

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4101322号
(P4101322)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int. Cl. F I
CO4B 35/622 (2006.01) CO4B 35/00 E
CO1B 33/12 (2006.01) CO1B 33/12 A
CO8G 77/54 (2006.01) CO8G 77/54

請求項の数 3 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-351299 (22) 出願日 平成8年12月27日(1996.12.27) (65) 公開番号 特開平10-194826 (43) 公開日 平成10年7月28日(1998.7.28) 審査請求日 平成15年12月3日(2003.12.3)</p>	<p>(73) 特許権者 504435829 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート (74) 代理人 100075812 弁理士 吉武 賢次 (74) 代理人 100091487 弁理士 中村 行孝 (74) 代理人 100094640 弁理士 紺野 昭男 (74) 代理人 100107342 弁理士 横田 修孝</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率セラミックス材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主たる繰り返し単位として - (Si H₂ NH) - 、 - (Si H₂ O) - 及び H Si (- O -)₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量 300 ~ 1000000 のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100 ~ 700 の温度で焼成することにより得られる、珪素、酸素及び水素を含み且つ比誘電率が 3 . 3 ~ 3 . 8 である低誘電率セラミックス材料。

【請求項2】

主たる繰り返し単位として - (Si H₂ NH) - 、 - (Si H₂ O) - 及び H Si (- O -)₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量 300 ~ 1000000 のポリヒドロシロキサザン 1 重量部に対して溶媒 1 . 0 ~ 10000 重量部を配合して成る塗布組成物。

【請求項3】

主たる繰り返し単位として - (Si H₂ NH) - 、 - (Si H₂ O) - 及び H Si (- O -)₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量 300 ~ 1000000 のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100 ~ 700 の温度で焼成する工程を含む、低誘電率セラミックス材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、比誘電率の低いセラミックス材料に、より詳細には、安定な Si-H 基を有するシリカ系のセラミックス材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、金属材料や無機材料、電子材料基板に耐熱性、耐蝕性、電気特性（絶縁性、低誘電性）等を付与するためのコーティング材料は、ポリオルガノシロキサン樹脂やゾル-ゲル法によるシリカガラスが主流である。特に、半導体用層間絶縁膜材料として、ゾル-ゲル法によるシリカガラス、CVD法による SiO₂ 又は特開昭60-145903号公報に記載されているポリシラザンを焼成して得られる SiO₂ 膜が主に用いられている。しかし、ICの高集積化、高速化に伴い、このようなコーティング材料、特に半導体層間絶縁膜の低誘電率化が求められている。

10

【0003】

SiO₂ 膜の比誘電率（約4.5）を低下させる方法として、SiO₂ 膜を多孔質にする方法、SiO₂ 膜にCVD法でフッ素を導入する方法、等が検討されており、一時的には、或いは限られた環境下では、比誘電率を3.5程度まで低下させることができる。しかし、大気中など一般的な環境下では吸湿等によって比誘電率が経時的に上昇するため、このような材料で3.5程度の低い比誘電率を長期にわたり安定的に示すものが得られない。

最近では、Dow-Corning社製のポリシルセスキオキサンのように側鎖に水素のみを有するシロキサンを塗布することにより、Si-H基を有する SiO_x によって低誘電性を発現させる方法もある。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、大気中においても低い比誘電率を長期にわたり安定的に示すシリカ系のセラミックス材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、〔1〕主たる繰り返し単位として - (SiH₂NH) -、- (SiH₂O) - 及び HSi (-O-) ₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量300~100000のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100~700の温度で焼成することにより得られる、珪素、酸素及び水素を含み且つ比誘電率が3.3~3.8である低誘電率セラミックス材料が提供される。

30

また、本発明によると、

〔2〕主たる繰り返し単位として - (SiH₂NH) -、- (SiH₂O) - 及び HSi (-O-) ₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量300~100000のポリヒドロシロキサザン1重量部に対して溶媒1.0~10000重量部を配合して成る塗布組成物が提供される。

