(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-82682
(P2019-82682A)
(43)公開日　令和1年5月30日(2019.5.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503	2H197
G03F 7/20	(2006.01)	G03F	7/20	521	2H225
C08G 63/685	(2006.01)	C08G	63/685		4J029

審査請求 有　請求項の数 15　ＯＬ　外国語出願　（全 29 頁）

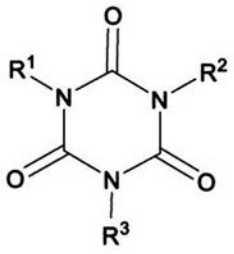
(21)出願番号　特願2018-194112 (P2018-194112)
(22)出願日　平成30年10月15日 (2018.10.15)
(31)優先権主張番号　15/800,002
(32)優先日　平成29年10月31日 (2017.10.31)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　509266480
ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド
大韓民国　３３１－９８０　チュンチョンナム－ド　チョナン－シ　ソブク－ク　３コンダン　１－ロ　５６
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72)発明者　ジュン－ジュン・リー
大韓民国　キョンギ－ド　ファソン　ドンタンバンソク－ロ　１０４　ドン　２４０３　ホ　２６４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フォトレジストと共に使用するための下地コーティング組成物

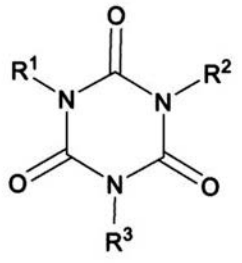
(57)【要約】　（修正有）
【課題】標準的なプラズマエッチャントにおいてエッチング速度を高めることができる反射防止組成物を含む、新規組成物及び方法を提供する。
【解決手段】フォトレジストレリーフ像を形成するための方法であって、ａ）基板上に、式（Ｉ）：



（Ｉ）

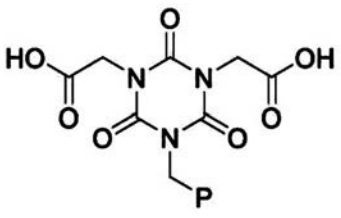
であって、式中、Ｒ１、Ｒ２、及びＲ３が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、Ｒ１、Ｒ２、及びＲ３のうちの少なくとも１つが、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含むコーティング組成物の層を塗布することと、ｂ）コーティング組成物層上にフォトレジスト組成物の層を塗布することと、を含む、方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
フォトレジストレリーフ像を形成するための方法であって、
ａ）基板上に、
下記式（Ｉ）：
【化１】



（Ｉ）

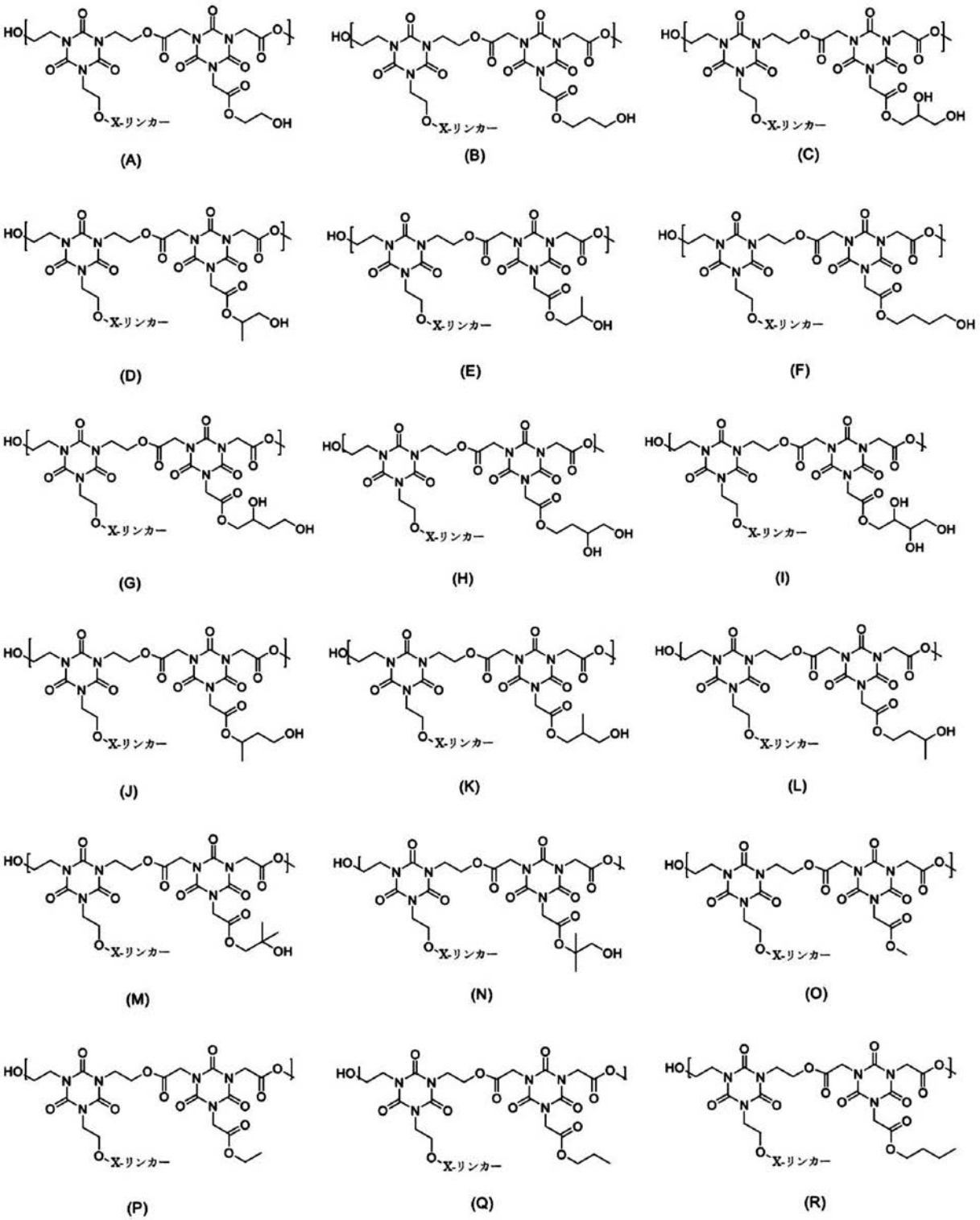
であって、式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含むコーティング組成物の層を塗布することと、
ｂ）前記コーティング組成物層上にフォトレジスト組成物の層を塗布することと、を含む、方法。
【請求項２】
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、－－ＣＨ$_{2}$（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}の各々が、水素以外である、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも２つが、－ＣＨ$_{2}$（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、１）－ＣＨ$_{2}$（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒ以外であり、２）１つ以上の酸素原子を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記樹脂が、下記式（ＩＩ）：
【化２】



（ＩＩ）

であって、式中、Ｐが、水素または非水素置換基である、式（ＩＩ）のモノマーの反応から得られる重合された基を含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記樹脂が、架橋剤単位をさらに含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記樹脂が、括弧内に示される以下の構造：

【化３】



のうちの１つ以上を含み、各構造において、Ｘ－リンカーが、非水素置換基である、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。

【請求項９】

Ｘ－リンカーが、架橋可能な部分である、請求項８に記載の方法。

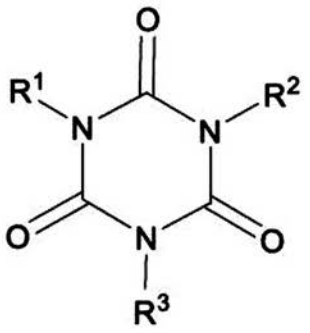
【請求項１０】

前記ポリマーが、７以上の大西パラメータ値を有する、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１１】

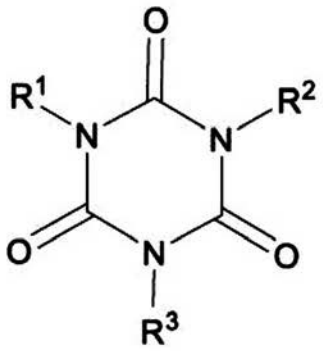
前記コーティング組成物が、前記樹脂とは異なる架橋剤成分をさらに含む、請求項１～

１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記フォトレジスト組成物が、活性化放射線で画像化され、前記画像化されたフォトレジスト組成物層が現像されてフォトレジストレリーフ像を提供する、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
前記コーティング組成物層が、前記フォトレジスト組成物層を塗布する前に熱処理される、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
コーティングされた基板であって、
ａ）
１）下記式（Ｉ）：
【化４】



（Ｉ）

であって、式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、－ＣＸＹ（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂と、
２）置換イソシアヌレート化合物と、を含む、コーティング組成物と、
ｂ）前記コーティング組成物層上のフォトレジスト組成物の層と、をその上に有する基板を含む、コーティングされた基板。
【請求項１５】
オーバーコーティング用フォトレジスト組成物と共に使用するための反射防止コーティング組成物であって、
１）下記式（Ｉ）：
【化５】



