

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4367636号
(P4367636)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int.Cl. F I
GO3F 7/11 (2006.01) GO3F 7/11 503
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 574

請求項の数 12 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-172270 (P2004-172270)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成16年6月10日(2004.6.10)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-352107 (P2005-352107A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年12月22日(2005.12.22)	(73) 特許権者	390009531
審査請求日	平成18年10月5日(2006.10.5)		インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
			INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
			アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 犠牲膜形成用組成物、パターン形成方法、犠牲膜及びその除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成するに際し、低誘電率膜が形成された基板の低誘電率膜上に塗布され、かつ上層として反射防止膜及びフォトレジスト膜が積層される犠牲膜を形成するための犠牲膜形成用組成物であって、

(A) 下記一般式(1)及び(2)



(但し、式中Zは加水分解性基を示し、Xは酸又は熱により分解する官能基で置換されたもしくは置換されていない水酸基、置換もしくは非置換のエポキシ基、置換もしくは非置換のアシルオキシ基、置換もしくは非置換のアクリロキシ基から選ばれる有機架橋性官能基、あるいは変性により有機架橋性官能基となる官能基を示し、Yは単結合であるか、又は置換もしくは非置換の、構造中にエーテル結合、エステル結合又は飽和環状構造を持っていてもよい2価(但し、エポキシ基を構成する2つの炭素の両方と結合する場合には3価)の炭化水素基を示す。但し、Xが水酸基である場合、Yは単結合ではない。)



(但し、式中Zは加水分解性基を示し、上記式(1)中のZとは同じでも異なってもよい。Rは水素原子、又は置換もしくは非置換の、他の有機基との間で架橋反応を起こさない1価炭化水素基を示す。nは0~3の整数である。)

で示される加水分解性シランの共加水分解縮合物、あるいは該共加水分解縮合物を変性した樹脂であって、上記式(1)の有機架橋性官能基による架橋反応可能な、重量平均分子

量が500以上である有機官能性シリコン樹脂：100質量部

(B) 架橋剤：0～20質量部

(C) 酸発生剤：0.001～5質量部

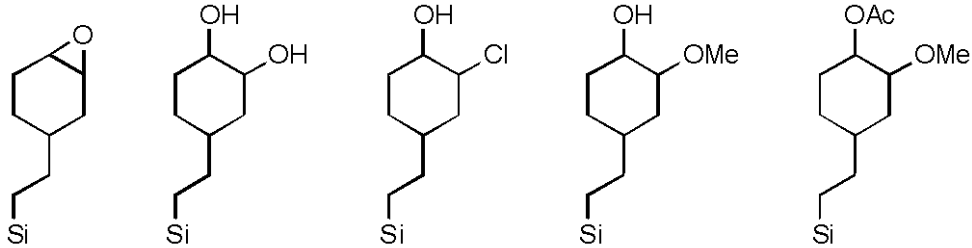
(D) 有機溶剤：100～10,000質量部

を含有してなることを特徴とする犠牲膜形成用組成物。

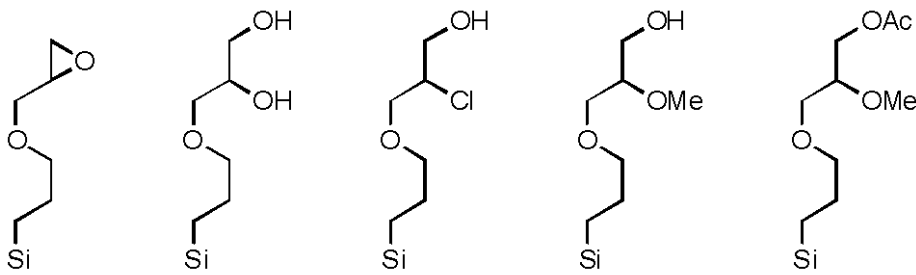
【請求項2】

(A) 成分の一般式(1)中のX-Y-Si構造が、下記から選ばれる構造である請求項1記載の犠牲膜形成用組成物。

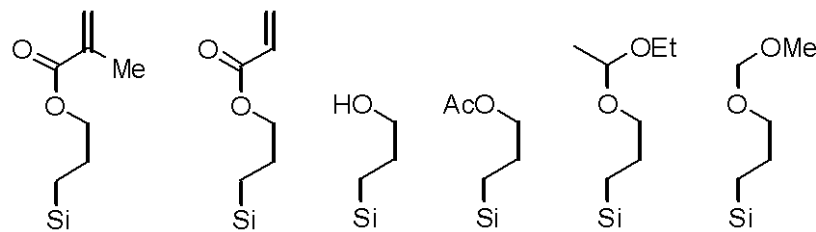
【化1】



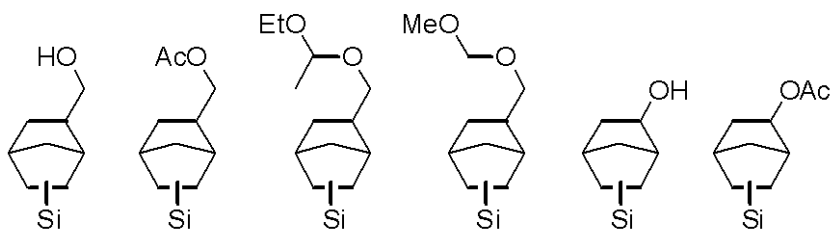
10



20



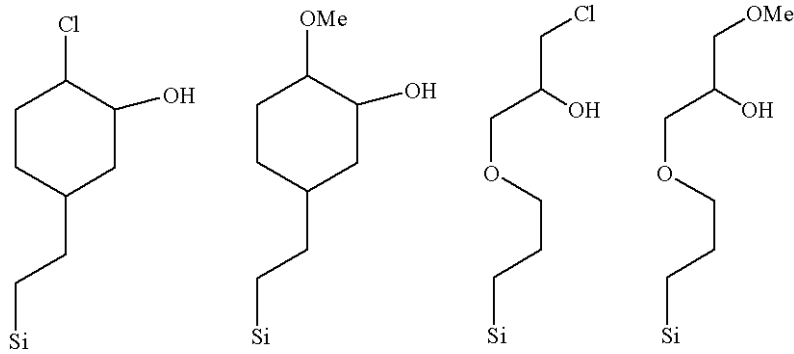
30



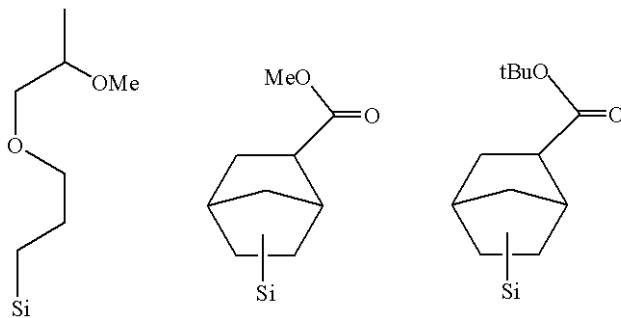
(式中、Meはメチル基、Acはアセチル基、Etはエチル基を示す。)

40

【化 2】



10



20

(式中、Me はメチル基、tBu はtert-ブチル基を示す。)

【請求項 3】

(B)成分の架橋剤が、(A)成分100質量部に対し1質量部以上含有され、上記式(1)の有機架橋性官能基と酸触媒存在下に反応することにより(A)成分に対する硬化性を示す請求項1又は2記載の組成物。

【請求項 4】

(A)成分が、(A)成分のシリコン樹脂1g中に一般式(1)に由来する単位が0.5~7mmolとなるよう、一般式(1)で示されるシラン類と一般式(2)で示されるシラン類の量を調整した共加水分解縮合によって得られたシリコン樹脂である請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

30

【請求項 5】

(A)成分が、一般式(1)及び一般式(2)で示されるシラン類の共加水分解縮合物において、これらシラン類双方の芳香族基を含む単位の合計が全体の単位に対して10mol%以下である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 6】

(A)成分が、芳香族基を含まないシリコン樹脂である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 7】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板に請求項1乃至6のいずれか1項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、次いでストリップ液で犠牲膜を溶解除去して基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

40

【請求項 8】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成

50

された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更にプラズマ処理した後、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

【請求項 9】

リソグラフィにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更に犠牲膜中の有機架橋を加熱分解処理した後、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

10

【請求項 10】

リソグラフィにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更にプラズマ処理の後に加熱処理を行うか、あるいは加熱処理の後にプラズマ処理を行った後に、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を基板上に塗布し、ベークして得られる犠牲膜。

