

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6437134号
(P6437134)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/312 (2006.01)
 HO 1 L 21/3065 (2006.01)
 HO 1 L 21/768 (2006.01)
 HO 1 L 23/532 (2006.01)
 CO 8 G 73/10 (2006.01)

HO 1 L 21/312 C
 HO 1 L 21/302 I O 5 A
 HO 1 L 21/90 S
 CO 8 G 73/10
 CO 8 G 69/42

請求項の数 15 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-551913 (P2017-551913)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月16日 (2016.11.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/084009
 (87) 国際公開番号 W02017/086361
 (87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017.5.26)
 審査請求日 平成29年12月12日 (2017.12.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-224196 (P2015-224196)
 (32) 優先日 平成27年11月16日 (2015.11.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 茅場 靖剛
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 田中 博文
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置用の膜を生成するための組成物、半導体装置用の膜を生成するための組成物の製造方法、半導体用部材の製造方法、半導体用工程材の製造方法及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基と Si-O 結合とを有する化合物 (A) と、

分子内に -C(=O)OX 基 (X は、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である) を3つ以上有し、3つ以上の -C(=O)OX 基のうち、1つ以上6つ以下が -C(=O)OH 基であり、少なくとも1つの X が炭素数1以上6以下のアルキル基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤 (B) と、

極性溶媒 (D) と、

を含む、半導体装置用の膜を生成するための組成物。

10

【請求項2】

1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基と Si-O 結合とを有し、重量平均分子量が130以上10000以下である化合物 (A) と、

分子内に -C(=O)OX 基 (X は、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である) を3つ以上有し、3つ以上の -C(=O)OX 基のうち、1つ以上6つ以下が -C(=O)OH 基であり、少なくとも1つの X が炭素数1以上6以下のアルキル基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤 (B) と、

極性溶媒 (D) と、

を含む、半導体装置用の膜を生成するための組成物。

【請求項3】

20

さらに、前記架橋剤（Ｂ）は、分子内に環構造を有する、請求項１又は請求項２に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

【請求項４】

前記環構造は、ベンゼン環及びナフタレン環の少なくとも一方である、請求項３に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

【請求項５】

カルボキシ基を有する重量平均分子量４６以上１９５以下の酸（Ｃ－１）及び窒素原子を有する重量平均分子量１７以上１２０以下の塩基（Ｃ－２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤（Ｃ）をさらに含む、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

10

【請求項６】

重量平均分子量１万以上４０万以下の脂肪族アミン及び分子内に環構造を有する重量平均分子量９０以上６００以下のアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

【請求項７】

基板に形成された凹部の充填材料に用いられる、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

【請求項８】

多層レジスト法に用いられる、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物。

20

【請求項９】

１級窒素原子及び２級窒素原子の少なくとも１つを含むカチオン性官能基とＳｉ－Ｏ結合とを有する化合物（Ａ）と、分子内に－Ｃ（＝Ｏ）ＯＸ基（Ｘは、水素原子又は炭素数１以上６以下のアルキル基である）を３つ以上有し、３つ以上の－Ｃ（＝Ｏ）ＯＸ基のうち、１つ以上６つ以下が－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ基であり、重量平均分子量が２００以上６００以下である架橋剤（Ｂ）と、極性溶媒（Ｄ）と、を含む、半導体装置用の膜を生成するための組成物を製造する製造方法であって、

前記化合物（Ａ）と、前記架橋剤（Ｂ）と、を混合する混合工程を含み、

前記混合工程は、カルボキシ基を有する重量平均分子量４６以上１９５以下の酸（Ｃ－１）と前記化合物（Ａ）との混合物と、前記架橋剤（Ｂ）と、を混合する工程である半導体装置用の膜を生成するための組成物の製造方法。

30

【請求項１０】

１級窒素原子及び２級窒素原子の少なくとも１つを含むカチオン性官能基とＳｉ－Ｏ結合とを有する化合物（Ａ）と、分子内に－Ｃ（＝Ｏ）ＯＸ基（Ｘは、水素原子又は炭素数１以上６以下のアルキル基である）を３つ以上有し、３つ以上の－Ｃ（＝Ｏ）ＯＸ基のうち、１つ以上６つ以下が－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ基であり、重量平均分子量が２００以上６００以下である架橋剤（Ｂ）と、極性溶媒（Ｄ）と、を含む、半導体装置用の膜を生成するための組成物を製造する製造方法であって、

前記化合物（Ａ）と、前記架橋剤（Ｂ）と、を混合する混合工程を含み、

前記混合工程は、窒素原子を有する重量平均分子量１７以上１２０以下の塩基（Ｃ－２）と前記架橋剤（Ｂ）との混合物と、前記化合物（Ａ）と、を混合する工程である半導体装置用の膜を生成するための組成物の製造方法。

40

【請求項１１】

請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物を製造する製造方法であって、

前記化合物（Ａ）と、前記架橋剤（Ｂ）と、を混合する混合工程を含む半導体装置用の膜を生成するための組成物の製造方法。

【請求項１２】

請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物

50

を用いて半導体用部材を製造する製造方法であって、

前記半導体装置用の膜を生成するための組成物を基板に付与する付与工程と、

前記半導体装置用の膜を生成するための組成物が付与された前記基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する、半導体用部材の製造方法。

【請求項13】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の半導体装置用の膜を生成するための組成物を用いて半導体用工程材を製造する製造方法であって、

前記半導体装置用の膜を生成するための組成物を基板に付与する付与工程と、

前記半導体装置用の膜を生成するための組成物が付与された前記基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する、半導体用工程材の製造方法。

10

【請求項14】

基板と、

1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する重量平均分子量が130以上10000以下である化合物(A)、及び分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、少なくとも1つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)の反応物と、

を備える、半導体装置。

【請求項15】

20

前記反応物は、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方を有する、請求項14に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置用の膜を生成するための組成物、半導体装置用の膜を生成するための組成物の製造方法、半導体用部材の製造方法、半導体用工程材の製造方法及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

30

従来より、電子デバイス分野等の各種の技術分野において、ポリマーを含有する組成物を部材に付与することが行われている。

例えば、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であるポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン誘導体などのポリマーを含有するpHが2.0～11.0の組成物を、所定の条件を有する部材A及び部材Bの表面に付与する複合体の製造方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。また、特許文献1には、組成物が付与された複合部材を、多価カルボン酸を含むリンス液で洗浄することが記載されている。

[特許文献1] 国際公開第2014/156616号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

特許文献1では、ポリエチレンイミンなどのポリマーを部材に塗布し、その上に多価カルボン酸を含むリンス液を塗布した後、加熱反応により架橋させており、工程数が多い。しかし、ポリエチレンイミンなどのポリマー及び多価カルボン酸を混合して部材に塗布する組成物を調製しようとすると、ポリマー及び多価カルボン酸が凝集して組成物が白濁化してしまい、その組成物を部材に塗布した場合に凝集体、ピットなどの形成により凹凸が大きく、平滑性が不十分な膜になってしまうという問題がある。

【0004】

本発明の一態様は、上記問題に鑑みてなされたものであり、凝集体及びピットが少なく、平滑性の高い膜が得られる半導体装置用の膜を生成するための組成物、その製造方法、

50

その半導体装置用の膜を生成するための組成物を用いた半導体用部材の製造方法及びその半導体装置用の膜を生成するための組成物を用いた半導体用工程材の製造方法並びに平滑性の高い反応物を備える半導体装置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】

【0005】

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。

<1> 1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、極性溶媒(D)と、を含む、半導体用膜組成物。

10

<2> 1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有し、重量平均分子量が130以上10000以下である化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、極性溶媒(D)と、を含む、半導体用膜組成物。

<3> さらに、前記架橋剤(B)は、分子内に環構造を有する、<1>又は<2>に記載の半導体用膜組成物。

<4> 前記環構造は、ベンゼン環及びナフタレン環の少なくとも一方である、<3>に記載の半導体用膜組成物。

20

<5> さらに、前記架橋剤(B)は、前記3つ以上の-C(=O)OX基において、少なくとも1つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物。

<6> カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸(C-1)及び窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の塩基(C-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤(C)をさらに含む、<1>~<5>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物。

<7> 重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミン及び分子内に環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物。

30

<8> 基板に形成された凹部の充填材料に用いられる、<1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物。

<9> 多層レジスト法に用いられる、<1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物。

【0006】

<10> <1>~<9>のいずれか1項に記載の半導体用膜組成物を製造する製造方法であって、前記化合物(A)と、前記架橋剤(B)と、を混合する混合工程を含む半導体用膜組成物の製造方法。

<11> 前記混合工程は、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸(C-1)と前記化合物(A)との混合物と、前記架橋剤(B)と、を混合する工程である<10>に記載の半導体用膜組成物の製造方法。

40

<12> 前記混合工程は、窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の塩基(C-2)と前記架橋剤(B)との混合物と、前記化合物(A)と、を混合する工程である<10>に記載の半導体用膜組成物の製造方法。

【0007】

<13> <1>~<9>のいずれか1つに記載の半導体用膜組成物を用いて半導体用部材を製造する製造方法であって、前記半導体用膜組成物を基板に付与する付与工程と、前記半導体用膜組成物が付与された前記基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する、半導体用部材の製造方法。

50

【0008】

<14> <1>～<7>のいずれか1項に記載の半導体用膜組成物を用いて半導体用工程材を製造する製造方法であって、前記半導体用膜組成物を基板に付与する付与工程と、前記半導体用膜組成物が付与された前記基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する、半導体用工程材の製造方法。

【0009】

<15> 基板と、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する重量平均分子量が130以上10000以下である化合物(A)、及び分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)の反応物と、を備える、半導体装置。

10

【0010】

<16> 前記反応物は、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方を有する、<15>に記載の半導体装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様は、凝集体及びピットが少なく、平滑性の高い膜が得られる半導体装置用の膜を生成するための組成物、その製造方法、その半導体装置用の膜を生成するための組成物を用いた半導体用部材の製造方法及びその半導体装置用の膜を生成するための組成物を用いた半導体用工程材の製造方法並びに平滑性の高い反応物を備える半導体装置を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書において、「～」又は「-」を用いて表される数値範囲は、「～」又は「-」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【0013】

〔半導体用膜組成物〕

以下、本発明に係る半導体用膜組成物の一実施形態について説明する。本実施形態に係る半導体用膜組成物は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、極性溶媒(D)と、を含む。

30

【0014】

本実施形態に係る半導体用膜組成物を用いる、具体的には、この半導体用膜組成物を部材に塗布して膜を形成することで、凝集体及びピットが少なく、平滑性の高い膜が得られる。また、本実施形態に係る半導体用膜組成物を用いることで、前述の特許文献1(国際公開第2014/156616号)の技術よりも容易に平滑性の高い膜を得ることができる。

40

【0015】

本実施形態に係る半導体用膜組成物を用いることで、凹凸が小さく平滑性がよい膜を形成することができ、例えば、シリコン基板などの平滑な基板上に本実施形態に係る半導体用膜組成物を用いて成膜した場合に、SEM(走査型電子顕微鏡)の20万倍率で500nm幅視野内にて、膜厚の最大値と最小値との差が平均膜厚の25%以下である膜を形成することができる。

【0016】

さらに、前述の特許文献1の技術では、ポリエチレンイミンなどのポリマーを部材に塗布し、その上に多価カルボン酸を含むリンス液を塗布した後、加熱反応により架橋させているため、塗布されたポリマーが多価カルボン酸を含むリンス液に溶解してしまうおそれ

50

がある。そのため、部材に形成される膜において、大口径ウェハにおける面内の膜厚が均一になりにくく、膜厚の制御も容易ではない。

【0017】

また、前述の特許文献1の技術では、数十ナノメートル以上の厚い膜を形成する場合、多価カルボン酸が部材とポリマーとの界面まで浸透しにくいいため、膜厚方向の組成が均一になりにくい。

【0018】

一方、本実施形態では、化合物(A)及び架橋剤(B)を含む半導体用膜組成物を部材に塗布して膜を形成することで、平滑性を高め、かつ膜厚方向における組成の均一性を高めることができる。

【0019】

本実施形態に係る半導体用膜組成物を用いることで、平滑性及び膜厚方向における組成の均一性に優れ、例えば、0.5 nm以上5 µm以下の膜厚を有する膜を形成することができる。また、大口径シリコン基板の表面に平滑性に優れる膜を形成することができ、例えば、膜厚が5 nm以上150 nmとしたときに300 mmφシリコン基板の中心と端部との膜厚ばらつきを±15%以下とすることができ、好ましくは±10%以下とすることができ、

【0020】

また、本実施形態に係る半導体用膜組成物は、半導体装置用の膜を生成するための組成物(以下、「組成物」と称することもある。)であり、例えば、基板に形成された凹部に充填されるギャップフィル材料(埋め込み平坦化膜)、基板に形成された凹部に充填される絶縁材料(埋め込み絶縁膜)、多孔質材料などの低誘電率材料と金属との間に設けられ、絶縁性、密着性、ポアシール性などを有するバリア材料(バリア膜)、シリコン貫通ビア基板のビア側壁において、金属とシリコン基板との間又は金属と絶縁膜との間に設けられ、密着性、絶縁性を有する絶縁材料(シリコン貫通ビア用絶縁膜)などの形成に用いられる。

特に、基板に形成された凹部の充填材料(埋め込み平坦化膜)は基板の複雑加工に用いられる場合がある。

【0021】

ハードマスクを利用してリソグラフィーパターンを基板に転写する方法の一つとして、多層レジスト法がある。この多層レジスト法は、フォトリジスト膜、即ち上層レジスト膜と、エッチング選択性が異なる下層膜、即ち下層レジスト膜と、を用いる。多層レジスト法は、例えばケイ素を含有する下層レジスト膜を上層レジスト膜と被加工基板との間に存在させ、上層レジスト膜にパターンを設けた後、上層レジストパターンをエッチングマスクとして、下層レジスト膜にパターンを転写し、更に下層レジストパターンをエッチングマスクとして、被加工基板にパターンを転写する方法である。

【0022】

このような多層レジスト法で使用される下層レジスト膜の組成物として、CVDによるケイ素含有無機膜、SiO₂膜、SiON膜等がある。

しかしながら、半導体装置の微細化が更に進行するにつれ、パターンの線幅が微細になるだけでなく、パターンの倒れを防止するために上層レジスト膜の膜厚が薄くなり、下層レジスト膜に要求される性能においても、従来よりも微細なパターンにおける埋め込み性及びエッチング選択性、の改善が求められるようになってきた。

【0023】

また、昨今のリソグラフィーの限界領域における半導体装置の製造プロセスにおいては、前述のようなダブルパターンニング等の複雑な工程が提案されている。更に、集積回路素子等のデバイスのさらなる複雑化も進み、配線溝(トレンチ)、プラグ溝(ビア)等のパターン化された基板に対し、多層レジストパターン形成を行う方法、パターン形成を複数回行うことにより、複雑なパターンを形成する方法等も行われている。

【0024】

一方、多層レジスト法では、例えば上層レジストパターンを下層レジスト膜に転写する際、又は下層レジストパターンを被加工基板に転写する際に、プラズマエッチング等のドライエッチングが広く使用されている。

従来の多層レジスト法で実用化されているレジスト膜は、有機膜、上記のようなCVDによるケイ素含有無機膜等が殆どであった。しかしながら、従来のCVD法ではオーバーハングなどの問題により微細な溝をボイド無く埋め込むことが困難になってきている。

また、レジスト膜には耐熱性（例えば、レジスト膜形成後に施されることがある熱処理に対する耐性）が要求されることがある。

なお、上述の埋め込み性、エッチング選択性及び耐熱性の要求は、微細パターンの形成を実現する観点から、レジスト膜以外の膜（例えば埋め込み絶縁膜（浅溝型素子分離膜（STI膜）、プリメタル絶縁膜（PMD膜）、配線層間絶縁膜（IMD膜）等）にも求められている。

