

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

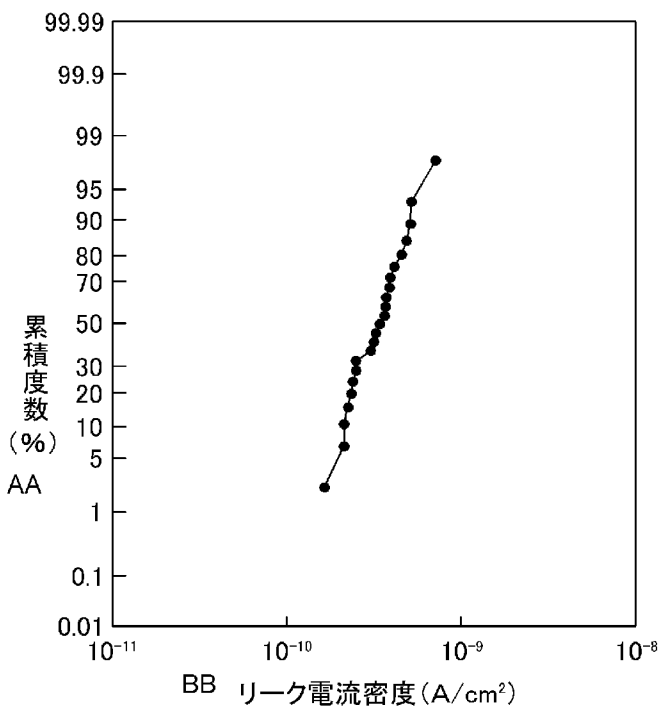
(10) 国際公開番号  
WO 2007/142000 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08J 9/36* (2006.01)      *C09D 183/04* (2006.01)  
*C08G 77/18* (2006.01)      *H01L 21/312* (2006.01)  
*C09D 5/25* (2006.01)      *H01L 21/316* (2006.01)  
*C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060027
- (22) 国際出願日: 2007年5月16日 (16.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-154846 2006年6月2日 (02.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 宣年 (FUJII, Nobutoshi) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP). 中山 高博 (NAKAYAMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP). 高村 一夫 (KOHMURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 博文 (TANAKA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人エクシオ (Exeo Patent & Trademark Company); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南3-1-19 恵比寿ライトビル2階 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: PRECURSOR COMPOSITION FOR POROUS MEMBRANE, PROCESS FOR PREPARATION OF THE PRECURSOR COMPOSITION, POROUS MEMBRANE, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE POROUS MEMBRANE, AND SEMI-CONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔質膜の前駆体組成物及びその調製方法、多孔質膜及びその作製方法、並びに半導体装置



AA CUMULATIVE FREQUENCY (%)  
BB LEAK CURRENT DENSITY (A/cm²)

(57) Abstract: Disclosed is a precursor composition comprising: a compound selected from a compound represented by the formula:  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  and a compound represented by the formula:  $\text{R}_a(\text{Si})(\text{OR}^2)_{4-a}$  (in the formulae,  $\text{R}^1$  represents a univalent organic group; R represents a hydrogen atom, a fluorine atom or a univalent organic group;  $\text{R}^2$  represents a univalent organic group; and a represents an integer ranging from 1 to 3, provided that R,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are the same as or different from one another); a thermally degradable organic compound; an element having a catalytic activity; urea; and the like. A porous membrane produced from the precursor composition is irradiated with ultraviolet ray, and then subjected to gas-phase reaction with a hydrophobic compound. A porous membrane thus prepared can be used for the manufacture of a semiconductor device.

(57) 要約: 式:  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  及び  $\text{R}_a(\text{Si})(\text{OR}^2)_{4-a}$  (式中、 $\text{R}^1$  は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$  は1価の有機基を表し、aは1~3の整数であり、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一であっても異なってもよい)で示される化合物から選ばれた化合物と、熱分解性有機化合物と、触媒作用をなす元素と、尿素等を含む前駆体組成物。この前駆体組成物から得られた多孔質膜に対して紫外線照射した後、疎水性化合物を気相反応させ、得られた多孔質膜を用いて

半導体装置を得る。

WO 2007/142000 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

多孔質膜の前駆体組成物及びその調製方法、多孔質膜及びその作製方法、並びに半導体装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜の前駆体組成物及びその調製方法、多孔質膜及びその作製方法、並びに半導体装置に関する。特に、低誘電率及び低屈折率を有し、かつ、機械的強度にも優れた疎水性多孔質膜を作製するための多孔質膜の前駆体組成物及びその調製方法、この前駆体組成物を用いて得られた多孔質膜及びその作製方法、並びにこの多孔質膜を利用した半導体装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、LSIの分野において、銅配線と共に、2.5以下の低誘電率(k)を特徴とする層間絶縁膜の導入が盛んに研究開発されている。この層間絶縁膜として、低誘電率を持つ酸化膜を多孔質にすることで比誘電率をさらに低くすることが提案されている。しかし、多孔質にすることで、(1)機械的強度の急激な低下、(2)空孔内への空気中の水分の吸着、(3)この水分吸着を防ぐために導入する $\text{CH}_3$ 基等の疎水性基による多孔質膜に接する膜との密着性低下等の問題が引き起こされているのが現状である。そのため、多孔質膜の半導体デバイスへの実用化プロセス、特にCuデュアルダマシン配線構造におけるCMP(Chemical Mechanical Polishing)やワイヤボンディングプロセス等で、(1)機械的強度の低下による多孔質膜の破壊、(2)水分吸湿による比誘電率の上昇、(3)密着性低下による積層膜／多孔質絶縁膜間の剥離発生等の問題が発生しており、実用上の大きな障害となっている。

[0003] 有機化合物と無機化合物との自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法として、シリカゲルと界面活性剤等を用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成することが提案されており(例えば、特許文献1参照)、このような均一なメソ細孔を持つ酸化物を半導体材料等に用いるために、近年、その形態をフィルム状に調製することが報告されている。

- [0004] 例えば、アルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とからなるゾル液中に基板を浸漬し、その基板表面に多孔質シリカを析出させてフィルム状に形成する方法が知られている(例えば、非特許文献1参照)。さらに、アルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とを有機溶媒に混合した溶液を基板に塗布し、次いで有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法が知られている(例えば、非特許文献2参照)。
- [0005] 上記非特許文献1における基板表面に多孔質シリカを析出する方法では、調製に長時間を要し、また、粉体として析出する多孔質シリカが多く、歩留まりが悪い等の欠点があるため、非特許文献2における有機溶媒を蒸発させる方法の方が多孔質シリカフィルムの調製には優れている。
- [0006] 上記非特許文献2における有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法において用いられる溶媒として、多価アルコール、グリコールエーテル溶媒、グリコールアセテートエーテル溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、カルボン酸エステル溶媒等が提案されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0007] しかしながら、上記従来技術記載の方法で得られる多孔質膜は、空孔内部に親水部を多く含むため、空気中の水蒸気を取り込み易く、これが多孔質膜の比誘電率を上昇させる原因となっている。そのため、層間絶縁膜中に疎水性官能基を導入する方法として、例えば、細孔内のシラノール基をトリメチルシリル化することによって、水分の吸着を防止して絶縁性を保持する方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。しかるに、この方法では、細孔内のシラノール基を完全にトリメチルシリル化できないことが知られている(例えば、非特許文献3参照)。
- [0008] また、IA族又はIIA族の元素の添加により、クラック伝搬のない多孔質膜を作製する方法が提案されている(例えば、特許文献4参照)。この場合の元素の添加濃度範囲は、加水分解縮合物100重量部に対して0.0001~0.015重量部であり、0.015重量部を越えると溶液の塗布均一性が劣ると記載されている。しかるに、本発明者らによる追試では、このような濃度範囲では、作製された多孔質膜の機械的強度が不十分であると共に、比誘電率はあまり低くない。そのため、この方法では、作製された多孔質膜の低誘電率と高機械的強度との両立は不可能である。
- [0009] また、疎水性と機械的強度との向上を両立させるために、Si-O結合を主として有

する多孔質フィルムと特定の有機ケイ素化合物とを、金属触媒を用いないで加熱下に接触させる多孔質フィルムの改質方法が提案されている(例えば、特許文献5参照)。しかし、実用上、機械的強度の点をさらに改良することが求められている。

[0010] さらに、触媒としてPtを用いてシロキサンを促進することが知られている(例えば、特許文献6参照)。この場合、対象は、耐熱セラミックスにおける疎水性に関するものであり、Naを初めとする含有不純物の有無等、半導体用層間絶縁薄膜としての多孔質膜とは本質的に異なる。

特許文献1:WO-91/11390パンフレット(クレーム等)

非特許文献1:Nature誌、1996年、379巻(703頁)

非特許文献2:Supramolecular Science 誌、1998年、5巻(247頁等)

特許文献2:特開2000-38509号公報(段落番号0013、0014等)

特許文献3:米国特許第6,208,014号明細書(クレーム、アブストラクト等)

非特許文献3:J. Phys. Chem. 誌、B1997巻、101号(6525頁等)

特許文献4:特開2002-3784号公報(特許請求の範囲、段落番号0004等)

特許文献5:特開2004-292304号公報(特許請求の範囲、段落番号0020等)

特許文献6:米国特許第5939141号明細書

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

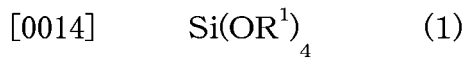
[0011] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、低誘電率及び低屈折率を有し、かつ、機械的強度にも優れ、疎水性の改良された多孔質膜を作製するための前駆体組成物及びその調製方法、この前駆体組成物を用いて得られた多孔質膜及びその作製方法、並びにこの多孔質膜を利用した半導体装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

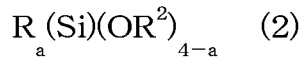
[0012] 本発明者等は、低誘電率及び低屈折率を有し、かつ、機械的強度に極めて優れた疎水性多孔質膜を作製すべく鋭意研究開発を進めた結果、特定の化合物を含む前駆体組成物の溶液を用いて得られた多孔質膜に対して紫外線照射した後、特定の疎水性化合物を気相反応させることにより従来技術の問題点を解決できることを見出

し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明の多孔質膜の前駆体組成物は、次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):



で示される化合物(B)

(上記式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基を表し、aは1～3の整数であり、R、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、250℃以上で熱分解する熱分解性有機化合物(C)と、電気陰性度が2.5以下である両性元素、イオン半径が1.6 Å以上の元素及び原子量が130以上である元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)とを含有し、さらに90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および/または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を含有していることを特徴とする。

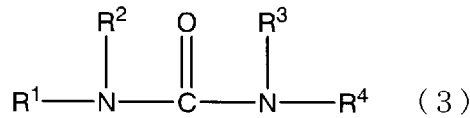
[0015] 上記熱分解性有機化合物(C)として、250℃未満の熱分解温度を有する化合物を用いると、上記一般式(1)及び(2)で示されるアルコキシシラン類の重合が起きるより早くこの化合物(C)が分解してしまい、設計通りの空孔径を得るのが難しいという問題がある。

