

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568791号
(P5568791)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.		F I		
G03F 7/11	(2006.01)	G03F 7/11	503	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	574	
C08G 63/00	(2006.01)	C08G 63/00		
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00		Z
C09D 201/02	(2006.01)	C09D 201/02		

請求項の数 16 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-517253 (P2011-517253)	(73) 特許権者	312001188
(86) (22) 出願日	平成21年4月29日(2009.4.29)		AZエレクトロニックマテリアルズIP株式会社
(65) 公表番号	特表2011-527460 (P2011-527460A)		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
(43) 公表日	平成23年10月27日(2011.10.27)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/IB2009/005458		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02010/004377	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成22年1月14日(2010.1.14)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	平成24年4月9日(2012.4.9)	(74) 代理人	100139527
(31) 優先権主張番号	12/133,562		弁理士 上西 克礼
(32) 優先日	平成20年7月8日(2008.7.8)	(74) 代理人	100164781
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

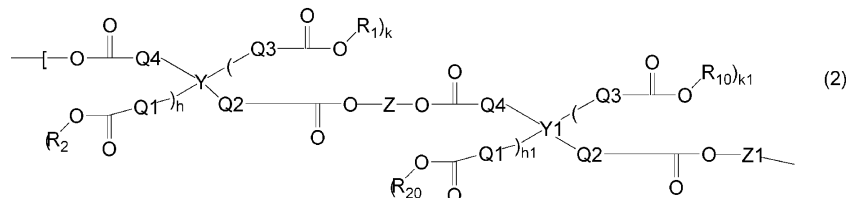
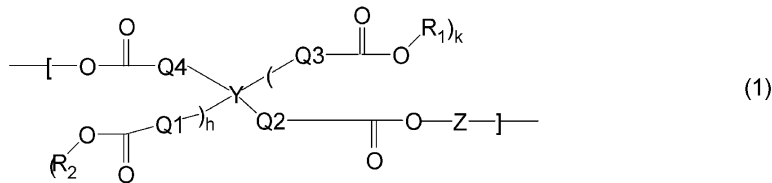
(54) 【発明の名称】 反射防止コーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族発色団を含まないポリマー、酸発生剤、場合により及び架橋剤を含む反射防止コーティング組成物であって、前記ポリマーが、二酸類、三酸類、二無水物類もしくはそれの対応する四酸類またはこれらの混合物から誘導される構造単位と、ジオール類、トリオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物またはこれらの混合物から誘導される構造単位とを含み、
前記ポリマーが部分(3)を含み、かつ更に前記ポリマーが、以下の構造(1)または(2)の繰り返し単位を含む、前記反射防止コーティング組成物。

【化1】

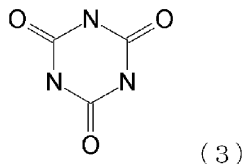


10

式中、Y及びY1は、それぞれ、独立して、非芳香族系連結部分であり；Z及びZ1は、それぞれ、独立して、ジオール類、トリオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物、部分(3)を含むジエポキシ化合物、及び部分(3)を含むトリエポキシ化合物から選択される基から誘導される構造単位であり；R1及びR10は、それぞれ、独立して、水素であるかまたはモノエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり；R2及びR20は、それぞれ、独立して、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物、部分(3)を含むジエポキシ化合物、及び部分(3)を含むトリエポキシ化合物から誘導される構造単位から選択され、但し、ポリマーが、自己架橋したポリエステルを形成できるようにエポキシ基が存在し；Q1、Q2、Q3及びQ4は、それぞれ、独立して、直接結合であるかまたは置換されていないかもしくは置換されたC1-4アルキレンであり；h及びh1は、それぞれ、独立して、1であり；そしてkまたはk1は、それぞれ、独立して、0または1であり、部分(3)は、

20

【化2】



30

である。

【請求項2】

hが1でありかつkが1である、請求項1の反射防止コーティング組成物。

【請求項3】

芳香族発色団を更に含む、請求項1または2の反射防止コーティング組成物。

【請求項4】

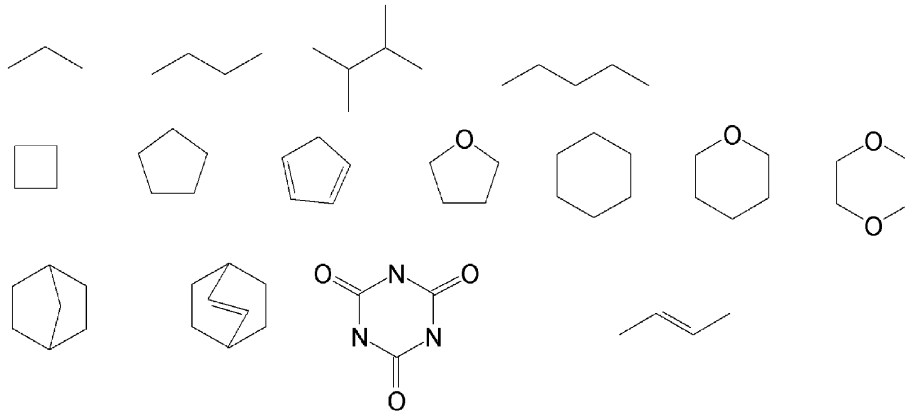
Yが、置換されていないかもしくは置換されたC1~C20アルキレン、置換されていないかしくは置換されたC1~C20環状脂肪族部分、及び置換されていないかしくは置換されたC1~C20ヘテロ環状脂肪族部分から選択される、請求項1~3のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

40

【請求項5】

Yが、

【化3】



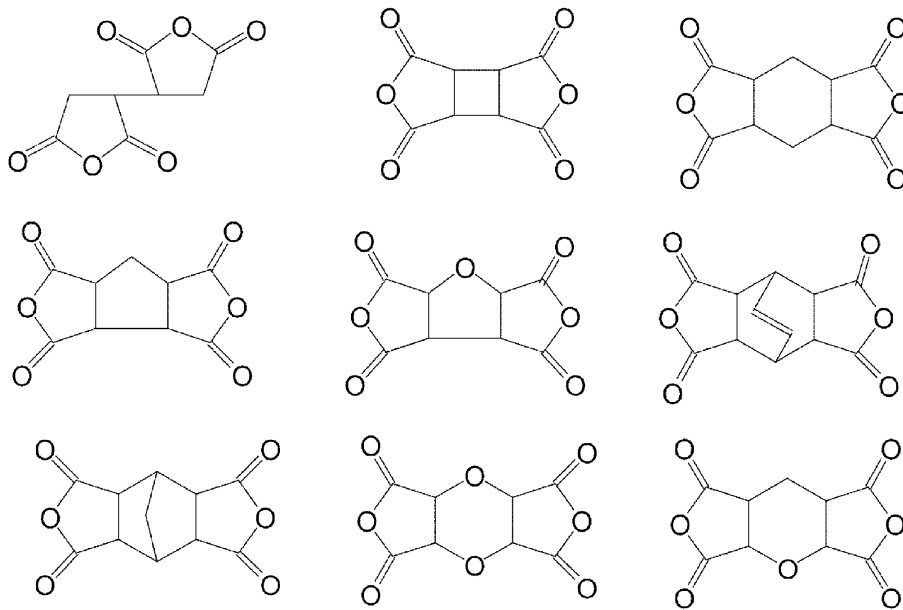
10

から選択される、請求項4の反射防止コーティング組成物。

【請求項6】

二酸類、三酸類、二無水物類もしくはその対応する四酸類成分またはこれらの混合物が以下から選択される、請求項1～5のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

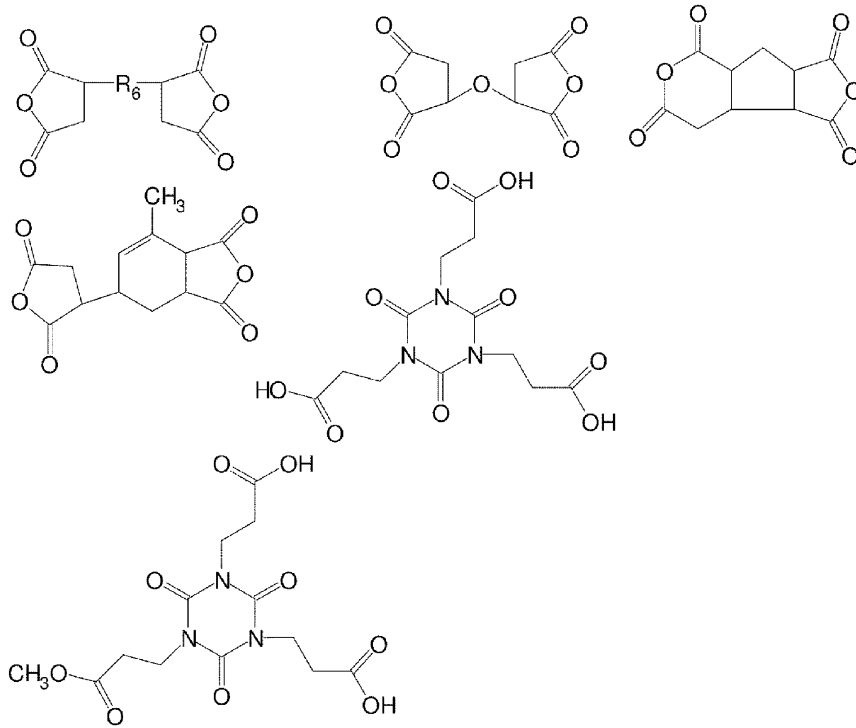
【化4】



20

30

【化5】



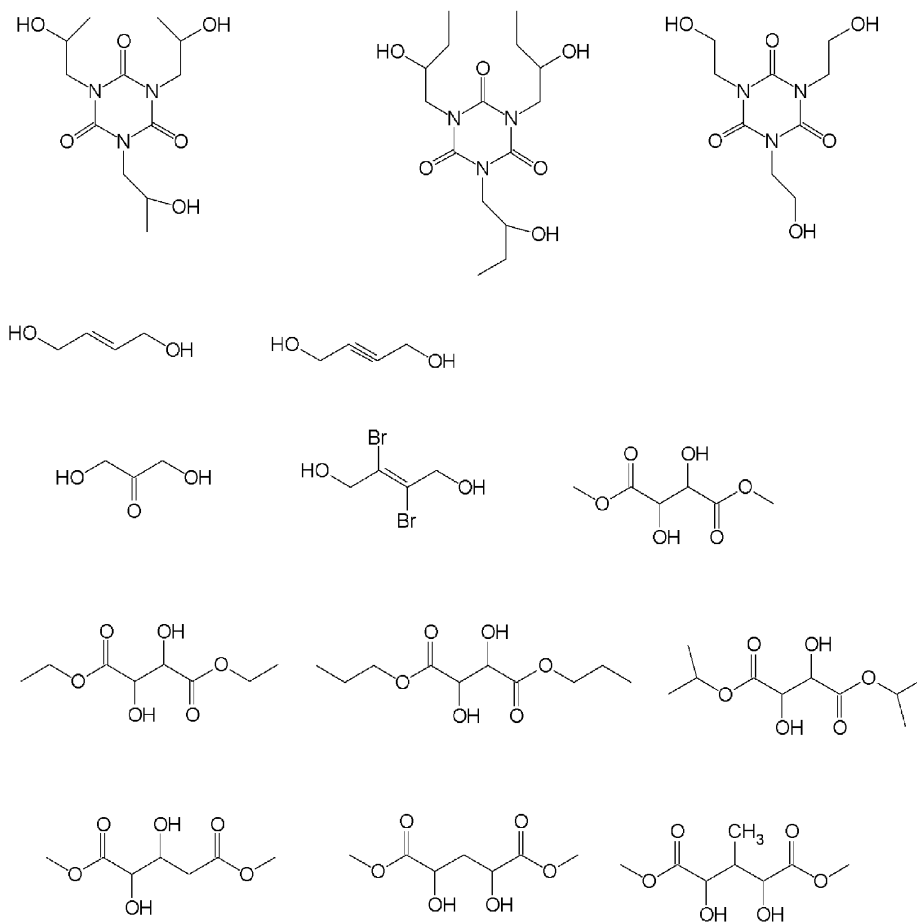
10

20

【請求項7】

ジオール類、トリオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物、部分(3)を含むジエポキシ化合物、部分(3)を含むトリエポキシ化合物またはこれらの混合物が以下から選択される、請求項1～6のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

