

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-509333

(P2011-509333A)

(43) 公表日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/28 (2006.01)	C08G 77/28	4J038
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4J246
C09D 183/06 (2006.01)	C09D 183/06	5F046
C09D 183/08 (2006.01)	C09D 183/08	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 574	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-542226 (P2010-542226)	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成20年12月5日 (2008.12.5)	(74) 代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月7日 (2010.9.7)	(74) 代理人	100084010 弁理士 古川 秀利
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/085643	(74) 代理人	100094695 弁理士 鈴木 憲七
(87) 国際公開番号	W02009/088600	(74) 代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(87) 国際公開日	平成21年7月16日 (2009.7.16)	(74) 代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(31) 優先権主張番号	61/019,714	(72) 発明者	白幡 明彦 千葉県四街道市千代田1-2-7
(32) 優先日	平成20年1月8日 (2008.1.8)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 シルセスキオキサン樹脂

(57) 【要約】

反射防止コーティングに有用なシルセスキオキサン樹脂であって、式： $(PhSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_p(R^2SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$ (式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1~4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01~0.97の値を有し、nは0.01~0.97の値を有し、oは0.01~0.97の値を有し、pは0.01~0.97の値を有し、qは0~0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式



(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01～0.97の値を有し、nは0.01～0.97の値を有し、oは0.01～0.97の値を有し、pは0.01～0.97の値を有し、qは0～0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂。

10

【請求項 2】

mが0.02～0.7の値を有し、nが0.05～0.90の値を有し、oが0.05～0.90の値を有し、pが0.02～0.20の値を有し、且つqが0～0.25の値を有する請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

【請求項 3】

Rが、式HS(CH₂)_z- (式中、zは1～18の値を有する)のメルカプトアルキル基である請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

【請求項 4】

Rが、式R³SS(CH₂)_z-及びR³SSS(CH₂)_z- (式中、R³はH原子、C1～C4アルキル基又はアリール基である)のポリスルフィド基である請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

20

【請求項 5】

Rが、メルカプトプロピル基である請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

【請求項 6】

R²が、エステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれる請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

【請求項 7】

R²が、-(CH₂)₂-C(O)-OMeである請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

30

【請求項 8】

前記樹脂が、500～50,000の範囲の分子量を有する請求項1に記載のシルセスキオキサン樹脂。

【請求項 9】

(i)式



(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01～0.97の値を有し、nは0.01～0.97の値を有し、oは0.01～0.97の値を有し、pは0.01～0.97の値を有し、qは0～0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂と、

40

(ii) 溶媒と

を含む反射防止コーティング組成物。

【請求項 10】

mが0.02～0.7の値を有し、nが0.05～0.90の値を有し、oが0.05～0.90の値を有し、pが0.02～0.20の値を有し、且つqが0～0.25の値

50

を有する請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 1】

R が、式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_z$ - (式中、z は 1 ~ 18 の値を有する) のメルカプトアルキル基である請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 2】

R が、式 $\text{R}^3\text{SS}(\text{CH}_2)_z$ - 及び $\text{R}^3\text{SSS}(\text{CH}_2)_z$ - (式中、 R^3 は H 原子、C 1 ~ C 4 アルキル基又はアリール基である) のポリスルフィド基である請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 3】

R が、メルカプトプロピル基である請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

10

【請求項 1 4】

R^2 が、エステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれる請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 5】

R^2 が、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{OMe}$ である請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 6】

前記樹脂が、500 ~ 50,000 の範囲の分子量を有する請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 7】

20

前記溶媒が、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート及びシクロヘキサノンから選ばれる請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 8】

前記組成物が、遊離基開始剤をさらに含む請求項 9 に記載の反射防止コーティング組成物。

【請求項 1 9】

(A) (i) 式

$(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_o(\text{RSiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_p(\text{R}^2\text{SiO}_{(3-x)/2}(\text{OR}')_x)_q$

