

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5165247号
(P5165247)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

H01L 21/306 (2006.01)
C23F 1/00 (2006.01)

F 1

H01L 21/306
C23F 1/00A
102

請求項の数 27 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-549513 (P2006-549513)	(73) 特許権者	500499508 ブルーウー サイエンス アイ エヌ シー。
(86) (22) 出願日	平成17年1月7日 (2005.1.7)		アメリカ合衆国 ミズーリ州 65401 ローラ ブルーウー ドライブ 240 1
(65) 公表番号	特表2007-520064 (P2007-520064A)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(43) 公表日	平成19年7月19日 (2007.7.19)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/000786	(72) 発明者	リ チェンオン アメリカ合衆国 27560 ノースカロ ライナ州 モリスヴィル ダーストン ル ープ 102
(87) 國際公開番号	W02005/072489		
(87) 國際公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		
審査請求日	平成19年12月12日 (2007.12.12)		
(31) 優先権主張番号	10/759,448		
(32) 優先日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロエレクトロニクスデバイスのパターンを腐食から保護する構造およびそれを形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

深堀エッティング工程において、マイクロエレクトロニクスデバイスのパターンを腐食から保護する構造であって、

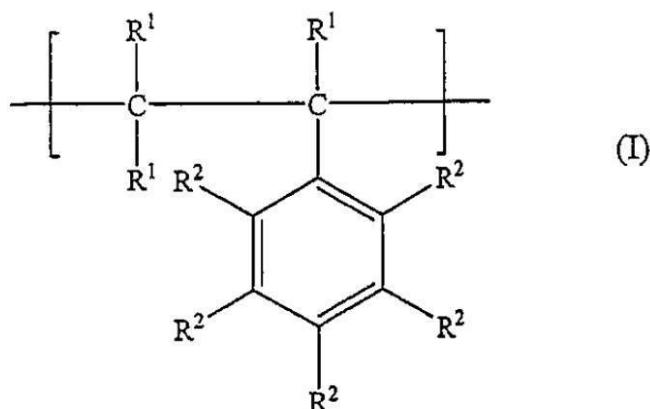
表面を有するマイクロエレクトロニクス基板；

前記基板表面に隣接するプライマー層；および

前記プライマー層に隣接する第1の保護層；

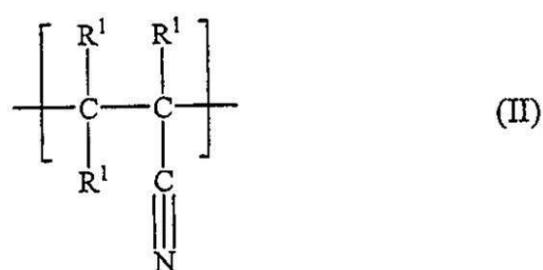
を含み、前記第1の保護層が、それぞれ下記式を有する繰返しモノマーを含むポリマーを含み、

【化1】



および

【化2】

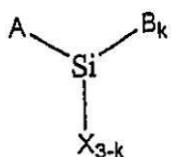


(式中、

R^1 はそれぞれ独立して水素および C_1-C_8 アルキル基からなる群から選択され；
 R^2 はそれぞれ独立して水素、 C_1-C_8 アルキル基、および C_1-C_8 アルコキシ基からなる群から選択される。)

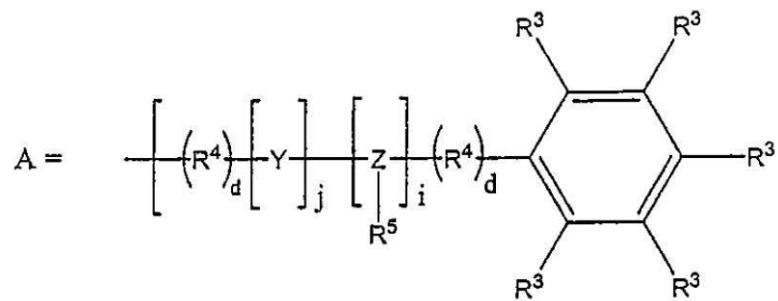
前記プライマー層が下記構造を有するシランを含むマイクロエレクトロニクス構造。

【化3】

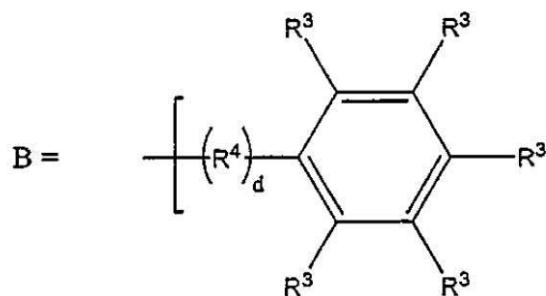


(式中、

【化4】



10



であり；

20

i, j, k および k はそれぞれ独立して 0 および 1 からなる群から選択され、 i および j の一方が 1 のとき、 i および j の他方は 0 であり；

R^3 はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、C₁-C₈アルキル基、C₁-C₈アルコキシ基、C₁-C₈ハロアルキル基、アミノ基、および C₁-C₈アルキルアミノ基からなる群から選択され；

R^4 はそれぞれ独立して C₁-C₈脂肪族基からなる群から選択され；

R^5 はそれぞれ独立して水素原子およびフェニル基からなる群から選択され；

X はそれぞれ独立してハロゲン、ヒドロキシル基、C₁-C₄アルコキシ基、および C₁-C₄カルボキシル基からなる群から選択され；

Y は酸素および硫黄からなる群から選択され；

Z は窒素およびリンからなる群から選択され；

30

d はそれぞれ独立して 0 および 1 からなる群から選択される。)

【請求項2】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量を 100 重量 % としたときに、少なくとも 50 重量 % のモノマー(I)を含む請求項1の構造。

【請求項3】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量を 100 重量 % としたときに、少なくとも 15 重量 % のモノマー(II)を含む請求項1の構造。

【請求項4】

前記第1の保護層が 1~5 μm の平均厚さを有する請求項1の構造。

【請求項5】

前記プライマー層が 10nm 未満の平均厚さを有する請求項1の構造。

40

【請求項6】

前記構造が前記第1の保護層に隣接する第2の保護層をさらに含む請求項1の構造。

【請求項7】

前記第2の保護層がハロゲン化ポリマーを含む請求項6の構造。

【請求項8】

前記ハロゲン化ポリマーが、ハロゲン化ポリマーの総重量を 100 重量 % としたときに、少なくとも 50 重量 % のハロゲン原子を含む請求項7の構造。

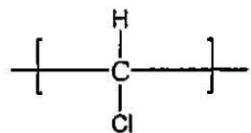
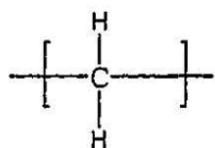
【請求項9】

前記ハロゲン化ポリマーが、下記式を有する繰返しモノマーを含む塩化ポリマーである

50

請求項 7 の構造。

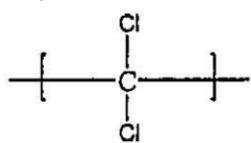
【化 5】



10

および

【化 6】



【請求項 10】

前記ハロゲン化ポリマーがポリ(塩化ビニル)、ポリ塩化ビニリデン、二塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩素化工チレン、塩素化プロピレン、塩素化ゴム、およびこれらの混合物からなる群から選択される塩化ポリマーである請求項 7 の構造。 20

【請求項 11】

前記マイクロエレクトロニクス基板がSi基板、 SiO_2 基板、 Si_3N_4 基板、シリコン上に SiO_2 が載った基板、シリコン上に Si_3N_4 が載った基板、ガラス基板、石英基板、セラミック基板、半導体基板、および金属基板からなる群から選択される請求項 1 の構造。

【請求項 12】

前記マイクロエレクトロニクス基板がSi基板、 SiO_2 基板、 Si_3N_4 基板、シリコン上に SiO_2 が載った基板、シリコン上に Si_3N_4 が載った基板、ガラス基板、石英基板、セラミック基板、半導体基板、および金属基板からなる群から選択される請求項 6 の構造。

