

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/316

H01L 21/312

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800470.6

[43] 公开日 2001 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1297578A

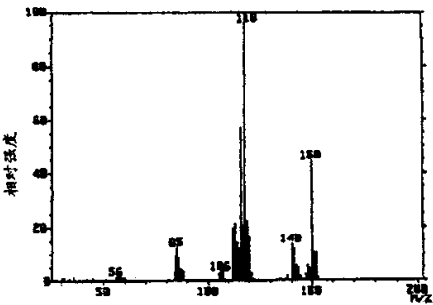
[22] 申请日 2000.3.29 [21] 申请号 00800470.6
[30] 优先权
[32] 1999.3.30 [33] JP [31] 88543/1999
[86] 国际申请 PCT/JP00/01961 2000.3.29
[87] 国际公布 WO00/59022 日 2000.10.5
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.30
[71] 申请人 捷时雅株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 松木安生

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 硅氧化膜的形成方法
[57] 摘要

提供用于大规模集成电路、薄膜晶体管、光电转换装置和感光体等中的电绝缘膜、介电膜或保护膜的硅氧化膜的形成方法。形成由以式 Si_nR_m (其中 n 表示 3 以上的整数, m 表示从 n 至 $2n+2$ 的整数且这些多个 R 表示彼此独立的氢原子或烷基) 表示的聚硅烷化合物构成的涂膜, 接着把此涂膜氧化而形成硅氧化膜。



权 利 要 求 书

1. 一种硅氧化膜的形成方法，其特征在于

(1) 形成由以式 Si_nR_m (其中 n 表示 3 以上的整数， m 表示从 n 至 $2n+2$ 的整数且这些多个 R 表示彼此独立的氢原子或烷基) 表示的聚硅烷化合物构成的涂膜，接着

(2) 使用从氧和臭氧所构成的一组中选出的至少一种氧化剂氧化所述涂膜，变换成硅氧化膜。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中，工序 (1) 的由聚硅烷化合物构成的涂膜的形成，是通过把聚硅烷化合物溶解于溶剂中的溶液组合物来进行。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中，所述溶剂含由烃溶剂、醚溶剂和非质子极性溶剂所成的一群中选出的至少一种所构成。

4. 权利要求 1 所述的方法，其中，工序 (2) 的涂膜氧化与热处理、放射线处理或水蒸汽处理同时进行。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中，工序 (2) 的氧化在空气中与热处理同时进行，而且热处理温度在 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中，工序 (2) 的氧化在空气中与放射线照射处理同时进行，并且放射线照射时的温度是在 $15 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围。

说明书

硅氧化膜的形成方法

5

技术领域

本发明涉及硅氧化膜的形成方法。更详细地说，涉及用于大规模集成电路、薄膜晶体管、光电转换装置和感光体等中的电绝缘膜、介电膜或作为保护膜有用的硅氧化膜的形成方法。

现有技术

10

历来，硅氧化膜作为在以半导体为主的硅器件的电绝缘膜、电介质膜和保护膜被广泛使用。通常，作为这些硅氧化膜的形成方法，除了硅在空气中的热氧化方法、硅烷气体和乙硅烷气体在氧气或氧化氮等氧化性气体中用等离子体化学气相淀积（CVD）形成的方法或由石英直接溅射法形成的方法等干法工艺之外，人们还知道在部分水解的溶胶状态下把四乙氧基硅烷等烷氧基硅烷等涂布于基片上后再用热等

15

加热分解的湿法工艺等。

20

不过，在这些方法中，以上述干法工艺形成硅氧化膜的场合有下述问题：①由于是气相反应且在气相产生的杂质粒子，故将因装置污染以及异物的产生而使生产效率降低；②由于原料是气态，在表面有凹凸的基片上难以得到均匀厚度的膜；③膜的形成速度慢故生产性低；④等离子体 CVD 法要求要有复杂且价格昂贵的高频发生装置和真空装置等和⑤难以适用于大面积基片。

