

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4028512号
(P4028512)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/316 (2006.01)

HO 1 L 21/768 (2006.01)

HO 1 L 23/522 (2006.01)

HO 1 L 21/316 P

HO 1 L 21/90 J

請求項の数 21 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2004-106326 (P2004-106326)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2004-312004 (P2004-312004A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成16年11月4日 (2004.11.4)		AIR PRODUCTS AND CH
審査請求日	平成16年6月29日 (2004.6.29)		EMICALS INCORPORATE
(31) 優先権主張番号	10/404195		D
(32) 優先日	平成15年4月1日 (2003.4.1)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7201
			7201 Hamilton Boule
			vard, Allentown, Pe
			nnsylvania 18195-15
			01, USA
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電体材料の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2. 2 以下の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法であって、
少なくとも 1 つのシリカ源と少なくとも 1 つのポロゲンを含んで成り、該少なくとも 1 つのシリカ源が、有機基が結合した少なくとも 1 つのケイ素原子を含み、該有機基が炭素原子と水素原子を含み、かつ該少なくとも 1 つのシリカ源中の S i - C 結合 / S i 原子の全数のモル比が 0 . 2 以上である混合物を提供すること；

基材上に該混合物を堆積させて被覆された基材を形成すること；

該ポロゲンの少なくとも一部を除去して多孔質膜を形成するのに十分な時間及び少なくとも 1 つの温度で以って、1 つ又は複数のエネルギー源を用いて該被覆された基材を硬化する硬化工程；並びに

該多孔質膜内の該有機基から該水素原子の少なくとも一部を除去して該誘電体膜を提供するのに十分な電子ビームに該多孔質膜をさらす露光工程
を含んで成り、該電子ビームの加速電圧が 1 7 k e V 以下であって、その照射線量が 1 0 ~ 5 0 0 μ C / c m ² であり、かつ該誘電体膜中の S i - C 結合 / S i 原子の全数のモル比が 0 . 2 以上である、2 . 2 以下の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法。

【請求項 2】

前記硬化工程のエネルギー源が、熱源、α 粒子、β 粒子、γ 線、X 線、高エネルギー電子、電子ビーム、紫外光、可視光、赤外光、マイクロ波、高周波波長、プラズマ又はそれらの 2 種以上から成る群より選択された少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硬化工程が 4 5 0 ℃以下の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記硬化工程が 4 0 0 ℃以下の温度で実施される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記硬化工程が約 3 0 分以下の時間実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記硬化工程が約 1 5 分以下の時間実施される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記硬化工程が約 6 分以下の時間実施される、請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記硬化工程の少なくとも一部が、前記露光工程の少なくとも一部の間に実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記露光工程中の前記基材の温度が 1 0 0 ～ 4 5 0 ℃である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0】

有機基が結合した少なくとも 1 つのケイ素原子を含む少なくとも 1 つのシリカ源を含んで成り、該有機基が炭素原子と水素原子を含み、かつ該少なくとも 1 つのシリカ源中の $\text{Si}-\text{C}$ 結合 / Si 原子の全数のモル比が 0. 2 以上である多孔質材料を、該多孔質材料内の該水素原子の少なくとも一部を除去して誘電体材料を提供するのに十分な電子ビームにさらすことを含んで成る、誘電体材料を形成するための方法であって、該誘電体材料が、ケイ素－炭素結合、炭素－炭素結合、ケイ素－酸素結合、及びケイ素－水素結合から成る群より選択された 1 つ又は複数の結合タイプを有し、該電子ビームの加速電圧が 1 7 k e V 以下であって、その照射線量が $1 0 \sim 5 0 0 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ であり、かつ該誘電体材料中の $\text{Si}-\text{C}$ 結合 / Si 原子の全数のモル比が 0. 2 以上である、誘電体材料を形成するための方法。

20

【請求項 1 1】

前記多孔質材料が 0. 4 を超える空隙率を有する、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記多孔質材料が 0. 5 を超える空隙率を有する、請求項 1 1 に記載の方法。

30

【請求項 1 3】

前記多孔質材料が 0. 6 を超える空隙率を有する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記電子ビームの加速電圧が 1 7 k e V 以下である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記電子ビームの加速電圧が 1 0 k e V 以下である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記誘電体材料の誘電率に部分的に由来する該誘電体材料の標準化壁体弾性率 (E_0') が約 1 6 G P a 以上である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記誘電体材料の誘電率に部分的に由来する該誘電体材料の標準化壁体弾性率 (E_0') が約 2 2 G P a 以上である、請求項 1 6 に記載の方法。

40

【請求項 1 8】

前記誘電体材料の誘電率に部分的に由来する該誘電体材料の標準化壁体弾性率 (E_0') が約 3 2 G P a 以上である、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記誘電体材料の誘電率に部分的に由来する該誘電体材料の標準化壁体弾性率 (E_0') が約 3 7 G P a 以上である、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記誘電体材料が炭素－炭素結合を有する、請求項 1 0 に記載の方法。

50

【請求項 21】

2. 2～3. 7の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法であって、

少なくとも1つのシリカ源と少なくとも1つのポロゲンを含んで成り、該少なくとも1つのシリカ源が、有機基が結合した少なくとも1つのケイ素原子を含み、該有機基が炭素原子と水素原子を含み、かつSi-C結合/Si原子の全数のモル比が0.2以上である混合物を提供すること；

基材上に該混合物を堆積させて被覆された基材を形成すること；

該ポロゲンの少なくとも一部を除去して多孔質膜を形成するのに十分な時間及び少なくとも1つの温度で以って、1つ又は複数のエネルギー源を用いて該被覆された基材を硬化すること；並びに

該多孔質膜内の該水素原子の少なくとも一部を除去して該誘電体膜を提供するのに十分な電離放射線源に該多孔質膜をさらすこと

を含んで成り、該誘電体膜の誘電率に部分的に由来する該誘電体膜の標準化壁体弾性率 (E_0') が約32 GPa以上である、2. 2～3. 7の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に、電子デバイスの使用に好適な材料に関する。より具体的に本発明は、改善された弾性率と低誘電率とを有する材料、及びその材料を含んで成る膜、並びにその材料を作製するための混合物及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

操作速度の改善及び電力消費の低減のために、メモリー及び論理チップなどの多層集積回路デバイスの回路密度を増加させるといふ、マイクロエレクトロニクス産業における継続した要望がある。集積回路上のデバイスサイズを低減し続けるためには、相互接続メタライゼーションの抵抗-キャパシタンス (“RC”) 遅延を低減し、かつ異なるレベルのメタライゼーション間の容量性クロストークを防ぐよう、低誘電率を有する絶縁体を使用することが必要になっている。このような低誘電体材料が、プリメタル誘電層及び層間誘電層のために望ましい。

【0003】

180 nmの線幅を有するデバイス用の典型的な誘電体材料は、約3.8～4.2の誘電率を有する材料である。線幅が減少するにつれて、誘電率もまた減少するはずである。例えば、130 nmの線幅を有するデバイスでは、約2.5～3.0の誘電率を有する材料が必要とされる。極低誘電率 (“ELK”) の材料は、一般には約2.0～2.5の誘電率を有する。90 nmの線幅を有するデバイスでは、2.4未満の誘電率を有する材料が必要とされる。2001国際半導体技術ロードマップ (ITRS) 相関ロードマップによれば、層間金属絶縁体について見積られた誘電率の要件は、65 nmノードで2.1未満、45 nmノードで1.9未満、32 nmノードで1.7未満、及び22 nmノードで1.6未満である。

【0004】

一般には、材料の誘電率 (k) を低減すると、機械的性質、即ち、モジュラス、硬度等が続いて低減されてしまう。エッチング、CMP (“化学機械平坦化”)、並びに銅のための拡散バリアー、銅金属 (“Cu”) 及びキャップ層などの付加的な層を生成物上に堆積させることのような以降の処理工程のために、機械的強度が必要とされる。これら処理のうちのいくつかにおいては、多層の温度循環によって、異なる材料間の熱膨張係数の不一致のために応力が生じる場合があり、それによってクラッキング又は離層が起こる。表面の平坦性がまた必要とされ、その表面平坦性は、このような処理パラメータを膜形成プロセス中に調節すること、及びさらにCMPによって維持できる。機械的完全性又は剛性、圧縮及びせん断強度は、CMPに耐えるのに特に重要な場合がある。CMPに耐える能

10

20

30

40

50

力は、ダウンフォース及びプラテン速度などの研磨パラメータを含む他の因子とともに、材料の弾性率又はヤング率と関連している場合がある。例えば、Wangらの“Advanced processing: CMP of Cu/low-k and Cu/ultra low-k layers”, Solid State Technol., September, 2001 (非特許文献1); Linらの“Low-k Dielectrics Characterization for Damascene Integration”, International Interconnect Technology Conference, Burlingame, CA, June, 2001 (非特許文献2)を参照。これらの機械的性質はまた、最終生成物のパッケージングにおいても重要である。

10

【0005】

いくつかのプロセスが、低誘電率膜を調製するために用いられている。化学気相成長(CVD)及びスピノ成膜(SOD)法が、絶縁層の薄膜を調製するのに典型的に用いられている。さらに、液体ポリマー前駆体のCVD及び輸送重合CVDなどの他のハイブリッドプロセスも公知である。これらの技術によって堆積される幅広い種類の低k材料は一般に、純粋な無機材料、セラミック材料、シリカに基づいた材料、純粋な有機材料、又は無機-有機ハイブリッドなどのカテゴリーに分類されている。加えて、プラズマ、電子ビーム又はUV照射を用いた材料の処理、加熱などのさまざまなプロセスが、揮発性成分を分解及び／又は除去するために、並びに膜を実質的に架橋するためにこれらの材料の硬化で用いられている。

20

【0006】

空気の誘電率は公称1.0であるので、材料の誘電率を低減する1つのアプローチは、多孔性を導入することであることができる。多孔性は、さまざまな異なる手段を通して低誘電体材料に導入されている。誘電体膜は、多孔質にされると高密度の膜に比べてより低い誘電率を示すことができるが、膜の弾性率は一般に、多孔性が増すとともに減少する。結果として、弾性率と誘電率の取引によってこれらの低誘電体組成物を用いることは実用的でない場合がある。

【0007】

低k誘電体膜の製造における1つの関心は、処理又はサイクル時間である。揮発性成分を分解及び／又は除去するために、並びに膜を実質的に架橋するために、被覆基材を典型的に加熱する硬化又はアニール工程は、製造を妨げる重大な根源である。現在作製されている低及び超低誘電率膜の大部分は、30分を超えて2時間に及ぶ硬化工程を有する。結果として、硬化工程の時間を低減することで、全体の処理時間が低減され、より高い製造処理量が達成される。

30

【0008】

低k誘電体膜の製造における別の関心は、全体のサーマルバジェットである。Cu金属線など、ICデバイスのさまざまな構成部品は、望ましくない拡散プロセスによってその性能が低下する前に、短時間処理温度にさらすことができるだけである。シリカに基づいた低k膜を調製するほとんどの処理が、450℃以上の温度で30分以上の時間の硬化工程を必要とする。硬化工程が相当により低い温度及び／又はより短い時間で実施できる場合、結果として有意な利点を得ることができる。

40

【0009】

デバイスのサーマルバジェットに影響しないでシリカに基づいた低k膜を処理する1つの方法は、電子ビーム(“e-ビーム”)照射にさらすことである。電子ビーム照射工程は、熱硬化工程に加えるか又はその代わりであることができる。電子ビーム露光によって、膜からほとんど又はすべての有機種を除去することで、膜の機械的性質を改善できると考えられる。例えば、米国特許第6,042,994号明細書(特許文献1)は、ナノ多孔質の誘電体被覆基材が広範囲の電子ビーム露光システムで処理されるプロセスを開示している。該特許は、電子ビーム硬化によって膜からほとんどの有機種が除去されたとFTIRのデータに基づいて主張している。WO97/00535(特許文献2)は、約10