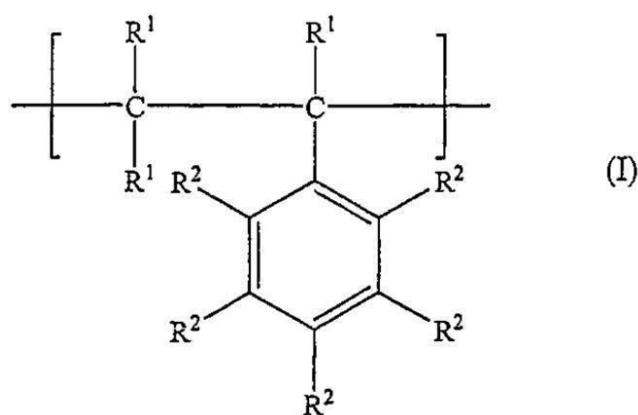
【請求項 13】

深堀エッチング工程において、マイクロエレクトロニクスデバイスのパターンを腐食から保護する構造を形成する方法であって、

マイクロエレクトロニクス基板表面にプライマー層を付与する工程と、

前記プライマー層に第1の保護層を付与する工程を有し、

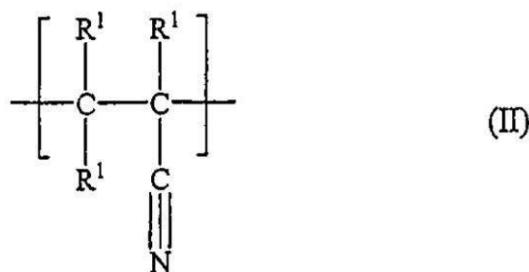
前記第1の保護層が、それぞれ下記式を有する繰返しモノマーを含むポリマーを含み、
【化 7】



40

および

【化8】



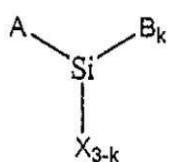
(式中、

10

R^1 はそれぞれ独立して水素および C_1-C_8 アルキル基からなる群から選択され；
 R^2 はそれぞれ独立して水素、 C_1-C_8 アルキル基、および C_1-C_8 アルコキシ基からなる群から選択される。)

前記プライマー層が下記構造を有するシランを含む方法。

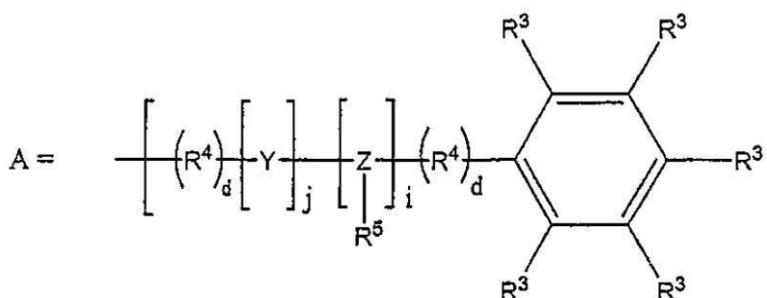
【化9】



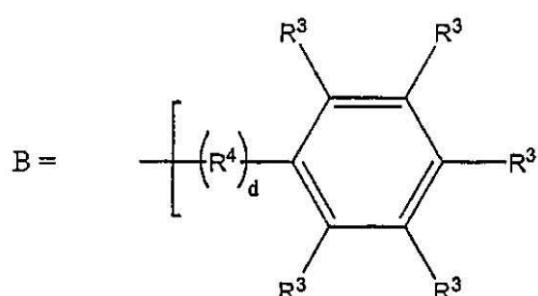
20

(式中、

【化10】



30



であり；

40

i, j, およびkはそれぞれ独立して0および1からなる群から選択され、iおよびjの一方が1のとき、iおよびjの他方は0であり；

R^3 はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、 C_1-C_8 アルキル基、 C_1-C_8 アルコキシ基、 C_1-C_8 ハロアルキル基、アミノ基、および C_1-C_8 アルキルアミノ基からなる群から選択され；

R^4 はそれぞれ独立して C_1-C_8 脂肪族基からなる群から選択され；

R^5 はそれぞれ独立して水素原子およびフェニル基からなる群から選択され；

Xはそれぞれ独立してハロゲン、ヒドロキシル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、および C_1-C_4 カルボキシル基からなる群から選択され；

Yは酸素および硫黄からなる群から選択され；

Zは窒素およびリンからなる群から選択され；

50

dはそれぞれ独立して0および1からなる群から選択される。)

【請求項 1 4】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量を100重量%としたときに、少なくとも50重量%のモノマー(I)を含む請求項13の方法。

【請求項 1 5】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量を100重量%としたときに、少なくとも15重量%のモノマー(II)を含む請求項13の方法。

【請求項 1 6】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量を100重量%としたときに、50~85重量%のモノマー(I)および15~40重量%のモノマー(II)を含む請求項13の方法。 10

【請求項 1 7】

前記基板表面が複数の表面ヒドロキシル基を含み、前記方法が、前記プライマー層からの前記芳香族シランが前記表面ヒドロキシル基の少なくともいくつかと結合するように、前記プライマー層を加熱する工程をさらに含む請求項13の方法。

【請求項 1 8】

前記第1の保護層が前記プライマー層と結合するように、前記第1の保護層を加熱する工程をさらに含む請求項13の方法。

【請求項 1 9】

前記第1の層に第2の保護層を付与する工程をさらに含む請求項13の方法。

【請求項 2 0】

前記第2の保護層がハロゲン化ポリマーを含む請求項19の方法。 20

【請求項 2 1】

前記ハロゲン化ポリマーが、ハロゲン化ポリマーの総重量を100重量%としたときに、少なくとも50重量%のハロゲン原子を含む請求項20の方法。

【請求項 2 2】

前記ハロゲン化ポリマーが塩化ポリマーである請求項21の方法。

【請求項 2 3】

前記マイクロエレクトロニクス基板表面が、Si基板、 SiO_2 基板、 Si_3N_4 基板、シリコン上に SiO_2 が載った基板、シリコン上に Si_3N_4 が載った基板、ガラス基板、石英基板、セラミック基板、半導体基板、および金属基板からなる群から選択される基板上にある請求項13の方法。 30

【請求項 2 4】

83~87の温度を有する、30~35重量%のKOH水溶液内で2時間に亘りエッティングに付されたとき、前記加熱工程が3mm未満の剥離を示すプライマー/第1の保護層結合体を生じさせる請求項18の方法。

【請求項 2 5】

前記加熱工程が基板の cm^2 あたり0.1個未満のピンホールを有するプライマー/第1の保護層結合体を生じさせる請求項18の方法。

【請求項 2 6】

深堀エッティング工程において、マイクロエレクトロニクスデバイスのパターンを腐食から保護する構造であって、 40

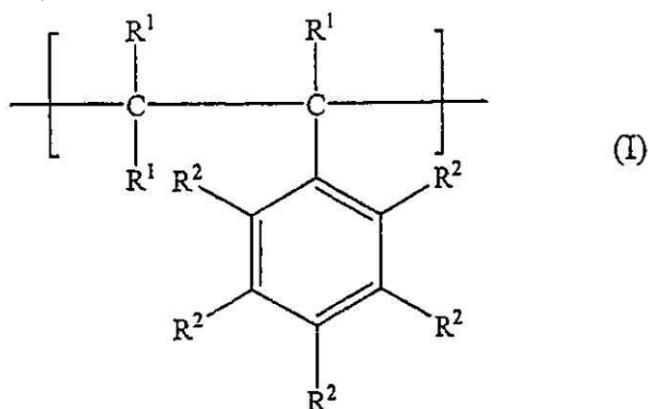
表面を有するマイクロエレクトロニクス基板；

前記基板表面に隣接するプライマー層；および

前記プライマー層に隣接する第1の保護層；

を含み、前記マイクロエレクトロニクス基板がSi基板、 SiO_2 基板、 Si_3N_4 基板、シリコン上に SiO_2 が載った基板、シリコン上に Si_3N_4 が載った基板、石英基板、セラミック基板、および半導体基板からなる群から選択され、前記第1の保護層が、それぞれ下記式を有する繰返しモノマーを含むポリマーを含むマイクロエレクトロニクス構造。

