

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5250779号
(P5250779)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)
C08L 101/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

F 1

G03F 7/11 503
C08L 101/06
C08K 5/00

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-518999 (P2009-518999)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月11日 (2007.7.11)
 (65) 公表番号 特表2009-543149 (P2009-543149A)
 (43) 公表日 平成21年12月3日 (2009.12.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2007/002067
 (87) 國際公開番号 WO2008/010079
 (87) 國際公開日 平成20年1月24日 (2008.1.24)
 審査請求日 平成22年7月9日 (2010.7.9)
 (31) 優先権主張番号 11/456,868
 (32) 優先日 平成18年7月12日 (2006.7.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 312001188
 A Z エレクトロニックマテリアルズ IP 株
式会社
 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文
京グリーンコート
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反射防止膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー；及び(b)加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物であって、前記熱酸発生剤が、1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウム2-メチレンスルホネート、1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウムビス(2-メチレンスルホネート)、2-メチレンスルホン酸の4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエステル、及び4-アセチルベンゼンスルホン酸の4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエステルから選択される、前記反射防止膜組成物。

【請求項 2】

前記熱酸発生剤が、1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウム2-メチレンスルホネート及び1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウムビス(2-メチレンスルホネート)から選択される、請求項1の反射防止膜組成物。

【請求項 3】

反射防止膜組成物を加熱して反射防止膜フィルムを形成すると、熱酸発生剤の構成部分が相互作用を介してポリマーの官能基に結合した状態になり、そして反射防止膜フィルムからのガスの放出が減少する、請求項1または2の反射防止膜組成物。

【請求項 4】

ポリマーの官能基がヒドロキシルである、請求項 1～3 のいずれか一つの反射防止膜組成物。

【請求項 5】

ポリマーが、場合によっては置換されたアクリル酸エステル類、場合によっては置換されたアクリル酸類、場合によっては置換されたメタクリル酸エステル類、場合によっては置換されたメタクリル酸類、場合によっては置換されたアクリルアミド類、場合によっては置換されたメタクリルアミド類、場合によっては置換されたアリル化合物、場合によっては置換されたスチレン類、場合によっては置換されたヒドロキシスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシソプロピルスチレン、場合によっては置換されたメチルスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシメチルスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシ - . アルファ . - メチルスチレン、場合によっては置換されたビニルエーテル類、場合によっては置換されたビニルエステル類、場合によっては置換されたクロトン酸類、場合によっては置換されたクロトン酸エステル類、場合によっては置換された無水マレイン酸、場合によっては置換されたジアルキルイタコネート類、場合によっては置換された、マレイン酸もしくはフマル酸のモノアルキルもしくはジアルキルエステル、及びこれらの混合物から選択される少なくとも一種のモノマーを含む、請求項 1～4 のいずれか一つの反射防止膜組成物。10

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一つの反射防止膜組成物を基材上に塗布し；そしてこの反射防止膜組成物を加熱して基材上に反射防止膜フィルムを形成し、この際、熱酸発生剤の構成部分が相互作用を介してポリマーの官能基に結合した状態になり、そして反射防止膜フィルムからのガスの発生を減少させることを含む、反射防止膜フィルムからのガスの発生を減少させる方法。20

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか一つの反射防止膜組成物の反射防止膜フィルムを表面上に有する基材を含む、被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の反射防止膜組成物、及び反射性基材とフォトトレジスト膜との間に該新規反射膜組成物の薄い層を形成することによる像の加工におけるそれらの使用に関する。この組成物は、フォトリソグラフィ技術、特に深紫外線 (deep ultraviolet radiation) を用いた露光を必要とするフォトリソグラフィ技術によって半導体デバイスを製造するのに特に有用である。30

【背景技術】

【0002】

フォトトレジスト組成物は、微細化された電子部品、例えばコンピュータチップ及び集積回路の製造のためのマイクロリソグラフィプロセスに使用される。一般的に、これらのプロセスでは、先ず、フォトトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜が、基材、例えば集積回路の製造に使用されるケイ素ウェハに形成される。次いで、この被覆された基材をベーク処理して、フォトトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、被膜を基材上に定着させる。この被覆、ベーク処理された基剤表面を次に放射線による像様露光に付す。40

【0003】

この放射線露光は、被覆された表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線 (UV) 、電子ビーム、及びX線放射エネルギーが、マイクロリソグラフィプロセスに現在常用されている放射線種である。この像様露光の後、被覆された基材を現像剤溶液で処理して、フォトトレジストの放射線露光された領域または未露光の領域のいずれかを溶解除去する。

【0004】

フォトトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ポジ型フォト50

レジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線に曝された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に溶けるようになり（例えば転位反応が起こる）、他方、未露光の領域のフォトレジスト膜はこのような溶液に比較的不溶性のまま残る。それ故、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、フォトレジスト膜の露光された領域が除去されて、塗膜にポジ型の像が形成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着していたその下にある基材表面の所望の部分が裸出される。ネガ型フォトレジストの場合は、現像剤は、未露光の部分を除去する。

【0005】

半導体デバイスは微細化に向かっており、それ故、このような微細化に伴う問題を解消するために、より一層短い波長の放射線に感度を示す新しいフォトレジストや、精巧な多層システムが使用されている。10

