

(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 1

<b>C08L 101/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 101/06
<b>C08L 83/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 83/06
<b>C08L 61/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 61/06
<b>C08K 5/42</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K 5/42

請求項の数 2 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-547789 (P2010-547789)
(86) (22) 出願日	平成21年2月20日 (2009.2.20)
(65) 公表番号	特表2011-513514 (P2011-513514A)
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011.4.28)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/034655
(87) 國際公開番号	W02009/108574
(87) 國際公開日	平成21年9月3日 (2009.9.3)
審査請求日	平成24年2月13日 (2012.2.13)
(31) 優先権主張番号	61/031,328
(32) 優先日	平成20年2月25日 (2008.2.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州O 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロン ビア・ロード 101, ピー・オー・ボッ クス 2 2 4 5
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(74) 代理人	100118902 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。

10

## 【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】

## 【0 0 0 1】

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。

## 【0 0 0 2】

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

20

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、ミ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・ディスプレー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T27ACCUFL0(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ー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ペ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（ピーク温度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。  
10

【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つの異なるピ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】窒素の下でピ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。  
20

【図11】空气中でピ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でピ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でピークしたポリ（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。  
30

【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ピ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ピ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ド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。  
40

【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（Nacure 1557）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Nacure 1557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】TAG 2690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  
50

溶剤性対ピ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ピ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ピ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、ACCULFO-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ピーク温度の関係を示す。

【図28】ピ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事を証明している。10

【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、ミ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アクション材料として有用である。20

##### 【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ができる能力、f)3層平版印刷法における下地層としての有用性、ディスプレー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ー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。30

##### 【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、ピ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ピ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。40

##### 【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、特定のピ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、透明性及び指數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ー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者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ー、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である、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、ディスプレー、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。

10

#### 【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。

20

#### 【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。

30

#### 【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、R-OH、R-NHもしくはR-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。

40

#### 【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

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。

#### 【0023】

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官能基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。

#### 【0024】

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、POWERLINK1174(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。

#### 【0025】

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。

#### 【0026】

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、POWERLINK1174(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。

#### 【0027】

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、純粋なフェニルシリセスキオキサンからメチル/フェニルシリセスキオキサン(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。他の有用なシリ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で冷貯藏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。

#### 【0028】

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

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スペクトラルの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。界面活性剤は潤湿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、SiO<sub>2</sub>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。

10

#### 【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H<sub>2</sub>O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。

20

#### 【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、シクロヘキサン、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。

30

#### 【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

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、120～200の低温で架橋することができる。本発明の有機配合物は、120～200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・ディスプレー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inn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ができる。

20

**【0036】**

遊離酸、熱酸発生剤、光酸発生剤又はこ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（140～200）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、又はこれらの性質が組み合わさっていてよい。

**【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これらの組み合わせ；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 - オン形成でき、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 % を越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 % を越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 % を越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 % を越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 % を越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 (R I) の調節 (低 ~ 高) 、UV 硬化性材料、低温柔軟ディスプレー誘電体、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 を含有するスピノ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

#### 【 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ノン - 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<sub>2</sub> 系材料からガラスレジストを形成するストリップ / アッシュユ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 μm) 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な 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、0.2μm 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ドルコートを行った。フィルムは140～200の様々な温度で60～90秒間、ホットプレートでベークした。塗布後ベーク（ポストアプライ・ベーク、PAB）の後、さらなる熱硬化の必要はない。  
10 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。

**【0046】**

フィルムの厚さの測定は、ベーク後、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）はベ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ベーク試験：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でスピンドルコートし、異なる温度で60秒間ベークした。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ベーク温度は完全な架橋の場合、130であることが分かる。

**【0048】**

本発明のスピンドルコート配合は表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。  
30

**【0049】**

コーティング及びベーク処理では、単一工程ベークはプレート当たり60～90秒である。最低ベーク温度は140であり、フィルムは約130で架橋する。最高ベーク温度は約300であるようで、熱劣化は約275で生じる。2工程ベーク処理では、ベーク1は約100、ベーク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、最高又は最終ベ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ベーク温度は、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】**

ベ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を越えるベ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、ベーク温度は200を越え、有機ポリマーでは透明性がかなり失われる。  
50

## 【0051】

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500nmであり、最小開口部が83nmにピンチされて、6:1のアスペクト比となっている）に1500RPMでスピンドルコートし、200で60秒間ベークする。

## 【0052】

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270nmであることを示していた。この魅力的な基板によって、ポイディング又はブリッジング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。10

## 【0053】

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1500RPMでスピンドルコートし、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1500RPMでスピンドルコートし、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。20

## 【0054】

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。この配合物は遊離バラ-トルエンスルホン酸を触媒として用いた。30

## 【0055】

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（TAG2713）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。

## 【0056】

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。

## 【0057】

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、溶媒を除去しつつ分子量の増加が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) PGM-EA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4050

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

#### 【0058】

図 7 では、本発明の有機ポリマー配合物を 220 度までの 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 度で 20 分間保つ。温度を 5 / 分で 220 度まで加熱し、220 度で 5 分間保つ。次にポリマー配合物を 40 / 分で 25 度まで加熱する。その後、ポリマー配合物を 5 / 分で 220 度まで加熱し、220 度で 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 度までの 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 度で 20 分間保つ。温度を 5 / 分で 300 度まで加熱し、300 度で 5 分間保つ。次にポリマー配合物を 40 / 分で 25 度まで加熱する。その後、ポリマー配合物を 5 / 分で 300 度まで加熱し、300 度で 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 熱サイクルはピーク（又は硬化）プロセスをシミュレートしているので、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プリスターの発生を防ぐ。