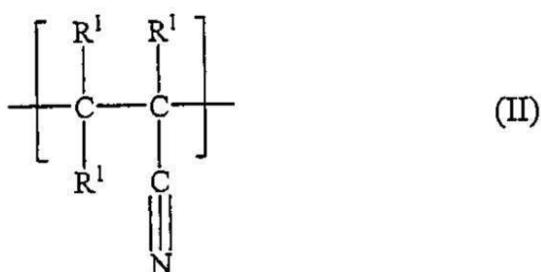
【化11】



10

および

【化12】



20

(式中、

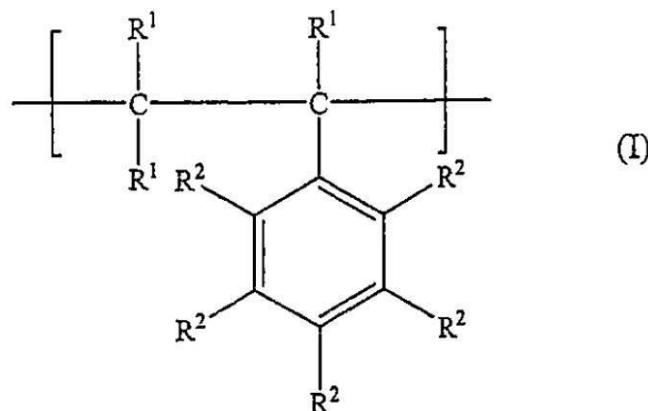
R^1 はそれぞれ独立して水素および C_1-C_8 アルキル基からなる群から選択され；
 R^2 はそれぞれ独立して水素、 C_1-C_8 アルキル基、および C_1-C_8 アルコキシ基からなる群から選択される。)

【請求項27】

深堀エッチング工程において、マイクロエレクトロニクスデバイスのパターンを腐食から保護する構造であって、

表面を有するマイクロエレクトロニクス基板；
 前記基板表面に隣接するプライマー層；および
 前記プライマー層に隣接する第1の保護層；
 を含み、前記第1の保護層が、それぞれ下記式を有する繰返しモノマーを含むポリマーを含み、前記ポリマーが、ポリマーの総重量を100重量%としたときに、20～35重量%のモノマー(II)を含むマイクロエレクトロニクス構造。

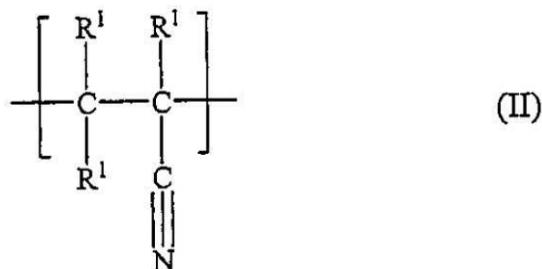
【化13】



40

および

【化14】



(式中、

10

 R^1 はそれぞれ独立して水素およびC₁-C₈アルキル基からなる群から選択され； R^2 はそれぞれ独立して水素、C₁-C₈アルキル基、およびC₁-C₈アルコキシ基からなる群から選択される。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はマイクロマシン (microelectromechanical systems、MEMS)において用いられるようなマイクロエレクトロニクスデバイスの製造に用いられる新規保護被膜 (プライマ一層、第1の保護被膜、および所望により第2の保護被膜)に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

深堀エッティングに用いられる腐食液は、製造すべきデバイスのための、エッティング選択要件により変わりうる。基本的な腐食液は、溶液のエッティング挙動を調整するため、エチレンジアミン、エタノールアミンのようなアミン、および/またはイソプロパノールのような水混和性低級アルコールを含みうる。バルクシリコンのエッティングは一般的に40 ~ 120 の温度範囲で、また最も一般的には60 ~ 90 の温度範囲で行われる。エッティング時間は1~24時間に亘り、最も一般的には5~15時間の範囲にある。

【0003】

酸を用いた腐食液は、濃縮(49% ~ 50%)フッ化水素酸(HF)、同水性希釈液、ならびにHFおよびフッ化アンモニウムの水性混合物を含有する緩衝された酸化物腐食液、を含むHFの水溶液を含む。HFを用いた腐食液は、主に二酸化ケイ素をエッティングするのに用いられる。酸の混合物による腐食液は通常70%硝酸(HNO₃)、49%HF、および希釈剤としての酸(例えば、85%リン酸(H₃PO₄)または100%酢酸)の混合物を含み、主にバルクシリコンのエッティングに用いられる。混合物の一般的な成分容積比は、例えば、

$$HNO_3/HF/H_3PO_4 = 7 : 1 : 7 \text{ または } 3 : 1 : 4$$

である。これらの酸混合物内でのバルクシリコンのエッティング時間は通常、室温で5~30分であり、場合により120分に亘る。

30

【0004】

シリコンのエッティング工程においては、パターンエッティングのマスクとして、または能動回路を封じるための不動態化層として、シリコン基盤上に、薄い(100~300 nm)窒化ケイ素被膜または二酸化ケイ素被膜を用いるのが一般的である。したがって、本明細書に記載の保護被膜体は概してSi₃N₄またはSiO₂に付与されるのであり、このことは、許容し得る保護を得るためにこれらを基盤に良好に密着するということが重要であることを意味する。

40

【0005】

これまで、汎用性のある保護被膜が市場になかったため、MEMS製造工程用のエッティング保護被膜またはマスクの選択は主に試行錯誤により行われて来た。各種材料に対する腐食液のエッティング選択性が、MEMS加工に関わる技術者にひとつの目安としてしばしば用いられている。シリコンより遙かに低いエッティング率を有する窒化ケイ素の薄膜が、KOHまたはTMAHを用いたバルクシリコンのエッティング工程における保護被膜またはハードマスクと

50

して用いられてきた。二酸化ケイ素は窒化ケイ素よりエッティング率が高いため、保護/マスク層としては極短時間のエッティングだけに用いられている。金(Au)、クロム(Cr)、およびホウ素(B)もある状況下では用いられていることが報告されている。パターンのない高硬度焼付けを施したフォトレジストは、マスクとして用いられてきたが、アルカリ性溶液で容易にエッティングされてしまう。ポリメチルメタクリレートもKOHに対するエッティングマスクとして評価された。しかしながら、エステル基の鹹化により、このポリマーのマスク時間が60°での165分から90°での15分へと急峻に減少することが判明した。ブラックワックス(Apiezon^(R)W, New Jersey州のScientific Instrument Services, Inc.社から入手可能)も保護被膜として、30重量%のKOHによるエッティング工程(70°)に用いられた。ウェットエッティングの後、ワックスはトリクロロエチレンを用いて除去された。

10

【0006】

有機ポリマーは保護被膜の理想的な候補である。集積回路およびMEMS業界はフォトレジスト、反射防止膜、および平坦化層としてポリマー製被膜材料を長年に亘り用いてきた。これらの材料はスピノン法により薄膜として付与するのに便利に用いられ、その後、焼付けまたはUV硬化により最終的な被膜形状が得られる。ポリマーに関しては、室温で、環境にやさしい溶媒に対し溶解性が高いということがひとつの重要な要件である。適切な溶媒がないため、ポリプロピレンおよびポリエチレンのような半晶質のポリオレフィン、ならびに強酸および強塩基に対して卓越した耐腐食性を有することで知られているTeflon^(R)のような半晶質のフッ素ポリマーは、保護被覆用にスピノン塗布される組成物として調合することができない。同時に、腐食液に対し感受性(susceptibility)または透過性があるか、基盤への密着性に劣るか、被覆欠陥を形成する傾向があるか、またはマイクロエレクトロニクス業界で容認されている溶媒に対する溶解性を欠いているかであるため、ポリスチレン、ポリ(シクロオレフィン)、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリイミド、ポリスルホン、および各種フォトレジストポリマー(例えばポリヒドロキシスチレンおよびノボラック樹脂)のような一般的な熱可塑性ポリマーには、通常行われるいくつもの過酷な深堀エッティング処理に耐えられないものが多い。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記の問題を、濃縮された水性の酸および塩基を用いた深堀エッティング工程において、デバイスのパターンを腐食およびその他の作用から保護する、スピノン塗布されるポリマー被膜体を提供することにより解決する。さらに、これらの被膜体は処理工程の最後に容易に除去することができる。

