

明 細 書

発明の名称：

共重合ポリシラザン、その製造方法およびそれを含む組成物ならびにそれを用いたシリカ質膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規共重合ポリシラザン、特に低温でのシリカ質膜の製造に有用な新規共重合ポリシラザンに関する。また、本発明は、この共重合ポリシラザンの製造方法、該共重合ポリシラザンを含む組成物、並びにこの組成物を用いたシリカ質膜の形成方法にも関する。

背景技術

[0002] ポリシラザン、特に有機溶媒に可溶なペルヒドロポリシラザンは、窒化ケイ素前駆体として有用であることが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。また近年、半導体装置などの電子デバイスにおける層間絶縁膜を形成させるための方法として、ポリシラザンを含むコーティング組成物を塗布し、その後に焼成してポリシラザンをシリカ質膜に転化させる方法が知られている（例えば、特許文献 2～5 参照）。

[0003] ペルヒドロポリシラザンは、 $-SiH_2-NH-$ で表される繰り返し単位を有し、特許文献 1 には、合成方法として、ジハロシランと塩基とのアダクツとアンモニアを反応させる方法が記載されている。

[0004] この他にも、ポリシラザンの製造方法としては、（a） $SiCl_4$ 、 SiH_2Cl_2 などのシリコンハロゲン化物にアミンを反応させる方法、（b）シラザンを脱水素化が可能なKHなどのアルカリ金属水素化物触媒を用いてポリシラザンとする方法、（c）遷移金属錯体触媒を用いて、シラン化合物とアミン化合物との脱水素反応によりシラザンを合成する方法、（d）アミノシランを CF_3SO_3H といった酸触媒を用いて、アンモニアとアミン交換を行う方法、（e）アミノシランを大量のアンモニア又はアミンでアミン交換する方法、（f）多価アミノシラン化合物と多水素化含窒素化合物とを塩基性

触媒の存在下でアミン交換反応させる方法など、種々の方法が提案されている（例えば、特許文献6参照）。

[0005] ポリシラザンのシリカ質転化膜は、前記した層間絶縁膜の他、半導体装置などの電子デバイスにおけるパッシベーション膜、保護膜、平坦化膜などの種々の膜としても用いられるが、このような電子デバイスにおける膜には、絶縁性、膜の平坦性、酸・アルカリ、溶剤等に対する耐性、さらには高いバリア性などの特性が要求される。ポリシラザン含有コーティング液を用い、シリカ質膜を形成する方法により、このような特性を満たす膜を形成することができるが、ペルヒドロポリシラザンでは、低温での焼成により耐電圧特性や溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜を得ることができない。このため、ペルヒドロポリシラザンを、十分な絶縁性や耐電圧特性、溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜に転化するには、高温で水蒸気と接触させる工程が必須であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭63-16325号公報
特許文献2：特開2011-54898号公報
特許文献3：特開2005-45230号公報
特許文献4：特開平9-31333号公報
特許文献5：特開平9-275135公報
特許文献6：WO97/24391

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、低温での焼成工程により耐電圧特性や溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜を得ることのできる共重合ポリシラザンを提供することを目的とするものである。

[0008] また、本発明の他の目的は、前記共重合ポリシラザンの製造方法、前記共

重合ポリシラザンを含む組成物、該組成物を用いた、低温での焼成工程後に耐電圧特性や溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜を形成する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

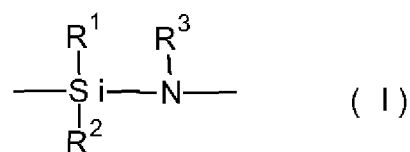
[0009] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、溶液中でジハロシラン化合物を第一級アミン化合物と反応させるアミノリシスと、アンモニアと反応させるアンモノリシスを併用することにより共重合ポリシラザン化合物が得られ、これにより得られた共重合ポリシラザン化合物が、300℃以下の焼成温度で、従来公知の無機ポリシラザンに比べて優れた耐電圧特性や溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜に転化することを見出し、この知見に基づいて本発明を成したものである。

[0010] すなわち、本発明は、以下に示す、共重合ポリシラザン、該共重合ポリシラザンの製造方法、前記共重合ポリシラザンを含む組成物、及び該組成物を用いてシリカ質膜を製造する方法に関する。

[0011] (1) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(11)で表される繰り返し単位とを少なくとも有し、 $\text{NR}^3/\text{SiH}_{1,2}$ ($\text{SiH}_{1,2}$ は、 SiH_1 と SiH_2 との合計量を表す。)が0.005~0.3である共重合ポリシラザン。

[0012] 一般式(1)：

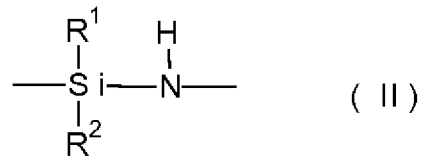
[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、 R^3 は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基を表す。)

[0013] 一般式 (I I) :

[化2]



