



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 93 808 T5 2005.10.13**

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/051376**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 93 808.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2003/015343**
(86) PCT-Anmeldetag: **01.12.2003**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **17.06.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **13.10.2005**

(51) Int Cl.7: **G03F 7/11**
C08G 77/14, H01L 21/027

(30) Unionspriorität:
2002-382898 02.12.2002 JP
2003-116164 21.04.2003 JP

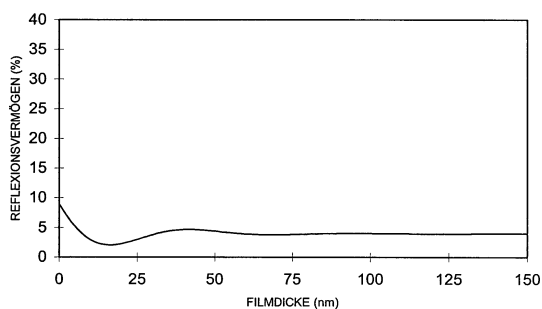
(71) Anmelder:
Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., Kawasaki,
Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München

(72) Erfinder:
Hirayama, Taku, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Yamada, Tomotaka, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Kawana, Daisuke, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Tamura, Kouki, Kawasaki, Kanagawa, JP; Sato,
Kazufumi, Kawasaki, Kanagawa, JP

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsbeschichtung**

(57) Hauptanspruch: Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht, die hergestellt wird, indem (A) ein leiterartiges Siliconcopolymer, das aus (a₁) 10 bis 90 Mol-% (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, (a₂) 0 bis 50 Mol-% (Alkoxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und (a₃) 10 bis 90 Mol-% Alkyl- oder Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, (B) ein säurebildender Stoff, der befähigt ist, unter Wärme oder Licht eine Säure zu bilden, und (C) ein Vernetzungsmittel in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, und befähigt ist, eine Antireflexionsschicht zu bilden, bei der der optische Parameter (k-Wert), bezogen auf ArF-Laser, im Bereich von 0,002 bis 0,95 liegt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexions-schicht, die intermediär zwischen einem Substrat und einer Photolackschicht in einem Photolackmaterial vorgesehen ist, das für die Herstellung von Halbleiterbauelementen in dem Lithographieverfahren verwendet wird, und auf ein leiterartiges Siliconcopolymer, das darin verwendet wird.

Technischer Hintergrund

[0002] Mit dem in Richtung größerer Feinheit in den letzten Jahren erfolgten Fortschritt in den Halbleiterbauelementen ist eine noch größere Feinheit der zu deren Herstellung angewandten photolithographischen Verfahren erforderlich. Im Allgemeinen wird bei der Herstellung von Halbleitern ein Photolackmuster durch Anwendung des lithographischen Verfahrens auf einem Substrat, beispielsweise einer Siliciumscheibe, einer oxidierten Siliciumschicht, einer isolierenden Zwischenschicht und dergleichen, gebildet und das Substrat unter Verwendung dieses Photolackmusters als Maske geätzt und es ist daher hinsichtlich der Feinheit des Photolacks erforderlich, die Einstellung der Linienbreite des Photolackmusters ohne Beeinträchtigung der Auflösung der Feinstruktur, jedoch mit immer noch großer Genauigkeit zu beherrschen.

[0003] Bei dem Versuch, diese Anforderung zu erfüllen, ist die Reflexion der Strahlung an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Photolackschicht bei der Belichtung des Photolacks zur Strukturierung sehr wichtig. Wenn nämlich zwischen der Photolackschicht und dem Substrat eine Reflexion der Strahlung erfolgt, kann wegen der sich ändernden Linienbreite des strukturierten Photolacks aufgrund der Schwankungen der Strahlungsintensität in dem Photolack kein genaues Muster mehr erhalten werden.

[0004] Um solche Nachteile zu vermeiden, wird gewöhnlich eine Beschichtung, wie eine Antireflexionsschicht oder eine Schutzschicht, zwischen dem Photolack und dem Substrat vorgesehen, jedoch ergibt sich ein Nachteil in der Übertragung der Photolackstruktur wegen der Ähnlichkeit der Ätzrate des Materials, aus dem diese Beschichtungen gebildet sind, und der Ätzrate des Photolacks; außerdem treten Schwierigkeiten beim Entfernen einer solchen Beschichtung wegen der Verminderung der Schichtdicke der Photolackstruktur auf und es kommt zur Schädigung des Profils beim Entfernen einer solchen Beschichtung, die zu einer Verschlechterung der Verarbeitungsgenauigkeit des Substrats führen.

[0005] Es wurde zwar auch bereits eine dickere Photolackschicht vorgesehen, um eine ausreichend hohe Ätzbeständigkeit zu gewährleisten, bei zu großen Schichtdicken treten jedoch in dem Entwicklungsschritt Fehler auf, die durch Einstürzen einer Photolackstruktur, besonders einer isolierten Struktur, mit einem großen Seitenverhältnis zwischen der Linienbreite der Photolackstruktur und der Dicke der Photolackschicht bedingt sind, und es kommt zu einer Abnahme der Auflösung des Photolacks bei der Belichtung.

[0006] Außerdem wird auch ein Prozess mit einem dreischichtigen Photolack durchgeführt, indem zwischen der Photolackschicht und der Beschichtungslage eine Zwischenschicht vorgesehen wird, wobei die organische Schicht als unten liegende Schicht und diese Zwischenschicht solche Eigenschaften haben müssen, dass darauf eine Photolackstruktur gebildet werden kann, die mit einem guten Profil gut reproduzierbar ist, eine große Beständigkeit gegenüber Plasmaätzen und gleichzeitig eine große Selektivität gegenüber der organischen Schicht als Grundsicht beim Plasmaätzen aufweist und gegenüber einer alkalischen Entwicklerlösung und dergleichen sehr beständig ist, wobei bis jetzt für die Erfüllung dieser Anforderungen mehrere Materialien vorgeschlagen wurden.

[0007] Es wurde beispielsweise vorgeschlagen, eine Zwischenschicht aus einem Hydrolysat und/oder Kondensat einer anorganischen oder organischen Silanverbindung vorzusehen (siehe Patentschrift 1), das herkömmliche Schleuderbeschichtungsverfahren (spin coating method) kann jedoch wegen der Verwendung einer Beschichtungslösung, die eine Silanverbindung enthält, nicht zur Bildung dieser Zwischenschicht verwendet werden, sondern es muss eine Streichmaschine für spezielle Verwendungen eingesetzt werden und ferner ist eine Wärmebehandlung bei einer hohen Temperatur von 300 °C oder darüber erforderlich, um die während der Kondensation gebildeten Nebenprodukte zu entfernen, und das Vermögen zur Reflexionsverhütung kann schwerlich gewährleistet werden, da Chromophore gegen Strahlung nicht stabil als Defekte eingebracht werden können.

[0008] Es wurde auch eine organische feste Maske zur Reflexionsverhütung auf einer dielektrischen Schicht

vorgeschlagen (siehe Patentschrift 2), die ein anorganisches Element enthält, welches aus der Gruppe IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb, IIIb, IVb und Vb des Periodensystems ausgewählt ist, dieses Material ist jedoch ebenfalls mangelhaft, da das Vermögen zur Reflexionsverhütung, das in Abhängigkeit vom jeweiligen Fall erforderlich ist, nicht eingestellt werden kann, da die Chromophore gegen die Strahlung nicht stabil eingebracht werden können.

