

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-45260

(P2010-45260A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 25/065 (2006.01)	HO 1 L 25/08	Z
HO 1 L 25/07 (2006.01)		
HO 1 L 25/18 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-209194 (P2008-209194)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年8月15日 (2008.8.15)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	八木橋 不二夫
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
			内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板の接合方法並びに3次元半導体装置

(57) 【要約】

【解決手段】 接合する基板間に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層を形成する基板の接合方法において、接合する一方又は双方の基板に、該基板が接着層前駆体と接触する面に予めガス透過層を形成した基板を用いることを特徴とする基板の接合方法。

【効果】 本発明によれば、接合用材料に熱硬化時比較的多量のガスを発生する材料を用いた場合にも、半導体装置が形成された基板間を、ガス発生による剥がれ問題を起こすことなく、強固な接合を形成可能とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

接合する基板間に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層を形成する基板の接合方法において、接合する一方又は双方の基板に、該基板が接着層前駆体と接触する面に予めガス透過層を形成した基板を用いることを特徴とする基板の接合方法。

【請求項 2】

上記ガス透過層は、ケイ素系材料を含有する塗布膜を形成し、該塗布膜を加熱することによりガス透過性を与えたものである請求項 1 記載の基板の接合方法。

【請求項 3】

上記ケイ素系材料は酸化ケイ素系材料である請求項 2 記載の基板の接合方法。

10

【請求項 4】

上記酸化ケイ素系材料は、有機酸化ケイ素化合物である請求項 3 記載の基板の接合方法

【請求項 5】

上記ガス透過層は、CVD法により得られた比誘電率 k が 3 以下である多孔質膜である請求項 1 記載の基板の接合方法。

【請求項 6】

接合する基板間に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層を形成する基板の接合方法において、接合に先立ち、接合する一方又は双方の基板の接着層前駆体と接触する面に、無機又は有機酸化ケイ素系高分子化合物を含有する酸化ケイ素系膜形成用組成物を用いて酸化ケイ素系膜をガス透過層として成膜した基板を用いることを特徴とする基板の接合方法

20

【請求項 7】

上記接着層前駆体層は、無機又は有機酸化ケイ素系高分子化合物を含有する層である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の基板の接合方法。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の接合方法を用いて作製した 3 次元半導体装置。

【請求項 9】

基板間を接合層を用いて接合した半導体装置において、接合層はガス透過層と接着層を含むことを特徴とする 3 次元半導体装置。

30

【請求項 10】

上記ガス透過層は、ケイ素系材料を含有する塗布組成物の塗布操作及び加熱によってガス透過性を与える加熱操作を含む工程により得られたガス透過層である請求項 9 記載の 3 次元半導体装置。

【請求項 11】

上記ケイ素系材料は、酸化ケイ素系材料である請求項 10 記載の 3 次元半導体装置。

【請求項 12】

上記基板の接合面に形成されるガス透過層は、CVD法により得られた比誘電率 k が 3 以下である多孔質膜からなる請求項 9 記載の 3 次元半導体装置。

【請求項 13】

上記接着層は酸化ケイ素系化合物からなる請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項記載の 3 次元半導体装置。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体基板等の基板の接合方法並びに 3 次元半導体装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

LSI (Large Scale Integrated Circuit) は情報処理速度の向上、情報処理量の増大といった高性能化を追い求めるため、リソグラフィー技術

50

を始めとする多数の技術の開発によって構造の微細化が行われてきた。例えばリソグラフィ技術では、ArFエキシマレーザー露光によってすでに65nmノードのものが工業化されてきており、更に液浸露光法を用いることによって更なる微細化がすでにスケジュール化されている。しかし、このような微細化のみによる高性能化は、リソグラフィ技術に留まらず、種々の技術的に又は材料的に限界に到達する可能性があることが指摘されている。

【0003】

もう一つの高集積化又は高速化の方法として、LSIを上下方向にも積層させて集積度を上げ、又は処理速度を上げる方法、いわゆる3次元(3D)半導体集積回路は、微細化とは独立に集積度の向上あるいは処理速度の高速化が可能な技術として注目されており、すでに多数の研究が行われている。

10

【0004】

LSIを縦方向に積層する方法としては、LSIを形成したウェハー同士を張り付けて積層する方法、LSIを形成したウェハー上にLSIチップを張り付けて積層する方法、LSIチップ上にLSIチップを張り付けて積層する方法が検討されているが、いずれの方法においても、LSI同士の接合は一つのキー技術であり、接合は欠陥がないこと、強固であることが求められている。

【0005】

このようなLSI同士の接合には、直接法と間接法がある。直接法は、それぞれの接合面を直接接合してしまう方法であり、シリコンフュージョンボンディング、イオンプラズマボンディング等が知られている。この直接接合は一般に強い強度で接合が形成でき、不要な第三の材料を原理的に含まないため高い信頼性が得られるという利点があるが、一方で、接合形成のために接合面の高い平坦性と高度に小さな表面ラフネスが求められ、技術的なハードルが高い。

20

【0006】

一方、間接法は接合層を用いて接合する方法であるが、すでに比較的限られた範囲では、チップ間を接合して積層された実装技術は実用化されており、例えば特許文献1(特開2007-270125号公報)では、複数のチップを積層するためのチップ間の接着層に、熱硬化性樹脂による絶縁シートを使用した発明が開示されている。

【0007】

また、ウェハー間を接合する例としては、例えば特許文献2(特表2006-522461号公報)では、半導体装置を形成したウェハーを極薄化したものを半導体装置を形成したウェハーに絶縁材料を用いて接合すると共に、積層されたウェハー間に電氣的接合部を形成する技術が開示されており、ここでは絶縁-接着材料としてポリイミドが使用されている。

30

【0008】

このような間接法に使用する接着層のための材料に求められる性能について、上述の特開2007-270125号公報(特許文献1)では、LSIチップ間の接合に流動性の高い絶縁シートを使用すると、硬化時にガスを発生し、それが原因で剥がれを生じてしまう問題を指摘しており、特定の物性を満たすBステージ化した接合用シートを用いることで、ガス発生による剥がれを生じない熱硬化が可能となることを見出している。

40

【0009】

なお、本発明に関連する先行文献としては、上記特開2007-270125号公報(特許文献1)、特表2006-522461号公報(特許文献2)及び後述する特許文献を含む以下のものが挙げられる。

【特許文献1】特開2007-270125号公報

【特許文献2】特表2006-522461号公報

【特許文献3】WO2005/53009号公報

【特許文献4】特開2005-216895号公報

【特許文献5】特開2007-324283号公報

50

【特許文献 6】特開 2 0 0 7 - 3 1 4 7 7 8 号公報
【特許文献 7】米国特許第 6 , 2 6 8 , 4 5 7 号明細書
【特許文献 8】特開 2 0 0 4 - 3 1 1 5 3 2 号公報
【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 2 6 9 6 9 3 号公報
【特許文献 1 0】特開 2 0 0 4 - 2 9 2 6 4 3 号公報
【特許文献 1 1】特開 2 0 0 8 - 1 9 4 2 3 号公報
【特許文献 1 2】特開平 9 - 7 1 6 5 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

10

接着時の加熱の際にガス発生を伴って硬化する材料は、特開 2 0 0 7 - 2 7 0 1 2 5 号公報（特許文献 1）で指摘されているように、上述のような半導体装置の接合には用い難い材料である。しかし、一方で埋め込み特性や熱安定性を考えた場合、好ましい材料は熱硬化時、比較的多量のガス発生を伴う場合がある。例えば有機ケイ素系材料は絶縁材料として好ましい材料であることはよく知られており、4 0 0 を超えるような高温処理をした場合にも、層が骨格構造を失わないという好ましい特性を持つ。しかし、酸化ケイ素骨格が十分な密度を持つ膜を成膜しようとすると、熱硬化時には比較的多量のガスを発生するものになってしまうため、従来の接合方法を用いた場合には剥がれや不均一性等による不良問題を起こし易い材料である。

