

明 細 書

発明の名称：ケイ素質緻密膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の製造に利用することが可能なケイ素質緻密膜を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ケイ素質膜は、硬度および密閉性が比較的高いため、半導体素子の製造分野では各種の用途に使用されるものである、具体的には、基板や回路等のハードコート膜、ガスバリア膜、基材強度向上膜などの用途に用いられるものである。このようなケイ素質膜としては各種のものが検討されている。非特許文献1には、ポリシラザンを基材表面に塗布および乾燥した後、不活性雰囲気下でキセノンエキシマーレーザー（波長172nm）を照射することでSiON層を形成させることが開示されている。また、特許文献1にも同様の方法により、高性能なガスバリア膜を得ることが開示されている。このように、Si-N、Si-H、およびN-H結合を有する材料を用いて、優れた特性を有するケイ素質膜を形成させることが検討されている。

[0003] 例えば特許文献1には、より安定な被膜を得るために被膜の製造工程を複数回繰り返す方法が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、照射される光が波長172nmに限定されている場合には、緻密性が十分でない場合があることがわかった。

また特許文献2には、触媒を含むポリシラザンを基材表面に塗布および乾燥した後、水蒸気を含む雰囲気中において、真空紫外線（波長230nm未満）及び紫外線（波長230～300nm）を同時、相前後または交互に照射し、シリカ質膜を形成する方法が開示されている。しかし、この場合もケイ素質膜の緻密性には改良の余地があった。

[0004] また、特許文献3には真空紫外光の照射時、雰囲気中の酸素含有率が高いと、形成される被膜中のSi-O結合の含有率が増加し、ガスバリア性能が

劣化することが報告されている。この知見より高いガスバリア性能を達成するためにはS i - O結合を多く含む被膜ではなく、S i - N結合を多く含む被膜が好ましいと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-146226号公報

特許文献2：特表2009-503157号公報

特許文献3：特開2011-143327号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of Photopolymer Science and Technology Volume 23, Number 2 (2010) 225 - 230

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の課題を解決するために、被膜中のS i - O結合の含有率が低く、緻密性の高いケイ素質膜を形成させるための方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によるケイ素質緻密膜の形成方法は、下記の工程：

(1) シラザン結合を有するポリマーと、溶媒とを含んでなる被膜形成用組成物を調製する、被膜形成用組成物調製工程、

(2) 前記被膜形成用組成物を基板上に塗布して塗膜を形成させる塗布工程、

(3) 前記塗膜に、最大ピーク波長が160～179nmである光を照射する第一照射工程、および

(4) 第一照射工程後の塗膜に、最大ピーク波長が第一照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも10～70nm長い光を照射する第二照射工程を含んでなることを特徴とするものである。

[0009] また、本発明によるケイ素質緻密膜は、前記の方法により形成させたものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、被膜中の Si-O 結合の含有率が低く、Si-N 結合の含有率が高いことにより、緻密性が高く、優れたガスバリア性能を有するケイ素質緻密膜を形成させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]例5における、光照射処理後（破線）と、過熱水蒸気処理後（実線）の IR スペクトル。

[図2]例1における、光照射処理後（破線）と、過熱水蒸気処理後（実線）の IR スペクトル。

[図3]例37における、光照射処理後（破線）と、過熱水蒸気処理後（実線）の IR スペクトル。

発明を実施するための形態

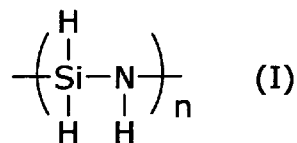
[0012] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0013] 本発明において、ケイ素質緻密膜は基板の片面または両面に形成される。ここで、基板は特に限定されず、金属、無機材料、有機材料などの任意のものから選択される。ベアシリコン、必要に応じて熱酸化膜などを成膜したシリコンウェハー、などを用いることもできる。なお、ケイ素質緻密膜は、基板の片面だけではなく、必要に応じて両面に形成することもできるが、その場合にはその目的に適した基板を選択する必要がある。

