

明 細 書

発明の名称：

半導体用シール組成物、半導体装置及びその製造方法、並びに、ポリマー及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体用シール組成物、半導体装置及びその製造方法、並びに、ポリマー及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 微細化が進む半導体装置の分野において、半導体の層間絶縁層として多孔質構造を有する低誘電率の材料（以下、「low-k材料」ということがある）が種々検討されている。

このような多孔質構造を有する半導体層間絶縁層においては、誘電率をさらに低下させるために空隙率を大きくすると、配線材料として埋め込まれる銅などの金属成分や、プラズマ処理によるプラズマ成分（ラジカル及びイオンの少なくとも１種。以下同じ。）などが半導体層間絶縁層中の細孔に入り込みやすくなり、誘電率が上昇したり、リーク電流が発生したりする場合があった。

また、多孔質でない層間絶縁層においても、金属成分やプラズマ成分などが浸透する場合があり、多孔質の層間絶縁層と同様に、誘電率が上昇したり、リーク電流が発生する場合があった。

[0003] 一方、多孔質低誘電率材料を用いた半導体装置の製造方法において、エッチング後の湿式洗浄にミセル状の界面活性剤を用いることで、エッチングによって形成された溝の側壁面の細孔をシールする技術が知られている（例えば、特表２００９－５０３８７９号公報参照）。

また、low-k材料が疎水性の表面を有する場合に、ポリビニルアルコール系両親媒性ポリマーをその表面に付与することで材料の親水性・疎水性を制御する技術が知られている（例えば、国際公開第０９／０１２１８４号

パンフレット参照)。

さらに、カチオン性ポリマーと界面活性剤を含む半導体研磨用組成物が知られている(例えば、特開2006-352042号公報参照)。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特表2009-503879号公報に記載の技術では、ミセル構造をとっていない界面活性剤が溝の側壁面の細孔に入り込んで比誘電率が上昇する場合があった。またミセルによって層間絶縁層と配線材料の密着性が低下する場合があった。

また、上記国際公開第09/012184号パンフレットに記載の技術では、ポリビニルアルコール系両親媒性ポリマー間の水素結合により、嵩高い層が形成されやすく、これにより、層間絶縁層の比誘電率が上昇する場合や、層間絶縁層と配線材料の密着性の低下が発生する場合があった。

[0005] また、層間絶縁層に対し更に優れたシール性を有する半導体用シール組成物が求められる場合がある。

従って、本発明の課題は、層間絶縁層に対するシール性に優れた半導体用シール組成物、該半導体用シール組成物を用いた半導体装置及びその製造方法、並びに該半導体用シール組成物に好適なポリマー及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定のポリマーにおける分岐度のある値以上となるように調整することで、層間絶縁層に対するシール性が格段に向上することを見出し、本発明を完成した。

即ち、前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

[0007] <1> 3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である、半導体用シール組成

物である。

<2> 前記ポリマーは、炭素数2～8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として3級窒素原子を含む構造単位を有する、<1>に記載の半導体用シール組成物である。

<3> 前記ポリマーは、更に、炭素数2～8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として2級窒素原子を含む構造単位を有し、<2>に記載の半導体用シール組成物である。

[0008] <4> 前記ポリマーは1級窒素原子を含み、前記ポリマー中の全窒素原子に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上である、<1>～<3>のいずれか1項に記載の半導体シール用組成物である。

<5> 前記ポリマーの分岐度が55%以上である、<1>～<4>のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物である。

<6> 動的光散乱法で測定された平均粒子径が150nm以下である、<1>～<5>のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物である。

<7> 前記ポリマーは、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミン誘導体である、<1>～<6>のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物である。

<8> 前記ポリマーは、カチオン性官能基当量が27～430である、<1>～<7>のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物である。

[0009] <9> <1>～<8>のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物を、基板上に形成された層間絶縁層に付与するシール組成物付与工程を含む、半導体装置の製造方法である。

<10> 前記層間絶縁層は、多孔質シリカを含み、その表面に前記多孔質シリカに由来するシラノール残基を有する、<9>に記載の半導体装置の製造方法である。

<11> 前記層間絶縁層に10nm～32nm幅の凹状の溝が形成される工程をさらに含み、前記シール組成物付与工程は、少なくとも前記凹状の溝の側面の層間絶縁層に、前記半導体用シール組成物を接触させる、<9>ま

たは<10>に記載の半導体装置の製造方法である。

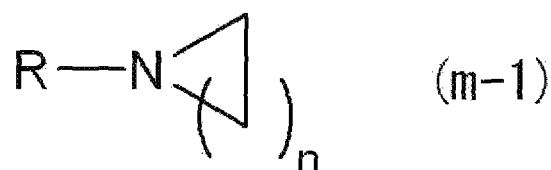
<12> 層間絶縁層と；3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上であるポリマーを含むポリマー層と；銅からなる層と；がこの順で配置された構造を備える、半導体装置である。<12>に係る半導体装置においては、前記ポリマー層と前記銅からなる層との間に、銅バリア層がさらに配置されていることが好ましい。また、<12>に係る半導体装置において、層間絶縁層は、多孔質の層間絶縁層（即ち、多孔質構造を有する層間絶縁層）であることが好ましい。

[0010] <13> 3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上である、ポリマーである。

<14> ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミンの誘導体である、<13>に記載のポリマーである。

<15> <13>または<14>に記載のポリマーを製造する方法であって、2級窒素原子を含む原料ポリマーに、下記一般式（m-1）で表される化合物を反応させる工程を有する、ポリマーの製造方法である。

[0011] [化1]



[0012] [一般式（m-1）中、Rは保護基を表し、nは1～4の整数を表す。]

発明の効果

[0013] 本発明によれば、層間絶縁層に対するシール性に優れた半導体用シール組成物、該半導体用シール組成物を用いた半導体装置及びその製造方法、並びに該半導体用シール組成物に好適なポリマー及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1～2及び比較例1～4におけるトルエンガス吸着脱離等温線である。

[図2]実施例3～4及び比較例5におけるトルエンガス吸着脱離等温線である。

[図3]実施例5及び比較例6におけるトルエンガス吸着脱離等温線である。

[図4]実施例6及び比較例5におけるトルエンガス吸着脱離等温線である。

発明を実施するための形態

[0015] <半導体用シール組成物>

本発明の半導体用シール組成物は、例えば、層間絶縁層の表面を被覆するポリマー層（好ましくは、多孔質の層間絶縁層に形成された細孔を被覆するポリマー層）を形成するために用いられ、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である。

かかる構成の半導体用シール組成物を層間絶縁層に付与すると、例えば、前記ポリマーが有する2以上のカチオン性官能基が前記層間絶縁層上に多点吸着して、前記層間絶縁層の表面（層間絶縁層が多孔質の層間絶縁層である場合には、該多孔質の層間絶縁層に存在する細孔（ポア））がポリマー層によって被覆される。これにより層間絶縁層（特に多孔質の層間絶縁層）への金属成分やプラズマ成分の拡散を抑制することができる（即ち、層間絶縁層に対する優れたシール性が発現する）。さらに、前記ポリマーが形成するポリマー層は薄層（例えば、5nm以下）であるため、層間絶縁層と、ポリマー層を介して層間絶縁層上に形成された配線材料との密着性に優れ、比誘電率の変化を抑制することができる。

[0016] 特に、本発明の半導体用シール組成物では、前記2以上のカチオン性官能基が3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含み、前記ポリマーの分岐度が48%以上であることにより、層間絶縁層（特に多孔質の層間絶

縁層) に対し、際立って優れたシール性が得られる。即ち、層間絶縁層(特に多孔質の層間絶縁層)への金属成分やプラスチック成分の拡散を顕著に抑制することができる。

この理由は明らかではないが、前記ポリマーの分岐度が高いと、分岐構造を有する分子鎖同士が絡み合っ分子鎖間の間隙が小さくなり、分子鎖間を金属成分やプラスチック成分などが透過するのを効率よく防ぐことができる、と推定される。

[0017] 更に、本発明の半導体用シール組成物では、前記2以上のカチオン性官能基が3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含み、前記ポリマーの分岐度が48%以上であることにより、層間絶縁層に付与され、その後、熱処理(例えば200℃~425℃(好ましくは200℃~400℃、より好ましくは200℃~350℃)の熱処理)が施された場合であっても、層間絶縁層に対する優れたシール性が維持される。即ち、本発明の半導体用シール組成物によれば、層間絶縁層に、耐熱性に優れたポリマー層(シール層)を形成することができる。

この理由は明らかではないが、前記ポリマーの分岐度が高いこと、即ち、前記ポリマーが高高いことにより、前記ポリマーの熱分解及びこの熱分解によるシール性の低下が抑制されるためと推測される。

[0018] [ポリマー]
本発明の半導体用シール組成物は、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~100000であり分岐度が48%以上であるポリマー(以下、「本発明のポリマー」ともいう)の少なくとも1種を含む。

[0019] 本発明において、「分岐度」は、下記式1によって求められる値を指す。
分岐度(%) = $\frac{(\text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数})}{(\text{2級窒素原子の個数} + \text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数})} \times 100$ 式1
従って、例えば、本発明のポリマーがポリアルキルシロキシミンである場合、

直鎖状のポリアルキレンイミンは、3級窒素原子や4級窒素原子を有していないので分岐度0%のポリアルキレンイミンであり、末端を除いた骨格部分に含まれる全ての窒素原子が3級窒素原子である（即ち、最大限に分岐している）ポリアルキレンイミンは、分岐度100%のポリアルキレンイミンである。

[0020] 本発明において、「1級窒素原子」とは、水素原子2つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（例えば、1級アミノ基（ $-\text{NH}_2$ 基）に含まれる窒素原子）、又は、水素原子3つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「2級窒素原子」とは、水素原子1つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（例えば、下記式（a）で表される官能基に含まれる窒素原子）、又は、水素原子2つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「3級窒素原子」とは、水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式（b）で表される官能基である窒素原子）、又は、水素原子1つ及び水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「4級窒素原子」とは、水素原子以外の原子4つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

上記において、「水素原子以外の原子」としては特に限定はないが、例えば、炭素原子、ケイ素原子等が挙げられ、炭素原子が好ましい。

[0021] [化2]



[0022] 式（a）及び式（b）において、*は、水素原子以外の原子との結合位置を示す。

ここで、前記式（a）で表される官能基は、2級アミノ基（ $-\text{NHR}^a$ 基；

ここで、 R^a はアルキル基を表す)の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる2価の連結基であってもよい。

また、前記式(b)で表される官能基(即ち、3級窒素原子)は、3級アミノ基($-NR^bR^c$ 基;ここで、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立に、アルキル基を表す)の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる3価の連結基であってもよい。

[0023] 前記ポリマーの分岐度は48%以上であることが必要であるが、シール性をより向上させる観点からは、前記分岐度は55%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、75%以上であることが特に好ましい。

前記ポリマーの分岐度の上限は特に限定はないが、前記ポリマーが2級窒素原子を含む場合には、前記分岐度は100%未満となる。合成容易性の観点からは、前記ポリマーの分岐度は95%以下であることが好ましい。