50

～25%の有機基を有するスピノングラス(SOG)などの誘電体材料を、電子ビーム照射にさらすことで硬化させるプロセスを説明している。該WO97/00535の出願では、FTIR分析により、電子ビーム照射で硬化すると、もはやSOG出発化合物の骨格鎖に結合したCH基がないということを報告している。さらに、米国特許第6,132,814号明細書(特許文献3)は、SOG層を硬化するのに十分な線量で、広範囲の電子ビームを用いて該層に照射することによって該層を硬化することを説明しており、照射工程によって該層から炭素有機基が排除される。

【0010】

(本明細書ではまとめてKlosterと称される) Kloster, G.らの論文“Porosity Effects on Low-k Dielectric Film Strength and Interfacial Adhesion”(非特許文献3)、及び2002年5月5日の配線技術国際会議で提出された関連するスライドは、多孔質の低-k有機シロキサン膜を電子ビーム照射で処理し、微視的Si-CH₂-Si架橋を誘発することで膜の機械的性質を改善することを記載している。しかしながら、Klosterは、膜の機械的性質が改善される一方で、誘電率が増加する場合があると報告している。さらにKlosterは、膜中の炭素が25～50%減少すると報告している。米国特許出願2001/0018129号明細書(特許文献4)は、電子ビームでシリカに基づいた膜に照射することによりSi-C-Si結合を形成して、3以下の誘電率を膜に与えることを説明している。しかしながら、前記米国特許第6,042,994号明細書と違って、該出願は、結果として得られる膜が5～17mol%の炭素含有量を有すると説明している。

【特許文献1】米国特許第6,042,994号明細書

【特許文献2】WO97/00535

【特許文献3】米国特許第6,132,814号明細書

【特許文献4】米国特許出願2001/0018129号明細書

【非特許文献1】Wangらの“Advanced processing: CMP of Cu/low-k and Cu/ultralow-k layers”, Solid State Technol., September, 2001

【非特許文献2】Linらの“Low-k Dielectrics Characterization for Damascene Integration”, International Interconnect Technology Conference, Burlingame, CA, June, 2001

【非特許文献3】Kloster, G.らの論文“Porosity Effects on Low-k Dielectric Film Strength and Interfacial Adhesion”

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、低誘電率と十分な機械的強度とを有する改善された誘電体材料を提供することが、当技術分野で必要とされている。さらに、比較的低い金属含有量を有し、それにも関わらず依然として有利な特性、即ち、高含量の金属が与えることのできる低k及びより高いモジュラスを維持する誘電体材料及び膜を提供することが、当技術分野で必要とされている。さらには、比較的低い温度でかつ比較的短いサイクル時間で以って、低誘電体膜を作製するプロセスを提供することが、当技術分野で必要とされている。

【0012】

本明細書で引用されるすべての参考文献は、その参照により全体として本明細書に含まれる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、低誘電率と改善された機械的性質とを有する材料及び膜、並びにそれらを作製するための混合物及び方法を提供することによって、当技術分野のニーズのすべてでは

10

20

30

40

50

ないにしてもいくつかを満足させる。具体的には、本発明の1つの態様においては、約2.2以下の誘電率を有する多孔質のシリカに基づいた材料を形成するための混合物であって、少なくとも1つのケイ素原子と、該ケイ素原子に結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基とを有し、該有機基内の少なくとも1つの水素原子が電離放射線源への露光によって除去可能である少なくとも1つのシリカ源；並びに「少なくとも1つのポロゲン質量」／「少なくとも1つのポロゲン質量及び少なくとも1つのシリカ源によって与えられたSiO₂質量」の比が0.4以上である少なくとも1つのポロゲンを含んで成る、約2.2以下の誘電率を有する多孔質のシリカに基づいた材料を形成するための混合物が提供される。

【0015】

10

本発明の更なる態様においては、2.2以下の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法であって、少なくとも1つのケイ素原子と、該ケイ素原子に結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基とを有する少なくとも1つのシリカ源、並びに少なくとも1つのポロゲンを含んで成る混合物を提供すること；基材上に該混合物を与えて被覆された基材を形成すること；該ポロゲンの少なくとも一部を除去して多孔質膜を形成するのに十分な時間及び少なくとも1つの温度で以って、1つ又は複数のエネルギー源を用いて該被覆された基材を硬化すること；並びに該多孔質膜内の該炭素原子に結合した該水素原子の少なくとも一部を除去して該誘電体膜を提供するのに十分な電離放射線源に該多孔質膜をさらすことを含んで成る、2.2以下の誘電率を有する誘電体膜を形成するための方法が提供される。

20

【0016】

本発明のさらに別の態様においては、少なくとも1つのケイ素原子と、該ケイ素原子に結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基とを有する少なくとも1つのシリカ源を含んで成る多孔質材料を、多孔質膜内の該水素原子の少なくとも一部を除去して誘電体材料を提供するのに十分な電離放射線源にさらすことを含んで成る、誘電体膜を形成するための方法であって、該誘電体材料が、ケイ素－炭素結合、炭素－炭素結合、ケイ素－酸素結合、及びケイ素－水素結合から成る群より選択された1つ又は複数の結合タイプを有する、誘電体材料を形成するための方法が提供される。

【0017】

本発明のなお更なる態様においては、2.2～3.7の誘電率と、材料の誘電率に部分的に由来する約32GPa以上の標準化壁体弾性率（E₀'）とを有する、多孔質のシリカに基づいた材料を形成するための混合物であって、少なくとも1つのケイ素原子と、該ケイ素原子に結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基とを有し、該有機基内の少なくとも1つの水素原子が電離放射線源への露光によって除去可能である少なくとも1つのシリカ源；並びに「少なくとも1つのポロゲン質量」／「少なくとも1つのポロゲン質量及び少なくとも1つのシリカ源によって与えられたSiO₂質量」の比が0.4以上である少なくとも1つのポロゲンを含んで成る、多孔質のシリカに基づいた材料を形成するための混合物が提供される。

30

【0018】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の詳細な説明より明らかになるであろう。

40

【発明を実施するための最良の形態】**【0019】**

本発明は、低誘電体材料及び膜、並びにそれらを作製及び使用する方法に向けられる。本発明のプロセスは、とりわけ当技術分野の他の多孔質誘電体材料に比べて、改善された機械的性質、熱的安定性、及び酸素又は水性酸化環境に対する耐薬品性を示すことができる多孔質の低誘電体膜を調製する方法を提供する。先行技術の方法とは異なって、本発明の方法は、膜内部に炭素を有意に保持することで材料の機械的及び他の性質を改善する。“誘電体膜”及び“誘電体材料”という語は、本明細書を通して区別なく用いられる。

【0020】

本発明の1つの実施態様においては、少なくとも1つのケイ素原子と、該ケイ素原子に

50

結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基とを有するシリカ源、並びにポロゲンを含有する混合物が、熱的に又は他の手段によって硬化され、該混合物中に含有される該ポロゲンを実質的に除去して多孔質材料を形成する。その後、該多孔質材料を1つ又は複数の電離放射線源にさらす。本明細書で用いられる“多孔質膜”又は“多孔質材料”という語は、閉鎖、開放又は相互に接続された多孔性を説明することができる。理論に束縛されることを意図するものではないが、電離放射線源にさらすことで、多孔質材料の内部に収容される水素の少なくとも一部が除去され、ラジカル中間体が形成される。このラジカル中間体がSi原子及び／又はC原子と反応し、ケイ素－炭素結合、ケイ素－水素結合、炭素－炭素結合、又はケイ素－酸素結合などの少なくとも1つの結合を形成して誘電体材料を与える。結果として得られた誘電体材料は多孔質のままであるが、電離放射線源への露光の結果として、改善された機械的及び他の性質を有する。好ましくは、誘電体材料の誘電率は、多孔質材料の誘電率と同じままであるか又はそれよりも低い。

10

【0021】

前述したように、材料の誘電率を低減するために、材料に多孔性を与えることは有利である。しかしながら、いったん所望の量の多孔性及び誘電率を有する材料が得られると、その機械的性質、即ち、硬度及び弾性率を改善することは困難である。本発明は、材料の誘電率を維持又は低減させる一方で、その硬度及びモジュラスを改善する方法を提供する。理論に束縛されることを意図するものではないが、炭素及び炭素に結合した水素を有する有機種を有するシリカに基づいた多孔質材料を、電子ビームなどの電離放射線源にさらすことで、水素原子の除去を促進でき、それによりラジカル中間体が形成すると考えられる。有機種の結合源がメチル基である実施態様においては、このラジカル中間体は他のラジカル中間体と架橋を形成して、以下の生成物、即ち、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 、及び $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を与える。結合された生成物を電離放射線にさらすことで、これらの生成物から付加的な水素原子を除去し、互いに及び他の種と架橋したラジカル中間体をさらに形成する。このようにして、材料の多孔性は実質的に変わらないが、材料の機械的性質は改善される。

20

【0022】

膜形成混合物中での有機種の位置、モル比及びタイプを最適化して、電離放射線源への露光によってより高い結合性及び架橋を助長できると考えられる。膜形成材料に露光工程を組み込むことの更なる側面は、有機基を含有する膜形成混合物と露光工程を統合することによって、より高い全体の結合性を得ることができるということである。該有機基は、電離放射線にさらされると、水素原子を除去されやすくなってラジカル中間体を形成する。該ラジカル中間体は、該有機基を用いた標準的な熱硬化プロセス、又は該有機基を用いない電離放射線への露光の何れかによって得ることができる結合性よりも後に架橋することができる。さらには、有機種がメチル基であれば、 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ の転化は、ラジカルが電子ビームで形成する場合に架橋するために十分接近しているメチル基の分率に左右される場合がある。しかしながら、より低いメチル含有量によって、すべてのメチル基が、露光により生成物 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ を形成する隣接メチルを有する可能性を低くすることができる。

30

【0023】

ある好ましい実施態様においては、本発明の誘電体材料は、電離放射線源への露光の結果として改善された機械的及び他の特性を有することができる。特性の改善は、標準化壁体弾性率(E_0')によって表すことができる。その参照により全体として本明細書に含まれる係属中の米国特許出願第10/158,511号は、標準化壁体弾性率(E_0')と、材料特性におけるその関係を説明している。低誘電体材料の2つの尺度となる属性、誘電率及び弾性率は、価値ある1つの数値、標準化壁体弾性率(E_0')に関連づけられ、該壁体弾性率は、改善された低誘電体材料を同定及び開発するのに使用できる。改善された誘電体材料は、パッケージング及びCMPプロセスなどの以降の処理工程に耐えるのに十分な高い弾性率にも関わらず、低誘電率を有する材料である。これに関連して、実質的に同一の標準化壁体弾性率の値を有する材料は、多孔性を変化させることでその誘電率及

40

50

び弾性率を調節できる材料の系統群に属する。したがって、いったん改善された誘電体材料、即ち、より高い標準化壁体弾性率を有する材料が同定されると、目標とする誘電率は多孔性を変化させることで得ることができる。

【0024】

本明細書で用いられる“標準化壁体弾性率”という語は、4.2の誘電率を有する壁に対して標準化された材料の壁体弾性率であり、4.2の誘電率は、 SiO_2 密度の高い酸化物材料の誘電率である。いったん材料の誘電率(k)及び弾性率(E)が測定されると、標準化壁体弾性率(E_0')を算出することができる。材料の E_0' は、多孔質材料に適用される混合誘電体のためのMaxwellの関係式と、誘電率(k)の測定値と、壁体の k_{SiO_2} 4.2と、細孔軸に対して垂直に測定された弾性率で以って3次元円筒状細孔に拡張された弾性率のためのDayの2次元円孔モデルと、 E の測定値とを用いて算出される。標準化壁体弾性率の導出は、Dayモデルを拡張した円筒状細孔、及びMaxwellモデルの球状包含物に基づいているが、他のタイプ及び形態又は多孔性、即ち、非円筒状の、開放された多孔性、閉鎖された多孔性なども、本発明の範囲内にあると考えられる。

