

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4935111号  
(P4935111)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012. 5. 23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012. 3. 2)

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| (51) Int. Cl.             | F I              |
| C O 9 D 183/16 (2006. 01) | C O 9 D 183/16   |
| C O 8 G 77/60 (2006. 01)  | C O 8 G 77/60    |
| H O 1 L 21/316 (2006. 01) | H O 1 L 21/316 G |
| H O 1 L 21/312 (2006. 01) | H O 1 L 21/312 C |
| H O 1 L 21/768 (2006. 01) | H O 1 L 21/90 J  |
| 請求項の数 10 (全 20 頁) 最終頁に続く  |                  |

|                                         |                                                         |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 特願2006-45144 (P2006-45144)    | (73) 特許権者 000005223<br>富士通株式会社<br>神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 |
| (22) 出願日 平成18年2月22日 (2006. 2. 22)       |                                                         |
| (65) 公開番号 特開2007-224114 (P2007-224114A) |                                                         |
| (43) 公開日 平成19年9月6日 (2007. 9. 6)         | (74) 代理人 100094525<br>弁理士 土井 健二                         |
| 審査請求日 平成20年10月22日 (2008. 10. 22)        | (74) 代理人 100094514<br>弁理士 林 恒徳                          |
|                                         | (72) 発明者 今田 忠紘<br>神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内        |
|                                         | (72) 発明者 中田 義弘<br>神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内        |
|                                         | 最終頁に続く                                                  |

(54) 【発明の名称】 絶縁膜形成用組成物、半導体装置用絶縁膜、その製造方法および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

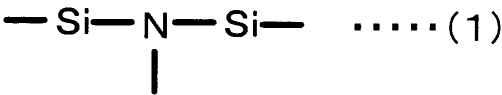
【請求項 1】

ポリカルボシラン構造を主鎖とし、当該主鎖を構成する原子について、炭素、ケイ素および水素以外に存在し得る元素の濃度が1モル%以下であり、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマーを含んでなる絶縁膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記窒素が、前記ポリマー中に、式1で表される構造要素として存在する、請求項1に記載の絶縁膜形成用組成物。

【化 1】



10

【請求項 3】

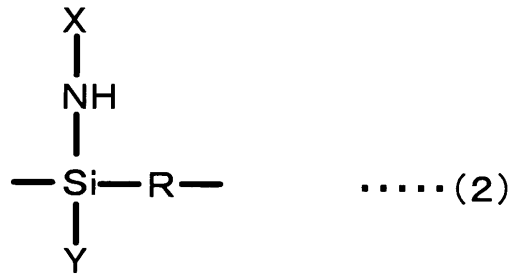
前記ポリマー中の窒素とケイ素とのモル比が0.1 N / S i 0.5の範囲にある、請求項1または2に記載の絶縁膜形成用組成物。

【請求項 4】

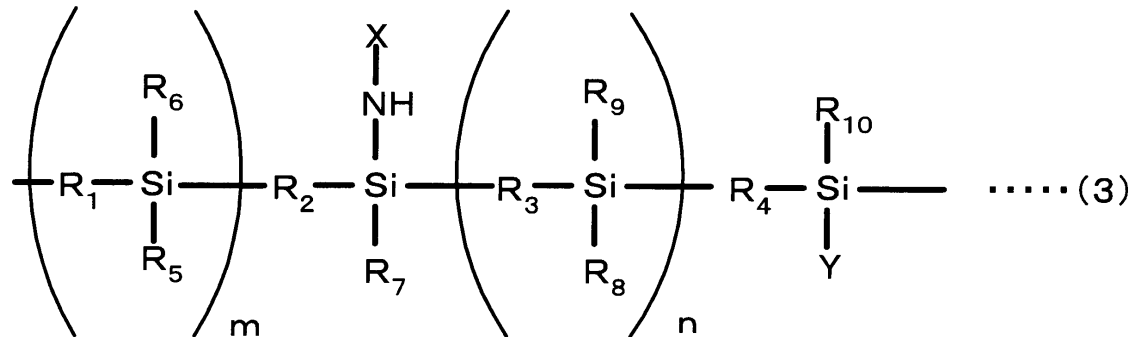
式2で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーおよび式3で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーの少なくともいずれか一方を含む、請求項1～3のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物。

20

【化 2】



【化 3】



(式 2、3 中の R、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。R<sub>5</sub> ~ R<sub>10</sub> は、互いに独立に、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。m、n は、互いに独立に、0 ~ 20 の整数である。X は、式 2、3 中互いに独立に、水素または、対応する NH に直接結合するケイ素を含む基を表す。Y は、式 2、3 中互いに独立に、NH<sub>2</sub> または、対応する Si に直接結合する NH を含む基を表す。)

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物をシリコン基板上に塗布し、  
上記シリコン基板を 80 ~ 500 で 2 ~ 180 分間加熱処理する  
ことを含む、半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【請求項 6】

前記加熱処理の少なくとも一部を、酸素および水蒸気を含む雰囲気中で行う、請求項 5 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物を加熱処理して得られる半導体装置用絶縁膜。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法によって形成された半導体装置用絶縁膜。

【請求項 9】

請求項 5 または 6 に記載の方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、  
その後、半導体装置の配線を化学的機械的研磨により研磨する  
ことを含む、半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 または 8 に記載の半導体装置用絶縁膜と、比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜とが積層されてなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低誘電性、耐クラック性、耐ストレス性に優れた塗膜を形成可能な絶縁膜形成用組成物およびそれを用いた半導体装置用絶縁膜に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、半導体装置用絶縁膜の寄生容量による信号伝播速度の低下が知られていたが、半導体装置の配線間隔が $1\mu\text{m}$ を超える世代では配線遅延のデバイス全体への影響は少なかった。しかしながら、配線間隔が $1\mu\text{m}$ 以下ではデバイス速度への影響が大きくなり、特に今後 $0.1\mu\text{m}$ 以下の配線間隔で回路を形成すると、配線間の寄生容量がデバイス速度に大きく影響を及ぼすようになってくる。

10

【特許文献1】特開2003-297819号公報（請求の範囲）

【特許文献2】特表2005-513777号公報（請求の範囲）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

半導体集積回路の集積度の増加および素子密度の向上に伴い、特に半導体素子の多層化への要求が高まっている。その中で、たとえば、高集積化に伴い配線間隔は狭くなり、配線間の容量増大による配線遅延が問題となってきた。配線遅延（ $T$ ）は、配線抵抗（ $R$ ）と配線間の容量（ $C$ ）により影響を受け、下記の式7で示される。

20

## 【0004】

$$T = CR \cdots (7)$$

なお、式7において、 $\epsilon$ （誘電率）と $C$ の関係を式8に示す。

## 【0005】

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d \cdots (8)$$

（ $S$ は電極面積、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は絶縁膜の誘電率、 $d$ は配線間隔を表す。）

