



(21)申請案號：107101809 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C08K5/544 (2006.01)** **C08K5/19 (2006.01)**
C08G77/04 (2006.01) **C08J3/20 (2006.01)**
H01L23/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/20 美國 62/448,488
2017/08/30 美國 15/691,096

(71)申請人：美商哈尼威爾國際公司(美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)
美國

(72)發明人：潘迪 雅米妮 PANDEY, YAMINI (US)；徐 曉 XU, HELEN XIAO (US)；肯尼迪
喬瑟夫 T KENNEDY, JOSEPH T. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：
TW 200510922A JP 08-143818A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 28 頁

(54)名稱

間隙填充介電材料

(57)摘要

本發明提供一種使半導體器件表面平面化之組合物，其包含聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂、四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者、及至少一種溶劑。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂範圍為該組合物之 1 重量%至 40 重量%。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂具有介於 500 Da 與 5,000 Da 之間之重均分子量。該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者範圍為該組合物之 0.01 重量%至 0.20 重量%。該至少一種溶劑構成該組合物之剩餘部分。

A composition for planarizing a semiconductor device surface includes poly(methyl silsesquioxane) resin, at least one of a quaternary ammonium salt and an aminopropyltriethoxysilane salt, and at least one solvent. The poly(methyl silsesquioxane) resin ranges from 1 wt. % to 40 wt. % of the composition. The poly(methyl silsesquioxane) resin has a weight average molecular weight between 500 Da and 5,000 Da. The at least one of the quaternary ammonium salt and the aminopropyltriethoxysilane salt ranges from 0.01 wt. % to 0.20 wt. % of the composition. The at least one solvent comprises the balance of the composition.

指定代表圖：

符號簡單說明：

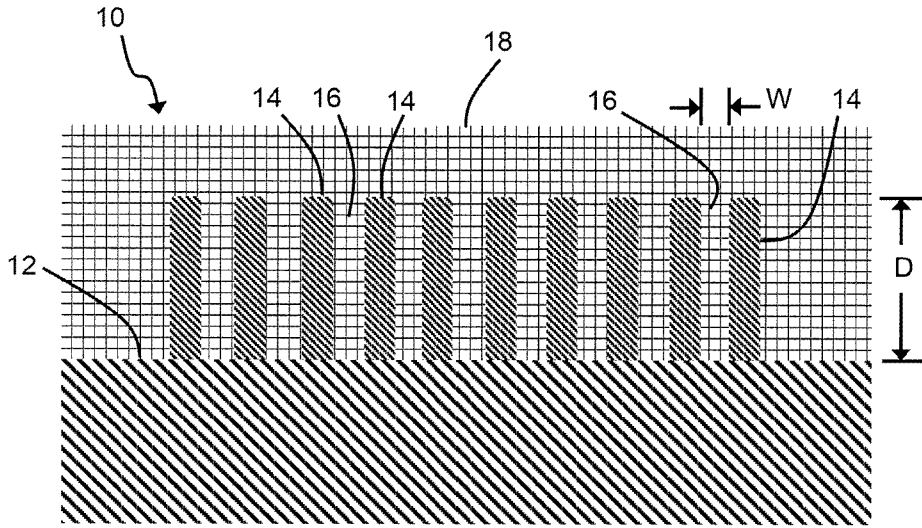
10 . . . 器件

12 . . . 基板

14 . . . 散熱片

16 . . . 間隙

18 . . . 平面化膜



【圖2】



I756340

【發明摘要】

【中文發明名稱】

間隙填充介電材料

【英文發明名稱】

GAP FILLING DIELECTRIC MATERIALS

【中文】

本發明提供一種使半導體器件表面平面化之組合物，其包含聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂、四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者、及至少一種溶劑。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂範圍為該組合物之1重量%至40重量%。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量。該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者範圍為該組合物之0.01重量%至0.20重量%。該至少一種溶劑構成該組合物之剩餘部分。

【英文】

A composition for planarizing a semiconductor device surface includes poly(methyl silsesquioxane) resin, at least one of a quaternary ammonium salt and an aminopropyltriethoxysilane salt, and at least one solvent. The poly(methyl silsesquioxane) resin ranges from 1 wt. % to 40 wt. % of the composition. The poly(methyl silsesquioxane) resin has a weight average molecular weight between 500 Da and 5,000 Da. The at least one of the quaternary ammonium salt and the aminopropyltriethoxysilane salt ranges from 0.01 wt. % to 0.20 wt. % of the composition. The at least one solvent comprises the balance of the

composition.

【指定代表圖】

圖2

【代表圖之符號簡單說明】

10	器件
12	基板
14	散熱片
16	間隙
18	平面化膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】

間隙填充介電材料

【英文發明名稱】

GAP FILLING DIELECTRIC MATERIALS

【技術領域】

本發明係關於介電材料，及特定言之，關於用於半導體製造之間隙填充介電材料。

【先前技術】

於先進半導體製造中，需要可旋塗在半導體器件之表面上，以填充器件結構之間之狹窄空間或間隙來提供適用於隨後器件層加工之相對平面表面的介電材料。

期望改進平面化介電材料之以提供具有約20奈米寬及更窄之間隙之先進半導體器件的平面化。重要的為此等介電材料係無空隙且可實質上地抑制通過該介電材料的電流流動(漏電流)。

【發明內容】

使半導體器件表面平面化之組合物包含聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂、四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者及至少一種溶劑。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂範圍為該組合物之1重量%至40重量%。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量。該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者範圍為該組合物之0.01重量%至0.20重量%。該至少一種溶劑構成該組合物之剩餘部分。

