



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502318 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280020940. 6 代理人 张楠 陈建全
(22) 申请日 2012. 04. 09 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 C08G 77/62 (2006. 01)
2011-131146 2011. 06. 13 JP C01B 21/082 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 C01B 33/12 (2006. 01)
2013. 10. 29 C08K 5/00 (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 C08L 83/16 (2006. 01)
PCT/JP2012/059655 2012. 04. 09 C09D 183/16 (2006. 01)
(87) PCT国际申请的公布数据 H01L 21/316 (2006. 01)
W02012/172860 JA 2012. 12. 20
(71) 申请人 株式会社艾迪科
地址 日本东京都
(72) 发明人 森田博 小林纯 横田洋大
降幡泰久
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

无机聚硅氮烷、含有它的二氧化硅膜形成用涂布液以及二氧化硅膜的形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种在水蒸汽等氧化剂中的烧成工序中的收缩小、并且不易发生二氧化硅膜的龟裂以及与半导体基板的剥离的无机聚硅氮烷以及含有无机聚硅氮烷的二氧化硅膜形成用涂布液。本发明提供一种无机聚硅氮烷,其中,在¹H-NMR光谱中,将4.75ppm以上且低于5.4ppm的范围的峰面积设定为A,将4.5ppm以上且低于4.75ppm的范围的峰面积设定为B,将4.2ppm以上且低于4.5ppm的范围的峰面积设定为C时,A/(B+C)的值为0.9~1.5,(A+B)/C的值为4.2~50,而且,根据聚苯乙烯换算值得到的质均分子量为2000~20000;本发明还提供含有该无机聚硅氮烷的二氧化硅膜形成用涂布液。

1. 一种无机聚硅氮烷,其中,在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,将 4.75ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的峰面积设定为 A,将 4.5ppm 以上且低于 4.75ppm 的范围的峰面积设定为 B,将 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围的峰面积设定为 C 时, $A/(B+C)$ 的值为 0.9 ~ 1.5, $(A+B)/C$ 的值为 4.2 ~ 50,而且,根据聚苯乙烯换算值得到的质均分子量为 2000 ~ 20000。

2. 根据权利要求 1 所述的无机聚硅氮烷,其中,在红外光谱中,在 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的范围的最大吸光度相对于在 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 的范围的最大吸光度之比为 0.01 ~ 0.20。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无机聚硅氮烷,其是通过使二卤代硅烷化合物、三卤代硅烷化合物、或它们的混合物与碱反应而形成加成体后,使该加成体与氨反应而得到的。

4. 一种二氧化硅膜形成用涂布液,其含有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的无机聚硅氮烷和有机溶剂作为必要成分。

5. 一种二氧化硅膜的形成方法,其特征在于,将权利要求 4 所述的二氧化硅膜形成用涂布液涂布于基体上,使该涂布液与氧化剂反应,从而形成二氧化硅膜。

无机聚硅氮烷、含有它的二氧化硅膜形成用涂布液以及二氧化硅膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有特定构成的无机聚硅氮烷、含有该无机聚硅氮烷和有机溶剂作为必要成分的二氧化硅膜形成用涂布液以及使用了它的二氧化硅膜的形成方法。

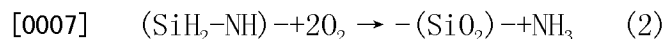
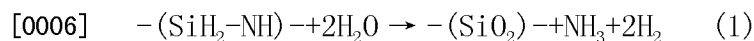
背景技术

[0002] 以氧化硅为主要成分的二氧化硅膜由于在绝缘性、耐热性、耐磨损性和耐蚀性方面优良,所以作为硬涂材料和半导体装置的绝缘膜被广泛使用。随着半导体装置的微细化,希望有能够填埋狭窄缝隙的绝缘膜材料。半导体装置中使用的绝缘膜例如可以通过 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学气相沉积)法或涂布法来形成。涂布法在成本和生产率方面优良,所以以提高品质为目的,研究了各种材料。

[0003] 聚硅氮烷是以 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-$ 为基本单元的高分子化合物,通过比较廉价的方法即涂布法,可以形成对于狭窄缝隙来说品质也良好的以氧化硅为主要成分的二氧化硅膜。

[0004] 作为使用聚硅氮烷来形成二氧化硅膜的方法,已知具有下述工序的方法:(1)使用旋涂器等将聚硅氮烷的二甲苯或二丁基醚等的溶液涂布于半导体基板等上的涂布工序、(2)将涂布有聚硅氮烷的半导体基板等加热至 150°C 左右并使溶剂蒸发的干燥工序、(3)将该半导体基板等在水蒸汽等氧化剂的存在下并在 $230 \sim 900^\circ\text{C}$ 左右下进行烧成的烧成工序(例如参照专利文献 1 和 2)。聚硅氮烷通过水蒸汽中的烧成工序而转化为二氧化硅。

[0005] 此外,在烧成工序中,聚硅氮烷在作为氧化剂的水蒸汽的作用下转化为二氧化硅的反应已知由下述反应式(1)和反应式(2)表示(例如参照非专利文献 1)。



[0008] 在使用了聚硅氮烷的二氧化硅膜的形成中,聚硅氮烷涂膜在变为二氧化硅膜的过程中会发生收缩。为了提高从聚硅氮烷变为二氧化硅的反应性,同时减少二氧化硅表面的硅烷醇基($\text{Si}-\text{OH}$),提高绝缘性,优选在更高温下进行水蒸汽中的烧成工序,但高温下的烧成会使该收缩也变大。当水蒸汽中的烧成工序中的收缩率较高时,有时发生二氧化硅膜的龟裂、二氧化硅膜从半导体基板上的剥离,特别是,在将无机聚硅氮烷用于填埋半导体装置的元件间隔较窄的缝隙的元件间分离用途中,并在高温下进行烧成时,存在着容易发生龟裂和剥离的问题。今后,由于对使半导体元件的间隔变得更窄的半导体装置的要求,所以需要收缩得到了抑制的无机聚硅氮烷。

[0009] 在专利文献 3 中公开了下述内容:一个分子中的 SiH_2 基相对于 SiH_3 基的比为 $2.5 \sim 8.4$ 、并且元素比率为 $\text{Si}:\text{N}:\text{H}=50 \sim 70$ 质量%: $20 \sim 34$ 质量%: $5 \sim 9$ 质量%的聚硅氮烷具有优良的耐热性、耐磨损性和耐化学药品性,同时可以形成表面硬度较高的覆盖膜,可以适合用作陶瓷成形体、特别是陶瓷成形烧结体用的粘结剂。但是,上述聚硅氮烷由于 SiH_3 基的含量较多,所以在水蒸汽中的烧成工序中的收缩较大,在 500°C 以上进行烧成时,存在着容易发生二氧化硅膜的龟裂的问题。

