

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4082626号
(P4082626)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/312 (2006.01)

H O 1 L 21/312 C

C O 8 G 77/04 (2006.01)

C O 8 G 77/04

H O 1 B 3/46 (2006.01)

H O 1 B 3/46 C

H O 1 L 21/768 (2006.01)

H O 1 L 21/90 S

H O 1 L 23/522 (2006.01)

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-307943
 (22) 出願日 平成8年11月19日(1996.11.19)
 (65) 公開番号 特開平10-150033
 (43) 公開日 平成10年6月2日(1998.6.2)
 審査請求日 平成15年10月29日(2003.10.29)

(73) 特許権者 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100077931
 弁理士 前田 弘
 (74) 代理人 100094134
 弁理士 小山 廣毅
 (74) 代理人 100107445
 弁理士 小根田 一郎
 (72) 発明者 青井 信雄
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

審査官 宮本 靖史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間絶縁膜形成用材料及び層間絶縁膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1、4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料であって、

前記溶液は、シリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料。

【請求項 2】

1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料であって、

前記溶液は、シリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料。

【請求項 3】

1、4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料であって、

前記溶液は、シリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜材料。

【請求項 4】

前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜形成用材料。

【請求項 5】

1、4 - ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼンと1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンとの共重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料であって、
前記溶液は、シリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料。

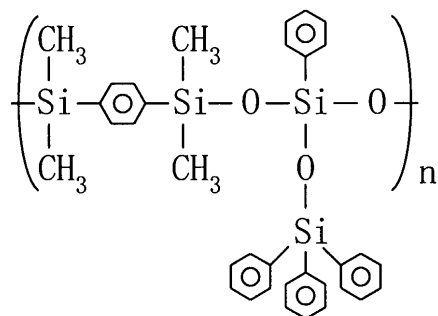
【請求項 6】

1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンの重合体を含む溶液よりなる層間絶縁膜形成用材料であって、
前記溶液は、シリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料。

【請求項 7】

1、4 - ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した〔化 2 0〕の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。 10

【化 2 0】

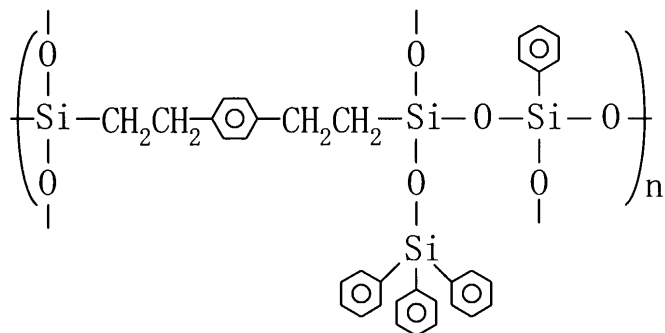


20

【請求項 8】

1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した〔化 2 1〕の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【化 2 1】

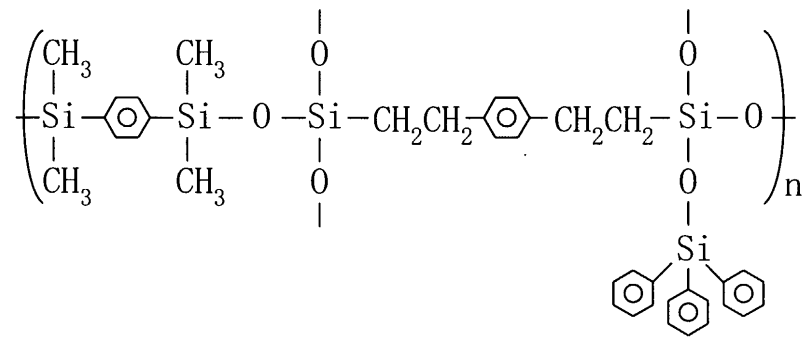


30

【請求項 9】

1、4 - ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼンと1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した〔化 2 2〕の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【化 2 2】



10

【請求項 1 0】

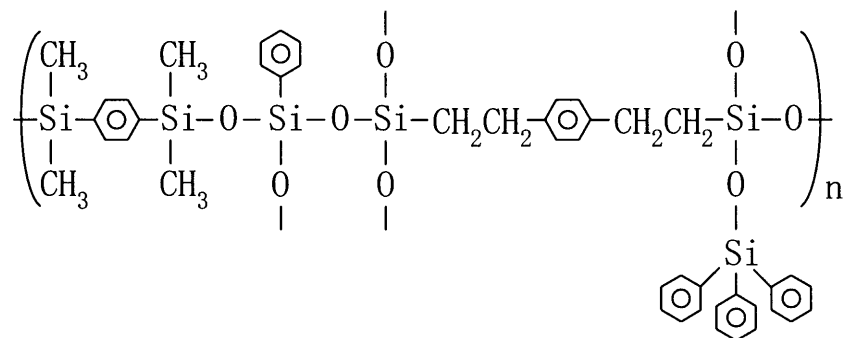
前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランであることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜。

【請求項 1 1】

1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンと 1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとの共重合体をシリル化した [化 2 3] の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

20

【化 2 3】

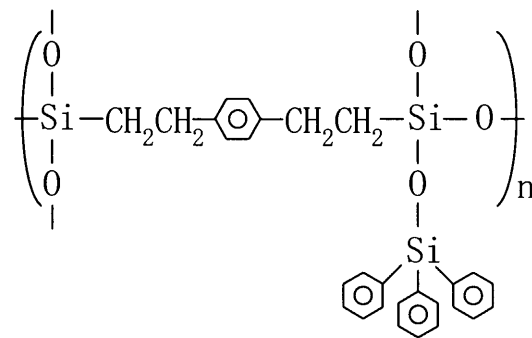


30

【請求項 1 2】

1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンの重合体の縮合体をシリル化した [化 2 4] の多孔質膜よりなることを特徴とする層間絶縁膜。

