

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-541788

(P2009-541788A)

(43) 公表日 平成21年11月26日(2009.11.26)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/11 503 2H096
<b>C08G</b>	<b>77/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 77/14 2H125
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 507 4J246
<b>G03F</b>	<b>7/38</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/38 501 5F046
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L 21/30 574

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2009-515988 (P2009-515988)  
 (86) (22) 出願日 平成19年6月20日 (2007.6.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年2月13日 (2009.2.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/001982  
 (87) 国際公開番号 W02007/148223  
 (87) 国際公開日 平成19年12月27日 (2007.12.27)  
 (31) 優先権主張番号 11/425, 813  
 (32) 優先日 平成18年6月22日 (2006.6.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

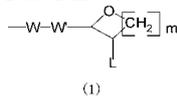
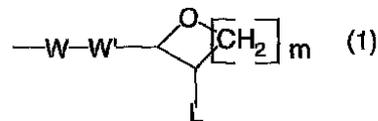
(71) 出願人 305010827  
 エイゼット・エレクトロニック・マテリア  
 ルズ・ユーエスエイ・コーポレーション  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O  
 8876、サマービル、マイスター・アベ  
 ニュー、70  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサンポリマーを含む反射防止膜組成物

(57) 【要約】

本発明は、フォトレジスト用の下層を形成するための、酸発生剤及び新規シロキサンポリマーを含む新規反射防止膜組成物であって、前記シロキサンポリマーが、少なくとも一種の吸光性発色団及び次の構造(1)



[式中、mは0または1であり、W及びW'は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そしてLは、水素、W'及びWから選択されるか、あるいはL及びW'は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を一緒になって構成する]

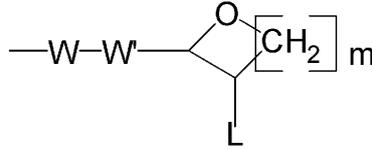
で表される少なくとも一種の自己架橋性官能基を含む、前記反射防止膜組成物に関する。また本発明は、前記新規反射防止膜組成物の上にコーティングされたフォトレジストに像を形成する方法にも関し、良好なりソグラフィの結果を供する。更に本発明は、少なくとも一種の吸

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸発生剤及びシロキサンポリマーを含む、フォトレジスト用反射防止膜組成物であって、前記シロキサンポリマーが、少なくとも一種の吸光性発色団及び次の構造(1)で表される少なくとも一種の自己架橋性官能基を含む、前記反射防止膜組成物。

## 【化 1】



(1)

10

[式中、mは0または1であり、W及びW'は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そしてLは、水素、W'及びWから選択されるか、またはLとW'は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を一緒になって構成する]

## 【請求項 2】

ケイ素含有率が15重量%を超える、請求項1の反射防止膜組成物。

## 【請求項 3】

自己架橋性官能基がエポキシド及びオキセタンから選択される、請求項1または2の反射防止膜組成物。

20

## 【請求項 4】

発色団が、置換されていない芳香族部分、置換された芳香族部分、置換されていない複素芳香族部分及び置換された複素芳香族部分から選択され、そして置換されているかもしくは置換されていないフェニル基、置換されていないアントラシル基、置換されているかもしくは置換されていないフェナントリル基、置換されているかもしくは置換されていないナフチル基、スルホンに基づく化合物、ベンゾフェノンに基づく化合物、酸素、窒素、硫黄から選択されるヘテロ原子を含む置換されているかもしくは置換されていない複素環状芳香族環、及びこれらの混合物から選択することができる、請求項1～3のいずれか一つの反射防止膜組成物。

30

## 【請求項 5】

前記シロキサンポリマーが、次の構造



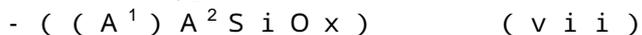
[式中、R<sup>1</sup>は、独立して、前記構造(1)の自己架橋基を含む部分であり、R<sup>2</sup>は、独立して、発色団基を含む部分であり、R'及びR''は、独立して、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>から選択され、そしてxは1/2または1である]

で表される(i)及び/または(ii)の単位を少なくとも含み、及び該ポリマーが、更に、次の単位、すなわち



40

[式中、R<sup>3</sup>は、独立して、ヒドロキシル、水素、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OR、OC(O)R、アルキルケトキシム、アリール、アルキルアリール、アルコキシ、アシル、及びアシルオキシであり、そしてRは、アルキル、置換されていないアリール、及び置換されたアリールから選択される]



[式中、xは1/2または1であり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、独立して、ヒドロキシル、水素、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OR、OC(O)R、アルキルケトキシム、アリール、アルコキシ、アルキルアリール、アシル及びアシルオキシである]

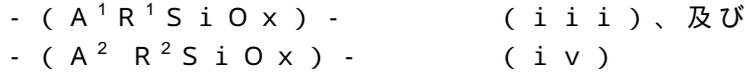
50

及び

これらの単位の混合物、  
から選択される一種またはそれ以上の単位を更に含むことができる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの反射防止膜組成物。

【請求項 6】

前記シロキサンポリマーが、次の構造



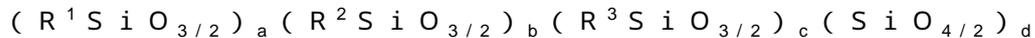
[式中、 $R^1$ は、独立して、前記構造(1)の自己架橋基を含む部分であり、 $R^2$ は、独立して、発色団基を含む部分であり、 $x$ は  $1/2$  または  $1$  であり、 $A^1$  及び  $A^2$  は、独立して、ヒドロキシル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、 $OR$ 、 $OC(O)R$ 、アルキルケトキシム、置換されていないアリール及び置換されたアリール、アルキルアリール、アルコキシ、アシル及びアシルオキシであり、そして  $R$  は、アルキル、置換されていないアリール、及び置換されたアリールから選択される] で表される (iii) 及び (iv) の単位を少なくとも含むか、あるいは前記シロキサンポリマーが、次の構造 (v)



[式中、 $R^5$ は、前記構造(1)の自己架橋基及び吸光性発色団を含む部分である] で表される少なくとも一種の単位を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの反射防止膜組成物。

【請求項 7】

前記ポリマーが、



[式中、 $R^1$ は、独立して、前記構造(1)の自己架橋性基を含む部分であり、 $R^2$ は、独立して、発色団基を含む部分であり、 $R^3$ は、独立して、水素、( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル、置換されていないアリール、及び置換されたアリール基であり、そして  $0 < a < 1$  ;  $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$  ;  $0 < d < 1$  である]

で表される構造を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの反射防止膜組成物。

【請求項 8】

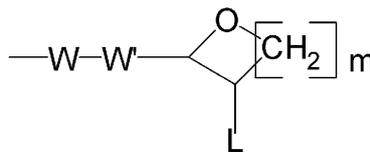
次の段階、すなわち

- a) 請求項 1 ~ 6 のいずれ一つの反射防止膜組成物から反射防止膜を基材上に形成する段階;
- b) 前記反射防止膜の上にフォトレジストの被膜を形成する段階;
- c) 露光装置を用いて前記フォトレジストを像露光する段階; 及び
- d) 前記被膜を水性アルカリ性現像剤で現像する段階、を含む、フォトレジストに像を形成する方法。

【請求項 9】

少なくとも一種の吸光性発色団、及び以下の構造(1)

【化 2】



(1)

[式中、 $m$ は  $0$  または  $1$  であり、 $W$  及び  $W'$  は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そして  $L$  は、水素、 $W'$  及び  $W$  から選択されるか、または  $L$  及び  $W'$  は、請求項 1 及び 3 ~ 7 のいずれか一つに定義されるポリマーのケイ素に環状エーテルを連結する環状脂肪族連結基を一緒になって構成する] で表される少なくとも一種の自己架橋性官能基を含む、シロキサンポリマー。

## 【請求項 10】

シロキサンポリマーが、次の構造 (v i i i)



[式中、 $R^5$ は、前記構造(1)の自己架橋基及び吸光性発色団を含む部分である]で表される少なくとも一種の単位を含む、請求項9のポリマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シロキサンポリマーを含む吸光性反射防止膜組成物、及びこの反射防止膜組成物を用いて像を形成する方法に関する。この方法は、深(deep)紫外線及び極端(extreme)紫外線(uv)領域の放射線を用いてフォトレジストに像を形成するのに特に有用である。本発明は、更に、吸光性シロキサンポリマーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造などの微細化された電子部品を製造するためのマイクロリソグラフィプロセスに使用されている。これらのプロセスでは、一般的に、先ずフォトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜が、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基材に塗布される。次いで、この被覆された基材をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、基材上に被膜を定着させる。この基材上の塗布されたフォトレジストを次に放射線による像露光に付す。

## 【0003】

放射線露光は、被覆された表面の露光領域において化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線(uv)、電子ビーム及びX線放射エネルギーが、マイクロリソグラフィプロセスに現在常用されている放射線種である。この像露光の後、この被覆された基材を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの放射線に曝された領域(ポジ型フォトレジストの場合)または未露光の領域(ネガ型フォトレジストの場合)を溶解除去する。

