

公告本

申請日期: 88.6.30

案號: 88111088

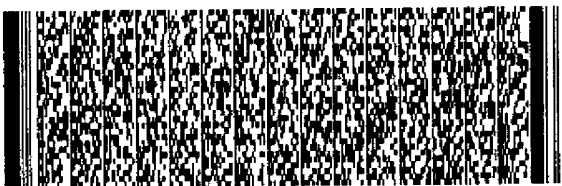
類別: 109212350

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

442546

一、 發明名稱	中文	自氫矽倍半氧烷樹脂製造低介電塗層之方法
	英文	METHOD FOR PRODUCING LOW DIELECTRIC COATINGS FROM HYDROGEN SILSEQUIOXANE RESIN
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 傑佛瑞 尼克拉斯 2. 裕豐 劉
	姓名 (英文)	1. JEFFREY NICHOLAS BREMMER 2. YOUFAN LIU
	國籍	1. 美國 2. 中國
	住、居所	1. 美國密西根州密蘭市史德根希臘公園路5709號 2. 美國密西根州密蘭市桑墨塞德大道6000號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商道康寧公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. DOW CORNING CORPORATION
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國密西根州密蘭市
	代表人 姓名 (中文)	1. 羅勃 L. 麥克勒
代表人 姓名 (英文)	1. ROBERT L. MCKELLAR	



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1998/07/10 09/113,347

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



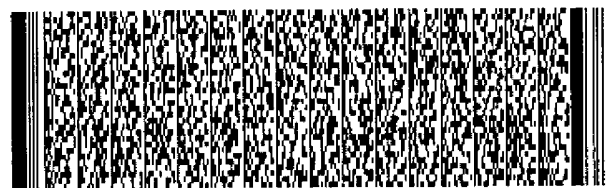
五、發明說明 (1)

本發明係關於自氫矽倍半氧烷樹脂 (H-樹脂) 製造低介電塗層之方法。該方法包括，將氫矽倍半氧烷樹脂敷塗到基材上，然後首先於 325°C 至 350°C 溫度下加熱 15 分鐘至 1 小時，使該塗層固化，接著於 400°C 至 450°C 溫度下加熱，直到標準化 (normalized) SiH 鍵密度為 50 至 80%。該固化處理出人意外地產生了具有較低介電常數及極佳機械性能的薄膜。

用 H-樹脂在電子基材上製造陶瓷或類似陶瓷的塗層已為技藝上所知。固化 H-樹脂製造此等塗層已有許多方法。在已知熱處理及固化條件下 (如在 3 個連續熱板保持 1 分鐘，隨後在具氮氣氣氛的加熱爐中保持 1 小時)，通常可得到 2.9-3.0 的介電常數。

具有 2.9-3.0 介電常數的塗層適用於 0.25 微米及較大一些的電子器件。然而，具更低介電常數 (DK) 的塗層則需要較小的器件構造 (如 0.13-0.18 微米)。曾提出用幾種方法固化 H-樹脂，在塗層中產生較低的介電常數。但是，產生低 DK 塗層的這些方法常需要難且高代價的處理過程。例如，美國專利第 5,441,765 號揭示了一種自 H-樹脂製造塗層之方法，其中固化塗層具有 2.8 至 4.5 之 DK (介電常數)。該專利方法包括，將 H-樹脂敷塗到塗層，隨後使含 Si-O 之陶瓷塗層暴露於含氫氣之退火氣氛中。

美國專利第 5,547,703 亦教示一種製造低 DK 塗層之方法。該方法包括，將 H-樹脂敷塗到電子基材上；在氫及濕氣中加熱；隨後在無水氣中加熱，最後在氧氣中加熱，使塗



五、發明說明 (2)

