



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I564355 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：100147708

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 21 日

(51) Int. Cl. : C09D183/10 (2006.01)

C09D183/16 (2006.01)

H01L21/208 (2006.01)

(30) 優先權：2010/12/22 南韓

10-2010-0132734

2011/10/20 南韓

10-2011-0107657

(71) 申請人：第一毛織股份有限公司 (南韓) CHEIL INDUSTRIES INC. (KR)

南韓

(72) 發明人：尹熙燦 YUN, HUI CHAN (KR)；郭澤秀 KWAK, TAEK SOO (KR)；金奉煥 KIM, BONG HWAN (KR)；裴鎮希 BAE, JIN HEE (KR)；吳正燾 OH, JUNG KANG (KR)；林相學 LIM, SANG HAK (KR)；韓東一 HAN, DONG IL (KR)；金相均 KIM, SANG KYUN (KR)；李真旭 LEE, JIN WOOK (KR)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

JP 特開平 11-302595

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 30 頁

(54) 名稱

用於形成矽氧層的組合物、用於製造該組合物的方法、使用該組合物的矽氧層及用於製造矽氧層的方法

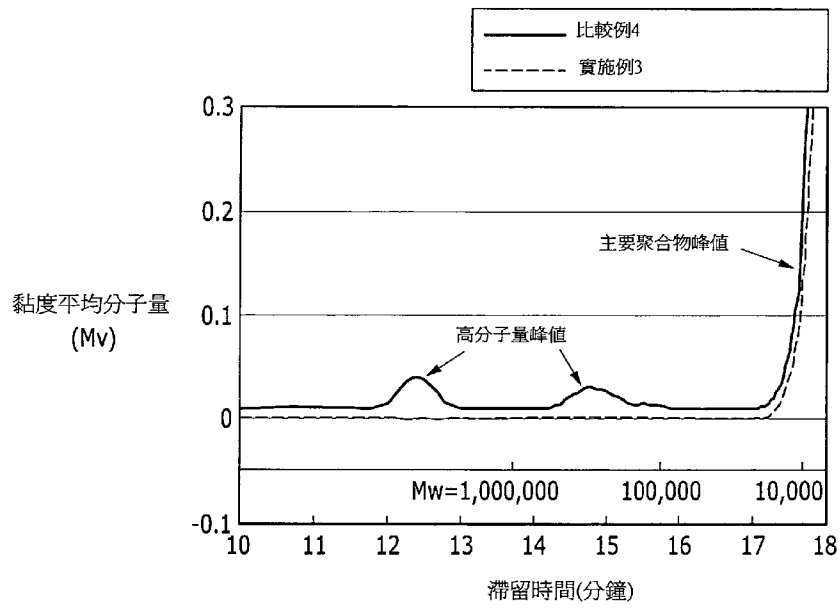
COMPOSITION FOR FORMING SILICA LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, SILICA LAYER USING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILICA LAYER

(57) 摘要

本發明涉及一種形成矽氧層的組合物及其製造方法、利用其的矽氧層及製造矽氧層的方法。更具體地，本文揭示了一種用於形成矽氧層的組合物，其包含選自氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷以及其等之組合中的一種，其中折算為聚苯乙烯時，重量平均分子量大於或等於約 50000 的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於約 0.1wt%。當利用根據本發明的包括氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物來形成矽氧層時，缺陷顯著減少，從而提高矽氧層所需的絕緣特性和間隙填充性能。

The present invention relates to composition for forming silica layer, method for manufacturing the same, silica layer using the same, and method for manufacturing silica layer. In particular, disclosed is a composition for forming a silica layer that includes one selected from hydrogenated polysilazane, hydrogenated polysiloxazane, and a combination thereof, wherein the sum of hydrogenated polysilazane and hydrogenated polysiloxazane having a weight average molecular weight, reduced to polystyrene, of greater than or equal to about 50,000 ranges at a concentration of less than or equal to about 0.1 wt%. When the silica layer is formed using the composition for forming a silica layer including a hydrogenated polysiloxazane according to the present invention, the defects may be remarkably reduced, so as to improve the insulation and gap fill characteristics required for the silica layer.

指定代表圖：



第1圖

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：100147708

COPD 183/10 (2006.01)

※申請日：100.12.21

※IPC 分類：

183/16 (2006.01)

H01C 21/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於形成矽氧層的組合物、用於製造該組合物的方法、使用該組合物的矽氧層及用於製造矽氧層的方法

COMPOSITION FOR FORMING SILICA LAYER. METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME. SILICA LAYER USING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILICA LAYER