[0016] 上記元素(D)については、元素のポーリングの電気陰性度が2.5を超えると、多孔質膜を機械的に強化するための有機ケイ素の反応を促進する非架橋酸素を作るのが困難であるという問題がある。元素のイオン半径が1.6 Å以上であれば、その元素が $\text{SiO}_2$ 中を移動せず、また、元素の原子量が130以上であれば、その元素の界面にパイルアップしてそれ以上拡散しない。このイオン半径及び原子量については、例えば、 $\text{SiO}_2$ 等の絶縁膜中の移動度が非常に高いアルカリ金属においても、イオン半径1.6 Å以上のRbは $\text{SiO}_2$ 中を移動し難いことが知られており(Journal of Applied Physics、第56巻、2218頁)、また、原子量が130以上である元素については、原子量133のCsは界面にパイルアップしてそれ以上拡散しないことが知られて

いる(Applied

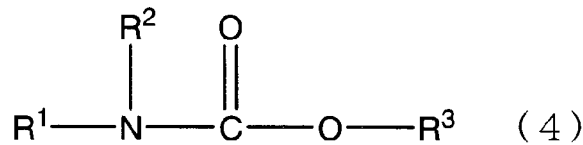
Physics Letters、第50巻、1200頁)。従って、本発明におけるイオン半径及び原子量の範囲のいずれかを満たせば、 $\text{SiO}_2$  膜中を元素(D)は移動せず、あるいは膜外に拡散しない。

- [0017] 上記化合物(E)として、90～200℃の温度範囲で熱分解する化合物を選択することにより、添加時には触媒として作用せず、基板上へ塗布・昇温後に触媒として作用させることができる。また、pHが6.5未満の酸性となると、触媒として求電子反応による加水分解を促進し、pHが8を超えると、添加と同時に求電子反応による加水分解を促進してゲル化を引き起こし、多孔質を半導体に利用する場合に不都合が生じるため、好ましくない。
- [0018] 上記前駆体組成物中に含まれる熱分解性有機化合物(C)は、分子量200～5000の界面活性剤を少なくとも1種含んでいることを特徴とする。界面活性剤の分子量が200未満であると、形成できる空孔径が小さすぎ、5000を超えると、空孔径が大きくなりすぎる。
- [0019] 上記前駆体組成物中に含まれる上記元素(D)以外の金属イオン不純物は、10ppb以下であることを特徴とする。ここで、金属イオン不純物が、10ppbを超えると、半導体装置の信頼性に影響する。
- [0020] 上記元素(D)は、B、Al、P、Zn、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Rb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、At、及びランタノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする。
- [0021] 前記前駆体組成物中に含まれる化合物(E)は、前駆体組成物中のSi原子1モルに対して0.03～0.13モル濃度で含有されていることを特徴とする。Si原子に対するモル比が0.03モル濃度未満であり、0.13モル濃度を超えると、得られた多孔質膜の比誘電率が高くなり好ましくない。
- [0022] 前記化合物(E)は、分子内にウレア結合、ウレタン結合、アミド結合のいずれか一つ以上含有する有機化合物が好ましく使用できる。ウレア結合を含有する有機化合物としては、一般式(3)



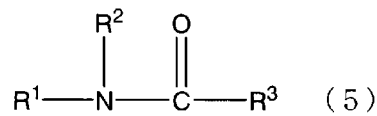
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一でも異なってもよく、それぞれ $\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ を示し、 $a$ は1～3の整数である)で表されるウレア化合物の少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、エチルウレア等が挙げられる。これらの中でも特に尿素が好ましい。

また、ウレタン結合を含有する化合物としては、一般式(4)



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ $\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ を示し、 $a$ は1～3の整数である)で表されるウレタン化合物の少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、メチルカーバメート、エチルカーバメート等が挙げられる。

また、アミド結合を含有する化合物としては、一般式(5)



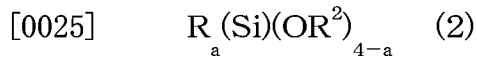
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ $\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ を示し、 $a$ は1～3の整数である)で表されるアミド化合物の少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、アセトアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

[0023] 本発明においては、上記化合物(E)は一般式(3)で表されるウレア結合を含有する有機化合物、一般式(4)で表されるウレタン結合を含有する有機化合物及び一般式(5)で表されるアミド結合を含有する有機化合物の中から選ばれる1種単独でも2種以上組み合わせてもよい。これらの中では、一般式(3)で表されるウレア結合を含有する有機化合物の使用が好ましい。

[0024] 本発明の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法は、次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):



で示される化合物(B)

(上記式(1)及び(2)中、 $R^1$ は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $R^2$ は1価の有機基を表し、aは1～3の整数であり、R、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であっても異なってもよい。)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、250℃以上で熱分解を示す熱分解性有機化合物(C)と、電気陰性度が2.5以下である両性元素、イオン半径が1.6 Å以上の元素及び原子量が130以上である元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)又はこの元素(D)を含む少なくとも1種の化合物とを有機溶媒中で混合し、得られた混合液に、さらに、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および/または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を混合することを特徴とする。

[0026] 上記前駆体組成物の調製方法において、上記一般式(1)で示される化合物(A)及び一般式(2)で示される化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、上記熱分解性有機化合物(C)とを有機溶媒中で混合し、得られた混合液に、上記少なくとも1種の元素(D)又はこの元素(D)を含む少なくとも1種の化合物を添加、混合し、かくして得られた溶液に、さらに、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および/または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を混合して調製しても良い。

[0027] 上記前駆体組成物の調製方法において、熱分解性有機化合物(C)、前駆体組成物中の金属イオン不純物、及び添加元素(D)について、また、例えば尿素のような化合物(E)及び前駆体組成物中のSi原子1モルに対する化合物(E)のモル濃度については、上記した通りである。

[0028] 本発明の多孔質膜の作製方法は、上記多孔質膜の前駆体組成物の溶液又は上記前駆体組成物の調製方法により調製された多孔質膜の前駆体組成物の溶液を基板上に塗布し、100～400℃の温度範囲で乾燥させ、この基板上に形成され多孔質

膜に対して、波長157nm～344nmの紫外線を照射した後、疎水基及び重合可能性基から選ばれた少なくとも1種の基を持つ疎水性化合物を、100～600℃の温度範囲で気相反応させ、疎水化された多孔質膜を作製することを特徴とする。

- [0029] 上記多孔質膜作製方法において、乾燥温度が100℃未満であると成膜せず、また、400℃を超えると、空孔の形成が不十分になる。また、上記気相反応の反応温度が100℃未満であると、気相反応が十分に起こらず、また、600℃を超えると、多孔質膜が収縮して比誘電率の上昇を招く。
- [0030] 上記疎水性化合物は、炭素数1～6のアルキル基又は $C_6H_5$ 基からなる疎水性基と、水素原子、OH基又はハロゲン原子からなる重合可能性基とを、それぞれ、少なくとも1種ずつ有する化合物であることを特徴とする。炭素数が7以上であると、分子サイズが大きくなり、空孔内への拡散に影響がでる。
- [0031] 上記疎水性化合物はまた、 $Si-X-Si$ (Xは酸素原子、 $NR^3$ 基、 $C_nH_{2n}$ 又は $C_6H_4$ を表し、 $R^3$ は $C_mH_{2m+1}$ 又は $C_6H_5$ を表し、nは1又は2であり、mは1～6の整数である。)の結合単位を少なくとも1種、かつ、 $Si-A$ (Aは水素原子、OH基、 $OC_bH_{2b+1}$ 又はハロゲン原子を表し、同一分子内のAは同じでも異なっても良く、bは1～6の整数である。)の結合単位を少なくとも2種有する有機ケイ素化合物であることを特徴とする。
- [0032] 上記疎水性化合物において、nが3以上であると、疎水基自体が大きくなるため十分な重合が困難であり、mが7以上であり、また、bが7以上であると、分子サイズが大きくなり、空孔内への拡散に影響がでる。また、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素である。
- [0033] 本発明の多孔質膜は、上記多孔質膜の作製方法に従って得られたものである。
- [0034] 本発明の半導体装置は、上記多孔質膜の作製方法に従って得られた多孔質膜を用いて得られたものである。
- [0035] 前記多孔質膜の作製方法を所望の回数繰り返すことにより、機械的強度の向上した多孔質膜を作製することができる。
- [0036] 本発明の疎水化された多孔質膜は、上記多孔質膜の作製方法に従って得ることができ、この疎水化された多孔質膜を用いて、本発明の半導体装置を得ることができる。

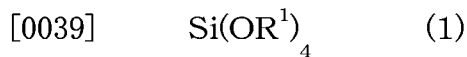
。

## 発明の効果

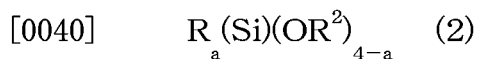
[0037] 本発明の多孔質膜の前駆体組成物を用いれば、低誘電率及び低屈折率を有し、かつ、機械的強度にも優れ、疎水性の改良された多孔質膜を作製でき、この多孔質膜を用いれば、所望の半導体装置を提供できるという効果を奏する。

## 発明を実施するための最良の形態

[0038] 本発明の一実施の形態によれば、所望の特性を有する多孔質膜は、次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):



で示される化合物(B)(上記式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を表し、 $\text{R}$ は水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基を表し、 $a$ は1～3の整数であり、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、200～5000の分子量を有し、250℃以上で熱分解を示す界面活性剤を含む熱分解性有機化合物(C)と、特定のポーリングの電気陰性度、イオン半径、原子量を有する元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)と、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する尿素のような化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および／または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)と、有機溶媒とを含有する前駆体組成物の溶液から作製される。

[0041] 上記前駆体組成物の溶液は、上記化合物(A)及び化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、熱分解性有機化合物(C)と、所定の元素(D)又は元素(D)を含んだ化合物とを有機溶媒中で混合し、この溶液に、さらに、上記化合物(E)を混合して調製しても良い。或いはまた、化合物(A)及び(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物と、熱分解性有機化合物(C)とを有機溶媒中で混合して得られた混合液に元素(D)又は元素(D)を含んだ化合物を添加、混合し、次いで上記化合物(E)を混合して調製してもよい。これらの各成分化合物の添加・混合の順序には特に制限はない。

