(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3813268号
(P3813268)
(45)発行日　平成18年8月23日(2006.8.23)　(24)登録日　平成18年6月9日(2006.6.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 183/04		
C09D 5/25	(2006.01)	C09D 5/25		
C01B 33/12	(2006.01)	C01B 33/12	C	
H05K 3/28	(2006.01)	H05K 3/28	A	

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-299684
(22)出願日　平成8年10月24日(1996.10.24)
(65)公開番号　特開平9-315812
(43)公開日　平成9年12月9日(1997.12.9)
審査請求日　平成13年7月18日(2001.7.18)
(31)優先権主張番号　特願平8-94784
(32)優先日　平成8年3月25日(1996.3.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000190024
触媒化成工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地
(73)特許権者　000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中４丁目１番１号
(74)代理人　100081994
弁理士　鈴木　俊一郎
(72)発明者　江　上　　美　紀
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
触媒化成工業株式会社若松工場内
(72)発明者　中　島　　昭
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
触媒化成工業株式会社若松工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリカ微粒子と、トリエトキシシランおよび／または下記一般式［II］で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有し、かつシリカ微粒子が、下記一般式［Ｉ］で示されるアルコキシシランの１種または２種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたものであり、前記の加水分解温度、および／または熟成温度が１８０℃以上であることを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

$X_nSi(OR)_{4-n}$　［Ｉ］

$X_nSiX'_{4-n}$　［II］

（Ｘは、Ｈ、Ｆまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｒは、Ｈまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｘ'はハロゲン原子をあらわす。また、ｎは０～３の整数である。）
【請求項２】
シリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度が１mmol／リットル未満であることを特徴とする請求項１記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。
【請求項３】
請求項１ないし２のいずれかに記載の塗布液を用いて形成された低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする基材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【発明の技術分野】
本発明は、比誘電率が小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材に関する。
【０００２】
【発明の技術的背景】
半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する半導体装置では、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間を絶縁するために、これらの間に層間絶縁膜が設けられている。
【０００３】
半導体基板上に金属配線層などを設けると、金属配線層などによって半導体基板上に凹凸が生じ、この凹凸面上にさらに金属配線層などを形成しようとしても、凹凸段差で断線が生じることがある。また、微細なパターンを形成するためのレジストの露光焦点深度の範囲より凹凸段差が大きいと微細なパターンが形成できない。このため、上記のような半導体基板と金属配線層の間、金属配線層間に形成する層間絶縁膜および各種素子によって生じた凹凸面を高度に平坦化することが必要である。
【０００４】
さらに、このような多層配線を有する構造では、０．３μルール以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要である。
【０００５】
上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にプラズマＣＶＤ法、スパッタリング法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。
【０００６】
しかしながら、プラズマＣＶＤ法などの気相成長法では、得られる被膜の比誘電率がフッ素ドープシリカ膜の３．５が限界と言われており、３以下の被膜を形成することは難しい。また、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂からなる塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が２前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また、微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪い、耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの欠点もある。
【０００７】
従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率２．５の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという欠点がある。
【０００８】
【発明の目的】
本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が３以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供することを目的としている。
【０００９】
本発明にかかる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子と、トリエトキシシランおよび／または下記一般式［II］で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有し、かつシリカ微粒子が、下記一般式［Ｉ］で示されるアルコキシシランの１種または２種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたものであり、前記の加水分解温度、および／または熟成温度が１８０℃以上であることを特徴

としている。

【００１０】

$X_nSi(OR)_{4-n}$ ［Ｉ］

$X_nSiX'_{4-n}$ ［II］

（Ｘは、Ｈ、Ｆまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｒは、Ｈまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｘ'はハロゲン原子をあらわす。また、ｎは０～３の整数である。）

上記シリカ微粒子は、上記一般式［Ｉ］で示されるアルコキシシランの１種または２種以上を加水分解、または加水分解後熟成して得られたものが好ましい。

【００１１】

さらに、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、塗布液中のイオン濃度が１mmol／リットル未満であることを特徴としている。

また、本発明に係るシリカ系被膜付基材は、上記塗布液を用いて形成された低誘電率のシリカ系被膜を有することを特徴としている。

【００１２】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係わる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液について具体的に説明する。

【００１３】

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子、および下記一般式［Ｉ］で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式［II］で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有することを特徴としている。