## 【0004】

ポジ型フォトレジストは、放射線で像露光されると、フォトレジスト組成物の放射線に曝された領域が現像剤溶液に溶けやすくなり、他方で、未露光の領域は現像剤溶液に比較的不溶性のまま残る。それ故、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、被膜の露光された領域が除去され、そしてフォトレジスト被膜にポジ型の像が形成する。この場合もまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

## 【0005】

ネガ型フォトレジストは、放射線で像露光されると、フォトレジスト組成物の放射線に曝された領域が現像剤溶液に不溶性になり、未露光の領域は現像剤溶液に比較的溶解性そのまま残る。それ故、未露光のネガ型フォトレジストを現像剤で処理すると、被膜の未露光の領域が除去され、そしてフォトレジスト被膜にネガ型の像が形成される。この場合もまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

## 【0006】

フォトレジスト解像度とは、フォトレジスト組成物が、露光及び現像の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基材へと転写できる最小の図形(feature)と定義される。現在の多くの最先端の製造用途では、100nm未満のオーダーのフォトレジスト解像度が必要である。加えて、現像されたフォトレジストの壁の側面が基材に対してほぼ垂直であることが大概の場合において望まれる。フォトレジスト被膜の現像された領域と現像されていない領域との間のこのような明確な境界画定が、基材へのマスク像の正確なパターン転写につながる。このことは、微細化に向かう動向がデバイス上の微小寸法(CD)を小さくしているのにより重要な事柄になっている。

## 【0007】

半導体デバイスは微細化される傾向があり、そのため、このような微細化に伴う問題を解消するために、より一層短い波長の放射線に感度を示す新しいフォトレジストや、精巧

な多層システム、例えば反射防止膜などが使用されている。

【0008】

半ミクロン未満の形状が必要な場合には、約100nm～約300nmの短波長に感度を示すフォトレジストがしばしば使用される。特に好ましいものは、非芳香族系ポリマー、光酸発生剤、場合により溶解防止剤、及び溶剤を含む、200nm未満、例えば193nm及び157nmに感度のある深紫外線フォトレジストである。

【0009】

高吸光性の反射防止膜をフォトリソグラフィに使用することは、高反射性基材からの光の後方反射(back reflection)からの問題を軽減するための有用な方策である。底面反射防止膜は基材上に塗布され、次いでフォトレジストの層がこの反射防止膜の表面上に塗布される。このフォトレジストは、像露光されそして現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜は、典型的には、様々なエッチングガスを用いてドライエッチされ、そしてフォトレジストパターンが基材に転写される。フォトレジストが十分な耐ドライエッチング性を供さない場合には、このようなフォトレジストのための高耐エッチング性下層または反射防止膜が好ましく、そしてこれらの下層にケイ素を導入することが一つの方策であった。基材がエッチングされるプロセスにおいてケイ素は高耐エッチング性であり、それ故、露光放射線を吸収するこのようなケイ素含有反射防止膜は非常に望ましい。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

20

【特許文献1】国際公開2004/113417号パンフレット

【特許文献2】米国特許第6,069,259号明細書

【特許文献3】米国特許第6,420,088号明細書

【特許文献4】米国特許第6,515,073号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開2005277058号明細書

【特許文献6】特開第2005-221534号公報

【特許文献7】米国特許出願公開第2005/0058929号明細書

【特許文献8】米国特許第3,474,054号明細書

【特許文献9】米国特許第4,200,729号明細書

【特許文献10】米国特許第4,251,665号明細書

30

【特許文献11】米国特許第5,187,019号明細書

【特許文献12】米国特許第4,491,628号明細書

【特許文献13】米国特許第5,350,660号明細書

【特許文献14】米国特許第5,843,624号明細書

【特許文献15】米国特許第6,866,984号明細書

【特許文献16】米国特許第5,843,624号明細書

【特許文献17】米国特許第6,447,980号明細書

【特許文献18】米国特許第6,723,488号明細書

【特許文献19】米国特許第6,790,587号明細書

【特許文献20】米国特許第6,849,377号明細書

40

【特許文献21】米国特許第6,818,258号明細書

【特許文献22】国際公開第01/98834A1号パンフレット

【非特許文献1】Shun-ichi Kodamaら, Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002

【発明の概要】

【0011】

本発明は、フォトレジスト用の新規の反射防止膜組成物であって、吸光性が高い新規のケイ素含有シロキサンポリマーを含み、かつこのポリマーが、酸の存在下にこのポリマーを自己架橋させることができる基も含む、前記組成物を提供する。また本発明は、該新規組成物を用いて像を形成するために該反射防止膜を使用する方法も提供する。該新規組成

50

物は、反射防止膜組成物として使用される他、エッチングガスから基材を保護するためのハードマスクとしても、または低誘電率 (low-k) 材料としても使用できる。本発明は更に、高吸光性である新規シロキサンポリマーであって、そして酸の存在下に該ポリマーを自己架橋することができる基も含む前記ポリマーに関する。該新規組成物は、該新規反射防止膜組成物上にコーティングされるフォトレジストに像を形成するのに、並びに基材をエッチングするのにも有用である。該新規組成物は、フォトレジストから基材への良好な像の転写を可能にし、またフォトレジストの反射ノッチング及び線幅変動または定在波を防ぐ良好な吸光特性も有する。加えて、反射防止膜とフォトレジスト膜との間に相互混合は実質的にない。該反射防止膜は、良好な溶液安定性も有し、そして良好な被膜品質を有する薄いフィルムを形成する。後者は、リソグラフィに特に有利である。

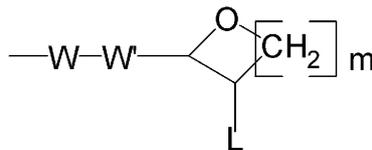
10

## 【0012】

本発明は、酸発生剤及びシロキサンポリマーを含む、フォトレジスト用の反射防止膜組成物であって、前記シロキサンポリマーが、少なくとも一種の吸光性発色団及び以下の構造(1)

## 【0013】

## 【化1】



20

(1)

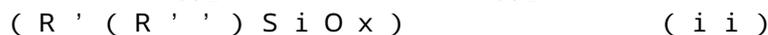
## 【0014】

[式中、mは0または1であり、W及びW'は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そしてLは、水素、W'及びWから選択されるか、またはLとW'は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を組み合わさって構成する]

で表される少なくとも一種の自己架橋性官能基を含む、前記反射防止膜組成物に関する。前記架橋性官能基は、エポキシドまたはオキサタンから選択することができ、そして前記発色団は、置換されていない芳香族部分、置換された芳香族部分、置換されていない複素芳香族部分及び置換された複素芳香族部分から選択することができる。前記シロキサンポリマーは、少なくとも、次の構造の(i)及び/または(ii)の単位を含むことができる。

30

## 【0015】



式中、R<sup>1</sup>は、独立して、架橋基を含む部分であり、R<sup>2</sup>は、独立して、発色団基を含む部分であり、R'及びR''は、独立して、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>から選択され、そしてxは1/2または1である。

## 【0016】

該反射防止膜組成物において、前記自己架橋基は、好ましくは環状脂肪族エポキシドである。

40

## 【0017】

該反射防止膜組成物において、前記酸は、好ましくは熱酸発生剤である。

## 【0018】

該反射防止膜組成物において、前記酸は、好ましくはヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアンモニウム塩から選択される。

## 【0019】

該反射防止膜組成物は、好ましくは更に溶剤を含む。

## 【0020】

50

該反射防止膜組成物は、架橋剤及び／または染料を含まないことができる。

【0021】

本発明は、次の段階、すなわち a) 基材上に、該新規反射防止膜組成物から反射防止膜を形成する段階； b) この反射防止膜の上にフォトレジストの被膜を形成する段階； c) 露光装置を用いてこのフォトレジストを像露光する段階； 及び d) 前記被膜を水性アルカリ性現像剤で現像する段階を含む、フォトレジストに像を形成する方法にも関する。反射防止膜は、次いでエッチングすることができる。

【0022】

像露光用の放射線は、好ましくは 248 nm、193 nm、157 nm 及び 13.5 nm から選択される。

10

【0023】

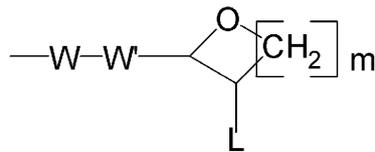
前記現像剤は、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。

【0024】

本発明は更に、少なくとも一種の吸光性発色団及び以下の構造 (1)

【0025】

【化2】



20

(1)

【0026】

[式中、mは0または1であり、W及びW'は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そしてLは、水素、W'及びWから選択されるか、またはLとW'は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を組み合わさって構成する]

で表される少なくとも一種の架橋性官能基を含む、シロキサンポリマーに関する。該シロキサンポリマーは、構造 (R<sup>5</sup>SiO<sub>x</sub>) [式中、R<sup>5</sup>は、架橋基及び吸光性発色団を含む部分であり、そしてxは1/2、1または3/2である] で表される少なくとも一種の単位を含むものであることもできる。