【化 2 4】



10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置の層間絶縁膜形成用材料及び層間絶縁膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の層間絶縁膜には、半導体プロセスに耐えるガラス転移点温度と配線容量を低減する低い比誘電率が求められる。

20

【0003】

ガラス転移点温度が400よりも低い場合には、半導体プロセスにおいて400程度の熱処理を行なうと、層間絶縁膜が軟化して配線構造が流動化するため、配線の断線やショートという致命的な故障を引き起こすことになる。従って、層間絶縁膜を構成する材料としては、400以上のガラス転移点温度を有することが必要である。

【0004】

また、半導体基板の上に形成されるLSIの微細化の進展により、金属配線同士の間の寄生容量である配線容量の増加が顕著となっており、これに伴って配線遅延によるLSIの性能の劣化が重大な問題となっている。配線容量は、同一の配線層に形成された金属配線同士の間のスペースの大きさと、上下の金属配線層同士の間に存在する層間絶縁膜の比誘電率とによって決定されるが、層間絶縁膜の比誘電率の影響が特に大きい。従って、配線容量の低減のためには、層間絶縁膜の比誘電率を低減することが重要である。

30

【0005】

ところで、半導体プロセスに耐える高いガラス転移点温度を有する層間絶縁膜としては、[化1]に示すような酸化シリコンにフッ素が添加されてなるフッ素添加シリコン酸化膜よりなり、600以上のガラス転移点温度を有するフッ素添加CVD膜、[化2]に示すような有機基とシリコンとの結合を有するシロキサンポリマーよりなり、600以上のガラス転移点温度を有する有機SOG膜、及び[化3]に示すようなシロキサン変成ポリイミドよりなり、450以上のガラス転移点温度を有する有機高分子膜が提案されている。その他、先行例として特開平2-216852号公報を挙げることができる。

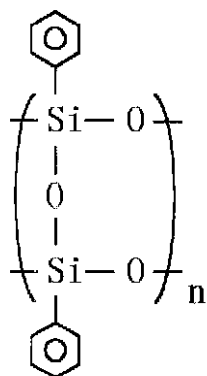
40

【0006】

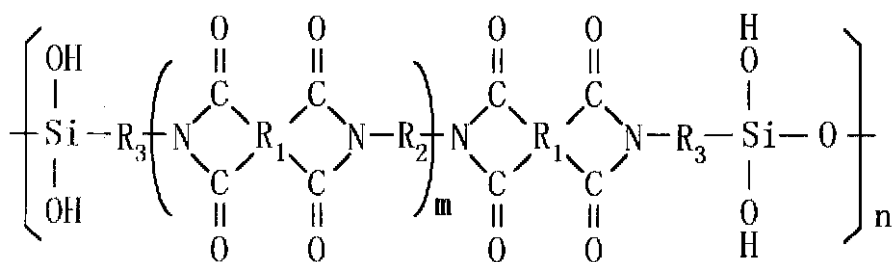
【化1】



【化2】



【化 3】



但し R₁, R₂, R₃は芳香族化合物

m, n 正はの整数

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

フッ素添加CVD酸化膜は、酸化膜を構成するシリコン原子に分極率の小さいフッ素原子を結合させることによって低誘電率化を図っているが、フッ素の添加量の増加に伴って吸湿性が増すので、比誘電率としては3.5程度が限度である。すなわち、比誘電率が3.5以下となる程度にまでフッ素を添加すると、層間絶縁膜が大気中の水分を吸収し易くなって、遊離フッ素が発生したり、比誘電率が上昇したりするという問題がある。

【 0 0 0 8 】

また、シロキサンポリマーよりなる有機 SOG 膜は、シロキサン結合 (Si-O-Si 結合) を有するのでガラス転移点温度が高いと共に、シロキサン結合の一部がシリコンと有機分子との結合に置換されているので無機 SOG と比べると比誘電率は低い、比誘電率としては 2.8 程度が限度である。

【 0 0 0 9 】

さらに、シロキサン変成ポリイミドよりなる有機高分子は、ポリイミドとシロキサンとの共重合体であって、直鎖状のポリイミド分子鎖同士がシロキサン結合によって架橋されているため、一般的にガラス転移点温度が低い有機高分子の中では450 程度と比較的高いガラス転移点温度を有している。ところが、ポリイミドは分極率の大きい複素環化合物の高分子であるため、比誘電率は3.2 程度である。

【 0 0 1 0 】

前記に鑑み、本発明は、層間絶縁膜のガラス転移点温度を低下させることなく比誘電率を低減することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本件の第 1 の発明は、ガラス転移点温度の高い有機 S O G におけるシロキサン骨格の一部を炭素 - 炭素結合を有する有機部で置き換えると、ガラス転移点温度の低下を招くことなく比誘電率が低減することを見出し、該知見に基づいてな

されたものであって、シロキサン結合に炭素 - 炭素結合を持つ有機部が3次元的に重合されてなる無機有機ハイブリッドSOGを層間絶縁膜形成用材料として提供するものである。

【0012】

また、本件の第2の発明は、前記の無機有機ハイブリッドSOGを該無機有機ハイブリッドSOGにおける残留シラノール基をシリル化し、シリル化シラノール基のシリル基を熱分解させることにより、無機有機ハイブリッドSOGの多孔質体を得るものである。

【0013】

さらに、本件の第3の発明は、シロキサン変成ポリイミドの残留シラノールの一部をシリル化剤によりシリル化し、シリル化シロキサン変成ポリイミドを熱処理してシリル基を熱分解することにより、シロキサン変成ポリイミドの多孔質体を得るものである。

10

【0014】

請求項1の発明は、本件の第1及び第2の発明を具体化するものであって、1、4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなり、該溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料である。

【0015】

請求項2の発明は、本件の第1及び第2の発明を具体化するものであって、1、4 - ビス(トリメトキシジメチルシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなり、該溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料である。