【0006】

四分の一ミクロン未満の形状を有する像をパターン化するためには、高解像度化学增幅型の深紫外線（100～300 nm）ポジ型及びネガ型フォトレジストが利用できる。微細化に大きな進展をもたらした深紫外線（uv）露光技術には主要なものが二つあり、これらは248 nm及び193 nmで放射線を放つレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,350,660号明細書、欧州特許出願公開第0794458号明細書及び英国特許出願公開第2320718号明細書に記載されている。これらの特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。248 nm用フォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びこれのコポリマーに基づくものである。他方、193 nm露光用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長では不透明であるために非芳香族系ポリマーを必要とする。一般的に、芳香族官能基を排除したことにより失われる耐エッキング性を補うために、脂肪環式炭化水素がポリマーに組み込まれる。更に、より短い波長では、基材からの反射が、フォトレジストのリソグラフィ性能に一層不利益になる。それ故、このような波長では、反射防止膜が重要となる。20

【0007】

フォトリソグラフィにおける高吸光性の反射防止膜の使用が、高反射性基材からの光の後方反射（back reflection）から生ずる問題を軽減するためのより簡単な方策である。後方反射の主な二つの不利益は、薄膜干渉効果と反射ノッチング（reflective notching）である。薄膜干渉または定在波は、レジストの厚さが変わるとレジストフィルム中の全光強度が変動し、それにより臨界線幅寸法が変化するという結果を招く。反射ノッチングは、多段形状（topographical features）を含む基材上でフォトレジストをパターン化する場合に深刻となる。このような基材は、フォトレジスト膜中に光を散乱させ、線幅変動を招き、極端な場合には、完全にフォトレジストが失われた領域さえも形成させる。30

【0008】

底面反射防止膜の使用は、反射の除去のための最良の解決策を供する。底面反射防止膜は基材上に形成され、次いでこの反射防止膜の上にフォトレジストの層が形成される。このフォトレジストは像様露光及び現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜は典型的にはエッキングされ、そうしてフォトレジストパターンが基材に転写される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第4,491,628号明細書

【特許文献2】米国特許第5,350,660号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0794458号明細書

【特許文献4】英国特許出願公開第2320718号明細書

【特許文献5】特開平1-293339号公報

【特許文献6】カナダ特許第1 204 547号明細書

【特許文献7】米国特許第4581321号明細書

【特許文献8】米国特許第4889789号明細書

40

50

【特許文献 9】独国特許出願公開第36 34 371号明細書

【特許文献 10】米国特許第5,733,714号明細書

【特許文献 11】米国特許第6,489,432号明細書

【特許文献 12】米国特許第6,319,654号明細書

【発明の概要】

【0010】

本発明は、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー； 及び (b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物に関する。反射防止膜組成物を加熱して反射防止膜フィルムが形成されると、熱酸発生剤の構成部分が、相互作用を介してポリマーの官能基に結合した状態になり、そして反射防止膜フィルムからのガスの放出が低減される。

【0011】

また本発明は、反射防止膜フィルムからのガスの放出を減少させる方法であって、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー； 及び b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物を基材に塗布し； そして前記反射防止膜組成物を加熱して、基材上に反射防止膜フィルムを形成し、この際、前記熱酸発生剤の構成部分が、相互作用を介してポリマーの官能基に結合した状態になり、そして反射防止膜フィルムからのガスの放出を減少させる、ことを含む前記方法にも関する。

【0012】

更にまた、本発明は、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー； 及び (b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物の反射防止膜フィルムを表面上に有する基材を含む、被覆された基材にも関する。

【0013】

【発明の詳細な説明】

本発明は、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー； 及び (b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合、好ましくは共有結合またはイオン結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む、反射防止膜組成物に関する。該反射防止膜組成物が加熱され反射防止膜フィルムが形成されると、熱酸発生剤の構成部分が、相互作用を介してポリマーの官能基に結合された状態になり、反射防止膜フィルムからのガスの放出が減少する。

【0014】

また本発明は、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー、及び (b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物を基材に塗布し； そしてこの反射防止膜組成物を加熱して基材上に反射防止膜フィルムを形成し、この際、熱酸発生剤の構成部分が、相互作用を介してポリマーの官能基に結合した状態になり、そして反射防止膜フィルムからのガスの放出が減少することを含む、反射防止膜フィルムからのガスの放出を減少する方法にも関する。

【0015】

10

20

30

40

50

また本発明は、(a) 共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な一種またはそれ以上の官能基を含むポリマー、及び(b) 加熱されると、共有結合、イオン結合及び水素結合からなる群から選択される一つまたはそれ以上の相互作用が可能な構成部分に解離する熱酸発生剤を含む反射防止膜組成物の反射防止膜フィルムを表面上に有する基材を含む、被覆された基材にも関する。

