

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6810696号
(P6810696)

(45) 発行日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(24) 登録日 令和2年12月15日(2020.12.15)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 85/00 (2006.01) CO8L 85/00
GO3F 7/11 (2006.01) GO3F 7/11 503
CO8K 5/053 (2006.01) GO3F 7/11 502
 CO8K 5/053

請求項の数 18 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-542066 (P2017-542066)	(73) 特許権者	591032596
(86) (22) 出願日	平成28年2月2日 (2016.2.2)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミツト ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2018-507933 (P2018-507933A)		Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(43) 公表日	平成30年3月22日 (2018.3.22)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/052167		Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt, Federal Republic of Germany
(87) 国際公開番号	W02016/128252	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成28年8月18日 (2016.8.18)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成30年11月30日 (2018.11.30)		
(31) 優先権主張番号	14/619,603		
(32) 優先日	平成27年2月11日 (2015.2.11)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

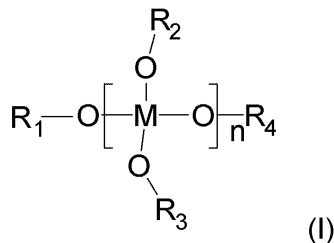
(54) 【発明の名称】 ハードマスク組成物および半導体基板上での微細パターンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 構造(I)の可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物:

【化1】



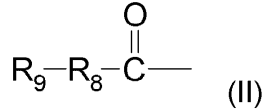
ここで、Mは(4)価を有する金属であり、前記金属が、ケイ素(4)、チタン(4)、ジルコニウム(4)、タンタル(4)、鉛(4)、ハフニウム(4)、モリブデン(4)、ゲルマニウム(4)、スズ(4)およびタングステン(4)からなる群から選択され

nは1~20であり、そして、R₁、R₂、R₃およびR₄は、部分2)が、構造(I)中の部分R₁、R₂、R₃およびR₄の全モルの30モル%~60モル%の範囲となり、さらに、構造(II)の有機部分1)が構造(I)中の部分R₁、R₂、R₃およびR₄の全モルの30モル%~60モル%の範囲となるように、1)、2)、3)またはそれらの混合物から独立して選択される部分であり、

ここで、

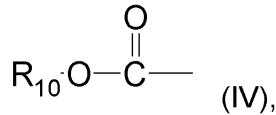
1) は有機部分 (I I) であり、

【化 2】



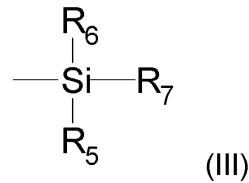
ここで、 R_8 は、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキレン、 $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキレン、および、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ シクロアルキレンから成る群から選択され、かつ、 R_9 は水素またはアルキルオキシカルボニル部
10

【化 3】



2) は、構造 (I I I) を有する少なくとも 2 個の炭素を有するケイ素含有有機部分であり、

【化 4】

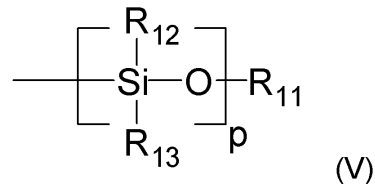


R_5 および R_6 は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 分岐アルキル、またはアリールから選択され、 R_7 は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、アリール、ヒドロキシルまたは構造 (V) のシロキサンから選択され、

ここで、 R_{11} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、ヒドロキシル基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、またはアリール部分であり、

R_{12} および R_{13} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキル部分、またはアリール部分から独立して選択され、式中、 p はシロキサン部分 (V) 中の繰り返し単位
30

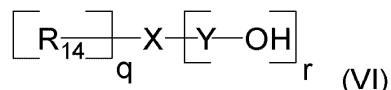
【化 5】



ここで、3) は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、およびそれらの混合物から成る群から選択される有機部分であり；

b) 構造 (V I) を有するポリオール化合物

【化 6】



ここで、 X は C または N であり、 r は少なくとも 2 であり、 q は 0 - 2 の範囲であり、そ
50

10

20

30

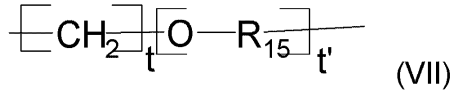
40

50

して、XがCである場合、qとrの合計は4であり、XがNである場合、qとrの合計が3であり、

さらに、R₁₄は水素、C₁～C₈アルキル部分またはC₂～C₈ヒドロキシアルキレン部分であり；XがNである場合、YはC₂～C₈アルキレン部分であり；XがCである場合、Yは、直接原子価結合、C₂～C₈アルキレン部分、または構造(VII)を有するアルコキシアルキレン鎖を含む部分から独立して選択され、ここで、R₁₅はC₂～C₈アルキレン部分であり、tが0～2であり、t'は1～2である；

【化7】



10

並びに

c) 溶媒

を含む組成物。

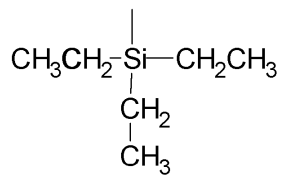
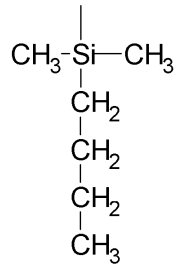
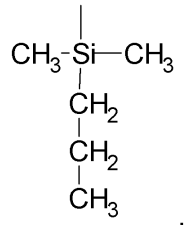
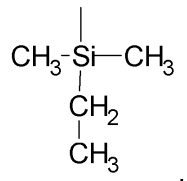
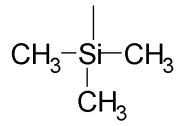
【請求項2】

前記金属が、チタン(4)、ジルコニウム(4)、ハフニウム(4)からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

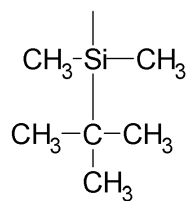
【請求項3】

前記ケイ素含有有機部分2)が以下から成る群から選択される、

【化 8】



および



請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R₇ が構造 (V) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 5】

前記有機部分 3) が以下から成る群から選択される、

10

20

30

請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 9】

前記ポリオールが、前記組成物中の全固形分の 60 質量%未満かつ 5 質量%超の含有量を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 10】

前記溶媒が、アルコール、エステル、ケトン、ラクトン、ジケトン、芳香族部分、カルボン酸、アミド、または、これらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 11】

熱酸発生剤、熱塩基発生剤、および熱活性化過酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの付加的な成分をさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の組成物。

10

【請求項 12】

界面活性剤、表面平滑化剤、架橋添加剤、および熱活性化触媒からなる群から選択される少なくとも一つの付加的な成分をさらに含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 13】

構造 (I) 中の n が 2 ~ 20 である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 14】

構造 (I) 中の n が 1 である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 15】

以下を含む電子デバイスの製造方法、

- a . 基板上に請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の組成物を塗布すること ; そして、
- b . 150 ~ 400 の温度でフィルムをバーク処理すること。

20

【請求項 16】

前記基板はトポグラフィ形態を含むパターン化基体であり、ここで、フィルムをバークした後、さらに、以下の工程を含む請求項 15 に記載の電子デバイスの製造方法 :

- c . パターン化された基板の上部を覆う組成物を化学剥離剤またはフッ素化プラズマエッチングで除去する。

【請求項 17】

パターン化された基板はパターン化された有機ポリマー層であり、ここで、更に以下の工程を含む請求項 16 に記載の電子デバイスの製造方法 ;

30

- d . パターン化された有機ポリマーを酸素プラズマで除去し、それによって元のパターン化されたフォトレジストのネガ型画像を形成する。

【請求項 18】

前記基板が、中空のトポグラフィ形態を含むパターン形成された基板であり、ここで、フィルムを焼成した後、当該方法は更に以下の工程を含む請求項 15 に記載の電子デバイスの製造方法 ;

- c . 前記中空のトポグラフィ形態が前記金属酸化物材料で部分的に充填されるように、組成物を化学剥離剤またはフッ素化プラズマエッチングで除去すること。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオール添加剤および可溶性のマルチ - リガンド - 置換された金属化合物を含む組成物であって、トレンチ (溝) またはビアホール of のマイクロリソグラフ特性における改善された空隙充填能を示し、かつ、酸素ベースプラズマ中において良好なプラズマエッチング耐性を有する金属ハードマスクとして有用であり ; これらの組成物はハードマスクのパターン転写による半導体基板上的微細パターンを形成する工程において使用される。

【背景技術】

【0002】

50

金属酸化物フィルムは、リソグラフィハードマスク、反射防止コーティング（反射防止膜）の下層、および電気光学装置などの半導体工業における多くの用途において有用である。

