

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D183/00

H01L 21/316

C09D185/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193887.8

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1069675C

[22] 申请日 1995.6.30 [24] 颁证日 2001.6.2

[21] 申请号 95193887.8

[30] 优先权

[32] 1994.6.30 [33] JP [31] 148402/1994

[32] 1995.2.27 [33] JP [31] 38179/1995

[86] 国际申请 PCT/JP95/01305 1995.6.30

[87] 国际公布 WO96/00758 日 1996.1.11

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.30

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松泽纯

[56] 参考文献

EP0327311A 1989.8.9 C23C18/12

JP4-311781A 1992.11.4 C09D183/02

WO9221729A 1992.12.10 C09D183/14

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王以平

权利要求书 1 页 说明书 35 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 二氧化硅基隔离膜及其制作材料和该材
料的生产工艺

[57] 摘要

提供了一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,这种材料用来制作 VL SI 中多层互连的层间隔离膜。一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料由下列成份得到:(a)烷氧基硅烷和/或其部分水解的产物,(b)含氟的烷氧基硅烷和/或(e)烷基烷氧基硅烷,(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,以及(d)有机溶剂。根据本发明的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料具有储存稳定性并可制作成厚层。得到的二氧化硅基隔离膜是透明且均匀的膜,而且其中未观察到裂纹或针孔之类缺陷的那些膜,还具有优异的抗氧等 离子性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料，其特征是由下列成份得到：

(a) 烷氧基硅烷和/或其部分水解的产物，

(b) 含氟的烷氧基硅烷，

(c) Ti 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐及 Zr 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐的至少一种，以及

(d) 有机溶剂，其中：

i) 相对于 100 份重量的有机溶剂(d)而言，(a)和(b)的总含量为 1 - 40 份重量；

ii) 相对于 1 摩尔(a)而言，所加入的(b)的含量为 0.1 - 10 摩尔；

iii) 相对于总含量为 1 摩尔的(a)和(b)而言，所加入的(c)的含量为 0.01 - 0.5 摩尔。

2. 一种生产用来制作权利要求 1 所述的二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料的方法，上述方法包含在有机溶剂中混合烷氧基硅烷和含氟的烷氧基硅烷，随后加入 Ti 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐及 Zr 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐的至少一种。

3. 一种生产用来制作权利要求 1 所述的二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料的方法，上述方法包含在有机溶剂中合成烷氧基硅烷的部分水解产物以及在此产物中混合含氟的烷氧基硅烷，随后加入 Ti 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐及 Zr 的醇盐和/或其乙酰丙酮盐的至少一种。

4. 一种借助于在衬底上涂覆一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜随之干燥然后加热固化的方法而制得的二氧化硅基隔离膜；上述材料是用来制作权利要求 1 所述的二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料，或者是用来制作由权利要求 2 或 3 所述的工艺所生产的二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。

二氧化硅基隔离膜及其 制作材料和该材料的生产工艺

本发明涉及到一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,这种材料用来制作例如超 VLSI 中多层互连(布线)的层间隔离膜,本发明还涉及到它的一种制造工艺和一种二氧化硅基隔离膜。更确切地说,本发明涉及到一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,它使得有可能在诸如半导体衬底和玻璃片之类的各种衬底上制作厚层并且具有良好的抗氧等离子性,本发明还涉及到它的一种生产工艺和一种二氧化硅基隔离膜。

近年来, VLSI 的封装密度和集成度已迅速提高,因而要求更多的多层铝布线,并由于布线图形更趋精细而要求减少最小工作线宽。因此,用在这种 LSI 中的多层布线层间隔离膜需要用平滑技术来制作,这种技术使布线间隙填充得不带空洞并使其表面平滑。

通常采用由所谓旋涂玻璃(SOG, spin-on-glass)方法制作的膜(SOG 膜)来作为需要做成平滑的层间隔离膜,其中,在乙醇之类的有机溶剂中在存在水和催化剂的情况下借助于水解烷氧基硅烷(alkoxysilane)和烷基烷氧基硅烷(alkylalkoxysilane)而获得的涂覆溶液,用旋涂方法来涂覆,随后用加热的方法使涂层固化。具体地说,主要采用有机 SOG 膜,其中有机组分(甲基之类的烷基)的侧链被键合到硅氧烷键的主链,亦即,有机组分(甲基之类的烷基)留在膜中,它可防止出现裂纹并改善平滑性,使得有可能制作厚层。

SOG 膜具有体积收缩小的优点,呈现疏水性且具有低的介电常数。但在 LSI 制造过程中用氧等离子体进行干法腐蚀以剥离用来形成连接位于隔离膜上下层处的铝布线的接触孔的光敏抗蚀剂时,这一氧等离子体引起膜中的烷基释放,从而引起裂纹。因此,隔离膜基本上不形成在单层结构中而形成在三层结构中,致使有机 SOG 膜在

氧等离子加工时不裸在表面,亦即,(I)用等离子辅助 CVD 制作一个用作 SOG 膜涂层基底的 SiO_2 膜,(II)用涂覆方法在其上制作有机 SOG 膜并进行深腐蚀处理,以及(III)用等离子辅助 CVD 制作另一个用作上涂层的 SiO_2 膜。

图 1 示出了用这种有机 SOG 膜生产半导体器件的工艺的一个例子。

在图 1 中,参考号 11 表示一个其上制作了构成电路的诸如晶体管、二极管、电阻器和电容器之类的电路元件的半导体芯片衬底;12 表示制作在半导体芯片衬底上的第一铝布线;13 表示由等离子辅助 CVD 制作的用作涂覆有机 SOG 膜的基底的 SiO_2 膜;而 14 表示有机 SOG 膜[图 1(a)]。为使等离子 CVD SiO_2 膜裸在对应于铝布线 12 的部位处,使有机 SOG 膜 14 的整个表面接受氧等离子加工进行深腐蚀处理[图 1(b)]。在已接受深腐蚀处理的整个表面上,用等离子辅助 CVD 制作另一个 SiO_2 膜 15 作为上涂层,并在其上制作一个规定的抗腐蚀剂 16[图 1(c)]。用腐蚀方法清除对应于铝布线 12 的未被抗腐蚀剂 16 所覆盖的部位处的等离子 CVD SiO_2 膜,使铝布线 12 暴露,再清除抗腐蚀剂[图 1(d)]。然后制作与第一铝布线 12 相连接的第二铝布线 17[图 1(e)]。这样就制作了一个半导体器件。

然而,当 VLSI 的封装密度和集成度更高时,铝布线之间的距离变得如此之小,以致于常规三层结构中用作 SOG 涂层基底的等离子 CVD SiO_2 膜的制作使铝布线之间的精细距离变得更加精细,因而 SOG 涂层溶液难以流入铝布线之间,导致掩埋有机 SOG 膜的缺陷。因此,随着铝布线变细时最小工作线宽的变小,就难以在常规三层结构中制作层间隔离膜。因而希望提供一种具有良好抗氧等离子体的且使得有可能在即使一个单层结构中也可制作层间隔离膜的 SOG 膜。

为了缩短半导体器件制造工艺以降低成本,需要无需深腐蚀处理的非深腐蚀型 SOG 膜。因此,以具有良好抗灰化性的(ashing resistance)无机 SOG 膜(一种基本上不含有机组分的膜)为基础,研究了加入 SiO_2 细粒、采用 B—O 和 Mg—O 键组合或引入 Si—N 骨架,