【００１４】

$X_nSi(OR)_{4-n}$ ［Ｉ］

$X_nSiX'_{4-n}$ ［II］

（Ｘは、Ｈ、Ｆまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｒは、Ｈまたは炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Ｘ'はハロゲン原子をあらわす。また、ｎは０～３の整数である。）

【００１５】

アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【００１６】

このような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、たとえば下記方法によって調製することができる。

まず、シリカ微粒子は、前記一般式［Ｉ］で示される１種または２種以上のアルコキシシランを、水、有機溶媒および触媒の存在下に加水分解・重縮合させることにより得られるが、このようなシリカ微粒子の調製法としては、従来より公知の方法を採用することができる。

【００１７】

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、

より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。

【００１８】

触媒としては、アンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、第４級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、塩基性を示す化合物が用いられる。

シリカ微粒子の調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水－アルコール混合溶媒を撹拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよび例えばアンモニア水のような触媒を添加し、反応させる。

【００１９】

この際、水はアルコキシシランを構成するＳｉ－ＯＲ基１モル当たり０.５～５０モル、好ましくは１～２５モルとなるような量で用いられ、アンモニアは、例えば０.０１～１モル／SiO_2モル、好ましくは０.０５～０.８モル／SiO_2モルとなるような量で配合される。

【００２０】

反応は、溶媒の沸点以下の温度で行われ、好ましくは沸点より５～１０℃低い温度で行われる。このような条件で加水分解すると、アルコキシシランの重縮合が三次元的に進行し、シリカ微粒子が生成、成長する。さらに、このあと同一温度またはより高い温度で熟成することもできる。上記の反応温度および／または熟成温度は、高い方がアルコキシシランの重縮合がより一層促進され、シリカ微粒子内部が緻密となる。本発明においては、上記の反応温度および／または熟成温度を１８０℃以上、好ましくは２００℃以上とし、オートクレーブなどの耐圧容器を用いて反応および／または熟成を行うと、シリカ微粒子がより一層緻密となり、粒子自体の吸湿性が低下すると同時に粒子表面の残留官能基も少なくなることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない、耐熱性に優れたものとなる。

【００２１】

また、例えば撹拌下の水－アルコール混合溶媒にエチレングリコールなどの高沸点の溶媒を添加して、アルコキシシランの加水分解を行い、シリカ微粒子を生成、成長させても良い。このような高沸点の溶媒をアルコキシシランの加水分解時に添加しておくと、アルコキシ基のエステル交換反応が起こり、高沸点溶媒がシリカ微粒子内部に取り込まれ、密度の低い多孔質のシリカ微粒子が得られる。

【００２２】

その他のシリカ微粒子としては、アルカリ金属珪酸塩等をイオン交換、加水分解などによって得られるシリカゾルなども用いられる。さらには、アルミノケイ酸塩からなるゼオライトからアルミニウムを除去したような多孔性ゼオライトからなる微粒子も用いることができる。

【００２３】

本発明で用いられるシリカ微粒子は、その粒径が約３０～１０００Å、好ましくは５０～５００Åの範囲内のシリカ微粒子であることが好ましい。この範囲の粒径の微粒子であれば、均一な粒径のものでも粒径の異なる微粒子の２種以上の混合物でも良い。この粒径が３０Å未満では、得られる被膜の低誘電率化が行えず、一方、１０００Åを越えるとフォトリソグラフ工程での微細加工時に欠陥を生じやすい。

【００２４】

本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子と、前記一般式［Ｉ］で示されるアルコキシシランまたは一般式［II］で示されるハロゲン化シランの加水分解物の少なくとも一部とを反応させることによって得られる。シリカ微粒子と反応させるアルコキシシランは、シリカ微粒子の調製に用いられたも

のと同一のものでもよく、また必ずしも同一のものでなくても良い。この反応においては、シリカ微粒子の成長あるいは新たなシリカ微粒子の生成は起こらず、シリカ微粒子の表面で、このシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランとの表面反応が起こり、その結果、優れた特性を有する低誘電率シリカ系被膜を与える塗布液が得られる。

【００２５】

シリカ微粒子はそのまま用いても良いが、両者を反応させるに先立ち、あらかじめ限外濾過などの手段によりシリカ微粒子の分散媒の水－有機溶媒を有機溶媒のみに溶媒置換させておくことが好ましい。

