

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5320624号
(P5320624)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 171/08 (2006.01)

C O 9 D 171/08

C O 8 G 65/34 (2006.01)

C O 8 G 65/34

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

G O 3 F 7/11 (2006.01)

G O 3 F 7/11 5 O 3

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 6 O 1

請求項の数 15 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-531874 (P2007-531874)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月15日(2005.9.15)
 (65) 公表番号 特表2008-513567 (P2008-513567A)
 (43) 公表日 平成20年5月1日(2008.5.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2005/003232
 (87) 国際公開番号 W02006/030320
 (87) 国際公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)
 審査請求日 平成20年6月26日(2008.6.26)
 (31) 優先権主張番号 10/941,221
 (32) 優先日 平成16年9月15日(2004.9.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/159,002
 (32) 優先日 平成17年6月22日(2005.6.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 312001188
 A Zエレクトロニックマテリアルズ I P 株
 式会社
 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文
 京グリーンコート
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用の反射防止膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一種のグリコールウリル化合物と、二つのヒドロキシ基を含む少なくとも一種の反応性モノマーとを反応させることによって得ることができるポリマーを含み、ただしこのポリマーは有機溶剤中に可溶性であり、かつこのポリマーは、更に、450nm～140nmの範囲の放射線を吸収する発色団基を含む、コーティング液であって、ここで、前記グリコールウリル化合物は、テトラメチロールグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、部分的にメチロール化されたグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルグリコールウリル、ジメチロールグリコールウリルのモノ-もしくはジメチルエーテル、
 テトラメチロールグリコールウリルのトリメチルエーテル、テトラメチロールグリコールウリルのテトラメチルエーテル、テトラキスエトキシメチルグリコールウリル、テトラキスプロポキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシメチルグリコールウリル、テトラキスアミルオキシメチルグリコールウリル、テトラキスヘキソキシメチルグリコールウリル、及びこれらの混合物から選択され、かつ前記反応性モノマーは、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール、ヘキサジオール、ブタンジオール、1-フェニル-1,2-エタンジオール、2-プロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、ジエチルビス(ヒドロキシメチル)マロネート、ヒドロキノン、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール、ビスフェノールA、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、2,2'-(1,2-フェニレ

10

20

ンジオキシ) - ジエタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、2 - ベンジルオキシ - 1, 3 - プロパンジオール、3 - フェノキシ - 1, 2 - プロパンジオール、2, 2' - ビフェニルジメタノール、4 - ヒドロキシベンジルアルコール、1, 2 - ベンゼンジメタノール、2, 2' - (o - フェニレンジオキシ) ジエタノール、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ナフタレンジオール、9, 10 - アントラセンジオール、及び 9, 10 - アントラセンジメタノールから選択される、前記コーティング液。

【請求項 2】

反応性モノマーが、二つのヒドロキシ基を含む二種の反応性モノマーの混合物から選択される混合物である、請求項 1 のコーティング液。

【請求項 3】

有機溶剤または二種もしくはそれ以上の有機溶剤の混合物を更に含む、請求項 1 または 2 のコーティング液。

【請求項 4】

ポリマーが 1, 000 を超える重量平均分子量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 5】

発色団基が 450 nm ~ 250 nm または 250 nm ~ 140 nm の範囲の放射線を吸収するものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 6】

反応性モノマーが、スチレングリコール、1 - フェニル - 1, 2 - エタンジオール、2, 2' - (1, 2 - フェニレンジオキシ) - ジエタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、2 - ベンジルオキシ - 1, 3 - プロパンジオール、3 - フェノキシ - 1, 2 - プロパンジオール、2, 2' - ビフェニルジメタノール、4 - ヒドロキシベンジルアルコール、1, 2 - ベンゼンジメタノール、2, 2' - (o - フェニレンジオキシ) ジエタノールから選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 7】

グリコールウリル化合物が、テトラブトキシメチルグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラキスプロポキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシメチルグリコールウリル、テトラキスアミルオキシメチルグリコールウリル、テトラキスヘキソキシメチルグリコールウリル、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 8】

酸または酸発生剤を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 9】

酸発生剤が、熱酸発生剤または光酸発生剤である、請求項 8 のコーティング液。

【請求項 10】

第二のポリマーを更に含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つのコーティング液。

【請求項 11】

第二のポリマーが、フェニルまたは置換されたフェニル基から選択される発色団基を有する、請求項 10 のコーティング液。

【請求項 12】

像を形成する方法であって、

- a) 請求項 1 ~ 11 のいずれか一つのコーティング組成物で基材をコーティング及びベーク処理する段階、
- b) 形成した反射防止膜の上にフォトレジスト被膜をコーティング及びベーク処理する段階、
- c) フォトレジストを像様露光する段階、
- d) フォトレジストに像を現像する段階、
- e) 場合により、露光段階の後に基材をベーク処理する段階、を含む、上記方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

フォトレジストを 140 nm ~ 450 nm の波長で像露光する、請求項 12 の方法。

【請求項 14】

フォトレジストが、ポリマー及び光活性化合物を含む、請求項 12 の方法。

【請求項 15】

反射防止膜が、90 ° を超える温度でベーク処理される、請求項 12 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のコーティング組成物、及び反射性基材とフォトレジスト被膜との間に該新規コーティング組成物の薄い層を形成することによって像の加工に上記組成物を使用することに関する。この組成物は、フォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの製造に特に有用である。更に本発明は、上記コーティング組成物のためのポリマーにも関する。

10

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップや集積回路の製造など、微細化された電子部品の製造のためのマイクロリソグラフィプロセスに使用されている。これらのプロセスでは、一般的に、先ずフォトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜を、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基材上に敷く。次いで、このコーティングされた基材をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、そして基材上に被膜を定着させる。このコーティングされそしてベーク処理された基材表面を次に放射線による像露光に付す。

20

【0003】

この放射線露光処理は、コーティングされた表面の露光された領域に化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線 (UV)、電子ビーム及びX線放射エネルギーが、現在マイクロリソグラフィプロセスにおいて常用されている放射線種である。この像露光の後、このコーティングされた基材を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの放射線露光された領域または未露光の領域のいずれかを溶解、除去する。

【0004】

30

半導体デバイスは微細化が進んでおり、そのため、このような微細化に伴う問題を解消するために、一層短い波長の放射線に感度を示す新しいフォトレジストや、より精巧な多層系が使用されている。

【0005】

四分の一ミクロン未満の幾何形状を持つ像をパターン化するためには、高解像度化学増幅型深紫外線 (100 ~ 300 nm) ポジ型及びネガ型フォトレジストを使用することができる。微細化に大きな進展をもたらした技術には主要のものとして二つの深紫外線 (uv) 露光技術がある。これらは、248 nm 及び 193 nm の放射線を放つレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,350,660号明細書、欧州特許出願公開第794458号明細書及び英国特許出願公開第2320718号明細書に記載されている。なお、これらの特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。248 nm 用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシシスチレン及びそのコポリマーに基づくものである。他方、193 nm 露光用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長で不透明であるので非芳香族系のポリマーを必要とする。一般的に、このポリマーには、芳香族類が存在しないことによって失われる耐エッチング性を相殺するために環状脂肪族炭化水素が組み込まれる。更に、波長が短くなるほどに、基材からの反射が、フォトレジストのリソグラフィ性能にとってますます有害なものとなる。それゆえ、これらの波長では、反射防止膜が重要となる。

40

【0006】

フォトリソグラフィにおいて高吸光性の反射防止膜を使用することは、高反射性基材が

50

らの光の後方反射 (back reflection) を原因とする問題を軽減するためのより簡単な方策である。後方反射から被る不利益のうち主な二つは、薄膜干渉効果と反射ノッチングである。薄膜干渉または定在波は、レジストの膜厚が変化するとレジスト被膜中の全光強度が変動する故に起こる臨界線幅寸法の変化を招く。反射性ノッチングは、フォトレジスト被膜中に光を散乱させてしまうようなトポグラフィ図形を含む基材上にフォトレジストをパターン化する際にひどくなり、線幅の変動や、極端な場合には、フォトレジストが完全に失われた領域を生じさせる。