【化6】

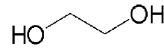
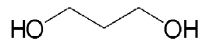
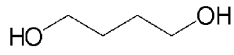


30

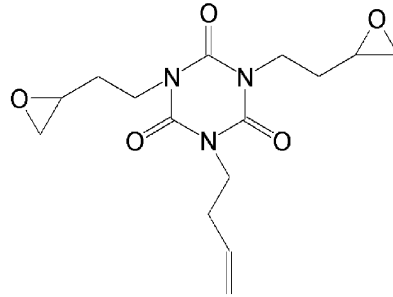
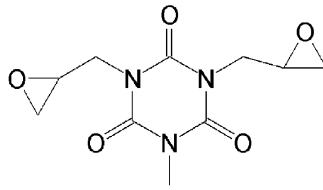
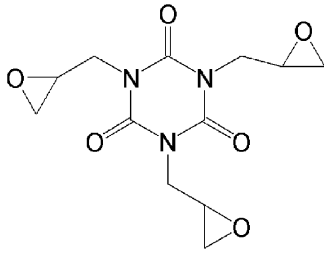
40

50

【化7】

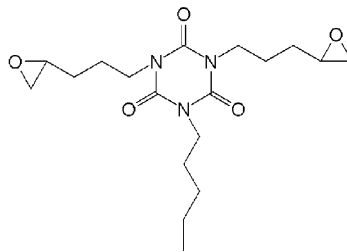
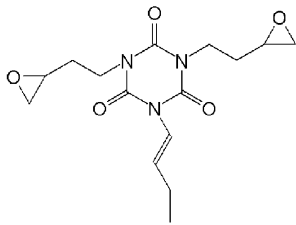


【化8】

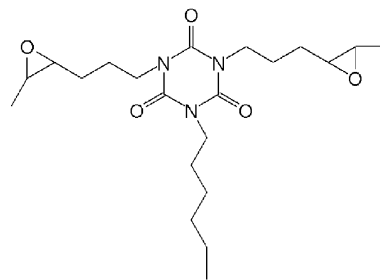
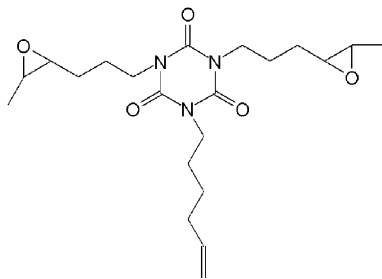


10

【化9】

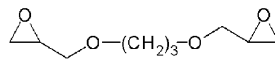
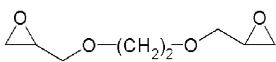


20



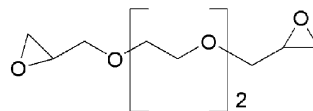
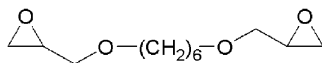
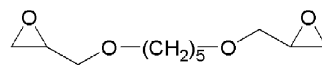
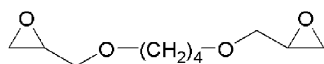
30

【化10】

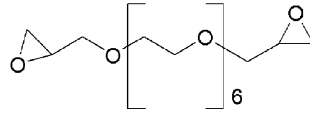
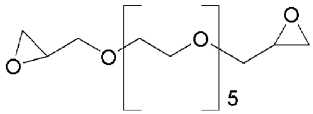
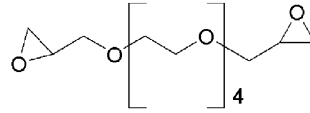
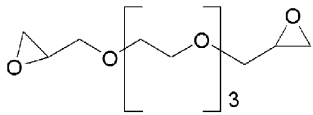


40

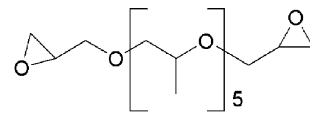
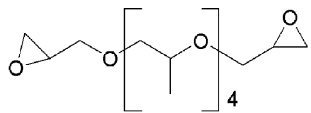
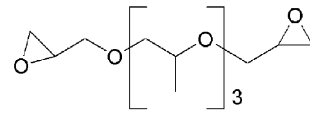
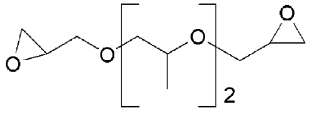
【化11】



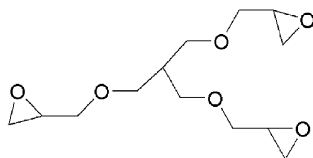
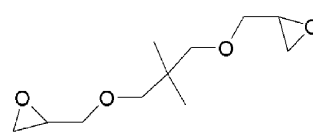
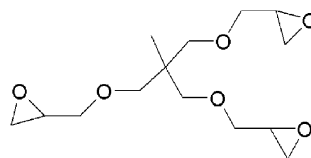
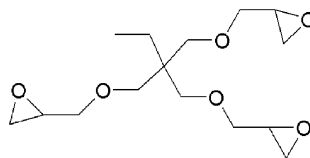
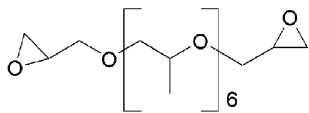
【化 1 2】



【化 1 3】



【化 1 4】



【請求項 8】

ポリマーが、次から選択される繰り返し単位を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

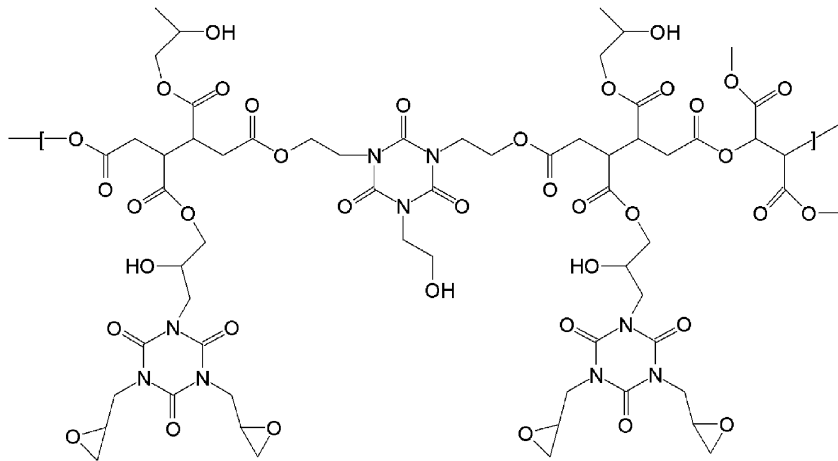
10

20

30

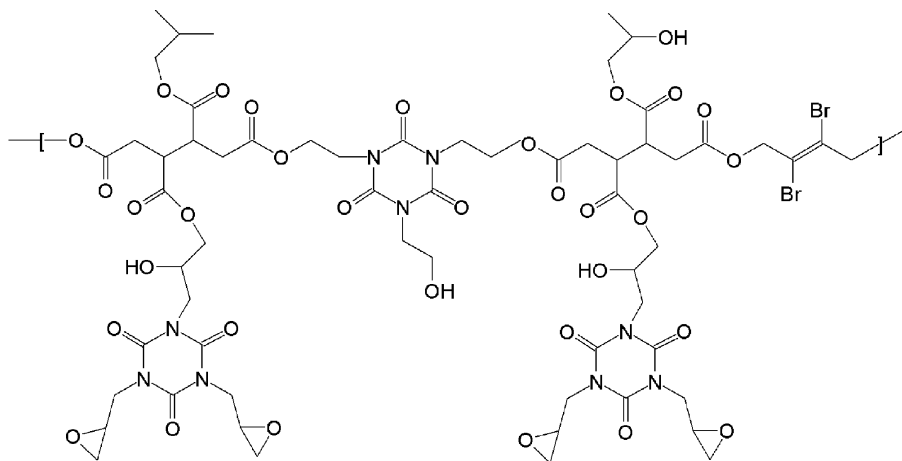
40

【化 1 5】



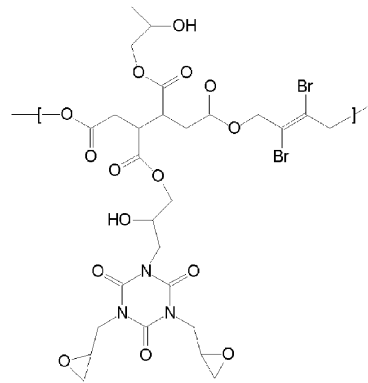
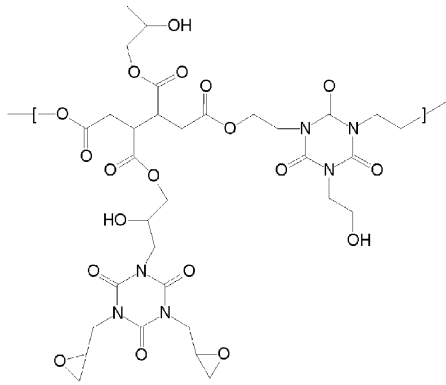
10

【化 1 6】

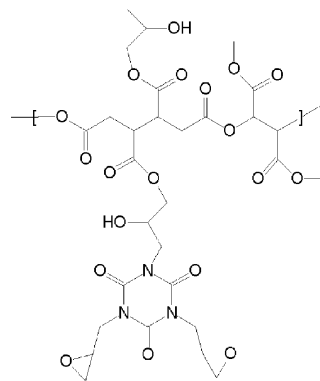


20

【化 17】



10



20

【請求項 9】

R_1 が、モノエポキシ含有化合物の残基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

【請求項 10】

溶剤を更に含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

【請求項 11】

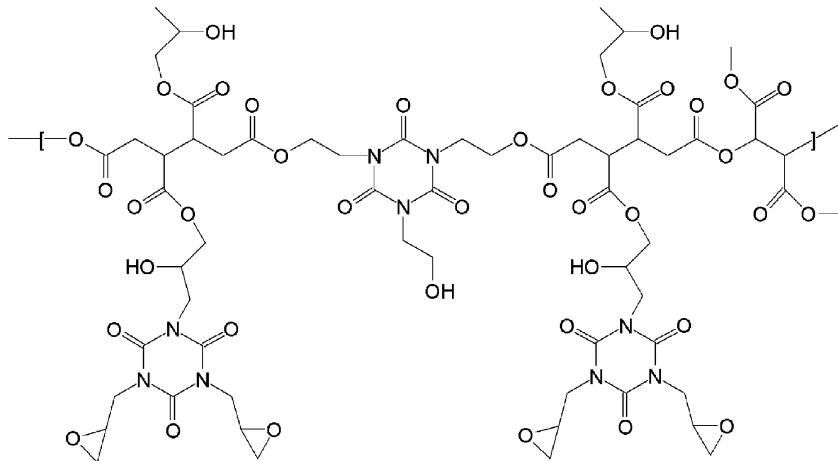
溶剤が、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、エチル3-エトキシ-プロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ガンマバレロラクトン、メチル3-メトキシプロピオネート及びこれらの混合物から選択される、請求項 10 の反射防止コーティング組成物。

30

【請求項 12】

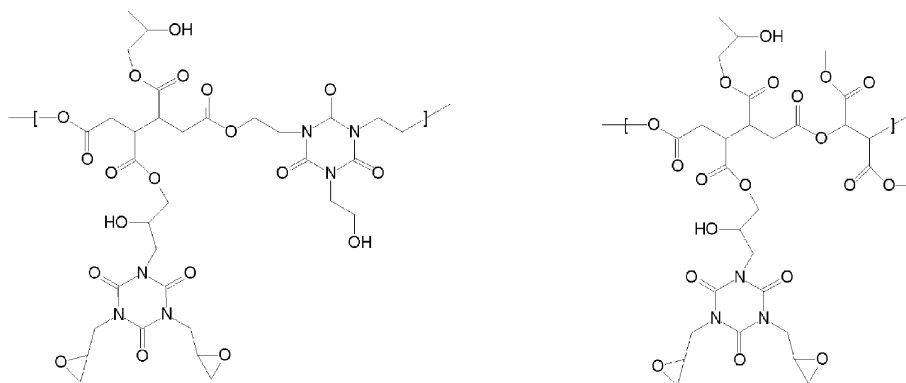
ポリマーが、次から選択される繰り返し単位を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物。

