

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5774830号
(P5774830)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.	F 1
HO1L 21/312 (2006.01)	HO1L 21/312 C
HO1L 21/768 (2006.01)	HO1L 21/90 N
HO1L 23/532 (2006.01)	HO1L 21/90 P
	HO1L 21/90 S

請求項の数 21 外国語出願 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-222519 (P2010-222519)
(22) 出願日	平成22年9月30日 (2010.9.30)
(62) 分割の表示	特願2007-24479 (P2007-24479) の分割
原出願日	平成15年4月17日 (2003.4.17)
(65) 公開番号	特開2011-14925 (P2011-14925A)
(43) 公開日	平成23年1月20日 (2011.1.20)
審査請求日	平成22年10月14日 (2010.10.14)
審判番号	不服2014-8490 (P2014-8490/J1)
審判請求日	平成26年5月7日 (2014.5.7)
(31) 優先権主張番号	60/373104
(32) 優先日	平成14年4月17日 (2002.4.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	10/150798
(32) 優先日	平成14年5月17日 (2002.5.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591035368 エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード 7201 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのケイ素系前駆体、及び前記ケイ素系前駆体とは別個のポロゲンを含有し、かつ前記ケイ素系前駆体が下記の式を有する、組成物（ただし、ビニルシラン化合物を含まない）：

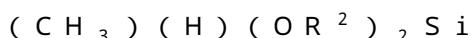


（ R^1 は独立に、水素、又は直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された $C_1 \sim C_4$ 炭化水素（ただし、ビニル基ではない）；

（ R^2 は独立に、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された $C_1 \sim C_6$ 炭化水素；かつ m は、1 ~ 2）。 10

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種のケイ素系前駆体が、下記の式を有する、請求項 1 に記載の組成物：



（ R^2 は独立に、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された $C_1 \sim C_6$ 炭化水素）。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチル 20

シラン、ジイソプロポキシキシメチルシラン、ジ-t-ブトキシメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、及びジメチルジ-t-ブトキシシランからなる群より選ばれる、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

前記少なくとも1種のケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシラン、及びジ-t-ブトキシメチルシランからなる群より選ばれる、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記組成物が、3以上のSi-O結合を有する少なくとも1つの追加のケイ素系前駆体を更に含有している、請求項1~4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

少なくとも1つの前記ケイ素系前駆体が、下記の式を有し：



(式中、R¹は独立に、水素、又は直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁~C₄炭化水素；

R²は独立に、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁~C₆炭化水素；かつmは、1~2)、かつ

少なくとも1つの前記追加のケイ素系前駆体が、下記の式を有する：



(R¹は独立に、水素、又は直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁~C₄炭化水素；

R²は独立に、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁~C₆炭化水素；かつ

nは0又は1)、

請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

少なくとも1つの前記ケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシランであり、かつ少なくとも1つの前記追加のケイ素系前駆体が、テトラエトキシシランである、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

少なくとも1つの前記ケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシランであり、かつ少なくとも1つの前記追加のケイ素系前駆体が、トリエトキシシランである、請求項6に記載の組成物。

【請求項9】

前記ポロゲンが、次からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1~8のいずれか一項に記載の組成物：

(a) 環状構造を有する式C_nH_{2n}の少なくとも1つの環状炭化水素

(nは4~14、環状構造中の炭素数は4~10であり、かつ少なくとも1つのこの環状炭化水素は、環状構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてよい)；

(b) 一般式C_nH_{(2n+2)-2y}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の少なくとも1つの炭化水素

(nは2~20かつy=0~n)；

(c) 環状構造を有する式C_nH_{2n-2x}の単不飽和若しくは複不飽和の少なくとも1つの環状炭化水素

(xは不飽和部位の数、nは4~14、環状構造中の炭素数は4~10であり、かつ単不飽和若しくは複不飽和のこの少なくとも1つの環状炭化水素は、環状構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素置換基を有していてよく、またその炭化水素置換基の1つに不飽和若しくは環内不飽和を有していてよい)；

(d) 2環構造を有する式C_nH_{2n-2}の少なくとも1つの2環状炭化水素

10

20

30

40

50

(nは4～14、2環構造中の炭素数は4～12、かつ少なくとも1つのこの2環状炭化水素は、2環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてもよい)；

(e) 2環構造を有する式 $C_nH_{2n-(2+2\times)}$ の少なくとも1つの複不飽和2環状炭化水素

(xは不飽和部位の数、nは4～14、2環構造中の炭素数は4～12であり、かつ少なくとも1つのこの複不飽和2環状炭化水素は、2環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素置換基を有していてもよく、またその炭化水素置換基の1つに不飽和若しくは環内不飽和を有していてもよい)；並びに、

(f) 3環構造を有する式 C_nH_{2n-4} の少なくとも1つの3環状炭化水素

10

(nは4～14、3環構造中の炭素数は4～12であり、かつこの少なくとも1つの3環状炭化水素は、3環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてもよい)。

【請求項10】

前記ポロゲンが、-テルピネン、リモネン、シクロヘキサン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-4(1-メチルエチル)シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロオクタン、エチレン、プロピレン、アセチレン、ネオヘキサン、ジメチルシクロヘキセン、t-ブチルシクロヘキセン、ピネン、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナン、スピロノナン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン、カンフェン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、アダマンタン、1,3-ブタジエン、置換ジエン、及びデカヒドロナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項9に記載の組成物。

20

【請求項11】

前記成分が、单一の容器内で予め混合されている、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

前記成分が、化学気相堆積容器における混合の前に、複数個の別個の容器に保持されている、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

前記成分が、エレクトロニクス産業のために適当な加圧ステンレス鋼容器に保持されている、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項14】

化学気相堆積用組成物である、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

少なくとも1つのケイ素系前駆体及びこのケイ素系前駆体とは別個のポロゲンを含む組成物であって、前記ポロゲンが次の少なくとも1つであり：

(a) 環状構造を有する式 C_nH_{2n} の少なくとも1つの環状炭化水素

(nは4～14、環状構造中の炭素数は4～10であり、かつこの少なくとも1つの環状炭化水素は、環状構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてもよい)；

40

(b) 一般式 $C_nH_{(2n+2)-2y}$ の、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の少なくとも1つの炭化水素：

(nは2～20かつy=0～n)；

(c) 環状構造を有する式 C_nH_{2n-2x} の、单不飽和若しくは複不飽和の少なくとも1つの環状炭化水素：

(xは不飽和部位の数、nは4～14、環状構造中の炭素数は4～10であり、かつ单不飽和若しくは複不飽和のこの少なくとも1つの環状炭化水素は、環状構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素置換基を有していてもよく、またその炭化水素置換基の1つに、不飽和若しくは環内不飽和を有していてもよい)；

(d) 2環構造を有する式 C_nH_{2n-2} の少なくとも1つの2環状炭化水素：

50

(nは4～14、2環構造中の炭素数は4～12であり、かつこの少なくとも1つの2環状炭化水素は、2環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてもよい)；

(e) 2環構造を有する式 $C_nH_{2n-(2+2\times)}$ の、複不飽和の少なくとも1つの2環炭化水素：

(xは不飽和部位の数、nは4～14、2環構造中の炭素数は4～12であり、かつ複不飽和のこの少なくとも1つの2環状炭化水素は、2環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素置換基を有していてもよく、またその炭化水素置換基の1つに、不飽和若しくは環内不飽和を有していてもよい)；並びに、

(f) 3環構造を有する式 C_nH_{2n-4} の少なくとも1つの3環状炭化水素：

10

(nは4～14、3環構造中の炭素数は4～12であり、かつこの少なくとも1つの3環状炭化水素は、3環構造上に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を有していてもよい)、

かつ前記ケイ素系前駆体が下記の式を有する、組成物(ただし、ビニルシラン化合物を含まない)：



(R¹は独立に、水素、又は直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁～C₄炭化水素(ただし、ビニル基ではない)；

R²は独立に、直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたC₁～C₆炭化水素；かつmは、1～2)。

20

【請求項16】

前記少なくとも1種のケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、ジイソプロポキシメチルシラン、ジ-t-ブトキシメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、及びジメチルジ-t-ブトキシシランからなる群より選ばれる、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

前記少なくとも1種のケイ素系前駆体が、ジエトキシメチルシラン、及びジ-t-ブトキシメチルシランからなる群より選ばれる、請求項16に記載の組成物。

30

【請求項18】

前記成分が、单一の容器内で予め混合されている、請求項15～17のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項19】

前記成分が、化学気相堆積容器における混合の前に、複数個の別個の容器に保持されている、請求項15～17のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項20】

前記成分が、エレクトロニクス産業のために適当な加圧ステンレス鋼容器に保持されている、請求項15～17のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項21】

40

化学気相堆積用組成物である、請求項15～17のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子デバイスにおける絶縁層とし化学蒸着(CVD)により製造される低誘電率材料の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロニクス産業は、回路の間の絶縁層、並びに集積回路(IC)及び関連するエレクトロニクスデバイスの構成部分として誘電材料を用いている。線寸法は、マイクロエ

50

レクトロニクスデバイス(例えばコンピュータチップ)の速度及び記憶能力を増加させるために低減されている。マイクロチップの寸法が低減するにつれて、層間絶縁体(interlayer dielectric) (ILD)に対する誘電要件は益々厳しくなっている。間隔の縮小は、RC時定数(time constant) (ここで、Rは導線の抵抗、Cは絶縁誘電中間層のキャパシタンスである)を最小にするために低誘電率を要求する。C(絶縁誘電中間層のキャパシタンス)は間隔に逆比例し、かつ層間絶縁膜(ILD)の誘電率(k)に比例する。SiH₄又はTEOS{Si(OCH₂CH₃)₄}、テトラエチルオルソシリケート}とO₂とから製造される従来のシリカ(SiO₂)CVD絶縁膜は、4.0よりも大きい誘電率(k)を有する。比較的低い誘電率を持つシリカ系CVD膜を製造するために産業が試みてきたいくつかの方法がある。これらのうちで最もうまくいっているのは、有機基で絶縁酸化ケイ素膜をドープすることであり、これは誘電率2.7~3.5を与える。有機シリカガラスは、メチルシラン又はシロキサンのような有機ケイ素系前駆体と、O₂又はN₂Oのような酸化体とから、緻密な膜(密度~1.5g/cm³)として堆積されるのが通常である。有機シリカガラスはここでは、OSG(Organosilica Glass)とよばれる。デバイス密度が大きくなり、かつ寸法が小さくなるにつれて、要求される誘電率、すなわち「k」値が2.7未満に低下してくると、産業界は、緻密な膜のための大部分の適切な低誘電率(低k)組成物を研究し尽くし、そして誘電特性を向上させるために、種々の多孔質材料を調べてきた。

【0003】

CVD法によって得られる多孔質層間絶縁膜(ILD)の領域において知られている特許及び出願は、次のものを含む。

【0004】

特許文献1及び2は、N₂Oのような酸化体及び任意に過酸化物の存在下で、反応活性基を持つ有機ケイ素系前駆体から有機シリカガラス(OSG)膜を堆積し、ついで熱アニール処理で反応活性基を除去して、多孔質有機シリカガラス(OSG)膜を得る方法を記述している。

