫、短時間充分硬化及抑制被膜急烈上升應力，又，可提升與其他層（膜）之接合性及電信賴性的二氧化矽系被膜形成用組成物，使用其所得之二氧化矽系被膜及其製造方法，以及備有該二氧化矽系被膜之電子零件。

為了解決上述課題，本發明者們針對由液狀組成物形成二氧化矽系被膜時之硬化舉動，及組成物材料成分與組成觀點專心研究後，完成本發明。

即，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物為，含有矽氧烷樹脂及具有流動性，且塗布於基板上之膜狀態下，施加熱時可硬化形成二氧化矽系被膜之物，又，其特徵係

(4)

具有， 150°C 下加熱 3 分鐘使其預硬化時，所得二氧化矽系被膜之應力為 10 MPa 以上，且最終硬化所得之二氧化矽系被膜的電容率低於 3.0 之硬化特性。該「應力」係由下列所示方法求得之值。

〔應力之評估方法〕

(1) 形成應力測定用二氧化矽系被膜

首先，於一定 Si 晶圓上塗布一定厚度之二氧化矽系被膜形成用組成物，以形成被膜。具體而言即，以外徑 5 英吋之 Si 晶圓（厚 $625 \pm 25\ \mu\text{m}$ ）的定位定向平板為基準，於周圍溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及濕度 $40\% \pm 10\%$ 之環境下，計測收容於薄膜應力測定裝置（KLA Tencor 公司製裝置，型式 FLX-2320）內一定位置之 Si 晶圓的反撓量（初期值）。

其次，由裝置取出 Si 晶圓，利用旋轉法塗布二氧化矽系被膜形成用組成物，以形成被膜。其後以 $150^{\circ}\text{C} / 3$ 分之熱板條件，對 Si 晶圓進行加熱處理，以去除組成物所含溶劑等，而預硬化形成二氧化矽系被膜。結束加熱後，測定該二氧化矽系被膜之膜厚。接著同上述被膜形成前，以定位定向平板為基準，計測收容於上述裝置（FLX-2320）內一定位置之該 Si 晶圓的反撓量。

由所得 Si 晶圓之反撓初期值、加熱處理後之反撓值及二氧化矽系被膜之膜厚，利用下列式（4）：

(5)

$$\sigma = \left\{ \frac{E \cdot b^2 \cdot \delta}{3 (1-\nu) \cdot l^2 \cdot d} \right\} \times 10^{-7} \quad \dots (4)$$

所示關係式，算出二氧化矽系被膜之應力。

式中， σ 為二氧化矽系被膜之應力（MPa）， E 為 Si 晶圓之楊氏率（dyn/cm²）， b 為 Si 晶圓之厚度（ μ m）、 ν 為 Si 晶圓之泊松比（—）、 l 為求反撓時之表面粗細計的掃描距離（mm）、 d 為二氧化矽系被膜之厚度（ μ m）、 δ 為 Si 晶圓之反撓變位量（即，反撓初期值與加熱處理後之值的差之絕對值（ μ m））。

對 5 枚 Si 晶圓進行二氧化矽系被膜之形成處理及應力評估，求取 150℃ / 3 分之加熱處理後二氧化矽系被膜之應力平均值。又，本發明之「應力」係指其絕對值。

將本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於晶圓等基板上，加熱硬化後，可形成具有低電容率之二氧化矽系被膜（Low-k 膜）。此時，因組成物以 150℃ 預硬化 3 分鐘時之應力為 10 MPa 以上，故即使低溫加熱處理，也能形成具有形成矽氧烷骨架之鍵結。因此，可實現低溫及短時間之加熱處理可使二氧化矽系被膜硬化。又，應力低於 10 MPa 時，低溫加熱處理所形成之矽氧烷骨架將不足，而難使預硬化處理溫度低溫化。

該二氧化矽系被膜形成用組成物較佳為，具體上含有（a）成分：下列式（1）



(6)

(式中， R^1 為含 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基；X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數；n 為 2 時，各 R^1 可相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可相同或相異)

所示化合物水解縮合所得之矽氧烷樹脂，及 (b) 成分：能溶解 (a) 成分之溶劑，及 (c) 成分：鎢鹽，及 (d) 成分：250 至 500°C 之加熱溫度下能熱分解或揮發性化合物。

具有該組成下，加熱硬化時，可利用 (d) 成分熱分解或揮發，而於膜中緩緩形成微細孔，而使最終硬化時得微細化及形狀均勻化。又，存在 (c) 成分之鎢鹽下，可促進式 (1) 所示化合物之脫水縮合反應，而減少 Si-OH 鍵，故能提高矽氧烷鍵密度。另外，利用空孔形成過程、矽氧烷鍵高密度化及最終加熱時之退火效果的複合作用，可緩和膜應力。但非限於該作用。

一般利用熱處理硬化形成之二氧化矽系被膜如上述般，會增加應力而不利於裝置特性，相對地，本發明之組成物可利用施加熱之硬化履歷而緩和二氧化矽系被膜之應力，故可降低應力之影響性。

(a) 成分較佳為，對 Si 原子 1 莫耳之 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子及 C 原子群中的選出至少 1 種原子之總含有率為 0.65 莫耳以下，又以 0.55 以下為佳，更佳為 0.50 以

(7)

下，特佳為 0.45 以下。又，該總含有率之下限值較佳為 0.20。如此可抑制二氧化矽系被膜對其他膜（層）之接著性及機械強度降低。

又，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物為，含有矽氧烷樹脂而具流動性，且塗布於基體上之膜狀態下，施加熱可硬化形成二氧化矽系被膜之物，又，其特徵係具有，膜狀態下以第 1 加熱溫度預硬化，且其後以高於第 1 加熱溫度之第 2 加熱溫度最終硬化時，第 2 加熱溫度下最終硬化時之二氧化矽系被膜的第 2 應力，小於第 1 加熱溫度下硬化時之二氧化矽系被膜的第 1 應力之硬化特性。

具體而言即，第 1 加熱溫度 T_1 較佳為 100 以上低於 350℃，更佳為 150 至 300℃，特佳為 150 至 250℃ 時，為了具有上述特性，第 2 加熱溫度較佳為 350 至 500℃。該「第 1 應力」及「第 2 應力」之「應力」係指下列所示方法求得之值。

〔應力之評估方法〕

（1）形成應力測定用二氧化矽系被膜

首先，於一定之 Si 晶圓上塗布一定厚度之二氧化矽系被膜形成用組成物，以形成被膜。具體而言即，以外徑 5 英寸之 Si 晶圓（厚 $625 \pm 25 \mu\text{m}$ ）的定位定向平板為基準，於周圍溫度 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 及濕度 $40\% \pm 10\%$ 之環境下，計測收容於薄膜應力測定裝置（KLA Tencor 公司製裝

(8)

置，型式 FLX-2320) 內一定位置之 Si 晶圓的反撓量 (初期值)。

其次，由裝置取出 Si 晶圓，利用旋轉塗布法塗布二氧化矽系被膜形成用組成物，以形成被膜。其後以一定的第 1 加熱溫度 $T_1^{\circ}\text{C}$ (例如 $150^{\circ}\text{C} / 1 \text{ 分} + 250^{\circ}\text{C} / 1 \text{ 分}$) 的熱板條件對 Si 晶圓進行加熱處理，以去除組成物所含溶劑等，而預硬化物形成二氧化矽系被膜 (預硬化步驟)。結束加熱後，測定二氧化矽系被膜之膜厚。接著同被膜形成前，以定位定向平板為基準，計測收容於上述裝置 (FLX-2320) 內一定位置之 Si 晶圓的反撓量。

其後於氮 (N_2) 氣下，以第 2 加熱溫度 $T_2^{\circ}\text{C}$ (例如 $400^{\circ}\text{C} / 30 \text{ 分鐘}$) 對結束預硬化之 Si 晶圓進行加熱處理，而最終硬化 (最終硬化步驟)。接著測定所得二氧化矽系被膜之膜厚及同上述其他 Si 晶圓計測該 Si 晶圓之反撓量。

由所得 Si 晶圓之反撓初期值、兩晶圓之加熱處理後的反撓值及兩 Si 晶圓上二氧化矽系被膜之膜厚，利用下列式 (4)：

$$\sigma = \left\{ \frac{E \cdot b^2 \cdot \delta}{3 \cdot (1 - \nu) \cdot l^2 \cdot d} \right\} \times 10^{-7} \quad \dots(4)$$

所示關係式算出應力。

式中， σ 為二氧化矽系被膜應力 (MPa)， E 為 Si 晶圓之楊氏率 (dyn / cm^2)， b 為 Si 晶圓之厚度 (μm)

(9)

， ν 為 Si 晶圓之泊松比（-）， l 為求反撓時之表面粗細計的掃描距離（mm）， d 為二氧化矽系被膜之厚度（ μm ）， δ 為 Si 晶圓之反撓變位量（即，反撓初期值與加熱處理後之值的差之絕對值）（ μm ）。

對 5 枚 Si 晶圓進行二氧化矽系被膜形成處理及應力評估，求取各加熱溫度下二氧化矽系被膜應力之平均值。又，以第 1 加熱溫度 T_1 ℃ 預硬化後矽晶圓上之二氧化矽系被膜所算出的應力值為「第 1 應力」，以第 2 加熱溫度 T_2 ℃ 最終硬化後 Si 晶圓上之二氧化矽系被膜所算出的應力值為「第 2 應力」。本發明之「應力」係指其絕對值。

將該二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於晶圓與基板上，利用加熱硬化，可形成具有低電容率之二氧化矽系被膜（Low-k 膜）。此時，第 1 加熱溫度之熱處理過程中，加熱初期至後期，組成物會緩緩硬化且使應力上升。其次，第 2 加熱溫度之熱處理，即最終硬化處理後所得二氧化矽系被膜應力可減少為，小於第 1 應力之第 2 應力。

一般利用熱處理硬化形成之二氧化矽系被膜如上述般，會增加應力而不利用裝置特性上，相對地，本發明之組成物可利用施加熱之硬化履歷緩和二氧化矽系被膜之應力，故可減少應力之影響性。

該二氧化矽系被膜形成用組成物較佳為，具體上含有（a）成分：下列式（1）



(10)

(式中， R^1 為含 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基；X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數；n 為 2 時，各 R^1 可相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可相同或相異)

所示化合物水解縮合所得之矽氧烷樹脂，及 (b) 成分：能溶解 (a) 成分之溶劑，及 (c) 成分：鎢鹽，及 (d) 成分：250 至 500°C 之加熱溫度下可熱分解或揮發之熱分解揮發性化合物。

具有上述組成下，利用加熱進行硬化時，可因 (d) 成分之熱分解或揮發，而於膜中緩緩形成微細孔，而使最終硬化時得到微細化及形狀均勻性。

又，存在 (c) 成分之鎢鹽下，可促進式 (1) 所示化合物之脫水縮合反應，而減少 Si-OH 鍵結，而提高矽氧烷鍵密度。另外，利用空孔形成過程、矽氧烷鍵高密度化及最終加熱時之退火效果的複合作用，可緩和膜應力。但，非限於該作用。

(a) 成分較佳為，對 Si 原子 1 莫耳之 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子及 C 原子群中所選出至少一種原子之總含有為 0.65 莫耳以下，又以 0.55 以下為佳，更佳為 0.50 以下，特佳為 0.45 以下。又，該總含有率之下限值較佳為 0.20，如此可抑制二氧化矽系被膜對其他膜 (層) 之接著性及機械強度降低。

(11)

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物為，含有矽氧烷樹脂而具有流動性，且塗布於基體上之膜狀態下，施加熱可硬化形成二氧化矽系被膜之物，又，其特徵係具有，Modified - Edge Lift - OFF TEST (m-ELT) 所求得之參數 K_1 值為 0.20 以上，較佳為 0.25 以上，更佳為 0.27 以上，特佳為 0.29 以上，且最終硬化所得二氧化矽系被膜之電容率低於 3.0 之硬化特性。

該 K_1 之上限值較佳為 0.6。又，「m-ELT」係指下列所示試驗方法， K_1 為該試驗結果所得之物性參數。

[Modified - Edge Lift - OFF TEST (m-ELT) 之方法]

