

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5327217号
(P5327217)

(45) 発行日 平成25年10月30日 (2013. 10. 30)

(24) 登録日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/11 (2006. 01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

G 0 3 F 7/38 (2006. 01)

G 0 3 F 7/38 5 0 1

C 0 8 G 61/00 (2006. 01)

C 0 8 G 61/00

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2010-508923 (P2010-508923)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月20日 (2008. 5. 20)
 (65) 公表番号 特表2010-528334 (P2010-528334A)
 (43) 公表日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2008/001284
 (87) 国際公開番号 W02008/142546
 (87) 国際公開日 平成20年11月27日 (2008. 11. 27)
 審査請求日 平成23年4月11日 (2011. 4. 11)
 (31) 優先権主張番号 11/752, 040
 (32) 優先日 平成19年5月22日 (2007. 5. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/872, 962
 (32) 優先日 平成19年10月16日 (2007. 10. 16)
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 縮合芳香族環を含む反射防止膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に及び環状脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に含み、ここで前記三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環が、前記環状脂肪族部分に直接結合しているポリマーを含む、スピンコート可能な有機系反射防止膜組成物。

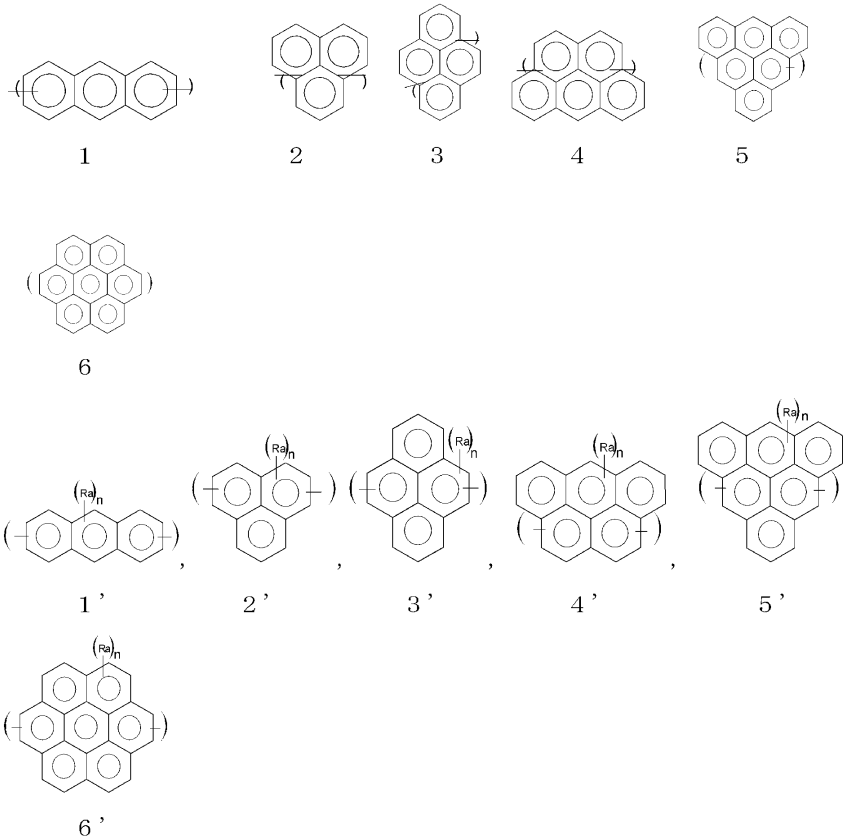
【請求項 2】

縮合した芳香族環を有する単位が、三つ～八つの範囲の芳香族環を有する、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

縮合した芳香族環を有する単位が、次のものから選択される、請求項 1 の組成物。

【化 1】



10

20

[式中、 R_a は有機置換基であり、そして n は 1 ~ 12 である]

【請求項 4】

環状脂肪族部分が、シクロアルキレン基から選択されるか、または一つを超える環状脂肪族単位を含むブロック単位を形成することができるシクロアルケン基を含むか、または置換されていないアルキレンと置換されたアルキレンとの混合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの組成物。

【請求項 5】

環状脂肪族部分が、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルキルアリール、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルキルエーテル、アルコキシアルキル、アルキルアリール、エーテル、ハロアルキル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、及びケトンから選択される少なくとも一つの基で置換されたアルキレンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの組成物。

【請求項 6】

ポリマーが少なくとも一つのピレン基、及び少なくとも一つのアダマンチレンもしくはシクロペンチレン基を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの組成物。

【請求項 7】

ポリマーが、更に、置換されていないフェニル、置換されたフェニル、置換されていないナフチル及び置換されたナフチルの少なくとも一つから選択された基を含むモノマー性単位を含むか、及び/またはポリマーが、更に、置換されていないフェノール、置換されたフェノール、置換されていないナフトール、置換されたナフトール、置換されていないビフェニル及び置換されたビフェニルの少なくとも一つから選択された基を含むモノマー性単位を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの組成物。

40

【請求項 8】

ポリマーが、窒素含有側基を含まない、請求項 1 の組成物。

【請求項 9】

脂肪族部分を有する単位が、架橋剤と反応できる部位を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つの組成物。

50

【請求項 10】

組成物が光による像の形成が可能でないものである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの組成物。

【請求項 11】

組成物が更に架橋剤を含み及び / または更に酸発生剤を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つの組成物。

【請求項 12】

微細電子デバイスを製造する方法であって、

a) 基材に、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つからの反射防止膜組成物の第一の層を供すること；

b) 任意に、上記第一の反射防止膜組成物層の上に少なくとも第二の反射防止膜層を供すること；

b) 上記反射防止膜層の上にフォトレジスト層をコーティングすること；

c) フォトレジスト層を像様露光すること；

d) フォトレジスト層を水性アルカリ性現像液で現像すること、を含む上記方法。

【請求項 13】

第一の反射防止膜層が 193 nm で $0.05 \sim 1.0$ の範囲の k 値を有し、及び / または第二の反射防止膜層が 193 nm で $0.05 \sim 0.5$ の範囲の k 値を有する、請求項 12 の方法。

【請求項 14】

第二の反射防止膜がケイ素を含む、請求項 12 または 13 の方法。

【請求項 15】

フォトレジストが $240\text{ nm} \sim 12\text{ nm}$ の放射線で像の形成が可能なものであるか、またはナノインプリンティングである、請求項 12 ~ 14 のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーの主鎖中に三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有するポリマーを含む吸収性反射防止膜組成物、及びこの反射防止膜組成物を用いて像を形成するための方法に関する。この方法は、深及び極端紫外線 (uv) 領域の放射線を用いてフォトレジストに像を形成するのに特に有用である。

【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及び集積回路の製造などの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る。これらのプロセスでは、一般的に、まずフォトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜が、集積回路の製造に使用されるケイ素に基づくウェハなどの基材に塗布される。次いで、この被覆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て、被膜を基材上に定着させる。この基材の被覆されそしてベーク処理された表面を次に放射線での像様露光に付す。

【0003】

この像様露光は、被覆された表面の露光された領域において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、マイクロリソグラフィプロセスで現在常用されている放射線種である。この像様露光の後、この被覆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】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、このような微細化に伴う問題を解消するために、より一層短い波長の放射線に感度のある新しいフォトレジストや、精巧な多層系が使用されている。

【 0 0 0 5 】

フォトリソグラフィにおける吸収性反射防止膜及び下層 (under layers) は、高反射性基材からの光の後方反射 (back reflection) から生ずる問題を軽減するために使用されている。後方反射の二つの主な不利な点は、薄膜干渉効果と反射ノッチング (reflective notching) である。薄膜干渉または定在波は、フォトレジストの厚さが変化するとフォトレジストフィルム中の全光強度が変動することによって臨界線幅寸法が変化する結果を招くか、または反射露光波長及び入射露光波長の干渉は、厚さ中の放射線の均一性を乱す定在波効果を招き得る。反射ノッチングは、光をフォトレジストフィルム中に散乱させ、線幅の変動を招き、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形成させてしまう多段の図形を含む反射性基材上でフォトレジストをパターン化した場合に深刻になる。フォトレジストの下にかつ反射性基材の上にコーティングされる反射防止膜は、フォトレジストのリソグラフィ性能に大きな改善をもたらす。典型的には、底面反射防止膜を基材上に塗布し、次いでフォトレジストの層をこの反射防止膜表面上に形成する。反射防止膜は、反射防止膜とフォトレジストとの間の相互混合を防ぐために硬化される。このフォトレジストは像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、様々なエッチングガスを用いてドライエッチングされ、そうしてフォトレジストパターンが基材に転写される。複数の反射防止層及び下層が、新しいリソグラフィ技術に使用されつつある。フォトレジストが十分な耐ドライエッチング性を供さない場合には、ハードマスクとして機能しそして基材のエッチングの間に高耐エッチング性である、このようなフォトレジスト用の下層または反射防止膜が好ましく、一つの方策は、有機フォトレジスト層の下層にケイ素を導入することである。追加的に、他の高炭素含有反射防止層もしくはマスク層が、このケイ素反射防止層の下に加えられる。これは、像形成プロセスのリソグラフィ性能を向上するために使用される。このケイ素層は、スピンコート可能であるかまたは化学蒸着によって堆積することができる。ケイ素は、 O_2 エッチングが使用されるプロセスにおいて高耐エッチング性であり、そしてケイ素反射防止層の下に高い炭素含有量を有する有機マスク層を供することによって、非常に大きなアスペクト比を得ることができる。それで、この有機高炭素マスク層は、その上のフォトレジストまたはケイ素層よりもかなり厚くすることができる。この有機マスク層はより厚手のフィルムとして使用することができ、そして元のフォトレジストよりも良好な基材エッチングのマスキングを供することができる。

【 0 0 0 6 】

本発明は、高い炭素含有量を有しそしてフォトレジスト層と基材との間に単一の層または複数の層の一つとして使用することができる、新規のスピンコート可能な有機系反射防止膜組成物または有機マスク下層に関する。典型的には、該新規組成物は、本質的に耐エッチング性の反射防止膜層、例えばケイ素反射防止膜の下に層を形成するために使用することができる。炭素ハードマスク下層としても知られる該新規反射防止膜中の高い炭素含有量は、高いアスペクト比での高解像度の像転写を可能にする。該新規組成物はフォトレジストに像を形成するのに、及び基材をエッチングするのにも有用である。該新規組成物は、フォトレジストから基材への良好な像の転写を可能とし、また反射を減少させそしてパターン転写を増強する。加えて、反射防止膜とそれの上にコーティングされるフィルムとの間には相互混合は実質的にない。該反射防止膜は、また良好な溶液安定性を有し、そして良好な被膜品質を有するフィルムを形成する。後者は、リソグラフィにとって特に有利である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 3 , 4 7 4 , 0 5 4 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 , 2 0 0 , 7 2 9 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 4 , 2 5 1 , 6 6 5 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 , 1 8 7 , 0 1 9 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 5】米国特許第 4, 491, 628 号明細書
【特許文献 6】米国特許第 5, 350, 660 号明細書
【特許文献 7】米国特許第 5, 843, 624 号明細書
【特許文献 8】米国特許第 6, 866, 984 号明細書
【特許文献 9】米国特許第 6, 447, 980 号明細書
【特許文献 10】米国特許第 6, 723, 488 号明細書
【特許文献 11】米国特許第 6, 790, 587 号明細書
【特許文献 12】米国特許第 6, 849, 377 号明細書
【特許文献 13】米国特許第 6, 818, 258 号明細書
【特許文献 14】米国特許第 6, 916, 590 号明細書