- [0042] 上記多孔質膜の前駆体組成物の溶液を調製する方法の一例について、以下具体的に説明する。
- [0043] 例えば、上記一般式(1)及び(2)で示される化合物の少なくとも1種類の化合物と、水と、有機溶媒との混合物に、一般式(1)及び(2)で示される化合物中のOR<sup>1</sup>、OR<sup>2</sup>を加水分解せしめるための酸性触媒あるいは塩基性触媒を加え、20～80℃の範囲で30分～5時間攪拌し、一般式(1)及び(2)で示される化合物を加水分解させ、溶液を調製する。次いで、この溶液を攪拌しながら、界面活性剤を1秒間に100万分の1モルから100分の1モルの範囲内で少量ずつ滴下する。この時、界面活性剤は直接滴下しても有機溶媒等で希釈したものを滴下しても良く、界面活性剤の単位時間あたりの滴下量は界面活性剤の分子量に依存するが、多すぎると界面活性剤の分散が不十分となり、最終的に得られる溶液に不均一が生じる。以上の各原料の混合比は目的とする比誘電率によって適宜決定すればよい。
- [0044] 上記酸性触媒等による加水分解においては、従来技術の方法では、Si-OHの架橋が直線的に進み、2次元の網状構造を形成したり、また、一般式(1)及び(2)で示される化合物の加水分解が完全には終了しないことがある。そこで、加水分解を促進するために、加水分解系のpHを酸性側にすることが考えられるが、本発明の最終目的は、得られた多孔質膜を半導体装置に利用することであるので、pHを下げることによって加水分解を促進することはできない。そのため、本発明では、上記したように、例えば、尿素のような、有機溶媒の気化温度以下において中性を示し、かつ、熱分解性有機化合物(C)(例えば、界面活性剤等)のような空孔を形成する化合物の分解温度より低い温度において熱分解し、アンモニア等の塩基性物質を生成して、前駆体組成物溶液中の一般式(1)及び(2)で示される化合物の加水分解を促進できる化合物(E)を、所望の工程で混合することにより、所期の目的を達成している。すなわち、この化合物(E)は、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および／または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物である。この化合物(E)は、比誘電率に影響が出ない範囲内の濃度で添加される。
- [0045] 上記の混合溶液には、添加元素(D)が添加、混合される。この場合、元素(D)単体

若しくは元素(D)を含む化合物の何れかを単独で又は任意のものを組み合わせて添加、混合しても良く、添加方法とそのタイミングも特に限定されるものではない。例えば、上記したように、混合液の調製中に各成分を順番に又は全ての成分と一緒に添加して混合してもよい。また、混合濃度はシリル化処理時にシリル化合物(疎水性化合物)の架橋を促進できる濃度以上で、かつ得られた膜の絶縁性を十分に保てる濃度以下であれば特に制限されるものではない。例えば、50～5000ppmの範囲が望ましい。最終的に得られた溶液を20～50℃の範囲、好ましくは25～30℃の範囲で30分～24時間攪拌し、多孔質膜の前駆体組成物溶液を得る。

[0046] かくして調製された前駆体溶液にさらに上記した尿素のような化合物(E)を添加・混合して得られた前駆体溶液を基板上に塗布し、得られた薄膜を、この化合物(E)の熱分解温度である90℃以上に加熱すると、塩基性触媒となるアミン類が生成され、前駆体中の未加水分解部分を完全に加水分解し、かつ塩基性によるSi-OHの3次元的架橋も促進される。従って、より強いシリカネットワークを持つ多孔質シリカ膜を得ることができる。この化合物(E)の添加工程は特に制限されるものではなく、例えば、上記したような工程で添加すればよい。

[0047] 上記したように化合物(E)を添加して処理する手法は、一般的に「均一沈殿法」と呼ばれているものであるが、薄膜の分野、特に多孔質薄膜の分野でこのような手法を用いた報告は無い。一般的な均一沈殿法の場合、尿素の添加量は、通常、本発明の場合の数十～数百倍である。しかるに、本発明の場合には、このように大量の尿素の使用は、空孔形成の為に界面活性剤なども損傷させてしまうため、最終的には、得られた多孔質膜の比誘電率を増大させてしまう。この比誘電率に影響の出ない範囲としては、以下に述べる実施例から明らかなように、前駆体組成物中のSi原子1モルに対するモル比で、一般には0.03～0.13モル濃度である。

[0048] また、周期律表第六周期の金属元素(D)をSi-Oネットワークの形成と、TMCTSの表面重合とにおける触媒として混合したとき、多量の金属元素を導入すると電気的特性に影響が出る。しかし、後述する実施例に示したような量の尿素を添加すると、その電気的特性に対する影響は小さくなる。

[0049] 本発明によれば、多孔質膜の疎水性を向上させるために、化合物(E)の混合された

上記多孔質膜の前駆体組成物の溶液又は上記前駆体組成物の調製方法により調製された化合物(E)の混合された多孔質膜の前駆体組成物の溶液を基板上に塗布し、100～400℃の温度範囲で乾燥させる。この基板上に形成され多孔質膜に対して、Si-Oの結合エネルギーよりも低く、Si-Cの結合エネルギーよりも高いエネルギーを持つ波長157nm～344nmの紫外線を照射した後、疎水基及び重合可能性基から選ばれた少なくとも1種の基を持つ疎水性化合物、例えば疎水基(例えば、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基)と重合可能基(例えば、水素原子、OH基又はハロゲン原子)とを少なくとも1つ以上持つ疎水性化合物を100～600℃の温度範囲で気相反応させる。

[0050] 近年の半導体装置における加工の微細化に伴い、比誘電率の低減が求められているのと同時に、その成膜温度、雰囲気等にも非常に厳しい要求が出ている。すなわち、従来、多孔質シリカの焼成温度は400℃でも良いとされていたが、近年の半導体装置の加工における要求は、350℃以下で焼成可能であること、また、焼成雰囲気は窒素等の不活性ガス雰囲気で行えること、となっている。しかし、このような低温焼成や雰囲気では界面活性剤の熱分解が終了せずに有機残渣が残ること、また、焼成温度が低いことによりこのシリカ壁の架橋とシリカ壁を強化するシリル化合物の架橋が進まず、機械的強度が低い膜になること、などの問題が生じていた。

[0051] そこで、本発明では、上記したように、Si-Oの結合エネルギーよりも低く、かつ、Si-Cの結合エネルギーよりも大きなエネルギーを持つ波長157nm～344nmの紫外線を照射し、有機残渣を取り除いてから、その後シリル化合物である疎水性化合物によりシリカ壁強化を行っている。ここで再度紫外線を照射し、シリル化合物による強化を行うことで、多孔質シリカ膜の更なる機械的強度の向上も可能である。また、有機残渣を分解せしめ、かつSi-Oの結合を切断しないエネルギーをもつものであれば、照射するエネルギーは紫外線に限定されるものではなく、例えば所望のエネルギー状態に加速された電子ビーム等も有効である。

[0052] 本発明によれば、上記したように、疎水性化合物を気相状態で多孔質シリカ膜中の空孔内へ導入し、空孔内壁に疎水性重合体薄膜を生成させる。このように重合体薄膜を空孔内壁と結合させて多孔質膜を改質する際には、存在する元素(D)が膜の電

気的中性を乱し、多孔質膜の酸化物膜中に架橋の手が余っている非架橋型酸素を生成する事により気相架橋反応の劇的な促進が得られる。この元素は、いわゆる触媒の様な作用を持つため、従来の方法では不可能であった低誘電率と高機械的強度(空孔構造の補強による弾性率や硬度の向上)とを有し、良好な疎水性が付与された多孔質膜を得ることができる。さらに、気相重合反応の促進が得られることから、プロセス中の全ての熱処理温度を低くすることができる。具体的には、本発明を微細化の著しい半導体装置の層間絶縁膜の形成方法に適用する場合には、一般的に行われている400°Cの熱処理を350°C以下の低温焼成処理で行っても十分高い機械的強度を得ることができる。

[0053] 以下、上記前駆体組成物及び多孔質膜の各成分について詳細に説明する。

(アルコキシシラン類)

[0054] 上記一般式(1)及び(2)でそれぞれ示される化合物(A)及び(B)において、R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の1価の有機基には、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基等が含まれる。

[0055] 一般式(1)のR<sup>1</sup>における1価の有機基としては、アルキル基又はアリール基を挙げることができる。このアルキル基としては、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子等に置換されていてもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基等を挙げることができる。R<sup>1</sup>における1価の有機基としては、アルキル基及びフェニル基が好ましい。また、一般式(2)のR、R<sup>2</sup>における1価の有機基としては、上記一般式(1)のR<sup>1</sup>の場合と同様な有機基を挙げることができる。

[0056] 本発明において用いることのできる一般式(1)及び(2)で示されるアルコキシシラン類としては、特に限定されるものではなく、具体的には以下のようなものを挙げることができる。

[0057] 例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブチルシラン等の4級アルコキシシラン；トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフル



ープロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メチルブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；

[0065] エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4、ヘキサジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4、2-エチルヘキサジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；

[0066] 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、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、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、フェンチオン等のケトン系溶媒；

[0067] エチルエーテル、i-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、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、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メチルエーテル、エチ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ジエチルエーテル、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-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、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、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モノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；

[0068] ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-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、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジ酢酸グリコール、酢酸メ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i-アミル、シユウ酸ジエチル、シユウ酸ジ-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；

[0069] N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、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等を挙げることができる。

[0070] 本発明では、上記有機溶媒から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

(酸性及び塩基性触媒)

[0071] 本発明において、前駆体組成物溶液中で用いることができる触媒は、少なくとも1種類以上の酸性触媒又は塩基性触媒である。

[0072] 酸性触媒としては、無機酸や有機酸を挙げることができる。

[0073] 無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、及び臭化水素酸等を挙げることができる。

[0074] 有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リルイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、及びリンゴ酸等を挙げることができる。

[0075] 塩基性触媒としては、アンモニウム塩及び窒素含有化合物を挙げることができる。

[0076] アンモニウム塩としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、及び水酸化テトラブチルアンモニウム等を挙げることができる。

[0077] 窒素含有化合物としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、ピコリン、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テン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、2-ピラゾリン、3-ピロリン、キヌキリジン、アンモニア、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、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N

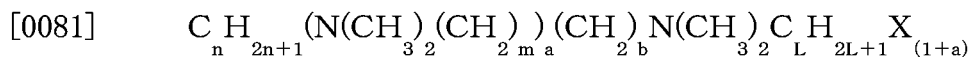
ージブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、及びトリブチルアミン等を挙げることができる。

[0078] さらに、本発明で用いる添加元素(D)を含む酸・塩基性化合物も全て触媒として使用することができる。

(界面活性剤)

[0079] 本発明における前駆体組成物の溶液中で用いることができる界面活性剤は、分子量が小さい場合には、形成される空孔が小さく、空孔形成後の気相反応において対象化合物が十分に空孔内へ浸透しにくく、また、分子量が大きい場合には、形成される空孔が大きくなりすぎるため、例えば、分子量200～5000の範囲内のものであれば、特に制限されることはない。好ましくは、例えば、以下の界面活性剤を挙げることができる。

[0080] (I)長鎖アルキル基及び親水基を有する化合物。ここで、長鎖アルキル基としては、好ましくは炭素原子数8～24のもの、さらに好ましくは炭素原子数12～18のものが望ましく、また、親水基としては、例えば、4級アンモニウム塩、アミノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられ、なかでも4級アンモニウム塩、又はヒドロキシル基であることが望ましい。そのような界面活性剤として具体的には、次の一般式：



(上記一般式中、aは0～2の整数であり、bは0～4の整数であり、nは8～24の整数であり、mは0～12の整数であり、Lは1～24の整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 $\text{HSO}_4^-$ 又は1価の有機アニオンを表す。)で示されるアルキルアンモニウム塩の使用が好ましい。a、b、n、m、Lがこの範囲内であり、Xがこのようなイオンであれば、形成される空孔が適当な大きさとなり、空孔形成後の気相反応において対象化合物が十分に空孔内へ浸透し、目的とする重合反応が生じる。

