

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3676510号
(P3676510)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl. ⁷	F I
G O 3 F 7/11	G O 3 F 7/11 5 O 3
C O 9 D 5/00	C O 9 D 5/00 D
C O 9 D 133/00	C O 9 D 133/00
H O 1 L 21/027	H O 1 L 21/30 5 7 4

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-243625	(73) 特許権者 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
(22) 出願日 平成8年9月13日(1996.9.13)	
(65) 公開番号 特開平10-90907	
(43) 公開日 平成10年4月10日(1998.4.10)	(74) 代理人 100105647 弁理士 小栗 昌平
審査請求日 平成14年10月11日(2002.10.11)	(74) 代理人 100105474 弁理士 本多 弘徳
	(74) 代理人 100108589 弁理士 市川 利光
	(74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛
	(74) 代理人 100090343 弁理士 濱田 百合子
	(74) 代理人 100073874 弁理士 萩野 平
	最終頁に続く

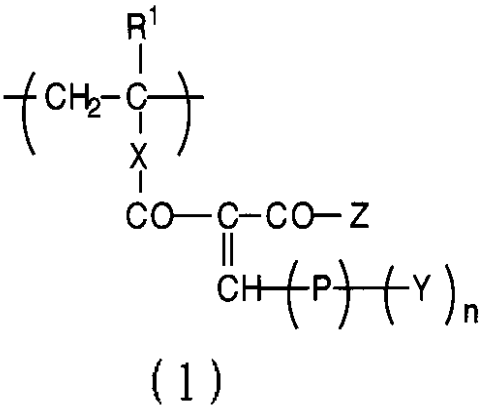
(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

【化 1】



式(1)中、R¹は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子又はシアノ基、Xは2価の連結基、Pは炭素数6～14個の(n+1)価の芳香環基または5員環～14員環のヘテロ芳香環、Yは電子供与性基、Zは1価の有機基、nは0～3の整数を表し、nが2以上

の場合、Yは同じであっても異なってもよい。

【請求項2】

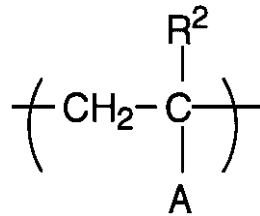
前記一般式(1)においてYが $-OH$ 、 $-OR^4$ 、 $-N(R^5)(R^6)$ 又は $-S(R^4)$ 〔 R^4 は炭素数1から20個の炭化水素基を表し、 R^5 、 R^6 は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～20個の炭化水素基を表す。〕であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料用組成物。

【請求項3】

前記高分子化合物が、前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位10重量%以上と、下記一般式(2)で表される繰り返し構造単位2～50重量%とを含有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料用組成物。

一般式(2)

【化2】



式(2)中、 R^2 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子またはシアノ基、Aは末端に $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基あるいは $-\text{CH}_2\text{OR}^4$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 基を有する有機官能基、 R^4 は炭素数1～20個の炭化水素基を表す。

【請求項4】

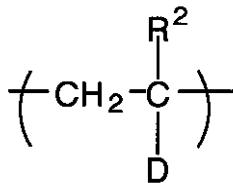
前記一般式(2)においてAが、 $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_3$ または $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ とホルマリンとを反応させて得られた基であることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料用組成物。

【請求項5】

前記高分子化合物が、一般式(1)で表される繰り返し構造単位10重量%以上と、下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位2～30重量%とを含有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料用組成物。

一般式(3)

【化3】



式(3)中、 R^2 は前記一般式(2)の R^2 と同義であり、Dは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の反射防止膜材料用組成物を基板上に塗布後バークして硬化させた後、その上にパターン状にフォトリソ層を形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種放射線を用いるリソグラフィプロセスにおいて、下地基板からの反射に

10

20

30

40

50

よる悪影響の低減に有効な反射防止膜材料用組成物、ならびに該反射防止膜材料用組成物を用いたレジストパターン形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フォトレジストは、半導体ウエファー、ガラス、セラミックもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線等の放射線により焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像して画像が形成される。

さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

10

【0003】

フォトレジストを用いた半導体の微細加工において、寸法の微細化に伴い基板面からの光反射の防止が重要課題になってきている。従来この目的には吸光剤入りフォトレジストが用いられてきたが、解像力を損なうという問題があった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating、BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

【0004】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料とからなる有機膜型が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、特公平7-69611号公報記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許第5294680号明細書記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号公報記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号公報記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号公報記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号公報記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

20

30

【0005】

有機系反射防止膜用材料として望まれる物性としては、放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト溶剤に不溶であること(レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc.SPIE, Vol.2195, 225-229(1994)にも記載されている。

【0006】

しかしながら、前出の特許公報に記載の化合物はこれらの要求のすべてを満たすものではなく、その改良が望まれていた。なかでもドライエッチング速度に関してレジストと比較して十分速くエッチングできる、すなわちエッチング選択比がとりやすい反射防止膜用材料が望まれていた。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、レジストと比較して大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜材料用組成物、ならびに該反射防止膜材料用組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

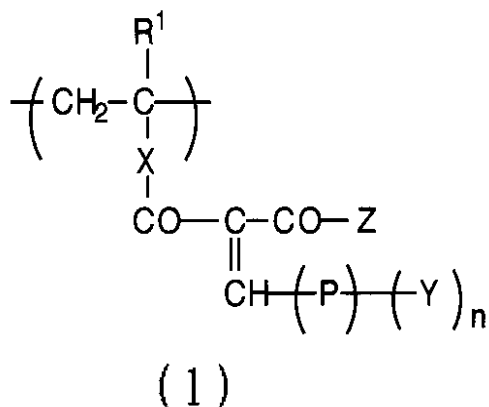
本発明の上記目的は以下の構成によって達成されることを見出した。

50

(1) 下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

【0009】

【化4】



10

【0010】

式(1)中、 R^1 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子又はシアノ基、 X は2価の連結基、 P は炭素数6～14個の $(n+1)$ 価の芳香環基または5員環～14員環のヘテロ芳香環、 Y は電子供与性基、 Z は1価の有機基、 n は0～3の整数を表し、 n が2以上の場合、 Y は同じであっても異なってもよい。

20

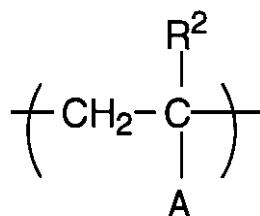
(2) 前記一般式(1)において Y が $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ 又は $-\text{S}(\text{R}^4)$ 〔 R^4 は炭素数1から20個の炭化水素基を表し、 R^5 、 R^6 は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～20個の炭化水素基を表す。〕であることを特徴とする前記(1)に記載の反射防止膜材料用組成物。

(3) 前記高分子化合物が、前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位10重量%以上と、下記一般式(2)で表される繰り返し構造単位2～50重量%とを含有する高分子化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の反射防止膜材料用組成物。

【0011】

一般式(2)