30

【課題を解決するための手段】

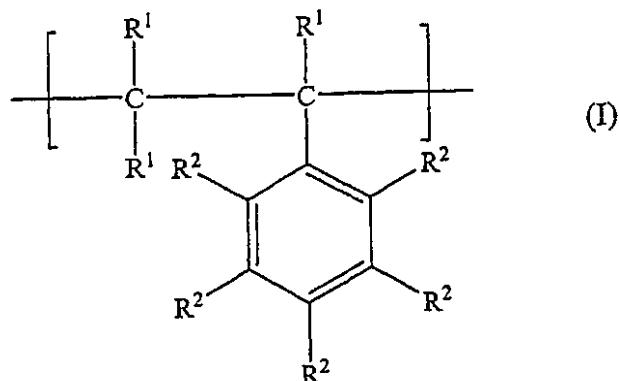
【0008】

より詳細には、これらの被膜体は、マイクロエレクトロニクス基板表面に付与される第1の保護層を含む。第1の保護層は、溶媒系内に分散し、または溶解したポリマーを含む組成物から形成される。好ましいポリマーは熱可塑性ポリマーであり、下記式で表される、繰返しモノマーを含む。

【0009】

40

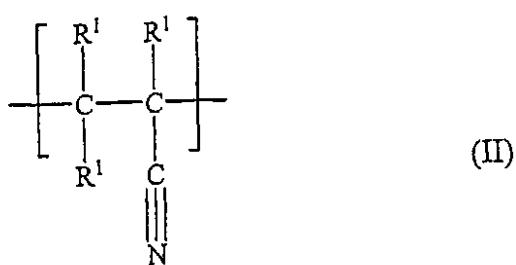
【化1】



10

および

【化2】



20

3

【0010】

式中、

R^1 はそれぞれ独立して水素および C_1-C_8 （および好ましくは C_1-C_4 ）アルキル基からなる群から選択され；

R^2 はそれぞれ独立して水素、 C_1-C_8 （および好ましくは C_1-C_4 ）アルキル基、および C_1-C_8 （および好ましくは C_1-C_4 ）アルコキシ基からなる群から選択される。

30

【0011】

ポリマーの総重量を100重量%としたときに、ポリマーは好ましくは少なくとも約50重量%のモノマー(I)、より好ましくは約50~80重量%のモノマー(I)、さらに好ましくは約65~78重量%のモノマー(I)を含む。ポリマーの総重量を100重量%としたときに、ポリマーは好ましくは少なくとも約15重量%のモノマー(II)、より好ましくは約15~40重量%のモノマー(II)、さらに好ましくは約20~35重量%のモノマー(II)を含む。

【0012】

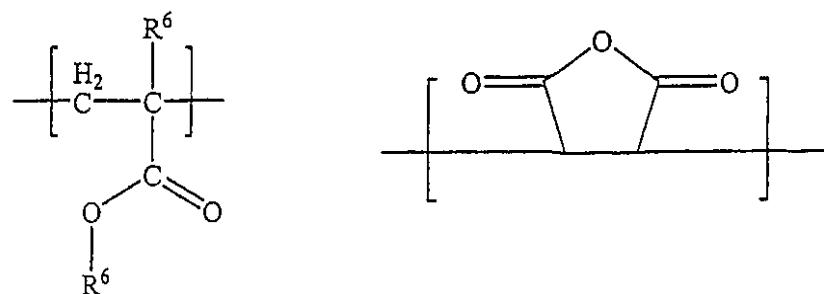
所望により、モノマー(I)および(II)以外のモノマーもポリマーの中に存在することができる。他のモノマーが存在する場合、ポリマー中のモノマー(I)および(II)の合計重量は、ポリマーの総重量を100重量%としたときに、好ましくは少なくとも約60重量%、より好ましくは約60~99重量%である。好適なその他のモノマーの例は、プライマー層（例えば、本明細書に記載のオルガノシランプライマー層）内の基と反応できる官能基を有するものを含み、このようなモノマーは2つの層の化学的結合を達成するのに望ましく、これによりエッチング工程時に第1の被膜層が剥離する可能性が減少する。これらのモノマーは例として、ハロアルキル（例えば、塩化ベンジル、2-クロロエチルメタクリレート）、エステル（メタクリレート、アクリレート、マレート、フマレート）、エポキシ、または無水物官能基を含み、これらのモノマーは第1の層内に存在する可能性のあるヒドロキシル基、アミノ基、またはオキシラニル基のような官能基と容易に反応する。コモノマーの数例を下記式により表す。

40

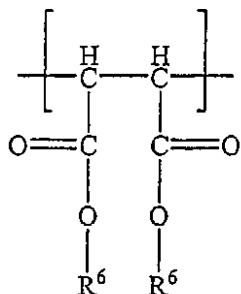
【0013】

50

【化3】

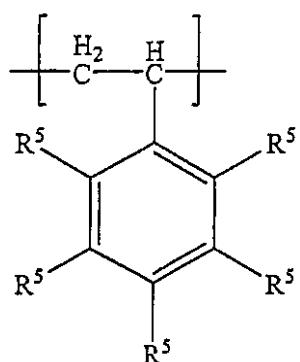


【化4】



および

【化5】



【0014】

式中：

R^5 はそれぞれ独立して水素およびハロアルキル基（好ましくは C_1-C_4 ）からなる群から選択され、好ましくは少なくともひとつの R^5 がハロアルキル基であり；

R^6 はそれぞれ独立して水素および C_1-C_{10} アルキル（例えばメチル、エチル、ブチル、イソボルニル）、ハロアルキル基（好ましくは C_1-C_4 、例えば2-クロロエチル）、およびエポキシ含有基（好ましくは C_1-C_4 、例えばグリシジル基）からなる群から選択される。

【0015】

エステルまたは無水物のような、カルボン酸から誘導された官能基の場合、基本腐食液による第1被膜層の加水分解、およびその結果として起こる溶解または膨脹の可能性を制限するために、熱可塑性コポリマー内の対応するモノマーの濃度は約20重量%未満、好ましくは約10重量%未満であることが重要である。あるいは、コポリマーは、化学的または物理的結合により、プライマー層への被膜の密着を高めるか、または基本腐食液に対する透過性および化学的感受性を減じるかする、他の相溶性ポリマー（例えばポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ(6-カプロラクトン)、およびポリ塩化ビニル）と混合してもよい。

【0016】

ポリマーは第1の保護層組成物内に、第1の保護層組成物の総重量を100重量%としたときに、約5～30重量%、好ましくは約10～25重量%、より好ましくは約15～22重量%のレ

10

20

30

40

50

ベルで含まれるのが望ましい。

【0017】

第1の保護層組成物内に用いられる溶媒系は約100～220、好ましくは約140～180の沸点を有するのが望ましい。第1の保護層組成物の総重量を100重量%としたときに、溶媒系は約70～95重量%、好ましくは約75～90重量%、より好ましくは約72～85重量%のレベルで用いるのが望ましい。好ましい溶媒系はメチルイソアミルケトン、ジ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサン、およびこれらの混合物からなる群から選択される溶媒を含む。

【0018】

10

第1の保護層組成物は架橋結合可能な組成物であってもよいが、架橋結合しない組成物であることが好ましい。さらに、第1の保護層組成物から形成される第1の保護層は不導体であることが好ましい。最終的な第1の保護層はまた非感光性(即ち、約1J/cm²で露光したとき、層にパターンが形成されない)であり、アルカリに対し不溶性(即ち、pH値が約8より大きく、好ましくは約10より大きい水溶液に対して実質的に-0.5重量%未満-不溶性である)であることが望ましい。

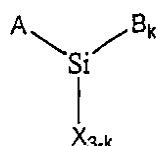
【0019】

本発明の保護体の中にプライマー層が用いられていることも好ましい。この層は基板と第1の保護層の間に含まれるのが望ましい。好ましいプライマー層は、溶媒系内に分散し、または溶解したシランを含むプライマー層組成物により形成される。芳香族シランおよびオルガノシランは、本発明のプライマー層に用いる特に好ましいシランである。最も好ましいシランは下記式で表されるものあり

