

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P710374P

※申請日期：P7.1.31

※IPC 分類：C08L 83/06 (2006.01)

C08G 77/10 (2006.01)

C08G 77/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

積體電路用高矽含量矽氧烷聚合物

HIGH SILICON CONTENT SILOXANE POLYMERS FOR
INTEGRATED CIRCUITS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

賽倫斯股份有限公司

SILECS OY

代表人：(中文/英文) 連達拉 朱哈 / RANTALA, JUHA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

芬蘭艾斯波 FI-02630 庫多詹堤 2B

KUTOJANTIE 2 B, FI-02630 ESPOO, FINLAND

國 籍：(中文/英文) 芬蘭/FI

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 連達拉 朱哈 / RANTALA, JUHA

2. 葛達 湯瑪斯 / GÄDDA, THOMAS

3. 寶拉沙里 朱里 / PAULASAARI, JYRI

國 籍：(中文/英文) 1-3. 芬蘭/FI

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007/2/22；60/902,494

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭露適合作積體電路（IC）中之薄膜且適合於其他類似應用的薄膜。詳言之，本發明關於包含可由水解兩種或兩種以上矽化合物獲得之組合物的薄膜，所述化合物得到至少部分交聯之矽氧烷結構。本發明亦關於一種產生所述膜的方法，其是藉由經合適之反應物水解製備矽氧烷組合物，藉由將經水解之組合物以薄層形式塗佈於基板上，且藉由固化此薄層以形成高矽含量膜。

六、英文發明摘要：

Thin films are disclosed that are suitable as thin films in IC's and for other similar applications. In particular, the invention concerns thin films comprising compositions obtainable by hydrolysis of two or more silicon compounds, which yield an at least partially cross-linked siloxane structure. The invention also concerns a method for producing such films by preparing siloxane compositions by hydrolysis of suitable reactants, by applying the hydrolyzed compositions on a substrate in the form of a thin layer and by curing the layer to form a high silicon content film.

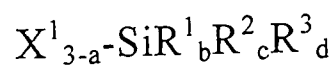
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於適合作介電質之薄膜以及 IC 及光電子應用中之其他薄膜。詳言之，本發明關於包含可由兩種或兩種以上矽化合物水解獲得之組合物的薄膜，所述化合物得到至少部分交聯之矽氧烷結構。本發明亦關於一種產生所述膜的方法，其是藉由經合適之反應物以及溶劑水解製備矽氧烷組合物，藉由將經水解之組合物以薄層形式塗佈於基板上，且藉由固化此薄層以形成具有高矽含量之膜。

【先前技術】

建構於半導體基板上，積體電路包含數百萬個彼此電通信之電晶體及其他裝置以及經多層次垂直及水平配線而嵌入介電材料中的外封裝材料。在多層金屬化結構內，“介層窗(via)”包含垂直配線，而“內連線(interconnect)”包含水平配線。建造金屬化可包括使多層介電質及金屬相繼沈積並圖案化以達成電晶體間以及與外封裝材料的電連接。特定層的圖案化通常是由多步驟製程進行，所述多步驟製程基本上由層沈積、抗反射塗層(ARC)旋轉、光阻旋轉、光阻曝露、光阻顯影、層蝕刻以及於基板上移除光阻及 ARC 組成。或者，金屬有時可由以下步驟而圖案化：首先將圖案蝕刻於介電質中，用金屬填充圖案，接著隨後化學機械研磨(CMP)金屬以使金屬保持僅嵌入介電質之開口中。鋁作為內連線材料，其因高傳導率(以及低成本)已沿用多年。鋁合金亦已發展數年，以改良與純鋁相比之

熔點、擴散、電遷移以及其他品質。鎢用以跨越鋁之連續層，其傳統上作為導電性的介層窗材料。二氧化矽（介電常數約 4.0）為精選之介電質，其多年來用作結合鋁基與鎢基之內連線以及介層窗。

近年來對更快微處理器及更大功率電子裝置的推動已產生極高電路密度及更快操作速度，其繼而已需要更高傳導率金屬及更低 k 介電質。在過去幾年中，超大型積體電路（VLSI）（以及超特大型積體電路（ULSI））製程已移至銅鑲嵌製程，其中銅（或銅合金）用於導線中之較高傳導，且旋塗或化學氣體沈積（CVD）低 k 介電質用於使導線周圍的材料絕緣。為避開蝕刻產生之問題，將銅連同障壁金屬（barrier metal）一起毯覆式沈積於由內連線及介層窗開口組成的凹入介電結構上且隨後進行研磨，上述之製程方法稱為“雙鑲嵌（dual damascene）”。介層窗開口之底部通常為一內連線的頂部，此內連線為先前之金屬層或在一些情況下為基板之接觸層。

除介電 IC 材料為光可圖案化或光可固化以外，亦需要材料易於沈積或形成，較佳以高沈積速率以及以相對低溫沈積或形成。一旦沈積或形成，即需要材料易於圖案化，且必要時較佳以小特徵尺寸圖案化。一旦圖案化，材料即較佳應具有低表面及/或側壁粗糙度。可能亦需要所述材料為疏水性的以限制水分（或其他流體）吸收，且具有相對高的玻璃轉移溫度以保持穩定（在進一步加工後或在使用時不降解（degrade）或以其他方式物理及/或化學改變）。

亦為滿足較快效能之需求，積體電路裝置之特徵尺寸持續地縮小。製造具有較小特徵尺寸之裝置在習用於半導體製造之許多製程中引入新的挑戰。此等製程中之一個最重要者為微影製程。

在半導體晶圓上，已長期瞭解知由光微影製程所產生之圖案的線寬變化可由來自半導體晶圓上之下伏層（underlying layer）反射出之光的光干涉引起。光阻厚度因下伏層之高低起伏而變化，因此線寬也隨之變化。已使用塗佈於光阻層下之抗反射塗層（ARC）以防止來自照射光束之反射的干擾。另外，抗反射塗層部分平坦化晶圓之高低起伏，由於光阻厚度更為均一，將有助於改良線寬隨步驟之變化。

已知有機聚合物膜可作為抗反射塗層，尤其是那些吸收用於使光阻曝光之 i 線（365 奈米）及 g 線（436 奈米）波長以及最近所使用之 248 奈米及 193 奈米波長之有機聚合物膜。然而，有機 ARC 與有機光阻共有（share）許多化學特性的事實會限制可用之製程次序。此外，有機 ARC 可能會與光阻層互混。

氮氧化矽（silicon oxynitride）為已用作抗反射塗層之另一材料。然而，氮氧化矽由相消干涉製程（destructive interference process）而非由吸收來用作 ARC，其意謂氮氧化物（oxynitride）厚度之極嚴格控制為必需的，且材料在高低起伏變化大時用作 ARC 的效果不佳。此外，氮氧化矽通常是由化學氣相沈積法沈積，而光阻層通常是使用旋