10

【発明の概要】

【0008】

本発明は、ポリマーの主鎖中に三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位と、及びポリマーの主鎖中に脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位とを含むポリマーを含む、スピンコート可能な有機系反射防止膜組成物に関する。本発明は更に、該組成物に像を形成する方法にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、アルキレンモノマー単位の例（脂肪族部分の例）を示す。

【図 2】図 2 は、ポリマーの一部の例（ポリマー単位の例）を示す。

20

【図 3】図 3 は、像形成プロセスを例示する（三層の像形成プロセス）。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、ポリマーを含む新規のスピンコート可能な有機系マスク層及び反射防止膜組成物であって、前記ポリマーが、ポリマーの主鎖中に三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位と、ポリマーの主鎖中に脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位とを含む、前記有機系マスク層及び反射防止膜組成物に関する。本発明は更に、該新規反射防止膜層の上にコーティングされたフォトレジスト層に像を形成する方法にも関する。

【0011】

30

本発明の新規反射防止膜は、架橋することが可能な高炭素含有率の新規のポリマーを含み、それによって、該膜は、その上に塗布される材料の溶剤中に不溶性になる。該新規コーティング組成物は、自己架橋可能であるか、または追加的に、ポリマーと架橋することができる架橋性化合物を含むことができる。該組成物は、追加的に、他の添加剤、例えば有機酸、熱酸発生剤、光酸発生剤、界面活性剤、他の高炭素含有ポリマーなどを含むことができる。該新規組成物の固形成分は、一種もしくはそれ以上の有機溶剤を含む有機コーティング溶剤組成物中に溶解される。

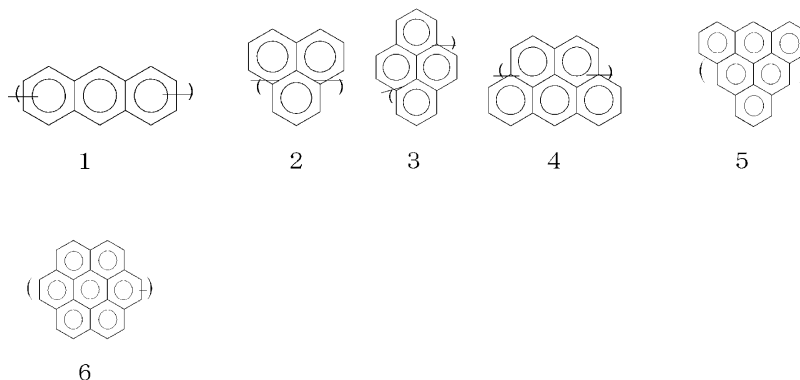
【0012】

該新規組成物のポリマーは、三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に、脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に含む。他のモノマー性単位、例えば置換されているかもしくは置換されていないフェニル、または置換されているかもしくは置換されていないナフチルなども存在することができる。一つの態様では、該ポリマーは、フェニルまたは単環の芳香族部分を含まないことができる。縮合された芳香族環は、被膜のための吸収を供し、そして吸収性発色団である。該ポリマーの縮合した芳香族環は、共通の結合を有して縮合した環構造を形成する 6 員の芳香族環、例えば以下の構造 1 ~ 6 及びそれらの異性体によって例示される単位を含むことができる。

40

【0013】

【化 1】



10

縮合した環は、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオランテン、及びクロネントリフェニレンによって例示することができる。

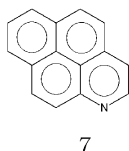
【0014】

縮合した環は、芳香族構造の任意の部位でポリマーの主鎖を形成することができ、そしてこの結合部位はポリマー内で変わることができる。縮合環構造は、2点を超える結合点を有することができ、分枝状オリゴマーまたは分枝状ポリマーを形成することができる。本発明の一つの態様では、縮合した芳香族環の数は3～8の範囲であることができ、該ポリマーの他の態様では、これは4つまたはそれ以上の縮合した芳香族環を含み、より具体的には該ポリマーは、構造3に示すようにピレンを含むことができる。縮合した芳香族環は、1つまたはそれ以上のヘテロ芳香族環を含んでもよく、ここでヘテロ原子は、構造7に例示するように、窒素または硫黄であることができる。

20

【0015】

【化 2】



該ポリマーの一つの態様では、発色団を孤立させるために、縮合芳香族単位は、脂肪族炭素部分に結合される。該ポリマーの縮合した芳香族環は、置換されていないか、または1つもしくはそれ以上の有機置換基、例えばアルキル、アルキルアリール、エーテル、ハロアルキル、カルボン酸、カルボン酸のエステル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、ケトンによって置換されていることができる。置換基の更なる例は、 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ アルキル、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （アルキル）、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （O-アルキル）、 $-\text{CH}$ （アルキル）-OH、 $-\text{CH}$ （アルキル）-Cl、 $-\text{CH}$ （アルキル）-Br、 $-\text{CH}$ （アルキル）-O-アルキル、 $-\text{CH}$ （アルキル）-O-C=O-アルキル、 $-\text{CH}$ （アルキル）-O-C=O（O-アルキル）、 $-\text{HC}=\text{O}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{アルキル}-\text{C}=\text{O}$ （O-アルキル）、 $-\text{アルキル}-\text{OH}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （アルキル）、 $-\text{アルキル}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （O-アルキル）、アルキル-HC=Oである。該ポリマーの一つの態様では、縮合芳香族基は、窒素を含む側鎖部分を含まない。芳香族環上の置換基は、コーティング溶剤中への該ポリマーの溶解性を助ける場合がある。縮合芳香族構造上の置換基の一部は、硬化の間に熱分解するものであってもよく、そうしてこれらは、硬化した被膜中に残らず、更にはエッチングプロセスの間に有用な高炭素含有フィルムを与え得る。縮合された芳香族基は、より一般的には、構造1'～6'によって例示され、ここで R_a は、有機置換基、例えば水素、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキルアリール、アルキル、アルキルアリール、カルボン酸、カルボン酸のエステルなどであり、そしてnは環上の置換基の数である。置換基数nは1～12の範囲であることができる。典型的には、nは1～5の範囲であることができ、ここで R_a は、水素を除いて、アルキル、ヒドロキシ、ヒド

30

40

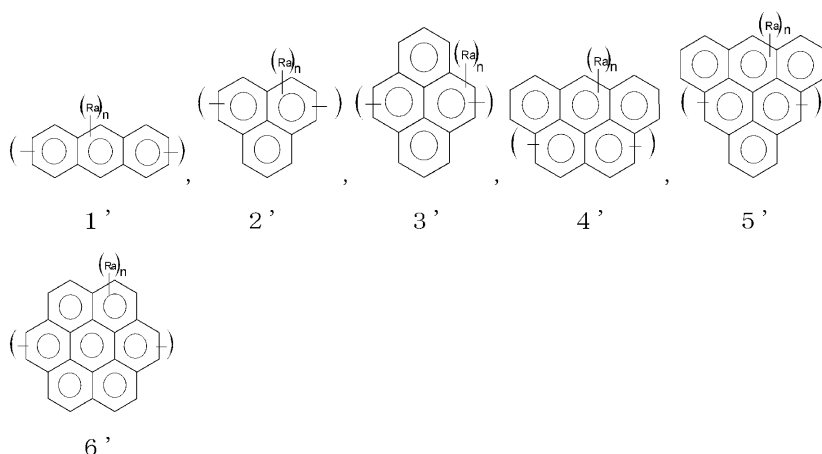
50

ロキシアルキル、ヒドロキシアルキルアリール、アルキルアリール、エーテル、ハロアルキル、アルコキシ、カルボン酸、カルボン酸のエステル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、ケトンなどの基から独立して選択される置換基である。置換基の更に別の例は、 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ アルキル、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （アルキル）、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （ O -アルキル）、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{Br}$ 、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{O}$ -アルキル、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ -アルキル、 $-\text{CH}$ （アルキル） $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （ O -アルキル）、 $-\text{HC}=\text{O}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{アルキル}-\text{C}=\text{O}$ （ O -アルキル）、 $-\text{アルキル}-\text{OH}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{アルキル}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （アルキル）、 $-\text{アルキル}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ （ O -アルキル）、 $\text{アルキル}-\text{HC}=\text{O}$ である。

10

【0016】

【化3】



20

該ポリマーは、ここに記載の縮合された芳香族構造を二種以上含むことができる。

【0017】

縮合芳香族単位他に、該新規反射防止膜のポリマーは、更に、ポリマーの主鎖中に本質的に脂肪族の部分を含む少なくとも一つの単位を含み、この部分は、ポリマーの主鎖を形成する非芳香族構造を有する任意のものであり、例えば主として炭素/水素非芳香族部分のアルキレンである。該ポリマーは、ポリマー中に脂肪族主鎖のみを形成する少なくとも一つの単位を含むことができ、そしてこのポリマーは、 $-(A)-$ と $-(B)-$ の単位を含むことによって表すことができる。ここでAは、上記の任意の縮合芳香族単位であり、これは線状もしくは分枝状であることができ、Bは脂肪族主鎖のみを有する。更にBは、側基として、置換されているかもしくは置換されていないアリールもしくはアラルキル基を有することができるか、または連結して分枝状ポリマーを形成することができる。ポリマー中のアルキレン脂肪族部分は、線状、分枝状、環状またはその混合物である部分から選択することができる。複数のタイプのアルキレン単位がポリマー中に存在してもよい。アルキレン主鎖単位には、幾つかの側基が存在していてもよく、例えばヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルキル、アルケン、アルケンアルキル、アルキルアルキン、アルキン、アルコキシ、アリール、アルキルアリール、アラルキルエステル、エーテル、カーボネート、ハロゲン（例えば、 Cl 、 Br ）などが存在することができる。側基は、ポリマーに有用な性質を与えることができる。側基の一部は、硬化時に熱により脱離し、例えば架橋もしくは脱離を介して不飽和結合を形成して、高炭素含有率のポリマーを与えることができる。アルキレン基、例えばヒドロキシアダマンチレン、ヒドロキシシクロヘキシレン、オレフィン性環状脂肪族部分などがポリマーの主鎖中に存在してもよい。これらの基も、架橋段階の間にポリマーを架橋するための架橋部位を供し得る。上記のアルキレン部分上の側基、例えば上述の側基は、有機溶剤、例えば該組成物のコーティング溶剤またはエッジビーズ除去に有用な溶剤中への該ポリマーの溶解性を高め得る。脂肪族コモノマー性単位の更に具体的な基は、アダマンチレン、ジシクロペンチレン、及びヒドロキシアダマンチレンによって例示される。一部の上記アルキレン部分の構造を図1に示す。こ