したがって、配線遅延を小さくするためには、絶縁膜の低誘電率化が有効な手段となる。絶縁膜を低誘電率化するため、絶縁膜の有機化や、絶縁膜中への空孔の導入が行われている。たとえば、触媒化成工業株式会社製のナノクラスタリングシリカ（ $\text{NC-S}$ ）（型番：セラメート $\text{NC-S}$ ）が用いられている。かかる絶縁膜材料では、4級アルキルアミンを触媒として用いて、クラスタ状のシリカが形成されている。また、 $\text{CVD}$ 等でやはり $\text{SiO}$ 結合を骨格とした低誘電率絶縁膜が形成されている。

30

## 【0006】

このように、これら低誘電率絶縁膜の骨格は $\text{SiO}$ 結合であることが多い。しかしながら、 $\text{SiO}$ 結合を骨格とする絶縁膜には配線材料である銅が入り込むため、銅配線のキャップとなるバリア絶縁膜が必要である。

## 【0007】

しかしながら、従来から用いられている $\text{CVD}$ によるキャップ絶縁膜は比誘電率が高く、絶縁層のさらなる低誘電率化を妨げている。一方、スピコートによる塗布型の膜では、絶縁膜に高分子材料を使用することで比誘電率の低減が可能だが、強度が十分に得られないため、化学的機械的研磨（ $\text{CMP}$ ）プロセスや、パッドから電極を取るワイヤボンディングプロセスといった、ストレスのかかるプロセス中に絶縁膜内部における破壊が起こりやすくなっており、この耐ストレス性の不足が、歩留まり・信頼性低下の大きな一因となっている。

40

## 【0008】

これらの問題を解決するため鋭意研究を行った結果、スピコート法によりキャップ絶縁膜を成膜し、電子線を照射することで強度を向上する方法（特許文献1参照。）、側鎖に縮合して架橋する官能基をつけることで強度を向上する方法（特許文献2参照。）等を用いれば、比誘電率が3.0と小さく、ヤング率も $10\text{GPa}$ 以上のものが得られることがわかった。

50

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらの手法と従来公知の被膜形成法（スピンコート法やその他の塗布法）とを用いて種々の半導体基板上に低誘電率シリカ系被膜を形成する試験を繰り返したところ、上記の特性を有する被膜は得られるものの、キャップ膜として用いる実際の膜厚である 50 nm 程度の被膜を形成しようとする、成膜時に、膜の収縮に起因すると考えられるクラックが発生し易くなることが見出された。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、これらの問題を解決し、低誘電率で、かつ、十分な強度による優れた耐ストレス性と製膜時の収縮の抑制による優れた耐クラック性とを有する絶縁膜を与えることのできる材料を提供することを目的としている。本発明のさらに他の目的および利点は、以下

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の一態様によれば、実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とし、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマーを含んでなる絶縁膜形成用組成物が提供される。本発明態様に係る絶縁膜形成用組成物を使用すれば、低誘電率で、かつ、優れた耐ストレス性と優れた耐クラック性とを有する半導体装置用絶縁膜を得ることができる。

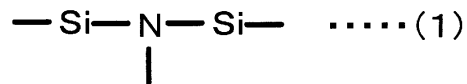
## 【 0 0 1 2 】

前記窒素が、前記ポリマー中に、式 1 で表される構造要素として存在すること、

20

## 【 0 0 1 3 】

## 【化 4】

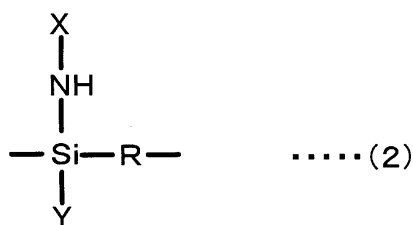


前記ポリマー中の窒素とケイ素とのモル比が 0.1 N / Si 0.5 の範囲にあること、式 2 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーおよび式 3 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーの少なくともいずれか一方を含むこと、

## 【 0 0 1 4 】

30

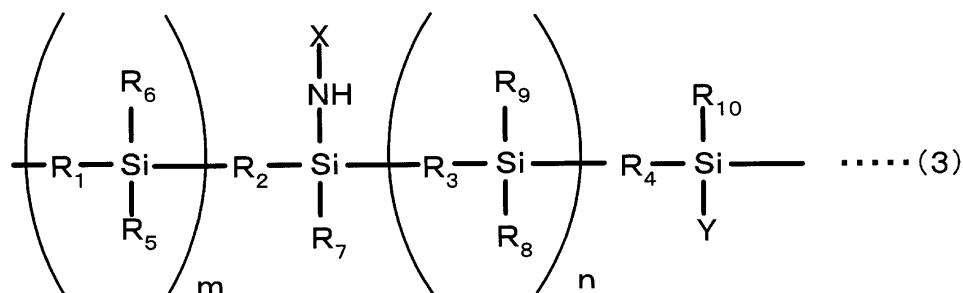
## 【化 5】



## 【 0 0 1 5 】

## 【化 6】

40



（式 2、3 中の R、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素

50

数 2 ~ 20 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。R<sub>5</sub> ~ R<sub>10</sub> は、互いに独立に、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。m、n は、互いに独立に、0 ~ 20 の整数である。X は、式 2、3 中互いに独立に、水素または、対応する NH に直接結合するケイ素を含む基を表す。Y は、式 2、3 中互いに独立に、NH<sub>2</sub> または、対応する Si に直接結合する NH を含む基を表す。)

式 3 における R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> が、互いに独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 6 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基であること、式 3 における R<sub>5</sub> ~ R<sub>10</sub> が、互いに独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 6 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 10 のアリール基であること、式 3 における m、n が、互いに独立に、0 ~ 10 の整数であること、が好ましい。

#### 【0016】

本発明の他の一態様によれば、上記の絶縁膜形成用組成物をシリコン基板上に塗布し、上記シリコン基板を 80 ~ 500 で 2 ~ 180 分間加熱処理することを含む、半導体装置用絶縁膜の形成方法が提供される。本発明態様により、低誘電率で、かつ、優れた耐ストレス性と優れた耐クラック性とを有する半導体装置用絶縁膜を得ることができる。

#### 【0017】

前記加熱処理の少なくとも一部を、酸素および水蒸気を含む雰囲気中で行うこと、前記雰囲気中の酸素濃度が 100 体積 ppm ~ 40 体積% の範囲にあること、とりわけ、前記雰囲気中の酸素濃度が 1 ~ 20 体積% の範囲にあること、前記雰囲気中の水蒸気濃度が 10 体積 ppm ~ 4 体積% の範囲にあること、とりわけ、前記雰囲気中の水蒸気濃度が 100 体積 ppm ~ 1 体積% の範囲にあること、が好ましい。

#### 【0018】

本発明のさらに他の態様によれば、上記絶縁膜形成用組成物を加熱処理して得られる半導体装置用絶縁膜、および、上記半導体装置用絶縁膜の形成方法によって形成された半導体装置用絶縁膜が提供される。本発明態様に係る半導体装置用絶縁膜は、低誘電率で、かつ、優れた耐ストレス性と優れた耐クラック性とを有する。