[0024] 前記分岐度を48%以上に調整する方法には特に限定はないが、例えば、ポリマーを合成する際のモノマーの重合条件自体によって調整する方法や、ポリマーに含まれる1級窒素原子や2級窒素原子に対し、他の窒素含有化合物や、アルキル化合物を反応させることにより1級窒素原子や2級窒素原子から3級窒素原子や4級窒素原子を生成して分岐度を上昇させる方法が挙げられる。後者の方法の具体例については「ポリマーの製造方法」として後述する。

[0025] また、本発明のポリマーは、カチオン性官能基を有する構造単位(カチオン性官能基を有するモノマーに由来する構造単位)を有することが好ましい。この場合、前記ポリマーの構造は、カチオン性官能基を有するモノマーが鎖状に重合して形成された構造であってもよいし、カチオン性官能基を有するモノマーが分岐状に重合して形成された構造であってもよい。

[0026] 本発明における「カチオン性官能基」は、正電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。

前記カチオン性官能基としては、窒素原子(1級窒素原子、2級窒素原子

、3級窒素原子、又は4級窒素原子）を含む官能基が好ましい。ここでいう「窒素原子を含む官能基」には、窒素原子1つのみから構成される官能基も含まれる。

[0027] 本発明のポリマーは、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有する。

本発明において、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有するポリマーとは、カチオン性官能基として3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有するポリマー（即ち、2つ以上のカチオン性官能基を有し、かつ、2つ以上のカチオン性官能基のうちの少なくとも1つが3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方であるポリマー）を意味する。

本発明のポリマーは、カチオン性官能基として、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方（特に好ましくは3級窒素原子）を2つ以上有するポリマーが好ましい。

[0028] 本発明のポリマーは、カチオン性官能基として、1級窒素原子や2級窒素原子を含んでいてもよい。

本発明のポリマーが1級窒素原子を含む場合には、前記ポリマー中の全窒素原子中に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上であることが好ましい。本発明のポリマーが1級窒素原子を含むと（特に、1級窒素原子の比率が33モル%以上であると）、ポリマーと層間絶縁膜との濡れ性がより向上し、ポリマー層の厚さの均一性がより向上するので、シール性をより向上させることができる。

また、前記ポリマーが1級窒素原子を含む場合、1級窒素原子以外にも2級窒素原子などの1級以外の窒素原子を共存させることが好ましい。これにより、ポリマー層の厚さを適切な範囲に調整し易く、シール性をより向上させることができる。

[0029] また、前記ポリマーは、必要に応じて、アニオン性官能基やノニオン性官能基をさらに有していてもよい。

前記ノニオン性官能基は、水素結合受容基であっても、水素結合供与基であってもよい。前記ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基（ $-O-$ ）、等を挙げることができる。

前記アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。前記アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等を挙げることができる。

[0030] 前記ポリマーは、1分子中に、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有するものであればよいが、シール性をより向上させる観点から、カチオン密度が高いポリマーであることが好ましい。具体的には、カチオン性官能基当量が、 $27 \sim 430$ であることが好ましく、 $43 \sim 200$ であることがより好ましい。

さらに層間絶縁層の表面を公知の方法、例えば、国際公開第04/026765号パンフレット、国際公開第06/025501号パンフレットなどに記載の方法で疎水化处理した場合は、前記表面の極性基の密度が減少するので、 $43 \sim 200$ であることもまた好ましい。

ここでカチオン性官能基当量とは、カチオン性官能基当たりの重量平均分子量を意味し、ポリマーの重量平均分子量（ M_w ）を、1分子に相当するポリマーが含むカチオン性官能基数（ n ）で除して得られる値（ M_w/n ）である。このカチオン性官能基当量が大きいほどカチオン性官能基の密度が低く、一方、カチオン性官能基当量が小さいほどカチオン性官能基の密度が高い。

[0031] 本発明のポリマーが、カチオン性官能基を有する構造単位（以下、「特定構造単位」ということがある）を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、特定構造単位において、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

さらに前記特定構造単位がカチオン性官能基を2以上含む場合、2以上のカチオン性官能基は同一であっても異なってもよい。

また前記カチオン性官能基は、層間絶縁層上に存在するカチオン性官能基の吸着点（例えば、シラノール残基）間の平均距離に対する、特定構造単位の主鎖長の比（以下、「カチオン性官能基間の相対距離」ということがある）が、1.6以下となるように含まれていることが好ましく、0.08～1.0となるように含まれていることがより好ましい。かかる態様であることでポリマーが層間絶縁層上に、より効率的に多点吸着しやすくなる。

[0032] 前記特定構造単位は、層間絶縁層への吸着性の観点から、分子量が30～500であることが好ましく、40～200であることがより好ましい。尚、特定構造単位の分子量とは、特定構造単位を構成するモノマーの分子量を意味する。

本発明における特定構造単位は、層間絶縁層への吸着性の観点から、カチオン性官能基間の相対距離が1.6以下であって、分子量が30～500であることが好ましく、カチオン性官能基間の相対距離が0.08～1.0であって、分子量が40～200であることがより好ましい。

[0033] 前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、具体的には、以下に例示するカチオン性官能基含有モノマーに由来する単位構造が挙げられる。

前記カチオン性官能基含有モノマーとして、具体的には、アルキレンイミン、アリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩、ビニルピリジン、リジン、メチルビニルピリジン、p-ビニルピリジン等が挙げられる。

[0034] 前記アルキレンイミンとしては、炭素数2～12のアルキレンイミンが好ましく、炭素数2～8のアルキレンイミンがより好ましい。

また、前記炭素数2～12のアルキレンイミンとしては、炭素数2～8の置換又は無置換の環状アミンが好ましい。

前記炭素数2～12のアルキレンイミンとして、具体的には、エチレンイミン（別名：アジリジン）、プロピレンイミン（別名：2-メチルアジリジン）、ブチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミン、トリメチレンイミン（別名：アゼチジン）、テ

トラメチレンイミン（別名：ピロリジン）、ペンタメチレンイミン（別名：ピペリジン）、ヘキサメチレンイミン、オクタメチレンイミン、等が挙げられる。中でも、エチレンイミンが特に好ましい。

[0035] 前記カチオン性官能基含有モノマーとしては、上記のうち、層間絶縁層への吸着性の観点やシール性の観点から、アルキレンイミン（好ましくは、炭素数2～8のアルキレンイミン）およびアリルアミンの少なくとも一方であることが好ましく、アルキレンイミン（好ましくは炭素数2～4のアルキレンイミン、特に好ましくはエチレンイミン）がより好ましい。

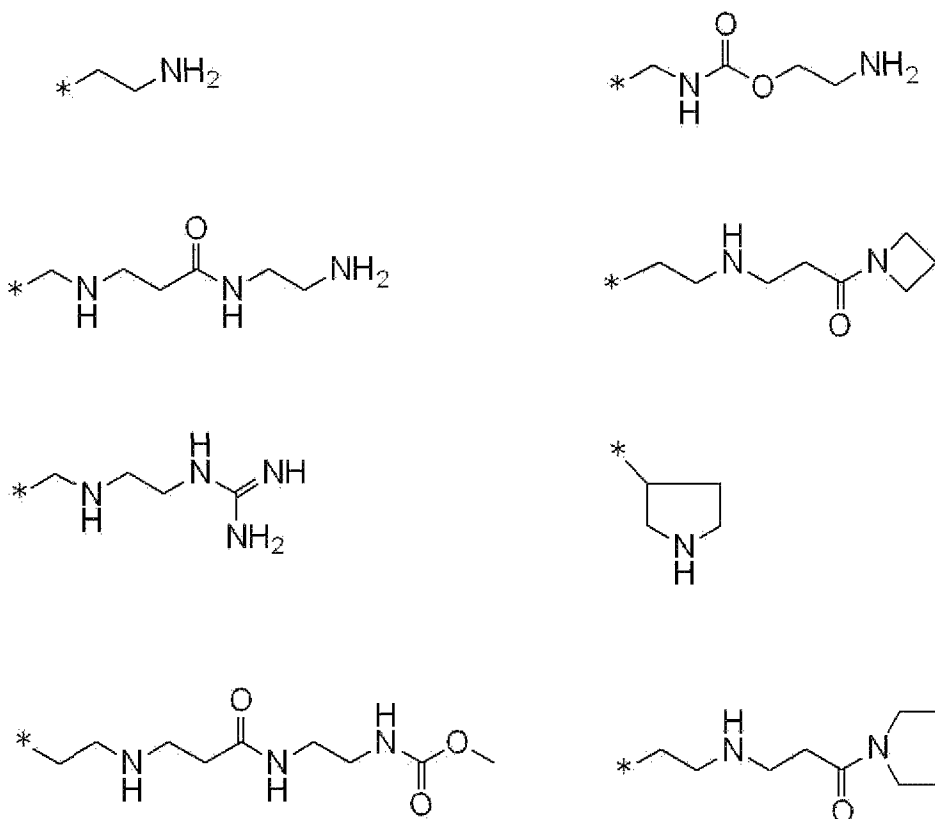
[0036] また、本発明のポリマーは、層間絶縁層への吸着性の観点やシール性の観点から、前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位を含むことが好ましい。

合成容易性の観点からは、本発明のポリマーは、前記「炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位」に加え、炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって2級窒素原子を含む構造単位を含むことがより好ましい。

[0037] また、分岐度を高めるために、ポリマー中の1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方に窒素含有化合物を反応させてカチオン性官能基を導入する場合、ポリマーに導入されるカチオン性官能基としては、以下に示すカチオン性官能基（「*」は、ポリマー骨格中の窒素原子との結合位置を示す）や、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基、等を挙げることができる。

[0038]

[化3]



[0039] ポリマーに導入されるカチオン性官能基の中でも、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

[0040] また前記ポリマーは、ノニオン性官能基を含む単位構造およびアニオン性官能基を含む単位構造の少なくとも1種をさらに含んでもよい。

前記ノニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、ビニルアルコールに由来する単位構造、アルキレンオキシドに由来する単位構造、ビニルピロリドンに由来する単位構造等を挙げることができる。

[0041] さらにアニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、スチレンスルホン酸に由来する単位構造、ビニル硫酸に由来する単位構造、アクリル酸に由来する単位構造、メタクリル酸に由来する単位構造、マレイン酸に由来する単位構造、フマル酸に由来する単位構造等を挙げることができる。

[0042] 本発明において前記ポリマーが特定構造単位を2種以上含む場合、それぞれの特定構造単位は、含有するカチオン性官能基の種類または数、分子量等

のいずれかが異なっていればよい。また前記２種以上の特定構造単位は、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

[0043] また前記ポリマーは前記特定構造単位以外の構造単位（以下、「第２の構造単位」ということがある）の少なくとも１種をさらに含んでいてもよい。前記ポリマーが第２の構造単位を含む場合、前記ポリマーは、特定構造単位と第２の構造単位とを含むブロックコポリマーであってもよいし、特定構造単位と第２の構造単位とを含むランダムコポリマーであってもよい。

前記第２の構造単位としては、前記特定構造単位を構成するモノマーと重合可能なモノマーに由来する構造単位であれば特に制限はない。例えば、オレフィンに由来する構造単位等を挙げることができる。

[0044] また本発明のポリマーが、特定の構造単位を持たず、ポリマーを構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