[0082] (II)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物。ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造等を挙げることができる。そのようなポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、具体的には、ポリオキシエチレンポリ

オキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のエーテル型化合物；ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等のエーテルエステル型化合物等を挙げることができる。

[0083] 本発明においては、上記界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせることで用いることができる。

(添加元素)

[0084] 本発明で用いる添加元素(D)については、上記したように、本発明における気相重合反応の促進という観点から、 $\text{SiO}_2$ 中の非架橋酸素を増加させることが重要である。多孔質膜の基本骨格である $\text{Si-O}$ において非架橋酸素を増加させ、気相重合反応を促進させる場合に、ポーリングの電気陰性度が $\text{Si}$ のもつ1.8よりも大きい元素、例えば酸素は3.5、炭素は2.5をもつため、 $\text{Si-O}$ と場合によっては $\text{Si-C}$ 結合を持つ多孔質膜において、これ以上の電気陰性度を持つものは共有結合を持ちやすいので、 $\text{Si}$ とイオン結合を作ることにより非架橋酸素を増加させて、金属元素による触媒作用を促進させようという本発明の目的を達成するには適さない。また、この時、多孔質膜中に含有される金属元素には、どのような応力、特に電氣的応力が印加されても膜中に安定に存在するといった性質や、あるいはその多孔質膜が適用される対象物において、例えば半導体装置において多孔質膜以外の要素に悪影響を与えないといった性質が求められる。このとき含まれる元素が通常の場合、半導体の性能そのものに悪影響を与えてしまうため、適切ではない。しかしながら、半導体に悪影響を与えない元素、例えば金属ではあっても、両性元素である $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 等であれば、既に半導体装置でも使用例があり、この限りではない。また、多孔質膜に多少の電氣的応力が加わっても移動しにくいイオン半径 $1.6 \text{ \AA}$ 以上の大きな元素、また、原子量では130以上、具体的には周期律表における第6周期に分類される重い元素(原子番号55以上の元素)であれば、特に金属元素であっても問題な

い。

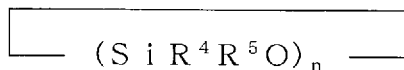
- [0085] 上記した性質を満たし、本発明で使用できる代表的な元素(D)としては、例えば、B、Al、P、Zn、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Rb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、At、及びランタノイド等を挙げることができる。好ましくは、Cs、Ba、ランタノイド、Hf、P、Pb、Bi、Po、Se、Te、As、Rb、Al、及びSnからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。これらの元素は、多孔質膜の前駆体組成物中に少なくとも1種存在していればよい。
- [0086] 上記の添加元素を導入する方法については、元素そのものを導入しても、対象の元素を含む化合物として導入してもよく、その添加方法は特に制限されるものではない。この化合物としては、特に制限はなく、例えば、硝酸塩化合物、酸化物化合物、有機金属化合物、塩基性化合物、その他本発明における金属元素を作ることができる公知の化合物であれば良く、これらの化合物を用いて、各元素を導入することができる。この際、これら化合物と水やアルコール等の有機溶媒との混合物として導入することが好ましい。
- [0087] 添加元素の濃度は、触媒量であれば良いが、以下の参考例2から明らかのように、前駆体組成物の溶液に対して50～5000ppmであることが好ましい。  
(疎水性化合物)
- [0088] 本発明において用いることができる疎水性化合物は、炭素数1～6のアルキル基又は $C_6H_5$ 基からなる疎水性基と、水素原子、OH基又はハロゲン原子からなる重合可能性基とを、それぞれ、少なくとも1つずつ有する化合物であることが好ましい。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができ、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子等に置換されていてもよい。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれる。
- [0089] この疎水性化合物としては、例えば、1,2-ビス(テトラメチルジシロキサニル)エタン、1,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトライソピルジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン、1,1,4,4-テトラメチルジシルエチレン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシ

ロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサインプロピルトリシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、1,1,1,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン、1,1,1,3,3,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、1,3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジエトキシジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルジエトキシトリシロキサン、テトラメチル-1,3-ジメトキシジシロキサン等を挙げることができる。

[0090] 本発明において用いることができる疎水性化合物はまた、Si-X-Si結合単位(Xは酸素原子、NR<sup>3</sup>基、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>基又はC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>基を表し、R<sup>3</sup>はC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>基又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基を表し、nは1又は2であり、mは1~6の整数である。)の少なくとも1つと、Si-A結合単位(Aは水素原子、OH基、OC<sub>b</sub>H<sub>2b+1</sub>基又はハロゲン原子を表し、同一分子内のAは同じであっても異なってもよく、bは1~6の整数である。)の少なくとも2つとを有する有機ケイ素化合物である。例えば、1,2,3,4,5,6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1,3,5,7-テトラエチル-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシラザン、1,2,3-トリエチル-2,4,6-トリエチルシクロトリシラザン等を挙げることができる。

[0091] また、本発明によれば、疎水性化合物として、環状シロキサンを用いることができる。この環状シロキサン類は、例えば、次の一般式：

[0092] [化1]



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>基、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>基、ハロゲン原子を表し、cは1~3の整数であり、dは0~10の整数であり、eは0~4の整数であり、nは3~8の整数である。)で示される環状シロキサン化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

[0093] 上記式で表される環状シロキサン化合物は、Si-H結合を少なくとも2つ以上有することが好ましく、また、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>の少なくともいずれかが水素原子であることも好ましい。このような環状シロキサンを用いても、得られる多孔質シリカ膜の疎水性が増加するため、誘電率は低下する。

[0094] このような環状シロキサン類としては、具体的に、トリ(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメチルシクロトリシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。本発明において用いられ得る環状シロキサン類は、これらの中から1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。上記環状シロキサンのうち、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

[0095] 上記環状シロキサン類はまた、次の一般式：

[0096] [化2]



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_f\text{H}_{2f+1}$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h$ 基、ハロゲン原子を表し、 $f$ は1~3の整数であり、 $g$ は0~10の整数であり、 $h$ は0~4の整数であり、 $L$ は0~8の整数であり、 $m$ は0~8の整数であり、 $n$ は0~8の整数であり、 $3 \leq L+m+n \leq 8$ であり、 $\text{Si-H}$ 結合が少なくとも2つ以上含まれる。)で示される環状シロキサン化合物の少なくとも1種であつてもよい。具体的には、例えば、1,2,3,4,5,6-ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラエチル-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,2,3-トリエチル-2,4,6-トリエチルシクロトリシロキサン等を挙げることができる。

[0097] さらに、上記(化1)で示す環状シロキサン類のうち、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ のいずれかが水素原子である環状シロキサン類としては、例えば、次の一般式：

[0098] [化3]



(式中、 $\text{R}^5$ は、上記定義の通りである。)で示される環状シロキサン化合物の少なくとも1種がある。具体的には、上記したように、例えば、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラ

シロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。これらの中から1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

- [0099] 上記疎水性化合物は、原料多孔質シリカ膜に対して、その空孔内壁に重合体薄膜を形成せしめ得るのに十分な量であれば良く、例えば、ガス中濃度が0.1vol%以上であれば良い。
- [0100] 上記基板としては、特に制限されず、例えば、ガラス、石英、シリコンウエハー、ステンレス等を挙げることができる。その形状も、特に制限されず、板状、皿状等のいずれであっても良い。
- [0101] 上記において、基板に多孔質膜の前駆体組成物の溶液を塗布する方法としては、特に制限されず、例えば、スピコート法、キャスト法、ディップ法等の一般的な方法を挙げることができる。例えば、スピコート法の場合、スピナー上に基板を載置して、この基板上に塗布液を滴下し、500～10000rpmの回転速度で行う。
- [0102] 本発明によれば、低誘電率及び疎水性等に優れた多孔質シリカ膜を得ることができるので、改質多孔質シリカ膜を製造した後に、さらに疎水化処理を行うことは必要ではない。
- [0103] また、本発明によれば、気相反応後の多孔質シリカ膜には疎水性化合物の未重合残基はほとんどないが、仮に有機残渣があったとしても、得られた改質多孔質シリカ膜上に他の金属薄膜や絶縁膜等を積層した場合、この未重合残基によりこれらの膜同士の密着性が向上する。
- [0104] さらに、本発明では、疎水性化合物の蒸気を処理チャンバー内へ導入する前に、チャンバー内を一旦減圧にし、その後に疎水性化合物の蒸気を導入し、この減圧を維持したまま適度の重合反応を行うことができるので、疎水性化合物のチャンバー内への拡散性が良くなり、空孔内における濃度が均一になる。
- [0105] さらにまた、減圧下で行うことができるため、多孔質膜中の空孔内に存在する気体分子や水分子等を予め除去した後に疎水性化合物の気体分子を導入することができるので、この化合物の空孔内への拡散性がよい。その結果、この疎水性化合物を多孔質膜中の空孔内へ短時間で均一に拡散させ、重合反応を起こさせることができ

るので、大面積の多孔質膜に対しても処理効果の均一性が図れる。

[0106] 上記したように、本発明の改質多孔質シリカ膜は、誘電率と疎水性の両方に優れると共に機械的強度にも優れているため、層間絶縁膜や配線間絶縁膜等の半導体材料;分子記録媒体、透明導電性膜、固体電解質、光導波路、LCD用カラー部材等の光機能材料や電子機能材料として用いることができる。特に、半導体材料の層間絶縁膜や配線間絶縁膜には、低誘電率、疎水性や高機械的強度が求められていることから、このような低誘電率、疎水性、機械的強度に優れる本発明の改質多孔質シリカ膜を用いることは好都合である。

[0107] 以下に、本発明の改質多孔質シリカ膜を配線間絶縁膜として用いた半導体装置の製造例について具体的に説明する。この製造は、半導体装置の公知の製造プロセス条件に従って実施できる。

[0108] まず、上記したようにして、基板表面上に、改質多孔質シリカ膜を形成する。本発明の改質多孔質シリカ膜の製造方法によれば、低誘電率、疎水性に優れると共に高機械的強度を有する配線間絶縁膜を得ることができる。次いで、公知の製造プロセス条件に従って、この改質多孔質シリカ膜上へハードマスクとフォトレジストを形成し、フォトレジストのパターン通りにエッチングする。エッチング後、気相成長法(CVD)によりその多孔質シリカ膜表面に窒化チタン(TiN)や窒化タンタル(TaN)等からなるバリア膜を形成する。

[0109] 本発明の多孔質シリカ膜表面にバリア膜を形成した後、公知のプロセス条件に従って、メタルCVD法、スパッタリング法又は電解メッキ法により銅配線を形成し、さらにCMPにより膜を平滑化する。次いで、その膜の表面にキャップ膜を形成する。さらに必要であれば、ハードマスクを形成し、上記の工程を繰り返すことで多層化することができる。本発明の半導体装置を製造することができる。

[0110] なお、上記では、好適例として、半導体回路素子の絶縁膜材料を挙げて説明したが、本発明の適用はこの用途に制限されるものではなく、例えば、水溶液中での表面加工が必要な防水膜電気材料、触媒材料、フィルター材料等の用途にも適用できる。

