

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4972834号
(P4972834)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl. F I

C O 9 D 183/04 (2006.01)

C O 1 B 33/12 (2006.01)

C O 9 D 183/02 (2006.01)

H O 1 L 21/312 (2006.01)

B O 5 D 7/24 (2006.01)

C O 9 D 183/04

C O 1 B 33/12 C

C O 9 D 183/02

H O 1 L 21/312 C

B O 5 D 7/24 3 O 2 Y

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-257112 (P2001-257112)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成13年8月28日 (2001.8.28)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-64306 (P2003-64306A)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成15年3月5日 (2003.3.5)	(74) 代理人	100092657
審査請求日	平成20年6月13日 (2008.6.13)		弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(72) 発明者	榎本 和宏
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立
			化成工業株式会社 山崎事業所内
		(72) 発明者	桜井 治彰
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立
			化成工業株式会社 山崎事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 シロキサン樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表せられる化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂であって、

ケイ素1原子あたりに結合しているH、F、B、N、Al、P、Si、Ge、Ti及びCからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数が0.45以下であるシロキサン樹脂。

【化1】

$$R^1_n Si X_{4-n} \quad (1)$$

(式中、R¹は、H若しくはF又はB、N、Al、P、Si、Ge若しくはTiを含む基又は炭素数1～20の有機基を示し、同一でも異なってもよく、Xは、加水分解性基を示し、同一でも異なってもよく、nは0又は1の整数である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ系被膜、シリカ系被膜形成用組成物、シリカ系被膜の製造方法及び電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

LSIの高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間

の増大が問題となっており、電子部品の絶縁材料は、耐熱性、機械特性等の他、低比誘電率と熱処理工程の短縮が求められている。

一般に配線の信号の伝搬速度 (v) と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率 (ϵ) とは、 $v = k / \epsilon$ (k は定数) で示される関係があり、信号の伝搬速度を高速化するためには使用する周波数領域を高くし、また、そのときの絶縁材料の比誘電率を低くする必要があるからである。従来から、比誘電率 4.2 程度の CVD 法による SiO_2 膜が層間絶縁材料として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSI の動作速度を向上するため、より低誘電率な材料が求められている。現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率 3.5 程度の SiOF 膜 (CVD 法) があげられる。比誘電率 2.5 ~ 3.0 の絶縁材料としては、有機 SOG (Spin On Glass)、有機ポリマー等が、さらに比誘電率 2.5 以下の絶縁材料としては膜中に空隙を有するポーラス材が有力と考えられており、LSI の層間絶縁被膜に適用するための検討が盛んに行われている。

10

【0003】

その中でポーラス材の形成方法として特開平 10 - 283843 号公報、特開平 11 - 322992 号公報、特開平 11 - 310411 号公報等では、有機 SOG 材の低誘電率が提案されており、金属アルコキシシランの加水分解縮重合物と加熱することにより揮発もしくは分解するポリマーを含有する組成物から被膜を形成し、加熱することによりポロージェンを形成することで低誘電性に優れた被膜材料を形成することが提案されている。しかしながら、これらの方法では、揮発するポリマーが SOG 膜上に単に分散されており、低誘電率化が進行するにつれ、プロセス適応性、特に膜強度の面で大きな問題点がある。

20

【0004】

一方、 SiO_2 を基本ベースとして、その中にセチルトリメチルアンモニウムブロミド等のカチオン系界面活性剤を添加し、焼成することにより界面活性剤を揮発又は分解させポロージェンを形成することが提案されており、そのポロージェンがヘキサゴナル構造の規則正しい空孔が形成されることがケミカルコミュニケーション 1196, 1149 等で提案されている。シリカ膜構造の規則性により SOG 膜質の高強度化することが提案されている。しかしながら、この方法では界面活性剤としてアルキルトリアンモニウムクロライド、アルキルトリアンモニウムブロミド等のハロゲン含有の化合物が用いられており、層間絶縁膜材料として用いる場合、腐食性が高い陰イオンが存在することにより配線材料の劣化を生じるため、これらの材料を用いる場合大きな問題点を有する。

30

さらに、従来の有機 SOG 膜を Cu - ダマシンプロセスと呼ばれるプロセスの層間膜材料として適応しようとする場合、キャップ膜として用いられている CVD 法で成膜される SiO_2 膜と SOG 膜との界面での接着性が弱く、配線金属を積層した時に生じる余分な Cu 配線を研磨する工程である Cu - CMP (Chemical Mechanical Polish) での界面剥離が生じるといった大きな問題点もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