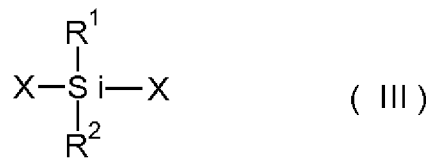
(式中、 R^1 、 R^2 は、上記と同義である。)

[0014] (2) 上記 (1) に記載の共重合ポリシラザンにおいて、一般式 (I) および一般式 (I I) の R^1 および R^2 がいずれも水素原子であることを特徴とする共重合ポリシラザン。

[0015] (3) 上記 (1) または (2) に記載の共重合ポリシラザンにおいて、ポリスチレン換算重量平均分子量が 700 ~ 4,000 であることを特徴とする共重合ポリシラザン。

[0016] (4) 一般式 (I I I) :

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、XはF、Cl、Br、またはIを表す。)

で表されるジハロシラン化合物を、式 (I V) :

[化4]



(式中 R^3 は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基を表す。)

で表される第一級アミン化合物と反応させた後、さらにアンモニアと反応させることを特徴とする、上記（１）に記載の共重合ポリシラザンの製造方法。

[0017] （５）上記（４）に記載の共重合ポリシラザンの製造方法において、前記第一級アミン化合物は、ジハロシラン化合物に対しモル比で０．１～３．０、アンモニアは、前記ジハロシラン化合物に対しモル比で０．２～３．１用いられることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。

[0018] （６）上記（４）または（５）に記載の共重合ポリシラザンの製造方法において、反応は溶媒中で行われ、前記第一級アミンとの反応の前に、ジハロシラン化合物と塩基とを反応させてジハロシラン化合物のアダクトを形成させ、その後該ジハロシラン化合物のアダクトと前記第一級アミン化合物とを反応させることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。

[0019] （７）上記（４）～（６）のいずれかに記載された共重合ポリシラザンの製造方法において、一般式（ⅠⅠⅠ）の R^1 および R^2 が共に水素原子であり、 X が塩素原子であることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。

[0020] （８）上記（１）～（３）のいずれかに記載の共重合ポリシラザンを含有することを特徴とするコーティング組成物。

[0021] （９）上記（８）に記載のコーティング組成物を基板に塗布し、乾燥後、酸化雰囲気中 300°C 以下に加熱することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。

発明の効果

[0022] 従来のペルヒドロポリシラザンを用いたシリカ質膜製造方法は、高温焼成を必要とし、低温では十分な耐電圧特性、溶剤に対する耐性などが得られない。しかし本発明の共重合ポリシラザンを用いることにより、 300°C 以下の低温焼成で耐電圧特性や溶剤に対する耐性を有するシリカ質膜を形成させることができる。そのため、耐熱性が十分ではない半導体素子の層間絶縁膜などの製造にも適用することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、実施例2で得られた共重合ポリシラザンのFT-IRスペクトル図である。

[図2]図2は、実施例2で得られた共重合ポリシラザンの¹H NMRスペクトル図である。

[図3]図3は、実施例3で得られた共重合ポリシラザンのFT-IRスペクトル図である。

[図4]図4は、実施例3で得られた共重合ポリシラザンの¹H NMRスペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の共重合ポリシラザンは、前記するように、一般式(I)： $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{NR}^3-$ で表される繰り返し単位と、一般式(II)： $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{NH}-$ で表される繰り返し単位(式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、 R^3 は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基を表す。)を少なくとも有し、 $\text{NR}^3/\text{SiH}_{1,2}$ 比が0.005~0.3である共重合ポリシラザンである。

[0025] 上記本発明の共重合ポリシラザンは、例えば、溶剤中でジハロシラン化合物を第一級アミン化合物と反応させるアミノリシスと、アンモニアと反応させるアンモノリシスを併用することによって調製することができる。この過程において、第一級アミン化合物を使用したアミノリシスを行った後、アンモニアを使用したアンモノリシスを行うことで、窒素原子上が水素原子以外で置換された骨格をポリマー中に含有する共重合ポリシラザンが得られる。

[0026] 前記溶剤としては、前記ジハロシラン化合物、前記第一級アミン化合物、形成された共重合ポリシラザンを溶解することができ、また共重合ポリシラザン製造時に用いられる化合物、中間生成物、最終生成物と反応しないものであればいずれのものであってもよいが、例えば、(a)芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン

、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等、(b) 飽和炭化水素化合物、例えば n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等、(c) 脂環式炭化水素化合物、例えばエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、p-メンタン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、リモネン等、(d) エーテル類、例えばジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル、アニソール等が好ましいものとして挙げられる。

[0027] 前記ジハロシラン化合物としては、一般式： $\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{X}_2$ （式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、 X はF、Cl、Br、またはIを表す。）で表されるジハロシラン化合物が用いられ、 X が塩素原子であるジクロロシラン化合物が、原料価格の点などから好ましいものである。また、前記 R^1 、 R^2 における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-シアノプロピル基などの、ハロゲン基、シアノ基、またはアリール基などで置換されていてもよい直鎖、分岐、あるいは環状アルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、ベンジル基などのアラルキル基、フェニル基などのアリール基が挙げられる。また炭化水素オキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シクロアルキロキシ基、アリーロキシ基などが挙げられる。

