

PCT

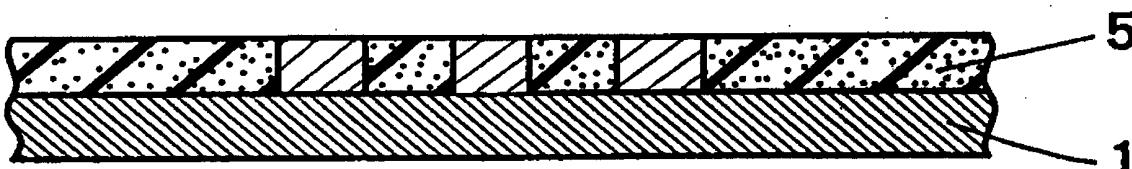
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 <b>H01L 21/3205, 21/316</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO99/52136</b>  (43) 国際公開日 1999年10月14日(14.10.99)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP99/01732</b>		
(22) 国際出願日 1999年4月1日(01.04.99)		
(30) 優先権データ 特願平10/88699 1998年4月1日(01.04.98)	JP	(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ヨーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2-6 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 井岡崇明(IOKA, Takaaki)[JP/JP] 〒416-0945 静岡県富士市宮島107-17-202 Sizuoka, (JP) 田辺恒彰(TANABE, Tsuneaki)[JP/JP] 〒417-0855 静岡県富士市三ツ沢1020-41 Sizuoka, (JP) 土井一郎(DOI, Ichiro)[JP/JP] 〒411-0918 静岡県駿東郡清水町湯川60-1-202 Sizuoka, (JP)		
(74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP)		

(54)Title: METHOD OF MANUFACTURING INTERCONNECTION STRUCTURAL BODY

(54)発明の名称 配線構造体の製造方法



## (57) Abstract

A method of manufacturing an interconnection structural body having an insulator layer constituted of a porous silicon oxide thin film, characterized by comprising forming on a substrate (1) a preliminary insulator layer constituted of a silicon oxide-organic polymer composite thin film in which an organic polymer is dispersed in silicon oxide, making a groove defining a pattern used for a circuit in the preliminary insulator layer, forming a metallic layer to serve as an interconnection in the groove, removing the organic polymer from the preliminary insulator layer to turn the preliminary insulator layer porous and thereby to turn the preliminary insulator layer into an insulator layer (5) constituted of a porous silicon oxide thin film, whereby the capacitances between adjacent interconnections (line capacitances) are reduced.

(57)要約

多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層を有する配線構造体の製造方法であって、基板(1)上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散してなるケイ素酸化物-有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成し、該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そして該予備的絶縁体層から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層(5)に変える、ことを包含することを特徴とする方法が開示される。本発明の方法によって得られる配線構造体においては、隣接する配線間の容量(線間容量)が低減できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルガリア・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーロースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

## 配線構造体の製造方法

## 技術分野

本発明は、配線構造体の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層を有する配線構造体の製造方法であって、(1) 基板上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散してなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成し、(2) 該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、(3) 該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そして(4) 該予備的絶縁体層から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層に変える、ことを包含することを特徴とする方法に関する。本発明の方法によって得られる配線構造体においては、隣接する配線間の容量〔線間容量 (line-to-line capacitance)〕が低減でき、且つ、銅や銀などの低抵抗率の金属からなる配線を使用できるので、従来の配線構造体と比べて電気信号の伝達遅延(配線遅延)を大幅に低減できる。更に、本発明の方法によれば、上記の優れた配線構造体を効率的に製造することができる。また、本発明は、上記の優れた配線構造体を包含する多層配線板、

及び上記の優れた配線構造体を包含してなる半導体素子に関する。

### 従来技術

従来、LSIなどの半導体素子の多層配線に用いる絶縁層の素材として、非多孔性（non-porous）ケイ素酸化物、またはフッ素や有機基を導入したケイ素酸化物が用いられてきた。しかし、これらの素材の比誘電率の値は比較的大きい。近年、LSIなどの半導体素子の配線は高密度化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。その結果、隣接する配線がキャパシターとして機能し得るようになる。この時、絶縁層の誘電率が高いとキャパシターの静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の伝達の遅延（いわゆる配線遅延）が問題となっている。このため、ケイ素酸化物と有機ポリマーを複合化させて比誘電率を低下させたり、ケイ素酸化物を多孔化して、比誘電率の値がおよそ1である空気との複合体にして比誘電率を低下させるという試みがなされている。

今後さらにLSIなどの半導体素子の配線の密度が増加すると、配線遅延の低減が更に重要になる。そのため、配線遅延のもう一つの原因である配線に用いる金属の抵抗の問題を解決するために、配線の素材として、従来用いられているアルミニウムに代わり銅や銀に代表されるような低抵抗率の金

属を用いることが必要になる。しかし、配線構造体の製造のための従来のプロセスではこれは非常に困難である。即ち、従来の製造プロセスにおいては、まず基板上の全面に金属層を形成してから、金属層のうち配線となる部分の上にフォトレジストパターン（保護層）を形成し、フォトレジストパターンによって保護されていない金属を従来のエッチング方法で除去することによって配線を形成し、更にその配線の周囲に絶縁層を形成するものである。従来のエッチング方法は、除去すべき金属と高蒸気圧化合物を形成可能な物質を用いるもので、この場合は、金属層の表面のうちフォトレジストパターンによって保護された部分は侵されることなく、保護されていない部分のみを高蒸気圧化合物に変えて選択的に除去できる。しかし、銅や銀に代表されるような低抵抗率の金属の場合は、これら金属は高蒸気圧化合物を形成できず、低蒸気圧の化合物しか形成できないので、上記の従来のエッチング方法によって除去することができない。従って、従来のプロセスではこれらの低抵抗率の金属を用いることができない。

上記の問題を解決するために、いわゆるダマシン法(damascene process)が提案されている。ダマシン法においては、まず基板上に絶縁層を形成し、これに、配線用の金属を受け入れるための溝を形成してから、その溝を完全に埋めるように絶縁層表面全体に配線用の金属層を形成した後、

その溝の中以外に形成された金属層を、プラズマを用いるエッチバックや、化学機械研磨（C M P）によって取り除き、絶縁層とその溝の中に形成された金属層（配線となる金属）を露出させることによって配線を形成する（ダマシン法に関しては、例えば、International Electron Device Meeting Technical Digest（1997）p. 773-776及び日本国特開昭第62-102543号が参考できる）。このように、ダマシン法においては、配線の形成に従来のエッチング方法を用いる必要がなく、プラズマを用いるエッチバックや、化学機械研磨（C M P）を使用できるので、配線形成のために銅や銀などの低抵抗率の金属が使用できる。また、当業者にとっては極めて周知であるが、多層配線の構造体を製造する場合に、ダマシン法を用いると従来のプロセスによる場合よりも少ない工程数で行うことができ、製造コストを低減できるという大きな利点がある。即ち、従来のプロセスによって多層配線の構造体を製造する場合、ある配線層を形成後、その1つ上層の配線を形成する際には、まず上下の層の仕切りとなる絶縁体層を形成した後、上下の配線層を接続するための垂直方向の配線を通すための垂直方向の導通孔のみを形成する工程を行い、そして該導通孔中に垂直方向の金属配線を形成する工程を行った後、下層と同様に上層の配線を形成することになる。これに対して、ダマシン法によって多層配線の構造体を製造する場合、ある配線層を形成後、その1つ上

