

5F-6124

公告本

申請日期	88-07-30
案 號	88112963
類 別	109D183/04, 2/4, 3/4, 4/4, 5/4, 6/4, 7/4, 8/4, 9/4, 10/4, 11/4, 12/4, 13/4, 14/4, 15/4, 16/4, 17/4, 18/4, 19/4, 20/4, 21/4, 22/4, 23/4, 24/4, 25/4, 26/4, 27/4, 28/4, 29/4, 30/4, 31/4, 32/4, 33/4, 34/4, 35/4, 36/4, 37/4, 38/4, 39/4, 40/4, 41/4, 42/4, 43/4, 44/4, 45/4, 46/4, 47/4, 48/4, 49/4, 50/4, 51/4, 52/4, 53/4, 54/4, 55/4, 56/4, 57/4, 58/4, 59/4, 60/4, 61/4, 62/4, 63/4, 64/4, 65/4, 66/4, 67/4, 68/4, 69/4, 70/4, 71/4, 72/4, 73/4, 74/4, 75/4, 76/4, 77/4, 78/4, 79/4, 80/4, 81/4, 82/4, 83/4, 84/4, 85/4, 86/4, 87/4, 88/4, 89/4, 90/4, 91/4, 92/4, 93/4, 94/4, 95/4, 96/4, 97/4, 98/4, 99/4, 100/4

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

581793

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液及具有低介電係數覆膜之基材
	英 文	COATING SOLUTION FOR LOW DIELECTRIC CONSTANT SILICA FILM FORMING AND SUBSTRATE WITH THE LOW DIELECTRIC CONSTANT FILM
二、發明 創作人	姓 名	1.小松通郎 2.中島昭 3.江上美紀
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1.2.3.地址同 日本國福岡縣北九州市若松區北湊町 13 番 2 號 觸媒化成工業股份有限公司若松工場內
	姓 名 (名稱)	觸媒化成工業股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町 580 番地
三、申請人	代 表 人 姓 名	內海治

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

1998 年 9 月 25 日 特願平 10-271157(主張優先權)

1999 年 4 月 2 日 特願平 11-096366(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[技術領域]

本發明有關一種能形成介電係數小至 3 以下，且耐氧電漿性或其他加工適宜性優越之低密度膜之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液以及一種具有經具備該樣特質之氧化矽系低密度膜之具有低介電係數覆膜之基材。

[技術背景]

隨著半導體裝置之高度積體化，於具有多層配線之 0.25 微米規格以下之半導體裝置中，由於金屬配線間隔變狹窄，有因靜電感應使得金屬配線之阻抗增大，響應速度遲緩，耗電力增加之虞。因此，必須將半導體基板與鋁配線層等金屬配線層之間，或於金屬配線層間所設之層間絕緣膜之介電係數盡可能減小。

為上述目的所用之層間絕緣膜，一般係藉 CVD(化學汽相沈積)法等氣相成長法或使用覆膜形成用塗布液形成絕緣膜之塗布法，於基板上形成。

然而，CVD 法等氣相成長法所得之氧化矽系覆膜之介電係數以所謂氟摻雜氧化矽膜之 3.5 為界限，而有難以形成 3 以下之氧化矽覆膜之問題。又，聚芳基樹脂、添加氟之聚亞胺樹脂或氟系樹脂等 CVD 覆膜或使用該等塗布液形成之覆膜，雖其介電係數可達 2 左右，但亦有與被塗布面之接著性低劣、又與微細加工用保護層材料之接著性亦低劣，且耐藥品性、耐氧電漿性低劣等問題。

再者，由習用之烷氧基矽烷之部分加水分解物所得之氧化矽系覆膜形成用塗布液，雖可獲得介電係數約為 2.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

之覆膜，但有與被塗布面之接著性低劣之問題。

本發明人等發現，如使用含有氧化矽微粒子與鹵化矽烷或其加水分解物之反應物的低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液所形成之覆膜，其介電係數可小至3以下，且與被塗布面之接著性、機械強度、耐鹼性等耐藥品性均優越，同時耐龜裂性優越之事實，而提出該發明之申請(參照日本特開平9-315812號公報)。

