

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4170735号
(P4170735)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1B 39/04	(2006.01)	CO1B 39/04	
HO1L 21/312	(2006.01)	HO1L 21/312	C
HO1L 21/768	(2006.01)	HO1L 21/90	J
HO1L 23/522	(2006.01)		

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2002-329129 (P2002-329129)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成14年11月13日(2002.11.13)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-161535 (P2004-161535A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成16年6月10日(2004.6.10)	(73) 特許権者	000005821
審査請求日	平成16年12月27日(2004.12.27)		松下電器産業株式会社
			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】ゼオライトゾルとその製造方法、多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁膜及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

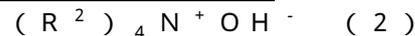
下記一般式(1)



(上式中、R¹は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表されるシラン化合物を構造規定剤および塩基触媒の存在下加水分解縮合後、75以下で加熱処理するゼオライトゾルの製造方法であって、

上記構造規定剤が、下記一般式(2)

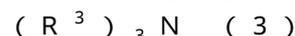


(上式中、R²は炭素数1~5の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表され、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、水酸化トリプロピルメチルアンモニウム及び水酸化トリブチルメチルアンモニウムからなる群から選ばれる第四級有機アンモニウム水酸化物であるゼオライトゾルの製造方法。

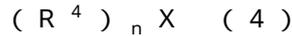
【請求項2】

上記塩基触媒が、下記一般式(3)



(上式中、R³は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又は

アリール基に含まれる水素原子がヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。) 又は下記一般式(4)



(上式中、 R^4 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又は一般式(3)で示される一価の化合物を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子はヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。nは0~3の整数であり、Xは窒素原子を含むn個の複素環式化合物である。)

で表される化合物である請求項1に記載のゼオライトゾルの製造方法。

【請求項3】

10

上記ゼオライトゾルの平均粒径が3~15nmである請求項1又は請求項2に記載のゼオライトゾルの製造方法。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の方法により製造されたゼオライトゾル。

【請求項5】

請求項4に記載のゼオライトゾルを含む多孔質膜形成用組成物。

【請求項6】

請求項4に記載のゼオライトゾルと、ケイ素含有化合物を含む組成物とを含む多孔質膜形成用組成物。

【請求項7】

20

請求項4に記載のゼオライトゾルが、ケイ素含有化合物を含む組成物と混合される多孔質膜形成用組成物の製造方法。

【請求項8】

上記ケイ素含有化合物を含む組成物が、一種以上のシラン化合物を加水分解縮合して得られるシラン化合物重合体である請求項6に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項9】

上記ケイ素含有化合物を含む組成物が、一種以上のシラン化合物を加水分解縮合して得られるシラン化合物重合体である請求項7に記載の多孔質膜形成用組成物の製造方法。

【請求項10】

上記ゼオライトゾルが、上記シラン化合物重合体1重量部に対して、0.0001から30重量部である請求項8に記載の多孔質膜形成組成物。

30

【請求項11】

上記ゼオライトゾルが、上記シラン化合物重合体1重量部に対して、0.0001から30重量部である請求項9に記載の多孔質膜形成組成物の製造方法。

【請求項12】

請求項5又は請求項6に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

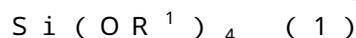
【請求項13】

請求項5又は請求項6に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

【請求項14】

平均粒径が3~15nmのゼオライトゾルを用いて形成された多孔質膜を内部に含む半導体装置で、該ゼオライトゾルが、下記一般式(1)

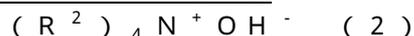
40



(上式中、 R^1 は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表されるシラン化合物を構造規定剤および塩基触媒の存在下加水分解縮合後、75以下で加熱処理することによって得られるものである半導体装置であって、

上記構造規定剤が、下記一般式(2)



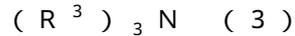
(上式中、 R^2 は炭素数1~5の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

50

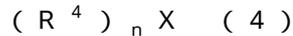
で表され、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリプロピルメチルアンモニウム及び水酸化トリブチルメチルアンモニウムからなる群から選ばれる第四級有機アンモニウム水酸化物である半導体装置。

【請求項 15】

上記塩基触媒が、下記一般式(3)



(上式中、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子がヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。) 又は下記一般式(4)



(上式中、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又は一般式(3)で示される一価の化合物を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子はヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。 n は 0 ~ 3 の整数であり、 X は窒素原子を含む n 価の複素環式化合物である。)

