

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3804792号
(P3804792)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/11 503

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/00

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30 574

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-584088 (P2002-584088)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月10日(2002.4.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/003576
 (87) 国際公開番号 W02002/086624
 (87) 国際公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)
 審査請求日 平成17年2月25日(2005.2.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-111230 (P2001-111230)
 (32) 優先日 平成13年4月10日(2001.4.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 粂 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉
 (72) 発明者 岸岡 高広
 富山県婦負郡婦中町笹倉635 日産化学
 工業株式会社 富山研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用反射防止膜形成組成物

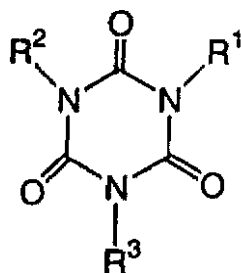
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物。

【請求項2】

式(1)：



式(1)

(式中、各 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。)で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする請求項1に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項3】

式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖を含む樹脂、該構造単位を側鎖を含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方を含む樹脂を成分とする請求項1に記載の反射

防止膜形成組成物。

【請求項 4】

式(1)の化合物がトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートである請求項2又は請求項3に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 5】

少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 6】

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜の形成方法。

10

【請求項 7】

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止膜上にフォトレジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングをすることにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ArFエキシマレーザを用いるリソグラフィープロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜形成組成物、並びに該反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法に関するものである。

20

背景技術

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線等の活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理することにより、デバイス表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ(248nm)からArFエキシマレーザ(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されている。

30

かかる反射防止膜としては、一般的に、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、-シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜とが知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、米国特許第5919599号明細書に記載された、架橋反応により作られるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許第5693691号明細書に記載された、同じく架橋反応により形成されるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が提案されている。

40

有機反射防止膜用材料の要求される、もしくは望まれる物性には、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと(レジスト溶剤に不溶であること)、塗布時又は加熱乾燥時に反射防止膜から上塗りレジスト中への低分子物質の拡散が生じないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc. SPIE, Vol. 3678, 174-185(1999)や、Proc. SPIE, Vol. 2195, 225-229(1994)に記載されている。

一方、特開平11-279523号には、芳香族化合物乃至脂環式化合物で置換されたト

50

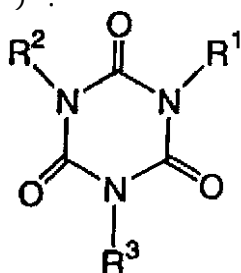
リス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレートを広域紫外線吸収剤に用いるという技術が記載されている。

発明の開示

本発明は、特に 193 nm の波長の照射光を微細加工に使用する際に効果的に反射を防止し、更にその後の除去プロセスの際に迅速に除去することができ、反射防止膜として大変有用な反射防止膜形成組成物を提供するものである。すなわち、本発明の目的は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜を提供すること、並びに該反射防止膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することにある。

本発明は第 1 の観点として、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物、

第 2 の観点として、式（1）：



式（1）

（式中、各 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。）で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする第 1 観点到記載の反射防止膜形成組成物、

第 3 の観点として、式（1）の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、該構造単位を側鎖に含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂が成分である第 1 観点到記載の反射防止膜形成組成物、

第 4 の観点として、式（1）の化合物がトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレートである第 2 観点到は第 3 観点到記載の反射防止膜形成組成物、

第 5 の観点として、少なくとも 2 個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む第 1 観点到乃至第 4 観点的いずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 6 の観点として、第 1 観点到乃至第 5 観点的いずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜の形成方法、

第 7 の観点として、第 1 観点到乃至第 5 観点的いずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止膜上にフォトレジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングを為すことにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、半導体装置の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明はシアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物である。

本発明に用いられるシアヌル酸若しくはその誘導体の分子量は、129 ～ 1000、好ましくは 129 ～ 600 である。また、シアヌル酸又はその誘導体から誘導される構造単位を含む樹脂は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状等により変動するが、重量平均分子量 200 ～ 1000000、好ましくは 1000 ～ 1000000 の樹脂である。

本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、0.1 ～ 50 重量％である。そして、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂の含有量は、全組成物 100 重量部に対して 0.1 ～ 50 重量部、好ましくは 1 ～ 30 重量部である。

