



(21) 申請案號：100100458 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 06 日  
 (51) Int. Cl. : C09D183/14 (2006.01) H01L21/208 (2006.01)  
 (30) 優先權：2010/01/07 日本 JP2010-001883  
 (71) 申請人：默克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)  
 德國  
 (72) 發明人：林昌伸 HAYASHI, MASANOBU (JP)  
 (74) 代理人：王彥評；賴碧宏  
 (56) 參考文獻：  
 TW 200947613A1 CN 1608314A  
 審查人員：黃振東  
 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 24 頁

## (54) 名稱

含聚矽氮烷被覆組成物

COATING COMPOSITION CONTAINING POLYSILAZANE

## (57) 摘要

本發明之課題係提供可形成埋設性與塗布性優良、具有優異之膜物性的氧化矽質膜之被覆組成物，與使用其之氧化矽質膜之形成方法。

本發明之解決手段係一被覆組成物，其係含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12。藉由將此被覆組成物塗布至具有間隙之基板上，並在 1000°C 以下進行加熱，而可使其形成埋設至間隙深部之氧化矽質膜。

The object of the present invention is to provide a coating composition which is capable of forming a siliceous membrane that excellent in fillability and coatability, and formation method of siliceous membrane using the same.

The solution means of the present invention is a coating composition containing perhydropolysilazane and solvent. The molecular weight distribution curve of the aforementioned perhydropolysilazane has maximums at range of molecular weight 800 to 2500 and range of molecular weight 3000 to 8000 respectively, the ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight is 6 to 12. By coating the coating composition onto a substrate having gaps and heating below 1000°C, a siliceous membrane that filled to depths of gaps could be formed.

公 告 本  
發 明 專 利 說 明 書

(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：100/00458

※ 申請日：100.1.6

※ IPC 分類：

COPD183/4 (2006.01)

H01L 21/508 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含聚矽氮烷被覆組成物

COATING COMPOSITION CONTAINING POLYSILAZANE

二、中文發明摘要：

本發明之課題係提供可形成埋設性與塗布性優良、具有優異之膜物性的氧化矽質膜之被覆組成物，與使用其之氧化矽質膜之形成方法。

本發明之解決手段係一被覆組成物，其係含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12。藉由將此被覆組成物塗布至具有間隙之基板上，並在 1000°C 以下進行加熱，而可使其形成經埋設至間隙深部之氧化矽質膜。

### 三、英文發明摘要：

The object of the present invention is to provide a coating composition which is capable of forming a siliceous membrane that excellent in fillability and coatability, and formation method of siliceous membrane using the same.

The solution means of the present invention is a coating composition containing perhydropolysilazane and solvent. The molecular weight distribution curve of the aforementioned perhydropolysilazane has maximums at range of molecular weight 800 to 2500 and range of molecular weight 3000 to 8000 respectively, the ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight is 6 to 12. By coating the coating composition onto a substrate having gaps and heating below 1000°C, a siliceous membrane that filled to depths of gaps could be formed.

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：

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在半導體之製程中用於使氧化矽質膜形成之被覆組成物者。更具體而言，係關於在半導體之製程作為絕緣膜使用之用於使氧化矽質膜形成之含聚矽氮烷被覆組成物。

### 【先前技術】

近來，於半導體裝置係開始要求更高的積體密度，同時可相應之製造技術正被改良。並且，在該等半導體裝置的製造過程之一的使絕緣膜形成之步驟，係變得有必要埋設窄隙。

要埋設如此之窄隙，已知使用含全氫聚矽氮烷被覆組成物。全氫聚矽氮烷係基本骨架由 Si-N、Si-H、N-H 鍵所構成之聚合物，具有藉由在含氧及／或水蒸氣之氣體環境燒製而 Si-N 鍵被 Si-O 鍵取代，得到純度高之氧化矽質膜這樣的特徵。

然而，隨著半導體所被要求之積體密度變得更高，間隙開始變得更窄。以往所知之全氫含聚矽氮烷被覆組成物一般而言，雖道是埋設性優良，但為了要達成近來所要求之高積體密度，係開始有改良之必要。具體而言，在以往之被覆組成物，要使埋設性與塗布性兼顧開始變得困難。