【化 18】



10

【化 19】



20

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物から形成された反射防止膜層を表面上に有する基材を含む被覆された基材であって、前記反射防止膜層が、193 nm で測定して $0.01 < k < 0.35$ の範囲の吸光パラメータ (k) を有する、前記被覆された基材。

30

【請求項 14】

a) 請求項 1 ~ 12 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物で基材をコーティングしそしてバークし; b) 反射防止膜の上にフォトレジストフィルムをコーティングしそしてバークし; c) フォトレジストを像露光し; d) フォトレジストに像を現像し; e) 場合により、露光段階の後に基材をバークすることを、画像形成方法。

【請求項 15】

リソグラフィによって基材をパターン化する方法であって、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つの反射防止コーティング組成物を用いて基材上に底面層を形成し; ケイ素原子を含む中間レジスト層組成物を用いることによって、底面レジスト層の上に中間レジスト層を形成し; フォトレジスト組成物の上面レジスト層組成物を使用することによって、中間レジスト層の上に上面レジスト層を形成して、三層レジストフィルムを形成し; 上面レジスト層のパターン回路領域を露光し、次いで現像剤で現像して、上面レジスト層上にレジストパターンを形成し; マスクとして、パターンが形成された上面レジスト層を用いて、中間レジスト層をエッチングし; マスクとして、少なくとも、パターンが形成された中間レジスト層を用いて、底面レジスト層をエッチングし; 次いでマスクとして、少なくとも、パターンが形成された底面レジスト層を用いて、基材をエッチングして、基材上にパターンを形成する、前記方法。

40

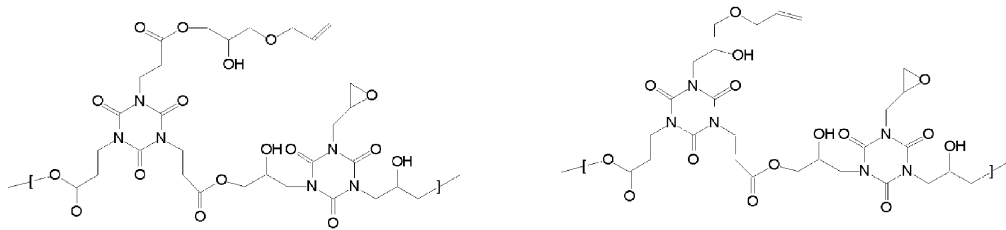
【請求項 16】

芳香族発色団を含まないポリマー、酸発生剤、場合により及び架橋剤を含む反射防止コー

50

ティング組成物であって、前記ポリマーが

【化20】



から選択される繰り返し単位を有する、前記反射防止コーティング組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の反射防止コーティング組成物、並びに反射性基材とフォトレジスト被膜との間に該新規反射防止コーティング組成物の薄い層を形成することによってそれをイメージプロセッシングに使用することに関する。このような組成物は、フォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの製造に特に有用である。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造などの微細化された電子部品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ている。一般的に、これらのプロセスでは、まず、フォトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜が、集積回路の製造に使用されるケイ素ウェハなどの基材に供される。この被覆された基材は次いでベークし、フォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させて、被膜を基材上に定着させる。基材の被覆及びベークされた表面は次に放射線による像露光に付される。

20

【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で現在常用されている放射線種である。この像露光の後、被覆された基材は現像剤溶液で処理し、フォ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。

30

【0004】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、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（multilevel）システムが使用されている。

【0005】

フォトリソグラフィにおける高吸光性反射防止膜の使用は、高反射性基材からの光の後方反射（back reflection）の結果生ずる問題を軽減するための一つの方策である。後方反射の二つの主な不利な事は、薄膜干渉効果（thin film interference effects）と反射性ノッチング（reflective notching）である。薄膜干渉または定在波は、フォトレジストの厚さが変わるとフォトレジストフィルム中の全光強度が変化し、それによって微少線幅寸法が変化するという結果を招く。反射性ノッチングは、フォトレジストフィルム中に光を散乱させるトポグラフィック特徴（topographical features）を含む基材上にフォトレジストをパターン化した場合に深刻になり、線幅の変動を招き及び極端な場合には完全にフォトレジストが失われた領域を形成する。

40

【0006】

線幅変動を更に減少させるかまたは無くすことが必要な場合には、底面反射防止膜の使用が、反射の除去のための最良の解決策を提供する。底面反射防止膜は、フォトレジストでのコーティング及び露光の前に基材に供される。フォトレジストは像露光及び現像さ

50

れる。次いで、露光された領域の反射防止膜を、典型的にはガス状プラズマ中で、エッチングし、こうしてフォトレジストパターンが基材に転写される。反射防止フィルムのエッチング速度は、反射防止フィルムが、エッチングプロセスの間にフォトレジストフィルムの過剰の損失を伴うことなくエッチングされるように、フォトレジストと比較して比較的速いものであるべきである。また反射防止膜は、所望のリソグラフィ性を達成するために、露光波長において適切な吸収及び屈折率を有していなければならない。

【0007】

300nm未満の露光で良好に機能する底面反射防止膜を供する必要がある。このような反射防止膜は、高いエッチング速度を有し、そして反射防止膜として働くために適切な屈折率をもって十分に吸光性が高いものである必要である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】カナダ特許第1204547号明細書

【発明の概要】

【0009】

本発明は、高NAリソグラフィにおける反射防止コーティング材料に用途がある、芳香族発色団を持たない新規のポリマーを含む反射防止コーティング組成物を記載する。この材料は、このポリマーの主鎖の故及びポリマーに結合した芳香族発色団が無い為に、極度に高いエッチング速度を有する。

20

【0010】

該反射防止コーティング組成物は、芳香族発色団を含まないポリマー、酸発生剤、場合により及び架橋剤を含み、ここで上記ポリマーは、二酸類(diacid)、三酸類(triacid)、二無水物類もしくはその対応する四酸類(tetraacid)またはこれらの混合物から誘導される構造単位と、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物またはこれらの混合物から誘導される構造単位とを含み、ここで前記ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物は、一つまたはそれ以上の窒素及び/または硫黄原子を含むかまたは一つまたはそれ以上のアルキレン基を含む。

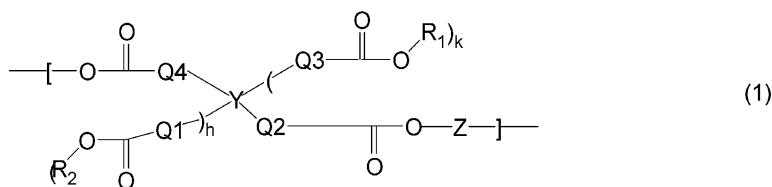
30

【0011】

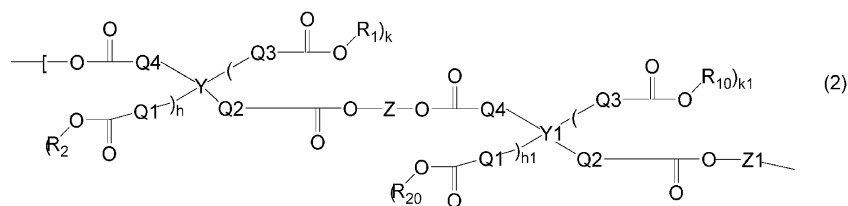
上記ポリマーは、構造(1)または(2)の繰り返し単位を含むことができる。

【0012】

【化1】



40



【0013】

式中、Y及びY1は、それぞれ、独立して、非芳香族系の連結部分であり； Z及びZ1は、それぞれ、独立して、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物、またはトリエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり；

50

R_1 及び R_{10} は、それぞれ、独立して、水素であるかまたはモノエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり； R_2 及び R_{20} は、それぞれ、独立して、 R_1 であるかまたはジチオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり； Q_1 、 Q_2 、 Q_3 及び Q_4 は、それぞれ、独立して、直接結合または置換されていないかもしくは置換された C_{1-4} アルキレンであり； h 及び h_1 は、それぞれ、独立して、0 または 1 であり； k または k_1 は、それぞれ、独立して、0 または 1 である。

【0014】

更に本発明は、二酸類、三酸類、二無水物類もしくはその対応する四酸類またはこれらの混合物から誘導される構造単位と、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物またはこれらの混合物から誘導される構造単位とを含み、ここで前記ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物は一つまたはそれ以上の窒素及び/または硫黄原子を含むかあるいは一つまたはそれ以上のアルキレン基を含む、芳香族発色団を含まないポリマーにも関する。

10

【0015】

また本発明は、本明細書に開示される反射防止コーティング組成物から形成された反射防止膜層を表面上に有する基材を含む被覆された基材であって、前記反射防止膜層が、193 nm で測定して $0.01 < k < 0.35$ の範囲の吸光パラメータ (k) を有する前記基材にも関する。加えて、本発明は、a) 本明細書に開示される反射防止コーティング組成物で基材をコーティングしそしてベークし； b) この反射防止膜の上にフォトレジストフィルムをコーティングしそしてベークし； c) フォトレジストを像露光し； d) フォトレジストに像を現像し； e) 場合により、露光段階の後に基材をベークすることを含む、像を形成する方法にも関する。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、異常分散の原理を示し、各記号は以下を意味する。Ca：コーシーの相関 E_x ；露光（高n、低k領域）ab：吸光バンド ha：半値

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、高NAリソグラフィにおける反射防止コーティング材料に使用できる、芳香族発色団を持たない新規ポリマーを含む反射防止コーティング組成物を記載する。この材料は、前記ポリマーの主鎖の故に及びポリマーに結合した芳香族発色団が無いことから、極端に高いエッチング速度を有する。

30

【0018】

該反射防止コーティング組成物は、芳香族発色団を含まないポリマー、酸発生剤、場合により及び架橋剤を含み、ここで前記ポリマーは、二酸類、三酸類、二無水物類もしくはその対応する四酸類またはこれらの混合物から誘導された構造単位と、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物またはこれらの混合物から誘導される構造単位とを含み、前記のジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物は、一つまたはそれ以上の窒素及び/または硫黄原子を含むかまたは一つまたはそれ以上のアルキレン基を含む。

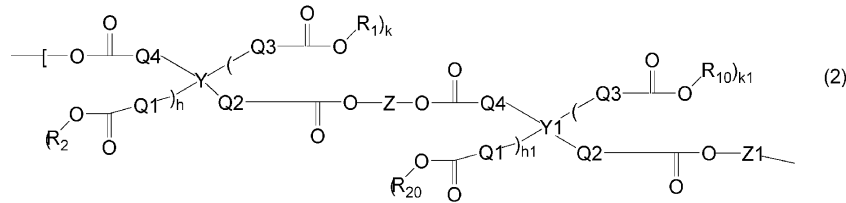
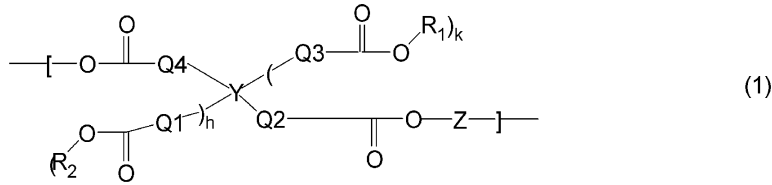
40

【0019】

上記ポリマーは、構造(1)または(2)の繰り返し単位を含むことができる。

【0020】

【化2】



10

【0021】

式中、Y及びY₁は、それぞれ、独立して、非芳香族系の連結部分であり； Z及びZ₁は、それぞれ、独立して、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり； R₁及びR₁₀は、それぞれ、独立して、水素であるかまたはモノエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり； R₂及びR₂₀は、それぞれ、独立して、R₁であるかまたはジチオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物から誘導される構造単位であり； Q₁、Q₂、Q₃及びQ₄は、それぞれ、独立して、直接結合であるかまたは置換されていないかもしくは置換されたC₁₋₄アルキレンであり； h及びh₁は、それぞれ、独立して、0または1であり； そしてkまたはk₁は、それぞれ、独立して、0または1である。

20

【0022】

本発明は、二酸類、三酸類、二無水物類もしくはその対応する四酸類またはこれらの混合物から誘導される構造単位と、ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物、トリエポキシ含有化合物またはそれらの混合物から誘導される構造単位とを含み、この際、前記ジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ含有化合物またはトリエポキシ含有化合物は一つまたはそれ以上の窒素及び/または硫黄原子を含むかまたは一つまたはそれ以上のアルキレン基を含む、芳香族発色団を含まないポリマーにも関する。