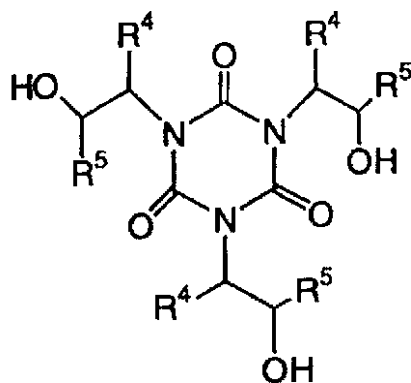
シアヌル酸又はその誘導体の成分は紫外光、特に 193 nm の紫外線の吸収により反射防止機能を発現するものである。

シアヌル酸又はその誘導体としては式(1)で表される化合物を用いることができる。式(1)で表されるシアヌル酸又はその誘導体からなる成分を樹脂と混合し溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。また、式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、同構造単位を側鎖に含む樹脂、又は同構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂を溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。

式(1)の化合物において、各 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基が例示される。ベンゼン誘導体基としてはフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基が例示される。ビニル誘導体基としてはエテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基が例示される。エポキシ誘導体基としては、グリシジル基、 α -メチル-グリシジル基が例示される。

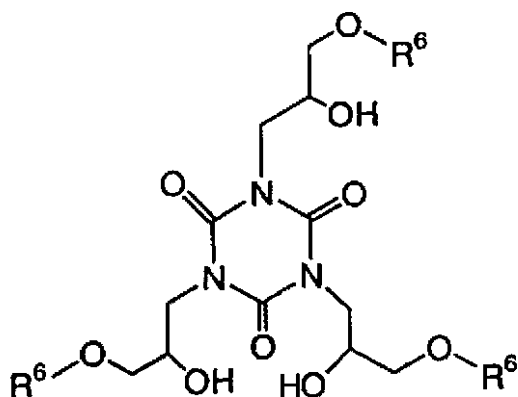
これらアルキル基、ベンゼン誘導体基、及びビニル誘導体基は、未置換の基の他、置換されていてもよく、その置換基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アシル基が例示される。特に好ましい置換基として水酸基が挙げられる。

式(1)の化合物としては、式(2)で表されるトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレート：



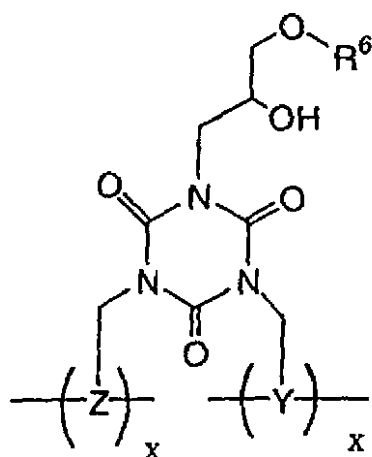
式(2)

式(3)：



式(3)

で表される化合物、及び式(4)：



式(4)

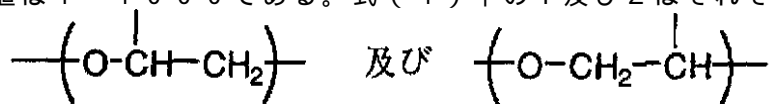
10

で表される化合物が挙げられる。

式(2)中の R^4 及び R^5 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等の炭素数6~14の芳香族基を表す。好ましいトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートには、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシブチル)イソシアヌレート、トリス(-メチル-2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート等が例示される。

また、式(3)及び式(4)中の R^6 はフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を表す。また、式(4)中の x の値は1~1000である。式(4)中の Y 及び Z はそれぞれ、

20



を表す。式(4)の化合物は、例えばトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートとフェノールを原料に重合して製造することができる。

式(1)の化合物としては、特に式(2)で示されるトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートを用いることが好ましい。

式(1)の化合物は樹脂との混合物の形態にて、或いは該化合物を化学結合させた樹脂の形態にて用いることができる。

30

本発明の反射防止膜形成組成物において、ケース1として樹脂と式(1)の化合物を混合して用いる場合は、基板への塗布、その乾燥、及び焼成により反射防止膜を形成する際に、式(1)の化合物と樹脂が、架橋剤を介して或いは直接に結合を生じる。

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては、式(1)の化合物を化学結合によって含ませた樹脂を含有させることができる。その場合、上記樹脂は式(1)の化合物から誘導される構造単位を樹脂の主鎖に含む樹脂でもよく、又は該構造単位を樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む樹脂であってもよい。

