



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201249740 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101113655

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C01B21/068 (2006.01)

C01B33/149 (2006.01)

C09D1/00 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/13 日本

2011-131146

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：森田博 MORITA, HIROSHI (JP)；小林純 KOBAYASHI, ATSUSHI (JP)；橫田洋大 YOKOTA, HIROO (JP)；降幡泰久 FURIHATA, YASUHISA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

無機聚矽氮、含有其之氧化矽膜形成用塗布液及氧化矽膜之形成方法

(57)摘要

本發明提供一種無機聚矽氮及含有其之氧化矽膜形成用塗佈液，其係於水蒸氣等氧化劑中之煅燒步驟中之收縮較小，不易產生氧化矽膜之龜裂或與半導體基板之剝離，且於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，將 4.75 ppm 以上且未達 5.4 ppm 之範圍之波峰面積設為 A、4.5 ppm 以上且未達 4.75 ppm 之範圍之波峰面積設為 B、4.2 ppm 以上且未達 4.5 ppm 之範圍之波峰面積設為 C 時， $A/(B+C)$ 之值為 0.9~1.5， $(A+B)/C$ 之值為 4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為 2000~20000。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201249740 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101113655

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C01B21/068 (2006.01)

C01B33/149 (2006.01)

C09D1/00 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/13 日本

2011-131146

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：森田博 MORITA, HIROSHI (JP)；小林純 KOBAYASHI, ATSUSHI (JP)；橫田洋大 YOKOTA, HIROO (JP)；降幡泰久 FURIHATA, YASUHISA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

無機聚矽氮、含有其之氧化矽膜形成用塗布液及氧化矽膜之形成方法

(57)摘要

本發明提供一種無機聚矽氮及含有其之氧化矽膜形成用塗佈液，其係於水蒸氣等氧化劑中之煅燒步驟中之收縮較小，不易產生氧化矽膜之龜裂或與半導體基板之剝離，且於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，將 4.75 ppm 以上且未達 5.4 ppm 之範圍之波峰面積設為 A、4.5 ppm 以上且未達 4.75 ppm 之範圍之波峰面積設為 B、4.2 ppm 以上且未達 4.5 ppm 之範圍之波峰面積設為 C 時， $A/(B+C)$ 之值為 0.9~1.5， $(A+B)/C$ 之值為 4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為 2000~20000。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種特定構成之無機聚矽氮、含有該無機聚矽氮與有機溶劑作為必需成分之氧化矽膜形成用塗布液及使用其之氧化矽膜之形成方法。

【先前技術】

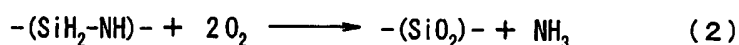
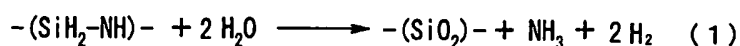
由於以氧化矽為主成分之氧化矽膜於絕緣性、耐熱性、耐磨性及耐蝕性方面優異，故而廣泛用作硬塗材料及半導體裝置之絕緣膜。伴隨半導體裝置之微細化，期望有埋入狹窄間隙之絕緣膜材料。半導體裝置中所使用之絕緣膜係藉由例如CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法或塗布法而形成。由於塗布法於成本與生產性方面優異，故而以提高品質為目的對各種材料進行了研究。

聚矽氮係以 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-$ 作為基本單元之高分子化合物，藉由作為相對廉價之方法之塗布法，於狹窄間隙亦可形成品質較佳且以氧化矽為主成分之氧化矽膜。

作為使用聚矽氮形成氧化矽膜之方法，已知有包括如下步驟之方法(例如參照專利文獻1及2)：(1)塗布步驟，其係藉由旋塗等將聚矽氮之二甲苯或二丁醚等溶液塗布於半導體基板等上；(2)乾燥步驟，其係將塗布有聚矽氮之半導體基板等加熱至 150°C 左右而使溶劑蒸發；及(3)煅燒步驟，其係於水蒸氣等氧化劑之存在下在 $230\sim 900^{\circ}\text{C}$ 左右下煅燒該半導體基板等。聚矽氮係於水蒸氣中之煅燒步驟中轉化為氧化矽。

再者，已知於煅燒步驟中，聚矽氮藉由作為氧化劑之水蒸氣而轉化為氧化矽之反應係以下述反應式(1)及反應式(2)表示(例如參照非專利文獻1)。

[化1]



於使用聚矽氮形成氧化矽膜時，聚矽氮塗膜於變化為氧化矽膜之過程中會引起收縮。為提高自聚矽氮向氧化矽之反應性，並且減少氧化矽表面之矽醇基(Si-OH)以提高絕緣性，較佳為於更高之溫度下進行於水蒸氣中之煅燒步驟，但高溫下之煅燒亦會使此種收縮變大。於水蒸氣中之煅燒步驟中之收縮率較高之情形時，存在產生氧化矽膜之龜裂或氧化矽膜自半導體基板剝離之情形，尤其於將無機聚矽氮用於埋入半導體裝置之元件間隔狹窄之間隙中之元件間分離用途，並於高溫下進行煅燒之情形時，存在易於產生龜裂或剝離之問題。今後，需求進一步縮小半導體元件之間隔之半導體裝置，因此需求收縮得以抑制之無機聚矽氮。

專利文獻3中揭示有：一分子中之SiH₂基相對於SiH₃基之比為2.5~8.4且以元素比率計Si：N：H=50~70質量%：20~34質量%：5~9質量%之聚矽氮可獲得耐熱性、耐磨性及耐化學品性優異且表面硬度較高之覆膜，而可較佳地用作陶瓷成形體、尤其是陶瓷成形燒結體用之黏合劑。然

而，此種聚矽氮因 SiH_3 基之含量較多，故於水蒸氣中之煅燒步驟中之收縮較大，於以 500°C 以上進行煅燒之情形時，存在易於產生氧化矽膜之龜裂之問題。

專利文獻4中揭示有：將以 ^1H -NMR光譜之波峰面積比中之 SiH_3 相對於 SiH_1 、 SiH_2 及 SiH_3 之和之比率為 $0.13\sim 0.45$ 、且數量平均分子量為 $200\sim 100,000$ 之聚矽氮作為必需成分的防紫外線玻璃之保護膜形成用組合物塗布於玻璃平面上之防紫外線層上，並於乾燥空氣中進行加熱，藉此形成力學強度及化學穩定性優異之保護膜。