二、中文發明摘要：

本發明涉及一種形成矽氧層的組合物及其製造方法、利用其的矽氧層及製造矽氧層的方法。更具體地，本文揭示了一種用於形成矽氧層的組合物，其包含選自氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷以及其等之組合中的一種，其中折算為聚苯乙烯時，重量平均分子量大於或等於約50000的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於約0.1wt%。當利用根據本發明的包括氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物來形成矽氧層時，缺陷顯著減少，從而提高矽氧層所需的絕緣特性和間隙填充性能。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to composition for forming silica layer, method for manufacturing the same, silica layer using the same, and method for manufacturing silica layer. In particularly, disclosed is a composition for forming a silica layer that includes one selected from hydrogenated polysilazane, hydrogenated polysiloxazane, and a combination thereof, wherein the sum of hydrogenated polysilazane and hydrogenated polysiloxazane having a weight average molecular weight, reduced to polystyrene, of greater than or equal to about 50,000 ranges at a concentration of less than or equal to about 0.1 wt%. When the silica layer is formed using the composition for forming a silica layer including a hydrogenated polysiloxazane according to the present invention, the defects may be remarkably reduced, so as to improve the insulation and gap fill characteristics required for the silica layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(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：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明涉及一種用於形成矽氧層(氧化矽層，silica layer)的組合物、一種製造該組合物的方法、一種利用該組合物的矽氧層以及一種製造矽氧層的方法。

【先前技術】

發明背景

隨著半導體技術不斷發展，對形成具有改善的性能並集成較小半導體晶片的高集成和更快的半導體記憶體元件有持續的研究。在這些半導體記憶體元件之中，例如可以使用DRAM(動態隨機存取記憶體)。DRAM能夠自由地輸入和輸出資訊，並可以實現大容量。

DRAM可以包括，例如多個包括一個MOS電晶體(MOS電晶體)和一個電容器的單元(unit cell)。該電容器可以包括兩個電極和設置在其間的介電層。根據例如介電常數、介電層的厚度、電極的面積等，電容器可以具有各種容量。

隨著半導體晶片的尺寸減小，其內的電容器尺寸也會減小。然而，較小的電容器需要足夠的儲存容量。可以藉由例如增加垂直面積而不是減小水平面積來增加總有效面積(overall active area)，而實現電容器的更大容量。當以這種方式形成電容器時，可以使用用於形成矽氧層的組合物來填充模具及其上的間隙，並有效地形成相比於較小水平面積為相對較高的電極。

【發明內容】

發明概要

本發明的一個實施方式提供了一種用於形成矽氧層的組合物，其包含具有減少微粒(particulate)的氫化聚矽氧矽氮烷(hydrogenated polysiloxazane)。

本發明的另一個實施方式提供了一種製造用於形成矽氧層的組合物的方法，該組合物包括具有減少微粒的氫化聚矽氧矽氮烷。

本發明的又一個實施方式提供了一種具有小數量的缺陷的矽氧層。

本發明的又一個實施方式提供了一種製造具有小數量的缺陷的矽氧層的方法。

根據本發明的一個實施方式，提供了一種用於形成矽氧層的組合物，其包含選自氫化聚矽氮烷(hydrogenated polysilazane)、氫化聚矽氧矽氮烷及其等之組合中的一種，其中基於氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量，折算為(reduced to)聚苯乙烯時的重量平均分子量大於或等於約50000的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於約0.1wt%。

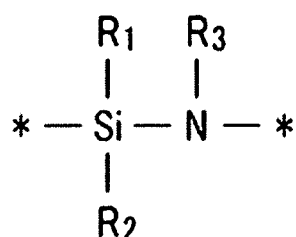
基於氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量，重量平均分子量(折算為聚苯乙烯)大於或等於約50000的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍可以為小於或等於約0.05wt%。

用於形成矽氧層的組合物的液體中微粒(in-liquid

particulate)的數量為少於或等於約100/cc。

氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷可以包括由以下化學式1表示的部分。

<化學式1>

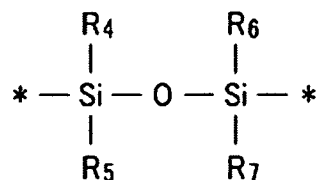


在化學式1中，

R₁至R₃各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

氫化聚矽氧矽氮烷可以進一步包括由以下化學式2表示的部分。

<化學式2>



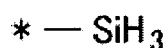
在化學式2中，

R₄至R₇各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6

至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

氫化聚矽氧矽氮烷可以在其末端包括由以下化學式3表示的部分，並且具有的氧含量為約0.2 wt%至約3 wt%，以及基於Si-H鍵的總量，可以以約15 wt%至約35 wt%的量包括由以下化學式3表示的部分。

<化學式3>



氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷的重量平均分子量可以為約1000至約10000。

氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和可以在約0.1wt%至約50wt%的範圍。

根據本發明的另一個實施方式，提供了一種製造包括氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物的方法，該方法包括將鹵代矽烷化合物與溶劑混合，並對其進行共氫解(coammonolyze)以合成氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷，由此形成包括氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷的產物溶液(resultant solution)；在該產物溶液中加入C4至C10烷烴、C4至C10環烷烴、C4至C10烯烴、C4至C10環烯烴、十氫化萘(decalin)、四氫化萘(tetralin)、對異丙基甲苯(p-cymene)、對薄荷烷(p-menthane)、 α -蒎烯

