

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5404772号
(P5404772)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/312	(2006.01)	H01L 21/312
C08G 83/00	(2006.01)	C08G 83/00
C08G 85/00	(2006.01)	C08G 85/00
H01L 21/316	(2006.01)	H01L 21/316
H01L 21/314	(2006.01)	H01L 21/314

C

G

A

請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-506680 (P2011-506680)
 (86) (22) 出願日 平成21年4月28日 (2009.4.28)
 (65) 公表番号 特表2011-524077 (P2011-524077A)
 (43) 公表日 平成23年8月25日 (2011.8.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/055092
 (87) 國際公開番号 WO2009/133082
 (87) 國際公開日 平成21年11月5日 (2009.11.5)
 審査請求日 平成24年4月25日 (2012.4.25)
 (31) 優先権主張番号 08155304.2
 (32) 優先日 平成20年4月28日 (2008.4.28)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ツイン重合によって得られる Low-k 誘電体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電率が 3.5 又はそれ未満の誘電体層を半導体基板上に製造するための少なくとも 1 種のツインモノマーを有する組成物の使用であつて、

前記ツインモノマーは、

a) 金属又は半金属を有する第一のモノマー単位と、

b) 前記第一のモノマー単位に化学結合によって結合されている第二のモノマー単位と
を有しており、

ここで、前記ツインモノマーは、前記化学結合の切断と、前記第一のモノマー単位を有する第一のポリマーの形成と、前記第二のモノマー単位を有する第二のポリマーの形成とを伴う重合が可能であり、且つ

前記第一及び第二のモノマー単位が共通の機構によって重合可能である、
使用。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の使用であつて、

製造工程のバックエンド (B E O L) 及び / 又はフロントエンド (F E O L) の対象となる半導体装置におけるセクターに誘電体層を製造する際ににおける使用。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の使用であつて、

10

前記の金属又は半金属が、Si、B、Ti、Zr又はHfであり、特にSi又はTiである、
使用。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項記載の使用であって、

前記第一のポリマーはその有機含有量が10質量%未満であり、且つ

前記第二のポリマーはその非有機フラクションが10質量%未満である、
使用。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項記載の使用であって、

10

前記第一のモノマー単位及び前記第二のモノマー単位が、アニオン的に、カチオン的に
又はフリーラジカル的に重合する、
使用。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項記載の使用であって、

前記誘電率が、3.0以下、特に2.5以下である、

使用。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項記載の使用であって、

前記第二のポリマーが、熱的に、酸化的に、又は、熱的に且つ酸化的に、除去される、
使用。

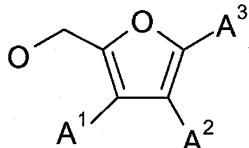
20

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項記載の使用であって、

前記第二のモノマー単位が、以下の基

【化1】



30

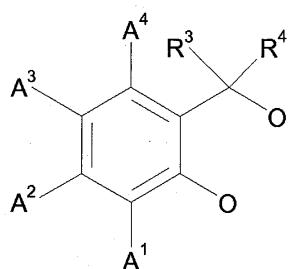
[式中、A¹、A²、A³は、それぞれ独立して、水素、又は、直鎖状又は分枝鎖状の、
脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、若しくは芳香族-脂肪族炭化水素基である]である、
使用。

【請求項9】

請求項1から7までのいずれか1項記載の使用であって、

前記第二のモノマー単位が、以下の基

【化2】



40

[式中、A¹、A²、A³及びA⁴は、それぞれ独立して、水素、又は、直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族-脂肪族炭化水素基であり、且つ、R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はHである]である、

50

使用。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 記載の使用であって、

前記の基 A¹、基 A²、基 A³及び、存在する場合、基 A⁴のうちの少なくとも 2 個が互いに結ばれており、より好ましくは融合している、
使用。

【請求項 11】

請求項 8 又は 9 記載の使用であって、

前記の基 A¹、基 A²、基 A³及び、存在する場合、基 A⁴のうちの 1 個以上の炭素原子が、独立して、ヘテロ原子によって、より好ましくは O、S 及び / 又は N によって置き換えられている、
使用。

10

【請求項 12】

請求項 8 から 11 までのいずれか 1 項記載の使用であって、

A¹、A²、A³及び、存在する場合、A⁴が、それぞれ独立して、1 個以上の官能基、特に、ハロゲン、例えば Br 又は Cl、又は、CN、又は、NR₂ [式中、R は、特に、H 又は脂肪族若しくは芳香族の炭化水素、好ましくは H、メチル、エチル又はフェニルである] である、
使用。

