

# 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： 97117468

※ 申請日期： 97.5.12

※IPC 分類： G09K 3/10 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

形成孔洞性材料之方法

## 二、申請人：(共2人)

### 1. 姓名或名稱：(中文/英文)

台灣信越矽利光股份有限公司/Shin-Etsu Silicone Taiwan Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 宮下博文

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市松山區敦化北路167號11樓D室/Room D, 11F., NO.167, TUNHUA N. RD., SONGSHAN DISTRICT, TAIPEI CITY 105, TAIWAN, R.O.C

國籍：(中文/英文) 中華民國/TW

### 2. 姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

代表人：(中文/英文) 吳重雨

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路1001號

國籍：(中文/英文) 中華民國/TW

## 三、發明人：(共6人)

姓名：(中文/英文)

1. 呂志鵬/JIHPERNG LEU

2. 徐國原/Kuo-Yuan Hsu

3. 徐幸鈴/Hsin-Ling Hsu

4. 陳冠宇/Guan-Yu Chen

5. 洪西宗/Shi-Tsung Hung

國 籍：（中文/英文）

中華民國/TW

6. 高坂 信夫/ NOBUO TAKASAKA

國 籍：（中文/英文）

日本/JP

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為：2007 年 11 月 16 日。（論文發表日）

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

5. 洪西宗/Shi-Tsung Hung

國籍：(中文/英文)

中華民國/TW

6. 高坂 信夫/ NOBUO TAKASAKA

國籍：(中文/英文)

日本/JP

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為：2007 年 11 月 16 日。(論文發表日)

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明係為一種形成孔洞性材料之方法，係將一具有多孔隙之第一基材及一相容該第一基材之犧牲材混合，使該犧牲材可滲入於第一基材之孔隙內，完成第一成品，再將該第一成品混合一第二基材，並將該第一成品與第二基材加熱至犧牲材之汽化溫度上，使該第二基材分子產生變化並因黏滯力增加無法進入第一基材之孔隙，且該等犧牲材受熱產生汽化逸出該第一基材之孔隙，使第二基材無法滲入該第一基材之孔隙並形成第二成品，以保留第一基材之孔隙內之成份。

## 六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第一圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 第一基材

11 孔隙

20 第二基材

30 犧牲材

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係與一種封孔技術有關，尤指一種形成孔洞性材料之方法。

### 【先前技術】

現今半導體製程中，積體電路之元件尺寸持續微型化，亦增加電子訊號於金屬連線間傳送之時間延遲(RC delay)以及高頻率下高功率散失，因此為了降低訊號傳遞的時間延遲，需應用多層金屬導體連線之設計，此外，須應用具低電阻率之導線或低介電係數之絕緣材料，才能提升元件之操作速度，常用之低介電係數(low-k)材料，係將一低介電係數之多孔性無機質與有機質混合，藉由無機質滲雜於有機質內以降低其介電係數者以及降低熱膨脹係數(Coefficient of thermal expansion)與增強機械強度。

### 【發明內容】

惟，雖習知之無機質因內部具有多孔性含有空氣，介電係數較低，但與該有機質混合時，該有機質會混入無機質之孔隙內，產生填孔現象，使無機質內之介電係數相對無法降低。

本發明係提供一種形成孔洞性材料之方法，係先將一具有多孔隙之第一基材及一相容該第一基材之犧牲材混合，使該犧牲材滲入於第一基材之孔隙內，完成第一成品，再將該第一成品混合一第二基材，並將該第一成品與第二基材之混合物加熱至該犧牲材之汽化溫度上，使該第二基材

之分子產生變化並因黏滯力增加無法進入第一基材之孔隙，且該等犧牲材因受熱產生汽化逸出第一基材，而形成第二成品，藉此，該第一基材之孔隙不易受到第二基材之滲入，以保留該第一基材內孔隙之成份者。

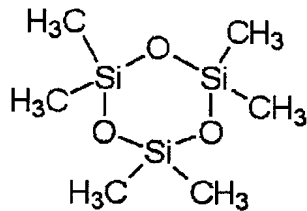
本發明所提供之形成孔洞性材料之方法，藉由該第二基材加熱之分子變化因聚合反應所產生高黏度性無法滲入第一基材之孔隙，同時犧牲材逸出第一基材孔隙，可防止該等孔隙被第二基材滲入，以增加第一基材之孔隙內之成份含量者。