(α -pinene)或其等之至少一種的組合的額外溶劑(additional solvent)，以析出不溶性沉澱物；以及除去析出的不溶性沉澱物。

在添加額外溶劑之前所述溶液中包含的溶劑相對於該額外溶劑的重量比可以在約1：1至約1：30的範圍內。

該方法可以進一步包括在移除析出的不溶性沉澱物之後除去該額外溶劑。

除去析出的不溶性沉澱物可以包括利用孔徑為約0.01至約0.2 μm 的濾器過濾所析出的不溶性沉澱物以將其除去。

根據本發明的另一個實施方式，提供了一種矽氧層，其藉由利用用於形成矽氧層的組合物製造，並且每8英寸晶圓，具有1000個或更少的尺寸小於或等於約5 μm 的缺陷。

根據本發明的又一個實施方式，提供了一種製造缺陷減少的矽氧層的方法，該方法包括將用於形成矽氧層的組合物塗覆在基板(substrate)上；乾燥塗覆有用於形成矽氧層的組合物的該基板；使其在高於或等於約200 $^{\circ}\text{C}$ 的包括水蒸氣的氣氛中發生固化。

在下文中將詳細描述本發明的其它實施方式。

當利用根據本發明的包括氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物來形成矽氧層時，缺陷顯著減少，從而提高矽氧層所需的絕緣特性和間隙填充性能。

圖式簡單說明

第1圖為曲線圖，示出了從實施例3和比較例4獲得的聚矽氮烷和矽氧矽氮烷(siloxazane)溶液在高靈敏度GPC(凝膠

滲透色譜)上的測量結果。

【實施方式】

詳細說明

本發明的示例性實施方式將在下文中詳細描述。然而，這些實施方式僅為示例性的，並不限定本發明。

如本文所使用的，在沒有另外提供定義時，術語“取代的”是指被至少一個取代基取代的化合物，其中的取代基選自鹵素(F, Br, Cl或I)、羥基、烷氧基、硝基、氰基、胺基、疊氮基、脒基(amidino group)、肼基(hydrazino)、肼叉基(hydrazono group)、羰基、胺甲醯基、巰基、酯基、羧基或其鹽、磺酸基或其鹽、磷酸基或其鹽、烷基、C2至C16烯基、C2至C16炔基、芳基、C7至C13芳烷基、C1至C4氧烷基、C1至C20雜烷基、C3至C20雜芳烷基、C3至C16環烷基、C3至C15環烯基、C6至C15環炔基、C1至C16雜環烷基、及其等之組合。

如本文所使用的，在沒有另外提供定義時，字首“雜”可以指包括1至3個選自N、O、S和P的雜原子的化合物。

根據本發明的實施方式，用於形成矽氧層的組合物包括選自氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷及其組合中的一種，用於形成矽氧層的組合物除去了高分子微粒，且基於氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量，重量平均分子量(折算為聚苯乙烯)大於或等於約50000的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於約0.1wt%。

藉由加熱和氧化反應將氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷轉化為凝結的矽氧玻璃(silica glass)材料時，其可以用於絕緣層、隔離層、硬塗層(hard coating)等。當使用該組合物形成矽氧層時，可以控制和減少層中的空隙或缺陷，因此它可以用於製造要求高品質電特性的裝置如半導體、液晶等。

特別地，用於形成矽氧層的組合物中包含的流體微粒(fluid particulate)可以在利用用於形成矽氧層的組合物製造的矽氧層中引起空隙或缺陷，因此用於形成矽氧層的組合物可以是除去流體微粒的組合物，這可以使用高靈敏度GPC(凝膠滲透色譜)進行分析。

從用於形成矽氧層的組合物中除去高分子微粒可以根據以下方法實現。在溶液狀態下，除去高分子微粒的用於形成矽氧層的組合物可以具有的液體中微粒的數量為0至約100/cc。

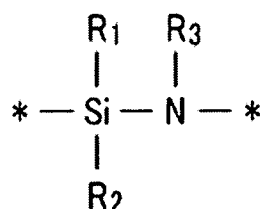
高分子微粒可以是選自折算為聚苯乙烯時重量平均分子量大於或等於約50000的氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷及其等之組合中的一種，例如，折算為聚苯乙烯時，重量平均分子量為約50000至約5000000的氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷、及其等之組合。

考慮到缺陷，基於氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量的濃度，可以包括濃度0wt%至約0.1wt%，例如濃度為0wt%至約0.07wt%，或濃度為0wt%至約0.05wt%的包含選自高分子氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷、及其等之組

合中的一種的高分子微粒。在該範圍內，其可有效地用於要求高品質電特性的裝置如半導體，液晶等。由此，可以將高分子氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷微粒的濃度控制在該範圍中。

氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷可以包括由以下化學式1表示的部分。

<化學式1>

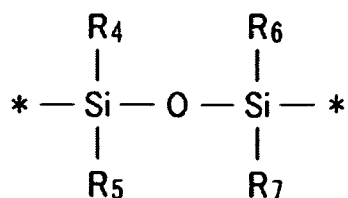


在化學式1中，

R₁至R₃各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

氫化聚矽氧矽氮烷可以進一步包括由以下化學式2表示的部分。

<化學式2>



在化學式2中，

R_4 至 R_7 各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

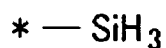
以這種方式，氫化聚矽氧矽氮烷在結構中包含不同於矽-氮(Si-N)鍵的矽-氧-矽(Si-O-Si)鍵。該矽-氧-矽(Si-O-Si)鍵可以減輕(relieve)在藉由熱處理進行固化期間的應力，從而減少收縮。

