

(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2005-509710

(P2005-509710A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08G 77/18**  
**C09D 183/02**  
**C09D 183/04**  
**C09D 183/06**  
**C09D 183/08**

F 1

C08G 77/18  
C09D 183/02  
C09D 183/04  
C09D 183/06  
C09D 183/08

テーマコード(参考)

2 H 02 5  
4 J 03 8  
4 J 2 4 6  
5 F 04 6

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-545711 (P2003-545711)	(71) 出願人	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国・07962-2245・ ニュージャージー・モーリスタウン・ピー オー・ボックス・2245・コロンビア・ ロード・101
(86) (22) 出願日	平成13年11月16日 (2001.11.16)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月17日 (2004.5.17)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/043831	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 國際公開番号	W02003/044077	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 國際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		
(81) 指定國	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KP, KR, US		
(特許庁注: 以下のものは登録商標) テフロン			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソグラフィ用のスピノングラス反射防止性コーティング

## (57) 【要約】

本発明は、(a)強吸収性化合物；(b)良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；および(c)(b)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシランから製造されたシロキサン重合体から成るシロキサン重合体族であって、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体の吸光係数k値について凹形/凸形である関係を示すか、または凹形/凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族を提供する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

シロキサン重合体であって、  
 (a) 光を約365ナノメートル未満の波長において強く吸収するフェニルアルコキシラン；および  
 (b) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン  
 から製造された上記のシロキサン重合体。

**【請求項 2】**

(c) (b)とは異なる、アルコキシ基を有する少なくとも1種のシランをさらに含む  
 、請求項1に記載のシロキサン重合体。 10

**【請求項 3】**

フェニルアルコキシランが光を約200ナノメートル未満の波長において強く吸収する、請求項1に記載のシロキサン重合体。

**【請求項 4】**

(b)および(c)が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、フェニルトリメトキシシラン、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、テトラクロロシラン、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、クロロメチルトリメトキシシランおよびクロロエチルトリメトキシシランから選ばれる、請求項2に記載のシロキサン重合体組成物。 20

**【請求項 5】**

請求項1に記載のシロキサン重合体および溶媒または溶媒混合物を含む溶液。

**【請求項 6】**

溶液がスピノングラス組成物の約0.5～約20重量%である、請求項5に記載の溶液。 30

**【請求項 7】**

請求項5に記載の溶液から成る膜。

**【請求項 8】**

請求項5に記載の溶液から成る犠牲材料。

**【請求項 9】**

請求項7に記載の膜を含む集積回路デバイス。

**【請求項 10】**

シロキサン重合体を含むシロキサン重合体族であって、そのシロキサン重合体が、  
 (a) 強吸収性化合物；  
 (b) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；および  
 (c) (b)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン  
 から製造され、該シロキサン重合体族が(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体のk値について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族。 40

**【請求項 11】**

シロキサン重合体族が、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体のエッチ速度について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項 12】**

シロキサン重合体族が、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体の屈折率について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項 13】**

(a)の重量比が約22～約100であり；(b)の重量比が約9～約98であり；そ 50

して(c)の重量比が約61～約162である、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項14】**

(a)の重量比が約12～約60であり；(b)の重量比が約22～約168であり；そして(c)の重量比が約22～約160である請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項15】**

(c)が光を約365ナノメートル未満の波長において強く吸収する、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項16】**

(c)が、アルキルが1～4個の炭素原子を有し、そしてアルコキシが1～4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジまたはトリアルコキシシラン；アルキル基が1～4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジまたはトリハロゲンシラン；アントラフラビン酸；9-アントラセンカルボン酸；9-アントラセンメタノール；9-アントラセンエタノール；9-アントラセンプロパノール；9-アントラセンブタノール；アリザリン；キニザリン；プリムリン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリメトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリプトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリプロポキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；ロゾール酸；トリエトキシシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド；トリメトキシシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド；トリプロポキシシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド；9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-エチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-メチルトリメトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリメトキシシラン；フェニルトリエトキシシラン；フェニルトリメトキシシラン；フェニルトリプロポキシシラン；4-フェニルアゾフェノール；4-エトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-メチルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-エチルトリエトキシシラン；4-エトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；4-ブトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-エチルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；およびそれらの混合物から成る、請求項15に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項17】**

(d)少なくとも1種のpH調整剤をさらに含む、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項18】**

請求項10に記載のシロキサン重合体族および溶媒または溶媒混合物を含む溶液。

**【請求項19】**

溶液がシロキサン重合体族の約0.5～約20重量%である請求項18に記載の溶液。

**【請求項20】**

請求項18に記載の溶液から成るスピノン材料。

**【請求項21】**

請求項20に記載のスピノン材料から成る膜。

**【請求項22】**

10

20

30

40

50

請求項 10 に記載のシロキサン重合体族を含む犠牲材料。

【請求項 23】

請求項 21 に記載の膜を含む集積回路デバイス。

【請求項 24】

調整された光学的性質および最大エッチ速度を有するスピノングラス組成物を達成する方法であって、

(a) 次の：

(i) 強吸収性化合物；

(ii) 良好な離脱基を有する少なくとも 1 種のシラン；および

(iii) (ii) とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも 1 種のシランから製造されたシロキサン重合体から成るシロキサン重合体族であって、(i) 対 (ii) 対 (iii) の比およびシロキサン重合体の k 値について凹形 / 凸形である関係を示すか、または凹形 / 凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族を使用し；

(b) ある 1 つの k 値を選択し；そして

(c) 上記シロキサン重合体のもう 1 つの性質を最適にする (i) 対 (ii) 対 (iii) の比を選択する

工程を含む上記の方法。

【請求項 25】

工程 (c) がエッチ速度を最適にする、請求項 24 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の技術分野

本発明は、一般に、スピノングラス材料、さらに詳しくはフォトリソグラフィにおいて反射防止層として使用するための吸光性スピノングラス材料、およびそのスピノングラス材料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

高速性能の要件を満足するために、集積回路デバイスのフィーチャーの特徴的寸法 (characteristic dimensions of features) は減少され続けてきた。より小さいフィーチャーサイズを有するデバイスを製造することは、半導体加工で従来使用された方法の多くにおいて新しい挑戦を持ち込む。これら加工方法の内の最も重要なものの 1 つはフォトリソグラフィである。

【0003】

フォトリソグラフィで作られるパターンにおける線幅の変動が、半導体ウエーハ上の下層から反射してくる光による光干渉の結果であることが認められるようになって久しい。下層の形状に因るフォトレジストの厚さ変動も線幅の変動を引き起こす。照射ビームの反射による干渉を防止するために、フォトレジスト層の下に適用される反射防止性コーティング (ARC) が使用してきた。加えて、反射防止性コーティングはウエーハの地形的形状をある程度は平坦化し、このことが各工程を通して線幅変動を改善するのを助ける；フォトレジストの厚さがより均一であるからである。

【0004】

有機重合体膜、特にフォトレジストを露光するために通常使用される i - 線 (365 nm) および g - 線 (436 nm) の波長、並びに最近使用されている 248 nm の波長において吸収するものが反射防止性コーティングとして使用されている。しかし、有機 ARC が有機フォトレジストと多くの化学的性質を共有するという事実は、使用できるプロセスシーケンスを制限する可能性がある。さらに、有機 ARC はフォトレジスト層と混ざり合うことがある。混ざり合いを避ける 1 つの解決法は、例えば米国特許第 5,693,691

30

40

50

号明細書に記載されるように、熱硬化性バインダーを有機ARCの追加成分として導入することである。有機ARCには、米国特許第4,910,122号明細書に記載されるように、染料も、さらには随意成分として湿潤剤、接着促進剤、防腐剤および可塑剤のような追加成分も配合することができる。

#### 【0005】

シリコンオキシナイトライドが反射防止性コーティングとして使用されてきたもう1つの材料である。しかし、シリコンオキシナイトライドはARCとして吸収によってというよりは破壊的干渉プロセスによって作用するが、これはそのナイトライドの厚さについて非常に厳重な制御が必要であること、およびこの物質は非常に変わりやすい地形的形状を覆うARCとして十分には作用しないことがあることを意味する。さらに、シリコンオキシナイトライドは化学蒸着で堆積されるのが典型的であるが、一方フォトレジスト層はスピニコーターを用いて適用されるのが典型的である。この追加の化学蒸着プロセスは加工処理の複雑さを増す。

#### 【0006】

反射防止性層として使用できるさらに他の物質群は染料を含むスピニオングラス(SOG)組成物である。米国特許第4,587,138号明細書は、スピニオングラスと約1重量%の量で混合されるベーシックイエロー#11のような染料を開示する。米国特許第5,100,503号明細書は、 $TiO_2$ 、 $Cr_2O_7$ 、 $MoO_4$ 、 $MnO_4$ または $ScO_4$ のような無機染料および接着促進剤を含む架橋ポリオルガノシロキサンを開示し、そしてさらにスピニオングラスも平坦化用層として役立つことを教示する。しかし、現在までに発表されているスピニオングラス・染料の組み合わせは、小さいフィーチャーサイズを持つデバイスを製造するのに用いられるようになりつつある遠紫外線、特に248 nmおよび193 nmの光源に対する露光に最適ではない。さらに、染料が全て任意のスピニオングラス組成物に容易に配合できるわけではない。