#### 【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 つの異なるピーク温度にかける。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 以上のピーク温度では、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 つの異なるピ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、窒素ピーク周囲環境を示し、図 11 は乾燥空気ピーク周囲環境を示す。窒素環境では、可視スペクトルで 90 % を越える透明性を示した。乾燥空気環境では、200 を越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 度のピ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 1500 RPM でスピンドルコートし、空気中で異なる温度で 60 秒間ピークした。フィルムの厚さは 2.0 μm 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。性質はピーク温度の広い範囲にわたって不变であった。

#### 【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 度) でピ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)系及びケ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-ケ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

一)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、空気中、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。フィルムを空気中で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300~700nm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プロックされる、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)。248nm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される現在の材料(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。  
10

**【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。  
20

**【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対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ドルコートし、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2.0μm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。  
30

**【0069】**

ベークプロセスの間、フィルムを目視で検査し、ガス発生の期間(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℃未満での昇華ではなく、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、これは重要である。

**【0070】**

実施例9： 架橋試験  
40

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250~425nm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。  
50

## 【0071】

実施例10： 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ニングを意味する。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ニ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、その後スピンドル乾燥させた。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。

## 【0072】

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 TAG 2713 を用い、高温架橋 (HTC) 配合物は TAG 2690 を用いた。これらの熱酸発生剤から発生する酸は  $pK_a$  が相当変化した。TAG 2713 はパラ - トルエンスルホン酸を発生させ、TAG 2690 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。

## 【0073】

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。

## 【0074】

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。

## 【0075】

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 ~ 6  $\mu m$  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。最も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。

## 【0076】

配合物の設計 - 配合物はミ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ドル適合性を有し、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

10

20

30

40

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-を使用する酸素プラズマ（1000W、20mT、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>30sccm/120sc  
cm）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でスピンドルコートし、塗布後、180で60秒間ベークした。ガラスプランクを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%BYK307）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。

#### 【0083】

本実施例では、フィルムの厚さはPAB後の各配合物の場合、約4000であった。ベーク後、フィルムを溶解するためにPGMEAと共にパドルで塗布した。TAG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60秒間で150であり(TAG2713を用いる)、140の最低架橋温度よりずっと高かった。図21に示すように、0.125%TAGでも、フィルムはいくらか耐溶剤性であった。0.25%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%TAG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できる堅牢な配合物が可能となる。10

#### 【0084】

##### 実施例13：PTS-シリーズ

シリ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。

#### 【0085】

本実施例では、第1の問題は必要なTAGの%を測定することである。図22は、制限されないように高レベルのTAG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TAG(2.5、1.25、0.65%)が示されており、それぞれほぼ同じ挙動を示す。評価範囲温度(120、160、200)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TAGの組み合わせが、これらのベーク条件を用いることなくPGMEA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、120は架橋するのに十分ではないこと(TAGの活性化温度より低い)及びフィルムは160までには完全に架橋することを示す。20

#### 【0086】

図23は、架橋したフィルムを得るために必要な最低レベルのTAG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。TAGのレベル(0.25%より上)では、応答は平坦レベルで飽和する。しかしながら、TAG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、TAGレベルが図23の0.65%の最大レベルから1/10までになったとき、フィルムの90%はまだ架橋される。30

#### 【0087】

図22及び23は、フィルムが160(TAG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、TAGのより低濃度(0.25%)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DNNSA(ジノニルナフタレンスルホン酸)である。40

#### 【0088】

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24では、熱活性化時にトリフリック酸を生じるTAG2690は、170~175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、170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、分子量增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。

#### 【0089】

図25は、図24に示すようにフィルムがPGMEAに完全に不溶性である180までの温度でもGPC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ドルし、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PGMEA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。テトラヒドロフランに溶解することができ、適切なストリッピング溶液を用いて高付加価値基板の再処理を可能にする。図19はまた、TAG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11)、TAG2690及び有機ポリマーを用いる温度は完全な架橋の場合、185であり、より長い120秒のベークを用いる無機ポリマーでは、その温度は175であった(10低い)。

#### 【0090】

図25に示す180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、GPC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、TAG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。

#### 【0091】

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Mwに急激な上昇を示した(図26)。この場合に、ゲルを有する試料は分析から除外した(グラフ上にない)が、Mw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10×を越える増加)。重要なことには、これらの全ての物質はTHF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。

#### 実験

全体固形分20%の一連の100g溶液を次のように製造した。配合は表6に示す。33.857gのCRJ-406-40(SIグループ、PGMEA中40.34%固形分)を、PGMEA中の50.16%溶液Cymel11170(サイテック・インダストリーズ社)12.245gと共に配合物中に用いた。1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)(キング・インダストリーズ社)中のTAG2713の25%溶液0.8g、その後、イソプロパノール:PGMEAの54:36ブレンド中のFC4430(3M社)の10%溶液1.429gを加えた。配合物を希釈して目標固形分とし、53.098gのPGMEA(ジェネラル・ケミカル社)を加えた。

#### 【0092】

配合物に用いたCymel11170の量は0.256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20%であるように調整した。

#### 【0093】

性能試験 フィルムを4インチ基板(ケイ素、又はUV-VIS試験用ガラス)を用いてSVGスピンドルでコーティングした。溶液を静かに投与し、500rpmで5秒間、次いで1500rpmで30秒間スピンドルした。塗布後ベークは様々な温度で60秒間行い、フィルムの厚さを測定した。耐溶剤性はPGMEAをウエハー上に60秒間パドルで塗布し、その後、溶剤をスピンドル除去し、3000rpmで30秒間乾燥した。フ