さらに、本発明によると、

〔3〕主たる繰り返し単位として - (SiH₂NH) -、- (SiH₂O) - 及び HSi (-O-) ₃ (式中、O原子はSi原子を架橋している) を含む数平均分子量300~100000のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100~700の温度で焼成する工程を含む、低誘電率セラミックス材料の製造方法が提供される。

40

【0006】

本発明によるセラミックス材料は Si-O 結合の他に Si-H 結合を含むため、純粋なシリカ質 (SiO₂) 材料が示す比誘電率 (約4.5) よりも低い比誘電率 (3.3~3.8) を示す。本発明によるセラミックス材料に含まれる Si-H 結合は、本発明により特定のポリヒドロシロキサザンを特定の条件下で焼成したことによって安定化される。具体的には、特定のポリヒドロシロキサザンの繰り返し単位の一つである HSi (-O-) ₃ が、焼成後のセラミックス材料中の Si-H 結合を安定化させるものと考えられる。

【0007】

50

ここでSi-H結合が安定化されるとは、例えば大気中で一週間以上放置しても大気中の水分等と反応しないことが含まれる。元来SiH基は撥水性を示すため、SiO₂材料そのものの吸湿が抑制されるものと考えられる。このため、長期にわたり誘電率等の電気物性が変化しない材料となりうる。また、SiH基は当然に熱に対しても安定であり、例えば半導体製作過程で最高450程度の熱が加えられた場合でも実質的に変化することがない。

このように、比誘電率の低下に寄与するSi-H結合がセラミックス材料中で安定化されているため、本発明のセラミックス材料は、Si-O結合による優れた耐熱性、耐蝕性を有すると共に、大気中においても低い比誘電率を長期にわたり安定的に示すことができる。

10

【0008】

また、従来のポリシルセスキオキサンは、出発原料からSiHO₃の単一構造であり、これを焼成した材料はSiH結合を有するセラミックスとなる。一般に、SiH結合の安定性はそのSiに結合する元素により決定され、例えば、S-NとSi-Oとを比較した場合、Si-O結合を有した方が電子的には安定する。しかしながら、SiHO₃からなるポリマーは、焼成過程でSi-O結合の開裂が起こり、焼成後の材料の残留応力レベルが高く、成膜した場合には膜厚限界が低くなるという欠点がある。

一方、本発明によるポリマーは、構造単位の一部としてSiHO₃結合を含むのでこれを焼成して得られた材料は安定なSiH結合を含むことになるが、その際、ポリマー構造中に含まれているSiH₂O、SiH₂NH、等の二官能基が焼成過程において応力緩和を起すように作用するため、残留応力レベルがシルセスキオキサンポリマーの場合に比べて低くなり、よって成膜した場合の膜厚限界は高くなる。このように、本発明によるポリマーを用いて焼成したセラミックス材料は、誘電率の低下に寄与する安定なSiH基を、より一層厚い材料又は膜において含むことができる。

20

【0009】

以下、本発明の好ましい実施態様を項分け記載する。

〔4〕〔1〕項に記載のセラミックス材料であって、フーリエ変換赤外（FT-IR）スペクトルにおいて波数2260cm⁻¹付近のSi-H結合によるピーク吸光度の波数1080cm⁻¹付近のSi-O-Si結合によるピーク吸光度に対する吸光度比が0.01以上であるセラミックス材料。

30

〔5〕さらに窒素を原子百分率で0.01~10%含有することを特徴とする〔1〕項又は〔4〕項に記載のセラミックス材料。

〔6〕前記比誘電率が3.3~3.5であることを特徴とする〔1〕、〔4〕又は〔5〕項に記載のセラミックス材料。

【0010】

〔7〕前記溶媒が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素類、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等のエステル類から成る群より選ばれた少なくとも一種の溶媒であることを特徴とする〔2〕項に記載の塗布組成物。