30

【0023】

また本発明は、本明細書に開示される反射防止コーティング組成物から形成された反射防止膜層を表面上に有する基材を含む被覆された基材であって、前記反射防止膜層が193nmで測定して0.01 < k < 0.35の範囲の吸光パラメータ(k)を有する、前記基材にも関する。加えて、本発明は、a)本明細書に記載の反射防止コーティング組成物で基材をコーティングしそしてバークし； b)反射防止膜の上にフォトレジストフィルムをコーティングしそしてバークし； c)フォトレジストを像露光し、d)フォトレジストに像を現像し； e)場合により、前記露光段階の後に基材をバークすることを含む、像を形成する方法にも関する。

40

【0024】

本発明において有用なポリマーは、二無水物類(例えば、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ビスシクロヘキサントラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-シクロオクタ-1,5-ジエンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルニル酢酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクタ

50

- 7 - エン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸二無水物、5 - (2 , 5 - ジオキソテトラヒドロ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸二無水物、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンテトラカルボン酸 2 , 3 : 5 , 6 - 二無水物、ビスクロ [2 . 2 . 2] オクタ - 7 - エンテトラカルボン酸 2 , 3 : 5 , 6 - 二無水物、及びこれらの類似物など、またはこれの対応する四酸) を、ジオール類、ジチオール類、トリオール類またはトリチオール類 (例えば、ネオペンチルグリコール、ジアルキルタートレート、トリス (2 - ヒドロキシエチル) シアヌル酸、1 , 4 - ジチアン - 2 , 5 - ジオール、2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、2 , 3 - ジブプロモ - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びこれらの類似物など) と、テトラアルキルアンモニウムクロライド触媒の存在下に反応させることによって生成される。また当然に理解されるように、これらのポリマーは、二酸類または三酸類をジオール類、ジチオール類、トリオール類、トリチオール類、ジエポキシ及びトリエポキシ化合物と反応させることによって製造することができる。二酸類及び三酸類の例には、1 , 4 - ブタンジカルボン酸、1 , 8 - オクタンジカルボン酸、1 , 4 - シクロヘキサジオールカルボン酸、フマル酸、ムコン酸、及びこれらの類似物などが挙げられる。

10

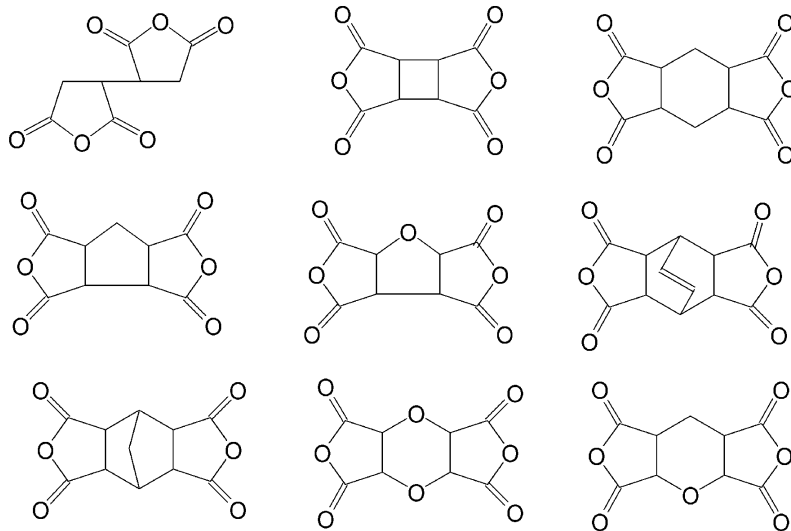
【 0 0 2 5 】

二無水物類、二酸類及び三酸類の例には次のものなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

20

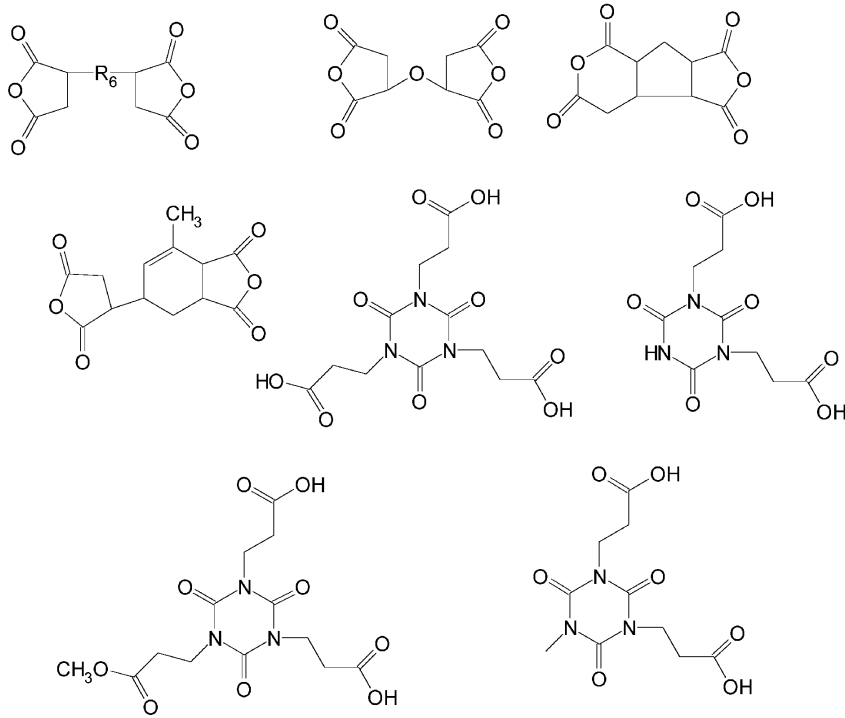
【 化 3 】



30

【 0 0 2 7 】

【化4】

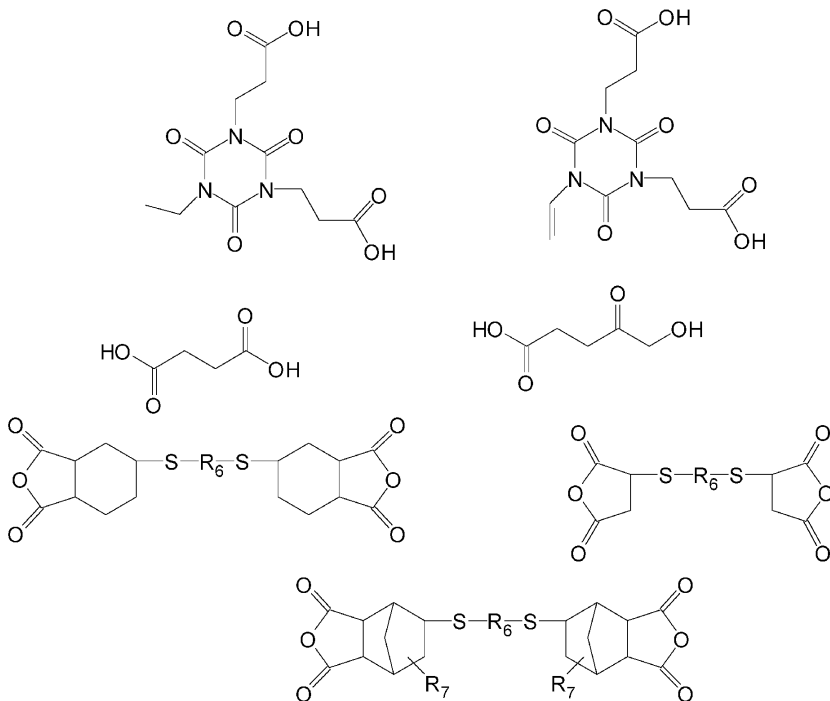


10

20

【0028】

【化5】



30

40

【0029】

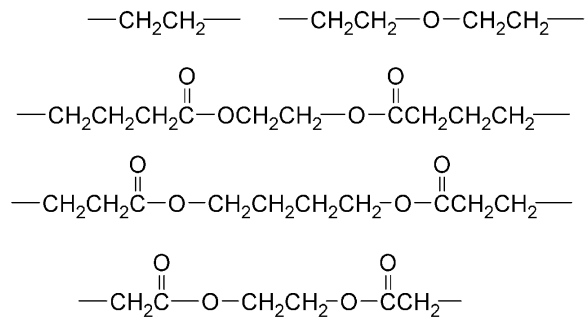
式中、 R_6 は、炭素原子数 2 ~ 20 の線状または分枝状アルキレン鎖であり、これはまた、エーテル酸素またはエステル基を含んでもよく、そして R_7 は水素またはメチルである。