專利文獻5中揭示有：含有將 ^1H -NMR光譜之波峰面積比中之 SiH_3 相對於 SiH_1 與 SiH_2 之和之比率調整為 $0.15\sim 0.45$ 之聚矽氮之惰性有機溶劑溶液的層間絕緣膜形成用塗布液，可再現性良好地形成保存穩定性及塗布特性優異、並且絕緣性較高、緻密且表面形狀良好之覆膜。又，揭示有：藉由將聚矽氮之活性氫之一部分取代為三甲基矽烷基可進行調整，且使用六甲基二矽氮作為調整劑。然而，存在以下問題：已使六甲基二矽氮反應之聚矽氮於水蒸氣中之煅燒步驟中之收縮較大，於以 500°C 以上進行煅燒之情形時，易於產生氧化矽膜之龜裂。

專利文獻6中揭示有：以含有於 ^1H -NMR光譜中源自 SiH_1 基與 SiH_2 基之 $4.5\sim 5.3$ ppm之波峰面積相對於源自 SiH_3 基之 $4.3\sim 4.5$ ppm之波峰面積之比為 $4.2\sim 50$ 之無機聚矽氮與有機溶劑為特徵的絕緣膜形成用塗布液於水蒸氣中之煅燒步驟中之收縮較小，從而提供不易產生氧化矽覆膜之龜裂或與

半導體基板之剝離的絕緣膜形成用塗布液、使用其之絕緣膜及用於其之化合物之製造方法。然而，為減少氧化矽膜中之殘留碳，存在要求高溫煅燒之情形，而要求進一步改善熱收縮。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平7-223867號公報

專利文獻2：美國專利公報6767641號公報

專利文獻3：日本專利特開平1-138108號公報

專利文獻4：日本專利特開平5-311120號公報

專利文獻5：日本專利特開平10-140087號公報

專利文獻6：日本專利特開2011-79917號公報

非專利文獻

非專利文獻1：電子材料，1994年12月，p50

【發明內容】

發明所欲解決之問題

因此，本發明之目的在於提供一種於水蒸氣等氧化劑中之煅燒步驟中之收縮較小，不易產生氧化矽膜之龜裂或與半導體基板之剝離的無機聚矽氮及含有無機聚矽氮之氧化矽膜形成用塗布液。

解決問題之技術手段

本發明者認識到無機聚矽氮之分子量、自 SiH_3 基及氮原子之分支與煅燒步驟中之氧化矽轉化時之收縮有關，從而完成本發明。

即，本發明提供一種無機聚矽氮，其係於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，將4.75 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍之波峰面積設為A、4.5 ppm以上且未達4.75 ppm之範圍之波峰面積設為B、4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍之波峰面積設為C時， $A/(B+C)$ 之值為0.9~1.5， $(A+B)/C$ 之值為4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為2000~20000。

又，本發明提供一種含有上述無機聚矽氮與有機溶劑作為必需成分而成之氧化矽膜形成用塗布液。

進而，本發明提供一種氧化矽膜之形成方法，其特徵在於：將上述氧化矽膜形成用塗布液塗布於基體上，並使該塗布液與氧化劑進行反應，而形成氧化矽膜。

發明之效果

根據本發明，可提供一種於氧化劑之存在下之煅燒步驟中之收縮較小的聚矽氮。

【實施方式】

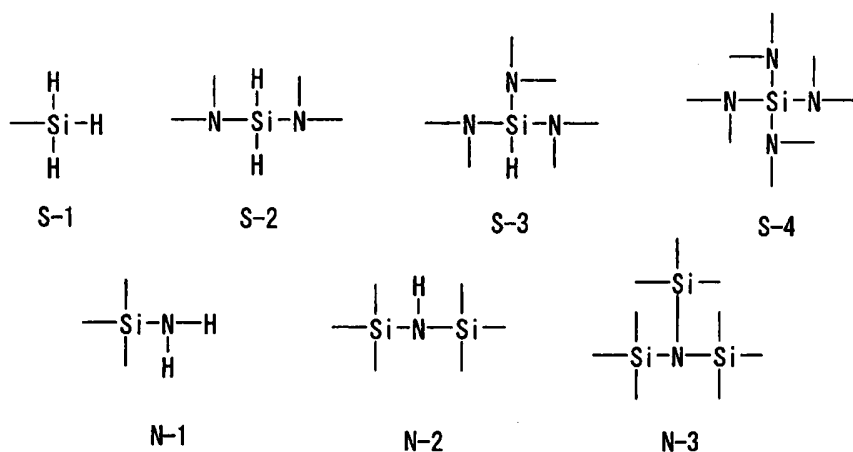
以下，基於較佳之實施形態詳細說明本發明。

本發明之無機聚矽氮之特徵在於：於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，將4.75 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍之波峰面積設為A、4.5 ppm以上且未達4.75 ppm之範圍之波峰面積設為B、4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍之波峰面積設為C時， $A/(B+C)$ 之值為0.9~1.5， $(A+B)/C$ 之值為4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為2000~20000。

所謂無機聚矽氮係指以 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-$ 為基本單元，且其結構中不含有機基之聚矽氮。通常而言，不為直鏈之聚合

物，而為包含存在自矽原子之分支及自氮分子之分支的分支結構、交聯結構、及環狀結構之聚合物。作為矽單元，具有下述式 S-1~S-4 之單元；作為氮單元，具有下述式 N-1~N-3 之單元。

[化 2]



於無機聚矽氮之¹H-NMR光譜中，可根據鍵結於矽原子之氮原子之吸收光譜獲得無機聚矽氮中之上述單元之相對存在量。單元S-1之氮原子於4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍內具有吸收。單元S-2及S-3之氮原子於4.5 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍內具有吸收，且單元S-3之氮原子之吸收較單元S-2之氮原子之吸收更存在於低磁場(高頻)區域中。又，單元N-3中所含有之矽原子上所鍵結之氮原子之吸收較單元N-2中所含有之矽原子上所鍵結之氮原子之吸收更存在於低磁場(高頻)區域中。

就單元S-1之氮原子之吸收而言，單元S-1包含於單元N-3中之情形較單元S-1包含於單元N-2中之情形更存在於低磁場區域中。該等吸收之範圍較寬且係重疊而測定。本發

明之 4.2 ppm 以上且未達 4.5 ppm 之範圍之波峰面積 C 相當於無機聚矽氮中之 $-\text{SiH}_3$ 基之氫原子數。

於 ^1H -NMR 光譜中，4.5 ppm 以上且未達 5.4 ppm 之範圍之吸收自低磁場側起為單元 N-3 中所含有之 SiH 、單元 N-3 中所含有之 SiH_2 、單元 N-2 中所含有之 SiH 、及單元 N-2 中所含有之 SiH_2 之吸收。

即，低磁場側為單元 N-3 之矽原子上所鍵結之氫原子之吸收，高磁場側為單元 N-2 之矽原子上所鍵結之氫原子之吸收。該等波峰較寬且係重疊而測定。低磁場側之吸收面積之比率較大係指單元 N-3 之比率較多，高磁場側之吸收面積之比率較大係指單元 N-2 之比率較多。