但都没得到有益的结果。

本发明提供了一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,它可进行厚膜涂覆,从而改善平滑性并具有优越的抗氧等离子性,本发明还提供了其生产工艺及一种二氧化硅基隔离膜。

本申请的第一发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其生产工艺,这种材料由下列成分得到:(a)烷氧基硅烷和/或其部分水解产物,(b)含氟的烷氧基硅烷,(c)除硅之外的金属醇盐(alkoxide)和/或其衍生物,以及(d)有机溶剂。

本申请的第二发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其生产工艺,这种材料由下列成分得到:(a)烷氧基硅烷和/或其部分水解产物,(e)烷基烷氧基硅烷,(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,以及(d)有机溶剂。

本申请的第三发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其生产工艺,这种材料由下列成分得到:(a)烷氧基硅烷和/或其部分水解产物,(b)含氟的烷氧基硅烷,(f)水和催化剂,以及(d)有机溶剂。

本申请的第四发明是一种生产用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料的工艺,这种材料由下列成分得到:(a)烷氧基硅烷,(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷,(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,(d)有机溶剂,以及(f)水和催化剂;此工艺包含有机溶剂中混合烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷、水和催化剂,然后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,再混合烷氧基硅烷,然后再加入水和催化剂。

本申请的第五发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其生产工艺,这种材料由下列成分得到:(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷,(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,(d)有机溶剂,以及(f)水和催化剂。

本申请的第六发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其生产工艺,这种材料由下列成分得到:(a)烷氧基硅烷及其部分水解产物,(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷,(c)

除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物, (d)有机溶剂, 以及(g)光酸生成元(photo-acid-generator)。

下面描述本申请的第一发明。

我们可列举四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等的单体或齐聚物作为组分(a)烷氧基硅烷, 它们可单独使用, 也可二个或更多个组合使用。

借助于使各烷氧基硅烷的单体或齐聚物在有机溶剂中加入水和有机酸之类的催化剂后, 于不高于有机溶剂沸点的温度下进行规定时间的反应, 可获得烷氧基硅烷的部分水解的产物。

酸或碱可用作水解催化剂。这种酸可包括诸如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸和碳酸之类的无机酸、诸如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、延胡索酸、马来酸和油酸之类的有机酸, 及其酸酐或衍生物。这种碱可包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨、甲胺、乙胺和乙醇胺。

每摩尔烷氧基硅烷中的加水量范围可为2—4摩尔。若加入的水少于2摩尔, 烷氧基硅烷水解可能不充分, 使涂覆时难以形成涂层。若加入的水多于4摩尔, 则可能突然发生水解, 会引起涂覆溶液胶化。催化剂的加入量最好是100份重量的烷氧基硅烷中加入0.1—5份重量的催化剂。若加入量小于0.1份重量, 烷氧基硅烷水解可能不充分, 使涂覆时难以形成涂层。若加入量多于5份重量, 则可能突然发生水解, 会引起涂覆溶液胶化。对水解时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不要超过所用有机溶剂的沸点, 为了控制得到的水解产物的分子量, 温度最好为5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制, 可在产物达到规定的分子量时结束反应。对此处测定分子量的方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

组分(b)含氟的烷氧基硅烷, 表示氟原子键合于其硅上的烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、至少其部分烷基被氟化的烷基烷氧基硅烷等等, 其中每种都包括一个含氟的烷基烷氧基硅烷。具体地说, 我们可列举氟三甲氧基硅烷、氟三乙氧基硅烷、三氟甲基三甲氧基硅烷、

三氟甲基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三乙氧基硅烷、氟甲基二甲氧基硅烷、氟甲基二乙氧基硅烷、三氟甲基二甲氧基硅烷、三氟甲基二甲乙氧基硅烷、三氟丙基二甲氧基硅烷、三氟丙基二甲乙氧基硅烷、十三氟辛基二甲氧基硅烷、十三氟辛基二甲乙氧基硅烷、十七氟癸基二甲氧基硅烷、十七氟癸基二甲乙氧基硅烷、等等。它们可单独使用,也可二个或更多个组合使用。作为组分(c)即除硅之外的金属醇盐,我们可列举诸如 Li、Na、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、In、Y、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、P、Sb、V、Ta、Nb、或 W 之类金属的甲氧基金属、乙氧基金属、丙氧基金属、丁氧基金属等等。其衍生物是它们的乙酰丙酮盐衍生物。其中任何一个都可单独使用,也可二个或更多个组合使用。特别是最好使用 Al、Ti 或 Zr 的醇盐或其乙酰丙酮盐衍生物,它们极易得到市售产品,便宜并易于处置。

作为组分 (d) 即有机溶剂,我们可列举诸如甲醇、乙醇和异丙醇之类的一元醇及其醚类或酯类、诸如甘油和 1, 2—亚乙基二醇之类的多元醇及其醚类或酯类、以及诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和乙酰基酮之类的酮类。它们都可单独使用,也可二种或更多种组合使用。

由(a)、(b)、(c)、(d)四种组分得到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,其生产方法是:在有机溶剂中混合烷氧基硅烷和含氟的烷氧基硅烷,然后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,在室温或加热情况下使产物具有大的分子重量。此处为了更快速地制作分子量大的产物而加入水和有机酸。也可以将水和有机酸加到有机溶剂中的烷氧基硅烷中以预先合成一个其部分水解的产物,并在此产物中混合含氟的烷氧基硅烷,随后借助于加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物以进行反应,来生产这种材料。

此处,100 份有机溶剂(d)重量中,组分(a)和(b)的总重量最好是 1—40 份。若组分(a)和(b)的总重量小于 1 份,可能难以在涂覆时形成涂层。若其总重量多于 40 份,则难以得到均匀的膜。组分

(b)的加入量范围最好为每摩尔组分(a)中为 0.1—10 摩尔。若组分(b)的加入量小于 0.1 摩尔,在涂覆之后的热固化过程中会发生裂纹。若加入量多于 10 摩尔,则难以得到均匀的膜。组分(c)的加入量范围最好为每摩尔组分(a)和(b)总体的 0.01—0.5 摩尔。若组分(c)的加入量小于 0.01 摩尔,则难以制作分子量大的产品。若其加入量多于 0.5 摩尔,则产品可能突然变成大分子量从而使涂覆溶液胶化。

对产品做成大分子量时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不要超过所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好为 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,在产物达到所规的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测定方法没有特殊的限制。采用液体色谱法简单而较好。

以下描述第二发明。

在用于第二发明的各组分中,组分(a)即烷氧基硅烷和/其部分水解产物,(c)即除硅之外的金属酸盐和/或其衍生物,以及(d)即有机溶剂,与前述的相同。

作为组分(e)即烷基烷氧基硅烷,我们可列举:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、丙基三丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、苯基三丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二丁氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二丁氧基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、二丙基二乙氧基硅烷、二丙基二丙氧基硅烷、二丙基二丁氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二丙氧基硅烷、二苯基二丁氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、3—甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3—甘油氧丙基三乙氧基硅烷、3—甘油氧丙基甲基三甲氧基硅烷、3—甘油氧

丙基三乙氧基硅烷、3—甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3—甘油氧丙基二甲基甲氧基硅烷、3—甲基丙烯基氧丙基三甲氧基硅烷、3—甲基丙烯基氧丙基三乙氧基硅烷、3—甲基丙烯基氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3—甲基丙烯基氧丙基二甲基甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基甲基二甲氧基硅烷、乙基二甲基甲氧基硅烷等等。这些都可以各自单独使用,也可以二个或更多个组合使用。