30

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、ケイ素単位に結合した環状脂肪族エポキシドの例を示す。

【図2】図2は、ケイ素単位に結合した脂肪族エポキシドの例を示す。

【図3】図3は、発色団及びエポキシドを有するケイ素単位の例を示す。

【図4】図4は、置換されていないかまたは置換されたジアリアルヨードニウムパーフルオロアルカンスルホネートの例を示す。

【図5】図5は、置換されていないかまたは置換されたジアリアルヨードニウムトリス(パーフルオロアルカンスルホニル)メチドの例を示す。

40

【図6】図6は、置換されていないかまたは置換されたジアリアルヨードニウムビス(パーフルオロアルカン)スルホニルイミドの例を示す。

【図7】図7は、第四アンモニウムフルオロアルカンスルホネートの例を示す。

【図8】図8は、第四アンモニウムビス(パーフルオロアルカン)スルホニルイミドの例を示す。

【図9】図9は、第四アンモニウムトリス(パーフルオロアルカンスルホニル)メチドの例を示す。

【0028】

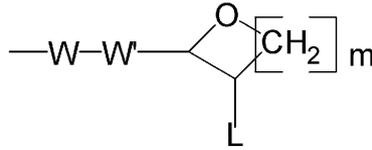
本発明は、フォトレジスト用の下層を形成するための新規反射防止膜組成物であって、酸発生剤及び新規のシロキサンポリマーを含み、前記シロキサンポリマーが、少なくとも

50

一種の吸光性発色団及び以下の構造(1)

【0029】

【化3】



(1)

【0030】

10

[式中、mは0または1であり、W及びW'は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そしてLは、水素、W'及びWから選択されるか、またはL及びW'は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を組み合わせる構成する]

で表される少なくとも一種の架橋基を含む、前記反射防止膜組成物に関する。構造(1)の官能基は、他の類似の基と自己架橋して架橋されたポリマーを形成することができる。また本発明は、該新規反射防止膜組成物上に塗布されたフォトレジストに像を形成する方法にも関し、良好なリソグラフィ結果を与える。本発明は更に、新規のシロキサンポリマーに関し、この際、該シロキサンポリマーは、少なくとも一種の吸光性発色団、及び他の類似の基と自己架橋して架橋されたポリマーを形成することができる構造(1)の少なくとも一種の架橋性官能基を含む。一つの態様では、該シロキサンポリマーの自己架橋性官能基は、環状エーテル、例えばエポキシドまたはオキサタンである。該シロキサンポリマー中の発色団は、芳香族官能基であることができる。該新規吸光性ポリマーは、酸の存在下に自己架橋することができる。該反射防止膜組成物は、約300nm~約100nmの範囲の波長の放射線、例えば193nm及び157nmの波長の放射線に感度を示すフォトレジストに像を形成するのに有用である。

20

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の反射防止膜組成物は、シロキサンポリマー及び酸発生剤を含む。該シロキサンポリマーは、吸光性発色団及び構造(1)の架橋性官能基を含む。構造(1)の官能基を含む該シロキサンポリマーは、酸の存在下に自己架橋することができるため、外部の架橋性化合物は必要ではない。事実、架橋剤及び染料(吸光性発色団)などの低分子量化合物は、加工段階の間に気化する恐れがあり、残渣を残すかまたは隣接する層に拡散する可能性があり、それ故、あまり望ましいものではない。一つの態様では、該新規組成物は、架橋剤及び/または染料を含まない。シロキサンまたはオルガノシロキサンポリマーは、ポリマー構造内にSiO単位を含み、この際、SiO単位は、ポリマー主鎖中に存在するか及び/またはポリマー主鎖から懸垂していることができる。当技術分野で既知のシロキサンポリマーを使用することができる。様々なタイプのシロキサンポリマーが従来から知られており、国際公開2004/113417号パンフレット、米国特許第6,069,259号明細書、米国特許第6,420,088号明細書、米国特許第6,515,073号明細書、米国特許出願公開2005277058号明細書及び特開第2005-221534号公報に例示がある。これらの特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。シロキサンポリマーの例は、以下には限定されないが、線状ポリマー、及び梯子型もしくは網型(シルセスキオキサン)のタイプポリマー、または線状ブロックと網状ブロックとの混合物を含むポリマーである。シロキサンの多面構造体も知られており、そしてこれも本発明の一部である。

30

40

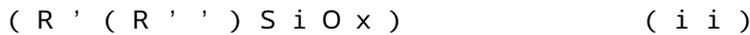
【0032】

一つの態様では、本発明のシロキサンポリマーは、(i)及び(ii)で表される単位を含む。

【0033】

(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)及び(R<sup>2</sup>SiO<sub>3/2</sub>) (i)

50



式中、 $R^1$ は、独立して、架橋基を含む部分であり、 $R^2$ は、独立して、発色団基を含む部分であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は、独立して、 $R^1$ 及び $R^2$ から選択され、そして $x$ は $1/2$ または $1$ である。典型的には、 $R^2$ は、発色団基、例えば芳香族部分またはアリアル部分である。他の態様の一つでは、該シロキサンポリマーは、以下の(iii)及び(iv)で表される線状ポリマー性単位を含む。

## 【0034】



式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は上に記載の通りであり、 $A^1$ 及び $A^2$ は独立してヒドロキシル、 $R^1$ 及び $R^2$ 、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OR、OC(O)R、アルキルケトキシム、置換されていないアリアル及び置換されたアリアル、アルキルアリアル、アルコキシ、アシル及びアシルオキシであり、そしてRは、アルキル、置換されていないアリアル及び置換されたアリアルから選択される。更に別の態様の一つでは、前記シロキサンポリマーは、網状と線状単位との混合物、すなわち(i)及び/または(ii)を含む網状単位と(iii)及び/または(iv)を含む線状単位との混合物を含む。一般的に、シルセスキオキサンまたは網型の単位を主に含むポリマーが好ましい。なぜならば、これらは優れた耐ドライエッチング性を供するからである。しかし、混合物もまた有用であり得る。

## 【0035】

該反射防止膜組成物のポリマーは、更に、一種またはそれ以上の他のケイ素含有単位を含むことができる。例えば次のようなものがある。

- ( $R^3SiO_{3/2}$ ) - (v)、式中、 $R^3$ は、独立して、ヒドロキシル、水素、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OC(O)R、アルキルケトキシム、アリアル、アルキルアリアル、アルコキシ、アシル及びアシルオキシであり、そしてRは、アルキル、置換されていないアリアル及び置換されたアリアルから選択される；



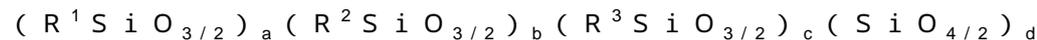
- ( $(A^1)A^2SiO_x$ ) (vii)、式中、 $x$ は $1/2$ または $1$ であり、 $A^1$ 及び $A^2$ は、独立して、ヒドロキシル、水素、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OR、OC(O)R、アルキルケトキシム、アリアル、アルコキシ、アルキルアリアル、アシル及びアシルオキシ；及びこれらの単位の混合物である。

## 【0036】

一つの態様では、該ポリマーは、シロキサンポリマーに結合した吸光性基及び構造(1)の架橋基が存在することを条件に、単位(i)~(vii)を任意の数で含む。他の態様の一つでは、該ポリマーは、単位(i)及び(v)を含む。

## 【0037】

該ポリマーの一例は、次の構造を含むことができる。



式中、 $R^1$ は、独立して、構造1の架橋基を含む部分であり、 $R^2$ は、独立して、発色団基を含む部分であり、 $R^3$ は、独立して、ヒドロキシル、水素、ハライド(例えばフルオライド及びクロライド)、アルキル、OR、OC(O)R、アルキルケトキシム、アリアル、アルキルアリアル、アルコキシ、アシル及びアシルオキシから選択され；Rは、アルキル、置換されていないアリアル及び置換されたアリアルから選択され； $0 < a < 1$ ； $0 < b < 1$ ； $0 < c < 1$ ； $0 < d < 1$ である。該ポリマーの一つの態様では、前記モノマー性単位の濃度は、 $0.1 < a < 0.9$ 、 $0.05 < b < 0.75$ 、 $0.1 < c$ 及び/または $d < 0.8$ によって定義される。

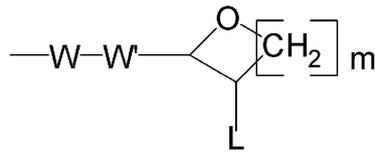
## 【0038】

本発明組成物の新規シロキサンポリマーは、架橋基 $R^1$ 、特に、酸、特に強酸の存在下に他の環状エーテル基と架橋することが可能な環状エーテルを含む。環状エーテルは、次

の構造(1)によって例示することができる。

【0039】

【化4】



(1)

【0040】

10

式中、 $m$ は0または1であり、 $W$ 及び $W'$ は、独立して、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する原子価結合または接続基であり、そして $L$ は、水素、 $W'$ 及び $W$ から選択されるか、または $L$ 及び $W'$ は、環状エーテルをポリマーのケイ素に連結する環状脂肪族連結基を組み合わさって構成する。環状エーテルは自己架橋可能であり、架橋されたポリマーを形成する。この環状エーテル基は、 $m$ が0の時はエポキシドまたはオキシランと称され、そして $m$ が1の時はオキセタンと称される。一つの態様では、該環状エーテルはエポキシドである。エポキシドまたはオキセタンは、ポリマーのケイ素に直接繋がることのできる。またその代わりに、構造(1)の環状エーテルは、一つまたはそれ以上の接続基 $W$ 及び $W'$ を介してシロキサンポリマーに結合することもできる。 $W$ 及び $W'$ の例は、独立して、置換されているかまたは置換されていない( $C_1 \sim C_{24}$ )アリール基、置換されて