如此問題的原因之一，已知有全氫聚矽氮烷的分子量分布。例如，於專利文獻 1 係揭示有使用重量平均分子量為 4000 至 8000，重量平均分子量及數量平均分子量之比

為 3.0 至 4.0 之全氫聚矽氮烷的旋轉塗布玻璃 (spin on glass) 組成物。此外，於專利文獻 2，係揭示有重量平均分子量為 3000 至 6000 之含聚矽氮烷旋轉塗布玻璃。再者，於專利文獻 3 係揭示有聚苯乙烯換算分子量為 700 以下之聚矽氮烷量為總聚矽氮烷量之 10% 以下的氧化矽系被覆膜形成用塗布液。該等係皆為欲控制聚矽氮烷之分子量分布，改良塗布性等者。

根據本發明人等之探討，若使用重量平均分子量小的全氫聚矽氮烷則埋設性有提升之傾向，但塗布時變得容易產生條紋，相對地若使用重量平均分子量大的全氫聚矽氮烷，則條紋的產生受抑制且塗布性改良，但埋設性有劣化之傾向。結果未充分埋設至窄隙的深部，容易發生塗布後燒製使氧化矽質膜形成時，間隙深部的氫氟酸所致之蝕刻率變大這樣的問題而有如此之問題點。如此之問題點係在僅有專利文獻 1 至 3 所記載之分子量分布之控制時則不充分，期望更進一步的改良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2001-319927 號說明書

[專利文獻 2] 日本特開 2005-150702 號說明書

[專利文獻 3] 日本特開平 8-269399 號說明書

[專利文獻 4] 日本專利第 1474685 號說明書

[專利文獻 5] 日本專利第 2613787 號說明書

**【發明內容】****[發明欲解決之課題]**

如上所述，以往之被覆組成物係在近來所要求之於欲對具有窄隙之基板使氧化矽質膜形成時，無法充分地兼顧埋設性與塗布性。本發明之目的係有鑒於如此之問題點，而提供可充分地埋設窄隙，換言之為縱橫比大的間隙、且塗布時不產生條紋，用於使半導體裝置之氧化矽質膜形成的被覆組成物。

**[為解決課題之手段]**

本發明所致之被覆組成物，其為含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，其特徵為該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12。

此外，本發明所致之氧化矽質膜之形成方法，其特徵為含有以下步驟：於具有凹凸之基板的表面上塗布被覆組成物之塗布步驟，該被覆組成物為含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，其中該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12；及將完成塗布之基板在小於 1000°C 之氧氣環境或含水蒸氣之氧化氣體環境進行加熱處理使前述組成物轉化為二氧化矽膜之硬化步驟。

**[發明的效果]**

根據本發明之被覆組成物，可兼顧含聚矽氮烷化合物被覆組成物之塗布性與埋設性，更且亦可改善所得之氧化矽質膜的膜物性。

## 【實施方式】

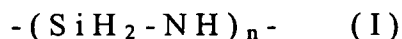
[實施發明之形態]

以下，就本發明的實施形態詳細地說明。

被覆組成物

本發明所致之被覆組成物，係含全氫聚矽氮烷與可將其全氫聚矽氮烷溶解之溶劑而成。

用於本發明之全氫聚矽氮烷，係如後述一般需要具有特定之分子量及分子量分布，但其結構並無特別限定，只要不損及本發明之效果可選擇任意結構者。為無機化合物之全氫聚矽氮烷，係具有僅由矽、氮、及氫構成，藉由燒製而使氧化矽質膜形成時不純物不易混入之特徵。如此之全氫聚矽氮烷的具體結構係可以下述一般式(I)表示。



式中，n係表示聚合度之數。

另外在不損及本發明之效果的範圍，亦可少量含有(I)式之氫的部分或全部被取代成烷基、烯基、環烷基、芳基、烷矽基、烷胺基或烷氧基等之聚矽氮烷化合物。

本發明所致之聚矽氮烷組成物，雖係含前述之全氫聚矽氮烷而成者，但其全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線係在分子量800至2,500之區域、與分子量3,000至8,000之區域具有極大值者。此時，於這兩個極大值之間係存在一個