【0003】

例えば、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において、微細化された電子部品の製造の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。一般的に、フォトレジスト組成物の薄膜コーティングを、集積回路を製造するために使用されるシリコンウェハなどの基板に塗布する。次いで、この被膜された基材をベーク処理して、フォトレジストから所望の溶剤を除去する。その後、基材のフォトレジストフィルムを可視光線、紫外線（UV）、電子ビーム、粒子ビーム及びX線放射エネルギーなどの化学線による像露光に付す。

10

【0004】

この放射は、フォトレジストの露光された領域において化学的な変化を引き起こす。露光されたコーティングが現像剤で処理され、フォトレジストの放射線露光された領域または露光されていない領域のいずれかを溶解し、除去する。

【0005】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、このような微細化に伴う問題を克服するために、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、精巧なマルチレベルシステムが使用されている。

【0006】

フォトリソグラフィにおける吸光性反射防止コーティング及び下層が、しばしば高反射である基材からの光の反射する放射により生ずる問題を軽減するために使用されている。反射された放射は薄膜干渉作用および反射ノッチングを生じる。薄膜干渉または定在波は、フォトレジストの厚さが変化する際のフォトレジスト被膜中の光度全体の変動により生じる臨界線幅寸法（critical line width dimensions）の変化をもたらす。反射および入射露光放射線の干渉は、厚みを介して放射線の均一性をひずませる定在波作用の原因となり得る。反射ノッチングは、フォトレジスト被膜に光を散乱させるトポグラフィ形態（topographical features）を含有する反射基板上でフォトレジストをパターンニングする場合に、深刻になり、線幅の変動をもたらす。極端な場合には、所望の範囲を完全に失われた領域さえ生じる。フォトレジストの下かつ反射性基板の上にコーティングされた反射防止コーティングフィルムは、フォトレジストのリソグラフィ性能に著しい改善をもたらす。典型的には、底部反射防止コーティングを基板上に施与し、そして硬化し、フォトレジストの層に適用する。フォトレジストを像露光して現像する。次いで、露光領域の反射防止コーティングを典型的には、様々なエッチング・ガスを使用してドライ・エッチングして、フォトレジスト・パターンを基板に転写する。

20

30

【0007】

難揮発性元素を高い量で含む下層は、反射防止膜としてだけでなくハードマスクとしても使用することができる。上にあるフォトレジストが下にある半導体基板に像を転写するためのドライ・エッチングに十分に高い耐性を与えることができない場合、ハードマスクが有効である。そのような状況においては、あらゆるパターンを転写するのに十分な高い耐エッチング性を有するハードマスクと呼ばれる材料が、下にある半導体基板のその上に作成される。有機フォトレジストがしたいにあるハードマスクと異なるためこれが作成可能となり、そして、フォトレジスト中の像を死体にあるハードマスクに転写させるであろうエッチング・ガス混合物を見出すことができる。次いで、パターン化されたハードマスクは、像をハードマスクから半導体基板に転写するために、適切なエッチング条件およびガス混合物と共に使用することができ、フォトレジストそれ自体では単一エッチング工程によっては達成できない課題である。

40

【0008】

複数の反射防止層および下層が、新たなリソグラフィ技術では使用されている。フォト

50

レジストが十分なドライ・エッチング耐性をもたらさない場合には、ハードマスクとして機能し、基板エッチングの間に高度なエッチング耐性を示すフォトレジスト用の下層または反射防止コーティングが好ましい。1つの手法は、有機フォトレジスト層の下層にシリコン、チタンまたは他の金属材料を組み込むことであった。加えて、別の高炭素含分反射防止またはマスク層を、シリコン反射防止層の下に置き、例えば、高炭素フィルム/ハードマスクフィルム/フォトレジストの3層を使用し、イメージング・プロセスのリソグラフィ性能を改善する。従来のハードマスクは、化学気相蒸着、例えば、スッパタリングにより堆積することができる。しかしながら、前記の従来の方法に対して比較的簡便なスピニングにより、非常に好ましいことに、フィルム中の高い濃度の金属材料を含む、新しいスピニングハードマスクまたは反射防止膜を形成させることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第3,474,054号

【特許文献2】米国特許第4,200,729号

【特許文献3】米国特許第4,251,665号

【特許文献4】米国特許第5,187,019号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

20

半導体用途のための金属酸化物を含む下層組成物は、反射防止特性だけでなくドライ・エッチング耐性を与えることが示されている。しかしながら、金属アルコキシドなどの金属酸化物フィルムを形成するための従来の可溶性金属化合物は、空気中の湿気に対して非常に不安定であることが見出されており、貯蔵寿命の安定性、コーティング問題およびコーティング性能の欠点など多くの問題を引き起こす。金属酸化物は、半導体産業において典型的に使用され適用される溶剤への可溶性の問題を有している。したがって、スピニングハードマスク、並びに、空気に露出した後に可溶である有機溶剤に可溶の化合物を含むさらなる下層に対する需要が存在する。非常に低いポイド形成を示す良好なピアホール充填材料およびトレンチ充填材料としてさらに作用することができるそのような下層組成物への需要が存在し、これは本発明の組成物を用いて達成することができる。低いポイド形成を有するこのような充填されたリソグラフィの特性は、その後、プラズマエッチングの後に元のフォトレジストパターンの逆トーン画像を生成するために、ネガ調のハードマスクとして使用することができる。パターン形成された基板が電子デバイスの一部である場合、新規組成物は、金属酸化物を形成するために膜を硬化させた後に化学溶液中で部分的に除去される充填材料として代替的に使用することができる。フィーチャ内の残りの金属酸化物膜は、ゲート誘電体用の高K（誘電体）材料として使用して、電流リークを改善することができる。通常、これらの材料は、高価で特別な装置を必要とするCVD（化学蒸着）プロセスを用いて常に堆積される。どちらの用途においても、金属酸化物ハードマスク材料は、硬化後に化学溶液中で剥離可能である。化学的剥離液は、例えば、SC1（ $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH = 20 : 4 : 1$ ）、Piranha（ $H_2SO_4 : 30\% H_2O_2 = 2 : 3$ ）、希HF、 NH_4F 、リン酸、300MIF現像剤、または単に溶媒または溶媒混合物などの産生または塩基性の水性溶媒である。

30

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物、ポリオール化合物および溶媒を含む新規な組成物に関する。

【0012】

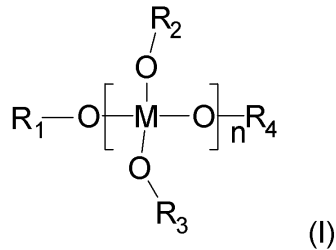
本発明、以下を含む組成物に関し、

a) 以下の構造(I)の可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物：

【0013】

50

【化1】



【0014】

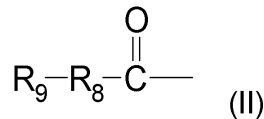
ここで、Mは(4)価を有する金属であり、nは1~20であり、そして、R₁、R₂、R₃およびR₄は、1)、2)、3)またはそれらの混合物から独立して選択される部分であり、

ここで、

1)は有機部分(II)であり、

【0015】

【化2】

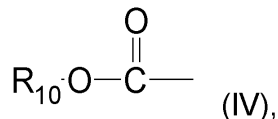


【0016】

ここで、R₈は、C₂-C₁₀アルキレン、C₃-C₁₂分岐アルキレン、C₅-C₁₂シクロアルキレン、C=C二重結合含有のC₂-C₁₀アルキレン、C=C二重結合含有のC₃-C₁₂分岐アルキレン、および、C=C二重結合含有のC₅-C₁₂シクロアルキレンから成る群から選択され、かつ、R₉は水素またはアルキルオキシカルボニル部分(IV)であり、R₁₀は、C₁-C₈アルキル基であり、

【0017】

【化3】

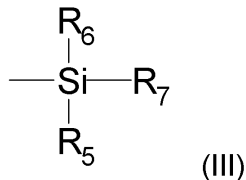


【0018】

2)は、構造(III)を有する少なくとも2個の炭素を有するケイ素含有有機部分であり、

【0019】

【化4】



【0020】

R₅およびR₆は、独立して、C₁~C₈アルキル、C₃~C₁₂分岐アルキル、またはアリールから選択され、R₇は、独立して、C₁~C₈アルキル、アリール、ヒドロキシルまたは構造(V)のシロキサンから選択され、

ここで、R₁₁は、水素、C₁~C₈アルキル部分、ヒドロキシル基で置換されたC₁~C₈アルキル部分、またはアリール部分であり、

R₁₂およびR₁₃は、C₁~C₈アルキル部分、C₃-C₁₂分岐アルキル部分、またはアリール部分から独立して選択され、式中、pはシロキサン部分(V)中の繰り返し単位の数を表し、そして