10

20

30

40

50

イ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℃で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PGMEAを用いて上記配合物を全体固形分5%になるまで希釈し、1500rpmでスピンドルコートし、180で60秒間ベークして、約1000μm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）がテトラブロキシグリコールウリル架橋剤（D）よりも250~425nmの範囲で優れた光学透過率を有することを示す。  
10

#### 【0095】

実施例14： RI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GR-150F）を用いた。両方の配合物とも0.2μm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1000rpmの回転速度を用いてSUS5スピンドルコーターでスピンドルコートした。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と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ければ構成要素、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

ピーク温度 60秒单一ペーク	フィルム厚さ(被覆後)		フィルム厚さ(PGMEA後)		フィルム厚さ 保持率 %
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	
140	2794.2	11.5	2773.7	3.8	20.4
160	2760.9	5.1	2747.8	2.3	13.1
180	2738.0	7.5	2715.6	6.2	22.4
200	2729.1	5.5	2707.6	10.1	21.5

【0100】

表2は、本発明のスピンドルコートのレシピを示す。

10

20

30

40

50

【0101】

【表2】

表2

段数	時間 (秒)	回転 (rpm)	Acc	動作 (EBR)	速度 (EBR)	C E					
						C	C	C	T	N	R
1	0.2	0				1				1	
2	xxx	1000				1	1			1	
3	6.0	1000					1			1	
4	30.0	1.0				1				1	
5	1.0	1000								1	
6	6.0	1000	0.5						1	1	
7	4.0	1500	0.5		25	5			1	1	
8	4.0	1500	0.5		25	5			1	1	
9	10.0	2000							1		
10											1

回転速度を目標ファイル、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, 酯酸エチル

10

20

30

40

50

【0102】

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。

【0103】

【表3】

表3

ベース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 μm フィルム厚さ

10

20

30

40

【0104】

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。

【0105】

【表4】

表4

ピーク	ノボラックスマーク(秒)			量	本発明のスモーク(秒) 量
	HP 1	HP 2	HP 3		
160/180°C	0	0			0
160/180/200°C	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	0	0
160/180/230°C				0	0
180/230°C	38	75	軽	0	0
160/180/240°C	0	0	73	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。  
【0107】  
【表5】

表5

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

【0108】  
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。  
【0109】

10

20

30

40

【表6】

表6

【0110】

目的:グリコールウリルに代わる架橋剤を比較  
架橋剤  
Cymel 1170  
Cymel 303LF lot WL6K7708  
Cymel 1123 lot WL6E8564  
Cymel U-45 lot WL8L6400  
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  
120 g/eq  
70 g/eq  
110 g/eq  
100 g/eq  
30.71%は0.256当量に相当する

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
CRJ-406-40 lot 22224

A(メラミン)  
配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

PGMEA  
全体溶液  
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で  
加える

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1170 lot 22224

B(ベンゾグアニン)  
配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

PGMEA  
全体溶液  
界面活性剤は2.5g/100g 35%を用い固形分溶液で  
加える

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

配合量(グラム)

目標%固形分配合物  
Cymel 1123  
TAG2713 (PGMEA中の25%活性酸) lot 827109B  
界面活性剤 FC4430後添加  
合計(Xliner界面活性剤)

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 IPA lot #50709  
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 IPA lot #50709

10

20

30

40

50

(24)

JP 5378420 B2 2013.12.25

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)	オーブン硬化	厚さ (Å)	RI	%sig	厚さ (Å)	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

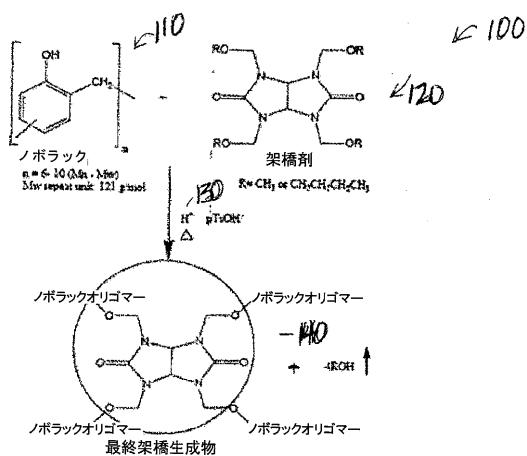
40

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 低温ベーク  
 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 低温ベーク  
 4 4 0 不活性物質  
 4 6 0 下地層