【 0 0 1 1 】

20

本発明は、半導体装置の積層技術において、接合用材料に熱硬化時比較的多量のガスを発生する材料を用いた場合にも、半導体装置が形成された基板間を、ガス発生による剥がれ問題を起こすことなく、強固な接合を形成可能な基板の接合方法を提供することを目的とする。また、更に該製造方法によって得られた信頼性の高い 3 次元半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

接着層前駆体層あるいは接着層中の溶剤や縮合時に発生するガスによる接合層破壊を原因とする接合不良問題は、基本的には接合層を破壊せずにガスが系外に放出されれば解決されることは明らかである。ところで、現在開発が急がれている別の領域の半導体製造用材料である多孔質低誘電率膜では、従来の均一材料、例えばバルクの酸化ケイ素よりも低い誘電率を得るために、膜中に空孔を持たせたものが種々開発されている。例えば C V D 法によって得られるものとしては特許文献 3（W O 2 0 0 5 / 5 3 0 0 9 号公報）のようなもの、また塗布法によって得られるものとしては特開 2 0 0 5 - 2 1 6 8 9 5 号公報（特許文献 4）、特開 2 0 0 7 - 3 2 4 2 8 3 号公報（特許文献 5）のような有機ケイ素系のものや、特許文献 6（特開 2 0 0 7 - 3 1 4 7 7 8 号公報）のような非ケイ素系のものが知られている。このような微細孔を持つ膜であれば、ガスを通過させる手段となりうる可能性があることを本発明者らは想到した。

30

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明者らは上記作業仮説に基づき、接合する基板に上述のような多孔質膜層を形成し、その多孔質膜層を介して接着層前駆体層を設けて基板の接合を試みたところ、接着層前駆体層の熱硬化に伴ってガスを放出する材料を用いた場合にも、剥がれを生じることなく接合できることを見出した。更に、有機又は無機酸化ケイ素系高分子化合物を含む酸化ケイ素系膜形成用組成物を用いて成膜した酸化ケイ素系膜であれば、上述のような粒子間空隙による空孔、いわゆるメソ孔（孔径が半径 1 ~ 1 0 n m 程度）を持つものだけでなく、ミクロ孔（孔径が半径 1 n m 以下）による多孔質層や、いわゆるスピノングラス（S O G）膜のようなミクロ孔が確認できないような多孔質層を用いても同様に剥がれを生じることなく接合ができることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【 0 0 1 4 】

即ち、本発明は、下記基板の接合方法並びに 3 次元半導体装置を提供する。

50

接合する基板間に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層を形成する基板の接合方法において、接合する一方あるいは双方の基板に、該基板が接着層前駆体と接触する面に予めガス透過層を形成した基板を用いることを特徴とする、接合する基板間に接着層前駆体層を挟んで加熱して接着層を形成する基板の接合方法である（請求項１）。接着層中にガス透過層を設けることにより、接着層前駆体層を硬化するための加熱を行った際に、接着層前駆体層からガス放出があった場合にも、ガス透過層からガスが系外に放出されるため、硬化時に放出ガスによる基板接合の破壊等が防止され、確実な接合が可能となる。

上記ガス透過層は、ケイ素系材料を含有する塗布膜を形成し、該塗布膜を加熱することによりガス透過性を与えたものを用いることができる（請求項２）。塗布型のケイ素系膜はガス透過性膜とする好ましい材料の一つであり、加熱によりケイ素間の架橋が形成され、立体的な骨格構造が維持されることでガス分子が通過する空間が形成される。

上記ケイ素系材料の好ましい態様としては酸化ケイ素系材料を挙げることができる（請求項３）。塗布型の酸化ケイ素系材料は、ガス透過層として好ましいだけでなく、400以上の高温によっても接合力を維持することが期待できる材料である。

更に、上記酸化ケイ素系材料は、有機酸化ケイ素化合物であることが好ましい（請求項４）。有機酸化ケイ素化合物は、酸化ケイ素系材料の中でも、容易に比較的安定な塗布用組成物とすることが出来る。

ガス透過層を得るための工程の別態様としては、上記ガス透過層は、CVD法により比誘電率 k が3以下である多孔質膜を形成する場合に用いる酸化ケイ素系材料膜形成方法を用いて得たものである上記基板の接合方法を挙げることができる（請求項５）。プラズマCVDによりTEOS（テトラエトキシシラン）のみを用いる方法により得られる酸化ケイ素膜はガス透過性を示さないが、比誘電率 k が3以下となるようなCVD多孔質膜は、ガス透過膜として使用可能な材料である。

また、本発明は、接合する基板間に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層を形成する基板の接合方法において、接合に先立ち、接合する一方あるいは双方の基板の接着層前駆体と接触する面に、無機あるいは有機酸化ケイ素系高分子化合物を含有する酸化ケイ素系膜形成用組成物を用いて酸化ケイ素系膜をガス透過層として成膜した基板を用い、該基板間に接着層前駆体層を挟んで加熱して接着層を形成する基板の接合方法である（請求項６）。接合する基板の一方あるいは両方に、接合面に無機あるいは有機酸化ケイ素高分子化合物を含有する膜を成膜し、それを加熱硬化させた層を形成しておくこと、接着層前駆体層を用いて基板間を接合する際に、加熱によってガスが発生するような材料の接着層前駆体層を用いても、接合層にボイドや剥離が生じることを防止することができる。

上記接着層前駆体層は無機あるいは有機酸化ケイ素系高分子化合物を含有する材料を含有する層であることが好ましい（請求項７）。無機あるいは有機酸化ケイ素高分子化合物から得られる熱硬化膜は、本発明の方法により接着層とすることが可能となる材料であるが、熱安定性が高く、基板と同じエッチング特性を持つことから接合層として好ましい材料である。

更に、本発明は、上述の接合方法を用いて作製した３次元半導体装置である（請求項８）。上述の方法により得られた３次元半導体装置は、接合欠陥を持つ危険性が低く、接合後の工程で高温での処理を行った場合にも高い信頼性を期待できる設計を可能とする。

また、本発明は、基板間を接合層を用いて接合された半導体装置において、接合層はガス透過層と接着層を含むことを特徴とする３次元半導体装置である（請求項９）。

この場合、上記ガス透過層の一態様は、ケイ素系材料を含有する塗布組成物の塗布操作及び加熱によってガス透過性を与える加熱操作を含む工程により得られたガス透過層である（請求項１０）。

更に、上記ケイ素系材料は酸化ケイ素系材料であることが好ましい（請求項１１）。

また、上記３次元半導体装置が持つ上記基板の接合面に形成されるガス透過層の別態様は、CVD法により比誘電率 k が3以下である多孔質膜を形成する場合に用いる酸化ケイ素系材料膜形成方法によって得られる低誘電率膜と同質の材料からなる（請求項１２）。

更に、上記３次元半導体装置の接着層は酸化ケイ素系化合物からなることが好ましい（

10

20

30

40

50

請求項 13)。本発明の方法で使用が可能となる酸化ケイ素系化合物を接着層に用いることにより、高温における接合の高い安定性が確保され、高い信頼性を持つ 3 次元半導体装置となる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、接合用材料に熱硬化時比較的多量のガスを発生する材料を用いた場合にも、半導体装置が形成された基板間を、ガス発生による剥がれ問題を起こすことなく、強固な接合を形成可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