【0021】

10

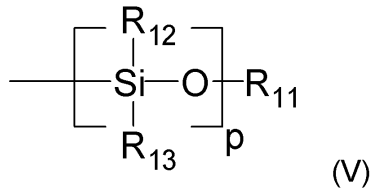
20

30

40

50

【化5】



【0022】

3) は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、またはそれらの混合物から成る群から選択される有機部分であり；

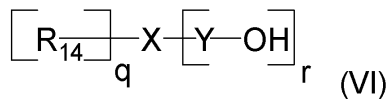
10

【0023】

b) 構造 (VI) を有するポリオール化合物

【0024】

【化6】



20

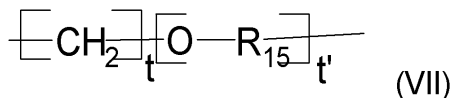
【0025】

ここで、X は C または N であり、r は少なくとも 2 であり、q は 0 - 2 の範囲であり、そして、X が C である場合、q と r の合計は 4 であり、X が N である場合、q と r の合計が 3 であり、さらに、 R_{14} は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分または $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ ヒドロキシアルキレン部分であり；X が N である場合、Y は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレン部分であり；X が C である場合、Y は、直接原子価結合、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレン部分、構造 (VII) を有するアルコキシアルキレン鎖を含む部分から独立して選択され、ここで、 R_{15} が $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレン部分であり、t が 0 ~ 2 であり、t' は 1 ~ 2 である；

【0026】

30

【化7】



【0027】

および

c) 溶媒。

【0028】

本発明はさらに、電子デバイスの製造方法における新規な組成物の使用に関する。さらに、本発明は、これらの新規な組成物を使用してパターン形成されたフォトレジストを塗布して、低ボイド（空隙）形成を有する充填フォトレジストパターンを形成し、これらの充填フォトレジストパターンをネガ型ハードマスクとして使用し、酸素プラズマなどのプラズマを用いてイメージのトーン反転に影響を与える。本発明はまた、剥離液を使用して組成物を除去することに関する。

40

【発明を実施するための形態】

【0029】

詳細な説明

本明細書中で使用される場合、連結部「および」は包括的であることを意図しており、連結部「または」は他に指示がない限り排他的であることを意図していない。例えば、「またはその代わりに」という語句は排他的であることが意図されている。

50

【0030】

本明細書で使用される場合、「および/または」という用語は、単一の要素を使用することを含む前述の要素の任意の組み合わせを示す。

【0031】

本明細書で使用される用語「アルキル」は、直鎖または環状鎖アルキル置換基ならびにそれらの分岐した異性体のいずれかを示す。

【0032】

本明細書で使用する「アルキレン」という用語は、一般式 $-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-$ を有する直鎖二官能化アルキレン置換基を示す。

【0033】

本明細書で使用される用語「分枝鎖アルキレン」は、アルキル置換基を有するアルキレン置換基を示す。

【0034】

本明細書で使用される「環状アルキレン」という用語は、環状炭化水素を含む二置換炭化水素部分を指し、結合点は、環状炭化水素自体上にあってもよいし、環状炭化水素上のペンダント炭化水素置換基上にあってもよい。

【0035】

本明細書で使用される場合、用語「アリアル」は、フェニル、ナフチル、チエニル、インドリルなどの芳香族環に由来する任意の官能基または置換基を示す。

【0036】

本明細書で使用される用語「ジケトン」は、2つのケトン基を有する任意の溶媒を指し、これに限定されないが、ジアセチル、アセチルアセトンおよびヘキサシロキサンなどが例示される。

【0037】

本明細書で使用する「シリコンベースのポリマー」という用語は、シリコンポリマーならびに有機シリコンポリマーを示し、二量体、三量体などの低分子量材料を含む。

【0038】

本明細書で使用される場合、用語「組成物」および「配合物」は、交換可能に使用され、同じ意味を有する。

【0039】

本発明は、可溶性マルチ-リガンド-置換された(多配位子置換)金属化合物、ポリオール化合物および溶媒を含む新規な組成物に関する。

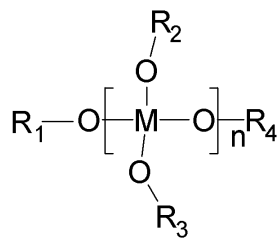
【0040】

本発明、以下を含む組成物に関し、

a) 以下の構造(I)の可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物:

【0041】

【化8】



【0042】

ここで、Mは4価を有する金属であり、nは1~20であり、そして、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、1)、2)、3)またはそれらの混合物から独立して選択される部分であり、

ここで、

1)は有機部分(II)であり、

10

20

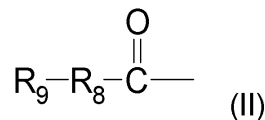
30

40

50

【 0 0 4 3 】

【 化 9 】



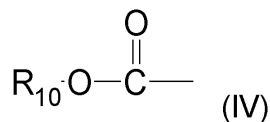
【 0 0 4 4 】

ここで、 R_8 は、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキレン、 $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキレン、および、 $\text{C} = \text{C}$ 二重結合含有の $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ シクロアルキレンから成る群から選択され、かつ、 R_9 は水素またはアルキルオキシカルボニル部分 (IV) であり、 R_{10} は、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル基であり、

10

【 0 0 4 5 】

【 化 1 0 】

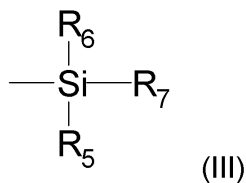


【 0 0 4 6 】

2) は、構造 (III) を有する少なくとも 2 個の炭素を有するケイ素含有有機部分であり、

【 0 0 4 7 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 4 8 】

R_5 および R_6 は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 分岐アルキル、またはアリールから選択され、 R_7 は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、アリール、ヒドロキシルまたは構造 (V) のシロキサンから選択され、

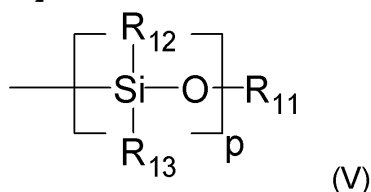
30

ここで、 R_{11} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、ヒドロキシル基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、またはアリール部分であり、

R_{12} および R_{13} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル部分、 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 分岐アルキル部分、またはアリール部分から独立して選択され、式中、 p はシロキサン部分 (V) 中の繰り返し単位の数を表し、そして

【 0 0 4 9 】

【 化 1 2 】



40

【 0 0 5 0 】

3) は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルカルボキシル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、フッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルスルホニル、フッ素化 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、またはそれらの混合物から成る群から選択される有機部分であり；

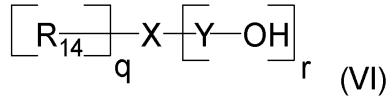
50

【 0 0 5 1 】

b) 構造 (VI) を有するポリオール化合物

【 0 0 5 2 】

【 化 1 3 】



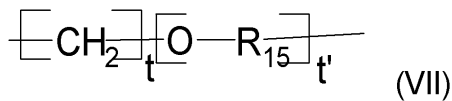
【 0 0 5 3 】

ここで、XはCまたはNであり、rは少なくとも2であり、qは0 - 2の範囲であり、そして、XがCである場合、qとrの合計は4であり、XがNである場合、qとrの合計が3であり、さらに、R₁₄は水素、C₁ ~ C₈アルキル部分またはC₂ ~ C₈ヒドロキシアルキレン部分であり；XがNである場合、YはC₂ ~ C₈アルキレン部分であり；XがCである場合、Yは、直接原子価結合、C₂ ~ C₈アルキレン部分、構造(VII)を有するアルコキシアルキレン鎖を含む部分から独立して選択され、ここで、R₁₅がC₂ ~ C₈アルキレン部分であり、tが0 ~ 2であり、t'は1 ~ 2である；

10

【 0 0 5 4 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 5 5 】

および

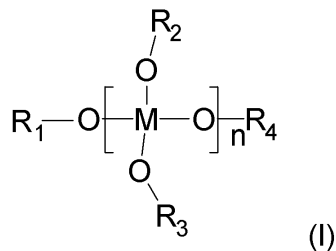
c) 溶媒。

【 0 0 5 6 】

前記新規の組成物中の前記の可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物は構造(I)を有し、

【 0 0 5 7 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 5 8 】

ここで、Mは4価を有する金属であり、nは1 ~ 20であり、そして、R₁、R₂、R₃およびR₄は、1)、2)、3)またはそれらの混合物から独立して選択される部分であり、