【化5】



30

【0012】

式(2)中、 R^2 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子またはシアノ基、 A は末端に $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基あるいは $-\text{CH}_2\text{OR}^4$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 基を有する有機官能基、 R^4 は炭素数1～20個の炭化水素基を表す。

40

(4) 前記一般式(2)において A が、 $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_3$ または $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ とホルマリンとを反応させて得られた基であることを特徴とする前記(3)に記載の反射防止膜材料用組成物。

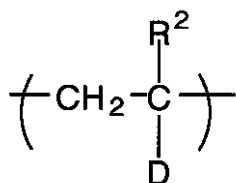
(5) 前記高分子化合物が、一般式(1)で表される繰り返し構造単位10重量%以上と、下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位2～30重量%とを含有する高分子化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の反射防止膜材料用組成物。

【0013】

50

一般式 (3)

【化 6】



10

【 0 0 1 4 】

式 (3) 中、 R^2 は前記一般式 (2) の R^2 と同義であり、D は末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。

(6) 前記 (1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載の反射防止膜材料用組成物を基板上に塗布後バークして硬化させた後、その上にパターン状にフォトリソ層を形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

上記一般式 (1) において、 R^1 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子又はシアノ基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。

20

X は 2 価の連結基を表し、好ましくは単結合、- O -、アルキレン基、アリーレン基、アラリレン基、- CO₂ - E -、- CONH - E -、- O - E -、- CO - E -、- SO₂ - E - であり、途中に - CO₂ -、- CONH -、- O -、- CO -、- SO₂ - を一つ以上有していてもよい。

E は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 個の 2 価の芳香環基 (ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等) を表し、好ましくは途中に - CO₂ -、- CONH -、- O -、- CO -、- SO₂ - を一つ以上有していてもよいアルキレン基、炭素数 6 ~ 14 個の 2 価の芳香環基である。

ここで、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基等が挙げられる。アラリレン基としては、- C₆H₄ - CH₂ -、- C₁₀H₆ - CH₂ -、- C₁₄H₈ - CH₂ - 等が挙げられる。

30

【 0 0 1 6 】

P は炭素数 6 ~ 14 個の (n + 1) 価の芳香環基、または 5 ~ 14 員環の (n + 1) 価のヘテロ芳香環を表す。芳香環基の例にはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられ、ヘテロ芳香環の例にはチオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾイル環、イソチアゾイル環、ピラゾイル環、イソキサゾイル環、インドール環、インダゾール環等の酸素、窒素、イオウ原子を環内に有する 5 員環 ~ 14 員環のヘテロ芳香環が挙げられ、なかでも膜屈折率を上げることができる点でチオフェン環等のイオウ原子を含むものが好ましい。P は好ましくは (n + 1) 価のフェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基である。

40

n は 0 ~ 3 の整数を表し、n が 2 以上の場合、Y は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 1 7 】

Z は 1 価の有機基を表し、具体的には、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 個のアリール基、炭素数 7 ~ 15 個のアラリル基等が挙げられる。

Y は電子供与性基を表す。電子供与性基とはハメットの置換基定数 σ_p が負の値を示す基をいう。Y は好ましくは - OH、- OR⁴、- SR⁴、- N (R⁵) (R⁶) である。

【 0 0 1 8 】

R⁴ は炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n

50

- デシル基、n - ラウリル基、n - ステアリル基が好ましく、ドライエッチング速度を低下させない意味でメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等の非環状の炭素数 1 ~ 6 個の炭化水素基、2 - ヒドロキシエチル基、アリル基、2, 3 - ジクロロプロピル基、2, 3 - ジブロモプロピル基は特に好ましい。R⁴ は必ずしもすべて同じでなくてもよく、異なるものが複数混ざっていてもよい。

【0019】

R⁵、R⁶ は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基が好ましく、また - N(R⁵)(R⁶) がモルホリノ基であるものも好適である。

10

【0020】

上記一般式(2) ~ (3)で示される化合物

上記一般式(2) ~ (3)において、R² は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表す。

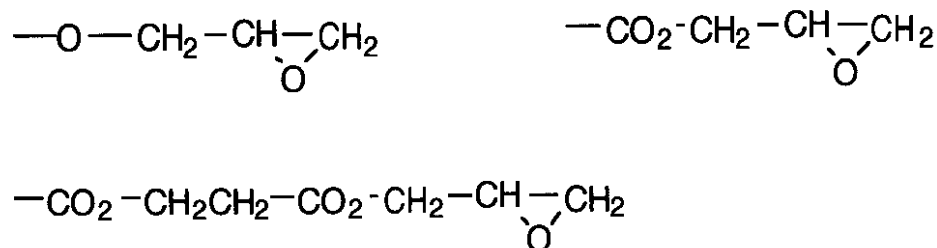
A は末端に -CH₂OH 基あるいは -CH₂OR⁴ (R⁴ は炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基である)、-CH₂OCOCH₃ 基を有する有機官能基を表し、好ましくは -CONHCH₂OH、-CONHCH₂OCH₃、-CH₂OCOCH₃、-C₆H₄CH₂OH、-C₆H₄CH₂OCH₃、または -CONHC(CH₃)₂CH₂COCH₃ をホリマリンと反応させた基である。

20

D は末端にエポキシ基を有する有機官能基を表し、好ましくは、

【0021】

【化7】



30

【0022】

である。

【0023】

本発明において、高分子化合物には一般式(1)で示される繰り返し構造単位以外に、非架橋性の他のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。

このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物である。

40

【0024】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 10 のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 - t - オクチル、クロルエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2 - ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5 - ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリル

50

アクリレートなど) アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど);

【0025】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えばフェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど);

10

【0026】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、*N*-アリールアクリルアミド(アリール基としては例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N,N*-アリールアクリルアミド(アリール基としては例えばフェニル基などがある。)、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど;

20

【0027】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*-アリールメタクリルアミド(アリール基としてはフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、*N,N*-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としてはフェニル基などがある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど;

30

【0028】

アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

40

【0029】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニ

50

ルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0030】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0031】

スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン（例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；

【0032】

クロトン酸エステル類、例えばクロトン酸アルキル（例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；

【0033】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えばジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）又はモノアルキルエステル類；

【0034】

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

【0035】

その他、一般式(1)で示される繰り返し構造単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0036】

本発明における一般式(1)で示される繰り返し構造単位の高分子化合物中の含有量は、高分子化合物の全重量に対して10重量%以上が好ましく、10重量%～99重量%がより好ましく、30～97重量%が更に好ましく、特に好ましくは50～95重量%である。

本発明に係わる高分子化合物が、一般式(1)で示される繰り返し構造単位と一般式(2)で示される繰り返し構造単位とを含むものである場合、一般式(1)の繰り返し構造単位の含有量は上記と同じで、一般式(2)の繰り返し構造単位の含有量は高分子化合物の全重量に対して2～50重量%であり、好ましくは3～20重量%である。

