

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257141号
(P4257141)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 183/04	(2006.01)	CO9D 183/04
CO8G 77/04	(2006.01)	CO8G 77/04
CO8L 83/04	(2006.01)	CO8L 83/04
CO9D 5/25	(2006.01)	CO9D 5/25
CO9D 183/02	(2006.01)	CO9D 183/02

請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-87067 (P2003-87067)
 (22) 出願日 平成15年3月27日(2003.3.27)
 (65) 公開番号 特開2004-292642 (P2004-292642A)
 (43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)
 審査請求日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100099623
 弁理士 奥山 尚一
 (74) 代理人 100096769
 弁理士 有原 幸一
 (74) 代理人 100107319
 弁理士 松島 鉄男
 (74) 代理人 100114591
 弁理士 河村 英文

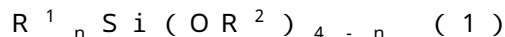
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)



(上式中、R¹は炭素数1~8の有機基を表し、R¹が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R²は炭素数1~4のアルキル基を表し、R²が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、nは0~3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を、一般式(2)で表されるケイ酸化合物



(上式中、R³は炭素数1~8の有機基を表し、R³が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、Xは四級アンモニウムを表し、kは0~3の整数、mは0~3の整数であり、m+k≦3を満足する。)

の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項2】

上記四級アンモニウムが、炭素数1~20のアルキル基を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】

上記第四級アンモニウムが、テトラメチルアンモニウムと2-ヒドロキシエチルトリメ

チルアンモニウムとテトラプロピルアンモニウムとからなる一群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程を含むことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項 5】

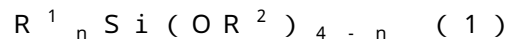
請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする多孔質膜。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

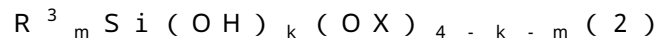
【請求項 7】

下記一般式 (1)



(上式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 n は 0 ~ 3 の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を、一般式 (2) で表されるケイ酸化合物



(上式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 X は四級アンモニウムを表し、 k は 0 ~ 3 の整数、 m は 0 ~ 3 の整数であり、 $m + k \leq 3$ を満足する。)

の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 8】

上記四級アンモニウムが、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有する化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置。

【請求項 9】

上記第四級アンモニウムが、テトラメチルアンモニウムと 2 - ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムとテトラプロピルアンモニウムとからなる一群から選ばれることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置。

【請求項 10】

上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の形成においては、その高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂 RC 遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体装置は高

10

20

30

40

50

集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【 0 0 0 3 】

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウムによる配線に対し、金属銅を配線として用いる半導体装置構造が採用されるようになってきた。しかしこれのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となってきている。

【 0 0 0 4 】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率 2.0 以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言え、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【 0 0 0 5 】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、成分が揮発した後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【 0 0 0 6 】

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するか C V D 法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルから溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

【 0 0 0 7 】

第三の多孔質膜形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間形成される多数の細孔を形成する方法が知られている。

【 0 0 0 8 】

さらに第四の方法として、特許文献 1 には、 $(A)(R')_aSi(OR'')_{4-a}$ (R' と R'' は一価の有機基で、 a は 0 ~ 2 の整数) で表される成分、(B) 金属キレート化合物、及び (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるためコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【 0 0 1 0 】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題がある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、このままでは吸湿性が高く著しい膜質の劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があるため、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルを C V D 法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマ C V D 装置とは異なる特殊な C V D 装置が必要になるので、やはりコストが高くなるという問題がある。

【 0 0 1 1 】

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまいうため、多孔質膜の比誘電率を 2 以下にすることが困難であるという問題がある。

10

20

30

40

50

【0012】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)の金属キレート化合物は、(A)、(C)の両成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ちキレート成分なしで均一な溶液が形成でき、硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0013】

このような従来用いられた多孔質膜の形成方法に対して、界面活性剤から形成されるミセルを鋳型にして、アルミノシリケートやシリカ等を縮合させ、構造を形成した後界面活性剤成分をか焼するか又は溶媒抽出することによって除去し、メソ孔(直径2~50nmの細孔)サイズのチャンネル構造を有する多孔体を形成する方法が報告されている。例えば、稲垣らは界面活性剤を鋳型としてポリケイ酸塩を水中で反応させる方法を発表している(非特許文献1)。また、特許文献2では、界面活性剤を鋳型にしてテトラアルコキシシランを水中において酸性条件下反応させて基板上に塗布することによって1~2nmの細孔径を有するシリカ多孔体薄膜を形成させる方法が示されている。