20

【0020】

【化6】

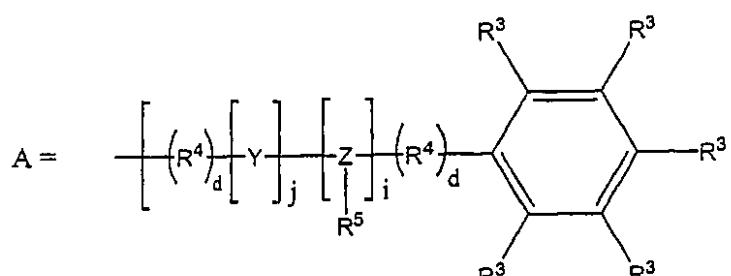


【0021】

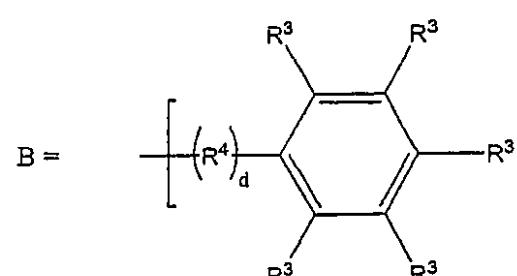
30

式中、

【化7】



40



であり、

50

i, j, およびkはそれぞれ独立して0および1からなる群から選択され、iおよびjの一方が1のとき、iおよびjの他方は0であり；

R³はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、C₁-C₈（好ましくはC₁-C₄）アルキル基、C₁-C₈（好ましくはC₁-C₄）アルコキシ基、C₁-C₈（好ましくはC₁-C₄）ハロアルキル基、アミノ基、およびC₁-C₈（好ましくはC₁-C₄）アルキルアミノ基からなる群から選択され；

R⁴はそれぞれ独立してC₁-C₈（好ましくはC₁-C₄）脂肪族基からなる群から選択され；

Xはそれぞれ独立してハロゲン、ヒドロキシル基、C₁-C₄アルコキシ基、およびC₁-C₄カルボキシル基からなる群から選択され；

Yは酸素および硫黄からなる群から選択され；

Zは窒素およびリンからなる群から選択され；

dはそれぞれ独立して0および1からなる群から選択される。

【0022】

特に好ましいシランは、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびフェニルトリアセトキシシランのようなフェニルシラン、ならびにジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、およびジフェニルシランジオールのようなジフェニルシランを含む。最も好ましいシランは2-フェニルエチルトリアルコキシシラン、p/m-クロロフェニルトリメトキシシラン、p/m-ブロモフェニルトリメトキシシラン、(p/m-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、2-(p/m-メトキシ)フェニルエチルトリメトキシシラン、2-(p/m-クロロメチル)フェニルエチルトリメトキシシラン、3,4-ジクロロフェニルトリクロロシラン、3-フェノキシプロピルトリクロロシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、および2-(ジフェニルホスフィノ)エチルトリエトキシシランを含む。

【0023】

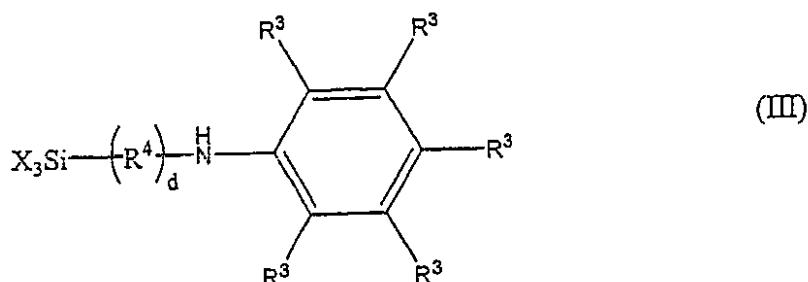
本発明による有効なプライマー層組成物は、5~10重量%の水を含有する1-メトキシ-2-プロパノールまたは1-プロポキシ-2-プロパノールの溶液内の、ジフェニルジアルコキシシラン（例えばジフェニルジメトキシシラン）およびフェニルトリアルコキシシラン（例えばフェニルトリメトキシシラン）の混合物、または、より好ましくはジフェニルシランジオールおよびフェニルトリメトキシシランの混合物である。ポリ(スチレン-コ-アクリロニトリル)ポリマーを含む第1の保護層のための特に有効なプライマー層組成物は、約0.1~1.0重量%（好ましくは0.25~0.5重量%）のジフェニルシランジオールおよび約0.1~1.0重量%（好ましくは0.25~0.5重量%）のフェニルトリメトキシシランを含有するアルコールおよび水の溶液である。加熱により、ジフェニルシランジオールおよびフェニルシラントリオール（フェニルトリメトキシシランの水解物）が縮合してシロキサン結合を形成し、基板上に三次元シリコーン被膜層を築く。

【0024】

別の好ましいシランは下記式で表される：

【0025】

【化8】



【0026】

この構造を有するシランはスチレンを含有するコポリマーと相溶性があるだけでなく、第1の保護層内に存在しうるエステル、塩化ベンジル、および/またはエポキシ基に対して反応性を有し、また優れた密着促進剤でもある。この式の範囲内にある、ひとつの特に好

10

20

30

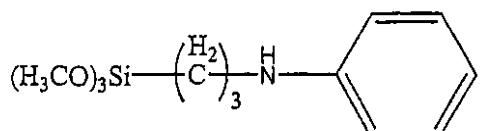
40

50

ましいシランは下記式で表される：

【0027】

【化9】



このシランは3-[N-フェニルアミノ]プロピルトリメトキシシランであり、Lancaster Synt 10 hesis社およびGelest Corporation社から市販されている。

【0028】

シランはプライマー層組成物中に、プライマー層組成物の総重量を100重量%としたときに、約0.01~5重量%、好ましくは約0.1~1重量%、より好ましくは約0.2~0.8重量%のレベルで含まれるのが望ましい。

【0029】

プライマー層組成物内に用いる溶媒系は約100~220、好ましくは約140~180 の沸点を有することが望ましい。溶媒系は、プライマー層組成物の総重量を100重量%としたときに、約80~99.9重量%、好ましくは約85~99重量%のレベルで用いることが望ましい。好ましい溶媒系はメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、および1-プロポキシ-2-プロパノール、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される溶媒を含む。ひとつの好ましい実施態様においては、プライマー層組成物の総重量を100重量%としたときに、水は溶媒系内に約2~15重量%、好ましくは約5~10重量%のレベルで含有されている。

【0030】

プライマー層組成物は、任意に、少量（例えば、約0.01~0.10重量%）の触媒を含有することができる。好適な触媒は無機もしくは有機の酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸）または無機もしくは有機の塩基（例えば水酸化カリウム、TMAH、アンモニア、アミン）を含む。

【0031】

ひとつの好ましい実施態様においては、本発明の保護体は第1の保護層上に、フッ化水素酸、硝酸、リン酸、酢酸、およびこれらの混合物のような高濃度の酸の水溶液に対して更なる保護を付与する第2の保護層をさらに含む。この実施態様は酸によるエッチングが用いられる状況において有用である。好ましい第2の保護層は、溶媒系内に溶解または分散した、直鎖状の、若干分岐した、または環状の、ハロゲン化ポリマーを含む第2の保護層組成物から形成される。さらに、これらのハロゲン化ポリマーは高いレベルのハロゲン原子（例えば少なくとも約50重量%のハロゲン原子、好ましくは少なくとも約60重量%のハロゲン原子）を含むのが望ましい。最も好ましいハロゲン化ポリマーは下記式で表される繰返しモノマーを含むもののような塩化ポリマーである。

【0032】

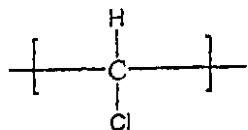
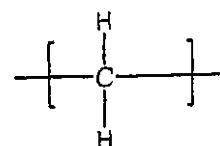
10

20

30

40

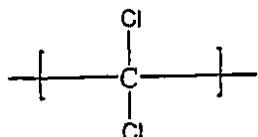
【化10】



10

および

【化11】



好みのハロゲン化ポリマーの具体的な例は、ポリ(塩化ビニル)、ポリ塩化ビニリデン、二塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩素化工チレン、塩素化プロピレン、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものを含む。ハロゲン化した塩素化ゴムも極めて有効である。