3次元集積回路を製造する際に新たに生じる問題として、上下の半導体装置をどのように設計すればよいのか、上下の半導体装置の電氣的接合をどのように設けるかといった重大な問題の一つに、半導体装置が形成された基板同士をどのように強固に接合するかという問題がある。本発明は、3次元半導体装置のための半導体装置が形成された基板の強固な接合に用いる接合方法、及び上述の特徴的な接合層を持つ半導体装置に関する。

【0017】

半導体装置の積層は、3次元集積回路に限らず、半導体パッケージに複数の半導体装置を積層してパッケージ化する際に用いられているが、上述の特表 2006-522461 号公報（特許文献 2）には、半導体チップを接着する際に、接着材料が凝固時にガスを発生する材料を用いてしまうと、発生したガスが接着層を破壊してボイドや剥がれを生じることが指摘されている。

【0018】

ところが、半導体同士を強固に接合する場合、材料として凝固時にガスを発生する材料の方が優れる材料である場合がある。例えば代表的な絶縁材料であるポリイミド系の膜の場合には、前駆体としてポリアミド酸を使用した場合には硬化時にかなりの量のガスを発生する。更にケイ素系材料は、400 といった高温処理を行った場合にも接着層としての機能を失わないことが期待される絶縁性を持つ有利な材料であるが、有機側鎖の架橋による、いわゆる付加型のシリコン接着剤ではなく、熱安定性の高い接合層形成が期待できるシラノール基の縮合によって Si-O-Si 結合が形成されて硬化するタイプのケイ素系材料は、該ケイ素系材料が含まれる接着層前駆体を接着層形成前に B ステージ化しておいた場合にも、その縮合度は 60 ~ 70 % 程度であり、硬化して接着層となる際の脱水反応によりかなりの量の水又はアルコールを発生する材料である。そのため、従来の熱硬化による方法では硬化時のガス発生によるボイド発生の抑制ができず、仮止めのような一時的な接着でない限り、ケイ素膜を接着層とする基板間の接合は難しいと考えられていた。

【0019】

上述のような基板の接合は、半導体装置を形成したウェハー同士の接合、半導体装置を形成したウェハー上へのダイシングした半導体チップの接合、半導体チップ同士の接合があるが、いずれの場合にもガス発生を伴って硬化する材料では上述の問題が生じ、特にウェハー同士の接合では面積が大きいために問題が避けられなかった。

【0020】

本発明者らは、上述のような硬化時にガスを発生する材料を用いて基板を接合する方法を種々検討した結果、接合する基板の接合面、即ち接着層前駆体層に接着時に接触する面に、後述するようなガス透過層を予め形成した場合には、接着層に硬化時ガス発生を伴う材料を用いても、ウェハー同士をボイド、剥がれが発生することなく接合することができることを見出した。また、特に接合する基板の双方の接合面にガス透過層を形成しておいた場合には抑制効果は顕著であり、また、接着層前駆体層をいずれか一方のみの基板に、接着層前駆体層形成用組成物の形で塗布成膜する場合には、接着層前駆体層形成用組成物を塗布しない方の基板にガス透過層を設けておくことが好ましいことを見出した。

【0021】

この発明に用いた作業仮説は、本発明の技術を何ら制限するものではないが、次のようなものである。即ち、従来型の絶縁膜は一般的にはテトラエトキシシランを用いてCVD法によって得られるバルクの酸化ケイ素膜であるが、これよりも低い誘電率を持つ多孔質低誘電率膜と呼ばれている多孔質膜は、膜中に空孔を形成することによって誘電率をバルクの状態より下げたものである。特にk値が2.5以下となるような多孔質膜にはメソ孔と呼ばれる膜を形成する材料粒子の粒子間隙による空孔（孔径の半径が1～10nm程度）がある。そこで、接着層と基板の間に多孔質膜が介在すれば、このような空孔を通じてガスが放出され、接着層が破壊されずに強固な接合が可能になるというものである。

【0022】

後述するように、上記の仮説に基づき多孔質層を形成した後、それを介して接合層で基板の接合を行ったところ、剥離等を生じることなく接合を行うことができたため、更にメソ孔をほとんど持たず、更に孔径の小さなミクロ孔（孔径の半径が1nm以下）を持つ材料についても検討を行った。ミクロ孔は無機又は有機酸化ケイ素系高分子化合物溶液から調製した膜を熱架橋して形成した場合などに膜中に形成されるものであり、具体例としては、無機又は有機酸化ケイ素樹脂を含有するSOG膜形成用組成物に後述のサイズの小さなポロジェンを加えた溶液より成膜した酸化ケイ素系膜がある。このような膜をガス透過膜とし、同様な接合を試みたところ、ミクロ孔を持つようなガス透過層によっても剥離を生じることなく接合を行うことができることを見出した。更にまたELLIPSOMETRIC POROSIMETERのような装置を用いてもミクロ孔の確認ができないSOG膜についても試したところ、空孔径によって効果が下がるものの、ボイド発生が抑制された接合は可能であることが確認された。

10

20

【0023】

まず、本発明に用いる基板の接合面に形成するガス透過層として有用な、メソ孔を持つガス透過層について説明する。

【0024】

これまで半導体装置への利用が検討された上述のメソ孔を持つ膜は、バルクの酸化ケイ素膜より低い比誘電率（k値）を持つ低誘電率絶縁膜としての適用が検討される中で多数発表されてきている。これらのものは、いずれもガス透過膜として使用可能であるが、特に酸化ケイ素系の膜は、400程度の高温でも高い安定性が期待される有用な材料である。

30

【0025】

メソ孔を持つ酸化ケイ素系膜の成膜方法についても多数が公知である。古くからある方法としては、例えば、熱硬化させることができる無機又は有機酸化ケイ素系高分子化合物に、その熱硬化点より少し高い温度で揮発あるいは分解してガス化するような材料、いわゆるポロジェンを加えて成膜後、ポロジェンを膜中から脱離させる焼結操作をすれば、メソ孔を持つ酸化ケイ素系膜が得られることはよく知られている（例えば特許文献8：特開2004-311532号公報等）。ポロジェンとして用いることができる材料はすでに多数のものが公知であるが、例えば（メタ）アクリル酸系高分子化合物、ポリエーテル、ポリエステル等のような熱分解性を有する重合体を挙げることができる。また、塗布溶剤に比較して沸点の高い炭素数が5～10程度の多価アルコールやマレイン酸誘導体のような熱分解性カルボン酸誘導体のような比較的分子サイズの小さなものを加えてやることでメソ孔ではなく、後述するミクロ孔を主体とする多孔質膜を作ることにもできる。

40

【0026】

また、メソ孔を持つ多孔質膜を形成する上で、上記のように熱分解性高分子化合物を使用することは必ずしも必須ではなく、酸化ケイ素系高分子化合物の合成反応の条件によって、ポロジェンを用いずに酸化ケイ素系高分子化合物のみを膜形成材料としても得られる。たとえば特許文献9（特開平2004-269693号公報）においては、シラン化合物をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドで加水分解縮合して得た酸化ケイ素系高分子化合物を用いて調製した塗布膜は、焼成により誘電率2.0～3.0程度の低誘電率の膜を形成でき、このような膜はその誘電率からメソ孔を持つような多孔質膜になっているも

50

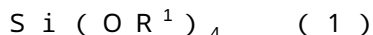
のと推測される。また、メソ孔の存在は、ELLIPTIC POROSIMETERのような装置を使用すれば、ミクロ孔の存在を合わせ、膜中の空孔を確認することができる。

【0027】

上述のような膜形成用組成物の主たる成分である酸化ケイ素系高分子化合物は、一般的には加水分解性シランを加水分解したものや、複数のシラノールを持つケイ素化合物やその塩を縮合して得るが、用いる原料、縮合方法については上述のものを始めとする多数の公知文献に記載されており、それらは基本的にはいずれも本目的に使用できる。中でも好ましく用いられる酸化ケイ素系高分子化合物の原料となるものは、以下に示される加水分解性シラン化合物である。すなわち、