30

40

50

ここで R_b は、独立して、水素、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルキル、アルキルアリール、エーテル、ハロゲン、ハロアルキル、カルボン酸、カルボン酸のエステル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、ケトン、及び他の既知の置換基から選択され、そして m は置換基の数である。置換基数 m は、単位の大きさに依存して1～40の範囲であることができる。異なるまたは同一のアルキレン基同士が連結してブロック単位を形成してもよく、そしてこのブロック単位が、縮合した芳香族環を含む単位に結合してもよい。幾つかの場合には、ブロックコポリマーを形成し得、幾つかの場合には、ランダムコポリマーを形成し得、他の場合には、交互コポリマーを形成し得る。コポリマーは、少なくとも2つの異なる脂肪族モノマー性単位を含んでいてもよい。コポリマーは、少なくとも2つの異なる縮合した芳香族部分を含んでもよい。一つの態様では、該ポリマーは、少なくとも2つの異なる脂肪族モノマー性単位と、少なくとも2つの異なる縮合した芳香族部分を含んでもよい。本発明の他の態様の一つでは、該ポリマーは、少なくとも1つの縮合した芳香族単位と、芳香族類を含まない1つもしくはそれ以上の脂肪族単位とを含む。脂肪族基を含む単位の一つの態様では、シクロアルキレン基は、ビスシクロアルキレン基、トリスシクロアルキレン基、テトラシクロアルキレン基から選択され、この際、ポリマー主鎖への結合は、その環状構造を介し、そしてこれらの環状構造は、単環状、二環状もしくは三環状構造のいずれかを形成する。該ポリマーの他の態様の一つでは、ポリマーは、縮合した芳香族環を有する単位と、脂肪族部分を有する単位とを主鎖中に含み、ここで前記脂肪族部分は、置換されていないアルキレンと、置換されたアルキレンとの混合物であり、ここでこの置換基は、ヒドロキシ、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルキルエーテル、アルコキシアルキル、アルキルアリール、エーテル、ハロアルキル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、ケトン及びこれらの混合であることができる。

【0018】

ここに記載の通り、アルキレンは、線状アルキレン、分枝状アルキレンまたは環状脂肪族アルキレン（シクロアルキレン）であることができる。アルキレン基は、任意の既知のアルキル基から誘導される二価のアルキル基であり、そして約20～30までの炭素原子を含んでもよい。アルキレンモノマー性単位は、シクロアルケン、線状及び/または分枝状アルキレン単位、例えば $-CH_2-$ シクロヘキサニル $-CH_2-$ の混合物を含むことができる。アルキレン基について言及する際は、これには、アルキレン基の主炭素骨格において $(C_1 - C_{20})$ アルキル基で置換されたアルキレンも包含し得る。またアルキレン基は、アルキレン部分中に一つもしくはそれ以上のアルケン及び/またはアルキン基も含むことができ、ここでアルケンとは二重結合、アルキンとは三重結合のことである。一つもしくはそれ以上の不飽和結合が環状脂肪族構造内にまたは線状もしくは分枝状構造中に存在してもよく、しかし、好ましくは、縮合した芳香族単位とは共役していない状態である。アルキレン部分は、それ自体が、二重結合または三重結合を含む不飽和結合であってもよい。アルキレン基は、置換基、例えばヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルキルエーテル、アルコキシアルキル、アルキルアリール、エーテル、ハロアルキル、アルキルカーボネート、アルキルアルデヒド、及びケトンなどの置換基を含んでいてもよい。置換基の更なる例は、 $-CH_2-OH$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2Br$ 、 $-CH_2O$ アルキル、 $-CH_2-O-C=O$ （アルキル）、 $-CH_2-O-C=O$ （ O -アルキル）、 $-CH$ （アルキル） $-OH$ 、 $-CH$ （アルキル） $-Cl$ 、 $-CH$ （アルキル） $-Br$ 、 $-CH$ （アルキル） $-O$ -アルキル、 $-CH$ （アルキル） $-O-C=O$ -アルキル、 $-CH$ （アルキル） $-O-C=O$ （ O -アルキル）、 $-HC=O$ 、 $-アルキル-CO_2H$ 、 $アルキル-C=O$ （ O -アルキル）、 $-アルキル-OH$ 、 $-アルキル-ハロゲン$ 、 $-アルキル-O-C=O$ （アルキル）、 $-アルキル-O-C=O$ （ O -アルキル）、及びアルキル $-HC=O$ である。一つの態様では、アルキレン主鎖はアリール置換基を有してもよい。基本的に、アルキレン部分は、置換基を有し得る少なくとも二価の炭化水素基である。応じて、二価の非環状基はメチレン、エチレン、 n -もしくは iso -プロピレン、 n -、 iso -もしくは $tert$ -ブチレン、線状もしくは分枝状ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレ

10

20

30

40

50

ン及びヘキサデシレン、1, 1 - もしくは 1, 2 - エチレン、1, 1 - 、1, 2 - もしくは 1, 3 プロピレン、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキセン、2, 5 - ジメチル - ヘキサン - 3 - インなどなどであることができる。同様に、二価の環状アルキレン基は、単環状もしくは複数の環状リングを有する多環状であることができる。単環状部分は、1, 2 - もしくは 1, 3 - シクロペンチレン、1, 2 - 、1, 3 - もしくは 1, 4 - シクロヘキシレン及びこれらの類似物によって例示し得る。二環状アルキレン基は、ビスクロ[2.2.1]ヘプチレン、ビスクロ[2.2.2]オクチレン、ビスクロ[3.2.1]オクチレン、ビスクロ[3.2.2]ノニレン、及びビスクロ[3.3.2]デシレン及びこれらの類似物などによって例示し得る。また環状アルキレンには、スピロ環状アルキレンも含まれ、この場合、ポリマー主鎖への結合は、構造 8 に例示されるように、その環状部分もしくはスピロアルカン部分を介する。

10

【0019】

【化 4】



8

二価の三環状アルキレン基は、トリシクロ[5.4.0.0.^{2,9}]ウンデシレン、トリシクロ[4.2.1.2.^{7,9}]ウンデシレン、トリシクロ[5.3.2.0.^{4,9}]ドデシレン、及びトリシクロ[5.2.1.0.^{2,6}]デシレンによって例示され得る。ジアダマンチルは、アルキレンの一例である。アルキレン部分の更なる例は図 1 に示され、これはポリマー中に単独でまたは混合物としてもしくは繰り返し単位として存在し得る。

20

【0020】

アルキル基は一般的に脂肪族であり、そして所望の炭素原子数及び価数を有する環状または非環状アルキルであることができる。適当な非環状基は、メチル、エチル、n - もしくは i s o - プロピル、n - 、i s o - もしくは t e r t - ブチル、線状もしくは分枝状ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル及びヘキサデシルであることができる。他に記載がなければ、アルキルは 1 ~ 20 個の炭素原子の部分である。環状アルキル基は単環状もしくは多環状であることができる。単環状アルキル基の適当な例には、置換されたシクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル基などが挙げられる。置換基は、本明細書に記載の非環状アルキル基のうちの任意のものであることができる。適当な二環状アルキル基には、置換されたビスクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスクロ[2.2.2]オクタン、ビスクロ[3.2.1]オクタン、ビスクロ[3.2.2]ノナン、及びビスクロ[3.3.2]デカン、及びこれらの類似物などが挙げられる。三環状アルキル基の例には、トリシクロ[5.4.0.0.^{2,9}]ウンデカン、トリシクロ[4.2.1.2.^{7,9}]ウンデカン、トリシクロ[5.3.2.0.^{4,9}]ドデカン、及びトリシクロ[5.2.1.0.^{2,6}]デカンなどが挙げられる。本明細書に記載のように、環状アルキル基は、記載の非環状アルキル基またはアリール基のうちの任意のものを置換基として有してもよい。

30

【0021】

アリール基は 6 ~ 24 個の炭素原子を含み、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラシル、ビフェニル類、ビスフェニル類、トリスフェニル類及びこれらの類似物などが挙げられる。これらのアリール基は、更に、上記の適当な置換基、例えばアルキル、アルコキシ、アシルまたはアリール基のうちの任意のものを置換されていてもよい。同様に、適当な多価アリール基を、本発明に適宜使用することができる。二価アリール基の代表的な例には、フェニレン類、キシレン類、ナフチレン類、ビフェニレン類及びこれらの類似物などが挙げられる。

40

【0022】

アルコキシは、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシを意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブト

50

キシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4-メチルヘキシルオキシ、2-プロピルヘプチルオキシ、及び2-エチルオクチルオキシなどが挙げられる。

【0023】

アラルキルは、置換基が結合したアリール基を意味する。置換基は、アルキル、アルコキシ、アシルなど任意のものであることができる。炭素原子数7~24の一価のアラルキルの例には、フェニルメチル、フェニルエチル、ジフェニルメチル、1,1-もしくは1,2-ジフェニルエチル、1,1-、1,2-、2,2-もしくは1,3-ジフェニルプロピル及びこれらの類似物などが挙げられる。望ましい価数を有する本明細書に記載のような置換されたアラルキル基の適当な組み合わせも、多価アラルキル基として使用し得る。