層の配線を形成する際には、まず上下の層の仕切りとなる絶縁体層を形成した後、上下の配線層を接続するための垂直方向の配線を通すための垂直方向の導通孔の形成と、上層の配線を設けるための溝の形成とを1つの工程で行うことができ、また、その後に該垂直方向の導通孔への金属の堆積と該上層の配線を設けるための溝を埋めるための金属の堆積を1つの工程で行うことができ、その後は、上記のようなプラズマを用いるエッチバックや化学機械研磨（C M P）を行って余分な金属を除去するだけで上層が完成する。このように、ダマシン法は、配線形成のために銅や銀などの低抵抗率の金属が使用でき、また、多層配線の構造体を製造する場合に従来のプロセスによる場合よりも少ない工程数で行うことができるるので、非常に有利である。

しかし、従来ダマシン法に用いられているプラズマCVD（化学的気相成長法）で製造したケイ素酸化物からなる絶縁層は比誘電率が高いため、配線遅延を十分に低減することはできないという問題があった。この問題を解決するために、上記のプラズマCVD（化学的気相成長法）で製造したケイ素酸化物からなる絶縁層よりも低い比誘電率を有する素材から構成された絶縁層を用いることが提案されている。

例えば、ケイ素酸化物と有機ポリマーとの複合体から構成される絶縁層を用いることが知られている。上記の有機ポリマーに関しては、十分に低い比誘電率を有する絶縁層を得る

ために、比誘電率が低いものを用いる必要がある。このようなポリマーの例としては、Hedrickらが報告しているパラキノキサリン（比誘電率2.70）[Polymer, Vol.34, p4717 (1993)] 及びMonkらが報告しているポリキノリン（比誘電率2.5）[Polymers for Dielectric and Photonic Applications, p 119, (1993)] などが挙げられる。

しかし、上記の複合体では、十分に低い比誘電率を有する絶縁層を得ることはできない。そこで、ケイ素酸化物を多孔化して空気との複合体にして比誘電率を低下させる方法が注目され、その試みもいくつか知られている。例えば、米国特許第5,472,913号公報においては、テトラアルコキシシランをアルコール中で加水分解及び脱水縮合させることによって得られた湿潤ケイ素酸化物ゲル膜を、シリル化剤であるトリメチルクロロシランの溶液に浸して表面を撥水化した後に、常圧で乾燥する方法によって得られる多孔性ケイ素酸化物膜を絶縁層として用いている。しかし、従来、以下のような理由から、ダマシン法で多孔性ケイ素酸化物から構成される絶縁層を有する配線構造体を製造することは非常に困難であった。

上記米国特許第5,472,913号公報においては、上記の方法で得られた多孔性ケイ素酸化物膜上に非多孔性ケイ素酸化物で構成される保護層を形成し、リソグラフィー法を用いてこの保護層だけをエッチングした後に、保護層のエッ

チングとは異なる条件下で多孔性ケイ素酸化物膜をエッチングすることにより上記したような導通孔を形成している。しかし非多孔性ケイ素酸化物で構成される保護層の厚さが少しでも不均一であると、その下の多孔性ケイ素酸化物膜までが、保護層がエッチングされる速度の数倍の速度で不均一にエッチングされてしまうため、保護層の厚さやエッチング条件を厳密に制御しなくてはならず、非常な困難を伴うという問題があった。

このように一般に多孔性ケイ素酸化物膜を微細加工することにより、多孔性ケイ素酸化物膜上に配線を形成しようとする場合、該多孔性ケイ素酸化物の耐ドライエッチング性などが乏しいために、非常な困難が伴う。

また、ダマシン法では、配線用の金属を受け入れるための微小な溝を形成した絶縁層の上に金属層を形成する。従って、絶縁層として多孔性ケイ素酸化物膜を用いた場合、金属が絶縁層の孔の中に入り込んでしまう恐れがある。これも、多孔性ケイ素酸化物膜のダマシン法における使用を困難にしている。

さらに、ダマシン法では、絶縁層の表面に形成された余分な金属層や絶縁層の一部を除去するためにエッチバックあるいは化学機械研磨（C M P）を用いることが必須である。しかし、多孔性ケイ素酸化物膜を絶縁層として用いた場合、プラズマなどを用いたエッチバックを行う際に、多孔性の絶縁

層が露出してプラズマに曝されるとエッチングにより生じたガスが孔内に残存したり、絶縁層が損傷してしまう。また、CMPでは研磨粒子を含む酸性もしくはアルカリ性の水性スラリーを用いるので、多孔性ケイ素酸化物から構成される絶縁層を有する基板にこの方法を用いると、絶縁層が溶解または損傷してしまう恐れがある。

これらの問題を解決するため、Zielinskiらは、金属層の形成及びCMPに先立って、配線用の金属を受け入れるための溝を形成した多孔性ケイ素酸化物膜を予め非多孔性ケイ素酸化物膜からなる保護層で覆っておく方法を提案している (International Electron Device Meeting Technical Digest (1997) p. 936-938)。この方法によれば、CMPで研磨されるのは保護層であるため、前述の損傷等の問題は発生しない。しかも、上記の溝に関しても、その側壁が非多孔性ケイ素酸化物膜で保護されるため、金属が膜中に入り込む恐れも軽減される。

しかしながらこの方法では保護層を形成する工程が増えるため、配線を形成する工程が複雑になるという問題がある。さらにこの方法では、比誘電率の高い非多孔性ケイ素酸化物膜が絶縁層の表面の一部や溝部に残存するため、多孔性ケイ素酸化物薄膜を用いているにもかかわらず、十分に低い比誘電率を達成できない。

## 発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、工業的に有利なダマシン法を用い、比誘電率が低い多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層を有する配線構造体を、先行技術に付隨する上記の問題を生ずることなく容易に製造する方法を開発すべく鋭意研究を行った。その結果、意外にも、（1）基板上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散してなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成し、（2）該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、（3）該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そして（4）該予備的絶縁体層から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層に変える、ことを包含する方法によって上記の目的が達成できることを見いだした。この知見に基づき、本発明を完成了。

従って、本発明の一つの目的は、隣接配線間に生じる容量（線間容量）が少なく、それにより電気信号の伝達遅延が少ない配線構造体を、工業的に有利なダマシン法（配線の素材として銅や銀などの低抵抗率の金属を使用できる利点や多層配線板の製造に好適であるという利点がある）によって容易かつ効率的に製造することが可能な方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記の配線構造体を包含する

多層配線板や半導体素子を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、表面にフォトレジストの膜を有する、基板上にケイ素酸化物-有機ポリマー複合体薄膜を形成させてなる構造体の断面図であり；

図2は、図1の構造体上フォトレジスト膜を露光、現像することにより得られる、所望の配線パターンに対応するフォトレジスト像を有する構造体の断面図であり；

図3は、上記のフォトレジスト像に従って図2の構造体のケイ素酸化物-有機ポリマー複合体薄膜をエッチングすることにより得られる配線用の金属を受け入れるための溝を有する構造体の断面図であり；

図4は、図3の構造体からフォトレジストを除去して得られる構造体の断面図であり；

図5は、図3の構造体の表面に金属層を形成して得られる構造体の断面図であり；

図6は、図5の構造体の表面から余剰の金属を除去して得られる配線構造体、あるいは選択メッキ法で図4の構造体の溝部分のみに金属層を形成して得られる配線構造体の断面図

であり；

図7は、図6の構造体のケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得られる多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁層を有する配線構造体の断面図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、