各種實施例關注使半導體器件表面平面化之組合物。該組合物包含

聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂、四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者及至少一種溶劑。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂範圍為該組合物之1重量%至40重量%。該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量。該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者範圍為該組合物之0.01重量%至0.20重量%。該至少一種溶劑構成該組合物之剩餘部分。於一些實施例中，該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者包括胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽。於一些實施例中，該至少一種溶劑為包含丙二醇甲醚乙酸酯及乙酸正丁酯之溶劑混合物，其中該丙二醇甲醚乙酸酯與乙酸正丁酯之重量比率範圍為0.5:1至2:1。於一些特定實施例中，該組合物另外包含範圍為該組合物之0.05重量%至5重量%之高沸點溶劑，該高沸點溶劑具有154°C至274°C範圍之沸點。於一些另外實施例中，該高沸點溶劑包括以下中之至少一者：1-辛醇、苜醇、己醇、乙二醇、二丙二醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇正丙醚、三丙二醇正丁醚、苯甲醚及碳酸丙烯酯。於一些實施例中，該組合物另外包含範圍為該組合物之0.05重量%至8重量%之苯基矽倍半氧烷。於一些實施例中，該組合物另外包含範圍為該組合物之0.25重量%至1重量%之表面活性劑。於一些特定實施例中，該表面活性劑包括經聚醚改性之聚二甲基矽氧烷表面活性劑。於一些實施例中，該聚(甲基矽倍半氧烷)具有介於1,200 Da與4,300 Da之間之重均分子量。

各種實施例關注製備平面化組合物之方法。該方法包括提供具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂，提供一或多種溶劑，將該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂溶解於該一或多種溶劑中以形成聚(甲基矽倍半氧烷)溶液，及將四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中

之至少一者溶解於該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液中以形成該平面化組合物。於一些實施例中，該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者包括胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽。於一些實施例中，提供該一或多種溶劑包括將丙二醇甲醚乙酸酯及乙酸正丁酯摻合在一起，該丙二醇甲醚乙酸酯與乙酸正丁酯之重量比率範圍為0.5:1至2:1。於一些特定實施例中，提供該一或多種溶劑另外包括將高沸點溶劑與該丙二醇甲醚乙酸酯及該乙酸正丁酯摻合在一起，該高沸點溶劑具有154°C至274°C範圍之沸點。於一些實施例中，該方法另外包括提供苯基矽倍半氧烷，將該苯基矽倍半氧烷溶解於溶劑中以形成苯基矽倍半氧烷溶液，及將該苯基矽倍半氧烷溶液與該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液摻合以形成該平面化組合物。於一些實施例中，該方法另外包括將表面活性劑溶解於該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液中。於一些實施例中，該方法另外包括將該平面化組合物過濾通過一系列至少兩個0.1微米過濾器。

各種實施例包含用於半導體器件之平面化膜。該膜包含由具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈形成之固化聚(甲基矽倍半氧烷)。於一些實施例中，該平面化膜另外包含四級銨鹽及胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者之殘基。於特定實施例中，該四級銨鹽及該胺丙基三乙氧基矽烷鹽中之至少一者之殘基包括胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽之殘基。於一些實施例中，該平面化膜另外包含苯基矽倍半氧烷之殘基。

藉由參考與附圖相結合之本發明實施例之下列描述，本發明之上述及其他特徵及達成其之方式將變得更顯而易見及將更好理解本發明本身。

【圖式簡單說明】

圖1為一部分半導體器件之示意性橫斷面，其說明待平面化之表面形貌。

圖2為圖1之部分半導體器件之示意性橫斷面，其說明表面形貌藉由根據本發明之實施例之平面化膜平面化。

圖3為自高分子量聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂形成之平面化膜之TEM顯微圖。

圖4為根據本發明之實施例形成之平面化膜之TEM顯微圖。

圖5為根據本發明之實施例形成之另一平面化膜之TEM顯微圖。

【實施方式】

相關申請案的交互參照

本申請案主張2017年1月20日申請之美國臨時專利申請案序號62/448,488之優先權，其揭示內容之全部以引用的方式明確併入本文中。

本發明之實施例可在用於旋塗於半導體器件之表面上以使該半導體器件表面平面化之組合物中採用聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂。已發現藉由使根據本發明之實施例之聚(甲基矽倍半氧烷)組合物固化所形成之平面化膜展現優異介電性質及低漏電流水平。亦已發現該平面化膜於氬氣中於高達450°C時熱穩定且尺寸穩定。

圖1為一部分半導體器件之示意性橫斷面，其說明待平面化之表面形貌。圖1顯示包含基板12及複數個散熱片14之器件10。基板12可為(例如)絕緣材料(諸如二氧化矽或氮化矽)之層。基板12可位在其他器件層(未顯示)之頂部。複數個散熱片14可為(例如)導電材料(諸如摻雜矽、銅或鋁)之散熱片。複數個散熱片14形成複數個間隙16，各間隙16由相鄰散熱片14對所界定，如圖1中所示。如圖1中另外所示，各間隙16可經描述為具有

寬度W及深度D。因此，各間隙16可由縱橫比進一步界定。出於本發明之目的，各間隙16之縱橫比為其深度D對其寬度W之比率，經常表示為D:W。具有更高縱橫比(諸如4:1、6:1、8:1或10:1或更高)之間隙可能難以用平面化膜完全或實質上完全填充。

圖2為圖1之部分半導體器件10之示意性橫斷面，其說明藉由根據本發明之實施例之平面化膜之表面形貌的平面化。圖2顯示自根據本發明之實施例之聚(甲基矽倍半氧烷)組合物形成平面化膜18後之器件10。平面化膜18填充複數個間隙16各者以提供優異介電特性及使相鄰散熱片14之間之漏電流最小化。平面化膜亦提供實質上平面的表面，在該平面表面上可形成隨後器件層(未顯示)。

圖1及圖2說明一個實例，其中可採用根據本發明之實施例之平面化膜。應瞭解可在涉及導電、不導電及半導體材料之不同配置之許多其他形貌上採用根據本發明之實施例之平面化膜。