30

(式中、Ph はフェニル基であり、Me はメチル基であり、R は硫黄含有有機官能基から選ばれ、R' は水素原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R^2 はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、x は 0、1 又は 2 の値を有し、m は 0.01 ~ 0.97 の値を有し、n は 0.01 ~ 0.97 の値を有し、o は 0.01 ~ 0.97 の値を有し、p は 0.01 ~ 0.97 の値を有し、q は 0 ~ 0.96 の値を有し、且つ $m+n+o+p+q=1$) を有するシルセスキオキサン樹脂と、

(ii) 溶媒と

を含む反射防止コーティング (ARC) 組成物を電子デバイスに塗布すること、及び

(B) 溶媒を除去すると共にシルセスキオキサン樹脂を硬化させて、電子デバイス上に反射防止コーティングを形成すること

40

を含む、電子デバイス上に反射防止コーティングを形成する方法。

【請求項 2 0】

R が、メルカプトプロピル基である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

R^2 が、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{OMe}$ である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記溶媒が、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート及びシクロヘキサノンから選ばれる請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 3】

50

前記組成物が遊離基開始剤をさらに含む請求項 19 に記載の方法。

【請求項 24】

前記 A R C 組成物が、スピンコーティング、浸漬コーティング、スプレーコーティング、フローコーティング又はスクリーン印刷によって塗布される請求項 19 に記載の方法。

【請求項 25】

前記シルセスキオキサン樹脂を、80 ~ 450 で 0.1 分間 ~ 60 分間加熱することにより硬化させる請求項 19 に記載の方法。

【請求項 26】

前記シルセスキオキサン樹脂を不活性雰囲気中で加熱する請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

なし

【背景技術】

【0002】

半導体産業におけるより小さな形状に対する継続的な要求のために、100nm未満の特徴を有するデバイスを製造する技術として193nm光リソグラフィーがごく最近出現している。このような短い波長の光の使用には、フォトレジストを通過した光を吸収することにより、基材上での反射を低減すると共にフォトレジストのスイング硬化 (swing cure) を抑えるために、下層反射防止コーティング (Bottom Antireflective Coating) (BARC) が必要である。市販の反射防止コーティング (ARC) は、有機材料及び無機材料の両方から成る。典型的には、良好なエッチング耐性を示す無機ARCは、CVDに基づいており、極端な微細構造 (topography: トポグラフィー) による完全なる一体化の不利益を受けやすい。有機ARC物質は、スピンオンプロセスによって塗布され、優れた充填及び平坦化特性を有するが、有機フォトレジストに対する貧弱なエッチング選択性に苦しんでいる。結果として、無機及び有機ARC物質の組み合わせられた利点を示す材料が強く望まれている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0003】

本発明は、反射防止コーティングに有用なシルセスキオキサン樹脂であって、式



(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1~4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01~0.97の値を有し、nは0.01~0.97の値を有し、oは0.01~0.97の値を有し、pは0.01~0.97の値を有し、qは0~0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂に関する。それらの樹脂が反射防止コーティングに用いられると、除去工程でコーティングを剥離する (stripped) ことができる。さらに、シルセスキオキサン樹脂中の水素原子基の存在は、193nmARC物質として所望の硬化特性及び剥離能に対して極めて重要である。

40

【0004】

本発明は、

(i) 式



50

(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01～0.97の値を有し、nは0.01～0.97の値を有し、oは0.01～0.97の値を有し、pは0.01～0.97の値を有し、qは0～0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂と、

(ii) 溶媒と

を含む反射防止コーティング(ARC)組成物にも関する。

【0005】

本発明は、

(A)(i)式



(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01～0.97の値を有し、nは0.01～0.97の値を有し、oは0.01～0.97の値を有し、pは0.01～0.97の値を有し、qは0～0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂と、

(ii) 溶媒と

を含むARC組成物を電子デバイス上に塗布すること、及び

(B) 溶媒を除去すると共にシルセスキオキサン樹脂を硬化させて、電子デバイス上に反射防止コーティングを形成すること

を含む、電子デバイス上に反射防止コーティングを形成する方法にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