(a) 基板、

(b) 上記基板上に形成され、回路用のパターンを規定する溝を有する多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層、及び

(c) 該溝の中に形成された金属層からなる回路、  
を包含する配線構造体の製造方法であって、

(1) 基板上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散してなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成し、

(2) 該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、

(3) 該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そして

(4) 該予備的絶縁体層のケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜か

らなる絶縁体層に変える、  
ことを包含することを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基  
本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. (a) 基板、

(b) 上記基板上に形成され、回路用のパターンを規定す  
る溝を有する多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層、及  
び

(c) 該溝の中に形成された金属層からなる回路、  
を包含する配線構造体の製造方法であって、

(1) 基板上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散し  
てなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備  
的絶縁体層を形成し、

(2) 該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝  
を形成し、

(3) 該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そ  
して

(4) 該予備的絶縁体層のケイ素酸化物－有機ポリマー複  
合体薄膜から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を  
多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜か  
らなる絶縁体層に変える、

ことを包含することを特徴とする方法。

2. 該予備的絶縁体層からの該有機ポリマーの除去を光照射による熱処理によって行う、前項1に記載の方法。

3. 該ケイ素酸化物ー有機ポリマー複合体薄膜の該有機ポリマーが、グラフト構造を有するポリマー及び3次元網目構造を有するポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーからなる、前項1又は2に記載の方法。

4. 前項1～3のいずれかに記載の方法によって製造される配線構造体。

5. 積層された複数の配線構造体を包含する多層配線板であつて、該複数の配線構造体の少なくとも1つが前項4に記載の配線構造体である多層配線板。

6. 前項4に記載の配線構造体を包含する半導体素子。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の方法によって得られる配線構造体は、(a) 基板、(b) 上記基板上に形成され、回路用のパターンを規定する溝を有する多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層、及び(c) 上記溝の中に形成された金属層からなる回路、を包含する。

本発明の配線構造体の製造方法においては、まず、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散した構造をもつケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を基板上に形成する。

基板としては、シリコンやゲルマニウムなどの半導体基板、ガリウム－ヒ素やインジウム－アンチモンなどの化合物半導体基板の他、プリント配線基板用プレプリグなどを用いる。基板の厚みについては特に限定はないが、半導体基板の場合は0.1mm以上のものを用いるのが好ましく、0.3～1mmがより好ましい。0.1mmより薄いと、基板上に形成する予備的絶縁体層又は多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層の内部応力によって基板に反りや歪みが生じる可能性がある。基板上には予め任意の物質、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化チタン、又は窒化タンクスチタン等の膜が形成されていてもよい。また、基板上には、本発明の方法及び／又は公知の方法によって作成した導電性物質、半導体、絶縁性物質等で構成される素子や配線構造が形成されていても

よい。

本発明の方法において予備的絶縁体層として基板上に形成されるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜と同じ構造の薄膜は、公知であって、例えば、J. Macromol. Sci.-Chem., A28(9), pp.817-829(1991)に記載されている方法で形成することができるが、次の方法で形成するのが好ましい。即ち、その方法は、

(1) (i) アルコキシシラン、及びアルコキシシランとその加水分解物との混合物からなる群から選ばれるケイ素化合物と、(ii) 重合性官能基を有さない有機ポリマー、少なくとも1つの重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー及びこれらの混合物からなる群から選ばれる有機材料、との、液体又は溶液である混合物を基板に塗布して、該基板上にケイ素化合物と有機材料の混合物の薄膜を形成し、

(2) 該薄膜中の該ケイ素化合物を、それが十分にゲル化する程度まで加水分解及び脱水縮合させて、該ケイ素化合物を該薄膜中でゲル化させ、

その際、該薄膜中の混合物の有機材料が、少なくとも1つの重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー又はこれらの混合物を含む場合は、該ケイ素化合物の該加水分解及び脱水縮合の前かそれと同時か又はその後で、該有機材料を重合反応に付し、

こうして、ケイ素酸化物中に有機ポリマーの粒子が分散してなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を該基板上に形成する方法である。

しかし、上記の方法に限定されるわけではない。

次に、上記の方法を詳細に説明する。

本発明の方法において用いるケイ素化合物は、アルコキシラン、又はアルコキシシランとその加水分解物との混合物が好ましい。基板上に塗布したケイ素化合物と有機材料の混合物の薄膜を水又は蒸気で処理して薄膜中のアルコキシランを加水分解すると、アルコキシシランに含まれるアルコキシ基が水酸基となり、脱水縮合反応してゲル化し、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散した構造をもつケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層が得られる。有機材料とケイ素化合物の混合物が溶液である場合は、溶媒の量が溶液全体の重量に対して0.05重量%以上であることが好ましい。ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の膜厚は0.1～10μmが好ましく、0.2～3μmがより好ましい。ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の厚さが10μmより大きいと、クラックが発生する場合があるので好ましくない。

本発明の方法に用いる有機材料は、重合性官能基を有さない有機ポリマー、少なくとも1つの重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー、又はこれらの混合物

が好ましい。

本発明の方法に用いることができる重合性官能基を有さない有機ポリマーには特に限定はないが、好適に用いることができる有機ポリマーの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類；ポリアクリルアミド誘導体、ポリメタクリルアミド誘導体、ポリ（N-ビニルピロリドン）、ポリ（N-アシルエチレンイミン）などのアミド類；ポリビニルアルコール；ポリ酢酸ビニル；ポリアクリル酸メチルやポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸メチルやポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸誘導体、ポリカプロラクトンなどのエステル類；ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスペロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のポリアンハイドライド；ポリイミド類；ポリウレタン類；ポリ尿素類；及びポリカーボネート類などが挙げられる。また、例えば、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、アクリルアミド／アクリル酸共重合体、ビニルアルコール／酢酸ビニル共重合体などの、上記のポリマーの構成成分であるモノマーどうしの共重合体や、例えば、エチレン／アクリル酸共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体などの他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。これらのポリマーの重合度は、

8～350,000の中から選ばれる。ポリマーの基本骨格が脂肪族であると、後述するように加熱処理によって多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層に変えるのが容易であるので好ましい。特に好ましいのは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類である。

また、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の機械的強度を上昇させ、かつ多孔性ケイ素酸化物薄膜へ変えたときの収縮を少なく抑えるために、有機ポリマーが分子内に少なくとも1つの重合性官能基を有しているのが好ましい。この場合、得られるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜に含まれる有機ポリマーはグラフト構造および／または3次元網目構造となる。重合性官能基を有する有機ポリマーを用いる場合、重合性官能基としてはビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの重合性官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。またポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。1つのポリマー分子が1種の官能基を有していても、2種以上の官能基を有していてもよい。上に挙げた

官能基の中でも、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好ましい。

重合性官能基を有する有機ポリマーの中で好適に用いられるものの具体例として、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジアクリレート、ポリプロピレンジコールメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールアルキルエーテルアクリレート、ポリプロピレンジコールアルキルエーテルメタクリレート、ポリプロピレンジコールビニルエーテル、ポリプロピレンジコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレンジコールジグリシジルエーテルなどに代表される、末端にアクリレート基やメタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテル；ポリグリシジル

アクリレート、ポリグリシジルメタクリレート、ポリアリルアクリレート、ポリアリルメタクリレート、ポリビニルアクリレート、ポリビニルメタクリレートなど、側鎖にビニル基、グリシジル基、アリル基などの重合可能な官能基を有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステル；ポリケイ皮酸ビニル；及びエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、後述する加熱処理によって多孔性ケイ素酸化物薄膜へ変えるのが容易である、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコ-