25

再是，这些干法工艺不仅存在有材料方面因用了高毒性和反应性气态氢化硅而难处理的问题，而且因是气态就必须要有密闭的真空装置。一般，这些装置是大规模的，不仅装置本身价格高，而且真空系统和等离子体系统的高能耗也使制品的成本高。

30

还有，对用上述湿法工艺的凝溶胶反应的体系来说，方法是把烷氧基硅烷等的部分水解产物加热而使水解产物进行脱水缩合反应来进行的。为此，由于随着反应进行中的水的生成，不仅难以得到致密的硅氧化膜，而且也容易发生起因于膜内的应力导致的龟裂。此外，由于要在高温加热，故也不能使用耐热性差的塑料基片等。

进一步说，特开平 7-29769 中已经公开了在臭氧存在下向由含水解

性硅原子的酰胺酸构成的膜照射紫外线来形成硅氧化膜。在此方法中，由于是把含耐热性高的酰胺酸的硅化合物作为硅氧化膜的前体使用的，因此尽管作为有机成分可能形成厚膜，但是，有机成分氧化水解就要用大量的紫外线照射，故生产性差，这是此方法所存在的应该改进之处。

发明的公开

本发明的目的在于提供硅氧化膜的新型形成方法。

本发明的另一目的涉及特别适合于制造在大面积基片上有致密硅氧化膜的器件中使用的硅氧化膜的制造方法。

10 本发明的再一个目的是，提供一种可以在形成了由硅氧化膜前体构成的膜之后，于氧和/或臭氧存在下处理该前体膜而容易形成硅氧化膜的方法。

由下面的说明可以明了本发明的其他目的和优点。

按照本发明，则本发明的上述目的和优点，就可以用特征如下的硅氧化膜的形成方法实现，这些特征是：

(1) 形成由以式 Si_nR_m (其中 n 表示 3 以上的整数， m 表示从 n 至 $2n+2$ 的整数且这些多个 R 表示彼此独立的氢原子或烷基) 表示的聚硅烷化合物构成的涂膜，接着

(2) 用从在由氧和臭氧所构成的一群中选出的至少一种氧化剂氧化该涂膜而变成硅氧化膜。

附图的简单说明

图 1 是由合成例 2 所得到的环戊硅烷的质谱图。

图 2 是由合成例 3 所得到的聚硅烷的质谱图。

下面来详细说明本发明。本发明的工序 (1) 中的聚硅烷化合物用式 Si_nR_m (其中 n 表示 3 以上的整数， m 表示从 n 至 $2n+2$ 的整数且这些多个 R 表示彼此独立的氢原子或烷基) 表示。 n 是 3 以上的整数。从聚硅烷化合物的热力学稳定性、溶解性、纯化的难易来讲，聚硅烷化合物以 n 为约 5~约 20 的环状硅化合物为优选。当 n 比 5 小时，硅化合物本身归因于环所产生的畸变而变得不稳定，因而就产生了难于处理的问题；而当 n 比 20 还大时，已经确认起因于硅化合物的聚集力而使溶解性下降，这使所使用的溶剂选择范围变窄，故而不为优选。

还有，多个 R 是彼此独立的氢原子或烷基。由热和/或光的作用使

聚硅烷化合物的硅-硅键、硅-氢键、硅-碳键开裂而产生新的硅-氧键，最终是聚硅烷化合物变化为硅氧化膜。作为烷基，作为优选可以列举出：例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基等碳数 1~10 的直链状、支链状或环状烷基。与硅原子键合的多个 R 可以使用氢和烷基 2 种以上的聚硅烷化合物。R 的总和即 m 是从 n 至 $2n+2$ 的整数。