已發現藉由限制組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之重均分子量(Mw)不大於5000道爾頓(Dalton) (Da)，該組合物可提供具有包含約20奈米寬及更窄間隙(該等間隙具有至少4:1之縱橫比)之形貌之先進半導體器件之平面化。相對地，發現包含具有大於10,000 Da之Mw之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之組合物不能無顯著缺陷地填充至少4:1之縱橫比的20奈米寬間隙，包括隨後固化膜中之空隙。不希望受任何理論束縛，據信藉由較低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)提供之較低黏度能夠填充20奈米寬及高縱橫比之間隙。

於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之重均分子量(Mw)係低至500 Da、600 Da、700 Da、800 Da、1,000 Da或1,200 Da或

高達1,600 Da、2,100 Da、2,600 Da、3,400 Da、4,300 Da或5,000 Da，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內。例如，於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之Mw範圍為500 Da至5,000 Da、600 Da至4,300 Da、1,000 Da至2,100 Da、1,200 Da至4,300 Da或1,200 Da至1,600 Da。於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之Mw為約1,300 Da。如此項技術中已知，可藉由凝膠滲透層析法量測Mw。

於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂中之至少90%之矽係存在於具有小於或等於5,000 Da之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈中，及組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂中之小於10%之矽係存在於具有大於5,000 Da之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈中。於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂中之至少92%、94%、96%、98%或99% (或任何上述值之間之任何值)之矽係存在於具有小於或等於5,000 Da之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈中，及組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂中之至多8%、6%、4%、2%或1% (或任何上述值之間之任何值)之矽係存在於具有大於5,000 Da之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈中。

該組合物可包含具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂及將該聚(甲基矽倍半氧烷)帶入溶液中之至少一種溶劑。於一些實施例中，該至少一種溶劑可包括單一溶劑，諸如二醇醚、二醇醚乙酸酯、乙酸正丁酯、酮或醇。二醇醚可包括(例如)丙二醇丙醚或丙二醇甲醚。二醇醚乙酸酯可包括(例如)丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸2-乙氧基乙酯或乙酸2-甲氧基乙酯。酮可包括(例如)丙酮或二乙基酮。醇可包括(例如)異丙醇、丁醇或乙醇。於其他實施例中，該至少一種溶劑

包括上述溶劑中之兩者或多者之混合物。例如，於一些實施例中，該至少一種溶劑可包括具有相對適中沸點之溶劑(諸如PGMEA)與另一種具有相對低沸點之溶劑(諸如乙酸正丁酯)之混合物。已發現藉由摻合PGMEA與乙酸正丁酯，當與僅包含PGMEA作為溶劑之實施例相比時，所得平面化膜展現更少條痕及風成波痕缺陷。

於一些實施例中，PGMEA對乙酸正丁酯之重量比率可低至0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1或0.9:1，或高達1.1:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1或2:1，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內。例如，於一些實施例中，PGMEA對乙酸正丁酯之重量比率範圍為0.5:1至2:1、0.6:1至1.8:1、0.7:1至1.6:1、0.8:1至1.4:1或0.9:1至1.2:1。於一些實施例中，PGMEA對乙酸正丁酯之重量比率為約1:1。於一些實施例中，該至少一種溶劑係由以任何上述比率之PGMEA及乙酸正丁酯組成。

於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之濃度可低至該組合物之總重量之1重量百分比(重量%)、5重量%、10重量%或15重量%，或高達該組合物之總重量之25重量%、30重量%、35重量%或40重量%，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內，該組合物之剩餘部分為該至少一種溶劑。於一些實施例中，組合物中之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之濃度範圍可為該組合物之總重量之1重量%至40重量%、5重量%至35重量%、10重量%至30重量%或15重量%至25重量%，該組合物之剩餘部分為該至少一種溶劑。

於一些實施例中，該組合物可另外包含四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽。已發現添加四級銨鹽(諸如四甲基硝酸銨、四丁基乙酸銨、四甲基乙酸銨、四丁基硝酸銨)及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽(諸如胺丙基三乙

氧基矽烷三氟甲磺酸鹽)可減少可在將該組合物塗覆在半導體器件之表面上後加熱該組合物時發生之該組合物之出氣。此出氣可不利地影響各種半導體製程，減少長期器件可靠性及縮短用於製造半導體器件之設備之使用壽命。

於一些實施例中，組合物中之四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽之濃度可低至該組合物之總重量之0.01重量%、0.02重量%、0.04重量%、0.06重量%或0.08重量%，或高達該組合物之總重量之0.12重量%、0.14重量%、0.16重量%、0.18重量%或0.20重量%，或於由上述值之任兩者限定之任何範圍內。於一些實施例中，組合物中之四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽之濃度範圍可為該組合物之總重量之0.01重量%至0.20重量%、0.02重量%至0.18重量%、0.04重量%至0.16重量%、0.06重量%至0.14重量%或0.08重量%至0.12重量%。於一些實施例中，組合物中之四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽之濃度可為約0.1重量%。

於一些實施例中，該組合物可另外包含高沸點溶劑。已發現添加高沸點溶劑可進一步改良平面化膜之間隙填充及平面化特性。不希望受任何理論束縛，據信具有高蒸氣壓之高沸點溶劑將傾向於在旋塗及隨後烘焙製程期間在組合物中停留得更久。據信高沸點溶劑改良組合物之流體性質，提高組合物勻平及填充高縱橫比特徵之間之間隙之能力。於一些實施例中，高沸點溶劑之沸點可低至154°C、170°C、180°C或190°C，或高達213°C、230°C、245°C或274°C，或在上述值中之任兩者之間。於一些實施例中，高沸點溶劑之沸點可在154°C至274°C、170°C至245°C、180°C至230°C或190°C至213°C之範圍。高沸點溶劑之實例包括1-辛醇、苜醇、己醇、乙二醇、二丙二醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇正丙醚、三丙二醇正丁醚、

