

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-352104

(P2005-352104A)

(43) 公開日 平成17年12月22日(2005. 12. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11	G03F 7/11 503	2H025
C08G 77/14	C08G 77/14	4J246
H01L 21/027	H01L 21/30 574	5F046

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2004-172222 (P2004-172222)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成16年6月10日 (2004. 6. 10)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(71) 出願人	390009531
			インターナショナル・ビジネス・マシー ズ・コーポレーション
			INTERNATIONAL BUSIN ESS MASCHINES CORPO RATION
			アメリカ合衆国10504 ニューヨーク 州 アーモンク ニュー オーチャード ロード
		(74) 代理人	100099623
			弁理士 奥山 尚一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料、及びこれの製造方法、これを用いた反射防止膜、パターン形成

(57) 【要約】

【課題】 レジストに対してエッチング選別比が高い、即ちレジストに対してエッチングスピードが速く、加えて被加工膜にダメージをあたえることなく除去できる特性を有する反射防止膜の材料を提供し、且つこの反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成法及び、この反射防止膜を基板加工のハードマスクとして用いるパターン形成法及び、この反射防止膜を基板加工のハードマスクとして用いるパターン形成方法も提供する。

【解決手段】 1種類以上の珪素化合物を加水分解及び縮合させて得られる光吸収性基と架橋性基と非架橋性基を有する重合体並びに有機溶剤並びに架橋剤を含む反射防止膜形成用組成物を提供する。

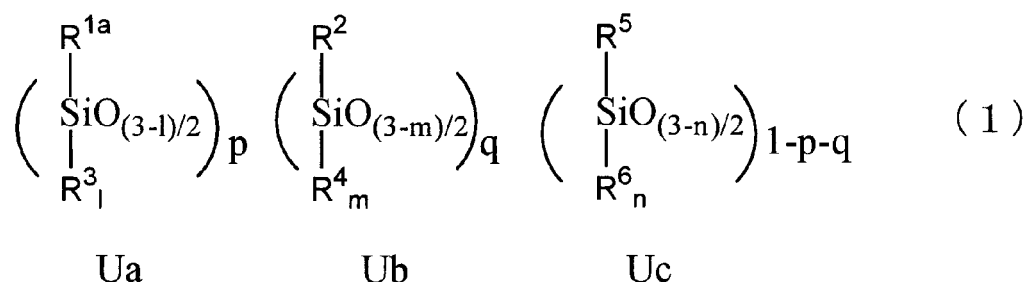
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（1）で表される共重合による繰り返し単位 U a、U b、U c を含んでなる高分子化合物

【化 1】



10

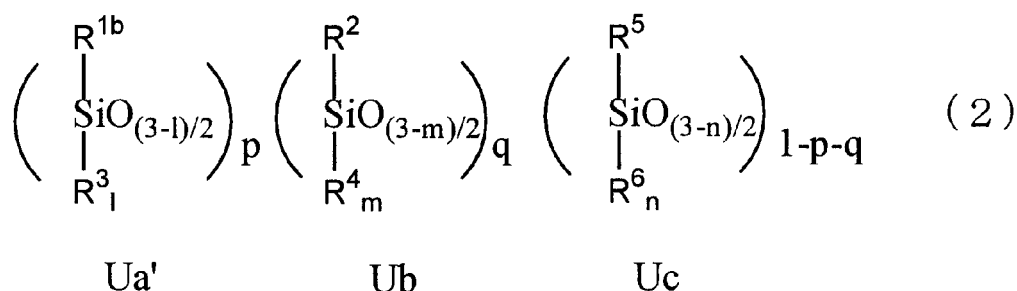
（式中、 R^{1a} は架橋性の 1 価の有機基であり、 R^2 は光吸収基を有する架橋性または非架橋性の 1 価の有機基であり、 R^5 は非架橋性の 1 価の有機基であり、 R^3 はヒドロキシ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、又は R^2 若しくは R^5 と同じ定義で表される基であり、 R^4 は R^{1a} 、 R^3 、又は R^5 と同じ定義で表される基であり、 R^6 は、 R^{1a} 、 R^3 、又は R^2 と同じで同じ定義で表される基あり、 p は $0 < p < 1$ の範囲の数であり、 q は $0 < q < 1$ の範囲の数であり、 $p + q$ は $p + q < 1$ の範囲であり、 l 、 m 、 n は各々独立して、0 以上 1 以下の範囲の数である）と、有機溶剤と、酸発生剤とを含有する反射防止膜形成用組成物。

20

【請求項 2】

前記一般式（1）で表される高分子化合物が、下記一般式（2）で表される共重合による繰り返し単位 U a'、U b、U c を含んでなる高分子化合物

【化 2】



30

（式中、 R^{1b} は、 R^{1a} を変性して得られる架橋性の 1 価の有機基であり、その他は請求項 1 と同じ定義である）である請求項 1 に記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項 3】

上記一般式（1）で示される高分子化合物をさらに含有する請求項 2 に記載の反射防止膜形成用組成物

40

【請求項 4】

上記一般式（1）における R^{1a} が、エポキシ基及び／又は水酸基を有する請求項 1 又は 3 に記載の反射防止膜材料。

【請求項 5】

上記一般式（2）における R^{1b} が、炭素－酸素単結合と、炭素－酸素二重結合と、アルキルカルボニルオキシ基と、アセトキシ基と、アルコキシ基とからなる群から選択される 1 以上を有する請求項 2 又は 3 に記載の反射防止膜材料。

【請求項 6】

上記一般式（1）及び／又は一般式（2）における R^5 が、置換又は非置換の炭化水素基、オキシアルキル基、カルボオキシアルキル基から選ばれる基を含む請求項 1～5 のいずれ

50

れかに記載の反射防止膜材料。

【請求項 7】

上記一般式 (1) 及び／又は一般式 (2) における R^2 が、アントラセン環、ナフタレン環又はベンゼン環を含む請求項 1～6 のいずれかに記載の反射防止膜材料。

【請求項 8】

上記一般式 (1) 及び／又は一般式 (2) で示される高分子化合物に含まれる架橋性の有機基の濃度が、 $1\text{ mmol} / \text{高分子化合物固形分 } 1\text{ g} \sim 7\text{ mmol} / \text{高分子化合物固形分 } 1\text{ g}$ である請求項 1～7 のいずれかに記載の反射防止膜材料。

【請求項 9】

上記一般式 (1) 及び／又は一般式 (2) で表される高分子化合物中の珪素原子と珪素原子に直接結合した酸素原子との和が、高分子化合物中の比として 20 質量% 以上 70 質量% 以下である請求項 1～8 のいずれかに記載の反射防止膜材料。 10

【請求項 10】

架橋剤をさらに含有する請求項 1～9 のいずれかに記載の反射防止膜材料。

【請求項 11】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、

少なくとも被加工層上に請求項 1～10 のいずれかに記載の反射防止膜形成用組成物を塗布する工程と、

前記反射防止膜形成用組成物に含まれる高分子化合物中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解し、該高分子化合物から解離する温度より低い温度、時間内 20

で、該高分子化合物を架橋させて反射防止膜層を形成する工程と、

該反射防止膜層上にフォトリソスト膜材料を塗布する工程と、

該フォトリソスト膜材料をプリベークしてフォトリソスト膜を形成する工程と、

該反射防止膜層上にフォトリソスト層のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、

該レジストパターンが形成されたフォトリソスト層をマスクにして該反射防止膜層及び基板を加工する工程と、

前記架橋された高分子化合物の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解する温度より高い温度であって、かつ SiC が形成されない条件で熱処理する工程と、 30

レジスト膜と反射防止膜層を除去する工程と

を含むパターン形成方法。

【請求項 12】

前記レジスト膜と反射防止膜層とを除去する方法がウェットストリップである請求項 11

に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】

前記高分子化合物中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基を分解させるための熱処理の温度が、 180°C から 400°C である請求項 11 又は 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

前記基板が、低誘電率膜である請求項 11～13 のいずれかに記載のパターン形成方法 40

。

【請求項 15】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成用組成物を用いて形成されることを特徴とする反射防止質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる多層レジスト工程において有効な中間層膜形成材料及びこれを用いた遠紫外線、KrF エキシマレーザー光、ArF エキシマレーザー光 (193 nm)、 F_2 レーザー光 (157 nm)、 Kr_2 レー 50

ザー光（146nm）、Ar₂レーザー光（126nm）、軟X線、電子ビーム、イオンビーム、X線露光に好適なレジストパターン形成、ならびに基板、特に低誘電率絶縁膜の加工時のマスク層に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

【0003】

レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源として、水銀灯のg線（436nm）もしくはi線（365nm）を光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線（365nm）に代わって短波長のKrFエキシマレーザー（248nm）が利用された。しかし、更に微細な加工技術（加工寸法が0.13μm以下）を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー（193nm）を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

【0004】

KrFリソグラフィーの初期の段階において、色消しレンズ、あるいは反射光単系などと、ブロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかし、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が充分でなかったことから、狭帯域化したレーザー光と屈折光単系レンズの組み合わせが主流になった。一般に、単一波長露光においては、入射する光と、基板からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。また、基板の凹凸によって光が集光あるいは散乱することによるハレーションと呼ばれる現象が起きることも知られている。定在波とハレーションは、どちらもパターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こす。コヒーレントな単色光の使用は、短波長化とともに定在波やハレーションを更に増幅させる。このためハレーションや定在波を抑える方法として、レジストに吸光剤を入れる方法、レジスト上層、基板前に反射防止膜を敷く方法が提案された。しかし、吸光剤を入れる方法は、レジストパターン形状がテーパー形状になる問題が生じた。近年の波長の短波長化と、微細化の進行とともに、定在波とハレーションがパターン寸法変動に及ぼす問題が深刻化し、吸光剤を入れる方法では対応できなくなった。

【0005】

上層透過型反射防止膜は、原理的に定在波の低減だけに効果があり、ハレーションには効果がない。また、定在波を完全にうち消すための上層反射防止膜の屈折率は、レジストの屈折率の平方根が理想的であるため、KrFで用いられているポリヒドロキシスチレン系のレジストの屈折率1.8では、1.34が理想値である。ArFに用いられている脂環族系アクリルレジスト屈折率1.6では、理想値が1.27となる。このような低い屈折率を有する材料は、パーフルオロ系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、水溶性材料であることが必要である。そのため非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値となる。このためKrFリソグラフィーで、0.20μm以下のパターンニングを行う場合は、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えることができなくなっている。ArFにおいては、前記理由により、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後さらなる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、レジストの下地に反射防止膜を敷くことが必要になってきた。

【0006】

レジストの下地の反射防止膜は、その下がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合では、最適な屈折率（n値）、吸光係数（k値）の材料を適切な膜厚に設定する

10

20

30

40

50

ことによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。

【0007】

反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。無機系は SiO_x 膜が挙げられる。これは、シランとアンモニアの混合ガスによるCVDなどで形成され、レジストに対するエッチング選択比が大きい、レジストへのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また窒素原子を含む塩基性基板であるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになりやすいという欠点もある。有機系はスピンコートによる成膜が可能であり、CVDやスパッタリングなどの特別な装置を必着としない点、レジストと同時に剥離可能な点、裾引き等の発生が無く形状が素直でレジストとの接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、特許文献1に記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるものが挙げられる。これは、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに変換基として導入する方法を採っている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは二重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、レジストとのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジストの薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のArF露光に於いては、レジスト材料にアクリル又は脂環族のポリマーを使うことになるため、レジストのエッチング耐性が低下する。このため、エッチングは深刻な問題であり、レジストに対してエッチング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。

【0008】

レジストの下層膜として珪素ポリマーを用いる多くのパターン形成方法が提案されている。特許文献2～6においては、反射防止膜としての効果も兼ねたシリカガラス層、シルセスキオキサンポリマー材料が提案されている。更に、特許文献7においてはシルセスキオキサンポリマーを、特許文献8においてはスピンオンガラス材料をベースとした反射防止膜とハードマスクの機能を兼ねそろえた材料が提案されている。しかしながら、いずれの珪素含有ポリマーにおいても保存安定性に問題があり、実際の使用時に膜厚が変動するという致命的な欠陥が存在していた。またこれらのスピンオンガラス系材料からシロキサンの架橋により形成された膜上ではレジストのパターン形状が垂直にならず、裾引き状、逆テーパー、膜残り等の異常形状を発生する。これはレジスト層から反射防止膜層へ、或いは反射防止膜層からレジスト層への酸、塩基等の拡散移動が、シロキサン結合の隙間で起きていると考えられる。