此處，於 4.75 ppm 處劃分該範圍之吸收之情形時，可以說若單元 N-3 之存在數增加則本發明之 4.75 ppm 以上且未達 5.4 ppm 之範圍之波峰面積 A 變大，若單元 N-2 之存在數增加則 4.5 ppm 以上且未達 4.75 ppm 之範圍之波峰面積 B 變大。

即，本發明之 $A/(B+C)$ 為無機聚矽氮中之單元 N-3 之存在數之指標， $(A+B)/C$ 為無機聚矽氮中之 SiH_3 基之存在數之指標。

於本發明之無機聚矽氮中，作為單元 N-3 之存在數之指標之 $A/(B+C)$ 的值為 0.9~1.5，較佳為 1.0~1.4。

若 $A/(B+C)$ 之值小於 0.9，則無法獲得於煅燒步驟中轉化為氧化矽時之收縮率充分降低之效果。又，該值大於 1.5 時亦相同。

本發明者等人研究出若 $A/(B+C)$ 之值大於 0.9 則收縮率變小之原因在於，當單元 N-3 向氧化矽轉化時氮 1 分子取代為氧 1.5 分子，藉此單元所佔之體積增加。

本發明者等人研究出若 $A/(B+C)$ 之值大於 1.5 則無法獲得收縮率之降低之原因在於，若單元 N-3 增加，則於無機聚矽氮向氧化矽轉化之情形時所需之氮分子減少，其結果，無機聚矽氮中之 Si-N 鍵轉化為 Si-O 鍵之比率變小，未轉化為氧化矽之聚矽氮部分作為逸氣而損失，抵消單元 N-3 之收縮抑制之效果。

本發明之無機聚矽氮之 $(A+B)/C$ 之值為 4.2~50，較佳為 4.5~20。

若 $(A+B)/C$ 之值小於 4.2，則於煅燒步驟中轉化為氧化矽時之收縮率變大。又，該值大於 50 之無機聚矽氮之製造較為困難。 $(A+B)/C$ 之值較小係指 SiH_3 基較多， SiH_3 基於進行氧化矽轉化時被分解，會作為單矽烷之逸氣而損失。本發明者等人研究出 $(A+B)/C$ 之值大於 50 之無機聚矽氮之製造較為困難之原因在於，當氮與鹵矽烷進行反應時，鹵矽烷之一部分於聚合反應前引起岐化反應，鄰接於矽原子之氮原子數產生變化。

本發明之無機聚矽氮之分子量之基於聚苯乙烯換算值之重量平均分子量為 2000~20000，較佳為 3000~10000。

若重量平均分子量小於 2000，則於形成氧化矽膜時之乾燥步驟或煅燒步驟中來自塗膜之逸氣增加，而引起氧化矽膜之膜厚之降低或龜裂之產生。若大於 20000，則微細之

圖案或縱橫比較大之圖案之埋入性惡化，難以形成良好之氧化矽膜。

又，於本發明之無機聚矽氮中之低分子量成分過多之情形時，有時於乾燥步驟或煅燒步驟中來自塗膜之揮發物或昇華物增加，而引起氧化矽膜之膜厚之降低或龜裂之產生，因此本發明之無機聚矽氮中之質量平均分子量為800以下之成分之比率較佳為40%以下，進而較佳為30%以下。

再者，於本發明中，所謂質量平均分子量係指以四氫呋喃(THF, Tetrahydrofuran)作為溶劑，使用示差折射率檢測器(RI(Refractive Index)檢測器)進行GPC(Gel Permeation Chromatograph, 凝膠滲透層析)分析之情形時之聚苯乙烯換算之質量平均分子量。又，本發明之所謂無機聚矽氮中之質量平均分子量為800以下之成分的比率係指進行GPC分析之情形時之無機聚矽氮之波峰面積比中，以聚苯乙烯換算為質量平均分子量800以下之聚矽氮量相對於全聚矽氮量之比率。

於本發明之無機聚矽氮之紅外線光譜中，源自Si-H鍵之吸收處於 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 內，源自N-H鍵之吸收處於 $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 內。因此， $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之吸光度與鍵結於矽原子之氫原子數對應， $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之吸光度與鍵結於氮原子之氫原子數對應，因此紅外線光譜之 $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內之最大吸光度相對於 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內之最大吸光度之比成為鍵結於氮原子之氫原子

數/鍵結於矽原子之氫原子數之指標。於本發明中，以下將該比稱作NH/SiH吸光度比。

於本發明之無機聚矽氮中，若NH/SiH吸光度比小於0.01，則存在本發明之無機聚矽氮之保存穩定性不良之情形，若大於0.20，則存在利用煅燒之氧化矽轉化時之收縮變大之情形，因此NH/SiH吸光度比較佳為0.01~0.20，更佳為0.10~0.20。

本發明之無機聚矽氮之紅外線光譜可藉由透射法及反射法之任一者進行測定。於藉由透射法進行測定之情形時，可藉由於2050~2400 cm^{-1} 及3300~3450 cm^{-1} 內實質上無紅外線光譜之干擾吸收之試驗片上塗布無機聚矽氮後，測定紅外線光譜而獲得。於藉由反射法進行測定之情形時，亦可藉由與透射法相同之試驗片進行測定，但存在與透射法相比S/N比(signal-to-noise ratio，信號雜訊比)較差之情形。簡單且再現性良好之方法例如係藉由透射而測定以兩面經研磨之矽晶圓作為基體且利用旋塗機進行塗布並乾燥之無機聚矽氮的方法。

於上述基體上所形成之無機聚矽氮之膜厚為300~1000 nm之情形時，可精度良好地獲得NH/SiH吸光度比。於紅外線光譜之測定中，就測定後之資料處理較為容易而言，較佳為使用傅立葉變換型紅外線光譜儀(FT-IR，Fourier Transform Infrared Spectrometer)。

本發明之NH/SiH吸光度比係根據無機聚矽氮之紅外線光譜之光譜圖並藉由頂點強度法而獲得之值。例如，於圖

1 中，將 2050 cm^{-1} 、 2400 cm^{-1} 、 3300 cm^{-1} 及 3450 cm^{-1} 處之吸光度曲線上之點分別設為點 A、點 B、點 E 及點 F、將於 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之範圍及 $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內吸光度成為最大之波數的吸光度曲線上之點分別設為點 C 及點 G、將自點 C 向基準線(吸光度為 0 之線、空白線)之垂線與線 AB 之交點設為點 D、將自點 G 向基準線之垂線與線 EF 之交點設為點 H 時，NH/SiH 吸光度比相當於線段 GH 相對於線段 CD 之比。即，本發明之 NH/SiH 吸光度比係於無機聚矽氮之紅外線光譜之光譜圖中，以連結 3300 cm^{-1} 之吸光度之點與 3450 cm^{-1} 之吸光度之點的線為基線之 $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之吸光度最大值相對於以連結 2050 cm^{-1} 之吸光度之點與 2400 cm^{-1} 之吸光度之點的線為基線之 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之吸光度最大值之比。