【0005】

特許文献3及び4は、堆積有機シリカガラス(OSG)から、酸化アニール処理で、本質的にすべての有機基を除去して、多孔質無機SiO₂を得ることを、教示している。

【0006】

特許文献5は、水素化された炭化ケイ素を堆積し、ついで酸化プラズマで処理して、多孔質無機SiO₂を得ることを、記述している。

【0007】

特許文献6及び7、並びに非特許文献1はいずれも、有機ケイ素系前駆体及び有機化合物から膜を共堆積させ、そして続く熱アニール処理によって、多相有機シリカガラス(OSG)/有機膜を与えることを教示している。ここでは、重合された有機成分の一部が保持されることを教示している。これらの文献において、膜の最終的な組成は、残留ポロゲン、及び高い炭化水素膜含量(80~90原子%)を示す。ここでは、最終的な膜が酸素原子の一部が有機基で置換されているSiO₂様ネットワークを保持している最終的な膜が好適であるとしている。

【0008】

上記のすべての文献の記載は、ここで引用して本明細書の記載に含める。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】ヨーロッパ特許公開第1,119,035号公報

【特許文献2】米国特許第6,171,945号公報

【特許文献3】米国特許第6,054,206号公報

【特許文献4】米国特許第6,238,751号公報

【特許文献5】ヨーロッパ特許公開第1037275号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 6】米国特許第 6,312,793 号公報

【特許文献 7】国際公開 WO 00/24050 号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献 1】Grill, A. Patel, V. Appl. Phys. Lett. (2001)、79(6)、803~805 頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、低い誘電率及び改良された機械的性質、熱的安定性及び化学的耐性を有する多孔質有機シリカガラス膜を提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、式 $S_i_v O_w C_x H_y F_z$ (ここで、 $v + w + x + y + z = 100\%$ 、 v は 10 ~ 35 原子%、 w は 10 ~ 65 原子%、 x は 5 ~ 30 原子%、 y は 10 ~ 50 原子%、及び z は 0 ~ 15 原子%) で表わされる多孔質有機シリカガラス膜を提供する。ここで、この膜は、細孔を持ち、かつ誘電率が 2.6 未満である。

【0013】

本発明はさらに、本発明の多孔質有機シリカガラス膜を製造するための化学蒸着方法を提供する。この方法は、下記の工程を含む： 20

(a) 真空チャンバ内に基体を用意すること；(b) オルガノシラン及びオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのケイ素系前駆体、並びに少なくとも 1 つのケイ素系前駆体とは別個のポロゲンを含むガス状試薬を真空チャンバに導入すること；(c) 真空チャンバ内のガス状試薬にエネルギーを加え、ガス状試薬の反応を生じさせて基体上に予備的な膜を堆積させること、ここでその予備的な膜はポロゲンを含み、そして予備的な膜は酸化体を添加しないで堆積される；並びに、(d) 細孔を持ち、誘電率が 2.6 未満である多孔質膜を得るために、予備的な膜から実質的にすべてのポロゲンを除去すること。

【0014】

本発明はさらに、本発明の多孔質有機シリカガラス膜を製造するための他の化学蒸着方法を提供する。この方法は、下記の工程を含む： 30

(a) 真空チャンバ内に基体を用意すること；(b) オルガノシラン及びオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのケイ素系前駆体を含むガス状試薬を真空チャンバに導入すること、ここで、少なくとも 1 つのケイ素系前駆体はそれに結合したポロゲンを含む；(c) 真空チャンバ内のガス状試薬にエネルギーを加え、ガス状試薬の反応を生じさせて基体上に予備的な膜を堆積させること、ここで、その予備的な膜は少なくとも 1 つのポロゲン、及びケイ素原子に結合された第 1 の量のメチル基を含む；並びに、(d) 細孔を持ち、誘電率が 2.6 未満である多孔質膜を得るために、予備的な膜から実質的にすべてのポロゲンを除去すること、ここで、多孔質膜はケイ素原子に結合された第 2 の量のメチル基を含み、かつその第 2 の量は第 1 の量の 50% よりも多い。 40

【0015】

さらに本発明は、多孔質有機シリカガラス膜を製造するための新規なポロゲン化されたケイ素系前駆体を提供する。ここでこのポロゲン化されたケイ素系前駆体は、1,3,5,7-テトラメチルシクロ-テトラシロキサン、たとえばネオヘキシル-1,3,5,7-テトラメチルシクロ-テトラシロキサン及びトリメチルシリルエチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロ-テトラシロキサンを含む。

【0016】

さらになお、本発明は本発明の膜を製造するための、ポロゲン、及びケイ素系前駆体(ポロゲン化されたケイ素系前駆体、及び/又はポロゲン化されていないケイ素系前駆体)を含有する新規な組成物を提供する。 50

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の膜の赤外スペクトルを示す。

【図2】本発明の膜の赤外スペクトルを示す。

【図3】本発明に細孔形成剤として用いられる-テルピネン(A T P)の赤外スペクトルを示す。

【図4】本発明の膜の熱重量分析を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

有機シリケートは、低誘電率(低k)材料の候補であるが、これらの材料に多孔性を付与するためにポロゲンを添加しないと、その固有誘電率は2.7程度の低さに制限される。多孔性の付与(空隙空間は固有誘電率1.0を有する)は、通常、機械的特性を犠牲にして膜の全体誘電率を低下させる。低誘電率(低k)材料の特性は、膜の化学組成及び構造に依存する。有機ケイ素前駆体の種類は、膜構造及び組成に強い影響を有するので、所望の誘電率に到達するのに必要な量の細孔の付加が機械的に健全でない膜を生じないことを確実にするように、要求される膜特性を与えるケイ素系前駆体を使用することが有利である。このように、本発明は、電気的及び機械的特性の望ましいバランスを有する多孔質有機シリカガラス(OSG)膜を生じさせる手段を提供する。他の膜特性は、電気的若しくは機械的特性をたどることが多い。

【0019】

本発明の好適な態様は、他の多孔質有機シリカガラス材料に比べて、低い誘電率、改良された機械的性質、熱的安定性、及び化学的耐性(酸素、水性酸化雰囲気等に対して)を有する薄膜材料を提供する。これは炭素(好ましくは主に有機炭素-C H_x(xは1~3)の形態、より好ましくはCの大部分は-C H₃の形態)及び無機フッ素(例えればSi-F結合)の膜への導入の結果である。これによれば、特定のケイ素系前駆体若しくはネットワーク形成化学品が、酸化体(酸化体として作用すると思われる限度までの任意の附加的/キャリアガスCO₂以外)のない雰囲気で、膜を堆積するのに使用される。さらに、膜中の水素の大部分は炭素に結合されていることが好ましい。

【0020】

本発明の好適な態様は、下記の成分を含む:(a)約10~約35原子%、もっと好ましくは約20~約30原子%のケイ素；(b)約10~約65原子%、より好ましくは約20~約45原子%の酸素；(c)約10~約50原子%、より好ましくは約15~約40原子%の水素；並びに(d)約5~約30原子%、より好ましくは約5~約20原子%の炭素。さらに、膜は、1つ以上の材料特性を向上させるために、約0.1~約15原子%、より好ましくは約0.5~約7.0原子%のフッ素を含みうる。比較的少量の他元素も、本発明の膜に存在しうる。

【0021】

有機シリカガラス(OSG)材料は、産業で伝統的に用いられている標準的な材料であるシリカガラスよりも誘電率が低いので、低誘電率(低k)材料であると考えられている。本発明の低誘電率(低k)材料は、堆積プロセスに細孔形成種、すなわちポロゲンを添加して、堆積されたままの(すなわち予備的)有機シリカガラス(OSG)膜にポロゲンを導入し、そして予備膜から実質的にすべてのポロゲンを除去する一方で、予備膜の末端Si-C H₃基を実質的に保持したまま生成物膜を得ることにより、得ることができる。生成する膜は、多孔質有機シリカガラス(OSG)であり、予備膜及びポロゲンなしに堆積された類似の膜と比べて、減少した誘電率を有する。本発明の膜を、多孔質の有機シリカガラス(OSG)として識別することが重要である。これに対して多孔質の無機SiO₂は、有機シリカガラス(OSG)の有機基により付与される疎水性を欠く。

【0022】

P E(プラズマ増強)-C V D T E O S(テトラエトキシシラン)で製造されるシリカは、陽電子消滅寿命分光法(PALS)分析により測定される固有の自由体積(free

10

20

30

40

50

e volume) 細孔径が球体相当径約 0.6 nm である。小角中性子散乱 (SANS) 若しくは PALS で測定される本発明膜の細孔径は、球体相当径が好ましくは 5 nm 未満、より好ましくは球体相当径が 2.5 nm 未満である。

【0023】

膜の全気孔率は 5 ~ 75 % であり得、プロセス条件及び所望の最終膜特性に依存する。好ましくは、本発明の膜は 2.0 g / cc より小さい密度、1.5 g / cc より小さい密度、又は 1.25 g / cc より小さい密度を有する。好適には、本発明の膜はポロゲンなしに製造された類似の有機シリカガラス (OSG) 膜の密度と比較して、少なくとも 10 % 小さい密度、より好適には少なくとも 20 % 小さい密度を有する。

【0024】

膜の気孔率は膜全体にわたって一様である必要はない。ある態様において、気孔率の勾配及び / 又は種々の気孔率の複数層がある。このような膜は、例え堆積時にケイ素系前駆体に対するポロゲンの比を調節することにより得られうる。

【0025】

本発明の膜は、一般的な有機シリカガラス (OSG) 材料に比べて低い誘電率を有する。好ましくは、本発明の膜は、ポロゲンなしに製造された類似の有機シリカガラス (OSG) 膜の密度と比較して、少なくとも 0.3 小さい誘電率、より好適には少なくとも 0.5 小さい誘電率を有する。好適には、本発明の多孔質膜のフーリエ変換赤外 (FTIR) スペクトルは、ポロゲンがないこと以外は実質的に同一の方法により調製された対照膜の対照フーリエ変換赤外 (FTIR) と実質的に同一である。

【0026】

好ましくは、本発明の膜は一般的な有機シリカガラス (OSG) 材料に比べて優れた機械的特性を有する。好適には、本発明の膜の基本有機シリカガラス (OSG) 構造 (例えばポロゲンを添加していない膜) は、ナノ押込みで測定して、同一の誘電率を有する類似の有機シリカガラス (OSG) 膜より少なくとも 10 % 大きい、より好適には少なくとも 25 % 大きい、硬さ又は弾性率 (モジュラス) を有する。

【0027】

本発明の膜は、低誘電率 (低 k) 膜を堆積するのに酸化体の使用を必要としない。ガス相に添加される酸化体 (例えば O₂、N₂O、オゾン、過酸化水素、NO、NO₂、N₂O₄ 又はそれらの混合物) の不存在は、膜におけるケイ素系前駆体のメチル基の保持を容易にする。ここでこの酸化体は、有機基を酸化しうる部分として定義される。これは望ましい特性、例えは低減誘電率及び疎水性の特性を付与するのに必要な最少量の炭素の配合を可能にする。同様に、これはシリカのネットワークを最大に保持し易く、優れた機械的特性、接着力、及び一般的なエッティング停止材料 (例えば炭化ケイ素、水素化炭化ケイ素、窒化ケイ素、水素化窒化ケイ素等) へのエッティング選択性を有する膜を付与する。これは、本発明の膜が、伝統的な誘電絶縁体であるシリカに比較的類似する特徴を保持することによる。

【0028】

さらに、本発明の膜は、無機フッ素の形態で (例え S i - F の形態で) フッ素を含有しうる。存在するとき、フッ素は 0.5 ~ 7 原子 % の量で含まれるのが好適である。

