

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4465528号  
(P4465528)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/11 503
<b>G03F</b>	<b>7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/039 601
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/30 574

請求項の数 18 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-552529 (P2004-552529)	(73) 特許権者	504435829
(86) (22) 出願日	平成15年11月6日(2003.11.6)		AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社
(65) 公表番号	特表2006-507521 (P2006-507521A)		東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート
(43) 公表日	平成18年3月2日(2006.3.2)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/012383		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02004/046828	(74) 代理人	100093919
(87) 国際公開日	平成16年6月3日(2004.6.3)		弁理士 奥村 義道
審査請求日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	10/301, 462		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成14年11月21日(2002.11.21)	(72) 発明者	ウー・ヘンペン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ヒルズボロー、カプリコーン・ドライブ、186、アパートメント・6

最終頁に続く

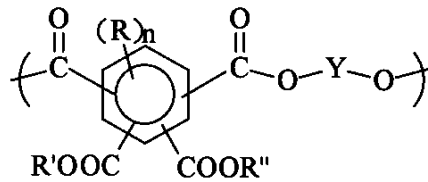
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用の反射防止膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

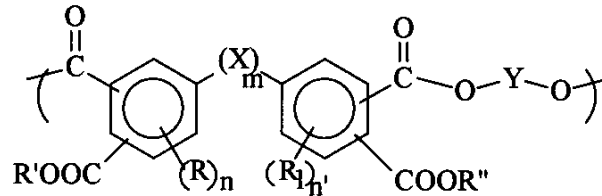
【請求項1】

ポリマー、架橋剤、及び酸またはノ及び酸発生剤を含む、フォトレジスト層用の反射防止膜組成物であって、前記ポリマーが、以下の構造1、2及び3から選択される少なくとも一種の単位を含む、前記反射防止膜組成物。

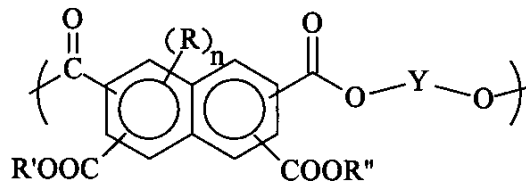
## 【化1】



(1)



(2)



(3)

[ 式中、Y は、アルキレン、チア - アルキレン、芳香族またはこれらの混合物であり、R  
、R<sub>1</sub> は、独立して、Z、-O(CO)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(  
CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>  
、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO<sub>2</sub>、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ  
2、またはこれらの混合物であり、Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル  
、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換さ  
れたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、ア  
ルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロ  
アルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキル  
アンモニウム、またはこれらの混合物であり、R' 及び R'' は、独立して、Z、-O(C  
O)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(C  
O)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO  
2、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>、またはこれらの混合物であり、  
Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキ  
ソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル  
、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール  
、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ  
、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキルアンモニウム、またはこれらの混  
合物であり、構造 1 においては n は 1 ~ 2 であり、構造 2 においては n は 1 ~ 3 であり、n  
' は 1 ~ 3 であり、そして構造 3 においては n は 1 ~ 4 であり、X は、O、CO、S、C  
OO、CH<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>COO、SO<sub>2</sub>、NH、NL、OWO、OW、W であり、L は、  
アルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラ  
クトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、  
アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換された  
アリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、またはこれらの混合物であり、W は

10

20

30

40

50

、置換されたもしくは置換されていない脂肪族(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキレン、置換されたもしくは置換されていない脂肪族(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)チア-アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキレン、アルコキシアルキレン、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアリール、ハロアルキレン、またはこれの混合物であり、そしてmは0~3である]

【請求項2】

Yが、メチレン、エチレン、プロピレン、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、フェニルエチレン、アルキルニトロアルキレン、プロモニトロアルキレン、フェニレン、及びナフチレンである、請求項1の組成物。

10

【請求項3】

Yが、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、フェニルエチレン、アルキルニトロアルキレン、ジチアオクチレン、プロモニトロアルキレン、フェニレン、ナフチレン、フェニレンの誘導体、及びナフチレンの誘導体から選択される、請求項1の組成物。

【請求項4】

Yが、1-フェニル-1,2-エチレン、2-プロモ-2-ニトロ-1,3-プロピレン、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロピレン、3,6-ジチア-1,8-オクチレン、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-から選択される、請求項3の組成物。

20

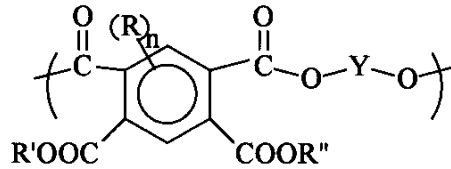
【請求項5】

Zが、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH、-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH(kは0~10)から選択される、請求項1に記載の組成物。

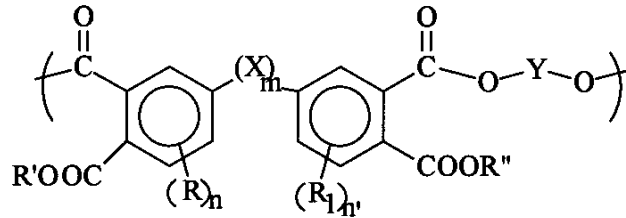
【請求項6】

ポリマーが、次の構造4、5、6及び7から選択される少なくとも一種の単位を含む、請求項1の組成物。

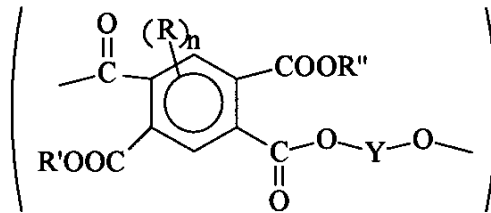
【化2】



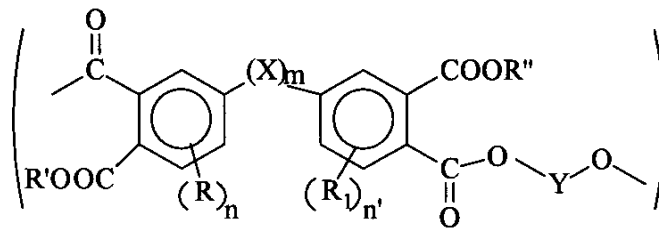
(4)



(5)



(6)



(7)

[ 式中、Y は、アルキレン、チア - アルキレン、芳香族またはこれらの混合物であり、R、R<sub>1</sub> は、独立して、Z、-O(CO)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO<sub>2</sub>、-NHCOZ、-NZCOZ または -SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>、またはこれらの混合物であり、Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキルアンモニウム、またはこれらの混合物であり、R' 及び R'' は、独立して、Z、-O(CO)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO<sub>2</sub>、-NHCOZ、-NZCOZ または -SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>、またはこれらの混合物であり、Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル

10

20

30

40

50

、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコシリアル、アルキリアル、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキルアンモニウム、またはこれらの混合物であり、構造 4 においては n は 1 ~ 2 であり、構造 5 においては n は 1 ~ 3、n' は 1 ~ 3 であり、構造 6 においては n は 1 ~ 2 であり、そして構造 7 においては n は 1 ~ 3、n' は 1 ~ 3 であり、X は、O、CO、S、COO、CH<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>COO、SO<sub>2</sub>、NH、NL、OWO、OW、W であり、L は、アルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコシリアル、アルキリアル、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、またはこれらの混合物であり、W は、置換されたもしくは置換されていない脂肪族 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>) アルキレン、置換されたもしくは置換されていない脂肪族 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>) チア - アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキレン、アルコキシアルキレン、アルコシリアル、アルキリアル、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアリール、ハロアルキレン、またはこれの混合物であり、そして m は 0 ~ 3 である ]

10

## 【請求項 7】

架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グリコールウリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックイソシアネート類、及びジビニル系モノマーから選択される、請求項 1 の組成物。