10

【0014】

しかし、これらの方法においても、第一の方法では粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体デバイス製造のために用いられる基板上に薄膜として多孔体膜を形成することは出来ないという問題点がある。第二の方法では薄膜状に多孔体が形成可能であるが細孔配列方向の制御が出来ず、しかも広い面積で均一な薄膜を形成する事ができないという問題がある。

20

【0015】

さらに、特許文献3には、シリコンアルコキシドの酸加水分解縮合物と界面活性剤の混合物をpH3以下に調製し安定化したものを用いてシリカメソ多孔体薄膜を形成する方法が開示されている。しかし、この場合においても、溶質濃度が規定されるために塗布膜厚を任意に制御することが困難であり実際の半導体製造プロセスに応用することは困難である。また、この溶液を水で希釈した場合には、塗布膜厚の制御は可能になるものの、シリカ成分の重縮合の速度が大きくなってしまい塗布液の安定性が失われるという問題がある。

【0016】

一方、特許文献4や特許文献5などでは、シラン化合物の加水分解縮合により誘電特性に優れた塗布液を得ている。しかしながら、実際の半導体製造プロセスで使用するためには、5GPa以上弾性率が必要とされているが、これらの発明においても十分な機械的強度があるとはいえない。

30

【0017】

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に塗布特性が悪いという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

このように、半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能(高速、低消費電力)の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

40

【0018】

【特許文献1】

特開2000-44875号公報

【特許文献2】

特開平9-194298号公報

【特許文献3】

特開2001-130911号公報

【特許文献4】

50

特開 2001-110529 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-203197 号公報

【非特許文献 1】

J. Chem. Soc. Chem. Commun., p 680, 1993

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

以上の問題に鑑みて、本発明は、通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、機械的強度及び誘電特性に優れた多孔質膜形成用塗布液を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

10

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記多孔質膜形成用塗布液の開発を目指し鋭意検討を行った結果、特定の四級アンモニウムケイ酸塩化合物の存在下で加水分解縮合させることにより、半導体製造プロセスに適用可能な機械的強度及び誘電特性を有する多孔質膜形成用組成物及び多孔質膜の製造方法に到達し、本発明を完成した。

【0021】

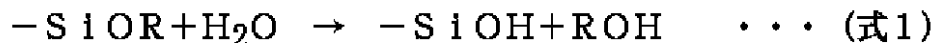
これまで、低誘電率絶縁膜を製造する分野では、殆どの場合、アルコキシシラン化合物又はハロゲン化シラン化合物を原料として、酸又は塩基を触媒として加水分解縮合し低誘電率絶縁塗布膜を製造する方法を提供している。

20

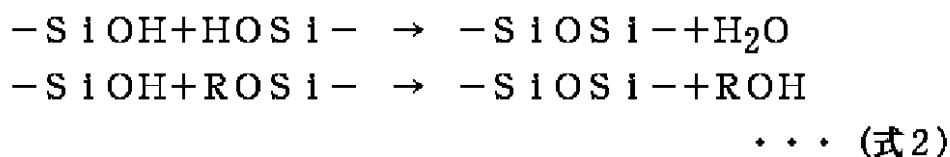
【0022】

特にアルコキシシラン化合物を塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得た縮合物から塗布膜を得る方法が一般的である。しかしながら、この場合以下のような問題点がある。即ち、加水分解したモノマー(式1)は、モノマー同士の縮合(式2)だけでなく縮合物と反応して(式3)高分子量化していく。

(モノマーの加水分解)

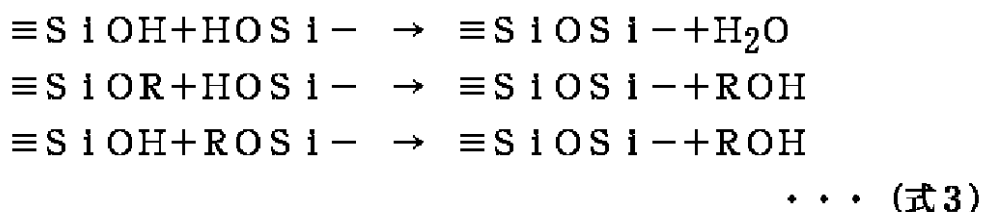


(モノマー同士の縮合)