苯甲醚及碳酸丙烯酯。

於一些實施例中，組合物中之高沸點溶劑之濃度可低至該組合物之總重量之0.05重量%、0.07重量%、0.1重量%或0.2重量%，或高達該組合物之總重量之0.7重量%、1重量%、2重量%或5重量%，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內。於一些實施例中，組合物中之高沸點溶劑之濃度範圍可為該組合物之總重量之0.05重量%至5重量%、0.07重量%至2重量%、0.1重量%至1重量%或0.2重量%至0.7重量%。於一些實施例中，組合物中之高沸點溶劑之濃度可為該組合物之總重量之約0.5重量%。

於一些實施例中，該組合物可另外包含苯基矽倍半氧烷。該苯基矽倍半氧烷可充當增塑劑，進一步改良組合物之流體性質。於一些實施例中，組合物中之苯基矽倍半氧烷之濃度可低至該組合物之總重量之0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%或0.3重量%或高達該組合物之總重量之1重量%、2重量%、4重量%或8重量%，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內。於一些實施例中，組合物中之苯基矽倍半氧烷之濃度範圍可為該組合物之總重量之0.05重量%至8重量%、0.1重量%至4重量%、0.2重量%至2重量%或0.3重量%至1重量%。於一些實施例中，組合物中之苯基矽倍半氧烷之濃度可為該組合物之總重量之約0.5重量%。

於一些實施例中，該組合物可另外包含表面活性劑。已發現表面活性劑可進一步減少條痕及風成波痕缺陷，當將該組合物旋塗在更大直徑半導體器件晶圓(諸如300 mm直徑晶圓)上時其可係特別有用。於一些實施例中，該表面活性劑可為經聚醚改性之聚二甲基矽氧烷表面活性劑，諸如可自BYK-Chemie, Wesel, Germany購得之BYK®-306或BYK®-307。

於一些實施例中，組合物中之表面活性劑之濃度可低至該組合物之

總重量之0.25重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%，或高達該組合物之總重量之0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或1重量%，或於由上述值中之任兩者限定之任何範圍內。於一些實施例中，組合物中之表面活性劑之濃度範圍可為該組合物之總重量之0.25重量%至1重量%、0.30重量%至0.90重量%、0.40重量%至0.80重量%或0.50重量%至0.70重量%。

製備根據本發明之實施例之平面化組合物之方法可包括提供具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂及提供根據任何上述實施例之一或多種溶劑。可將該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂溶解於該一或多種溶劑中以形成聚(甲基矽倍半氧烷)溶液。可將根據任何上述實施例之四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽溶解於該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液中以形成該平面化組合物。

於一些實施例中，提供一或多種溶劑可包括將PGMEA及乙酸正丁酯以根據任何上述實施例之比率摻合在一起。於一些實施例中，提供一或多種溶劑可另外包括摻入根據任何上述實施例之高沸點溶劑。

於一些實施例中，製備平面化組合物之方法可另外包括提供根據任何上述實施例之苯基矽倍半氧烷。可將該苯基矽倍半氧烷溶解於一或多種溶劑中以形成苯基矽倍半氧烷溶液。該一或多種溶劑可與經提供用來溶解聚(甲基矽倍半氧烷)之一或多種溶劑相同或不同。例如，可將該聚(甲基矽倍半氧烷)溶解於PGMEA及乙酸正丁酯之1:1混合物中及可將該苯基矽倍半氧烷溶解於PGMEA中。可將該苯基矽倍半氧烷溶液與該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液摻合以形成該平面化組合物。

於一些實施例中，製備平面化組合物之方法可另外包括提供根據任何上述實施例之表面活性劑及將該表面活性劑溶解於聚(甲基矽倍半氧烷)

溶液中以形成該平面化組合物。

於一些實施例中，可將該平面化組合物在滾筒混合器上混合過夜以獲得均勻溶液。於一些實施例中，可將該平面化組合物過濾通過一系列至少兩個0.1微米過濾器。

於使用中，可將根據本發明之實施例之平面化組合物旋塗在半導體器件晶圓之表面上，使該表面之形貌平面化。然後可將該半導體器件晶圓在120°C至280°C範圍內之溫度下烘烤1分鐘至5分鐘範圍之時間以驅除實質上所有來自該平面化組合物之一或多種溶劑。然後可使該半導體器件晶圓在約400°C至約450°C範圍之溫度下固化以形成平面化膜。該平面化膜可為該半導體器件之永久部分。

根據本發明之實施例之平面化膜可包含由具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈形成之固化聚(甲基矽倍半氧烷)。於一些實施例中，該平面化膜可另外包含根據任何上述實施例之四級銨鹽及/或胺丙基三乙氧基矽烷鹽(諸如胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽)之殘基。於一些實施例中，該平面化膜可另外包含根據任何上述實施例之苯基矽倍半氧烷之殘基。於一些實施例中，該平面化膜可另外包含根據任何上述實施例之表面活性劑殘基，該表面活性劑包括經聚醚改性之聚二甲基矽氧烷表面活性劑，諸如BYK®-307。

雖然已相對於示例性設計描述本發明，但是可在本發明之精神及範圍內進一步修改本發明。另外，本申請案意欲涵蓋如於本發明所屬技術中之已知或習知實務內之此等與本發明之背離。

實例

比較例1

高分子量聚(甲基矽倍半氧烷)

自 Techneglas, Perrysburg, Ohio 獲得聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂 GR 650。測定該聚(甲基矽倍半氧烷)之重均分子量(Mw)，其係藉由製備含於 PGMEA 及乙酸正丁酯之 50/50 混合物中之 45 重量% 聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液及然後用 0.1 微米過濾器過濾該溶液來。然後如此項技術中已知藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析經過濾之溶液，以測定 Mw。測得該聚(甲基矽倍半氧烷)之 Mw 為 10,223 Da。