#### 【0019】

これらの半導体装置用絶縁膜は層間膜であることが好ましい。組成中の酸素含有量が 1 ~ 50 モル% の範囲にあること、比誘電率が 3.0 以下、ヤング率が 10 GPa 以上であることも好ましい。

#### 【0020】

本発明のさらに他の態様によれば、上記方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、その後、半導体装置の配線を CMP により研磨することを含む、半導体装置の製造方法や、上記方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、その直前または直後に、比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜を形成することを含む、半導体装置の製造方法が提供される。本発明態様により、高品質で信頼性の高い半導体装置を歩留まりよく得ることができる。

#### 【0021】

前記比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜が、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解して得られる有機ケイ素化合物を含む液状組成物を基板上に塗布し、当該基板を 80 ~ 450 の温度で加熱処理することを含むプロセスで形成されることが好ましい。

#### 【0022】

本発明のさらに他の態様によれば、上記の製造方法を用いて製造された半導体装置や、上記の半導体装置用絶縁膜と、比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜とが積層されてなる半導体装置が提供される。本発明態様により、高品質で信頼性の高い半導体装置が得られる。

## 【0023】

比誘電率が2.5以下の絶縁膜が、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)の存在下で加水分解して得られる有機ケイ素化合物を含む液状組成物を基板上に塗布し、当該基板を80～450の温度で加熱処理することを含むプロセスで形成されたものであることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明により、低誘電率で、かつ、優れた耐ストレス性と優れた耐クラック性とを有する半導体装置用絶縁膜を得ることができる。従って、高品質で信頼性の高い半導体装置を歩留まりよく得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

以下に、本発明の実施の形態を図、表、式、実施例等を使用して説明する。なお、これらの図、表、式、実施例等および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。図中、同一の符号は同一の要素を表す。

## 【0026】

本発明に係る絶縁膜形成用組成物は、実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とし、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマーを含んでなる。

## 【0027】

本発明における絶縁膜とは、導電体同士の電氣的接触を防止するため、装置の任意の箇所に用いられる絶縁性の膜を意味する。装置としては主に半導体装置が対象であるが、その他の名前と呼ばれるものも含まれる。半導体装置に使用される場合、本発明に係る絶縁膜は、絶縁膜、絶縁層、層間膜、層間絶縁膜、層間絶縁層、キャップ層、エッチングストッパー層等と呼ばれ、絶縁機能以外の機能、たとえば、配線金属等のマイグレーションの防止機能や、エッチングストッパーとしての機能を兼ね備える場合もある。

## 【0028】

本発明に係る絶縁膜形成用組成物に、上記ポリマーが複数種含まれるものや、その他の成分を含むものも含まれる。その他の成分としては、本発明の趣旨に反しない限りどのような物質が含まれてもよいが、溶媒が最も一般的である。溶媒の使用により、絶縁膜の形成が容易になる。使用できる溶媒についても特に制限はなく、公知の溶媒から適宜選択することができる。絶縁膜の形成方法には特に制限はなく、公知の方法から適宜選択することができるが、スピンコーティング等の塗布方法が一般的に好ましい。

## 【0029】

本発明において「実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とする」とは、いわゆるポリカルボシラン構造を主鎖として有することを意味する。実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなるとは、本ポリマーの主鎖を構成する原子について、炭素、ケイ素および水素以外に存在し得る元素の濃度が1モル%以下であることを意味する。この濃度は、0.5モル%以下であることが好ましく、0.2モル%以下であることがより好ましい。炭素、ケイ素および水素以外に存在し得る元素としては酸素が考えられる。

## 【0030】

本発明における主鎖は実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなることを条件とするものであり、その鎖長を問わない。実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分が複数ある場合は任意に決めることが可能である。また、側鎖長より短い場合もあり得る。なお、主鎖が短すぎる場合には、硬化が不十分になる場合があるので、一分子あたり主鎖中の炭素とケイ素との数がそれぞれ10個以上であることが好ましい。上限については特に制限はないが、あまり大きいと塗布による膜形成性能が低下するので、主鎖中の炭素とケイ素との数がそれぞれ100個以下であることが好ましい。

## 【0031】

主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなり、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含

10

20

30

40

50

有するポリマーを含んでなる組成物は、成膜時に収縮することなくあるいは収縮し難く、従って、得られた絶縁膜にクラックが発生し難く、かつ、所望の強度を与えやすい。成膜時に収縮せずあるいは収縮し難くなるのは、絶縁膜形成時の熱処理等により、ポリマー中の窒素に関わる結合が外れて酸素にかかわる結合が生成し、硬化が進む際に系全体の収縮が抑制され、あるいは逆に膨張するからであろうと考えられている。

【 0 0 3 2 】

この窒素は、上記ポリマー中に、式 1 で表される構造要素として存在することが好ましい。式 1 中の窒素から下向きに出ている結合手に結合する基には特に制限はなく、水素、ケイ素、炭素を例示できる。ケイ素または炭素に結合する場合は、そのケイ素または炭素が、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなるポリマー構造」や、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなり、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマー構造」の一部を成していてもよい。

10

【 0 0 3 3 】

式 1 で表される構造はいわゆるシラザン構造である。シラザン構造は、酸素と水とを含む雰囲気中で加熱されると、式 4 で表される構造となって硬化するため、硬化が進む際に収縮が抑制され、クラックの発生を抑えることができるようになる。なお、窒素は通常アンモニアとなって系外に逃散する。

【 0 0 3 4 】

これに比して、式 5 のような結合においても同様に、酸素と水とを含む雰囲気中で加熱されるとやはり式 4 で表される構造となって硬化するが、シラザン構造と比べ、水や酸素との反応性が乏しく、特に膜内部における反応が進行しにくい。

20

【 0 0 3 5 】

また、式 6 で表される結合が二つあれば、上記と同様に酸素と水とを含む雰囲気中で加熱されると、やはり式 4 で表される構造となって硬化するが、硬化の際に、体積の変化により収縮するためにクラックが発生し易くなる。

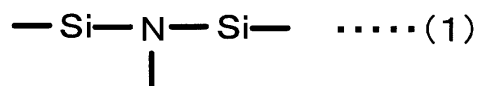
【 0 0 3 6 】

他にも、シリコン原子がメチル基、エチル基、フェニル基等の炭化水素基等を有する場合には、上記と同様に酸素と水とを含む雰囲気中で加熱されると、式 4 で表される構造となって硬化する場合があるが、式 6 で表される結合の場合と同様、硬化の際に収縮するためにクラックが発生しやすくなる。