20

【0016】

請求項3の発明は、本件の第1及び第2の発明を具体化するものであって、1、4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体を含む溶液よりなり、該溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料である。

【0017】

請求項4の発明は、請求項1～3の構成に、前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランである構成を付加するものである。

30

【0018】

請求項5の発明は、本件の第1及び第2の発明を具体化するものであって、1、4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む溶液よりなり、該溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料である。

【0019】

請求項6の発明は、本件の第1及び第2の発明を具体化するものであって、1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む溶液よりなり、該溶液はシリル化剤を含んでいることを特徴とする層間絶縁膜形成用材料である。

40

【0020】

請求項1～6の構成により、層間絶縁膜形成用材料には、炭素 - 炭素結合を有する有機部が導入されているので、層間絶縁膜の比誘電率が低下すると共に、シロキサン結合が存在しているのでガラス転位点温度が高いままである。また、層間絶縁膜形成用材料の溶液がシリル化剤を含んでいるため、有機無機ハイブリッドSOGにおける残留シラノール基がシリル化剤によってシリル化されてシリル化シラノール基が生成され、生成されたシリル化シラノール基に対して熱処理を行なうと、シリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解するので、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成されて多孔質体が形成される。すなわち、従来の有機SOGにおいては残留シラノール基が少ないために多孔質化が困

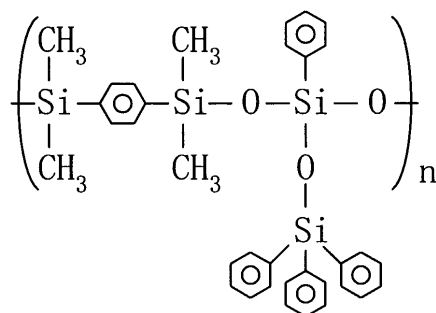
50

難であったが、層間絶縁膜形成用材料にシリル化剤を含むことにより、無機有機ハイブリッドSOGに残留シラノール基が多く存在するため、無機有機ハイブリッドSOGのシリル化が可能になるので、無機有機ハイブリッドSOGの多孔質体を得ることができる。

【0033】

請求項7の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した[化20]の多孔質膜により構成するものである。

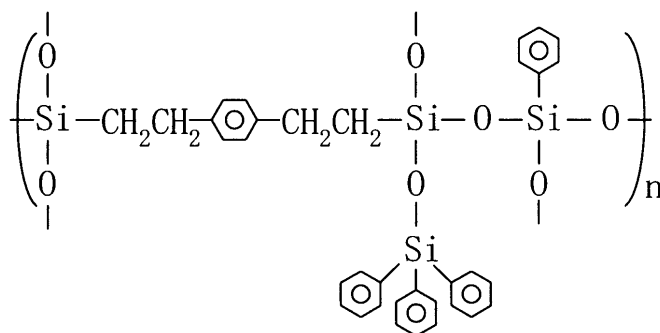
【化20】



【0034】

請求項8の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した[化21]の多孔質膜により構成するものである。

【化21】



【0035】

請求項9の発明は、本件の第2の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとの共重合体をシリル化した[化22]の多孔質膜により構成するものである。

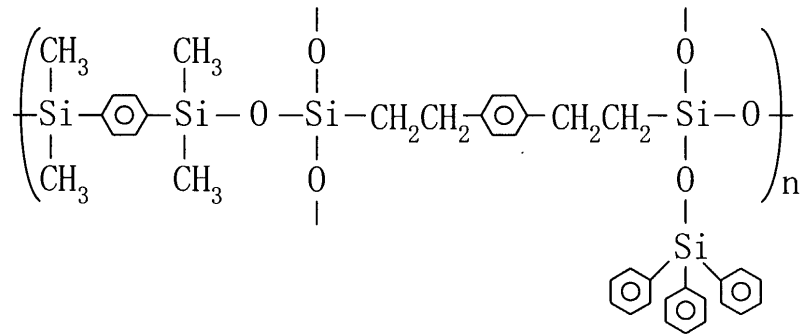
【化22】

10

20

30

40



10

【 0 0 3 6 】

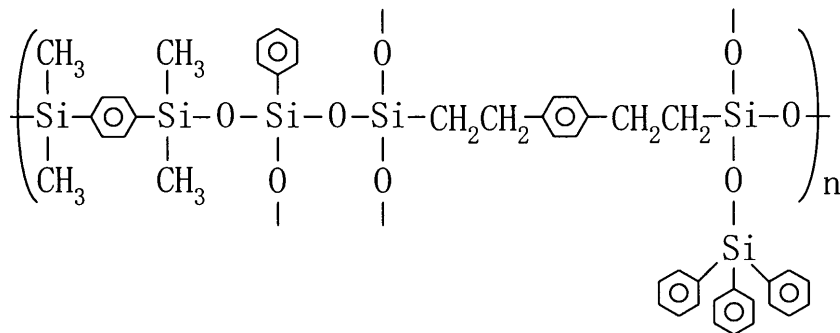
請求項 1 0 の発明は、請求項 7 ～ 9 の構成に、前記アルコキシシランは、フェニルトリアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランである構成を付加するものである。

【 0 0 3 7 】

請求項 1 1 の発明は、本件の第 2 の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4 - ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼンと 1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンとの共重合体をシリル化した [化 2 3] の多孔質膜により構成するものである。

20

【 化 2 3 】



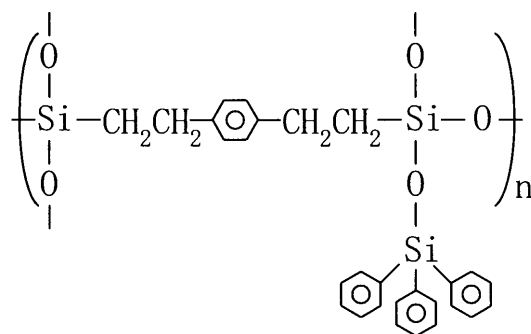
30

【 0 0 3 8 】

請求項 1 1 の発明は、本件の第 2 の発明を具体化するものであって、層間絶縁膜を、1、4 - ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンの重合体をシリル化した [化 2 4] の多孔質膜により構成するものである。