以上，較佳為一個的極小值。

具有如此之分子量分布曲線的全氫聚矽氮烷，雖係可用任意方法進行調製，但最簡單係可藉由混合分子量相對地大的全氫聚矽氮烷、與分子量相對地小的全氫聚矽氮烷而獲得。更具體地說，較佳為藉由將重量平均分子量 800 至 2,500，尤其 1,000 至 2,200 的全氫聚矽氮烷（以下，為簡單化以低分子量聚矽氮烷稱之）、與重量平均分子量 3,000 至 8,000，尤其 3,500 至 7,000 的全氫聚矽氮烷（以下，為簡單化以高分子量聚矽氮烷稱之）混合而獲得。此係雖無特別限定混合前的全氫聚矽氮烷之合成方法，但可藉由例如專利文獻 4 或 5 所記載之方法而合成。

不僅全氫聚矽氮烷，高分子化合物由於在分子量分布具有範圍，在將分子量不同的兩種高分子化合物混合時、混合前後，有時分子量分布的極大值之位置會變化。此係尤其在兩種高分子化合物之分子量分布的極大值分子量相近時容易發生，藉由混合，具極大值的分子量有接近的傾向。視情形極大值亦可能變成一個。然而，將具有如前所述之重量平均分子量的兩種全氫聚矽氮烷混合時，因分子量差為大，一般而言極大值係不變成一個。此外，在本案發明中，由於認為藉由使具有二個極大值之間的分子量之成分減少而展現本發明的效果，故有必要至少混合兩種全氫聚矽氮烷使兩個極大值之間具有極小值。

本發明中，為了達成目的分子量分布而混合兩種全氫聚矽氮烷時，各全氫聚矽氮烷的分子量分布係以窄者為

佳。此係因所混合之任一者、或兩者的全氫聚矽氮烷之分子量分布若廣，則分布曲線的兩個極大值之間不易顯出極小值，此外本發明的效果亦有變小之傾向之故。具體而言，就進行混合前的兩種全氫聚矽氮烷之各者，重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  較佳為 1.1 至 1.8。

要使全氫聚矽氮烷的分子量分布狹窄，由除去全氫聚矽氮烷所含之高分子量成分、及／或低分子量成分而進行係為簡便。以如此之除去高分子量成分、及／或低分子量成分的簡單方法而言，舉出利用溶解度的分子量依存性之方法。亦即，全氫聚矽氮烷，一般而言係有分子量越大溶解度越低、分子量越小溶解度越高之傾向。利用如此之溶解度差，使該全氫聚矽氮烷溶解於具有可溶解該全氫聚矽氮烷之一部分的程度的溶解性之溶劑，藉由過濾分離不溶性成分，而可分別成當作不溶性成分被過濾分離之高分子量成分、與溶解於溶劑中之低分子量成分。亦即，若除去被過濾分離之不溶性成分則係除去高分子量成分，若除去溶解之成分則係除去低分子量成分。

在此，全氫聚矽氮烷之溶解性係視使用之溶劑而異，因此以某溶劑除去高分子量成分後，亦可使用溶解性不同的另一溶劑除去低分子量，進一步使分子量分布的寬度狹窄。在如此之方法，雖常有不能完全地除去高分子量成分或低分子量成分之情況，但為了使不同分子量，亦即不同聚合度的化合物之混合物即高分子化合物的分子量分布狹窄，係簡便且有效的方法。以用於如此之用途的溶劑而言，

例如以碳氫化合物為合適。例如若為烷類，隨著碳數變多有可溶解分子量更大的全氫聚矽氮烷之傾向。一般而言，可使用碳數 5 至 10 左右的碳氫化合物。

此外，為使高分子化合物之分子量分布狹窄，亦可藉由一般所用之層析法等而分離成全氫聚矽氮烷之各分子量。但是，若使用層析法則處理時間可能會變長，從生產效率的觀點看來以利用對前述溶劑之溶解性差的方法為佳。

還有，不僅進行用於使全氫聚矽氮烷之分子量分布狹窄的處理，藉由進行合成方法或合成原料的調整而合成分子量分布窄的全氫聚矽氮烷亦為有效。

另外，在混合兩種全氫聚矽氮烷前，於除去各全氫聚矽氮烷所含之高分子量成分或低分子量成分時，較佳為將低分子量全氫聚矽氮烷之高分子量成分，又，高分子量全氫聚矽氮烷之低分子量成分除去。藉由如此地減少對應於分子量分布曲線的兩個極大值之中間區域之成分，更強烈地展現本發明之效果。