【請求項 13】

20

請求項 8 から 12 までのいずれか 1 項記載の使用であって、

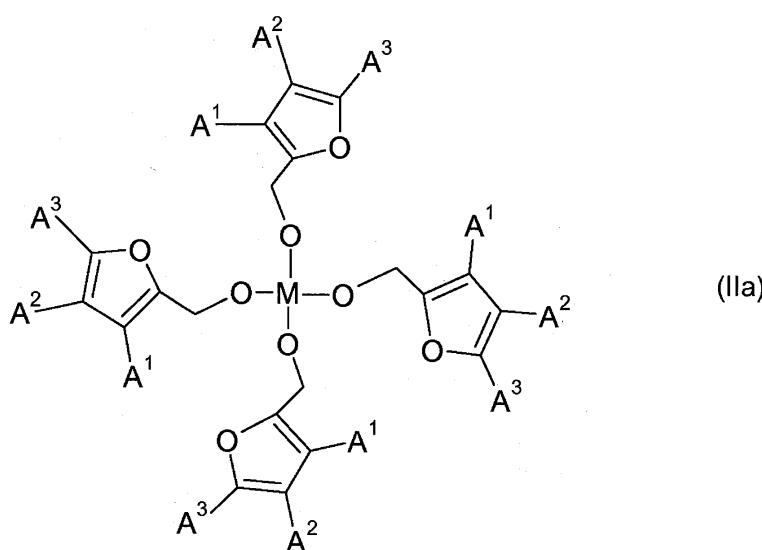
A¹及び A³が、それぞれ H であり、好ましくは A¹、A²、A³及び、存在する場合、A⁴がそれ自身 H である、
使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の使用であって、

前記誘電体が、式 (IIa)

【化 3】



30

[式中、

M は、金属又は半金属、好ましくは Si、Ti、Zr 又は Hf、より好ましくは Si 又是 Ti であり、且つ、

A¹、A²、A³は、それぞれ独立して、水素、又は、直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族 - 脂肪族炭化水素基である]

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物のツイン重合によって得られる、

使用。

40

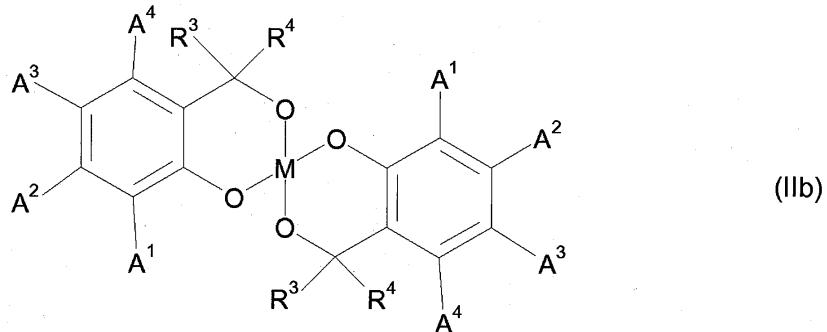
50

【請求項 15】

請求項 1 から 13までのいずれか 1 項記載の使用であって、

前記誘電体が、式 (IIb))

【化 4】



10

[式中、]

Mは、金属又は半金属、好ましくはSi、Ti、Zr又はHf、より好ましくはSi又はTiであり、

A¹、A²、A³、A⁴は、それぞれ独立して、水素、又は、直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族 - 脂肪族炭化水素基であり、且つ、

R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素、又は、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はHである】

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物のツイン重合によって得られる、

方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 15までのいずれか 1 項記載の使用によって得られた半導体部品。

【請求項 17】

3.5 又はそれ未満の誘電率を有する誘電体層を少なくとも 1 つ有する半導体部品の製造法であって、

a) 金属又は半金属を有する第一のモノマー単位と、前記第一のモノマー単位に化学結合によって結合されている第二のモノマー単位とを有するツインモノマーの少なくとも 1 種を半導体基板に適用する工程と、

b) 前記の少なくとも 1 種の有機金属化合物であるツインモノマーの重合であって、前記化学結合の切断と、前記第一のモノマー単位を有する第一のポリマーの形成と、前記第二のモノマー単位を有する第二のポリマーの形成とを伴う重合を行い、ここで、前記の第一及び第二のモノマー単位が同じ機構によって重合し、それにより、前記の少なくとも 1 つの誘電体層を形成する、

半導体部品の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3.5 以下の誘電率を有する誘電体層及びそのような層を有する半導体部品を製造するための方法に関する。

【0002】

集積回路 (IC) の集積度の増大とともに、配線の性能は最先端にますます移行している。導体材料に加えて誘電体もまた、45 nm 以下の構造を達成するのに非常に重要な役割を果たす。該誘電体に本質的に要求されるのは、英語圏で、且つこれ以降 k で表される最小比誘電率 (dielectric constant としても公知) である。