10

【0025】

材料の観測された k 値と、高密度アモルファスシリカの誘電率に相当する壁体の k 値4.2とを用いて、Maxwellの式から空隙率の値がまず算出される。 k_{SiO_2} が4.2であるので、材料の誘電率は好ましくは4.2未満である。式(1)で与えられるように、Maxwellの式を配列し直して、測定された k と壁体の k の関数として、多孔度又は空隙率について解を与えた。

20

【数1】

$$\chi_p = \frac{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{\text{SiO}_2}} \right] \times (\kappa_{\text{SiO}_2} - \kappa)}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{\text{SiO}_2}} \right] \times (\kappa_{\text{SiO}_2} - \kappa) + \kappa - 1} \quad \text{式 (1)}$$

30

式中、 $k_{\text{SiO}_2} = 4.2$

X_p = 空隙率の値

k = 誘電率の測定値

【0026】

次いで、式(2)を用い、弾性率についてのDayの2次元円孔モデルに基づいて、標準化壁体弾性率を算出できる。この式は、臨界多孔度 q_c 未満の空隙率について有効であり、この臨界多孔度では細孔が接触し、それを超えると弾性率がゼロになると予測される。壁体の k が4.2の材料については、これは $E > 0$ の複合体について最小 k 値=1.23とする。

40

Dayらの2次元円孔モデル：

【数 2】

$$\frac{E_{2d}^*}{E_0} = \left[\left(\frac{1-q/q_c}{1+q/mq_l} \right) \left(1 + \frac{q}{q_c} + \alpha \theta \left(\frac{q}{q_c} \right)^2 + \alpha (1-\theta) \left(\frac{q}{q_c} \right)^3 \right) \right]^m \quad \text{式 (2)}$$

10

式中、 q = 空隙率

$q_c = 0.9069$ = パーコレーション閾値、円が重なりかつ弾性率がゼロになる空隙率

$q_l = 1/3$ = 初期勾配

$m = 1.5$ = 臨界指数

$\alpha = -0.251$ = 正確な臨界振幅を得るためのパラメータ

$\theta = -1.83$ = 自由フィッティングパラメータ

【0027】

弾性率についての Day の 2 次元円孔モデルは、式 (3) に与えられるように、細孔軸に対して垂直に測定された弾性率で以って 3 次元円筒状細孔に拡張される。標準化壁体弾性率は、式 (1) から算出された空隙率の値と、式 (2) からの 2 次元円孔についての弾性率と、 E の観測値と、ポアソン比 (ν) の値 0.25 とを用いて算出できる。

20

円筒に対して垂直な 3 次元拡張：

【数 3】

$$\frac{E_0}{E_{3d\perp}^*} = \frac{\nu^2}{1-\nu} + \frac{1-\nu^2}{E_{2d}^*/E_0} \quad \text{式 (3)}$$

30

式中、 ν = ポアソン比 = 0.25

q = 空隙率

E_0 = 壁体弾性率

【0028】

q が k の測定値と式 (1) から得られる空隙率の値 X_p に等しく、 $E_{3d\perp}^*$ が弾性率 E の測定値に等しい場合、その時には、 E_0 は標準化壁体弾性率 E_0' になり、 E_0' について以下の式、式 (4) が得られる。

【数 4】

40

$$E_0' = E \times \left[\frac{\nu^2}{1-\nu} + (1-\nu^2) \times \left[\left(\frac{1-q/q_c}{1+q/mq_l} \right) \left(1 + \frac{q}{q_c} + \alpha \theta \left(\frac{q}{q_c} \right)^2 + \alpha (1-\theta) \left(\frac{q}{q_c} \right)^3 \right) \right]^{-m} \right] \quad \text{式 (4)}$$

【0029】

50

本発明の低誘電体材料は、約 3.7 以下、好ましくは約 2.2 以下、より好ましくは 2.1 未満の誘電率を有する。誘電率が 2.2 以下である実施態様においては、本発明の低誘電体材料は、好ましくは約 16 GPa 以上、より好ましくは約 22 GPa 以上の標準化壁体弾性率 (E_0') を有する。ある実施態様においては、誘電体材料は 2.1 ~ 3.7 の誘電率を有することができる。これらの実施態様においては、本発明の低誘電体材料は、約 32 GPa 以上、より好ましくは約 37 GPa 以上の標準化壁体弾性率 (E_0') を有する。さらに、本発明のいくつかの実施態様においては、材料は約 500 ppm 未満のアルカリ不純物含量を有する。

【0030】

本発明の材料は、さまざまな異なる方法を用いて前駆体組成物又は混合物から膜に形成することができる。膜を形成するのに使用できるプロセスのいくつかの例は、プラズマ化学気相成長 (“PECVD”)、高密度 PECVD、光アシスト CVD、プラズマ光アシスト CVD (“PPECVD”)、液体ポリマー前駆体の CVD 又は輸送重合 (“TP”) を含む。米国特許第 6,171,945 号明細書、及び同第 6,054,206 号明細書は、本発明に関して使用できるいくつかの例示的な CVD 法を提供している。膜を形成するのに使用できる他のプロセスはスピノン堆積法を含む。本発明のある実施態様においては、“基材上に膜を形成するための装置及び方法”と題した、係属中の米国特許出願の代理人管理番号 2001-030-SMX3122 号に記載されているプロセスなど、非接触の誘導塗布力を用いて混合物を適用することができ、該特許出願は、その参照により全体として本明細書に含まれる。さらに、混合物を適用するのに使用できる関連プロセスは、振動非接触誘導塗布力、重力誘導塗布力、湿潤誘導塗布力、又はそれらの組み合わせを含む。

【0031】

本発明の材料は、好ましくはシリカを含んで成る。本明細書で用いられる“シリカ”又は“シリカに基づいた”という語は、ケイ素 (Si) 及び酸素 (O) 原子、並びに好ましくは H、B、C、P 若しくはハライド原子のような他の元素、又はアルキル基若しくはアリール基のような有機基など、しかしそれらに限定されない付加的な置換基を有する材料である。好ましくは本発明の材料は、ケイ素原子に結合した炭素及び水素を含んで成る有機基を有する少なくとも 1 つのシリカ源を有する。ある好ましい実施態様においては、該材料は、Si-C 結合の全数 / Si 原子の全数のモル比が 0.2 モル比以上、好ましくは約 0.2 ~ 約 3 モル比、又はより好ましくは約 0.6 ~ 約 3 モル比であることができる。

【0032】

本発明の膜は好ましくは混合物から形成される。該混合物は膜を形成する前に調製できるか、又は膜形成プロセスの少なくとも一部の間に形成できる。該混合物は、膜マトリックス材料、ポロゲン、及び用いられる形成プロセスに応じて変わる他の添加剤を含んで成る。膜の形成法に応じて、混合物は、該混合物の液体、蒸気、気体又はエロゾルとして基材上に堆積させることができる。

【0033】

上述のように、混合物は一般にマトリックス材料、好ましくはシリカ含有マトリックス材料、及びポロゲンを含んで成る。さらに混合物は、水、1 つ又は複数の溶媒、及び / 又はイオン添加剤など、しかしそれらに限定されない他の成分を含むことができる。[ポロゲン質量] / [ポロゲン質量及び SiO₂ 質量] の質量比は、0.85 ~ 0.1、より好ましくは 0.75 ~ 0.2 である。SiO₂ 質量は、シリカ源によって混合物内に導入されたケイ素の総モル数から算出される。このことは、シリカ源が完全に SiO₂ に転化されることを意味するものではない。溶媒：シリカの質量比は約 30 : 1 であり、溶媒は水を含むことができる。[ポロゲン質量] / [ポロゲン質量及びシリカ源によって与えられる SiO₂ 質量] の質量比は、0.4 以上、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 0.6 以上である。塩基 / ポロゲン質量の質量比は 0.5 ~ 0 である。R 又は有機成分 / Si のモル比は、0.2 ~ 3、好ましくは 0.6 ~ 3 である。水 / OR (OR とは酸素原子を介してケイ素に結合した有機基、例えば TEOS に関するエトキシ官能基である) のモル

比は40～1である。

【0034】

混合物中のシリカ源のうち少なくとも1つは、電離放射線源にさらすことで水素を除去できるケイ素に結合した少なくとも1つの有機基を有する。好ましくはケイ素原子は、化合物メチルトリエトキシシラン(MTES)又はメチルトリアセトキシシラン(MTAS)などのケイ素原子に結合した1つのメチル基を有する。あるいはまた、ケイ素原子は、化合物ジメチルジエトキシシラン(DMDES)又はテトラエトキシジメチルジシロキサン(TEDMDS)などのケイ素原子に結合した2つ以上のメチル基を有することができる。

【0035】

混合物は、エレクトロニクス産業の要件を満たす化学物質を用いる。なぜなら、これらの化学物質は集積回路を調製する効率を低下させる汚染物質を含有しないためである。ハロゲン含有鉍酸、ハライド対イオンを有するカチオン界面活性剤、及びアルカリ金属対イオンを有するアニオン界面活性剤のような成分は、混合物においては避けることが好ましい。なぜなら、それらは望ましくない対イオンを本発明の材料に与えることがあるためである。好ましくは本発明の混合物は、100万分の500(“ppm”)未満、好ましくは10億分の100(“ppb”)未満、より好ましくは10ppb未満の量で汚染金属を含有する。結果として、好ましくは本発明の材料は、100万分の500(“ppm”)未満、好ましくは10億分の100(“ppb”)未満、より好ましくは10ppb未満の量で汚染金属を含有することができる。好ましくは本発明の材料は、1ppm未満、好ましくは750ppb未満、より好ましくは500ppb未満の量で汚染ハライドを含有する。

【0036】

上述のように、混合物は少なくとも1つのシリカ源を含んで成る。本明細書で用いられる“シリカ源”は、ケイ素(Si)及び酸素(O)、並びに好ましくはH、B、C、P若しくはハライド原子のような他の元素、及びアルキル基若しくはアリアル基のような有機基など、しかしそれらに限定されない付加的な置換基を有する化合物である。シリカ源はケイ素原子に結合した有機基を有する。本明細書で用いられる“アルキル”という語は、1～24の炭素原子、好ましくは1～12の炭素原子、より好ましくは1～5の炭素原子を含有する、線状、分枝又は環状のアルキル基を含む。この語はまた、ハロアルキル、アルカリール又はアラルキルなどの他の基に含有されるアルカリ部分にも適用する。さらに“アルキル”という語は、例えば、カルボニル官能基で置換されたアルキル部分に適用する。本明細書で用いられる“アリアル”という語は、芳香族の特徴を有する6～12員炭素環を含む。“アリアル”という語はまた置換されたアリアル部分にも適用する。シリカ源は、多数のSi-O結合を有するが、さらにSi-O-Si架橋、Si-R-Si架橋、Si-C結合、Si-H結合、Si-F結合、又はC-H結合を含むことができる材料を含むことができる。少なくとも1つのシリカ源は、誘電体材料に最低限のSi-OH結合を与えることが好ましい。さらにシリカ源は、多孔質材料を形成した後に除去されなかった有機化合物など、処理からの残留成分を含む場合がある。

【0037】

以下は、本発明の混合物及び方法に用いるのに好適なシリカ源の限定的でない例である。以下に続く化学式及び本明細書を通してすべての化学式において、“独立して”という語は、対象のR基が、異なる上付き文字を有する他のR基に関して独立して選択されるだけでなく、同じR基の任意の付加的な種に関しても独立して選択されるということを意味すると解されるべきである。例えば、式 $R_a Si(OR^1)_{4-a} Si$ において、このときaは2又は3であり、2つ又は3つのR基が互いに又は R^1 と同一である必要はない。