作为聚硅烷化合物的具体例子可以举出：环丙硅烷、环丁硅烷、环戊硅烷、甲硅烷基环戊硅烷、环己硅烷、环庚硅烷等氢化单环状聚硅烷化合物；单甲基环丙硅烷、单甲基环丁硅烷、单甲基环戊硅烷、单甲基环己硅烷、单甲基环庚硅烷、单甲基环辛硅烷、二甲基环丙硅烷、二甲基环丁硅烷、二甲基环戊硅烷、二甲基环己硅烷、二甲基环庚硅烷、二甲基环辛硅烷等甲基化单环状聚硅烷化合物；1,1'-二环丁硅烷、1,1'-二环戊硅烷、1,1'-二硅甲基环戊硅烷、1,1'-二环己硅烷、1,1'-二环庚硅烷、1,1'-环丁硅烷基环戊硅烷、1,1'-环丁硅烷基环己硅烷、1,1'-环丁硅烷基环庚硅烷、1,1'-环戊硅烷基环己硅烷、1,1'-环戊硅烷基环庚硅烷、1,1'-环己硅烷基环庚硅烷、螺[2,2]戊硅烷、螺[3,3]庚硅烷、螺[4,4]壬硅烷、螺[4,5]癸硅烷、螺[4,6]十一硅烷、螺[5,5]十一硅烷、螺[5,6]十一硅烷、螺[6,6]十三硅烷等双环状氢化硅化合物；和闭式-己硅烷[3]、闭式-辛硅烷[4]、闭式-癸硅烷[5]、闭式-十二硅烷[6]、闭式-十四硅烷[7]等多环状氢化硅化合物；以及这些双环状或多环状氢化硅化合物的氢原子部分被烷基取代了的硅化合物。它们可以单独或 2 种以上混合使用。

从溶解性、成膜性观点考虑，在这些聚硅烷化合物中优选的是可以用式 Si_pH_p （式中的 p 为 6~14 的整数）或 Si_qH_{2q} （式中的 q 为 4~6 的整数）表示的环状聚硅烷化合物。

进一步说，为提高所得硅氧化膜的耐开裂性、耐化学试剂性、硬度、紧密附着性进而防静电等的目的，根据需要，可以把这些聚硅烷化合物与氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化硅等金属氧化物的微粒等适当混合使用。

本发明使用的上述聚硅烷化合物，通常可以用具有各自的结构单元的单体为原料以，例如，下面的方法来制备。（a）在碱金属存在下

卤硅烷脱卤缩聚合的方法(所谓“吉普(キッピング)法”,参见 J. Am. Chem. Soc., **110**, 124 (1988) 和 Macromolecules, **23**, 3423 (1990));

(b) 由电极还原使卤硅烷类脱卤缩合的方法(参见 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161 (1990) 和 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992));

- 5 (c) 在金属催化剂存在下氢化硅烷类脱氢缩合的方法(参见特开平 4-334551); (d) 用联苯等交联的乙硅烷的阴离子聚合的方法(参见 Macromolecules, **23**, 4494 (1990)); (e) 用上述方法合成了苯基和烷基取代的环状硅化合物后, 用已知方法(例如, Z. Anorg. All. Chem., **459**, 123-130 (1979) 等) 衍生氢衍生物和卤代衍生物等。这些环硅烷
10 可以由已知的方法(例如, 参见 E. Hengge 等, Mh. Chem. 1975 年第 106 卷 503 页) 合成。

在上述工序(1)中, 上述聚硅烷化合物可以采用涂敷溶解于溶剂中的溶液的办法形成由聚硅烷化合物构成的涂膜。这里使用的溶剂只要是溶解聚硅烷化合物而且与聚硅烷化合物没有反应的就行, 没有特
15 别的限制。可以举出: 例如, 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氢萘、十氢萘、角鲨烷等烃溶剂; 二乙醚、二丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲乙醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、二(2-甲氧基乙基)醚、对
20 二氧六环、四氢呋喃等醚溶剂; 和碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷、二氯甲烷、氯仿等非质子极性溶剂。从环状硅化合物的溶解性和此溶液的稳定性考虑, 在这些当中可以举出以烃溶剂、醚溶剂为优选, 烃溶剂作为溶剂更优选。这些溶剂单独或 2 种以上的混合物均可使用。

- 25 上述聚硅烷混合物溶液的浓度以约 1~约 50 重量%为优选。此浓度可根据所期望的硅膜的膜厚适当调制。在这些溶液中, 在不损及作为目标的功能的条件下, 可以根据需要少量添加氟类、硅类、非离子型等的表面张力调节剂。特别是, 非离子型表面张力调节剂因其所起到的使溶液与被涂布物之间的浸润性良好、改善了所涂布的膜的均涂
30 性、防止涂膜的小疙瘩、桔皮面的发生的作用而被优选。