(1) 形成 K_1 評估用二氧化矽系被膜

首先，於一定 Si 晶圓上塗布一定厚度之二氧化矽系被膜形成用組成物，以形成塗膜。具體而言即，利用旋轉塗布法將二氧化矽系被膜形成用組成物以厚 0.5 至 0.6 μm 方式塗布於 8 英寸 Si 晶圓（厚 $725 \pm 25 \mu\text{m}$ ）上，形成塗膜後，以 $150^\circ\text{C} / 1 \text{ 分} + 250^\circ\text{C} / 1 \text{ 分}$ 之條件對 Si 晶圓進行加熱處理，以去除組成物所含溶劑等，而預硬化。其後於氮氣下以 $400^\circ\text{C} / 30 \text{ 分}$ 加熱處理，最終硬化後形成二氧化矽系被膜。

(2) 評估參數 K_1 值

所使用之測定用試驗片為，以上述 (1) 之二氧化矽

(12)

系被膜所形成的 8 英寸 Si 晶圓的中心部分 3.5 cm×7 cm 部位。首先，利用 Union Tool 製微細計測定厚 h_1 之試驗片。

其次，利用 UV-ozone 處理裝置（奧克製作所製：UV 乾式信息處理機 VUM-3073-B）處理試驗片表面 150 秒後，利用 BYK-Gordner Film Casting Knife 塗布厚約 200 μ m 之 Flontier Semiconductor 製 Omega 99Epoxy，再利用保持 177℃ 之危險物型高溫乾燥機（楠本化成製 EHT-H02 ETAC）乾燥 1 小時。

其後，利用上述測定 h_1 用之裝置測定以鑽石刀切出 1 cm 角之四頂點厚 h_2 的試驗片，再將切出 1 cm 角之試驗片載置於 m-ELT 裝置（Modern Metalcraft 公司製）的無液氣壓計內階段上，以讀取下列溫度條件：

- 降溫開始溫度：100℃
- 降溫結束溫度：-175℃
- 降溫速度：3℃／分

降溫時，被覆之環氧樹脂剝離的溫度 T （℃）。

接著由所得厚 h_1 、 h_2 及溫度計，利用下列式（5）及（6）：

$$K_1 = \sigma \times \{ (h_1 - h_2) / 2 \}^{1/2} \quad \dots \dots (5)$$

$$\sigma = 0.0002 \times T^2 - 0.192 \times T + 24.0 \quad \dots \dots (6)$$

所示關係式算出 K_1 值。

所得 m-ELT 之參數 K_1 為，二氧化矽系被膜與底層

(13)

之密合性及膜本身強度的指標，且 K_1 值愈大，表示二氧化矽系被膜與底層之接著力（密合力）愈高，膜強度愈優良。

該 K_1 值低於 0.2，且以二氧化矽系被膜為 Cu 鑲嵌過程之層間絕緣膜時，將減弱被覆物與底層 SiO_2 膜之密合力，而使研磨層合配線金屬時所產生之多餘 Cu 配線的 Cu-CMP 步驟中，產生剝離或破壞被膜本身凝聚力等大問題。

該二氧化矽系被膜形成用組成物較佳為，具體上含有（a）成分：下列式（1）



（式中， R^1 為 H 原子、F 原子或含有 B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基；X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數；n 為 2 時，各 R^1 可相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可相同或相異）

所示化合物水解縮合所得之矽氧烷樹脂，及（b）成分：能溶解（a）成分之溶劑，及（c）成分：鎢鹽，及（d）成分：250 至 500℃ 之加熱溫度下可熱分解或揮發之熱分解揮發性化合物。

具有上述組成下，以加熱進行硬化時，可利用（d）成分熱分解或揮發，而使膜中緩緩形成微細孔，故最終硬化時可得微細化及形狀均勻化。又，存在（c）成分之鎢

(14)

鹽下，可促進式（1）所示化合物之脫水縮合反應，而減少 Si-OH 鍵結，而提高矽氧烷鍵密度。另外，利用空孔形成過程、矽氧烷鍵高密度化及最終加熱時之退火效果的複合作用，可使膜應力減緩。但，非限於該作用。

又，（a）成分較佳為，對 Si 原子 1 莫耳之 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子及 C 原子群中所選出至少一種原子之總含有率為 0.65 莫耳以下，又以 0.55 以下為佳，更佳為 0.50 以下，特佳為 0.45 以下。又，該總含有率之下限值較佳為 0.20，如此可抑制二氧化矽系被膜對其他膜（層）之接著力及機械強度下降。

另外，本發明者們就製造絕緣膜用之二氧化矽系被膜用的材料成分及其組成觀點專心研究後發現，含有特定成分之組成物可解決先前各種問題，而完成本發明。

即，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物為，含有（a）成分：下列式（1）



所示化合物水解縮合而得之矽氧烷樹脂，及（b）成分：含烷基二醇烷基醚烷基酯或烷基二醇烷基醚乙酸酯所形成之第 1 溶劑成分，與烷基二醇單烷基醚所形成之第 2 溶劑成分之溶劑，及（c）成分：具有含羥基之支鏈的聚合物，及（d）成分：鎘鹽（鎘化合物），且（e）成分之聚合物符合下列式（2）

(15)

$$0 < M_{OH} < 0.4 \times 10^{-2} \quad \dots \dots (2) 、$$

所示關係式。

又，式（1）中， R^1 為 H 原子、F 原子或含 B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基，X 為水解性基，n 為 0 至 2 之整數，n 為 2 時，各 R^1 可相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可相同或相異。式（2）中， M_{OH} 為（e）成分之聚合物的羥基濃度（mol/g）。

將具有上述構成之組成物塗布於晶圓等基板上，加熱硬化後，可形成具有低電容率之二氧化矽系被膜（Low-K 膜）。此時，可利用（b）成分之含第 1 溶劑成分及第 2 溶劑成分的溶劑，使最終所得二氧化矽系被膜具充分機械強度。

又，因（e）成分之聚合物的支鏈具有羥基，故（b）成分之溶劑揮發時，可防止（a）成分之矽氧烷樹脂與該聚合物相分離，而使膜內所形成之空孔微細化及形狀均勻化。除此之外，加熱時可抑制（e）成分分解及促進揮發。

另外，存在（c）成分之鎢鹽下，可促進式（1）所示化合物之脫水縮合反應，而減少 Si-OH 鍵，而提高矽氧烷鍵密度，故可進一步提升機械強度。但，非限於該作用。

又，（a）成分較佳為，對 Si 原子 1 莫耳之 H 原子、

(16)

F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子及 C 原子群中所選出至少一種原子之總含有率為 0.65 莫耳以下，又以 0.55 以下為佳，更佳為 0.50 以下，特佳為 0.45 以下。該總含有率之下限值較佳為 0.20，如此可抑制二氧化矽系被膜對其他膜（層）之接著性及機械強度降低。

（b）成分較佳為，第 1 溶劑成分與第 2 溶劑之質量比為 1：99 至 60：40，如此可充分抑制二氧化矽系被膜之機械強度降低，及抑制膜厚均勻性等物性變差。

第 1 溶劑成分之具體例為，烷基二醇甲基醚乙酸酯或丙二醇烷基醚乙酸酯，特佳為丙二醇甲基醚乙酸酯。第 2 溶劑成分較佳為丙二醇單丙基醚。

（c）成分較佳為，300 至 500℃ 之氮氣環境下減少率為 95 質量％以上，又以 97 質量％以上為佳，更佳為 99 質量％以上之聚合物。使用該（c）成分時，將可充分抑制組成物加熱後最終所得之二氧化矽系被膜中殘留聚合物或來自聚合物之反應生成物。

（c）成分更佳為，分子內含有酯鍵之物。此時，可更進一步促進組成物加熱時聚合物分解或揮發。

又，（c）成分為，含有（甲基）丙烯酸衍生物之構成成分，且（甲基）丙烯酸衍生物之含有濃度為 0.5×10^{-2} （mol/g）以上之物時，可具有組成物加熱時更進一步促進聚合物分解或揮發等優點。

（d）成分之鎢鹽並無特別限制，但就提升所得二氧

(17)

化矽系被膜之電特性、機械特性及提高組成物安定性，又以鉍鹽為佳。

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物更佳為，含有硝酸。此時，硝酸具有式（1）所示化合物之水解縮合時，促進水解縮合反應用觸媒之機能，該觸媒機能亦存在硝酸以外之物質上，但又以使用硝酸時，可提高加熱硬化所得二氧化矽系被膜之硬度而特佳。

本發明之二氧化矽系被膜係由，將本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於 Si 晶圓等基板上，再加熱而形成之硬化膜所構成。

又，本發明二氧化矽系被膜形成用組成物所得之本發明二氧化矽系被膜較佳如上述般，電容率低於 3.0，又以 2.7 以上為佳，更佳為 2.5 以下，特佳為 2.2 以下。就層間絕緣膜等用途之觀點，二氧化矽系被膜之電容率愈小愈佳，但就防止膜機械強度低之觀點，下限值較佳為 1.5。

〔電容率之測定方法〕

本發明之二氧化矽系被膜的「電容率」係指， $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，濕度 $40 \pm 10\%$ 之環境下的測定值，可由測定 Al 金屬與 N 型低電阻率基板（Si 晶圓）間之電容量而求得。具體而言，首先形成電容率測定用之二氧化矽系被膜。

例如，利用旋轉塗布法將厚 0.5 至 0.6 μm 之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於 N 型低電阻率 Si 晶圓（電阻率 $< 10 \Omega\text{cm}$ ）上，形成被膜後，利用加熱至 200°C 之

(18)

熱板去除組成物中所含溶劑，再於氮氣下，以 400℃ 加熱 30 分鐘而最終硬化形成二氧化矽系被膜。

其次，利用真空蒸鍍裝置將圓徑 2 mm、厚約 0.1 μm 之 Al 金屬真空蒸鍍於二氧化矽系被膜上，而形成配置於 Al 金屬與低電阻率基板之間的構造。其後，利用接連介電體試驗備器（橫河電機製 HP 16451B）之 LF 阻抗分析器（橫河電機製 HP 4192A）裝置，使用周波數 1 MHz 測定該構造物之電容量。

接著將電容量測定值代入下列式（7）：

$$\text{二氧化矽系被膜之電容率} = 3.597 \times 10^{-2} \times \text{電容量 (pF)} \times \text{被膜膜厚 (}\mu\text{m)} \quad \dots\dots (7)$$

以算出二氧化矽系被膜之電容率。

如上述般，本發明之二氧化矽系被膜具有優良低介電性，但為了更進一步低電容率化，例如可調整組成物中（d）成分之含量，以增加導入膜中之微細孔量。

但，過度增加微細孔導入量，會降低被膜之機械強度，故需留意。因此，以使用不導入微細孔之狀態下膜組成能得到比先前更低電容率之二氧化矽系被膜形成用組成物形成二氧化矽系被膜為佳。

二氧化矽系被膜之彈性率較佳為 25 GPa 以上，又以 30 GPa 以上為佳，更佳為 35 GPa 以上，特佳為 40 GPa 以上，極佳為 45 GPa 以上。

其上限值並無特別限制，一般為 30 GPa。該彈性率低於 25 GPa 時，例如以該二氧化矽系被膜作為半導體絕

(19)

緣膜用時，會有加工困難之可能性。

又，增加彈性率之有效方法如，減少矽氧烷樹脂所含空率，但如上述般，就降低電容率觀點，增加被膜之空孔量較有利，因此需同時考量雙方。

〔彈性率之測定方法〕

本發明二氧化矽系被膜之「彈性率」係指，被膜表面附近之彈性率，即，利用 MTS 公司製納壓頭 DCM 所測得之值。測定用之二氧化矽系被膜的製造方法同「電容率測定方法」。此時，二氧化矽系被膜之膜厚太薄時，會受底層影響，故如上述較佳為，最初被膜厚 0.5 至 0.6 μm 。

又，表面附近係指，膜厚之 1/10 以內深度，更具體而言即，膜表面至深 15 nm 至 50 nm 之位置。另外，測定時，變動荷重及荷重速度以符合下列式 (8)：

$$dL / dt \times 1 / L = 0.05 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \dots\dots (8)$$