【0038】

少なくとも1つのシリカ源の他の例は、米国特許第6,258,407号明細書で与えられるようなフッ素化シラン又はフッ素化シロキサンを含むことができる。

【0039】

少なくとも1つのシリカ源の別の例は、脱離によってSi-H結合を生成する化合物を含むことができる。

【0040】

少なくとも1つのシリカ源のなお更なる例は、例えば、Hayらの“Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process”, Chem. Mater., 13, 3396-3403 (2001)、又はHayらの“A Versatile Route to Organically-Modified Silicas and Porous Silicas via the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process”, J. Mater. Chem., 10, 1811-1818 (2000)の参考文献に記載されている非加水分解化学の方法に見出される。

10

【0041】

少なくとも1つのシリカ源のさらに別の例は、コロイド状のシリカ、ヒュームドシリカ、又はケイ酸出発材料を含むことができる。

【0042】

シリカ源のなお他の例は、水素シルセスキオキサン(HSQ、 $\text{HSiO}_{1.5}$)、及びメチルシルセスキオキサン(MSQ、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 、式中、Rはメチル基)などのシルセスキオキサンを含む。好適なシリカ源の更なる例は、米国特許6,271,273号明細書、並びにヨーロッパ特許第1,088,868号明細書、同第1,123,753号明細書、及び同第1,127,929号明細書に記載されているものを含む。

20

【0043】

上述のように、混合物内のシリカ源の少なくとも1つは、ケイ素原子に結合した炭素及び水素原子を含んで成る有機基を有する、少なくとも1つのケイ素原子を有する化合物である。好ましい実施態様においては、該化合物は以下、即ち、 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ (式中、R及び R^1 は独立して同じであるか若しくは異なることができ、Rは水素原子又は一価の有機基を表し、 R^1 は一価の有機基を表し、aは1~3の整数である)； $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-(\text{R}^7)-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ (式中、 R^3 及び R^6 は独立して同じであるか若しくは異なることができ、それぞれ水素原子若しくは一価の有機基を表し、 R^4 及び R^5 は独立して同じであるか若しくは異なることができ、それぞれ一価の有機基を表し、b及びcは独立して同じであるか若しくは異なることができ、それぞれ0~3の数であり、 R^7 は酸素原子、フェニレン基若しくは $-(\text{CH}_2)_n-$ で表される基を表し、式中nは1~6の整数である)；又はそれらの組み合わせによって表すことができる。

30

【0044】

本明細書で用いられる“一価の有機基”という語は、単一のC結合、即ち、Si-C又はO-Cを介してSi又はOなどの興味深い元素に結合した有機基に関する。一価の有機基の例はアルキル又はアリール基を含む。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はペンチル基などの1~5の炭素原子を有する、線状、分枝又は環状のアルキル基であることができる。ある実施態様においては、アルキル基中の1つ又は複数の水素は、ハライド原子(即ち、フッ素)又は酸素原子などの付加的な原子で置換され、カルボニル官能基を与えることができる。一価の有機基として好適なアリール基の例は、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、及びフルオロフェニルを含む。

40

【0045】

$\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ (式中、R及び R^1 はそれぞれ独立して同じであるか又は異なり、Rの少なくとも1つは一価の有機基である)で表される化合物の具体的な例は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーイソ-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーイソ-プロポキシシラ

50

ン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルト
 リーtert-ブトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリフェノキシシ
 ラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピ
 ルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーイソプロポキシシラン、n-プロ
 ピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロ
 ピルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリアセトキシシラン、n-プロピ
 ルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシ
 シラン、イソプロピルトリーn-プロポキシシラン、イソプロピルトリーイソプロポキシシ
 ラン、イソプロピルトリーn-ブトキシシラン、イソプロピルトリーsec-ブトキシシ
 ラン、イソプロピルトリーtert-ブトキシシラン、イソプロピルトリアセトキシシラ 10
 ン、イソプロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルト
 リエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーイソプロポ
 キシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシ
 シラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ブチルトリアセトキシシラン
 、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチ
 ルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロポキシシラン、sec-ブチルト
 リイソプロポキシシラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec-ブチルト
 リーsec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec
 -ブチルトリアセトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチ
 ルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリー 20
 n-プロポキシシラン、tert-ブチルトリーイソプロポキシシラン、tert-ブチルト
 リーn-ブトキシシラン、tert-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、tert
 -ブチルトリーtert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリアセトキシシラン、t
 ert-ブチルトリフェノキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルト
 リエトキシシラン、イソブチルトリーn-プロポキシシラン、イソブチルトリーイソプロポキ
 シシラン、イソブチルトリーn-ブトキシシラン、イソブチルトリーsec-ブトキシシ
 ラン、イソブチルトリーtert-ブトキシシラン、イソブチルトリアセトキシシラン、
 イソブチルトリフェノキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ペンチルト
 リエトキシシラン、n-ペンチルトリーn-プロポキシシラン、n-ペンチルトリーイソプロ
 ポキシシラン、n-ペンチルトリーn-ブトキシシラン、n-ペンチルトリーsec-ブ 30
 トキシシラン、n-ペンチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ペンチルトリアセト
 キシシラン、n-ペンチルトリフェノキシシラン、sec-ペンチルトリメトキシシラン
 、sec-ペンチルトリエトキシシラン、sec-ペンチルトリーn-プロポキシシラン
 、sec-ペンチルトリーイソプロポキシシラン、sec-ペンチルトリーn-ブトキシシ
 ラン、sec-ペンチルトリーsec-ブトキシシラン、sec-ペンチルトリーter
 t-ブトキシシラン、sec-ペンチルトリアセトキシシラン、sec-ペンチルトリフ
 ェノキシシラン、tert-ペンチルトリメトキシシラン、tert-ペンチルトリエト
 キシシラン、tert-ペンチルトリーn-プロポキシシラン、tert-ペンチルト
 リイソプロポキシシラン、tert-ペンチルトリーn-ブトキシシラン、tert-ペン
 チルトリーsec-ブトキシシラン、tert-ペンチルトリーtert-ブトキシシラ 40
 ン、tert-ペンチルトリアセトキシシラン、tert-ペンチルトリフェノキシシラ
 ン、イソペンチルトリメトキシシラン、イソペンチルトリエトキシシラン、イソペンチ
 ルトリーn-プロポキシシラン、イソペンチルトリーイソプロポキシシラン、イソペンチ
 ルトリーn-ブトキシシラン、イソペンチルトリーsec-ブトキシシラン、イソペンチ
 ルトリーtert-ブトキシシラン、イソペンチルトリアセトキシシラン、イソペンチルト
 リフェノキシシラン、ネオ-ペンチルトリメトキシシラン、ネオ-ペンチルトリエトキシシ
 ラン、ネオ-ペンチルトリーn-プロポキシシラン、ネオ-ペンチルトリーイソプロポキシ
 シラン、ネオ-ペンチルトリーn-ブトキシシラン、ネオ-ペンチルトリーsec-ブト
 キシシラン、ネオ-ペンチルトリーネオ-ブトキシシラン、ネオ-ペンチルトリアセトキ
 シシラン、ネオ-ペンチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニ 50

ルトリエトキシシラン、フェニルトリー n -プロポキシシラン、フェニルトリイソプロポ
 キシシラン、フェニルトリー n -ブトキシシラン、フェニルトリー sec -ブトキシシラ
 ン、フェニルトリー $tert$ -ブトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニ
 ルトリフェノキシシラン、 δ -トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 δ -トリフル
 オロプロピ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、ジメチルジー n -プロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ
 ー n -ブトキシシラン、ジメチルジー sec -ブトキシシラン、ジメチルジー $tert$ -
 ブトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチル
 ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジー n -プロポキシシラン、ジ
 エチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジー n -ブトキシシラン、ジエチルジー sec 10
 -ブトキシシラン、ジエチルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラ
 ン、ジエチルジフェノキシシラン、ジー n -プロピルジメトキシシラン、ジー n -プロピ
 ルジエトキシシラン、ジー n -プロピルジー n -プロポキシシラン、ジー n -プロピルジ
 イソプロポキシシラン、ジー n -プロピルジー n -ブトキシシラン、ジー n -プロピルジ
 ー sec -ブトキシシラン、ジー n -プロピルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジー n -
 プロピルジアセトキシシラン、ジー n -プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロピルジ
 メトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジー n -プロポキシ
 シラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジー n -ブトキシシラ
 ン、ジイソプロピルジー sec -ブトキシシラン、ジイソプロピルジー $tert$ -ブトキ
 シシラン、ジイソプロピルジアセトキシシラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジ 20
 ー n -ブチルジメトキシシラン、ジー n -ブチルジエトキシシラン、ジー n -ブチルジー
 n -プロポキシシラン、ジー n -ブチルジイソプロポキシシラン、ジー n -ブチルジー n -
 ブトキシシラン、ジー n -ブチルジー sec -ブトキシシラン、ジー n -ブチルジー $tert$ -
 ブトキシシラン、ジー n -ブチルジアセトキシシラン、ジー n -ブチルジフェノ
 キシシラン、ジー sec -ブチルジメトキシシラン、ジー sec -ブチルジエトキシシラ
 ン、ジー sec -ブチルジー n -プロポキシシラン、ジー sec -ブチルジイソプロポキシ
 シシラン、ジー sec -ブチルジー n -ブトキシシラン、ジー sec -ブチルジー sec -
 ブトキシシラン、ジー sec -ブチルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジー sec -ブ
 チルジアセトキシシラン、ジー sec -ブチルジフェノキシシラン、ジー $tert$ -ブチ
 ルジメトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジエトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジ 30
 ー n -プロポキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジイソプロポキシシラン、ジー $tert$ -
 ブチルジー n -ブトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジー sec -ブトキシシラン、
 ジー $tert$ -ブチルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジー $tert$ -ブチルジアセトキ
 シシラン、ジー $tert$ -ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ
 フェニルジエトキシシラン、ジフェニルジー n -プロポキシシラン、ジフェニルジイソプ
 ロポキシシラン、ジフェニルジー n -ブトキシシラン、ジフェニルジー sec -ブトキシ
 シラン、ジフェニルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、メ
 チルネオペンチルジメトキシシラン、メチルネオペンチルジエトキシシラン、メチルジメ
 トキシシラン、エチルジメトキシシラン、 n -プロピルジメトキシシラン、イソプロピル
 ジメトキシシラン、 n -ブチルジメトキシシラン、 sec -ブチルジメトキシシラン、 t 40
 ert -ブチルジメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、 n -ペンチルジメトキ
 シシラン、 sec -ペンチルジメトキシシラン、 $tert$ -ペンチルジメトキシシラン、
 イソペンチルジメトキシシラン、ネオペンチルジメトキシシラン、ネオヘキシルジメトキ
 シシラン、シクロヘキシルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、メチルジエト
 キシシラン、エチルジエトキシシラン、 n -プロピルジエトキシシラン、イソプロピルジ
 エトキシシラン、 n -ブチルジエトキシシラン、 sec -ブチルジエトキシシラン、 t
 ert -ブチルジエトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、 n -ペンチルジエトキシ
 シラン、 sec -ペンチルジエトキシシラン、 $tert$ -ペンチルジエトキシシラン、イ
 ソペンチルジエトキシシラン、ネオペンチルジエトキシシラン、ネオヘキシルジエトキシ
 シラン、シクロヘキシルジエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、ジメチルメトキ 50