【0009】

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、より高度な微細加工技術が求められている。また、特にULK／銅配線を基本とする次世代の半導体装置の加工技術においては、化学的、物理的な強度が十分でない材料を使いこなす為の、加工方法が求められている。

【0010】

特に比誘電率2.7以下の低誘電率なSi系低誘電材料の加工技術に関しては、洗浄、エッチング、CMPなど、工程全般にわたる工程の見直しや、それらに適した新規な材料が求められている。

【0011】

例えば、ビアファーストプロセスによるデュアルダマシニング製造工程において、スピア・リチャードらは反射防止コーティング／フィリング材料として、スピンオンガラス系の材料を提案している。(特許文献8、9、10)あるいは、反射防止効果のないスピンオンガラス材料を、低誘電率膜の加工用フィリング材料として提案している。

【0012】

しかしながら、スピンオンガラス系の材料は、構造的にシリカ系低誘電率膜との類似性が高いのでCF系ドライエッチング加工時の形状は問題ないものの、酸素系エッチング加

10

20

30

40

50

工ではシリカ系低誘電率膜の方がダメージを受け易く、またウェットストリッピングでは選択比が得られにくく、ストリップができない、あるいはできても形状のコントロールが困難であった。

【0013】

一方、有機系材料系のフィリング材料を使用した場合は、酸素系ドライエッチング工程後の、低誘電率膜加工時のCF系ドライエッチング時に、有機膜と低誘電率の界面付近に形状異常を発生しやすいという問題点があった。

【0014】

またシリコン系材料は、炭素系有機材料であるレジストとの間に良好なエッチング選択性をとることはできるが、珪素系材料である絶縁膜との間では、特にドライエッチングでは良好な選択性は得られにくく、ウェットストリッピングにおいても、縮合度の大きな相違がある場合を除いて、選択比をとることは困難であり、また選択比を得るために縮合度の低い材料を使用したとした場合は上層のレジストパターンにインターミキシングや断面に裾引き等などの問題が生じる。加えてエッチングやベーキングプロセスを通じて、その縮合度が高まっていくために、エッチングの選択比は期待するほど高くすることができないという知見を得ている。

【0015】

【特許文献1】特公平7-69611号公報

【特許文献2】特開平5-27444号公報

【特許文献3】特開平6-138664号公報

【特許文献4】特開平2001-53068号公報

【特許文献5】特開平2001-92122号公報

【特許文献6】特開2001-343752号公報

【特許文献7】米国特許第6420088号

【特許文献8】特表2003-502449号

【特許文献9】USP 6, 268, 457

【特許文献10】USP 6, 506, 497

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 2195, 225-229 (1994)

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 3678, 241-250 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明が解決しようとする課題は、レジストに対してエッチング選択比が高い、即ちレジストに対してエッチングスピードが速く、かつ有機基による架橋によって緻密な膜を形成することにより上層のレジストが良好なパターンを形成でき、また特に誘電率が2.7以下の化学的、又は物理的安定性の低いSi系低誘電率膜の加工方法として前記の諸問題を一挙に解決しうる、新規な珪素系フィリング材料、およびこの反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法及び、この反射防止膜を基板加工、特に低誘電率膜のハードマスクとして用いるパターン形成方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

反射防止膜に要求される性能の一つとして、レジストとのインターミキシングがないこと、レジスト相への低分子成分の拡散がないことが挙げられる（非特許文献1）。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピンコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。更に、反射防止膜又はレジスト下層膜上のレジストパターンは、裾引き或いはアンダーカットがない垂直な形状であることが望まれる。裾引き形状では、反射防止膜のエッチング後に寸法変換差が生じ、アンダーカット形状では現像後にレジストパターンの倒れが生じるからである。

【0018】

10

20

30

40

50

非特許文献 2 において、酸による架橋がポジ型レジストの裾引き低減に有効であることが報告されている。架橋剤を添加し、酸により架橋させる方法は反射防止材料において重要であり、前記特許文献 5 と特許文献 2 においては架橋剤の添加が有効とされている。

【0019】

本発明者らはシリコン系材料を主体とするレジンの有機官能基による酸架橋によって、良好なリグラフィ特性、有機材料との間の良好なエッチング選択性、保存安定性が得られるという技術を見いだしてきている。

【0020】

要求されるもうひとつの特性は被加工基板を加工する際のハードマスクとしての機能と、加工後に除去可能であることである。

【0021】

近年の半導体集積回路の高集積化、高速化は配線間容量を小さくするために層間絶縁層により低誘電率化を求めている。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて低誘電率膜の検討が行われている。このような低誘電率絶縁膜上に形成された従来の無機珪素膜は特性が似ているために選択的に除去することはできない。また本発明者らの検討において、有機官能基で架橋して形成された膜は低誘電率絶縁膜よりもドライエッチング耐性が高く、ウェットストリップにおいても低誘電率絶縁膜にダメージを与えずに除去することは困難であることが見出されている。この問題を解決するには反射防止膜として機能する工程と、除去する工程とで膜特性を変えることができる材料が求められる。

【0022】

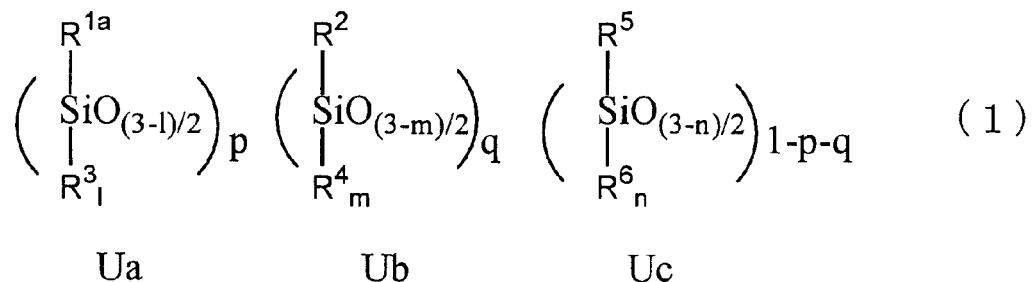
この問題を解決するために、有機架橋によって得られるシリコン膜がレジストとのインターミキシング、レジスト相への低分子成分の拡散がなく、レジストとのエッチング比も良好であり、合わせて光吸収基を有することにより、反射防止機能を有することもできることを見出した。またシリコン樹脂の長所の一つは熱で変質しにくい点であるが、本発明は逆の発想から、樹脂中に熱分解性の非架橋性有機基を織り込むことにより、有機架橋の空間密度をコントロールして、セラミック化しないような熱分解が起きる組成物を開発した。すなわちこの組成物の有機基部分を適度に熱分解することにより、ウェットストリップ速度を促進することができ、低誘電率絶縁膜との間にウェットストリップ選択性が得られることを見出した。

【0023】

すなわち本発明は、下記一般式 (1) で表される共重合による繰り返し単位 U a、U b、U c を含んでなる高分子化合物、及び／又は下記一般式 (2) で表される共重合による繰り返し単位 U a'、U b、U c を含んでなる高分子化合物

【0024】

【化 1】



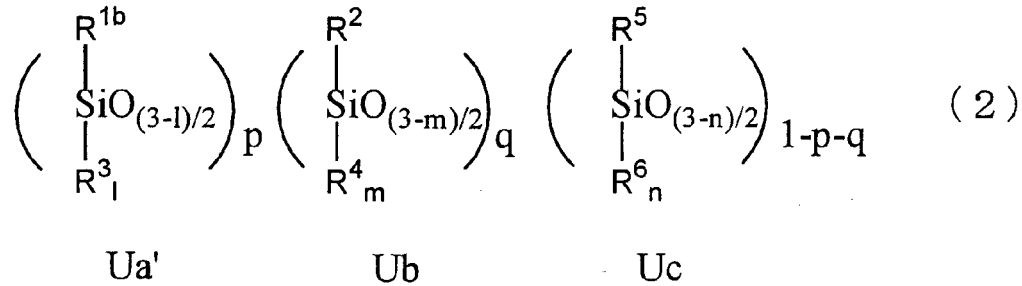
10

20

30

40

【化 2】



(式中、 R^{1a} は架橋性の1価の有機基であり、 R^{1b} は、 R^{1a} を変性して得られる架橋性の1価の有機基であり、 R^2 は光吸収基を有する架橋性または非架橋性の1価の有機基であり、 R^5 は非架橋性の1価の有機基であり、 R^3 はヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は R^2 若しくは R^5 と同じ定義で表される基であり、 R^4 は R^{1a} 、 R^3 、又は R^5 と同じ定義で表される基であり、 R^6 は、 R^{1a} 、 R^3 、又は R^2 と同じで同じ定義で表される基あり、 p は $0 < p < 1$ の範囲の数であり、 q は $0 < q < 1$ の範囲の数であり、 $p + q$ は $p + q < 1$ の範囲であり、 l 、 m 、 n は各々独立して、0以上1以下の範囲の数である。)と、有機溶剤と、酸発生剤とを含有する反射防止膜形成用組成物を提供する。

【0025】

また、本発明はリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも被加工層上に上記反射防止膜形成用組成物を塗布する工程と、前記反射防止膜形成用組成物に含まれる高分子化合物中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解し、該高分子化合物から解離する温度より低い温度、時間内で、該高分子化合物を架橋させて反射防止膜層を形成する工程と、該反射防止膜層上にフォトレジスト膜材料を塗布する工程と、該フォトレジスト膜材料をプリベークしてフォトレジスト膜を形成する工程と、該反射防止膜層上にフォトレジスト層のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト層をマスクにして該反射防止膜層及び基板を加工する工程と、前記架橋された高分子化合物の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解する温度より高い温度であって、かつSiCが形成されない条件で熱処理する工程と、レジスト膜と反射防止膜層を除去する工程とを含むパターン形成方法を提供する。

【0026】

なお、露光は、好ましくは波長300nm以下の高エネルギー線又は電子線を用いる。

【0027】

また、本発明の反射防止膜材料を基板上に塗布し、ベークして得られる反射防止膜を提供する。

【発明の効果】

【0028】

本発明の反射防止膜材料を用いれば、特に短波長での露光に対して、十分な反射防止効果を発揮できるだけの n 、 k 値を有する上に、エッチング選択比が高い、即ちフォトレジスト膜に対してエッチング速度が十分に速い反射防止膜を得ることができる。さらにこの反射防止膜の上のフォトレジスト膜に形成するレジストパターン形状も逆テーパー、裾引きなどの発生が無い垂直形状にできる。また被加工膜の低誘電率膜にダメージを与えることなく除去することが可能である。加えて組成を変えることによりエッチング速度やストリップ性を調整できるので、各種プロセスに対応することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下に、本発明について更に詳細に説明する。本発明の一実施形態による反射防止膜形成用組成物は、一般式(1)で表される、共重合による繰り返し単位Ua、Ub、Ucを

10

20

30

40

50

含んでなる高分子化合物及び／又は一般式（２）で表される、共重合による繰り返し単位 Ua' 、 Ub 、 Uc を含んでなる高分子化合物と、有機溶剤と、酸発生剤とを含有する。

【００３０】

一般式（１）で表される高分子化合物について説明する。一般式（１）中、 R^{1a} は架橋性の１価の有機基である。架橋性の１価の有機基とは、架橋剤及び／又は後に定義する式（１）中の R^5 以外の有機基と反応できる１価の有機基である。具体的には、架橋剤と反応できるために、例えば、水酸基、エステル基、又はエポキシ基を有し、好ましくはエポキシ基を有する。有機基は炭素を含む置換基である。

【００３１】

R^{1a} として好ましい１価の有機基は、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基において１つ以上の水素原子を水酸基で置換した有機基、炭素数が４以下のカルボン酸でエステル化された有機基である。