ルジグリシジルエーテルなどが特に好適に用いられる。

本発明の方法において、有機材料として重合性官能基を有さない又は有する有機ポリマーを用いる場合、有機ポリマーの添加量は、ケイ素化合物 1 重量部に対し  $10^{-2} \sim 100$  重量部、好ましくは  $10^{-1} \sim 10$  重量部、さらに好ましくは  $10^{-1} \sim 5$  重量部である。上記有機ポリマーの添加量が  $10^{-2}$  重量部より少ないと、得られる多孔性ケイ素酸化物薄膜の空隙率が小さくなり、所望の比誘電率を得ることができない。また、 $100$  重量部より多いと、得られる多孔性ケイ素酸化物薄膜の強度が小さくなり実用性に乏しい。

本発明の方法において、有機材料として重合可能な有機モノマーを用いる場合、有機モノマーとしてはどのようなものを用いてもよいが、有機モノマーの中に 2 官能性のモノマーが含まれている場合、得られるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の中の有機ポリマーはグラフト構造および／または 3 次元網目構造となる。

好適に用いることができる重合可能な有機モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エチレンビスアクリレート、エチレンビスマタクリレート、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステルなどのアクリル酸およびメタクリル酸誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニル、クロロギ酸ビニルなどの酸ビニルエステル類；ア

クリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのアミド類；ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、p-メトキシスチレン、ジフェニルエチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどのビニル基含有炭化水素類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル誘導体；N-ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイミダゾールなどのビニルアミン類；ビニルアルキルエーテル；ビニルアルキルケトン；アクリル酸グリシジル；メタクリル酸グリシジル；及びエポキシ樹脂などが挙げられる。

これらの重合性官能基を有さない有機ポリマー、重合性官能基を有する有機ポリマーおよび重合可能な有機モノマーは、単独で用いても、2種以上を併用しても構わない。上記の有機ポリマーと有機モノマーを併用することも可能である。

重合可能な有機モノマーを用いる場合は、その添加量は、ケイ素化合物1重量部に対し $10^{-2}$ ～100重量部、好ましくは $10^{-1}$ ～10重量部、さらに好ましくは $10^{-1}$ ～5重量部であり、上記の有機ポリマーと重合可能な有機モノマーを

併用する場合は、その合計量が上記範囲内にあるようにする。

ケイ素化合物と有機材料の混合物の薄膜において、有機材料が重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー、又はこれらの混合物を含む場合は、一般にケイ素化合物の加水分解及び脱水縮合の前かそれと同時か又はその後で、上記の有機材料を重合反応に付す。

本発明の方法において、有機材料として重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー又はこれらの混合物を用いた場合、その重合反応を速やかに進行させるために重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤はアゾ化合物や有機過酸化物などの熱ラジカル発生剤、ジアゾ化合物、アジド化合物、アセトフェノン誘導体などの光ラジカル開始剤などの他に光酸発生剤、光塩基発生剤などの公知のものが使用可能である。これらは単独でも複数を併用してもよい。開始剤を用いた熱重合、光重合は公知の方法で行う。重合開始剤の添加量は、重合性官能基を有する有機ポリマー及び／又は重合可能な有機モノマー 1 重量部に対し  $10^{-3}$  ~ 1 重量部、好ましくは  $10^{-2}$  ~  $10^{-1}$  重量部である。

本発明の方法においてケイ素化合物としてアルコキシランを用いる場合、用いられるアルコキシランとしてはテトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ (n-プロポキシ) シラン、テトラ (i-プロポキシ) シラン、テト

ラ (n-ブトキシ) シラン、テトラ (t-ブトキシ) シランなどのテトラアルコキシシラン等が好適に用いられる。また、エチルシリケート、メチルシリケートなどと呼ばれるアルコキシシランのオリゴマーや、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビス (トリメトキシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼンなどに代表されるような、ケイ素原子上に1個の水素、アルキル基又はアリール基をもつアルコキシシランも本発明で用いられるアルコキシシランに含まれる。アルコキシシランのアルコキシ基をヒドロキシ基に変換したもの、またはアルコキシシランをオリゴマー化したものであるアルコキシシランの加水分解物を用いてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。さらに、得られるケイ素酸化物-有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層や多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる予備的絶縁体層を改質するために、ケイ素原子上に2~3個の水素、アルキル基又はアリール基をもつアルコキシランを上記のアルコキシシランに混合することも可能である。混合する量は、アルコキシシランのシラン化合物の全モル数

の 80 % 以下となるようにする。80 % を超えるとゲル化しない場合がある。

本発明の方法において、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を形成するための原料となるケイ素化合物と有機材料の混合物には、溶媒は必須ではないが、一般にアルコキシランと有機ポリマーは相溶しにくいので、その場合にはこの両者を溶解する溶媒を用いることが必要である。溶媒を用いない場合の具体例として、液状であるポリエチレングリコール（数平均分子量：400～1,000）とテトラエトキシシランとを用いた場合や、液状であるN,N-ジメチルアクリルアミド（モノマー）とテトラエトキシシランとを用いた場合などが挙げられ、これらの場合は均一に混合するので溶媒は不要である。溶媒を用いる場合、溶媒としては、ケイ素化合物と有機材料の両方を最終的に溶解するものであれば、特に限定されることなく用いることが可能である。ケイ素化合物としてアルコキシランを用いる場合、アルコキシランが不溶であっても、部分的に加水分解に付し、アルコキシランとの混合物にすることによって溶解するものであれば同様に使用することができる。例えば、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）とエタノールの混合溶媒（混合比：6／4）にテトラエトキシシランを加えても混ざらず2層に分離するが、そこへ微量の希塩酸を加えて激しく攪拌し、テトラエトキシシランを部分的に加水分解に付すと2～3分後に

均一な溶液となるので、このようなアルコキシラン、有機ポリマー及び溶媒の組み合わせでも使用することができる。

用いられる溶媒として、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の一価アルコール、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N, N'-ジホルミルピペラジン、N, N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類；テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ（n-プロピル）エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチル

エーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル（n-ブチル）ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類；及びジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。これらの溶媒は混合したり、他の任意の溶媒あるいは添加物、例えば、レベリング剤（塗布均一性を上げるもの）、密着向上剤、重合開始剤、酸発生剤、アルカリ発生剤、酸化剤などを混合してもよい。

上記の溶媒の中でも、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N, N'-ジホルミルピペラジン、N, N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類が、透明均質なケイ素酸化物-有

機ポリマー複合体薄膜や細孔径の小さな多孔性ケイ素酸化物薄膜を得るために特に好ましい。

本発明の方法においてケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を形成する際、ケイ素化合物の加水分解と脱水縮合反応に触媒は必ずしも必要ではないが、反応を促進するために触媒を添加してもよい。触媒の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、酢酸、蔴酸、マレイン酸などの酸類、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、ピペリジン、コリンなどのアルカリ類などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、2種類以上を段階的に用いることも可能である。ここでいう段階的というのは、例えば予め酸触媒で処理を施してから塩基触媒を加えることや、その逆を行うことを指す。

これらの触媒の添加量はケイ素化合物1モルに対し1モル以下、好ましくは $10^{-1}$ モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿の生成などが起こり均一な多孔性ケイ素酸化物薄膜が得られない場合がある。

