

(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2013-522654

(P2013-522654A)

(43) 公表日 平成25年6月13日(2013.6.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 503	2H125
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 574	4J030
C08G 77/58 (2006.01)	C08G 77/58	4J246
C08G 79/00 (2006.01)	C08G 79/00	5F146

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-554984 (P2012-554984)	(71) 出願人	390009531
(86) (22) 出願日	平成22年10月22日 (2010.10.22)		インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成24年9月6日 (2012.9.6)		INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/053652		アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
(87) 国際公開番号	W02011/106040		
(87) 国際公開日	平成23年9月1日 (2011.9.1)	(74) 代理人	100108501
(31) 優先権主張番号	12/711, 748		弁理士 上野 剛史
(32) 優先日	平成22年2月24日 (2010.2.24)	(74) 代理人	100112690
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 太佐 種一
		(74) 代理人	100091568
			弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止ハードマスク組成物及びそれを用いたパターン化材料を調製する方法。

(57) 【要約】

【課題】 反射防止ハードマスク組成物、及び半導体デバイスを処理するために反射防止ハードマスク組成物を使用する技術を提供すること。

【解決手段】 反射防止ハードマスク組成物層は、その骨格にSi-Oユニット及び非シリコン無機ユニットを有するポリマーを含む。このポリマーは、発色団部分、透明部分、及び架橋成分を含む。反射防止ハードマスク組成物層は、基板上にパターン化材料を形成する方法において使用される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Si-Oポリマー骨格と、前記Si-Oポリマー骨格内に組み込まれた非シリコン無機部分とを有するポリマーを含む、反射防止ハードマスク組成物。

【請求項 2】

前記Si-Oポリマー骨格は、発色団部分及び透明部分を含み、前記組成物は、前記Si-Oポリマー骨格上に与えられた、又は外部に与えられた、又は外部及び前記ポリマー骨格上の両方に与えられた架橋成分を含む、請求項 1 に記載の組成物。

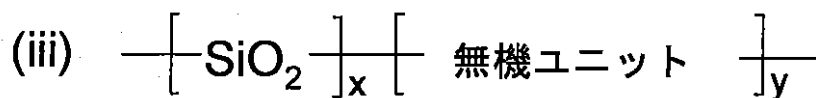
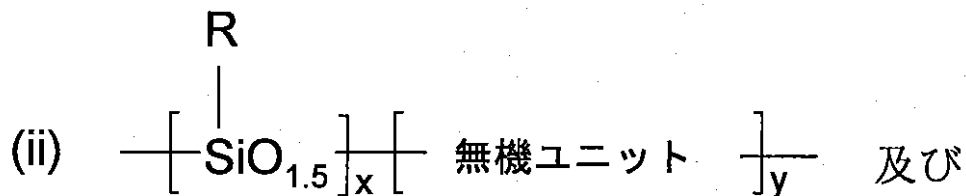
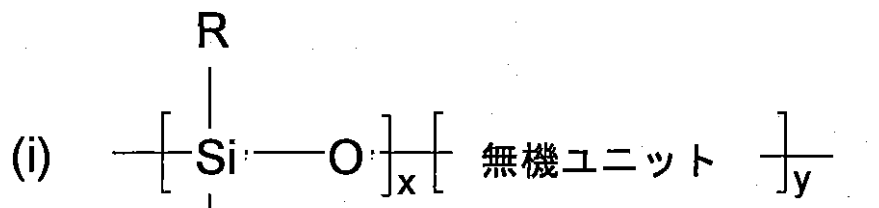
【請求項 3】

酸発生剤、追加の架橋成分、又はそれらの組合せをさらに含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

反射防止ハードマスク組成物であって、

【化 1】



からなる群から選択される繰り返し構造ユニットを有するポリマーを含み、式中、xは少なくとも1であり、yは少なくとも1であり、Rは、1つ又は複数の発色団部分、透明部分、及び架橋成分から選択される有機官能基ユニットである、組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーは、酸発生剤をさらに含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ポリマーは、追加の架橋成分をさらに含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記無機ユニットは、

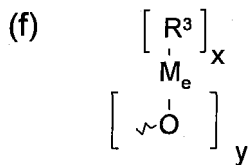
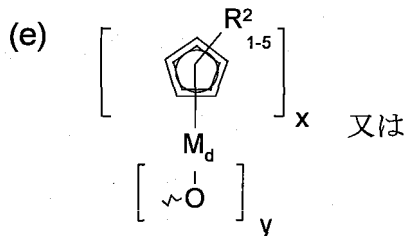
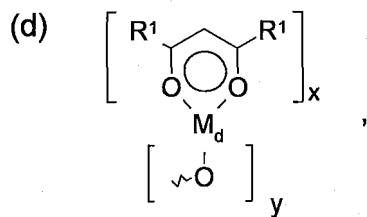
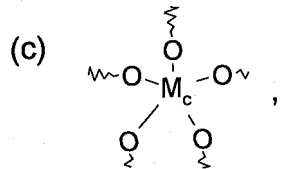
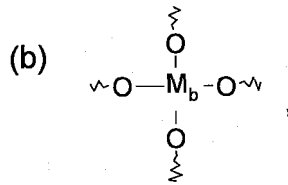
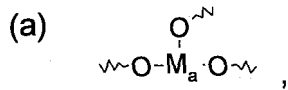
10

20

30

40

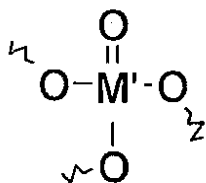
【化 2】



であり、

式中、 x 及び y は前記の意味を有し、 M_a は Sc、Y、La、B、Al、Ga、In 及びランタニド希土類金属から選択され、 M_b は Ti、Zr、Hf、Ge 又は Sn から選択され、 M_c は V、Nb、Ta、P 及び

【化 3】



から選択され、 M' は V 又は P であり、 M_d は Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、

Nb、Ta及びランタニド希土類金属から選択され、MeはGe又はSnから選択され、R¹は同じ又は異なるものでC₁－C₆アルキル、C₁－C₆アルコキシ、フェニル及びフェノキシから選択され、R²は同じ又は異なるものでC₁－C₆アルキル及びC₁－C₆アルコキシから選択され、R³は同じ又は異なるものでC₁－C₆アルキル及びフェニルから選択される、

請求項4に記載の組成物。

【請求項8】

前記追加の架橋成分は、グリコールウリル、メトキシ化グリコールウリル、ブチル化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、メチルプロピルテトラメトキシメチルグリコールウリル、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、エステル化アミノ樹脂、メチル化メラミン樹脂、N-メトキシメチルメラミン、ブチル化メラミン樹脂、N-ブトキシメチルメラミン、ビスエポキシ、ビスフェノール、ビスフェノールA、及びそれらの混合物から選択される、請求項6に記載の組成物。

10

【請求項9】

前記追加の架橋成分は、固形分ベースで約1重量%と約20重量%との間の濃度で存在する、請求項6に記載の組成物。

【請求項10】

前記酸発生剤は、2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート、有機スルホン酸のアルキル又はペルフルオロアルキルエステル、及びそれらの混合物から選択される、請求項5に記載の組成物。