可以列举的优选的所述非离子型表面活性剂有, 例如, 具有氟代烷基或全氟烷基的含氟表面活性剂和具有氧烷基的聚醚烷基表面活性

剂。所述含氟表面活性剂可以列举的有，例如 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O(PLURONIC\ L-35)C_9F_{17}$ 、 $C_9F_{17}O(PLURONIC\ P-84)C_9F_{17}$ 、 $C_9F_7O(TETRONIC-704)(C_9F_{17})_2$ 等（其中 PLURONIC L-35 是旭电化工业（株）生产的平均分子量为 1,900 的聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物；PLURONIC P-84 是旭电化工业（株）生产的平均分子量为 4,200 的聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物；TETRONIC-704 是旭电化工业（株）生产的平均分子量为 5,000 的 N,N,N',N'-四（聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物））。

这些含氟表面活性剂的具体例子可以列举的有商品名为，例如，日本新秋田化成（株）生产的 Efftop EF301、Efftop EF303、Efftop EF352、大日本油墨（株）生产的 Megafack F171、Megafack F173、日本旭玻璃（株）生产的 Asahi Guard AG710、日本住友 3M（株）生产的 Fluorad FC-170C、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431、日本旭玻璃（株）生产的 Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106、B.M-化学公司生产的 BM-1000、BM-1100 和 Schwegmann 公司生产的 Schsego-Fluor 等。

又，作为聚醚烷基表面活性剂可以列举的有，例如，聚氧乙基烷基醚、聚氧乙基烯丙基醚、聚氧乙基烷基苯酚醚、聚氧乙基脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙基山梨糖醇脂肪酸酯、氧乙基氧丙基嵌段共聚物等。

这些聚醚烷基表面活性剂的具体例子可以列举的有，例如（株）花王生产的商品名为 Emulgen 105、Emulgen 430、Emulgen 810、Emulgen 920、Rheodol SP-40S、Rheodol TW-L120、Emanol 3199、Emanol 4110、Excel P-40S、Bridge 30、Bridge 52、Bridge 72、Bridge 92、Arlacel 20、Emasol 320、Twin 20、Twin 60 和 Merge 45、三洋化成（株）生产的 Nonibol 55 等。除上述以外，可以列举的非离子型表面活性剂有，例如，聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚亚烷基氧化物嵌段共聚物等，具体的有三洋化成工业（株）生产的 Chemistat 2500、San Nopoc 公司生产的 SN-EX 9228、东邦化学工业（株）生产的 Nonal 530 等。相对于聚硅烷混合物与溶剂合计量为 100 重量份，非离子型表面活性剂的用量优选为 0.01~10 重量份，0.1~5 重量份为特别优选。当用量不足 0.01 重量份时不能发挥非离子型表面活性剂的效果，而当超

过 10 重量份时所得到的组合物在容易发泡的同时还引起热致变色，故不选用。

还有，在实施工序（1）时，所用的聚硅烷溶液组合物可以含有阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂来替代上述非离子型表面活性剂。还有，在上述溶液组合物中可以添加分散于水和/或亲水性有机溶剂中的胶体二氧化硅。由于此胶体二氧化硅是为增加上述聚硅烷溶液组合物的固体组分的浓度而使用的，由此成分的用量可以来控制所得到的涂膜的厚度。

再是，在使用胶体状硅的场合，考虑到与胶体状硅的相溶性，以选择使用溶剂为优选。还有，在聚硅烷溶液组合物中，以防止组合物的凝胶化和增粘、提高所得固化物的耐热性、耐化学试剂性、硬度、致密粘合性并进而防静电等目的，可以适当配合入少量氧化铝、氧化锆、氧化钛等金属氧化物的微粉。