【 化 2 4 】

40



10

【 0 0 3 9 】

請求項 7 ~ 1 2 の構成により、無機有機ハイブリッド S O G における残留シラノール基がシリル化されてなるシリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解して、無機有機ハイブリッド S O G が多孔質化している。

【 0 0 4 2 】

【発明の実施の形態】

(第 1 の参考形態)

1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッド S O G 溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

20

【 0 0 4 3 】

まず、フェニルトリメトキシシラン 5 0 0 m g を 5 m l のテトラヒドロフランと水との混合溶液 (5 : 1 v / v) 中に溶解した後、1 0 規定の塩酸 1 0 μ l を添加して 1 0 分間攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランを加水分解してして第 1 の溶液を得た。

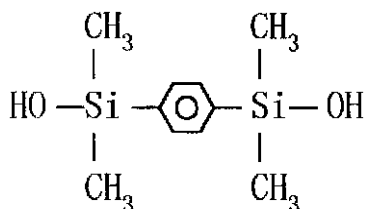
【 0 0 4 4 】

また、[化 4] に示す 1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼン 1 g をテトラヒドロフラン 5 m l に溶解して第 2 の溶液を得た。

30

【 0 0 4 5 】

【 化 4 】



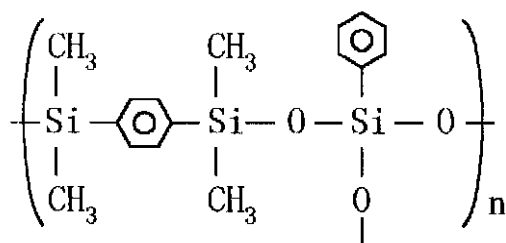
40

【 0 0 4 6 】

次に、室温で第 1 の溶液に第 2 の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で 1 時間攪拌しながら 1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを反応させて、[化 5] に示すような、1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【 0 0 4 7 】

【 化 5 】



【 0 0 4 8 】

次に、[化 5] に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2 - エトキシエチルアセートを用いて希釈して10 ~ 20 重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

10

【 0 0 4 9 】

次に、10 ~ 20 重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2 μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000 r.p.m. で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【 0 0 5 0 】

次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160 °Cの温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400 °Cの温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

20

【 0 0 5 1 】

得られた層間絶縁膜の屈折率は1.55であり、分光エリプソ測定法により測定した膜厚は320 nmであった。また、CV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【 0 0 5 2 】

尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

30

【 0 0 5 3 】

(第 2 の参考形態)

1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

【 0 0 5 4 】

まず、フェニルトリメトキシシラン500 mgを5 mlのテトラヒドロフランと水との混合溶液(5 : 1 v / v)中に溶解した後、10規定の塩酸10 μlを添加して10分間攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランを加水分解してして第1の溶液を得た。

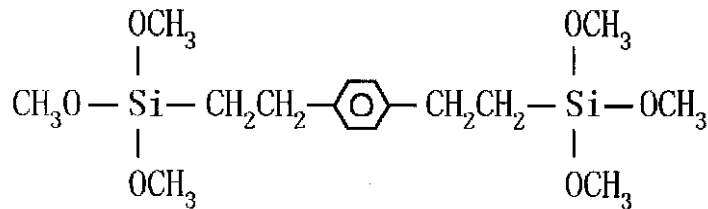
40

【 0 0 5 5 】

また、[化 6] に示す1、4 - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1 gを5 mlのテトラヒドロフランと水との混合溶液(5 : 1 v / v)中に溶解した後、10規定の塩酸10 μlを添加して10分間攪拌することにより第2の溶液を得た。

【 0 0 5 6 】

【 化 6 】



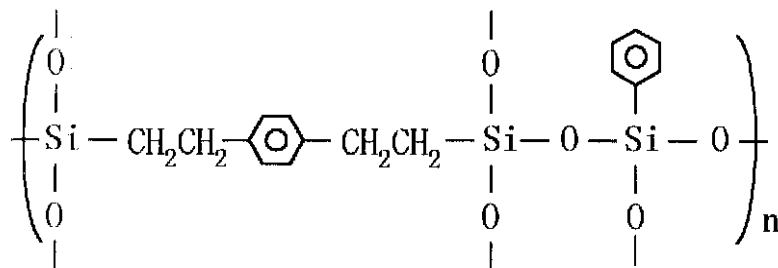
【 0 0 5 7 】

次に、室温で第 1 の溶液と第 2 の溶液とを混合して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で 1 時間放置して、1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを反応させて、[化 7] に示すような、1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

10

【 0 0 5 8 】

【 化 7 】



20

【 0 0 5 9 】

次に、[化 7] に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2 - エトキシエチルアセテートを用いて希釈して 1 0 ~ 2 0 重量 % の無機有機ハイブリッド SOG 溶液を得た。

【 0 0 6 0 】

次に、1 0 ~ 2 0 重量 % の無機有機ハイブリッド SOG 溶液を 0 . 2 μ m フィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッド SOG 溶液をシリコン基板上に 3 0 0 0 r . p . m . で 2 0 秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッド SOG 膜を得た。

30

【 0 0 6 1 】

次に、無機有機ハイブリッド SOG 膜に対して 1 6 0 ° の温度下で 3 分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において 4 0 0 ° の温度下で 3 0 分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッド SOG 膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【 0 0 6 2 】

得られた層間絶縁膜の屈折率は 1 . 5 6 であり、分光エリプソ測定法により測定した膜厚は 3 3 0 n m であった。また、C V 測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は 2 . 6 であった。

40

【 0 0 6 3 】

尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

【 0 0 6 4 】

(第 3 の参考形態)