將 100 克(g) 該 10,223 Da 聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂添加至 400 g 丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個 0.1 微米過濾器。將該溶液旋塗在 200 mm 直徑圖案化測試晶圓上，該晶圓包含約 20 nm 寬及約 80 nm 至 100 nm 深之高縱橫比特徵。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤 60 秒，該等熱板分別具有 140°C、150°C 及 210°C 之溫度。於氮氣環境中將具有經烘烤膜之晶圓在 425°C 之熱板上固化 5 分鐘及立即在冷卻板上冷卻。藉由隧道式電子顯微鏡(TEM)分析對該圖案化晶圓進行間隙填充評估。圖 3 顯示自 10,223 Da 聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂形成之平面化膜之 TEM 顯微圖。如圖 3 中所示，於高縱橫比特徵中觀察到許多空隙。在熱板烘烤期間觀察到嚴重出氣。

實例 2

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)

自 Techneglas, Perrysburg, Ohio 獲得具有約 1.5K Da 之分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂 GR 650。測定該聚(甲基矽倍半氧烷)之實際重均分子量(Mw)，其係藉由製備含於 PGMEA 及乙酸正丁酯之 50/50 混合物中之

45重量%聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液及然後用0.1微米過濾器過濾該溶液。然後如此項技術中已知藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析經過濾之溶液，以測定M_w。測得該聚(甲基矽倍半氧烷)之M_w為1,323 Da。

將100克該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂添加至400 g丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。將該溶液旋塗在200 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下對該200 mm經塗覆之晶圓進行膜缺陷評估。觀察到條痕及風成波痕缺陷。亦在熱板烘烤期間觀察到嚴重出氣。

實例3

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)及溶劑摻合物

將210 g PGMEA及210 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將100 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與420 g該溶劑混合物組合。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將此溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該溶液旋塗在200 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下觀察該晶圓。未觀察到條痕或風成波痕缺陷。在熱板烘烤期間觀察到嚴重出氣。

實例4

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)、溶劑摻合物、胺丙基三乙氧基矽烷鹽

將210 g PGMEA及210 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將100 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與420 g該溶劑混合物組合。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。將0.33 g胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽添加至該聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液中並在滾筒混合器上混合1小時以確保均勻性及然後過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該溶液旋塗在200 mm直徑空白矽晶圓及包含約20 nm寬及約80 nm至100 nm深之高縱橫比特徵之200 mm直徑圖案化測試晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140 °C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425 °C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下觀察該經塗覆之空白矽晶圓。未觀察到條痕或風成波痕缺陷。在任何熱板烘烤之經塗覆之空白矽晶圓上未觀察到出氣。藉由隧道式電子顯微鏡(TEM)分析對該圖案化測試晶圓進行間隙填充評估。圖4顯示自1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂形成之平面化膜之TEM顯微圖。如圖4中所示，平面化及間隙填充良好，且於高縱橫比特徵中未觀察到空隙。

實例5

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)、溶劑摻合物、苯基矽倍半氧烷

將210 g PGMEA及210 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將100 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與420 g該溶劑混合物組合。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。將23 g苯基矽倍半氧烷與77 g PGMEA組合以形

成苯基矽倍半氧烷溶液。將該苯基矽倍半氧烷溶液在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性及然後過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。將0.33 g胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽添加至該聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液中並在滾筒混合器上混合1小時以確保均勻性及然後過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液與該苯基矽倍半氧烷溶液以三種比例組合以產生用於評估之三個不同批。於第一批中，將90 g該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液與10 g該苯基矽倍半氧烷溶液組合。於第二批中，將80 g該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液與20 g該苯基矽倍半氧烷溶液組合。於第三批中，將70 g該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液與30 g該苯基矽倍半氧烷溶液組合。

將該等溶液各者旋塗在三個不同200 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。檢查該等晶圓及發現平面化膜係霧狀的。

實例6

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)、溶劑摻合物、表面活性劑

將210 g PGMEA及210 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將100 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與420 g該溶劑混合物組合。將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將表面活性劑(BYK®-307)以三種重量百分比添加至該聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液中。於第一批中，將1.5 g表面活性劑添加至150 g該聚(甲

基矽倍半氧烷)之溶液中，使得表面活性劑為溶液之1重量%。於第二批中，將0.75 g表面活性劑添加至150 g該聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液中，使得表面活性劑為溶液之0.5重量%。於第三批中，將0.375 g表面活性劑添加至150 g該聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液中，使得表面活性劑為溶液之0.25重量%。將所得溶液各者在滾筒混合器上混合1小時以確保均勻性及然後過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該等溶液各者旋塗在不同的300 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該等鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該等經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下觀察該等經塗覆之晶圓。於利用1重量%表面活性劑溶液塗覆之晶圓中觀察到條痕及風成波痕缺陷。於利用0.5重量%溶液或0.25重量%溶液塗覆之晶圓中未觀察到條痕或風成波痕缺陷。

實例7

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)、高沸點溶劑

將420 g PGMEA及420 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將200 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與840 g該溶劑混合物組合。將該組合在滾筒混合器上混合1小時以形成溶液。製備8個100 g份量之溶液。將0.5 g八種高沸點溶劑之各者連同0.06 g胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽添加至八個100 g份量中之不同者，以形成含有0.5重量%之高沸點溶劑之溶液。將所得份量各者在滾筒混合器上混合30分鐘及然後過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。所使用之八種高沸點溶劑為：1-辛醇、苜醇、己醇、乙二醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇正丙醚、三丙二醇正丁醚及

苯甲醚。

將此製程重複兩次，增加高沸點溶劑之添加量(1 g及5 g)以產生第二組八個100 g份量之含有1重量%之高沸點溶劑之形成溶液，及第三組八個100 g份量之含有5重量%之高沸點溶劑之形成溶液。

將24個份量各者旋塗在不同的100 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該等鑄膜之24個晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該等經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下觀察該等經塗覆之晶圓。結果顯示於表1中。如表1中所示，發現利用含有0.5重量%之高沸點溶劑之溶液塗覆之所有晶圓無任何缺陷。發現利用含有1重量%之高沸點溶劑之溶液塗覆之大部分晶圓無任何缺陷。發現利用含有5重量%之高沸點溶劑之溶液塗覆之一些晶圓無任何缺陷。

