

明 細 書

発明の名称：無機ポリシラザン樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、無機ポリシラザン樹脂、さらに詳細には、半導体素子などの電子デバイスなどにおける絶縁膜、パッシベーション膜、平坦化膜、保護膜、ハードマスク、応力調整膜、犠牲膜などの形成に好適に用いることのできる無機ポリシラザン樹脂に関する。また、本発明は、該無機ポリシラザン樹脂を含有するコーティング組成物、該無機ポリシラザン樹脂を用いてシリカ質膜を形成する方法、および該方法により形成されたシリカ質膜に関する。

背景技術

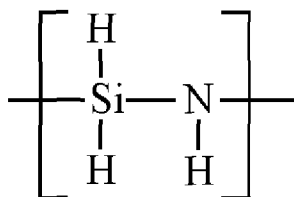
[0002] ポリシラザンは窒化珪素前駆体として有用な化合物として広く知られている（例えば、特許文献1参照）。また近年、半導体装置などの電子デバイスにおける層間絶縁膜などの絶縁膜、パッシベーション膜、保護膜、平坦化膜等の形成材料としても注目されており、これら膜はポリシラザンを含むコーティング液を適宜の基材上に塗布後、焼成し、ポリシラザンをシリカ質膜に転化させることにより形成されている（例えば、特許文献2～5参照）。

[0003] また、半導体装置の様な電子デバイスにおいては、半導体素子、例えばトランジスタ、抵抗、およびその他、が基板上に配置されており、これら素子を絶縁、分離するため、素子間に絶縁膜からなるアイソレーション領域をポリシラザンを用いて形成することが行われている。さらに、電子デバイスの分野においては、高密度化、高集積化が進められており、高密度化および高集積度化に対応するため、半導体基板の表面に微細な溝を形成させ、その溝の内部に絶縁物を充填して、溝の両側に形成される素子の間を電氣的に分離するトレンチ・アイソレーション構造が採用されるようになっている。

[0004] 前記トレンチ・アイソレーション構造においても、ポリシラザンを含むコーティング液が用いられている。このようなトレンチ・アイソレーション構造を含め、絶縁膜、パッシベーション膜、平坦化膜、保護膜などの形成に用

いられるポリシラザンとして、特許文献 1 には、一般式：

[0005] [化1]



で表される繰り返し単位を有する無機ポリシラザンが示されている。

[0006] ポリシラザンを合成する方法として、特許文献 1 には、ジハロシランと塩基とのアダクトとアンモニアを反応させる方法が記載されているが、この他にも、(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酸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 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 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を始めとして種々の方法が提案されている（例えば、特許文献 6 参照）。

[0007] ところで、半導体装置などの電子デバイスにおける絶縁膜、パッシベーション膜、保護膜、平坦化膜などには、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。前記、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、これら特性を満たす膜を形成することができるが、焼成してポリシラザンをシリカ質膜に転化する際に、膜の収縮およびこれによる残存応力の発生がある。このような膜の収縮や残存応力が大きいと、クラックが発生したり、基板の結晶欠陥を引き起こすという問題が発生する。このため、このような収縮や残留応力ができるだけ抑えられたポリシラザンの提供が待たれている。また、トレンチ・アイソレーション構造においては、良好なエッチング

特性を得るために密度の高いシリカ質膜を形成することが望ましい。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 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

- [0009] 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、シリカ質膜転化後、従来と同様の、良好な絶縁性、膜平坦性、酸・アルカリ、溶剤等に対する耐性、高いバリア性などの諸特性を有することに加え、膜収縮が小さく、また残存応力の改善されたシリカ質膜を形成することのできる無機ポリシラザン樹脂を提供することを目的とするものである。また、本発明の他の目的は、該無機ポリシラザン樹脂を含有するコーティング組成物、該無機ポリシラザン樹脂を用いたシリカ質膜の形成方法およびそれにより形成されたシリカ質膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、無機ポリシラザン樹脂を構成するケイ素原子と窒素原子の比が重要であり、その比率Si／Nを1.30以上とすることにより、絶縁性、膜平坦性、酸・アルカリ、溶剤等に対する耐性、高いバリア性などの諸特性はそのまま、シリカ質膜転化後の膜の収縮や残存応力の問題が低減され、また高密度のシリカ質膜を形成することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を成したものである。
- [0011] すなわち、本発明は、以下に示す、無機ポリシラザン樹脂、該樹脂を含有

するコーテイング組成物、該コーテイング組成物を用いてシリカ質膜を形成する方法、この方法により形成されたシリカ質膜に関する。

[0012] (1) 含まれるケイ素原子と窒素原子の比率 S/N が 1.30 以上、好ましくは 1.32 以上であることを特徴とする無機ポリシラン樹脂。

[0013] (2) スチレン換算重量平均分子量が 1,200~20,000 であることを特徴とする上記 (1) に記載の無機ポリシラン樹脂。

[0014] (3) 前記無機ポリシラン樹脂が、 $S-NH$ と $S-C$ をともに含む無機ポリシラン化合物を加熱し、 NH と C を反応させることにより得られたものであることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の無機ポリシラン樹脂。

[0015] (4) 前記加熱が触媒の存在下で行われることを特徴とする上記 (3) に記載の無機ポリシラン樹脂。

[0016] (5) 前記触媒が 3 級アミンであることを特徴とする上記 (4) に記載の無機ポリシラン樹脂。

[0017] (6) 前記無機ポリシラン樹脂が、 $S-C$ 結合を残さないシラザンオリマー (ポリマー) を合成し、これにハロシラン、例えばジハロシランを加えて熱反応させることにより得られたものであることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の無機ポリシラン樹脂。

[0018] (7) 上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の無機ポリシラン樹脂を含有するコーテイング組成物。