Patentschrift 1

[0009] Veröffentlichung des Japanischen Patents Kokai Nr. 2002-40668 (Ansprüche und an anderer Stelle)

Patentschrift 2

[0010] Veröffentlichung des Japanischen Patents Kokai Nr. 2001-53068 (Ansprüche und an anderer Stelle)

Offenbarung der Erfindung

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist, die für die einfache Beschichtung durch ein herkömmliches Spin-Coating-Verfahren geeignet ist, die sehr lagerstabil ist, die für die Angleichung des Vermögens zur Reflexionsverhütung durch Einbringen von Chromophoren geeignet ist, die Strahlung absorbieren können, und ferner ein leiterartiges, darin verwendetes Siliconcopolymer anzugeben.

[0012] Die Erfinder haben umfangreiche Untersuchungen in Bezug auf eine Zwischenschicht durchgeführt, die in effizienter Weise Reflexion verhüten kann, wenn sie zwischen einer Photolackschicht und einem Substrat oder so genannten festen Maskenmaterialien (hard mask materials) für den Prozess mit der dreischichtigen Lackschicht ausgebildet wird, und als Ergebnis haben sie gefunden, dass eine Zusammensetzung, die ein leiterartiges Siliconcopolymer mit einer speziellen Zusammensetzung, einen säurebildenden Stoff und ein Vernetzungsmittel enthält, in organischen Lösungsmitteln löslich ist, leicht durch das herkömmliche Spin-Coating-Verfahren aufgebracht werden kann und geeignet ist, um Chromophore zur Absorption der Strahlung einzubringen, so dass eine stabilisierte Antireflexionsschicht gebildet wird, die in geeigneter Weise angepasstes Vermögen zur Reflexionsverhinderung aufweist; die vorliegende Erfindung basiert auf dieser Feststellung.

[0013] Die vorliegende Erfindung gibt eine Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht an, die hergestellt wird, indem in einem organischen Lösungsmittel (A) ein leiterartiges Siliconcopolymer, das aus (a₁) 10-90 Mol-% (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, (a₂) 0-50 Mol-% (Alkoxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und (a₃) 10-90 Mol-% Alkyl- oder Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, (B) einen säurebildenden Stoff, der befähigt ist, durch Wärme oder Licht eine Säure zu bilden, und (C) ein Vernetzungsmittel gelöst werden, wobei sie die Eigenschaft besitzt, dass sie befähigt ist, eine Antireflexionsschicht zu bilden, bei der der optische Parameter (k-Wert, Extinktionskoeffizient), bezogen auf ArF-Laser im Bereich von 0,002-0,95 liegt.

[0014] Die vorliegende Erfindung gibt ferner ein neues leiterartiges Siliconcopolymer an, das (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und Alkylsilsesquioxan-Einheiten enthält und in einer solchen Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht verwendet werden soll.

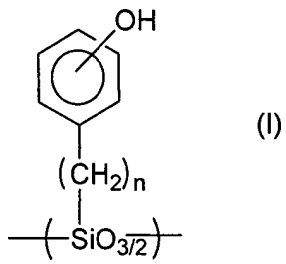
Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0015] [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Filmdicke und dem Reflexionsvermögen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zeigt, die einen optischen Parameter (k-Wert) von 0,67 aufweist.

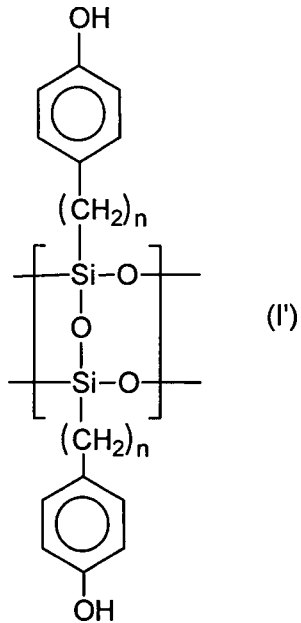
Bestmögliche Ausführungsform der Erfindung

[0016] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht enthält (A) ein leiterartiges Siliconcopolymer, (B) einen säurebildenden Stoff, der befähigt ist, unter Wärmeeinwirkung oder Lichteinwirkung eine Säure zu bilden, und (C) ein Vernetzungsmittel als die wesentlichen Bestandteile.

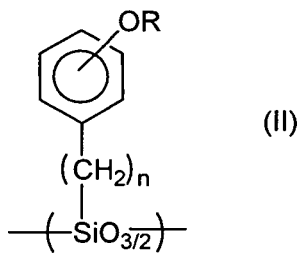
[0017] Es ist erforderlich, als leiterartiges Siliconcopolymer der Komponente A ein leiterartiges Siliconcopolymer zu verwenden, das besteht aus: (a1) 10-90 Mol-% (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, d. h. Einheiten, die durch die folgende Formel



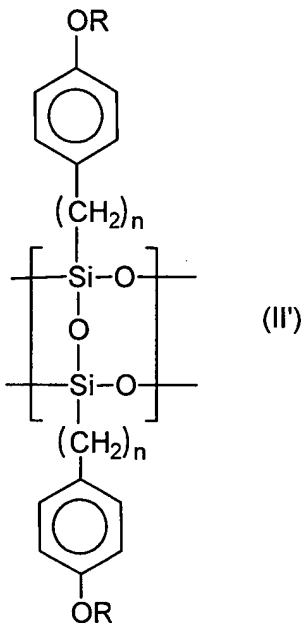
oder



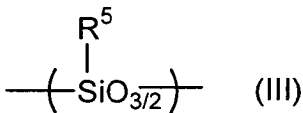
dargestellt werden können (in der Formel ist n eine positive ganze Zahl von 1 bis 3),
 (a2) 0-50 Mol-% (Alkoxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, d. h. Einheiten, die durch die folgende allgemeine Formel



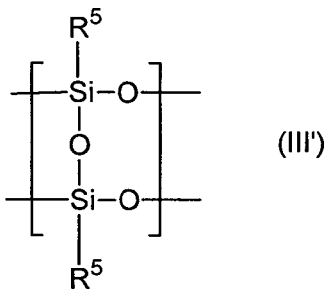
oder



dargestellt werden können (in der Formel bedeutet R eine geradkettige oder verzweigte, niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n ist eine positive ganze Zahl von 1 bis 3), und (a₃) 10-90 Mol-% Alkyl- oder Phenylsilsesquioxan-Einheiten d. h. Einheiten, die durch die Formel



oder



dargestellt werden können (in der Formel ist R⁵ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine alicyclische, cyclische oder polycyclische Alkylgruppe mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe).

[0018] In der oben angegebenen allgemeinen Formel (II) oder (II') wird eine Methylgruppe als Gruppe R am meisten bevorzugt. In der allgemeinen Formel (III) oder (III') wird im Hinblick auf eine einfache Einstellung des optischen Parameters (k-Wert) als Gruppe R⁵ eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe bevorzugt. Die OH-Gruppe und OR-Gruppe in den oben angegebenen allgemeinen Formeln (I) und (II) kann in beliebigen Stellungen in o-Stellung, m-Stellung und p-Stellung gebunden sein, wobei die p-Stellung technisch zu bevorzugen ist. Die Einheiten (a₁), (a₂) und (a₃) können ferner in der Regel durch die oben angegebenen allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) bzw. (I'), (II') und (III') ausgedrückt werden.

[0019] Bevorzugte leiterartige Siliconcopolymeren weisen eine gewichtsmittlere Molmasse (in Bezug auf Polystyrole) im Bereich von 1.500 bis 30000 auf, wobei Molmassen im Bereich von 3000 bis 20000 bevorzugt werden. Die Molmassenverteilung liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 5,0, wobei der Bereich von 1,2 bis 3,0 bevorzugt wird.