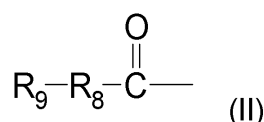
ここで、

40

1)は有機部分(II)であり、

【 0 0 5 9 】

【 化 1 6 】



【 0 0 6 0 】

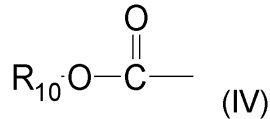
ここで、R₈は、C₂ - C₁₀アルキレン、C₃ - C₁₂分岐アルキレン、C₅ - C₁₂シクロアルキレン、C=C二重結合含有のC₂ - C₁₀アルキレン、C=C二重結合含有のC₃ - C₁₂分岐アルキレン、および、C=C二重結合含有のC₅ - C₁₂シクロア

50

ルキレンから成る群から選択され、かつ、 R_9 は水素またはアルキルオキシカルボニル部分 (IV) であり、 R_{10} は、 $C_1 - C_8$ アルキル基であり、

【0061】

【化17】

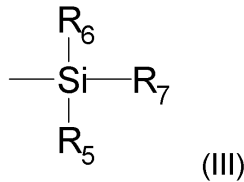


【0062】

2) は、構造 (III) を有する少なくとも2個の炭素を有するケイ素含有有機部分であり、

【0063】

【化18】



【0064】

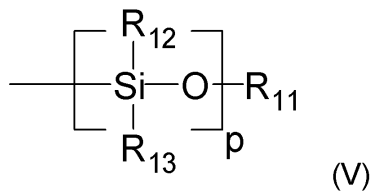
R_5 および R_6 は、独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ 分岐アルキル、またはアリールから選択され、 R_7 は、独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリール、ヒドロキシルまたは構造 (V) のシロキサンから選択され、

ここで、 R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル部分、ヒドロキシル基で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル部分、またはアリール部分であり、

R_{12} および R_{13} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル部分、 $C_3 \sim C_{12}$ 分岐アルキル部分、またはアリール部分から独立して選択され、式中、 p はシロキサン部分 (V) 中の繰り返し単位の数を表し、そして

【0065】

【化19】



【0066】

3) は、 $C_2 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは置換アリール、 $C_2 \sim C_8$ アルキルカルボキシル、 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、フッ素化 $C_2 \sim C_8$ アルキルカルボキシル、フッ素化 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは置換アリールカルボキシル、 $C_2 \sim C_8$ アルキルスルホニル、 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、フッ素化 $C_2 \sim C_8$ アルキルスルホニル、フッ素化 $C_6 \sim C_{16}$ アリールまたは置換アリールスルホニル、またはそれらの混合物から成る群から選択される有機部分である。

【0067】

本発明のマルチ-リガンド-置換された金属化合物は、下記に示すよう、それらのアルコキシド、またはアセチルアセトネート (acac) から製造される。アルコキシまたは acac 金属は、 $SiOH$ 含有化合物 (例えば、トリメチルシラノール)、オリゴマーもしくはポリマー (例えば、(ヒドロキシル末端を有する) ポリジメチルシロキサン) を反応させ、少なくとも2つの炭素を有するケイ素含有有機部分 2) を生じ、その後、無水物、環式無水物、またはカルボン酸と反応させ有機部分 (II) を生じる。マルチ-リガンド-置換された金属化合物中における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 基の幾つかを構成できる任意の $C_1 - C_8$ アルキル置換は、残余のアルコキシドまたはアルコキシド金属前駆体を使用

10

20

30

40

50

する結果生じるか、または、マルチ - リガンド - 置換された金属化合物の製造における追加的な試薬として $C_1 - C_8$ アルコールを使用する結果生じる。反応は、アルコキシドまたは $acac$ 前駆体および他の試薬を溶解できる溶媒中で行う。典型的な溶媒および溶媒混合物としては、エステル、エーテルまたはアルコール官能基を含み、例えば、体積で 70 / 30 のプロピレングリコールメチルエーテルアセタート (PGMEA) およびプロピレングリコールメチルエーテル (PGME) の混合物である。使用することができる他の溶媒としては、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素である。

【0068】

留意すべきことは、二つより多いリガンドが所望のアルコキシ金属と反応されるのに使用できることである。

10

【0069】

本発明の一実施形態としては、組成物中に、構造 (I) を有する可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物が、部分 1)、2) およびそれらの混合物からなる群から選択される R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を有する。

【0070】

組成物の別の実施形態においては、構造 (I)、部分 2)、構造 (III) の少なくとも 2 個の炭素を有する有機部分を有するケイ素含有部分を有する可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物が、構造 (I) 中の部分 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の全モルの 30 モル% ~ 60 モル% の範囲にあり、さらに構造 (III) の有機部分 1) が部分 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の全モルの 30 モル% ~ 60 モル% の範囲にある。

20

【0071】

本発明のさらなる実施形態において、構造 (I) 中の 4 価を有する金属、ケイ素 (4)、チタン (4)、ジルコニウム (4)、タンタル (4)、鉛 (4)、ハフニウム (4)、モリブデン (4)、ゲルマニウム (4)、スズ (4)、タングステン (4) および他の (4) 価を有する遷移金属から成る群から選択されることができる。金属化合物は、単原子であってもよく、 n は約 1 である。金属化合物は多原子であってもよく、また、 n が約 2 ~ 約 20 の範囲であり、代替金属 - 酸素セグメントの鎖を生成する。多原子化合物は、例えばチタンのような 1 種類の金属原子のみを含有してもよく、またはケイ素およびジルコニウムなどの、金属 - オキソ骨格に他の金属を分散させてもよい。混合金属多原子金属化合物中の各金属の量は、最終硬化金属酸化物層の所望の特性に依存して、0.001% ~ 99.999% の範囲であり得る。これらの新規な金属化合物は、空気にさらされた後でさえも安定であり、良好な充填特性を有し、また化学溶液においても剥離可能である。

30

【0072】

この新規な組成物成分 a) の一実施形態において、構造 (I) を有する可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物は、2 ~ 20 の範囲の n を有する。本発明の別の態様は、構造 (I) を有する置換された金属化合物は、 n が 2 ~ 20 である場合、複数の金属を有することができる。

【0073】

当該新規組成部の他の実施形態においては、構造 (I) を有する可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物は、成分 a) が $n = 1$ を有する。

40

【0074】

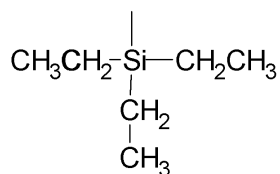
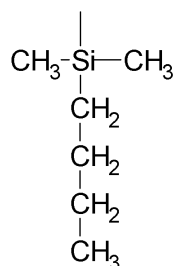
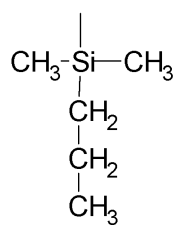
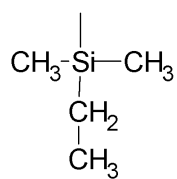
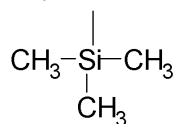
構造 (I) のマルチ - リガンド - 置換された金属化合物の可能な金属は、Ti、Zr および Hf である。

【0075】

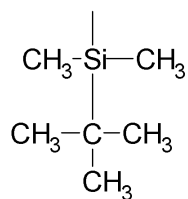
別の実施形態では、構造 (III) を有する少なくとも 2 個の炭素を有するケイ素含有有機部分 2) は、以下から成る群から選択されることができる。

【0076】

【化 2 0】



および



【 0 0 7 7】

本発明の別の実施形態では、新規な組成物は、構造 (I I I) を有する少なくとも 2 個の炭素を有するケイ素含有有機部分が R₇ 基を有する、構造 (I) の可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物構造 (V) を有する。

【 0 0 7 8】

この新規な組成物の別の好ましい実施形態では、構造 (I) を有する可溶性マルチ - リガンド - 置換された金属化合物は、有機部分 (I I) が以下から成る群から選択される。