【0025】

本実施形態に係る組成物は、埋め込み性、エッチング選択性及び耐熱性に優れているため、多層レジスト法にて用いるレジスト膜、レジスト膜以外の前述の膜の製造に用いることができる。

【0026】

また、微細パターンを形成する別の手法として、感光後のフォトリソグ上に塗布し、感光又は非感光部分のフォトリソグと置き換えることにより形成される反転レジストを形成する目的に本実施形態に係る組成物を用いてもよい。反転レジストを形成することにより、エッチング耐性に優れ、かつパターン倒れの少ない膜を形成することが可能となる。

【0027】

（化合物（A））

本実施形態に係る組成物は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する化合物（A）を含む。化合物（A）としては、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有し、重量平均分子量が130以上10000以下である化合物であってもよい。

【0028】

化合物（A）は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有する化合物である。カチオン性官能基としては、正電荷を帯びることができ、かつ1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含む官能基であれば特に限定されない。

【0029】

さらに、化合物（A）は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてもよい。

【0030】

本明細書において、「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（ $-NH_2$ 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（即ち、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。

【0031】

【化 1】



【0032】

10

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個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 ($-\text{NR}^b\text{R}^c$ 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個の連結基であってもよい。

【0033】

20

化合物 (A) の重量平均分子量は、130以上10000以下であることが好ましく、130以上5000以下であることがより好ましく、130以上2000以下であることが更に好ましい。

【0034】

なお、本明細書において、重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法によって測定された、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を指す。

具体的には、重量平均分子量は、展開溶媒として硝酸ナトリウム濃度 0.1 mol/L の水溶液を用い、分析装置Shodex DET RI-101及び2種類の分析カラム (東ソー製 TSKgel G6000PWXL-CP及びTSKgel G3000PWXL-CP) を用いて流速 1.0 mL/min で屈折率を検出し、ポリエチレングリコール/ポリエチレンオキサ이드を標準品として解析ソフト (Waters製 Empower3) にて算出される。

30

【0035】

また、化合物 (A) は、必要に応じて、アニオン性官能基、ノニオン性官能基等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 ($-\text{O}-$)、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。

【0036】

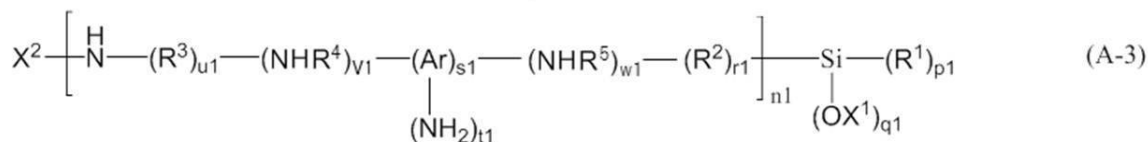
40

$\text{Si}-\text{O}$ 結合とアミノ基とを有する化合物としては、例えば、シロキサンジアミン、アミノ基を有するシランカップリング剤、シロキサン重合体などが挙げられる。

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば下記式 (A-3) で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化 2】



$$p1=0-2, q1=1-3, n1=1-3, r1=0-1, s1=0-1, t1=0-1, u1=0-1, v1=0-1, w1=0-1, p1+q1=3$$

【0038】

式(A-3)中、 R^1 は置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1～12のアルキレン基、エーテル基又はカルボニル基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基又は単結合を表す。 Ar は2価又は3価の芳香環を表す。 X^1 は水素又は置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を表す。 X^2 は水素、シクロアルキル基、ヘテロ環基、アリール基又は置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1～5のアルキル基、を表す。複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 は同じであっても異なってもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 、 X^2 におけるアルキル基及びアルキレン基の置換基としては、それぞれ独立に、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ハロゲン等が挙げられる。

Ar における2価又は3価の芳香環としては、例えば、2価又は3価のベンゼン環が挙げられる。 X^2 におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルベンジル基、ビニルベンジル基等が挙げられる。

【0039】

式(A-3)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルジメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノエチル)フェニルトリエトキシシラン、メチルベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルアミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノエチル)フェネチルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、トリメトキシ[2-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル]シラン、ジアミノメチルメチルジエトキシシラン、メチルアミノメチルメチルジエトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジエトキシシラン、アセトアミドプロピルトリメトキシシラン、およびこれらの加水分解物が挙げられる。

【0040】

式(A-3)以外のアミノ基を含むシランカップリング剤としては、例えば、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス[(3-トリエトキシシリル

10

20

30

40

50

）プロピル]アミン、ピペラジニルプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]ウレア、ビス（メチルジエトキシシリルプロピル）アミン、2，2-ジメトキシ-1，6-ジアザ-2-シラシクロオクタン、3，5-ジアミノ-N-（4-（メトキシジメチルシリル）フェニル）ベンズアミド、3，5-ジアミノ-N-（4-（トリエトキシシリル）フェニル）ベンズアミド、5-（エトキシジメチルシリル）ベンゼン-1，3-ジアミン、およびこれらの加水分解物が挙げられる。

【0041】

前述のアミノ基を有するシランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、アミノ基を有するシランカップリング剤と、アミノ基を有しないシランカップリング剤とを組み合わせて用いてもよい。例えば、金属との密着性改善のためメルカプト基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。

10

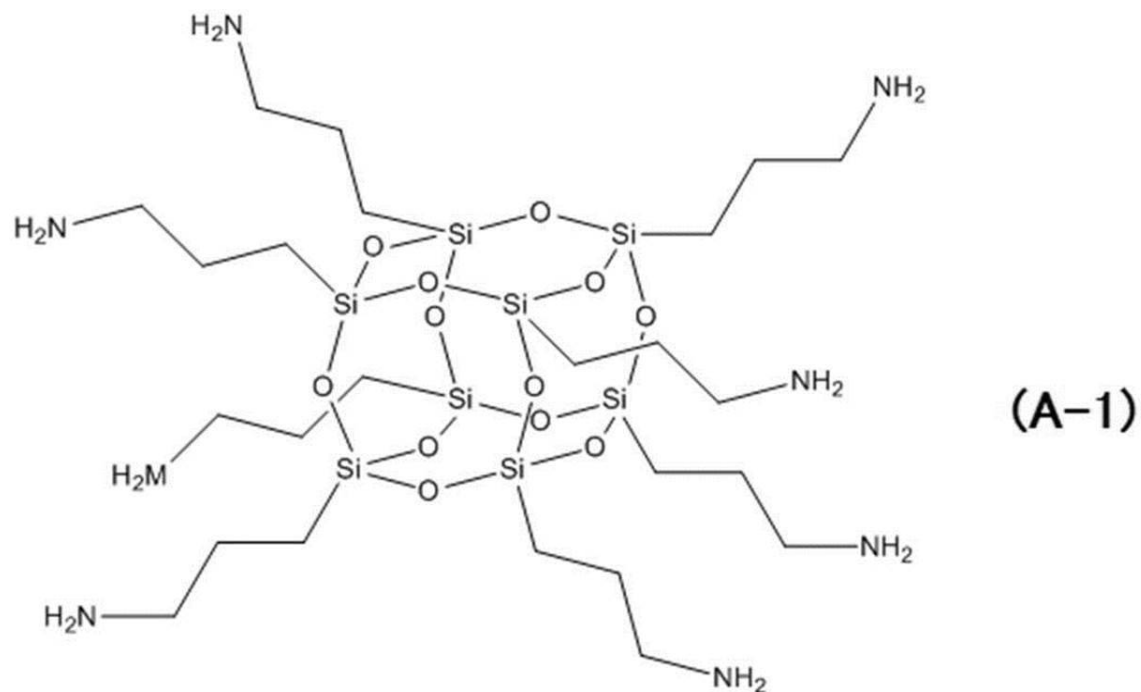
【0042】

また、これらのシランカップリング剤から、シロキサン結合（Si-O-Si）を介して形成される重合体（シロキサン重合体）を用いてもよい。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランの加水分解物からは、線形シロキサン構造を有する重合体、分岐状シロキサン構造を有する重合体、環状シロキサン構造を有する重合体、かご状シロキサン構造を有する重合体等が得られる。かご状シロキサン構造は、例えば、下記式（A-1）で表される。

【0043】

【化3】

20



30

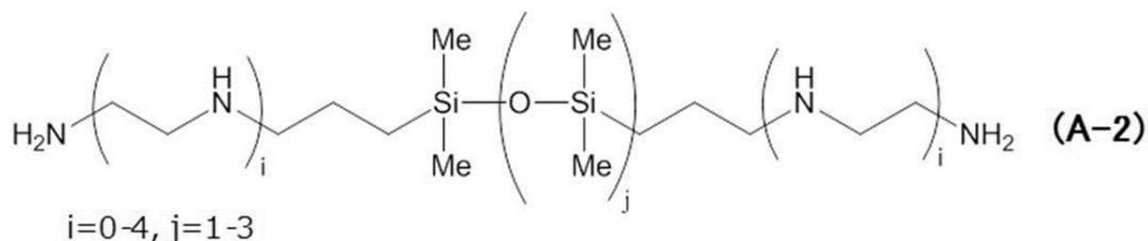
40

【0044】

シロキサンジアミンとしては、例えば、下記式（A-2）で表される化合物が挙げられる。なお、式（A-2）中、 i は0～4の整数、 j は1～3の整数、Meはメチル基である。

【0045】

【化 4】



10

【0046】

また、シロキサンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(式(A-2)において、 $i=0$ 、 $j=1$)、1, 3-ビス(2-アミノエチルアミノ)プロピルテトラメチルジシロキサン(式(A-2)において、 $i=1$ 、 $j=1$)が挙げられる。

【0047】

化合物(A)は、アミノ基を有するため、後述の極性溶媒(D)に容易に溶解する。化合物(A)中の1級窒素原子及び2級窒素原子の合計数と、シリコン原子の数との比率(1級窒素原子及び2級窒素原子の合計数/シリコン原子の数)が0.2以上5以下であると、溶解性の観点から好ましい。

20

【0048】

極性溶媒(D)に容易に溶解する化合物(A)を用いることで、シリコン基板などの親水性表面との親和性が高くなるため、平滑な膜を形成することができる。

【0049】

より好ましい化合物(A)としては、プラズマ耐性の観点より、Siに結合するメチル基などの非架橋性基がモル比で、(非架橋性基)/Si<2の関係を満たすことが好ましい。この関係を満たすことにより、形成される膜の架橋(Si-O-Si結合とアミド結合、イミド結合等との架橋)密度が向上し、プラズマに対してより強固な膜が形成されると推測される。

【0050】

30

前述のように、化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有する。ここで、化合物(A)が1級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める1級窒素原子の割合が20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが更に好ましい。また、化合物(A)は、1級窒素原子を含み、かつ1級窒素原子以外の窒素原子(例えば、2級窒素原子、3級窒素原子)を含まないカチオン性官能基を有していてもよい。

【0051】

また、化合物(A)が2級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める2級窒素原子の割合が5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上45モル%以下であることがより好ましい。

40

【0052】

また、化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてよく、化合物(A)が3級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める3級窒素原子の割合が20モル%以上50モル%以下であることが好ましく、25モル%以上45モル%以下であることが好ましい。

【0053】

本実施形態において、組成物中における化合物(A)の含有量は、特に制限されないが、例えば、組成物全体に対して0.001質量%以上20質量%以下とすることができ、0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.04質量%以上20質量

50

%以下であることがより好ましい。

【0054】

(架橋剤(B))

本実施形態に係る組成物は、分子内に $-C(=O)OX$ 基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の $-C(=O)OX$ 基(以下、「 $COOX$ 」とも称する。)のうち、1つ以上6つ以下が $-C(=O)OH$ 基(以下、「 $COOH$ 」とも称する。)であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)を含む。

【0055】

架橋剤(B)は、分子内に $-C(=O)OX$ 基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である。)を3つ以上有する化合物であるが、好ましくは、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ以上6つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ又は4つ有する化合物である。

10

【0056】

架橋剤(B)において、 $-C(=O)OX$ 基中のXとしては、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基が挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。なお、 $-C(=O)OX$ 基中のXは互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0057】

架橋剤(B)は、分子内にXが水素原子である $-C(=O)OH$ 基を1つ以上6つ以下有する化合物であるが、好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を1つ以上4つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を2つ以上4つ以下有する化合物であり、更に好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を2つ又は3つ有する化合物である。

20

【0058】

架橋剤(B)は、重量平均分子量が200以上600以下の化合物である。好ましくは、200以上400以下の化合物である。

【0059】

架橋剤(B)は、分子内に環構造を有することが好ましい。環構造としては、脂環構造、芳香環構造などが挙げられる。また、架橋剤(B)は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。

30

【0060】

脂環構造としては、例えば、炭素数3以上8以下の脂環構造、好ましくは炭素数4以上6以下の脂環構造が挙げられ、環構造内は飽和であっても不飽和であってもよい。より具体的には、脂環構造としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環などの飽和脂環構造；シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環などの不飽和脂環構造が挙げられる。

【0061】

芳香環構造としては、芳香族性を示す環構造であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ペリレン環などのベンゼン系芳香環、ピリジン環、チオフェン環などの芳香族複素環、インデン環、アズレン環などの非ベンゼン系芳香環などが挙げられる。

40

【0062】

架橋剤(B)が分子内に有する環構造としては、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、組成物から得られる膜の耐熱性をより高める点から、ベンゼン環及びナフタレン環の少なくとも一方がより好ましい。

【0063】

前述したように、架橋剤(B)は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、環構造

50

がベンゼンの場合、ビフェニル構造、ベンゾフェノン構造、ジフェニルエーテル構造などを有してもよい。

【0064】

架橋剤（B）は、分子内にフッ素原子を有することが好ましく、分子内に1つ以上6つ以下のフッ素原子を有することがより好ましく、分子内に3つ以上6つ以下のフッ素原子を有することが更に好ましい。例えば、架橋剤（B）は、分子内にフルオロアルキル基を有していてもよく、具体的には、トリフルオロアルキル基又はヘキサフルオロイソプロピル基を有していてもよい。

【0065】

さらに、架橋剤（B）としては、脂環カルボン酸、ベンゼンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、ジフタル酸、フッ化芳香環カルボン酸などのカルボン酸化合物；脂環カルボン酸エステル、ベンゼンカルボン酸エステル、ナフタレンカルボン酸エステル、ジフタル酸エステル、フッ化芳香環カルボン酸エステルなどのカルボン酸エステル化合物が挙げられる。なお、カルボン酸エステル化合物は、分子内にカルボキシ基（ $-C(=O)OH$ 基）を有し、かつ、3つ以上の $-C(=O)OX$ 基において、少なくとも一つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基（すなわち、エステル結合を有する）である化合物である。本実施形態に係る組成物では、架橋剤（B）がカルボン酸エステル化合物であることにより、組成物中における化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集が抑制され、凝集体及びピットが少なくなり、かつ平滑性がより高い膜又は膜厚の大きな膜を得ること及び膜厚の調整が容易となる。

【0066】

前記カルボン酸化合物としては、 $-C(=O)OH$ 基を4つ以下含む4価以下のカルボン酸化合物であることが好ましく、 $-C(=O)OH$ 基を3つ又は4つ含む3価又は4価のカルボン酸化合物であることがより好ましい。

【0067】

前記カルボン酸エステル化合物としては、分子内にカルボキシ基（ $-C(=O)OH$ 基）を3つ以下含み、かつエステル結合を3つ以下含む化合物であることが好ましく、分子内にカルボキシ基を2つ以下含み、かつエステル結合を2つ以下含む化合物であることがより好ましい。

【0068】

また、前記カルボン酸エステル化合物では、3つ以上の $-C(=O)OX$ 基において、Xが炭素数1以上6以下のアルキル基である場合、Xは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが好ましいが、組成物中における化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集をより抑制する点から、エチル基又はプロピル基であることが好ましい。