1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンと 1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において

50

塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

【0065】

まず、[化6]に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gをテトラヒドロフランと水との混合溶媒(5:1 v/v)に溶解した後、10規定の塩酸10μlを添加して10分間攪拌することにより第1の溶液を得た。

【0066】

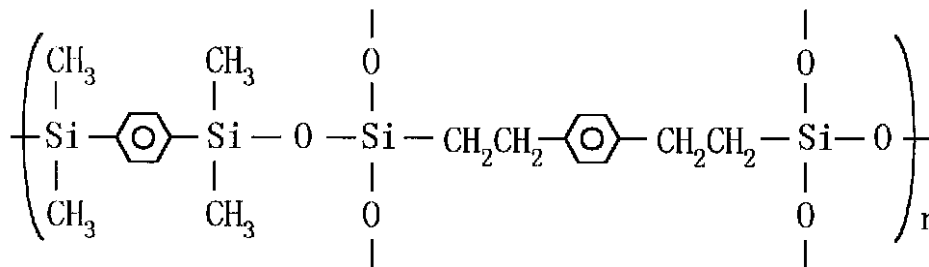
また、[化4]に示す1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン1gをテトラヒドロフラ5mlに溶解して第2の溶液を得た。

【0067】

次に、室温で第1の溶液に第2の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で1時間攪拌しながら1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとを反応させて、[化8]に示すような、1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0068】

【化8】



【0069】

次に、[化8]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセテートを用いて希釈して10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

【0070】

次に、10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0071】

次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0072】

得られた層間絶縁膜の屈折率は1.56であり、分光エリプソ測定法により測定した膜厚は320nmであった。また、CV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0073】

(第4の参考形態)

1、4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンと1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンとアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシランとの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッドSOG溶液を合成する。

【0074】

まず、[化6]に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gとフェニ

10

20

30

40

50

ルトリメトキシシラン 500 mg とをテトラヒドロフランと水との混合溶媒 (5 : 1 v / v) に溶解した後、10 規定の塩酸 20 μ l を添加して 10 分間攪拌することにより第 1 の溶液を得た。

【0075】

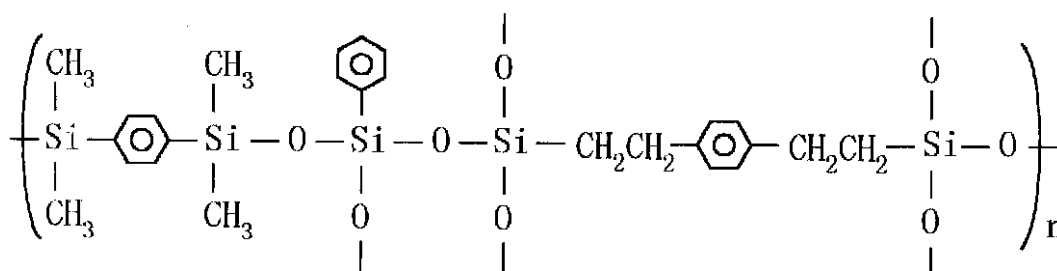
また、[化4]に示す 1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼン 1 g をテトラヒドロフラ 5 ml に溶解して第 2 の溶液を得た。

【0076】

次に、室温で第 1 の溶液に第 2 の溶液を攪拌しながら滴下して混合溶液を得た後、該混合溶液を室温で 1 時間攪拌しながら 1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンと 1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとを 10 反応させて、[化9]に示すような、1、4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼンと 1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンとフェニルトリメトキシシランとの共重合体を含む反応溶液を得た。

【0077】

【化9】



【0078】

次に、[化9]に示す共重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2 - エトキシエチルアセートを用いて希釈して 10 ~ 20 重量%の無機有機ハイブリッド SOG 溶液を得た。

【0079】

次に、10 ~ 20 重量%の無機有機ハイブリッド SOG 溶液を 0.2 μ m フィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッド SOG 溶液をシリコン基板上に 3000 30 r.p.m. で 20 秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッド SOG 膜を得た。

【0080】

次に、無機有機ハイブリッド SOG 膜に対して 160 の温度下で 3 分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において 400 の温度下で 30 分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッド SOG 膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0081】

得られた層間絶縁膜の比誘電率を CV 測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率は 2.6 であった。

【0082】

尚、アルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシランに代えて、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン又はジフェニルジアルコキシシランを用いることができる。

【0083】

(第5の参考形態)

1、4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンの共重合体を、テトラヒドロフランと水との混合溶媒中において塩酸存在下で脱水縮合することにより無機有機ハイブリッド SOG 溶液を合成する。以下、具体的に説明する。

【0084】

10

20

30

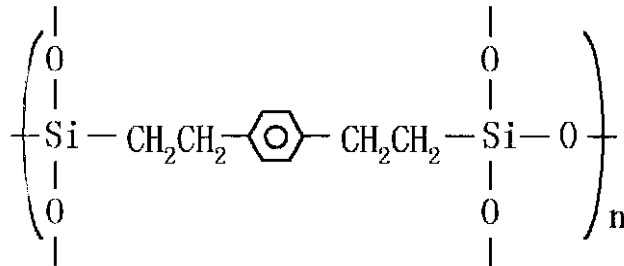
40

50

まず、[化6]に示す1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン1gをテトラヒドロフランと水との混合溶媒(5:1 v/v)に溶解した後、10規定の塩酸10μl塩酸を添加した後、室温で1時間攪拌しながら1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンを反応させて、[化10]に示すような、1、4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼンの重合体を含む反応溶液を得た。

【0085】

【化10】



10

【0086】

次に、[化10]に示す重合体を含む反応溶液から減圧下において水及び塩酸を留去した後、2-エトキシエチルアセートを用いて希釈して10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を得た。