請求項 1 記載の発明は、機械強度が十分であり、低誘電性に優れ、シリコンウエハー及び P - TEOS 等の SiO_2 膜の両方への接着性に優れ、場合により電氣的信頼性に優れたシリカ系被膜を容易に製造できるシリカ系被膜形成用組成物を提供することができるシロキサン樹脂を提供するものである。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式 (1) で表せられる化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂であって、ケイ素 1 原子あたりに結合している H、F、B、N、Al、P、Si、Ge、Ti 及び C からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子の総数が 0.45 以下であるシロキサン樹脂を提供する。

【化 1】

50



(式中、 R^1 は、H若しくはF又はB、N、Al、P、Si、Ge若しくはTiを含む基又は炭素数1～20の有機基を示し、同一でも異なってもよく、Xは、加水分解性基を示し、同一でも異なってもよく、nは0又は1の整数である)。また、本発明は、弾性率が2.5 GPa以上、臨界面張力が 25×10^{-3} N/m以上であるシリカ系被膜に関する。また、本発明は、比誘電率が3.0以下である前記のシリカ系被膜に関する。

【0007】

また、本発明は、(a)下記一般式(1)で表せられる化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂、

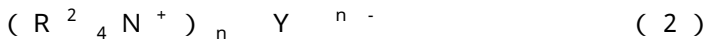
【化3】



(式中、 R^1 は、H若しくはF又はB、N、Al、P、Si、Ge若しくはTiを含む基又は炭素数1～20の有機基を示し、同一でも異なってもよく、Xは、加水分解性基を示すし、同一でも異なってもよく、nは0又は1の整数である)

(b)下記一般式(2)で表せられるイオン性化合物並びに

【化4】



(式中、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～20の有機基を示し、Yは、陰イオンを示し、nは陰イオンの価数である)

(c)前記(a)成分及び(b)成分を溶解可能な溶媒を含むシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、(a)シロキサン樹脂のケイ素1原子あたりに結合しているH、F、B、N、Al、P、Si、Ge、Ti及びCからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数が0.65以下である前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、さらに、(d)250～500の加熱温度で熱分解または揮発する熱分解揮発性化合物を含む前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、 R^2 が50～500以下の加熱温度で熱分解又は揮発する基である前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、 Y^{n-} が Cl^- 、 Br^- 又は I^- 以外の陰イオンである前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、ハロゲンイオン濃度が10 ppm以下である前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

また、本発明は、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンが各々100 ppb以下である前記のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0008】

また、本発明は、前記のシリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布して、塗布した被膜に含有する溶媒を除去した後、250～500の加熱温度で焼成することを特徴とするシリカ系被膜の製造方法に関する。

【0009】

また、本発明は、前記の方法により製造されたシリカ系被膜を有する電子部品に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のシリカ系被膜は、弾性率が2.5 GPa以上であることが必要であり、3.0 GPa以上であることが好ましく、3.5 GPa以上であることがより好ましく、4.0 GPa以上であることが特に好ましく、4.5 GPa以上であることが特に極めて好ましい。上限は特に制限はないが通常は30 GPa程度である。

弾性率の増大は、例えば、シロキサン樹脂中に含有する有機基の割合を減少させることにより達成することができる。シロキサン樹脂中に含有する有機基の割合として、ケイ素元

10

20

30

40

50

素に直接結合している R^1 で表すことが出来る置換基をケイ素原子 1 個当たり 0.65 個以下にすることにより良好になる傾向がある。ここでいう、0.65 個とはモノマーの仕込み量から計算される数値であり、全仕込みモノマーのケイ素元素数に対するケイ素元素に直接結合している置換基数で表せられることができる。

本発明においてシリカ系被膜の弾性率とは、シリカ系被膜の表面近傍での弾性率であり、M T S 社製のナノインデントー X P を用いて得られた値を用いる。被膜の形成方法としては、シリコンウエハー上に被膜の膜厚が $0.5 \mu m \sim 0.6 \mu m$ になるように回転塗布し、ホットプレートで溶媒除去をした後、400 / 30 分硬化した被膜を用いる。被膜の膜厚が薄いと下地の影響を受けてしまうため好ましくない。表面近傍とは、膜厚の $1/10$ 以内の深度で、具体的には膜表面から深さ $15 nm \sim 50 nm$ 潜り込んだところでの弾性率を示す。

10

【0011】

また、荷重と荷重速度との間では、下記の式 (1) のような関係で変動させる。

【数 1】

$$dL/dt \times 1/L = 0.05 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \cdots (1)$$

