

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4786636号
(P4786636)

(45) 発行日 平成23年10月5日 (2011. 10. 5)

(24) 登録日 平成23年7月22日 (2011. 7. 22)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/11 (2006. 01)
H 0 1 L 21/027 (2006. 01)G 0 3 F 7/11 5 0 1
H 0 1 L 21/30 5 7 4

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-334891 (P2007-334891)
 (22) 出願日 平成19年12月26日 (2007. 12. 26)
 (65) 公開番号 特開2009-157080 (P2009-157080A)
 (43) 公開日 平成21年7月16日 (2009. 7. 16)
 審査請求日 平成22年8月4日 (2010. 8. 4)

(73) 特許権者 504435829
 A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会
 社
 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
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

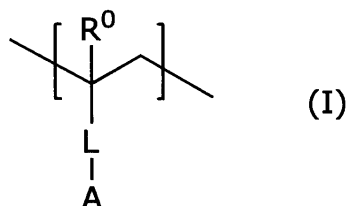
【請求項 1】

160 ~ 260 nm の光を用いてパターンを形成させるフォトリソグラフィに用いる
 上面反射防止膜形成用組成物であって、前記上面反射防止膜形成用組成物が、親水性基を
 含んでなるアントラセン骨格含有重合体と溶媒とを含んでなり、前記アントラセン骨格含
 有重合体が、

アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、アクリル酸エステ
 ル、メタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種類のモノマーと、

下記一般式 (I) :

【化 1】

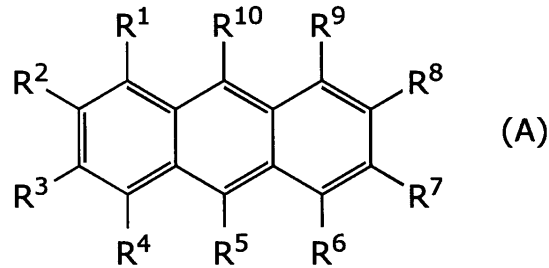


[式中、R⁰ は水素またはメチル基であり、
 L は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の連結基であり、
 A はアントラセン含有基であって、下記式 (A) :

10

20

【化 2】



{ 式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち一つは L に結合し、それ以外はそれぞれ独立に、 $-H$ 、
 $-(CH_2)_{n-1}OR'$ 、
 $-(CH_2)_{n-1}NHR'$ 、
 $-(OCH_2CH_2)_{n-2}OR'$ 、
 $-(CH_2)_{n-1}SO_3R''$ 、
 $-(CH_2)_{n-1}COOR''$ 、
 $-(CH_2)_{n-1}CONH_2$ 、および
 $-(CH_2)_{n-1}SO_2NH_2$ 、
(ここで、 $n-1$ は 0 以上 4 以下の整数であり、 $n-2$ は 1 以上 4 以下の整数であり、
 R' は炭素数 8 以下のアルキル基、炭素数 8 以下のアシル基または H であり、
 R'' は炭素数 8 以下のアルキル基、または H である)
からなる群から選ばれる }]

で表される繰り返し単位を構成するモノマーと

のコポリマーであることを特徴とする、上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記アントラセン骨格含有重合体以外のポリマーをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記溶媒が、水、有機溶媒、または水と有機溶媒との混合物である、請求項 1 または 2 に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項 4】

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、乾燥させ、160 ~ 260 nm の光を用いて露光し、現像することを含んでなることを特徴とする、パターン形成方法。

【請求項 5】

形成される上面反射防止膜の膜厚が 3 nm 以上 50 nm 以下であり、248 nm における消衰係数が 0.1 ~ 0.5 である、請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、乾燥させることにより形成されたことを特徴とする、上面反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は上部反射防止膜形成用組成物に関するものである。より詳しくは、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ (FPD)、半導体デバイス、電荷結合素子 (CCD)、カラーフィルター等をフォトリソグラフィ法を用いて製造する場合、レジスト膜を露光する際に、レジスト膜の上側に設けられる反射防止膜を形成させるための組成物に関するものである。また、本発明はそのような上部反射防止膜形成用組成物を用いたパターン形成方法、ならびにそれにより形成された上部反射防止膜にも関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子などのFPD、半導体デバイス、CCD、カラーフィルタ製造のため、フォトリソグラフィ法が用いられている。フォトリソグラフィ法を用いた集積回路素子等の製造では、例えば基板上にポジ型或いはネガ型のレジストが塗布され、ベーキングにより溶媒を除去した後、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放射線により露光され、現像されレジストパターンが形成される。