【0029】

本発明の膜は熱的に安定であり、良好な化学品耐性を有する。特に、アニール処理後の好適な膜は、N₂ 中で 425 の等温下において、1.0 wt % / hr より小さい平均減量を有する。さらに、好適には膜は、空気中で 425 の等温下において、1.0 wt % / hr より小さい平均減量を有する。

【0030】

膜は種々の用途に適している。特に膜は半導体基体上の堆積に適しており、そして例えは絶縁層、層間絶縁膜及び / 又は金属間絶縁膜としての使用に特に適する。膜は適合した被覆を形成しうる。これらの膜により示される機械的性質は、A1サブストラクティブ (subtractive) 法、及び Cu ダマシン (damascene) 法又はデュアル

10

20

30

40

50

ダマシン法における使用にそれらを特に適合させる。

【0031】

膜は化学的機械平坦化及び異方性エッティングに適合し、そしてシリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 、有機シリカガラス(OSG)、FSG(フッ素化シリカガラス)、炭化ケイ素、水素化炭化ケイ素、窒化ケイ素、水素化窒化ケイ素、炭窒化ケイ素、水素化炭窒化ケイ素、窒化ホウ素、水素化窒化ホウ素、反射防止被覆、フォトレジスト、有機ポリマー、多孔質有機及び無機材料、銅及びアルミニウムのような金属、並びにTiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WN若しくはWN(C)Nのような(これらに限定されない)拡散バリア層のような種々の材料に接着しうる。膜は、ASTM D3359-95aテープ引張り試験のような従来の引張り試験に合格するのに充分に、少なくとも1つの前述の材料に接着しうるのが好適である。試料は膜の識別しうる除去がなければ合格したと判断される。10

【0032】

本発明は膜を供給するのに特に好適であり、そして本発明の生成物はここでは主として膜として説明されているが、本発明はそれに限定されない。

【0033】

本発明は膜を供給するのに特に適し、そして本発明の生成物は膜としてここで主として説明されるが、本発明はこれらに限定されない。本発明の生成物はCVDにより堆積され得るいかなる形態でも供給され得、例えば被覆、多層集合体、並びに必ずしも平面若しくは薄くなくてもよい、他の種類の対象物であり得、さらには集積回路に必ずしも使用されない多数の対象物でありうる。好適には、基体は半導体である。20

【0034】

本発明の有機シリカガラス(OSG)生成物に加えて、本発明は、生成物が製造される方法、その生成物を使用する方法、並びにその生成物を製造するのに有用な化合物及び組成物を含む。

【0035】

分子の單一種が構造形成物及びポロゲンの両方として機能することも、本発明の範囲内である。すなわち、構造形成用ケイ素系前駆体及び細孔形成用前駆体は必ずしも異なる分子でなくともよく、ある態様においては、ポロゲンは、構造形成用ケイ素系前駆体の一部(例えば共有結合的に結合されている)である。それらに結合されているポロゲンを含有するケイ素系前駆体はここでは以後、「ポロゲン化されたケイ素系前駆体」('porogenated silicon-based precursors')と呼ばれることがある。例えば、ネオヘキシル-テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)を單一種として使用することは可能であり、それにより分子のテトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)部分は、基本有機シリカガラス(OSG)構造を形成し、かさばったアルキル置換基であるネオヘキシルは、細孔形成種であり、アニール処理プロセスの際に除去される。30

【0036】

有機シリカガラス(OSG)構造にネットワークを形成するSi種に結合されたポロゲンを有することは、堆積時に膜への比較的高いポロゲン配合を達成するのに有利であり得る。さらに、ケイ素系前駆体の1つのSiに結合した2つのポロゲン(例えばジ-ネオヘキシル-ジエトキシシラン)、又は1つのポロゲンに結合した2つのSi(例えば1,4-ビス(ジエトキシシリル)シクロヘキサン)を有することも、堆積時にプラズマ中で最も壊れ易い結合はSi-ポロゲン結合であるので、有利である。この様式では、プラズマ中の1つのSi-ポロゲン結合の反応は、堆積膜におけるポロゲンの配合をなお生じさせる。40

【0037】

好適なポロゲン化されたケイ素系前駆体のさらなる非制限的な例は、1-ネオヘキシル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-ネオペンチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ネオペンチルジエトキシシラン、ネオヘ50

キシリジエトキシシラン、ネオヘキシリトリエトキシシラン、ネオペンチルトリエトキシシラン、及びネオペンチル-ジ-t-ブトキシシランを含む。

【0038】

単一若しくは複数のポロゲンがケイ素に結合している材料のある態様では、膜が硬化して細孔を形成するときにポロゲンの一部がケイ素に結合したままで、膜に疎水性を付与するようにポロゲンを設計するのが有利である。S i - ポロゲン結合を含むケイ素系前駆体におけるポロゲンは、分解若しくは硬化が- C H₃のようなポロゲンからの末端化学基を S i に結合したまま残すようにして選ばれ得る。例えば、ポロゲンとしてネオペンチルが選ばれると、適切な条件下での熱アニール処理は、S i に対して位であるC - C 結合での結合切断を生じさせる。この結合は、S i に隣接する2級炭素とt - プチル基の4級炭素の間の結合であり、熱力学的に切断するのに最も有利な結合である。適切な条件下で、これは S i を満たすために末端 - C H₃ 基を残し、また膜に疎水性及び低誘電率を与える。ケイ素系前駆体の例は、ネオペンチルトリエトキシシラン、ネオペンチルジエトキシシラン及びネオペンチルジエトキシメチルシランである。

【0039】

堆積された膜におけるポロゲンは、反応チャンバに導入されたポロゲンと同一の形態であっても、そうでなくともよい。同様に、ポロゲン除去プロセスは、膜からポロゲン若しくはその断片を遊離させうる。本質的に、ポロゲン試薬（又はケイ素系前駆体に結合されたポロゲン置換基）、予備膜におけるポロゲン、及び除去されるポロゲンは、同一種であってもなくてもよいが、それらはすべてポロゲン試薬（又はポロゲン置換基）に由来するのが好ましい。本発明の方法にわたってポロゲンが変化しないか否かにかかわらず、ここで使用される「ポロゲン」（「p o r o g e n」）という用語は、細孔形成試薬（又は細孔形成置換基）及びその誘導体（本発明の全プロセスにわたって見出されるいかなる形態であっても）を包含するように意図される。

【0040】

他の本発明の態様は、新規なオルガノシラン及びオルガノシロキサンである。ネオヘキシリ - テトラメチルシクロテトラシロキサン（ネオヘキシリ - T M C T S）及びトリメチルシリルエチル - テトラメチルシクロテトラシロキサン（トリメチルシリルエチル - T M C T S）のような低誘電率ケイ素系前駆体として使用するために合成された新規なポロゲン含有材料（すなわちポロゲン化された材料）は、さらに他の領域で潜在的な用途を有する。本発明の新規なオルガノシランは、テトラメチルシクロテトラシロキサン（T M C T S）、又はジエトキシメチルシランを用いたオレフィン前駆体のヒドロシリル化反応により容易に調製され得る。例えば、クロロ白金酸触媒の存在下において、等モルの蒸留 3, 3 - ジメチルブテンに、ジエトキシメチルシラン、又はテトラメチルシクロテトラシロキサン（T M C T S）を滴下添加すると、ネオヘキシリ置換シランであるネオヘキシリジエトキシメチルシラン及びネオヘキシリテトラメチルシクロテトラシロキサンが高収率で得られる。

【0041】

「ガス状試薬」という用語は試薬を説明するのにここで用いられることがあるが、その用語は、反応器にガスとして、直接に供給される試薬、気化した液体、昇華した固体として供給される試薬、かつ/又は反応器に不活性キャリアガスにより輸送される試薬を包含する。

【0042】

さらに、試薬は、別個の供給源から別々に、又は混合物として、反応器に供給されうる。試薬はいかなる数の手段によっても、好ましくはプロセス反応器に液体の配給を可能にする適切なバルブ及び継ぎ手を備えた加圧しうるステンレス鋼容器を用いて、反応系に送られうる。

【0043】

ある態様において、異なるオルガノシラン及び/又はオルガノシロキサンの混合物は一緒に用いられる。さらに、多数の異なるポロゲンの組合せの使用、並びにオルガノシラ

10

20

30

40

50

ン及び／又はオルガノシロキサンを、結合したポロゲンを持つオルガノシラン及び／又はオルガノシロキサン種と組合させて使用することも、本発明の範囲内である。このような態様は、最終生成物の Siに対する細孔の比を調節するのを容易にし、及び／又は基本有機シリカガラス(OSG)構造の1つ以上の重要な特性を向上させる。

【0044】

例えば、ジエトキシメチルシラン(DEMS)及びポロゲンを用いる堆積では、膜の機械的特性を改良するために、テトラエトキシシラン(TEOS)のような付加的な有機ケイ素を使用しうる。同様な例は有機ケイ素であるネオヘキシル-ジエトキシメチルシランを用いる反応に添加されるジエトキシメチルシラン(DEMS)の使用であり得る。ここでは、ネオヘキシル基は、ポロゲンとしてケイ素系前駆体官能基に結合している。さらなる例は、ジ-t-ブトキシメチルシラン及びポロゲンを用いる反応への、ジ-t-ブトキシ-ジアセトキシシランの添加である。ある態様において、2以下のSi-O結合を持つ第1の有機ケイ素前駆体と、3以上のSi-O結合を持つ第2の有機ケイ素前駆体との混合物は、本発明の膜の化学組成を適合させるのに与えられる。

【0045】

構造形成種及び細孔形成種に加えて、堆積反応前に、堆積反応中に、及び／又は堆積反応後に、付加的材料が真空チャンバに装入されうる。このような材料は、例えば不活性ガス(He, Ar, N₂, Kr, Xe等)であり、比較的揮発性の小さいケイ素系前駆体のためのキャリアガスとして使用され得、かつ／又は堆積されたままの材料の硬化を促進し、より安定な最終的な膜を与えうる）、並びにガス若しくは液体の有機物質、NH₃、H₂、CO₂若しくはCOのような反応性物質を含む。CO₂は好適なキャリアガスである。

【0046】

エネルギーは、ガスを反応させ、基体上に膜を形成させるために、ガス状試薬に加えられる。このようなエネルギーは、例えば熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合(inductively coupled)プラズマ、及び遠隔プラズマ法により供給されうる。2次的な高周波周波数源は、基体表面でプラズマ特性を変性するために用いられうる。好適には、膜はプラズマ増強化学的蒸着で形成される。13.56MHzの周波数で、容量結合型(capacitively coupled)プラズマを発生させるのが特に好適である。プラズマの出力は基体の表面積にもとづいて、好ましくは0.02~7W/cm²、より好ましくは0.3~3W/cm²である。プラズマの電子温度を低くするために低イオン化工エネルギーを有し、有機シリカガラス(OSG)前駆体及びポロゲンにおける切断(fragmentation)を少なくさせるキャリアガスを使用するのが有利である。低イオン化工エネルギーを有する種類の例は、CO₂、NH₃、CO、CH₄、Ar、Xe、Krである。

【0047】

ガス状試薬のそれぞれの流速は、单一の200mmウェハに關し、好ましくは10~5000sccm、より好ましくは30~1000sccmである。個々の流速は、膜中に所望の量の構造形成剤及び細孔形成剤を与えるように選択される。必要とされる実際の流速は、ウェハの大きさ及びチャンバの形態に依存し得、200mmウェハ又は单一のウェハチャンバに決して限定されない。

【0048】

少なくとも50nm/分の堆積速度で膜を堆積するのが好適である。堆積時の真空チャンバの圧力は、好ましくは0.01~600torr、より好ましくは1~15torrである。