【0016】

該反射防止膜組成物に使用されるポリマーは、当業者には既知のものであることができる。このようなポリマーの例は、例えば米国特許第5,294,680号明細書、米国特許第5,652,317号明細書、米国特許第6,165,697号明細書、及び米国特許第6,114,085号明細書に記載されている。これらの特許文献は、436 nm、365 nm、248 nm及び193 nmなどの波長で吸収を示すポリマーを開示しており、全て、その内容が本明細書に掲載されたものとする。典型的には、該ポリマーは、場合によっては置換されたアクリル酸エステル類、場合によっては置換されたアクリル酸類、場合によっては置換されたメタクリル酸エステル類、場合によっては置換されたメタクリル酸類、場合によっては置換されたアクリルアミド類、場合によっては置換されたメタクリリアミド類、場合によっては置換されたアリル化合物、場合によっては置換されたスチレン類、場合によっては置換されたヒドロキシスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシソプロピルスチレン、場合によっては置換されたメチルスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシメチルスチレン、場合によっては置換されたヒドロキシ-アルファ-メチルスチレン、場合によっては置換されたビニルエーテル類、場合によっては置換されたビニルエステル類、場合によっては置換されたクロトン酸類、場合によっては置換されたクロトン酸エステル類、場合によっては置換された無水マレイン酸、場合によっては置換されたジアルキルイタコネート類、場合によっては置換されたマレイン酸もしくはフマル酸のモノアルキルもしくはジアルキルエステル類、及びこれらの混合物、並びに上で引用した上記米国特許明細書に記載のモノマーから選択される少なくとも一種のモノマーを含む。該ポリマーは、様々な波長での発色団である追加の単位を含むこともある。発色団の例は、単環式もしくは多環式炭化水素または複素環式単位であり、例えば場合によっては置換されたフェニル、場合によっては置換されたフェナントリル、場合によっては置換されたアントラシル、場合によっては置換されたアクリジン、場合によっては置換されたナフチル、場合によっては置換されたキノリニル、及び環で置換されたキノリニル類、例えばヒドロキシキノリニル基などが挙げられる。フェニル発色団単位を含む樹脂を含む。

【0017】

本発明の反射防止組成物に典型的に使用されるポリマーは、約1,000～約10,000,000ダルトン、より典型的には約5,000～約1,000,000ダルトンの重量平均分子量(M_w)、及び約500～約1,000,000ダルトンの数平均分子量(M_n)を有する。本発明のポリマーの分子量(M_w 、 M_n のいずれも)は、ゲル透過クロマトグラフィによって適切に測定される。

【0018】

架橋剤成分も該反射防止膜組成物の一部である。架橋剤の一部の例には、アミノプラス、例えばグリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、及び尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。これらの樹脂のメチル化及び/またはブチル化された形態の使用は、触媒された形態で長い貯蔵寿命(3～12ヶ月)を得るために非常に好ましい。2未満の重合度を有する高度にメチル化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が有用である。酸官能性フォトレジストと一緒に使用することができる熱硬化性ポリエステル反射防止膜の製造のためににはモノマー性のメチル化グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂が有用である。一つの例は、N,N,N,N-テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリルである。N,N,N,N-テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリルの例としては、例えばN,N,N,N-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-プロポキシメチル)グリ

10

20

30

40

50

コールウリル、N,N,N,N-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、及びN,N,N,N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリルなどを挙げることができる。N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルは、Cytec IndustriesからPOWDERLINKの商標(例えば、POWDERLINK 1174)で入手することができる。他の例には、メチルプロピルテトラメトキシメチルグリコールウリル、及びメチルフェニルテトラメトキシメチルグリコールウリルなどが挙げられる。

【0019】

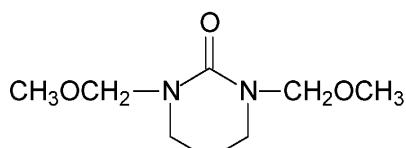
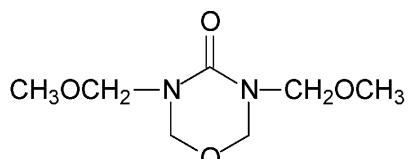
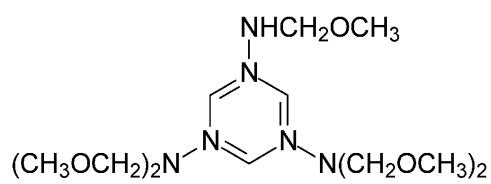
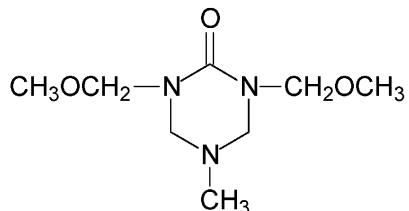
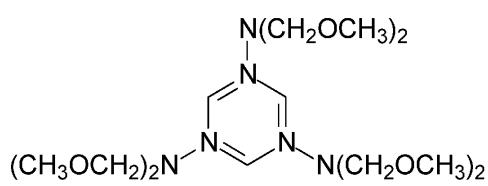
他のアミノプラスチック架橋剤は、Cytec IndustriesからCYMELの商標で、Monsanto Chemical Co.からはRESIMENEの商標で商業的に入手することができる。他のアミン及びアミドの縮合生成物、例えばトリアジン類、ジアジン類、ジアゾール類、グアニジン類、グアニミン類、及びこのような化合物のアルキル-もしくはアリール置換誘導体(例えばアルキル-もしくはアリール置換メラミン類)のアルデヒド縮合生成物も使用することができる。このような化合物の一部の例は、N,N'-ジメチル尿素、ベンゾ尿素、ジアンジアミド、ホルマグアナミン、アセトグアナミン、アンメリソ、2-クロロ-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、6-メチル-2,4-ジアミノ、1,3,5-トライジン、3,5-ジアミノトリアゾール、トリアミノピリミジン、2-メルカプト-4,6-ジアミノ-ピリミジン、3,4,6-トリス(エチルアミノ)-1,3,5-トリアジン、トリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジン、N,N,N',N'-テトラメトキシメチルユリア及びこれらの類似物である。