然而，亦有報告揭示獲得介電係數低之絕緣覆膜之方法，其中使覆膜多孔質化(低密度化)以降低介電係數。例如，日本特開平8-330300號公報揭示，以SOG(旋塗式玻璃)法將經溶解5-萘醌二疊氮基磺酸酯類、4-萘醌二疊氮基磺酸酯類、苯醌二疊氮化物類、重氮鎔鹽、疊氮化合物、馬來酸衍生物、乙醯乙酸衍生物、重氮梅德蘭(diazomeldram)衍生物、第三丁氧基碳酸酯衍生物、聚丁烯磺酸衍生物等氣體發生物質之塗布液塗布於基材上，再將該塗布覆膜藉加熱或光照射以使該覆膜多孔質化以製造介電係數3以下的絕緣膜之方法。

然而，該日本特開平8-330300號公報中揭示之塗布液雖可獲得介電係數3以下之絕緣膜，但所得覆膜與基材之密著性或膜強度不一定能具有另人滿意之特性。又，依據本發明人等之研究知悉，如為形成低介電係數而使覆膜過度多孔質化時，則將引起電漿蝕刻或光阻剝離時的氧電漿所致之膜質劣化，且此種劣化傾向，在空孔徑大的多孔質膜(低介電係數氧化矽系覆膜)中較為顯著之事實。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(3)

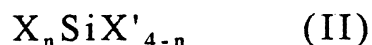
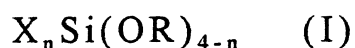
在如此情形之下，尋求一種能形成介電係數小至 3 以下，與基材之接著性、膜強度均優越，且抗氧電漿性及蝕刻加工性等工藝適合性亦優越之低密度絕緣膜的低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液乃急切殷求者。

本發明之目的係：提供可解決上述習知技術缺點之一種能形成介電係數小至 3 以下，且抗氧電漿性及其他工藝適合性優越的低密度膜之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液以及一種具有具備該特質之氧化矽系低密度膜之具有低介電係數覆膜之基材。

[發明之揭示]

依本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，其特徵為含有由

(i)下列一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或下列一般式(II)所示之鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上之加水分解物：



(式中，X 示氫原子、氟原子或碳數 1 至 8 之烷基、氟取代之烷基、芳基或乙烯基，R 示氫原子或碳數 1 至 8 之烷基、芳基或乙烯基，X' 示鹵原子，又，n 為 0 至 3 之數數。)

與(ii)易分解性樹脂所形成之聚合物組成物。

此處，上述聚合物組成物較好為上述加水分解物與上述易分解性樹脂在支鏈級位(branched chain level)纏結而成之相互穿插型聚合物組成物。

上述易分解性樹脂以在 500℃ 以下之溫度下經熱處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

或藉紫外線、紅外線、電子射線、X射線或氧電漿照射時將分解或揮散之樹脂為佳，此種易分解性樹脂係具有換算成聚苯乙烯分子量為500至50,000之數平均分子量者為佳。

上述聚合物組成物係於

(a)上述一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或上述一般式(II)所示鹵化矽烷之1種或2種以上與；

(b)溶解於與水不互溶之有機溶劑中之易分解性樹脂溶液

二者之混合溶液中，添加水及酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液，使烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷發生接觸加水分解反應而得者為佳。

上述聚合物組成物中之加水分解物(A)與易分解性樹脂(B)之重量比(A/B)係以1/0.1至1/20(加水分解物以 SiO_2 計)為佳。

有關本發明具有低介電係數覆膜之基材，其特徵為具有；將上述低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液塗布於基材上，並所得之覆膜經加熱處理後，於 500°C 以下之溫度經熱處理，或藉紫外線、紅外線、電子線、X射線或氧電漿照射，使含於該覆膜中之構成上述聚合物組成物或上述相互穿插型聚合物(mutual penetration polymer)組成物之易分解性樹脂分解或揮散而形成之氧化矽系低密度膜。

再者，有關本發明具有低介電係數覆膜之基材，係依上述方法所形成之氧化矽系低密度膜中所含空孔之平均空

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(5)

孔徑為 5nm 以下者為佳。

[實施本發明之最佳形態]

以下，具體說明有關本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液以及具有低介電係數覆膜之基材。

低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液

有關本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液係含有由：

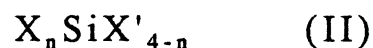
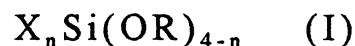
(i)下列一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上之加水分解物與

(ii)易分解性樹脂

所成之聚合物或相互穿插型聚合物組成物。

加水分解物

本發明所使用之加水分解物，係將下列一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或下列一般式(II)所示之鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上於有機溶劑中混合，於水及觸媒之存在下使其進行加水分解或部分加水分解而得。