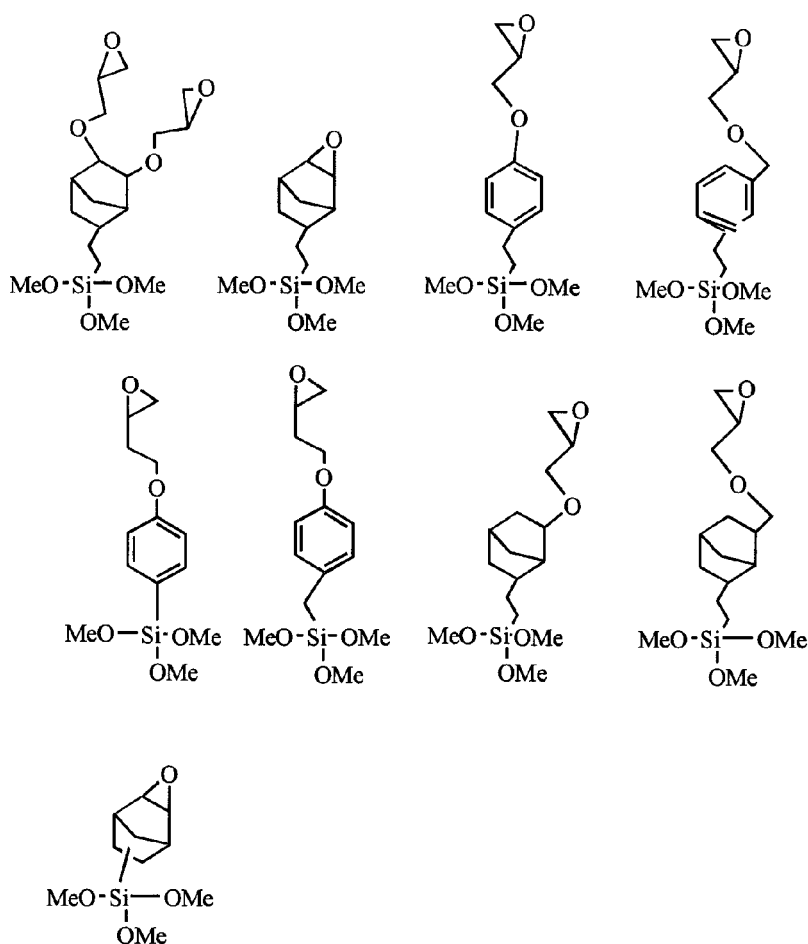
10

【００３２】

R^1 としては以下の珪素含有化合物を原料とした際に得られる高分子化合物の Si に直接結合する炭素を含有する１価の有機基が挙げられる。

【００３３】

【化３】



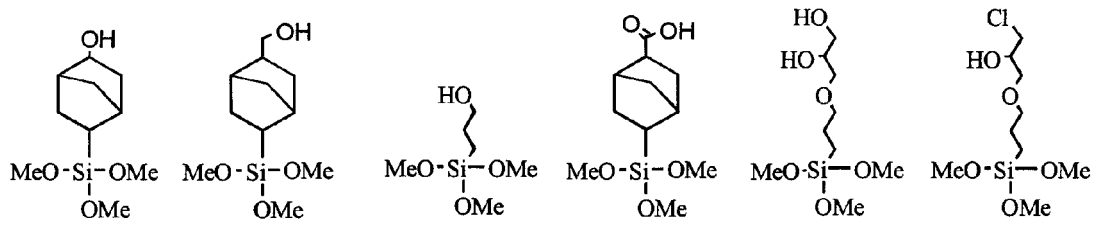
20

30

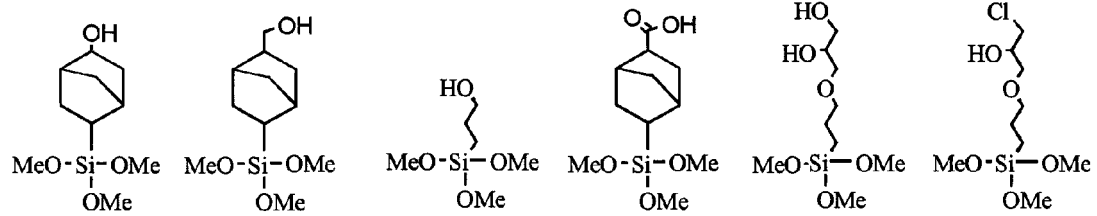
40

【００３４】

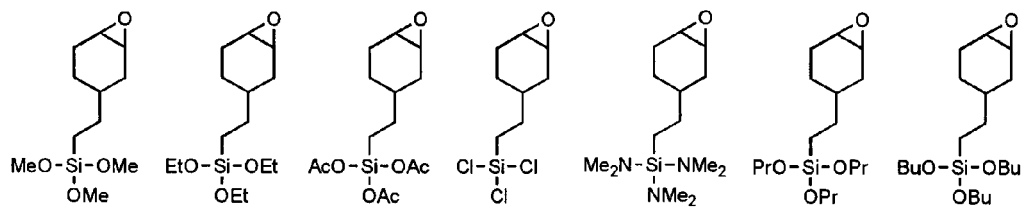
【化 4】



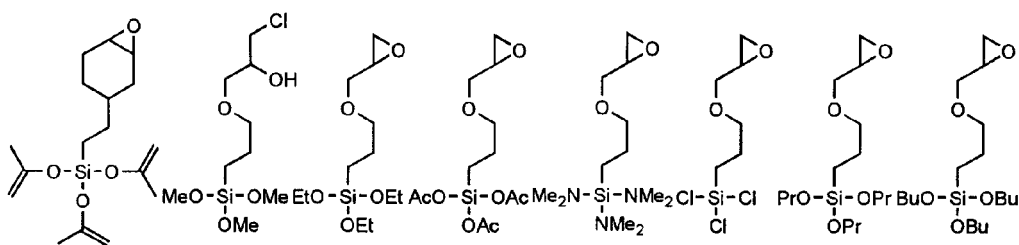
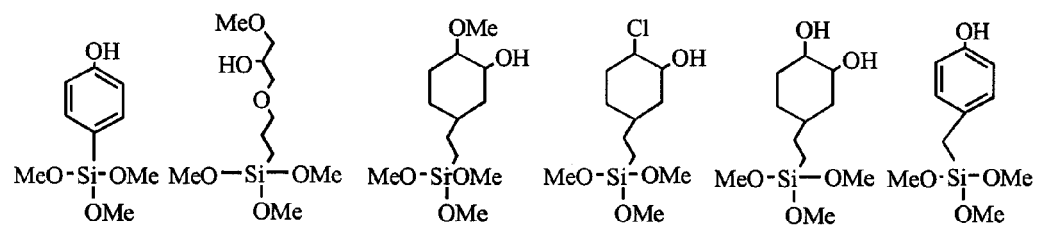
10



20

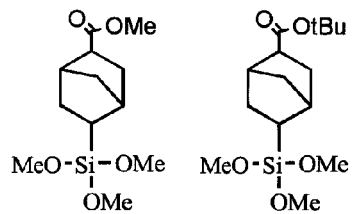
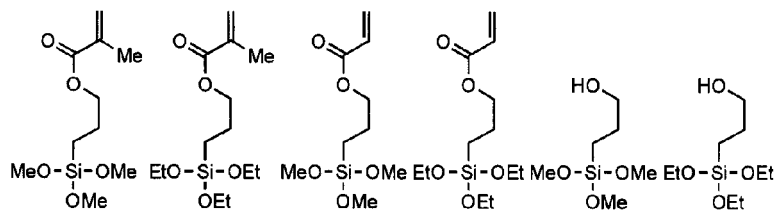


30

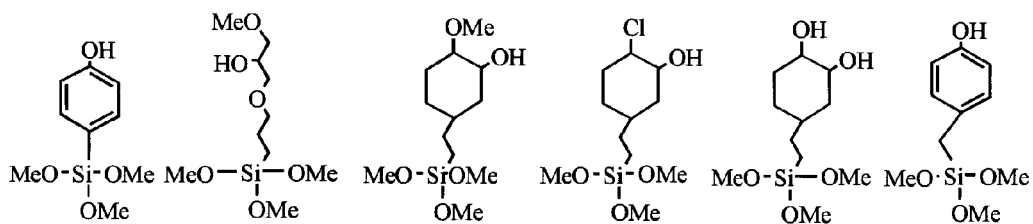


【 0 0 3 5 】

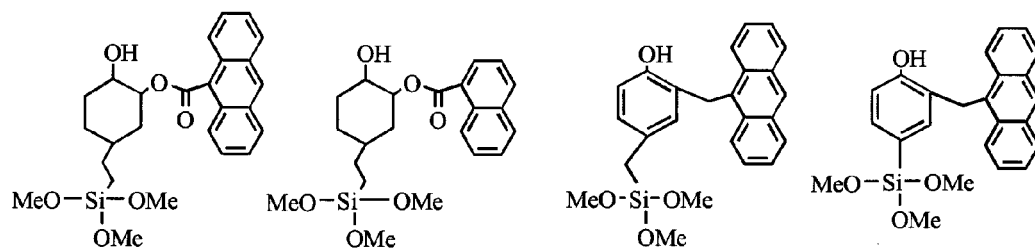
【化 5】



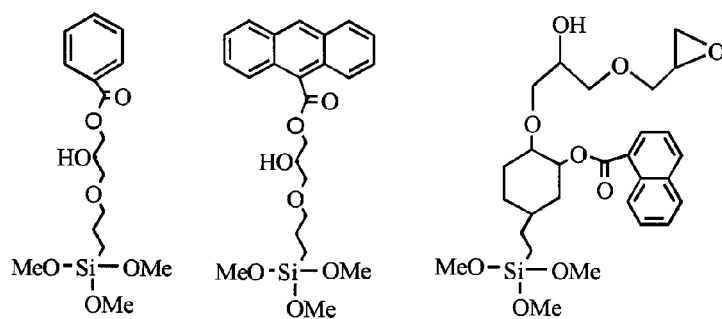
10



20



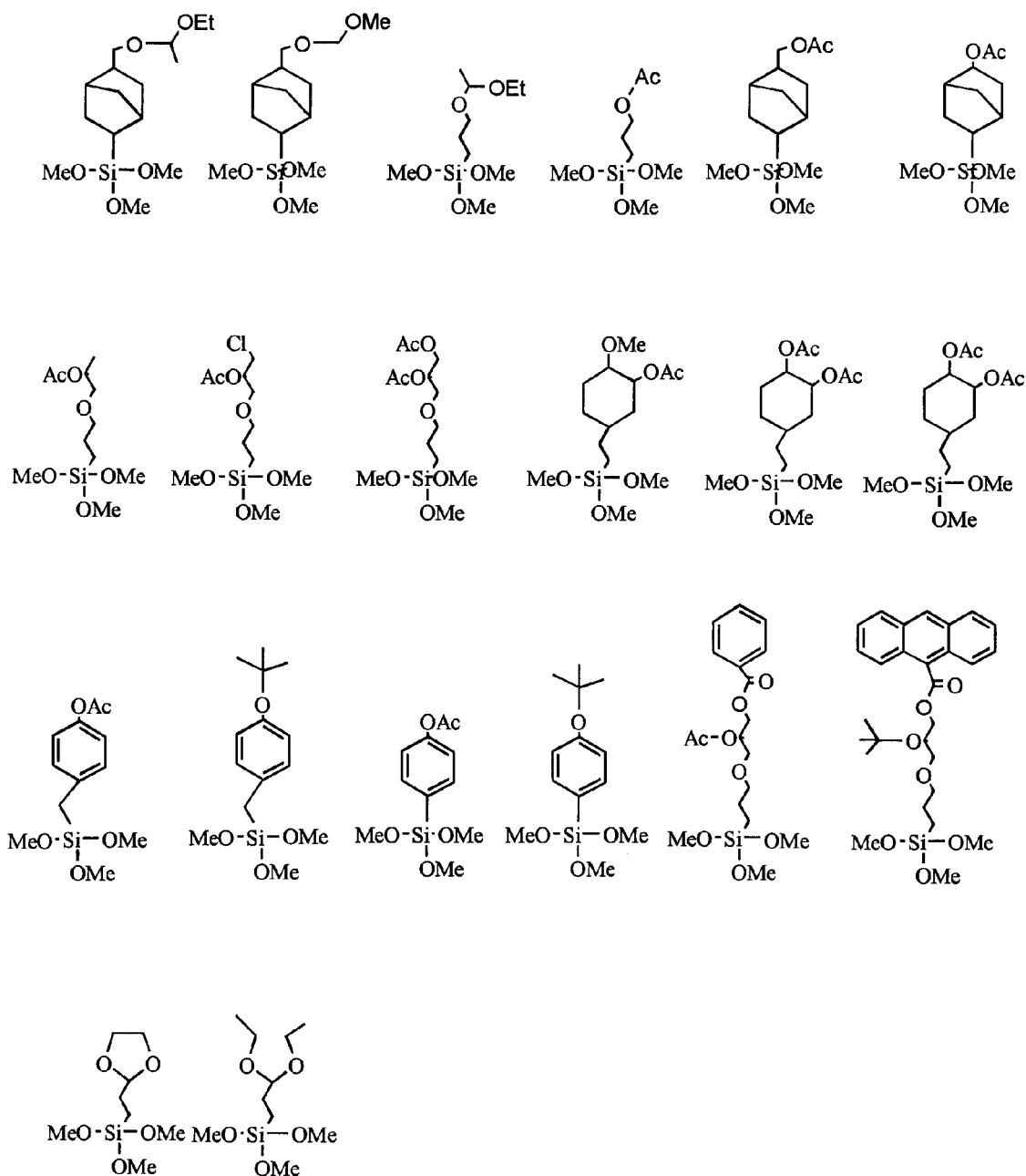
30



40

【 0 0 3 6 】

【化 6】



10

20

30

【0037】

上記 R^{1a} の例において、アルコキシ基、アセトキシ基 (CH₃COO)、アセタール基 (C₂H₅OCH(CH₃)O)、t-ブトキシ、t-アミロキシ) は、一般式 (1) で表される高分子化合物の重合中あるいは重合後に脱保護化して、ヒドロキシ基に変換することも可能である。