#### 【0007】

Honeywell Accuglass(登録商標)108製品はメチルフェニルシロキサンおよび配合可能な有機吸収性化合物を含むもので、0.106~0.094のk(於193ナノメートル)を有する。Honeywell Accuglass204(登録商標)製品はメチルフェニルシロキサンおよび配合可能な有機吸収性化合物を含むもので、0.268~0.236のk(於193ナノメートル)を有する。Honeywell Accuglass(登録商標)720製品は一般式( $R_{0.1.0}(SiO_{1.5-2.0})_m$ )のメチルフェニルシリセクイオキサンおよび配合可能な有機吸収性化合物を含むもので、0.6~0.65のk(於193ナノメートル)を有するが、そのエッチ速度は不十分である。

#### 【0008】

本出願人の米国特許第6,268,457B1号明細書は、遠紫外線フォトリソグラフィに有用な少なくとも有機染料を含む改善されたスピニオングラス反射防止性コーティングを教示するもので、少なくとも2つの縮合されているかまたは縮合されていないベンゼン環を有する10種の異なる有用染料を教示する。

#### 【0009】

本出願人の米国特許第6,268,457B1号における研究に続いて、そして本発明に先立って、本発明者は、染料の量を変え、そして出発物質の他の全ての量を一定に保った実験に着手した。存在する染料の量と吸光係数kとの間に得られた直線関係が図1にプロットされている。

#### 【発明の開示】

#### 【0010】

#### 発明の概要

本発明者は、今や、フェニルアルコキシラン(1個のベンゼン環を有する)は強吸収性化合物およびシロキサン重合体用シラン出発物質の両者として機能することができ、かくして本出願人の米国特許第6,268,457B1号によって教示される有機染料の添加は強吸収性であるスピニオングラス組成物を製造するために必要とされないことを発見

10

20

30

40

50

した。特に、フェニルアルコキシシランは約200ナノメートル未満の波長において強吸収性である。

【0011】

かくして、本発明は、次の：

(a) 光を約365ナノメートル未満の波長において強く吸収するフェニルアルコキシシラン；および

(b) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン  
から製造されたシロキサン重合体を提供する。

【0012】

図1の予想直線関係に反して、本発明者は、また、非直線関係、さらに具体的には鞍または凹／凸形状の関係が組成物の吸光係数値とシロキサン重合体を製造するために用いられる出発物質類の比との間に存在するシロキサン重合体族を発見した。さらに、このシロキサン重合体族も組成物のエッチ速度間で凹／凸形状関係を示す。10

【0013】

かくして、任意の所定吸光係数k値には2つの異なる出発シランの比が存在し、従って最も有利なシロキサン重合体の性質を与える出発比を選択することができる。例えば、芳香族化合物の量が組成物中で増加すると、それにつれて組成物のエッチ速度は望ましくないほど増大することが知られている。本発明では、ある1つの組成物において、低下した量の芳香族化合物（この場合、強吸収性化合物）および増加した量のもう1つの出発シラン化合物を用いることによって、同じ吸光係数k値を有利に達成することができ、かくして、また、シロキサン重合体のエッチ速度またはもう1つの望ましい性質を改善することができる。20

【0014】

かくして、本発明は、また、次の：

(a) 強吸収性化合物；

(b) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；

(c) (b)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン  
から製造されたシロキサン重合体から成る、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体のk値について凹／凸形状関係を示すか、または凹／凸形状関係で囲まれた領域の中に入位置せしめられる上記のシロキサン重合体族を提供する。30

【0015】

本発明は、調整された光学的性質および最大エッチ速度を有する組成物を達成する方法であって、

(a) 次の：

(i) 強吸収性化合物；

(ii) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；および

(iii) (ii)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン  
から製造されたシロキサン重合体から成るシロキサン重合体族であって、(i)対(ii)  
対(iii)の比およびシロキサン重合体の吸光係数k値について凹／凸形状関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族を使用し；40

(b) ある1つの吸光係数k値を選択し；

(c) 上記シロキサン重合体の他の性質を最適にする(i)対(ii)対(iii)の比を選択する

工程を含む上記の方法を提供する。

【0016】

発明の詳細な説明

本明細書中で使用される成句「良好な離脱基」は、反応中に離脱する可能性がある基を意味する。好ましい良好な離脱基にアルコキシ基、アセトキシ基およびハロゲンがある。

【0017】

**シラン：**

本発明の組成物は、好ましくは、トリエトキシシラン（“HTEOS”）、テトラエトキシシラン（“TEOS”）、メチルトリエトキシシラン（“MTEOS”）、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン（“TMOS”）、メチルトリメトキシシラン（“MTMOS”）、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（“PTEOS”）、フェニルトリメトキシシラン（“PTMOS”）、ジフェニルジエトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランのような良好な離脱基を有するシラン反応体から合成される。ハロシラン、特にクロロシラン、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およ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。ペルヒドロシラザンも有用である。

10

**【0018】**

**強吸収性化合物：**

本明細書で使用される用語「フェニルアルコキシシラン」は、ケイ素に直接結合しているか、または1～10個の炭素橋を介してケイ素に結合しているフェニルを有する任意の化合物を意味する。好ましいフェニルアルコキシシランに、フェニルトリメトキシシラン（PTMOS）、フェニルトリエトキシシラン（PTEOS）、フェニルトリブトキシシランおよびフェニルトリプロポキシシランがある。

20

**【0019】**

有用な強吸収性化合物に、フォトリソグラフィで利用することができる、248nm、193nmまたは他の紫外線波長、例えば365nmのような波長を中心にして、好ましくは少なくとも約5ナノメートル幅の波長範囲にわたって、さらに好ましくは約10ナノメートル幅の波長範囲にわたって強く吸収するものがある。適した化合物の発色団は、典型的には、縮合されていてもよいし、或いは縮合されていないくともよい1～3個のベンゼン環を有する。配合可能な吸収性化合物は発色団に結合されている接近可能な反応性基を有する；その反応性基を挙げると、ヒドロキシリル基、アミン基、カルボン酸基、並びにケイ素が1個、2個または3個のアルコキシ基、アセトキシ基またはハロゲン原子置換基に結合されている置換シリル基がある。反応性基は発色団に直接結合されていてもよいし、或いは反応性基は発色団に炭化水素橋を介して結合されていてもよい。

30

**【0020】**

多くのナフタレン系およびアントラセン系化合物は248nm以下に有意の吸収を有する。ここで同等にフェニル系と名付けられるベンゼン系の化合物は200nmより短い波長に有意の吸収を有する。これらのナフタレン系、アントラセン系およびフェニル系化合物はしばしば染料と称されるが、ここでは吸収性化合物という用語が用いられる；これら化合物の吸収がスペクトルの可視領域中の波長に限定されないからである。しかし、このような吸収性化合物が全てARC材料として使用するためのスピンドルガラスに配合できるわけではない。本発明による使用に適した吸収性化合物は、フォトリソグラフィで利用することができる、248nm、193nmまたは他の紫外線波長、例えば365nmのような波長を中心にして少なくとも約10ナノメートル幅の波長範囲にわたって吸収ピークを有する。これらの波長を中心にして狭い吸収ピーク、例えば2nm幅の吸収ピークを有するだけの吸収性化合物は望ましいというほどではない。

40

**【0021】**

適した吸収性化合物の発色団は、典型的には、縮合されていてもよいし、或いは縮合されていないくともよい1個、2個または3個のベンゼン環を有する。配合可能な吸収性化合物は発色団に結合されている接近可能な反応性基を有する；その反応性基を挙げると、ヒドロキシリル基、アミン基、カルボン酸基、並びにケイ素が1個、2個または3個の「離脱基」、例えばアルコキシ基、アセトキシ基またはハロゲン原子に結合されている置換シリ

50

ル基がある。エトキシ若しくはメトキシ基または塩素原子がしばしば離脱基として使用される。有用なアセトキシの群にテトラアセトキシシランおよびメチルトリニアセトキシシランがある。かくして、適した反応性基を挙げると、シリコンエトキシ、シリコンジエトキシ、シリコントリエトキシ、シリコンメトキシ、シリコンジメトキシ、シリコントリメトキシ、クロロシリル、ジクロロシリルおよびトリクロロシリル基がある。反応性基は、例えばフェニルトリエトキシシランにおけるように発色団に直接結合されていてもよいし、或いは反応性基は、例えば9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシランにおけるように発色団に炭化水素橋を介して結合されていてもよい。例えば発色団上におけるシリコントリエトキシ基の包含は、特に吸収性SOG膜の安定性を促進するのに有利であることが見いだされた。アゾ基-N=N-および接近可能反応性基を含む吸収性化合物、特にアゾ基結合ベンゼン環を含むものは、また、特に365nmを中心とする吸収が望まれるときに有用である。

10

## 【0022】

適した有機吸収性化合物の例を挙げると、アルキルが1~4個の炭素原子を有し、そしてアルコキシが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリアルコキシシラン、およびアルキルが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリハロゲンシラン、並びにそれらの混合物がある。

## 【0023】

アルキルが1~4個の炭素原子を有し、そしてアルコキシが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリアルコキシシランには、9-アントラセンカルボキシ-メチルジメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリメトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリエトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロポキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランがある。

