

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5378420号
(P5378420)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/06 (2006.01) CO8L 101/06
CO8L 83/06 (2006.01) CO8L 83/06
CO8L 61/06 (2006.01) CO8L 61/06
CO8K 5/42 (2006.01) CO8K 5/42

請求項の数 2 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-547789 (P2010-547789)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成21年2月20日 (2009.2.20)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2011-513514 (P2011-513514A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, 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
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011.4.28)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/034655	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02009/108574		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成21年9月3日 (2009.9.3)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成24年2月13日 (2012.2.13)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	61/031, 328	(74) 代理人	100101373
(32) 優先日	平成20年2月25日 (2008.2.25)		弁理士 竹内 茂雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100118902
前置審査			弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工可能な無機及び有機ポリマー配合物、それらの製造方法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー配合物であって、
 少なくとも1つのシラノール官能基を含む少なくとも1種のシロキサンポリマー；
 少なくとも1種の酸源；
 少なくとも1種の溶剤；及び
 該ポリマーと反応する少なくとも1種の酸活性化架橋剤であって、グリコールウリル、アルコキシグリコールウリル、多数のアルキルオール基を有する尿素、又はそれらの組み合わせからなる酸活性化架橋剤を含むポリマー配合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリマー配合物から形成される透明なフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、本願出願人による2008年2月25日付け米国仮出願第61/031328号（本願明細書中にその全体が援用されるものとする。）に関して優先権を主張する特許協力条約出願である。

【0002】

本発明は、加工可能な無機及び有機ポリマー配合物、並びにそれらの製造方法及び使用

に関する。

【背景技術】

【0003】

いかなる場所にも持ち運びできるように形成された電子部品、光学電子部品又は他の部品を消費者に提供する動きは、幅広い範囲の技術の小型化を促進している。携帯電話から太陽電池に至るまで、マイクロ電子デバイス及び光学電子デバイスの加工において、低コストで付着させることができ、透明であり、限られた熱予算内で硬化することができ、かつ、複雑なデバイス及び相互連結構造によって生じるトポグラフィーの平坦化をもたらすことが可能な材料に対する一般的な需要が存在する。

【0004】

トポグラフィーは、誘電体のギャップフィル(gap-fill)及び平坦化要件を要求する加工処理において材料を選択的に付加又は除去するプロセスから生じる。フレキシブル・ディスプレイのように新たに生まれた用途では、平坦化又は基板平滑化も要求する厳しいトポグラフィー(表面粗さ)を有するプラスチック基板が用いられる。

【0005】

有機材料は、硬化温度が高いために用途が限定されている。例えば、ハネウエル・インターナショナル社製造のT27ACCULO(登録商標)などのいくつかのノボラック系組成物は、耐溶剤性フィルムを製造するために275もの高温に加熱する必要がある。このような高温を使用すると、酸化反応のような競合反応を招いてフィルムを黄変又は暗色化を生じるが、このような結果はディスプレイの用途では受け入れられない。

【0006】

シロキサン系無機材料は光学的透明性が高いが、これらの無機材料は300より低い温度では部分的にのみ架橋し、従って、デバイス特性を損なう可能性のある残留シラノールを含有する。ガス発生、低い絶縁破壊強度及び高い漏出性は、シロキサン系フィルム中の残留シラノールに起因する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、優れた平坦化及びギャップフィル、良好な熱安定性、低いガス発生及び優れた配合物保存寿命を示し、同時に、いくつかの態様では、得られたフィルムの黄変又は暗色化を最小限に抑制する、低温熱硬化性ポリマー配合物系を開発することが理想的である。特定の化学的性質に加えてこれらのフィルムの配合法は有機及び無機ポリマーに共通である必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本明細書中に開示されるポリマー配合物は、少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含む少なくとも1種のポリマー、少なくとも1種の酸源、及びポリマーと反応する少なくとも1種の酸活性化架橋剤を含む。本発明の態様では、これらのポリマー配合物は、本発明の架橋剤を含まないポリマー配合物に比べて、比較的低い温度で硬化する。これらの本発明の配合物から形成される透明なフィルムについても開示する。

【0009】

少なくとも1種の少なくとも1つのフェノールに基づくポリマー；少なくとも1種の溶剤；少なくとも1種の酸活性化架橋剤；及び、少なくとも1種の酸源を含む有機透明フィルム組成物も開示する。ある態様では、少なくとも1種のノボラックポリマー；少なくとも1種のグリコールウリル架橋剤；及び、少なくとも1種の酸源を含む有機透明フィルムを開示する。基板上に、本明細書に開示する配合物を付着させ、配合物又は組成物を200以下で硬化させることによって改善された透過率を有する有機透明フィルムの形成する方法を開示する。

【0010】

少なくとも1つのシラノール系ポリマー；少なくとも1種の溶剤；少なくとも1種の酸

10

20

30

40

50

活性化架橋剤；及び、少なくとも１種の酸源を含む無機透明フィルム組成物を開示する。基板上に、本明細書中に開示する配合物を付着させ、配合物又は組成物を２００以下で硬化することによって無機透明フィルムを形成する方法を開示する。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の反応経路を示す。

【図２】本発明の態様の架橋メカニズムを示す。

【図３】本発明の無機ポリマー材料を用いるスパーサーの概念図を示す。

【図４】本発明の無機ポリマー材料を用いるガラスレジストの概念図を示す。

【図５】本発明の有機ポリマー組成物の各被覆に３連ホットプレートを使用する（ベーク温度１３５／６０秒）一連の逐次コーティングを実施する場合のフィルム厚さを示す。

【図６】１０／分での３００までの単一熱上昇を用いる、本発明の有機ポリマー配合物の熱重量分析データを示す。

【図７】２２０までの２つの逐次的な温度サイクルにかけられた本発明の有機ポリマー配合物の熱重量分析データを示す。

【図８】３００までの２つの逐次的な温度サイクルにかけられた本発明の有機ポリマー配合物の熱重量分析データを示す。

【図９】４つの異なるベーク温度にかけられた本発明の有機ポリマー配合物の n （屈折率）及び k （吸収係数）を示す。

【図１０】窒素の下でベークした本発明の有機ポリマー配合物についての％透過率対波長の関係を示す。

【図１１】空气中でベークした本発明の有機ポリマー配合物についての％透過率対波長の関係を示す。

【図１２】窒素下、３００でベークした本発明の有機ポリマーフィルムの従来のノボラック系ポリマーフィルム（Accuflo-T27）に対する透明度を示す。

【図１３】ガラス標準と共に空气中で２５０でベークしたポリ（４-ビニルフェノール）及びノボラックポリマーの％透過率を示す。

【図１４】PVPポリマーがノボラックポリマーよりも耐酸化性であり、従って光学的により透明である理由を説明する化学構造を示す。

【図１５】テトラブトキシグリコールウリル架橋剤（D）と比べて２５０～４２５nmの範囲で光学透過率が高くなることを証明する一連の架橋剤（メラミン/ベンゾグアナミン/尿素-ホルムアルデヒド架橋剤）の％透過率データを示す。

【図１６】異なる架橋剤を含有する本発明の有機配合物から形成されるフィルムについてのベーク温度と耐溶剤性の関係を示す。

【図１７】異なる温度で活性化する触媒を用いる３種類の本発明の有機配合物についてのベーク温度と耐溶剤性の関係を示す。

【図１８】本発明の有機ポリマー配合物から形成されるフィルムを用いたセミグローバルな平坦化を示す。これはフィールド領域から密なトレンチの配列までの平均段高差として表される。

【図１９】４０で貯蔵された、異なる触媒を含有する本発明の有機配合物の標準化された分子量を示す。

【図２０】２５０～８００nmにおける異なる架橋剤を含有する本発明の有機配合物から形成されたフィルム並びにガラス標準の％透過率を示す。

【図２１】TAG濃度に対するPGMEA溶剤抵抗試験の後に残るフィルムの厚さを示す。０．１２５％TAGでも、フィルムは７５％を超えるフィルム保持率を有している。

【図２２】本発明の無機ポリマー配合物から形成されたフィルム中に高レベルのTAG（Nacure1557）を用いて架橋開始温度を測定するための例を示す。

【図２３】本発明の無機ポリマー配合物から形成されたフィルム中にNacure1557を用いる耐溶剤性に必要な最低TAGレベルの測定を示す。

【図２４】TAG2690を含有する本発明の無機ポリマーから形成されたフィルムの耐

10

20

30

40

50

溶剤性対ベーク温度の関係を示す。

【図25】TAG2690を含有する本発明の無機ポリマー配合物から形成されたフィルムの重量平均分子量対ベーク温度の関係を示し、Mwが温度と共に著しく増加しないことを証明する。

【図26】p-トルエンスルホン酸を含有する本発明の有機ポリマー配合物から形成されたフィルムの重量平均分子量対ベーク温度の関係を示し、ゲル化の前にMwが急速に増加することを証明する。これに対して、ACCU LFO T-31（有機材料を使用する）の遊離酸タイプはゲル化の前にMwが急激に上昇することを示す。

【図27】表6に示す本発明の有機配合物の耐溶剤性対ベーク温度の関係を示す。

【図28】ベーク後の本発明の有機及び無機ポリマー配合物混合物から形成されたフィルムの屈折率の関係を示す。これは、相対組成を変化させることによって屈折率を調節することができることを証明している。

【図29】硬化後の本発明の有機及び無機ポリマー配合物混合物から形成されたフィルムの屈折率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

優れた平坦化及びギャップフィル（＞94％）、良好な熱安定性、低いガス発生（硬化温度で＜ 10^{-7} トル）、及び優れた配合物保存寿命（40℃で＞3ヶ月）を示す低温熱硬化性ポリマー配合物系が開発された。これらの材料はフォトレジストトラック及び他のポリマー付着系と混和性を示し、薄膜トランジスター及び柔軟性基板用の犠牲層エッチバック平坦化、永久不動態化／平坦化誘電性コーティング、マイクロ電気機械システム（MEMS）用の犠牲誘電体のような用途に、及びアンダーフィル及びウエハー結合材料として有用である。

【0013】

本発明の配合物及び材料は、a) 熱に敏感な基板、例えば柔軟な又は可塑性基板上での使用が可能な耐低温溶剤性、b) 高温（不活性雰囲気中）で処理されても出発ポリマー（有機ポリマーの場合）と比べて高い透明性、c) 優れた配合物安定性、d) 優れたギャップフィル／平坦化能力、e) 高粘度溶液を使用することなく多重コーティングによって厚いフィルムをつくることのできる能力、f) 3層平版印刷法における下地層としての有用性、ディスプレイ用途における有用性、有機及び無機ポリマーのハイブリッドシステムを用いる屈折率及び腐食性の調節における有用性、g) 安定かつ高い電気特性（例えば液晶ディスプレイにおける安定電圧保持比）を提供する能力、及びh) MEMSに基づくデバイスにおいて犠牲的平坦化誘電体を形成する能力を有する。以下に記載するように本発明の方法及び合成は有機及び無機ポリマーの両者を用いるときも一般的に共通である。

【0014】

これらの様々な用途に対する本発明の性能上の要求は、周到かつ具体的な配合物の最適化により得られる。成分が適切に選択されなければ、脱湿、ベーク処理中の揮発及びフィルム黄色化、並びに粒子形成及び平坦化不良が有機フィルムに生じうる。極端な場合には、いくつかのポリマー配合物はベーク中に目に見えるスモークが生じ、時を経て装置に凝縮物及び粒状物が堆積する。

【0015】

化学者と装置メーカーとの間の緊密な協力により、コーティング及び揮発の問題の除去及び／又は解消が行われてきた。配合物は、調整すると、特定のベーク温度で特定の性質（例えば耐溶剤性）をもたらし、また、光学的反射能、透明性及び指数整合性のレベルを変化させるように調整することができる。平坦化を犠牲にすることなく特定の性質を調整するために、これらの配合物は、半導体及び光学電子ディスプレイ用の優れた候補配合物になることができる。

【0016】

本発明の無機材料は、有機類似材料と同様の多くの性質（耐低温溶剤性コーティング並びに優れた平坦化ギャップフィル性など）を示すが、架橋剤と残留シラノール官能基との

10

20

30

40

50

反応によるものとされるこのアプローチの結果として電気的性質の改善も示す。このような改善は、オルガノシロキサンポリマー上にフェノール性官能基又は他の有機アルコール性官能基を含む有機基を必要とすることなく達成することができる。

【0017】

本発明の無機ポリマー配合物は優れた平坦化及び光学的透明性をもたらし、厚さは1回のコーティングで1000 ~ 5 μm であり、最低架橋温度は120 である。フィルムは、基本構造が有機及び無機分子の両方で形成されている点でハイブリッドである。本発明の無機ポリマーフィルムはディスプレイ、MEMSデバイス、カラーフィルター及びタッチパネルに適用される平坦化フィルムとして適している。