3.7 より小さい誘電率を有する材料 (SiO_2) は、一般に low-k 調電体と呼ばれる。該誘電率の下限値は真空の誘電率であり、それは 1 である。

【0003】

20

30

40

50

低誘電率を達成するのに、一方では、該材料は大いに多孔質でなければならないが、他方ではまた、製造プロセスから損傷を受けないままでいるために十分に機械的安定性を有していかなければならない。

【0004】

現在使用される low-k 誘電体は、無機材料、有機材料又は無機材料及び有機材料のハイブリッドから成る。2.5以下のk値を有する誘電体の堆積は、現在は二つの方法によって、スピノン法によって又はプラズマ化学気相成長法（PECVD）によって行われている。この2つの方法の詳細な説明は、例えば Future FAB International 17, Volume 17 - June 21, 2004, Section 6, "Low k Dielectrics: Spin-on or CVD?" 及び Future FAB International, Volume 23 - July 09, 2007, Section 6 "Can Spin-on or CVD Porous Low-k Films Meet Future Integration Needs?" に見出すことができる。10

【0005】

スピノン法においては、オルガノシリカ又は有機化合物が液体の形で適用される。概してスピノン法を利用して堆積される多孔質 low-k 誘電体の4つの種類を区別することができる。

【0006】

- 実験式 ($R - SiO_{3/2}$)_n の有機 - 無機ポリマーである、シリセスキオキサン (SSQ) をベースとする材料、20
- 純粋に無機性質である、シリケートをベースとする材料、
- 有機ポリマー及び
- 無定形炭素。

【0007】

多孔質は、ナノ粒子によって、又は硬化中に除去される細孔形成剤（ポロジエン）によって生み出されることができる。

【0008】

スピノン法によって堆積されたこれらの多孔質 low-k 誘電体の欠点は、集積化を煩雑にする、それらの乏しい機械的特性、例えば低ヤング率及び3~10 nmの範囲の孔径である。低い接着性は、かかる low-k 誘電体を化学機械研磨（CMP）と比較的相容れないものとし、且つ大きな細孔は、いわゆるピンホールのようなバリヤー層の保全性に関する問題を引き起こす。最終的に、既存の low-k 誘電体は、製造又は試験プロセスの間の熱処理を煩雑にする高い熱膨張を有する。30

【0009】

ナノポーラスシリケートの機械的安定性を改善するために、U S 6 4 1 0 1 4 9 B 1 は、単官能性、二官能性又は三官能性のアルコキシランと四官能性のアルコキシランとを混合し、それらを基板に適用し、次いでそれらを架橋してナノポーラスシリケートを形成することを提供する。

【0010】

U S 7 1 4 8 2 6 3 B 2 には、細孔形成剤、溶媒、触媒及び2つのシリコーン含有プレポリマーの混合物を有する組成物を基板に適用し、それを架橋し、且つ最終的にポロジエンを完全に除去するためにそれを加熱することによって low-k 誘電体を製造することが記載されている。40

【0011】

今日入手可能な low-k 誘電体の欠点は、特に、あらゆる取り組みにも関わらず比較的乏しい機械的安定性である。

【0012】

他方で、A n g e w . C h e m . 2 0 0 7 , 1 1 9 , 6 3 6 - 6 4 0 は、テトラフルフリルオキシラン (TFOs) 又はジフルフリルオキシラン (DFOs) のカチオン系50

ツイン重合を記載しており、該重合により、1回のみのステップで、相互貫入により架橋したポリフルフリルアルコール(PFA)とシリカゲルとから成るナノコンポジットがもたらされる。これらのPFA/SiO₂ナノコンポジットは、ミクロポーラスナノ構造炭素を製造するための前駆体として意図されている。それには該PFA/SiO₂ナノコンポジットが、大気中酸素による熱酸化によってメソポーラスSiO₂に変えられることができることも述べられている。

【0013】

本発明の目的は、上記で挙げられた従来技術と比較して、改善されたミクロポロシティ及び改善された機械的安定性を有する、SiO₂ベースのlow-k誘電体を提供することである。

10

【0014】

この目的は、少なくとも1つのツインモノマーを重合することによって得られる誘電体を有する3.5以下の誘電率を有する誘電体層によって達成される。少なくとも1つのツインモノマーは、

- a) 金属又は半金属を有する第一のモノマー、及び
 - b) 第一のモノマーに化学結合によって結合されている第二のモノマー
- を有し、その際、該重合は、該ツインモノマーを、該化学結合の切断及び第一のモノマー単位を有する第一のポリマーの形成及び第二のモノマー単位を有する第二のポリマーの形成を伴いながら重合することを含み、且つ、その際、第一及び第二のモノマー単位は共通の機構によって重合する。

20

【0015】

該重合が同じ機構によって進行する場合、第一及び第二のポリマーの2つの相互貫入するポリマーネットワークが並行して形成される。第一及び第二のポリマーを形成する該重合は速度論的に対になっているとも言うことができる。