20

## 【0024】

アルキルが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリハロゲンシランには、9-アントラセンカルボキシ-メチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランがある。

アルキルが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリハロゲンシランには、9-アントラセンカルボキシ-メチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランがある。

30

## 【0024】

アルキルが1~4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリハロゲンシランには、9-アントラセンカルボキシ-メチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-プロピルジクロロシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリプロモシラン、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-エチルトリブトキシシラン、9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリブトキシシランがある。

40

50

ルボキシ - ブチルジクロロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - メチルジフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - エチルジフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - プロピルジフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - ブチルジフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリプロモシラン、9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリプロモシラン、9 - アントラセンカルボキシ - ブチルトリプロモシラン、9 - アントラセンカルボキシ - プチルトリプロモシラン、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリクロロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリクロロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - ブチルトリクロロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリフルオロシラン、9 - アントラセンカルボキシ - ブチルトリフルオロシランおよび9 - アントラセンカルボキシ - プチルトリフルオロシランがある。  
10

## 【0025】

本発明による使用に適した吸収性化合物の他の例に、アントラフラビン酸(1)、9 - アントラセンカルボン酸(2)、9 - アントラセンメタノール(3)、9 - アントラセンエタノール(4)、9 - アントラセンプロパノール(5)、9 - アントラセンブタノール(6)、アリザリン(7)、キニザリン(8)、ブリムリン(primuline)(9)、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - トريエトキシシリルプロポキシ) - ジフェニルケトン(10)、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - トリメトキシシリルプロポキシ) - ジフェニルケトン(11)、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - トリブトキシシリルプロポキシ) - ジフェニルケトン(12)、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - トリプロポキシシリルプロポキシ) - ジフェニルケトン(13)、ロゾール酸(14)、トリエトキシシリルプロピル - 1, 8 - ナフタルイミド(15)、トリメトキシシリルプロピル - 1, 8 - ナフタルイミド(16)、トリプロポキシシリルプロピル - 1, 8 - ナフタルイミド(17)、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリエトキシシリラン(18)、9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリエトキシシリラン(19)、9 - アントラセンカルボキシ - ブチルトリエトキシシリラン(20)、9 - アントラセンカルボキシ - プロピルトリエトキシシリラン(21)、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリメトキシシリラン(22)、9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリブトキシシリラン(23)、9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリプロポキシシリラン(24)、9 - アントラセンカルボキシ - プロピルトリメトキシシリラン(25)、フェニルトリエトキシシリラン(26)、フェニルトリメトキシシリラン(27)、フェニルトリプロポキシシリラン(28)、4 - フェニルアゾフェノール(29)、4 - エトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - メチルトリエトキシシリラン(30)、4 - メトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - エチルトリエトキシシリラン(31)、4 - エトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - プロピルトリエトキシシリラン(32)、4 - ブトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - プロピルトリエトキシシリラン(33)、4 - メトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - メチルトリエトキシシリラン(34)、4 - エトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - メチルトリエトキシシリラン(35)、4 - メトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - エチルトリエトキシシリラン(36)、4 - メトキシフェニルアゾベンゼン - 4 - カルボキシ - プロピルトリエトキシシリラン(37)およびおよびそれらの組み合わせがある。吸収性化合物1 - 37の化学式は図1a - 1fに示される。有利な結果は、例えば9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリエトキシシリラン(18)により、9 - アントラセンメタノール(3)、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - トリエトキシシリルプロポキシ) - ジフェニルケトン(10)およびロゾール酸(14)の組み合わせにより、およびフェニルトリエトキシシリラン(26)により得られた。しかし、特定の化合物のこのリストは網羅的リストではないこと、そして考えられる好ましい化合物はこれらの特定の化合物を含む化合物の群から選ぶことができるることを認識すべきである。  
20  
30  
40

## 【0026】

これら吸収性化合物のほとんどは、例えばAldrich Chemical Company(WI州、ミルウ  
50

オーキー)から商業的に入手できる。9-アントラセンカルボキシ-アルキルトリアルコキシシランは、直ぐ後に説明されるエステル化法を用いて合成される。フェニル系吸収性化合物の例には、吸収性化合物の外に、シリコン系反応性基がフェニル環に、またはメチルフェニル、クロロフェニルおよびクロロメチルフェニルのような置換フェニルに結合されている構造体がある。特定のフェニル系吸収性化合物に、若干例の名前を挙げるだけであるが、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリフルオロシランがある。再び若干例の名前を挙げるだけであるが、ジフェニルメチルエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランおよびジフェニルジクロロシランのような、1つまたは2つの「離脱基」を含んでいるジフェニルシランも適した配合可能吸収性化合物である。

10

## 【0027】

9-アントラセンカルボキシ-アルキルトリアルコキシシラン化合物を合成する一般的な方法は、9-アントラセンカルボン酸およびクロロメチルトリアルコキシシラン化合物を反応体として用いることを含む。具体的に述べると、9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシラン(18)を合成する1つの方法は、9-アントラセンカルボン酸(2)およびクロロメチルトリエトキシシランを反応体として用いる。これらの反応体を、トリエチルアミンおよび4の分子篩の上で前もって乾燥されたメチルイソブチルケトン(MIBK)と組み合わせて反応混合物を形成し、この反応混合物を環流させるために加熱し、そして約6~10時間環流させる。環流後にその反応混合物を一晩冷却すると、大量の固体の沈殿がもたらされる。残っている溶液を回転蒸発させ、シリカゲルカラムを通して濾過し、そして2回目の回転蒸発を行って9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシラン(18)を、精製することができる暗琥珀色の油状液体として生成させる。この方法は9-アントラセンカルボキシ-エチルトリエトキシシラン(TESAC)、9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリメトキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリエトキシシラン(ACTEP)を含めて9-アントラセンカルボキシ-アルキルトリアルコキシシランの群中の任意の化合物を製造するために使用するのに適しているので、この方法は重要である。

20

## 【0028】

193ナノメートルにおいて吸収するスピノングラス組成物では、(a)の出発強吸収性化合物の重量比は約22~約100であり；(b)の良好な離脱基を有するシランの重量比は約9~約98であり；そして(b)とは異なる(c)の良好な離脱基を有するシランの重量比は約61~約162である。

30

## 【0029】

248ナノメートルにおいて吸収するスピノングラス組成物では、(a)の出発強吸収性化合物の重量比は約12~約60であり；(b)の良好な離脱基を有するシランの重量比は約22~約168であり；そして(b)とは異なる(c)の良好な離脱基を有するシランの重量比は22~約160である。

40

## 【0030】

吸収性スピノングラス組成物において、吸収性化合物はスピノングラスマトリックス中に侵入配合することができる。別法として、吸収性化合物はスピノングラス重合体に化学的に結合される。いかなる理論にも縛られるものではないが、本発明者は、スピノングラス重合体の主鎖に対する配合可能吸収性化合物の、接近可能反応性基を介しての結合は有利な結果を与えることを提案する。

## 【0031】

9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリアルコキシシランおよび9-アントラセンカルボキシ-アルキルジ-またはトリハロゲンシランは、同様の方法を用いて製造することができる。

## 【0032】

吸収性スピノングラス組成物を製造するために、吸収性化合物1-37またはそれらの組み合わせのような吸収性化合物が、SOG物質の合成中にシラン反応体と化合される。

50

## 【0033】

第一の方法において、シラン反応体、例えばHTEOS、またはTEOSおよびMTEOS、またはTMOSおよびMTMOS；或いはまたテトラクロロシランおよびメチルトリクロロシラン、吸収性化合物1-37のような1種または2種以上の吸収性化合物；溶媒または溶媒の組み合わせ；並びに酸／水混合物を含む反応混合物を反応容器中で形成する。適切な溶媒に、アセトン、2-プロパノール、その他の簡単なアルコール、ケトンおよびエステル、例えば1-プロパノール、MIBK、プロポキシプロパノールおよび酢酸プロピルがある。酸／水混合物は、例えば硝酸と水である。別法においては、酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸、塩酸または無水酢酸のような他のプロトン酸または酸無水物が上記酸混合物中で使用される。得られた混合物を約1～24時間環流させて吸収性SOG重合体溶液を生成させる。

10

## 【0034】

吸収性SOG物質を形成する第二の方法によれば、シラン反応体、吸収性化合物1-37のような1種または2種以上の吸収性化合物、および溶媒または溶媒の組み合わせを含む反応混合物を反応容器中で形成する。この反応混合物を約1～24時間加熱する。シランおよび溶媒は上記の第一の方法において説明されるとおりである。上記反応混合物に酸／水混合物を、上記のとおり、攪拌しながら加える。得られた混合物を環流させるために加熱し、そして約1～24時間環流させて吸収性SOG重合体を生成させる。この吸収性SOGを希釈し、そして上記のように濾過してコーティング溶液を形成する。

20

## 【0035】

吸収性有機ヒドリドシロキサン物質を形成する方法は、非極性溶媒および極性溶媒の両者を含む二相溶媒と相間移動触媒との混合物を形成し；1種または2種以上の有機トリハロシラン、ヒドリドトリハロシラン、および吸収性化合物1-37のような吸収性化合物の1種または2種以上を加えて二相反応混合物を与える；そしてこの二相反応混合物を1～24時間反応させて吸収性の有機ヒドリドシロキサン重合体を生成させることを含む。相間移動触媒を挙げると、限定されるものではないが、テトラブチルアンモニウムクロリドおよびベンジルトリメチルアンモニウムクロリドがある。典型的な非極性溶媒に、限定されるものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素のようなハロゲン化溶媒およびそれらの混合物がある。有用な極性溶媒には、水、アルコール、およびアルコールと水との混合物がある。吸収性重合体溶液を希釈し、そして上記のように濾過してコーティング溶液を形成する。