30

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】



【 0 0 3 8 】

【 化 8 】



40

【 0 0 3 9 】

【 化 9 】



【 0 0 4 0 】

【化 1 0】



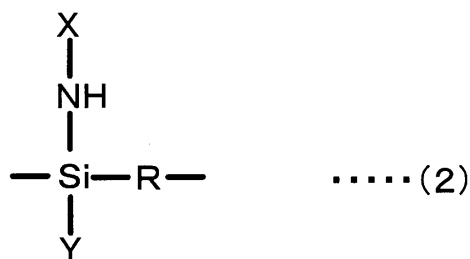
前記絶縁膜形成用組成物のポリマーにおいて、原子のモル比が  $0.1 \leq \text{N} / \text{Si} \leq 0.5$  であることが好ましい。N / Si が 0.1 未満の場合は、形成される Si - O 結合の量が少なく、強度が不足する場合が多い。N / Si が 0.5 より大きい場合は、形成される Si - O の結合が多すぎるため、比誘電率が大きくなりすぎる場合が多い。

【0041】

前記ポリマーとしては、式 2 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーおよび式 3 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーの少なくともいずれか一方であることが好ましい。

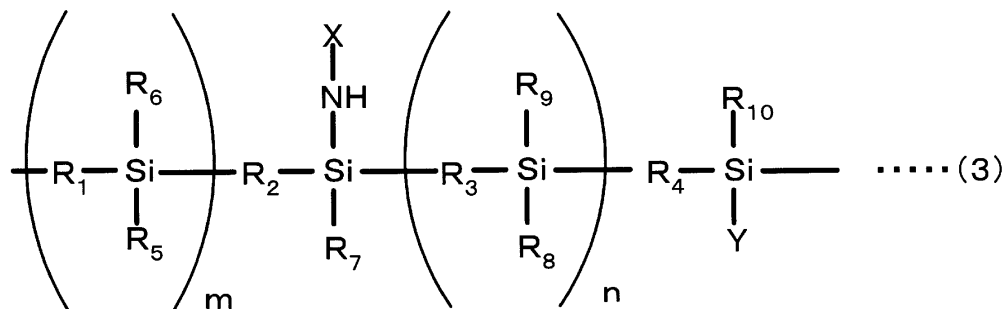
【0042】

【化 1 1】



【0043】

【化 1 2】



(式 2、3 中の R、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。R<sub>5</sub> ~ R<sub>10</sub> は、互いに独立に、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。m、n は、互いに独立に、0 ~ 20 の整数である。X は、式 2、3 中互いに独立に、水素または、対応する NH に直接結合するケイ素を含む基を表す。Y は、式 2、3 中互いに独立に、NH<sub>2</sub> または、対応する Si に直接結合する NH を含む基を表す。)

上記条件が好ましいのは、比誘電率を大きくせずに強度を効果的に向上させるために、また、銅拡散に対するバリア性を持つために、Si - O - Si 結合による架橋部位が分散していることが重要であるためである。分子量については特に制限はないが、実用上スピンコートが可能であることが好ましいので、溶媒に溶解した場合、スピンコートに適する粘度範囲にでき、かつ適切な膜厚とできる程度のものであることが好ましい。

【0044】

なお、X について、「対応する NH」とは、式 2、3 中の X の直下にある NH のことを

指す。「対応するNHに直接結合するケイ素を含む基」におけるケイ素を含む基については特に制限はないが、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなるポリマー構造」や、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなり、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマー構造」を、好ましく例示することができる。同様に、Yについて、「対応するSi」とは、式2, 3中のYの直上にあるSiのことを指す。「対応するSiに直接結合するNHを含む基」におけるNHを含む基については特に制限はないが、このNHが、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなるポリマー構造」や、「主鎖が実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなり、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマー構造」に結合した構造を、好ましく例示することができる。

#### 【0045】

10

さらに、式3において、 $R_1 \sim R_4$ が、互いに独立な炭素数1~3のアルキレン基、炭素数2~4のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数3~6のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基または炭素数6~10のアリーレン基であること、 $R_5 \sim R_{10}$ が、互いに独立な炭素数1~3のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数3~6のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基または炭素数6~10のアリール基であること、m、nが、互いに独立な0~10の整数であることが、比誘電率とヤング率の観点からより好ましい。

#### 【0046】

上記絶縁膜形成用組成物を成膜して半導体装置用絶縁膜を形成するには、上記絶縁膜形成用組成物を加熱処理すればよい。具体的には、上記絶縁膜形成用組成物をシリコン基板上に塗布し、

20

上記シリコン基板を80~500 で2~180分間加熱処理することを含む方法を挙げることができる。

#### 【0047】

このような工程を経ることで、低誘電性、耐クラック性、耐ストレス性に優れた絶縁膜を形成することが可能になる。上記加熱処理は1定の温度で行うより、徐々にあるいは段階的に昇温するようにして行う方が好ましい。2段階で行う方法を例示できる。

#### 【0048】

上記温度範囲より下の温度ではキュア不足となり得、上記温度範囲より上の温度では炭化水素基が酸化され得る。上記加熱処理時間範囲より短いとキュアが不足し得る。上記加熱処理時間範囲より長いと生成される絶縁膜には問題は無いが、プロセス時間が増加し得る。

30

#### 【0049】

上記加熱処理の少なくとも一部を、酸素および水蒸気を含有する雰囲気中で行うべきである。このためには通常の空気を使用することで十分な場合もあるが、人為的に水蒸気や酸素の濃度を調整することが好ましい場合も多い。加熱処理の少なくとも一部のみを酸素および水蒸気を含有する雰囲気中で行う場合の例としては、加熱処理を2段階に分け、後半のみにこの条件を適用する場合を挙げることができる。

#### 【0050】

酸素および水蒸気を含有する雰囲気を使用することにより、式1で示される結合が式4の結合となる変化が生じ、耐クラック性、耐ストレス性が向上する。その際の酸素の濃度は、特性向上のため、100体積ppm~40体積%の範囲にあることが好ましい。時間による反応制御の容易性から、1~20体積%の範囲にあることがより好ましい。100体積ppm未満では効果が不十分で耐ストレス性が不十分になり得る。40体積%を超えても特性上のメリットが大きく向上することはない。

40

#### 【0051】

また、水蒸気の濃度は、特性向上のため、10体積ppm~4体積%の範囲にあることが好ましい。時間による反応制御の容易性から、100体積ppm~1体積%の範囲にあることがより好ましい。10体積ppm未満では窒素の酸素への置換が不十分になり得る。4体積%を超えても特性上のメリットが大きく向上することはない。

50

## 【 0 0 5 2 】

このようにして半導体装置用絶縁膜を得ることができる。この半導体装置用絶縁膜を上記加熱処理後の組成の観点から見ると、酸素含有量が1～50モル%の範囲にあることが好ましい。1モル%未満では硬化が不十分で耐ストレス性が不足し得る。50モル%を超えると比誘電率が大きくなり得る。