ここで用いられる有機溶媒としては、前記のアルコキシシランの加水分解のときに用いられるものが挙げられる。

【００２６】

上記塗布液を調製する際のシリカ微粒子と反応させるアルコキシシランまたはハロゲン化シランは、予め加水分解させずに用いても良いが、公知の方法に従って予め加水分解させて得られる加水分解物ポリマーとして用いることが好ましく、このようにすると、シリカ微粒子の凝集、ゲル化が起こり難くなり安定した塗布液が得られる傾向がある。

【００２７】

このようにアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解を行う際には、通常、水、有機溶媒、触媒が用いられる。有機溶媒は前述したものが挙げられる。触媒としては、前述したものに加え、酸触媒が挙げられる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなど水溶液中で酸性を示す化合物が用いられる。

【００２８】

水は、アルコキシシランまたはハロゲン化シランを構成するＳｉ－Ｘ基１モル当たり、通常、０.１～５モル、好ましくは０.１～２モルの量で用いられる。触媒の添加量は、通常、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン１モル当たり０.００１～１モルの量で用いられる。

【００２９】

上記のような条件で加水分解して得られる加水分解物の数平均分子量は、１００～５００００、好ましくは５００～１００００（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

【００３０】

本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合して反応させるが、両者の混合割合は、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面が上記加水分解物と結合するのに十分な量の加水分解物があればよい。

【００３１】

本発明では、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物の混合量は、それぞれをSiO_2に換算して、シリカ微粒子１重量部当たり０．０１重量部以上、好ましくは０．０２重量部以上であることが望ましい。

【００３２】

アルコキシシランまたはハロゲン化シラン加水分解物の量が０．０１重量部より少ないと、得られるシリカ系被膜はシリカ微粒子の粒界ボイドを多く含む多孔質となり、低誘電率化は期待できるが、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能も悪くなる傾向がある。また、これらのアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物は、被膜形成用のバインダーとしての機能も有するので、塗布液中に未反応の加水分解物が存在していてもよい。しかしながら、これらの量があまり大きくなると、得られる被膜はシリカ微粒子の粒界ボイドが加水分解物で埋められ、被膜の誘電率の低下が望めなくなる。したがって、上記加水分解物は、シリカ微粒子１重量部当たり１０重量部未満、好ましくは１重量部未満とすることが望ましい。

【００３３】
そして、上記のようにシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合した後、約１００℃以下、好ましくは８０℃以下の温度で、また温度条件などにより変動するが、通常、０．５～５時間、好ましくは０．５～３時間加熱処理を行う。
【００３４】
このような処理を行うと、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面がアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物で結合された、本発明に係わる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液が得られる。
【００３５】
このような塗布液を用いて調製されたシリカ系被膜は優れた特性を有しており、例えば、このようにして得られたシリカ系被膜の窒素中４５０℃焼成後の被膜のＦＴ－ＩＲスペクトルにはＯＨ基に起因するピークが、一週間の常温放置後にも測定されず、誘電率を高める重要要因である水分の再吸着が認められない。
【００３６】
なお、上記のような方法で塗布液を調製した後、さらにアルコキシシランまたはハロゲン化シラン加水分解物を塗布液に添加してもよい。この場合の加水分解物の量も上記のような範囲にあることが望ましい。
【００３７】
本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度は、１．０ｍｍｏｌ／リットル未満、好ましくは０．５ｍｍｏｌ／リットル以下とすることが望ましい。イオン濃度が１．０ｍｍｏｌ／リットルを越すと、シリカ微粒子の表面反応性がイオンに影響され、シリカ微粒子の表面処理が不十分となり、被塗布面の平坦化が悪くなる。また、被膜への水の再吸着が起こり易くなる。
【００３８】
さらに、塗布液中のイオン濃度を低くすることによって、上記のような問題が解決されるとともに、ボイド、ピンホールなどがほとんどなく、基材との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性が一層向上した被膜が得られる。
【００３９】
ここでいうイオン濃度とは、塗布液中の陽イオンおよび陰イオンの合計イオン濃度を意味し、次の方法で測定する。すなわち、陽イオン中の金属イオンは、原子吸光法で測定し、アンモニウムイオンおよび陰イオンはイオンクロマトグラフィー法で測定する。
【００４０】
このような低イオン濃度の塗布液は、その製造過程のいずれかの工程で、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による処理を行うことによって製造できる。たとえば、シリカ微粒子分散液の脱イオン処理を行ったのち、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合する方法、両者を混合したのち脱イオン処理する方法などが挙げられる。
【００４１】
脱イオン処理は、陽イオン交換樹脂処理と陰イオン交換樹脂処理を別々に行っても良く、両者の混合樹脂で処理しても良い。