20

【請求項11】

前記酸発生剤は、固形分ベースで約1重量%と約20重量%との間の濃度で存在する、請求項5に記載の組成物。

【請求項12】

固形分ベースで約5重量%と約20重量%との間の濃度で存在する有機溶媒を含む、請求項3に記載の組成物。

【請求項13】

前記組成物は、約30nmと約500nmとの間の厚さを有する層の形態をとる、請求項3に記載の組成物。

【請求項14】

前記ポリマーは、少なくとも約500の重量平均分子量を有する、請求項3に記載の組成物。

30

【請求項15】

前記重量平均分子量は、約1,000と約10,000との間の範囲にある、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】

基板上的パターン化材料を形成する方法であって、

(a) 基板上に材料層を設けるステップと、

(b) 前記材料層の上に反射防止ハードマスク組成物を形成するステップと、

(c) 前記反射防止ハードマスク組成物の上に放射線感受性画像形成層を形成するステップと、

40

(d) 前記画像形成層を放射線にパターン様式で露光することにより前記画像形成層内に放射線露光領域のパターンを作成するステップと、

(e) 前記画像形成層及び下層の前記反射防止ハードマスク組成物の部分を選択的に除去して、前記材料層の部分を出露させるステップと、

(f) 前記材料層の前記露出された部分をエッチングすることによりパターン化材料構造部を形成するステップとを含む方法。

【請求項17】

前記材料層は、導電性材料、半導体材料、磁性材料、絶縁性材料、金属、誘電体材料、

50

又はそれらの組合せである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記材料層は、酸化シリコン、窒化シリコン、多結晶シリコン、並びに、シリコン、炭素及び酸素を含む低 k 誘電体材料から選択される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記放射線は、200 nm 未満の波長を有する紫外放射線、及び電子ビーム放射線から選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記エッチングは、炭素、フッ素、塩素、臭素、イオウ、水素、酸素又はそれらの混合物を含むプラズマ中の反応性イオン・エッチングによって行われる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 21】

前記ステップ (e) は、前記基板と、有機溶媒、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、及びそれらの混合物から選択される現像液との接触によって行われる、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体デバイスに関し、より具体的には、反射防止ハードマスク組成物、及び半導体デバイスを処理するために反射防止ハードマスク組成物を使用する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造における価格及び性能の競争力を維持する必要性から、業界はデバイス密度の継続的な増大とそれに付随するデバイスの形状寸法の縮小を押し進めている。デバイス寸法の縮小を容易にするために、新規なリソグラフィ材料、プロセス及びツールが検討されている。典型的なリソグラフィ・プロセスは、放射線感受性レジストを画像形成放射線にパターン様式で露光することによるパターン化レジスト層の形成を伴う。次に、露光されたレジスト層を物質（典型的には水性アルカリ現像剤）と接触させてレジスト層の部分を選択的に除去して所望のパターンを露わにすることによって、画像が現像される。パターン化レジスト層の開口内の材料をエッチングすることによって、このパターンが次に下層の材料に転写される。転写が完了した後に、残りのレジスト層が除去される。現在、248 nm 及び 193 nm リソグラフィが、200 nm 以下の構造部をプリントするために推進されている。

【0003】

これを実行するために、より高い開口数 (NA) を有するツールが出現している。より高い NA は解像度の向上を可能にするが、レジスト上に射影される空間像の焦点深度が浅くなる。焦点深度が浅くなるので、より薄いレジストが必要になる。レジストの厚さが減少すると、その後の乾式エッチングによる下層の基板への画像転写のためのマスクとしてのレジストの有効性が減少する。現在の単一層レジストが示すエッチング耐性の著しい向上がなければ、これらの系は、高解像度リソグラフィのために必要なリソグラフィ特性及びエッチング特性を提供することができない。

【0004】

単一層レジスト系に伴う別の問題は、限界寸法 (CD) の制御である。紫外 (UV) 及び深紫外 (DUV) 波長における基板反射は、定在波効果及びレジストのノッチングを生じさせる厄介な問題であり、これらが単一層レジストの CD 制御を著しく制限する。ノッチングは、基板のトポグラフィ及び不均一な基板反射率から生じ、これは、レジスト上の照射エネルギーの局所的変動をもたらす。定在波は、レジストの厚さによる薄膜干渉 (TFI) 又は光強度の周期的変動である。これらの光の変動は、レジストの平坦化が、下層のトポグラフィにより異なる厚さをもたらすために生じる。薄膜干渉は、単一層フォトリソ・プロセスの CD 制御に主要な役割を果たし、光位相の僅かな変化により有効照射

線量の大きな変化を引き起こす。薄膜干渉効果は非特許文献 1 に記載されており、その教示は引用により本明細書に組み入れられる。

【0005】

薄膜干渉を小さくするために、底面反射防止コーティングすなわち B A R C が単一層レジストとともに用いられている。しかし、これらの薄い吸収性 B A R C には基本的な限界がある。幾つかのリソグラフィ画像化プロセスに対して、使用されるレジストは、レジストの下にある層への所望のパターンの効果的な転写を可能にするのに十分な、後続のエッチング・ステップに対する耐性を与えない。レジストは典型的には、パターンを下の B A R C 及び基板へ転写した後、使い尽くされる。さらに、より小さな 90 nm 以下のノードの構造部サイズへの移行は、画像崩壊を避けるために極薄レジスト (> 200 nm) の使用を必要とする。相当のエッチング深度が必要とされる、及び／又は所与の下層材料に対して特定のエッチング剤の使用が望まれる多くの場合には、レジスト厚は、エッチング・プロセスを完了するには不十分である。さらに、使用される放射線感受性レジスト材料は、放射線感受性レジスト及び反射防止コーティング (A R C) の下にある層への所望のパターンの効果的な転写を可能にするのに十分な、後続のエッチング・ステップに対する耐性を与えない。

10

【0006】

エッチングすべき下の材料層が厚い場合、相当のエッチング深度が必要とされる場合、所与の下層に対して特定のエッチング剤を使用することが望ましい場合、又は上記のいずれかの組み合わせの場合などの多くの場合において、反射防止ハードマスクを用いることが望ましいであろう。反射防止ハードマスク層は、パターン化された放射線感受性レジスト材料とパターン化される下層材料層との間の中間層として機能することができる。反射防止ハードマスク層は、パターン化された放射線感受性レジスト材料層から反応性イオン・エッチング (R I E) によってパターンを受取り、次にこのパターンが下層材料層に転写される。反射防止ハードマスク層は、パターンを下層材料層に転写するのに必要なエッチング・プロセスに耐えることができるものであるべきである。さらに、R I E によってレジスト層からパターンを受け取るには、特に薄いレジストを用いる場合、薄い反射防止ハードマスク層が望ましい。A R C 組成物として有用な多くの材料が知られているが、放射線感受性レジスト材料に対して、及び、下層材料層に対して高いエッチング選択性を有する、改善された反射防止ハードマスク組成物が必要とされている。さらに、多くの既知の反射防止ハードマスクは基板に塗布することが難しく、例えば、これら A R C を塗布するには、化学気相堆積の使用が必要とされることがある (特許文献 1、特許文献 2)。現在製造に用いられている従来の有機 B A R C と同様に、スピンのオン技術によって反射防止ハードマスク材料を塗布することが有利であろう。