【0016】

本発明による解決手段によって、有機ポリマーを使用するテンプレート援用法(template-assisted methods)が固有限界を満たす場合に、0.5nm~2nmの長さスケールのナノ構造コンポジットを、多種多様な材料種のために開発することができる。該テンプレート援用法において、"補助ポリマー(auxiliary polymer)"、例えば疎水性/親水性ブロックコポリマーが使用され、それは特定の状態にあり、且つ1個のブロック中では酸化物構造のための前駆体を有する。

30

【0017】

このように本発明による重合法は、分子と典型的なナノ構造との間の長さスケールのギャップを閉じる。2つの架橋ポリマー構造体が同時に形成する場合、コンポジット中の特定の成分の長さスケールは、モノマーの分子サイズによって及び拡散プロセスによって決定される。

【0018】

ツイン重合上での固有の特徴は、Mを有する第一の高分子(例えばSiO₂、適切な場合、-O-Si(CH₃)_nフラクションにより"欠陥"を有する)が第二のポリマーと同時進行的に形成することである。2つの異なる化学的に結合した単位(ハイブリッドモノマー)から成る特殊型モノマーのツイン重合は、1回のみの処理ステップで、2つの異なるポリマーの同時形成をもたらす。該ハイブリッド材料の無機相及び有機相の共連続構造の利点は、2つの相を同時に形成する個々の反応物質を使用することによって達成される。該相は、肉眼で見える反応生成物のいかなる析出も存在することなく、重合の間に分離する。その代わりに、ナノメートル範囲の長さスケールでの分離が生じる。重合において形成される2つの相は、互いに完全に且つ連続的に貫入する。孤立領域の形成は、反応が適切に行われている場合には観察され得ない。これは特に該相の均一な分布をもたらす。

40

【0019】

それゆえツイン重合は、誘電体層を製造するのに既に公知の方法、例えば同時重合(2つの異なるモノマーが1つの系で同時に重合される)、又は連続重合(この場合、組み合

50

わされたモノマー（主モノマー）が連続的に2つの異なる機構によって重合される）の有機シリケートハイブリッドモノマーとは著しく異なる。

【0020】

第二のモノマー単位は、第一のモノマー単位に化学結合によって結合されている。本発明の範囲において、化学結合は、単なる静電相互作用、例えばイオン間相互作用又はファンデルワールス力以外にも適用される任意の結合である。該結合は、好ましくは本質的に共有結合形である。

【0021】

第一のモノマー単位は、金属又は半金属を有する。該金属又は半金属は、好ましくはSi、B、Ti、Zr又はHfであってよいが、それらに限定されない。特に好ましいのは、半金属Si又は金属Tiである。10

【0022】

第一のポリマーは、好ましくは本質的に無機系である。本質的に無機系であるとは、有機含有量が10質量%未満、好ましくは5質量%未満であることを意味する。付加的に好ましくは、第一のポリマーは金属酸化物又は半金属酸化物である。第一のポリマーは、より好ましくは $(SiO_2)_n$ である。

【0023】

好ましい本質的に無機系のポリマーは、シリケート $[SiO_2]_n$ 、ボレート $[B_2O_3]_n$ 及びチタネート $[TiO_2]$ であるが、それらに限定されない。本質的に無機系のポリマーは、純粋に共有結合した構造又は他に結晶格子として（部分的に）存在するものであってよい。20

【0024】

第二のポリマーは、好ましくは本質的に有機系である。本質的に有機系であるとは、第一のポリマーが、炭素及びそれに水素が少なくとも部分的に置換されていてよい炭化水素骨格から成り、且つ非有機フラクションが10質量%未満、好ましくは5質量%未満であることを意味する。

【0025】

より好ましくは、第一のポリマーは無機系であり、且つ第二のポリマーは有機系である。30

【0026】

ハイブリッドモノマーの有機部分と無機部分との化学量論比は、分子構造に従う幅広い範囲内で変化してよい。例えば、1：10～10：1の範囲における比が可能である。

【0027】

本発明による誘電体層を利用して、3.5以下、好ましくは3.0以下、更に好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下の誘電率を達成することが可能である。第一のポリマー及び第二のポリマーは、誘電体層に留まってよい。第一のポリマーが本質的に無機ポリマーであり、且つ第二のポリマーが本質的に有機ポリマーである場合、無機・有機コンポジットが生じる。

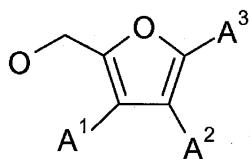
【0028】

第二のポリマーは、選択的に熱により、酸化により又は熱及び酸化により除去することができる。これはナノメートル範囲の隙間を有する本質的に無機系の誘電体層をもたらし、それは非常に低い誘電率にも関わらず顕著な機械的安定性を有する。更に第二のポリマーの除去は、誘電率を低下させる。40