### 【實施方式】

首先，請參閱第一圖所示，係為本發明之形成孔洞性材料之方法運用於半導體製程及晶片封裝中降低介電係數之較佳實施例之流程圖，其主要係包括下列步驟：

(1)選用包含一多孔隙之第一基材10、一第二基材20及一犧牲材30，其中，該第一基材10為一無機質，使用材料為含孔隙之二氧化矽(silica)、氧化鋁(alumina oxide)、鋁矽酸鹽類(Silica-alumina)、碳摻雜氧化物(Carbon-doped Oxide, CDO)、氟化矽酸鹽玻璃(Fluorinated Silicate Glass, FSG)、碳酸鈣(calcium carbonate)、磷酸鋁(alumina phosphate)、砷酸鋁(Alumina arsenate)、鍺酸鋁(alumina germanate)、黏土(高嶺土、蒙脫土、雲母粉)、玻璃纖維(GlassFiber)及碳纖維(CarbonFiber)等相類似之多孔隙無機質，而於本實施例中係選用二氧化矽，而該第二基材20為一有機

質，使用材料為可為環氧樹脂(Epoxy resin)、壓克力樹脂(丙烯酸脂, Arcylate)、聚亞醞胺(polyimide)及PU樹脂(聚氨基鉀酸酯, polyurethane)等相類似之有機質，而於本實施例中係選用環氧樹脂，該犧牲材30係可滲相容於該第一基材，但不相容於該第二基材20，該犧牲材30為矽氧烷(Siloxane)及石蠟(Wax)等，本發明中係選用(Hexamethylcyclotrisiloxane，六甲基環三矽氧烷)，而其結構為



，且，該犧牲材30之熔點約為65°C，而沸點約為134°C，亦可為其他相似之材料者。

(2)首先，將該預定比例之犧牲材30與該第一基材10加熱至犧牲材30之熔點溫度以上，約65°C~100°C並均勻混煉1小時，其混合方式係可採用密閉熱融法或溶劑法處理，或其他可能之加熱處理法，使該犧牲材30可滲入該第一基材10之孔隙11內，待混煉均勻後靜置，使溫度降至室溫，而形成一第一成品。

(3)將該第一成品混合該第二基材20，將其加熱至高於犧牲材30之沸點，並配合第二基材之交聯反應溫度條件，此反應溫度條件為由室溫以每分鐘2°C之升溫速度升至140°C~170°C並持溫1小時，使第二基材20之分子聚合硬化並且不會回流滲入第一基材10之孔隙11內，同時，該犧牲材30會於該第二基材20進行聚合時，同步自孔隙11內汽化逸



出，而該第二基材20之因聚合反應所產生高黏度性，使該第二基材20無法滲入第一基材10之孔隙11內，而包覆於該第一基材20外側，使該第一基材10之孔隙11可以被完整保留原有的孔隙度，形成一介電係數降低之第二成品。

為供進一步瞭解本發明構造特徵、運用技術手段及所預期達成之功效，茲將本發明使用方式加以敘述，相信當可由此而對本發明有更深入且具體之瞭解，如下所述：

為供進一步瞭解本發明構造特徵、運用技術手段及所預期達成之功效，茲將本發明使用方式加以敘述，相信當可由此而對本發明有更深入且具體之瞭解，如下所述：

將本發明應用於晶片封裝，並比對不同比及混合方式提出結果，以探討封孔效果，首先，請參閱第二圖所示，係為本發明該犧牲材包覆於第一基材之孔隙密封過程表，係顯示有五種不同態樣之加熱過程，前四種(P970225-01、P970225-02、P970226-01、P970301-01)為採用前述本發明步驟(2)中犧牲材與第一基材利用密閉熱融法之混合方式，最後一種(P970304-01)為採用前述本發明步驟(2)犧牲材與第一基材利用溶劑法之混合方式，再參閱第三圖所示，係為本發明第二圖表之態樣經過TGA(熱重分析儀)測試得到之分析圖，可知P970304-01曲線較其它曲線快速下降，故溶劑法控制犧牲材的殘留量之效率比密閉熱融法較佳。

請參閱第四圖所示，係為本發明之犧牲材與第一基材混合後之犧牲材表面積與孔體積數據表，表中Pure porous silica即多孔二氧化矽原Surface area(表面積)為306

$\text{m}^2/\text{g}$ ，Pore volume(孔體積)  $0.64\text{cm}^3/\text{g}$ ，而由Pore sealing of thermal melting(密閉熱融法)及 Pore sealing of solvent(溶劑法)混合方式產生之表面積及孔體積為最小，且值差不多。

請參閱第五圖所示，係為犧牲材材料之配方表，係分成三個配方組別，即A1組、A2組及A3組，A1組係將第二基材20+純第一基材10，A2與A3組係分別為本發明之第二基材+不同比例之犧牲材30與第一基材10之混合。