【 0 0 0 7 】

従来は、これらの反射に由来する問題を解決するためには染色したフォトレジストが使用されてきた。しかし、染色したレジストは、基材からの反射を減少させるだけで、これを実質的に無くすることはできないことは一般的に知られている。加えて、染色したレジストは、染料の昇華の恐れやレジスト被膜中での染料の不相溶性など共に、フォトレジストのリソグラフィ性能を低下させもする。

【 0 0 0 8 】

線幅変動を更に減らすことまたは無くすることが必要な場合には、底面反射防止膜 (B . A . R . C .) の使用が、反射の排除のための最良の解決策を提供する。底面反射防止膜は、フォトレジストの塗布及び露光の前に基材上に設けられる。レジストは像様露光され、そして現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜は、典型的には酸素プラズマ中でエッチングされ、こうしてレジストパターンが基材に転写される。反射防止膜のエッチング速度は、エッチングプロセスの間にレジスト被膜が過度に失われることなく反射防止膜がエッチングされるように、フォトレジストと比べて比較的速いものであるのがよい。無機系の反射防止膜としては、30 nm の範囲のTiN、TiON、TiW及びスピノン有機ポリマーなどの被膜が挙げられる。無機系反射防止膜 (B . A . R . C .) は、膜厚の精密な制御、被膜の均一性、特殊な堆積装置、レジスト塗布の前の複雑な粘着性促進技術、独立したドライエッチングパターン転写段階、及び除去のためのドライエッチングを必要とする。

【 0 0 0 9 】

有機B . A . R . C . の方が優勢であり、そしてこれらはポリマーコーティング料に染料を加えることによって調製されている (Proc. SPIE, Vol. 1086 (1989), p. 106)。このような染料をブレンドしたコーティング料の問題としては、1) スピンコートの際のポリマーと染料成分との分離、2) レジスト溶剤中への染料剥離 (dye stripping)、及び3) ベーク処理工程時のレジスト中への熱拡散などがある。これらの全ての現象は、フォトレジストの性質の劣化を引き起こし、それゆえこのようなものは、好ましい組成物ではない。

【 0 0 1 0 】

吸光性成膜性ポリマーは他の選択肢である。欧州特許出願公開第583,205号明細書に記載されるようにポリマー性有機反射防止膜は当業界において既知である。なおこの特許文献の内容は本明細書中に掲載されたものとする。しかし、これらのポリマーは、193 nm に感度があるフォトレジスト用の反射防止膜としては有効ではないことが判明している。このような反射防止膜ポリマーは、芳香族の性質が強く、それゆえ反射性が高すぎて、吸収体というよりは鏡として作用すると考えられる。更に、芳香族性が強いこれらのポリマーは、193 nm 露光に使用される新しいタイプの非芳香族系フォトレジストと比べてドライエッチング速度が低すぎ、それゆえ像の形成及びエッチングには効果的ではない。反射防止膜のドライエッチングが、その上にコーティングされているフォトレジストのエッチング速度と同程度かまたはそれにより遅いと、フォトレジストパターンがダメージを受けるかまたは基材に正確に転写できない恐れがある。

【 0 0 1 1 】

それゆえ、230 nm 未満での露光で良好に機能する底面反射防止膜が必要である。このような反射防止膜は、プラズマ中で高速なエッチング速度を有する必要がある、かつ反射防止膜として働くように十分に吸光性があるものである必要がある。米国特許第5,935,

10

20

30

40

50

760号明細書は、非常に特定の架橋可能なポリエステルポリマーに基づく底面反射防止膜を開示している。米国特許第4,255,558号明細書は、グリコールウリル及びポリヒドロキシ材料を縮合させて熱硬化性粉末とすることによって製造された自己架橋性ポリマーを開示している。

【0012】

有機溶剤中に可溶性のポリマーを含む本発明の新規反射防止膜は、フォトレジストから基材への優れた像の転写を可能にする優れたドライエッチング性、及び特に193nmにおいて、反射ノッチング及び線幅変動もしくは定在波を防ぐ良好な吸光特性を有することが見出された。更に、本発明のポリマーは有機溶剤中に可溶性のため、良好な被膜を基材上に形成することができる。本発明の反射防止膜のエッチング速度は比較的速く、フォトレジスト層の厚さの最小の損失だけで反射防止膜が除去される。加えて、反射防止膜とフォトレジスト被膜との間の相互混合は実質的に起こらない。また該反射防止膜液は、良好な溶液安定性も有し、そして良好な被膜品質を有する非常に薄い被膜を形成する。後者の薄い被膜の形成はリソグラフィに特に有利である。該反射防止膜を、像形成プロセスにおいてフォトレジストと共に使用すると、優れたリソグラフィ性を有する鮮明な像が得られる。

10

【概要】

【0013】

本発明は、グリコールウリル化合物を、少なくとも一つのヒドロキシ基及び/または少なくとも一つの酸基を含む少なくとも一種の反応性化合物と反応させることによって得ることができるポリマーを含み、この際このポリマーは有機溶剤中に可溶性である、コーティング液に関する。このコーティング液は、上記ポリマーに結合しているかまたは添加剤としての発色団基も含む。また本発明は、架橋可能なポリマーを更に含む上記コーティング液にも関する。加えて、本発明は、このようなコーティング液で像を形成する方法、及びこのコーティング液のためのポリマーにも関する。

20

【発明の開示】

【0014】

本発明は、新規のポリマー、並びにこの新規ポリマーを含む反射防止膜液に関する。更に本発明は、上記コーティング液で像を形成する方法にも関する。本発明の新規ポリマーは、少なくとも一種のグリコールウリル化合物を、少なくとも一つのヒドロキシ基及び/または少なくとも一つの酸基を含む少なくとも一種の反応性化合物と反応させることによって得ることができる。一つの態様では、上記反応性化合物は、二つまたはそれ以上のヒドロキシ基を含む化合物（ポリヒドロキシ化合物もしくはポリオール）、二つまたはそれ以上の酸基を含む化合物（ポリ酸化合物）、またはヒドロキシ基及び酸基の両方を含むハイブリッド化合物である。ポリマーの他の態様では、該ポリマーは、少なくとも一種のグリコールウリル化合物を、一つのヒドロキシ基または一つの酸基を含む少なくとも一種の反応性化合物と反応させることによって得られる。更に別の態様では、該新規ポリマーは、少なくとも一種のグリコールウリル化合物を、少なくとも一つのヒドロキシ基もしくは少なくとも一つの酸基を含む少なくとも一種の反応性化合物と、二つもしくはそれ以上のヒドロキシ基を含む少なくとも一種の反応性化合物（ポリヒドロキシ化合物もしくはポリオール）、二つもしくはそれ以上の酸基を含む化合物（ポリ酸化合物）、またはヒドロキシ基と酸基の両方を含むハイブリッド化合物を含む混合物と反応させることによって得られる。該コーティング液は、放射線を吸収する発色団基も含み、そして像形成性放射線に露光されると反射防止膜として働くことができる。この発色団は該新規ポリマー中に存在することができるか、またはこの発色団基は、該コーティング組成物中に添加剤化合物として存在することができる。該反射防止膜組成物は、該新規ポリマーと有機溶剤を含み、そしてこの目的のために、このポリマーは、良好な品質の被膜が形成し得るよう有機溶剤中に可溶性である。十分に高い温度で加熱すると、該ポリマーが自己架橋可能であるので上記被膜は架橋可能である。次いで、フォトレジスト被膜を上記反射防止膜上に形成し、そして更に像を形成する。本発明の新規ポリマーは、追加的に、架橋可能なポリマーのた