ケース2として式(1)の化合物から誘導される構造単位を前記樹脂の主鎖に含む場合は、式(1)の化合物中に存在するビニル基やエポキシ基によって、式(1)の化合物をモノマーとして重合することにより得られる。また、ケース3として式(1)の化合物と重合体を形成し得るモノマーとを共重合させた場合も、式(1)の化合物を樹脂の主鎖に形成させることもできる。

40

ケース4として式(1)の化合物から誘導される構造単位を、樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む場合は、式(1)の化合物中の官能基(例えば水酸基)と、樹脂中の官能基(例えば、水酸基やカルボキシル基)との反応により式(1)の化合物と樹脂を結合させることができる。

また、ケース1、ケース2、ケース3及びケース4を組み合わせることもできる。

上記ケース2の場合は、式(1)の化合物のみで樹脂が構成されることもある。ケース1、ケース2、ケース3及びケース4の場合は、式(1)の化合物と樹脂との割合は、重量

50

比で式(1)の化合物：樹脂 = 1 : 99 ~ 99 : 1 に調整することができる。式(1)の化合物の導入量の増大に伴い、反射防止膜として用いたときのドライエッチング速度が増加する。

上記ケース1~4において式(1)の化合物と共に用いられる樹脂は、架橋剤と結合するために水酸基やカルボキシル基を有していることが好ましい。

この樹脂としては、単独重合体であってもよいし、複数の共重合体であってもよい。そのモノマー種として次のものが挙げられる。スチレン類としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリ - メチルスチレン、ポリ p - メチルスチレン、ポリ o - メチルスチレン、ポリ p - メトキシスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニル安息香酸等が挙げられ、また、アクリル酸又はメタクリル酸或いはそれらの誘導体としては、ポリアクリル酸、ポリメ
10
タクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸等のカルボン酸類、ポリアクリル酸メチル、
ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸イソプロピル、ポリア
クリル酸 n - ブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸 n - ヘキシル、ポリア
クリル酸オクチル、ポリアクリル酸 2 - エチルヘキシル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリ
アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、ポリアクリル酸グリシジルエステル等のアクリル酸
エステル及び相当するメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ - N - メチロー
ルアクリルアミド、ポリジアセトンアクリルアミド等のアミド及び相当するメタクリル酸
アミド、またポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエチルビニルエーテル等が挙
げられる。特に、水酸基を有したポリアクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル及びそれに相当
20
するメタクリル酸エステル並びにカルボン酸を有したポリアクリル酸、ポリメタクリル酸
が好ましい。

本発明における樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体或いはグラフト共重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成する樹脂は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等、種々の方法が可能である。

本発明では上記樹脂以外に非架橋性のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエ
30
ステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を少な
くとも1個有する化合物である。

アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレートが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタクリレートが挙げられる。

アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、N - アルキルアクリルアミド、N - アリールアクリルアミド、N, N - ジアルキルアクリルアミド、N, N - ジアリールアクリルアミド、N - メチル - N - フェニルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルアクリルアミド、N - 2 - アセトアミドエチル - N - アセチルアクリルアミド等が挙げ
40
られる。

メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N - アルキルメタクリルアミド、N - アリールメタクリルアミド、N, N - ジアルキルメタクリルアミド、N, N - ジアリールメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド、N - メチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルメタクリルアミド等が
挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテルが挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテートが挙げられる。

スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲ
50

ンスチレン、ヒドロキシスチレン、カルボキシスチレンが挙げられる。

クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

並びに、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸或いはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。一般的には前記式(1)で示される化合物、又はそれと結合した樹脂と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物は、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤を含有することができる。そのような架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、エポキシ基を含有するポリマー系等の架橋剤が挙げられる。好ましくは、メトキシメチル化グリコールウリル、又はメトキシメチル化メラミン等の化合物であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル、又はヘキサメトキシメチルメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動するが、全組成物100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.01~10重量部、更に好ましくは0.1~5.0重量部である。

本発明の反射防止膜形成組成物は、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーク工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高めるといった目的で添加される。その具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、又はノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体が挙げられる。これらのレオロジー調整剤は、全組成物100重量部に対して通常30重量部未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板或いはレジストと反射防止膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするという目的で添加される。その具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物が挙げられる。これらの接着補助剤は、全組成物100重量部に対して通常5重量部未満、好ましくは2重量部未満の割合で配合される。