反射防止コーティングを形成するに有用なシルセスキオキサン樹脂は、式



(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01～0.97の値を有し、nは0.01～0.97の値を有し、oは0.01～0.97の値を有し、pは0.01～0.97の値を有し、qは0～0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有する。典型的にmは0.02～0.7、あるいは0.05～0.15の値を有する。典型的にnは0.05～0.90、あるいは0.10～0.30の値を有する。典型的にoは0.05～0.90、あるいは0.25～0.75の値を有する。典型的にpは0.02～0.20、あるいは0.05～0.5の値を有する。典型的にqは0～0.25、あるいは0～0.15の値を有する。

【0007】

前記樹脂中、Rは硫黄含有官能基である。Rは、一般式HS(CH₂)_z- (式中、zは1～18の値を有する)のメルカプトアルキル基、又は一般式R³S(CH₂)_z-、R³SS(CH₂)_z-及びR³SSS(CH₂)_z- (式中、R³はH原子、C1～C4アルキル基(例えば、メチル、エチルもしくはプロピル)又はアリール基(例えば、フェニル)である)を有するスルフィドもしくはポリスルフィド化合物により例示され得る。Rはメルカプトプロピル、メルカプトエチル、及びメルカプトメチルによりさらに例示され得る。

【0008】

R'は独立して水素原子又は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基である。R'は、H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びブチルにより例示され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

R²は、エステル基、ポリエーテル基、及びポリエチレンオキシド基から選ばれる。エステル基は少なくとも1個のエステル官能性を含有する任意の有機置換基でもよい。ポリエーテル基は酸素原子を經由して連結された炭化水素単位を有する有機置換基であり、限定されないが、以下の構造により表される： $-(CH_2)_a[O(CH_2)_b]_cOR'$ （式中、 $a = 2 \sim 12$ 、 $b = 2 \sim 6$ 、 $c = 2 \sim 200$ 、 $R' = H$ 、アルキル、又はその他の有機基）。ポリエチレンオキシド基は、繰り返し単位 $-(CH_2CH_2O)_t-$ （式中、 t は0～50から選ばれる数である）を少なくとも1つ有する基である。本明細書で有用なエステル基の例には、 $-(CH_2)_2-O-C(O)Me$ 及び $-(CH_2)_2-C(O)-OMe$ がある。本明細書で有用なポリエーテル基の例には、 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_7-OMe$ 、 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_7-OH$ 及び $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_7-OAc$ がある。本明細書で有用なポリエチレンオキシドの例には、 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_t-OMe$ 、 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_t-OC(O)Me$ 及び $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_t-OH$ がある。

10

【 0 0 1 0 】

シルセスキオキサン樹脂を製造する典型的な方法は、適当なシランの加水分解・縮合を伴う。この方法によれば、不完全な加水分解又は縮合の結果としてシルセスキオキサン樹脂中に残存-OH及び/又は-OR'が残る可能性がある。シルセスキオキサン樹脂中で-OR'基を含有する単位の総量が40モル%を超えると、樹脂のゲル化及び不安定化が起こることになる。典型的には、シルセスキオキサン樹脂は-OR'基を含有する単位を5モル%未満、あるいは1モル%未満含有する。

20

【 0 0 1 1 】

シルセスキオキサン樹脂は、RI検出器及びポリスチレン標準液を用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定された、500～50,000の範囲、あるいは2500～25,000の範囲、あるいは4,000～20,000の範囲の重量平均分子量(Mw)を有する。

【 0 0 1 2 】

シルセスキオキサン樹脂は当技術分野で知られている方法により製造することができる。例えばそれらは、ベッカー(Becker)らの米国特許第6,281,285号及びバンク(Bank)らの米国特許第5,010,159号に説明されている方法を用いてトリクロロシランの加水分解及び縮合により製造することができる。あるいは、シルセスキオキサン樹脂はアルコキシシランの加水分解及び縮合により製造することができる。

30

【 0 0 1 3 】

シルセスキオキサン樹脂は典型的に溶媒の存在下で製造される。加水分解及び縮合反応に関与し得る官能基を含まない任意の好適な有機溶媒又はシリコーン溶媒を、シルセスキオキサン樹脂の製造に用いることができる。溶媒は一般に溶媒及びシラン反応物の総重量に基づいて、40～98重量%、あるいは70～90重量%の量で用いられる。反応は二相系又は单相系として実施し得る。