[0045] 本発明のポリマーとして具体的には、ポリアルキレンイミン（例えば、炭素数２～１２（好ましくは炭素数２～８、より好ましくは炭素数２～４）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン（PEI）、ポリアリルアミン（PAA）、ポリジアリルジメチルアンモニウム（PDDA）、ポリビニルピリジン（PVP）、ポリリジン、ポリメチルピリジルビニル（PMPyV）、プロトン化ポリ（p-ピリジルビニレン）（R-PHPyV）、およびこれらの誘導体を挙げることができる。中でも、ポリアルキレンイミン（例えば、炭素数２～１２（好ましくは炭素数２～８、より好ましくは炭素数２～４）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン（PEI））またはその誘導体、ポリアリルアミン（PAA）などが好ましく、より好ましくはポリアルキレンイミン（例えば、炭素数２～１２（好ま

しくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～4)のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン(PEI))またはその誘導体である。

[0046] ポリエチレンイミン(PEI)は、一般にはエチレンイミンを通常用いられる方法で重合することにより製造することができる。重合触媒、重合条件なども、エチレンイミンの重合に一般的に用いられるものから適宜選択することができる。具体的には例えば、有効量の酸触媒、例えば塩酸の存在下に0～200℃で反応させることができる。さらにポリエチレンイミンをベースにしてエチレンイミンを付加重合させてもよい。また本発明におけるポリエチレンイミンは、エチレンイミンの単独重合体であっても、エチレンイミンと共重合可能な化合物、例えばアミン類とエチレンイミンとの共重合体であってもよい。このようなポリエチレンイミンの製造方法については、例えば、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報等を参照することができる。

また、前記ポリエチレンイミンは、モノエタノールアミンから得られる粗エチレンイミンを用いて得られたものであってもよい。具体的には例えば特開2001-2123958号公報等を参照することができる。

なお、ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の方法により製造できる。

[0047] 上記のようにして製造されるポリエチレンイミンは、エチレンイミンが開環して直鎖状に結合した部分構造のみならず、分岐状に結合した部分構造、直鎖状の部分構造同士が架橋連結された部分構造等を有する複雑な骨格を有している。ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の構造を有する。

かかる構造のカチオン性官能基を有するポリマーを用いることで、ポリマーがより効率的に多点吸着される。さらにポリマー間の相互作用により、より効果的に被覆層が形成される。

[0048] 本発明のポリマーはポリアルキレンイミン誘導体(例えば、炭素数2～1

2（好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミンの誘導体、特に好ましくはポリエチレンイミン誘導体）であることもまた好ましい。ポリアルキレンイミン誘導体としては、上記ポリアルキレンイミンを用いて製造可能な化合物であれば特に制限はない。具体的には、ポリアルキレンイミンにアルキル基（好ましくは炭素数1～10のアルキル基）やアリール基を導入したポリアルキレンイミン誘導体、ポリアルキレンイミンに水酸基等の架橋性基を導入して得られるポリアルキレンイミン誘導体等を挙げることができる。

これらのポリアルキレンイミン誘導体は、上記ポリアルキレンイミンを用いて通常行われる方法により製造することができる。具体的には例えば、特開平6—016809号公報等に記載の方法に準拠して製造することができる。

[0049] また、ポリアルキレンイミン誘導体としては、ポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させることにより、ポリアルキレンイミンの分岐度を向上させて得られた高分岐型のポリアルキレンイミンも好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、骨格中に複数の2級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の2級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法や、末端に複数の1級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の1級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法、が挙げられる。

分岐度を向上するために導入されるカチオン性官能基としては、アミノエチル基、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基等を挙げることができるが、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、後述する「ポリマーの製造方法」の項で説明する方法を用いることができる。

[0050] またさらに前記ポリエチレンイミンおよびその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、(株)日本触媒、BASF社等から市販されているポリエチレンイミンおよびその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

[0051] 本発明における前記ポリマーの重量平均分子量は、2000～1000000であるが、2000～600000であることが好ましく、10000～200000であることが好ましく、20000～200000であることがさらに好ましく、20000～150000であることがより好ましい。

例えば、本発明の半導体用シール組成物を、配線間隔が32nm以下で層間絶縁層上の細孔直径が2～6nm程度である半導体装置の製造に適用する場合、前記ポリマーの重量平均分子量が1000000よりも大きいと、ポリマーの大きさが配線間隔よりも大きくなり、ポリマーが、配線材料が埋め込まれる凹状の溝に入り込めず、溝の側面の細孔が十分に被覆されない場合がある。また、重量平均分子量が2000未満であると、層間絶縁層上の細孔直径よりもポリマー分子の大きさが小さくなり、ポリマー分子が層間絶縁層上の細孔に入り込んで層間絶縁層の誘電率が上昇する場合がある。また、重量平均分子量が2000未満であると、前記ポリマーが多点で吸着しない場合がある。

尚、重量平均分子量は、ポリマーの分子量測定に通常用いられるGPC装置を用いて測定される。

[0052] また前記ポリマーは、水溶媒中における臨界ミセル濃度が1重量%以上であるか、実質的にミセル構造を形成しないポリマーであることもまた好ましい。ここで実質的にミセル構造を形成しないとは、常温の水溶媒中等の通常の条件下ではミセルを形成しない、すなわち臨界ミセル濃度が測定できないことをいう。かかるポリマーであることにより、厚さが分子レベルの薄いポ

リマー層（例えば、5 nm以下）をより効果的に形成することができ、層間絶縁層の誘電率の上昇をより効果的に抑制することができる。さらに層間絶縁層と配線材料との密着性がより効果的に向上する。

[0053] さらに本発明のポリマーは、重量平均分子量が2000～1000000であって、カチオン性官能基当量が27～430のポリエチレンイミンであることが好ましく、重量平均分子量が2000～600000であって、カチオン性官能基当量が27～430のポリエチレンイミンであることがより好ましく、重量平均分子量が10000～150000であって、カチオン性官能基当量が27～400のポリエチレンイミンであることが特に好ましい。かかる態様であることにより、層間絶縁層への金属成分やプラズマ成分の拡散がより効果的に抑制され、層間絶縁層と配線材料との密着性がより向上する。

[0054] 本発明の半導体用シール組成物における前記ポリマーの含有量には、特に制限はなく、例えば0.01～5.0重量%とすることができ、0.02～0.3重量%であることが好ましい。また本発明の半導体用シール組成物を用いてポリマー層を形成する面の面積および細孔密度に基づいて、前記組成物における前記ポリマーの含有量を調整することもできる。

[0055] [ポリマーの製造方法]

本発明のポリマーを製造する方法としては、例えば、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含む原料ポリマーに、カチオン性官能基を有するモノマーを反応させる工程を有する製造方法が好適である。

上記反応により、原料ポリマーに含まれる1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方から3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を生成することができるので、分岐度48%以上である本発明のポリマーを好適に得ることができる。

上記反応は、水やアルコール等の溶剤中で、原料ポリマーとカチオン性官能基を有するモノマーとを合わせ、加熱還流することにより行うことができる。

反応時間は適宜調整できるが、例えば、1～24時間が好ましく、2～12時間がより好ましい。

[0056] 上記方法における原料ポリマーとしては、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含んでいれば特に限定はないが、2級窒素原子を含む原料ポリマーが好ましい。

2級窒素原子を含む原料ポリマーとしては、例えば、炭素数2～12（好ましくは炭素数2～8）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、ポリN-アルキルアミド、又はこれらの誘導体等が挙げられる。ここで、炭素数2～12のアルキレンイミンの具体例については前述のとおりである。また、前記誘導体としては、例えば、アニオン性官能基が導入されたポリアルキレンイミン等が挙げられる。

[0057] 前記原料ポリマーの重量平均分子量としては、カチオン性官能基を有するモノマーとの反応により、重量平均分子量が2000～1000000である本発明のポリマーを製造し得る重量平均分子量であれば特に限定はない。

例えば、前記原料ポリマーの重量平均分子量は、1000～500000が好ましく、2000～200000がより好ましく、5000～150000が特に好ましい。

[0058] また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーとしては、例えば、窒素含有化合物が挙げられる。

また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーにおけるカチオン性官能基は、反応条件下で安定な保護基と結合していることが好ましい。

これにより、カチオン性官能基モノマー同士が反応することを抑制できるため、より分岐度の高いポリマーを製造することができる。

[0059] 前記保護基としては、一般的に用いられる保護基を用いることができる。

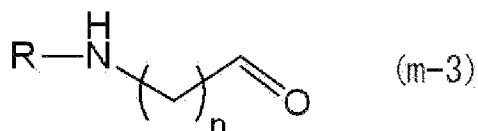
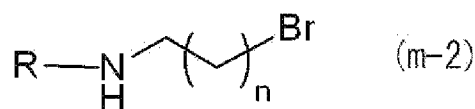
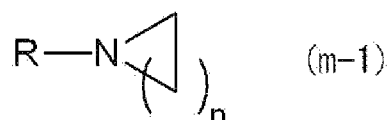
前記保護基としては、例えば、t-ブトキシカルボニル基（Boc基）、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基

、ベンジル基等が挙げられる。

[0060] 保護基と結合しているカチオン性官能基を有するモノマーとしては、保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物がより好ましい。

保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物として、具体的には、下記一般式 (m-1) ~ (m-3) のいずれか 1 つで表される化合物が挙げられる。

[0061] [化4]



[0062] 上記式 (m-1) ~ (m-3) 中、R は保護基を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。

R で表される保護基としては、一般的に窒素原子の保護基に用いられる官能基であれば何れでも良いが、例えば、t-ブトキシカルボニル基 (Boc 基)、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基、ベンジル基が好ましい。

[0063] 保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物 (モノマー) としては、上記一般式 (m-1) で表される化合物が更に好ましく、上記一般式 (m-1) で表される化合物であって n が 1 である化合物 (保護化アジリジン) が特に好ましい。

また、本発明のポリマーを製造する方法としては、2 級窒素原子を含む原料ポリマー (例えば、炭素数 2 ~ 12 のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン) に、上記一般式 (m-1) で表される化合物を反応させる工程を有する製造方法が特に好ましい。

[0064] また、前記ポリマーの製造方法は、必要に応じ、ポリマーに導入された、保護基を有するカチオン性官能基を脱保護する工程など、その他の工程を有していてもよい。

[0065] [その他の成分]

本発明の半導体用シール組成物は、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である。ナトリウムまたはカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppbを越えると、トランジスタの動作不良など半導体装置の電気特性に不都合を生じる場合がある。

[0066] 本発明の半導体用シール組成物は、前記ポリマーに加えて必要に応じて溶媒を含むことができる。本発明における溶媒としては、前記ポリマーが均一に溶解し、ミセルを形成しにくい溶媒であれば特に限定されない。例えば、水（好ましくは、超純水）、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール類等）等を挙げることができる。本発明においては、ミセル形成性の観点から、水、または水と水溶性有機溶剤との混合物を溶媒として用いることが好ましい。

[0067] また前記溶媒の沸点は特に制限されないが、210℃以下であることが好ましく、160℃以下がさらに好ましい。溶媒の沸点が前記範囲であることで、例えば、後述する本願発明の半導体用シール組成物を層間絶縁層に接触させる工程の後、洗浄工程や乾燥工程を設けた場合、層間絶縁層の絶縁性を大きく損なうことなく、また前記シール組成物を前記層間絶縁層から剥離させることがない低い温度で、前記溶媒を除去することができる。