10

【0024】

本発明の一つのポリマーの態様では、ポリマーは、三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に、脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に、及び置換されたフェニル、置換されていないフェニル、置換されていないピフェニル、置換されたピフェニル、置換されたナフチル及び置換されていないナフチルから選択される基を含む少なくとも一つの単位を含む。三つもしくはそれ以上の芳香族単位を有する縮合した芳香族環及び脂肪族部分は、本明細書に記載の通りのものである。該ポリマーは、側基としての窒素含有部分を含まずともよい。一つの態様では、該ポリマーは、窒素を含む側基部分を含まずともよい。フェニル、ピフェニル及びナフチル上の置換基は、極性溶剤、例えば乳酸エチル、PGMEA及びPGME中へのポリマーの溶解度を高める少なくとも一つの極性基であってもよい。置換基の例は、ヒドロキシ、ヒドロキシアリル、ハライドなどである。前記フェニル、ピフェニルまたはナフチル基は、主鎖の一部を形成するか、あるいはポリマー主鎖に直接かまたは連結基、例えばアダマンチル基、エチレン基などを介して結合してもよく、ここでモノマー性単位の例は、ヒドロキシスチレン、フェノール、ナフトール、及びヒドロキシナフチレンなどのモノマーから誘導され得る。ポリマー主鎖中へのフェノール及び/またはナフトール部分の導入は、高い炭素含有量を有するフィルムにとって好ましい。置換されたフェニル、置換されていないフェニル、置換されていないピフェニル、置換されたピフェニル、置換されたナフチルまたは置換されていないナフチルの量は、ポリマー中で約5モル%~約50モル%の範囲であるか、またはポリマー中で約20モル%~約45モル%の範囲であることができる。フェノール基及び/またはナフトール基を更に含む本発明のポリマーを含む組成物は、組成物のコーティング溶剤がPGMEAまたはPGMEAとPGMEとの混合物である場合に有用である。フェノール基及び/またはナフトール基を更に含む本発明のポリマーを含む組成物は、過剰の組成物をエッジビーズリムーバで除去すべき場合、特にエッジビーズリムーバがPGMEAを含むかまたはPGMEAとPGMEとの混合物を含む場合にも有用である。乳酸エチルを含む他のエッジビーズリムーバも使用できる。一つの態様では、該組成物は、三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に、脂肪族部分を有する少なくとも一つの単位をポリマーの主鎖中に、及びフェノール、ナフトール及びこれらの混合物から選択される基を含む少なくとも一つの単位を含むポリマーを含む。縮合した芳香族部分としてのピレンを使用し得る。該組成物は、更に、PGMEAを含む溶剤を含んでもよい。本明細書に記載のような他の添加剤を該組成物中に使用し得る。

20

30

40

【0025】

本発明の新規組成物のポリマーは、a)求電子置換が可能で、それによりポリマーの主鎖を形成する三つもしくはそれ以上の縮合した芳香族環を含む少なくとも一つの芳香族化合物を、b)少なくとも一つの本質的に脂肪族の化合物と反応させることによって合成することができる。前記芳香族化合物は、所望の芳香族単位を供するモノマーから選択でき、より具体的には構造1~6もしくは1'~6'または等価物から選択でき、そして更にはアントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオランテン、及びクロネントリフェニル

50

ンなどの化合物から選択できる。縮合した芳香族環は、求電子置換のための部位である少なくとも二つの反応性水素を供する。脂肪族化合物は、ポリマー中の脂肪族単位を形成することができ、また酸の存在下にカルボカチオンを形成することもできる本質的に線状、分枝状または環状の置換されているかまたは置換されていないアルキル化合物であり、そして脂肪族ジオール、脂肪族トリオール、脂肪族テトロール、脂肪族アルケン、脂肪族ジエンなどの化合物から選択できる。上述の該新規組成物のポリマー中にアルキレン単位を形成できる任意の化合物を使用できる。脂肪族モノマーは、1,3-アダマンタンジオール、1,5-アダマンタンジオール、1,3,5-アダマンタントリオール、1,3,5-シクロヘキサントリオール、及びジシクロペンタジエンによって例示できる。他のモノマー、例えばフェノール及び/またはナフトールも反応混合物中に加えることができる。この反応は、強酸、例えばスルホン酸の存在下に触媒される。任意のスルホン酸を使用でき、この例は、トリフルオルメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ビスパーフルオロアルキルイミド類、トリスパーフルオロアルキルカーバイド類、または他の強非求核酸である。反応は、溶剤を用いてまたは用いずに行うことができる。溶剤を使用する場合には、固形成分を溶解できるものであれば任意の溶剤を使用でき、特に強酸に対して非反応性のものが使用できる。クロロホルム、ビス(2-メトキシエチルエーテル)、ニトロベンゼン、メチレンクロライド、及びジグリムなどの溶剤を使用できる。反応は、ポリマーが形成するまで、適当な長さの時間、適当な温度で混合することができる。反応時間は、約3時間～約24時間の範囲であることができ、そして反応温度は約80～約180の範囲であることができる。ポリマーは単離され、そして適当な溶剤、例えばメタノール、シクロヘキサノンなど中で、析出及び洗浄を介して精製される。ポリマーの反応、単離及び精製の既知の技術を使用できる。ポリマーの重量平均分子量は約1000～約50,000、または約1300～約20,000の範囲であることができる。該ポリマーの屈折率 n (屈折率)及び k (吸収)は、使用した露光波長、例えば193nmにおいて屈折率については約1.3～約2.0の範囲、吸収については約0.05～約1.0の範囲であることができる。ポリマーの炭素含有率は、元素分析により測定して80%超、好ましくは85%超である。

【0026】

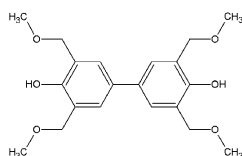
本発明の新規組成物のポリマーは、図2に示す構造単位を有することができる。

【0027】

本発明の新規組成物は上記ポリマーを含み、そして更に架橋剤を含むことができる。典型的には、架橋剤は、求電子剤として働くことができ、そして単独でまたは酸の存在下にカルボカチオンを形成することができる化合物である。それで、アルコール、エーテル、エステル、オレフィン、メトキシメチルアミノ、メトキシメチルフェニル、及び複数の求電子部位を含む他の分子などの基を含む化合物が、該ポリマーと架橋することができる。架橋剤であることができる化合物の例は、1,3アダマンタンジオール、1,3,5アダマンタントリオール、多官能性反応性ベンジル型化合物、構造(9)のテトラメトキシメチル-ビスフェノール(TMOM-BP)、アミノプラスト型架橋剤、グリコールウリル類、サイメル類(Cymels)、パウダーリンク類(Powderlinks)などである。

【0028】

【化5】



9

また、上記ポリマーを含む該新規組成物は、酸発生剤、場合により及び上記の架橋剤を含むこともできる。酸発生剤は、加熱時に強酸を発生することができる熱酸発生剤である

ことができる。本発明で使用される熱酸発生剤 (TAG) は、ポリマーと反応することができるので本発明に存在するポリマーの架橋を伝播することができる酸を加熱時に発生する任意の一種もしくはそれ以上であることができる。この酸は、特に好ましくは、スルホン酸などの強酸である。好ましくは、熱酸発生剤は、90 を超える温度、より好ましくは120 を超える温度、更により好ましくは150 を超える温度で活性化される。熱酸発生剤の例は、金属不含のスルホニウム塩及びヨードニウム塩、例えば強非求核酸のトリアリールスルホニウム、ジアルキルアリールスルホニウム、及びジアリールアルキルスルホニウム塩； 強非求核酸のアルキルアリールヨードニウム、ジアリールヨードニウム塩、及び強非求核酸のアンモニウム、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム塩である。また、共有結合熱酸発生剤 (covalent thermal acid generators) も有用な添加剤として想定され、例えばアルキルもしくはアリールスルホン酸の2-ニトロベンジルエステル類、及び熱の作用下に分解して遊離のスルホン酸を与えるスルホン酸の他のエステルなどである。例は、ジアリールヨードニウムパーフルオロアルキルスルホネート類、ジアリールヨードニウムトリス (フルオロアルキルスルホニル) メチド、ジアリールヨードニウムビス (フルオロアルキルスルホニル) メチド、ジアリールヨードニウムビス (フルオロアルキルスルホニル) イミド、ジアリールヨードニウム第四アンモニウムパーフルオロアルキルスルホネートである。不安定なエステル (labile esters) の例は、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； フェノール型スルホネートエステル類、例えばフェニル, 4-メトキシベンゼンスルホネート； 第四アンモニウムトリス (フルオロアルキルスルホニル) メチド、及び第四アルキルアンモニウムビス (フルオロアルキルスルホニル) イミド、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。様々な芳香族 (アントラセン、ナフタレンまたはベンゼン誘導体) スルホン酸アミン塩をTAGとして使用でき、これには、米国特許第3, 474, 054号明細書 (特許文献1)、米国特許第4, 200, 729号明細書 (特許文献2)、米国特許第4, 251, 665号明細書 (特許文献3) 及び米国特許第5, 187, 019号明細書 (特許文献4) に開示のものなどがある。好ましくは、TAGは、170~220 の温度で非常に低い揮発性を有する。TAGの例は、King IndustriesからNacure及びCDXの名称で販売されているものである。このようなTAGは、Nacure 5225及びCDX-2168Eであり、後者は、King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USAからプロピレングリコールメチルエーテル中25~30%の活性物質含有量で供給されているドデシルベンゼンスルホン酸アミン塩類である。

【0029】

該新規組成物は、更に、既知の光酸発生剤の少なくとも一つを含んでいてもよく、その例は、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類、トリアジン類などである。好ましい光酸発生剤は、オニウム塩及びヒドロキシイミド類の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。これらの光酸発生剤は、必ずしも光分解されず、熱的に分解して酸を形成する。

【0030】

本発明の反射防止膜組成物は、当該縮合芳香族ポリマーを全固形物の1重量%~約15重量%、好ましくは4重量%~約10重量%の量で含むことができる。架橋剤が、該組成物中に使用される場合には、これは、全固形物の約1重量%~約30重量%で存在することができる。酸発生剤は、該反射防止膜組成物の全固形物の約0.1~約10重量%、好

10

20

30

40

50

ましくは0.3～5重量%、より好ましくは0.5～2.5重量%の範囲で配合することができる。

【0031】

該反射防止膜組成物の固形成分は、該反射防止膜の固形成分を溶解する溶剤または複数の溶剤の混合物と混合する。該反射防止膜組成物のための好適な溶剤としては、例えば、グリコールエーテル誘導体、例えばエチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル誘導体、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、またはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；カルボキシレート類、例えばエチルアセテート、n-ブチルアセテート及びアミルアセテート；二塩基性酸のカルボキシレート類、例えばジエチルオキシレート及びジエチルマロネート；グリコール類のジカルボキシレート類、例えばエチレングリコールジアセテート及びプロピレングリコールジアセテート；及びヒドロキシカルボキシレート類、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル、及び3-ヒドロキシプロピオン酸エチル；ケトンエステル類、例えばピルビン酸メチルもしくはピルビン酸エチル；アルコキシカルボン酸エステル類、例えばメチル3-メトキシプロピオネート、エチル3-エトキシプロピオネート、エチル2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネート、またはメチルエトキシプロピオネート；ケトン誘導体、例えばメチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは2-ヘプタノン；ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル；ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールもしくはジアセトンアルコール；ラクトン類、例えばブチロラクトン；アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドもしくはジメチルホルムアミド、アニソール、及びこれらの混合物などを挙げることができる。