【0003】

しかしながら、用いられる基板には反射率の高いものが多く、レジスト層を通過した露光用の光が基板によって反射され、レジスト層に再入射され、光を照射してはならないレジスト部分に光が到達することにより、所望のパターンが得られないか、または、形成されたパターンに欠陥が生じるという問題があった。また、レジスト層が基板とレジスト層との界面での光の反射により定在波効果を受けて、形状が波形になり、結果的にレジストパターンの線幅制御などに大きな問題を引き起こすこともあった。このような現象は、より微細なパターンを得るために短波長の光により露光する場合に顕著である。

【0004】

このような問題を解決するため、例えば露光用の光の波長領域に吸収を持つ色素をレジストに分散する方法、底面反射防止膜（BARC）あるいは上面反射防止膜（TARC）を設ける方法、上面結像法（TSI）、多層レジスト法（MLR）など種々の方法が研究、検討されている。これらの中では、底面反射防止膜による方法が、現在最も一般に用いられている方法である。底面反射防止膜には、無機膜および有機膜が知られており、無機膜を形成する方法としては、例えば、無機あるいは金属材料をCVD（Chemical Vapor Deposition）法、蒸着法あるいはスパッタリング法などにより被着させる方法が、また有機膜を形成する方法としては、有機ポリマー溶液に色素を溶解または分散したもの、あるいはポリマーに化学的に発色団を結合させた重合体染料の溶液または分散液を基板に塗布する方法などが知られている。

【0005】

一方、上面反射防止膜にも重要な機能を有する。レジストが塗布された基板が露光された場合、（１）入射する光、（２）基板で反射する光、および（３）基板で反射した後、さらにレジストの界面で基板側に反射する光がレジスト膜中に照射され、これらの光路長によりレジストにパターンを形成させる露光量が決まる。一方、（１）～（３）の光はレジスト膜中で干渉を起こす。このときに上面反射防止膜が存在する場合には適切な露光量が変動する。

【0006】

ここで、横軸にレジスト膜厚、縦軸に所望のパターンが形成することができる露光量（Energy Threshold、以下、Ethということがある）をとったときに得られる曲線をシングカーブといい、シングカーブの振幅（すなわち最大値と最小値の差）を露光量の平均値で除した値をシング比という。このシングカーブがなだらかなものであるほど、またシング比が小さいほど優れたレジスト膜が得られる傾向がある。

【0007】

ここで、シングカーブあるいはシング比を改善するために上面反射防止膜を使用することが知られている。例えばペルフルオロオクタン酸やペルフルオロオクタンスルホン酸などのフッ素化合物を含む組成物をレジスト膜の上面に塗布して上面反射防止膜を形成させることが知られている。このような上面反射防止膜はレジスト膜厚の変動に起因する光の干渉を低減させ、シングカーブあるいはシング比を改良することができるものである。レジストの上部に反射防止膜を用いるとき、スシングカーブの振幅を低減させるためには上面反射防止膜の屈折率が低くするか、適度な吸収を持たせることが有効である。

【0008】

屈折率が低い反射防止膜を得るためには、それに用いる材料としてフッ素含有材料が使

10

20

30

40

50

用されることが一般的であるが、それらの化合物は非常に高価であるという問題点がある。

【 0 0 0 9 】

一方で、上面反射防止膜に染料を添加することで多重反射を防止する方法も提案されている（特許文献 1）。しかし、反射膜中に必要な染料含有率が高いにもかかわらず得られる消衰係数は低く、結果として必要とする上面反射防止膜の膜厚が厚くなりすぎる傾向があり、改良の余地があった。

【特許文献 1】特許第 3 3 3 4 3 0 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 1 0 】