由这四个组分(a)、(e)、(c)和(d)得到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,其生产方法是:在有机溶剂中混合烷氧基硅烷和烷基烷氧基硅烷,然后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,并在室温或加热的条件下制得大分子量的产物。此外,为了更快速地制得大分子量的产物而加入水和/或催化剂。也可以借助于在有机溶剂中将水和催化剂加至烷氧基硅烷以预先合成其部分水解产物,并在此产物中混合烷基烷氧基硅烷,随后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,以进行反应的方法,来生产这种材料。

此处,在 100 份重量的有机溶剂(d)中,组分(a)和组分(e)的总量最好在 1—40 份重量范围内。若组分(a)和(e)的量小于总重量的 1 份,则在涂覆时难以形成涂层。若大于 40 份重量,则难以得到均匀的膜。组分(e)的加入量最好为每摩尔组分(a)中为 0.1—10 摩尔。若加入的组分(e)量小于 0.1 摩尔,则在涂覆后加热固化时会出现裂纹。若加入量大于 10 摩尔,则难以得到均匀的膜。组分(c)的加入量最好在每摩尔组分(a)和(e)总体中为 0.01—0.5 摩尔。若组分(c)的加入量小于 0.01 摩尔,则难以得到大分子量的产物。若加入量大于 0.5 摩尔,则产物可突然达到大分子量,从而使涂覆溶液胶化。

对产物做到大分子量时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不要超过所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好为 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处测定分子量的方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而又较好。

下面描述第三发明。

在用于第三发明的各组分中,(a)即烷氧基硅烷和/或其部分水解产物、(b)即含氟的烷氧基硅烷以及(d)有机溶剂,与前述的相同。

酸或碱可用作组分(f)即催化剂。作为酸,我们可列举诸如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸和碳酸之类的无机酸、诸如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、延胡索酸、马来酸和油酸之类的有机酸,以及它们的酸酐或衍生物。碱可包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨、甲胺、乙胺和乙醇胺。

由(a)、(b)、(f)和(d)这四种组分得到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,其生产方法是:在有机溶剂中混合烷氧基硅烷和含氟的烷氧基硅烷,然后加入水和催化剂,并在室温或加热的条件下进行反应。此材料的生产方法也可以是:在有机溶剂中将水和催化剂加于烷氧基硅烷以预先合成其部分水解产物,并将含氟的烷氧基硅烷加入此产物中,随后加入水和催化剂以进行反应。

此处,在 100 份重量的有机溶剂(d)中,组分(a)和组分(b)的总量最好为 1—40 份重量。若组分(a)和(b)的总量小于 1 份重量,涂覆时可能难以形成涂层。若其量大于 40 份重量,则难以获得均匀的膜。每摩尔的组分(a)最好加入 0.1—10 摩尔的组分(b)。若组分(b)的加入量小于 0.1 摩尔,在涂覆后的加热固化时,会出现裂纹。若加入量多于 10 摩尔,则难以得到均匀的膜。每摩尔的组分(a)和(b)总体中最好加入 2—4 摩尔的组分(f)的水。若加入的水量小于 2 摩尔,组分(a)和(b)的水解可能不充分,使涂覆时难以形成涂层。若加入量多于 4 摩尔,则可能突然发生水解,这会引起涂覆溶液胶化。100 份重量的组分(a)和(b)总体中最好加入 0.1—5 份重量的组分(f)即催化剂。若加入量小于 0.1 份重量,组分(a)和(b)的水解可能不充分,使涂覆时难以形成涂层。若加入的量大于 5 份重量,则水解可能突然发生,这会引起涂覆溶液胶化。

对水解时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶剂的沸点,且为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好

为 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

上述根据第一、第二和第三发明的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,被涂覆在衬底上,且对形成的涂层进行干燥以清除有机溶剂,随后在 300℃ 或更高的温度下加热固化,从而可制得二氧化硅基隔离膜。此处可用包括旋涂、喷涂和浸涂的涂覆方法来涂覆材料,没有什么特别的限制。对于干燥温度没有特别的限制,为了加速有机溶剂的蒸发,最好在 100℃—300℃ 范围内。可在 300℃ 或更高的温度下进行加热固化,没有什么特别的限制。其上限依赖于所用衬底的类型。例如,当采用如 LSI 中带有铝布线的衬底时,温度最好为 500℃ 或更低。对加热固化时间没有特别的限制,当固化后形成的膜的物理性能基本达到平衡时,就可结束加热。对此时的判断方法没有特别的限制。测量膜的表面硬度或膜的厚度简单而较好。对热固化时的气氛没有特别的限制。最好引入氮或氩之类的惰性气体,以便加热过程中组分(b)或(e)中的烷基释放得少一些。

下面描述第四发明。

在用于第四发明的各组分中,(a)即烷氧基硅烷、(e)即烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷、(c)即除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、(d)即有机溶剂、以及(f)即水和催化剂,都与前述的相同。

在 100% 的各个烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷中,最好加入小于 75% 的水。若加入量不小于 75%,则烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷可能突然发生水解,这会引起涂覆溶液胶化即成团。在 100 份重量的烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷中,最好加入 0.1—5 份重量的催化剂。若加入量小于 0.1 份重量,则烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷的水解可能不充分,使涂覆时难以形成涂层。若加入量大于 5 份重量,则水解可能突然发生,这会引起涂覆溶液胶化。对水解时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶

剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好是 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

由(a)烷氧基硅烷、(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷、(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、(d)有机溶剂、以及(f)水和催化剂所得到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,其生产方法如下:首先,在有机溶剂中配制一规定数量的烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷。在得到的悬浮液中混合水和催化剂并将混合物搅拌片刻,随后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物。再将混合物搅拌片刻以进行反应,然后加入烷氧基硅烷并充分混合,随后加入水和/或催化剂以便在室温或加热的情况下得到大分子量。

此处,每 100 份重量的有机溶剂(d)中,最好用 1—40 份总重量的组分(a)和组分(e)和/或(b)。若组分(a)和组分(e)和/或(b)的总量小于 1 份重量,在涂覆时可能难以形成涂层。若量大于 40 份重量,则难以得到均匀的膜。在每摩尔的组分(a)中最好加入 0.1—10 摩尔的组分(e)和/或(b)。若组分(e)和/或(b)的加入量小于 0.1 摩尔,则在涂覆后的热固化时,会引起裂纹。若加入量大于 10 摩尔,则难以得到均匀的膜。每摩尔的组分(a)和组分(e)和/或(b)总量中,最好加入 0.01—1 摩尔的组分(c)。若组分(c)的加入量小于 0.01 摩尔,则产物无法做成足够大的分子量。因而在涂覆时难以形成涂层。若加入量大于 1 摩尔,则产物可能突然具有大分子量,从而使涂覆溶液胶化。

对于产物达到大分子量时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好为 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此时分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

如此生产的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料被涂覆到

衬底上,且对制得的涂层进行干燥以清除有机溶剂,随后在 300℃ 或更高的温度下加热固化,从而可制得二氧化硅基隔离膜。此处,可用包括旋涂、喷涂和浸涂的涂覆方法来涂覆此材料,没有什么特别限制。对干燥温度没有特别的限制,为了加速有机溶剂的蒸发,此温度最好为 100℃—300℃。加热固化可在 300℃ 或更高的温度下进行,没有什么特别限制。其上限依赖于所用衬底的类型。例如,当使用如 LSI 中带有铝布线的衬底时,此温度最好为 500℃ 或更低。对加热固化时间没有特别的限制,当固化后形成的膜的物理性能基本上达到平衡时,就可结束加热。对此时的判断方法没有特别的限制。测量膜的表面硬度或膜的厚度简单而较好。对加热固化时的气氛没有特别的限制。最好引入氮或氩之类的惰性气体,以便在加热过程中组分(e)和/或(b)中的烷基可释放得少一些。