[0019] (8) 上記 (7) に記載のコーテイング組成物を基板に塗布し、乾燥後、加熱した状態で水蒸気と接触させることにより酸化することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。

[0020] (9) 上記 (7) に記載のコーテイング組成物を基板に塗布し、乾燥後、加熱した状態で過酸化水素蒸気および水蒸気と接触させることにより酸化することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。

[0021] (10) 上記 (8) または (9) に記載のシリカ質膜の形成方法により形成されたシリカ質膜。

[0022] (11) 膜の収縮量が15%以下であることを特徴とする上記(10)に記載のシリカ質膜。

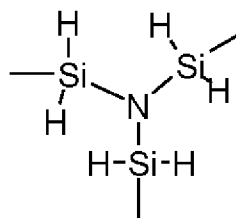
発明の効果

[0023] 本発明の無機ポリシラザン樹脂は、樹脂中のケイ素含有率が高く、したがってこの樹脂を用いてシリカ質膜を形成することにより、従来のポリシラザン樹脂を用いる場合に比べ高密度のシリカ質膜を形成することができ、これによりシリカ質膜に比べ膜の収縮量が小さく、また残留応力も小さいシリカ質膜を形成することができる。したがって、本発明の無機ポリシラザン樹脂を用いて電子デバイス分野において用いられる素子の絶縁膜やパッシベーション膜、保護膜、平坦化膜などを形成すると、膜の収縮量が小さく、また残留応力も小さいことから、膜のクラックをなくしたり、基板の結晶欠陥を引き起こさないという効果が得られる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の無機ポリシラザン樹脂は、前記したように、ケイ素原子と窒素原子の比率(Si/N)が1.30以上となっているものである。このケイ素原子と窒素原子の比率(Si/N)は、好ましくは1.32以上、さらには1.40以上であることが望ましい。このような1.30以上の高いケイ素原子比率を得るためには、下記式に示すような窒素原子が全てケイ素と結合している3官能窒素原子を樹脂中に導入することが一つの解である。

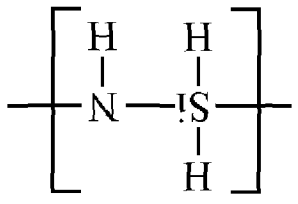
[0025] [化2]



[0026] 例えば、特許文献1に記載された方法で、ジクロロシランをアンモノリシスして得られる無機ポリシラザン樹脂は、一般的には、下記の一般式(1)で表される繰り返し単位を主に有する、すなわち2官能性の窒素原子を主体

として含むものである。下記繰り返し単位からなるポリシラン樹脂のケイ素原子と窒素原子の比率 (S ! / N) は 1. 0 である。

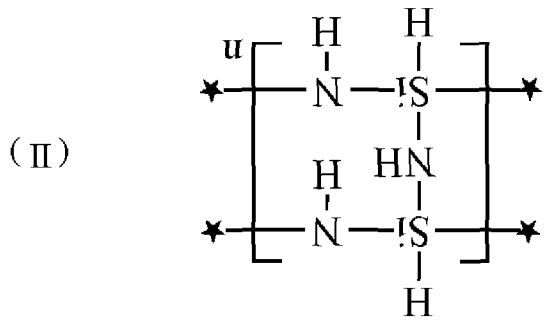
[0027] [化3]



[0028] しかし、実際には合成時に水素の不均化反応が起るため、樹脂中に、S

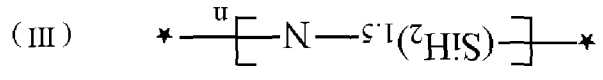
! HやS ! H₃の存在が想定される。S ! Hができた場合、下記式 (II) のような繰り返し単位が想定されるが、この繰り返し単位のケイ素原子と窒素原子の比率 (S ! / N) は 0. 6 7 となる。

[0029] [化4]



[0030] これに比べて、窒素の3官能ポリマーは下記式 (III) で示されるが、この場合、繰り返し単位中のケイ素原子と窒素原子の比率 (S ! / N) は 1. 5 となる。

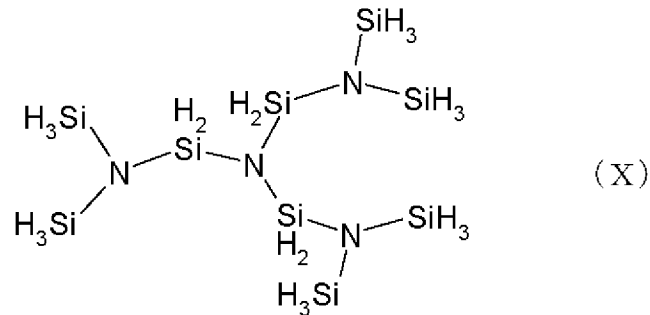
[0031] [化5]



[0032] また下記式 (X) で示すように末端にS ! H₃が存在するとすれば、ケイ素原子と窒素原子の比率 (S ! / N) は分子量によって異なるが2. 0を下回ることはない。

[0033]

[化6]



[0034] これらのことから、2官能窒素原子を有するポリシラザン樹脂より3官能窒素原子を有するポリシラザン樹脂の方が、繰り返し単位中のケイ素含有率が高い。従って、この3官能窒素原子を含む無機ポリシラザン樹脂を用いて、例えばトレンチ・アイソレーション構造のトレンチ絶縁膜を形成する場合、2官能窒素原子を主体として含む樹脂を用いて絶縁膜を形成する場合と比べると、トレンチ内により多くのケイ素が運び込まれることになり、より密度の高い膜を得ることができる。

[0035] ケイ素原子と窒素原子の比率が1.30以上である本発明の無機ポリシラザン樹脂は、任意の方法で製造することができ、その一例としては、ポリシラザン樹脂の製造において窒素の3官能結合を増やせばよい。そのために例えば、