塗機塗佈。額外化學氣相沈積製程會增加製程複雜性。而且，氮氧化矽必要時自裝置構造移除有困難。

又一類可用作抗反射層之材料為包含吸收基團之矽聚合物組合物。

基於此項技術，需要在深紫外光譜區中吸收之有機矽氧烷聚合物抗反射塗層材料。需要 ARC 層對光阻顯影劑而言不可滲透 (impervious)。亦需要將相對高矽含量與所述矽氧烷聚合物合併之方法以增加 ARC 之蝕刻選擇性。當聚合物具有相對高矽時，聚合物亦可用作微影製程中之硬式光罩 (hard mask)，此歸因於與 IC 堆疊中之其他層 (諸如金屬、富碳層及光阻) 相比之高蝕刻速率選擇性。對於此類矽聚合物之另一關鍵需求為其呈液體形式之穩定性，尤其是於室溫下之穩定性，而決定其在工業加工中的效用。

為獲得作為 ARC 層、硬式光罩層或二者組合為相容的具有良好室溫穩定性之所述高矽含量聚合物，合成下列的矽氧烷聚合物。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種產生穩定聚(有機矽氧烷)組合物之方法。

本發明亦關於包含可由兩種或兩種以上矽化合物水解獲得之組合物的薄膜，所述化合物得到至少部分交聯之矽氧烷結構；且本發明亦關於一種用於產生所述膜的方法，此方法是藉由經合適之反應物水解製備矽氧烷組合物，藉由將經水解之組合物以薄層形式塗佈於基板上且藉由使層

固化以形成高矽含量膜產生所述膜。

本發明是基於由以下步驟產生有機矽氧烷聚合物之理念：藉由使相應單體於有助於聚合之條件下水解，且藉由在穩定化有機溶劑系統中將聚(有機矽氧烷)調配成穩定組合物。在穩定化有機溶劑系統中將矽氧烷聚合物材料調配成穩定組合物的步驟可包含在矽氧烷聚合物之反應介質中，亦即在形成反應介質之溶劑系統中回收矽氧烷聚合物，或回收並視情況分離聚合物，接著懸浮於另一溶劑系統中。

本發明之穩定組合物包含懸浮並較佳溶解於穩定化有機溶劑系統中以得到具有 1 重量%以上之固體含量之組合物的有機矽氧烷聚合物，所述溶劑系統通常包含能使聚合物穩定以提供至少 1 週，較佳至少 2 週，尤其至少 4 週，最佳至少 6 週之存放期的有機醚或類似溶劑。

本發明組合物可用於製造薄膜。

更特定言之，本發明之方法的特徵為申請專利範圍第 1 項之表徵部分中所陳述者。

本發明之穩定聚(有機矽氧烷)組合物的特徵為申請專利範圍第 17 項之表徵部分中所陳述者且薄膜之特徵為申請專利範圍第 24 項之表徵部分中所陳述者。

相當多的優勢是由本發明獲得。因此，藉由使用穩定化溶劑系統，聚(有機矽氧烷)組合物可有效穩定而抗老化。如以下實例將顯示，在一些較佳實施例中，穩定化將使組合物之分子質量維持穩定，亦即經延長之時間不改

變；一般而言，在室溫（約 25°C）下，經至少 45 天之儲存時間分子量（重量平均）不會增加超過最大約 20%，詳言之，經至少 45 天之時間分子量至多不會增加超過約 10%。最大限度地，在室溫下經至少 60 天之儲存時間分子量不會增加超過 75%，詳言之，在室溫以及 60 天之儲存時間下分子量不會增加超過 30%或甚至 25%。對於較高溫度（40°C）下儲存而言，45 天後分子量之最大增加為約 200%、較佳 125%、尤其 100%，且 60 天後為 400%或更小、較佳 300%或更小、尤其 150%或更小。

接著，本發明將藉助於【實施方式】以及參考隨附圖式來更精密地研究。

【實施方式】

如上文所提及，固有地藉由水解（hydrolysis）自烷氧基矽烷（alkoxysilanes）所製備之有機矽氧烷聚合物（organosiloxane polymers）將具有可經歷進一步反應（亦即引起材料老化）之殘餘官能基。此類典型官能基為矽烷醇基團（Si-OH 基團；silanol groups）。殘餘官能基之反應將使得分子量增加，由於當在所述應用中使用時此材料特性變化可顯著改變效能，故此分子量增加可能不合需要。

吾人已發現藉由在有機醚（organic ether）中使矽氧烷單體聚合/水解，或藉由使用有機醚作為有機矽氧烷聚合物之輔溶劑（co-solvent），可能會大大增加所述聚合物於溶液中之穩定性。

本發明之方法包含在穩定化有機溶劑系統中產生部分

交聯之有機矽氧烷聚合物的步驟，所述聚合物具有針對聚苯乙烯 (polystyrene) 標準所量測約1,000至10,000公克/莫耳，尤其約3,000至7,500公克/莫耳（例如，約4,000至6,000公克/莫耳）之分子量。

部分交聯之有機矽氧烷聚合物呈現至少一些矽烷醇基團。通常，部分交聯之有機矽氧烷聚合物呈現至少1個矽烷醇基團/100個基團，尤其1個矽烷醇基團/10個基團，此矽烷醇基團具有式 Si-OR^{HC} ，其中 R^{HC} 表示烴基殘基 (hydrocarbyl residues)。舉例而言，烴基殘基為下文所提及之烴取代基 (hydrocarbon substituents) R^n 中之一者的殘基，其中 n 為整數1至9。

穩定化有機溶劑系統是由視情況與其他輔溶劑混合之有機醚形成。有機醚為直鏈醚或環醚 (cyclic ether)，其一般包含4至26個碳原子以及視情況其他官能基，諸如羥基 (hydroxyl groups)。尤其合適之實例為視情況在環上帶有取代基之五員及六員環醚，以及諸如 (C_{1-20}) 烷二醇 (C_{1-6}) 烷基醚 $(\text{C}_{1-20} \text{ alkanediol } \text{C}_{1-6} \text{ alkyl ethers})$ 之醚。所述烷二醇烷基醚之實例為丙二醇單甲基醚 (propylene glycol monomethyl ether)、丙二醇二甲基醚 (propylene glycol dimethyl ether)、丙二醇正丁基醚 (propylene glycol n-butyl ether)、二丙二醇單甲基醚 (dipropylene glycol monomethyl ether)、二丙二醇二甲基醚 (dipropylene glycol dimethyl ether)、二丙二醇正丁基醚 (dipropylene glycol n-butyl ether)、三丙二醇單甲基醚 (tripropylene glycol monomethyl ether) 以及其混合物。本發