20

30

【0007】

さらに、反射防止ハードマスク材料は、パターン転写後に除去することが難しい。典型的には、有機 B A R C は湿式又は乾式灰化処理によって除去される。C V D によって堆積させたハードマスク層は、下層の誘電体基板を損傷せずに除去することが難しい。反射防止ハードマスク材料は、下層の基板に対して高い選択性のある湿式剥離によって容易に除去できることが理想的である。

40

【0008】

従って、高いエッチング選択性を有し、さらになお複数回のエッチングに対する十分な耐性を有するリソグラフ技術を実行できることが望ましい。そのようなリソグラフ技術は、高度に精微な半導体デバイスの製造を可能にするであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】米国特許第 6, 316, 167 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6, 514, 667 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4, 371, 605 号明細書

50

【特許文献4】米国特許第6,730,454号明細書
【特許文献5】特開平1-293339号公報
【特許文献6】カナダ国特許第1204547号明細書
【特許文献7】米国特許第5,886,102号明細書
【特許文献8】米国特許第5,939,236号明細書
【特許文献9】米国特許第6,037,097号明細書
【特許文献10】米国特許第4,855,017号明細書
【特許文献11】米国特許第5,362,663号明細書
【特許文献12】米国特許第5,429,710号明細書
【特許文献13】米国特許第5,562,801号明細書
【特許文献14】米国特許第5,618,751号明細書
【特許文献15】米国特許第5,744,376号明細書
【特許文献16】米国特許第5,801,094号明細書
【特許文献17】米国特許第5,821,469号明細書
【特許文献18】米国特許第5,948,570号明細書
【非特許文献】

10

【0010】

【非特許文献1】T. Brunner、「Optimization of optical properties of resist processes」SPIE Proceedings、1991年、第1466巻、297頁

20

【非特許文献2】W. Moreau著「SEMICONDUCTOR LITHOGRAPHY, PRINCIPLES, PRACTICES, AND MATERIALS」第12-13章、1988年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、反射防止ハードマスク組成物、及び半導体デバイスを処理するために反射防止ハードマスク組成物を使用する技術を提供する。本発明の一態様において、リソグラフィ用の反射防止ハードマスク層が提供される。

【課題を解決するための手段】

30

【0012】

反射防止ハードマスク層は、少なくとも1つの発色団部分及び少なくとも1つの透明部分及び架橋成分を含む、骨格に組み込まれた非シリコン・ベースの無機部分を含んだSi-O骨格を有するポリマーを含む。このポリマーは、酸発生剤と追加の架橋成分との任意の組み合わせを含むことができる。

【0013】

本発明の別の態様において、半導体デバイスを処理する方法が提供される。本方法は、基板上に材料層を設けるステップと、材料層の上に反射防止ハードマスク層を形成するステップと、反射防止ハードマスク層の上に放射線感受性画像形成層を形成するステップと、放射線感受性画像形成層を放射線に対してパターン様式で露光することにより画像形成層内に放射線露光領域のパターンを作成するステップと、放射線感受性画像形成層及び反射防止ハードマスク層の部分を選択的に除去して材料層の部分を出露させるステップと、材料層の出露部分をエッチングすることにより基板上にパターン化材料構造部を形成するステップとを含む。さらに、本発明はまた、パターン形成後の残留反射防止ハードマスク層の除去についても説明する。

40

【0014】

本発明のより完全な理解、並びに本発明のさらに別の特徴及び利点は、以下の詳細な説明及び図面を参照することによって得られるであろう。

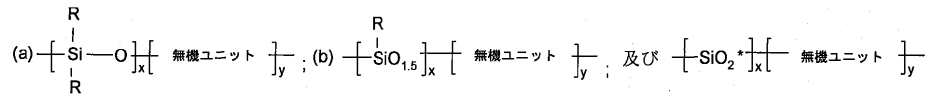
【発明を実施するための形態】

【0015】

50

リソグラフィ構造体は、本明細書で開示される反射防止ハードマスク組成物（以後「本組成物」）を含む。本発明の一態様において、本組成物は、少なくとも1つの発色団部分、少なくとも1つの透明部分、及び架橋成分を含む、骨格に組み込まれた非シリコンの無機部分を含んだSi-O骨格を有するポリマーを含む。このポリマーは、酸発生剤と追加の架橋成分との任意の組み合わせを含むことができる。本組成物は、Si-O骨格と骨格に組み込まれた非シリコン・ベースの無機ユニットとを有する、以下の構造式から成る群から選択される繰り返し構造式を有するポリマーを含む。

【化1】

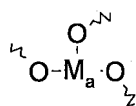


10

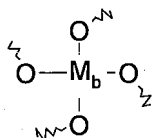
式中、xは少なくとも1であり、yは少なくとも1であり、Rは、発色団部分、少なくとも1つの透明部分、又は少なくとも1つの透明部分及び架橋成分であり、但し、無機ユニットはシリコンを含まず、

【化 2】

(a)

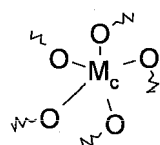


(b)



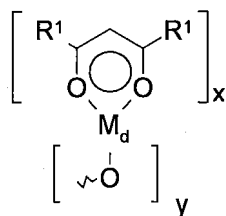
10

(c)

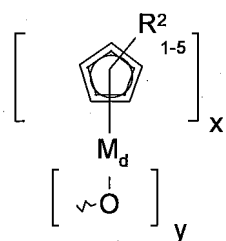


20

(d)

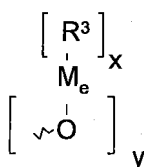


(e)



30

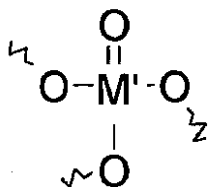
(f)



40

であり、式中、 x 及び y は上記の意味を有し、 M_a は Sc、Y、La、B、Al、Ga、In 又はランタニド金属であり、 M_b は Ti、Zr、Hf、Ge 又は Sn であり、 M_c は V、Nb、Ta、P 又は

【化 3】



であり、 M_d は Ti 、 Zr 、 Hf 、 Sc 、 Y 、 La 、ランタニド金属、 V 、 Nb 又は Ta であり、 M_e は Ge 又は Sn であり、 M' は V 又は P であり、 R^1 は同じ又は異なるもので C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、フェニル又はフェノキシであり、 R^2 は同じ又は異なるもので C_1-C_6 アルキル又は C_1-C_6 アルコキシであり、 R^3 は同じ又は異なるもので C_1-C_6 アルキル又はフェニルであり、但し、 M_d は別の遷移金属又は周期表の 2 族から 5 族までの金属とすることができる。

【0016】

ポリマーが、骨格内の $Si-O$ と、 Si を含まない無機ユニットとを含む例示的な実施形態において、本組成物は、少なくとも 1 つ又は複数の $Si-O$ ユニットと、少なくとも 1 つ又は複数の無機非シリコン含有ユニットとを有する。ポリマー骨格内の無機ユニットの存在は、本組成物のハードマスク特性（特に下層のいずれか 1 つが酸化シリコン、窒化シリコン、及び／又は、 Si 及び C を含む誘電体を含むとき）及び可剥性を確かなものにする。 $Si-O$ 含有ユニットは、シロキサン、シルセスキオキサン又は酸化シリコン（ゾル・ゲル）構成ブロックとすることができる。反射防止ハードマスク層は、従来のスピ