で表される化合物である請求項 14 に記載の半導体装置。

【請求項 16】

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請求項 14 又は請求項 15 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、機械強度に優れた多孔質膜を形成しうるゼオライトゾル、膜形成用組成物、多孔膜の製造方法及び製造された多孔質膜、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可能になる。

【0003】

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。

【0004】

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いる。特に、層間絶縁膜に適した比誘電率が 2.0 以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的であるため、種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0005】

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

10

20

30

40

50

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。

【0006】

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CVD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。

【0007】

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にも多数の細孔を形成する方法が知られている。

10

【0008】

さらに第四の方法として、特許文献1には、 $(A)R^{1'}_mSi(OR^{2'})_{4-m}$ (式中、 $R^{1'}$ 及び $R^{2'}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ一価の有機基を示し、 m は0~2の整数を表す。)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膜形成用組成物が開示されている。

【0009】

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では、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。また、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。

20

【0010】

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ため、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CVD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CVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるため、やはりコストが高くなるという問題がある。

30

【0011】

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間にも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。

【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。

40

【0013】

このような従来用いられてきた多孔質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見いだされてきた。たとえば、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による方法が稲垣らによって発表されている(非特許文献1)。また、特許文献2には、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が形成されることが示されている。

50

【0014】

しかし、これらの方法においては、前者の方法では、粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体装置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。後者の方法では、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。

【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。

10

【0016】

しかし、この方法においても、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。

【0017】

一方、シリコン酸化膜としてゼオライトを利用しようという試みもなされている。例えば、非特許文献2では、シリコンウエハー上に水酸化テトラプロピルアンモニウム、テトラエトキシシラン及び水を塗布し、密閉容器中で処理することによりゼオライト膜を得ている。更に、非特許文献3では、オートクレーブ内で支持体上に種結晶を塗布し、これに希薄な水性ゲル溶液を用い結晶成長のみを進行させる方法、また、非特許文献4では乾燥ゲルをエチレンジアミンとトリエチルアミンと水との混合蒸気によってゼオライト化する方法など、いくつかの方法が提案されている。

20

【0018】

しかしながら、これらの方法はオートクレーブなどの密閉容器中でゼオライト膜を形成するものであり、半導体装置の製造プロセスでは実用出来る方法ではない。

【0019】

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以上の弾性率が必要とされているが、これらの発明においては十分な機械強度があるとはいえない。

30

【0020】

以上のように、従来の多孔質膜では、塗膜の均一性が悪い、塗布膜厚を任意に制御できないという問題点を有し、ゼオライトゾルを利用する材料においては塗布膜を作ることすら困難であった。したがって、従来のゼオライトゾルを利用した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、多孔質膜の薄膜化が困難である、塗膜の均一性が悪い、塗布膜厚を任意に制御できない等の問題を有しているため、半導体装置製造歩留まりの低下や半導体装置製造そのものが困難になるという問題点を有していた。また、多孔質膜の機械強度が弱いと半導体製造に使用できても半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

40

【0021】

【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】

特開2001-110529号公報

【特許文献5】

50

特開 2 0 0 1 - 2 0 3 1 9 7 号公報

【非特許文献 1】

J. Chem. Soc. Chem. Comm., p680, 1993

【非特許文献 2】

Adv. Mater., 2001, 13, No. 10, May 17, 746

【非特許文献 3】

AIChJ., 42, 3020, (1996)

【非特許文献 4】

J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1990, 755

【非特許文献 5】

R.F.Loboreal., Phenomena and Molecular Recognition in Chem., 98, 21,47(1995)

【非特許文献 6】

S.L. Burkett, M.E. Davis, J. Phys. Chem., 98, 4647(1994)

【非特許文献 7】

S.L. Burkett, M.E. Davis, Chem. Mater., 7, 1453(1995)

【非特許文献 8】

M.E. Davis, S.L. Burkett, ゼオライト, 12, 33(1995)

【非特許文献 9】

J. Chem. Soc. Chem. Comm., 2000, 2333

【非特許文献 1 0】

J. Am. Chem. Soc., 122, 3530 (2000)

【非特許文献 1 1】

J. Phys. Chem., 98, 4647(1994)

【非特許文献 1 2】

Chem. Mater., 7, 920(1995)

【非特許文献 1 3】

Chem. Mater., 7, 1453(1995)

【0 0 2 2】

【発明が解決しようとする課題】

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任意の膜厚に薄膜形成が可能で、かつ、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、薄膜形成が容易な多孔質膜を形成し得るゼオライトゾル、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。