層退火。據報導，以該方法製造的塗層DK介於2.42和4.92之間。

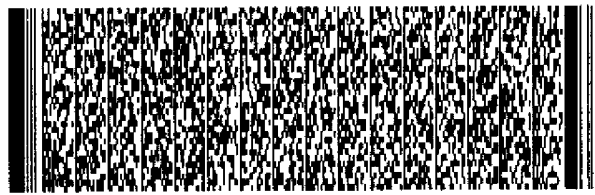
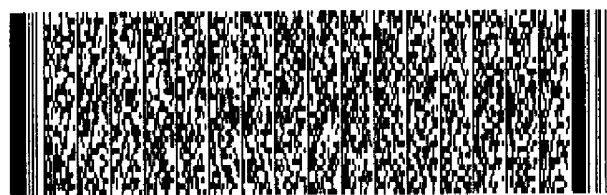
現已出乎預料地發現，通過熱處理H-樹脂塗層可製造出具有2.7至2.9介電常數之塗層。該熱處理方法包括，首先在325°C至350°C加熱，將H-樹脂固化，隨後在400°C至450°C溫度下加熱，直到標準化SiH鍵密度為50至80%。

因此，本發明的目的在於介紹一種固化H-樹脂之方法，以製造具有2.7至2.9介電常數之塗層。

本發明係關於自H-樹脂製造不溶陶瓷狀塗層之方法，使塗層具有2.7至2.9之介電常數。該方法包括，將H-樹脂敷塗到基材上，然後首先在325°C至350°C，將基材上的H-樹脂加熱15分鐘至1小時，再另外於400°C至450°C加熱，直到標準化SiH鍵密度為50至80%。產生的塗層具有2.9或小於2.9的介電常數，較佳為2.7至2.9。該塗層係用作半導體器件上的層間介電塗層。

本文使用的H-樹脂包括氫矽氧烷樹脂，其包含單元的通式為 $\text{HSi}(\text{OH})_x(\text{OR})_y\text{O}_{z/2}$ ，其中R為獨立的有機基團或經取代的有機基團，其在通過氧原子與矽連結時，形成了可水解的取代基； $x=0$ 至2； $y=0$ 至2； $z=1$ 至3；且 $x+y+z=3$ 。R之實例包括烷基如甲基、乙基、丙基、丁基及其它；芳基如苯基；烯基如烯丙基或乙烯基。這些樹脂可基本上為完全縮合的 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ （其中n為8或更大一些），或者只有部分水解（如，含一些Si-OR）和/或部分縮合（如，含一些Si-OH）。

樹脂結構無特殊限制。H-樹脂的結構可為一般已知的梯



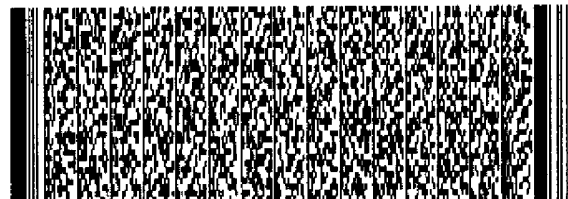
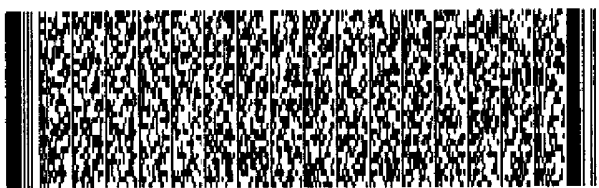
五、發明說明 (3)

型、籠型或其混合型。該樹脂可含末端基團，如羥基、三有機矽氧基、二有機氫矽氧基、三烷氧基、二烷氧基及其它。樹脂可含少量附有0或2個氫原子的矽原子(如小於10%)，和/或少量SiO基團，如 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 或 $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ 基團，雖然樹脂不以此結構代表。

以上H-樹脂及製造方法為技藝上所知。例如，美國專利第3,615,272教示了一種製造基本上完全縮合的H-樹脂(含高達100至300 ppm的矽烷醇)之方法，其包括將三氯矽烷在苯磺酸水合物水解介質中水解，然後用水或硫酸水溶液清洗得到的樹脂。美國專利第5,010,159號揭示了一種類似方法，其包括將氫矽烷在芳基磺酸水合物水解介質中水解，形成的樹脂然後與中和劑接觸。