【 0 0 1 4 】

有用な有機溶媒は、*n*-ペンタン、ヘキサン、*n*-ヘプタン及びイソオクタンなどの飽和脂肪族化合物；シクロペンタン及びシクロヘキサンなどのシクロ脂肪族化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチル(diethyl)エーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；メチルイソブチルケトン(MIBK)及びシクロヘキサノンなどのケトン；トリクロロエタンなどのハロゲン置換アルカン；プロモベンゼン及びクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族化合物；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)、イソ酪酸イソブチル及びプロピルプロピオネート(propionate)などのエステルにより例示され得るが、これらに限定されない。有用なシリコーン溶媒は、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンなどの環状シロキサンにより例示され得るが、これらに限定されない。単一の溶媒を用いてもよく

40

50

、又は溶媒の混合物を用いてもよい。

【0015】

シルセスキオキサン樹脂を製造するための反応は、シルセスキオキサン樹脂の著しいゲル化又は硬化を引き起こさない限り、任意の温度で行うことができる。典型的に、反応は、5 ~ 150 の範囲内の温度で行われるが、50 ~ 100 が推奨される。

【0016】

シルセスキオキサン樹脂を形成するための時間は、温度、シラン反応物の種類及び量、並びに（存在する場合は）触媒の量などの多数の因子によって決まる。典型的には、反応時間は数分から数時間である。当業者であれば反応を完了するに要する時間を容易に決めることができる。反応を促進するために用いられ得る触媒には、硝酸、硫酸、塩酸他が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0017】

反応完了後、任意で触媒を除去してもよい。触媒の除去方法は当該技術分野で周知であり、中和、ストリッピングもしくは水洗浄又はそれらの組合せが挙げられる。触媒は、溶液中でのこのような除去が推奨される場合、シリコン樹脂の貯蔵寿命に悪影響を特に与えることがある。

【0018】

シルセスキオキサン樹脂を製造するプロセスにおいて、反応が完了した後、減圧下で揮発物をシルセスキオキサン樹脂溶液から除去してもよい。そのような揮発物には、副生成物のアルコール、過剰の水、触媒、塩酸（クロロシランからの）及び溶媒が挙げられる。揮発物の除去方法は当該技術分野では公知であり、例えば蒸留が挙げられる。

20

【0019】

シルセスキオキサン樹脂を製造するための反応の後に、所望の形態のシルセスキオキサン樹脂を得るために、多数の任意の工程を行ってもよい。例えば、溶媒を除去することにより、シルセスキオキサン樹脂を固体の形態で回収してもよい。溶媒の除去方法は当該技術分野で周知である（例えば、加熱及び/又は真空下での蒸留）。シルセスキオキサン樹脂が固体の形状で回収されると、その樹脂を、特定の用途のために同じ又は他の溶媒に任意に再溶解することができる。あるいは、反応で用いられた溶媒とは異なる溶媒が最終製品に望まれる場合、例えば、第2の溶媒を添加すると共に、蒸留により第1の溶媒を除去することにより、溶媒交換を行ってもよい。さらに、溶媒の一部を除去するか、又は追加量の溶媒を添加することにより、溶媒中の樹脂濃度を調整することができる。

30

【0020】

本発明は、

(i) 式 $(PhSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_p(R^2SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$

(式中、Phはフェニル基であり、Meはメチル基であり、Rは硫黄含有有機官能基から選ばれ、R'は水素原子又は1~4個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R²はエステル基、ポリエーテル基及びポリエチレンオキシド基から選ばれ、xは0、1又は2の値を有し、mは0.01~0.97の値を有し、nは0.01~0.97の値を有し、oは0.01~0.97の値を有し、pは0.01~0.97の値を有し、qは0~0.96の値を有し、且つm+n+o+p+q=1)を有するシルセスキオキサン樹脂と、