[0020] Der säurebildende Stoff, der unter Wärme oder Licht eine Säure bilden kann, d. h. die Komponente (B), die eine Substanz ist, die in Photolackzusammensetzungen vom Typ der chemischen Verstärkung (chemical-amplification type resist composition) gewöhnlich verwendet wird, kann gemäß der vorliegenden Erfin-

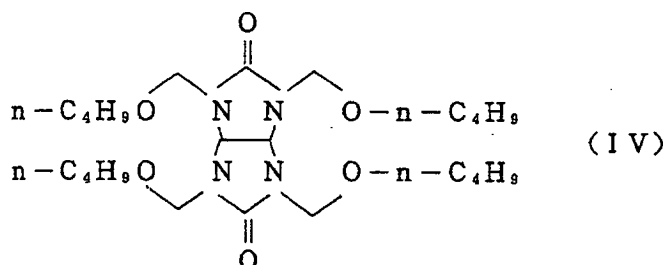
dung verwendet werden, indem er unter diesen in geeigneter Weise ausgewählt wird, wobei Oniumsalze oder Diazomethanverbindungen besonders bevorzugt werden.

[0021] Beispiele für solche säurebildenden Stoffe sind etwa Oniumsalze, wie Diphenyliodoniumtrifluormethansulfonat oder -nonafluorbutansulfonat, Bis(4-t-butylphenyl)iodoniumtrifluormethansulfonat oder -nonafluorbutansulfonat, Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat oder -nonafluorbutansulfonat, Tri(4-methylphenyl)sulfoniumtrifluormethansulfonat oder -nonafluorbutansulfonat oder dergleichen, Diazomethanverbindungen, beispielsweise Bis(p-toluolsulfonyl)diazomethan, Bis(1,1-dimethylethylsulfonyl)diazomethan, Bis(isopropylsulfonyl)diazomethan, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethan, Bis(2,4-dimethylphenylsulfonyl)diazomethan und dergleichen. Von diesen werden die Oniumsalze besonders bevorzugt, die einen Zersetzungspunkt von 25 °C oder darunter aufweisen, wie beispielsweise Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Triphenylsulfoniumnonafluorbutansulfonat, Bis-(p-t-Butylphenyliodonium-7,7-dimethyl-bicyclo-[2,2,1]-heptan-2-on-1-sulfonat und dergleichen.

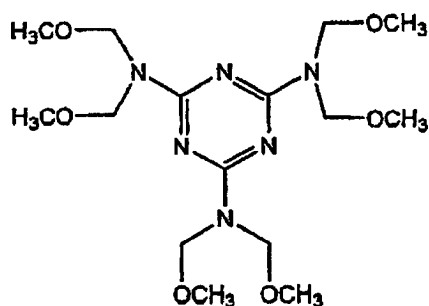
[0022] Diese als Komponente (B) eingesetzten säurebildenden Stoffe können einzeln oder in Kombination von zwei solcher Stoffe oder mehr verwendet werden. Der Mengenanteil wird gewöhnlich im Bereich von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen oder vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile der oben angegebenen Komponente (A) gewählt. Wenn der Mengenanteil des säurebildenden Stoffes kleiner als 0,5 Gewichtsteile ist, kann kaum eine Antireflexionsschicht gebildet werden, wohingegen bei über 20 Gewichtsteilen Schwierigkeiten auftreten, wenn eine gleichförmige Lösung erhalten werden soll, die dann auch eine schlechtere Lagerstabilität besitzt.

[0023] Das als Komponente (C) verwendete Vernetzungsmittel unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, vorausgesetzt, dass eine geeignete Beschichtung als Material der festen Maske (hard mask material) gebildet werden kann, wobei es befähigt ist, die Komponente (A) beim Erwärmen oder Erhitzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu vernetzen; bevorzugt werden jedoch Acrylsäureester oder Methacrylsäureester einer Verbindung verwendet, die zwei oder mehr reaktive Gruppen aufweist, wie beispielsweise Divinylbenzol, Divinylsulfon, Triacrylformal und Glyoxal und mehrwertige Alkohole, und solche von Melamin, Harnstoff, Benzoguanamin und Glycoluril, bei denen mindestens zwei Aminogruppen mit Methylolgruppen oder niederen Alkoxy-methylgruppen substituiert sind.

[0024] Von diesen werden das 2,4,6,8-tetra-n-Butoxymethylbicyclo[1.0.1]-2,4,6,8-tetraazaocan-3,7-dion der folgenden Formel



und das Hexamethoxymethylmelamin der folgenden Formel besonders bevorzugt



[0025] Die Vernetzungsmittel sollten in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Komponente (A) verwendet werden.

[0026] Die Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Lösung, die erhalten wird, indem die oben angegebenen Komponenten (A), (B) und (C) in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, wobei das in diesem Fall verwendete organische Lösungsmittel in ge-

eigneter Weise unter den Lösungsmittel gewählt werden kann, die befähigt sind, die erforderlichen Mengen dieser drei Bestandteile zu lösen. Verbindungen mit einem Siedepunkt von 150 °C oder darüber werden wegen des Erhitzens bevorzugt. Als Lösungsmittel können Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylisoamylketon und dergleichen, mehrwertige Alkohole und deren Derivate, wie Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoacetat, Propylenglykol, Propylenglykolmonoacetat, Diethylenglykol oder Diethylenglykolmonoacetat sowie die Monomethylether, Monoethylether, Monopropylether, Monobutylether oder Monophenylether dieser Verbindungen und dergleichen, cyclische Ether, wie Dioxan, und Ester, wie Methylactat, Ethyllactat, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat und dergleichen verwendet werden. Diese können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehr Lösungsmitteln eingesetzt werden.

[0027] Das organische Lösungsmittel kann in einem Mengenanteil der 1 bis 20-fachen oder vorzugsweise 2 bis 10-fachen Menge, bezogen auf die Gesamtmasse des festen Materials, verwendet werden.

[0028] Es ist wichtig, dass die Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung so angepasst wird, dass die gebildete Antireflexionsschicht ihren optischen Parameter (k-Wert), bezogen auf ArF-Laser, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von 193 nm, im Bereich von 0,002 bis 0,95 oder vorzugsweise 0,1 bis 0,7 und noch bevorzugter 0,15 bis 0,4 aufweist. Diese Anpassung kann beispielsweise vorgenommen werden, indem die Mengenanteile der Einheiten (a_2) in der Komponente (A) eingestellt werden. Durch eine Anpassung in einem solchen Bereich kann eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 40 bis 200 nm erhalten werden, die stabil ein niedriges Reflexionsvermögen aufweist.

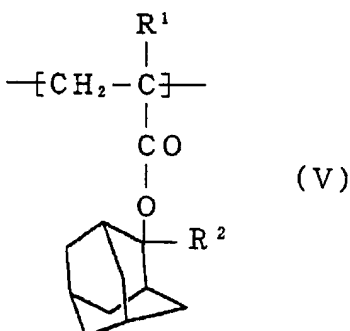
[0029] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht kann ferner bedarfsgemäß mit einem linearen Polymer (Komponente D) zusätzlich zu der oben angegebenen Komponente (A), Komponente (B) und Komponente (C) vermischt werden.

[0030] Das als Komponente (D) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete lineare Polymer ist vorzugsweise ein Polymer, das Hydroxygruppen enthaltende (Meth)acrylsäureestereinheiten als Bestandteile aufweist, wie beispielsweise ein Homopolymer eines Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureesters oder ein Copolymer eines Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureesters und eines weiteren copolymerisierbaren Monomers.