【 0 0 7 9】

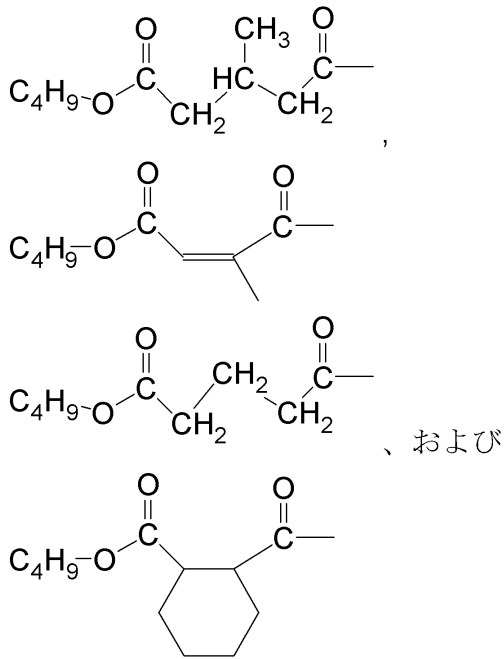
10

20

30

40

【化21】



10

【0080】

本発明の別の態様では、構造(I)の可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物は、有機部分である部分3)から選択される R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つを有し、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の合計の0モル%から50モル%まで存在する C_1 - C_8 アルキル部分からなる群から選択される。

20

【0081】

本発明の別の態様において、構造(I)を有する可溶性マルチ-リガンド-置換された金属化合物は、部分1)および2)からなる群から選択される R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を有し、ここで、部分1)は全部分の30~60mol%、部分2)は全部分の30~60mol%存在する。

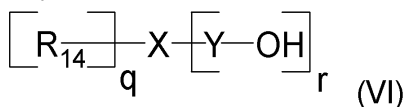
【0082】

新規な組成物中のポリオール化合物は構造(VI)を有し、

30

【0083】

【化22】



【0084】

ここで、 X はCまたはNであり、 q および r はそれぞれ、 X に結合した部分 R_{14} -および $Y-OH$ の数であり；

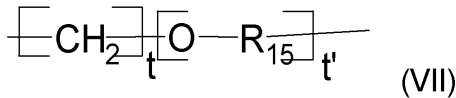
ここで、 r は少なくとも2であり、 q は0-2の範囲であり、 X がCである場合、 q と r の合計は4であり、 X がNである場合、 q と r の合計が3であり、

40

さらに、 R_{14} は水素、 C_1 ~ C_8 アルキル部分または C_2 ~ C_8 ヒドロキシアルキレン部分であり； X がNである場合、 Y は C_2 ~ C_8 アルキレン部分であり； X がCである場合、 Y は、直接原子価結合、 C_2 ~ C_8 アルキレン部分、構造(VII)を有するアルコキシアルキレン鎖を含む部分から独立して選択され、ここで、 R_{15} が C_2 ~ C_8 アルキレン部分であり、 t はアルコキシアルキレン鎖中に存在するアルコキシアルキレン単位の数を表し、 t が0~2であり、 t' は1~2である。

【0085】

【化23】



【0086】

この新規な組成物の別の態様では、構造(VI)を有するポリオール添加剤は構造(VII)を有するYを有し、さらにこのポリオール添加剤は500未満の質量平均分子量および250より高い沸点を有する。本発明の配合物のこの態様の1つの実施形態において、構造(VI)を有するポリオール添加剤は、構造(VII)を有するYを有し、質量平均分子量が300未満であり、沸点が300より高い。

10

【0087】

この新規な組成物の別の態様は、構造(VI)を有するポリオール添加剤は構造(VII)を有するYを有し、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ネオペンチルグリコール、グリセロールプロポキシレートおよびペンタエリスリトールエトキシレートからなる群から選択される。

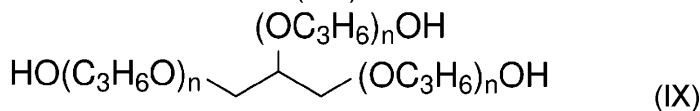
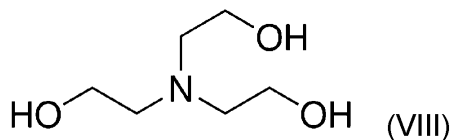
【0088】

この新規な組成物の別の態様においては、構造(VI)を有するポリオール添加剤は構造(VII)を有するYを有し、構造VIIII、IX、XIおよびXIIを有する化合物からなる群から選択される。

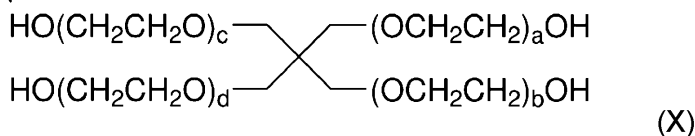
20

【0089】

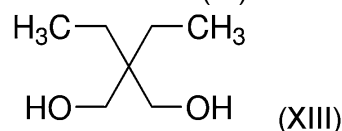
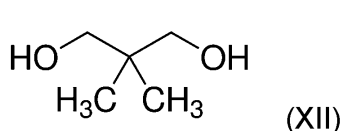
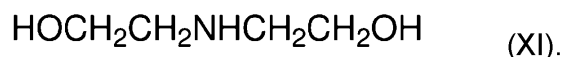
【化24】



ここで、 $n = 1 \sim 2$



ここで $a + b + c + d = 3 \sim 4$



【0090】

ここで開示された新規の化合物においては、溶媒としては、アルコール、エステル、ケトン、カルボン酸、アミド、芳香族部分、またはジケトンを含む溶媒または溶媒混合物から選択されることができる。適切な溶媒の具体例としては、低級アルコール($C_1 - C_6$)、例えば、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノールおよび4-メチル-2-ペンタノール、グリコール、例えば、エチレングリコールおよびプロピレングリコール、ジケトン、例えば、ジアセチル、アセチルアセトン、およびヘキサン-2,5-ジオン、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

40

50

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；カルボン酸塩、例えば、エチルアセテート、*n*-ブチルアセテートおよびアミルアセテート；ジ塩基性-酸のカルボン酸塩、例えば、ジエチルオキシレート、およびジエチルマロネート；グリコールのカルボン酸塩、例えば、エチレングリコールジアセテートおよびプロピレングリコールジアセテート；ならびに、ヒドロキシカルボン酸塩、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、エチルグリコレート、およびエチル-3-ヒドロキシプロピオネート；ケトンエステル、例えば、ピルビン酸メチルまたはピルビン酸エチル；アルコキシアルコール、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、エトキシエタノール、アルコキシカルボン酸エステル、例えば、メチル3-メトキシプロピオネート、エチル3-エトキシプロピオネート、エチル2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネート、またはメチルエトキシプロピオネート；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、例えば、ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトン；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、芳香族溶媒、例えば、アニソール、および、それらの混合物を含む。

10

【0091】

本発明の新規の組成物は、界面活性剤、表面平滑化剤、架橋添加剤、および熱活性化触媒などの、コーティングの特性を改善させる付加的な成分を含むことができ、例えば、低級アルコール($C_1 - C_6$ アルコール)、アルコキシアルコール、ラクトン、 $C_1 - C_2$ アルキルカルボン酸、表面平滑化剤(総固体の<5質量%)、ジアルコキシビス(ベータジケトエステル)(総固体の1-20質量%または5-10質量%)、ジアルコキシビス(ベータジケトン)(総固体の1-20質量%または5-10質量%)、熱酸発生剤、光酸発生剤、熱塩基発生剤、または、熱ラジカル発生剤などである。

20

【0092】

表面平滑化剤または界面活性剤は、ポリエチレングリコールドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレングリコールオクタデシルエーテル、ポリエチレングリコール *tert*-オクチルフェニルエーテル、フッ素ベースの界面活性剤、およびシリコンベースの界面活性剤、Brij 30、Brij 52、Triton X-100、FC 4430、KP 431の商品名を有する界面活性剤などとすることができる。

30

【0093】

さらに、新規の組成物を架橋させるために、架橋添加剤を添加することができ、例えば、ビスフェノールA-ベースのエポキシ化合物、ビスフェノールF-ベースのエポキシ化合物、ビスフェノールS-ベースのエポキシ化合物、ノボラック樹脂-ベースのエポキシ、ポリ(ヒドロキシスチレン)-ベースのエポキシ化合物、メラミン化合物、ベンゾグアナミン化合物、および尿素化合物である。

【0094】

また、被膜された組成物の熱硬化の間の架橋を補助するために、熱酸発生剤などの熱活性化触媒を組成物に添加することもできる。90より高い温度で、例えば、120より高い、および150より高い温度において、熱酸発生剤を活性化させることができる。熱酸発生剤としては、金属不含のスルホニウム塩およびヨードニウム塩であり、例えば、トリアリールスルホニウム、ジアルキルアリールスルホニウム、および非求核の強酸のジアリールアルキルスルホニウム塩、アルキルアリールヨードニウム、非求核の強酸のジアリールヨードニウム；ならびに、アンモニウム、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、非求核の強酸のテトラアルキルアンモニウム塩である。さらに、熱により分解され遊離スルホン酸を生じるアルキルの2-ニトロベンジルエステル、または、アリールスルホン酸、および他のスルホン酸のエステルである。他