ケイ素化合物と有機材料の混合物の薄膜におけるアルコキシシランの加水分解は、上記の触媒が水溶液である場合には、その溶媒である水によって起こるし、また水を添加しなくても周囲に十分な水蒸気が存在していれば、それを利用することもできる。必要であれば別途水を添加してもよい。好まし

い水の添加量は、アルコキシシランに含まれているケイ素原子 1 モルに対し 0.3 ~ 10<sup>4</sup> モル、より好ましくは 1 ~ 10 モルである。10<sup>4</sup> モルより多いと得られるケイ素酸化物 - 有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する場合がある。

このようにして作成した液体または溶液であるケイ素化合物と有機材料の混合物を基板上に塗布して薄膜を得る方法は、流延、回転、浸漬など周知の方法で行う。基板の表面をあらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラ

ザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物、例えば、水、酸、アルカリなどを加えたり、溶媒で希釀して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行うことができ、例えば、市販のシランカップリング剤の製品カタログに記載されている方法で行う。

ケイ素化合物のゲル化反応の温度は特に限定されるものではないが、通常は0～180℃、好ましくは30～150℃の範囲で行う。低すぎると反応速度が小さく、十分に架橋させるのに長時間を要し、逆に高すぎるとケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜にボイドが生成しやすく、得られる多孔性ケイ素酸化物薄膜の均質性も低下する。ケイ素化合物のゲル化に要する時間はゲル化の温度や触媒の量などによって異なるが、通常数分間～数日間の範囲である。

有機材料として重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー、又はこれらの混合物を用いる場合には、これらの重合反応を加熱によって促進することができる。加熱する温度は上記有機ポリマーや有機モノマーに含まれる重合性官能基の種類に応じて、20～200℃の範囲から選ば

れる。用いている有機ポリマーに含まれる重合性官能基または重合可能な有機モノマーが光重合性のものであれば、光照射によって反応を進行させることもできる。重合開始剤を添加する場合、その開始剤の種類に応じて加熱や光照射など公知の方法を用いて重合を促進する。特に、光重合性官能基を有する有機ポリマーや光重合性有機モノマー、光重合開始剤を用いている場合には、任意の形状のマスクなどを用いて所望の部分のみ重合を進行させることも可能である。

本発明の方法において、有機材料として重合性官能基を有する有機ポリマー及び／又は重合可能な有機モノマーを用いる場合、ケイ素化合物の加水分解及び脱水縮合と、上記の有機ポリマー及び／又は有機モノマーの重合反応は、どちらが先に進行しても、同時に進行してもよく、これらは用いている触媒や重合開始剤の種類や量、および反応条件によって異なる。

本発明の方法において、ケイ素化合物のゲル化反応や、場合によっては有機ポリマーの重合性官能基、重合可能な有機モノマー又はこれらの混合物の重合反応を、溶媒を用いてかつ密閉系で行ってケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の形成した場合は、溶媒を含有したケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜が得られるので、引き続き溶媒を乾燥して除去する。乾燥温度は溶媒の種類によって異なるが、通常30～250°Cの範囲で行う。また、溶媒の蒸発が遅く、残存した

溶媒によって、例えば、複合体薄膜の強度低下や、後の工程で用いる装置の汚染などの問題を生ずるような場合には、溶媒を完全に揮発させて除去するために減圧下で乾燥を行うのも好ましい。ボイドの発生を制御し、均質な乾燥したケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を得るために、乾燥中に徐々に温度を上昇させる方法も好ましい。

本発明の方法において、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の形成を、溶媒を用いてかつ開放系で行う場合、ケイ素化合物のゲル化反応や、場合によっては重合性官能基を有する有機ポリマー、重合可能な有機モノマー又はこれらの混合物の重合反応を行う過程で、溶媒の蒸発が並行して起こる。反応と溶媒除去の順序を制御することは、ケイ素化合物の種類、有機ポリマーに含まれる重合性官能基の種類、触媒の種類、量、溶媒の蒸気圧、密閉系か開放系かなどの雰囲気などを選定することにより可能であるが、通常の条件下ではケイ素化合物のゲル化反応、場合によって上記有機ポリマーや有機モノマーの反応が終了した時点で溶媒は除去されている。

こうして得られたケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層は、有機ポリマーが分散したケイ素酸化物からなり、これを後述のように溝部分を有する任意の形状にパターン化して、予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、溝の中に配線として機能する金属層を形成する。そして、後述する加熱処理などによってシリカ

ー有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して予備的絶縁体層を多孔化して、予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層に変えて、基板上に絶縁体層を含む配線構造体を得る。

本発明の方法を実施するためには、公知のリソグラフィー法を用いた微細加工方法が特に好適に使用できる。以下、リソグラフィー法を用いて本発明の方法を実施するやり方の一例を挙げて説明する。

まず、上記のようにしてケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を基板上に形成し、その上にフォトレジストを塗布する。こうして、図1に示すような構造体が得られる。この構造体のフォトレジスト層に、所望のパターンを有するマスクを通してパターン形成露光を行なって潜像を形成し、現像して、パターンを有するフォトレジスト層を得る（図2参照）。フォトレジストの種類や露光方法、現像方法は特に限定されず、公知のものが用いられる。市販のフォトレジストの例としては、日本国東京応化工業（株）製T D U Rシリーズを挙げることができる。露光に用いる光源の例としては、K r Fエキシマレーザー、水銀ランプのg線やi線、A r Fエキシマレーザー、などを挙げることができる。現像に用いる現像液の例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を挙げることができる。続いて、図3に示すように、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層のうちフォトレジストによって保護されていない部分をエッティングにより除去することによって、予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成する。エッティングの方法は、プラズマエッティング、反応性イオンエ

ッチング、ダウンフローエッチング、スパッタエッチングなどが用いられる。また、フォトレジストのパターン形成露光後の現像に用いる現像液が予備的絶縁体層を溶解可能なものである場合は、上記のエッチングを、その現像液による洗浄によって行うことができる。次に、溶剤（フォトレジスト剥離液）による洗浄やプラズマ照射によってフォトレジストを除去する（図4参照）。続いて、図5に示すように、予備的絶縁体層の溝の中に配線として機能する金属を堆積する。

堆積する金属はアルミニウム、銅、銀、タンクステン、チタンなどを用いるのが好適である。これら金属は、単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、金属を堆積させる前に予備的絶縁体層の表面にバリア層を形成して、予備的絶縁体層と金属の間にバリア層を介在させてもよい。バリア層としては窒化チタンなどの導電物質や、窒化ケイ素、酸化ケイ素などの絶縁物質が用いられる。金属やバリア層の堆積方法は、スパッタリングなどの物理的堆積法、CVD（化学的気相成長法）、電解メッキ、無電解メッキなどの電気的手法など、公知の方法で行うことができる。金属の堆積方法としては、また、金属と有機物の化学結合によって得られる金属有機物（メタロオーガニクス）の溶液を塗布して焼成することによって金属を堆積させる方法も挙げることができる。このような金属有機物溶液の例としては、日本国田中貴金属工業（株）製の「メタロオーガニクス」を挙げることができる。

る。

次に、図6に示すように、堆積させた金属のうち上部の余剰の金属膜（予備的絶縁体層の溝以外の部分に堆積した金属）を除去する。余剰の金属を除去する好適な方法の例としては、プラズマなどを用いたエッチバック法や、化学機械研磨（C M P）法を挙げることができ、特にC M P法が好適である。