【0029】

第二のモノマー単位は、好ましくは基

【化1】

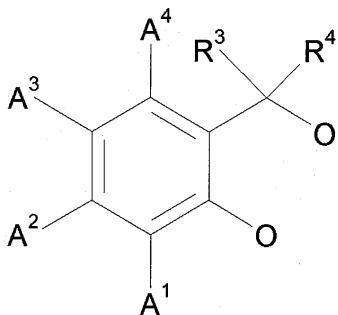


[式中、A¹、A²、A³は、それぞれ独立して水素、直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は芳香族・脂肪族炭化水素基である]であってよい。

【0030】

付加的に好ましくは、第二のモノマー単位は、基

【化2】



[式中、A¹、A²、A³及びA⁴は、それぞれ独立して水素又は直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族・脂肪族炭化水素基であり、且つR³、R⁴は、それぞれ独立して水素又は1～6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はHである]であってよい。

【0031】

ツインモノマーの一例は、有機金属化合物M(R¹)_n(R²)_mである。この場合、Mを有する少なくとも1つの第一のポリマー及びR¹基を有する少なくとも1つの第二のポリマーが同時に形成されており、ここで

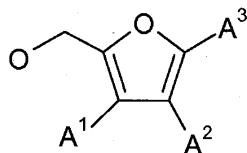
Mは、金属又は半金属、好ましくはSi、B、Ti、Zr又はHfであり、

nは、3～Mの最大原子価Vまでの整数であり、

mは、0～V-nの整数であり、

R¹は、

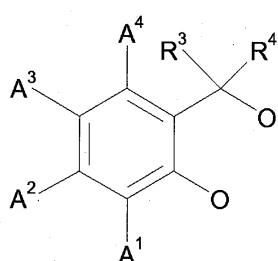
【化3】



であるか

又は2個の基R¹が一緒になって

【化4】



10

20

30

40

50

を形成する。

【0032】

この構造において、

A¹、A²、A³、A⁴は、それぞれ独立して水素又は直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族-脂肪族炭化水素基であり、

R²は、水素又は線状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族-脂肪族炭化水素基であり、

R³、R⁴は、それぞれ独立して水素又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はHである。

【0033】

10

好ましくは、low-k誘電体は、少なくとも3つのM-O-C結合を有するハイブリッドモノマー(ツインモノマー)を同時に重合することによって調製可能である。極めて重要なことは、2つの異なる高分子構造が1回のプロセスで同時に形成されることである。形成する2つのポリマーは、それぞれ直鎖状、分枝鎖状の又は架橋した構造を形成してよい。ハイブリッドモノマーの分子コンポジットは、理論上の架橋度を規定するものである。

【0034】

20

一般に、第一及び第二のモノマー単位の重合は、任意の機構によって行うことができるが、ただし該機構は同じであることが前提とされる。好ましくは重合は、アニオン重合、カチオン重合又はフリーラジカル重合により行われ、すなわち第一のモノマー及び第二のモノマー両方の重合は、アニオン重合、カチオン重合又はフリーラジカル重合により行われる。好ましいのはカチオン系ツイン重合である。2つのポリマーの成長ステップは、第一のポリマーが第二のポリマーと同じ時間スケール上で形成されるように、速度論的に対になっている。

【0035】

カチオン系ツイン重合の2つの好ましいタイプは以下のものである：

- ・基R¹のいずれも一緒にになって環系を形成していないハイブリッドモノマーの場合、カチオン重合により、付加的に更なる低分子量の縮合物、例えば水が形成される。この反応は、従って縮合重合であり、これ以降でツイン重縮合とも称される。

【0036】

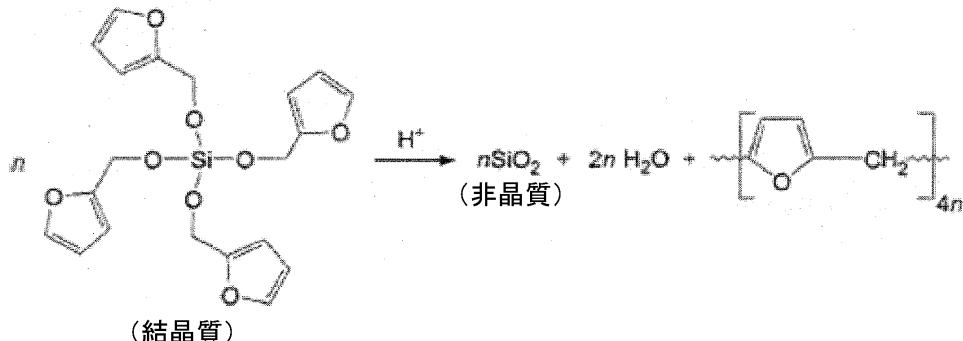
30

ポリマー-[A-]_n上への1個のモノマーAの付加重合は、そのつどの隣接するモノマーと活性鎖末端との間に新たな結合を形成し、そして該モノマー内の結合が切断される。切断された結合は、多重結合(例えばエテン又はスチレン)の部分又は環(カプロラクタム)の部分であってよい。