（Ｉ）

であって、式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含む、反射防止コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、標準的なプラズマエッチャントにおいてエッチング速度を高めることができる反射防止組成物を含む、新規組成物及び方法に関する。本発明の好ましい反射防止コーティング組成物は、従来の組成物と比較して減少した炭素含有量を有する。
【背景技術】
【０００２】
フォトレジストは、基板に像を転写するための感光性膜である。それらは、ネガまたはポジ像を形成する。基板上にフォトレジストをコーティングした後、このコーティングをパターン化されたフォトマスクを介して紫外線等の活性化エネルギー源に暴露して、フォトレジストコーティングに潜像を形成する。フォトマスクは、その下の基板に転写されることが所望される像を画定する、活性化放射線に対して不透明な領域と透明な領域とを有する。レリーフ像は、レジストコーティング中の潜像パターンの現像によって提供される。
【０００３】
既知のフォトレジストは、多くの既存の商業的用途に十分な解像度及び寸法を有する特徴を提供することができる。しかし、他の多くの用途に、サブミクロン寸法の高解像度像を提供することができる新規フォトレジスト及び関連材料及びプロセスの必要性が存在する。
【０００４】
フォトレジストを露光するために使用される活性化放射線の反射が、しばしばフォトレジスト層にパターン化された像の解像度に限界をもたらす。基板／フォトレジスト界面からの放射の反射は、フォトレジストにおける放射強度の空間的変動を生じ、現像時にフォトレジストの線幅が不均一になる可能性がある。放射線はまた、露光が意図されていないフォトレジストの領域に基板／フォトレジスト界面から散乱する可能性があり、その結果、同様に線幅の変動が生じる。散乱及び反射の量は、典型的には領域ごとに変化し、結果的に線幅の不均一性がさらに生じる。基板のトポグラフィの変化もまた、解像限界の問題を引き起こす可能性がある。
【０００５】
反射された放射の問題を低減するために使用される１つの手法は、基板表面とフォトレジストコーティング層との間に配置された放射吸収層の使用である。そのような層は、反射防止層または反射防止組成物とも呼ばれている。ＵＳ９，５４１，８３４、ＵＳ２０１５／０２１２４１４、ＵＳ６，７６７，６８９Ｂ２、ＵＳ６，８８７，６４８Ｂ２、及びＵＳ８，６２３，５８９を参照されたい。また、米国特許８，５０１，３８３、８，５０７，１９２、及び７，１８３，０３７を参照されたい。
【０００６】
従来の下地の反射防止コーティング組成物は、多くの反射防止用途に有効であり得ることが判明しているが、それらの従来の組成物はまた、いくつかの潜在的な性能上の制限をもたらす可能性がある。
【０００７】
特に、下地の反射防止コーティング組成物のエッチング速度は、問題となり得る。下地の反射防止コーティング組成物層をプラズマエッチングして基板（例えば、マイクロエレクトロニクスウエハ）表面を露出させる間に、プラズマエッチングはまた、上にある現像されたフォトレジストマスクを除去する。露出した基板表面の処理中に機能するためにＡＲＣが完了した後、レジストマスクの有効厚さが残らなければならない。しかしながら、ＡＲＣ層を除去するのに必要な時間が長くなると、フォトレジストマスクの劣化の程度もまた増加する。これは非常に望ましくない。
【０００８】
可能な限り薄いフォトレジスト層の塗布を可能にするために、フォトレジスト劣化を最

小限に抑える必要がある。より薄いレジスト層は、パターン化された像の最大解像度を提供することが望ましいことが多い。下地の反射防止コーティング組成物のエッチング中に望ましくない膜厚減少（ＵＦＴＬ）が重要である場合、エッチングプロセスの終わりに有効な厚さのレジストマスクが残るように、より厚いレジスト層を塗布しなければならない。

【０００９】

したがって、オーバーコーティングされたフォトレジスト層と共に使用するための新規反射防止コーティング組成物を有することが望ましい。より速いエッチング速度によってフォトレジストの劣化を最小限に抑える新規反射防止コーティング組成物を有することが特に望ましい。

【発明の概要】

【００１０】

本発明者らは、１９３ｎｍ有機底部反射防止コーティング（ＢＡＲＣ）としての使用に特に適した、新規方法、コーティングされた基板、及び反射防止コーティング組成物を発見した。フォトレジストは、本発明の反射防止コーティング組成物のコーティング層上に塗布される。

【００１１】

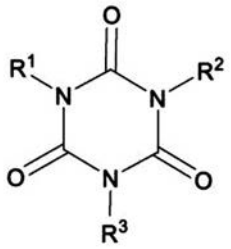
特に好ましい下地コーティング組成物は、F_2／O_2プラズマエッチャントなどのプラズマエッチャントにおけるエッチング速度を高めることができる。

【００１２】

好ましい態様では、下記式（Ｉ）：

【００１３】

【化１】



（Ｉ）

【００１４】

であって、式中、R^1、R^2、及びR^3が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、R^1、R^2、及びR^3のうちの少なくとも１つが、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、ハロゲンまたは任意で置換されたアルキルもしくは任意で置換されたアルコキシなどの水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含む下地コーティング組成物が提供される。ｂ）コーティング組成物層上にフォトレジスト組成物の層を塗布すること。しばしば、Ｘ及びＹの一方または両方が水素である場合、すなわち、R^1、R^2、及びR^3のうちの少なくとも１つが－CH_2（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒである場合が好ましい。

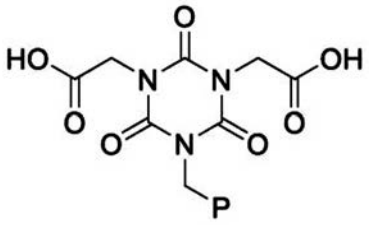
【００１５】

１つの好ましい態様では、式（Ｉ）において、R^1、R^2、及びR^3の各々は、水素以外である。特に好ましい態様では、R^1、R^2、及びR^3のうちの少なくとも２つは、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒは、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹは、各々独立して、ハロゲンまたは任意で置換されたアルキルもしくは任意で置換されたアルコキシなどの水素または非水素置換基である。好ましくは、R^1、R^2、及びR^3のうちの少なくとも１つは、１）－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒ以外であり、２）１つ以上の酸素原子を含む。

【００１６】

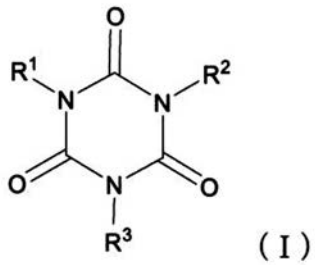
好ましい態様では、好ましい樹脂は、以下の式（ＩＩ）：

【００１７】
【化２】



（ＩＩ）

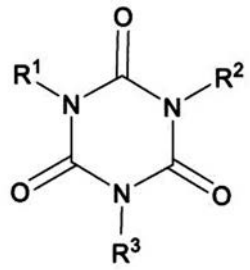
【００１８】
であって、式（ＩＩ）において、Ｐが、水素または非水素置換基であり、適切には、例えば、任意で置換されたアルコキシ、任意で置換されたアルキル、または任意で置換されたカルボキシ（例えば、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＨ）であり得る、式のモノマーの反応から得られる重合された基を含むことができる。
【００１９】
樹脂は、共有結合架橋剤単位、すなわち、塗布されたコーティング層の熱的加熱（例えば、１５０℃、６０秒間）などに反応して、樹脂間に共有結合を形成するか、さもなければ塗布された組成物層を硬化させる、樹脂単位をさらに含むことができる。
【００２０】
樹脂は、適切には、大西パラメータ数が７以上、例えば、７．２、７．３、７．４、７．５、７．６、７．７、７．８、７．９、８．０、または８．４５以上であり得る。ここでいう大西パラメータ数とは、樹脂の総原子数（水素を含まない）を、樹脂の酸素及び窒素原子の総数より少ない樹脂の炭素原子の総数で除した値として計算される。
【００２１】
特定の態様では、下地コーティング組成物は、樹脂とは異なる架橋剤成分を適切に含むことができる。
【００２２】
好ましくは、オーバーコートされたフォトレジスト組成物は、活性化放射線で画像化されてもよく、画像化されたフォトレジスト組成物層は、フォトレジストレリーフ像を提供するように現像される。議論したように、コーティング組成物層は、フォトレジスト組成物層を塗布する前に適切に熱処理され得る。
【００２３】
本明細書でさらに提供されるのは、その上にａ）１）下記式（Ｉ）：
【００２４】
【化３】



（Ｉ）

【００２５】
であって、式中、R^1、R^2、及びR^3が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、R^1、R^2、及びR^3のうちの少なくとも１つが、－（ＣＸＹ）（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別のポリマー単位への結合であり、Ｘ及びＹが、各々独立して、ハロゲンまたは任意で置換されたアルキルもしくは任意で置換されたアルコキシなどの水素または非水素置換基である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含むコーティング組成物と、ｂ）コーティング組成物層上のフォトレジスト組成物の層と、を有する基板を含む、

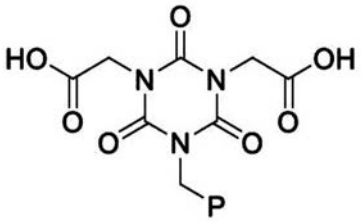
コーティングされた基板である。
【００２６】
ａ）下地コーティング組成物を半導体基板のような基板上に塗布することと、ｂ）その上にフォトレジスト組成物層を塗布することと、を含む、フォトレジストレリーフ像を形成するための方法も、本明細書において提供される。
【００２７】
本発明の他の態様を以下に開示する。
【発明を実施するための形態】
【００２８】
好ましい態様では、フォトレジストレリーフ像を形成する方法が本明細書において提供される。一態様では、方法は、基板上にコーティング組成物の層を塗布することと、コーティング組成物層上にフォトレジスト組成物の層を塗布することと、を含むことができる。別の好ましい態様では、基板と、コーティング組成物と、コーティング組成物層上のフォトレジスト組成物の層と、を含む、コーティングされた基板が本明細書において提供される。さらに好ましい態様では、オーバーコーティング用フォトレジスト組成物と共に使用するため樹脂を含む反射防止コーティング組成物が本明細書において提供される。
【００２９】
コーティング組成物層
１つの好ましい態様では、コーティング組成物またはコーティング組成物層は、リソグラフィ技術において反射率制御及びフォトレジスト膜と基板との間の界面接着改善のための重要な下層の１つであることが知られている、１９３ｎｍ有機底部反射防止コーティング（ＢＡＲＣ）を形成することができる。最近では、マイクロスケールパターニングのためのフォトレジスト（ＰＲ）の限界寸法が縮小されるにつれて、より悪いＰＲアスペクト比によって生じる物理的パターンの崩壊を改善するためにＰＲ厚さが減少し、したがって、低減したＰＲ厚さでエッチング選択性を改善し、低速Ｅ／Ｒによるエッチングバイアスを最小化する、より速いエッチング速度（Ｅ／Ｒ）性能のために、ハードマスクとしての有機ＢＡＲＣが必要となっている。
【００３０】
一態様では、コーティング組成物は、以下の式（Ｉ）：
【００３１】
【化４】



（Ｉ）

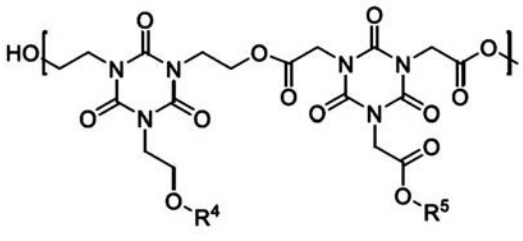
【００３２】
であって、式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}が、各々独立して、水素または非水素置換基であり、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つが、－ＣＨ$_{2}$Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒが、別の樹脂単位への結合である、式の構造を含む繰り返し単位を含む樹脂を含むことができる。コーティング組成物層上にフォトレジスト組成物の層を塗布すること。
【００３３】
特定の好ましい態様では、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}の各々は、水素以外である。１つの好ましい態様では、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも２つは、－ＣＨ$_{2}$（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒであり、Ｒは、別のポリマー単位への結合である。１つの好ましい態様では、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}のうちの少なくとも１つは、１）－ＣＨ$_{2}$（Ｃ＝Ｏ）Ｏ－Ｒ以外であり、２）１つ以上の酸素原子を含む。