また、予備的絶縁体層の溝の中に金属を堆積する方法として選択めつき法などを用いた場合は、図4に示されるパターン化された予備的絶縁体層の溝のみに金属を堆積させることができるので、図5に示す構造を経ずに、図4の構造から図6の構造を直接作成することも可能である。選択めつき法については、W O 9 8 / 4 0 9 1 0号などを参照することができる。

次に、予備的絶縁体層のケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去することによって予備的絶縁体層を多孔化して、図7に示すような、基板1と、溝を有する多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層5及び該溝の中に形成された金属層からなる回路を包含する本発明の配線構造体を得ることができる。有機ポリマーを除去する方法の例としては、加熱、溶媒抽出、プラズマ処理などが挙げられるが、もっとも簡便なのはポリマーの分解温度以上に加熱して1分～数日間保持して、有機ポリマーを分解させる方法である。もちろん、有機ポリマーを分解させるための温度は、用

いる金属と有機材料の種類によって設定され、有機ポリマーを分解可能な温度以上であり且つ金属層が流動化する温度未満の範囲で選択される。基板上に既に形成してある下地の素子や配線への損傷を防ぐという観点からは、有機ポリマーを分解させるための温度は、好ましくは100～450℃の範囲であり、更に好ましくは150～400℃の範囲である。また、上記の観点からすると、加熱処理を光照射で行うのも好ましい。この際、使用される光が、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層の吸収波長を含むものであるとより好ましい。

有機ポリマーとして重合性官能基をもつポリマーを用い、かつ光重合開始剤を添加した場合、フォトレジストを用いずに本発明の方法を実施することができる。即ち、重合性官能基をもつ有機ポリマーと光重合開始剤を含有する原料混合物を基板上に塗布して予備的絶縁体層を形成し、得られた予備的絶縁体層に、所望のパターンを有するマスクを介して光照射（パターン形成露光）して重合させた後に現像すると、図4に示すような、任意のパターンの溝を有する予備的絶縁体層を得ることができる。その後の工程は上記と同様に行うことができる。

得られた多孔性ケイ素酸化物薄膜をシリル化剤で処理し、吸水性を抑えたり他の物質との接着性を向上させたりすることも有効である。用いることのできるシリル化剤の例として

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、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、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露など公知の方法で行うことができる。

本発明の方法によると、配線の素材として銅や銀などの低抵抗率の金属を使用できる利点や多層配線構造体の製造に好適であるという利点のあるダマシン法によって、比誘電率の低い多孔性ケイ素酸化物絶縁層を有する配線構造体を極めて

容易に製造でき、形成される多孔性ケイ素酸化物絶縁層が損傷を受けたり、孔の中にエッティングガスや金属微粒子が入り込むなどの問題が起きることがない。このような本発明の方法によって得られる配線構造体においては、線間容量が低減でき、且つ、銅や銀などの低抵抗率の金属からなるなる配線を使用できるので、従来の配線構造体と比べて配線遅延を大幅に低減できる。

本発明の方法によって得られる配線構造体は、例えば、多層配線板や半導体素子の製造に非常に有利に用いることができる。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

### 実施例 1

メチルトリエトキシシラン 0.74 g、テトラエトキシシラン 2.4 g、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（数平均分子量：360）0.68 g、及びポリエチレングリコールジメタクリレート（数平均分子量：540）0.34 g を、N—メチルピロリドン 2.0 g とプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 1.0 g の混合溶媒に溶解し、水 0.75 g と 0.1 N 硝酸 0.15 g を添加して室温で 2 時間攪拌した後、ジクミルパーオキサイド 0.05 g を添加した。得られた溶液を、厚さ 1.2 μm の熱酸化膜（SiO<sub>2</sub> 膜）を予め形成したシリコンウェハー上に、スピンドルコーター（日本国ミカサ株式会社製、1H-360S Spin Coater）を用いて毎分 1,500 回転の速度で 10 秒間回転塗布し、大気中で 120 °C にて 1 時間、次いで 180 °C にて 1 時間加熱して、厚さ 0.80 μm のケイ素酸化物—有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を得た。

得られた薄膜の上にフォトレジスト（日本国東京応化工業社製、THMR-ip3650）を 1.05 μm の厚さで塗

布し、露光装置（日本国キャノン株式会社製、i線ステッパー FPA 3000 i 4）を用いてテストパターンをフォトレジストに転写し、次いで、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて23°Cで60秒間現像してフォトレジストの光が当たった部分を除去し、テストパターンのフォトレジスト像を得た。テストパターンについては、後で説明する。

得られたテストパターンのフォトレジスト像をマスク（保護層）として、反応性イオンエッチャ（日本国アネルバ株式会社製、DEA 506）を用いてエッチングし、フォトレジストでマスクされている部分以外のケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を除去してテストパターンを転写した。この際、エッチングガスとして四フッ化炭素100SCCM [Standard cubic centimeter per minute；1分当たりに流れる気体の流量を、その標準状態(0°C、1気圧)における体積で表したもの]と酸素10SCCMの混合ガスを用い、全圧が30Paとなるようにした。パワーは300W、エッチング時間は20分である。次いで、アッシャー（日本国モリエンジニアリング社製、MPC 600）を用いて酸素50Pa、50°C、そしてパワー150Wの条件で15分間処理し、フォトレジストを酸化することによって完全に除去した。

これにスパッタ装置（日本国アネルバ株式会社製、SPF

313H) を用いて厚さ 30 nm の窒化チタンの膜を成膜し、その上に厚さ 50 nm の銅の膜を成膜した。尚、窒化チタン膜はチタンターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガス(全圧 0.27 Pa、分圧比 50:50)による反応性スパッタで成膜を行い、また、銅の膜は、銅ターゲットを用いてアルゴンのみ(全圧 0.27 Pa)によるスパッタで成膜を行った。パワーはいずれも 400 W である。また、チタンターゲットまたは銅ターゲットは、それぞれチタン又は銅の圧延板を整形して銅プレート上にはんだで接着したもので、真空中でこれにアルゴン等のガスを衝突させることによってチタン又は銅原子、またはクラスターが飛散し、基板上に付着させることができるようにしたものである。

次に、硫酸銅と硫酸溶液を用いてテストパターンを転写した薄膜の面に銅を電解メッキし、厚さ 1.2 μm の銅の層を形成した。この操作によって、テストパターンのうち溝の部分(即ち、ケイ素酸化物ー有機ポリマー複合体薄膜が除去された部分)が完全に銅で埋められているほか、溝以外の部分にも約 1.2 μm の銅の層が形成する。これを酸化アルミニウムと過酸化水素水からなるスラリーを用いて化学機械研磨装置(日本国株式会社ナノテックマシンズ社製、500STZ-6)で研磨して溝以外の部分に堆積した銅を完全に除去し、銅がケイ素酸化物ー有機ポリマー複合体薄膜中に埋め込まれた構造を得た(図 6 参照)。研磨圧力は 4 psi、ウェ

ハ一回転速度は 30 r p m、研磨時間は 60 秒とした。

最後に、400 °C の窒素雰囲気で 1 時間加熱処理し、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層のうち有機ポリマーのみを燃焼させて除去し、多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層を含む配線構造体を得た。