【0018】

本発明の有機ポリマー配合物は優れたギャップフィル及び平坦化をもたらし、1回のコーティングで広い範囲のフィルム厚さ(300 ~ 5 μm)を有し、中間ベークを伴う多重コーティングは厚いフィルム(12 μm を越える)となり、隣接フィルムへの接着は良好であり、最低硬化温度は約135 であって、これは熱劣化したり有機ポリマーのスペクトルの可視光領域での光学的透明性が失われることなく非常に厚いフィルムが得られるマルチコート処理を容易にする。本発明のポリマーフィルムは、ディスプレイ、光投影及びカップリングの分野での使用並びに多層レジストパターンニングに適している光学的性質(n & k)を示す。さらに、いくつかの本発明のポリマー配合物は、完全に有機物であり、約275 の温度まで熱安定性であり、可視スペクトルの範囲で改善された透明性を有するフィルムを形成する。

【0019】

本明細書中に開示するポリマー配合物は、少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含む少なくとも1種のポリマー、少なくとも1種の酸源、及びポリマーと反応する少なくとも1種の酸活性化架橋剤を含む。本発明の態様では、これらのポリマー配合物は、本発明の架橋剤を含まないポリマー配合物に比べて、比較的低い温度で硬化することができる。これらの本発明の配合物から形成される透明なフィルムについても開示する。

【0020】

上述のように、本発明のポリマー配合物は少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含む少なくとも1種のポリマーを含む。いくつかの本発明の配合物では、少なくとも1つのヒドロキシル基は、少なくとも1つのアルコール置換基又は少なくとも1つのシラノール置換基を含む。いくつかの態様では、少なくとも1種のポリマーは、シロキサン樹脂のようにケイ素を含むという点で無機的特性を有する。他の態様では、少なくとも1種のポリマーは、炭素を含むという点で有機的特性を有する。これらの態様では、少なくとも1種のポリマーはフェノール系ポリマーを含むことができる。他の態様では、少なくとも1種のポリマーは、ノボラックもしくはノボラック系ポリマー又はポリ(ヒドロキシルスチレン)系ポリマーを含む。

【0021】

本明細書中に開示する本発明のポリマー配合物を製造するために、可溶性、混和性及び分散性を有する少なくとも1種の架橋性ポリマーが準備される。これらの本発明のポリマーは、 $\text{R}-\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{NH}$ もしくは $\text{R}-\text{SH}$ 基又はこれらの組み合わせを含み、ここで、 R は炭素、ケイ素、金属、リン、ホウ素等である。本明細書中に開示される金属には、アルミニウムなどの任意の好適な金属を挙げることができる。いくつかの態様では、これらの架橋性ポリマーはナノ粒子とともに利用することができる。有用な組成物としては、ポリマー、これらの材料、並びに異なる材料間の共有結合が架橋剤によって存在している材料との物理的混合物が含まれる。

【0022】

本発明の架橋性ポリマーは反応するのに十分に酸性又は求核性でなければならず、これらの反応のポリマー配合物又は生成物は揮発性であってはならない。反応は揮発性副生成物(例えば架橋剤からのメタノール、エタノール又はブタノール)を除去することによって完了する。これらのポリマーが酸の存在下、比較的低温で架橋すると、それらは不溶性

10

20

30

40

50

、不混和性、及び非分散性を有するポリマーフィルムとなる。

【 0 0 2 3 】

特定の反応経路では、フェノールに基づくポリマーは、酸の存在下で4官能価であるグリコールウリルのような架橋剤で架橋される。ポリマーはこの単位によって架橋される。低分子量アルコールR-OH（メタノール又はブタノール）は揮発し、反応を完了させる。当量重量差のため、同じ架橋レベルを達成するのに、テトラメトキシ誘導体と比べてより多量のテトラブトキシ誘導体が必要である。図1は、ノボラック系ポリマー110及び本発明の架橋剤120を酸130の存在下で反応させて最終架橋生成物140を形成する本発明の反応経路100を示す。図2は、架橋剤220をフェノール性物質210と反応させる本発明の態様の架橋メカニズム200を示す。本発明の架橋剤及び酸活性化架橋剤には、グリコールウリル、ベンゾグアナミン、多数のアルキルオール基を有するメラミン又は尿素又はそれらの組み合わせが含まれる。

10

【 0 0 2 4 】

本発明の有機ポリマー配合物は、各種成分が均質になるまで該成分を混合又はブレンドし、その後、適当なフィルターで濾過することによって製造される。その結果、高品質のフィルムを製造することができる。本発明の有機配合物又は組成物は、以下の成分を含む：少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含む少なくとも1種のポリマー、例えばフェノール系ポリマー又はノボラックポリマー（ポリマーは溶剤（例えば、PGMEA）に溶解される）；少なくとも1種の酸活性化架橋剤（グリコールウリル、例えばアルコキシグリコールウリル、POWDERLINK1174（テトラメトキシグリコールウリル）又はCYMEL1170（テトラブトキシグリコールウリル）を挙げることができる）；及び少なくとも1種の酸源、例えばPGMEA中の5%パラトルエンスルホン酸1水和物。

20

【 0 0 2 5 】

少なくとも1種の無機ポリマーを含むこれらのポリマー配合物の場合、反応メカニズムは有機ポリマーの場合と同様であるが、本発明のグリコールウリルのような架橋剤と反応するヒドロキシ官能基の代わりに、シラノール基が本発明の架橋剤と反応する。シラノールのpKa（約5.5）は、この成分が約9.95のpKaを有するフェノール系ポリマーよりもはるかに酸性であることを意味し、そのため、シラノール基はより反応性であるはずである。

【 0 0 2 6 】

本発明の配合物では、有機系であろうと無機系であろうと、本発明の架橋剤はグリコールウリル、例えばアルコキシグリコールウリル、POWDERLINK1174（テトラメトキシグリコールウリル）又はCYMEL1170（テトラブトキシグリコールウリル）；ベンゾグアナミン、多数のアルキルオール基を有するメラミン又は尿素を含む。

30

【 0 0 2 7 】

シラノール系ポリマーから製造されるフィルムは、パターニングの後にフォトレジストを剥ぎ取るのに一般的に使用される湿潤ケミカルストリッパーに対する耐性を示す。いくつかの態様では、改善された電気的性質又は品質を含むさらに有利な特性が得られる。基本樹脂は、純粋なフェニルシルセスキオキサンからメチル/フェニルシルセスキオキサン（SSQ）のコポリマーまで、そして純粋なメチルSSQまで変化する。他の有用なシルセスキオキサンの範囲はオルガノシロキサンであり、オルガノシリケート又はオルガノシリコーンはこれらの樹脂に限定されない。本発明の樹脂は160~200で効果的に架橋を形成し、また、一般的に熱硬化されると全てのシラノールを変換する。遊離酸を含有する配合物は4で冷貯蔵したとき相応な安定性を示すが、室温では分子量を増大させる。しかしながら、配合物は、酸源として熱酸発生剤（TAG）を用いると著しい安定性を示す。光酸発生剤の使用は、配合物を同様に安定化すると予想される。

40

【 0 0 2 8 】

他の酸及び酸源、熱酸発生剤及び/又は光酸発生剤も酸源として用いることができる。好適な熱酸発生剤としては、とりわけキング・インダストリーズ社提供の生成物を挙げることができる。好適な光酸発生剤は、使用される特定のタイプの輻射線（365（i-ラ

50

イン)、248(DUV、KrF)、193(DUV、ArF)、157(DUV、F2)、13.5(EUV)nm)に反応して酸を生じ、そして配合物に可溶性であるものである。広帯域の照射(350~450nm)は、あまり要求は厳しくないが、Hgスペクトルのi-、g-又はh-ライン(365nm、405nm、436nm)において影響を受け易い用途に使用することができる。

【0029】

BYK307(BYK・シェミー社)又はFC4430(3M社)のような少なくとも1種の界面活性剤も本発明のポリマー配合物に用いることができる。界面活性剤は湿潤性又はフィルム品質を改善するために加えられる。界面活性剤の選択はポリマーの性質によって決定することができる。例えば、BYK307はケイ素を含み、そのため無機のケイ素系ポリマーと最も適切に組み合わせられ、一方、FC4430は有機系であり、有機ポリマー配合物又は系と最も適切に組み合わせられる。ケイ素系界面活性剤を有機系と共に用いると、SiO₂の形成によって下地の有機ポリマーの腐蝕をマスクするドライエッチ処理の間に問題が生じるかもしれない。

【0030】

少なくとも1種の溶剤又は溶剤混合物は望ましい厚さにするために用いることができる。本発明の溶剤は、純粋な状態の好適な極性化合物及び非極性化合物、又は極性化合物及び非極性化合物の混合物を含んでいてもよい。本明細書中に用いられる「純粋な」という用語は、一定の組成を有する成分を意味する。例えば、純粋な水はH₂Oのみからなる。本明細書中に用いられる「混合物」という用語は、塩水のように純粋ではない成分を意味する。本明細書中で用いられる「極性」という用語は、分子又は化合物の一点において、又は分子又は化合物に沿って、不等価な電荷、部分電荷又は自発的電荷分布を生じる分子又は化合物の特性を意味する。本明細書中に用いられる「非極性」という用語は、分子又は化合物の一点において、又は分子又は化合物に沿って等価の電荷、部分電荷又は自発的電荷分布を生じる分子又は化合物の特性を意味する。

【0031】

いくつかの本発明の態様では、溶剤又は溶剤混合物(少なくとも2種類の溶剤を含む)は、炭化水素系の溶剤の一部と考えられる溶剤を含む。炭化水素溶剤は、炭素及び水素を含む溶剤である。大多数の炭化水素溶剤は非極性である。しかしながら、極性と考えられる炭化水素溶剤がわずかに存在する。炭化水素溶剤は一般的には3つに分類される:脂肪族、環状及び芳香族。脂肪族炭化水素溶剤は、直鎖化合物、ならびに分枝及び場合によっては架橋した化合物を含み得るが、脂肪族炭化水素溶剤は環状ではないと考える。環状炭化水素溶剤は、脂肪族炭化水素溶剤と似た性質を有する、環構造に配置された少なくとも3つの炭素原子を含む溶剤である。芳香族炭化水素溶剤は、単環又は共通結合によって結合した多環及び/又は一緒に融合した多環を有する、一般的には3つ以上の不飽和結合を含む溶剤である。本発明の炭化水素溶剤には、トルエン、キシレン、p-キシレン、m-キシレン、メシチレン、溶剤ナフサH、溶剤ナフサA、アルカン(例えばペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、ドデカン、2-メチルブタン、ヘキサデカン、トリデカン、ペンタデカン、シクロペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、石油エーテル)、ハロゲン化炭化水素(例えば塩化炭化水素)、ニトロ化炭化水素、ベンゼン、1,2-ジメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、ミネラルスピリット、ケロシン、イソブチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルトルエン、リグロインが含まれる。特に、本発明の溶剤には、限定されないが、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、キシレン及びそれらの混合物又は組み合わせが含まれる。

【0032】

本発明の別の態様では、溶剤又は溶剤混合物は、炭化水素溶剤系化合物の一部と考えられない溶剤、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のようなケトン、アルコール、エステル、エーテル及びアミンを含んでいてもよい。本発明のさらに別の態様では、溶剤又は溶剤混合物は本明細書中に記載のどのような溶剤の組み合わせを含んで

10

20

30

40

50

いてもよい。

【0033】

ポリマーにおけるこれらの各選択肢は（有機であろうと無機であろうと）用途により様々な利点をもたらす。例えば、ある場合には、ステンレス鋼基板及び関連する高温（ > 400 ）プロセスに伴うトポグラフィーの平坦化のために設計されているハネウエル・インターナショナル社製造の無機系樹脂を含む、本発明のシロキサン樹脂は、 $120 \sim 200$ の低温で架橋することができる。本発明の有機配合物は、 $120 \sim 200$ の低温処理でのプラスチック基板のギャップフィル及び平坦化のために設計されている。ギャップフィル、平坦化、平滑化又はレベリングはとりわけ平版印刷パターンニングを含む多くのプロセスにとって重要である。

10

【0034】

溶液系材料は、ロール - ロール処理への適合性及びPECVDのフィルム亀裂を生じることなく基板を曲げることができるために、フレキシブル・ディスプレイにとって魅力的である。基板フィルムのCTEと溶液付着フィルムとのよりぴったりしたマッチングもこれらの配合物及びフィルムの実装に好都合である。溶液系材料は、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピン又はスロットダイコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等のような様々なコーティング法を用いることを可能にする。

【0035】

前記のような本発明の配合物のいくつかは完全に有機ポリマー系であり、その結果、無機材料に対して高い腐蝕選択性を示す。これらの本発明のフィルムは完全に有機性であり、それらは酸素に基づくプラズマを用いる腐蝕（乾燥腐蝕）又は過酸化硫黄混合物を用いる湿式腐蝕を容易に行うことができる。これらの個々の材料は、有機系であるため、酸素の存在下、高温で酸化することができるが、温度を低く（ < 200 ）保つと、空気中で処理したときでも高い透明性を維持する。これは、オルガノシロキサン及び有機ポリマーの混合物をこれらの配合物に共に用いることによって有機特性をフィルムに組み込むことによりオルガノシロキサンフィルムの腐蝕速度を増加させる利点として用いることもできる。