30

## 【0036】

## pH調整剤

本発明のシロキサン重合体族は、言及することによって全体がこの発明の開示を完成するのに必要な程度まで本明細書に組み込まれる、本出願と共に譲渡され、これも2001年11月15日に出願された「フォトリソグラフィ用スピノン反射防止コーティング(Spin-On Anti-Reflective Coatings for Photolithography)」という特許出願に開示される少なくとも1種のpH調整剤を含むことができる。

40

## 【0037】

このpH調整剤は、スピノン材料と有機吸収性化合物との混合物に、最終スピノン組成物のpHを、それが365nm、248nm、193nmおよび157nmを中心とする吸収ピークを持つものを含めて任意の選ばれたレジスト材料と相溶性となるかまたはより一層相溶性となるように「調整する(tune)」または調節する(adjust)ために加えられる化合物、物質または溶液である。

## 【0038】

しかし、pH調整剤は最終スピノン組成物のpHを調節するだけでなく、最終スピノン組成物がそれにカップリングされるレジスト材料とより一層相溶性となるように、層状材料、電子部品または半導体部品の一部である最終スピノン組成物の化学的性能と特性、機械的性能および構造的構成にも影響を及ぼすことを認識すべきである。さらに明確に述べると、pH調整剤は、重合体の特性、構造的構成、および最適レジスト性能のための反射防止性コーティングの表面特性を高めるという結果をもたらす空間的配向に強く影

50

響を及ぼす。言い換えると、スピノン組成物またはカップリングされたレジスト材料の機械的性質および構造的構成に影響を及ぼすことなくスピノン材料のpHを単に調節するに過ぎないpH調整剤は、本発明では企図されていないのである。

### 【0039】

企図されるpH調整剤は、2つの別々の、そして時には関連がある機能、即ちa)pH調整剤が加えられている組成物のpHに影響を及ぼす機能；およびb)重合体の特性、構造的構成、および最適レジスト性能のための反射防止性コーティングの表面特性を高めるという結果をもたらす空間的配向に強く影響を及ぼすと言うこともできる、スピノン組成物の機械的性能および/または構造的構成に影響を及ぼす機能を果たさなければならぬ。

10

### 【0040】

企図されるpH調整剤は、ある程度までは、それが加えられる組成物のpHに影響を及ぼすように設計される。可能性のあるpH調整剤の群は、a)任意の適切な酸性または塩基性の溶液、化合物および/または成分、および/またはb)任意の適切な力価または濃度の酸性または塩基性の溶液、化合物および/または成分を含む。適切なpH「影響剤」のこの蓄積されたものは、最終的なpH調整剤が選ばれるより大きな化合物の組である；何故なら、pH「影響剤」は、また、最終スピノン組成物の機械的性能および/または構造的構成に影響を及ぼすことができ、同時に最終スピノン組成物を相溶性にする、またはより一層相溶性にすることもできなければならぬからである。これは、例えば、選択されたpH調整剤は、また、スピノン材料および有機吸収性化合物混合物の溶解パラメーター、分子量、融点またはある種の他の物理的特性を調和させるように設計されることを意味する。言い換えると、pH調整剤、およびスピノン材料と有機吸収性化合物との混合物は、たとえpH調整剤がその混合物のpHに影響を及ぼす第一の機能を果たすとしても、望ましい物理的特性に依存するが、物理的に不混和性であるはずがない。好ましい態様において、望ましい物理的特性は溶解パラメーターまたは分子量である。さらに好ましい態様において、望ましい物理的特性は溶解パラメーターである。

20

### 【0041】

pH調整剤は、また、レジスト材料/ARCカップルの性能および特性に機械的および構造的に影響を及ぼすことも考えられる。例えば、pH調整済みスピノン組成物は基板または層状材料に適用され、次いでそのスピノン組成物にレジスト材料が適用される。レジスト材料が露光され、続いてエッチングされると、そのエッチングライン(etching line)、エッチライン(etch line)または側壁の所にあるレジスト材料は、スピノン組成物に対して85-90度の角度を有する。言い換えると、レジスト材料はスピノン組成物の上に「倒れかかる(fall over)」ことはない。スピノン組成物がpH調整されない場合は、レジスト材料はエッチング後にそのスピノン組成物の上に「倒れかかる」ことがあります、それは明らかに欠陥のある層状材料をもたらす。この事例では、それは、pH調整済みスピノン組成物が最終スピノン組成物の機械的および構造的な完全さ並びにレジスト/ARCカップルの相溶性に影響を及ぼす場合である。本明細書で用いられる用語「カップリングされる(された)(coupled)」または「カップル(couple)」は、2つの材料または組成物が、それら2つの材料が互いに物理的に、機械的に、および/または化学的に互いに結合される点までお互いの上に並置されることを意味する。

30

### 【0042】

一部の適切なpH調整剤の例は、アミノアルキルトリアルコキシラン、具体的にはアミノプロピルトリエトキシラン(APTFまたはAPTEOS)のようなアミン；水；ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化カリウムのような酸化物およびアルコキシド；臭化水素、塩化水素酸のようなハロゲン化水素；酢酸；硫酸、乳酸、硝酸；TMAH；PGMEA；およびケイ素のような無機原子を持つアミン系オリゴマーを含めてアミン系オリゴマーの群を色々なモル濃度で含む。pH調整剤の考えられるモル濃度として1モル濃度、0.1モル濃度および0.01モル濃度がある。

40

### 【0043】

50

考えられるレジスト材料として、157 nm、193 nm、248 nmおよび365 nmを中心とする波長範囲を有するものを含めて任意のフォトリソグラフィ用レジスト材料を挙げることができる。レジスト材料群がこれほど広範である主な理由は、pH調整剤がいかなるフォトリソグラフィ用レジスト材料をも反射防止性コーティングと適合させ、かつそれらを互いに相溶性とするのを可能にするということである。考えられる一部のフォトリソグラフィ用レジスト材料の例に、アクリレート系レジスト材料、エポキシ系の化学的に増強されたレジスト、フルオロポリマーレジスト、ポリ(ノルボルネン-無水マレイン酸)交互共重合体、ポリスチレン系およびジアゾナフトキノン/ノボラックレジストがある。

## 【0044】

10

## 有用性

本発明の組成物は、半導体デバイスを加工するに当たって、コーティング溶液を形成するのに適切な溶媒に溶解され、そして色々な材料層に適用される。吸収性スピノングラス反射防止性コーティングは、現にある半導体加工プロセスに容易に統合されるように設計されてきた。統合を実現可能にする性質には、現像剤抵抗性、標準的なフォトレジスト加工処理中の熱安定性、および下層に関する選択除去性がある。

## 【0045】

20

吸収性SOGは、色々な厚さの膜を作るコーティング溶液を達成するために適切な溶媒で希釈することができる。適した希釈剤溶媒を挙げると、アセトン、2-プロパノール、エタノール、ブタノール、メタノール、酢酸プロピル、乳酸エチル、および商業的にPropas oil-Pと称されるプロピレングリコールプロピルエーテルがある。乳酸エチルおよびプロピレングリコールプロピルエーテルのような高沸点を持つ希釈剤溶媒が有利であることが見いだされた。高沸点溶媒は気泡膜欠陥形成の可能性を低下させると考えられる。これに対して、より低沸点の溶媒は膜の架橋した上面層より下に取り込まれるようになり、続いてベーキングプロセス工程中に追い出されると同時にボイドを生成せざることがある。本発明において有用な追加の溶媒に、別名グリムと呼ばれるエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、ジブチルエーテル、ジブロピルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートおよびペンタノールがある。コーティング溶液には、随意に、3M社(MN州、ミネアポリス)によって提供される製品FC430、またはDIC社(日本)によって提供される製品Megaface R08のような界面活性剤も加えられる。コーティング溶液は、典型的には重合体が約0.5~20重量%である。コーティング溶液は使用に先立って標準の濾過技術で濾過される。

30

## 【0046】

膜の厚さは、好ましくは約1~約5000オングストローム、さらに好ましくは約50~約3500オングストローム、最も好ましくは約500~約1500オングストロームの範囲である。

## 【0047】

40

フォトリソグラフィプロセスにおいて本発明による吸収性スピノングラス材料を反射防止性コーティングとして使用する一般的方法が図3a-3hに図解されている。図3aに示されるように、誘電体層22がケイ素基板20に堆積される。誘電体層22は、例えばTEOSから誘導された二酸化ケイ素層、シラン系二酸化ケイ素層、熱成長酸化物、或いは化学蒸着法で生成されたメチルヒドリドシリコサンまたは他の元素若しくは化合物を含む二酸化ケイ素を含めて各種の誘電体材料から構成されることができる。誘電体層22は、典型的には、光学的に透明な媒体であることができるが、そうである必要はない。誘電体層22の上に吸収性SOG反射防止性コーティング層24が適用され(図3b)、そのコーティング層24が図3cに示されるスタックを作るために常用のポジ型フォトレジストのフォトレジスト層26で被覆される。図3cのスタックは、図3dに示されるように、マスク30を通して紫外線32に露光される。露光中に、吸収性SOG ARC層24はフォトレジストを透過したUV光32を吸収する。誘電体層22はUV波長範囲内で透明であるので、吸収性SOG ARC層24が仮に存在していないとするならば、UV光32は下層のケイ