[0031] Wenn ein Polymer mit Hydroxygruppen auf diese Weise als Komponente (D) verwendet wird, besteht ein Vorteil darin, dass die Hydroxygruppen als Vernetzungsmittel wirken und auf diese Weise die Erhöhung des Molekulargewichts fördern, so dass eine weitere Verbesserung bezüglich der Stabilität gegenüber Stoffen, die den Photolack lösen, und Entwicklerlösungen erzielt werden kann. Dieser Vorteil ist insbesondere noch bemerkenswerter, wenn ein Hydroxygruppen enthaltender (Meth)acrylsäureester mit einer aliphatischen polycyclischen Gruppe, beispielsweise einer Adamantylgruppe, als Seitengruppe verwendet wird.

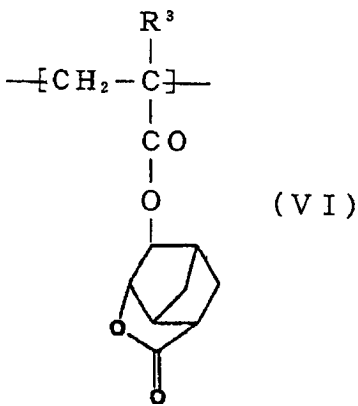
[0032] Wenn es sich bei dem linearen Polymer um ein Copolymer eines Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureesters handelt, sind die monomeren Bestandteile, die mit dem Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureester copolymerisiert werden sollen, nicht in besonderer Weise beschränkt und können ohne Einschränkungen unter den herkömmlich für ArF-Photolacke verwendeten bekannten Monomeren ausgewählt werden.

[0033] Unter den oben angegebenen linearen Polymeren, die Hydroxygruppen enthaltende (Meth)acrylsäureestereinheiten enthalten, sind die Polymere besonders zufrieden stellend, die lineare Copolymere umfassen, die bestehen aus (d_1) 10 bis 60 Mol-% oder vorzugsweise 20 bis 40 Mol-% Einheiten der folgenden allgemeinen Formel

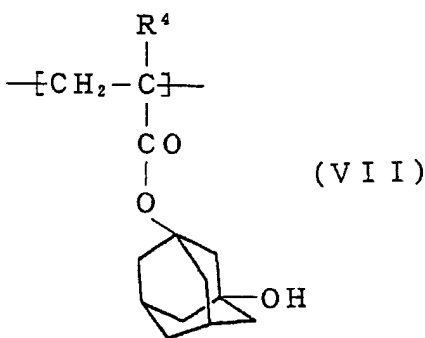


(die Gruppe R^1 in der Formel bedeutet ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R^2 ist eine niedere

Alkylgruppe), (d₂) 30 bis 80 Mol-%- oder vorzugsweise 20 bis 50 Mol-%-Einheiten der allgemeinen Formel



(in der Formel bedeutet R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe) und (d₃) 10 bis 50 Mol-%- oder vorzugsweise 20 bis 40 Mol-%-Einheiten der folgenden allgemeinen Formel



(in der Formel bedeutet R⁴ Wasserstoff oder Methyl).

[0034] In der oben angegebenen allgemeinen Formel (V) wird als Gruppe R² eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder besonders die Methylgruppe oder Ethylgruppe aus industriellen Gesichtspunkten bevorzugt.

[0035] Das als Komponente (D) verwendete lineare Polymer ist vorzugsweise ein Polymer mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 5000 bis 20000.

[0036] Die Komponente (D) wird in einem Mengenanteil von 10 bis 100 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (A) eingearbeitet.

[0037] Ferner kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht neben der oben angegebenen Komponente (A), Komponente (B) und Komponente (C) sowie der bedarfsgemäß eingearbeiteten Komponente (D) mit herkömmlichen ionischen oder nichtionischen grenzflächenaktiven Stoffen vermischt werden, um die Dispersion und Gleichförmigkeit der Beschichtung sicherzustellen.

[0038] Solche grenzflächenaktiven Stoffe werden in einem Mengenanteil von 0,05 bis 1,0 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des festen Materials zugegeben.

[0039] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht kann in einfacher Weise auf ein Substrat, wie beispielsweise eine Siliciumscheibe, unter Anwendung des herkömmlichen Spin-Coating-Verfahrens aufgebracht werden und es ist möglich, eine Antireflexionsschicht mit der gewünschten Dicke zu bilden. Dieses Verfahren hat sich als zweckmäßig erwiesen, wobei die Tatsache berücksichtigt wird, dass es in einem herkömmlichen lithographischen Verfahren erforderlich ist, durch Abscheidung eine oxidierte Schicht auf einem Substrat zu bilden und darauf eine Photolackschicht aufzubringen.

[0040] Die Bildung der Antireflexionsschicht erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines mehrstufigen Heizverfahrens, in dem nach dem Schleuderbeschichten des Substrats und dem Trocknen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels oder darunter erwärmt wird, beispielsweise 60 bis 120 Sekunden auf 100 bis 120 °C und anschließend 60 bis 120 Sekunden auf 200 bis 250 °C. Auf diese Weise bildet sich eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 40 bis 200 nm, wobei zur Herstellung eines Photolackmaterials darauf eine Photolackschicht mit ei-

ner Dicke von 100 bis 300 nm aufgebracht wird. Auf diese Weise ist es möglich, ein dreilagiges Resistmaterial zu erhalten, indem zunächst eine organische Schicht mit einer Dicke von 200 bis 600 nm auf ein Substrat aufgebracht wird und anschließend die oben angegebene Antireflexionsschicht als Zwischenschicht zwischen der organischen Schicht und dem Photolackfilm ausgebildet wird.

[0041] Es ist wesentlich, in einer solchen Zusammensetzung zur Bildung einer Antireflexionsschicht ein leiterartiges Siliconcopolymer (Komponente A) als Harzgrundbestandteil für eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht zu verwenden, insbesondere, wenn der optische Parameter (k-Wert) der Zusammensetzung, bezogen auf ArF-Laser, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von 193 nm, auf 0,002 bis 0,95 eingestellt wird, wobei eine solche Anpassung in effizienter Weise erfolgen kann. Das genannte Copolymer wird im Hinblick auf den hohen Siliciumgehalt und die große Beständigkeit gegenüber einem O₂-Plasma bevorzugt.

[0042] Das leiterartige Siliconcopolymer kann nach einem per se bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise dem in der Japanischen Patentschrift Nr. 2567984 beschriebenen Herstellungsbeispiel 1.

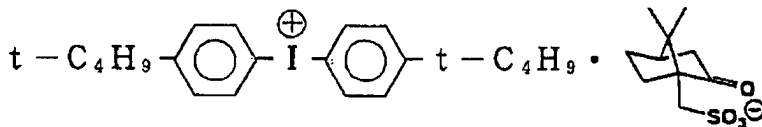
[0043] Von den als Komponente (A) verwendeten leiterartigen Siliconcopolymeren sind die Copolymere, die eine Kombination von (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und Alkylsilsesquioxan-Einheiten enthalten, neue Verbindungen, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Für die Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht liegt das Verhältnis der (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und der Alkylsilsesquioxan-Einheiten vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 90:10, wobei ein Molverhältnis, bei dem diese eine gewichtsmittlere Molmasse von 1500 bis 30000 und insbesondere 3000 bis 20000 mit einer Molekulargewichtsverteilung im Bereich von 1,0 bis 5,0 oder insbesondere 1,2 bis 3,0 aufweisen, noch mehr bevorzugt wird.

[0044] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht, die unter Verwendung einer Belackungsvorrichtung in einfacher Weise nach einem herkömmlichen Spin-Coating-Verfahren aufgebracht werden kann, die befähigt ist, eine Maskenstruktur mit einer großen zeitlichen Stabilität und Beständigkeit gegenüber Ätzen mit Sauerstoff-Plasma und einem hervorragenden Querschnittsprofil zu ergeben, und geeignet ist, um Chromophore für die Absorption von Strahlung einzubringen und das Vermögen zur Reflexionsverhütung einzustellen, indem eine Lösung durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel mit guter Dispersion hergestellt wird, sowie das darin verwendete leiterartige Siliconcopolymer angegeben.