為了在加熱(熱)處理期間抑制結構收縮，氫化聚矽氧矽氮烷中的氧含量範圍可以為約0.2 wt%至約3 wt%。當在該範圍內包括時，應力藉由結構中的矽-氧-矽(Si-O-Si)鍵被充分鬆弛，而防止加熱處理時的收縮，使得可以防止在獲得的載入圖案(charged pattern)中產生裂縫。

在這方面，其可以在該範圍內以約0.4至約2 wt%包括。

氫化聚矽氧矽氮烷可以在其末端包括由以下化學式3表示的部分。

<化學式3>



由以上化學式3表示的部分具有用氫封端(capped)的末端，並且基於氫化聚矽氧矽氮烷中的Si-H鍵的總量，可以

以約15 wt%至約35 wt%的量包括。在該範圍內，其可以在熱處理期間產生足夠的氧化反應，而且可以防止SiH₃散佈到SiH₄中。因此，Si-H鍵可以防止收縮，進而防止載入圖案上的裂縫。

根據一個實施方式，氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷的重量平均分子量(Mw)沒有特別限定，但考慮到在有機溶劑中的溶解性或在基板上的塗覆特性，該重量平均分子量的範圍可以為約1000至約10000。

根據另一個實施方式，基於用於形成矽氧層的組合物的總量，可以包括約0.1 wt%至約50 wt%的氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷。當在該範圍內包括時，其可以維持適當的黏度。另外，當包括氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物填充間隙時，其可以平滑均勻且無空隙地形成。

用於形成矽氧層的組合物可以進一步包括熱生酸劑(thermal acid generator, TAG)。

熱生酸劑可以用於改善氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷顯影性能的添加劑。氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷可以在相對較低的溫度下顯影(developing)。

熱生酸劑可以包括無特別限制的任何化合物，只要它藉由熱產生酸(H⁺)。尤其是，它可以包括在90°C或更高溫度下活化且產生足夠的酸、而且具有低揮發性的化合物。這樣的熱生酸劑可以例如選自對甲苯磺酸硝基苄基酯、苯磺酸硝基苄基酯、磺酸苯酚酯、及其等之組合。

基於用於形成矽氧層的組合物的總量，可以包括量為約0.01wt%至25wt%的熱生酸劑。在該範圍內，氫化聚矽氧矽氮烷可在低溫下顯影，同時具有改善的塗覆性能。

用於形成矽氧層的組合物可以進一步包括表面活性劑。

表面活性劑沒有特別限定，並且包括例如非離子類表面活性劑：聚氧乙烯烷基醚類如聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等；聚氧乙烯烷基烯丙基醚類如聚氧乙烯壬基酚醚等；聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物類；聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯類如山梨醇單月桂酸酯、山梨醇單棕櫚酸酯、山梨醇單硬脂酸酯、山梨醇單油酸酯、聚氧乙烯山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇三硬脂酸酯等；以氟為主的表面活性劑：EFTOP EF301，EF303，EF352(Tochem Products Co., Ltd.)，MEGAFACE F171，F173(Dainippon Ink & Chem., Inc.)FLUORAD FC430，FC431(Sumitomo 3M)，Asahi guardAG710，Surflon S-382，SC101，SC102，SC103，SC104，SC105，SC106(Asahi Glass Co., Ltd.等)；其它以矽酮為主的表面活性劑如有機矽氧烷聚合物KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)等。

基於用於形成矽氧層的組合物的總量，可以包括量為0.001wt%至10wt%的表面活性劑。在該範圍內，溶液的分散度、同時層的厚度均勻性以及填充性能得到改善。

用於形成矽氧層的組合物可以為如下般的溶液，其中

氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷和其他成分係溶於溶劑中。

溶劑沒有特別限定，只要能夠溶解這些成分，但可以包括例如芳族烴類如二甲苯等或醚類如二丁醚等。

基於用於形成矽氧層的組合物的總量，除了上述成分外，可以包括溶劑作為平衡。

製備除去了高分子微粒的包括氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷的用於形成矽氧層的組合物的方法包括：將鹵代矽烷化合物與溶劑混合，並對其進行共氫解以合成氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷，由此形成包括氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷的產物溶液；向該產物溶液中加入C4至C10烷烴、C4至C10環烷烴、C4至C10烯烴、C4至C10環烯烴、十氫化萘、四氫化萘、對異丙基甲苯、對薄荷烷、 α -蒎烯、或其等之至少一種的組合中的額外溶劑，以析出不溶性沉澱物；以及除去析出的不溶性沉澱物。

由該方法製備的用於形成矽氧層的組合物溶液除去了高分子氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷，因此用於形成矽氧層的組合物溶液中的液體中微粒數量的範圍可以在0至100/cc。

隨後加入至用於形成矽氧層的組合物中的額外溶劑用於析出高分子氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷，並且在不利於形成矽氧層時可以在之後藉由蒸發除去。