40

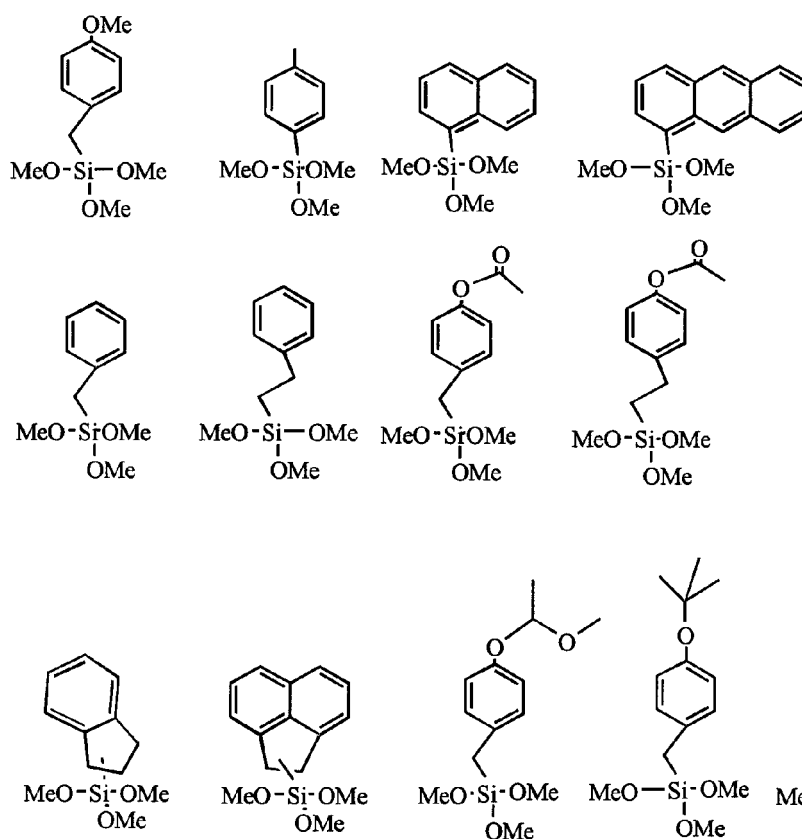
【0038】

R² は、光吸収基を有する 1 価の有機基であり、波長 150 ~ 300 nm の範囲で吸収を有する基である。光吸収基は、架橋性であっても非架橋性であってもよい。好ましくは、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、又はこれらの環に 1 個以上の置換基を有するものである。この置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、アシロキシ基、又はアセタール基などが挙げられ、より好ましくは、メトキシ基、t-ブトキシ基、t-アミロキシ基、アセトキシ基、又は 1-エトキシ基等である。R² としては以下の珪素含有化合物を原料とした際に得られる高分子化合物の Si に直接結合する炭素を含有する 1 価の有機基が挙げられる。

50

【 0 0 3 9 】

【 化 7 】



10

20

【 0 0 4 0 】

上記 R^2 の例において、アルコキシ基、エステル基 ($RCOO$)、アセタール基 ($C_2H_5OCH(CH_3)O$ 、 t -ブトキシ、 t -アミロキシ) は、一般式 (1) で表される高分子化合物の重合中あるいは重合後脱保護化して、ヒドロキシ基に変換することも可能である。

30

【 0 0 4 1 】

R^5 は、非架橋性の 1 価の有機基である。非架橋性の有機基とは、架橋剤及び／又は式 (1) 中の R^5 以外の有機基と非架橋性である基をいう。例えば、直鎖状、分岐状、あるいは環状構造を持ったアルキル基や、1 級あるいは 2 級のアルキルオキシ基、ハロゲン、シアノ基、シリル基、シロキシ基のように酸性条件での加熱に対して安定な置換基により置換された直鎖状、分岐状、あるいは環状構造を持ったアルキル基などが挙げられる。 R^5 は反射防止膜を溶液除去する際に架橋量が多すぎると除去が難しくなるため、反射防止膜の架橋量をコントロールするために加える単位であるが、添加量等についての詳細は後述する。 R^5 としては以下の珪素含有化合物を原料とした際に得られる高分子化合物の S_i に直接結合する炭素を含有する 1 価の有機基が挙げられる。

40

【 0 0 4 2 】

ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルビス (ジメチルアミノ) シラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、フェニルメチルビス (ジメチルアミノ) シランなどの 2 官能性シラン化合物、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリス (ジメチルアミノ) シラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリス (ジメチルアミノ) シラン、エチルトリプロポ

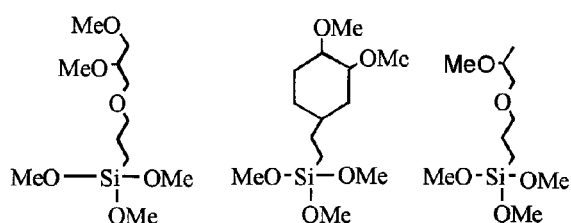
50

キシシラン、エチルトリプトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、アントラセニルメチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリクロロシラン、*neo*-ペンチルブチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、*neo*-ペンチルトリエトキシシラン、*neo*-ペンチルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、及び下記の3官能性シラン化合物。

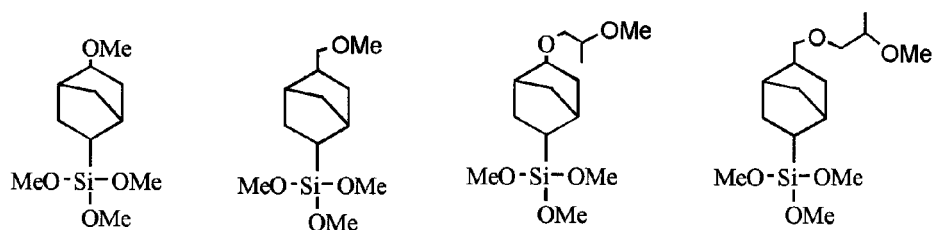
10

【0043】

【化8】



20



30

【0044】

これらの中でも特に、酸性条件における加熱に安定なアルキルオキシ基が置換されたプロピル基、エチルシクロヘキシル基が好ましい。

【0045】

R^3 は、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は R^2 若しくは R^5 と同じ定義で表される基である。したがって、 R^3 は、架橋性基である場合も、非架橋性基である場合もある。ここで、「同じ定義で表される」とは、同一の置換基であることに限定されず、上述した同じ範囲の選択肢の中から、独立して異なる置換基を選択することができることをいう。

40

【0046】

R^4 は、 R^{1a} 、 R^3 、又は R^5 と同じ定義で表される基である。したがって、 R^4 は、架橋性基である場合も、非架橋性基である場合もある。

【0047】

R^6 は、 R^{1a} 、 R^3 、又は R^2 と同じ定義で表される基である。したがって、 R^4 は、架橋性基である場合も、非架橋性基である場合もある。

【0048】

このように、一般式(1)で表される高分子化合物の繰り返し単位Uaにおいて、 R^3 が R^2 で、繰り返し単位Ubにおいて R^4 が R^{1a} のときは、UaとUbとは同一の繰り返し

50

単位となりうる。同様に、繰り返し単位 U a において、 R^3 が R^5 で、繰り返し単位 U c において R^6 が R^{1a} のときは、U a と U c とは同一の繰り返し単位となりうる。その他にも、置換基 R^3 、 R^4 、 R^6 の選択によって、これらの繰り返し単位が同一になることがある。

【0049】

1、m、n は、それぞれ独立して、0 以上 1 以下の範囲の数である。1、m、n が全て 1 である場合には、直鎖状のシリコンポリマーを意味し、1、m、n が全て 0 であると、ポリマーは 3 次元構造のポリマー又はラダー構造である。3 官能シランと 2 官能シランのモル比は、得られる高分子体の分子量、ガラス転移点、粘性等の物性に影響を与え、それにより得られる反射防止膜の加工方法やレジストの密着性に合わせるために調整される。一般には、高分子体中の 3 官能単位が、20 mol % 以下であるとガラス転移点が低くなりすぎ、不具合を生じる。また、これら 3 官能のシランと 2 官能のシランの比は、1、m、n の選択により調整できる。

【0050】

p の値は、0.1～0.8 の間が好ましく、またより好ましくは 0.2～0.75 である。q の値は、0.1～0.4 の間が好ましく、またより好ましくは 0.15～0.3 である。かかる p、q の値は、反射防止膜特性、レジストのリソグラフィ特性、無機質絶縁膜エッチングとしてのマスク特性、除去し易さ、また、レジストのパターンに裾引き現象や抜け残りが発生するのを防止するように決定することができる。

【0051】

一般式 (1) で示される高分子化合物は、ランダムコポリマーであっても、グラフトコポリマーであってもよい。

【0052】

本発明の一般式 (1) で示される高分子化合物には、上記以外の繰り返し単位以外に、 $HSiO_{3/4}$ 、 $SiO_{4/2}$ 、あるいは $R^5_3SiO_{1/2}$ (R^5 は、一般式 (1) で表される化合物における R^5 と同じ定義で表される) といった繰り返し単位を含んでもよい。 $HSiO_{3/4}$ 、 $SiO_{4/2}$ はエッチング速度、ストリップ速度の調整成分として、また $R^5_3SiO_{1/2}$ は、保存安定性向上に効果を示す。

【0053】

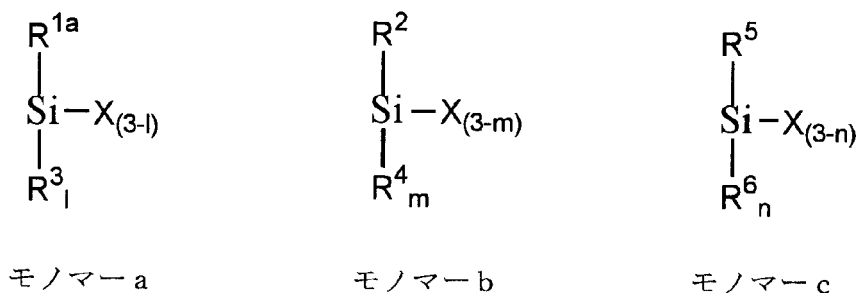
一般式 (1) で示される高分子化合物の好ましい重量平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) に基づく測定において、ポリスチレン換算で、好ましくは 1,000～1000,000、より好ましくは 1,000～100,000 である。

【0054】

一般式 (1) で表される高分子材料を得るためには、下記一般式で示される珪素含有モノマー化合物を用いることができる。モノマー a、b、c 中、 $R^{1a} \sim R^6$ は、上記のとおりであり、X は、同種又は異なるハロゲン原子、ヒドロキシ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基である。

【0055】

【化 9】



【0056】

また 2 種類以上の各モノマーを用いて共重合体としてもよい。例えば、異なる R^{1a} 基を

10

20

30

40

50

有する異なる２種類以上のモノマー a と、異なる R^2 基を有する異なる２種類以上のモノマー b と、異なる R^5 基を有する異なる２種類以上のモノマー c とを、高分子化合物の原料として用いることができる。

【0057】

次に、加水分解されて一般式（１）で示される高分子化合物を生成するシランモノマーの組成比について説明する。シランモノマーの組成比は得られる高分子化合物の光吸収特性、硬化性、耐エッチング性、ストリップ性の４つのバランスを考慮して決定される。まず光吸収特性は必要とされる膜厚における反射率（ n ， k 値）から決められ、反射率は高分子化合物硬化物の単位重量あたりの光吸収基の mol 量で決定される。光吸収基である R^2 を有する例示したシラン類（モノマー b）を使用した場合の、組成範囲は、一般式（１）で示される高分子化合物に占めるモル比で 0.1～0.4 の間が好ましく、またより好ましくは 0.15～0.3 である。 10