[0014] 本発明によるガスバリア性被膜の形成方法においては、それらの基板表面の一方または両方にシラザン結合を有するポリマーと溶媒とを含む被膜形成用組成物を塗布する。ここで本発明に用いられるシラザン結合を有するポリマーは特に限定されず、本発明の効果を損なわない限り任意に選択することができるが、典型的にはポリシラザン化合物が用いられる。ポリシラザン化合物を用いる場合は、無機化合物あるいは有機化合物のいずれのものであってもよい。これらポリシラザンのうち、無機ポリシラザンとしては、例えば

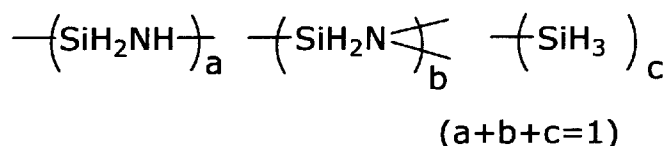
一般式（I）で示される構造単位を有する直鎖状構造を包含するペルヒドロポリシラザンが挙げられる。

[化1]



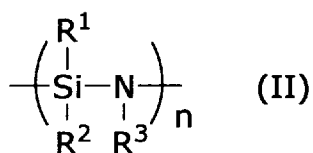
[0015] これらのペルヒドロポリシラザンは、従来知られている任意の方法により製造することができ、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含むもので、下記の化学式で表すことができるものである。

[化2]



[0016] また、オルガノポリシラザンを用いることもできる。例えば、主として下記一般式（II）で表される構造単位からなる骨格を有するオルガノポリシラザンまたはその変性物が挙げられる。

[化3]



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、またはシリル基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは水素原子である。ここで、水素原子以外の基は、1またはそれ以上の、フッ素などのハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルシリル基などにより置換されていてもよい。具体的には、フルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、シリルアルキル基、トリシリルアルキル基、アルキル

シリルアルキル基、トリアルキルシリル基、アルコキシシリルアルキル基、フルオロアルコキシ基、シリルアルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアミノアルキル基、アルキルシリル基、ジアルキルシリル基、アルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基などが R^1 、 R^2 および R^3 に用いることができる基としてあげられる。

[0017] 本発明において用いられるポリシラザン化合物の分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算平均分子量が1,000~20,000の範囲にあるものが好ましく、1,000~10,000の範囲にあるものがより好ましい。

[0018] このほか、シラザン結合を有するポリマーとしては、メタロシラザン、ボロシラザン、シロキサザンなどが挙げられる。これらのポリマーは2種類以上を組み合わせ用いることもできる。

[0019] 本発明による被膜形成用組成物は、前記のポリマーを溶解し得る溶媒を含んでなる。このような溶媒としては、用いられるポリマーを溶解し得るものであれば特に限定されるものではないが、好ましい溶媒の具体例としては、次のものが挙げられる：

(a) 芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン等、

(b) 飽和炭化水素化合物、例えば n -ペンタン、 i -ペンタン、 n -ヘキサン、 i -ヘキサン、 n -ヘプタン、 i -ヘプタン、 n -オクタン、 i -オクタン、 n -ノナン、 i -ノナン、 n -デカン、 i -デカン等、

(c) 脂環式炭化水素化合物、例えばエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、 p -メンタン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、リモネン等、

(d) エーテル類、例えばジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル（以下、MTBEという）、アニソール等、および

(e) ケトン類、例えばメチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）等。

これらのうち、(b) 飽和炭化水素化合物、(c) 脂環式炭化水素化合物、(d) エーテル類、および(e) ケトン類が好ましい。

[0020] これらの溶媒は、溶剤の蒸発速度の調整のため、人体への有害性を低くするため、または各成分の溶解性の調製のために、適宜2種以上混合したものも使用することができる。