20

## 【請求項 8】

酸発生剤が熱酸発生剤である、請求項 1 の組成物。

## 【請求項 9】

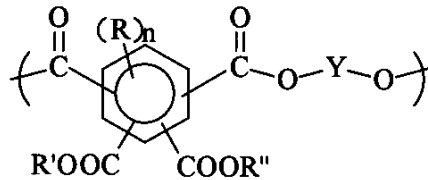
熱酸発生剤が、ニトロベンジルトシレート類、ニトロベンジルベンゼンスルホネート類及びフェノール系スルホネート類から選択される、請求項 8 の組成物。

## 【請求項 10】

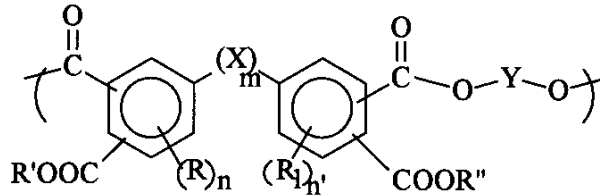
部分的に架橋されたポリマー、架橋剤、及び酸またはノ及び酸発生剤を含む、フォトレジスト層用の反射防止膜組成物であって、前記部分的に架橋されたポリマーが、以下の構造 1、2 及び 3 から選択される少なくとも一種の単位を含む、前記反射防止膜組成物。

30

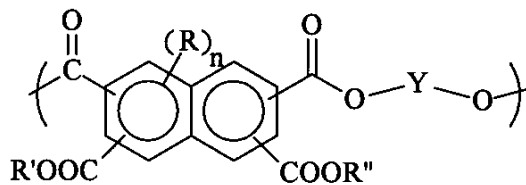
## 【化3】



(1)



(2)



(3)

[ 式中、Y は、アルキレン、チア-アルキレン、芳香族またはこれらの混合物であり、R、R<sub>1</sub> は、独立して、Z、-O(CO)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO<sub>2</sub>、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>、またはこれらの混合物であり、Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキルアンモニウム、またはこれらの混合物であり、R' 及び R'' は、独立して、Z、-O(CO)OZ、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Z、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、CN、NO<sub>2</sub>、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>、またはこれらの混合物であり、Z は、H、ハロゲンまたはアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アルキルアンモニウム、またはこれらの混合物であり、構造 1 においては n は 1 ~ 2 であり、構造 2 においては n は 1 ~ 3、n' は 1 ~ 3 であり、そして構造 3 においては n は 1 ~ 4 であり、X は、O、CO、S、COO、CH<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>COO、SO<sub>2</sub>、NH、NL、OWO、OW、W であり、L は、アルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、またはこれらの混合物であり、W は、置換

10

20

30

40

50

されたもしくは置換されていない脂肪族(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキレン、置換されたもしくは置換されていない脂肪族(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)チア-アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキレン、アルコキシアルキレン、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアリール、ハロアルキレン、またはこれの混合物であり、そしてmは0~3である]

【請求項11】

ポリマーが、少なくとも一種のジオールと少なくとも一種の酸二無水物との反応生成物である、請求項1の組成物。

【請求項12】

組成物が、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック、ポリアリーレート及びポリメチルメタクリレートから選択される他のポリマーを更に含む、請求項1の組成物。

【請求項13】

酸がスルホン酸類である、請求項1の組成物。

【請求項14】

請求項1の反射防止膜組成物の層を有し、かつこの層の上に、ポリマー及び光活性化化合物を含むフォトレジストの塗膜を有する基材を含む物品。

【請求項15】

a) 基材を請求項1の反射防止膜組成物でコーティング及びベーク処理し、  
 b) 前記反射防止膜の上にフォトレジスト膜をコーティング及びベーク処理し、  
 c) フォトレジストを像様露光し、  
 d) フォトレジストにおいて像を現像し、  
 e) 場合によっては、露光段階の後に基材をベーク処理する、  
 ことを含む、像の形成方法。

【請求項16】

フォトレジストを、130nm~250nmの波長で像様露光する、請求項15の方法。

【請求項17】

フォトレジストが、ポリマー及び光活性化化合物を含む、請求項15の方法。

【請求項18】

反射防止膜を、90℃を超える温度でベーク処理する、請求項15の方法。

【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、並びに反射性基材とフォトレジスト膜との間に該新規反射防止膜組成物の薄い層を形成することによってイメージプロセッシングにそれらを使用する方法に関する。この組成物は、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を製造するためのマイクロリソグラフィプロセスで使用されている。これらの方法では、一般的に、まずフォトレジスト組成物の薄い塗膜を、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基材上に塗布する。次いで、このコーティングされた基材をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させて基材上に塗膜を定着させる。基材のコーティング及びベーク処理された表面は、次いで放射線による像様露光に付される。

【0003】

この露光により、コーティングされた表面の露光された領域に化学的な変化が起こる。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、現在マイクロリソグラフィプロセスで常用されている放射線種である。この像様露光の後には、コーティン

10

20

30

40

50

グされた基材を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの露光された領域または露光されていない領域のいずれかを溶解、除去する。

【0004】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、そのため、このような微細化に伴う問題を解決するために、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、精巧な多層系などが使用されている。

【0005】

1/4ミクロン未満の図形配列の像をパターン形成するためには、高解像度の化学増幅型深紫外線(100~300nm)ポジ型及びネガ型フォトレジストを使用することができる。微細化に大きな進展をもたらした二つの主要な深紫外線(UV)露光技術がある。すなわち、248nm及び193nmの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、US 4,491,628、US 5,350,660、EP 794458及びGB 2320718に記載されている。なお、これらの文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。248nm用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びそのコポリマーに基づいている。他方、193nm用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長で不透光性なために、非芳香族ポリマーを必要とする。一般的には、芳香族類が含まれないことによる耐エッチング性の低下を補うために、脂肪環式炭化水素がポリマー中に組み込まれる。更に、波長が短くなるにつれ、基材から反射がフォトレジストのリソグラフィ性能に益々有害なものとなる。それゆえ、このような波長では、反射防止膜が重要となる。

【0006】

フォトリソグラフィにおいて高吸光性の反射防止膜を使用することは、高反射性基材からの光の後方反射を原因とする問題を減ずるための簡単な対抗策である。後方反射による二つの主な不都合な点は、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を変化させ、これによって臨界線幅寸法が変化してしまう。反射ノッチングは、フォトレジスト中に光を散乱させる多段図形(topographical features)を含む基材上にフォトレジストをパターン形成した場合に激しくなる。その結果、線幅の変動が生じ、極端な場合には、フォトレジストが完全に失われた領域が形成される。

【0007】

これまでは、これらの反射の問題を解決するために着色されたフォトレジストが使用されてきた。しかし、着色されたレジストは、基材からの反射を減少させるだけで、これを実質的に無くすものではないことは一般的に知られている。更に、染料が昇華する恐れがあることや、レジスト膜に対する染料の非相容性の問題と共に、着色されたレジストはフォトレジストのリソグラフィ性能の劣化も招く。

【0008】

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は、反射の排除のための最良の解決策を提供する。底面反射防止膜は、フォトレジストのコーティング及び露光の前に、基材に塗布される。そしてレジストを像露光し、現像する。次いで、露光された領域の反射防止膜を、典型的には酸素プラズマでエッチングし、こうしてレジストパターンが基材に転写される。反射防止膜のエッチング速度は、エッチング工程の際にフォトレジスト膜が過度に失われることなく反射防止膜がエッチングされるように、フォトレジストと比べて比較的速いものであるべきである。無機系の反射防止膜には、30nmの範囲のTiN、TiON、TiW及びスピン-オン有機ポリマーなどのフィルムが含まれる。無機B・A・R・Cは、膜厚の正確な制御、膜の均一性、特殊な膜着装置、レジストコーティングの前の複雑な付着促進技術、別途のドライエッチングパターン転写段階、及び除去のためのドライエッチングを必要とする。