下面描述第五发明。

在用于第五发明的各组分中,(e)即烷基烷氧基硅烷和/或(b)即含氟的烷氧基硅烷、(c)即除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、(d)即有机溶剂、以及(f)即水和催化剂,都与前述的相同。

在 100% 的各个烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷的烷氧基中,水的加入量最好小于 75%。若加入量不小于 75%,则烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷的水解可能突然发生,并引起涂覆溶液胶化即成团。在 100 份重量的烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷中,最好加入 0.1—5 份重量的催化剂。若加入量小于 0.1 份重量,烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷的水解可能不充分,使涂覆时不可能形成涂层。若加入量大于 5 份重量,则水解可能突然发生并使涂覆溶液胶化。对水解时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好为 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

由(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷、(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、(d)有机溶剂、以及(f)水和催化剂得

到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜,其生产方法如下:首先,在有机溶剂中配制一规定数量的烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷。在得到的悬浮液中混合水和催化剂,搅拌片刻,随后在室温或加热的情况下加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物以使产物具有大的分子量。

此处,在 100 份重量的有机溶剂(d)中,最好加入总量为 1—40 份重量的组分(e)和/或(b)。若组分(e)和/或(b)的总量小于 1 份重量,则涂覆时可能难以形成涂层。若量大于 40 份重量,则难以得到均匀的膜。每摩尔总量的组合(e)和/或(b)中最好加入 0.01—1 摩尔的组分(c)。若组分(c)的加入量小于 0.01 摩尔,则产物得不到足够大的分子量,从而在涂覆时难以形成涂层。若加入量大于 1 摩尔,则产物可能突然达到大分子量,涂覆溶液会胶化。

对产物达到大分子量时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好是 5℃—70℃。对水解时反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

这样生产的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料被涂覆在衬底上,对制得的涂层进行干燥以清除有机溶剂,随后在 300℃ 或更高的温度下加热固化,以便能形成二氧化硅基隔离膜。此处可用包括旋涂、喷涂和浸涂的涂覆方法来涂覆此材料,没有什么特别的限制。对于干燥温度没有特别的限制,为了加速有机溶剂的蒸发,此温度最好为 100℃—300℃。加热固化可在 300℃ 或更高的温度下进行,没有什么特别的限制。但其上限依赖于所用衬底的类型。例如,当采用如 LSI 中带有铝布线的衬底时,此温度最好是 500℃ 或更低。对加热固化时间没有特别的限制,当固化后形成的膜的物理性能基本达到平衡时,就可结束加热。对此时的判断方法没有特别的限制。测量膜的表面硬度或膜的厚度简单而较好。对加热固化时的气氛没有特别的限制。最好引入氮或氩之类的情性气体,使组分(e)和/或(b)中的烷基在加热过程中少释放一些。

本申请的第六发明是一种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料及其制造工艺,这种材料由下列组分得到:(a)烷氧基硅烷和/或其部分水解产物、(e)烷基烷氧基硅烷和/或(b)含氟的烷氧基硅烷、(c)除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、(d)有机溶剂、以及(g)光酸生成元。

在第六发明所用的各组分中,(a)即烷氧基硅烷和/或其部分水解产物、(e)即烷基烷氧基硅烷和/或(b)即含氟的烷氧基硅烷、(c)即除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物、以及(d)即有机溶剂、都与前述的相同。

作为光酸生成元,我们可列举诸如三氟甲烷磺酸二苯碘之类的二苯碘盐、诸如六氟锑酸双(4—t—丁苯基)碘之类的双(4—t—丁苯基)碘盐、诸如三氟甲烷磺酸三苯铊之类的三苯铊盐、诸如2,4,6—三(三氟甲基)—1,3,5—三嗪之类的三嗪、以及诸如甲苯磺酸苯偶姻之类的磺酸盐等等。它们都可单独使用,也可以二个或更多个组合使用。

由(a)、(e)和/或(b)、(c)、(d)、和(g)这些组分所得到的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,其生产方法是:在有机溶剂中混合烷氧基硅烷和烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷,然后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物,从而在室温或加热情况下使产物具有大分子量,随后加入光酸生成元。

此处,为了更快速地使产物具有大分子量,可加入水和有机酸。此材料的制造方法也可以是:在有机溶剂中将水和有机酸加于烷氧基硅烷以预先合成其部分水解产物,并在此产物中混合烷基烷氧基硅烷和/或含氟的烷氧基硅烷,随后加入除硅之外的金属醇盐和/或其衍生物。

此处,在100份重量的有机溶剂(d)中,最好加入总量为1—40份重量的组分(a)和组分(e)和/或(b)。若组分(a)和组分(e)和/或(b)的总量小于1份重量,则在涂覆时可能难以形成涂层。若多于10份重量,则难以得到均匀的膜。在每摩尔的组分(a)中,最好加入1.1—10摩尔的组分(e)和/或(b)。若组分(e)和/或(b)的加入量小

于 0.1 摩尔,则涂覆后加热固化时会出现裂纹。若加入量大于 10 摩尔,则难以得到均匀的膜。每摩尔总量的组分(a)和组分(e)和/或(b)中,最好加入 0.01—0.5 摩尔的组分(c)。若组分(c)的加入量小于 0.01 摩尔,则产物不能做成足够大的分子量,从而在涂覆时难以形成涂层。若加入量大于 0.5 摩尔,则产物可能突然达到大分子量,从而涂覆溶液会胶化。在组分(a)和组分(e)和/或(b)的总重量中,最好加入不小于 0.1 摩尔%的组分(g)。若组分(g)的加入量小于 0.1 摩尔%,则它在暴露于光时产生少量的酸,导致图形制作不充分。

对产物达致大分子量时的反应温度没有特别的限制。此温度最好不高于所用有机溶剂的沸点,为了控制得到的水解产物的分子量,此温度最好是 5℃—70℃。对水解时的反应时间没有特别的限制,当产物达到规定的分子量时就可结束反应。对此处分子量的测量方法没有特别的限制。采用液体色谱法简单而较好。

这样制得的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料被涂覆在衬底上,并对所形成的涂层进行干燥以清除有机溶剂,随后暴露于光,然后加热固化,并对得到的加热固化了的产品进行显影,从而可制得图形化的二氧化硅基薄膜。此处,可用包括旋涂、喷涂和浸涂的涂覆方法来涂覆此材料。对干燥温度没有特别的限制,为了加速有机溶剂的蒸发,此温度最好为 40℃ 或更高。可用诸如接触曝光、接近曝光、投影曝光或缩小曝光之类的方法,对制得的涂层进行曝光,没有什么特别的限制。曝光之后的热固化可在 80℃ 或更高的温度下进行,没有什么特别的限制。其上限依赖于所用衬底的类型。例如,当采用聚碳酸酯等制成的塑料衬底时,此温度最好是 100℃ 或更低。对热固化时间没有特别的限制,当固化后制得的膜的物理性能基本达到平衡时就可结束加热。对此时的判断方法没有特别的限制。测量膜的表面硬度或膜的厚度简单而较好。对热固化时的气氛没有特别的限制。最好引入氮或氩之类的惰性气体。使组分(e)和/或(b)中的烷基在加热过程中释放得少一些。作为显影方法,可包括碱显影(采用氢氧化铵水溶液型溶液)、溶剂显影(采用诸如醇类和酮

