[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03F 7/11 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819915.4

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273870C

[22] 申请日 2002.10.4 [21] 申请号 02819915.4
[30] 优先权
[32] 2001.10.10 [33] JP [31] 313089/2001
[86] 国际申请 PCT/JP2002/010372 2002.10.4
[87] 国际公布 WO2003/034152 日 2003.4.24
[85] 进入国家阶段日期 2004.4.8
[71] 专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 竹井敏 安见由章 水泽贤一
审查员 杨加黎

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 段承恩 刘金辉

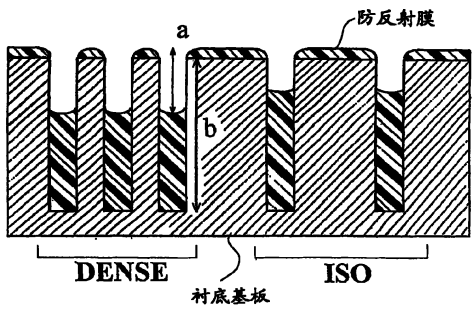
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称

形成光刻用防反射膜的组合物

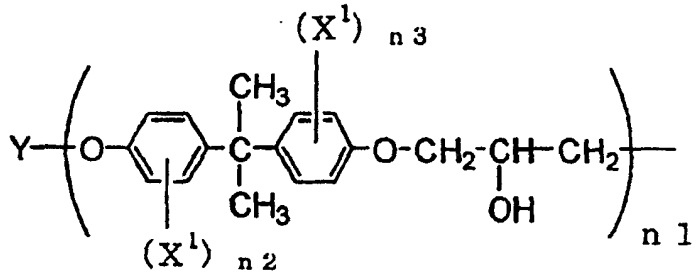
[57] 摘要

本发明涉及在半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成防反射膜的组合物，该组合物含有具有5000或其以下重均分子量的聚合物(A)，和具有20000或其以上的重均分子量的聚合物(B)。该组合物提供在有孔和沟槽的凹凸不平的基板上的段差被覆性优异，防反射光效果高，而且不发生与抗蚀剂层的混和，可以得到优异的抗蚀剂图案，具有比抗蚀剂更大的干蚀刻速度的光刻用防反射膜。



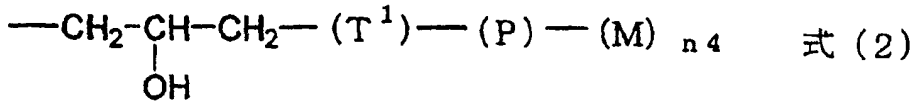
1．一种半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成防反射膜的组合物，含有具有 5000 或其以下重均分子量的聚合物（A），和具有 20000 或其以上重均分子量的聚合物（B），其中聚合物（A）是具有 700～5000 的重均分子量的卤代双酚 A 型树脂，或具有 600～5000 的重均分子量的含有卤素的酚醛清漆树脂，其中聚合物（B）是具有 20000～200000 的重均分子量的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或具有 20000～200000 的重均分子量的聚苯乙烯或其衍生物，其中以 33.7～83.2 重量％的比例含有聚合物（A），并以 66.3～16.8 重量％的比例含有聚合物（B），作为聚合物的含有量，相对于 100 重量份全形成防反射膜的组合物为 0.1～50 重量份。

2.如权利要求 1 记载的形成防反射膜的组合物，其中卤代双酚 A 型树脂是至少一种式（1）所表示的聚合物：



式（1）

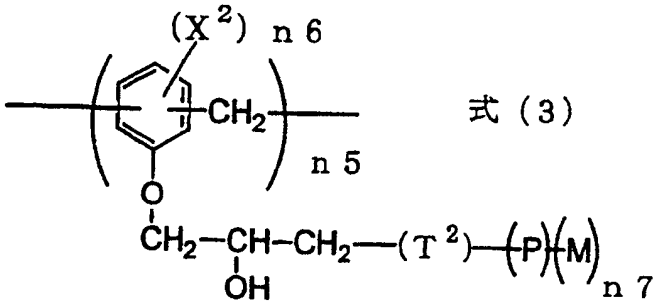
式中，X^1 表示卤素原子，n1 表示重复单元的数，为 1～50 的整数，n2 和 n3 是对于苯环的取代基 X^1 的个数，它们分别表示 1～3 的整数，而且 Y 表示式（2）所表示的基团：



式（2）

式中，T^1 表示 2 价的连接基，P 表示碳原子数 6～14 的（n4+1）价芳香环基，M 表示供电子基，n4 表示相对于 P 的取代基 M 的个数，为 0～3 的整数，n4 是 2 或 3 时，取代基 M 分别可以相同或不同。

3.如权利要求 1 记载的形成防反射膜的组合物，其中含有卤素的酚醛清漆树脂是具有至少式（3）的重复单元的聚合物:



式（3）

式中，T^2表示 2 价的连接基，X^2表示氯原子，溴原子，n5 是重复单元的数，n6 表示相对于苯环的取代基 X^2 的个数，为 1～3 的整数，P 表示碳原子数 6～14 的（n7+1）价芳香环基，M 表示供电子基，n7 是 0 至 3 的整数，n7 是 2～3 时，M 分别可以相同或不同。

4. 权利要求 1 记载的形成防反射膜的组合物，其中进一步含有具有至少 2 个形成交联的官能基的交联剂。

5.权利要求 1 记载的形成防反射膜的组合物，是在具有以高度/直径表示的纵横比为 1～50 的孔的基板上，被覆光致抗蚀剂并利用光刻工艺在基板上转印图像的方法来制造半导体器件时使用的，为了在被覆光致抗蚀剂前部分地填充该基板的孔而使用。

6. 权利要求 5 记载的形成防反射膜的组合物，其中向基板上的孔中的填充，是每该孔容积的 20～80％。

7.在基板上转印图像形成集成电路元件的半导体器件的制造方法，含有下述工序（I），工序（II）和工序（III）:

工序（I）: 在具有以高度/直径表示的纵横比为 1～50 的孔的基板上，涂布权利要求 1 至 6 中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，通过干燥使该基板上孔容积的 20～80％用防反射膜填充的工序，

工序（II）: 涂布抗蚀剂并进行干燥的工序，以及

工序（III）: 曝光，显影，以及进行蚀刻的工序。

形成光刻用防反射膜的组合物

技术领域

本发明提供新的防反射膜材料用组合物，进一步详细地说提供这样一种光刻用防反射膜，其在具有孔或沟槽等凹凸的基板上涂布控制优异，防反射光效果高，与抗蚀剂层不发生混合，可以得到优异的抗蚀剂图案，具有比抗蚀剂更大的干蚀刻速度。特别涉及，近年来为了缩短半导体器件的布线延时，用于导入 Cu（铜）作为所使用的布线材料的双镶嵌工艺中使用的防反射膜。

背景技术

在现有的半导体器件的制造中，进行的是通过采用了光致抗蚀剂组合物的光刻术的微加工。上述微加工是一种这样的加工方法：在硅晶片上形成光致抗蚀剂组合物薄膜，通过在其上已描绘了半导体器件图案的掩模图案对该薄膜进行紫外线等的活性光线照射，显影，将所得抗蚀剂图案作为保护膜对硅晶片进行蚀刻处理。然而，近年来，半导体器件向高集成化发展，所用的活性光线也倾向于从 i 线（365nm）向 KrF 准分子激光（248nm），以及 ArF 准分子激光（193nm）的短波长化发展。随之而来的是活性光线从基板的漫反射和驻波的影响成为较大问题。因此，现在正广泛研究在光致抗蚀剂和基板之间设置防反射膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）的方法。

作为该防反射膜，已知有钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳、α－硅等的无机防反射膜以及由吸光性物质和高分子化合物形成的有机防反射膜。前者在形成膜时需要真空蒸镀装置、CVD 装置、溅射装置等的设备，与之相对地是后者无需特别的设备，在这方面有利，并被广泛研究。可列

举例如，在美国专利 5919599 号说明书中记载的在同一分子内具有交联反应基羟基和吸光基团的丙烯酸树脂型防反射膜、在美国专利 5693691 号说明书中记载的在同一分子内具有交联反应基羟基和吸光基团的酚醛清漆树脂型防反射膜等。

作为有机防反射膜用材料所期望的物理特性有：对光或放射线有较大吸光度、与抗蚀剂层不发生混合（不溶于抗蚀剂溶剂）、涂布时或加热干燥时低分子物质不从防反射膜材料扩散到涂布在其上的抗蚀剂中、具有比抗蚀剂更大的干蚀刻速度等，这些特性记载在例如 Proc. SPIE, Vol. 3678, 800-809，Vol.3678,174-185(1999)，或 Proc. SPIE, Vol.2195, 225-229(1994)中。

但是，如果变成具有 0.13μm 或其以下微细度的 LSI 图案标准，布线延时对 LSI 高速化的影响变多，通过现有的 LSI 工艺技术，难以进行使 LSI 的高性能化的发展。为了使布线延时减少而使用的材料是布线材料 Cu 和低介电常数的层间绝缘膜。因此，为了将布线材料从现有的 Al（铝）变成 Cu 的导入技术是双镶嵌工艺。在双镶嵌工艺中，变成在比现有的布线材料 Al 的基板纵横比（凹凸）更大的基板上使用防反射膜。

作为双镶嵌工艺用防反射膜所要求的物理特性是控制孔周围部分的衬底基板中防反射膜的涂布形状。关于控制孔周围部分的衬底基板中防反射膜的涂布形状，有以下 2 种方法，以及防反射膜。

方法之一是完全填充（Full－fill）型，通过将防反射膜完全埋入孔中，使基板平坦化的方法使用防反射膜。这样，优选在孔中接近 100％地填充防反射膜。该方法的优点是在光刻工序中是有利的。但是，缺点是在蚀刻工序中不利。