[0111] 以下、参考例及び実施例について説明する。これらの参考例及び実施例で用いた

多孔質膜の前駆体組成物溶液の原料、測定装置等は以下の通りである。

- [0112] アルコキシシラン類:テトラエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン(山中セミコンダクター製、電子工業グレード)。
- [0113]  $H_2O$ :脱金属処理された抵抗値 $18M\Omega$ 以上の純水。  
有機溶媒:エタノール(和光純薬製、電子工業グレード)。
- [0114] 界面活性剤:ポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー、 $HO(CH_2CH_2O)_{13}(CH_2CH(CH_3)O)_{20}(CH_2CH_2O)_{13}H$ (第一工業社製、商品名:エパン)を上記の電子工業用エタノールに溶解した後、脱金属処理を施したもの。
- [0115] 添加元素又は元素含有化合物:高純度化学研究所製。  
シリル化剤:1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(トリケミカル社製、電子工業グレード)。
- [0116] 膜厚、屈折率:分光エリプソメトリー(SOPRA社製、GES5)を使用して測定。  
誘電率:水銀プローブ測定法(SSM社製、SSM2000)を使用して測定。
- [0117] 機械的強度:ナノインデントー(MTS Systems Corporation 製、Nano Indenter DCM)を使用して弾性率、硬度を測定。  
(参考例1)
- [0118] テトラエトキシシラン(TEOS)0.48モル、 $H_2O$ 1.6モル、ジメチルジエトキシシラン(DMDEOS)0.0071モル、非イオン性界面活性剤(商品名:P45、平均分子量:2300、 $OH(CH_2CH_2O)_{13}(CH(CH_3)CH_2O)_{20}(CH_2CH_2O)_{13}H$ )0.1モルをエタノール中酸性環境下(硝酸:0.06モル)、 $25^\circ C$ で24時間攪拌し透明で均一な塗布液を得た。
- [0119] ここで、DMDEOSの量は特に制限されるものではないが、DMDEOSを添加しない場合は、焼成して得られる多孔質膜の空孔が2次元ヘキサゴナル配列することによるX線回折ピークが観測され、ウォームホール(Worm-Hole)状の空孔構造が得られ難い。
- [0120] この塗布液を用いて、半導体Si基板上に1200rpmの条件でスピコートした後、基板を空気雰囲気下、 $400^\circ C$ で1時間焼成処理した。 $400^\circ C$ までの昇温時間は15分であった。この温度、昇温時間及び保持時間については、特に制限されるものではなく、得られた多孔質膜の膜質について、膜の性能を損なわない範囲であれば良

い。

[0121] 上記のようにして得られた多孔質膜に対して、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)の蒸気中で、90kPaの圧力下、400℃で30分間焼成処理し、疎水性が高くかつ低誘電率を持つ多孔質シリカ膜を形成した。この場合、TMCTSの蒸気は、キャリアガスとしての不活性ガスである $N_2$ と共に導入し、焼成中常に流した。かくして得られた多孔質シリカ膜の空孔内は疎水性の重合薄膜であるポリメチルシロキサンで覆われていた。このときの比誘電率 $k$ は2.147で、屈折率は1.1844、弾性率は3.988GPa、硬度は0.45GPaであった。

(参考例2)

[0122] 参考例1で使用した塗布液に、さらに $Cs(NO_3)/H_2O$ の混合物をCs元素が0.01～5000ppmの範囲になるように調整して添加して得た溶液を用いた以外は、参考例1と同様に、塗布、焼成を実施した。得られたCs含有多孔質膜に対して、参考例1と同様にTMCTS処理をして多孔質シリカ膜を得た。本参考例において得られた膜の物性値を表1に示す。

[0123] (表1)

Cs濃度 (ppm)	屈折率	比誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
0.01	1.202372	2.12	3.99	0.45
10	1.21931	1.96	4.36	0.53
50	1.217728	2.08	5.72	0.67
100	1.23136	2.03	6.10	0.85
500	1.237305	2.03	7.17	1.01
5000	1.253341	2.21	8.79	1.48

[0124] 表1から、Csの含有量増加に伴い、屈折率と弾性率は単調に上昇するが、比誘電率は一旦減少した後、Csの濃度が5000ppmを超えると、TMCTSの付着量が多すぎるため上昇を招いている。このことから、Csを添加する場合においては、その濃度は5000ppm以下である必要がある。濃度が0.01ppmであると、比誘電率は低いが、弾性率も硬度も低いので、弾性率及び硬度の点からは、金属元素の濃度は一般には0.1ppm以上、好ましくは1ppm以上5000ppm以下であればよい。

[0125] 図1にCs濃度が10ppmの場合に得られた膜でリーク電流密度( $A/cm^2$ )を測定し

た場合の累積度数分布(%)を、図2に同じ膜の耐電圧( $V_{BD}$  (MV/cm))を測定した場合の累積度数分布(%)を示す。また、図3にCs濃度が100ppmの場合に得られた膜でリーク電流密度( $A/cm^2$ )を測定した場合の累積度数分布(%)を、図4に同じ膜の耐電圧( $V_{BD}$  (MV/cm))を測定した場合の累積度数分布(%)をそれぞれ示す。図1と図3、また、図2と図4とを比較すると、Cs元素が100ppmの場合には、比誘電率には影響が出ないが、電気的特性については影響が有ることが分かる。

[0126] 参考例2から、TMCTS処理においてCs元素添加によるTMCTSの架橋促進効果として、屈折率、弾性率及び硬度が大きな指針であり、比誘電率は架橋促進の正確な指針となり得ないことが分かる。そのため、参考例3以降の結果については、屈折率、弾性率、硬度を主体として評価する。各参考例では、何れも元素の添加によりTMCTSの架橋促進に伴う屈折率、弾性率及び硬度の向上が見られた。

(参考例3)

[0127] 参考例2において添加した $Cs(NO_3)/H_2O$ の混合物の代わりに、 $P_2O_5/EtOH$ の混合物をリン元素が1000ppmの濃度になるように、 $Ba(NO_3)_2/H_2O$ の混合物をBa元素が1000ppmの濃度になるように、 $La_2O_3/H_2O$ の混合物をLa元素が1000ppmの濃度になるように、 $Tl(NO_3)/H_2O$ の混合物をTl元素が1000ppmの濃度になるように、 $Pb(NO_3)_2/H_2O$ の混合物をPb元素が1000ppmの濃度になるように、Inを1000ppmの濃度になるように、また、 $Bi(NO_3)_3/H_2O$ の混合物をBi元素が1000ppmの濃度になるように調整して添加して得た溶液を用いた以外は、参考例1と同様に塗布、焼成を実施した。得られた各金属含有多孔質膜に対して、参考例1と同様にTMCTS処理をして多孔質シリカ膜を得た。本参考例において得られた膜の物性値(屈折率、比誘電率、弾性率及び硬度)を表2に示す。

[0128] (表2)

添加元素	屈折率	比誘電率	弾性率(GPa)	硬度(GPa)
P	1.2680	3.00	9.37	0.97
Ba	1.2215	2.05	4.72	0.57
La	1.2774	3.48	9.80	1.08
Tl	1.2100	2.15	6.36	0.73
Pb	1.2388	2.44	7.38	0.84
In	1.2188	2.65	6.72	0.69
Bi	1.1962	2.23	5.15	0.57

(参考例4)

[0129] 参考例2において添加した $\text{Cs}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ の混合物の代わりに、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{Cs}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ の混合物を $\text{Al}/\text{Cs}$ が1:1でありかつ全体に対して0.01~5000ppmの濃度になるように調整して添加して得た溶液を用いた以外は、参考例1と同様に、塗布、焼成を実施した。得られた $\text{Al}/\text{Cs}$ 含有多孔質膜に対して、参考例1と同様にTMCTS処理をして多孔質シリカ膜を得た。このときの、屈折率、比誘電率、弾性率、及び硬度は参考例2の場合とほぼ同じ傾向を示した。すなわち、金属元素の含有量増加に伴い、屈折率、弾性率及び硬度は単調に上昇するが、比誘電率は、一旦減少した後、金属の濃度が5000ppmを超えると、TMCTSの付着量が多すぎるために上昇している。このことから、金属元素を添加する場合においては、その濃度は5000ppm以下である必要がある。濃度が0.01ppmであると、比誘電率は低いが、弾性率も硬度も低いので、弾性率及び硬度の点からは、金属元素の濃度は一般には0.1ppm以上、好ましくは1ppm以上5000ppm以下であればよい。

(参考例5)

[0130] 参考例2において添加した $\text{Cs}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ の混合物をCs元素が全体に対して10ppmの濃度になるように調整して添加して得た溶液を用い、全ての熱処理における温度を350℃とした以外は、参考例1と同様に塗布、焼成を実施した。得られたCs含有多孔質膜に対して、参考例1と同様にTMCTS処理をしたが、その処理温度を350℃として多孔質シリカ膜を得た。このときの、屈折率は1.2234、比誘電率は2.15、弾性率は4.77GPa、硬度は0.66GPaであった。Csを含有した多孔質シリカ膜では、参考例1のCsを含有しない膜と比較して400℃から350℃への低温化にも拘わ

らずTMCTS処理と組み合わせることにより、屈折率と機械的強度の向上が見られた。

(参考例6)

[0131] 参考例1で調製した塗布液に、さらに、尿素/H<sub>2</sub>Oの水溶液を尿素/Siのモル比が0~4の範囲になるように添加して得た溶液を用いた以外は、参考例1と同様に、塗布、焼成を実施した。

[0132] 得られた多孔質膜に対して、350℃、窒素雰囲気中で約1Paの圧力下において172 nmの波長を持つ紫外線を5~20分照射した後、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテラシロキサン(TMCTS)の蒸気中で、90kPaの圧力下、400℃で30分間焼成処理し、多孔質シリカ膜を形成した。この場合、TMCTSの蒸気は、キャリアガスとしての不活性ガスであるN<sub>2</sub>と共に導入し、焼成中常に流した。かくして得られた、疎水性が高くかつ低誘電率を持つ多孔質シリカ膜の空孔内は疎水性の重合体薄膜であるポリメチルシロキサンで覆われていた。

[0133] 上記のようにして得られたTMCTS処理した膜とTMCTS処理していない膜との屈折率、膜厚及び比誘電率を測定し、それぞれ、表3に示す。

[0134] (表3)

尿素/Si	TMCTS処理	屈折率	膜厚(nm)	比誘電率
0	なし	1.202	214	-
	あり	1.287	211	-
0.25	なし	1.241	196	-
	あり	1.343	193	-
	あり	1.230	116	2.46
0.5	なし	1.264	182	-
	あり	1.300	180	-
0.75	なし	1.283	177	-
	あり	1.332	175	-
	あり	1.245	116	2.64
0	なし	1.173	237	-
1	なし	1.250	190	-
2	なし	1.266	177	-
3	なし	1.265	177	-
4	なし	1.265	174	-