【0 0 2 3】

【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、従来から用いられているケイ素を主成分として含む多孔質膜形成用組成物に特定の条件で製造したゼオライトゾルを添加することにより、当該組成物の機械強度および誘電特性を半導体製造プロセスに適用可能な物性にまで改良できる添加物の製造方法に到達し、本発明を完成した。

【0 0 2 4】

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称である。この結晶には口径が 0 . 4 ~ 0 . 8 n m 程度の穴が多数開いているばかりでなく、結晶構造であるため極めて大きな機械強度を有する。特に、高シリカゼオライトにおいては疎水性であることが知られている。その誘電率は分子軌道法によって 1 . 5 ~ 1 . 7 程度と予想されており、かかる誘電率を有する高シリカゼオライトは、半導体の層間絶縁膜に適するものである。

【0 0 2 5】

本発明の方法により製造できるゼオライトゾルは粒径が 3 ~ 1 5 n m の微粒子であり、微粒子であるため長距離秩序が形成されている数 1 0 0 n m 以上の粒径のゼオライトに比べ

10

20

30

40

50

て結晶構造が弱い。しかしながら、従来から用いられている多孔質膜形成用組成物に添加した場合、多孔質膜を形成するときの熱処理により塗布膜内で結晶化するため、ゼオライト粒子と同様に優れた機械的性質および誘電特性を多孔質膜に付与するものである。

【0026】

これまで知られているゼオライトゾルの製造方法では、構造規定剤の塩基性により、シランの加水分解および重合を促進させていた（非特許文献5～8）。本発明では、加水分解触媒として構造規定剤とは異なる塩基性化合物を添加することで、小さな粒径でも安定なゼオライトゾルを製造することが出来るようになった。

【0027】

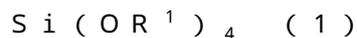
通常、ゼオライトを合成する際、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属水酸化物および水を原料として、反応性の高い非晶質ヒドロゲルを経由して200以上の高温で製造される。このような従来の原料及び製法で得られたゼオライトは不純物が多く、半導体装置用には使用することは出来ない。そこで、金属やハロゲンなどの不純物を含まない高純度なゼオライトが必要となる。例えば、非特許文献9や非特許文献10に示されている方法が知られている。しかしながらこれらに示されている方法は、ゼオライトの微結晶を得るための方法であり半導体製造プロセスに適用できる方法とは言い難い。

【0028】

一方、非特許文献11～13には、高シリカゼオライトの反応メカニズムを調査するための方法が提示されている。これらの方法の目的は、粒子を形成するメカニズムを調査することであり、最終的には反応温度が100以上でゼオライト粒子を形成しており、5nm以下の微小粒子を作る方法とは言えない。

【0029】

本発明では、下記一般式(1)



(上式中、 R^1 は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)で表されるシラン化合物を構造規定剤および塩基触媒の存在下で加水分解した後、75以下、好ましくは30～75、更に好ましくは50～75で加熱処理して、粒径が好ましくは3～15nmのゼオライトゾルを製造する方法を提供する。

本発明の多孔質膜形成用組成物は、上記ゼオライトゾルを含んでいる。また、本発明の多孔質膜形成用組成物は、上記ゼオライトゾルと、ケイ素含有化合物を含む組成物からなる。このようにすると、通常の半導体プロセスに用いられる方法によって任意の膜厚に薄膜形成が可能で、かつ、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れた薄膜形成が容易な多孔質膜を形成可能な多孔質膜形成用組成物が得られる。

ゼオライトゾルと、ケイ素含有化合物を含む組成物との混合物を作る際に、ゼオライトゾルが湿潤した状態でケイ素を含有する組成物と混合するのが好ましい。このようにすると、ゼオライトゾルの二次凝集なしに混合できる。

ケイ素を含有する組成物が一種以上のシラン化合物を加水分解縮合して得られるシラン化合物重合体であることが好ましい。このようにすると、ゼオライトゾルと、ケイ素含有化合物を含む組成物との混合物を含む多孔質膜形成用組成物から任意の膜厚に薄膜形成が可能で、かつ、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れた、薄膜形成が容易な多孔質膜を形成可能となる。

ゼオライトゾルがシラン化合物重合体の1重量部に対して、0.0001～約30重量部であることが好ましい。このようにすると、ゼオライトゾルがシラン化合物重合体を含む溶液中でゼオライトゾルを均一に分散させることができる。本発明の多孔質膜は、上記ゼオライトゾルを含む多孔質膜形成用組成物を用いて得られる。このようにすると、任意の膜厚に薄膜形成が可能で、かつ、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れた、薄膜形成が容易な多孔質膜を形成できる。