[0010] 在专利文献 4 中公开了下述内容：将以下述的聚硅氮烷为必要成分的紫外线遮蔽玻璃的保护膜形成用组合涂布于玻璃平面上的紫外线遮蔽层上，并在干燥空气中进行加热，由此形成力学强度和化学稳定性优良的保护膜，所述聚硅氮烷的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的峰面积比中的、 SiH_3 相对于 SiH_1 、 SiH_2 和 SiH_3 之和的比例为 0.13 ~ 0.45、并且数均分子量为 200 ~ 100000。

[0011] 在专利文献 5 中公开了下述内容： $^1\text{H-NMR}$ 光谱的峰面积比中的、 SiH_3 相对于 SiH_1 和 SiH_2 之和的比例被调整为 0.15 ~ 0.45 的聚硅氮烷的惰性有机溶剂溶液所构成的层间绝缘膜形成用涂布液具有优良的保存稳定性和涂布特性，同时，可以再现性良好地形成绝缘性高、致密并且表面形状良好的覆盖膜。另外，还公开了可以通过将聚硅氮烷的一部分活性氢取代为三甲基甲硅烷基来进行调整，并且使用六甲基二硅氮烷作为调整剂。但是，使六甲基二硅氮烷反应而得到的聚硅氮烷在水蒸汽中的烧成工序中的收缩较大，在 500℃ 以上进行烧成时，存在着容易发生二氧化硅膜的龟裂的问题。

[0012] 在专利文献 6 中公开了下述内容：提供一种在水蒸汽中的烧成工序中的收缩小、并且不易发生二氧化硅覆盖膜的龟裂以及与半导体基板的剥离的绝缘膜形成用涂布液、使用了该涂布液的绝缘膜以及其使用的化合物的制造方法，所述绝缘膜形成用涂布液的特征在于，其含有：在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中，来自 SiH_1 基和 SiH_2 基的 4.5 ~ 5.3ppm 的峰面积相对于来自 SiH_3 基的 4.3 ~ 4.5ppm 的峰面积之比为 4.2 ~ 50 的无机聚硅氮烷和有机溶剂。但是，为了减少二氧化硅膜中的残留碳，有时要求进行高温烧成，就要求进一步改善热收缩。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1：日本特开平 7-223867 号公报

[0016] 专利文献 2：美国专利公报 6767641 号公报

[0017] 专利文献 3：日本特开平 1-138108 号公报

[0018] 专利文献 4：日本特开平 5-311120 号公报

[0019] 专利文献 5：日本特开平 10-140087 号公报

[0020] 专利文献 6：日本特开 2011-79917 号公报

[0021] 非专利文献

[0022] 非专利文献 1：电子材料、1994 年 12 月、p50

发明内容

[0023] 本发明要解决的问题

[0024] 因此，本发明的目的是提供一种在水蒸汽等氧化剂中的烧成工序中的收缩小、并且不易发生二氧化硅膜的龟裂以及与半导体基板的剥离的无机聚硅氮烷以及含有无机聚硅氮烷的二氧化硅膜形成用涂布液。

[0025] 解决问题的手段

[0026] 本发明者发现，无机聚硅氮烷的分子量、 SiH_3 基和自氮原子伸出的支链与烧成工序中的二氧化硅转化时的收缩有关系，从而完成了本发明。

[0027] 即，本发明提供一种无机聚硅氮烷，其中，在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中，将 4.75ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的峰面积设定为 A，将 4.5ppm 以上且低于 4.75ppm 的范围的峰面积设定为

B, 将 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围的峰面积设定为 C 时, $A/(B+C)$ 的值为 0.9 ~ 1.5, $(A+B)/C$ 的值为 4.2 ~ 50, 而且, 根据聚苯乙烯换算值得到的质均分子量为 2000 ~ 20000。

[0028] 另外, 本发明提供一种二氧化硅膜形成用涂布液, 其含有上述无机聚硅氮烷和有机溶剂作为必要成分。

[0029] 另外, 本发明提供一种二氧化硅膜的形成方法, 其特征在于, 将上述二氧化硅膜形成用涂布液涂布于基体上, 使该涂布液与氧化剂反应, 从而形成二氧化硅膜。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明, 可以提供一种在氧化剂的存在下的烧成工序中的收缩小的聚硅氮烷。

附图说明

[0032] 图 1 是用于对本发明中的 NH/SiH 吸光度比的计算方法进行说明的无机聚硅氮烷的红外光谱的图。

[0033] 图 2 是实施例 1 中制造的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的图。

[0034] 图 3 是实施例 2 中制造的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的图。

[0035] 图 4 是实施例 3 中制造的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的图。

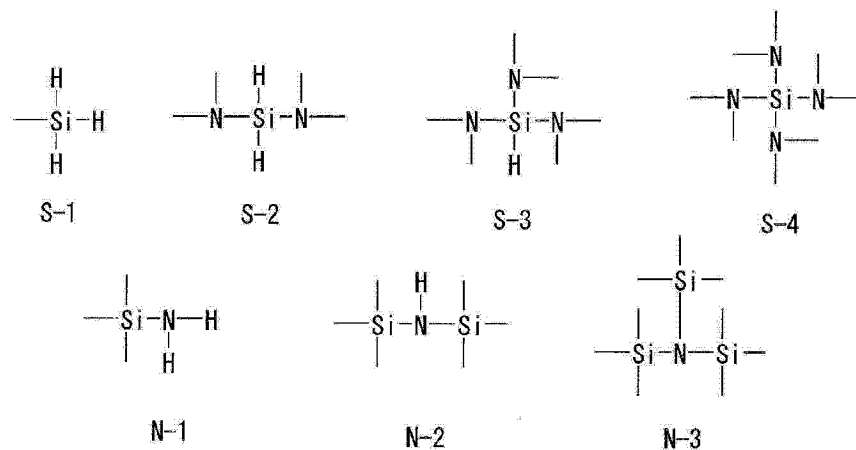
具体实施方式

[0036] 下面, 根据优选的实施方式对本发明进行详细说明。

[0037] 本发明的无机聚硅氮烷的特征在于, 在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中, 将 4.75ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的峰面积设定为 A, 将 4.5ppm 以上且低于 4.75ppm 的范围的峰面积设定为 B, 将 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围的峰面积设定为 C 时, $A/(B+C)$ 的值为 0.9 ~ 1.5, $(A+B)/C$ 的值为 4.2 ~ 50, 而且, 根据聚苯乙烯换算值得到的质均分子量为 2000 ~ 20000。

[0038] 无机聚硅氮烷是指以 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-$ 为基本单元, 并且其结构中不含有机基团的聚硅氮烷。一般来说, 不是直链的聚合物, 而是含有支链结构、交联结构、环状结构的聚合物, 所述支链结构中存在自硅原子伸出的支链、自氮分子伸出的支链。作为硅单元, 具有下述式 S-1 ~ S-4 的单元, 作为氮单元, 具有下述式 N-1 ~ N-3 的单元。

[0039]



[0040] 在无机聚硅氮烷的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中, 从与硅原子键合的氢原子的吸收光谱可以获