10

【図 1】



【図 2】

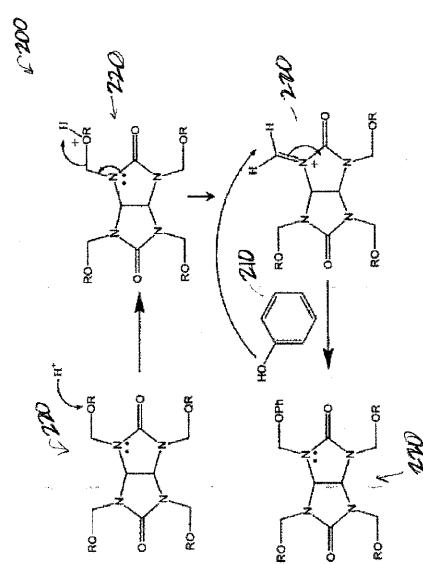


Figure 1

Figure 2

【図3】

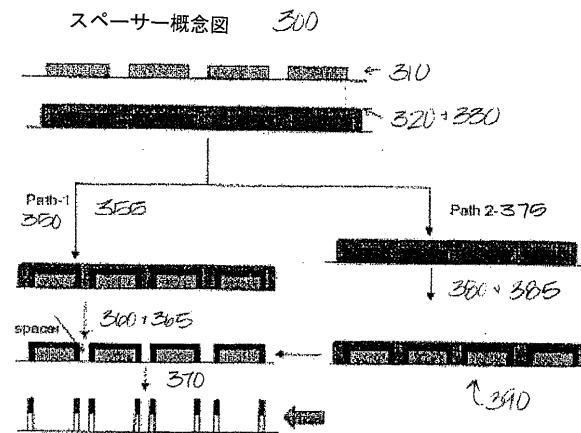


Figure 3

【図4】

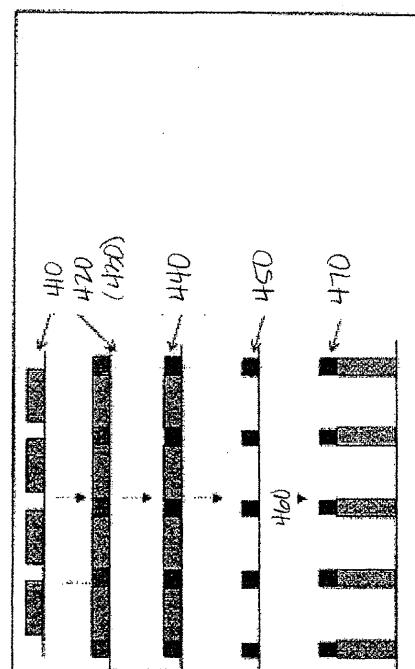


Figure 4

【図5】

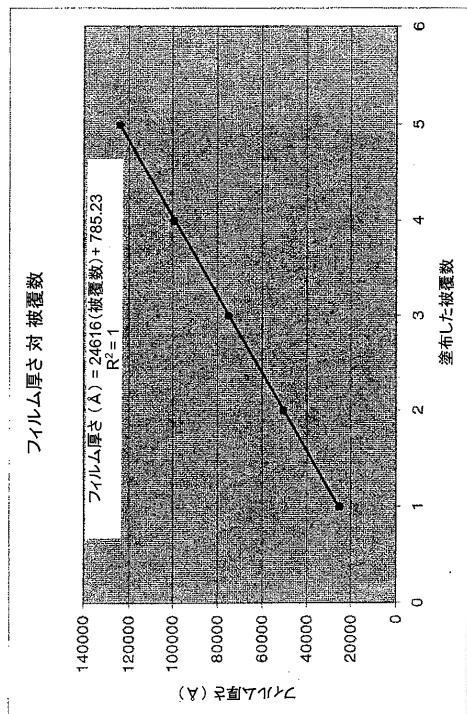


Figure 5

【図6】

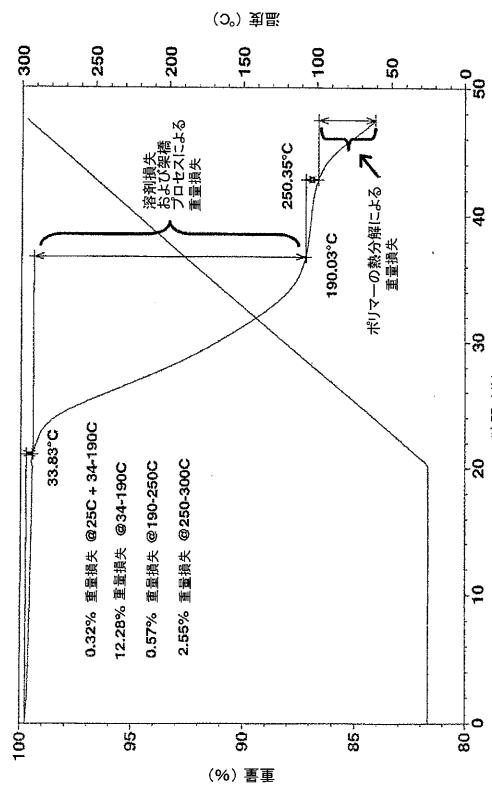