額外溶劑可以選自例如正辛烷、環己烷、正己烷、對薄荷烷、 α -蒎烯、正戊烷、正庚烷、或其等之組合。

由於額外溶劑選擇性地析出高分子氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷，所以可以藉由例如濾器過濾而除去高分子微粒。當高分子微粒被除去時，可以減少矽氧層的缺陷。

(待析出並分離之)高分子氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷的分子量範圍能夠藉由改變額外溶劑的添加量來控制。優選地，所述溶液中包括的溶劑(在加入額外溶劑之前)相對於該額外溶劑的重量比為約1:1至約1:30。例如，混合比可為約1:5，約1:8，約1:15等。在這種情況下，藉由增加額外溶劑的量，高分子氫化聚矽氮烷和/或氫化聚矽氧矽氮烷的析出量會增加，並且高分子氫化聚矽氮烷(保留在溶液中)和/或氫化聚矽氧矽氮烷的重量平均分子量會降低。

為了除去析出的具有特定尺寸或更大的不溶性微粒，可以控制濾器的孔徑。例如，可使用孔徑約為0.01至0.2 μm 的濾器以濾出並除去尺寸大於該孔徑的微粒。

可以藉由利用根據本發明的任一實施方式的用於形成矽氧層的組合物來製造減少缺陷的矽氧層，並且所獲得的矽氧層具有小於或等於約1000個/8英寸晶圓之量的缺陷(尺寸小於或等於約5 μm)。

所述矽氧層可以不受限於方法，而可以藉由任何已知的方法製造。

例如，可以藉由用上述用於形成矽氧絕緣層的組合物塗覆裝置基板(如半導體和液晶)，乾燥該基板，以及在200

°C或更高溫度的包括水蒸氣的氣氛中使其固化而形成矽氧層。

以下實施例更加詳細地舉例說明了本發明。然而，應當理解本發明不受限於這些實施例。

[實施例]

測量從以下實施例1至5和比較例1至5獲得的每種聚矽氮烷溶液或聚矽氧矽氮烷溶液對其液體中微粒的數量、氧含量、重量平均分子量和高分子成分，並且結果如下表1中所示。測量裝置如下：

- 液體中微粒：由Rion製造；液體中微粒感測器計數器KS-42BF

- 氧含量：由Thermo Fisher Scientific Inc製造；FlashEA 1112

- 重量平均分子量和高分子成分：GPC(由Waters製造)；HPLC泵1515，RI檢測器2414(由Shodex製造)；KF801，802，803

實施例1

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。將1500g的乾燥吡啶注入反應器中並將溫度保持在5°C。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氮在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氮。在乾燥氮氣氣氛下藉由1µm TEFLON(特氟龍)(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產物，得到1000g濾液。向其中加入1000g乾燥二甲苯，

然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀以用二甲苯取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20 wt%，並用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾，得到氫化聚矽氮烷溶液。

將容量為1L並安裝了攪拌器的反應器內部用乾燥氮氣置換。室溫下攪拌的同時，將100g所獲得的氫化聚矽氮烷溶液注入該反應器中並將800g乾燥正辛烷在30分鐘內緩慢注入。停止攪拌並靜置3小時。用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀除去正辛烷並以二甲苯取代的操作，將固體濃度調節至20 wt%，然後用孔徑為0.02 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量約為1700，並且觀察到高於或等於50000的高分子區域中的峰值對應於約0.02wt%的濃度。溶液中尺寸為0.2 μ m或更大的液體中微粒的數量為約5.2/cc。

實施例2

將容量為1L並安裝了攪拌器的反應器內部用乾燥氮氣置換。室溫下攪拌的同時，將100g從實施例1獲得的氫化聚矽氮烷溶液注入該反應器中並將600g乾燥環己烷在30分鐘內緩慢注入。停止攪拌並靜置3小時。用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。重複3次使用旋轉蒸發儀除去環己烷並以二甲苯取代的操作，以將固體濃度調節至20 wt%，並用孔徑為0.02 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量約為1700，觀察到50000或更高的高分子區域的峰

值，對應於約0.02wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於 $0.2\mu\text{m}$ 的液體中微粒的數量為約3.8/cc。

實施例3

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。將1500g的乾燥吡啶注入反應器並將溫度保持在 5°C 。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氨在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氨。在乾燥氮氣氣氛下使用 $1\mu\text{m}$ TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產物，得到1000g濾液。向其中加入1000g乾燥二甲苯，然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀用溶液中的二甲苯取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20 wt%，用孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。

在 40°C 下，將所獲得的氫化聚矽氮烷溶液在攪拌下保持240小時。用孔徑為 $0.02\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾在溶液中產生渾濁的氯化銨沉澱。

將容量為1L並安裝了攪拌器的反應器內部用乾燥氮氣置換。室溫下攪拌的同時，將100g所獲得的氫化聚矽氮烷溶液注入該反應器中並將700g乾燥正己烷在30分鐘內緩慢注入。停止攪拌並靜置3小時。用孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。藉由重複3次使用旋轉蒸發儀除去正己烷並以二甲苯取代的操作，將固體濃度調節至20 wt%，並用孔徑為 $0.02\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量約

為2100，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.02wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μm 的液體中微粒的數量為約3.2/cc。