【0020】

他の可能な架橋剤には、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、及び以下の構造を有する化合物、すなわち

【0021】

【化1】



【0022】

並びにこれらの類似物及び誘導体、例えば東ソー社の特開平1-293339号公報に記載のもの、更に、エーテル化したアミノ樹脂、例えばメチル化もしくはブチル化メラミン樹脂(それぞれN-メトキシメチル-またはN-ブトキシメチル-メラミン)またはメチル化/ブチル化グリコールウリル類、例えばCiba Specialty Chemicals社のカナダ特許第1 204 547号明細書に記載のものなどが挙げられる。他の例には、例え

10

20

30

40

50

N, N, N, N - テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6 - ジヒドロキシメチル - p - クレゾール、2, 6 - ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6' - テトラヒドロキシメチル - ビスフェノールA、1, 4 - ビス [2 - (2 - ヒドロキシプロピル)] ベンゼン、及びこれらの類似物などが挙げられる。架橋剤の他の例には、米国特許第4581321号明細書、米国特許第4889789号明細書及び独国特許出願公開第36 34 371号明細書に記載のものなどが挙げられる。なおこれらの特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。様々なメラミン及び尿素樹脂が、Nicalacs(三和ケミカル社)、Plastopal(BASF AG)、またはMaprenal(Clariant GmbH)の商標で商業的に入手可能である。

【0023】

10

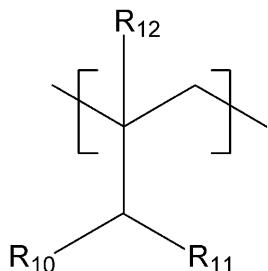
イソシアネート類も架橋剤として使用することができ、それらの使用法、構造及び合成法は、当業者には周知である。イソシアネート系架橋剤の例は、米国特許第5,733,714号明細書に記載されている。なお、この米国特許明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。

【0024】

他の架橋剤には次の式で表されるものが挙げられる。

【0025】

【化2】



20

【0026】

[式中、R₁₀及びR₁₁は、それぞれ独立して、場合によっては置換されたC₁₋₁₀アルコキシであり、そしてR₁₂は水素またはアルキルである]

この化合物は、米国特許第6,489,432号明細書に記載されている。この米国特許明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。

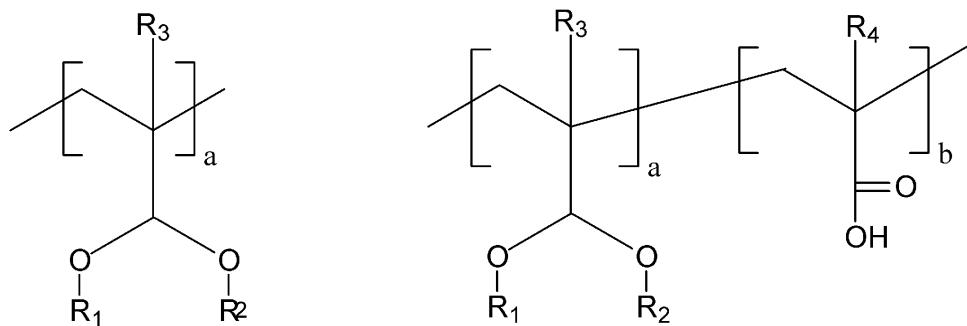
30

【0027】

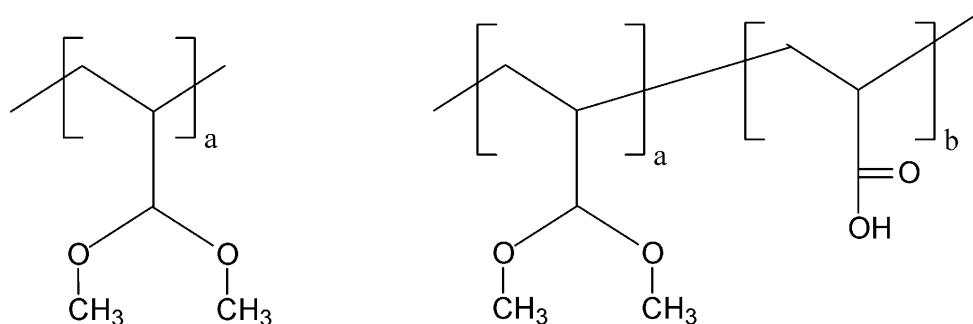
更に別の架橋剤としては、米国特許第6,319,654号明細書に記載のものが挙げられる。この米国特許明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。これらの化合物の例には、次のものが挙げられる。