另一个方法是部分填充（Partial-fill）型，是通过将防反射膜埋入孔的一部分，在孔底部和孔边缘上部覆盖表层的方法来使用防反射膜的方法。

此时向孔中的填充率优选接近 20～80％。该方法的优点是，由于向防反射膜材料的孔中的填充量为 20～80％，与接近 100％填充量的情况相比，蚀刻除去防反射膜的工序以短时间进行，在所谓半导体生产方面是有利的。

但是，缺点是，由于具有孔的基板未完全地平坦化，在所谓防反射效果方面的光刻工序是不利的。但是，在完全填充型中，防反射膜的使用主要是在布线宽度为 0.2μm 或其以下的集成度高的基板部分使用，与此相对，在部分填充型中，由于为了将防反射膜在布线宽度为 0.2μm 或其以下的集成度高的基板部分使用，有时必须与其他防反射膜并用，因此，部分填充型通常在布线宽度 0.3μm 或其以上的集成度低的基板中使用。

作为该部分填充型使用的形成防反射膜材料所要求的特性，重要的是在以一定膜厚涂布防反射膜时，具有以下性能 。

（1） 在孔中的防反射膜的填充量，相对于每个该孔的容积为 20～80％，优选为 30～70％。

（2） 在填充到孔中的防反射膜中没有空气的空隙或间隙。

（3） 防反射膜不附着在孔的侧壁上。

（4） 孔的边缘上部被防反射膜覆盖。

（5） 与基板上的孔的疏密无关，防反射膜的膜厚是一定的。

（6） 不发生抗蚀剂中毒（ポイズング）。

必须是满足这 6 个性能的防反射膜。

特别是，以一定膜厚涂布防反射膜时，必须是在孔中防反射膜的填充率为 20～80％，优选 30～70％，孔中没有空气的空隙或间隙，以及与基板上的孔的疏密无关，防反射膜的膜厚一定的防反射膜用材料。

作为使用了在部分填充型中使用的现有的形成防反射膜材料的实例，例如，日本专利公开 2000－294504 号公报，公开了一种在具有微细结构的基板上形成光致抗蚀剂立体图像的方法，其包括（a）在基体上使用含有具有约 8000 或其以下分子量的聚合物的防反射膜组合物的层，（b）在该防反射膜组合物的层上使用光致抗蚀剂组合物的层，以及（c）通过活性放射线曝光光致抗蚀剂层，将曝光后的光致抗蚀剂层进行显影。其中，作为优选的方式是，对于通过硅晶片的局部氧化形成的具有 0.8 微米幅宽和 2 微米的中间点深度的斜面形状的阶梯，防反射组合物显示约 0.5 或其以上平坦度的方法。但是，上述公报中丝毫没有提及作为在部分填充型中使用形

成防反射膜材料时很重要的一点，即容易成为涂布防反射膜时其效果障碍的空气的空隙或间隙，另外，关于与基板上的孔的疏密无关，防反射膜的膜厚是否一定也没有记载。

本发明的目的是提供一种光刻用防反射膜，其在以一定膜厚涂布防反射膜时，孔中防反射膜的填充率为 20～80％，孔中没有空气的空隙或间隙，以及与基板上孔的疏密无关，防反射膜的膜厚一定，防反射效果高，与抗蚀剂层不发生混和，可得到优异的抗蚀剂图案，具有比抗蚀剂更大的干蚀刻速度，并提供使用了该形成防反射膜组合物的抗蚀剂图案的形成方法。

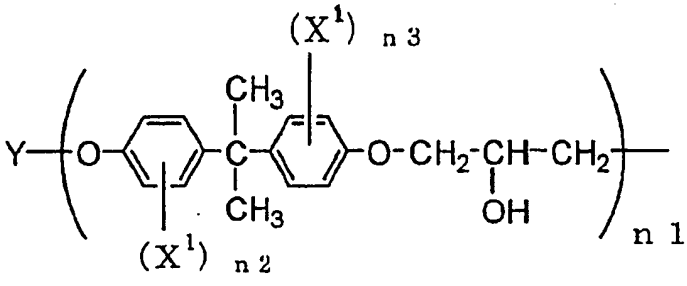
即，本发明公开的聚合物以及使用了它们的形成防反射膜组合物，与用于完全填充型防反射膜，即为了适用于布线宽度比较狭小的，完全填充基板上的孔并进行平坦化以求得高的防反射能而使用的膜相比，更适用于部分填充型防反射膜，即适用于布线宽度比较宽的，为谋求防反射能的同时谋求高的干蚀刻速度而使用的膜。

发明的公开

本发明第 1 点是一种形成防反射膜的组合物，其含有具有 5000 或其以下重均分子量的聚合物（A），和具有 20000 或其以上重均分子量的聚合物（B）。

第 2 点是第 1 点记载的形成防反射膜的组合物，其中聚合物（A）是具有 700～5000 的重均分子量的卤代双酚 A 型树脂。

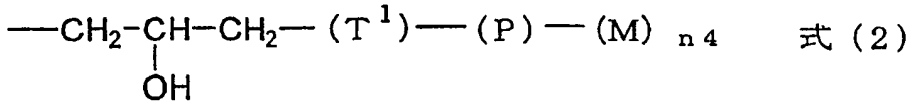
第 3 点是第 2 点记载的形成防反射膜的组合物，其中卤代双酚 A 型树脂是由至少一种式（1）所表示的聚合物形成的：



式（1）

[式中，X^1 表示卤素原子，n1 表示重复单元数，为 1～50 的整数，n2

和 n3 为相对于苯环的取代基 X^1 的个数，它们分别表示 1～3 的整数，而且 Y 是式（2）所表示的基团：

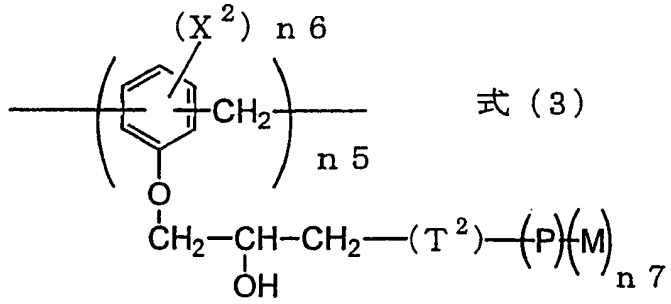


式（2）

（式中，T^1 表示 2 价的连接基，P 表示碳原子数 6～14 的（n4+1）价芳香环基，M 表示供电子基，n4 表示对于 P 的取代基 M 的个数，为 0～3 的整数，n4 是 2 或 3 时，取代基 M 分别可以相同或不同）]。

第 4 点是第 1 点记载的形成防反射膜的组合物，其中聚合物（A）是具有 600～5000 的重均分子量的含有卤素的酚醛清漆树脂。

第 5 点是第 4 点记载的形成防反射膜的组合物，其中含有卤素的酚醛清漆树脂是具有至少一种式（3）的重复单元的聚合物：



式（3）

（式中，T^2 表示 2 价的连接基，X^2 表示氯原子，溴原子，n5 是重复单元的数，n6 表示对于苯环的取代基 X^2 的个数，为 1～3 的整数，P 表示碳原子数 6～14 的（n7+1）价芳香环基，M 表示供电子基，n7 是 0 至 3 的整数，n7 是 2～3 时，M 分别可以相同或不同）。

第 6 点是第 1 点至第 5 点中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，其中聚合物（B）是具有 20000～200000 的重均分子量的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯。

第 7 点是第 1 点至第 5 点中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，其中聚合物（B）是具有 20000～200000 的重均分子量的聚苯乙烯或其衍生物。

第 8 点是第 1 点至第 7 点中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，

其中以 33.7～83.2 重量％的比例含有聚合物（A）和以 66.3～16.8 重量％的比例含有聚合物（B）。

第 9 点是第 1 点至第 8 点中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，其中进一步含有具有至少 2 个形成交联的官能基的交联剂。

第 10 点是第 1 点至第 9 点中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，其是在具有以高度/直径所表示的纵横比为 1 或其以上的孔的基板上被覆光致抗蚀剂并利用光刻工艺在基板上转印图像而进行的半导体制造中使用的，在被覆光致抗蚀剂之前部分填充该基板的孔而使用的组合物。

第 11 点是第 10 点记载的形成防反射膜的组合物，其中向基板上孔的填充是每个该孔的容积的 20～80％。以及，

第 12 点是在基板上转印图像形成集成电路元件的半导体器件的制造方法，含有下述工序（I），工序（II）和工序（III）：

工序（I）：在具有以高度/直径表示的纵横比为 1 或其以上的孔的基板上，涂布权利要求 1 至 9 中任意一项记载的形成防反射膜的组合物，通过干燥使该基板上孔容积的 20～80％用防反射膜填充的工序，

工序（II）：涂布抗蚀剂并进行干燥的工序，以及

工序（III）：曝光，显影，以及进行蚀刻的工序。

本发明是含有具有 5000 或其以下的重均分子量的聚合物（A），和具有 20000 或其以上的重均分子量的聚合物（B）的半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成防反射膜的组合物。上述聚合物优选可以使用在主链上含有卤素原子的聚合物。

本发明的形成防反射膜的分子量 5000 或其以下的聚合物（A），虽然可以根据使用的涂布溶剂，溶液粘度，膜形状等变化，但优选可以使用酚醛清漆树脂、双酚 A 型树脂，聚酯树脂，以及聚醚树脂等。

本发明的形成防反射膜的分子量 20000 或其以上的聚合物（B），虽然可以根据使用的涂布溶剂，溶液粘度，膜形状等变化，但优选可使用丙烯酸树脂，聚酯树脂，聚乙烯基酚树脂，以及聚酰亚胺树脂等。

其中，作为上述聚合物，特别优选由含有卤素的酚醛清漆树脂和/或其

衍生物，以及丙烯酸树脂和/或其衍生物形成的聚合物。

所得防反射膜中聚合物的重量比是，分子量 5000 或其以下的聚合物（A）为 33.7～83.2 重量%，分子量 20000 或其以上的聚合物（B）为 16.8～66.3 重量%，优选分子量 5000 或其以下的聚合物（A）为 50.0～75.0 重量%，分子量 20000 或其以上的聚合物（B）为 25.0～50.0 重量%。