40

〔8〕前記水蒸気雰囲気の水蒸気分圧0.01~10kPaの水蒸気雰囲気であることを特徴とする〔3〕項に記載の方法。

〔9〕前記温度が300~450であることを特徴とする〔3〕又は〔8〕項に記載の方法。

【0011】

本発明による低誘電率セラミックス材料は、成分元素として珪素、酸素及び水素を含む。さらに、本発明によるセラミックス材料は、焼成条件によるが、ポリヒドロシロキサザンを原料としているため窒素を検出限界レベル以上に含む場合がある。具体的には、該セラミックス材料は原子百分率で0~10%、好ましくは0.01~1%の窒素を含有することができる。

50

本発明によるセラミックス材料は、 Si-H 結合が含まれているため、 Si-O 結合のみからなる純粋な SiO_2 材料の比誘電率(約4.5)よりも低い比誘電率を示す。具体的には、本発明によるセラミックス材料は、比誘電率3.3~3.8、好ましくは3.3~3.5を示す。

【0012】

このように低い比誘電率(3.3~3.8)を示すセラミックス材料に含まれる Si-H 結合の量は、FT-IRスペクトルにおいて波数 2260 cm^{-1} 付近の Si-H 結合によるピーク吸光度の波数 1080 cm^{-1} 付近の Si-O-Si 結合によるピーク吸光度に対する吸光度比が0.01以上、好ましくは0.05以上となるような量である。

【0013】

上記したように、本発明のセラミックス材料に含まれる Si-H 結合は、繰り返し単位に $\text{HSi}(-\text{O}-)_3$ を含む特定のポリヒドロシロキサザンを特定の条件下で焼成したことによって安定化される。従って、後述の実施例でも例証したように、本発明のセラミックス材料は、大気中においても低い比誘電率を長期にわたり安定的に示すことができる。

【0014】

本発明による低誘電率セラミックス材料は、主たる繰り返し単位として $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ 、 $-(\text{SiH}_2\text{O})-$ 及び $\text{HSi}(-\text{O}-)_3$ を含む数平均分子量300~100000、好ましくは500~2000のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100~700の温度で焼成することによって製造される。この数平均分子量が100000を超えると、常温で架橋反応が起こるためにポリマーのゲル化が進行しやすくなり、取扱いが困難となる。また、この数平均分子量が300未満であると、沸点が低下して揮発しやすくなり、焼成後に材料、例えば膜として残存しにくくなるという問題がある。

【0015】

このようなポリヒドロシロキサザンについては、本出願人による特開昭62-195024号公報(特公平6-18885号公報)に記載されている。簡単に述べると、モノマーとして $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$ (XはF、Cl、Br又は1であり、nは1又は2である)を用い、これをルイス塩基と反応させアダクトとし、次いで水及びアンモニアと反応させることによって、主たる繰り返し単位として $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ 、 $-(\text{SiH}_2\text{O})-$ 及び $\text{HSi}(-\text{O}-)_3$ を含み、数平均分子量300~100000のポリマーが得られる。該ポリヒドロシロキサザンの製造の詳細については上記特開昭62-195024号公報を参照されたい。尚、本願明細書中、 $\text{HSi}(-\text{O}-)_3$ 及び $-(\text{SiH}_2\text{O})-$ の記載は、酸素はすべて架橋した酸素である、即ち、すべてSiに結合していることを意味する。また、水素はすべてSiに結合している。

【0016】

本発明による低誘電率セラミックス材料は、上記の特定のポリヒドロシロキサザンを、大気中又は水蒸気雰囲気中、100~700の温度で焼成することによって製造される。大気中又は水蒸気雰囲気中での焼成により、ポリヒドロシロキサザンが酸化されて Si-H 結合が部分的に残留しているセラミックスへ転化する。この焼成雰囲気は、水蒸気雰囲気中である方が好ましく、より好ましくは20における水蒸気分圧(PH_2O)として0.01~10kPaを示す水蒸気雰囲気であることが好ましい。また、焼成雰囲気は常圧であっても、加圧であってもよい。