使用したテストパターンは、幅 0.5 μm の溝 2 本が、0.3 μm の間隔を隔てて平行に配置されたパターンを有する。最終的に、溝部分が金属配線、そして、溝と溝との間の部分が金属配線を隔てる絶縁層となる。また、2 本の溝部分の同じ側にあるそれぞれの端部には、最終的に電極となるパッド（溝）がそれぞれ形成されている。作製した配線構造体について、両電極間に交流電圧を印加することにより、2 本の金属配線とその間の絶縁層を平行平板キャパシタとみなしたときの容量、即ち、線間容量（line-to-line capacitance）を測定することができる。

得られた配線構造体について R F インピーダンス／マテリアル・アナライザ（米国ヒューレットパッカード社製、HP 4291A）を用いて線間容量を測定したところ、0.101 pF / mm であった。

#### 比較例 1

400 °C の窒素雰囲気における 1 時間の加熱処理を行わない以外は実施例 1 と同様の方法で配線構造体を作製した。得

られた配線構造体において、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層がそのまま金属配線の絶縁層として機能する。

得られた配線構造体について線間容量の測定を行ったところ、 $0.118 \text{ pF/mm}$ であった。この結果と実施例1の結果とを比較すると、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得た多孔性ケイ素酸化物薄膜を配線間の絶縁層として使用することによって、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜をそのまま絶縁層として使用する場合に比べて、線間容量が低減されることがわかる。

#### 比較例 2

膜厚が $0.8 \mu\text{m}$ の代わりに $0.7 \mu\text{m}$ になるように回転塗布の条件を変更した以外は実施例1と同様の手順でケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成した。これを実施例1と同様に $400^\circ\text{C}$ の窒素雰囲気で1時間加熱処理し、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜のうち有機ポリマーのみを燃焼させて除去し、多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層を得た。この上に、化学気相成長法で厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の二酸化ケイ素膜を成膜した。そして、実施例1と同様にテストパターンの形成、銅の層の形成、及び余剰の銅の層の除去を行い、配線構造体を得た。尚、最終的に得られるテストパターンの構造が実施例1のものと実質

的に同一になるよう考慮した。

得られた配線構造体について線間容量を測定したところ、  
0.109 pF/mmであった。この結果から、実施例1と  
同一条件で形成した多孔性ケイ素酸化物薄膜を絶縁層として  
用いているにもかかわらず、線間容量の値が実施例1のもの  
より大きいことが分かる。これは、絶縁層である多孔性ケイ  
素酸化物薄膜を保護するための被覆に用いた比誘電率の高い  
緻密な二酸化ケイ素膜が、金属配線間に存在するためである  
と考えられる。

## 実施例 2

400°Cの窒素雰囲気で1時間加熱処理する代わりに、3  
80°C、1気圧のアルゴン雰囲気で赤外線ランプを用いて3  
0分間加熱処理してケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜  
の有機ポリマーを除去した以外は実施例1と同様の方法で配  
線構造体を作製した。

得られた配線構造体について線間容量を測定したところ、  
0.102 pF/mmであった。この測定値は、実施例1に  
おける線間容量の測定値（0.101 pF/mm）と同等で  
ある。即ち、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の有機  
ポリマーを除去する方法として、光照射による加熱処理を行  
うことによって、400°Cで1時間加熱処理をするのと同等  
の効果を実現することが可能であることが分かる。

## 参考例 1

メチルトリエトキシシラン 0.74 g、テトラエトキシシラン 2.4 g、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（数平均分子量：360）0.68 g、及びポリエチレングリコールジメタクリレート（数平均分子量：540）0.34 g を、N-メチルピロリドン 2.0 g とプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 1.0 g の混合溶媒に溶解し、水 0.75 g と 0.1 N 硝酸 0.15 g を添加して室温で 2 時間攪拌した後、ジクミルパーオキサイド 0.05 g を添加した。得られた溶液を、予め窒化チタン薄膜を形成したシリコンウェハー上に、スピンドル（日本国ミカサ株式会社製、1H-360S Spin Coater）を用いて毎分 1,500 回転の速度で回転塗布し、大気中で 120 °C にて 1 時間、次いで 180 °C にて 1 時間加熱してケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を得た。〔尚、シリコンウェハー上の窒化チタン薄膜は、チタンターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガス（全圧 0.27 Pa、分圧比 50:50）による反応性スパッタで成膜した。〕得られた薄膜を 400 °C の窒素雰囲気で 1 時間加熱処理し、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜のうち有機ポリマーのみを燃焼させて除去し、多孔性ケイ素酸化物薄膜に変えた。得られた薄膜の膜厚は 0.50 μm であった。この薄膜の表面にマスクを通してアルミ

ニウムを真空蒸着し、直径 1.7 mm の電極を作製した。この試料を用いて多孔性ケイ素酸化物薄膜の 1 MHz における比誘電率を測定したところ 2.01 であった。

### 参考例 2

テトラエトキシシラン 1.2 g 及びポリエチレングリコールモノメタクリレート（数平均分子量：360）0.68 g を、N-メチルピロリドン 2.0 g とプロピレングリコールメチルアセテート 1.0 g の混合溶媒に溶解し、水 0.75 g と 0.1 N 硝酸 0.15 g を添加して室温で 2 時間攪拌した。得られた溶液をシリコンウェハー上に、スピンドル（日本国ミカサ株式会社製、1H-360S Spin Coater）を用いて毎分 1,500 回転の速さで回転塗布し、120 °C にて 1 時間、次いで 180 °C にて 1 時間加熱して、厚さ 0.41 μm のケイ素酸化物 - 有機ポリマー複合体薄膜を含む試料を得た。得られた試料を 450 °C の窒素雰囲気で 1 時間加熱処理し、ケイ素酸化物 - 有機ポリマー複合体薄膜のうち有機ポリマーのみを燃焼させて除去し、多孔性ケイ素酸化物薄膜に変えた。得られた薄膜の膜厚は 0.32 μm であり、有機ポリマー除去前と比較した膜厚の減少は 22 % であった。

### 参考例 3

ポリエチレングリコールモノメタクリレートの代わりに、分子内に重合性官能基を有さないポリエチレングリコール（数平均分子量：20,000）を用いる以外は参考例2と同様の操作を行い、シリコンウェハー上に厚さ1.451 $\mu$ mのケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜を含む試料を得た。得られた試料を450°Cの窒素雰囲気で1時間加熱処理し、ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜のうち有機ポリマーのみを燃焼させて除去し、多孔性ケイ素酸化物薄膜に変えた。得られた薄膜の膜厚は1.07 $\mu$ mであり、有機ポリマー除去前と比較した膜厚の減少は26%であった。

## 産業上の利用可能性

本発明の配線構造体の製造方法によって得られる配線構造体においては、隣接する配線間の容量〔線間容量（line-to-line capacitance）〕が低減でき、且つ、銅や銀などの低抵抗率の金属からなる配線を使用できるので、従来の配線構造体と比べて電気信号の伝達遅延（配線遅延）を大幅に低減できる。更に、本発明の方法によれば、上記の優れた配線構造体を、工業的に有利なダマシン法（配線の素材として銅や銀などの低抵抗率の金属を使用できる利点や多層配線板の製造に好適であるという利点がある）によって容易かつ効率的に製造することが可能となる。本発明の方法によって得られる上記の優れた配線構造体を包含する多層配線板及び半導体素子は、配線遅延が少なく、優れた性能を發揮する。

## 請求の範囲

1. (a) 基板、

(b) 上記基板上に形成され、回路用のパターンを規定する溝を有する多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層、及び

(c) 該溝の中に形成された金属層からなる回路、

を包含する配線構造体の製造方法であって、

(1) 基板上に、ケイ素酸化物中に有機ポリマーが分散してなるケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜からなる予備的絶縁体層を形成し、