L = 荷重、t = 時間

【0012】

また、押し込みを行う圧子には、パーコピッチ圧子 (素材: ダイヤモンド) を使い、圧子の振幅周波数を 45 Hz に設定して測定する。

【0013】

20

本発明のシリカ系被膜の臨界表面張力は、CMP 工程において絶縁被膜とその上に形成された CVD 膜との良好な接着性を発現するために、 $25 \times 10^{-3} N/m$ 以上であることが必要である。 $28 \times 10^{-3} N/m$ 以上であることがより好ましく、 $30 \times 10^{-3} N/m$ 以上であることが特に好ましく、 $33 \times 10^{-3} N/m$ 以上であることが極めて好ましく、 $36 \times 10^{-3} N/m$ 以上であることが特に極めて好ましい。上限は特に制限はないが通常 $70 \times 10^{-3} N/m$ 程度である。臨界表面張力の値が $25 \times 10^{-3} N/m$ 未満では接着効果が不十分とり、Cu-CMP の際の SiO_2/SOG 界面近傍での界面剥離が起こる。シリカ系被膜の臨界表面張力を大きくする手段としては、例えばシロキサン樹脂中に含有する有機基の割合を減少させることにより達成することが出来る。

【0014】

30

本発明における臨界表面張力とは、数種類の異なった表面張力を持つ液体を被膜表面上に滴下し、液滴の接触角 () を測定し、液体の表面張力 (横軸) と \cos 値 (縦軸) をプロットしたのち、表面張力と \cos 値から直線の式を求め、この直線を $\cos = 1$ (= 0) へ外挿したときの表面張力値を採用する。

臨界表面張力は、固体表面のぬれ特性を示す尺度であり、被膜表面が完全にぬれるときの特性値であると定義される。臨界表面張力が大きい被膜表面は多くの液体にぬれやすく、小さい固体表面では多くの液体にぬれにくいことをあらわすとされている (「接着ハンドブック」日本接着協会編、第2版、P20-P49)。

【0015】

数種類の表面張力が異なった液体を用いて、それらの接触角から下記に示した式を用いて臨界表面張力を得ることが出来る。異なる表面張力を持つ液体としては、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール、n-ヘキサン、n-デカンなどを使用することができる。

40

【0016】

ここで、接触角とは、協和界面科学 (株) 製の F A C E 接触角計 C A - D 型で測定したものをを用いる。室温下でシリカ系被膜表面上に上記液体を滴下し、滴下後における接触角を求める。

【0017】

また、臨界表面張力は、液体の表面張力と \cos 値をプロットし、最小二乗法によって直線の傾きと切片を求めたのち、 $\cos = 1$ となるよう下記の式 (2) から算出することが

50

できる。

【数 2】

$$X = (Y - b) / a \text{ [dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m]} \cdots (2)$$

Y : $\cos \theta = 1$

X : 表面張力値 [dyn/cm]

a : 直線の傾き

b : 直線の切片

【0018】

また、本発明のシリカ系被膜は、比誘電率が 3.0 以下であることが好ましい。

シリカ系被膜の比誘電率は、2.8 以下であることがより好ましく、2.5 以下であることが特に好ましく、2.3 以下であることが極めて好ましい。下限は通常 1.5 程度である。比誘電率が 3.0 を超えると電子部品における回路等の微細化に伴う高速化の阻害因子となり電子部品への適応性が悪くなる傾向がある。シリカ系被膜の比誘電率を低下させるためには、例えば、微細孔を導入する量を多くすることが有効である。

10

【0019】

本発明において、比誘電率とは 23 ± 2 、湿度 $40\% \pm 10\%$ の雰囲気下で測定された値を用いる。比誘電率測定用の被膜形成方法としては、被膜の膜厚は $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ になるように被膜を形成する。具体的には、低抵抗率シリコンウエハー（抵抗率 $< 10 \text{ cm}$ ）上にスピコート法で塗布した後、 200°C に加熱したホットプレートで溶媒除去し、最後に窒素雰囲気下 400°C / 30 分最終硬化することにより被膜を形成する。被膜形成後、真空蒸着装置で Al 金属を 2 mm 、厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$ になるように真空蒸着する。絶縁被膜が Al 金属と低抵抗率シリコンウエハーに挟まれた構造を形成して電荷容量を測定する。

20

【0020】

ここで、被膜の膜厚は、ガートナー製のエリプソメータ L116B で測定された膜厚であり、具体的には被膜上に He-Ne レーザー照射し、照射により生じた位相差から求められる膜厚を用いる。

被膜の比誘電率の測定は、Al 金属と低抵抗率シリコンウエハー間の電荷容量を測定することにより行う。電荷容量は、LF インピーダンスアナライザー（横河電機製：HP4192A）に誘電体テスト・フィクスチャー（横河電機製：HP16451B）を接続させて測定する。測定時の周波数を 10 kHz として測定された値を用いる。

30

【0021】

上記測定値より下記の式（1）に代入して、被膜の比誘電率を測定する。

【数 3】

$$\text{被膜の比誘電率} = 3.597 \times 10^{-2} \times \text{電荷容量 (pF)} \times \text{被膜の膜厚 (}\mu\text{m)} \cdots (3)$$