20

【0036】

遊離酸、熱酸発生剤、光酸発生剤又はそれらの組み合わせのような酸源の存在下でポリマーと反応する少なくとも1つの酸活性化架橋剤を含有する配合物パッケージを組み入れると、フィルムを高温（ $140 \sim 200$ ）に穏やかに加熱したとき耐溶剤性フィルムを生じ、その後の処理が可能となる。本明細書中に用いる「耐溶剤性」という用語は、PGMEA（多くのフォトレジスト配合物に用いられるので選択された）のような処理溶剤に耐性があることを意味する。

30

【0037】

ポリマー配合物が有機物からなる本発明の態様では、低温処理は光学的により透明なフィルムを生じる未変性ポリマーの架橋に伴う望ましくない酸化反応を防止する。本発明の有機材料は、ポリマー配合物の高温安定性、優れた平坦化及びギャップフィル性並びに機械的性質の維持など、その他の使用要件も満たす。低温処理を無機ポリマー配合物に用いるとき、誘電フィルムの電気的作用も同様に高めることができる。

40

【0038】

いくつかの態様では、少なくとも1種のノボラックポリマー；少なくとも1種のグリコールウリル架橋剤；及び少なくとも1種の酸源を含む有機透明フィルムを形成することができる。これらのフィルムは、約 200 未満の温度で硬化させることができ、パターン形成でき、そして可視波長で少なくとも 80% の透過率を有することができ、又はそれらの性質が組み合わせられてよい。

【0039】

他の態様では、少なくとも1つのシラノール系ポリマー、シロキサンポリマー又はそれらの組み合わせ；少なくとも1種の酸活性化架橋剤、例えばグリコールウリル架橋剤；及

50

び少なくとも１種の酸源を含む無機透明フィルムを形成することができる。これらのフィルムは、約２００ 未満の温度で硬化させることができ、パターン形成でき、そして可視波長で少なくとも８０％の透過率を有することができ、又はそれらの性質が組み合わさっていてよい。

【００４０】

いくつかの態様では、本発明のフィルムは（どのような方法によっても）約１８０ 未満の温度で硬化させることができる。他の態様では、本発明のフィルムは（どのような方法によっても）約１６０ 未満の温度で硬化させることができる。さらに別の態様では、本発明のフィルムは（どのような方法によっても）約１４０ 未満の温度で硬化させることができる。

10

【００４１】

いくつかの態様では、本発明のフィルムは約８０％を超えるフィルム透過率を有する。他の態様では、本発明のフィルムは約８５％を超えるフィルム透過率を有する。さらに別の態様では、本発明のフィルムは約９０％を超えるフィルム透過率を有する。またさらに別の態様では、本発明のフィルムは約９５％を超えるフィルム透過率を有する。そしてまたさらに別の態様では、本発明のフィルムは約９９％を超えるフィルム透過率を有する。

【００４２】

前述のとおり、本発明のポリマー配合物は、材料の犠牲又は永久層を必要とする好適な用途のいずれにも用いることができる。例えば、材料はインプリント平版印刷法／ネガティブトーン光画像形成誘電体、ナノ粒子との反応を含む屈折率（ RI ）の調節（低～高）、 UV 硬化性材料、低温柔軟ディスプレイ誘電体、低温射出配合物、及び３Ｄウォーターボンディングのような接着剤、及びMEMSデバイスにおける犠牲誘電体に使用することができる。無機ポリマー材料を用いる本発明の材料の用途のうち、その２つを図３（スペーサー概念図）及び図４（ガラスレジスト概念図）に示す。図３では、スペーサー概念図３００を２つの経路３５０及び３７５について示す。パターン形成されたフォトレジスト３１０が施されている。酸反応性又は酸活性化架橋剤３２０を含有するスピンオン配合物が塗布される。任意的な低温ベーク３３０によって溶剤が除去される。経路１（３５０）では、フォトレジスト３１０が加熱されてフォトレジスト中の光酸発生剤から酸が生じ、酸は配合物中に拡散して架橋３５５を可能にする。溶剤はストリップされ（３６０）、未反応配合物及び架橋剤は除去される（３６５）。層状の材料は、次に腐蝕され／パターン転写される（３７０）。経路２（３７５）では、硬化に光が用いられる硬化工程は酸を光化学的に発生させる（３８０）。酸を配合物中に拡散するために材料は次にベークされる（３８５）。ピッチをフォトレジストパターンに対して減少し、スペーサーは取り除いてよく、あるいはその後の処理のために残してもよい（３９０）。層状の材料は、次に腐蝕され／パターン転写される（３７０）。

20

30

【００４３】

図４では、ガラスレジスト概念図４００を示す。本発明の配合物４２０はパターン形成されたフォトレジスト４１０に塗布される。この操作は、いくつかの場合ではスピンオン技術によって行いうる。溶剤を除去するために任意の低温ベーク（４３０）を行ってもよい（図示されない）。熱により酸がポリマー及び酸活性化架橋剤と反応して不溶性物質４４０を生成させる。 SiO_2 系材料からガラスレジストを形成するストリップ／アッシュレジスト工程が行われる（４５０）。腐蝕／パターンは下地層４６０へ転写され、そこで、イメージ反転又はネガティブトーンに用いることができる（４７０）。

40

【００４４】

本発明の別の用途では、ポリマー配合物は巨大磁気抵抗（ GMR ）磁気ヘッド及びセンサーのためのスライダーに用いることができる。この場合、スライダーのための非常に深い（ $>400\mu m$ ）溝は GMR ヘッドにおいては満たされる必要がある。用いられる材料は（この場合、ポリマー配合物）は、平版印刷をその頂部で行うことができるように平坦化する必要がある。最終的には、平坦化材料は全て腐蝕されて失われる（犠牲となる）。この材料は、平面性が平版印刷にとって同様に重要であるMEMのような他の犠牲的な用

50

途に用いることができる。

【実施例】

【0045】

実施例

試験：

フィルム形成及び特性決定

誘電性配合物を有機溶剤（一般にはPGMEA）中に配合し、0.2 μ m PTFE フィルターによって濾過し、ケイ素又はガラスウエハー上にスピンコーティングを行った。フィルムは140～200 の様々な温度で60～90秒間、ホットプレートでバークした。塗布後バーク（ポストアブライ・バーク、PAB）の後、さらなる熱硬化の必要はない。フィルムのこのような急速処理はスマートカードのような高スループットのフレキシブル用途には理想的である。

10

【0046】

フィルムの厚さの測定は、バーク後、n & Kアナライザーモデル12000又はThermawave（登録商標）を用いてフィルムの厚さを計算することによって行った。フィルムの屈折率（RI）はバーク後及び硬化後に測定した。熱安定性の測定は、熱重量分析法（TGA）を用いて各種熱処理に伴う重量損失を測定することによって行った。熱脱着質量分光分析法（TDMS）を用いて、ウエハーを硬化温度に維持した状態で揮発性物質を同定し、並びに揮発性物質の全量を測定した。標準乾燥腐蝕配合を用いて腐蝕速度及び誘電フィルムの選択性を測定した。

20

【0047】

実施例1： ポリマー配合物フィルムバーク試験：架橋温度

本実施例及び表1では、コーティング1回分の本発明のポリマー配合物を1つを表面に1500RPMでスピンコートし、異なる温度で60秒間バークした。フィルム厚さ損失及びフィルム保持率（%）を測定することによって、フィルムを耐溶剤性について試験した。これらの試験に用いられる溶剤はPGMEAである。80 で相当の架橋が開始し、120 までには架橋は完了するので、ポリマー分子量は増加する。これらの試験から、上記のコートされたフィルムを支持するための最低フィルムバーク温度は完全な架橋の場合、130 であることが分かる。

【0048】

30

本発明のスピンコート配合は表2に示す。1000PRM基板表面の予備的な湿潤化はポリマー付着の前に行うことができる。いくつかの推奨される態様では、PGMEA、OK73及び乳酸エチルを予備的湿潤化溶剤として用いる。OK73は東京応化工業社製造のエッジビーズ除去にしばしば用いられる有機溶剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を3：7の比率で含有する。

【0049】

コーティング及びバーク処理では、単一工程バークはプレート当たり60～90秒である。最低バーク温度は140 であり、フィルムは約130 で架橋する。最高バーク温度は約300 であるようで、熱劣化は約275 で生じる。2工程バーク処理では、バーク1は約100 、バーク2は約140～300 であり、それぞれ60～90秒間である。これらの各場合、最高又は最終バーク温度はその後のフィルムのコーティング及び/又は処理工程の温度によって決定される。本発明の有機ポリマー配合物の最終バーク温度は、さらなる熱処理工程の温度と等しいか、あるいはそれを越える温度であるのが理想的である。

40

【0050】

バーク周囲環境は窒素又は清浄な乾燥空気のいずれでもよい。窒素は200 を越えるバーク温度で可視スペクトルにおいて透明性を保つので、有機ポリマーには窒素が好ましい。このことは後の実施例で示す。乾燥空気は使い易いが、バーク温度は200 を越え、有機ポリマーでは透明性がかなり失われる。

50

【 0 0 5 1 】

実施例 2： ポリマー配合物；フィルム及び平面性試験：単一層

本発明の配合物を用いていくつかの方法でフィルムを形成した。この実施例では、コーティング 1 回分の本発明のポリマー配合物を、パターン形成された表面（バイアの深さが約 500 nm であり、最小開口部が 83 nm にピンチされて、6：1 のアスペクト比となっている）に 1500 RPM でスピコートし、200 で 60 秒間ベークする。

【 0 0 5 2 】

ベーク工程後の走査電子顕微鏡観察は、フィルムが優れたバイア充填特性及びバイアホール配列トポグラフィーの優れた平面性を有し、ブランケットフィルム上のフィルム厚さが約 270 nm であることを示していた。この魅力的な基板によって、ボイディング又はブリッジがない完全な充填が観察された。二重のベーク（例えば、80 / 200）を採用すると、高温 200 ベークを直接用いた場合に、（充填に失敗して）ブリッジとなる可能性のある狭いオリフィスを有する基板への流動を促進することができる。

【 0 0 5 3 】

実施例 3： ポリマー配合物；フィルム及び平面性試験：多層

本発明の配合物を用いて、いくつかの方法でフィルムを形成した。本実施例では、本発明のポリマー配合物の第 1 コーティングを、シリコンウエハー上に 1500 RPM でスピコートし、140 で 60 秒間ベークする。この第 1 のコーティングの厚さは 19090 である。同じ本発明のポリマー配合物の第 2 コーティングを 1500 RPM でスピコートし、140 で 60 秒間ベークする。第 2 コーティング後の厚さの合計は 38243 である。二重のコーティング表面を 200 で 60 秒間最終ベークする。最終ベーク後の厚さは 36061 である。この方法は、最初の 2 つのベーク後における酸素のフィルム中への拡散が、一工程で付着された後 200 でベークされる単一フィルムの場合よりもはるかに制限されるという利点を有しており、厚い有機フィルムの光学的透明性を改善する。

【 0 0 5 4 】

最終ベーク後の観察では、第 2 コーティングのため、このフィルムは優れた被覆間耐溶剤性を示し、ポリマー配合物の 2 つのコーティング間に境界面がなく、フィルム厚さに著しい減少がないことが分かる。第 1 コーティングの溶解又はフィルムの不均質性をもたらす混合は、本実施例では観察されない 2 つの破壊メカニズムである。この配合物は遊離パラ - トルエンスルホン酸を触媒として用いた。

【 0 0 5 5 】

本系列の顕著な利点は、低温中間ベークのみを用いて耐溶剤性コーティングをもたらす多重コーティングを行う能力である。図 5 は、各回のコーティングに 3 連ホットプレートを使用するベーク温度が 135 / 60 秒の一連の逐次的コーティングを示す。この配合物は熱酸発生剤（TAG 2713）を触媒として含有する 35 % 固形分有機ポリマー配合物を用いた。コーティングは 5 回塗布し、いくつかの態様では、さらに低粘度配合物を用いた。本実施例での目標は 10 ミクロン被覆を得ることであり、これは 5 回のコーティングで達成することができた。

【 0 0 5 6 】

実施例 4： 熱安定性試験

図 6 ~ 8 は、本発明の有機ポリマー配合物フィルムにおける熱安定性試験の 3 組の結果を示す。

【 0 0 5 7 】

図 6 では、本発明のポリマー配合物を 10 / 分で 300 まで加熱する。試料調製：フィルムを 4 インチシリコンウエハー上にコーティングし、溶媒を除去しかつ分子量の増加をできるだけ少なくするため低温でベークする（60 3 × 120 秒）。次に、フィルムを安全かみそりで剥ぎ取り、適切な熱分析において使用する。ポリマー配合物は初めに窒素雰囲気中で 25 で 20 分間保つ。重量損失対温度は 2 つの異なる領域を示す： a）PGMEA 溶剤蒸発及び架橋プロセスによる重量損失、並びに b）基本ポリマーの熱分