再者，通常無機聚矽氮於 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內吸光度成為最大之處為 2166 cm^{-1} 附近，於 $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內吸光度成為最大之處為 3377 cm^{-1} 附近。

本發明之無機聚矽氮於波長 633 nm 處之折射率小於 1.550 之情形時，存在利用煅燒之氧化矽轉化時之收縮變大之情形，於大於 1.650 之情形時，存在本發明之氧化矽膜形成用塗布液之保存穩定性不良之情形，因此於波長 633 nm 處之折射率較佳為 $1.550\sim 1.650$ ，進而較佳為 $1.560\sim 1.640$ ，最佳為 $1.570\sim 1.630$ 。

關於上述折射率之測定方法，例如藉由旋塗法、浸塗法、刮塗法、輥塗法等方法將無機聚矽氮或者溶解或分散

有無機聚矽氮之組合物塗布於基體上，進行乾燥而形成無機聚矽氮膜並進行測定即可。乾燥根據無機聚矽氮膜之膜厚之不同而不同，於500~1000 nm之情形時為於150℃下加熱1分鐘以上，較佳為於150℃下加熱3分鐘左右。於氮含量相對於矽含量之比相同之無機聚矽氮之情形時，折射率較高之無機聚矽氮之氮含量較少且分子中具有多個環結構，認為其對氧化矽膜形成用塗布液之保存穩定性及於水蒸氣中之煅燒步驟中之收縮產生影響。

本發明之無機聚矽氮之製造方法並無特別限制，可適用或應用公知之無機聚矽氮之製造方法進行製造。例如可使鹵矽烷化合物與氮直接進行反應，亦可形成鹵矽烷化合物上加成有鹼等加成物之加成體，使該加成體與氮進行反應。經由此種加成體之無機聚矽氮之製造方法例如揭示於日本專利特開昭60-145903號公報、日本專利特開昭61-174108號公報等中。

作為本發明之無機聚矽氮之製造方法，就可控制反應之方面而言，較佳為使鹵矽烷化合物與鹼進行反應而形成加成體後，使該加成體與氮進行反應之方法。

於使鹵矽烷化合物與鹼進行反應而形成加成體後，使該加成體與氮進行反應之無機聚矽氮之製造方法中，該加成體與氮之反應通常於-50~20℃、較佳為-10~15℃之溫度下進行。

作為本發明之無機聚矽氮之原料中所使用之鹵矽烷化合物，可列舉：二氯矽烷、二溴矽烷、氯溴矽烷等二鹵矽烷

化合物；三氯矽烷、三溴矽烷、二氯溴矽烷、氯二溴矽烷等三鹵矽烷化合物；及四氯矽烷、四溴矽烷，但作為鹵矽烷，氯矽烷類較廉價，故而較佳。鹵矽烷化合物可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。使用有二鹵矽烷化合物之無機聚矽氮之成膜性優異，使用有三鹵矽烷化合物之無機聚矽氮具有燒結時之收縮較小之優勢，於製造本發明之無機聚矽氮之情形時，較佳為使用二鹵矽烷化合物、三鹵矽烷化合物、或將二鹵矽烷化合物與三鹵矽烷化合物混合而使用。

於將二鹵矽烷化合物與三鹵矽烷化合物混合而使用之情形時，就控制單元S-2之數之方面而言，就其比率而言，相對於二鹵矽烷化合物1莫耳，三鹵矽烷化合物較佳為0.01~2莫耳，進而較佳為0.03~1莫耳，最佳為0.05~0.5莫耳。

又，作為用以形成加成體之加成物之鹼較佳為除形成與鹵矽烷化合物之加成體之反應以外為惰性之鹼。作為此種鹼，例如可列舉：三甲胺、三乙胺、三丁胺、二甲苯胺等三級胺類；吡啶、甲基吡啶等吡啶類，就工業上獲得之容易度與處理之容易度方面而言，較佳為吡啶及甲基吡啶，進而較佳為吡啶。所使用之鹼之量相對於鹵矽烷化合物之鹵原子為1倍莫耳以上即可，但為使加成體之形成充分，較佳為1.1倍莫耳以上。

於本發明之無機聚矽氮之製造方法中，若形成有上述加成體，則反應系統之流動性降低，因此加成體之形成反應

較佳為於有機溶劑中進行。該溶劑可使用不與無機聚矽氮進行反應之有機溶劑。例如可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2,2,4-三甲基戊烷(亦稱作異辛烷)、異壬烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷(亦稱作異十二烷)等飽和鏈狀烴化合物；環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、十氫萘等飽和環狀烴化合物；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、偏三甲苯、萘滿等芳香族烴化合物；二乙醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、二異丁醚、第三丁基甲醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等。

又，作為替代有機溶劑之反應溶劑，亦可過量使用作為加成物之鹼，將過量之鹼作為溶劑。特佳為以吡啶作為加成物，並將其以即便形成反應結束亦可保持流動性之程度過量使用，且不使用其他有機溶劑。於該情形時，吡啶之使用量相對於鹵矽烷化合物較佳為3~30倍莫耳，進而較佳為4~25倍莫耳，更佳為5~20倍莫耳。又，為防止由加成體形成所致之流動性之降低，可於有機溶劑、加成物、含有有機溶劑與加成物之混合溶劑中，分批加入鹵矽烷化合物與氮，亦可連續性地同時加入。

於經由加成體之製造方法中，氮之使用量於化學計量上相對於用於反應之鹵矽烷化合物之鹵原子為相等莫耳以上(1倍莫耳以上)即可，若考慮足以完成反應及經濟性，則氮之使用量相對於用於反應之鹵矽烷化合物之鹵原子較佳為1.0~3.0倍莫耳，進而較佳為1.1~2.5倍莫耳，最佳為1.2~2.0倍莫耳。