本発明の絶縁膜は、上記ゼオライトゾルを含む多孔質膜形成用組成物を用いて得られる。このようにすると、半導体製造プロセスに適用可能な、任意の膜厚に薄膜形成が可能で

10

20

30

40

50

、かつ、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れた、薄膜形成が容易な多孔質膜を形成できる。

【0030】

本発明の半導体装置は、下記一般式(1)

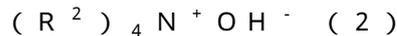


(上式中、 R^1 は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表されるシラン化合物を構造規定剤および塩基触媒の存在下加水分解縮合後、75以下で加熱処理することによる、好ましい平均粒径が3~15nmのゼオライトゾルを用いて製造された多孔質膜を内部に備える。具体的には、多層配線の絶縁膜として上記多孔質膜が使用される。

10

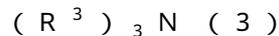
上記構造規定剤は、下記一般式(2)



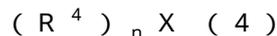
(上式中、 R^2 は炭素数1~5の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)

で表され、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、水酸化トリプロピルメチルアンモニウム及び水酸化トリブチルメチルアンモニウムからなる群から選ばれる第四級有機アンモニウム水酸化物である。

上記塩基触媒は、下記一般式(3)



(上式中、 R^3 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子がヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。)
又は下記一般式(4)



(上式中、 R^4 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又は一般式(3)で示される一価の化合物を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子はヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。 n は0~3の整数であり、 X は窒素原子を含む n 価の複素環式化合物である。)

20

30

で表される化合物であることが好ましい。

このようにすると、半導体装置の製造に十分な機械強度を備えた均一性の高い低誘電率多孔質膜を多層配線の絶縁膜として内蔵した半導体装置が実現される。また、多孔質膜厚の制御が任意に可能となるため、半導体製造が容易になる。さらに、ゼオライトを含む膜は低誘電率の絶縁膜であるため、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。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるシラン化合物は、一般式(1)で表されるものである。一般式(1)で表されるシラン化合物を構造規定剤と塩基触媒の存在下で加水分解し、加熱処理により得ることが出来る。

40

【0032】

ここで、 R^1 として、具体的にメチル、エチル、プロピル、ブチル基等が挙げられる。

【0033】

本発明に好ましく用いられるこのようなシラン化合物の例としては、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、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、トリエトキシメトキシシラン、トリブ

50

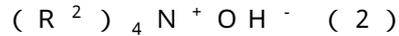
ロポキシメトキシシラン、トリプトキシメトキシシラン、トリメトキシエトキシシラン、トリメトキシプロポキシシラン、トリメトキシブトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の方法によれば、用いるシラン化合物は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

本発明に用いられる構造規定剤は、ゼオライトの結晶型を決定する重要な役割があることが、一般に知られている。

本発明で用いる構造規定剤として、下記一般式(2)



(上式中、 R^2 は炭素数1~5の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよい。)で表され、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、水酸化トリプロピルメチルアンモニウム及び水酸化トリブチルメチルアンモニウムからなる群から選ばれる第四級有機アンモニウム水酸化物を用いる。

【0037】

本発明のゼオライトゾルの製造方法において、構造規定剤はシラン化合物と混合して用いられる。構造規定剤の添加量は、一般式(1)で表されるシラン化合物に対して0.1~20倍molが好ましく、0.5~10倍molの範囲がより好ましい。

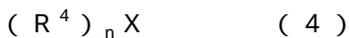
【0038】

本発明の塩基触媒は、シラン化合物の加水分解および縮合を促進する働きをするものである。

塩基触媒としては、一般式(3)



(上式中、 R^3 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子はヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。)で表される化合物、又は下記一般式(4)



(上式中、 R^4 は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はアリール基又は一般式(3)で示される一価の化合物を表し、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、アルキル基又はアリール基に含まれる水素原子はヒドロキシ基又はアミノ基で置換されていてもよい。nは0~3の整数であり、Xは窒素原子を含むn価の複素環式化合物である。)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0039】

ここで、 R^3 としては、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、フェニル、トリル基等を挙げることが出来るが、これに限定されない。

【0040】

このような一般式(3)で表される塩基触媒としては、例えば、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、ペンチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、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、トリブチルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トルイジン類、などを例示できる。