明醚之尤其較佳實例為甲基四氫呋喃基醚 (methyl tetrahydrofurfuryl ether)、四氫糠醇 (tetrahydrofurfuryl alcohol)、丙二醇正丙基醚 (propylene glycol *n*-propyl ether)、二丙二醇二甲基醚 (dipropylene glycol dimethyl ether)、丙二醇正甲基醚 (propylene glycol *n*-methyl ether) 以及其混合物。穩定化溶劑系統基本上由包含以下各者之溶劑組成：單獨此類醚，或所述醚與水解之典型反應介質或諸如丙二醇單甲基醚乙酸酯 (propylene glycol monomethyl ether acetate) 之其他溶劑的混合物。在此狀況下，醚之比例為溶劑總量之約10至90重量%、尤其約20至80重量%。

根據一實施例，在有機醚中進行有機矽烷單體的水解，接著將此有機醚用於儲存製膜組合物且視情況用於現行膜形成步驟。

在第二實施例中，在完全無溶劑的情況下進行聚合，或在除上文所列出之醚以外的其他溶劑中進行，此等溶劑諸如醇 (alcohols)、酯 (esters)、酮 (ketones) 以及醚 (ethers)，諸如丙酮 (acetone)、乙基甲基酮 (ethyl methyl ketone)、甲醇 (methanol)、乙醇 (ethanol)、異丙醇 (isopropanol)、丁醇 (butanol)、乙酸甲酯 (methyl acetate)、乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丙酯 (propyl acetate)、乙酸丁酯 (butyl acetate) 以及四氫呋喃 (tetrahydrofuran)。藉助於此實施例，其中聚合是在一種溶劑中進行，在聚合後接著將此溶劑換成穩定化溶劑，可用穩定化醚使溶液之穩定性增加，同時仍保留聚合物之適當交聯特性 (較快固化或在較低溫度下固化)。

通常，組合物呈現約 5 至 30 重量%、尤其約 10 至 25 重量%之固體含量。

所揭露之薄膜適合作 IC 中之薄膜且適合於其他類似應用。

根據較佳實施例，適合於產生薄膜之組合物是由以下步驟形成：

水解第一單體矽化合物與第二單體矽化合物，以及視情況與第三單體矽化合物一起水解以形成矽氧烷材料，以及在如上文所揭露之穩定化有機溶劑系統中將矽氧烷材料調配成穩定組合物。

其中，此第一單體矽化合物具有至少三個與矽連接之可水解基團 (hydrolysable groups)；此第二單體矽化合物具有至少一個烴自由基 (hydrocarbyl radical)，其包含不飽和碳碳鍵 (unsaturated carbon-to-carbon bond) 或環氧基 (epoxy group) 以及至少一個與化合物之矽原子連接之可水解基團；此第三單體矽化合物具有至少一個芳基 (aryl group) 以及至少一個與化合物之矽原子連接之可水解基團。

本發明尤其充分適於產生包含聚(有機矽氧烷) (poly(organosiloxane)) 之組合物，此聚(有機矽氧烷)由以下方法獲得：

水解具有通式I之第一矽化合物



其中 X^1 表示可水解基團；

R^1 為烯基 (alkenyl)、炔基 (alkynyl) 或環氧基，其視情況帶有一或多個取代基；

R^2 及 R^3 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基及炔基，以及經取代或未經取代之芳基；

a為整數0、1或2；

b為整數a + 1；

c為整數0、1或2；

d為整數0或1；且

$b + c + d = 3$ ，

與具有通式II之第二矽化合物



其中 X^2 表示可水解基團；

R^4 為芳基，其視情況帶有一或多個取代基；

R^5 及 R^6 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基及炔基，以及經取代或未經取代之芳基；

e為整數0、1或2；

f為整數e + 1；

g為整數0、1或2；

h 為整數 0 或 1；且

$$f + g + h = 3。$$

自此等組合物，可產生在 IC 及中具有極佳特性之薄膜。

根據一較佳實施例，薄膜是自藉由水解第一矽化合物、第二矽化合物與第三矽化合物而獲得之組合物所產生，此第三矽化合物具有通式 III：



其中 X^3 表示可水解基團；

R^7 為烷基，其視情況帶有一或多個取代基；

R^8 及 R^9 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基或炔基，以及經取代或未經取代之芳基；

i 為整數 0、1 或 2；

j 為整數 $i + 1$ ；

k 為整數 0、1 或 2；

l 為整數 0 或 1；且

$$j + k + l = 3。$$

第一矽單體對第二矽單體之莫耳比 (molar ratio) 一般為 1:1000 至 1000:1，尤其為 1:100 至 100:1，較佳約 10:1 至

1:10，且第三矽單體對第一單體及第二單體之和的莫耳比為約1:1000至10:1。

在組合物中，可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 可分別選自羥基 (hydroxyl)、烷氧基 (alkoxy)、酯氧基 (acyloxy) 以及鹵素 (halogen)。

可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 不同或相同。

在“鹵素”之含義中，可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 中之每一者較佳並分別表示氯或溴。

取代基 R^1 至 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 以及 R^9 之含義中的烯基較佳表示包含2至18個，較佳2至14個以及尤其2至12個碳原子的直鏈或分支鏈 (branched) 烯基，烯系雙鍵 (ethylenic double bond) 位於2位或更高位置上，分支鏈烯基包含視情況在烴鏈之 α 或 β 位上經全氟化 (per-fluorinated) 或部分氟化的 C_1 至 C_6 烷基、烯基或炔基。

詳言之，烯基為乙烯基 (vinyl) 或烯丙基 (allyl)。

取代基 R^2 至 R^6 、 R^8 以及 R^9 之含義中的芳基較佳表示單環、雙環或多環芳族碳環基 (aromatic carbocyclic group)，其視情況經 C_1 至 C_6 烷基或鹵素取代。

當芳基為苯基 (phenyl) 時，其視情況在環上帶有1至5個選自鹵素、烷基或烯基之取代基；當芳基為萘基 (naphthyl) 時，其視情況在環結構上帶有1至11個選自鹵素烷基或烯基之取代基。此等取代基視情況經氟化。