【0028】

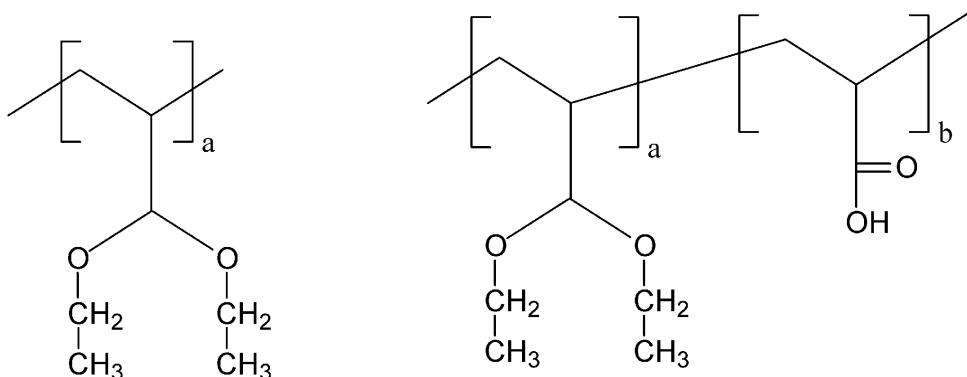
【化3】



10



20



30

【0029】

式中、R₁及びR₂は、独立して、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アルキル、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀エステル、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀ケトン、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀カルボン酸、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アセタール、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アルキル、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀エステル、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀ケトン、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀カルボン酸、及び少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アセタールを表し、そしてR₃は水素またはメチルを表し；R₄は水素またはメチルを表し；a及びbは、独立して、各々のコモノマーの相対量を表しそしてそれぞれ0よりも大きい正の整数である。

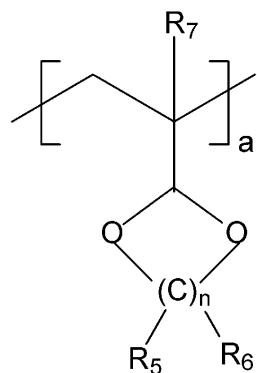
【0030】

米国特許第6,319,654号明細書に記載の他の例には、次のものが挙げられる。

【0031】

40

【化4】



10

【0032】

式中、R₅、R₆及びRは、独立して、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アルキル、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀エステル、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀ケトン、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀カルボン酸、線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アセタール、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アルキル、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀エステル、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀ケトン、少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀カルボン酸、及び少なくとも一つのヒドロキシル基を含む線状もしくは分枝状C₁₋₁₀アセタールを表し；R₇は水素またはメチルを表し；mは0または1を表し；aは、0よりも大きな正の整数であり；そしてnは1～5の数を表す。

20

【0033】

架橋剤は、各々単独でまたは互いに混合して使用することができる。架橋剤は、ポリマーの反応性基当たり、約0.10～約2.00当量、好ましくは約0.50～約1.50当量の架橋性官能基を与える割合で該組成物に加えられる。

【0034】

本発明に有用なポリマーは、当技術分野で既知の標準的な重合方法の任意の方法で製造することができ、このような方法の例は、遊離基共重合技術、アニオン共重合技術またはカチオン共重合技術である。該ポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合またはこれらの類似法を用いて合成することができる。該ポリマーは、例えばランダム、ブロック、グラフト構造など、様々な構造を有することができる。該ポリマーの重量平均分子量は1500～約50,000、好ましくは4,000～約30,000、より好ましくは5,000～約20,000の範囲であることができる。重量平均分子量が1,500よりも小さいと、反射防止膜に良好な成膜性が得られず、他方、重量平均分子量が大きすぎると、溶解性、貯蔵安定性などの性質が低下する恐れがある。

30

【0035】

熱酸発生剤の例としては、限定はされないが、ニトロベンジルエステル類、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、有機スルホン酸のアルキルエステル、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、リン酸、カソフルスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、並びにこれらの混合物などが挙げられる。熱酸発生剤の他の一般的な例には、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエチルアミン塩、ドデシルベンゼンジスルホン酸トリエチルアミン塩、スルホネート塩、例えば炭素環式アリール(例えばフェニル、ナフチル、アントラセニルなど)、ヘテロアリール(例えばチエニル)、または脂肪族スルホネート塩、好ましくは炭素環式ア

40

50

リールスルホネート塩、場合によっては置換されたベンゼンスルホネート塩などが挙げられる。炭素環式アリールスルホネート塩は、置換されていないか、あるいは例えば、次の置換基、すなわちヒドロキシ； 場合によっては置換されたアルキル； 場合によっては置換されたアルケニル； 場合によっては置換されたアルコキシ； 場合によっては置換された炭素環式アリール、例えば場合によっては置換されたフェニル、場合によっては置換されたナフチル、場合によっては置換されたアントラセン、及びこれらの類似物； 場合によっては置換されたアラルキル、例えばアラルキル、例えば場合によっては置換されたベンジル及びこれらの類似物； 及び場合によっては置換されたヘテロ芳香族またはヘテロ脂肪環式基、好ましくは1～3個の環、各々の環中に3～8個の環員及び1～3個のヘテロ原子を有する場合によっては置換されたヘテロ芳香族またはヘテロ脂肪環式基、例えばクマリニル、キノリニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾール、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、ピペリジニル、モルホリノ、及びピロリンジニルなどの一つまたはそれ以上によって置換されていることができる。

【0036】

上記の酸から熱酸発生剤塩を形成するのに使用できるカチオンの例には、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン-5-エン(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、テトラメチルグアニジン(TMG)、N-ジメチルアミノプロピルエチルエーテル、ビス(N-ジメチルアミノエチル)メチルアミン、N-ジメチルベンジルアミン、N-メチル-N-ジメチルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルホリン、式[(R₁)(R₂)(R₃)NH]⁺(式中、R₁、R₂、及びR₃は、独立して水素、または場合によっては置換されたアルキル、アリール、ヘテロアルキル、アルコキシなどの基である)を有する化合物などが挙げられる。