(式中，X 示氫原子、氟原子或碳數 1 至 8 之烷基、氟取代之烷基、芳基及乙烯基，R 示氫原子或碳數 1 至 8 之烷基、芳基或乙烯基，X' 示鹵原子，又，n 為 0 至 3 之整數。)

上述一般式(I)所示之烷氧基矽烷，其具體例列舉如
 甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三異丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三異丙氧基矽烷、氟三甲氧基矽烷、氟三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二甲氧基矽烷、二乙氧基矽烷、二氟二甲氧基矽烷、二氟二乙氧基矽烷、二氟甲基三甲氧基矽烷、三氟甲基三乙氧基矽烷等。

上述一般式(II)所示之鹵化矽烷之具體例列舉如三氯矽烷、三溴矽烷、二氯矽烷、氟三氯矽烷、氟溴矽烷、甲基三氯矽烷、乙基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、乙烯三氯矽烷等。

有機溶劑列舉如醇類、酮類、醚類、酯類、烴類等，更具體而言可例舉如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類，甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類，甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丙二醇單丙基醚等二醇醚類，乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇類，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯類，己烷、環己烷、辛烷等烴類或甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)等芳族烴類。

觸媒列舉如鹽酸、硝酸、硫酸等無機酸、乙酸、草酸、甲苯磺酸等有機酸，或金屬皂等等於水溶劑中呈酸性之化合物。

加水分解反應中所需要之水，其使用量對每 1 莫耳構成烷氧基矽烷之 Si-OR 基，或構成鹵化矽烷之 Si-X' 基而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(7)

言，一般為 0.1 至 5 莫耳，較好為 0.1 至 2 莫耳之量。又，觸媒之添加量對每 1 莫耳之烷氧基矽烷或鹵化矽烷較好為 0.001 至 1 莫耳。

加水分解之反應條件並無特別限制，但於烷氧基矽烷之加水反應時，反應溫度為 80℃ 以下，較好為 5 至 60℃，反應時間為攪拌條件下小於 10 小時，較好為 0.5 至 5 小時，又於鹵化矽烷加水分解時，反應溫度為 50℃ 以下，較好為 5 至 20℃，反應時間為攪拌條件下小於 20 小時，較好為 1 至 10 小時。又，於烷氧基矽烷與鹵化矽烷同時加水分解時，較好採用鹵化矽烷之加水分解條件。

但是，有關加水分解物或部分加水分解物之調製法，並不限於上述者，亦可使用以往習知之其他方法。

又，本發明可如下述般，藉由使用上述烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上與易分解性樹脂進行接觸加水分解方法，不經過上述加水分解物或部分加水分解物之調製步驟，而直接製造有關本發明之聚合物組成物。

易分解性樹脂

本發明所使用之易分解性樹脂係經 500℃ 以下溫度之熱處理，或經紫外線、紅外線、電子線、X 射線或氧電漿照射會分解或揮散之樹脂。具體而言，例舉如纖維素系樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醚系樹脂、聚烯系樹脂、聚醇系樹脂、環氧系樹脂。

此類易分解性樹脂之數平均分子量，換算成苯乙烯之分子量為 500 至 50,000，較好為 5,000 至 30,000。該數平

五、發明說明(8)

均分子量大於 50,000 時，分解後於覆膜中會形成較大的空孔，而導致與基材之接著性不佳，膜強度低下，蝕刻氣體成分之滲入或因電漿照射引起之膜質劣化。又，數平均分子量小於 500 時，不能進行低密度化，而難以降低介電係數。

聚合物組成物

有關本發明之聚合物組成物，係由上述(i)烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上之加水分解物與(ii)易分解性樹脂所成之組成物。

又，本發明中，上種聚合物組成物係由上述之加水分解物與易分解性樹脂以支鏈級位纏結，其組成為均一化之相互穿插型聚合物組成物為佳。

此種聚合物組成物中之加水分解物(A)與易分解性樹脂(B)之重量比(A/B)宜為 1/0.1 至 1/20，較好為 1/0.5 至 1/10(加水分解物換算為 SiO_2 計算之)。

又，該聚合物組成物，換算為聚乙烯之數平均分子量宜為 500 至 50,000，較好為 1,000 至 30,000 之範圍內。

此類聚合物組成物，可將上述(i)烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之加水分解物或其部分加水分解物與(ii)易分解性樹脂於醇類、乙二醇醚類、酮類、醚類、酯類、烴類、芳族烴類等有機溶劑中混合而製得。