[0028] 好ましく用いることのできるジクロロシラン化合物を具体的に例示すると、例えば、ジクロロシラン、メチル（ヒドロ）ジクロロシラン、エチル（ヒドロ）ジクロロシラン、ビニル（ヒドロ）ジクロロシラン、アリル（ヒドロ）ジクロロシラン、フェニル（ヒドロ）ジクロロシラン、ベンジル（ヒドロ）ジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジビニルジ

クロロシラン、ジエチルジクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、エチルフェニルジクロロシラン、エチルビニルジクロロシラン、エトキシメチルジクロロシラン、エトキシエチルジクロロシラン、エトキシフェニルジクロロシラン、エトキシビニルジクロロシラン、メチル3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、メチルプロピルジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、3-シアノプロピルメチルジクロロシランなどが挙げられるが、反応性及び原料価格等の観点から、特にジクロロシランが好ましい。なお、ジクロロシラン化合物が、上記具体的に記載された化合物に限定されるものではないし、また、ジハロシラン化合物がジクロロシラン化合物に限定されるものでもない。

[0029] 上記一般式 (I V) で表される第一級アミン化合物の R^3 のアルキル基は、アルキル基であればよく特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの基が挙げられ、中でもプロピル基、ブチル基が好ましい。好ましく用いることのできる第一級アミン化合物を具体的に示すと、例えば、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、イソブチルアミン等のアルキルアミン類、シクロヘキシルアミン等の環状アルキルアミン類、アリルアミン等のアルケニルアミン類、アニリン等の芳香族アミン類が挙げられる。しかし、本発明において用いられる第一級アミン化合物がこれら具体的に例示されたものに限定されるものではない。

[0030] アミノリシスは、前記一般式 (I I I) で表されるジハロシラン化合物を塩基と反応させ、形成されたジハロシラン化合物のアダクツを第一級アミン化合物と反応させる方法が好ましい方法として挙げられる（例えば、特許文献1参照）。一般にジハロシランは酸性であり、塩基と反応してアダクツを形成することができる。このアダクツの形成速度およびアダクツとしての安定性は、ジハロシランの酸性の強さと塩基性物質の塩基性の強さや立体因子

等に依存する。この場合のアダクツの安定性は、必ずしも、アダクツとして単離できる程度の安定性を意味するものではなく、溶媒中で安定に存在する場合のみならず、実質的に反応中間体として機能する全ての場合を包含する。使用する塩基はジハロシラン化合物の種類に応じ、安定なアダクツが容易に形成でき、アミノリシスおよびアンモノリシスを経て、容易に所定の共重合ポリシラザンを得ることのできるものが選択されればよい。

[0031] 塩基としては、例えばルイス塩基、3級アミン類、ピリジン、ピコリンおよびこれらの誘導体、立体障害の基を有する2級アミン類、フォスフィン、スチピンおよびこれらの誘導体などが挙げられ、中でも低沸点で、第一級アミン化合物、アンモニアより塩基性の小さい塩基が好ましく、特にピリジンおよびピコリンが取扱上および経済上から好ましい。また、その量はジハロシランに対して化学量論的量より過剰に存在すればよい。アダクツの形成は、例えば、 $-40 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に調温された、前記溶媒と塩基の混合液にジハロシラン化合物を投入し、引き続き同温度で例えば $30 \sim 120$ 分攪拌することにより行われる。

[0032] なお、塩基として用いられるピリジンは溶媒としても好ましく用いられるものであることから、過剰のピリジン中にジハロシラン化合物を加えてアダクツを形成し、引き続きこの液に第一級アミン化合物を投入しアミノリシスを行い、その後これにアンモニアを注入することによりアンモノリシスが行われてもよい。

[0033] アミノリシスは、例えば、温度 $-5^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 2$ 時間反応させることによって行うことができる。また、アンモノリシスは、例えば、温度 $-5^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ で反応溶液にアンモニアを注入し、この液を同温度で攪拌し、 $0.5 \sim 2$ 時間反応させることによって行うことができる。

[0034] 第一級アミン化合物の使用量は、ジハロシラン化合物1モルに対するモル比で $0.1 \sim 3.0$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 2.0$ の範囲であり、アンモニアの使用量はジハロシラン化合物1モルに対するモル比で $0.2 \sim 3.1$ の範囲、好ましくは $1.2 \sim 2.7$ の範囲である。第一級アミン化合物の

使用量が、ジクロロシラン化合物 1 モルに対するモル比で 0.1 未満、またはアンモニアの使用量が、ジクロロシラン化合物 1 モルに対するモル比で 3.1 超過では、低温焼成で製造したシリカ質膜が十分な耐電圧特性や溶剤に対する耐性を持たず、逆に第一級アミン化合物の使用量がジクロロシラン化合物 1 モルに対するモル比で 3.0 超過またはアンモニアの使用量がジクロロシラン化合物 1 モルに対するモル比で 0.2 未満では分子間重合が進まず基板表面への塗布に適した共重合ポリシラザンを得ることができない。