[0068] さらに本発明の半導体用シール組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じてセシウムイオン等の陽イオンをさらに含んでもよい。セシウム等の陽イオンを含むことで、半導体用シール組成物中のポリマーがより均一に層間絶縁層上に拡がりやすくなる。

[0069] さらに本発明の半導体用シール組成物は、層間絶縁層を腐食や溶解させる化合物を含有しないことが好ましい。具体的には例えば、特に層間絶縁層の主材がシリカなどの無機化合物である場合、フッ素化合物等が本発明の組成物に含まれると、前記層間絶縁層が溶解して絶縁性が損なわれ、比誘電率

が増加する場合がある。

- [0070] 本発明の半導体用シール組成物は、前記ポリマー以外の成分としては、 210°C 以下、好ましくは 160°C 以下の沸点を有する化合物か、 250°C まで加熱しても分解性を有さない化合物のみを含むことが好ましい。

なお前記「 250°C まで加熱しても分解性を有さない化合物」とは、 25°C で測定した重量に対する、 250°C 、窒素下で1時間保持した後の重量の変化が50%未満の化合物のことをいう。

- [0071] 本発明の半導体用シール組成物は、動的光散乱法で測定された平均粒子径が 150 nm 以下であることが好ましい。

平均粒子径が 150 nm 以下であると、配線材料との密着性がより向上し、層間絶縁層への金属成分やプラズマ成分の拡散がより抑制される。

本発明において平均粒子径は、大塚電子社製ELS-Z-2を用いた動的光散乱法により測定され、キュムラント平均粒径として得られる。測定条件は、例えば溶液濃度0.1%から1.0%、温度 23 から 26°C において、積算回数70回、繰り返し回数3回などの条件により行われる。必要に応じてNaClなどの電解質を添加することで安定した測定を行うことができる。

- [0072] 尚、本発明において平均粒子径が 150 nm を超える場合とは、具体的には、前記組成物中でミセル（平均粒子径が 150 nm を超えるミセル）が形成されている場合や、前記組成物中に配線となる銅を研磨する際（ケミカルメカニカルポリッシング）に用いられる金属酸化物などの研粒などが含まれている場合等である。

半導体用シール組成物中に粒子径の大きいミセルが形成されていると、例えば、本発明の半導体用シール組成物を配線幅が 32 nm 以下である半導体装置の製造に適用する場合に、半導体用シール組成物を構成するポリマーが、配線材料が埋め込まれる凹状の溝に充分に入り込むことができず、溝の側面の細孔を充分に被覆できない場合がある。

- [0073] 前記平均粒子径は、配線材料との密着性をより向上させ、層間絶縁層への金属成分やプラズマ成分の拡散をより抑制する観点から、 100 nm 以下で

あることがより好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることが更に好ましく、10 nm以下であることが特に好ましい。

[0074] 本発明の半導体用シール組成物のpHには特に制限はないが、ポリマーの層間絶縁層への吸着性の観点から、pHが層間絶縁層の等電点以上であることが好ましい。また、本発明の半導体用シール組成物のpHは、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲であることが好ましい。前記半導体用シール組成物がかかるpHであることにより、層間絶縁層とポリマーとの静電相互作用により、前記ポリマーが層間絶縁層上により効率的に吸着する。

[0075] 前記層間絶縁層の等電点は、層間絶縁層を構成する化合物が示す等電点であり、例えば、層間絶縁層を構成する化合物が多孔質シリカの場合、等電点は、pH 2付近（25℃）となる。

また、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲とは、半導体用シール組成物のpHが、カチオン性官能基を含むポリマーの pK_b 以下であることをいう。例えば、カチオン性官能基を含むポリマーがポリアリルアミンである場合、 pK_b は8～9であり、ポリエチレンジアミンである場合、 pK_b は7～12である。

すなわち、本発明において半導体用シール組成物のpHは、層間絶縁層を構成する化合物種類と、ポリマーの種類とに応じて適宜選択することができ、例えば、pH 2～12であることが好ましく、pH 7～11であることがより好ましい。

尚、pH（25℃）は通常用いられるpH測定装置を用いて測定される。

[0076] <半導体装置の製造方法>

本発明の半導体装置の製造方法は、前記本発明の半導体用シール組成物を、基板上に形成された層間絶縁層に付与するシール組成物付与工程を含み、必要に応じて、その他の工程をさらに含んで構成される。

本発明における層間絶縁層は、低誘電率材料から構成されることが好まし

い。また、本発明における層間絶縁層は、多孔質の層間絶縁層（即ち、多孔質構造を有する層間絶縁層）であることが好ましい。

前記多孔質の層間絶縁層における細孔半径（ポア半径）には特に限定はないが、本製造方法におけるシール性の効果をより効果的に奏する観点から、前記細孔半径は、0.5～4.0 nmが好ましく、1.0～3.0 nmがより好ましい。

[0077] また、前記層間絶縁層は、多孔質シリカを含み、表面に多孔質シリカに由来するシラノール残基を有することが好ましい。この場合、前記シラノール残基が、前記ポリマーに含まれるカチオン性官能基と相互作用することにより、前記ポリマーが層間絶縁層上の細孔を被覆するように前記ポリマーからなる薄層が形成される。

[0078] 前記多孔質シリカとしては、半導体装置の層間絶縁層に通常用いられる多孔質シリカを特に制限なく用いることができる。例えば、WO 91/11390パンフレットに記載されたシリカゲルと界面活性剤等とを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成する有機化合物と無機化合物との自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物や、Nature誌、1996年、379巻（703頁）またはSupramolecular Science誌、1998年、5巻（247頁等）に記載されたアルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とから製造される多孔質シリカ等を挙げることができる。

また、前記多孔質シリカとしては、国際公開第2009/123104号パンフレット（段落0009～0187）や国際公開第2010/137711号パンフレット（段落0043～0088）に記載された、多孔質シリカ（例えば、特定のシロキサン化合物を含む組成物を用いて形成された多孔質シリカ）を用いることも好ましい。

[0079] 本製造方法において層間絶縁層が設けられる基板には特に限定はなく、例えば、シリコンウエハ等の半導体基板、ガラス基板、石英基板、ステンレス基板、プラスチック基板等を挙げることができる。その形状も特に制限されず、板状、皿状等のいずれであってもよい。

[0080] 本発明の半導体装置の製造方法は、本発明の半導体用シール組成物を、基板上に形成された層間絶縁層に付与するシール組成物付与工程を含む。

前記層間絶縁層に、本発明の半導体用シール組成物を付与する方法としては特に制限はなく、通常用いられる方法を用いることができる。例えば、ディッピング法（例えば、米国特許第5208111号明細書参照）、スプレー法（例えば、Schlenoffら、Langmuir, 16(26), 9968, 2000や、Izquierdoら、Langmuir, 21(16), 7558, 2005参照）、および、スピコート法（例えば、Leeら、Langmuir, 19(18), 7592, 2003や、J. Polymer Science, part B, polymer physics, 42, 3654, 2004参照）などを用いることができる。

[0081] 前記スピコート法による半導体用シール組成物の付与方法としては特に限定はなく、例えば、層間絶縁層が形成された基板をスピコーターで回転させながら、該層間絶縁層上に半導体用シール組成物を滴下し、次いで水などのリンス液を滴下してリンス処理を行い、次いで基板の回転数を上げて乾燥させる方法を用いることができる。このとき、半導体用シール組成物の滴下及び水の滴下を複数回繰り返した後、乾燥させてもよい。また、半導体用シール組成物を滴下後、回転数を上げて乾燥させ、乾燥後に一旦ホットプレート等の加熱処理器に移して加熱処理を行い、加熱処理後に再びスピコーターに戻し、リンス処理及び乾燥を行ってもよい（以上の操作を複数回繰り返してもよい）。

前記スピコート法による半導体用シール組成物の付与方法において、基板の回転数、半導体用シール組成物の滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数、リンス液の滴下量及び滴下時間、などの諸条件については特に制限はなく、形成するポリマー層（シール層）の厚みなどを考慮しながら適宜調整できる。

[0082] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記ポリマーを含む半導体用シール組成物を用いることで、前記ポリマーを含むポリマー層を層間絶縁層

上に薄層状に形成することができる。前記ポリマー層の厚さには特に制限はないが、例えば、0.3 nm～30 nmであり、好ましくは0.3 nm～10 nmであり、より好ましくは0.3 nm～5 nmであり、特に好ましくは0.5 nm～2 nmである。

なお、ここでいうポリマー層は、層間絶縁層が多孔質の層間絶縁層である場合には、ポリマーのみからなる層の形態だけでなく、多孔質の層間絶縁層の細孔にポリマーが染み込んだ構成となっている層（いわゆる染み込み層）の形態も含む。

[0083] 本発明の半導体装置の製造方法において、前記半導体用シール組成物は、カチオン性官能基等量が27～430であるポリマーを含み、前記半導体用シール組成物のpHが、前記層間絶縁層の等電点以上であり、かつ前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲であることが好ましく、pHが2～12であることがより好ましく、pHが7～11であることがさらに好ましい。かかる半導体用シール組成物を前記層間絶縁層に接触させることで、前記ポリマーが層間絶縁層上により効率的に吸着する。

前記層間絶縁層の等電点、および前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲については、既述の通りである。

[0084] さらに本発明のシール組成物付与工程に用いる半導体用シール組成物に含まれる前記ポリマーの濃度は、前記ポリマーの臨界ミセル濃度未満であることが好ましい。これにより、前記ポリマーを薄層状（例えば、5 nm以下、好ましくは2 nm以下）に層間絶縁層に付与することができ、誘電率の上昇を抑制することができる。

[0085] 本発明の半導体装置の製造方法は、前記層間絶縁層に10 nm～32 nm幅の凹状の溝が形成される工程をさらに含み、前記シール組成物付与工程は、少なくとも前記凹状の溝の側面の層間絶縁層に、前記半導体用シール組成物を接触させる工程であることが好ましい。

かかる態様であることで、層間絶縁層に形成された凹状の溝の側面を構成する層間絶縁層（層間絶縁層が多孔質の層間絶縁層である場合には、この層

間絶縁層に存在する細孔)を効果的に被覆することができ、前記凹状の溝に配線材料を埋め込む場合に、配線材料を構成する金属成分が層間絶縁層中に拡散することを抑制することができる。

尚、凹状の溝の側面とは、基板と平行な面に対してほぼ直交するように形成された面を意味する。

[0086] 前記層間絶縁層に10nm～32nm幅の凹状の溝を形成する工程は、通常用いられる半導体装置の製造プロセス条件に従って行うことができる。例えば、層間絶縁層上に、ハードマスクとフォトレジストとを形成し、フォトレジストのパターン通りにエッチングすることで、所望のパターンを有する溝を形成することができる。

[0087] また前記凹状の溝の側面の層間絶縁層に、前記半導体用シール組成物を接触させる方法としては、上記したディッピング法、スプレー法、スピンコート法を用いることができる。

本発明においては、前記半導体用シール組成物を層間絶縁層に接触させた後、必要に応じて洗浄工程や乾燥工程をさらに設けてもよい。

[0088] 本発明の半導体装置の製造方法においては、前記シール組成物付与工程の後、必要に応じて配線形成工程等の通常行われる工程をさらに含んでもよい。

配線形成工程は、公知のプロセス条件に従って行うことができる。例えば、メタルCVD法、スパッタリング法または電解メッキ法により銅配線を形成し、CMPにより膜を平滑化する。次いでその膜の表面にキャップ膜を形成する。さらに必要であれば、ハードマスクを形成し、上記の工程を繰り返すことで多層化することができ、本発明の半導体装置を製造することができる。