參閱第六圖所示，係為BET(比表面積)數據表，將第二圖之不同成份之BET(比表面積)之實驗發現，本發明A2與A3混合後產生之B2及B3之表面積比原來第一基材10(即A1混合後產生之B1)有顯著下降，表示本創作之犧牲材30可有效滲入孔隙11內，使第一基材10之表面積變小，本發明之犧牲材30可有效包覆第一基10材之孔隙11。

參閱第七圖所示，係為A1組、A2組及A3組犧牲材料之介電係數(Dielectric constant)與彈性係數(Modulus, GPa)表，可發現本發明A2組及A3組之介電係數低於A1組，而彈性係數保有一定強度，藉由此一結果可了解，本發明可使第二基材20較不易滲入到該第一基材10之孔隙11內者，可增加孔隙11內之空氣含量以降低介電係數者。

綜上所述，本發明在同類產品中實有其極佳之進步實用性，同時遍查國內外關於此類結構之技術資料，文獻中亦未發現有相同的構造存在在先，是以，本發明實已具備新型專利要件，爰依法提出申請。

惟，以上所述者，僅係本發明之一較佳可行實施例而已，故舉凡應用本發明說明書及申請專利範圍所為之等效結構變化，理應包含在本發明之專利範圍內。

**【圖式簡單說明】**

第一圖係為本發明之局部放大流程圖。

第二圖係為本發明犧牲材包覆於第一基材之孔隙密封過程表，係顯示有五種態樣之密封過程。

第三圖係為本發明第二圖表之態樣經過 TGA 測試得到之分析圖。

第四圖係為本發明之犧牲材與第一基材混合後之犧牲材表面積與孔體積數據表。

第五圖係為犧牲材料之配方表。

第六圖係為 BET 比數據 Data 表。

第七圖係為 A1 組、A2 組及 A3 組犧牲材料之介電係數 (Dielectric constant) 與彈性係數 (Modulus, GPa) 表。

**【主要元件符號說明】**

〔本發明〕

10	第一基材
11	孔隙
20	第二基材
30	犧牲材

## 十、申請專利範圍：

1、一種形成孔洞性材料之方法，其步驟至少包括：

(1)備置一多孔隙之第一基材、一第二基材及一相容該第一基材且不相容於第二基材之犧牲材；

(2)將該第一基材及液態犧牲材混合，使該犧牲材在適當操作溫度下完整包覆於第一基材之孔隙內，完成第一成品；

(3)再將該第一成品與該第二基材混合，並將該第一成品及第二基材加熱至該犧牲材之汽化溫度，並配合第二基材所需之交聯反應溫度條件，此時，該等犧牲材受熱汽化逸出該第一基材之孔隙，且該第二基材之因聚合反應所產生高黏度性，而使該第二基材包覆於該第一基材外側，且該第一基材孔隙內之成份可以保留，而形成第二成品。

2、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該第一基材係為一無機質。

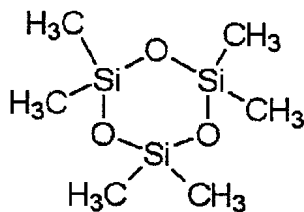
3、依申請專利範圍第2項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該無機質係可為含孔隙之二氧化矽(silica)、氧化鋁(alumina oxide)、鋁矽酸鹽類(Silica-alumina)、碳摻雜氧化物(Carbon-doped Oxide, CDO)、氟化矽酸鹽玻璃(Fluorinated Silicate Glass, FSG)、碳酸鈣(calcium carbonate)、磷酸鋁(alumina phosphate)、砷酸鋁(Alumina arsenate)、鍺酸鋁(alumina germanate)、黏土(高嶺土、蒙脫土、雲母粉)、玻璃纖維(GlassFiber)及碳纖維(CarbonFiber)等其中一種以上材質所構成者。

4、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該第二基材係為一有機質。

5、依申請專利範圍第4項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該有機質係可為環氧樹脂(Epoxy resin)、壓克力樹脂(丙烯酸脂、Arcylate)、聚亞醯胺(polyimide)及PU樹脂(聚氨基鉀酸酯, polyurethane)等其中一種以上材質所構成者。

6、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該犧牲材之材料係選用矽氧烷(Siloxane)及石蠟(Wax)等其中一種以上材質所構成者。

7、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該犧牲材為(六甲基環三矽氧烷, Hexamethylcyclotrisiloxane)，其結構為：



8、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該第一基材與犧牲材並於該犧牲材之溶點溫度以上均勻混煉預定時間，接著並靜置於室溫下使該第一基材與該犧牲材形成第一成品。