【0037】

相互作用という用語は、官能性ポリマー基と熱酸発生剤の構成部分との間の共有結合並びに吸引イオン結合(attractive ionic bond)の形成を包含する。

【0038】

このようなフォトレジストに好適な溶剤としては、例えば、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン4-ヒドロキシ、及び4-メチル2-ペントノン； C₁～C₁₀脂肪族アルコール類、例えばメタノール、エタノール、及びプロパノール；

芳香族基を含むアルコール類、例えばベンジルアルコール； 環状カーボネート類、例えばエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート； 脂肪族または芳香族炭化水素(例えば、ヘキサン、トルエン、キシレンなど、及びこれらの類似物)； 環状エーテル類、例えばジオキサン及びテトラヒドロフラン； エチレングリコール； プロピレングリコール； ヘキシレングリコール； エチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、例えばメチルセロソルブアセテート及びエチルセロソルブアセテート； エチレングリコールジアルキルエーテル類、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールジメチルエーテル； プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、及びプロピレングリコールブチルエーテル； プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールブチルエー

10

20

30

40

50

テルアセテート； プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類、例えばプロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、及びプロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート； 2 - メトキシエチルエーテル（ジグリム）； エーテル部及びヒドロキシ部の両方を有する溶剤、例えばメトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール、及びエトキシプロパノール； エステル類、例えばメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、及びブチルアセテートメチル - ピルベート、エチルピルベート； エチル 2 - ヒドロキシプロピオネート、メチル 2 - ヒドロキシ 2 - メチルプロピオネート、エチル 2 - ヒドロキシ 2 - メチルプロピオネート、メチルヒドロキシアセテート、エチルヒドロキシアセテート、ブチルヒドロキシアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、メチル 3 - ヒドロキシプロピオネート、エチル 3 - ヒドロキシプロピオネート、プロピル 3 - ヒドロキシプロピオネート、ブチル 3 - ヒドロキシプロピオネート、メチル 2 - ヒドロキシ 3 - メチルブタン酸、メチルメトキシアセテート、エチルメトキシアセテート、ブロピルメトキシアセテート、ブチルメトキシアセテート、メチルエトキシアセテート、エチルエトキシアセテート、ブロピルエトキシアセテート、ブチルエトキシアセテート、メチルプロポキシアセテート、エチルプロポキシアセテート、ブロピルプロポキシアセテート、ブチルプロポキシアセテート、メチルブトキシアセテート、エチルブトキシアセテート、ブロピルブトキシアセテート、ブチルブトキシアセテート、メチル 2 - メトキシプロピオネート、エチル 2 - メトキシプロピオネート、ブロピル 2 - メトキシプロピオネート、ブチル 2 - メトキシプロピオネート、メチル 2 - エトキシプロピオネート、エチル 2 - エトキシプロピオネート、ブロピル 2 - エトキシプロピオネート、ブチル 2 - エトキシプロピオネート、メチル 2 - ブトキシプロピオネート、エチル 2 - ブトキシプロピオネート、ブロピル 2 - ブトキシプロピオネート、ブチル 2 - ブトキシプロピオネート、メチル 3 - メトキシプロピオネート、エチル 3 - メトキシプロピオネート、ブチル 3 - メトキシプロピオネート、メチル 3 - エトキシプロピオネート、エチル 3 - エトキシプロピオネート、ブロピル 3 - エトキシプロピオネート、ブチル 3 - エトキシプロピオネート、メチル 3 - ブロポキシプロピオネート、エチル 3 - ブロポキシプロピオネート、ブロピル 3 - ブロポキシプロピオネート、ブチル 3 - ブロポキシプロピオネート、メチル 3 - ブトキシプロピオネート、エチル 3 - ブトキシプロピオネート、ブロピル 3 - ブトキシプロピオネート、及びブチル 3 - ブトキシプロピオネート； オキシイソ酪酸エステル類、例えば、メチル - 2 - ヒドロキシイソブチレート、メチル - メトキシイソブチレート、エチルメトキシイソブチレート、メチル - エトキシイソブチレート、エチル - エトキシイソブチレート、メチル - メトキシイソブチレート、エチル - メトキシイソブチレート、メチル - イソプロポキシイソブチレート、エチル - イソプロポキシイソブチレート、イソプロピル - イソプロポキシイソブチレート、ブチル - イソプロポキシイソブチレート、メチル - ブトキシイソブチレート、エチル - ブトキシイソブチレート、ブチル - ブトキシイソブチレート、メチル - ヒドロキシイソブチレート、エチル - ヒドロキシイソブチレート、イソプロピル - ヒドロキシイソブチレート、及びブチル - ヒドロキシイソブチレート； エーテル部とヒドロキシ部の両方を有する溶剤、例えばメトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール、及びエトキシプロパノール； 及び他の溶剤、例えば二塩基性エステル類、及びガンマ - ブチロラクトン； ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル； ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールまたはジアセトンアルコール； ラクトン類、例えばブチロラクトン； アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド、アニソール、及びこれらの混合物などを挙げることができる。

【0039】

該組成物は基材の表面に塗布され、そして更にドライエッティングに付されるため、この組成物が、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように十分に金属イオン濃度が低く

かつ十分に純度が高いことも想定される。金属イオンの濃度を減少させそして異物を減らすために、反射防止膜組成物溶液をイオン交換カラムに通したり、濾過、及び抽出プロセスなどの処理を使用することができる。