所示關係式。

式中，L 為荷重，t 為時間。又，押入用壓頭為剝皮壓頭（材料為鑽石），將壓頭振動周波數設定為 45 Hz 下測定。

本發明二氧化矽系被膜之平均空孔徑較佳為 40 nm 以下，更佳為 30 nm 以下，特佳為形成多數 22 nm 以下之空孔，如此可具有充分之 CMP 耐性等機械強度，而確實達成退好低電容率化。又，平均空孔徑較佳為，不難形

(20)

成空孔之程度。平均空孔徑太小時，將難實現所需低電容率。

又，二氧化矽系被膜所形成之空孔的最高頻率空孔徑較佳為 20 nm 以下，更佳為 15 nm 以下，如此易達成充分機械強度及低電容率兩者。

本發明之「平均空孔徑」係指，對二氧化矽系被膜之薄膜，利用一般所使用之 X 線折射裝置以 X 線散漫散射分析法所測得之空孔分布 (Pore Distribution) 所求得之空孔徑平均值。又，本發明之「最高頻率空孔徑」係指，前述所測得之空孔分布中所出現頻率最大之空孔徑。

另外，實質上並不存在孔徑 10 nm 以上之空孔，換言之，所形成之空孔徑最大值較佳為低於 10 nm。具體而言即，上述所測得之空孔分布中最大空孔徑低於 10 nm，如此可充分防止起因於空孔之膜龜裂、進展，甚至膜破裂。該「實質上不存在」係指，除了空孔分布頻率為零外，亦包括統計上測定裝置檢驗下限以下之情形。

本發明二氧化矽系被膜之製造方法的特徵為，將本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於基板上，再加熱使塗布之被膜硬化。更具體而言即，本發明二氧化矽系被膜之製造方法的特徵為，將本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於基板上，去除被膜所含溶劑後，以 250 至 500℃ 之加熱溫度烘烤被膜。

本發明之電子零件 (device) 為，於形成回路構造之基板上，形成絕緣膜而得之物，又，絕緣膜為，利用本發

(21)

明二氧化矽系被膜之製造方法所製得的二氧化矽系被膜，或含該二氧化矽系被膜之物。

實施發明之最佳形態

下面將詳細說明本發明之實施形態。本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物如上述般，含有矽氧烷樹脂及具有流動性，且塗布於基體上之膜狀態下，施加熱後可硬化形成二氧化矽系被膜，又，具有 150℃ 下加熱 3 分鐘而得之二氧化矽系被膜的應力為 10 MPa 以上，且最終硬化所得之二氧化矽系被膜之電容率低於 30 的硬化特性。

以 150℃ 之低溫且數分鐘之短時間的加熱處理，可使膜中開始形成矽氧烷骨架，而達成某程度之硬化，即預硬化，因可以比先前更低溫領域且短時間進行硬化，故可減少塗布組成物之晶圓等基體的入熱量。因此，可減輕底部配線層等之熱影響。又，短時間下能以更高溫進行最終硬化處理，故可更進一步減輕入熱量。

又，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物如上述般，含有矽氧烷樹脂及具有流動性，且塗布於基體上之膜狀態下，施加熱後可硬化形成二氧化矽系被膜，又，具有膜狀態下以第 1 加熱溫度硬化後，以高於第 1 加熱溫度之第 2 加熱溫度最終硬化時，以第 2 加熱溫度最終硬化後二氧化矽系被膜之第 2 應力，小於以第 1 加熱溫度硬化後二氧化矽系被膜之第 1 應力的硬化特性。

因該二氧化矽系被膜形成用組成物係以第 2 加熱溫度

(22)

，使最終硬化前以第 1 加熱溫度熱處理而形成之被膜最終硬化，而減少其應力，因此，可防止激烈應力作用於所得二氧化矽系被膜上。

又，最終硬化前以低溫領域進行預硬化，故最終硬化處理時可於短時間內以高溫熱處理，而減少塗布組成物之晶圓等基體之入熱量。因此，可減輕底部配線層等之熱影響。另外，因可緩和二氧化矽系被膜之應力，故能提升與其他層（膜）之接著性。

又，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物如上述般，含有矽氧烷樹脂及具有流動性，且塗布於基體上之膜狀態下，施加熱後可硬化形成二氧化矽系被膜，又，具有由 $m-ELT$ 求得之參數值為 0.20 以上，較佳為 0.25 以上，更佳為 0.27 以上，特佳為 0.29 以上，且最終硬化所得之二氧化矽系被膜的電容率低於 3.0 之硬化特性。又， K_1 之上限但較佳為 0.6。

以該組成物所得之二氧化矽系被膜作為半導體裝置等之電子零件的層間絕緣膜等時，可格外提升其與底層或上層（其他膜）之接著性及膜本身的強度。例如，可提高研磨時與單膜用 SiC 膜等，及底層用 SiO₂ 膜之界面的耐剝離性與對凝聚破壞之耐性，而抑制 CMP 步驟中界面剝離（層離）及凝聚破壞。

〔第 1 形態〕

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物的具體組成如

(23)

，以下列（a）成分、（b）成分、（c）成分及（d）成分為必須成分。

<（a）成分>

（a）成分為，下列式（1）：



所示化合物水解縮合而得之矽氧烷樹脂。

式中， R^1 為 H 原子、F 原子或含有 B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基，X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數；n 為 2 時，各 R^1 可相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可相同或相異。

水解性基 X 如，烷氧基、鹵原子、乙酸基、異氰酸酯基、羥基等。其中，就組成物本身之液狀安定性及被膜塗布特性等觀點，又以烷氧基為佳。

加水性分解性基為烷氧基之式（1）所示化合物（烷氧基矽烷）如，四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四-n-丙氧基矽烷、四-iso-丙氧基矽烷、四-n-丁氧基矽烷、四-sec-丁氧基矽烷、四-tert-丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷等四烷氧基矽烷；三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、氟三甲氧基矽烷、氟三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三-n-丙氧基矽烷、甲基三-iso-丙氧基矽烷、甲基三-n-丁氧基矽

(24)

烷、甲基三-iso-丁氧基矽烷、甲基三-tert-丁氧基矽
 烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧
 基矽烷、乙基三-n-丙氧基矽烷、乙基三-iso-丙氧基
 矽烷、乙基三-n-丁氧基矽烷、乙基三-iso-丁氧基矽
 烷、乙基三-tert-丁氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、n-
 丙基三甲氧基矽烷、n-丙基三乙氧基矽烷、n-丙基三-
 n-丙氧基矽烷、n-丙基三-iso-丙氧基矽烷、n-丙基
 三-n-丁氧基矽烷、n-丙基三-iso-丁氧基矽烷、n-
 丙基三-tert-丁氧基矽烷、n-丙基三苯氧基矽烷、iso-
 -丙基三甲氧基矽烷、iso-丙基三乙氧基矽烷、iso-丙
 基三-n-丙氧基矽烷、iso-丙基三-iso-丙氧基矽烷、
 iso-丙基三-n-丁氧基矽烷、iso-丙基三-iso-丁氧
 基矽烷、iso-丙基三-tert-丁氧基矽烷、iso-丙基三苯
 氧基矽烷、n-丁基三甲氧基矽烷、n-丁基三乙氧基矽
 烷、n-丁基三-n-丙氧基矽烷、n-丁基三-iso-丙氧基
 矽烷、n-丁基三-n-丁氧基矽烷、n-丁基三-iso-丁
 氧基矽烷、n-丁基三-tert-丁氧基矽烷、n-丁基三苯
 氧基矽烷、sec-丁基三甲氧基矽烷、sec-丁基三乙氧基
 矽烷、sec-丁基三-n-丙氧基矽烷、sec-丁基三-iso-
 -丙氧基矽烷、sec-丁基三-n-丁氧基矽烷、sec-丁
 基三-iso-丁氧基矽烷、sec-丁基三-tert-丁氧基矽
 烷、sec-丁基三苯氧基矽烷、t-丁基三甲氧基矽烷、t-
 丁基三乙氧基矽烷、t-丁基三-n-丙氧基矽烷、t-丁
 基三-iso-丙氧基矽烷、t-丁基三-n-丁氧基矽烷、t

(25)

- 丁基三 - iso - 丁氧基矽烷、t - 丁基三 - tert - 丁氧基矽烷、t - 丁基三苯氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三 - n - 丙氧基矽烷、苯基三 - iso - 丙氧基矽烷、苯基三 - n - 丁氧基矽烷、苯基三 - iso - 丁氧基矽烷、苯基三 - tert - 丁氧基矽烷、苯基三苯氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、五氟乙基三甲氧基矽烷、3, 3, 3 - 三氟丙基三甲氧基矽烷、3, 3, 3 - 三氟丙基三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷；二甲基二甲氧基矽烷、三甲基二乙氧基矽烷、二甲基二 - n - 丙氧基矽烷、二甲基二 - iso - 丙氧基矽烷、二甲基二 - n - 丁氧基矽烷、二甲基二 - sec - 丁氧基矽烷、二甲基二 - tert - 丁氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二 - n - 丙氧基矽烷、二乙基二 - iso - 丙氧基矽烷、二乙基二 - n - 丁氧基矽烷、二乙基二 - sec - 丁氧基矽烷、二乙基二 - tert - 丁氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二 - n - 丙基二甲氧基矽烷、二 - n - 丙基二乙氧基矽烷、二 - n - 丙基二乙氧基矽烷、二 - n - 丙基二 - n - 丙氧基矽烷、二 - n - 丙基二 - iso - 丙氧基矽烷、二 - n - 丙基二 - n - 丁氧基矽烷、二 - n - 丙基二 - sec - 丁氧基矽烷、二 - n - 丙基二 - tert - 丁氧基矽烷、二 - n - 丙基二苯氧基矽烷、二 - iso - 丙基二甲氧基矽烷、二 - iso - 丙基二乙氧基矽烷、二 - iso - 丙基二 - n - 丙氧基矽烷、二 - iso - 丙基二 - iso - 丙氧基矽烷、二 - iso - 丙基二 - n - 丁氧基矽烷、二 - iso - 丙基二 - sec - 丁氧基矽烷

(26)

、二-iso-丙基二-tert-丁氧基矽烷、二-iso-丙基二苯氧基矽烷、二-n-丁基二甲氧基矽烷、二-n-丁基二乙氧基矽烷、二-n-丁基二-n-丙氧基矽烷、二-n-丁基二-iso-丙氧基矽烷、二-n-丁基二-n-丁氧基矽烷、二-n-丁基二-sec-丁氧基矽烷、二-n-丁基二-tert-丁氧基矽烷、二-n-丁基二苯氧基矽烷、二-sec-丁基二甲氧基矽烷、二-sec-丁基二乙氧基矽烷、二-sec-丁基二-n-丙氧基矽烷、二-sec-丁基二-iso-丙氧基矽烷、二-sec-丁基二-n-丁氧基矽烷、二-sec-丁基二-sec-丁氧基矽烷、二-sec-丁基二-tert-丁氧基矽烷、二-sec-丁基二苯氧基矽烷、二-tert-丁基二甲氧基矽烷、二-tert-丁基二乙氧基矽烷、二-tert-丁基二-n-丙氧基矽烷、二-tert-丁基二-iso-丙氧基矽烷、二-tert-丁基二-n-丁氧基矽烷、二-tert-丁基二-sec-丁氧基矽烷、二-tert-丁基二-tert-丁氧基矽烷、二-tert-丁基二苯氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二-n-丙氧基矽烷、二苯基二-iso-丙氧基矽烷、二苯基二-n-丁氧基矽烷、二苯基二-sec-丁氧基矽烷、二苯基二-tert-丁氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷、雙(3, 3, 3-三氟丙基)二甲氧基矽烷、甲基(3, 3, 3-三氟丙基)二甲氧基矽烷等二有機二烷氧基矽烷等。

又，水解性基 X 爲鹵原子（鹵基）之式（1）所示化合物（鹵化矽烷）如，上述各烷氧基矽烷分子中之烷氧基

(27)