[0135] 表3から明らかなように、尿素/Si比に依存して、屈折率、比誘電率が上昇していることが分かる。

### 実施例 1

[0136] テトラエトキシシラン(TEOS)0.48モル、 $H_2O$ 1.6モル、ジメチルジエトキシシラン(DMDEOS)0.0071モル、非イオン性界面活性剤(商品名:P45、平均分子量:2300、 $OH(CH_2CH_2O)_{13}(CH(CH_3)CH_2O)_{20}(CH_2CH_2O)_{13}H$ )0.1モルをエタノール中酸性環境下(硝酸:0.06モル)、25°Cで24時間攪拌し透明で均一な溶液を得た。ここで、DMDEOSを添加しない場合は、ウォームホール状の空孔構造が得られ難い。

[0137] かくして得られた溶液に、 $Cs(NO_3)/H_2O$ の混合物をCs元素が100ppmとなるように添加し、この溶液に、さらに尿素をSiとの元素比で0~0.25モル濃度となるように調整して添加して塗布液を調製した。

[0138] この塗布液を半導体Si基板上に1200rpmの条件でスピコートした後、基板を空気雰囲気下、400°Cで1時間乾燥・焼成処理し、多孔質膜を得た。400°Cまでの昇温時間は15分であった。この温度、昇温時間及び保持時間については、特に制限されるものではなく、得られた多孔質膜の膜質について、膜の性能を損なわない範囲であれば良い。

[0139] 得られた多孔質膜に対して、350°C、窒素雰囲気下で約1Paの圧力下において172nmの波長を持つ紫外線を5~20分照射した後、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)の蒸気中で、90kPaの圧力下、400°Cで30分間焼成処理し、多孔質シリカ膜を形成した。この場合、TMCTSの蒸気は、キャリアガスとしての不活性ガスである $N_2$ と共に導入し、焼成中常に流した。かくして得られた、疎水性が高くかつ低誘電率を持つ多孔質シリカ膜の空孔内は疎水性の重合体薄膜であるポリメチルシロキサンで覆われていた。

[0140] 本実施例において得られたTMCTS処理をした膜とTMCTS処理をしていない膜との屈折率、膜厚、比誘電率、弾性率及び硬度を測定し、それぞれ、表4に示す。

[0141] (表4)

	尿素/Si	TMCTS処理	屈折率	膜厚 (nm)	比誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
Cs=100ppm	0	なし	1.1814	217		2.27	0.27
		あり	1.2197	212	1.99	3.30	0.47
	0.06	なし	1.2238	176		4.23	0.44
		あり	1.2663	174	2.25	6.82	0.89
	0.13	なし	1.2299	175		5.04	0.54
		あり	1.2954	173	2.45	9.38	1.23
	0.25	なし	1.2332	165		5.14	0.56
		あり	1.2988	164	2.49	9.40	1.35

[0142] 表4から明らかなように、尿素/Si比に依存して機械的強度の上昇がみられるが、比誘電率も上昇していることが分かる。目的とする比誘電率が2.4以下で、弾性率が9GPa以上の膜を得るためには、尿素のような化合物(E)/Siのモル比は0.03~0.13程度であり、さらに2.3以下の比誘電率の膜を得るためには、化合物(E)/Siのモル比は0.03~0.06程度である。

### 実施例 2

[0143] 実施例1で使用した塗布液の代わりに、 $\text{Cs}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ の混合物をCs元素が100ppmとなるように添加して得た溶液に対して、尿素をSiとの元素比で0.06モル濃度となるように調整して添加して得た塗布液を用いた以外は、実施例1と同様に、塗布、焼成を実施した。得られた多孔質膜に対して、実施例1と同様に紫外線照射をした後、TMCTS処理をして多孔質シリカ膜を得た。本実施例において得られた膜の電気的特性(リーク電流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ ))を測定した場合の累積度数分布(%)及び耐電圧( $V_{\text{BD}}$  (MV/cm))を測定した場合の累積度数分布(%)を、それぞれ、図5及び6に示す。これらの図から明らかなように、同じ100ppmのCs濃度溶液でも尿素を添加したものは、参考例2における図3及び図4と比較すれば、電気的特性が改善したことが分かる。

### 実施例 3

[0144] 本実施例では、実施例1の場合の界面活性剤量を1/4にすると共に、 $\text{Cs}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ の混合物をCs元素が15ppmとなるように、また、尿素をSiとの元素比で0.03モル濃度となるように添加し、実施例1に従って調製した塗布液を用いた。この溶液を用いて半導体Si基板上に1600回転/分の条件でスピコートした後、(1)基板を窒

素雰囲気下350°Cで1時間焼成処理した。この場合、350°Cまでの昇温時間は50分であり、60分間350°Cを保持した後、室温まで降温して基板を取り出した。(2)取り出した基板を別装置で350°C、窒素雰囲気中で約1Paの圧力下において172nmの波長を持つ紫外線を5~20分照射した後、降温して基板を取り出した。更に、(3)紫外線照射後の基板を350°Cまで窒素雰囲気中で昇温せしめた後、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)の蒸気中で、30kPaの圧力下、350°Cで90分間の焼成処理をして、疎水性が高く、低誘電率の多孔質シリカ膜を得、その膜の物性値を測定した。また、得られた膜に対して上記(2)~(3)の工程を2回繰り返した後の膜についても物性値も測定した。これらの物性値を表5に示す。

[0145] (表5)

繰り返し数	Cs 濃度	尿素/Si	UV(min)	UV(J/cm <sup>2</sup> )	膜厚(nm)	屈折率	比誘電率	弾性率(GPa)	硬度(GPa)
1	15	0.03	20	1.68	197.45	1.27742	2.11	6.10	0.80
1	15	0.03	10	0.84	204.39	1.26290	2.06	5.32	0.67
1	15	0.03	5	0.42	207.66	1.25780	2.04	5.09	0.65
2	15	0.03	10	0.84	211.39	1.24801	2.20	7.95	0.87
2	15	0.03	60	5.04	154.62	1.26641	2.46	11.05	1.21

[0146] 表5から明らかなように、350°C非酸化性雰囲気での焼成においても、上記の方法であれば、十分低比誘電率かつ高機械的強度を持つ多孔質膜が得られていることが分かる。

#### 実施例 4

[0147] 実施例1で使用したCs濃度100ppmの溶液の代わりに、参考例3で使用した各金属含有溶液を使用し、また、尿素をSiとの元素比で0.06モル濃度となるように添加して得た塗布液を用いて、実施例1に従って塗布、焼成を実施する。得られた多孔質膜に対して、実施例1と同様に紫外光照射をした後、TMCTS処理をして多孔質シリカ膜を得る。かくして得られた膜は、その電気的特性(リーク電流密度(A/cm<sup>2</sup>)及び耐電圧(V<sub>BD</sub>(MV/cm))が改善されている。

#### 産業上の利用可能性

[0148] 本発明によれば、低誘電率及び低屈折率を有し、かつ、機械的強度にも優れ、疎水性の改良された多孔質シリカ膜を提供できるので、この多孔質膜を、半導体分野

における低比誘電率絶縁膜、ディスプレイ分野等で、低屈折率膜として利用できる。

#### 図面の簡単な説明

[0149] [図1]参考例2で得られたCs濃度が10ppmである多孔質膜に対する、リーク電流密度( $A/cm^2$ )と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

[図2]参考例2で得られたCs濃度が10ppmである多孔質膜に対する、耐電圧( $V_{BD}$  (MV/cm))と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

[図3]参考例2で得られたCs濃度が100ppmである多孔質膜に対する、リーク電流密度( $A/cm^2$ )と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

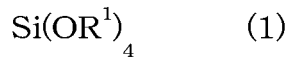
[図4]参考例2で得られたCs濃度が100ppmである多孔質膜に対する、耐電圧( $V_{BD}$  (MV/cm))と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

[図5]実施例3で得られた尿素添加量がSiとの元素比で0.06モル濃度として得られた多孔質膜に対する、リーク電流密度( $A/cm^2$ )と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

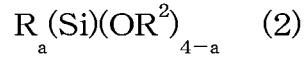
[図6]実施例3で得られた尿素添加量がSiとの元素比で0.06モル濃度として得られた多孔質膜に対する、耐電圧( $V_{BD}$ )と累積度数分布(%)との関係を示すグラフ。

## 請求の範囲

[1] 次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):



で示される化合物(B)

(上記式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基を表し、aは1～3の整数であり、R、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。)

から選ばれた少なくとも1種の化合物と、250℃以上で熱分解する熱分解性有機化合物(C)と、電気陰性度が2.5以下である両性元素、イオン半径が1.6 Å以上の元素及び原子量が130以上である元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)とを含有し、さらに、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および/または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を含有していることを特徴とする多孔質膜の前駆体組成物。

[2] 前記熱分解性有機化合物(C)が、分子量200～5000の界面活性剤を少なくとも1種含んでいることを特徴とする請求項1記載の多孔質膜の前駆体組成物。

[3] 前記前駆体組成物中に含まれる前記元素(D)以外の金属イオン不純物が、10ppb以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔質膜の前駆体組成物。

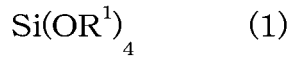
[4] 前記元素(D)が、B、Al、P、Zn、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Rb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、At、及びランタノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物。

[5] 前記化合物(E)が、前駆体組成物中のSi原子1モルに対して0.03～0.13モル濃度で含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物。

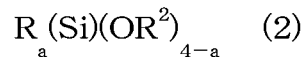
[6] 前記化合物(E)が、尿素であり、この尿素が、前駆体組成物中のSi原子1モルに対

して0.03～0.13モル濃度で含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物。

[7] 次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):

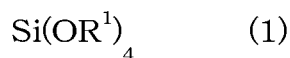


で示される化合物(B)

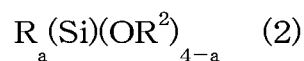
(上記式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基を表し、aは1～3の整数であり、R、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。)

から選ばれた少なくとも1種の化合物と、250℃以上で熱分解する熱分解性有機化合物(C)と、電気陰性度が2.5以下である両性元素、イオン半径が1.6Å以上の元素及び原子量が130以上である元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)又はこの元素(D)を含む少なくとも1種の化合物とを有機溶媒中で混合し、得られた混合液に、さらに、90℃～200℃の温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および/または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を混合することを特徴とする多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。

[8] 次の一般式(1):



で示される化合物(A)、及び次の一般式(2):



で示される化合物(B)

(上記式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を表し、Rは水素原子、フッ素原子又は1価の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基を表し、aは1～3の整数であり、R、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよい。)