(a) ジクロロシランを有機溶媒中でアンモノリシスし、クロロシランとNH基とを含むオリゴマーを形成し、

(b) その後、系を加熱して(a)で得たオリゴマーを重合させ、

(c) 必要であれば、樹脂中に残っているSi-Clをアンモニアで末端処理する

方法が挙げられる。上記ではジハロシランを用いる例をあげたが、ハロシランはトリハロシラン、テトラハロシランであってもよい。なお、(b)の処理においては、必要に応じて触媒を加えることが出来る。触媒としては3級アミンが望ましい。

[0036] (a)のオリゴマーを得る工程は、従来知られた方法を含め任意の方法を

採用すれば良い。このような方法の一つとして、例えば、供給するアノモニ

アの量を調整することを除き、通常のペルヒドロポリシラザン (PHPS)

を合成する際の条件と同じ条件で合成する方法が挙げられる。供給するアノ

モニア量は、特に限定されるものではないが、ジクロロシランなどのハロシ

ランの量 1 m o l に対して 2 / 3 m o l である場合が適当である。このよう

な割合でアノモニアの量を用いることにより、架橋度が小さく、溶媒可溶性

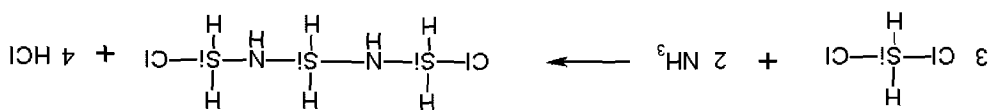
の高いオリゴマーが得られる。このときアノモニアの量が多すぎると、N-

H結合が残りやすく、少なすぎると S i - C l 結合が過剰に残ってしまう。

アノモニアとジクロロシランの m o l 比を 2 : 3 にした場合、次のようなオ

リゴマーを得ることが出来る。

[0037] [化7]



[0038] このようにして、分子内に S i - N H と S i - C l をともに含むポリシラ

ザン化合物が形成されるが、この化合物を加熱して N H と C l を反応させる

ことにより、例えば下記に示すように、ケイ素原子と窒素原子の比率 S i /

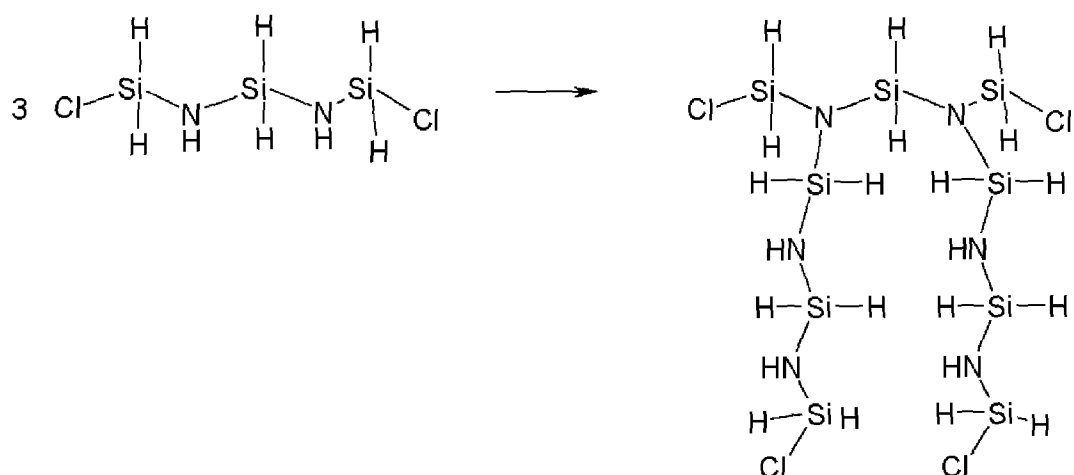
N が 1. 3 0 以上、好ましくは、S i / N が 1. 3 2 以上であるポリシラザ

ン樹脂を容易に製造することができる。加熱・重合工程については、(b)

工程において詳述する。

[0039]

[化8]



[0040] また、ケイ素原子と窒素原子の比率 Si/N が、1.30以上であるポリシラザン樹脂、好ましくは、 Si/N が1.32以上であるポリシラザン樹脂は、いったん $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合を残さないポリマーを合成し、これにジクロロシランなどのハロシランを加えて熱反応させることにより製造することもできる。この場合、例えば

(a) ジクロロシランを有機溶媒中でアンモノリシスし、クロロシランが事実上残らないポリマーを構成し、

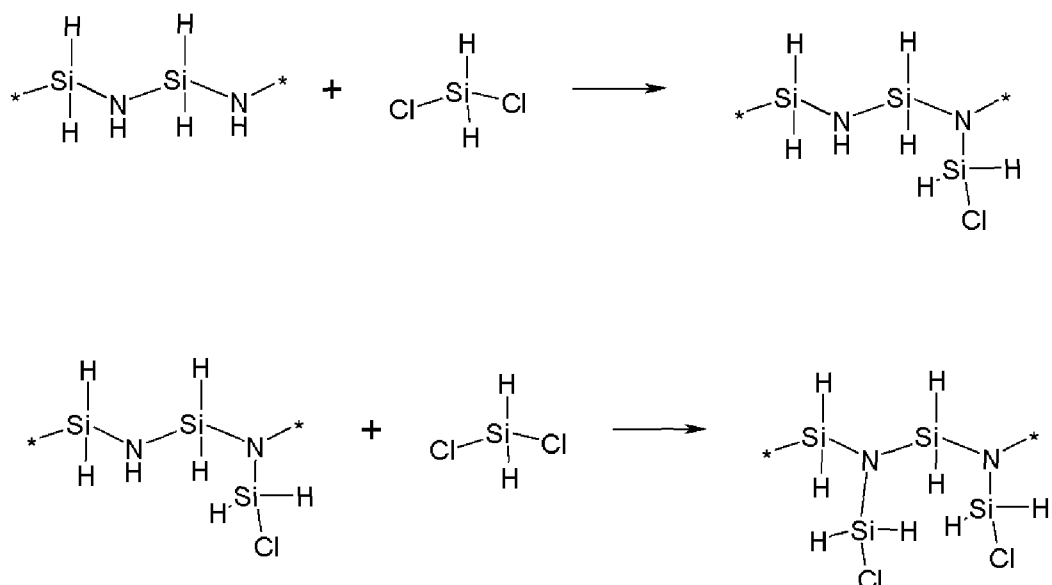
(b) その後、系に新たにクロロシラン含有物を添加し、これを加熱して(a)で得たポリマーと重合させ(例えば下記式参照)、