上述混合溶劑，在少量水及酸觸媒之存在下，於 20 至 60℃ 之溫度下攪拌 1 至 6 小時為宜。藉此，上述加水分解物或其部分加水分解物之二次加水分解反應可於易分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

解性樹脂骨架中進行，而獲得加水分解物與易分解性樹脂係均一纏結之聚合物組成物。

惟該方法，視所使用之加水分解物或部分加水分解物的加水分解程度、縮合程度、易分解性樹脂種類，有時不能製得均一纏結之聚合物組成物。

又，聚合物組成物之調整，可藉由 1 種或 2 種以上之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷與易分解性樹脂，於不互溶之有機溶劑及水中進行接觸加水分解反應而製得。依據該調製方法，可容易地形成相互穿插型聚合物組成物。

具體而言，係於

(a)上述一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上與

(b)易分解性樹脂溶解於與水不互溶之有機溶劑中所得之易分解性樹脂溶液，
所得混合物中，添加水及酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液，使烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷進行接觸加水分解反應之調製方法。

此處，1 種或 2 種以上之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷與易分解性樹脂之混合比率較好為：上述加水分解物(A)與易分解性樹脂(B)之重量比(A/B)係按能在聚合物組成物中構成之方式混合。

該調製方法，更具體敘述之，係使用互不相溶之有機溶劑及水作為溶劑，於有機溶劑與水之界面進行上述一般式(I)所示烷氧基矽烷及/或上述一般式(II)所示鹵化矽烷之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(10)

加水分解反應，並將反應生成物之加水分解物萃取至溶解有易分解性樹脂之有機溶劑層中。

為溶解易分解性樹脂所使用之有機溶劑，只要係與水不互溶則並無特別限制，一般使用酮類、醚類、酯類、烴類、芳族烴類等。具體而言，例舉如甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類、乙醚、丁基醚等醚類，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等酯類，己烷、環己烷、辛烷等烴類，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳族烴類等。就易分解性樹脂之溶解性觀點而言，較好使用其中之甲基異丁基酮等酮類。

又，有機溶劑之量係視溶劑及易分解性樹脂之種類而異，只要係能將易分解性樹脂完全溶解之充分量即可。例如，使用具有氧化分解能之丙烯酸樹脂作為易分解性樹脂，而使用甲基異丁基酮作為有機溶劑時，對1重量份之丙烯酸樹脂，最好添加1至10重量份之甲基異丁基酮。此時，為使易分解性樹脂於溶解，雖可將有機溶劑加熱至其沸點以下之溫度，但若添加水及酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液並進行接觸加水分解反應之際，最好預先冷卻至操作溫度以下。

又，上述之烷氧基及/或鹵化矽烷，可就原來之狀態混合，亦可同樣地以溶解於甲基異丁基酮等有機溶劑中之狀態混合。此時，溶解烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷及溶解易分解性樹脂所使用之溶劑，只要係不引相分離者即可，可為相異，亦可為相同。

接觸加水分解所使用之水量，係對由上述烷氧基矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(11)

及/或鹵化矽烷、易分解性樹脂以及有機溶劑而成之混合液，每 1 重量份最好添加 0.1 重量份至 2 重量份，較好為 0.5 重量份至 1.5 重量份之比例。若其水量小於 0.1 重量份時，則加水分解反應變成非常緩慢，若較 2 重量份為多時，則加水分解反應迅速，有所得加水分解物之經時安定性不足之傾向。

觸媒可使用在水溶液中呈酸性之酸觸媒，具體而言為鹽酸、硝酸、硫酸等無機酸，乙酸、草酸、甲苯磺酸等有機酸或金屬皂等。該酸觸媒之量係視所選擇觸媒之種類而異，例如使用上述之無機酸觸媒時，對由上述之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷、易分解性樹脂以及有機溶劑所成之混合液 1 重量份，最好添加 0.0001 重量份至 0.01 重量份，較好為 0.001 重量份至 0.01 重量份之比例。該酸觸媒之量如小於 0.0001 重量份時，則加水分解反應遲緩，反之，如多於 0.01 重量份時，則加水分解反應快速，有所得加水分解物之經時安定性不足之傾向。