## 【 0 0 5 3 】

この半導体装置用絶縁膜は、上述したように、耐クラック性、耐ストレス性に優れ、低誘電率を実現できる。たとえば、成膜時のクラックのない、比誘電率が3.0以下、ヤング率が10GPa以上の膜を得ることができる。また、比誘電率が小さく、銅拡散バリアとして働くため、層間膜や配線のキャップ層として好適に用いることもできる。さらに、シリカ系の絶縁膜とはエッチングレートも異なるため、エッチングストッパとして使用することもできる。

10

## 【 0 0 5 4 】

上記半導体装置用絶縁膜の製造方法は、半導体装置を製造する際に好適に使用することができる。

## 【 0 0 5 5 】

本発明に係る半導体装置用絶縁膜の耐ストレス性が向上する点を利用する観点からは、絶縁膜を形成し、その後半導体装置の配線をCMPにより研磨する場合に、上記方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成することが好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

また、本発明に係る半導体装置用絶縁膜の耐クラック性および耐ストレス性が向上する点を利用する観点からは、半導体装置を製造するに際し、本発明に係る半導体装置用絶縁膜と同等またはそれ以下の比誘電率を有する絶縁膜と組み合わせて使用することも好ましい。より具体的には、上記の方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、その直前または直後に、比誘電率が2.5以下の絶縁膜を形成することが好ましい。あるいは、上記半導体装置用絶縁膜と、本発明に係る半導体装置用絶縁膜と同等またはそれ以下の比誘電率を有する絶縁膜、とりわけ比誘電率が2.5以下の絶縁膜、とが積層されてなる半導体装置が好ましい。

20

## 【 0 0 5 7 】

本発明に係る半導体装置用絶縁膜と同等またはそれ以下の絶縁膜として使用できるものは、一般的に有機ケイ素化合物からなり、耐クラック性や耐ストレス性が小さいが、本発明に係る半導体装置用絶縁膜と併用することにより、半導体装置全体としての比誘電率を極力小さくし、かつ、全体としての耐クラック性や耐ストレス性が向上して、高品質で信頼性の高い装置を実現することができる。

30

## 【 0 0 5 8 】

このような誘電率が2.5以下の絶縁膜としては、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)の存在下で加水分解して得られる有機ケイ素化合物を含む液状組成物を基板上に塗布し、当該基板を80～450の温度で加熱処理することを含むプロセスで形成されるものを典型例として挙げることができる。この加熱処理は1定の温度で行うより、徐々にあるいは段階的に昇温するようにして行う方が好ましい。2段階で行う方法を例示できる。

40

## 【 0 0 5 9 】

このようにして、本発明に係る絶縁膜形成用組成物を利用することにより、低誘電率かつ耐ストレス性および耐クラック性に優れた半導体装置絶縁被膜を提供でき、これにより、たとえばIC、LSI等の高集積度の半導体装置において、信頼性を高めることができる。

## 【実施例】

## 【 0 0 6 0 】

次に本発明の実施例および比較例を詳述する。比誘電率は水銀プローバ(CVMAP92A、Four Dimensions Inc.)で測定した容量から算出し、ヤング

50

率は押し込み法（Nano Indenter XP、Nano Instruments社）で測定した。

【0061】

〔実施例1〕

式2、式3の $m = n = 0 \sim 10$ （Xは、実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とし、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマー構造、YはNH、R、 $R_1 \sim R_4$ はすべて $CH_2$ 、 $R_5 \sim R_{10}$ はすべて $CH_3$ ）の構造を有するポリマーからなる絶縁膜形成用組成物（平均分子量：1400）をそれぞれ使用し、低抵抗基板上に200nmの膜厚になるようにスピンコートし、窒素雰囲気下、250℃、3分でプリベーク（加熱処理）を行った後、酸素が5体積%、水蒸気が1000体積ppmで残余が窒素ガスの雰囲気中の電気炉にて、400℃、30分の条件で加熱処理を行った。いずれの条件においてもクラックの発生はなかった。

10

【0062】

得られた膜の特性を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1

| 番号 | 材料            | 誘電率 | ヤング率(GPa) |
|----|---------------|-----|-----------|
| 1  | 式(2)          | 3.5 | 21        |
| 2  | 式(3) $m=n=0$  | 3.0 | 17        |
| 3  | 式(3) $m=n=1$  | 2.8 | 15        |
| 4  | 式(3) $m=n=2$  | 2.7 | 14        |
| 5  | 式(3) $m=n=3$  | 2.6 | 13        |
| 6  | 式(3) $m=n=4$  | 2.6 | 12        |
| 7  | 式(3) $m=n=5$  | 2.5 | 12        |
| 8  | 式(3) $m=n=6$  | 2.5 | 11        |
| 9  | 式(3) $m=n=7$  | 2.5 | 11        |
| 10 | 式(3) $m=n=8$  | 2.5 | 10        |
| 11 | 式(3) $m=n=9$  | 2.5 | 10        |
| 12 | 式(3) $m=n=10$ | 2.4 | 9         |

20

30

〔実施例2〕

実施例1における式3の $m = n = 3$ の構造を有するポリマーからなる絶縁膜形成用組成物（平均分子量：1400）を、低抵抗基板上に200nmの膜厚になるようにスピンコートし、窒素雰囲気下、250℃、3分でプリベークを行った後、表2に記載の雰囲気中の電気炉にて400℃、30分の条件で加熱処理を行った。

【0064】

得られた膜の特性を表2に示す。なお、加熱処理における酸素・水蒸気の濃度は表2に示すとおりである。

【0065】

40

【表 2】

表 2

| 酸素濃度<br>(体積%) | 水蒸気濃度<br>(体積 ppm) | 誘電率 | ヤング率(GPa) |
|---------------|-------------------|-----|-----------|
| 0.2           | 1000              | 2.5 | 9         |
| 1             | 100               | 2.5 | 10        |
|               | 1000              | 2.5 | 10        |
|               | 10000             | 2.7 | 12        |
| 5             | 10                | 2.6 | 9         |
|               | 100               | 2.6 | 10        |
|               | 1000              | 2.6 | 13        |
|               | 10000             | 2.9 | 15        |
|               | 100000            | 3.2 | 18        |
| 20            | 100               | 2.8 | 14        |
|               | 1000              | 2.9 | 15        |
|               | 10000             | 3.0 | 17        |
| 50            | 1000              | 3.5 | 21        |