實施例4

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。注入1500g的乾燥吡啶與0.6g純水並且充分混合，然後引入反應器中並將溫度保持在20 $^{\circ}\text{C}$ 。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氨在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氨。在乾燥氮氣氣氛下使用1 μm TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產物，得到1000g濾液。向其中加入1000g乾燥二甲苯，然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀用溶劑中的二丁醚取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20 wt%，用孔徑為0.1 μm 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液的氧含量為0.2%，並且重量平均分子量為4300，而且在高於或等於50000的高分子區域觀察到峰值。

將所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液引入容量為5L的不銹鋼罐中，並且其內部充分置換為乾燥氮氣並施加1 kg/cm²G的壓力。在-10 $^{\circ}\text{C}$ 的冷凍箱中陳化10小時以上，使用孔徑為0.02 μm 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液的重量平均分子量約為4400，並且在高於或等於50000的高分子區域觀察到峰值。

將容量為1L並安裝了攪拌器的反應器內部用乾燥氮氣

置換。室溫下攪拌的同時，將100g所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液注入反應器中並將1000g乾燥對薄荷烷在30分鐘內緩慢注入。停止攪拌並靜置3小時。用孔徑為0.1 μm 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。藉由總共重複3次使用旋轉蒸發儀除去對薄荷烷並以二甲苯取代的操作，將固體濃度調節至20 wt%，並用孔徑為0.02 μm 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量為約4200，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.04wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μm 的液體中微粒的數量為約2.1/cc。

實施例5

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。注入1500g的乾燥吡啶與0.6g純水並充分混合，然後引入反應器中並將溫度保持在20 $^{\circ}\text{C}$ 。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氮在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氮。在乾燥氮氣氛下使用1 μm TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產物，得到1000g濾液。向其中加入1000g乾燥二甲苯，然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀用溶劑中的二丁醚取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20wt%，用孔徑為0.1 μm 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液的氧含量為0.2wt%，並且重量平均分子量為4300，而且在高於或等於50000的高分子區域觀察到峰值。

將所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液引入容量為5L的不銹鋼罐中，其內部充分置換為乾燥氮氣並施加 $1\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 的壓力。在 -10°C 的冷凍箱中陳化10小時以上，使用孔徑為 $0.02\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。氫化聚矽氧矽氮烷溶液的重量平均分子量約為4400，並且在高於或等於50000的高分子區域觀察到峰值。

將容量為1L並安裝了攪拌器的反應器內部用乾燥氮氣置換。室溫下攪拌的同時，將100g所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液注入反應器中並將900g乾燥 α -蒎烯在30分鐘內緩慢注入。停止攪拌並靜置3小時。用孔徑為 $0.1\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。藉由總共重複3次使用旋轉蒸發儀除去 α -蒎烯並以二甲苯取代的操作，將固體濃度調節至20 wt%，並用孔徑為 $0.02\mu\text{m}$ 的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量為約4500，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.04wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於 $0.2\mu\text{m}$ 的液體中微粒的數量為約4.1/cc。

比較例1

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。將1500g的乾燥吡啶注入反應器中並將溫度保持在 5°C 。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氮在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氮。在乾燥氮氣氣氛下使用 $1\mu\text{m}$ TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產

物，得到1000g濾液。

向其中加入1000g乾燥二甲苯，然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀用溶劑中的二甲苯取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20wt%，用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量為約1600，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.21wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μ m的液體中微粒的數量為約1220/cc。

比較例2

40°C下，將從比較例1獲得的氫化聚矽氮烷溶液在實施例1所述的條件下攪拌並保持240小時，並用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量約為1800，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.28wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μ m的液體中微粒的數量為約1460/cc。

比較例3

用孔徑為0.02 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾從比較例1獲得的氫化聚矽氮烷溶液。所獲得的氫化聚矽氮烷溶液折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量約為1800，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.13wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μ m的液體中微粒的數量約為960/cc。

比較例4

將容量為2L並安裝了攪拌器和溫度控制器的反應器內部用乾燥氮氣置換。注入1500g的乾燥吡啶與2.0g純水並引入反應器中並將溫度保持在5°C。將100g二氯矽烷在1小時內緩慢注入。攪拌下將70g氨在3小時內緩慢注入。隨後注入乾燥氮氣達30分鐘，並除去反應器中殘餘的氨。在乾燥氮氣氣氛下使用1 μ m TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾所獲得的白色漿狀產物，得到1000g濾液。加入1000g乾燥二甲苯，然後藉由共重複3次使用旋轉蒸發儀用溶劑中的二丁醚取代吡啶的操作，將固體濃度調節至20 wt%，用孔徑為0.1 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾。所獲得的氫化聚矽氧矽氮烷溶液的氧含量為0.5wt%，折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量為約2200，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.35wt%的濃度。氧含量為約3.5ppm。溶液中尺寸大於或等於0.2 μ m的液體中微粒的數量為約690/cc。

比較例5

40°C下，將從比較例1獲得的氫化聚矽氮烷溶液在攪拌下保持240小時。然後用孔徑為0.02 μ m的TEFLON(四氟乙烯)濾器過濾在溶液中產生渾濁的氯化銨沉澱。氫化聚矽氧矽氮烷溶液的重量平均分子量為約2200，觀察到高於或等於50000的高分子區域的峰值，對應於約0.25wt%的濃度。溶液中尺寸大於或等於0.2 μ m的液體中微粒的數量為約740/cc。