【００３４】
好ましくは、ポリマーは、１９３ｎｍ液浸リソグラフィにおいて減少した反射率を提供することができる。
【００３５】
上述のように、好ましい樹脂は、以下の式（ＩＩ）：
【００３６】
【化５】



（ＩＩ）

【００３７】
であって、式（ＩＩ）において、Ｐが、水素または非水素置換基であり、適切には、例えば、任意で置換されたアルコキシ、任意で置換されたアルキル、または任意で置換されたカルボキシ（例えば、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＨ）であり得る、式のモノマーの反応から得られる重合された基を含むことができる。
【００３８】
例示的な実施形態では、下地コーティング組成物の好ましい樹脂は、下記式（ＩＩＩ）の括弧内に示される構造を含むことができる。
【００３９】
【化６】



（ＩＩＩ）

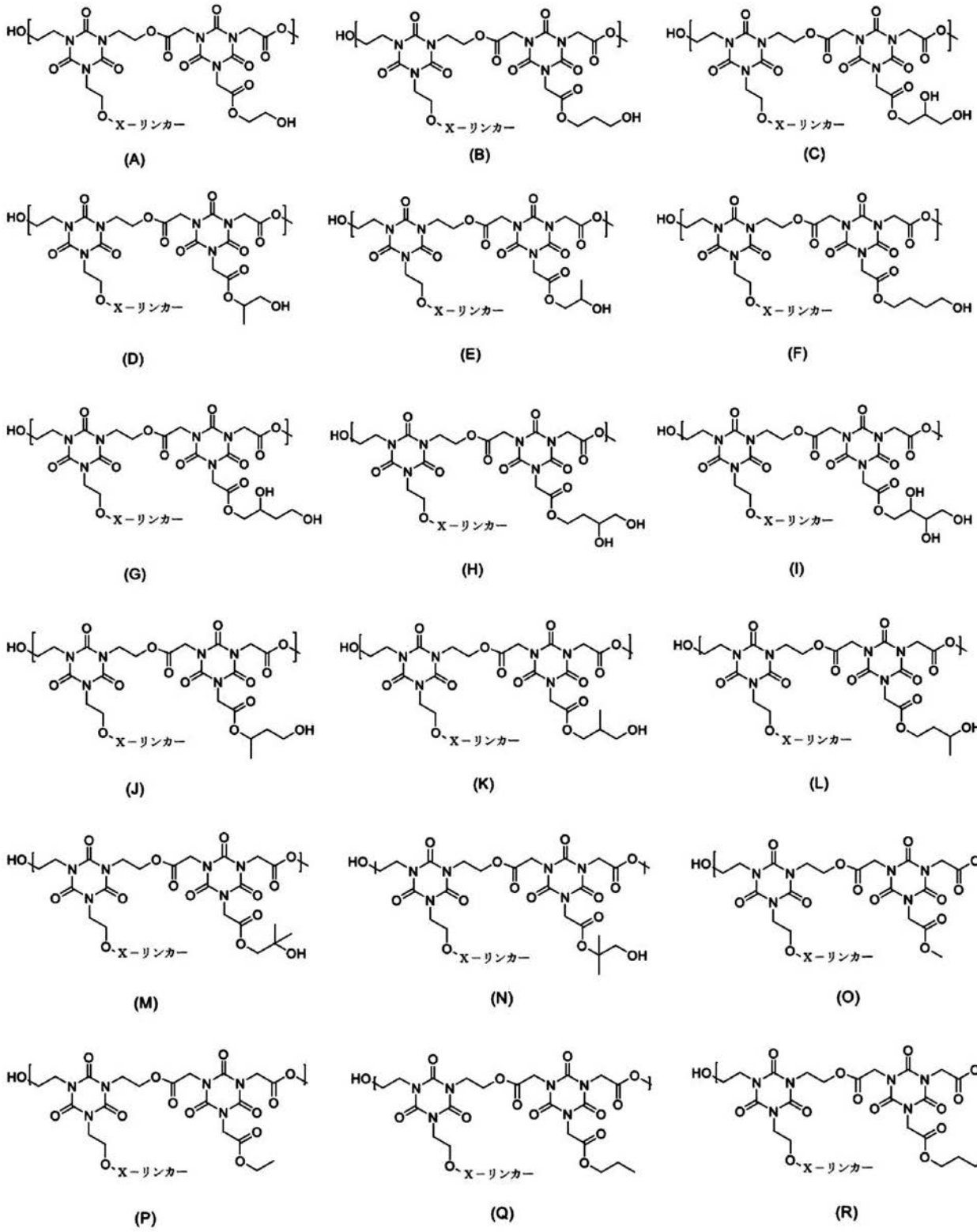
【００４０】
式（ＩＩＩ）において、R^4は、特に熱処理（例えば、１５０℃で６０秒間）の際に樹脂間で架橋または共有結合を形成することができる基であり、R^5は、適切には、任意で置換されたアルキル、任意で置換されたアルコキシ、または任意で置換された炭素環式アルキルなどの水素または非水素置換基であり、１つ、２つ、または３つのヒドロキシル基は、こうしたアルキル、アルコキシ、または炭素環式アリールの好ましい置換基である。好ましいR^4基には、グリコールウリルなどの窒素含有部分が含まれる。
【００４１】
上記式（Ｉ）、（ＩＩ）、及び（ＩＩＩ）において、適切な非水素置換基は、例えば、任意で置換されたＣ１－２０アルキル、任意で置換されたＣ１－２０アルコキシ、例えば、任意で置換されたアルキル（例えば、任意で置換されたＣ１－１０アルキル）、好ましくはアリルのような２～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたアルケニルまたはアルキニル、好ましくは１～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたケトン、好ましくは１～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたアルキルチオ、好ましくは１～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたアルキルスルフィニル、好ましくは１～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたアルキルスルホニル、（Ｒ’がＨまたはＣ１－８アルキルであり、光酸と実質的に非反応性のエステルを含む、－ＣＯＯＲ’などの基を含む）好ましくは１～約２０個の炭素原子を有する任意で置換されたカルボキシ、等であり得る。

【００４２】
上記の式（Ｉ）、（ＩＩ）、及び（ＩＩＩ）を含み、本明細書で論じられるように、種々の置換基は、適切には、任意で置換されていてもよい。「置換された」置換基は、１つ以上の利用可能な位置、典型的には１つ、２つ、または３つの位置で、例えば、ハロゲン（特にＦ、Ｃｌ、またはＢｒ）、シアノ、ニトロ、$Ｃ_{1-8}$アルキル、$Ｃ_{1-8}$アルコキシ、$Ｃ_{1-8}$アルキルチオ、$Ｃ_{1-8}$アルキルスルホニル、$Ｃ_{2-8}$アルケニル、$Ｃ_{2-8}$アルキニル、ヒドロキシル、ニトロ、アルカノイル、例えば、$Ｃ_{1-6}$アルカノイル、例えば、アシル、ハロアルキル、特に$Ｃ_{1-8}$ハロアルキル、例えば、$ＣＦ_{3}$、Ｒ及びＲ’が任意で置換された$Ｃ_{1-8}$アルキルである、－ＣＯＮＨＲ、－ＣＯＮＲＲ’、－ＣＯＯＨ、ＣＯＣ、＞Ｃ＝Ｏ、等のような、１つ以上の適切な基によって置換され得る。

【００４３】
好ましい実施形態では、本発明の下地コーティング組成物の樹脂は、以下の式（Ａ）～（Ｒ）：

【００４４】

【化７】



【００４５】

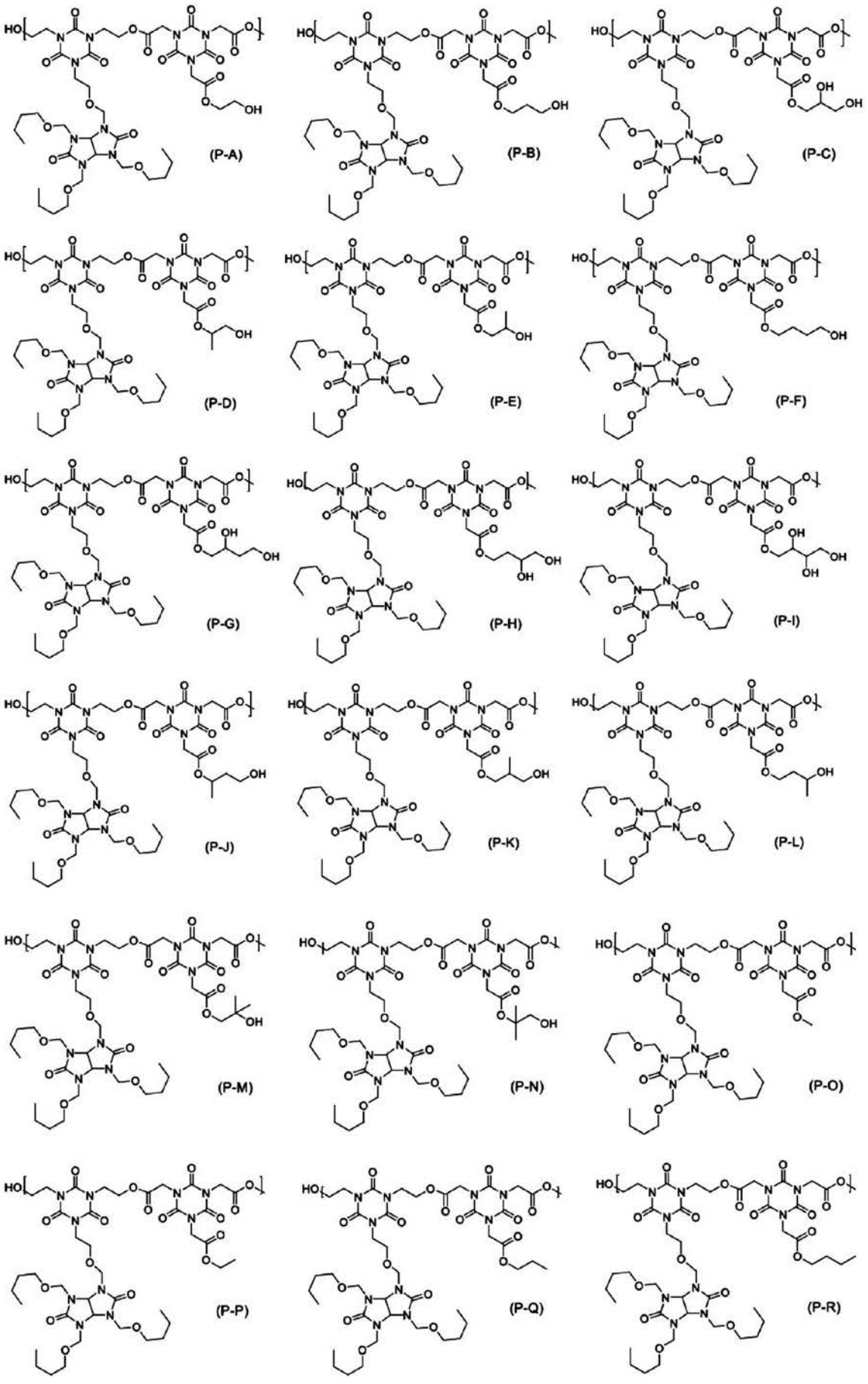
のいずれかの括弧内に示される構造を含む１つ以上の繰り返し単位を含むことができ、上記の構造（Ａ）～（Ｒ）において、「Ｘ－リンカー」は、熱処理（例えば、１７０℃、６０秒間）中に他の樹脂単位と反応することができる部分、例えば、グリコールウリルなどを示す。