【0022】

本発明における（a）シロキサン樹脂は、下記一般式（1）で表せられる化合物を加水分解縮合して得られる樹脂である。

【化 5】



（式中、 R^1 は、水素基、フッ素又は炭素数 1 ~ 20 の有機基を示し、同一でも異なってもよく、X は、加水分解性基を示し、同一でも異なってもよく、n は 0 又は 1 の整数である）

40

【0023】

加水分解性基 X としては、アルコキシ基、ハロゲン基、アセトキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。被膜形成用組成物の液状安定性や被膜塗布特性等の観点からアルコキシ基が好ましい。

加水分解性基 X が、アルコキシ基である化合物（アルコキシシラン）としては、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 - n - プロポキシシラン、テトラ

50

- i s o - プロボキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等のテトラアルコキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロボキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロボキシシラン、メチルトリ - i s o - プロボキシシラン、メチルトリ - n - ブトキシシラン、メチルトリ - i s o - ブトキシシラン、メチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - n - プロボキシシラン、エチルトリ - i s o - プロボキシシラン、エチルトリ - n - ブトキシシラン、エチルトリ - i s o - ブトキシシラン、エチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - プロピルトリ - n - プロボキシシラン、n - プロピルトリ - i s o - プロボキシシラン、n - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - i s o - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、n - プロピルトリフェノキシシラン、i s o - プロピルトリメトキシシラン、i s o - プロピルトリエトキシシラン、i s o - プロピルトリ - n - プロボキシシラン、i s o - プロピルトリ - i s o - プロボキシシラン、i s o - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、i s o - プロピルトリ - i s o - ブトキシシラン、i s o - プロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、i s o - プロピルトリフェノキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、n - ブチルトリ - i s o - プロボキシシラン、n - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - i s o - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、n - ブチルトリフェノキシシラン、s e c - ブチルトリメトキシシラン、s e c - ブチルトリエトキシシラン、s e c - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、s e c - ブチルトリ - i s o - プロボキシシラン、s e c - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、s e c - ブチルトリ - i s o - ブトキシシラン、s e c - ブチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、s e c - ブチルトリフェノキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、t - ブチルトリエトキシシラン、t - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、t - ブチルトリ - i s o - プロボキシシラン、t - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、t - ブチルトリ - i s o - ブトキシシラン、t - ブチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、t - ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ - n - プロボキシシラン、フェニルトリ - i s o - プロボキシシラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニルトリ - i s o - ブトキシシラン、フェニルトリ - t e r t - ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン、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 - n - プロボキシシラン、ジメチルジ - i s o - プロボキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラン、ジメチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジメチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ - n - プロボキシシラン、ジエチルジ - i s o - プロボキシシラン、ジエチルジ - n - ブトキシシラン、ジエチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジエチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - プロボキシシラン、ジ - n - プロピルジ - i s o - プロボキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジフェノキシシラン、ジ - i s o - プロピルジメトキシシラン、ジ - i s o - プロピルジエトキシシラン、ジ - i s o - プロピルジ - n - プロボキシシラン、ジ - i s o - プロピルジ - i s o - プロボキシシラン、ジ - i s o - プロピルジ - n - ブトキシシラン、ジ - i s o - プロピルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - i s o - プロピルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - i s o - プロ

ピルジフェノキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジエトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - n - ブチルジ - i s o - プロポキシシラン、ジ - n - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジフェノキシシラン、ジ - s e c - ブチルジメトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジエトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - i s o - プロポキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジフェノキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジメトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジエトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - i s o - プロポキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロポキシシラン、ジフェニルジ - i s o - プロポキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - s e c - ブトキシシラン、ジフェニルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス (3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) ジメトキシシラン、メチル (3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) ジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシランなどが挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

20

一般式 (1) で表せられる化合物で上記したアルコキシシランの他には、上記したアルコキシシランでアルコキシ基をハロゲン原子に置き換えたものであるハロゲンシラン類、アルコキシ基をアセトキシ基に置き換えたものであるアセトキシシラン類、アルコキシ基をイソシアネート基に置き換えたものであるソシアネートシラン類などが挙げられる。

これら一般式 (1) で表せられる化合物は単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 0 2 5 】

また、上記一般式 (1) で表せられる化合物の加水分解縮合において、加水分解縮合反応を促進する触媒として、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、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、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、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、フタル酸、スルホン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、フッ酸等の無機酸などを用いることができる。この触媒の使用量は、一般式 (1) で表せられる化合物 1 モルに対して 0 . 0 0 0 1 ~ 1 モルの範囲が好ましい。多すぎる場合ゲル化を促進する傾向があり、少なすぎる場合、重合反応が進行しない傾向がある。