【0049】

膜は0.002~10μmの厚さに堆積されるのが好適であるが、厚さは必要に応じて変動されうる。非パターン表面に堆積されるブランケット膜は、優れた均一性を有し、合理的に周辺部を除外したときに、基体にわたる1標準偏差に対して2%より少ない厚さ変動を有する。ここでは、例えば、基体の5mmの最外周辺は、均一性の統計的な計算には

10

20

30

40

50

含まれない。

【0050】

膜の気孔率は、嵩密度が減少するにつれて増加して、対応して減少して材料の誘電率をさらに低減させ、そして次世代（例えば2.0未満の誘電率（k））へのこの材料の適用性も拡げる。

【0051】

アニール処理された多孔質有機シリカガラス（OSG）と、ポロゲンを添加しなかった類似の多孔質有機シリカガラス（OSG）との間で、統計的に意味のある原子組成の差が測定されなければ、実質的にすべてのポロゲンの除去が達成されたとみなされる。組成についての分析法（X線光電子分光法（XPS）、ラザフォード後方散乱分光法／水素前方散乱分光法（RBS/HFS））の固有測定誤差及びプロセス変動性の両方は、データの範囲に寄与する。 X線光電子分光法（XPS）についての固有測定誤差は、約±2原子%であるが、ラザフォード後方散乱分光法／水素前方散乱分光法（RBS/HFS）についての固有測定誤差は、より大きいと予測され、種に依存して約±2～5原子%に及ぶ。 プロセスの変動性は、データの最終範囲に対して更に±2原子%の寄与となる。

10

【0052】

次に、別個のポロゲンと共に使用するのに適切なケイ素（Si）系前駆体の非制限的な例を示す。次の化学式及び本明細書におけるすべての化学式において、「独立に」という用語は、対象となるR基が異なる肩文字を持つ他のR基に関して独立に選ばれるばかりでなく、同一のR基の付加的種に関して独立に選ばれることを示すと理解されるべきである。例えば、式 $R^1_n(O R^2)_{4-n} Si$ において、nが2又は3であるとき、2又は3のR¹基は互いに同一、又はR²と同一である必要はない。

20

【0053】

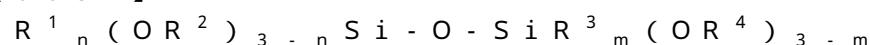


ここで、R¹は独立に、水素、又はC₁～C₄の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²は独立に、C₁～C₆の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3でありうる。

例：ジエトキシメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン

30

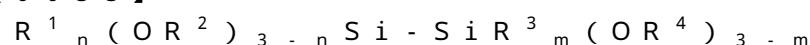
【0054】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C₄の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、C₁～C₆の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1,3-ジメチル-1,3-ジエトキシジシロキサン

【0055】



40

ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C₄の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、C₁～C₆の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1,2-ジメチル-1,1,2,2,-テトラエトキシジシラン

【0056】



ここで、R¹は独立に、水素、又はC₁～C₄の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；

50

R^2 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに n は 1 ~ 3 である。

例：ジメチルジアセトキシシラン

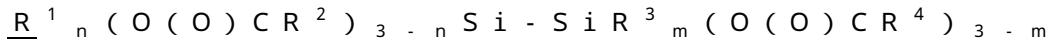
【0057】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^4 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに m は 1 ~ 3 でありうる。 10

例：1, 3 - デミチル - 1, 3 - アセトキシシロキサン

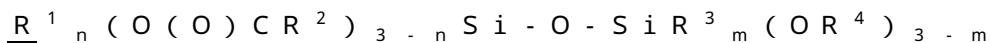
【0058】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^4 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに m は 1 ~ 3 でありうる。 20

例：1, 2 - デミチル - 1, 1, 2, 2, - テトラアセトキシジシラン

【0059】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに m は 1 ~ 3 でありうる。 30

例：1, 3 - デミチル - 1 - アセトキシ - 3 - エトキシジシロキサン

【0060】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに m は 1 ~ 3 でありうる。 40

例：1, 2 - デミチル - 1 - アセトキシ - 2 - エトキシジシラン

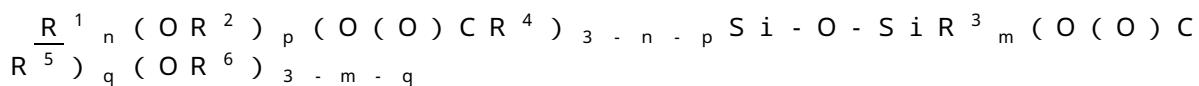
【0061】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又是部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又是部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに p は 1 ~ 3 でありうる。 50

例：メチルアセトキシ - t - プトキシシラン

【0062】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； m は 1 ~ 3； p は 1 ~ 3； 並びに q は 1 ~ 3 である。

10

例：1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ディエトキシジシロキサン

【0063】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； m は 1 ~ 3； p は 1 ~ 3； 並びに q は 1 ~ 3 である。

20

例：1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ディエトキシジシラン

【0064】

式 $(OSiR^1R^3)_x$ の環状シロキサン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は 2 ~ 8 の整数である；

例：1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン

30

【0065】

上述のすべてのケイ素系前駆体群には、次の条件がある：(1) 反応雰囲気は、本質的に非酸化性かつ / 又は反応混合物に添加された酸化体を含まないこと（酸化体とみなされない程度の任意の CO_2 を除く）、(2) ポロゲンは、反応混合物に添加されること、及び(3) 硬化（例えばアニール処理）段階は、2.6 未満の誘電率 (k) を得るために堆積膜から実質的にすべての含有ポロゲンを除去するのに使用され得ること。

【0066】

上述のケイ素系前駆体は、ポロゲンと混合され得、又は結合したポロゲンを有し得る。また、上述のケイ素系前駆体は、これらの群の他の分子と混合され得、かつ / 又は n 及び / 又は m が 0 ~ 3 の場合を除いて同一の群の分子（下記の例を参照）と混合され得る。

40

例：テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、トリエトキシシラン、ジ - t - プトキシシラン、シラン、ジシラン、ジ - t - プトキシジアセトキシシラン等

【0067】

次は、別個のポロゲンを使用するのに適切なある種のケイ素 (Si) 系前駆体を示す追加の式である：

【0068】

(a) 式 $R^1_n(O R^2)_p(O(O)CR^3)_{4-(n+p)}Si$

ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；

50

R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3 である；

【0069】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 及び $m+q=3$ ）である；

【0070】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 及び $m+q=3$ ）である；

【0071】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^6 及び R^7 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 及び $m+q=3$ ）である；

【0072】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又是部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又是部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； p は 0 ~ 3；並びに t は 2 ~ 4（ただし、 $n+p=4$ ）である；

【0073】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽

10

20

30

40

50

和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；
 R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； p は 0 ~ 3；並びに t は 1 ~ 3（ただし、 $n + p = 4$ ）である；

【0074】

(g) 式 $(OSiR^1R^3)_x$ の環状シロキサン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；

10

【0075】

(h) 式 $(NR^1SiR^1R^3)_x$ の環状シラザン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；又は

11

【0076】

(i) 式 $(CR^1R^3SiR^1R^3)_x$ の環状カルボシラン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である。

20

【0077】

ケイ素系前駆体及びポロゲン化ケイ素系前駆体として、シロキサン及びジシロキサンについて明細書にわたって言及されているが、本発明はそれらに限定されないこと、そしてトリシロキサン及びより大きい長さの線状シロキサンのような他のシロキサンも、本発明の範囲内であることが、理解されるべきである。

【0078】

次は、ポロゲン化されたケイ素(Si)系前駆体の非制限的な例であり、ポロゲン材料は R^1 、 R^3 及び R^7 の 1 つ以上である：

【0079】

30

$R^1_n(O R^2)_{3-n}Si$

ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3 でありうる。

例：ジエトキシ・ネオ・ヘキシリルシラン

【0080】

$R^1_n(O R^2)_{3-n}Si-O-SiR^3_m(O R^4)_{3-m}$

40

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^4 は独立に、 $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに m は 1 ~ 3 でありうる。

例：1,3-ジエトキシ-1-ネオ-ヘキシリジシロキサン

【0081】

$R^1_n(O R^2)_{3-n}Si-SiR^3_m(O R^4)_{3-m}$

50

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^4 は独立に、 $C_1 \sim C_{1,2}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽

和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1，2-ジエトキシ-1-ネオ-ヘキシリジシラン

【0082】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、C₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R⁷は独立に、C₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；2つのSi原子の架橋；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1，4-ビス(ジメトキシシリル)シクロヘキサン

【0083】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、C₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1，2-ジエトキシ-1-ネオ-ヘキシリジシラン

【0084】



ここで、R¹は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びにnは1～3でありうる。

例：ジアセトキ-ネオ-ヘキシリシラン

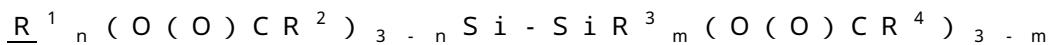
【0085】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1，3-ジアセトキシ-1-ネオ-ヘキシリジシロキサン

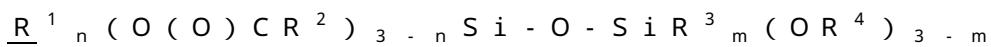
【0086】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁴は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1，2-ジアセトキシ-1-ネオ-ヘキシリジシラン

【0087】



ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²は独立に、水素、又はC₁～C_{1,2}の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不

10

20

30

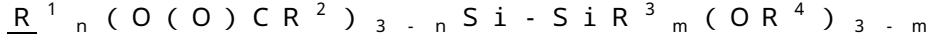
40

50

飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R⁴は独立に、C₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

例：1-アセトキシ-3, 3-ジ-t-ブトキシ-1-ネオヘキシリジシロキサン

【0088】

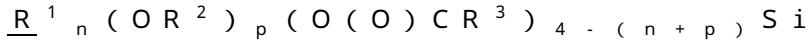


ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R⁴は独立に、C₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにmは1～3でありうる。

10

例：1-アセトキシ-2, 2-ジ-t-ブトキシ-1-ネオヘキシリジシラン

【0089】

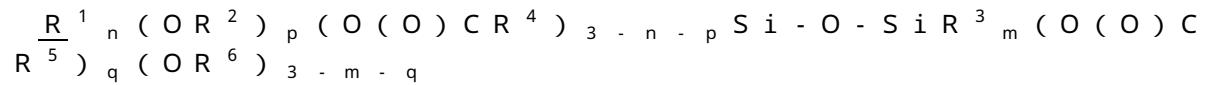


ここで、R¹は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²は独立に、C₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R³は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；並びにpは1～3でありうる。

20

例：アセトキシ-t-ブトキシ-ネオ-ヘキシリシラン

【0090】

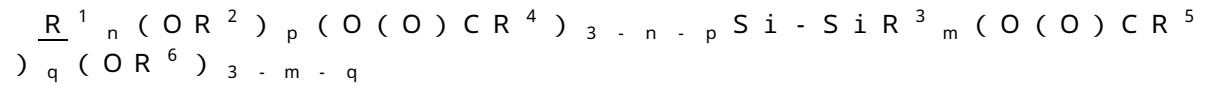


ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁶は独立に、C₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R⁴及びR⁵は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；mは1～3；pは1～3；並びにqは1～3でありうる。

30

例：1, 3-ジアセトキシ-1, 3-ジ-t-ブトキシ-1-ネオヘキシリジシロキサン

【0091】



40

ここで、R¹及びR³は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²及びR⁶は独立に、C₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R⁴及びR⁵は独立に、水素、又はC₁～C₁₂の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、単不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；nは1～3；mは1～3；pは1～3；並びにqは1～3でありうる。

