(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6042151号
(P6042151)
(45)発行日　平成28年12月14日(2016.12.14)　(24)登録日　平成28年11月18日(2016.11.18)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/312	(2006.01)	H01L	21/312	C
H01L 21/316	(2006.01)	H01L	21/316	G

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2012-211345(P2012-211345)
(22)出願日　平成24年9月25日(2012.9.25)
(65)公開番号　特開2014-67829(P2014-67829A)
(43)公開日　平成26年4月17日(2014.4.17)
審査請求日　平成27年6月25日(2015.6.25)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100108903
弁理士　中村　和広
(74)代理人　100142387
弁理士　齋藤　都子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ粒子を含む半導体用絶縁材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

珪素原子、炭素原子、及び酸素原子を含む半導体用絶縁材料であって、

シリカ粒子を、１３％以上２０％以下である体積割合で含み、

炭素原子の珪素原子に対する組成比（Ｃ／Ｓｉ）が０．５４以上０．６２以下であり、かつ

微小角入射Ｘ線小角散乱（ＧＩ－ＳＡＸＳ）測定における、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）の、該散乱ベクトルｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））が、０．９０以下である、半導体用絶縁材料。

【請求項２】

前記シリカ粒子の平均一次粒子径が１ｎｍ以上１５ｎｍ以下である、請求項１に記載の半導体用絶縁材料。

【請求項３】

請求項１又は２に記載の半導体用絶縁材料の製造方法であって、

ポリシロキサン化合物及びシリカ粒子を含む材料組成物を基板に塗布し、前記材料組成物を焼成硬化させる工程を含み、

前記ポリシロキサン化合物は、下記一般式（１）：

$R^1Si(OR^2)_3$　（１）

（式中、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、そしてR^2は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマー及び下記一般式（２）：

$Si(OR^3)_4$ （２）

（式中、R^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマーを合計で５０質量％以上の量で含むシラン成分を加水分解重縮合することで得られる、半導体用絶縁材料の製造方法。

【請求項４】

前記材料組成物が、前記ポリシロキサン化合物及び前記シリカ粒子の合計１００質量部に対して前記シリカ粒子を２０質量部以上３０質量部以下含む、請求項３に記載の半導体用絶縁材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、シリカ粒子を含む半導体用絶縁材料、等に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、メモリセルの集積度を高めるために、メモリセルを３次元的に配置した半導体記憶装置が多数提案されている。このような半導体装置において、メモリセル及び回路素子等の隙間にあたる箇所にトレンチを形成し、トレンチ内に絶縁材料を埋め込むことにより、メモリセル間及び回路素子間等の電気的分離を行う必要がある。このようなトレンチ埋め込み用絶縁材料としては、高い絶縁性が求められるという理由でシリコン酸化物が広く好適に用いられている。

【０００３】

トレンチ内にシリコン酸化物を埋め込むための手段としては、従来ＣＶＤ（化学気相成長）法が挙げられ、トレンチを有する基板上にシリコン酸化物膜を形成することができる。一方、ＣＶＤ以外の方法として、塗布法により液状の材料をトレンチ内に埋設し、酸化雰囲気下で焼成することによりシリコン酸化物を形成する方法が知られている。この手法で用いる液状材料としては、ポリシラザン材料（例えば特許文献１）、ポリシラン材料（例えば特許文献２）、及びシリコーン材料が知られている。

【０００４】

特にシリコーン材料は、塗布膜形成時に脱水及び脱アルコール縮合反応を伴うため、得られたシリコン酸化物膜中にボイド及びクラックが発生しやすい。またシリコーン材料からシリコン酸化物膜に転化する際に大きな硬化収縮を伴うため、膜表面からトレンチの底部に向かって密度が不均一になるといった問題があった。

【０００５】

このようなボイド及びクラックの発生を回避する方法として、シリカ粒子とポリシロキサン化合物とを含む組成物が提案されている（例えば特許文献３）。また、層間絶縁膜用途のために設計された材料として、シリカ粒子とポリシロキサン化合物とを縮合反応させた材料について特許文献４～７に記載されている。

【０００６】

さらにポリシロキサン化合物とシリカ粒子とを含む組成物は、塗布後、焼成して酸化シリコン膜とした時の硬化収縮率が小さく、ＨＦ耐性も示す材料であることが特許文献８、９に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２００１－３０８０９０号公報
【特許文献２】特開２００３－３１５６８号公報
【特許文献３】特開２００６－３１０４４８号公報
【特許文献４】特開平５－２６３０４５号公報
【特許文献５】特開平４－１０４１８号公報

【特許文献６】特開平３－２６３４７６号公報
【特許文献７】特許第４７４６７０４号公報
【特許文献８】特開２０１０－１５３６５５号公報
【特許文献９】特開２０１１－２６５７０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
半導体装置等の高集積化や多層化に伴い、メモリセル間及び回路素子間等を電気的分離するためにより優れた電気特性を示す材料が求められる。前述した優れた電気特性とはリーク電流が小さいことである。すなわち、本発明はリーク電流が小さい半導体用絶縁材料を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは上記目的を達成する方法を開発すべく鋭意検討を行った結果、以下に示すようにシリカ粒子を特定の状態で含む絶縁材料がリーク電流を低減することを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は以下の通りである。
【００１０】
［１］　珪素原子、炭素原子、及び酸素原子を含む半導体用絶縁材料であって、
シリカ粒子を、９．５％より大きく３０％以下である体積割合で含み、
炭素原子の珪素原子に対する組成比（Ｃ／Ｓｉ）が０より大きく０．８５より小さく、かつ
微小角入射Ｘ線小角散乱（ＧＩ－ＳＡＸＳ）測定における、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）の、該散乱ベクトルｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））が、１．３５以下である、半導体用絶縁材料。
［２］　前記炭素原子の珪素原子に対する組成比（Ｃ／Ｓｉ）が０．５４以上０．６２以下である、上記［１］に記載の半導体用絶縁材料。
［３］　前記シリカ粒子の体積割合が１３％以上２０％以下である、上記［１］又は［２］に記載の半導体用絶縁材料。
［４］　上記［１］～［３］のいずれかに記載の半導体用絶縁材料の製造方法であって、
ポリシロキサン化合物及びシリカ粒子を含む材料組成物を基板に塗布し、前記材料組成物を焼成硬化させる工程を含み、
前記ポリシロキサン化合物は、下記一般式（１）：
$R^1Si(OR^2)_3$　（１）
（式中、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、そしてR^2は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）
で表される１種以上のシランモノマー及び下記一般式（２）：
$Si(OR^3)_4$　（２）
（式中、R^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）
で表される１種以上のシランモノマーを合計で５０質量％以上の量で含むシラン成分を加水分解重縮合することで得られる、半導体用絶縁材料の製造方法。
［５］　前記材料組成物が、前記ポリシロキサン化合物及び前記シリカ粒子の合計１００質量部に対して前記シリカ粒子を２０質量部以上３０質量部以下含む、上記［４］に記載の半導体用絶縁材料の製造方法。
【発明の効果】
【００１１】
本発明により、リーク電流を低減可能な、シリカ粒子を含む半導体用絶縁材料を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】実施例１及び比較例１のＧＩ－ＳＡＸＳ測定結果を示す図である。