【請求項 12】

請求項 11 記載の犠牲膜を酸性又は塩基性のストリップ液で処理することにより、下層の低誘電率膜に対して高い選択率で溶解することを特徴とする犠牲膜の除去方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保存安定性に優れ、フィリング特性、塗膜の均一性に優れた犠牲膜を形成し得る犠牲膜形成用組成物、並びにパターンの形成方法、形成された犠牲膜、及び犠牲膜の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、より高度な微細加工技術が求められている。また、特に U L K / 銅配線を基本とする次世代の半導体装置の加工技術においては、化学的、物理的な強度が十分でない材料を使いこなすための、材料に優しい加工方法が求められている。特に比誘電率 2.7 以下の多孔質な Si 系低誘電材料の加工技術に関しては、洗浄、エッチング、CMP など、工程全般にわたる工程の見直しや、それらに適した新規な材料が求められている。

40

【0003】

例えば、ピアファーストプロセスによるデュアルダマシン製造工程において、スピア・リチャードらは反射防止コーティング/フィリング材料として、スピンオンガラス系の材料を提案している(特許文献 1~3: 特表 2003-502449 号公報、米国特許第 6

50

、268、457号明細書、米国特許第6、506、497号明細書)。あるいは、反射防止効果のないスピノンガラス材料を、低誘電率膜の加工用フィリング材料として提案している。しかしながら、スピノンガラス系の材料は、構造的にシリカ系低誘電率膜との類似性が高く、CF系ドライエッチング加工時の形状は問題ないものの、ウェットエッチング時に選択比が得られにくく、ストリップ後の形状のコントロールが困難であった。一方、有機系材料系のフィリング材料を使用した場合は、酸素系ドライエッチング工程後の、低誘電率加工時のCF系ドライエッチング時に、有機膜と低誘電率の界面付近に形状異常を発生し易いという問題点があった。

【0004】

【特許文献1】特表2003-502449号公報

【特許文献2】米国特許第6、268、457号明細書

【特許文献3】米国特許第6、506、497号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、比誘電率が2.7以下のSi系低誘電率膜の加工方法として、前記の諸問題を一挙に解決し得る、新規な犠牲膜形成用組成物、これを用いたパターン形成方法、犠牲膜及びその除去方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、従来の検討から、シリコン系材料は有機材料との間に良好なエッチング選択性をとりうることができるが、ケイ素系材料でもシリコン系材料同士の場合、特にドライエッチングでは良好な選択性は得られにくく、ウェットエッチングにおいても、縮合度の大きな相違がある場合を除いて、選択比をとることは困難であり、しかも、たとえ縮合度の低い材料を使用した場合でも、エッチングやベーキングプロセスを通じて、その縮合度が高まっていくために、エッチングの選択比は期待するほど高くすることができないという知見を得ていた。

【0007】

また、シリコン系材料を主体とするレジンにおいては、従来のシロキサン結合のみで重合/架橋するいわゆるSOD(スピノン絶縁膜)タイプのレジンに対して、有機官能基をシロキサンの導入しておき、ある程度重合の進んだシロキサン同士を有機官能基を利用して架橋することで、保存安定性を飛躍的に高めることができるという技術を見出している(特願2003-157807号)が、更に鋭意検討を行った結果、シリコン系材料同士の架橋導入した有機構造の効果により、特にウェットエッチング時に他のシリコン系材料との間に選択性が得られることを見出し、本発明に至った。

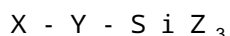
【0008】

即ち、本発明は、下記の犠牲膜形成用組成物、パターン形成方法、犠牲膜及びその除去方法を提供する。

請求項1:

リソグラフィーにより基板にパターンを形成するに際し、低誘電率膜が形成された基板の低誘電率膜上に塗布され、かつ上層として反射防止膜及びフォトレジスト膜が積層される犠牲膜を形成するための犠牲膜形成用組成物であって、

(A) 下記一般式(1)及び(2)



(1)

(但し、式中Zは加水分解性基を示し、Xは酸又は熱により分解する官能基で置換されたもしくは置換されていない水酸基、置換もしくは非置換のエポキシ基、置換もしくは非置換のアシルオキシ基、置換もしくは非置換のアクリロキシ基から選ばれる有機架橋性官能基、あるいは変性により有機架橋性官能基となる官能基を示し、Yは単結合であるか、又は置換もしくは非置換の、構造中にエーテル結合、エステル結合又は飽和環状構造を持っていてもよい2価(但し、エポキシ基を構成する2つの炭素の両方と結合する場合には3

10

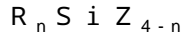
20

30

40

50

価)の炭化水素基を示す。但し、Xが水酸基である場合、Yは単結合ではない。)



(2)

(但し、式中Zは加水分解性基を示し、上記式(1)中のZとは同じでも異なってもよい。Rは水素原子、又は置換もしくは非置換の、他の有機基との間で架橋反応を起こさない1価炭化水素基を示す。nは0~3の整数である。)

で示される加水分解性シランの共加水分解縮合物、あるいは該共加水分解縮合物を変性した樹脂であって、上記式(1)の有機架橋性官能基による架橋反応可能な、重量平均分子量が500以上である有機官能性シリコーン樹脂：100質量部

(B)架橋剤：0~20質量部

(C)酸発生剤：0.001~5質量部

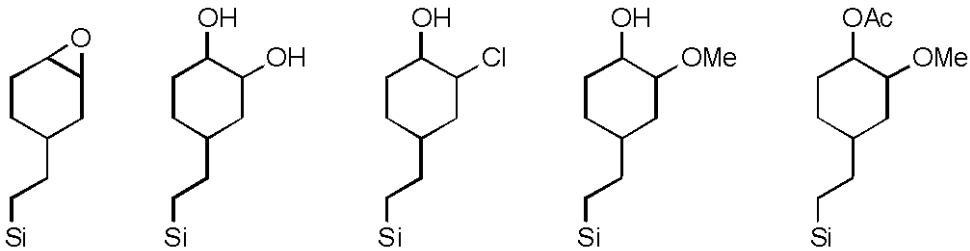
(D)有機溶剤：100~10,000質量部

を含有してなることを特徴とする犠牲膜形成用組成物。

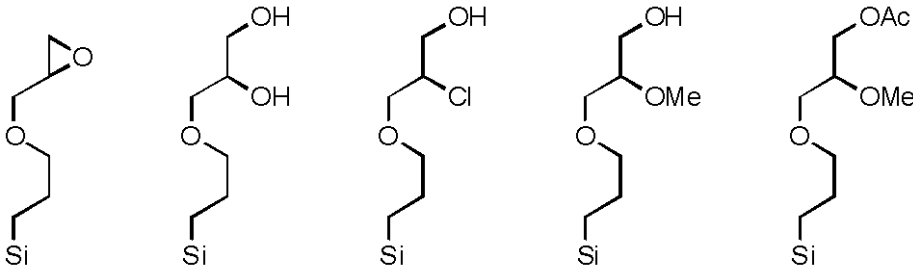
請求項2：

(A)成分の一般式(1)中のX-Y-Si構造が、下記から選ばれる構造である請求項1記載の犠牲膜形成用組成物。

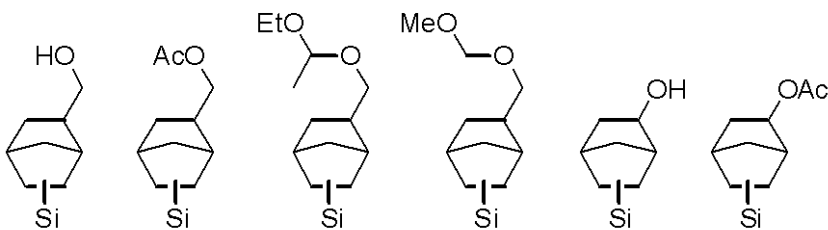
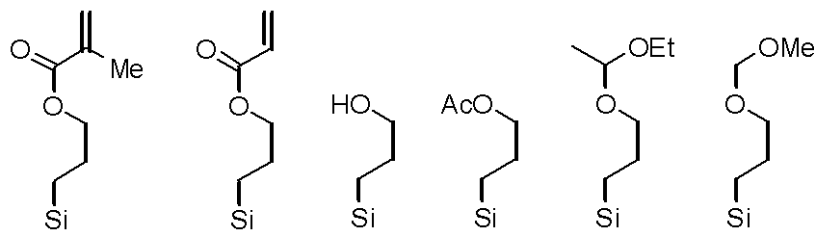
【化11】