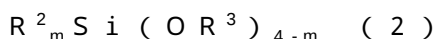
10

下記一般式(1)



(上式中、 R^1 は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、4個の R^1 は、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表される4官能性アルコキシシラン化合物や下記一般式(2)



(上式中、 R^2 は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。 R^3 は置換基を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。また m は1～3の整数を示す。)

20

で示される加水分解性シラン化合物である。

【0028】

本発明に好ましく用いられる式(1)に示すシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリエトキシメトキシシラン、トリプロポキシメトキシシラン、トリブトキシメトキシシラン、トリメトキシエトキシシラン、トリメトキシプロポキシシラン、トリメトキシブトキシシラン及びアルキル基の異性体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

また式(2)に示すシラン化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリメチルブトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルプロポキシシラン、トリエチルブトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピルプロポキシシラン、トリプロピルブトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリブチルプロポキシシラン、トリブチルブトキシシラン及びそのアルキル基異性体等が挙げられる。

30

40

【0030】

このような原料を用いて得た酸化ケイ素系高分子化合物を用いた低誘電率多孔質膜の形成材料については多数の公知のものが知られており、上述の一般式(1)、(2)以外のものも多く知られている(例えば特許文献10：特開2004-292643号公報)が

50

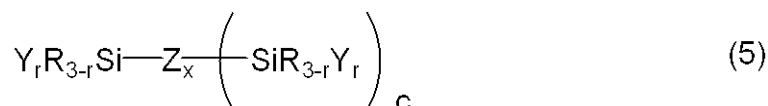
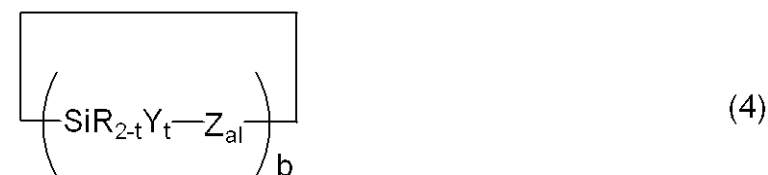
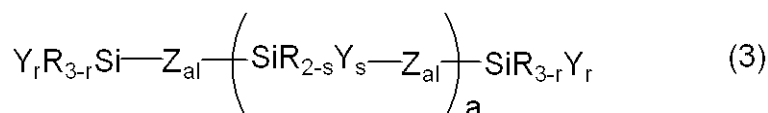
、それらはいずれも基本的には使用可能である。

【 0 0 3 1 】

上述の加水分解性シラン化合物は単体、あるいは混合物として加水分解縮合を行い、酸化ケイ素系高分子化合物とするが、加水分解縮合することで塗布し、加熱硬化可能な程度の重合度、すなわち分子量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー：GPCによってポリスチレン基準で重量平均分子量 MW 500 以上程度になるものであれば、基本的にはいずれの組み合わせでもガス透過膜用の材料とすることができる。

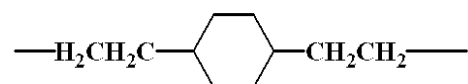
【 0 0 3 2 】

これらのうち、加水分解縮合後に得られる酸化ケイ素系高分子化合物がガス透過膜として機能するよう、熱硬化によって容易に上記ガス透過性を得るためには、熱硬化時に膜中に 3 次元のネットワークが形成されることが好ましく、上述の一般式 (1) 及び一般式 (2) の m が 1 のものや、その他のものとして、下記のような一般式 (3) ~ (5)



(但し、a は 1 ~ 20 の整数、r はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数であり、s は 0 ~ 2 の整数であるが、全ての r が 1 の時は全ての s が 0 にはならない。また、b は 2 ~ 6 の整数であり、t は 0 ~ 2 の整数であると共に、全ての t が 0 にはならない。c は 1 ~ 4 の整数であり、c が 1 の場合、全ての r は 1 にはならない。R は置換基を含んでもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表わし、R が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。Y はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基から選択され、また Z_{al} は置換基を持ってもよい 2 価の炭素数 1 ~ 10 の環状構造、例えば

【 化 2 】



を含んでもよい直鎖状もしくは分岐状、又は環状の脂肪族炭化水素基を示し、Z_x は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状あるいは環状構造を含んでもよい (c + 1) 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香環含有炭化水素基を示す。)

で示されるもののよう、3 つ以上の酸素原子及び / 又は炭化水素による架橋を形成する能力のある加水分解性シラン化合物が含まれる必要がある。3 つ以上の酸素原子及び / 又は炭化水素による架橋を形成する能力のある加水分解性シラン化合物の含有比は、10 モル % 以上であることが好ましく、より好ましくは 30 モル % 以上であり、100 モル % であってもよい。これが 10 モル % 未満である場合には熱硬化が困難になる場合があり、30 モル % 以上とした場合には空孔がよく保存される。

【 0 0 3 3 】

上記ガス透過層形成用に用いる酸化ケイ素系高分子化合物は、上述の加水分解性シラン化合物を酸あるいは塩基性触媒を用い、加水分解縮合することにより得られる。加水分解性シラン化合物の加水分解縮合は多数の公知例が知られており、酸触媒を用いる方法やアルカリ触媒による方法（例えば特許文献 11：特開 2008-19423 号公報に双方について記述がある）がある。

【0034】

例えば酸触媒を用いる場合には、加水分解性シラン化合物を無機酸、例えばフッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸等や、スルホン酸誘導体、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等、また比較的酸性度の高いシュウ酸やマレイン酸のような有機酸等が使用される。触媒の使用量は、ケイ素モノマー混合物に含まれるケイ素原子 1 モルに対して 10^{-6} モル～10 モル、好ましくは 10^{-5} モル～5 モル、より好ましくは 10^{-4} モル～1 モルである。

10

【0035】

上述の加水分解性シラン化合物から加水分解・縮合によりケイ素含有化合物を得ときの水の量は、加水分解性シラン化合物に結合している加水分解性置換基 1 モル当たり 0.01～100 モル、より好ましくは 0.05～50 モル、更に好ましくは 0.1～30 モルを添加することが好ましい。100 モルを超える添加は、反応に使用する装置が過大になるだけで不経済である。

【0036】

操作方法として、触媒水溶液に加水分解性シラン化合物を添加して加水分解・縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、加水分解性シラン化合物を有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は 0～100、好ましくは 5～80 である。加水分解性シラン化合物の滴下時に 5～80 に温度を保ち、その後 20～80 で熟成させる方法が好ましい。

20

【0037】

触媒水溶液に加えることのできる、又は加水分解性シラン化合物を希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン、プロピ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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート、γ-ブチラクトン及びこれらの混合物等が好ましい。

30

【0038】

これらの溶剤の中で好ましいものは水可溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、プロピ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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が 100 以下のものである。

40

【0039】

なお、有機溶剤の使用量は、加水分解性シラン化合物 1 モルに対して 0～1000 ml、特に 0～500 ml が好ましい。有機溶剤の使用量が多いと反応容器が過大となり不経済である。

50

【 0 0 4 0 】

一方、塩基性触媒を用いる場合、使用される塩基性触媒は具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロシクロノネン、ジアザビシクロウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、アニリン、N, N - ジメチルアニリン、ピリジン、N, N - ジメチルアミノピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ペペリジン、ピコリン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリンハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。触媒の使用量は、加水分解性シラン化合物 1 モルに対して 10^{-6} モル ~ 10 モル、好ましくは 10^{-5} モル ~ 5 モル、より好ましくは 10^{-4} モル ~ 1 モルである。