表1

溶劑	沸點(°C)	0.5重量%之膜品質	1重量%之膜品質	5重量%之膜品質
1-辛醇	195	無缺陷	無缺陷	很少缺陷
苜醇	205	無缺陷	無缺陷	很少缺陷
己醇	157	無缺陷	很少缺陷	很少缺陷
乙二醇	197	無缺陷	無缺陷	無缺陷
二丙二醇甲醚	190	無缺陷	無缺陷	很少缺陷
二丙二醇正丙醚	213	無缺陷	無缺陷	無缺陷
三丙二醇正丁醚	274	無缺陷	很少缺陷	許多缺陷
苯甲醚	154	無缺陷	很少缺陷	許多缺陷

實例8

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)、溶劑摻合物、胺丙基三乙氧基矽烷鹽

自Technglas, Perrysburg, Ohio獲得具有約5K Da之分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂GR 650。測定該聚(甲基矽倍半氧烷)之實際重均分子量(Mw)，其係藉由製備含於PGMEA及乙酸正丁酯之50/50混合物中之45重量%聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液及然後用0.1微米過濾器過濾該溶液。然後如此項技術中已知藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析經過濾之溶液，以測定Mw。測得該聚(甲基矽倍半氧烷)之Mw為4,114 Da。

將26 g PGMEA及26 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。將10 g該4,114 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂與52 g該溶劑混合物及0.1 g胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽組合。將該組合在滾筒混合器上混合30分鐘以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該溶液旋塗在200 mm直徑空白矽晶圓及包含約20 nm寬及約80 nm至100 nm深之高縱橫比特徵之200 mm直徑圖案化測試晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有140°C、150°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下觀察該經塗覆之空白矽晶圓。未觀察到條痕或風成波痕缺陷。在任何熱板烘烤之經塗覆之空白矽晶圓上未觀察到出氣。藉由隧道式電子顯微鏡(TEM)分析對該圖案化測試晶圓進行間隙填充評估。圖5顯示自4,114 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂形成之平面化膜之TEM顯微圖。如圖5中所示，平面化及間隙填充良好，且於高縱橫比特徵中未觀察到空隙。

實例9

低分子量聚(甲基矽倍半氧烷)

將250 g PGMEA及250 g乙酸正丁酯摻合在一起以形成溶劑混合物。

將100 g該1,323 Da聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂添加至該500 g溶劑混合物中。將含於DI水中之0.15 g 2%四甲基硝酸銨與聚(甲基矽倍半氧烷)之溶液組合及將該組合在滾筒混合器上混合過夜以確保均勻性。將所得溶液過濾通過一系列兩個0.1微米過濾器。

將該溶液旋塗在200 mm直徑空白矽晶圓上。將具有該鑄膜之晶圓在一系列三個熱板上各烘烤60秒，該等熱板分別具有100°C、140°C及210°C之溫度。於氮氣環境中將具有該經烘烤膜之晶圓在425°C之熱板上固化5分鐘及立即在冷卻板上冷卻。在50x放大率之光學顯微鏡下對該200 mm經塗覆之晶圓進行膜缺陷評估。未觀察到條痕及風成波痕缺陷。在熱板烘烤期間未觀察到出氣。

【符號說明】

- 10 器件
- 12 基板
- 14 散熱片
- 16 間隙
- 18 平面化膜

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種使半導體器件表面平面化之組合物，該組合物包含：

該組合物之1重量%至40重量%範圍內之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂，該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量；

該組合物之0.01重量%至0.20重量%範圍內之胺丙基三乙氧基矽烷鹽；及

構成該組合物之剩餘部分之至少一種溶劑。

【第2項】

如請求項1之組合物，其中該至少一種溶劑為包含以下項之溶劑混合物：

丙二醇甲醚乙酸酯；及

乙酸正丁酯，該丙二醇甲醚乙酸酯與該乙酸正丁酯之重量比率範圍為0.5:1至2:1。

【第3項】

如請求項1之組合物，其另外包含該組合物之0.05重量%至8重量%範圍內之苯基矽倍半氧烷。

【第4項】

如請求項1之組合物，其中該聚(甲基矽倍半氧烷)具有介於1,200 Da與4,300 Da之間之重均分子量。

【第5項】

如請求項1之組合物，其中該胺丙基三乙氧基矽烷鹽包含胺丙基三乙

氧基矽烷三氟甲磺酸鹽。

【第6項】

一種製備平面化組合物之方法，該方法包括：

提供具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂，使得該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂之濃度，基於該組合物之總重量計，在1重量%至40重量%範圍內；

提供一或多種溶劑；

將該聚(甲基矽倍半氧烷)樹脂溶解於該一或多種溶劑中以形成聚(甲基矽倍半氧烷)溶液；及

將胺丙基三乙氧基矽烷鹽溶解於該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液中以形成該平面化組合物，使得該胺丙基三乙氧基矽烷鹽之濃度，基於該組合物之總重量計，在0.01重量%至0.20重量%範圍內。