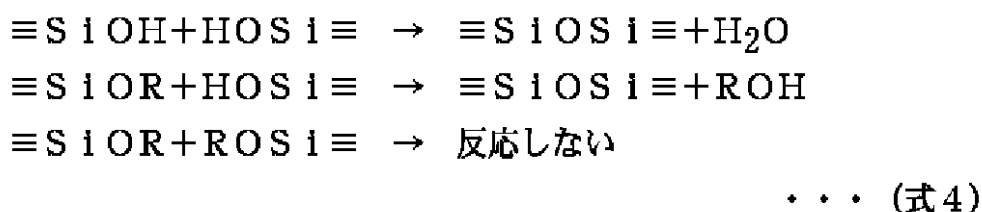
30

(縮合物とモノマー間の縮合)



40

(縮合物同士の縮合)



50

なお、上式中、 $-SiOR$ と $-SiOH$ は、それぞれモノマーを表し、 $SiOR$ と $SiOH$ は、それぞれ縮合物を表す。

塩基性反応条件下の反応初期の段階では、これらの反応が競争的に進行している。このとき、未加水分解モノマーと縮合物とが反応していくと縮合物の分子内にアルコキシ基が残存する場合があることが知られている。この反応が進行すると、大量のアルコキシ基が縮合物分子内に残存し、その部分でのシロキサン結合の3次元ネットワークに欠陥が生じ塗布膜の強度を低下させる可能性がある。

【0023】

そこで、本発明では、塗布膜中の構造欠陥の原因である残存アルコキシ基を最小限にするために、反応系内に四級アンモニウムケイ酸塩化合物を存在させると、良好な物性を有する低誘電率絶縁膜を得ることができることを見出して本発明を完成させた。

10

【0024】

即ち、反応初期の段階では、モノマーの加水分解速度とモノマー関連の縮合速度(式2)(式3)には、縮合物の分子量が低いため、あまり反応速度差がないため、モノマーの加水分解が完了する前に他のモノマーや縮合物と反応が進行してしまい、縮合物内にアルコキシ基が残存しやすい。

本発明では、反応系内に、後述の一般式(2)で表される四級アンモニウムケイ酸塩化合物が反応溶液に存在するため、



(式5)に示されるように四級アンモニウムケイ酸塩化合物由来のケイ酸が、反応の初期は大量に存在するため、副生してしまった縮合物中のアルコキシ基と素早く反応し、縮合物中のアルコキシ基をシロキサン結合に変換していくため、縮合物中の残存アルコキシ基の数を減らすことができる。そして、反応が進行していくと縮合物の分子量が大きくなり、縮合反応速度が低下してくると、モノマーが完全に加水分解するまでの反応時間を稼ぐことができるようになり、未反応モノマーと縮合物との縮合反応が殆ど発生することがなく、分子内に構造欠陥となるアルコキシ基が残留しないことを見出し、塗布膜全体の機械的強度を向上させる効果があることを見つげ出した。

20

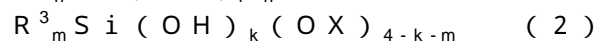
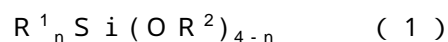
【0025】

即ち、本発明で使用されるケイ酸化合物は、加水分解縮合の触媒としてだけでなく、これ自身が縮合反応に関与し、縮合物中のアルコキシ基を減らし機械的強度を向上させる効果を有するものであるところが、従来知られているアンモニア系、アミン系、四級窒素オニウム系触媒と異なるところである。

30

【0026】

本発明は、下記一般式(1)で表されるシラン化合物の一種以上を、一般式(2)で表されるケイ酸化合物の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物を提供する。



(上式中、 R^1 は炭素数1~8の有機基を表し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 n は0~3の整数である。 R^3 は炭素数1~8の有機基を表し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 X は四級アンモニウムを表し、 k は0~3の整数、 m は0~3の整数であり、 $m+k \leq 3$ を満足する。)

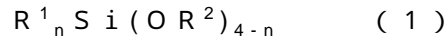
40

また、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。これらは、半導体製造プロセスに適用でき、優れた誘電特性及び機械的強度を有する層間絶縁膜を提供するものである。