10

【 0 0 4 1 】

上記加水分解性シラン化合物から加水分解・縮合によりケイ素含有化合物を得るときの水の量は、加水分解性シラン化合物に結合している加水分解性置換基 1 モル当たり 0 . 0 1 ~ 100 モル、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 50 モル、更に好ましくは 0 . 1 ~ 30 モルを添加することが好ましい。100 モルを超える添加は、反応に使用する装置が過大になるだけで不経済である。

20

【 0 0 4 2 】

操作方法として、触媒水溶液に加水分解性シラン化合物を添加して加水分解・縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、加水分解性シラン化合物を有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は 0 ~ 100、好ましくは 5 ~ 80 である。加水分解性シラン化合物の滴下時に 5 ~ 80 に温度を保ち、その後 20 ~ 80 で熟成させる方法が好ましい。

【 0 0 4 3 】

触媒水溶液に加えることのできる、又は加水分解性シラン化合物を希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル - 2 - n - アミルケトン、プロピ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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 t e r t - ブチル、プロピオン酸 t e r t - ブチル、プロピレングリコールモノ t e r t - ブチルエーテルアセテート、 γ - ブチラクトン及びこれらの混合物等が好ましい。

30

40

【 0 0 4 4 】

これらの溶剤の中で好ましいものは水可溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、プロピ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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

この中で特に好ましいのは、沸点が 100 以下のものである。

50

【 0 0 4 5 】

なお、有機溶剤の使用量は、加水分解性シラン化合物 1 モルに対して 0 ~ 1 0 0 0 m l、特に 0 ~ 5 0 0 m l が好ましい。有機溶剤の使用量が多いと反応容器が過大となり不経済である。

【 0 0 4 6 】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、加水分解・縮合反応で生成したアルコールを減圧除去し、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできる酸性物質の量は、触媒で使用された塩基に対して 0 . 1 ~ 2 当量が好ましい。この酸性物質は水中で酸性を示すものであれば、任意の物質でよい。

【 0 0 4 7 】

上述のケイ素系高分子化合物を、水を含んでいてもよい有機溶剤に溶解して接着層前駆体膜形成用組成物とする。ここで使用される有機溶剤は、塗布条件に応じて適度な揮発性を有し、上記ケイ素系高分子化合物を溶解しうるものであればいずれのものも使用できる。好ましく用いることができる溶剤としては、n - ペンタン、イソペンタン、n - ヘキサン、イソヘキサン、n - ヘプタン、2, 2, 2 - トリメチルペンタン、n - オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、n - アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - 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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2 - ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン等のケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n - ブチルエーテル、n - ヘキシルエーテル、2 - エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、γ - ブチロラクトン、γ - バレロラクトン、酢酸 n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 sec - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シ

10

20

30

40

50

ユウ酸ジ n -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒、 N -メチルホルムアミド、 N,N -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 N -メチルアセトアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルプロピオンアミド、 N -メチルピロリドン等の含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。

これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0048】

上述の縮合反応で得られた酸化ケイ素系高分子化合物の反応混合物は、通常水洗やイオン交換による脱金属処理された後、塗布に有利な溶剤に溶剤交換される。更に必要に応じて上述のポロジェンや、界面活性剤、 pH 安定化剤等を加え、塗布溶剤による濃度調整を行うとガス透過性膜形成用組成物が得られる。この際に使用する塗布溶剤としては、通常の酸化ケイ素系高分子化合物を含有する組成物溶液を調整するために使用される溶剤を用いることができ、このような溶剤はすでに多数のものが公知であって、上述したものが挙げられ、また上述の特開2005-216895号公報(特許文献4)、特開2007-324283号公報(特許文献5)や米国特許第6,268,457号明細書(特許文献7)、特開2004-311532号公報(特許文献8)、特開2004-269693号公報(特許文献9)、特開2004-292643号公報(特許文献10)、特開2008-19423号公報(特許文献11)、特開平9-71654号公報(特許文献12)にも多数開示されており、いずれも基本的に使用可能である。また、濃度は膜厚に応じ調整され、多孔質膜と同様の膜厚を用いる場合には特開2005-216895号公報(特許文献4)、特開2007-324283号公報(特許文献5)や米国特許第6,268,457号明細書(特許文献7)、特開2004-311532号公報(特許文献8)、特開2004-269693号公報(特許文献9)、特開2004-292643号公報(特許文献10)、特開2008-19423号公報(特許文献11)、特開平9-71654号公報(特許文献12)を参考にできるが、組成物溶液の固形分濃度は、最終加熱後の膜厚がおよそ300~1000nmになるように調整することが好ましく、酸化ケイ素系高分子化合物や塗布条件にも依存して調整する必要があるが、0.1~30質量%であり、より好ましくは0.2~20質量%である。

【0049】

上述のように調製されたガス透過性膜形成用組成物は、通常最終的に濾過による異物除去を行った後、ガス透過性膜を形成する基板に塗布成膜される。このような高分子化合物を含有する膜形成用組成物の塗布成膜についてもすでに多数の方法が知られているが、本発明で特にウェハー等の面積の比較的広い基板に対して成膜を行う場合には、回転塗布法による成膜が、高い平坦性が得られることから有利な方法である。

【0050】

溶液状の組成物を用いて塗布された膜は、膜中に残る溶剤を除去するための加熱を行った後、更にガス透過性膜としてのメソ孔あるいは後述のようなマイクロ孔が膜中に保持されるための機械構造の基となる高分子化合物間架橋を形成するための加熱を行う。上記2つの目的の加熱は必ずしも2段階で行う必要はないが、得られる膜にクラック等が生じることを防止するためには2段階で行うことが好ましい。

【0051】

通常前者の加熱は80~250 で30秒~5分間程度の加熱を行う。また、後者の、高分子化合物間架橋を形成するための加熱は200~450 で1~60分間行うのが一般的である。

【0052】

上記後段の加熱の時に、酸化ケイ素系材料による膜ではフリーで残存しているシラノール基間でSi-O-Si結合が形成され、加熱によってもメソ孔あるいはマイクロ孔が潰れてしまわない強度を持った膜骨格が形成されるため、後述の接合時に高温処理が行われた

場合にもガス透過性が失われることはない。

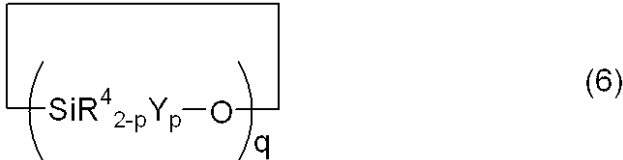
【 0 0 5 3 】

なお、ガス透過膜として機能させるための膜厚は、接合時に用いる接着層前駆体層の 2 分の 1 程度の膜厚があれば必要なガス透過性が十分に確保できるが、平坦性の確保等の操作性を考えた場合、上記 2 段目の加熱後の膜厚が 3 0 0 ~ 1 0 0 0 n m 程度になるようにすると、扱いやすい。

【 0 0 5 4 】

よく知られているもう一つの多孔質膜形成方法は、C V D 法による多孔質形成方法である。この方法についても多数の材料が知られている（例えば上記特許文献 3：W O 2 0 0 5 / 5 3 0 0 9 号公報）。この方法では、例えば下記一般式（ 6 ）

【 化 3 】



（但し、 R^4 は炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖、分岐あるいは環状構造を含んでいてもよい飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基である。Y はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれかを示す。p は 0 ~ 2 の整数であるが、 R^4 が飽和炭化水素基である場合、全ての p が 0 にはならない。また q は 3 ~ 5 の整数を表す。）

のような炭化水素基やアルコキシ基を有する環状シロキサン化合物、特にビニル基を有する誘導体、あるいは炭化水素基やアルコキシ基を有する直鎖又は分岐状有機シロキサン化合物を用いて、プラズマ重合反応又は酸化剤ガスあるいは水素化シリコンガスとの反応を生じさせることで、形成される有機酸化ケイ素系膜中に微小な空孔を与える方法である。このような方法で成膜した多孔質膜によってもガス透過膜として機能させることができる。