【0017】

上述のように、各々の R 基は、発色団部分、透明部分、又は架橋成分のいずれかとしてすることができる。 $Si-O$ 結合を骨格内に含むポリマーは、一般に、用いられる大部分の波長に対して透明である。しかし、画像形成放射線に対して実質的に透明な、フッ素含有部分の導入が望ましいことがある。幾つかの場合には、架橋成分は、 $Si-O$ ユニットに結合する有機官能基に応じて透明部分又は発色団部分となり得る。場合によっては、存在する金属に応じて、無機ユニットは発色団としても機能することができるが、その理由は、幾つかの金属酸化物は、所望の画像形成放射線において $Si-O$ ユニットと同様に透明でない場合があるためである。リソグラフィ用に適したいずれかの放射線において反射防止特性のための所望の吸収を達成するように、透明部分及び発色団部分のバランスを取る。

【0018】

発色団部分は、 $Si-O$ 含有ユニットにグラフトすることができるとともに適切な放射線吸収特性を有する、反射防止ハードマスク組成物又はいずれかの上層の放射線感受性層の機能に悪影響を及ぼさない任意の適切な発色団部分を含むことができる。適切な発色団部分としては、それらに限定されないが、フェニル、クリセン、ピレン、フルオランテン、アントロン、ベンゾフェノン、チオキサントン及びアントラセンが挙げられる。アントラセン誘導体、例えば、その開示が引用により本明細書に組み入れられる Renner の特許文献 3「Photopolymerizable Compositions Containing N-hydroxyamide and N-hydroxyimide Sulfonates」に記載されているアントラセン誘導体を用いることもできる（例えば、9-アントラセンメタノールは、248 ナノメートル（nm）リソグラフィ用の好ましい発色団である）。発色団部分は、おそらくはフェノールチアジンのような不活性アミノ窒素以外は、窒素を含まないことが好ましい。193 nm リソグラフィ用には、不飽和炭素結合、例えば、炭素-炭素二重結合を含む脂肪族化合物もまた適切な発色団である。157 nm リソグラフィ用には、飽和炭素-炭素結合を含む化合物が発色団とし

て機能することができる。

【0019】

発色団部分は、フリーデル・クラフツ・アルキル化のような酸触媒によるOアルキル化又はCアルキル化によって、Si-O又は無機ユニットのユニットに化学的に結合させることができる。あるいは、発色団部分は、エステル化機構によってSi-O含有ユニットに結合させることができる。例示的な一実施形態において、Si-O含有ユニットの約1パーセントから約40パーセントまでが発色団部分を含む。発色団部分の結合のための部位は、ヒドロキシベンジル基又はヒドロキシメチルベンジル基のような芳香族基とすることができる。あるいは、発色団部分は、存在する他の部分、例えば、アルコールとの反応によってSi-Oユニットに結合させることができる。発色団部分をSi-O含有ユニットに結合させるために用いる反応は、ヒドロキシル基のエステル化を含むことが好ましい。

10

【0020】

さらに、幾つかの金属が所望の波長において吸収するので、無機ユニットが発色団として機能することができる。金属は安定性のために配位子を必要とすることがある。この配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、発色団として機能することができ、反射防止特性のための適切な吸収を達成するようにSi-O含有ユニットとバランスを取る必要がある。

【0021】

透明部分は、用いる画像形成放射線の波長又は性質に応じて変えることができる。248nmリソグラフィの場合、透明部分はフェニル及びフェノールをベースとする置換基を含むことができる。193nm又は157nmリソグラフィの場合には、用いる透明部分は、一般に、不飽和炭素-炭素結合を有さない有機部分である。飽和炭素-炭素結合を有する官能基としては、アルコール、エーテル及びエポキシドを挙げることができる。

20

【0022】

本組成物の所望の光学特性を達成するためには、特に193nmリソグラフィの場合、約50パーセント又はそれ以下の透明部分が、不飽和炭素-炭素結合を含むべきである。157nmリソグラフィの場合、透明部分にフッ化炭素置換基を含めて透明性を高めることができる。エネルギー吸収と反射防止との好適な組み合わせをもたらすために、透明部分の数と発色団部分の数とのバランスを取ることが望ましい。

【0023】

本組成物は、架橋成分をさらに含む。架橋成分はポリマーに結合させることもでき（例えば、ポリマー骨格上に）、又は外部に含める（即ち、ポリマーに結合させない）こともでき、又は両方の組み合わせとすることもできる。さらに、架橋成分は、それ自体で架橋し又は外部架橋により架橋する、骨格に結合されたポリマーとすることができる。架橋は、好ましくは熱的に活性化された本組成物内の酸発生剤により発生する、酸で触媒されるものとすることができる。酸の発生により触媒される架橋反応は、加熱によって活性化される。酸発生剤は、以下で詳しく説明する。従って、本組成物は、膜が塩基水溶液のみならず有機溶媒にも不溶になるのに十分な架橋を達成するために、ベークを必要とする。

30

【0024】

架橋成分は、ネガ型フォトリソ技術分野で既知の、本組成物の他の成分と相溶性のいずれかの適切な架橋官能基を含む。架橋成分は、発生した酸の存在下でポリマーを架橋するように機能することができる。

40

【0025】

適切な架橋成分には、それらに限定されないが、248nmリソグラフィ用には、芳香族アルコール、及びフェノールをベースとする置換基が含まれる。193nm及び157nmリソグラフィ用の好ましい架橋成分には、不飽和炭素-炭素結合を有さない置換基に結合されたアルコール及びエポキシド、並びにフッ素を含有するアルコール及びエポキシド置換基、並びに前記のアルコール及びエポキシドのうちの少なくとも1つを含む組成物が含まれる。さらなる適切な架橋成分は、ビニルエーテルを含むことができる。

【0026】

50

架橋成分はまた、本組成物の合成中に形成される、 SiO 部分に結合した SiOH 結合（シラノール）を含むことができる。架橋は、 SiOH 結合が縮合して Si-O-Si 結合になるゾル・ゲル・プロセスによるシラノール縮合によって達成することもできる。 SiOH 基は、無機ユニットに結合した金属 -OH 基と反応して Si-O-金属 結合を形成することもできる。 Si-O-Si 及び Si-O-金属 結合は、ポリマーを連結して、上記の架橋成分により又はそれによらずに、架橋ネットワークを形成する。

【0027】

本発明に適した、 Si-O ユニットに結合される透明部分、発色団部分及び架橋成分の例は、特許文献4、及び、優先日が2003年6月3日の特願2003-157808号に基づく優先権を主張した2004年5月28日出願の特願2004-158639号、及び2004年6月10日出願の特願2004-172222号、並びにそれらの中で引用された文献にさらに記載されており、それらの開示は引用により本明細書に組み入れられる。

10

【0028】

本組成物は、ポリマー骨格に結合した任意の組合せの透明部分、発色団部分及び架橋成分を任意の割合で含む、 Si-O 部分及び無機部分を有するポリマーを含む。典型的な組成物は、1-50モル%の発色団ユニット並びに1-99モル%の透明部分及び／又は架橋成分、並びに0乃至20重量%の外部架橋成分を含むことができる。

【0029】

骨格ユニット内に Si-O 及び無機ユニットを有するポリマーは、架橋成分との反応の前には少なくとも約500の重量平均分子量を有する。例えば、 Si-O 及び無機部分は、約1,000から約10,000までの重量平均分子量を有することができる。