取代基 R^2 、 R^3 、 R^5 至 R^9 之含義中的烷基表示包含1至18個，較佳1至14個以及尤其1至12個碳原子的直鏈或分支鏈

烷基，對於所提及之較佳實施例而言，分支鏈烷基包含視情況在煙鏈之 α 或 β 位上經全氟化的 C_1 至 C_6 烷基、烯基或炔基。

詳言之，當烷基為低碳烷基時，其包含1至6個碳原子，所述碳原子視情況帶有1至3個選自甲基及鹵素之取代基。

尤其關注之薄膜是基於藉由使具有與矽原子連接之乙烯基的三氯矽烷(trichlorosilane)與具有與矽原子連接之苯基或萘基的三氯矽烷一起水解而獲得之材料。

另一所關注之薄膜是基於藉由使具有與矽原子連接之乙烯基的三氯矽烷與具有與矽原子連接之苯基或萘基的三氯矽烷以及與具有與矽原子連接之低碳烷基的三氯矽烷一起水解而獲得之材料。

在薄膜中，矽含量通常為約30至43重量%、尤其約37至43重量%。

實例中使用以下縮寫：

PGMEA：丙二醇正甲基醚乙酸酯(propylene glycol *n*-methyl ether acetate)，

MeOTHF：甲基四氫呋喃基醚(methyltetrahydrofurfuryl ether)，

PNP：丙二醇正丙基醚(propylene glycol *n*-propyl ether)，

DPGDME：二丙二醇二甲基醚(dipropylene glycol dimethyl ether)，

PGME：丙二醇正甲基醚(propylene glycol *n*-methyl

ether)，以及

ETACAC：丙酮酸乙基乙醯基酯（ethyl acetyl acetate）。

溶劑為 VLSI 或 SLSI 級，或其在使用前經蒸餾。

實例 1

將乙烯基三甲氧基矽烷（vinyltrimethoxysilane）（14.72 公克，99 毫莫耳）、苯基三甲氧基矽烷（phenyltrimethoxysilane）（39.40 公克，199 毫莫耳）、甲基三乙氧基矽烷（methyl triethoxysilane）（35.42 公克，199 毫莫耳）以及四乙氧基矽烷（tetraethoxysilane）（310.44 公克，1490 毫莫耳）溶解於丙酮（800 公克）中。添加稀鹽酸（0.01 莫耳濃度，134.28 公克，7454 毫莫耳）且將系統攪拌 30 分鐘。接著使燒瓶回流（reflux）五小時。隨後將其置於旋轉式蒸發器且在 150 毫巴（mbar）下蒸發直至收集不到冷凝物為止。添加丙二醇甲基醚乙酸酯（PGMEA，219.95 公克）且在 45 毫巴下繼續蒸發歷時一小時。蒸發後，用 PGMEA 將固體含量調整至 25% 且藉由在 120°C 下加熱來調整分子量歷時兩小時。

在四種不同溶劑系統中調配聚合物：

A：11.6% PGMEA 溶液；

B：添加甲基四氫呋喃基醚（methyl tetrahydrofurfuryl ether）以獲得 11.6% 溶液；

C：添加丙二醇丙基醚（propylene glycol propyl ether）以獲得 11.4% 溶液；

D：添加二丙二醇二甲基醚（dipropylene glycol dimethyl ether）以獲得 12.5% 溶液；以及

C-1E：添加丙酮酸乙基乙醯基酯（ethyl acetyl acetate）以獲得 12.5% 溶液。

實例 2

將乙氧基三甲氧基矽烷（14.72 公克，99 毫莫耳）、苯基三甲氧基矽烷（39.40 公克，199 毫莫耳）、甲基三乙氧基矽烷（106.26 公克，597 毫莫耳）以及四乙氧基矽烷（227.66 公克，1093 毫莫耳）溶解於丙酮（776 公克）中。添加稀鹽酸（0.01 莫耳濃度，127.13 公克，7057 毫莫耳）且將系統攪拌 30 分鐘。接著使燒瓶回流五小時。接著將其置於旋轉式蒸發器且在 150 毫巴下蒸發直至收集不到冷凝物為止。添加 PGMEA（219.95 公克）且在 45 毫巴下繼續蒸發歷時一小時。蒸發後，用 PGMEA 將固體含量調整至 25% 且藉由在 120°C 下加熱來調整分子量歷時兩小時。

實例 3

藉由使 2-烯丙基酚（2-allyl phenol）與三乙氧基矽烷（triethoxysilane）反應，接著用 Karstedt 鉑進行矽氫化（hydrosilylation）而環化（cyclization）來製備 1,5-(鄰伸苯基)-2,2-二乙氧基-1-氧雜-2-矽戊烷（1,5-(*o*-phenylene)-2,2-diethoxy-1-oxa-2-silapentane）。

將 1,5-(鄰伸苯基)-2,2-二乙氧基-1-氧雜-2-矽戊烷（8.06 公克，149 毫莫耳）、苯基三甲氧基矽烷（phenyltrimethoxysilane）（6.33 公克，298 毫莫耳）以及四

乙氧基矽烷 (tetraethoxysilane) (75.42 公克, 2235 毫莫耳) 溶解於丙酮 (179.63 公克) 中且添加稀鹽酸 (0.01 莫耳濃度, 29.54 公克, 1640 毫莫耳)。將溶液在室溫下攪拌 28 分鐘, 接著回流五小時。接著將其置於旋轉式蒸發器且在 150 毫巴下蒸發直至收集不到冷凝物為止。添加 PGME (219.95 公克) 且在 45 毫巴下繼續蒸發一小時。蒸發後, 用 PGMEA 將固體含量調整至 25% 且藉由在 120°C 下加熱使材料進一步反應兩小時。

實例 4

將乙烯基三甲氧基矽烷 (14.71 公克, 99 毫莫耳)、苯基三甲氧基矽烷 (39.40 公克, 199 毫莫耳)、甲基三乙氧基矽烷 (35.42 公克, 199 毫莫耳) 以及四乙氧基矽烷 (310.44 公克, 1490 毫莫耳) 溶解於丙酮 (800 公克) 中。添加稀鹽酸 (0.01 莫耳濃度, 134.28 公克, 7454 毫莫耳) 且將系統攪拌 30 分鐘。接著使燒瓶回流五小時。接著將其置於旋轉式蒸發器且在 150 毫巴下蒸發直至收集不到冷凝物為止。添加 PGME (219.90 公克) 且在 55 毫巴下繼續蒸發一小時。蒸發後, 用 PGME 將固體含量調整至 25% 且藉由在 120°C 下加熱來調整分子量歷時兩小時。將最終產物溶解於 PGME 中以獲得 8.3% 溶液。

實例 5

除 PNP 替代 PGME 而使用以外, 如實例 4 所述製備聚合物。調整分子量後, 用 PNP 稀釋最終產物以得到 10.5% 聚合物溶液。

聚合物之穩定性

對如本文所給出之實例所述而製備之材料進行儲存穩定性測試。另外，對老化 (aging) 研究中之某些組合物進行進一步純化以移除偶發性催化劑殘餘物。此外，研究輔溶劑之作用以評估其對老化效應的影響。

