



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796101 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200780100521. 2

(22) 申请日 2007. 12. 31

(30) 优先权数据

10-2007-0090677 2007. 09. 06 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/007061 2007. 12. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/031733 EN 2009. 03. 12

(73) 专利权人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 禹昌秀 成现芋 裴镇希 鱼东善

金钟涉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08G 77/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0028915 A1, 2004. 02. 12, 第
[0010]、[0056]、[0042]– [0047]、[0090]、[0080]、
[0082] 和 [0087] 段。

US 2004/0109950 A1, 2004. 06. 10, 表 2, 实
施例 19, 25 和 27, 第 [0027]、[0040]、[0046] 段。

审查员 马剑峰

权利要求书1页 说明书6页

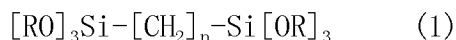
(54) 发明名称

用于半导体器件的具有改善的填隙特性的有
机硅烷聚合物及使用其的涂层组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种新颖且具有用于半导体器
件的优异的填隙特性的有机硅烷聚合物, 以及包
括该聚合物的组合物。该组合物可通过一般的旋
涂技术, 在半导体基材中完全填充直径 70nm 或更
少且长径比 (即高度 (或深度) / 直径比) 为 1 或
更高的孔洞, 且无任何缺陷, 例如无空气孔隙。该
聚合物具有宽的分子量范围, 其可实现完全填隙。
此外, 在利用烘烤而固化之后, 该组合物可通过利
用氢氟酸溶液的处理, 完全从孔洞中移除, 而不留
下任何残余物。再者, 该组合物在储存期间非常地
稳定。

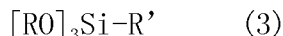
1. 一种用于在半导体器件中填隙的聚合物,其中基于总量为 100 重量份的下述化合物,所述聚合物为 5-90 重量份的化学式 1 的化合物、5-90 重量份的化学式 2 的化合物、及 5-90 重量份的化学式 3 的化合物,在 5-900 重量份的溶剂中的反应所制备的水解物的缩合反应产物:



其中 n 为 0 至 2,且每个 R 为 C₁-C₆ 烷基;

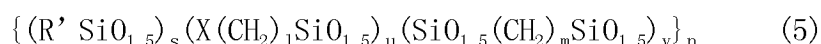


其中 X 为 C₆-C₁₂ 芳基, n 为由 0 至 2,且 R 为 C₁-C₆ 烷基;



其中 R 及 R' 独立地为 C₁-C₆ 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物为化学式 5 所表示的缩聚物:



其中 s、u 和 v 满足关系式 $s+u+v=1$, $0.05 \leq s \leq 0.9$, $0.05 \leq u \leq 0.9$ 及 $0.05 \leq v \leq 0.9$, X 为 C₆-C₁₂ 芳基基团, R' 为 C₁-C₆ 烷基基团, l 和 m 独立地为 0 至 2,且 n 为 12 至 2,000。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物的重均分子量为 1,000 至 100,000。

4. 一种用于在半导体器件中填隙的组合物,包括根据权利要求 1 所述的聚合物和有机溶剂。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中基于 100 重量份的所述组合物,所述聚合物的量为 1 至 50 重量份。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物,进一步包括交联剂和酸催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中所述交联剂选自由基于三聚氰胺的交联剂、基于取代的尿素的交联剂、基于含环氧基的聚合物、其衍生物,及其混合物所组成的组。

8. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中基于 100 重量份的所述聚合物,所述交联剂的量为 0.1 至 30 重量份。

9. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中所述酸催化剂选自无机酸、磺酸、草酸、马来酸、六氨基环己磺酸、苯二甲酸,及其混合物。

10. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中基于 100 重量份的所述聚合物,所述酸催化剂的量为 0.01 至 10 重量份。

11. 根据权利要求 4 或 6 所述的组合物,进一步包括至少一种选自有机酸酐和无机酸酐的稳定剂。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中基于 100 重量份的所述聚合物,所述稳定剂的量为 0.01 至 10 重量份。

13. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述有机溶剂选自由醇类、酯类、醚类、环酮类,及其混合物所组成的组。

14. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中基于 100 重量份的所述聚合物,所述有机溶剂的量为 100 至 3,000 重量份。