20

【0087】

次に、10~20重量%の無機有機ハイブリッドSOG溶液を0.2μmフィルターを用いて濾過した後、濾過した無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000rpmで20秒間回転塗布して、無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

【0088】

次に、無機有機ハイブリッドSOG膜に対して160℃の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400℃の温度下で30分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。無機有機ハイブリッドSOG膜の形成は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0089】

30

得られた層間絶縁膜の比誘電率をCV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率は2.6であった。

【0090】

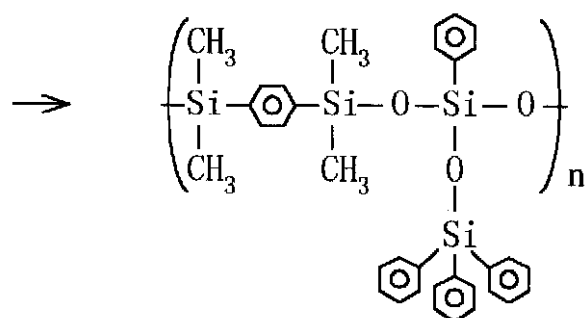
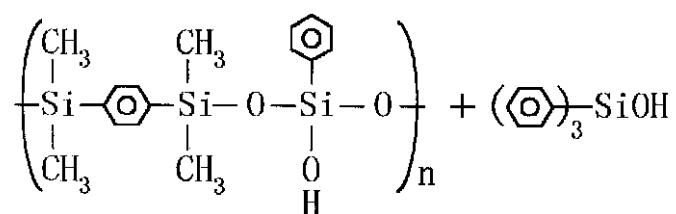
(第1の実施形態)

第1~第5の参考形態において得られた10重量%の各無機有機ハイブリッドSOG溶液にそれぞれトリフェニルシラノール50mgを添加して1時間放置して5種類のシラノール添加無機有機ハイブリッドSOGを得た。[化11]は第1の参考形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、[化12]は第2の参考形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、[化13]は第3の参考形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、[化14]は第4の参考形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示し、[化15]は第5の参考形態において得られた無機有機ハイブリッドSOGのシリル化反応を示している。