40

(ii) 溶媒と

を含む反射防止コーティング(ARC)組成物にも関する。

【0021】

有用な溶媒(ii)には、特に1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート及びシクロヘキサノンが挙げられるが、これらに限定されない。ARC組成物は典型的にARC組成物の総重量に基づいて、約10重量%~約99.9重量%、あるいは80重量%~95重量%の溶媒を含む。

【0022】

50

A R C 組成物は遊離基開始剤又はその他の添加剤を含むことができる。好適な遊離基開始剤には、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) などの過酸化物及び光開始剤が挙げられる。典型的には遊離基開始剤は、A R C 組成物の総重量に基づいて、1 0 0 0 p p m までの量、あるいは 1 0 ~ 5 0 0 p p m の量で存在する。その他の添加剤には、光酸及び熱酸発生剤、光塩基及び熱塩基発生剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 3 】

反射防止コーティング組成物は、シルセスキオキサン樹脂、溶媒、及び任意に遊離基開始剤又はその他の添加剤を混合することにより形成される。典型的には、遊離基開始剤又はその他の添加剤は、早期硬化を防ぐためにその使用直前にコーティング組成物に添加される。

10

【 0 0 2 4 】

反射防止コーティング組成物は電子デバイス上に塗布されて、コーティングされた基板を製造する。溶媒が除去されると共にシルセスキオキサン樹脂が硬化されて、電子デバイス上に反射防止コーティングを生じる。

【 0 0 2 5 】

典型的には、電子デバイスは、半導体構成部品の製造における使用が意図されたシリコン系デバイス及びガリウムヒ素系デバイスなどの半導体デバイスである。典型的に、デバイスは少なくとも 1 個の半導体層と、種々の導電性、半導性又は絶縁性材料を含む複数の他の層とを含む。

20

【 0 0 2 6 】

A R C 組成物の電子デバイスへの具体的な塗布方法は、スピンコーティング、浸漬コーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、スクリーン印刷などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい塗布方法はスピンコーティングである。典型的には、コーティングには電子デバイスを約 2 0 0 0 R P M でスピンさせ、スピンされた電子デバイスの表面に A R C 組成物を添加することを伴う。

【 0 0 2 7 】

溶媒は除去されると共にシルセスキオキサン樹脂が硬化されて、電子デバイス上に反射防止コーティングを形成する。硬化は通常硬化をもたらすために十分な時間十分な温度でコーティングを加熱することを含む。シルセスキオキサン樹脂が溶媒 (その溶媒からシルセスキオキサン樹脂が塗布された) に本質的に不溶になるように十分な架橋が生じたときに硬化は起こる。硬化は、例えばコーティングされた電子デバイスを 8 0 ~ 4 5 0 で 0 . 1 分間 ~ 6 0 分間、あるいは 1 5 0 ~ 2 7 5 で 0 . 5 分間 ~ 5 分間、あるいは 2 0 0 ~ 2 5 0 で 0 . 5 分間 ~ 2 分間加熱することで行うことができる。任意の加熱方法が硬化工程中に用いられ得る。例えば、コーティングされた電子デバイスを、石英管炉、対流式オープン内に置くか、又はホットプレート上に放置してもよい。あるいは、反射防止コーティングは、光酸発生剤 (P A G) 又は光塩基発生剤などの光活性添加剤の存在下で紫外線照射により硬化させることができる。

30

【 0 0 2 8 】

コーティングされた組成物のシルセスキオキサン樹脂を硬化中に酸素又は炭素との反応から保護するために、硬化工程は不活性雰囲気中で行うことができる。この明細書で有用な不活性雰囲気には、窒素及びアルゴンが挙げられるが、これらに限定されない。「不活性」とは、周囲環境が酸素を 5 0 p p m 未満、好ましくは 1 0 p p m 未満含有することを意味する。硬化及び除去工程が行われるときの圧力は重要ではない。硬化工程は、大気圧未満又は大気圧よりも高い圧でも実施できるが、典型的には大気圧下で行われる。

40

【 0 0 2 9 】

硬化すると、反射防止コーティングを含む電子デバイスがさらなる基板処理工程、例えばフォトリソグラフィなどに用いられ得る。フォトリソグラフィに用いられるときは、レジスト画像は反射防止コーティングの上に形成される。レジスト画像の形成方法は、(a) レジスト組成物の皮膜を反射防止コーティングの上部に形成すること、(b) レジ