本发明的形成防反射膜的组合物，含有上述聚合物和溶剂，可以进一步含有交联剂，其他添加剂等。本发明的形成防反射膜组合物的固体成分，为 0.1～50 重量%。因此，作为上述聚合物的含量，相对于 100 重量份全部组合物为 0.1～50 重量份，优选为 1～30 重量份。

本发明中的聚合物，可以是无规共聚物，嵌段共聚物或接枝共聚物中的任意一种。本发明的形成防反射膜的聚合物，可以通过自由基聚合，阴离子聚合，阳离子聚合等方法合成。其形态可以是溶液聚合，悬浮聚合，乳化聚合，本体聚合等各种方法。

聚合物（A），可以使用例如具有 700～5000 的重均分子量的卤代双酚 A 型树脂。

卤代双酚 A 型树脂，优选为至少一种式（1）所示的聚合物。

卤代双酚 A 型树脂，可以通过将卤代双酚 A 与表氯醇的缩聚而合成。卤代双酚 A，可以列举例如四溴双酚 A，四氯双酚 A，作为市售品可以容易地得到卤素含量为 46～52%，环氧当量为 330～700g/eq 的双酚 A。

可以在卤代双酚 A 型树脂的末端具有环氧基，可以使该环氧基中至少一方与环氧基反应的化合物反应。

作为卤代双酚 A 型树脂末端的结构，优选为具有吸光部分的式（2）结构。

另外，式（1）中，X^1 表示溴原子，氯原子等卤原子。n1 表示重复单元的数，为 1～50，优选为 1～10。n2 以及 n3 表示相对于苯环的卤原子的取代数，分别为 1～3 的数，优选 n2 和 n3 为 2。

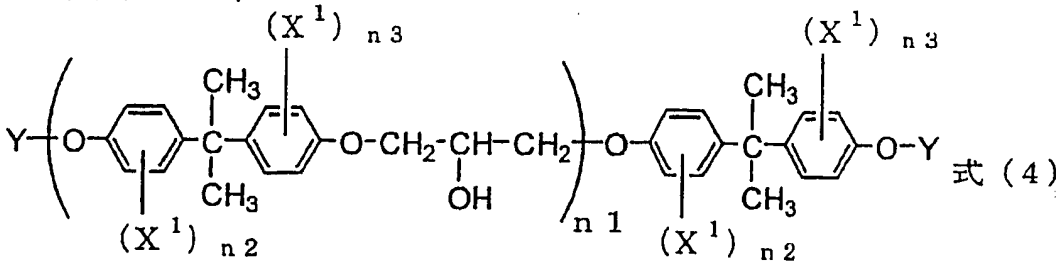
另外，式（2）中，P 是碳原子数 6～14 的（n4+1）价的芳香环基。可以例示苯环，萘环，蒽环等吸光性基团。

另外，M 表示供电子基。M 可以例示－OH，$-OR^2$，$-R^2$，$-N(R^3)(R^4)$或$-SR^4$等取代基，R^2表示碳原子数 1～20 的烃基，R^3，R^4各自可以相同或不同，表示氢原子或碳原子数 1～20 的烃基。上述 M 可以例示例如甲基，乙基，丁基，羟基，甲氧基，乙氧基，烯丙基，乙烯基以及氨基等。n4 表示相对于 P 的 M 的取代数。n4 是从 0 到 3 的整数。n4 是 2～3 的情况下 M 分别可以相同或不同。

卤代双酚 A 型树脂两末端具有的环氧基中至少有一个的环氧基，必须通过与芳香族有机酸，芳香族胺，芳香族醇等芳香族化合物反应，成为式（1）的 Y 为式（2）的结构。作为这些芳香族化合物，可以使用在苯环，萘环，蒽环等芳香族环上被 1 种或 2 种或其以上的羧基，磺酸基，氨基，羟基等官能基取代的结构的化合物。它们是在紫外部分具有吸光性的芳香族化合物，可以列举例如苯甲酸，苯磺酸，苯胺，苄基胺，苯酚，萘甲酸，萘乙酸，萘磺酸，萘胺，萘酚，蒽甲酸，蒽磺酸，氨基蒽，羟基蒽，以及它们的衍生物。这些芳香族化合物与卤代双酚 A 型树脂反应，成为 Y 部分为式（2）所示的结构时，2 价连接基（T^1）表示－O－CO—，$—SO_2—O-$，－NH－，－O－等结构。

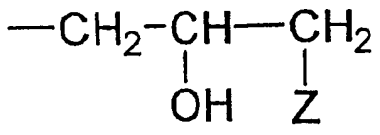
上述芳香族化合物中，特别优选 9－蒽甲酸，使用 9－蒽甲酸时，式（2）中的（T^1）表示－O－CO－，（P）表示蒽基。

卤代双酚 A 型树脂两末端具有的环氧基中的一个环氧基，可以与脂肪族有机酸，脂肪族醇，脂肪族胺或水反应。它们可以通过反应得到式（4）：



式（4）

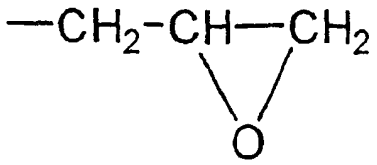
其中 Y 为式（6）的结构：



式（6）

式（6）中，Z是RCOO－，RO－，RNH－，HO－等取代基。其中，R表示可以被取代的烃基。

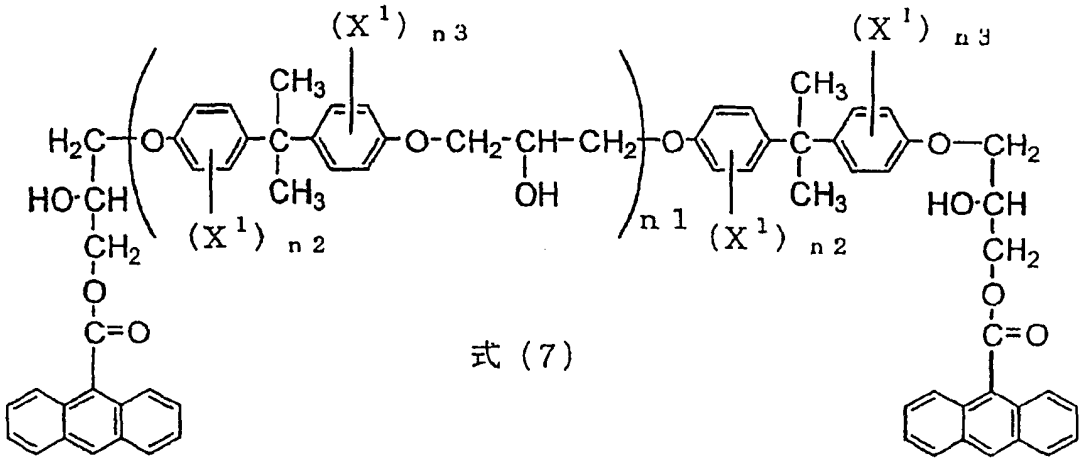
因此，根据反应条件卤代双酚A型树脂的两末端具有的环氧基中的一个环氧基可以被认为是以未反应的状态存在的。此时，式（4）中Y是式（5）的结构：



式（5）

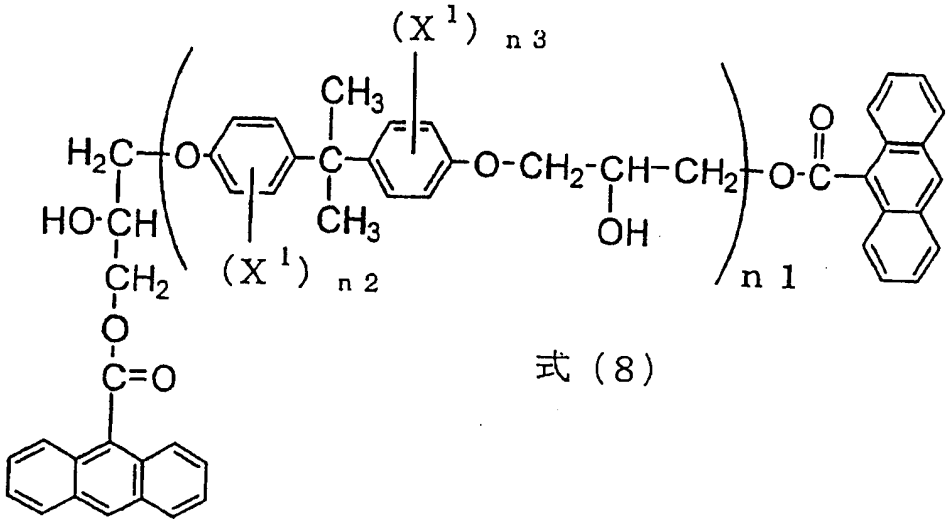
因此，本发明中使用的卤代双酚A型树脂在式（4）中，两末端的Y具有式（2），式（5）以及式（6）的结构。这些Y中，式（2）：式（5）：式（6）的值如果以式（2），式（5）和式（6）的重复单元的总摩尔数为1时的各重复单元的摩尔数表示，在0.5～1.0:0～0.5:0～0.5的范围，优选为0.8～1.0:0～0.2:0～0.2的范围。

本发明中使用的卤代双酚A型树脂，优选具有两末端的环氧基通过与9－蒽甲酸反应得到的式（7）结构的树脂：



式（7）

另外，同样也可以使用具有式（8）结构的树脂：



式（8）

上述卤代双酚 A 型树脂的结构中，羟基通过与交联剂中的形成交联的官能基反应，可以在防反射膜中形成交联结构。

在卤代双酚 A 型树脂的末端存在的环氧基上通过与具有吸光性的芳香族化合物反应，至少一个 Y 成为式（2）结构是必须的。因此存在两末端的 Y 成为式（2）的情况，一个 Y 是式（2）另一个 Y 是式（5）的情况，以及一个 Y 是式（2）另一个 Y 是式（6）的情况。