與氮之反應後，視需要去除過剩之氮，且藉由過濾等去除生成之鹵化銨。其後，視需要藉由公知之方法，進行溶劑置換等成為所需之有機溶劑即可。

又，本發明之無機聚矽氮亦可於生成之鹽之去除前或去除後，藉由使無機聚矽氮分子中之SiH基與NH基進行反應而生成Si-N鍵，而進行由分子內反應所引起之環狀化、及由分子間反應所引起之高分子量化等，藉此，亦可謀求SiH₃基之減少、質量平均分子量之增加、質量平均分子量為800以下之成分之減少、NH/SiH吸光度比之增加、折射率之增加等調整。作為使無機聚矽氮之SiH基與NH基進行反應而生成Si-N鍵之方法，例如可列舉：於吡啶、甲基吡啶等鹼性溶劑中進行加熱之方法(例如參照日本專利特開平1-138108號公報)；利用鹼金屬氮化物、鹼金屬烷氧化物、無水鹼金屬氮氧化物等含鹼金屬之鹼性觸媒之方法(例如參照日本專利特開昭60-226890號公報)；以氮氧化四甲基銨等四級銨化合物作為觸媒之方法(例如參照日本專利特開平5-170914號公報)；及使用硝酸銨、乙酸銨等酸觸媒之方法(例如參照日本專利特開表2003-514822號公報)等，較佳為於用於反應之加成物或含有該加成物之溶劑中進行加熱之方法。

於藉由經由加成體之方法製造無機聚矽氮之情形時，由於加成體(例如二氯矽烷與吡啶)與氮進行反應而使加成物(例如吡啶)游離，故而可將游離之加成物作為鹼性溶劑使用。因此，就原料之有效利用及製造步驟之簡化方面而

言，較佳為經由加成體而製造無機聚矽氮後，藉由將游離之加成物作為溶劑進行加熱而使無機聚矽氮之SiH基與NH基進行反應，生成Si-N鍵。

本發明之氧化矽膜形成用塗布劑係含有上述本發明之無機聚矽氮與有機溶劑作為必需成分之組合物，且製備為易於塗布至基體上之濃度。

本發明之氧化矽膜形成用塗布劑中所使用之有機溶劑只要不為因與無機聚矽氮反應而招致有損塗布性之程度之變質或反應者，則並無特別限定。由於羥基、醛基、酮基、羧基、酯基等具有與無機聚矽氮之較高之反應性，故而較佳為不具有該等基者。作為本發明之氧化矽膜形成用塗布液之較佳之有機溶劑，例如可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2,2,4-三甲基戊烷(亦稱作異辛烷)、異壬烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷(亦稱作異十二烷)等飽和鏈狀烴化合物；環戊烷、環己烷、甲基環己烷、十氫萘等飽和環狀烴化合物；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、偏三甲苯、萘滿等芳香族烴化合物；二乙醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、二異丁醚、第三丁基甲醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等，其中，就塗布性良好而言，較佳為二甲苯、二丁醚，就保存穩定性良好而言，進而較佳為二丁醚。有機溶劑可僅使用1種，但為調整蒸發速度亦可組合2種以上而使用。

醚化合物有時包含醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物、酯化合物等作為其原料、製造步驟之副產物、

及保存中之劣化產物。於本發明之氧化矽膜形成用塗布液之有機溶劑中含有該等化合物之情形時，存在煅燒步驟中之收縮變大之情形，因此，於與無機聚矽氮混合之前，較佳為使該等醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物及酯化合物之含量之合計相對於二丁醚成為0.1質量%以下，進而較佳為0.05質量%以下，最佳為0.01質量%以下。

於本發明之氧化矽膜形成用塗布液中之無機聚矽氮之含量過低之情形時，氧化矽膜之成膜性變得不充分，於過高之情形時，存在本發明之氧化矽膜形成用塗布液之保存穩定性變得不充分，而產生凝膠物之情形，因此，無機聚矽氮之含量較佳為1~40質量%，進而較佳為3~35質量%，最佳為5~30質量%。

本發明之氧化矽膜形成用塗布液主要可作為將該塗布液塗布於基體(對象材料)上且使該塗布液與氧化劑進行反應而形成之氧化矽膜，而用於先前使用無機聚矽氮之用途，例如半導體裝置之絕緣膜、平板顯示器之保護膜、光學相關製品之抗反射膜等，尤其可較佳地用於半導體裝置之絕緣膜。

例如，於形成半導體裝置之絕緣膜之情形時，較佳為包括如下步驟之製造方法：將本發明之氧化矽膜形成用塗布液塗布於對象材料(基體)上而形成塗膜之塗布步驟；自塗膜去除有機溶劑之乾燥步驟；於水蒸氣中進行煅燒而形成氧化矽膜之煅燒步驟。

於將本發明之氧化矽膜形成用塗布液塗布於對象材料上

之情形時，並無特別限定，可利用噴霧法、旋塗法、浸塗法、輥塗法、流塗法、網版印刷法、轉印印刷法等中之任一塗布方法，但就可形成膜厚較薄且均勻之塗膜方面而言，較佳為旋塗法。

乾燥步驟之乾燥溫度及時間根據所使用之有機溶劑及塗膜之膜厚之不同而不同，較佳為於80~200℃、較佳為120~170℃下加熱1~30分鐘、較佳為2~10分鐘。乾燥環境可為氧氣中、空氣中、惰性氣體中之任一者。又，煅燒步驟中，於相對濕度20~100%之水蒸氣環境下200~1200℃之溫度為較佳範圍。於煅燒溫度較低之情形時，存在反應無法充分進行之情形，並且存在由矽醇基之殘存而導致絕緣性降低之疑慮，若煅燒溫度較高則存在製造成本之問題，因此，水蒸氣環境下之煅燒溫度較佳為300~1000℃，進而較佳為700~900℃。於進行煅燒之情形時，可於700℃以上之溫度下以1個階段進行煅燒，亦可為於200~500℃、較佳為300~450℃下煅燒30~60分鐘後，於450~1200℃、較佳為600~1000℃、進而較佳為700~900℃下進行煅燒之2個階段之煅燒。就氧化矽膜之收縮較小，不易產生龜裂方面而言，較佳為2個階段之煅燒。此外，亦可為於200~500℃、較佳為350~450℃下煅燒30~60分鐘後，浸漬於20~80℃之蒸餾水中之低溫煅燒法(例如參照日本專利特開平7-223867號公報)，但因於低溫煅燒法中會引起由矽醇基之殘存所致之絕緣性降低，故較佳為於低溫煅燒後於大氣中於700~900℃下加熱5~60分鐘左右。

實施例

以下，藉由實施例具體說明本發明，但該等並不限定本發明之範圍。再者，實施例中之「份」或「%」係基於質量者。又，溶劑中所使用之二丁醚係使用純度為99.99%、且醇化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸化合物及酯化合物之合計之含量為0.01%以下者。

[實施例1]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2310 g(29.2莫耳)，一面攪拌，一面分別花費1小時滴加三氯矽烷48.6 g(0.36莫耳)與二氯矽烷82.6 g(0.82莫耳)，同時以反應溫度成為0~5℃之方式進行冷卻，而生成吡啶加成體。一面花費3小時自導入管供給氮78.9 g(4.64莫耳)，一面以反應溫度不超過10℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於10℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE(Polytetrafluoroethylene，聚四氟乙烯)製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為11.3%之氧化矽膜形成用塗布液No.1。