本発明に係わる高分子化合物が、一般式(1)で示される繰り返し構造単位と一般式(3)で示される繰り返し構造単位とを含むものである場合、一般式(1)の繰り返し構造単位の含有量は上記と同じで、一般式(3)の繰り返し構造単位の含有量は高分子化合物の全重量に対して2～30重量%であり、好ましくは5～20重量%である。

10

20

30

40

50

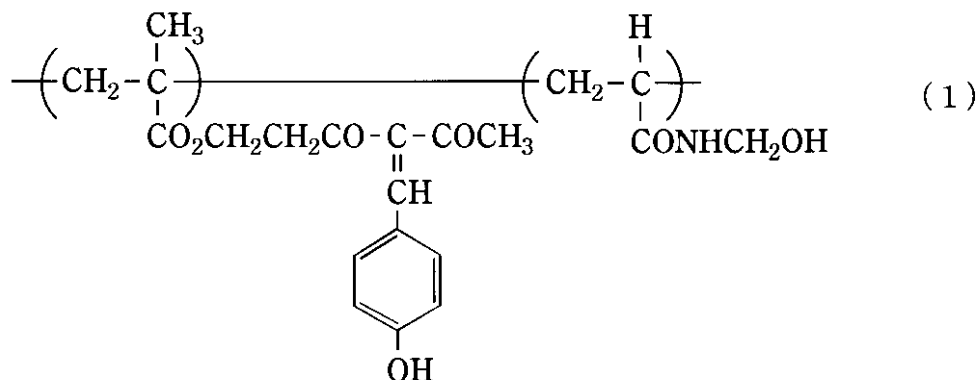
上記各場合において、上記他の共重合可能なモノマーの含有量は、10～90重量%が好ましく、より好ましくは20～80重量%、更に好ましくは25～75重量%である。

【0037】

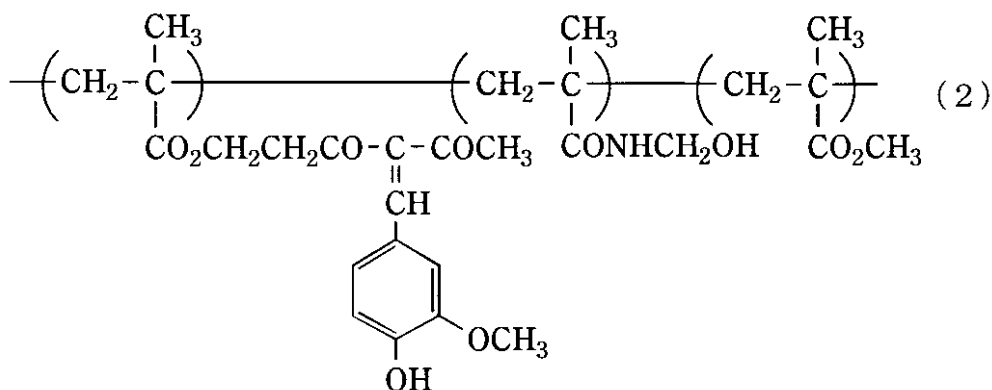
以下に、一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0038】