以下溶劑用作輔溶劑以評估其對如實例 1 所述而製備之聚合物的老化效能的影響：

甲基四氫呋喃基醚 (MeOTHF, **1B**),

丙二醇正丙基醚 (PNP, **1C**),

二丙二醇二甲基醚 (DPGDME, **1D**), 以及

丙二醇正甲基醚 (PGME) 及丙酮酸乙基乙醯基酯 (ETACAC, 比較實例 **C-1E**)。

此外，在合成中使用 PGME (**4**) 及 PNP (**5**) 以完全替代 PGMEA。

當聚合物老化，亦即當儲存於溶液中時分子量增加時，一些特性將變化。此等特性為聚合物溶液之黏度以及當以類似方式塗佈於表面上時所得膜厚度。尚未發現會發生變化之特性為聚合物溶液與所得膜之折射率、固化期間膜之收縮率 (shrinkage) 以及聚合物溶液之顏色。

用於儲存聚合物溶液之燒瓶的製備：

用 SLSI 級異丙醇將 125 毫升 Nalgene[®] 瓶沖洗三次以自瓶表面移除任何殘餘有機化合物。將瓶用稀 HNO₃ 填充且使其靜置至少 12 小時。接著將瓶用超純水、SLSI 級異丙醇、SLSI 級丙酮徹底沖洗且乾燥。將聚合物溶液經 0.2

微米 PALL Acrodisc 過濾器直接過濾至經清潔之燒瓶中。

聚合物溶液的純化：

將 1000 毫升圓底 (rb) 燒瓶用 2-丙醇沖洗兩次，用超純水填充且使其靜置 1 小時。接著將燒瓶倒空，分別用 2-丙醇以及丙酮沖洗，且乾燥。將 Teflon 覆蓋式磁性攪拌棒以及實例 1 所述之聚合物溶液濃縮物 (100.23 公克，固體含量 = 24.96%) 置放於經清潔之圓底燒瓶中。接著用兩倍量之甲基第三丁基醚 (methyl *tert*-butyl ether; MTBE, 200 公克) 稀釋聚合物。添加水 (40 公克) 且將溶液攪拌 (300-400 轉/分) 10 分鐘。使兩相分離且使用已用丙酮徹底沖洗之塑膠吸管移除水層。用 25 公克水將洗滌步驟重複兩次。在每種狀況下，將溶液攪拌 (1200 轉/分) 5 分鐘。相分離後水層與有機層均為混濁的。在第二次洗滌循環中添加 MTBE (50 毫升) 以進一步改良相分離。接著，將 99.97 公克 PGMEA 添加至有機相中，此有機相因添加而變得澄清。其後，使用旋轉式蒸發器在減壓下移除 MTBE。浴溫為 50°C，同時將壓力維持於 270-330 毫巴之間。一旦移除 MTBE，即將壓力緩慢降至 20 毫巴，在此保持 5 分鐘，進一步降至 15 毫巴且在此壓力下再保持 5 分鐘。以此方式，獲得 123.5 公克 (固體含量 18.66%) 之澄清、無色溶液。產率 92%。GC 分析證實 PGMEA 為溶液之唯一揮發性組份。

膜塗佈

將最終聚合物溶液以塗層形式直接塗佈於 4" Si-晶圓

上。分配期間旋轉速度為 2500 轉/分 (rpm)。將所獲得之塗層在 130°C 下加熱 2 分鐘且接著在 250°C 下再加熱 2 分鐘。量測所得膜厚度。

表 1. 為 63 天後所量測到之於室溫 (周圍溫度) 以及 40°C 下之材料的儲存穩定性。

材料 (數字表示 實例)	分子量			黏度			膜厚度		
	初始值 [公克/ 莫耳]	增加% 於室溫 下	增加% 於 40°C 下	初始值 [毫帕秒 (mPas)]	增加% 於室溫 下	增加% 於 40°C 下	初始值 [奈米]	增加% 於室溫 下	增加% 於 40°C 下
1	5497	42	812	1,997	7	33	200	0.8	21.3
2	9559	15	283	2,036	3	25	206	1.0	18.4
1 經純化	9490	63	2390	2,230	6	216	206	3.4	16.5
1 具有 HNO ₃ 催化劑	82238	24	-	2,797	16	79	234	3.0	28.2
1B	5539	3	83	1,837	5	24	208	1.2	24.3
1C	5233	29	391	2,322	10	42	206	1.6	21.0
1D	5778	24	267	2,097	7	27	206	1.0	16.1
比較 C1-E	10546	凝膠化	凝膠化	3.107	凝膠化	凝膠化	200	凝膠化	凝膠化
4	4906	-1	3	2,581	-2	-2	210	0.5	2.4
5	15908	-11	115	3,276	3	7	215	0.0	10.0

【圖式簡單說明】

圖 1 展示許多聚(有機矽氧烷)組合物之重量平均分子量隨儲存時間的變化 (以百分數為單位)。

圖 2 展示自類似聚合物溶液獲得之膜厚度隨儲存時間的變化 (以百分數為單位)。

圖 3 展示 PGMEA 中之聚合物溶液 (1) 之尺寸排阻層

析概況 (size exclusion chromatography profile) 隨儲存時間的變化。

圖 4 展示聚合物溶液之尺寸排阻層析概況隨儲存時間的變化。

圖 5 展示聚合物溶液之尺寸排阻層析概況隨儲存時間的變化。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其包含以下步驟：

在有助於單體矽化合物聚合之條件下使所述化合物水解以形成矽氧烷聚合物材料；以及

在穩定化有機溶劑系統中將所述矽氧烷聚合物材料調配成穩定組合物，其中所述穩定組合物為部分交聯之有機矽氧烷聚合物，所述部分交聯之有機矽氧烷聚合物具有針對聚苯乙烯標準所量測 1,000 至 10,000 公克/莫耳之分子量，且所述部分交聯之有機矽氧烷聚合物呈現至少 1 個矽烷醇基團/100 個基團，所述矽烷醇基團具有式 Si-OR^{HC} ，其中 R^{HC} 表示烴基殘基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述穩定化有機溶劑系統是由有機醚形成。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述有機醚是選自包含 4 至 26 個碳原子之環狀或直鏈有機醚以及其混合物的族群。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述有機醚是選自包含 5 員或 6 員環之環醚。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述有機醚是選自：

(C_{1-20})烷二醇(C_{1-6})烷基醚。

6.如前述申請專利範圍第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述穩定化有機溶劑系統包含至少一種選自下列溶劑之族群的溶劑：甲基四氫呋喃基醚、丙二醇正丙基醚、二丙二醇二甲基醚、丙二醇正甲基醚以及其混合物。