类),没有什么特别的限制,都是常规抗蚀材料中所用的那些。为了增强得到的薄膜的硬度,在显影之后可再次对膜进行加热。

图 2 示出了根据本发明利用用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料来制造半导体器件的工艺的一个例子。

在图 2 中,参考号 21 表示半导体芯片衬底,其上制作了构成电子线路的诸如晶体管、二极管、电阻器和电容器的电子元件;22 表示诸如制作在半导体芯片衬底上的铝布线之类的第一布线;23 表示用等离子辅助 CVD 制作的 SiO_2 膜;24 表示用根据本发明的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料而制作的隔离膜[图 2(a)]。在本发明的隔离膜 24 的整个表面上,用等离子辅助 CVD 法制作了另一个 SiO_2 膜 25,并在其上制作了一个规定的抗腐蚀剂 26[图 2(b)]。借助于用氧等离子体等的干法腐蚀来进行腐蚀处理以清除未被抗蚀剂 26 所覆盖的部位处的隔离膜 24,从而将第一布线 22 暴露出来,再清除抗蚀剂[图 2(c)]。然后制作诸如与第一布线 22 相连接的第二铝布线之类的第二布线 27[图 2(d)]。这样就制得了半导体器件。

本发明的用等离子辅助 CVD 制作在隔离膜 24 的整个表面上的 SiO_2 膜 25 可以略去。

用等离子辅助 CVD 在半导体芯片衬底 21 和第一布线 22 上制作的 SiO_2 膜 23 也可以略去。

图 1 以剖面形式示出了用常规有机 SOG 膜来生产半导体器件的工艺。

图 2 以剖面形式示出了用本发明的隔离膜来生产半导体器件的工艺。

图 3 示出了例 19 中所制作的图形化二氧化硅基薄膜的表面粗糙度测量结果。

例 1

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷和 54.5 克(0.25 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。充分混合后,再在连续搅拌混合物的情况下加入一个 230 克(5 摩尔)乙醇中溶有 42.5 克(0.125 摩尔)的四丁氧基钛的溶液。在进一步连续搅

拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对于这一隔离膜制作材料,用四氢呋喃作为溶剂并用 HPLC(高速液体色谱法)设备(日立制造的 6000 型)测量其分子量分布。由测量结果来计算以聚苯乙烯为单位的数值平均分子量(所用的分析柱购自日立化学公司;商标为 GELPACK GL—R420;流速 1.75ml/min.),结果发现约为 2640。此隔离膜制作材料即使置于室温下一个月也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,用 1500rpm 转速的旋涂机在一侧已镜面抛光过的硅片上进行 20 秒钟涂覆,随后用 150℃ 烘干机干燥 10 分钟以清除溶剂。之后用管状焙烧炉在氮气氛中将制得的涂层加热到 400℃ 停留 30 分钟以固化,从而得到透明且均匀的二氧化硅基隔离膜。用自动椭圆仪(Mizoshiri Kogaku Kogyosho 制造)来测量隔离膜的厚度,得到是 537nm。再用光学显微镜来观察此隔离膜的表面,未见到裂纹和针孔之类的缺陷。

用桶式各向同性等离子腐蚀设备在氧为 1 托、输出为 400W、时间为 20 分钟条件下,对此二氧化硅基隔离膜进行氧等离子处理。然后,测量这样处理过的膜的厚度为 521nm,而且发现即使暴露于氧等离子体,其层厚仍只变小约 3%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子性。

例 2

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分搅拌之后,在继续搅拌混合物的情况下加入由 72 克(4 摩尔)的蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液温度升至 60℃。混合物保持在 60℃ 的温度下被加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 54.5 克(0.25 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分混合,然后加入由 230g(5 摩尔)乙醇中溶解 42.5 克(0.125 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液。在进一步连续

搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这一隔离膜制作材料,以与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。其结果是发现约为 2910。这一隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明且均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 597nm。同时用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。其结果是其层厚为 573nm,而且即使暴露于氧等离子体,层厚也只变小约 4%。

还用光学显微镜对此隔离膜的表面进行了观察,且未见裂纹或针孔之类的缺陷。还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也见到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现薄膜具有良好的抗氧等离子性。

例 3

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分搅拌之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,混合物被加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 109 克(0.5 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分搅拌,然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 45.5 克(0.125 摩尔)二丙氧双乙酰基丙酮酸钛而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这一隔离膜制作材料,以与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果约为 1650。即使在室温下放置一个月,此隔离膜制作材料也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀

的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 749nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,且未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法对这种二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。其结果是层厚为 704nm,且发现即使暴露于氧等离子体时,层厚也只变小约 6%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,且未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也见到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,并发现此膜具有良好的抗氧等离子性。

例 4

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分搅拌之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,混合物被加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 109 克(0.5 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分搅拌,然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 54.4 克(0.125 摩尔)二丁氧双乙酰基丙酮酸锆而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果约为 2300。此隔离膜制作材料即使置于室温中一个月之后仍完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 654nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。其结果是其层厚为 608nm,可见即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 7%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 5

在 345 克(7.5 摩尔)乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)四甲氧基硅烷和 136 克(1 摩尔)甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 42.5 克(0.125 摩尔)四丁氧基钛而制得的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了其数值平均分子量。结果约为 3260。此隔离膜即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,用与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 622nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。其结果是层厚为 585nm,且观察到即使在暴露于氧等离子体时,层厚也只变小约 6%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 6

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制得的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。对得到的混合物进行充分混合,然后加入由 230 克(5 摩

尔)乙醇中溶解 42.5 克(0.125 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 3190。此隔离膜制作材料即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧镜面抛光过的硅片上,制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 639nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 594nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 7%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 7

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分混合,然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 45.5 克(0.125 摩尔)二丙氧基双乙酰基丙酮酸钛而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 1180。此隔离膜制作材料即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以

与例1相同的方法,在一侧镜面抛光过的硅片上,制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为570nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例1相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为532nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约7%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹与针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的IR谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例8

在345克(7.5摩尔)的乙醇中,加入152克(1摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由72克(4摩尔)蒸馏水中溶解2.45克(0.025摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至60℃。在保持温度为60℃的情况下,对此混合物加热1小时,然后冷却到室温,随后加入136克(1摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分混合,然后加入由230克(5摩尔)乙醇中溶解54.4克(0.125摩尔)二丁氧基双乙酰基丙酮酸锆而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行24小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例1相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为1390。此隔离膜即使在室温下放置一个月之后,也完全不胶化。

用1.5ml的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例1相同的方法,在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为514nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例1相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为478nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约7%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未

见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 9

在 575 克(12.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷和 54.5 克(0.25 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 85.5 克(4.75 摩尔)蒸馏水中溶解 3.06 克(0.031 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 1040。此材料即使在室温下放置一个月之后,也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上,制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 537nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 516nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 4%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹与针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 10

在 575 克(12.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却到室温。随后加入 54.5 克(0.25 摩尔)的三氟丙基

三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分混合,然后加入由 13.5 克(0.75 摩尔)蒸馏水中溶解 0.59 克(0.006 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 1880。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后,也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 538nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 511nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 5%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