低誘電率シリカ系被膜付基材

本発明に係る被膜付基材は、上記のようにして得られた低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を各種の基材の表面に塗布し、次いで加熱することによって得られる。
【００４２】
塗布法としては、スプレー法、スピンコート法、ディッピング法、ロールコーター法または転写法などの通常の塗布法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、通常３００～４５０℃し、好ましくは３５０～４００℃の範囲から選ばれる。加熱時は、窒素などの不活性ガス雰囲気中で行う方が比誘電率のより低い被膜が得られる。
【００４３】
上記のようにして基材上に塗布液を塗布、乾燥したのち加熱すると、塗布液中の被膜形成

成分の重合が進み硬化するが、加熱の過程で重合体の溶融粘度が低下すると、被膜のリフロー性が増し、得られる被膜の平坦性が向上する。本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成する場合、加熱によって重合体の溶融粘度の低下が起こり、４００℃程度まで低粘度によるリフロー性を維持している。その結果、平坦性が一層向上した被膜が得られる。

【００４４】

このようにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的等によって異なるが、たとえば半導体装置におけるシリコン基板上では通常１０００～２５００Å、多層配線層間絶縁膜の場合は、通常３０００～５０００Å程度である。

【００４５】

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフタ付フォトマスクなどが挙げられ、特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいはＰＮ接合部分などに上記低誘電率被膜が形成される。

【００４６】

【発明の効果】

本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が３以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性および耐クラック性などに優れた被膜を基材上に形成することができ、しかも被塗布面の凹凸面を高度に平坦化することができる。

【００４７】

すなわち、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いてシリカ系被膜を形成すると、被膜形成成分として含まれるシリカ微粒子の微粒子間の粒界ボイドにより被膜が多孔質となり、その結果従来のＳＯＧ膜などよりも誘電率の低い被膜が得られる。また、微粒子表面に結合したアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物が上記粒界ボイドへの水の再吸着を防止する効果を有しており、さらにシリカ微粒子の高温熟成により微粒子自身の吸湿性も小さくなっていることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない安定した低誘電率のものである。また、シリカ微粒子表面の残留有機基が少ないために耐熱性に優れた被膜である。さらに、シリカ微粒子のアンカー効果により、被塗布面との密着性も向上する。

【００４８】

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材は、比誘電率が３以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐クラック性および耐熱性などに優れた被膜を有しており、しかも被塗布面の凹凸面が高度に平坦化されている。さらに、比誘電率の経時変化が少なく、安定した被膜を有する基材である。

【００４９】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【００５０】

１．シリカ微粒子の調製

（１）純水１３９.１ｇとメタノール１６９.９ｇの混合溶液を６０℃に保持し、これにテトラエトキシシラン（エチルシリケート－２８、多摩化学工業製）の水－メタノール溶液（重量比２／８の水／メタノール混合液２４５０ｇにテトラエトキシシランを５３２.５ｇ加えたもの）２９８２.５ｇおよび０.２５％のアンモニア水５９６.４ｇを同時に５２時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で３時間熟成した。その後、限外濾過法で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアを除去したのち、両性イオン交換樹脂（ＡＧ－５０１、Bio-Rad社製）で処理して、不純物イオン濃度を０.５mmol／リットルとし、平均粒径３００Åのシリカ微粒子分散液（Ａ）を得た。

（２）上記の分散液（Ａ）を、オートクレーブにより、３００℃で３時間熟成し、平均粒径２５０Åのシリカ微粒子分散液（Ｂ）を得た。

（３）純水１３９.１ｇとメタノール１４０ｇ、エチレングリコール２９.９ｇの混合溶液

を用いた以外はシリカ微粒子分散液（Ａ）と同様の条件で調製したのち、オートクレーブで３００℃、３時間熟成し、不純物イオン濃度０．４mmol／リットルの平均粒径２５０Åの多孔質シリカ系微粒子分散液（Ｃ）を得た。