[實施例2]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2310 g(29.2莫耳)，

一面攪拌，一面分別花費1小時滴加三氯矽烷 50.4 g(0.37 莫耳)與二氯矽烷 82.9 g(0.82 莫耳)，同時以反應溫度成為 $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 之方式進行冷卻，而生成吡啶加成體。一面花費3小時自導入管供給氮 78.9 g(4.61 莫耳)，一面以反應溫度不超過 5°C 之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於 10°C 下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至 10°C 後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於 120°C 下加熱6小時後，藉由過濾徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為18.7%之氧化矽膜形成用塗布液No.2。

[實施例3]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶 2411 g(30.5 莫耳)，一面攪拌，一面分別花費1小時滴加三氯矽烷 69.8 g(0.52 莫耳)與二氯矽烷 51.3 g(0.51 莫耳)，同時以反應溫度成為 $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 之方式進行冷卻，而生成吡啶加成體。於反應溫度 $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下花費3小時自導入管供給氮 74.4 g(4.35 莫耳)，且一面吹入氮氣，一面進而於 10°C 下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至 10°C 後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於 120°C 下加熱6小時後，藉由過濾徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為9.64%之氧化矽膜形成用

塗布液 No.3。

[比較例 1]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶1646 g(20.8莫耳)，一面攪拌，一面於反應溫度0~5℃下花費1小時自導入管供給二氯矽烷310 g(3.1莫耳)，而生成二氯矽烷之吡啶加成物。於反應溫度0~5℃下花費1小時自導入管供給氮180 g(10.6莫耳)，進而於10℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中過濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於氮環境下藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.0%之比較用塗布液1。

[比較例 2]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2248 g(28.4莫耳)，一面攪拌，一面分別花費3小時供給二氯矽烷191.0 g(1.89莫耳)與氮113.0 g(6.65莫耳)，同時以反應溫度成為0~5℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於10℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.2%之比較

用塗布液2。

[比較例3]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2044 g(25.8莫耳)，一面攪拌，一面分別花費3小時供給二氯矽烷174.0 g(1.72莫耳)與氮103.0 g(6.06莫耳)，同時以反應溫度成為0~5℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於10℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.3%之比較用塗布液3。

[比較例4]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2303 g(29.1莫耳)，一面攪拌，一面分別花費4小時供給二氯矽烷280.0 g(2.77莫耳)與氮165.0 g(9.71莫耳)，同時以反應溫度成為-10~0℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於0℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.0%之比較

用塗布液4。

[比較例5]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2044 g(25.8莫耳)，一面攪拌，一面分別花費2小時供給二氯矽烷325.7 g(3.22莫耳)與氮192.1 g(11.3莫耳)，同時以反應溫度成為-10~0℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於0℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.2%之比較用塗布液5。

[比較例6]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之3000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶2044 g(25.8莫耳)，一面攪拌，一面分別花費1.5小時供給二氯矽烷260.6 g(2.58莫耳)與氮131.6 g(7.74莫耳)，同時以反應溫度成為-10~0℃之方式進行冷卻，且一面吹入氮氣，一面進而於0℃下進行1.5小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至10℃後，於氮環境中濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後將溶劑自吡啶向二丁醚進行溶劑交換。將所得之溶液於120℃下加熱6小時後，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為

20.3%之比較用塗布液6。

[比較例7]

於具備攪拌機、溫度計及導入管之5000 ml之玻璃製反應容器內，於氮環境中加入乾燥吡啶4300 g(54.4莫耳)，一面攪拌，一面於反應溫度-40~-30℃下花費1小時自導入管供給二氯矽烷545 g(5.4莫耳)，而生成二氯矽烷之吡啶加成物。於反應溫度-40~-30℃下自導入管供給氮325 g(19.1莫耳)，進而於-20~-15℃下進行2小時攪拌，而使反應完結。將該反應液加熱至25℃後，於氮環境中過濾出生成之氯化銨且減壓去除過剩之氮，之後藉由常法將溶劑自吡啶交換為二丁醚，進而於氬氣環境中，藉由過濾徑0.1 μm之PTFE製筒式過濾器進行過濾，而獲得無機聚矽氮含量為19.0%之比較用塗布液7。

[比較例8]

於比較例7中，將氮之反應溫度自-40~-30℃變更為-15~-12℃，之後於-15~-12℃下攪拌2小時，除此以外進行與比較例7相同之操作，而獲得無機聚矽氮含量為19.1%之比較用塗布液8。

[比較例9]

於比較例7中，代替二氯矽烷545 g(5.4莫耳)而使用二氯矽烷444 g(4.4莫耳)與三氯矽烷13.6 g(1.0莫耳)之混合物，且將氮自325 g(19.1莫耳)增加至340 g(20.0莫耳)，除此以外進行與比較例7相同之操作，而獲得無機聚矽氮含量為19.2%之比較用塗布液9。

< 分析：¹H-NMR分析 >

對於實施例1~3中所獲得之氧化矽膜形成用塗布液No.1~3及比較例1~9中所獲得之比較用塗布液1~9，測定¹H-NMR。於圖2~圖4中表示氧化矽膜形成用塗布液No.1~No.4之圖表。於¹H-NMR光譜中，將4.75 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍之波峰面積設為A、4.5 ppm以上且未達4.75 ppm之範圍之波峰面積設為B、4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍之波峰面積設為C，而算出A/(B+C)之值、(A+B)/C之值。將結果示於[表1]中。

< 分析：GPC >

對於實施例1~3中所獲得之氧化矽膜形成用塗布液No.1~3及比較例1~9中所獲得之比較用塗布液1~9，根據GPC之結果，分別算出無機聚矽氮之質量平均分子量及質量平均分子量為800以下之成分之含量。將結果示於[表1]中。管柱係使用Tosoh股份有限公司製造之Super Multipore HZ-M。

< 無機聚矽氮塗膜之分析：膜厚、IR分析 >

藉由旋塗法，將實施例1~3中所獲得之氧化矽膜形成用塗布液No.1~3及比較例1~9中所獲得之比較用塗布液1~9以乾燥後之無機聚矽氮之膜厚成為580~620 nm之方式塗布於兩面經研磨之厚度4英吋之矽晶圓上，其後於150℃下乾燥3分鐘，而製備具有無機聚矽氮之塗膜之矽晶圓，並測定塗膜之膜厚及FT-IR。再者，於FT-IR測定中，將兩面經研磨之矽晶圓作為參考。又，膜厚係使用Filmetrics公司製造之

F-20 進行測定。將膜厚及根據 FT-IR 之結果而算出之 NH/SiH 吸光度比示於[表 1]中。

[表 1]