【００４６】

特定の実施形態では、本発明の下地コーティング組成物の樹脂は、以下の式（Ｐ－Ａ）～（Ｐ－Ｒ）のいずれかの括弧内に示される構造を含む１つ以上の繰り返し単位を含むこ

とができる。
【００４７】

【化８】



【００４８】

好ましい実施形態では、本明細書に記載の繰り返し単位を含む樹脂は、樹脂を含む下地コーティング組成物のエッチング速度（Ｅ／Ｒ）を高めることができる。

【００４９】

本発明の下地コーティング組成物の特に好ましい樹脂は、ポリエステル結合を含むことができる。ポリエステル樹脂は、１つ以上のポリオール試薬と１つ以上のカルボキシ含有化合物（例えば、カルボン酸、エステル、無水物など）との反応によって容易に調製することができる。適切なポリオール試薬は、ジオール、グリセロール、及びトリオールが挙げられ、例えば、ジオールがエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、シクロブチルジオール、シクロペンチルジオール、シクロヘキシルジオール、ジメチロールシクロヘキサンなどのジオール類、及びグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのトリオール類等が挙げられる。

【００５０】

議論したように、本発明の下地コーティング組成物の好ましい樹脂は、シアヌレート（イソシアヌレートを含む）単位を含むことができる。ポリエステル結合及びシアヌレート単位を含む樹脂が特に好ましい。

【００５１】

本発明の下地コーティング組成物の好ましい樹脂は、約１，０００～約１０，０００，０００ダルトン、より典型的には約２，０００～約１０，０００ダルトンの重量平均分子量（Ｍｗ）、及び約５００～約１，０００，０００ダルトンの数平均分子量（Ｍｎ）を有するものである。本発明の組成物の樹脂の分子量（ＭｗまたはＭｎのいずれか）は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって適切に決定される。

【００５２】

樹脂成分は、多くの好ましい実施形態では下地コーティング組成物の主要な固体成分である。例えば、１つまたは樹脂は、コーティング組成物の全固形分に基づいて５０～９９．９重量％、より典型的にはコーティング組成物の全固形分に基づいて８０または８５～９５、９８または９９＋（またはさらには１００）重量％で適切に存在してよい。本明細書で言及されるように、コーティング組成物の固形物は、溶媒キャリアを除くコーティング組成物の全ての材料を指す。

【００５３】

本発明の下地反射防止組成物に使用するのに適切で好ましい樹脂は、容易に調製することができる。例えば、ポリエステルシアヌレート樹脂を提供するイソシアヌレート試薬の反応について以下に詳述する、実施例１を参照されたい。

【００５４】

上述のように、特定の実施形態において、本発明のコーティング組成物は、樹脂に加えてまたは樹脂成分として、架橋剤を含んでもよい。例えば、コーティング組成物は、Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓによって製造され、Ｃｙｍｅｌ　３００、３０１、３０３、３５０、３７０、３８０、１１１６及び１１３０の商品名で販売されているメラミン樹脂を含むメラミン材料のようなアミン系架橋剤、Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手可能なグリコールウリル類を含むグリコールウリル類、及びＣｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから Ｃｙｍｅｌ　１１２３及び１１２５の名称で入手可能なベンゾクアナミン（ｂｅｎｚｏｑｕａｎａｍｉｎｅ）樹脂及びＣｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから Ｐｏｗｄｅｒｌｉｎｋ　１１７４及び１１９６の名称で入手可能な尿素樹脂のような樹脂を含むベンゾクアナミン及び尿素系材料を含んでいてもよい。このようなアミン系樹脂は、市販されていることに加えて、例えば、アルコール含有溶液中のアクリルアミドまたはメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドとの反応により、あるいはＮ－アルコキシメチルアクリルアミドまたはメタクリルアミドと他の適切なモノマーとの共重合によって調製してもよい。

【００５５】

特に反射制御用途のための、本発明のコーティング組成物は、また、オーバーコーティ

ングされたフォトレジスト層を露光するために使用される放射線を吸収する追加の染料化合物を含有してもよい。他の任意の添加剤としては、表面レベリング剤、例えばＳｉｌｗｅｔ　７６０４の商品名で入手可能なレベリング剤、または３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能な界面活性剤ＦＣ１７１またはＦＣ４３１が含まれる。

【００５６】

発明の下地コーティング組成物はまた、オーバーコーティングされたフォトレジスト組成物と共に使用するために説明したような光酸発生剤を含む、光酸発生剤のような他の材料を含んでいてもよい。反射防止組成物における光酸発生剤のこのような使用についての議論については、米国特許第６，２６１，７４３号を参照されたい。

【００５７】

液体下地コーティング組成物を作るために、コーティング組成物の成分は、例えば、１つ以上のオキシイソ酪酸エステル、特にメチル－２－ヒドロキシイソブチレート、乳酸エチル、または２－メトキシエチルエーテル（ジグリム）、エチレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の１つ以上のグリコールエーテル、メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール、及びエトキシプロパノール等のエーテル及びヒドロキシ部分の両方を有する溶剤、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル、二塩基性エステル、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等の他の溶剤、のような適切な溶剤に溶解される。溶剤中の乾燥成分の濃度は、塗布方法などのいくつかの要因に依存する。一般に、下地コーティング組成物の固形分は、コーティング組成物の全重量の約０．５～２０重量％で変動し、好ましくは、固形分はコーティング組成物の約０．５～１０重量％で変動する。

【００５８】

フォトレジスト

下地コーティング組成物と共に使用するためのフォトレジストは、典型的には、ポリマー及び１つ以上の酸発生剤を含む。一般に好ましいのはポジ型レジストであり、レジストポリマーはレジスト組成物にアルカリ性の水溶性を付与する官能基を有する。例えば、ヒドロキシルまたはカルボキシレートのような極性官能基、またはリソグラフィ処理の際にそのような極性部分を遊離させ得る酸不安定基を含むポリマーが好ましい。好ましくは、ポリマーは、レジストをアルカリ性水溶液で現像可能にするのに十分な量でレジスト組成物に使用される。

【００５９】

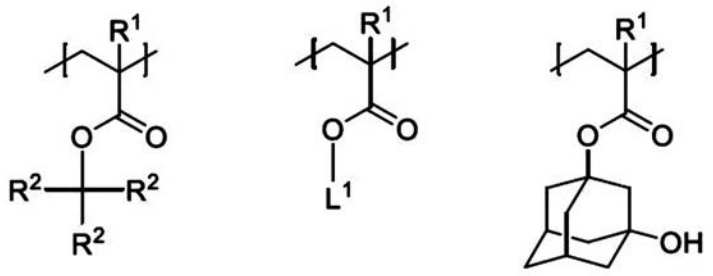
酸発生剤はまた、フェノール、任意に置換されたナフチル、及び任意に置換されたアントラセンを含む任意に置換されたフェニルのような、芳香族基を含む繰り返し単位を含むポリマーと共に適切に使用される。任意に置換されたフェニル（フェノールを含む）含有ポリマーは、ＥＵＶ及び電子ビーム放射線で像形成されるものを含めて多くのレジストシステムに特に適している。ポジ型レジストの場合、ポリマーはまた、酸不安定基を含む１つ以上の繰り返し単位を含むことが好ましい。例えば、任意に置換されたフェニルまたは他の芳香族基を含むポリマーの場合、ポリマーは、例えば、アクリレートまたはメタクリレート化合物のモノマーの、酸不安定エステルによる重合によって形成されるポリマーである（例えば、ｔ－ブチルアクリレートまたはｔ－ブチルメタクリレート）ように、１つ以上の酸不安定部分を含む繰り返し単位を含むことができる。そのようなモノマーは、任意にフェニルなどの芳香族基、例えば、スチレンまたはビニルフェノールモノマーを含む１つ以上の他のモノマーと共重合されてもよい。

【００６０】

このようなポリマーの形成に使用される好ましいモノマーには、下記式（ＩＶ）を有する酸不安定性モノマー、ラクトン含有モノマー（Ｖ）及び下記式（ＶＩ）の極性制御モノマー、または上記モノマーの少なくとも１つを含む組み合わせを含み、