【0030】

R_6 の例には以下のものなどが挙げられる。

【0031】

【化6】



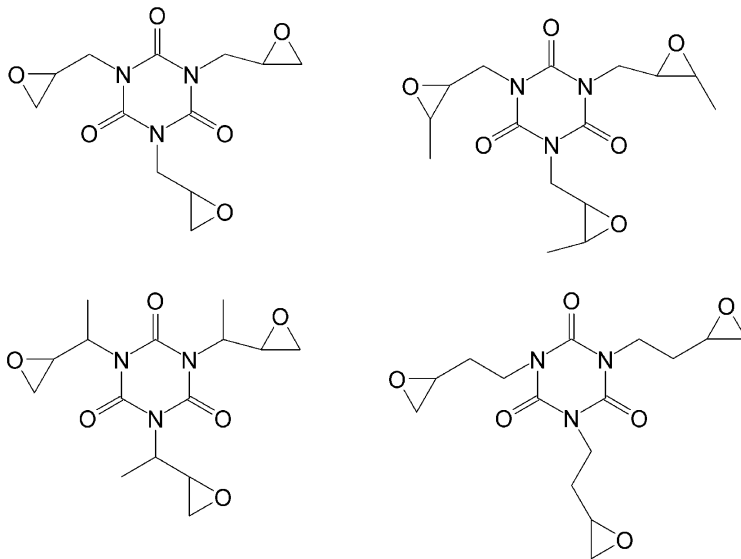
10

【0032】

ジエポキシ及びトリエポキシ化合物の例には次のものなどが挙げられる。

【0033】

【化7】

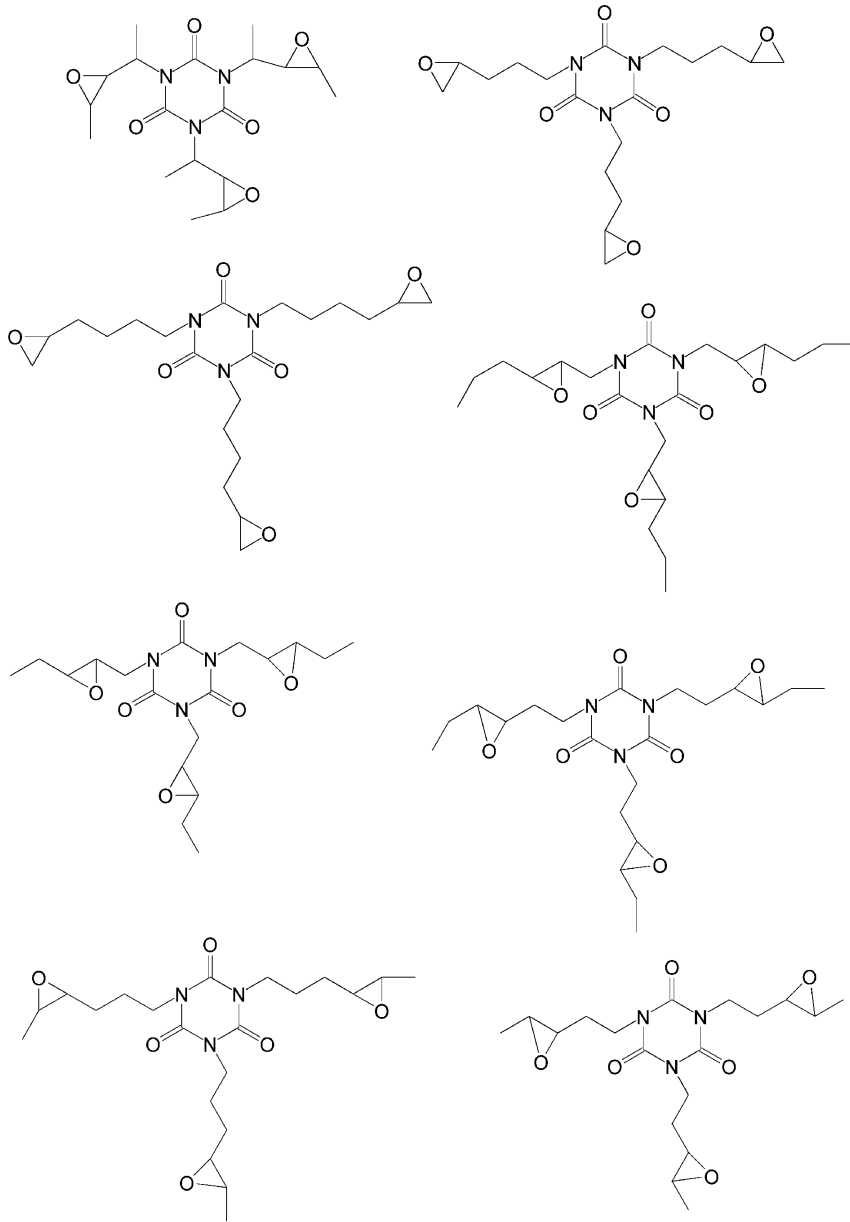


20

【0034】

30

【化 8】



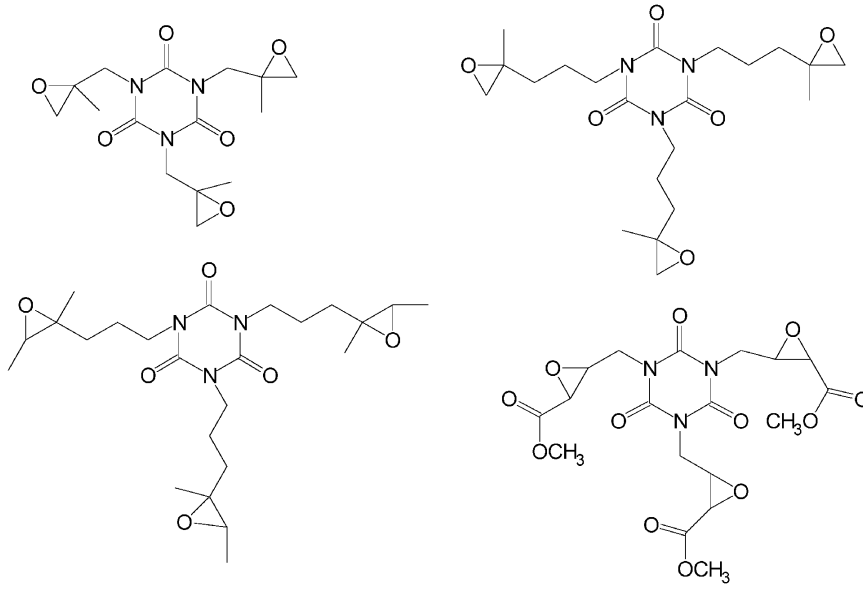
10

20

30

【 0 0 3 5 】

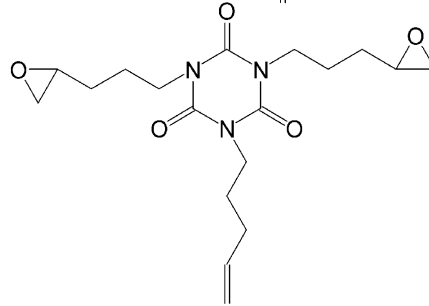
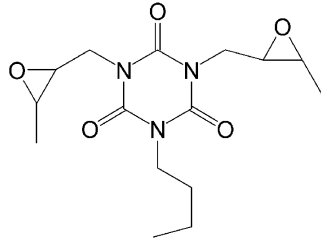
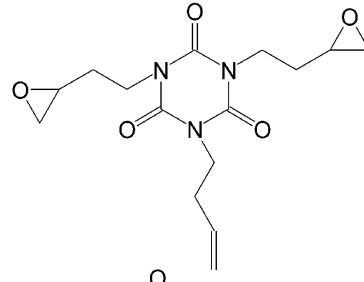
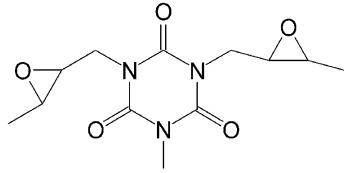
【化9】



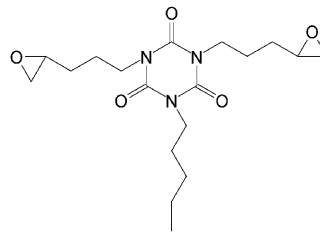
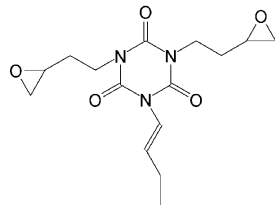
10

【0036】

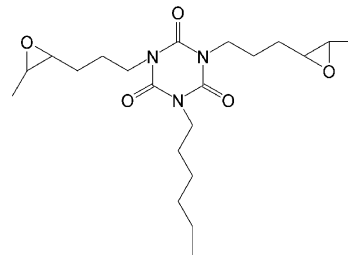
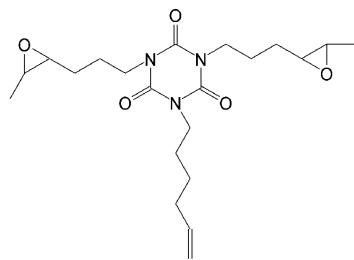
【化 1 0】



10



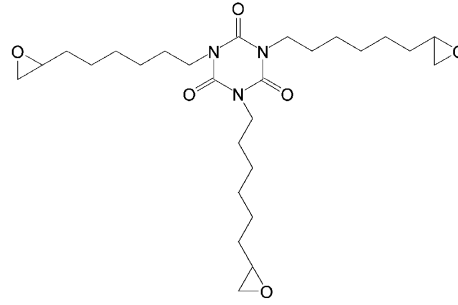
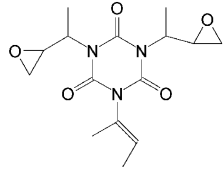
20



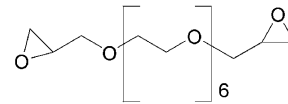
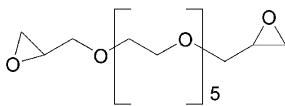
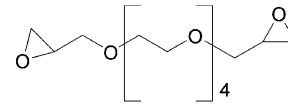
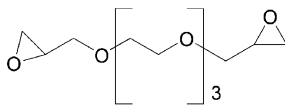
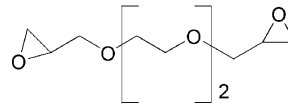
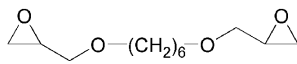
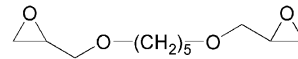
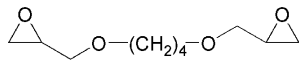
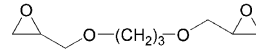
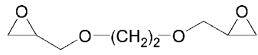
30

【 0 0 3 7 】

【化 1 1】



10

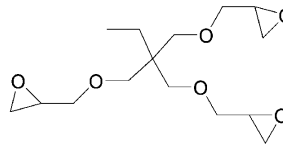
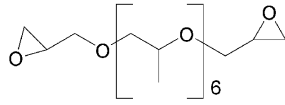
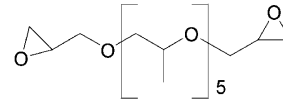
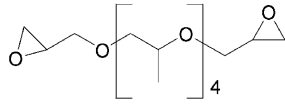
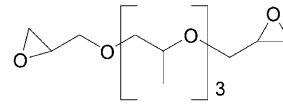
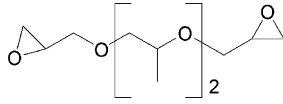


20

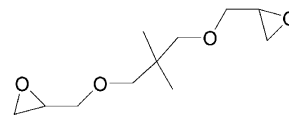
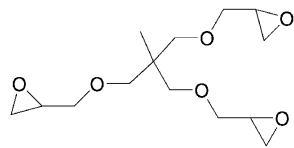
【 0 0 3 8 】

30

【化 1 2】



10



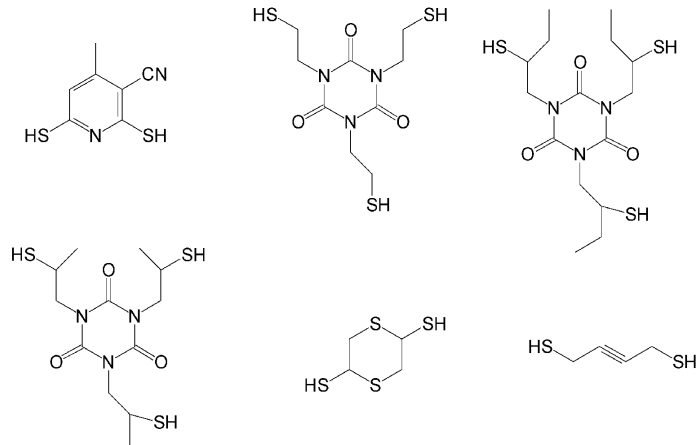
20

【 0 0 3 9】

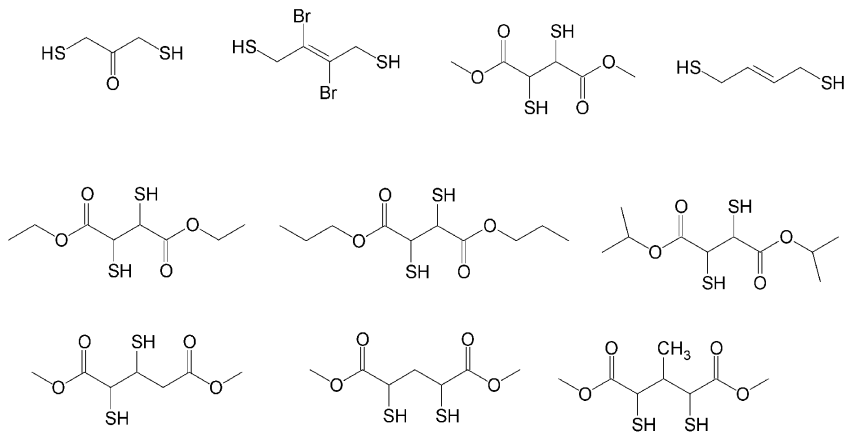
ジオール類、ジチオール類、トリオール類及びトリチオール類の例には次のものなどが挙げられる。

【 0 0 4 0】

【化 1 4】



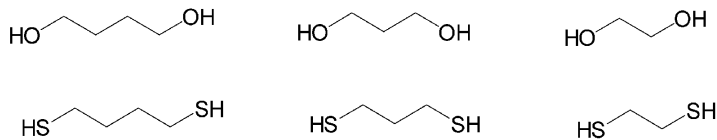
10



20

【0042】

【化 1 5】



30

【0043】

R₁₀₀ は、水素、アルキルまたはアルケニルである。

【0044】

プレポリマー中のカルボン酸基は次いでプロピレンオキシドと開環反応をして、最終生成物を与える。更に、1超のエポキシ官能基を有する分子（例えば、エチレングリコールジグリシジエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジエーテルまたはトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート)を組み入れて自己架橋性のポリエステル材料を得ることができる。ポリエステルは、複数のカルボン酸基を含む化合物とジ-ノトリ-エポキシモノマーまたはジオール/トリオールモノマーとの反応によっても生成することができる。