【0058】

硬化性は上層レジストのパターンに影響を与える。架橋性有機基の含有量が多いほど硬化性が高く、緻密な膜となる。このような膜は、架橋性有機基を SiC が形成されないような比較的低温で十分溶解促進できる程度に熱分解しにくくなり除去が困難となる。また、下層の無機形絶縁膜のフロロ系ガスによるエッチング時にフロロカーボンの不動態膜が形成し易く、除去がさらに困難となる。逆に非架橋性有機基を有するシランの割合が増えると架橋が粗になるために、熱分解もし易くなり、緩やかな条件で除去が可能となるので下層の無機系絶縁膜を傷めることはないが、上層レジストのパターンに欠陥が生じ易くなる。架橋密度を下げるために有機基を持たないシラン、或いは小さなアルキル基しか有しないシラン、例を挙げるとテトラメトキシシランやメチルトリメトキシシランを多くすると架橋密度は下がるが、 SiO_2 量が上がるためにレジスト層からの酸拡散現象が置きやすくなりレジストのパターンが悪くなる。また下層の無機系絶縁膜をエッチングする際にはエッチング耐性が低いためにエッチバック現象が発生し絶縁膜のパターンが悪くなり、またウェットストリップによる除去でも選択性が得られにくくなる。 20

【0059】

高分子化合物硬化物中の珪素原子と珪素原子に直接結合した酸素原子との質量の合計が、高分子化合物の硬化物の質量の 20 質量％から 70 質量％となるようなシラン組成が好ましい。反射防止膜特性、レジストのリソグラフィ特性、無機質絶縁膜エッチングとしてのマスク特性、除去し易さを満たすためである。 30

【0060】

架橋性基の量はバーク温度とレジストの種類毎に最適値が異なるが、 $1\text{ mmol} / \text{高分子化合物固形分 } 1\text{ g} \sim 7\text{ mmol} / \text{高分子化合物固形分 } 1\text{ g}$ の範囲であることが好ましい。 1 mmol 未満では架橋が疎となりレジストのパターンに裾引き現象や抜け残りが発生する。 $7\text{ mmol} / \text{高分子化合物固形分 } 1\text{ g}$ を超えると架橋が密となり、除去が困難となる場合がある。なお、ここでの架橋基量とは、シランモノマーの加水分解性基がすべて Si-O-Si に変化し、かつ架橋がすべて形成された場合の高分子量重合体 1 g 中の架橋を形成する基のモル量で表したものである。この数値は、定義より実際に成膜された反射防止膜中の物理量としての架橋基の量を表すものではないが、このような架橋基量という因子をポリマーの設計に使用することにより目的とする物性が得られた。 40

【0061】

この要件を満たすためには、構成成分であるそれぞれのシランモノマー類の側鎖の大きさにより好ましい範囲が大きく変わるが、例示した架橋剤と反応できる有機基である R^1 を有するシラン類（モノマー a）を使用した場合、組成範囲としては、高分子化合物に占めるモル比で 0.1～0.8 の間が好ましく、またより好ましくは 0.2～0.75 である。

【0062】

この架橋基の好ましい量を満たすためには、非架橋シラン類（モノマー c）の添加が有効である。その組成範囲は、 R^1 を有するシランの場合と同様、それぞれの構成成分の側 50

鎖の大きさにより好ましい範囲が大きく変わるが、およそ 0.1 ~ 0.8 の間で選ばれることが好ましい。

【0063】

さらに、モノマー a, b, c 以外の任意成分として、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラプロポキシシラン、フェノキシトリメトキシシラン、ナフトキシトリメトキシシラン、アントラセンメトキシトリメトキシシラン、などの 4 官能性シランモノマー化合物を上記の物性を範囲を超えない範囲で原料として用いた高分子化合物としてもよい。

【0064】

次に、一般式 (2) で表される、共重合による繰り返し単位 $U a'$ 、 $U b$ 、 $U c$ を含んでなる高分子化合物について説明する。 10

【0065】

一般式 (2) 中、 R^{1b} は、上記 R^{1a} を変性して得られる、架橋性の 1 価の有機基である。ここでの変性とは、比較的容易に入手できる、側鎖に官能基を持った珪素含有モノマーの側鎖官能基を修飾して、目的に合ったモノマーに改変したり、モノマーを重合した後に側鎖官能基の化学修飾を行って、ポリマーを目的に合ったものに改変することを総称したものである。例えばエポキシ基にカルボン酸化合物を反応させてエステルと水酸基に変性したり、水酸基にアルコール化合物を反応させてエーテルに変遷したり、あるいはアルコール基にカルボン酸化合物を反応させてエステルに変性することが挙げられる。具体的には、 R^{1b} は、炭素-酸素単結合と、炭素-酸素二重結合と、アルキルカルボニルオキシ基と、アセトキシ基と、アルコキシ基とからなる群から選択される 1 以上を有する有機基であってよい。 20

【0066】

なお、一般式 (2) で表される高分子化合物を合成するとき、 R^{1a} を R^{1b} に変性する操作は、モノマー a を加水分解する前の段階で行ってもよく、一般式 (1) で表される高分子化合物を得た後まで任意の段階で行ってよい。特に、ポリマーの変性は、モノマー段階での修飾が珪素上の加水分解基との関係で困難な場合や重合条件で不安定な官能基をポリマーに導入する際に重要である。

【0067】

一般式 (2) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、一般式 (1) で示される高分子化合物にける定義と同一である。ここで、一般式 (1) における定義によれば、 R^4 、 R^6 は、 R^{1a} と同じである場合があり、一般式 (2) で表される高分子化合物においてこの R^{1a} は、変性されて R^{1b} になっていることもあるし、変性され得る官能基の一部が未変性のまま残存していることもある。 30

【0068】

一般式 (2) における、 l 、 m 、 n の値、 p 、 q 、 r の値、および共重合体の種類、高分子化合物の分子量は、全て一般式 (1) で表される高分子化合物と同様に決定することができる。

【0069】

上記条件を満たしていれば、本発明の高分子化合物はいかなる方法で製造してもよい。 40
具体的製造方法を以下に述べる。

【0070】

本発明の一般式 (1) で表される高分子化合物は、これらの加水分解性シラン化合物 (モノマー a, b, c) 又はそれらの混合物を水と接触させることにより加水分解、縮合することにより合成することができる。

【0071】

加水分解、縮合触媒としては酸性触媒としては塩酸、硝酸、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、硫酸、過塩素酸、クエン酸、固体酸等、塩基触媒としては、アンモニア、メチルアミン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、DBU 固体塩基などを使用することができる。触媒の使用量は、シランモ 50

ノマー 1 モルに対して、0.01～100 モル%の範囲であることが好ましい。0.01 mol %より少ない量では加水分解、縮合反応の速度が遅く実用的ではない。100 mol %より多く加えても特性上の利得はなく、コスト的にも、また後工程での中和も煩雑となり実用的ではない。

【0072】

シランモノマー類と水との加水分解系には、必要に応じて有機溶媒を加えても良い。溶媒としては溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール-1, 2-ジメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、メチルメトキシアセテート、ジメチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、エチルアセテート、ブチルアセテート、2-メチルプロピルアセテート、3-メチルブチルアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピロン酸メチル、シクロペンチルメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、THF等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0073】

加水分解、縮合反応の温度は、シランモノマーの組成、濃度と溶媒組成、触媒量によって範囲が変わるが、均一に反応が進むために系が均一系であることが好ましく、反応溶媒の凝固点より高く、沸点以下であることが好ましい。

【0074】

加水分解／縮合物である本発明の高分子化合物の重量平均分子量は100以上、好ましくは1,000～100,000、さらに好ましくは1,000～10,000である。分子量が低すぎると成膜性が不良となり、高すぎると溶解性、塗布性に問題が生じる。

【0075】

また加水分解反応条件を利用して、保護基反応、脱保護基反応、分解反応、重合反応、異性化反応等によりシランの有機官能基を変質させて架橋性官能基、或いは非架橋性官能基に変換させてもよく、又光吸収基を付加させてもよい。変質させられる基としてはアルキル基、シリル基、エステル基で保護された水酸基、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基が挙げられる。具体的な保護基としてはメチル基、エチル基、プロポピル基、ブチル基、ト-ブチル基、フルフリルアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、3, 3, 3-トリクロロエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ジメトキシプロピル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、2-（トリメチルシリル）エトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、3-ブromoテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、ト-ブチルジメチルシリル基、ト-ブチルジフェニルシリル基、ホルミル基、アセチル基、3-フェニルプロピオネート基、3-ベンゾイルプロピオネート基、イソブチレート基、4-オキソペンタノエート基、ピバロエート基、アダマントアト基、ベンゾエート基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル

基、ベンジルカーボネート基等を例示することができる。光吸収基を付加させる化合物としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環を有する化合物が好ましく、化合物の具体例としてはフェノール、2-ナフトール、9-メタノールアントラセン、安息香酸、ナフトエ酸、9-アントラセンカルボン酸等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0076】

第二段階は、この反応混合物から触媒を除去する工程である。まず触媒を中和して不活性化し縮合反応を停止させる。中和には無機あるいは有機の酸、塩基の任意のものを使用してよい。電子材料用として精製された有機酸、有機塩基が好ましい。このときの条件を利用して保護機反応、脱保護基反応、分解反応、重合反応、異性化反応等によりシランの有機官能基を変質させて架橋性官能基、或いは非架橋性官能基に変換させてもよい。

10

【0077】

第二の過程で得られたシラン反応混合物を含有する溶液を、常圧下80℃以下の温度条件下で加熱するか、あるいは室温～80℃以下の温度条件で、1hPa～常圧に減圧することにより、溶媒に用いた水溶性の溶媒や加水分解副生成物を留去し、シリコン重合体である本発明の高分子化合物と水、中和塩とから実質的になる系に変換する。

【0078】

この工程では留去前、或いは後に重合体を溶解することができる有機溶媒を加えても良い。溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール-1, 2-ジメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、メチルメトキシアセテート、ジメチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、エチルアセテート、ブチルアセテート、2-メチルプロピルアセテート、3-メチルブチルアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピロン酸メチル、シクロペンチルメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、THF等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

20

30

【0079】

濃縮を行った後に有機溶剤を加えて水層を分離する。ただし濃縮前に加えた有機溶剤により有機層と水層に分離している場合は任意で加える。加える溶媒としては水層が分離できるものであれば種類を問わないが、具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル

40

50

アセテート、プロピレングリコール-1, 2-ジメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、メチルメトキシアセテート、ジメチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、エチルアセテート、ブチルアセテート、2-メチルプロピルアセテート、3-メチルブチルアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピロン酸メチル、シクロペンチルメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、THF等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0080】

水層を分離した後の有機層は水洗することが好ましい。この操作によって縮合触媒の中和塩や中和に用いた酸或いは塩基の過剰分、操作中に混入した金属イオンを除去することができる。

10

【0081】

このようにして水層を分離して得られた高分子化合物の溶液は、それ自体を反射防止膜形成用組成物の母体液とすることも可能であるが、溶媒を除去してもよく、溶媒を任意の溶媒に置換してもよい。

【0082】

一般式(2)で表される高分子化合物は、上記一般式(1)で表される高分子化合物の製造工程のいずれかで、モノマーaに含まれる有機基 R^{1a} を変性することで、同様に製造することができる。例えば、加水分解・重合前にモノマーaの有機基 R^{1a} を有機基 R^{1b} 変性させてもよく、上記製造工程の第二段階で、すでに重合された高分子化合物中に含まれている繰り返し単位Uaの有機基 R^{1a} を有機基 R^{1b} 変性させてもよい。変性条件は反応によっても異なるが、例えば、有機基 R^{1a} がエポキシ基である場合、溶媒を非アルコール系の有機溶媒とし、これに付加させるカルボン酸化合物を加え、大気圧下、60℃～120℃で1～24時間反応させることにより、 α -ヒドロキシカルボニルオキシ基に変性される。

20

【0083】

シランモノマーの加水分解によって得られた高分子化合物が一般式(1)又は(2)で表される構造では無い場合は、保護機反応、脱保護基反応、分解反応、重合反応、異性化反応等によりシランの有機官能基を変質させて、光吸収基と、架橋性有機基と、非架橋性有機基とを有する一般式(1)又は(2)の組成を含む高分子化合物に変換させなければならない。

30

【0084】

このようにして得られる一般式(1)で示される高分子化合物と、一般式(2)で示される高分子化合物とをブレンドして、反射防止膜形成用組成物に用いることもできる。このときのブレンド比は、高分子化合物の光吸収特性、硬化性、耐エッチング性、ストリップ性の4つのバランスを考慮し、好ましくは高分子化合物に含まれる架橋性有機基の濃度が1mmol/高分子化合物固形分1g以上であり、及び/又は高分子化合物中の珪素原子と珪素原子に直接結合した酸素原子との質量比が、20質量%以上で80%質量以下、好ましくは20質量%以上で70%質量以下の範囲となるようにする。