	A/(B+C)	(A+B)/C	質量 平均分子量	質量平均分子量 為800以下之 成分含量(%)	膜厚 (nm)	NH/SiH 吸光度比
氧化矽膜形成用塗布液						
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
比較用塗布液						
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

[實施例 4 及比較例 10]

使用上述無機聚矽氮之塗膜之分析中所使用之矽晶圓，作為第 1 階段之煅燒係於相對濕度 90% 且溫度 300℃ 之烘箱內煅燒 30 分鐘，作為 2 階段之煅燒係於相對濕度 10% 且溫度 900℃ 之烘箱內煅燒 30 分鐘，藉此形成氧化矽絕緣膜，並測定氧化矽膜之膜厚。將氧化矽絕緣膜之膜厚相對於乾燥後之無機矽氮之膜厚的值設為硬化收縮率(%)。將結果示於[表 2]中。

[表 2]

氧化矽膜形成用塗布液	硬化收縮率(%)
No.1	16.5
No.2	15.3
No.3	15.1
比較用塗布液	
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

根據上述[表1]及[表2]之結果可知：含有 $A/(B+C)$ 之值、 $(A+B)/C$ 之值及質量平均分子量處於特定範圍內之本案發明之無機聚矽氮的氧化矽膜形成用塗布液與含有 $A/(B+C)$ 之值、 $(A+B)/C$ 之值及質量平均分子量未處於特定範圍內之無機聚矽氮的比較用塗布液相比，硬化收縮率較小，不易產生氧化矽膜之龜裂或與半導體基板之剝離。

【圖式簡單說明】

圖1係用以說明本發明之 NH/SiH 吸光度比之求出方法的無機聚矽氮之紅外線光譜之圖表。

圖2係實施例1中製造之氧化矽膜形成用塗布液 No.1 之 1H -NMR 光譜之圖表。

圖3係實施例2中製造之氧化矽膜形成用塗布液 No.2 之 1H -NMR 光譜之圖表。

圖4係實施例3中製造之氧化矽膜形成用塗布液 No.3 之 1H -NMR 光譜之圖表。

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：101113635

※ 申請日：101. 4. 17

※IPC 分類：C01B ^{21/568} ^{33/14P} ^{1/00} ^{7/12} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

無機聚矽氮、含有其之氧化矽膜形成用塗布液及氧化矽膜之形成方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種無機聚矽氮及含有其之氧化矽膜形成用塗佈液，其係於水蒸氣等氧化劑中之煅燒步驟中之收縮較小，不易產生氧化矽膜之龜裂或與半導體基板之剝離，且於¹H-NMR光譜中，將4.75 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍之波峰面積設為A、4.5 ppm以上且未達4.75 ppm之範圍之波峰面積設為B、4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍之波峰面積設為C時，A/(B+C)之值為0.9~1.5，(A+B)/C之值為4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為2000~20000。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種無機聚矽氮，其係於 ^1H -NMR光譜中，將4.75 ppm以上且未達5.4 ppm之範圍之波峰面積設為A、4.5 ppm以上且未達4.75 ppm之範圍之波峰面積設為B、4.2 ppm以上且未達4.5 ppm之範圍之波峰面積設為C時， $A/(B+C)$ 之值為0.9~1.5， $(A+B)/C$ 之值為4.2~50，且基於聚苯乙烯換算值之質量平均分子量為2000~20000。
2. 如請求項1之無機聚矽氮，其中於紅外線光譜中， $3300\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內之最大吸光度相對於 $2050\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 之範圍內之最大吸光度之比為0.01~0.20。
3. 如請求項1或2之無機聚矽氮，其係使二鹵矽烷化合物、三鹵矽烷化合物、或該等之混合物與鹼進行反應而形成加成體後，使該加成體與氮進行反應而獲得。
4. 一種氧化矽膜形成用塗布液，其係含有如請求項1至3中任一項之無機聚矽氮與有機溶劑作為必需成分而成
5. 一種氧化矽膜之形成方法，其特徵在於：將如請求項4之氧化矽膜形成用塗布液塗布於基體上，並使該塗布液與氧化劑進行反應，而形成氧化矽膜。