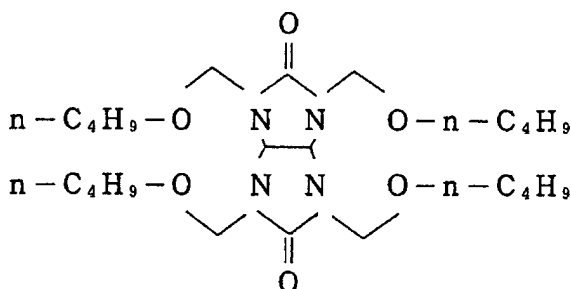
[0045] Im Folgenden wird die bestmögliche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung noch detaillierter anhand von Beispielen beschrieben, wobei die vorliegende Erfindung in keiner Weise auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0046] Die nachstehend angegebenen Verbindungen wurden als säurebildende Stoffe (Komponente B), Vernetzungsmittel (Komponente C) und lineare Polymere (Komponente D) in den jeweiligen Beispielen verwendet.

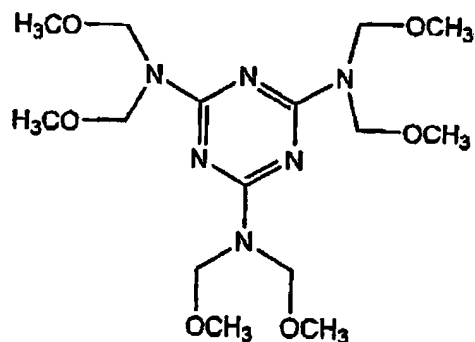
(1) Säurebildender Stoff:
Komponente (B)



(2) Vernetzungsmittel
Komponente (C₁)



oder
Komponente (C₂)



(3) Lineares Polymer:
Komponente (D)

Polymer vom Acrylattyp mit 30 Mol-% 2-Ethyl-2-adamantylacrylat-Einheiten, 40 Mol-% Einheiten der allgemeinen Formel (V), wobei R₃ ein Wasserstoffatom bedeutet, und 30 Mol-% 3-Hydroxy-1-adamantylacrylat-Einheiten. Gewichtsmittleres Molekulargewicht 10000.

[0047] Die optischen Parameter (k-Wert: Extinktionskoeffizient) in den jeweiligen Beispielen sind Werte, die nach den nachstehenden Verfahren bestimmt wurden.

[0048] Die Probe wurde zur Bildung einer Beschichtung mit einer Schichtdicke von 50 nm auf eine 8-Zoll-Siliciumscheibe aufgebracht, wobei die Messung durch spektroskopische Ellipsometrie (J. A. Woolam Co., "VUV-VASE") durchgeführt wurde und die Analyse mit einer analytischen Software (WVASE32) derselben Firma erfolgte.

Referenzbeispiel 1

[0049] In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 1,00 Mol (84,0 g) Natriumhydrogencarbonat und 400 ml Wasser und anschließend eine Lösung, die hergestellt wird, indem 0,36 Mol (92,0 g) p-Methoxybenzyltrichlorsilan und 0,14 Mol (29,6 g) Phenyltrichlorsilan in 100 ml Diethylether gelöst werden, tropfenweise über den Tropftrichter unter Rühren während einer Zeitspanne von 2 Stunden zugegeben, worauf 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt wird. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert, und aus der Extraktionslösung wird zur Gewinnung des Hydrolyseprodukts der Diethylether durch Destillieren unter vermindertem Druck entfernt.

[0050] Das auf diese Weise erhaltene Hydrolyseprodukt wird mit 0,33 g einer 10 %-igen wässrigen Lösung (Gew.-%) von Kaliumhydroxid vermischt und 2 Stunden auf 200 °C erwärmt, um das Copolymer A₁ (64,4 g) herzustellen, das aus 72 Mol-% p-Methoxybenzylsilsequioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsequioxan-Einheiten besteht. Die analytischen Ergebnisse für das Copolymer A₁ mit Hilfe von Protonen-NMR, Infrarot-Spektroskopie und GPC (gel permeation chromatography) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 3,50 ppm (-OCH₃); und 6,00-7,50 ppm (Benzolring);

IR (cm⁻¹): ν = 1178 (-OCH₃); und 1244 und 1039 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (M_w): 7500; und Verteilung (M_w/M_n): 1,8.

[0051] Danach wird das Copolymer A₁ in eine Lösung gegeben, die hergestellt wird, indem 150 ml Acetonitril zusammen mit 0,4 Mol (80,0 g) Trimethylsilyliodid gelöst und unter Rückfluss 24 Stunden gerührt werden, worauf 50 ml Wasser dazugegeben werden und danach weitere 12 Stunden unter Rückfluss gerührt wird, um die Reaktion zu bewirken. Nach dem Abkühlen wird freies Iod mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid reduziert, gefolgt von der Abtrennung der organischen Schicht, aus der das Lösungsmittel durch Destillieren entfernt wurde. Der Rückstand wird mit Aceton und n-Hexan gefällt und anschließend durch Erwärmen unter vermindertem Druck zur Herstellung des Copolymers A₂ (39,0 g) getrocknet, das aus 72 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsequioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsequioxan-Einheiten besteht. Die analytischen Ergebnisse für Copolymer A₂ im Hinblick auf Protonen-NMR, IR-Spektroskopie und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 6,00-7,50 ppm (Benzolring); und 8,90 ppm (-OH);

IR (cm⁻¹): ν = 3300 (-OH); und 1244 und 1047 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7000; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

Referenzbeispiel 2

[0052] Das in Referenzbeispiel 1 hergestellte Copolymer A₁ wird in eine Lösung gegeben, die durch Lösen von 150 ml Acetonitril und 0,250 Mol (50,0 g) Trimethylsilyliodid hergestellt wird, worauf unter Rückfluss 24 Stunden gerührt wird und anschließend 50 ml Wasser zugegeben werden und nochmals weitere 12 Stunden unter Rückfluss gerührt wird, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Nach dem Abkühlen wird die Reduktion von freiem Iod mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid vorgenommen, gefolgt von der Abtrennung der organischen Schicht, aus der das Lösungsmittel durch Destillieren entfernt wurde.

[0053] Der Rückstand wird mit Aceton und n-Hexan gefällt und dann durch Erwärmen unter vermindertem Druck zur Herstellung eines Copolymers A₃ (40,3 g), das aus 36 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten, 36 % Mol-% p-Methoxybenzylsilsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, getrocknet. Die analytischen Ergebnisse mit Protonen-NMR, IR und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 3,50 ppm (-OCH₃), 6,00-7,50 ppm (Benzolring); und 8,90 ppm (-OH);

IR (cm⁻¹): ν = 3300 (-OH); und 1178 (-OCH₃); und 1244 und 1047 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7000; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

Referenzbeispiel 3

[0054] Das in Referenzbeispiel 1 hergestellte Copolymer A₁ wird in eine Lösung gegeben, die durch Lösen von 150 ml Acetonitril und 0,347 Mol (69,4 g) Trimethylsilyliodid hergestellt wurde, und 24 Stunden unter Rückfluss gerührt, worauf 50 ml Wasser zugegeben werden und für die Durchführung der Reaktion weitere 12 Stunden unter Rückfluss gerührt wird. Nach dem Abkühlen erfolgt die Reduktion des freien Iods mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid, worauf die organische Schicht abgetrennt wird, aus der das Lösungsmittel durch Destillieren entfernt wurde. Der Rückstand wird mit Aceton und n-Hexan gefällt und dann zur Herstellung eines Copolymers A₄ (39,8 g), das aus 50 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten, 22 Mol-% p-Methoxybenzylsilsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, durch Erwärmen unter vermindertem Druck getrocknet. Die analytischen Ergebnisse für das Copolymer A₄ mittels Protonen-NMR, IR und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 3,50 ppm (-OCH₃), 6,00-7,50 ppm (Benzolring); und 8,90 ppm (-OH);