【0041】

また、 R^4 としては、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル

10

20

30

40

50

、シクロヘキシル、フェニル、トリル、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ドデシルアミノ、オクタデシルアミノ、イソプロピルアミノ、*t*-ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、*N,N*-ジメチルオクチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジフェニルアミノ、などを例示できる。

【0042】

また、*X*としては、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等を挙げることが出来るが、これに限定されない。

【0043】

このような一般式(4)で表される塩基触媒としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、ピコリン類、フェニルピリジン類、*N,N*-ジメチルアミノピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等を挙げることが出来るが、これに限定されない。

【0044】

特に、本発明の方法で用いる塩基触媒としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ピリジンなどが好ましい。

また、本発明の方法によれば、用いる塩基触媒は1種又は2種以上混合して使用してもよい。

【0045】

このような塩基触媒は、一般式(1)で表されるシラン化合物と一般式(2)で表される構造規定剤と混合して用いる。このとき、塩基触媒の添加量は、一般式(1)で表されるシラン化合物に対して0.01~20倍molが好ましく、0.05~10倍molの範囲がより好ましい。

【0046】

本発明のゼオライトゾルの製造方法において一般式(1)のシラン化合物を加水分解、重合させてゼオライトゾルを製造する場合、シラン化合物、構造規定剤、塩基触媒の他に加水分解に必要な水を添加する。水の添加量は、シラン化合物に対して、0.1~100倍重量、より好ましくは0.5~20倍重量である。

【0047】

このとき、一般式(1)のシラン化合物を加水分解、縮合してゼオライトゾルを製造する場合、水以外にもアルコール等の溶媒を含むことができる。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られる。溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、好ましくは0.1~100倍重量、より好ましくは0.5~20倍重量である。

【0048】

加水分解時間は1~100時間、好ましくは10~70時間であり、温度は0~50℃、好ましくは15~30℃である。

加水分解後の加熱処理は、温度は、30℃以上、好ましくは50℃以上であり、75℃以下である。加熱処理時間は1~100時間、好ましくは10~70時間である。加水分解後の加熱処理時間が余りに低いと、ケイ酸イオンの凝集体からゼオライト微結晶への転移が起こりにくく、多孔質膜形成用組成物の物性改良効果が期待できない。一方、加熱処理温度が75℃以上になると、15nmより大きなゼオライトの結晶に成長してしまう。このような大きな結晶は、多孔質膜形成用組成物に添加したとき、粒子同士が融合して結晶化することがないため、膜全体を均一に結晶化する能力が弱くなる。

【0049】

ここで得られたゼオライトゾルは、平均粒径が3~15nmの微粒子であるが、粒径が15nm以上のゼオライトと同様に結晶構造を有するため極めて大きな機械強度を有する。

10

20

30

40

50

さらにこの粒子は、均一なマイクロポーラスな結晶構造を形成しているため、形成された薄膜内全体に空孔が極めて高い割合で分布しているにもかかわらず優れた機械強度を有している。そしてゼオライトの多孔質性と本質的に疎水性である故の低比誘電率が相まって、半導体製造プロセスに適用可能な誘電特性を有する多孔質膜を得ることが出来る。

【 0 0 5 0 】

これに対し、通常市販されており、入手が容易なシリカエアロゾルから作られるシリカゾルやアルコキシシランの塩基性加水分解や水ガラスの脱イオンで製造される湿式コロイダルシリカでは、シリカの微細構造はアモルファスであるため機械強度が低くだけでなく、シリカ微粒子自体で細孔を持たない。これらのアモルファスなシリカは、本発明の方法により製造された結晶性のゼオライトゾルとは異なる物である。従って、アモルファスのシリカエアロゾルを原料として製造した塗布膜では、機械強度が低く、誘電特性も好ましくない塗布膜しか得ることは出来ない。

10

【 0 0 5 1 】

本発明の方法により得られたゼオライトゾルは水やアルコール等の反応溶媒に分散された状態である。これを従来から知られているケイ素を含有する多孔質膜形成用組成物に添加して膜形成することで、半導体の層間絶縁膜に適する所望の強度及び誘電率を有する多孔質膜を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

しかし、得られた反応溶媒に分散されたゼオライトゾルから溶媒を留去してゼオライトを得ようとするとき、ゼオライトゾルが2次凝集し、大きな粒子が生成してしまう。これを従来から知られている多孔質膜形成用組成物に添加しても、出来上がりの多孔質膜表面の平坦性を損なうので好ましくないばかりか、誘電特性や機械的特性も期待できない。従って、ゼオライト微粒子が湿潤した状態のまま濃度調整を行い、従来から知られているケイ素含有化合物を含む多孔質膜形成用組成物と混合することで、目的の多孔質膜形成用組成物を得ることが出来る。