本発明は半導体製造プロセス、特に KrF エキシマーレーザーにより露光をするプロセスで用いられるフォトリソグロフィーの膜厚変動によるスウィング効果を低減することができる、高い消衰係数をもつ上面反射防止膜を安価に提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、160～260nm、特に248nm、の光を用いてパターンを形成させるフォトリソグロフィーに用いるものであって、前記上面反射防止膜形成用組成物が、親水性基を含んでなるアントラセン骨格含有重合体と溶媒とを含んでなることを特徴とするものである。

20

【 0 0 1 2 】

本発明によるパターン形成方法は、基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、前記の上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、乾燥させ、160～260nmの光を用いて露光し、現像することを含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、低い屈折率を有し、スィングカーブがなだらかであり、スィング比が小さい上面反射防止膜を形成するための組成物を安価に提供することが可能となり、すぐれた形状を有するレジストパターンを安価に製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、親水性基を含んでなるアントラセン骨格含有重合体を含んでなる。まず、この化合物はアントラセン骨格を有するためにフォトリソグロフィーにより微細なパターンを形成させるときに用いられる ArF または KrF エキシマーレーザーの波長域である 160～260nm の波長域に吸収を有しており、反射防止膜として有利に機能する。また、本発明による組成物に含まれるアントラセン骨格含有重合体は、親水性基を有することによって水性溶液等に溶解しやすく、レジストを現像処理したときに容易に除去され得るものである。

【 0 0 1 5 】

40

ここで、アントラセン骨格含有重合体は前記したとおり、アントラセン骨格を有することと親水性基を有することとを必須とするが、そのほかは特に制限されない。例えば、親水性基を有するポリマーの側鎖にアントラセン骨格が付加しているポリマーであってもよいし、ポリマーの主鎖にアントラセン骨格を有し、その連結基またはアントラセン骨格に親水性基が付加しているポリマーであってもよい。また、アントラセンの任意の炭素に親水性基を有するものであってもよい。

【 0 0 1 6 】

ここで、アントラセン骨格含有重合体は、親水性基を含むモノマーと、アントラセン骨格を含むモノマーとのコポリマーを用いることが好ましい。ここで、親水性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、ア

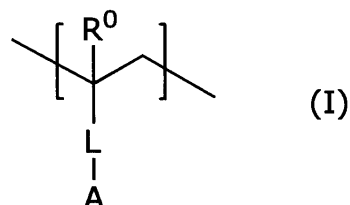
50

クリル酸エステル、メタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも１種類のモノマーが好ましい。特に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸ポリエチレンオキサイド付加物、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸ポリエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

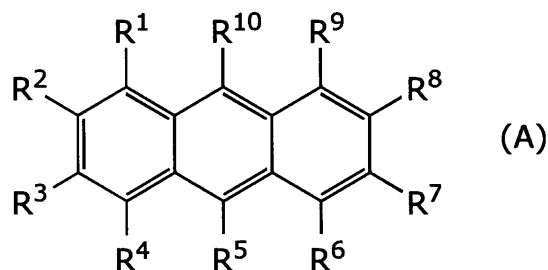
一方、アントラセン骨格含有モノマーとしては、アントラセン骨格を含有し、前記の親水性基と重合反応し得る化合物であれば限定されない。例えば、アントラセン骨格にアクリル酸エステル基、ビニル基などの不飽和結合を有する基が付加したものなどがある。具体的には、そのモノマーが下記一般式（ I ）：

【 化 1 】



[式中、 R^0 は水素またはメチル基であり、
L は炭素数 1 ～ 8 の 2 価の連結基であり、
A はアントラセン含有基であって、下記式（ A ）：

【 化 2 】



{ 式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち一つは L に結合し、それ以外はそれぞれ独立に、

- H、
- $(CH_2)_{n_1}OR'$ 、
- $(CH_2)_{n_1}NHR'$ 、
- $(OCH_2CH_2)_{n_2}OR'$ 、
- $(CH_2)_{n_1}SO_3R''$ 、
- $(CH_2)_{n_1}COOR''$ 、
- $(CH_2)_{n_1}CONH_2$ 、および
- $(CH_2)_{n_1}SO_2NH_2$ 、