其它氫矽氧烷樹脂亦可於此發揮作用，如美國專利第4,999,397號；美國專利第5,210,160號(經在酸性、醇性水解介質中水解烷氧基或醯氧基矽烷製造)；日本未審核申請專利發佈(Japanese Kokai Patent Publications)第59-178749號、第60-86017號及第63-107122號；或其它相當的氫矽氧烷。

在本發明的一個較佳具體實施例中，其製程中可使用特定分子量級分的以上H-樹脂。該級分及製備方法教示於美國專利第5,063,267號及第5,416,190號。在較佳級分包括的材料中，至少75%的聚合種類具有高於1200的分子量，在一更佳級分包括的材料中，至少75%的聚合種類具有介於1200和100,000的數均分子量。



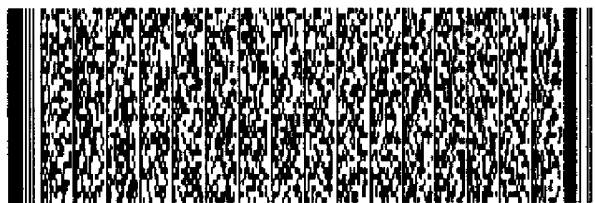
五、發明說明 (4)

H-樹脂可含其它組分，只要這些組分不妨礙塗層的完整性或增加塗層的介電常數。已知添加劑包括觸媒，如鉑、銻或銅觸媒，如美國專利第4,822,697號所述用於增加H-樹脂的固化速率和/或固化範圍。

陶瓷氧化前體可用於與H-樹脂結合。本文所用的陶瓷氧化物前體包括各種金屬化合物(如鋁、鈦、鋯、鉭、鈮和/或釩)以及各種非金屬化合物(如硼化物或磷化物)，可將其溶於溶液水解，隨後在相對低的溫度下熱分解形成陶瓷氧化物。本文使用的陶瓷氧化物前體描述於美國專利第4,808,653號、第5,008,320號及第5,290,394號。

H-樹脂一般作為溶劑分散液塗到基材上。可使用溶劑包括能溶解H-樹脂形成均相液體混合物的任何溶劑或溶劑混合物，而不會影響產生的塗層。此類溶劑包括：醇，如乙醇或異丙醇；芳族烴，如苯或甲苯；烷類如正-庚烷、十二烷或壬烷；酮類，如甲基·異丁基酮；酯；乙二醇醚；或矽氧烷，如線形(如六甲基二矽氧烷、八甲基二矽氧烷及其混合物)及環狀二甲基聚矽氧烷。溶劑係以使H-樹脂溶解達到所需應用濃度的足夠量存在。通常，溶劑以佔H-樹脂及溶劑重量20至99.9重量%存在。

將H-樹脂敷塗到基材的具體方法包括(但不限於)旋塗、浸塗、噴塗、流塗、絲網印刷或其它方法。較佳之敷塗方法為旋塗。當使用溶劑時，溶劑自塗過的基材蒸發，使H-樹脂薄膜沉積在基材上。可使用任何適合的蒸發方法，如暴露於周溫環境進行簡單的空氣乾燥、應用真空或適度加



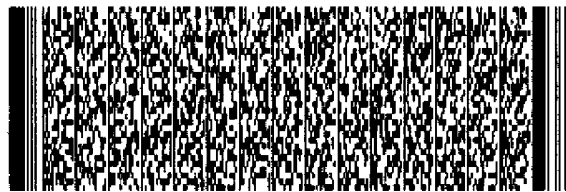
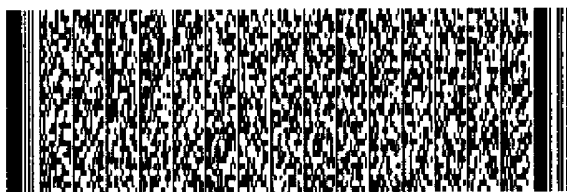
五、發明說明 (5)