【0032】

該反射防止膜組成物は上記ポリマーを含み、そして被膜の性能を高めるために他の成分、例えばモノマー性染料、低級アルコール(C₁-C₆アルコール)、表面レベリング剤、粘着促進剤、消泡剤などを加えることができる。

【0033】

反射防止フィルムは基材の表面にコーティングされ、そしてまたドライエッチングにも付されるために、フィルムが、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように金属イオン濃度が十分に低いこと及び純度が十分に高いことも想定内である。ポリマーの溶液をイオン交換カラムに通したり、濾過、及び抽出プロセスなどの処理を、金属イオンの濃度及び異物(particles)の低減のために使用することができる。

【0034】

該新規組成物の吸収パラメータ(k)は、エリプソメトリ測定から導いて、露光波長において約0.05～約1.0、好ましくは約0.1～約0.8の範囲である。一つの態様では、該組成物は、露光波長において約0.2～約0.5の範囲のk値を有する。該反射防止膜の屈折率(n)も最適化され、約1.3～約2.0、好ましくは1.5～約1.8の範囲であることができる。n及びk値は、エリプソメータ、例えばJ.A.Wooliam WVASE VU-32TMエリプソメータを用いて計算することができる。k及びnの最適範囲の正確な値は、使用した露光波長及び用途のタイプに依存する。典型的には、193nmの場合、kの好ましい範囲は約0.05～約0.75であり、248nmの場合には、kの好ましい範囲は約0.15～約0.8である。

【0035】

該新規反射防止膜組成物の炭素含有率は、元素分析によって測定して80重量%より多いか、または85重量%より多い。

【0036】

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塗布され、このような

方法には、例えばディップコート法、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15nm～約400nmの範囲である。被膜は、更に、残留溶剤を除去しそして架橋を誘発して、そうして反射防止膜を不溶化することで、反射防止膜とそれの上にコーティングされる層との間の相互混合を防ぐのに十分な長さの時間、ホットプレートまたは熱対流炉で加熱される。温度の好ましい範囲は約90～約280である。

【0037】

他のタイプの反射防止膜を、本発明の被膜の上にコーティングしてもよい。典型的には、酸素エッチングに対して高い耐性を有する反射防止膜、例えばケイ素基を含むもの、例えばシロキサン、官能化されたシロキサン、シルセスキオキサン類、またはエッチングの速度を低下させる他の部分などを含むものを使用して、被膜がパターン転写のためのハードマスクとして働くことができるようにする。このケイ素被膜は、スピンコート可能または化学蒸着することができる。一つの態様では、基材を、本発明の新規組成物の第一のフィルムでコーティングし、そしてこの第一のフィルムの上に、ケイ素を含む他の反射防止膜の第二の被膜をコーティングする。第二の被膜は、約0.05～0.5の範囲の吸収(k)値を有することができる。次いで、フォトレジストのフィルムを第二の被膜の上にコーティングする。この像形成プロセスは図3に例示する。

【0038】

フォトレジストのフィルムは、最上層の反射防止膜の上にコーティングしそしてベーク処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このコーティング工程の後に、当技術分野で周知の方法を用いて、エッジピースリムーバを適用して基材の縁を清掃してもよい。

【0039】

反射防止膜がその上に形成される基材は、半導体工業において典型的に使用されるもののうちのいずれのものでもあることができる。適当な基材としては、限定はされないが、低誘電率材料、ケイ素、金属表面で被覆されたケイ素基材、銅で被覆されたケイ素ウェハ、銅、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、金属、ドーブした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのような第III/V族化合物などが挙げられる。基材は、上記の材料から作製された任意数の層を含むことができる。

【0040】

フォトレジストは、フォトレジスト中及び反射防止膜中の光活性化化合物が、像形成プロセスに使用される露光波長において実質的に吸収を示すということを条件にして、半導体工業において使用される種のものの中の任意のものであることができる。

【0041】

これまで、微細化に大きな進展をもたらした幾つかの主要な深紫外線(uv)露光技術があり、これらは、248nm、193nm、157及び13.5nmの放射線を使用する。248nm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スチレン及びそのコポリマー/オニウム塩、例えば米国特許第4,491,628号明細書(特許文献5)及び米国特許第5,350,660号明細書(特許文献6)に記載のものなどに基づく。他方、193nm及び157nmでの露光用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長では不透過性であるため非芳香族ポリマーを必要とする。米国特許第5,843,624号明細書(特許文献7)及び米国特許第6,866,984号明細書(特許文献8)は、193nm露光に有用なフォトレジストを開示している。一般的に、200nm未満での露光用のフォトレジストには、脂肪環式炭化水素を含むポリマーが使用される。脂肪環式炭化水素は多くの理由からポリマー中に導入される。すなわち、主には、これらは、耐エッチング性を向上する比較的高い炭素：水素比を有し、またこれらは低波長での透明性を供し、更にこれらは比較的高いガラス転位温度を有するからである。米国特許第5,843,624号明細書(特許文献7)は、無水マレイン酸と不飽和環状モノマーとの遊離基重合によって得られるフォトレジスト用ポリマーを開示している。193nm用

10

20

30

40

50

フォトレジストの任意の既知のタイプのものを使用でき、例えば米国特許第 6, 447, 980 号明細書（特許文献 9）及び米国特許第 6, 723, 488 号明細書（特許文献 10）に記載のものなどがある。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。157 nm で感度を示しそしてフルオロアルコール側基を有するフッ素化ポリマーに基づく二つの基本的な部類のフォトレジストが、この波長で実質的に透明であることが知られている。一方の部類の 157 nm フルオロアルコールフォトレジストは、フッ素化ノルボルネン類などの基を含むポリマーから誘導され、そして金属触媒重合またはラジカル重合のいずれかを用いて単独重合されるかまたは他の透明なモノマー、例えばテトラフルオロエチレンと共重合される（米国特許第 6, 790, 587 号明細書（特許文献 11））、及び米国特許第 6, 849, 377 号明細書（特許文献 12））。一般的に、これらの材料は比較的高い吸収を与えるが、それらの高い脂肪環式類含有量の故に良好な耐プラズマエッチング性を有する。より最近になって、別の部類の 157 nm フルオロアルコールポリマーが開示された。そのポリマー主鎖は、非対称ジエン類、例えば 1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - 4 - ヒドロキシ - 1, 6 - ヘプタジエンの共重合から誘導されるか（米国特許第 6, 818, 258 号明細書（特許文献 13））、またはフルオロジエン類とオレフィンとの共重合から誘導される（米国特許第 6, 916, 590 号明細書（特許文献 14））。これらの材料は 157 nm において許容可能な吸収を与えるが、上記のフルオロ - ノルボルネンポリマーと比べて比較的低いこれらの脂肪環式類含有量のために、比較的低い耐プラズマエッチング性を有する。これらの二つの部類のポリマーは、最初のポリマー種の高い耐エッチング性と、第二のポリマー種の 157 nm での高い透明性との間でのバランスを取るために、しばしば混合することができる。13.5 nm の極端紫外線（EUV）を吸収するフォトレジストも有用であり、当技術分野において既知である。該新規コーティング材は、ナノインプリンティング及び e - ビームリソグラフィにも使用することができる。

【0042】

コーティングプロセスの後、フォトレジストは像露光される。露光は典型的な露光装置を用いて行うことができる。露光されたフォトレジストは、次いで、水性現像剤中で現像して処理されたフォトレジストを除去する。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（TMAH）を含む水性アルカリ性溶液である。現像剤は、更に、一種またはそれ以上の界面活性剤を含んでいてもよい。現像の前及び露光の後に、任意付加工程としての加熱工程をプロセスに組み入れることができる。

【0043】

フォトレジストのコーティング及び像形成方法は当業者には周知であり、使用するフォトレジストの特定のタイプに合わせて最適化される。次いで、パターン化された基材は、エッチングガスまたは複数種のガスの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して、反射防止膜の露光された部分または複数の反射防止膜の複数の層の露光された部分を除去することができる。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。様々なエッチングガスが、有機系反射防止膜のエッチング用に当技術分野において既知であり、例えば O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 、 HBr 、 SO_2 、 CO などを含むもの等がある。

【0044】

上記で引用した文献は、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、使用方法の具体的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解釈すべきものではない。

【実施例】

【0045】

以下の例の反射防止膜の屈折（ n ）及び吸収（ k ）値は、J. A. Woollam V

10

20

30

40

50

A S E 3 2 エリブソメータで測定した。

【 0 0 4 6 】

ポリマーの分子量はゲル透過クロマトグラフィで測定した。

【 0 0 4 7 】

例 1 : ポリマーの合成

1 . 8 1 5 7 g (8 . 9 7 7 X 1 0 ⁻³ モル) のピレン、 1 . 5 1 g (8 . 9 7 7 X 1 0 ⁻³ モル) の 1 , 3 - アダマンタンジオール、及び 1 0 m l のニトロベンゼン中に溶解した 0 . 1 5 g のトリフルオロメタンスルホン酸からなる溶液を調製し、そしてこれを、窒素でゆっくりとパージした丸底フラスコ中に入れた。この反応を油浴中で 1 0 0 に加熱し、そしてこの温度で一晩攪拌した。その後、この反応混合物を 5 0 0 m l のメタノール中で析出させた。回収した固形物を空気乾燥し、次いで 1 0 m l のシクロヘキサノン中に溶解し、そして更にもう一度メタノール中で析出させた。この析出から単離された材料を 1 0 m l のシクロヘキサノン中に溶解し、そして 5 0 0 m l のヘキサン中で析出させた。乾燥後、1 . 9 4 g のポリマーが回収された (5 8 % の収率) 。このポリマーは、2 , 2 0 0 の重量平均分子量 Mw 及び 2 の多分散性を有していた。プロトン NMR は、1 ~ 3 . 2 p p m (アダマンタン単位) 、 7 . 3 ~ 9 . 2 p p m (ピレン単位) であり、積算における比率は 3 . 7 5 : 5 であった。これは、過剰のアダマンチル誘導単位があることを示している。

【 0 0 4 8 】

上記のポリマー及びシクロヘキサノンの 5 重量 % 混合物からフィルムをスピンコートし、1 1 0 でベーク処理した。このフィルムは、 $n = 1 . 6 8$ 及び $k = 0 . 3 9$ (1 9 3 n m) の光学的性質を有していた。