20

【0033】

ハロゲン化ポリマーは、第2の保護層の総重量を100重量%としたときに、第2の保護層組成物内に約8~30重量%、好みには約10~20重量%のレベルで含まれるのが望ましい。第2の保護層組成物内に用いられる溶媒系は約100~220、好みには約140~180の沸点を有することが望ましい。溶媒系は、第2の保護層組成物の総重量を100重量%としたときに、約70~92重量%、好みには約80~90重量%のレベルで用いるのが望ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

30

実施例

以下の例をもって本発明による好みの方法を説明する。これらは例示として供されるのであって、それらの記載には本発明の全体的な範囲を限定するものとして解釈されるべきものは一切ない。

【0035】

典型的な付与工程

プライマー層を付与する前に、プライマー層による結合を向上させるため、基板を短時間(約15~60秒)の酸素プラズマエッティングに付することにより基板表面を清浄にして、および/または化学的に活性化して、基板を調整しておくことが望ましい。アルゴンのような重イオンによるプラズマ衝撃(plasma bombardment)も、結合を向上させる上で有益である。そのような処理は保護被膜体の窒化ケイ素への結合を向上させる上で特に効果的である。

40

【0036】

本処理工程で用いる好みの基板は、Si基板、 SiO_2 基板、 Si_3N_4 基板、シリコン上に SiO_2 が載った基板、シリコン上に Si_3N_4 が載った基板、ガラス基板、石英基板、セラミック基板、半導体基板、および金属基板からなる群から選択されるものを含む。

【0037】

プライマー層を形成するオルガノシラン溶液を約500~5000rpmで、好みには約1000~2000rpmで、約30~90秒間、基板にスピンドル塗布する。次に約100より高い温度で約60~90秒間焼付けし、オルガノシラン分子を、多くのマイクロエレクトロニクス基板上に存在す

50

る表面ヒドロキシル基に結合される連続薄膜に縮合する。プライマー層は、約5nm未満、より好ましくは約2~8nmの平均厚さ（偏光解析装置を用いて異なる5箇所で計測）を有することが望ましい。

【0038】

第1の保護層については、熱可塑性ポリマーを好適な溶媒に約5~25重量%の濃度で溶解し、基板に約500~5000rpmで、好ましくは約1000~3000rpmで、約30~90秒間スピンドル塗布する。それを約80~130 の温度で約60~120秒間、穏やかに焼付けして被膜を乾燥させた後、約130~225 の温度で約60~90秒間、最終焼付けに付し、第1の保護層の密度を高め、それをプライマー層に強固に結合させる。スチレン-アクリロニトリル被膜の好ましい焼付け処理は、それらを約130 の温度で約120秒間、次に約200 の温度で約60秒間、焼付けすることである。ポリマーの緻密さのレベル(polymer solids level)およびスピンドルの条件は、基板上のデバイスの起伏形状に対して要求される被覆の程度により、約1~5 μm、好ましくは約2~5 μmの最終的な被膜厚さを得るべく通常の調整を施す。10

【0039】

第2の保護層は第1の保護層に関して述べたのと同様の方法で溶媒溶液から付与する。第2の保護層を付与するのに用いる溶媒は第1の保護層との好ましくない相互作用を最小限にするように選択することが望ましい。第2の保護層は約1~5 μm、好ましくは約2~5 μmの平均厚さ（偏光解析装置を用いて異なる5箇所で計測）を有することが望ましい。

【0040】

保護層または保護被膜は、ウェットエッチング工程が完了した後、除去するのが望ましい。特に好ましい手法は、アセトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、または乳酸エチルのような、一般的にマイクロエレクトロニクス処理で用いられる溶媒で被膜を除去することである。この手法においては、被膜層が完全に溶解するまで、被覆された基板に溶媒を噴霧し、または基板を溶媒の中に浸す。次に基板が清浄となるまで新たな溶媒を用いて基板をすすぐ。ここに記載した保護被膜体は熱可塑性層（第1の被膜層）をアセトンのような溶媒の中で溶解させることにより容易に除去することができる。第2の被膜層は、もしそれが存在する場合は、同時に溶解され、または第1の層が溶解するときに除去される。20

【0041】

本発明を実施すると、エッティング処理中に剥離することがほとんど、または全くない保護層体が得られる。具体的には、約83~87 の温度を有する、約30~35重量%のKOH水溶液内で約2時間に亘りエッティングすると、層体は約3mm未満、好ましくは約2mm未満、より好ましくは約1mm未満の剥離を示す。剥離は、基板の周縁から、層体がまだ基板に付着している、層体上の最も離れた地点までを計測することにより決定する。30

【0042】

さらに、本発明の保護層体には、エッティング処理中にほとんど、または全く腐食液の浸透が起こらない。したがって、約83~87 の温度を有する、約30~35重量%のKOH水溶液内で約2時間に亘りエッティングした場合、本発明の保護層体は、10倍の倍率にて顕微鏡下で観察すると、基板のcm²あたり約0.1個未満のピンホール、好ましくは基板のcm²あたり約0.05個未満のピンホールを有する。40

【0043】

実施例1

プライマーI~IVの調製

プライマーIは0.5gのジフェニルジクロロシランを99.5gのキシレンに溶解し、0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過することにより調製した。

【0044】

プライマーIIは0.5gのジフェニルジメトキシシランを90gのイソプロパノールおよび10gの水に溶解し、0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過することにより調製した。

【0045】

10

20

30

40

50

プライマー-IIIは0.5gのジフェニルシランジオールおよび0.5gのフェニルトリメトキシシランを90gのプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)および10gの水に溶解することにより調製した。プライマーは少なくとも24時間熟成させ(aged)、シランを部分的に加水分解し、縮合した。次にプライマーを0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過した。

【0046】

プライマー-IVは1.0gのジフェニルシランジオールおよび1.0gのフェニルトリメトキシシランを88gのPGMEおよび10gの水に溶解することにより調製した。プライマーを同様に熟成させ、0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過した。

【0047】

10

実施例2

プライマー-V(比較プライマー)の調製

プライマー-Vは実施例1と同様に、1.0gの3-アミノプロピルトリエトキシシランを95gのPGMEおよび5gの水に溶解することにより調製した。プライマーを少なくとも24時間熟成させ、シランを部分的に加水分解し、縮合した。次にプライマーを0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過した。

【0048】

実施例3

プライマー-VIの調製

スマレートジエチルで修飾したアミノ官能性シランは1モルのN-(3-トリメトキシシリル)-プロピルエチレンジアミンを1モルのスマレートジエチルと混合し、室温で48時間攪拌することにより調製した。混合処理は発熱を伴うものであったが、これは両成分が即時に反応することを示すものである。

【0049】

20

プライマー-VIは1gの上記修飾したシランを90gのPGMEおよび10gの水に溶解することにより調製した。混合物は室温で24~48時間熟成させた後、0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過し、爾後の使用に備えた。

【0050】

実施例4

プライマー-VIIの調製

30

プライマー-VIIは3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランをベースにした密着促進剤であり、ポリスチレン-コ-アクリロニトリルポリマーに対して、特にエポキシ、エステル、またはクロロメチル(塩化ベンジル)基のような反応基を含有する被膜に対して極めて効果的である。プライマー-VIIは0.5gの芳香族アミノシランを90gのPGMEおよび10gの水に溶解することにより調製した。混合物は先行する実施例と同様に熟成させ、0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過した。

【0051】

実施例5

スチレンとアクリロニトリルのコポリマーからの、被膜組成物AおよびBの調製

市販のスチレン-アクリロニトリル樹脂を直接に被膜調合物に用いた。組成物Aは12gのポリ(スチレン-コ-アクリロニトリル)(SAN30: M_w= 185,000, 30重量%のアクリロニトリル、Aldrich社から入手可能)を44gのメチルイソアミルケトン(MIAK)および44gのジ(エチレングリコール)ジメチルエーテルに溶解することにより調合した。

18gのSAN30を41gのメチルイソアミルケトン(MIAK)および41gのジ(エチレングリコール)ジメチルエーテルに溶解することにより組成物Bを調合した。2つの被膜組成物を0.2/0.45 μmのポリプロピレンフィルタを用いて2度ろ過した。別の方針として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)および乳酸エチルを9:1の重量比で混合した溶媒も溶媒として用いた。溶媒を変えて被膜の特性や密着性に目立った変化はなかった。