【図２】ＧＩ－ＳＡＸＳ測定結果における散乱ベクトルが０．０５ｎｍ$^{-1}$から０．２５ｎｍ$^{-1}$の範囲での拡大図である。
【図３】実施例１のＧＩ－ＳＡＸＳ測定結果と剛体球モデルで粒子体積割合１３％とした時のフィッティング結果とを示す図である。
【図４】実施例１及び比較例１のＩＶ特性の測定結果を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」と略記する）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
【００１４】
本発明の半導体用絶縁材料（以下、単に絶縁材料ということもある）は、炭素原子、珪素原子及び酸素原子を含み、典型的には炭素原子、珪素原子及び酸素原子並びに不可避的不純物からなる。絶縁材料は、シリカ粒子を含み、以下の（１）、（２）及び（３）の特徴を満足する。
（１）　炭素原子の珪素原子に対する組成比（Ｃ／Ｓｉ）（本開示で、Ｃ／Ｓｉ比ともいう）（原子数比）が０より大きく０．８５より小さい。
（２）　シリカ粒子の体積割合が９．５％より大きく３０％以下である。
（３）　微小角入射Ｘ線小角散乱（ＧＩ－ＳＡＸＳ）において、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）の、散乱ベクトルｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））が１．３５以下である。
【００１５】
＜（３）に関して＞
本発明の絶縁材料は微小角入射Ｘ線小角散乱（ＧＩ－ＳＡＸＳ）において、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）の、散乱ベクトルｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））が１．３５以下であることを特徴とする。ここで散乱ベクトルｑは$q=4\pi\sin\theta/\lambda$であり、２θは散乱角度、λは入射Ｘ線の波長である。散乱強度Ｉ（ｑ）は散乱体積中の電子密度の揺らぎに関係しており、Ｉ（ｑ）から、ナノスケールの周期構造、並びに散乱体の形及び大きさを知ることができる。本発明の絶縁材料は、炭素原子、珪素原子及び酸素原子を含み、かつシリカ粒子を含んでいる。従って、絶縁材料において、シリカ粒子（すなわち珪素原子と酸素原子とからなる部分）とシリカ粒子以外の部分（すなわち炭素原子を少なくとも含む部分）とは電子密度差を有する。例えば、絶縁材料は、有機基を含む珪素化合物（例えば後述のポリシロキサン化合物）を用いて製造でき、この場合、シリカ粒子以外の部分は有機基由来の炭素を含むことになり、シリカ粒子の部分とシリカ粒子以外の部分とは顕著な電子密度差を有する。よって、ＧＩ－ＳＡＸＳで観察される散乱の殆どは、シリカ粒子の粒径及び粒子の分布状態（すなわち配置）に由来すると考えられる。以上により、本実施の形態では、ＧＩ－ＳＡＸＳ測定により、シリカ粒子の存在状態を評価する。
【００１６】
ＧＩ－ＳＡＸＳ測定における０．５ｎｍ$^{-1}$以下の小角領域の測定からは、シリカ粒子の凝集の度合いに関する情報を得ることができる。材料中のシリカ粒子を剛体球とみなし、シリカ粒子が材料中に均一に存在していると仮定したモデルで解析を行うと、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$から０．２ｎｍ$^{-1}$の小角領域における散乱強度Ｉ（ｑ）の変化は小さい。実際、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）の、該ｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））は１．３５以下となる。すなわち、シリカ粒子を含むある材料についての測定結果がこのモデルに近い場合、シリカ粒子はその材料中に均一に存在しており、凝集は起こっていないと考えることができる。一方、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_1（ｑ）が、該ｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度I_2（ｑ）よりも非常に大きくなる場合、シリカ粒子が材料中に均一に存在していない、すなわち粒子間での相互作用による凝集が起こっていると考えるこ

とができる。

【００１７】

発明者は、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度Ｉ$_1$（ｑ）の、該ｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度Ｉ$_2$（ｑ）に対する比（Ｉ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ））が１．３５以下である条件を満たさない絶縁材料である場合、リーク電流が劇的に増加することを見出した。おそらくシリカ粒子の凝集が顕著となり、それが絶縁材料中の欠陥となった結果、リーク電流が生じやすくなるためと考えられる。以上より、本実施の形態の絶縁材料において、散乱ベクトルｑが０．１ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度Ｉ$_1$（ｑ）の、該ｑが０．２ｎｍ$^{-1}$の時の散乱強度Ｉ$_2$（ｑ）に対する比（Ｉ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ））が１．３５以下である必要がある。

【００１８】

さらにシリカ粒子の凝集を抑制するという観点で、前述したＩ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ）が１．３０以下であることがより好ましく、更に好ましくは１．２０以下である。Ｉ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ）比は、シリカ粒子の凝集を抑制するという観点では小さい程好ましいが、粒子が膜中に均一に存在しているモデルに近いという観点から、好ましくは０以上、より好ましくは０．２５以上、更に好ましくは０．５０以上であることができる。

【００１９】

本発明におけるＧＩ－ＳＡＸＳ測定では２次元検出器を用いる。２次元検出器を用いることは時間分割測定や異方性の把握において優位である。ただし、２次元検出器ではビームパスで生じる空気散乱すべてを計測してしまうため、真空若しくはヘリウムガス中での測定が必要である。

【００２０】

また上記測定では、２次元ＧＩ－ＳＡＸＳパターンに対し、試料面内の散乱のみを取り出し、これを１次元化する。これにより小角領域における散乱強度を正確に測定することができ、本発明における散乱強度比（Ｉ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ））を適切に算出することが可能となる。

【００２１】

絶縁材料は、より典型的には、限定はされないが、例えば、温度２０℃以上２５℃以下、相対湿度４０％以上５０％以下の条件下で、シリカ粒子を含む材料組成物の基材上への塗布及び続いて焼成炉内での焼成により作製される。更に典型的には、絶縁材料は、後述の実施例において記載する条件で作製される。

【００２２】

上記したような特定のＩ$_1$（ｑ）／Ｉ$_2$（ｑ）比を満足する絶縁材料は、シリカ粒子とポリシロキサン化合物を重縮合させ、得られる材料組成物を焼成硬化させることにより形成できる。その際、絶縁材料中のシリカ粒子の体積割合を所定値以下にすることが重要である。詳細は後述する。