[0089] さらに本発明の半導体装置の製造方法においては、前記シール組成物付与工程後であって、配線形成工程前にバリア膜(銅バリア層)形成工程をさらに設けることができる。バリア膜を形成することで層間絶縁層への金属成分の拡散をより効果的に抑制することができる。

前記バリア膜形成工程は、通常用いられるプロセス条件に従って行うことができる。前記シール組成物付工程後に、例えば、気相成長法（CVD）により、窒化チタン等のチタン化合物や窒化タンタル等のタンタル化合物、ルテニウム化合物、マンガン化合物からなるバリア膜を形成することができる。本発明においては、ルテニウム化合物からなるバリア膜を形成することが好ましい。

[0090] <半導体装置>

本発明の半導体装置は、層間絶縁層（好ましくは多孔質の層間絶縁層）と、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有する重量平均分子量が2000～1000000のポリマーを含むポリマー層と、銅からなる層と、がこの順で配置された構造を備え、必要に応じてその他の層を含んで構成される。層間絶縁層と配線材料との間に、特定のポリマーを含むポリマー層が配置されていることで32nm以下の微細な回路構成であってもリーク電流等の発生が抑制され、良好な特性を示すことができる。

本発明の半導体装置において、上記ポリマー層の厚さは0.3nm～5nmであることが好ましい。

また、本発明の半導体装置においては、前記ポリマー層と前記銅を含む配線材料との間に、銅バリア層（好ましくは、ルテニウム化合物からなる層）がさらに配置されていることが好ましい。

尚、本発明の半導体装置は、前記半導体装置の製造方法によって製造することができる。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0092] [合成例1]

<高分岐ポリエチレンイミン1の合成>

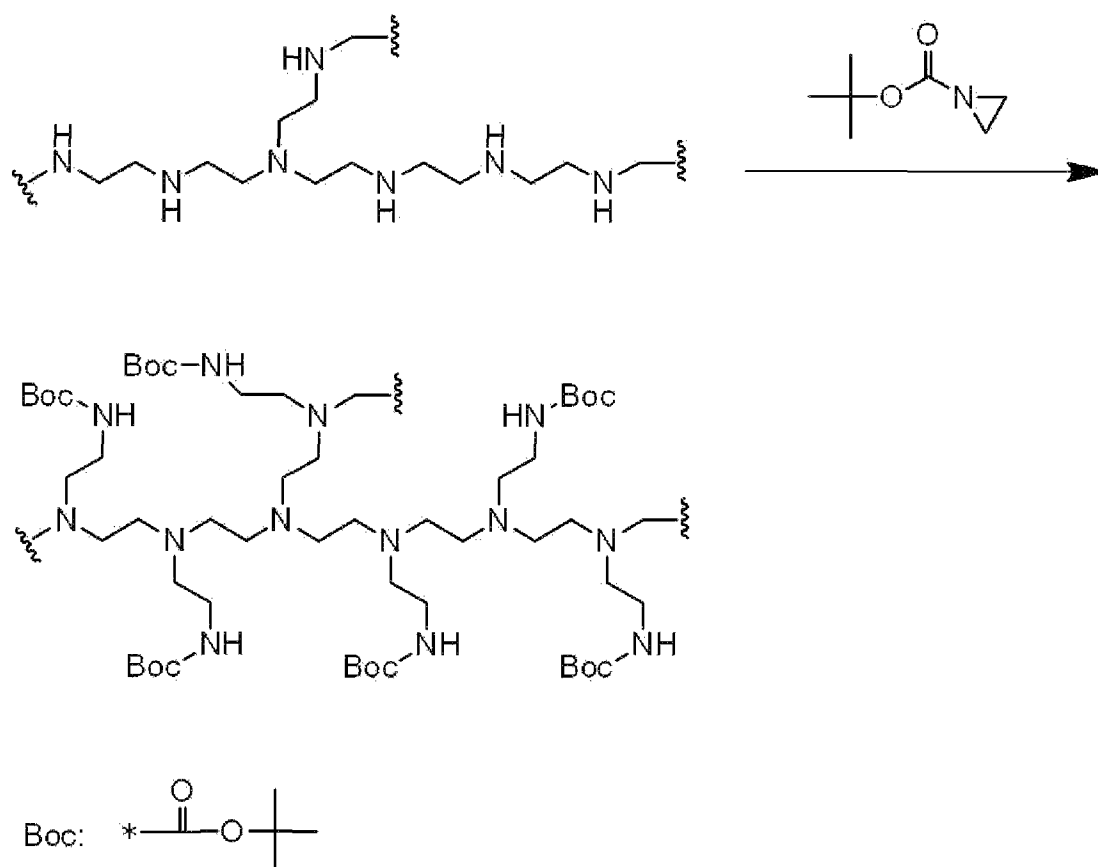
（変性ポリエチレンイミン1の合成）

下記反応スキーム 1 に従い、ポリエチレンジアミンを出発物質とし、変性ポリエチレンジアミン 1 を合成した。

なお、下記反応スキーム 1 及び反応スキーム 2 におけるポリマー構造は模式的に表した構造であり、3 級窒素原子及び 2 級窒素原子の配置や、後述する Boc 化アミノエチル基により置換される 2 級窒素原子の割合については、合成条件により種々変化するものである。

[0093] [化5]

～反応スキーム 1～



[0094] 上記反応スキーム 1 中、*は結合位置を表す。

本合成例 1 では、上記反応スキーム 1 の詳細の操作を以下の通りとした。

MP-Biochemicals 社製ポリエチレンジアミン（50%水溶液）10.5 g をイソプロパノール 70 mL 中に溶解し、N-tert-ブトキシカルボニル（本実施例において、tert-ブトキシカルボニル基を「Boc」ともいう）アジリジン 17.5 g（122 mmol）を加え、10 時間加熱還流を

行い、ポリエチレンジアミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンジアミン1を得た。薄層クロマトグラフィー（TLC）で原料のN-Bocアジリジンがなくなったことを確認し、溶媒を減圧濃縮して ^1H -NMRで構造を確認した。 ^1H -NMRより、ポリエチレンジアミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は95%と算出された。

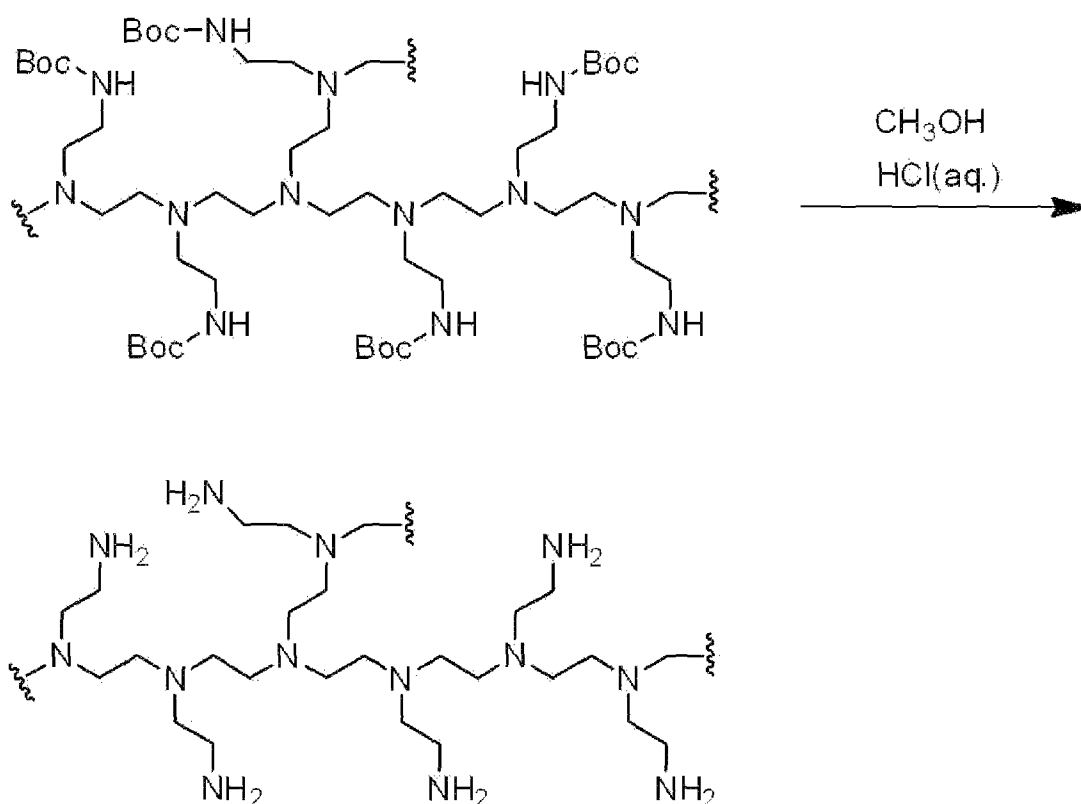
^1H -NMR (CD_3OD) ; δ 3.3–3.0 (br. s, 2), 2.8–2.5 (br. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

[0095] (高分岐ポリエチレンジアミン1の合成)

上記変性ポリエチレンジアミン1を出発物質とし、下記反応スキーム2に従って高分岐ポリエチレンジアミン1を合成した。

[0096] [化6]

～反応スキーム2～



[0097] 本合成例1では、上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りとした。

上記変性ポリエチレンジアミン1をメタノール40 mLに溶解し、得られた溶液を攪拌しながら、この溶液に12 N塩酸20 mLをゆっくり加えた。得

られた溶液を 50℃で4時間加熱攪拌し、ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、残った反応物をメタノール 10 mL で2回洗浄した。洗浄後の反応物を水に溶解し、陰イオン交換ポリマーで塩素イオンを取り除き、高分岐ポリエチレンジアミン 1 を 8 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (b r. m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) ; δ (積分比) 57.2 (1.0), 54.1 (0.38), 52.2 (2.26), 51.6 (0.27), 48.5 (0.07), 46.7 (0.37), 40.8 (0.19), 38.8 (1.06)

[0098] 上記高分岐ポリエチレンジアミン 1 について、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基（1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、及び4級窒素原子）当量、1級窒素原子の量（mol %）、2級窒素原子の量（mol %）、3級窒素原子の量（mol %）、4級窒素原子の量（mol %）、分岐度（%）、及び粘度 η (dl/g) をそれぞれ測定した。測定結果を後述の表 1 に示す。

[0099] ここで、カチオン性官能基当量は、カチオン性官能基 1 つに対する分子量の値であり、ポリマー構造より算出することができる。

また、1級窒素原子の量（mol %）、2級窒素原子の量（mol %）、3級窒素原子の量（mol %）、4級窒素原子の量（mol %）、及び分岐度（%）は、ポリマーサンプル（本合成例 1 では高分岐ポリエチレンジアミン 1）を重水に溶解し、得られた溶液について、ブルカー製 A V A N C E 5 0 0 型核磁気共鳴装置でシングルパルス逆ゲート付デカップリング法により、80℃で $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果より、それぞれの炭素原子が何級のアミン（窒素原子）に結合しているかを解析し、その積分値を元に算出した。帰属については、European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, pp. 559などに記載がある。