[0021] このような溶媒として、市販の溶媒も用いることができる。例えば、ペガソール3040、エクソールD30、エクソールD40、エクソールD80、ソルベッソ100、ソルベッソ150、アイソパーH、アイソパーL（商品名：エクソンモービルコーポレーション製）やニューソルベントA（商品名：JX日鉱日石エネルギー株式会社製）、シェルゾールMC311、シェルゾールMC811、ソルエイトデラックス、ニューシェルブライトソル（商品名：シェルケミカルズジャパン株式会社製）などが市販されているが、これらを用いることもできる。なお、溶媒の混合物を用いる場合、人体への有害性を低減するという観点から、芳香族炭化水素の含有率は溶媒混合物の総重量に対して30重量%以下であることが好ましい。

[0022] また、本発明において、被膜形成用組成物はアミン化合物または金属錯体化合物を含むこともできる。これらの化合物は基板上に塗布された組成物が硬化反応する際の触媒として機能するものである。

[0023] アミン化合物としては、任意のものを用いることができるが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、または複素環アミンを好適に用いることができる。脂肪族アミンまたは芳香族アミンは、一級アミン、二級アミン、または三級アミンのいずれであってもよい。また、これらは、モノアミン、ジアミン、またはトリアミンなど、窒素原子数はいくつであってもよい。複素環アミンとしては、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環などを含む化合物が挙げられる。また、これらのアミン化合物は、任意の置換基、例えばアルコキシ基、アルキレン基、シリル基、およびア

ルキルシリル基からなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

[0024] 好ましいアミン化合物の具体例としては、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、トリペンチルアミンヘキシルアミン、*N*-メチルヘキシルアミン、*N*, *N*-ジメチルヘキシルアミン、*N*, *N*-ジメチル-2-エチルヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジ*n*-オクチルアミン*N*-メチルジ*n*-オクチルアミン、トリ*n*-オクチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルジアミノメタン、*N*, *N'*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、*N*, *N*-ジ*tert*-ブチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 8-オクタンジアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、*N*-メチルジアリルアミン、*N*, *N*-ジメチルアリルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、*N*, *N*-ジメチルベンジルアミン、ピロール、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ピラジン、アミノピリジン、アミノメチルピリジン、フェニルピリジン、ビニルピリジン、アミノピラジン、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、ビス(2-アミノエチルエーテル)、ビス(3-アミノプロピルエーテル)、3-(2-ジメチルアミノエトキシ)プロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、およびヘプタメチルジシラザンが挙げられる。

[0025] なお、アミン化合物としては本発明の効果を損なわないものであれば任意のものから選択できるが、アルコールアミンや一部の*N*-複素環式アミンを

用いた場合は、被膜の硬化の際にS i - O結合が増加することがあるので注意が必要である。

[0026] 金属錯体化合物も、被膜の硬化反応を促進することができるものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、金属として、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、パラジウム、レニウム、タングステンからなる群から選択されるものが好ましい。また、アセチルアセトナト基、カルボニル基、およびカルボキシレート基からなる群から選択される配位子を含むものが好ましい。ここで、カルボキシレート基は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、乳酸、コハク酸、およびクエン酸から選択されるカルボン酸の残基であることが好ましい。

[0027] 好ましい金属錯体化合物の具体例としては、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）鉄、トリス（アセチルアセトナト）ロジウム、トリス（アセチルアセトナト）コバルト、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム、ビス（アセチルアセトナト）パラジウム、ヘキサカルボニルタングステン、ドデカカルボニルトリルテニウム、ドデカカルボニルジレニウム、酢酸パラジウム、安息香酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、ギ酸鉄、安息香酸コバルト、くえん酸コバルト、ギ酸コバルト、三酢酸ロジウム、四酢酸二ロジウム、オレイン酸チタン、グルコン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、および酪酸アルミニウムなどが挙げられる。