熱($<50^{\circ}\text{C}$)或於早期階段固化處理。應注意到在使用旋塗時，由於旋轉逐出了溶劑，使附加乾燥減到最小限度。

敷塗基材後，將樹脂薄膜固化為具有標準化SiH鍵密度50至80%之不溶陶瓷狀塗層，其標準化SiH鍵密度較佳為50至70%，完成固化須首先在 325°C 至 350°C 加熱，其後在 400°C 至 450°C 溫度加熱。“標準化SiH鍵密度”指不溶陶瓷狀塗層中SiH佔除去任何溶劑之後且加熱固化之前基材上未固化H-樹脂薄膜中SiH的量。“不溶陶瓷狀塗層”指塗層基本上不溶於H-樹脂沉積到基材用的溶劑，或敷塗H-樹脂使用的任何上述溶劑。不溶陶瓷狀塗層含無定形矽石(SiO_2)物質及無定形矽石狀物質；其完全不含碳、矽醇(SiOH)和/或氫。

H-樹脂首先於 325°C 至 350°C 溫度加熱足夠的時間，使固化環境穩定，以確保環境惰性。理論上講，斜坡上升(加熱)期間存在大於10 ppm含量的氧以及在 400°C 至 450°C 溫度下加熱，將導致不溶陶瓷狀塗層中的氧化及生成極化基團，從而使介電常數提高。雖然在第一加熱階段產生了一些樹脂網絡，但不足以產生具有所需介電常數和機械性能的不溶陶瓷狀塗層。較佳將氫矽倍半氧烷塗層在 325°C 至 350°C 溫度下加熱15分鐘至1小時，所需時間依加熱H-樹脂薄膜的使用方法而定。

在 325°C 至 350°C 溫度加熱後，將溫度斜坡升至 400°C 至 450°C ，較佳 425°C 至 450°C 。H-樹脂在此溫度保持一段時間，以產生具50至80%的SiH鍵密度之不溶陶瓷狀薄膜。一



五、發明說明 (6)

般保持15分鐘至1小時。不溶陶瓷狀塗層中的更高量SiH製造出具有不適宜機械性能的薄膜。本文中可使用一些加熱方法，如使用對流烘箱，快速熱處理、熱板或輻射，較佳使用對流烘箱。

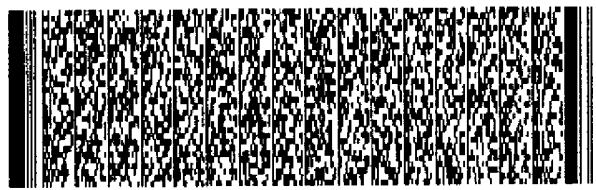
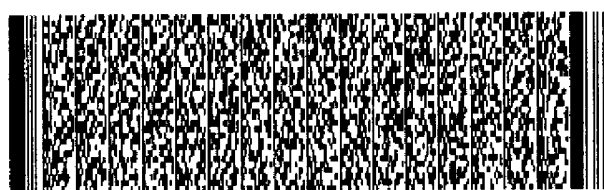
H-樹脂塗覆基材於325°C至350°C加熱所處環境如氮氣、氫氣、氬氣或含氧環境(如空氣、過氧化物和臭氧)的無論哪一種環境。然而，在斜坡升到400°C至450°C之前必須建立惰性環境。“惰性環境”指環境含少於10 ppm的氧。

不溶陶瓷狀塗層中的低量SiH一般有助於改進塗層的機械性能以及改進塗層的完整性。然而，將SiH減少到需要範圍的所需條件(如高加熱溫度)使塗層介電常數增加。本發明的兩個步驟加熱同時改進了機械性能及低介電常數。其產生的不溶塗層具有2.9或小於2.9的DK，較佳為2.7至2.9。

經以上方法，基材上產生了薄(小於2.5微米)不溶陶瓷狀塗層。該塗層較佳具有0.5至1.2微米厚度。塗層使各種不規則基材表面變得光滑，且具有極佳的附著性能。

本文製造的不溶陶瓷狀塗層特別有用於電子基材。“電子基材”指包括矽基器件及砷化鎵基器件，用於製造之半導體部件包括焦面陣列、光電器件、光生伏打電池、光學器件、類晶體管器件、3-D器件、緣體上矽器件及超晶格器件。