（ここで、 n_1 は 0 以上 4 以下の整数であり、 n_2 は 1 以上 40 以下の整数であり、
 R' は炭素数 8 以下のアルキル基、炭素数 8 以下のアシル基または H であり、
 R'' は炭素数 8 以下のアルキル基、または H である）

からなる群から選ばれる }]

で表される繰り返し単位を構成するモノマーであることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

このようなコポリマーは、ランダムコポリマーであっても、ブロックコポリマーであってもよい。また、親水性基を含むモノマー、あるいはアントラセン骨格を含むモノマーのいずれか、または両方が、それぞれ 2 種類以上のモノマーを組み合わせただけのものであってもよい。

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

親水性基を含むモノマー、あるいはアントラセン骨格を含むモノマーの配合比は特に限定されないが、溶媒あるいは現像液などに対する溶解性を十分に維持するために、親水性基を含むモノマーの配合比が75モル%以上であることが好ましく、85モル%以上であることがより好ましい。

【0020】

本発明において用いられるアントラセン骨格含有重合体は、前記したとおり親水性基を有することにより、現像液などに対する溶解性が高いものである。より具体的には、本発明によるアントラセン骨格含有重合体は、水に対する溶解度が0.1重量%以上であることが好ましく、0.15重量%以上であることがより好ましく、0.2重量%以上であることが最も好ましい。また、本発明による組成物を用いて形成された上面反射防止膜は現像により除去されることが好ましい。したがって、一般的に現像液として用いられる2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解度が1.0重量%以上であることが好ましく、2.0重量%以上であることがより好ましく、5.0重量%以上であることが最も好ましい。組成物に含まれる水などの溶媒に対する溶解度が低いと、望ましい効果を達成するのに十分な反射防止膜の膜厚を得ることができなくなることがあり、また現像液への溶解度が低いと、現像工程において除去しきれずに基板上に残存することがあるので注意が必要である。

【0021】

また、本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、溶媒を含んでなる。この溶媒は、前記ナフタレン化合物およびポリマーの他、後述する必要に応じて添加する各種の添加剤を溶解し得るものであれば任意に選択される。しかしながら、本発明による上面反射防止膜形成用組成物は形成済みのレジスト膜の表面に塗布されることが多いため、レジスト膜を侵しにくいものであることが好ましい。このような溶媒として、水または有機溶媒を用いることが好ましい。水を用いる場合には、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましい。

【0022】

また、有機溶媒としては、(a)炭化水素、例えばn-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等、(b)アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等、(c)ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン等、および(d)エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等、(e)エーテル、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル等、(f)その他の極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等、などから目的に応じて任意のものを用いることができる。

【0023】

これらの有機溶媒の混合溶媒、あるいは水と有機溶媒との混合溶媒を用いることもできる。また、60重量%以上99.9重量%未満の、炭素数5~20の炭化水素と、0.1重量%以上40重量%未満の、炭素数1~20のアルコールとの混合溶媒は、レジスト膜を溶解しにくいので特に好ましい。さらに、エーテル類を50重量%以上含む有機溶媒の混合物も好ましい。特に、炭素数が2~20のエーテル類が50重量%以上で、残りが炭素数5~20の炭化水素および/または炭素数1~20のアルコールである混合溶媒も、レジスト膜を溶解しにくいので好ましいものである。また、90重量%以上の水と、低級アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、またはイソプロピルアルコールとの混合物も好ましい。

【0024】

また、本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で塩基性化合物を含むことができる。このような塩基性化合物は、アントラセン骨格含有重合体が酸基を有する場合、その酸基に作用して塩形成し、溶解度を改良することができる。すなわち、塩基性化合物を用いることにより、組成物中のアントラセン骨格含有重合体の含有率を上昇させ、さらに膜厚の厚い上面反射防止膜の形成が可能にな

る。このような塩基性化合物としては、アンモニア、モノエタノールアミンなどのアルカ
ノールアミン、アルキルアミン、芳香族アミンなどのアミン類、水酸化テトラメチルアン
モニウムなどが挙げられる。