水及酸觸媒可依據上述條件個別添加，但最好將其混合成為含有酸觸媒之水溶液後再添加。此種情況下，若因與水及酸觸媒之混合熱而使溫度上昇時，則最好冷卻至接觸加水分解反應之操作溫度以下後使用。

接觸加水分解反應，最好於 1 或 2 種以上之上述烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷與易分解性樹脂溶液混合而成之溶液中，添加水與酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液，於攪拌條件下，約 80℃ 以下，較好為約 50℃ 以下之溫度進行 0.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

至 5 小時，較好為 0.5 至 3 小時。又，水與酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液，可於上述反應時間內每次少量添加，但最好將其全量一次添加至混合液中。

依據此種接觸加水分解反應，可由上述之烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷之加水分解物與易分解性樹脂形成相互穿插型之聚合物組成物。

塗布液之調製

有關本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，係於有機溶劑中含有如上述之聚合物組成物或相互穿插型聚合物組成物 5 至 30 重量%，較好為 10 至 25 重量%之量。

有機溶劑可使用醇類、乙二醇醚類、酮類、醚類、酯類、烴類、芳族烴類等有機溶劑，並無特別限制。

又，本發明可直接使用含有上述方法所得之聚合物組成物或相互穿插型聚合物組成物之溶液作為塗布液，但最好分離有機溶劑層成分，並使用迴轉式蒸發器再度進行甲基異丁基酮等溶劑替換，除去上述加水分解反應所生成之醇類或溶解之水、酸觸媒等之後，調整相互穿插型聚合物組成物濃度再行使用。

再者，有關本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液亦可含有充填劑，而充填劑列舉如多孔質氧化鋁、雲母、高嶺土、滑石等。

具有低介電係數氧化矽系覆膜之基材

有關本發明具有覆膜之基材，係將如上述之低介電係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

數氧化矽系覆膜形成用塗布液塗布在基材上後加熱，使含於覆膜中構成上述聚合物組成物或上述相互穿插型聚合物組成物之易分解性樹脂分解或揮散而製得。

此種塗布液之塗布方法，可採用噴霧法、旋轉塗布法、浸漬塗布法、輥塗布法、轉印印刷法等一般方法。塗布後之加熱溫度宜於 50 至 200℃，較好於 80 至 150℃ 之範圍內。又，此種加熱條件係視覆膜之膜厚等而異，但較好於氮氣等惰性氣體籠罩下進行 1 至 10 分鐘。藉實施上述般之加熱處理，可使覆膜中所含樹脂成分進行聚合並硬化之同時，由於加熱過程中聚合物之熔融粘度降低而覆膜之軟熔性(reflow)增大，所得覆膜之平坦性將提高。使用有關本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液以形成覆膜時，至 150℃ 範圍可藉粘度而維持其軟熔性。因此可獲得基材表面之平坦性更為提高之覆膜。

如此形成之低介電係數氧化矽系覆膜之膜厚係視形成覆膜及基材或其目的而異，例如，半導體裝置中之矽基板上通常為 1,000 至 2,500 Å 範圍，多層配線之配線層間通常為 3,000 至 10,000 Å。

含於覆膜中之構成相互穿插型聚合物組成物之易分解性樹脂，其分解或揮散可藉熱處理或紫外線、紅外線、電子射線、X 射線或氧電漿而進行之。此時，易分解性樹脂之分解可為氧化分解，或亦可為熱分解。

熱處理可於 500℃ 以下之溫度且易分解性樹脂會揮散或分解之溫度以上之溫度進行。熱處理於加熱上述塗布後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

之覆膜之溫度以上之溫度較宜。又該熱處理，係視易分解性樹脂之種類或覆膜之膜厚等而異，較好進行 10 至 30 分鐘之處理。此時，若熱處理溫度超過 500℃ 時，則構成半導體基板之鋁配線或銅配線等將被氧化、融溶，使該配線層受損，故該溫度較好維持於 500℃ 以下。

藉由熱處理進行易分解性樹脂之氧化分解時，通常宜於含氧氣之氣體環境下進行熱處理。又，若易分解性樹脂為揮發性樹脂時，只要係易分解性樹脂能揮散溫度以上之溫度，則熱處理可於含氧氣體環境下或氮氣等惰性氣體之環境下進行。

再者，若照射紫外線、紅外線、電子射線、X 射線或氧電漿使易分解性樹脂分解時，必需以能分解該樹脂所需之射線量照射規定之時間。例如，照射紫外線時，視易分解性樹脂之種類或覆膜之膜厚等而異，宜以 10,000mJ 之射線量照射。