比较例 1

在 575 克(12.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷和 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 126 克(7 摩尔)蒸馏水中溶解 4.9 克(0.05 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 780。此材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 489nm。还用光学显微镜

观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。用与例 1 相同的方法对这种二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 391nm,且发现当暴露于氧等离子体时,此层厚的变小量高达约 20%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,发现整个表面上已出现大量裂纹。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后,完全未能观察到烷基(甲基)所引起的任何吸收峰,而这种吸收峰在 400℃ 焙烧后曾观察到过,发现烷基由于氧等离子处理而被释放。

比较例 2

在 575 克(12.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升到 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。将得到的混合物充分混合,然后加入由 54 克(3 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜。对这种隔离膜制作材料,用与例 1 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 980。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后,也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜,以与例 1 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 489nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 1 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 395nm,且发现当暴露于氧等离子体时,层厚的变小量高达约 20%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,观察到在整个表面上出现了大量裂纹。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后完全未观察到烷基(甲基)所引起的吸收峰,而这种吸收峰在 400℃

焙烧后曾观察到过,并发现烷基由于氧等离子体处理而被释放。

例 11

在 460.0 克(10 摩尔)的乙醇中,加入 136.0 克(1 摩尔)的三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 27.0 克(1.5 摩尔)蒸馏水中分溶解有 1.6 克(0.025 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。再向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 170.0 克(0.5 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液,对得到的混合物搅拌 2 小时。然后将 304.0 克(2 摩尔)的四甲氧基硅烷和 460.0 克(10 摩尔)的乙醇加入其中。充分混合后,加入由 72.0 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解有 3.2 克(0.05 摩尔)硝酸而制备的水溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用四氢呋喃作为淘析溶液并采用 HPLC(高速液体色谱法)设备(日立公司制造的 6000 型),测量了它的分子量分布。从测得的结果计算了以聚苯乙烯为单位的数值平均分子量(所用分析柱购自日立化学公司;商标为 GELPACK GL—R420;流速为 1.75ml/min.),结果为约 2140。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,利用旋涂机以 2000rpm 的转速经 20 秒钟涂覆在一侧已被镜面抛光过的硅片上,随后在 150℃ 热板上干燥 30 秒钟并在 250℃ 热板上干燥 30 秒钟以清除有机溶剂。接着,用筒形焙烧炉并在氮气氛中,将得到的涂层在 430℃ 下加热 30 分钟以固化,从而得到透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。用光学干涉层厚计(商标为 LAMBDA ACE;Dainippon Screen 公司制造)测量了此隔离膜的厚度,发现为 279nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用桶式各向同性等离子刻蚀设备并在氧为 1 托、输出为 400W、时间为 20 分钟条件下,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。然后测量这样处理过的膜的厚度,得到膜厚为 272nm,且发现即

使在暴露于氧等离子体时,其层厚也只变小约 2%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 12

在 460.0 克(10 摩尔)的乙醇中,加入 136.0 克(1 摩尔)的三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 27.0 克(1.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 1.6 克(0.025 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。再向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 182.0 克(0.5 摩尔)二丙氧基双乙酰丙酮酸钛而制备的溶液,并对得到的混合物搅拌 2 小时。然后将 304.0 克(2 摩尔)的四甲氧基硅烷和 460.0 克(10 摩尔)的乙醇加入其中。充分混合之后,加入由 72.0 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解有 3.2 克(0.05 摩尔)硝酸而制备的水溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。用与例 11 相同的方法计算了此隔离膜制作材料的数值平均分子量。结果发现约为 1430。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 11 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 246nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 11 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 234nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 5%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 13

在 460.0 克(10 摩尔)乙醇中,加入 216.0 克(1 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 27.0 克(1.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 1.6 克(0.025 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。再向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 170.0 克(0.5 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液,并对得到的混合物搅拌 2 小时。然后将 304.0 克(2 摩尔)的四甲氧基硅烷和 460.0 克(10 摩尔)的乙醇加入其中。充分混合之后,加入由 72.0 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解有 3.2 克(0.05 摩尔)硝酸而制备的水溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。用与例 11 相同的方法计算了此隔离膜制作材料的数值平均分子量。结果发现约为 1520。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后,也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以与例 11 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 259nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 11 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 246nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 5%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

比较例 3

在 920.0 克(20 摩尔)的乙醇中,加入 136.0 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 27.0 克(1.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 1.6 克(0.025 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。然后将 304.0 克(2 摩尔)的四甲氧基硅烷和 460.0 克(10 摩尔)的乙醇加入其中。充分

混合之后,加入由 72.0 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解有 3.2 克(0.05 摩尔)硝酸而制备的水溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。用与例 11 相同的方法计算了此隔离膜制作材料的数值平均分子量。结果发现约为 780。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,与例 11 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 259nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 11 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果发现其层厚为 195nm,且发现在暴露于氧等离子体时,此层厚的变小量高达约 24%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,发现在整个表面上出现了大量裂纹。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后完全未见到烷基(甲基)所引起的吸收峰,而这种吸收峰在 430℃ 焙烧之后曾见到过,且发现烷基由于氧等离子体处理而被释放。

例 14

在 920.0 克(20 摩尔)的乙醇中,加入 408.0 克(3 摩尔)的三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 81.0 克(4.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 4.7 克(0.075 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。再向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 170.0 克(0.5 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用四氢呋喃作为淘析溶液并用 HPLC(高速液体色谱法)设备(日立公司制造的 6000 型),测量了这种材料的分子量分布。从测得的结果,计算了以聚苯乙烯为单位的数值平均分子量(所用的分析柱购自日立化学公司;商标为 GELPACK GL-R420;流速为 1.75ml/min),结果发现约为 1550。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一

个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,采用转速为 2000rpm 的旋涂机经 20 秒钟将这种材料涂覆在一侧已镜面抛光的硅片表面上,随后在 150℃ 热板上干燥 30 秒钟,再在 250℃ 热板上干燥 30 秒钟,以清除溶剂。接着,用筒形焙烧炉并在氮气氛中,于 430℃ 下经 30 分钟加热所形成的涂层以固化,从而得到透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。用光学干涉层厚计(商标为 LAMBDA ACE;Dainippon Screen 公司制造)测量了此隔离膜的厚度,且发现为 305nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

采用桶式各向同性等离子刻蚀设备并在氧为 1 托、输出为 400W、时间为 20 分钟的情况下,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。然后测量了这样处理过的膜的厚度,结果为 292nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,其层厚也只变小约 4%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 15

在 920.0 克(20 摩尔)的乙醇中,加入 408.0 克(3 摩尔)的三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 81.0 克(4.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 4.7 克(0.075 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 2 小时。再向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 182.0 克(0.5 摩尔)二丙氧基双乙酰丙酮酸钛而制备的溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。用与例 14 相同的方法计算了此隔离膜制作材料的数值平均分子量。结果约为 1520。此隔离膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,以

与例 14 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 292nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 14 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 281nm,且发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 4%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧等离子处理之后也观察到了烷基(甲基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子体性。

例 16

在 920.0 克(20 摩尔)的乙醇中,加入 648.0 克(3 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连接搅拌混合物的情况下,加入由 81.0 克(4.5 摩尔)蒸馏水中溶解有 4.7 克(0.075 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样反应 2 小时。进一步向其中加入由 460.0 克(10 摩尔)乙醇中溶解 170.0 克(0.5 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液。在连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。用与例 14 相同的方法计算了此隔离膜制作材料的数值平均分子量。结果发现约为 1230。此隔离膜制作材料即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,与例 14 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 303nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 14 相同的方法,对这种二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果其层厚为 292nm,并发现即使在暴露于氧等离子体时,此层厚也只变小约 4%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是在氧等离子处理之后也