【００６１】

【化９】



（ＩＶ） （Ｖ） （ＶＩ）

【００６２】

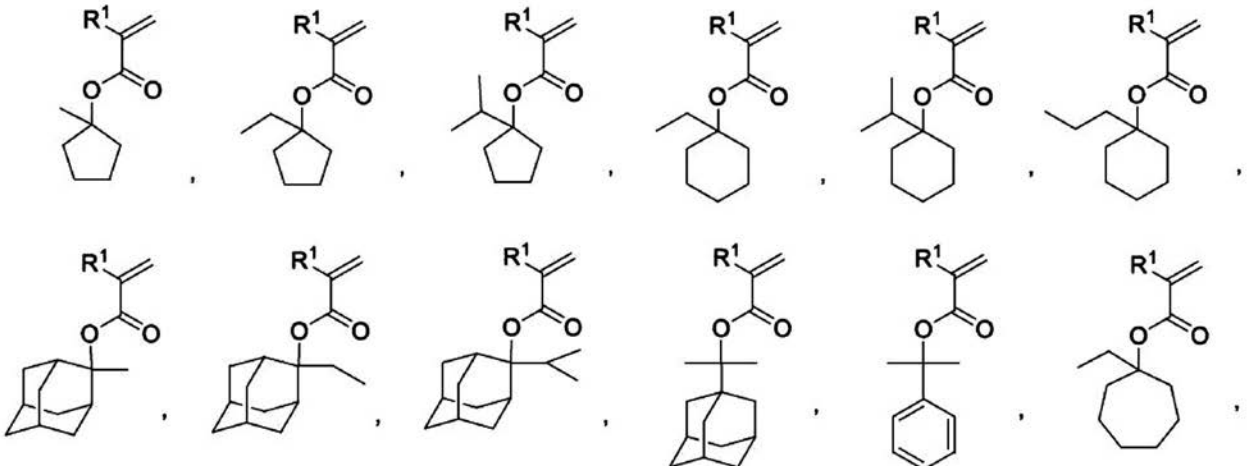
式中、各Ｒ^{1}は、独立して、Ｈ、Ｆ、－ＣＮ、Ｃ$_{1-6}$アルキル、またはＣ$_{1-6}$フルオロアルキルである。式（ＩＶ）の酸脱保護性モノマーにおいて、Ｒ^{2}は独立してＣ$_{1-20}$アルキル、Ｃ$_{3-20}$シクロアルキル、またはＣ$_{6-20}$アリールであり、各Ｒ^{2}は別個であるか、または少なくとも１つのＲ^{2}は隣接するＲ^{2}と結合して環状構造を形成する。式（Ｖ）のラクトン含有モノマーにおいて、Ｌ^{1}は、単環式、多環式または縮合多環式Ｃ$_{4-20}$ラクトン含有基である。

【００６３】

一般式（ＩＶ）の単位は、活性放射線への暴露及び熱処理により光酸促進化脱保護反応を受ける酸不安定基を含む。これは、マトリクスポリマーの極性を切り替えることを可能にし、有機現像液におけるポリマー及びフォトレジスト組成物の溶解度の変化を導く。式（ＩＶ）の単位を形成するのに適したモノマーとしては、例えば以下のもの、

【００６４】

【化１０】



【００６５】

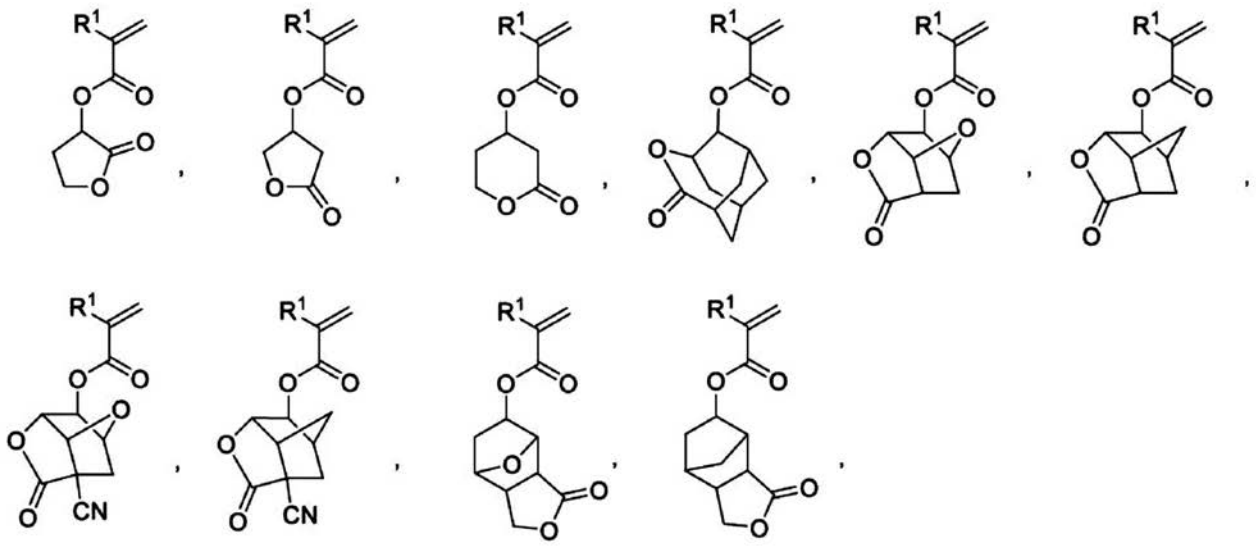
または、これらのモノマーの少なくとも１つを含む組み合わせが含まれ、式中、Ｒ^{1}は、Ｈ、Ｆ、－ＣＮ、Ｃ$_{1-6}$アルキル、またはＣ$_{1-6}$フルオロアルキルである。

【００６６】

一般式（Ｖ）の単位は、マトリックスポリマー及びフォトレジスト組成物の溶解速度を制御するのに有効なラクトン部分を含む。一般式（Ｖ）の単位を形成するのに適したモノマーとしては、例えば以下のもの、

【００６７】

【化１１】



【００６８】

または、これらのモノマーの少なくとも１つを含む組み合わせが含まれ、式中、Ｒ^{1}は、Ｈ、Ｆ、－ＣＮ、Ｃ$_{1-6}$アルキル、またはＣ$_{1-6}$フルオロアルキルである。

【００６９】

式（ＶＩ）の単位は、樹脂及びフォトレジスト組成物の耐エッチング性を高める極性基を提供し、樹脂及びフォトレジスト組成物の溶解速度を制御するさらなる手段を提供する。式（ＶＩ）の単位を形成するためのモノマーは、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート（ＨＡＭＡ）、及び好ましくは３－ヒドロキシ－１－アダマンチルアクリレート（ＨＡＤＡ）を含む。

【００７０】

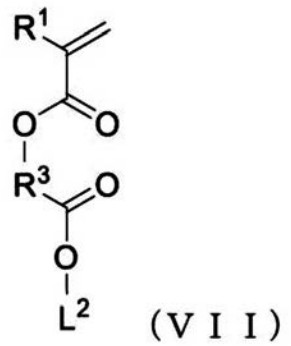
樹脂は、第１の単位とは異なる一般式（ＩＶ）、（Ｖ）及び／または（ＶＩ）の１つ以上の追加単位を含むことができる。このような単位が樹脂中にさらに存在する場合、これらは、式（ＩＶ）の追加の脱離基含有単位及び／または式（Ｖ）のラクトン含有単位を含むことが好ましい。

【００７１】

上記の重合単位に加えて、樹脂は、一般式（ＩＶ）、（Ｖ）、または（ＶＩ）以外の１つ以上の追加単位を含むことができる。例えば、特に好適なラクトン基含有単位は、以下の一般式（ＶＩＩ）のものである。

【００７２】

【化１２】

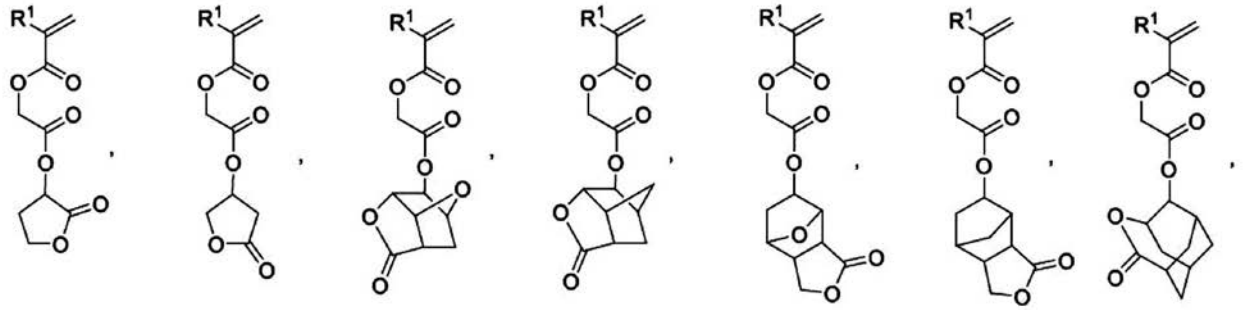


（ＶＩＩ）

【００７３】

式中、Ｒ^{1}は、Ｈ、Ｆ、－ＣＮ、Ｃ$_{1-6}$アルキル、またはＣ$_{1-6}$フルオロアルキル、ヘテロシクロアルキルであり、Ｒ^{3}は、（Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{3}$）アルキレン基であり、Ｌ^{2}は、ラクトン基である。以下の例示的なモノマー

【００７４】
【化１３】



【００７５】
または、これらのモノマーの少なくとも１つを含む組み合わせが、一般式（ＶＩＩ）の追加のラクトン単位の形成で使用するのに好適であり、式中、R^1は、Ｈ、Ｆ、－ＣＮ、C_{1-6}アルキル、またはC_{1-6}フルオロアルキルである。
【００７６】
本発明のポジ型化学増幅フォトレジストに使用するための酸不安定性脱保護基を有する特に適切なポリマーは、欧州特許出願第０８２９７６６Ａ２号（アセタール及びケタールポリマーを有するポリマー）及び欧州特許出願第ＥＰ０７８３１３６Ａ２号１）スチレン、２）ヒドロキシスチレン、及び３）酸不安定基、特にアルキルアクリレート酸不安定基の単位を含むターポリマー及び他のコポリマー）において開示されている。
【００７７】
本発明のフォトレジストにおいて使用するためのポリマーは、適切に、分子量及び多分散性に広範囲に変化し得る。適切なポリマーには、約３以下の分子量分布、より典型的には約２以下の分子量分布を有する、約１，０００～約５０，０００、より典型的には約２，０００～約３０，０００のM_wを有するものが含まれる。
【００７８】
本発明の好ましいネガ型組成物は、酸に暴露すると硬化（ｃｕｒｅ）、架橋、または硬化（ｈａｒｄｅｎ）する材料と、本明細書に開示される２つ以上の酸発生剤の混合物を含む。好ましいネガ型組成物は、フェノール性または非芳香族ポリマー、架橋剤成分及び本発明の光活性成分のようなポリマーバインダーを含む。このような組成物及びその使用は、Ｔｈａｃｋｅｒａｙ　ｅｔ　ａｌの欧州特許出願第０１６４２４８号及び米国特許第５，１２８，２３２号に開示されている。ポリマーバインダー成分として使用される好ましいフェノールポリマーは、上述したようなノボラック及びポリ（ビニルフェノール）を含む。好ましい架橋剤には、メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミン系材料及び尿素系材料を含むアミン系材料が含まれる。しばしば、メラミン－ホルムアルデヒドポリマーが特に適している。そのような架橋剤は、商業的に入手可能であり、例えば、商品名Ｃｙｍｅｌ　３０１、３０３、１１７０、１１７１、１１７２、１１２３及び１１２５、ならびにＢｅｅｔｌｅ　６０、６５及び８０の下、Ｃｙｔｅｃによって販売されているような、メラミンポリマー、グリコールウリルポリマー、尿素系ポリマー、及びベンゾグアナミンポリマーである。
【００７９】
本発明の特に好ましいフォトレジストは液浸リソグラフィ用途に使用することができる。好適な液浸リソグラフィフォトレジスト及び方法の議論については、例えば、Ｒｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　ＭａｔｅｒｉａｌｓのＵＳ７，９６８，２６８を参照されたい。
【００８０】
本発明のフォトレジストはまた、単一の酸発生剤または異なる酸発生剤の混合物、典型的には２つまたは３つの異なる酸発生剤の混合物、より典型的には２つの異なる酸発生剤の合計から成る混合物を含んでもよい。フォトレジスト組成物は、活性化放射線に暴露さ