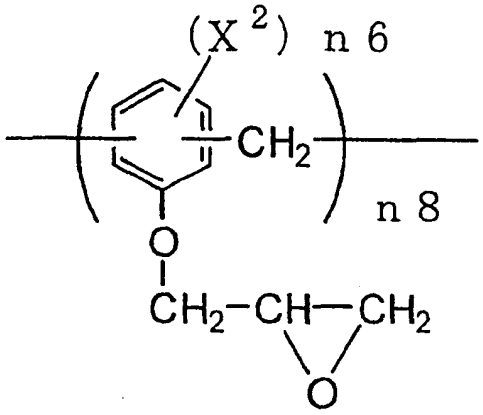
本发明中通过含有原子量大的卤素原子，特别是溴原子，形成防反射膜时具有高的干蚀刻速度，但为了使形成防反射膜材料的单位重量的吸光基的比例大，优选卤代双酚 A 型树脂中 Y 的部分为式（2）的比例多。

卤代双酚 A 型树脂可以通过使四溴双酚 A 等卤代双酚 A 与表氯醇等氯甲基环氧乙烷聚合而得到。

另外，聚合物（A），例如可以使用具有重均分子量 700～5000 的含有卤素的酚醛清漆树脂。

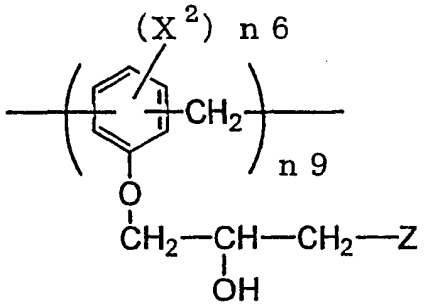
上述含有卤素的酚醛清漆树脂，是至少具有式（3）的重复单元的聚合物。

上述含有卤素的酚醛清漆树脂，式（3）中还可以进一步添加式（9）：



式（9）

以及式（10）的重复单元:



式（10）

（式中，X^2表示氯原子，溴原子，n6 表示相对于苯环的取代基 X^2 的个数，n6 是 1～3 的整数，Z 表示 RCOO－，RO－，RNH－，HO－等取代基，n8,n9 和 n5 表示以式（3），（9）和（10）的重复单元的总摩尔数为 1 时各重复单元的摩尔数，n8,n9 和 n5 的和为 1，n8 为 0～0.8，n9 为 0～0.8，以及 n5 为 0.2～1.0）。

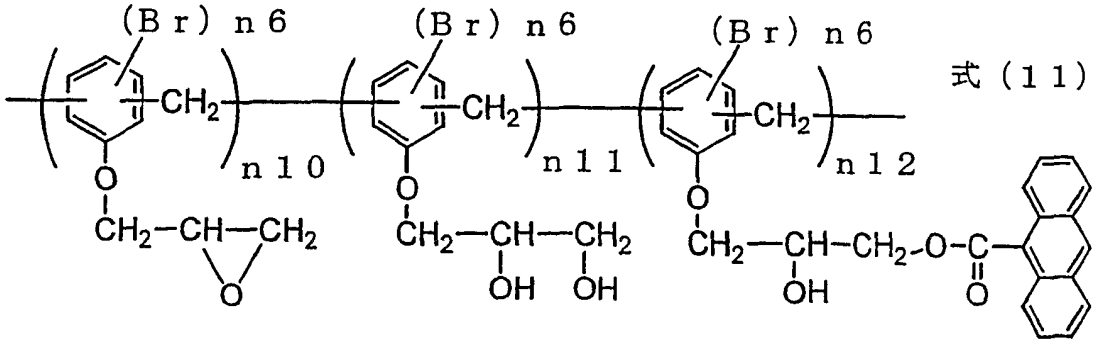
上述含有卤素的酚醛清漆树脂，可以通过准备式（9）所示的具有环氧基的含有卤素的酚醛清漆树脂，使其与和环氧基反应的化合物进行加成反应，部分变为具有式（3）和式（10）的重复单元部分的方法容易地制备。此时通过使用至少一种与环氧基反应的化合物生成具有式（3）和式（10）重复单元的树脂。

式（3）的重复单元是连接了吸光性物质的部分，使式（9）的树脂上加成吸光性物质得到式（3）的重复单元。作为该吸光性物质，可以列举在苯环，萘环，蒽环，芘环上被 1 种或 2 种或其以上的羧基，磺酸基，氨基，羟基等官能基取代的化合物。另外，它们可以进一步被－OR^2，－N（R^3）（R^4）或－SR^4取代（此处，R^2表示碳原子数 1～20 的烃基，R^3，R^4分别

可以相同或不同，表示氢原子或碳原子数 1～20 的烃基）。

这些吸光性物质在与式（9）的环氧基反应时，2 价连接基（T^2）表示 －O－CO－，－SO_2－O－，－NH－，－O－等结构。

因此，该吸光性物质优选具有羧基或将变为羧基的官能基，并与式（9）的环氧基反应并连接的吸光物质。该羧基或将变为羧基的官能基，与式（9）树脂中存在的环氧基加成，生成具有式（3）重复单元的树脂。作为特别优选的吸光性物质，可以列举 9－蒽甲酸，得到式（11）所示的树脂：



式（11）

（其中，n10,n11 和 n12 表示以构成树脂的重复单元的总摩尔数为 1 时各重复单元的摩尔数，n10,n11 和 n12 的和为 1。n10 为 0～0.8,n11 为 0～0.8 且 n12 为 0.2～1.0，n6 表示相对于苯环的溴原子的取代数，是 1～3 的整数）。

使用 9－蒽甲酸时，式（3）的结构中，（T^2）表示－O－CO－，(P) 表示蒽基。

具有式（9）重复单元的树脂，与具有羧基或将变为羧基的官能基的吸光性物质加成反应，生成具有式（3）重复单元的树脂。此时，具有式（9）重复单元的树脂残存的环氧基发生水解，可以生成加成了羟基的式（10）（Z＝－OH）的重复单元。

另外，式（3）和式（10）的重复单元也是连接了交联反应基（羟基）的部分。

式(3)和式（10）的重复单元是，与带来吸光性的结构单元一起，控制与交联剂的交联反应速度的单元。即，通过改变重复单元的总摩尔数为 1 时的式（3）和式（10）的各重复单元的摩尔数，可以控制交联反应速度。

式（3），式(9)和式（10）中，如果用式（3），式（9）和式（10）的

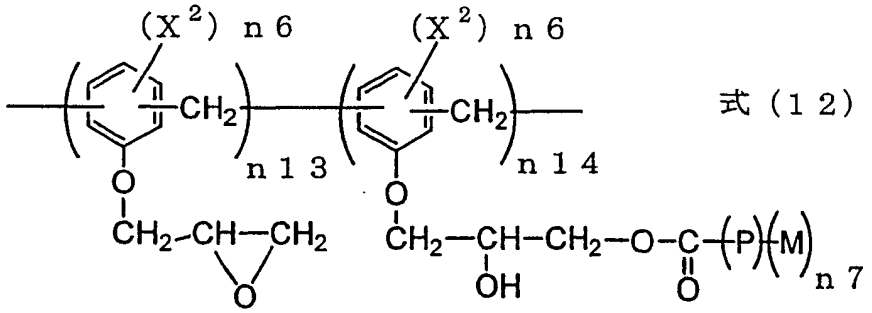
重复单元的总摩尔数为 1 时的各种重复单元的摩尔数表示，具有以 n8:n9:n5 = 0 ~ 0.8:0 ~ 0.8:0.2 ~ 1 的摩尔比，优选 n8:n9:n5 = 0 ~ 0.2:0 ~ 0.2:0.8 ~ 1 的摩尔比，更优选 n8:n9:n5 = 0 ~ 0.1:0 ~ 0.1:0.9 ~ 1 的摩尔比含有，n8 + n9 + n5 = 1 的结构。

在式（11）中，如果以构成树脂的重复单元的总摩尔数为 1 时的各重复单元的摩尔数表示，具有以 n10:n11:n12 = 0 ~ 0.8:0 ~ 0.8:0.2 ~ 1 的摩尔比，优选 n10:n11:n12 = 0 ~ 0.2:0 ~ 0.2:0.8 ~ 1 的摩尔比，更优选 n10:n11:n12 = 0 ~ 0.1:0 ~ 0.1:0.9 ~ 1 的摩尔比含有，n10 + n11 + n12 = 1 的结构。

为了使式（9）所示的具有环氧基的含有卤素的酚醛清漆树脂与吸光性物质加成反应，式（3）的重复单元是必须的，但吸光性物质与式（9）的全部环氧基加成反应时，式（9）的重复单元是零。式（3），式（9）和式（10）构成的结构单元，是以式（3），式（9）和式（10）的重复单元的总摩尔数为 1 时，即构成生成的树脂的各单体的重复单元的总摩尔数为 1 时各重复单元所占的比例表示的。

本发明中为了使用含有原子量大的卤素原子，特别是溴原子的树脂，在涂布含有这些树脂的形成防反射膜材料时，为了使每单位重量的形成防反射膜材料的吸光基的比例多，使结构中多含有式（3）的重复单元是必要的。