观察到了烷基(三氟丙基)所引起的吸收峰,且发现此膜具有良好的抗氧等离子性。

比较例 4

在 920.0 克(20 摩尔)的乙醇中,加入 136.0 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 27.0 克(1.5 摩尔)蒸馏水中溶解 1.6 克(0.025 摩尔)硝酸而制备的水溶液,并使反应在室温下照样进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 14 相同的方法计算了数值平均分子量。结果发现约为 880。此隔离膜制作材料即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,与例 14 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了透明而均匀的二氧化硅基隔离膜。此隔离膜的层厚为 206nm。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

用与例 14 相同的方法,对此二氧化硅基隔离膜进行了氧等离子处理。结果发现其层厚为 129nm,且发现在暴露于氧等离子体时,此层厚的变小量高达约 37%。还用光学显微镜观察了此隔离膜的表面,发现在整个表面上出现了大量裂纹。

还测量了此隔离膜的 IR 谱。其结果是,在氧离子处理之后未见到烷基(甲基)所引起的任何吸收峰,而这种吸收峰在 430℃焙烧之后曾观察到过,而且发现甲基由于氧等离子体处理而被释放。

例 17

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 42.5 克(0.125 摩尔)四丁氧基钛所制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时,然后加入 16.5 克(0.04 摩尔)的三氟甲烷磺酸三苯铈且完全溶解以产生用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用四氢呋喃作为淘析溶液并用 HPLC(高速液体色谱法)设备(日立公司制造的 6000 型)测量了它的分子量分布。从测得的结果计算了

以聚苯乙烯为单位的数值平均分子量(所用的分析柱购自日立化学公司;商标为 GELPACK GL-R420;流速为 1.75ml/min.), 结果发现约为 3260。此薄膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料, 采用转速为 3000rpm 的旋涂机经 30 秒钟在一侧已镜面抛光过的硅片表面上, 用这种材料涂覆, 随后在 80℃ 热板上干燥 1 分钟以清除溶剂。将一金属掩模(冲有条形图形的不锈钢片)置于此硅片上, 并用低压汞灯的光(最大波长为 254nm)照射 10 分钟, 随后在 120℃ 的热板上进行热固化。将得到的固化过的产品在甲基异丁基酮溶液中显影 2 分钟, 随后用环己烷冲洗, 从而在硅片上形成带有对应于金属掩模图形的二氧化硅基薄膜。用光学显微镜观察了此薄膜的表面, 未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

例 18

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中, 加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后, 在连续搅拌混合物的情况下, 加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液, 再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下, 对混合物加热 1 小时, 然后冷却到室温, 随后加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。对得到的混合物进行充分混合, 然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 42.5 克(0.125 摩尔)四丁氧基钛而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下, 使反应进行 24 小时, 然后加入 16.5 克(0.04 摩尔)的三氟甲烷磺酸三苯铈, 并完全溶解以产生用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料。对这种薄膜制作材料, 用与例 17 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 3190。此薄膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料, 以与例 17 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上得到了图形化的二氧化硅基薄膜。用光学显微镜观察了此薄膜的表面, 未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

例 19

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却到室温,随后加入 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。对得到的混合物进行充分混合,然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 45.5 克(0.125 摩尔)二丙氧基双乙酰丙酮酸钛而制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时,然后加入 16.5 克(0.04 摩尔)的三氟甲烷磺酸三苯铈,并完全溶解以产生用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料。对这种薄膜制作材料,用与例 17 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 1180。此薄膜制作材料即使在室温中放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆薄膜的材料,以与例 17 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上得到了图形化的二氧化硅基薄膜。用光学显微镜观察了此薄膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。图 3 示出了用接触式表面轮廓分析器测得的此二氧化硅基薄膜的表面粗糙度的实测结果。如从结果可见,得到的二氧化硅基薄膜的层厚约为 400nm,并在表面上形成了对应于金属掩模图形的图形。

例 20

在 345 克(7.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 72 克(4 摩尔)蒸馏水中溶解 2.45 克(0.025 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液,再将温度升至 60℃。在保持温度为 60℃ 的情况下,对混合物加热 1 小时,然后冷却至室温,随后加入 109 克(0.5 摩尔)的三氟丙基三甲氧基硅烷。对得到的混合物进行充分混合,然后加入由 230 克(5 摩尔)乙醇中溶解 54.5 克(0.125 摩尔)二丙基双乙酰丙酮酸钛所制备的溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小

时,然后加入 16.5 克(0.04 摩尔)的三氟甲烷磺酸三苯铈,并完全溶解以产生用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料。对这种薄膜制作材料,用与例 17 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 1650。此薄膜制作材料即使在室温下放置一个月之后也完全不胶化。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料,以与例 17 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上得到了图形化的二氧化硅基薄膜。用光学显微镜观察了此薄膜的表面,未见到裂纹或针孔之类的缺陷。

比较例 5

在 575 克(12.5 摩尔)的乙醇中,加入 152 克(1 摩尔)的四甲氧基硅烷和 136 克(1 摩尔)的甲基三甲氧基硅烷。充分混合之后,在连续搅拌混合物的情况下,加入由 26 克(7 摩尔)蒸馏水中溶解 4.9 克(0.05 摩尔)马来酸酐而制备的水溶液。在进一步连续搅拌混合物的情况下,使反应进行 24 小时以产生用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料。对这种隔离膜制作材料,用与例 17 相同的方法计算了它的数值平均分子量。结果发现约为 780。置于室温中的这一薄膜制作材料的分子量逐渐增大,并在约一个月时开始发生沉淀。

用 1.5ml 的这种用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料,以与例 17 相同的方法在一侧已镜面抛光过的硅片上制作了二氧化硅基薄膜。用光学显微镜观察了此薄膜的表面,未见到裂纹或针孔之类,但完全未见到对应于金属掩模图形的图形。从用表面轮廓计测得的表面粗糙度的结果,完全未看到对应于金属掩模图形的丘和谷。

根据本申请第 1 至第 5 发明的用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料,具有储存稳定性且能够用旋涂等方法容易地制得厚层。用这种用来制作二氧化硅基涂覆的隔离膜的材料制得的二氧化硅基隔离膜是透明而均匀的膜而且是其中未见到裂纹或针孔之类的缺陷的膜。而且,当这种隔离膜承受氧等离子处理时,其层厚减小不多,且其表面不出现裂纹或针孔之类的缺陷,膜的组成也不发生大的改变,可见它具有优异的抗氧等离子体性。

根据本申请第 6 发明的用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜具有储存稳定性且能够用旋涂等方法容易地制得厚层。用这种用来制作二氧化硅基涂覆的薄膜的材料所制得的二氧化硅基薄膜是透明而均匀的膜且其中未见到裂纹或针孔之类的缺陷。而且,在制造薄膜时可借助曝光将它们图形化。