30

40

50

めの架橋剤化合物として働く低分子量オリゴマーであることもでき、この際、該コーティング液は、上記オリゴマーと上記架橋可能なポリマーとを含む。

【0015】

本発明のポリマーは、ヒドロキシ基及び／または酸基を含む反応性モノマーとグリコールウリル化合物の縮合反応によって生成される。一つの態様では、少なくとも二つの反応性基（ヒドロキシ及び／または酸）が、上記グリコールウリルと反応するモノマーにおいて利用可能であるべきである。この重合反応は酸で触媒することができる。他の態様では、グリコールウリル化合物はそれ自体と、または他のポリオール、ポリ酸もしくはハイブリッド化合物と縮合することができ、また一つのヒドロキシ基及び／または一つの酸基を有する化合物をこのポリマー中に組み入れることができる。それゆえ、該ポリマーは、グリコールウリルと、ヒドロキシ及び／または酸基の混合物を含む反応性化合物とから誘導されるモノマー性単位を含む。

10

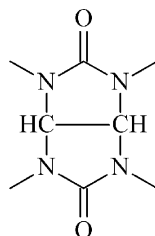
【0016】

グリコールウリル化合物は既知でありそして商業的に入手することができ、更には米国特許第4,064,191号明細書に記載されている。グリコールウリル類は、2モルの尿素と1モルのグリオキサールとを反応させることによって合成される。このグリコールウリルは、次いで、完全にもしくは部分的にホルムアルデヒドでメチロール化することができる。構造式1に一般的に示す要素を含むグリコール化合物が、本発明のポリマーのためのモノマーとして有用であり、そして該新規ポリマー中に組み込まれる。

20

【0017】

【化1】



構造式1

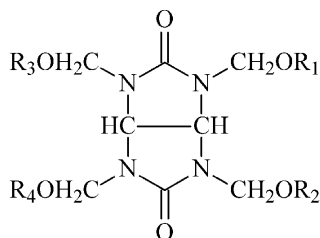
【0018】

より具体的には、上記グリコールウリルモノマーは、以下の構造式2を有し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、Hまたは (C_1-C_{10}) アルキルである。

30

【0019】

【化2】



構造式2

40

【0020】

グリコールウリル類の非限定的な例は、テトラメチロールグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、部分的にメチロール化されたグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルグリコールウリル、ジメチロールグリコールウリルのモノもしくはジメチルエーテル、テトラメチロールグリコールウリルのトリメチルエーテル、テトラメチロールグリコールウリルのテトラメチルエーテル、テトラキスエトキシメチルグリコールウリル、テトラキスプロポキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシメチルグリコールウリル

50

、テトラキスアミルオキシメチルグリコールウリル、テトラキスヘキソキシメチルグリコールウリル、及びこれらの類似物である。グリコールウリルは、オリゴマーの形でよい。

【 0 0 2 1 】

グリコールウリルと重合するためのモノマーとして有用なポリヒドロキシ化合物は、二つもしくはそれ以上のヒドロキシル基を含む化合物または二つもしくはそれ以上のヒドロキシル基を供することができる化合物、例えばジオール、トリオール、テトラオール、グリコール、二つもしくはそれ以上のヒドロキシル基を有する芳香族化合物、または末端キャップされたヒドロキシル基もしくはエポキシド基を有するポリマーであることができる。より具体的には、上記ポリヒドロキシ化合物は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、スチレングリコール、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキサングリコール、ブタングリコール、1 - フェニル - 1, 2 - エタングリコール、2 - プロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパングリコール、2 - メチル - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパングリコール、ジエチルビス(ヒドロキシメチル)マロネート、ヒドロキノン、及び3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタングリコールであることができる。芳香族ジオールの更に別の例は、ビスフェノールA、2, 6 - ビス(ヒドロキシメチル) - p - クレゾール及び2, 2' - (1, 2 - フェニレンジオキシ)ジエタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、2 - ベンジルオキシ - 1, 3 - プロパングリコール、3 - フェノキシ - 1, 2 - プロパングリコール、2, 2' - ジフェニルジメタノール、4 - ヒドロキシベンジルアルコール、1, 2 - ベンゼンジメタノール、2, 2' - (o - フェニレンジオキシ)ジエタノール、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ナフタレンジオール、9, 10 - アントラセンジオール、9, 10 - アントラセンジメタノール、2, 7, 9 - アントラセントリオール、他のナフチルジオール及び他のアントラシルジオールである。

【 0 0 2 2 】

グリコールウリルと重合するための反応性モノマーとして有用なポリ酸化合物は、二つもしくはそれ以上の酸基を含むかまたは二つもしくはそれ以上の酸基を供することができる化合物、例えばジ酸、トリ酸、テトラ酸、酸無水物、二つもしくはそれ以上の酸基を有する芳香族化合物、芳香族酸無水物、芳香族酸二無水物、あるいは末端キャップされた酸もしくは酸無水物基を有するポリマーであることができる。より具体的には、ポリ酸化合物は、フェニルコハク酸、ベンジルマロン酸、3 - フェニルグルタル酸、1, 4 - フェニル二酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ピロメリト酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン二酸無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、及び1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、及びアントラセン二酸であることができる。

【 0 0 2 3 】

ヒドロキシル基及び酸基の混合物を含むハイブリッド化合物もモノマーとして機能することができる。これは、3 - ヒドロキシフェニル酢酸及び2 - (4 - ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸によって例示することができる。

【 0 0 2 4 】

上記反応性モノマーは、ヒドロキシル基及び/または酸基を含む他、放射線吸収性発色団も含むことができ、この際、この発色団は、約450 nm ~ 約140 nmの範囲の放射線を吸収するものである。特に、深紫外線(250 nm ~ 140 nm)で像を形成するのに有用な反射防止膜には、芳香族要素が、望ましい吸光特性を与えることが知られている。これらの発色団は、芳香族またはヘテロ芳香族要素であることができ、これの例は、置換されているかもしくは置換されていないフェニル、置換されているかもしくは置換されていないナフチル、及び置換されているかもしくは置換されていないアントラシルであることができる。典型的には、アントラシル要素は248 nm露光に有用であり、そしてフェニル要素は193 nm露光に有用である。芳香族基は、ヒドロキシ基及び/または酸基を側鎖に有するかあるいはヒドロキシもしくは酸基を供することができる基(例えばエ

10

20

30

40

50

ポキシドまたは酸無水物)を側鎖として有することができ、これらの基は、前記芳香族要素に直接かもしくは他の基を介して結合し、この際、これらのヒドロキシもしくは酸基は、重合プロセスのための反応部位を供する。一例として、スチレングリコールまたはアントラセン誘導体を、構造式2のグリコールウリルと重合することができる。

【0025】

他の態様では、上記発色団基は、添加剤として存在することができ、この際、この添加剤はモノマー性もしくはポリマー性化合物である。置換されているかもしくは置換されていないフェニル、置換されているかもしくは置換されていないナフチル、及び置換されているかもしくは置換されていないアントラシルを含むモノマーを使用することができる。芳香族ポリマーは発色性添加剤として良好に機能する。発色性ポリマーの例は、次のコモ
10
モノマーのうちの少なくとも一つもしくはそれ以上を用いて重合されたもの、すなわちスチレンもしくはこれの誘導体、フェノール類もしくはこれの誘導体及びアルデヒド、並びに側鎖としてフェニル、ナフチルもしくはアントラシル基を有する(メタ)アクリレート
20
のうちの少なくとも一つもしくはそれ以上を用いて重合されたものである。より具体的には、上記モノマーは、4-ヒドロキシスチレン、スチレングリコール、クレゾール及びホルムアルデヒド、1-フェニル-1,2-エタンジオール、ビスフェノールA、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレート、2-
2
-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ベンジルメタクリレート、2,2'-
- (1,2-フェニレンジオキシ)ジエタノール、1,4-ベンゼンジメタノール、ナフ
20
チルジオール、アントラシルジオール、フェニルコハク酸、ベンジルマロン酸、3-フェニルグルタル酸、1,4-フェニル二酢酸、ピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-
-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン二酸無水物、2,3,6,7-
-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9-アントラセンメタクリレート、及びアントラセンジア酸であることができる。