40

50

の例としては、ジアリールヨードニウムパーフルオロアルキルスルホン酸塩、ジアリールヨードニウムトリス（フルオロアルキルスルホニル）メチド、ジアリールヨードニウムビス（フルオロアルキルスルホニル）メチド、ジアリールヨードニウムビス（フルオロアルキルスルホニル）イミド、ジアリールヨードニウム、または4級アンモニウムパーフルオロアルキルスルホネートである。不安定なエステル例としては、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；ベンゼンスルホン酸塩、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；フェノール性スルホネートエステル、例えば、フェニル、4-メトキシベンゼンスルホネート；4級アンモニウムトリス（フルオロアルキルスルホニル）メチド、および4級アルキルアンモニウムビス（フルオロアルキルスルホニル）イミド、有機酸のアルキルアンモニウム、例えば、10-カンファースルホン酸のトリエチルアンモニウムである。多種の芳香族（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、米国特許第3,474,054号、第4,200,729号、第4,251,665号、および第5,187,019号に開示されているものを含む。TAGは170~220の温度で非常に低い揮発性を有する。

【0095】

熱活性化過酸化化物も、また、本組成物中において使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、3,5-ジクロロベンゾパーオキサイドなどである。

【0096】

新規な組成物の一態様では、ポリオールは、組成物中の全固形分の60質量%未満の含有量および全固形分の3質量%超の含有量を有する。本発明の別の態様において、ポリオールは、全固形分の40質量%未満の含有量および組成物中の5質量%超の含有量を有する。

【0097】

この新規な組成物の別の態様は、溶液中の金属成分およびポリオール成分の固形分含量の総質量%が全固形分の0.5~50質量%の範囲である。本発明のこの態様の好ましい実施形態において、溶液中の金属成分およびポリオール成分の固形分含量の全質量%が1~35%の範囲である。

【0098】

同一または異なる金属を有する2種以上の金属化合物を配合物に使用することができる。総金属化合物は、使用される場合、全固形分を基準にして40~97質量%または60~95質量%の範囲にある。

【0099】

架橋添加剤は、固体を基準として2~15質量%の間で存在してもよい。他の添加剤、例えば湿潤剤、界面活性剤、消泡剤、チキソトロップ剤などを添加してもよい。

【0100】

この新規な組成物は、空気にさらされたときに安定であり、貯蔵される。これらの材料は、24時間まで空気に曝され、その後、コーティング欠陥などのリソグラフィ特性の劣化なしに、少なくとも1週間保存され得る。さらに、新規な材料は、硬化膜を除去する化学溶液などの湿潤剥離溶液によって除去することができる。

【0101】

当該新規組成物は、基材、例えば、低誘電率材料、シリコン、金属表面により被膜されたシリコン、銅被膜シリコンウエハ、銅、アルミニウム、ポリマー樹脂、二酸化ケイ素、金属、ドーパされた二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、ポリケイ素、セラミック、アルミニウム/銅混合物、金属窒化物、例えば、AlN；ガリウムヒ素、および、他のIII-V族の化合物などの基板表面上に被膜することができる。基板は、他の反射防止コーティングまたは下層であることもでき、例えば、高炭素下層で被膜された下層である。基板は上記材料から作製された幾つかの層を含むことができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

新規な組成物は、当業者に周知の技術、例えば浸漬、スピンコーティングまたは噴霧を用いて基板上にコーティングされる。組成物の膜厚は約 3 nm ~ 約 6 0 0 nm、例えば約 5 nm ~ 約 5 0 0 nm の範囲である。

【 0 1 0 3 】

組成物は、ビアホールまたはトレンチでパターン化されたフォトレジスト上にコーティングされてもよい。フォトレジストのビアホールまたはトレンチの形態の深さに応じて、コーティングの膜厚は、約 2 0 nm ~ 約 9 0 0 nm の範囲であり、例えば約 4 0 nm ~ 約 7 0 0 nm である。コーティングは、溶媒の大部分を除去して硬化を誘導するのに十分な時間、ホットプレートまたは対流式オープン上でさらに加熱してもよい。硬化温度は約 1 5 0 ~ 約 4 0 0 で約 3 0 秒 ~ 約 5 分間、例えば約 2 0 0 ~ 約 3 0 0 で約 1 ~ 約 2 分間であり得る。

【 0 1 0 4 】

ある使用形態においては、フォトレジストを最初に新規のコーティング上それ自体に被膜し、一方、他の使用においては新規のコーティングをビアホールおよび/またはトレンチを含む画像形成されたレジストフィルムに適用し充填化合物として作用させる。

【 0 1 0 5 】

フォトレジストは、半導体産業で使用される任意の種類であってよいが、但し、フォトレジスト中の光活性化化合物および反射防止コーティングが、イメージング・プロセスで使用される露光波長で実質的に吸収することを条件とする。液浸リソグラフィに有用なフォトレジストが好ましい。典型的には、液浸リソグラフィを用いた画像形成に適したフォトレジストを使用してよく、この際、このようなフォトレジストは、1.85 を超える屈折率を有し、かつ 7 5 ° ~ 9 5 ° の範囲の水接触角を持ち疎水性でもある。

【 0 1 0 6 】

今日までに、微細化に著しい進歩をもたらしたいくつかの主な深紫外線 (u v) 露光技術が存在し、2 5 0 nm ~ 1 0 nm の化学線、たとえな、2 4 8 nm、1 9 3 nm、1 5 7 および 1 3 . 5 nm の化学線である。化学的に増幅されたフォトレジストがしばしば使用される。2 4 8 nm のためのフォトレジストは典型的には、米国特許第 4 , 4 9 1 , 6 2 8 号および米国特許第 5 , 3 5 0 , 6 6 0 号に記載されているものなど、置換ポリヒドロキシスチレンおよびそのコポリマー/オニウム塩をベースとしている。他方で、1 9 3 nm および 1 5 7 nm で露光するためのフォトレジストは、芳香族がこの波長では不透明であるので、非芳香族ポリマーを必要とする。米国特許第 5 , 8 4 3 , 6 2 4 号および米国特許第 6 , 8 6 6 , 9 8 4 号は、1 9 3 nm 露光に有用なフォトレジストを開示している。一般に、脂環式炭化水素を含有するポリマーは、2 0 0 nm 未満で露光するためのフォトレジストに使用される。脂環式炭化水素は、多くの理由でポリマーに組み込まれるが、それというも主に、これらはエッチング耐性を改善する比較的高い炭素と水素との比を有し、低波長でも透明性をもたらす、比較的高いガラス転移温度を有するためである。米国特許第 5 , 8 4 3 , 6 2 4 号は、無水マレイン酸と不飽和環式モノマーとのフリーラジカル重合により得られるフォトレジストのためのポリマーを開示している。米国特許第 6 , 4 4 7 , 9 8 0 号および米国特許第 6 , 7 2 3 , 4 8 8 号に記載されていて、参照により本明細書に組み込まれるものなどの、任意の知られている種類の 1 9 3 nm フォトレジストを使用することができる。1 5 7 nm に感光性があり、懸垂フルオロアルコール基を有するフッ素化ポリマーをベースとするフォトレジストの 2 つの基本的なクラスは、その波長で実質的に透明であることが知られている。一方のクラスの 1 5 7 nm フルオロアルコール・フォトレジストは、フッ素化ノルボルネンなどの基を含有するポリマーに由来し、金属触媒またはラジカル重合を使用してテトラフルオロエチレンなどの他の透明なモノマーとホモ重合または共重合される (米国特許第 6 , 7 9 0 , 5 8 7 号および米国特許第 6 , 8 4 9 , 3 7 7 号) 。一般に、これらの材料はより高い吸光度をもたらすが、それらの高い脂環式含分により、良好なプラズマ・エッチング耐性を有する。さらに最近では、ポリマー主鎖が、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - 4

10

20

30

40

50

- ヒドロキシ - 1, 6 - ヘプタジエンなどの不斉ジエンの環化重合（米国特許第 6, 8 1 8, 2 5 8 号）またはフルオロジエンとオレフィンとの共重合（米国特許第 6, 9 1 6, 5 9 0 号）に由来する 1 5 7 n m フルオロアルコール・ポリマーの群が記載された。これらの材料は、1 5 7 n m で許容可能な吸光度をもたらすが、フルオロ - ノルボルネン・ポリマーに比べてその脂環式含分が低いので、より低いプラズマ・エッチング耐性を有する。これら 2 つの群のポリマーは、第 1 の種類のポリマーの高いエッチング耐性と第 2 の種類のポリマーの 1 5 7 n m での高い透明性とのバランスをもたらすために、ブレンドし得ることが多い。1 3 . 5 n m の極紫外線（EUV）を吸収するフォトレジストが特に有用であり、当分野で知られている。したがって、約 1 2 n m ~ 約 2 5 0 n m の範囲を吸収するフォトレジストが有用である。新規なコーティングはまた、ナノインプリンティングおよび電子線レジストを伴う工程においても使用することができる。