40

【0091】

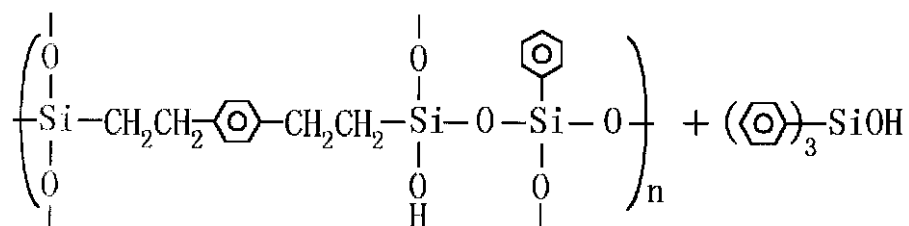
【化11】



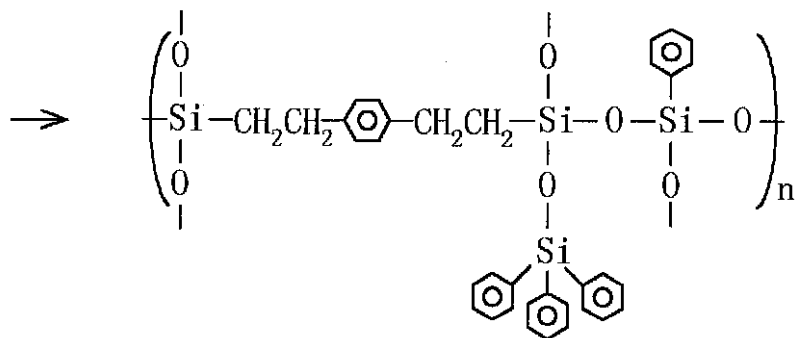
10

【 0 0 9 2 】

【 化 1 2 】



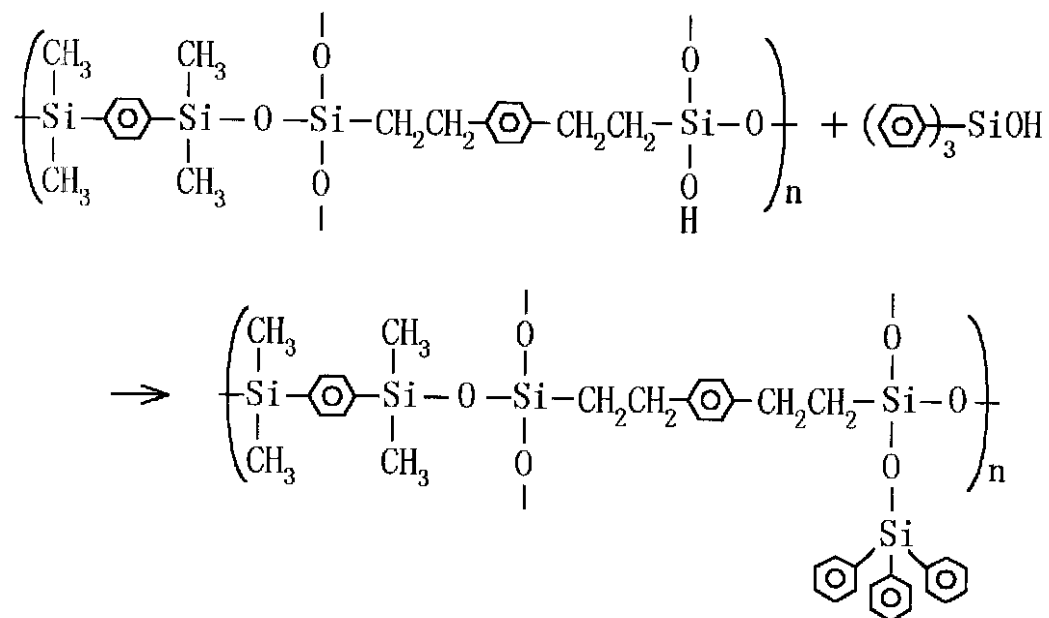
20



30

【 0 0 9 3 】

【 化 1 3 】

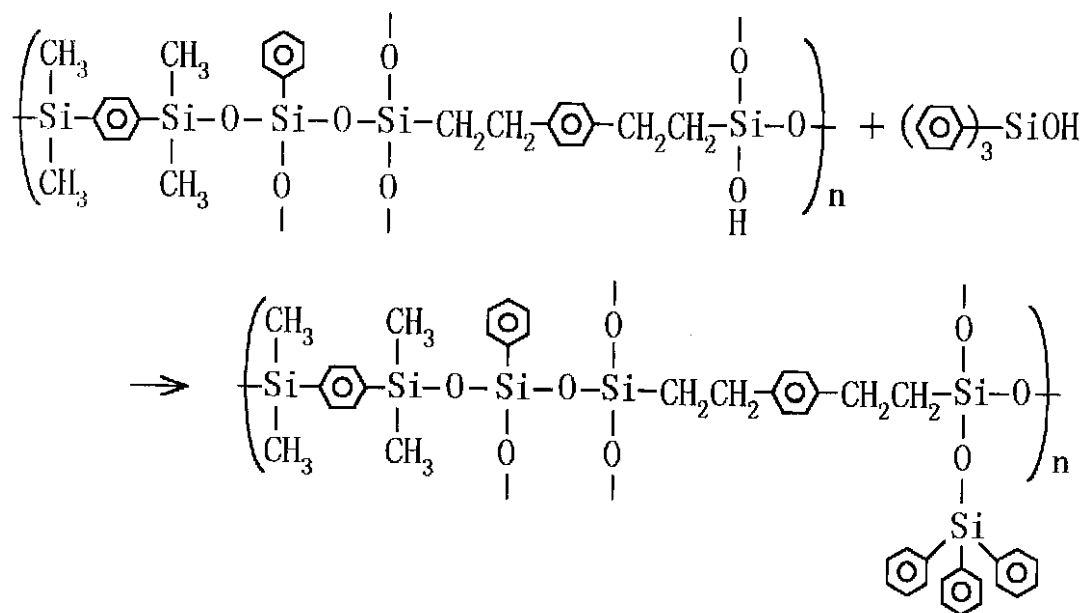


10

【 0 0 9 4 】

【 化 1 4 】

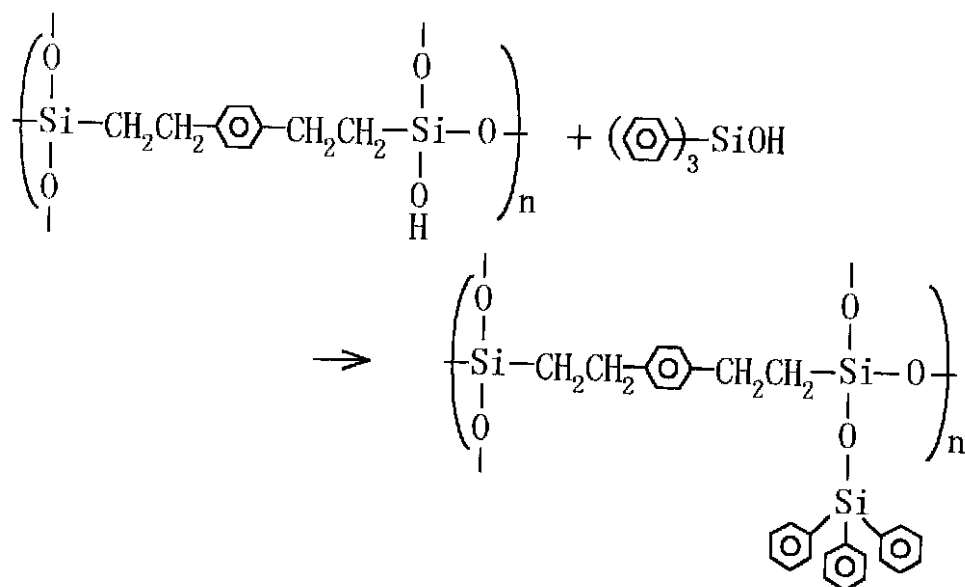
20



30

【 0 0 9 5 】

【 化 1 5 】



10

【0096】

次に、[化11]～[化15]に示す各シラノール添加無機有機ハイブリッドSOG溶液をシリコン基板上に3000r.p.m.で20秒間回転塗布して、5種類の無機有機ハイブリッドSOG膜を得た。

20

【0097】

次に、5種類の無機有機ハイブリッドSOG膜に対して、それぞれ160の温度下で3分間のホットプレートによる熱処理を施した後、窒素中において400の温度下で30分間の熱処理を行なって多孔質体よりなる5種類の層間絶縁膜を得た。

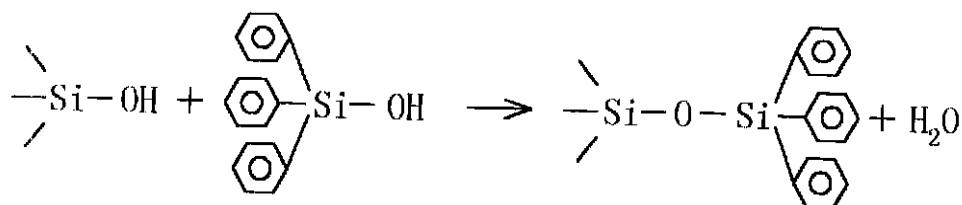
【0098】

各無機有機ハイブリッドSOG膜に対して熱処理を施すと多孔質体を得られるメカニズムは次の通りである。すなわち、[化16]に示すようなシリル化反応により、残留シラノール基(Si-OH)がシリル化されてシリル化シラノール基とH₂Oとが生成され、熱処理により、シリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解して、図1に示すように、無機有機ハイブリッドSOGに孔が形成され、その結果、図2に示すような多孔質体が形成されるのである。