优选使用仅使吸光性物质与式（9）树脂的环氧基的全部或一部分加成并变成了式（3）重复单元的式（12）的树脂。

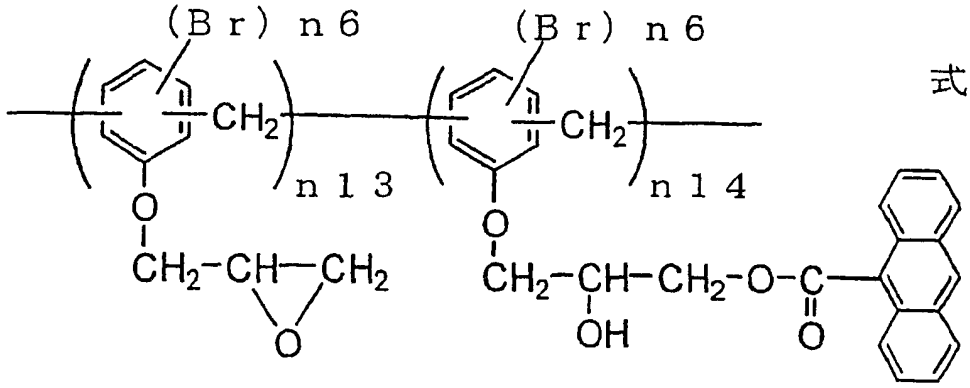


式（12）

（式中，X^2 表示氯原子，溴原子，n6 表示相对于苯环的取代基 X^2 的取代数，n6 是 1 ~ 3 的整数，P 是碳原子数 6 ~ 14 的（n7+1）价的芳香环基，M 表示供电子基，n7 是 0 ~ 3 的整数，n7 是 2 ~ 3 时，M 分别可以相

同或不同，n13 和 n14 表示以构成树脂的单体的重复单元总摩尔数为 1 时的各单体的重复单元的摩尔数。n13 和 n14 的和是 1，n13 是 0～0.8，且 n14 是 0.2～1.0）。

另外，可以优选使用式（12）的树脂中，在不发生水解的条件下制备得到的式（13）树脂。



式（13）

n8,n9 和 n5 是在生成的树脂中所占的式（9），式（10）以及式（3）的各重复单元的比例，虽然不仅存在由－式（9）的重复单元－式（10）的重复单元－式（3）的重复单元构成的结构，还可以有－式(9)的重复单元－式（3）的重复单元－式（10）的重复单元构成的结构，－式（9）的重复单元－式（3）的重复单元－式（10）的重复单元构成的结构，－式（9）的重复单元－式（3）的重复单元构成的结构，－式（9）的重复单元－式（3）的重复单元－式（3）重复单元构成的结构等任意的组合的结构，但如果在全部树脂中以 n8:n9:n5=0～0.8:0～0.8: 0.2～1 的摩尔比存在，则任何结构都是可以的。

上述式（3）的树脂，可以通过在丙二醇单甲醚，或丙二醇单甲醚乙酸酯等溶剂中将式（9）树脂和吸光性物质使用苄基三乙基氯化铵，或四甲基氢氧化铵等催化剂，在 100～130℃，常压下进行 12～48 小时的反应而合成。

本发明中使用的聚合物（B）是具有 20000 或其以上的重均分子量的聚合物。聚合物（B）上可以连接相当于上述 P 的吸光性物质。例如可以使具有缩水甘油基的结构单元与相当于上述 P 的吸光性物质加成反应成为具有吸光部分的聚合物（B）。但是，聚合物（B）不必一定要有吸光部分。

聚合物（B）必须具有羟基等形成交联的官能基，可以通过具有羟基的单体的聚合，或者通过使具有通过反应生成羟基的官能基的单体聚合而得到。

聚合物（B），可以使用例如具有 20000～200000 的重均分子量的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

作为聚合物（B）的聚（甲基）丙烯酸酯，可以使用例如具有羟基烷基的聚（甲基）丙烯酸酯，或具有环氧基的聚（甲基）丙烯酸酯。

例如，可以通过使甲基丙烯酸羟基甲酯，甲基丙烯酸羟基乙酯，甲基丙烯酸羟基丙酯，甲基丙烯酸羟基丁酯，甲基丙烯酸羟基戊酯，甲基丙烯酸羟基苯酯，丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯等均聚合，或使两种或其以上这些单体共聚而得到。

另外，本发明中使用的聚合物（B），可以列举具有例如 20000～200000 的重均分子量的聚苯乙烯或其衍生物。在这些树脂中可以使用具有可以与交联剂形成交联键的羟基等官能基的聚羟基苯乙烯等。

聚合物（B）中，也可以与除此以外的单体共聚，由此可以进行交联反应速度，干蚀刻速度，反射率等的微调。作为这样的共聚单体可以列举如下物质。例如，选自丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，丙烯酸酯类，丙烯酰胺类，甲基丙烯酸酯类，甲基丙烯酰胺类，烯丙基化合物，乙烯基醚类，乙烯基酯类，苯乙烯类，巴豆酸酯类等的具有 1 个加成聚合性不饱和键的化合物。

作为丙烯酸酯类，可以列举例如，烷基的碳原子数为 1～10 的丙烯酸烷基酯。

作为甲基丙烯酸酯类，可以列举例如，烷基的碳原子数为 1～10 的甲基丙烯酸烷基酯。

作为丙烯酰胺类，可以列举，丙烯酰胺，或 N－烷基丙烯酰胺，N－芳基丙烯酰胺，N，N－二烷基丙烯酰胺，N，N－二芳基丙烯酰胺，N－甲基－N－苯基丙烯酰胺，N－2－乙酰胺乙基－N－乙酰基丙烯酰胺等。

作为甲基丙烯酰胺类，可以列举例如，甲基丙烯酰胺，或 N－烷基甲

基丙烯酰胺，N－芳基甲基丙烯酰胺，N，N－二烷基甲基丙烯酰胺，N，N－二芳基甲基丙烯酰胺，N－甲基－N－苯基甲基丙烯酰胺，N－乙基－N－苯基甲基丙烯酰胺等。

作为乙烯基醚类，可以列举例如，烷基乙烯基醚，乙烯基芳基醚。

作为乙烯基酯类，可以列举例如，丁酸乙烯酯，异丁酸乙烯酯，三甲基乙酸乙烯酯。

作为苯乙烯类，可以列举例如，苯乙烯，烷基苯乙烯，烷氧基苯乙烯，卤代苯乙烯，羧基苯乙烯。

作为巴豆酸酯类，可以列举例如，巴豆酸丁酯，巴豆酸己酯，甘油单巴豆酸酯等巴豆酸烷基酯。

另外，可以列举衣康酸二烷基酯类，马来酸或富马酸的二烷基酯类或单烷基酯类，马来酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，顺丁烯腈等。此外，只要是一般的加成聚合性不饱和化合物就可以使用。

本发明的形成防反射膜的组合物，可以含有具有至少 2 个形成交联的官能基的交联剂。作为该交联剂，可以列举例如，三聚氰胺类，取代脲类，含有环氧基的聚合物类等。优选为甲氧基甲基化的甘脲，或者甲氧基甲基化的三聚氰胺等化合物，特别优选四甲氧基甲基甘脲，或者六甲氧基甲基三聚氰胺。交联剂的添加量，虽然可根据所使用的涂布溶剂，使用的衬底基板，所要求的溶液粘度，所要求的膜形状等变化，但相对于 100 重量份全部组合物为 0.001～20 重量份，优选为 0.01～10 重量份，进一步优选为 0.1～5.0 重量份。

本发明的防反射膜组合物中可以混合下列为了促进交联反应的催化剂：对－甲苯磺酸，三氟甲磺酸，对－甲苯磺酸吡啶鎓，水杨酸，磺基水杨酸，枸橼酸，苯甲酸，羟基苯甲酸等酸性化合物或/和 2，4，4，6－四溴环己二烯酮，苯偶姻甲苯磺酸酯，2－硝基苄基甲苯磺酸酯等热酸产生剂。混合量为每 100 重量份全部固体成分 0.02～10 重量份，优选为 0.04～5 重量份。

本发明的形成防反射膜的组合物中，除上述以外，根据需要还可以添

加吸光剂，流变调节剂，粘结辅助剂，表面活性剂等。

作为进一步的吸光剂，可以适宜使用例如“工业用色素的技术和市场”（CMC 出版）或“染料手册”（有机合成化学协会编）中记载的市售的吸光剂，例如 C.I.分散黄 1，3，4，5，7，8，13，23，31，49，50，51，54，60，64，66，68，79，82，88，90，93，102，114 以及 124；C.I.分散橙 1，5，13，25，29，30，31，44，57，72 以及 73；C.I.分散红 1，5，7，13，17，19，43，50，54，58，65，72，73，88，117，137，143，199 以及 210；C.I.分散紫 43；C.I.分散蓝 96；C.I.荧光增亮剂 112，135 以及 163；C.I.溶剂橙 2 及 45；C.I.溶剂红 1，3，8，23，24，25，27 和 49；C.I.颜料绿 10；C.I.颜料棕 2 等。上述吸光剂通常，以相对于 100 重量份全部组合物为 10 重量份或其以下，优选为 5 重量份或其以下的比例混合。

流变调节剂，主要是使形成防反射膜组合物的流动性提高，特别在烘烤工序中，为了提高向孔内部添加形成防反射膜组合物的填充性的目的而添加的。作为具体实例，可列举邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二己酯，邻苯二甲酸丁基异癸基酯等邻苯二甲酸衍生物，己二酸二正丁酯，己二酸二异丁酯，己二酸异辛酯，己二酸辛基癸基酯等己二酸衍生物，马来酸二正丁酯，马来酸二乙酯，马来酸二壬酯等马来酸衍生物，油酸甲酯，油酸丁酯，油酸四氢糠基酯等油酸衍生物，和硬脂酸正丁酯，硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调节剂，通常以相对于 100 重量份光刻用防反射膜的全部组合物不足 30 重量份的比例混合。

粘结辅助剂，主要是提高基板或抗蚀剂和形成防反射膜组合物的粘结性，为了在特别是显影中抗蚀剂不剥离的目的而添加的。作为具体实例，可以列举三甲基氯硅烷，二甲基乙烯基氯硅烷，甲基二苯基氯硅烷，氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类，三甲基三甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，甲基二甲氧基硅烷，二甲基乙烯基乙氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷，六甲基二硅氮烷，N，N’－双（三甲基甲硅烷基）脲，二甲基三甲基甲硅烷基胺，三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类，