30

【 0 0 2 6 】

また、加水分解反応で副生成するアルコールは場合によってエバポレータ等を用いて除去してもよい。

また、加水分解縮合反応系中に存在させる水の量も適宜決められが、あまり少ない場合や多すぎる場合には成膜性が悪く、保存安定性の低下等の問題があるので、水の量は一般式 (1) で表せられる化合物 1 モルに対して 0 . 5 ~ 2 0 モルの範囲とすることが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

(a) 一般式 (1) で表せられる化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂は、溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の重量平均分子量が、5 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 であることが好ましく、1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 であることがより好ましい。

(a) シロキサン樹脂のケイ素 1 原子あたりに結合している H、B、C、N、F、Al、

50

P、Si、Ge及びTiからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数(M)が0.65以下であることが好ましく、0.55以下であることがより好ましく、0.50以下であることが特に好ましく、0.45以下であることが極めて好ましく、0.40以下であることが特に極めて好ましい。この下限は0.20程度である。

この総数(M)が、0.65を超える場合、最終的に得られるシリカ系被膜の接着性、低誘電性等が劣る傾向がある。

【0028】

この総数(M)は、例えば、下記の式(4)により算出される((a)一般式(1)で表せられる化合物の仕込み量から計算する)。

【数4】

$$M = ((A) + ((B) / 2) + ((C) / 3)) / (\text{Si原子の数}) \dots (4)$$

(A) H、F、B、N、Al、P、Si、Ge、Ti及びCからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子でただひとつのケイ素原子と結合している原子の数。

(B) B、N、Al、P、Si、Ge、Ti及びCからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子で2つのケイ素原子で共有されている原子の数。

(C) B、N、Al、P、Si、Ge、Ti及びCからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子で3つのケイ素原子で共有されている原子の数。

【0029】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、(b)一般式(2)で表せられるイオン性化合物を必須成分として含む。

一般式(2)中、炭素数1から20個含有する有機基としては、直鎖アルキル基、 C_6H_5 等で代表されるアリール基、 C_nH_{2n-1} で表すことが出来るシクロアルキル基等が挙げられる。

また、 Y^{n-} としては、例えば、硝酸イオン、硫酸イオン、燐酸イオン、ホウ酸イオン等の無機酸イオン、蟻酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、ペンタン酸イオン、ヘキサン酸イオン、ヘプタン酸イオン、オクタン酸イオン、ノナン酸イオン、デカン酸イオン、シュウ酸イオン、アジピン酸イオン、セバシン酸イオン、酪酸イオン、オレイン酸イオン、ステアリン酸イオン、リノール酸イオン、リノレイン酸イオン、サリチル酸イオン、安息香酸イオン、p-アミノ安息香酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、フタル酸イオン、スルホン酸イオン、酒石酸イオン等の有機酸イオンを挙げることができる。

【0030】

なお、 Y^{n-} は、臭素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオンでないことが好ましく、ハロゲンイオンは、前記のシリカ系膜形成用組成物中10ppm以下であることが好ましい。10ppm以上含有すると、被膜中に残存したこれらの残留イオンにより配線腐食につながるため好ましくない。

【0031】

(b)イオン性化合物の使用量は、シリカ系被膜形成用組成物に含有されるケイ素1モルに対して0.001~2モルであることが好ましく、0.001~1モルであることがより好ましい。多すぎると機械的強度が低下する傾向がある。また、(b)イオン性化合物の熱分解温度は50~500であることが好ましく、熱分解温度が高すぎると加熱処理終了後、シリカ系被膜に残存してしまい、所望の誘電特性を達成できないことがある。(b)イオン性化合物の熱分解温度が50~500であるのに、イオン性化合物を表する一般式(2)中の R_2 が、50~500の加熱温度で熱分解又は揮発するものであることが好ましい。

【0032】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物は(c)溶媒を必須成分として含有する。

(c)溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-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-

10

20

30

40

50

ペンタノール、3 - メトキシブタノール、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、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、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、
 ベンジルアルコール、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、
 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等のアルコール系、
 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 - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、
 ジエチルケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、
 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、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 - 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、
 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、
 酢酸メチル、酢酸エチル、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、酢酸ノニル、 - ブチロラクトン、
 - バレロラクトン、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 i - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、
 乳酸 n - ブチル、乳酸 n - アミル等のエステル系等種々の溶媒が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。溶媒の使用量は、シロキサン樹脂の量が5 ~ 25重量%となるような量とされることが好ましい。溶媒の量が少なすぎると安定性、成膜性等が劣る傾向があり、多すぎると所望の膜厚を得ることが困難となる傾向がある。

【0033】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物に、誘電特性の調整容易性の点から、更に、(d) 250 ~ 500 の加熱温度で熱分解又は揮発する熱分解揮発性化合物を含有させることが好ましい。