【0017】

焼成温度は100~700、好ましくは300~450の範囲とする。この焼成温度が100よりも低いと、ポリヒドロシロキサザンが十分にセラミックス化されることができず、反対に700よりも高いと、セラミックス化が進みすぎ、材料の残留応力が高くなり、割れが生じる可能性がある。

焼成時間に特に制限はないが、一般には0.2~2時間、好ましくは0.5~1時間の焼成を行う。

【0018】

10

20

30

40

50

ポリヒドロシロキサザンの焼成に用いられる焼成装置としては、上記の製造条件を制御することができるものであればいずれの装置でも使用することができる。例えば、管状炉、マッフル炉、等を使用すると便利である。

【0019】

さらに、本発明によると、上記のような低誘電率セラミックス材料をコーティングとして提供する場合に有用である塗布組成物が提供される。本発明による塗布組成物は、主たる繰り返し単位として $-(SiH_2NH)-$ 、 $-(SiH_2O)-$ 及び $HSi(-O-)_3$ を含む数平均分子量 300 ~ 100000 のポリヒドロシロキサザン 1 重量部に対して 1.0 ~ 10000 重量部の溶媒を配合して成る。ポリヒドロシロキサザンについては先に述べた通りであり、その詳細については本出願人による特開昭 62 - 195024 号公報を参照されたい。

10

【0020】

塗布組成物の溶媒としては、キシレン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、等が挙げられる。特に、キシレン、ジブチルエーテル、等を溶媒とすることが好ましい。溶媒の蒸発を調節するために、二種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

溶媒使用量は、その後の塗布方法によっても異なるが、一般にポリヒドロシロキサザン 1 重量部に対して 1.0 ~ 10000 重量部、より好ましくは 4 ~ 10 重量部とする。

20

【0021】

本発明による塗布組成物は、金属材料、無機材料、等の一般的な任意の基板に塗布することができる。また、適用する焼成温度に耐えられるものであればプラスチック基板に塗布することも可能である。上記のように、本発明による塗布組成物を焼成して得られるセラミックス材料は、低い比誘電率を長期にわたり安定的に維持するという特徴を有し、特に、高集積化、高速化された次世代半導体用層間絶縁膜として有用であるため、電子材料基板に塗布することが特に考えられる。

塗布手段としては、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピンコート、等の方法を採用することができる。

塗布後、必要に応じて塗膜を乾燥して溶媒を除去し、次いで上記の本発明の方法により焼成を行う。

30

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

ポリヒドロシロキサザンの合成例(1)

1 リットルの反応容器にピリジン(400 mL)を仕込み、この反応容器を -20 に冷却した後、 SiH_2Cl_2 (0.65 モル)を定量ポンプを用い 0.1 モル/分の速度で注入した。このとき、発熱を伴いながら、 SiH_2Cl_2 のピリジンアダクトが生成した。

次いで、ピリジン(400 mL)中に水(0.325 モル)を溶かした溶液を、定量ポンプを用いて所定の速度(0.05 モル/分)で上記反応容器に注入し攪拌、反応させた。注入とともに温度が上昇し、圧力も上昇した。

40

【0023】

一定時間(1時間)反応させた後、未反応の S-Cl 結合を除去するためアンモニアを過剰に加えた。反応終了後、副生成物の塩化アンモニウムを濾過して除去し、キシレン・ピリジン混合溶液中に溶解した目的生成物を回収した。溶媒除去後、高粘性のポリマーが 21 グラム得られた。

得られたポリマーをキシレンに再溶解してゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、数平均分子量 900 を示した。また、パーキンエルマー製 FT-IR Paragon 1000 による FT-IR の測定結果から、 SiH_2O に起因するピークが