20



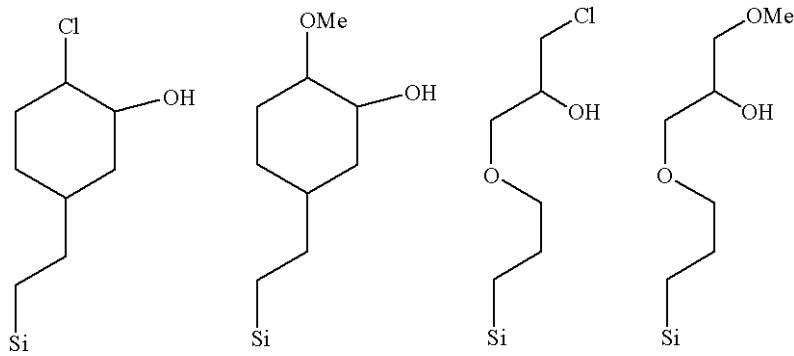
30



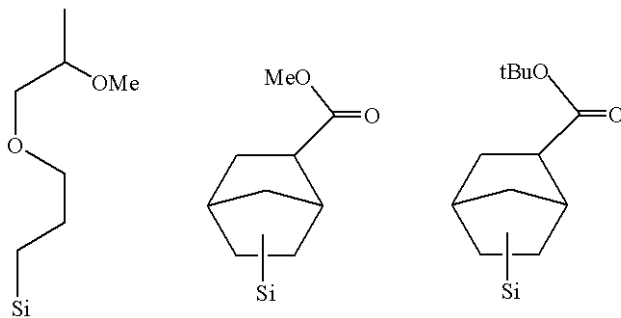
40

(式中、Meはメチル基、Acはアセチル基、Etはエチル基を示す。)

【化 1 2】



10



20

(式中、Meはメチル基、tBuはtert-ブチル基を示す。)

請求項 3 :

(B)成分の架橋剤が、(A)成分100質量部に対し1質量部以上含有され、上記式(1)の有機架橋性官能基と酸触媒存在下に反応することにより(A)成分に対する硬化性を示す請求項1又は2記載の組成物。

請求項 4 :

(A)成分が、(A)成分のシリコーン樹脂1g中に一般式(1)に由来する単位が0.5~7mmolとなるよう、一般式(1)で示されるシラン類と一般式(2)で示されるシラン類の量を調整した共加水分解縮合によって得られたシリコーン樹脂である請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

30

請求項 5 :

(A)成分が、一般式(1)及び一般式(2)で示されるシラン類の共加水分解縮合物において、これらシラン類双方の芳香族基を含む単位の合計が全体の単位に対して10mol%以下である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

請求項 6 :

(A)成分が、芳香族基を含まないシリコーン樹脂である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

請求項 7 :

40

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板に請求項1乃至6のいずれか1項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、次いでストリップ液で犠牲膜を溶解除去して基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

請求項 8 :

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成

50

された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更にプラズマ処理した後、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

請求項 9 :

リソグラフィにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更に犠牲膜中の有機架橋を加熱分解処理した後、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

10

請求項 10 :

リソグラフィにより基板にパターンを形成する方法であって、低誘電率材料膜が形成された基板上に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を塗布し、ベークして犠牲膜を形成し、該犠牲膜上に反射防止膜を形成し、次いでフォトレジスト膜用組成物を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該フォトレジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該フォトレジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクにして上記反射防止膜、上記犠牲膜、及び低誘電率材料膜をエッチングし、更にプラズマ処理の後に加熱処理を行うか、あるいは加熱処理の後にプラズマ処理を行った後に、ストリップ液で犠牲膜を溶解除去して該基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法。

20

請求項 11 :

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の犠牲膜形成用組成物を基板上に塗布し、ベークして得られる犠牲膜。

請求項 12 :

請求項 11 記載の犠牲膜を酸性又は塩基性のストリップ液で処理することにより、下層の低誘電率膜に対して高い選択率で溶解することを特徴とする犠牲膜の除去方法。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明の組成物を用いることによって、保存安定性に優れ、フィリング特性、密着性、塗膜の均一性に優れ、またストリップ液に対する溶解性の高い犠牲膜を得ることができ、特にULK膜の加工時の精度を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

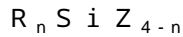
本発明に使用するシリコーン樹脂は、下記一般式(1)及び(2)の加水分解性珪素化合物を共加水分解、縮合することにより得ることができる。

40



(但し、式中Zはアルコキシ基、アセトキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン基などの加水分解性基を示し、Xは酸又は熱により分解する官能基で置換されたもしくは置換されていない水酸基、置換もしくは非置換のエポキシ基、置換もしくは非置換のアシルオキシ基、置換もしくは非置換のアクリロキシ基などの有機架橋性官能基、あるいは変性により有機架橋性官能基となる官能基を示し、Yは単結合であるか、又は置換もしくは非置換の、構造中にエーテル結合、エステル結合又は飽和環状構造を持っていてもよい2価(但し、エポキシ基を構成する2つの炭素の両方と結合する場合には3価)の炭化水素基を示す。但し、Xが水酸基である場合、Yは単結合ではない。)

50



(2)

(但し、式中Zは加水分解性基を示し、上記式(1)中のZとは同じでも異なってもよい。Rは水素原子、又は置換もしくは非置換の、他の有機基との間で架橋反応を起こさない1価炭化水素基を示す。nは0~3の整数である。)

【0011】

Xは本発明の組成物を塗布した後、加熱により酸発生剤から発生する酸を触媒として架橋形成反応を起こし得る官能基であり、YはXとポリマー鎖の珪素とを結ぶ有機基である。1つのYに2つ以上の有機架橋性官能基が結合されている場合もあるが、技術上取り扱いを大きく変える必要はないため、上記定義では1つの有機架橋性官能基をXとし、他方の有機架橋性官能基をその他の置換基とみなすものとする。技術上のポイントとして、架橋密度については後述するが、架橋密度を計算する際には1つのYに2つの有機架橋性官能基が結合されている場合にも1つの架橋を形成するものとして計算するものとする。

10

【0012】

Xに関する標記における、酸又は熱により分解する官能基で置換された水酸基とは、犠牲膜形成用組成物を塗布後、成膜時の加熱により分解して水酸基を形成し、これが他のポリマーあるいは架橋剤の架橋形成反応活性基と反応して架橋を形成することのできる官能基である。酸又は熱で分解する保護基としては、有機合成に常用される酸分解性保護基が何れも適用可能である。好ましい保護基としてはアセタール及びケタールがあり、代表的なものの例示として、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-t-ブトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-メトキシ-1-プロピル基、1-エトキシ-1-プロピル基、1-プロポキシ-1-プロピル基、1-イソプロポキシ-1-プロピル基、1-ブトキシ-1-プロピル基、1-t-ブトキシ-1-プロピル基、1-シクロヘキシルオキシ-1-プロピル基等が挙げられる。また、1,2-あるいは1,3-ジオールの場合には、ケタールが利用でき、アセトナイドが代表例として挙げられる。また、3級アルキル基も水酸基の酸又は熱不安定保護基として利用でき、代表的なものの例示としては、t-ブトキシ基、t-アミルオキシ基、ネオペンチルオキシ基が挙げられる。

20

【0013】

エポキシ基は、保存安定性が高く、かつ他の架橋性置換基やエポキシ基自身とも反応して架橋を容易に形成する、特に好ましい置換基である。エポキシ基は2,3-エピ-1-プロポキシ基のように珪素側鎖の鎖状の骨格に対して末端に導入することができ、またエポキシ基の珪素側と逆側に置換基を持った形、即ち側鎖の中間にも導入することもできる。このように鎖状の形で導入された場合には対応する一般式(1)のYは2価の有機基となる。また、エポキシシクロヘキシル骨格、エポキシノルボルニル骨格のように、珪素に側鎖として結合した環状の骨格、あるいはスペーサーを挟んで珪素と結合した環状の骨格中にもエポキシ基を導入することができる。このように環状構造中に導入されたエポキシ基がXである場合にはYは3価の有機基となる。

30

アシルオキシ基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタンカルボキシ基の他、t-ブトキシカルボニルオキシ基等も使用し得る。

40

置換もしくは非置換のアクリロキシ基としては、代表的にはアクリル基、メタクリル基が挙げられるが、-位、-位に置換基を有していてもよく、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【0014】

Yの構造は特に制限を受けることはないが、後述するように、本発明の犠牲膜はフッ素系ガスプラズマによるエッチングに対し、エッチング速度が下がることは好ましくないため、脂肪族より選ばれることがより好ましい。また後述する犠牲膜層を溶解除去し易くするために、除去前にプラズマ処理や熱分解工程を入れる場合、よりマイルドな条件で目的を達成するためには、環構造を持たないシラン類の使用を適量加えてやることが有効で

50

ある。これはプラズマ処理の場合には、炭素密度が上がることにより有機基のプラズマ耐性が上がるためであるが、熱分解については、本研究の成果として観察された。更に熱分解に有利な要件としては、Xが水酸基又はエポキシ基であることである。また別の有利な架橋反応活性構造は、ビニル基のカルボニル側の炭素が置換された、あるいは非置換のアクリル構造を挙げることができる。

一方、Yに環構造が入ると、樹脂のTgが高くなるものと思われ、合成上取り扱いが容易になる他、インターミキシングを起こしにくい良好な膜を得ることができる。このため、実際には用途に応じいくつかの組み合わせを検討して最終的な組成が決定される。