例：1, 2-ジアセトキシ-1, 2-ジ-t-1-ブトキシ-1-ネオヘキシリジシラ

50

ン

【0092】

式 $(OSiR^1R^3)_x$ の環状シロキサン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；

例：1 - ネオヘキシリ - 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン

【0093】

上述のすべてのケイ素系前駆体群には、次の条件がある：(1) 反応雰囲気は、本質的に非酸化性かつ／又は反応混合物に添加された酸化体を含まないこと（酸化体とみなされない程度の任意の CO_2 の任意を除く）、(2) R^1 、 R^3 及び R^7 の少なくとも 1 つは C_3 以上の炭化水素を有し、細孔形成剤として作用するのが好ましいこと、及び(3) 硬化（例えばアニール処理）段階は、2.6 未満の誘電率 (k) を得るために堆積膜から実質的にすべての含有ポロゲンを除去するのに使用され得ること。

【0094】

上述のケイ素系前駆体は、同一のこの群の他の分子と混合され得、かつ／又は n 及び／又は m が 0 ~ 3 の場合を除いて、同一のこの群の分子と混合され得る。

【0095】

あるいは、適切なポロゲン化ケイ素 (Si) 系前駆体の非制限的な例は、次の式で示される：

【0096】

(a) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^3)_4 - (n+p) Si$

ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^3 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3 であり；ただし、 R^1 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0097】

(b) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^4)_3 - n - p Si - O - SiR^3_m (O(CR^5)_q (OR^6))_3 - m - q$

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3；ただし、 $n+m = 1$ 、 $n+p = 3$ 、 $m+q = 3$ であり、かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0098】

(c) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^4)_3 - n - p Si - SiR^3_m (O(O)CR^5)_q (OR^6))_3 - m - q$

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3；ただし、 $n+m = 1$ 、 $n+p = 3$ 、 $m+q = 3$ であり、かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0099】

(d) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^4)_3 - n - p Si - R^7 - SiR^3_m (O)$

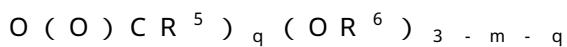
10

20

30

40

50



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $0 \sim 3$ ； m は $0 \sim 3$ ； q は $0 \sim 3$ ； 並びに p は $0 \sim 3$ ； ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 、 $m+q=3$ であり、かつ R^1 、 R^3 及び R^7 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0100】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^3 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $1 \sim 3$ ； p は $0 \sim 3$ ； 並びに t は $2 \sim 4$ ； ただし、 $n+p=4$ であり、かつ R^1 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0101】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^3 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $1 \sim 3$ ； p は $0 \sim 3$ ； 並びに t は $1 \sim 3$ ； ただし、 $n+p=4$ であり、かつ R^1 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0102】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は $2 \sim 8$ の整数であり、かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0103】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は $2 \sim 8$ の整数であり； かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている； 又は、

【0104】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は $2 \sim 8$ の整数であり； かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つはポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている。

【0105】

次は、本発明のポロゲンとして使用するのに適切な材料の非制限的な例である：

【0106】

(1) 一般式 C_nH_{2n} を持つ環状炭化水素

ここで、 n は $4 \sim 14$ 、環状構造の炭素数は $4 \sim 10$ であり、そして環状構造に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を含んでいてもよい。例は、シクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-4(1-メチルエチル)シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロオクタン等を含む。

10

20

30

40

50

【0107】

(2) 一般式 $C_n H_{(2n+2)-2y}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の炭化水素

ここで、n は 2 ~ 20 及び y = 0 - n である。例は、エチレン、プロピレン、アセチレン、ネオヘキサン等を含む。

【0108】

(3) 一般式 $C_n H_{2n-2x}$ を持つ、单不饱和若しくは複不饱和の環状炭化水素

ここで、x は分子の不饱和部位の数、n は 4 ~ 14、環状構造の炭素数は 4 ~ 10 であり、そして单不饱和若しくは複不饱和の環状炭化水素は、環状構造に置換された複数の單純若しくは分枝炭化水素置換基を有してもよい。不饱和は、環内に位置しても、又は環構造への炭化水素置換基の 1 つに位置してもよい。例は、シクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、t-ブチルシクロヘキセン、-テルビネン、ピネン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン等を含む。10

【0109】

(4) 一般式 $C_n H_{2n-2}$ を持つ 2 環状炭化水素

ここで、n は 4 ~ 14、2 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、そして 2 環構造に置換された複数の單純若しくは分枝炭化水素を有してもよい。例は、ノルボルナン、スピロノナン、デカヒドロナフタレン等を含む。

【0110】

(5) 一般式 $C_n H_{2n-(2+2x)}$ を持つ複不饱和の 2 環状炭化水素

ここで、x は分子の不饱和部位の数、n は 4 ~ 14、2 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、2 環構造に置換された複数の單純若しくは分枝炭化水素置換基を有してもよい。不饱和は、環内に位置しても、又は環構造への炭化水素置換基の 1 つに位置してもよい。例は、カンフェン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等を含む。20

【0111】

(6) 一般式 $C_n H_{2n-4}$ を持つ 3 環状炭化水素

ここで、n は 4 ~ 14、3 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、そして 3 環構造に置換された複数の單純若しくは分枝炭化水素を有してもよい。例はアダマンタンを含む。

【0112】

さらに本発明は、本発明の方法を実施するための組成物を提供する。本発明の組成物は好適には次の成分 (A)、又は成分 (B) (1) 及び成分 (B) (2) を含む：30

【0113】

(A) 次式で表わされる少なくとも 1 つのポロゲン化されたケイ素系前駆体：

【0114】

(1) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^3)_4 - (n+p)Si$

ここで、R¹ は独立に、水素、又は C₁ ~ C₁₂ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R² 及び R³ は独立に、C₁ ~ C₁₂ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；n は 1 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3 であり；ただし、n + p = 4 であり、かつ R¹ の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C₃ 以上の炭化水素で置換されている；40

【0115】

(2) 式 $R^1_n (OR^2)_p (O(O)CR^4)_3 - n - p Si - O - SiR^3_m (O(O)CR^5)_q (OR^6)_{3-m-q}$

ここで、R¹ 及び R³ は独立に、水素、又は C₁ ~ C₁₂ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；R²、R⁴、R⁵ 及び R⁶ は独立に、C₁ ~ C₁₂ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；n は 0 ~ 3；m は 0 ~ 3；q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3；ただし、n + m = 1、n + p = 3, m + q = 3 であり、かつ R¹ 及び R³ の少なくとも 1 つは、50

ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0116】



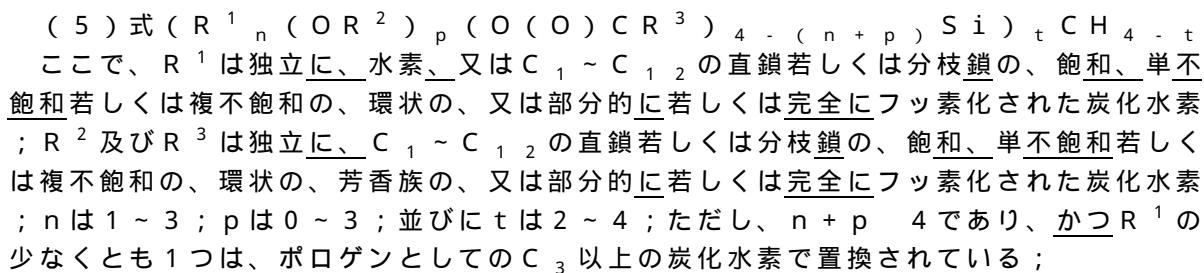
ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $0 \sim 3$ ； m は $0 \sim 3$ ； q は $0 \sim 3$ ； 並びに p は $0 \sim 3$ ； ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 、 $m+q=3$ であり、かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0117】



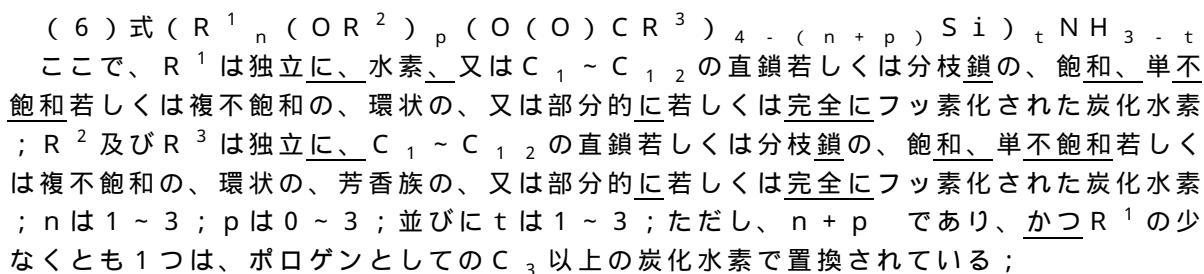
ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $0 \sim 3$ ； m は $0 \sim 3$ ； q は $0 \sim 3$ ； 並びに p は $0 \sim 3$ ； ただし、 $n+m=1$ 、 $n+p=3$ 、 $m+q=3$ であり、かつ R^1 、 R^3 及び R^7 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0118】



ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^3 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $1 \sim 3$ ； p は $0 \sim 3$ ； 並びに t は $2 \sim 4$ ； ただし、 $n+p=4$ であり、かつ R^1 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0119】



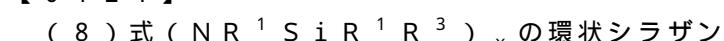
ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^3 は独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は $1 \sim 3$ ； p は $0 \sim 3$ ； 並びに t は $1 \sim 3$ ； ただし、 $n+p=4$ であり、かつ R^1 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0120】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は $2 \sim 8$ の整数であり、かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；

【0121】



ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不饱和若しくは複不饱和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； 並びに x は $2 \sim 8$ の整数であり； かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている； 又は、

【0122】

10

20

30

40

50

(9) 式 $(C R^1 R^3 S i R^1 R^3)_x$ の環状カルボシラン

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数であり；かつ R^1 及び R^3 の少なくとも 1 つは、ポロゲンとしての C_3 以上の炭化水素で置換されている；又は、

【0123】

(B) (1) 次式からなる群より選ばれる少なくとも 1 つのケイ素系前駆体：

【0124】

(a) 式 $R^{1n} (O R^2)_p (O(O) CR^3)_4 - (n+p) Si$

ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3 である；

【0125】

(b) 式 $R^{1n} (O R^2)_p (O(O) CR^4)_3 - n - p Si - O - Si R^3 m (O (O) CR^5)_q (O R^6)_3 - m - q$

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m = 1$ 、 $n+p = 3$ 及び $m+q = 3$ ）である；

【0126】

(c) 式 $R^{1n} (O R^2)_p (O(O) CR^4)_3 - n - p Si - Si R^3 m (O (O) CR^5)_q (O R^6)_3 - m - q$

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 及び R^6 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m = 1$ 、 $n+p = 3$ 及び $m+q = 3$ ）である；

【0127】

(d) 式 $R^{1n} (O R^2)_p (O(O) CR^4)_3 - n - p Si - R^7 - Si R^3 m (O (O) CR^5)_q (O R^6)_3 - m - q$

ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 、 R^6 及び R^7 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^4 及び R^5 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 0 ~ 3； m は 0 ~ 3； q は 0 ~ 3；並びに p は 0 ~ 3（ただし、 $n+m = 1$ 、 $n+p = 3$ 及び $m+q = 3$ ）である；