【0085】

本発明の反射防止膜形成用組成物に含まれる有機溶剤としては、高分子化合物、酸発生剤、架橋剤、その他任意の添加剤が溶解可能で、200℃以下の沸点を持つものなら特に制限は無く、例としては加水分解工程、濃縮工程、水洗工程で例として挙げたうちの有機溶媒がある。これらの有機溶媒の中で酸発生剤の溶解性、高分子化合物の溶解性と安定性に優れているプロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGMEA)、乳酸エチル(EL)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル及びそれらの混合溶媒が好ましく用いられる。

40

【0086】

有機溶媒の使用量は、一般式(1)で示される高分子化合物及び/又は一般式(2)で示される高分子化合物100質量部に対し、100～2000質量部、特に400～19

50

00質量部が好適である。

【0087】

本発明の反射防止膜形成用組成物においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することがレジストとのミキシングや低分子量物質の移動、拡散を防ぐ点から好ましい。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

【0088】

本発明で使用される酸発生剤としては、以下のもの等が挙げられる。

i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3) 又は (P1b) のオニウム塩、

ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、

iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、

iv. 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、

v. 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi. β-ケトスルホン酸誘導体、

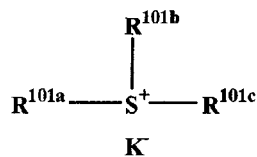
vii. ジスルホン誘導体、

viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

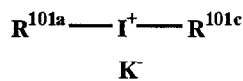
ix. スルホン酸エステル誘導体

【0089】

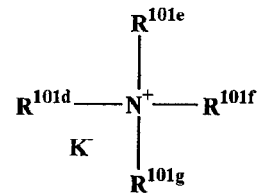
【化10】



(P1a-1)



(P1a-2)



(P1a-3)

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して、炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は、非求核性対向イオンを表す。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} に水素原子を加えて示される。 R^{101d} と R^{101e} 、 R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は、それぞれ独立して、炭素数3～10のアルキレン基を示す。)

【0090】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は、互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0091】

アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2- (

10

20

30

40

50

4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。

【0092】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。

10

【0093】

アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。

【0094】

K⁻の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

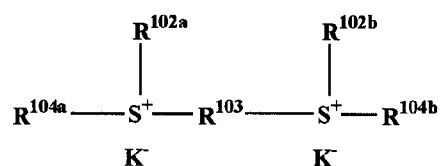
20

【0095】

(P1a-1)と(P1a-2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、(P1a-3)は熱酸発生剤として作用することができる。

【0096】

【化11】



30

(P1b)

(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ独立して、炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}は、それぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

40

【0097】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。

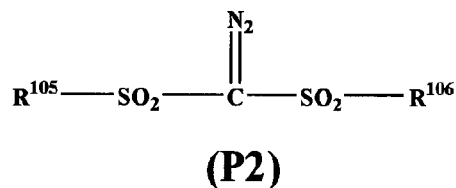
【0098】

50

R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^- は式(P1a-1)、(P1a-2)及び(P1a-3)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0099】

【化12】



10

(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

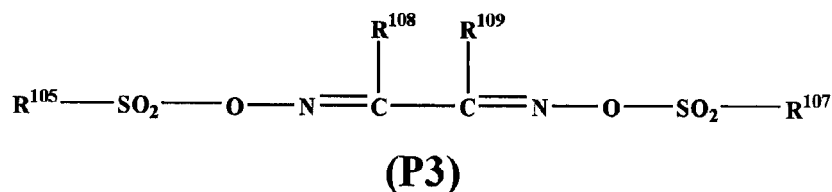
【0100】

R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

20

【0101】

【化13】



30

(式中、 R^{105} は、上記一般式(P2)において定義されたのを用いることができる。 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は、それぞれ独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} は、それぞれ独立して炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

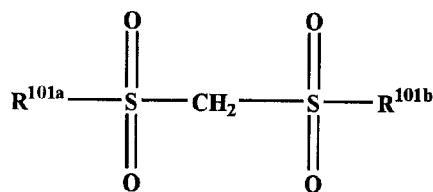
40

【0102】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0103】

【化 1 4】



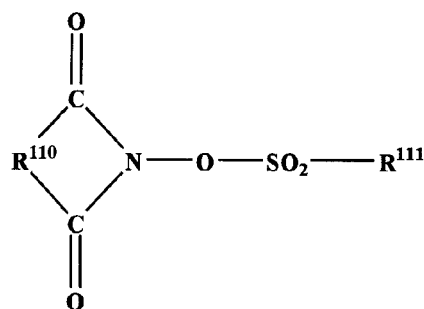
(P4)

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。)

10

【0 1 0 4】

【化 1 5】



(P5)

20

(式中、 R^{110} は、炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素数3～5のヘテロ芳香族基、又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

30

【0 1 0 5】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $\text{R}^{101a} \sim \text{R}^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

40

【0 1 0 6】

50

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0107】

上記一般式で説明される酸発生剤としては、具体的には、以下の化合物を挙げることができる。

10

【0108】

例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

20

30

【0109】

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、

40

50

ル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

【0110】

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、
 10
 ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。
 20

【0111】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

【0112】

2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体。
 30

【0113】

p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

【0114】

1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0115】

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロ
 40
 50

キシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0116】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0117】

酸発生剤の添加量は、一般式(1)及び／又は(2)で表される高分子化合物を含んでなるベースポリマー100質量部に対して好ましくは0.1~50質量部、より好ましくは0.5~40質量部である。0.1質量部より少ないと酸発生量が少なく、架橋反応が不十分な場合があり、50質量部を超えると上層レジストへ酸が移動することによるミキシング現象が起こる場合がある。

【0118】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、成膜時にポリマーに結合した有機基間で架橋が形成されるものであるが、この架橋形成は、ポリマーに結合した有機基同士が直接反応を起こしても良く、また、添加成分として、有機基と反応する官能基を複数個持った、いわゆる架橋剤を介して架橋を形成しても良い。低分子性架橋材を使用せず、ポリマーに結合し

10

20

30

40

50

た有機基同士の直接的な結合のみのタイプは、以下に詳述するパターン形成工程において、レジストの成膜を行う際、先に成膜された反射防止膜層からレジスト層へ未反応の架橋剤が拡散移行してパターン形状に悪影響を与えるという心配がないため、レジスト成膜工程の温度条件等が比較的自由に選択することができ、この意味ではポリマー以外に架橋剤を使用しないことが好ましい。

【0119】

一方、本発明のパターン形成方法では、架橋密度のコントロールが重要である。架橋密度の微調整を行う際には、架橋剤を添加した組成物では架橋剤の配合量を変化させるだけで調整ができ、製造管理、使用条件変化等に対する対応が容易であるというメリットがある。また、架橋剤を基本的には添加しない状態で調製した反射防止膜形成用組成物の最終調整に架橋剤を使用することもできる。

10

【0120】

本発明の反射防止膜形成用組成物で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いられる。

【0121】

前記架橋剤として用いることができる化合物のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが例示される。

20

【0122】

メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1~6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。

30

【0123】

グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物が挙げられる。

【0124】

グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がメトキシメチル基化した化合物、又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。

40

【0125】

ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~4個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0126】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテ

50

ル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0127】

一般式(1)又は(2)で表される高分子重合体が架橋基としてエポキシを含有する場合、エポキシとの反応性を上げ、架橋効率を向上させるためには、ヒドロキシ基を含む化合物の架橋剤としての添加が有効である。特に分子内に2個以上のヒドロキシ基を含む化合物が架橋剤として好ましい。例えば4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5 10
 . 2. 1. 02, 6]-デカン、ペンタエリトリトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、4, 4', 4''-メチリデントリスシクロヘキサノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-4, 4'-ジオール、メチレンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジオール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4, 4'-メチリデン-ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-
 (1-メチル-エチリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-(1, 3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4 20
 , 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノン、4, 4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-(1, 2-エタンジイル)ビスフェノール、4, 4'-(ジエチルシリレン)ビスフェノール、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェ
 ノール、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 6-
 30
 ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチ
 リジントリスフェノール、4, 6-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3-ベンゼンジオール、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-
 メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''-(1, 2-エタンジイリデン)テトラキスフェノール、4, 4', 4'', 4'''-(エタンジイリデン)テトラキス[2-
 メチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''-(1, 4-
 フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)1, 3-ベンゼンジオール、2, 4', 4''-メチリデントリスフ
 40
 ェノール、4, 4', 4'''-(3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン)トリス
 フェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フロロフェニル)メチル]-4-フ
 ルオロフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル]メチル]-
 4-フルオロフェノール、3, 6-ビス「(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル」1, 2-ベンゼンジオール、4, 6-ビス「(3, 5-ジメチル-4-ヒドロ
 キシフェニル)メチル」1, 3-ベンゼンジオール、p-メチルカリックス[4]アレン
 、2, 2'-メチレンビス[6-[(2, 5/3, 6-ジメチル-4/2-ヒドロキシフ
 ェニル)メチル]-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス[6-[(3, 5-
 ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4'
 ' , 4'''-テトラキス[(1-メチルエチリデン)ビス(1, 4-シクロヘキシリデ
 50
 ン)]フェノール、6, 6'-メチレンビス[4-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-
 1, 2, 3-ベンゼントリオール、3, 3', 5, 5'-テトラキス[(5-メチル-2

ーヒドロキシフェニル)メチル]ー[(1, 1'ービフェニル)ー4, 4'ージオール]などのフェノール低核体が挙げられる。

【0128】

本発明においては、ストリップ液に対する溶解性を高める目的で、反射防止膜形成用組成物に増量剤を添加することができる。また、同じ目的で、反射防止膜形成用組成物熱分解性の増量剤(ポロジェン)を添加し、組成物を塗布、架橋反応により架橋膜を形成の後、焼成することにより、反射防止膜中に空孔を導入することが可能である。増量剤及び空孔は、フルオロカーボン系ガスを用いたドライエッチングに対する速度を一般的に増加させるため、レジストのエッチング耐性が低いものを使わざるを得ない場合などに、反射防止膜のエッチング速度の調整に使用できる。さらに、溶液による溶解除去においては、空孔は溶解性を補助し、溶解を容易にするために使用することができる。この焼成工程は、以下に述べるパターンを形成する工程において、反射防止膜形成用組成物に含まれる高分子化合物の架橋時に同時に行うこともできるが、反射防止膜の除去工程の直前に入れることもできる。ここで使用することのできる増量剤あるいはポロジェンとしては、反射防止膜形成用組成物に含まれる高分子化合物との反応性の低い有機ポリマーが好ましいが、具体例として、ポリエーテル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂などを挙げることができる。

10

【0129】

本発明ではリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも被加工層上に反射防止膜形成用組成物を塗布し、重合体中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解し重合体から解離する温度より低い温度で架橋させて反射防止膜層を形成し、次いでフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該反射防止膜層上にフォトレジスト層のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該レジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト層をマスクにして該反射防止膜層及び基板を加工、その後にレジスト膜と反射防止膜層を除去することを特徴とするパターン形成方法が提供される。

20

【0130】

さらに、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも被加工層上に本発明の反射防止膜形成用組成物を塗布し、重合体中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解し重合体から解離する温度より低い温度で架橋させて反射防止膜層を形成し、次いでフォトレジスト膜材料を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜を形成し、該反射防止膜層上にフォトレジスト層のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して該レジスト膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたフォトレジスト層をマスクにして該反射防止膜層及び基板を加工、その後重合体中の光吸収基及び／又は架橋性基及び／又は非架橋性基が分解し重合体から解離する温度より高い温度でベークした後に、レジスト層と反射防止膜層を除去することを特徴とするパターン形成方法も提供される。

30

【0131】

本発明は基板が低誘電率膜の場合にウェットストリップに好適な反射防止膜形成用組成物とそれから形成される反射防止膜及び反射防止膜を除去することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

40

【0132】

本発明に係るパターン形成方法について図1を参照して説明する。先ず、図1(A)に示すレジストパターン形成について説明する。反射防止膜3はスピンコート法等で本発明の反射防止膜材料を基板1上に積層した低誘電率材料2上に塗布して形成することが可能である。スピンコートなどで塗布後、有機溶剤を蒸発させ、上層となるフォトレジスト膜4とのミキシング防止のため、ベークして架橋反応を促進させることが望ましい。ベーク温度は、重合体の有機基が分解しない範囲内で、好ましくは80℃～250℃、ベーク時間は10秒～300秒の範囲内が好ましく用いられる。