【0027】

50

本発明の半導体装置は、下記一般式(1)



(上式中、 R^1 は炭素数1~8の有機基を表し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 n は0~3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を、一般式(2)で表されるケイ酸化合物



(上式中、 R^3 は炭素数1~8の有機基を表し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 X は四級アンモニウムを表し、 k は0~3の整数、 m は0~3の整数であり、 $m+k \geq 3$ を満足する。)

の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる一般式(1)で示されるシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に用いられる一般式(1)で示されるシラン化合物として、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシランである。

【0029】

本発明に用いられる一般式(2)で示されるケイ酸化合物は、1個以上の加水分解性基を有するシラン化合物、シリカ又はシロキサンポリマーと四級アンモニウム水酸化物とを加熱処理することで得ることができる。

【0030】

例えば、加水分解性基を1個有するシラン化合物としては、トリメチルフルオロシラン、トリメチルククロシラン、トリメチルプロモシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリメチルブトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルプロポキシシラン、トリエチルブトキシシラン、エチルジメチルメトキシシラン、プロピルジメチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン、ピニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシランなどを例示できる。

【0031】

また、加水分解性基を2個有するシラン化合物としては、ジメチルジフルオロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジプロモシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチル

10

20

30

40

50

ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、エチルメチルジメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシランなどを例示できる。

【 0 0 3 2 】

加水分解性基を3個有するシラン化合物としては、メチルトリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリプロモシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリフルオロシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリプロモシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリフルオロシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリプロモシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリフルオロシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリプロモシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、アミルトリフルオロシラン、アミルトリクロロシラン、アミルトリプロモシラン、アミルトリメトキシシラン、アミルトリエトキシシラン、アミルトリプロポキシシラン、アミルトリブトキシシラン、ヘキシルトリフルオロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリプロモシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、ヘキシルトリブトキシシラン、2 - エチルヘキシルトリフルオロシラン、2 - エチルヘキシルトリクロロシラン、2 - エチルヘキシルトリプロモシラン、2 - エチルヘキシルトリメトキシシラン、2 - エチルヘキシルトリエトキシシラン、2 - エチルヘキシルトリプロポキシシラン、2 - エチルヘキシルトリブトキシシラン、ビニルトリフルオロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリプロモシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリプロモシラン、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、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシランなどを例示できる。

【 0 0 3 3 】

加水分解性基を4個有するシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

1個以上の加水分解性基を有するシラン化合物としては、好ましくは、3個以上の加水分解性基を有するシラン化合物であり、より好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシランである。

【 0 0 3 5 】

シリカとしては、キャボジル（キャボット社製）などの容易に入手できる市販品を使用できる。

また、シロキサンポリマーとしては、シリコーンオイルなどの市販のシリコーン化合物を使用できる。

【 0 0 3 6 】

また、四級アンモニウム水酸化物としては、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、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリン、水酸化トリエチルメチルアンモニウム、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化トリブチルメチルアンモニウムなどを例示できるがこれらに限定されるものではない。四級アンモニウム水酸化物としては、特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン、水酸化テトラプロピルアンモニウムである。

【 0 0 3 7 】

四級アンモニウムケイ酸塩は、上記のシラン化合物、シリカ又はシロキサンポリマーと四級アンモニウム水酸化物を水中で加熱処理することで容易に得ることができる。また、市販品でもケイ酸テトラメチルアンモニウム（アルドリッチ社製）は入手することができる。好ましくは、一般式（2）の四級アンモニウム（X）が、炭素数1～20のアルキル基を有する化合物である。四級アンモニウムケイ酸塩としては、好ましくは、ケイ酸テトラメチルアンモニウム、ケイ酸2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、ケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム、メチルケイ酸2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、メチルケイ酸テトラプロピルアンモニウム、エチルケイ酸テトラメチルアンモニウム、エチルケイ酸2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エチルケイ酸テトラプロピルアンモニウム等が挙げられる。

10

【0038】

本発明における製造手順を例示すると、四級アンモニウムケイ酸塩、水及び必要に応じて有機溶媒の混合溶液中に、一般式（1）で示されるシラン化合物を所定の温度及び時間で反応させることにより目的の縮合物を得ることが出来るが、この方法に限定されるわけではない。