(d) 熱分解揮発性化合物としては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体、(メタ)アクリレート系重合体、ポリエステル重合体、ポリカーボネート重合体、

10

20

30

40

50

ポリアンハイドライド重合体等が挙げられる。

上記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が挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、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プロピレンアルキ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トール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩等のエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、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。

10

【0034】

また、(メタ)アクリレート系重合体を構成するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル等を挙げることが出来る。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数1~6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数1~6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチル等を挙げることが出来る。

20

【0035】

また、ポリエステルとしては、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、ラク톤の開環重合物、脂肪族ポリオールと脂肪族ポリカルボン酸との重縮合物等を挙げることが出来る。

30

また、ポリカーボネートとしては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等の炭酸とアルキレングリコールの重縮合物を挙げることが出来る。

また、ポリアンハイドライドとしては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼライルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物等を挙げることが出来る。

【0036】

また、これら(d)化合物としては、シロキサン樹脂との相溶性、溶剤への溶解性、機械特性、成形性等の点から、アルキレンオキサイド構造を有する化合物又はアクリレート系重合体を使用するのが好ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の重量平均分子量が、200~200,000であることが好ましく、さらには200~15,000であることがより好ましい。分子量が高いと相溶性の低下につながるため好ましくない。また、これら(d)化合物の使用量は、組成物中に含有するシロキサン樹脂の重量に対して0~200重量%ことが好ましく、0~100重量%であることがより好ましい。多すぎると機械的強度が低下する傾向がある。

40

【0037】

なお、本発明のシリカ系被膜形成用組成物には、アルカリ金属やアルカリ土類金属が含有されることは好ましくない。これらの濃度は組成物中100ppb以下であることが好ま

50

しく、20ppb以下であることがより好ましい。これらのイオンが多く含有すると半導体素子に金属イオンが流れ込みデバイス性能そのものに影響を与える可能性がある。

アルカリ金属やアルカリ土類金属は、必要に応じてイオン交換フィルターの使用により除去することができる。

【0038】

本発明においてシリカ系被膜を形成する場合、成膜性、膜均一性を考慮して主にスピコート法が用いられる。スピコート法を用いたシリカ系被膜の形成方法として、始めにシリカ系被膜形成用組成物を基板上に500～5000回転/分、好ましくは、1000～3000回転/分でスピ塗布する。スピ塗布における回転数が小さ過ぎる場合、膜均一性が悪化し、大き過ぎる場合成膜性が悪化するため好ましくない。

10

【0039】

次いで50～350、好ましくは100～250でホットプレートにて溶媒乾燥を行う。乾燥温度が低すぎる場合、溶媒の乾燥が十分に行われなため好ましくなく、乾燥温度が高すぎる場合、シロキサン骨格形成前にポーラス形成用熱分解揮発性化合物やイオン性化合物が熱分解揮発してしまうため、誘電特性が得られず好ましくない。

【0040】

次いで、350～500で最終硬化を行う。最終硬化はN₂、Ar、He等の不活性雰囲気下で行うのが好ましく、酸素濃度が1000ppm以下であるのが好ましい。また加熱時間は2～60分であるのが好ましい。加熱時間が長いと配線金属の劣化が起るため好ましくない。また装置としては、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール等の加熱処理装置が好ましい。

20

【0041】

本発明のシリカ系被膜の膜厚は、0.01μm～40μmであることが好ましく、0.1μm～2.0μmであることがより好ましい。膜厚が厚すぎると応力によるクラックの発生が起る傾向があり、また膜厚が薄すぎると上下配線間のリーク特性が悪くなる傾向がある。

【0042】

本発明の電子部品としては、半導体素子、多層配線板等の絶縁被膜を有するものが挙げられる。本発明のシリカ系被膜は、半導体素子においては、表面保護膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。多層配線板においては、層間絶縁膜として使用することができる。かかる適用により、信号伝搬遅延時間の低減等の高性能化と同時に高信頼性を達成できる。

30

半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。

40

多層配線板としては、MCM等の高密度配線板などが挙げられる。

【0043】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの記載に限定されるものではない。

【0044】

実施例1

テトラエトキシシラン125.0gとメチルトリエトキシシラン71.32gをイソプロパノール335.9gに溶解させた溶液中に、硝酸0.92gを溶解させた水65.77

50

gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、テトラメチルアンモニウム硝酸塩40.00gを添加し、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0045】

実施例2

テトラエトキシシラン125.0gとメチルトリエトキシシラン71.32gをプロピレングリコールモノメチルアセテート335.9gに溶解させた溶液中に、マレイン酸1.69gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、テトラメチルアンモニウム酢酸塩40.00gを添加し、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