【0025】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、さらに他の添加剤を含んでもよい。ここ
で、これらの成分は、組成物のレジスト上への塗布性を改良すること、形成される反射防
止膜の物性を改良することなどを目的に用いられる。このような添加剤の一つとして界面
活性剤が挙げられる。用いられる界面活性剤の種類としては、(a)陰イオン性界面活性
剤、例えばアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスル
ホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、なら
びにアルキル硫酸、およびそれらのアンモニウム塩または有機アミン塩など、(b)陽イ
オン性界面活性剤、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど、(c)
非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル(より具体的には
、ポリオキシエチラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキ
シエチレンセチルエーテルなど)、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエ
チレン脂肪酸モノエステル、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、アセチレングリコール誘導体など、(d)両性界面活性剤、例えば2-アルキル-N
-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミ
ドプロピルヒドロキシスルホンベタインなど、が挙げられるがこれらに限定されるもので
はない。また、その他の添加剤としては、増粘剤、染料などの着色剤、酸および塩基など
を添加剤として用いることができる。これらの添加剤の添加量は、それぞれの添加剤の効
果などを考慮して決定されるが、一般に組成物全体の重量を基準として、0.01~1重
量%、好ましくは0.1~0.5重量%である。

【0026】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、従来の上面反射防止膜形成用組成物と同
様に用いることができる。言い換えれば、本発明による上面反射防止膜形成用組成物を用
いるにあたって、製造工程を大幅に変更する必要はない。具体的に本発明による上面反射
防止膜形成用組成物を用いたパターン形成方法を説明すると以下の通りである。

【0027】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、レジ
スト組成物をスピンコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、レジスト組成物
層を形成させる。レジスト組成物の塗布に先立ち、レジスト下層に下層反射防止膜が塗布
形成されてもよい。このような下層反射防止膜は本発明による組成物によって形成された
上面反射防止膜とあいまって断面形状および露光マージンを改善することができるもので
ある。

【0028】

本発明のパターン形成方法には、従来知られている何れのレジスト組成物を用いること
もできる。本発明のパターン形成方法に用いることができるレジスト組成物の代表的なも
のを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂と
からなるもの、化学増幅型レジスト組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ピ
ニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの
或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ
樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガ型レジ
スト組成物などが挙げられる。

【0029】

ここでキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型レジスト組成物
において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジ
ド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフト
キノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、
またアルカリ可溶性樹脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビ

10

20

30

40

50

ニルアルコール、アクリル酸あるいはメタクリル酸のコポリマーなどが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

【0030】

また、化学増幅型のレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

10

【0031】

基板上に形成されたレジスト組成物層は、例えばホットプレート上でプリベークされてレジスト組成物中の溶媒が除去され、フォトレジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶媒或いはレジスト組成物により異なるが、通常20～200、好ましくは50～150程度の温度で行われる。

【0032】

このレジスト膜上に、スピンコート法などにより本発明による上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、溶媒を蒸発させて上面反射防止膜を形成させる。このとき、形成される上面反射防止膜の厚さは、一般に3～50nm、好ましくは10～45nm、より好ましくは10～40nmである。

20

【0033】

なお、レジスト膜を塗布後、完全に乾燥せずに上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、前記のプリベークにより上面反射防止膜形成用組成物の溶媒を除去することも可能である。

【0034】

このように形成された上面反射防止膜は、一般に1.40～1.60、好ましくは1.45～1.55の屈折率を達成できるものである。本発明による上面反射防止膜は、特に160～260nmの短波長においても、このような低屈折率を達成することができる。具体的には、248nmにおいて好ましくは1.60以下、より好ましくは1.55以下の屈折率を達成できる。また、本発明による上面反射膜は、160～260nmの短波長において消衰係数が高く、248nmにおいて、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.15～0.4の消衰係数を達成できる。このような屈折率または消衰係数を有する、本発明による上面反射防止膜は、低い屈折率を有する上面反射防止膜として優れた特性を示すものである。

30

【0035】

レジスト膜はその後、160～260nmの波長の光、好ましくはKrFエキシマレーザー、を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