## 【実施例 3】

図 1 ～ 7 に本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す。まず、素子間分離膜 2 で分離され、ソース拡散層 5 a とドレイン拡散層 5 b、サイドウォール絶縁膜 3 を有するゲート電極 4 を形成したトランジスタ層を形成した（ステップ 1）。この Si ウェハ 1 に層間絶縁膜 6（リンガラス）、ストッパ膜 7 を形成し（ステップ 2）、電極取り出し用のコンタクトホール 21 を形成した（ステップ 3）。このコンタクトホール 21 に、スパッタ法で TiN 8 を 50 nm 形成した（ステップ 4）後、WF<sub>6</sub> と水素を混合還元することで導体プラグ 9 を埋め込み（ステップ 5）、化学的機械研磨法（CMP）によりビア 25 以外の部分を除去した（ステップ 6）。続いて、有機ケイ素系化合物を使用した低誘電率被膜（配線分離絶縁膜）10 を Si 平板上 250 nm となる条件で成膜した後、保護膜として TEOS - SiO<sub>2</sub> 膜 11 を 50 nm 積層した（ステップ 7）。1 層目配線パターンを施したレジスト層をマスクに、CF<sub>4</sub> / CHF<sub>3</sub> ガスを原料とした F プラズマにより、この膜を加工した（ステップ 8）。この配線溝 22 に、Cu の絶縁層への拡散バリアとして働く TiN 8 を 50 nm と電解メッキの際に電極として働くシード層 23（Cu 50 nm）をスパッタにより形成した（ステップ 9）。さらに、電解メッキにより Cu 層 17 を 600 nm 積層した（ステップ 10）後、CMP により配線パターン部以外のメタルを除去し、配線層 24 を形成した（ステップ 11）。

## 【0066】

次に、ビア層と配線層とを同時に形成するデュアルダマシン法について説明する。

## 【0067】

第 1 層目配線層 24 上に、Cu 拡散防止を目的として、実施例 1 の番号 5 の条件で絶縁膜形成用組成物を用いて層間膜 12 を 50 nm 成膜し、プラズマ CVD 法により、SiOC 膜 13 を 250 nm 積層した。

## 【0068】

続いて、シランとアンモニアガスを用いてプラズマ CVD によりストッパ膜として SiN 膜 14 を 50 nm 成膜し、低誘電率絶縁膜 15 を Si 平板上 400 nm となる条件で成膜した後に、保護膜として、TEOS - SiO<sub>2</sub> 膜 16 を 50 nm 積層した（ステップ 12）。ついで、ビアパターンを形成したレジスト層をマスクに、CF<sub>4</sub> / CHF<sub>3</sub> ガスを原料とした F プラズマにより、ガス組成を変えることで、SiO<sub>2</sub> 膜 16 / 低誘電率絶縁膜 15 / SiN 膜 14 / SiOC 膜 13 / 層間膜 12 の順に加工した（ステップ 13）。

## 【0069】

続いて、第 2 層目配線パターンを施したレジスト層をマスクに、CF<sub>4</sub> / CHF<sub>3</sub> ガス

を原料としたFプラズマにより、さらに加工した(ステップ14)。このビア28と配線溝26とに、Cuの絶縁層への拡散バリアとして働くTiN8を50nmと電解メッキの際に電極として働くシード層27(Cu50nm)をスパッタにより形成した(ステップ15)。さらに、電解メッキによりCu層18を1400nm積層した(ステップ16)後、CMPにより配線パターン部以外のメタルを除去し、配線層29を形成した(ステップ17)。以下、上記工程を繰り返し、3層配線を形成した。試作した多層配線を用いて100万個の連続ビアの歩留まりを調べたところ95%以上であった。このことから、本発明に係る層間膜12はステップ17におけるCMPによるストレスに対し耐性を有することが理解される。また、ワイヤボンディングを行ったところ、ボンディング圧力による破壊は見られなかった。このことも層間膜12の耐ストレス性を裏書きしている。櫛歯パターンを測定して実効比誘電率を計算したところ、3.0であった。

10

【0070】

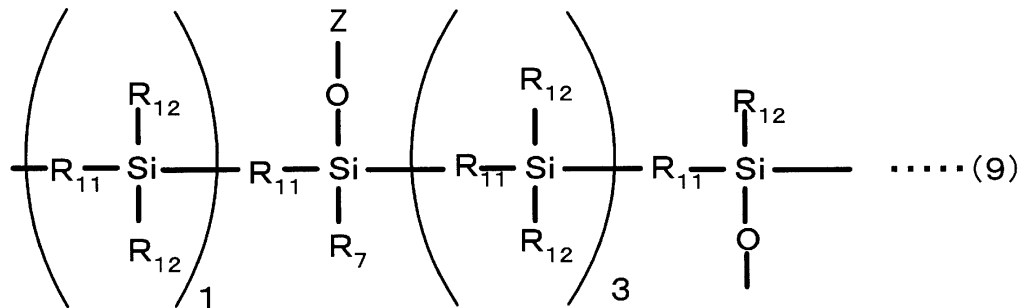
[比較例1]

式(9)を繰り返し単位(Zは、実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とするポリマー構造、 $R_{11}$ は $CH_2$ 、 $R_{12}$ は $CH_3$ 、この繰り返し単位に窒素は含まれない)とした絶縁膜形成用組成物(平均分子量:1400)を、Si基板上に200nmの膜厚になるようにスピンコートし250℃、3分でプリベークを行った後、 $N_2$ ガス、酸素5体積%、水蒸気1000体積ppm雰囲気下の電気炉にて400℃、30分の条件で加熱処理を行った。走査顕微鏡で薄膜を観察したところ、クラックの発生が確認された。

20

【0071】

【化13】



30

[比較例2]

実施例3において、層間膜12として、実施例1の番号5の条件で絶縁膜形成用組成物を用いる代わりに、シランとアンモニアガスを用いてプラズマCVDにより成膜した50nmのSiN膜を用いた。試作した多層配線を用いて100万個の連続ビアの歩留まりを調べたところ95%以上と良好であり、ワイヤボンディングを行ったところ、ボンディング圧力による破壊は見られなかったが、櫛歯パターンを測定して実効比誘電率を計算したところ、3.3と実施3に比べ高かった。

【0072】

40

なお、上記に開示した内容から、下記の付記に示した発明が導き出せる。

【0073】

(付記1)

実質的に炭素とケイ素と水素とのみからなる鎖部分を主鎖とし、かつ、主鎖以外の部分に窒素を含有するポリマーを含んでなる絶縁膜形成用組成物。

【0074】

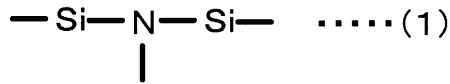
(付記2)

前記窒素が、前記ポリマー中に、式1で表される構造要素として存在する、付記1に記載の絶縁膜形成用組成物。

【0075】

50

【化 1 4】



(付記 3)

前記ポリマー中の窒素とケイ素とのモル比が 0.1 N / Si 0.5 の範囲にある、付記 1 または 2 に記載の絶縁膜形成用組成物。

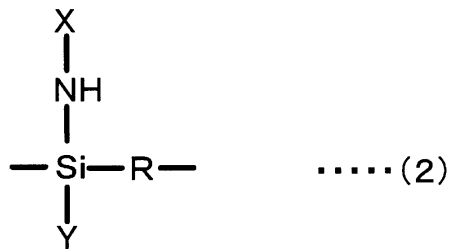
【0076】

(付記 4)

式 2 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーおよび式 3 で表される繰り返し単位を有する含ケイ素ポリマーの少なくともいずれか一方を含む、付記 1 ~ 3 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物。