(2) 該予備的絶縁体層に回路用のパターンを規定する溝を形成し、

(3) 該溝の中に配線として機能する金属層を形成し、そして

(4) 該予備的絶縁体層のケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマーを除去して該予備的絶縁体層を多孔化して、該予備的絶縁体層を多孔性ケイ素酸化物薄膜からなる絶縁体層に変える、

ことを包含することを特徴とする方法。

2. 該予備的絶縁体層からの該有機ポリマーの除去を光照射による熱処理によって行う、請求項1に記載の方法。

3. 該ケイ素酸化物－有機ポリマー複合体薄膜の該有機ポリマーが、グラフト構造を有するポリマー及び3次元網目構造を有するポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーからなる、請求項1又は2に記載の方法。

4. 請求項1～3のいずれかに記載の方法によって製造される配線構造体。

5. 積層された複数の配線構造体を包含する多層配線板であつて、該複数の配線構造体の少なくとも1つが請求項4に記載の配線構造体である多層配線板。

6. 請求項4に記載の配線構造体を包含する半導体素子。

1/2  
FIG.1

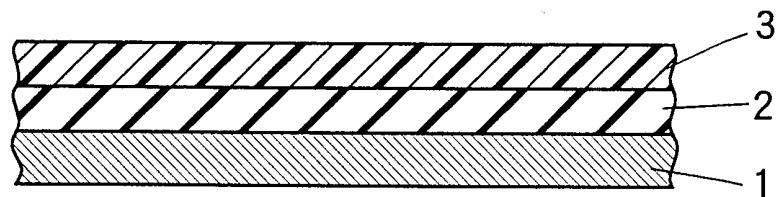


FIG.2

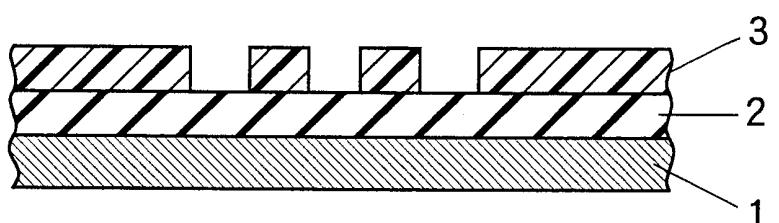
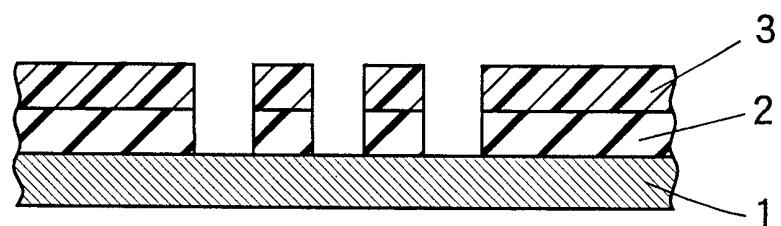


FIG.3



2/2  
FIG.4

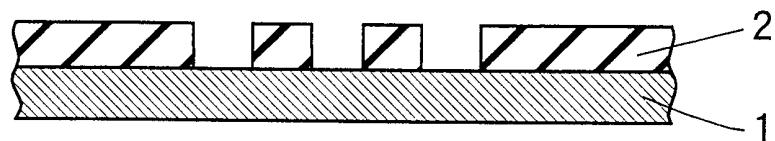


FIG.5

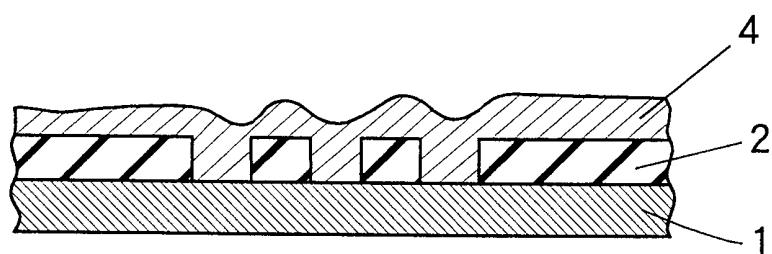


FIG.6

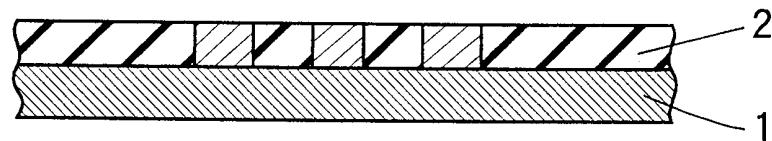
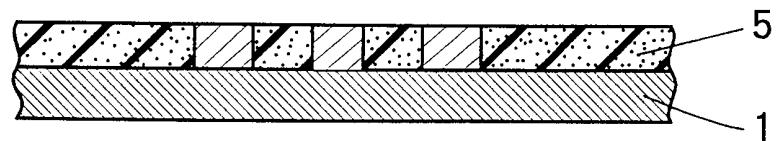


FIG.7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01732

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/3205, H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/3205-21/3213, H01L21/316, H01L21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP, 9-298241, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18. 11. 97), Par. Nos. [0027] to [0051] ; Figs. 1 to 5 Par. Nos. [0027] to [0051] ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-3 4-6
A X	JP, 8-64680, A (Texas Instruments Inc.), 8 March, 1996 (08. 03. 96), Full text ; Figs. 1 to 4 Full text ; Figs. 1 to 4 & US, 5472913, A & EP, 703610, A1	1-3 4-6
Y	J. Macromol. Sci.-Chem., Vol.A28, No. 9, (1991), T. Saegusa, "ORGANIC POLYMER-SILICA GEL HYBRID; A PRECURSOR OF HIGHLY POROUS SILICA GEL", pp.817-829	1-6
A	JP, 8-330300, A (Sony Corp.), 13 December, 1996 (13. 12. 96), Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)	2

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
29 June, 1999 (29. 06. 99)

Date of mailing of the international search report  
6 July, 1999 (06. 07. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/01732

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP, 10-233446, A (Sony Corp.), 2 September, 1998 (02. 09. 98), Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-6

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01732

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3205, H01L21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3205-21/3213, H01L21/316, H01L21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P, 9-298241, A (松下電器産業株式会社) 18. 11月. 1997 (18. 11. 97) 段落【0027】～【0051】，図1～図5 段落【0027】～【0051】，図1～図5 (ファミリーなし)	1-3 4-6
A X	J P, 8-64680, A (テキサス インスツルメンツ インコ 一ポレイテッド) 8. 3月. 1996 (08. 03. 96) 全文，図1～図4 全文，図1～図4 & U S, 5472913, A & EP, 703610, A1	1-3 4-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29. 06. 99	国際調査報告の発送日 06.07.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 齊藤 恒一 電話番号 03-3581-1101 内線 3498  4 L 8122

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J. Macromol. Sci. -Chem. , Vol. A28, No. 9, (1991), T. Saegusa, "ORGANIC POLYMER-SILICA GEL HYBRID; A PRECURSOR OF HIGHLY POROUS SILICA GEL", pp. 817-829	1-6
A	J P, 8-330300, A (ソニー株式会社) 13. 12月. 1996 (13. 12. 96) 全文, 図1-図3 (ファミリーなし)	2
P Y	J P, 10-233446, A (ソニー株式会社) 2. 9月. 1998 (02. 09. 98) 全文, 図1-図4 (ファミリーなし)	1-6