(c) 必要であれば、樹脂中に残っている $\text{Si}-\text{Cl}$ をアンモニアで末端処理する

方法が挙げられる。また必要に応じて(b)の処理に触媒を加えることが出来る。触媒としては3級アミンが望ましい。

[0041]

[化9]



[0042] 前記アンモノリシスの一例として、一般式： SiH_2X_2 （式中、XはF、Cl、BrまたはIを表す。）で示されるジハロシランと塩基とを反応させてジハロシランのアダクトを形成させ、該ジハロシランのアダクトとアンモニアとを反応させる方法（例えば、特許文献1参照）を説明する。反応に用いられるジハロシランとしては、反応性及び原料価格等の観点から、特にジクロロシランを使用することが好ましい。一般にハロシランは酸性であり、塩基と反応してアダクトを形成することができる。このアダクトの形成速度及びアダクトとしての安定性は、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。このため、ハロシランの種類と塩基の種類を適宜選択することにより、安定で且つ容易に無機ポリシラザン樹脂を製造することのできるアダクトが形成されればよい。この場合のアダクトの安定性は、必ずしも、アダクト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。

[0043] 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、スチビ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

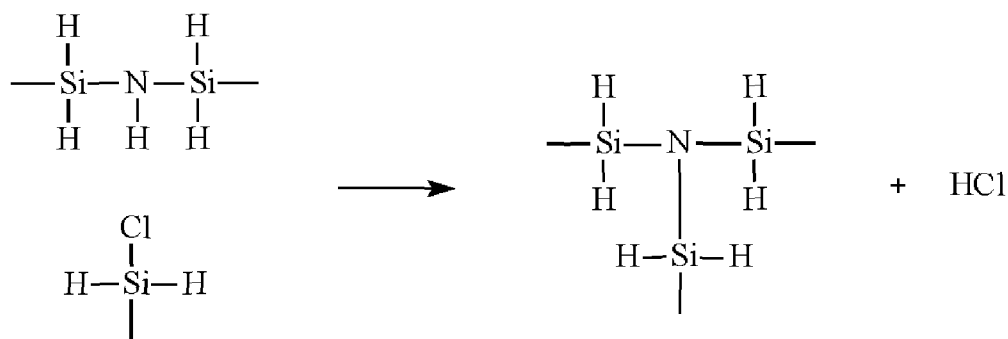
より塩基性の小さい塩基が好ましく、特にピリジンおよびピコリンが取扱上および経済上から好ましい。また、その量はシランに対して化学量論的量より過剰に存在すればよい。アンモノリシスは反応溶媒（例えば、ヘキサン、ベンゼン、ピリジン、塩化メチレン、エーテル、アセトニトリル等の軽質溶媒）中で行われるが、塩基として用いられるピリジンは溶媒としても好ましく用いられるものであることから、過剰のピリジン中にジハロシランを加えてオリゴマーを形成し、引き続きこの液にアンモニアを供給することによりアンモノリシスすることが、反応工程の簡便性などの観点から好ましい。このときの反応は、例えば、純度99%以上のジクロロシランを、 $-40 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲に調温した脱水ピリジンに攪拌しながら注入し、引き続き、 $-40 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度に調温して、純度99%以上のアンモニアを攪拌しながら注入する。アンモニアの量は、上記したようにジハロシラン1 mol に対し、 $2/3$ mol 量とすることが適当である。ここで反応液中に、粗製ポリシラザンと副生成物である塩化アンモニウムが生成する。反応により生成した塩化アンモニウムは、必要に応じ濾過により除去すればよい。

[0044] 次に（b）工程について説明する。（b）工程では、（a）工程で形成されたオリゴマーを加熱して（縮合）重合させる工程である。この（b）工程では、オリゴマーは反応溶媒中に溶解された状態で加熱される。例えば、上記したように、過剰のピリジン中にジハロシランを加えた後アンモニアを加えることによりオリゴマーを形成した場合であれば、（a）工程で得られた反応液に、必要に応じ有機溶媒を加え加熱し、残留しているアンモニアを除去しながら、得られるポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量が1,200～20,000となるように反応温度、反応時間などの調整を行う。分子量の調整は、この他、反応濃度や反応圧力、攪拌速度により行うこともできる。

[0045] この（b）工程では、系を加熱することで、下記式に示されるように、オリゴマー中のNHが他のオリゴマーの末端のSi-Cと反応し、窒素からみて3官能の樹脂が形成される。この時系の温度は $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好まし

い。温度が高い方が反応が速いが、装置の負荷が増える。通常、100～200℃で2～10時間反応させることにより、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,200～20,000の無機ポリシラザンが形成される。

[0046] [化10]