10

【0046】

実施例3

テトラエトキシシラン125.0gとメチルトリエトキシシラン71.32gをプロピレングリコールモノメチルアセテート335.9gに溶解させた溶液中に、マレイン酸1.69gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、セチルジメチルエチルアンモニウム酢酸塩4.00gとポリエチレンオキシドオレイルエーテル(エチレンオキシド連続数=7)36.00gを添加し、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0047】

実施例4

テトラエトキシシラン125.0gとメチルトリエトキシシラン71.32gをプロピレングリコールモノエチルエーテル335.9gに溶解させた溶液中に、硝酸0.92gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム硝酸塩4.00gとポリエチレンオキシドオレイルエーテル(エチレンオキシド連続数=7)36.00gを添加した。その後副生成であるエタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

20

【0048】

実施例5

テトラメトキシシラン91.32gとメチルトリメトキシシラン54.48gをプロピレングリコールモノエチルエーテル387.6gに溶解させた溶液中に、硝酸0.92gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム硝酸塩1.00gとポリエチレンオキシドオレイルエーテル(エチレンオキシド連続数=7)39.00gを添加した。その後副生成であるメタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

30

【0049】

実施例6

テトラメトキシシラン91.32gとメチルトリメトキシシラン54.48gをプロピレングリコールモノエチルエーテル387.6gに溶解させた溶液中に、酢酸0.88gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、テトラメチルアンモニウム硝酸塩4.00gとポリメチルメタクリレート36.00gを添加した。その後副生成であるメタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

40

【0050】

実施例7

テトラメトキシシラン91.32gとメチルトリメトキシシラン54.48gをプロピレングリコールモノエチルエーテル335.9gに溶解させた溶液中に、硝酸0.92gを溶解させた水65.7gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム硝酸塩

50

1.00 g とポリメチルメタクリレート 39.00 g を添加した。その後副生成であるメタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0051】

参考例 1

テトラエトキシシラン 125.0 g とメチルトリエトキシシラン 71.32 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 335.9 g に溶解させた溶液中に、酢酸 0.88 g を溶解させた水 65.7 g を攪拌下で 30 分かけて滴下した。滴下終了後 5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド 1.00 g とポリエチレンオキサイドオレイルエーテル（エチレンオキサイド連続数 = 7）39.00 g を添加した。その後副生成であるエタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した

10

【0052】

比較例 1

テトラエトキシシラン 125.0 g とメチルトリエトキシシラン 71.32 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 335.9 g に溶解させた溶液中に、硝酸 0.92 g を溶解させた水 65.7 g を攪拌下で 30 分かけて滴下した。滴下終了後 5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、ポリエチレンオキサイドオレイルエーテル（エチレンオキサイド連続数 = 7）40.00 g を添加した。その後副生成であるエタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0053】

20

比較例 2

テトラエトキシシラン 125.0 g とメチルトリエトキシシラン 71.32 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 335.9 g に溶解させた溶液中に、硝酸 0.92 g を溶解させた水 65.7 g を攪拌下で 30 分かけて滴下した。滴下終了後 5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この中に、ポリメチルメタクリレート 40.00 g を添加した。その後副生成であるエタノールを溶媒留去してシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0054】

比較例 3

テトラメトキシシラン 25.36 g とメチルトリメトキシシラン 113.50 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 394.52 に溶解させた溶液中に、硝酸 0.92 g を溶解させた水 65.7 g を攪拌下で 30 分かけて滴下した。滴下終了後 5 時間反応させ、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

30

【0055】

〔ハロゲンイオン濃度測定〕

シリカ系被膜形成用組成物 50 g を 100 cc ビーカーに取り出し、硝酸銀水溶液（0.1%）による電位差滴定法によりハロゲンイオン濃度測定を行った。

〔金属不純物測定〕

島津製作所製 AA-6650G を用いてシリカ系被膜形成用組成物中の Na イオン、K イオン含有量を測定した。

40

【0056】

シリカ系被膜製造

実施例 1 ~ 7、参考例 1、比較例 2 ~ 3 に従って製造されたシリカ系被膜形成用組成物を回転数 1500 rpm / 30 秒回転塗布した。回転塗布後、150 / 1 分 + 250 / 1 分かけて溶媒除去後、O₂ 濃度が 100 ppm 前後にコントロールされている石英チューブ炉で 400 / 30 分間かけて被膜を最終硬化した。被膜形成後、エリプソメータで膜厚を測定した。

【0057】

被膜評価

上記成膜方法により成膜された被膜に対して、以下の方法で膜の電気特性及び膜強度評価

50

を行った。

〔弾性率測定〕

これらの被膜に対してM T S社製のナノインデンターX Pを用いて膜強度を示す弾性率を測定した。

〔臨界表面張力〕

これらの被膜表面に対してH₂O、ポリエチレングリコール、グリセリンを滴下し、滴下後の接触角を測定し、液体の表面張力とcos 値の関係をプロットし、最小二乗法によって直線の傾きと切片を求めたのち、cos = 1となるよう前記の式(2)から算出した。