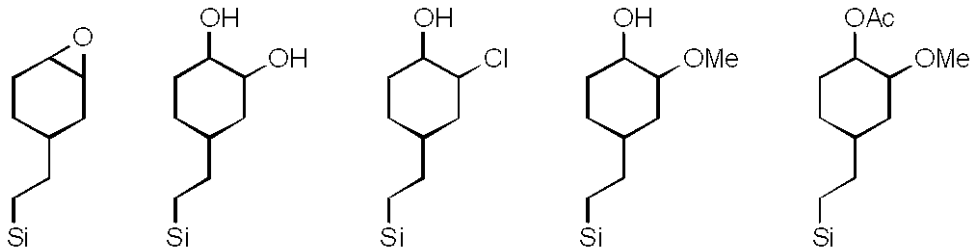
【0015】

式(1)におけるX-Y-Si構造として代表的なものを以下に示す。なお、下記式においてMeはメチル基、Acはアセチル基、Etはエチル基を示す(以下、同様)。

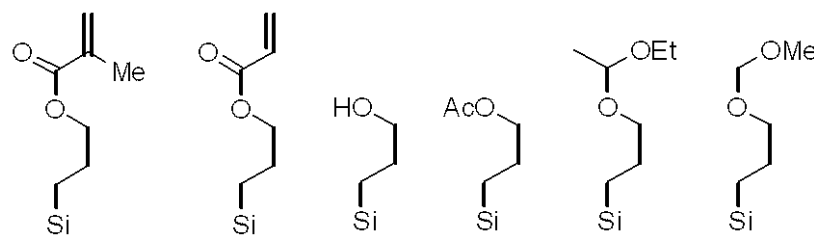
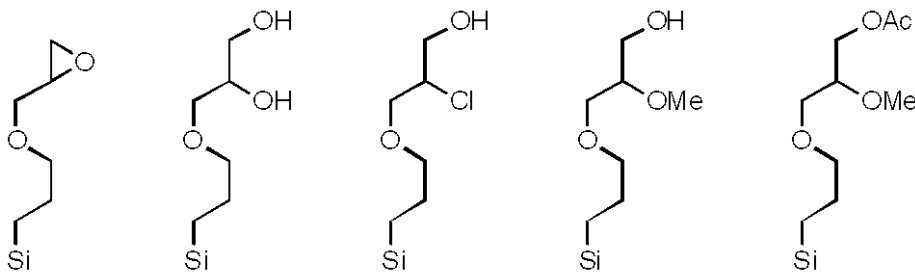
10

【0016】

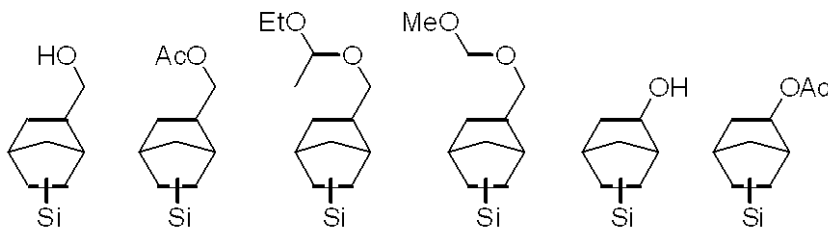
【化1】



20



30



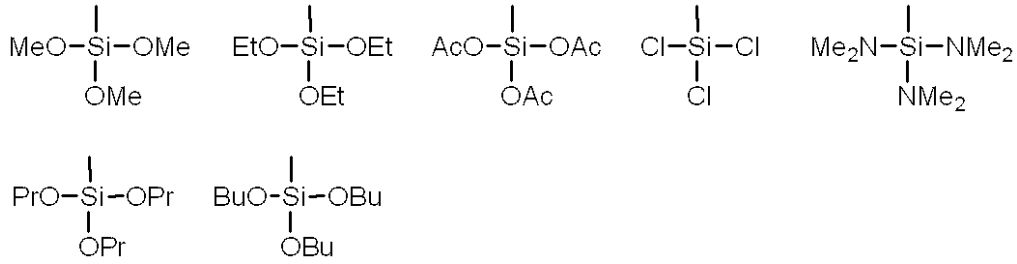
40

【0017】

また、式(1)中のSiZ₃の構造としては下記式の構造を挙げることができる。なお、Prはプロピル基、Buはブチル基、tBuはtert-ブチル基を示す(以下、同様)。

【0018】

【化2】



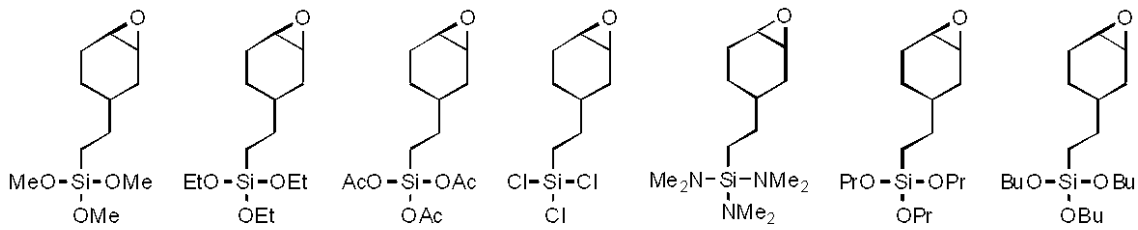
【0019】

即ち、式(1)に示す加水分解性珪素化合物の例としては、下記式に示すエポキシシラン類、カルピノール型シラン類及びその水酸基を保護したタイプのシラン類、エステル型シラン類、エーテル型シラン類、オレフィン型シラン類、及びそれらの誘導体などが挙げられる。

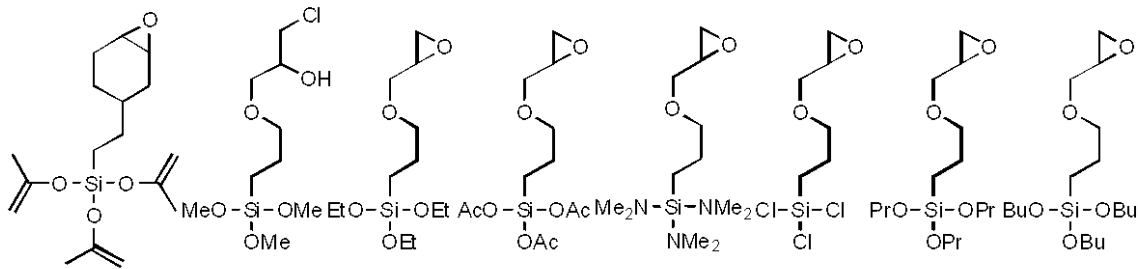
10

【0020】

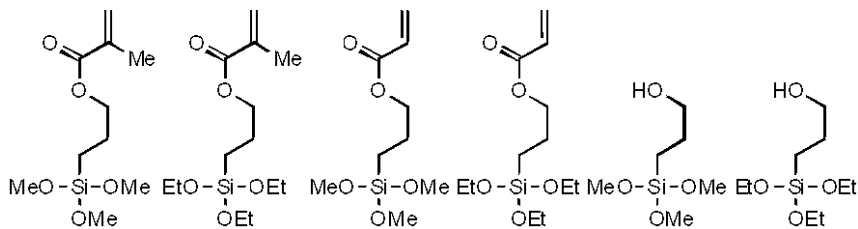
【化3】



20

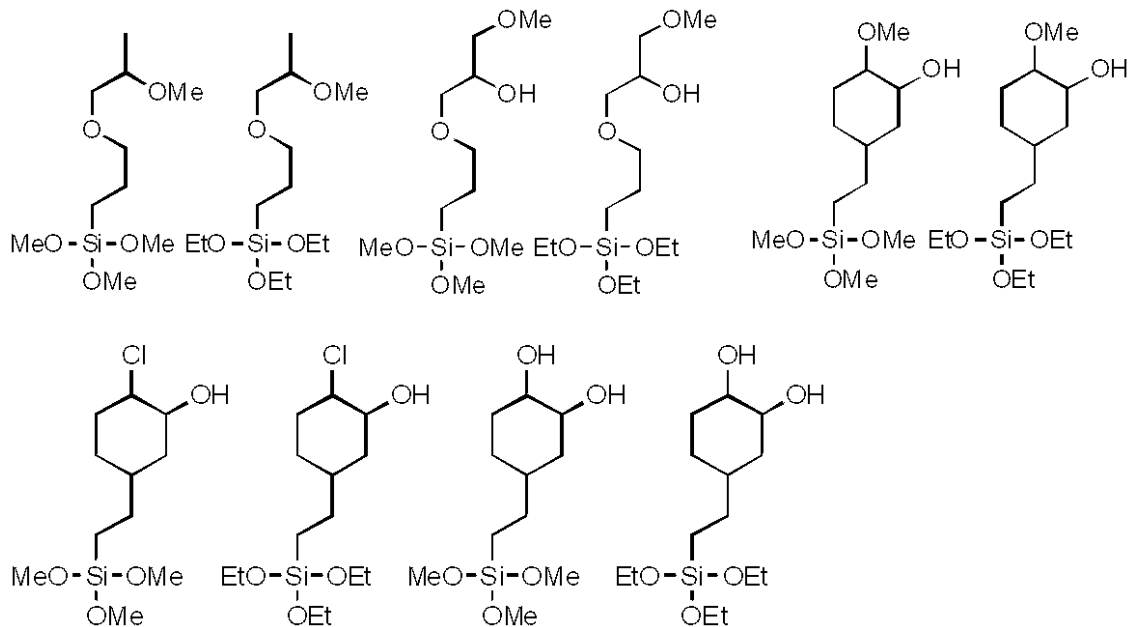


30



【0021】

【化6】



10

【0024】

一般式(2)に示す加水分解性シラン化合物において、Xは上記の通りである。Rは水素原子、又は置換又は非置換の、他の有機基との間で架橋反応を起こさない1価炭化水素基であるが、基本的には本発明の組成物を被加工基板上に塗布した後、成膜時の酸と熱によって、架橋反応に活性でないものであれば、特に制限はない。水素原子、鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基の他、酸素官能基を持ったものとして、熱あるいは酸分解性でないアルコキシ基で置換されたアルキル基やハロゲン、シアノ基を持ったアルキル基、更にはシリル基、シロキシ基を持ったアルキル基等を好ましく選択することができる。