【第7項】

如請求項6之方法，其中提供該一或多種溶劑包括將丙二醇甲醚乙酸酯及乙酸正丁酯摻合在一起，該丙二醇甲醚乙酸酯與該乙酸正丁酯之重量比率範圍為0.5:1至2:1。

【第8項】

如請求項7之方法，其中提供該一或多種溶劑另外包括將高沸點溶劑與該丙二醇甲醚乙酸酯及該乙酸正丁酯摻合在一起，該高沸點溶劑具有154°C至274°C範圍之沸點。

【第9項】

如請求項6之方法，其另外包括：

提供苯基矽倍半氧烷；

將該苯基矽倍半氧烷溶解於溶劑中以形成苯基矽倍半氧烷溶液；
及

將該苯基矽倍半氧烷溶液與該聚(甲基矽倍半氧烷)溶液摻合以形成該平面化組合物。

【第10項】

如請求項6之方法，其中該胺丙基三乙氧基矽烷鹽包含胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽。

【第11項】

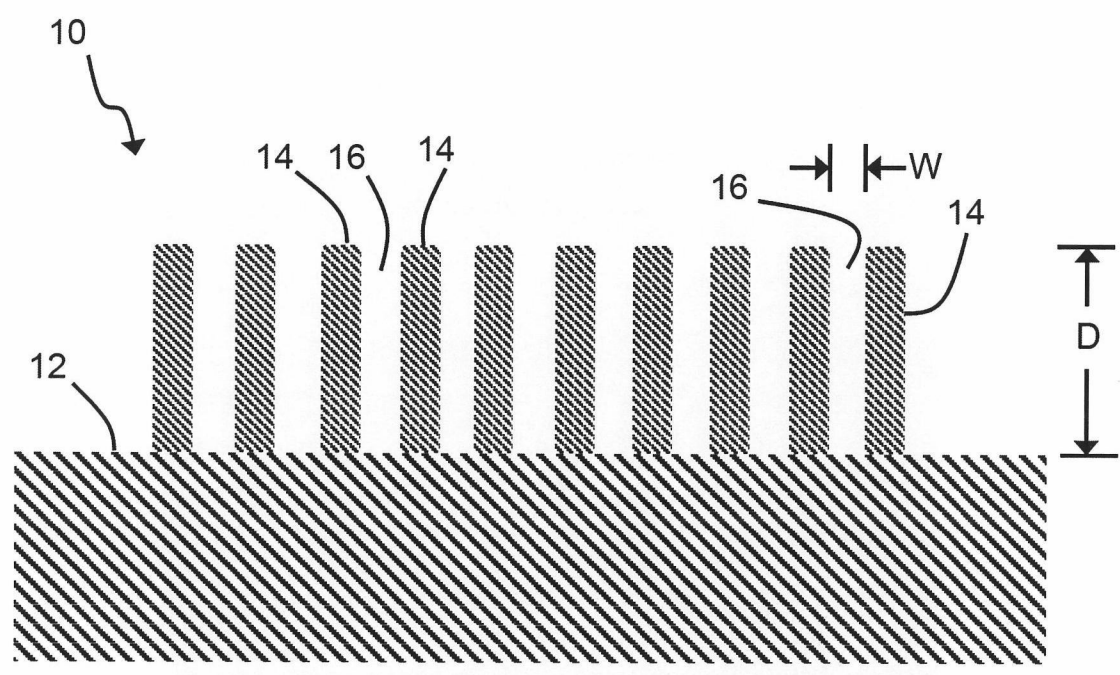