本発明の反射防止膜形成組成物は、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合することができる。そのような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチ

10

20

30

40

50

レンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の全組成物100重量部当たり通常0.2重量部以下、好ましくは0.1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

10

本発明において、上記樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロヘキサノン等が用いられる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組合せで使用される。

20

更に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

30

これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンがレベリング性の向上のために好ましい。

本発明の反射防止膜形成組成物を使用して形成したリソグラフィー用反射防止膜の上層として塗布されるレジストはネガ型、ポジ型のいずれも使用でき、その具体例としてはノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーとからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト等がある。

40

上記のポジ型フォトリソレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液

50

を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、更に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

次に本発明の反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜形成組成物を塗布した後、ベークして硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。また塗布後ベークする条件としては例えば $80 \sim 250$ で $1 \sim 120$ 分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、続いて現像、リンス、乾燥をすることにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

10

実施例

以下、本発明の実施例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

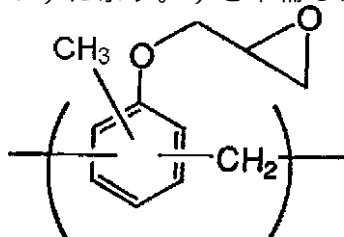
合成例 1（樹脂の合成）

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート90gをプロピレングリコールモノメチルエーテル455gに溶解させた後、反応液を 70 に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（純正化学（株）製品）0.9gを添加した。窒素雰囲気下で24時間撹拌した後、重合停止剤として4-メトキシフェノール（東京化成（株）製品）0.1gを添加した。得られた樹脂のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて得られた樹脂の重量平均分子量は71300であった。溶液中の固形分は20%であった。

20

合成例 2

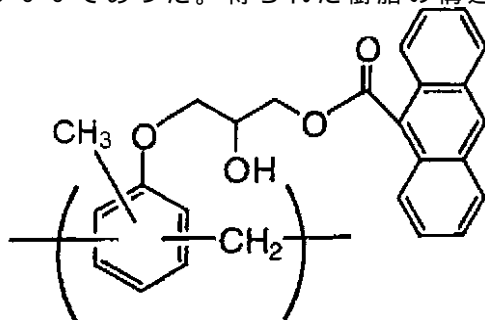
クレゾールノボラック樹脂（旭チバ（株）製品、商品名ECN1299、重量平均分子量3900、構造を式（5）に示す。）を準備した。



式（5）

30

上記クレゾールノボラック樹脂10gをプロピレングリコールモノメチルエーテル80gに添加し溶解させた。この溶解液に、9-アントラセンカルボン酸9.7gとベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.26gを添加した後、 105 で24時間反応させた。得られた高分子樹脂のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にてその重量平均分子量は5600であった。得られた樹脂の構造を式（6）に示す。



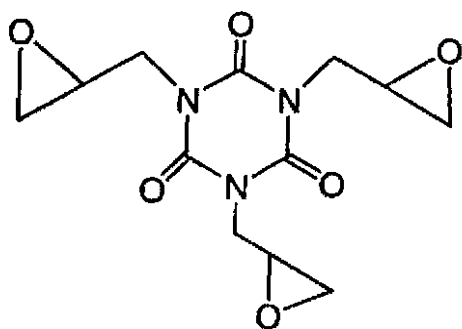
式（6）

40

合成例 3

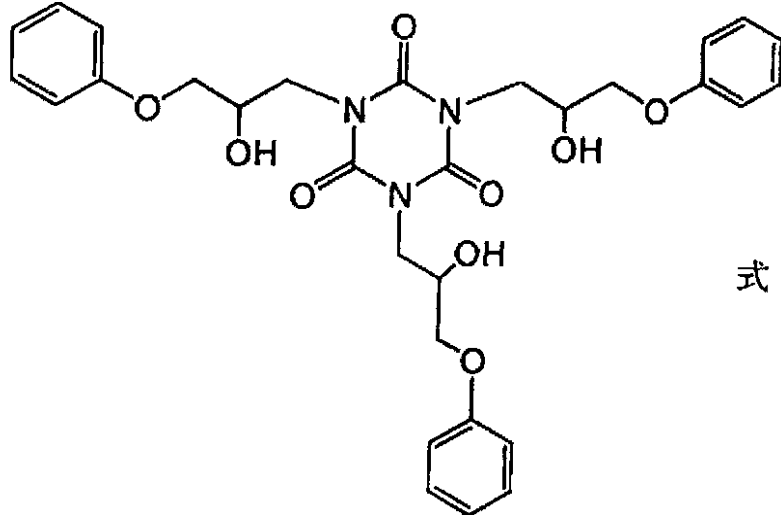
トリス-（2,3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート（日産化学工業（株）製品、商品名テピック、構造を式（7）に示す。）を準備した。