【0069】

前記カルボン酸化合物の具体例としては、これらに限定されないが、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸等の脂環カルボン酸；1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸等のベンゼンカルボン酸；1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸等のナフタレンカルボン酸；3, 3', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 4', 5-トリカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、3, 4'-オキシジフタル酸、1, 3-ビス（フタル酸）テトラメチルジシロキサン、4, 4'-（エチン-1, 2-ジニル）ジフタル酸（4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)diphthalic acid）、4, 4'-（1, 4-フェニレンビス（オキシ））ジフタル酸（4,4'-(1,4-phenylenebis(oxy))diphthalic acid）、4, 4'-（[1, 1'-ビフ

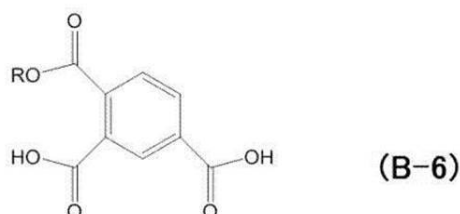
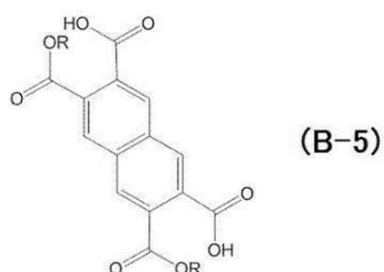
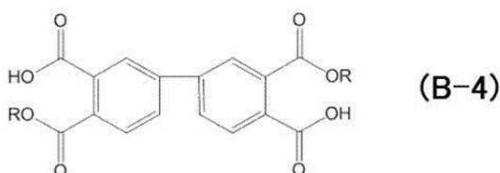
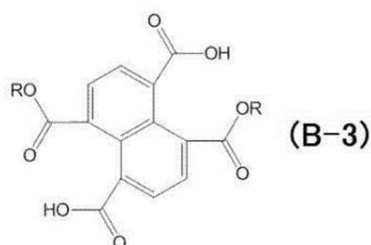
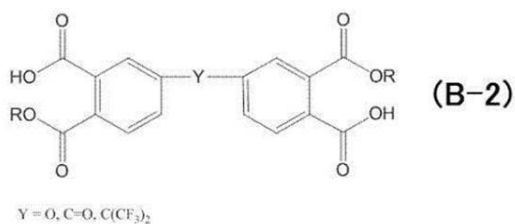
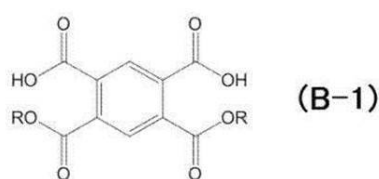
エニル]ー4,4'-ジルビス(オキシ))ジフタル酸(4,4'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy))diphthalic acid)、4,4'-((オキシビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ジフタル酸(4,4'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(oxy))diphthalic acid)等のジフタル酸;ペリレンー3,4,9,10-テトラカルボン酸等のペリレンカルボン酸;アントラセンー2,3,6,7-テトラカルボン酸等のアントラセンカルボン酸;4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸、9,9-ビス(トリフルオロメチル)-9H-キサンテンー2,3,6,7-テトラカルボン酸、1,4-ジトリフルオロメチルピロメリット酸等のフッ化芳香環カルボン酸が挙げられる。

【0070】

前記カルボン酸エステル化合物の具体例としては、前述のカルボン酸化合物の具体例における少なくとも1つのカルボキシ基がエステル基に置換された化合物が挙げられる。カルボン酸エステル化合物としては、例えば、下記一般式(B-1)~(B-6)で表されるハーフエステル化された化合物が挙げられる。

【0071】

【化5】



【0072】

一般式(B-1)~(B-6)におけるRは、炭素数1以上6以下のアルキル基であり、中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、エチル基、プロピル基がより好ましい。

【0073】

ハーフエステル化された化合物は、例えば、前述のカルボン酸化合物の無水物であるカルボン酸無水物を、アルコール溶媒に混合し、カルボン酸無水物を開環させて生成することが可能である。

【0074】

本実施形態において、組成物中における架橋剤（B）の含有量は、特に制限されないが、例えば、化合物（A）中の全窒素原子の数に対する架橋剤（B）中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）は、0.1以上3.0以下であることが好ましく、0.3以上2.5以下であることがより好ましく、0.4以上2.2以下であることが更に好ましい。COOH/Nが0.1以上3.0以下であることにより、組成物を用いることで、加熱処理後に化合物（A）と架橋剤（B）との間にアミド、イミドなどの架橋構造を有し、耐熱性及び絶縁性により優れた膜を製造することができる。

10

【0075】

化合物（A）及び架橋剤（B）以外の成分としてさらに、後述の、重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミン、及び、分子内に環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む場合、これらに含まれる全窒素原子及び化合物（A）に含まれる全窒素原子の合計数に対する、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）は、0.1以上3.0以下であることが好ましい。

【0076】

（極性溶媒（D））

20

本実施形態に係る組成物は、極性溶媒（D）を含む。ここで、極性溶媒（D）とは室温における比誘電率が5以上である溶媒を指す。極性溶媒（D）としては、具体的には、水、重水などのプロトン性無機化合物；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのアルデヒド・ケトン類；無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアルデヒド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸アミドなどの酸誘導体；アセトニトリル、プロピロニトリルなどのニトリル類；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物が挙げられる。極性溶媒（D）としては、プロトン性溶媒を含むことが好ましく、水を含むことがより好ましく、超純水を含むことが更に好ましい。

30

組成物中における極性溶媒（D）の含有量は、特に限定されないが、例えば、組成物全体に対して1.0質量%以上99.99896質量%以下であり、40質量%以上99.99896質量%以下であることが好ましい。

【0077】

40

（添加剤（C））

本実施形態に係る組成物は、前述の化合物（A）、架橋剤（B）及び極性溶媒（D）のほかに添加剤（C）を含んでいてもよい。添加剤（C）としては、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸（C-1）、窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の塩基（C-2）が挙げられる。

【0078】

酸（C-1）は、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸である。本実施形態に係る組成物は、添加剤（C）として酸（C-1）を含むことにより、化合物（A）におけるアミノ基と酸（C-1）におけるカルボキシ基とがイオン結合を形成することで、化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集が抑制されると推測される。

50

より詳細には、化合物（Ａ）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと酸（Ｃ－１）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用（例えば、静電相互作用）が、化合物（Ａ）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと架橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用よりも強い
ため、凝集が抑制されると推測される。なお、本発明は上記推測によって何ら限定されな
い。

【００７９】

酸（Ｃ－１）としては、カルボキシ基を有し、かつ重量平均分子量４６以上１９５以下
の化合物であれば特に限定されず、モノカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、オキシ
ジカルボン酸化合物などが挙げられる。より具体的には、酸（Ｃ－１）としては、ギ酸、
酢酸、マロン酸、シュウ酸、クエン酸、安息香酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、
酪酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、フタル酸、テレフタル酸、ピコリン酸、サリチル酸
、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。

10

【００８０】

本実施形態において、組成物中における酸（Ｃ－１）の含有量は、特に制限されないが
、例えば、化合物（Ａ）中の全窒素原子の数に対する酸（Ｃ－１）中のカルボキシ基の数の
比率（ COOH/N ）が、０．０１以上１０以下であることが好ましく、０．０２以上
６以下であることがより好ましく、０．５以上３以下が更に好ましい。

化合物（Ａ）及び架橋剤（Ｂ）以外の成分としてさらに、後述の、重量平均分子量１万
以上４０万以下の脂肪族アミン、及び、分子内に環構造を有する重量平均分子量９０以上
６００以下のアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む場合、これらに
含まれる全窒素原子と化合物（Ａ）に含まれる全窒素原子の合計数に対する、酸（Ｃ－１）
中のカルボキシ基の数の比率（ COOH/N ）が、０．０１以上１０以下であることが
好ましい。

20

【００８１】

塩基（Ｃ－２）は、窒素原子を有する重量平均分子量１７以上１２０以下の塩基である
。本実施形態に係る組成物は、添加剤（Ｃ）として塩基（Ｃ－２）を含むことにより、架
橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基と塩基（Ｃ－２）におけるアミノ基とがイオン結合を形
成することで、化合物（Ａ）と架橋剤（Ｂ）との会合による凝集が抑制されると推測され
る。より詳細には、架橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオン
と塩基（Ｃ－２）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンとの相互作用が、化
合物（Ａ）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと架橋剤（Ｂ）におけるカル
ボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用よりも強い
ため、凝集が抑制され
ると推測される。なお、本発明は上記推測によって何ら限定されない。

30

【００８２】

塩基（Ｃ－２）としては、窒素原子を有し、かつ重量平均分子量１７以上１２０以下の
化合物であれば特に限定されず、モノアミン化合物、ジアミン化合物などが挙げられる。
より具体的には、塩基（Ｃ－２）としては、アンモニア、エチルアミン、エタノールアミ
ン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ－アセチルエチレンジア
ミン、Ｎ－（２－アミノエチル）エタノールアミン、Ｎ－（２－アミノエチル）グリシン
などが挙げられる。

40

【００８３】

本実施形態において、組成物中における塩基（Ｃ－２）の含有量は、特に制限されない
が、例えば、架橋剤（Ｂ）中のカルボキシ基の数に対する塩基（Ｃ－２）中の窒素原子の
数の比率（ N/COOH ）が、０．５以上５以下であることが好ましく、０．９以上３以
下であることがより好ましい。

【００８４】

（その他の成分）

本実施形態に係る組成物は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で１
０質量ｐｐｂ以下であることが好ましい。ナトリウム又はカリウムの含有量がそれぞれ元

50

素基準で10質量ppb以下であれば、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が発生することを抑制できる。

【0085】

組成物は、さらに、重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミン、及び、分子内に環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンとしては、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有することが好ましい。また、重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンの具体例としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、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、テトラメチレンイミン、ペンタメチレンイミン、ヘキサメチレンイミン、オクタメチレンイミンなど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；ポリアリルアミン；ポリアクリルアミドが挙げられる。

【0086】

ポリエチレンイミン（PEI）は、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報、特開2001-2123958号公報、国際公開第2010/137711号パンフレット等に記載の公知の方法によって、製造することができる。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方法により製造できる。

【0087】

重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンとしては、上述したポリアルキレンイミンの誘導体（ポリアルキレンイミン誘導体；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）、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。

【0088】

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、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等が挙げられる。

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。

【0089】

重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンは、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有することが好ましい。ここで、脂肪族アミンが1級窒素原子を含む場合には、脂肪族アミン中の全窒素原子中に占める1級窒素原子の割合が20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが更に好ましい。また、脂肪族アミンは、1級窒素原子を

含み、かつ1級窒素原子以外の窒素原子（例えば、2級窒素原子、3級窒素原子）を含まないカチオン性官能基を有していてもよい。

【0090】

また、脂肪族アミンが2級窒素原子を含む場合には、脂肪族アミン中の全窒素原子中に占める2級窒素原子の割合が5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上45モル%以下であることがより好ましい。

【0091】

また、脂肪族アミンは、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてもよく、脂肪族アミンが3級窒素原子を含む場合には、脂肪族アミン中の全窒素原子中に占める3級窒素原子の割合が20モル%以上50モル%以下であることが好ましく、25モル%以上45モル%以下であることが好ましい。

10

【0092】

また、前記ポリエチレンイミン及びその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、(株)日本触媒、BASF社、MP-Biomedical社等から市販されているポリエチレンイミン及びその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

【0093】

分子内に環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物としては、脂環式アミン、芳香環アミン、複素環（ヘテロ環）アミン等が挙げられる。分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。環構造を有するアミン化合物としては、熱的に、より安定な化合物が得られ易いため、芳香環を有する化合物がより好ましい。

20

【0094】

また、分子内に環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物としては、架橋剤（B）とともにイミド、イミドアミド、アミドなどの熱架橋構造を形成し易く、耐熱性を高めることができる点から、1級アミノ基を有する化合物が好ましい。更に、前述のアミン化合物としては、架橋剤（B）とともにイミド、イミドアミド、アミドなどの熱架橋構造の数を多くし易く、耐熱性をより高めることができる点から、1級アミノ基を2つ有するジアミン化合物、1級アミノ基を3つ有するトリアミン化合物等が好ましい。

【0095】

30

脂環式アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミノシクロヘキサンなどが挙げられる。

芳香環アミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミン（好ましくはパラキシレンジアミン）、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、メチレンジアニリン、ジメチルジアミノビフェニル、ビス（トリフルオロメチル）ジアミノビフェニル、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノベンズアニリド、ビス（アミノフェニル）フルオレン、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ビフェニル、ジカルボキシジアミノジフェニルメタン、ジアミノレゾルシン、ジヒドロキシベンジジン、ジアミノベンジジン、1, 3, 5-トリアミノフェノキシベンゼン、2, 2'-ジメチルベンジジン、トリス（4-アミノフェニル）アミンなどが挙げられる。

40

複素環アミンの複素環としては、ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環（例えば、チオフエン環）、又は、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の5員環；イソシアヌル環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、トリアジン環等の6員環；インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環、キノキサリン環等の縮合環等）などが挙げられる。

例えば、窒素を含有する複素環を有する複素環アミンとしては、メラミン、アンメリン、メラム、メレム、トリス（4-アミノフェニル）アミンなどが挙げられる。

更に、複素環と芳香環の両方を有するアミン化合物としては、N2, N4, N6-トリ

50

ス（４－アミノフェニル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリアミンなどが挙げられる。

【００９６】

本実施形態に係る組成物について、プラズマエッチング耐性の選択性が求められる場合（例えばギャップフィル材料、埋め込み絶縁膜用途）、一般式（Ｉ）で表される金属アルコキシドを含有させてもよい。

$R1_n M(OR2)_{m-n} \cdots (I)$ （式中、 $R1$ は非加水分解性基、 $R2$ は炭素数１～６のアルキル基であり、 M は Ti 、 Al 、 Zr 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 B 、 Ga 、 Y 、 Ge 、 Pb 、 P 、 Sb 、 V 、 Ta 、 W 、 La 、 Nd 及び In の金属原子群から選ばれる少なくとも１種の金属原子を示し、 m は金属原子 M の価数で、３又は４であり、 n は、 m が４の場合は０～２の整数、 m が３の場合は０又は１であり、 $R1$ が複数ある場合、各 $R1$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $OR2$ が複数ある場合、各 $OR2$ は互いに同一であっても異なってもよい。）

【００９７】

本実施形態に係る組成物から製造された膜に絶縁性が求められる場合（例えばシリコン貫通ビア用絶縁膜用途、埋め込み絶縁膜用途）において、絶縁性又は機械強度改善の為、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ビストリエトキシシリルエタン、ビストリエトキシシリルメタン、ビス（メチルジエトキシシリル）エタン、１，１，３，３，５，５－ヘキサエトキシ－１，３，５－トリシラシクロヘキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラヒドロキシシラシクロシロキサン、１，１，４，４－テトラメチル－１，４－ジエトキシジシルエチレン、１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリエトキシ－１，３，５－トリシラシクロヘキサンを混合させてもよい。更に、絶縁膜の疎水性改善の為にメチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等を混合させてもよい。これらの化合物はエッチング選択性の制御の為に混合させてもよい。

【００９８】

本実施形態に係る組成物は、極性溶媒（ D ）以外の溶媒を含んでいてもよく、例えば、ノルマルヘキサンなどが挙げられる。

【００９９】

また、本実施形態に係る組成物は、例えば電気特性改善のために、フタル酸、安息香酸など、又はこれらの誘導体を含有してもよい。

また、本実施形態に係る組成物は、例えば銅の腐食を抑制するため、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を含有していてもよい。