【0133】

反射防止膜3を形成した後、その上にフォトレジスト膜4を形成する。反射防止膜3の

50

形成時と同様にスピンコート法が好ましく用いられる。フォトレジスト膜 4 材料をスピンコート等で塗布後、プリベークを行うが、プリベーク条件としては、80～180℃の温度範囲で10～300秒の時間範囲が好ましく用いられる。この工程により、図1(1)が得られる。その後、パターン回路形成の露光工程を行い、ポストエクスポージャーベーク(PEB)、現像液での現像を行い、レジストパターンを得る。(図1(B))。

【0134】

次いで、フォトレジスト膜 4 をマスクとして反射防止膜 3 に対しフロン系ガス、窒素ガス、炭酸ガスなどを使ってエッチング工程を行い、低誘電率層 2 にパターンを転写する。(図1(C))。本発明の反射防止膜材料組成物から形成された反射防止膜 3 は、前記ガスに対するエッチング速度が速く、上層のフォトレジスト膜 4 の膜減りが小さいという特徴がある。

10

【0135】

次にエッチングで残ったレジスト膜 4 及び反射防止膜 3 に1～60分間の熱処理工程を行う。これにより、反射防止膜 3 は有機基が熱分解し、ウェットストリップされやすい状態の反射防止膜 3' となる(図1(D))。従来、有機性のレジスト膜 4 はプラズマで除去していたが、低誘電率膜 2 は化学的、物理的な強度が低いために、同時にダメージを受ける。また、従来の反射防止膜では膜強度が強すぎるためにウェットストリップでも除去することが困難であったが、当発明が提供する反射防止膜 3 は、熱処理を行うことにより、ウェットストリップ液で低誘電率膜 2 を傷めることなく除去できる(図1(E))。

20

【0136】

ただし、この熱処理の際、強すぎる条件を適用すると、セラミック化、すなわち無機性のSiCが形成され、これが形成されるとウェットストリップ液に対する溶解性がむしろ低下する。このため、上記熱処理工程は、450℃を越える加熱は好ましくなく、好ましくは180～400℃の間で、より好ましくは250～400℃で行う。180℃以下では溶解性向上の効果が得られず、400℃を越えると、適正な時間よりも若干時間を延長した加熱により、SiCが生じてウェットストリップを困難にする場合がある。

【0137】

レジスト層の形成に用いるレジスト組成物は、公知のものを使用でき、例えばベース樹脂と有機溶媒と酸発生剤の組み合わせを用いることができる。

【0138】

レジスト組成物のベース樹脂としては、ポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリメタクリル酸及びその誘導体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸とそれらの誘導体から選ばれ形成される共重合体、シクロオレフィン及びその誘導体と無水マレイン産とアクリル酸及びその誘導体から選ばれる3以上の共重合体、シクロオレフィン及びその誘導体とマレイミドとアクリル酸及びその誘導体から選ばれる3以上の共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体からなる一群から選択される1種以上の高分子重合体が挙げられる。なお、ここにいる誘導体は、アクリル酸誘導体にはアクリル酸エステル等、メタクリル酸誘導体にはメタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン誘導体にはアルコキシスチレン等が含まれるように、主要な骨格が誘導後に残っているものを意味する。このようにして基板にパターンを形成することを含んでなるパターン形成方法を提供する。

40

【実施例】

【0139】

以下、製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0140】

[製造例1]

3リットルのフラスコに超純水252g、エタノール770g、10%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液440gを仕込み、窒素雰囲気下、30℃で3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン27g、フェニルトリメトキシシラン14g、3-

50

(2'-メトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン51gの混合液を加えてよく混合した。1時間後、ここに酢酸35gを加え、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート900gを加え水層を分離後、有機層に超純300gを加えて洗浄する工程を5回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い重合体1の205gの溶液を得た。不揮発分16%であった。

【0141】

[製造例2]

1リットルのフラスコに超純水84g、エタノール256g、10%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液29gを仕込み、窒素雰囲気下、30℃で2-アセトキシメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタニルトリメトキシシラン7.5g、フェニルトリメトキシシラン6.3g、3-(2'-メトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン22.4gの混合液を加えてよく混合した。1時間後、ここに酢酸1.6gを加え、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート300gを加え水層を分離後、有機層に超純70gを加えて洗浄する工程を5回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い重合体2の85gの溶液を得た。不揮発分28%であった。

10

【0142】

[製造例3]

3リットルのフラスコにエタノール595g、10%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液75gを仕込み、窒素雰囲気下、30℃で3,4エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン102g、テトラエトキシシラン71g、フェニルトリメトキシシラン35g、(2,3-ジメトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン44gの混合液を加えてよく混合した。1時間後、ここに酢酸27.5gを加え、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え水層を分離後、有機層に超純水240gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い重合体3の600gの溶液を得た。不揮発分は25wt%であった。

20

30

【0143】

[製造例4]

3リットルのフラスコにエタノール595g、10%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液75gを仕込み、窒素雰囲気下、30℃で3,4エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン93.4g、(2,3-ジメトキシプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン109.6gの混合液を加えてよく混合した。1時間後、ここに酢酸10.0gを加え、減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート200gを加え水層を分離後、有機層に超純水240gを加えて洗浄する工程を3回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600gを加えて減圧下(20hPa)で濃縮を行い600gの溶液を得た。不揮発分は25wt%であった。この溶液100gに安息香酸4.3gを加え100℃で12時間反応させて、重合体4の95gの溶液を得た。不揮発分は29.5wt%であった。

40

【0144】

[製造例5]

1リットルのフラスコに超純水120g、エタノール375g、10%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液216gを仕込み、窒素雰囲気下、30℃で3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン51.4g、フェニルトリメトキシシラン6.6gの混合液を加えてよく混合した。1時間後、ここに酢酸8gを加え、これから減圧下(100hPa)でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート450gを加え水層を分離後、有機層に超純水100gを加えて洗浄する工程を5回繰り返した。こ

50

の有機層に乳酸エチル 88 g を加えて減圧下 (20 hPa) で濃縮を行い重合体 5 の 100 g の溶液を得た。不揮発分は 14 wt % であった。

【0145】

[製造例 6]

重合体溶液 5 を 25 g と、重合体溶液 1 を 82 g とを混合し、重合体 6 の 207 g の溶液を得た。不揮発分は 17 % であった。

【0146】

[製造例 7]

5 リットルのフラスコに超純水 1135 g、エタノール 1135 g、10 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 200 g を仕込み、窒素雰囲気下、30 °C でメチルトリメトキシシラン 82 g、テトラエトキシシラン 125 g、フェニルトリメトキシシラン 24 g、3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン 20 g の混合液を加えてよく混合した。1 時間後、ここに酢酸 5.5 g を加え、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 880 g 加えた。これから減圧下 (100 hPa) でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート 600 g を加え水層を分離後、有機層に超純水 600 g を加えて洗浄する工程を 3 回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 1200 g を加えて減圧下 (20 hPa) で濃縮を行い重合体 7 の 1000 g の溶液を得た。不揮発分は 10.5 wt % であった。

10

【0147】

[製造例 8]

3 リットルのフラスコに超純水 541 g、エタノール 1135 g、10 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 83 g を仕込み、窒素雰囲気下、30 °C で 3, 4-エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン 145 g を加えてよく混合した。1 時間後、ここに酢酸 6 g を加え、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 1000 g 加えた。これから減圧下 (100 hPa) でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート 600 g を加え水層を分離後、有機層に超純水 600 g を加えて洗浄する工程を 3 回繰り返した。この有機層を減圧下 (20 hPa) で濃縮を行い重合体 1 の 1000 g の溶液を得た。不揮発分は 10.0 wt % であった。この溶液に安息香酸 22 g を加えて 100 °C で 12 時間反応させた。その後プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g を加えて 100 °C で 12 時間反応させた。その後減圧下 (20 hPa) で未反応のプロピレングリコールモノメチルエーテルを留去し、重合体 8 の 800 g の溶液を得た。不揮発分は 19.6 wt % であった。

20

30

【0148】

[製造例 9]

5 リットルのフラスコに超純水 915 g、エタノール 1884 g、10 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 103 g を仕込み、窒素雰囲気下、40 °C でメチルトリメトキシシラン 434 g、テトラエトキシシラン 662 g の混合液を加えてよく混合した。4 時間後、ここに酢酸 10 g を加え、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 1800 g 加えた。これから減圧下 (100 hPa) でエタノールとメタノールを留去した。残液にエチルアセテート 1200 g を加え水層を分離後、有機層に超純水 1200 g を加えて洗浄する工程を 3 回繰り返した。この有機層にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 2400 g を加えて減圧下 (20 hPa) で濃縮を行い重合体 9 の 2400 g の溶液を得た。不揮発分は 16.4 wt % であった。

40

【0149】

[実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3]

上記製造例 1 ~ 8 で得られた重合体溶液を用いて、表 1 に示す酸発生剤、架橋剤を加え、溶媒で固形分 (= 重合体と酸発生剤と架橋剤) が 10 wt % となるように希釈し、孔径 0.1 μm の PTFE 製濾過膜で濾過することにより反射防止膜材料を調製した。

【0150】

表 1 中の各組成は次の通りである。

50

重合体 1 ～ 8 : 製造例 1 ～ 8 により得られたもの

架橋剤 : HMM (下記構造式参照)

酸発生剤 : BBI-109 (みどり化学製酸発生剤)

界面活性剤 : スリーエム社製界面活性剤

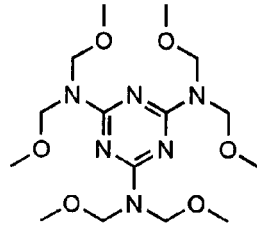
有機溶剤 : PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

PnP (プロピレングリコールモノプロピルエーテル)

EL (乳酸エチル)

【0151】

【化16】



HMM

10

20

【0152】

このようにして調製した反射防止膜材料をシリコン基板上に塗布して、200℃で120秒間バークして膜厚193nmの反射防止膜を形成した。反射防止膜を形成後、J. A. ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター (VASE) で波長193nmにおける反射防止膜の屈折率 (n、k) を求め結果を表1に示した。

【0153】

【表1】

		配合組成 (質量%)					屈折率 (193nm)		SiO ₂ 量	架橋基密度
	重合体溶液	重合体 (固形分)	架橋剤	酸発生剤	界面活性剤	希釈有機溶剤	n 値	k 値	wt%	mmol/g
実施例 1	製造例 1	9.0	0.9	0.1	0.1	PGMEA	1.78	0.20	34.4	2.04
実施例 2	製造例 2	9.0	0.9	0.1	0.1	PGMEA	1.76	0.21	30.6	1.04
実施例 3	製造例 3	9.0	0.9	0.1	0.1	PGMEA	1.77	0.19	39.6	2.76
実施例 4	製造例 4	9.0	0.9	0.1	0.1	PGMEA	1.79	0.21	26	2.47
実施例 5	製造例 6	9.0	—	0.1	0.1	PGMEA	1.80	0.21	36.8	3.22
比較例 1	製造例 5	9.0	0.9	0.1	0.1	EL	1.81	0.23	45.9	7.71
比較例 2	製造例 7	9.0	0.9	0.1	0.1	PnP	1.77	0.23	76.8	0.9
比較例 3	製造例 8	9.0	0.9	0.1	0.1	PGMEA	1.76	0.24	18.8	3.6

30

40

50

※ SiO_2 量 (wt%) : シランの加水分解性基がすべて $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に変化し、かつ架橋がすべて形成された場合の高分子量重合体中のケイ素原子とケイ素原子に直接結合した酸素原子の重量%

※ 架橋基量 : シランの加水分解性基がすべて $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に変化し、かつ架橋がすべて形成された場合の高分子量重合体 1 g 中の架橋を形成する基のモル量

【0154】

表1に示すように、実施例、比較例共に屈折率の n 値が 1.5 ~ 1.9、 k 値が 0.15 以上の範囲であり十分な反射防止効果を発揮できることがわかる。

【0155】

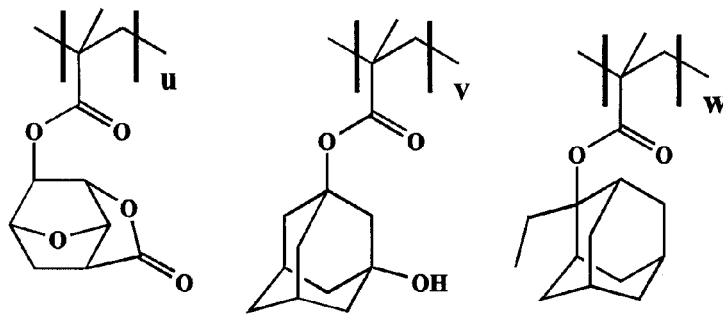
[フォトレジスト膜材料の調製]