10

【0107】

コーティングプロセスの後、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。露光されたフォトレジストは、次いで、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、水性アルカリ性溶液、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を含む水性アルカリ性溶液である。典型的には、2 . 3 8 質量%のTMAHが使用される。現像剤は、更に、一種またはそれ以上の界面活性剤を含んでもよい。現像の前及び露光の後に任意選択に加熱ステップをプロセスに組み入れることができる。

20

【0108】

新規組成物を使用する本発明のプロセスの 1 つの態様では、基板がパターン形成された基板であり、例えばビアホール、トレンチ、ホールまたは他の中空トポグラフィ形態を含むパターン形成された有機ポリマー（例えばパターン化フォトレジスト）であり、フィルムをバーク処理した後、フォトレジストの上部を覆う組成物を適切なプラズマまたは化学的剥離剤で除去するステップをさらに含む。適切なプラズマの例としては、フッ素化炭化水素、例えば CF_4 または無機フッ素化合物、例えば SF_6 などを含むプラズマである。

【0109】

本発明のプロセス（工程）の一態様においては、パターン化された基板がパターン化された有機ポリマー層である場合、当該工程は、パターン化された有機ポリマーを酸素プラズマで除去して元のパターン化フォトレジストのネガ型画像を形成するステップをさらに含む。本発明の方法の一実施形態において、パターン化された有機ポリマーは、パターン形成されたフォトレジストである。

30

【0110】

一実施形態では、パターン化された基板が電子デバイスの一部である場合、新規組成物は、代替的に、金属酸化物を形成するために膜を硬化させた後に化学溶液中で部分的に除去される充填材料として代替的に使用することができる。形態内の残りの金属酸化膜は、ゲート誘電体としての高K（誘電体）材料に使用して、電流リークを改善することができる。

【0111】

有利には、新規の金属層は、ここに記載されるように、化学溶液である剥離剤を使用して除去することができる。金属酸化物のウェット剥離性は、ドライエッチング手順と比較して、単純で低コストのリワーク工程を提供する。

40

【0112】

ポリオールを含む組成物は、比較例に記載されているような良好な充填性能を有するために重要である。コーティングされた形態を走査型電子顕微鏡で調べた。意外にも、ポリオールなしでは、非常に大きなボイドが同様の処理条件下で観察された。ポリオールを含む新規な組成物からのコーティングされたフィルムは、コーティングの均一性、コーティングの厚さ、コーティングの均一性、コーティング欠陥またはコーティングボイド形成のような他の望ましいコーティング特性を保持しながら、ボイド形成を有さなかった。添加

50

されたポリオールを用いた配合物はまた、良好な保存安定性を有し、これらの配合物は、室温で数ヶ月にわたって安定であったか、または40の強制老化下で1週間安定であり、コーティング特性に変化を示さなかった。

【0113】

上記で引用した文献はそれぞれ、全ての目的に関してその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方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定または減縮することを意図したのではなく、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は解釈するべきではない。

【実施例】

【0114】

以下の例において金属酸化物コーティングの屈折率値(n)及び減衰係数(k)は、J. A. Wooliam VASE 32 エリプソメータで測定した。

【0115】

ポリマーの分子量は、Water 2695 Alliance Separation Module またはその同等品、ウォーターズデュアル波長UV検出器(Water s Dual Wavelength UV Detector, Model 2487) またはその同等品、Waters 示差屈折計、モデル2414、Detector 同等物を備えたゲル透過クロマトグラフィーで測定し、Shodex カラムセットは以下のとおりである：一つのShodex GPC KF-801 (1.5×10^3) カラム、二つのShodex GPC KF-802 (5×10^3) カラム、および一つのShodex GPC KF-804 (4×10^5) カラム。移動相は、UV安定化THF HPLC 等級であり、分子量標準は、American Standards Corporation および Millipore Corporation または同等のものによって供給されるポリスチレン標準のセットであった。

【0116】

AZ (登録商標) ArF シンナー (Thinner、希釈液) は、EMD Performance Materials Corp. (70, Meister Ave., Somerville, NJ) から入手した。特に示さない限り、Ti (IV)、プトキシドポリマー (BTP)、ペンタエリスリトールエトキシレート (3/4 EO/OH) および他の化学薬品を Sigma-Aldrich Corp (セントルイス、ミズーリ州、米国) から、購入した。

【0117】

合成例 1

40 g の Ti (IV) BTP (プトキシドポリマー) ポリマーを 52 g の ArF 希釈溶媒 (70% PGMEA、30% PGME) に溶解し、N₂ 下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を 50 に上げ、一方、トリメチルシラノール 12 g を上記 Ti BTP に滴下した。反応を 60 で 2 時間維持した。次いで、20 g の 1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物と 20 g の r F 希釈溶媒を上記反応混合物と混合し、60 で約 1 時間反応させた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密閉した。シクロヘキサン中で生成物溶液の FT - IR スペクトルを取った。970 cm⁻¹ の FT - IR 共鳴を Ti - O - Si 伸縮振動数に割り当てた。

【0118】

合成例 2

40 g の Ti (IV) BTP ポリマーを 58 g の ArF 希釈溶媒に溶解し、N₂ 下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を 50 に上げ、トリメチルシラノール 18 g を上記 Ti BTP 溶液に滴下した。反応を 60 で 2 時間維持した。次いで、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物 30 g および ArF 希釈溶媒 30 g を上記反応混合物と混合し、60 で約 1 時間反応を続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。シクロヘキサン中で生成物溶液の FT - IR スペクトルを取った。

10

20

30

40

50

970 cm⁻¹のFT-IR共鳴をTi-O-Si伸縮振動数に割り当てた。

【0119】

合成例3

40gのTi(IV)BTTPポリマーを58gのArF希釈溶媒に溶解し、N₂下で反応容器に注いだ。攪拌しながら50に昇温し、トリメチルシラノール18gを上記TiBTTP溶液に滴下した。反応を60で2時間維持した。次いで、無水シトラコン酸22gおよびArF希釈溶媒22gを上記反応混合物と混合し、反応を60で約1時間続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。シクロヘキサン中で生成物溶液のFT-IRスペクトルを取った。970 cm⁻¹のFT-IR共鳴をTi-O-Si伸縮振動数に割り当てた。

10

【0120】

合成例4

450gのシトラコン酸無水物、600gのTi(IV)ブトキシドポリマーおよび1050gのArF希釈を攪拌して混合し、フラスコ内で窒素下で加熱した。反応を50で約4時間維持した。室温まで一晩冷却した後、固形分50%の生成物を茶色の瓶に貯蔵した。プロトンNMRは生成物中に無水カルボニルを示さなかった。シクロヘキサン中のFT-IRスペクトルは、Ti-OBu共鳴に起因する~1100 cm⁻¹でのピークの減少を示し、Ti-OC(=O)R共鳴による1570 cm⁻¹での新しいブロードなピークを示した。

【0121】

20

合成例5

40gのTi(IV)BTTPポリマー、22.5gのシトラコン酸無水物および50gのPGMEA/PGME70:30を攪拌して混合し、フラスコ内で窒素下で加熱した。反応を50で約2時間維持した。PGMEA/PGME70:30の15g中のノナフルオロブタン-1-スルホン酸2.5gを反応容器にゆっくりと加えた。50でさらに2時間反応させた。室温まで冷却した後、固形分50%の生成物を茶色の瓶に貯蔵した。シクロヘキサン中で採取したFT-IRスペクトルは、Ti-OBu共鳴に起因する~1100 cm⁻¹のピークの減少、およびTi-OC(=O)R共鳴に起因する1570 cm⁻¹の新しいブロードなピークを示した。

【0122】

30

合成例6

シトラコン酸無水物15g、Ti(IV)ブトキシドポリマー40gおよびArF希釈55gを攪拌混合し、フラスコ内で窒素下で加熱した。反応を50で約4時間維持した。室温まで一晩冷却した後、固形分50%の生成物を茶色の瓶に貯蔵した。プロトンNMRは生成物中に無水物を示さなかった。シクロヘキサン中で採取したFT-IRスペクトルは、Ti-OBu共鳴に起因する~1100 cm⁻¹のピークの減少、およびTi-OC(=O)R共鳴に起因する1570 cm⁻¹の新しいブロードなピークを示した。