10

20

30

40

50

解による重量損失。図6のデータの場合、TGA法は25℃で20分間の窒素パージを含み、次に10℃/分で300℃まで加熱する。

【0058】

図7では、本発明の有機ポリマー配合物を220℃までの2つの独立した温度サイクルにかける。再び、ポリマー配合物を最初に窒素雰囲気中で25℃で20分間保った。温度を5℃/分で220℃まで加熱し、220℃で5分間保つ。次にポリマー配合物を40℃/分で25℃まで加熱する。その後、ポリマー配合物を5℃/分で220℃まで加熱し、220℃で5分間保つ。この態様では、第2熱サイクルの間の重量損失が非常に少ないことが見出された。

【0059】

図8では、本発明の有機ポリマー配合物を300℃までの2つの独立した温度サイクルにかける。再び、ポリマー配合物を最初に窒素雰囲気中で25℃で20分間保った。温度を5℃/分で300℃まで加熱し、300℃で5分間保つ。次にポリマー配合物を40℃/分で25℃まで加熱する。その後、ポリマー配合物を5℃/分で300℃まで加熱し、300℃で5分間保つ。この態様では、第2熱サイクルの間の重量損失が非常に少ないことが見出された。第1熱サイクルはベーク（又は硬化）プロセスをシミュレートしているため、このことは重要である。第2サイクルはオーバーレイフィルムが曝露されるサイクルをシミュレートしている。この時点でのガス発生をできるだけ少なくすることは接着不良又はブリストアの発生を防ぐ。

【0060】

実施例5： 光学的性質試験

図9～12は、本発明のポリマー配合物フィルムにおける4組の光学的性質の試験結果を示す。

【0061】

図9では、光の異なる波長でのn & k値を測定するために、本発明のポリマー配合物を4つの異なるベーク温度にかける。これらの試験は、ポリマー配合物フィルムがUVスペクトルで吸収を生じ、可視スペクトルで透明であることを示した。また、250℃以上のベーク温度では、吸収は可視スペクトルで生じ始めた。

【0062】

図10及び11では、3つの異なるベーク温度で製造されたポリマー配合物フィルムの透明性を示す。図10は、窒素ベーク周囲環境を示し、図11は乾燥空気ベーク周囲環境を示す。窒素環境では、可視スペクトルで90%を超える透明性を示した。乾燥空気環境では、200℃を超える温度でフィルムの黄色化の増加が生じた。

【0063】

図12は、窒素下、300℃ベークを用いる従来のノボラック系ポリマーフィルムに対する本発明の有機ポリマー配合物フィルムの透明度を示す。本発明のポリマー配合物フィルムは従来のフィルムと比較して改善された透明度を示した。

【0064】

実施例6： 機械的性質試験

本実施例及び表3では、コーティング1回分の本発明の有機ポリマー配合物を表面に1500RPMでスピンコートし、空气中で異なる温度で60秒間ベークした。フィルムの厚さは2.0µmであった。フィルムをモジュラス及び硬度について試験した。性質はベーク温度の広い範囲にわたって不変であった。

【0065】

実施例7： 出発ポリマー試験： ポリ（ビニルフェノール）対ノボラック樹脂

本試験では、2つの異なる種類の出発ポリマーを、比較的高温（250℃）でベークしたときの光学的透明度について調べた。2種類のポリマーは、PVP、ポリ（ヒドロキシスチレン）、PHS又はPHOSTとも呼ばれるポリ（4-ビニルフェノール）系及びクレゾール系フェノールノボラック樹脂である。特に、この試験はポリ（4-ビニルフェノール）及びCRJ-406（オルト-クレゾール及びホルムアルデヒド系低分子量ポリマ

10

20

30

40

50

ー)を用いた。

【0066】

これらの各出発ポリマーは250 で60秒間ベークした。図13に示すように、空气中、低温(110 / 60秒)ベークで、CRJ及びPVPは透過率(%T)において全く同等であった。フィルムを空气中で250 / 60秒ベークすると、同等の厚さで全ての波長でPVPはCRJ - 406よりも高い%Tとなった。いくつかの波長で、透過率の増加は25 ~ 35%にも達した。さらに、光学的明澄度は限定された300 ~ 700 nm可視領域で保たれた。図14は、PVPポリマーがノボラックポリマーよりも耐酸化性であり、したがって光学的により透明である理由を説明する化学構造を示す。この図では、ノボラックオリゴマー構造1410は、酸化の影響をより受けやすくする2つのフェニル環1420によって2倍に活性化されるベンジル性CH結合、及び非常に色のついたキニンタイプの構造を生じる酸化の影響をより受けやすいパラCH結合1430を有する。ポリ(4-ビニルフェノール)オリゴマー構造1440は、ポリマーへの結合によってブロックされる、唯一のフェニル環1450によって活性化され且つフェノール上のOHに対してパラ位置にあるベンジル性CH結合を有し、そのため、容易に酸化されない(1460)。248 nm付近における本態様の改善された透明性は、i-ライン平版印刷で使用する現在の材料(ノボラック)の代わりに、PVPポリマーをDUV平版印刷に用いたことによる。

【0067】

この温度はノボラックポリマーをいくらか黄色化させるが、PVPは改善された透明性を示す。本試験は、光学的明澄性についてはPVP樹脂がノボラック樹脂よりもすぐれていることを示している。換言すると、ポリ(4-ビニル)フェノールは優れた熱-酸化安定性を有する。

【0068】

実施例8： ポリマー配合物試験： ノボラック系ポリマー配合物对本発明のポリマー配合物についてのスモーク試験

本実施例及び表4では、コーティング1回分のノボラック系ポリマー配合物(従来)、及びコーティング1回分の本発明の有機ポリマー配合物を表面にスピンコートし、異なる温度で90秒間空气中でベークした。フィルム厚さは2.0 µmである。フィルムが煙を出すかどうか、煙又はガス発生はどの程度かについてフィルムを試験した。

【0069】

ベークプロセスの間、フィルムを目視で検査し、ガス発生の間(秒)を記録した。この試験は、昇華の程度を低、中又は高に分ける定性試験である。

本質的には、ノボラック系配合物の200 未満での昇華はなく、200 を越える温度で軽度/中程度の揮発である。本発明のポリマー配合物の場合、270 の高温で発煙も昇華も観察されなかった。揮発性物質の昇華をできるだけ少なくすることはホットプレート上での縮合、及びその後のウエハー上へ欠陥としての再付着を防止するので、このことは重要である。

【0070】

実施例9： 架橋試験

本試験では、いくつかの異なるタイプの架橋剤の透明性について調べた。各種類の架橋剤は、125 ~ 135 範囲(ホットプレート上で60秒)で生じる低温架橋をもたらす。図15はこの試験結果を示す。グリコールウリル架橋剤は架橋剤を使用しない場合(本明細書中に記載の従来のノボラックポリマーの場合)に比べて光学的透明性が改善された。尿素-ホルムアルデヒド(C)、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド(B)、メラミン-ホルムアルデヒド(A)架橋剤はグリコールウリル-ホルムアルデヒド架橋剤(D)よりも250 ~ 425 nmの低波長領域で優れた透明性をもたらす。PGMEAにおける溶解度が他の物質ほど高くなく、PGMEAでの希釈は物質を溶液から析出させるため、本架橋剤がこの溶媒系に対して他の架橋剤よりも有用でない点で、尿素-ホルムアルデヒド配合物には限界がある。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 0 : フィルム配合物

これらのフィルムを調節する最も重要なパラメーターは、これらを全てのその後の処理工程と適合させることである。たいていの場合、これはパターンをフォトレジストから下層へ最終的に転写するための平版印刷パターンングを意味する。従って、これらの有機誘電フィルムは、フォトレジストを塗布したとき溶解又は混ざり合ってはいけない。フォトレジストパターンングプロセスを模擬的に実施するためには、塗布後ベークの後に、P G M E Aをフィルム上に60秒間パドルで塗布し、その後スピン乾燥させた。フィルムの厚さはP A B後、そして再度溶媒ストリップ後に測定した。図16は、様々な架橋剤を用いた場合の本発明の有機ポリマーフィルムについての耐溶剤性を示す。各架橋剤がほぼ同じ温度では適切に作用することを示した。この図では、1170 = テトラブトキシグリコールウリル；U - 65 = 尿素フォルムアルデヒド架橋剤；1123 = ベンゾグアナミンホルムアルデヒド架橋剤；及び303LF = メラミンホルムアルデヒド架橋剤、である。

10

【 0 0 7 2 】

図17は、異なる温度で活性化する触媒を用いる2種の配合物についてのベーク温度に対する耐溶剤性を示す。低温架橋(LTC)配合物はキング・インダストリーズ社のTAG2713を用い、高温架橋(HTC)配合物はTAG2690を用いた。これらの熱酸発生剤から発生する酸はpKaが相当変化した。TAG2713はパラ-トルエンスルホン酸を発生させ、TAG2690は、潜在的な酸触媒又は妨害された酸触媒が活性化された際に、トリフリック酸を発生させた。

20

【 0 0 7 3 】

様々な有機ポリマー配合物を様々な温度領域に対して設計してきた。この概念は有機系について以下に記載するが、それは本発明の無機ポリマー配合物にも適用される。一方は185~200の領域における高温架橋をねらったものであり、HTCと呼ばれる。もう一方のLTCは140~150の範囲における架橋を示す。遊離酸を含有する配合物は最低温度架橋を示すが、配合物貯蔵安定性の点で限界がある。架橋形成のための明確な開始温度は、開始温度より低い温度でベークしたとき、分子量の増加を伴うことなく、ポリマーの再流動のみが生じるのを可能にする。しかしながら、架橋温度より高い温度でベークしたときでもこれらの物質は再流動し、そして効果的なギャップフィルを達成する。このことは、ポリマーの再流動が架橋に比べて急速であることを示している。

30

【 0 0 7 4 】

各系ごとに異なる利点がある。HTC配合物は、より高い温度に達するまで架橋しない。これによって、耐溶剤性網状結合が生じるところまで分子量が増加する前に、より大量の再流動が発生することが可能とする。LTC配合物は、温度に敏感な基板に適合性があるという利点を有する。これらの配合物は使用触媒以外の点で全く同じである。

【 0 0 7 5 】

図18は、フィールド領域から密集した溝(トレンチ)の配列までの平均段高差を示す。このデータの溝のCDは0.22~6µmに設定する。この段高差は高分解能側面計を使用して測定した。様々な材料は有機ポリマー系に対して広範囲の平坦化能力を表す。最良の平坦化は非触媒試料で生じるが、耐溶剤性が約250まで生じないという欠点を有する。250で、かなりの量の競合的な酸化反応が生じるためフィルムは暗色化した。最悪の平坦化(この設定で)は、遊離パラ-トルエンスルホン酸を触媒として用いる初期配合物として設計した材料からのものである。低温架橋を示したが、図19で明らかになる限定された保存寿命を有する。LTC配合物は初期配合物のほぼ半分の段高差を示し、HTCはLTCと比較してセミグローバルな平坦化において50%の改善を示した。さらに、HTCは光学的透明性を維持しながら非触媒系とほぼ同じレベルの平坦化を示した。

40

【 0 0 7 6 】

配合物の設計 - 配合物はマイクロ電子工学産業界で受け入れられるように、公知の材料を用いて設計する。それらは処理用具と適合的であり、フォトレジストトラックと良好なスピン-ボウル適合性を有し、環境的に受け入れられる溶剤を使用して低い金属又はイ

50

オン性物質含有率を示した。図 13 は、LTC 配合物の保存寿命を示す。40 で曝露して約 90 日後でも分子量の増加はなかった。配合物の安定化は、相対分子量がこの加速老化試験で変化しないという点で顕著であり、一方、初期配合物（遊離パラ - トルエンスルホン酸を含む）は分子量の増加を示した。

【0077】

乾燥腐蝕

これらの有機フィルムは、TELユニティII、モデルU2e-855DDエッチャーを使用する酸素プラズマ（1000W、20mT、 O_2/N_2 30sccm / 120sccm）を用いて容易に腐蝕された。実験腐蝕速度は6119 / 分であり、62 : 1の熱酸化物に対する選択性であった。このことは、高Si含有率BARC又はハードマスクを重ねた3層平版印刷において下地層として用いるのに優れた腐蝕特性を有することを意味する。

10

【0078】

ガラス基板上に付着したフィルムの透過率%を図20にプロットする。フィルムは1500rpmでスピコートし、塗布後、180 で60秒間ベークした。ガラスブランクをLTC配合物と一緒に示す。顕著な特徴は、ガラス標準と比べて140 で架橋するLTC配合物の場合380 ~ 700nmで96 ~ 97%の透明度であった。本実施例は、図15に示すデータの完全なスペクトルであり、配合物は同一である（LTCは、図15における配合物Dである。図15には、テトラブトキシグリコールウリルに対する、尿素 - ホルムアルデヒド、メラミン - ホルムアルデヒド及びベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド架橋剤の透過率の増加が示されている）。