[0047] 有機溶媒としては、(イ)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、およびデカヒドロナフタレン、(ロ)鎖状飽和炭化水素、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、およびi-デカン、(ハ)環状飽和炭化水素、例えばシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびp-メンタン、(ニ)環状不飽和炭化水素、例えばシクロヘキセン、およびジペンテン(リモネン)、(ホ)エーテル、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(MTBE)、アニソールなどが挙げられる。

[0048] この(b)工程では、Si-NHとSi-Clの反応を速やかに進めるため、触媒が添加されてもよい。触媒としては、3級アミンが効果的である。3級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルプロピルアミン、N-エチルジイソプロピルアミンなどの低級アルキル(例えば炭素数1～5)3級アミンが挙げられる。また3級アミンは1分子中に複数のアミノ基が含まれても良く、このようなものの例としては、N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン、N, N, N', N'-テト

ラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。また環構造を持つものとして、1-エチルピロリジン、2,6-フルチジン、4-メチルモルホリン、1-エチルピペリジンなどが挙げられる。

[0049] これら触媒は、使用する触媒などによってその使用量は異なるが、通常オリゴマーに対し、0.01～20倍mol、より好ましくは0.1～5倍mol用いられる。このような触媒を用いる場合、使用される触媒によっても反応温度、反応時間は異なるが、一般的には、60～150℃で30分～5時間反応させることにより、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,200～20,000の無機ポリシラザンが形成される。

[0050] (c)工程は、前記(b)工程で形成された樹脂中にSi-Clが残存していれば、これを除くため行われる工程で、Si-Clをアンモニアで末端処理する工程である。樹脂中に、Si-Clが残ると、後の工程で容易にClが脱離し、さまざまな不具合を引き起こすため、この工程が必要となる。この工程では、例えば(b)工程で得られた反応液に、あるいは(b)工程で得られた無機ポリシラザン樹脂を溶媒に溶解した液に、過剰のNH₃が与えられればよい。未反応のSi-ClはNH₃と反応し、塩酸塩が形成され、沈殿するので、これをフィルターで除去する。

[0051] こうして得られた無機ポリシラザン含有溶液は、減圧蒸留され、ポリシラザン樹脂が得られる。前記のごとく、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。

[0052] こうして、ケイ素原子と窒素原子の比率(Si/N)が1.30以上の無機ポリシラザン樹脂、好ましくは1.32以上の無機ポリシラザン樹脂が得

られる。本発明の無機ポリシラザン樹脂は、有機溶媒に対する可溶性の観点、塗布膜の形状などの観点から、上記のとおり、スチレン換算重量平均分子量が1,200~20,000であるものが好ましい。

[0053] 本発明の無機ポリシラザン樹脂は、有機溶媒に溶解された溶液、すなわちコーティング組成物とされ、基板上に塗布される。塗膜は乾燥された後酸化工程に付され、必要に応じアニール処理されて、絶縁膜、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、犠牲膜などとされる。なお、コーティング組成物はトレンチ内に充填された後乾燥され、酸化工程に付されて、アイソレーション領域が形成されてもよい。

[0054] 本発明の無機ポリシラザン樹脂を含むコーティング組成物について説明する。本発明のコーティング組成物は、上記無機ポリシラザン樹脂の他有機溶媒を含む。有機溶媒は、本発明の無機ポリシラザン樹脂を溶解し、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、かつ無機ポリシラザン樹脂並びに添加剤と反応しないものであれば特に限定されるものではないが、好ましい溶媒の例としては、上記(b)工程で挙げられた有機溶媒と同様のものが挙げられる。

[0055] これらの溶媒は、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無機ポリシラザン樹脂溶液は、前記したように固体の樹脂を有機溶媒に溶解することにより製造されてもよいし、無機ポリシラザン樹脂を合成する際に無機ポリシラザン樹脂を単離することなく溶液状態で得られた無機ポリシラザン溶液をそのまま、あるいは希釈、あるいはさらに真空蒸留などの手段により濃縮することにより製造されてもよい。

[0056] 本発明の無機ポリシラザン樹脂含有コーティング組成物は、さらにシリカ転化反応促進化合物を含んでいてもよい。ここで、シリカ転化反応促進化合物とは、ポリシラザン化合物との相互反応によりポリシラザンがシリカ質物

質に転化する反応を促進する化合物である。このようなシリカ転化反応促進化合物としては、種々のものが知られているが、例えば特開平6-299118号公報に記載されているものを用いることができる。より具体的には、下記の(i)～(iii)の化合物をあげることができる。

[0057] (i) 金属カルボン酸

金属カルボン酸としては、特にニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、またはアルミニウムを含む金属カルボン酸が好ましい。このような金属カルボン酸塩を促進化合物として用いる場合には、ポリシラザン化合物の重量に対して、一般に0.01～20重量%以下、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%とされる。金属カルボン酸塩の添加量がこの範囲を超えるとゲル化することがあり、少ないと本発明の効果が得られないことがあるので注意が必要である。

[0058] (ii) N-ヘテロ環状化合物

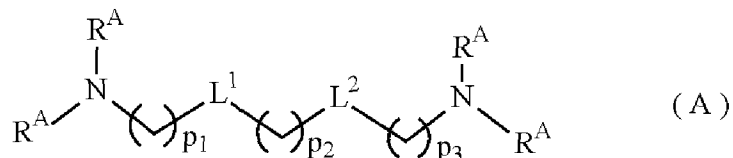
N-ヘテロ環状化合物としては、芳香族性を示さないN-ヘテロ環状化合物が好ましく、より具体的には、1,3-ジ-4-ピペリジルプロパン、4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、ジアザビシクロ-[2,2,2]オクタン、またはシス-2,6-ジメチルピペラジンが挙げられる。このようなN-ヘテロ環状化合物を促進化合物として用いる場合には、無機ポリシラザン化合物の重量に対して、一般に0.01～50重量%以下、好ましくは0.1～10重量%とされる。N-ヘテロ環状化合物の含有量が増加するとシリカ転化促進効果は増大するので好ましいが、添加後のシリカ質膜の密度が低下したり、ポリシラザンの安定性が低下して組成物の取り扱い性が悪くなることがあるので注意が必要である。