【0128】

10

20

30

40

50

(e) 式 $(R^1)_n (OR^2)_p (O(O)CR^3)_4 - (n+p)Si)_t CH_4 - t$
 ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；
 R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； p は 0 ~ 3；並びに t は 2 ~ 4（ただし、 $n + p \leq 4$ ）である；

【0129】

(f) 式 $(R^1)_n (OR^2)_p (O(O)CR^3)_4 - (n+p)Si)_t NH_3 - t$
 ここで、 R^1 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^2 は独立に、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_6$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和された、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、芳香族の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素； n は 1 ~ 3； p は 0 ~ 3；並びに t は 1 ~ 3（ただし、 $n + p \leq 4$ ）である；

【0130】

(g) 式 $(OSiR^1R^3)_x$ の環状シロキサン
 ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；

【0131】

(h) 式 $(NR^1SiR^1R^3)_x$ の環状シラザン
 ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；又は

【0132】

(i) 式 $(CR^1R^3SiR^1R^3)_x$ の環状カルボシラン
 ここで、 R^1 及び R^3 は独立に、水素、又は $C_1 \sim C_4$ の直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の、環状の、又は部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素；並びに x は 2 ~ 8 の整数である；並びに、

【0133】

(B) (2) 少なくとも 1 つのケイ素系前駆体とは別個であり、かつ少なくとも次の 1 つであるポロゲン：

【0134】

(a) 環状構造及び式 C_nH_{2n} の少なくとも 1 つの環状炭化水素
 ここで、 n は 4 ~ 14、環状構造の炭素数は 4 ~ 10 であり、そして少なくとも 1 つの環状炭化水素は環状構造に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を含んでいてよい；

【0135】

(b) 一般式 $C_nH_{(2n+2)-2y}$ の少なくとも 1 つの直鎖若しくは分枝鎖の、飽和、单不飽和若しくは複不飽和の炭化水素
 ここで、 n は 2 ~ 20 及び $y = 0 - n$ である；

【0136】

(c) 環状構造及び式 C_nH_{2n-2x} の少なくとも 1 つの、单不飽和若しくは複不飽和の環状炭化水素
 ここで、 x は不飽和部位の数、 n は 4 ~ 14、環状構造の炭素数は 4 ~ 10 であり、そして少なくとも 1 つの单不飽和若しくは複不飽和の環状炭化水素は環状構造に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素置換基を有していてもよく、さらに環内不飽和若しくは

10

20

30

40

50

その炭化水素置換基の 1 つに不飽和を有してもよい；

【0137】

(d) 2 環構造及び式 $C_n H_{2n-2}$ の少なくとも 1 つの 2 環状炭化水素
ここで、n は 4 ~ 14、2 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、そして少なくとも 1 つの
2 環状炭化水素は 2 環構造に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を含んでいても
よい；

【0138】

(e) 2 環構造及び式 $C_n H_{2n-(2+2x)}$ の少なくとも 1 つの複不飽和の 2 環状
炭化水素

ここで、x は不飽和部位の数、n は 4 ~ 14、2 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、そ
して少なくとも 1 つの複不飽和の 2 環状炭化水素は、2 環構造に置換された複数の単純若
しくは分枝炭化水素置換基を有していてもよく、さらに環内不飽和若しくはその炭化水素
置換基の 1 つに不飽和を有していてもよい；並びに、

【0139】

(f) 3 環構造及び式 $C_n H_{2n-4}$ の少なくとも 1 つの 3 環状炭化水素
ここで、n は 4 ~ 14、3 環構造の炭素数は 4 ~ 12 であり、そして少なくとも 1 つの
3 環状炭化水素は、3 環構造に置換された複数の単純若しくは分枝炭化水素を含んでいて
よい。

【0140】

ポロゲン化されたケイ素系前駆体を含む組成物のある態様において、好ましくは組成物
は、ネオヘキシリ - 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン、及びトリメ
チルシリルエチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンからなる群よ
り選ばれる少なくとも 1 つのポロゲン化されたケイ素系前駆体を含む。

【0141】

ポロゲン化されていないケイ素系前駆体を含む組成物のある態様において、好ましくは
組成物は、下記の (a) 及び / 又は (b) を含有している：

【0142】

(a) (i) ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、ジイソプロポキシキ
シメチルシラン、ジ - t - ブトキシメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルト
リメトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ - t - ブトキシシラン
、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシ
ラン、ジメチルジ - t - ブトキシシラン、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシ
ロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びテトラエトキシシランからなる群よ
り選ばれる少なくとも 1 つのケイ素系前駆体、並びに (ii) 少なくとも 1 つのケイ素系
前駆体とは別個のポロゲンであって、- テルピネン、リモネン、シクロヘキサン、1,
2, 4 - トリメチルシクロヘキサン、1, 5 - ジメチル - 1, 5 - シクロオクタジエン、
カンフェン、アダマンタン、1, 3 - ブタジエン、置換ジエン及びデカヒドロナフタレン
からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであるポロゲン。

【0143】

(b) (i) トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメ
トキシメチルシラン、ジ - t - ブトキシメチルシラン、メチル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、メチルトリニアセトキシシラン、メチ
ルジアセトキシシラン、メチルエトキシジシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキ
サン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジメチルジアセトキシシラン、ビス (トリ
メトキシリル) メタン、ビス (ジメトキシリル) メタン、テトラエトキシシラン及び
トリエトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのケイ素系前駆体、並びに (ii)
少なくとも 1 つのケイ素系前駆体とは別個のポロゲンであって、- テルピネン、
ガムマ - テルピネン、リモネン、ジメチルヘキサジエン、エチルベンゼン、デカヒドロナ
フタレン、2 - カレン、3 - カレン、ビニルシクロヘキセン及びジメチルシクロオクタジ
エンからなる群より選ばれる 1 つであるポロゲン。

10

20

30

40

50

【0144】

本発明の組成物は例えば、適切なバルブ及び継ぎ手を備えた少なくとも1つの加圧可能容器（好ましくはステンレス鋼製）に入っており、プロセス反応器にポロゲン、非ポロゲン化ケイ素系前駆体及び／又はポロゲン化ケイ素系前駆体を供給するのを可能にする。容器の中身は予め混合され得る。あるいは、ポロゲン及びケイ素系前駆体は別個の容器に、若しくは貯蔵時にポロゲン及びケイ素系前駆体を別個に保持する手段を持つ单一容器に、保持されうる。所望の場合、このような容器も、ポロゲン及びケイ素系前駆体を混合する手段を有しうる。

【0145】

ポロゲンは硬化段階により予備的な膜（すなわち堆積されたままの膜）から除去されるが、それは熱アニール処理、化学処理、その場の若しくは遠隔のプラズマ処理、光硬化及び／又はマイクロ波を含みうる。他のその場の若しくは後堆積処理が、硬さ、安定性（収縮、空気にさらすこと、エッティング、湿式エッティング等に対して）、一体性（integrity）、均一性及び接着力のような材料特性を向上させるために使用され得る。このような処理は、ポロゲン除去の前に、ポロゲン除去の間に、及び／又はポロゲン除去の後に、ポロゲン除去に使用される手段と同一若しくは異なる手段を使用して、膜に適用されうる。このように、ここで用いられる「後処理」（「post-treatment」）という用語は、エネルギー（例えば、熱、プラズマ、光子、電子、マイクロ波等）又は化学物質で膜を処理してポロゲンを除去し、そして任意に材料特性を向上させることを示す。後処理が実施される条件は大きく変動しうる。例えば、後処理は高圧下又は真空中に実施されうる。

10

【0146】

アニール処理は次の条件下で実施される。雰囲気は不活性（例えば、窒素、CO₂、希ガス（He、Ar、Ne、Kr、Xe）等）、酸化性（例えば、酸素、空気、希釈酸素雰囲気、富化酸素雰囲気、オゾン、亜酸化窒素等）、又は還元性（希釈若しくは濃縮された水素、炭化水素（飽和、不飽和、直鎖若しくは分枝、芳香族）等）でありうる。圧力は、好ましくは約1 Torr～約1000 Torr、より好ましくは大気圧である。しかし、真空雰囲気も、熱アニール処理並びに他の後処理手段のために可能である。温度は好ましくは200～500、そして温度勾配は0.1～100／分である。合計のアニール処理時間は、好ましくは0.01分～12時間である。有機シリカガラス(OSG)膜の化学処理は、次の条件下で実施される。フッ素化(HF、SiF₄、NF₃、F₂、COF₂、CO₂F₂等)、酸化(H₂O₂、O₃等)、化学乾燥、メチル化、又は最終材料の特性を向上させる他の化学処理が使用されうる。このような処理に使用される化学物質は、固体、液体、ガス状、及び／又は超臨界流体状態でありうる。

30

【0147】

有機シリケート膜からポロゲンを選択的に除去するための超臨界流体後処理は、次の条件下に実施される。流体は、二酸化炭素、水、亜酸化窒素、エチレン、SF₆、及び／又は他の種類の化学物質でありうる。他の化学物質は、不活性（例えば、窒素、CO₂、希ガス（He、Ar、Ne、Kr、Xe）等）、酸化性（例えば、酸素、オゾン、亜酸化窒素等）又は還元性（希釈若しくは濃縮された炭化水素、水素等）でありうる。温度は好ましくは大気温～500である。さらに、化学物質は、界面活性剤のような比較的大きい化学種を含みうる。合計の曝露時間は、好ましくは0.01分～12時間である。

40

【0148】

有機シリカガラス(OSG)膜の反応活性基の選択的除去及び可能な化学修飾のためのプラズマ処理は、次の条件下で実施される。雰囲気は、不活性（例えば、窒素、CO₂、希ガス（He、Ar、Ne、Kr、Xe）等）、酸化性（例えば、酸素、空気、希釈酸素雰囲気、富化酸素雰囲気、オゾン、亜酸化窒素等）、又は還元性（希釈若しくは濃縮された水素、炭化水素（飽和、不飽和、直鎖若しくは分枝、芳香族）等）でありうる。プラズマ出力は好ましくは0～5000Wである。温度は好ましくは大気～500である。圧力は、好ましくは約10mTorr～大気圧である。合計硬化時間は好ましくは0.01

50

分～12時間である。

【0149】

有機シリケート膜からのポロゲンの選択的除去のための光硬化は次の条件下で実施される。雰囲気は、不活性(例えば、窒素、CO₂、希ガス(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等)、酸化性(例えば、酸素、空気、希釈酸素雰囲気、富化酸素雰囲気、オゾン、亜酸化窒素等)、又は還元性(希釈若しくは濃縮された水素、炭化水素(飽和、不飽和、直鎖若しくは分枝、芳香族)等)でありうる。温度は好ましくは大気～500である。出力は好ましくは0～5000Wである。波長は好ましくは赤外(IR)、可視、紫外(UV)、若しくは深紫外(深UV)(200nm未満の波長)である。合計の硬化時間は、好ましくは0.01分～12時間である。

10

【0150】

有機シリケート膜からのポロゲンの選択的除去のためのマイクロ波後処理は、次の条件下で実施される。雰囲気は、不活性(例えば、窒素、CO₂、希ガス(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等)、酸化性(例えば、酸素、空気、希釈酸素雰囲気、富化酸素雰囲気、オゾン、亜酸化窒素等)、又は還元性(希釈若しくは濃縮された水素、炭化水素(飽和、不飽和、直鎖若しくは分枝、芳香族)等)でありうる。温度は好ましくは大気温～500である。出力及び波長は、特定の結合に応じて変動し、適合されうる。合計の硬化時間は、好ましくは0.01分～12時間である。