在实施工序（1）时，用，例如，溅射法、辊涂法、帘涂法、旋涂法、网印法、胶版印刷法、喷墨法等方法把聚硅烷溶液组合物涂布在基片上，干燥后的膜厚以 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 为优选，在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 范围为特别优选。把它用热板、烘箱等加热手段在优选为 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、更优选为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度下于空气中加热 $10 \sim 120\text{min}$ 使之形成由聚硅烷化合物形成的涂膜。

接着，在本发明的工序（2）中，把所得的涂膜用氧和臭氧中的至少任何一种的氧化剂氧化而把它变换成硅氧化膜。

此氧化以热处理、放射线处理或水蒸汽处理为优选，而边进行热处理或放射线处理边实施氧化处理为更优选。此处理在常压、加压、减压下进行都行。还有，射线用的是可见光线、紫外线、深紫外线、电子束、X 射线等。

再是，氧化是在含氧和臭氧中的至少任何一种的气氛中实施的。

在氧化与热处理同时进行的场合，优选采用在空气中 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围、更优选在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围、进一步优选在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的温度范围内实施。当比 100°C 低时聚硅烷化合物的氧化反应不易充分，而高于 800°C 时容易出现开裂。

还有，在氧化与放射线例如紫外线照射同时进行的场合，它是通过聚硅烷化合物的硅-硅键的裂解反应和形成硅-氧键而使涂膜变换成较

强韧之硅氧化物涂膜。

可以列举的本发明所使用的光的光源，除了低压或高压汞灯、氙灯或氩、氦、氙等稀有气体的放电发光之外，还有 YAG 激光、氩激光、二氧化碳激光、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl 等准分子激光。这些光源一般用 10~5,000W 的输出，不过通常 100~1000W 就够了。这些光源的波长只要是环状硅化合物和光开环硅化合物涂膜有一定程度的吸收就行，并没有特别限制，不过通常优选 170nm~600nm。还有，从向硅膜的转换效率这点来讲，使用激光为特别优选。这些光处理时的温度优选 15℃~500℃，可以根据所得到的硅氧化膜的特性而在此温度范围内作适当的选择。

由本发明的方法形成硅氧化膜。本发明方法由于不要真空装置等价高的装置而成本低。而且，如果用紫外线之类放射线照射则可以在微小部分引起均匀的氧化反应从而使膜的质量均匀且致密。进一步说，与历来的方法必须在 400℃以上的高温加热相比，由于（本发明方法）可以在低温下进行氧化反应，对基片的种类所加的制约就少了。还有，用紫外线之类放射线作选择照射的话，就可能在含硅有机化合物固化膜中选择性的形成硅氧化膜。也就是说，通过任意变化绝缘膜的膜厚就有可能在由硅氧化膜构成的薄膜部分形成任意图形。

对形成本发明的硅氧化膜所使用的基片并没有特别的限制，除了通常的石英、硼硅酸玻璃、钠玻璃之外，还可以列举的有金、银、铜、镍、钛、铝、钨、硅等金属基片，以及在表面有这些金属的玻璃、塑料基片等。

实施例

下面用实施例来更详细的说明本发明，不过本发明并不限于这些实施例。

合成例 1

在装有温度计、冷凝管、滴液漏斗和搅拌器的容量为 2L 的四口烧瓶中进行氩气置换之后，加入干燥的四氢呋喃 1.5L 和金属锂 27.4 g，用氩气鼓泡。此悬浮液在冰冷下搅拌，同时从滴液漏斗滴入二苯基二氯硅烷 500g。在反应进行到金属锂完全消失之后，把反应混合物倒入冰水中以把反应产物沉淀出来。过滤出此沉淀物，用水洗净后再用环己烷洗净。进一步把此粗产物用乙酸乙酯重结晶，得到十一苯基环己