一種用於半導體器件之平面化膜，該膜包含：

由具有介於500 Da與5,000 Da之間之重均分子量之聚(甲基矽倍半氧烷)聚合物鏈形成之固化聚(甲基矽倍半氧烷)；及胺丙基三乙氧基矽烷鹽。

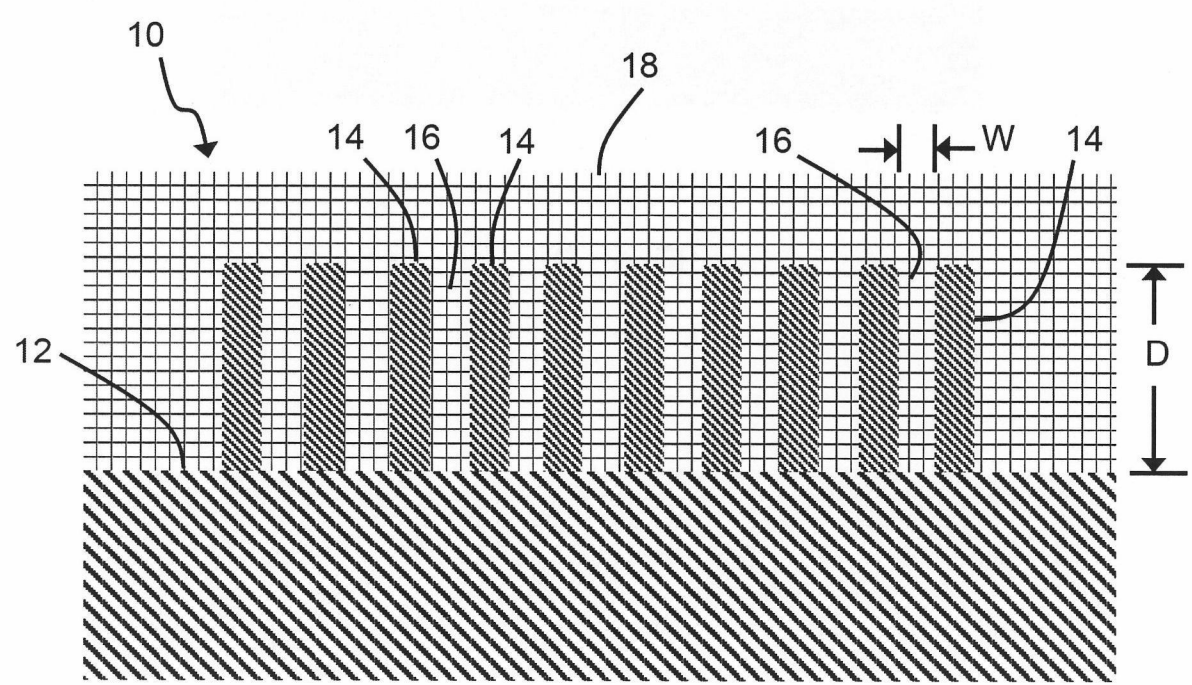
【第12項】

如請求項11之平面化膜，其中該胺丙基三乙氧基矽烷鹽包含胺丙基三乙氧基矽烷三氟甲磺酸鹽。

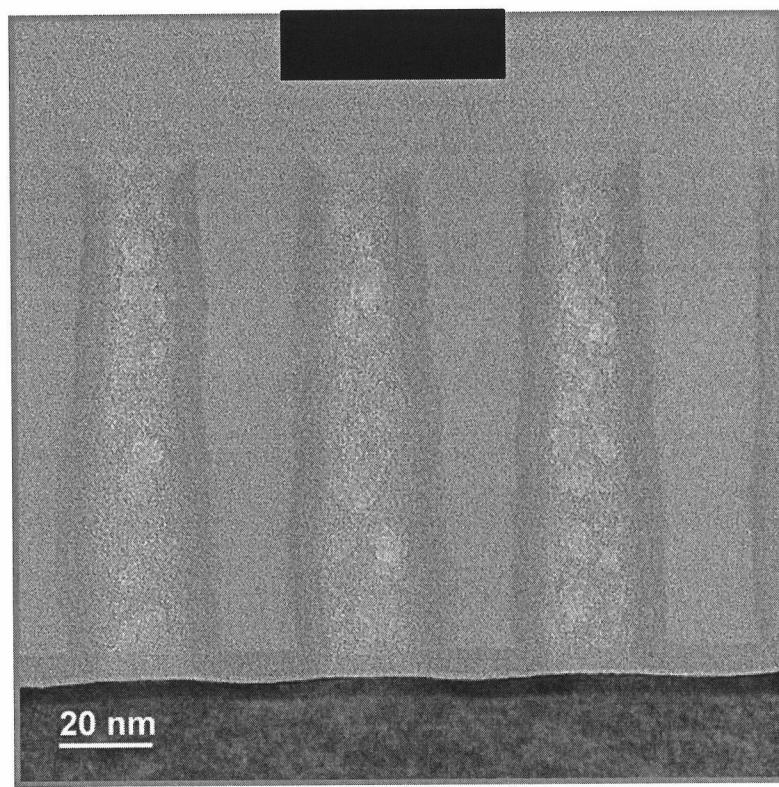
【發明圖式】



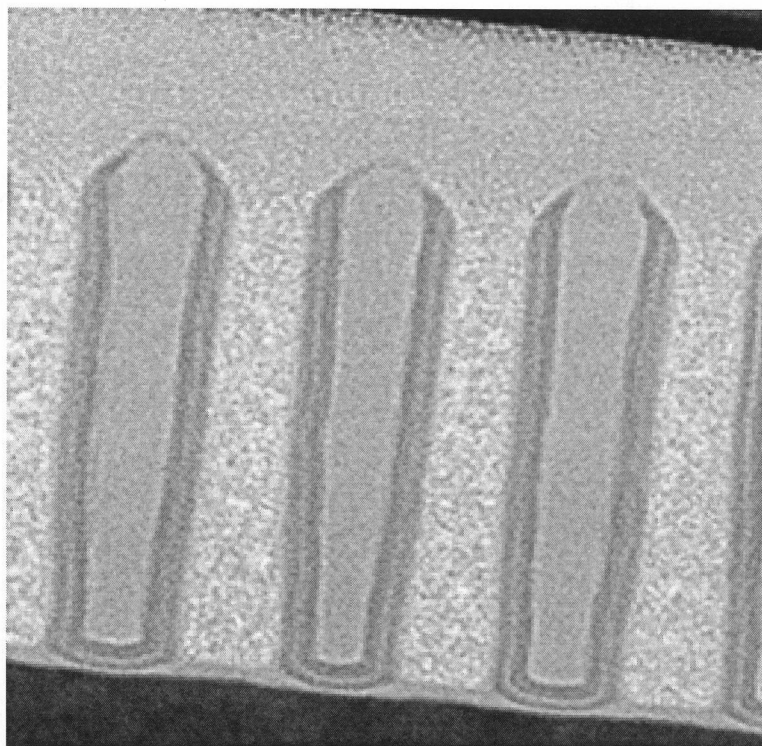
【圖1】



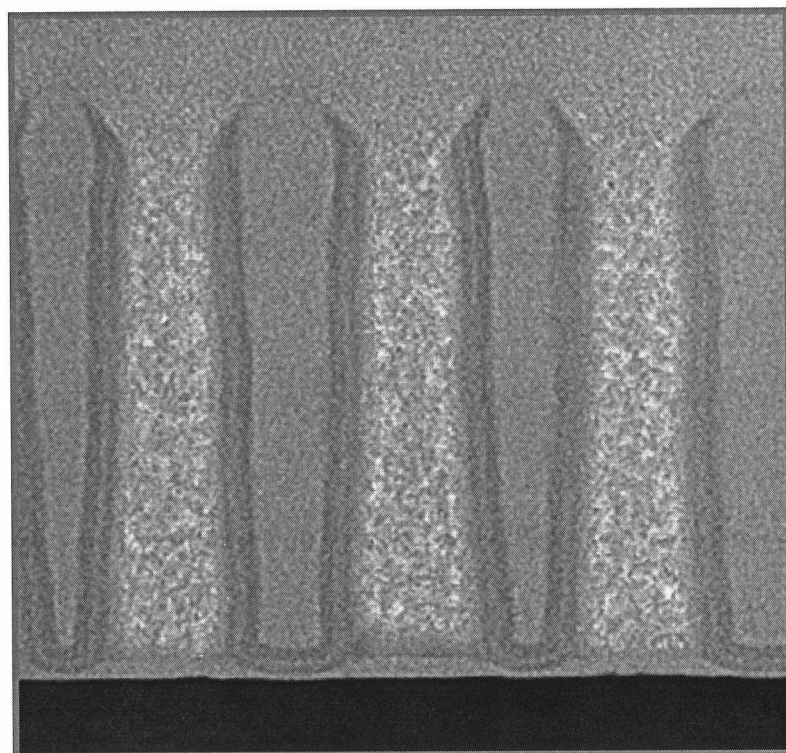
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】