【００２３】

＜（１）に関して＞

半導体用途の絶縁膜のために設計された従来の材料に関し、有機基を含むポリシロキサンを含む材料組成物を用いて形成される絶縁材料は、一般的な絶縁材料であるＳｉＯ$_2$のみでは困難とされているクラック耐性、低収縮性、及び疎水性を示す。それらの特性は絶縁材料中における炭素／珪素組成比に大きく依存しうるため、炭素／珪素組成比の決定は極めて重要である。

【００２４】

本発明の絶縁材料は、Ｃ／Ｓｉ比が０より大きく０．８５より小さいことを特徴とする。該Ｃ／Ｓｉ比が０より大きいことは、膜の疎水性を高め、吸着水によるリーク電流を低減する点で有利である。該Ｃ／Ｓｉ比は好ましくは０．２８以上、更に好ましくは０．５４以上である。一方、該Ｃ／Ｓｉ比が０．８５より小さいことはシリカ粒子の凝集を抑制し、リーク電流を低減する点で有利である。該Ｃ／Ｓｉ比は好ましくは０．７５以下、より好ましくは、０．６２以下である。上記Ｃ／Ｓｉ比はＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）によ

り測定することができる。本発明におけるＸＰＳ測定は従来公知の方法及び装置を用いて行えばよい。またＣ／Ｓｉ比を測定する上で、ラザフォード後方散乱分析法（ＲＢＳ）、核反応分析法（ＮＲＡ）等他の測定手法を用いてもよく、当業者に公知のいずれかの方法で上記範囲内のＣ／Ｓｉ比が得られればよい。

【００２５】

絶縁材料は、より典型的には、限定はされないが、例えば、温度２０℃以上２５℃以下、相対湿度４０％以上５０％以下の条件下で、シリカ粒子を含む材料組成物の基材上への塗布及び続いて焼成炉内での焼成により作製される。更に典型的には、絶縁材料は、後述の実施例において記載する条件で作製される。

【００２６】

上記したような特定のＣ／Ｓｉ比を満足する絶縁材料は、シリカ粒子とポリシロキサン化合物を重縮合させ、得られる材料組成物を焼成硬化させることにより形成できる。その際、材料組成物におけるポリシロキサン化合物とシリカ粒子との割合、ポリシロキサン化合物中の有機基の炭素数（例えば、後述する一般式（１）及び（２）で表されるシランモノマーにおける炭化水素基の炭素数）を選定することが重要である。

【００２７】

＜（２）に関して＞

本発明の絶縁材料は、材料中のシリカ粒子とその他の成分との体積割合の総和を１００％とすると、シリカ粒子の体積割合は９．５％より大きく３０％以下であることを特徴とする。上記したＧＩ－ＳＡＸＳ測定における０．５ｎｍ$^{-1}$以上の広角領域の測定からは、シリカ粒子の分布状態、すなわち絶縁材料中のシリカ粒子の体積割合に関する情報を得ることができる。本開示のシリカ粒子の体積割合は以下のように定義される。すなわち、ＳＡＸＳ測定における散乱ベクトル（ｑ）が０．５ｎｍ$^{-1}$以上の広角領域における散乱強度プロファイルを、シリカ粒子を剛体球と仮定したときの種々のシリカ粒子体積割合のモデルによる散乱強度プロファイルでフィッティングし、実測プロファイルと一致するモデルプロファイルのシリカ粒子体積割合を、本開示のシリカ粒子の体積割合とする。

シリカ粒子の体積割合が９．５％より大きいことはリーク電流を低減する点で有利である。該体積割合は好ましくは１１％以上、より好ましくは１３％以上である。一方、該体積割合が３０％以下であることはシリカ粒子の凝集を抑制し、リーク電流を低減する点で有利である。該体積割合は好ましくは２５％以下、より好ましくは２０％以下である。

【００２８】

シリカ粒子としては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。上記ヒュームドシリカは、ケイ素原子を含む化合物を気相中で酸素及び水素と反応させることによって得ることができる。原料となるケイ素化合物としては、例えば、ハロゲン化ケイ素（例えば塩化ケイ素等）等が挙げられる。

【００２９】

上記コロイダルシリカは、原料化合物を加水分解・縮合するゾルゲル法により合成することができる。コロイダルシリカの原料としては、例えば、アルコキシケイ素（例えばテトラエトキシシラン等）、ハロゲン化シラン化合物（例えばジフェニルジクロロシラン等）等が挙げられる。これらの中でも、金属イオン、ハロゲン等の不純物の混入が少ないという観点から、アルコキシケイ素から得られるコロイダルシリカが好ましい。

【００３０】

シリカ粒子の平均一次粒子径は、１ｎｍ以上１２０ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、１ｎｍ以上４０ｎｍ以下、更に好ましくは、１ｎｍ以上２０ｎｍ以下、最も好ましくは、１ｎｍ以上１５ｎｍ以下である。上記平均一次粒径が１ｎｍ以上である場合、耐クラック性が良好であり、１２０ｎｍ以下である場合、トレンチへの埋め込み性が良好である。

【００３１】

シリカ粒子の平均二次粒子径は、２ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２ｎｍ以上８０ｎｍ以下、更に好ましくは２ｎｍ以上４０ｎｍ以下、最も好

ましくは２ｎｍ以上３０ｎｍ以下である。上記平均二次粒径が２ｎｍ以上である場合、耐クラック性が良好であり、２５０ｎｍ以下である場合トレンチへの埋め込み性が良好である。

【００３２】

上記平均一次粒子径は、窒素分子の圧力と吸着量とから算出される比表面積（ＢＥＴ法）により求められる。また、上記平均二次粒子径は、動的光散乱光度計により測定される。

【００３３】

前述の（１）～（３）の特徴を満足する絶縁材料は、典型的には、シリカ粒子及びシリコン酸化物を含む絶縁材料であって、該シリコン酸化物が、ポリシロキサン化合物の焼成によって得られるものである。

好ましい態様において、該ポリシロキサン化合物は、下記一般式（１）：

$R^1Si(OR^2)_3$　（１）

（式中、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、そしてR^2は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマー及び下記一般式（２）：

$Si(OR^3)_4$　（２）

（式中、R^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマーを合計で好ましくは５０質量％以上の量で含むシラン成分を、加水分解重縮合することで得られる。

【００３４】

絶縁材料のシリカ粒子以外の部分は、炭素原子を、原子数基準で、好ましくは１０％以上、より好ましくは１５％以上、更に好ましくは２０％以上、また好ましくは３５％以下、より好ましくは３０％以下、更に好ましくは２５％以下含有する。