得无机聚硅氮烷中的上述单元的相对的存在量。单元 S-1 的氢原子在 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围有吸收。单元 S-2 和 S-3 的氢原子在 4.5ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围有吸收,单元 S-3 的氢原子的吸收存在于相对单元 S-2 的氢原子的吸收而言的低磁场(高频率)区域。另外,与单元 N-3 中所含的硅原子键合的氢原子的吸收也存在于相对与单元 N-2 中所含的硅原子键合的氢原子的吸收而言的低磁场(高频率)区域。

[0041] 当单元 S-1 包含在单元 N-3 中时,单元 S-1 的氢原子的吸收存在于相对单元 S-1 包含在单元 N-2 中的情况而言的低磁场区域。这些吸收宽而且重叠在一起地被测定。本发明中的 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围的峰面积 C 相当于无机聚硅氮烷中的 $-\text{SiH}_3$ 基的氢原子数。

[0042] 在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,4.5ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的吸收从低磁场侧来看,是单元 N-3 中所含的 SiH 、单元 N-3 中所含的 SiH_2 、单元 N-2 中所含的 SiH 以及 N-2 中所含的 SiH_2 的吸收。

[0043] 即,低磁场侧是与单元 N-3 的硅原子键合的氢原子的吸收,高磁场侧是与单元 N-2 的硅原子键合的氢原子的吸收。这些峰宽而且重叠在一起地被测定。低磁场侧的吸收面积的比例较大意味着单元 N-3 的比例较多,高磁场侧的吸收面积的比例较大意味着单元 N-2 的比例较多。

[0044] 这里,将该范围的吸收以 4.75ppm 进行划分时,可以说:单元 N-3 的存在数增加时,本发明中的 4.75ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的峰面积 A 变大,单元 N-2 的存在数增加时,4.5ppm 以上且低于 4.75ppm 的范围的峰面积 B 变大。

[0045] 即,本发明中的 $A/(B+C)$ 是无机聚硅氮烷中的单元 N-3 的存在数的指标, $(A+B)/C$ 是无机聚硅氮烷中的 SiH_3 基的存在数的指标。

[0046] 本发明的无机聚硅氮烷中,作为单元 N-3 的存在数的指标的 $A/(B+C)$ 的值为 0.9 ~ 1.5,优选为 1.0 ~ 1.4。

[0047] $A/(B+C)$ 的值如果小于 0.9,则无法获得烧成工序中转化为二氧化硅时的收缩率的充分的减小效果。另外,该值如果大于 1.5,也是同样的。

[0048] 对于 $(A+B)/C$ 的值大于 0.9 时收缩率减小的理由,我们考察是:单元 N-3 转化为二氧化硅时,由于 1 分子氮置换为 1.5 分子氧,所以单元所占的体积增加的缘故。

[0049] 对于 $A/(B+C)$ 的值大于 1.5 时无法获得收缩率的减小效果的理由,我们考察:单元 N-3 如果增加,则无机聚硅氮烷向二氧化硅转化时所需要的氨分子变少,其结果是,无机聚硅氮烷中的 Si-N 键转化为 Si-O 键的比例变小,未转化为二氧化硅的聚硅氮烷部分作为排气而损失,单元 N-3 的收缩抑制的效果会消除。

[0050] 本发明的无机聚硅氮烷中的 $(A+B)/C$ 的值为 4.2 ~ 50,优选为 4.5 ~ 20。

[0051] $(A+B)/C$ 的值如果小于 4.2,则烧成工序中转化为二氧化硅时的收缩率变大。另外,该值大于 50 的无机聚硅氮烷是难以制造的。 $(A+B)/C$ 的值较小意味着 SiH_3 基较多, SiH_3 基在二氧化硅转化时被分解,作为单硅烷的排气而损失。对于 $(A+B)/C$ 的值大于 50 的无机聚硅氮烷难以制造的理由,我们考察是:由于在氨与卤代硅烷的反应时,一部分卤代硅烷在聚合物化反应前发生不均化反应,与硅原子邻接的氢原子的数量发生变化的缘故。

[0052] 对于本发明的无机聚硅氮烷的分子量,根据聚苯乙烯换算值得到的重均分子量为 2000 ~ 20000,优选为 3000 ~ 10000。

[0053] 重均分子量如果小于 2000,则在二氧化硅膜形成时的干燥工序和烧成工序中,从涂膜产生的排气增加,引起二氧化硅膜的膜厚的下降或龟裂的发生。如果大于 20000,则细微的图案以及长宽比较大的图案的填埋性恶化,难以形成良好的二氧化硅膜。

[0054] 另外,当本发明的无机聚硅氮烷中的低分子量成分过多时,在干燥工序和烧成工序中,从涂膜产生的挥发物或升华物增加,有可能引起二氧化硅膜的膜厚的下降或龟裂的发生,所以本发明的无机聚硅氮烷中的质均分子量为 800 以下的成分的比例优选为 40% 以下,更优选为 30% 以下。

[0055] 此外,在本发明中,质均分子量是指以四氢呋喃(THF)为溶剂,使用差示折射率检测器(RI 检测器)进行 GPC 分析时的聚苯乙烯换算的质均分子量。另外,本发明的无机聚硅氮烷中的质均分子量为 800 以下的成分的比例是指,以进行 GPC 分析时的无机聚硅氮烷的峰面积比计,聚苯乙烯换算的质均分子量为 800 以下的聚硅氮烷量相对于整体的聚硅氮烷量的比例。

[0056] 在本发明的无机聚硅氮烷的红外光谱中,来自 Si-H 键的吸收位于 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$,来自 N-H 键的吸收位于 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 。因此,由于 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 的吸光度对应于与硅原子键合的氢原子的数, $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的吸光度对应于与氮原子键合的氢原子的数,所以红外光谱中的 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的范围的最大吸光度相对于 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 的范围的最大吸光度之比成为与氮原子键合的氢原子数 / 与硅原子键合的氢原子数的指标。本发明中,下面将该比称作 NH/SiH 吸光度比。

[0057] 本发明的无机聚硅氮烷中,NH/SiH 吸光度比如果小于 0.01,则本发明的无机聚硅氮烷的保存稳定性有可能变得不良,如果大于 0.20,则烧成引起的二氧化硅转换时的收缩有可能变大,所以 NH/SiH 吸光度比优选为 0.01 \sim 0.20,更优选为 0.10 \sim 0.20。

[0058] 本发明中的无机聚硅氮烷的红外光谱可以用透射法和反射法中的任一种方法来测定。通过透射法测定时,可以通过对在 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 和 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 处实质上无红外光谱的干扰吸收的试验片上涂布无机聚硅氮烷,然后测定红外光谱来获得。通过反射法测定时,也可以用与透射法同样的试验片来测定,但与透射法相比,S/N 比有可能变差。简便并且再现性良好的方法例如是下述方法:以两面研磨过的硅晶片作为基体,用旋涂器涂布并使其干燥,通过透过所干燥后的无机聚硅氮烷来进行测定。