【0040】

該コーティング組成物は、当業者に周知の技術、例えばディップコート法、スピンドルコート法またはスプレーコート法を用いて基材に塗布することができる。該反射防止膜の膜厚は約0.01μm～約1μmの範囲である。被膜は、残留溶剤を除去し、そして望ましいならば架橋を誘発し、そして反射防止膜を不溶化して、反射防止膜とフォトレジストとの間の相互混合を防ぐために、ホットプレートまたは熱対流炉あるいは他の周知の加熱方法で加熱することができる。

10

【0041】

フォトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線に曝された領域のレジスト組成物が現像剤溶液に溶けにくくなり（例えば架橋反応が起こる）、他方で、未露光の領域のフォトレジスト被膜はこのような溶液に比較的可溶性のまま残る。それ故、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、未露光の領域のフォトレジスト被膜が除去されて、被膜にネガ型の像が形成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着していたその下にある基材表面の所望の部分が裸出される。

【0042】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線に曝された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に溶けやすくなり（例えば転位反応が起こる）、他方で、未露光の領域は現像剤溶液に比較的不溶性のまま残る。それ故、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、被膜の露光された領域が除去されて、フォトレジスト被膜にポジ型の像が形成される。この場合もまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

20

【0043】

ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジスト組成物、及びそれらの使用法は、当業者には周知である。

【0044】

本発明の方法の一つは、本発明のコーティング組成物を基材で塗布し、そして被膜がフォトレジストの塗布溶液中または水性アルカリ性現像剤中に可溶性でなくなるのに十分な程度まで、塗布溶液を除去し、そして必要ならばポリマーを架橋させるために十分な温度及び十分な時間、前記基材をホットプレートまたは熱対流炉あるいは他の周知の加熱方法で加熱することを含む。当技術分野で周知の方法を用いてエッジビーズリムーバを使用して基材の縁を清掃することができる。加熱は約70～約250の温度範囲である。温度が70未満の場合は、溶剤の除去または架橋の量が不十分になる恐れがあり、温度が250を超えると、ポリマーが化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジスト組成物のフィルムを反射防止膜の表面にコーティングしそしてベーク処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。フォトレジストは像様露光しそして水性現像剤中で現像して、処理されたレジストを除去する。現像の前及び露光の後に任意の加熱段階をプロセスに組み入れることができる。フォトレジストの塗布及び像形成方法は当業者には周知であり、そして使用する特定のタイプのレジストに最適化される。次いで、パターン化された基材は、適当なエッチングチャンバ中でドライエッチして、反射防止フィルムの露光された部分を除去することができ、この際、残ったフォトレジストはエッチングマスクとして働く。

30

【0045】

以下の例は、本発明を製造し及び使用する方法の例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定または減縮することを意図したものではなく、そして本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものとは解釈するべきものではない。特に断りがない限りは、全ての部及

40

50

び百分率は重量部及び重量%である。

【実施例】

【0046】

熱酸発生剤の製造

例A - トリエチルアンモニウムデシルベンゼンスルホネート

200mLの丸底フラスコに、デシルベンゼンスルホン酸(6.52g、0.020モル)、トリエチルアミン(2.2g、0.022モル)及びエーテル(40mL)を加えた。ロータリーエバポレータでエーテルを除去し、そして残った固体物を減圧乾燥した。構造をNMRで確認した。

【0047】

例B - N,N,N,N-テトラメチル-ジアミノメタンアンモニウムパラ-トルエンスルホネート

200mLの丸底フラスコに、N,N,N,N-テトラメチル-ジアミノメタン(5g、0.049モル)、パラ-トルエンスルホン酸一水和物(19g、0.1モル)及びエーテル(30mL)を加えた。この溶液を1時間混合し、次いで室温下に一晩放置した。次いでロータリーエバポレータを用いてエーテル溶剤を除去し、そして残った固体物を50で一晩減圧乾燥した。構造をNMRで確認した。

【0048】

例C - 1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウム2-メシチレンスルホネート

200mLの丸底フラスコ中に、1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタン(2.8g、0.025モル)、2-メシチレンスルホン酸(5.95g、0.025モル)及びエーテル(40mL)を加えた。この溶液を室温下に一晩混合した。次いで、ロータリーエバポレータを用いてエーテル溶剤を除去し、そして残った固体物を50で一晩減圧乾燥した。構造をNMRで確認した。

【0049】

例D - 1,4-ジアゾビシクロ[2.2.2]オクタンアンモニウムビス(2-メシチレンスルホネート)

200mLの丸底フラスコ中に、1,4-ジアゾビシクロ(2,2,2)オクタン(1.4g、0.0125モル)、2-メシチレンスルホン酸(5.95g、0.025モル)及びテトラヒドロフラン(40mL)を加えた。この溶液を室温下に一晩混合した。次いで、ロータリーエバポレータを用いてエーテル溶剤を除去し、そして残った固体物を50で一晩減圧乾燥した。構造をNMRで確認した。

【0050】

例E - ピストリエチルアンモニウム1,5-ジナフタレンスルホネート

200mLの丸底フラスコ中に、トリエチルアミン(5g、0.05モル)、1,5-ジナフタレンスルホン酸四水和物(9.0g、0.025モル)及びTHF(100mL)を加えた。この溶液を室温下に一晩混合した。次いで、ロータリーエバポレータを用いてエーテル溶剤を除去し、そして残った固体物を室温下に一晩減圧乾燥した。構造をNMRで確認した。