7 如申請專利範圍第 3 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述有機醚是與丙二醇正甲基醚乙酸酯混合。

8.如前述申請專利範圍第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述組合物呈現 5 至 30 重量%之固體含量。

9.如前述申請專利範圍中第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述組合物適合於產生薄膜且所述組合物是由以下步驟形成：

水解第一單體矽化合物與第二單體矽化合物以形成矽氧烷材料，以及在如上文所揭露之穩定化有機溶劑系統中將矽氧烷材料調配成穩定組合物。

其中，此第一單體矽化合物具有至少三個與矽連接之可水解基團；此第二單體矽化合物具有至少一個烴自由基，其包含不飽和碳碳鍵或環氧基以及至少一個與化合物之矽原子連接之可水解基團。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述單體矽化合物的聚合是在所述穩定化有機溶劑中進行。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述單體矽化合物的聚合是在第一溶劑中或在無任何溶劑的情況下進行，且所述經聚合之矽氧烷材料是在第二穩定化有機溶劑中調配成所述矽氧烷組合物。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法，其中所述第一溶劑選自醇、酯和酮組成之族群。

13.一種組合物，其是由如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之產生聚(有機矽氧烷)組合物之方法產生。

14.一種穩定聚(有機矽氧烷)組合物，其包含溶解於穩定化有機溶劑系統中之部分交聯之有機矽氧烷聚合物，所述部分交聯之有機矽氧烷聚合物具有針對聚苯乙烯標準所量測 1,000 至 10,000 公克/莫耳之分子量，且所述部分交聯之有機矽氧烷聚合物呈現至少 1 個矽烷醇基團/100 個基團，所述矽烷醇基團具有式 Si-OR^{HC} ，其中 R^{HC} 表示烴基殘基。

15.如申請專利範圍第 14 項所述之組合物，其呈現 5 至 30 重量%之固體含量。

16.如申請專利範圍第 14 項所述之組合物，其中所述穩定化有機溶劑系統是由有機醚形成。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之組合物，其中所述有機醚是選自包含 4 至 26 個碳原子之環狀或直鏈有機醚及其混合物的族群。

18.如申請專利範圍第 17 項所述之組合物，其中所述

有機醚是選自包含 5 員或 6 員環之環醚。

19. 如申請專利範圍第 17 項所述之組合物，其中所述有機醚是選自：

(C₁₋₂₀) 烷二醇(C₁₋₆) 烷基醚。

20. 如前述申請專利範圍第 14 項所述之組合物，其中所述穩定化有機溶劑系統包含至少一種選自下列溶劑之族群的溶劑：甲基四氫呋喃基醚、丙二醇正丙基醚、二丙二醇二甲基醚、丙二醇正甲基醚以及其混合物。

21. 一種薄膜，其是由如申請專利範圍第 14 至 20 項中任一項所述之組合物形成。

22. 如申請專利範圍第 21 項所述之薄膜，其中所述組合物包含由以下方法獲得之聚(有機矽氧烷)：

使具有通式 I 之第一矽化合物水解



其中 X¹ 表示可水解基團；

R¹ 為烯基、炔基或環氧基，其視情況帶有一或多個取代基；

R² 及 R³ 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基及炔基，以及經取代或未經取代之芳基；

a 為整數 0、1 或 2；

b 為整數 a + 1；

c 為整數 0、1 或 2；

d 為整數 0 或 1；且

$b + c + d = 3$ ，

與具有通式 II 之第二矽化合物一起水解



其中 X^2 表示可水解基團；

R^4 為芳基，其視情況帶有一或多個取代基；

R^5 及 R^6 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、
經取代或未經取代之烯基及炔基，以及經取代或未經取
代之芳基；

e 為整數 0、1 或 2；

f 為整數 $e + 1$ ；

g 為整數 0、1 或 2；

h 為整數 0 或 1；且

$f + g + h = 3$ 。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之薄膜，其中所述組
合物是藉由使所述第一矽化合物以及所述第二矽化合物與
第三矽化合物一起水解而獲得，所述第三矽化合物具有通
式 III：



其中 X^3 表示可水解基團；

R^7 為烷基，其視情況帶有一或多個取代基；

R^8 及 R^9 分別選自氫、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基或炔基，以及經取代或未經取代之芳基；

i 為整數 0、1 或 2；

j 為整數 $i + 1$ ；

k 為整數 0、1 或 2；

l 為整數 0 或 1；且

$j + k + l = 3$ 。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 是分別選自羥基、烷氧基、醯氧基以及鹵素。

25. 如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 不同。

26. 如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 相同。

27. 如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述可水解基團 X^1 、 X^2 以及 X^3 中之每一者表示鹵素。

28. 如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述取代基 R^1 至 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 以及 R^9 之含義中的所述烯基表示包含 2 至 18 個碳原子的直鏈或分支鏈烯基，烯系雙鍵位於 2 位或更高位置上，所述分支鏈烯基包含在烴鏈之 α 或 β 位上的 C_1 至 C_6 烷基、烯基或炔基。

29.如申請專利範圍第 28 項所述之薄膜，其中所述烯基為乙烯基或烯丙基。

30.如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述取代基 R^2 至 R^6 、 R^8 以及 R^9 之含義中的所述芳基表示單環、雙環或多環芳族碳環基。

31.如申請專利範圍第 30 項所述之薄膜，其中所述芳基為苯基或萘基。

32.如申請專利範圍第 23 項所述之薄膜，其中所述取代基 R^2 、 R^3 、 R^5 至 R^9 之含義中的所述烷基表示包含 1 至 18 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基，所述分支鏈烷基包含在烴鏈之 α 或 β 位上的 C_1 至 C_6 烷基、烯基或炔基。

33.如申請專利範圍第 32 項所述之薄膜，其中所述烷基為包含 1 至 6 個碳原子之低碳烷基。

34.如申請專利範圍第 21 項所述之薄膜，其中所述組合物是藉由使具有與矽原子連接之乙烯基的三氯矽烷與具有與矽原子連接之苯基或萘基的三氯矽烷一起水解且使其經受有助於聚合之條件而獲得。

35.如申請專利範圍第 21 項所述之薄膜，其中所述組合物是藉由使具有與矽原子連接之乙烯基的三氯矽烷與具有與矽原子連接之苯基或萘基的三氯矽烷以及與具有與矽原子連接之低碳烷基的三氯矽烷一起水解且使其經受有助於聚合之條件而獲得。