【 0 0 4 9 】

例 2

例 1 のポリマーを用いて溶液を調製し、これを、シクロヘキサノン中に追加的に 3 重量 % のジフェニルヨードニウムノナフレート (熱酸発生剤、T A G) 及び 1 0 % の T M O M - B P (架橋剤) からなる 2 . 5 重量 % 固形分の溶液として調合した。この溶液を、1 , 5 0 0 r p m で 3 分間スピンコートし、そして 2 5 0 で 1 分間ベーク処理した。2 5 0 で 1 分間硬化した後、このフィルムは、1 分間浸漬試験 (1 m i n u t e s o a k t e s t) においてシクロヘキサノン、P G M E A、P G M E、または P G M E A と P G M E との 7 0 / 3 0 混合物によっては影響は受けなかった。しかし、この硬化の前に、シクロヘキサノンを用いてエッジピースの除去を行うことができる。

【 0 0 5 0 】

例 3 : ポリマーの合成

ピレン (2 0 . 2 g , 0 . 1 モル) 、 1 , 3 - アダマンタンジオール (8 . 4 1 g , 0 . 0 5 モル) 及びクロロホルム (1 0 0 g) を、攪拌機、冷却器及び温度監視装置 (t h e r m o w a t c h) を備えた 5 0 0 m l のフラスコ中に入れ、そして室温、窒素下に 1 0 分間混合した。パーフルオロブタンスルホン酸 (3 . 0 g) を加え、そして 1 0 時間還流下に加熱した。室温に冷却した後、クロロホルム (1 0 0 g) 及び水 (1 0 0 g) を加え、そして 3 . 6 5 g のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) の水中 2 5 % 溶液も加え、そして 3 0 分間攪拌した。この反応混合物を分液漏斗に移し、そして脱イオン (D I) 水で三回抽出した。ロータリーエバポレータを用いて溶剤を蒸発させて非常に濃厚なシロップ状物とし、そしてこれを 1 . 5 リットルのメタノール中に注ぎ入れた。析出物が形成し、そしてこの固形物を濾過、乾燥した。このポリマーを、7 4 g のクロロホルム中に再溶解し、そして 1 . 5 リットルのヘキサンから再析出させ、ブフナー (B u c k n e r) 漏斗に通して濾過し、そして減圧炉中で乾燥した。収率は 6 5 % であり、重量平均分子量は Mw 1 8 9 0 であり、多分散性は 1 . 8 5 であった。

【 0 0 5 1 】

例 4

シクロヘキサノン中に例 3 のポリマー (2 . 5 g) 、 7 0 : 3 0 P G M E A : P G M E 溶

液中 10% 溶液としての 1.0 g のドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA)、及び 0.25 g の TMOM-BP (架橋剤) を含む 5 重量% 固形分溶液として調合物を調製した。この溶液を 1,500 rpm で 3 分間スピンコートし、そして 250 で 1 分間ベーク処理した。250 で 1 分間硬化した後、このフィルムは、1 分間浸漬試験において、シクロヘキサノン、PGMEA、PGME、または 70/30 の PGMEA と PGME との混合物によっては影響を受けなかった。しかし、この硬化の前に、70/30 の PGMEA と PGME との混合物を用いてエッジビーズ除去を行うことができる。光学的性質を測定し、 $n = 1.64$ 及び $k = 0.55$ (193 nm) であることが確認された。

【0052】

例 5：ポリマーの合成

モノマーとしてピレン (20.2 g, 0.1 モル) 及び 1,3-アダマンタンジオール (16.8 g, 0.1 モル) を用いて例 3 を繰り返した。ポリマーが、60% の収率、1857 の重量平均分子量 Mw 及び 1.9 の多分散性を持って得られた。

【0053】

例 6

シクロヘキサノン中に例 5 のポリマー (2.5 g)、70:30 PGMEA:PGME 溶液中 10% 溶液としての 1.0 g の DBSA、及び 0.25 g の TMOM-BP (架橋剤) を含む 5 重量% 固形分として調合物を調製した。この溶液を 1,500 rpm で 3 分間スピンコートし、250 で 1 分間ベーク処理した。このフィルムを 250 で 1 分間硬化した後、このフィルムは、1 分間浸漬試験において、シクロヘキサノン、PGMEA、PGME、または 70/30 の PGMEA と PGME との混合物によっては影響を受けなかった。しかし、この硬化の前に、70/30 の PGMEA と PGME との混合物を用いてエッジビーズ除去を行うことができる。このフィルムの光学的性質は、 $n = 1.64$ 及び $k = 0.50$ (193 nm) と測定された。

【0054】

例 7：ポリマーの合成

ピレン (20.2 g, 0.1 モル)、1,3-アダマンタンジオール (8.41 g, 0.05 モル)、2-メトキシエチルエーテル (150 g) を、攪拌機、冷却器及び温度監視装置を備えた 500 ml のフラスコに入れ、そして室温、窒素下に 10 分間混合した。パーフルオロブタンズルホン酸 (3.0 g) を加え、そして還流下に 10 時間加熱した。この反応混合物を室温まで放冷し、そして 2 リットルのメタノール中に注ぎ入れた。析出物を濾過した。得られたポリマーをヘキサノン中でスラリー化し、濾過し、そしてヘキサノンで洗浄し、そして真空下に乾燥した。この乾燥ポリマーをクロロホルム中に溶解し、そして分液漏斗に移し、次いで水 (500 g) 及び 3.6 g の TMAH (水中 25%) を加えた。有機層を DI 水で三回洗浄した。この溶液をロータリーエバポレータでクロロホルムを蒸発させて濃縮し、そして 2.0 リットルのヘキサノンから析出させ、ブフナー漏斗に通して濾過し、そして減圧炉中で乾燥した。ポリマーの収率は 55% であり、重量平均分子量 Mw は 1312 であり、そして多分散性は 1.72 であった。

【0055】

例 8

46.35 g のシクロヘキサノン中に、例 7 のポリマー (2.5 g)、70:30 PGMEA:PGME 溶液中の 10% 溶液としての 1.0 g の DBSA、及び 0.25 g の TMOM-BP (架橋剤) を含む 5 重量% 固形分として調合物を調製した。この溶液を 1,500 rpm で 3 分間スピンコートし、そして 250 で 1 分間ベーク処理した。このフィルムを 250 で 1 分間硬化した後、このフィルムは、1 分間浸漬試験において、シクロヘキサノン、PGMEA、PGME、または 70/30 の PGMEA と PGME との混合物によっては影響を受けなかった。しかし、この硬化の前に、70/30 の PGMEA と PGME との混合物を用いてエッジビーズ除去を行うことができる。このフィルムの光学的性質は、 $n = 1.64$ 及び $k = 0.59$ (193 nm) と測定された。

【0056】

例 9 : ポリマーの合成

ピレン (20.2 g, 0.1 モル)、1, 3 - アダマンタンジオール (16.8 g, 0.1 モル) を用いて例 7 を繰り返した。50 % の収率、1312 の分子量 M_w 及び 1.61 の多分散性をもってポリマーが得られた。

【0057】

例 10

46.25 g のシクロヘキサノン中に例 9 のポリマー (2.5 g)、70 : 30 PGMEA : PGME 溶液中 10 % 溶液としての 1.0 g の DBSA、及び 0.25 g の TMO-M-BP (架橋剤) を含む 5 重量 % 固形分として調合物を調製した。この溶液を 1,500 rpm で 3 分間スピコートし、250 で 1 分間ベーク処理した。このフィルムを 250 で 1 分間硬化した後、このフィルムは、1 分間浸漬試験において、シクロヘキサノン、PGMEA、PGME、または 70 / 30 の PGMEA と PGME との混合物によって影響を受けなかった。しかし、この硬化の前に、70 / 30 の PGMEA と PGME との混合物を用いてエッジピース除去を行うことができる。このフィルムの光学的性質は、 $n = 1.64$ 及び $k = 0.51$ (193 nm) と測定された。

【0058】

例 11 : ポリマーの合成

ピレン (10.2 g、約 0.05 モル) 及び 1, 3 - アダマンタンジオール (AD - ジオール、3.0 g、約 0.017 モル)、ジシクロペンタジエン (DCPD, 6.5 g, 0.05 モル) を、攪拌機、冷却器、温度監視装置及び N_2 流込器 (N_2 sweep) を備えた 500 ml 四つ首丸底フラスコ中に入れた。150 g のジグリムを加え、窒素下に 10 分間混合し、そして 3.0 g のノナフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) を加えた。このフラスコを還流下に 150 で 6 時間加熱した。反応後、このフラスコを室温まで冷却し、そして 4 g の TMAH (水中 25 %) を加えた。この混合物を 1 時間攪拌し、そして 3 リットルのメタノール中に注ぎ入れた。析出物が生じ、これをブフナー漏斗に通して濾過し、ヘキサンで洗浄し、そして真空下に乾燥すると、9.8 g のポリマーが得られた (収率 50 %)。結果を表 - 1 に示す。

光学測定 : 0.125 g のポリマー (例 11) 及び 9.875 g のシクロヘキサノンを、20 ml の小瓶に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 μm のメンブレンフィルタで濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピコートした。この被覆されたウェハをホットプレート上で 250 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、 n 及び k 値は、J. A. Wool lam Co. Inc. 製の VASE エリプソメータを用いて測定した。このフィルムの光学定数 n 及び k は、193 nm 放射線でそれぞれ 1.63 及び 0.37 であった。

【0059】

例 12 : ポリマーの合成

ピレン (20.2 g、約 0.1 モル) 及び 1, 3 - アダマンタンジオール (AD - ジオール、3.30 g、約 0.02 モル)、ジシクロペンタジエン (DCPD, 13.2 g, 0.05 モル) を、攪拌機、冷却器、温度監視装置及び N_2 流込器を備えた 500 mL の 4 つ首丸底フラスコに入れた。150 g のジグリムを加え、窒素下に 10 分間混合し、そして 3.0 g のノナフルオロブタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に 150 で 6 時間加熱した。この反応混合物を攪拌しながら 3 リットルのメタノールに加え、そして 1 時間混合した。析出物が生じ、これをブフナー漏斗に通して濾過し、そして真空下に乾燥した。粗製ポリマーを単離した。この粗製ポリマーを 100 ml のクロロホルム中に溶解し、4 g の TMAH (水中 25 %) を加え、そして水で 3 回洗浄した。有機層を集取し、クロロホルムを真空下に蒸発し、そしてポリマーを最小量のクロロホルム中に再溶解し、そして 4 リットルのヘキサン中に注ぎ入れた。析出物が生じ、そしてこれをブフナー漏斗で分離し、ヘキサンで洗浄し、そして真空下に乾燥して 33 % の収率を得た。結果を表 1 に示す。