【0052】

40

50

実施例6

ターポリマーの調製およびターポリマーからの被膜組成物Cの調合

この方法では、スチレン、アクリロニトリル、およびグリシジルメタクリレートのターポリマーを調製した。スチレンおよびグリシジルメタクリレートを、酸化アルミニウムのカラムに通すことにより精製した。アクリロニトリルは、5重量%のH₂SO₄溶液、5重量%のNaOH溶液、および水で順次洗浄し、抑制剤、およびポリマーの架橋結合を惹起する可能性のあるアミン不純物を除去することにより、精製した。それを無水塩化カルシウム、続いて4のモレキュラーシーブで乾燥させた。

【0053】

1インチの磁気式攪拌棒を有する500mlの二つ口フラスコに、100gのシクロヘキサン(またはPGMEA)、ならびに35gのスチレン、10gのアクリロニトリル、および5gのグリシジルメタクリレートを含む精製したモノマーの混合物を入れた。次に300mgの2,2'-アゾビソイソブチロニトリル(AIBN)(またはベンゾイルペルオキシド)を反応開始剤として混合物に加えた。フラスコの側管にゴム製隔壁を被せ、フラスコの主管を水冷式の凝縮器につなぎ、凝縮器の上端はミネラルオイルを収容するバブラーに接続した。ガラス器具全体を金属スタンドに固定した後、窒素を用いて装置をバージし、フラスコの側管から針を介して酸素を取り除いた。ホットプレートを用いてフラスコを80度で約8時間熱し、モノマー混合物を重合した。反応工程時、酸素の進入を防ぐため、反応器を窒素で徐々にバージした。つぎに、得られたポリマーを、高速攪拌混合器の中で、20重量%の水を含むイソプロパノールまたはエタノールの混合物内に沈殿させた。ポリマーをろ過により回収し、真空乾燥させて、溶媒またはモノマーの残留物をすべて除去した。反応の収率または変換率は80%~85%であった。ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)の結果、ポリマーの重量平均分子量は約200,000g/モル(ポリスチレン基準)であった。

【0054】

組成物C(固体分12.5%)は、12.5gの回収した乾燥ポリマーを94.5gのPGMEAおよび10.5gの乳酸エチルに溶解して調製した。それを0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いて2度ろ過した。

【0055】

実施例7

ターポリマーの調製およびターポリマーからの被膜組成物Dの調合

本実施例では、スチレン、アクリロニトリル、およびブチルアクリレートのターポリマーを調製した。スチレンおよびアクリロニトリルを実施例6で記載したものと同様の方法で精製した。ブチルアクリレートは酸化アルミニウムのカラムに通すことにより精製した。

【0056】

30gのスチレン、15gのアクリロニトリルおよび5gのブチルアクリレートを含む、精製したモノマーの混合物をPGMEA内で重合し、実施例3で述べたものと同様の方法によりポリマーを回収した。この方法による重合での変換率または収率は約80%であった。このポリマーのGPC分子量(M_w)は約99,600g/モル(ポリスチレン基準)であった。

【0057】

組成物D(固体分15%)は、15gの回収した乾燥ポリマーを76.5gのPGMEAおよび8.5gの乳酸エチルに溶解して調製した。それを0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いて2度ろ過した。

【0058】

実施例8

四元共重合体の調製およびポリマーからの被膜組成物Eの調合

本工程では、スチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートの四元共重合体を調製した。そのために、スチレン、ブチルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートを、酸化アルミニウムのカラムに通すことにより精製した。アクリロニトリルは5重量%のH₂SO₄、5重量%のNaOH、および脱イオン水で順次洗浄して

10

20

30

40

50

精製した後、無水塩化カルシウムおよび4 のモレキュラーシーブで乾燥させた。

【0059】

25gのスチレン、15gのアクリロニトリル、5gのブチルアクリレート、および5gのグリジルメタクリレートを含む精製したモノマーの混合物を重合し、実施例6に記載の方法で回収した。この方法による重合の転換率または収率は約80%であった。このポリマーのGPC分子量(M_w)は約124,600g/モル(ポリスチレン基準)であった。

【0060】

組成物E(固体分15重量%)は、15gの回収した乾燥ポリマーを76.5gのPGMEAおよび8.5gの乳酸エチル内に溶解することにより、調製した。それを0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いて2度ろ過した。

10

【0061】

実施例9

被膜組成物Fの調製

組成物Fは、13.5gのスチレンおよびアクリロニトリルのコポリマー($M_w=165,000$ 、アクリロニトリル25%)ならびに1.5gのポリメチルメタクリレート(PMMA、 $M_w=120,000$)を溶液内で混合させ、調製した。被膜組成物は0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いて2度ろ過した。

【0062】

実施例10

被膜組成物Gの調製

20

組成物Gは、12gの塩素化ゴム(American Tartaric Corporation社のCLORTEX^{(R)20})を8gのPGMEAに溶解した後、0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過することにより調製した。

【0063】

実施例11

被膜組成物Hの調製

組成物Hは、10gの塩素化PVC(Noven, Inc.社のTempRite674X571)を90gのシクロヘキサンに溶解した後、0.2/0.45μmのポリプロピレンフィルタを用いてろ過することにより調製した。

【0064】

実施例12

プライマーI~VIIおよび被膜組成物A~Gを付与する工程

シリコン製、窒化ケイ素製、またはアルミニウムを中央近傍に載せた窒化ケイ素製ウェハをスピンドル装置に載置し、中央に正しく位置決めした。スピンドル加速度20,000rpm²、スピンドル速度2,500rpm、および90秒間という条件下で、まずウェハをアセトンで約20秒間洗浄して存在しうる不純物を除去し、次に一定分量5~10mlのプライマーをウェハ上に付与した。さらに約40~60秒間回転させた後、ウェハ上に均一なプライマー層が得られた。つぎに、プライマーを施したウェハをホットプレートにより100~130 で1分間焼付けし、基板とプライマー層との化学的結合およびプライマー層の部分的な加硫を促進した。プライマーを施したウェハが室温まで冷却してから、特定の被膜組成物(例えば組成物A)の層をスピンドル装置に載せた後、次にホットプレート上で、100 で2分間、130 で1分間、および205 で1分間、順次焼付けした。

40

【0065】

実施例13

各被膜/プライマー層結合体のKOH深堀エッティング試験

試験機器は約4000mlの30~35重量%のKOH水溶液を収容するガラス製の腐食液槽を含み、同液槽内には被験基板を水平に保持するTEFLON^(R)製ウェハ皿が完全に浸漬されていた。腐食剤の溶液を内蔵加熱器またはホットプレートのような外部加熱器を用いて加熱し、腐食液の温度を85 ± 1.5 に制御した。試験には、シリコン製、窒化ケイ素製、またはアルミニウムを中央の円形状領域(直径約2インチ)に載せた窒化ケイ素製の4インチのウ

50

エハを用いた。シリコン製ウェハの場合、KOH内のシリコンのエッティング率が高いため、試験は2~4時間だけ行った。窒化ケイ素製ウェハに関しては、試験は少なくとも8時間に亘って行った。エッティング試験時、搅拌のため溶液を窒素により強く発泡させた。エッティング処理後、ウェハのサンプルを取り出し、すすぎ、乾燥させて、ピンホールおよび被膜層周縁の剥離、または分離に関して検査した。

【0066】

アルミニウムはKOH溶液に対し極めて反応性が高いので、被膜内に浸透があれば（ピンホールによる、またはKOHに対する被膜の耐性が低いことによる）、その領域でアルミニウムが消滅することで示された。ウェハの周縁から被膜分離の先頭までの径方向の距離をプライマー層/被膜結合体の密着性の基準として用いた。結果を第1表に示す。

10

【0067】

【表1】

第1表 各被膜/プライマー結合体に関するKOH深堀エッティング試験結果

実験No.	基板	酸素 プラズマ エッティング	プライマー	被膜組成物	保護被膜焼付け処理	生じた剥離mm	備考
1	窒化物	無	無	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	4~30mm	対照
2	窒化物+ Al パッド	無	無	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	4~25mm	対照
3	シリコン	無	無	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	完全に剥離	対照
4	窒化物	有	III	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	2~3mm	
5	窒化物+ Al パッド	有	III	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~3mm	
6	シリコン	無	III	A	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	5~30mm	不均一な 周縁剥離
7	窒化物	有	III	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~3mm	
8	窒化物 + Al パッド	有	III	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~3mm	