20

いるかまたは置換されていない( $C_1 \sim C_{20}$ )環状脂肪族基、線状もしくは分枝状( $C_1 \sim C_{20}$ )置換もしくは非置換脂肪族アルキレン基、( $C_1 \sim C_{20}$ )アルキルエーテル、( $C_1 \sim C_{20}$ )アルキルカルボキシルであり、 $W'$ 及び $L$ は、組み合わさって、置換されているかまたは置換されていない( $C_1 \sim C_{20}$ )環状脂肪族基、及びこれらの混合物を構成する。環状エーテルは、様々なタイプの接続基の組み合わせ、すなわちアルキレンエーテルと環状脂肪族基との組み合わせ、アルキレンカルボキシルと環状脂肪族基との組み合わせ、アルキレンエーテルとアルキレン基との組み合わせ、アリールアルキレン基とアリールアルキレンエーテル基との組み合わせを介してポリマーのケイ素に連結することもできる。該ポリマーのケイ素に側基として結合した環状エーテル架橋基を図1~2に例示する。一つの態様では、該環状エーテル架橋基は、少なくとも一種の置換されているかまたは置換されていない二環式脂肪族基として該シロキサンポリマーに結合しており、この際、環状エーテルは、共通の結合を形成し(環状脂肪族エーテルと称される)、すなわち環状エーテルは、環状脂肪族基と共通の結合を共有し( $L$ 及び $W'$ が連結して、環状基、好ましくは環状脂肪族基を構成する)、そしてこの際、環状エーテルは、図1に示すように好ましくはエポキシドである(環状脂肪族エポキシドと称される)。環状脂肪族エポキシド基は、上述の通り、直接かまたは一つもしくはそれ以上の接続基 $W$ を介して該ポリマーのケイ素原子に結合することができる。環状脂肪族基の一部の例は、置換されているかまたは置換されていない単環式基あるいは置換されているかまたは置換されていない多環式基、例えばシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、ノルボルニルなどである。

30

【0041】

40

該シロキサンポリマーは、発色団基 $R^2$ も含む。これは、フォトレジストの露光に使用した放射線を吸収する吸光基であり、このような発色団基は、芳香族官能基または複素芳香族官能基で例示することができる。発色団の更なる例は、限定はされないが、置換されているかもしくは置換されていないフェニル基、置換されているかもしくは置換されていないアントラシル基、置換されているかもしくは置換されていないフェナントリル基、置換されているかもしくは置換されていないナフチル基、スルホンに基づく化合物、ベンゾフェノンに基づく化合物、酸素、窒素、硫黄から選択されるヘテロ原子を含む置換されているかもしくは置換されていない複素環式芳香族環；及びこれらの混合物である。具体的には、発色団官能基は、ビスフェニルスルホンに基づく化合物、ナフタレンもしくはアントラセンに基づく化合物(これらはヒドロキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシアルキ

50

ル基、アルキル、アルキレンなどから選択される少なくとも一つの側基を有する)であることできる。発色団部分の例は、米国特許出願公開第2005/0058929号明細書にも記載されている。より具体的には、発色団は、フェニル、ベンジル、ヒドロキシフェニル、4-メトキシフェニル、4-アセトキシフェニル、*t*-ブトキシフェニル、*t*-ブチルフェニル、アルキルフェニル、クロロメチルフェニル、プロモメチルフェニル、9-アントラセンメチレン、9-アントラセンエチレン、9-アントラセンメチレン、及びこれらの等価物であることできる。一つの態様では、置換されているかまたは置換されていないフェニル基が使用される。

#### 【0042】

一つの態様では、架橋性環状エーテル基及び発色団は、上述したシロキサンポリマーの主鎖に結合した一つの要素内にあることができる。この要素は、( $R^5SiO_x$ )の構造で表すことができ、この際、 $R^5$ は、構造(1)の自己架橋性環状エーテル基及び吸光性発色団を含む要素であり、そして $x$ は $1/2$ 、 $1$ または $3/2$ である。該ポリマーでは、芳香族発色団基が、構造(1)の環状エーテル側基を有する上述のものであることできる。例としては、この側基は、環状脂肪族エポキシドまたはグリシジルエポキシドであることできる。図3は、このような基の幾つかの例を示す。構造(i)~(vii)で表されるような他のケイ素単位も存在することができる。

10

#### 【0043】

本発明のポリマーは、約1,000~約500,000、好ましくは約2,000~約50,000、より好ましくは約3,000~約30,000の重量平均分子量を有するポリマーに重合される。

20

#### 【0044】

該シロキサンポリマーは、15重量%超、好ましくは20重量%超、より好ましくは30重量%超のケイ素含有率を有する。

#### 【0045】

上記の定義中及び本明細書全体にわたり、使用される用語は、特に断りがない限りは次の通りである。

#### 【0046】

アルキルは、希望の炭素原子数及び価数を有する線状もしくは分枝状アルキルを意味する。アルキル基は、通常は脂肪族であり、環状(環状脂肪族)または非環式であることできる。適当な非環式基は、メチル、エチル、*n*-もしくは*iso*-プロピル、*n*-、*iso*-もしくは*tert*-ブチル、線状もしくは分枝状ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル及びヘキサデシルであることできる。特に断りがない限り、アルキルは、1~10個の炭素原子からなる要素のことである。環状アルキル(環状脂肪族)基は、単環式または多環式であることできる。単環式アルキル基の適当な例には、置換されていないかもしくは置換されたシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル基などが挙げられる。置換基は、本明細書に記載の非環式アルキル基の任意のものであることできる。適当な二環式アルキル基には、置換されたビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ[2.2.2]オクタン、ビスシクロ[3.2.1]オクタン、ビスシクロ[3.2.2]ノナン、及びビスシクロ[3.3.2]デカン、及びこれらの類似物などが挙げられる。三環式アルキル基の例には、トリシクロ[5.4.0.0.<sup>2,9</sup>]ウンデカン、トリシクロ[4.2.1.2.<sup>7,9</sup>]ウンデカン、トリシクロ[5.3.2.0.<sup>4,9</sup>]ドデカン、及びトリシクロ[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>]デカンなどが挙げられる。本明細書において、環状アルキル基は、上記の非環式アルキル基の任意のものを置換基として有することができる。

30

40

#### 【0047】

アルキレン基は、上記のアルキル基の任意のものから誘導された二価のアルキル基である。アルキレン基に言及する時は、これらには、アルキレン基の主たる炭素鎖において( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキル基で置換されたアルキレン鎖も包含される。本質的には、アルキレンは、主鎖としての二価の炭化水素基である。それ故、二価の非環式基は、メチレン、1,1-もしくは1,2-エチレン、1,1-、1,2-もしくは1,3-プロピレン、2

50

、5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキセン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキセン - 3 - エン、及びこれらの類似物などであることができる。同様に、二価の環状アルキル基は、1 , 2 - もしくは1 , 3 - シクロペンチレン、1 , 2 - 、1 , 3 - もしくは1 , 4 - シクロヘキシレン、及びこれらの類似物などであることができる。二価の三環式アルキル基は、上記の三環式アルキル基の任意のものであることができる。本発明において特に有用な三環式アルキル基の一つは、4 , 8 - ビス(メチレン) - トリシクロ[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>]デカンである。

#### 【0048】

アリールまたは芳香族基は、6 ~ 24 個の炭素原子を含み、これには、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラシル、ピフェニル類、ビス - フェニル類、トリス - フェニル類、及びこれらの類似物などが挙げられる。これらのアリール基は、更に、上記の適当な置換基の任意のもの、例えばアルキル、アルコキシ、アシルまたはアリールによって置換されていることができる。また同様に、望ましいならば、適当な多価アリール基も本発明に使用することができる。二価アリール基の代表的な例には、フェニレン類、キシレン類、ナフチレン類、ピフェニレン類及びこれらの類似物などが挙げられる。

10

#### 【0049】

アルコキシは、炭素原子数1 ~ 10の直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシを意味し、これには、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、tert - ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4 - メチルヘキシルオキシ、2 - プロピルヘプチルオキシ、2 - エチルオクチルオキシ及びフェニルオキシなどが挙げられる。

20

#### 【0050】

アラルキルは、置換基が結合したアリール基を意味する。置換基は任意であることができ、例えばアルキル、アルコキシ、アシルなどであることができる。炭素原子数7 ~ 24の一価のアラルキルの例には、フェニルメチル、フェニルエチル、ジフェニルメチル、1 , 1 - もしくは1 , 2 - ジフェニルエチル、1 , 1 - 、1 , 2 - 、2 , 2 - もしくは1 , 3 - ジフェニルプロピル、及びこれらの類似物などが挙げられる。望ましい価数を有する上述の置換されたアラルキル基の適当な組み合わせを、多価アラルキル基として使用することができる。