图.1

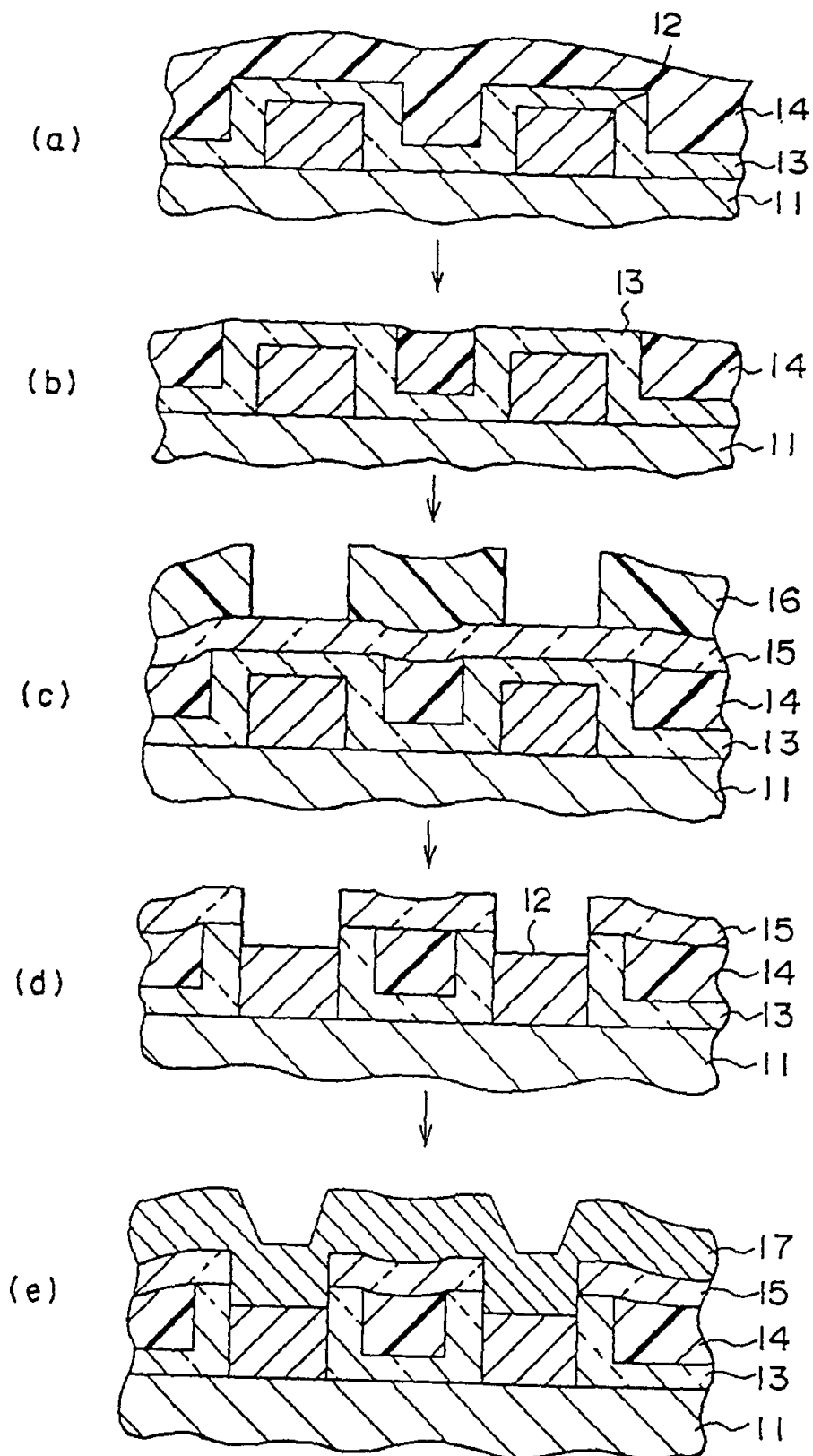


图.2

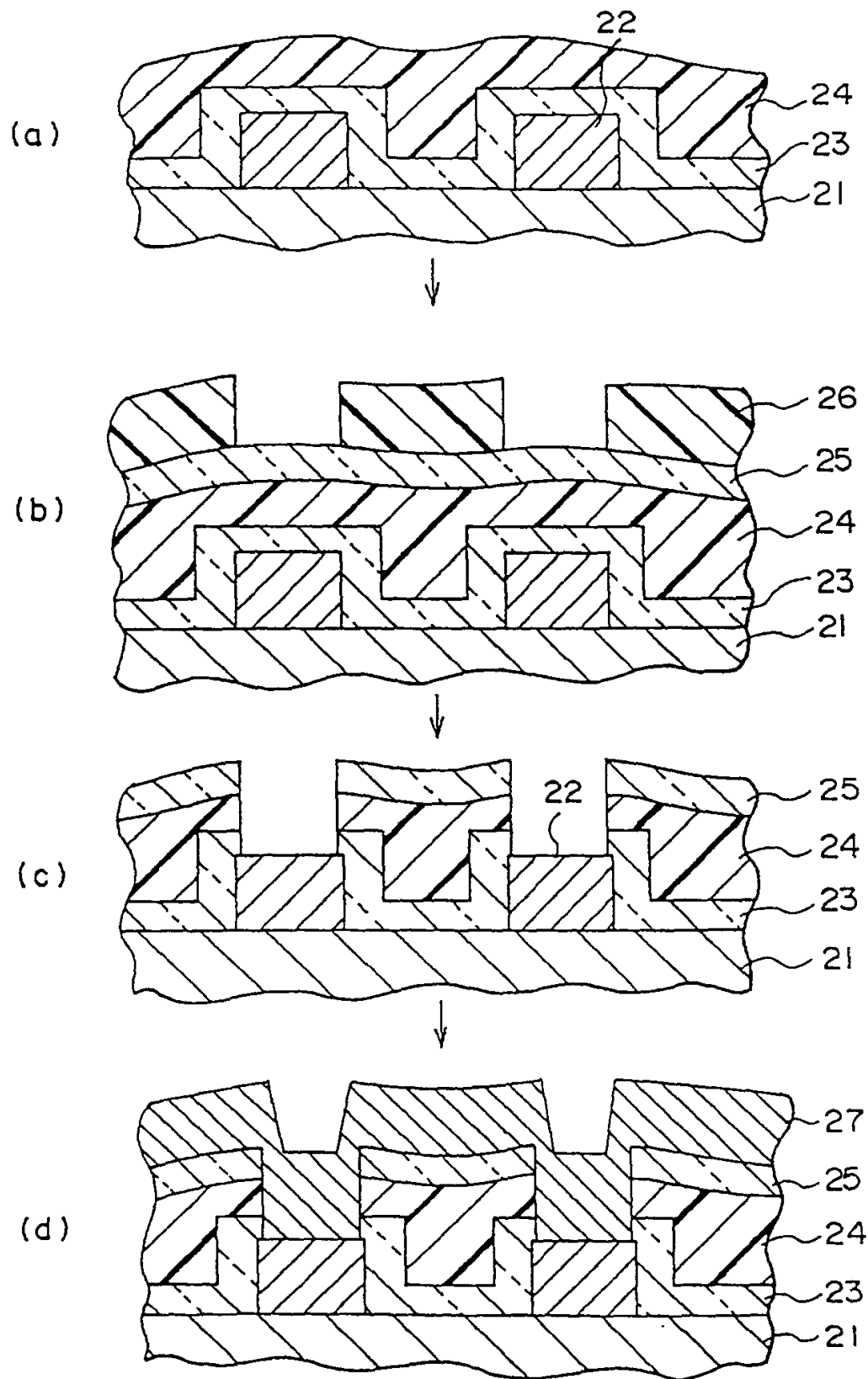


图.3