[0035] なお、本発明はこれにより何ら限定されるものではないが、本発明のアミノリシスでは、 $-(Si(R^1)(R^2)-NR^3)_n-$ が生成していると考えられるものの、 n の値は小さく、比較例 1 の結果からでは、ほとんどは、 $NR^3-Si(R^1)(R^2)-NR^3$ モノマーであると考えられる。アミノリシスによって得られた化合物のアノモリシスにより、重合が促進され、第一級アミン化合物を十分に反応させることができ、所定の $NR^3/SiH_{1,2}$ 比、分子量を有する共重合体が形成されることが考えられる。

[0036] こうして、 $NR^3/SiH_{1,2}$ 比が 0.005~0.3 の範囲、好ましくは 0.0095~0.26 の範囲、より好ましくは 0.05~0.1 の範囲の共重合ポリシラザンが得られる。共重合ポリシラザン中の $NR^3/SiH_{1,2}$ 比が 0.005 未満では、低温焼成で製造したシリカ質膜が十分な耐電圧特性や溶剤に対する耐性を持たず、逆に 0.3 超過では基板との密着性が低下するため基板表面への塗布に適さない。本発明の共重合ポリシラザンの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 700~4,000 であることが好ましく、より好ましくは 1,300~2,500 である。このため、このような分子量を有する共重合ポリシラザンが得られるよう、上記第一級アミンやアンモニアの使用量その他、必要に応じ反応温度、反応時間などの調整が行われてもよい。本発明の共重合ポリシラザンの $SiH_3/SiH_{1,2}$ 比は 0.05~0.4 の範囲、好ましくは 0.06~0.35 の範囲、より好ましくは 0.14~0.31 の範囲である。また、本発明の共重合ポリシラザンの NH/SiH 比は 0.08~0.16、好ましくは 0.10~0.

15の範囲、より好ましくは0.12～0.15の範囲である。

[0037] 得られた共重合ポリシラザンを含有する溶液は、溶液に不溶な副生成物の塩などを濾過により除去した後、必要に応じ溶剤、塩基などが真空蒸留などにより除去されて、所定の濃度を有する共重合ポリシラザン溶液、あるいは共重合ポリシラザン単体が得られる。反応溶媒にピリジンと他の有機溶媒が含まれる場合、通常真空蒸留によりピリジンが除去され、さらに必要であれば有機溶媒の除去も行われる。真空蒸留によって有機溶媒溶液のポリシラザン樹脂濃度を、例えば5～30重量%の範囲に調整することにより、得られたポリシラザン含有液を、そのままコーティング組成物としてあるいはコーティング組成物のベース液として用いることができる。このコーティング組成物のベース液に、必要に応じ他の添加剤あるいは溶媒を加えコーティング組成物とすることもできる。

[0038] 本発明のコーティング組成物には、本発明の共重合ポリシラザンの他、前記のとおり溶剤が含まれる。溶剤は、本発明の共重合ポリシラザンを溶解し、さらに添加剤が用いられる場合には、これら添加剤をも溶解し、かつ共重合ポリシラザン並びに添加剤と反応しないものであればいずれのものでもよく特に限定されるものではないが、前記反応の際に用いられる反応溶媒として挙げられたものなどが好ましいものとして挙げられる。もちろん、前記したように、反応で用いられた溶媒がコーティング組成物の溶剤としてそのまま用いられてもよいし、さらにこれに他の溶剤が添加されてもよい。

[0039] これらの溶剤は、溶剤の蒸発速度の調整のため、あるいは人体への有害性を低くするため、あるいはコーティング組成物中に含まれる成分の溶解性の調整のために、適宜2種以上混合したものを使用することができる。また、コーティング組成物に用いられる共重合ポリシラザン溶液は、本発明の共重合ポリシラザンを有機溶媒に溶解することにより製造されてもよい。

[0040] コーティング組成物には、必要に応じ添加剤が添加されてもよい。添加剤としては、例えば、特開平6-299118号公報に記載されているようなシリカ転化反応促進化合物、例えば金属カルボン酸、N-ヘテロ環状化合物

、アミン化合物などが挙げられる。その他の添加剤成分としては、例えば粘度調整剤、架橋促進剤等が挙げられる。また、半導体装置に用いられたときにナトリウムのゲッターリング効果などを目的に、リン化合物、例えばトリス（トリメチルシリル）フォスフェートなどを含有させることもできる。得られた共重合ポリシラザン含有液は、濾過精度 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターを用いて循環濾過し、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を $50 \text{ 個}/\text{cc}$ 以下まで低減させることが好ましい。