乙烯基氯硅烷，γ－氯丙基三甲氧基硅烷，γ－氨基丙基三乙氧基硅烷，γ－缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷类，苯并三唑，苯并咪唑，吲唑，咪唑，2－巯基苯并咪唑，2－巯基苯并噻唑，2－巯基苯并噁唑，尿唑，硫尿嘧啶，巯基咪唑，巯基吡嗪等杂环化合物，或1，1－二甲基脲，1，3－二甲基脲等脲，或者硫脲化合物。这些粘结辅助剂，相对于100重量份光刻用防反射膜全部组合物通常以不足5重量份，优选为不足2重量份的比例混合。

本发明的形成防反射膜组合物中，为了不产生针孔或条纹等，对于表面不均进一步提高涂布性，可以配合表面活性剂。作为表面活性剂，可以列举例如聚氧乙烯月桂基醚，聚氧乙烯硬脂酰基醚，聚氧乙烯十六烷基醚，聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类，聚氧乙烯辛基苯基醚，聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类，聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段聚合物类，脱水山梨糖醇单月桂酸酯，脱水山梨糖醇单棕榈酸酯，脱水山梨糖醇单硬脂酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯，脱水山梨糖醇三油酸酯，脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等脱水山梨糖醇脂肪酸酯类，聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯，聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯，聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂，エフトツプEF301，EF303，EF352（株）トーケムプロダクツ制），メガフアツクR08，R30，LS－14（大日本油墨（株）制），フロラードFC430，FC431（住友スリーエム(株)制），アサヒガードAG710，サーフロンS－382，SC101，SC102，SC103，SC104，SC105，SC106（旭硝子（株）制）等氟系表面活性剂，有机硅氧烷聚合物KP341（信越化学工业（株）制）等。这些表面活性剂的混合量，每100重量份本发明全部组合物通常为1重量份或其以下，优选为0.5重量份或其以下。这些表面活性剂可以单独添加，或者2种或其以上组合添加。

本发明中作为溶解上述树脂的溶剂，可以使用乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，甲基溶纤剂乙酸酯，乙基溶纤剂乙酸酯，二乙二醇单甲基醚，二

乙二醇单乙醚，丙二醇，丙二醇单甲醚，丙二醇单甲醚乙酸酯，丙二醇丙醚乙酸酯，甲苯，二甲苯，甲乙酮，环戊酮，环己酮，2－羟基丙酸乙酯，2－羟基－2－甲基丙酸乙酯，乙氧基乙酸乙酯，羟基乙酸乙酯，2－羟基－3－甲基丁酸甲酯，3－甲氧基丙酸甲酯，3－甲氧基丙酸乙酯，3－乙氧基丙酸乙酯，3－乙氧基丙酸甲酯，丙酮酸甲酯，丙酮酸乙酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乳酸乙酯，乳酸丁酯等。这些溶剂可以单独，或 2 种或其以上组合使用。

而且，可以混合使用丙二醇单丁基醚，，丙二醇单丁基醚乙酸酯等高沸点溶剂。这些溶剂中，对于提高均匀性优选丙二醇单甲醚，丙二醇单甲醚乙酸酯，乳酸乙酯，乳酸丁酯，以及环己酮。

作为本发明中的在防反射膜上层涂布的抗蚀剂，可以使用负型，正型中的任一种，有由酚醛清漆树脂和 1，2－萘醌二叠氮基磺酸酯形成的正型抗蚀剂，具有光酸产生剂和通过酸分解使碱溶解速度提高的基团的粘合剂形成的化学增幅型抗蚀剂，由碱可溶性粘合剂和光酸产生剂和通过酸分解使抗蚀剂的碱溶解速度提高的低分子化合物形成的化学增幅型抗蚀剂，由光酸产生剂和具有通过酸分解使碱溶解速度提高的基团的粘合剂和通过酸分解使抗蚀剂的碱溶解速度提高的低分子化合物形成的化学增幅型抗蚀剂等，可以列举例如，シプレー社制，商品名 APEX－E。

作为具有使用本发明的形成防反射膜组合物形成的光刻用防反射膜的正型光致抗蚀剂的显影液，可以使用以下的碱类的水溶液，如氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠，硅酸钠，偏硅酸钠，氨水等无机碱类，乙胺，正丙胺等伯胺类，二乙胺，二正丁基胺等仲胺类，三乙胺，甲基二乙基胺等叔胺类，二甲基乙醇胺，三乙醇胺等烷醇胺类，四甲基氢氧化铵，四乙基氢氧化铵，胆碱等季铵盐，吡咯，哌啶等环状胺类等。而且，上述碱类的水溶液中可以适当量地添加使用异丙醇等烷醇类，非离子类等表面活性剂。其中优选的显影液是季铵盐，进一步优选四甲基氢氧化铵和胆碱。

使用了本发明的防反射材料的半导体器件的制造方法，包括下述工序（I），工序（II）和工序（III）：

工序（I）：在具有以高度/直径表示的纵横比为 1 或其以上的孔的基板上，涂布上述形成防反射膜的组合物，通过干燥以该基板上孔容积的 20～80％，优选 30～70％填充防反射膜的工序，和

工序（II）：涂布抗蚀剂并进行干燥的工序，以及

工序（III）：曝光，显影，以及进行蚀刻的工序。进一步包括在由此形成的基板上转印图像形成集成电路元件的工序。形成防反射膜组合物涂布后的烘烤条件是在 80～250℃进行 1～120 分钟。

如上所述，本发明的形成防反射膜的材料，可以在具有以高度/直径表示的纵横比为 1 或其以上，通常为 1～50 的纵横比的孔的基板上，被覆光致抗蚀剂并利用光刻工艺在基板上转印图像的方法来制造半导体器件时使用的，被覆光致抗蚀剂前，在该基板的孔中部分填充中使用。

另外，本发明的形成防反射膜的组合物，通过在交联反应基羟基附近加成具有较大原子体积的卤素，可以控制交联反应速度。代替卤原子，在交联反应基附近加成了降低交联反应速度的芳香族烃基的形成防反射膜组合物的情况下，得到比抗蚀剂更大的干蚀刻速度是困难的。使用了上述含有卤素的树脂的形成防反射膜的组合物，可以适宜地控制交联反应速度，在得到高的平坦化性的同时，由于可以使组合物中碳原子的浓度变小，因此具有可以得到比抗蚀剂更大的干蚀刻速度的特性。

另外，本发明的形成防反射膜的组合物，由于吸光部分连接在高分子树脂侧链上，因此加热干燥时不扩散到抗蚀剂中，或者由于该吸光部分具有足够大的吸光系数，因而防反射效果高，并且由于吸光部分含有的芳香环等环状碳的含有率（重量比率）小，即使为了提高吸光度而增加吸光部分的添加量，干蚀刻速度的降低也很小。

而且，本发明的形成防反射膜的组合物，根据工艺条件，可以作为具有防止光的反射机能，并进一步防止基板和抗蚀剂的相互作用或者防止抗蚀剂中使用的材料或抗蚀剂曝光时生成的物质对基板的恶化作用的机能的膜使用。

另外，在将本发明的防反射膜作为涂布性进一步平坦化的优异的膜使

用时，可以列举如下方法，即稍微降低光吸收性聚合物的玻璃转移温度（Tg），烘烤时发生少许流动，使其在完全固化后成为对于抗蚀剂溶剂不溶。因此，可以认为光吸收性聚合物通过加热的交联机能稍微减少。在实现这样的平坦化机能时，可以考虑选择光吸收性聚合物的聚合度，在组合物中光吸收性聚合物的浓度，重复单元，重复单元的取代基，以及选择共聚单体，选择添加成分等各种方法。

附图的简单说明

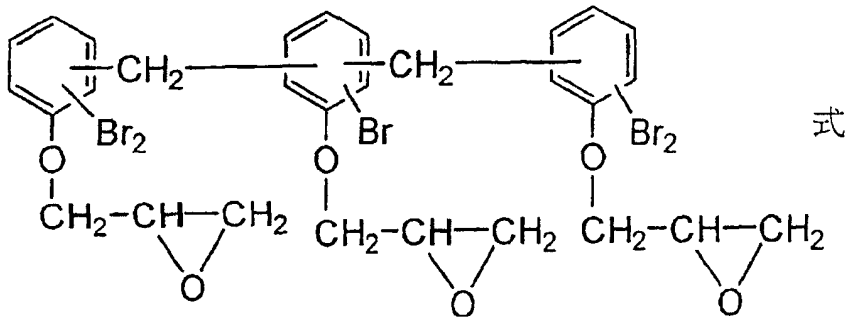
图 1 是在有孔的基板上涂布形成防反射膜组合物的状态的剖视图。a 是在孔中心防反射膜的凹陷深度（μm）。另外，b 是使用的基板最初的孔深度（μm）。

实施发明的最佳方式

下面，用实施例进一步详细描述本发明。

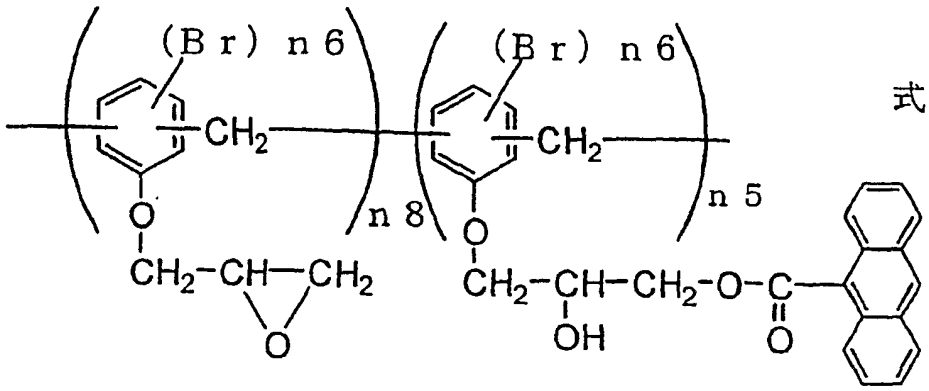
合成例 1

准备含有卤素的酚醛清漆环氧树脂（日本化药（株）制，商品名 BREN－304）。重均分子量 900，结构由式（14）表示。



式（14）

将 100.0g 上述含有卤素的酚醛清漆环氧树脂溶解在 251.3g 丙二醇单甲醚中后，添加 67.6g 9－蒽甲酸和 1.05g 苄基三乙基氯化铵。在 100℃反应 24 小时。将得到的聚合物进行 GPC 分析，换算为标准聚苯乙烯为重均分子量 1900。得到的树脂的结构由式（15）所示。