以如上之方法準備具有不同分子量之全氫聚矽氮烷，混合該等時，其混合比較佳為低分子量聚矽氮烷與高分子量聚矽氮烷之重量比為 3:7 至 6:4，更佳為 4:6 至 6:4。混合比若在此範圍外，則有時塗布性與埋設性之平衡會因而變差。

本發明中具有特定分子量分布之全氫聚矽氮烷，係如前所述一般，以藉由混合分子量不同的兩種全氫聚矽氮烷

而獲得為簡便，但亦可藉由其他方法而獲得。例如，藉由準備具有較廣之分子量分布的全氫聚矽氮烷，然後以層析法除去分子量在 2,500 至 3,000 附近之中間區域成分，而可達成期望之分子量分布。

此外，用於本發明之全氫聚矽氮烷係需要其重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12，較佳為 7 至 10。如此之比  $M_w/M_n$  係如前所述一般，在混合兩種全氫聚矽氮烷的情形，在將低分子量全氫聚矽氮烷、與高分子量全氫聚矽氮烷以 3:7 至 6:4 之重量比混合時可達成。

本發明所致之被覆組成物，係含有前述之可溶解全氫聚矽氮烷的溶劑而成。以如此之溶劑而言，只要係可溶解前述之各成分者則無特別限定，但以較佳之溶劑的具體例而言，舉出下列者：

(a)芳香族化合物，例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、三乙苯等，(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、對薄荷烷、十氫萘、雙戊烯、檸檬烯等，(d)醚類，例如二丙醚、二丁醚、二乙醚、甲基三級丁基醚、苯甲醚等，及(e)酮類、例如甲基異丁基酮)等。該等之中，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。

該等之溶劑，為調整溶劑的蒸發速度、為降低對人體

之有害性、或為調製各成分之溶解性，而係亦可使用經混合適當之兩種以上者。

用於本發明之被覆組成物，係視需要亦可含有其他之添加劑成分。如此之成分，可舉出例如黏度調整劑、交聯促進劑等。此外，以用於半導體裝置時，鈉之聚集(gathering)效果等為目的，亦可含有磷化合物，例如參(三甲基矽基)磷酸酯等。

此外，前述之各成分的含有量，雖係視目的組成物的用途而改變，但全氫聚矽氮烷的含有率較佳為 10 至 25 重量%，更佳為設為 12 至 22 重量%。一般而言全氫聚矽氮烷的含量若過高則被覆組成物的黏度變高、埋設性或塗布性有劣化之傾向，又若過低則所形成之氧化矽質膜的厚度有不足之傾向。

#### 氧化矽質膜之製造法

根據本發明之氧化矽質膜之製造法，可於具有溝或孔洞等之縫隙的基板上，形成充分地埋設至縫隙之深部、膜面平坦、膜質亦均勻的被覆膜。因此，電子裝置的電晶體部分或電容器部分的作為平坦化絕緣膜(前金屬(pre-metal)絕緣膜)而形成，再於帶有溝之基板上使氧化矽質膜形成並將溝埋封，亦可形成槽隔離(trench isolation)結構。以下基於使槽隔離結構形成之方法說明本發明。

#### (A)塗布步驟

本發明所致之被覆組成物，係適於形成基板上的槽隔離結構者。於使槽隔離結構形成時，準備具有期望之溝圖

案的矽等之基板。要形成此溝，雖可使用任意方法，但藉由例如以下所示之方法可使其形成。

首先，於矽基板表面藉由例如熱氧化法使二氧化矽膜。在此，使其形成之二氧化矽膜的厚度一般為 5 至 30 nm。

視需要於所形成之二氧化矽膜上藉由例如減壓 CVD 法使氮化矽膜形成。該氮化矽膜係可作為之後的蝕刻步驟中之光罩、或後述之研磨步驟中之終止層而使其發揮功能者。氮化矽膜，於使其形成時，一般係以 100 至 400 nm 的厚度使其形成。

於如此使其形成之二氧化矽膜或氮化矽膜之上塗布光阻。視需要使光阻膜乾燥或硬化後，以期望的圖案進行曝光及顯影使圖案形成。曝光的方法係可以光罩曝光、掃描曝光等任意的的方法來進行。此外，光阻從解析度等之觀點來看，亦可選擇任意者使用。