(表1)

	重量平均分子 子量	高於或等於50000 的高分子成分的量	溶液中微粒的顆 粒數(數量/cc)
比較例1	1600	0.21wt%	1220
比較例2	1800	0.28wt%	1460
比較例3	1800	0.13wt%	960
實施例1	1700	0.02wt%	5.2
實施例2	1700	0.02wt%	3.8
比較例4	2200	0.35wt%	690
比較例5	2200	0.25wt%	740
實施例3	2100	0.02wt%	3.2
實施例4	4200	0.04wt%	2.1
實施例5	4500	0.04wt%	4.1

第1圖為一曲線圖，其示出了聚矽氮烷和聚矽氧矽氮烷溶液在高靈敏度GPC(凝膠滲透色譜)上的測量結果。實線表示從比較例4獲得的聚矽氧矽氮烷溶液的結果；虛線表示從實施例3獲得的聚矽氮烷溶液的結果。證實了表明折算為聚苯乙烯時的重量平均分子量大於或等於50000的峰值在實施例3中消失。

根據表1所示的結果，證實大於或等於50000的高分子成分在實施例1至5中被除去。具體地，比較例2中未除去高分子成分；相反，使用正辛烷析出不溶性物質的實施例1中除去了高分子成分。另外，實施例2藉由使用環己烷析出不溶性物質從藉由比較例1中的相同方式獲得的氫化聚矽氮烷中減少了高分子成分。在實施例3至5中，分別藉由使用正己烷、對薄荷烷和 α -蒎烯析出不溶性物質而從聚矽氧矽氮烷溶液中有效地除去高分子成分。

雖然藉由目前認為是實際的示例性實施方式來描述本發明，但應當理解，本發明並不受限於所揭示的實施方式，而且相反，本發明覆蓋所附權利要求的精神和範圍所包括的各種更改和等同替換方案。因此，前述實施方式應理解為是示例性的，而不以任何方式限制本發明。

【圖式簡單說明】

第1圖為曲線圖，示出了從實施例3和比較例4獲得的聚矽氮烷和矽氧矽氮烷(siloxazane)溶液在高靈敏度GPC(凝膠滲透色譜)上的測量結果。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

公告本

1. 一種用於形成矽氧層的組合物，包含：

選自氫化聚矽氮烷、氫化聚矽氧矽氮烷 (hydrogenated polysiloxazane)、以及其等之組合中的一種，

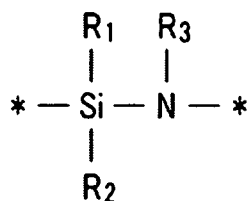
其中，基於所述氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量，重量平均分子量(折算為聚苯乙烯)大於或等於 50000 的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於 0.1wt%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用於形成矽氧層的組合物，其中，基於所述氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總量，重量平均分子量(折算為聚苯乙烯)大於或等於 50000 的氫化聚矽氮烷和氫化聚矽氧矽氮烷的總和的濃度範圍為小於或等於 0.05wt%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述用於形成矽氧層的組合物，在溶液中尺寸大於等於 0.2 μm 的液體中微粒的數量為 0 至 100/cc。

4. 如申請專利範圍第 1 項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述氫化聚矽氮烷或所述氫化聚矽氧矽氮烷包括由以下化學式 1 表示的部分：

<化學式 1>

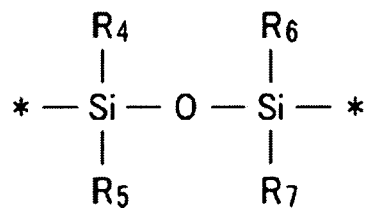


其中，在化學式1中，

R_1 至 R_3 各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

5. 如申請專利範圍第4項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述氫化聚矽氧矽氮烷進一步包括由以下化學式2表示的部分：

<化學式2>

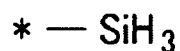


其中，在化學式2中，

R_4 至 R_7 各自獨立地是氫、取代或未取代的C1至C30烷基、取代或未取代的C3至C30環烷基、取代或未取代的C6至C30芳基、取代或未取代的C7至C30芳烷基、取代或未取代的C1至C30雜烷基、取代或未取代的C2至C30雜環烷基、取代或未取代的C2至C30烯基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的羰基、羥基、或其等之組合。

6. 如申請專利範圍第5項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述氫化聚矽氧矽氮烷在其末端包括由以下化學式3表示的部分，並且具有的氧含量為0.2wt%至3wt%，且基於Si-H鍵的總量，以15wt%至35wt%的量包括所述由以下化學式3表示的部分：

<化學式3>



7. 如申請專利範圍第1項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述氫化聚矽氮烷或所述氫化聚矽氧矽氮烷的重量平均分子量為1000至10000。
8. 如申請專利範圍第1項之用於形成矽氧層的組合物，其中，所述氫化聚矽氮烷和所述氫化聚矽氧矽氮烷的總和為在0.1wt%至50wt%的範圍。
9. 一種製造如申請專利範圍第1項所述之用於形成矽氧層的組合物的方法，包括：