[0059] 在上述基体上形成的无机聚硅氮烷的膜厚为 300 \sim 1000nm 时,可以精度良好地获得 NH/SiH 吸光度比。有关红外光谱的测定,由于测定后的数据处理容易的缘故,优选使用傅里叶变换型红外分光计(FT-IR)。

[0060] 本发明中的 NH/SiH 吸光度比是由无机聚硅氮烷的红外光谱的谱图通过顶点强度法得到的值。例如,在图 1 中,将 2050cm^{-1} 、 2400cm^{-1} 、 3300cm^{-1} 和 3450cm^{-1} 处的、吸光度曲线上的点分别设定为点 A、点 B、点 E 和点 F,将 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 的范围和 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的范围内的吸光度达到最大时的波数的、吸光度曲线上的点分别设定为点 C 和点 G,将从点 C 到基准线(吸光度为 0 时的线、空白)的垂线与线 AB 的交点设定为点 D,将从点 G 到基准线的垂线与线 EF 的交点设定为点 H 时,NH/SiH 吸光度比相当于线段 GH 相对于线段 CD 的比。即,本发明的 NH/SiH 吸光度比是在无机聚硅氮烷的红外光谱的谱图中,以连接 3300cm^{-1} 的吸光度的点和 3450cm^{-1} 的吸光度的点的线作为基线的 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的吸光度最大值相对于以连接 2050cm^{-1} 的吸光度的点和 2400cm^{-1} 的吸光度的点的线作为基线的 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$

的吸光度最大值的比。

[0061] 此外,通常,无机聚硅氮烷在 $2050 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 的范围内吸光度达到最大是在 2166cm^{-1} 附近,在 $3300 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 的范围内吸光度达到最大是在 3377cm^{-1} 附近。

[0062] 本发明的无机聚硅氮烷在波长为 633nm 处的折射率小于 1.550 时,烧成引起的二氧化硅转化时的收缩有可能变大,大于 1.650 时,本发明的二氧化硅膜形成用涂布液的保存稳定性有可能变得不良,所以波长为 633nm 处的折射率优选为 1.550 \sim 1.650,更优选为 1.560 \sim 1.640,最优选为 1.570 \sim 1.630。

[0063] 上述折射率的测定方法例如使用旋涂法、浸涂法、刮刀涂布法、辊涂法等方法将无机聚硅氮烷或者溶解或分散有无机聚硅氮烷的组合物涂布于基体上,然后干燥,形成无机聚硅氮烷膜并进行测定。干燥根据无机聚硅氮烷膜的膜厚的不同而不同,但为 $500 \sim 1000\text{nm}$ 时,优选在 150°C 下加热 1 分钟以上,更优选在 150°C 下加热 3 分钟左右。在氮含量相对于硅含量的比相同的无机聚硅氮烷的情况中,折射率较高的无机聚硅氮烷中的氢含量较少,分子中具有大量的环结构,据认为,这会对二氧化硅膜形成用涂布液的保存稳定性以及水蒸汽中的烧成工序中的收缩产生影响。

[0064] 本发明的无机聚硅氮烷的制造方法没有特别限制,适用或应用众所周知的无机聚硅氮烷的制造方法来制造即可。例如,可以使卤代硅烷化合物与氨直接反应,也可以使碱等加成物与卤代硅烷化合物加成而形成加成体,然后使该加成体与氨反应。经由这种加成体而制造无机聚硅氮烷的制造方法例如公开于日本特开昭 60-145903 号公报、日本特开昭 61-174108 号公报等中。

[0065] 作为本发明的无机聚硅氮烷的制造方法,从能够控制反应的观点出发,优选使卤代硅烷化合物与碱反应而形成加成体后,使该加成体与氨反应的方法。

[0066] 在使卤代硅烷化合物与碱反应而形成加成体后,使该加成体与氨反应的无机聚硅氮烷的制造方法中,该加成体与氨的反应通常是在 $-50 \sim 20^\circ\text{C}$ 的温度下进行,优选在 $-10 \sim 15^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0067] 作为本发明的无机聚硅氮烷的原料中使用的卤代硅烷化合物,可以列举出二氯硅烷、二溴硅烷、氯溴硅烷等二卤代硅烷化合物;三氯硅烷、三溴硅烷、二氯溴硅烷、氯二溴硅烷等三卤代硅烷化合物、四氯硅烷、四溴硅烷,作为卤代硅烷,氯硅烷类由于廉价而优选。卤代硅烷化合物可以仅使用一种,也可以二种以上组合使用。使用了二卤代硅烷化合物的无机聚硅氮烷具有成膜性优良的优点,使用了三卤代硅烷化合物的无机聚硅氮烷具有烧成时的收缩较少的优点,制造本发明的无机聚硅氮烷时,优选使用二卤代硅烷化合物、三卤代硅烷化合物、或将二卤代硅烷化合物和三卤代硅烷化合物混合使用。

[0068] 将二卤代硅烷化合物和三卤代硅烷化合物混合使用时,从控制单元 S-2 的数量的观点出发,其比例是,相对于二卤代硅烷化合物 1 摩尔,三卤代硅烷化合物优选为 0.01 \sim 2 摩尔,更优选为 0.03 \sim 1 摩尔,最优选为 0.05 \sim 0.5 摩尔。

[0069] 另外,对于作为用于形成加成体的加成物即碱,只要是除了与卤代硅烷化合物形成加成体的反应以外,为不活泼的碱即可。作为该碱,可以列举出例如三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、二甲基苯胺等叔胺类;吡啶、甲基吡啶等吡啶类,从工业上获得的容易性和处理的容易性的观点出发,优选吡啶和甲基吡啶,更优选吡啶。所使用的碱的量相对于卤代硅烷化合物的卤素原子为 1 倍摩尔以上即可,但优选为 1.1 倍摩尔以上,以避免加成体的形成不

充分。

[0070] 在本发明的无机聚硅氮烷的制造方法中,形成上述加成体时,反应体系的流动性下降,所以加成体的形成反应优选在有机溶剂中进行。该溶剂可以使用不与无机聚硅氮烷反应的有机溶剂。例如可以列举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2,2,4-三甲基戊烷(也称作异辛烷)、异壬烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷(也称作异十二烷)等饱和链状烃化合物;环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、十氢化萘等饱和环状烃化合物;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯、假枯烯、四氢化萘等芳香族烃化合物;二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二异丁基醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等。

[0071] 另外,作为有机溶剂的替代的反应溶剂,也可以使用过量的作为加成物的碱,将过量的碱作为溶剂。特别优选的是:以吡啶作为加成物,按照即使形成反应结束也以保持流动性的这种程度来过量地使用吡啶,而不使用其它的有机溶剂。此时,吡啶的使用量相对于卤代硅烷化合物优选为3~30倍摩尔,更优选为4~25倍摩尔,进一步优选为5~20倍摩尔。另外,为了防止因形成加成体而引起的流动性下降,可以在有机溶剂、加成物、含有有机溶剂和加成物的混合溶剂中分开加入卤代硅烷化合物和氨,也可以连续地同时加入。