絶縁材料のシリカ粒子以外の部分は、珪素原子を、原子数基準で、好ましくは１５％以上、より好ましくは２０％以上、更に好ましくは２５％以上、また好ましくは４５％以下、より好ましくは４０％以下、更に好ましくは３５％以下含有する。

絶縁材料のシリカ粒子以外の部分は、酸素原子を、原子数基準で、好ましくは３５％以上、より好ましくは４０％以上、更に好ましくは４５％以上、また好ましくは６０％以下、より好ましくは５５％以下、更に好ましくは５０％以下含有する。

これらの含有量は絶縁材料のＸＰＳ測定より得られる炭素、珪素、酸素の元素数比からシリカ粒子(SiO_2)の体積割合分の寄与を除いて算出される値である。

【００３５】

＜絶縁材料の製造方法＞

本実施の形態はまた、シリカ粒子を含む材料組成物を基板に塗布して塗布基板を得る塗布工程と、該塗布工程で得た塗布基板を加熱する焼成工程とを含む絶縁材料の製造方法を提供する。

好ましい態様は、半導体用絶縁材料の製造方法であって、

ポリシロキサン化合物及びシリカ粒子を含む材料組成物を基板に塗布し、該材料組成物を焼成硬化させる工程を含み、

該ポリシロキサン化合物は、下記一般式（１）：

$R^1Si(OR^2)_3$　（１）

（式中、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、そしてR^2は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマー及び下記一般式（２）：

$Si(OR^3)_4$　（２）

（式中、R^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマーを合計で５０質量％以上の量で含むシラン成分を加水分解重縮合することで得られる、半導体用絶縁材料の製造方法を提供する。

【００３６】

シリカ粒子を含む材料組成物は、通常の方法で基板上に塗布することができる。塗布方法としては、例えば、スピンコート法、ディップコート法、ローラーブレード塗布法、スプレー塗布法等が挙げられる。これらの中でも、成膜時の塗布膜厚みが均一であるという点から、スピンコート法が好ましい。

【００３７】

上記基板としては、例えば、シリコン基板が挙げられる。また基板としてはトレンチ構造を有するものを使用することができる。例えば、トレンチ構造を有するシリコン基板にスピンコート法によって材料組成物を塗布する場合、１段階での回転数で塗布しても、複数段階の回転数を組み合わせて塗布しても構わない。少なくとも１段階目の回転数を低速にし、２段階目以降を高速にすることが好ましい。１段階目に低速で回転させることによって材料組成物をシリコン基板の全面に広げることができ、埋め込み性が良好になる。また、材料組成物の塗布回数は１回でも複数回でも構わないが、成膜性が良好であるという観点及び製造コストが低減できるという観点から、１回で塗布することが好ましい。

【００３８】

上記塗布工程において、基板上に塗布する材料組成物の固形分濃度については特に制限はなく、目的とする塗布膜の膜厚に合わせて任意の固形分濃度で実施できる。

【００３９】

上記塗布工程の温度及び時間については特に制限はないが、温度は０℃以上１００℃以下であることが好ましく、より好ましくは２０℃以上８０℃以下であり、時間は、０．１分以上３０分以下であることが好ましく、より好ましくは０．２分以上１０分以下である。

【００４０】

次いで、焼成工程において上記塗布基板を加熱する。なお、上記塗布工程において、材料組成物を基板上に塗布した後、塗布膜中の残留溶媒を除くために５０℃～２００℃の範囲で予備硬化（プリベーク）させることが好ましい。このとき、段階的に温度を上げても、連続的に温度を上げてもよい。予備硬化（プリベーク）時の雰囲気は、酸素、水蒸気等の酸化性ガスを含む酸化性雰囲気であっても、酸化性ガスを実質的に含まない非酸化性雰囲気であっても構わない。

【００４１】

次いで、任意に予備硬化（プリベーク）させて得られた膜を加熱焼成することによって硬化膜を得ることができる。加熱焼成の方法としては、例えば、ホットプレート、オーブン、ファーネス等の一般的な加熱手段を適用することができる。加熱焼成は非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。加熱焼成温度は、２００℃以上９００℃以下であることが好ましく、より好ましくは３００℃以上８００℃以下、更に好ましくは３５０℃以上７５０℃以下である。加熱焼成温度が２００℃以上であれば、得られる膜質が良好であり、９００℃以下であれば、耐クラック性が良好である。

【００４２】

上記非酸化性雰囲気とは、例えば、真空下、又は窒素、ヘリウム、アルゴン、キセノン等の不活性雰囲気が挙げられる。これらの不活性雰囲気中に含まれる、酸素、水蒸気等の酸化性ガスの濃度は１０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下である。非酸化性雰囲気の圧力については特に制限は無く、加圧、常圧、又は減圧のいずれでもよい。

【００４３】

上記焼成工程において、７００℃以上９００℃以下の高温領域では、水素を含む気体中で加熱焼成を行うことが好ましい。焼成工程で使用する水素を含む気体は、焼成工程の初期から、即ち、基板温度が７００℃未満である時点から導入してもよいし、７００℃に到達してから導入してもよい。更に、一旦７００℃以上９００℃以下の温度で水素を含まない気体で第１の加熱を行った後に、水素を含む気体を導入して第２の加熱を行うという２段階で加熱焼成を行ってもよい。いずれの方法でも、加熱焼成を終えた基板が４００℃以下の温度、好ましくは室温程度に冷却されるまで、水素を含む気体を導入したままにして

おくことが好ましい。

【００４４】

上述のように、焼成工程を、水素を含む気体中で行うことは、上記一般式（１）で表されるシラン及び上記一般式（２）で表されるシランを用いる場合に特に有利である。すなわちこの場合、シリコン原子と有機基との間の化学結合が７００℃を超える高温で切断されても、発生するダングリングボンドを水素で終端することができるため、シラノール基の形成を防止し、半導体素子の絶縁材料として良好な膜物性を実現することが可能となる。

【００４５】

焼成工程における熱処理時間は、好ましくは１分以上２４時間以下であり、より好ましくは３０分以上１２時間以下である。

【００４６】

焼成工程においては、酸化性雰囲気での加熱焼成と光処理とを併用しても構わない。加熱と光処理とを同時に行う場合の温度は、２０℃以上６００℃以下であることが好ましく、処理時間は、０．１分以上１２０分以下であることが好ましい。光処理には、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線等を使用できる。光処理の光源としては、例えば、低圧若しくは高圧の水銀ランプ、重水素ランプ、又はアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光、ＹＡＧレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、又はＸｅＦ、ＸｅＣｌ、ＸｅＢｒ、ＫｒＦ、ＫｒＣｌ、ＡｒＦ若しくはＡｒＣｌ等のエキシマレーザー等を使用することができる。これらの光源の出力は、１０～５，０００Ｗであることが好ましい。