電子器件可裸露(即未鈍化)，可具有初級鈍化或可含一層或多層金屬數層，金屬數層可裸露或覆有一層或多層內



五、發明說明 (7)

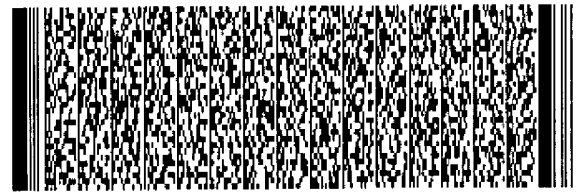
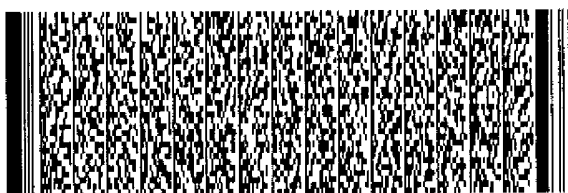
襯層。此類初級鈍化及內襯可為陶瓷塗層，如二氧化矽、四氮化三矽、碳化矽、氧氮化矽、氧碳化矽、PSG(磷矽玻璃)、BPSG(硼磷矽玻璃)及其它物。初級鈍化塗層和內襯及其製造方法已知為技藝上的熟練技能方法。其中製造之塗層可在金屬化敷塗之前敷塗到基材上。塗層可在金屬敷上敷塗為夾面或夾層電介質，或者將塗層敷塗為上部鈍化塗層，以完成器件結構。

若需要，可在不溶塗層上敷塗附加塗層。此等塗層包括如 SiO 塗層、含矽塗層、含矽碳塗層、含矽氮塗層、含矽氧氮塗層、含矽氮碳塗層和 / 或自無定形 SiC:H 、金剛石及四氮化三矽澱積 [如化學氣相澱積 (CVD)、等離子體增強化學氣相澱積 (PECVD) 等] 製造之類似金剛石的塗層。敷塗此種塗層之方法為技藝上所知。

敷塗附加塗層之方法並不苛刻，此種塗層一般以化學氣相澱積 (CVD) 技術敷塗，如熱化學氣相澱積 (TCVD)、光化學氣相澱積、等離子體增強化學氣相澱積 (PECVD)、電子回旋共振 (ECR) 及其它氣相澱積。附加塗層亦可用物理氣相澱積技術澱積，如濺射或電子束蒸發。這些處理包括以加熱形式或等離子體蒸發種類形式加入能量，使所需反應發生，或者將能量集中於材料的固體樣品上使澱積發生。

以下列舉實例，以便熟諳此藝者能明白和理解本發明所教之方法。

轉化塗層的介電常數係通過金屬-絕緣薄膜-半導體 (MIS) 電容器實施介電常數測量進行測定的。MIS 電容器則通過



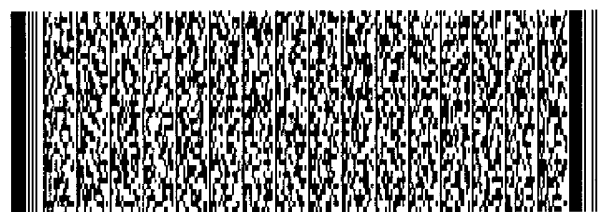
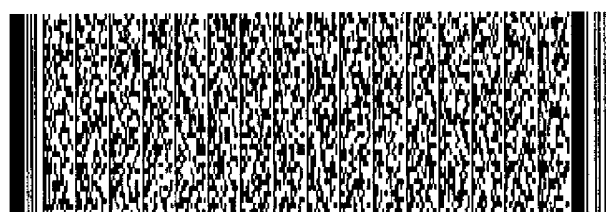
五、發明說明 (8)

在塗有不溶塗層薄膜的低電阻率 ($\rho \leq 0.025$ 歐姆·厘米) 矽片上澱積近似 0.15 微米鋁電極形成。用蔭罩 (影孔板) 形成直徑範圍 3 至 10 毫米的鋁電極點。在 0.1-1000 千赫茲 (kHz) 頻率範圍使用休利-帕克 (Hewlett-Packard) (商) 4194A 阻抗分析儀跨接相同直徑的電極點對阻抗進行測量。阻抗數據與自一系列 RLS (電阻電感電容) 模擬試驗計算的等效並聯電容量和介電常數吻合。由於阻抗具有跨接表面點電極的特點，所以測量介電常數使用二倍電介質厚度。