20

【0030】

本組成物は、追加の架橋成分を含むことができる。追加の架橋成分は、例えば、発生した酸による触媒作用及び／又は加熱を含むいずれかの適切な方法で本組成物のポリマーと反応させることができる化合物を含むことが好ましい。一般に、追加の架橋成分は、ネガ型フォトリソ技術分野で既知の、本組成物の他の成分と相溶性のいずれかの追加架橋剤を含むことができる。適切な追加架橋剤としては、それらに限定されないが、メチル化グリコールウリル、ブチル化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、メチルプロピルテトラメトキシメチルグリコールウリル、メチルフェニルテトラメトキシメチルグリコールウリルを含むグリコールウリル化合物、2,6-ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾール化合物、メチル化メラミン樹脂、N-メトキシメチルメラミン、ブチル化メラミン樹脂、N-ブトキシメチルメラミンを含むエステル化アミノ樹脂、ビスエポキシ、ビスフェノール、ビスフェノールA、並びに、少なくとも1つの上記の追加の架橋剤を含む組成物が挙げられる。

30

【0031】

適切なグリコールウリル化合物には、Cytac社の商標であるPOWDERLINK（商標）化合物が含まれる。適切な2,6-ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾール化合物には、その開示が引用により本明細書に組み入れられるMasakiの特許文献5「Photoresist Compositions」に記載の化合物が含まれる。適切なメチル化グリコールウリル及びブチル化グリコールウリルには、その開示が引用により本明細書に組み入れられるKirchmayrの特許文献6「Curable Composition Based On an Acid-Curable Resin, and Process for Curing this Resin」に記載のものが含まれる。

40

【0032】

本組成物は、さらに酸発生剤を含むことができる。酸発生剤は、熱処理されると酸を放出する酸発生基を含む（熱酸発生剤）。2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジェノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート、その他の有機スルホン酸のアルキル／ペルフルオロアルキルエステル、及び少なくとも1つの上記の熱酸発生剤を

50

含む組成物を含むがそれらに限定されない、様々な既知の熱酸発生剤を使用することができる。活性化するとスルホン酸を発生する化合物が一般に適切であり、それらの開示が引用により本明細書に組み入れられるS i n t a他の特許文献7「Antireflective Coating Compositions」（以後「S i n t a」）及びP a v e l c h e k他の特許文献8「Antireflective Coating Compositions Comprising Photoacid Generators」（以後「P a v e l c h e k」）に記載されている熱活性化酸発生剤が含まれる。

【0033】

放射線感受性酸発生剤は、熱酸発生剤の代替として又はそれと組み合わせて用いることができる。本組成物の成分と相溶性である限り、レジスト技術分野で一般的に既知の放射線感受性酸発生剤を用いることができる。適切な放射線感受性酸発生剤には、S i n t a及びP a v e l c h e kに記載されたものが含まれる。

10

【0034】

放射線感受性酸発生剤を用いる場合には、放射線を当てて酸の発生を誘発し、この酸が架橋反応を触媒することにより、架橋温度を低下させることができる。放射線感受性酸発生剤を用いる場合でも、本組成物を熱処理して架橋プロセスを促進することができる。例えば、生産ラインによる製造の場合、架橋プロセスを促進することは有利であり得る。

【0035】

本発明に適した外部架橋剤及び酸発生剤のさらに別の例は、特許文献4、特願2004-158639号（出願日2004年5月28日、特願2003-157808号に基づく優先権主張、優先日2003年6月3日）及び特願2004-172222号（出願日2004年6月10日）、並びにそれらの中で引用された文献に記載されている。

20

【0036】

本組成物は、固形分ベースで約1重量%から約20重量%までの酸発生剤を含むことができる。例えば、本組成物は、固形分ベースで約1重量%から約15重量%までの酸発生剤を含むことができる。

【0037】

本組成物を任意の所望のレジスト材料と組み合わせて用いて、リソグラフィ構造体を形成することができる。例示的な一実施形態において、レジスト材料は、短波長紫外放射線を用いて、例えば、248nm程度又はそれ以下の波長を用いて、又は電子ビーム放射線を用いて画像化することができる。適切なレジスト材料は、例えば、その開示が引用により本明細書に組み入れられるB u c c h i g n a n o他の特許文献9「E-beam Application to Mask Making Using New Improved KRS Resist System」に記載されている。

30

【0038】

本組成物は、典型的には所望の基板への塗布の前に溶媒を含む。適切な溶媒は、レジスト材料と共に従来から用いられている、本組成物の性能に過度の悪影響を及ぼさない溶媒を含む。例示的な溶媒としては、それらに限定されないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン及び乳酸エチルが挙げられる。溶媒は、約5重量%から約20重量%までの固形分含量を実現するのに十分な量で本組成物中に存在すべきである。固形分含量が高い配合ほど、一般により厚いコーティング層を生じることになる。本発明の組成物は、当技術分野で知られているように、少量の補助成分、例えば、塩基添加剤をさらに含むことができる。

40

【0039】

本明細書で提供される組成物は、適切な保存寿命を有する。さらに、本明細書で提供される組成物は、画像形成層との望ましくない相互作用、例えば、ハードマスク層からの酸汚染を防止する。

【0040】

本組成物は、ポリマー骨格内にS i - O及び無機ユニットを含むポリマー、架橋成分及

50

び酸発生剤、並びに他の所望の成分を従来の方法で混合することによって調製することができる。本組成物を用いた反射防止ハードマスク層の形成を以下で説明する。

【0041】

本組成物は、半導体デバイスを製造するのに用いられるリソグラフィ・プロセス、例えば、193nm、157nm、x線、電子ビーム又は他の画像形成放射線を用いるリソグラフィ・プロセスとの関連において特に有用である。従って、本明細書においてさらに開示するのは、半導体デバイスを処理する方法である。

【0042】

半導体リソグラフィ用途には、一般に半導体基板上に設けられた材料層へのパターンの転写が伴う。本発明の組成物をスピン・コーティングによって材料層上の反射防止ハードマスク層に形成し、次いでベークして、架橋及び溶媒除去を達成することができる。例示的な一実施形態において、ベークは、摂氏約250度(°C)又はそれ以下の温度で行われる。例えば、ベークは、約150°Cから約220°Cまでの温度で行うことができる。ベークの継続時間は、層の厚さ及びベーク温度に応じて変化させることができる。さらなる実施形態において、ベークは、フォーミング・ガス中、約250°Cから約400°Cまでの温度において行うことができる。

【0043】

本組成物から形成される反射防止ハードマスク層の厚さは、所望の機能に応じて変えることができる。典型的な用途に対して、反射防止ハードマスク層の厚さは約30ナノメートル(nm)から約500nmまでである。反射防止ハードマスク層は、横方向エッチングに耐え、一般に有機反射防止層に関連する厚さにおいてもハードマスク層として機能することができる。

【0044】

別の態様において、本発明は基板上にパターン化材料構造部を形成する方法を包含し、本方法は、

- (a) 基板上に材料層を設けることと、
- (b) 材料層の上に本発明の反射防止ハードマスク組成物を形成することと、
- (c) 反射防止組成物の上に放射線感受性画像形成層を形成することと、
- (d) 画像形成層を放射線にパターン様式で露光して、画像形成層内に放射線露光領域のパターンを形成することと、
- (e) 画像形成層及び反射防止ハードマスク組成物の部分を選択的に除去して、材料層の部分を出露させることと、
- (f) 材料層の出露部分をエッチングして、パターン化材料構造部を形成することとを含む。