50

素層 20 から反射して臨界寸法、例えば露光フォトレジストの臨界寸法 27 を低下させているだろう。この例では、直接画像転写を実現できるようにするポジ型フォトレジストが想定とされている。

#### 【 0 0 4 8 】

露光されたスタックは現像されて図 3 e のスタックを生成させる。吸収性 SOG ARC 層 24 は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の 2.5 % 溶液のような常用のフォトレジスト現像剤溶液に対して抵抗性である。これに対して、フォトレジスト材料の化学的特性のあるものを有する有機 ARC 層は、フォトレジスト現像剤に対してより敏感である。さらに、有機 ARC は還元性化学、ガス系のフォトレジストストリッピングプロセスに抵抗性でないのに対して、吸収性 SOG ARC 層はそれらストリッピングプロセスに抵抗性であると予想される。かくして、吸収性 SOG 層の使用は、ARC 層を再適用する必要なしにフォトレジストの再加工を容易にすることができます。10

#### 【 0 0 4 9 】

次に、吸収性 SOG ARC 層 24 の中にフォトレジスト層 26 中の開口を通して 1 つのパターンがエッチングされて図 3 f のエッチングされたスタックを生成させる。フォトレジストに対して高い選択性を有するフルオロカーボンエッチが吸収性 SOG ARC 層 24 をエッチングするために使用される。吸収性 SOG のフルオロカーボンエッチに対する応答性が、酸素プラズマエッチを必要とする有機 ARC 層を覆う吸収性 SOG の追加の利点を提供する。酸素プラズマエッチは、有機系であるフォトレジストも酸素プラズマによってエッチングされるので、現像されたフォトレジストの臨界寸法を低下させ得る。フルオロカーボンプラズマはフォトレジストの消耗が酸素プラズマよりも少ない。より短い UV 波長において、焦点深度の必要条件が、図 3 d に示される露光工程においてフォトレジスト層 26 の厚さを制限する。例えば、193 nm では、フォトレジスト層の厚さはおよそ 300 nm であるべきと見積もられる。かくして、これらの短波長が用いられ始めるとき、フォトレジストに対して選択的にエッチングされ得る ARC 層を有することが重要である。20

#### 【 0 0 5 0 】

フルオロカーボンエッチは誘電体層 22 を通して続けられて図 3 g のスタックを生成させる。フォトレジスト層 26 はこの継続エッチプロセス中に部分的に消耗される。最後に、フォトレジスト層 26 は酸素プラズマ法若しくは水素還元化学法、またはウエットストリッピング法を用いてストリッピングされ、また SOG ARC 層 24 は緩衝酸化物エッチ液 (buffered oxide etch)、例えば標準塩酸 / 水混合物か、或いは水性若しくは非水性有機アミンまたは水性若しくは非水性フッ化物溶媒のいずれかを用いてストリッピングされる。有利なことに、SOG ARC 層は下層の誘電体層に対して良好な選択性を示す溶液でストリッピングすることができる。かくして、図 3 a - 3 h に示される一般的なフォトリソグラフィ法は、吸収性 SOG 材料の反射防止性コーティング層としてのプロセス上の利点を例証している。30

#### 【 0 0 5 1 】

本発明のシロキサン重合体の鞍または凹形 / 凸形関係を用いる例として、吸光係数または屈折率のような設計目標で始める。その鞍から、上記目標を達成する出発比率を決定する。例えば、選ばれた設計目標が  $k = 0.28$  であるならば、 $0.28$  の位置を z 軸上に定め、それを x 軸および y 軸上の出発物質の比に関係付ける。一次設計目標鞍上に見いだされたこれらの比の各々について、これらの比が二次設計目標鞍（1つまたは複数）に当たる場所を記す。二次設計目標鞍上の可能な選択肢の内で、比が最も有利なものを決定する。再び、例えば、 $k = 0.28$  は A という PTEOS 対 MTEOS の比および B という PTEOS 対 TEOS の比を有していた。BOE エッチ速度鞍比上で、A が R のエッチ速度を、また B が E のエッチ比を有することを観察する。二次設計目標が高速 BOE エッチであると仮定し、そして R は E よりも速いエッチ速度であることを記す。好みの比としての A のモル比を選択することによって、その設計は 1 つの特定の  $k$  であり、そして BOE エッチ速度の二次設計目標を最適化する。このプロセスは多数の二次設計目標について反復することができ、また一次設計目標を達成する比は 3 つ以上の多数存在することが可能である。4050

## 【0052】

FTIRおよびプロトンn<sup>m</sup>rが本発明で有用な分析技術となるだろう。

## 【0053】

## 分析試験法

光学的性質および厚さ：吸光係数（k）は、反射率のスペクトルを測定するn & k Technology Inc.の1200および1512ツールを用い、次いで実測反射率から厚さ、nおよびkを計算するn & k Technology Inc.のソフトウェアを用いることによって求められた。

## 【0054】

本発明の組成物を合成する方法は次の実施例において例証される。

10

## 【実施例】

## 【0055】

## 製造実施例

## 9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリエトキシシランの合成

2 Lのフラスコ中で、90.0 gの9 - アントラセンカルボン酸、86.0 mLのクロロメチルトリエトキシシラン、66 mLのトリエチルアミン、および4 の分子篩上で乾燥された1.25 Lのメチルイソブチルケトン（MIBK）を攪拌し、環流させるためにゆっくり加熱し、そして8.5時間環流させた。この溶液を2 Lのテフロン瓶に移し、そして一晩放置した。大量の固体沈殿が生成した。そのMIBK溶液をデカントで除き、そして約200 gになるまで回転蒸発させた。等重量のヘキサンを加え、そして混合した。沈殿が生成した。20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサンでスラリー化されたシリカゲルの直径1.75 インチ×高さ2 インチのカラムを調製した。上記MIBK / ヘキサン溶液を加圧下で上記カラムを通過させ、そしてそのカラムを800 mLの20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサンで洗浄した。その溶液を0.2 μmまで濾過し、そして回転蒸発させた。溶媒が出てくるのが止んだとき、その温度を35まで60分かけて上昇させた。暗琥珀色の油状液体生成物が得られた（85 g）。

20

## 【0056】

## 9 - アントラセンカルボキシ - エチルトリエトキシシランの合成

2 Lのフラスコ中で、90.0 gの9 - アントラセンカルボン酸、86.0 mLのクロロエチルトリエトキシシラン、66 mLのトリエチルアミン、および4 の分子篩上で乾燥された1.25 Lのメチルイソブチルケトン（MIBK）を攪拌し、環流させるためにゆっくり加熱し、そして8.5時間環流させる。この溶液を2 Lのテフロン瓶に移し、そして一晩放置する。大量の固体沈殿が生成する。そのMIBK溶液をデカントで除き、そして約200 gになるまで回転蒸発させる。等重量のヘキサンを加え、そして混合する。沈殿が生成する。20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサンでスラリー化されたシリカゲルの直径1.75 インチ×高さ2 インチのカラムを調製する。上記MIBK / ヘキサン溶液を加圧下で上記カラムを通過させ、そしてそのカラムを800 mLの20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサンで洗浄する。その溶液を0.2 μmまで濾過し、そして回転蒸発させる。溶媒が出てくるのが止んだとき、その温度を35まで60分かけて上昇させる。

30

## 【0057】

## 9 - アントラセンカルボキシ - プロピルトリエトキシシランの合成

2 Lのフラスコ中で、90.0 gの9 - アントラセンカルボン酸、86.0 mLのクロロプロピルトリエトキシシラン、66 mLのトリエチルアミン、および4 の分子篩上で乾燥された1.25 Lのメチルイソブチルケトン（MIBK）を攪拌し、環流させるためにゆっくり加熱し、そして8.5時間環流させた。この溶液を2 Lのテフロン瓶に移し、そして一晩放置した。大量の固体沈殿が生成した。そのMIBK溶液をデカントで除き、そして約200 gになるまで回転蒸発させた。等重量のヘキサンを加え、そして混合した。沈殿が生成した。20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサンでスラリー化されたシリカゲルの直径1.75 インチ×高さ2 インチのカラムを調製した。上記MIBK / ヘキサン溶液を加圧下で上記カラムを通過させ、そしてそのカラムを800 mLの20 %酢酸エチル / 80 %ヘキサン

40

50

で洗浄した。その溶液を  $0.2 \mu\text{m}$ まで濾過し、そして回転蒸発させた。溶媒が出てくるのが止んだとき、その温度を  $35^\circ\text{C}$ まで60分かけて上昇させた。