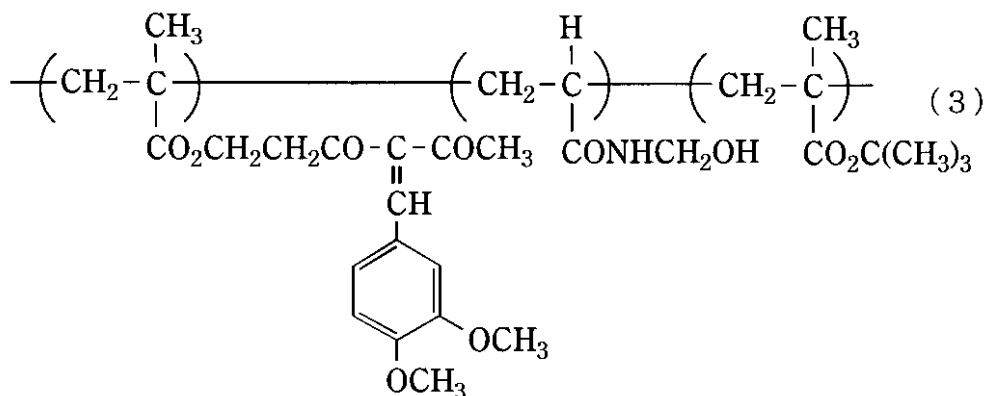
【化8】



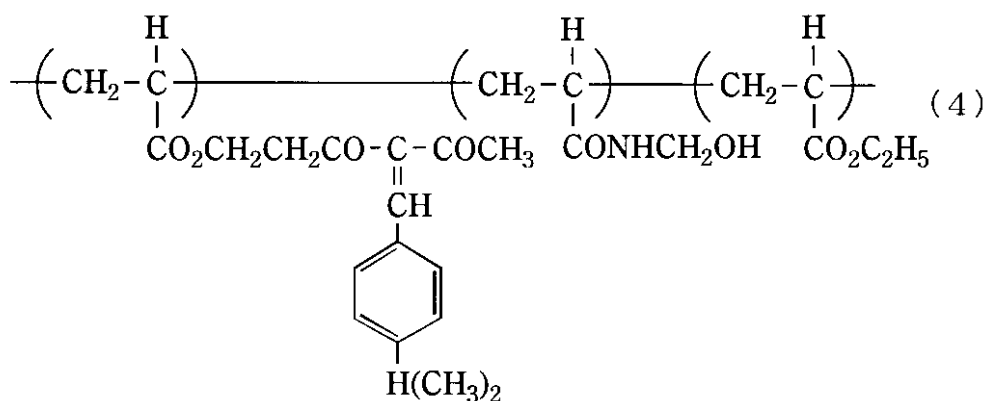
10



20



30

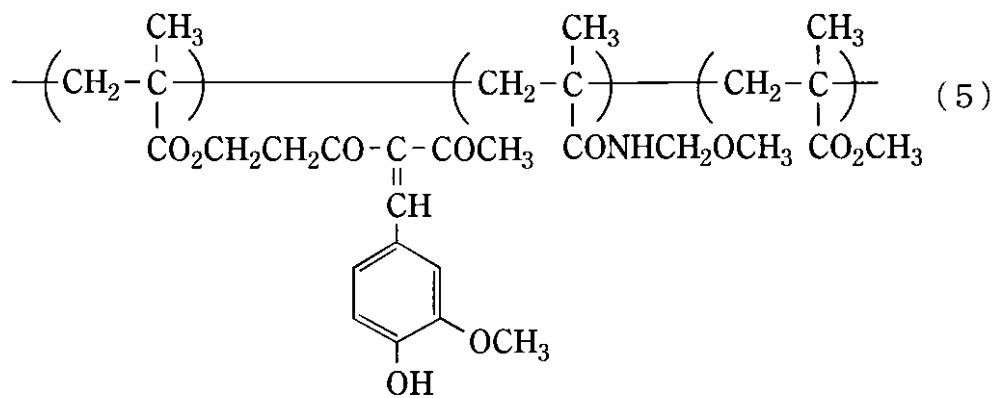


40

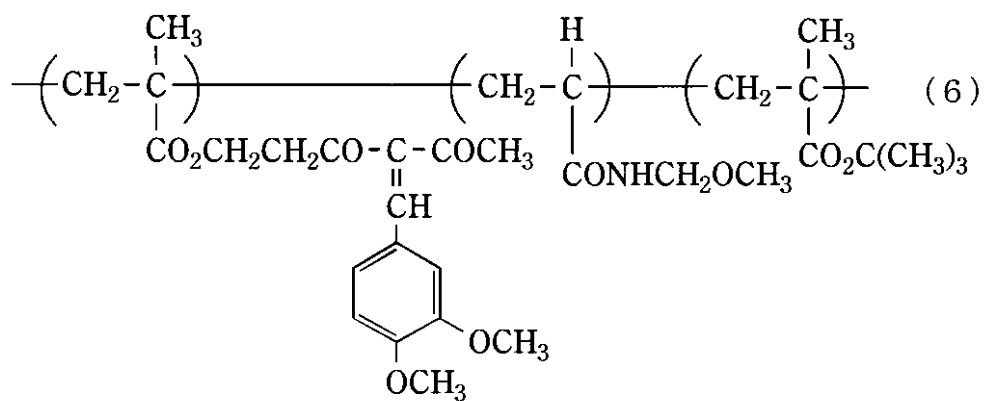
【0039】

50

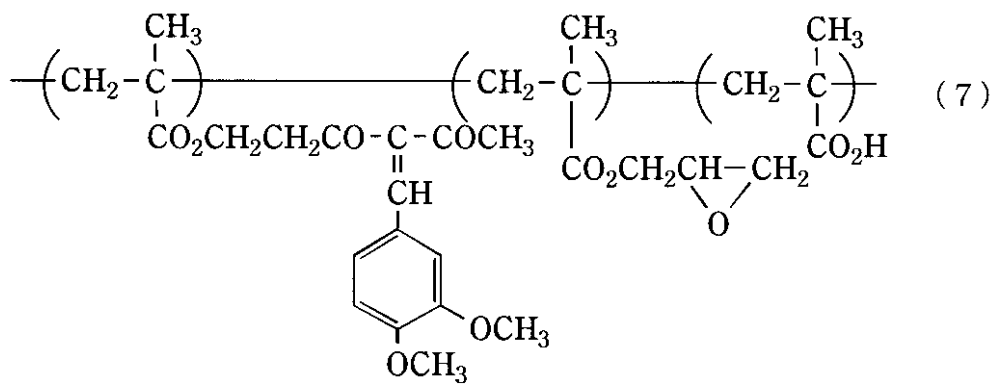
【化 9】



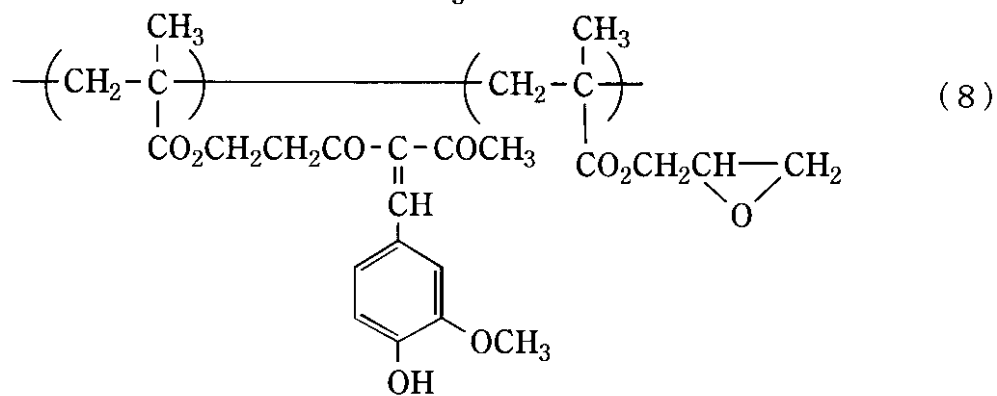
10



20



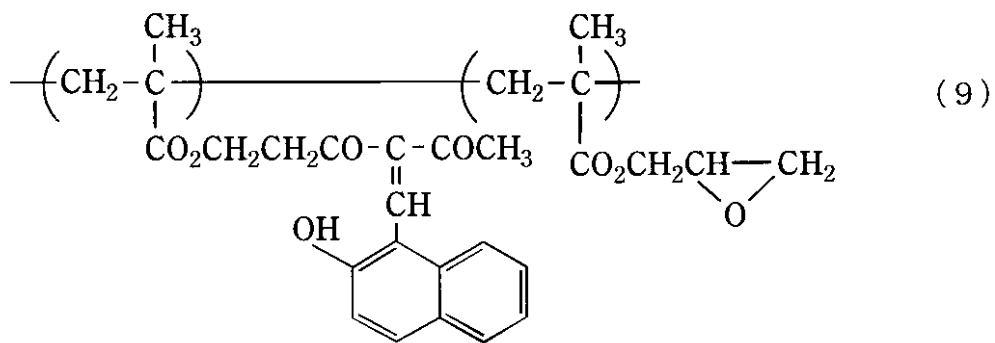
30



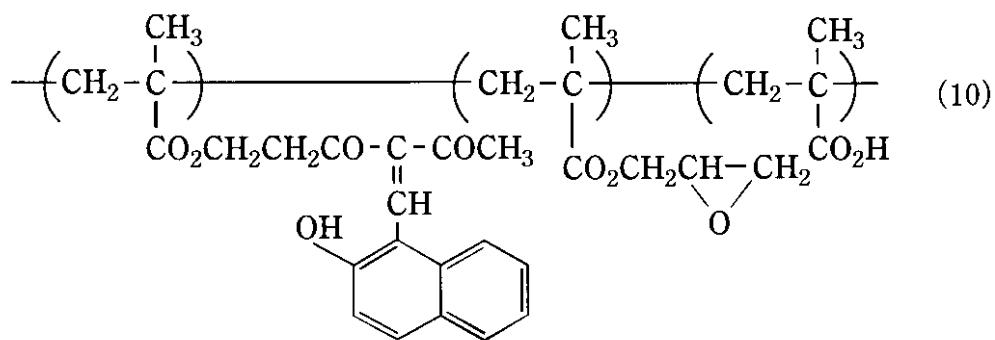
40

【 0 0 4 0 】

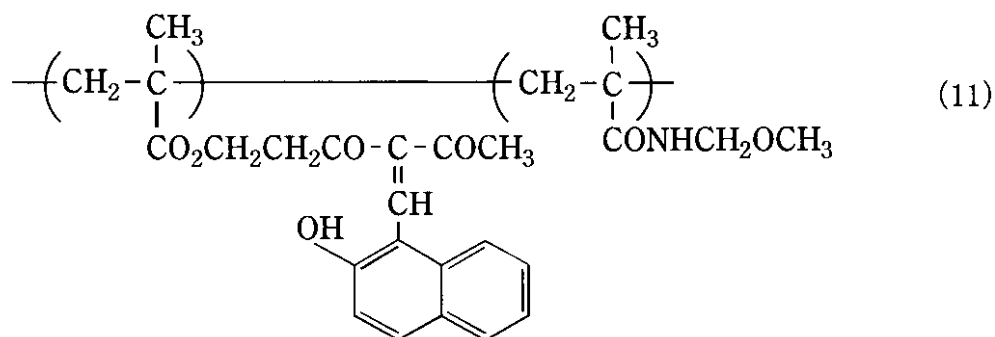
【化 1 0】



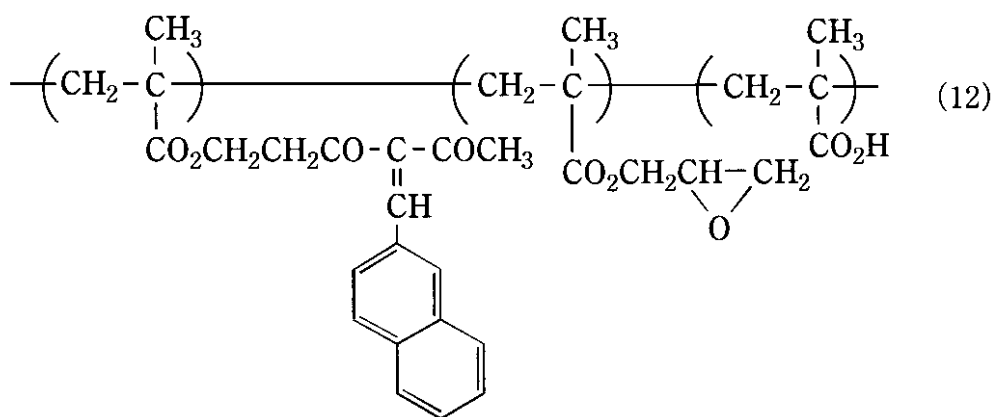
10



20



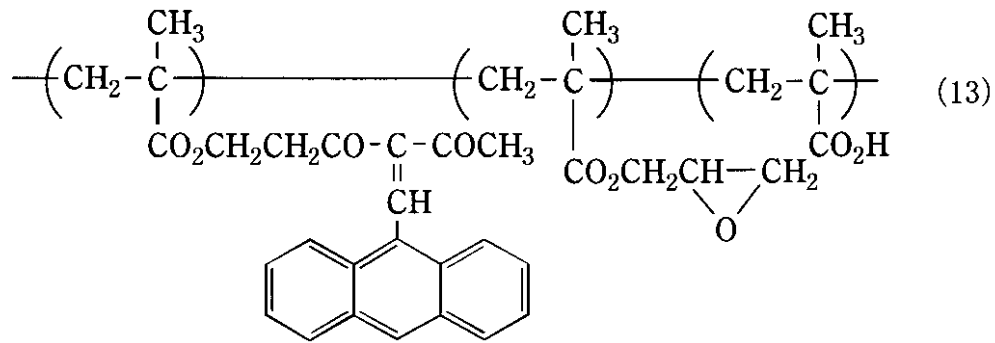
30



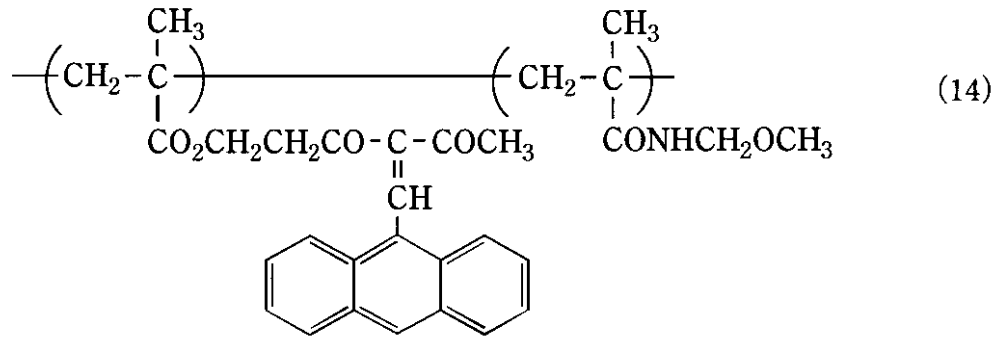
40

【 0 0 4 1 】

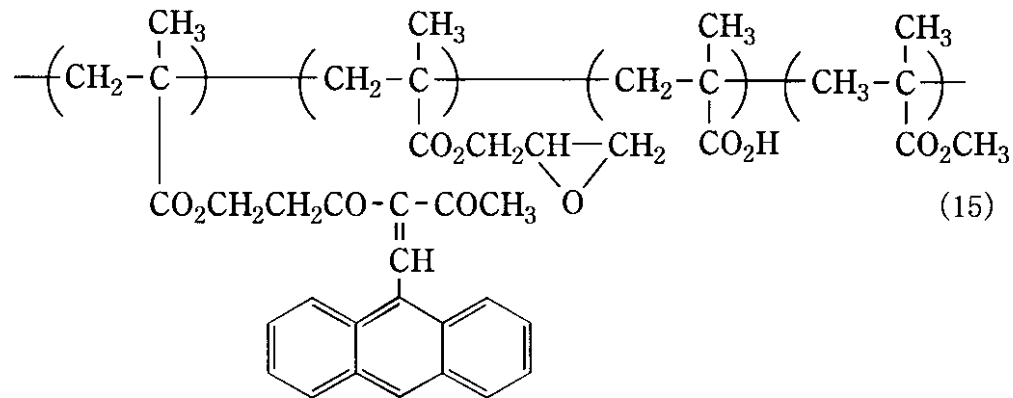
【 化 1 1 】



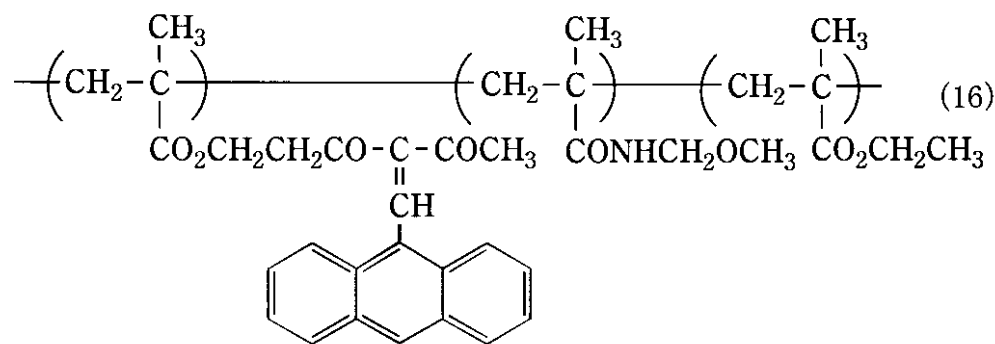
10



20



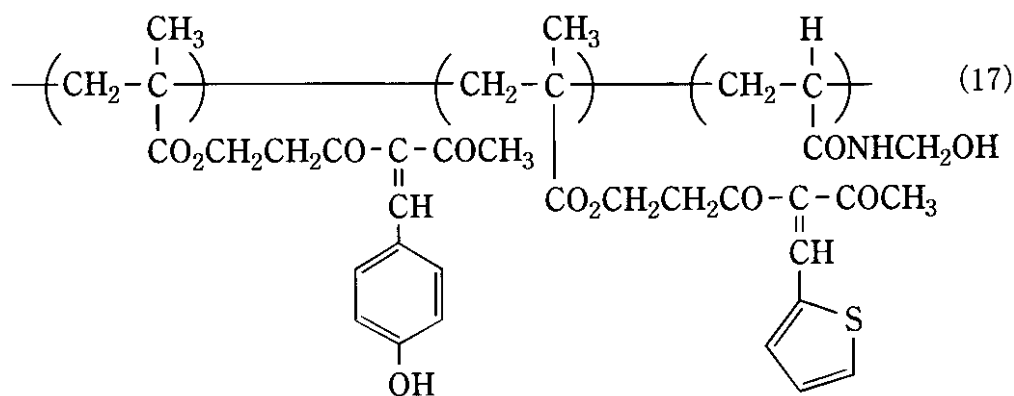
30



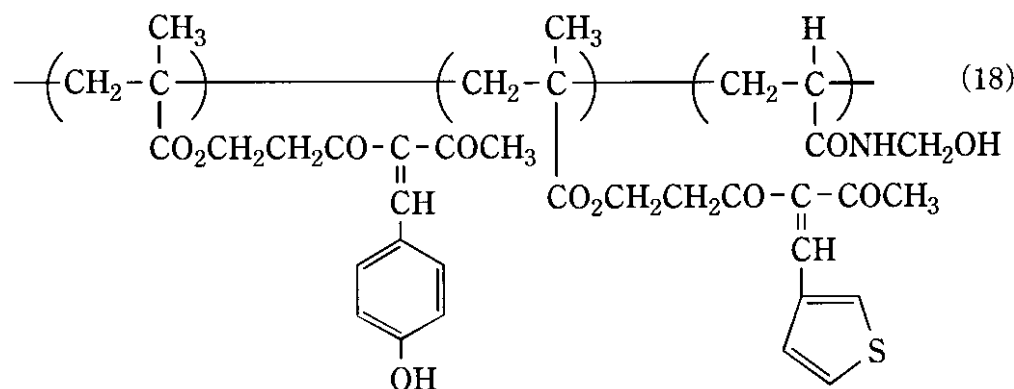
40

【 0 0 4 2 】

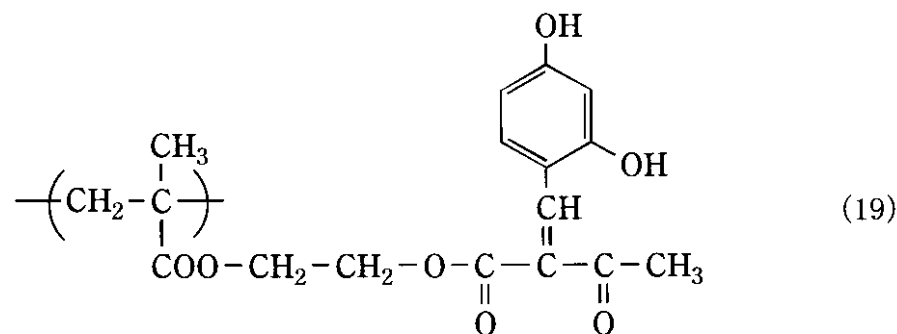
【 化 1 2 】



10



20



30

【 0 0 4 3 】

本発明における高分子化合物は、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体のいずれであってもよい。

本発明の反射防止膜を形成する重合体は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の方法が可能である。

【 0 0 4 4 】

本発明の反射防止膜を形成する高分子化合物の分子量は、使用する塗布溶剤、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、重量平均として1000～1000000、好ましくは2000～300000、さらに好ましくは3000～200000である。

本発明の反射防止膜材料用組成物中の上記高分子化合物の添加量としては、全固形分に対して50～100重量%、好ましくは80～98重量%である。

【 0 0 4 5 】