20

【0025】

一般式(2)の単位は、犠牲膜中でシリコーン樹脂間に有機架橋が架かりすぎると、最終工程のストリップ液による溶解が困難になるため、それを防ぐ目的で加えられるものであるが、Rの構造はドライエッチング工程での犠牲膜のエッチング速度に影響を与える。本発明の犠牲膜がもっとも有効に使用できるSi系の低誘電率材料膜を加工するためのドライエッチングは一般にフッ素系のガスを用いた条件で行われる。このフッ素系のドライエッチングに対し、本発明の犠牲膜は後述の通り、低誘電率材料膜と同程度のエッチング速度を持っていることが好ましい。このためRとして芳香族化合物を選んだ場合、他の置換基の分子量によっても変わるが、ポリマー中の構成単位量として10mol%を超えて加えると、エッチング速度が要求に対し大きく下がってしまう。そこで、一般式(1)のY及び一般式(2)のRの双方について、芳香族を含有する単位の合計はポリマー全体に対して10mol%以下であることが好ましく、またエッチング特性に関する要求を完全に満たすためには芳香族を含む単位は使用しないことが望ましい。逆に、炭素数4を超えないアルコキシ基のような酸素官能基が置換されたRは、含まない場合に比較してエッチング速度を上げる働きがあるため、好ましい効果を得ることができる。フッ素化されたアルキル基も酸素官能基と同様、エッチング速度を上げる働きがある。但し、フッ素化されたアルキル基のみであると、膜の自由エネルギー等のバランスをとることができなくなり、他の層との密着性が十分取れなくなる危険があるので、一般には酸素官能基を持ったものと組み合わせることが好ましい。

30

40

【0026】

Rとしては、水素原子、又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、炭素数1~20、特に1~15のアルキル基、1位以外にアルコキシ基が置換されたアルキル基、ハロゲン置換アルキル基等が挙げられる。上記シラン化合物の具体例としては、上記酸素官能基を持つものとして、3-メトキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メトキシブ

50

ロピルジメチルエトキシシラン、3-メトキシプロピルジメチルアセトキシシラン、3-エトキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-エトキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-エトキシプロピルジメチルアセトキシシラン、3-プロポキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-プロポキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-プロポキシプロピルジメチルアセトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルアセトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルジメチルアセトキシシランなどの1官能性シラン化合物、

10

3-メトキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メトキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メトキシプロピルメチルジアセトキシシラン、3-エトキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-エトキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-エトキシプロピルメチルジアセトキシシラン、3-プロポキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-プロポキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-プロポキシプロピルメチルジアセトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジアセトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルメチルジアセトキシシランなどの2官能性シラン化合物、

20

3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、3-メトキシプロピルトリエトキシシラン、3-メトキシプロピルトリアセトキシシラン、3-エトキシプロピルトリメトキシシラン、3-エトキシプロピルトリエトキシシラン、3-エトキシプロピルトリアセトキシシラン、3-プロポキシプロピルトリメトキシシラン、3-プロポキシプロピルトリエトキシシラン、3-プロポキシプロピルトリアセトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、(2,3-ジメトキシプロピルオキシ)プロピルトリアセトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、(2-メトキシプロピルオキシ)プロピルトリアセトキシシランなどの3官能性シラン化合物等が挙げられる。

30

【0027】

また、Rに酸素官能基の置換がないものも一般式(2)の単位のシラン類として使用でき、入手容易なもの代表例を挙げると、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルジメチルアミノシラン、トリメチルアセトキシシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルジメチルアミノシラン、フェニルジメチルアセトキシシランなどの1官能性シラン化合物、

ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルビス(ジメチルアミノ)シラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、フェニルメチルビス(ジメチルアミノ)シランなどの2官能性シラン化合物、

40

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリス(ジメチルアミノ)シラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリス(ジメチルアミノ)シラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリプトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニル

50

トリクロロシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリクロロシラン、neo-ペンチルトリメトキシシラン、neo-ペンチルトリエトキシシラン、neo-ペンチルトリクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジアセトキシシランなどの3官能性シラン化合物、

トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどの4官能性シラン化合物を挙げることができる。

10

【0028】

共加水分解・縮合物は、これらの加水分解性シラン化合物の混合物を水と接触させることにより共加水分解、縮合することで合成することができる。その際、酸触媒あるいは塩基触媒の存在下で反応を行うことができる。また、この反応は有機溶媒中で行うことができる。これらの反応で好適に利用される酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフロロ酢酸、トリフロロメタンスルホン酸、過塩素酸、リン酸、クエン酸などを使用することができる。また、塩基触媒としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、コリン、ジエチルヒドロキシルアミン、DBU、DBNなどを使用することができる。有機溶剤としては、エタノール、IPA、MIBK、アセトニトリル、DMA、DMFなどの極性溶媒を選択することが好ましい。

20

【0029】

加水分解・縮合物であるシリコーン樹脂の重量平均分子量(GPCポリスチレン換算)は500以上、好ましくは1,000~100,000、更に好ましくは2,000~10,000である。重量平均分子量が低すぎると成膜性、及び架橋性に問題があり、高すぎると溶解性に問題が生じる。

【0030】

本発明に係る(A)成分のシリコーン樹脂は、上記方法により得られた樹脂を変性した後に(A)成分として使用することもできる。ここでの変性とは樹脂上の官能基を別の官能基に化学変換することを意味する。例えば架橋反応性を調整するために、樹脂上のエポキシ基に対し、塩基性でカルボン酸と反応させることで-ヒドロキシカルボキシレートに変換したり、場合によってはヒドロキシ基を塩基性条件下でハロゲン化アルキルによって非架橋性のアルキルエーテル基に変性することもできる。更に特殊なケースとしては、非架橋性の4-メトキシベンジルオキシアルキル基を、酸化条件下、架橋性のヒドロキシアルキル基に変性することもできる。

30

【0031】

本発明に係る(A)成分のシリコーン樹脂は、上記式(1)及び(2)の加水分解性シランの共加水分解・縮合物であって、上記式(1)のシランに基づく単位の含有率は、膜の形成、反射防止膜塗布時のインターミキシング防止だけでなく、ストリップ液に対する溶解性に大きな影響を与える。

40

【0032】

即ち、犠牲膜を成膜した後、犠牲膜状に反射防止膜を塗布した際、シリコーン樹脂間の架橋密度が低すぎると、反射防止膜組成物との間でインターミキシングが起り、反射防止膜の機能が損なわれる可能性がある。このインターミキシングを防ぐために必要な架橋の量は、使用するシリコーン樹脂の分子量によっても多少変化するが、目安としてポリマー1g中に上記式(1)のシランに由来する単位が0.5mmol以上含まれていることが好ましく、より好ましくは1mmol以上である。

【0033】

一方、ストリップ液に対する溶解性は、架橋量の増加により低下する。被加工基板のS

50

i系低誘電率材料膜に対し、十分速い溶解速度を得るためには、ストリップ前にプラズマ処理あるいは加熱を行わずに、ストリップ液による溶解除去を行う場合、上記式(1)のシランに基づく単位の含有率は3 mmol / ポリマー1 g以下であることが好ましい。また、アルゴンプラズマのようなプラズマ処理をすると、ストリップ溶液に対する溶解性を上げてやることができ、プラズマ処理後にストリップ液で処理する場合には、含有率は6 mmol / ポリマー1 g以下であることが好ましい。更に、セラミック化したSiCが形成できないよう加熱条件をよくコントロールして有機基をある程度分解してやると、優位にストリップ液に対する溶解速度を上げてやることができ、有用である。この加熱後にストリップ液で処理する場合には、含有率は8 mmol / ポリマー1 g以下であることが好ましく、より好ましくは7 mmol / ポリマー1 gである。なお、上記の含有率の「/ ポリマー1 g」という表現は、シランの加水分解基が全てSi-O-Siに変化するものと仮定して、構成成分のシラン単位の組成から求めたものである。