八、圖式：

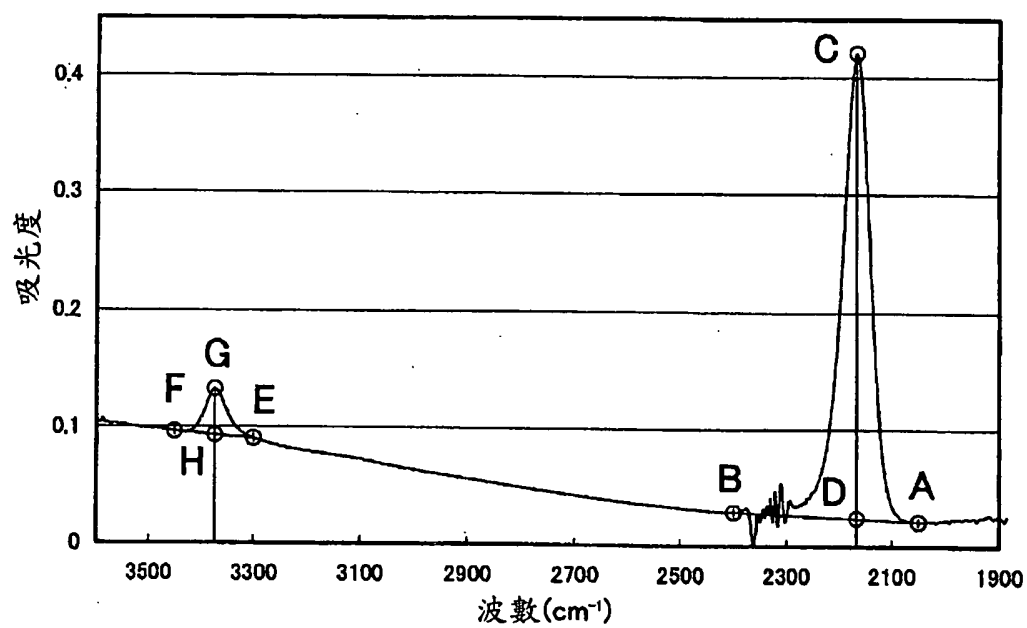


圖1

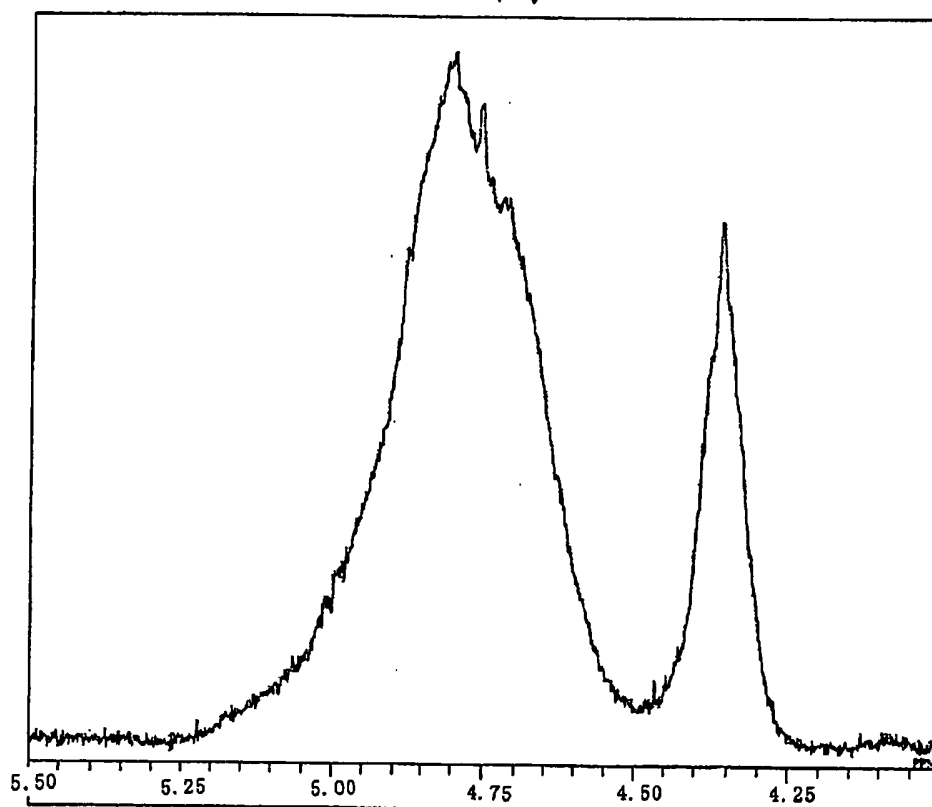


圖2

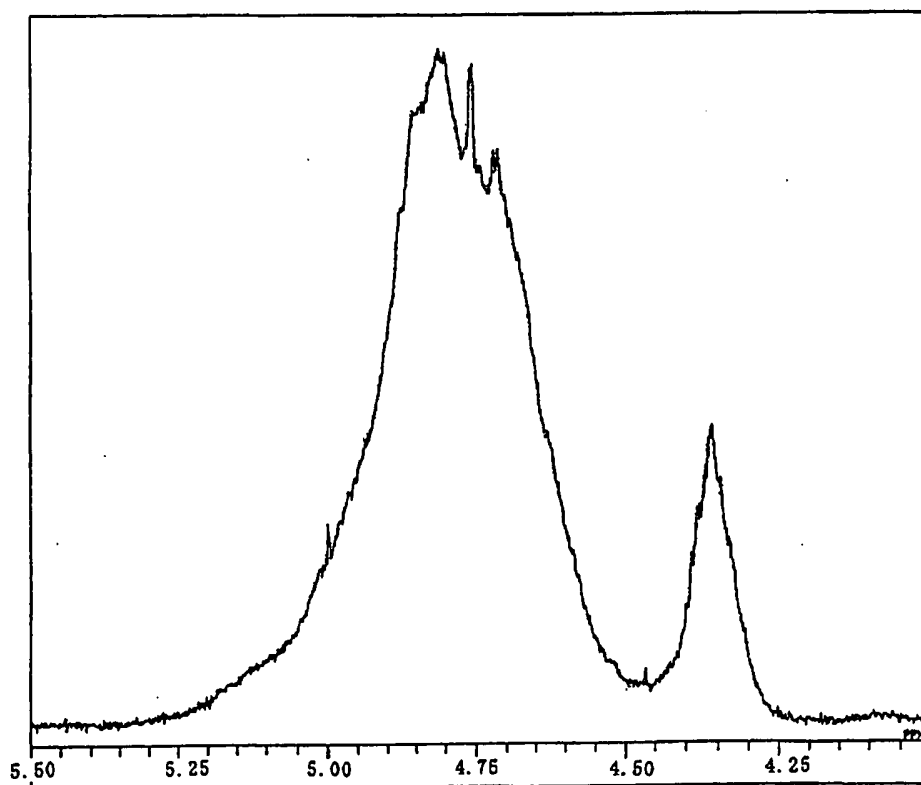


圖3

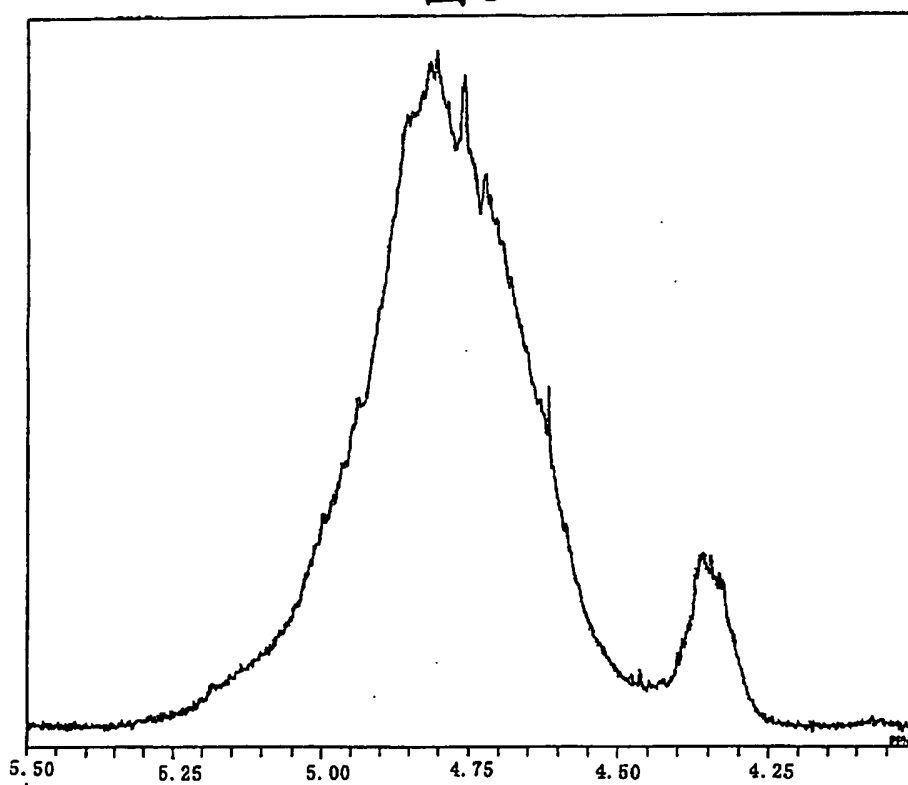


圖4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)