IR (cm⁻¹): ν = 3300 (-OH); und 1178 (-OCH₃); und 1244 und 1047 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7000; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

Beispiel 1

[0055] In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 1,00 Mol (84,0 g) Natriumhydrogencarbonat und 400 ml Wasser und anschließend eine Lösung, die durch Auflösen von 0,36 Mol (92,0 g) p-Methoxybenzyltrichlorsilan und 0,14 Mol (24,9 g) n-Propyltrichlorsilan in 100 ml Diethylether hergestellt wird, tropfenweise über den Tropftrichter unter Rühren während einer Zeitspanne von 2 Stunden zugegeben, worauf 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt wird. Nach erfolgter Reaktion wird das Reaktionsprodukt mit Diethylether extrahiert, der Diethylether wird aus der Extraktionslösung unter vermindertem Druck durch Destillieren entfernt.

[0056] Das auf diese Weise erhaltene Hydrolyseprodukt wird mit 0,33 g einer 10 %-igen wässrigen Lösung (Gew.-%) von Kaliumhydroxid vermischt und 2 Stunden auf 200 °C erwärmt, um ein Copolymer A₅ (60,6 g) herzustellen, das aus 72 Mol-% p-Methoxybenzylsilsequioxan-Einheiten und 28 Mol-% n-Propylsilsesquioxan-Einheiten besteht. Die analytischen Ergebnisse für Copolymer A₅ mittels Protonen-NMR, IR und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,00-2,00 ppm (-n-Propyl); 2,70 ppm (-CH₂-); 3,50 ppm (-OCH₃); und 6,00-7,50 ppm (Benzolring);

IR (cm⁻¹): ν=1178 (-OCH₃); und 1244 und 1039 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7500; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

[0057] Anschließend wird dieses Copolymer A₅ in eine Lösung gegeben, die hergestellt wird, indem 150 ml Acetonitril und 0,4 Mol (80,0 g) Trimethylsilyliodid aufgelöst werden, und 24 Stunden unter Rückfluss gerührt,

worauf 50 ml Wasser zugegeben werden und weitere 12 Stunden unter Rückfluss gerührt wird, um die Reaktion auszulösen. Nach dem Abkühlen erfolgt die Reduktion des freien Iods mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfit, gefolgt von der Abtrennung der organischen Schicht, aus der das Lösungsmittel durch Destillieren entfernt wurde. Der Rückstand wird mit Aceton und n-Hexan gefällt, worauf unter vermindertem Druck zur Herstellung eines Copolymers A₆ (36,6 g), das aus 72 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% n-Propylsilsesquioxan-Einheiten besteht, durch Erwärmen getrocknet wird. Die analytischen Ergebnisse für Copolymer A₆ mittels Protonen-NMR, IR und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,00-2,00 ppm (-n-Propyl); 2,70 ppm (-CH₂-); 6,00-7,50 ppm (Benzolring); und 8,90 ppm (-OH);

IR (cm⁻¹): ν=3300 (-OH); und 1244 und 1047 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7000; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

Referenzbeispiel 4

[0058] In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 1,00 Mol (84,0 g) Natriumhydrogencarbonat und 400 ml Wasser und anschließend eine Lösung, die durch Auflösen von 0,32 Mol (81,8 g) p-Methoxybenzyltrichlorsilan und 0,18 Mol (38,1 g) Phenyltrichlorsilan in 100 ml Diethylether hergestellt wird, tropfenweise über den Tropftrichter unter Rühren während einer Zeitspanne von 2 Stunden gegeben, worauf 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt wird. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsprodukt mit Diethylether extrahiert und der Diethylether wird aus der Extraktionslösung durch Destillieren unter vermindertem Druck entfernt.

[0059] Das auf diese Weise erhaltene Hydrolyseprodukt wird mit 0,33 g einer 10 %-igen wässrigen Lösung (Gew.-%) von Kaliumhydroxid vermischt und 2 Stunden auf 200 °C erwärmt, um ein Copolymer A₇ (62,9 g) herzustellen, das aus 64 Mol-% p-Methoxybenzylsilsequioxan-Einheiten und 36 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht. Die analytischen Ergebnisse für das Copolymer A₇ mittels Protonen-NMR, Infrarotabsorptionsspektroskopie und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 3,50 ppm (-OCH₃); und 6,00-7,50 ppm (Benzolring);

IR (cm⁻¹): ν=1178 (-OCH₃); und 1244 und 1039 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7500; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

[0060] Danach wird dieses Copolymer A₇ zu einer Lösung gegeben, die durch Auflösen von 150 ml Acetonitril und 0,4 Mol (80,0 g) Trimethylsilyliodid hergestellt wird, und 24 Stunden unter Rückfluss gerührt, worauf 50 ml Wasser hinzugefügt werden und weitere 12 Stunden zur Durchführung der Reaktion durch Rückfluss gerührt wird. Nach dem Abkühlen erfolgt die Reduktion des freien Iods mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogensulfit und danach die Abtrennung der organischen Schicht, aus der das Lösungsmittel durch Destillieren entfernt wurde. Der Rückstand wird in Aceton und n-Hexan gefällt, worauf zur Herstellung eines Copolymers A₈ (38,4 g), das aus 64 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten und 36 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, unter vermindertem Druck durch Erwärmen getrocknet wird. Die analytischen Ergebnisse für das Copolymer A₈ mittels Protonen-NMR, IR und GPC (Gelpermeationschromatographie) sind unten angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 ppm (-CH₂-); 6,00-7,50 ppm (Benzolring); und 8,90 ppm (-OH);

IR (cm⁻¹): ν=3300 (-OH); und 1244 und 1047 (-SiO-);

gewichtsmittlere Molmasse (Mw): 7000; und Verteilung (Mw/Mn):1,8.

Beispiel 2

[0061] Eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wird unter Verwendung des Copolymers A₂ (gewichtsmittlere Molmasse 7000) des Referenzbeispiels 1, das aus 72 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, als leiterartiges Silicocopolymer, d. h. Komponente (A), durch Lösen eines Gemisches, das erhalten wird, indem 83 Gewichtsteile Komponente (A), 3 Gewichtsteile der oben angegebenen Komponente (B) als säurebildender Stoff und 5 Gewichtsteile der Komponente (C₁) als Vernetzungsmittel zusammen mit 17 Gewichtsteilen des oben angegebenen Copolymers vom Acryltyp als Komponente (D) zugegeben werden, in 300 Gewichtsteilen Propylenglykolmonopropylether hergestellt.

[0062] Danach wird die oben angegebene Zusammensetzung unter Verwendung einer herkömmliche Belackungsvorrichtung auf eine Siliciumscheibe aufgebracht, worauf eine zweistufige Wärmebehandlung 90 Sekunden bei 100 °C und anschließend 90 Sekunden bei 250 °C zur Bildung einer Antireflexionsschicht mit einer

Dicke von 55 nm durchgeführt wird.

[0063] Der optische Parameter (k-Wert) dieser Antireflexionsschicht beträgt 0,67.