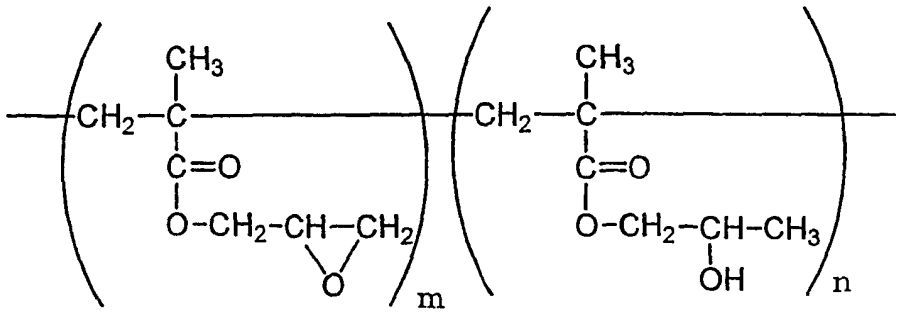
式（15）

式（15）中，全部聚合物中 n8:n5 的摩尔比为 5: 95。因此，n6 的值为 1.7。

合成例 2

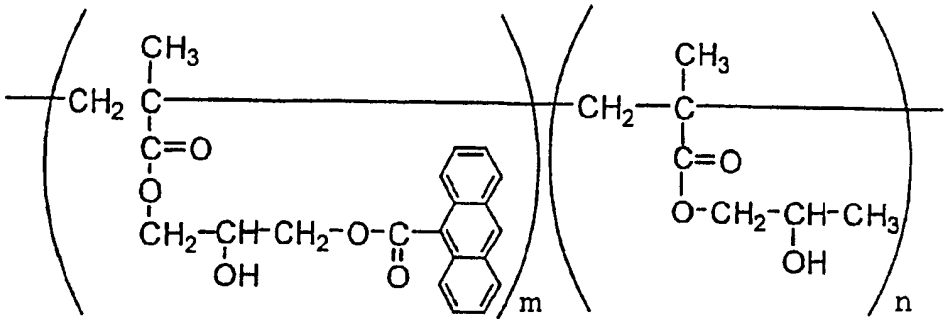
将 26g 甲基丙烯酸缩水甘油酯单体和 57g 甲基丙烯酸羟基丙酯溶解在 331g 丙二醇单甲醚中后，向反应液中充氮气 30 分钟。在将该反应液保持在 70℃的同时添加 0.8g 作为聚合引发剂的偶氮双异丁腈 AIBN 和 0.3g 作为链转移剂的 1－十二碳硫醇，在氮氛围气下搅拌。搅拌 24 小时后，添加 0.1g 作为聚合停止剂的 4－甲氧基苯酚。将得到的树脂进行 GPC 分析，换算成标准聚苯乙烯重均分子量为 36400。溶液中固体成分为 20％。

得到的树脂的结构相当于式（16）的甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸羟基丙酯的共聚物，m:n=35:65 的摩尔比。



式（16）

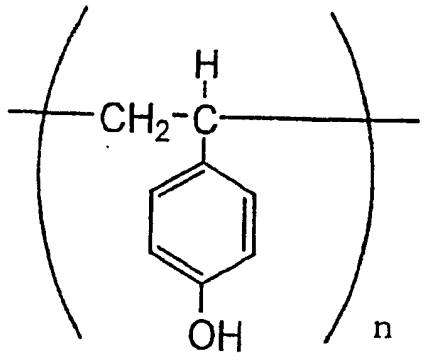
在 64g 具有 6.4g 上述所得树脂的反应液中，添加 6.8g 9－蒽甲酸和 0.19g 苄基三乙基氯化铵后，在 105℃反应 24 小时。将所得聚合物进行 GPC 分析，换算成标准聚苯乙烯重均分子量为 53000。所得树脂的结构为式（17）所示。



式（17）

合成例 3

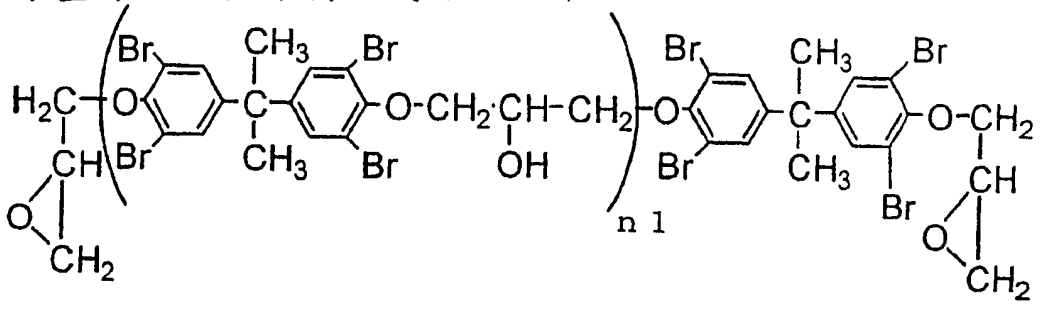
以 300g 在丙二醇中以固体成分浓度 20 重量％溶解了对－羟基苯乙烯单体的聚合物溶液（ランカスター（LANCASTER）社制）作为反应液。在该反应液中通氮气 30 分钟。将反应液保持在 70℃同时添加 0.1g 作为聚合引发剂的偶氮双异丁腈 AIBN，在氮氛围气下搅拌。通过将反应物在 1 升蒸馏水中再沉淀得到的沉淀物过滤，通过干燥得到粉末。将得到的聚合物进行 GPC 分析，换算成标准聚苯乙烯重均分子量为 21000。所得聚合物的结构相当于式（18）的对－乙烯基苯酚。



式（18）

合成例 4

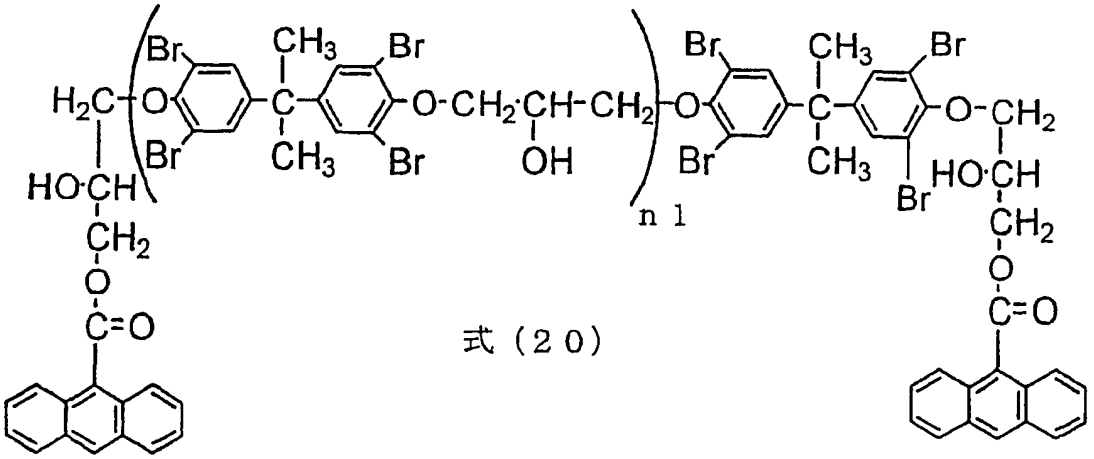
准备溴化双酚 A 型环氧树脂（东都化成(株)制品，商品名 YDB－400）。重均分子量为 1200，结构如式（19）所示。



式（19）

将 60.0g 上述溴化双酚 A 型环氧树溶解在 137.0g 丙二醇单甲醚后，添

加 31.5g 9－蒽甲酸和 1.1g 苄基三乙基氯化铵。在 100℃反应 24 小时。将得到的聚合物进行 GPC 分析，换算成标准聚苯乙烯重均分子量为 1700。所得树脂的结构如式（20）所示。



式（20）

实施例 1

在 35.0g 含有 13.6g 上述合成例 1 得到的酚醛清漆树脂的溶液中，混和 33.9g 含有 6.8g 上述合成例 2 得到的丙烯酸树脂的溶液，4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶镒，0.30g 作为表面活性剂的 R－30（大日本油墨化学工业株式会社制），使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，137.6g 丙二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜聚合物，是由 66.7 重量％的重均分子量 5000 或其以下的酚醛清漆树脂，和 33.3 重量％的重均分子量 20000 或其以上的丙烯酸树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.61，光学吸收系数 k 为 0.51。

实施例 2

在 35.0g 含有 13.6g 上述合成例 4 得到的双酚 A 型树脂的溶液中，混和

33.9g 含有 6.8g 上述合成例 2 得到的丙烯酸树脂的溶液，4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶鎓，0.30g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，137.6g 丙二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜的聚合物，是由 66.7 重量％的重均分子量 5000 或其以下的双酚 A 型树脂，和 33.3 重量％的重均分子量 20000 或其以上的丙烯酸树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.59，光学吸收系数 k 为 0.49。