から選ばれた少なくとも1種の化合物と、250℃以上で熱分解する熱分解性有機化合物(C)とを有機溶媒中で混合し、得られた混合液に、電気陰性度が2.5以下であ

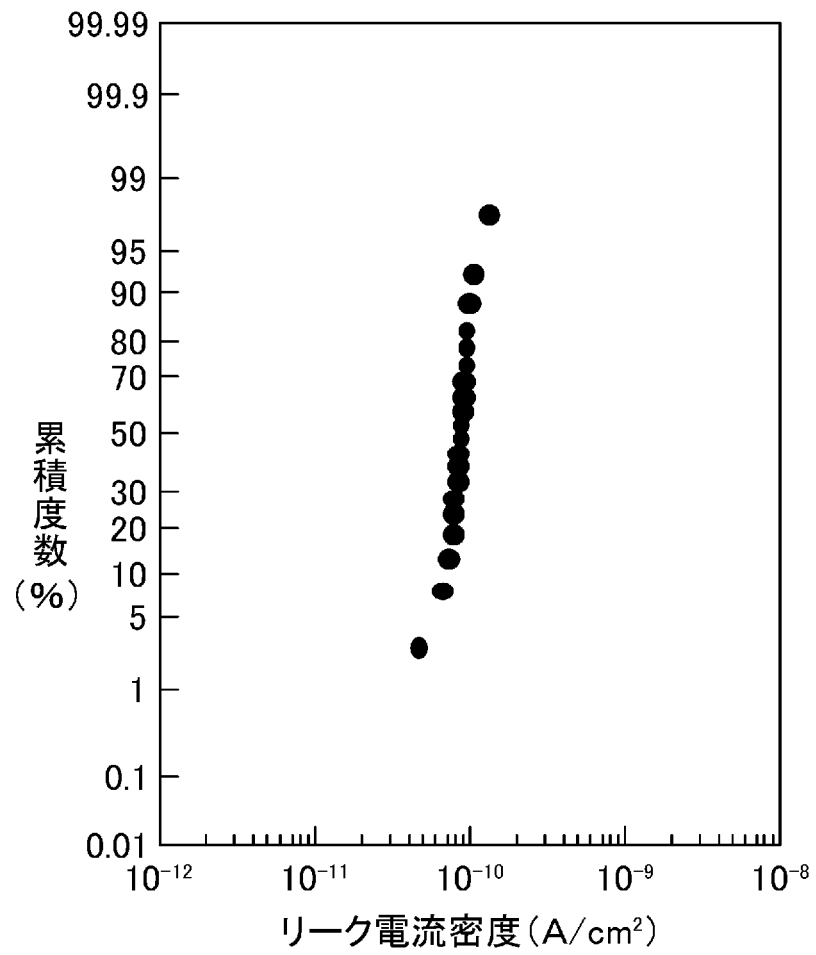
る両性元素、イオン半径が1.6 Å以上の元素及び原子量が130以上である元素から選ばれた少なくとも1種の元素(D)又はこの元素(D)を含む少なくとも1種の化合物を添加、混合し、かくして得られた溶液に、さらに、90°C～200°Cの温度範囲内で熱分解し、そしてこの熱分解によりアミン類を発生する化合物であって、この熱分解温度以下では、この化合物の水溶液および／または水とアルコールの混合溶液のpHが6.5～8の範囲内に入る化合物(E)を混合することを特徴とする多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。

- [9] 前記熱分解性有機化合物(C)が、分子量200～5000の界面活性剤を少なくとも1種含んでいることを特徴とする請求項7又は8記載の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。
- [10] 前記前駆体組成物中に含まれる前記元素(D)以外の金属イオン不純物が、10ppb以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。
- [11] 前記元素(D)が、B、Al、P、Zn、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Rb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、At、及びランタノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。
- [12] 前記化合物(E)を前駆体組成物中のSi原子1モルに対して0.03～0.13モル濃度で混合することを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。
- [13] 前記化合物(E)が、尿素であり、この尿素を前駆体組成物中のSi原子1モルに対して0.03～0.13モル濃度で混合することを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物の調製方法。
- [14] 請求項1～6のいずれかに記載の多孔質膜の前駆体組成物の溶液又は請求項7～13のいずれかに記載の調製方法により調製された多孔質膜の前駆体組成物の溶液を基板上に塗布し、100～400°Cの温度範囲で乾燥させ、この基板上に形成された多孔質膜に対して、波長157nm～344nmの紫外線を照射した後、疎水基及び重合可能性基から選ばれた少なくとも1種の基を持つ疎水性化合物を、100～600°C

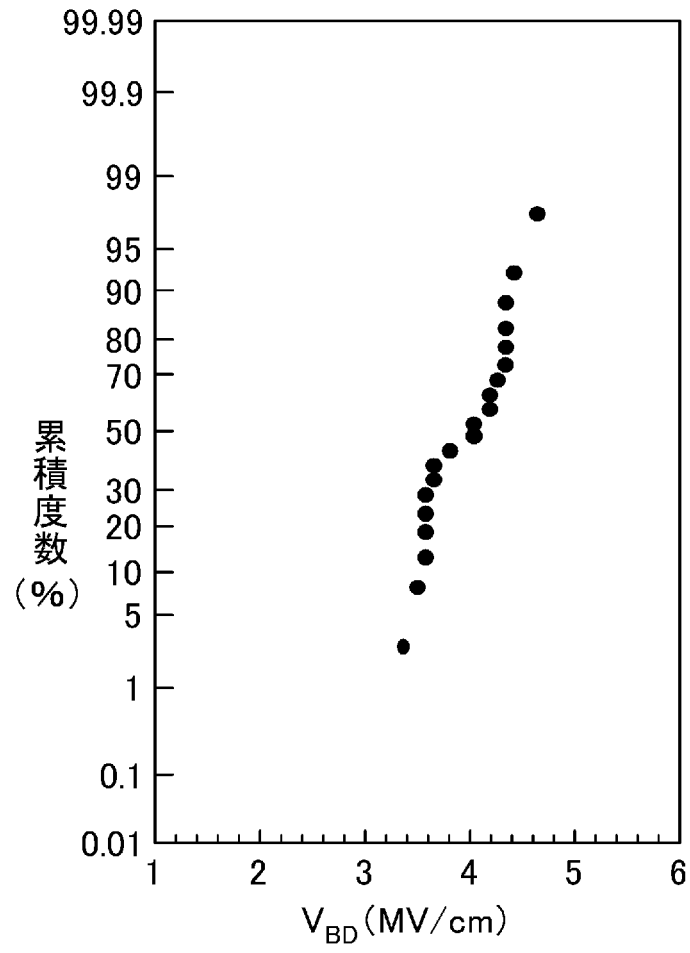
の温度範囲で気相反応させ、疎水化された多孔質膜を作製することを特徴とする多孔質膜の作製方法。

- [15] 前記疎水性化合物が、炭素数1～6のアルキル基又は $C_6H_5$ 基からなる疎水性基と、水素原子、OH基又はハロゲン原子からなる重合可能性基とを、それぞれ、少なくとも1種ずつ有する化合物であることを特徴とする請求項14記載の多孔質膜の作製方法。
- [16] 前記疎水性化合物が、 $Si-X-Si$  ( $X$ は酸素原子、 $NR^3$ 基、 $C_nH_{2n}$ 又は $C_6H_4$ を表し、 $R^3$ は $C_mH_{2m+1}$ 又は $C_6H_5$ を表し、 $n$ は1又は2であり、 $m$ は1～6の整数である。)の結合単位を少なくとも1種、かつ、 $Si-A$  ( $A$ は水素原子、OH基、 $OC_bH_{2b+1}$ 又はハロゲン原子を表し、同一分子内の $A$ は同じでも異なっても良く、 $b$ は1～6の整数である。)の結合単位を少なくとも2種有する有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項14記載の多孔質膜の作製方法。
- [17] 請求項14～16のいずれかに記載の多孔質膜の作製方法を繰り返すことにより、機械的強度の向上した多孔質膜を作製することを特徴とする多孔質膜の作製方法。
- [18] 請求項14～17のいずれかに記載の多孔質膜の作製方法に従って得られた多孔質膜。
- [19] 請求項14～17のいずれかに記載の多孔質膜の作製方法に従って得られた多孔質膜を用いて得られた半導体装置。

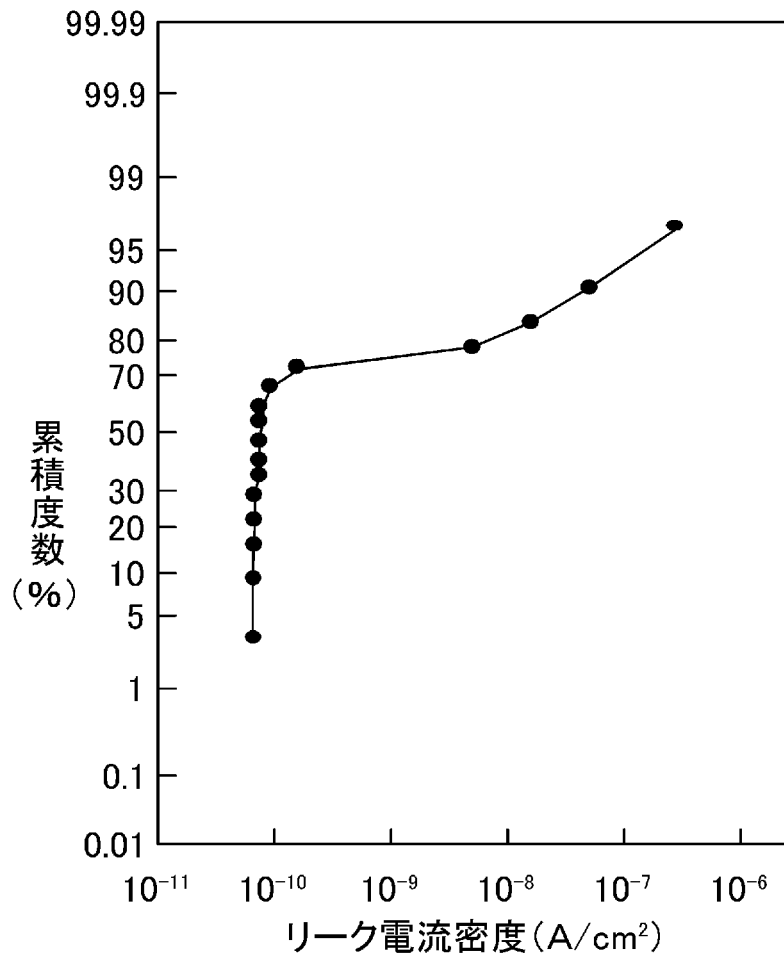
[図1]