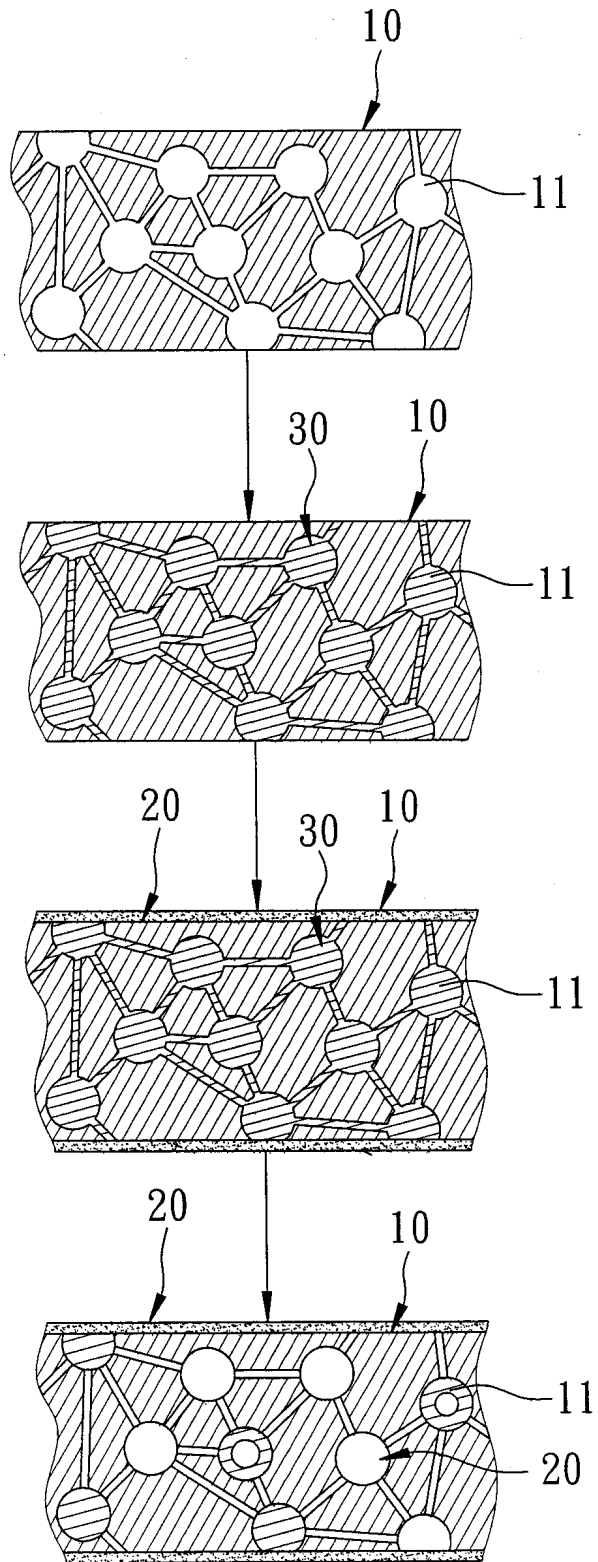
9、依申請專利範圍第8項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，犧牲材與該第一基材加熱至約65°C~100°C並均勻混煉1小時。

10、依申請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，該第一成品混合該第二基材，並配合第二基材之交聯反應溫度條件，此反應溫度條件為由室溫以每分鐘 $2^{\circ}\text{C}$ 之升溫速度升至 $140^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 並持溫1小時。

11、依請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，於該步驟(2)中，該第一基材及該犧牲材係利用密閉熱融法混合。