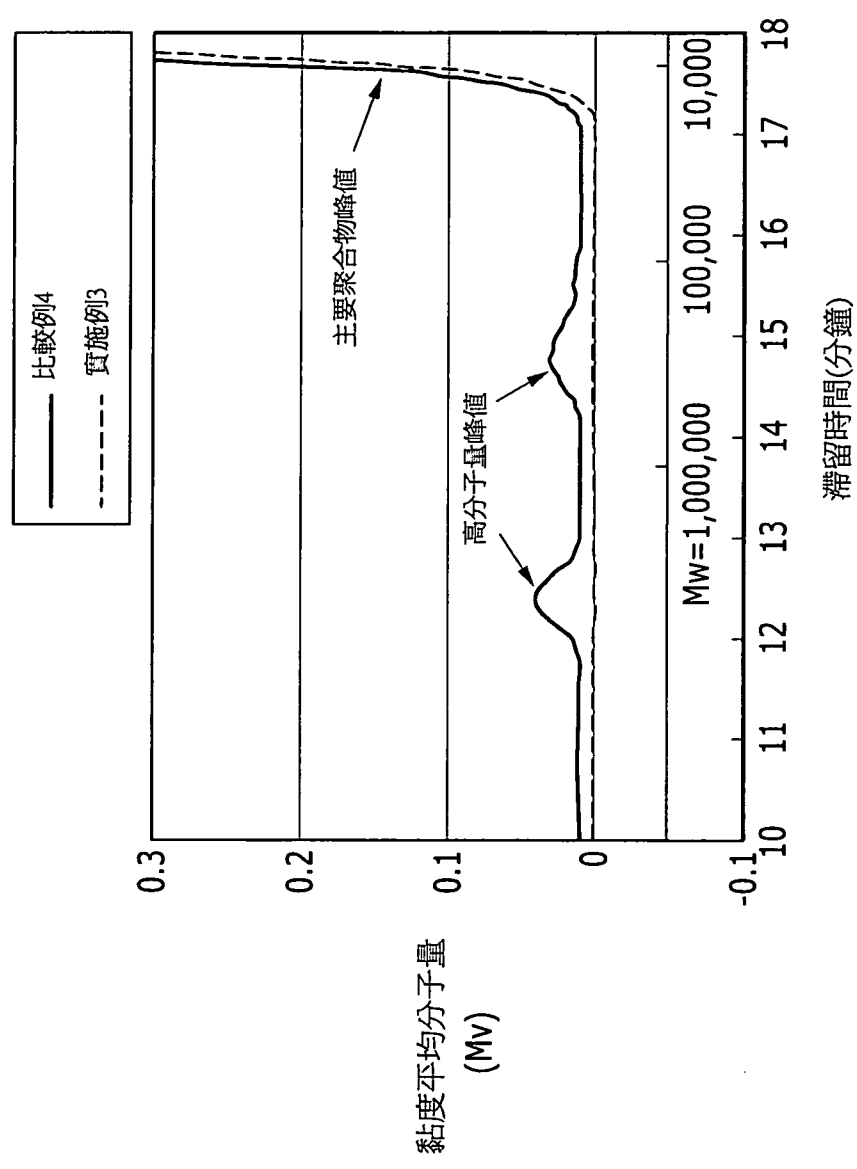
將鹵代矽烷化合物與溶劑混合，並對其進行共氫解 (coammonolyzing) 以合成氫化聚矽氮烷或氫化聚矽氧矽氮烷，由此形成包含所述氫化聚矽氮烷或所述氫化聚矽氧矽氮烷的產物溶液；

向所述產物溶液中加入C4至C10烷烴、C4至C10環烷烴、C4至C10烯烴、C4至C10環烯烴、十氫化萘、四氫化萘、對異丙基甲苯、對薄荷烷、 α -蒎烯、或其等之至少一種的組合的額外溶劑，以析出不溶性沉澱物；以及

除去所述析出的不溶性沉澱物。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，在添加所述額外溶劑之前所述溶液中包含的溶劑與所述額外溶劑的重量比為在1：1至1：30的範圍內。
11. 如申請專利範圍第9項之方法，進一步包括在除去所述析出的不溶性沉澱物之後除去所述額外溶劑。
12. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，除去所述析出的不溶性沉澱物包括藉由孔徑為0.01至0.2 μm 的濾器過濾和除去所述析出的不溶性沉澱物。
13. 一種矽氧層，所述矽氧層藉由利用如申請專利範圍第1至8中任一項之用於形成矽氧層的組合物製造，並且具有的尺寸小於或等於5 μm 的缺陷少於或等於1000個/8英寸晶圓。
14. 一種製造缺陷減少的矽氧層的方法，包括：
 - 將如申請專利範圍第1至8項中任一項之用於形成矽氧層的組合物塗覆在基板上；
 - 乾燥塗覆有所述用於形成矽氧層的組合物的所述基板；以及
 - 使其在包含高於或等於200 $^{\circ}\text{C}$ 的水蒸氣的氣氛中固化。

公告本



第1圖