【0037】

ツイン重縮合の一例は、以下の図式に従ったテトラフルフリルオキシシラン(TFOS)の重合である：

【化5】



40

【0038】

- ・基R¹の少なくとも2個又は基R¹及び基R²が一緒にになって環系を形成しているハイ

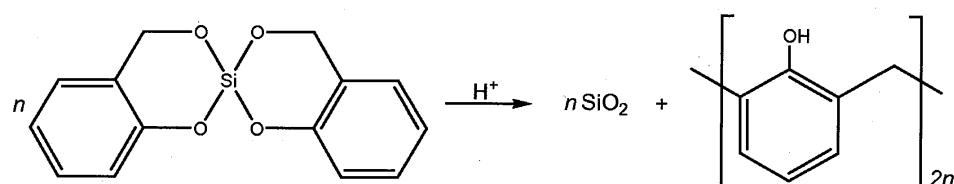
50

ブリッドモノマーの場合、開環重合により1回のプロセスで2つのポリマーが形成され、その際、低分子量生成物は取り除かれない。これはこれ以降でツイン開環重合とも称される。有機基(例えばビニル基)における重合可能な基を有するシリケートモノマーは、SiO₂に加えて、有機ポリマーを1回のプロセスで提供し、その際、低分子量生成物は形成されない。

【0039】

ツイン開環重合の一例は、次の図式に従った金属-又は半金属-スピロ化合物、例えば2,2'-スピロビ[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリン]の重合である：

【化6】



10

【0040】

重縮合及び開環重合の組み合わせた形も同様に可能である。

【0041】

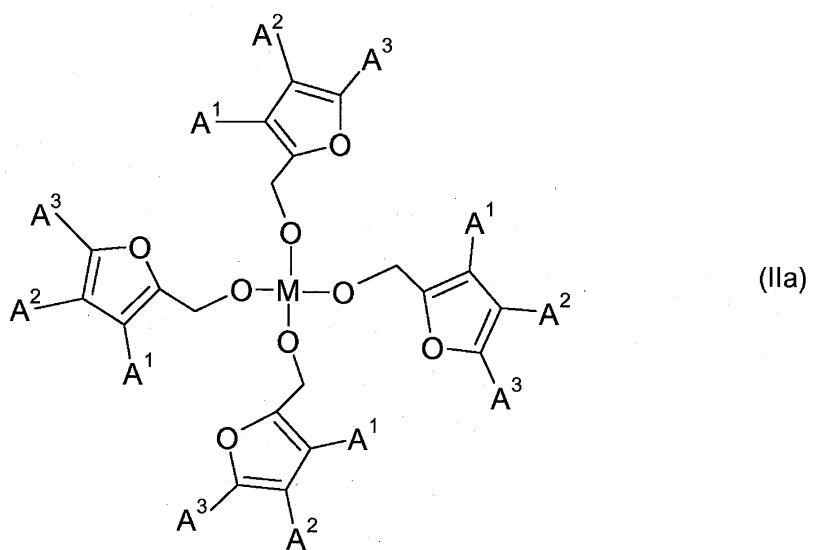
A及びB単位は、等しく1つ以上の結合によって結ばれていてよく、それは線状であつてよく又は環内にあってよい。

20

【0042】

ツイン重縮合のための特に好ましいツインモノマーは、式(Illa)

【化7】



30

[式中、

Mは、金属又は半金属、好ましくはSi、Ti、Zr又はHf、より好ましくはSi又はTiであり、

A¹、A²、A³は、それぞれ独立して水素又は直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族-脂肪族炭化水素基である]のものである。

【0043】

好ましくは、基A¹～基A³の2個以上が互いに結ばれており、より好ましくは融合しており、すなわち共通の環系を形成して結ばれている。

【0044】

付加的に、基A¹～基A³の1個以上の炭素原子が独立してヘテロ原子によって、より好

40

50

ましくは酸素、硫黄及び/又は窒素によって置き換えられている場合に好ましい。A¹～A³が独立して1個以上の官能基を有する場合も好ましい。有用な官能基には、特にハロゲン、殊に臭素、塩素、又はそれ以外に-C≡N及び-NR₂が含まれ、ここでRは、特に水素又は脂肪族又は芳香族の炭化水素基、好ましくはH、メチル、エチル又はフェニルである。