30

#### 【0051】

更に、本明細書で使用する“置換された”という用語は、全ての可能な有機化合物置換基を包含することが意図される。広い意味では、この可能な置換基には、非環式及び環式、分枝状及び非分枝状、炭素環式及び複素環式、芳香族及び非芳香族有機化合物置換基が包含される。置換基の例には、例えば、上述したものなどが挙げられる。可能な置換基は、適当な有機化合物について一つまたはそれ以上で同一かまたは異なることができる。本発明の目的において、窒素などのヘテロ原子は、ヘテロ原子の原子価を満足させる、水素置換基及び/または上述した任意の可能な有機化合物置換基を有することができる。本発明は、可能な有機置換基によっては如何様にも限定されることを意図したものではない。

40

#### 【0052】

該新規シロキサポリマーは、当技術分野において知られた方法で合成することができる。典型的には、該シロキサポリマーは、加水分解触媒の存在下に、一つもしくはそれ以上のケイ素単位を含む化合物または一つまたはそれ以上のシラン、及び水を反応させて、シロキサポリマーとすることによって製造される。該新規シロキサポリマーを生成するのに使用される様々な種類の置換及び非置換シラン類の比率は、希望の構造及び性質を有するポリマーを供するために変えられる。発色団単位を含むシラン化合物は、約5モル% ~ 約90モル%、好ましくは約5モル% ~ 約75モル%の範囲で変えることができ、架橋性単位を含むシラン化合物は、約5モル% ~ 約90モル%、好ましくは約10モル% ~ 約90モル%の範囲であることができる。加水分解触媒は、塩基または酸であることができ、これらは、鉱酸、有機カルボン酸、有機第四アンモニウム塩基によって例示するこ

50

とができる。具体的な触媒の更に別の例は、酢酸、プロピオン酸、リン酸、またはテトラメチルアンモニウムヒドロキッドである。反応は、反応が完了するまで適当な長さの時間、適当な温度に加熱することができる。反応温度は、約 25 ~ 約 170 の範囲であることができる。反応時間は、約 10 分間 ~ 約 24 時間の範囲であることができる。水中でシランを安定化させるために追加の有機溶剤を加えることができ、このような溶剤には、水混和性溶剤（例えばテトラヒドロフラン及び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））、及び低級（ $C_1 \sim C_5$ ）アルコール（これは、更にエタノール、イソプロパノール、2-エトキシエタノール、及び1-メトキシ-2-プロパノールによって例示される）などが挙げられる。この有機溶剤は、5重量% ~ 約90重量%の範囲であることができる。該シロキサンポリマーを生成するための他の方法、例えば水溶液中での懸濁法または水溶液中でのエマルジョン法なども使用することができる。該シランは、モノマー中に自己架橋性官能基及び発色団を含むことができるか、あるいは一種またはそれ以上の前記官能基を含む一種またはそれ以上の化合物と反応させることによって、生成されたシロキサンポリマーに組み入れることができる。該シランは、他の基、例えばハライド、ヒドロキシル、 $OC(O)R$ 、アルキルケトキシム、アリール、アルキルアリール、アルコキシ、アシル及びアシルオキシなどを含むことができ、前記式中、 $R$ は、アルキル、置換されていないアリール及び置換されたアリールから選択され、これらは、該シランモノマーの未反応置換基である。該新規ポリマーは、シランからの未反応及び/または加水分解残基、すなわち、末端基、例えばヒドロキシル、水素、ハライド（例えばクロライドもしくはフルオライド）、アシルオキシ、または $OR^a$ （式中、 $R^a$ は、（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル、 $C(O)R^b$ 、 $NR^b$ （ $R^c$ ）及びアリールから選択され、 $R^b$ 及び $R^c$ は独立して（ $C_1 \sim C_{10}$ ）またはアリールである）などの末端基を有するケイ素を含むことができる。これらの残基は、（ $XSi(Y)O_x$ ）の構造であることができる。この際、 $X$ 及び $Y$ は、独立して、 $OH$ 、 $H$ 、 $OSi-$ 、 $OR^a$ から選択され、 $R^b$ は、（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル、置換されていないアリール、置換されたアリール、 $C(O)R^b$ 、 $NR^b$ （ $R^c$ ）、ハライド、アシルオキシ、アシル、オキシム及びアリールから選択され、そして $R^b$ 及び $R^c$ は独立して（ $C_1 \sim C_{10}$ ）またはアリールであり、 $Y$ は、（上述の通りの） $R^1$ 及び/または $R^2$ であることもでき、そして $x$ は1/2または1である。

10

20

### 【0053】

ケイ素含有反射防止膜材料は、典型的には、様々なシラン反応体から合成される。このようなシラン反応体としては例えば次のものが挙げられる：

30

(a) ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエ

40

50

トキシシラン、メチルブチルジプロボキシシラン、メチルエチルエトキシプロボキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロボキシシラン、ジブチルエトキシプロボキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロボキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロボキシモノメトキシシラン、ジプロボキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロボキシシラン、メトキシエトキシプロボキシシラン、モノプロボキシジメトキシシラン、モノプロボキシジエトキシシラン、モノプトキシジメトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロボキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロボキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロボキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロボキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロボキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロボキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロボキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロボキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシプトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトラプトキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロボキシシラン、モノメトキシトリプトキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロボキシシラン、トリプロボキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプトキシシラン、ジメトキシジプトキシシラン、トリエトキシモノプロボキシシラン、ジエトキシジプロボキシシラン、トリプトキシモノプロボキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノプトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノプトキシシラン、ジエトキシモノプロボキシモノプトキシシラン、ジプロボキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロボキシモノエトキシモノプトキシシラン、ジプトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプトキシモノエトキシモノプロボキシシラン及びモノメトキシモノエトキシモノプロボキシモノプトキシシラン、及びこれらのオリゴマー。

(b) ハロシラン類、例えばクロロシラン類、例えばトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、クロロトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、及びクロロフェニルトリメトキシシランもシラン反応体として使用される。加えて、加水分解及び縮合反応を起こし得るシラン類、例えばアシルオキシシラン類、またはアルキルケトキシシラン類もシラン反応体として使用される。

(c) エポキシ官能基を有するシラン類としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリプロボキシシラン、2-(3,4-エポキシシク

10

20

30

40

50

ロヘキシル)エチル-トリフェニルオキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-ジエトキシメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-ジメトキシエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリクロロシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリアセトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリメトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリエトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリプロポキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリフェニルオキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-ジエトキシメトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-ジメトキシエトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリクロロシラン、及び(グリシジルオキシプロピル)-トリアセトキシシランなどが挙げられる。

(d) 発色団官能基を有するシラン類としては、フェニルジメトキシシラン、フェニルメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルメトキシプロポキシシラン、フェニルメトキシフェニルオキシシラン、フェニルジプロポキシシラン、アントラシルジメトキシシラン、アントラシルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジプロポキシシラン、メチルフェニルジフェニルオキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、メチルアントラシルジメトキシシラン、エチルアントラシルジエトキシシラン、プロピルアントラシルジプロポキシシラン、メチルフェニルエトキシプロポキシシラン、エチルフェニルメトキシエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、アントラシルトリメトキシシラン、アントラシルトリプロポキシシラン、フェニルトリフェニルオキシシラン、フェニルモノメトキシジエトキシシラン、アントラシルモノメトキシジエトキシシラン、フェニルモノメトキシジプロポキシシラン、フェニルモノメトキシジフェニルオキシシラン、アントラシルモノメトキシジプロポキシシラン、アントラシルモノメトキシジフェニルオキシシラン、フェニルメトキシエトキシプロポキシシラン、アントラシルメトキシエトキシプロポキシシラン、フェニルモノメトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、及びアントラシルモノメトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、及びこれらのオリゴマーなどが挙げられる。

#### 【0054】

これらの化合物の中で好ましいものは、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリエトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリメトキシシラン、(グリシジルオキシプロピル)-トリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、及びフェニルトリプロポキシシランである。他の態様では、好ましいモノマーは、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、及びジフェニルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリエトキシシランである。

#### 【0055】

該新規組成物の酸発生剤は、加熱時に強酸を生成することができる熱酸発生剤である。本発明で使用する熱酸発生剤(TAG)は、前記環状エーテルと反応することができることで本発明に存在するポリマーの架橋を促進することができる酸を加熱時に生成する一種またはそれ以上の任意のものであることができる。特に好ましいものは、スルホン酸類などの強酸である。好ましくは、熱酸発生剤は、90 を超える温度、より好ましくは120 を超える温度、更により好ましくは150 を超える温度で活性化される。フォトレジストフィルムは、被膜と反応するのに十分な時間加熱される。熱酸発生剤の例は、金属不