15. 根据权利要求 4 或 6 所述的组合物,进一步包括表面活性剂。

用于半导体器件的具有改善的填隙特性的有机硅烷聚合物 及使用其的涂层组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于制造半导体器件且具优异填隙特性的聚合物,及使用该聚合物的组合物。

背景技术

[0002] 一种用于在半导体器件中填隙的理想涂层组合物必须符合下列要求:(1)在基材中,必须可以利用一般的旋涂技术而完全填满孔洞(其长径比(即,高度(或深度)/直径比)为1或更大,且直径为70nm或更小),且该基材可以被平面化以获得均一的厚度;(2)在该涂层膜中不存在气泡及缝隙;(3)无论基材中孔洞的密度如何,该薄膜的厚度必须是均匀的;(4)该平面化的薄膜必须可以在热固化之后通过利用氢氟酸溶液处理以所需要的速度移除,且在上述孔洞中不留下任何残余物;以及(5)在储存期间,该涂层组合物必须是稳定的。

[0003] 特别是,在半导体器件中,涂层组合物的最基本的填隙特性很大程度取决于该组合物中所含有的聚合物的分子量。当该组合物中所含有的聚合物的分子量较小时,一般的涂层组合物的填隙特性倾向于更为有利。因此,只要达到完全填充缝隙,当该聚合物的分子量增大时,在半导体器件中聚合物或含有该聚合物的组合物的填隙特性会是优异的。

[0004] 碳基聚合物在半导体器件中被用于填隙。近年来,半导体器件的微型化使孔洞的尺寸减小至低于70nm。然而,当传统的碳基聚合物通过灰化而移除时,孔洞的内表面是坚韧的,其使得在后续加工步骤中难以施用介电材料。因此,在半导体器件中,需要用于填隙的新颖的有机硅烷聚合物及使用该聚合物的组合物,消除灰化的需求,以降低加工设备的成本,且可通过利用氢氟酸溶液(用于移除氧化物)的湿蚀刻有效地移除图案化孔洞中的聚合物。再者,当半导体器件在尺寸及厚度上变得非常小时,可有效填充较小孔洞的聚合物或组合物的需求变得更为迫切。

[0005] 聚合物的填隙特性的限度主要取决于这些聚合物的分子量范围,其可实现完全填隙。因此,寻找符合上述需求的新颖的聚合物变得非常重要。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明的一个目的是提供一种在半导体器件中用于填隙的新的聚合物,该聚合物具有优异的填隙特性,且可在焙烤固化之后,通过利用氢氟酸溶液进行处理而立即从孔洞中移除。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种包括所述聚合物的组合物。

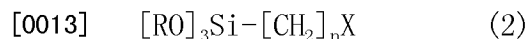
[0009] 技术方案

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种在半导体器件中用于填隙的聚合物(在下文中,也简称为“填隙聚合物”),其中该聚合物由一种或多种化合物的水解物的缩聚反应而制

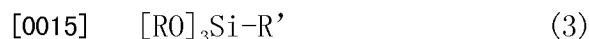
备,这些化合物选自由下述化学式 1、2、3 和 4 的化合物所组成的组:



[0012] 其中 n 为由 0 至 2,且每个 R 为 C_1-C_6 烷基基团;



[0014] 其中 X 为 C_6-C_{12} 芳基, n 为 0 至 2,且 R 为 C_1-C_6 烷基基团;



[0016] 其中 R 及 R' 独立地为 C_1-C_6 烷基基团;以及



[0018] 其中 R 为 C_1-C_6 烷基基团。

[0019] 根据本发明的另一方面,提供了一种在半导体器件中用于填隙的组合物(在下文中,也简称为“填隙组合物”),包括该填隙聚合物及溶剂。

[0020] 该组合物可进一步包括交联剂及酸催化剂。

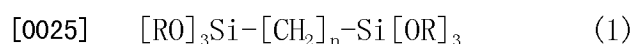
[0021] 该组合物还可进一步包括至少一种选自稳定剂及表面活性剂的添加剂。

[0022] 有益效果

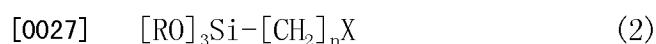
[0023] 本发明的填隙组合物可通过旋涂法而完全填充半导体基材中长径比为 1 或更大的孔洞。此外,本发明的填隙组合物在焙烤固化后可通过利用氢氟酸溶液处理而完全从孔洞中移除,且不留下任何残余物。再者,本发明的填隙组合物在储存期间是高度稳定的。因此,本发明的填隙组合物非常适合用来制造半导体器件。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种在半导体器件中用于填隙的聚合物,其中该聚合物由一种或多种化合物的水解物的缩聚反应而制备,这些化合物选自由下述化学式 1、2、3 和 4 的化合物所组成的组:



[0026] 其中 n 为 0 至 2,且每个 R 为 C_1-C_6 烷基基团;



[0028] 其中 X 为 C_6-C_{12} 芳基, n 为由 0 至 2,且 R 为 C_1-C_6 烷基基团;

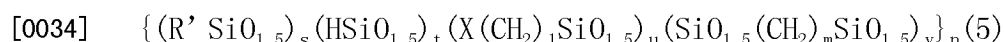


[0030] 其中 R 及 R' 独立地为 C_1-C_6 烷基基团;以及



[0032] 其中 R 为 C_1-C_6 烷基基团。

[0033] 在一种具体实施方式中,该聚合物为由化学式 5 表示的缩聚物:



[0035] 其中 s、t、u 及 v 满足关系式 $s+t+u+v=1$, $0.05 \leq s \leq 0.9$, $0 \leq t \leq 0.9$, $0.05 \leq u \leq 0.9$ 及 $0.05 \leq v \leq 0.9$, X 为 C_6-C_{12} 芳基基团, R' 为 C_1-C_6 烷基基团, l 及 m 独立地为 0 至 2,且 n 为 12 至 2,000。

[0036] 在一种可替换的具体实施方式中,基于总量为 100 重量份的所述化合物,该聚合物为 5-90 重量份的化学式 1 的化合物、5-90 重量份的化学式 2 的化合物、及 5-90 重量份的化学式 3 的化合物,在 5-900 重量份的溶剂中的反应所制备的水解物的缩合反应产物。

[0037] 在另一种具体实施方式中,基于,总量为 100 重量份的所述化合物,该聚合物为 5-85 重量份的化学式 1 的化合物、5-85 重量份的化学式 2 的化合物、5-85 重量份的化学式 3 的化合物、及 5-85 重量份的化学式 4 的化合物,在 5-900 重量份的溶剂中的反应所制备的水解物的缩合反应产物。

[0038] 含有相对较高含量的化学式 1 的化合物可增强这些水解物或最终缩聚物的亲水性。特别是,通过利用增量的化学式 1 的化合物,在亲水性图案化的基材中,可改善该最终聚合物的填隙特性。

[0039] 当需要干性蚀刻时,可改变化学式 2 的化合物中的芳基基团的量,以控制该蚀刻速率。该干性蚀刻的速率倾向于随着芳基基团含量的增加而下降。再者,使用相对较大量的化学式 2 的化合物有利于控制水解及缩合反应,使得防止凝胶化并改善该最终聚合物的可涂覆性。

[0040] 最终聚合物的硅 (Si) 含量可随着化学式 3 或 4 的化合物的含量增加而相对增加。利用氢氟酸溶液湿性蚀刻该聚合物的速率可通过改变该聚合物的硅含量而控制。例如,该湿性蚀刻的速率倾向于随硅含量的增加而增大。

[0041] 优选地,本发明的填隙聚合物的重均分子量为 1,000 至 100,000,且更优选地为 1,000 至 30,000,这是现有技术中从未出现的非常宽的分子量分布。

[0042] 在另一方面,本发明提供了一种用于在半导体器件中填隙的组合物,其包括该填隙聚合物和溶剂。

[0043] 在本发明的组合物中,基于 100 重量份的该组合物,该填隙聚合物的含量优选地为 1 至 50 重量份,更优选地为 1 至 30 重量份。

[0044] 该溶剂可以为单一溶剂或不同溶剂的混合物。当使用不同溶剂的混合物时,该混合物中至少一种溶剂为高沸点溶剂。该高沸点溶剂的作用为防止空隙的形成,且使利用该组合物以低速形成的薄膜干燥,因此获得改善的薄膜平坦性。