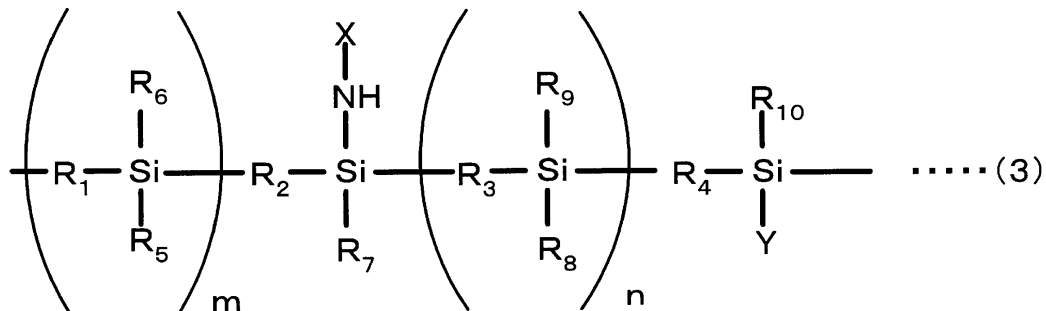
【0077】

【化 1 5】



【0078】

【化 1 6】



(式 2、3 中の R、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。R<sub>5</sub> ~ R<sub>10</sub> は、互いに独立に、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 20 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。m、n は、互いに独立に、0 ~ 20 の整数である。X は、式 2、3 中互いに独立に、水素または、対応する NH に直接結合するケイ素を含む基を表す。Y は、式 2、3 中互いに独立に、NH<sub>2</sub> または、対応する Si に直接結合する NH を含む基を表す。)

(付記 5)

式 3 における R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> が、互いに独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基若しくはアルキニレン基、炭素数 3 ~ 6 のアルケニルアルキレン基若しくはアルキニルアルキレン基、または、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基である、付記 1 ~ 4 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物。

【0079】

10

20

30

40

50

(付記 6)

式 3 における  $R_5 \sim R_{10}$  が、互いに独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素数 3 ~ 6 のアルケニルアルキル基若しくはアルキニルアルキル基、または、炭素数 6 ~ 10 のアリール基である、付記 1 ~ 5 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物。

【 0 0 8 0 】

(付記 7)

式 3 における  $m$ 、 $n$  が、互いに独立に、0 ~ 10 の整数である、付記 1 ~ 6 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物。

【 0 0 8 1 】

10

(付記 8)

付記 1 ~ 7 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物をシリコン基板上に塗布し、上記シリコン基板を 80 ~ 500 で 2 ~ 180 分間加熱処理することを含む、半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【 0 0 8 2 】

(付記 9)

前記加熱処理の少なくとも一部を、酸素および水蒸気を含有する雰囲気中で行う、付記 8 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【 0 0 8 3 】

(付記 10)

20

前記雰囲気中の酸素濃度が 100 体積 ppm ~ 40 体積 % の範囲にある、付記 9 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【 0 0 8 4 】

(付記 11)

前記雰囲気中の酸素濃度が 1 ~ 20 体積 % の範囲にある、付記 10 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【 0 0 8 5 】

(付記 12)

前記雰囲気中の水蒸気濃度が 10 体積 ppm ~ 4 体積 % の範囲にある、付記 9 ~ 11 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

30

【 0 0 8 6 】

(付記 13)

前記雰囲気中の水蒸気濃度が 100 体積 ppm ~ 1 体積 % の範囲にある、付記 12 に記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法。

【 0 0 8 7 】

(付記 14)

付記 1 ~ 7 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物を加熱処理して得られる半導体装置用絶縁膜。

【 0 0 8 8 】

(付記 15)

40

付記 8 ~ 13 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の形成方法によって形成された半導体装置用絶縁膜。

【 0 0 8 9 】

(付記 16)

層間膜である、付記 14 または 15 に記載の半導体装置用絶縁膜。

【 0 0 9 0 】

(付記 17)

酸素含有量が 1 ~ 50 モル % の範囲にある、付記 14 ~ 16 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜。

【 0 0 9 1 】

50

(付記 18)

比誘電率が 3.0 以下、ヤング率が 10 GPa 以上の、付記 14 ~ 17 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜。

【0092】

(付記 19)

付記 8 ~ 13 のいずれかに記載の方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、  
その後に、半導体装置の配線を化学的機械的研磨により研磨する  
ことを含む、半導体装置の製造方法。

【0093】

(付記 20)

付記 8 ~ 13 のいずれかに記載の方法を用いて半導体装置用絶縁膜を形成し、  
その直前または直後に、比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜を形成する  
ことを含む、半導体装置の製造方法。

【0094】

(付記 21)

前記比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜が、  
テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAOH) の存在下で加水分解し  
て得られる有機ケイ素化合物を含む液状組成物を基板上に塗布し、  
当該基板を 80 ~ 450 の温度で加熱処理する  
ことを含むプロセスで形成される、付記 20 に記載の半導体装置の製造方法。

【0095】

(付記 22)

付記 19 ~ 21 のいずれかに記載の製造方法を用いて製造された半導体装置。

【0096】

(付記 23)

付記 14 ~ 18 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜と、比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜とが積層されてなる半導体装置。

【0097】

(付記 24)

前記比誘電率が 2.5 以下の絶縁膜が、  
テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAOH) の存在下で加水分解し  
て得られる有機ケイ素化合物を含む液状組成物を基板上に塗布し、  
当該基板を 80 ~ 450 の温度で加熱処理する  
ことを含むプロセスで形成されたものである、付記 23 に記載の半導体装置。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図 1】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 2】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 3】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 4】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 5】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 6】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【図 7】本発明に関わる多層配線実施例の作製法を示す模式図 (断面図) である。

【符号の説明】

【0099】

- 1 Si ウェハ
- 2 素子間分離膜
- 3 サイドウォール絶縁膜
- 4 ゲート電極
- 5 a ソース拡散層

10

20

30

40

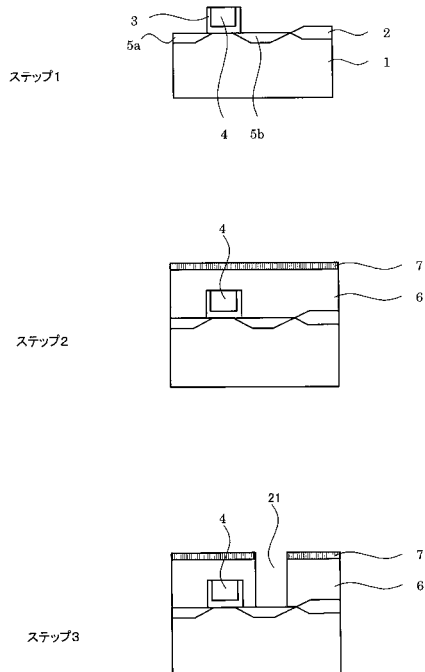
50

- 5 b ドレイン拡散層
- 6 層間絶縁膜
- 7 ストップ膜
- 8 TiN
- 9 導体プラグ
- 10 低誘電率被膜（配線分離絶縁膜）
- 11 TEOS-SiO<sub>2</sub>膜
- 12 層間膜
- 13 SiOC膜
- 14 SiN膜
- 15 低誘電率絶縁膜
- 16 TEOS-SiO<sub>2</sub>膜
- 17 Cu層
- 21 コンタクトホール
- 22 配線溝
- 23 シード層
- 24 配線層
- 25 ビア
- 26 配線溝
- 27 シード層
- 28 ビア
- 29 配線層