[0028] 本発明による組成物は、必要に応じてその他の添加剤成分を含有することもできる。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）フォスフェート等、を含有することもできる。

[0029] 本発明による被膜形成用組成物は、前記のポリマー、および必要に応じてその他の添加物を前記の溶媒に溶解または分散させて組成物とする。ここで

、有機溶媒に対して各成分を溶解させる順番は特に限定されない。また、配合成分を反応させた上で、溶媒を置換することもできる。

[0030] また、前記の各成分の含有量は、目的とする組成物の用途によって変化する。ポリマーの含有率は、十分な膜厚の被膜を形成させるために組成物の全重量を基準として0.1～40重量%であることが好ましく、0.1～20重量%とすることがより好ましく、0.1～10重量%とすることがさらに好ましい。また、組成物がアミン化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、被膜形成用組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このためにアミン化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.005～0.50mmolであることが好ましく、0.01～0.30mmolとすることがより好ましい。また、組成物が金属錯体化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、被膜形成用組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このために金属錯体化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.005～0.10mmolであることが好ましく、0.01～0.06mmolとすることがより好ましい。なお、金属錯体化合物を用いる場合には、その溶解性を高めるためにアニソールなどの共溶媒を用いることもできる。

[0031] 前記のような被膜形成用組成物を基板表面に対して被膜形成用組成物を塗布する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。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。塗布後の塗膜の厚さは、後述する紫外線照射の際に効率的に硬化できるように適切に設定されるのが好ましい。なお、ケイ素質緻密膜を基板の両面に形成させる場合には、それぞれの面について順次塗布しても、また両面を同時に塗布してもよい。

[0032] 基板表面に形成された塗膜は必要に応じて乾燥され、過剰の有機溶媒が除去される。このとき、乾燥は比較的高温で行うことでより効率よく行うこと

ができるが、そのような熱エネルギーを外部から加えることは熱エネルギーコストの増大につながるので好ましくない。したがって、乾燥は熱エネルギーを加えないで行うことが好ましいが、もし高温で乾燥を行う場合には、乾燥温度は150℃以下で行うことが好ましく、100℃以下で行うことがより好ましい。

[0033] また、乾燥は減圧により行うこともできる。すなわち、塗布後の基板に対して、真空ポンプやロータリーポンプなどで陰圧をかけることによって、塗膜中の溶媒の蒸発が早くなり、乾燥を促進することができる。

[0034] 乾燥によって過剰な溶媒が除去された塗膜に、必要に応じて窒素などの不活性ガスを吹き付ける処理を行うこともできる。このような処理によって塗膜表面にある付着物を除去して、光照射の効率を高めることができる。さらには、赤外線を照射することで表面に付着した溶媒等を除去することもできる。

[0035] このようにして得られた塗膜は、引き続き光照射工程に付される。第一照射工程または第二照射工程における光照射条件は、形成させようとするガスバリア性被膜の厚さ、組成、硬度などに応じて適切に選択される。

[0036] まず、第一照射工程において照射する光は、最大ピーク波長が160～179 nmであることが必要であり、165～175 nmであることが好ましい。この第一照射工程により、塗膜の表面近傍の硬化が促進され则认为られる（詳細後述）。

[0037] このような光の光源は、前記の波長の光を放射できるものであれば任意のものを用いることができるが、典型的にはキセノンエキシマーレーザーが用いられる。そのほか、広い波長範囲の光を放射するランプを用いて、フィルターや分光器により必要な照射光のみを照射に用いることもできる。

[0038] 次に第二照射工程において照射する光は、最大ピーク波長が第一照射工程において用いた光の最大ピーク波長よりも長く、230 nm以下であることが必要であり、180～230 nmであることが好ましい。この第二照射工程により、塗膜の深層部の硬化が促進され则认为られる（詳細後述）。な