#### 【0058】

##### 9 - アントラセンカルボキシ - メチルトリメトキシシランの合成

2 L のフラスコ中で、90.0 g の9 - アントラセンカルボン酸、86.0 mL のクロロメチルトリメトキシシラン、66 mL のトリエチルアミン、および4 の分子篩上で乾燥された  $1.25\text{L}$  のメチルイソブチルケトン (MIBK) を攪拌し、環流させるためにゆっくり加熱し、そして8.5時間環流させる。この溶液を2 L のテフロン瓶に移し、そして一晩放置する。大量の固体沈殿が生成する。そのMIBK溶液をデカントで除き、そして約200 g になるまで回転蒸発させる。等重量のヘキサンを加え、そして混合する。沈殿が生成する。 $20\%$  酢酸エチル /  $80\%$  ヘキサンでスラリー化されたシリカゲルの直径  $1.75\text{インチ} \times$  高さ  $2\text{インチ}$  のカラムを調製する。上記MIBK / ヘキサン溶液を加圧下で上記カラムを通過させ、そしてそのカラムを  $800\text{mL}$  の  $20\%$  酢酸エチル /  $80\%$  ヘキサンで洗浄する。その溶液を  $0.2 \mu\text{m}$ まで濾過し、そして回転蒸発させる。溶媒が出てくるのが止んだとき、その温度を  $35^\circ\text{C}$ まで60分かけて上昇させる。

10

#### 【0059】

##### 発明の実施例 1 - 2

発明の実施例 1 については以下の表 1 に示され、また発明の実施例 2 については以下の表 2 に示される出発物質を1リットルのフラスコに装填し、そして合わせた。このフラスコを  $1 \sim 24$  時間加熱した。溶媒を所望とされる膜厚を達成するために各表に示される量で加えた。その溶液を濾過した。この溶液を計量分配し、続いて  $3000\text{ rpm}$  の厚さ回転 ( $3000\text{ rpm thickness spin}$ ) を20秒間行い、そして  $80^\circ\text{C}$ において、また  $180^\circ\text{C}$ において各1分間ベーキングした。光学的性質はn & k Technology Inc.の1512ツールで測定した。

20

#### 【0060】

発明の実施例 1において、以下の表 1 に記載される組成物 A ~ M は  $193\text{ ナノメートル}$ において吸収する。図 4 - 6 はこのデータから得られた結果である。表 1 において、P および PTEOS はフェニルトリエトキシシランを表し、M および MTEOS はメチルトリエトキシシランを表し、そして T および TEOS はテトラエトキシシランを表す。

#### 【0061】

30

【表1】

発明の実施例1	P/M	P/T	グラム PTEOS	モル PTEOS	グラム MTEOS	モル MTEOS	グラム TEOS	モル TEOS
A	0.5	0.1	22.62	0.093545	33.5	0.187991	147.02	0.705572
B	2	0.1	25.57	0.105744	9.48	0.053199	166.2	0.79762
C	0.5	0.7	66.39	0.274554	98.5	0.55275	61.65	0.295868
D	2	0.7	100.4	0.415202	37.24	0.208979	93.23	0.447425
E	0.5	0.4	53.46	0.221083	79.31	0.445062	86.88	0.416951
F	2	0.4	73.51	0.303999	27.26	0.152974	119.46	0.573307
G	0.5	0.4	53.46	0.221083	79.31	0.445062	86.88	0.416951
H	2	0.4	73.51	0.303999	27.26	0.152974	119.46	0.573307
I	1.25	0.1	24.92	0.103056	14.79	0.082997	161.97	0.777319
J	1.25	0.7	91.07	0.376618	54.04	0.303255	84.57	0.405865
K	1.25	0.1	24.92	0.103056	14.79	0.082997	161.97	0.777319
L	1.25	0.7	91.07	0.376618	54.04	0.303255	84.57	0.405865
M	1.25	0.4	68.38	0.282784	40.58	0.227722	111.12	0.533282

表1

【0062】

【表2】

発明の実施例 1	MW	密度	% 固形分	Rexp	厚さ (Å)	k 193	n 193	エッチ速度 Å/秒	P/M*P/T
A	1223	0.8514	10.5833	7.4	3454	0.522	1.516	176.833	0.05
B	1369	0.8523	10.4627	7.7	3335	0.119	1.766	209.533	0.2
C	872	0.8536	12.9091	10.1	4755	0.306	1.861	131.8	0.35
D	1043	0.8585	13.6918	11.7	4461	0.371	1.966	264.467	1.4
E	1095	0.8527	12.2705	8.9	3825	0.268	1.812	226.067	0.2
F	579	0.8600	12.7923	10.9	4553	0.354	1.849	284.6	0.8
G	818	0.8500	12.2484	9.2	4451	0.231	1.806	221.4	0.2
H	572	0.8600	13.647	10.2	4120	0.27	1.946	274.267	0.8
I	886	0.8500	13.1383	7.5	3394	0.253	1.647	229.033	0.125
J	577	0.8600	13.6171	11.1	4274	0.311	1.973	239.6	0.875
K	1174	0.8500	10.5158	7.5	3375	0.112	1.737	232.633	0.125
L	576	0.8600	13.6152	11.5	4705	0.366	1.961	159.067	0.875
M	741	0.8600	12.8159	10.1	4270	0.261	1.88	263.533	0.5

## 【0063】

発明の実施例 1 について、吸光係数 k 値の凹 / 凸形状関係（於 193 ナノメートル）は、 $k = 1312 - 4.46 \text{ PTEOS (グラム)} - 6.02 \text{ MTEOS (グラム)} + 6.86 \text{ TEOS (グラム)}$  によって（グラム数で）定義される。吸光係数 k 値の凹 / 凸形状関係（於 193 ナノメートル）は、 $k = 1312 - 0.018444 \text{ PTEOS (モル)} - 0.033782 \text{ MTEOS (モル)} - 0.032922 \text{ TEOS (モル)}$  によって（モル数で）定義される。エッチ速度の凹 / 凸形状関係（於 193 ナノメートル）は、 $boe = -236966 + 807 \text{ PTEOS}$

(グラム) + 1 0 8 7 MTEOS(グラム) + 1 2 4 1 TEOS(グラム) によって(グラム数で)定義される。エッチ速度の凹／凸形状関係(於 1 9 3 ナノメートル)は、 $boe = -236966 + 3.337331 PTEOS$ (モル) + 6.099888 MTEOS(グラム) + 5.955752 TEOS(モル) によって(グラム数で)定義される。

【0064】

発明の実施例 2 について、以下の表 2 に記載される組成物 A ~ I は 248 ナノメートルにおいて吸収する。PGMEAはプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを表す。図 7 - 8 は乳酸エチルデータから得られた結果である。限られた量の出発物質が有効であったので、S は目盛係数を表す。

【0065】

【表3】

表2

発明の実施例2	Actep/MTEOS	Actep/TEOS	グラムactep	モルactep	グラムMTEOS	モルMTEOS	グラムTEOS	モルteos	グラムアセトン	グラムIPA
A	0.36	0.36	79.59	0.186577	92.417	0.518614	80.987	0.388669	148.56	297
B	0.205	0.205	48.5084	0.113715	98.913	0.555067	86.68	0.415991	148.56	297
C	0.05	0.36	21.9433	0.05144	183.452	1.029473	22.328	0.107156	148.56	297
D	0.36	0.05	21.9433	0.05144	25.479	0.14298	160.762	0.771522	148.56	297
E	0.05	0.05	12.7259	0.029832	106.392	0.597037	93.233	0.44744	148.56	297
F	0.205	0.05	20.1623	0.047265	41.113	0.230713	147.715	0.708907	148.56	297
G	0.05	0.205	20.1623	0.047265	168.563	0.94592	36.028	0.172904	148.56	297
H	0.205	0.36	60.2787	0.141307	122.914	0.689753	61.336	0.294361	148.56	297
I	0.36	0.205	60.2787	0.141307	69.993	0.392778	107.712	0.516927	148.56	297

【0066】

【表4】

表2 (続き)

発明の実施例 2	グラム酸	グラム水	グラムブタノール	S TESPAC	S MTEOS	s TEOS	S アセトン	IPA	s 酸	s 水
A	5.599	66.86	43.77	47.754	55.45	48.592	89.136	178.2	3.3594	40.116
B	5.599	66.86	43.77	29.105	59.348	52.0077	89.136	178.2	3.3594	40.116
C	5.599	66.86	43.77	13.166	110.071	13.3969	89.136	178.2	3.3594	40.116
D	5.599	66.86	43.77	13.166	15.288	96.4573	89.136	178.2	3.3594	40.116
E	5.599	66.86	43.77	7.6355	63.835	55.94	89.136	178.2	3.3594	40.116
F	5.599	66.86	43.77	12.0974	24.668	88.6288	89.136	178.2	3.3594	40.116
G	5.599	66.86	43.77	12.0974	101.138	21.6168	89.136	178.2	3.3594	40.116
H	5.599	66.86	43.77	36.1672	73.748	36.8015	89.136	178.2	3.3594	40.116
I	5.599	66.86	43.77	36.1672	41.996	64.627	89.136	178.2	3.3594	40.116