50



式 (7)

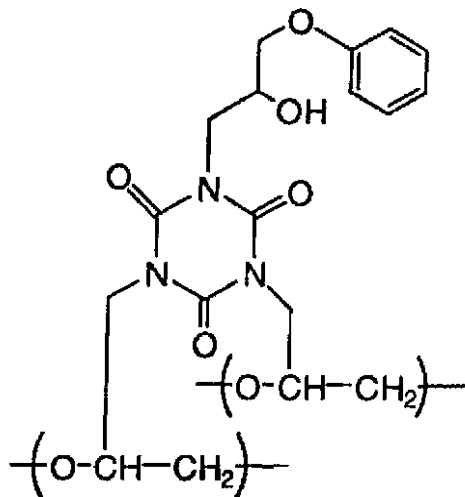
上記トリス - (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート 3 . 0 g をキシレン 7 . 0 g に添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール 2 . 8 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0 . 17 g を添加した後、140 で 24 時間反応させた。反応後放冷し、析出してきた結晶を濾過した後、イソプロピルアルコール / アセトン = 9 / 1 の混合溶媒で再結晶を行うことにより精製した。得られた化合物の構造を式 (8) に示す。



式 (8)

合成例 4

トリス - (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート 10 . 0 g をキシレン 24 . 0 に添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール 3 . 2 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0 . 57 g を添加した後、140 で 24 時間反応させた。反応後放冷し、析出してきたポリマーを濾過した後、キシレンで洗浄し、その後乾燥させた。得られたポリマー化合物の構造を式 (9) に示す。このポリマーの重量平均分子量は 3000 であった。

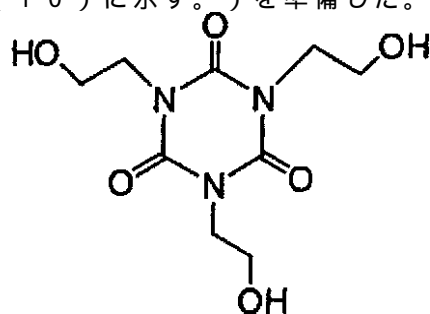


式 (9)

合成例 5

トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート (日産化学工業 (株) 製品、商品名タ

ナック、構造を式(10)に示す。)を準備した。



式(10)

実施例 1

0.4 g のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例 1 で得た 1.2 g のポリ 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液 6 g、架橋剤として 0.4 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として 0.04 g の p-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 g を加えた後、この混合液を孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205 で 1 分間加熱し、反射防止膜(膜厚 0.08 μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nm での屈折率 n は 1.76 であり、光学吸光係数 k は 0.11 であった。

10

実施例 2

0.8 g のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例 1 で得た 0.8 g のポリ 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液 4 g、架橋剤として 0.4 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として 0.04 g の p-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 g を加えた後、この混合液を孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205 で 1 分間加熱し、反射防止膜(膜厚 0.08 μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nm での屈折率 n は 1.76 であり、光学吸光係数 k は 0.17 であった。

20

30

実施例 3

1.2 g のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例 1 で得た 0.4 g のポリ 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液 2 g、架橋剤として 0.4 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として 0.04 g の p-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 g を加えた後、この混合液を孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205 で 1 分間加熱し、反射防止膜(膜厚 0.08 μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nm での屈折率 n は 1.87 であり、光学吸光係数 k は 0.23 であった。

40

実施例 4

合成例 1 で得た 0.8 g のポリ 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液 4.0 g、合成例 3 で得た化合物を 0.8 g、架橋剤として 0.4 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として 0.04 g の p-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを 35 g を加えた後、この混合液を孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205 で 1 分

50

間加熱し、反射防止膜（膜厚 $0.08\ \mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、 $193\ \text{nm}$ での屈折率 n は 1.80 であり、光学吸光係数 k は 0.38 であった。