[0064] Auf diese Weise wurden Beschichtungen mit unterschiedlichen Dicken gebildet, um ihr Reflexionsvermögen in Bezug auf Ihre Dicke zu ermitteln, wobei diese Messungen als Diagramm in [Fig. 1](#) gezeigt sind.

[0065] Aus dieser Figur geht hervor, dass ein niedriges Reflexionsvermögen stabil erhalten wird, wenn die Dicke der verwendeten Schicht im Bereich von 40 bis 150 nm liegt, wobei von einem k-Wert von 0,67 ausgegangen wird.

Beispiel 3

[0066] Eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wurde unter Verwendung des Copolymers A₃ (gewichtsmittlere Molmasse 7000) des Referenzbeispiels 2, das aus 36 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten, 36 Mol-% p-Methoxybenzylsilsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, als Komponente (A) hergestellt, indem 100 Gewichtsteile Komponente (A), 3 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (B) als säurebildender Stoff und 5 Gewichtsteile der oben angegebenen Komponente (C₁) als Vernetzungsmittel in 300 Gewichtsteilen eines Gemisches von Propylenglykolmonomethylethermonoacetat und Propylenglykolmonomethylether (Masseverhältnis 40/60) gelöst werden.

[0067] Die oben angegebene Zusammensetzung wird unter Verwendung einer herkömmlichen Belackungsvorrichtung auf eine Siliciumscheibe aufgebracht, worauf eine zweistufige Wärmebehandlung 90 Sekunden bei 100 °C und anschließend 90 Sekunden bei 250 °C durchgeführt wird, um eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 50 nm zu bilden.

[0068] Der optische Parameter (k-Wert) dieser Antireflexionsschicht ist 0,67.

Beispiel 4

[0069] Eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wurde unter Verwendung des Copolymers A₄ (gewichtsmittlere Molmasse 7000) des Referenzbeispiels 3, das aus 50 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten, 22 Mol-% p-Methoxybenzylsilsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, als Komponente (A) und Lösen von 100 Gewichtsteilen Komponente (A), 3 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (B) als säurebildender Stoff und 5 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (C₁) als Vernetzungsmittel in 300 Gewichtsteilen Propylenglykolmonomethylethermonoacetat hergestellt.

[0070] Diese Zusammensetzung wird gemäß der in Beispiel 2 beschriebenen Vorgehensweise auf eine Siliciumscheibe aufgebracht und anschließend 90 Sekunden auf 100 °C und dann 90 Sekunden auf 230 °C erwärmt, um eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 70 nm auszubilden. Der optische Parameter (k-Wert) dieser Antireflexionsschicht beträgt 0,90.

Beispiel 5

[0071] Eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 70 nm wird gemäß der in Beispiel 4 beschriebenen Vorgehensweise gebildet, mit dem einzigen Unterschied, dass die zweistufige Wärmebehandlung durch eine einstufige Wärmebehandlung bei 250 °C während 90 Sekunden ersetzt wird.

[0072] Der optische Parameter (k-Wert) dieser Antireflexionsschicht ist 0,90.

Beispiel 6

[0073] Eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wurde unter Verwendung des Copolymers A₆ (gewichtsmittlere Molmasse 7000) des Beispiels 1, das aus 72 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten und 28 Mol-% n-Propylsilsesquioxan-Einheiten besteht, als Komponente (A) und Lösen eines Gemisches, das aus 83 Gewichtsteilen der Komponente (A), 3 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (B) als säurebildender Stoff und 5 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (C₁) als Vernetzungsmittel und 17 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (D) als lineares Polymer erhal-

ten wird, in 300 Gewichtsteilen Propylenglykolmonopropylether hergestellt. Danach wird die oben angegebene Zusammensetzung unter Verwendung einer herkömmlichen Belackungsvorrichtung auf eine Siliciumscheibe aufgebracht, worauf eine zweistufige Wärmebehandlung 90 Sekunden bei 100 °C und anschließend 90 Sekunden bei 250 °C durchgeführt wird, um eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 55 nm zu bilden.

[0074] Der optische Parameter (k-Wert) der Antireflexionsschicht ist 0,55.

Beispiel 7

[0075] Eine Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wurde unter Verwendung des Copolymers A₈ (gewichtsmittlere Molmasse 7000) des Referenzbeispiels 4, das aus 64 Mol-% (p-Hydroxybenzyl)silsesquioxan-Einheiten und 36 Mol-% Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, als Komponente (A) und Lösen eines Gemisches, das aus 83 Gewichtsteilen Komponente (A), 3 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (B) als säurebildender Stoff und 5 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (C₂) als Vernetzungsmittel und 17 Gewichtsteilen der oben angegebenen Komponente (D) als lineares Polymer erhalten wird, in 300 Gewichtsteilen Propylenglykolmonopropylether hergestellt. Danach wird die oben angegebene Zusammensetzung unter Verwendung einer herkömmlichen Belackungsvorrichtung auf eine Siliciumscheibe aufgebracht, worauf eine zweistufige Wärmebehandlung 90 Sekunden bei 100 °C und anschließend 90 Sekunden bei 250 °C durchgeführt wird, um eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 75 nm zu bilden.

[0076] Der optische Parameter (k-Wert) dieser Antireflexionsschicht beträgt 0,49.

Vergleichsbeispiel

[0077] Unter Verwendung einer im Handel erhältlichen Beschichtungslösung, die hauptsächlich ein Gemisch aus einem Cohydrolysat und einem Kondensat von Tetraalkoxysilan und Methyltrialkoxysilan ist (Produkt der Firma Tokyo Ohka Kogyo Co., Produktbezeichnung "OCD T-7ML02"), als Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht wurde diese mit einer Beschichtungsvorrichtung für die ausschließliche Verwendung auf SOG auf eine Siliciumscheibe aufgebracht, worauf eine dreistufige Wärmebehandlung 90 Sekunden bei 80 °C, anschließend 90 Sekunden bei 150 °C und schließlich 90 Sekunden bei 250 °C durchgeführt wurde, um eine Antireflexionsschicht mit einer Dicke von 50 nm zu bilden.

[0078] Sobald die genannte Beschichtungslösung trocken wird, bildet sich sofort ein pulverförmiger Niederschlag, der die Beschichtungsdüse, den Beschichtungssteller, die Wafer und dergleichen verunreinigt, so dass mit herkömmlichen Belackungsvorrichtungen keine Beschichtung möglich ist.

Anwendungsbeispiel

[0079] Alle Zusammensetzungen für die Bildung einer Antireflexionsschicht der angegebenen Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden auf Lagerstabilität, Beschichtbarkeit mit einer Belackungsvorrichtung und Beständigkeit gegenüber Ätzen mit Sauerstoffplasma gemäß den folgenden Verfahren getestet, wobei die Ergebnisse in Tabelle 1 angegeben sind.

(1) Lagerstabilität (Veränderungen in der Filmdicke)

Messproben wurden hergestellt, indem die jeweiligen Zusammensetzungen 45 Tage bei Umgebungstemperatur (20 °C) oder gefroren (-20 °C) aufbewahrt wurden, worauf sie jeweils durch Spin-Coating unter identischen Beschichtungsbedingungen auf 8-Zoll-Siliciumscheiben aufgebracht und anschließend zur Bildung einer Beschichtung getrocknet wurden. Die jeweilige Filmdicke wurde ermittelt und mit G bewertet, wenn der Unterschied in der Filmdicke der bei Raumtemperatur aufbewahrten Probe 5 % oder darunter betrug, und mit NG, wenn der Unterschied im Vergleich mit der Filmdicke der gefroren aufbewahrten Probe größer war.