光学測定： 0.125 g のポリマー及び 9.875 g のシクロヘキサノンを、20 ml の小瓶中に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 μ m メンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピンコートした。

【0060】

この被覆されたウェハをホットプレートで 250 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、J. A. Woollam Co. Inc. 製の VASE エリプソメータを用いて n 及び k 値を測定した。このフィルムの光学定数 n 及び k は、193 nm 放射線でそれぞれ 1.62 及び 0.34 であった。

【0061】

表 1 は、例 11 及び 12 の合成及び結果の摘要である。

【0062】

【表 1】

表 1: 例 11 及び 12 の合成、調製及び結果

例	ビレン	AD-ジオール	DCPD	酸	Mw/pd	収率	n/k
11	0.05 モル	0.017 モル	0.05 モル	PFBS	3358/3.31	50%	1.63/0.37
12	0.1 モル	0.02 モル	0.1 モル	PFBS	5240/4.54	33%	1.62/0.34

Mw/pd - 重量平均分子量/多分散性

【0063】

例 13

浸漬試験： 1.00 g のポリマー（例 11）、0.1 g の TMOM - BP、70:30 PGMEA:PGMEA 中の 10% 溶液としての 0.4 g のドデシルベンゼンスルホン酸：トリエチルアミン塩（DBSA:E, TAG）、18.5 g のシクロヘキサノンを 30 ml の小瓶に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 μ m メンブレンフィルタで濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで 250 で 60 秒間ベーク処理した。ベーク処理後、このウェハを室温に冷却し、そしてその一部を、PGMEA 中に 30 秒間沈めた。このウェハの両半分を、膜厚の変化について検査した。効果的な架橋の結果、膜減りは観察されなかった。

【0064】

例 14

浸漬試験： 1.00 g のポリマー（例 12）、0.1 g の TMOM - BP、70:30 PGMEA:PGMEA 中の 10% 溶液としての 0.4 g の DBSA:E TAG、及び 18.5 g のシクロヘキサノンを、30 ml の小瓶中に秤量して入れた。この混合物を、全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 μ m メンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで 250 で 60 秒間ベーク処理した。ベーク処理後、このウェハを室温まで冷却し、そしてその一部を PGMEA 中に 30 秒間沈めた。このウェハの両半分を膜厚の変化について検査した。効果的な架橋のために、膜減りは観察されない。

【0065】

例 15: ポリマーの合成

ビレン（20.2 g、約 0.1 モル）及びジシクロペンタジエン（DCPD 6.61 g、0.05 モル）を、攪拌機、冷却器、温度監視装置及び N₂ 流込器を備えた 500 ml の 4 つ首丸底フラスコに入れた。150 g のジグリムを加え、窒素下に 10 分間混合し、そして 3.0 g のノナフルオロブタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に 150 で 6 時間加熱した。この反応混合物を攪拌しながら 3 リットルのメタノールに加え、そして 1 時間混合した。析出物が生じ、これをブフナー漏斗に通して濾過し、真空下に乾燥した。粗製ポリマーが単離された。この粗製ポリマーを 100 ml のクロロホルム

10

20

30

40

50

中に溶解し、そして2 gのTMAH（水中25%）を加え、そして水で3回洗浄した。有機層を集取し、そしてクロロホルムを真空下に蒸発し、そして最小量のクロロホルム中に再溶解し、そして4リットルのヘキサン中に注ぎ入れた。析出物をブフナー漏斗で分離し、ヘキサンで洗浄し、そして真空下に乾燥して33%の収率を得た。結果を表2に示す。光学測定：0.125 gの上記のポリマー及び9.875 gのシクロヘキサノンに20 mlの小瓶に秤量して入れた。この混合物を、全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を0.2 µmメンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を4インチケイ素ウェハ上に2000 rpmでスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで250 で60秒間ベーク処理した。次いで、n及びk値を、J. A. WoolIAM Co. Inc. 製のVASEエリプソメータを用いて測定した。このフィルムの光学定数n及びkは、193 nm放射線でそれぞれ1.58及び0.29であった。

10

【0066】

例16：ポリマーの合成

例15を、0.1モルのピレンを用いて繰り返した。結果を例15及び16について表2に示す。

【0067】

【表2】

表2：例15及び16の合成、調製及び結果

例	ピレン	DCPD	酸	Mw/pd	収率	n & k
15	0.05 モル	0.05 モル	PFBS	5824/2.03	15%	1.58/0.29
16	0.1 モル	0.05 モル	PFBS	5244/1.85	15%	1.58/0.29

20

【0068】

例17

浸漬試験：1.00 gのポリマー（例15）、0.1 gのTMOM-BP、70：30 PGMEA：PGMEA中の10%溶液としての0.4 gのDBSA：E TAG、及び18.5 gのシクロヘキサノンを、30 mlの小瓶中に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を0.2 µmメンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を4インチケイ素ウェハ上に2000 rpmでスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで250 で60秒間ベーク処理した。ベーク処理後、このウェハを室温に冷却し、そしてその一部をPGMEA中に30秒間沈めた。このウェハの両半分を膜厚の変化について検査する。有効な架橋により、膜減りは観察されなかった。

30

【0069】

例18

浸漬試験：1.00 gのポリマー（例16）、0.1 gのTMOM-BP、10%溶液としての0.4 gのDBSA：E TAG、及び18.5 gのシクロヘキサノンを、30 mlの小瓶中に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を0.2 µmメンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を、4インチケイ素ウェハ上に2000 rpmでスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで250 で60秒間ベーク処理した。ベーク処理後、このウェハを室温に冷却し、そしてその一部をPGMEA中に30秒間沈めた。このウェハの両半分を膜厚の変化について検査した。効果的な架橋により、膜減りは観察されない。

40

【0070】

上記の例のように行われた溶剤中での浸漬試験は、該新規コーティングフィルムは架橋されており、そして該新規層の上にコーティングされる層の被膜の形成に使用される典型的な溶剤中に不溶性であることを示す。フォトレジストを、一つまたはそれ以上の該反射防止膜の上にコーティングし、そして像を形成することができる。この一つもしくはそれ以上の反射防止膜は次いでドライエッチすることができる。

50

【 0 0 7 1 】

例 1 9

該反射防止膜の被膜のブランケットエッチング速度を、表 3 に概要を示す酸化性エッチング条件及びフルオロカーボン豊化エッチング条件の両方を用いて N E - 5 0 0 0 N (U L V A C) で測定した。反射防止コーティングフィルム (例 1 0 及び 1 3) 及び約 2 5 0 nm の厚さの 1 9 3 nm フォトレジスト A Z (登録商標) A X 1 1 2 0 P (A Z (登録商標) E l e c t r o n i c M a t e r i a l s , S o m e r v i l l e , N e w J e r s e y , U S A から入手可能) を 8 インチケイ素ウェハ上にコーティングし、2 4 0 で 1 分間ベーク処理した。フィルムの V A S E 分析によって導かれるコーシーの材料依存定数 (C a u c h y ' s m a t e r i a l - d e p e n d e n t c o n s t a n t s) 及び 5 点検査を用いた N a n o s p e c 8 0 0 0 での個別の膜厚測定プログラムを、2 0 秒間のエッチングの前と後とで行った。次いで、エッチング速度を、膜厚の差をエッチング時間で割ることによって計算した。

10

【 0 0 7 2 】

エッチング速度マスキングポテンシャルが、以下の表 4 及び 5 中のエッチング速度データに示される。両ピレン樹脂は、これらが 1 9 3 nm フォトレジストよりもかなり耐エッチング性が高いことを示す。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表 3: ブランケットエッチング速度検査で使用されたエッチング条件

20

エッチング条件	酸化性条件	フルオロカーボン条件
ガス	Cl ₂ /O ₂ /Ar, 24/6/25 SCCM	CF ₄ /O ₂ /Ar, 50/20/150 SCCM
プロセス圧	1.6Pa	5Pa

プレート温度: 2 0 °C; R F 電力: 5 0 W のバイアスで 5 0 0 W

【 0 0 7 4 】

【表 4】

表 4: 酸化性条件を用いたエッチング速度

処方	エッチング速度 (Å/min)	相対エッチング速度
例 10	1127.167	0.57
例 13	1159.233	0.58
AX1120P	1986.367	1.00

30

【 0 0 7 5 】

【表 5】

表 5: フルオロカーボン条件を用いたエッチング速度

処方	エッチング速度 (Å/min)	相対エッチング速度
例 10	1998.844	0.76
例 13	2099.333	0.80
AX1120P	2625.2	1.00

40

【 0 0 7 6 】

例 2 0

リソグラフィ

5 0 0 nm の化学蒸着した S i O₂ で被覆した 8 インチウェハに、フィルム作製の上記例で略述したのと同じプロセス条件を用いて例 1 0 からの 3 0 0 nm の被膜をコーティングする。S 1 4 ケイ素含有底面反射防止膜を、例 1 0 からの被膜の上にコーティングし、そして 2 4 0 で 6 0 秒間ベーク処理して硬化する。次いで、A Z A r F 1 1 2 0 P フォトレジストを上面にコーティングし、そして 1 0 0 で 3 0 秒間ソフトベーク処理する。このフォトレジストを、1 9 3 nm 露光ツールを用いて像様露光し、ベーク処理して 1

50

20 で潜像を増幅し、そして0.26N水性TMAH溶液中で現像する。

エッチング

三回の像転写エッチング工程を行うことによって像をSiO₂に転写する。第一回目は、フォトレジストからSi底面反射防止膜への像の転写であり、これは、表3のフルオロカーボン条件に類似し得るフルオロカーボンタイプのエッチングケミストリーを使用する。第二回目は、Si底面反射防止膜像の例10のピレン被膜への転写であり、これは、表3のフルオロカーボン条件に類似し得る酸素エッチングケミストリーを使用する。最後の転写は、上記ピレン被膜からのSiO₂基材への転写であり、表3のフルオロカーボン条件に類似するフルオロカーボンタイプのエッチングケミストリーを使用する。各転写工程の間に、先のマスクの穏やかな等方性ストリッピングを行ってもよい。