50

2250 cm⁻¹付近に、SiH₂O-に起因するピークが2150 cm⁻¹付近に、そしてSi-O-Siに起因するピークが1070 cm⁻¹付近に、それぞれ観測された。

また、²⁹Si NMRの測定結果から、-85 ppm付近に-SiHO₃-、-62 ppm付近に-SiH_nO₂-、-50 ppm付近に-SiH_nO-、-32 ppm付近に-SiHNに起因すると考えられるピークの一部が観測され、目的のポリヒドロシロキサザンを同定・確認した。このポリマーをポリマー1とした。

【0024】

ポリヒドロシロキサザンの合成例(2)

上記ポリヒドロシロキサザンの合成例(1)を繰り返したが、但し、水の量を0.195モルとした。目的のポリマーは高粘性液体として得られた。GPCの測定結果より数平均分子量は750であり、FT-IRの測定結果よりSiH_nO-(n=1,2)、SiH₂NH-に起因するピークが確認された。このポリマーをポリマー2とした。

【0025】

比較用ポリマー(ポリシラザン)の合成

特開昭60-145903号公報に記載した方法に従いポリシラザンを合成した。即ち、1リットルの反応容器にピリジン(400 mL)を仕込み、この反応容器を-5℃に冷却した後、SiH₂Cl₂(0.65モル)を定量ポンプを用い所定の速度(0.1モル/分)で注入した。このとき、発熱を伴いながら、SiH₂Cl₂のピリジンアダクトが生成した。

次いで、アンモニアガスを0.2 NL/分[NL=ノルマル・リットル]の速度で注入し所定の時間(1時間)反応させた。

【0026】

反応終了後、副生成物の塩化アンモニウムを濾過して除去し、ピリジン溶液中に溶解した目的生成物を回収した。溶媒除去後、粘性液体状のポリマーが得られた。

このポリマーをキシレンに溶解し、GPCで測定したところ、数平均分子量は600であった。また、FT-IRの測定結果より、2150 cm⁻¹にSi-H、900 cm⁻¹付近にSi-N-Si、3200 cm⁻¹付近にNH基に起因する吸収がそれぞれ確認された。

【0027】

実施例1

ポリマー1をキシレンに30重量%になるように溶解した。この溶液をシリコンウェハ上に2000 rpm-20秒の条件でスピンコートして製膜した。

次いで、水蒸気分圧と焼成温度を制御できる炉において水蒸気分圧と焼成温度をそれぞれ変化させて焼成を行いSiO_xセラミック膜を得、それぞれの比誘電率を評価した。評価結果は、表1に示したように、3.4~3.7の範囲の比誘電率が得られた。

また、得られたセラミック膜を大気中(温度22℃、相対湿度60%)、7日間放置した後の比誘電率の変化量は0.2以下であり、比誘電率の安定したセラミック膜であることが実証された。

【0028】

図1に、焼成後の膜のFT-IRの結果を示す。

2260 cm⁻¹付近にSiHO-に起因するピークが、1080 cm⁻¹付近にSi-O-Siに起因するピークが、さらに800 cm⁻¹付近に変角のSiHに起因するピークがそれぞれ観測された。FT-IRの結果から、安定なSiH基をわずかに有するSiO_xH_y膜であると判断される。

尚、400℃、PH₂O=0 Kpaでの(SiH)/(Si-O-Si)の吸光度比は0.14であった。

誘電率の測定は、ガラス基板の上にアルミニウムを蒸着し、その後、ポリシロキサザンを塗布、焼成して酸化膜を得、その上にさらにアルミニウムを蒸着してMOM型基板を製作し、そのキャパシタンスを測定することにより行った。