將所形成之光阻膜當作光罩，依序蝕刻氮化矽膜及在其下之二氧化矽膜。藉此操作而於氮化矽膜及二氧化矽膜形成期望之圖案。

將經形成圖案之氮化矽膜及二氧化矽膜作為光罩，乾蝕刻矽基板，使槽隔離溝形成。

所形成之槽隔離溝的寬度，係由將光阻膜曝光的圖案所決定。半導體元件中槽隔離溝雖係視目的之半導體元件而不同，但寬度係一般為 0.02 至 10  $\mu\text{m}$ ，較佳為 0.05 至 5  $\mu\text{m}$ ，深度係 200 至 1000 nm，較佳為 300 至 700 nm。本發明所致之方法，與以往之槽隔離結構的形成方法相比，由

於可均勻地埋設至更窄、更深的部分，故係適於使更窄、更深的槽隔離結構形成的情況者。尤其，在以往之氧化矽質膜形成用組成物或氧化矽質膜的形成方法，係難以形成均勻的氧化矽質膜至溝的深部分，溝的寬度一般為  $0.5 \mu\text{m}$  以下，尤其  $0.1 \mu\text{m}$  以下，於形成縱橫比為 5 以上之槽隔離結構時，藉由使用本發明所致之氧化矽質膜形成用組成物而可使其均一地形成溝內的氧化矽質膜。

接著，於如此所準備之矽基板上，使氧化矽質膜的材料所成之前述被覆組成物的塗膜形成。

被覆組成物係可以任意的的方法塗布於基板上。具體而言，舉出旋轉塗布、簾式塗布、浸漬塗布、及其他。該等之中，從塗膜面的均一性等之觀點來看特佳為旋轉塗布。

為兼顧氧化矽質膜形成用組成物塗布後之槽溝埋設性及塗布性，所塗布之塗膜的厚度一般為 10 至 1,000 nm，較佳為 50 至 800 nm。

塗布的條件雖視組成物的濃度、溶劑、或塗布方法等而改變，但舉出以旋轉塗布為例則係如以下所述。

最近係為了改善製造之產率，常於大型基板使元件形成，但為了要於 8 吋以上的矽基板均一地使氧化矽質膜形成用組成物的塗膜形成，組合多個階段的旋轉塗布係為有效。

首先，於矽基板的中心部、或基板整面，以平均地形成塗膜的方式，於含中心部之數處，一般係每一塊矽基板滴下 0.5 至 20cc 的組成物。

接著，爲了將經滴下之組成物擴展至矽基板整面，以較低速且短時間，例如旋轉速度 50 至 500rpm、0.5 至 10 秒鐘而使其旋轉（預旋轉）。

接著，爲了使塗膜成爲期望之厚度，以較高速，例如旋轉速度 500 至 4500rpm、0.5 至 800 秒鐘而使其旋轉（主旋轉）。

再者，爲了減低在矽基板之周邊部分的塗膜之遽增，且將塗膜中之溶劑盡可能地乾燥，以相對於前述主旋轉之旋轉速度快 500rpm 以上之旋轉速度，例如旋轉速度 1000 至 5000rpm、5 至 300 秒鐘而使其旋轉（終旋轉）。

該等之塗布條件係視使用之基板的大小、或目的之半導體素子的性能等而適當調整。

#### (B) 硬化步驟

塗布被覆組成物後，可視需要付諸預烘焙步驟。在預烘焙步驟，係以塗膜中所含溶劑之完全除去、與塗膜之前硬化爲目的者。尤其在使用含聚矽氮烷組成物之本發明的氧化矽質膜之形成方法中，係藉由進行預烘焙處理，提升所形成之氧化矽質膜的緻密性，因此較佳爲組合預烘焙步驟。

通常，在預烘焙步驟係於實質上採取以固定溫度進行加熱之方法。此外，於硬化時係爲了防止塗膜收縮、縫隙部分變成凹痕、於縫隙內部產生空隙，而較佳爲控制預烘焙步驟中之溫度、經時地使其上升同時進行預烘焙。預烘焙步驟中之溫度通常係在 50℃ 至 400℃，較佳爲在 100 至