50

スト皮膜を放射線に像露光し、露光皮膜を生じさせること、及び(c)露光皮膜を現像し、画像を生じさせることを含む。電子デバイス上の反射防止コーティングは、157nm~365nmの波長を有する紫外線照射、あるいは157nm~193nmの波長を有する紫外線照射に像露光されたレジスト組成物を用いる場合に特に有用である。像をレジスト皮膜に生じさせた後、反射防止コーティングにおいてパターンがエッチングされる。反射防止コーティングを除去するために既知のエッチング材料を用いてもよい。所望の構造を有するデバイスを生産するために、レジスト膜を除去するさらなる工程及び反射防止コーティングを残すさらなる工程を使用してもよい。

【0030】

ARCコーティング組成物は、低温で硬化でき、剥離用溶液により除去できるコーティングを作製する。本明細書で生産される反射防止コーティングは良好な溶剤(例えば、PGMEA及びTMAH)耐性を有することを見出した。

10

【0031】

以下の実施例は、本発明の実施態様を説明するために挙げられている。後に続く実施例に開示された技術は、発明の実施に十分に機能すると発明者が見出した技術を表しており、それ故その実施に好ましい形態を構成していると考えられ得ることが、当業者により理解されるべきである。しかし、当業者は、本開示を踏まえて、開示された具体的実施態様において多くの変更がなし得ること、本発明の意図及び範囲から逸脱することなく、同様な又は類似の結果が得られることを理解するべきである。

【実施例】

20

【0032】

以下の実施例は、本発明の好ましい実施態様を説明するために挙げられている。後に続く実施例に開示された技術は、発明の実施に十分に機能すると発明者が見出した技術を表しており、それ故その実施に好ましい形態を構成していると考えられ得ることが、当業者により理解されるべきである。しかし、当業者は、本開示を踏まえて、開示された具体的実施態様において多くの変更がなし得ること、本発明の意図及び範囲から逸脱することなく、同様な又は類似の結果が得られることを理解するべきである。すべてのパーセントは重量%である。

【0033】

<実施例1~12>

30

用いられた反応物の量は表1に示される。PGMEA、フェニルトリクロロシラン(シラン1)、トリクロロシラン(シラン2)、メチルトリクロロシラン(シラン3)、及び2-(カルボメトキシ)エチルトリクロロシラン(シラン4)及びメルカプトプロピルトリメトキシシラン(シラン5)の混合物が窒素下で反応器に加えられた。PGMEAと水の溶液がトリクロロシラン溶液に90分間掛けて加えられた。反応は20分さらに1時間攪拌して、ボディー化された(allowed to body)。得られた反応生成物は水又は水/酢酸エチルで洗浄し分離された。その後、エタノールが樹脂溶液に加えられ、溶液はおよそ22重量%にストリッピングされた。その後、冷たいn-ヘキサンが溶液に加えられ、底層が回収された。追加のPGMEAが加えられ、溶液がPGMEA中固形分<10重量%にストリッピングされた。溶液は追加のPGMEAで10重量%に希釈された。溶液は0.20ミクロンPTFEフィルターによりろ過された。一般式T(H)T(Me)T(Ph)T(R²)T(R)を有する樹脂が作製された。結果は表2に示される。実験4/5は1つの実験として行い、生成物が分別されて、異なるMwを有する二つの樹脂が得られた。

40

【0034】

【表 1】

表1. 反応物の量(グラム)

実験	PGMEA	PhSiCl ₃	HSiCl ₃	MeSiCl ₃	シラン4	シラン5	水
1	1400	17.5	29.8	106.9	0.0	16.2	44.0
2	1463	17.5	29.8	98.7	0.0	27.0	44.0
3	1527	17.5	29.8	90.4	0.0	37.8	44.0
4/5	1545	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
6	1545	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
7	1672	17.5	29.8	74.0	18.3	43.2	44.0
8	1800	17.5	29.8	57.5	18.3	64.8	44.0
9	1250	17.5	29.8	90.4	18.3	21.6	44.0
10	1402	23.8	40.6	123.3	0.0	51.5	60.0
11	1463	23.8	40.6	112.1	0.0	66.3	60.0
12	1402	23.8	40.6	123.3	0.0	51.5	60.0