れると組成物のコーティング層中に潜像を生成するのに十分な量で用いられる酸発生剤を含む。例えば、酸発生剤は、フォトレジスト組成物の全固形分に基づいて１～２０重量％の量で存在することが適切である。

【００８１】

適切な酸発生剤は、化学増幅型フォトレジストの技術分野で知られており、例えば：オニウム塩、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート；ニトロベンジル誘導体、例えば２－ニトロベンジル－ｐ－トルエンスルホネート、２，６－ジニトロベンジル－ｐ－トルエンスルホネート及び２，４－ジニトロベンジル－ｐ－トルエンスルホネート；スルホン酸エステル、例えば１，２，３－トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、１，２，３－トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン及び１，２，３－トリス（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン；ジアゾメタン誘導体、例えばビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン；グリオキシム誘導体、例えばビス－Ｏ－（ｐ－トルエンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム及びビス－Ｏ－（ｎ－ブタンスルホニル）－α－ジメチルグリオキシム；Ｎ－ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えばＮ－ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル；ならびにハロゲン含有トリアジン化合物、例えば２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン及び２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジンが含まれる。

【００８２】

本明細書で言及するように、活性化放射線、例えばＥＵＶ放射線、電子ビーム放射線、１９３ｎｍの波長の放射または他の放射源に、暴露されたとき、酸発生剤は、酸を生成することができる。本明細書で言及されるような酸発生剤化合物はまた、光酸発生剤化合物と呼ぶことができる。

【００８３】

本発明のフォトレジストは他の物質を含んでいてもよい。例えば、他の任意の添加剤には、化学線染料及び造影剤（ａｃｔｉｎｉｃ ａｎｄ ｃｏｎｔｒａｓｔ ｄｙｅ）、抗ストリエーション剤（ａｎｔｉ－ｓｔｒｉａｔｉｏｎ ａｇｅｎｔ）、可塑剤、速度向上剤及び増感剤が含まれる。そのような任意の添加剤は、典型的には、フォトレジスト組成物中に小さい濃度で存在するであろう。

【００８４】

代替的に、または加えて、他の添加剤は、例えば、水酸化物、カルボキシレート、アミン、イミン、及びアミドに基づくもののような非光分解性塩基であるクエンチャーを含み得る。好ましくは、そのようなクエンチャーは、C_{1-30}有機アミン、イミン、もしくはアミドを含むか、または強塩基（例えば、水酸化物またはアルコキシド）もしくは弱塩基（例えば、カルボキシレート）のC_{1-30}四級アンモニウム塩であってもよい。例示的なクエンチャーは、アミン例えば、トリプロピルアミン、ドデシルアミン、トリス（２－ヒドロキシプロピル）アミン、オルテトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン（ｏｌｔｅｔｒａｋｉｓ（２－ｈｙｄｒｏｘｙｐｒｏｐｙｌ）ｅｔｈｙｌｅｎｅｄｉａｍｉｎｅ）、アリールアミン例えば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、及び２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ヒンダードアミン例えば、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）もしくはジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）、またはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）もしくはテトラブチルアンモニウムラクテートのような四級アルキルアンモニウム塩を含むイオン性クエンチャーが含まれる。

【００８５】

界面活性剤は、フッ素化及び非フッ素化界面活性剤を含み、好ましくは非イオン性であ

る。例示的なフッ素化非イオン性界面活性剤には、３Ｍ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能なＦＣ－４４３０及びＦＣ－４４３２界面活性剤などのパーフルオロ$Ｃ_4$界面活性剤；Ｏｍｎｏｖａからの　ＰＯＬＹＦＯＸ　ＰＦ－６３６、ＰＦ－６３２０、ＰＦ－６５６、及びＰＦ－６５２０フルオロ界面活性剤などのフルオロジオールが含まれる。

【００８６】

フォトレジストは、フォトレジストに使用される成分を溶解、分配、及びコーティングするために一般的に適した溶媒をさらに含む。例示的な溶媒としては、アニソール、乳酸エチル、１－メトキシ－２－プロパノール及び１－エトキシ－２－プロパノールを含むアルコール、ｎ－ブチルアセテート、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、メトキシエトキシプロピオネート、エトキシエトキシプロピオネートを含むエステル、シクロヘキサノン及び２－ヘプタノンを含むケトン、及びこれらの溶媒の少なくとも１つを含む組み合わせが含まれる。

【００８７】

リソグラフィ処理

使用において、本発明のコーティング組成物は、スピンコーティングなどの様々な方法のいずれかによって基板にコーティング層として塗布される。一般に、コーティング組成物は、約０．０２～０．５μｍの乾燥層厚、好ましくは約０．０４～０．２０μｍの、乾燥層厚で基板上に塗布される。基板は、フォトレジストを含むプロセスで使用される任意の基板であることが適切である。例えば、基板は、ケイ素、二酸化ケイ素、またはアルミニウム－酸化アルミニウムマイクロエレクトロニクスウエハであってもよい。ガリウム砒素、炭化珪素、セラミック、石英、または銅基板を使用することもできる。液晶ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用途のための基板、例えばガラス基板、酸化インジウムスズコーティングされた基板なども好適に使用される。光学及び光学電子デバイス（例えば、導波管）のための基板もまた使用することができる。

【００８８】

好ましくは塗布されたコーティング層はフォトレジスト組成物が下地コーティング組成物上に塗布される前に、硬化される。硬化条件は、下地コーティング組成物の成分によって変化する。特に、硬化温度は、コーティング組成物に用いられる特定の酸または酸（熱）発生剤に依存する。典型的な硬化条件は、約６０℃～２２５℃で約０．５～５分間である。本発明者らは、本明細書に開示される好ましい反射防止組成物のコーティング層が５５℃または６０℃～７５℃のような比較的低い温度で効果的に硬化され得ることを見出した。硬化条件は、好ましくは、コーティング組成物のコーティング層を、フォトレジスト溶媒及び使用される現像液に実質的に不溶性にする。

【００８９】

このような硬化の後、フォトレジストが塗布されたコーティング組成物の表面上に塗布される。ボトムコーティング組成物層（複数可）の塗布と同様に、オーバーコーティングされるフォトレジストは、スピンニング、浸漬、メニスカス、またはローラーコーティングなどのいずれかの標準的な手段によって塗布することができる。塗布後、フォトレジストコーティング層は、典型的には、好ましくはレジスト層が不粘着性になるまで、加熱により乾燥されて溶媒を除去する。最適には、ボトム組成物層とオーバーコーティングされたフォトレジスト層の本質的に相互混合が起こるべきではない。

【００９０】

次いで、レジスト層は、従来の方法でマスクを通して２４８ｎｍ、１９３ｎｍ、またはＥＵＶ放射線のような活性化放射線で像形成される。露光エネルギーはレジストシステムの光活性成分を有効に活性化してレジストコーティング層にパターン化された像を生成するのに十分である。典型的には、露光エネルギーは、約３～３００ｍＪ／$ｃｍ^2$の範囲であり、使用される露光ツール及び特定のレジスト及びレジスト処理に幾分依存する。露光されたレジスト層は、所望であれば露光後ベークに付されて、コーティング層の露光領域と未露光領域との間の溶解度差を作り出すか、または向上させることができる。例えば、ネガ型酸硬化性フォトレジストは、酸促進架橋反応を誘発するために典型的には露光後加

熱を必要とし、多くの化学増幅ポジ型レジストは、酸促進脱保護反応を誘発するために露光後加熱を必要とする。典型的には、露光後ベーク条件は、約５０℃以上の温度、より特別には約５０℃～約１６０℃の範囲の温度を含む。

【００９１】

フォトレジスト層はまた、液浸リソグラフィシステム、すなわち、露光ツール（特に投影レンズ）とフォトレジストコーティングされた基板との間の空間が、水、または屈折率の高い流体を提供することができる１つ以上の硫酸セシウムのような添加物と混合した水などの液浸流体によって、占められている、システムで露光されてもよい。好ましくは、液浸流体（例えば、水）は気泡を避けるために処理されており、例えばナノバブルを避けるために水を脱気することができる。

【００９２】

「液浸露光」または他の類似の用語は、本明細書での言及は、露光が露光ツールとコーティングされたフォトレジスト組成物層との間に介在するこのような流体層（例えば水、または添加剤を有する水）を用いて行われることを示す。

【００９３】

次いで、露光されたフォトレジスト層は、膜の一部を選択的に除去することができる適切な現像剤で処理されフォトレジストパターンを形成する。ネガ型現像（ＮＴＤ）プロセスでは、フォトレジスト層の未露光領域は、適切な非極性溶媒で処理することによって選択的に除去することができる。ネガ型現像のための適切な手順については、Ｕ．Ｓ．２０１１／０２９４０６９を参照されたい。ネガ型現像のための典型的な非極性溶媒は、ケトン、エステル、炭化水素、及びそれらの混合物、例えばアセトン、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、酢酸メチル、酢酸ブチル、及びテトラヒドロフランから選択される溶媒のような有機現像剤である。ＮＴＤプロセスで使用されるフォトレジスト材料は、好ましくは、有機溶媒現像液でネガ像を形成することができるまたはテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液などの水性塩基現像液でポジ像を形成することができるフォトレジスト層を形成する。好ましくは、ＮＴＤフォトレジストは、脱保護されたときにカルボン酸基及び／またはヒドロキシル基を形成する、酸感受性（脱保護性）基を有するポリマーに基づくものである。

【００９４】

あるいは、露光された層を、膜の露光部分を選択的に除去する（フォトレジストがポジティブトーンである場合）か、または膜の未露光部分を除去する（フォトレジストが露光された領域、すなわちネガティブトーンにおいて架橋可能である）ことができる、適切な現像剤に処理することによって、露光されたフォトレジスト層の現像を達成することができる。好ましくは、フォトレジストは、脱保護の際にカルボン酸基を形成する酸感受性（脱保護性）基を有するポリマーをベースとするポジティブトーンであり、現像剤は、好ましくは金属イオンを含まない水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液、例えば０．２６Ｎテトラメチルアンモニウム水溶液水酸化物である。現像によってパターンが形成される。