[0041] 前記コーティング組成物の各成分の含有量は、塗布条件や焼成（硬化）条件などによって変化する。ただし、共重合ポリシラザンの含有率は、コーティング組成物の総重量を基準として $0.1 \sim 40 \text{ 重量}\%$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 30 \text{ 重量}\%$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 25 \text{ 重量}\%$ であることがさらに好ましい。また、共重合ポリシラザン以外の各種添加剤の含有量は、添加剤の種類などによって変化するが、ポリシラザン化合物に対する添加量が $0.001 \sim 40 \text{ 重量}\%$ であることが好ましく、 $0.005 \sim 30 \text{ 重量}\%$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 20 \text{ 重量}\%$ であることがさらに好ましい。

[0042] 前記の共重合ポリシラザン含有コーティング組成物は、基板上にシリカ質膜を形成するために、基板表面に塗布される。コーティング組成物の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、転写法等が適宜用いられる。これらのうち、特に好ましいのはスピンコート法である。塗膜は、必要に応じて1回または2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。塗布対象となる基材としては、シリコン基板、ガラス基板、樹脂フィルム等が挙げられ、必要であれば半導体素子を形成する過程での半導体膜や回路などの設けられた基板上などに塗布されてもよい。塗膜の厚さは、膜の使用目的などにより異なるが、一般的には、乾燥膜厚で、 $10 \sim 2,000 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 1,000 \text{ nm}$ とされる。

[0043] コーティング組成物の塗布により共重合ポリシラザン塗膜を形成した後、

該塗膜の乾燥のため塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベークは共重合ポリシラザンを硬化させることが目的ではないため、一般に低温で短時間加熱することにより行われる。具体的には70～150℃、好ましくは100～150℃で、1～10分、好ましくは3～5分加熱することにより行われる。

[0044] 塗布工程のあと、塗膜は硬化工程に付される。本発明によるポリシラザン化合物のシリカ質膜への転化方法においては、硬化工程は300℃以下で行われる。本発明においては、共重合ポリシラザン膜のシリカ質膜への転化、すなわち硬化は極めて低い温度で進行する。硬化は好ましくは水蒸気、酸素、またはその混合ガスを含む雰囲気中、すなわち酸化雰囲気中で行われる。水蒸気酸化における水蒸気濃度は、ポリシラザン樹脂をシリカ質膜（二酸化ケイ素）に転化させるための重要なファクターであり、好ましくは1%以上、より好ましくは10%以上、最も好ましくは20%以上である。特に水蒸気濃度が20%以上であると、ポリシラザン樹脂のシリカ質膜への転化が進行しやすくなり、ボイドなどの欠陥の発生が少なくなり、シリカ質膜の特性が改良されるので好ましい。硬化は、硬化炉やホットプレートを用いて行われる。雰囲気ガスとして不活性ガスを用いる場合には、窒素、アルゴン、またはヘリウムなどを用いる。

[0045] 目標温度までの昇温時間は一般に0.1～100℃/分であり、目標温度に到達してからの硬化時間は一般に1分～10時間、好ましくは30分～3時間とすることが望ましい。

[0046] 本発明においては、必要に応じて、この被覆薄膜上に、さらにこれらの工程を繰り返して行うことにより複数層の被覆薄膜を形成させることができる。このように被覆薄膜を2層以上堆積させることにより、各被覆薄膜の一層あたりの堆積膜厚を薄くすることができ、それによって各被覆薄膜を硬化させるときに、その被覆薄膜の厚さ方向のいずれの部分においても表面から十分な酸素原子の拡散および供給が得られ、より特性の優れたシリカ質膜を形成させることができる。

[0047] こうして得られたシリカ質膜は、半導体装置などの電子デバイスにおける層間絶縁膜として好ましく用いられる。また、得られたシリカ質膜は、半導体装置などの電子デバイスにおける平坦化膜、保護膜、パッシベーション膜、ハードマスク、応力調整膜、犠牲膜などとして好適に使用することもできる。

実施例

[0048] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、比較例により何ら限定されるものではない。なお、合成によって得られた共重合ポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量、FT-IRスペクトルおよび ^1H NMRスペクトル測定は、下記の装置を用いて行われた。さらに、 $\text{NR}^3/\text{SiH}_{1,2}$ 比、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比、 NH/SiH 比は、下記の方法により得られた。

[0049] <重量平均分子量の測定>

測定装置として（株）島津製作所製GPCを用い、溶離液としてTHFを用いて測定を行った。

[0050] <FT-IRスペクトルの測定>

測定装置として日本分光（株）製FT/IR-6100を用いて測定を行った。

[0051] < ^1H NMRスペクトルの測定>

測定装置として日本電子（株）製NMR（400MHz）を用いて測定を行った。

[0052] < $\text{NR}^3/\text{SiH}_{1,2}$ 比の算出>

^1H NMRスペクトルにおいて、 SiH_1 基と SiH_2 基とに由来する4.5～5.3 ppmのピーク面積に対する NR^3 基に由来するピークのプロトン一つ分のピーク面積の比を算出し、 NR^3 基の導入量を評価した。

[0053] < $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比の算出>

^1H NMRスペクトルにおいて、 SiH_1 基と SiH_2 基とに由来する4.5～5.3 ppmのピーク面積に対する、 SiH_3 基に由来する4.0～4.