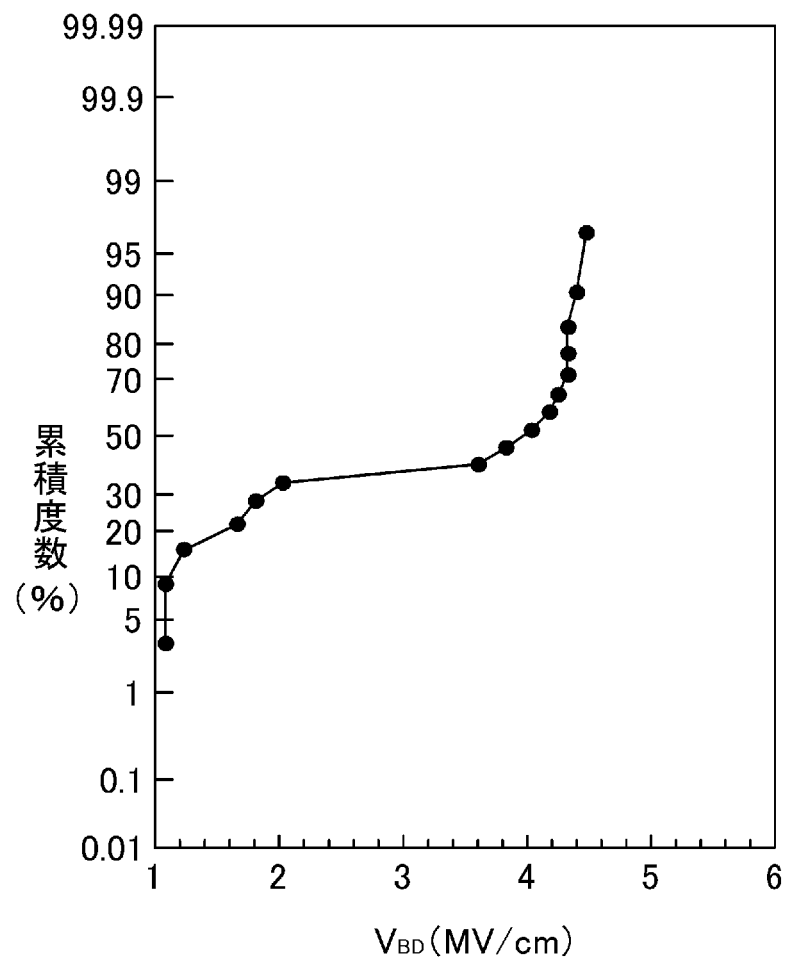
[図2]



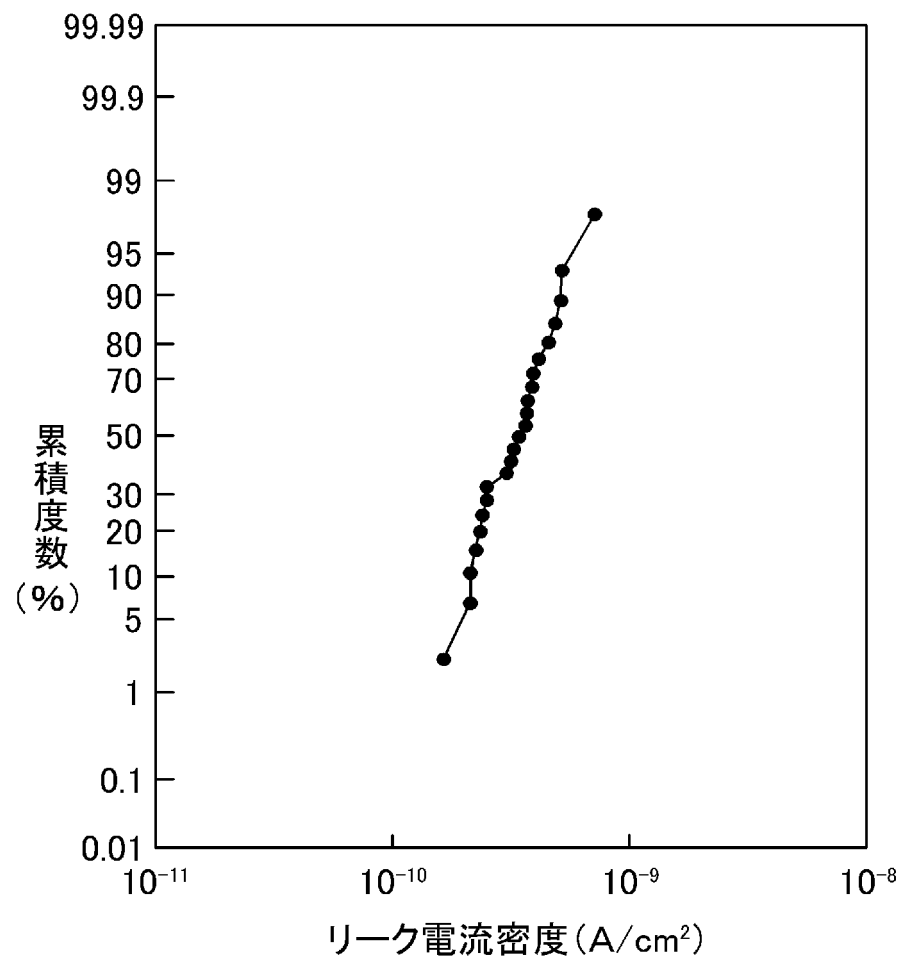
[図3]



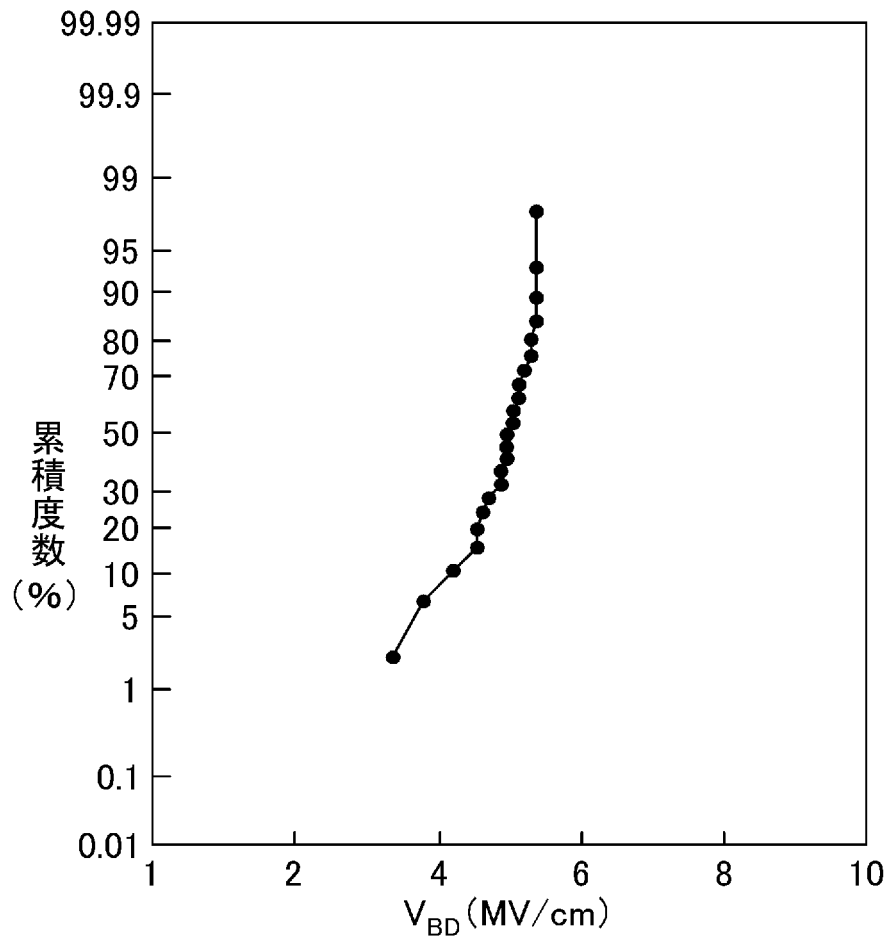
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/060027

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  <i>C08J9/36(2006.01) i, C08G77/18(2006.01) i, C09D5/25(2006.01) i, C09D7/12(2006.01) i, C09D183/04(2006.01) i, H01L21/312(2006.01) i, H01L21/316(2006.01) i</i>                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>C08J9/00-9/42, C09D1/00-10/00;101/00-201/10, C08G77/00-77/62, H01L21/312-21/316, C01B33/00-33/193</i></p>											
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2007</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2007</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2007</td> </tr> </table></p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007	
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007								
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007								
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>WO 1999/003926 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 January, 1999 (28.01.99), Example 27; page 16, lines 2 to 10 &amp; US 6448331 B1 &amp; EP 997497 A1 &amp; CN 1257529 A &amp; DE 69827259 A1</td> <td>1-4 5-19</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2002-3784 A (JSR Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0031], [0039] &amp; JP 2002-3783 A &amp; US 2002/45693 A1 &amp; EP 1148105 A2</td> <td>1-4 5-19</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	WO 1999/003926 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 January, 1999 (28.01.99), Example 27; page 16, lines 2 to 10 & US 6448331 B1 & EP 997497 A1 & CN 1257529 A & DE 69827259 A1	1-4 5-19	X A	JP 2002-3784 A (JSR Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0031], [0039] & JP 2002-3783 A & US 2002/45693 A1 & EP 1148105 A2	1-4 5-19
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X A	WO 1999/003926 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 January, 1999 (28.01.99), Example 27; page 16, lines 2 to 10 & US 6448331 B1 & EP 997497 A1 & CN 1257529 A & DE 69827259 A1	1-4 5-19									
X A	JP 2002-3784 A (JSR Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0031], [0039] & JP 2002-3783 A & US 2002/45693 A1 & EP 1148105 A2	1-4 5-19									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:                  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                  "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)                  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                  "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                  "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                  "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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search 29 June, 2007 (29.06.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 10 July, 2007 (10.07.07)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060027

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-292890 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 2005-166716 A (Tokyo Electron Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text & WO 2005/053008 A1	14-19
A	JP 2005-272188 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	14-19
A	JP 2002-164338 A (Ulvac, Inc.), 07 June, 2002 (07.06.02), Full text & US 2003/87042 A1 & EP 1189267 A1 & WO 2001/075957 A1 & CN 1366709 A	14-19
P,A	WO 2006/101027 A1 (Ulvac, Inc.), 28 September, 2006 (28.09.06), Claims & JP 2006-265350 A	1-19
P,A	WO 2006/088036 A1 (Ulvac, Inc.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims (Family: none)	14-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08J9/36(2006.01)i, C08G77/18(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

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. C08J9/00-9/42, C09D1/00-10/00;101/00-201/10, C08G77/00-77/62, H01L21/312-21/316, C01B33/00-33/193

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 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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*	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
X A	WO 1999/003926 A1 (旭化成工業株式会社) 1999.01.28, 実施例27, 第16頁2~10行 &US 6448331 B1 &EP 997497 A1 &CN 1257529 A &DE 69827259 A1	1-4 5-19

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ー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 29.06.2007	国際調査報告の発送日 10.07.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 堀 洋樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3 0 3 4
---	---	-----	---------

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
X A	J P 2002-3784 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.01.09, 請求項1, 2, 【0031】, 【0039】 & J P 2002-3783 A & US 2002/45693 A1 & EP 1148105 A2	1-4 5-19
A	J P 2003-292890 A (独立行政法人産業技術総合研 究所) 2003.10.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-19
A	J P 2005-166716 A (東京エレクトロン株式会社) 2005.06.23, 文献全体 & WO 2005/053008 A1	14-19
A	J P 2005-272188 A (三井化学株式会社) 2005.10.06, 文献全体 (ファミリーなし)	14-19
A	J P 2002-164338 A (株式会社アルバック) 2002.06.07, 文献全体 & US 2003/87042 A1 & EP 1189267 A1 & WO 2001/075957 A1 & CN 1366709 A	14-19
P, A	WO 2006/101027 A1 (株式会社アルバック) 2006.09.28, 特許請求の範囲 & J P 2006-265350 A	1-19
P, A	WO 2006/088036 A1 (株式会社アルバック) 2006.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	14-19