受鹵原子取代之物。

水解性基 X 為乙酸基之式 (1) 所示化合物 (乙酸基矽烷) 如 , 上述各烷氧基矽烷分子中之烷氧基受乙酸基取代之物。

水解性基 X 為異氰酸酯基之式 (1) 所示化合物 (異氰酸酯矽烷) 如 , 上述各烷氧基矽烷分子中之烷氧基受異氰酸酯基取代之物。

水解性基 X 為羥基之式 (1) 所示化合物 (羥基矽烷) 如 , 上述各烷氧基矽烷分子中之烷氧基受羥基取代之物。

又 , 上述式 (1) 所示化合物可單用或 2 種以上組用。

式 (1) 所示化合物之水解縮合中 , 促進水解縮合反應用觸媒如 , 甲酸、馬來酸、富馬酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、己二酸、癸二酸、正丁酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、亞麻酸、水楊酸、安息香酸、p-胺基安息香酸、p-甲苯磺酸、酞酸、磺酸、酒石酸、三氟甲烷磺酸等有機酸 ; 鹽酸、磷酸、硝酸、硼酸、硫酸、氫氟酸等無機酸。

該觸媒使用量對式 (1) 所示化合物 1 莫耳較佳為 0.0001 至 1 莫耳。該使用量超過 1 莫耳時 , 水解縮合時會促進凝膠化 , 又 , 低於 0.0001 莫耳時 , 實質上不會進行反應。

必要時 , 可利用蒸發器等去除反應中水解副產之水。

(28)

又，可適當決定水解縮合反應系中所存在之水量，但該水量對式（1）所示化合物 1 莫耳較佳為 0.5 至 20 莫耳。該水量低於 0.5 莫耳或超過 20 莫耳時，會使二氧化矽系被膜之成膜性變差，且降低組成物本身之保存安定性。

（a）成分之矽氧烷樹脂就對溶劑之溶解性、機械特性、成形性觀點，利用凝膠滲透色譜（以下稱為「GPC」）測定且以標準聚苯乙烯之檢量線換算而得的質量平均分子量較佳為 500 至 20,000，更佳為 1,000 至 10,000。該質量平均分子量低於 500 時，會使二氧化矽系被膜之成膜性變差。又，質量平均分子量超過 20,000 時，會降低對溶劑之相溶性。

另外，矽氧烷樹脂為每 1 個矽原子所鍵結之 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子及 C 原子群中所選出至少 1 種之原子（以下稱為「特定鍵結原子」）總數（M）較佳為 0.65 以下，更佳為 0.55 以下，特佳為 0.50 以下，極佳為 0.45 以下。又，其下限值較佳為 0.20。

該特定鍵結原子之總數（M）超過 0.65 時，會使最終所得二氧化矽系被膜與其他膜（層）之接著性、機械強度等變差。又，總數（M）低於 0.20 時，會使絕緣膜用時之介電特性變差。

上述矽氧烷樹脂之特定鍵結原子中，就二氧化矽系被膜之成膜性觀點，又以含有 H 原子、F 原子、N 原子、Si 原子、Ti 原子及 C 原子群中至少 1 種為佳，其中就介電

(29)

特及機械強度觀點，更佳為含有 H 原子、F 原子、N 原子、Si 原子及 C 原子中至少一種。

該總數 (M) 可由 (a) 成分之矽氧烷樹脂的添加量求得，例如，利用下列式 (6)：

$$M = (M1 + (M2 / 2) + (M3 / 3)) / M_{Si} \cdots \cdots (6)$$

所示關係式算出。

式中，M1 為單一特定鍵結原子（只有 1 個）鍵結於 Si 原子之原子總數，M2 為矽原子所共有 2 個特定鍵結原子之原子總數，M3 為矽原子所共有 3 個特定鍵結原子之原子總數，M_{Si} 為 Si 原子之總數。

< (b) 成分 >

(b) 成分為，能溶解 (a) 成分，即上述矽氧烷樹脂之溶劑，例如，甲醇、乙醇、n-丙醇、i-丙醇、n-丁醇、i-丁醇、sec-丁醇、t-丁醇、n-戊醇、i-戊醇、2-甲基丁醇、sec-戊醇、t-戊醇、3-甲氧基丁醇、n-己醇、2-甲基戊醇、sec-己醇、2-乙基丁醇、sec-庚醇、n-辛醇、2-乙基己醇、sec-辛醇、n-壬醇、n-癸醇、sec-十一烷醇、三甲基壬醇、sec-十四烷醇、sec-十七烷醇、苯醇、環己醇、甲基環己醇、苧醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基-n-丙基酮、甲基-n-丁基酮、甲基-iso-

(30)

丁基酮、甲基-n-戊基酮、甲基-n-己基酮、二乙基酮、二-iso-丁基酮、二甲基壬酮、環己酮、環庚酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、 γ -丁內酯等酮系溶劑；乙基醚、iso-丙基醚、n-丁基醚、n-己基醚、2-乙基己基醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二茂烷、4-甲基二茂烷、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇單-n-己基醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇單-n-丁基醚、二乙二醇二-n-丁基醚、二乙二醇單-n-己基醚、乙氧基三醇、四乙二醇二-n-丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、三丙二醇單甲基醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸n-丙酯、乙酸i-丙酯、乙酸n-丁酯、乙酸i-丁酯、乙酸sec-丁酯、乙酸n-戊酯、乙酸sec-戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、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、乙酸壬酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙酸乙二醇單甲基醚、乙酸乙二醇單乙基醚、乙酸二乙二醇單甲基醚、乙酸二乙二醇單乙基醚、乙酸二乙二醇單-n-丁基醚、乙酸丙二醇單甲基醚、乙酸丙二醇單乙基醚、乙酸丙二醇單丙基醚、乙酸二

(31)

丙二醇單甲基醚、乙酸二丙二醇單乙基醚、二乙酸二甘醇、乙酸甲氧基三甘醇、丙酸乙酯、丙酸 *n*-丁酯、丙酸 *i*-戊酯、草酸二乙酯、草酸二-*n*-丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸 *n*-丁酯、乳酸 *n*-戊酯等酯系溶劑；乙腈、*N,N*-二甲基甲醯胺、*N,N*-二甲基乙醯胺、*N,N*-二甲基亞砷等溶劑。又，其可單獨使用或 2 種以上組用。

該溶劑（即（b）成分）之使用量較佳為，使（a）成分（矽氧烷樹脂）量為 3 至 25 質量％之量。溶劑量太少而使（a）成分濃度超過 25 質量％時，會使二氧化矽系被膜之成膜性等變差，而降低組成物本身之安定性。相對地，溶劑量過多而使（a）成分濃度低於 3 質量％時，將難形成具有所需膜厚之二氧化矽系被膜。

<（c）成分>

（c）成分為鎘鹽，例如，鉍鹽、鎘鹽、砷鹽、碲鎘鹽、氧鎘鹽、銻鹽、硒鎘鹽、烷基錫烷鹽、碘鎘鹽等。

其中就優良組成物之安定性觀點，又以鉍鹽為佳，例如，四甲基鉍氧化物、四甲基鉍氯化物、四甲基鉍溴化物、四甲基鉍氟化物、四丁基鉍氧化物、四丁基鉍氯化物、四丁基鉍溴化物、四丁基鉍氟化物、四甲基鉍硝酸鹽、四甲基鉍乙酸鹽、四甲基鉍丙酸鹽、四甲基鉍馬來酸鹽、四甲基鉍硫酸鹽等。

其中就提升二氧化矽系被膜之電特性觀點，又以四甲基鉍硝酸鹽、四甲基鉍乙酸鹽、四甲基鉍丙酸鹽、四甲基

(32)

鉍馬來酸鹽、四甲基鉍硫酸鹽等鉍鹽為佳。

(c) 成分之鉍鹽的使用量對二氧化矽系被膜形成用組成物全量較佳為 0.001 ppm 至 5%，更佳為 0.01 ppm 至 1%，特佳為 0.1 ppm 至 0.5%。

該使用量低於 0.001 ppm 時，會使最終所得二氧化矽系被膜之電特性、機械特性變差。又，使用量超過 5% 時，會使組成物之安定性、成膜性等變差，且降低二氧化矽系被膜之電特性及步驟適合性。必要時，可添加水或溶劑溶解或稀釋該鉍鹽，使其為所需濃度。

又，鉍鹽為水溶液時，pH 較佳為 1.5 至 10，更佳為 2 至 8，特佳為 3 至 6。該 pH 低於 1.5，或 pH 超過 10 時，會使組成物之安定性及成膜性等變差。

< (d) 成分 >

(d) 成分為，250 至 500℃ 之加熱溫度下熱分解或揮發之熱分解揮發性化合物，例如，具有聚環氧化物構造之聚合物、(甲基)丙烯酸酯系聚合物、聚酯聚合物、聚碳酸酯聚合物、聚酞聚合物、四矽烷類等。

該聚環氧化物構造如，聚環氧乙烷構造、聚環氧丙烷構造、聚四環氧甲烷構造、聚環氧丁烷構造等。

具體例如，聚環氧乙烷烷基醚、聚環氧乙烷固醇醚、聚環氧乙烷合水羊毛脂衍生物、烷基苯酚甲醛縮合物之環氧乙烷衍生物、聚環氧乙烷聚環氧丙烷嵌段共聚物、聚環氧乙烷聚環氧丙烷烷基醚等醚型化合物、聚環氧乙烷甘油

(33)

脂肪酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯、聚環氧乙烷脂肪酸烷醇醯胺硫酸鹽等醚酯型化合物、聚乙二醇脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸單甘油酯、聚甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯等醚酯型化合物等。

又，構成（甲基）丙烯酸酯系聚合物之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯如，丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷氧基烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯等。

該丙烯酸烷基酯如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 n -丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸 n -丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯等樹脂 1 至 6 之烷基酯等。

甲基丙烯酸烷基酯如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 n -丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸 n -丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯等碳數 1 至 6 之烷基酯等。

丙烯酸烷氧基烷基酯如，丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸乙氧基乙酯等，甲基丙烯酸烷氧基烷基酯如，甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯等。

具有羥基之丙烯酸及甲基丙烯酸如，丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等。

構成（甲基）丙烯酸酯系聚合物之（甲基）丙烯酸、

(34)

(甲 基) 丙 烯 酸 烷 基 酯 、 (甲 基) 丙 烯 酸 烷 氧 基 烷 基 酯 、 具 有 羥 基 之 (甲 基) 丙 烯 酸 可 單 用 或 2 種 以 上 組 用 。

又，聚碳酸酯如，聚碳酸伸乙基酯、聚碳酸伸丙基酯、聚碳酸三伸甲基酯、聚碳酸四伸甲基酯、聚碳酸五伸甲基酯、聚碳酸六伸甲基酯等碳酸與烷二醇之聚縮合物等。

聚酐如，聚丙二醯氧化物、聚己二醯氧化物、聚庚二醯氧化物、聚辛二醯氧化物、聚己二醯氧化物、聚壬二醯氧化物、聚癸二醯氧化物等二羧酸之聚縮合物等。

四矽烷類如，四（三甲基矽氧烷基）矽烷、四（三甲基矽烷基）矽烷、四（甲氧基乙烷基）矽烷、四（甲氧基乙氧基乙氧基）矽烷、四（甲氧基丙氧基）矽烷等。

（d）成分之熱分解揮發性化合物為低於 250℃ 之溫度下熱分解或揮發之物時，會因矽氧烷骨架形成前產生熱分解揮發，而無法得到所需介電特性。又，該熱分解揮發性化合物為超過 500℃ 之溫度下熱分解或揮發之物時，會使配線金屬變差。因此，該物為上述溫度範圍下熱分解或揮發之物有可抑制配線金屬變差，且易調整絕緣膜之介電特性的優點。

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物較佳為，不含鹼金屬或鹼土類金屬，又，含有該金屬時，組成物中該金屬離子濃度較佳為 100 ppb 以下，更佳為 20 ppb 以下。

該金屬離子濃度超過 100 ppb 時，金屬離子易流入具有組成物所得二氧化矽系被膜之半導體元件，而對裝置性能產生不良影響。又，必要時可利用離子交換濾器等，由

(35)

組成物中去除鹼金屬或鹼土類金屬。

如後述般，將該二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於晶圓等基板上，再加熱烷成，可形成具有低電容率之二氧化矽系被膜（Low-K膜）。此時，可利用（d）成分之熱分解或揮發，於膜中慢慢形成微細孔（空隙、空孔），而使最終硬化時之空孔更微細化及形狀均勻化。