【０１００】

本実施形態に係る組成物の pH としては、特に限定されないが、２．０以上１２．０以下であることが好ましい。

【０１０１】

〔組成物の製造方法〕

以下、本発明の一実施形態に係る組成物の製造方法について説明する。本実施形態に係る組成物の製造方法は、化合物（ A ）と、架橋剤（ B ）と、を混合する混合工程を含む。なお、前述のように、組成物は、極性溶媒（ D ）を含んでいるが、組成物を製造する任意のタイミングにて、極性溶媒（ D ）を、化合物（ A ）、架橋剤（ B ）、及び化合物（ A ）と架橋剤（ B ）との混合物に添加してもよい。また、その他の成分を添加するタイミングも特に限定されない。

【０１０２】

本実施形態に係る組成物の製造方法では、さらに、カルボキシ基を有する重量平均分子量４６以上１９５以下の酸（ $C-1$ ）及び窒素原子を有する重量平均分子量１７以上１２０以下の塩基（ $C-2$ ）からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤（ C ）を、混合工程にて化合物（ A ）又は架橋剤（ B ）に添加してもよい。なお、添加剤（ C ）を添加するタイミングは特に限定されない。

【0103】

また、添加剤（C）として酸（C-1）を添加する場合、混合工程は、酸（C-1）と化合物（A）との混合物と、架橋剤（B）と、を混合する工程であることが好ましい。すなわち、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合する前に、化合物（A）と酸（C-1）とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合した際に、組成物の白濁及びゲル化（ゲル化すると組成物の透明化に時間がかかる場合があり、好ましくない）を好適に抑制することができる。

【0104】

また、添加剤（C）として塩基（C-2）を添加する場合、混合工程は、塩基（C-2）と架橋剤（B）との混合物と、化合物（A）と、を混合する工程であることが好ましい。すなわち、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合する前に、架橋剤（B）と塩基（C-2）とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合した際に、組成物の白濁及びゲル化（ゲル化すると組成物の透明化に時間がかかる場合があり、好ましくない）を好適に抑制することができる。

【0105】

〔半導体用部材の製造方法〕

以下、本実施形態に係る半導体用部材の製造方法について説明する。本実施形態に係る半導体用部材の製造方法は、組成物を基板に付与する付与工程と、組成物が付与された基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する。

【0106】

<付与工程>

本実施形態における付与工程は、組成物を基板に付与する工程である。

基板としては、シリコン基板等の半導体基板、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が挙げられる。基板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。例えば、シリコン基板としては、層間絶縁層（Low-k膜）が形成されたシリコン基板であってもよく、また、シリコン基板には、微細な溝（凹部）、微細な貫通孔などが形成されていてもよい。

【0107】

本実施形態における付与工程において、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。

通常用いられる方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、スピコート法、バーコート法などが挙げられる。例えば、ミクロンサイズの膜厚を有する膜を形成する場合、バーコート法を用いることが好ましく、ナノサイズ（数nm～数百nm）の膜厚を有する膜を形成する場合、スピコート法を用いることが好ましい。

【0108】

例えば、スピコート法による組成物の付与方法としては特に限定はなく、例えば、基板をスピコーターで回転させながら、基板の表面に組成物を滴下し、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。

スピコート法による組成物の付与方法において、基板の回転数、組成物の滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数などの諸条件については特に制限はなく、形成する膜の厚さなどを考慮しながら適宜調整できる。

【0109】

<乾燥工程>

本実施形態に係る製造方法は、後述する加熱工程の前に、組成物が付与された基板を、温度80℃以上250℃以下の条件で乾燥する乾燥工程を有していてもよい。なお、前記温度は、基板の組成物が付与された面の温度を指す。

上記温度は、90℃以上200℃以下がより好ましく、100℃以上150℃以下がより好ましい。

【0110】

本工程における乾燥は通常の方法によって行うことができるが、例えばホットプレート

10

20

30

40

50

を用いて行うことができる。

本工程における乾燥を行う雰囲気には特に制限はなく、例えば、大気雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なってもよい。

【0111】

乾燥時間については特に制限はないが、300秒以下が好ましく、200秒以下がより好ましく、120秒以下が更に好ましく、80秒以下が特に好ましい。

乾燥時間の下限には特に制限はないが、下限は、例えば10秒（好ましくは20秒、より好ましくは30秒）とすることができる。

【0112】

<洗浄工程>

本実施形態に係る製造方法は、後述する加熱工程の前に、基板に付与された余分な組成物を除去するために、組成物が付与された基板を水等で洗浄する洗浄工程を有していてもよい。また、本実施形態に係る製造方法が、前述の乾燥工程を有する場合、乾燥工程の後に、洗浄工程を行うことが好ましい。

【0113】

<加熱工程>

本実施形態に係る製造方法は、更に、組成物が付与された基板を、温度200℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する。

なお、前記温度は、基板の組成物が付与された面の温度を指す。

この加熱工程を有することにより、化合物（A）と架橋剤（B）とが加熱により反応して反応物が得られ、その反応物を含む膜が形成される。

前記温度は、250℃以上400℃以下が好ましく、300℃以上400℃以下がより好ましい。

【0114】

また、加熱工程における加熱が行なわれる圧力には特に制限はないが、絶対圧17Pa超大気圧以下が好ましい。

前記絶対圧は、1000Pa以上大気圧以下がより好ましく、5000Pa以上大気圧以下が更に好ましく、10000Pa以上大気圧以下が特に好ましい。

【0115】

加熱工程における加熱は、炉又はホットプレートを用いた通常の方法により行うことができる。炉としては、例えば、アベックス社製のSPX-1120、光洋サーモシステム（株）製のVF-1000LP等を用いることができる。

また、本工程における加熱は、大気雰囲気下で行なってもよく、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なってもよい。

【0116】

加熱工程における加熱時間については特に制限はないが、例えば1時間以下であり、30分間以下が好ましく、10分間以下がより好ましく、5分間以下が特に好ましい。加熱の時間の下限には特に制限はないが、例えば0.1分間とすることができる。

【0117】

加熱工程時間を短縮させる目的で、基板の組成物が付与された面に紫外線照射を行ってもよい。紫外線としては波長170nm～230nmの紫外光、波長222nmエキシマ光、波長172nmエキシマ光などが好ましい。また不活性ガス雰囲気下で紫外線照射を行うことが好ましい。

【0118】

<半導体用部材の例>

半導体用部材の例としては、基板に形成された凹部にギャップフィル材料（埋め込み平坦化膜）が充填された半導体用部材、基板に形成された凹部に絶縁材料（埋め込み絶縁膜）が充填された半導体用部材、多孔質材料などの低誘電率材料を含む基板と金属との間に絶縁性、密着性、ポアシール性などを有するバリア材料（バリア膜）が設けられた半導体

10

20

30

40

50

用部材、シリコン貫通ビア基板のビア側壁において、金属とシリコン基板との間又は金属と絶縁膜との間に設けられ、密着性、絶縁性を有する絶縁膜（シリコン貫通ビア用絶縁膜）が設けられた半導体用部材、反転レジスト形成用の半導体用部材などが挙げられる。

【0119】

基板に形成された凹部に埋め込み平坦化膜が充填された半導体用部材では、埋め込み平坦化膜の厚さは、例えば、30 nm以上200 nm以下であり、好ましくは50 nm以上150 nm以下である。

なお、この半導体用部材は、銅多層配線をデュアルダマシンプロセスにて形成する際、例えばビアファーストプロセスにおいて、ビアに埋め込み平坦化膜が設けられた部材として用いることができる。

また、凹部の幅が狭く、アスペクト比（深さ／幅）の大きな溝に埋め込み平坦化膜を形成する場合には、溝への充填性を高める点から、本実施形態に係る組成物を凹部に付与（好ましくは、スピコート法により付与）して埋め込み平坦化膜を形成することが好ましい。

【0120】

基板に形成された凹部に埋め込み絶縁膜が充填された半導体用部材では、埋め込み絶縁膜の厚さは、例えば、30 nm以上200 nm以下であり、好ましくは50 nm以上150 nm以下である。

なお、この半導体用部材としては、例えば、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜をシリコン基板の溝に設けて素子分離領域を形成する手法（STI：シャロートレンチアイソレーション）を用いた部材、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜を予め形成されたMOSFET（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor）などのスイッチング素子間に設けた部材、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜をMOSFET上にプリメタル絶縁膜（PMD）として設けた部材、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜を予め形成された最下層配線（W、Ti/TiN/AlCu/TiNなど）の間に設けた部材、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜を最下層配線上にインターメタル絶縁膜（IMD）として設けた部材、絶縁性を有する埋め込み絶縁膜を予め形成された銅配線間の溝に配線層間絶縁膜（ILD）として設けた部材などが挙げられる。

また、凹部の幅が狭く、アスペクト比（深さ／幅）の大きな溝に埋め込み絶縁膜を形成する場合には、溝への充填性を高める点から、本実施形態に係る組成物を凹部に付与（好ましくは、スピコート法により付与）して埋め込み絶縁膜を形成することが好ましい。

【0121】

多孔質材料などの低誘電率材料を含む基板と金属との間に、絶縁性、密着性、ポアシール性などを有するバリア膜が設けられた半導体用部材では、バリア膜の厚さは、例えば、0.5 nm以上15 nm以下であり、好ましくは1.5 nm以上12 nm以下である。この半導体用部材は、例えば、基板に形成された貫通孔の壁面と、貫通孔に配置された金属と、の間に密着層となるバリア膜が設けられた部材であってもよい。

【0122】

シリコン貫通ビア基板のビア側壁において金属とシリコン基板との間にシリコン貫通ビア用絶縁膜が設けられた半導体用部材では、シリコン貫通ビア絶縁膜の厚さは、例えば、100 nm以上5 μm以下であり、好ましくは500 nm以上2 μm以下である。

【0123】

シリコン貫通ビア基板のビア側壁において金属と絶縁膜との間にシリコン貫通ビア用絶縁膜が設けられた半導体用部材では、シリコン貫通ビア絶縁膜の厚さは、例えば、0.5 nm～100 nmであり、好ましくは1 nm～30 nmである。

【0124】

〔半導体用工程材の製造方法〕

以下、本実施形態に係る半導体用工程材の製造方法について説明する。本実施形態に係る半導体用工程材の製造方法は、組成物を基板に付与する付与工程と、組成物が付与された基板を温度250℃以上425℃以下の条件で加熱する加熱工程を有する。

10

20

30

40

50

なお、半導体用工程材の製造方法の各工程は、前述の半導体用部材の製造方法の各工程と同様であるため、その説明を省略する。

【0125】

半導体用工程材としては、半導体装置の製造工程にて一時的に形成され、後工程にて除去される犠牲膜などが挙げられる。

【0126】

〔半導体装置〕

以下、本実施形態に係る半導体装置について説明する。

本実施形態に係る半導体装置は、基板と、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とSi-O結合とを有する重量平均分子量が130以上10000以下である化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)との反応物を備える。化合物(A)と架橋剤(B)との反応物は、平滑性が高く、膜厚方向における組成の均一性に優れる。

化合物(A)と架橋剤(B)との反応物は、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方を有することが好ましい。

【実施例】

【0127】

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。

以下において、溶媒が示されていないものは水を使用した。

以下において、「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。

【0128】

実施例A1～実施例C1の組成物を調製した。詳細は以下に示す通りである。

なお、化合物(A)の溶液、架橋剤(B)の溶液、架橋剤(B)に塩基(C-2)を加えた溶液をそれぞれ混合するときは、混合する各溶液に沈殿物がないことを確認してから混合した。

【0129】

〔実施例A1～A8〕

本実施例で用いる3-アミノプロピルトリエトキシシラン(3APTES;(3-Aminopropyl)triethoxysilane)として、3-アミノプロピルトリエトキシシラン25gを水25gに滴下し、50質量%となるように溶解後、室温で一晩静置した後に、プロトンNMRスペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した。次いで、表1に示す濃度となるように3APTES水溶液を調製した。

また、架橋剤(B)として、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(135BTC)、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(124BTC;1,2,4-Benzenetricarboxylic acid)、ピロメリット酸(PMA;Pyromellitic acid)、エチルハーフエステルピロメリット酸(ehePMA;ethyl half ester PMA)、1-プロピルハーフエステル1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(1Prhe124BTC;1-propyl half ester 124BTC)を準備した。

ehePMAは、エタノールにピロメリット酸二無水物を加えて、50℃に加熱したウォーターバスで3時間30分加熱し、ピロメリット酸二無水物粉末を完全に溶解させることにより製造した。プロトンNMRにより、製造されたehePMAにエステル基が形成されていることを確認した。

1Prhe124BTCは、1-プロパノールに124BTC無水物を加えて、室温で攪拌し、124BTC無水物粉末を完全に溶解させることにより製造した。プロトンNMRにより、製造された1Prhe124BTCにエステル基が形成されていることを確認した。

【0130】

実施例A1、A3、A5、A7、A8では、架橋剤(B)に塩基(C-2)を加えるこ

10

20

30

40

50

となく、表 1 に示す濃度である架橋剤 (B) のエタノール (EtOH) 溶液、水溶液又は 1-プロパノール (1PrOH) 溶液を調製し、架橋剤 (B) の溶液を化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) が 1 ~ 2 (表 1 の「実施した COOH/N の範囲」) になるまで 3APTES 水溶液に滴下した。

【0131】

実施例 A 2、A 4、A 6 では、架橋剤 (B) である 135BTC、124BTC 又は PMA に塩基 (C-2) であるアンモニアを、架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数に対する塩基 (C-2) 中の窒素原子の数の比率 (N/COOH) が 1.5 になるまで添加し、その後 135BTC、124BTC 又は PMA の水溶液 (9.5 質量%) を調製した。次いで、135BTC、124BTC 又は PMA の水溶液を、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) が 1 ~ 2 (表 1 の「実施した COOH/N の範囲」) になるまで 3APTES 水溶液に滴下した。

10

【0132】

実施例 A 1 ~ A 8 にて 3APTES 水溶液に架橋剤 (B) の溶液を滴下する際、架橋剤 (B) の溶液が滴下された溶液が白濁する (凝集する) ときの架橋剤 (B) の滴下量を、前述の化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) を求めることで評価した。結果を表 1 の「組成物が透明である COOH/N の範囲」に示す。

なお、溶液が白濁しているか否かは、目視により確認した。

【0133】

20

〔実施例 B 1 ~ B 5〕

本実施例で用いる 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (3APTS; (3-Aminopropyl)trimethoxysilane) として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 25 g を水 25 g に滴下して 50 質量% となるように溶解後、室温で一晩静置した後にプロトン NMR スペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した。次いで、表 1 に示す濃度となるように 3APTS 水溶液を調製した。なお、3APTS 水溶液中では、3-アミノプロピルトリメトキシシランの加水分解物又はそれらのシロキサン重合体が存在しうる。

また、架橋剤 (B) として、135BTC、ehelPMA、エチルハーフエステル 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 (ehel24BTC; ethyl half ester 124BTC) を準備した。

ehel24BTC は、エタノールに 124BTC 無水物を加えて、室温で攪拌し、124BTC 無水物粉末を完全に溶解させることにより製造した。プロトン NMR により、製造された ehel24BTC にエステル基が形成されていることを確認した。

30

【0134】

実施例 B 1、B 4、B 5 では、架橋剤 (B) に塩基 (C-2) を加えることなく、表 1 に示す濃度である架橋剤 (B) のエタノール溶液を調製し、架橋剤 (B) のエタノール溶液を、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) が 1 になるまで 3APTS 水溶液に滴下した。

【0135】

実施例 B 2、B 3 では、架橋剤 (B) である 135BTC に塩基 (C-2) であるアンモニアを、架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数に対する塩基 (C-2) 中の窒素原子の数の比率 (N/COOH) が 2.0 になるまで添加し、その後 135BTC 水溶液 (10.1 質量%) を調製した。次いで、135BTC 水溶液を、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) が 1 になるまで 3APTS 水溶液に滴下した。

40

【0136】

実施例 B 1 ~ B 5 にて 3APTS 水溶液に架橋剤 (B) の溶液を滴下する際、架橋剤 (B) の溶液が滴下された溶液が白濁する (凝集する) ときの架橋剤 (B) の滴下量を前述の、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) を求めることで評価した。結果を表 1 の「組成物が透明である COOH/N の範囲」に示す。