[0072] 在经由加成体的制造方法中,氨的使用量在化学计量上,相对于反应中使用的卤代硅烷化合物的卤素原子为等摩尔以上(1倍摩尔以上)即可,但考虑到完成反应的充分性和经济性,氨的使用量相对于反应中使用的卤代硅烷化合物的卤素原子优选为1.0~3.0倍摩尔,更优选为1.1~2.5倍摩尔,最优选为1.2~2.0倍摩尔。

[0073] 与氨反应后,根据需要除去过剩的氨,通过将生成的卤代铵过滤等而除去。然后,根据需要,可以用公知的方法进行溶剂置换等成为所期望的有机溶剂。

[0074] 另外,本发明的无机聚硅氮烷也可以在除去生成的盐之前、或除去之后,使无机聚硅氮烷分子中的SiH基与NH基反应而生成Si-N键,从而通过分子内反应进行环状化、通过分子间反应进行高分子量化等,由此,也可以谋求SiH₃基的减少、质均分子量的增加、质均分子量为800以下的成分的减少、NH/SiH吸光度比的增加、折射率的增加等调整。作为使无机聚硅氮烷的SiH基与NH基反应而生成Si-N键的方法,例如可以列举出在吡啶、甲基吡啶等碱性溶剂中加热的方法(例如参照日本特开平1-138108号公报);使用碱金属氢化物、碱金属烷氧化物、无水碱金属氢氧化物等含有碱金属的碱性催化剂的方法(例如参照日本特开昭60-226890号公报);以四甲基氢氧化铵等季铵化合物为催化剂的方法(例如参照日本特表平5-170914号公报);使用硝酸铵、乙酸铵等酸催化剂的方法(例如参照特开表2003-514822号公报)等,优选在反应所使用的加成物或含有该加成物的溶剂中进行加热的方法。

[0075] 用经由加成体的方法来制造无机聚硅氮烷时,由于加成体(例如二氯硅烷和吡啶)与氨反应后加成物(例如吡啶)游离,所以可以将游离的加成物作为碱性溶剂使用。因此,经由加成体而制造无机聚硅氮烷后,通过将游离的加成物作为溶剂进行加热,就可以使无机聚硅氮烷的SiH基与NH基反应而生成Si-N键,这从原料的有效利用和制造工序的简略化的观点出发是优选的。

[0076] 本发明的二氧化硅膜形成用涂布液是含有上述的本发明的无机聚硅氮烷和有机溶剂作为必要成分的组合,被调制容易涂布于基体上的浓度。

[0077] 有关本发明的二氧化硅膜形成用涂布液中使用的有机溶剂,只要是不会因与无机

聚硅氮烷反应而导致损害涂布性的这种程度的变质或反应的有机溶剂,就没有特别限定。羟基、醛基、酮基、羧基、酯基等由于与无机聚硅氮烷具有高的反应性,所以优选不含有这些基团的有机溶剂。作为本发明的二氧化硅膜形成用涂布液的优选的有机溶剂,例如可以列举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2,2,4-三甲基戊烷(也称作异辛烷)、异壬烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷(也称作异十二烷)等饱和链状烃化合物;环戊烷、环己烷、甲基环己烷、十氢化萘等饱和环状烃化合物;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯、假枯烯、四氢化萘等芳香族烃化合物;二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二异丁基醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等,其中,由于涂布性良好的缘故,优选二甲苯、二丁基醚,由于保存稳定性良好的缘故,更优选二丁基醚。有机溶剂可以仅使用一种,但也可以由于蒸发速度的调整等目的而组合使用二种以上。

[0078] 对于醚化合物,作为其原料、制造工序的副产物、保存中的劣化产物,有时含有醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物、酯化合物等。本发明的二氧化硅膜形成用涂布液的有机溶剂中含有上述化合物时,烧成工序中的收缩有可能变大,所以在与无机聚硅氮烷混合以前,优选将上述的醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物和酯化合物的总含量预先设定在相对于二丁基醚为 0.1 质量%以下,更优选为 0.05 质量%以下,最优选为 0.01 质量%以下。

[0079] 本发明的二氧化硅膜形成用涂布液中的无机聚硅氮烷的含量过低时,二氧化硅膜的成膜性变得不充分,过高时,本发明的二氧化硅膜形成用涂布液的保存稳定性变得不充分,有可能产生凝胶物,所以无机聚硅氮烷的含量优选为 1~40 质量%,更优选为 3~35 质量%,最优选为 5~30 质量%。

[0080] 有关本发明的二氧化硅膜形成用涂布液,作为主要将该涂布液涂布于基体(对象材料)上,并使涂布液与氧化剂反应而形成的二氧化硅膜,可以用于以往一直使用无机聚硅氮烷的用途,例如半导体装置的绝缘膜、平板显示器的保护膜、光学相关制品的防反射膜等,特别是可以适合用于半导体装置的绝缘膜。

[0081] 例如在形成半导体装置的绝缘膜的情况下,优选包含以下工序的制造方法:将本发明的二氧化硅形成用涂布液涂布于对象材料(基体)上,并形成涂膜的涂布工序;从涂膜中除去有机溶剂的干燥工序,在水蒸汽中进行烧成而形成二氧化硅膜的烧成工序。

[0082] 将本发明的二氧化硅膜形成用涂布液涂布于对象材料上时,没有特别限定,喷雾法、旋涂法、浸涂法、辊涂法、流涂法、丝网印刷法、转印印刷法等涂布方法均可以使用,但由于能够形成膜厚较薄而且均匀的涂膜的缘故,优选旋涂法。

[0083] 干燥工序的干燥温度和时间根据所使用的有机溶剂和涂膜的膜厚的不同而不同,但优选在 80~200℃、更优选在 120~170℃下加热 1~30 分钟、更优选加热 2~10 分钟。干燥气氛可以是氧气中、空气中、不活泼气体中的任一种。另外,烧成工序在相对湿度为 20~100%的水蒸汽气氛下,200~1200℃的温度是适合的范围。烧成温度较低时,反应有可能不能充分进行,同时,硅烷醇基的残存有可能引起绝缘性的下降,烧成温度较高时,存在制造成本的问题,所以水蒸汽气氛下的烧成的温度优选为 300~1000℃,更优选为 700~900℃。烧成时,可以在 700℃以上的温度下用 1 个阶段进行烧成,也可以是在 200~500℃、优选为 300~450℃下烧成 30~60 分钟后,在 450~1200℃、优选为 600~1000℃、更优选为 700~900℃下进行烧成的 2 个阶段的烧成。由于二氧化硅膜的收缩较少,不易发生