【 0 0 5 5 】

一方、上述のようなメソ孔をあまり持たず、それよりも微細なミクロ孔（孔径 1 n m 以下）を中心に持つような膜を用いても、僅かにガス排出能は劣るものの、ガス透過膜として機能させることができる。

【 0 0 5 6 】

ミクロ孔を持つ酸化ケイ素系膜としては、すでにメソ孔を持つ膜を形成するための材料として有用な加水分解性シランを、酸触媒を用いて加水分解して得た酸化ケイ素系高分子化合物（特許文献 1 1：特開 2 0 0 8 - 1 9 4 2 3 号公報、特許文献 1 2：特開平 9 - 7 1 6 5 4 号公報等）を用い、上述のサイズの小さなポロジェンを用いて成膜して得た酸化ケイ素系膜を挙げることができる。また、このミクロ孔を持つ酸化ケイ素系高分子化合物を用いて形成されるガス透過層の成膜は、上述のメソ孔を持つものと使用する固形分材料が異なるだけで全く同様の方法により成膜できる。

【 0 0 5 7 】

また更に、上述のようなミクロ孔が確認できないような酸化ケイ素系高分子化合物、これはいわゆる S O G 膜形成用の材料そのものであるが、これにポロジェンを加えずに焼結膜を形成した場合には、E L L I P S O M E T R I C P O R O S I M E T E R を用いてミクロ孔を確認することができない。しかし、このようなものを用いても上記ミクロ孔を持つ膜による効果より更にやや劣るものの、ガス透過膜として機能させることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の基板の接合方法による複数の基板の接合は、接合する少なくとも 1 方の基板に上述のガス透過層を設け、更に接着層前駆体層を挟み、加熱して接着層前駆体層を硬化して接着層とすることによって接合が完成する。

【 0 0 5 9 】

上記ガス透過層は、双方の接合する基板の接着層前駆体層に接触する面に設ければ、よ

り効果的であるが、接着層前駆体層形成用組成物溶液を用いて接合する基板の一方に接着層前駆体層を塗布成膜して接合する場合には、少なくとも接着層前駆体層を成膜しない方の基板にガス透過層を設けておくことが有利である。これは、硬化時に塗布溶剤等に触れていない、よりフレッシュなガス透過層が利用できるからである。

【0060】

本発明の基板の接合方法において、本発明の効果が有利に利用できる接着層前駆体層材料は、熱硬化により接着層となる際に縮合反応等の反応によってガスを放出する材料である。特に接合後に400といった高温条件で後工程を行うような装置の製造工程で使用する場合には、接着層にも耐熱性が要求される。そのような耐熱性を持つ接着層を与える接着層前駆体層の材料としても、ケイ素系高分子化合物は有利であり、上述のガス透過層の形成に有利な材料である酸化ケイ素系高分子化合物をここでも利用できる。

10

【0061】

接着層前駆体層の形成に使用できる酸化ケイ素系高分子化合物としては、基本的には水素、水酸基又はアルコキシ基で置換されているケイ素ユニットを持つ酸化ケイ素系高分子化合物であれば、成膜後に加熱してやることで、高分子化合物間にSi-O-Si架橋が導入されて硬化するため、接着層となりうる。このため、極めて広範囲な材料の採用が可能である。

【0062】

好ましく用いることができるものとしては、上述の一般式(1)、(2)で示される加水分解性シラン化合物を含有する加水分解性シランの単体あるいは混合物を上述のような公知の方法により加水分解縮合して得た酸化ケイ素系高分子化合物を例示することができる。

20

【0063】

また複数のケイ素原子を含有し、1組以上のケイ素原子の間が炭化水素鎖によって架橋された構造を持ち、かつ3つ以上の水素、水酸基、アルコキシ基から選ばれる加水分解性基を有する多核ケイ素系加水分解性シラン、これは上述の一般式(3)~(5)に代表されるものであるが、これを含有する加水分解性シラン化合物の単体あるいは混合物を上述のような公知の方法により加水分解縮合した高分子化合物は、接着層の弾性率を下げることができ、接合後のヒートショックによる接合不良発生に対して抑制効果を示す。

【0064】

30

上記ケイ素原子間の2価炭化水素鎖の例として、脂肪族では直鎖のものとしてメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン等を、環状構造を含むものとしては、シクロヘキシレン、ジメチレンシクロヘキシレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等を挙げることができる。また芳香族としてはフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン等を挙げることができる。

【0065】

更にケイ素が3つ以上含まれるもの場合には、脂肪族では上記2価脂肪族に含まれる炭素原子より更に分岐してその末端がケイ素原子と結合する構造のものや、ケイ素と炭化水素鎖が交互に配されケイ素が3つ以上連なるものを挙げることができ、芳香族では、上記2価の芳香族基の炭素上に、更にケイ素原子と結合する炭素がある構造を挙げることができる。

40

【0066】

上記加水分解性シラン化合物は、上記ガス透過層形成材料を調製する場合と同様、加水分解縮合することにより高分子化合物とすることができる。ここでも基本的には塗布可能で、後述の減圧条件下で加熱硬化可能な材料となるものであればよく、塗布成膜性を良好にするためには分子量が500以上のものであることが好ましい。従って、縮合条件についても、上述した通りの条件を採用することができ、特開2005-216895号公報(特許文献4)、米国特許第6,268,457号明細書(特許文献7)、特開2004-311532号公報(特許文献8)、特開2004-269693号公報(特許文献9)、特開2004-292643号公報(特許文献10)、特開2008-19423号

50

公報（特許文献 11），特開平 9 - 7 1 6 5 4 号公報（特許文献 12）に開示されている方法のいずれも用いることができる。

【0067】

上述の縮合により得られた酸化ケイ素系高分子化合物は、ガス透過層形成用材料の場合と同様に、縮合反応で得られた反応液を、通常脱金属処理を行った後、塗布に有利な溶剤に溶剤交換される。ここで使用する溶剤についても上述したものを挙げることができ、同様に特開 2005 - 216895 号公報（特許文献 4），特開 2007 - 324283 号公報（特許文献 5），米国特許第 6,268,457 号明細書（特許文献 7），特開 2004 - 311532 号公報（特許文献 8），特開 2004 - 269693 号公報（特許文献 9），特開 2004 - 292643 号公報（特許文献 10），特開 2008 - 19423 号公報（特許文献 11）に記述されているものが使用できる。更に必要に応じ、界面活性剤や pH 安定化剤等の補助添加剤を加え、塗布溶剤による濃度調整を行った後、通常濾過により異物を除去して接着層前駆体層形成用組成物とする。この場合、組成物溶液の固形分濃度は、接着層前駆体層の膜厚がおよそ 300 ~ 1500 nm になるように調整することが好ましく、酸化ケイ素系高分子化合物や塗布条件にも依存して調整をする必要があるが、好ましくは 0.1 ~ 40 質量%であり、より好ましくは 0.2 ~ 30 質量%である。

10

【0068】

接着層前駆体層は、上述の接着層前駆体層形成用組成物を剥離可能な基板の上に塗布して成膜し、それを用いて接合する基板間に挟むという操作を行ってもよいが、薄い接着層によって接合するためには、接合する少なくとも一方の基板上に上述の接着層前駆体層形成用組成物を直接塗布して接着層前駆体層を形成し、接合する基板同士を合わせたときに接着層前駆体層が挟まるようにすることが有利である。

20

【0069】

接着層前駆体層の成膜は、上記接着層前駆体層形成用組成物を成膜対象の基板に公知の方法で塗布して行うことができる。ここでもウェハー等に塗布する場合には、回転塗布を用いることが有利である。