【0009】

有機B・A・R・Cはより好ましいものであり、ポリマーコーティング材に染料を加えることによって調製される(Proc. SPIE, Vol. 1086 (1989), p. 106)。このような染料配合コーティング材の問題としては、1)回転塗布の際のポリマーと染料成分の分離、2

10

20

30

40

50

)レジスト溶剤中への染料の染み出し、及び3)ベーク処理の際のレジスト中への熱拡散などがある。これらの現象は、フォトレジストの性質を劣化させるために、好ましい組成物とは言えない。

【0010】

他の選択肢として吸光性でかつ成膜性のポリマーがある。EP 583,205に記載のように、ポリマー性反射防止膜が当技術分野において知られている。なお、この欧州特許明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。しかし、これらのポリマーは、193nmに感度を示すフォトレジストのための反射防止膜としては効果的ではないことが判明している。この反射防止膜ポリマーは芳香族の性質の非常に強く、そのため反射性が高すぎて、吸光剤というよりはむしろ鏡として働く。加えて、芳香族の性質が非常に強いこれらのポリマーは、193nm露光に使用される新しいタイプの非芳香族系フォトレジストと比べるとドライエッチング速度が遅すぎて、像形成及びエッチングに効果的ではない。反射防止膜のドライエッチング速度が、反射防止膜の上にコーティングされたフォトレジストのエッチング速度とそれほど変わらないかまたはそれよりも遅い場合には、フォトレジストパターンが損傷したり、または基材に正確に転写されない恐れがある。

10

【0011】

それゆえ、230nm以下の露光において良好に機能する底面反射防止膜を実現する必要がある。このような反射防止膜は、高速なエッチング速度を有する必要と、反射防止膜として働くために十分な吸光性を有する必要がある。US 5,935,760は、非常に特定の架橋性ポリエステルポリマーに基づく底面反射防止膜を開示している。

20

【0012】

独特な化学構造に基づく新規ポリエステルポリマーを含む本発明の新規反射防止膜が、フォトレジストから基材への良好な像の転写を可能にする良好なドライエッチング性を有しかつ、特に193nmにおいて、反射ノッチング及び線幅変動もしくは定在波を防ぐ良好な吸光特性も有することが見出された。本発明の反射防止膜は比較的高速なエッチング速度を有するため、この反射防止膜は、フォトレジスト層厚の最小限の損失だけで除去される。加えて、反射防止膜とフォトレジスト膜の間には実質的に相互混合が無い。本反射防止膜は、また、良好な溶液安定性を有し、及び良好な塗膜品質を有する非常に薄い膜を形成する。後者の特性は、リソグラフィーにとって特に有利である。本反射防止膜を像形成プロセスにおいてフォトレジストと共に使用すると、良好なリソグラフィ性を有する鮮明な画像が得られる。

30

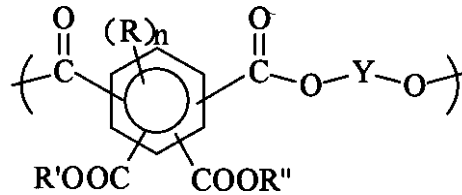
【要約】

【0013】

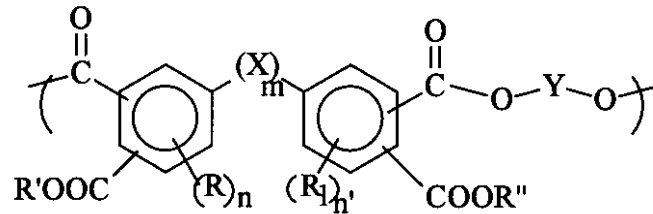
本発明の課題は、優れたリソグラフィ性能を有する反射防止膜を提供することであり、この際、フォトレジスト層のためのこの反射防止膜組成物は、ポリマー、架橋剤、及び酸または/及び酸発生剤を含み、かつ前記ポリマーは、以下の構造1、2及び3から選択される少なくとも一種の単位を含むものである。

【0014】

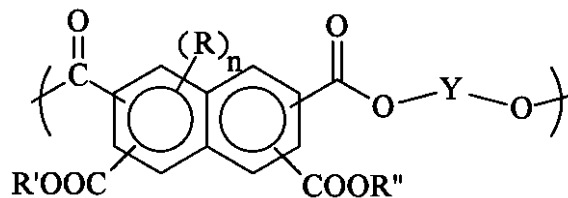
## 【化 1】



(1)



(2)



(3)

## 【 0 0 1 5 】

式中、Yは、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル結合基であり、R、R<sub>1</sub>、R'及びR''は、独立して、水素、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基、ハロゲン、-O(CO)Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)OZ、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>であり、Zは、Hまたは炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基であり、nは1～4、n'は1～4であり、Xは、O、CO、S、COO、CH<sub>2</sub>O、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO、SO<sub>2</sub>、NH、NL、OWO、OW、Wであり、L及びWは、独立して、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基であり、そしてmは0～3である。

## 【 0 0 1 6 】

更に本発明は、本発明の反射防止膜組成物に像を形成する方法も提供する。

## 【本発明の説明】

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、ポリマー、架橋剤及び酸発生剤を含む新規の反射防止膜組成物に関する。更に本発明は、該新規組成物を、特に193nmで、使用方法にも関する。本発明のポリマーは、次の構造1、2及び3から選択される少なくとも一種の単位を含む。

## 【 0 0 1 8 】

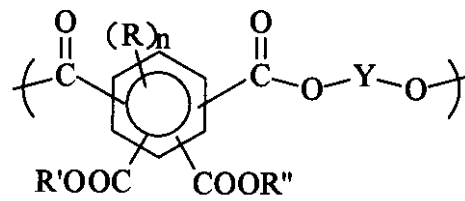
10

20

30

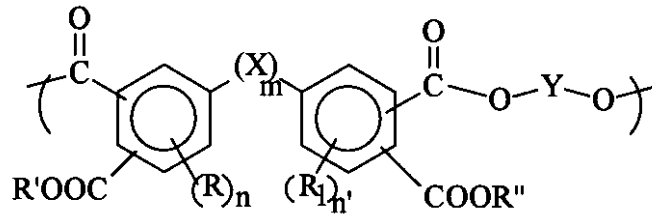
40

## 【化2】



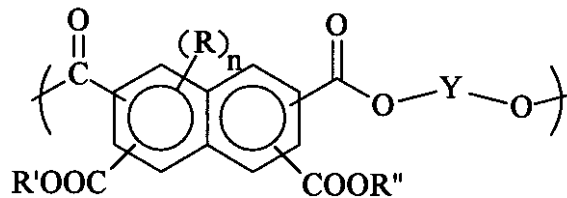
(1)

10



(2)

20



(3)

30

## 【0019】

式中、本明細書全てにおいて、Yは、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル結合基であり、R、R<sub>1</sub>、R'及びR''は、独立して、水素、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基、ハロゲン、-O(CO)Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)OZ、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-(CO)OZ、-SO<sub>3</sub>Z、-COZ、-OZ、-NZ<sub>2</sub>、-SZ、-SO<sub>2</sub>Z、-NHCOZ、-NZCOZまたは-SO<sub>2</sub>NZ<sub>2</sub>であり、ZはHまたは炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基であり、nは1～4、n'は1～4であり、Xは、O、CO、S、COO、CH<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>COO、SO<sub>2</sub>、NH、NL、OWO、OW、Wであり、L及びWは、独立して、炭素原子数1～約10のヒドロカルビル基であり、そしてmは0～3である。

## 【0020】

40

本明細書において使用する“ヒドロカルビル置換基”または“ヒドロカルビル基”という用語は、当業者には周知のその通常の意味で使用される。具体的には、この用語は、分子に直接結合した炭素原子を有しかつ主に炭化水素の性質を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例には以下のものが含まれる：