【0045】

材料層は、製造プロセスの段階、及び最終製品のための所望の材料に応じて、導電性材料、半導体材料、磁性材料、絶縁性材料、金属、誘電体材料又は少なくとも1つの上記の材料を含む組合せとすることができる。材料層の幾つかの特定の例としては、酸化シリコン材料、窒化シリコン材料、多結晶シリコン材料、並びに、典型的にはシリコン、炭素、及び酸素を含む当該分野で既知の低k誘電体材料が挙げられる。

【0046】

反射防止ハードマスク層は、パターン化される材料層の直接上に塗布されることが好ましい。放射線感受性画像形成層は、反射防止ハードマスク層の上に直接又は間接に形成することができる。

【0047】

放射線感受性画像形成層は、スピン・コーティング技術によって塗布することができる。次に、材料層、反射防止ハードマスク層及び放射線感受性画像形成層を有する基板を加熱し、即ち露光前ベークを行って、溶媒を除去し、放射線感受性画像形成層の凝集性を向上させることができる。放射線感受性画像形成層はできる限り薄くすべきであると同時に、実質的に均一にすべきであり、かつ、リソグラフィ・パターンを下層の材料層に転写す

10

20

30

40

50

るための反応性イオン・エッチングのような後続の処理に十分に耐えるべきである。露光前ベークの継続時間は、約10秒から約900秒までとすることができる。例えば、露光前ベークの継続時間は約15秒から約60秒までとすることができる。露光前ベークの温度は、放射線感受性画像形成層のガラス転移温度に応じて変えることができる。

【0048】

溶媒除去の後、次に放射線感受性画像形成層を、所望の放射線、例えば約200nm又はそれ以下の波長を有する紫外放射線、即ち193nm紫外放射線にパターン様式で露光する。電子ビームのような走査粒子ビームを用いる場合には、パターン様式の露光は、粒子ビームで半導体デバイスの全域に渡って走査し、所望のパターンに従って選択的に粒子ビームを当てることによって達成することができる。しかし、典型的には、193nm紫外放射線などの波状の放射線を用いる場合、パターン様式の露光は、放射線感受性画像形成層の上に配置されるマスクを通して行われる。193nm紫外放射線の全照射エネルギーは、約100ミリジュール毎平方センチメートル（ミリジュール/cm²）に等しいか又はそれ以下にすることができる。例えば、全照射エネルギーは、約50ミリジュール/cm²又はそれ以下、例えば、約15ミリジュール/cm²から約30ミリジュール/cm²までとすることができる。

【0049】

パターン様式露光の後、放射線感受性画像形成層を典型的にはベークし、例えば露光後ベークして、酸触媒反応をさらに完全にし、露光パターンのコントラストを向上させる。露光後ベークは、約60℃から約175℃までの温度で行うことができる。例えば、露光後ベークは、約90℃から約160℃までの温度で行うことができる。露光後ベークは、約30秒から約300秒までの継続時間の間行うことが好ましい。

【0050】

露光後ベークの後、例えば、放射線感受性画像形成層を、放射線感受性画像形成層の放射線に露光された区域を選択的に溶解して除去する有機溶媒又はアルカリ溶液などの現像剤と接触させることにより現像して、所望のパターンを有する放射線感受性画像形成層を得る。適切なアルカリ性現像剤溶液には、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）及び／又は水酸化アンモニウムの水溶液が含まれる。次に得られたリソグラフィ構造体を典型的には乾燥させて、現像液由来のあらゆる残留溶媒が除去される。

【0051】

本発明の組成物は、200nm以下の非常に薄いレジスト厚を用いる場合にも、反応性イオン・エッチングによるレジストからの効率的なパターン転写のために、薄いシリコン含有層を有利に用いる。RIE条件を最適化することにより、シリコンと有機層との間の優れた選択性が達成されて、良好なパターン転写が保証される。ひとたび有機層がパターンを受け取ると、全ての後続のエッチング・ステップのために十分な有機材料が残っているので、下層の材料内へのパターン形成を続けることができる。RIEプラズマは、典型的には、炭素、フッ素、塩素、臭素、イオウ、水素、酸素、又はそれらの混合物を含む。

【0052】

さらに、本発明の一実施形態は、レジスト、反射防止ハードマスク組成物及び材料層の間のエッチング選択性に基づく適切なパターン転写を伴う。CFベースのRIE化学を選択することにより、レジストから反射防止ハードマスク組成物へのパターン転写が、大量のレジストを消費せずに達成される。高いエッチング選択性と、反射防止ハードマスク組成物の適切な厚さの選択との組み合わせにより、より薄いレジストの使用が可能になる。パターンは次に、下層の材料に転写される。反射防止ハードマスク組成物は、無機ユニットの存在により、下層材料層に対する良好なエッチング選択性を示す。フォトリジストは、材料層のパターン化の前に除去しても除去しなくてもよい。反射防止ハードマスク組成物は、当技術分野で既知のいずれかの方法によって下層材料層から選択的に除去することができる。幾つかの場合、特に下層の材料層がシリコン含有低k誘電体である場合には、反射防止ハードマスク組成物は、フッ化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、又は水酸化アンモニウムを含む湿式剥離によって除去することができる。

【0053】

本発明の組成物及び得られるリソグラフィ構造体は、パターン化材料層構造体、例えば、集積回路デバイスの設計に用いることができる金属配線ライン、コンタクト又はビア用の孔、絶縁区域（例えば、ダマシン・トレンチ又は浅いトレンチ分離）、キャパシタ構造体用のトレンチなどを作成するのに用いることができる。本組成物は、酸化物、窒化物又は多結晶シリコンのパターン化層を作成する状況において特に有用である。

【0054】

反射防止ハードマスク及び得られるリソグラフィ構造体は、基板上のパターン化構造部、例えば、金属配線ライン、コンタクト又はビア用の孔、ダマシン・トレンチ又は浅いトレンチ分離を含む絶縁区域、キャパシタ構造体用のトレンチ、及び集積回路デバイスの設計に用いることができるいずれかの他の同様の構造体などを作成するのに用いることができる。本明細書における教示は、酸化物、窒化物、多結晶シリコン又はクロムのパターン化材料層を作成するのに有用である。

10

【0055】

本発明の組成物が有用となり得る一般的なリソグラフィ・プロセスの例は、Douglasの特許文献10「Trench Etch Process for a Single-Wafer RIE Dry Etch Reactor」、Bronner他の特許文献11「Method of Forming Double Well Substrate Plate Trench DRAM Cell Array」、Akiba他の特許文献12「Dry Etching Method」、Nultyの特許文献13「Method of Etching an Oxide Layer」、Golden他の特許文献14「Method of Making Single-Step Trenches Using Resist Fill Recess」、Chan他の特許文献15「Method of Manufacturing Copper Interconnect With Top Barrier Layer」、Yew他の特許文献16「Dual Damascene Process」、Shanmughamの特許文献17「Device for Securing Cables in a Telecommunications System」、及び、Kornblitの特許文献18「Process for Dry Lithographic Etching」に開示されており、これらの開示は引用により本明細書に組み入れられる。パターン転写プロセスのその他の例は、その開示が引用により本明細書に組み入れられる非特許文献2に記載されている。ここで例示的なリソグラフィ・プロセスを記載し引用したが、本発明はいずれかの特定のリソグラフィ技術又はデバイス構造体に限定されるべきではないことを理解されたい。