实施例 3

在 35.0g 含有 13.6g 上述合成例 1 得到的酚醛清漆树脂的溶液中，混和 33.3g 含有 6.7g 上述合成例 3 得到的聚乙烯基酚树脂的溶液，和 4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶鎓，0.30g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，137.6g 丙二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜的聚合物，是由 66.7 重量％的重均分子量 5000 或其以下的酚醛清漆树脂，和 33.3 重量％的重均分子量 20000 或其以上的聚乙烯基酚树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.54，光学吸收系数 k 为 0.35。

实施例 4

在 35.0g 含有 13.6g 上述合成例 4 得到的双酚 A 型树脂的溶液中，混和

33.3g 含有 6.7g 上述合成例 3 得到的聚乙烯基酚树脂的溶液，4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶鎓，0.30g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，137.6g 丙二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜(膜厚 0.080μm)。

所得防反射膜的聚合物，是由 66.7 重量％的重均分子量 5000 或其以下的双酚 A 型树脂，和 33.3 重量％的重均分子量 20000 或其以上的聚乙烯苯醚树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.51，光学吸收系数 k 为 0.31。

比较例 1

在 29.7g 含有 11.9g 上述合成例 1 得到的树脂的溶液中，混和 2.76g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.193g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶鎓，0.060g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 99.8g 乳酸乙酯，42.8 乳酸丁酯，67.8g 丙二醇单甲醚，以及 57.0g 环己酮的溶剂中成为 5.0%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜的聚合物，是由 100％的重均分子量 5000 或其以下的酚醛清漆树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.65，光学吸收系数 k 为 0.53。

比较例 2

在 10g 含有 2.0g 上述合成例 2 得到的树脂的反应液中，混和 0.264g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.010g 作为固化剂的对－甲苯磺酸，

使其溶解在 14.48g 丙二醇单甲醚乙酸酯，25.77g 丙二醇单甲醚的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜的聚合物，是由 100％的重均分子量 20000 或其以上的酚醛清漆树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.50，光学吸收系数 k 为 0.48。

比较例 3

在 15.0g 含有 6.1g 上述合成例 1 得到的酚醛清漆树脂的溶液中，混和 71.0g 含有 14.2g 上述合成例 2 得到的丙烯酸树脂的溶液，4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶镒，0.30g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，122.6g 丙二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。

所得防反射膜的聚合物，是由 30 重量％的重均分子量 5000 或其以下的酚醛清漆树脂，和 70 重量％的重均分子量 20000 或其以上的丙烯酸树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.61，光学吸收系数 k 为 0.51。

比较例 4

在 45.0g 含有 18.0g 上述合成例 1 得到的酚醛清漆树脂的溶液中，混和 14.7g 含有 2.93g 上述合成例 2 得到的丙烯酸树脂的溶液，4.5g 作为交联剂的六甲氧基甲基三聚氰胺，和 0.138g 作为固化剂的对－甲苯磺酸吡啶镒，0.30g 作为表面活性剂的 R－30，使其溶解在 292.2g 乳酸乙酯，146.6g 丙

二醇单甲醚，以及 53.1g 环己酮的溶剂中成为 4.5%的溶液后，用孔径 0.10μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，然后，用孔径 0.05μm 的聚乙烯制微孔过滤器过滤，配制形成防反射膜的组合物。将该溶液用旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上在 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜(膜厚 0.080μm)。

所得防反射膜的聚合物，是由 86.0 重量％的重均分子量 5000 或其以下的酚醛清漆树脂，和 14.0 重量％的重均分子量 20000 或其以上的丙烯酸树脂构成的。将该防反射膜用分光椭圆仪测定的结果，在 248nm 的折射率 n 为 1.61，光学吸收系数 k 为 0.51。

将实施例 1～4 以及比较例 1～4 得到的溶液通过旋涂器涂布在硅晶片上。在电热板上于 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。将该防反射膜在抗蚀剂中使用的溶剂，例如乳酸乙酯，以及丙二醇单甲醚中浸渍，确认在该溶剂中是不溶的。

将实施例 1～4，和比较例 1～4 得到的溶液通过旋涂器，涂布到硅晶片上。在电热板上于 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm），测定其膜厚。在该光刻用防反射膜的上层，通过旋涂器涂布市售的抗蚀剂溶液（シプレー社制，商品名 APEX－E 等）。在电热板上于 90℃加热 1 分钟，将抗蚀剂曝光后，在 90℃进行 1.5 分钟的曝光后烘烤。使抗蚀剂显影后，测定防反射膜的膜厚，确认实施例 1～4，以及比较例 1～4 得到的光刻用防反射膜和抗蚀剂层没有发生混和。

用旋涂器将上述得到的形成防反射膜组合物的溶液，涂布到有孔（直径 0.20μm，深 1.0μm）的硅晶片上。在电热板上于 205℃加热 1 分钟，形成防反射膜（膜厚 0.080μm）。通过用扫描型电子显微镜（SEM），观察具有涂布了上述防反射膜的孔的硅晶片基板的截面形状，评价防反射膜孔基板的涂布性。

有孔基板的涂布性，对于下述所示项目进行评价。

试验编号（1）是孔中防反射膜的填充率（容积％）的试验。评价标准是，在 30～70％范围内的时为◎，在 20～30％以及 70～80％范围内时为○，除此以外的范围（即未包括在上述范围内时：0～20％以及 80～100％）

时用×表示。

试验编号（2）是孔中空气的空隙和间隙的确认。评价标准为，没有空隙和间隙的情况为◎，有空隙或间隙的情况用×表示。

试验编号（3）是粘附在孔的侧壁的防反射膜的膜厚的测定。评价标准是20nm或其以下的情况为◎，20～40nm或其以下的情况为○，40nm或其以上的情况用×表示。

试验编号(4)是孔边缘上部的防反射膜膜厚的测定。评价标准是，40nm以上的情况为◎，20～40nm的情况为○，20nm以下的情况用×表示。

试验编号（5）是基板上孔的DENSE部分和，ISO部分之间的防反射膜的膜厚差的测定。评价标准是，40nm以下的情况为◎，40～60nm的情况为○，60nm以上的情况用×表示。

填充率，通过下式求出。可以将基板上的孔完全平坦化时的填充率为100％。

填充率＝[1－（孔中心部分的防反射膜的凹陷深度 a）/(孔的深度 b)]×100

使用的基板是如图1所示的具有孔的Iso和Dense图案的硅晶片基板。Iso图案是从孔中心到相邻的孔中心的间隔为该孔直径3倍的图案。另外，Dense图案，是从孔中心到相邻孔中心的间隔为该孔直径1倍的图案。孔的深度是1.0μm，孔的直径为0.20μm。

表1

试验编号	1	2	3	4	5
实施例1	◎	◎	◎	◎	◎
实施例2	◎	◎	◎	◎	○
实施例3	◎	◎	◎	○	○
实施例4	◎	◎	◎	○	○
比较例1	×	◎	◎	×	×
比较例2	○	×	×	◎	◎
比较例3	○	×	○	○	◎
比较例4	×	◎	○	×	○

对于试验编号 1，比较例 1，以及比较例 4，填充率（容积％）为 80～100％，比较例 2，以及比较例 3，填充率（容积％）为 20～30％。

可以看出实施例 1～4，与比较例 1～4 相比更能满足所要求的特性。因此，与比较例 1～4 的形成防反射膜的组合物相比，实施例 1～4 的形成防反射膜的组合物的基本聚合物，是以特定比率含有分子量 5000 或其以下的高分子，和分子量 20000 或其以上的高分子的混和聚合物。

本发明，是为了形成以在有孔基板上控制涂布性为目的防反射膜的组合物。所得防反射膜，不仅有基板的反射防止效果，而且对干蚀刻工序和灰化工序中孔底材料的保护也有效。

根据本发明，可以得到在有孔和沟槽的凹凸不平的基板上的段差被覆性优异，具有比抗蚀剂层大的干蚀刻速度，防反射光效果高，而且不发生与抗蚀剂层的混和，加热干燥时抗蚀剂中没有扩散物，高清晰度和抗蚀剂膜厚的依存性优异的防反射膜材料用组合物，而且可以提供优异的抗蚀剂图案的形成方法。

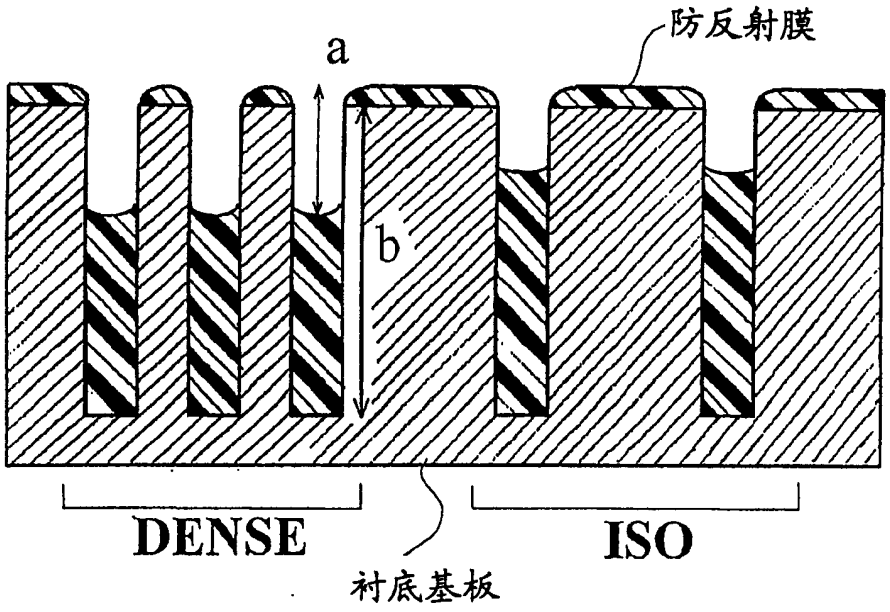


图 1