10

20

30

40

50

含のヨードニウム塩及びスルホニウム塩、例えば図4に示すものである。TAGの例は、ニトロベンジルトシレート類、例えば2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート；ベンゼンスルホネート類、例えば2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネート；フェノールスルホネートエステル類、例えばフェニル4-メトキシベンゼンスルホネート；有機酸のアルキルアンモニウム塩、例えば10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩である。ヨードニウム塩が好ましく、これは、ヨードニウムフルオロスルホネート類、ヨードニウムトリス（フルオロスルホニル）メチド、ヨードニウムビス（フルオロスルホニル）メチド、ヨードニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ヨードニウム第四アンモニウムフルオロスルホネート、ヨードニウム第四アンモニウムトリス（フルオロスルホニル）メチド、及びヨードニウム第四アンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミドによって例示することができる。様々な芳香族（アントラセン、ナフタレンまたはベンゼン誘導体）スルホン酸アミン塩をTAGとして使用することができ、これには米国特許第3,474,054号明細書、米国特許第4,200,729号明細書、米国特許第4,251,665号明細書及び米国特許第5,187,019号明細書に記載のものなどが挙げられる。好ましくは、上記のTAGは、170～220の温度において非常に低い揮発性を有する。TAGの例は、King Industries社からNacure及びCDXの名称で販売されている。このようなTAGは、Nacure 5225、及びCDX-2168Eであり、後者は、King Industries社、Norwalk, Conn, 06852, U

10

20

#### 【0056】

本発明の反射防止膜組成物は、該シロキサンポリマーを、全固形物の1重量%～約15重量%、好ましくは4重量%～約10重量%の割合で含む。熱酸発生剤は、反射防止膜組成物の全固形物の約0.1～約10重量%、好ましくは0.3～5重量%、より好ましくは0.5～2.5重量%の範囲で導入することができる。

#### 【0057】

該反射防止膜組成物の固形成分は、該反射防止膜の固形成分を溶解する溶剤または溶剤混合物と混合する。該反射防止膜組成物の適当な溶剤としては、例えばグリコールエーテル誘導体、例えばエチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピ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n-プロピルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル誘導体、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、またはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；カルボキシレート類、例えば酢酸エチル、酢酸n-ブチル及び酢酸アミル；二塩基性酸のカルボキシレート類、例えばジエチルオキシレート及びジエチルマロネート；グリコールのジカルボキシレート類、例えばエチレングリコールジアセテート及びプロピレングリコールジアセテート；及びヒドロキシカルボキシレート類、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル、及び3-ヒドロキシプロピオン酸エチル；ケトンエステル類、例えばピルビン酸メチルまたはピルビン酸エチル；アルコキシカルボン酸エステル類、例えば3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、またはエトキシプロピオン酸メチル；ケトン誘導体、例えばメチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは2-ヘプタノン；ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル；ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールまたはジアセトンアルコール；ラクトン類、例えばブチロラクトン；アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド、アニソール、及びこれらの混合物などを挙げるができる。

30

40

50

## 【0058】

該新規組成物は、更に光酸発生剤を含むことができ、これの例は、限定はされないが、オニウム塩、スルホネート化合物、ニトロベンジルエステル、トリアジン類などである。好ましい光酸発生剤は、ヒドロキシイミド類のオニウム塩及びスルホネートエステル、具体的にはジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、及びこれらの混合物である。

## 【0059】

該反射防止膜組成物は、前記ポリマー、本発明の熱酸発生剤、及び適当な溶剤もしくは溶剤混合物を含む。被膜の性能を高めるために他の成分、例えばモノマー性染料、低級アルコール、架橋剤、表面レベリング剤、粘着促進剤、及び消泡剤などを加えることができる。

10

## 【0060】

反射防止膜は基材の表面に塗布され、そして更にドライエッチングに付されるために、この反射防止膜が、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように十分に金属イオン濃度が低く、かつ十分に純度が高いことも想定される。金属イオンの濃度を減らし及び異物を減少させるために、イオン交換カラムにポリマー溶液を通したり、濾過、及び抽出プロセスなどの処理を使用することができる。

## 【0061】

該新規組成物の吸光パラメータ ( $k$ ) は、エリプロメトリを用いて測定して、約 0.05 ~ 約 1.0、好ましくは約 0.1 ~ 約 0.8 の範囲である。該反射防止膜の屈折率 ( $n$ ) も最適化され、そして 1.3 ~ 約 2.0、好ましくは 1.5 ~ 1.8 の範囲であることができる。 $n$  及び  $k$  値は、エリプソメータ、例えば J. A. Woollam WVASE VU-32™ エリプソメータを用いて計算することができる。 $k$  及び  $n$  の最適な範囲の正確な値は、使用した露光波長及び用途のタイプに依存する。典型的には、193 nm の場合は  $k$  の好ましい範囲は 0.05 ~ 0.75 であり、248 nm の場合は  $k$  の好ましい範囲は 0.15 ~ 0.8 である。

20

## 【0062】

該反射防止膜組成物は、当業者に周知の技術、例えばディップコート法、スピンコート法またはスプレーコート法を用いて基材上に塗布される。該反射防止膜の膜厚は約 15 nm ~ 約 200 nm の範囲である。この被膜は、残留溶剤を除去し、そして架橋を誘発し、それ故、反射防止膜を不溶化して各反射防止膜間の相互混合を防止するのに十分な時間、ホットプレートまたは熱対流炉で更に加熱される。温度の好ましい範囲は約 90 ~ 約 250 である。温度が 90 よりも低い場合は、溶剤の除去及び架橋量が不十分になり、他方、300 を超えると、組成物が化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジストのフィルムを、最も上の反射防止膜の上に塗布し、そしてベーク処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。前記塗布段階の後に、当技術分野で周知の方法を用いて、基材の縁を綺麗にするためにエッジピースリムーバを適用することができる。

30

## 【0063】

反射防止膜が形成される基材は、半導体工業で通常使用される任意のものであることができる。適当な基材としては、限定はされないが、ケイ素、金属表面で被覆されたケイ素基材、銅が被覆されたケイ素ウェハ、銅、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、金属、ドーパした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム / 銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのような第 III / V 族化合物などが挙げられる。基材は、上記の材料から形成された任意の数の層を含むことができる。

40

## 【0064】

フォトレジスト及び反射防止膜中の光活性化化合物が、像形成プロセスに使用する露光波長で吸収を示すならば、フォトレジストは、半導体工業で使用される任意のタイプのものであることができる。

## 【0065】

現在まで、微細化に大きな進展をもたらした幾つかの主な深紫外線 (uv) 露光技術が

50

あり、これらは248 nm、193 nm、157 nm及び13.5 nmの放射線を発する。248 nm用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びこれのコポリマー/オニウム塩、例えば米国特許第4,491,628号明細書及び米国特許第5,350,660号明細書に記載のものなどに基づく。他方で、200 nm未満の露光用のフォトレジストは、この波長では芳香族類は不透明であるため、非芳香族系のポリマーを必要とする。米国特許第5,843,624号明細書及び米国特許第6,866,984号明細書は、193 nm露光に有用なフォトレジストを開示している。一般的に、200 nm未満の露光用のフォトレジストには、脂肪環式炭化水素を含むポリマーが使用される。脂肪環式炭化水素は、多くの理由からポリマーに組み込まれるが、主には、これらが、耐エッチング性を向上する比較的高い炭素：水素比を有し、またこれらは低い波長において透明性を供し、更には、比較的高いガラス転移温度を有するからである。米国特許第5,843,624号明細書は、無水マレイン酸及び不飽和環状モノマーの遊離基重合によって得られるフォトレジスト用ポリマーを開示している。193 nmフォトレジストの公知の任意のタイプのもの、例えば米国特許第6,447,980号明細書及び米国特許第6,723,488号明細書に記載のものなどを使用することができる。なお、これらの米国特許明細書の内容は、本明細書に掲載されたものとする。

10

20

30

40

50

#### 【0066】

157 nmに感度を示しそしてフルオロアルコール側基を有するフッ素化ポリマーに基づく二つの基本的な部類に属するフォトレジストが、前記波長に実質的に透明であることが知られている。157 nmフルオロアルコールフォトレジストの一方の部類は、フッ素化ノルボルネン類などの基を含むポリマーから誘導され、そして金属で触媒した重合または遊離基重合を用いて、単独重合されるか、または他の透明モノマー、例えばテトラフルオロエチレンと共重合される（米国特許第6,790,587号明細書、及び米国特許第6,849,377号明細書）。一般的に、これらの材料は、高い吸光度を与えるが、それらの高い脂肪環式基含有率の故に良好な耐プラズマエッチング性を有する。より最近では、ポリマー主鎖が、非対称のジエン、例えば1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1,6-ヘプタジエンの環化重合（Shun-ichi Kodamaら、Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002；米国特許第6,818,258号明細書）またはフルオロジエンとオレフィンとの共重合（国際公開第01/98834A1号パンフレット）から誘導される部類の157 nmフルオロアルコールポリマーが開示された。これらの材料は、157 nmで許容可能な吸光度を与えるが、前記のフルオロ-ノルボルネンポリマーと比べると脂肪環式基の含有量が低いために、耐プラズマエッチング性は比較的低い。これらの二つの部類のポリマーは、第一のポリマー種の高い耐エッチング性と、第二のポリマー種の157 nmでの高い透明性との間のバランスを取るためにしばしば混合することができる。13.5 nmの極端紫外線（EUV）を吸収するフォトレジストも有用であり、当技術分野において既知である。