若實施如上述之處理，可形成不具有 10nm(100 Å) 以上孔徑空孔之低密度的低介電係數氧化矽覆膜。此種覆膜具有在飾刻加工時飾刻用之氣體成分不易滲入空孔中，電漿照射時膜質不易劣化，其膜強度高之特性。

又，如此所得之低密度膜以 SEM 法(掃描式電子顯微鏡法)及 BJH 法(巴瑞特-喬納-哈蘭達)(Barrett-Joyner-Halenda)測定，亦未發現 10nm 以上孔徑之空孔，因此推測在該膜中形成之空孔係由極微細空隙或細孔所形成者。因此，以 BJH 法測定該覆膜中所含空孔之平均空孔徑時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

其平均空孔徑為 10nm 以下，而具高覆膜強度之覆膜其平均空孔徑為 5nm 以下。

有關本發明之具有低介電係數氧化矽覆膜之基材其用途，具體而言可列舉如半導體裝置、液晶顯示裝置、具有相位轉換器之光罩等，特別是於半導體裝置中可作為，如矽基板上、多層配線構造之配線層間、元件表面或 PN 接合部分等經形成上述低介電係數覆膜之基材使用。

[發明之效果]

依據本發明之氧化矽覆膜形成用塗布液，可提供具有比介電係數小至 3，且耐電漿性及飾刻加工性等工藝適合性優越低密度絕緣膜之各種具有低介電係數氧化矽系覆膜之基材。

[實施例]

以下，以實施例闡釋本發明，但本發明絕非限定於此等實施例。

實施例 1

覆膜形成用塗布液之調製

將三乙氧基矽烷(信越化學工業製)66.67 公克與乙醇 183.33 公克之混合溶液保持於 20℃，一次添加 0.05 重量 % 濃度之含硝酸水溶液 21.82 公克，於 20℃ 溫度下，以 500rpm 之速度攪拌約 1 小時，使三乙氧基矽烷進行加水分解。然後，添加 10 倍量之甲基異丁基酮(MIBK)，使用迴轉式蒸發器，再度以甲基異丁基酮進行溶劑替換，並將加水反應生成之醇或經溶解之水分(包括硝酸)完全去除，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

獲得氧化矽濃度為 20 重量%之三乙氧基矽烷加水分解物。

將溶有丙烯酸系樹脂 25 公克之甲基異丁基酮溶液 100 公克，與如上法所得之三乙氧基矽烷加水分解物之甲基異丁基酮溶液 125 公克加以混合，獲得 250 公克之覆膜形成用塗布液①。該丙烯酸系樹脂之數平均分子量為 22,190。又，以下之實施例即係採用該丙烯酸系樹脂。

實施例 2

將三乙氧基矽烷 66.67 公克與甲基異丁基酮溶液 183.33 公克之混合溶液，與溶有丙烯酸系樹脂 12.5 公克之甲基異丁基酮 112.5 公克加以混合。繼之，於其中一次添加 0.05 重量%濃度之硝酸水溶液 500 公克，於 20℃ 溫度下，以 500rpm 之速度攪拌約 1 小時，使進行加水分解。然後，分離甲基異丁基酮層，使用迴轉式蒸發器，再度以甲基異丁酮進行溶劑替換，並將加水反應生成之醇或經溶解之水分(包括硝酸)完全去除，而調製得氧化矽濃度為 20 重量%之覆膜形成用塗布液②。

實施例 3

將三乙氧基矽烷 66.67 公克與甲基異丁基酮溶液 183.33 公克之混合溶液，與溶有丙烯酸系樹脂 25 公克之甲基異丁基酮 225 公克加以混合。繼之，於其中一次添加 0.05 重量%濃度之硝酸水溶液 500 公克，於 20℃ 溫度下，以 500rpm 之速度攪拌約 1 小時，使進行加水分解。然後，分離甲基異丁基酮層，使用迴轉式蒸發器，再度以甲基異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