又，因（c）成分之鎘鹽為必須成分，故可提升二氧化矽系被膜之機械強度及電信賴性。因此，例如後述步驟進行CMP時，可防止二氧化矽系被膜與其他層（膜）之界面產生剝離。該有效之作用機構的詳細內容雖未明，但推斷鎘鹽可促進脫水縮合反應，而增加矽氧烷鍵結密度及減少殘留之矽烷醇基，故可提升機械強度及介電特性。

因上述空孔形成過程，矽氧烷鍵結高密度化及最終加熱時所得退火效果之複合式作用，故可緩和膜全體應力。但非限於該作用。

又，矽氧烷樹脂所鍵結之原子總數為0.65以下時，更能實現充分機械強度，且確保與其他層（膜）之充分接著性。因此，可進一步防止研磨層合配線金屬時所產生多餘之Cu膜的Cu-CMP步驟中，產生界面剝離。

有關使用本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物，於基板上形成二氧化矽系被膜的方法，將以一般二氧化矽系被膜之成膜性及膜均勻性優良的旋轉塗布法為例加以說明。該方法為，將液狀二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於矽晶圓等基板上，形成被膜後進行預硬化，再進行最終硬

(36)

化步驟，而形成本發明之二氧化矽系被膜。

首先，較佳 500 至 5,000 回轉／分，更佳為 1,000 至 3,000 回轉／分之速度，將二氧化矽系被膜形成用組成物旋轉塗布於 Si 晶圓上，以形成被膜。此時，回轉數低於 500 回轉／分時，會使膜均勻性變差，又，超過 5,000 回轉／分時，會使成膜性變差而不宜。

其次，對被膜進行預硬化步驟。該步驟為，提高組成物中溶劑之乾燥度及矽氧烷樹脂之硬化度階段，較佳以 100 至 350℃，更佳為 150 至 300℃，特佳為 150 至 250℃（第 1 加熱溫度 T_1 ）進行加熱處理。必要時，預硬化步驟可採用不同溫度之多段加熱。

加熱溫度 T_1 低於 100℃ 時，溶劑將無法充分乾燥，又，加熱溫度 T_1 超過 350℃ 時，會使被膜形成矽氧烷骨架前，空孔形成用熱分解揮發性化合物（cd）成分）熱分解揮發，而難得到具有所需機械強度及低介電特性之二氧化矽系被膜。

又，預硬化步驟之加熱時間較佳為 1 秒至 1 小時，又以 2 秒至 10 分鐘為佳，更佳為 10 秒至 5 分鐘，特佳為 30 秒至 3 分鐘。加熱時間低於 1 秒時，溶劑將無法充分乾燥，且無法充分使樹脂硬化。相對地，加熱時間超過 1 小時時，會降低生產量，且難充分壓低入熱量。

基於上述考量及就塗布被膜之厚度，所要求之二氧化矽系被膜物性等，預硬化步驟之最佳條件如，150℃／1 分 + 250℃／1 分之多段加熱。

(37)

接著，以例如 350 至 500℃（第 2 加熱溫度 T_2 ）燒成去除溶劑且預硬化後之被膜，以進行最終硬化（最終硬化步驟）。雖然 350℃ 以下，例如 300℃ 亦可行，但，低於 300℃ 時，將難充分硬化。又，加熱溫度低於 350℃ 時，將無法充分促進（d）成分分解揮發。

相對地，加熱溫度超過 500℃ 時，會因增加金屬配線層之入熱量，而使配線金屬變差。又，就進一步降低 Si 晶圓之入熱量及縮短充分硬化之時間的觀點，較佳為 400℃ 以下，更佳為 375℃ 以下，特佳為 350℃。另外，最終硬化較佳於 N_2 、Ar、He 等不活性氣體下進行，此時，氧濃度較佳為 1,000 ppm 以下。

此時之加熱時間較佳為 2 至 60 分鐘，更佳為 2 至 30 分鐘。加熱時間超過 60 分鐘時，會因過度增加入熱量，而使配線金屬變差。所使用之加熱裝置較佳為，石英管爐，其他爐、熱板、快速熱退火（RTA）等加熱處理裝置。

所形成之二氧化矽系被膜膜厚較佳為 0.01 至 40 μm ，更佳為 0.1 μm 至 2.0 μm 。膜厚超過 40 μm 時，易因應力而產生裂痕。又，低於 0.01 μm 時，會使二氧化矽系被膜上下存在金屬配線層之情形下，上下配線間漏池特性變差。

又，使用本發明之二氧化矽系組成物的製造方法可得到具有彈性率較佳為 2.5 GPa 以上，又以 30 GPa 以上，更佳為 35 GPa 以上，特佳為 40 GPa 以上之高彈性的二氧化矽系被膜。彈性率低於 25 GPa 時，例如以二氧化矽

(38)

系被膜作為半導體絕緣膜時，將難加工而不宜。

本發明二氧化矽系被膜所形成的空孔（多數）之平均空孔徑較佳為 40 nm 以下，更佳為 30 nm 以下，特佳為 22 nm 以下。平均空孔徑超過 40 nm 時，利用膜厚等之 CMP 耐性將不足，又，平均空孔徑極端小（例如 0.1 nm 以下）時，將難形成空孔，且難實現所需低電容率。

另外，最高頻率空孔徑較佳為 20 nm 以下，更佳為 15 nm 以下時更有效。最高頻率空孔徑超過 20 nm 時，利用膜厚將難得到充分機械強度。

又以實質上二氧化矽系被膜不存在孔徑 10 nm 以上之空孔（空孔徑之最大值低於 10 nm）為佳。存在平均 10 nm 以上之空孔徑時，雖存在其他微細空孔下，仍會因膜上之任何不必要之應力等作用，而以大孔徑之空孔為起點產生龜裂，進而產生膜斷裂。

〔第 2 形態〕

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物，可為以（a）成分、（b）成分及下列所示（e）成分為必須成分之物。下面將說明該二氧化矽系被膜形成用組成物。

<（a）成分>

同〔第 1 形態〕所述。

<（b）成分>

(39)

本形態之（b）成分為，能溶解（a）成分，即前述矽氧烷樹脂之溶劑，特別是以烷二醇烷基醚烷基酯或烷二醇烷基醚乙酸酯所形成之第1溶劑成分，及烷二醇單烷基醚所形成之第2溶劑成分為必須成分的溶劑為佳。

又，第1溶劑成分與第2溶劑成分之質量含有率較佳為1：99至60：40，又以5：95至50：50為佳，更佳為10：90至40：60。質量含有率低於1：99（即第1溶劑／第2溶劑之質量比低於1／99）時，會使最終所得二氧化矽系被膜之機械強度明顯變差。相對地，質量含有率超過60：40（即，第1溶劑／第2溶劑之質量比超過60／40）時，會使二氧化矽系被膜之膜厚均勻等物性明顯變差。

第1溶劑成分如，乙二醇甲基丙酸酯、乙二醇乙基醚丙酸酯、乙酸酯乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、二乙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、二乙二醇－n－丁基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇乙基醚乙酸酯等。其中就所得硬化膜之二氧化矽系被膜的機械強度觀點，較佳為烷二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇烷基醚乙酸酯，更佳為丙二醇甲基醚乙酸酯。

第2溶劑成分如，乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單－n－己基醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單－2－乙基丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單－n－

(40)

丁基醚、二乙二醇單-n-己基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚等，其中就提高二氧化矽系被膜之膜厚均勻性觀點，特佳為丙二醇單丙基醚。

必要時，(b)成分之溶劑可含有其他溶劑成分。該其他溶劑成分如，能作為上述(b)成分用之各種溶劑。又，其可單獨或2種以上組合與第1溶劑及第2溶劑併用。

(b)成分之使用量同上述較佳為，使(a)成分(矽氧烷樹脂)量為3至25質量%之量。溶劑量太少而使(a)成分濃度超過25質量%時，會使二氧化矽系被膜之成膜性等變差，且會降低組成物本身之安定性。相對地，溶劑量太多而使(a)成分之濃度低於3質量%時，將難形成具有所需膜厚之二氧化矽系被膜。

<(e)成分>

(e)成分為，具有含羥基之支鏈，且支鏈之羥基濃度 M_{OH} (mol/g)符合下列式(9)：

$$0 < M_{OH} < 0.4 \times 10^{-2} \quad \dots \dots (9)$$

所示關係式之聚合物。

該羥基濃度 M_{OH} 為0 mol/g，即支鏈不含羥基時，由組成物揮發去除溶劑等，會造成(a)成分之矽氧烷樹脂與聚合物相分離，而使最終所得二氧化矽系被膜之空孔徑過大，且使徑分布較廣之微細空孔均勻性變差，故會降

(41)

低機械強度。又，羥基濃度 M_{OH} 超過 $0.4 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ 時，加熱時聚合物將難分解或揮發，故需以高溫或長時間進行加熱處理而不宜。

該羥基濃度 $M_{OH} (\text{mol/g})$ 可由聚合物添加量求取，例如利用下列式 (10)：

$$M_{OH} = (M_a \times M_b / M_b) / M_h \times 100 \dots\dots (10)$$

所示關係式算出。

式中， M_a 為含羥基之最小重覆單位的莫耳比， M_b 為羥基 (OH 基) 之分子量， M_h 為聚合物之平均分子量。

(e) 成分之聚合物較佳為，溫度 300 至 500℃ 之氮氣下減少率為 95 質量%以上，又以 97 質量%以上，更佳 99 質量%以上。該減少量低於 95 質量%時，將組成物加熱時聚合物之分解或揮發將不足，而使最終所得二氧化矽系被膜中殘留聚合物、部分聚合物或來自聚合物之反應生成物。結果會提升電容率等，而使二氧化矽系被膜之電特性變差。

本發明 (e) 成分之聚合物的「減少率」為，利用下列裝置及條件求取之值。

使用裝置：TG/DTA 6300 (精工公司製)

升溫開始溫度：50℃

升溫速度：10℃/min

樣品量：100 mg

環境氣體：氮 (N_2) 200 ml/min

(42)

基準： α - 氧化鋁（精工公司製）

試料容器：開口樣品盤 ϕ 5 鋁（精工公司製）

又，（e）成分之聚合物於分解開始前的基準質量為，升溫途中 150℃ 下之質量。又，推斷 150℃ 下之質量減少係因去除所吸附之水分等，實質上（e）成分之聚合物並未分解。

測定「減少率」時，若因（e）成分之聚合物溶解於溶液等，而無法直接量取聚合物時，係以例如以金屬皿取合聚合物之溶液約 2 g 後，於常壓空氣中以 150℃ 乾燥 3 小時而得之殘渣物為試料。

就（e）成分之聚合物與（a）成分之矽氧烷樹脂等觀點，以 GPC 測定且使用標準聚苯乙烯之檢量線換算而得的質量平均分子量較佳為 500 至 100,000，更佳為 1,000 至 50,000。該質量平均分子量低於 500 時，會使二氧化矽系被膜之成膜性變差。又，質量平均分子量超過 100,000 時，會降低與矽氧烷樹脂之相溶性。

構成（e）成分之聚合物的具有羥基化合物（單體成分）具體例如，丙烯酸、2-羥基乙基丙烯酸酯、二乙二醇丙烯酸酯、2-羥基丙基丙烯酸酯、二丙二醇丙烯酸酯、甲基丙酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、二乙二醇甲基丙烯酸酯、2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、二丙二醇甲基丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸衍生物、乙烯醇、丙烯醇等。

又，為了調整（e）成分之聚合物支鏈中的羥基濃度 M_{OH} ，可含有不具羥基之化合物作為構成成分。

(43)

該不具羥基之化合物如，乙烯醚系化合物、具聚環氧乙烷構成之乙烯系化合物、具聚環氧丙烷構造之乙烯系化合物、乙烯基吡啶系化合物、苯乙烯系化合物、烷基酯乙烯系化合物、（甲基）丙烯酸酯系化合物等。其中就聚合物具優良分解特性或揮發特性觀點，又以具有酯鍵之化合物為佳，特佳如上述（d）成分所說明之（甲基）丙烯酸酯系化合物（（甲基）丙烯酸酯衍生物）。

（甲基）丙烯酸酯衍生物如，丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷氧基烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯等丙烯酸或甲基丙烯酸酯。

又，丙烯酸烷基酯如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 n-丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸 n-丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸乙酯等碳數 1 至 6 之烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 n-丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸 n-丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯等碳數 1 至 6 之烷基酯。