[0045] 优选地,该溶剂为选自醇类、酯类、醚类、及环状酮类组成的组的至少一种有机溶剂。

[0046] 特别是,该溶剂选自由下列物质所组成的组:二甘醇单甲醚、二甘醇二乙醚、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环戊酮、环己酮、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇二甲醚醋酸酯、1-甲氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、环戊酮、羟乙基醋酸酯,及其类似物。为了获得所需的涂层厚度,基于 100 重量份的该填隙聚合物,该溶剂优选用量为 100 至 3,000 重量份。醇类可添加至该组合物中,以改善该填隙聚合物的溶解度。

[0047] 在涂覆之后,焙烤可使该聚合物分子交联以固化本发明的填隙组合物。

[0048] 本发明的填隙组合物可进一步包含交联剂及酸催化剂。该交联剂用于促进该组合物的固化。

[0049] 该交联剂优选地为基于三聚氰胺的交联剂、基于取代的尿素的交联剂、含有环氧基的聚合物,或其衍生物。基于 100 重量份的该填隙聚合物,该交联剂优选地用量为 0.1 至 30 重量份。

[0050] 该酸催化剂优选选自无机酸、磺酸、草酸、马来酸、六氨基环己磺酸 (hexamino cyclohexyl sulfonic acid)、苯二甲酸,及其混合物。基于 100 重量份的该填隙聚合物,该酸催化剂优选地用量为 0.01 至 10 重量份。

[0051] 可在本发明的填隙组合物中添加稳定剂,以防止该组合物因酸催化剂或天然的固化而使储存稳定性变差。该稳定剂可以是有有机酸酐或无机酸酐,且基于 100 重量份的该填隙组合物,其用量为 0.01 至 10 重量份。

[0052] 可在交联剂或酸催化剂存在或不存在的条件下在本发明的填隙组合物中添加表面活性剂,以改善该组合物的可分散性、涂层厚度一致性及填隙特性。以该组合物的固体含量为 100 重量份计,该表面活性剂优选的添加量为 0.001 至 5 重量份。适用于本发明的表面活性剂包括:i) 非离子性表面活性剂,例如,聚氧乙烯烷基醚类,诸如聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯硬酯基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、及聚氧乙烯油基醚;聚氧乙烯烷基烯丙基醚类,诸如聚氧乙烯壬基酚醚;聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物类;以及聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类,诸如山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬酯酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬酯酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、及聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬酯酸酯;ii) 氟化的表面活性剂,诸如 EFTOP EF301、EF303、EF352(商业上可购自 Tochem Products 有限公司)、MEGAFAC F171、F173(商业上可购自 Dainippon Ink 及 Chemicals 公司)、FLUORAD FC430、FC431(商业上可购自 Sumitomo 3M 有限公司),及 ASAHI GUARD AG710、SURFLON S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(商业上可购自 Asahi Glass 有限公司);及 iii) 硅基表面活性剂,诸如有机硅氧烷聚合物 KP341(商业上可购自 Shinetsu Chemical 有限公司)。这些表面活性剂可单独使用或二种或多种的方式组合使用。

[0053] 实施例

[0054] 在下文中,本发明将参照下述的实施例进行详细的解释。然而,这些实施例仅用于说明本发明而非限制本发明的保护范围。

[0055] [实施例 1]

[0056] 在装配有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗及氮气入口管的 3 升的四颈烧瓶中,将 488g 的双(三乙氧基硅烷基)乙烷、150g 的甲基三甲氧基硅烷及 55g 苯基三甲氧基硅烷溶解在 1,617g 的丙二醇单甲醚醋酸酯及 234g 的乙醇中,且随后向其中加入 156g 的硝酸水溶液(1,000ppm)。随后,该混合物在 50℃下反应 1 小时。在减压的状况下,将甲醇从该反应混合物中移除。该反应持续 15 天,同时将该反应的温度维持在 50℃,产生了具有约 15,000 的重均分子量的聚合物(“聚合物 A”)。在充分搅拌的情况下,用 100g 的丙二醇单甲醚醋酸酯稀释 10g 的聚合物 A,以制备作为溶液的填隙组合物。

[0057] [实施例 2]

[0058] 在充分搅拌的情况下,用 100g 丙二醇单甲醚醋酸酯稀释 10g 由实施例 1 所制备的聚合物 A,且其中加入 1g 的基于三聚氰胺的树脂(Cymel 303LF,Cytec,U.S.A.)及 0.1g 的 p- 甲苯磺酸吡啶鎓,以制备作为溶液的填隙组合物。

[0059] [比较例 1]