(1) 炭化水素基、すなわち、脂肪族置換基（例えばアルキル、アルキレニルまたはアルケニル）、脂環式置換基（例えばシクロアルキル、シクロアルケニル）；及び芳香族基、脂肪族基もしくは脂環式基が置換した芳香族置換基、並びに環が分子の他の部分を介して完結しているような環状の置換基（例えば、二つの置換基が一緒になって脂環式基を形成しているような場合）；

(2) 炭素及び水素以外の原子を含むが、性質は主として炭化水素である炭化水素基。

50

前記他の原子の例は、硫黄、酸素または窒素であり、これらは単独で存在していてもよいし（例えばチアまたはエーテル）、または官能性結合として存在していてもよい（例えばエステル、カルボキシ、カルボニルなど）；

（３）置換された炭化水素基、すなわち、本発明に関連してその主として炭化水素の置換基を変化させない非炭化水素系の基（例えば、ハロゲン（特に塩素及びフッ素）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、及びスルホキシ）を含む置換基；

（４）ヘテロ置換基、すなわち、主として炭化水素の性質を持ちながらも、本発明に関連して、他の部分では炭素から構成される環もしくは鎖中に炭素以外の元素を含む置換基。ヘテロ原子としては、硫黄、酸素、窒素などが挙げられ、そしてピリジル、フリル、チエニル及びイミダゾリルなどの置換基が包含される。一般的に、せいぜい二つ、好ましくはせいぜい一つの非炭化水素系の置換基が、ヒドロカルビル基中の１０個の炭素原子当たり存在する。ただし典型的には、ヒドロカルビル基中に非炭化水素系置換基は存在しない。

#### 【 0 0 2 1 】

ヒドロカルビル基の例は、置換されたもしくは置換されていない脂肪族（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキレン基、置換されたもしくは置換されていないチア-アルキレン脂肪族（ $C_1 \sim C_{10}$ ）基、置換されたもしくは置換されていないシクロアルキレン、置換されたもしくは置換されていないベンジル、アルコキシアルキレン、アルコキシアリール、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアリール、オキソシクロヘキシル、環状ラク  
20 トン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたア  
リール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロアルキル、ハロアルキル、アル  
キルイミド、アルキルアミド、またはこれらの混合物である。

#### 【 0 0 2 2 】

より具体的には、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R'$  及び  $R''$  は、独立して、 $Z$ 、 $-O(CO)OZ$ 、 $-C(CF_3)_2Z$ 、 $-C(CF_3)_2(CO)Z$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-(CO)OZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-COZ$ 、 $-OZ$ 、 $-NZ_2$ 、 $-SZ$ 、 $-SO_2Z$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-NHCOZ$ 、 $-NZCOZ$  または  $-SO_2NZ_2$ 、またはこれらの混合物であり、 $Z$  は、独立して、 $H$  またはヒ  
30 ドロカルビル基である。より具体的には、 $Z$  は、 $H$ 、ハロゲンまたはアルキル、シクロアル  
キル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置  
換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル  
、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシ  
クロアルキル、ヘテロアリール、ニトロ、ハロゲン、ハロアルキル、アンモニウム、アル  
キルアンモニウム、またはこれらの混合物である。 $Z$  の例としては、 $-(CH_2)_2OH$ 、 $-O(CH_2)$   
 $_2O(CH_2)OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_kOH$  ( $k$  は  $0 \sim 10$ ) が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【 0 0 2 3 】

$W$  の例は、次のものには限定されないが、置換されたもしくは置換されていない脂肪族  
40 ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキレン、置換されたもしくは置換されていない脂肪族 ( $C_1 \sim C_{10}$ )  
チア-アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ベンジル、置  
換されたベンジル、ヒドロキシアルキレン、アルコキシアルキレン、アルコキシアリール  
、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテ  
ロアリール、ハロアルキレン、またはこれの混合物であり、そして  $L$  は、アルキル、シク  
ロアルキル、置換されたシクロアルキル、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジ  
ル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアル  
キル、アルコキシアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、ヘテ  
ロシクロアルキル、ヘテロアリール、またはこれらの混合物である。

#### 【 0 0 2 4 】

上記の定義及び本明細書全体において、脂肪族とは、非芳香族系の主に炭化水素の鎖を  
50 指す。置換されたもしくは置換されていないアルキレンまたはチアアルキレン ( $C_1 \sim C_{10}$ )  
基は、１０個までの炭素原子を含み線状もしくは分枝状であることができる主に炭

化水素鎖のアルキレンまたはチアアルキレン基を意味し、この際、置換基は、鎖の炭化水素の性質を通常変えることがない置換基であり、これらは当業者には既知の全ての有機化合物、例えばエーテル、エステル、ヒドロキシル、アルキノール、シアノ、ニトロ、アシル、ハロゲン（塩素もしくは臭素）、フェニル及び置換されたフェニルであることができる。アルキルとは、10個までの炭素原子を含む炭化水素鎖を差し、これらはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどであることができる。チアアルキレン基は、鎖中に一つもしくは二つ以上の硫黄基を含む。線状もしくは分枝状であることができる置換されたもしくは置換されていない脂肪族アルキレン（C1～C10）基の例は、次のもの限定されないが、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン類、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、メチルヘキシレン、エチルオクチレン、フェニルアルキレン、ニトロアルキレン、プロモニトロアルキレン、及び置換されたフェニルアルキレンである。置換されたもしくは置換されていない脂肪族チア-アルキレン（C1～C10）基の例は、次のもの限定されないが、3,6-ジチア-1,8-オクチレンである。シクロアルキル基は、単環式もしくは多環式であることができ（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなど）、そして上記の有機基によって更に置換されていてもよい。アリールは、置換されたもしくは置換されていない芳香族基、例えばフェニルまたはナフチルを指す。アリール基は、ポリマー主鎖の一部であるか、または主鎖に結合していてもよい。ハロゲンは、フッ素、塩素及び臭素を指す。フッ素及び塩素が好ましい。

10

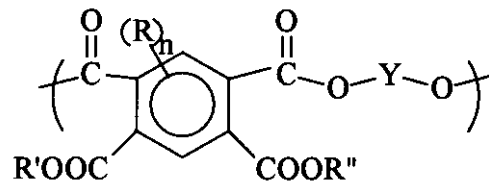
【0025】

20

前記ポリマー構造の態様は、より具体的には次の構造4、5、6及び7で表すことができる。

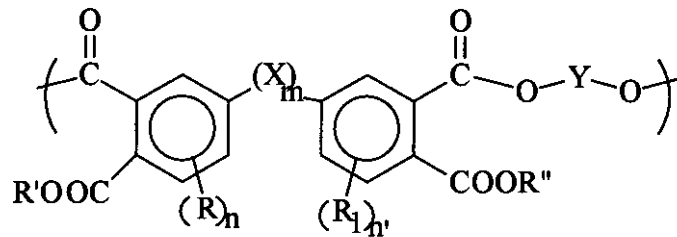
【0026】

## 【化3】



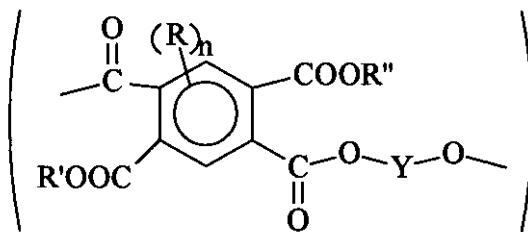
(4)