【 0 0 3 5 】

【表 2】

表 2

実験	T(H)	T(Me)	T(Ph)	T(R ²)	T(R)	Mn	Mw	n@193	k@193	溶剤損失 PGMEA*	溶剤損失 TMAH*	水接触角	表面エネルギー
1	20%	65%	7.5%	0	7.5%	4780	11800	1.678	0.155	175	21	89.33	27.4
2	20%	60%	7.5%	0	12.5%	3750	8690	1.69	0.169	373	34	88.67	26.2
3	20%	55%	7.5%	0	17.5%	3270	7260	1.704	0.176	454	46	88.67	28.1
4	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	3700	8160	1.68	0.153	11	28		
5	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	2290	4130	1.687	0.166	58	17	85.00	30.1
6	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	3350	7520	1.681	0.155	34	31	84.17	30.4
7	20%	45%	7.5%	7.5%	20%	2310	4720	1.701	0.164	64	69	83.00	31.0
8	20%	35%	7.5%	7.5%	30%	1970	3660	1.723	0.168	109	160	81.83	31.5
9	20%	55%	7.5%	7.5%	10%	4820	11500	1.680	0.153	20	33	88.67	30.1
10	20%	55%	7.5%	0	17.5%	6460	16100	1.689	0.164	109	24	88.17	27.1
11	20%	50%	7.5%	0	22.5%	4680	10700	1.712	0.171	466	64	90.33	26.0
12	20%	55%	7.5%	0	17.5%	6080	15200	1.724	0.192	284	29	90.00	26.1

* 損失(Å)(250°Cで1分ベーク後)

R² = -CH₂CH₂C(O)OMeR = -CH₂CH₂CH₂SH

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2008/085643
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 77/46(2006.01)i, C08G 77/42(2006.01)i, C08G 77/00(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/22(2006.01)i, C08L 83/08(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C08G, C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/094848 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 23 Aug. 2007 See the whole document.	1-26
A	Feher, Frank J. et al. A General Strategy for Synthesizing Cubeoctameric Silsesquioxanes Containing Polymerizable Functional Groups. Main Group Chemistry. May 1998, Vol. 2, Issue 3, Pages 169-181, ISSN 1024-1221 See the whole document.	1-26
A	US 2006/0269724 A1 (OHASHI, T. et al.) 30 Nov. 2006 See the whole document.	1-26
A	JP 09-221630 A (SHOWA DENKO KK) 26 Aug. 1997 See the whole document.	1-26
A	US 2006/0089478 A1 (NODA, IPPEI) 27 Apr. 2006 See the whole document.	1-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 MAY 2009 (20.05.2009)		Date of mailing of the international search report 20 MAY 2009 (20.05.2009)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SHIN, JIN SUP Telephone No. 82-42-481-8290 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2008/085643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007-094848 A2	23.08.2007	EP 1989593 A2 KR 10-2008-0094686 WO 2007-094848 A3	12.11.2008 23.10.2008 06.12.2007
US 2006-0269724 A1	30.11.2006	none	
JP 09-221630 A	26.08.1997	none	
US 2006-089478 A1	27.04.2006	JP 2006-117867 KR 10-2006-0036362 US 7393911	11.05.2006 28.04.2006 01.07.2008

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J038 DL031 DL04 DL05 DL07 DL09 GA13 GA14 JA01 JA07 JA17
 JA24 JA32 JA55 JA62 JA66 JB16 KA03 KA04 KA06 MA09
 MA14 NA01 NA17 NA19 PA17 PA18 PB09
 4J246 AA03 AB05 AB11 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CA010 CA24X
 CA240 CA63X CA630 CA820 CA83X CA830 EA15 FA011 FA131 FA151
 FA321 FA431 FE02 FE22 FE26 GA01 GA20 GB04 GC25 GD08
 HA15 HA23
 5F046 PA07