10

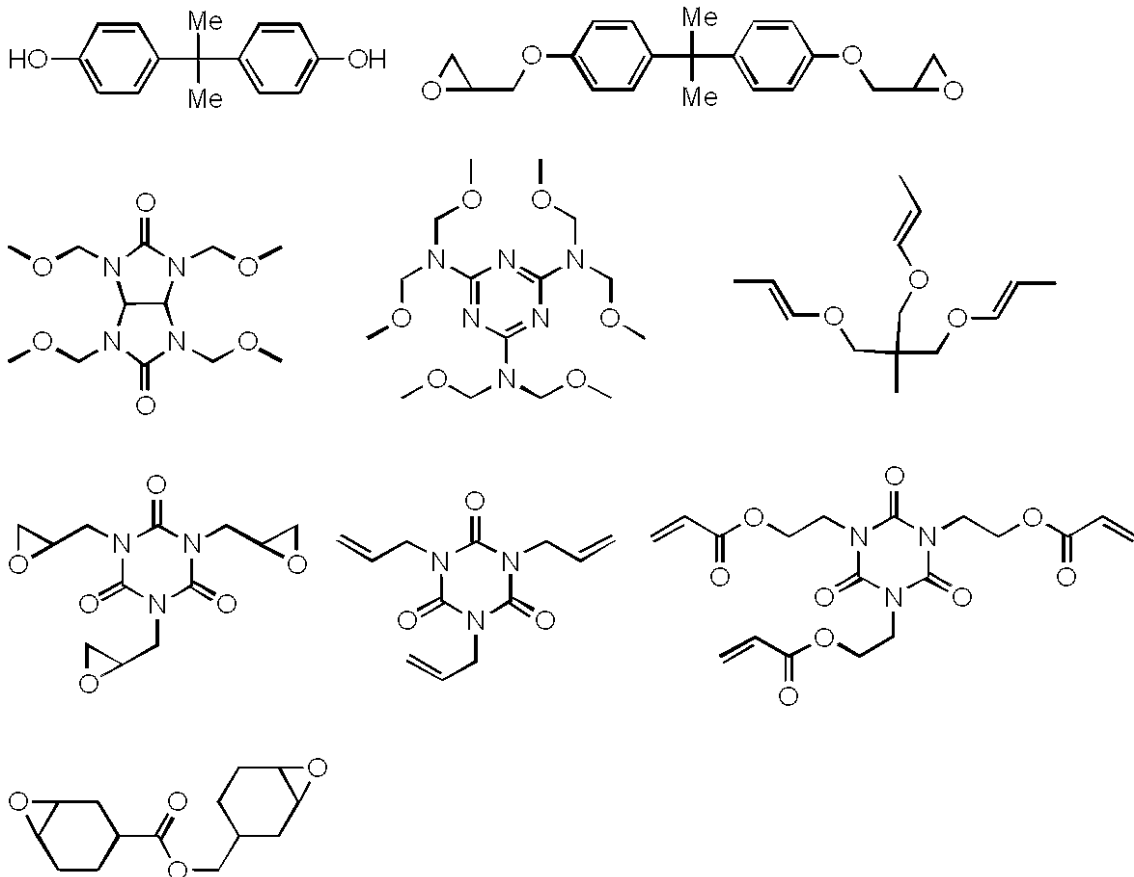
【0034】

(B)成分の架橋剤としては、(A)成分の架橋部位、即ち式(1)に示すX(=有機架橋性基)と反応性のある化合物を適宜選択することができる。但し、Xがエポキシ基、メタクリル基、アクリル基の場合など、自己重合性のある場合や、例えばXとして、カルボン酸基と水酸基、エポキシ基と水酸基など2種以上組み合わせることにより、シリコーン樹脂同士が有機架橋可能な場合は架橋剤の使用は省略することもできる。好適な架橋剤の例としては、下記式の化合物を挙げることができる。

20

【0035】

【化7】



30

40

【0036】

(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0~20質量部である。

【0037】

(C)成分の酸発生剤は加熱により酸を発生する化合物で、架橋反応の触媒として働く。

本発明に使用される酸発生剤としては、下記式に示すようなオニウム塩類、トリアゾー

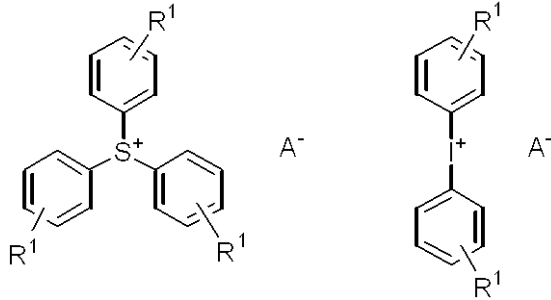
50

ル誘導体、ジアゾメタン誘導体類、ビスルホン誘導体類、グリオキシム類、スルホン酸エステル誘導体類で熱分解温度が220以下にあるものが好ましい。

【0038】

【化8】

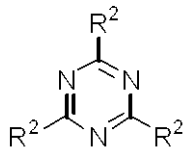
オニウム塩



10

(R¹は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基等の有機基)

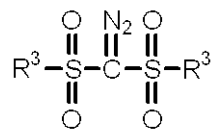
トリアジン類



20

(R²は、部分的又は完全にハロゲン化したアルキル基等の有機基)

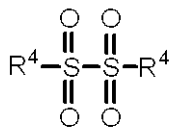
スルホニルジアゾメタン類



30

(R³は、有機基)

ジスルホン類



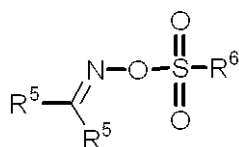
40

(R⁴は、アリール基等の有機基)

【0039】

【化 9】

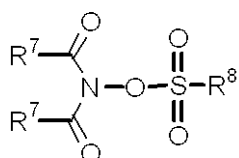
オキシムスルホネート類



(R⁵は、CN、スルホニルオキシイミド、カルボニル等の電子求引基、あるいはそれらと共役した不飽和基等の有機基、R⁶は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基等の有機基)

10

イミドスルホネート類



(R⁷は、1価の有機基又はR⁷同士が更に結合して環を形成する有機基、R⁸は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基等の有機基)

20

【0040】

上記式中、オニウム塩、特にトリアリールスルホニウム塩は保存安定性が高く、使用し易い酸発生剤である。イオウに置換している芳香族基は特に制限はないが、無置換、あるいは必要に応じ溶解性を上げるためにアルキル又はアルコキシ基が置換したフェニル基が好ましく使用できる。カウンターアニオンとしては、フッ素化アルキルスルホン酸類、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホン酸等が好ましく使用でき、フッ素化されたアリールスルホン酸としてはパーフルオロベンゼンスルホン酸等を例示することができ、フッ素を含まないスルホン酸としてはp-トルエンスルホン酸、ブタンスルホン酸、カンファースルホン酸などが例示される。これらの置換基やカウンターアニオンはジアリールヨードニウム塩(上段右)についても全く同じものが使用できるが、ジアリールヨードニウム塩は有機溶剤に対する溶解性が低いため、ヨード原子に置換した芳香族基にはアルキル基が置換されていることが好ましい。

30

【0041】

ハロゲン化アルキル基で置換されたトリアジン類も酸発生剤として使用できる。上記式中、R²は部分的にあるいは完全にハロゲン化されたアルキル基を表す。スルホニルジアゾメタン類も酸発生剤として使用できる。上記式中R³で示した置換基は芳香族でも脂肪族でもよい。ジスルホンも酸発生剤として使用できる。ジスルホンの置換基として選ばれるのは一般には芳香族である。オキシムスルホネート類も酸発生剤として使用できる。但し、保存安定性を確保するためには窒素と2重結合を形成している炭素に電子吸引力が必須である。シアノ基、パーフルオロアルキル基、カルボニル基が置換された化合物、あるいはグリオキシムスルホネートが好ましく使用できる。イミドスルホネートも好ましい酸発生剤として使用できる。イミド側は合成上得やすい環状イミドであることが多い。またスルホニル基の置換基R⁸もオニウム塩で使用したものが選択できる。