10



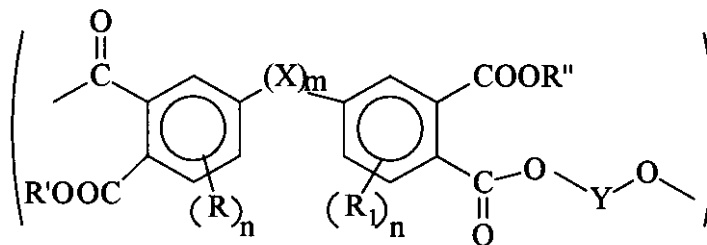
(5)

20



(6)

30



(7)

40

## 【0027】

上記ポリマーの好ましい態様の一つでは、Yはアルキレン、チア-アルキレン、芳香族またはこれらの混合物であり、より好ましくはYは、メチレン、エチレン、プロピレン、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、フェニルエチレン、アルキルニトロアルキレン、プロモニトロアルキレン、フェニル及びナフチルである。

## 【0028】

他の好ましい態様の一つでは、XはCOまたは $\text{SO}_2$ であり、そしてYはアルキレンであり、より好ましくはYはメチレン、エチレン、プロピレン、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、フェニルエチレン、アルキルニトロアル

50

キレン、プロモニトロアルキレン、フェニルまたはナフチルである。

【0029】

本発明のポリマーは、当業界において既知の標準的な重合方法のいずれのものによっても製造することができる。このような方法の例は、縮合、陰イオン性共重合技術もしくは陽イオン性共重合技術である。該ポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合または他の類似法によって合成することができる。典型的には、酸二無水物を、ジオール（多くの場合に非芳香族系ジオール）と、高められた温度下に及び場合によっては酸の存在下に縮合させて、エステル結合を有するポリマーを生成する。ポリマー結合がメタもしくはパラ位置のいずれかにあるポリマーの様々な異性体を得ることができる。ポリマーは、ポリマー中の置換基を変性させるために更に反応させることができる。フェニル環上に生じたカルボン酸置換基は、遊離酸の形であることもできるし、または反応させてエステルとするかもしくは他のポリマー鎖に結合させるか、あるいはこれらの置換基もしくは他の置換基の混合物であることができる。

10

【0030】

本発明のポリマーの合成に使用することができるY成分を表し得るモノマーの一部の例は、好ましくは、ジオール、グリコール及び酸化物であり、これらの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド類、1-フェニル-1,2-エタンジオール、2-プロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、ジエチルビス(ヒドロキシメチル)マロネート、及び3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールである。芳香族ジオールの例は、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、及び2,2'-(1,2-フェニレンジオキシ)ジエタノール、1,4-ベンゼンジメタノールである。

20

【0031】

典型的には、ジオールは、本発明のポリマーのフェノール成分と縮合させる。このフェノール成分は、典型的には、芳香族酸二無水物などのモノマーから誘導されたものであり、その例は、ピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸二無水物、及びナフタレン酸二無水物である。構造3のポリマーの合成に好ましい酸二無水物には、2,3,6,7-ナフタレントラカルボン酸二無水物、及び1,4,5,8-ナフタレントラカルボン酸二無水物が挙げられる。典型的には、先ず、線状ポリエステルを、適度な溶剤中で酸二無水物とジオールとの反応によって生成させる。このポリエステルを非溶剤中に析出させることによって単離する。このポリエステルは、カルボン酸基をアルコールまたはアルケンオキシドと反応させることによって更に変性することができる。

30

【0032】

場合によっては、反射防止膜の耐エッチング性及び吸光率を制御することが重要である。特に200nm以下で像を形成するために、反射防止膜の所望のエッチング速度を得るためには、ポリマーの芳香族度を変えることができる。高速のエッチング速度のためには、ポリマー主鎖中のY成分は非芳香族であることが好ましい。芳香族がエッチング速度を低下させることは当業者には一般的に知られている。低速のエッチング速度及び/または高い吸光率のためには、高芳香族性のポリマーが望ましく、この際は、Y成分は高芳香族性であることができる。しかし、或る場合、特に200nm未満の波長で像を形成する場合においては、最適の性能は、Yに脂肪族モノマーを使用するかまたは脂肪族モノマーと芳香族モノマーとの適度な混合物を使用してエッチング速度及び吸光率を制御することによって得ることができる。芳香族官能基を、ポリマー内の他の官能性点に導入することもできる。

40

【0033】

該反射防止膜組成物から良好な反射防止膜を形成させるためには、ポリマーが組成物の溶剤中に可溶性であるのがよい。加えて、その塗膜は、反射防止膜の上にコーティングされるフォトレジストの溶剤中には不溶性であるべきであり、更には、反射防止膜は、フォ

50

トレジストの現像に使用される水性現像剤溶液中にも不溶性であるべきである。必要な性質を全て有するポリマーの最適な構造は、様々な方法を用いて開発することができる。このような方法の一つでは、ポリマーは、モノマーの混合物を重合することから誘導される置換基（特にY、R、R<sub>1</sub>、R'及びR''）の混合物を含むことができ、この際、これらの置換基は、同じポリマー内において、水素、エチレンアルコール、メチル、ポリマー鎖との架橋結合などの範囲で変えることができる。例えば、ポリマーは、様々な置換基を含む種々のモノマー、例えばジオールと酸二無水物との混合物から合成される。該ポリマーは、合成した後に、他の化合物と更に反応させて適当な官能性を得ることもできる。他の方法は、ポリマーを部分的に架橋させて分子量を高めることである。ポリマーの合成後に、このポリマーを架橋させることができる一つまたはそれ以上の基を含む化合物と更に反応させるか、または架橋剤を用いて架橋させることができる。ポリマーの架橋は、当業者には周知の技術によって容易化することができ、このような技術には例えば加熱及び/または触媒反応などがある。架橋度は、ポリマーの所望とする物理的及び化学的性質によって決定される。架橋したポリマーは、次いで調合して本発明の反射防止膜組成物とする。

#### 【0034】

該ポリマーの重量平均分子量は、約1500～約180,000、好ましくは約4,000～約60,000、より好ましくは約10,000～約30,000であることができる。重量平均分子量が1,500より小さいと、良好な成膜性が反射防止膜に得られず、そして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損なわれる恐れがある。

#### 【0035】

該反射防止膜組成物は、ポリマー、架橋剤、酸または/及び酸発生剤、及び溶剤を含む。

#### 【0036】

様々な架橋剤を、本発明の組成物に使用することができる。酸の存在下に上記ポリマーを架橋させ得るものであれば任意の適当な架橋剤を使用することができる。このような架橋剤の例は、次のものに限定されないが、メラミン類を含有する樹脂、メチロール類、グリコールウリル、ベンゾグアナミン、尿素、ヒドロキシアルキルアミド、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックイソシアネート、及びジビニルモノマーである。ヘキサメトキシメチルメラミンなどのモノマー性メラミン類、テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリルなどのグリコールウリル類、及び2,6ビスヒドロキシメチルp-クレゾールなどの芳香族メチロール類が好ましい。

#### 【0037】

本発明の酸発生剤、好ましくは熱酸発生剤は、90℃を超えかつ250℃未満の温度に加熱した際に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。該反射防止膜は、熱処理の後に、フォトレジストのコーティングに使用された溶剤中に不溶性になるが、同様に、フォトレジストの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℃を超える温度、より好ましくは120℃を超える温度で、更により好ましくは150℃を超える温度で活性化する。反射防止膜は、塗膜を架橋させるのに十分な時間加熱する。熱酸発生剤の例は、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；フェノール系スルホネートエステル、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-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩である。