お、第二照射工程において用いられる光の最大波長は、第一照射工程において用いられる光よりも長波長であればよいが、最大ピーク波長の差が小さすぎると、第一照射工程と第二照射工程とで異なった部分の硬化促進が十分でないことがある。このため、第一照射工程と第二照射工程とで用いられる光の最大ピーク波長の差は10nm以上であることが好ましく、15nm以上であることがより好ましい。

[0039] また、必要に応じてさらなる照射工程に付すこともできる。このときに照射する光の波長は、特に限定されない。照射する光の波長によって、塗膜中の深さ方向で硬化が促進される部分が異なるので、目的に応じて照射する光の波長を選択することができる。すなわち、波長の長い光を照射することで、塗膜のより深い部分の硬化を促進することができ、また波長の短い光を照射することで、すでに一度硬化された塗膜のより浅い部分の硬化をさらにすすめることもできる。すなわち、第二照射工程の後に、任意の波長の光で、任意の回数照射することができる。

[0040] しかしながら、第二照射工程後の塗膜に、最大ピーク波長が第二照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも長い光を照射する第三照射工程を組み合わせることが好ましい。このような第三照射工程を設けることで、塗膜の浅い部分から深い部分まで硬化を促進させることができ、塗膜全体の緻密性を改良できる。ここで用いられる光は最大ピーク波長が第二照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも長いので、第二照射工程により塗膜のさらに深い部分の硬化が促進される。しかし照射する光の波長が過度に長いと硬化反応が促進されなくなることがある。このため、第三照射工程において用いられる光は、第二照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも10nm～60nm長い光を用いることが好ましい。

[0041] 各照射工程で用いられる光の光源は、特定された波長の光を放射できるものであれば任意のものをを用いることができる。例えば紫外線ランプや水銀灯などが比較的広い波長範囲の光を放射するランプを用いて、フィルターや分光器により必要な照射光のみを照射に用いることもできる。

- [0042] このような二段階の光照射によって、緻密性の高いケイ素質膜を得ることができる理由は完全には解明されていないが、以下のように推定されている。まず、比較的短波長の光を用いた第一の光照射によって、塗膜の表面に薄層ではあるが緻密な硬化膜が形成される。この硬化膜はS i - N含有率が高く、ガスバリア性が高いものである。このため、塗膜の深層部への酸素の浸透が抑制される。この状態でより長波長の光を用いた第二の光照射を行うと、第一の照射よりも深い部分での硬化反応が進行するが、酸素ガスの浸透が抑制されているために、硬化膜に取り込まれる酸素量が減少し、結果的にS i - N含有率が高い緻密な被膜が形成されるものと推定される。
- [0043] 事実、例えば波長が230nmの光を最初に照射し、そのあとに波長が172nmの光を照射すると、形成される被膜のS i - O含有率は高く、S i - N含有率は低くなる。
- [0044] また、光照射を行う雰囲気は、目的とする被膜の組成などに応じて任意に選択されるが、被膜中に酸素が浸透しない雰囲気、すなわち酸素が少ない雰囲気で光照射を行うことが好ましい。具体的には、雰囲気中の酸素含有率は1000ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。このような条件を満たすために、真空中または減圧条件下や、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うことができる。また、雰囲気を減圧したあと、不活性ガスを導入してから光照射を行うことも有効である。なお、ここで、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、およびそれらの混合ガスなどが用いられる。この場合、取扱い性などの観点から、窒素が好ましく用いられる。このとき窒素ガスは不活性であって、被膜中に取り込まれることはなく、窒素の組成比を上昇させることもない。また、光照射は密閉された容器内で行うばかりでなく、不活性ガスのフロー中で行うことも可能である。このほか、例えばアンモニア、一酸化二窒素、およびそれらの不活性ガスとの混合ガス中で紫外線照射を行うこともできる。このとき、アンモニアや一酸化二窒素はS i - N含有率が高い被膜を構成する際の窒素源となり得るので、これらを用いることによって被膜中のS i - N含有率を上げ