丁基酮進行溶劑替換，並將加水反應生成之醇或經溶解之水分(包括硝酸)完全去除，而調製得氧化矽濃度為 20 重量%之覆膜形成用塗布液③。

實施例 4

將三乙氧基矽烷 56.82 公克與甲基異丁基酮溶液 183.33 公克之混合溶液，與溶有丙烯酸系樹脂 12.5 公克之甲基異丁基酮 112.5 公克加以混合。繼之，於其中一次添加 0.05 重量%濃度之硝酸水溶液 500 公克，於 20℃ 溫度下，以 500rpm 之速度攪拌約 1 小時，使進行加水分解。然後，分離甲基異丁基酮層，使用迴轉式蒸發器，再度以甲基異丁基酮進行溶劑替換，並將加水反應生成之醇或經溶解之水分(包括硝酸)完全去除，而調製得氧化矽濃度為 20 重量%之覆膜形成用塗布液④。

實施例 5

將三乙氧基矽烷 56.82 公克與甲基異丁基酮溶液 183.33 公克之混合溶液，與溶有丙烯酸系樹脂 25 公克之甲基異丁基酮 225 公克加以混合。繼之，於其中一次添加 0.05 重量%濃度之硝酸水溶液 500 公克，於 20℃ 溫度下，以 500rpm 之速度攪拌約 1 小時，使進行加水分解。然後，分離甲基異丁基酮層，使用迴轉式蒸發器，再度以甲基異丁基酮進行溶劑替換，並將加水反應生成之醇或經溶解用之水分(包括硝酸)完全去除，而調製得氧化矽濃度為 20 重量%之覆膜形成用塗布液⑤。

實施例 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

將依據日本特公昭 47-31838 號公報中例 1 之方法所調製之氫化矽烷倍半矽烷 20 公克溶於甲基異丁基酮溶液 80 公克之溶液，與溶有丙烯酸系樹脂 200 公克之甲基異丁基酮 800 公克之溶液加以混合，而調製得覆膜形成用塗布液 ⑥。

比較例 1 及 2

又，依據日本特開平 9-315812 號公報中實施例 1 之方法調製覆膜形成用塗布液 ⑦(係氧化矽微粒子與三乙氧基矽烷加水分解物反應所得者，而不含易分解性樹脂)，以及依據日本特開平 8-330300 號公報中實施例 1 之方法調製覆膜形成用塗布液 ⑧(日立化成股份有限公司製之有機 SOG 用材料中添加由 3,3'-二甲氧基-4,4'-二疊氮二苯基所成之氣體發生物質者)。

實施例 7 至 12，比較例 3 及 4

具有氧化矽系覆膜之基材

將如上述般調製之覆膜形成用塗布液 ①至 ⑧，各自分別以旋轉塗布法塗布於 6 英吋矽晶圓(基材)上，於氮氣環境下，於 150℃ 之溫度加熱 3 分鐘。然後，於含有氧之氣體(氮氣中添加 5 容量%氧氣者)環境中，於 400℃ 之溫度進行 30 分鐘熱處理而形成覆膜。

所得覆膜之膜厚均為 5,000 Å。測定該等氧化矽系覆膜之介電係數(水銀探針法，周波數 1MHz)、氧電漿照射前後覆膜之水分吸附量之變化(TDS 法：熱解吸質譜儀)、覆膜強度(謝巴斯匠(Sebastian)強度試驗機)以及氧化矽系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

覆膜中所含空孔之平均空孔徑(BJH法：Barrett-Joyner-Halenda Method)。

結果示於表 1

表 1

	塗布液	介電係數	水分吸附量	謝巴斯匠 強度(MPa)	平均空孔徑 (nm)
實施例 7	①	2.2	少	70 以上	2.5
實施例 8	②	1.9	少	70 以上	3.3
實施例 9	③	2.2	少	70 以上	4.8
實施例 10	④	1.9	少	35	5.9
實施例 11	⑤	2.2	少	40	9.0
實施例 12	⑥	1.9	少	45	5.3
比較例 3	⑦	2.1	多	18	18
比較例 4	⑧	2.5	多	21	15

由表 1 可知，使用依據本發明之塗布液①至⑥時，可獲得介電係數小於 3 之覆膜，且相當經氧電漿照射後，覆膜之水分吸附量亦為低水準。又，使用塗布液④及⑤時，因具有較大孔徑而成之空孔，且具有 Si-CH₃ 之故其謝巴斯匠強度有降低之傾向。