50

なお、溶液が白濁しているかどうかは、目視により確認した。

【0137】

〔実施例C1〕

1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン(BATDS; 1,3-bis(3-aminopropyl)-tetramethyldisiloxane、化合物(A)に対応)を混合溶媒(エタノール/水=0.24、質量基準)に溶解させ、BATDS溶液(2質量%)を準備し、135BTCエタノール溶液(9.5質量%)を準備した。

次いで、BATDS水溶液(2質量%)に、135BTCエタノール溶液を、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する架橋剤(B)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)が1になるまで滴下し、組成物を調製した。

10

【0138】

実施例C1にてBATDS水溶液に135BTCエタノール溶液を滴下する際、135BTCエタノール溶液が滴下された溶液が白濁する(凝集する)ときの135BTCの滴下量を前述の、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する架橋剤(B)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)を求めることで評価した。結果を表1の「組成物が透明である COOH/N の範囲」に示す。

なお、溶液が白濁しているかどうかは、目視により確認した。

【0139】

各実施例にて得られた組成物の組成等は以下の表1に示すとおりである。

なお、「化合物(A)の種類」の項目においてカッコ書きは、化合物(A)溶液中の化合物(A)の濃度を表している。

20

また、化合物(A)の「組成物中濃度」は、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する架橋剤(B)中のカルボキシ基の数の比率「 COOH/N 」が最大値となるように架橋剤(B)を滴下した場合において、組成物全体に対する化合物(A)の濃度を表している。

また、「架橋剤(B)の種類」の項目においてカッコ書きは、架橋剤(B)溶液中の架橋剤(B)の濃度を表しており、架橋剤(B)に塩基(C-2)を滴下した場合には、塩基(C-2)滴下後における架橋剤(B)溶液中の架橋剤(B)の濃度を表している。

また、実施例A1～A8において、化合物(A)として用いた3-アミノプロピルトリエトキシシラン(3APTES)は、1分子内に1級窒素原子1つ含むため、1級窒素原子/2級窒素原子/3級窒素原子=1/0/0と記載した。なお、溶液中では、3APTESは、加水分解物であってもよく、シロキサン重合体であってもよい。

30

また、実施例B1～B5において、化合物(A)として用いた3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3APTS)は、1分子内に1級窒素原子1つ含むため、1級窒素原子/2級窒素原子/3級窒素原子=1/0/0と記載した。なお、溶液中では、3APTSは、加水分解物であってもよく、シロキサン重合体であってもよい。

また、実施例C1において、化合物(A)として用いた1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン(BATDS)は、1分子内に1級窒素原子2つ含むため、1級窒素原子/2級窒素原子/3級窒素原子=2/0/0と記載した。

【0140】

【表 1】

	化合物(A)		架橋剤(B)		塩基(C-2)	実施した COOH/Nの 範囲	組成物が透明 である COOH/Nの 範囲
	種類	組成物中 濃度 (質量%)	1級窒素原子/2級 窒素原子/3級窒素 原子のモル比率	種類			
実施例A1	3 APES水溶液 (5 質量%)	4.5	1/0/0	135BTC EtOH溶液 (9.5 質量%)		0-1	0-1
実施例A2	3 APES水溶液 (5 質量%)	4.5	1/0/0	135BTC 水溶液 (9.5 質量%)	NH3 [1.5]	0-1	0-1
実施例A3	3 APES水溶液 (5 質量%)	4.1	1/0/0	124BTC EtOH溶液 (9.5 質量%)		0-1.5	0-0.7
実施例A4	3 APES水溶液 (5 質量%)	4.1	1/0/0	124BTC 水溶液 (9.5 質量%)	NH3 [1.5]	0-1.5	0-1.5
実施例A5	3 APES水溶液 (5 質量%)	3.8	1/0/0	PMA EtOH溶液 (9.5 質量%)		0-2	0-0.79
実施例A6	3 APES水溶液 (5 質量%)	3.8	1/0/0	PMA 水溶液 (9.5 質量%)	NH3 [1.5]	0-2	0-2
実施例A7	3 APES水溶液 (5 質量%)	3.2	1/0/0	ehePMA EtOH溶液 (6.4 質量%)		0-1	0-1
実施例A8	3 APES水溶液 (5 質量%)	3.4	1/0/0	1Prhe124BTC 1PrOH溶液 (5.8 質量%)		0-1	0-1
実施例B1	3APTS水溶液 (5 質量%)	4.12	1/0/0	135BTC EtOH溶液 (9.5 質量%)		0-1	0-1
実施例B2	3APTS水溶液 (5 質量%)	16.6	1/0/0	135BTC 水溶液 (10.1 質量%)	NH3 [2.0]	0-1	0-1
実施例B3	3APTS水溶液 (5 質量%)	4.16	1/0/0	135BTC 水溶液 (10.1 質量%)	NH3 [2.0]	0-1	0-1
実施例B4	3APTS水溶液 (5 質量%)	2.94	1/0/0	ehePMA EtOH溶液 (6.4 質量%)		0-1	0-1
実施例B5	3APTS水溶液 (5 質量%)	3.09	1/0/0	ehe124BTC EtOH溶液 (5.8 質量%)		0-1	0-1
実施例C1	BATDS溶液 (EtOH/H2O=0.22の混合溶 媒、2 質量%)	1.79	2/0/0	135BTC EtOH溶液 (9.5 質量%)		0-1	0-1

【0141】

実施例 A 1 では、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシル基の数の比率 (COOH/N) が 0 ~ 1 において 135BTC が滴下された溶液は白濁せずに

10

20

30

40

50

透明であった。実施例 A 3、A 5 では、 COOH/N が各々 0.7 超、0.79 超において 124BTC 又は PMA が滴下された溶液は白濁していた。すなわち、 COOH/N が各々 0.7 以下、0.79 以下の条件で、白濁せずに凝集が抑制された組成物を調製することができた。また、白濁せずに凝集が抑制された組成物を用いて膜を形成することで、凹凸の少ない平滑な膜が形成できることが推測される。

また、架橋剤 (B) に塩基 (C-2) を添加した実施例 A 2、A 4、A 6、及び架橋剤 (B) がエステル結合を有している実施例 A 7、A 8 では、実施した化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) の全ての範囲において各架橋剤 (B) が滴下された溶液は白濁せず、組成物の透明性を維持することができた。

10

白濁せずに凝集が抑制された組成物を用いて膜を形成することで、凹凸の少ない平滑な膜が形成できることが推測される。

【0142】

化合物 (A) として 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (3APTS) を用いた実施例 B 1 では、架橋剤 (B) に塩基 (C-2) を添加しておらず、かつ架橋剤 (B) がエステル結合を有していない場合であっても、組成物の透明性を維持した状態で多くの架橋剤 (B) を滴下できることが示された。

また、架橋剤 (B) に塩基 (C-2) を添加した実施例 B 2、B 3、及び架橋剤 (B) がエステル結合を有している実施例 B 4、B 5 では、実施した化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) の全ての範囲において各架橋剤 (B) が滴下された溶液は白濁せず、組成物の透明性を維持することができた。

20

【0143】

<組成物の調製>

〔実施例 1～17、比較例 1～3〕

以下の表 2 に示す組成及び pH を有する組成物を調製した。なお、添加剤 (C) として酸 (C-1) を用いた場合には、酸 (C-1) を化合物 (A) 溶液に添加してから架橋剤 (B) を混合しており、添加剤 (C) として塩基 (C-2) を用いた場合には、塩基 (C-2) を架橋剤 (B) に添加し、その後架橋剤 (B) を溶媒に溶解させた溶液を化合物 (A) 溶液に混合している。

30

また、表 2 において、化合物 (A) の濃度は、組成物中における化合物 (A) の濃度であり、水以外の溶媒におけるカッコ内の濃度は、組成物中における水以外の溶媒の濃度である。

また、表 2 において、「化合物 (A) 以外のアミン」の濃度は、組成物中における「化合物 (A) 以外のアミン」の濃度である。

また、表 2 において、架橋剤 (B) 又は架橋剤 (B) 以外の COOX 含有化合物におけるカッコ内の数値は、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N)、又は化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 以外の COOX 含有化合物中の COOX 基の数の比率 (COOX/N) を表す。

また、表 2 において、酸 (C-1) におけるカッコ内の数値は、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する酸 (C-1) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) を表し、塩基 (C-2) におけるカッコ内の数値は、架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数に対する塩基 (C-2) 中の窒素原子の数の比率 (N/COOH) を表す。

40

【0144】

〔実施例 1〕

化合物 (A) の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3APTES) は、水に溶解して 50 質量% 水溶液とした後、一晩静置後にプロトン NMR スペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量 (M_w) は、430 であった。

架橋剤 (B) である 135BTC に塩基 (C-2) であるアンモニアと水を混合させて、135B

50

TC (14質量%)とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤(B)中のカルボキシ基の数に対する塩基(C-2)中の窒素原子の数の比率(N/COOH)が1.5となるように添加した。

次いで、3APTES水溶液、135BTCとアンモニアとの混合溶液、及び水を表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0145】

〔実施例2～5、7、8、14～16〕

実施例1と同様に、表2に示す組成及び濃度となるように、組成物を調製した。

ここで、実施例7、8における化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置後にプロトンNMRスペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

また、実施例14～16における化合物(A)の3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3APTS)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置後にプロトンNMRスペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。

【0146】

〔実施例6〕

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置後にプロトンNMRスペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

得られた3APDES溶液にギ酸(FA)水溶液(4.4質量%)を化合物(A)中の全窒素原子の数に対する酸(C-1)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)が0.92になるように混合させた後、3APDES溶液に、架橋剤(B)であるPMAのエタノール溶液、及び水を表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0147】

〔実施例9〕

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)4gを、1-プロパノール(1PrOH)56gに添加し、ギ酸(FA)水溶液(8.8質量%)20gを滴下した。室温で1時間攪拌後、60℃のウォーターバス中で1時間攪拌し、3APDES溶液を得た。

架橋剤(B)である1-プロパノールハーフエステル1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(1Prhe124BTC; 1-propanol half ester 124BTC)は、トリメリット酸無水物を1-プロパノール(1PrOH)に溶解し、プロトンNMRによりエステル基が形成されたことを確認したものをを用いた。

得られた3APDES溶液に、1Prhe124BTC溶液を混合し、更に水、及び1-プロパノールを表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0148】

〔実施例10〕

実施例9と同様に、表2に示す組成及び濃度となるように、組成物を調製した。

【0149】

〔実施例11〕

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

架橋剤(B)であるエチルハーフエステルオキシジフタル酸(eheOPDA; ethyl half ester oxydiphthalic acid)溶液は、4,4'-オキシジフタル酸無水物をエタノールに溶解して得た。

得られた3APDES水溶液、eheOPDA溶液、水、エタノール(EtOH)、及び1-プロパノール

10

20

30

40

50

ルを表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0150】

〔実施例12〕

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晩静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

架橋剤(B)であるエチルハーフエステルピロメリット酸(ehePMA; ethyl half ester PMA)のエタノール溶液を準備した。

架橋剤(B)である1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボキシルエチルハーフエステル(eheHPMA 1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylic ethyl half ester)のエタノール溶液を準備した。

10

得られた3APDES水溶液、ehePMA溶液、eheHPMA溶液、水、エタノール(EtOH)、及び1-プロパノールを表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0151】

〔実施例13〕

化合物(A)のN-METHYLAMINOPROPYLMETHYLDIMETHOXY-SILANE(N-MAPDS)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晩静置した物を組成物調製に用いた。

架橋剤(B)であるeheOPDA溶液は、オキシジフタル酸無水物をエタノールに溶解して得た。

得られたN-MAPDS水溶液、eheOPDA溶液、水、エタノール(EtOH)、及び1-プロパノールを表2に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

20

【0152】

〔実施例17〕

<分岐ポリエチレンイミン2>

分岐ポリエチレンイミン2(BPEI_2)としては、BASF社製ポリエチレンイミン(Mw=70,000、1級窒素原子/2級窒素原子/3級窒素原子=31/40/29)を用いた。

【0153】

1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)及び3級窒素原子の量(mol%)は、ポリマーサンプルを重水に溶解し、得られた溶液について、ブルカー製AVANCE500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¹³C-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。

30

【0154】

重量平均分子量は、分析装置Shodex GPC-101を使用しカラムAsahiapak 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。また展開溶媒は酢酸濃度0.5mol/L、硝酸ナトリウム濃度0.1mol/Lの水溶液を用いた。

【0155】

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

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)) × 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)) × 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)) × 100 …… 式C

【0156】

化合物(A)の3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3APTS; (3-Aminopropyl)trim

50

ethoxysilane) は、水に溶解して 50 質量%水溶液とした後、一晚静置後にプロトン NMR スペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。

架橋剤 (B) である 135BTC に塩基 (C-2) であるアンモニアと水を混合させて、135BTC (14 質量%) とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数に対する塩基 (C-2) 中の窒素原子の数の比率 (N/COOH) が 1.5 となるように添加した。

分岐ポリエチレンイミン 2 (BPEI_2) の水溶液を準備した。

3APTS 水溶液、135BTC とアンモニアとの混合溶液、BPEI_2 水溶液、及び水を表 2 に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0157】

〔比較例 1〕

化合物 (A) の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3APTES) は、水に溶解して 50 質量%水溶液とした後、一晚静置後にプロトン NMR スペクトルでアルコキシシランが加水分解されたことを確認した物を組成物調製に用いた。次いで、表 2 に示す濃度となるように 3APTES 水溶液を調製した。

【0158】

〔比較例 2〕

化合物 (A) の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3APTES) は、水に溶解して 50 質量%水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。

得られた 3APTES (50 質量%) 水溶液、カルボキシ基を有さず、3つのエステル結合を有するトリプロピルー 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 (TrPr124BTC; tripropyl-124BTC) 1-プロパノール溶液、及び 1-プロパノールを表 2 に示す濃度となるように混合して、組成物を調製した。

【0159】

〔比較例 3〕

比較例 1 と同様に、表 2 に示す組成及び濃度となるように、3APDES 水溶液を調製した。

【0160】

【表 2】

	化合物(A)		化合物(A)以外のアミン		架橋剤(B)又は 架橋剤(B)以外の COOX含有化合物	酸(C-1)又は 塩基(C-2)	水以外の溶媒	pH
	種類	組成物中濃度 (質量%)	種類	組成物中濃度 (質量%)	種類			
比較例 1	3APTES	3						
実施例 1	3APTES	3			135BTC [1.0]	NH3<1.5>		
実施例 2	3APTES	3			124BTC [1.5]	NH3<1.5>		
実施例 3	3APTES	3			PMA [2.0]	NH3<1.5>		
実施例 4	3APTES	0.15			PMA [2.0]	NH3<1.5>		
実施例 5	3APTES	10			PMA [2.0]	NH3<1.5>		
比較例 2	3APTES	3			TrPr124BTC [1.5]		1PrOH (91質量%)	
比較例 3	3APDES	3					1PrOH (94質量%)	
実施例 6	3APDES	5			PMA [2.0]	FA [0.92]	EtOH (17質量%)	
実施例 7	3APDES	3			PMA [2.0]	NH3<1.5>		
実施例 8	3APDES	10			PMA [2.0]	NH3<1.5>		
実施例 9	3APDES	4			1Prhe124BTC [1.15]	FA [1.83]	1PrOH (88質量%)	
実施例 10	3APDES	3.4			ehePMA [0.7]	FA [1.83]	1PrOH (49質量%) +EtOH (28質量%)	
実施例 11	3APDES	1.5			eheOPDA [1.0]		1PrOH (33質量%) +EtOH (29質量%)	
実施例 12	3APDES	2.5			ehePMA [0.5] +eheHPMA [0.5]		1PrOH (68質量%) +EtOH (23質量%)	
実施例 13	N-MAPDS	3			eheOPDA [1.0]		1PrOH (52質量%) +EtOH (28質量%)	
実施例 14	3APTS	3			135BTC [1.0]	NH3<1.5>		9.92
実施例 15	3APTS	3			124BTC [1.5]	NH3<1.5>		9.97
実施例 16	3APTS	3			PMA [2.0]	NH3<1.5>		10.3
実施例 17	3APTS	1	BPEI_2	1	135BTC [0.86]	NH3<1.5>		9.76