5 ppmのピーク面積の比を $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比として算出した。

[0054] <NH/SiH比の算出>

共重合ポリシラザン含有コーティング組成物をシリコンウェハーにスピン塗布し、溶媒を除去するため150℃で3分間保持して、膜厚が480～740 nmの塗膜を有するシリコンウェハーを得た。得られた試料に対し、FT-IRスペクトルを測定した。Si-H結合に由来する2,000～2,500 cm^{-1} のピーク面積に対する、N-H結合に由来する3,200～3,500 cm^{-1} のピーク面積に対する比をNH/SiH比として算出した。

[0055] 実施例1

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン40 gと脱水キシレン460 gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン(DCS)25 gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン44 gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながら NH_3 を250 ml/分で4.4分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量(Mw)1,700の樹脂(樹脂A)を含む20重量%濃度の溶液(溶液A)を得た。FT-IRスペクトル測定によりイソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認されNH/SiH比は0.10であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.21、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.11であった。

[0056] 実施例2

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン40 gと脱水キシレン456 gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン(DCS)25 gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン29 gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながら NH_3 を250 ml/分で26.8分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40

℃に加熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (Mw) 1,350の樹脂 (樹脂B) を含む20重量%濃度の溶液 (溶液B) を得た。樹脂BのFT-IRスペクトル測定、 ^1H NMR測定を行った。得られたFT-IRスペクトル図を図1に、また ^1H NMRスペクトル図を図2に示す。FT-IRスペクトルから、イソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は0.14であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.10、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.15であった。

[0057] 実施例3

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン41gと脱水キシレン456gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 26gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン7.8gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながら NH_3 を250ml/分で62.4分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (Mw) 1,950の樹脂 (樹脂C) を含む20重量%濃度の溶液 (溶液C) を得た。樹脂CのFT-IRスペクトル測定、 ^1H NMR測定を行った。得られたFT-IRスペクトル図を図3に、また ^1H NMRスペクトル図を図4に示す。FT-IRスペクトルから、イソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は0.13であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.05、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.31であった。

[0058] 実施例4

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン38gと脱水キシレン456gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 25gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン1.5gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。

次に $-5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に保ちながら NH_3 を $250\text{ ml}/\text{分}$ で 68.8 分間注入し、 100 分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して 40°C に加熱し、 5 mmHg の減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (M_w) $2,100$ の樹脂 (樹脂D) を含む 20 重量%濃度の溶液 (溶液D) を得た。FT-IRスペクトル測定により、イソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は 0.13 であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は 0.0095 、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は 0.17 であった。

[0059] 実施例5

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン 35 g と脱水キシレン 403 g を入れて 0°C 以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 21 g を投入した。この混合溶液を 1.5 時間攪拌した後、sec-ブチルアミン 38 g を投入し、反応温度 $-5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ で 60 分間アミノリシスを行った。次に $-5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に保ちながら NH_3 を $250\text{ ml}/\text{分}$ で 13.2 分間注入し、 60 分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して 40°C に加熱し、 5 mmHg の減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (M_w) 700 の樹脂 (樹脂E) を含む 20 重量%濃度の溶液 (溶液E) を得た。FT-IRスペクトル測定により、sec-ブチルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は 0.12 であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{N}^s\text{Bu}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は 0.11 、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は 0.25 であった。

[0060] 実施例6

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン 38 g と脱水キシレン 456 g を入れて 0°C 以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 30 g を投入した。この混合溶液を 1.5 時間攪拌した後、プロピルアミン 8.8 g を投入し、反応温度 $-5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ で 100 分間アミノリシスを行った。次に $-5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に保ちながら NH_3 を $250\text{ ml}/\text{分}$ で 72 分間注入し、 100 分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して 40°C に加

熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量（Mw）1,600の樹脂（樹脂F）を含む20重量%濃度の溶液（溶液F）を得た。FT-IRスペクトル測定により、プロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、NH/SiH比は0.091であった。また、¹H NMRスペクトルより、NPr/SiH_{1,2}比は0.26、SiH₃/SiH_{1,2}比は0.22であった。

[0061] 実施例7

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン41gと脱水キシレン456gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン（DCS）28gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、シクロヘキシルアミン5.6gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながらNH₃を250ml/分で74.4分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量（Mw）2,500の樹脂（樹脂G）を含む20重量%濃度の溶液（溶液G）を得た。FT-IRスペクトル測定により、シクロヘキシルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、NH/SiH比は0.15であった。また、¹H NMRスペクトルより、NH_{ex}/SiH_{1,2}比は0.035、SiH₃/SiH_{1,2}比は0.20であった。

[0062] 実施例8

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン41gと脱水キシレン456gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン（DCS）21gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、アニリン3.9gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながらNH₃を250ml/分で56分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5 mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量（Mw）1,700の樹脂（樹脂H）を含む20重量%濃度の溶液（溶液H）を得た。