シシラン、ジエチルメトキシシシラン、ジ- n -プロピルメトキシシシラン、ジイソプロピルメトキシシシラン、ジ- n -ブチルメトキシシシラン、ジ- sec -ブチルメトキシシシラン、ジ- $tert$ -ブチルメトキシシシラン、ジイソブチルメトキシシシラン、ジ- n -ペンチルメトキシシシラン、ジ- sec -ペンチルメトキシシシラン、ジ- $tert$ -ペンチルメトキシシシラン、ジイソペンチルメトキシシシラン、ジネオペンチルメトキシシシラン、ジネオヘキシルメトキシシシラン、ジシクロヘキシルメトキシシシラン、ジフェニルメトキシシシラン、ジメチルエトキシシシラン、ジエチルエトキシシシラン、ジ- n -プロピルエトキシシシラン、ジイソプロピルエトキシシシラン、ジ- n -ブチルエトキシシシラン、ジ- sec -ブチルエトキシシシラン、ジ- $tert$ -ブチルエトキシシシラン、ジイソブチルエトキシシシラン、ジ- n -ペンチルエトキシシシラン、ジ- sec -ペンチルエトキシシシラン、ジ- $tert$ -ペンチルエトキシシシラン、ジイソペンチルエトキシシシラン、ジネオペンチルエトキシシシラン、ジネオヘキシルエトキシシシラン、ジシクロヘキシルエトキシシシラン、及びジフェニルエトキシシシランを含む。上記化合物のうち、好ましい化合物は、メチルトリメトキシシシラン、メチルトリエトキシシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシシラン、メチルトリイソプロポキシシシラン、エチルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシラン、ジメチルジメトキシシシラン、ジメチルジエトキシシシラン、ジエチルジメトキシシシラン、ジエチルジエトキシシシラン、トリメチルモノメトキシシシラン、トリメチルモノエトキシシシラン、トリエチルモノメトキシシシラン、及びトリエチルモノエトキシシシランである。より好ましくは、 R は $CH_n(CR'_3)_{3-n}$ であり、式中、 $n=0\sim 3$ 、 $R'\neq H$ 、 R' は任意の一価有機基であることができ、同じであるか又は異なることができる。これらのうち、メチル及び

10

20

ネオペンチルが好ましい。上記化合物は、単独で又はそれらのうち2つ以上の混合物として使用できる。

【0046】

式 $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ （式中、 R^7 は酸素原子である）で表される化合物の具体的な例は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、及び1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンを含む。これらのうち、好ましい化合物は、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、及び1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンである。

30

40

【0047】

式 $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ （式中、 R^7 は $-(CH_2)_n-$ である）で表される化合物の具体的な例は、ビス（ヘキサメトキシシリル）メタン、ビス（ヘキサエトキシシリル）メタン、ビス（ヘキサフェノキシシリル）メタン、ビス（ジメトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）メタ

50

ン、ビス（ジメトキシフェニルシリル）メタン、ビス（ジエトキシフェニルシリル）メタン、ビス（メトキシジメチルシリル）メタン、ビス（エトキシジメチルシリル）メタン、ビス（メトキシジフェニルシリル）メタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）メタン、ビス（ヘキサメトキシシリル）エタン、ビス（ヘキサエトキシシリル）エタン、ビス（ヘキサフェノキシシリル）エタン、ビス（ジメトキシメチルシリル）エタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）エタン、ビス（ジメトキシフェニルシリル）エタン、ビス（ジエトキシフェニルシリル）エタン、ビス（メトキシジメチルシリル）エタン、ビス（エトキシジメチルシリル）エタン、ビス（メトキシジフェニルシリル）エタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）エタン、1, 3-ビス（ヘキサメトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（ヘキサエトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（ヘキサフェノキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（ジメトキシメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（ジエトキシメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（ジメトキシフェニルシリル）プロパン、1, 3-ビス（ジエトキシフェニルシリル）プロパン、1, 3-ビス（メトキシジメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（エトキシジメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（メトキシジフェニルシリル）プロパン、及び1, 3-ビス（エトキシジフェニルシリル）プロパンを含む。これらのうち、好ましい化合物は、ビス（ヘキサメトキシシリル）メタン、ビス（ヘキサエトキシシリル）メタン、ビス（ジメトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジメトキシフェニルシリル）メタン、ビス（ジエトキシフェニルシリル）メタン、ビス（メトキシジメチルシリル）メタン、ビス（エトキシジメチルシリル）メタン、ビス（メトキシジフェニルシリル）メタン、及びビス（エトキシジフェニルシリル）メタンである。

【0048】

C及びH原子を含んで成る有機基を結合した、少なくとも1つのSi原子を有する少なくとも1つのシリカ源に加えて、混合物は、Si原子に結合した有機基を必ずしも有さなくてよい付加的なシリカ源をさらに含んで成ることができる。混合物は、式 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ で表される化合物をさらに含んで成ることができ、式中、 R^2 は一価の有機基を表す。 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ で表される化合物の具体的な例は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、及びテトラフェノキシシランを含む。上記のうち、好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、又はテトラフェノキシシランである。

【0049】

混合物は、式 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ で表される化合物をさらに含んで成ることができ、式中、Rは水素原子を表し、 R^1 は一価の有機基を表し、aは1～3の整数である。 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ （式中、Rは水素原子を表す）で表される化合物の具体的な例は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシランを含む。

【0050】

混合物は、式 $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR}^5)_3-\text{R}^6_c$ で表される化合物をさらに含んで成ることができ、式中、 R^3 及び R^6 は水素原子を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して同じであるか又は異なることができ、それぞれ一価の有機基を表し、b及びcは同じであるか又は異なることができ、それぞれ0～3の数である。この式で表される化合物の具体的な例は、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、及びヘキサフェノキシジシロキサンを含む。

【0051】

ケイ素原子に結合した有機基を有する他のシリカ源のなお更なる例は、有機基の少なくとも一部が不飽和である、即ち、少なくとも1つのC-C二重結合を有する化合物を含む。このような化合物の例は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ

10

20

30

40

50

ニルトリー n -プロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリー n -ブトキシシラン、ビニルトリー sec -ブトキシシラン、ビニルトリー $tert$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリー n -プロポキシシラン、アリルトリイソプロポキシシラン、アリルトリー n -ブトキシシラン、アリルトリー sec -ブトキシシラン、アリルトリー $tert$ -ブトキシシラン、アリルトリフェノキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、プロペニルトリメトキシシラン、プロペニルトリエトキシシラン、プロペニルトリー n -プロポキシシラン、プロペニルトリイソプロポキシシラン、プロペニルトリー n -ブトキシシラン、プロペニルトリー sec -ブトキシシラン、プロペニルトリー $tert$ -ブトキシシラン、プロペニルトリフェノキシシラン、ジプロペニルジメトキシシラン、クロチルトリメトキシシラン、クロチルトリエトキシシラン、クロチルトリー n -プロポキシシラン、クロチルトリイソプロポキシシラン、クロチルトリー n -ブトキシシラン、クロチルトリー sec -ブトキシシラン、クロチルトリー $tert$ -ブトキシシラン、クロチルトリフェノキシシラン、ジクロチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、及びビニルメチルジエトキシシランを含む。

10

【0052】

炭素-炭素二重結合を有する付加的な有機基は、アクリル酸エステル、不飽和ポリエステル、エポキシ、及びビニルエーテルを含む。Siに結合したこれらの化学種の例は、(3-アクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン、及びメタクリルオキシメチルトリメトキシシランを含む。

20

【0053】

好ましい実施態様においては、親水性シリカ源と疎水性シリカ源との組み合わせが混合物で用いられる。好ましい実施態様においては、疎水性シリカ源/シリカ源の全量の比は、約0.2モル比よりも大きく、好ましくは0.2~3モル比である。本明細書で用いられる“親水性”という語は、ケイ素原子が少なくとも4つの結合を介して架橋できる化合物のことを言う。親水性源のいくつかの例は、アルコキシ官能基を有するアルコキシシラン、即ち、4つのメトキシ、エトキシ、プロポキシ、アセトキシ等の基を有するSi原子、又はSi原子とアルコキシドであるSi原子上の他のすべての官能基との間に炭素若しくは酸素結合を有する材料を含み、少なくとも部分的に架橋することができる。Si原子が十分に架橋していない場合、残留Si-OH基が水を吸着できる末端基として存在することができる。疎水性源という語は、アルコキシ官能基の少なくとも1つが、加水分解後に水酸基を生成しない末端のSi-C又はSi-F結合、即ち、Si-メチル、Si-エチル、Si-フェニル、Si-シクロヘキシル等で置換されている化合物のことを言う。これらの供給源においては、ケイ素は、末端基がそのままであれば、加水分解及びSi-OH基の縮合の結果として十分に架橋した場合でさえ、4つ未満の架橋で以って架橋する。ある好ましい実施態様においては、疎水性シリカ源は、ケイ素に結合したメチル基又はネオペンチル基を含有する。ある処理条件のもとで、末端の有機基は β -水素化物の除去を受けてSi-H結合を形成でき、該Si-H結合はSi-OHに酸化でき、化合物内にSi-O-Si架橋及び/又は残留Si-OHを結果として得ることができる。この場合、これらのシリカ源は親水性シリカ源として作用する。

30

40

【0054】

少なくとも1つのシリカ源は、加水分解及び縮合の生成物として混合物に添加できる。シリカ源の加水分解及び縮合は、溶媒に水及び触媒を添加すること、並びに一度に、断続的に又は連続的にシリカ源を添加することによって起こり、一般に-30~100℃、好ましくは20~100℃の温度で0~24時間混合物を攪拌しながら、加水分解及び縮合反応を実施する。組成は、調製の各段階で溶媒を用いた希釈及び濃縮を行うことによって、所望の固体含有量を与えるよう調節できる。

【0055】

シリカ源の加水分解及び縮合は、膜を形成する間の任意の時点、即ち、混合物に添加する前、混合物に添加した後、硬化の前又は硬化の間等で起こることができる。例えば、本

50

発明のある実施態様においては、少なくとも1つのシリカ源を、第1容器において溶媒、水及び界面活性剤と混合し、イオン添加剤及び触媒を第2容器で混合し、第2容器の内容物を、段階的に第1容器に添加して混合する。混合物へのさまざまな異なる順序の添加が、本発明の趣旨から逸脱することなく使用できるということが考えられる。

【0056】

本発明に好適な触媒は、水の存在下におけるシリカ源からの置換基の加水分解、及び／又はSi-O-Si架橋を形成するための2つのシリカ源の縮合を触媒できる、任意の有機又は無機の酸又は塩基を含む。触媒は、アンモニウム又はテトラメチルアンモニウムのような第四級アンモニウム塩及び第四級水酸化アンモニウム；第一級、第二級及び第三級アミンのようなアミン；並びにアミノキシドなど、しかしそれらに限定されない有機塩基であることができる。触媒はまた、硝酸、マレイン酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、グリコール酸、グリオキサル酸又はそれらの混合物など、しかしそれらに限定されない酸であることもできる。好ましい実施態様においては、触媒は硝酸を含んで成る。

10

【0057】

本明細書で用いられる溶媒という語は、溶解性を試薬に与え、膜厚を調整し、リソグラフィなどの後に続く処理工程のために十分な光学的透明性を与え、硬化の際に実質的に除去される、任意の液体又は超臨界流体のことを言う。本発明の使用に好適な溶媒は、例えば、試薬に関して溶解性を示し、混合物の粘度に作用し、及び／又は基材上への堆積の際に混合物の表面張力に作用する任意の溶媒を含むことができる。溶媒は、アルコール溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒又はエステル溶媒であることができる。ある実施態様においては、本発明で用いられる1つ又は複数の溶媒は、160℃未満の比較的低い沸点を有する。これらの溶媒は、テトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、及びメチルエチルケトンを含むがそれらに限定されない。本発明で使用するが、160℃を超える沸点を有する他の溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、グリセロール及びその誘導体、ナフタレン及びその置換体、無水酢酸、プロピオン酸及び無水プロピオン酸、ジメチルスルホン、ベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、フェノール、m-クレゾール、ジメチルスルホキシド、ジフェニルエーテル、テルフェニル等を含む。好ましい溶媒は、プロピレングリコールプロピルエーテル(PGPE)、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ペンタノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル(PGBE)、1-ブトキシ-2-プロパノール、2-メチル-3-ペンタノール、2-メトキシエチルアセテート、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセトアセテート、1-ペンタノール、及びプロピレングリコールメチルエーテルを含む。なお更なる例示的な溶媒は、乳酸エステル、ピルビン酸エステル及びジオールを含む。さらに例示的な溶媒は、ヨーロッパ特許第1,127,929号明細書に記載されている溶媒を含む。上に列挙される溶媒は、単独で又は2つ以上の溶媒を組み合わせ使用できる。好ましい実施態様においては、溶媒は、比較的低い沸点、即ち160℃未満の沸点を有する1つ又は複数の溶媒を含んで成ることができる。さらに別の好適な溶媒は、超臨界のCO₂を含む。