重量平均分子量と分子量分布は、分析装置 S h o d e x G P C - 1 0 1

を使用しカラムAsahipak GF-7M HQを用い測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出した。ただし、Mark-Houwink-Sakurada式で知られているように、分岐度が大きくなるとGPCの検量線も変わることから、表1の重量平均分子量と分子量分布はあくまでポリエチレングリコール換算の数値である。

[0100] ここで、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、及び4級窒素原子の量(mol%)は、それぞれ、下記式A～Dで表される量である。

[0101] 1級窒素原子の量(mol%) = (1級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式A

2級窒素原子の量(mol%) = (2級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式B

3級窒素原子の量(mol%) = (3級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式C

4級窒素原子の量(mol%) = (4級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式D

[0102] また、分岐度は、下記式Eにより求めた。

分岐度(%) = ((3級窒素原子の量(mol%) + 4級窒素原子の量(mol%)) / (2級窒素原子の量(mol%) + 3級窒素原子の量(mol%) + 4級窒素原子の量(mol%))) × 100 …… 式E

[0103] また、粘度 η (dl/g)は、高分岐ポリエチレンイミン1を0.5重量%含有する水溶液について、ウベローデ粘度管を用いて試料溶液流出時間(秒)及びブランク流出時間(秒)を測定し、下記式Fにより求めた。

粘度 η (dl/g) = (ln(試料溶液流出時間(秒)) ÷ ブランク流出

時間（秒）））÷溶液濃度（g／d l）・・・式F

[0104]〔合成例2〕

＜高分岐ポリエチレンイミン2の合成＞

（変性ポリエチレンイミン2の合成）

上記反応スキーム1と同様の反応スキームにより、変性ポリエチレンイミン2を合成した。但し、本合成例2では、詳細な操作は以下のとおりとした。

MP-Biochemicals社製ポリエチレンイミン（50%水溶液）12.8gをイソプロパノール64mL中に溶解し、N-Bocアジリジン4.26g（30mmol）を加え、3時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン2を含む反応液を得た。TLCで原料のN-Bocアジリジンがなくなったことを確認し、上記反応液から少量をサンプリングしてNMRで構造を確認した。¹H-NMRより、ポリエチレンイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は20%と算出された。

¹H-NMR（CD₃OD）；δ 3.3–3.0（br. s, 2），2.8–2.5（Br. s, 23），1.45（s, 9）

[0105]（高分岐ポリエチレンイミン2の合成）

上記反応スキーム2と同様の反応スキームにより、高分岐ポリエチレンイミン2を合成した。但し、本合成例2では、詳細な操作は以下のとおりとした。

上記変性ポリエチレンイミン2を含む反応液を攪拌しながら、この反応液に12N塩酸14.9mLをゆっくり加えた。得られた溶液を50℃で3時間加熱攪拌し、ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、残った反応物をメタノール10mLで3回洗浄した。洗浄後の反応物を水に溶解し、陰イオン交換ポリマーで塩素イオンを取り除き、高分岐ポリエチレンイミン2を10.5g得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (b r. m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) ; δ (積分比) 57.1 (1.0), 54.1 (1.61), 52.2 (2.75), 51.5 (0.82), 48.5 (1.07), 46.6 (1.67), 40.7 (0.79), 38.8 (1.04)

[0106] 上記高分岐ポリエチレンジアミン2について、上記高分岐ポリエチレンジアミン1と同様にして、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基当量、1級窒素原子の量 (mol%)、2級窒素原子の量 (mol%)、3級窒素原子の量 (mol%)、4級窒素原子の量 (mol%)、分岐度 (%)、及び粘度 η (dl/g) をそれぞれ測定した。測定結果を後述の表1に示す。

[0107] [合成例3]

<高分岐ポリエチレンジアミン3の合成>

日本触媒社製ポリエチレンジアミンP-1000 (30%水溶液) 10.0 gをメタノール30 mL中に溶解し、得られた溶液を10℃以下に冷却した。冷却後の溶液にアクリル酸メチル6.0 g (70 mmol)を滴下後、室温で48時間放置した。放置後の溶液から少量サンプリングし、 $^1\text{H-NMR}$ でアクリル酸メチルの消失を確認した。放置後の溶液にエチレンジアミン83.7 g (1395 mmol)を加え、9時間加熱還流を行った。還流後の溶液から反応溶媒と過剰のエチレンジアミンとを減圧留去し、残渣をメタノール25 mLに溶解した。得られた溶液に酢酸エチルを加えてポリマーを析出させた後、溶媒を除去し、残渣を酢酸エチルで洗浄した。洗浄後の残渣に水を加えた後、減圧濃縮することで高分岐ポリエチレンジアミン3を8.55 g得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 3.3–3.1 (b r. s, 1), 2.9–2.2 (B r. m, 6)

[0108] 上記高分岐ポリエチレンジアミン3について、上記高分岐ポリエチレンジアミン1と同様にして、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基当量、1級窒素原子の量 (mol%)、2級窒素原子の量 (mol%)、3級窒素

原子の量 (mol %)、4 級窒素原子の量 (mol %)、分岐度 (%)、及び粘度 η (dl/g) をそれぞれ測定した。測定結果を後述の表 1 に示す。

[0109] [合成例 4]

<高分岐ポリエチレンジイミン 4 の合成>

上記反応スキーム 1 及び 2 に示す反応を 3 回繰り返すことにより、分岐度が 90% の高分岐ポリエチレンジイミン 4 を合成した。以下、詳細を説明する。

[0110] (変性ポリエチレンジイミン 4 A の合成; 反応スキーム 1)

上記反応スキーム 1 に従い、変性ポリエチレンジイミン 4 A を合成した。詳細な操作は以下の通りである。

MP-Biochemicals 社製ポリエチレンジイミン (50% 水溶液) 8.0 g をイソプロパノール 53 mL 中に溶解し、N-Boc アジリジン 13.3 g (93 mmol) を加え、8 時間加熱還流を行い、ポリエチレンジイミンに Boc 化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンジイミン 4 A を得た。薄層クロマトグラフィー (TLC) で原料の N-Boc アジリジンがなくなったことを確認し、少量サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ で構造を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ より、ポリエチレンジイミンに対する Boc 化アミノエチル基の導入率は 95% と算出された。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) ; δ 3.3–3.0 (br. s, 2), 2.8–2.5 (Br. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

[0111] (分岐ポリエチレンジイミン 4 A の合成; 反応スキーム 2)

上記変性ポリエチレンジイミン 4 A を出発物質とし、上記反応スキーム 2 に従って分岐ポリエチレンジイミン 4 A を合成した。詳細な操作は以下の通りである。

上記変性ポリエチレンジイミン 4 A のイソプロパノール溶液に 12 N 塩酸 18 mL をゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら 50 °C で 3 時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物

から分離した溶媒を除き、メタノール 15 mL で 4 回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換ポリマーで塩素イオンを取り除き、分岐ポリエチレンジアミン 4 A を 26 g (純度約 30%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (br. m)

[0112] (変性ポリエチレンジアミン 4 B の合成 ; 反応スキーム 1)

上記分岐ポリエチレンジアミン 4 A を出発物質とし、上記反応スキーム 1 に従って変性ポリエチレンジアミン 4 B を合成した。詳細な操作は以下の通りである。

上記分岐ポリエチレンジアミン 4 A (9.1 g、純度約 30%) をイソプロパノール 31 mL 中に溶解し、N-Boc アジリジン 7.8 g (54.4 mmol) を加え、8 時間加熱還流を行い、ポリエチレンジアミンに Boc 化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンジアミン 4 B を得た。薄層クロマトグラフィー (TLC) で原料の N-Boc アジリジンがなくなったことを確認し、少量サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ で構造を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ より、ポリエチレンジアミンに対する Boc 化アミノエチル基の導入率は 90% と算出された。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) ; δ 3.3–3.0 (br. s, 2), 2.8–2.5 (br. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

[0113] (分岐ポリエチレンジアミン 4 B の合成 ; 反応スキーム 2)

上記変性ポリエチレンジアミン 4 B を出発物質とし、上記反応スキーム 2 に従って分岐ポリエチレンジアミン 4 B を合成した。詳細な操作は以下の通りである。

上記変性ポリエチレンジアミン 4 B のイソプロパノール溶液に 12 N 塩酸 13 mL をゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら 50 °C で 4 時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール 10 mL で 3 回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換ポリマーで塩素イオンを取り除き、分岐ポリ

エチレンイミン4 Bを11.29 g（純度約40%）得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (b r. m)

[0114]（変性ポリエチレンイミン4 Cの合成；反応スキーム1）

上記分岐ポリエチレンイミン4 Bを出発物質とし、上記反応スキーム1に従って変性ポリエチレンイミン4 Cを合成した。詳細な操作は以下の通りである。

上記分岐ポリエチレンイミン4 B（4.7 g、純度約40%）をイソプロパノール22.5 mL中に溶解し、N-Bocアジリジン5.6 g（39.4 mmol）を加え、8時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン4 Cを得た。薄層クロマトグラフィー（TLC）で原料のN-Bocアジリジンがなくなったことを確認し、少量サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ で構造を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ より、ポリエチレンイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は90%と算出された。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) ; δ 3.3–3.0 (b r. s, 2), 2.8–2.5 (B r. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

[0115]（高分岐ポリエチレンイミン4の合成；反応スキーム2）

上記変性ポリエチレンイミン4 Cを出発物質とし、上記反応スキーム2に従って高分岐ポリエチレンイミン4を合成した。詳細な操作は以下の通りである。

上記変性ポリエチレンイミン4 Cのイソプロパノール溶液に12 N塩酸9 mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で4時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール10 mLで3回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換ポリマーで塩素イオンを取り除き、超高分岐ポリエチレンイミン4を8.4 g（純度約40%）得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (b r. m)

[0116] 上記高分岐ポリエチレンイミン4について、上記高分岐ポリエチレンイミン1と同様にして、カチオン性官能基当量、1級窒素原子の量（mol%）、2級窒素原子の量（mol%）、3級窒素原子の量（mol%）、4級窒素原子の量（mol%）、及び分岐度（%）をそれぞれ測定した。

その結果、カチオン性官能基当量は43であり、1級窒素原子の量は47mol%であり、2級窒素原子の量は5mol%であり、3級窒素原子の量は48mol%であり、4級窒素原子の量は0mol%であり、分岐度は90%であった。

高分岐ポリエチレンイミン4の重量平均分子量は現状では測定不能であったが、上述した合成条件からみて2000～1000000の範囲内であると考えられる。

[0117] [実施例1]

＜半導体用シール組成物の調製＞

上記高分岐ポリエチレンイミン1（250mg）を100mLの水に溶解させ、半導体用シール組成物（以下、「シール組成物1」ともいう）を得た。

得られたシール組成物1について、ナトリウムの含有量、カリウムの含有量、体積平均粒子径をそれぞれ測定した。

測定結果を下記表1に示す。

[0118] ここで、ナトリウムの含有量及びカリウムの含有量は、それぞれ、誘電結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により測定した。この測定における測定下限は、ナトリウムの含有量、カリウムの含有量とも、1重量ppbである。