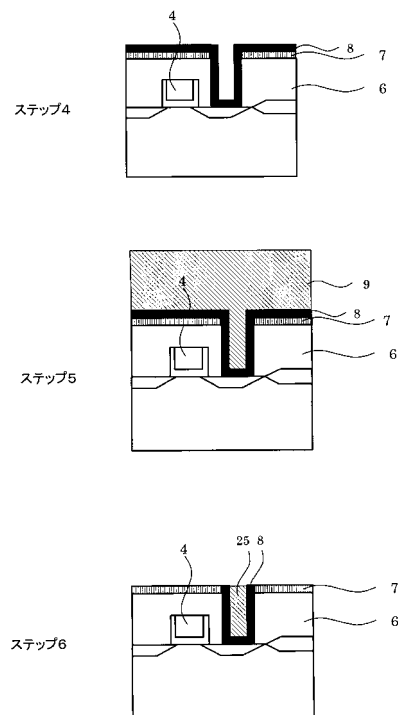
10

20

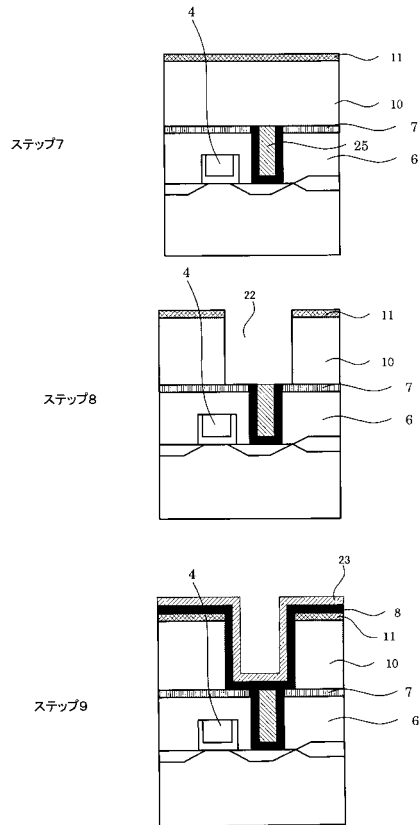
【図1】



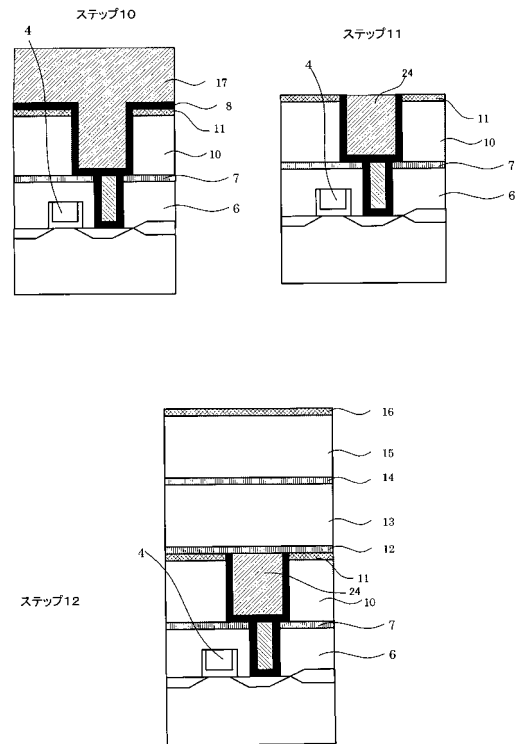
【図2】



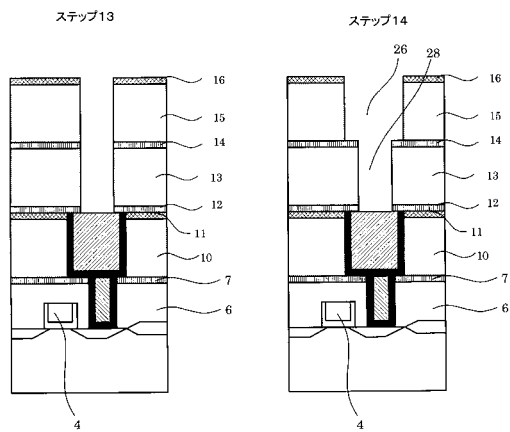
【図3】



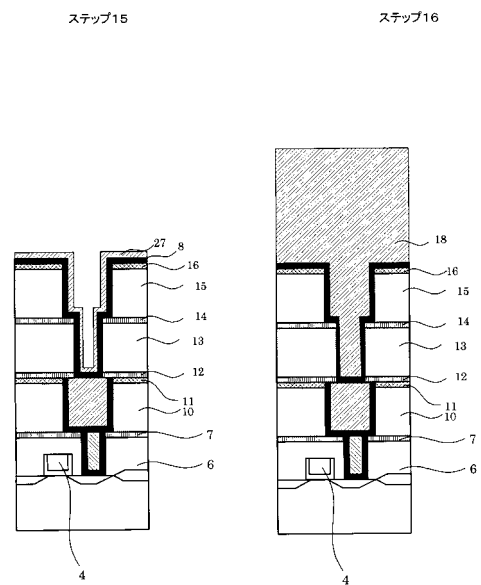
【図4】



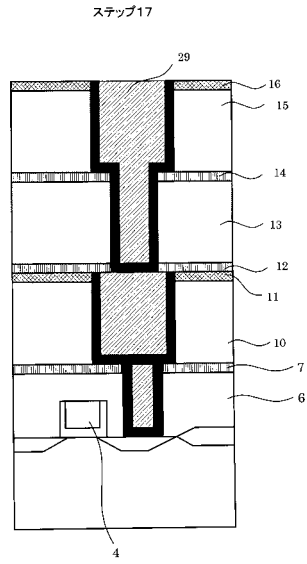
【図5】



【図6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 23/522 (2006.01) C 0 9 D 5/25  
C 0 9 D 5/25 (2006.01)

(72)発明者 小林 靖志  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 小川 由美

(56)参考文献 特開平08-231727(JP,A)  
特開平09-188851(JP,A)  
特開平10-182835(JP,A)  
特開平09-115349(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0  
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2  
C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6  
H 0 1 L 2 1 / 3 1 2