固化後剩留的 SiH 百分數經 FTIR (傅立葉轉換紅外光譜) 法測定。FTIR 法包括使用尼科耳 (Nicolet[®]) 5SXB 傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer)。使用傳輸樣品模式操作。在用塗料組合物旋塗基材之前，收集裸矽片的背景光譜。自具有不溶薄膜的基材減去背景得到不溶薄膜的光譜。在波數 2260 厘米⁻¹ 的峰表示轉化薄膜中的 SiH 鍵密度。對該峰面積 / 薄膜厚度與旋轉峰面積 / 薄膜厚度的比率定量，以測定標準化 SiH 鍵密度。

實例 1

在斯密 (SEMIX[®]) 6132U 旋轉塗布機上用一塗料組合物將兩個樣品基材塗覆成約 5000 預固化厚度，其中塗料組合物包含溶於甲基·異丁基酮的 22 重量 % H-樹脂 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ ，且該樹脂係根據美國專利第 3,615,272 號的方法製備。隨後在 3 個開端氮氣清洗熱板分別於 150°C、200°C 和 350°C 連



五、發明說明 (9)

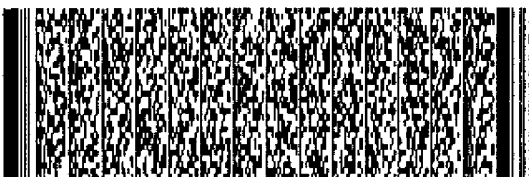
續烘烤1分鐘。然後將基材在石英管加熱爐中於氮氣氣氛下加熱至450℃。該基材於450℃保持30分鐘後，在氮氣下冷卻至室溫。第一基材具有2.81DK，第二基材具有2.83DK。第三基材具有58%的標準化SiH。

實例2

用實例1所述步驟將樣品基材塗以H-樹脂。該基材在表1環境下加熱到350℃，且保持30分鐘。然後將溫度斜坡升至固化溫度，且另外保持30分鐘。其結果及操作條件列在表1中。

表1

實驗編號	固化溫度(°C)	固化環境	實際O ₂ (ppm)	預固化厚度(Å)	固化後厚度(Å)	RI	%SiH	Dk
1	400	Ar	7	5000	4970	1.372	76	
2	400	Ar	7	4930	4970	1.371		2.75
3	400	N ₂	50	4970	4820	1.381	58	
4	400	N ₂	50	4920	4740	1.389		3.16
5	400	N ₂	3	4970	4940	1.375	76	
6	400	N ₂	3	4920	4940	1.374		2.81
7	425	Ar	1.6	5000	4920	1.374	71	
8	425	Ar	1.6	4900	4900	1.375		2.75
9	425	N ₂	3	5010	4920	1.374	69	
10	425	N ₂	3	4900	4890	1.375		2.72
11	425	N ₂	52	4990	4710	1.383	43	



五、發明說明 (10)

12	425	N ₂	52	4910	4660	1.384		3.47
13	450	Ar	0.3	5010	4760	1.386	59	
14	450	Ar	0.3	4900	4740	1.386		2.88
15	450	N ₂	53	5010	4610	1.388	35	
16	450	N ₂	53	4880	4540	1.391		3.56
17	450	N ₂	4	4990	4780	1.382	58	
18	450	N ₂	4	4910	4750	1.383		2.94
19	475	Ar	1	5130	4690	1.400	48	
20	475	Ar	1	5020	4590	1.410		2.96
21	475	N ₂	5	5020	4610	1.409	44	
22	475	N ₂	5	5030	4580	1.409		3.12
23	475	N ₂	54	5110	4620	1.390	29	
24	475	N ₂	54	5010	4550	1.399		3.65
25	500	Ar	1	5100	4560	1.407	39	
26	500	Ar	1	4970	4470	1.410		3.20
27	500	N ₂	5	5100	4450	1.417	37	
28	500	N ₂	5	5020	4490	1.407		3.20
29	500	N ₂	55	5110	4480	1.408	25	
30	500	N ₂	55	5040	4440	1.412		3.58