丙烯酸烷氧基烷基酯如，丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸乙氧基乙酯等，甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸乙氧基酯等。

該「第 2 型態」之二氧化矽系被膜形成用組成物（以（a）成分、（b）成分及（e）成分為必須成分）同「第 1 型態」較佳為，不含鹼金屬或鹼土類金屬，若含有時，組成物中該金屬離子濃度較佳為 100 ppb 以下，更佳為 20

(44)

ppb 以下。

該金屬離子濃度超過 100 ppb 時。金屬離子易流入具有組成物所形成之二氧化矽系被膜的半導體元件中，而對裝置性能有不良影響。又，必要時可利用離子交換濾器等，由組成物中去除鹼金屬及鹼土類金屬。

本形態之二氧化矽系被膜用組成物可同「第 1 型態」如後述般，將其塗布於晶圓等基板上，加熱燒成使其硬化後，可形成具有低電容率之二氧化矽系被膜（Low-K 膜）。此時，所使用（b）成分之溶劑為，含上述第 1 溶劑成分及第 2 溶劑成分之物，故可充分提升二氧化矽系被膜之機械強度、及提升膜厚均勻性。

又，因必須成分用（e）成分的聚合物之支鏈含有羟基，故將（b）成分之溶劑等揮發去除時，可防止（a）成分之矽氧烷樹脂與該聚合物相分離，而使膜內部所形成之空孔微細化及形狀均勻化。因此可進一步抑制最終所得二氧化矽系被膜之機械強度降低。

又，含有必須成分用之（c）成分鎔鹽，故可提升二氧化矽系被膜之機械強度及電信賴性。因此，可防止 CMP 步驟中，二氧化矽系被膜與其他層（膜）產生界面剝離。

該有效之作用機構的詳細內容雖不明，但推斷鎔鹽可促進脫水縮合反應而增加矽氧烷鍵密度，又，可減少殘留之矽烷醇基，而提升機械強度及介電特性。但非限於該作用。

(45)

因矽氧烷樹脂之鍵結原子總數為 0.65 以下，故可實現更充分之機械強度，及充分確保與其他膜（層）之接著性。因此，可進一步防止被覆於二氧化矽系被膜上之 Cu 與配線金屬的 CMP（Chemical Mechanical Polish）步驟中產生界面剝離。

又，因（e）成分聚合物之支鏈上的羥基濃度為上述上限值以下，故可抑制加熱時（e）成分之分解及促進揮發。另外，無需過高溫度下，可以比目前更低溫度或短時間使組成物硬化。因此，可特別減少基板之入熱量，及抑制其他膜（層）之組裝特性變差，且可縮短過程時間以提升生產量。

有關使用上述本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物，於基板上形成二氧化矽系被膜之方法，將同上述以旋轉塗布法為例加以說明。

首先，較佳以 500 至 5,000 回轉／分，更佳以 1,000 至 3,000 回轉／分將二氧化矽系被膜形成用組成物旋轉塗布於矽晶圓等基板上，以形成被膜。此時，回轉數低於 500 回轉／分時，會使膜均勻性變差，又，超過 5,000 回轉／分，會使成膜性變差而不宜。

其次，較佳以 50 至 350℃，更佳為 100 至 250℃ 之熱板等使被膜中的溶劑乾燥。該乾燥溫度低於 50℃ 時，將無法充分使溶劑乾燥。又，乾燥溫度超過 350℃ 時，於被膜未形成矽氧烷骨架前，會因空孔形成用聚合物（（e）成分）熱分解而增加不適當之揮發量，故難得到具有所需

(46)

機械強度及低介電特性之二氧化矽系被膜。

接著以 250 至 500℃ 之加熱溫度烷成去除溶劑之被膜，以進行最終硬化。又，最終硬化較佳於 N₂、Ar、He 等不活性氣體下進行，此時氧濃度較佳為 1,000 ppm 以下。該加熱溫度低於 250℃ 時，將無法達成充分硬化，且無法充分促進 (e) 成分之分解揮發。相對地，加熱溫度超過 500℃ 時，具有金屬配線層之情形下，會因增加入熱量而使配線金屬變差。

此時之加熱時間同上述最終硬化步驟，較佳為 2 至 60 分鐘，更佳為 2 至 20 分鐘。加熱時間超過 60 分鐘時，會因過度增加入熱量而使配線金屬變差。又，所使用之加熱裝置較佳為，石英管爐、其他爐、熱板、快速熱退火 (RTA) 等加熱處理裝置。

上述所形成之二氧化矽系被膜的膜厚同上述較佳為 0.01 至 40 μm ，更佳為 0.1 μm 至 20 μm 。膜厚超過 40 μm 時，易因應力產生裂痕，又，低於 0.01 μm ，且二氧化矽系被膜上下存在金屬配線層時，會使上下配線間之漏泄特性變差。

[電子部品]

具有使用本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物所形成的二氧化矽系被膜之電子零件如，半導體元件、多層配線板等之具有絕緣膜的裝置。

具體而言，適用為半導體元件之表面保護膜 (鈍化膜

(47)

）、緩衝套膜、層間絕緣膜等。又，適用為多層配線板之層間絕緣膜。

具體之半導體元件例如，二極管、晶體管、化合物半導體、熱變阻器、變阻器、可控矽等個別半導體、DRAM (dynamic random access memory)、SRAM (static random access memory)、EPROM (erasable programmable read only memory)、保護 ROM (mask read only memory)、EEPROM (electrical erasable programmable read only memory)、快速記憶體等記憶元件、微處理機、DSP、ASIC 等理論回路元件、MMIC (monolithic microwave 集成回路) 所代表之化合物半導體等集成回路元件、混成集成回路 (hybrid IC)、發光二極管、電荷結合元件等光電變換元件等。又，多層配線板如，MCM 等高密度配線板等。

因該電子零件具備具有低電容率之本發明二氧化矽系被膜，故可得到減少信號傳送遞延時間之高性能化及高信賴性。

【實施方式】

< 實施例 >

下面將以實施例具體說明本發明，但非限於此例。

< 合成例 1-1 >

(48)

依下列順序合成（d）成分之熱分解揮發性化合物。首先，將丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）300 g 放入 1,000 ml 燒瓶中，又，將溶解偶氮雙異丁腈（AIBN）20 g 之甲基丙烯酸甲酯 100 g 放入 200 ml 之滴液漏斗中，以氮取代系內後，於氮氣下以 130℃ 油浴加熱攪拌的同時，以 2 小時將滴液漏斗內之溶液滴入燒瓶中。

其次攪拌 30 分鐘，再以 1 小時將裝入滴液漏斗中之溶解 AIBN 0.2 g 的 PGMEA 97.8 g 滴入燒瓶中。結束滴液後攪拌 2 小時，再返回室溫，得溶液狀（d）成分之熱分解揮發性化合物。

利用 GPC 法測得之質量平均分子量為 12,800。又，以金屬四量取溶液 2 g 後，以 150℃ 乾燥機乾燥 3 小時，所得熱分解揮發性化合物之濃度為 18.5 質量%。

< 合成例 1-2 >

將四乙氧基矽烷 116.7 g 及甲基三乙氧基矽烷 78.5 g 溶解於丙二醇單丙基醚（PGP）339.8 g 中，攪拌下以 30 分鐘將溶解 70% 硝酸 0.92 g 之水 64.2 g 滴入該溶液中。結束滴液後反應 5 小時，得聚矽氧烷溶液。

< 實施例 1-1 >

將合成例 1-2 所得聚矽氧烷溶液 200 g 及合成例 1-1 所得狀液之熱分解揮發性化合物 48.7 g 放入 300 ml 茄型燒瓶中，攪拌 2 小時後，利用旋轉蒸發器於減壓下、溫

(49)

浴中餾去所生成之乙醇及低沸點物質，得液狀 1800 g 之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物。其後將 24% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 135 g 加入該溶液中，得本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 合成例 1-3 >

依下列順序合成 (d) 成分之熱分解揮發性化合物。首先，將 PGMEA 300 g 放入 1000 ml 之燒瓶，又，將溶解 AIBN 20 g 之甲基丙酸甲酸 95 g 及 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 5 g 放入 200 ml 滴液漏斗中，以氮氣取代系內後，於氮氣下以 130℃ 油浴加熱攪拌的同時，以 2 小時將滴液漏斗內之溶液滴入燒瓶中。

其次攪拌 30 分鐘，再以 1 小時將裝入滴液漏斗中之溶解 AIBN 0.2 g 的 PGMEA 97.8 g 滴入燒瓶中。結束滴液後攪拌 2 小時，再返回室溫，得溶液狀 (d) 成分之熱分解揮發性化合物。

利用 GPC 法測得之質量平均分子量為 10,700。又，以金屬皿量取溶液 2 g 後，以 150℃ 乾燥機乾燥 3 小時，所得熱分解揮發性化合物濃度為 16.8 質量%。

< 實施例 1-2 >

將合成例 1-2 所得之聚矽氧烷溶液 200 g 及合成例 1-3 所得液狀之熱分解揮發性化合物 47.5 g 放入 300 ml 茄型烷瓶中，攪拌 2 小時後，利用旋轉蒸發器於減壓下、

(50)

溫浴中餾去所生成之乙醇及低沸點物質，得液狀 180.0 g 之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物。其後將 24% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 13.5 g 加入該溶液中，得本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 比較例 1-1 >

將合成例 1-2 所得之聚矽氧烷溶液 200 g 及合成例 1-1 所得液狀之熱分解揮發性化合物 48.7 g 放入 300 ml 茄型烷瓶中，攪拌 2 小時後，利用旋轉蒸發器於減壓下、溫浴中餾去所生成之乙醇及低沸點物質，得液狀 180.0 g 之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物所形成的二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 應力評估 1 >

(1) 形成二氧化矽系被膜及測定膜厚等

以回轉數 1250 rpm／30 秒分別將實施例 1-1、1-2 及比較例 1-1 所得二氧化矽系被膜形成用組成物回轉塗布於複數 Si 晶圓上，以形成被膜。回轉塗布後，以 150℃／3 分加熱處理各 Si 晶圓，去除被膜中溶劑後，得二氧化矽系被膜。

其次利用橢圓計器（卡得那公司製，橢圓計器 L116B，使用波長：633 nm）測定被膜之膜厚。具體而言即，將 He-Ne 激光照射在層間絕緣膜上，再由指定波長下照射

(51)

所產生相位差測得膜厚。其後如上述「應力評估方法」所記載之方法及順序測定 Si 晶圓之反撓量。

接著利用 O_2 濃度控制為 100 ppm 之石英管爐，以 400°C / 30 分鐘方式熱處理測得膜厚及反撓量之 Si 晶圓，將二氧化矽系被膜最終硬化。其後同上述測定該被膜之膜厚及反撓量。

(2) 應力評估

將所得反撓之變位量、膜厚測定值及其他參數值代入式 (4) 中，算出各二氧化矽系被膜之應力。結果及膜厚如表 1-1 所示。

< 電容率測定 1 >

將上記 (應力評估 1) 所形成之矽系被膜之電容率，依上述〔電容率之測定方法〕進行測定，其結果一併記入表 1-1 中。

< 彈性率測定 1 >

將上記 (應力評估 1) 所形成之二氧化矽系被膜之彈性率，依上述〔彈性率之測定方法〕進行測定，其結果一併記入表 1-1 中。

(52)

表 1-1

	實施例 1-1	實施例 1-2	比較例 1-1
膜厚 (μm)	0.530	0.650	0.540
彈性率 (GPa)	3.8	4.0	3.2
電容率 (-)	2.6	2.3	2.8
預備硬化時之 應力 (MPa)	13	18	< 5

< 空孔分布測定 1 >

對實施例 1-2 所形成之二氧化矽系被膜與使用以往組成物（以往物品）所形成之二氧化系被膜，使用理學電機工業公司製 X 線繞射裝置 ATX-G 為測定裝置，對 X 線散射分布數據作解析以測定各膜之空孔分布狀態。圖 1 為所得空孔分布（空孔徑規格化所得者）之圖。圖中曲線 L1、L2 分別顯示將實施例 1-2 與以往物品之二氧化系被膜所得頻度分布平滑化所得曲線。又，前述空孔分布所得之平均空孔徑與最高頻度空孔徑之結果如表 1-2 所示。