[0059] (iii) アミン化合物

アミン化合物としては、特に下記一般式(A)または(B)で示されるアミン化合物が挙げられる。

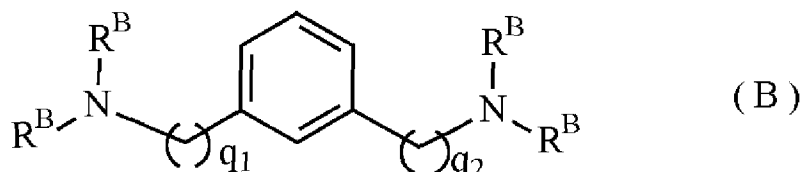
[0060]

[化11]



[0061] (式中、 R^{A} はそれぞれ独立に水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ の炭化水素基を示し、ここで、一つの窒素に結合する二つの R^{A} は同時に水素ではなく、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NR}^{\text{A}1}-$ (ここで、 $\text{R}^{\text{A}1}$ は水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の炭化水素基であり)、または $-\text{O}-$ であり、 p_1 および p_3 はそれぞれ独立に0～4の整数であり、 p_2 は1～4の整数である。)、

[0062] [化12]



[0063] (式中、 R^{B} はそれぞれ独立に水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の炭化水素基を示し、 q_1 および q_2 はそれぞれ独立に1～4の整数である。)

[0064] アミン化合物の配合量は、ポリシラザン化合物の重量に対して、一般に1～20%、好ましくは3～10%、より好ましくは4～8%、さらに好ましくは4～6%とされる。アミン化合物の配合量は、その反応促進作用や膜の緻密さを改善する効果を最大限得るために、一定量以上であることが好ましい一方で、組成物の相溶性を維持し、製膜したときの膜ムラを防ぐために一定量以下であることが好ましい。

[0065] ポリシラザン樹脂含有コーティング液には、必要に応じてその他の添加剤成分を含有させることもできる。そのような成分として、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。得られた無機

ポリシラザン樹脂含有液は、濾過精度 0.1 μm 以下のフィルターを用いて循環濾過し、粒径が 0.2 μm 以上の粗大粒子を 50 個/cc 以下まで低減させることが好ましい。

[0066] また、前記の各成分の含有量は、塗布条件や焼成条件などによって変化する。ただし、無機ポリシラザン樹脂の含有率がコーティング組成物の総重量を基準として 0.1～40 重量%であることが好ましく、0.2～30 重量%とすることがより好ましく、0.3～25 重量%とすることがさらに好ましい。また、無機ポリシラザン樹脂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 0.001～40 重量%であることが好ましく、0.005～30 重量%であることがより好ましく、0.01～20 重量%であることがさらに好ましい。

[0067] 無機ポリシラザン樹脂含有コーティング組成物を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコート法、転写法、スリットコート法等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいのはスピコート法である。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、10～2,000 nm、好ましくは 20～1,000 nm とされる。

[0068] こうしてコーティング組成物の塗布によりポリシラザン樹脂塗膜を形成した後、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。この工程は、塗膜中に含まれる溶媒の完全除去と、最終塗布工程による塗膜の予備硬化を目的とするものである。通常、プリベーク工程では、実質的に一定温度で加熱する方法がとられるが、硬化の際に塗膜が収縮し、基板凹部がへこみになったり、溝内部にボイドが生じたりすることを防ぐために、プリベーク工程における温度を制御し、経時で上昇させながらプリベーク

を行うこともできる。プリベーク工程における温度は通常50℃～300℃、好ましくは70～200℃の範囲内である。プリベーク工程の所要時間は一般に10秒～30分、好ましくは30秒～5分である。プリベーク後、必要であれば、ポリシラザン塗膜に酸化（硬化）促進剤を含有する処理液を塗布してもよい。

[0069] 酸化工程では、従来ポリシラザンの酸化工程として知られた処理の何れの方法を用いてもよい。これによりポリシラザンが酸化され、特性の優れたシリカ質膜が形成される。酸化は、硬化炉やホットプレートを用いて行われる。このとき、好ましい方法としては、例えば、水蒸気を含んだ、不活性ガスまたは酸素雰囲気下で加熱処理を行う方法、過酸化水素蒸気を含んだ水蒸気雰囲気下で加熱処理を行う方法などが挙げられる。

[0070] 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。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。処理温度は、コーティング液の組成などによっても異なるが、一般的には、高温の方が、シリカ質膜に転化する速度が速く、一方温度が低い方が、シリコン基板の酸化または結晶構造の変化によるデバイス特性への悪影響が小さくなる傾向がある。このような観点から、通常900℃以下、好ましくは200～500℃で加熱を行うことが望ましい。ここで、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15分～3時間とすることが望ましい。必要であれば、処理温度または処理雰囲気の組成を段階的に変化させることもできる。