【0161】

<膜の形成>

組成物を塗布する基板としてシリコン基板を準備した。シリコン基板をスピンコーターの上にのせ、各実施例及び各比較例で調製した組成物1.0 mLを10秒間一定速度で滴下し、13秒間保持した後、2000 rpm (rpmは回転速度)で1秒間、600 rpmで30秒間回転させた後、2000 rpmで10秒間回転させて乾燥させた。これにより、シリコン基板上に膜を形成した。

次いで、125℃で1分乾燥後、窒素雰囲気(30 kPa)、300℃で10分間、膜を加熱した。耐熱性の評価のため、さらに、350℃、380℃、400℃で各々10分間、膜を加熱した(同じサンプルを連続処理)。

10

【0162】

<屈折率の測定>

400℃加熱後において、シリコン基板上に形成された膜の屈折率を測定した。屈折率は、エリプソメーターを使用して測定した。膜厚は、測定した光学データより計算した。膜厚が10 nm以上のときは、空気/(コーシー+ローレンツ振動子モデル)/自然酸化膜/シリコン基板の光学モデルでフィッティングした。膜厚が10 nm未満のときは、10 nm以上の厚膜である同じ組成の材料の複素屈折率を使ったコーシー+ローレンツ振動子モデルを用いた、空気/(コーシー+ローレンツ振動子モデル)/自然酸化膜/シリコン基板の光学モデルでフィッティングした。膜厚は、計算で求めたため、結果がマイナスにもなりうる。

20

表3において、N633は波長633 nmにおける屈折率を表す。

結果を表3に示す。

【0163】

<耐熱性評価>

300℃で10分間加熱した後の膜厚及び380℃で10分間加熱した後の膜厚から算出される膜厚残存率を基準にして膜の耐熱性を評価した。膜厚残存率の式は以下に示すとおりであり、膜厚残存率が70%以上のものは「耐熱性あり」と判断した。

膜厚残存率(%) = (380℃加熱後の膜厚 / 300℃加熱後の膜厚) × 100

30

結果を表3に示す。

【0164】

<架橋構造>

膜の架橋構造をFT-IR (フーリエ変換赤外分光法)で測定した。用いた分析装置は以下のとおりである。

～FT-IR分析装置～

赤外吸収分析装置(DIGILAB Excalibur (DIGILAB社製))

～測定条件～

IR光源: 空冷セラミック、ビームスプリッター: ワイドレンジKBr、検出器: ペルチェ冷却DTGS、測定波数範囲: 7500 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 、分解能: 4 cm^{-1} 、積算回数: 256、バックグラウンド: Siベアウェア使用、測定雰囲気: N_2 (10 L/min)、IR (赤外線)の入射角: 72° (= Siのブリュースター角)

40

～判断条件～

イミド結合は 1770 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} の振動ピークの存在で判断した。アミド結合は 1650 cm^{-1} 、 1520 cm^{-1} の振動ピークの存在で判断した。

結果を表3に示す。

【0165】

<SEM形態観察>

膜厚が20 nm以上150 nm以下の膜については、膜の平滑性をSEMによる形態観

50

察で評価した。走査型電子顕微鏡（SEM）であるS-5000（日立製作所製）を用い、加速電圧3kV、200,000倍、500nm幅視野で測定した。平均膜厚に対して、最大膜厚と最小膜厚の差が25%以下である場合には「平滑性あり」と判断した。

結果を表3に示す。なお、400℃で10分間加熱した後の膜をSEM形態観察の対象とした。

【0166】

<SPM形態観察>

膜厚が20nm未満の膜については、膜の凹凸をSPMによる形態観察で評価した。走査型プローブ顕微鏡（SPM）であるSPA400（日立ハイテクノロジーズ製）を用い、ダイナミックフォースマイクロスコプモードにて、3ミクロン×3ミクロン角領域で測定を行った。エリプソメーターで測定された膜厚に対して、SPMにて測定された自乗平均面粗さが25%以下である場合には「平滑性あり」と判断した。

結果を表3に示す。なお、400℃で10分間加熱した後の膜をSPM形態観察の対象とした。

【0167】

各実施例及び各比較例に係る組成物を用いて形成した膜における各物性の測定結果及び評価結果を表3に示す。なお、表3中における空欄は、未確認（架橋構造）又は未実施（SEM形態観察及びSPM形態観察）を表す。

【0168】

【表3】

	125℃ 乾燥後 膜厚(nm)	300℃ 加熱後 膜厚(nm)	350℃ 加熱後 膜厚(nm)	380℃ 加熱後 膜厚(nm)	400℃ 加熱後 膜厚(nm)	400℃ 加熱後 /N633	膜厚残存 率(%)	架橋構造	SEM形態 観察	SPM形態 観察
比較例1	41.1	41.1	38.2	27.1	21.4	1.41	65.94	なし		400℃加熱膜 平滑性あり
実施例1	60.2	52.1	46.0	44.9	44.2	1.55	86.18	アミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例2	70.3	55.1	54.6	53.8	52.5	1.57	97.64	イミドアミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例3	72.1	62.7	59.8	60.2	59.1	1.56	96.01	イミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例4	3.3	2.9	3.0	2.9	2.8	1.56	100.00			400℃加熱膜 平滑性あり
実施例5	365.3	287.8	286.0	281.6	278.9	1.57	97.85			
比較例2	鏡面 に なら ず									
比較例3	微小なピン ホール多数							なし		
実施例6	194.1	144.3	142.3	140.2	139.8	1.58	97.16			
実施例7	98.2	83.9	83.3	84.3	83.1	1.54	100.48	イミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例8	416.8	366.1	368.0	365.9	362.7	1.54	99.95			
実施例9	286	218.3	217.5		209.6	1.55		アミドイミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例10	208.2	143.9	139.7		136.5	1.55		イミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例11					88.1	1.55		イミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例12	150.1	101.2	100.2	96.7	94.3	1.52	95.55			
実施例13	359	275.8	253	231.9	211.1	1.53	84.08		400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例14	76.6	65.0	63.8	62.2	61.1	1.55	95.69	アミド	400℃加熱膜 平滑性あり	
実施例15	87.7	74.7	73.9	72.9	70.8	1.58	97.59	アミドイミド		
実施例16	93.1	76.7	76.6	76.1	75.6	1.56	99.22	イミド		
実施例17	93.4	71.7	60.5	57.9	57.3	1.51	80.75			

【0169】

表3中に示されるように、実施例1～8、12～17における膜厚残存率はいずれも7

0%以上であったが、比較例1における膜厚残存率は66%未満であった。このことから各実施例における組成物から形成された膜は耐熱性に優れることが推測される。

実施例12は、架橋剤(B)として1級アミノ基を有する化合物である3APDESを用いたため、第二級アミンを有する化合物であるN-MAPDSを用いた実施例13より膜厚残存率が高かった。このことから、架橋剤(B)として1級アミノ基を有する化合物を用いた組成物から形成された膜は、耐熱性により優れることが推測される。

また、実施例1~3、7、9~11、13、14では、SEM形態観察の結果、膜は平滑であった。

一方、比較例2、3では、膜表面が鏡面にならないか、あるいは微小なピンホールが多数存在し、平滑ではなかった。

更に、実施例4では、SPM形態観察の結果、膜は平滑であった。

【0170】

<シリコン基板面内膜厚分布>

〔実施例18〕

実施例9と同様に、3APDES溶液、1Prhe124BTC溶液、水及び1-プロパノールを混合して、組成物(溶液1)を調製した。

溶液1において、組成物中における化合物(A)の濃度は2質量%、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する架橋剤(B)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)は1.0、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する酸(C-1)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)は1.83、組成物中における1-プロパノールの濃度は91質量%とした。

次いで、300ミリφシリコン基板に塗布液6mLを滴下後、シリコン基板を、1000rpmで1秒、600rpmで60秒、1000rpmで5秒回転後、100℃で2分間乾燥し、250℃で1分間加熱し、更に大気圧窒素中400℃で10分間加熱処理を行った。これにより、シリコン基板上に膜を形成した。

【0171】

〔実施例19〕

実施例9と同様に、3APDES溶液、1Prhe124BTC溶液、水、及び1-プロパノールを混合して、組成物(溶液2)を調製した。

溶液2において、組成物中における化合物(A)の濃度は0.2質量%、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する架橋剤(B)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)は1.0、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する酸(C-1)中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)は1.83、組成物中における1-プロパノールの濃度は99.1質量%とした。

次いで、実施例18と同様にシリコン基板上に膜を形成した。

【0172】

〔実施例20〕

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

架橋剤(B)であるエチルハーフエステルオキシジフタル酸(eheOPDA; ethylhalf ester oxydiphthalic acid)溶液は、4,4'-オキシジフタル酸無水物をエタノールに溶解して得た。

得られた3APDES水溶液、eheOPDA溶液、水、エタノール(EtOH)、及び1-プロパノールを表4に示す濃度となるように混合して、組成物(溶液3)を調製した。

得られた組成物(溶液3)を用いて、実施例18と同様にシリコン基板上に膜を形成した。

【0173】

300ミリφシリコン基板の中心から1cmでの膜厚、5cmでの膜厚、9cmでの膜厚、13cmでの膜厚及び中心から1cmと13cmでの膜厚差(%)を求め、シリコン

10

20

30

40

50

基板面内膜厚分布を評価した。

結果を表 4 に示す。

なお、表 4 中では、3APDES（2 質量％）、3APDES（0.2 質量％）、3APDES（1.8 質量％）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における3APDESの濃度を表している。

1Prhe124BTC[1.0]、eheOPDA[1.0]におけるカッコ内の数値は、化合物（A）である3APDES中の全窒素原子の数に対する、架橋剤（B）である1Prhe124BTC又はeheOPDA中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）を表している。

FAのカッコ内の数値である1.83は、化合物（A）である3APDES中の全窒素原子の数に対する酸（C-1）であるFA中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）を表している。

1PrOH（91 質量％）、1PrOH（99.1 質量％）、1PrOH（33 質量％）、及びEtOH（29 質量％）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における1PrOH及びEtOHの濃度を表している。

また、「中心から1 cmと13 cmでの膜厚差（％）」は、「 $\left(\left(\text{中心から1 cmでの膜厚} \right) - \left(\text{中心から13 cmでの膜厚} \right) \right) / \left(\left(\text{中心から1 cmでの膜厚} \right) + \left(\text{中心から5 cmでの膜厚} \right) + \left(\text{中心から9 cmでの膜厚} \right) + \left(\text{中心から13 cmでの膜厚} \right) \right) / 4$ 」に100を掛けて算出した。

【0174】

【表 4】

	溶液	中心から 1cmでの 膜厚(nm)	中心から 5cmでの 膜厚(nm)	中心から 9cmでの 膜厚(nm)	中心から 13cmでの 膜厚(nm)	中心から 1cmと13cm での膜厚差 (%)
実施例18	溶液1:3APDES(2質量%)+1Prhe124BTC[1.0] +FA[1.83]+1PrOH(91質量%)	95.2	92.9	87.0	93.0	2.4
実施例19	溶液2:3APDES(0.2質量%)+1Prhe124BTC[1.0] +FA[1.83]+1PrOH(99.1質量%)	8.0	7.7	7.1	7.5	6.6
実施例20	溶液3:3APDES(1.8質量%)+eheOPDA[1.0] +1PrOH(33質量%)+EtOH(29質量%)	115.4	113.1	110.6	113.4	1.8

【0175】

表 4 中に示されるように、中心から1 cmと13 cmでの膜厚差（％）は、実施例では15％以下であり、小さい値を示した。したがって、実施例18～20に係る組成物を用いることで、300ミリのシリコンウェハにおいて面内均一性に優れた平滑な膜をより簡便な工程で得られることが示された。

【0176】

<トレンチにおける充填性>

〔実施例 21〕

BPEI_2水溶液及び3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3APTES；(3-Aminopropyl)triethoxysilane）水溶液を混合し、135BTCに塩基（C-2）としてアンモニア（NH3）をN/COOH（135BTC中のカルボキシ基の数に対するアンモニア中の窒素原子の数の比率）が1.5になるように混合した。ここで、3APTESは50%水溶液として一晩静置した物を用いた。

次いで、COOH/N（BPEI_2及び3APTES中の窒素原子の数に対する135BTC中のカルボキシ基の数の比率）が0.9となるように135BTCをBPEI_2及び3APTESの混合溶液に混合し、組成物（溶液 4）を調製した。

【0177】

〔実施例 22〕

実施例 2 で調製した組成物（溶液 5）を用意した。

【0178】

〔実施例 23〕

実施例 18 で調製した組成物（溶液 1）を用意した。

【0179】

〔実施例 24〕

実施例 20 で調製した組成物（溶液 3）を用意した。

【0180】

〔実施例 25〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）と 3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン（3APDMS）との混合溶液を、3APDES 18.75 g と 3APDMS 6.25 g を水 25 g に溶解した後、一晩静置して調製した。

混合溶液に、架橋剤（B）である eheOPDA のエタノール溶液、1-プロパノール、エタノール、及び水を表 5 に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液 6）を調製した。

【0181】

〔実施例 26〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）とパラキシレンジアミン（pXDA）との混合溶液を、3APDES を水に加えて 50% 水溶液とした後、一晩静置した物に、pXDA の 1-プロパノール溶液を混合させて、調製した。

混合溶液に、架橋剤（B）である eheOPDA のエタノール溶液、エタノール、水を表 5 に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液 7）を調製した。

【0182】

〔実施例 27〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）とビストリエトキシシリルエタン（BTESE）との混合溶液（溶液中には 3APDES と BTESE とのシロキサン重合体が含まれると推定される）を、1-プロパノール 26.15 g に 3APDES 2.0 g を加えて、ギ酸（FA）水溶液（8.8 質量%）を 10 g 滴下し、BTESE 1.85 g を加え、室温で一時間攪拌後に、60℃ウォーターバス中で一時間加熱して調製した。

混合溶液に、架橋剤（B）である 1Prhe124BTC の 1-プロパノール溶液、及び水を表 5 に示す組成となるように混合して、組成物（溶液 8）を調製した。

【0183】

〔実施例 28〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）と 1,1,3,3,5,5-ヘキサエトキシ-1,3,5-トリシラシクロヘキサン（HETSC）との混合溶液（溶液中には 3APDES と HETSC とのシロキサン重合体が含まれると推定される）を、1-プロパノール 28.6 g に 3APDES 2.0 g を加えて、ギ酸（FA）水溶液（8.8 質量%）を 10 g 滴下し、HETSC 1.4 g を加え、室温で一時間攪拌後に、60℃ウォーターバス中で一時間加熱して調製した。

混合溶液に、架橋剤（B）である 1Prhe124BTC の 1-プロパノール溶液、及び水を表 5 に示す組成となるように混合して、組成物（溶液 9）を調製した。

【0184】

〔実施例 29〕

化合物（A）である 1,3-ビス（3-アミノプロピル）-テトラメチルジシロキサン（BATDS；1,3-bis(3-aminopropyl)-tetramethyldisiloxane）の 1-プロパノール溶液と、架橋剤（B）である eheOPDA のエタノール溶液と、1-プロパノールと、エタノールとを表 5 に示す組成となるように混合して、組成物（溶液 10）を調製した。

【0185】

なお、表 5 中では、BPEI_2（1.7 質量%）、3APTES（3.3 質量%）、3APTES（3 質量%）、3APDES（2 質量%）、3APDES（1.8 質量%）、3APDES（4 質量%）、3APDMS（0.6 質量%）、pXDA（5 質量%）、BTESE（3.7 質量%）、HETSC（2.8 質量%）及び BATDS（2 質量%）におけるカッコ内の濃度は、各組成物中における BPEI_2、3APTES、3APDES、3APDMS、pXDA、BTESE、HETSC 及び BATDS の各濃度を表している。