[0119] また、ミセル形成性を確認するために、大塚電子製ELS Z-2を用いて動的光散乱法により体積平均粒子径を測定した。体積平均粒子径は検出限界未満（<10nm）であった。

尚、測定条件は、積算回数70回、繰り返し回数1回、解析条件は、ヒストグラム解析、キュムラント解析を用いた。

[0120] <層間絶縁膜の形成>

下記の各成分を用いて多孔質シリカ形成用組成物を調製し、得られた多孔質シリカ形成用組成物を用いて層間絶縁膜を形成した。

以下、詳細を説明する。

[0121] (多孔質シリカ形成用組成物の成分)

ーアルコキシシラン化合物ー

ビストリエトキシシリルエタン (Gelest 製、 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$) を蒸留精製したものである。

ジメチルジエトキシシラン (山中セミコンダクター社製、電子工業グレード、 $((CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2)$)。

ー界面活性剤ー

ポリオキシエチレン (20) ステアリルエーテル (シグマケミカル社製、商品名: Br i j 7 8、 $C_{18}H_{37}(CH_2CH_2O)_{20}H$) を、電子工業用エタノールに溶解した後、イオン交換ポリマーを用いて 10 p p b 以下まで脱金属処理を施したものである。

ージシリル化合物ー

ヘキサメチルジシロキサン (アルドリッチ製、 $((CH_3)_3Si)_2O$) を蒸留精製したものである。

ー水ー

脱金属処理された抵抗値 18 MΩ 以上の純水。

ー有機溶媒ー

エタノール (和光純薬製、電子工業グレード、 C_2H_5OH)

1-プロピルアルコール (関東化学製、電子工業グレード、 $CH_3CH_2CH_2OH$)

2-ブチルアルコール (関東化学製、電子工業グレード、 $CH_3(C_2H_5)CHOH$)。

[0122] (前駆体溶液の調製)

77.4 g のビストリエトキシシリルエタンと 70.9 g のエタノールを

室温下で混合攪拌した後、 1 mol/L の硝酸 80 mL を添加し、 50°C で1時間攪拌した。次に、 41.7 g のポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテルを 280 g のエタノールで溶解した溶液を滴下混合した。混合後、 30°C で4時間攪拌した。得られた溶液を 25°C 、 30 hPa の減圧下、 123 g になるまで濃縮した。濃縮後、1-プロピルアルコールと2-ブチルアルコールを体積で2:1に混合した溶液を添加し、前駆体溶液 1280 g を得た。

[0123] (多孔質シリカ形成用組成物の調製)

前駆体溶液 218 g にジメチルジエトキシシラン 1.2 g 、ヘキサメチルジシロキサン 0.6 g を添加し、 25°C で1時間攪拌し、多孔質シリカ形成用組成物を得た。この時のジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンの添加量は、ビストリエトキシシリルエタンに対してそれぞれ10モル%、5モル%であった。

[0124] (層間絶縁層の形成)

多孔質シリカ形成用組成物 1.0 mL をシリコンウエハ表面上に滴下し、 2000 rpm で60秒間回転させて、シリコンウエハ表面に塗布した後、窒素雰囲気下 150°C で1分間、次いで、 350°C で10分間加熱処理した。その後、 172 nm エキシマランプを装備したチャンバー内で 350°C まで加熱し、圧力 1 Pa で出力 14 mW/cm^2 により、紫外線を10分間照射することにより、層間絶縁層(多孔質シリカ膜)を得た。

得られた層間絶縁膜のポア半径は、 2.6 nm であった。

また、得られた層間絶縁層の、比誘電率 k は2.1、弾性率 E は 6.2 GPa であった。

[0125] 層間絶縁膜のポア半径は、トルエンの脱離等温線から計算により求めた。

ここで、トルエン脱離等温線測定は、後述するシール性評価と同様の手法により、SEMILAB社製光学式ポロシメータ(PS-1200)を用いて行った。ポア半径の計算は、M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey, Journal of Vacuum Science and Technology

B (2000) 18, 1385-1391 に記載された手法に従って、ケルビン式を用いて行った。

また比誘電率は、水銀プローブ装置 (SSM5130) を用い、25℃、相対湿度30%の雰囲気下、周波数100kHzにて常法により比誘電率を測定した。

また弾性率は、ナノインデンテーター (Hysitron社、TriboScope) により、膜厚の1/10以下の押し込み深さで常法により弾性率を測定した。

[0126] <半導体用シール組成物の付与>

上記層間絶縁層 (以下「low-k膜」ということがある) が形成されたシリコンウエハをスピンコーターを用いて600rpmで回転させながら、low-k膜上に前記シール組成物1 (2.0mL) を30秒間かけて一定速度で滴下した後、2000rpmで10秒間回転させて乾燥させ、その後、ホットプレート上に移し、大気中、125℃で1分間加熱処理した。次いで、シリコンウエハをスピンコーターに戻し、600rpmで回転させながら、シリコンウエハのシール組成物1が滴下された側の面に、超純水3.0mLを30秒間一定速度で滴下し、次いで、2000rpmで60秒間回転させ乾燥させた。このシール層の成膜操作を3回繰り返した。

以上により、層間絶縁層上に、前記シール組成物1に含まれるポリマーの層 (シール層) を形成し、シリコンウエハと層間絶縁層とシール層とが順次積層された構造の積層体 (以下、「試料 (Si/low-k/PEI)」ともいう) を得た。

尚、「水」としては、超純水 (Millipore社製Milli-Q水、抵抗18MΩ・cm (25℃) 以下) を使用した。

[0127] <シール性評価>

上記試料 (Si/low-k/PEI) を用い、シール性評価を行った。

シール性評価は、試料 (Si/low-k/PEI) のシール層 (PEI) 表面におけるトルエン吸着特性測定により行った。このトルエン吸着特性

測定では、トルエン吸着量が少ないほど、Low-k膜中への配線材料（銅など）の侵入を防ぐシール性が高いことを表す。

トルエン吸着測定は、SEMILAB社製光学式ポロシメータ（PS-1200）を用いて行った。

測定方法は、M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey, Journal of Vacuum Science and Technology B (2000) 18, 1385-1391に記載の手法に従って行った。

具体的には、温度範囲23～26℃において、試料（Si/Low-k/PEI）の入ったサンプル室を5mTorrまで排気した後、トルエンガスをサンプル室に十分にゆっくり導入した。各圧力において、Low-k膜の屈折率をエリプソメータ装置によりその場測定した。この操作を、サンプル室内圧力がトルエンの飽和蒸気圧に達するまで行った。同様に、サンプル室内雰囲気徐徐に排気しつつ、各圧力にて屈折率の測定を行った。以上の操作により、Low-k膜へのトルエンの吸着および脱離による屈折率変化を求めた。更に、ローレンツ・ローレンツ式を用いて、屈折率の相対圧力特性からトルエンガス吸着脱離等温線を求めた。

図1に、トルエンガス吸着脱離等温線を示す。

図1中の横軸は、トルエン相対圧（ P/P_0 ；ここで、 P はトルエンの室温での分圧を表し、 P_0 はトルエンの室温での飽和蒸気圧を表す。）であり、縦軸は、トルエン吸着量の体積分率（Low-k膜全体の体積に対するトルエンの室温での吸着体積の比率）である。トルエン吸着量の体積分率は、ローレンツ・ローレンツ式を用いてLow-k膜の屈折率に基づいて求めた。

トルエン吸着量の体積分率が同じ場合、トルエン相対圧が大きいほどシール性に優れることを意味する。

[0128] <シール層の厚さ測定>

上記試料（Si/Low-k/PEI）におけるシール層（PEI）の厚さ（膜厚）を調べるために、以下の測定を行った。

即ち、上記<半導体用シール組成物の付与>において、層間絶縁層が形成

されたシリコンウエハを、層間絶縁層が形成されていないシリコンウエハに変更したこと以外は上記＜半導体用シール組成物の付与＞と同様の操作を行った。これにより、シリコンウエハ上に直接シール層が形成された構造の、シール層の厚さ測定用サンプル（以下、単に「測定用サンプル」ともいう）を得た。

得られた測定用サンプルにおけるシール層の厚さ（単位：nm）を、SEMILAB社製光学式ポロシメータ（PS-1200）のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

シール層の厚さ（膜厚）測定の結果を表1に示す。

[0129] 〔実施例2〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量の高分岐ポリエチレンイミン2に変更したこと以外は実施例1と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「シール組成物2」とする）、実施例1と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図1に示す。

また、シール組成物2についての各測定結果を下記表1に示す。

[0130] 〔実施例3〕

ポリオキシエチレン（20）ステアシルエーテルの重量を31.3gに変更することにより、Low-k膜のポア半径を2.6nmから2.1nmに変更し、シール層の成膜操作の回数を3回から1回に変更したこと以外は実施例1と同様にして半導体用シール組成物の付与（試料（Si/Low-k/PEI）の作製）を行い、実施例1と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図2に示す。

[0131] 〔実施例4〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量の高分岐ポリエチレンイミン3に変更したこと以外は実施例3と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「シール組成物3」とする）、実施例3と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図2に示す。

また、シール組成物3についての各測定結果を下記表1に示す。

[0132] 〔比較例1〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量のポリエチレンイミン1（MP Biomedicals社製ポリエチレンイミンを10kの中空糸フィルターで精製し、低分子量成分を除去したもの）に変更したこと以外は実施例1と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「比較シール組成物1」とする）、実施例1と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図1に示す。

また、比較シール組成物1についての各測定結果を下記表1に示す。

[0133] 〔比較例2〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量のポリエチレンイミン2（BASF社製ポリエチレンイミンLupasol WF）に変更したこと以外は実施例1と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「比較シール組成物2」とする）、実施例1と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図1に示す。

また、比較シール組成物2についての各測定結果を下記表1に示す。

[0134] 〔比較例3〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量のポリエチレンイミン3（MP Biomedicals社製ポリエチレンイミン）に変更したこと以外は実施例1と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「比較シール組成物3」とする）、実施例1と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図1に示す。

また、比較シール組成物3についての各測定結果を下記表1に示す。

[0135] 〔比較例4〕

高分岐ポリエチレンイミン1を用いなかったこと（即ち、シール組成物1を同質量の水に変更したこと）以外は実施例1と同様にして測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図 1 に示す。

[0136] 〔比較例 5〕

高分岐ポリエチレンイミン 1 を同質量のポリエチレンイミン 3（MP Biomedicals 社製ポリエチレンイミン）に変更したこと以外は実施例 3 と同様にして半導体用シール組成物を調製し（以下、「比較シール組成物 3」とする）、実施例 3 と同様の測定及び評価を行った。

シール性の評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図 2 に示す。

[0137]

[表1]