ることができる。

[0045] 第一照射工程および第二照射工程において、照射と同時に被膜を加熱することもできる。このような加熱により硬化反応をさらに促進することができる。加熱方法は特に限定されず、基板を配置するステージ等を加熱する方法、雰囲気ガスを加熱する方法など任意の方法を選択できる。

[0046] このような光照射によって、塗膜中のシラザン結合を含むポリマーが硬化する。硬化反応が進行しているかどうかは、例えばFTIRなどで確認することができる。すなわち、転化反応が進行すると、転化前に存在している 3350 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} 付近にあるN-H結合に基づく吸収、および 2200 cm^{-1} にあるSi-H結合に基づく吸収に対応するピークが低下するので、これにより硬化反応が進行したことが確認できる。

[0047] このようにして形成されたガスバリア性被膜は、安定性、緻密性、および透明性などに優れているので、半導体デバイスなどのガスバリア性被膜に用いることができるほか、保護膜、または絶縁膜などに用いることもできる。また、半導体の製造過程における上面反射防止膜または底面反射防止膜にも用いることができる。具体的には、フォトリソグラフィーによりレジストパターンを形成させるパターン形成方法において、レジスト層内の反射および干渉を防ぐために、レジスト層の上側または基板側に、本発明の方法により被膜を反射防止膜として形成させる。本発明による被膜はそのような反射防止膜、特にレジスト層の基板側に形成させる底面反射防止膜として用いるのにも適している。

[0048] 本発明を諸例をあげて説明すると以下の通りである。

[0049] ポリシラザンの合成

内容積1リットルの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。フラスコ内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、脱気した乾燥ピリジンを1500ml入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン100gを加えた。白色固体状のアダクト($\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらア

ンモニア 70 g を吹き込んだ。引き続き、乾燥窒素を液層に 30 分間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。

- [0050] 得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧濾過し、濾液 1200 ml を得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、40 g のペルヒドロポリシラザンが得られた。得られたペルヒドロポリシラザンの数平均分子量を GPC（展開液：CHCl₃）により測定したところ、ポリスチレン換算で 800 あった。その IR（赤外吸収）スペクトルを測定すると、波数（cm⁻¹）3350、及び 1200 付近の N-H に基づく吸収：2170 の Si-H に基づく吸収：1020～820 の Si-N-Si に基づく吸収を示すことが確認された。

[0051] 被膜形成用組成物の調製

容量 100 ml のガラス製ビーカーに、合成したペルヒドロポリシラザン 2.5 g とジブチルエーテル 47.5 g とを導入し、3 分間乾燥窒素を送り込むことでバブリング攪拌を行って、被膜形成用組成物を調製した。

- [0052] また、その被膜形成用組成物に対して、表 1 または表 2 に記載の添加剤を添加した被膜形成用組成物を、以下の方法でそれぞれ調整した。

- [0053] アミン化合物を含む被膜形成用組成物は、容量 100 ml のガラス製ビーカーに、合成したペルヒドロポリシラザン 2.5 g とジブチルエーテル 30.0 g とを導入したものと、容量 50 ml のガラス製ビーカーにアミン化合物所定量とジブチルエーテル 17.5 g とを導入したものとを混合し、3 分間乾燥窒素を送り込むことでバブリング攪拌を行うことにより調製した。

- [0054] 金属錯体化合物を含む被膜形成用組成物は、容量 100 ml のガラス製ビーカーに、合成したペルヒドロポリシラザン 2.5 g とジブチルエーテル 46.25 g とを導入したものと、容量 5 ml のガラス瓶に金属錯体化合物所定量とアニソール 1.25 g とを導入したものとを混合し、3 分間乾燥窒素を送り込むことでバブリング攪拌を行うことにより調製した。