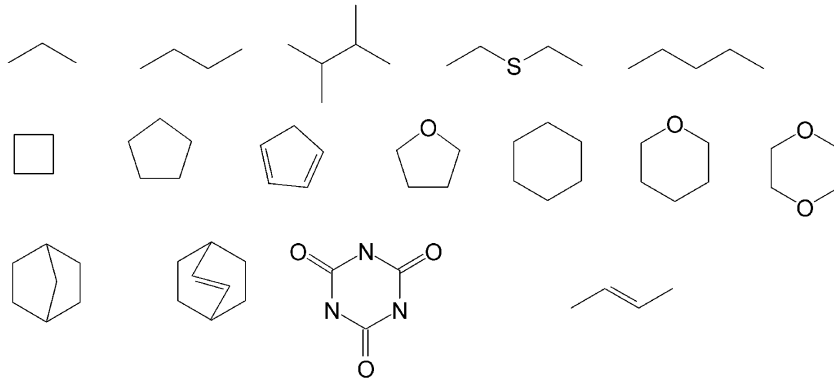
40

【0045】

構造(1)及び(2)のY及びY1の例には次のものなどが挙げられる。

【0046】

【化16】



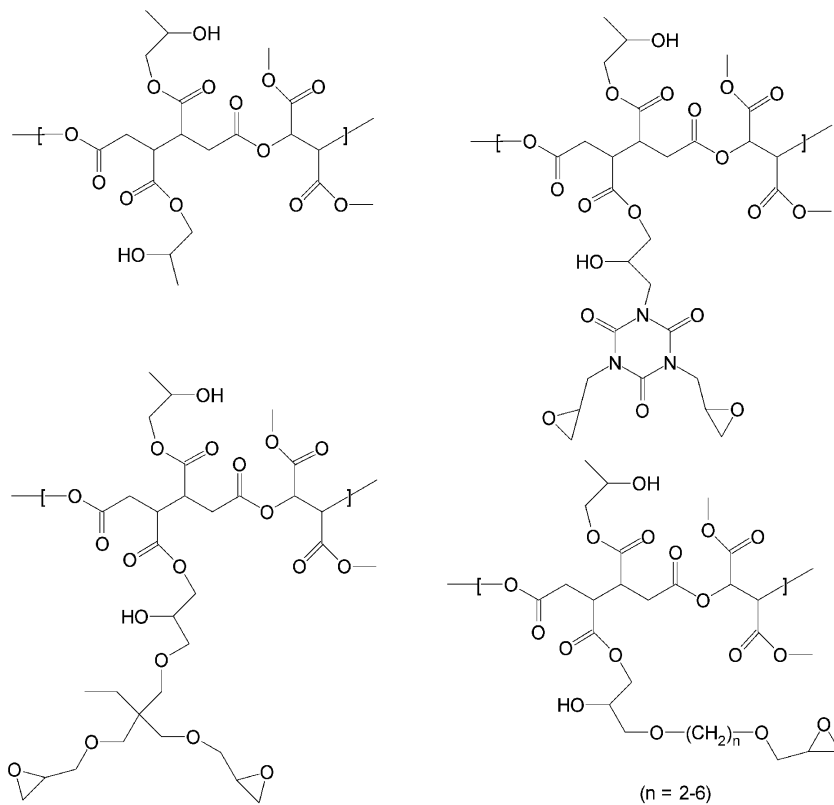
10

【0047】

構造(1)及び(2)の繰り返し単位の例には次のものなどが挙げられる。

【0048】

【化17】

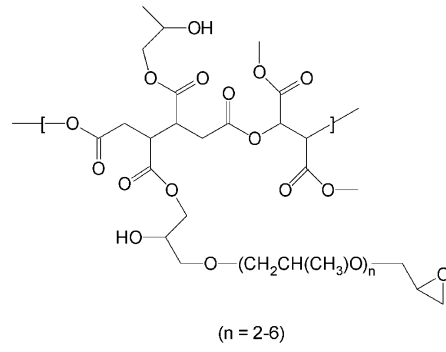
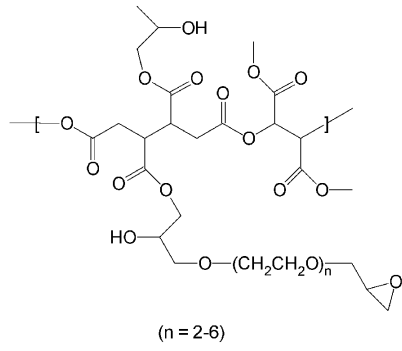


20

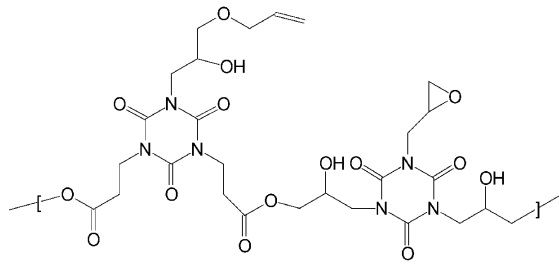
30

【0049】

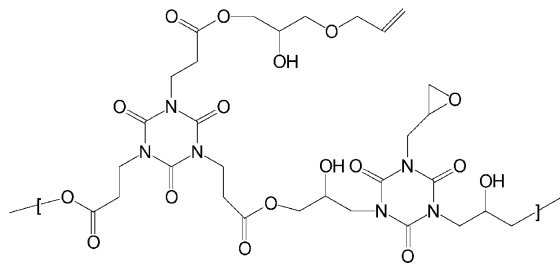
【化 1 8】



10



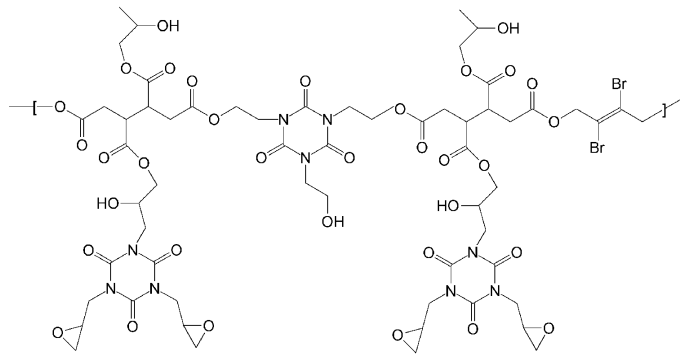
20



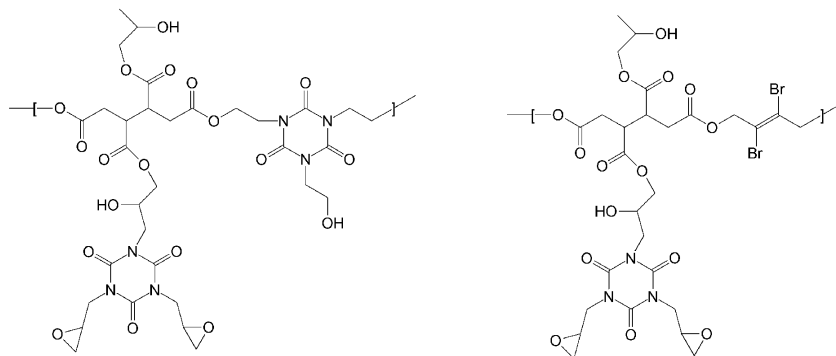
30

【 0 0 5 0 】

【化19】



10



20

【0051】

任意選択の架橋剤はアミノプラスト類であることができる。このアミノプラストは、二つまたはそれ以上のアルコキシ基によって置換されていることができ、そして例えばグリコールウリル - アルデヒド樹脂、メラミン - アルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン - アルデヒド樹脂、及び尿素 - アルデヒド樹脂などのアミノプラスト類に基づくことができる。アルデヒドの例には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどが挙げられる。場合によっては、三つまたは四つのアルコキシ基が有用である。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一例である。他の一例は、テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリルである。テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリルの例には、例えば、テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル及びテトラ(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。テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルは、Cyttec Industries社から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。

30

【0052】

他のアミノプラストは、Cyttec Industries社からCYMELの商標で及びMonsanto Chemical Co.社からRESIMENEの商標で商業的に入手することができる。他のアミン類及びアミド類の縮合生成物も使用することができる、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、及びアルキル - 及びアリール - 置換メラミン類も包含するこのような化合物のアルキル - 及びアリール - 置換誘導体のアルデヒド縮合物などがある。このような化合物の幾つかの例は、N, N' - ジメチル尿素、ベンゾユリア、ジシアンジアミド、ホルマグアナミン、アセトグアナミン、アンメリン、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

40

50

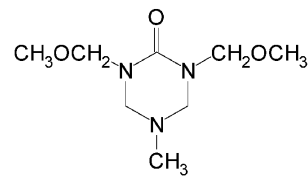
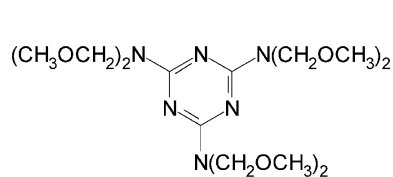
、6 - トリス (エチルアミノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、N, N, N', N' - テトラメトキシメチル尿素及びこれらの類似物である。

【0053】

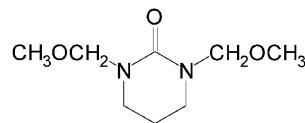
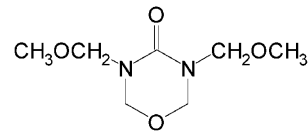
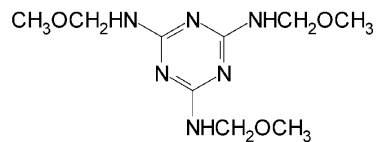
他の可能なアミノプラスト類には、以下の構造を有する化合物などが挙げられ；

【0054】

【化20】



10



20

【0055】

なお、これらの類似物及び誘導体も包含され、例えば東ソー社の特開平1 - 293339号公報に記載のものや、並びにエーテル化されたアミノ樹脂、例えばメチル化もしくはブチル化されたメラミン樹脂（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）あるいはメチル化 / 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1204547号明細書（特許文献1）に記載のものなどがある。各種メラミン及び尿素樹脂が、Nicalacs（株式会社三和ケミカル）、Plastopal（BASF AG）またはMaprenal（Clariant GmbH）の商標で商業的に入手できる。

30

【0056】

本発明で使用される酸発生剤、好ましくは熱酸発生剤は、90 超かつ250 未満の温度に加熱されると酸を発生する化合物である。この酸は、架橋剤との組み合わせで、ポリマーを架橋する。熱処理後の反射防止膜層は、フォトレジストのコーティング用に使用される溶剤中に不溶性になり、更にフォトレジストの画像形成に使用されるアルカリ性現像剤中にも不溶性である。好ましくは、熱酸発生剤は90 で、より好ましくは120 よりも高い温度、更により好ましくは150 よりも高い温度で活性化される。反射防止膜層はその被膜を架橋させるのに十分な長さの時間加熱される。酸及び熱酸発生剤の例は、ブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナノフルオロブタンスルホン酸、ニトロベンジルトシレート類、例えば2 - ニトロベンジルトシレート、2, 4 - ジニトロベンジルトシレート、2, 6 - ジニトロベンジルトシレート、4 - ニトロベンジルトシレート；ベンゼンスルホネート類、例えば2 - トリフルオロメチル - 6 - ニトロベンジル4 - クロロベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチル - 6 - ニトロベンジル4 - ニトロベンゼンスルホネート；フェノールスルホネートエステル類、例えばフェニル, 4 - メトキシベンゼンスルホネート；有機酸のアルキルアンモニウム塩、例えば10 - カンファースルホン酸のトリエチルアンモニウム塩、及びこれらの類似物である。

40

【0057】

該新規反射防止組成物には遊離の酸を使用してもよいが、遊離の酸よりも熱酸発生剤の方が好ましい。というのも、ポリマーが溶液状態で架橋され得るものである場合には、反射防止溶液の経時的な貯蔵安定性は、酸の存在によって影響を受けるからである。熱酸発

50

生剤は、反射防止フィルムが基材上で加熱された時しか活性化されない。加えて、熱酸 (thermal acids) と遊離の酸との混合物も使用できる。ポリマーを効率よく架橋させるには熱酸発生剤が好ましいが、上記ポリマーと架橋剤を含む反射防止コーティング組成物も使用でき、この場合、加熱によりポリマーが架橋される。遊離の酸の例は、限定はされないが、強酸、例えばスルホン酸である。トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはこれらの混合物などのスルホン酸が好ましい。

【0058】

該新規組成物は更に光酸発生剤を含んでもよく、その例は、限定はされないが、オニウム塩、スルホネート化合物、ニトロベンジルエステル類、トリアジン類などである。好ましい光酸発生剤は、オニウム塩及びヒドロキシイミド類のスルホネートエステル、具体的にはジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、及びこれらの混合物である。一種またはそれ以上の架橋性触媒を該組成物に使用することができる。