40

【0036】

露光後、必要に応じベークを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジスト膜の現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。ここで、本発明による上面反射防止膜形成用組成物に含まれるアントラセン骨格含有化合物は親水性基を有しているため、現像液により容易に除去される。従来、底面反射膜に対してアントラセン骨格含有化合物が用いられていた例もあるが、それらは現像処理による除去を考慮に入れていないものであった。本発明においては、溶媒、特にレジスト膜を侵しにくい溶媒に対する溶解性を高めた上面反射防止膜を提供するものであって、底面反射防止膜を意図した従来技術とは一線を画すものである。

【0037】

50

本発明において現像に用いられるアルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用いてレジストパターンのリンス（洗浄）が行われる。なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

【００３８】

レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、の膜厚が選択される。

【００３９】

本発明によるパターン形成方法により得られたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるパターン形成方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

【００４０】

このように本発明の方法により形成されたパターンは、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（ＦＰＤ）、半導体デバイス、電荷結合素子（ＣＣＤ）、カラーフィルターなどに、従来の方法で製造されたパターンと同様に適用することができる。

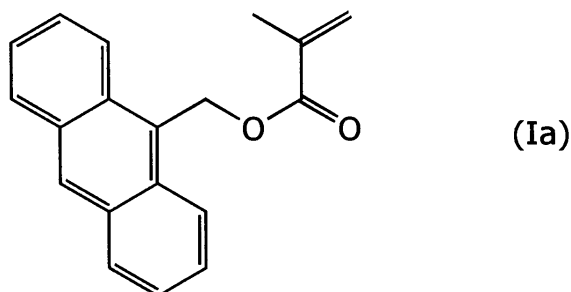
【００４１】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。

実施例 1

式（Ｉａ）のアントラセン骨格含有化合物：

【化 3】



とメタクリル酸とをモル比 9 : 4 : 90 : 6（重量比 25 : 75）の割合で配合し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル／プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒中で重合反応させ、得られた固形分を再結晶し、乾燥することでアントラセン骨格含有ポリマー A を得た。

【００４２】

ポリマー A を、0.03 重量％のモノエタノールアミンと 15 重量％のエチルアルコールとを純水に混合した、水 - 有機溶媒混合物中に 1.5 重量％の濃度で溶解して上面反射防止膜形成用組成物を調製した。得られた上面反射膜形成用組成物を、シリコン基板上に Mark 8 型スピンコーター（商品名、東京エレクトロン株式会社製）により回転数 1500 rpm で塗布し、90 で 60 秒間ソフトベーキング処理を行い、厚さ 28 nm の被膜を形成させた。得られた被膜について、VUV 302 型エリプソメーター（商品名、ジェーエーウラム・ジャパン株式会社製）を用いて、波長 248 nm における屈折率および消衰係数を測定したところ、それぞれ 1.514 および 0.302 であった。

【００４３】

実施例 1 A

シリコン基板上に Mark 8 型スピンコーター（東京エレクトロン株式会社製）により光酸発生剤とポリヒドロキシスチレンポリマーを種骨格とする樹脂とを含有するポジ型化学増幅型レジスト組成物（DNC - 5（商品名）、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を膜厚が 740 nm から 830 nm の間で 10 nm 間隔になるように、回転数を変更して塗布し、130 で 60 秒間ソフトベーキング処理することにより、レジスト

塗布済み基板を 10 枚得た。

【0044】

得られた膜厚の異なる 10 枚のレジスト塗布済み基板上に、前記の上面反射防止膜形成用組成物を Mark 8 型スピコート（東京エレクトロン株式会社製）により、膜厚が 36 nm となるように回転数を調整して塗布することにより、試料を作成した。

【0045】

実施例 1B ~ 1G

上面反射膜形成用組成物の塗布条件を変更した他は実施例 1A と同様にして、上面反射膜の厚さが、それぞれ 32、28、24、18.5、15、および 13.5 nm である実施例 1B ~ 1G の試料を形成させた。

【0046】

比較例 1

モノエタノールアミンと、下記式 (x)