另外，使用塗布液⑥時，為獲得在熟成處理等步驟容易軟熔，且介電係數為 2.0 左右之覆膜，易分解性樹脂之混合量必需增多之故，呈現較低之謝巴斯匠強度。

另方面，使用塗布液⑦及⑧時，雖可得比介電係數 3 以下之覆膜，惟經氧電漿照射後的該覆膜之水分吸附量卻在相當高之水準。又，其謝巴斯匠強度係在低水準。

再者，依據 SEM 法及 BJH 法評估使用實施例之塗布液①至③及⑥所得覆膜之空孔結果，確知並無由 10nm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(20)

以上孔徑形成之空孔存在。然而，使用依據本發明之塗布液④及⑤所得之覆膜，則確認一部分為由10nm以上孔徑所成之空孔。又，依BJH法測定覆膜中所含空孔之平均空孔徑時，顯示具有70MPa以上覆膜強度之覆膜，其平均空孔徑為5nm以下。

綜上所述，可明顯判斷，若使用依據本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液時，可提供具有低介電係數覆膜之基材，該覆膜為耐氧電漿性及其加工適合性均優越之低密度膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

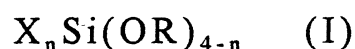
裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液及具有低介電係數覆膜之基材

本發明提供一種能形成介電係數(specific inductive capacity (dielectric constant))小至 3 以下，且耐氧電漿性及其他加工適宜性優越的低密度膜之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液以及一種具有具備該樣特質之氧化矽系低密度膜之具有低介電係數覆膜之基材。

詳言之，本發明之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液的特徵為含有由：

(i)下列一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或下列一般式(II)所示之鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上之加水分解物：



英文發明摘要(發明之名稱：

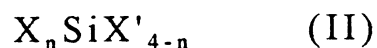
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)



(式中，X 示氫原子、氟原子或碳數 1 至 8 之烷基、氟取代之烷基、芳基及乙烯基，R 示氫原子或碳數 1 至 8 之烷基、芳基或乙烯基，X' 示鹵原子，又，n 為 0 至 3 之整數。)

與 (ii) 易分解性樹脂所形成之聚合物組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

附
件

2

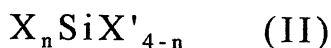
第 88112963 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(92 年 4 月 14 日)

1. 一種低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，該塗布液之特徵為含有由：

(i) 下列一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或下列一般式(II)所示之鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上之加水分解物：



(式中，X 示氫原子、氟原子或碳數 1 至 8 之烷基、氟取代之烷基、芳基或乙烯基，R 示氫原子或碳數 1 至 8 之烷基、芳基或乙烯基，X' 示鹵原子，又，n 為 0 至 3 之整數)；與

(ii) 在 500℃ 以下之溫度經熱處理，或藉紫外線、紅外線、電子射線、X 射線或氧電漿照射分解或揮散之易分解性樹脂所形成之聚合物組成物，而該易分解性樹脂係選自纖維素系樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醚系樹脂、聚烯系樹脂、聚醇系樹脂、及環氧樹脂所成之組群者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，其中聚合物組成物係上述加水分解物與上述易分解性樹脂在支鏈級位纏結而成之相互穿插型聚合物組成物。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，其中上述易分解性樹脂為具有換算成聚苯乙烯分子量為 500 至 50,000 之數平均分子量者。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，其中上述聚合物組成物係於
 - (a) 上述一般式(I)所示之烷氧基矽烷及/或上述一般式(II)所示鹵化矽烷之 1 種或 2 種以上與；
 - (b) 溶解於與水不互溶之有機溶劑中之易分解性樹脂溶液；及二者之混合溶液中，添加水及酸觸媒或含有酸觸媒之水溶液，使烷氧基矽烷及/或鹵化矽烷發生接觸加水分解反應而得者。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液，其中構成上述聚合物組成物之加水分解物(A)與易分解性樹脂(B)之重量比(A/B)係 1/0.1 至 1/20(加水分解物以 SiO_2 計)。
6. 一種具有低介電係數覆膜之基材，該基材之特徵為具有；將申請專利範圍第 1 或 2 項之低介電係數氧化矽系覆膜形成用塗布液塗布於基材上，將所得之覆膜經加熱處理後，於 500°C 以下之溫度經熱處理，或藉紫外線、紅外線、電子射線、X 射線或氧電漿照射，使含於該覆膜中之構成上述聚合物組成物或上述相互穿插型聚合物組成物之易分解性樹脂分解或揮散而形成之氧化矽系低密度膜。

7. 如申請專利範圍第6項之具有低介電係數覆膜之基材，其中上述氧化矽系低密度膜中所含空孔之平均空孔徑為5nm以下者。