Figure 6

【図7】

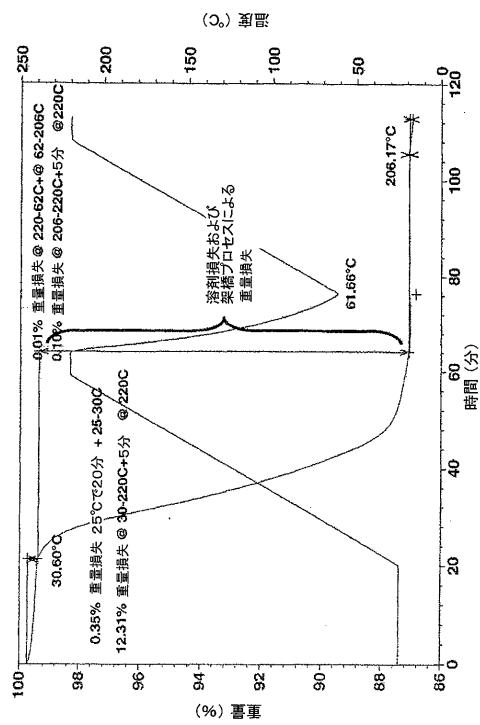


Figure 7

【図8】

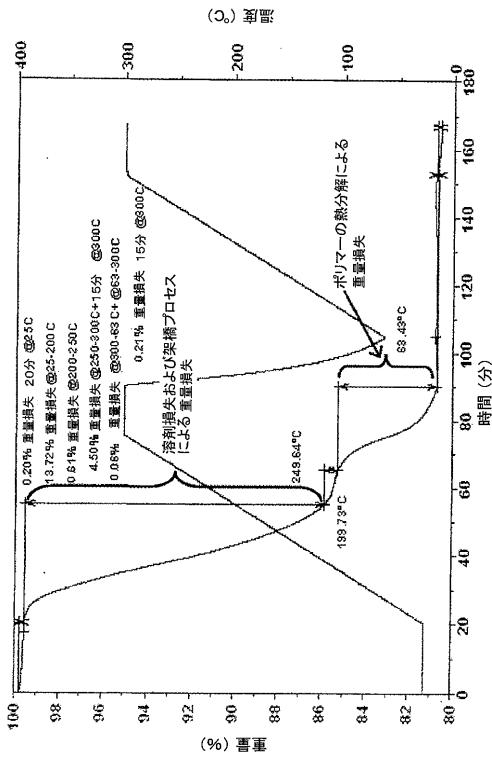


Figure 8

【図9】

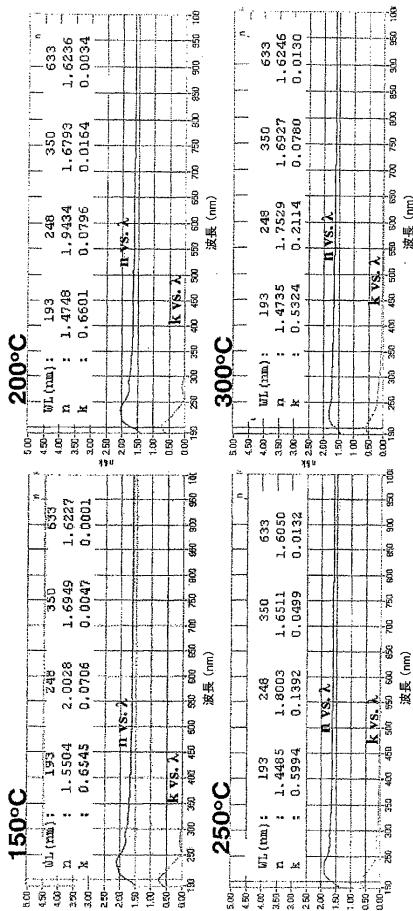


Figure 9

【図10】

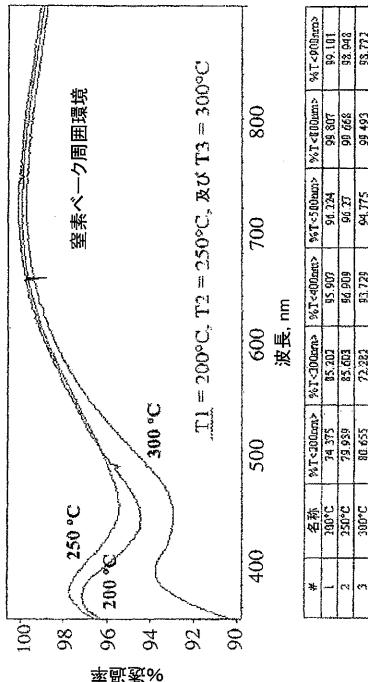


Figure 10

【図 1 1】

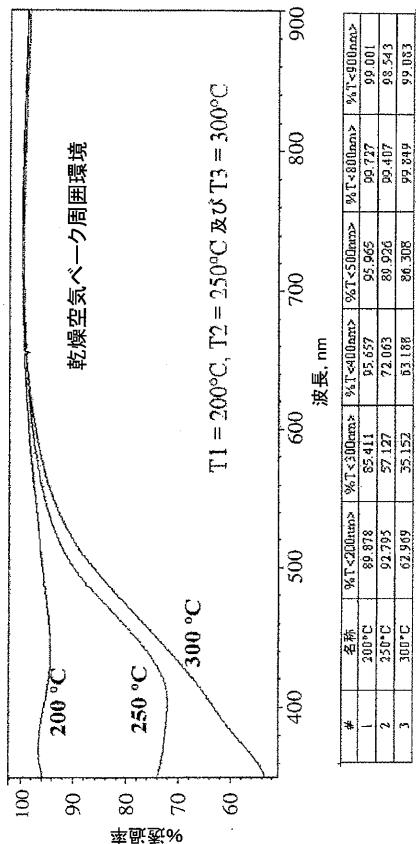