【００４７】

これらの光源の光の波長は、基板上に形成された、シリカ粒子を含む材料組成物の膜によって少しでも吸収があればよく、１７０ｎｍ以上６００ｎｍ以下であることが好ましい。光処理において、光の照射量は、０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上１，０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、より好ましくは１Ｊ／ｃｍ^{2}以上１００Ｊ／ｃｍ^{2}以下である。また、光処理と同時にオゾンを発生させても構わない。上述した条件で光処理することによって、基板上に形成した膜において、シリカ粒子を含む材料組成物の酸化反応が進行し、焼成後の膜質を向上させることができる。

【００４８】

材料組成物がポリシロキサン化合物を含む場合、上記焼成工程の後に、絶縁材料の表面を疎水化処理剤にさらしても構わない。硬化膜を疎水化処理剤にさらすことで、該硬化膜中のシラノール基と疎水化処理剤とが反応し、硬化膜の表面を疎水化することができる。

【００４９】

＜シリカ粒子を含む材料組成物の製造＞

シリカ粒子を含む材料組成物の好ましい製造方法について以下に説明する。

本発明におけるシリカ粒子を含む材料組成物は、好ましくは、下記一般式（１）：

$R^1Si(OR^2)_3$　（１）

（式中、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、そしてR^2は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマー及び下記一般式（２）：

$Si(OR^3)_4$　（２）

（式中、R^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。）

で表される１種以上のシランモノマーを含むシラン成分を加水分解重縮合することで得られるポリシロキサン化合物と、シリカ粒子とを含む組成物である。

【００５０】

上記一般式（１）において、R^1は炭素数１～１０の炭化水素基であり、非環式及び環式の飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、非環式及び環式の不飽和脂肪族炭化水素基、並びにこれらの２つ以上の組合せの基（例えばアリールアルキル基）等が挙げられる。

【００５１】
この中でも、焼成時のシリコン酸化物への転化の際に重量減少が少なく、収縮率が小さいポリシロキサン化合物を与えることができるという観点から、R^1はメチル基又はエチル基であることが好ましく、より好ましくはメチル基である。
【００５２】
上記一般式（１）及び（２）において、R^2及びR^3は各々独立に炭素数１～６の炭化水素基である。炭素数１～６の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。
【００５３】
この中でも、反応性制御の容易さという観点から、R^2及びR^3はそれぞれメチル基又はエチル基であることが好ましい。
【００５４】
上記ポリシロキサン化合物は、上記シランモノマー（１）及び上記シランモノマー（２）をそれぞれ１種以上含むシラン成分を加水分解重縮合して得られるものであればよく、数種類のシランモノマーを組み合わせて用いてもよい。用いるシランモノマーの組み合わせは、目的とするポリシロキサン化合物の物性に合わせて選択することが可能である。一般的に、官能基数が少ないシランモノマーを用いることにより、重合度が高く靱性に優れたポリシロキサン化合物が得られ、官能基数が多いシランモノマーを用いることにより、緻密で機械強度の高いポリシロキサン化合物が得られる。
【００５５】
このような観点から、半導体素子に用いる絶縁材料としては、上記一般式（１）で表されるシランモノマーに加え、上記一般式（２）で表されるシランモノマーを適宜組み合わせて用いることがより好ましい。
【００５６】
一般式（１）で表されるシランモノマー（以下、シランモノマー（１）ともいう）と一般式（２）で表されるシランモノマー（以下、シランモノマー（２）ともいう）との混合比は、モル比で、０／１００～１００／０まで可能であるが、耐クラック性の観点から、シランモノマー（１）／シランモノマー（２）（モル比）は、３０／７０～９０／１０であることが好ましい。より好ましくは、上記モル比が５０／５０～８５／１５であり、更に好ましくは７０／３０～８０／２０である。シラン成分は、シランモノマー（１）及びシランモノマー（２）以外のモノマーを含んでも含まなくてもよく、典型的には含まない。
【００５７】
シラン成分中、シランモノマー（１）とシランモノマー（２）との合計含有率は、耐クラック性を良好に得る観点から、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上であり、最も典型的には１００質量％である。
【００５８】
ポリシロキサン化合物中での上記モル比は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及び^{29}Ｓｉ－ＮＭＲを用いて確認することができる。
【００５９】
上記ポリシロキサン化合物は、上記シラン成分を従来公知の方法を用いて加水分解重縮合することによって製造できる。加水分解重縮合の典型的な手法としては、酸触媒、水存在下でシラン成分を反応させる手法が挙げられる。
【００６０】
シリカ粒子を含む材料組成物中のシリカ粒子の含有率は、前記ポリシロキサン化合物及び前記シリカ粒子の合計１００質量部に対して、好ましくは１６質量部以上３４質量部以下、より好ましくは２０質量部以上３０質量部以下である。リーク電流を低減させる観点で、シリカ粒子の上記含有率は１６質量部以上であることが好ましい。また材料組成物中のシリカ粒子の凝集を抑制するという観点で上記含有率は３４質量部以下であることが好

ましい。なお本開示において、ポリシロキサン化合物及びシリカ粒子の合計を１００質量部とするときのポリシロキサン化合物の量としては、縮合換算量（すなわち、ポリシロキサン化合物中に残存する加水分解性基（具体的には、一般式（１）中のＯＲ^{2}及び一般式（２）中のＯＲ^{3}）をそれぞれ１／２個のＯで置き換えた量を用いる。

【００６１】

材料組成物において、シリカ粒子は、上記ポリシロキサン化合物と単に混合された状態で存在してもよく、また、ポリシロキサン化合物と縮合した状態で存在（ポリシロキサン化合物と、シリカ粒子とが縮合した縮合成分を含有）していてもよい。材料組成物が、上記シリカ粒子と上記ポリシロキサン化合物との縮合反応物を含む場合、耐クラック性が特に良好な絶縁材料を形成できる。

【００６２】

ポリシロキサン化合物とシリカ粒子との縮合反応物の製造方法としては、以下のような方法が挙げられる。

（ｉ）上記シランモノマー（１）及び上記シランモノマー（２）を含むシラン成分を加水分解重縮合反応させてポリシロキサン化合物を製造した後に、シリカ粒子と得られたポリシロキサン化合物とを更に縮合反応させる方法。