種類	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5
	シール組成物1	シール組成物2	比較シール組成物1	比較シール組成物2	比較シール組成物3	(水)	シール組成物1	シール組成物3	比較シール組成物3
種類	高分岐ポリエチレンイミン1	高分岐ポリエチレンイミン2	ポリエチレンイミン1	ポリエチレンイミン2	ポリエチレンイミン3	—	高分岐ポリエチレンイミン1	高分岐ポリエチレンイミン3	ポリエチレンイミン3
重量平均分子量	40575	159435	183288	17568	130774	—	40575	107097	130774
分子量分布	7.08	17.47	4.83	2.75	16.55	—	7.08	13.6	16.55
カチオン性官能基当量	43	43	43	43	43	—	43	79	43
分岐度(%)	80	50	45	42	45	—	80	77	45
1級窒素原子の量(mol%)	45	34	32	31	32	—	45	44	32
2級窒素原子の量(mol%)	11	33	38	40	38	—	11	13	38
3級窒素原子の量(mol%)	44	33	30	29	30	—	44	44	30
4級窒素原子の量(mol%)	0	0	0	0	0	—	0	0	0
粘度 η (dl/g)	0.18	0.33	0.71	0.15	0.47	—	0.18	0.26	0.47
Na含有量(重量ppb)	<1	<1	<1	<1	<1	—	<1	<1	<1
K含有量(重量ppb)	<1	<1	<1	<1	<1	—	<1	<1	<1
体積平均粒子径(nm)	<10	<10	<10	<10	<10	—	<10	<10	<10
シール層の成膜操作の回数	3回	3回	3回	3回	3回	—	1回	1回	1回
low-k膜のポア半径(nm)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.1	2.1	2.1
シール層の膜厚(nm)	12.2	12.2	N.D.	3.9	9.4	—	3.7	5.3	4.2

[0138] 図1は、low-k膜のポア半径が2.6nmでありシール層の成膜操作

の回数が3回である、実施例1～2及び比較例1～4におけるトルエンガス吸着脱離等温線（トルエン相対圧とトルエン吸着量の体積分率との関係を示すグラフ）である。

トルエン吸着量の体積分率が同じ場合（例えば、図1中の一点鎖線参照）、トルエン相対圧が大きいほどシール性に優れることを意味する。

[0139] 図1に示すように、ポリマーの分岐度が48%以上である実施例1～2では、Low-k膜に対するシール性に優れていた。特に、実施例1では、トルエン相対圧の全範囲（0～1）にわたって、トルエン吸着量の体積分率が非常に低く、極めて優れたシール性を示した。

[0140] また、実施例1～2及び比較例1～3において、前述の＜シール層の厚さ測定＞によって測定されたシール層の厚さは、表1に示すとおりであった。

なお、表1において、「N. D.」（no data）は、測定を省略したために測定結果が無いことを示している。

図1に示すシール性の評価結果及び表1に示すシール層の厚さ測定の結果より、実施例1～2におけるシール層は、12nm程度という極めて薄い厚さであるにも関わらず、Low-k膜に対して優れたシール性を示すことが確認された。

[0141] 図2は、Low-k膜のポア半径が2.1nmでありシール層の成膜操作の回数が1回である、実施例3～4及び比較例5におけるトルエンガス吸着脱離等温線（トルエン相対圧とトルエン吸着量の体積分率との関係を示すグラフ）である。

図2に示すように、ポリマーの分岐度が48%以上である実施例3～4では、Low-k膜に対するシール性に優れていた。

[0142] また、実施例3～4及び比較例5において、前述の＜シール層の厚さ測定＞によって測定されたシール層の厚さは、表1に示すとおりであった。

図2に示すシール性の評価結果及び表1に示すシール層の厚さ測定の結果より、実施例3～4におけるシール層は、4～5nm程度という極めて薄い厚さであるにも関わらず、Low-k膜に対して優れたシール性を示すこと

が確認された。

[0143] [実施例5]

以下のようにして、350℃の加熱処理（下記加熱処理B）を経て形成されたシール層のシール性評価を行った。

実施例3において、ポリオキシエチレン（20）ステアリルエーテルの重量を20.9gに変更することにより、Low-k膜のポア半径を2.1nmから1.6nmに変更し、Low-k膜（ポア半径1.6nm）付きシリコンウエハを準備した。

準備したLow-k膜（ポア半径1.6nm）付きシリコンウエハをスピンコーターにセットし、Low-k膜上に前記シール組成物1（1.0mL）を滴下した後23秒間保持し、次いで4000rpmで1秒間回転させ、更に600rpmで30秒間回転させた後、更に2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。その後、ホットプレート上に移し、大気中、125℃で1分間加熱処理（以下、「加熱処理A」ともいう）した。次いで、シリコンウエハをスピンコーターに戻し、600rpmで回転させながら、シリコンウエハのシール組成物1が滴下された側の面に、超純水3.0mLを30秒間一定速度で滴下し、次いで、2000rpmで60秒間回転させ乾燥させた。次に、窒素雰囲気中、350℃、2分間の加熱処理（以下、「加熱処理B」ともいう）を行い、実施例5の試料（Si/Low-k/PEI）を得た。

得られた実施例5の試料（Si/Low-k/PEI）を用い、実施例3と同様の測定及び評価を行った（下記表2参照）。

シール性評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図3に示す。

[0144] [比較例6]

実施例5において、高分岐ポリエチレンイミン1を同質量のポリエチレンイミン3（MP Biomedicals社製ポリエチレンイミン）に変更したこと以外は実施例5と同様の測定及び評価を行った（下記表2参照）。

シール性評価結果（トルエンガス吸着脱離等温線）を図3に示す。

[0145] [表2]

			実施例5	比較例6
半導体用シール組成物	種類		シール組成物1	比較シール組成物3
	ポリマー	種類	高分岐ポリエチレンイミン1	ポリエチレンイミン3
		重量平均分子量	40575	130774
		分子量分布	7.08	16.55
		カチオン性官能基当量	43	43
		分岐度(%)	80	45
		1級窒素原子の量(mol%)	45	32
		2級窒素原子の量(mol%)	11	38
		3級窒素原子の量(mol%)	44	30
		4級窒素原子の量(mol%)	0	0
		粘度 η (dl/g)	0.18	0.47
	Na含有量(重量ppb)		<1	<1
	K含有量(重量ppb)		<1	<1
	体積平均粒子径(nm)		<10	<10
	シール層の成膜操作における加熱処理		加熱処理A (125℃, 1min, Air) ↓ 加熱処理B (350℃, 2min, N ₂)	加熱処理A (125℃, 1min, Air) ↓ 加熱処理B (350℃, 2min, N ₂)
low-k膜のポア半径(nm)		1.6	1.6	
シール層の膜厚(nm)		6.0	6.9	

[0146] 図3は、実施例5及び比較例6におけるトルエンガス吸着脱離等温線（トルエン相対圧とトルエン吸着量の体積分率との関係を示すグラフ）である。

図3に示すように、実施例5では、比較例6と比較して、Low-k膜に対するシール性に優れていた。

この理由は、実施例5では、比較例6と比較して、シール層に含まれるポリマーの分岐度が高い（即ち、ポリマーが嵩高い）ことにより、350°Cの加熱処理Bによるポリマーの熱分解が抑制されたため、と推測される。

また、図3に示すシール性の評価結果及び表2に示すシール層の厚さ測定の結果より、実施例5におけるシール層は、6.0nmという極めて薄い厚さであるにも関わらず、Low-k膜に対して優れたシール性を示すことが

確認された。

[0147] 〔実施例6〕

上記比較例5において、ポリエチレンイミン3 (MP Biomedical社製ポリエチレンイミン) を、同質量の上記高分岐ポリエチレンイミン4 (分岐度90%のポリエチレンイミン) に変更したこと以外は比較例5と同様にして半導体用シール組成物を調製し (以下、「シール組成物4」とする)、比較例5と同様の測定を行った。このシール組成物4において、Na含有量は1重量ppb未満であり、K含有量は1重量ppb未満であり、体積平均粒子径は10nm未満であった。

次に、上記比較例5と同様にしてLow-k膜 (ポア半径2.1nm) 付きシリコンウエハを準備した。準備したLow-k膜 (ポア半径2.1nm) 付きシリコンウエハをスピンコーターにセットし、Low-k膜上に前記シール組成物4 (1.0mL) を滴下した後23秒間保持し、次いで4000rpmで1秒間回転させ、更に600rpmで30秒間回転させた後、更に2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。その後、ホットプレート上に移し、大気中、125℃で1分間加熱処理した。次いで、シリコンウエハをスピンコーターに戻し、600rpmで回転させながら、シリコンウエハのシール組成物4が滴下された側の面に、超純水3.0mLを30秒間一定速度で滴下し、次いで、2000rpmで60秒間回転させ乾燥させた。以上により、実施例6の試料 (Si/Low-k/PEI) を得た。

上記実施例6の試料 (Si/Low-k/PEI) を用い、比較例5と同様の測定及び評価を行った (図4)。

また、比較例5と同様にしてシール層の厚さを測定したところ、シール層の厚さは4.0nmであった。

[0148] 実施例6のシール性の評価結果 (トルエンガス吸着脱離等温線) を図4に示す。

図4に示すように、ポリマーの分岐度が90%である実施例6でも、他の実施例と同様に、Low-k膜に対するシール性に優れていた。

このように、実施例6におけるシール層は、4.0 nmという極めて薄い厚さであるにも関わらず、Low-k膜に対して優れたシール性を示すことが確認された。

[0149] 日本出願2012-007151の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である、半導体用シール組成物。
- [請求項2] 前記ポリマーは、炭素数2～8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として3級窒素原子を含む構造単位を有する、請求項1に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項3] 前記ポリマーは、更に、炭素数2～8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として2級窒素原子を含む構造単位を有する、請求項2に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項4] 前記ポリマーは1級窒素原子を含み、前記ポリマー中の全窒素原子に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体シール用組成物。
- [請求項5] 前記ポリマーの分岐度が55%以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項6] 動的光散乱法で測定された平均粒子径が150nm以下である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項7] 前記ポリマーは、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミンの誘導体である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項8] 前記ポリマーは、カチオン性官能基当量が27～430である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物。
- [請求項9] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体用シール組成物を、基板上に形成された層間絶縁層に付与するシール組成物付与工程を含む、半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記層間絶縁層は、多孔質シリカを含み、その表面に前記多孔質シ

リカに由来するシラノール残基を有する、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記層間絶縁層に 10 nm ～ 32 nm 幅の凹状の溝が形成される工程をさらに含み、

前記シール組成物付与工程は、少なくとも前記凹状の溝の側面の層間絶縁層に、前記半導体用シール組成物を接触させる、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 層間絶縁層と；

3 級窒素原子及び 4 級窒素原子の少なくとも一方を含む 2 以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が 2000 ～ 600000 であり分岐度が 48 % 以上であるポリマーを含むポリマー層と；

銅からなる層と；

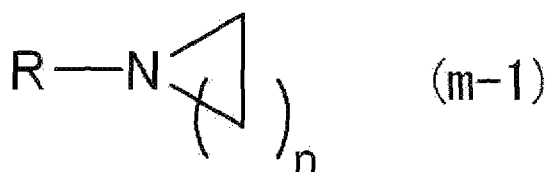
がこの順で配置された構造を備える、半導体装置。

[請求項13] 3 級窒素原子及び 4 級窒素原子の少なくとも一方を含む 2 以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が 2000 ～ 1000000 であり分岐度が 48 % 以上である、ポリマー。

[請求項14] ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミンの誘導体である、請求項 13 に記載のポリマー。

[請求項15] 請求項 13 または請求項 14 に記載のポリマーを製造する方法であって、2 級窒素原子を含む原料ポリマーに、下記一般式 (m-1) で表される化合物を反応させる工程を有する、ポリマーの製造方法。

[化1]



〔一般式 (m-1) 中、R は保護基を表し、n は 1 ～ 4 の整数を表す。〕