30

【0099】

【化16】



40

【0100】

前記の方法により得られた5種類の層間絶縁膜の屈折率はそれぞれ1.4程度であって、第1～第5の参考形態により得られた層間絶縁膜に比べて密度が低下しており、各層間絶縁膜が多孔質体よりなることが確認された。また、各層間絶縁膜の比誘電率をCV測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定された膜厚から求めたところ、比誘電率はそれぞれ1.9であった。

【0101】

(第6の参考形態)

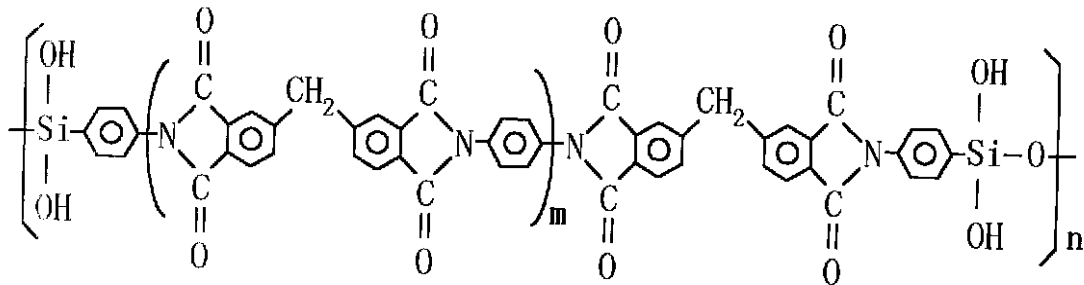
10重量%の高分子を含有するシロキサン変成ポリイミドの溶液5mlにトリフェニル

50

シラノール 50 mg を添加した後、室温で 1 時間攪拌しながらシロキサン変成ポリイミドにシリル化反応をさせて、[化 17] に示すようなシリル化シロキサン変成ポリイミドの溶液を得た。

【 0 1 0 2 】

【 化 17 】



10

但し m, n は正の整数

【 0 1 0 3 】

次に、シリル化シロキサン変成ポリイミドの溶液をシリコン基板上に 3000 r.p.m. で 20 秒間回転塗布してシリル化シロキサン変成ポリイミド膜を得た。そして、赤外吸収スペクトルの測定によってシロキサン変成ポリイミドのシリル化を確認した。

20

【 0 1 0 4 】

次に、シリル化シロキサン変成ポリイミド膜に対して 160 の温度下において 3 分間のホットプレートによる熱処理を施してトリフェニルシリル基を熱分解することにより、図 2 に示すようなシロキサン変成ポリイミドの多孔質体を得た。そして、シリル基の熱分解は赤外吸収スペクトルの測定により確認した。

【 0 1 0 5 】

次に、シロキサン変成ポリイミドの多孔質体に対して窒素雰囲気中において 400 の温度下で 30 分間の熱処理を行なって層間絶縁膜を得た。

【 0 1 0 6 】

得られた層間絶縁膜の屈折率は 1.4 であり、分光エリプソ測定法により測定した膜厚は 320 nm であった。また、CV 測定法により測定した容量値及び分光エリプソ測定法により測定した膜厚から比誘電率を求めたところ、比誘電率は 1.8 であった。

30

【 0 1 0 7 】

【 発明の効果 】

請求項 1 ~ 6 の発明に係る層間絶縁膜形成用材料によると、炭素 - 炭素結合を有する有機部が導入されているので、層間絶縁膜の比誘電率が低下すると共に、シロキサン結合が存在しているのでガラス転位点温度が高いままである。さらに、請求項 1 ~ 6 の発明に係る層間絶縁膜形成用材料の溶液がシリル化剤を含んでいるため、無機有機ハイブリッド SOG の残留シラノール基がシリル化剤によってシリル化されてシリル化シラノールが生成され、熱処理により、シリル化シラノールを構成するシリル基が熱分解するので、無機有機ハイブリッド SOG に孔が形成されて多孔質体よりなる層間絶縁膜が形成される。従って、請求項 1 ~ 6 の発明によると、熱安定性を維持したまま、比誘電率が低い層間絶縁膜を実現できる。

40

【 0 1 1 1 】

請求項 7 ~ 12 の発明に係る層間絶縁膜によると、無機有機ハイブリッド SOG の残留シラノールがシリル化されてなるシリル化シラノール基を構成するシリル基が熱分解して、無機有機ハイブリッド SOG が多孔質化しているので、比誘電率が一層低くなる。従って、請求項 7 ~ 12 の発明によると、LSI の一層の高速化及び低消費電力化による LSI の一層の高性能化を実現することができる。

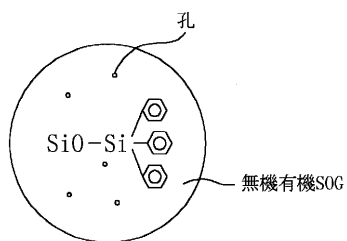
【 図面の簡単な説明 】

50

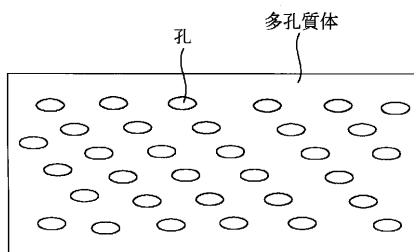
【図 1】本発明の第 1 の実施形態において、無機有機ハイブリッド S O G に孔が形成されて多孔質化するメカニズムを示す模式図である。

【図 2】本発明の第 1 の実施形態及び第 6 の参考形態に係る多孔質体よりなる層間絶縁膜の断面図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 0 2 5 5 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 2 3 2 6 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 0 4 9 5 4 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 6 2 4 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/312
C08G 77/04
H01B 3/46
H01L 21/768
H01L 23/522