（ｉｉ）上記シランモノマー（１）及び上記シランモノマー（２）を含むシラン成分を加水分解重縮合反応させる際に、シリカ粒子を共存させておく方法。

（ｉｉｉ）上記シランモノマー（１）及び上記シランモノマー（２）を含むシラン成分を加水分解重縮合反応させている途中に、シリカ粒子を反応系に添加する方法。

【００６３】

シリカ粒子を上記ポリシロキサン化合物又は上記シラン成分と反応させる際には、溶媒に分散した状態の材料を反応させることができる。使用される溶媒としては、水若しくは有機溶媒又はこれらの混合溶媒を使用することができる。使用される有機溶媒としては、水若しくは有機溶媒又はこれらの混合溶媒を使用することができる。使用される有機溶媒は使用されるシリカ粒子の分散媒によって変わる。使用されるシリカ粒子の分散媒が水系の場合は、水若しくはアルコール系溶媒をシリカ粒子の水系分散媒に加えてからポリシロキサン化合物又はシラン成分とシリカ粒子との反応を行ってもよいし、シリカ粒子の水系溶液を一度アルコール系溶媒に置換してから、ポリシロキサン化合物又はシラン成分とシリカ粒子との反応を行ってもよい。使用できるアルコール溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等が挙げられ、これらは水と容易に混合するため好ましい。

【００６４】

シリカ粒子とポリシロキサン化合物又はシラン成分とを反応させる際の反応温度に特に制限はなく、通常５０℃から２００℃の範囲で行われる。

【００６５】

材料組成物は、ポリシロキサン化合物、シリカ粒子及びこれらの縮合反応物以外の成分、例えば、窒素含有化合物等の添加剤、溶媒等を含んでいても構わない。添加剤としては、目的に合わせた添加剤を任意に選択できる。添加剤の使用量は、添加剤が効果を発揮し、且つ材料組成物の他の物性、例えば、揮発成分量等に影響を与えない範囲が好ましい。添加剤は、直接添加しても、適切な溶媒で希釈した溶液として添加してもよい。

【００６６】

シリカ粒子を含む材料組成物が溶媒を含有する場合、溶媒としては、例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテル及び炭化水素溶媒から選ばれる１種類以上の溶媒が挙げられる。これらの溶媒の沸点は１００℃以上２００℃以下であることが好ましい。

【実施例】

【００６７】

次に、実施例及び比較例によって本実施の形態をより詳細に説明する。本実施の形態はこれらに限定されるものではない。

【００６８】

＜評価方法＞
［縮合反応物の重量平均分子量（Ｍｗ）の測定]
　プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート（ＰＧＭＥＡ）溶液である材料組成物を、縮合反応物の濃度が１質量％になるようにテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）で希釈して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した。重量平均分子量（Ｍｗ）は、標準物質であるポリエチレングリコール（ＰＥＧ）換算の値として求めた。
（ＧＰＣ測定条件）
・ＧＰＣシステム：ＳＣＬ－１ＡＰｖｐ（島津製作所社製）
・カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０４Ｌ（昭和電工株式会社）２本直列
・溶離液：ＴＨＦ（流量：１ｍＬ／ｍｉｎ）
・カラム使用温度：４０℃
【００６９】
［膜評価項目］
（１）Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）測定
（測定試料作製）
　Ｓｉ基板に材料組成物をスピンコートにより塗布して成膜した後、１００℃で２分間、続いて１４０℃で５分間、ホットプレート上で段階的にプリベークした。その後、６００℃、酸素濃度１０ｐｐｍ以下の雰囲気下で焼成することで厚さ１００ｎｍ程度の絶縁膜を得た。
（スピンコート条件）
・スピンコーター：Ｍａｒｋ－８
・メイン回転数：１６００ｒｐｍ
（１０００ｒｐｍ×１０秒＋１０００ｒｐｍ×３０秒＋７９９ｒｐｍ×１０秒）
・メイン回転時間：４０秒
（ＸＰＳ測定）
　サーモフィッシャーＥＳＣＡＬＡＢ２５０を用い、以下の条件で測定を実施した。
（測定条件）
・励起源：ｍｏｎｏ．ＡｌＫα　１５ｋＶｘ１０ｍＡ
・分析サイズ：約１ｍｍ（形状は楕円）
・Ｓｕｒｖｅｙ　ｓｃａｎ：０－１１００ｅＶ
・Ｎａｒｒｏｗ　ｓｃａｎ：Ｓｉ２ｐ，Ｃ１ｓ
・Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ
　Ｓｕｒｖｅｙ　ｓｃａｎ：１００ｅＶ　；　Ｎａｒｒｏｗ　ｓｃａｎ：２０ｅＶ
　測定で得られたナロースペクトルから得られる相対元素濃度から炭素／珪素組成比（Ｃ／Ｓｉ）を計算した。
【００７０】
（２）微小角入射Ｘ線小角散乱（ＧＩ－ＳＡＸＳ）測定
（測定試料作製）
　Ｓｉ基板に材料組成物をスピンコートにより塗布して成膜した後、１００℃で２分間、続いて１４０℃で５分間、ホットプレート上で段階的にプリベークした。その後、６００℃、酸素濃度１０ｐｐｍ以下の雰囲気下で焼成することで、厚さ４００ｎｍ程度の絶縁膜を得た。これを３ｃｍ角に切り出したものを測定試料とした。
・スピンコーター：Ｍａｒｋ－８
・メイン回転数：１６００ｒｐｍ
（１６００ｒｐｍ×１０秒＋１６００ｒｐｍ×３０秒＋７９９ｒｐｍ×１０秒）
・メイン回転時間：４０秒
（ＧＩ－ＳＡＸＳ測定と評価）
　ＧＩ－ＳＡＸＳ測定はＳＰｒｉｎｇ－８のＢＬ０３ＸＵにて行った。実験の詳細を以下に記す。
　ＧＩ－ＳＡＸＳにはＸ線波長１ｎｍの入射Ｘ線を用い、検出器にはイメージングプレー

ト（リガク製Ｒ－ＡＸＩＳ　ＩＶ）を用いた。試料へのＸ線入射は入射Ｘ線と試料面のなす角が０．１４°になるように調整した。測定中は雰囲気を真空とし、測定温度は室温とした。２次元ＧＩ－ＳＡＸＳパターンに対しては試料面内の散乱のみを取り出し、これを１次元化した。得られた測定データ中の散乱ベクトル（ｑ）が０．１nm^{-1}の時の散乱強度I_1（ｑ）の、該ｑが０．２nm^{-1}の時の散乱強度I_2（ｑ）に対する比（I_1（ｑ）／I_2（ｑ））が１．３５以下である場合を○、１．３５より大きい場合は×とした。

材料中のシリカ粒子の体積割合は以下の方法で求めた。得られた測定データの散乱ベクトル（ｑ）が０．５nm^{-1}以上の広角領域のプロファイルを、シリカ粒子を剛体球と仮定した、種々のシリカ粒子体積割合のモデルのプロファイルでフィッティングし、実測プロファイルと一致するモデルプロファイルのシリカ粒子体積割合をサンプルにおけるシリカ粒子の体積割合とした。