【0026】

場合によっては、反射防止膜の耐エッチング性及び吸光性を制御することが重要である。特に200nm未満で像を形成するために反射防止膜の所望のエッチング速度を供するためには、ポリマーの芳香族度(degree of aromaticity)を変えることができる。高速
30
なエッチング速度のためには、ポリマー主鎖中の芳香族成分を減少させる。芳香族類がエッチング速度を低下させることは当業者には一般的に知られている。遅いエッチング速度及び/または高い吸光性のためには、芳香族性の強いポリマーが望ましい。しかし、一部の態様、特に200nm未満の波長で像を形成する場合には、脂肪族モノマーと芳香族モノマーとの適当な混合物を使用してエッチング速度及び吸光性を制御することによって最適な性能を得ることができる。芳香族官能基は、ポリマー内の他の官能点において組み入れることもできる。吸光性芳香族成分が添加剤の場合には、コーティング液中でこの成分を適切な濃度で使用するにより最適の性質を得ることができる。

【0027】

本発明のポリマーは、上記のコモノマーを重合することによって合成される。典型的には、上記の望ましいグリコールウリルまたは複数種のグリコールウリルの混合物を、ポリ
40
オール、ポリ酸、酸及びヒドロキシル基を有するハイブリッド化合物、一つのヒドロキシ基を有する反応性化合物、一つの酸基を有する反応性化合物またはこれらの混合物などの上記反応性化合物と、適当な酸の存在下に反応させる。該ポリマーは、反応する二つの結合部位を有するグリコールウリルを用いて合成された線状ポリマー、あるいはポリマーに結合する反応部位の数が二つを超えるグリコールウリルを用いた網状ポリマーであることができる。他のコモモノマーを反応混合物に加えて重合して、本発明のポリマーとすることもできる。強酸、例えばスルホン酸が、上記重合反応の触媒として好ましい。分子量などの望ましい物理的性質を有するポリマーを得るために適当な反応温度及び時間が選択される。典型的には、反応温度は、およそ室温から約150の範囲であることができ、そ
50

して反応時間は20分～約24時間であることができる。該ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、通常は(すなわち架橋剤として機能するものではない場合)、1,000よりも大きい。分子量の下限は好ましくは1,500、より好ましくは3,000、更に好ましくは4,100、最も好ましくは4,500、特に5,000である。上限は、一般的に50,000、好ましくは40,000、より好ましくは35,000、更に好ましくは30,000、最も好ましくは20,000、特に15,000である。重量平均分子量が小さい場合、例えば1,000未満である場合には、良好な成膜性が反射防止膜に得られず、他方、重量平均分子量が大きすぎる場合は、溶解性、貯蔵安定性などの性質が悪化する恐れがある。しかし、本発明の低分子量新規ポリマーは、特に、これの分子量が約500～約20,000、好ましくは800～10,000の場合に、他の架橋可能なポリマーとの併用で架橋剤化合物として良好に機能し得る。

10

【0028】

該反射防止膜組成物は、ポリマーと有機溶剤を含む。場合により、酸及び/または酸発生剤をこの組成物に加えることができる。追加的に、架橋剤も加えることができるが、これは、該反射防止膜の性能にとって必ずしも必須ではない。本発明のポリマーはそれ自体架橋可能であるが、態様によっては追加のモノマー性もしくはポリマー性架橋剤を加えることができる。一般的に、より安定した膜が望ましいならば、モノマー性架橋剤よりもポリマー性架橋剤のほうが好ましいであろう。これらの架橋剤は、本発明のポリマーと結合できる反応性部位(例えば、ヒドロキシ、カルボキシなど)を有する。

【0029】

本発明の組成物には様々な架橋剤を使用することができる。酸の存在下にポリマーを架橋し得るものであれば任意の適当な架橋剤が使用し得る。このような架橋剤の例は、以下のものには限定されないが、次のものを含む樹脂、すなわちメラミン類、メチロール類、グリコールウリル、ベンゾグアナミン、尿素、ヒドロキシアルキルアミド、エポキシ樹脂及びエポキシアミン樹脂、ブロックダイソシアネート及びジビニルモノマーを含む樹脂である。ヘキサメトキシメチルメラミンのようなモノマー性メラミン類、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリルのようなグリコールウリル類、及び2,6ビスヒドロキシメチルp-クレゾールのような芳香族メチロール類が好ましい。

20

【0030】

本発明の酸発生剤、好ましくは熱酸発生剤は、90℃超、ただし250℃未満の温度に加熱されると酸を発生する化合物である。この酸によりポリマーが架橋される。反射防止膜は、熱処理の後、フォトレジストのコーティングに使用した溶剤中に不溶性になり、更に、フォトレジストの像形成に使用するアルカリ性現像剤にも不溶性である。熱酸発生剤は、好ましくは、90℃で、より好ましくは120℃以上の温度で、更により好ましくは150℃以上の温度で活性化される。反射防止膜は、被膜を架橋するのに十分な時間加熱される。熱酸発生剤の例は、ニトロベンジルトシレート類、例えば2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート、ベンゼンスルホネート類、例えば2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネート、フェノールスルホネートエステル、例えばフェニル、4-メトキシベンゼンスルホネート、有機酸のアルキルアンモニウム塩、例えば10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩である。

30

40

【0031】

該新規反射防止膜組成物に遊離の酸を使用することもできるが、熱酸発生剤のほうが好ましい。なぜならば、ポリマーが溶液中で架橋し得るものであると、酸の存在下に反射防止膜溶液の経時的貯蔵安定性が影響を受けることがあり得るからである。熱酸発生剤は、反射防止膜が基材上で加熱されたときだけ活性化される。加えて、熱酸と遊離酸との混合物も使用できる。ポリマーを効果的に架橋させるためには熱酸発生剤が好ましいが、加熱によりポリマーが架橋される場合には、ポリマーと場合により架橋剤を含む反射防止膜組成物も使用し得る。遊離酸の例は、限定はされないが、スルホン酸などの強酸である。トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはこれらの混合物などのスルホン

50

酸が好ましい。

【 0 0 3 2 】

該新規組成物は、更に、光酸発生剤を含むこともでき、これの例は、限定はされないが、オニウム塩、スルホネート化合物、ニトロベンジルエステル、トリアジン類などである。好ましい光酸発生剤は、ヒドロキシイミド類のオニウム塩及びスルホネートエステル、具体的にはジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、及びこれらの混合物である。

【 0 0 3 3 】

本発明の組成物中のポリマーの量は、組成物の固形部分に対して約 1 0 0 重量% ~ 約 5 0 重量%、好ましくは約 8 5 重量% ~ 約 7 0 重量%、より好ましくは約 8 0 重量% ~ 約 7 0 重量%の範囲であることができる。本発明の組成物中に場合により使用される架橋剤の量は、組成物の固形部分に対して 5 重量% ~ 約 5 0 重量%、好ましくは 1 5 重量% ~ 約 3 0 重量%の範囲であることができる。本発明の組成物中の場合により使用される酸もしくは酸発生剤の量は、組成物の固形部分に対して 0 . 1 重量% ~ 約 5 重量%、好ましくは 0 . 5 重量% ~ 約 3 重量%、より好ましくは 1 重量% ~ 約 2 重量%の範囲であることができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の組成物に使用できる、混合物もしくは単独で使用される典型的な溶剤は、限定はされないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、及び乳酸エチル (E L)、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びガンマブチロラクトンであり、P G M E、P G M E A 及び E L またはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、コーティング性に優れそして溶解性能の良い溶剤が一般的に好まれる。

【 0 0 3 5 】

該反射防止膜組成物は、上記ポリマー、上記酸発生剤、及び適当な溶剤もしくは溶剤混合物を含む。被膜の性能を高めるために他の成分も加えることができ、このような他の成分には、例えばモノマー性染料、ポリマー性染料、モノマー性もしくはポリマー性架橋剤、低級アルコール、表面レベリング剤、粘着性促進剤、消泡剤などが挙げられる。発色団基及び/または架橋性の基を有しそして染料及び/または架橋剤として機能し得る他の第二のポリマーを使用することができ、このようなポリマーとしては、例えば、ノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)や、次のモノマー、すなわちスチレン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチル(メチル)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メチル)アクリレート、メチル(メチル)アクリレート、エチル(メチル)アクリレート、(メチル)アクリル酸のうちの少なくとも一種を重合することによって得られるホモポリマー及び/またはコポリマー、米国特許第6,465,148号明細書、米国特許第5,733,714号明細書、米国特許第6,737,492号明細書、米国特許第6,187,506号明細書及び米国特許第5,981,145号明細書に記載のポリマーなどが挙げられる。場合により使用される上記第二のポリマーは、組成物の全固形物の 9 5 重量%までの量、好ましくは 5 重量% ~ 6 0 重量%の量であることができるが、結局は、第二のポリマーの添加量は、望まれるリソグラフィ性能に依存する。