300°C 之範圍內。預烘焙步驟之需要的時間一般係 10 秒鐘至 30 分鐘，較佳為 30 秒鐘至 10 分鐘。

要使預烘焙步驟中之溫度經時地上升，舉出使基板所被放置之氣體環境的溫度階段性地上升之方法、或使溫度單調增加地上升之方法。在此，預烘焙步驟中之最高預烘焙溫度，由從被覆膜除去溶劑之觀點來看，一般設定成比用於氧化矽質膜形成用組成物之溶劑的沸點更高的溫度。

另外，本發明所致之方法中，於組合預烘焙步驟時，將變得比預烘焙更高溫的基板降低溫度前，以將較佳為 50°C 以上、預烘焙時之最高溫度以下的溫度之基板付諸硬化步驟為佳。由將降低溫度前之基板付諸硬化步驟，可節省再度使溫度上升之能量與時間。

接著，為了使含聚矽氮烷塗膜轉化成氧化矽質膜使其硬化，將基板整體進行加熱，付諸硬化步驟。通常，一般係將基板整體投入硬化爐等並進行加熱。

硬化係較佳為使用硬化爐或加熱板，在含水蒸氣之惰性氣體或氧氣體環境下進行。水蒸氣於使聚矽氮烷充分轉化成氧化矽質膜（亦即二氧化矽）係為重要，較佳為設為 30% 以上、更佳為 50% 以上、最佳為 70% 以上。尤其水蒸氣濃度若為 80% 以上，則有機化合物對氧化矽質膜之轉化變得容易進行，空隙等缺陷產生變少，氧化矽質膜之特性改良故佳。於使用惰性氣體作為氣體環境氣體時，使用氮、氫、或氬等。

為使其硬化之溫度條件，係視使用之氧化矽質膜形成

用組成物的種類、或步驟的組合方式而改變。然而，溫度高者，聚矽氮烷轉化成氧化矽質膜之速度有變快之傾向，此外，溫度低者，矽基板之氧化或結晶結構之改變所致之對裝置特性之不良影響有變小之傾向。由如此之觀點而言，在本發明中之硬化步驟，係通常以 1000°C 以下，較佳為 400 至 700°C 進行加熱。在此，至目標溫度之昇溫時間一般係 1 至 100°C /分鐘，到達目標溫度之後的硬化時間一般係 1 分鐘至 10 小時，較佳為 15 分鐘至 3 小時。視需要亦可使硬化溫度或硬化氣體環境的組成階段性地改變。藉由此加熱，聚矽氮烷轉化成二氧化矽而成為氧化矽質膜。

本發明所致之氧化矽質膜的形成方法，雖係以前述之各步驟為必要者，但視需要亦可組合研磨步驟或蝕刻步驟等之進一步的步驟。

若使用各例說明本發明則係如以下所述。

#### 合成例 1 低分子量聚矽氮烷之合成

將 400g 純度 99% 以上之二氯矽烷一邊攪拌一邊注入至 5kg 0°C 的無水吡啶。將此混合物的溫度維持於 0°C，同時一邊攪拌 1.22kg 純度 99.9% 的氨氣一邊注入至混合物。

一邊將混合物的溫度維持於 0°C 一邊繼續攪拌進行 12 小時反應。將乾燥氮吹入反應後之混合物 30 分鐘，除去過剩的氨，其後從漿體狀之反應混合物過濾分離氯化銨，得到濾液 A。將二甲苯混合至所得之濾液 A 中加熱至 50°C，在 20 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去吡啶，作成含重量平均分子量 1450 的聚合物之 20 重量% 濃度之溶液。

將所得之 20 重量 % 的二甲苯溶液加熱至 50°C，在 10 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去二甲苯。將正戊烷加入至所得之無色透明液體中，作成 10 重量 % 濃度的白色溶液。將此溶液以過濾精度 0.2  $\mu\text{m}$  的過濾器進行過濾得到聚合物溶液。將二丁醚混合於此聚合物溶液且加熱至 50°C，在 20 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去正戊烷，作成含重量平均分子量 1100、重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 1.45 之聚合物的 20 重量 % 濃度之聚合物溶液 1。

#### 合成例 2 高分子量聚矽氮烷之合成

與合成例 1 同樣地進行而調製濾液 A，進一步在密閉系統以 150°C 加熱 3 小時。冷卻至室溫後，回到常壓，將二甲苯混合至所得之溶液並加熱至 50°C，在 20 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去吡啶，並作成含重量平均分子量 6000 之聚合物的 20 重量 % 濃度之溶液。