硅烷 216g，其结构由 TOF-MS（飞行时间质谱）、NMR（核磁共振谱）和 IR（红外光谱）确认。接着，把此十二苯基环己硅烷 200g 和甲苯 2,500mL 加入到 1L 的烧瓶中，加入氯化铝 5g，于冰冷下通入氯化氢，在氩气氛下减压浓缩反应混合物，得到固体状反应产物 92g。把此粗产物在氩气氛下减压固体蒸馏来纯化，得到氯代环硅烷 75g。由 MS、²⁹Si-NMR 和 IR 谱判定此物质为 Si₆Cl₁₂。把如此得到的十二氯环己硅烷 66g 溶解于醚和甲苯的混合溶剂中，在冰冷和氩气氛下加入相当于每个氯原子 1 当量的氢化铝锂来进行还原反应。把反应生成的铝化物除去就得到了还原的硅化合物 18g。此物质经 MS、²⁹Si-NMR 和 IR 谱判定此物质为 Si₆H₁₂。

合成例 2

把合成例 1 的十二苯基环己硅烷的重结晶母液用色谱作进一步纯化，得到副产物十二苯基环戊硅烷 55g。用它按与合成例 1 同样的条件得到十一氯戊硅烷 25g。把它还原得到环戊硅烷 (Si₅H₁₀) 6g。此物质经 MS、²⁹Si-NMR 和 IR 谱确认。图 1 为其质谱。

合成例 3

在装有温度计、冷凝管、滴液漏斗和搅拌器的容量为 3L 的四口烧瓶中进行氩气置换之后，加入干燥的四氢呋喃 2L 和金属锂 75 g，用氩气鼓泡。此悬浮液在 0℃ 下搅拌，同时从滴液漏斗滴入苯基三氯硅烷 500g。在 0℃ 下反应进行到金属锂完全消失之后，于室温搅拌 12h，把黑褐色反应混合物倒入冰水中以把反应产物沉淀出来。过滤出此沉淀物，用水洗净后真空干燥，得到含苯基的多环硅化合物 210g。把此含苯基的多环硅化合物 150g 悬浮在甲苯 2L 中，加入氯化铝 5g，然后通入干燥氯化氢气体直至反应体系透明为止。反应完后并除去了铝化物之后，减压蒸去溶剂，得到了脱苯基之氯化环状硅化合物的粗产物 85g。此氯代物不经纯化，在氩气氛中溶解于二乙醚 250mL 和甲苯 250mL 的混合溶剂中，在 0℃ 下边搅拌边加入氢化铝锂 15g 并进一步搅拌 3h，慢慢升温至室温再继续搅拌 6h，过滤除去反应混合物中的铝化物，滤液浓缩纯化就得到了目标氢化聚硅烷化合物 (Si₆H₆) 21g。图 2 为其质谱。

实施例 1

把上述合成例 1 得到的氢化聚硅烷 4g 溶解于甲苯 10g 中调制成溶液。用旋涂法在氩气氛下涂布在蒸发了金的石英基片上。把此基片在空气中 150℃干燥后，在空气中 500℃进行热分解，得到了膜厚 750 埃的硅氧化膜。它是完全观察不到开裂等膜异常的质量良好的膜。用 ESCA (化学分析用电子能谱法) 对此硅氧化膜进行表面组分分析，只检出硅原子。由此硅的 2p 轨道的能量为 104eV 进一步判断出它是 SiO₂ 膜。

实施例 2

把上述合成例 3 得到的氢化聚硅烷 5g 溶解于四氢萘 10g 中调制成硅化合物溶液。把此溶液油墨用由压电元件构成的喷墨头于氩气氛下在蒸发了金的石英基片上进行图形涂布。把此基片在空气中 150℃干燥后，在空气中 500℃进行热分解，进一步在空气中用 500W 高压汞灯作 10min 紫外线照射，得到了膜厚 450 埃的硅氧化膜。它是完全观察不到开裂等膜异常的质量良好的膜。用 ESCA 对此硅氧化膜进行表面组分分析，只检出硅原子。由此硅的 2p 轨道的能量为 104eV 进一步判断出它是 SiO₂ 膜。