【0067】

【表5】

発明の実施例2	EL中のR k-248			相互作用(A)	親の厚さ(PGMEA)(Å)	厚さPGMEA(Å)	1 R fit k PGMEA	1500A ELの希釈目標
	ペーセント	偏差	2R n-248					
A 0.451267	28.0546	1.49493	0.1296	7095.43	1676.9	0.448017		1.323
B 0.3892	1.1571	1.5004	0.042025	5456.25	1441.18	0.453617		1.161
C 0.349675	8.4845	1.45633	0.018	3271.11	574.89	0.396917		0.587
D 0.3587	0.0966	1.57793	0.018	3692.4	1138.95	0.227367		0.816
E 0.251358	23.3796	1.44577	0.0025	3629.76	822.31	0.283917		0.74
F 0.359067	0.279	1.5883	0.01025	3832.35	1076.2	0.218675		0.849
G 0.342833	4.8852	1.46417	0.01025	3497.5	738.33	0.29315		0.691
H 0.450567	11.0757	1.47567	0.0738	6000.26	1502.89	0.475083		1.219
I 0.449933	13.731	1.58793	0.0738	5988.06	1666.48	0.426833		1.233

表2 (続き)

## 【0068】

発明の実施例2について、乳酸エチル希釈剤中において、吸光係数k値の凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $k = -37172 + 71 \cdot 2 \text{ ACTEP (グラム)} + 170 \text{ MTEOS (グラム)} + 194 \text{ TEOS (グラム)}$ によって(グラム数で)定義される。乳酸エチル希釈剤中において、吸光係数k値の凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $k = -37172 + 0.166909 \text{ ACTEP (モル)} + 0.953984 \text{ MTEOS (モル)} + 0.0931036 \text{ TEOS (モル)}$ によって(モル数で)定義される。PGMEA希釈剤中においては、吸光係数k値の凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $k = -64281 + 1.23 \text{ ACTEP (グラム)} + 295 \text{ MTEOS (グラム)} + 336 \text{ TEOS (グラム)}$ によって(グラム数

で)定義される。PGMEA希釈剤中において、吸光係数k値の凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $k = -64281 + 0.28834 \text{ACTEP(モル)} + 1.655443 \text{MTEOS(モル)} + 1.612516 \text{TEOS(モル)}$ によって(モル数で)定義される。乳酸エチル希釈剤中において、屈折率nの凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $n = -32132 + 61.6 \text{ACTEP(グラム)} + 147 \text{MTEOS(グラム)} + 168 \text{TEOS(グラム)}$ によって(グラム数で)定義される。乳酸エチル希釈剤中において、屈折率nの凹/凸形状関係(於248ナノメートル)は、 $n = -32132 + 0.144404 \text{ACTEP(モル)} + 0.824916 \text{MTEOS(モル)} + 0.806258 \text{TEOS(モル)}$ によって(モル数で)定義される。Teri-厚さの鞍は次のものとして全く存在する:厚さ=38900107-774493ACTEP(グラム)-178346MTEOS(グラム)+203514TEOS(グラム)。厚さ=38900107-174.6284ACTEP(モル)-1000.819MTEOS(モル)-976.6953TEOS(モル)。

10

20

30

40

## 【0069】

本発明を特定の実施例を参照して説明したけれども、その説明は本発明の出願の1例に過ぎず、限定として取られるべきではない。開示される実施例の特長の色々な改変および組み合わせは、特許請求の範囲によって定義される発明の範囲内である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0070】

【図1】吸光係数k値と組成物中に存在する強吸収性化合物の量との間ににおける予想直線関係のプロットである。

【図2A】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図2B】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図2C】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図2D】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図2E】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図2F】本発明の態様によるスピノングラス組成物に配合される吸収性化合物の化学式を示す。

【図3】(図3a-3h)本発明の態様による、吸収性スピノングラス組成物の、フォトリソグラフィプロセスにおける反射防止性コーティングとしての使用を説明する。

【図4】本発明のシロキサン重合体族(193ナノメートルにおいて吸収)についての、吸光係数kと出発シラン類の比との間に存在する凹/凸形状関係を示す。

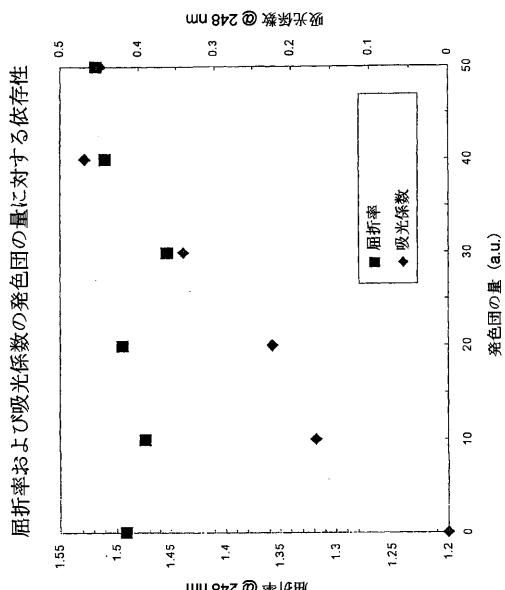
【図5】本発明のシロキサン重合体族(193ナノメートルにおいて吸収)についての、エッチ速度と出発シラン類の比との間に存在する凹/凸形状関係を示す。

【図6】本発明のシロキサン重合体族(193ナノメートルにおいて吸収)についての、屈折率と出発シラン類の比との間に存在する凹/凸形状関係を示す。

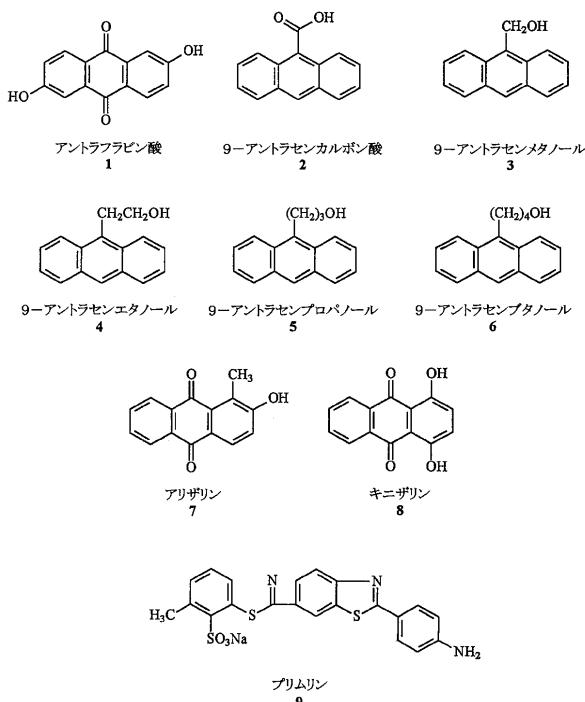
【図7】本発明のシロキサン重合体族(248ナノメートルにおいて吸収)についての、吸光係数kと出発シラン類の比との間に存在する凹/凸形状関係を示す。