【 0 0 3 6 】

本発明の態様の一つでは、該コーティング液は、溶剤と上記新規ポリマーを含み、この際、この新規ポリマーは、本質的に、上記グリコール化合物の縮合生成物であり、更にモノヒドロキシ化合物及び/またはモノ酸化合物と反応する。このポリマーは、複数のヒドロキシ基、複数の酸基、またはヒドロキシ基と酸基との混合物を含むモノマーから誘導される単位を更に含むことができる。上記グリコールウリル化合物、複数のヒドロキシ基、複数の酸基、またはヒドロキシ及び酸基の混合物は、本明細書中に上述したものである。グリコールウリル化合物は自己縮合してポリマーを生成し、次いでモノヒドロキシ化合物と更に反応して、発色団を組み込む。またその代わりに、グリコールウリル化合物は、

ポリオール、ポリ酸またはハイブリッド化合物と反応してポリマーを生成し、そしてこのポリマーが、更に、単官能性ヒドロキシもしくはモノ酸基を含む化合物と反応する。該新規ポリマーは、自己架橋性ポリマーとして使用することができる。モノヒドロキシ及びモノ酸化合物の非限定的な例は、好ましくは、発色性基も有する化合物であり、このような化合物の例は、フェノール、*o*-クレゾール、2-エトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、*m*-クレゾール、4-エチルフェノール、4-プロピルフェノール、4-フルオロフェノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、2-フェニルフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、2-メトキシベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、3-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、4-エチルベンジルアルコール、4-エトキシベンジルアルコール、4-(トリフルオロメトキシ)ベンジルアルコール、3,5-ジフルオロベンジルアルコール、2,4,5-トリメトキシベンジルアルコール、4-ベンジルオキシベンジルアルコール、1-ナフタレンエタノール、2-フェニル-1-プロパノール、2,2-ジフェニルエタノール、4-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、4-メトキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、フェニル酢酸、1-ナフチル酢酸などである。該コーティング液は、更に、酸及び/または酸発生剤、第二のポリマー及び添加剤を含むことができ、これらの全ては本願明細書中に上に述べたものである。典型的な溶剤、酸及び酸発生剤は上に述べたものである。本発明の組成物中の新規ポリマーの量は、組成物の固形部分に対して約100重量%～約50重量%、好ましくは約85重量%～約70重量%、より好ましくは約80重量%～約70重量%の範囲であることができる。本発明の組成物中に場合により使用される架橋剤の量は、組成物の固形部分に対して5重量%～約50重量%、好ましくは15重量%～約30重量%の範囲であることができる。本発明の組成物中に場合により使用される酸または酸発生剤の量は、組成物の固形部分に対して0.1重量%～約5重量%、好ましくは0.5重量%～約3重量%、より好ましくは1重量%～約2重量%の範囲であることができる。

【0037】

本発明の他の態様では、該コーティング液は、溶剤と、本発明の新規ポリマーを含み、この際、このポリマーは架橋剤化合物として機能し、そして前記溶液は更に架橋可能なポリマーを含む。前記ポリマーは、本明細書中に上に記載のように合成される。この態様では、低分子量画分を含むポリマーなどの低分子量の該新規ポリマーが好ましい。オリゴマー性もしくはポリマー性の架橋剤は、モノマー性架橋剤よりもより安定した膜を供することができるので、好ましい。典型的には、該新規オリゴマー性架橋剤化合物の分子量は、約500～約20,000、好ましくは800～15,000、より好ましくは800～10,000の範囲である。上記オリゴマー性架橋剤化合物の重量平均分子量は、800～約10,000、好ましくは1,000～8,000の範囲であることができる。上記オリゴマーは、本明細書において上に記載したモノマーから合成することもできるし、また上記の高分子量ポリマーから分画することもできる。従来から公知の溶剤抽出または分画技術を使用することができる。典型的には、或る範囲の分子量のポリマーを選択的に抽出する溶剤もしくは溶剤混合物中にポリマーを溶解し、そしてその抽出物または残部を析出、洗浄してポリマーの所望の部分を得るか、またはこれらを溶液の状態で使用することができる。本発明の分画されたもしくは分画されていない低分子量新規ポリマー(架橋剤化合物)、架橋可能なポリマー及び溶剤を含むコーティング組成物が調製される。この組成物は、上記ポリマーもしくはオリゴマーの製造に使用したモノマーは含まないかまたはごく些細な量でしか含まない。上記架橋可能なポリマーは、本発明のポリマーと架橋することができる反応性基を含むポリマーまたはこのようなポリマーの混合物である。様々な種の架橋可能なポリマーの非限定的な例は、架橋する官能基、例えば酸、アルコール、エステル、エーテルなどの官能基を含むものである。特に好ましいものは、ヒドロキシル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル、エポキシ基、ウレタン及びアミドを含むポリマーである。染料としても使用し得る架橋可能なポ

10

20

30

40

50

リマーを使用でき、これには例えば、ノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリウレタン、及びアルキド樹脂（脂肪族ポリエステル）などが挙げられる。有用なポリマーは、ポリ（ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート）、次のモノマー、すなわちスチレン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチル（メチル）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メチル）アクリレート、メチル（メチル）アクリレート、エチル（メチル）アクリレート、（メチル）アクリル酸のうちの少なくとも一種を重合することによって得られるホモポリマー及び/またはコポリマー、及び米国特許第6,465,148号明細書、米国特許第5,733,714号明細書、米国特許第6,737,492号明細書、米国特許第6,187,506号明細書、米国特許第5,981,145号明細書、及び米国特許出願公開第2004-0101779号明細書に記載されたポリマーによって例示される。なお、前記特許文献の内容は本明細書中に掲載されたものとする。架橋可能なポリマーの具体例は、ポリ（ヒドロキシスチレン-スチレン-メタクリレート）、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）、及びポリ（ピロメリト酸二無水物-エチレングリコール-プロピレンオキシド）である。該コーティング組成物は、更に、酸及び/または酸発生剤、第二のポリマー及び添加剤を更に含むことができ、これらの全ては本明細書中に上に説明したものである。典型的な溶剤、酸及び酸発生剤は上述のものである。本発明の低分子量ポリマーは、固形分の約10%～約50%の範囲の濃度で存在することができる。上記架橋可能なポリマーは、固形分の約90%～約50%の量で存在する。

10

【0038】

該反射防止膜の光学特性は、露光波長及び他の望ましいリソグラフィ特性を考慮して最適化される。例えば、193nm露光用の該新規組成物の吸光パラメータ（ k ）は、偏光解析法により測定して約0.1～約1.0、好ましくは約0.2～約0.75、より好ましくは約0.25～約0.65の範囲である。屈折率（ n ）の値は、約1.25～約2.0、好ましくは約1.3～約2.0、より好ましくは約1.5～約2.0の範囲である。

20

【0039】

反射防止膜は基材の表面にコーティングされ、更にドライエッチングに付されるために、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないようにその膜の金属イオンレベルが十分に低いこと及び充分な純度を有することも想定される。ポリマーの溶液をイオン交換樹脂カラムに通すことや、濾過、及び抽出プロセスなどの処理を使用して、金属イオンの濃度の減少や、異物の除去を行うことができる。