20

【0079】

これらの有機材料の主な制約は、空気中、高温における望ましくない酸化反応である。ポリマーフィルムの酸化は、電磁スペクトルの可視部分における光の透過率を低下させる。より耐酸化性の有機ポリマー配合物並びに本発明の無機ポリマー配合物に基づく、改善された耐高温酸化性を示す第2世代材料が開発されつつある。本発明の無機ポリマー配合物は、同様にフィルムの光学的透明性の改善をもたらす改善された酸化安定性を示す。

【0080】

実施例11： 本発明の配合物の製造

これらの配合物では、非ノボラック成分は固体として処理される。従って、ポリマー、酸、架橋剤及び界面活性剤（任意成分）は固体として考慮し、計算固形分%に含めている。基本ポリマーは、実験的に決定された架橋剤及び酸濃度を変化させることができる。ポリマーの量は、配合物中の残りの固形分を構成するよう計算される。代表的な配合を表5に示す。

30

【0081】

配合量及び目標固形分を示す。濃度の欄は、材料が固体（100%濃度）又は溶剤（通常はPGMEA）中の溶液である場合のどちらかを指す。計算固形分（20.668）及び全体固形分（20.574）の間のわずかな差は、水が固体として含まれていないパラ - トルエンスルホン酸一水和物中の水の割合によるものである。添加の順序は個々の配合物により重要であったり、そうでなかったりするが、通常は有機ポリマー（CRJ406）溶液に架橋剤（パウダーリンク1170）、次に酸（PGMEA中の5%p-TSA）、界面活性剤（PGMEA中の1%B Y K 307）を入れ、そして最後に配合物の目標固形分（%）となるのに十分なPGMEAを加える。目標濃度の欄は、全ての溶剤が除去された理論固体フィルム中の各成分の割合（%）を指す。

40

【0082】

実施例12： TAG2713（パラ - トルエンスルホン酸を発生させる）のレベルの最適化

配合物中に存在する熱酸発生剤のレベルを最適化するためには2つのファクターが重要である。第1のファクターは、TAG濃度が耐溶剤性をもたらすのに不十分となるレベルを決定し、次に、仕込み時のわずかな計量誤差が性能にほとんど影響しないように飽和曲

50

線の平坦域の位置を選択することである。

【 0 0 8 3 】

本実施例では、フィルムの厚さは P A B 後の各配合物の場合、約 4 0 0 0 であつた。ベーク後、フィルムを溶解させるために P G M E A と共にパドルで塗布した。T A G のレベルが低下するので、最終的にはフィルム全体を架橋するには不十分な酸が発生して、より薄いフィルムとなった。ベーク温度は 6 0 秒間で 1 5 0 であり (T A G 2 7 1 3 を用いる)、1 4 0 の最低架橋温度よりずっと高かつた。図 2 1 に示すように、0 . 1 2 5 % T A G でも、フィルムはいくらか耐溶剤性であつた。0 . 2 5 % で、耐溶剤性は本質的に備わっている。仕込みの際のわずかな誤差がフィルム性能にほとんど影響しない場合、この配合物に対して 1 % T A G の目標レベルを選択することによって、容易に架橋することが

10

【 0 0 8 4 】

実施例 1 3 : P T S - シリーズ

シルセスキオキサン樹脂は、最少限のガス発生で、高温で安定な非常に透明な高品質のコーティングをもたらすという点で有用である。特に、これらの系の制約の中で、その後の処理工程のために材料を耐溶剤性にするためにより高い温度硬化を用いるという条件がある。低温処理にとって問題とされない第 2 の制約は、不完全な硬化によるフィルム中の極性シラノール基の存在である。これらの材料が架橋剤と反応する能力は優れた電気的性質を生じさせると考えられる。

【 0 0 8 5 】

20

本実施例では、第 1 の問題は必要な T A G の % を測定することである。図 2 2 は、制限されないように高レベルの T A G を用いる架橋開始温度を決定するための実施例を示す。3 つの異なるレベルの T A G (2 . 5 、 1 . 2 5 、 0 . 6 5 %) が示されており、それぞれはほぼ同じ挙動を示す。評価範囲温度 (1 2 0 、 1 6 0 、 2 0 0) を用いるとほとんど差異は生じない。このことは、グリコールウリル架橋剤と T A G の組み合わせが、これらのベーク条件を用いることなく P G M E A に溶解する無機ポリマーで耐溶剤性網状構造を生成することを実証している。また、1 2 0 は架橋するのに十分ではないこと (T A G の活性化温度より低い) 及びフィルムは 1 6 0 までには完全に架橋することを示す。

【 0 0 8 6 】

図 2 3 は、架橋したフィルムを得るのに必要な最低レベルの T A G の決定を示す。多くの場合、ポリマー自体は優れた性質を有し、1 つ又は 2 つ重要な性質 (例えば低温耐溶剤性) が欠けているだけである。従って、加える配合成分のレベルをできるだけ少なくするのが時には有利である。T A G のレベル (0 . 2 5 % より上) では、応答は平坦レベルで飽和する。しかしながら、T A G のレベルが低下するにつれて、最終的には応答曲線は架橋を完了するのに十分な酸が存在しないことを示す。このような下方傾向にもかかわらず、T A G レベルが図 2 3 の 0 . 6 5 % の最大レベルから 1 / 1 0 までになったとき、フィルムの 9 0 % はまだ架橋される。

30

【 0 0 8 7 】

図 2 2 及び 2 3 は、フィルムが 1 6 0 (T A G を含まないポリマーが酸源の不在下で架橋剤があってもなくても完全な溶解性を示す温度) で耐溶剤性を示すことを実証している。さらに、これらの図は、T A G のより低濃度 (0 . 2 5 %) が本質的に完全な耐溶剤性を有することを示す。ここで生じた酸は D N N S A (ジノニルナフタレンスルホン酸) である。

40

【 0 0 8 8 】

低温架橋に加えて他のファクターは用途に応じて決定的に重要になる。例えば、低温で架橋する物質は分子量を増加させ、より高温で架橋するポリマーと同じように平坦化又は流動を生じることはない。この場合、より高温で架橋する熱酸発生剤を選択する場合、架橋前のポリマーの再流動を可能にするより高い温度範囲を用いることが許容される。図 2 4 では、熱活性化時にトリフリック酸を生じる T A G 2 6 9 0 は、1 7 0 ~ 1 7 5 で本発明の無機ポリマーフィルムを架橋させる。これにより、1 7 0 より低い温度を再流動

50

のためにのみ用いることができるようになり、また、これらの温度に上昇させて、分子量増加前にポリマーの再流動を促進することができるようになる。

【 0 0 8 9 】

図 2 5 は、図 2 4 に示すようにフィルムが P G M E A に完全に不溶性である 1 8 0 までの温度でも G P C データが示すように分子量がこのシステムの場合に有意に増加しないことを示している。この実験では、上記のフィルムと類似のフィルムを各温度でスピンコートし、安全かみそりで剥ぎ取り（ベーク後）、そしてテトラヒドロフランに溶解し、濾過し、サイズ排除クロマトグラフィーで特性決定した。本実験は、これらの系のさらなる利点を証明する。それらが後続の処理を可能にする P G M E A に完全に不溶性であっても、それらは（欠陥又は他の問題により）必要ならばそれらをストリップできることを示す。10
テトラヒドロフランに溶解することができ、適切なストIPPING溶液を用いて高付加価値基板の再処理を可能にする。図 1 9 はまた、T A G が活性化する温度において、ポリマーマトリックスが効果を有することを証明する。有機ポリマーでは（図 1 1 ）、T A G 2 6 9 0 及び有機ポリマーを用いる温度は完全な架橋の場合、1 8 5 であり、より長い 1 2 0 秒のベークを用いる無機ポリマーでは、その温度は 1 7 5 であった（1 0 低い）。

【 0 0 9 0 】

図 2 5 に示す 1 8 0 でベークした試料はかなりの量の不溶物を示した。その結果、材料の一部はゲル化し、濾過処理によって除去されているので、G P C は全体分子量分布の実例を示していなかった。しかしながら、全ての他の試料は完全に可溶性であり、容易に20
濾過された。これらの材料はベーク後の分子量変化が極めてわずかであることを示した。このことは、T A G 及び酸触媒架橋を活性化する温度まで、それらが流動特性を維持することを示している。

【 0 0 9 1 】

対照的に、本発明の有機ポリマー配合物の遊離酸タイプはゲル化前の M w に急激な上昇を示した（図 2 6 ）。この場合に、ゲルを有する試料は分析から排除した（グラフ上にない）が、M w のシャープな増加は材料の流動を妨げるベーク温度で観察された（ベーク温度で 1 0 x を越える増加）。重要なことには、これらの全ての物質は T H F 溶剤に容易に溶解し、容易に濾過された。このことは、反応の程度及び平坦化能力を観察するための強力な方法であることを示している。30

実験

全体固形分 2 0 % の一連の 1 0 0 g 溶液を次のように製造した。配合は表 6 に示す。3 3 . 8 5 7 g の C R J - 4 0 6 - 4 0 （S I グループ、P G M E A 中 4 0 . 3 4 % 固形分）を、P G M E A 中の 5 0 . 1 6 % 溶液 C y m e l 1 1 7 0 （サイテック・インダストリーズ社）1 2 . 2 4 5 g と共に配合物中に用いた。1 - メトキシ - 2 - プロパノール（P G M E ）（キング・インダストリーズ社）中の T A G 2 7 1 3 の 2 5 % 溶液 0 . 8 g 、その後、イソプロパノール：P G M E A の 5 4 : 3 6 ブレンド中の F C 4 4 3 0 （3 M 社）の 1 0 % 溶液 1 . 4 2 9 g を加えた。配合物を希釈して目標固形分とし、5 3 . 0 9 8 g の P G M E A （ジェネラル・ケミカル社）を加えた。

【 0 0 9 2 】

配合物に用いた C y m e l 1 1 7 0 の量は 0 . 2 5 6 当量に相当する。この値は以下の他の配合物中における架橋剤の当量重量%目標を計算するのに用いた。全ての場合において、熱酸発生剤の量は一定であり、ポリマーの量は全体固形分が 2 0 % であるように調整した。40

【 0 0 9 3 】

性能試験 フィルムを 4 インチ基板（ケイ素、又は U V - V I S 試験用ガラス）を用いて S V G スピンコーターでコーティングした。溶液を静かに投与し、5 0 0 r p m で 5 秒間、次いで 1 5 0 0 r p m で 3 0 秒間スピンコートした。塗布後ベークは様々な温度で 6 0 秒間行い、フィルムの厚さを測定した。耐溶剤性は P G M E A をウエハー上に 6 0 秒間パドルで塗布し、その後、溶剤をスピン除去し、3 0 0 0 r p m で 3 0 秒間乾燥した。フ50

フィルムの厚さはこの処理の後に測定し、フィルム保持率％を計算した。いくつかの場合では、図 27 に示すように、フィルム保持率は 100％を越え、ポリマーフィルムの膨潤がいくらか生じたことを示す。これらの各架橋剤は 125 ~ 135 の低温架橋をもたらすように作用し、全てが有効であることを示す。

【0094】

フィルムの吸光度を確実に 1 未満（すなわち、> 10％の透過率）にするためには、より薄いフィルムが必要であり、これらの試験のために、さらなる P G M E A を用いて上記配合物を全体固形分 5％になるまで希釈し、1500 rpm でスピンコートし、180 で 60 秒間ベークして、約 1000 の厚さのフィルムを得た。図 15 の透過率データは、他の架橋剤（メラミン / ベンゾグアナミン / 尿素 - ホルムアルデヒド架橋剤）がテトラ

10

【0095】

実施例 14： R I を調節するために有機及び無機混合物を用いるコポリマーの製造

全体固形分 20％で、実施例 12 に記載のようにして配合物を製造し、一方の配合物は実施例 12 と同じ有機ポリマーを含有していた。他方の配合物は異なるポリマー（オハイオ州テクニグラス社の G R - 150 F）を用いた。両方の配合物とも 0.2 μm フィルターを通して濾過し、異なる重量割合で配合物を混合することによって 2 つの混合物を製造した。フィルムは 1000 rpm の回転速度を用いて S U S S スピンコーターでスピンコートした。2 回のベークを 160 で 60 秒間、次いで 170 で 60 秒間行った。フィルムの厚さ及び屈折率はベーク後及び強制空気対流オープン内での 60 分間 250 の硬化後に測定した。耐溶剤性材料の屈折率（ベーク後）は、屈折率と組成（％有機物質として表す）との間の優れた比例関係を証明した。表 7 並びに図 28 及び 29 に示すように、硬化後の関係は同じ傾向をたどる。

20

【0096】

このデータは、これらの材料の別の用途を示している。この取り組みは、コポリマーの製造を必要とせずに、いろいろなポリマーを含有する純粋な配合物を混合することによって、一方の極端から他方の極端までの望ましいどのような組成のフィルムもつくることを可能にする。これらの材料の屈折率を調節する以外に、プラズマ腐蝕速度も配合物中の無機物対有機物の相対割合を選択することによって調整することができるであろう。