。FT-IRスペクトル測定により、アニリン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は0.14であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPh}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.027、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.35であった。

[0063] 実施例9

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン391gと脱水キシレン44558gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン(DCS)248gを2.5時間かけて反応温度が2.5℃を超えないように投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン293gを投入し、反応温度-5～15℃で60分間アミノリシスを行った。次に-5～15℃に保ちながら NH_3 を2.5L/分で27.0分間注入し、100分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量(Mw)3,600の樹脂(樹脂I)を含む20重量%濃度の溶液(溶液I)を得た。FT-IRスペクトル測定により、イソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 NH/SiH 比は0.14であった。また、 ^1H NMRスペクトルより、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.051、 $\text{SiH}_3/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.066であった。

[0064] 比較例1

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン16gと脱水キシレン185gを入れて0℃以下に冷却し、ジクロロシラン(DCS)10gを投入した。この混合溶液を1.5時間攪拌した後、イソプロピルアミン20gを投入し、反応温度-5～15℃で100分間アミノリシスを行った。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して40℃に加熱し、5mmHgの減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量(Mw)が100未満の樹脂(樹脂J)を含む10重量%濃度の溶液(溶液J)を得た。溶液Jのシリコンウェハーへのスピン塗布を試みたが、分子量が低すぎるため基板上に膜を形成することができなかった。

[0065] 比較例 2

特許第 2 6 1 3 7 8 7 号記載の方法で得られた重量平均分子量 (Mw) が 5, 4 5 0 のポリ (ペルヒドロシラザン) 溶液 (溶液 K とする。) を、比較例 2 のコーティング組成物として用意した。

[0066] 比較例 3

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン 3 9 g と脱水キシレン 4 5 5 g を入れて 0 °C 以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 2 5 g を投入した。この混合溶液を 2 時間攪拌した後、プロピルアミン 2 9 . 6 g を投入し、反応温度 - 5 ~ 1 5 °C で 9 0 分間アミノリシスを行った。次に - 5 ~ 1 5 °C に保ちながら NH₃ を 2 5 0 m l / 分で 2 6 . 8 分間注入し、8 0 分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して 4 0 °C に加熱し、5 m m H g の減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (Mw) 5 1 0 の樹脂 (樹脂 L) を含む 2 0 重量%濃度の溶液 (溶液 L) を得た。FT-IR スペクトル測定により、プロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、NH / SiH 比は 0 . 1 0 であった。また、¹H NMR スペクトルより、NPr / SiH_{1, 2} 比は 0 . 4 3、SiH₃ / SiH_{1, 2} 比は 0 . 4 9 であった。溶液 L のシリコンウェハーへのスピン塗布を試みたが、基板上に膜を形成することができなかった。

[0067] 比較例 4

反応容器を乾燥窒素ガスで置換した後、脱水ピリジン 3 9 g と脱水キシレン 4 5 6 g を入れて 0 °C 以下に冷却し、ジクロロシラン (DCS) 2 5 g を投入した。この混合溶液を 1 . 5 時間攪拌した後、イソプロピルアミン 0 . 3 g を 2 0 g のキシレンに混合溶解させ投入し、反応温度 - 5 ~ 1 5 °C で 1 0 0 分間アミノリシスを行った。次に - 5 ~ 1 5 °C に保ちながら NH₃ を 2 5 0 m l / 分で 7 0 . 4 分間注入し、1 0 0 分間攪拌した。濾過を行い、得られた濾液にキシレンを混合して 4 0 °C に加熱し、5 m m H g の減圧下で蒸留してピリジンを除去し、重量平均分子量 (Mw) 2 , 0 0 0 の樹脂 (樹脂 M) を含む 2 0 重量%濃度の溶液 (溶液 M) を得た。FT-IR スペクトル測

定により、イソプロピルアミン骨格を含んだポリシラザン化合物の生成が確認され、 $\text{NPr}/\text{SiH}_{1,2}$ 比は0.002であった。

[0068] <焼成膜の耐電圧およびウェットエッチングレートの測定>

実施例1～9で作製した溶液A～I、および比較例2の溶液K、比較例4の溶液Mをそれぞれシリコンウェハーにスピン塗布し、溶媒を除去するため150℃に加熱し、3分間保持した（スピンコーター＝ミカサ製 1H-DX2、ホットプレート＝アズワン製 シャルマンHHP-412）。得られた試料を、水蒸気焼成炉（光洋サーモシステム株式会社製 272A-M100）で300℃、80%水蒸気雰囲気、1時間のアニールを行った。その後、それぞれの膜の耐電圧特性およびウェットエッチングレートの測定を下記方法により実施した。結果を表1に示す。

[0069] （耐電圧特性）

日本エス・エス・エム製 SSM495 272A-M100を使用して測定を行った。電流密度が $1\text{E}-6$ (A/cm^2) を超えた時の電界 (F_{ield}) を F_{bd} (MV/cm) とした。