30

【0040】

該反射防止膜組成物は、当業者には周知の技術を用いて基材上にコーティングされる。このような技術には、ディップコート法、スピンコート法またはスプレーコート法などがある。反射防止膜の膜厚は約20nm～約200nmの範囲である。従来から周知のように、最適な膜厚は、フォトレジスト中に定在波が観察されないところで決定される。該新規組成物では、膜の優れた吸光及び屈折率の性質の故に非常に薄い塗膜を使用できることが図らずしも見出された。形成された被膜は、更に、残留溶剤を除去しそして架橋を誘発することで反射防止膜を不溶化して反射防止膜とフォトレジスト層との相互混合を防ぐために、ホットプレートまたは熱対流炉で十分な時間熱処理される。

【0041】

フォトレジストは、これに使用される光活性化合物及び反射防止膜が、像形成プロセスに使用される露光波長で吸光を示すことを前提に、半導体工業で使用される任意のタイプのものであることができる。

40

【0042】

フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を放射線で像露光すると、放射線に曝された領域のレジスト組成物が現像剤溶液に溶けにくくなり（例えば架橋反応が起こる）、他方、未露光の領域のフォトレジスト被膜は、このような溶液に対して比較的可溶性のまま残る。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、フォトレジスト被膜の未露光の領域が除去されて、被膜にネガ型の像が形成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着してい

50

た下にある基材表面の所望の部分が裸出される。

【 0 0 4 3 】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線に曝された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に対し溶けやすくなり（例えば転位反応が起こる）、他方、未露光の領域は現像剤溶液に対して比較的不溶性のまま残る。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、被膜の露光された領域が除去され、フォトレジスト被膜にポジ型の像が形成される。この場合もまた、下にある基材の所望の部分が裸出される。

【 0 0 4 4 】

ポジ型フォトレジスト組成物が、ネガ型レジストと比べてより優れた解像能力及びパターン転写特性を有するために現在優勢である。フォトレジスト解像度とは、露光及び現像の後に、レジスト組成物が高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基材へと転写できる最小の図形（feature）と定義される。現在多くの製造用途では、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要である。加えて、現像されたフォトレジスト壁の側面が基材に対してほぼ垂直であることが大概の場合において望まれる。レジスト被膜の現像された領域と現像されていない領域との間のこのような明確な境界画定が、基材へのマスク像の正確なパターン転写につながる。このことは、微細化に向かう傾向がデバイス上での微少寸法を小さくしているためにより一層重要な事柄となっている。

【 0 0 4 5 】

紫外線に感度を示すものならばどのようなフォトレジストでも使用することができる。450nm～300nmの放射線波長には、ノボラック樹脂及びジアゾナフトキノンジドに基づくフォトレジストが好適である。このようなフォトレジストは、米国特許第5,162,510号明細書及び米国特許第5,371,169号明細書に記載されている。約180nm～約300nmの範囲の短波長に感度を示すフォトレジストも本発明において使用することができる。これらのフォトレジストは、通常は、ポリヒドロキシスチレンまたは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化化合物、場合により及び溶解防止剤を含む。使用されるこの種のフォトレジストは、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,069,997号明細書及び米国特許第5,350,660号明細書に例示がある。なおこれらの特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。193nm及び157nm露光に特に好ましいものは、非芳香族系ポリマー、光酸発生剤、場合により及び溶解防止剤、及び溶剤を含むフォトレジストである。従来から知られる193nmに感度を示すフォトレジストは、欧州特許出願公開第794458号明細書、国際公開第97/33198号パンフレット及び米国特許第5,585,219号明細書に記載されている。なお、これらの特許文献の内容は本明細書中に掲載されたものとする。しかし、193nmで感度を示すものならば任意のフォトレジストを、本発明の反射防止膜組成物の上に使用することができる。フッ素化ポリマーは、193nm及び157nmで透明であることが知られている。フォトレジスト中での使用に関してのこのようなポリマーは、欧州特許出願公開第789,278号明細書、国際公開第00/67072号パンフレット及び国際公開第00/17712号パンフレットに開示されている。国際公開第00/67072号パンフレットは、フッ素化された基を側鎖として有する非芳香族系環状脂肪族ポリマーを具体的に開示している。

【 0 0 4 6 】

本発明の方法は、更に、基材を該新規反射防止膜でコーティングし、そしてコーティング溶剤を除去して、被膜がフォトレジストのコーティング液中にまたは水性アルカリ現像剤中に不溶性になるように十分な程度までポリマーを架橋するのに十分に高い温度で十分な時間、ホットプレートもしくは熱対流炉で加熱（ベーク処理）することを含む。当業界において周知の方法を用いて基材の縁をきれいにするためにエッジビードリムーバを使用することができる。好ましい温度範囲は90℃超、より好ましくは約90℃～約250℃の範囲である。温度が90℃よりも低いと、溶剤の除去及び架橋の程度が不十分になり、温度が250℃を超えると、組成物が化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジストの膜を、この反射防止膜の上にコーティングし、次いでベーク処理してフォトレ

10

20

30

40

50

ジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジストは像露光し（好ましくは140 nm～450 nmの波長で）、そして水性現像剤で現像して処理されたフォトレジストを除去する。この現像剤は、好ましくは、水性アルカリ性溶液、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水性アルカリ性溶液である。現像の前、ただし露光の後に任意の加熱（バーク処理）段階をこのプロセスに組み入れることができる。現像剤は、追加的に、像形成工程を向上させる添加剤、例えば界面活性剤、ポリマーなどを含むことができる。

【0047】

フォトレジストをコーティングし、次いで像を形成するプロセスは、当業者には周知であり、使用した特定の種のレジストに合わせて最適化される。パターン化された基材は、次いで、エッチングガスまたはガス混合物を用いて、適当なエッチングチャンバ中でドライエッチングして、反射防止膜の露光された部分を除去することができ、この際、残ったフォトレジストは、エッチングマスクとして働く。有機系反射防止膜のエッチングには様々なガスが従来から知られており、例えば O_2 、 Cl_2 、 F_2 及び CF_4 などがある。

【0048】

反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を敷いて相互混合を防ぐことができ、このような場合も本発明の範囲内に含まれるものとして想定される。この中間層は、溶剤からキャストした不活性のポリマーであり、このようなポリマーの例はポリスルホン及びポリイミドである。

【0049】

上で引用した文献はそれぞれ、全ての目的に関してその内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。以下の具体例は、本発明の組成物を製造、使用方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定もしくは減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものとは解釈されるべきものではない。

【実施例】

【0050】

以下の実施例の反射防止膜の屈折率（ n ）及び吸光特性（ k ）の値は、J. A. Woollam VASE32 偏光解析器で測定した。

【0051】

ポリマーの分子量はゲル透過クロマトグラフで測定した。

【0052】

合成例 1

テトラメトキシメチルグリコールウリル600 g、スチレングリコール96 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）1200 gを、温度計、機械的攪拌機及び冷水冷却器を備えた2リットル容積のジャケット付きフラスコ中に仕込み、そして85 に加熱した。触媒量のパラトルエンスルホン酸一水和物を加え、そしてこの温度で5時間反応を維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、濾過した。その濾液を蒸留水中にゆっくりと注いでポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した（250 gのポリマーが得られた）。得られたポリマーは、約17,345 g/molの重量平均分子量及び2.7の多分散性を有していた。 H^1 NMRは、上記ポリマーが、上記の二つの原料の縮合生成物であることを示した。7.3ppmを中心とする広いピークは、ポリマー中に存在するベンゼン要素を示し、そして3.3ppmを中心とする広いピークは、テトラメトキシメチルグリコールウリル上の未反応のメトキシ基（ CH_3O ）によるものであった。

【0053】

合成例 2

テトラメトキシメチルグリコールウリル260 g、ネオペンチルグリコール41.6 g、及びPGMEA 520 gを、温度計、機械的攪拌機及び冷水冷却器を備えた2リットル容積のジャケット付きフラスコに仕込み、そして85 に加熱した。触媒量のパラ - トルエンスルホン酸