20

30

40

【0058】

本発明の膜を形成するのに用いる混合物は、ポロゲンをさらに含んで成るのが好ましい。本明細書で用いられる“ポロゲン”は、結果として得られる膜の内部に空隙容量を作り出すのに用いられる試薬である。本発明の誘電体材料に用いるのに好適なポロゲンは、分解可能なポリマー、界面活性剤、デンドリマー、高分枝ポリマー、ポリオキシアルキレン化合物、有機高分子、又はそれらの組み合わせを含む。好適なポロゲンのなお更なる例は、係属中の特許出願の代理人管理番号06274P2号に記載されているポロゲンを含み、該特許出願は本発明の譲受人に譲渡されている。

【0059】

50

ポロゲンは分解可能なポリマーであることができる。分解可能なポリマーは、放射線分解可能、又はより好ましくは熱分解可能であることができる。本明細書で用いられる“ポリマー”という語はまた、特にそうでないと記載されない限りオリゴマー及び／又はコポリマーという語も含む。放射線分解可能なポリマーは、放射線、例えば紫外線、X線、電子ビーム等にさらされると分解するポリマーである。望ましい熱分解可能なポリマーは、シリカ源材料の縮合温度に近い温度で熱分解し、該ポリマーが放出される際、ケイ酸塩構造が損なわれないよう架橋の少なくとも一部の間存在している。このようなポリマーは、ガラス化反応の型取りを促進し、細孔サイズを調節かつ画定し、処理するのに適切な時間でマトリックスから分解及び拡散するものである。これらのポリマーの例は、ブロックコポリマー、即ち、ジブロック、トリブロック及びマルチブロックコポリマー；スターブロックコポリマー；ラジアルジブロックコポリマー；グラフトジブロックコポリマー；共グラフトコポリマー；デンドリグラフトコポリマー；テーパーブロックコポリマー；及びそれらアーキテクチャーの組み合わせなど、しかしそれらに限定されない3次元構造を与えるアーキテクチャーを有するポリマーを含む。分解可能なポリマーの更なる例は、米国特許第6,204,202号明細書に見出され、該特許はその参照により全体として本明細書に含まれる。

【0060】

本発明のポロゲンは界面活性剤を含んで成ることもできる。その後除去される界面活性剤の添加により多孔性が導入されるシリカゾルゲルに基づいた膜については、界面活性剤の量を変えることで多孔度を変化させることができる。典型的な界面活性剤は、同時に親水性と疎水性の両方であることができることを意味する、両親媒性の性質を示す。両親媒性の界面活性剤は、水に強い親和性を有する1つ又は複数の親水性頭基と、親油性でかつ水をはじく長い疎水性テールを有する。界面活性剤はアニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性であることができる。界面活性剤の更なる分類は、シリコーン界面活性剤、ポリ（アルキレンオキシド）界面活性剤、及びフルオロケミカル界面活性剤を含む。しかしながら、IC用途のための誘電層の形成については、非イオン性の界面活性剤が一般に好ましい。本発明に用いられる界面活性剤は、従来の意味において、即ち、ミセルを形成するよう、又は表面活性剤としての役目を果たすよう作用することはない。混合物での使用に好適な界面活性剤は、TRITON（登録商標）X-114、X-102、X-45、X-15などのオクチル及びノニルフェノールエトキシレート；BRJ（登録商標）56（ $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ）（ICI）、BRJ（登録商標）58（ $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ ）（ICI）などのアルコールエトキシレート；及びSURFYNOLS（登録商標）465及び485（エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社）などのアセチレンジオールを含むがそれらに限定されない。更なる界面活性剤は、トリブロックEO-PO-EOコポリマー、PLURONIC（登録商標）L121、L123、L31、L81、L101及びP123（BASF社）などのポリマー化合物を含む。なお更なる例示的な界面活性剤は、アルコール（第一級及び第二級）エトキシレート、アミンエトキシレート、グルコシド、グルカミド、ポリエチレングリコール、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体）、又はニュージャージー州、グレンロックのManufacturers Confectioners Publishing社により出版された参考文献McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000において与えられる他の界面活性剤を含む。

【0061】

混合物中の界面活性剤は、20ppm未満の金属含有量を有することが好ましい。商業的に入手可能な未精製の界面活性剤を使用できるが、最終膜が、許容できるレベルをはるかに超える不純物レベルを有する場合があります、したがって界面活性剤は精製されるべきである。界面活性剤の精製は、アルカリイオンを保持でき、水素イオンをその代わりに放出できるイオン交換カラムの使用など、一般的な手順を用いて実施できる。これら未精製の界面活性剤は、一般に100万分の約100～1000のアルカリイオン濃度を有する場

合がある。界面活性剤の精製の目標は、アルカリイオンの不純物レベルを10億分の50未満に低減することである。膜材料中のアルカリイオン不純物の許容できる濃度は、各アルカリ元素について10億分の10未満である。

【0062】

ポロゲンは、高分枝ポリマー又はデンドリマーポリマーであることができる。高分枝ポリマー及びデンドリマーポリマーは一般に、低い溶液及び溶融体粘度、表面の官能性による高い化学反応性、並びにより高い分子量のときでさえ向上した溶解性を有する。好適な分解性高分枝ポリマー及びデンドリマーのうちいくつかの限定的でない例は、その参照により全体として本明細書に含まれる“Comprehensive Polymer Science”, 2nd Supplement, Aggarwal, 71-132頁(1996)で与えられている。

10

【0063】

膜形成混合物中のポロゲンはまた、ポリオキシアルキレンの非イオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンポリマー、ポリオキシアルキレンコポリマー、ポリオキシアルキレンオリゴマー、又はそれらの組み合わせなどのポリアルキレン化合物であることもできる。このようなものの例は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びそれらのコポリマーなど、C₂～C₆のアルキル部分を含むポリアルキレンオキシドである。

【0064】

上記の成分に加えて、膜形成混合物はまた、イオン添加剤を含んで成ることもできる。イオン添加剤は、金属不純物の含有量が約500ppm以下である場合に混合物に添加される。一般には、イオン添加剤は一般的な組成 $[(NR_4)^+]_n A^{n-}$ のカチオン添加剤の群より選択された化合物であり、式中、Rは、テトラメチルアンモニウム及びセチルトリメチルアンモニウムを含めて、水素原子であるか若しくは1～24の炭素原子を含有する一価の有機基であり、又は水素原子及び／若しくは一価の有機基の混合物であることができ、Aⁿ⁻はアニオンであり、nはアニオンの価数である。好ましくは、Aⁿ⁻はギ酸エステル、硝酸エステル、シュウ酸エステル、酢酸エステル、リン酸エステル、炭酸エステル及び水酸化物、並びにそれらの混合物から成る群より選択できる。酸性媒体中において、テトラメチルアンモニウム塩、若しくはより一般的にテトラアルキルアンモニウム塩、又はテトラオルガノアンモニウム塩若しくはオルガノアミンが、界面活性剤をテンプレートとした多孔質酸化物の前駆体処方物に添加され、イオン含有量を増大させ、ポロゲンの精製中に除去されるアルカリイオン不純物(ナトリウム及びカリウム)を置換する。

20

30

【0065】

あるいはまた、イオン添加剤は、酸性前駆体混合物中でイオン性アンモニウムタイプの塩を形成するアミン添加剤であることができる。好適なアミン添加剤は、トリエチレンジアミン(TEDA)；ジエタノールアミン(DELA)；トリエタノールアミン(TELA)；アミノプロピルジエタノールアミン(APDEA)；ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン(PACM)；キニクリジン(QUIN)；3-キヌクリジノール；トリメチルアミン(TMA)；テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)；テトラメチルー1,3-プロパンジアミン(TMPDA)；トリメチルアミンオキシド(TMAO)；PC-9、N,N,N'-トリス(N',N'-ジメチルー3-アミノプロピル)アミン；PC-77、3,3'-ビス(ジメチルアミノ)-N-メチルジプロピルアミン；CB、水酸化コリン；DMAp、4-ジメチルアミノピリジン；DPA、ジフェニルアミン；又はTEPA、テトラエチレンペンタミンから成る群より選択される。

40

【0066】

膜がスピンオンアプローチによって形成される実施態様においては、混合物はとりわけ、少なくとも1つのシリカ源、ポロゲン、触媒及び水を含んで成る。ある好ましい実施態様においては、混合物は、溶媒、イオン添加剤及び界面活性剤をさらに含んで成る。要するに、基材上に混合物を与えること、並びに溶媒及び水を蒸発させることで膜を形成できる。ある好ましい実施態様においては、界面活性剤並びに残留する溶媒及び水は、多孔質膜を生成するのに十分な時間及び1つ又は複数の温度に被覆基材を硬化することによって

50

除去できる。

【0067】

混合物を基材上に堆積して、被覆基材を形成することができる。本明細書で用いられる基材という語は任意の好適な組成物であり、該組成物は、本発明の誘電体膜がそれに適用され及び／又はその上に形成される前に形成される。本発明に関連して使用できる好適な基材は、ヒ化ガリウム（“GaAs”）、シリコンなどの半導体材料、並びに結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、エピタキシャルシリコン、二酸化ケイ素（“SiO₂”）及びそれらの混合物などのケイ素含有組成物を含むがそれらに限定されない。混合物は、浸漬、圧延、ブラッシング、吹付け又はスピンコーティングを含むがそれらに限定されないさまざまな方法によって基材上に適用できる。次いで、被覆基材は予熱され、シリカ源の加水分解を実質的に完了して、架橋プロセスを継続し、存在する場合には任意の残留溶媒を膜から除去できる。CVDに基づいた方法などの他の実施態様においては、混合物は気化させることができ、及び／又は基材を被覆する微粒子を形成できる。

10

【0068】

次いで、被覆基材を硬化、好ましくは熱硬化して、その中に含まれるポロゲンを除去して多孔質膜を形成する。具体的な温度及び時間は、混合物中の成分、基材及び所望の細孔容積に応じて変わる。結果として得られる多孔質膜は、0.4以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上の空隙率を有する。ある実施態様においては、熱硬化工程は、制御されたランプ又は浸漬よりはむしろ2つ以上の温度で実施される。典型的に300℃未満の第1温度は、混合物から水及び／又は溶媒を除去し、架橋反応を助長するためのものであることができる。第2温度は、ポロゲンを除去して、必ずしも完全ではないが実質的に材料を架橋するためのものであることができる。本発明のある好ましい実施態様においては、被覆基材は、約250～約450℃、より好ましくは約400℃以下の1つ又は複数の温度に加熱される。加熱又は熱硬化工程は、約30分以下、好ましくは約15分以下、より好ましくは約6分以下の時間実施される。

20

【0069】

硬化工程は好ましくは、例えば、熱板、乾燥器、炉等の熱的方法によって実施される。熱的方法について、被覆基材の硬化は、窒素、不活性ガス、空気、又は他のN₂/O₂混合ガス（0～21%O₂）を用いた大気圧、真空などの制御された条件下で、又は制御された酸素濃度を有する減圧下で実施できる。あるいはまた、硬化工程は、電子ビーム、オゾン、プラズマ、X線、紫外線又は他の手段によって実施できる。時間、温度及び雰囲気などの硬化条件は、選択される方法に応じて変わる場合がある。好ましい実施態様においては、硬化工程は、空気、窒素又は不活性ガス雰囲気、真空下又は10%以下の酸素濃度を有する減圧下において熱的方法によって実施される。