【0070】

上記で塗布された膜は、過剰の溶剤をある程度蒸発させて接着層前駆体層として使用してもよいが、硬化に伴うガスに加え、塗布溶剤をかなり含むものであるため、加熱を行って膜中に残存する溶剤を除去する操作を加えることが好ましい。また、ガス透過層を用いる場合にも、硬化時に硬化反応に伴うガスをある程度減らしておいた方が接合時のボイド発生等の抑制には有利であるため、接着に障害が生じない程度に接着層前駆体層中の架橋反応を進めておく、いわゆる B ステージ化をしておくことが好ましい。

30

【0071】

接着層前駆体層に対し、先にガス透過層の形成方法として記載した後段の高温での焼成をした場合、接着層前駆体層は完全に硬化してしまい接着性は示さない。しかしながら、硬化温度より低い温度で加熱し、架橋形成可能な活性基の一部のみに架橋形成をさせた場合、接着層前駆体層は接着性を示す。この B ステージ化するための温度は材料によって異なるが、目安としては 120 ~ 230 で 30 秒 ~ 3 分程度の加熱が適当である。

40

【0072】

このようにして準備されたガス透過層が形成された基板に接着層前駆体を挟んで行う接合は、一般に真空条件下、加圧しながら加熱して接着層前駆体層を熱硬化して接着層とすることで完成する。雰囲気の真空度はより高いことが好ましいが、接着層前駆体層中には有機溶剤が残存しているため高真空にすることはできず、一般に 500 ~ 5000 Pa の間で行い、その際 1000 ~ 60000 ニュートンの荷重をかけて行う。最終的な接合のためには高温で行うことが必要で、その温度については、接着層が硬化する温度であれば特に限定されないが、200 ~ 450 で 1 ~ 120 分程度行う。

【0073】

接合する基板同士の間の配線をどのように形成するかについては、種々の方法が考えら

50

れ、ここでは深く言及はしないが、2つの基板同士の配線を形成させる部位には導電性金属を埋め込む必要があり、その部分には上記ガス透過膜が形成されないように、予め第2段の加熱前に前駆体膜材料をその部分だけ除いておくか、あるいはガス透過膜を完成した後、レジスト材料等を用いてエッチング除去しておく方法を用いることができる。レジスト材料を用いてエッチング除去した空間を利用して、金属を埋め込むことでバンプを形成してもよい。この方法によれば、レジスト膜の膜厚を適当に選択することで、バンプの高さを調整することができる。

【0074】

また、別の手段としては、上下の配線を行わない状態で基板間の接合を行い、必要に応じ一方の基板をCMP等によって薄膜化した後に、薄膜化した基板と接合層を貫通するホールを設け、そこに金属を埋め込むことで配線を形成してもよい。この場合には、本発明の接合層として好ましい材料として詳述した酸化ケイ素系材料によるガス透過層及び接着層は、シリコン基板と同じ条件のドライエッチングによって容易にエッチング加工できることも、本発明の有利な効果となる。

【実施例】

【0075】

以下、製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0076】

(酸化ケイ素系高分子化合物の製造例)

[製造例1]

エタノール188.4g、超純水93.44g、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液8.26gを混合した溶液を攪拌しながら60℃に加熱した。この溶液中にメチルトリメトキシシラン19.5gとテトラエトキシシラン36.43gの混合液を6時間かけて滴下した。得られた反応液を氷水で冷却して室温にした後、シュウ酸2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)200mlを添加し、得られた溶液をエバポレータにより溶媒留去し、残留液が161gになるまで溶媒を留去した。このようにして得られた溶液に酢酸エチル200g、超純水120gを加え、分液漏斗で洗浄、静置した。分離した水層を除いてから有機層を更に二回、超純水120mlを用い水洗した。この様にして得られた有機層にPGMEA120mlを加えた後、エバポレータにより溶媒を留去して208gまで濃縮してガス透過膜形成用組成物母液とした。この溶液の不揮発残分は21.3質量%であった。なお、この材料のGPC測定は適切と思われる値がえられなかったが、十分に縮合されたものであることは確認できた。

【0077】

[製造例2]

シラン原料を滴下する時間を6時間から4時間に変えたほかは製造例1と同様に合成を行い濃縮液204gが得られた。この溶液の不揮発残分は22.9質量%であった。なお、この材料のGPC測定は適切と思われる値が得られなかったが、十分に縮合されたものであることは確認できた。

【0078】

[製造例3]

シラン原料を滴下する時間を6時間から1時間に変えたほかは製造例1と同様に合成を行い、濃縮液214gが得られた。この溶液の不揮発残分は18.9質量%であった。なお、この材料のGPC測定は適切と思われる値が得られなかったが、十分に縮合されたものであることは確認できた。

【0079】

[製造例4]

シラン原料を滴下する時間を6時間から1時間に変え、用いる水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を16.5gとした他は製造例1と同様に合成を行い、濃縮液188gが得られた。この溶液の不揮発残分は21.0質量%であった。

【 0 0 8 0 】

[製造例 5]

メチルトリメトキシシラン 4 5 . 4 g とテトラエトキシシラン 1 0 1 . 5 g の混合物の代わりにトリメトキシシラン 1 3 6 . 2 g を用い製造例 1 と同様に反応を行い、濃縮液 2 5 6 g が得られた。この溶液の不揮発残分は 2 8 . 7 % であり、G P C による重量平均分子量は 2 1 0 5 であった。

【 0 0 8 1 】

[製造例 6]

濃硝酸 0 . 1 8 g を 2 6 1 g の超純水中に溶解した溶液を室温で攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン 4 5 . 4 g とテトラエトキシシラン 1 0 1 . 5 g の混合物を添加した。反応液は徐々に発熱し 5 0 に達したが、3 0 分後には室温に戻った。1 2 時間この状態で攪拌を続けた。この反応液に P G M E A 2 2 5 g 及びボロジェン作用を持つ溶剤 2 - メチルペンタン - 2 , 4 - ジオール 7 5 g を加え、低沸点溶媒を減圧で留去した。この間エバポレータのバス温度は 3 0 以下に保った。得られた残留溶液にトルエン 5 0 0 m l 、超純水 5 0 0 m l を加え、分液ロートに移して水層を除去した。有機層は超純水 2 0 0 m l で更に 2 回洗浄した。得られた有機層をエバポレータで溶媒留去した結果、2 0 8 g の溶液が得られ、これをガス透過膜形成用組成物母液とした。なお、この溶液の不揮発残分は 2 0 . 0 質量 % であり、G P C によりその重量平均分子量を測定したところ、3 1 1 3 であった。

【 0 0 8 2 】

[製造例 7]

硝酸のかわりに濃硫酸 0 . 1 1 g を用いたほかは製造例 6 と同様な合成を行い、濃縮液 2 0 2 g が得られた。この溶液の不揮発残分は 2 2 . 2 質量 % であり、G P C による重量平均分子量は 3 5 3 4 であった。

【 0 0 8 3 】

[製造例 8]

硝酸のかわりに濃塩酸 0 . 3 1 g を用いたほかは製造例 6 と同様な合成を行い、濃縮液 2 1 0 g が得られた。この溶液の不揮発残分は 2 0 . 3 質量 % であり、G P C による重量平均分子量は 1 9 9 5 であった。

【 0 0 8 4 】

[製造例 9]