で表される重量平均分子量 6200 のフッ素含有重合体を含む水溶液とを用いて、フッ素含有重合体に含まれるカルボキシル基（酸）と、モノエタノールアミン（塩基）とのモル比が 1 : 0.1 となるように混合した。このようにして得られた部分的にモノエタノールアミン塩とされたフッ素含有重合体に純水を加え、さらに界面活性剤としてアルキルスルホン酸（アルキル基の炭素数は 10 ~ 18 の混合物）の水溶液を加えて、部分的に塩とされたフッ素含有重合体を 2.1 重量%、アルキルスルホン酸を 0.1 重量%、水を 97.8 重量%含む、上面反射膜形成用組成物を調製した。得られた上面反射膜形成用組成物を、シリコン基板上に Mark 8 型スピコート（商品名、東京エレクトロン株式会社製）により回転数 1500 rpm で塗布し、90 で 60 秒間ソフトベーキング処理を行い、厚さ 44 nm の被膜を形成させた。得られた被膜について、VUV 302 型エリブソメーター（商品名、ジェーエーウラム・ジャパン株式会社製）を用いて、波長 248 nm における屈折率はおおよそ消衰係数を測定したところ、それぞれ 1.445 および 0 であった。

【0047】

また、得られた上面反射膜形成用組成物を用いて、膜厚を 43 nm に変更した以外は実施例 1A と同様にして、比較例 1 の試料を形成させた。

【0048】

参照例 1

参照例 1 として、上面反射防止膜を形成させない DNC - 5 レジスト膜を形成させた。シリコン基板上に Mark 8 型スピコート（東京エレクトロン株式会社製）により DNC - 5 を膜厚が 740 nm から 830 nm の間で 10 nm 間隔になるように、回転数を変更して塗布し、130 で 60 秒間ソフトベーキング処理することにより、レジスト塗布済み基板を 10 枚得た。

【0049】

スイングカーブおよびスイング比の測定

実施例 1A ~ 1G、比較例 1、および参照例 1 について、それぞれ全面露光し、120 60 秒で露光後のベーキング処理を行い、引き続いて現像した。現像後の基板を用いて E t h を測定した。得られたスイングカーブは図 1 に示す通りであった。また、それから得られるスイング比は表 1 に示すとおりであった。スイング比は膜厚に応じて変化し、この例では膜厚 15 nm 付近で極小となることがわかった。

【0050】

10

20

30

40

【表 1】

表1

	膜厚(nm)	スイング比
実施例1A	36	38
実施例1B	32	36
実施例1C	28	31
実施例1D	24	24
実施例1E	18.5	7
実施例1F	15	4.3
実施例1G	13.5	8
比較例1	43	12
参照例1	—	44

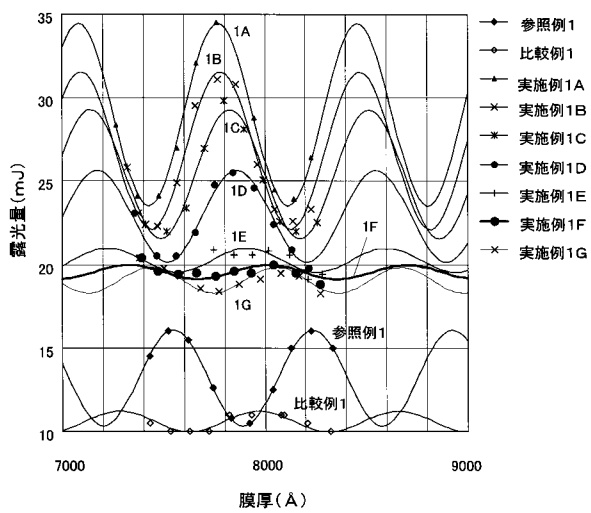
10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 1】

【図 1】実施例 1 A ~ 1 G、比較例 1 および参照例 1 のスイングカーブを示すグラフ。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 能 谷 剛
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 秋 山 靖
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 高 野 祐 輔
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開2002-097231(JP,A)
特開2007-293332(JP,A)
特開2007-256928(JP,A)
特開2007-178974(JP,A)
特開2007-219504(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/11
H01L 21/027