龟裂的缘故,优选 2 个阶段的烧成。此外,也可以是在 200 ~ 500℃、优选为 350 ~ 450℃ 下烧成 30 ~ 60 分钟后,浸渍于 20 ~ 80℃ 的蒸馏水中的低温烧成法(例如参照日本特开平 7-223867 号公报),但在低温烧成法中,由于硅烷醇基的残存会引起绝缘性的下降,所以低温烧成后优选在空气中在 700 ~ 900℃ 下加热 5 ~ 60 分钟左右。

[0084] 实施例

[0085] 下面,通过实施例来具体地说明本发明,但它们并不限定本发明的范围。此外,实施例中的“份”和“%”是基于质量。另外,溶剂使用的二丁基醚的纯度为 99.99%,并且醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物和酯化合物的总含量为 0.01% 以下。

[0086] [实施例 1]

[0087] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2310g (29.2 摩尔),一边搅拌,一边将三氯硅烷 48.6g (0.36 摩尔)和二氯硅烷 82.6g (0.82 摩尔)分别用 1 小时滴加,同时将其进行冷却以使反应温度为 0 ~ 5℃,生成吡啶加成体。一边以不使反应温度超过 10℃ 的方式冷却,一边用 3 小时从导入管导入氨 78.9g (4.64 摩尔),在吹入氮气的同时,再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 11.3% 的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1。

[0088] [实施例 2]

[0089] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2310g (29.2 摩尔),一边搅拌,一边将三氯硅烷 50.4g (0.37 摩尔)和二氯硅烷 82.9g (0.82 摩尔)分别用 1 小时滴加,同时将其进行冷却以使反应温度为 -10 ~ 0℃,生成吡啶加成体。一边以不使反应温度超过 5℃ 的方式冷却,一边用 3 小时从导入管导入氨 78.9g (4.61 摩尔),在吹入氮气的同时,再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 18.7% 的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 2。

[0090] [实施例 3]

[0091] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2411g (30.5 摩尔),一边搅拌,一边将三氯硅烷 69.8g (0.52 摩尔)和二氯硅烷 51.3g (0.51 摩尔)分别用 1 小时滴加,同时将其进行冷却以使反应温度为 -10 ~ 0℃,生成吡啶加成体。在 -10 ~ 0℃ 的反应温度下用 3 小时从导入管导入氨 74.4g (4.35 摩尔),在吹入氮气的同时,再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 9.64% 的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 3。

[0092] [比较例 1]

[0093] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加

入干燥吡啶 1646g(20.8 摩尔),一边搅拌,一边在 0 ~ 5℃ 的反应温度下用 1 小时从导入管导入二氯硅烷 310g (3.1 摩尔),生成二氯硅烷的吡啶加成体。在 0 ~ 5℃ 的反应温度下用 1 小时从导入管导入氨 180g (10.6 摩尔),再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在氮气气氛下用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.0% 的比较用涂布液 1。

[0094] [比较例 2]

[0095] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2248g(28.4 摩尔),一边搅拌,一边将二氯硅烷 191.0g(1.89 摩尔)和氨 113.0g (6.65 摩尔)分别用 3 小时导入,同时将其进行冷却以使反应温度为 0 ~ 5℃,在吹入氮气的同时,再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.2% 的比较用涂布液 2。

[0096] [比较例 3]

[0097] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2044g(25.8 摩尔),一边搅拌,一边将二氯硅烷 174.0g(1.72 摩尔)和氨 103.0g (6.06 摩尔)分别用 3 小时导入,同时将其进行冷却以使反应温度为 0 ~ 5℃,在吹入氮气的同时,再在 10℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.3% 的比较用涂布液 3。

[0098] [比较例 4]

[0099] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2303g(29.1 摩尔),一边搅拌,一边将二氯硅烷 280.0g(2.77 摩尔)和氨 165.0g (9.71 摩尔)分别用 4 小时导入,同时将其进行冷却以使反应温度为 -10 ~ 0℃,在吹入氮气的同时,再在 0℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.0% 的比较用涂布液 4。

[0100] [比较例 5]

[0101] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2044g(25.8 摩尔),一边搅拌,一边将二氯硅烷 325.7g(3.22 摩尔)和氨 192.1g (11.3 摩尔)分别用 2 小时导入,同时将其进行冷却以使反应温度为 -10 ~ 0℃,在吹入氮气的同时,再在 0℃ 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10℃ 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120℃ 下加热 6 小时后,用过滤直径为 0.1 μm 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.2% 的比较用涂布液 5。

[0102] [比较例 6]

[0103] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 3000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 2044g(25.8 摩尔),一边搅拌,一边将二氯硅烷 260.6g(2.58 摩尔)和氨 131.6g(7.74 摩尔)分别用 1.5 小时导入,同时将其进行冷却以使反应温度为 $-10 \sim 0^{\circ}\text{C}$,在吹入氮气的同时,再在 0°C 下进行 1.5 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 10°C 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后将溶剂从吡啶交换为二丁基醚。将得到的溶液在 120°C 下加热 6 小时后,用过滤直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 20.3% 的比较用涂布液 6。

[0104] [比较例 7]

[0105] 在具备搅拌器、温度计和导入管的 5000ml 的玻璃制反应容器中,在氮气气氛中加入干燥吡啶 4300g(54.4 摩尔),一边搅拌,一边在 $-40 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下用 1 小时从导入管导入二氯硅烷 545g(5.4 摩尔),生成二氯硅烷的吡啶加成体。在 $-40 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下用 1 小时从导入管导入氨 325g(19.1 摩尔),再在 $-20 \sim -15^{\circ}\text{C}$ 下进行 2 小时搅拌,使反应完成。将该反应液加热至 25°C 后,在氮气气氛中过滤掉生成的氯化铵,减压除去过剩的氨,然后按照常规方法将溶剂从吡啶交换为二丁基醚,再在氮气气氛中用过滤直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的 PTFE 制滤芯式过滤器进行过滤,得到无机聚硅氮烷含量为 19.0% 的比较用涂布液 7。

[0106] [比较例 8]

[0107] 在比较例 7 中,将氨的反应温度从 $-40 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 变更为 $-15 \sim -12^{\circ}\text{C}$,然后在 $-15 \sim -12^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 小时,除此以外,进行与比较例 7 同样的操作,得到无机聚硅氮烷含量为 19.1% 的比较用涂布液 8。

[0108] [比较例 9]

[0109] 在比较例 7 中,使用二氯硅烷 444g(4.4 摩尔)与三氯硅烷 13.6g(1.0 摩尔)的混合物代替二氯硅烷 545g(5.4 摩尔),将氨从 325g(19.1 摩尔)增加至 340g(20.0 摩尔),除此以外,进行与比较例 7 同样的操作,得到无机聚硅氮烷含量为 19.2% 的比较用涂布液 9。