表 1-2

	實施例 1-2	以往物品
平均孔徑 (nm)	2.0	5.1
最高頻度空孔徑 (nm)	13	35

(53)

< 合成例 2-1 >

依下述順序合成 (d) 成分之熱分解揮發性化合物。
首先，將丙二醇單甲基醚乙酸鹽 (PGMEA) 300 g 饋入 1000 ml 之燒瓶中，再於 200 ml 之滴入漏斗中，加入溶解有偶氮雙異丁腈 (AIBN) 20 g 之甲基丙烯酸甲酯 95 g 與 2-羥乙基甲基丙烯酸酯 5 g，將反應系以氮氣取代後，於氮氣環境下，於 130℃ 之油浴中加熱攪拌，使滴入漏斗內之溶液以 2 小時時間滴入燒瓶中。

其次，於 30 分鐘攪拌後，將溶解有 AIBN 0.2 g 之 PGEMA 97.8 g 饋入滴入漏斗中，並以 1 小時時間滴入燒瓶中。滴入後，再經 2 小時攪拌，回復至室溫，得溶液狀之 (d) 成份的熱分解揮發性化合物。

依 GPC 法測定之重量份子量為 10,700。又，使用金屬匙取得 2 g 溶液，於 150℃ 之乾燥機內乾燥 3 小時，所得熱揮發性化合物之濃度為 16.8 質量%。

< 合成例 2-2 >

於溶解有四乙氧基矽烷 116.7 g 與甲基三乙氧基矽烷 78.5 g 之丙二醇單丙基醚 (PGP) 339.8 g 溶液中，將溶解有 70% 硝酸 0.92 g 之水 64.2 g，於攪拌中以 30 分鐘時間滴入其中。滴入結束後使其進行 5 小時之反應，得聚矽氧烷溶液。

< 實施例 2-1 >

(54)

將合成例 2-2 所得之聚矽氧烷溶液 200 g 與，合成例 2-1 所得之熱分解揮發性化合物 47.5 g 置入 300 ml 之茄型燒瓶中，並攪拌 2 小時。其次，使用攪拌蒸發器於減壓下、溫浴中餾除乙醇與低沸點物質，得液狀之 180.0 g 之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物。其次，於此溶液中添加 2.4% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 13.5 g，以調製本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 應力評估 2 >

(1) 形成二氧化系被膜及測定膜厚等

以迴轉數 1390 rpm / 30 秒將實施例 1 所得二氧化系被膜形成用組成物分別塗布於複數晶圓上以形成被膜。迴轉塗布後，以 150℃ / 1 分鐘 + 250℃ / 1 分加熱處理（第 1 加熱溫度之預備硬化步驟）各矽晶圓，去除被膜中溶劑後，得二氧化矽被膜。

其次利用橢圓計器（可得那公司製，橢圓計器 L116B，使用波長：633 nm）測定被膜之膜厚。具體而言即，將 He-Ne 激光照射在層間絕緣膜上，再由指定波長下照射所產生相位差測定膜厚。其後，如上述「應力評估方法」所記載之方法及順序測定 Si 晶圓上之反撓量。

接者利用 O₂ 濃度控制為 100ppm 之石英管爐，以 400℃ / 30 分鐘方式熱處理測得膜厚及反撓量之 Si 晶圓，使二氧化矽薄膜最終硬化（第 2 加熱溫度下之最終硬

(55)

化步驟)。其後同上述測定該被膜之膜厚及反撓量。

< 電容率測定 2 >

將上記（應力評估 2）所形成之矽系被膜之電容率，依上述〔電容率之測定方法〕進行測定，其結果一併記入表 2-1 中。

< 彈性率測定 2 >

將上記（應力評估 2）所形成之二氧化矽系被膜之彈性率，依上述〔彈性率之測定方法〕進行測定，其結果一併記入表 2-1 中。

表 2-1

	實施例 1-1
膜厚 (μm)	0.559
彈性率 (GPa)	5.4
電容率 (-)	2.4
預備硬化時之第 1 應力 (MPa)	64
最終硬化時之第 2 應力 (MPa)	39

< 合成例 3-1 >

依下述順序合成 (d) 成分之熱分解揮發性化合物。首先，將丙二醇單甲基醚乙酸鹽 (PGMEA) 300 g 饋入 1000 ml 之燒瓶中，再於 200 ml 之滴入漏斗中，加入溶解

(56)

有 AIBN 20 g 之甲基丙烯酸甲酯 95 g 與 2-羥乙基甲基丙烯酸酯 5 g，將反應系以氮氣取代後，於氮氣環境下，於 130℃ 之油浴中加熱攪拌，使滴入漏斗內之溶液以 2 小時時間滴入燒瓶中。

其次，於 30 分鐘攪拌後，將溶解有 AIBN 0.2 g 之 PGEMA 97.8 g 饋入滴入漏斗中，並以 1 小時時間滴入燒瓶中。滴入後，再經 2 小時攪拌，回復至室溫，得溶液狀之 (d) 成份的熱分解揮發性化合物。

依 GPC 法測定之重量份子量為 10,700。又，使用金屬匙取得 2 g 溶液，於 150℃ 之乾燥機內乾燥 3 小時，所得熱揮發性化合物之濃度為 16.8 質量%。

< 合成例 3-2 >

於溶解有四乙氧基矽烷 132.3 g 與甲基三乙氧基矽烷 65.1 g 之丙二醇單丙基醚 (PGP) 335.94 g 溶液中，將溶解有 70% 硝酸 0.92 g 之水 65.8 g，於攪拌下以 30 分鐘時間滴入其中。滴入結束後使其進行 5 小時之反應，得聚矽氧烷溶液。

< 實施例 3-1 >

將合成例 3-2 所得之聚矽氧烷溶液 200 g 與，合成例 3-1 所得之熱分解揮發性化合物 53.2 g 置入 300 ml 之茄型燒瓶中，並攪拌 2 小時。其次，使用攪拌蒸發器於減壓下、溫浴中餾除乙醇與低沸點物質，得液狀之 180.0 g

(57)

之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物。其次，於此溶液中添加 24% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 13.5 g，以調製本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 比較例 3-1 >

將合成例 3-2 所得之聚矽氧烷溶液 200 g 與，聚乙二醇單油醚（ $n=7$ ，東京化成公司製）之 20wt% PGP 溶液 44.7 g 置入 300 ml 之茄型燒瓶中，並攪拌 2 小時。其次，使用攪拌蒸發器於減壓下、溫浴中餾除乙醇與低沸點物質，得液狀之 180.0 g 之聚矽氧烷／熱分解揮發性化合物。其次，於此溶液中添加 24% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 13.5 g，以調製本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

< 層間絕緣膜之製造 1 >

以迴轉數 1500 rpm / 30 秒將實施例 3-1 與比較例 3-1 所得二氧化矽系被膜形成用組成物分別塗布於複數晶圓上以形成被膜。迴轉塗布後，以 150℃ / 1 分鐘 + 250℃ / 1 分加熱處理各矽晶圓，去除被膜中溶劑後，得二氧化矽被膜。

接者利用 O₂ 濃度控制為 100ppm 左右之石英管爐，以 400℃ / 30 分鐘方式熱處理使層間絕緣膜之二氧化矽薄膜最終硬化。

(58)

< 層間絕緣膜之評估 1 >

對所得之各層間絕緣層依下述方法進行膜厚、電容率、彈性率、黏著性、及膜強度評估。其結果一併記入表 3-1 中。

< 膜厚測定 >

各層間絕緣膜之膜厚，係使用橢圓計器（可得那公司製，橢圓計器 L116B，使用波長：633 nm）測定被膜之膜厚。具體而言即，將 He-Ne 激光照射在層間絕緣膜上，再由指定波長下照射所產生相位差測定膜厚。

< 電容率測定 >

依上述〔電容率之測定方法〕測定。

< 彈性率測定 >

依上述〔彈性率之測定方法〕測定。

< 黏著性評估 >

使用作為黏著性指標之上述〔Modified-Edge Lift-OFF TEST (m-ELT) 之方法〕求得參數 K_1 。

< 單膜 CMP 耐性 >

對各層間絕緣膜，以未研磨至層間絕緣層之條件下進行 CMP 研磨。具體而言即，將 Si 晶圓切取 2 cm 四方，

(59)

使用日立化成工業公司製 HS-C430 作為研磨膏，以施加重量 400 gf/cm^2 進行 1 分鐘之研磨，以調查是否殘留有絕緣膜。

絕緣膜殘留時則顯示膜具有極為充足之強度，於表 1 中，完全未發現問題者為「○」，認為絕緣膜之凝集受到破壞者為「×」。

表 3-1

	實施例 3-1	比較例 3-1
膜厚 (μm)	0.545	0.560
彈性率 (GPa)	5.0	4.5
電容率 (-)	2.4	2.7
m-ELT 之 K_1 值	0.31	< 0.1
單膜 CMP 耐性	○	×

< 合成例 4-1 >

依下述順序合成 (e) 成分之聚合物。首先，將丙二醇單甲基醚乙酸鹽 (PGMEA) 300 g 饋入 1000 ml 之燒瓶中，再於 200 ml 之滴入漏斗中，加入溶解有偶氮雙異丁腈 (AIBN) 20 g 之甲基丙烯酸甲酯 95 g 與 2-羥乙基甲基丙烯酸酯 5 g，將反應系以氮氣取代後，於氮氣環境下，於 130°C 之油浴中加熱攪拌，使滴入漏斗內之溶液以 2 小時時間滴入燒瓶中。

其次，於 30 分鐘攪拌後，將溶解有 AIBN 0.2 g 之

(60)

PGMEA 97.8 g 饋入滴入漏斗中，並以 1 小時時間滴入燒瓶中。滴入後，再經 2 小時攪拌，回復至室溫，得聚合物溶液。

前述饋入量，經前述式 (10) 計算所得支鏈之羥基濃度 M_{OH} 為 $0.038 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ 。又，以 GPC 法測定之質量分子量為 9,950。又，使用金屬匙取得 2 g 溶液，於 150°C 之乾燥機內乾燥 3 小時，所得聚合物之濃度為 16.7 質量%。又，使用所得聚合物之乾燥物測定時，於 500°C 實質量減少率為 99%。

< 實施例 4-1 >

將溶解有四乙氧基矽烷 132.3 g 與甲基三乙氧基矽烷 65.1 g 之丙二醇單丙基醚 (PGP) 335.94 g 之溶液中，將溶解有 70% 硝酸 0.92 g 之水 65.8 g 於攪拌中以 30 分鐘時間滴入。滴入結束後，使其進行 5 小時反應，得聚矽氧烷溶液。

於此溶液中，添加合成例 1 所得之聚合物溶液 229.6 g，於減壓下、溫浴中餾除生成之乙醇，得 PGMEA 與 PGP 之值量含有比例 (PGMEA : PGP 之比例) 為 36 : 64 之聚矽氧烷 / 聚合物溶液。隨後於此聚矽氧烷 / 聚合物溶液中添加 2.38% 之四甲基銨硝酸鹽水溶液 (pH 3.6) 26.47 g，以調製本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物。

(61)

< 合成例 4-2 >

依下述順序合成 (e) 成分之聚合物。首先，將 PGP 300 g 饋入 1000 ml 之燒瓶中，再於 200 ml 之滴入漏斗中，加入溶解有 AIBN 70 g 之甲基丙烯酸甲酯 45 g 與 2-羥乙基甲基丙烯酸酯 55 g，將反應系以氮氣取代後，於氮氣環境下，於 130℃ 之油浴中加熱攪拌，使滴入漏斗內之溶液以 2 小時時間滴入燒瓶中。

其次，於 30 分鐘攪拌後，將溶解有 AIBN 0.17 g 之 PGEMA 97.8 g 饋入滴入漏斗中，並以 1 小時時間滴入燒瓶中。滴入後，再經 2 小時攪拌，回復至室溫，得聚合物溶液。

前述饋入量，經前述式 (10) 計算所得支鏈之羥基濃度 M_{OH} 為 0.48 mol/g。又，以 GPC 法測定之質量份子量為 10,700。又，使用金屬匙取得 2 g 溶液，於 150℃ 之乾燥機內乾燥 3 小時，所得聚合物之濃度為 15.0 質量%。又，使用所得聚合物之乾燥物測定時，於 500℃ 實質量減少率為 95%。