#### 【0067】

コーティング工程の後、フォトレジストは像露光される。露光は、典型的な露光装置を用いて行うことができる。次いで、露光されたフォトレジストは、水性現像剤中で現像して処理されたフォトレジストを除去する。現像剤は、好ましくは、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水性アルカリ性溶液である。現像剤は更に一種または二種以上の界面活性剤を含むことができる。現像の前及び露光の後に任意の加熱段階をプロセスに組み入れることができる。

#### 【0068】

フォトレジストを塗布しそして像を形成する方法は、当業者には周知であり、使用した特定の種類のレジストに最適化される。次いで、パターン化された基材は、適当なエッチングチャンバ中で、エッチングガスまたは複数種のガスの混合物でドライエッチして、反射防止膜の露光された部分を除去することができ、この際、残ったフォトレジストはエッチングマスクとして働く。有機反射防止膜のエッチングのために様々なエッチングガスが従来から知られており、例えば $CF_4$ 、 $CF_4/O_2$ 、 $CF_4/CHF_3$ または $Cl_2/O_2$ を

含むガスなどがある。

【0069】

上記で引用した文献はそれぞれ、全ての目的に関して内容の全てが本明細書に掲載されたものとする。以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な例示を与える。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定もしくは減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものと解釈するべきものではない。

【実施例】

【0070】

以下の例の反射防止膜の屈折率値(n)及び吸光度値(k)は、J. A. Woollam VASE 32 エリプソメータで測定した。

10

【0071】

ポリマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフにより測定した。

【0072】

例 1

磁気攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三つ首500 mL丸底フラスコに、136.1 gの2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン(552 mmol)、68.0 gのフェニルトリメトキシシラン(343 mmol)、及び136.0 gのメチルトリメトキシシラン(1.0 mol)を仕込んだ。このフラスコに、43.0 gの脱イオン(DI)水、18.0 gの酢酸、及び127 gのイソプロパノールからなる混合物を加えた。この混合物を還流温度まで加熱し、そしてこの温度に3時間維持した。次いで、この混合物を室温まで冷却した。減圧下に溶剤を除去して、258.7 gの無色の液状ポリマーを得た。重量平均分子量は、ポリスチレン類を標準として用いてゲル透過クロマトグラフィで測定して約7,700 g/molであった。

20

【0073】

例 2

磁気攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三つ組250 mL丸底フラスコに、35.00 gの2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン(142 mmol)、8.50 gのフェニルトリメトキシシラン(43 mmol)、及び4.50 gのメチルトリメトキシシラン(33 mmol)を仕込んだ。このフラスコに、5.90 gのDI水、2.00 gの酢酸、及び18 gのイソプロパノールからなる混合物を加えた。この混合物を還流温度に加熱し、そしてこの温度に3時間維持した。次いで、この混合物を室温に冷却した。減圧下に溶剤を除去して41.0 gの無色の液状ポリマーを得た。重量平均分子量は、ポリスチレン類を標準として用いてゲル透過クロマトグラフィで測定して約9,570 g/molであった。

30

【0074】

例 3

磁気攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三つ首250 mL丸底フラスコに、18.40 gの2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン(75 mmol)、15.00 gのフェニルトリメトキシシラン(76 mmol)、及び46.40 gのテトラエトキシシラン(223 mmol)を仕込んだ。このフラスコに、21.00 gのDI水、4.00 gの酢酸、及び82 gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートからなる混合物を加えた。この混合物を還流温度に加熱し、そしてこの温度に3時間維持した。次いで、この混合物を室温まで冷却した。減圧下に揮発性成分を除去した。重量平均分子量は、ポリスチレン類を標準として用いてゲル浸透クロマトグラフィで測定して約6,900 g/molであった。

40

【0075】

例 4

磁気攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三つ首250 mL丸底フラスコに、35.0 gの2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル-トリメトキシシラン(142 mmol)

50

1)、8.5 gのフェニルトリメトキシシラン(43 mmol)、及び4.5 gのトリエトキシシラン(27 mmol)を仕込んだ。このフラスコに、5.9 gの脱イオン(DI)水、2.0 gの酢酸、及び17 gのイソプロパノールからなる混合物を加えた。この混合物を還流温度に加熱し、そしてこの温度で3時間維持した。次いで、この混合物を室温まで冷却した。減圧下に溶剤を除去して41.98 gの無色の液状ポリマーを得た。重量平均分子量は、ポリスチレン類を標準として用いてゲル浸透クロマトグラフィで測定して約4,490 g/molであった。

【0076】

例5

磁気攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三つ首100 mL丸底フラスコに、7.56 gの(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン(32 mmol)及び1.89 gのトリメトキシ(2-フェニルエチル)シラン(8 mmol)を仕込んだ。このフラスコに、1.09 gの脱イオン(DI)水、0.25 gの酢酸、及び2.50 gのイソプロパノールからなる混合物を加えた。この混合物を還流温度に加熱し、そしてこの温度に5時間維持した。次いで、この混合物を室温まで冷却した。減圧下に溶剤を除去して4.21 gの無色の液状ポリマーを得た。

10

【0077】

例6a

N-フェニルジエタノールアンモニウムノナフレートの合成

3.021 gの当該アミンを、15 mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中に溶解した。この溶液を、10 mLの水中に溶解した5.00 gのパーフルオロブタンスルホン酸からなる溶液に冷却しながら加えた。室温で一晩攪拌した後、ロータリーエバポレータでこの反応混合物から溶剤を除去し、そして高減圧下一晩乾燥して水を除去した。このようにして、7.5 gの僅かに黄色帯びた油状物が回収された。NMRスペクトル(H1及びC13)は、希望の成分と合致し、そしてイオンクロマトグラフィは、4.44分の保持時間を有する単一のイオン性化合物を与えた。この材料の示唆走査熱量計(DSC)分解温度は185であった。

20

【0078】

例6b

N,N-ジエチル-3-アンモニウムフェノールノナフレートの合成

2.753 gの当該アミンを、15 mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中に溶解した。この溶液を、10 mLの水中に溶解した5.00 gのパーフルオロブタンスルホン酸からなる溶液に冷却しながら加えた。室温で一晩攪拌した後、ロータリーエバポレータでこの反応混合物から溶剤を除去し、そして高減圧下一晩乾燥して水を除去した。このようにして4.3 gの暗色の油状物が回収された。NMRスペクトル(H1及びC13)は希望の成分と合致し、そしてイオンクロマトグラフィは、4.8分の保持時間を有する単一のイオン性化合物を与えた。この材料のDSC分解温度は153.5であった。

30

【0079】

例7

例1で製造した200 gのエポキシシロキサンポリマー及び7.0 gのジフェニルヨードニウムパーフルオロ-1-ブタンスルホネートを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)との混合物(70/30 PGMEA/PGME)中に溶解して全固形物含有率を6.3重量%とし、そして濾過した。この均一な溶液を1200 rpmでケイ素ウェハ上にスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレート上で250で90秒間バーク処理した。膜厚はであった。次いで、n及びk値を、J. A. Woollam Co. Inc.製のVASEエリプソメータで測定した。193 nm放射線用の前記Si含有膜の光学定数n及びkは、それぞれ1.668及び0.180であった。

40

【0080】

例8

50

例 2 で製造した 2.0 g のエポキシシロキサンポリマー及び 0.04 g のジフェニルヨードニウムパーフルオロ-1-ブタンスルホネートを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) との混合物 (70/30 PGMEA/PGME) 中に溶解して全固形物含有率を 6.2 重量% とし、そして濾過した。この均一な溶液を、1200 rpm でケイ素ウェハ上にスピコートした。この被覆されたウェハを、ホットプレート上で 225 °C で 90 秒間ベーク処理した。次いで、J. A. Woolam Co. Inc. 製の VASE Ellipsometer を用いて  $n$  及び  $k$  値を測定した。193 nm 放射線用のこの Si 含有膜の光学定数  $n$  及び  $k$  は、それぞれ 1.728 及び 0.209 であった。

【0081】

10

例 9

例 2 で製造した 4.90 g のエポキシシロキサンポリマー及び例 6a からの 0.10 g の N-フェニルジエタノールアンモニウムノナフレート、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) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) との混合物 (70/30 PGMEA/PGME) 中に溶解して全固形物含有率を 5.0 重量% とした。この均一な溶液を 1200 rpm でケイ素ウェハ上にスピコートした。この被覆されたウェハをホットプレート上で 250 °C で 90 秒間ベーク処理した。次いで、J. A. Woolam Co. Inc. 製の VASE Ellipsometer を用いて  $n$  及び  $k$  値を測定した。193 nm 放射線用のこの Si 含有膜の光学定数  $n$  及び  $k$  は、それぞれ 1.721 及び 0.155 であった。