[0110] <分析: $^1\text{H-NMR}$ 分析>

[0111] 对实施例 1 ~ 3 中得到的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 9 中得到的比较用涂布液 1 ~ 9 测定 $^1\text{H-NMR}$ 。二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1 ~ No. 4 的图示于图 2 ~ 图 4 中。在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,将 4.75ppm 以上且低于 5.4ppm 的范围的峰面积设定为 A,将 4.5ppm 以上且低于 4.75ppm 的范围的峰面积设定为 B,将 4.2ppm 以上且低于 4.5ppm 的范围的峰面积设定为 C,算出 $A/(B+C)$ 的值、 $(A+B)/C$ 的值。结果示于 [表 1] 中。

[0112] <分析:GPC>

[0113] 对于实施例 1 ~ 3 中得到的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 9 中得到的比较用涂布液 1 ~ 9,由 GPC 的结果分别算出无机聚硅氮烷的质均分子量、以及质均分子量为 800 以下的成分的含量。结果示于 [表 1] 中。色谱柱使用 TOSOH 株式会社制的 SuperMultiporeHZ-M。

[0114] <无机聚硅氮烷涂膜的分析:膜厚、IR 分析>

[0115] 将实施例 1 ~ 3 中得到的二氧化硅膜形成用涂布液 No. 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 9 中得到的比较用涂布液 1 ~ 9 用旋涂法按照使干燥后的无机聚硅氮烷的膜厚为 580 ~ 620nm 的方式涂布于两面被研磨过的直径为 4 英寸的硅晶片上,然后在 150°C 下干燥 3 分钟,从而

调制具有无机聚硅氮烷的涂膜的硅晶片,测定涂膜的膜厚、FT-IR。此外,在 FT-IR 测定中,以两面被研磨过的硅晶片作为参照。另外,膜厚使用 Filmetrics 公司制的 F-20 进行测定。由膜厚和 FT-IR 的结果算出的 NH/SiH 吸光度比示于 [表 1] 中。

[0116] [表 1]

	A/(B+C)	(A+B) /C	质均分子量	质均分子量为 800 以下的成分含量 (%)	膜厚 (nm)	NH/SiH 吸光度比
二氧化硅膜形成用涂布液						
No. 1	1.04	4.6	7000	15.9	595	0.14
No. 2	1.19	8.8	8500	13.3	601	0.15
No. 3	1.31	13.3	4200	20.2	600	0.17
比较用涂布液						
1	0.85	4.1	4000	11.2	600	0.13
2	0.97	4.0	4900	13.6	598	0.092
3	0.91	3.6	4100	11.4	602	0.10
4	0.86	4.3	7200	8.9	600	0.11
5	0.65	5.3	3600	11.8	597	0.14
6	0.84	4.8	2400	12.4	596	0.10
7	0.87	9.4	3200	11.6	601	0.099
8	0.86	6.2	3600	10.5	600	0.13
9	0.88	27.4	4400	9.2	598	0.11

[0117]

[0118] [实施例 4 和比较例 10]

[0119] 使用在上述的无机聚硅氮烷的涂膜的分析中使用的硅晶片,作为第 1 阶段的烧成,在相对湿度为 90% 并且温度为 300℃ 的烘箱中烧成 30 分钟,作为第 2 阶段的烧成,在相对湿度为 10% 并且温度为 900℃ 的烘箱中烧成 30 分钟,从而形成二氧化硅绝缘膜,测定二氧化硅膜的膜厚。将二氧化硅绝缘膜的膜厚相对于干燥后的无机聚硅氮烷的膜厚的比设定为固化收缩率(%)。结果示于 [表 2] 中。

[0120] [表 2]

[0121]

二氧化硅膜形成用涂布液	固化收缩率 (%)
No. 1	16.5
No. 2	15.3
No. 3	15.1
比较用涂布液	
1	18.0
2	17.9
3	18.2
4	19.7

5	20.8
6	18.4
7	17.3
8	17.8
9	16.8

[0122] 由上述 [表 1] 和 [表 2] 的结果可知,含有 $A/(B+C)$ 的值、 $(A+B)/C$ 的值和质均分子量在规定范围内的本发明的无机聚硅氮烷的二氧化硅膜形成用涂布液与含有 $A/(B+C)$ 的值、 $(A+B)/C$ 的值和质均分子量不在规定范围内的无机聚硅氮烷的比较用涂布液相比,固化收缩率小,不易发生二氧化硅膜的龟裂以及与半导体基板的剥离。