〔比誘電率測定〕

これらの被膜上にアルミニウム被膜を0.1 μmの厚さに真空蒸着法で形成し、この試料の比誘電率をL Fインピーダンスメータにて周波数10 kHzで測定した。

〔単膜CMP耐性〕

これらの被膜に対して被膜が研磨されない条件でCMP研磨を行った。スラリーとして日立化成工業(株)のHS-C430を用いて、付加荷重を400 gf/cm²で1分間研磨を行い、膜の残存を調べた。膜が残存する場合は、膜強度が十分あることを示しており、100%問題ない場合を○、膜の凝集破壊が見られたものを×と判定した。

〔積層膜CMP耐性〕

これらの被膜上にCVD法でP-TEOS膜を0.1 μm積層した後、スパッタ法で成膜されるTa金属0.03 μm、Cu金属0.2 μmを積層し、その後単膜CMP耐性を検討した同条件でCMP研磨を行った。Cuのみが研磨される条件での研磨であるため、研磨後被膜表面にTa金属が残存している場合、CVD膜/SOG膜間での界面剥離が起きていることを示しており、Ta金属表面が全面に得られた場合を○、CVD膜/SOG膜間で界面剥離が生じるかもしくは膜の膜強度不足で生じる凝集破壊が見られた場合を×と判定した。

【0058】

評価結果

組成物評価結果及び被膜評価結果を下記の表1、表2、表3に示した。

【0059】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ハロゲンイオン濃度 (ppm)	0.3	0.4	0.4	1.0
金属不純物濃度 Na(ppb)	5	5	3	10
金属不純物濃度 K(ppb)	3	3	3	8
被膜膜厚(μm)	0.520	0.512	0.531	0.505
弾性率(GPa)	4.1	4.3	4.3	4.5
臨界表面張力(10 ⁻³ N/m)	31	28	35	36
比誘電率	2.5	2.4	2.5	2.4
単膜CMP耐性	○	○	○	○
積層膜CMP耐性	○	○	○	○

【0060】

【表2】

表 2

	実施例5	実施例6	実施例7
ハロゲンイオン濃度 (ppm)	0.9	1.0	0.8
金属不純物濃度 Na(ppb)	12	12	10
金属不純物濃度 K(ppb)	7	7	8
被膜膜厚(μm)	0.503	0.504	0.491
弾性率(GPa)	3.8	3.9	3.8
臨界表面張力(10^{-3}N/m)	34	34	36
比誘電率	2.2	2.3	2.4
単膜CMP耐性	○	○	○
積層膜CMP耐性	○	○	○

10

【0061】

【表3】

表 3

20

	参考例1	比較例1	比較例2	比較例3
ハロゲンイオン濃度 (ppm)	950	0.4	0.3	0.3
金属不純物濃度 Na(ppb)	120	10	5	2
金属不純物濃度 K(ppb)	80	5	3	1
被膜膜厚(μm)	0.521	0.528	0.507	0.510
弾性率(GPa)	4.0	2.2	1.8	4.6
臨界表面張力(10^{-3}N/m)	33	44	46	21
比誘電率	2.0	2.1	2.4	2.1
単膜CMP耐性	○	×	×	○
積層膜CMP耐性	○	×	×	×

30

【0062】

【発明の効果】

請求項1記載のシロキサン樹脂を用いたシリカ系被膜は、機械強度が十分であり、低誘電性に優れ、シリコンウエハー及びP-TEOS等の SiO_2 膜の両方への接着性に優れたものである。請求項1記載のシロキサン樹脂を用いたシリカ系被膜形成用組成物は、機械強度が十分であり、低誘電性に優れ、シリコンウエハー及びP-TEOS等の SiO_2 膜の両方への接着性に優れ、場合により電気的信頼性に優れたシリカ系被膜を容易に製造できるものである。請求項1記載のシロキサン樹脂を用いたシリカ系被膜の製造方法は、機械強度が十分であり、低誘電性に優れ、シリコンウエハー及びPTEOS等の SiO_2 の膜の両方への接着性に優れ、場合により電気的信頼性に優れたシリカ系被膜を容易に、歩留まり良く製造できる、プロセス裕度の大きなものである。請求項1記載のシロキサン樹脂を用いた電子部品は、高密度、高品位で信頼性に優れたものである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 野部 茂

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

(72)発明者 阿部 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開平08-027420(JP,A)

特開2002-026003(JP,A)

特開2001-354904(JP,A)

特開平10-335454(JP,A)

特開2001-226171(JP,A)

特開平08-245792(JP,A)

特開平11-340379(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 183/02-183/04