將所得之 20 重量 % 的二甲苯溶液加熱至 50°C，並在 10 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去二甲苯。加入正庚烷至所得之白色粉末，作成 10 重量 % 濃度之分散液。使用玻璃過濾器 (ADVANTEC 東洋股份有限公司製：GF-75 (商品名)) 減壓過濾該分散液，並除去溶劑。將所得之白色粉末溶解於二丁醚，作成含重量平均分子量為 6400、重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 1.22 之聚合物的 20 重量 % 濃度之聚合物溶液 2。

#### 合成例 3 超高分子量聚矽氮烷之合成

與合成例 1 同樣地進行而調製濾液 A，在密閉系統以 150°C 加熱 6 小時。冷卻至室溫後，回到常壓，將二丁醚混合至所得之溶液並加熱至 50°C，在 20 mmHg 之減壓下進行蒸餾除去吡啶，並作成含重量平均分子量 9200 之聚合物的 20 重量 % 濃度之聚合物溶液 3。

#### 實施例 1

混合 60g 之聚合物溶液 1 與 40g 之聚合物溶液 2。混合後之聚合物溶液，於分子量分布曲線之分子量為 6300 之位置與 650 之位置具有極大值，又  $M_w/M_n$  為 10。

準備形成有深度 0.5  $\mu\text{m}$  且具有 0.05、0.1、0.2、及 0.5  $\mu\text{m}$  之寬度的溝、表面被氮化矽內襯層所被覆之基板作為矽基板。於此基板藉由旋轉塗布將所調製之聚合物溶液塗布作為被覆組成物。塗布條件係設為，預旋轉：300rpm/5 秒鐘、主旋轉：1000rpm/20 秒鐘、終旋轉：1500rpm/10 秒鐘。觀察塗布後之膜面後，可確認沒有產生條紋、可達成優良之塗布性。

進一步將此塗布後之基板在加熱板上 150°C 預烘焙 3 分鐘，繼續不使其冷卻而導入至純氧氣體環境下之燒製爐。在燒製爐內以昇溫速度 10°C / 分鐘至加熱 800°C，進一步在水蒸氣濃度 80% 之氧氣體環境下燒製 30 分鐘。測定所得之燒製膜的 FT-IR 後，觀測到歸屬於 Si-O 鍵之波數 1080  $\text{cm}^{-1}$  之吸收，確認得到氧化矽質膜。另一方面，觀測不到歸屬於 N-H 鍵及 Si-H 鍵之波數 3380  $\text{cm}^{-1}$  及 2200  $\text{cm}^{-1}$  之吸收，確認全氫聚矽氮烷已轉化成氧化矽。

此外，使用含 0.5 重量 % 之氫氟酸與 30 重量 % 之氟化銨的水溶液作為蝕刻溶液，在 23°C 進行蝕刻而測定對於熱氧化氧化矽膜之相對蝕刻率後，為 1.48。

將燒製後之基板以相對溝之長度方向為直角之方向切斷後，浸漬於含 0.5 重量 % 之氫氟酸與 30 重量 % 之氟化銨的水溶液 30 秒鐘，進一步用純水充分地洗淨而後使其乾燥。

將基板之截面，藉由掃描型電子顯微鏡，以 50,000 倍而從垂直於截面之方向的仰角 30° 上方觀察各溝之最深部，評估蝕刻量。即使溝寬度改變，蝕刻量之改變亦僅有一點點，可確認即使在寬 0.05  $\mu\text{m}$  之溝的最深部中亦充分地形成有緻密的氧化矽質膜。

#### 實施例 2

混合 40g 之聚合物溶液 1 與 60g 之聚合物溶液 2。混合後之聚合物溶液，係於分子量分布曲線之分子量為 6250 的位置與 680 之位置具有極大值，又  $M_w/M_n$  為 10。

將所調製之聚合物溶液當作被覆組成物，與實施例 1 同樣地進行，並塗布於矽基板上。觀察塗布後之膜面後，可確認沒有產生條紋、可達成優良之塗布性。

進一步將此塗布後之基板與實施例 1 同樣地進行燒製。測定所得之燒製膜的 FT-IR 後，觀測到歸屬於 Si-O 鍵之波數 1080  $\text{cm}^{-1}$  之吸收，確認得到氧化矽質膜。另一方面，觀測不到歸屬於 N-H 鍵及 Si-H 鍵之波數 3380  $\text{cm}^{-1}$  及 2200  $\text{cm}^{-1}$  之吸收，確認全氫聚矽氮烷已轉化成氧化矽。此