【００９５】

次いで、現像された基板は、フォトレジストが露出した基板領域上で選択的に処理されてもよく、例えば、当該技術分野において周知の手順に従ってフォトレジストが露出した基板領域を化学的にエッチングまたはめっきする。適切なエッチング液には、フッ化水素酸エッチング溶液及び酸素プラズマエッチングのようなプラズマガスエッチングが含まれる。プラズマガスエッチングは、下地コーティング層を除去する。

【００９６】

論じたように、特定の態様では、湿式エッチングプロセスを好適に用いることができる。湿式エッチングは、エッチングすべき表面（例えば、金属窒化物、または１つ以上の有機及び／または無機層でコーティングされた金属窒化物）を湿式エッチング組成物で表面（例えば、金属窒化物表面及び／またはその上のコーティング層）をエッチングするのに有効な時間及び温度に暴露することによって適切に実施することができる。例示的な湿式エッチング組成物は、水酸化アンモニウムと過酸化水素のような過酸化物の水性混合物、

または硫酸のような酸と過酸化水素のような過酸化物との混合物を含む。例示的な組成物については、ＵＳ２００６／０２２６１２２を参照されたい。以下の実施例はまた、典型的な湿式エッチングプロセス条件を提供する。本明細書で言及されるように、「湿式エッチングプロセス」とは、隣接するフォトレジストによって画定された基板領域（フォトレジスト像の現像後）を、典型的には過酸剤と組み合わせた酸またはアルカリの流体組成物で処理することを意味し、いずれにせよプラズマドライエッチングとは区別される。

【００９７】

以下の非限定的な実施例は本発明を例示するものである。

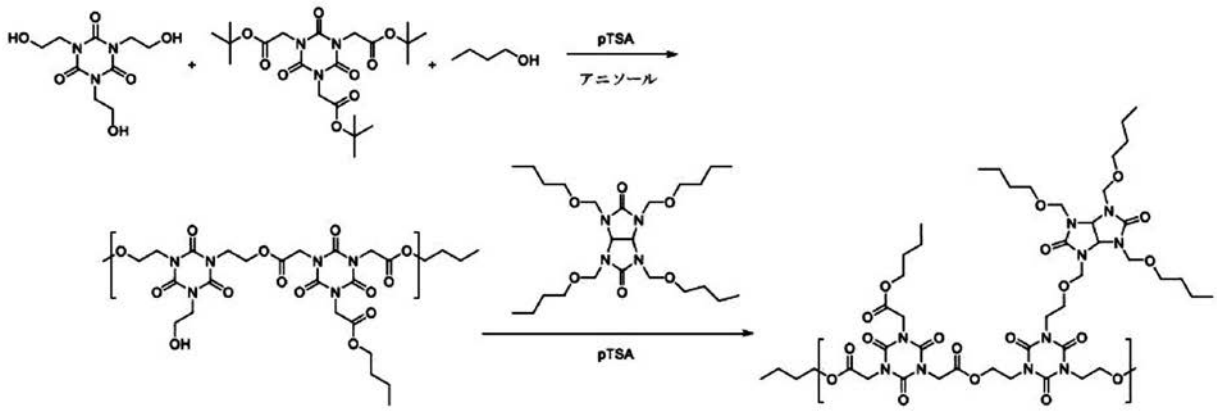
【００９８】

実施例１～４：ポリマー合成

実施例１：ポリマー合成

【００９９】

【化１４】



【０１００】

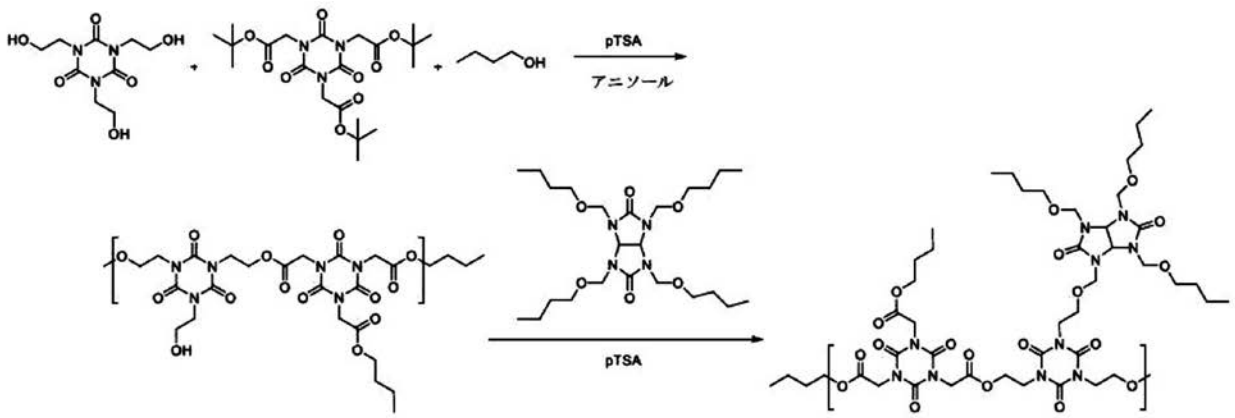
３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに、熱電対、ディーン－スターク、凝縮器、及び加熱油浴を装着した。トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（１７．８３ｇ、６８．２ｍｍｏｌ）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチル２，２’，２”－（２，４，６－トリオキソ－１，３，５－トリアジナン－１，３，５－トリイル）トリアセテート（３２．１７ｇ、６８．２ｍｍｏｌ）、ｎ－ブタノール（４０．０ｇ、５４０．０ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．３９ｇ、２．０ｍｍｏｌ）、及びアニソール３４ｇを秤量してフラスコに入れた。５時間撹拌しながら設定温度（１０５℃）まで加熱し、６．５時間撹拌しながら設定温度（１５０℃）まで再加熱した。次いで、溶液を室温まで冷却した。粗反応混合物を単離のためにＴＨＦ（７０ｇ）で希釈した。反応混合物をＭＴＢＥ（７００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに熱電対、凝縮器及び加熱油浴を装着した。プレポリマー（２０ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．１５ｇ、０．７９ｍｍｏｌ）、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）テトラヒドロイミダゾ［４，５－ｄ］イミダゾール－２，５（１Ｈ，３Ｈ）－ジオン（１１．４ｇ、２３．４ｍｍｏｌ）、及び２－ヒドロキシイソ酪酸メチルエステル（ＨＢＭ）８０ｇを秤量してフラスコに入れた。４時間撹拌しながら設定温度（５０℃）まで加熱した。溶液をトリエチルアミン（ＴＥＡ）（０．５ｍＬ）でクエンチした。次いで、溶液を室温まで冷却した。反応混合物をイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）（１０００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。

【０１０１】

実施例２：ポリマー合成

【０１０２】

【化１５】



【０１０３】

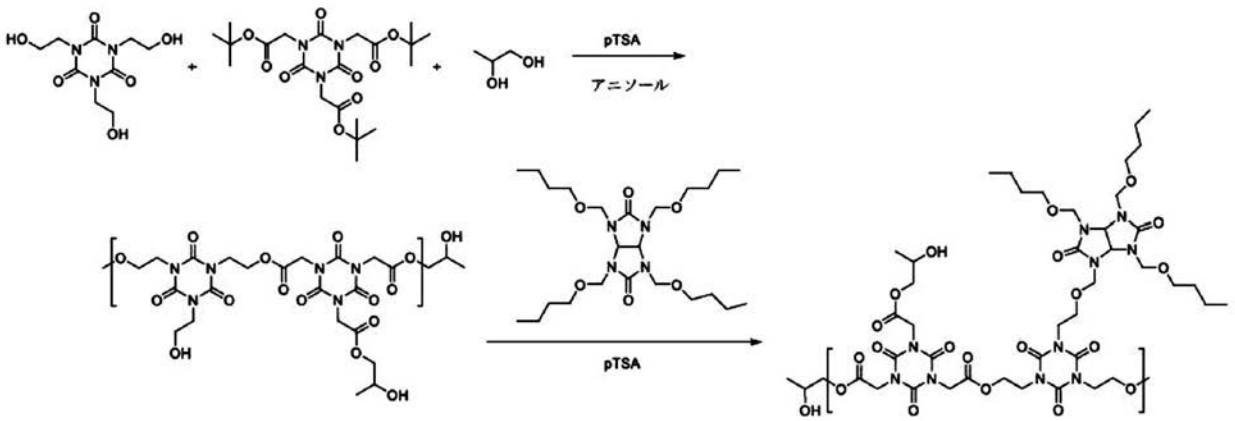
３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに、熱電対、ディーン－スターク、凝縮器、及び加熱油浴を装着した。トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（２５．９１ｇ、９９．２ｍｍｏｌ）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチル２，２’，２”－（２，４，６－トリオキソ－１，３，５－トリアジナン－１，３，５－トリイル）トリアセテート（２４．０９ｇ、５１．１ｍｍｏｌ）、ｎ－ブタノール（４０．０ｇ、５４０．０ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．４３ｇ、２．２ｍｍｏｌ）、及びアニソール３４ｇを秤量してフラスコに入れた。５時間撹拌しながら設定温度（１０５℃）まで加熱し、１０時間撹拌しながら設定温度（１５０℃）まで再加熱した。次いで、溶液を室温まで冷却した。粗生成物を単離のためにＴＨＦ（７０ｇ）で希釈した。反応混合物をメチルｔｅｒｔ－ブチルエステル（ＭＴＢＥ）（７００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに熱電対、凝縮器及び加熱油浴を装着した。プレポリマー（２０ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．１５ｇ、０．７９ｍｍｏｌ）、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）テトラヒドロイミダゾ［４，５－ｄ］イミダゾール－２，５（１Ｈ，３Ｈ）－ジオン（１１．４ｇ、２３．４ｍｍｏｌ）、及びＨＢＭ８０ｇを秤量してフラスコに入れた。４時間撹拌しながら設定温度（５０℃）まで加熱した。溶液をＴＥＡ（０．５ｍＬ）でクエンチした。次いで、溶液を室温まで冷却した。反応混合物をＩＰＡ（１０００ｇ）で沈殿させ、濾過し、次いで４０℃で２４時間真空乾燥させた。