Figure 11

【図 1 2】

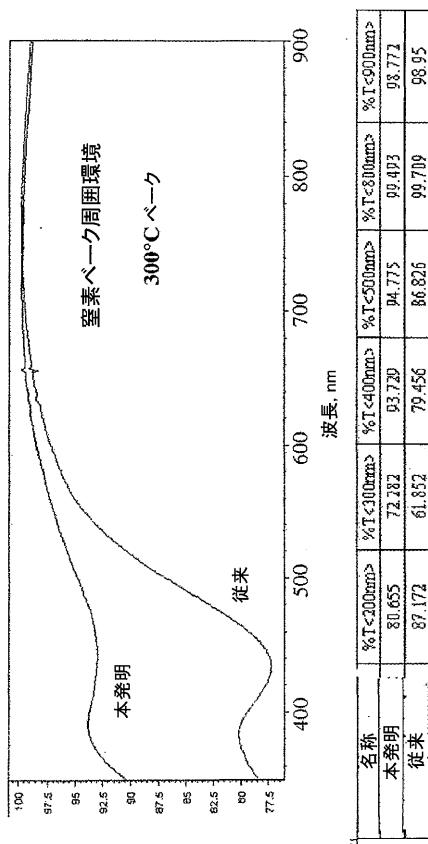


Figure 12

【図 1 3】

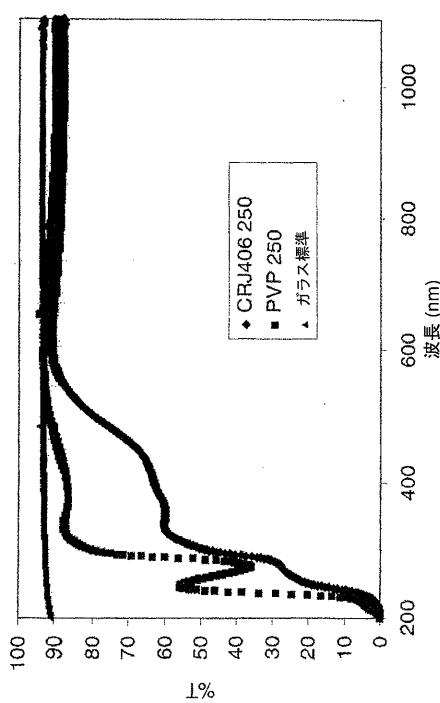


Figure 13

【図 1 4】

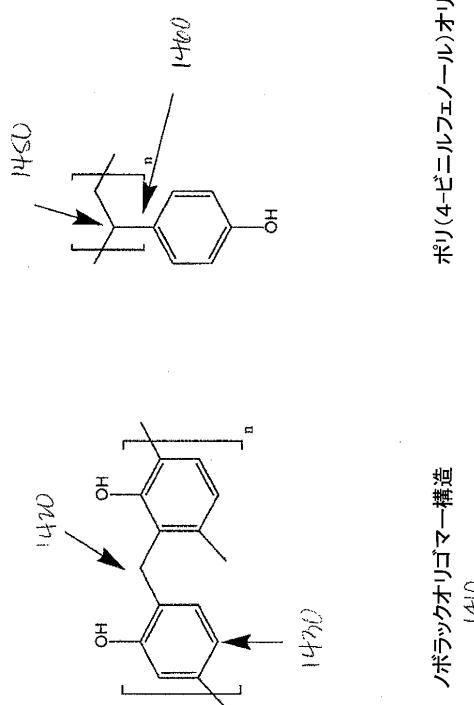
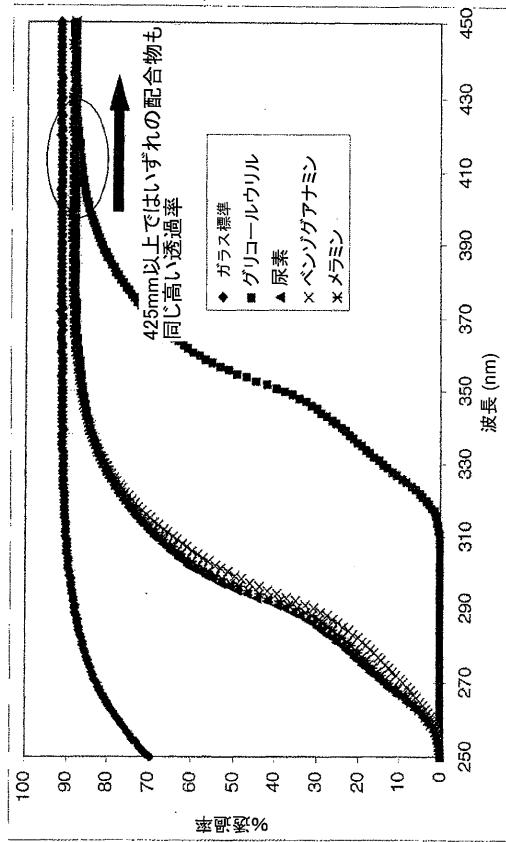


Figure 14

ポリ(4-ビニルフェノール)オリゴマー構造

(4i)(4j)(4k)