【0039】

このとき添加される四級アンモニウムケイ酸塩の量は、シラン化合物のモル量の合計に対して、好ましくは0.001～50倍モル、より好ましくは0.01～20倍モルである。

【0040】

加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の1～1000倍量、より好ましくは1.5～100倍量が用いられる。

20

【0041】

このとき使用される有機溶媒としては、シラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコール等の溶媒を選ぶことができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げることができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒の添加量は、シラン化合物の重量の合計に対して、好ましくは0.1～500倍重量、より好ましくは1～100倍重量である。

30

【0042】

この反応における反応温度としては通常0 から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から100 である。反応時間は、特に限定されないが、通常10分から30時間であり、さらに好ましくは30分から10時間程度行われる。

このような縮合物の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエションクロマトグラフィー（GPC）を用いポリエチレン換算では、10,000～1,000,000である。

【0043】

この縮合物を塗布液用途に置換する溶媒としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、n-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、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、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エ

40

50

チレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸 n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 sec - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ 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、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3 - プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して使用することができる。

10

20

30

【 0 0 4 4 】

溶剤の置換は方法としては、ロータリーエバポレーターなどや蒸発缶などの装置を用いて、大気圧以下の圧力で蒸留によって溶媒交換するのが好ましいが、これに限られるものではない。

【 0 0 4 5 】

これらの組成物では溶質の濃度を制御しかつ適当な回転数を用いてスピン塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常 0.2 ~ 1 μ m 程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。この際、希釈に用いる溶媒としては、上記、塗布液用に置換する溶媒と同じものを挙げることが出来る。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して使用することができる。

40

希釈の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒が 50 ~ 99 重量%、より好ましくは 75 ~ 95 重量%となる量である。

【 0 0 4 6 】

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、50 ~ 150 に数分間加熱することで溶媒を除去する。乾燥工程の後に、塗布膜を硬化させるための加熱工程を設ける。塗布膜を硬化させるための

50

加熱工程では、好ましくは150～500、より好ましくは200～400に加熱され、加熱時間は、好ましくは1～300分、より好ましくは1～100分である。

【0047】

得られた薄膜は、膜全体に対して機械的強度が大きく、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常1～10GPa、弾性率として5～50GPa程度のものが得られる。これは、通常シリコンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、硬度として0.05～2GPa、弾性率として1.0～4.0GPa程度しか得られないことに比較し、極めて機械的強度の大きな薄膜が得られていると言える。

【0048】

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするために、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0049】

従来は低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度及び低い比誘電率を有するためにこのような剥離を引き起こさず、高信頼性で高速、しかもサイズの小さな半導体装置を製造することが可能になる。

【0050】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

【0051】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0052】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図を示す。

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI(Si・オン・インシュレータ)基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7及びM8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V

10

20

30

40

50

4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の部分は金属配線を示している。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていてもこれと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1の最上面に形成されたトランジスタ(図示外)のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0053】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層(M1)の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層(V1)の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

実施例1

エタノール500g、超純水200g、15重量%ケイ酸テトラメチルアンモニウム(アルドリッチ社製)66.5gを均一に混合した。この溶液を55℃に昇温させた後、この温度でメチルトリメトキシシラン45g及びテトラエトキシシラン49gの混合物を約20分間で滴下した。滴下終了後、そのまま55℃で2時間攪拌した後、氷酢酸6g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル450gを加え、ロータリーエバポレーターで溶液重量が450gになるまで濃縮した。この溶液に、酢酸エチル500g及び超純水500gを加えて攪拌、静置、分液し、有機層を再び濃縮し、溶液重量が350gになるまで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、スピンコーターを用いて、1,500rpmで1分間回転塗布して8インチウェーハ上に成膜した。これを、ホットプレートを用い120℃2分間加熱したときの膜厚は8,000Åであった。これを250℃で3分間加熱後、クリーンオープンを用い窒素雰囲気下450℃で1時間加熱した。このときの膜厚は7,200Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は5.5GPaであった。

【0055】

なお、物性測定方法として、比誘電率は、自動水銀CV測定装置495-CVシステム(日本SSM社製)を使って、自動水銀プローブを用いたCV法で測定し、弾性率は、ナノインデント(ナノインスツルメンツ社製)を使って測定した。