30

【0097】

このように、具体的な態様、加工可能な無機及び有機ポリマー配合物、それらの製造方法及び用途について開示してきた。しかしながら、本技術分野における当業者にとって、すでに記載されている以外の多くの変更が本発明の概念から逸脱することなく可能であることは明らかである。従って、本発明の構成要件は、本明細書中に開示した精神の点以外には制限されない。さらに、明細書の解釈において、全ての用語は文脈と一致することができるだけ広い解釈がなされるべきである。特に、用語「含む」及び「含んでいる」は排除されない構成要素、成分、又は工程を指すと解すべきであり、言及された構成要素、成分、又は工程は明示的に言及されていない他の構成要素、成分、又は工程と共に存在、利用又は組み合わせが可能である。

40

【0098】

表 1 は、本発明の有機ポリマー配合物についてのベーク温度を関数とする耐溶剤性を示す。

【0099】

【表 1】

表 1

ベーク温度 60秒単一ベーク	フィルム厚さ(被覆後)		フィルム厚さ(PGMEA後)		フィルム厚さ	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	フィルム厚さ 損失, Å	% 保持率
140	2794.2	11.5	2773.7	3.8	20.4	99.3
160	2760.9	5.1	2747.8	2.3	13.1	99.5
180	2738.0	7.5	2715.6	6.2	22.4	99.2
200	2729.1	5.5	2707.6	10.1	21.5	99.2

【 0 1 0 0 】

表 2 は、本発明のスピンコートのレシピを示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

【 表 2 】

表 2

段数	時間 (秒)	回転 (rpm)	Acc	動作 (EBR)	速度 (EBR)	化学イン1	ノズルイン1	ノズルチタスベス	ノズル1ホーム	化学イン2	ノズルイン2	ノズルチタスベス	ノズル2ホーム	エッジーエス	EBRノズルチタスベス	EBRノズルホーム	バックサイドプリンス	カップリンス	カッブラッシュ	排気トラップクリーナー	ノズルキヤッププリンス	:	C E	カッ排気オーブン
1	0.2	0				1												1	1					
2	xxx	1000				1		1										1	1					
3	6.0	1000																1						
4	30.0		1.0															1						
5	1.0	1000					1											1						1
6	6.0	1000	0.5															1	1					1
7	4.0	1500	0.5	25	5									1	1			1						1
8	4.0	1500	0.5	25	5									1	1			1				1		1
9	10.0	2000														1								1
10																								
回転速度を目標フィルム厚さに調整する																								
エッジビーズ、バックサイドおよびカップリンス: PGMEA, OK-73, 酪酸エチル																								

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

表 3 は、本発明の有機ポリマー配合物のモジュラス及び硬度データを示す。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

ベークT	E (Gpa)	E 標準偏差 (GPa)	H (GPa)	H 標準偏差 (GPa)
150C	7.776	0.229	0.498	0.023
150C	7.977	0.176	0.561	0.019
250C	7.626	0.157	0.533	0.014
250C	7.595	0.133	0.523	0.013

60 s 接触ベーク/空気

2.0 μ m フィルム厚さ

【 0 1 0 4 】

表 4 は、本発明の有機配合物並びにノボラックについてのスモーク試験と呼ばれるベーク中における昇華度の定性評価を示す。

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

ベーク	ノボラックスモーク(秒)			量	本発明のスモーク(秒)			量
	HP 1	HP 2	HP 3		HP 1	HP 2	HP 3	
160/180°C	0	0			0	0		
160/180/200°C	0	0	0		0	0	0	
200°C			26	中			0	
180/210°C		40	3	軽		0	0	
160/180/220°C	0	0	21	軽	0	0	0	
160/180/230°C					0	0	0	
180/230°C		38	75	軽		0	0	
160/180/240°C	0	0	73	中	0	0	0	
240°C							1	端に少し
160/180/250°C							0	
250°C							2	端に少し
180/270°C						0	0	

表 5 は、本発明の有機配合物の代表的な配合スプレッドシートを示す。

【 0 1 0 7 】

【表 5】

表 5

40851-35				計算 固形分	20.668
配合量	200g	濃度			
目標%固形分配合物	10.33%			目標濃度	目標重量
CRJ-406-40		40.40%		68.74%	35.167
Powderlink 1170		100%		30.71%	6.347
PGMEA中の5% p-トルエンスルホン酸	40851-33A	5.00%		0.50%	2.067
PGMEA中の界面活性剤(固形分の0.05%)		1.00%		0.05%	1.033
合計(Xliner酸界面活性剤)					6.460
PGMEA					155.386
全体固形分					20.574
全体溶液					200.000

【 0 1 0 8 】

表 6 は、20%固形分で異なる架橋剤を含有する本発明の有機配合物の代表的な配合スプレッドシートを示す。

【 0 1 0 9 】

【表 6】

表 6

目的: グリコールウルリルに代わる架橋剤を比較

架橋剤 Cymel 1170
Cymel 303LF lot WL6K7709
Cymel 1123 lot WL5E8364
Cymel U-68 lot WL5L6400
公平な比較のため同じ当量数の架橋剤となるよう30.71% Cymel 1170を用いる

当量重量 30.71%は0.256当量に相当する
120 g/eq 0.255917
70 g/eq
110 g/eq
100 g/eq

当量

A (メラミン)			
配合量(グラム)	100	濃度	20
目標%固形分配合物	20.00%		
CRJ-406-40 lot 22224	40.34%	目標濃度	目標重量
Cymel 303LF (メラミン)	100.00%	81.09%	40.203
TAG2713 (PGME中の25%活性酸) lot 827109B	25.00%	17.91%	3.582
界面活性剤 FC4430 後添加	10.00%	1.00%	0.8
合計 (Xliner 酸界面活性剤)		0.00%	0
PGMEA			3.782
全体固形分			55.415
全体溶液			19.981
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える			100
界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709			1.428571
計算固形分			
目標濃度	40.34%	目標濃度	目標重量
81.09%	17.91%	3.582	
1.00%	0.00%	0	
0.00%		3.782	
		55.415	
		19.981	
		100	
		1.428571	

界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える

界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709

B (ベンゾグアナミン)			
配合量(グラム)	100	濃度	20
目標%固形分配合物	20.00%		
CRJ-406-40 lot 22224	40.34%	目標濃度	目標重量
Cymel 1123	100.00%	70.85%	35.126
TAG2713 (PGME中の25%活性酸) lot 827109B	25.00%	28.15%	5.83
界面活性剤 FC4430 後添加	10.00%	1.00%	0.8
合計 (Xliner 酸界面活性剤)		0.00%	0
PGMEA			5.83
全体固形分			58.444
全体溶液			19.981
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える			100
界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709			1.428571
計算固形分			
目標濃度	40.34%	目標濃度	目標重量
70.85%	35.126		
28.15%	5.83		
1.00%	0.8		
0.00%	0		
	5.83		
	58.444		
	19.981		
	100		
	1.428571		

界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える

界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709

C (尿素)			
配合量(グラム)	100	濃度	20
目標%固形分配合物	20.00%		
CRJ-406-40 lot 22224	40.34%	目標濃度	目標重量
Cymel U65	100.00%	73.41%	36.398
TAG2713 (PGME中の25%活性酸) lot 827109B	25.00%	25.59%	5.118
界面活性剤 FC4430 後添加	10.00%	1.00%	0.8
合計 (Xliner 酸界面活性剤)		0.00%	0
PGMEA			5.318
全体固形分			57.686
全体溶液			19.981
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える			100
界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709			1.428571
計算固形分			
目標濃度	40.34%	目標濃度	目標重量
73.41%	36.398		
25.59%	5.118		
1.00%	0.8		
0.00%	0		
	5.318		
	57.686		
	19.981		
	100		
	1.428571		

界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える

界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709

D (グリコールウルリル)			
配合量(グラム)	100	濃度	20
目標%固形分配合物	20.00%		
CRJ-406-40 lot 22224	40.34%	目標濃度	目標重量
Cymel 1170 m PGMEA HEM185-011	50.16%	30.71%	12.245
TAG2713 (PGME中の25%活性酸) lot 827109B	25.00%	1.00%	0.8
界面活性剤 FC4430 後添加	10.00%	0.00%	0
合計 (Xliner 酸界面活性剤)			0.342
PGMEA			53.098
全体固形分			19.981
全体溶液			100
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える			1.428571
界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709			
計算固形分			
目標濃度	40.34%	目標濃度	目標重量
30.71%	12.245		
1.00%	0.8		
0.00%	0		
	0.342		
	53.098		
	19.981		
	100		
	1.428571		

界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で加える

界面活性剤 FC4430 PGMEA/IPA lot #50709

表 7 は、本発明の有機及び無機ポリマーの混合物から誘導される材料について説明する。

【 0 1 1 1 】

【表 7】

表 7

材料	% 有機	rpm	ベーク (各1分)	オープン硬化	厚さ (A)	RI	%sig	厚さ (A)	RI	%sig
PTS-R-4	0.00	1000	160C/170C	250/60分	5939	1.5147	0.29	5468	1.5136	0.28
100%有機 @ 20% 固形分	100.00	1000	160C/170C	250/60分	7601	1.6154	0.21	7065	1.6923	0.24
50:50 オルガノシロキサン/ 有機 @ 20% 固形分	50.00	1000	160C/170C	250/60分	6694	1.5628	0.34	6085	1.5832	0.39
25%:75% オルガノシロキサン/ 有機 @ 20% 固形分	75.00	1000	160C/170C	250/60分	7147	1.5864	0.23	6774	1.5978	0.25
75%:25% オルガノシロキサン/ 有機 @ 20% 固形分	25.00	1000	160C/170C	250/60分	6339	1.5378	0.63	5874	1.5423	1.59

【符号の説明】

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

- 1 1 0 ノボラック系ポリマー
- 1 2 0 架橋剤
- 1 3 0 酸
- 1 4 0 最終架橋生成物
- 2 0 0 架橋メカニズム
- 2 2 0 架橋剤
- 3 1 0 フォトレジスト
- 3 2 0 酸反応性架橋剤又は酸活性化架橋剤
- 3 3 0 低温バーク
- 3 5 0 経路 1
- 3 5 5 架橋
- 3 7 5 経路 2
- 4 1 0 フォトレジスト
- 4 2 0 本発明の配合物
- 4 3 0 低温バーク
- 4 4 0 不活性物質
- 4 6 0 下地層