【0045】

より好ましくは、基A¹及び基A³の少なくとも1個は水素原子である。極めて好ましい一実施態様において、A¹及びA³のいずれも水素原子である。また極めて好ましくは、A¹～A³はそれぞれHである。

【0046】

最も好ましくは、化合物テトラフルフリルオキシシランである。

10

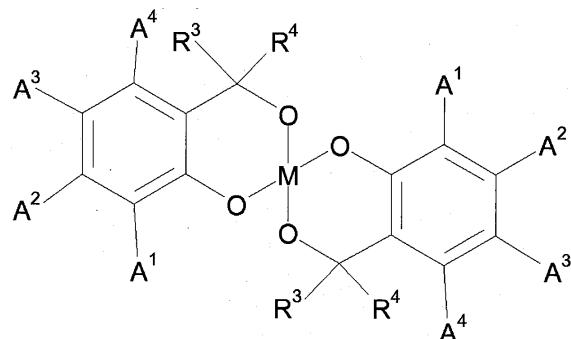
【0047】

ツイン重縮合は、それ自体詳細にAngew. Chem. 2007, 119, 636-640に記載されている。

【0048】

ツイン開環重合のための特に好ましいツインモノマーはまた、式(IIb)

【化8】



20

(IIb)

[式中、

Mは、金属又は半金属、好ましくはSi、Ti、Zr又はHf、より好ましくはSi又はTiであり、

30

A¹、A²、A³、A⁴は、それぞれ独立して水素又は直鎖状又は分枝鎖状の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は芳香族-脂肪族炭化水素基であり、

R³、R⁴は、それぞれ独立して水素又は1～6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はHである]のスピロ化合物である。

【0049】

スピロ化合物の該ツイン開環重合は、詳細にそれ自体ドイツ特許出願番号102007063284.5(本出願の優先日に未公開であった)に記載されている。

【0050】

好ましくは、基A¹～基A⁴の2個又は2個より多くが互いに結ばれており、より好ましくは融合しており、すなわち共通の環系を形成して結ばれている。

40

【0051】

付加的に、基A¹～基A⁴の1個以上の炭素原子が独立してヘテロ原子によって、より好ましくは酸素、硫黄及び/又は窒素によって置き換えられている場合に好ましい。A¹～A⁴がそれぞれ独立して1個以上の官能基を有する場合も好ましい。有用な官能基には、特に以下の基が含まれる:ハロゲン、殊に臭素、塩素、又はそれ以外に-C≡N及び-NR₂、ここでRは、特に水素又は脂肪族又は芳香族の炭化水素基、好ましくはH、メチル、エチル又はフェニルである。

【0052】

付加的に好ましくは、該基R¹及び基R²は、それぞれ独立して水素又は1～6個の炭素

50

原子を有するアルキル基である。R¹及びR²は、好ましくはそれぞれ水素(H)及びメチルから選択される。より好ましくは、R¹及びR²はそれぞれHである。

【0053】

より好ましくは、基A¹及び基A³の少なくとも1個は水素原子である。極めて好ましい一実施態様において、A¹及びA³のいずれも水素原子である。また極めて好ましくは、A¹～A⁴はそれぞれHである。

【0054】

最も好ましいのは、化合物2，2'-スピロビ[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシン]である。

【0055】

更に本発明は、半導体基板上に3.5の誘電率を有する誘電体層を製造するための、
a) 金属又は半金属を有する第一のモノマー単位、及び
b) 化学結合によって第一のモノマー単位に結合されている第二のモノマー単位
を有する少なくとも1つのツインモノマーを有する組成物の使用を提供し、その際、該ツインモノマーは、該化学結合の切断及び第一のモノマー単位を有する第一のポリマー及び
第二のモノマー単位を有する第二のポリマーの形成を伴いながら重合可能であり、且つ第一及び第二のモノマー単位は共通の機構によって重合可能である。

【0056】

本発明による誘電体層は、ツイン重合によって得られる誘電体のみならず、更なる添加剤及び助剤も有してよい。該誘電体層が本質的にツイン重合によって得られた誘電体から成り、すなわち5%以下の少量に過ぎない他の物質しか存在していないことが好ましい。

【0057】

本発明による誘電体層は、特に半導体装置におけるBEOL及びFEOLセクターにおいて誘電体層を製造するのに、特に論理部品及びメモリー部品(例えばDRAM、NAND flash等)を製造するための銅メタライゼーションにおいて適している。金属トラック間の間隔がますます小さくなっているそのような高性能半導体において、本発明の誘電体層は、寄生結合容量を効果的に低減し、且つそれに従って高い電流密度及びスイッチング速度を可能にする高価値の絶縁体層を構成している。