36.如申請專利範圍第 21 項所述之薄膜，其中所述膜之矽含量為 30 至 43 重量%。

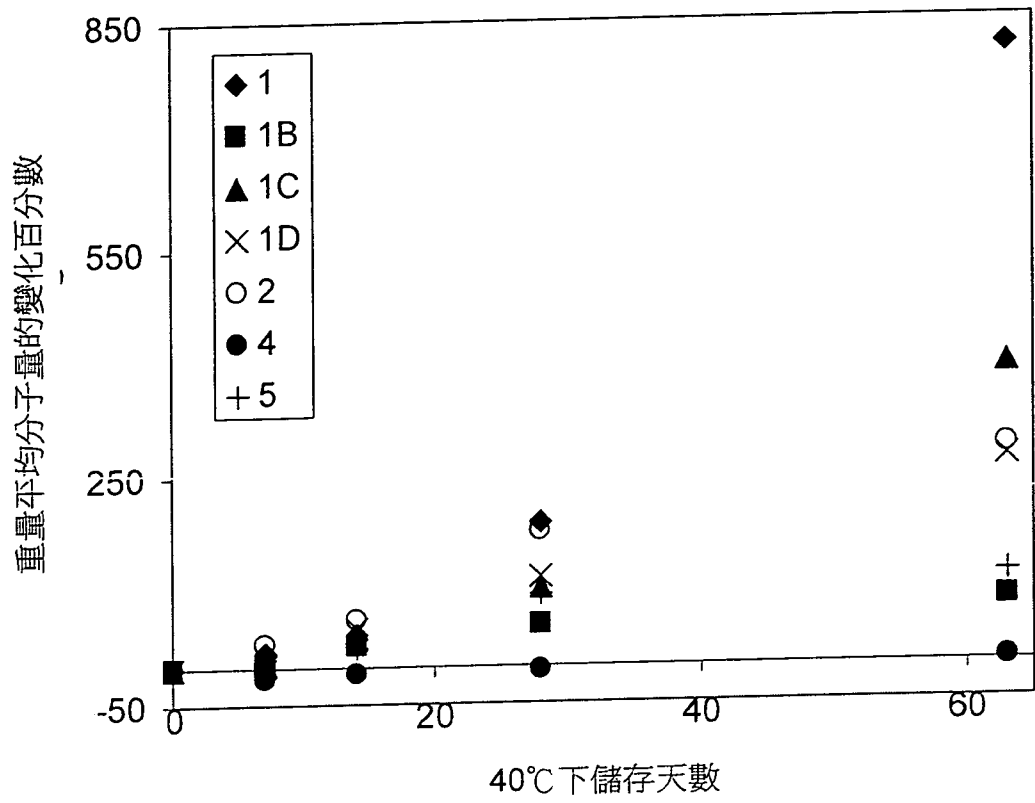


圖 1

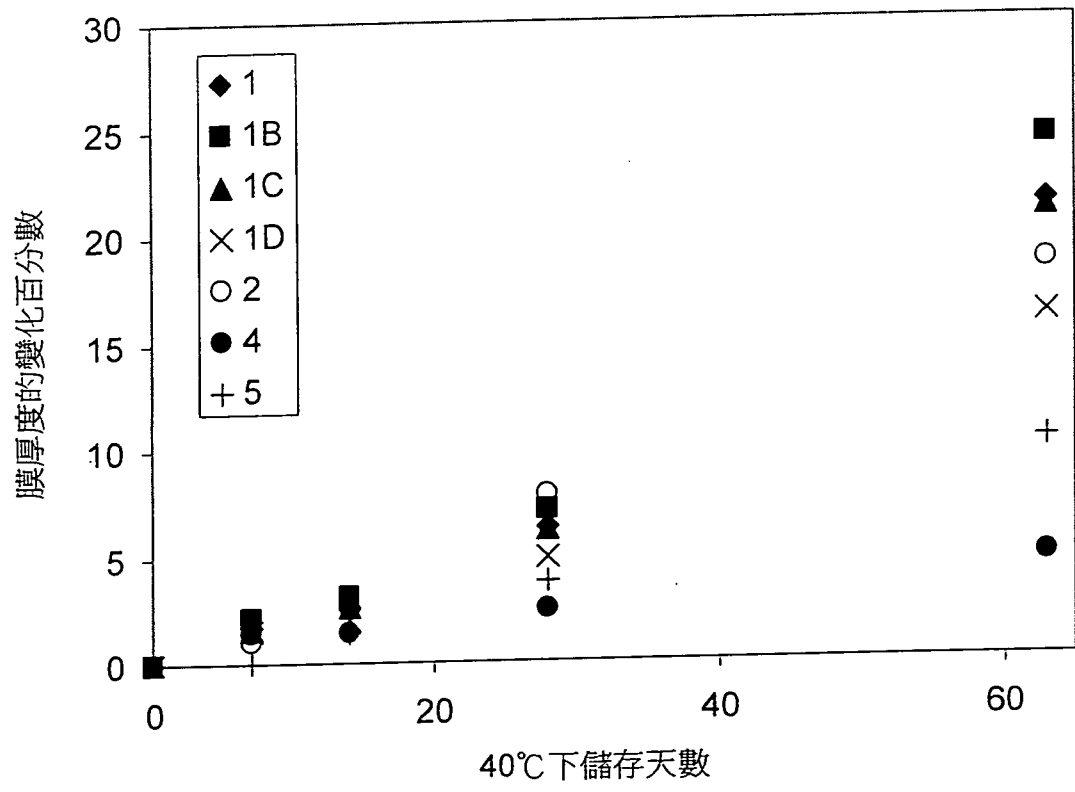


圖 2