実施例 5

合成例 4 で得た化合物を $1.6\ \text{g}$ 、架橋剤として $0.4\ \text{g}$ のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として $0.04\ \text{g}$ の p -トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを $35\ \text{g}$ を加えた後、この混合液を孔径 $0.10\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 $0.05\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205°C で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 $0.08\ \mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、 $193\ \text{nm}$ での屈折率 n は 1.96 であり、光学吸光係数 k は 0.65 であった。

10

比較例 1

上記合成例 2 で得た $2\ \text{g}$ の樹脂を有する溶液 $10\ \text{g}$ 、架橋剤として $0.53\ \text{g}$ のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として $0.05\ \text{g}$ の p -トルエンスルホン酸 1 水和物を混合し、更に溶媒の $14.3\ \text{g}$ の乳酸エチル、 $1.13\ \text{g}$ のプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び $2.61\ \text{g}$ のシクロヘキサノンに溶解させ 9% 溶液とした後、この混合液を孔径 $0.10\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 $0.05\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205°C で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 $0.23\ \mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、 $193\ \text{nm}$ での屈折率 n は 1.60 であり、光学吸光係数 k は 0.47 であった。

20

試験例 1

実施例 1 ~ 5、及び比較例 1 で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205°C で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 $0.23\ \mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜をレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

30

実施例 1 ~ 5、及び比較例 1 で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205°C で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 $0.23\ \mu\text{m}$ ）を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用反射防止膜の上層として、市販のレジスト溶液（住友化学社製、PAR710 等）をスピナーにより塗布した。これをホットプレート上で 130°C で 1 分間加熱し、次いでレジストを露光した後、そのポストイクスポージャバークを 130°C で 1.5 分間行った。レジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し、実施例 1 ~ 3、及び比較例 1 で得たリソグラフィー用反射防止膜とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

そしてこれらを同一条件下でドライエッチングを行った。ドライエッチング選択性は、フォトリソのドライエッチング速度を 1.00 としたときの、反射防止膜のドライエッチング速度を示したものである。

40

表 1

	屈折率 (n 値)	光学吸光係数 (k 値)	ドライエッチ選択性
実施例 1	1. 7 6	0. 1 1	1. 6 4
実施例 2	1. 7 6	0. 1 7	1. 8 3
実施例 3	1. 8 7	0. 2 3	2. 1 6
実施例 4	1. 8 0	0. 3 8	1. 4 7
実施例 5	1. 9 6	0. 6 5	1. 4 8
比較例 1	1. 6 0	0. 4 7	0. 8 8

10

ドライエッチングに使用されるガス組成は CF_4 で行った。実施例 1 の反射防止膜形成組成物から得られた反射防止膜のエッチング特性は、比較例 1 の既存の反射防止膜に比較して高く、特に実施例 3 ではシアヌル酸誘導体の導入量の増大に伴いエッチングの速度が増加することを確認した。

反射防止膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高いことの必要性は、反射防止膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程において、反射防止膜のドライエッチングの方がフォトレジストのドライエッチングよりもより速く進行することにより、フォトレジストの膜減りを抑え、効率的に反射防止膜を除去することができ、従って、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写することができる点にある。この点で実用的な屈折率と光学吸光係数を有し、しかも高いドライエッチング速度を保持する反射防止膜を得るためには、本発明の組成よりなる反射防止膜形成組成物の使用が大変有効である。特に式 (1) の化合物の中でフェニル基や脂環構造等の官能基を分子内に含まないトリス (ヒドロキシアルキル) イソシアヌレートは高いドライエッチング速度を得る点でとりわけ有効である。

20

産業上の利用分野

本発明により、高いドライエッチング速度を有する反射防止膜を形成することができる組成物が提供される。得られた反射防止膜は、反射防止効果が高いだけでなく、下地基板のドライエッチングプロセス時における迅速な除去が可能である。

30

本発明により、レジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、高い反射光防止効果を持ち、更にレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、高解像力及びレジスト膜厚依存性に優れた反射防止膜材料用組成物を得ることができ、かつ該組成物の使用により優れたレジストパターンを基板上に形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 荒瀬 慎哉

千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

(72)発明者 水沢 賢一

富山県婦負郡婦中町笹倉6-3-5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 国際公開第99/17161(WO,A1)

特開平10-204110(JP,A)

特開平11-218920(JP,A)

特開平11-279523(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G03F 7/11

C08K 5/00

H01L 21/027