20

【0082】

例 10

例 2 で製造した 2.0 g のエポキシポリマー及び 0.04 g のジフェニルヨードニウムパーフルオロ-1-ブタンスルホネートを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) との混合物 (70/30 PGMEA/PGME) 中に溶解して全固形物含有率を 6.2 重量% とし、そして濾過した。この均一な溶液を 1200 rpm でケイ素ウェハ上にスピコートした。この被覆したウェハを、ホットプレート上で 225 °C で 90 秒間ベーク処理して 100 nm の膜厚を得た。次いで、AZ<sup>(R)</sup> AX 2120 フォトレジスト (AZ<sup>(R)</sup> Electronic Materials, 70 Meister Avenue, Somerville, NJ から入手可能) の層を、前記の硬化した反射防止膜上にスピコートし、そして 100 °C で 60 秒間ベーク処理して 190 nm の膜を得た。フォトレジストを、Nikon 306D を用いて 193 nm で露光し、そして AZ<sup>(R)</sup> 300MIF 現像剤中 23 °C で 30 秒間現像した。リソグラフィ評価は、22.5 mJ/cm<sup>2</sup> の露光エネルギーにおいて、AZ<sup>(R)</sup> AX 2120 フォトレジストで良好で鮮明な 80 nm (1:1) ライン/スペースパターンを示した。

30

【0083】

例 11

例 10 の組成物で被覆した一つの基材と、フォトレジスト AZ 1120P (AZ Electronic Materials から入手可能) で被覆した他の基材を、表 I に示す条件でエッチングした。エッチングの結果を表 II に纏めた。本発明の Si 含有底面反射防止膜のエッチング速度は、フォトレジストよりもかなり遅かった。

40

【0084】

【表 1】

表 I

エッチング装置	NE-5000N(ULVAC)
ガス	Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /Ar = 24/6/25
RF パワー (A/B)	500W/50W
プロセス圧	1.6 Pa
ウェハ温度	20 °C
エッチング時間	60 秒
ウェハ	8 インチ

【 0 0 8 5 】

【表 2】

表 I I

サンプル	エッチング速度 (nm/分)	フォトレジストに対する エッチングレート
AZ1120P	170.6	1.00
例 1 1	33.8	0.20

【 図 1 】

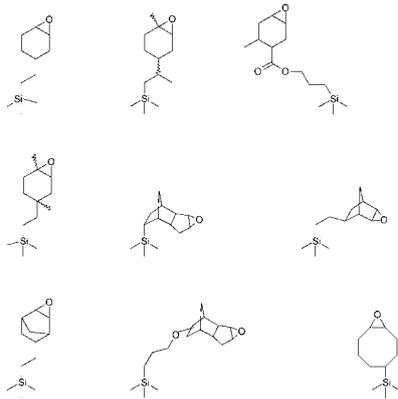


図 1 : 環状脂肪族エポキシドの例

【 図 2 】

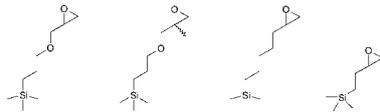


図 2 : 脂肪族エポキシドの例

【 図 3 】

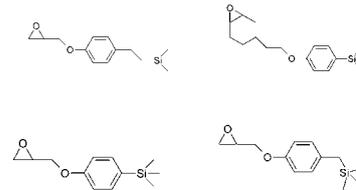


図 3 : 発色団及びエポキシドを有する部分の例

【 図 4 】

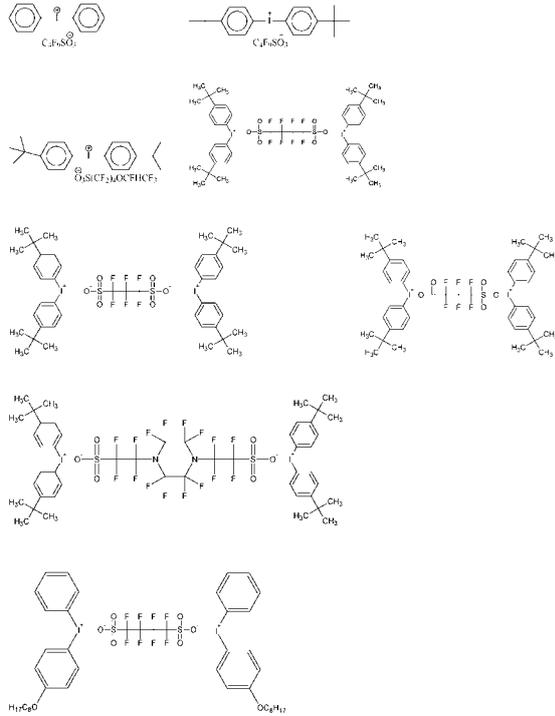


図 4 : 置換されていないかまたは置換されたジアルキルヨードニウムパーフルオロアルカンサルホネートの例

【 図 5 】

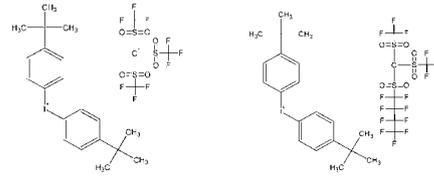


図 5 : 置換されていないかまたは置換されたジアルキルヨードニウムトリス(パーフルオロアルカンサルホニル)メチドの例

【 図 6 】

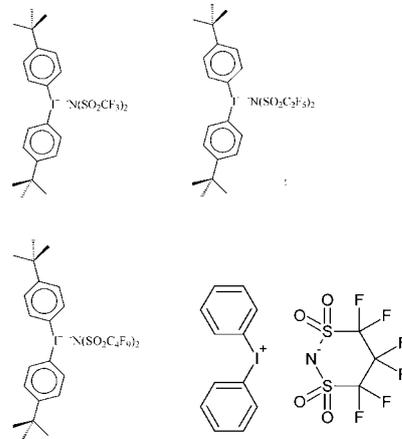


図 6 : 置換されていないかまたは置換されたジアルキルヨードニウムビス(パーフルオロアルカン)スルホニルイミドの例

【 図 7 】

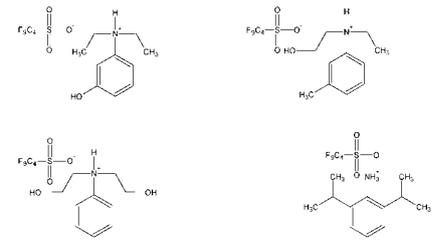


図 7 : 第四アンモニウムフルオロスルホネートの例

【 図 9 】

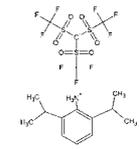


図 9 : 第四アンモニウムトリス(パーフルオロアルカンサルホニル)メチドの例

【 図 8 】

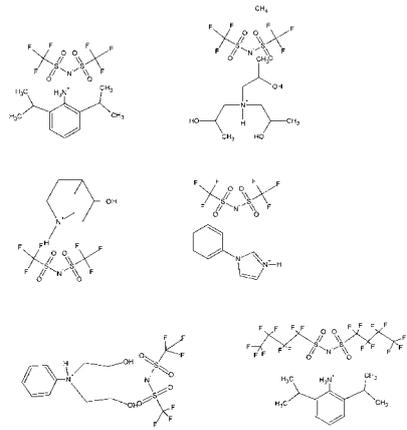


図 8 : 第四アンモニウムビス(パーフルオロアルカン)スルホニルイミドの例

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/IB2007/001982
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D183/04 H01L21/312		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/277058 A1 (IWABUCHI MOTOAKI [JP] ET AL) 15 December 2005 (2005-12-15) cited in the application manufacturing example 3 paragraphs [0094], [0111], [0158], [0165] - [0169]; example 3; table 1	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 29 February 2008		Date of mailing of the international search report 07/03/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kollitz, Roderich

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2007/001982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005277058 A1	15-12-2005	JP 2005352104 A KR 20060046423 A	22-12-2005 17-05-2006

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72) 発明者 ツァン・ルチ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 3 4、ペニンントン、ブレイク・ドライヴ、3 3
- (72) 発明者 ニーザー・マーク・オー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 8 9、ホワイトハウス・ステーション、インディア  
ン・パーチェス、1 2
- (72) 発明者 キム・ウーキュ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 0 7、ブリッジウォーター、セイント・ジョージズ  
・ロード、7 1 1
- (72) 発明者 アブダラ・デイヴィッド・ジェイ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 2 4、バーナーズヴィル、サマーセット・アヴェニ  
ュー、3
- (72) 発明者 ホウリハン・フランシス  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 4 6、ミリントン、ミッドヴェイル・アヴェニュー  
、1 2 7
- (72) 発明者 ルー・ピン・フン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 0 7、ブリッジウォーター、スティープル・チェイ  
ス・レーン、4 7 3
- (72) 発明者 ツァン・ホン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 6 9、レリタン、ヴォンズ・レーン、5 7
- F ターム(参考) 2H096 AA25 BA09 CA06 DA10 EA03 EA05 EA23 GA08 HA23 JA02  
2H125 AE12N AF12N AF26N AF27N AF36N AF45N AN38N AN39N BA01N CA12  
CB09 CC03 DA22  
4J246 AA03 BA02X BA020 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CA40X CA400  
CA42X CA420 CA67X CA670 CA69X CA690 FA021 FA131 FA461 FB271  
GB03 HA15  
5F046 PA03 PA07

## 【要約の続き】

光性発色団及び構造(1)の少なくとも一種の自己架橋性官能基を含む、新規のシロキサンポリマーにも関する。