135BTC[0.9]、124BTC[1.5]、1Prhe124BTC[1.0]、1Prhe124BTC[1.15]、及び eheOPDA[1.0

10

20

30

40

50

]におけるカッコ内の数値は、化合物（A）中の全窒素原子の数に対する、135BTC、124BTC、1Prhe124BTC、及びeheOPDA中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）を表している。

FAのカッコ内の数値である1.83は、化合物（A）中の全窒素原子の数に対するFA中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）を表している。

NH3<1.5>のカッコ内の数値は、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対するNH3中の窒素原子の数の比率（N/COOH）を表している。

1PrOH（91質量%）、1PrOH（33質量%）、1PrOH（28質量%）、1PrOH（2質量%）、1PrOH（69質量%）、1PrOH（37質量%）、EtOH（29質量%）、EtOH（43質量%）、EtOH（36質量%）、及びEtOH（59質量%）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における1PrOH及びEtOHの濃度を表している。

10

【0186】

次に、100nm幅、200nm深さのトレンチパターンを設けた酸化ケイ素基板に組成物0.5mLを10秒間一定速度で滴下し、13秒間保持した後、2000rpmで1秒間、600rpmで30秒間回転させた後、2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。次いで、滴下された組成物を100℃で1分間乾燥後、300℃で1分間加熱し、更に400℃で10分間加熱処理を行った。

そして、断面SEMでトレンチに組成物が充填されているか観察した。充填された面積がトレンチ内面積の90%以上である場合をA（充填性が良好）とした。

結果を表5に示す。

20

【0187】

同様に、50nm幅、200nm深さのトレンチパターンを設けた酸化ケイ素基板に組成物0.5mLを10秒間一定速度で滴下し、13秒間保持した後、2000rpmで1秒間、600rpmで30秒間回転させた後、2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。次いで、滴下された組成物を100℃で1分間乾燥後、300℃で1分間加熱し、更に400℃で10分間加熱処理を行った。

そして、断面SEMでトレンチに組成物が充填されているか観察した。充填された面積がトレンチ内面積の90%以上である場合をA（充填性が良好）とし、充填された面積がトレンチ内面積の90%未満である場合をBとした。

結果を表5に示す。

30

【0188】

【表 5】

	サンプル	充填性 100nm幅	充填性 50nm幅
実施例21	溶液4: 3APTES(3.3質量%)+BPEI_2水溶液(1.7質量%) +135BTC[0.9]+NH3<1.5>	A	
実施例22	溶液5: 3APTES(3質量%)+124BTC[1.5]+NH3<1.5>	A	
実施例23	溶液1: 3APDES(2質量%)+1Prhe124BTC[1.0]+FA 【1.83】+1PrOH(91質量%)	A	A
実施例24	溶液3: 3APDES(1.8質量%)+eheOPDA [1.0]+1PrOH(33質量%)+EtOH(29質量%)	A	B
実施例25	溶液6: 3APDES(1.8質量%)+3APDMS(0.6質量%) +eheOPDA[1.0]+1PrOH(28質量%)+EtOH(43質量%)	A	A
実施例26	溶液7: 3APDES(2質量%)+pXDA(5質量%)+eheOPDA [1.0]+1PrOH(2質量%)+EtOH(36質量%)	A	A
実施例27	溶液8: 3APDES(4質量%)+BTESE(3.7質量%)+FA 【1.83】+1Prhe124BTC[1.15]+1PrOH(69質量%)	A	
実施例28	溶液9: 3APDES(4質量%)+HETSC(2.8質量%)+FA 【1.83】+1Prhe124BTC[1.0]+1PrOH(69質量%)	A	
実施例29	溶液10: BATDS(2質量%)+eheOPDA [1.0]+1PrOH(37質量%)+EtOH(59質量%)	A (表面平坦性に優れる)	

【0189】

表5中に示されるように、100nm幅トレレンチでは充填性が良好であった。従って、実施例21～29に係る組成物を用いることで、100nm幅トレレンチで埋め込み性に優れた膜を得られることが示された。

50nm幅トレレンチでは、実施例23、25、26の結果から、3APDES及び1Prhe124BTCを含む組成物、3APDES、3APDMS及びeheOPDAを含む組成物、3APDES、pXDA及びeheOPDAを含む組成物の埋め込み性が良好であった。一方、実施例24では、3APDES及びeheOPDAを含む組成物では10%超のポイドが発生した。

このことから、イミド結合を有する膜（実施例24）よりも、アミドイミド結合を有する膜（実施例23）の方が、充填性がより優れることが推察される。また、実施例24と実施例26から、環構造を有するアミンであるpXDAを含有する溶液から形成される膜（実施例26）は、充填性がより優れることが推察される。

【0190】

10

20

30

40

50

<比誘電率及びリーク電流密度>

〔比較例 4〕

BPEI_2水溶液に酸(C-1)として酢酸(AA)を COOH/N (BPEI_2中の窒素原子の数に対する酢酸中のカルボキシ基の数の比率)が0.14となるように加えた。次いで、 COOH/N (BPEI_2中の窒素原子の数に対する135BTC中のカルボキシ基の数の比率)が0.67となるように135BTCをBPEI_2水溶液に混合し、組成物全体に対するエタノール(EtOH)の濃度が33質量%となるように、エタノールを混合し、組成物(溶液11)を調製した。

【0191】

〔実施例 30〕

化合物(A)の3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晩静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(M_w)は、230であった。

架橋剤(B)である135BTCに塩基(C-2)であるアンモニアと水を混合させて、135BTC(14質量%)とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤(B)中のカルボキシ基の数に対する塩基(C-2)中の窒素原子の数の比率(N/COOH)が1.5となるように添加した。

3APDES水溶液に、135BTCとアンモニアとの混合溶液、水及びエタノールを表6に示す濃度となるように混合して、組成物(溶液12)を調製した。

【0192】

〔実施例 31〕

実施例18で調製した組成物(溶液1)を用意した。

【0193】

〔実施例 32〕

実施例19で調製した組成物(溶液2)を用意した。

【0194】

〔実施例 33〕

実施例20で調製した組成物(溶液3)を用意した。

【0195】

低抵抗シリコン基板に溶液1~3、11、12をそれぞれ5mL滴下後、低抵抗シリコン基板を、1000rpmで5秒、500rpmで30秒回転させた。次いで、滴下された組成物を100℃で1分間乾燥後、250℃で1分間加熱し、更に400℃で10分間加熱処理を行った。これにより、低抵抗シリコン基板/膜からなる積層体を得られた。

【0196】

(比誘電率の測定)

得られた積層体における膜の比誘電率を測定した。

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にて常法により測定した。

結果を表6に示す。

【0197】

(リーク電流密度の測定)

次に、電気特性評価のため、以下のようにリーク電流密度を測定した。具体的には、得られた積層体の膜表面に水銀プローブを当て、測定された電界強度1MV/cm、及び2MV/cmの値をリーク電流密度とした。

結果を表6に示す。

【0198】

表6にて、比較例4、実施例30~33におけるサンプルの組成、比誘電率及びリーク電流密度を示す。

なお、表6中では、BPEI_2水溶液(1.8質量%)、3APDES(3質量%)、3APDES(2質量%)、3APDES(0.2質量%)、及び3APDES(1.8質量%)におけるカッコ内の濃

10

20

30

40

50

度は、組成物中におけるBPEI₂及び3APDESの濃度を表している。

135BTC[0.67]、135BTC[1.0]、1Prhe124BTC[1.0]及びeheOPDA[1.0]におけるカッコ内の数値は、化合物（A）中の全窒素原子の数に対する、135BTC、1Prhe124BTC、及びeheOPDA中のカルボキシ基の数の比率（COOH／N）を表している。

AA及びFAのカッコ内の数値である0.14及び1.83は、は、化合物（A）中の全窒素原子の数に対するAA又はFA中のカルボキシ基の数の比率（COOH／N）を表している。

NH₃<1.5>のカッコ内の数値は、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対するNH₃中の窒素原子の数の比率（N／COOH）を表している。

1PrOH（91質量％）、1PrOH（99.1質量％）、1PrOH（33質量％）、EtOH（33質量％）、EtOH（30質量％）及びEtOH（29質量％）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における1PrOH及びEtOHの濃度を表している。

【0199】

【表6】

	サンプル	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²) *電界強度 1MV/cm	リーク電流密度 (A/cm ²) *電界強度 2MV/cm	膜厚(nm)
比較例4	溶液11:BPEI ₂ 水溶液(1.8質量%) +135BTC[0.67]+AA[0.14] +EtOH(33質量%)	4.7	1.00E-07	4.70E-06	43.5
実施例30	溶液12:3APDES(3質量%)+135BTC[1.0] +NH ₃ <1.5>+EtOH(30質量%)	4	1.75E-07	1.41E-06	48.7
実施例31	溶液1:3APDES(2質量%)+1Prhe124BTC [1.0]+FA[1.83]+1PrOH(91質量%)	3.4	6.60E-09	1.30E-08	92.7
実施例32	溶液2:3APDES(0.2質量%)+1Prhe124BTC [1.0]+FA[1.83]+1PrOH(99.1質量%)	4.4	5.60E-09	1.10E-08	7.7
実施例33	溶液3:3APDES(1.8質量%)+eheOPDA[1.0] +1PrOH(33質量%)+EtOH(29質量%)	3.0	6.70E-10	3.70E-09	114.1

【0200】

表6中に示されるように、実施例30～33では、比較例4よりも比誘電率が小さかった。

実施例30は比較例4と電界強度1MV／cmにおけるリーク電流密度は同等であったが、実施例31～33では、比較例4よりも電界強度1MV／cmにおけるリーク電流密度が小さかった。電界強度を大きくした、電界強度2MV／cmにおけるリーク電流密度は、実施例30～33では、比較例4よりもリーク電流密度が小さかった。したがって、実施例30～33（特に、実施例31～実施例33）に係る組成物を用いることで、電気特性に優れた膜が得られることが示された。

【0201】

<シリコン（Si）基板との密着性評価>

〔実施例34〕

化合物（A）の3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3APTES）は、水に溶解して50質量％水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量（M_w）は、430であった。

架橋剤（B）であるPMAに塩基（C-2）であるアンモニアと水を混合させて、PMA（14質量％）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（N／COOH）が1.5となるように添加した。

3APTES水溶液に、PMAとアンモニアとの混合溶液、及び水を表7に示す濃度となるよう

に混合して、組成物（溶液 1 3）を調製した。

【0202】

〔実施例 3 5〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3APTES）は、水に溶解して 5 0 質量％水溶液とした後、一晩静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量（Mw）は、4 3 0 であった。

架橋剤（B）である 124BTC に塩基（C-2）であるアンモニアと水を混合させて、124BTC（1 4 質量％）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（N／COOH）が 1．5 となるように添加した。

10

3APTES 水溶液に、124BTC とアンモニアとの混合溶液、及び水を表 7 に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液 1 4）を調製した。

【0203】

〔実施例 3 6〕

化合物（A）の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3APTES）は、水に溶解して 5 0 質量％水溶液とした後、一晩静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量（Mw）は、4 3 0 であった。

架橋剤（B）である 135BTC に塩基（C-2）であるアンモニアと水を混合させて、135BTC（1 4 質量％）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（N／COOH）が 1．5 となるように添加した。

20

3APTES 水溶液に、135BTC とアンモニアとの混合溶液、及び水を表 7 に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液 1 5）を調製した。

【0204】

〔実施例 3 7〕

化合物（A）である 3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）の溶液を、1-プロパノール 2 8 g に 3APDES 2．0 g を加えて、ギ酸（FA）水溶液（8．8 質量％）を 1 0 g 滴下し、室温で一時間攪拌後、6 0℃ウォーターバス中で一時間加熱して調製した。

。

3APDES 溶液に、架橋剤（B）である 1-プロパノールハーフエステルピロメリット酸（1PrhePMA；1-propanol half ester PMA）の 1-プロパノール溶液、1-プロパノール、及び水を表 7 に示す組成となるように混合して、組成物（溶液 1 6）を調製した。

30

【0205】

（試料の作製）

表面にシリカが存在しているシリコンウェハを準備し、このシリコンウェハを、スピナーの上ののせ、組成物（溶液 1 3～1 6）を 1 0 秒間一定速度で 1．0 mL 滴下し、1 3 秒間保持した後、このシリコンウェハを 2 0 0 0 r p m で 1 秒間回転させ、さらに 6 0 0 r p m で 3 0 秒間回転させた後、2 0 0 0 r p m で 1 0 秒間回転させて乾燥させた。

。

以上により、シリコンウェハ上に、ポリマー層を形成し、シリコンウェハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（ポリマー／Si）」ともいう）を得た。

40

【0206】

上記試料（ポリマー／Si）をホットプレート上に、シリコンウェハ面とホットプレートとが接触するように設置し、大気雰囲気下で、1 0 0℃のソフトベーク温度で 6 0 秒間ソフトベーク（加熱処理）した。更に窒素雰囲気中 3 0 0℃で 1 0 分間、及び 4 0 0℃で 1 0 分間連続して加熱を行った。

【0207】

（密着性評価）

積層体の銅膜側表面に、0．2 c m 角の正方形マスを 5×5 個カッターで形成後、スコッチテープ（3 M 社製 No．5 6）を貼り付けた後、一気に引きはがし、剥がれたマス

50

の数を計測した。

結果を表 7 に示す。

【0208】

なお、表 7 中では、3APTES（10 質量％）、及び 3APDES（2.7 質量％）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における 3APTES 及び 3APDES の濃度を表している。

PMA[2.0]、124BTC[1.5]、135BTC[1.0]、及び 1PrhePMA[0.7]におけるカッコ内の数値は、化合物（A）中の全窒素原子の数に対する、PMA、124BTC、135BTC、及び 1PrhePMA 中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）を表している。

NH3<1.5>のカッコ内の数値は、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する NH3 中の窒素原子の数の比率（N/COOH）を表している。

1PrOH（88 質量％）におけるカッコ内の濃度は、組成物中における 1PrOH の濃度を表している。

【0209】

<銅（Cu）基板との密着性評価>

（試料の作製）

シリコン基板上にめっきにて銅膜を 100 nm 成膜し、この銅膜面をヘリウムプラズマ処理でクリーニングした基板を用意した。プラズマ処理後の銅膜面上に、<シリコン（Si）基板との密着性評価>と同様に、シール層（ポリマー層）を形成した。

以上により、銅上に、ポリマー層を形成し、銅とポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（ポリマー/Cu）」ともいう）を得た。

【0210】

（密着性評価）

積層体の銅膜側表面に、0.2 cm 角の正方形マスを 5×5 個カッターで形成後、スコッチテープ（3M 社製 No. 56）を貼り付けた後、一気に引きはがし、剥がれたマスの数を計測した。

結果を表 7 に示す。

【0211】

【表 7】

		密着性:ポリマー/Si 基盤目試験	密着性:ポリマー/Cu 基盤目試験
実施例34	溶液13:3APTES水溶液(10質量%)+PMA[2.0]+NH3<1.5>	剥がれ無し	剥がれ無し
実施例35	溶液14:3APTES水溶液(10質量%)+124BTC[1.5]+NH3<1.5>	剥がれ無し	剥がれ無し
実施例36	溶液15:3APTES水溶液(10質量%)+135BTC[1.0]+NH3<1.5>	剥がれ無し	剥がれ無し
実施例37	溶液16:3APDES水溶液(2.7質量%)+FA【1.83】+1PrhePMA[0.7]+1PrOH(88質量%)	剥がれ無し	剥がれ無し

【0212】

表 7 中に示されるように、実施例 34～37 に係る組成物を用いて膜を形成した場合、ポリマーとシリコン基板又は銅基板との間に剥がれがなく、密着性が良好であった。