本発明の反射防止膜を形成する反射防止膜材料用組成物には、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、接着助剤、界面活性剤などを添加することができる。

【 0 0 4 6 】

50

更なる吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や「染料便覧」(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C.I. Disperse Violet 43、C.I. Disperse Blue 96、C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C.I. Solvent Orange 2及び45、C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C.I. Pigment Green 10、C.I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、反射防止膜組成物100重量部に対して50重量部以下、好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0047】

接着助剤は、主に基板あるいはレジストと反射防止膜組成物の密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフエニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、フエニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。

これらの接着助剤は、反射防止膜組成物100重量部に対して通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0048】

本発明の反射防止膜組成物には、ストリエーション等の塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツブEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファツクF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(

10

20

30

40

50

旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロ－ N o . 7 5 , N o . 9 5（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の内、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分 1 0 0 重量部当たり通常 2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また 2 種以上の組合せで添加することもできる。

【 0 0 4 9 】

本発明の反射防止膜組成物を溶解させる溶剤としては、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2－ヒドロキシプロピオン酸エチル、2－ヒドロキシ－2－メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2－ヒドロキシ－3－メチルブタン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または 2 種以上の組合せで使用される。さらに、N

－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明において反射防止膜の上に塗布されるレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂と 1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストなどがあり、例えば富士ハントマイクロエレクトロニクス社製 F H i - 6 2 0 B C、A R C H - 2 が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

本発明の反射防止膜材料用組成物を使用して形成した反射防止膜を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－n－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ゾニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

次に本発明のレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜材料用組成物を塗布後、ベークして硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては0.01～3.0 μmが好ましい。また塗布後ベークする条件としては80～250℃で1～120分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

【0053】

本発明において一般式（1）で表される繰り返し構造単位を有する高分子化合物を用いることにより、反射防止膜に含まれる吸光性基について高い吸光度とともに、芳香環状炭素原子の導入量が抑制されているため大きなドライエッチング速度を実現することができる。したがって、本発明の反射防止膜材料用組成物は、吸光部が高分子樹脂側鎖に連結しているため加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、またその吸光部は十分に大きな吸光係数を有しているため反射光防止効果が高く、さらに吸光部に含まれる芳香環等の環状炭素の含有率（重量分率）が小さいため吸光度を高めるべく吸光部の添加量を多くしてもドライエッチング速度の低下が少ない。