10

【0059】

該コーティング組成物の溶剤の例には、アルコール類、エステル類、グライム類、エーテル類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類、ケトン類、ラクトン類、環状ケトン類、及びこれらの混合物などが挙げられる。このような溶剤の例には、限定はされないが、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メチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、エチル3-エトキシ-プロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ガンマバレロラク 20
トン、メチル3-メトキシプロピオネート、及びこれらの混合物などが挙げられる。溶剤は、典型的には、約40~約99重量%の量で存在する。在る特定の場合には、積層システムに使用する場合に該反射防止コーティング組成物の流動特性を助けるのにラクトン系溶剤の添加が有用である。使用する場合には、ラクトン系溶剤は、溶剤系の約1~約10%を占める。 - バレロラクトンが有用なラクトン系溶剤の一つである。

20

【0060】

該組成物中でのポリマーの量は、この組成物の固形分に対し約100重量%~約1重量%の範囲で変えることができる。使用する場合に、該組成物中の架橋剤の量は、この組成物の固形分に対し0重量%~約50重量%の範囲で変えることができる。該組成物中の酸発生剤の量は、この組成物の固形分に対し0.1重量%~約10重量%の範囲で変えるこ 30
とができる。

30

【0061】

本発明の組成物は、その性能が負の影響を受けないことを条件に、場合により、反射防止コーティング組成物中に典型的に見られる追加の材料、例えばモノマー性染料、低級アルコール、表面レベリング剤、接着促進剤、消泡剤などを含むことができる。

【0062】

該組成物は、基材の表面にコーティングされそして更にドライエッチングに付されるため、該組成物が、半導体デバイスの性質が悪影響を受けない程に十分に低い金属イオン濃度及び十分な純度を有することも想定内である。ポリマーの溶液またはこのポリマーを含む組成物をイオン交換カラムに通すことや、濾過、及び抽出プロセスなどの処理を、金属 40
イオンの濃度及び異物 (particles) の減少のために使用することができる。

40

【0063】

該反射防止膜の光学特性は、露光波長及び他の所望のリソグラフィ特性に合わせて最適化される。一例としては、193nm露光用の該新規組成物の吸光パラメータ (k) は、エリブソメトリーを用いて測定して、約0.01~約1.0、好ましくは約0.1~約0.35の範囲である。屈折率 (n) の値は約1.25~約2.0、好ましくは約1.7~約2.0の範囲である。193nmにおける該組成物の良好な吸光特性の故に、約40nmのオーダーの非常に薄い反射防止フィルムを使用できる。このことは、非芳香族系のフォトレジスト、例えば193nm、157nm及びより短い波長に感度のあるフォトレジストを使用し、フォトレジストフィルムが薄くそして反射防止フィルムのエッチングマス 50

50

クとして働かなければならない場合に特に有利である。

【0064】

該反射防止膜が表面に形成される基材は、半導体工業で典型的に使用されるもののうちの任意のものであることができる。適当な基材には、限定はされないが、ケイ素、金属表面で被覆したケイ素基材、銅で被覆したケイ素ウェハ、銅、反射防止膜で被覆した基材、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、金属、ドーブした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのような第III/V族化合物などが挙げられる。基材は、上記の材料から作られた任意の数の層を含んでもよい。

【0065】

該コーティング組成物は、当業者には周知の技術、例えばディップコート法、スピコート法またはスプレーコート法を用いて基材上にコーティングすることができる。該反射防止膜のフィルム厚は約0.01 μ m～約1 μ mの範囲である。被膜は、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、そうして残留溶剤を除去しかつ望まれる場合には架橋を誘発し、それで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。温度の好ましい範囲は約90～約250である。温度が90より低い場合には、溶剤の不十分な除去または十分な量の架橋が起こり、他方、300を超える温度では、組成物が化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジストのフィルムを最上層の反射防止膜の表面にコーティングしそしてベークしてフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。コーティング工程の後に、基材の縁を清掃するために当技術分野で周知の方法を用いてエッジビードリムーバを適用してもよい。

【0066】

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に像露光すると、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対し溶けにくくなり（例えば架橋反応が起こる）、他方、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に残る。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、被膜にネガ型の像が形成され、それによってフォトレジスト組成物が堆積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。

【0067】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線に像露光すると、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対し溶けやすくなり（例えば転位反応が起こる）、他方、未露光の領域は現像剤溶液に対し比較的不可溶性のままに残る。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、露光された領域の被膜が除去され、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。

【0068】

ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジスト並びにそれらの使用は、当業者には周知である。

【0069】

典型的には乾式で行われる上記のポジ型及びネガ型フォトレジストと共に、193nm液浸リソグラフィは、45nmノード以降までのノードのための実行可能な解決策である。193nmでの吸光性アンダーレイヤーでは、低“k”BARCが、シミュレーションに基づいて最適基材反射率制御（optimum substrate reflectivity control）のためにより適している。他方、BARCフィルムは、薄膜リソグラフィにおいて非常に小さな図形のための所望のエッチング選択性を有するために十分に薄いものである必要がある。この低膜厚はBARCに高いn値を要求する。本発明は、非芳香族系色素（dye）を持つ新規ポリマーを含む反射防止コーティング組成物を記載する。この色素は、慣用の193nmBARCの色素、例えばフェニルまたはそれ

10

20

30

40

50

の誘導体よりも193 nmでの吸光性が低い。本発明は、色素の賢明な選択によって最大吸収 λ_{max} 付近での (λ_{max} は除く) 異常分散効果を利用するものである。露光吸光度 (193 nm) よりも低い最大吸光度を有する色素を使用して非常に大きい n 値を達成する。理論的には、コーシーの相関から予測される値よりも高い n 値は高いものと考えられ、これは、長波長領域における吸光バンドの半分全体をカバーする。強さが並の色素を使用する場合には、高 n 低 k 材料は、理想的には、化学線波長が、吸光バンドの長波長側での吸光バンドの半分の高さにおける波長 λ_{max} と同じになるような最大吸収を有するべきである (図1)。その位置から短波長方向に半分の長さ ($\lambda_{max} - \lambda_{max}/2$) まで移動した最大吸収 λ_{max} が、露光波長 λ_{ex} を図1に示す典型的な高 n 低 k 領域中に属させる。屈折率の変動の振幅は、 λ_{max} の位置だけによって決定されるのではなく、クラマース-クローニツヒの関係式に基づく吸光度の強さによっても影響を受ける。原理的には、殆どの場合において、 n 値の増加は、色素が異常分散領域に相当する極めて強い吸光度を有するかぎり達成することができる。有機BARCの低 k の要求は n 増大の振幅を制限し、そして色素の選択及び材料開発に関する更なる課題を与えるものである。本発明者らは、160 ~ 190 nm、好ましくは170 ~ 190 nmの最大吸収を有する色素、例えばシアヌル酸をポリマー構造に首尾良く組み入れた。

【0070】

反射防止膜に使用される光学指数は、純粋な形または液体溶液中での有機化合物の吸光性とは同じではないことを記載しておくべきである。コーティングの状態での色素の吸光スペクトルは、溶剤、添加剤及び起こり得る化学反応などの化学的及び物理的環境の変化によってシフトし得る。染料は溶液状態で理想的に挙動するが、これは反射防止膜にとっては正しくないことがある。本発明は、各種の注意深く選択された色素を用いて多くの低 k BARC材料を研究し、そしてこの作業において上記の構造を提供するものである。

【0071】

本発明の方法は、本発明のポリマーを含むコーティング組成物で基材をコーティングし、そしてこの基材を、被膜がフォトレジストのコーティング溶液中にまたは水性アルカリ性現像剤中に不溶性になるのに十分な程度まで、コーティング溶剤を除去しかつ必要ならばポリマーを架橋するのに十分な温度で、十分な長さの時間、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。当技術分野において周知の方法を用いて基材の縁を清掃するためにエッジビードリムーバを適用してもよい。加熱は約70 ~ 約250 の温度の範囲である。温度が70 未満であると、不十分な溶剤の除去または不十分な量の架橋が起こる恐れがあり、他方、250 を超える温度では、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、該反射防止膜の表面上にコーティングし、そしてベーク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選択の加熱段階をプロセスに組み込むことができる。フォトレジストをコーティング及び画像形成する方法は当業者には周知であり、使用する特定のレジストのタイプに合わせて最適化される。次いで、パターン化された基材を、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。有機反射防止膜のエッチング用として様々なガスが当技術分野において知られており、例えば O_2 、 Cl_2 、 F_2 及び CF_4 などがある。この方法は、一般的に、二層プロセスとして知られている。

【0072】

相互混合を防ぐために反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を配置してもよく、これもまた、本発明の範囲に包含されるものとして想定される。中間層は、溶剤からキャストされる不活性なポリマーであり、このようなポリマーの例はポリスルホン類及びポリイミド類である。

【0073】

加えて、多層システム、例えば三層システム、またはそのための方法も本発明の範囲内

10

20

30

40

50

に想定される。例えば三層プロセスでは、基材上に有機フィルムを形成し、この有機フィルム上に反射防止フィルムを形成し、そしてこの反射防止フィルムの上にフォトレジストフィルムを形成する。前記有機フィルムは、反射防止フィルムとしても働くことができる。有機フィルムは、スピコート法などによって基材上に下層レジストフィルムとして形成される。有機フィルムは、次いで、スピコート法などによって塗布した後に、熱または酸を用いて架橋してもよいし、または架橋しなくともよい。この有機フィルムの上には、反射防止フィルム、例えば本明細書に開示されるものが中間レジストフィルムとして形成される。反射防止フィルム組成物をスピコート法などによって有機フィルム上に供した後、有機溶剤を蒸発させ、そして反射防止フィルムが上にあるフォトレジストフィルムと相互混合するのを防ぐために架橋反応を促進する目的でベークを行う。反射防止フィルムを形成した後、その上にフォトレジストフィルムを上層レジストフィルムとして形成する。反射防止フィルムの形成と同様に、フォトレジストフィルムの形成にはスピコート法を用いることができる。フォトレジストフィルム組成物をスピコート法などによって塗布した後、プリベークを行う。その後、パターン回路領域を露光し、そしてポスト露光ベーク (P E B) 及び現像剤を用いた現像を行ってレジストパターンを得る。

10

【 0 0 7 4 】

他の三層レジストプロセスは、底面層をカーボンエッチマスクを用いて形成するといったものである。底面層の上に、ケイ素原子を含む中間レジスト層組成物を用いることによって中間層を形成する。中間層の上には、本発明の反射防止コーティング組成物に基づく反射防止層を形成する。最後に、この反射防止層の上に、フォトレジスト組成物の上面レジスト層組成物を用いて上面層を形成する。この場合、前記中間層を形成するための組成物の例には、ポリシルセスキオキサンに基づくシリコンポリマー、テトラオルトシリケートガラス (T E O S)、及びこれらの類似物などが挙げられ得る。次いで、このような組成物をスピコートすることによって形成されたフィルム、あるいは C V D によって形成された $S i O_2$ 、 $S i N$ または $S i O N$ のフィルムを中間層として用いることができる。フォトレジスト組成物の上面レジスト組成物は、好ましくは、ケイ素原子を持たないポリマーを含む。ケイ素原子を持たないポリマーを含む上面レジスト層は、ケイ素原子含有ポリマーを含む上面レジスト層と比べて優れた解像度を与えるという利点を有する。次いで、上記の二層レジストプロセスと同じ仕方で、上面レジスト層のパターン回路領域を標準的な手順に従い露光する。次いで、ポスト露光ベーク (P E B) 及び現像を行ってレジストパターンを得、その後、エッチング及び更なるリソグラフィ工程を行う。

20

30

【 0 0 7 5 】

以下の例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な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もしくは減縮することを意図したのではなく、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解釈するべきものではない。

【実施例】

【 0 0 7 6 】

合成例 1

10 g のブタンテトラカルボン酸二無水物、10 g の (+) - ジメチル L - タートレート、1.0 g のベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、及び 35 g のプロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を、凝縮器、温度制御器及び機械的攪拌機を備えたフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気及び攪拌下に、この混合物を 110 に加熱した。約 1 ~ 2 時間後に透明な溶液が得られた。温度を 110 に 4 時間維持した。40 に冷却した後、10 g の P G M E A 及び 34 g のプロピレンオキシドを上記の溶液と混合した。反応を 50 で 48 時間維持した。反応溶液を室温に冷却し、そして高速ブレンダー中で多量の水の中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集め、水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。