外，與實施例 1 同樣地測定對於熱氧化氧化矽膜之相對蝕刻率後，為 1.50。

將燒製後之基板的截面藉由與實施例 1 同樣的方法而觀察，並評估蝕刻量。即使溝寬度改變，蝕刻量之改變亦僅有一點點，可確認即使在寬  $0.05 \mu\text{m}$  之溝的最深部中亦充分地形成有緻密的氧化矽質膜。

#### 比較例 1

將聚合物溶液 1 當作被覆組成物，與實施例 1 同樣地進行，並塗布於矽基板上。觀察塗布後之膜面後，確認從中心部分朝向周邊部分產生複數條紋，同時塗布性不充分。

進一步將此塗布後之基板以與實施例 1 同樣的方法燒製，並以電子顯微鏡觀察截面。在寬  $0.1 \mu\text{m}$  以上之溝，係蝕刻量之改變僅有一點點，可確認即使在最深部中亦充分地形成有緻密的氧化矽質膜。但是，在寬  $0.05 \mu\text{m}$  之溝的最深部中，蝕刻量大，確認於該部分係未形成緻密的氧化矽質膜。

#### 比較例 2

將聚合物溶液 2 當作被覆組成物，與實施例 1 同樣地進行，並塗布於矽基板上。觀察塗布後之膜面後，確認沒有產生條紋，可達成優良之塗布性。

進一步將此塗布後之基板，以與實施例 1 同樣的方法進行燒製，以電子顯微鏡觀察截面。在寬  $0.2 \mu\text{m}$  以上之溝，係蝕刻量之改變僅有一點點，可確認即使在最深部中亦充分地形成有緻密的氧化矽質膜。然而，在寬  $0.05 \mu\text{m}$  與  $0.1$

$\mu\text{m}$  之溝的最深部中，係蝕刻量大，可確認於該部分係未形成緻密的氧化矽質膜。

### 比較例 3

將聚合物溶液 3 當作被覆組成物，與實施例 1 同樣地進行，並塗布於矽基板上。觀察塗布後之膜面後，可確認沒有產生條紋、可達成優良之塗布性。

進一步將此塗布後之基板以與實施例 1 同樣的方法燒製，並以電子顯微鏡觀察截面。在寬  $0.2 \mu\text{m}$  以下之溝，係辨識出空隙，可確認埋設性有改良的空間。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【主要元件符號說明】

無。



## 七、申請專利範圍：

1. 一種被覆組成物，其係含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，其中該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12。
2. 如申請專利範圍第 1 項之被覆組成物，其中以被覆組成物的總重量作為基準，全氫聚矽氮烷之含有率為 10 至 25 重量%。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之被覆組成物，其中該全氫聚矽氮烷係重量平均分子量為 800 至 2,500 之低分子量聚矽氮烷、與重量平均分子量為 3,000 至 8,000 之高分子量聚矽氮烷之混合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之被覆組成物，其中該低分子量聚矽氮烷與該高分子量聚矽氮烷之重量比為 3:7 至 6:4。
5. 一種氧化矽質膜之形成方法，其特徵為含以下步驟而成：  
塗布被覆組成物之塗布步驟，其係於具有凹凸之基板的表面上，塗布含全氫聚矽氮烷與溶劑而成之被覆組成物，其中該全氫聚矽氮烷之分子量分布曲線在分子量 800 至 2,500 之範圍、與分子量 3,000 至 8,000 之範圍各具有極大值，且重量平均分子量  $M_w$  與數量平均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  為 6 至 12；及

硬化步驟，其將完成塗布之基板在小於 1000°C 之氧氣體環境或含水蒸氣之氧化氣體環境進行加熱處理使前

述組成物轉化成二氧化矽膜。

- 6.如申請專利範圍第 5 項之氧化矽質膜之形成方法，其中於塗布步驟與硬化步驟之間進一步含有將完成塗布之基板在 50℃至 400℃加熱 10 秒鐘至 30 分鐘之預烘焙步驟。