(2) Lagerstabilität (Auftreten von Partikeln)

Die Probe nach Aufbewahrung bei Umgebungstemperatur in (1) wurde auf das Auftreten von Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von 0,22 µm oder darüber mit einem Partikelzählgerät (hergestellt von Rion Co., Produktname "Particle Sensor KS-41") gemessen, wobei die Messung im Falle von 300 Partikeln oder darunter mit G und im Falle von über 300 Partikeln mit NG bewertet wurde.

(3) Anwendbarkeit bei der Beschichtung mit einer Belackungsvorrichtung

Für die Anwendbarkeit zur Beschichtung mit einer Belackungsvorrichtung ist das Nichtvorhandensein von Partikeln in dem Kantenspülschritt und dem selbsttätigen Verteilschritt wesentlich. Die Probe wurde daher in Propylenglykolmethyletheracetat, Propylenglykolmonomethylether oder Ethyllactat gelöst, worauf das Auftreten von Partikeln ermittelt und bewertet wurde, wobei die Probe im Falle der Abwesenheit von Parti-

keln mit G und im Falle der Gegenwart von Partikeln mit NG bewertet wurde.

(4) Beständigkeit gegenüber Ätzen mit Sauerstoffplasma (Ätzrate)

Die Proben wurden zur Bestimmung ihrer Ätzrate unter den folgenden Bedingungen geätzt. Wenn der Wert klein ist, ist die Beständigkeit gegenüber Ätzen mit Sauerstoffplasma hervorragend.

Ätzvorrichtung: GP-12 (hergestellt von Tokyo Ohka Kogyo Co., Vorrichtung zum Sauerstoff-Plasmaätzen)

Ätzgas: O₂/N₂ (60/40 sccm)

Druck: 0,4 Pa

Ausgangsleistung: 1600 W

Versorgungsleistung: 150 W

Temperatur der Halterung: -10 °C

Tabelle 1

Beispiele		Eigenschaften			
		Lagerstabilität		Belackungs- vorrichtung	Beständigkeit gegenüber Ätzen mit Sauerstoff- plasma (nm/s)
		Veränderun- gen in der Filmdicke	Auftreten von Parti- keln		
Beispiele	2	G	G	G	0,15
	3	G	G	G	0,15
	4	G	G	G	0,15
	5	G	G	G	0,15
	6	G	G	G	0,14
	7	G	G	G	0,13
Vergleichs- beispiel		NG	NG	NG	0,063

Industrielle Anwendbarkeit

[0080] Die Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung weist eine hervorragende Lagerstabilität auf und ist geeignet, um das Vermögen zur Reflexionsverhütung einzustellen, indem Chromophore eingebracht werden, die befähigt sind, die Strahlung zu adsorbieren; sie ist ferner dazu geeignet, in einfacher Weise nach einem herkömmlichen Schleuderbeschichtungsverfahren aufgebracht zu werden, da sie in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und kann somit in zufrieden stellender Weise bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt werden.

Zusammenfassung

[0081] Die Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sie ein organisches Lösungsmittel und darin gelöst (A) ein leiterartiges Siliconcopolymer mit (a₁) 10 bis 90 Mol-% (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, (a₂) 0 bis 50 Mol-% (Alkoxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und (a₃) 10 bis 90 Mol-% Alkyl- oder Phenylsilsesquioxan-Einheiten, (B) einen säurebildenden Stoff, der unter Licht oder Wärme eine Säure bildet, und (C) ein Vernetzungsmittel enthält und befähigt ist, eine Antireflexionsschicht zu bilden, die einen optischen Parameter (k-Wert) bezüglich ArF-Lasern im Bereich von 0,002 bis 0,95 aufweist. Die Zusammensetzung ist in einem organischen Lösungsmittel löslich, kann durch ein herkömmliches Spin-Coating-Verfahren in einfacher Weise aufgebracht werden, besitzt eine gute Lagerstabilität und kann ein angepasstes Vermögen zur Reflexionsverhütung aufweisen, wenn chromophore Gruppen, die die Strahlung absorbieren, eingebracht werden.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht, die hergestellt wird, indem (A) ein leiterartiges Siliconcopolymer, das aus (a₁) 10 bis 90 Mol-% (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten, (a₂) 0 bis

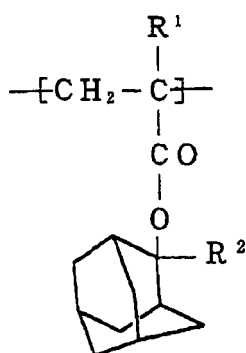
50 Mol-% (Alkoxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und (a₃) 10 bis 90 Mol-% Alkyl- oder Phenylsilsesquioxan-Einheiten besteht, (B) ein säurebildender Stoff, der befähigt ist, unter Wärme oder Licht eine Säure zu bilden, und (C) ein Vernetzungsmittel in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, und befähigt ist, eine Antireflexionsschicht zu bilden, bei der der optische Parameter (k-Wert), bezogen auf ArF-Laser, im Bereich von 0,002 bis 0,95 liegt.

2. Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht nach Anspruch 1, die zusätzlich zur Komponente (A), Komponente (B) und Komponente (C) ferner (D) ein lineares Polymer enthält.

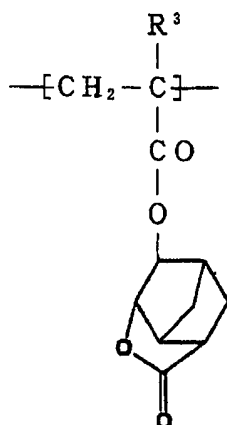
3. Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht nach Anspruch 2, wobei das lineare Polymer (D) ein Polymer ist, das Hydroxygruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester-Einheiten aufweist.

4. Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht nach Anspruch 3, wobei das lineare Polymer (D) ein Polymer ist, das (Meth)acrylsäureester-Einheiten aufweist, welches Hydroxygruppen enthaltende aliphatische polycyclische Gruppen besitzt.

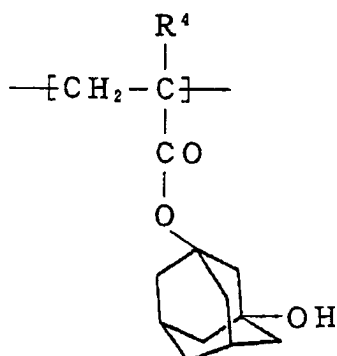
5. Zusammensetzung für die Bildung einer Antireflexionsschicht nach Anspruch 3, wobei das lineare Polymer (D) ein lineares Copolymer ist, bestehend aus 10 bis 60 Mol-% Einheiten (d₁) der folgenden allgemeinen Formel



(in der Formel bedeutet R¹ ein Wasserstoffatom oder Methyl und R² ist eine Alkylgruppe), 30 bis 80 Mol-% Einheiten (d₂) der folgenden allgemeinen Formel



(in der Formel ist R³ ein Wasserstoffatom oder Methyl) und 10-50 Mol-% Einheiten (d₃) der allgemeinen Formel



(in der Formel bedeutet R⁴ Wasserstoff oder Methyl).

6. Leiterartiges Siliconcopolymer, das (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und Alkylsilsesquioxan-Einheiten enthält.

7. Leiterartiges Siliconcopolymer gemäß Anspruch 6, wobei das Verhältnis der (Hydroxyphenylalkyl)silsesquioxan-Einheiten und der Alkylsilsesquioxan-Einheiten im Bereich von 10:90 bis 90:10 (Molverhältnis) liegt.

8. Leiterartiges Siliconcopolymer nach Anspruch 6, dessen gewichtsmittlere Molmasse im Bereich von 1500 bis 30000 liegt.

9. Leiterartiges Siliconcopolymer nach Anspruch 6, bei dem die Molgewichtsverteilung im Bereich von 1,0 bis 5,0 liegt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