【図 15】



【図 16】

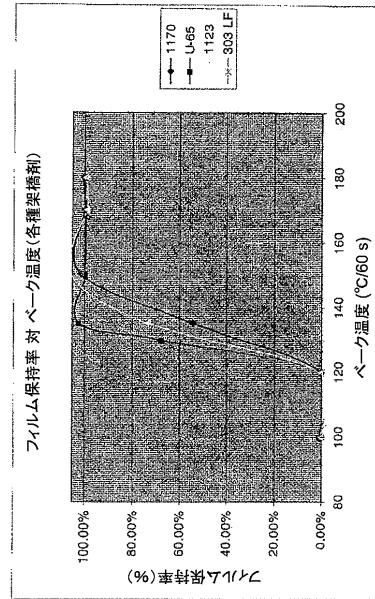


Figure 16

【図 17】

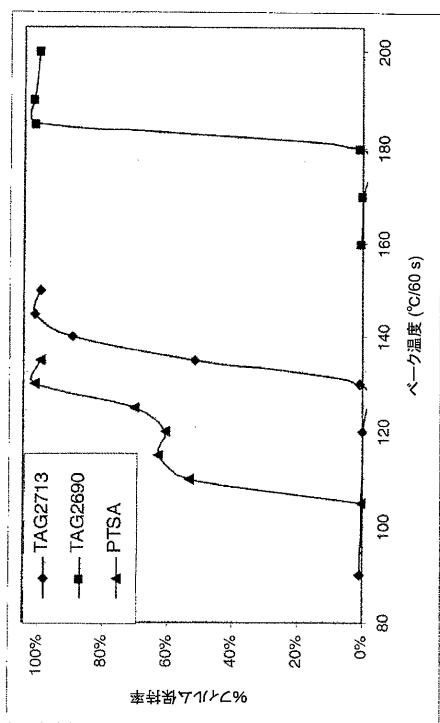


Figure 17

【図 18】

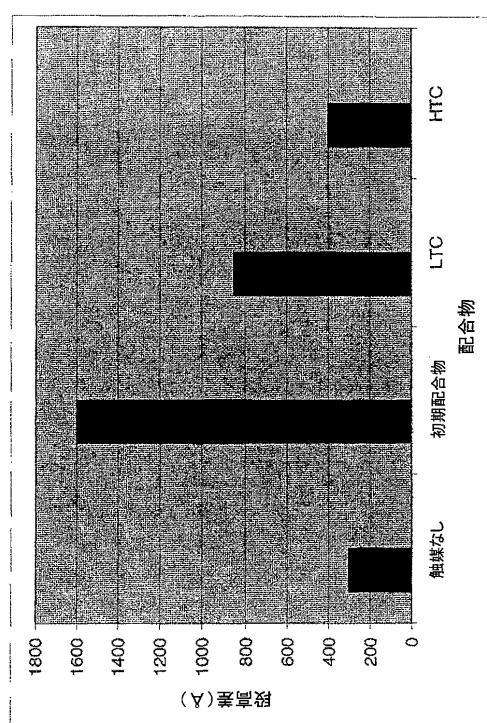
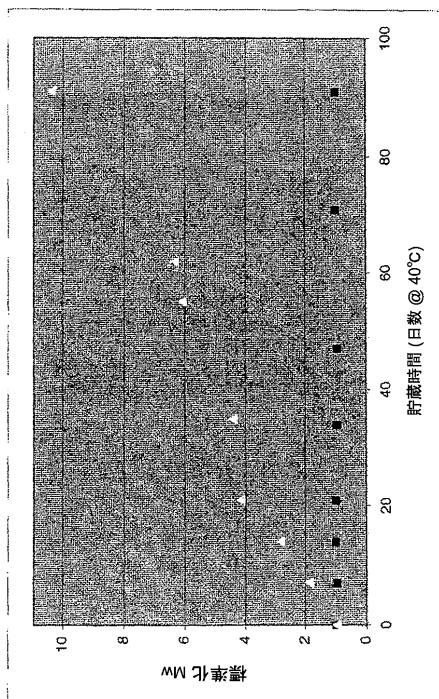