【0056】

実施例2

メチルトリメトキシシラン 2.5 g を 25 重量%テトラメチルアンモニウム水溶液 18 g に加え、60℃、3時間攪拌した。得られた水溶液に、エタノール 500 g、超純水 200 g を加え均一に混合した。この溶液を 55℃ に昇温させた後、この温度でメチルトリメトキシシラン 43 g 及びテトラエトキシシラン 65 g の混合物を約 20 分間で滴下した。滴下終了後、そのまま 55℃ で 2 時間攪拌した後、氷酢酸 6 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 450 g を加え、ロータリーエバポレーターで溶液重量が 450 g になるまで濃縮した。この溶液に、酢酸エチル 500 g 及び超純水 500 g を加えて攪拌、静置、分液し、有機層を再び濃縮し、溶液重量が 350 g になるまで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このときの膜厚は 6.8 μm であった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は 5.2 GPa であった。

10

【0057】

比較例 1

テトラエトキシシラン 60 g 及びメチルトリメトキシシラン 30 g 混合溶液を 40%メチルアミン水溶液 10 g、超純水 640 g 及びエタノール 1200 g の混合溶液に加え、75℃ で 4 時間攪拌した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 g を 25℃ で加え、そのまま 1 時間攪拌したのち、反応混合物を 40℃ で減圧濃縮し塗布液を 300 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜し、物性を測定したところ、比誘電率が、2.4、弾性率が 3.0 GPa の塗布膜を得ることが出来た。

【0058】

20

実施例 1 ~ 2 と比較例 1 の結果を表 1 に示す。

【0059】

【表 1】

	シラン化合物	四級アンモニウムケイ酸塩	比誘電率	弾性率 (GPa)
実施例1	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	ケイ酸テトラメチルアンモニウム	2.2	5.5
実施例2	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	メチルトリメチキシシランと テトラメチルアンモニウムの 反応生成物	2.2	5.2
比較例1	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	-	2.4	3.0

30

【0060】

【発明の効果】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いると、容易に、任意に制御された膜厚で、多孔質膜を製造できる。この多孔質膜は、低い誘電率を有し、密着性、膜の均一性、機械的強度に優れる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

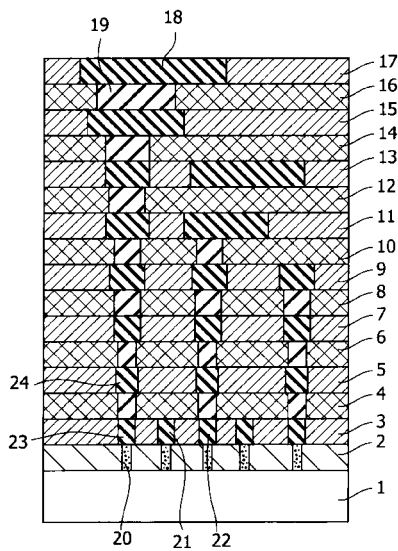
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層 (M1) の層間絶縁膜
- 4 ビア層 (V1) の層間絶縁膜
- 5 配線層 (M2) の層間絶縁膜
- 6 ビア層 (V2) の層間絶縁膜
- 7 配線層 (M3) の層間絶縁膜

50

- 8 ビア層 (V 3) の層間絶縁膜
- 9 配線層 (M 4) の層間絶縁膜
- 1 0 ビア層 (V 4) の層間絶縁膜
- 1 1 配線層 (M 5) の層間絶縁膜
- 1 2 ビア層 (V 5) の層間絶縁膜
- 1 3 配線層 (M 6) の層間絶縁膜
- 1 4 ビア層 (V 6) の層間絶縁膜
- 1 5 配線層 (M 7) の層間絶縁膜
- 1 6 ビア層 (V 7) の層間絶縁膜
- 1 7 配線層 (M 8) の層間絶縁膜
- 1 8 金属配線
- 1 9 ビアプラグ
- 2 0 コンタクトプラグ
- 2 1 金属配線
- 2 2 金属配線
- 2 3 金属配線
- 2 4 金属配線

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/312 (2006.01) H 0 1 L 21/312 C

(72)発明者 荻原 勤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 八木橋 不二夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 中川 秀夫
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 4 9 4 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 4 7 4 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 5 4 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 1 5 3 5 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 4 0 5 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D

C08G77

H01L21