40

【 0 0 7 7 】

合成例 2

50

20 g のブタンテトラカルボン酸二無水物、20 g の (+) - ジメチル L - タートレート、1.0 g のベンジルトリブチルアンモニウムクロライド及び70 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を、凝縮器、温度制御器及び機械的攪拌機を備えたフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気及び攪拌下に、この混合物を110 に加熱した。約1~2時間後に透明な溶液が得られた。温度を110 に4時間維持した。60 に冷却した後、40 g のPGMEA、60 g のアセトニトリル、68 g のプロピレンオキシド及び30 g のトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを上記の溶液と混合した。反応を52 で40時間維持した。反応溶液を室温に冷却し、そして高速ブレンダー中で多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集め、水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。約32000 g/mol の重量平均分子量 (MW) を有するポリマー40 g が得られた。

10

【0078】

合成例3

20 g のブタンテトラカルボン酸二無水物、13.5 g の2,3-ジブromo-2-ブテン-1,4-ジオール、1.0 g のベンジルトリブチルアンモニウムクロライド及び110 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を、凝縮器、温度制御器及び機械的攪拌機を備えたフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気及び攪拌下に、この混合物を110 に加熱した。約2~3時間後に透明な溶液が得られた。次いで、9.2 g のトリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌル酸を加えた。温度を110 で3時間維持した(合計で6時間)。60 に冷却した後、60 g のアセトニトリル、68 g のプロピレンオキシド及び30 g のトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを上記の溶液と混合した。反応を52 で40時間維持した。反応溶液を室温に冷却し、そして高速ブレンダー中で多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集めそして水で十分に洗浄し、次いで減圧炉中で乾燥した。

20

【0079】

合成例4

10 g のイソシアヌル酸ビス(2-カルボキシエチル)エステル、7.4 g のアリルグリシジルエーテル、0.3 g のベンジルトリブチルアンモニウムクロライド及び100 g のシクロヘキサノン、温度計、冷水式凝縮器及び機械的攪拌機を備えた250 mL 容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を窒素雰囲気下に115 に加熱した。反応をこの温度で6時間維持した。105 に冷却した後、6.0 g のトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを加え、そして反応を105 で更に24時間続けた。次いで、反応溶液を室温に冷却し、そして約20% 固形分のポリマー溶液が得られた。

30

【0080】

合成例5

15 g の1,3,5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、8.4 g のアリルグリシジルエーテル、0.5 g のベンジルトリブチルアンモニウムクロライド及び125 g のシクロヘキサノン、温度計、冷水式凝縮器及び機械的攪拌機を備えた500 mL 容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を窒素雰囲気下に105 に加熱した。反応をこの温度で24時間維持した。6.5 g のトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを加え、そして反応を更に24時間続けた。次いで、反応溶液を室温に冷却し、そして約20% 固形分のポリマー溶液が得られた。平均MWは約10000である。

40

【0081】

合成例A

600 g のテトラメトキシメチルグリコールウリル、96 g のスチレングリコール及び1200 g のPGMEA を、温度計、機械的攪拌機及び冷水式凝縮器を備えた2 L 容積のジャケット付きフラスコ中に仕込みそして85 に加熱した。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、反応をこの温度で5時間維持した。この反応

50

溶液を次いで室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながら蒸留水中にゆっくりと注ぎ入れ、ポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄しそして減圧炉中で乾燥した(250グラムが得られた)。得られたポリマーは約17,345 g/molの重量平均分子量及び2.7の多分散性を有していた。

【0082】

合成例 B

10gのブタンテトラカルボン酸二無水物、7gのステレングリコール、0.5gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライド及び35gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を、凝縮器、温度制御器及び機械的攪拌機を備えたフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気及び攪拌下に、この混合物を110に加熱した。約1~2時間後に透明な溶液が得られた。温度を110に3時間維持した。冷却して、30gのPGMEA、30gのアセトニトリル、36gのプロピレンオキシド及び21gのトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを上記の溶液を混合した。反応を55で24時間維持した。この反応溶液を室温に冷却し、そして高速ブレンダー中で多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集め、水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。約15,000 g/molの重量平均分子量(MW)を有する22gのポリマーが得られた。

【0083】

コーティング調合物例 1

合成例1からの1.0gのポリマー及び0.2gのテトラメトキシメチルグリコールウリルを、30gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3.3重量%の溶液を調製した。PGMEA/PGME70/30溶剤中のドデシルベンゼンスルホン酸/トリエチルアミンの10%溶液0.1gを上記ポリマー溶液に加えた。この混合物を0.2µm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、そしてケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

【0084】

コーティング調合物例 2

合成例2からの1.0gのポリマーを、30gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3.3重量%の溶液を調製した。PGMEA/PGME70/30溶剤中の10%ナノフルオロブタンズルホン酸/トリエチルアミン0.1gを前記ポリマー溶液に加えた。この混合物を0.2µm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、そしてケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

【0085】

コーティング調合物例 3

合成例3からの1.0gのポリマーを、30gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3.3重量%の溶液を調製した。PGMEA/PGME70/30溶剤中の10%ナノフルオロブタンズルホン酸/トリエチルアミン0.1gを上記ポリマー溶液に加えた。この混合物を0.2µm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、そしてケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

【0086】

コーティング調合物例 4

合成例1からのポリマー固形物0.25g及び合成例Aからのポリマー0.75gを、30gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3.3重量%の溶液を調製した。PGMEA/PGME70/30溶剤中のドデシルベンゼンスルホン酸/トリエチル

アミンの10%溶液0.1gを上記ポリマー溶液に加えた。次いで、この混合物を0.2μm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、ケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200℃で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

【0087】

コーティング調合物例5

合成例2からのポリマー固形物0.25g及び合成例Aからのポリマー0.75gを、30gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3.3重量%の溶液を調製した。PGMEA/PGME70/30溶剤中のドデシルベンゼンスルホン酸/トリエチルアミンの10%溶液0.1gを上記ポリマー溶液に加えた。次いで、この混合物を0.2μm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、ケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200℃で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

10

【0088】

コーティング調合物例6

合成例4からのポリマー溶液1.0gを6gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3重量%の溶液を調製した。1%ナノフルオロブタンズルホン酸/トリエチルアミンを上記ポリマー溶液に加えた。次いで、この混合物を0.2μm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、ケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200℃で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

20

【0089】

コーティング調合物例7

合成例5からのポリマー溶液1.0gを6gのPGMEA/PGME70/30溶剤中に溶解して3重量%の溶液を調製した。1%ナノフルオロブタンズルホン酸/トリエチルアミンを上記ポリマー溶液に加えた。次いで、この混合物を0.2μm孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過し、ケイ素ウェハ上にコーティングし、そして200℃で90秒間ベークした。このウェハを、分光エリプソメータを用いた光学パラメータの評価のために提出した。193nmでの最適化された屈折率“n”、及び吸光パラメータ“k”を表1に記載する。

30

【0090】

コーティング調合物例からの光学パラメータ評価

【0091】

【表1】

表1：193nmでのn&k測定

コーティング調合物例	n	k
1	1.66	0.01
2	1.73	0.08
3	1.78	0.13
4	1.83	0.24
5	1.83	0.26
6	1.91	0.30
7	1.92	0.25

40

【0092】

リソグラフィ調合物例1

合成例2からのポリマー0.5g及び合成例Aからのポリマー0.5gを、20gのPGMEA/PGME(70/30)溶剤及び0.4gのε-バレロラクトン中に溶解して

50

約5重量%の溶液を調製した。1%のドデシルベンゼンスルホン酸/トリエチルアミン及び1%のトリフェニルスルホニウムノナフレートを前記ポリマー溶液に加えた。次いで、この混合物を0.2 μ m孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過した。

【0093】

リソグラフィ調合物例2

合成例2からのポリマー0.5g及び合成例Bからのポリマー0.5gを、20gのPGMEA/PGME(70/30)溶剤中に溶解して約5重量%の溶液を調製した。1%のナノフルオロブタンズルホン酸/トリエチルアミンを上記ポリマー溶液に加えた。この混合物を0.2 μ m孔サイズのマイクロフィルタに通して濾過した。

【0094】

リソグラフィ調合物例1のリソグラフィ性能評価

リソグラフィ調合物例1からの反射防止コーティング調合物の性能を、T83472フォトレジスト(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJの製品)を用いて評価した。リソグラフィ調合物例1の約140nm厚のフィルムをケイ素ウェハ上にコーティングしそして200 $^{\circ}$ Cで90秒間ベークした。次いで、190nm厚のT83472フォトレジスト溶液をコーティングしそして115 $^{\circ}$ Cで60秒間ベークした。次いでこのウェハを、PSMマスクを用いて0.9シグマのダイポールY照明の下に0.85NAのNikon NSR-306D 193nmスキャナーを用いて像露光した。この露光されたウェハを110 $^{\circ}$ Cで60秒間ベークしそしてAZ(登録商標)300MIF現像剤(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJから入手可能)中で30秒間現像した。次いで、清浄したウェハを走査電子顕微鏡で検査した。ラインアンドスペースパターンは、定在波、フットイング及びスカミングのいずれも示さず、これは該底面反射防止膜の有効性を示す。

【0095】

リソグラフィ調合物例2からのリソグラフィ性能評価

リソグラフィ調合物例2からの反射防止コーティング調合物の性能を、T83472フォトレジスト(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJの製品)を用いて評価した。リソグラフィ調合物例1の約140nm厚のフィルムをケイ素ウェハ上にコーティングしそして200 $^{\circ}$ Cで90秒間ベークした。次いで、190nm厚のT83472フォトレジスト溶液をコーティングしそして115 $^{\circ}$ Cで60秒間ベークした。次いで、このウェハを、PSMマスクを用いて0.9シグマのダイポールY照明の下に、0.85NAのNikon NSR-306D 193nmスキャナーを用いて像露光した。露光されたウェハを110 $^{\circ}$ Cで60秒間ベークしそしてAZ(登録商標)300MIF現像剤(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJから入手可能)中で30秒間現像した。次いで、清浄したウェハを走査電子顕微鏡で検査した。ラインアンドスペースパターンは、定在波、フットイング及びスカミングのいずれも示さず、これは該底面反射防止膜の有効性を示す。

【0096】

本発明の上記の記載は本発明を例示、説明するものである。加えて、該開示は、本発明の好ましい態様を示し、記載するものに過ぎないが、上述の通り、本発明は、他の様々な組み合わせ、改変及び環境においての使用も可能であること、かつ上記の教示及び/または関連する技術分野の技術または知識に相応して、ここに表される発明的思想の範囲内で変更または改変が可能であることは当然に理解されることである。更に、上記の態様は、本発明を実施する上での把握しているベストモードを説明し、そして他の当業者が本発明をそのまままたは他の態様で及び本発明の特定の適用または使用によって要求される様々な改変をもって利用できるようにすることを意図したものである。応じて、上記の記載は、開示の形態に本発明を限定することを意図したものではない。また、添付の特許請求の範囲は、代替的な態様も含むと解釈されることも意図される。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

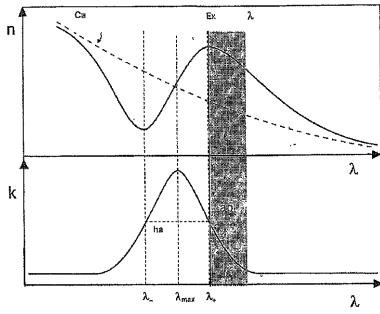


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 167/00	(2006.01)	C 0 9 D 167/00

- (72)発明者 ヤオ・フィロン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 3 6、プレインスポーク、マディソン・ドライブ、
4 5
- (72)発明者 チャン・ホン
アメリカ合衆国、フロリダ州 3 2 8 1 4、オーランド、ボールドウィン・パーク・ストリート、
5 4 8 1
- (72)発明者 シャン・ジャンファイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 3 4、ベニントン、コバーン・ロード、2 4
- (72)発明者 マレン・セーレム
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 3 2、フローラム・パーク、パーチ・レイン、1 1
- (72)発明者 ウー・ヘンペン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 4 4、ヒルズバロウ、キャプリコーン・ドライブ・
1 8 6、アパートメント・6

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 国際公開第2009/104685(WO, A1)
国際公開第2007/148627(WO, A1)
国際公開第2008/017954(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 1 1
C 0 8 G 6 3 / 0 0
C 0 9 D 5 / 0 0
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 6 7 / 0 0
C 0 9 D 2 0 1 / 0 2
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)