【0051】

例F - 2-メシチレンスルホン酸の4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエステル

200mLの丸底フラスコ中に、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアルコール(21.8g、0.102モル)、2-メシチレンスルホニルクロライド(21.3g、0.097モル)、及びテトラヒドロピラン(100mL)を加えた。この溶液にトリエチルアミン(10.1g、0.1モル)を加えた。この溶液を室温で2時間反応させ、次いでこの反応混合物に200mLのDI水を加えて急冷した。次いで、この混合物を濾過し、そして残った固体物を50で一晩減圧乾燥した。次いで、この乾燥した材料をTHF及びヘキサンを用いて再結晶化した。構造をNMRで確認した。

10

20

30

40

50

【0052】

例 G - 4 - アセチルベンゼンスルホン酸の 4 , 5 - ジメトキシ - 2 - ニトロベンジルエステル

200 mL の丸底フラスコ中に、4 , 5 - ジメトキシ - 2 - ニトロベンジルアルコール(10.9 g, 0.051 モル)、4 - アセチルベンゼンスルホニルクロライド(10.7 g, 0.049 モル)及びテトラヒドロピラン(150 mL)を加えた。この溶液にトリエチルアミン(6 g, 0.06 モル)を加えた。この溶液を室温で2時間反応させ、次いでこの反応混合物に500 mL の D I 水を加えて急冷した。次いでこの混合物を濾過した。残った固体物をアセトン / エーテルを用いて再結晶化し、そして減圧乾燥した。構造を NMR で確認した。

10

【0053】

例 1

様々な熱酸発生剤(TAG)のサンプルを、パーキンエルマー製熱重量分析計(TGA)で評価して、10 / 分の速度で室温(約25)から200まで加熱した時の熱酸発生剤の重量損失率を求めた。データを表1に示す。

表1 - TGAで測定した200まで加熱した時の重量損失率

【0054】

【表1】

以下の例からのTAG	%重量損失
A	93.5
B	92
C	99.9
D	99.9
E	99.1

20

【0055】

これらの熱酸発生剤を加熱すると、熱酸発生剤の一部が分解して酸になり、一部はアミンとして残る。潜在的に遊離の放出されたアミンは、ポリマー上の官能基とイオン結合することができ、熱酸発生剤の揮発性を一層低下させる。追加の利点の一つは、TAG B と、TAG C 及び Dとの比較から観察される。これらの TAG の相違点は使用したアミンである。TAG C 及び D は非常に強い塩基を使用しているのに対し、TAG B ではより弱い塩基が使用されている。これは、TAG に強塩基を使用することの利点を示唆している。

30

【0056】

例 2

ポリ(ヒドロキシスチレン / メチルメタクリレート)、グルコールウリル架橋剤、及び溶剤を含む反射防止膜組成物を調製し、そしてこの組成物の各分割量に、以下の表IIに示すようにTAG(ポリ(ヒドロキシスチレン / メチルメタクリレート))の固体物重量を基準にして、溶剤中10% TAG溶液を10%)加えた。TAGを含む各分割量のサンプルをケイ素ウェハ上にスピンドルコートし、130 または 200 で 60 秒間ペーク処理し、次いで PGMEA 中に 60 秒間浸漬した。各ウェハを、被膜が PGMEA 浸漬の後に除去されたか否かに基づいて、合格か不合格かを格付けした。

40

表II - 130 及び 200 での様々な TAG の架橋試験

【0057】

【表2】

以下の例からのTAG	130°C	200°C
A	不合格	合格
B	不合格	合格
C	不合格	合格
D	不合格	合格
E	不合格	合格

【0058】

上記データは、これらのTAGが、架橋するのに200 / 60秒の最小限のソフトベー
クを必要とすることを示している。 10

【0059】

例3

TAGを含むポリ(ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート)(“PHS/MMA”)の重量損失を、熱重量分析を用いて評価した(10 / 分で200まで加熱)。これらの結果を表IIIに示す。

表III - % TAG 重量損失

【0060】

【表3】

材料	200°Cでの重量損失%	200°Cでの補正重量損失*
PHS/MMA	1.5	
TAG F と PHS/MMA	17	31
TAG F 単独	42**	
TAG G と PHS/MMA	7	11
TAG G 単独	31**	

【0061】

*補正是、希釈並びにPHS/MMAに由来する重量損失の両方について行った。

**この値は、未希釈のTAG FまたはGの値である。 30

【0062】

表IIIを見ると、重量損失のかなり大きな減少が、TAGのいずれかの構成部分にポリマーと結合する源を供するPHS/MMAポリマーから生ずることが明らかに示唆される。

【0063】

例4

例2のプロトコルに従う架橋試験を、120、130及び200での追加のベー
ク処理を行って、TAG F及びGについて行った。データを表IVに示す。

表IV - 130 及び200 でのTAG F及びGの架橋試験

【0064】

【表4】

以下の例からのTAG	120°C	130°C	200°C
G		合格	合格
F	合格		合格
A		不合格	合格

【0065】

TAG F及びGは200で良好に架橋するばかりでなく、120という低い温度
でも架橋する。これに対し、従来のTAG Aは、200まで樹脂を架橋しない。

フロントページの続き

(72)発明者 オーバーレンダー・ジョゼフ・イー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08865、フィリップスバーグ、ウェックスフォード・コート、31

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特表2002-530696(JP,A)

特開平10-204328(JP,A)

特開2007-304490(JP,A)

国際公開第2005/089150(WO,A1)

国際公開第2006/030320(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11