【図8】本発明のシロキサン重合体族(248ナノメートルにおいて吸収)についての、屈折率と出発シラン類の比との間に存在する凹/凸形状関係を示す。

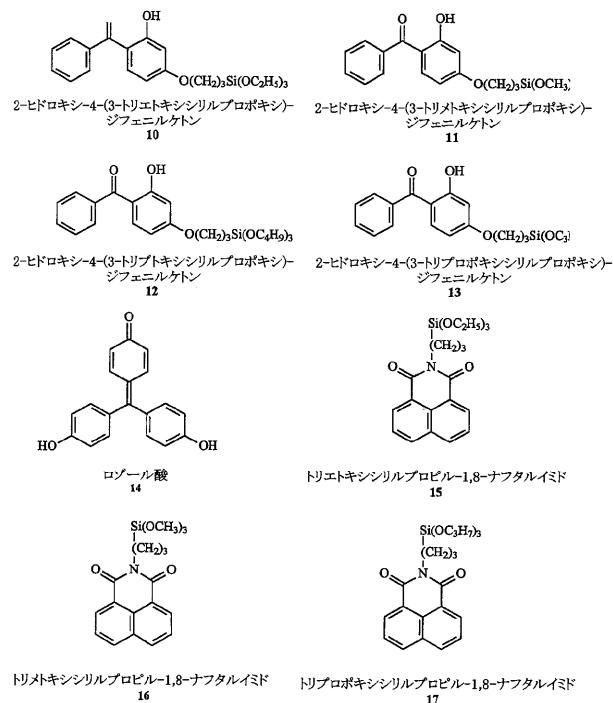
【図1】



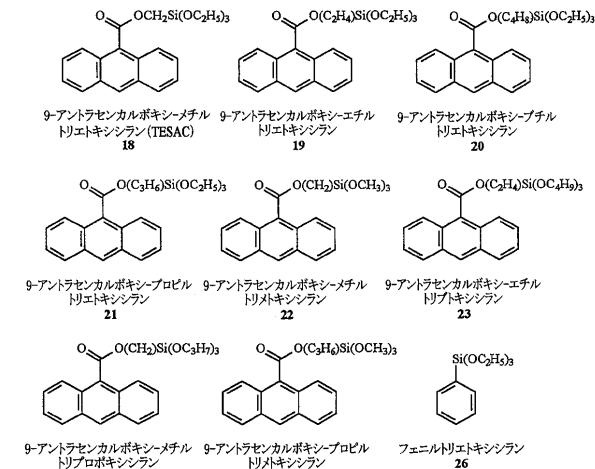
【図2 A】



【図2 B】



【図2 C】





【図3e】

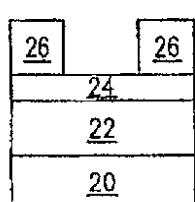


FIG. 3e

【図3g】

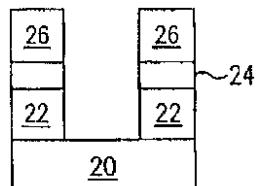


FIG. 3g

【図3f】

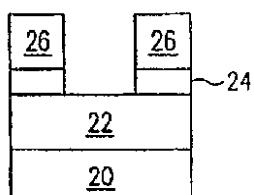


FIG. 3f

【図3h】

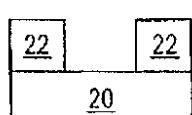


FIG. 3h

【図4】

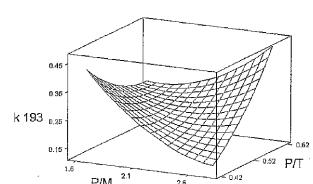


Figure 4

【図6】

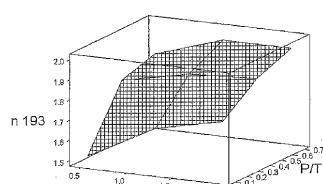
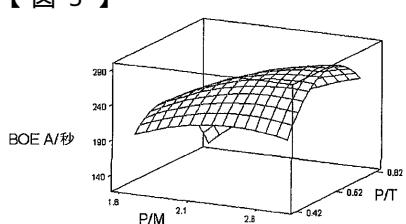
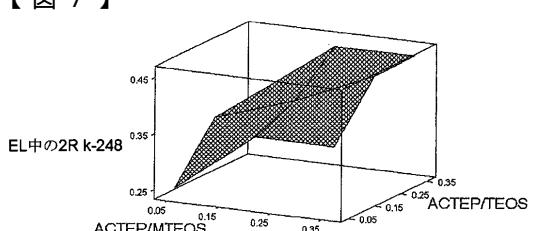


Figure 6

【図5】



【図7】



## 【図8】

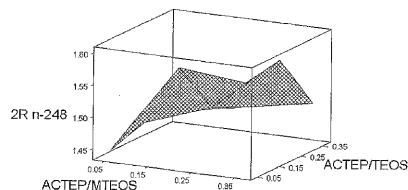


Figure 8

## 【手続補正書】

【提出日】平成16年11月16日(2004.11.16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

シロキサン重合体であって、

(a) 光を約365ナノメートル未満の波長において強く吸収するフェニルアルコキシラン；および

(b) 良好的離脱基を有する少なくとも1種のシランから製造された上記のシロキサン重合体。

## 【請求項2】

(c) (b)とは異なる、アルコキシ基を有する少なくとも1種のシランをさらに含む、請求項1に記載のシロキサン重合体。

## 【請求項3】

フェニルアルコキシランが光を約200ナノメートル未満の波長において強く吸収する、請求項1に記載のシロキサン重合体。

## 【請求項4】

(b)および(c)が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、フェニルトリメトキシシラン、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、テトラクロロシラ

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、クロロメチルトリメトキシシランおよびクロエチルトリメトキシシランから選ばれる、請求項2に記載のシロキサン重合体組成物。

【請求項5】

請求項1に記載のシロキサン重合体および溶媒または溶媒混合物を含む溶液。

【請求項6】

溶液がシロキサン重合体の約0.5～約20重量%である、請求項5に記載の溶液。

【請求項7】

請求項5に記載の溶液から成る膜。

【請求項8】

請求項5に記載の溶液から成る犠牲材料。

【請求項9】

請求項7に記載の膜を含む集積回路デバイス。

【請求項10】

シロキサン重合体を含むシロキサン重合体族であって、そのシロキサン重合体が、

(a) 強吸収性化合物；

(b) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；および

(c) (b)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン

から製造され、該シロキサン重合体族が(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体のk値について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族。

【請求項11】

シロキサン重合体族が、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体のエッチ速度について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

【請求項12】

シロキサン重合体族が、(a)対(b)対(c)の比およびシロキサン重合体の屈折率について凹形／凸形である関係を示すか、または凹形／凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

【請求項13】

(a)の重量比が約22～約100であり；(b)の重量比が約9～約98であり；そして(c)の重量比が約61～約162である、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

【請求項14】

(a)の重量比が約12～約60であり；(b)の重量比が約22～約168であり；そして(c)の重量比が約22～約160である請求項10に記載のシロキサン重合体族。

【請求項15】

(c)が光を約365ナノメートル未満の波長において強く吸収する、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

【請求項16】

(c)が、アルキルが1～4個の炭素原子を有し、そしてアルコキシが1～4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジまたはトリアルコキシシラン；アルキル基が1～4個の炭素原子を有する9-アントラセンカルボキシ-アルキルジまたはトリハロゲンシラン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリメトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリブトキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；2-ヒドロキシ-4-(3-トリブロポキシシリルプロポキシ)-ジフェニルケトン；ロゾール酸；トリエトキシシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド；トリメトキシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド；トリブロポキシシリルプロピル-1,8-

ナフタルイミド；9-アントラセンカルボキシ-メチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-エチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-ブチルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-メチルトリメトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-エチルトリプトキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-メチルトリプロポキシシラン；9-アントラセンカルボキシ-プロピルトリメトキシシラン；フェニルトリエトキシシラン；フェニルトリメトキシシラン；フェニルトリプロポキシシラン；4-フェニルアゾフェノール；4-エトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-メチルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-エチルトリエトキシシラン；4-エトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；4-ブトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-メチルトリエトキシシラン；4-エトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-エチルトリエトキシシラン；4-メトキシフェニルアゾベンゼン-4-カルボキシ-プロピルトリエトキシシラン；およびそれらの混合物から成る、請求項15に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項17】**

(d) 少なくとも1種のpH調整剤をさらに含む、請求項10に記載のシロキサン重合体族。

**【請求項18】**

請求項10に記載のシロキサン重合体族および溶媒または溶媒混合物を含む溶液。

**【請求項19】**

溶液がシロキサン重合体族の約0.5～約20重量%である請求項18に記載の溶液。

**【請求項20】**

請求項18に記載の溶液から成るスピノン材料。

**【請求項21】**

請求項20に記載のスピノン材料から成る膜。

**【請求項22】**

請求項10に記載のシロキサン重合体族を含む犠牲材料。

**【請求項23】**

請求項21に記載の膜を含む集積回路デバイス。

**【請求項24】**

調整された光学的性質および最大エッチ速度を有するスピノンガラス組成物を達成する方法であって、

(a) 次の：

(i) 強吸収性化合物；

(ii) 良好な離脱基を有する少なくとも1種のシラン；および

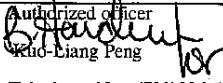
(iii) (ii)とは異なる、良好な離脱基を有する少なくとも1種のシランから製造されたシロキサン重合体から成るシロキサン重合体族であって、(i)対(ii)対(iii)の比およびシロキサン重合体のk値について凹形/凸形である関係を示すか、または凹形/凸形関係で囲まれた領域の中に位置せしめられる上記のシロキサン重合体族を使用し；

(b) ある1つのk値を選択し；そして

(c) 上記シロキサン重合体のエッチ速度を最適にする、(i)対(ii)対(iii)の比を選択する

工程を含む上記の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/43831
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : C08G 77/02 US CL : 556/458, 442; 552/208, 209, 271; 528/34, 43, 39; 430/272.1; 106/287.16; 428/447 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 556/458, 442; 552/208, 209, 271; 528/34, 39, 43; 430/272.1; 106/287.16; 428/447		
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 practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	U.S. 6,268,457 <del>BIRKENFELD ET AL.</del> July 31, 2001 (31/07/01), col. 3, lines 51-52, col. 4, lines 9-19 and 32-42 and col. 5, line 41-42	1-3, 5-9
---		-----
Y		10-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 June 2002 (12.06.2002)	Date of mailing of the international search report <b>11 JUL 2002</b>	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer  Kuo-Liang Peng Telephone No. (703)306-5550	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/US01/43831

**Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:****EAST**

antireflective, ARC, polysiloxane, nanomer, nm, phenyltri(m)ethoxysilane, methyltri(m)ethoxysilane, tetraethoxysilane, benzyltrichlorosilane, benzyltri(m)ethoxysilane, phenyltrifluorosilane, diphenyl(m)ethylmethoxysilane, anthracene, diphenylketone

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
G 03 F 7/11	G 03 F 7/11	503
H 01 L 21/027	H 01 L 21/30	574

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ボールドウィン - ヘンドリックス , テレサ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962 , モーリスタウン , コロンビア・ロード 101 ,  
ピー・オー・ボックス 2245 , ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド

(72)発明者 ケネディー , ジョー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962 , モーリスタウン , コロンビア・ロード 101 ,  
ピー・オー・ボックス 2245 , ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド

(72)発明者 リッチャー , メアリー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962 , モーリスタウン , コロンビア・ロード 101 ,  
ピー・オー・ボックス 2245 , ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AD01 AD03 DA34

4J038 DL021 DL031 DL051 DL061 NA01 NA19 PB08 PC03 PC08  
4J246 AA03 BA370 BB02X BB020 BB022 CA010 CA14U CA14X CA140 CA230  
CA24X CA240 CA40X CA400 CA450 CA550 CA570 CA630 CA64X CA640  
CA720 CA800 GA01 GA20 GB33 GC21 GC25 GD08 HA15 HA22  
5F046 PA07