【0213】

<分解温度評価>

〔比較例 5〕

架橋剤（B）であるPMAに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、PMA（14質量%）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（ $N/COOH$ ）が1.5となるように添加した。

【0214】

〔比較例 6〕

架橋剤（B）である124BTCに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、124BTC（14質量%）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（ $N/COOH$ ）が1.5となるように添加した。

【0215】

〔比較例 7〕

架橋剤（B）である135BTCに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、135BTC（14質量%）とアンモニアとの混合溶液とした。アンモニアは、架橋剤（B）中のカルボキシ基の数に対する塩基（C-2）中の窒素原子の数の比率（ $N/COOH$ ）が1.5となるように添加した。

【0216】

〔比較例 8〕

BPEI₂水溶液（1.5質量%）を用意した。

【0217】

〔比較例 9〕

架橋剤（B）であるPMAに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、PMAとアンモニアとの混合溶液とした。

BPEI₂水溶液、PMAとアンモニアとの混合溶液、及び水を表8に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液17）を調製した。

【0218】

〔比較例 10〕

架橋剤（B）である124BTCに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、124BTCとアンモニアとの混合溶液とした。

BPEI₂水溶液、124BTCとアンモニアとの混合溶液、及び水を表8に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液18）を調製した。

【0219】

〔比較例 11〕

架橋剤（B）である135BTCに塩基（C-2）であるアンモニアと水とを混合させて、135BTCとアンモニアとの混合溶液とした。

BPEI₂水溶液、135BTCとアンモニアとの混合溶液、及び水を表8に示す濃度となるように混合して、組成物（溶液19）を調製した。

【0220】

〔比較例 12〕

化合物（A）の3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3APTES）は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量（ M_w ）は、430であった。次に、水を加えて10質量%とした3APTES水溶液を用意した。

【0221】

〔実施例 38～40〕

実施例34～36で調製した組成物（溶液13～15）を用意した。

【0222】

〔比較例 13〕

化合物（A）の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）は、水に溶解し

10

20

30

40

50

て50質量%水溶液とした後、一晩静置した。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

【0223】

〔実施例41〕

実施例20で調製した組成物(溶液3)を用意した。

【0224】

〔比較例14〕

化合物(A)である3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)の溶液は、1-プロパノール28gに3APDES2.0gを加えて、ギ酸(FA)水溶液(8.8質量%)を10g滴下し、室温で一時間攪拌後、60℃ウォーターバス中で一時間加熱し、次いで、1-プロパノールを10g加えて調製した。

10

【0225】

〔実施例42〕

化合物(A)である3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)の溶液は、1-プロパノール28gに3APDES2.0gを加えて、ギ酸(FA)水溶液(8.8質量%)を10g滴下し、室温で一時間攪拌後、60℃ウォーターバス中で一時間加熱して調製した。

3APDES溶液に、架橋剤(B)である1Prhe124BTCの1-プロパノール溶液、1-プロパノール、及び水を表8に示す組成となるように混合して、組成物(溶液20)を調製した。

20

【0226】

(評価方法)

ポリマーの分解温度評価は、以下の方法で行った。

実施例38～42、比較例5～14で用意した各試料100mgを試料カップに入れ、熱重量測定装置(島津製作所社製:DTG-60(型番))を用いて、窒素雰囲気中30℃から550℃まで昇温速度30℃/分で加熱し、各温度での質量を測定した。300℃における質量から10%減少したときの温度を表8に示す。

【0227】

なお、表8中では、BPEI_2水溶液(1.5質量%)、3APTES(10質量%)、3APDES(50質量%)、3APDES(1.8質量%)、3APDES(4質量%)におけるカッコ内の濃度は、組成物中におけるBPEI_2、3APTES及び3APDESの濃度を表している。

30

PMA(14質量%)、124BTC(14質量%)、及び135BTC(14質量%)におけるカッコ内の濃度は、組成物中におけるPMA、124BTC及び135BTCの濃度を表している。

PMA[1.8]、124BTC[1.35]、135BTC[0.9]、PMA[2.0]、124BTC[1.5]、135BTC[1.0]、eheOPDA[1.0]、及び1Prhe124BTC[1.15]におけるカッコ内の数値は、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する、PMA、124BTC、135BTC、eheOPDA及び1Prhe124BTC中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)を表している。

NH3<1.5>のカッコ内の数値は、架橋剤(B)中のカルボキシ基の数に対するNH3中の窒素原子の数の比率(N/COOH)を表している。

FAのカッコ内の数値である1.83は、化合物(A)中の全窒素原子の数に対するFA中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)を表している。

40

1PrOH(33質量%)、1PrOH(76質量%)、1PrOH(88質量%)、EtOH(29質量%)におけるカッコ内の濃度は、組成物中における1PrOH及びEtOHの濃度を表している。

【0228】

【表 8】

		10%重量減少温度(°C)
比較例5	PMA(14質量%)+NH3<1.5>水溶液	319
比較例6	124BTC(14質量%)+NH3<1.5>水溶液	324
比較例7	135BTC(14質量%)+NH3<1.5>水溶液	343
比較例8	BPEI_2水溶液(1.5質量%)	351
比較例9	溶液17: BPEI_2水溶液(1.5質量%)+PMA[1.8]+NH3<1.5>	352
比較例10	溶液18: BPEI_2水溶液(1.5質量%)+124BTC[1.35]+NH3<1.5>	355
比較例11	溶液19: BPEI_2水溶液(1.5質量%)+135BTC[0.9]+NH3<1.5>	349
比較例12	3APTES(10質量%)水溶液	384
実施例38	溶液13: 3APTES(10質量%)+PMA[2.0]+NH3<1.5>	511
実施例39	溶液14: 3APTES(10質量%)+124BTC[1.5]+NH3<1.5>	479
実施例40	溶液15: 3APTES(10質量%)+135BTC[1.0]+NH3<1.5>	442
比較例13	3APDES(50質量%)水溶液	366
実施例41	溶液3: 3APDES(1.8質量%)+eheOPDA[1.0]+1PrOH(33質量%)+EtOH(29質量%)	438
比較例14	3APDES(4質量%)+FA【1.83】+1PrOH(76質量%)	349
実施例42	溶液20: 3APDES(4質量%)+FA【1.83】+1Prhe124BTC[1.15]+1PrOH(88質量%)	459

10

20

30

40

50

【0229】

300℃まで昇温した段階で、各試料は固体になっており、さらに昇温することで、固体となったポリマーが分解すると重量減少が起こる。300℃における質量から10%減少したときの温度で分解温度を評価した。

表8中に示されるように、Si-O結合を有する化合物(A)及び架橋剤(B)を含有する実施例38～42の組成物から得られる固体は、架橋剤(B)を含有しない比較例12～14の組成物から得られる固体、及びSi-O結合を有さない脂肪族アミン及び架橋剤(B)を含有する比較例9～11の組成物から得られる固体に比べ、高い分解温度を有していた。

この結果から、化合物(A)及び架橋剤(B)を含有する実施例38～42の組成物を用いることで、分解温度が高いポリマー膜を形成できることが示された。

【0230】

＜溶液保存安定性評価＞

〔比較例15〕

氷水で5℃以下に冷やしたウォーターバスに入れたポリ容器に、ピロメリット酸二無水物(PMDA)1.14gを添加し、エタノール24gを添加し、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)を2.18gゆっくりと滴下した後、2時間攪拌した。全ての化合物が溶解したのを確認後、水を3g添加し、保存安定性評価用組成物(溶液21)を得た。溶液21中ではPMDAと3APDESとのアミック酸が形成されていると推察される。

【0231】

〔実施例43～45〕

実施例34～36で調製した組成物(溶液13～15)を用意した。

【0232】

(評価方法)

溶液の保存安定性評価は、以下の方法で行った。

溶液13～15、21を容量100mLのポリエチレン製密閉容器に20mL～50mL入れ、5℃に保持された冷蔵庫内に、冷蔵庫の扉を開けずに20日間保持した。20日後、冷蔵庫から取り出し、室温に戻した後に目視にて溶液中の沈殿物の形成、白濁等を確認した。沈殿物の形成及び白濁がいずれも観察されなかった場合をA、沈殿物の形成及び白濁の少なくとも一方が観察された場合をBとした。

評価結果を表9に示す。

【0233】

【表9】

		5℃冷蔵保管 20日後
比較例15	溶液21:3APDES-PMDAアミック酸(11質量%)+EtOH(79質量%)	B (ゲル状の沈殿物が形成)
実施例43	溶液13:3APTES(10質量%) +PMA[2.0]+NH3<1.5>	A
実施例44	溶液14:3APTES(10質量%) +124BTC[1.5]+NH3<1.5>	A
実施例45	溶液15:3APTES(10質量%) +135BTC[1.0]+NH3<1.5>	A

【0234】

表9中に示されるように、実施例43～45の溶液13～15は5℃冷蔵保存20日後に沈殿物の形成、白濁等の異常は確認されなかった。比較例15の溶液21では、ゲル状の沈殿物が形成されていた。

実施例43～45の溶液13～15は、さらに室温で10週間保管後にも溶液中の沈殿物、白濁等の異常は確認されなかった。

このことから、実施例43～45の溶液13～15は、化合物(A)と架橋剤(B)が溶液中で凝集すること無く分散されていると思われ、保存安定性に優れることが示された。

10

【0235】

<エッチング選択性の評価>

〔比較例16〕

架橋剤(B)であるPMAに塩基(C-2)であるアンモニアと水とを混合させて、PMAとアンモニアとの混合溶液とした。

BPEI_2水溶液、PMAとアンモニアとの混合溶液、及び水を表10に示す濃度となるように混合して、組成物(溶液22)を調製した。

【0236】

〔実施例46〕

20

化合物(A)の3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)は、水に溶解して50質量%水溶液とした後、一晚静置した物を組成物調製に用いた。加水分解後の重量平均分子量(Mw)は、230であった。

架橋剤(B)である135BTCに塩基(C-2)であるアンモニアと水とを混合させて、135BTC(14質量%)とアンモニアとの混合溶液とした。

次いで、3APDES水溶液、135BTCとアンモニアとの混合溶液、及び水を表10に示す濃度となるように混合して、組成物(溶液23)を調製した。

【0237】

〔実施例47〕

化合物(A)である3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES)の溶液を、1-プロパノール28gに3APDES2.0gを加えて、ギ酸(FA)水溶液(8.8質量%)を10g滴下し、室温で一時間攪拌後、60℃ウォーターバス中で一時間加熱して調製した。

30

3APDES溶液に、架橋剤(B)である1-プロピルハーフエステルオキシジフタル酸(1PrheOPDA)の1-プロパノール溶液、1-プロパノール、及び水を表10に示す組成となるように混合して、組成物(溶液24)を調製した。

【0238】

〔実施例48〕

実施例29で調製した組成物(溶液10)を用意した。

【0239】

40

(試料の作製)

表面にシリカが存在しているシリコンウェハを準備し、このシリコンウェハをスピナーの上にのせ、組成物を10秒間一定速度で0.5mL滴下し、13秒間保持した後、このシリコンウェハを2000rpmで1秒間回転させ、さらに600rpmで30秒間回転させた後、2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。

以上により、シリコンウェハ上にポリマー層を形成し、シリコンウェハとポリマー層とが積層された構造の積層体(以下、「試料(ポリマー/Si)」ともいう)を得た。

上記試料(ポリマー/Si)をホットプレート上に、シリコンウェハ面とホットプレートとが接触するように設置し、大気雰囲気下で、100℃のソフトベーク温度で60秒間ソフトベーク(加熱処理)した。更に窒素雰囲気中300℃で10分間、および400℃

50

で10分間連続して加熱を行った。

上記の方法でポリマー膜を形成したシリコンウェハをチャンバーに入れ、チャンバー内を 5×10^{-6} Torr (6.7×10^{-4} Pa)まで真空引きした後、酸素を50 sccm (約 8.3×10^{-7} m³/s)でチャンバーに流し、チャンバー内圧力を0.15 Torr (20 Pa)に調整した後、100 Wの酸素プラズマを照射した。

【0240】

エッチング選択性の評価は、上記400℃で10分間加熱後のポリマー膜の膜厚から、酸素プラズマを3分間および5分間照射した後のポリマー膜の膜厚を差し引き、膜厚の減少量(nm)を算出することで行った。結果を表10に示す。

【0241】

なお、表10中では、BPEI_2水溶液(1.5質量%)、3APDES(10質量%)、3APDES(2.7質量%)、及びBATDS(2質量%)におけるカッコ内の濃度は、組成物中におけるBPEI_2、3APDES及びBATDSの濃度を表している。

PMA[1.42]、135BTC[1.0]、1PrheOPDA[0.7]、及びeheOPDA[1.0]におけるカッコ内の数値は、化合物(A)中の全窒素原子の数に対する、PMA、135BTC、1PrheOPDA、及びeheOPDA中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)を表している。

FAのカッコ内の数値である1.5は、化合物(A)中の全窒素原子の数に対するFA中のカルボキシ基の数の比率(COOH/N)を表している。

NH3<1.5>のカッコ内の数値は、架橋剤(B)中のカルボキシ基の数に対するNH3中の窒素原子の数の比率(N/COOH)を表している。

1PrOH(85質量%)、1PrOH(37質量%)、EtOH(59質量%)におけるカッコ内の濃度は、組成物中における1PrOH及びEtOHの濃度を表している。

【0242】

【表10】

		3分エッチング後の 膜厚減少分(nm)	5分エッチング後の 膜厚減少分(nm)	400℃焼成後初期膜 厚(nm)
比較例16	溶液22:BPEI_2水溶液(1.5質量%)+PMA[1.42]+NH3<1.5>	25	34.9	55.3
実施例46	溶液23:3APDES(10質量%)+135BTC[1.0]+NH3<1.5>	16.6		364.2
実施例47	溶液24:3APDES(2.7質量%)+FA[1.5] +1PrheOPDA[0.7]+1PrOH(85質量%)	8.2	9.5	129.6
実施例48	溶液10:BATDS(2質量%)+eheOPDA [1.0]+1PrOH(37質量%)+EtOH(59質量%)		31.2	86.6

【0243】

表10中に示されるように、3分エッチング後の結果より、化合物(A)及び架橋剤(B)を含有する実施例46、47の組成物を用いて得られたSi-O含有膜は、脂肪族アミン及び架橋剤(B)を含有する比較例16の組成物を用いて得られた有機膜よりも膜の減少量(すなわち、エッチング速度)が小さかった。

同様に、5分エッチング後の結果より、化合物(A)及び架橋剤(B)を含有する実施例47、48の組成物を用いて得られたSi-O含有膜は、脂肪族アミン及び架橋剤(B)を含有する比較例16の組成物を用いて得られた有機膜よりも膜の減少量(すなわち、エッチング速度)が小さかった。

以上のように、実施例46～48の組成物を用いて得られたSi-O含有膜は、有機膜(比較例16)よりも酸素プラズマによるエッチング速度が小さいこと、すなわち、エッチング選択性に優れることがわかった。

また、5分エッチング後の結果より、化合物（A）である3APDES及び架橋剤（B）である1PrheOPDAを含有する実施例47の組成物を用いて得られたSi-O含有膜は、化合物（A）であるBATDS及び架橋剤（B）であるcheOPDAを含有する実施例48の組成物を用いて得られたSi-O含有膜よりも膜の減少量（すなわち、エッチング速度）が小さかった。

【0244】

2015年11月16日に出願された日本国特許出願2015-224196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、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 8 G 69/42 (2006.01)

(72)発明者 井上 浩二
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 特開2008-056897 (JP, A)
特開2007-197660 (JP, A)
国際公開第2010/137711 (WO, A1)
特開平02-088677 (JP, A)
特開2015-004062 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 21/312-21/3213、21/47-21/475、
21/768、23/52-23/522、
C 0 8 G 69/00-69/50、73/00-73/26、
C 0 8 K 3/00-18/08