【0058】

該層の層厚は、500nm～2μm、好ましくは300nm～600nm、より好ましくは100nm～200nmの範囲内にある。

【0059】

3.5未満の誘電率を有する誘電体層は、好ましくは：

a) 金属又は半金属を有する第一のモノマー単位、及び化学結合によって第一のモノマー単位に結合されている第二のモノマー単位を有する少なくとも1つのツインモノマーを半導体基板に適用し、且つ

b) この少なくとも1つの有機金属化合物を、該化学結合の切断及び第一のモノマー単位を有する第一のポリマー及び第二のモノマー単位を有する第二のポリマーの形成を伴いながら重合し、且つ、その際、第一及び第二のモノマー単位を同じ機構によって重合する処理によって適用されることができる。

【0060】

該ツインモノマーは、ステップa)で、全ての公知の方法を利用して、特にスピノン法を利用して適用されることができる。

【0061】

該スピノン法(スピノンコーティング法)においては、該ポリマーの希釈溶液が、該基板(半導体部品)の回転する間に薄層として適用される。希釈、粘度及び回転速度を通して、所望の層厚を設定することができる。高い回転速度ゆえに、溶媒/溶媒混合物の一部がスピノンコーティング中に早くも揮発する。種々の温度範囲(100～200；200～300；300～400；しかし、せいぜい450)での、その後に続く加熱ステップにおいて又は一連の加熱ステップにおいて、該材料は重合され、且つ硬化される。約3

10

20

30

40

50

50 ~ 450 の温度は、有機ポロジエンの加熱分解による多孔率の上昇と、且つそれに従って比誘電率を減少させるのに使用される。特に好ましいのは、10W - k 誘電体を製造するための 400 ~ 450 の温度範囲である。

【0062】

ツインポリマーはそれ自体使用することができ、又はステップ b) の後にステップ c) (第二のポリマーを熱的及び / 又は酸化的に除去してナノ構造多孔質の金属酸化物又は半金属酸化物を形成する) を行ってもよい。該ツインポリマーの及び該スピンドルコートィングプロセス後に用いられる加熱処理ステップの温度の適切な選択により、堆積された 10W - k 誘電体の機械的及び物理的特性を制御された形で調節することが可能になる。後で製造プロセスにおける又は機能的な使用上での劣化及び / 又は析出を防ぐために、高い温度での加熱処理ステップが有利である。好ましい温度は 300 であり、特に好ましい温度は 400 ~ 450 である。

10

【0063】

言及した触媒に加えて、重合はカチオン系光開始剤によって開始することもできる。カチオン系光開始剤は公知であり、且つ、例えばエポキシ樹脂を硬化させるのに用いられる。典型的なカチオン系光開始剤は、オニウム塩、フェロセニウム塩又はジアゾニウム塩である。好ましいオニウム塩は、スルホニウム塩及びヨードニウム塩、例えばトリアリールスルホニウム塩又はジアリールヨードニウム塩から選択される。オニウム塩、フェロセニウム塩又はジアゾニウム塩の対イオンは、非求核性アニオン、例えばテトラフルオロホウ酸塩、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩又はヘキサフルオロアンチモン酸塩である。

20

【0064】

照射されると、オニウム塩はポリイソブテンエポキシドの開環を触媒する超酸を形成することになる。該照射は、UV 光、可視光、電子ビーム又はガンマ線によって生み出されることができる。該条件に関して、一般に適切な条件は、エポキシ樹脂のカチオン重合において用いられる条件である。

【0065】

引用した全ての文献は、参照を以て本特許出願に組み込まれたものとする。全ての量の値 (パーセンテージ、ppm 等) は、特に指示がない限り、混合物の全質量に対しての質量に関する。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
C 08 G 8/10	(2006.01)	H 01 L 21/316	P
C 08 G 61/00	(2006.01)	H 01 L 21/312	A
		C 08 G 8/10	
		C 08 G 61/00	

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 アンドレアス クリップ
ドイツ連邦共和国 ランプスハイム ヴィクトリアリング 15

(72)発明者 アルノ ランゲ
ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイム オーベレス ガイスター 3ベー

(72)発明者 ハンス-ヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベールエッカーシュトラーセ 27

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 特開2006-193629 (JP, A)
特表2007-531325 (JP, A)
特開2007-204850 (JP, A)
特開2007-254651 (JP, A)
GRUND S, NANOCOMPOSITES PREPARED BY TWIN POLYMERIZATION OF A SINGLE-SOURCE MONOMER, AN GEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, 2007年 1月15日, V46, P628-632

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L	2 1 / 3 1 2 - 2 1 / 3 2
C 08 G	8 / 1 0
C 08 G	6 1 / 0 0
C 08 G	8 3 / 0 0
C 08 G	8 5 / 0 0