濃硝酸 0 . 1 8 g を 2 6 1 g の超純水中に溶解した溶液を室温で攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン 4 5 . 4 g とテトラエトキシシラン 1 0 1 . 5 g の混合物を添加した。反応液は徐々に発熱し 5 0 に達したが、3 0 分後には室温に戻った。1 2 時間この状態で攪拌を続けた。この反応液に P G M E A 3 0 0 g を加え、低沸点溶媒を減圧で留去した。この間エバポレータのバス温度は 3 0 以下に保った。得られた残留溶液にトルエン 5 0 0 m l 、超純水 5 0 0 m l を加え、分液ロートに移して水層を除去した。有機層は超純水 2 0 0 m l で更に 2 回洗浄した。得られた有機層をエバポレータで溶媒留去した結果 2 1 0 g の溶液が得られ、これをガス透過膜形成用組成物母液とした。なお、この溶液の不揮発残分は 2 0 . 3 質量 % であり、G P C によりその重量平均分子量を測定したところ、3 0 6 2 であった。

【 0 0 8 5 】

[製造例 1 0]

硝酸のかわりに濃硫酸 0 . 1 1 g を用いたほかは製造例 9 と同様な合成を行い、濃縮液 2 0 5 g が得られた。この溶液の不揮発残分は 2 2 . 4 質量 % であり、G P C による重量平均分子量は 3 5 2 2 であった。

【 0 0 8 6 】

[製造例 1 1]

硝酸のかわりに濃塩酸 0 . 3 1 g を用いたほかは製造例 9 と同様な合成を行い、濃縮液 2 1 3 g が得られた。この溶液の不揮発残分は 2 0 . 6 質量 % であり、G P C による重量

平均分子量は 1 9 8 8 であった。

【 0 0 8 7 】

(ガス透過層の成膜)

塗布及び 1 2 0 、 2 3 0 の加熱は大日本スクリーン社製回転塗布装置 D S P N - 6 0 を使用し、焼成には大日本スクリーン社製焼結炉 A V F - 6 0 1 を用いた。

まず上記製造例 1 ~ 1 1 で得られた酸化ケイ素系高分子化合物溶液をそれぞれシリコンウェハー上に滴下し、 1 5 0 0 r . p . m . の回転速度で塗布した。これを 1 2 0 で 2 分、 2 3 0 で 2 分のベークを行った後、 4 2 5 で 1 時間加熱して、約 1 0 0 n m の厚さの多孔質膜を得た。この操作により製造例 1 ~ 1 1 のガス透過膜形成用組成物からそれぞれガス透過膜 G 1 ~ G 1 1 を得た。

10

【 0 0 8 8 】

(C V D 法によるガス透過膜の成膜)

プラズマ C V D 装置内で、シリコンウェハー上に、原料としてテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンをキャリアガスとしてヘリウムを用いて R F 電力 2 0 0 W で空孔を持つ有機酸化ケイ素膜 5 0 0 n m を成膜し、ガス透過膜 G 1 2 を得た。

【 0 0 8 9 】

(空孔の測定)

塗布膜を S O P R A 社製 E L L I P S O M E T R I C P O R O S I M E T E R E P 1 2 を用い、トルエン蒸気による測定を行った。測定結果より、半径 1 n m を超える空孔をメソ孔、半径 1 n m 以下の空孔をミクロ孔とした。

20

【 0 0 9 0 】

【表 1】

	メソ孔	ミクロ孔
製造例 G1	○ (有り)	
製造例 G2	○	
製造例 G3	○	
製造例 G4	○	
製造例 G5	○	
製造例 G6	微 (僅かに有り)	○
製造例 G7	微	○
製造例 G8	微	○
製造例 G9	× (無し)	×
製造例 G10	×	×
製造例 G11	×	×
製造例 G12	○	

30

【 0 0 9 1 】

[実施例 1 ~ 1 2 、 比較例 1 ~ 3]

(接着層前駆体層の形成)

40

成膜及び B ステージ化は、大日本スクリーン社製回転塗布装置 D S P N - 6 0 を用いて行った。上述で得たガス透過層を形成したシリコンウェハー上に、製造例 9 で得た酸化ケイ素系高分子化合物溶液を接着層前駆体層形成用組成物として滴下し、 1 5 0 0 r . p . m . の回転速度で塗布した。これを 1 2 0 で 2 分、 2 3 0 で 2 分のベークを行って、膜厚約 1 2 0 n m の B ステージ化された接着層前駆体層を持つ基板 G # A を得た (# は上記製造例で得られたガス透過層を持つ基板の実験番号を表わす)。

一方、ガス透過膜を形成していないシリコンウェハー上に同様の方法により B ステージ化された接着層前駆体層を形成し基板 A を、またシリコンウェハー上にプラズマ C V D によりテトラエトキシシラン (T E O S) を用いて酸化ケイ素膜 1 0 0 n m を成膜したウェハー上に同様に B ステージ化した接着層前駆体層を形成し基板 O A を得た。

50

【 0 0 9 2 】

(接 合 実 験)

雰囲気減圧することができ、2つの基板を挟んで加熱することができる基板接合装置 E V G 5 2 0 (イー・ヴィー・グループ社製) を用い、下記表 2 に示した基板の組み合わせの接合を行った。

接合する基板同士を接着層前駆体層を挟んで合わせて装置に装着し、両基板間に 3 0 0 0 N の加重をかけ 1 0 0 0 P a に減圧後、3 5 0 ° C で 5 分間加熱し、接着層の形成を行った。

更に、接合操作完了後、取り出した基板の超音波映像装置による検査を行い、ボイドの発生を確認した。

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

	基板1	基板2	接着	ボイド
実施例1	G1A	G1	良好	なし
実施例2	G2A	G2	良好	なし
実施例3	G3A	G3	良好	なし
実施例4	G4A	G4	良好	なし
実施例5	G5A	G5	良好	微
実施例6	G6A	G6	良好	微
実施例7	G7A	G7	良好	微
実施例8	G8A	G8	良好	微
実施例9	G9A	G9	良好	小
実施例10	G10A	G10	良好	小
実施例11	G11A	G11	良好	小
実施例12	G12A	G12	良好	なし
比較例1	A	N	剥離	
比較例2	A	A	剥離	
比較例3	OA	O	剥離	

【 0 0 9 4 】

G (番号) A : シリコンウェハーに製造例 (番号) のガス透過膜を成膜し、その上に接着層前駆体層を形成した基板

G (番号) : シリコンウェハーに製造例 (番号) のガス透過膜を成膜した基板

A : シリコンウェハーに接着層前駆体層を形成した基板

N : 接着層前駆体層、ガス透過層共に持たないシリコンウェハー

OA : シリコンウェハーに C V D - T E O S により酸化ケイ素膜 1 0 0 n m を成膜し、その上に接着層前駆体層を形成した基板

O : C V D - T E O S により酸化ケイ素膜 1 0 0 n m を成膜したシリコンウェハー

【 0 0 9 5 】

上記表 2 に示された通り、シリコンウェハーそのもの、あるいは T E O S によるプラズマ C V D で成膜した S i O₂ 膜を成膜した基板を脱水縮合によって硬化する接着層前駆体層を用いて接合を試みると、部分的に接着された部分の周りに発生した水が抜ける際に形成された空間が顕著に存在し、面が接着されているというような状態にすることができなかった。しかし、ガス透過層を形成した実施例 1 ~ 1 2 では水が抜けた形跡を示すようなはっきりした空間は形成されなかった。また、実施例 6 ~ 8 のマイクロ孔を中心に持つものでは問題にならない程度のボイドが確認できるのみであり、実施例 9 ~ 1 1 のマイクロ孔も観測されない膜においても小さなボイドが見られるものの、接合条件の調整によって解決

できる程度のものではあった。

【 0 0 9 6 】

従って、熱硬化の際にガスを発生するタイプの接着層前駆体層は、高温で安定な接合を可能とする材料であるが、それによる接合は難しいと考えられていたものの、接着する基板の表面に上記のようなガス透過層を設けることで、そのような高温に安定な接合を形成することが可能となることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 濱田 吉隆

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 浅野 健

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内