30

【0070】

さらに本発明の多孔質材料又は膜は、少なくとも1つの電離放射線源への露光から成る硬化後処理を受け、誘電体膜を与える。好適な電離放射線源の例は、即ち、放射性原子核からのα粒子、β粒子及びγ線；X線；高エネルギー電子又はそれらの2種以上を含むがそれらに限定されない。この処理は、例えば、材料の機械的完全性を増すことができるか、又は吸着水の量を低減することによって誘電率を減ずることができる。

40

【0071】

ある好ましい実施態様においては、露光工程は、非酸化雰囲気において、即ち10,000ppm以下、好ましくは1,000ppm以下の酸素濃度を有する雰囲気において実施される。露光工程は、好ましくは非酸化雰囲気において実施され、誘電率の増加を引き起こすことがある多孔質膜の酸化の機会を最小限に抑える。好適な非酸化雰囲気の例は、不活性ガス（例えば、窒素、キセノン、クリプトン、ヘリウム、アルゴン等、若しくはそれらの混合ガス）、還元雰囲気（例えば、H₂、CO）又は真空を含む。

【0072】

露光工程のための具体的な温度及び時間は、混合物中の成分、基材、電離放射線源、及び所望の細孔容積に応じて変わる。ある好ましい実施態様においては、露光工程は、約4

50

50℃未満、好ましくは約300℃未満、より好ましくは約250℃未満の温度で実施される。露光工程は、約30分以下、好ましくは約15分以下、より好ましくは約6分以下の時間実施される。ある好ましい実施態様においては、露光工程は1～5分の時間実施される。

【0073】

露光工程は、多孔質膜を形成するのに用いられるプロセスに応じて、さまざまな環境で実施できる。多孔質膜の形成（即ち、硬化）工程の後、又は該工程の少なくとも一部の間でさえ、露光工程を実施することが有利な場合がある。例えば、1つの実施態様においては、被覆基材を熱板又は同様の手段によって加熱して膜を硬化しながら、電子ビームの照射を行う。露光工程は、石英容器、改良された堆積チャンバー、コンベヤーベルトプロセスシステム、熱板、真空チャンバー、クラスターツール、単一ウェハ器具、バッチ処理器具、又は回転式ターンスタイルなど、しかしそれらに限定されないさまざまな環境で実施できる。

10

【0074】

ある好ましい実施態様においては、電離放射線源は電子ビームである。本発明のプロセスでの使用に好適な異なる電子ビーム法の例は、S. ChattopadhyayらのJournal of Materials Science, 36 (2001) 4323-4330; G. K. KlosterらのProceedings of IITC, June 3-5, 2002, SF, CA; 並びに米国特許第6,207,555号明細書、同第6,204,201号明細書、及び同第6,132,814号明細書を含む。露光工程における電子ビームは、単一ビーム又はクラスタービームを含んで成ることができる。有機ケイ酸塩膜からポロゲン若しくは特定の化学種を選択的に除去するための電子ビーム後処理、及び／又は膜特性の改善は、以下の条件下で実施される。即ち、環境は、真空、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、希釈酸素環境、濃縮酸素環境、オゾン、亜酸化窒素等）、又は還元性（例えば、希釈若しくは濃縮炭化水素、水素等）であることができる。電子ビーム処理が不活性雰囲気で実施される実施態様においては、それはヘリウム、アルゴン又は窒素雰囲気であることが好ましい。電子ビーム処理工程が真空下で実施される実施態様においては、真空の程度は133Pa以下、又は好ましくは0.133～26.7Paであることができる。電子ビーム露光の間、下地の基材の温度は25～450℃、好ましくは100～400℃である。電子ビームへの露光の合計時間は、0.001～30分、好ましくは0.001～15分、より好ましくは1～5分であることができ、連続又はパルスであることができる。

20

30

【0075】

電子ビームへの露光は、1～10,000μC/cm²、好ましくは10～500μC/cm²の照射線量において、0.1～50keV、好ましくは1～30keV、より好ましくは1～17keVの加速電圧によって表されるエネルギーで実施される。下地の半導体デバイスに対する損傷を避けるために、より低い加速電圧を用いることが好ましい。

【0076】

電子ビームのエネルギーが、電子ビームの侵入深さを決定し、最終的に膜の硬化深さを決定する。本発明の混合物は、硬化の際に多孔質膜を与えるようポロゲンを含んでいる。結果として、例えば、ポロゲンの量が2.2以下の誘電率を有する膜を与えるのに十分である場合、より低い電子ビームの加速電圧が使用でき、即ち、最も厚い膜（3μm）でさえ、17keV未満の電子ビームエネルギーしか必要とされない場合がある。多孔質膜の密度が公知である実施態様においては、電子ビームの侵入深さと電子ビームエネルギーとの間の関係は、Grunの式、又は次のように式（5）に従って決定できる。

40

$$R_g = (0.046/d) V_a^{1.75} \quad \text{式(5)}$$

式（5）において、R_gは材料の電子範囲（μm）又はGrun範囲、dは膜密度（g/cm³）、V_aは加速電圧又は電子エネルギー（keV）である。所与の膜厚について、より低い密度を有する多孔質膜は、膜を硬化するのにより低い電子ビームエネルギーを必要とし、それによって電子ビームが下地の半導体デバイスに損傷を与える可能性を低下さ

50

せる。例えば、 2.2 g/cm^3 の密度を有する $10,000 \text{ \AA}$ 厚さの非多孔質膜は、硬化のために 9.1 keV の加速電圧を必要とする場合があるが、 2.2 g/cm^3 の壁密度及び 0.65 の空隙率を有する組成的に同一の $10,000 \text{ \AA}$ 厚さの多孔質膜は、硬化のために 5.0 keV の加速電圧を必要とする場合がある。同様に、 2.2 g/cm^3 の密度を有する $5,000 \text{ \AA}$ 厚さの非多孔質膜は、硬化のために 6.1 keV の加速電圧を必要とする場合があるが、 2.2 g/cm^3 の壁密度及び 0.65 の空隙率を有する組成的に同一の $5,000 \text{ \AA}$ 厚さの多孔質膜は、硬化のために 3.4 keV の加速電圧を必要とする場合がある。

【0077】

本発明の好ましい誘電体膜はメソポーラスである。本明細書で用いられる“メソポーラス”という語は、約 $10 \text{ \AA}$ ～約 $500 \text{ \AA}$ 、好ましくは約 $10 \text{ \AA}$ ～約 $100 \text{ \AA}$ 、最も好ましくは約 $10 \text{ \AA}$ ～約 $50 \text{ \AA}$ の細孔サイズを説明する。膜が狭いサイズ範囲の細孔を有し、その細孔が膜の至る所に均一に分布していることが好ましい。本発明の膜は、好ましくは約 $10\% \sim 90\%$ 、より好ましくは約 $40\% \sim 85\%$ の多孔度を有する。膜の多孔度は閉孔でも開孔であってもよく、好ましくは開孔である。

【0078】

本発明のある実施態様においては、膜の回折パターンは、 $10 \text{ \AA}$ を超える d 間隔で回折ピークを示さない。膜の回折パターンは、中性子、X線、小角、微小角入射、及び反射率解析技法など、しかしそれらに限定されないさまざまな方法で得ることができる。例えば、通常のX線回折データは、Cu K α 線を用いた Siemens D5000 $\theta - \theta$ 回折計などの通常の回折計を用いて、試料膜に関して収集できる。試料膜はまた、例えば、回転陽極X線チューブからのCu線を備えた Rigaku の ATX-G 高分解能回折システムを用いて、X線反射率 (XRR) データによって分析できる。試料膜はまた、例えば、NIST Center for Neutron Research で 30 メートルの NG7 SANS 計測器などのシステムを用いて小角中性子散乱 (SANS) により分析できる。

【0079】

本発明の誘電体材料は、膜に成形される場合、該材料がクラッキングに耐えることを可能にし、かつ化学的／機械的に平坦化することを可能にする機械的性質を有する。さらには、本発明の誘電体膜は低収縮を示す。本発明の誘電体膜は、一般に $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さを有する。本発明の誘電体膜は、約 $0.5 \sim 10 \text{ GPa}$ 、一般には $2 \sim 6 \text{ GPa}$ の弾性率；約 $0.2 \sim 2.0 \text{ GPa}$ 、一般には約 $0.4 \sim 1.2 \text{ GPa}$ の硬度値；及び 633 nm で測定された $1.1 \sim 1.5$ の屈折率を示すことができる。膜の誘電率は、好ましくは 2.2 以下、より好ましくは 2.1 以下である。

【0080】

本発明の膜は、優れた絶縁特性、及び比較的高い弾性率を提供する。膜はまた、有利な均一性、誘電率の安定性、亀裂抵抗、及び表面硬度を提供する。本発明の膜に好適な用途は、LSI、システム LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、及び D-RDRAM などの半導体デバイス用層間絶縁膜；半導体デバイス用表面コート膜などの保護膜；多層プリント回路基板用層間絶縁膜；並びに液晶ディスプレイデバイス用の保護又は絶縁膜を含む。さらに用途は、キャッピング層、ハードマスク、エッチストップを含む。

【0081】

本発明は、以下の例を参照してより詳細に説明されるが、本発明はそれらに限定されるとは考えられないと解すべきである。

【0082】

以下の例においては、別段の記載がない限り、低い抵抗 ($0.01 \Omega \text{ cm}$) の単結晶シリコンウェハ基板上でスピンされ、 400°C に焼成された試料膜から特性を得た。各膜の厚さ、膜屈折率、及び多孔度の値は、Sentech Instruments GmbH により製造されている多入射角分光エリプソメータ、Model SE 800 を用いて分光エリプソメトリーによって測定し、SpectraRay ソフトウェアによって算出し

10

20

30

40

50

た。屈折率、膜厚及び空気比率の値は、約1以下の平均二乗誤差で400～800nmの波長において、Bruggemannなどのさまざまなモデルを用いた測定をシミュレートすることによって得た。厚さの値については、シミュレートされた厚さの値と、プロファイロメトリによって測定した実際の膜厚値との間の誤差は、一般的に2%未満であった。

【0083】

各試料膜の誘電率は、ASTM規格D150-98に従って測定した。各膜のキャパシタンス-電圧は、Solartron Model SI 1260 Frequency Analyzer、及びMSI Electronics Model Hg 401の単接点水銀プローブを用いて1MHzで得た。キャパシタンスの測定値及び水銀電極面積(A)における誤差は1%未満であった。基材(ウェハ)キャパシタンス(C_{Si})、バックグラウンドキャパシタンス(C_b)及び合計キャパシタンス(C_T)は+20～-20Vで測定し、薄膜試料のキャパシタンス(C_s)は式(6)によって算出した。

$$C_s = C_{Si} (C_T - C_b) / [C_{Si} - (C_T - C_b)] \quad \text{式(6)}$$

各膜の誘電率は式(7)により算出し、式中、dは膜厚、Aは水銀電極面積、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。

【数5】

$$\epsilon = \frac{C_s d}{\epsilon_0 A} \quad \text{式(7)}$$

膜誘電率の合計誤差は6%未満であると予測した。

【0084】

各膜の弾性率は、ウェハの中央から剥がし、ニューヨーク州、バレーコテージのArmco Products社によって製造されている低融解温度の接着剤、CRYSTAL BOND(登録商標)を用いてアルミニウムスタブ上に取り付けた $1 \times 0.4 \text{ cm}^2$ の試料から採用した。押込み試験は、その参照により全体として本明細書に含まれる、Oliverらの“An Improved technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments”, J. Material Research, 1992, 7[6], 1564-1583頁の参考文献に記載されている連続剛性測定(“CSM”)法を用いて、ACCU TIP(商標)Berkovichダイヤモンドチップを備えた、MTS Systems Corporationにより製造されているNANO INDENTER(登録商標)Dynamic Contact Module(DCM)によって実施した。主要な荷重信号の上に小さな振動が重なり、結果として得られた系の応答は、特定周波数増幅器を用いて分析した。励起周波数は、75Hzで試験を通して一定に保ち(DCM)、励起振幅は、結果として得られる変位振幅が1nmで一定のままであるように調節した(DCM)。