【００５１】

イオン濃度は、金属イオン濃度を原子吸光法で測定し、アンモニウムおよび陰イオンの濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定した。

２．アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

（１）トリエトキシシラン２５０ｇをメチルイソブチルケトン７５０ｇに混合し、０．０１重量％の塩酸水溶液１０００ｇを添加し、撹拌しながら５０℃で１時間反応させた。静置後、上層のメチルイソブチルケトン溶液を分取し、加水分解物（Ａ）を得た。

（２）トリクロロシランの加水分解物であるヒドロシルセスキオキサン（ＨＳＱ、ダウコーニング社製）をシリカ濃度１０重量％になるようにメチルイソブチルケトンに溶解し、加水分解物（Ｂ）を得た。

３．被膜形成用塗布液の調製

上記のようにして得られたシリカ系微粒子分散液をロータリーエバポレーターで、水、アルコールを留去し、メチルイソブチルケトンと溶媒置換したものと、上記のようにして得られたアルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物とを所定の割合で混合し、５０℃で１時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、シリカ濃度が２０重量％である表１に示す被膜形成用塗布液Ｃ－１～Ｃ－８を調製した。

【００５２】

【実施例１～６】

被膜形成用塗布液Ｃ－３～Ｃ－８を、それぞれ最小０．２５μルールの金属配線が施された半導体基板上にスピンコート法で塗布し、２５０℃で３分間乾燥した。その後、窒素中で４５０℃、３０分間焼成してシリカ系被膜を形成した。これらのシリカ系被膜はいずれも５０００Åであった。

【００５３】

さらにこれらの膜上に上層の金属配線を形成し、半導体装置を作成した。

このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の平坦化特性、比誘電率を測定した。

【００５４】

比誘電率は、形成直後と１週間経過後の比誘電率を測定した。

これらの結果を表２に示す。

表２において、ε_1は被膜形成直後の窒素雰囲気焼成による比誘電率、ε_2は左記被膜の１週間経過後の比誘電率である。

【００５５】

なお、平坦性は被膜形成後の基材の断面をＳＥＭ型電子顕微鏡で観察し、比誘電率は水銀プローブ法で測定した。

【００５６】

【比較例１～４】

前記で得られた加水分解物（Ａ）または（Ｂ）を、それぞれシリカ濃度２０重量％に調整した塗布液（Ａ）および（Ｂ）を調製した。前記塗布液（Ｃ－１）、（Ｃ－２）、（Ａ）、（Ｂ）を用いて実施例１と同様にしてシリカ系被膜を形成したのち、同様の評価を行った。結果を表２に示す。

【００５７】

表２の結果から、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて得られるシリカ系被膜は、比誘電率が小さく、平坦性に優れている。さらに、高温熟成したシリカ微粒子を含む塗布液（Ｃ－３～Ｃ－８）を用いて形成された被膜は、１週間後でも比誘電率の変化がほとんどなく、耐湿性に優れている。

【００５８】
【表１】

表　1

塗布液	シリカ微粒子(a)	加水分解物(b)	重量比(b／a)
Ｃ－１	A	A	8／2
Ｃ－２	A	B	8／2
Ｃ－３	B	A	8／2
Ｃ－４	B	B	8／2
Ｃ－５	B	A	95／5
Ｃ－６	B	B	95／5
Ｃ－７	C	A	7／3
Ｃ－８	C	B	7／3

【００５９】
【表２】

表２

	塗布液	平坦性	ε_1	ε_2
比較例１	Ｃ－１	良	2.8	4.1
比較例２	Ｃ－２	良	2.5	3.8
実施例１	Ｃ－３	良	2.4	2.5
実施例２	Ｃ－４	良	2.1	2.2
実施例３	Ｃ－５	良	2.3	2.4
実施例４	Ｃ－６	良	2.0	2.1
実施例５	Ｃ－７	良	2.6	2.8
実施例６	Ｃ－８	良	2.2	2.4
比較例３	（Ａ）	良	2.9	7.0
比較例４	（Ｂ）	良	2.8	5.8

フロントページの続き

(72)発明者　小　松　　通　郎
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号　触媒化成工業株式会社若松工場内

審査官　西山　義之

(56)参考文献　特開平０７－０６６１８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６３４７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D183/04
C01B 33/00-33/193