10

【図 1】

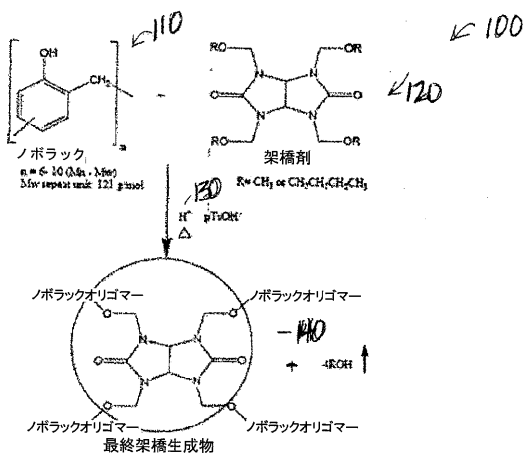


Figure 1

【図 2】

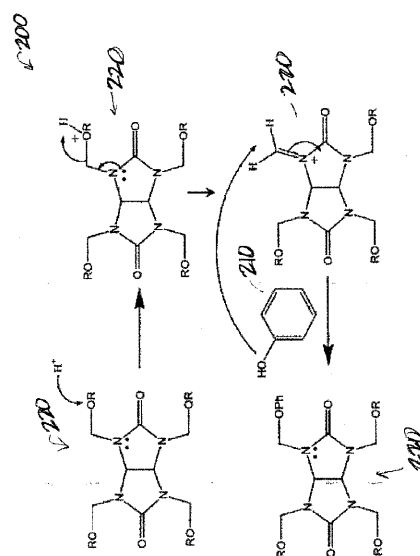


Figure 2

【図 3】

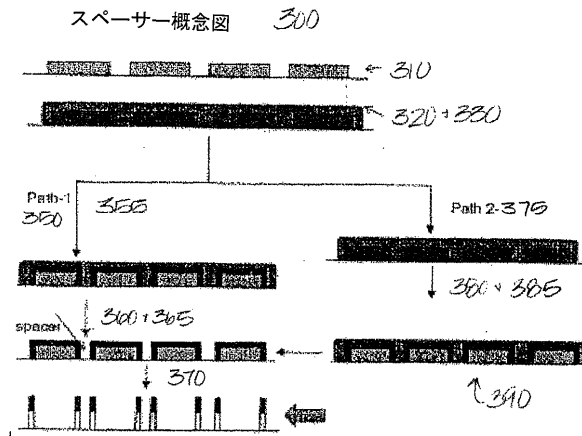


Figure 3

【図 4】



Figure 4

【図 5】

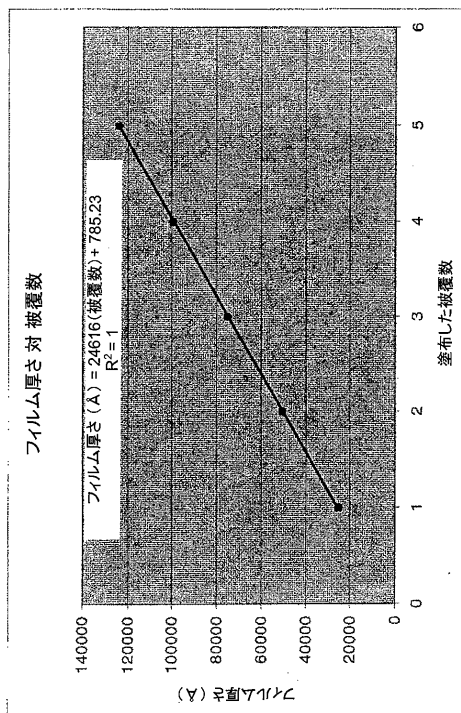


Figure 5

【図 6】

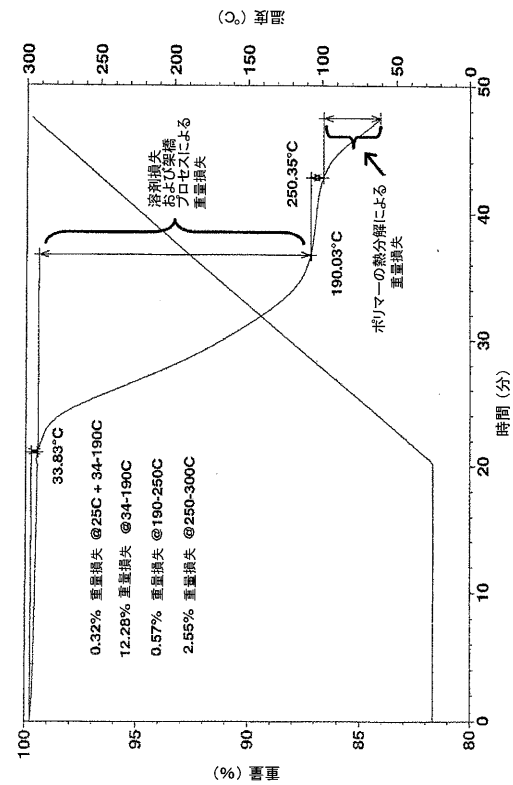


Figure 6

【図 7】

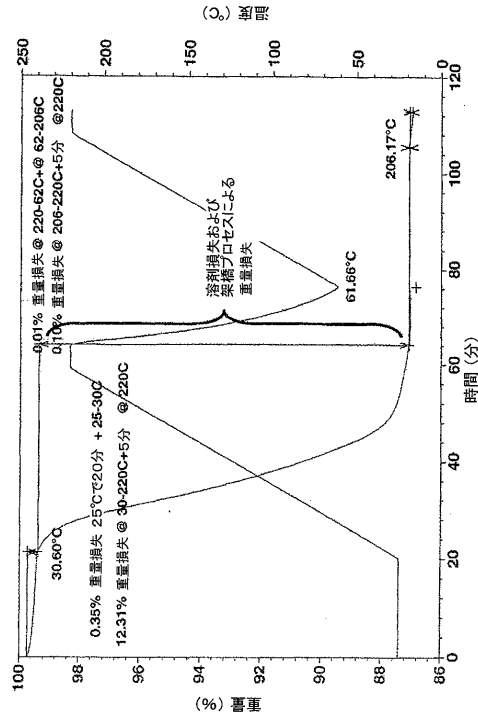


Figure 7

【図 8】

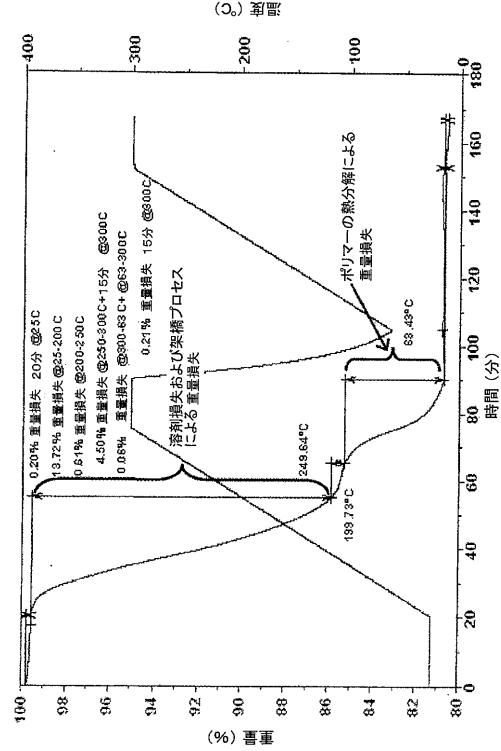


Figure 8

【図 9】

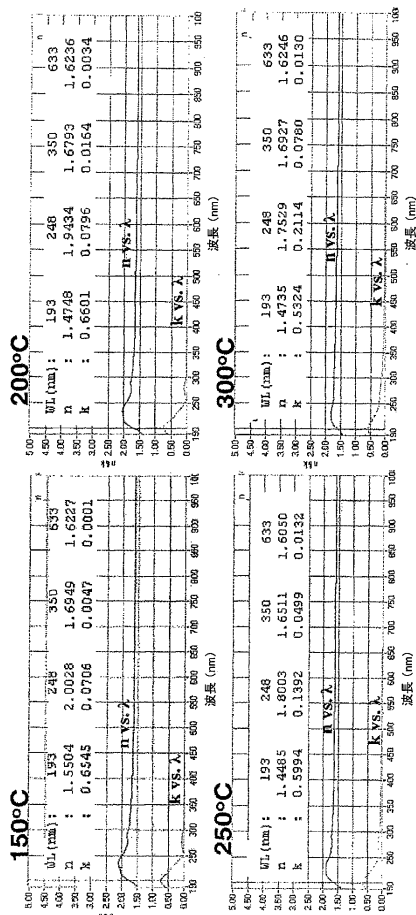


Figure 9

【図 10】

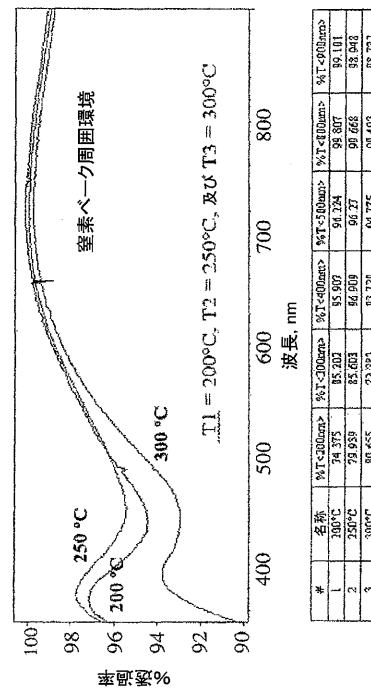


Figure 10

【図 1 1】

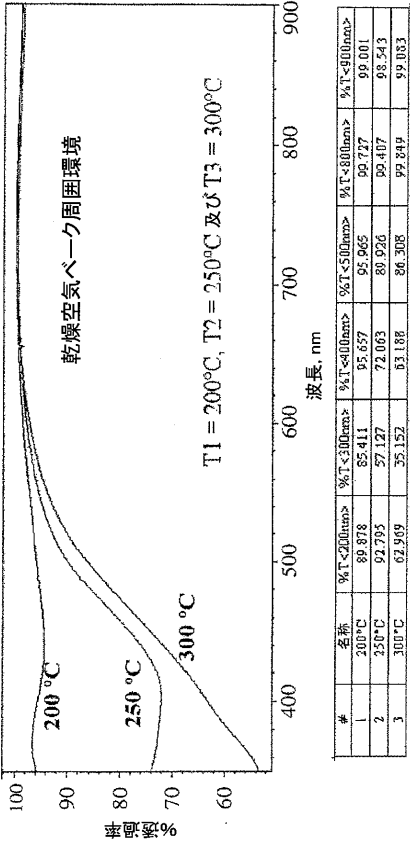


Figure 11

【図 1 2】

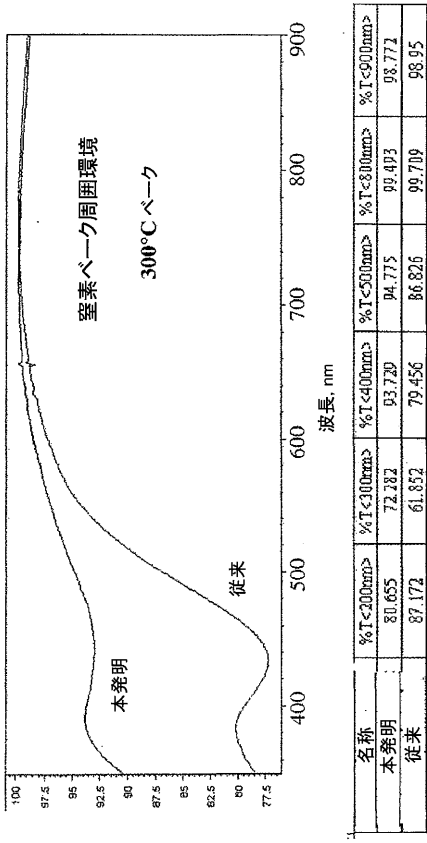


Figure 12

【図 1 3】

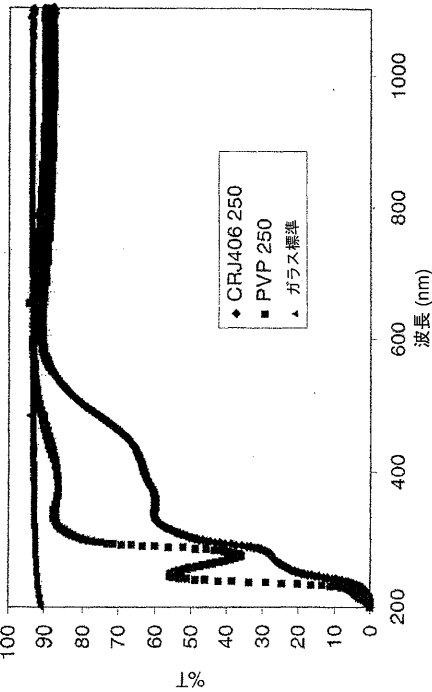
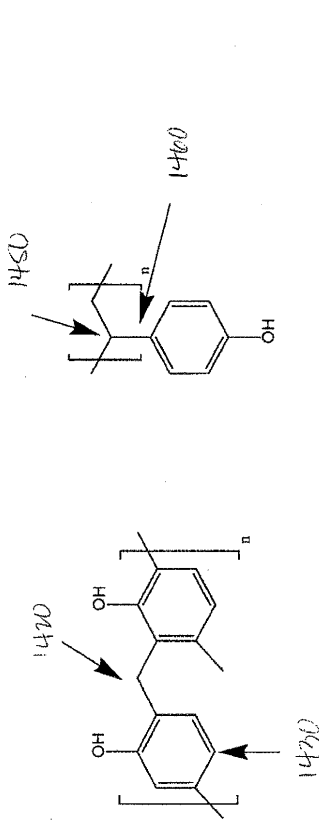