【0123】

合成例7

200gのHf(IV)テトラn-ブトキシドを276gのArF希釈溶媒に溶解し、N₂下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を50に上げ、トリメチルシラノール76gを上記溶液に滴下した。反応を60で2時間維持した。127gの1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物と127gのArF希釈溶媒とを上記反応混合物と混合し、反応を60で約1時間続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。

40

【0124】

合成例8

Zrテトラn-ブトキシド200gをArF希釈溶媒246.5gに溶解し、N₂下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を50に上げ、トリメチルシラノール77.5gを上記溶液に滴下した。反応を60で2時間維持した。次いで、1,2-シクロヘキサ

50

ンジカルボン酸無水物 103 g および ArF 希釈溶媒 103 g を上記反応混合物と混合し、反応を 60 で約 1 時間続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。

【0125】

合成例 9

200 g の Zr テトラ - t - ブトキシドを 262 g の ArF 希釈溶媒に溶解し、N₂ 下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を 50 に上げ、トリメチルシラノール 62 g を上記溶液に滴下した。反応を 60 で 2 時間維持した。次いで、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸無水物 103 g および ArF 希釈溶媒 103 g を上記反応混合物と混合し、60 で約 1 時間反応を続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。

10

【0126】

合成例 10

40 g の Hf (IV) テトラ n - ブトキシドを 56 g の AZ (登録商標) ArF 希釈溶媒に溶解し、N₂ 下で反応容器に注いだ。攪拌しながら温度を 50 に上げ、トリメチルシラノール 15.4 g を N₂ 下で攪拌しながら上記溶液に滴下した。反応混合物を 60 で 2 時間維持した。その後、75.6 g の AZ (登録商標) ArF 希釈溶媒中の 32.4 g の p - トルエンスルホン酸一水和物を反応混合物に加え、反応を 60 で 1 時間続けた。室温まで一晩冷却した後、生成物を茶色の瓶に貯蔵し、注意深く密封した。

【0127】

20

配合物およびコーティング例 1

合成例 1 (または合成例 2 - 6 のいずれか) の金属ポリマー 14.6 質量% およびトリエタノールアミン 5.4 質量% を含有する 20 質量/質量% 溶液を PGMEA / PGME 70 : 30 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、250 で 60 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、XSEM 画像によって良好なコーティング品質を示した。

【0128】

配合物およびコーティング例 2

合成例 1 の金属ポリマー 12 質量% とペンタエリスリトールエトキシレート (3 / 4 EO / OH) 8 質量% を含有する 20 質量/質量% 溶液を PGMEA / PGME 70 : 30 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、250 で 60 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、XSEM 画像によって良好なコーティング品質を示した。

30

【0129】

配合物およびコーティング例 3

合成例 4 の金属ポリマー 10 質量% とペンタエリスリトールエトキシレート (3 / 4 EO / OH) 10 質量% を含む 20 質量/質量% 溶液を PGMEA / PGME 70 : 30 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、250 で 60 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、XSEM 画像によって良好なコーティング品質を示した。

40

【0130】

配合物およびコーティング例 4

合成例 7 (または合成例 7 のいずれか) の金属ポリマー 22.0 質量% およびトリエタノールアミン 3.0 質量% を含有する 25 質量/質量% 溶液を PGMEA / PGME 70 : 30 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、250 で 60 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、XSEM 画像によって良好なコーティング品質を示した。

【0131】

配合物およびコーティング例 5

合成例 8 (または合成例 9) の金属ポリマー 21.8 質量% およびトリエタノールアミ

50

ン 3 . 2 質量%を含有する 2 5 質量%溶液を、P G M E A / P G M E 7 0 : 3 0 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、2 5 0 で 6 0 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、X S E M 画像によって良好なコーティング品質を示した。

【 0 1 3 2 】

配合物およびコーティング例 6

合成例 8 の 2 0 質量%の金属ポリマーと 5 質量%のトリエタノールアミンを含む 2 5 質量%溶液を P G M E A / P G M E 7 0 : 3 0 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、2 5 0 で 6 0 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、X S E M 画像によって良好なコーティング品質を示した。

10

【 0 1 3 3 】

配合物およびコーティング例 7

合成例 1 0 の金属ポリマー 1 4 . 6 質量%およびトリエタノールアミン 5 . 4 質量%を含有する 2 0 質量%溶液を、P G M E A / P G M E 7 0 : 3 0 溶媒中で調製した。十分に混合した後、溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、2 5 0 で 6 0 秒間ベークした。コーティングされたウェハは、X S E M 画像によって良好なコーティング品質を示した。

【 0 1 3 4 】

ベーク後のフィルム中の金属質量%の測定

配合物例 1 , 2 または 3 を別々にコーティングし、適切な温度、通常はシリコンウェハ上で 2 5 0 / 6 0 秒 ~ 3 0 0 / 6 0 秒でベークした。フィルム中の金属質量%は、元素分析および T G A 質量損失測定によって測定した。2 つの方法の結果は一致していた。測定された総金属酸化物含有量は、2 5 0 / 6 0 s ~ 3 0 0 / 6 0 s 焼成条件でフィルム中 2 0 ~ 4 0 質量%の範囲であった。このフィルムは、主に、すべての場合に元素分析に基づいてケイ素含量の少ないチタン化合物で構成されていた。

20

【 0 1 3 5 】

金属酸化膜の誘電率の測定例

配合例 4 および 6 をシリコンウェハ上に塗布して 2 5 0 / 6 0 秒で焼成し、膜厚 2 0 0 n m の金属酸化物膜を得た。外部 H P 3 8 9 0 A メーターを 1 0 0 k H z で使用した容量測定に基づいて、金属酸化物フィルムの誘電体定数 K を算出した。配合例 4 は K = 4 . 5 のフィルムをもたらし、配合例 6 は有機化合物の K 値 (< 4) より高い K = 5 . 1 のフィルムを生じた。

30

【 0 1 3 6 】

ビアホール充填性評価例 1

配合例 1 ~ 7 を、6 5 0 n m の深さを有する 7 0 , 8 0 , 9 0 および 1 0 0 n m サイズのビアホールを有するシリコンウェハ上に個別にコーティングし、2 5 0 / 6 0 秒で焼成した。ここで、ビアホールは半密集で隔離され、それぞれ 1 : 1 , 1 : 1 . 4 , 1 : 6 のホール対スペース比を有する独立したパターンである。被覆されたウェハを走査型電子顕微鏡で検査したところ、いずれの場合においても良好な充填性能がボイドなしで観察された。

40

【 0 1 3 7 】

比較ビア充填性評価例 1

合成例 1 ~ 1 0 の金属ポリマーを含有する個々の 2 0 質量%溶液を、P G M E A / P G M E 7 0 : 3 0 溶媒中で調製した。金属ポリマーの完全な溶解のために混合した後、溶液を個別にスピンコートし、6 5 0 n m の深さを有する 7 0 , 8 0 , 9 0 および 1 0 0 n m のサイズのビアホールを有するシリコンウェハ上で 2 5 0 / 6 0 秒でベークした。ビアホールは、1 : 1 , 1 : 1 . 4 , 1 : 6 のそれぞれのホール対スペース比で半密集し孤立したパターンで配置されていた。個々にコーティングされたウェハを走査型電子顕微鏡で検査した。すべての場合において、有意な空隙が観察された。これらの比較例は、「ビア充填性評価例 1 」に示されているように、類似の条件下で良好なビア充填性能を付

50

与した、新規な組成物中のポリオールが存在により予期されない結果を示した。

フロントページの続き

- (74)代理人 100111486
弁理士 鍛冶澤 實
- (74)代理人 100139527
弁理士 上西 克礼
- (74)代理人 100164781
弁理士 虎山 一郎
- (72)発明者 ヤオ・フェイロン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08536、ブレンズボロ、マディソン・ドライブ、4
5
- (72)発明者 ウルファー・エリザベス
アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア州 18020、ベスレヘム、フリーダム・コート、122
- (72)発明者 ミューレン・セイレム・ケイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07932、フロラム・パーク、バーチ・レーン、11
- (72)発明者 ディオセズ・アルバート・ディー
アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア州 18902、ドイレスタウン、リンカー・サークル、54
21
- (72)発明者 チョ・ジュンヨン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、マルシア・ウェイ、2
78

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2004-277621(JP,A)
特表2016-508963(JP,A)
特開2003-165841(JP,A)
特開平7-003211(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14
C08K 5/00 - 5/59
G03F 7/00 - 7/42
CAplus/REGISTRY(STN)