#### 【0038】

該新規反射防止膜組成物においては、遊離の酸も使用し得るが、それよりも熱酸発生剤のほうが好ましい。なぜならば、ポリマーが溶液の状態では架橋してしまう場合には、反射

10

20

30

40

50

防止膜溶液の貯蔵安定性が時間が経つにつれ酸の存在下で影響を受ける恐れがあるからである。熱酸発生剤は、反射防止膜が基材上で加熱されて初めて活性化される。また、熱酸と遊離酸との混合物も使用することができる。熱酸発生剤は、ポリマーを効果的に架橋させるのに好ましいが、加熱してポリマーを架橋させる場合には該ポリマー及び架橋剤を含む反射防止膜組成物も使用できる。遊離酸の例は、次のものに限定されないが、強酸、例えばスルホン酸である。トルエンスルホン酸、トリフリック酸またはこれらの混合物などのスルホン酸が好ましい。

【 0 0 3 9 】

該新規組成物は、更に、光酸発生剤も含むことができる。これの例は、次のものに限定されないが、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、トリアジン類  
10  
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ミドのスルホネートエステル、特に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。

【 0 0 4 0 】

本組成物中での上記ポリマーの量は、組成物の固形分に対して約 9 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは約 8 5 重量 % ~ 約 7 0 重量 %、より好ましくは約 8 0 重量 % ~ 約 7 0 重量 % の範囲であることができる。本組成物中での架橋剤の量は、組成物の固形分に対して 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは 1 5 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の範囲であることができる。本組成物中での酸もしくは酸発生剤の量は、組成物の固形分に対して 0 . 1 重量 % ~ 約 5 重量 %、好ましくは 0 . 5 重量 % ~ 約 3 重量 %、より好ましくは 1 重量 % ~ 約 2 重量 %  
20  
の範囲であることができる。

【 0 0 4 1 】

本組成物に使用することができる、混合物としてもしくは単独で使用される典型的な溶剤は、次のものには限定されないが、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)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、及び乳酸エチル (EL)、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びガンマブチロラクトンであり、PGME、PGMEA及びELまたはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好なコーティング性及び溶解性を有する溶剤が一般的に好ましい。

【 0 0 4 2 】

本反射防止膜組成物は、本発明のコポリマー、架橋剤及び酸発生剤、並びに適当な溶剤または溶剤混合物を含む。他の成分、例えばモノマー性染料、低級アルコール、表面平坦化剤、粘着促進剤、消泡剤などを、塗膜の性能を高めるために加えることができる。性能に悪影響を及ぼさない限り、他のポリマー、例えばノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアリーレートを該組成物に加えてもよい。好ましくは、このようなポリマーの量は、本組成物の全固形物の 5 0 重量 % 未満、より好ましくは 2 0 重量 % 未満、更により好ましくは 1 0 重量 % 未満に抑えられる。  
30

【 0 0 4 3 】

本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、1 9 3 n m 露光用の該新規組成物の吸光パラメータ ( k ) は、楕円偏光法で測定して約 0 . 1 ~ 約 1 . 0、好ましくは約 0 . 2 ~ 約 0 . 7 5、より好ましくは約 0 . 2 5 ~ 約 0 . 6 5 である。屈折率 ( n ) の値は、約 1 . 2 5 ~ 約 2 . 0、好ましくは約 1 . 3 ~ 約 1 . 9、より好ましくは約 1 . 5 5 ~ 約 1 . 8 5 の範囲である。1 9 3 n m での該組成物の良好な吸光性の故に、約 4 0 n m のオーダーの非常に薄い反射防止膜を使用することができる。このことは、フォトレジスト膜が薄くそして反射防止膜のためのエッチングマスクとして作用しなければならない、非芳香族系フォトレジスト、例えば 1 9 3 n m に感度を示すフォトレジストを使用した場合に特に有利である。  
40

【 0 0 4 4 】

反射防止膜は基材の上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、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないようにその膜は金属イオン含有量が十分に低くかつ十分に純度が高いことも考慮される。ポリマーの溶液をイオン交換カラムに通すこ  
50

とや、濾過及び抽出プロセスなどの処理を、金属イオンの濃度を低め及び異物の除去のために使用することができる。

【0045】

該反射防止膜組成物は、当業者には周知の技術、例えば浸漬塗布法、回転塗布法または噴霧塗布法を用いて基材にコーティングされる。反射防止膜の膜厚は約20nm～約200nmの範囲である、最適な膜厚は、当業界においてよく知られているように、定在波がフォトレジストに観察されないところで決定される。本発明の新規組成物の場合には、その塗膜の優れた吸光性及び屈折率の性質の故に非常に薄い塗膜を使用できることが図らずも見出された。この塗膜は、更に、ホットプレートまたは熱対流炉で、残留溶剤を除去し及び架橋を誘発して反射防止膜を不溶化することによって反射防止膜とフォトレジスト層との相互混合を防ぐのに十分な時間加熱される。

10

【0046】

フォトレジストは、それに含まれる光活性化合物及び反射防止膜が像形成プロセスに使用される露光波長で吸収を示すものであれば、半導体工業で使用される任意の種のものであることができる。

【0047】

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露光した場合は、露光された領域のレジスト組成物が、現像剤溶液に対し溶け難くなり（例えば、架橋反応が起こる）、他方、露光されていない領域のフォトレジスト塗膜は、このような溶液に比較的可溶性のまま残る。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、露光されていない領域のフォトレジスト塗膜が除去されて塗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。

20

【0048】

他方、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線で像露光すると、露光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て溶け易くなり（例えば、転移反応が起こる）、これに対し、露光されていない領域は現像剤溶液に比較的不可溶性のまま残る。それゆえ、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、露光された領域の塗膜が除去され、フォトレジスト塗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。

30

【0049】

ネガ型レジストと比べポジ型フォトレジスト組成物は、一般的により良好な解像能力とパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型のものよりも好まれて使用されている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が、露光及び現像の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基材へと転写できる最小の図形と定義される。現在の多くの製造用途では、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされる。加えて、現像されたフォトレジスト壁の側面が、基材に対してほぼ垂直であることが殆どの場合に望まれる。レジスト塗膜の現像された領域と現像されていない領域との間のこのような明確な境界画定が、基材へのマスク像の正確なパターン転写につながる。このことは、微細化に向かう傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているためより一層重要となる。

40

【0050】

約180nm～約300nmの短波長に感度を示す任意のフォトレジストを本発明に使用することができる。これらのフォトレジストは、通常は、ポリヒドロキシスチレンまたは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化合物、及び場合によっては溶解防止剤を含む。使用されるフォトレジストの種類がUS 4,491,628、US 5,069,997及びUS 5,350,660に記載されている。なおこれらの米国特許の内容は本明細書に掲載されたものとする。193nm及び157nm露光に特に好ましいものは、非芳香族系ポリマー、光酸発生剤、場合によっては溶解防止剤、及び溶剤を含むフォトレジストである。従来技術において既知の193nmに感度を示すフォトレジストは、EP 794458、WO 97/33198及び

50

US 5,585,219に記載されている。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。ただし、193 nmで感度を示すものであれば任意のフォトレジストを本発明の反射防止膜の上面に使用することができる。193 nm及び157 nmに透光性のものでフッ素化ポリマーが知られている。このようなポリマーをフォトレジストに使用することは、EP 789,278、WO 00/67072及びWO 00/17712に開示されている。WO 00/67072は、フッ素化側鎖基を有する非芳香族系の脂環式ポリマーを具体的に開示している。

#### 【0051】

本発明の方法は、更に、基材を該新規反射防止膜でコーティングすること、そしてコーティング用溶剤を除去しかつ塗膜がフォトレジストのコーティング用溶液中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にポリマーを架橋させるのに十分な時間と十分に高い温度で、ホットプレートまたは熱対流炉で加熱することを含む。当業界において周知の方法を用いて基材の縁を綺麗にするためにエッジビーズリムーバを使用することができる。好ましい温度範囲は約90 ~ 約250 である。温度が90 より低いと、溶剤の十分な除去または十分な架橋が行われず、他方、温度が250 より高いと、組成物が化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジストの膜を、該反射防止膜の上にコーティングし、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。このフォトレジストを像露光し、そして水性現像剤中で現像して処理されたフォトレジストを除去する。この現像剤は、好ましくは、水性アルカリ性溶液であり、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含むものである。現像の前かつ露光の後に任意の加熱段階を工程に組み込むことができる。