一水和物を加え、そしてこの温度で5時間、反応を維持した。次いで、反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。その濾液を、攪拌しながらゆっくりと蒸留水に注ぎ入れてポリマーを析出させた。ポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(250 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約18,300 g/molの重量平均分子量、及び2.8の多分散性を有していた。ネオペンチルグリコールのメチル基に帰属する0.9ppmを中心とする広いピーク、及びテトラメトキシメチルグリコールウリル上の未反応メトキシ基(CH_3O)の特徴である3.3ppmを中心とする広いピークは、得られたポリマーが、上記の二つの原料の縮合生成物であることを示した。

【0054】

合成例 3

テトラメトキシメチルグリコールウリル50 g、スチレングリコール23.9 g、及び2-メチル-2-ニトロプロパンジオール35 gを、温度計及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のジャケット付きフラスコに仕込んだ。この反応混合物を100 に加熱して、透明な溶液を得た。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加え、そして60分間反応を維持した。次いで、PGMEA 60 gを加え、そして反応を更に2時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。その濾液を、攪拌しながらエーテル中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、エーテルで十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(ポリマー33 gが得られた)。得られたポリマーは、約6,305 g/molの重量平均分子量及び2.6の多分散性を有していた。

【0055】

合成例 4

テトラメトキシメチルグリコールウリル50 g及びスチレングリコール20gを、温度計及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のジャケット付きフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を100 に加熱した。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加え、この温度で60分間反応を維持した。次いで、PGMEA 50 gを加え、そして反応を更に3時間維持した。次いで、反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。その濾液を、攪拌しながら蒸留水中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(40 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約16,327g/molの重量平均分子量及び6.7の多分散性を有していた。 ^1H NMRは、このポリマーが上記の二種の原料の縮合生成物であることを示した。7.3ppmを中心とする広いピークは、ポリマー中のベンゼン要素を示し、そして3.3ppmを中心とする広いピークはテトラメトキシメチルグリコールウリル上の未反応のメチル基によるものであった。

【0056】

合成例 5

テトラメトキシメチルグリコールウリル50 g、スチレングリコール20 g、及びポリエチレングリコール(数平均分子量 $M_n = 1000\text{g/mol}$) 20 gを、温度計及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のジャケット付きフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を98 に加熱した。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加え、反応をこの温度で60分間維持した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 60 gを加え、そして反応を更に3.5時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながらエーテル中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、エーテルで十分に洗浄しそして減圧炉中で乾燥した(50 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは約4,195 g/molの重量平均分子量及び2.04の多分散性を有していた。

【0057】

合成例 6

テトラメトキシメチルグリコールウリル50 g、スチレングリコール20 g、及びジメチルターテート23 gを、温度計及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のジャケット付きフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を96 に加熱した。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で1時間反応を維持した。次いで、PGMEA 50 gを加え、反

応を更に1時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながらエーテル中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、エーテルで十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(8 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは約4,137 g/molの重量平均分子量及び2.31の多分散性を有していた。

【0058】

合成例7

テトラメトキシメチルグリコールウリル95.5 g、1,6-ヘキサンジオール28.36 g及び2-ヘプタノン570 gを、温度計、機械的攪拌機及び冷却器を備えた、油浴中の1リットル容積のフラスコに仕込んだ。その内容物を80 に加熱し、そして触媒量の4-エチルベンゼンスルホン酸を加えた。この温度で2時間、反応を維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そして化学量論量のピリジンを加えた。このポリマー生成物を、ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で分析したところ、800~10,000の範囲の分子量を有し、近似重量平均分子量は約5,000であった。

10

【0059】

合成例8

テトラメトキシメチルグリコールウリル45 g、1,4-ブタンジオール 12.8 g及びエチレングリコールジメチルエーテル300 gを、温度計、機械的攪拌機及び冷却器を備えた500ml容積のフラスコ中に仕込んだ。その内容物を還流下に加熱し、そして触媒量のAmberlyst 15 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WIから入手可能)を加えた。この温度で1.5時間、反応を維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そしてAmberlyst 15を濾別した。ポリマー生成物をGPCで分析したところ、これは800~10,000の範囲の分子量を有し、重量平均分子量は約5,000であった。

20

【0060】

合成例9

機械的攪拌機、加熱マントル及び温度制御器を備えた2リットル容積のフラスコに、MX 270 (日本国在のSanwa Chemicalsから入手できるグリコールウリル類) 400 g、ネオペンチルグリコール132 g及びPGMEA 1050 gを加えた。この溶液を85 で攪拌した。反応温度が85 に達したら、パラ-トルエンスルホン酸一水和物6.0 gを加えた。この反応混合物を6時間、85 に維持した。ヒーターのスイッチを切り、そしてトリエチルアミン 3.2 gを加えた。反応混合物が室温まで冷えると、白色のゴム質のポリマーが単離された。このポリマーを別の容器に移し、そして減圧下に乾燥して白色の脆いポリマーを得た。このポリマー生成物をGPCによって分析したところ、これは、800~10,000の範囲の分子量を有し、そして重量平均分子量は約5,000であった。

30

【0061】

合成例10

テトラメトキシメチルグリコールウリル90 g、1,4-ベンゼンジメタノール12 g、ネオペンチルグリコール15 g、3,4,5-トリメトキシベンジルアルコール23 g及びPGMEA 300 gを、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を85 に加熱した。触媒量のパラ-トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で反応を7時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながら水中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(45 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約5,635 g/molの重量平均分子量及び2.5の多分散性を有していた。

40

【0062】

合成例11

テトラメトキシメチルグリコールウリル90 g、1,4-ベンゼンジメタノール40 g、3,4,5-トリメトキシベンジルアルコール23 g及びPGMEA 300 gを、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた500mlのフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を85 に加熱した。触

50

媒量のパラ - トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で反応を9時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながらゆっくりと水中に注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄しそして減圧炉中で乾燥した(70 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約7,691 g/molの重量平均分子量及び3.5の多分散性を有していた。

【0063】

合成例12

テトラメトキシメチルグリコールウリル180 g、エチレングリコール18 g、p - メトキシフェノール35.5 g、及びPGMEA 450 gを、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた1000mlフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を80 に加熱した。触媒量のパラ - トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で反応を4時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を攪拌しながら水中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄しそして減圧炉中で乾燥した(50 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは約1,800 g/molの重量平均分子量及び1.5の多分散性を有していた。

【0064】

合成例13

テトラメトキシメチルグリコールウリル40.8 g、p - メトキシフェノール18 g、及びPGMEA 200 gを、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のフラスコ中に仕込んだ。この反応混合物を85 に加熱した。触媒量のパラ - トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で反応を3時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。その濾液を、攪拌しながら水中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(20 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約4,230 g/molの重量平均分子量及び3.3の多分散性を有していた。

【0065】

合成例14

テトラメトキシメチルグリコール50.3 g、ネオペンチルグリコール5 g、p - メトキシフェノール12 g及びPGMEA 200 gを、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた500ml容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を85 に加熱した。触媒量のパラ - トルエンスルホン酸一水和物を加えた後、この温度で反応を4時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。その濾液を攪拌しながら水中にゆっくりと注ぎ入れてポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した(25 gのポリマーが得られた)。得られたポリマーは、約6,150 g/molの重量平均分子量及び2.9の多分散性を有していた。

【0066】

リソグラフィ評価例1

例1で製造したポリマー2.4 g、及び10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.048 gを乳酸エチル47.6 g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2 µmフィルターに通して濾過した。

【0067】

この反射防止膜調合物の性能は、AZ^(R) EXP AX1120Pフォトレジスト(AZ Electronic Materials, Clariant Corp., Somerville, NJから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液から反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200 で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.9の(n)値及び0.34の(K)値を有することが確認された。AZ^(R) EXP AX1120Pフォトレジストを用いて、330nmの膜をコーティングし、そして115 で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察したラインアンドスペースパターンは定在波を示さず、それゆえ、該底面反射防止膜の効果を示

した。

【 0 0 6 8 】

リソグラフィ評価例 2

例 1 で製造したポリマー 1.2 g、ポリ(ヒドロキシシスチレンメチルメタクリレート) コポリマー (Mw 約 16,000g/mol) 1.2 g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を乳酸エチル 47.6g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 μm フィルターに通して濾過した。