12、依請專利範圍第1項所述之形成孔洞性材料之方法，其中，於該步驟(2)中，該第一基材及該犧牲材係利用溶劑法混合。

十一、圖式

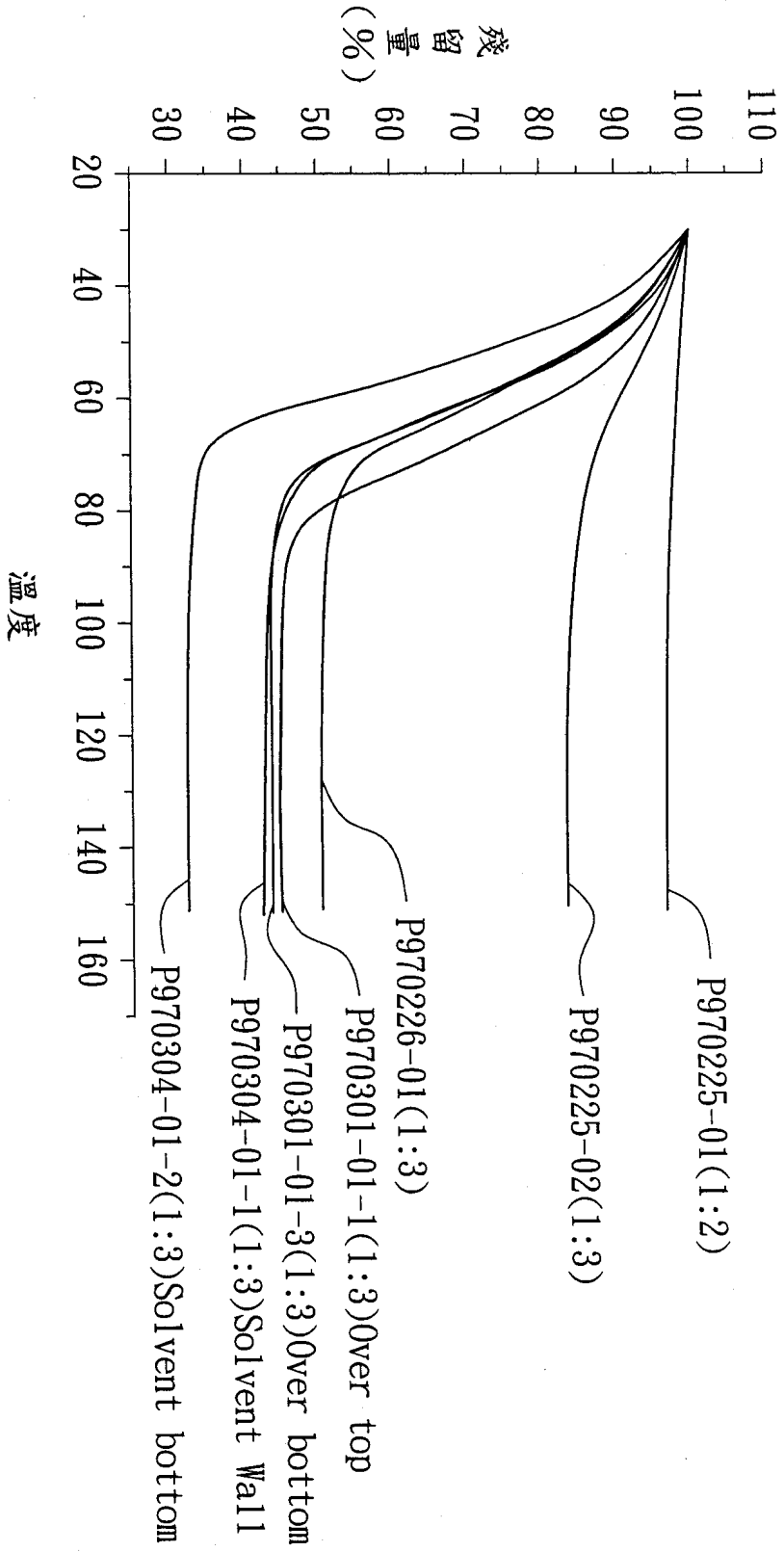


第一圖



樣品編號	比例	方法	溫度	時間(分)
P970225-01	1:2	熱融法	80°C	10
P970225-02	1:3	熱融法	80°C	30
P970226-01	1:3	熱融法	80°C	10
P970301-01	1:3	熱融法	95°C	30
P970-04-01	1:3	溶劑法	R. T.	60

第二圖



第三圖

	Pure Porous silica (多孔二氧化矽)	Pore sealing of thermal melting (密閉熱融法之 多孔二氧化矽)	Pore sealing of solvent (溶劑法之多孔二氧化矽)
表面積 Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	306	45(-85%)	42(-86%)
孔體積 Pore volume ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	0.64	0.12(-81%)	0.13(-79%)

第四圖

	A1	A2	A3
Organic 有機質 (85%)	Organic 有機質 (85%)	Organic 有機質 (85%)	Organic 有機質 (85%)
Filler 填充物 (15%)	純多孔 無機質	多孔無機質/犧牲材 (1:1)	多孔無機質/犧牲材 (1:3)

第五圖

	B1 Porous silica (多孔二氧化矽)	B2 Porous silica (多孔二氧化矽) (1:1 pore-sealing)	B3 Porous silica (多孔二氧化矽) (1:3 pore-sealing)
表面積 Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	306	143	85
孔體積 Pore volume ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	0.64	0.31	0.23
多孔性 Porosity (%)	60	40	33

第六圖

	A1	A2	A3
介電係數 Dielectric constant	3.2	2.96	2.86
彈性模數 Modulus (GPa)	2.6	1.5	1.9

第七圖