Figure 13

【図 1 4】



ノボラックオリゴマー構造
ポリ(4-ビニルフェノール)オリゴマー構造

Figure 14

【図 15】

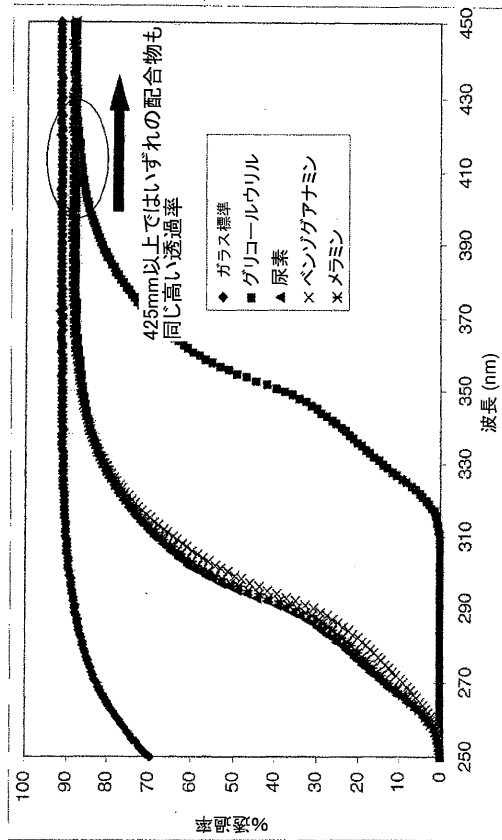


Figure 15

【図 16】

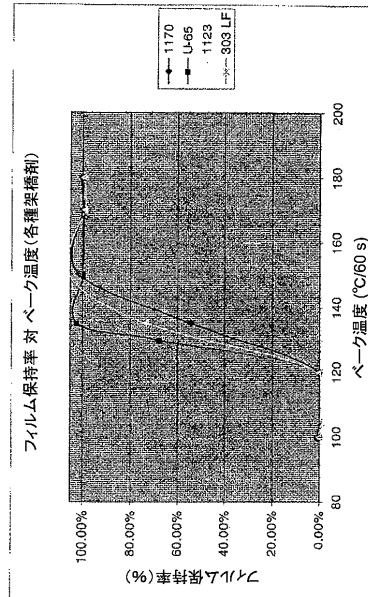


Figure 16

【図 17】

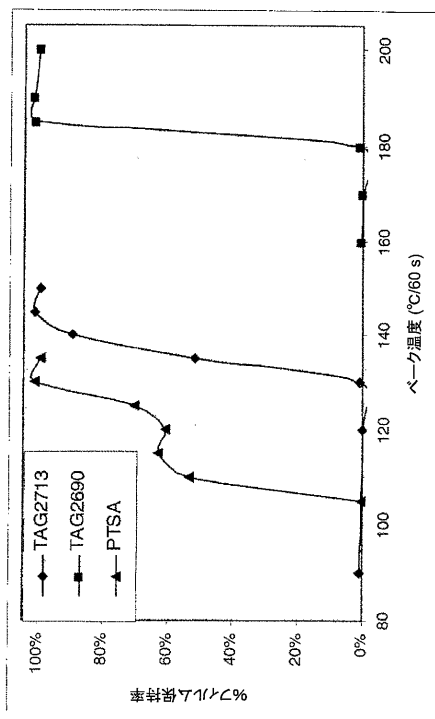


Figure 17

【図 18】

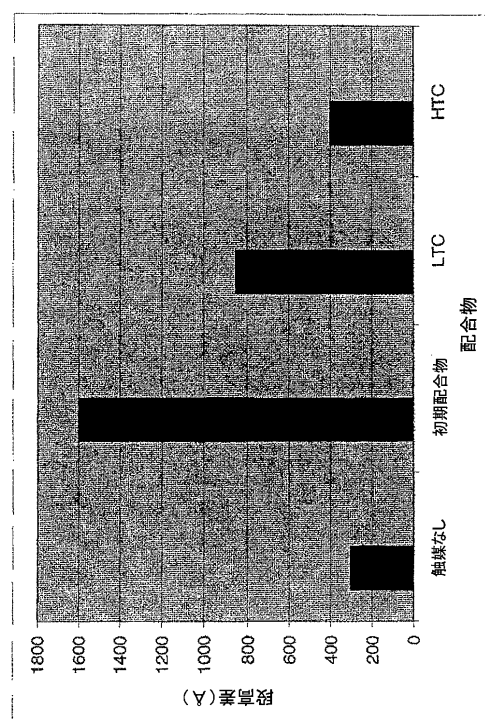


Figure 18

【図 19】

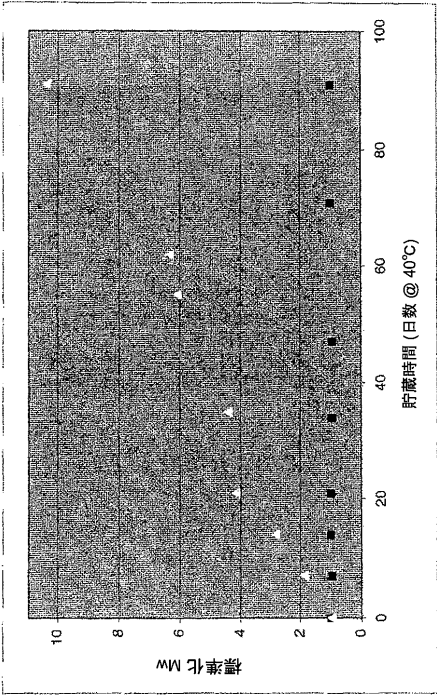


Figure 19

【図 20】

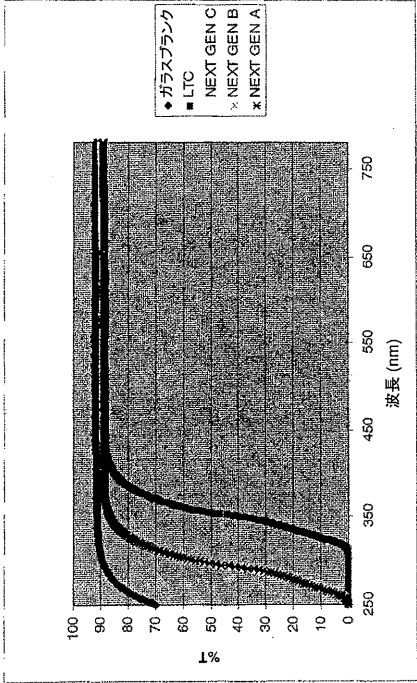


Figure 20

【図 21】

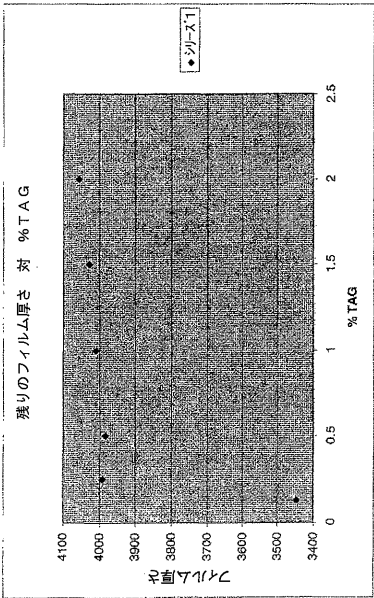


Figure 21

【図 22】

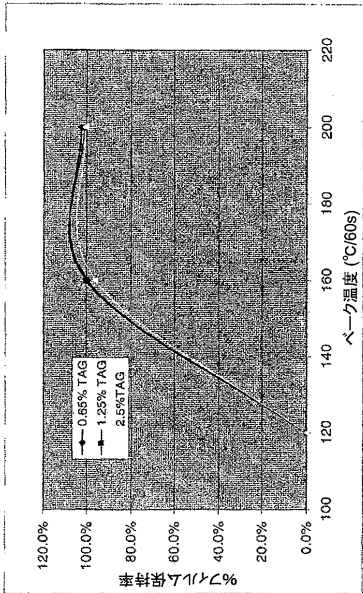


Figure 22

【図 23】

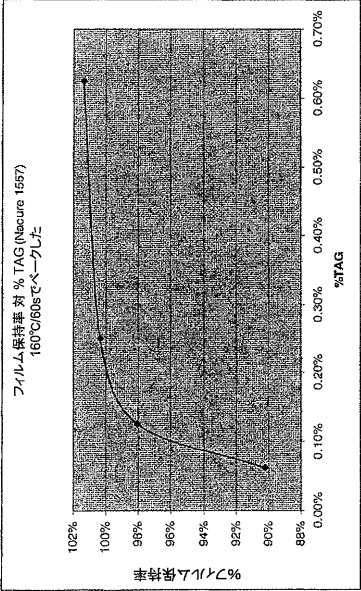


Figure 23

【図 24】

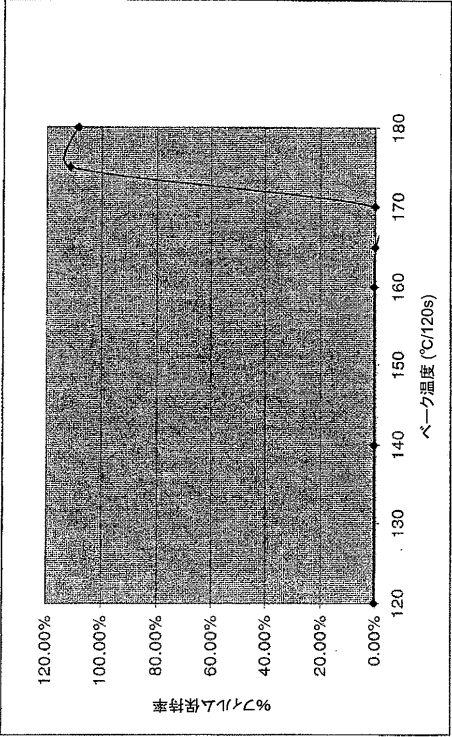


Figure 24

【図 25】

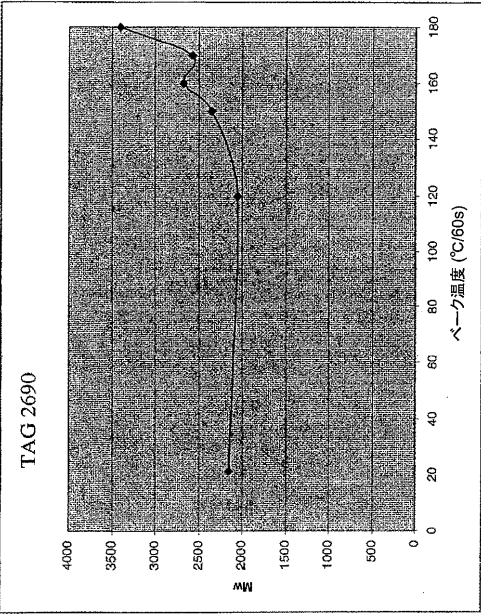


Figure 25

【図 26】

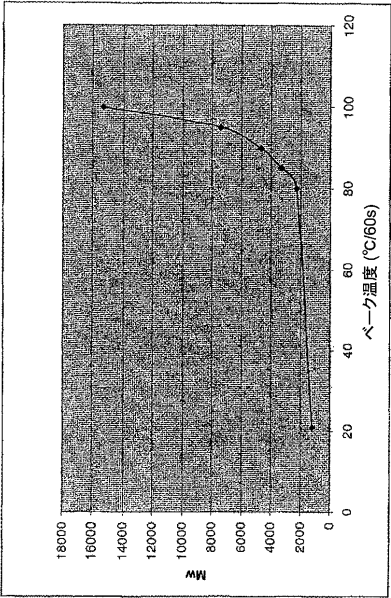


Figure 26

【図 27】

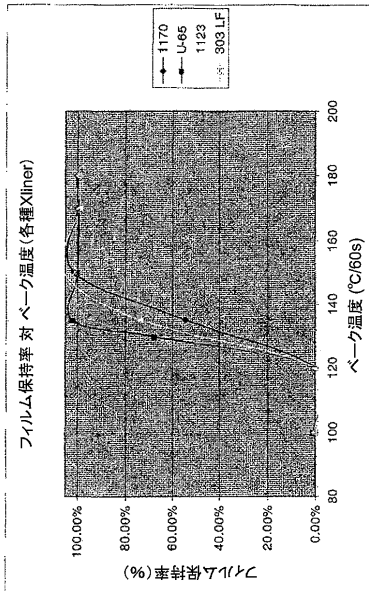


Figure 27

【図 28】

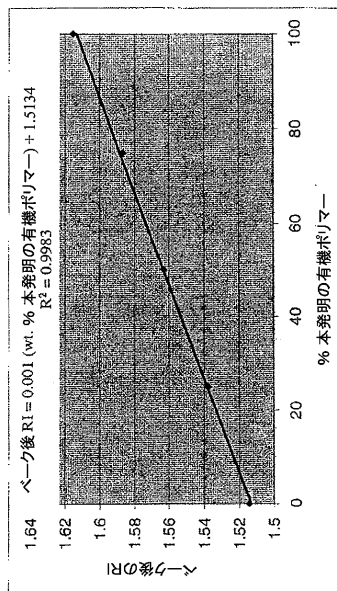


Figure 28

【図 29】

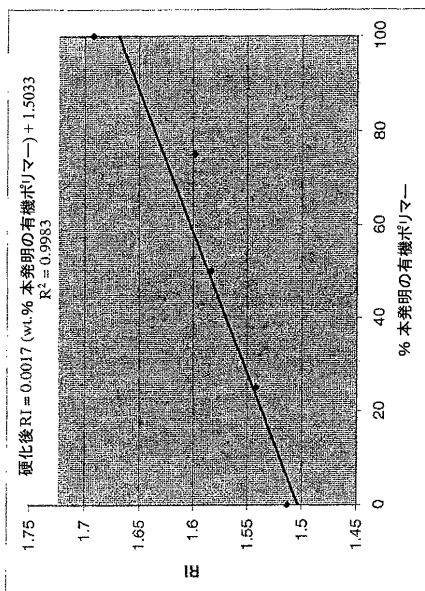


Figure 29

フロントページの続き

(74)代理人 100098590

弁理士 中田 隆

(72)発明者 ラター, エドワード, ジュニア

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 5 8 8, プレザントン, パーク・プレイス 3 4 2 0

(72)発明者 クリシュナムーアシ, アヒラ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 0 5 0, サンタ・クララ, サッター・アベニュー 2 3 6 5
, ナンバー 2

(72)発明者 ケネディ, ジョセフ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 3 2, サンノゼ, マキシマー・ドライブ 1 0 8 7

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 7 7 9 5 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 5 4 1 3 5 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 6 3 9 4 5 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 5 6 1 0 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4