40

【0042】

これらのものの代表的なものは市販の試薬として購入することができ、具体的にはみどり化学のカタログに示す下記の化合物、

TPS-105、TPS-102、TPS-103、TPS-109、MDS-103、

50

MDS - 105、MDS - 109、MDS - 205、BDS - 109、DTS - 102、
 DTS - 103、DTS - 105、DPI - 105、DPI - 106、DPI - 109、
 DPI - 201、BI - 105、MPI - 103、MPI - 105、MPI - 106、M
 PI - 109、BBI - 102、BBI - 103、BBI - 105、BBI - 106、B
 BI - 109、BBI - 110、BBI - 201、TAZ - 100、TAZ - 101、T
 AZ - 102、TAZ - 103、TAZ - 104、TAZ - 106、TAZ - 107、T
 AZ - 108、TAZ - 109、TAZ - 201、TAZ - 203、TAZ - 204、T
 AZ - 110、TAZ - 113、TAZ - 118、TAZ - 122、TAZ - 123、T
 AZ - 140、DAM - 101、DAM - 102、DAM - 103、DAM - 105、D
 AM - 201、DAM - 301、DAM - 401、DS - 100、DS - 101、PAI
 - 01、PAI - 101、PAI - 106、PAI - 1001、NAI - 100、NAI
 - 1002、NAI - 1003、NAI - 1004、NAI - 101、NAI - 105、
 NAI - 106、NAI - 109、NI - 100、NI - 1002、NI - 1003、N
 I - 1004、NI - 101、NI - 105、NI - 106、NI - 109、NDI - 1
 01、NDI - 105、NDI - 106、NDI - 109SI - 101、SI - 105、
 SI - 106、SI - 109、PI - 105、PI - 106、PI - 109

などを挙げることができる。

【0043】

(C)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.001~5質量部、好ま
 しくは0.5~2質量部である。

【0044】

本発明には、(D)成分として有機溶剤を用いることができる。用いられる有機溶剤と
 しては、(A)成分~(C)成分を均一に溶解し、好ましくは200以下の沸点を持つ
 ものなら特に制限は無いが、例えば、EL(乳酸エチル)、PGMEA(プロピレングリ
 コールモノエチルエーテルアセテート)、PGME(プロピレングリコールモノエチルエ
 ーテル)、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、アニソール、エチレングリコール、
 MIBK(メチルイソブチルケトン)、PnP(プロピレングリコールプロピルエーテル
)などを挙げることができる。

【0045】

(D)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して100~10,000質量部
 、好ましくは200~5,000質量部である。

【0046】

なお、本発明の組成物には、必要に応じ、界面活性剤等を配合することができる。ここ
 で、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシ
 エチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサ
 イド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げら
 れる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム
 (株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-2
 0」、「KH-30」、「KH-40」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS
 -401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、
 メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、
 「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ま
 しくはフロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「KH-20」、「K
 H-30」(いずれも旭硝子(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製
)が挙げられる。

【0047】

次に、本発明の犠牲膜形成用組成物を用いてパターンを形成する場合のプロセスを図面
 を参照して説明する。

まず、図1は段差のない基板1上に低誘電率材料膜2を形成し、それに深い穴あるいは
 溝2aを、常法によるフォトレジストにより加工し、フォトレジストを剥離した後の状態

10

20

30

40

50

を表している。この低誘電率材料膜 2 を基板 1 を傷つけることなく更に別の位置を加工するためには、図 2 のように、一旦穴あるいは溝 2 a を埋めてやる必要がある。この穴あるいは溝 2 a を埋める働きをするのが本発明の犠牲膜 3 である。

本発明の犠牲膜 3 は、本発明の犠牲膜形成用組成物を塗布、焼成することで得られる。この場合、犠牲膜の厚さも適宜選定されるが、通常 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。また、焼成条件は $120 \sim 250$ 、 30 秒 \sim 5 分が好ましい。

その後、図 3 に示すように、犠牲膜 3 上に反射防止膜 4 を形成し、次いでフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜 5 を形成する。反射防止膜 4、フォトレジスト膜 5 を形成する材料としては公知のものを使用して常法によって形成し得、それらの膜厚も適宜選定される。

次に、図 4 に示すように、常法に従ってフォトレジスト膜 5 にパターン露光を行った後、現像液で現像してフォトレジスト膜 5 にパターン形成を行い、次いで図 5 に示すように、パターン化されたフォトレジスト膜 5 をマスクにしてドライエッチング法により反射防止膜 4 にパターンを形成する。

更に、図 6 に示すように、犠牲膜 3 及び低誘電率材料膜 2 をドライエッチング法によりパターン形成する。この場合、ドライエッチング法としてはフッ素系のガスプラズマエッチングが好ましい。なお、この加工時に犠牲膜 3 と低誘電率材料膜 2 のエッチング速度が大きく異なると、犠牲膜 3 で埋めた穴あるいは溝付近の低誘電率材料膜 2 がその他の部分に対し設計通りの深さに加工できなくなることが分かる。先に記述したように、上記犠牲膜中の炭素含有量、酸素官能基等を加減すること、又はフッ素原子の導入により、このエッチング速度を揃えることが好ましいため、犠牲膜形成用組成物の (A) 成分、(B) 成分の種類、量を選定することが好ましい。

その後、図 7 に示すように、ストリップ液によりフォトレジスト膜 5、反射防止膜 4、犠牲膜 3 の各残渣を除去する。この場合、ストリップ液としては酸性又は塩基性のものを使用し得る。具体的には、希フッ酸、フッ化アンモニウム溶液、緩衝液型フッ酸溶液、EKC テクノロジー社製 EKC - 680、EKC - 5920、ATMI 社製 AP - 811、水酸化トリメチルアンモニウム溶液、EKC テクノロジー社製 EKC - 2255、三菱瓦斯化学製 ELM - C20 - 200、ELM - R10 などが挙げられる。

【0048】

架橋密度が低い犠牲膜では、ストリップ液による処理を行う前に、特別の処理を行わなくても低誘電率材料膜に対し十分溶解速度が速いので、低誘電率材料膜を傷つけずに溶解除去できるが、架橋密度を $3 \text{ mmol} / \text{ポリマー} 1 \text{ g}$ 程度に上げた犠牲膜では、特別の処理なしでは十分な溶解速度差が得難い。なお、架橋密度とは、ポリマー原料とした加水分解性シランが全て加水分解して Si - O - Si 結合を形成し、更に導入した架橋基が全て架橋を形成したと仮定した場合の値であり、実際の膜中の物理量を表すものではないが、この値を使用することで、目安とすることができる。

【0049】

この溶解速度差を得るための一つの方法は、プラズマ処理により有機成分をある程度除去してやる方法である。プラズマの種類としては、不活性ガス、例えばアルゴンプラズマによる処理は副次的な反応を起こさずに溶解速度を向上させてやることができる。この方法を使用すると、架橋密度が $6 \text{ mmol} / \text{ポリマー} 1 \text{ g}$ 程度まで対応でき、犠牲膜と反射防止膜のインターミキシングの問題を引き起こし難い犠牲膜を選択することができる。

【0050】

また、低誘電率材料膜を傷つけずに行うことができる前処理で、処理後の犠牲膜と低誘電率材料膜のストリップ液に対する溶解速度差を優位に与える方法が加熱による有機架橋成分の分解である。犠牲膜形成用組成物に用いた一般式 (1) のシランに由来する単位が樹脂 1 g 中に 8 mmol 以下、特に 7 mmol 以下である場合、 $180 \sim 400$ で 1 時間以内の加熱によって犠牲膜のストリップ液に対する溶解速度を上げることができる。加熱温度が 400 を超えると、それ以下の温度で加熱した場合よりも溶解速度が遅くなる場合がある。この溶解速度低下はセラミック化による SiC の形成が原因であると推定さ

10

20

30

40

50

れる。

【実施例】

【0051】

以下、製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[製造例1]

500mlのフラスコに超純水50g、エタノール100g、25%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液5gを仕込み、窒素雰囲気下、40℃で(2,3-ジメトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン38.13g、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3.55gの混合液を25分かけて滴下した。4時間熟成後、ここに酢酸1.65gにて中和し、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え、水層を分離後、有機層を超純水100gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート135gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い、103.6gの溶液を得た。不揮発分は22.3wt%であった。得られたシリコーン樹脂の重量平均分子量は2,244(GPCポリスチレン換算)であった。

10

【0052】

[製造例2]

500mlのフラスコに超純水50g、エタノール100g、25%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液16gを仕込み、窒素雰囲気下、40℃で(2-メトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン30.29g、アセトキシプロピルトリメトキシシラン6.67gの混合液を25分かけて滴下した。4時間熟成後、ここに酢酸1.65gにて中和し、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え、水層を分離後、有機層を超純水100gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート135gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い、98.7gの溶液を得た。不揮発分は22.8wt%であった。得られたシリコーン樹脂の重量平均分子量は2,080(GPCポリスチレン換算)であった。

20

【0053】

[製造例3]

500mlのフラスコに超純水50g、エタノール100g、25%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液5gを仕込み、窒素雰囲気下、40℃で(2,3-ジメトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン21.3g、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン12.4gの混合液を25分かけて滴下した。4時間熟成後、ここに酢酸1.65gにて中和し、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え、水層を分離後、有機層を超純水100gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート135gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い、123gの溶液を得た。不揮発分は20.0wt%であった。得られたシリコーン樹脂の重量平均分子量は1,650(GPCポリスチレン換算)であった。

30

40

【0054】

[製造例4]