20

30

【0056】

本明細書でさらに開示するのは、パターン化リソグラフィ構造体である。パターン化リソグラフィ構造体は、基板、基板上の材料層、材料層上の本組成物を含むパターン化反射防止ハードマスク層、及び反射防止ハードマスク層上のパターン化放射線感受性画像形成層を備える。

40

【0057】

本発明の例証的な実施形態を本明細書で説明したが、本発明はそれらの実施形態そのものに限定されないこと、及び、本発明の範囲及び趣旨から逸脱せずに種々の他の変更及び修正を当業者によって施すことができることを理解されたい。以下の実施例は、本発明の範囲及び趣旨を示すために提供される。これらの実施例は説明のためだけに与えられるものである、その中に具体化される本発明はそれらに限定されるべきではない。

【実施例1】

【0058】

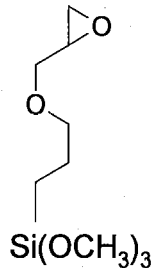
反射防止ハードマスク層の調製及び分析

試料バイアルに、アルドリッチから入手した4gのDowanol（商標）PM溶液、及び1gのゾル・ゲル前駆体の混合物を入れた。Dowanol（商標）PM溶液は、D

50

owanol（商標）PM（100g）とFC-4430界面活性剤（0.5g）とを混合して調製した。1gのゾル・ゲル前駆体の混合物は、0.381gのシラン前駆体A（0.45モル%）、0.069gのシラン前駆体B（0.1モル%）、及び0.549gのTi（OC₄H₉）₄を含み、ここでシラン前駆体Aは以下の構造式を有する化合物であり、

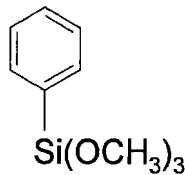
【化4】



10

シラン前駆体Bは以下の構造式を有する化合物である。

【化5】



20

【0059】

バイアルの内容物を室温で5分間攪拌し、その後1gの1N HClを加え、激しく攪拌して分散させた。得られた透明溶液を室温で1時間攪拌し、次いで0.2ミクロンのメンブレン・フィルタを通してろ過した。ろ液をシリコン・ウェハに直接塗布し、3,000rpmで60秒間スピンド、次に温度215℃に2分間曝した。

30

【0060】

このように調製した反射防止ハードマスク層を、n&k Technology Inc.製のn&k Analyzer（商標）を用いて分析し、その厚さ及び光学定数、即ち193nmで計測された屈折係数（n）及び消衰係数（k）を決定した。さらに、ハードマスク層のラザフォード後方散乱（RBS）分析を行った。これらの分析の結果を表1にまとめる。

【実施例2】

【0061】

反射防止ハードマスク層の調製及び分析

第2の反射防止ハードマスク層を、試料バイアルに入れる1グラムのシラン前駆体の構成要素以外は、実施例1で説明した手順に従って調製し分析した。

40

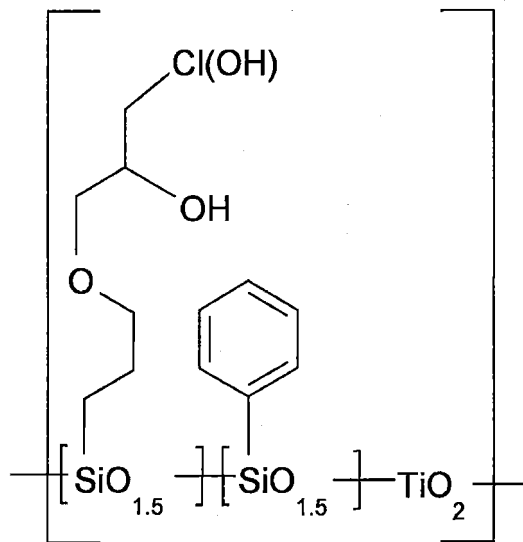
【0062】

この実施例において、シランA前駆体は0.444gの重量で使用し、シラン前駆体Bは0.081gの重量で用い、そして第3の成分は0.475gの量で存在するGe（OC₂H₅）₄であった。

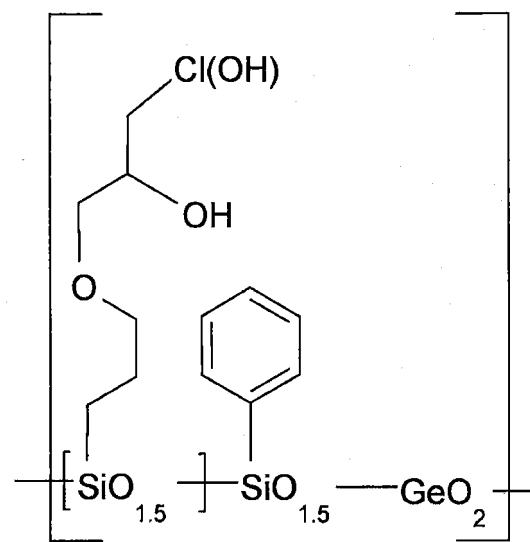
【0063】

実施例1及び実施例2の反射防止ハードマスク組成物層の繰り返し構造ユニットは、以下の通りである。

【化 6】



実施例 1



実施例 2

【 0 0 6 4】

実施例 1 及び 2 の反射防止ハードマスク組成物層の概要を表 1 に与える。

【表 1】

表 1						
反射防止ハードマスク層						
実施例 No.	シラン前 駆体 A, g	シラン前 駆体 B, g	第 3 成分, g	層の厚さ, Å	n (193nm)	k (193nm)
1	0.381	0.069	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , .549	2332	1.735	0.301
2	0.444	0.081	Ge(OC ₂ H ₅) ₄ , .475	3073	1.725	0.294

原子濃度, %							
実施例 No.	[S]	[O]	[C]	[H]	[Cl]	[Ti]	[Ge]
1	6.1±2	19.3±2	30.1±2	37.3±2	2.9±0	4.3±0.2	なし
2	6.1±2	18.9±2	27.0±2	40.9±2	2.9±0	なし	4.2±0.2

【実施例 3】

【 0 0 6 5】

反射防止ハードマスク層の上の 193 nm リソグラフィ層

約 250 nm 厚のアクリル・ベースのフォトレジスト層を、実施例 1 の硬化した反射防止ハードマスク層の上にスピン・コーティングした。この放射線感受性フォトレジスト画像形成層を 130℃で 60 秒間加熱した。次に、加熱した画像形成層を、0.75 NA の 193 nm A S M L ステッパを用い、A F S M レチクルを用いた通常の環状照射により画像化した。

【 0 0 6 6】

パターン様式の露光後、放射線感受性フォトレジスト画像形成層を 130℃で 60 秒間加熱した。この画像を、従来の現像剤 (0.26 M T M A H) を用いて現像した。得られたパターンは、120 nm のコンタクト・ホール、113.75 nm のライン、及び 104 nm の間隔パターンを有するものであった。