【００７１】

（３）電気特性評価

（測定試料作製）

ｐ型低抵抗Ｓｉ基板に材料組成物をスピンコートにより塗布して成膜した後、１００℃で２分間、続いて１４０℃で５分間、ホットプレート上で段階的にプリベークした。その後、６００℃、酸素濃度１０ｐｐｍ以下の雰囲気下で焼成することで厚さ１００ｎｍ程度の絶縁膜を得た。

（スピンコート条件）

・スピンコーター：Ｍａｒｋ－８

・メイン回転数：１６００ｒｐｍ

（１０００ｒｐｍ×１０秒＋１０００ｒｐｍ×３０秒＋７９９ｒｐｍ×１０秒）

・メイン回転時間：４０秒

次に絶縁膜表面及びＳｉ基板裏面に厚み約２５０ｎｍのアルミニウムを真空蒸着してキャパシタを作製した。このとき絶縁膜表面にはマスクを介して、半径１ｍｍの円形の上部電極を形成した。

（電気特性評価）

Ｉ－Ｖ測定にはＡｇｉｌｅｎｔ社製ＡｇｉｌｅｎｔＢ１５００Ａ半導体デバイス・アナライザ、Ｍｉｃｒｏｍａｎｉｐｕｌａｔｏｒ社製プローバー装置を用いた。電界強度が－３．５ＭＶ／ｃｍの時の電流密度をリーク電流値とし、値が１．０ｘ10^{-6}Ａ／cm^2以下である場合を○、１．０ｘ10^{-6}Ａ／cm^2よりも大きい場合を×とした。

【００７２】

［実施例１］

還流管、滴下ロート、及び攪拌機を備えた５００ｍＬセパラブルフラスコに、メチルトリメトキシシラン（ＭＴＭＳ）２２．２ｇ、テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）８．９ｇ、及びエタノール６１．９ｇを加え、攪拌しながら内温７５℃まで昇温した。０．７質量％硝酸水溶液１．９ｇとイオン交換水２０．３ｇとの混合物を滴下しながら加え、滴下後、７５℃で２時間攪拌した。その後エタノール１０３．１ｇを加え、水分散シリカ粒子（ＰＬ－０６、扶桑化学工業株式会社製、平均一次粒径６ｎｍ、６．０質量％濃度）５５．５ｇを滴下した。滴下後、内温８０℃まで昇温した。４時間後加熱を止めて室温まで放冷し、反応混合物を得た。

【００７３】

上記反応混合物を１Ｌフラスコに移し、プロピレングリコールメチルエチルアセテート（ＰＧＭＥＡ）３００ｇを添加し、エバポレーターでエタノール及び水を除去し、材料組成物Ａ－１を得た（固形分濃度１８質量％のＰＧＭＥＡ溶液。材料組成物の固形分中のシリカ粒子は２０質量％）。得られた材料組成物Ａ－１のＭｗは１８０５であった。

【００７４】

得られた材料組成物Ａ－１を前述のように焼成硬化させて得た膜に関して、ＸＰＳ測定、ＧＩ－ＳＡＸＳ測定、及び電気特性評価を行った。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた膜中のシリカ粒子の体積割合は１３％であった。ＸＰＳ測定から得られた炭素／珪素原子組

成比（Ｃ／Ｓｉ）は０．６２であった。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた散乱強度比$Ｉ_1$（ｑ）／$Ｉ_2$（ｑ）は０．９０であった。電界強度が－３．５ＭＶ／ｃｍの時のリーク電流は８．２ｘ１０^{-7}Ａ／$ｃｍ^2$であった。

【００７５】

［実施例２］

還流管、滴下ロート、及び攪拌機を備えた５００ｍＬセパラブルフラスコに、メチルトリメトキシシラン（ＭＴＭＳ）２２．２ｇ、テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）８．９ｇ、及びエタノール８２．５ｇを加え、攪拌しながら内温７５℃まで昇温した。０．７質量％硝酸水溶液３．８６ｇとイオン交換水１８．４ｇとの混合物を滴下しながら加え、滴下後、７５℃で２時間攪拌した。その後エタノール７７．５ｇを加え、水分散シリカ粒子（ＢＳ－０１、扶桑化学工業株式会社製、平均一次粒径１０ｎｍ、６．０質量％濃度）９５．４ｇを滴下した。滴下後、内温８０℃まで昇温した。４時間後加熱を止めて室温まで放冷して、反応混合物を得た。

【００７６】

上記反応混合物を１Ｌフラスコに移し、プロピレングリコールメチルエチルアセテート（ＰＧＭＥＡ）３００ｇを添加し、エバポレーターでエタノール及び水を除去し、材料組成物Ａ－２を得た（固形分濃度１８質量％のＰＧＭＥＡ溶液。材料組成物の固形分中のシリカ粒子は３０質量％）。得られた材料組成物Ａ－２のＭｗは２９８３であった。

【００７７】

得られた材料組成物Ａ－２を前述のように焼成硬化させて得た膜に関して、ＸＰＳ測定、ＧＩ－ＳＡＸＳ測定、及び電気特性評価を行った。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた膜中のシリカ粒子の体積割合は２０％であった。ＸＰＳ測定から得られた炭素／珪素原子組成比（Ｃ／Ｓｉ）は０．５４であった。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた散乱強度比$Ｉ_1$（ｑ）／$Ｉ_2$（ｑ）は０．７７であった。電界強度が－３．５ＭＶ／ｃｍの時のリーク電流は２．９ｘ１０^{-7}Ａ／$ｃｍ^2$であった。

【００７８】

［比較例１］

水分散シリカ粒子（ＰＬ－０６、扶桑化学工業株式会社製、平均一次粒径６ｎｍ、６．０質量％濃度）を９５．２ｇ用いるほかは実施例１と同様にして材料組成物Ｂ－１を得た（固形分濃度１８質量％のＰＧＭＥＡ溶液。材料組成物の固形分中のシリカ粒子は３０質量％）。得られた材料組成物Ｂ－１のＭｗは３４０７であった。

【００７９】

得られた材料組成物Ｂ－１を前述のように焼成硬化させて得た膜に関して、ＸＰＳ測定、ＧＩ－ＳＡＸＳ測定、及び電気特性評価を行った。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた膜中のシリカ粒子の体積割合は３０％であった。ＸＰＳ測定から得られた炭素／珪素原子組成比（Ｃ／Ｓｉ）は０．５４であった。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた散乱強度比$Ｉ_1$（ｑ）／$Ｉ_2$（ｑ）は１．３９であった。電界強度が－３．５ＭＶ／ｃｍの時のリーク電流は３．８ｘ１０^{-5}Ａ／$ｃｍ^2$であった。