[0055] ガスバリア性被膜の形成

調製した被膜形成用組成物を、それぞれ直径 4 インチ厚さ 0.5 mm の S

i ウェハにスピンコーターを用いて、塗布した。塗布後、必要に応じて80℃のホットプレート上で、3分間、被膜を乾燥させた。

[0056] 引き続き、塗布済みウェハを露光装置内に入れ、装置内に窒素を導入して酸素濃度を100ppm以下としてから、ウェハに、最大ピーク波長が172nm、190nm、230nm、または365nmである光を照射した。このとき、それぞれの光の照度は、5mW/cm²、16mW/cm²、3.5mW/cm²、3.7W/cm²であった。なお、照度の測定は紫外線積算光量計UIT-250に受光器VUV-S172（光源波長172nmまたは190nmの場合）、UVD-S254（光源波長230nmの場合）、またはUVD-S365（光源波長365nmの場合）（いずれも商品名、ウシオ電機株式会社製）を組み合わせで行った。

[0057] 評価

照射処理後に、FT-IR測定を行い、照射処理後の塗膜のIRスペクトルを測定した。

また、エリプソメーターにて 塗膜の膜厚を測定した。膜厚はいずれも100nm程度であった。

[0058] その後、250℃の過熱水蒸気雰囲気下15分間酸化処理をした。酸化処理後、再度FT-IR測定を行った。

[0059] 照射処理後のIRスペクトルと、過熱水蒸気による硬化処理後のIRスペクトルとを比較して、緻密であり、かつ安定化されたガスバリア性被膜が形成されているか否かを評価した。具体的には、IRスペクトルにおける、1000~1200cm⁻¹付近のSi-O成分に由来するピーク強度が、過熱水蒸気処理の前後で比較し、ピークの変化量がほとんどないものをA、Aに比べ、わずかにピークの変化量があるものをB、ピークが大きくなり変化が十分確認できるものをCとした。具体的には、図1、図2、および図3は、例5、例1および例37に対応するものであり、それぞれが評価レベルA、B、およびCに該当する。すなわち、紫外線の照射によりケイ素質緻密膜が形成されていれば、過熱水蒸気処理によって反応はほとんど進行しないので

ピークの変化量はほとんどなく、紫外線照射による反応が不十分であると、過熱水蒸気処理によって反応が進行し、Si-Oが形成されて、それに対応するピーク強度が大きくなる。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0060] [表1]

表1

例番号	添加剤の種類と添加量	プロセス条件						評価
		第一照射工程		第二照射工程		第三照射工程		
		波長 (nm)	時間 (分)	波長 (nm)	時間 (分)	波長 (nm)	時間 (分)	
1 本発明	無	172	4	190	4			B
2 本発明	無	172	4	230	4			B
3 本発明	無	172	2	190	6			B
4 本発明	無	172	2	190	6	230	4	A
5 本発明	無	172	4	190	4	230	4	A
6 本発明	無	172	7	190	1	230	4	B
7 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
8 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
9 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	2	190	6			A
10 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	2	190	6	230	4	A
11 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	4	190	4	230	4	A
12 本発明	オクチルアミン, 0.30mmol	172	7	190	1	230	4	A
13 本発明	オクチルアミン, 0.01mmol	172	4	190	4			B
14 本発明	N,N,N',N'-テトラメチルヘキサ メチレンジアミン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
15 本発明	N,N,N',N'-テトラメチルヘキサ メチレンジアミン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
16 本発明	メチルジアリルアミン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
17 本発明	メチルジアリルアミン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
18 本発明	ジメチルベンジルアミン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
19 本発明	ジメチルベンジルアミン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
20 本発明	ピロール, 0.30mmol	172	4	190	4			B
21 本発明	ピロール, 0.30mmol	172	4	230	4			B
22 本発明	メトキシエチルアミン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
23 本発明	メトキシエチルアミン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
24 本発明	ヘキサメチルジシラザン, 0.30mmol	172	4	190	4			B
25 本発明	ヘキサメチルジシラザン, 0.30mmol	172	4	230	4			B
26 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	4	190	4			B
27 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	4	230	4			B
28 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	2	190	6			A
29 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	2	190	6	230	4	A
30 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	4	190	4	230	4	A
31 本発明	白金(アセチルアセトナート), 0.03mmol	172	7	190	1	230	4	A
32 本発明	レニウム(カルボニル), 0.03mmol	172	4	190	4			B
33 本発明	レニウム(カルボニル), 0.03mmol	172	4	230	4			B
34 本発明	酢酸パラジウム, 0.01mmol	172	4	190	4			B
35 本発明	酢酸パラジウム, 0.01mmol	172	4	230	4			B
36 比較例	無	172	8					C
37 比較例	無	190	16					C
38 比較例	無	230	16					C
39 比較例	無	230	8	172	8			C
40 比較例	無	230	8	172	8	190	8	C
41 比較例	無	172	4	172	4			C
42 比較例	無	172	8	365	8			C