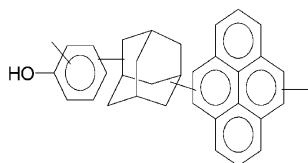
【0077】

例21

ポリ(ピレン-co-フェノール-co-アダマンタンジオール)の合成

【0078】

【化6】



【0079】

ピレン(20.25g、約0.1モル)、1,3-アダマンタンジオール(16.8g、約0.1モル)、及びフェノール(9.41g、約0.1モル)を、攪拌機、冷却器、ディーンスタークトラップ、温度監視装置及びN₂流込器を備えた500mlの4つ首丸底フラスコ中に入れた。140gのジグリム及び40gのシクロペンチルメチルエーテルを加え、窒素下に10分間混合し、そして1.50gのトリフルオロメタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に140で3時間加熱した。反応後、フラスコを室温まで冷却した。この反応混合物を1.4リットルのメタノールに注ぎ入れ、析出物が生じ、これをブフナー漏斗に通して濾過し、そして真空下に乾燥した。得られた粗製ポリマーをシクロペンチルメチルエーテル中に再溶解し、そして水で三回洗浄し、次いで1.5リットルのヘキサンと混合し、析出物を生成させた。この混合物を濾過し、ヘキサンで洗浄しそして真空下に乾燥した。9.8gのポリマーが45%の収率で生成した。

【0080】

例22及び23

表6に示すような様々なモノマー濃度を用いて反応を例21に記載のように繰り返した。

【0081】

【表6】

表6: (ピレン/アダマンタンジオール/フェノール)ポリマー

例/ ポリマー例	ピレン	フェノール	AD-ジオール	Mw/Pd	収率 (%)	n/k	A r Fシンナー中の ポリマー溶解性
24/21	0.1モル	0.1モル	0.1モル	2521/1.6	45	1.50/0.55	良好
25/22	0.1モル	0.1モル	0.1モル	5085/2.5	59	1.52/0.57	良好
26/23	0.25モル	0.25モル	0.25モル	3660/1.81	54	1.52/0.58	良好

A r Fシンナーは、70:30PGMEA:PGMEである。

【0082】

例24～26

ポリマー例 21 ~ 23 についての N 及び K 測定： 0.125 g のポリマー（例 21 ~ 23）及び 9.875 g の ArF シンナー（70 : 30 PGMEA : PGME）を 20 mL の小瓶中に秤量して入れた。この混合物を、全ての材料が可能性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 µm メンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで 250 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、n 及び k 値を、J. A. Wooliam Co. Inc. 製の VASE エリブソメータを用いて測定した。193 nm 放射線でのこのフィルムの光学定数 n 及び k を、表 6 の n / k の列に示す。

組成物の架橋検査のための浸漬試験： 1.00 g のポリマー（例 21 ~ 23 から別々に製造されたもの）、0.1 g の TMOM、10 % 溶液としての 0.4 g の DBSA : ETAG、及び 18.5 g の ArF シンナーを 30 mL の小瓶中に秤量して入れた。この混合物を全ての材料が可溶性になるまで混合した。この均一な溶液を 0.2 µm メンブレンフィルタを用いて濾過した。この濾過された溶液を 4 インチケイ素ウェハ上に 2000 rpm でスピンコートした。この被覆されたウェハをホットプレートで 250 で 60 秒間ベーク処理した。ベーク処理後、ウェハを室温に冷却し、そしてその一部を PGME 中に 30 秒間沈めた。このウェハの両半分を膜厚の変化について検査した。PGMEA に曝された例 21 ~ 23 のフィルムには膜減りは観察されなかった。それ故、このフィルムには効果的な架橋が生じていた。

【0083】

例 27 : ポリ（ピレン - co - 1 - ナフトール - co - アダマンタンジオール）の合成

ピレン（20.25 g、約 0.1 モル）及び 1,3 - アダマンタンジオール（16.8 g、約 0.1 モル）、1 - ナフトール（14.4 g、約 0.1 モル）を、攪拌機、冷却器、ディーンスタクトラップ、温度監視装置及び N₂ 流込器を備えた 500 mL の 4 つ首丸底フラスコに入れた。140 g のジグリム及び 40 g のシクロペンチルメチルエーテルを加え、窒素下に 10 分間混合し、そして 1.50 g のトリフルオロメタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に 140 に 3 時間加熱した。反応後、このフラスコを室温に冷却した。この反応混合物を 1.4 リットルのメタノールと混合して、析出物を生成した。この析出物をブフナー漏斗に通して濾過し、そして真空下に乾燥した。得られた粗製ポリマーをシクロペンチルメチルエーテル中に再溶解し、水で三回洗浄し、次いで 1.5 リットルのヘキサン中に混ぜ入れた。析出物が生じ、これを濾過し、ヘキサンで洗浄しそして真空下に乾燥した。24.3 g のポリマーが、47 % の収率で得られた。このポリマーは 2204 の重量平均分子量 Mw 及び 2.02 の多分散性を有していた。

【0084】

例 28 : ポリ（ピレン - co - 1 - ナフトール - co - フェノール - co - アダマンタンジオール）の合成

ピレン（10.1 g、約 0.05 モル）及び 1,3 - アダマンタンジオール（16.8 g、約 0.1 モル）、1 - ナフトール（7.2 g、0.005 モル）及びフェノール 9.4 g（0.1 モル）を、攪拌機、冷却器、ディーンスタクトラップ、温度監視装置及び N₂ 流込器を備えた 500 mL 四つ首丸底フラスコに入れた。140 g のジグリム及び 40 g のシクロペンチルメチルエーテルを加え、窒素下に 10 分間混合し、そして 1.50 g のトリフルオロメタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に 140 に 3 時間加熱した。反応後、このフラスコを室温に冷却した。この反応混合物を 1.4 リットルのメタノールと混合し、析出物を生成した。この析出物をブフナー漏斗を用いて濾過し、そして真空下に乾燥した。この粗製ポリマーをシクロペンチルメチルエーテル中に再溶解し、水で三回洗浄し、次いで 1.5 リットルのヘキサン中に注ぎ入れた。析出物が生じ、これを濾過し、ヘキサンで洗浄しそして真空下に乾燥した。16.0 g のポリマーが 37 % の収率で得られ、重量平均分子量 Mw は 3509、多分散性は 1.49 であった。

【0085】

例 29 : ポリ（アントラセン - co - 1 - ナフトール - co - フェノール - co - アダマンタンジオール）の合成

アントラセン（８．９ｇ、約０．０５モル）及び１，３－アダマンタンジオール（１６．８ｇ、約０．１モル）、１－ナフトール（７．２ｇ、約０．１モル）及びフェノール（９．４ｇ、約０．１モル）を、攪拌機、冷却器、ディーンスタークトラップ、温度監視装置及び N_2 流込器を備えた５００ｍＬの４つ首丸底フラスコに入れた。１４０ｇのジグリム及び４０ｇのシクロペンチルメチルエーテルを加え、窒素下に１０分間混合し、そして１．５０ｇのトリフルオロメタンスルホン酸を加えた。このフラスコを還流下に１４０℃に３時間加熱した。反応後、このフラスコを室温に冷却した。この反応混合物を１．４リットルのメタノールと混合し、析出物を生成した。この析出物をブフナー漏斗に通して濾過し、そして真空中に乾燥した。この粗製ポリマーをシクロペンチルメチルエーテル中に再溶解し、水で三回洗浄し、次いで１．５リットルのヘキサン中に注ぎ入れた。析出物が生じ、これを濾過し、ヘキサンで洗浄し、そして真空中に乾燥した。２０．０ｇのポリマーが５０％の収率で得られ、重量平均分子量 M_w は２９４６、多分散性は１．５７であった。

10

【００８６】

例３０～３２

例２４～２６の組成及び方法を、例２７、２８及び２９からのポリマーを用いて繰り返した。N及びK測定、並びに浸漬試験を行った。結果を表７に示す。

【００８７】

【表７】

表７：例２７～２９のポリマー

20

例／ポリマー例	M_w/P_d	収率 (%)	n/k	浸漬試験	A r Fシンナー 中へのポリマー 溶解性
30/27	2204/2.02	47	1.52/0.37	良好	良好
31/28	3509/1.49	37	1.47/0.50	良好	良好
32/29	2946/1.57	50	1.47/0.47	良好	良好

浸漬試験での良好とは、フィルムの効果的な架橋を意味する。

【図 1】

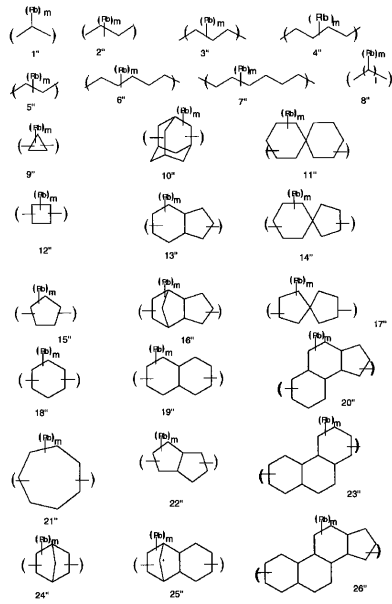
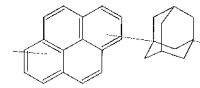
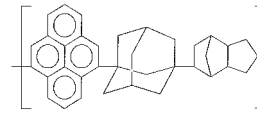


Figure 1

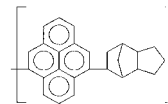
【図 2】



ポリマー1

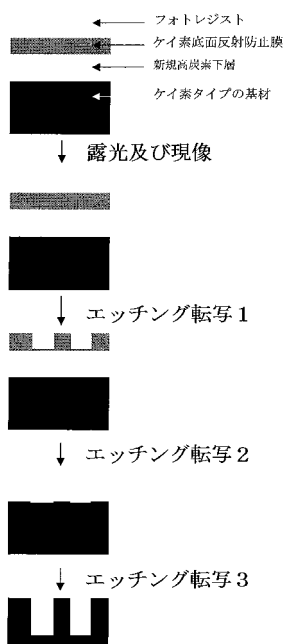


ポリマー2



ポリマー3

【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 フーリハン・フランシス
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07946、ミリントン、ミッドベイル・アベニュー、1
27
- (72)発明者 アブダラー・デイビッド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07924、バーナーズビル、サマセット・アベニュー、
3
- (72)発明者 ラーマン・エム・ダリル
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822、フレミントン、コンコード・リッジ・ロード
、42
- (72)発明者 マッケンジー・ダグラス
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 18045、イーストン、ダンベリー・ドライブ、4003
- (72)発明者 チャン・ルーチャー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08534、ベニントン、ブレイク・ドライブ、33
- (72)発明者 ティムコ・アレン・ジー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822、フレミントン、ロックタウン・フレミントン
・ロード、141
- (72)発明者 キム・ウーキュ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、セイント・ジョージス
・ロード、711
- (72)発明者 ルー・ビン・フン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、スティーブル・チェイ
ス・レイン、473

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 特開2002-014474(JP,A)
特開平11-249311(JP,A)
特表2010-524224(JP,A)
特開2007-199653(JP,A)
特開2001-160491(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11