[0060] 在装配有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗及氮气入口管的 3 升的四颈烧瓶中,将 780g 的甲基三甲氧基硅烷溶解在 1,820g 的丙二醇单甲醚醋酸酯中,且随后向其中加入 216g 的硝酸水溶液(1,000ppm)。随后,该混合物在 50℃下反应 1 小时。在减压的状况下,将甲醇从该反应混合物中移除。该反应持续 15 天,同时反应的温度维持在 50℃。在该反应完成之后,向该反应混合物中添加己烷,以沉淀聚合物(“聚合物 B”)。该聚合物具有约

15,000 的重均分子量。在充分搅拌的情况下,用 100g 的丙二醇丙基醚稀释 10g 的聚合物 B,以制备作为溶液的填隙组合物。

[0061] [比较例 2]

[0062] 在 100g 的丙二醇单甲醚醋酸酯中充分搅拌 10g 具有约 15,000 的重均分子量的线型酚醛树脂 (phenol-novolac resin),以制备作为溶液的填隙组合物。

[0063] 根据下述各个方法测试实施例 1 和 2 以及比较例 1 和 2 所制备的溶液的填隙特性、利用氢氟酸溶液的移除性及储存稳定性 (分子量及涂层厚度的变化)。结果显示在表 1 中。

[0064] (1) 填隙特性

[0065] 在相同的情况下,每个溶液被旋涂在具有孔洞 (直径 :68nm,高度 (height,深度) :1,600nm) 的图案化的硅晶圆上。该涂覆的晶圆在 240℃ 下烘烤 50 秒以固化该溶液。在扫描电子显微镜下观察该晶圆的横截面,以鉴定这些孔洞是否已完全被该组合物毫无缺陷地填充。当没有观察到空隙时,该组合物评定为“优异”,当其难以被分类为空隙或观察到很少空隙时为“尚可”,当观察到很多空隙时为“不良”。

[0066] (2) 利用氢氟酸溶液的移除性

[0067] 在相同的情况下,每个溶液被旋涂在具有孔洞 (直径 :68nm,高度 :1,600nm) 的图案化的硅晶圆上。该涂覆的晶圆在 240℃ 下烘烤 50 秒以固化该溶液,在 23.0℃ 的温度下浸泡在 6.6% 氢氟酸溶液中保持 30 分钟,用蒸馏水清洗,并充分干燥。随后,在扫描电子显微镜下观察该经干燥的晶圆的横截面,以鉴定该组合物是否被残留在孔洞的内部。

[0068] (3) 储存稳定性 (分子量的变化)

[0069] 在该组合物储存在 40℃ 下保持 30 天之后,测量这些样品的分子量。计算该化合物的分子量在储存之前及之后的差值。当该差值在 5% 内时,该组合物被评定为“良好”,而当该差值超过 5% 时为“不良”。

[0070] (4) 储存稳定性 (涂层厚度的变化)

[0071] 每个组合物被旋涂在 8”硅晶圆上,且在 240℃ 下烘烤 50 秒以形成涂层。在另一方面,该组合物被储存在 40℃ 下保持 30 天之后,该样品被旋涂在 8”硅晶圆上,且在 240℃ 下烘烤 50 秒以形成涂层。计算这些膜的厚度在储存之前及之后的差值。当该差值在 5% 内时,该组合物被评定为“良好”,且当该差值超过 5% 时为“不良”。

[0072] 表 1

[0073]

	填隙特性	利用氢氟酸溶液的 移除性	储存稳定性	
			分子量变化	涂层厚度变化
实施例 1	优异	良好	良好	良好
实施例 2	优异	良好	良好	良好
比较例 1	尚可	良好	良好	良好
比较例 2	不良	不良	良好	良好

[0074] 如表 1 所示,实施例 1 及 2 所制备的填隙组合物可通过旋涂填充半导体基材中直径低于 70nm 且长径比 (即高度 (或深度) / 直径比) 大于 1 的孔洞,而无任何缺陷,例如,

无空气空隙。此外,实施例 1 及 2 所制备的填隙组合物在烘烤固化之后可通过利用氢氟酸处理而完全从这些孔洞中移除而不留下任何残余物。再者,实施例 1 及 2 所制备的填隙组合物在储存期间非常稳定。

[0075] 本发明的填隙组合物非常适合用于制造半导体器件。