[0070] （ウェットエッチングレート）

得られたシリカ質膜を、0.5%フッ化水素水溶液に浸漬し、膜厚減少速度を測定した。

[0071]

[表1]

	F b d	ウェットエッチングレート
	(MV/cm)	(Å/min)
実施例 1 (溶液 A)	2.41	152
実施例 2 (溶液 B)	2.95	147
実施例 3 (溶液 C)	2.91	142
実施例 4 (溶液 D)	2.67	152
実施例 5 (溶液 E)	2.38	156
実施例 6 (溶液 F)	2.72	160
実施例 7 (溶液 G)	2.07	158
実施例 8 (溶液 H)	1.52	261
実施例 9 (溶液 I)	2.56	165
比較例 2 (溶液 K)	0.47	410
比較例 4 (溶液 M)	0.65	375

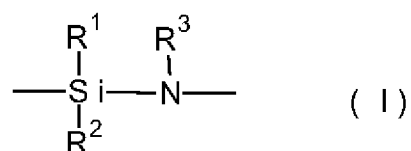
[0072] 表 1 より、比較例 2 で示される従来公知の無機ポリシラザン樹脂を用いて 300℃の焼成温度でシリカ質膜を得る場合に比べ、窒素原子上が水素原子以外で置換された骨格をポリマー中に含有する本発明の共重合ポリシラザン樹脂を用いることにより、300℃以下の低温における焼成条件下において耐電圧特性や溶剤に対する耐性を大きく改善できることが分かる。また、比較例 3 で示される $\text{NR}/\text{SiH}_{1,2}$ 比が大きい、窒素原子上が水素原子以外で置換された骨格をポリマー中に含有する共重合ポリシラザン樹脂や、比較例 4 で示される $\text{NR}/\text{SiH}_{1,2}$ 比が低い、窒素原子上が水素原子以外で置換された骨格をポリマー中に含有する共重合ポリシラザン樹脂に比べ、本発明の共重合ポリシラザン樹脂が、300℃以下の低温における焼成条件下において酸化に有利な構造を有していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位とを少なくとも有し、 $\text{NR}^3/\text{SiH}_{1,2}$ （ $\text{SiH}_{1,2}$ は、 SiH_1 と SiH_2 との合計量を表す。）が0.005～0.3である共重合ポリシラザン。

一般式（Ⅰ）：

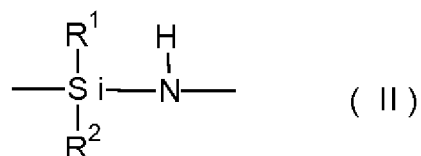
[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、 R^3 は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基を表す。）

一般式（ⅠⅠ）：

[化2]



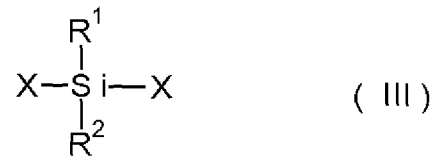
（式中、 R^1 、 R^2 は、上記と同義である。）

[請求項2] 請求項1に記載の共重合ポリシラザンにおいて、一般式（Ⅰ）および一般式（ⅠⅠ）の R^1 および R^2 がいずれも水素原子であることを特徴とする共重合ポリシラザン。

[請求項3] 請求項1または2に記載の共重合ポリシラザンにおいて、ポリスチレン換算重量平均分子量が700～4,000であることを特徴とする共重合ポリシラザン。

[請求項4] 一般式（ⅠⅠⅠ）：

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立に、水素原子、炭化水素基、炭化水素基含有シリル基、炭化水素基含有アミノ基、または炭化水素オキシ基を表し、 X は F 、 Cl 、 Br 、または I を表す。)

で表されるジハロシラン化合物を、式(IV)：

[化4]



(式中 R^3 は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基を表す。)

で表される第一級アミン化合物と反応させた後、さらにアンモニアと反応させることを特徴とする、請求項1に記載の共重合ポリシラザンの製造方法。

[請求項5] 請求項4に記載の共重合ポリシラザンの製造方法において、前記第一級アミン化合物は、ジハロシラン化合物に対しモル比で0.1～3.0、アンモニアは、前記ジハロシラン化合物に対しモル比で0.2～3.1用いられることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。

[請求項6] 請求項4または5に記載の共重合ポリシラザンの製造方法において、反応は溶媒中で行われ、前記第一級アミンとの反応の前に、ジハロシラン化合物と塩基とを反応させてジハロシラン化合物のアダクツを形成させ、その後該ジハロシラン化合物のアダクツと前記第一級アミン化合物とを反応させることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。

- [請求項7] 請求項4～6のいずれか1項に記載された共重合ポリシラザンの製造方法において、一般式（ⅠⅠⅠ）の R^1 および R^2 が共に水素原子であり、Xが塩素原子であることを特徴とする共重合ポリシラザンの製造方法。
- [請求項8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の共重合ポリシラザンを含有することを特徴とするコーティング組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載のコーティング組成物を基板に塗布し、乾燥後、酸化雰囲気中300℃以下に加熱することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。