< 比較例 4-1 >

於依實施例 4-1 相同方法所得之聚矽氧烷溶液中，添加合成例 4-2 所得聚合物溶液 255.6 g，於減壓下、溫浴中餾除所生成之乙醇，得 650 g 之聚矽氧烷/聚合物溶液所成之二氧化矽系被膜形成用組成物。

(62)

< 層間絕緣膜之製造 2 >

以迴轉數 1500 rpm / 30 秒將實施例 4-1 與比較例 4-1 所得二氧化系被膜形成用組成物分別塗布於矽晶圓上以形成被膜。迴轉塗布後，以 150℃ / 1 分鐘 + 250℃ / 1 分加熱，以去除被膜中溶劑後，接者利用 O₂ 濃度控制為 100 ppm 左右之石英管爐，以 400℃ / 30 分鐘方式熱處理使層間絕緣膜之二氧化矽薄膜最終硬化，以製得層間絕緣膜之二氧化系被膜。

< 層間絕緣膜之評估 2 >

對所得之各層間絕緣層依下述方法進行膜厚、電特性、及膜強度評估。

< 膜厚測定 >

各層間絕緣膜之膜厚，依（層間絕緣膜之評估 1）相同方式測定。

< 電容率測定 >

依上述〔電容率之測定方法〕測定。

< 彈性率測定 >

依上述〔彈性率之測定方法〕測定。

上述各測定結果一併記入表 4-1 中

(63)

表 4 - 1

	實施例 4 - 1	97 - 4 - 1
膜厚 (μm)	0.550	0.580
膜厚之均勻性 (最大值與最小值之差異 (μm))	低於 0.005	低於 0.001
膜之狀態 (目視觀察結果)	無塗布斑紋	無塗布斑紋
聚合物中羥基濃度 (mol/g)	0.038	0.48
彈性率 (GPa)	4.8	3.0
電容率 (-)	2.2	2.6

【產業上之利用性】

如上述說明般，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物、二氧化矽系被膜及其製造方法，可製得具有低電容性外亦具有充分之機械強度，具有優良之膜厚均勻性，此外，可提高與其他膜（層）之接著性，可提高 CMP 耐性，防止界面剝離情形之二氧化矽系被膜。又，因較以往相比較時，係於較低溫領域中進行硬化，故可降低形成被膜時進入基體之入熱量。因此，可抑制下層配線等機能之損失。

又，本發明之電子零件，因具有前述二氧化矽系被膜，故可提高裝置全體之電信賴性，而可增加製品生產之產率與製程之寬裕度。因此基於二氧化矽被膜優良之特性，故可提供一種高密度且高品味與優良性賴性之電子零件。

(64)

【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例 1－2 及先前物品之二氧化矽被膜的空孔分佈圖。

肆、中文發明摘要

發明名稱：形成二氧化矽系被膜用組成物、二氧化矽系被膜及其製造方法、以及電子零件

本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物為，含有（a）成分之烷氧基矽烷等矽氧烷樹脂，及（b）成分之能溶解該矽氧烷樹脂的醇與溶劑，及（c）成分之銨鹽等，及（d）成分之熱分解揮發性化合物，又具有 $150^{\circ}\text{C} / 3$ 分之加熱處理下所得膜應力為 10 MPa，且最終硬化所得之二氧化矽系被膜的電容率低於 30 之硬化特性。因此，本發明之二氧化矽系被膜形成用組成物可形成具有低介電性、接著性及充分機械強度之二氧化矽系被膜。

伍、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1 一種二氧化矽系被膜形成用組成物，其由含有矽氧烷樹脂所成，具有流動性，且塗布於基板上之膜狀態下，施加熱時可硬化形成二氧化矽被膜之二氧化矽被膜形成用組成物，其特徵為，於 150°C 下加熱 3 分鐘使其預硬化時，所得二氧化矽被膜之應力為 10 MPa 以上，且最終硬化所得之二氧化矽系被膜的電容率為低於 30。

2. 一種二氧化矽系被膜形成用組成物，其由含有矽氧烷樹脂所成，具有流動性，且塗布於基板上之膜狀態下，施加熱時可硬化形成二氧化矽被膜之二氧化矽被膜形成用組成物，其特徵為，於膜狀態下以第 1 加熱溫度使其預硬化時，且其後以高於第 1 加熱溫度之第 2 加熱溫度最終硬化時，於第 2 加熱溫度下最終硬化時之二氧化矽被膜的第 2 應力，小於第 1 加熱溫度下硬化時之二氧化矽被膜的第 1 應力。

3 如申請專利範圍第 2 項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中第 1 加熱溫度係為 100°C 以上、 350°C 以下範圍之溫度，前記第 2 加熱溫度為 350°C 以上、 500°C 以下範圍之溫度。

4 一種二氧化矽系被膜形成用組成物，其由含有矽氧烷樹脂所成，具有流動性，且塗布於基板上之膜狀態下，施加熱時可硬化形成二氧化矽被膜之二氧化矽被膜形成用組成物，其特徵為，Modified - Edge Lift - OFF TEST (m-ELT) 所求得之參數 K_1 值為 0.20 以上，且最

(2)

終硬化所得二氧化矽系被膜之電容率低於 30。

5 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之二氧化矽被膜形成用組成物，其係含有，

(a) 成分：下記式 (1)



(式中， R^1 為含 H 原子或 F 原子、或 B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基；X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數，n 為 2 時，各 R^1 可為相同或相異，n 為 0 至 2 時，各 X 可為相同或相異)

所示化合物水解縮合而得之矽氧烷樹脂，與

(b) 成分：能溶解 (a) 成分之溶劑，與

(c) 成分：鎢鹽，與

(d) 成分：250 至 500℃ 之加熱溫度下可熱分解或揮發之熱分解揮發性化合物。

6 一種二氧化矽被膜形成用組成物，其係含有，

(a) 成分：下記式 (1)



(式中， R^1 為含 H 原子或 F 原子、或 B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子或 Ti 原子之基，或碳數 1 至 20 之有機基；X 為水解性基；n 為 0 至 2 之整數，n 為 2 時，各 R^1 可為相同或相異，n 為 0 至 2 時，

(3)

各 X 可為相同或相異)

所示化合物水解縮合而得之矽氧烷樹脂，與

(b) 成分：能溶解 (a) 成分之溶劑，與

(c) 成分：鎔鹽，與

(e) 成分：具有含羥基之支鏈的聚合物；

且，前記聚合物符合下記式 (2)

$$0 < M_{OH} < 0.4 \times 10^{-2} \quad \dots \dots (2) \quad ,$$

M_{OH} ：該聚合物中羥基之濃度 (mol/g)

所示之關係。

7 如申請專利範圍第 5 或 6 項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (b) 成分為含有，烷基二醇烷基醚烷基酯或烷基二醇烷基醚乙酸酯所形成之第 1 溶劑成分，與烷基二醇單烷基醚所形成之第 2 溶劑成分。

8 如申請專利範圍第 7 項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (b) 成分中，第 1 溶劑成分與第 2 溶劑成分之質量含量比例為 1：99 至 60：40。

9 如申請專利範圍第 7 或 8 項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中第 1 溶劑成分為烷基二醇甲基醚乙酸酯。

10 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中第 1 溶劑成分為丙二醇烷基醚乙酸酯。

11 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之二氧化

(4)

矽系被膜形成用組成物，其中第 1 溶劑成分為丙二醇甲基醚乙酸酯。

12 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中第 2 溶劑成分為丙二醇單丙基醚。

13 如申請專利範圍第 6 至 12 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (e) 成分為於溫度 300 至 500℃ 之氮氣環境中之減少率為 95 質量 % 以上者。

14 如申請專利範圍第 6 至 13 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (e) 成分為分子內含酯鍵結者。

15 如申請專利範圍第 6 至 14 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (e) 成分為含有 (甲基) 丙烯酸衍生物為構成成分，且該 (甲基) 丙烯酸衍生物之濃度為 0.5×10^{-2} (mol/g)。

16 如申請專利範圍第 5 至 15 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (c) 成分為銨鹽。

17 如申請專利範圍第 5 至 16 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其尚含有硝酸。

18 如申請專利範圍第 5 至 17 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物，其中 (a) 成分中，對 Si 原子 1 莫耳，由 H 原子、F 原子、B 原子、N 原子、Al 原子、P 原子、Si 原子、Ge 原子、Ti 原子與 C 原子所成群中所選出之至少 1 種原子之總含有比例為 0.65 莫耳以下。

(5)

19 一種二氧化矽系被膜，其係將申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於基體上，並加熱塗布後之被膜所形成之硬化膜所得者。

20 如申請專利範圍第 19 項之二氧化矽被膜，其電容率為低於 30。

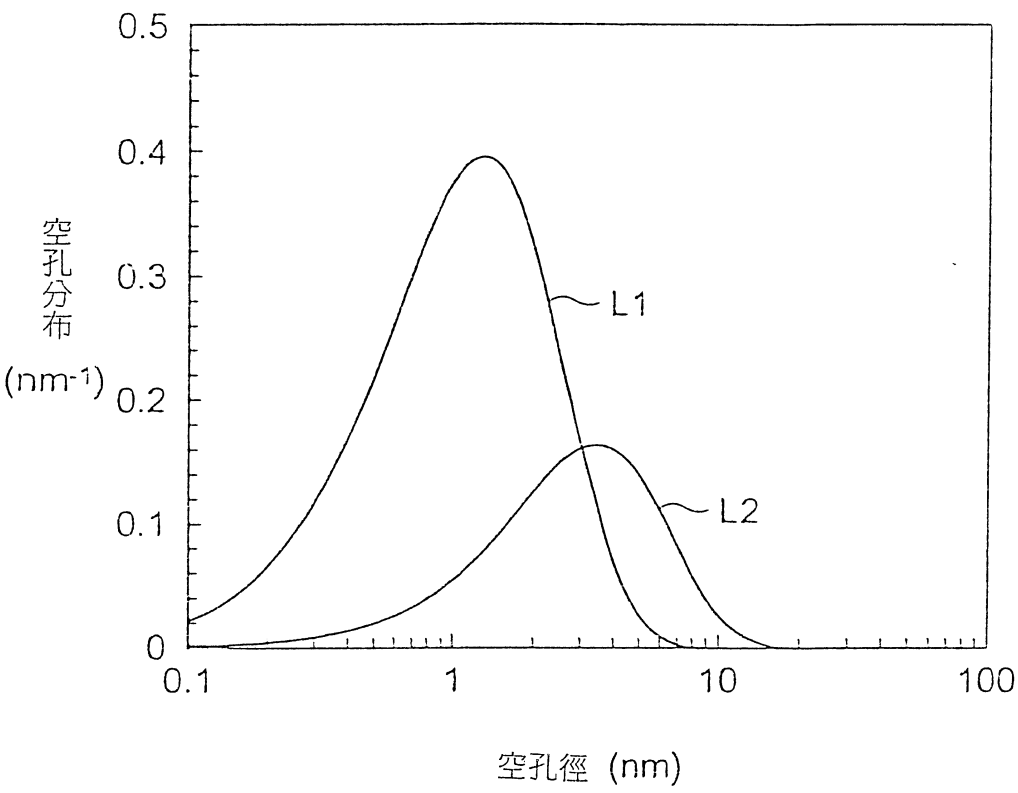
21 如申請專利範圍第 19 項之二氧化矽被膜，其彈性率為 25 GPa 以上。

22 一種二氧化矽系被膜之製造方法，其特徵係將申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於基體上，並加熱塗布之被膜使該被膜硬化所得者。

23 一種二氧化矽系被膜之製造方法，其特徵係將申請專利範圍第 5 至 18 項中任一項之二氧化矽系被膜形成用組成物塗布於基體上，於去除包含於塗布之被膜中的溶劑後，將該被膜以 250 至 500℃ 之加熱溫度燒焙所得者。

24 一種電子零件，其係為形成零件構造之基體上形成有絕緣膜的電子零件，其特徵為，絕緣膜係含有由申請專利範圍第 22 或 23 項之二氧化矽系被膜之製造方法所製得之二氧化矽系被膜。

圖 1



陸、本案指定代表圖為：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無