【 0 0 6 9 】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R) EXP AX1120P フォトレジスト (AZ Electronic Materials, Clariant Corp., Somerville, NJ から入手可能) を用いて評価した。上記の溶液からの反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして 200 ° で 60 秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.74 の (n) 値及び 0.36 の (k) 値を有することが確認された。AZ^(R) EXP AX1120P フォトレジストを用いて、330nm 膜をコーティングし、そして 115 ° で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを 193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを 110 ° で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量 % 水溶液を用いて 60 秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察したラインアンドスペースパターンは定在波を示さず、それゆえ該底面反射防止膜の効果を示した。

10

【 0 0 7 0 】

リソグラフィ評価例 3

ポリ(ヒドロキシシスチレン - メチルメタクリレート) コポリマー 0.8 g、例 2 で製造したポリマー 0.2 g、10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を乳酸エチル 47.6 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を、0.2 μm フィルターに通して濾過した。

20

【 0 0 7 1 】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R) EXP AX1120P フォトレジスト (AZ Electronic Materials, Clariant Corp., Somerville, NJ から入手可能) を用いて評価した。この溶液から反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして 200 ° で 60 秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.61 の (n) 値及び 0.49 の (k) 値を有することが確認された。AZ^(R) EXP AX1120P フォトレジストを用いて、330nm 膜をコーティングしそして 115 ° で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを 193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを 110 ° で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量 % 水溶液を用いて 60 秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察したラインアンドスペースパターンは定在波を示さず、それゆえ該底面反射防止膜の効果を示した。

30

【 0 0 7 2 】

リソグラフィ評価例 4

ポリエステルポリマー 3 g (米国特許出願公開第 2004-0101779 号明細書に教示されるピロメリト酸二無水物、エチレングリコール及びプロピレンオキシドの反応生成物)、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.75 g (MX-270, 日本国在の Sanwa Chemicals から入手可能)、ドデシルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.03 g を、PGMEA/PGME 70:30 混合物 89.6 g 及び 2-ヘプタノン 4.62 g 及び PGME 1.98 g からなる溶剤中に溶解することによって比較調合物 1 A を調製した。この溶液を、0.2 μm フィルターに通して濾過した。

40

【 0 0 7 3 】

比較調合物 1 A からのポリエステルポリマー 3 g、合成例 7 からの溶液 7.36 g、ドデシルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.015 g を、PGMEA/PGME 70:30 混合物中に溶解することによって調合物 1 B を調製した。この溶液を 0.2 μm フィルターに通して濾過した。

【 0 0 7 4 】

上記反射防止膜調合物のリソグラフィ性能を、AZ^(R) EXP T8238 フォトレジスト (AZ EI

50

ectronic Materials USA Corp., Somerville, NJの製品)を用いて評価した。この例の各反射防止膜調合物を用いて、別々の8インチシリコンウェハ上に約80nm厚の膜をコーティングし、そして200 で90秒間ベーク処理した。次いで、210nm厚のAZ^(R) EXP T8238フォトレジスト溶液をコーティングしそして140 で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、ハーフトーンフェーズシフトマスクを用いて双極子照射(dipolar illumination)の下にNikon 306D ArF スキャナー、0.85シグマを用いて像露光した。この露光されたウェハを130 で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて30秒間現像した。フォトレジスト像が崩壊する前に所定のフォトレジスト図形を得るための公称の工程から必要とされる余分な露光エネルギーを測定することによって、上記反射防止膜の性能、すなわち崩壊エネルギー限界(collapse energy margin)を評価した。この例では、調合物1A及び1Bの反射防止膜上のフォトレジストの75nm 1:1図形サイズを比較した。その結果は、類似のオープン及び崩壊エネルギー値を示した。これは、両方の調合物が、反射防止膜に対して良好な粘着性を与えたことを示した。それゆえ、この例のポリマー性架橋剤の性能は、市販のモノマー性架橋剤と同等である。

10

【0075】

リソグラフィ評価例5

ポリ(ヒドロキシスチレン-co-メチルメタクリレート)0.7g、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル0.175g(MX-270,日本国在のSanwa Chemicalsから入手可能)、及びドデシルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.007gを、PGMEA/PGME 70:30混合物49.3g中に溶解することによって、比較反射防止膜調合物2Aを調製した。この溶液を0.2µmフィルターに通して濾過した。

20

【0076】

ポリ(ヒドロキシスチレン-co-メチルメタクリレート)0.7g、合成例9からの架橋剤0.250g、及びドデシルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.007gを、PGMEA/PGME 70:30混合物49.3g中に溶解することによって反射防止膜調合物2Bを調製した。この溶液を0.2µmフィルターに通して濾過した。

【0077】

上記反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R)EXP T83720フォトレジスト(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJの製品)を用いて評価した。この例の各反射防止膜調合物を用いて、別々の8インチシリコンウェハ上に約37nmの厚の膜をコーティングし、そして200 で90秒間ベーク処理した。次いで、190nm厚のAZ^(R) EXP T83720フォトレジスト溶液をコーティングし、そして115 で60秒間ベーク処理した。次いで、これらのウェハを、ハーフトーンシフトマスクを用いて双極子照射下にNikon 306D ArFスキャナ、0.85シグマを用いて像露光した。これらの露光されたウェハを110 で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて30秒間現像した。崩壊エネルギー限界をリソグラフィ例4と同様に測定した。調合物2A及び2Bの反射防止膜上のフォトレジストの75nm 1:1図形サイズを比較した。その結果は、類似のオープン及び崩壊エネルギー値を示した。それゆえ、この例のポリマー性架橋剤の性能は、市販のモノマー性架橋剤と同等である。

30

40

【0078】

リソグラフィ評価例6

合成例10で製造したポリマー1.0g、及び10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.01gを、PGMEA/PGME 49g中に溶解することによって、反射防止膜組成物を調製した。この溶液を0.2µmフィルターに通して濾過した。

【0079】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R)EXP AX1120Pフォトレジスト(AZ Electronic Materials Corp. USAから入手可能)を用いて評価した。上記溶液からの反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200 で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.70の(n)値及び0.30の(k)値を有することが確認された。AZ^(R)EXP AX1120Pフォトレジ

50

ストを用いて、330nm膜をコーティングしそして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察されたラインアンドスペースパターンは定在波を示さず、それゆえ、上記底面反射防止膜の効果を示した。

【0080】

リソグラフィ評価例7

合成例13で製造したポリマー1.0g、及び10-カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩0.01gを、PGMEA/PGME 49g中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を、0.2μmフィルターに通して濾過した。

10

【0081】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R) EXP AX1120Pフォトレジスト(AZ Electronic Materials Corp. USAから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液からの反射防止膜をシリコンウェハ上にコーティングし、そして200℃で60秒間ベーク処理した。この反射防止膜は、1.66の(n)値及び0.41の(k)値を有することが確認された。AZ^(R) EXP AX1120Pフォトレジストを用いて、330nm厚の膜をコーティングしそして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察されたラインアンドスペースパターンは定在波を示さず、それゆえ上記底面反射防止膜の効果を示した。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/095 (2006.01) G 0 3 F 7/095

- (72)発明者 ウー・ヘンペン
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 4 4、ヒルズボーロウ、カプリコーン・ドライブ、
 1 8 6 アpartment、6
- (72)発明者 デイン・リー・シュージ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、ウインスロップ・ドライブ、
 9
- (72)発明者 ツィアン・ツォン
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 0、エジソン、ミラー・アヴェニュー、1 3 5
- (72)発明者 菱田 有高
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 2 1 ベドミンスター、ウエストコット・ロード、
 5 0
- (72)発明者 シャン・ジャンイ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 3 4、ペニントン、コバーン・ロード、2 4
- (72)発明者 ツァン・ホン
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、レーリタン、ヴァーンズ・レーン、5 7

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2004-126161(JP,A)
 特開2000-187331(JP,A)
 特開2006-341590(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0
 1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0
 G 0 3 F 7 / 1 1