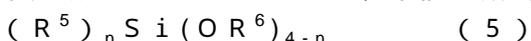
20

【 0 0 5 3 】

ここで、従来から知られているケイ素含有化合物を含む多孔質膜形成用組成物とは、すべてのケイ素を含有する多孔質膜形成用組成物をいう。このような組成物は、当業者には既知であり、以下にかかる組成物について説明する。

【 0 0 5 4 】

本発明のゼオライトゾルは、下記一般式(5)



(上式中、 R^5 は置換基を有してよい炭素数1~8の直鎖若しくは分岐状のアルキル基又はアリール基を表し、 R^5 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^6 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^6 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加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と混合し、多孔質膜形成用組成物を提供できる。

30

【 0 0 5 5 】

一般式(5)中、 R^5 は炭素数1~8の直鎖若しくは分岐状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

40

【 0 0 5 6 】

一般式(5)中、 R^6 は、炭素数1~4のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが挙げられる。一般式(5)中、 n は0から3の整数である。

【 0 0 5 7 】

50

一般式(5)のシラン化合物の例としては、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。

【0058】

これらシラン化合物は、加水分解縮合して重合体溶液とする。これらシラン化合物は、好ましくは、酸を触媒として酸性条件下、水の存在下加水分解縮合して重合体溶液とする。その際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。酸触媒の添加量は、シラン化合物に対して0.001~10重量部、より好ましくは0.01~1重量部である。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0.5~1.0倍量、より好ましくは1.0~4.0倍量が用いられる。

【0059】

また、重合体溶液の合成はアルカリ条件でも行うことができ、この場合に用いる塩基としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。塩基触媒の添加量は、シラン化合物に対して0.001~10重量部、より好ましくは0.01~1重量部である。

【0060】

なお、一般式(5)のシラン化合物を加水分解縮合して重合体溶液とする場合、水以外にも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含むことができ、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られる。水以外の溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、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。

【0061】

一般式(5)のシランの加水分解縮合反応は通常加水分解縮合反応に用いられる条件下で行われるが、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60 である。

反応時間は、特に限定されないが、通常10分から18時間であり、さらに好ましくは30分から3時間程度行われる。

一般式(5)のシラン化合物から得られる重合体の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算では、500~50,000,000である。

【0062】

以下、本明細書において、かかる従来から知られているケイ素含有化合物を含む多孔質膜形成用組成物である一般式(5)で表されるシラン化合物の重合体をベース成分という。

【0063】

ゼオライトゾルは、一般的にはベース成分の溶液に対し単に混合し攪拌することで均一に分散することができ、多孔質膜形成用組成物を得ることができる。

しかし、均一に溶解しうるゼオライトゾルの最大量は、用いるゼオライトゾルの結晶構造や疎水性によって異なる。そのため、ベース成分に対するゼオライトゾルの添加量は用い

10

20

30

40

50

る材料系によって変化させる。一般的には、ゼオライトゾルの添加量は、ゼオライトゾルがベース成分中のシラン化合物重合体の1重量部に対して、0.0001～約30重量部であることが好ましい。また、ゼオライトゾルの分散性を上げることに特化する場合は、ベース成分中のシラン化合物重合体の重量に対するゼオライトゾルの重量比を小さくする方が好ましい。一方、ベース成分中のシラン化合物重合体の重量に対するゼオライトゾルの重量比が小さくなると、機械強度や誘電特性の向上効果が低下する。

【0064】

したがって、使用するシラン化合物重合体に応じて最適なゼオライトの混合重量比を選べばよい。その結果、ゼオライトゾルのベース成分の溶液中での均一分散性、多孔質膜形成後の高機械強度及び高誘電特性をすべて備えた多孔質膜形成用組成物を混合することができる。

10

【0065】

このようにして多孔質膜形成用組成物を調製した後、多孔質膜形成用組成物の溶質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、任意の膜厚の薄膜を形成することが可能になる。実際の膜厚としては、通常0.2～1.0 μm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。塗布方法としては、スピンコーティングに限らず、スキャン塗布等の他の方法も可能である。この際、希釈に用いる溶媒としては、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、2,2,2-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

20

30

40

50

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

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。

【0066】

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）でオープン等を用いることにより、好ましくは、50 ~ 150 に数分加熱することで溶媒を除去し、最終的に多孔質膜が得られる。