20

30

【0068】

【表2】

実験No.	基板	酸素 プラズマ エッ칭	プライマー	被膜組成物	保護被膜焼付け処理	生じた剥離mm	備考
9	シリコン	無	III	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	3~25mm	不均一な 周縁剥離
10	窒化物	有	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~2mm	
11	窒化物+ Al パッド	有	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~3mm	
12	シリコン	無	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	10~40mm	不均一な 周縁剥離
13	窒化物	有	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	1~3mm	
14	窒化物 + Al パッド	有	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	2~3mm	
15	シリコン	無	IV	B	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	8~26mm	不均一な 周縁剥離
16	窒化物	有	V	A	100°C/120秒 130°C/120秒 250°C/60秒	1~5mm	不均一な 周縁剥離

【0069】

【表3】

実験No.	基板	酸素 プラズマ エッ칭	プライマー	被膜組成物	保護被膜焼付け処理	生じた剥離mm	備考
17	窒化物	有	V	A	100°C/120秒 130°C/120秒 250°C/60秒	3~7mm	不均一な 周縁剥離
18	窒化物	無	VII	B	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
19	窒化物 + Al パッド	無	VII	B	100°C/60秒 205°C/60秒	2~4mm	
20	シリコン	無	VII	B	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
21	窒化物	無	VI	C	100°C/60秒 205°C/60秒	4~6mm	
22	窒化物	無	VI	C	100°C/60秒 205°C/60秒	3~4mm	
23	窒化物	無	VII	C	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
24	窒化物 + Al パッド	無	VII	C	100°C/60秒 205°C/60秒	0	

【0070】

10

20

30

40

【表4】

実験No.	基板	酸素 プラズマ エッチング	プライマー	被膜組成物	保護被膜焼付け処理	生じた剥離mm	備考
25	シリコン	無	VII	C	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
26	窒化物	無	VII	D	100°C/60秒 205°C/60秒	1~2mm	
27	窒化物 + Al パッド	無	VII	D	100°C/60秒 205°C/60秒	1~2mm	
28	シリコン	無	VII	D	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
29	窒化物	無	VII	E	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
30	窒化物 + Al パッド	無	VII	E	100°C/60秒 205°C/60秒	1mm	
31	シリコン	無	VII	E	100°C/60秒 205°C/60秒	0	
32	窒化物	無	VII	F	100°C/60秒 205°C/60秒	1~3mm	
33	窒化物 + Al パッド	無	VII	F	100°C/60秒 205°C/60秒	1~2mm	

【0071】

【表5】

実験No.	基板	酸素 プラズマ エッチング	プライマー	被膜組成物	保護被膜焼付け処理	生じた剥離mm	備考
34	シリコン	無	VII	F	100°C/60秒 205°C/60秒	1~2mm	

【0072】

実施例14

被膜結合体の濃縮フッ化水素酸に対する耐性

本実施例に記載の試験は被膜結合体のフッ化水素酸に対する耐性およびフッ化水素酸が1.5ミクロンの厚さの被膜層に浸透する時間を評価するための手段となった。

【0073】

室温で49%のHFの1滴(約0.2ml)を中央がアルミニウムで覆われたシリコン製ウェハの中央に置き、もう1滴約(0.2ml)をアルミニウム被膜の外側領域に置いた。つぎに、アルミニウムとフッ化水素酸の反応による水素気泡の発生で示される、被膜内へのフッ化水素酸の浸透に関して、ウェハを慎重に観察した。窒化ケイ素で被覆されたウェハを被験基板として用いた場合、被膜へのフッ化水素酸の浸透は、金色の窒化ケイ素層のエッティングとして観察され、続いて灰色のシリコン基板が露出した。結果を第2表に示す。

【0074】

10

20

30

【表6】

第2表 濃縮フッ化水素酸に対する被膜または被膜結合体の耐性

実験No.	基板	プライマー	保護被膜	焼付け処理 被膜1	保護被膜2	焼付け処理 被膜2	結果
1	窒化ケイ素	無	A	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	被膜溶解 または破壊
2	窒化ケイ素	無	A	130°C/60秒 205°C/5分	G	130°C/60 秒 205°C/5分	30分後、 浸透認められ ず、 基板黒ずむ
3	窒化ケイ素	V	G	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	30分後、 浸透認められ ず、 基板黒ずむ
4	窒化ケイ素	I	G	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	30分後、 浸透認められ ず、 基板黒ずむ
5	窒化ケイ素	II	G	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	30分後、 浸透認められ ず、 基板黒ずむ
6	窒化ケイ素+ Al パッド	VI	H	100°C/120秒 130°C/120秒 205°C/60秒	無	非該当	30分後、 浸透認められ ず

10

20

【0075】

実施例15

混合した酸に対する被膜結合体の耐性に関する模擬試験

本試験は機械化バッチ式エッティング装置において、硝酸（70重量%）、フッ化水素酸（49重量%）、およびリン酸（85重量%）（ $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1 : 4$ ）の混合物を腐食液として用いて行った。シリコンウェハをウェハ保持皿の中に納め、次にそれを腐食液に暴露するための器具の中に置いた。ウェハを全エッティング工程（約30分）に亘り動搖した。ウェハを取り出し、すすいで、被膜性能の評価を行った。試験は室温で、基板には絶えず新たにエッティング溶液を供給しながら行った。結果を第3表に示す。

【0076】

30

【表7】

第3表 混合した酸の腐食液に対する下塗り層/被膜結合体の耐性

実験 No.	基板	プライ マー	保護被 膜1	焼付け処理 被膜1	保護被 膜2	焼付け処理 被膜2	結果
1	シリコン	V	G	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	材料が基板から剥離
2	シリコン	V	A	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	10分間の暴露で完全に溶解
3	シリコン	無	A	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	10分間の暴露で完全に溶解
4	シリコン	V	A	130°C/60秒 205°C/5分	G	130°C/60秒 205°C/5分	材料が基板から剥離
5	シリコン	無	A	130°C/60秒 205°C/5分	G	130°C/60秒 205°C/5分	剥離または浸透は認められず
6	二酸化ケイ素	V	G	130°C/60秒 205°C/5分	無	非該当	材料が基板から剥離
7	二酸化ケイ素	無	A	130°C/60秒 205°C/5分	G	130°C/60秒 205°C/5分	材料が基板から剥離
8	シリコン	無	A	130°C/60秒 250°C/5分	G	130°C/60秒 250°C/5分	10分後、ウェハ周縁から微小の剥離
9	シリコン	V	G	130°C/60秒 250°C/5分	無	非該当	薄膜への不特定な浸透で気泡効果惹起

10

20

【0077】

【表8】

実験 No.	基板	プライ マー	保護被 膜1	焼付け処理 被膜1	保護被 膜2	焼付け処理 被膜2	結果
10	シリコン	II	G	130°C/60秒 250°C/5分	無	非該当	30分間の暴露で薄膜が完全に剥離
11	シリコン	I	G	130°C/60秒 250°C/5分	無	非該当	5分間の暴露で薄膜の100%が剥離
12	シリコン	II	A	130°C/60秒 250°C/5分	G	130°C/60秒 250°C/5分	優れた被覆、30分の暴露でも剥離認められず
13	シリコン	I	A	130°C/60秒 250°C/5分	G	130°C/60秒 250°C/5分	優れた被覆、30分の暴露でも剥離認められず

30

フロントページの続き

(72)発明者 ルーベン キンバリー エー .

アメリカ合衆国 6 5 5 5 9 ミズーリ州 セント ジェームズ ウォルターズ 5 2 8

(72)発明者 フレイム トニー ディー .

アメリカ合衆国 6 5 5 5 9 ミズーリ州 セント ジェームズ エムオー ハイウェイ 6 8

1 6 1 7 0

審査官 和瀬田 芳正

(56)参考文献 特開平3 - 1 7 0 6 8 3 (J P , A)

特開昭5 4 - 4 0 7 0 (J P , A)

特開昭5 4 - 3 4 7 6 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C23F 1/00 - 1/46

H01L 21/306

H01L 21/308