【0151】

有機シリケート膜からのポロゲン若しくは特定の化学種の選択的除去及び/又は膜特性の改良のための電子線後処理は、次の条件下で実施される。雰囲気は、不活性(例えば、窒素、CO₂、希ガス(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等)、酸化性(例えば、酸素、空気、希釈酸素雰囲気、富化酸素雰囲気、オゾン、亜酸化窒素等)、又は還元性(希釈若しくは濃縮された水素、炭化水素(飽和、不飽和、直鎖若しくは分枝、芳香族)等)でありうる。温度は、好ましくは大気温～500である。合計の硬化時間は、好ましくは0.01分～12時間であり、連続的又は脈動的であってもよい。

20

【0152】

電子線の一般的な使用についての付加的ガイダンスは、例えば下記の刊行物が利用できる:S. ChatterjeeらのJournal of Materials Science, 36(2001)4323-4330; G. KlosterらのProceedings of IITC, June 3-5, 2002, SF, CA;米国特許第6,207,555号; 6,204,201B1; 及び米国特許第6,132,814号。電子線処理の使用は、マトリックスでの結合形成プロセスにより、ポロゲン除去及び膜の機械的特性の向上を与える。

30

【0153】

本発明は次の例に関してさらに詳細に説明されるが、本発明はそれらに限定されるものではないことが理解されるべきである。

【実施例】

【0154】

すべての実験は、非ドープTEOSプロセスキットを用いて、Advance Energy 2000高周波発生器を固定した200mmD×Zチャンバ内でApplied Materials Precision-5000システムにより実施された。その処方は次の基礎段階を含んでいた：ガス流、堆積、及びウェハ除去に先行するチャンバのページ/真空排気についての初期セットアップ及び安定化。膜は管炉内において、425で4時間、N₂下にアニール処理された。

40

【0155】

厚さ及び屈折率は、SCI Filtek 2000 Reflectometerで測定された。誘電率は、低比抵抗のP型ウェハ(0.02cm未満)についてHgプローブ法を用いて測定された。機械的特性は、MTS Nano Indenterを用いて測定された。熱安定性及びオフガス生成物は、Thermo TA Instru

50

ments 2050 TGAを用いた熱重量分析により測定された。組成データは、Physical Electronics 5000LSを用いたX線光電子分光法(XPS)により得られた。表に示されている原子%は水素を含まない。

【0156】

3つの経路が有機シリカガラス(OSG)膜に細孔を導入するのに選ばれた。2.6未満の誘電率(k)を有する低誘電率(低 k)膜を製造するために検討された第1の経路では、プラズマ増強化学蒸着(PECVD)により、有機シリカガラス(OSG)とともにポロゲンとしての熱的に反応活性な有機オリゴマーを共堆積させ、ついで熱アニール処理段階において、このオリゴマーを除去した。

【0157】

例1A

- テルピネン(ATP)が、酸化体のない雰囲気でPECVDによりシリコンウェハ上にジエトキシメチルシラン(DEMS)とともに共堆積された。プロセス条件は、ジエトキシメチルシラン(DEMS)中の39.4vol% - テルピネン(ATP)混合物の流れが700mg / 分(mgm)であった。500sccmのCO₂のキャリアガス流が、化学物質を堆積チャンバに随伴するのに用いられた。さらなるプロセス条件は次のとおりであった：チャンバ圧力5Torr；ウェハチャック温度150；シャワー・ヘッド - ウェハ間隔0.26インチ(約0.6cm)；及びプラズマ出力300W、180秒。

【0158】

堆積されたままの膜は、厚さ650nm及び誘電率2.8であった。膜は、窒素下に4時間、425でアニール処理された。X線光電子分光法(XPS)で確認されたように、配合された - テルピネン(ATP)は実質的にすべて除去された。図1はアニール処理前(淡色実線)及び後(濃色実線)の膜の赤外スペクトルを示すが、ポロゲンの消失がみられる。アニール処理された膜は、厚さ492nm及び誘電率2.4であった(表2下部参照)。図4は膜の熱重量分析を示し、熱処理時の減量が示されている。

【0159】

例1B

- テルピネン(ATP)が、酸化体のない雰囲気でPECVDによりシリコンウェハ上に、ジエトキシメチルシラン(DEMS)とともに共堆積された。プロセス条件は、ジエトキシメチルシラン(DEMS)中の70vol% - テルピネン(ATP)混合物の流れが1300mg / 分(mgm)であった。500sccmのCO₂のキャリアガス流が、これらの化学物質を堆積チャンバに随伴するのに用いられた。さらなるプロセス条件は次のとおりであった：チャンバ圧力8Torr；ウェハチャック温度200；シャワー・ヘッド - ウェハ間隔0.30インチ(約0.8cm)；及びプラズマ出力600W、120秒。

【0160】

堆積されたままの膜は、厚さ414nm及び誘電率2.59であった。膜は窒素下に4時間、425でアニール処理され、配合された - テルピネン(ATP)を実質的にすべて除去した。アニール処理された膜は、厚さ349nm及び誘電率2.14であった(表2下部参照)。

【0161】

例1C

膜は、アニール処理が400の低下した温度で実施された以外は実質的に例1Aに従って製造され、そしてアニール処理された。得られた膜の赤外スペクトルが波数を含んで図2に示されている。ポロゲンである - テルピネン(ATP)の赤外スペクトルが、比較のために図3に示されている。

【0162】

例1D(比較)

膜が、ポロゲンを使用しなかったこと以外は実質的に例1Aに従って製造され、そしてアニール処理された。膜は誘電率2.8であり、例1Aのアニール処理された膜と実質的

10

20

30

40

50

に同一の組成を有していた（表1及び2参照）。

【0163】

例1E（比較）

膜は、プラズマ出力が400Wであったこと以外は実質的に例1Dに従って製造され、そしてアニール処理された。膜は誘電率2.8であり、例1Aのアニール処理された膜と実質的に同一の組成を有していた（表1及び2参照）。

【0164】

例1F

膜は、プロセス条件がジ-t-ブトキシメチルシラン(DtBOMS)中の75vol%-テルピネン(ATP)混合物の流れが1000mg/分(mgm)であったこと以外は実質的に例1Aに従って製造され、そしてアニール処理された。500sccmのCO₂のキャリアガス流が、これらの化学物質を堆積チャンバに随伴するのに用いられた。さらなるプロセス条件は次のとおりであった：チャンバ圧力7Torr；ウェハチャック温度215；シャワーヘッド-ウェハ間隔0.30インチ（約0.8cm）；及びプラズマ出力400W、240秒。

【0165】

堆積されたままの膜は、厚さ540nm及び誘電率2.8であった。膜は、窒素下に4時間、425でアニール処理された。X線光電子分光法(XPS)で確認されたように、配合された-テルピネン(ATP)を実質的にすべて除去した。アニール処理された膜は厚さ474nm及び誘電率2.10であった。弾性率及び硬さはそれぞれ、2.23GPa及び0.18GPaであった。

【0166】

例1G

-テルピネン(ATP)が、酸化体のない雰囲気でPE-CVDによりシリコンウェハ上にジ-t-ブトキシメチルシラン(DtBOMS)とともに共堆積された。プロセス条件はジ-t-ブトキシメチルシラン(DtBOMS)中の75vol%-テルピネン(ATP)混合物の流れが700mg/分(mgm)であった。500sccmのCO₂のキャリアガス流が、これらの化学物質を堆積チャンバに随伴するのに用いられた。さらなるプロセス条件は次のとおりであった：チャンバ圧力9Torr；ウェハチャック温度275；シャワーヘッド-ウェハ間隔0.30インチ（約0.8cm）；及びプラズマ出力600W、240秒。

【0167】

堆積されたままの膜は、厚さ670nm及び誘電率2.64であった。膜は、窒素下に4時間、425でアニール処理され、配合された-テルピネン(ATP)を実質的にすべて除去した。アニール処理された膜は、厚さ633nm及び誘電率2.19であった。弾性率及び硬さはそれぞれ、3.40GPa及び0.44GPaであった。

【0168】

例2

2.6未満の誘電率を有する低誘電率(低k)膜を製造するために検討された第2の経路では、分子構造の一部として熱的に反応活性な有機官能基を含む单一源オルガノシラン前駆体を使用した。シリカ前駆体に熱的に反応活性な基を結合することの潜在的な利点は、膜への熱的に反応活性な基の膜への改良された導入である。この経路を検討するために、ネオ-ヘキシル-テトラメチルシクロテトラシロキサン（ネオ-ヘキシル-TMCTS）が合成された。ここでは、ネオ-ヘキシル基は、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)の骨組にグラフトされていた。この試験に使用されたプロセスは、ネオ-ヘキシル-テトラメチルシクロテトラシロキサン(ネオ-ヘキシル-TMCTS)の500mgm流及び500sccmのCO₂のキャリアガス流；チャンバ圧力6Torr；ウェハチャック温度150；シャワーヘッド-ウェハ間隔0.32インチ（約0.8cm）；及びプラズマ出力300W、90秒であった。

【0169】

10

20

30

40

50

堆積されたままの膜は、厚さ 1120 nm及び誘電率 2.7 であった。膜は、窒素下に 4 時間、425 でアニール処理された。膜厚さは 710 nm に減少し、誘電率は 2.5 であった。

【0170】

150 でテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMC TS) から堆積された膜は、堆積されたままでは誘電率 2.8 であり、4 時間及び 425 でのアニール処理後も変化しなかった。

【0171】

例 3

2.6 未満の誘電率を有する低誘電率 (低 k) 膜を製造するために検討された第 3 の経路では、有機ケイ素前駆体を、それに結合される熱的に反応活性の大きな基と物理的に混合することであった。シリカ前駆体に熱的に反応活性な基を結合することの潜在的な利点は、熱的に反応活性な基の膜への改良された導入である。この経路を検討するために、フルフロキシジメチルシランが、次の条件で、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMC TS)とともに共堆積された：テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMC TS)中の 11% フルフロキシジメチルシラン混合物の 1000 (mg / 分) mg m 流、及び 500 sccm の He のキャリアガス流；チャンバ圧力 6 Torr；ウェハチャック温度 150；シャワーヘッド - ウェハ間隔 0.26 インチ (約 0.6 cm)；及びプラズマ出力 300 W 及び 40 秒。

【0172】

10

堆積されたままの膜は、厚さ 1220 nm及び誘電率 3.0 であった。フルフロキシの含有は、堆積されたままの膜におけるフーリエ変換赤外 (FTIR) 分析により示された。窒素下に 4 時間、400 での熱後処理後に、誘電率 (k) は 2.73 であった。この場合、熱アニール処理後でさえも、導入されたフルフロキシのかなりの部分が残存していたと考えられる。

【0173】

上述の例は堆積されたままの膜に種々の官能基を導入する能力を示し、そしてより重要なことには、2.6 未満の誘電率を有する材料を可能にするためにポロゲンを適切に選ぶことの重要性を示す。種々の他のポロゲンもこれらの経路を用いて機能しうる。2.6 未満の誘電率を有する低誘電率材料を提供することは、有機シリカガラス (OSG) ネットワークに適切な種類及び量の有機基を導入しうるような、ネットワーク形成ケイ素系前駆体を必要とする。有機シリカガラス (OSG) 膜を製造するのに酸化体の添加を必要としないネットワーク形成ケイ素系前駆体を使用することが好適である。これは、酸化に敏感な炭化水素系細孔形成前駆体を用いるときに特に重要である。酸化は堆積時に細孔形成剤に重大な変性を生じさせ得、アニール処理プロセス時に除去される能力を妨げうる。