請求の範囲

- [請求項1] 下記の工程：
- (1) シラザン結合を有するポリマーと、溶媒とを含んでなる被膜形成用組成物を調製する、被膜形成用組成物調製工程、
- (2) 前記被膜形成用組成物を基板上に塗布して塗膜を形成させる塗布工程、
- (3) 前記塗膜に、最大ピーク波長が160～179nmである光を照射する第一照射工程、および
- (4) 第一照射工程後の塗膜に、最大ピーク波長が第一照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも10～70nm長い光を照射する第二照射工程
- を含んでなることを特徴とする、ケイ素質緻密膜を形成する方法。
- [請求項2] (4)の工程が
- 前記第二照射工程において、最大ピーク波長が180～230nmである光を照射する、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記第一照射工程において、最大ピーク波長が165～175nmである光を照射する、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 第二照射工程の後に、
- (5) 第二照射工程後の塗膜に、最大ピーク波長が第二照射工程に用いた光の最大ピーク波長よりも10nm～60nm長い光を照射する第三照射工程
- をさらに含んでなる請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 第三照射工程において、最大ピーク波長が180nm～230nmである光を照射する、請求項4に記載の方法。
- [請求項6] 前記シラザン結合を有するポリマーがポリシラザンである、請求項1～5いずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] ポリシラザンがペルヒドロポリシラザンである請求項6に記載の方法。

- [請求項8] ポリシラザンがオルガノポリシラザンである請求項6に記載の方法。
- [請求項9] 被膜形成用組成物が、添加剤をさらに含んでなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項10] 前記添加剤がアミン化合物である請求項9に記載の方法。
- [請求項11] 前記アミン化合物が、モノアミン化合物、ジアミン化合物、ア릴アミン化合物、ベンジルアミン化合物、ピロール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、アルコキシアルキルアミン化合物、アミノアルキルエーテル化合物、およびジシラザン化合物からなる群から選択される、請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記添加剤が金属錯体化合物である、請求項9に記載の方法。
- [請求項13] 前記金属錯体化合物が、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、コバルト、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、パラジウム、レニウム、およびタングステンからなる群から選択される金属を含有するものである、請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記金属錯体化合物が、アセチルアセトナト基、カルボニル基もしくはカルボキシレート基を有するものである、請求項12に記載の方法。
- [請求項15] 前記カルボキシレート基が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、乳酸、コハク酸、およびクエン酸から選択されるカルボン酸の残基である、請求項14に記載の方法。
- [請求項16] 各照射工程が不活性ガス雰囲気下で行われる、請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項17] 前記不活性ガス雰囲気の酸素濃度が1000ppm以下である、請求項16に記載の方法。
- [請求項18] 前記不活性ガス雰囲気が窒素ガス雰囲気である、請求項16または17に記載の方法。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とするケイ素質緻密膜。