【０１０４】

実施例３：ポリマー合成

【０１０５】

【化１６】



【０１０６】

３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに、熱電対、ディーン－スターク、凝縮器、及び加熱

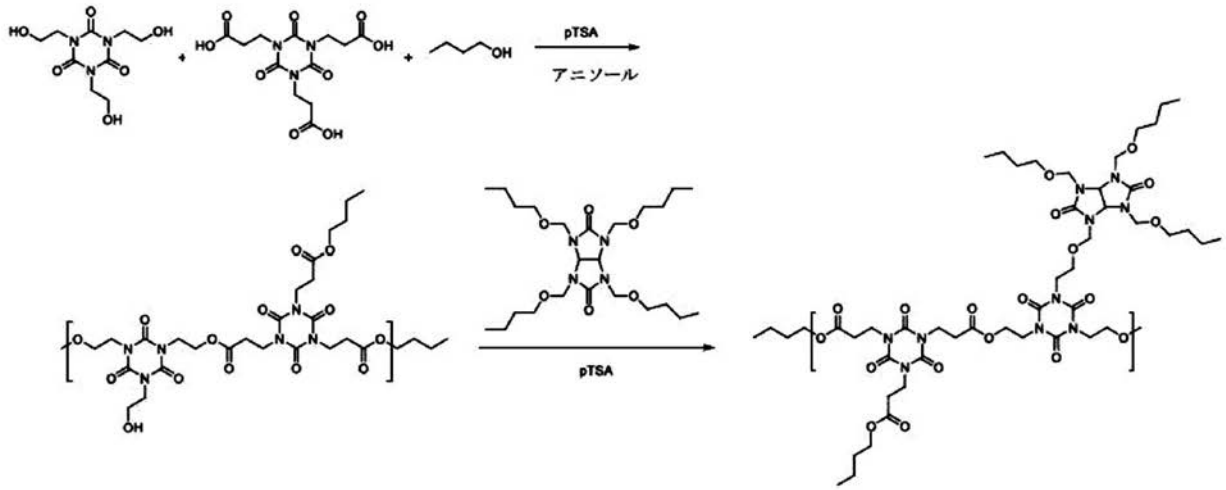
油浴を装着した。トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（１４．７６ｇ、５６．５ｍｍｏｌ）、トリ－ｔｅｒｔ－ブチル２，２’，２”－（２，４，６－トリオキソ－１，３，５－トリアジナン－１，３，５－トリイル）トリアセテート（２６．６４ｇ、５６．５ｍｍｏｌ）、１，２－プロパンジオール（８．６０ｇ、１１３．０ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．４３ｇ、２．２ｍｍｏｌ）、及びアニソール３４ｇを秤量してフラスコに入れた。１時間撹拌しながら設定温度（１５０℃）まで加熱した。次いで、溶液を室温まで冷却した。粗生成物を単離のためにＴＨＦ（８０ｇ）で希釈した。反応混合物をＭＴＢＥ（８００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに熱電対、凝縮器、及び加熱油浴を装着した。プレポリマー（２０ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．１５ｇ、０．７９ｍｍｏｌ）、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）テトラヒドロイミダゾ［４，５－ｄ］イミダゾール－２，５（１Ｈ，３Ｈ）－ジオン（１１．４ｇ、２３．４ｍｍｏｌ）、及びＨＢＭ８０ｇを秤量してフラスコに入れた。４時間撹拌しながら設定温度（５０℃）まで加熱した。溶液をＴＥＡ（０．５ｍＬ）でクエンチした。次いで、溶液を室温まで冷却した。反応混合物をＩＰＡ（１０００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。

【０１０７】

実施例４：ポリマー合成

【０１０８】

【化１７】



【０１０９】

３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに、熱電対、ディーン－スターク、凝縮器、及び加熱油浴を装着した。トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（３０．４３ｇ、１１６．５ｍｍｏｌ）、トリス（２－カルボキシエチル）イソシアヌレート（２０．１１ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）、ｎ－ブタノール（２０．０ｇ、２７０．０ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．５４ｇ、２．８ｍｍｏｌ）、及びアニソール３４ｇを秤量してフラスコに入れた。３時間撹拌しながら設定温度（１５０℃）まで加熱した。次いで、溶液を室温まで冷却した。粗生成物をＨＢＭ（１６０ｇ）で希釈した。３つ口の１００ｍｌ丸底フラスコに熱電対、凝縮器及び加熱油浴を装着した。プレポリマー溶液（４０ｇ）、ｐ－トルエンスルホン酸（０．０８ｇ、０．４２ｍｍｏｌ）、及び１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）テトラヒドロイミダゾ［４，５－ｄ］イミダゾール－２，５（１Ｈ，３Ｈ）－ジオン（５．０ｇ、１０．３ｍｍｏｌ）を秤量してフラスコに入れた。４時間撹拌しながら設定温度（５０℃）まで加熱した。溶液をＴＥＡ（０．５ｍＬ）でクエンチした。次いで、溶液を室温まで冷却した。反応混合物をＩＰＡ（３００ｇ）及びヘプタン（２００ｇ）で沈殿させ、次いで濾過し、４０℃で２４時間真空乾燥させた。

【０１１０】

実施例５～８：コーティング組成物の配合
実施例５
上記実施例１で製造したポリマー０．９４７ｇと、２，４，６－トリメチルピリジニウムｐ－トルエンスルホネート塩０．０１３ｇとを、２－ヒドロキシイソ酪酸メチルエステル（ＨＢＭ）溶媒９９．０ｇに溶解してコーティング組成物を得た。
【０１１１】
実施例６
実施例２で製造したポリマー０．９４７ｇと、２，４，６－トリメチルピリジニウムｐ－トルエンスルホネート塩０．０１３ｇとを、ＨＢＭ溶媒９９．０ｇに溶解してコーティング組成物を得た。
【０１１２】
実施例７
実施例３で製造したポリマー０．９４７ｇと、２，４，６－トリメチルピリジニウムｐ－トルエンスルホネート塩０．０１３ｇとを、ＨＢＭ溶媒９９．０ｇに溶解してコーティング組成物を得た。
【０１１３】
実施例８（比較例）
実施例４で製造したポリマー０．９４７ｇと、２，４，６－トリメチルピリジニウムｐ－トルエンスルホネート塩０．０１３ｇとを、ＨＢＭ溶媒９９．０ｇに溶解して組成物を得た。
【０１１４】
実施例９：反射防止組成物の評価条件
以下の表１は、本発明の反射防止組成物を評価するために利用される例示的なプロセス条件である。
【０１１５】
【表１】
表１：

評価された特性	計器	条件
膜厚測定	TEL Mark 8 track Opti－Probe Thermawave	１５００ｒｐｍでコーティングし、２０５℃で６０秒間ベークし、次いで厚さを測定。
光学パラメータ	J. A. Woollam VUV－Vase	１９３ｎｍにおけるｎ／ｋ、エリプソメータで測定した約６００～８００Åの膜層の厚さ。
エッチング速度試験	ＩＣＰ Ｏｐｔｉ－Ｐｒｏｂｅ Ｔｈｅｒｍａｗａｖｅ	ＣＦ４／Ａｒ＝４：３混合ガスに２５秒間暴露。約～３０００Åのフィルム層厚。Ｔｈｅｒｍａｗａｖｅを用いて測定されたエッチングプロセス後に変化する厚さ

【０１１６】
実施例１０～１１：リソグラフィプロセス及び性能評価
実施例１０：リソグラフィ試験条件
以下の表２は、リソグラフィ評価のための例示的なプロセス及び照明条件を示す。

【０１１７】
【表２】
表２：

	情報
照明条件	ＮＩＫＯＮ　６１０Ｃ、１．３０ＮＡ、ダイポール３５、０．９８／０．７８ｓ、６％ＰＳＭマスク
プロセス条件	レジスト＊（９０ｎｍ）、ＳＢ：１１０Ｃ／５０ｓ、ＰＥＢ：９５Ｃ／６０ｓ ＢＡＲＣ：上記実施例５～８の各ＢＡＲＣ試料（２２ｎｍ）、２０５℃／６０ｓベーク 下層：Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ＡＲ４６（６５ｎｍ）、２０５℃／６０ｓベーク

＊レジストは、メタクリレート樹脂を含む１９３ｎｍ化学増幅ポジ型配合物であった。

【０１１８】
実施例１１：エッチング速度及びリソグラフィ性能
実施例５～８の組成物を上記のように半導体ウェハ上にスピンコートした。実施例５～７の組成物及びポリマーは、大西パラメータ数と協働してより速いＥ／Ｒ性能を示し、特に実施例７は、実施例８（比較例）と類似のｎ／ｋで同等のＥＬ／パターン崩壊マージン（ＰＣＭ）及びＤｏＦマージンを有する最速Ｅ／Ｒを示す。以下の表３は、CF_4／Ａｒガスによるエッチング速度の結果を示し、表４は、上記実施例５～８の組成物のリソグラフィ性能の概要を示す。
【０１１９】
【表３】
表３：

	大西パラメータ	相対Ｅ／Ｒ（Å／ｓ）
実施例５	７．０	１．０２
実施例６	７．２	１．０９
実施例７	７．５	１．２５
実施例８ （比較例）	６．５	１．００

【０１２０】

【表４】

表４：

	n／k@193nm	ＥＬマージン［nm／投与量%］	ＥｏＰ［mＪ／cm2］	ＰＣＭ［nm］	ＦＬマージン［nm］
実施例5	1．94／0．24	0．63	42．0	40．62	285
実施例6	1．96／0．27	0．61	42．5	39．81	300
実施例7	1．95／0．24	0．61	42．1	41．79	270
実施例8（比較例）	1．96／0．28	0．61	42．4	41．34	270

フロントページの続き

(72)発明者 ジェーユン・アーン
大韓民国 キョギード ファソン ドンタンゴンウォンーロ ９４５ ドン ７０２ ホ ２１－１１
(72)発明者 ヨウーリム・シン
大韓民国 ギョンギード ファソン トンハクサン １ーギル ３０５ ホ ５－５
(72)発明者 ジンーホン・パク
大韓民国 ギョンギード ファソン ドンタンバンソクーロ ２０７
(72)発明者 ジェーファン・シム
大韓民国 ソンナム ギョンギード ブンダンーク ネウティーロ ３０４ ドン ８０１ ホ ７０

Ｆターム(参考) 2H197 AA12 BA17 CA03 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03 JA24
2H225 AF18N AF64N AM62N AM94N AN11N AN56N CA12 CB09 CC03 CC15
4J029 AA01 AB02 AC04 AE18 FA02 FC02 FC12 FC45 HA01 HB03
JC261 JC361 KD02 KE02 KH01

【要約の続き】
【選択図】なし

【外国語明細書】
2019082682000001.pdf