また、焼成して得られたSiO_xH_y膜のエッチング・レートを測定した結果、800~1000 /分であった。

各測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1. 大気中焼成での比誘電率

	PH ₂ O=0Kpa	PH ₂ O=1Kpa	PH ₂ O=3Kpa
400℃	k=3.4	3.4	3.6
430℃	k=3.4	3.5	3.6
450℃	k=3.6	3.6	3.7

10

【 0 0 3 0 】

実施例 2

ポリマー 2 を用いて実施例 1 の手順を繰り返した。得られたセラミックス膜の誘電率は 3 . 3 ~ 3 . 7 の範囲にあった。また、実施例 1 と同様に大気中 7 日間放置した後の誘電率

20

の変化量は 0 . 2 以下であり、安定していた。エッチング・レートは 8 0 0 ~ 1 1 0 0 / 分であった。

【 0 0 3 1 】

【表 2】

表 2. 大気中焼成での比誘電率

	PH ₂ O=0Kpa	PH ₂ O=1Kpa	PH ₂ O=3Kpa
400℃	3.3	3.4	3.4
430℃	3.5	3.5	3.6
450℃	3.5	3.6	3.7

30

【 0 0 3 2 】

比較例 1

比較用ポリマーを用いて実施例 1 の手順を繰り返した。得られたセラミックス膜の誘電率は 4 . 3 ~ 4 . 8 の範囲にあり、本発明による膜に比べて顕著に高く、また、温度 2 2

40

、湿度 6 0 % の条件下で 7 日間放置後の誘電率は 6 . 1 にまで上昇した。また、FT - IR の測定結果から、NH 基が本発明による膜よりも多量に残留していることがわかり、本発明による Si O_x H_y 膜は酸化がより進んでいた。表 3 に誘電率の結果を示す。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

表 3. 大気中焼成での比誘電率

	PH ₂ O=0Kpa	PH ₂ O=1Kpa	PH ₂ O=3Kpa
400℃	4.6	4.8	4.8
430℃	4.3	4.6	4.6
450℃	4.5	4.5	4.6

10

【 0 0 3 4 】

【 発 明 の 効 果 】

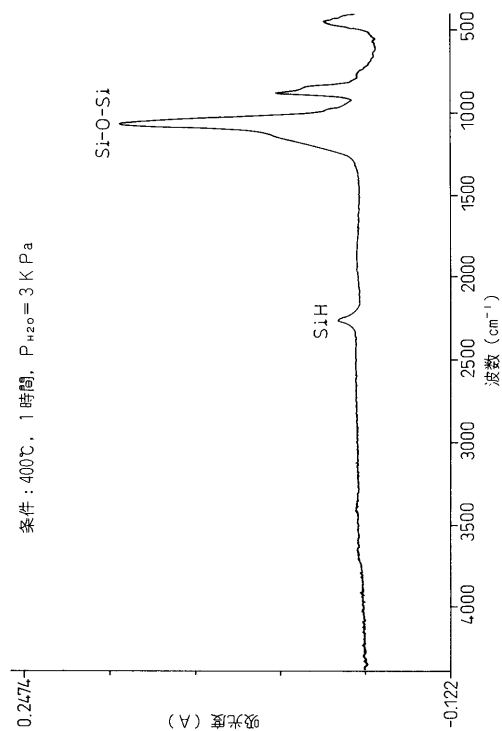
本発明によると、比誘電率の低下に寄与する Si - H 結合がセラミックス材料中で安定化されているため、Si - O 結合による優れた耐熱性、耐蝕性を有すると共に、大気中においても低い比誘電率を長期にわたり安定的に示すシリカ系のセラミックス材料が得られる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られたセラミックス膜のフーリエ変換赤外 (FT - IR) スペクトルを示すグラフである。

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 田代 裕治

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内

(72)発明者 舟山 徹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平08-176511(JP,A)

特開平07-034036(JP,A)

特開平06-128529(JP,A)

特開平07-223867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00

C01B 33/00-33/12

C08G 77/54