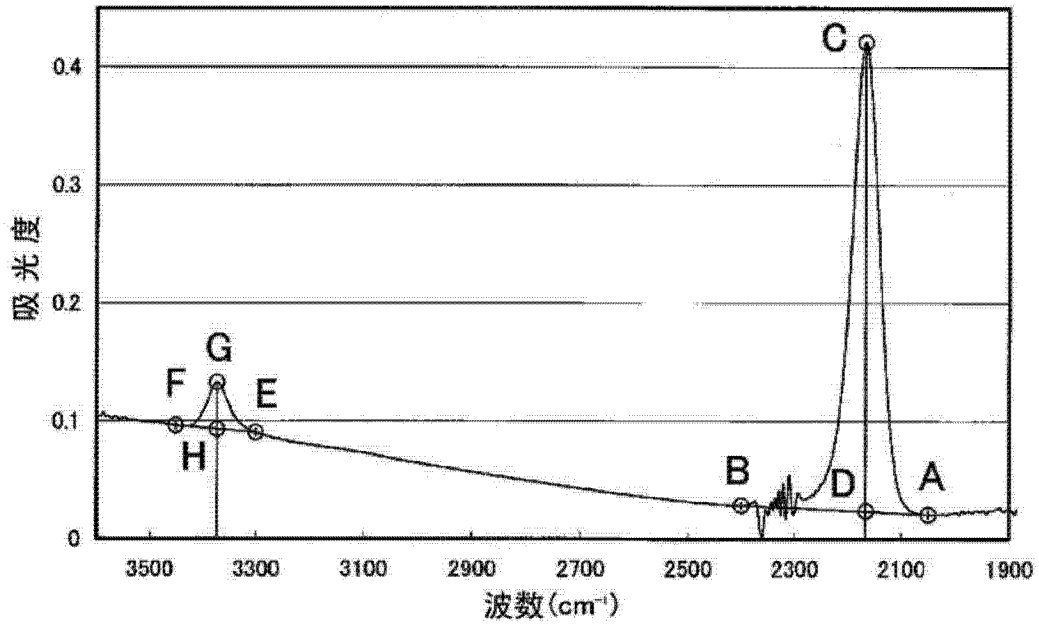


图 1

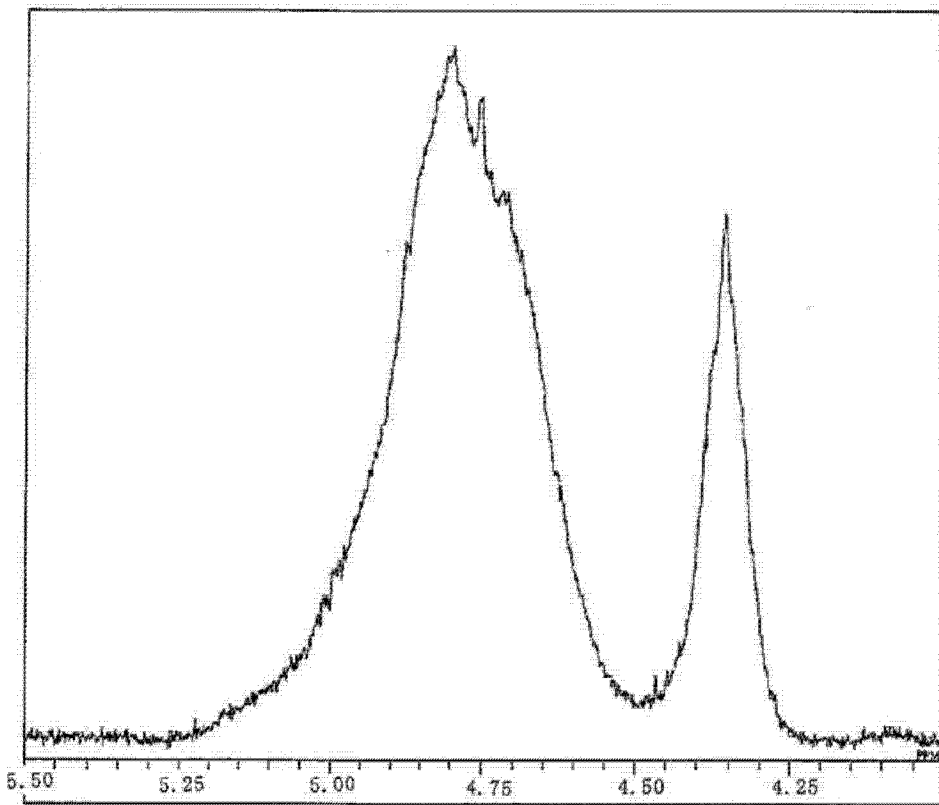


图 2

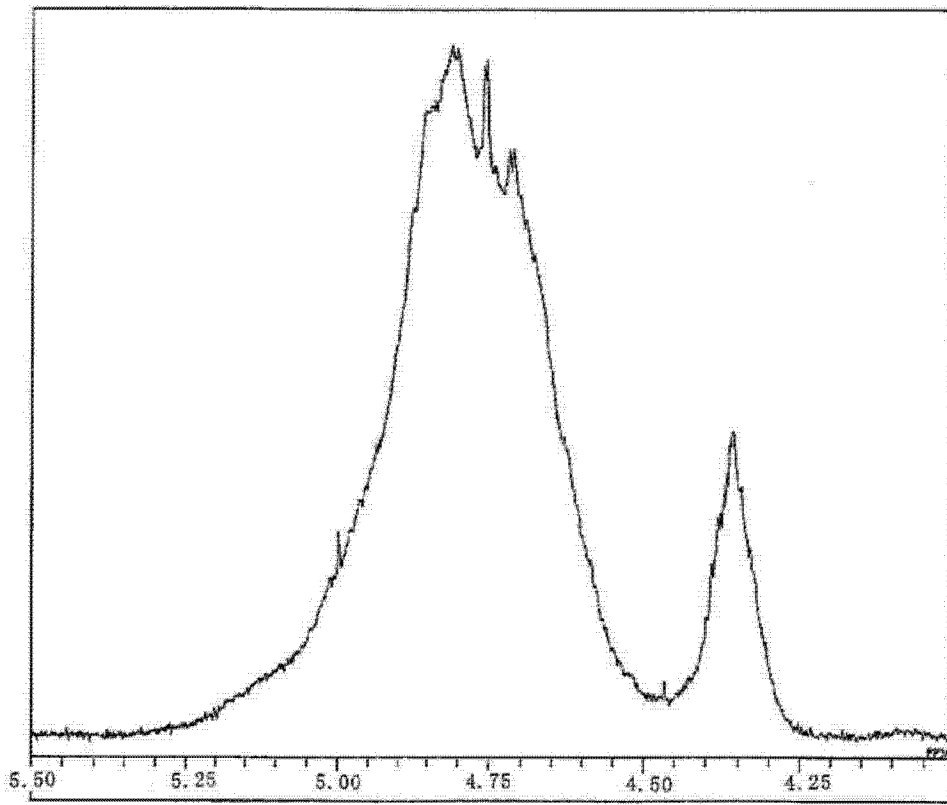


图 3

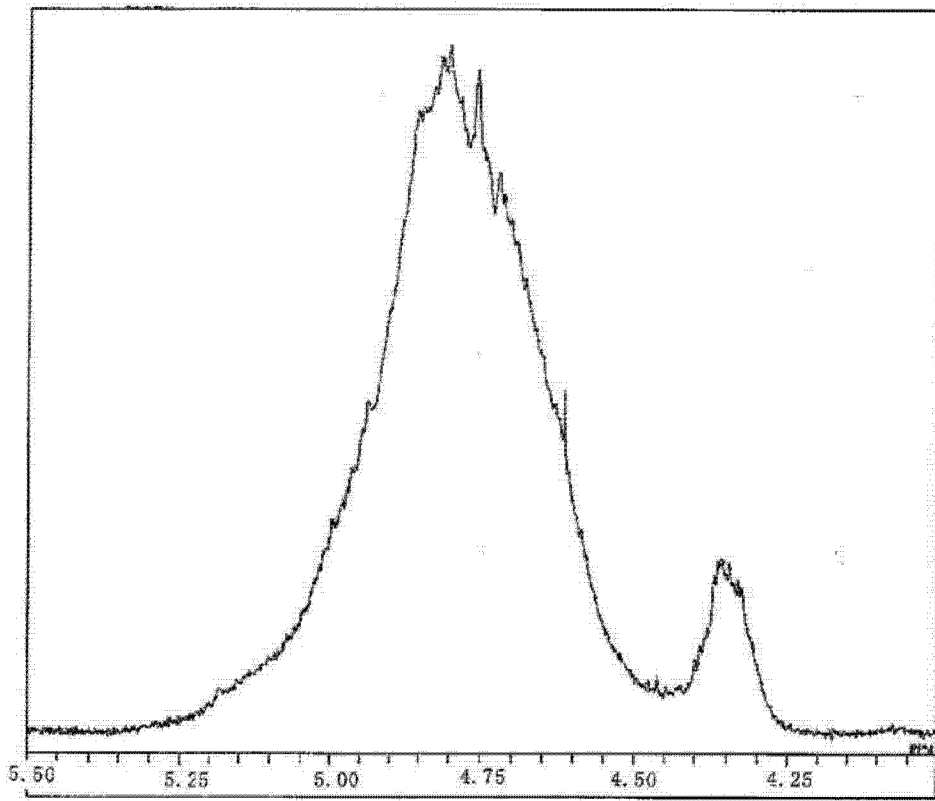


图 4