[0071] 一方、塗布膜を過酸化水素蒸気に晒すことにより酸化することもできる。この場合、塗布膜を50～200℃に保ち、過酸化水素蒸気雰囲気下に1分

～2時間置けばよい。またこの際、水蒸気など他の蒸気や希釈ガスが含まれても構わない。塗布膜の酸化速度は一般に過酸化水素蒸気濃度が高い方が速い。

[0072] こうして、塗膜中の無機ポリシラザン樹脂はシリカ質膜（二酸化珪素）に転化されるが、必要であればさらに、ポリシラザン塗膜全体を完全にシリカ質に転化させて硬化させるために、基板全体を加熱するアニール処理工程に付される。通常は、基板全体を硬化炉などに投入して加熱するのが一般的である。アニール処理は、非酸化雰囲気でもよいし、酸化雰囲気でもよい。アニール温度は、通常300～1100℃、好ましくは、400～1000℃であり、処理時間は通常10分～5時間、好ましくは、30分～2時間である。

[0073] 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。

実施例

[0074] 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無機ポリシラザン樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は、以下の方法により測定した。

[0075] <重量平均分子量の測定>

（株）島津製作所製GPC THF溶離液を用いて測定した。

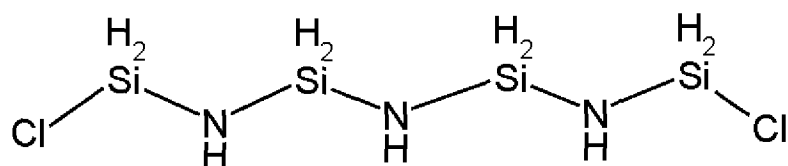
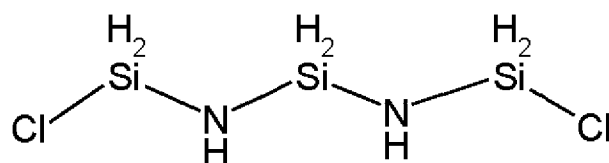
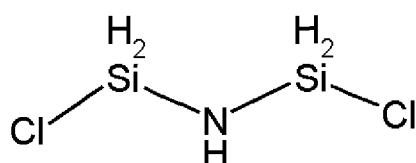
[0076] 実施例1

純度99%以上のジクロロシラン3mol（303g）を、-30℃の脱水ピリジン1kg、ジブチルエーテル3kgの混合溶媒に攪拌しながら注入した。この混合物の温度を-30℃に維持したまま、純度99.9%のアン

モニアガス 2 mol (34 g) を攪拌しながら混合物に注入した。混合物の温度を -30°C に維持しながら攪拌を続けて 2 時間反応を行い、未反応 Si-Cl を含むシラザンオリゴマー溶液を得た。(未反応 Si-Cl の存在は FTIR 日本分光製 VIR-9450 を用いて確認した。)

[0077] ここで得られたオリゴマーは、

[化13]



などで、合計の NH の数と Cl の数が等しくなる。オリゴマー形成過程で HCl が発生するが、そのほとんどは過剰なピリジンと即座に反応し、ピリジン塩酸塩を形成し沈殿する。このピリジン塩酸塩はガラスフィルターで除去した。

[0078] その後トリエチルアミン 0.5 mol (50 g) を加え、反応系の温度を 120°C に徐々に加熱し、1 時間保持した後室温まで徐冷し、スラリー状の反応混合物からピリジン塩酸塩をガラスフィルターで濾別して、濾液を得た。得られた濾液にジブチルエーテルを混合して 50°C に加熱し、20 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 5,650 の樹脂 (樹脂 A) を含む 20 重量%濃度の溶液 A とした。

[0079] 実施例 2

実施例 1 と同様の操作によって、未反応 $\text{Si}-\text{Cl}$ を含むシラザンオリゴマー溶液を得た。その後 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルジアミノメタン 2 mol (204 g) を加え、攪拌しながら反応系の温度を 80°C に徐々に加熱し、1 時間保持した後室温まで徐冷した。その後再び純度 99.9% のアンモニアガス 1 mol (17 g) を攪拌しながら注入し、30 分放置した。スラリー状の反応混合物からピリジン塩酸塩をガラスフィルターで濾別して、濾液を得た。得られた濾液にジブチルエーテルを混合して 50°C に加熱し、 20 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 $4,450$ の樹脂（樹脂 A）を含む 20 重量%濃度の溶液 B とした。

[0080] 実施例 3

純度 99% 以上のジクロロシラン 3 mol (303 g) を、 0°C の脱水ピリジン 300 g 、ジブチルエーテル 3 kg の混合溶媒に攪拌しながら注入した。この混合物の温度を 0°C に維持したまま、純度 99.9% のアンモニアガス 3 mol (51 g) を攪拌しながら混合物に注入した。混合物の温度を 0°C に維持しながら攪拌を続けて 2 時間反応を行い、ポリシラザンポリマー溶液を得た。（未反応 $\text{Si}-\text{Cl}$ を含まないことは、FTIR 日本分光製 V I R - 9450 を用いて確認した。）このポリマーの分子量は $2,300$ であった。このポリシラザンポリマー合成工程で発生したピリジン塩酸塩、塩化アンモニウムは遠心分離フィルターで除去した。

[0081] その後、2,6-ルチジン 1 mol (107 g) を加え、反応系の温度を 90°C に徐々に加熱し、攪拌しながらジクロロシランを 0.5 L/分 の流量で 1 mol (101 g) 注入した後、 0°C まで冷却した。このあと未反応 $\text{Si}-\text{Cl}$ を除去する目的で攪拌しながら純度 99.9% のアンモニアガスを 1 mol (17 g) 注入した。その後、スラリー状の反応混合物からピリジン塩酸塩をガラスフィルターで濾別して、濾液を得た。得られた濾液にジブチルエーテルを混合して 50°C に加熱し、 20 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 $7,450$ の樹脂（樹脂 C）を含む 20 重量%濃度の溶液 C とした。