【0054】

【実施例】

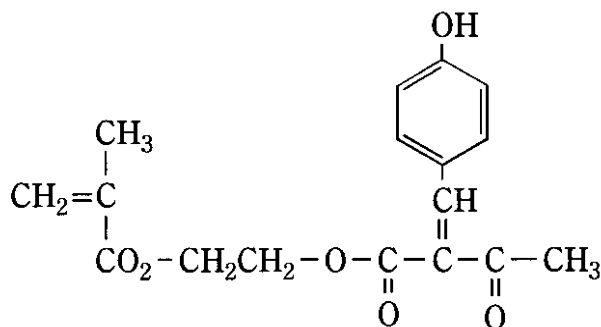
以下、本発明の実施例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

合成例 1

アセトアセトキシエチルメタクリレート（日本合成化学工業（株）製品）214 gにメタノール600 mlを添加した後、4-ヒドロキシベンズアルデヒド122 gとピペリジン5 gを添加した。60℃で4時間反応させた後、蒸留水1リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率74%、λmax 338 nm（メタノール）。

【0055】

【化13】



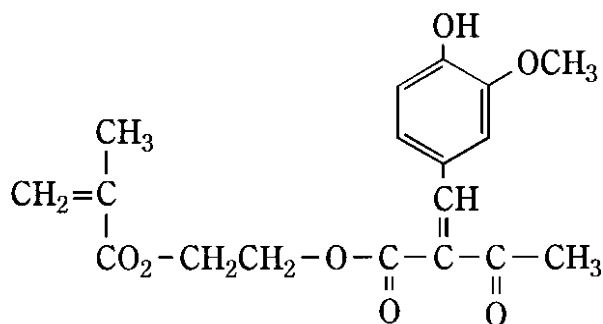
【0056】

合成例 2

アセトアセトキシエチルメタクリレート（日本合成化学工業（株）製品）214 gをメタノール600 mlに添加した後、3-メトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド152 gとピペリジン5 gを添加した。60℃で4時間反応させた後、蒸留水1リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率83%、λmax 358 nm（メタノール）。

【0057】

【化14】



10

【 0 0 5 8 】

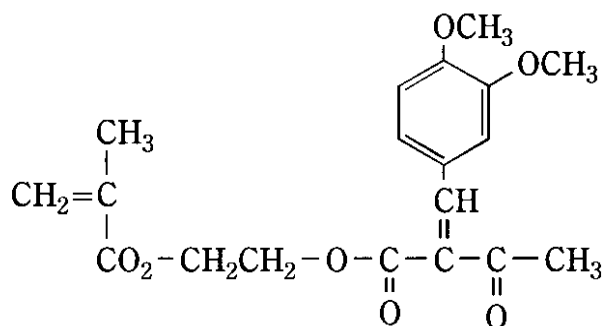
合成例 3

アセトアセトキシエチルメタクリレート（日本合成化学工業（株）製品）214 g をメタノール 600 ml に添加した後、3, 4 - ジメトキシベンズアルデヒド 166 g とピペリジン 5 g を添加した。60 で 4 時間反応させた後、蒸留水 1 リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール - 水にて再結晶した。収率 89 %、 $\lambda_{\max}$ 350 nm（メタノール）。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 5 】

20



【 0 0 6 0 】

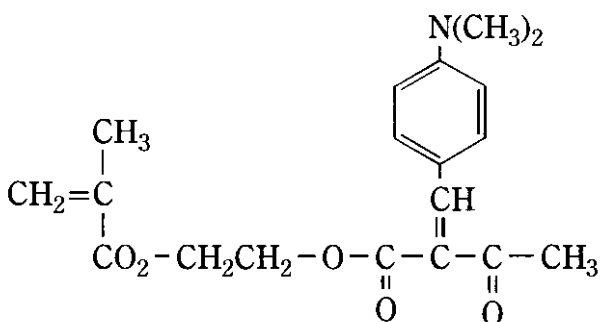
合成例 4

アセトアセトキシエチルメタクリレート（日本合成化学工業（株）製品）214 g をメタノール 600 ml に添加した後、N - N - ジメチルアミノベンズアルデヒド 149 g とピペリジン 5 g を添加した。60 で 4 時間反応させた後、蒸留水 1 リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール - 水にて再結晶した。収率 89 %、 $\lambda_{\max}$ 362 nm（メタノール）。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 6 】

40



【 0 0 6 2 】

実施例 1（具体例（1）の化合物）

合成例 1 で得られたメタクリルモノマー 18 g と

50

N - メチロールアクリルアミド 2 g を
ジメチルホルムアミド (DMF) 60 g

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65 (和光純薬 (株) 製品) 50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 8000 であった。

【0063】

実施例 2 (具体例 (2) の化合物)

合成例 2 で得られたメタクリルモノマー 12 g、
メチルメタクリレート 5 g と
N - メチロールメタクリルアミド 3 g を
DMF 60 g

10

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65 (和光純薬 (株) 製品) 50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 12000 であった。

【0064】

実施例 3 (具体例 (3) の化合物)

20

合成例 3 で得られたメタクリルモノマー 12 g、
t - ブチルメタクリレート 5 g と
N - メチロールアクリルアミド 3 g を
メタノール 120 g

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65 (和光純薬 (株) 製品) 50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。硫酸 0.1 g を添加した後、室温で 2 時間攪拌した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 4000 であった。

【0065】

30

実施例 4

合成例 4 で得られたメタクリルモノマー 12 g、
アクリロニトリル 5 g と
ジアセトンアクリルアミド 3 g を
メタノール 120 g

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65 (和光純薬 (株) 製品) 50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。そこにホルマリン水溶液 4 g とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 4 g を添加した後、4 時間攪拌した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 4900 であった。

40

【0066】

比較例 1 の樹脂の合成

4' - (3 - メチル - 4 - メトキシシンナモイル) フェニルアクリレート 18 g と
メタクリル酸 4.5 g と
メタクリル酸グリシジル 9 g を
DMF 60 g

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65 (和光純薬 (株) 製品) 50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマ

50

一のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は9000であった。

【0067】

(評価試験)

実施例1～4および比較例1の合成で得た高分子化合物10gをプロピオン酸エトキシエチルに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜溶液を調製した。これをスピナーを用いてシリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。

上記反射防止膜の膜厚はすべて0.17μmに揃えた。次いでこれらの反射防止膜をレジストに使用する塗布溶剤、例えばγ-ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

10

【0068】

得られた反射防止膜上にポジ型フォトリソレジストとしてFHi-620BC(フジハントエレクトロニクステクノロジー(株)製品)を塗布した後(レジスト膜厚0.85μm)、縮小投影露光装置(NSR-2005i9C、ニコン(株)製品)を用いて露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また365nmの膜吸光度とドライエッチ速度も評価した。