10

ArFフォトレジスト膜材料のベース樹脂として下記重合体 (ポリマーA) を準備した。

【0156】

【化17】



20

(ArF単層レジストポリマーA)
($u=0.40, v=0.30, w=0.30$ Mw7,800)

【0157】

上記準備した重合体 (ポリマーA) を用いて下記の組成でArFリソグラフィー用のフォトレジスト膜材料を調製した。

30

【0158】

【表2】

レジストNo.	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	溶媒 (質量部)
1	ArF単層レジスト ポリマーA (100)	PAG1 (4.0)	PGMEA (1,200)

【0159】

40

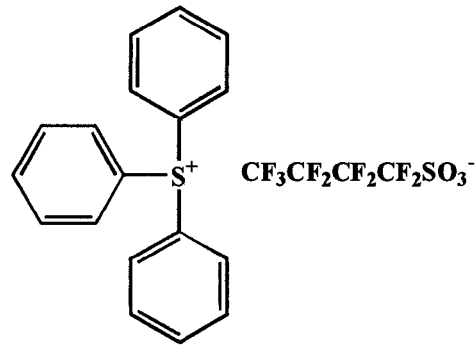
表2中の各組成は次の通りである。

酸発生剤 : PAG1 (下記構造式参照)

有機溶剤 : PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

【0160】

【化 1 8】



10

【0 1 6 1】

[パターン形状の観察及びエッチング耐性試験]

(1) パターン形状の観察

調製した反射防止膜材料（表 1 の実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3）をシリコン基板上に塗布して 200℃で 120 秒間ベークして膜厚 193 nm の反射防止膜を形成した。

【0 1 6 2】

次にその上に ArF レジスト A 溶液を塗布し、130℃で 60 秒間ベークして膜厚 193 nm のフォトレジスト層を形成した。次いで、ArF 露光装置（ニコン社製；S305B、NA0.68、σ0.85、2/3 輪体照明、Cr マスク）で露光し、110℃で 60 秒間ベーク（PEB）し、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で 60 秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。得られたパターンの 0.12 μm L/S のパターン形状を観察した。

20

【0 1 6 3】

【表 3】

反射防止膜材料 (表 1)	架橋基量 (mmol/g)	ラインアンドスペースレジスト パターン形状
実施例 1	2.04	垂直、裾引き無し
実施例 2	1.04	垂直、裾引き無し
実施例 3	2.76	垂直、裾引き無し
実施例 4	2.47	垂直、裾引き無し
実施例 5	3.22	垂直、裾引き無し
比較例 1	7.71	垂直、裾引き無し
比較例 2	0.9	インターミキシング、裾引き
比較例 3	3.6	垂直、裾引き無し

30

表中の各量は以下の通りである

40

架橋基量：シランの加水分解性基がすべて Si-O-Si に変化し、かつ架橋がすべて形成された場合の高分子量重合体 1 g 中の架橋を形成する基のモル量

【0 1 6 4】

その結果、十分な架橋基を有している実施例 1 ～ 4、比較例 1, 3 ではインターミキシング現象は起きていないことが確認された。またパターン倒れも発生しておらずレジストとの密着性も良好であることが確認された。

【0 1 6 5】

(2) エッチング

前記反射防止膜材料（実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3）から形成した反射防止膜、及び前記フォトレジスト膜材料（レジスト 1）及び製造例 8 で製造したシリコンから形成した

50

低誘電率低誘電率膜について、以下のような条件で評価した。

【0166】

CH₃F₃/CF₄系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後の反射防止膜、レジスト膜、SiO₂膜の膜厚差を測定した。エッチング条件は下記に示す通りである。結果を表4に示す。

【0167】

チャンバー圧力 40.0 Pa
RF パワー 1,300 W
ギャップ 9 mm
CH₃F₃ガス流量 30 ml/min
CF₄ガス流量 30 ml/min
Ar ガス流量 100 ml/min
時間 10 sec

10

【0168】

【表4】

膜材料 (表1、2)	SiO ₂ 量 (wt)	CH ₃ F ₃ /CF ₄ 系ガス エッチング速度 (nm/min)
実施例1	34.4	460
実施例2	30.6	420
実施例3	39.6	495
実施例4	26.0	380
実施例5	36.8	480
比較例1	45.9	560
比較例2	76.8	705
比較例3	18.8	205
レジスト1	0	220
低誘電率低誘電率膜	88	800

20

30

表中の各量は以下の通りである

SiO₂ 量 (wt%) : シランの加水分解性基がすべてSi-O-Siに変化し、かつ架橋がすべて形成された場合の高分子量重合体中のケイ素原子とケイ素原子に直接結合した酸素原子の重量%

【0169】

表4に示すように、本発明の反射防止膜材料 (実施例1~5) から形成した反射防止膜は、CH₃F₃/CF₄系ガスでのドライエッチング速度がフォトリソ膜に比べて十分に速い速度であることが判る。またSiO₂量の少ない比較例3はレジストと同程度のエッチング速度であり選択性がないことがわかる。

40

【0170】

(3) ストリップ

前記反射防止膜材料 (実施例1~5、比較例1~3) から形成した反射防止膜及び製造例8で製造したシリコンから形成した低誘電率低誘電率膜のストリップ液に対する溶解性試験を行った。試験片は下記の2水準で処理した。

処理条件A : ストリップ後 処理なし
処理条件B : 大気下で350℃、15分加熱
ストリップ液 : EKC-2255 (EKCテクノロジー社製、塩基性剥離液)
: DHF (1%希フッ酸水溶液)
ストリップ条件 : EKC-2255 50℃、10分浸漬

50

DHF、20℃、3分

【0171】

【表5】

処理	A	B
薬液	EKC-2255	
膜材料	膜厚減少量(nm)	膜厚減少量(nm)
実施例1	3	23
実施例2	3	18
実施例3	3	15
実施例4	5	30
実施例5	3	15
比較例1	0	5
比較例2	0	0
比較例3	10	30
低誘電率膜	0	0

10

【0172】

表5に示すように、本発明の反射防止膜材料（実施例1～5）から形成した反射防止膜は比較例1の非架橋性ユニットを含まないものに比べてストリップ性が良い。またSiO₂量が多い比較例2では低誘電率膜と同様に膜厚に変化がみられなかった。比較例の無機架橋型の反射防止膜よりもストリップ性が良好であり、熱処理を行うことにより更にストリップ性が向上する。

20

【0173】

(4) 熱処理条件によるストリップ性の変化

前記反射防止膜材料（実施例1～5、比較例1～3）から形成した反射防止膜を熱処理し、ストリップ性を測定した。

バーク条件 : 200℃/120秒

熱処理条件 : 大気下で180℃/15分、300℃/15分、400℃/15分、450℃/15分

30

ストリップ液 : EKC-2255 (EKC テクノロジー社製、塩基性剥離液)

ストリップ条件 : 50℃ 10分浸漬

測定項目 : 膜厚減少量 (nm)

【0174】

【表6】

熱処理条件	180℃/15分	300℃/15分	350℃/15分	425℃/15分
膜材料	膜厚減少量 (nm)	膜厚減少量 (nm)	膜厚減少量 (nm)	膜厚減少量 (nm)
実施例1	3	33	23	1
実施例2	3	35	18	2
実施例3	3	8	15	1
実施例4	5	38	30	2
実施例5	3	28	15	3
比較例1	0	20	5	1
比較例2	0	0	0	0
比較例3	10	30	30	3
低誘電率膜	0	0	0	0

40

50

【0175】

実施例1～5では表6に示すように180℃ではストリップ性が顕れないが、300℃～350℃の範囲ではストリップ性が顕れる。その程度は高分子化合物の構造によっても異なり、温度によっても異なる。425℃では再びストリップ性が失われるが、これは膜がセラミック化するためである。

〔IRによる焼成膜の観察〕

表6の実施例1の材料を焼成した際のFT-IRを測定した。測定条件は以下の通りである。

測定装置：日本電子製、FT-IR測定装置、JIR-5500

測定方法：反射防止膜を設けていないシリコン基板と、反射防止膜を設けたシリコン基板との差分を測定。 10

【0176】

図2に、300℃／15分の熱処理条件で焼成した材料のIRチャートを示す。300℃／15分ではSiCに起因する吸収（820cm⁻¹）が見られず、セラミック化は起きていない図3に、425℃／15分の熱処理条件で焼成した材料のIRチャートを示す。425℃／15分では、820cm⁻¹にSiCに起因する吸収がみられ、セラミック化していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0177】

【図1】本発明のパターン形成方法を示す図である。 20

【図2】実施例1の材料を300℃で15分焼成した際のIRチャートである。

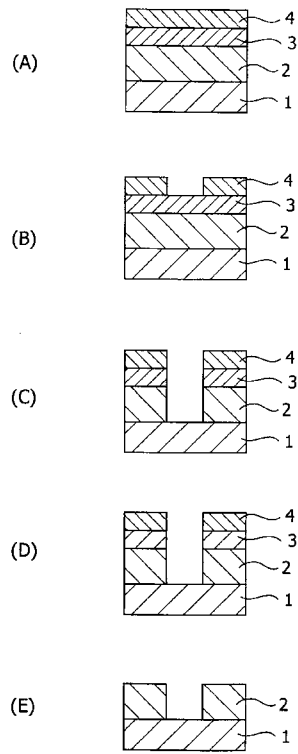
【図3】実施例1の材料を425℃で15分焼成した際のIRチャートである。

【符号の説明】

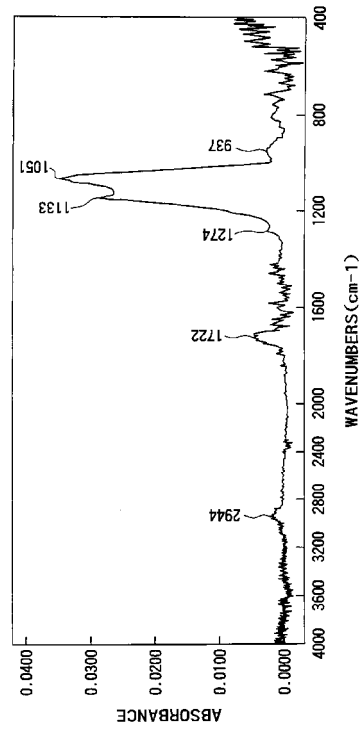
【0178】

- 1 基板
- 2 低誘電率膜
- 3 反射防止膜
- 3' 有機基が熱分解した反射防止膜
- 4 フォトレジスト膜

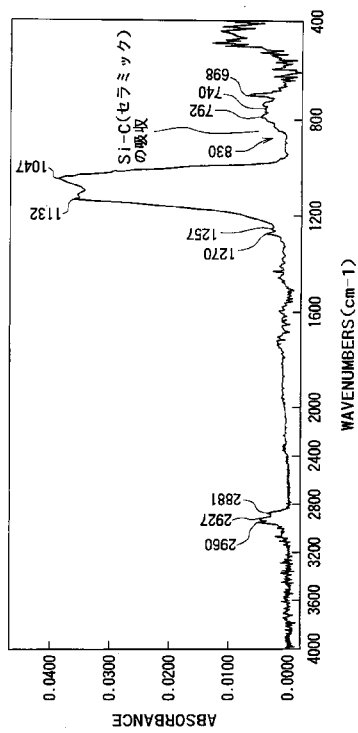
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一
- (74)代理人 100107319
弁理士 松島 鉄男
- (74)代理人 100114591
弁理士 河村 英文
- (72)発明者 岩淵 元亮
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 濱田 吉隆
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 荻原 勤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 浅野 健
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 上田 貴史
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 ダーク ファイファー
アメリカ合衆国 1 0 5 6 2 ニューヨーク州 ヨークタウン ハイッ I B Mワトソン研究所内
- F ターム(参考) 2H025 AA00 AA17 AB16 AD01 AD03 DA34 FA35 FA39 FA48
4J246 AA03 AB11 BA12X BA120 BA16X BA160 BB02X BB020 BB022 CA260
CA40X CA400 CA450 CA530 CA56X CA560 CA630 CA64X CA640 CA650
CA67X CA670 CA680 CA69X CA690 FA081 FA121 FA421 FA441 HA15
5F046 PA07