【実施例 4】

【 0 0 6 7】

反応性イオン・エッチングによるパターン転写

実施例 3 において反射防止ハードマスク層上に形成されたコンタクト・ホール、ライン及び間隔パターンを、L A M R I E ツールを用いて、20 秒間のフッ化炭素ベースのエッチングにより、酸化シリコン上に転写した。

【0068】

反射防止ハードマスク層の、フォトレジストに対する観測されたエッチング選択性は、約 2 : 1 であった。実施例 1 のブランケット膜のエッチング速度は、トリフルオロメタン／メタン・プラズマ中で $613 \text{ \AA} / \text{分}$ 、塩素プラズマ中で $813 \text{ \AA} / \text{分}$ 、及び、窒素／水素プラズマ中で $62 \text{ \AA} / \text{分}$ であった。酸化シリコンのエッチング速度は、 $2000 \text{ \AA} / \text{分}$ であった。

10

【実施例 5】

【0069】

反射防止ハードマスク組成物層の剥離

2 ml の 49 % H F を 250 ml のエチレングリコールに混合して調製したフッ化水素／エチレングリコールの液体混合物中にウェハを 60°C で浸漬し、次に、この処理されたウェハを C l a r i a n t 製の A Z 400 T (商標) (市販の剥離調合物) に 80°C で浸漬し、それぞれの浸漬を 5 分間行うことによって、実施例 1 および実施例 2 の反射防止ハードマスク組成物層を、それらがその上にコーティングされたシリコン・ウェハから除去した。

【0070】

20

前述の実施形態及び実施例は、本発明の範囲及び趣旨を説明するために与えられたものである。これらの実施形態及び実施例は、当業者に対して他の実施形態及び実施例を示唆するであろう。これらの他の実施形態及び実施例は、本発明の企図の範囲内にある。従って、本発明は添付の特許請求によってのみ限定されるべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/53652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - G03F 7/00 (2011.01)

USPC - 430/270.1; 257/E21.027; 257/E21.314; 430/272.1

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)

IPC(8) - G03F 7/00 (2011.01)

USPC - 430/270.1; 257/E21.027; 257/E21.314; 430/272.1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

IPC(8) - G03F 7/00 (2011.01)

USPC - 430/270.1; 257/E21.027; 257/E21.314; 430/272.1 (keyword delimited) Patents and NPL

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PubWest (US Pat, PgPub, EPO, JPO: classification, keyword; search terms below), GoogleScholar;

Search terms used - anti reflect, reflective, reflection, si, silane, silicon, metal, inorganic, moiety, unit, group, chromophore, radiate, radiation, image, pattern, area, zone, region, electron beam, uv, ultra violet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/0015083 A1 (BABICH et al.) 18 January 2007 (18.01.2007), para [0008]-[0028], [0033]-[0040], [0044]-[0048], [0057]-[0068], [0081]	1-15 16-21
Y	US 6,743,726 B2 (LU et al.) 01 June 2004 (01.06.2004), col 2, ln 9-11; col 3, ln 39-43	16-21
Y	US 6,669,995 B1 (INSALACO et al.) 30 December 2003 (30.12.2003), col 5, ln 25-41	16, 17
Y	US 2009/0176165 A1 (CHEON et al.) 09 July 2009 (09.07.2009), para [0034], [0066]-[0098]	1-21
Y	US 2009/0029284 A1 (MATSUMARU et al.) 29 January 2009 (29.01.2009), para [0036]-[0050]	1-21
Y	US 2008/0187731 A1 (ALLEN et al.) 07 August 2008 (07.08.2008), para [0024]-[0035]	1-21
Y	US 2005/0112382 A1 (ALLEN et al.) 26 May 2005 (26.05.2005), para [0106]-[0110]	16-21
Y	US 2005/0042538 A1 (BABICH et al.) 24 February 2005 (24.02.2005), para [0008], [0012]-[0027]	1-21
Y	US 2004/0058275 A1 (NEEF et al.) 25 March 2004 (25.03.2004), para [0009]-[0013]	16-21
Y	US 2003/0209515 A1 (PAVELCHECK) 13 November 2003 (13.11.2003), para [0012]-[0017], [0031]-[0043]	16-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* 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 application or patent 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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 February 2011 (09.02.2011)

Date of mailing of the international search report

28 FEB 2011

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/53652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,420,084 B1 (ANGELOPOULOS et al.) 16 July 2002 (16.07.2002), col 2-8	1-21
Y	US 6,013,582 A (IONOV et al.) 11 January 2000 (11.01.2000), col 3-9	16-21
Y	US 5,668,237 A (POPALL et al.) 16 September 1997 (16.09.1977), col 3	16-21
Y	US 5,580,819 A (LI et al.) 03 December 1996 (03.12.1996), col 5-6	1-21
Y	US 4,719,146 A (HOHAGE et al.) 12 January 1988 (12.01.1988), col 6	1-21
Y	US 4,273,420 A (WATANABE et al.) 16 June 1981 (16.06.1981), col 2	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/53652

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see Extra Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/53652

Box III, Observations where unity of invention is lacking:

Two claim groups were found:

Group I: Claims 1-15

Group II: Claims 16-21

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: is drawn to an antireflective hardmask composition comprising a polymer with an Si-O polymer backbone and a non-silicon inorganic moiety incorporated into said Si-O polymer backbone.

Group II: is drawn to a method of forming a patterned material on a substrate comprising the steps of: (a) providing a material layer on a substrate; (b) forming an antireflective hardmask composition over said material layer; (c) forming a radiation-sensitive imaging layer over said antireflective hardmask composition; (d) patternwise exposing said imaging layer to radiation thereby creating a pattern of radiation-exposed regions in said imaging layer; (e) selectively removing portions of said imaging layer and said underlying antireflective hardmask composition to expose portions of said material layer; and (f) etching said exposed portions of said material layer thereby forming a patterned material feature.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Groups I-II lack unity of invention, because even though the inventions of these groups require the technical feature of an antireflective hardmask, this technical feature is not a special technical feature as it does not make a contribution over the prior art in view of US 2005/0042538 A1 to Babich et al., which discloses antireflective hardmask (para [0008]).

Further,

Group I includes the inventive concept of producing an an Si-O polymer backbone and a non-silicon inorganic moiety incorporated into said Si-O polymer backbone, not found in by group II.

Group II includes the inventive concept of patternwise exposing said imaging layer to radiation thereby creating a pattern of radiation-exposed regions in said imaging layer, as required by group I.

Groups I-II therefore lack unity under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バーンズ、ショーン、ディー

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ ルート 1 3 4 アイ・ビー・エム ティー・ジェイ・ワトソン・リサーチ・センター

(72)発明者 メデイロス、デービッド、アール

アメリカ合衆国 1 2 5 3 3 ニューヨーク州 ホープウェル・ジャンクション ルート 5 2 2 0 7 0

(72)発明者 ファイファー、ダーク

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ ルート 1 3 4 アイ・ビー・エム ティー・ジェイ・ワトソン・リサーチ・センター

Fターム(参考) 2H125 AM84N AN38N BA32N CA12 CB09 CD08N CD20N CD31 CD39

4J030 CB03 CC05 CC12 CC21 CD11 CE03 CF06 CG03

4J246 AA06 AB11 BA04X BB02X BB44X CA24X CA240 CA40X CA45X FA071

FA461 HA15

5F146 PA07