【0067】

得られた多孔質膜は、かかる膜全体に対して機械強度の大きなゼオライトが均一に分布しているため優れた機械強度を有し、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常0.7 ~ 5 GPa、弾性率として5 ~ 40 GPa程度のものが得られる。これは、通常シリコー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 ~ 2 GPa、弾性率として1.0 ~ 4.0 GPa程度しか得られないことに比較し、極めて機械強度の大きな薄膜が得られていると言える。これは、添加されたゼオライトゾルは乾燥工程において、微粒子同士が融合して薄膜全体で結晶化するためである。

20

【0068】

本発明の方法により製造されたゼオライトゾルを添加した多孔質膜形成用組成物を使用して得られた多孔質膜は、比誘電率が低く、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。

30

【0069】

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った。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。

40

【0070】

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念断面図を示す。

図1において、基板1は、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。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。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、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V

50

2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21~24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、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。コンタクトプラグ20は、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。

【0071】

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、及びビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の絶縁膜に、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。

【0072】

【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。

【0073】

実施例1~4では、本発明の方法でゼオライトゾルを調製した。

実施例1

28%のアンモニア水溶液41g、超純水30g、メタノール430gおよび1mol/Lの水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液163gの混合物に、テトラメトキシラン69gおよびメタノール66gの混合物を40で1時間かけて滴下した。得られた溶液を40~45で濃縮し、続いて、反応混合物を75で24時間攪拌してゼオライトゾルを得た。このゼオライトゾルの粒径をサブミクロン粒度分布測定装置(測定限界3nm)で測定しようとしたが、粒度分布の中央が5nmであり、粒度分布全体を測定することは出来なかった。得られたゾルをガラス製プレパラート上に塗布し100に加熱して水分を蒸発させ、X線回折装置で結晶構造を測定したところ、僅かに結晶構造が見られた。得られたゼオライトゾルの構造は、以下のようにして測定した。

【0074】

1. ゼオライト構造決定

ゼオライトゾルを真空乾燥して粉末にした後、X線回折装置 M18XHF-SRA(マック・サイエンス社製)で測定した。

2. ゼオライトの粒径測定

サブミクロン粒度分布測定装置 N4 Plus(コールター社製)を使って、レーザー散乱法により測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

実施例 2

実施例 1 において、1 mol / L の水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液 1 6 3 g の代わりに、1 mol / L の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 2 1 0 g を用いた以外は同様に実施し、ゼオライトゾルを得た。

【 0 0 7 6 】

実施例 3

実施例 1 において、テトラメトキシシラン 6 9 g の代わりに、テトラエトキシシラン 9 4 g を用いた以外は同様に実施し、ゼオライトゾルを得た。

【 0 0 7 7 】

実施例 4

4 0 % のメチルアミン水溶液 6 5 g、超純水 3 0 g、メタノール 4 3 0 g および 1 mol / L 水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液 1 6 3 g の混合物に、テトラメトキシシラン 6 9 g およびメタノール 6 6 g の混合物を 4 0 で 1 時間かけて滴下した。得られた溶液を 4 0 ~ 4 5 で濃縮し、続いて、反応混合物を 7 5 で 2 4 時間攪拌してゼオライトゾルを得た。

【 0 0 7 8 】

次に、実施塗布例 1 ~ 4 では、実施例 1 ~ 4 で得られたゼオライトゾルを、ベース成分に添加して多孔質膜形成用組成物を調製し、多孔質膜を形成して、その物性を評価した。多孔質膜の物性は、以下の方法により測定した。

1 . 比誘電率

4 9 5 - C V システム (日本 S S M 社製) を使って、自動水銀プローブを用いた C V 法で測定した。

2 . 弾性率

ナノインデントー (ナノインスツルメンツ社製) を使って測定した。

【 0 0 7 9 】

実施塗布例 1

2 8 % のアンモニア水溶液 8 g、超純水 5 1 2 g、エタノール 9 6 0 g を室温で混合した後、テトラエトキシシラン 3 2 g およびメチルトリメトキシシラン 2 4 g を加えて、6 5 で 4 時間攪拌した。得られた反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 3 2 0 g 加え、溶液の重量が 3 2 0 g になるまで濃縮し、ベース成分を得た。このベース成分 5 0 g に、実施例 1 のゼオライトゾルを 2 g 加えて十分に攪拌して多孔質膜形成用組成物を得た。