500mlのフラスコに超純水50g、エタノール100g、25%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液45.8gを仕込み、窒素雰囲気下、40℃で(2-メトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン7.1g、2-アセトキシメチルシクロ[2.2.1]ヘプタニルトリメトキシシラン32.3gの混合液を25分かけて滴下した。4時間熟成後、ここに酢酸1.65gにて中和し、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え、水層を分離後、有機層を超純水100gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gを加えて減圧下(20hP

50

a) で濃縮を行い、135 g の溶液を得た。不揮発分は17.0 wt %であった。得られたシリコン樹脂の重量平均分子量は1,700 (GPCポリスチレン換算)であった。

【0055】

[製造例5]

500 ml のフラスコに超純水50 g、エタノール100 g、25%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液34.7 gを仕込み、窒素雰囲気下、40℃で(2-メトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン2.0 g、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン20.1 g、アセトキシプロピルトリメトキシシラン18.1 gの混合液を25分かけて滴下した。4時間熟成後、ここに酢酸1.65 gにて中和し、減圧下(100 hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200 gを加え、水層を分離後、有機層を超純水100 gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150 gを加えて減圧下(20 hPa)で濃縮を行い、130 gの溶液を得た。不揮発分は18.5 wt %であった。得られたシリコン樹脂の重量平均分子量は1,800 (GPCポリスチレン換算)であった。

【0056】

[実施例1~9]

試験片の作製

製造例1~5で作製したシリコン樹脂に対して、表1のように架橋剤、酸発生剤、及び界面活性剤を添加し、PGMEAにて希釈することにより塗布組成物を得た。次いで、シリコンウエハ上に塗布し、200℃のホットプレート上で90秒焼成することにより、膜厚0.20 μmの犠牲膜を得た。

なお、膜厚測定にはJ.A.WOOLLAM社製M-2000Vを使用した。

これを以下のストリップ液に対する溶解試験に供した。

【0057】

【表1】

	シリコン樹脂	配合比	架橋剤	酸発生剤	界面活性剤
			CEL2021	BBI-109	FC-430
実施例1	製造例1	100	0	0.5	1
実施例2	製造例1	100	0	1	1
実施例3	製造例1	100	10	1	1
実施例4	製造例2	100	10	0.5	1
実施例5	製造例2	100	5	1	1
実施例6	製造例2	100	10	1	1
実施例7	製造例3	100	—	1	1
実施例8	製造例4	100	10	1	1
実施例9	製造例5	100	—	—	1

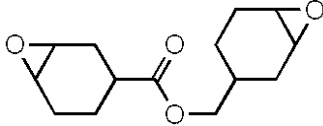
*配合比単位は質量部(不揮発分)

FC-430: 界面活性剤(スリーエム社製)

BBI-109: ターシャリーブチルフェニルヨードニウムノナフレート(みどり化学製)

CEL2021: 下記式の架橋剤(ダイセル化学製)

【化10】



【0058】

[比較例1]

ハネウェル社製 ACCUFILLET-28 (SOG系犠牲膜組成物) を基板に塗布後、130 にて60秒、次いで200 にて60秒焼成した。

【0059】

[比較例2]

東京応化製 THMR-iP3300 (ノボラック系犠牲膜組成物) を基板に塗布し、100 にて90秒、次いで200 にて90秒焼成した。

【0060】

プラズマ処理

各試験片をプラズマエッチング装置 (東京エレクトロン社製 TE-8500P) 中、以下の条件で処理した。

チャンバー圧力	40 kPa
RFパワー	400 W
ガス	アルゴン
時間	20 sec

10

20

加熱処理

各試験片を350 のホットプレート上で15分間加熱した。

ストリップ液に対する溶解性試験

各試験片に対し、前処理なしのもの、上記プラズマ処理を行ったもの、上記加熱処理を行ったもの、上記プラズマ処理の後に加熱処理を行ったものの計4種類を用意し、それぞれを DHF (0.5% 希フッ酸水溶液) あるいは EKC-2255 (EKCテクノロジー社製塩基性剥離液) で処理した。

処理条件 DHF	: 室温 3分間
EKC-2255	: 50 , 10分間

30

浸漬後、試験片を純水でリンスした後乾燥し、剥離結果の判定をした。

判定方法

上記剥離処理を行った試験片の判定は残存膜厚を測定し、90%以上膜厚が減少したものを、89~50%を、49~5%を、4%以下を×とした。結果を表2に示す。

【0061】

【表 2】

処理	DHF (0.5%)				EKC-2255			
	無し	プラズマ	加熱	プラズマ + 加熱	無し	プラズマ	加熱	プラズマ + 加熱
実施例 1	○	○	◎	—	○	○	◎	—
実施例 2	○	○	◎	—	○	○	◎	—
実施例 3	○	○	◎	—	○	○	◎	—
実施例 4	○	○	◎	—	○	○	◎	—
実施例 5	△	○	○	◎	△	△	◎	—
実施例 6	△	○	○	◎	△	△	◎	—
実施例 7	△	△	○	◎	△	△	○	◎
実施例 8	×	△	○	◎	×	△	○	◎
実施例 9	×	×	○	◎	×	×	○	◎
比較例 1	○		×		×			
比較例 2	×		×		×			

10

20

【0062】

なお、上記剥離条件に対する対照として、以下の条件でULK膜を調製した。

材料としては、メチルトリメトキシシラン75質量部、テトラエトキシシラン80質量部、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン55質量部の共加水分解縮合体を調製し、この縮合体90質量部、テトラメトキシメチルグリコウリル9質量部、ターシャリーブチルヨードニウムカンファースルホネート1質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900質量部で溶解してULK膜形成用組成物とした。これをシリコンウエハー上に塗布し、200℃で120秒加熱することにより、K値が2.7であるULK膜を得た。

これを上記2条件によるストリップ液で処理を行ったが、減膜は観測されなかった。

【0063】

[実施例10]

なお、上記熱処理条件を決定するため、実施例9の試験片を用いて以下の実験を行った。

熱処理条件：大気下で(1)180℃ / 15分、(2)300℃ / 15分、(3)350℃ / 15分、(4)425℃ / 15分

ストリップ液：EKC-2255 (EKCテクノロジー社製塩基性剥離液)

ストリップ条件：50℃, 5分浸漬

測定項目：膜厚減少量 (nm/min)

測定結果を表3に示す。

【0064】

30

40

50

【表 3】

実施例	熱処理条件	180℃ / 15分	300℃ / 15分	350℃ / 15分	425℃ / 15分
10	膜厚減少量	0	24	36	11

【0065】

180 ではストリップ性が顕れないが、300 ~ 350 の範囲ではストリップ性が顕れた。一方、425 では再びストリップ性が失われるが、これは膜がセラミック化

10

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】パターン化された低誘電率材料膜を形成した基板の断面図である。

【図2】低誘電率材料膜上に犠牲膜を形成した状態の断面図である。

【図3】犠牲膜上に反射防止膜及びフォトリソ膜を形成した状態の断面図である。

【図4】フォトリソ膜をパターン形成した状態の断面図である。

【図5】更に反射防止膜をパターン形成した状態の断面図である。

【図6】犠牲膜 / 低誘電率材料膜をパターン形成した状態の断面図である。

【図7】フォトリソ膜、反射防止膜、犠牲膜を除去した状態の断面図である。

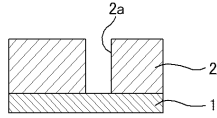
20

【符号の説明】

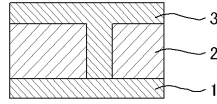
【0067】

- 1 基板
- 2 低誘電率材料膜
- 2 a 穴あるいは溝
- 3 犠牲膜
- 4 反射防止膜
- 5 フォトリソ膜

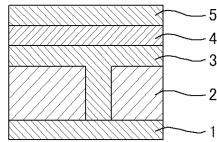
【図 1】



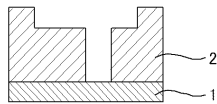
【図 2】



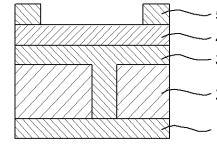
【図 3】



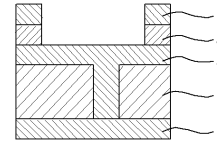
【図 7】



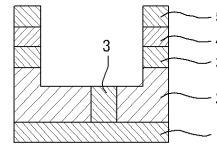
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (74)代理人 100114513
弁理士 重松 沙織
- (74)代理人 100120721
弁理士 小林 克成
- (74)代理人 100124590
弁理士 石川 武史
- (72)発明者 濱田 吉隆
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 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 荻原 勤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 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 岩淵 元亮
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 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 浅野 健
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 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 上田 貴史
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 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 ダーク ファイファー
アメリカ合衆国 1 0 5 6 2、ニューヨーク州 ヨークタウン ハイッ IBMワトソン研究所内

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 0 6 4 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 2 9 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 3 4 4 8 5 (J P , A)
国際公開第 0 3 / 0 8 9 9 9 2 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 F 7 / 1 1
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7