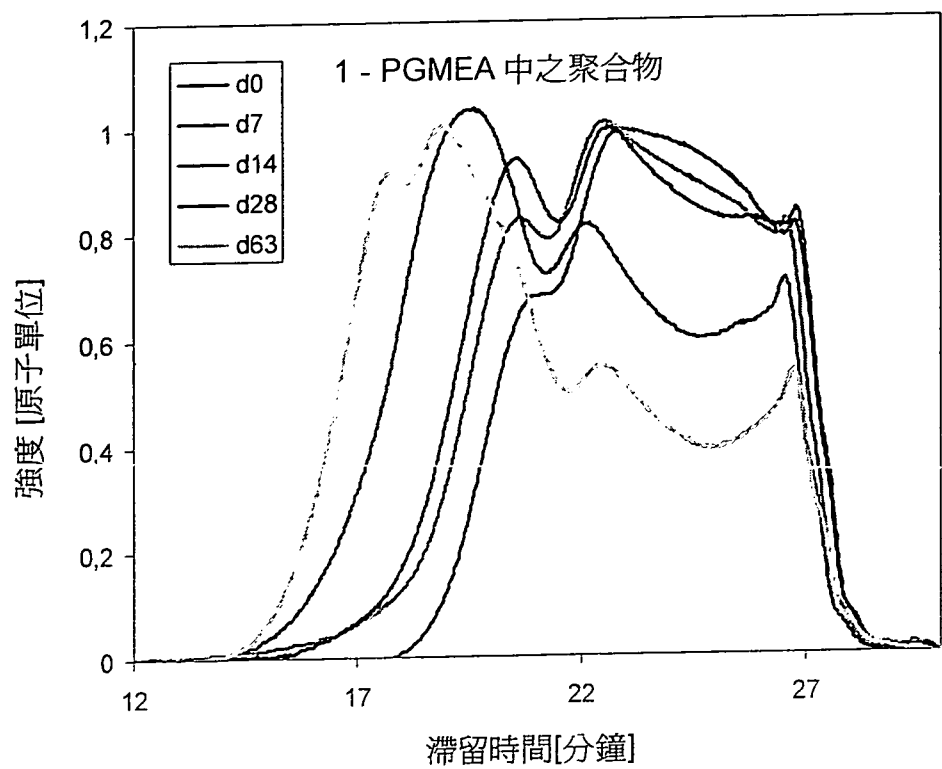


圖 3

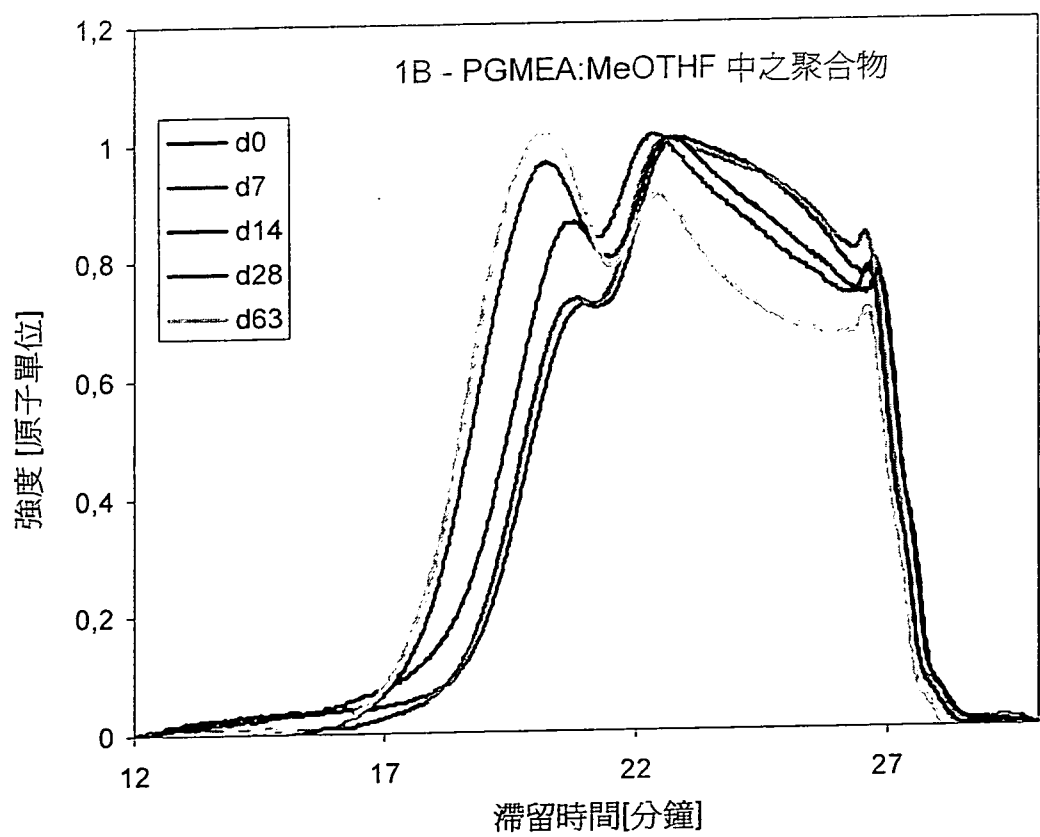


圖 4

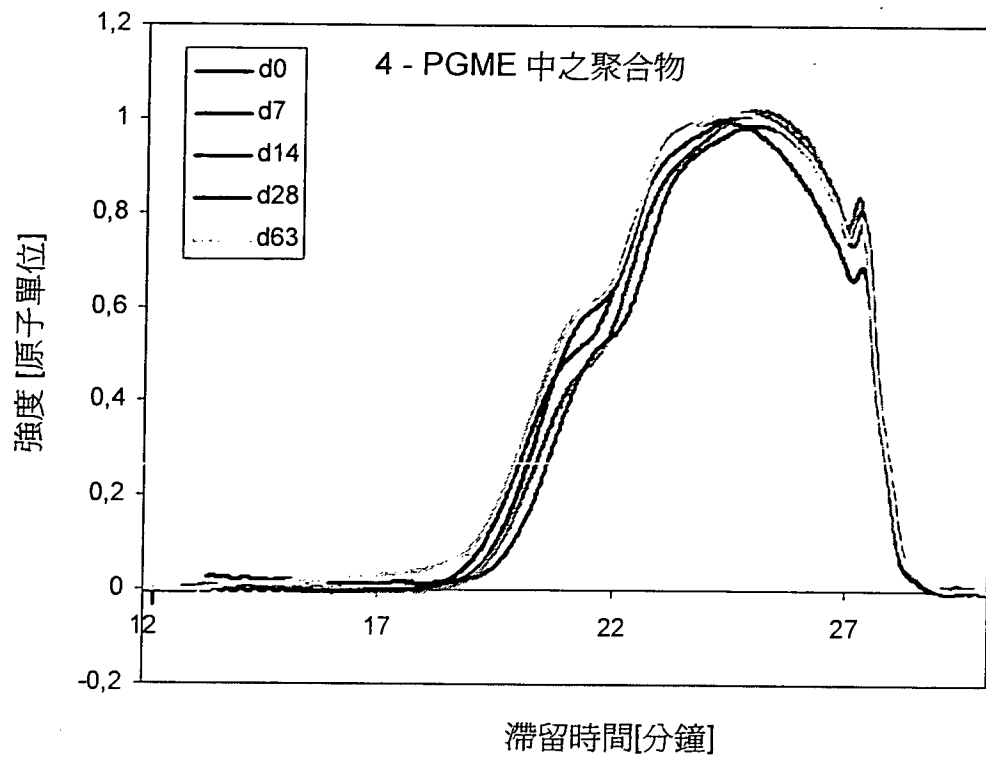


圖 5