$\lambda = 0.1$ 納米



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自氫矽倍半氧烷樹脂製造低介電塗層之方法)

本發明係關於自氫矽倍半氧烷樹脂製造低介電塗層之方法。該方法包括，將氫矽倍半氧烷樹脂薄膜敷塗在基材上，然後於325°C至350°C加熱使該薄膜固化，隨後於400°C至450°C加熱，直到標準化(normalized)SiH鍵密度為50至80%。該固化處理出人意料之外地產生了具有較低介電常數及優異機械性能的薄膜。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR PRODUCING LOW DIELECTRIC COATINGS FROM HYDROGEN SILSEQUIOXANE RESIN)

This invention pertains to a method of producing low dielectric coatings from hydrogen silsesquioxane resin. Said method comprises applying a film of hydrogen silsesquioxane resin onto a substrate and thereafter curing the film by first heating at a temperature of 325°C. to 350°C. and thereafter heating at a temperature of 400°C. to 450°C. until the normalized SiH bond density is 50 to 80%. This curing process surprisingly produces films having lower dielectric constant



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自氫矽倍半氧烷樹脂製造低介電塗層之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR PRODUCING LOW DIELECTRIC COATINGS FROM HYDROGEN SILSEQUIOXANE RESIN)

and excellent mechanical properties.



公告本

六、申請專利範圍

1. 一種在基材上形成不溶塗層之方法，其中該方法包括：

(A) 以包含氫矽倍半氧烷樹脂(H-樹脂)之塗料組合物塗覆基材，在該基材上形成可熔H-樹脂塗層；

(B) 首先在325 °C至350 °C溫度下加熱15分鐘至1小時；

(C) 其後，在惰性環境中於400 °C至450 °C溫度加熱足夠時間，以製造具有標準化(normalized)SiH鍵密度50至80%之不溶陶瓷狀塗層。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該塗層組合物額外包含溶劑，且溶劑係蒸發以在基材上形成H-樹脂塗層。

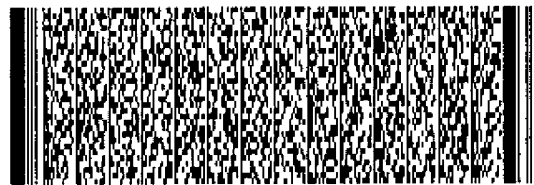
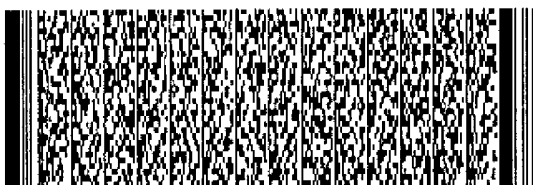
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該H-樹脂係一種具有 $\text{HSi}(\text{OH})_x(\text{OR})_y\text{O}_{z/2}$ 通式單元之樹脂，每個R為獨立的有機基團或經取代的有機基團，其在通過氧原子與矽結合時形成可水解的取代基，且 $x=0$ 至 2 ， $y=0$ 至 2 ， $z=1$ 至 3 ， $x+y+z=3$ 。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該H-樹脂係一種具有化學式 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ 之樹脂，其中n值至少為8。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該基材係經旋塗塗覆。

6. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該塗料組合物含有基於塗料組合物重量自20至99.9重量%之溶劑。

7. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該溶劑係選自由醇、芳香族烴、烷烴、酮、酯、乙二醇醚及二甲基聚矽



六、申請專利範圍

氧烷組成之群。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該基材為電子基材。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(C)中的加熱係於 425°C 至 450°C 在惰性環境中進行充足的時間，以製造不溶陶瓷狀塗層，該塗層具有50至70%之標準化SiH鍵密度以及2.7至2.9之介電常數。