Figure 18

【図19】



【図20】

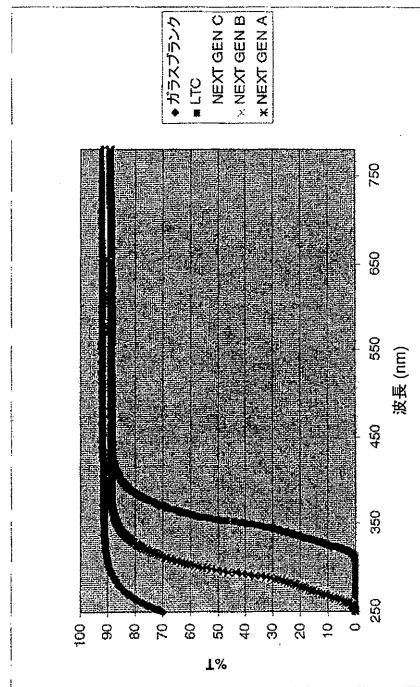


Figure 19

Figure 20

【図21】

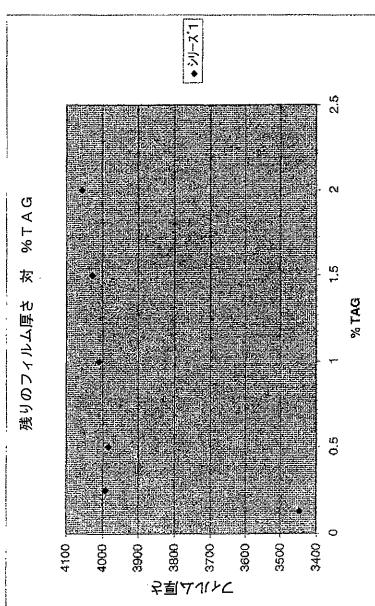


Figure 21

【図22】

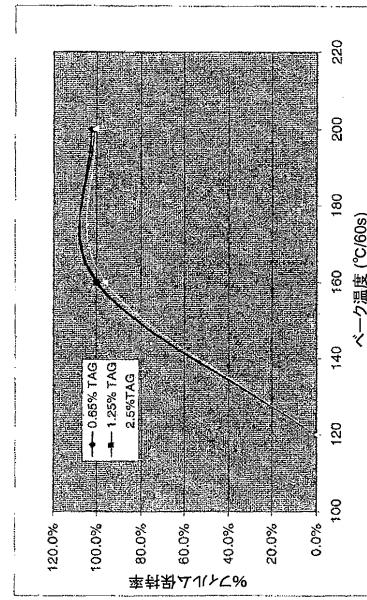


Figure 22

【図 2 3】

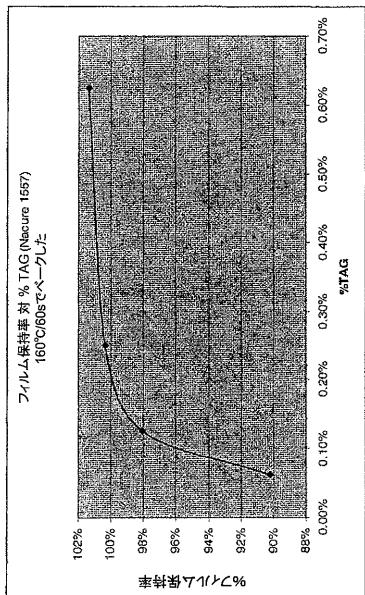


Figure 23

【図 2 4】

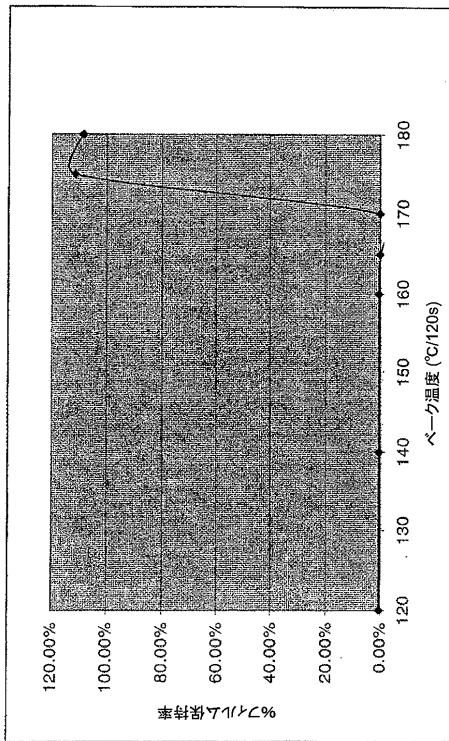


Figure 24

【図 2 5】

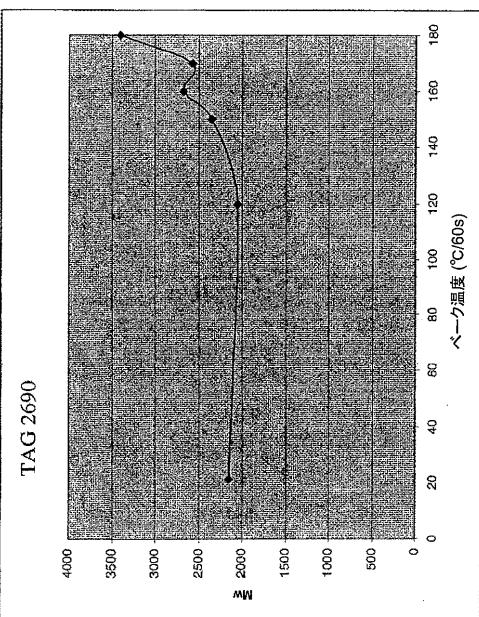


Figure 25

【図 2 6】

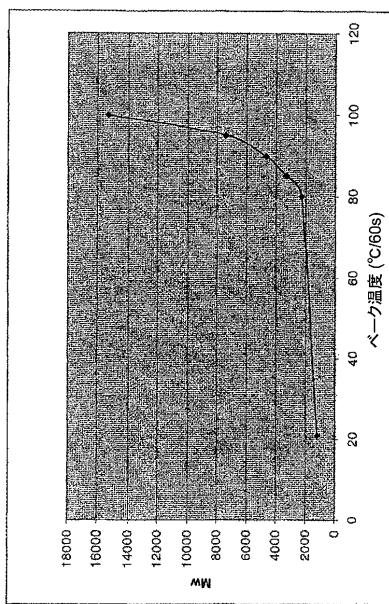
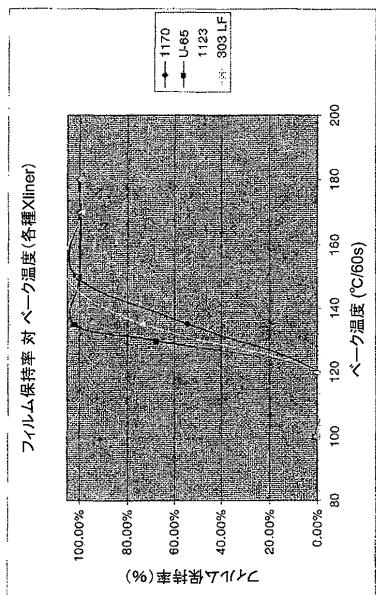


Figure 26

【図 27】



【図 28】

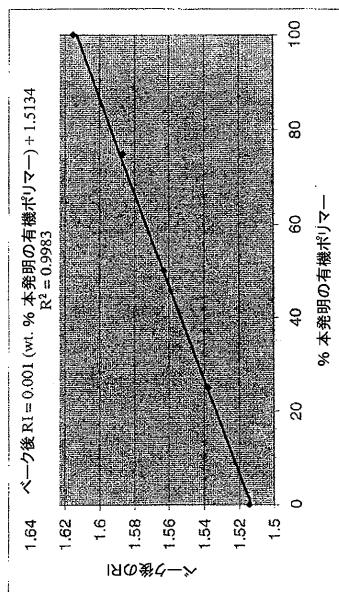


Figure 27

Figure 28

【図 29】

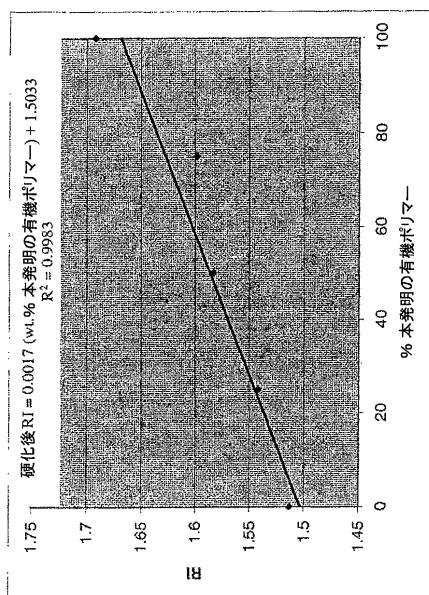


Figure 29

---

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 94588, プレザントン, パーク・プレイス 3420

(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 95050, サンタ・クララ, サッター・アベニュー 2365  
, 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 95132, サンノゼ, マキー・ドライブ 1087

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 特開2004-177952(JP, A)

特開平10-254135(JP, A)

特開2001-163945(JP, A)

特開2007-056108(JP, A)

特開2002-278067(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14