【0085】

各押込み試験は、接触剛性Sの連続測定を可能にした。Sのダイナミック測定、並びにヤング率及び硬度のための既定の式(ポアソン比=シリカに関して0.18、低k膜に関して0.25)を用いて、すべての個々の押込み試験は、表面針入度(penetration)の連続関数としてヤング率及び硬度を得た。各試料上に5～10のくぼみを配列させ、連続したくぼみは、約20～25 μm の距離で隔てた。各押込み試験から得られた結果を吟味し、すべての“外れ値”を排除した。各試料の押込み試験の針入度に対するヤング率及び硬度についての結果を、約5nmの離散変位ウィンドーを用いて平均した。次いで、この

ウィンドーのデータを用いて、各試料の平均、標準偏差、及び信頼区間を算出した。同じ統計を離散ウィンドーの残りについて同様に算出した。硬度の結果を得て同様に平均した。硬度及びヤング率は、硬度曲線の最低点（約30～50nm）での硬度測定値として、及びヤング率曲線の最低点（約30～50nm）でのヤング率測定値として報告した。膜のヤング率及び硬度の誤差は10%未満であると予測される。

【実施例】

【0086】

〔試薬の精製〕

以下の例で用いた試薬は、反応混合物への添加に先立ち、ドイツのFinnigan of Bremenにより製造されているFinnigan Element 1、高分解能Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometer (ICP/MS)を用いてICP/MSによって分析した。試薬中の金属不純物のレベルが50ppbを越える場合には試薬を精製した。その組成に応じて、試薬は、減圧下で又は金属イオンがカラム中に保持され、水素イオンがその代わりに放出されるイオン交換カラムのもとで、蒸留などの標準的な手順によって精製した。表Aは、本明細書に記載される精製プロセスを受けるとき又はその後での、さまざまな異なる試薬についての元素分析を与える。

【0087】

反応混合物が界面活性剤を含む場合には、界面活性剤の精製手順は、以下のようにして実施した。AMBERLITE IR-120樹脂などのある量の界面活性剤を、その樹脂が浮遊している元々の容器において、高圧液体クロマトグラフィー（“HPLC”）グレードの水で約20分間リンスした。樹脂は、その深色を取り除くのに必要な回数だけ、上澄みを別の容器に移し、再び満たすことを繰り返した。2kg量の樹脂を1ガロンの広口Nalgeneボトルに移した。樹脂をHPLC水でリンスし、約1時間浸して、次いで2リットルの濾過フラスコ、及びWhatman Qualitative 1の濾紙を備えた7インチ直径のBuchnerファンネルを用いて濾過した。濾過した樹脂スラリーを別の1ガロンボトルに移した。リンス、浸漬、及び濾過工程は、水洗が淡黄色になるまで繰り返した。樹脂スラリーを約70℃の温度に加熱した。次いで、熱処理した樹脂スラリーを濾過し、濾液が無色になるまで加熱工程を繰り返した。熱処理した樹脂スラリーを乾燥した1ガロンのボトルに移し、200プルーフのエタノール約1.5Lで洗浄した。エタノール樹脂スラリーを室温で浸漬し、先程と同様に濾過した。エタノール洗浄は、濾液が無色のままになるまで繰り返した。

【0088】

エタノール樹脂スラリーを、30インチのイオン交換カラムに上部から約1インチで添加した。カラムリザーバーの残りの部分をエタノールで満たした。カラムに蓋をし、上下を逆にしてそれによりカラムの上部リザーバーを樹脂で満たし、カラムチューブ中の空気をエタノールで置換した。次いで、カラムを逆にし上下逆さまでなくして、一方で、カラムを回転させて回転するエタノールの渦を形成させた。この処理は、すべての樹脂がカラムに収まるまで続けた。この充填工程は、明らかなチャネリングが観測されなくなるまで繰り返した。カラムリザーバー中のエタノールはカラムに排出させておく。カラーブリードについて流出液を監視する。明らかに無色になるまでエタノール洗浄を繰り返した。調整コックで流出液の流量を35ml/分にセットした。

【0089】

エタノール中10%界面活性剤の溶液を、1ガロンの細口Nalgene容器に用意した。初期量300～500mlの溶液を第1イオン交換カラムに通して、流出液をカラーブリードについて確認し、別の容器に移した。新たな量の溶液を第1イオン交換カラムに通し、残りの流出液を別のきれいな1ガロンの細口容器に収集した。第1カラムからの流出液を、第2カラムのイオン交換カラムに通し、その流出液を最初の300mlを廃棄した後収集した。2Lの丸底フラスコ（回転蒸発（rotovap）手順のために半分を満たす）、又はきれいな（イオン交換カラムに通した200プルーフのエタノールでリンスした）

1 ガロンの細口ボトルの何れかに流出液を収集した。界面活性剤溶液のすべてを2つのカラムに通し、精製した界面活性剤のエタノール溶液を得るまでこの処理を繰り返した。

【0090】

凝縮器及び真空トラップにおいてドライアイスとアセトンを用い、室温で真空ライン及び水浴において最も遅い回転速度とわずかなクラックを用いることによって、精製した界面活性剤溶液を回転蒸発 (rotovaped) させた。溶液中のエタノールが凝縮し、突沸が明らかになくなるまで真空レベルを調整した。すべてのカラム流出液が回転蒸発するまで、新たな精製界面活性剤のエタノール溶液を、フラスコ中の精製界面活性剤に添加することにより水浴中において30℃で回転蒸発処理を続けた。浴の温度をゆっくりと上昇させ、残留エタノールを追い出した。その後、浴温度を60℃に上げ、すべてのエタノールを除10
去して精製界面活性剤を得るまで回転蒸発を続けた。精製した界面活性剤の少量の試料を、使用に先立ちICP-M Sを用いて金属含有量について分析した。

【0091】

[例：シリカに基づいた低k誘電体膜の電子ビーム処理]

4つの異なる反応混合物を、表1に与えられる試薬及び量を用いて調製した。これら反応混合物のそれぞれは、TAZMOモデルの#SW12132HM装置を用いて、150Åの熱酸化物 ($R < 0.02 \Omega \text{cm}$) を有する200mmのSiウェハ上にスピノン堆積法によって堆積させた。3ml体積の反応混合物を200回転/分 (rpm) の速度で回転するウェハ上に投与し、次いで、1800rpmで回転させて4つの膜を得た。堆積の後、熱板上で90℃、140℃及び400℃の温度でそれぞれ60秒、60秒及び180秒間、周囲雰囲気においてこれらの膜を熱硬化した。各膜の厚さ、屈折率、誘電率、及び硬度を表2に与える。20

【0092】

膜を電子ビームへの露光にさらした。電子ビーム露光の典型的なパラメータは以下の通り、即ち、ウェハは100℃の温度で維持され、電子ビームの露光時間は、 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で2keVビームを用いて60秒であった。電子ビーム露光後の各膜の厚さ、誘電率、及び弾性率を表2に与える。本明細書で開示された式4を用いて、並びに配列し直したMaxwellの式(式1)及び4.2のマトリックスkを適用して、弾性率 (E) 及び誘電率 (k) の値から各膜の標準化壁体弾性率 (E_0') の値を決定した。図1は、電子ビーム露光前後の各膜の弾性率と誘電率との間の関係を図示している。表2と図1の両方によって示されるように、電子ビームへの露光後の誘電体膜は、電子ビームにさらされていない多孔質膜に比べて、より低い誘電率とより高い弾性率を有していた。したがって、電子ビーム露光は、多孔質膜の機械的性質を改善していた。30

【0093】

【表1】

表1

例	TEOS (g)	MTES (g)	PGPE (g)	Triton X-114 (g)	0.1M HNO ₃ (g)	2.4wt% TMAH (g)
例1	22.5	22.5	115	16.1	24	1
例2	22.5	22.5	87	5.0	24	1
例3	22.5	22.5	90	6.5	24	1
例4	22.5	22.5	90	9.67	24	1

【0094】

【表 2】

表 2

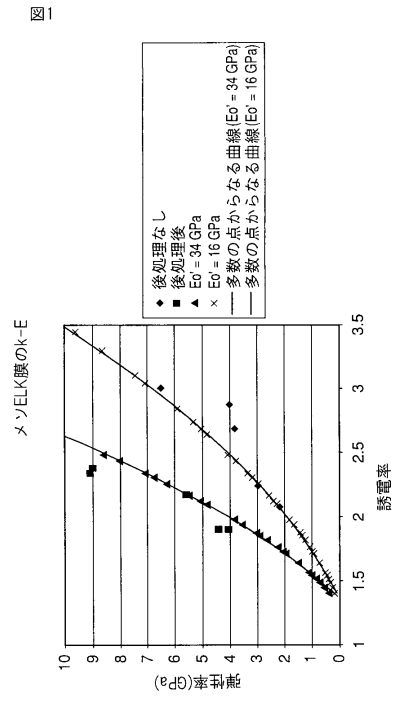
例	厚さ μm	屈折率	誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	E_0' (GPa)
例 1 a : 電子ビーム 露光なし	5055	1.191	2.07	2.19 ± 0.08	0.36 ± 0.02	16.1
例 1 b : 電子ビーム 露光あり	4608	1.184	1.9	4.05 ± 0.55	0.64 ± 0.05	42.3
例 1 c : 電子ビーム 露光あり	4608	1.185	1.9	4.43 ± 0.22	0.58 ± 0.04	46.3
例 2 a : 電子ビーム 露光なし	4196	1.277	3.01	6.48 ± 0.46	1.14 ± 0.11	15.1
例 3 a : 電子ビーム 露光なし	4300	1.292	2.88	4	0.7	10.5
例 3 b : 電子ビーム 露光あり	3896	1.269	2.34	9.08 ± 0.17	1.40 ± 0.08	43.4
例 3 d : 電子ビーム 露光なし	4668	1.274	2.68	3.81 ± 0.28	0.60 ± 0.09	12.1
例 3 d : 電子ビーム 露光あり	4269	1.28	2.38	9	1.4	40.7
例 4 a : 電子ビーム 露光なし	4256	1.224	2.24	2.948	0.358	16.3
例 4 b : 電子ビーム 露光あり	3846	1.215	2.17	5.6	0.6 ± 0.2	34.6

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図 1】本発明のさまざまな膜について、電子ビーム照射への露光前後の誘電率と弾性率の間の関係を標準化壁体弾性率 (E_0') と比較して図示している。

【図 1】



フロントページの続き

- (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 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 マーサ ジーン コリンズ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレンタウン, キングスブリッジ エルエヌ 2
826
- (72)発明者 リサ エー. デイス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 15146, ピッツバーグ, ホリー クロス ドライブ 12
00
- (72)発明者 ジョン フランシス キルナー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18069, オレフィールド, ウィロー ウェイ 5416
- (72)発明者 ジェイムズ エドワード マクドーガル
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18066, ニュー トリポリ, ガン クラブ ロード 74
10
- (72)発明者 ブライアン キース ピーターソン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18051, フォーゲルスビル, マスターズ ヒル ロード
3049
- (72)発明者 スコット ジェフリー ウェイゲル
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, エルム ロード 246

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開2001-210142 (JP, A)
国際公開第01/070628 (WO, A1)
特開2001-226171 (JP, A)
国際公開第99/036953 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/316 |
| H01L | 21/768 |
| H01L | 23/522 |