【 0 0 8 0 】

このようにして得られた多孔質膜形成用組成物を、スピンコーターを用いて、4 , 0 0 0 r p m で 1 分間回転塗布して 8 インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い 1 2 0 2 分間加熱したときの膜厚は 7 , 8 0 0 であった。これを 2 5 0 で 3 分間加熱後、クリーンオープンを用い窒素雰囲気下 4 5 0 で 1 時間加熱して多孔質膜を得た。このときの膜厚は 7 , 2 0 0 であった。このようにして形成された多孔質膜の比誘電率は、2 . 1、弾性率は 5 . 5 G P a であった。

【 0 0 8 1 】

実施塗布例 2 ~ 4

塗布実施例 1 で調製したベース成分 5 0 g に、実施例 2、3、4 で製造したゼオライトゾルの各々 4 g を加えた以外は実施塗布例 1 と同様に実施した。得られた多孔質膜の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	比誘電率	弾性率/GPa
実施塗布例 1	2.1	5.5
実施塗布例 2	2.1	6.5
実施塗布例 3	2.2	5.8
実施塗布例 4	2.1	5.5

【 0 0 8 3 】

10

比較塗布例 1

実施塗布例 1 において、ゼオライトゾルの代わりに、市販のアモルファスシリカゾルであるスノーテックス ST-XS (日産化学社製、平均粒径 4 ~ 6 nm) 4 g を用いた以外は同様に実施し、塗布用組成物溶液を得た。さらに、実施塗布例 1 と同様に塗布、乾燥して多孔質膜を形成した。このときの比誘電率と弾性率を表 2 に示す。この結果から、市販のアモルファスシリカゾルを組成物に添加しても、比誘電率、弾性率ともに、層間絶縁膜として要求される値を示さないことがわかった。

【 0 0 8 4 】

比較塗布例 2

実施塗布例 1 において、ゼオライトゾルを加えないこと以外は同様に実施し、多孔質膜形成用組成物溶液を得た。このときの比誘電率と弾性率を表 2 に示す。この結果から、この結果から、ゼオライトゾルを添加しないものは、比誘電率および弾性率ともに、層間絶縁膜として要求される値を示さないことがわかった。

20

【 0 0 8 5 】

【表 2】

	比誘電率	弾性率/GPa
比較塗布例 1	2.8	3.5
比較塗布例 2	2.5	1.8

30

【 0 0 8 6 】

【発明の効果】

本発明の方法で製造されたゼオライトゾルを多孔質膜形成用組成物に添加すると、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、機械強度に優れるため、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として非常に有用である。

本発明の方法で製造されたゼオライトゾルを添加した多孔質膜を半導体装置に用いることにより、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。

40

また、本発明の組成物から製造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。

【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。

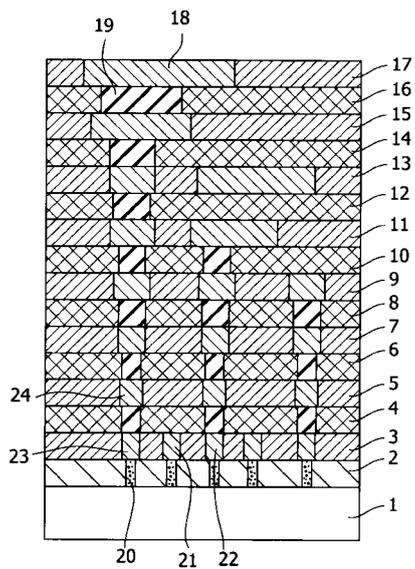
【符号の説明】

- 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 ピア層 (V1) の層間絶縁膜
- 5 配線層 (M2) の層間絶縁膜

50

- 6 ビア層 (V 2) の層間絶縁膜
- 7 配線層 (M 3) の層間絶縁膜
- 8 ビア層 (V 3) の層間絶縁膜
- 9 配線層 (M 4) の層間絶縁膜
- 10 ビア層 (V 4) の層間絶縁膜
- 11 配線層 (M 5) の層間絶縁膜
- 12 ビア層 (V 5) の層間絶縁膜
- 13 配線層 (M 6) の層間絶縁膜
- 14 ビア層 (V 6) の層間絶縁膜
- 15 配線層 (M 7) の層間絶縁膜
- 16 ビア層 (V 7) の層間絶縁膜
- 17 配線層 (M 8) の層間絶縁膜
- 18 金属配線
- 19 ビアプラグ
- 20 コンタクトプラグ
- 21 金属配線
- 22 金属配線
- 23 金属配線
- 24 金属配線

【図 1】



フロントページの続き

- (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 廣野 知子

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C01B 33/-39/54