【0174】

20

30

【表1】

表1 X線光電子分光法(XPS)データ

例	種類		C	O	N	Si	条件
1A	DEMS	堆積され たまま	51.8	25.6	測定なし	22.6	150°C 300W
	ATP アニール 処理後	24.5	43.1	測定なし	32.4	425°C 4時間	
1E	DEMS	堆積され たまま	28.8	38.8	測定なし	32.4	150°C 400W
	アニール 処理後	25.1	41.4	測定なし	33.5	425°C 4時間	
1D	DEMS	堆積され たまま	27	40.6	測定なし	32.4	150°C 300W
	アニール 処理後	23.4	42.7	測定なし	33.9	425°C 4時間	

・清浄表面への30秒Arスパッタ後にすべて組成分析(固有測定誤差±2原子%)。

・注:水素は、X線光電子分光法(XPS)で測定され得なかつた(示されている原子組成は水素なしで標準化)。

【0175】

【表2】

表2 膜物性データ

例	種類	誘電率	屈折率	△厚さ(%)	H(GPa)	M(GPa)
1D及び1E	堆積されたまま DEM S	2.9 ~3.1	1.435	—	0.30	2.4
	アニール処理後 DEM S	2.80	1.405	7~10	~0.47	~3.5
1A	DEM S /ATP	堆積されたまま 2.80	1.49	—	—	—
		アニール処理後 2.41	1.346	22	0.36	3.2
1B	DEM S /ATP	堆積されたまま 2.59	—	—	—	—
		アニール処理後 2.14	—	16	—	—
1F	DtBOMS /ATP	堆積されたまま 2.80	1.491	—	—	—
		アニール処理後 2.10	1.315	12	0.18	2.2
1G	DtBOMS /ATP	堆積されたまま 2.64	1.473	—	—	—
		アニール処理後 2.19	1.334	5.5	0.44	3.4

注：すべての堆積は150°Cで実施され、硬さ(H)及び弾性率(M)はナノ押込みで測定された。

【0176】

堆積されたままのジエトキシメチルシラン(DEMS)/-テルピネン(ATP)膜のIRスペクトルと、N₂熱後処理されたこの膜のIRスペクトルとの比較は、不活性雰囲気での熱後処理が、ポロゲンの選択的除去及び有機シリカガラス(OSG)格子の保持についてうまくいったことを示している。熱アニール処理後に、1275cm⁻¹におけるSi-CH₃吸収には本質的な変化がない(Si-CH₃は有機シリカガラス(OSG

) ネットワークと関連する)。しかし、 3000 cm^{-1} 近くの C - H 吸収の劇的な減少がみられ、これは、-テルピネン (ATP) に関する本質的にすべての炭素が除去されたことを示す。-テルピネン (ATP) に対する赤外 (IR) スペクトルは、図 3 に対照として示されている。

【0177】

このアニール処理のさらなる利点は、 2240 及び 2170 cm^{-1} における Si - H 吸収の著しい減少であると思われ、これは膜をより疎水性にする。このように、本発明のある態様において、膜のそれぞれの Si 原子は、1 以下の H 原子に結合されている。しかし、他の態様において、Si 原子に結合される H 原子の数はそのように限定されない。

【0178】

元素分析は、425 及び 4 時間のアニール処理後のジエトキシメチルシラン (DEMS) / -テルピネン (ATP) 膜 (例 1A) が、同様な方法で堆積され、かつアニール処理されたジエトキシメチルシラン (DEMS) 膜 (例 1D) と本質的に同一の組成を有することを示す。アニール処理前のジエトキシメチルシラン (DEMS) / -テルピネン (ATP) 膜は、実質的に多量の炭素に基づく材料が膜中に存在することを示す (赤外 (IR) 分析はこの炭素に基づく材料が -テルピネン (ATP) に非常に類似することを支持する。図 3 参照)。これは、-テルピネン (ATP) とともに共堆積されたときにジエトキシメチルシラン (DEMS) 膜に導入されたポロゲン材料が、熱後処理プロセスにおいて本質的に十分に除去されるという考え方を支持する。

【0179】

さらに、熱重量分析は (図 4) は、堆積されたままの材料の著しい減量が、350 を超える温度に加熱されるときに経験されることを示す。これはアニール処理時のポロゲン除去の付加的な証明になる。

【0180】

観察された膜収縮は、ポロゲンの除去の際に有機シリカガラス (OSG) ネットワーク のいくつかの部分の崩壊によりもたらされたようである。しかし、有機シリカガラス (OSG) ネットワーク からの有機基の損失はほとんどなく、すなわちジエトキシメチルシラン (DEMS) 内の末端メチル基はほとんど保持されている (表 1 に示されているジエトキシメチルシラン (DEMS) 膜についての熱処理前後の X 線光電子分光法 (XPS) データ参照)。これは赤外 (IR) スペクトルにおいて、約 1275 波数での相当 Si - C H₃ バンドにより支持される。この材料の疎水性は、赤外 (IR) スペクトルの Si - O H 基の欠失により実証される。後処理膜の屈折率及び誘電率の低下は、膜厚の減少にもかかわらず、アニール処理前の膜よりも緻密でないことを示唆する。

【0181】

陽電子消滅寿命分光法 (PALS) は、例 1A、例 1B、及び例 1F の試料の細孔が、約 1.5 nm 球体相当径の範囲にあることを示す。さらに、前述の非特許文献 1 の研究と異なり、組成変化と関連して、厚みの減少は、有機シリカガラス (OSG) ネットワーク がアニール処理時に保持され、ほとんど劣化しないことを示す (例 1A)。

【0182】

本発明はいくつかの好適な態様について説明されたが、本発明の範囲はこれらの態様に限定されるものではなく、請求項の記載により確認されるべきである。

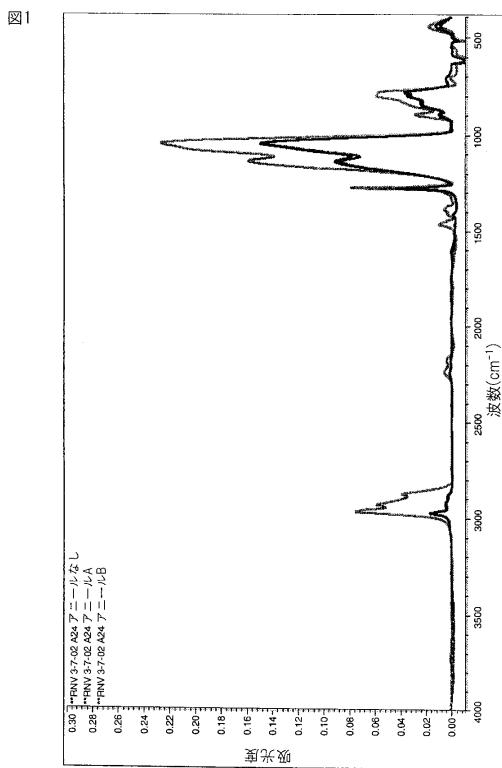
10

20

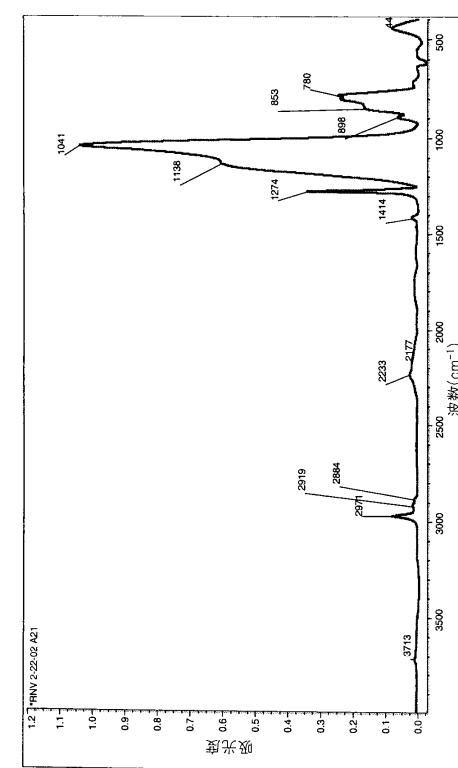
30

40

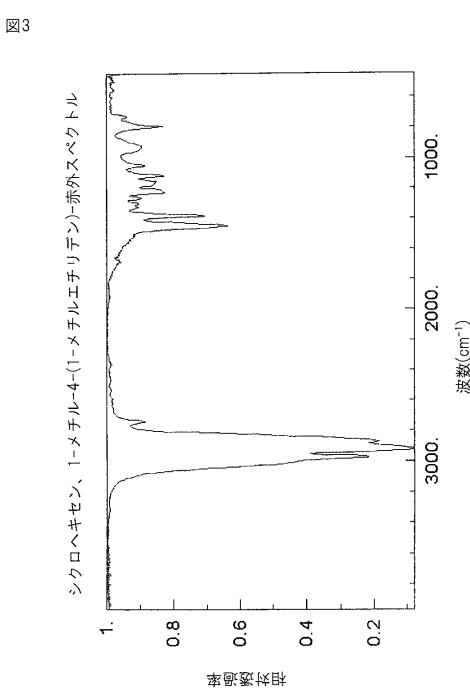
【図1】



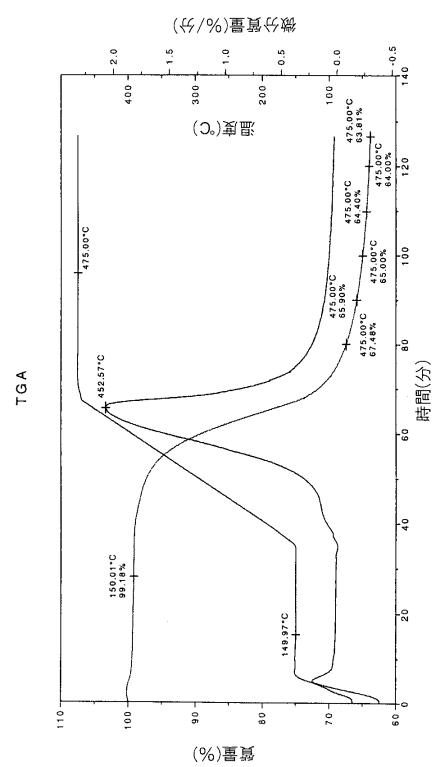
【図2】



【図3】



【 四 4 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10/409468
(32)優先日 平成15年4月7日(2003.4.7)
(33)優先権主張国 米国(US)

早期審理対象出願

(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 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
(74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
(72)発明者 レイモンド ニコラス パーティス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18069, オレフィールド, ランディ レーン 1510
(72)発明者 マーク レオナルド オニール
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, ノース サーティース ストリー
ト 830
(72)発明者 ジーン ルイーズ ピンセント
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18020, ベツレヘム, サンクレスト レーン 3943
(72)発明者 アーロン スコット ルーカス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19446, ランズデール, バーノン コート 110
(72)発明者 マンチャオ シャオ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92130, サン デイエゴ, カバロス ブレイス 5534
(72)発明者 ジョン アンソニー トーマス ノーマン
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92024, エンシニタス, ウエスト ブラフ ドライブ 7
09

合議体

審判長 小野田 誠
審判官 恩田 春香
審判官 加藤 浩一

(56)参考文献 特開2000-216153(JP,A)
特開2001-274153(JP,A)
国際公開第02/11204(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/31-21/32
H01L21/205
C23C16/00-16/56
H01L21/70-21/74
H01L21/76-21/765
H01L21/77