#### 【0052】

フォトレジストのコーティング法及び像形成法は当業者には周知であり、使用するレジストの具体的な種類に応じて最適化される。パターン形成された基材は、次いで、エッチングガスもしくはガス混合物を用いて適当なエッチング室中でドライエッチングして、反射防止膜の露光された部分を除去することができる。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には様々なガスが当業界において知られており、例えばO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>及びCF<sub>4</sub>などがある。

#### 【0053】

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させてもよく、このような態様も本発明の範囲に含まれる。この中間層は、溶剤から形成させた不活性ポリマーであり、このようなポリマーの例はポリスルホン及びポリイミドである。

#### 【0054】

以下の具体例は、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ものではなく、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は解釈するべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0055】

以下の例において反射防止膜の屈折率(n)及び吸光係数(k)の値は、J. A. Woollam VASE 32 楕円偏光計で測定した。

#### 【0056】

ポリマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフで測定した。

#### 【0057】

#### 例 1

ピロメリト酸二無水物 1.0 モルを、冷却器及び機械的攪拌機を装備した 1 L フラスコ中でアセトニトリル 300 g 中に懸濁させた。次いで、当モル量のエチレングリコールを加えた。窒素雰囲気下に、この混合物を穏やかな還流下に加熱した。約 30 分後、僅かに黄色であるが、しかし透明の溶液が得られた。反応をこの温度で 6 時間維持し、そして室温に冷却した。反応中に生じた白色の固形物を濾別して廃棄した。透明な濾液を 2 L フラスコに移した。これに、エチレンカーボネート 300 g 及びベンジルトリエチルアンモニ

ウムクロライド 5 g を加えた。この混合物を 120 に加熱しそして 16 時間維持した。反応が完了したら、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た。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。

【0058】

上記方法を用いて製造したポリエステル 50 g を、1 L フラスコ中で、メタノール 150 g 及び乳酸エチル 150 g からなる混合物中に溶解した。濃硫酸 5 g を触媒として加えた。この溶液を穏やかな還流下に加熱した。反応を 22 時間維持した。室温に冷却した後、この溶液を、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。得られた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で 1 日間乾燥したところ、50% の全収量が得られた。得られたポリマーは、約 8200 の重量平均分子量及び 2.8 の多分散性を有していた。

10

【0059】

上記ポリマー 2.4 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.72 g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を乳酸エチル 47.6 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 μm フィルターに通して濾過した。

【0060】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020P フォトレジスト(ニュージャージー州ブランチブルク在のクラリアントコーポレーション, AZ エレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から 106 nm 反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして 200 で 60 秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.51 の (n) 値及び 0.32 の (k) 値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020P フォトレジストを用いて、330 nm の膜をコーティングし、そして 115 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6 NA、0.7 シグマで ISI 193 nm ミニステッパを用いて像露光した。この露光されたウェハを 110 で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 水溶液を用いて 60 秒間現像した。16 mJ/cm<sup>2</sup> の露光線量において、0.13 ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが走査電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底

20

30

【0061】

例 2

ピロメリト酸二無水物 1.0 モルを、冷却器及び機械的攪拌機を備えた 1 L フラスコ中でアセトニトリル 300 g 中に懸濁させた。次いで、当モルのエチレングリコールを加えた。窒素雰囲気下に、この混合物を穏やかな還流下に加熱した。反応を 24 時間続けた。この反応混合物を室温に冷却した後、更に数時間、攪拌を続けた。反応中に生じた白色の析出物を吸引して集め、そしてアセトニトリルで十分に洗浄した。得られた固形物を減圧炉中で 1 日間乾燥した。

【0062】

40

上記で得られたポリマー 150 g 及び触媒量のベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを、2 L フラスコ中でエチレンカーボネート 600 g 中に分散させた。窒素雰囲気及び機械的な攪拌の下に、この混合物を 120 に加熱した。反応を約 16 時間維持した。次いで、温度を 140 に高め、そして透明な溶液が得られた時に反応を終了した。この反応溶液を冷却し、そして濾過した。攪拌しながら、濾液を多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。得られた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した後、減圧炉中で乾燥した。

【0063】

上記の方法を用いて製造されたポリエステルポリマー 150 g を、2 L フラスコ中で、メタノール 450 g 及び乳酸エチル 450 g からなる混合物中に溶解した。触媒量の濃硫

50

酸を加えた。この溶液を穏やかな還流下に加熱した。反応を22～24時間維持した。室温まで冷却した後、この溶液を、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。得られた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した。最後に、このポリマーを、減圧炉中で1日間乾燥した。全収量は約50%であった。得られたポリマーは、約7300の重量平均分子量及び2.7の多分散性を有していた。

【0064】

上記のポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmフィルターに通して濾過した。

10

【0065】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から106nm反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200℃で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.51の(n)値及び0.32の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6NA、0.7シグマでISI193nmミニステップを用いて像露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。16mJ/cm<sup>2</sup>の露光線量において、0.13ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが走査電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

20

【0066】

例3

ピロメリト酸二無水物1.0モルを、冷却器及び機械的攪拌機を装備した1Lフラスコ中で、アセトニトリル300g中に懸濁させた。次いで、当モルのエチレングリコールを加えた。窒素雰囲気中で、この混合物を穏やかな還流下に加熱した。反応を24時間続けた。この反応混合物を室温まで冷却した後、攪拌を数時間続けた。反応中に生じた白色の析出物を吸引して集め、そしてアセトニトリルで十分に洗浄した。得られた固形物を、減圧炉中で1日間乾燥した。

30

【0067】

プロピレンオキシド300g及びアセトニトリル300gを、マグネチックバー及び冷却器を備えた2Lフラスコ中に装入した。これに、上記で製造された固形物52g及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド2.5gを加えた。窒素雰囲気中で、この反応混合物を穏やかな還流下に加熱した。反応を20時間維持した。室温まで冷却した後、この反応溶液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを吸引して集め、そして水で十分に洗浄した後、最後に、減圧炉中で1日間乾燥した。全収量は約70%であった。得られたポリマーは、約7000の重量平均分子量及び2.1の多分散性を有していた。

40

【0068】

上記のポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmフィルターに通して濾過した。

【0069】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ブランチブルク在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から106nm反射防止

50

膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.50の(n)値及び0.28の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6NA、0.7シグマでISI193nmミニステップを用いて像露光した。この露光されたウェハを110で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。16mJ/cm<sup>2</sup>の露光線量において、0.13ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが走査電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

10

【0070】

例4

ピロメリト酸二無水物1.0モルを、機械的攪拌機を備えた1Lフラスコ中でエチレンカーボネート600g中に溶解した。次いで、当モル量のエチレングリコールを加えた。窒素雰囲気中で、この反応混合物を120に加熱した。反応を7時間続けた。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド10gを加え、そして同じ温度で反応を更に16時間続けた。この反応溶液を冷却、濾過した。濾液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。生じた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した後、減圧炉中で乾燥した。

20

【0071】

上記方法を用いて製造されたポリエステルポリマー250gを、フラスコ中で、メタノール750g及び乳酸エチル750gからなる混合物中に溶解した。濃硫酸20gを触媒として加えた。この溶液を穏やかな還流下に加熱した。反応を22~24時間維持した。室温に冷却した後、この溶液を、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。得られた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した。最後に、このポリマーを減圧炉中で1日間乾燥した。全収量は約50%であった。得られたポリマーは、6700の重量平均分子量及び3.0の多分散性を有していた。