【００８０】

［比較例２］

水分散シリカ粒子（ＰＬ－０６、扶桑化学工業株式会社製、平均一次粒径６ｎｍ）を４１．６ｇ用いるほかは実施例１と同様にして材料組成物Ｂ－２を得た（固形分濃度１８質量％のＰＧＭＥＡ溶液。材料組成物の固形分中のシリカ粒子は１５質量％）。得られた材料組成物Ｂ－２のＭｗは３２００であった。

【００８１】

得られた材料組成物Ｂ－２を前述のように焼成硬化させて得た膜に関して、ＸＰＳ測定、ＧＩ－ＳＡＸＳ測定、及び電気特性評価を行った。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた膜中のシリカ粒子の体積割合は９．４％であった。ＸＰＳ測定から得られた炭素／珪素原子組成比（Ｃ／Ｓｉ）は０．６６であった。ＧＩ－ＳＡＸＳ測定から得られた散乱強度比$Ｉ_1$（ｑ）／$Ｉ_2$（ｑ）は１．１４であった。電界強度が－３．５ＭＶ／ｃｍの時のリーク電

流は２．０ｘ１０$^{-6}$Ａ／ｃｍ^{2}であった。

【００８２】

上記実施例１及び２、並びに比較例１及び２の結果を表１に示す。

【表１】

	No.	炭素珪素組成比 (C/Si)	シリカ粒子の体積割合		散乱強度比 ($I_1(q)/I_2(q)$) 1.35以下	リーク電流 10^{-6}A/cm^{2}以下
			PL-06	BS-01		
実施例	1	0.62	13%		○	○
	2	0.54		20%	○	○
比較例	1	0.54	20%		×	×
	2	0.66	9.4%		○	×

【００８３】

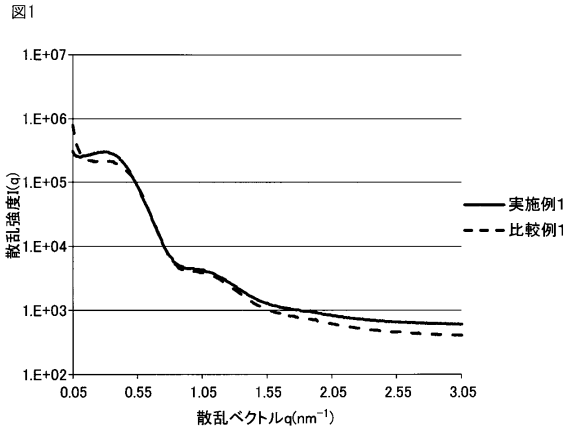
図１に実施例１及び比較例１のＧＩ－ＳＡＸ測定結果を示し、図２にＧＩ－ＳＡＸＳ測定結果における散乱ベクトル（ｑ）が０．０５ｎｍ$^{-1}$から０．２５ｎｍ$^{-1}$の範囲での拡大図を示す。図３に、実施例１のＧＩ－ＳＡＸＳ測定結果と剛体球モデルで粒子体積割合１３％とした時のフィッティング結果とを示す。また図４に実施例１及び比較例１のＩＶ特性の測定結果を示す。

【産業上の利用可能性】

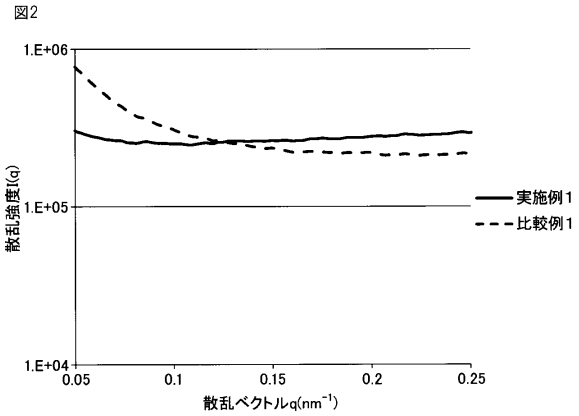
【００８４】

本発明の絶縁材料は、液晶表示素子、集積回路素子、半導体記憶素子、及び、固体撮像素子等の半導体装置用の層間絶縁膜、素子分離膜、ＳＴＩ用絶縁膜、ＰＭＤ（Ｐｒｅ Ｍｅｔａｌ Ｄｉｅｌｅｃｔｒｉｃ）膜、平坦化膜、表面保護膜、及び封止膜等として好適に使用できる。

【図１】

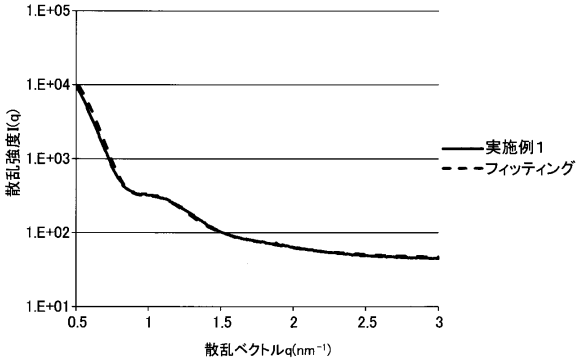


【図２】



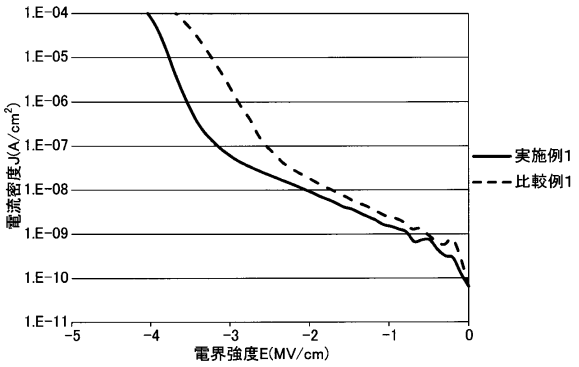
【図３】

図3


1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
1.E+01
散乱強度I(q)
0.5
1
1.5
2
2.5
3
散乱ベクトルq(nm⁻¹)
実施例1
フィッティング

【図４】

図4


1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
1.E-10
1.E-11
電流密度J(A/cm²)
-5
-4
-3
-2
-1
0
電界強度E(MV/cm)
実施例1
比較例1

フロントページの続き

(74)代理人 100135895
弁理士 三間 俊介
(72)発明者 南保 正和
静岡県富士市鮫島２番地の１ 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
(72)発明者 高田 省三
静岡県富士市鮫島２番地の１ 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 溝本 安展

(56)参考文献 特開２０１２－１３６５５９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／０８６６５６（WO，Ａ１）
国際公開第２０１２／０８６８０５（WO，Ａ１）
特開２０１２－１３４３０２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０４５３５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２８６６５９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０１２５５５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０８４６５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ２１／３１２
Ｈ０１Ｌ ２１／３１６