实施例 3

把上述合成例 1 得到的氢化聚硅烷 2g 和合成例 2 得到的氢化聚硅烷 2g 以及合成例 3 得到的氢化聚硅烷 2g 的混合物溶解于甲苯 12g 中调制成溶液。把此溶液油墨用浸涂法在氩气氛下涂布在聚酰亚胺膜上。把此基片在 100℃除去溶剂并干燥后，得到了膜厚 1500 埃的聚硅烷膜。把此聚硅烷膜在空气中用波长 308nm 的 XeCl 准分子激光以 300mJ/cm² 照射，得到膜厚 1400 埃的硅氧化膜。

此硅氧化膜是完全观察不到开裂等膜异常的质量良好的膜。用 ESCA 对此硅氧化膜进行表面组分分析，只检出硅原子。由此硅的 2p 轨道的能量为 104eV 进一步判断出它是 SiO₂ 膜。

实施例 4

测定由实施例 1 得到的硅氧化膜 (用 HF/H₂O = 1/200 的蚀刻速度) 的蚀刻速度时，为 200 埃/min。顺便说，由比较例 1 得到的用凝溶胶法

制备的硅氧化膜在同样条件下进行蚀刻的蚀刻速度为 500 埃/min。

比较例 1

5 把由在乙醇中使四乙氧基硅烷部分水解得到的硅醇化合物加入成溶胶状，旋涂在蒸发了金的石英基片上。接着，在 200℃ 下热处理 1h，得到了 3000 埃厚的硅氧化膜。此膜已经有多个微细开裂。

10 如上所述，按照本发明，可提供与历来的凝溶胶法等缩合反应来形成硅氧化膜的方法不同的、采用氧加成反应之新材料和处理形成硅氧化膜的方法。再是，不像历来的 CVD 法那样的气相淀积，而可以由用涂布法所形成的由聚硅烷化合物构成的前体膜氧化而以低成本变换成质量均匀且致密的硅氧化膜。

15 本发明与历来的 CVD 法不同，由于可以防止形成硅氧化膜时产生粉末，就不需要装置庞大的真空处理，因此不要高价设备。不仅可以容易地在大面积基片上成膜，而且可以把用喷墨法等直接图形涂布的图形变换成硅氧化膜，从而不需要经过光刻工艺就能形成硅氧化膜图形。因此，按照本发明就可能以节能工艺来制备大规模集成电路、薄膜晶体管、光电转换装置和感光体等半导体器件。