【0072】

上記ポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmフィルターに通して濾過した。

30

【0073】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から106nm反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.51の(n)値及び0.32の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6NA、0.7シグマでISI193nmミニステップを用いて像露光した。この露光されたウェハを110で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。16mJ/cm<sup>2</sup>の露光線量において、0.13ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが走査電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

40

【0074】

例5

エチレンカーボネート300gを、機械的攪拌機を備えた1Lフラスコ中で加温して液体とした。これに、ピロメリト酸二無水物0.31モル、1-フェニル-1,2-エタン

50

ジオール 0.031 モル、及び 2 - ブロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール 0.086 モルを加えた。この混合物を窒素雰囲気下に 80 に加熱した。この温度で反応を 23 時間維持した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 4.0 g を加え、そして温度を 110 に高めた。この温度で反応を 7 時間維持した。室温に冷却した後、この反応溶液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。析出したポリマーを集め、水で十分に洗浄し、最後に減圧炉中で乾燥した。

【0075】

上記方法を用いて製造されたポリエステル 50 g を、1 L フラスコ中で、メタノール 150 g 及び乳酸エチル 150 g からなる混合物中に溶解した。濃硫酸 5 g を触媒として加えた。この溶液を穏やかな還流下に加熱した。この反応を 22 ~ 24 時間維持した。室温に冷却した後、この溶液を、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。得られた白色のポリマーを濾過して集め、そして水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを、減圧炉中で 1 日間乾燥した。全収量は約 50 % であった。得られたポリマーは、6500 の重量平均分子量及び 2.7 の多分散性を有していた。

10

【0076】

上記ポリマー 2.4 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.72 g、10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を乳酸エチル 47.6 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 μm フィルターに通して濾過した。

【0077】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup> EXP AX1020P フォトレジスト(ニュージャージー州ブランチブルク在のクラリアントコーポレーション, AZ エレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして 200 で 60 秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.74 の (n) 値及び 0.33 の (k) 値を有することが確認された。次いで、330 nm 厚の AZ<sup>(R)</sup> EXP AX1020P フォトレジストをコーティングし、そして 115 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、193 nm 露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを 110 で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 水溶液を用いて 60 秒間現像した。ライン・アンド・スペースパターンが走査電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

20

30

【0078】

例 6

エチレンカーボネート 500 g を、機械的攪拌機を備えた 1 L フラスコ中で液状になるまで加温した。これに、ピロメリト酸二無水物 0.44 モル及び 2 - ブロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール 0.44 モルを加えた。この混合物を窒素雰囲気下に 80 に加熱した。この温度で反応を 7 時間維持した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 5 g を加え、そして温度を 110 に高めた。反応をこの温度で 16 時間、そして 120 で更に 5 時間維持した。室温に冷却した後、この反応溶液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。析出したポリマーを集め、水で十分に洗浄し、そして最後に減圧炉中で乾燥した。全収量は約 50 % であった。得られたポリマーは、約 6500 の重量平均分子量及び 3.1 の多分散性を有していた。

40

【0079】

上記ポリマー 2.4 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.72 g、10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を乳酸エチル 47.6 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 μm フィルターに通して濾過した。

【0080】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup> EXP AX1020P フォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZ エレクトロニック

50

マテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から90nm反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.69の(n)値及び0.29の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6NA、0.7シグマでISI193nmミニステッパを用いて像露光した。この露光されたウェハを110で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。16mJ/cm<sup>2</sup>の露光線量において、0.13ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが操作電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

10

【0081】

例7

エチレンカーボネート400gを、機械的攪拌機を備えた1Lフラスコ中に液状になるまで加温した。これに、ピロメリト酸二無水物0.50モル、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール0.50モルを加えた。窒素雰囲気下に、この混合物を80に加熱した。この温度で反応を23時間維持した。ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド5.0gを加えた後、温度を130に高めそして4時間維持した。室温に冷却した後、この反応溶液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。析出したポリマーを集め、水で十分に洗浄し、最後に減圧炉中で乾燥した。

20

【0082】

上記のポリマー40.5gを、1Lフラスコ中で、メタノール122g及びベンジルアルコール20gからなる混合物中に溶解した。濃硫酸5gを触媒として加えた。この溶液を穏やかな還流下に加熱した。反応を22時間維持した。室温に冷却した後、この溶液を、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。得られた白色のポリマーを濾過した集め、そして水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で1日間乾燥した。全収量は約50%であった。得られたポリマーは、約6300の重量平均分子量及び3.4の多分散性を有していた。

【0083】

上記ポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmフィルターに通して濾過した。

30

【0084】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から106nm反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.52の(n)値及び0.33の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像露光した。次いで、このウェハを、バイナリマスクを用いた一般的な照射下において、0.6NA、0.7シグマでISI193nmミニステッパを用いて像露光した。この露光されたウェハを110で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。16mJ/cm<sup>2</sup>の露光線量において、0.13ミクロンのライン・アンド・スペースパターンが電子顕微鏡で観察され、定在波は示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

40

【0085】

例8

50

エチレンカーボネート450gを、機械的攪拌機を備えた1Lフラスコ中で液状になるまで加温した。これに、ピロメリト酸二無水物0.72モル、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール0.61モル、1-フェニル-1,2-エタンジオール0.11モル、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド8gを加えた。窒素雰囲気下、この混合物を80℃に加熱した。この温度で反応を8時間維持した。室温まで冷却した後、この反応溶液を、攪拌しながら多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。析出したポリマーを集め、水で十分に洗浄し、最後に減圧炉中で乾燥した。ポリマーをアセトン/水からもう一度再析出させた。全収量は約50%であった。得られたポリマーは、7000の重量平均分子量及び2.7の多分散性を有していた。

【0086】

上記ポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmフィルターに通して濾過した。

【0087】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200℃で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.66の(n)値及び0.36の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察したところ形成されたライン・アンド・スペースパターンは定在波を示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

【0088】

#### 例9

3,3',4,4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸二無水物0.2モル及び3.6-ジチア-1,8-オクタネンジオール0.2モルを、冷却器及び機械的攪拌機を装備した1Lフラスコ中でアセトニトリル250g中に懸濁させた。窒素雰囲気下、この混合物を穏やかな還流下に加熱した。反応を24時間維持した。反応中にポリマーが析出した。反応混合物を室温まで冷却した後、ポリマーを吸引して集めた。このポリマーをアセトン300ml中に再溶解し、そして水から再析出させた。ポリマーを集めそして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。ポリマーの全収量は約65%であった。得られたポリマーは約5830の重量平均分子量及び2.2の多分散性を有していた。

【0089】

上記ポリマー2.4g、テトラキス(メトキシメチル)0.72g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048gを乳酸エチル47.6g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2μmに通して濾過した。

【0090】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジスト(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーション, AZエレクトロニックマテリアルズから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200℃で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.65の(n)値及び0.38の(k)値を有することが確認された。AZ<sup>(R)</sup>EXP AX1020Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを、193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてテトラ

10

20

30

40

50

メチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察したところ形成されたライン・アンド・スペースパターンは定在波を示さなかった。これは、本底面反射防止膜の効果を表している。

## フロントページの続き

- (72)発明者 デイン・リー・シュージ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ブランチバーグ、ウインスロップ・ドライブ、9
- (72)発明者 シャン・ゾン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、サマーセット、イーストン・アベニュー、1142、アパートメント・ジー
- (72)発明者 オーバーランダー・ジョセフ・イー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、フィリップスバーグ、ウェックスフォード・コート、31
- (72)発明者 ナイサー・マーク・オー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ホワイトハウス、インディアン・パーチェス、12
- (72)発明者 ゴンザレス・エリザー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ブルームフィールド、ジョージ・ストリート、80
- (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、ペニンントン、コバーン・ロード、24

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2003-233195(JP,A)  
特表2001-521187(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11  
G03F 7/039  
H01L 21/027