[0082] 比較例 1

純度 99%以上のジクロロシラン 3 mol (303 g) を -30℃の脱水ピリジン 300 g、ジブチルエーテル 3 kg の混合溶媒に攪拌しながら注入した。この混合物の温度を -30℃に維持したまま、純度 99.9%のアンモニアガス 2 mol (34 g) を攪拌しながら混合物に注入した。混合物の温度を -30℃に維持しながら攪拌を続けて 3 時間反応を行った。その後スラリー状の反応混合物からピリジン塩酸塩をガラスフィルターで濾別して、濾液を得た。この溶液が未反応 Si-Cl を含むことは FTIR 日本分光製 VIR-9450 を用いて確認したが、大気に触れると水蒸気を吸収して白煙（塩酸）をあげるため、絶縁物前駆体として適当ではなく、評価を打ち切った。

[0083] 比較例 2

実施例 3 と同様な操作でポリシラザンポリマーを得た。すなわち、純度 99%以上のジクロロシラン 3 mol (303 g) を 0℃の脱水ピリジン 300 g、ジブチルエーテル 3 kg の混合溶媒に攪拌しながら注入した。この混合物の温度を 0℃に維持したまま、純度 99.9%のアンモニアガス 3 mol (51 g) を攪拌しながら混合物に注入した。混合物の温度を 0℃に維持しながら攪拌を続けて 3 時間反応を行った。その後スラリー状の反応混合物からピリジン塩酸塩をガラスフィルターで濾別して、濾液を得た。得られた濾液にジブチルエーテルを混合して 50℃に加熱し、20 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 2,400 のポリマー（樹脂 D）を含む 20 重量%濃度の溶液 D とした。

[0084] <ケイ素、窒素比率 (Si/N) の測定>

溶液 A~D をそれぞれシリコンウェハーに塗布し、溶媒を除去するため 50℃3 分間の乾燥を行った（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）。このサンプルについて RBS（ラザフォード後方散乱法）（測定装置：National Electrostatics Corp. 製 Pelletron 3S

DH) 測定を行うことにより、表 1 に示される結果が得られた。この結果から、樹脂 A～C は珪素原子が多く含まれるポリマーであることが確認できた。

[0085] [表1]

	実施例 1 樹脂 A	実施例 2 樹脂 B	実施例 3 樹脂 C	比較例 2 樹脂 D
Si/N	1. 4 1	1. 3 2	1. 5 4	1. 2 8

[0086] <焼成膜の収縮率及び残留応力の測定>

実施例 1～3、比較例 2 で作製した樹脂 A～D をそれぞれシリコンウェハーにスピン塗布し、150℃に加熱し3分間保持し、溶媒を蒸発させ、膜厚500nmの膜を得た。その試料を、水蒸気焼成炉（光洋サーモシステム株式会社製 VF-1000）で350℃、80%水蒸気雰囲気中で1時間の焼成を行った後、窒素雰囲気に変更し、850℃、1時間のアニールを行った。その後、それぞれの膜の収縮率（シュリンク率）及び残留応力を下記方法により測定、評価した。結果を表2に示す。

[0087] （収縮率）

150℃3分間乾燥後の膜厚を基準とし、基準膜厚からアニール処理後の膜厚を引き、これを基準膜厚で除したものを収縮率と定義し、計算した。膜厚の測定には、大塚電子製反射分光膜厚計 FE-3000を使用した。

[0088] （残留応力）

残留応力は、Tencor社製 FLX-2320を用いて測定した。

測定原理：シリコンウェハーに塗布した膜が残留応力を持つと基板（シリコンウェハー）を曲げるため、その曲率半径を測定し、応力値を算出する。

[0089]

[表2]

	実施例 1 樹脂 A	実施例 2 樹脂 B	実施例 3 樹脂 C	比較例 2 樹脂 D
収縮率	1 2 %	1 4 %	1 0 %	2 0 %
残留応力	5 MPa	1 0 MPa	2 0 MPa	2 0 MPa

[0090] 表 2 から、比較例で示される S i 含有率の低い従来公知の無機ポリシラザン樹脂を用いてシリカ質膜を得る場合に比べ、S i 含有率の高い本発明の無機ポリシラザン樹脂を用いることにより、シリカ質転化膜の収縮や残存応力の問題が大きく改善できることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 含まれるケイ素原子と窒素原子の比率 S_i / N が、1.30以上であることを特徴とする無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項2] 請求項1記載の無機ポリシラザン樹脂において、含まれるケイ素原子と窒素原子の比率 S_i / N が、1.32以上であることを特徴とする無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項3] スチレン換算重量平均分子量が1,200～20,000であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項4] 前記無機ポリシラザン樹脂が、 $S_i - NH$ と $S_i - Cl$ をともに含む無機ポリシラザン化合物を加熱し、 NH と Cl を反応させることにより得られたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項5] 前記加熱が触媒の存在下で行われることを特徴とする請求項4に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項6] 前記触媒が3級アミンであることを特徴とする請求項5に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項7] 前記無機ポリシラザン樹脂が、 $S_i - Cl$ 結合を残さないシラザンオリゴマーまたはポリマーを合成し、これにハロシランを加えて熱反応させることにより得られたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項8] 前記ハロシランがジハロシランであることを特徴とする請求項7に記載の無機ポリシラザン樹脂。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の無機ポリシラザン樹脂を含有するコーティング組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載のコーティング組成物を基板に塗布し、乾燥後、加熱した状態で水蒸気と接触させることにより酸化することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。
- [請求項11] 請求項9に記載のコーティング組成物を基板に塗布し、乾燥後、加

熱した状態で過酸化水素蒸気および水蒸気と接触させることにより酸化することを特徴とするシリカ質膜の形成方法。

[請求項12] 請求項10または11に記載のシリカ質膜の形成方法により形成されたシリカ質膜。

[請求項13] 膜の収縮量が15%以下であることを特徴とする請求項12に記載のシリカ質膜。