说明书附图

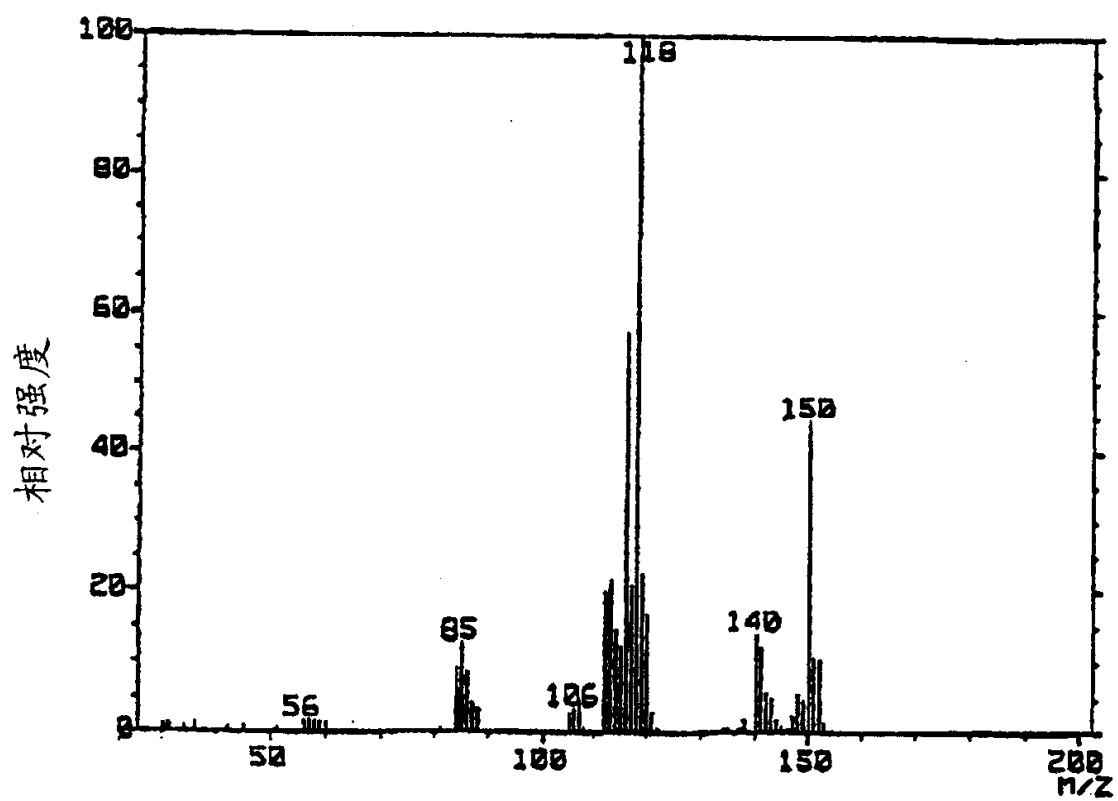


图 1

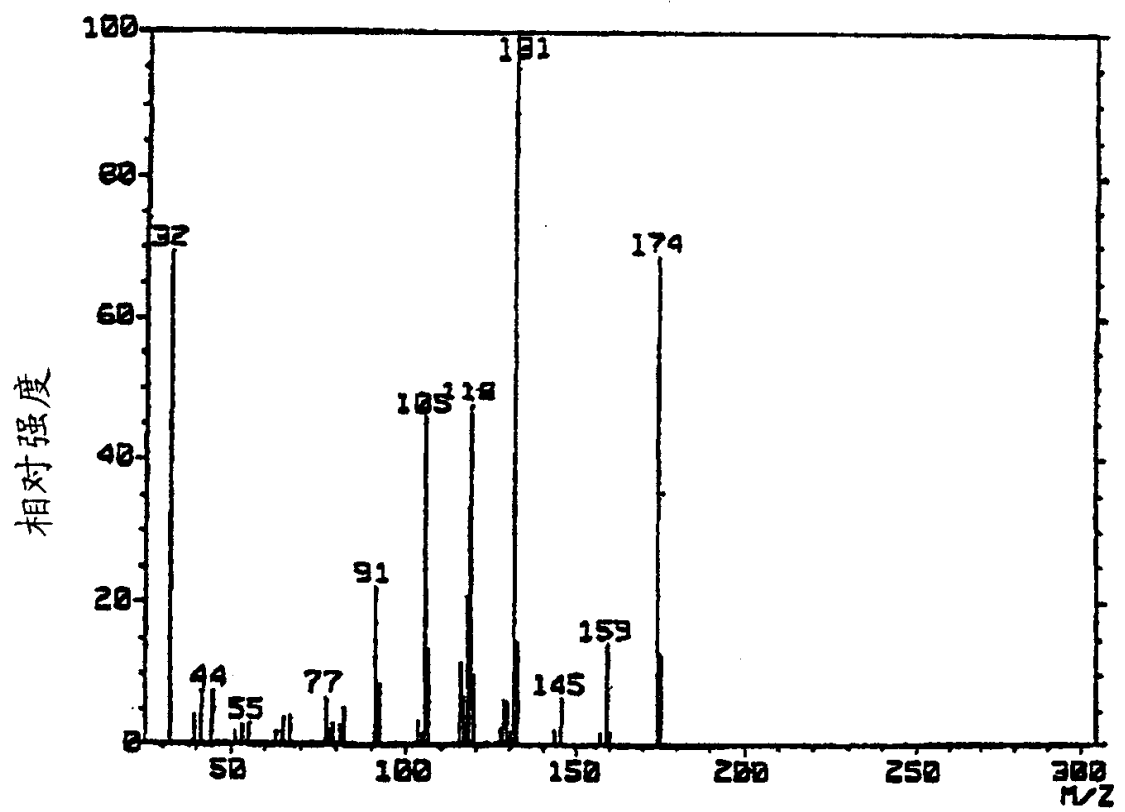


图 2