20

【0069】

ここで、365nmの膜吸光度は石英板上に反射防止膜組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを(株)島津製作所製分光光度計UV-240により測定した。

限界解像力は、レジスト膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。

膜厚依存性はレジスト膜厚0.85μmにおける感度とレジスト膜厚0.87μmにおける感度の比により評価した。この値が1.0に近いほど好ましい。

ドライエッチ速度は日本真空技術(株)製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。

評価の結果を下記表1に示した。

30

【0070】

【表1】

表 1

	365nm の膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ 速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
実施例 1	4.124	0.28	0.98	689
実施例 2	4.066	0.29	0.98	675
実施例 3	4.011	0.28	0.98	653
実施例 4	4.373	0.29	0.98	662
比較例 1	3.984	0.31	0.97	588
フォトレジスト (FHi-6200)				500

【0071】

これらの結果から、本発明の反射防止膜材料用組成物は、膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力に優れ、基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚依存性が低減し、さらにドライエッチング速度にも優れることがわかる。

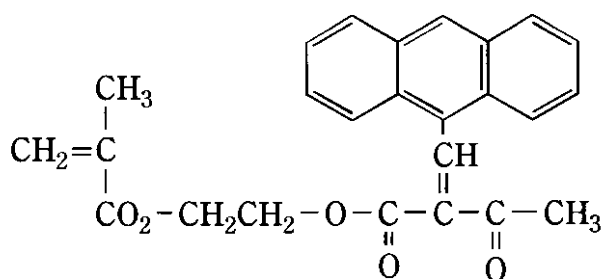
【0072】

合成例 5

アセトアセトキシエチルメタクリレート（日本合成化学工業（株）製品）214 g をメタノール 600 ml に添加した後、9 - アントラルアルデヒド 206 g とピペリジン 5 g を添加した。60 で 4 時間反応させた後、蒸留水 1 リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール - 水にて再結晶した。収率 85 %。

【0073】

【化 17】



【0074】

実施例 5（具体例（16）の化合物）

合成例 5 で得られたメタクリルモノマー 5 g、
エチルメタクリレート 12 g と
N - メトキシメチルメタクリルアミド 3 g を
DMF 60 g

に溶解させた後、反応液を 65 に加温し、同時に反応液中に窒素を 30 分間流した。重合開始剤として V - 65（和光純薬（株）製品）50 mg を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 4000 であ

った。

【 0 0 7 5 】

実施例 6 (具体例 (1 5) の化合物)

合成例 5 で得られたメタクリルモノマー 1 8 g と
メタクリル酸 4 . 5 g と
メタクリル酸グリシジル 9 g と
メタクリル酸メチル 3 g を
D M F 6 0 g

に溶解させた後、反応液を 6 5 に加温し、同時に反応液中に窒素を 3 0 分間流した。重合開始剤として V - 6 5 (和光純薬 (株) 製品) 5 0 m g を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの G P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 9 0 0 0 であった。

10

【 0 0 7 6 】

比較例 2 の樹脂の合成

9 - ヒドロキシメチルアントラセン 2 0 8 g 、
トリエチルアミン 1 0 1 g と
ハイドロキノン 1 g を
D M F 1 リットル

に溶解させた。そこに塩化アクリロイル 9 0 g を反応液液温が 3 0 を超えないようにして 2 時間かけて滴下した。蒸留水 2 リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール - 水にて再結晶した。収率 7 5 % 。

20

得られたアクリルモノマー 7 g とメチルアクリレート 1 2 g を D M F 6 0 g に溶解させた後、反応液を 6 5 に加温し、同時に反応液中に窒素を 3 0 分間流した。重合開始剤として V - 6 5 (和光純薬 (株) 製品) 5 0 m g を 2 時間ごとに 3 回添加した。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーの G P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量は 4 0 0 0 であった。

【 0 0 7 7 】

(評価試験)

実施例 5 ~ 6 および比較例 2 の合成で得たポリマー 1 0 g をプロピオン酸エトキシエチルに溶解させ 1 0 % 溶液とした後、孔径 0 . 1 0 μ m のテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜溶液を調製した。これをスピナーを用いてシリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で 1 7 0 3 分間加熱し、反射防止膜を形成した。同様にして比較例 2 の化合物からも反射防止膜を形成した。これら反射防止膜の膜厚は 0 . 1 7 μ m であった。

30

なお比較例 2 の反射防止膜用組成物には、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン 3 g を添加した。

次いで、この反射防止膜をレジストに使用する溶剤、例えば γ - ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【 0 0 7 8 】

得られた反射防止膜上に K r F エキシマ - レーザー用ポジ型フォトレジストとして A R C H - 2 (フジハントエレクトロニクステクノロジー (株) 製品) を塗布した後 (膜厚 0 . 8 5 μ m) 、縮小投影露光装置 (ニコン (株) 製 N S R - 2 0 0 5 i 9 C) を用い露光した後、露光後加熱として、1 1 0 で 6 0 秒処理した後、2 . 3 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 1 分間現像し、3 0 秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また 2 4 8 n m の膜吸光度とドライエッチ速度も評価した。

40

【 0 0 7 9 】

ここで、2 4 8 n m の吸光度は石英板上に反射防止膜組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを (株) 島津製作所製分光光度計 U V - 2 4 0 により測定した。

50

限界解像力は膜厚 $0.85\ \mu\text{m}$ において、 $0.50\ \mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。

膜厚依存性はレジスト膜厚 $0.85\ \mu\text{m}$ における感度と膜厚 $0.87\ \mu\text{m}$ における感度の比により評価した。この値が 1.0 に近いほど好ましい。

ドライエッチ速度は日本真空技術（株）製 CSE-1110 により CF_4 / O_2 条件下で測定した。

評価の結果を表 2 に示した。

【0080】

【表 2】

表 2

	248nmの膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ 速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
実施例 5	7.593	0.27	0.97	635
実施例 6	7.068	0.27	0.97	583
比較例 2	8.287	0.27	0.97	512

【0081】

この結果から、実施例 5～6 の反射防止膜材料用組成物は膜吸光度が高く、フォトリジストの限界解像力に優れ、基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚依存性が低減しているのがわかる。また、環状構造の架橋剤を後添加した比較例 2 と比べると、それを用いない実施例 5～6 の方がドライエッチ速度に優れることがわかる。

【0082】

【発明の効果】

本発明により、レジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、反射光防止効果が高く、更にレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、高解像力およびレジスト膜厚依存性に優れた反射防止膜材料用組成物を得ることができ、かつ優れたレジストパターン形成方法を提供することができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100081075
弁理士 佐々木 清隆
- (74)代理人 100066429
弁理士 深沢 敏男
- (74)代理人 100093573
弁理士 添田 全一
- (72)発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 吉本 洋
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平06 - 118656 (JP, A)
特開昭60 - 202176 (JP, A)
特開平09 - 050129 (JP, A)
特開平07 - 126536 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03F 7/11 503
C09D 5/00
C09D 133/00
H01L 21/027