

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4714394号
(P4714394)

(45) 発行日 平成23年6月29日 (2011. 6. 29)

(24) 登録日 平成23年4月1日 (2011. 4. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 123/00 (2006. 01)

C O 9 D 123/00

C O 8 F 220/30 (2006. 01)

C O 8 F 220/30

C O 9 D 5/00 (2006. 01)

C O 9 D 5/00 Z

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 6

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 7 4

請求項の数 27 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-516024 (P2001-516024)
 (86) (22) 出願日 平成12年7月27日 (2000. 7. 27)
 (65) 公表番号 特表2003-506568 (P2003-506568A)
 (43) 公表日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/007228
 (87) 国際公開番号 W02001/011429
 (87) 国際公開日 平成13年2月15日 (2001. 2. 15)
 審査請求日 平成19年6月12日 (2007. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 09/368, 740
 (32) 優先日 平成11年8月5日 (1999. 8. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 504435829
 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会
 社
 東京都文京区本駒込2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 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (72) 発明者 ディング・シュウジ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ブ
 ランチブルク、ウインスロップ・ドライブ
 、9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物用の反射防止膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

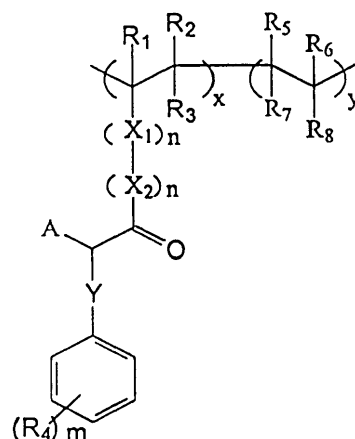
以下の成分、すなわち

a) 以下の構造を有するポリマー、及び

b) 溶剤、

を含んでなる、フォトリソグラフィに使用される反射防止膜コーティング組成物。

【化 1】



10

〔式中、

20

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ヒドロシアルキル、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 (ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル $OCOCH_2COCH_3$ である) であるか、 R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、

X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、アリーレン、 $(C_1 - C_{10})$ アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、 S 、 $S(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 O 、 $O(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 NH 、 $N(C_1 - C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロシアルキレン $(C_1 - C_{10})$ であり、

n は、互いに独立して、 $0 \sim 2$ であり、

A は、電子吸引基であり、

R_4 は、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、アルケニル、ジシアノビニルまたは SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 (ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキルである) であり、

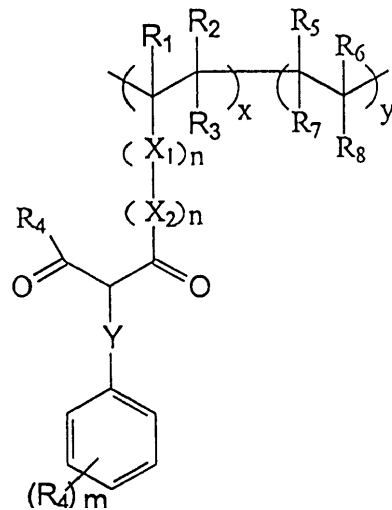
Y は、共役部分である $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ (ここで、WはH、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシである) であり、

m は、 $1 \sim 5$ の数であり、 x は0より大きい数であり、 y は0以上の数である]

【請求項2】

ポリマーが以下の構造を有する、請求項1の反射防止膜コーティング組成物。

【化3】



[$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 (ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル $OCOCH_2COCH_3$ である) であるか、 R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、

X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、アリーレン、 $(C_1 - C_{10})$ アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、 S 、 $S(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 O 、 $O(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 NH 、 $N(C_1 - C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロシアルキレン $(C_1 - C_{10})$

0 ）であり、
 n は、互いに独立して、 $0 \sim 2$ であり、
 R_4 は、 H 、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、アルケニル、ジシアノビニル、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここで Z は H または $(C_1 - C_{10})$ アルキルである）であり、
 Y は、共役部分である $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、 W は H 、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシである）であり、
 m は、 $1 \sim 5$ の数であり、 x は 0 より大きい数であり、 y は 0 以上の数である]

【請求項 3】

溶剤が、有機溶剤の混合物からなる、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 4】

溶剤が、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、ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ガンマブチロラクトン及び水からなる群から選択される、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 5】

Y が $N=N$ である、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 6】

y が 0 である、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 7】

ポリマーが、更に、非放射線吸収性及び非架橋性の一種またはそれ以上のビニルモノマーを含む、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 8】

R_8 が、ヒドロキシル、アルキルヒドロキシル、カルボン酸もしくはそのエステル、スルホン酸もしくはそのエステル、フェノール化合物、エーテル、アクリルアミド類及び N -(3-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド)から選択される、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 9】

R_8 及び R_7 が一緒になって、酸無水物、ピリジン、マレイミドまたはピロリドンを形成する、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 10】

ポリマーが、更に、親水性のビニルモノマーまたは親水性になることができるビニルモノマーから誘導される少なくとも一種の単位を含む、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 11】

親水性のビニルモノマーまたは親水性になることができるビニルモノマーが、 $O(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH$ 、 $O(CH_2)_2-OH$ 、 $(CH_2)_n-OH$ ($n=1 \sim 4$)、 $COO(C_1-C_4)$ アルキル、 $COOX$ 及び SO_3X (X は、 H 、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムである)からなる群から選択される親水性基を有する、請求項 10 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 12】

更に染料を含む、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 13】

更に架橋剤を含む、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 14】

更に酸を含む、請求項 13の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 15】

更に酸発生体を含む、請求項 13の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

酸発生体が、熱的に活性化された酸発生体である、請求項 1 5 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 1 7】

ポリマーが、5 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の範囲の重量平均分子量を有する、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 1 8】

金属イオン濃度が、各金属イオン当たり 5 0 p p b 未満である、請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物。

【請求項 1 9】

以下の段階、すなわち、

a) 請求項 1 の反射防止膜コーティング組成物から反射防止膜を基体上にコーティングする段階、

b) フォトレジスト溶液からフォトレジスト膜を設ける段階、

c) 上記フォトレジスト膜を像露光する段階、

d) 上記像露光されたフォトレジスト膜を現像する段階、及び

e) 上記反射防止膜をドライエッチングする段階、

を含む、基体上で像を形成する方法。

【請求項 2 0】

フォトレジスト溶液が、ノボラック樹脂、感光性化合物及び溶剤を含む、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 1】

フォトレジスト溶液が、置換されたポリヒドロキシスチレン、光活性化合物及び溶剤を含む、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 2】

フォトレジスト溶液が、ポリヒドロキシスチレン、光活性化合物、溶解抑制剤及び溶剤を含む、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 3】

反射防止膜を加熱する際の温度が 7 0 °C ~ 2 5 0 °C の範囲である、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 4】

反射防止膜の膜厚が、0 . 1 μ m ~ 1 0 μ m の範囲である、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 5】

現像剤が、金属イオンを含まないアルカリ性水酸化物の水溶液である、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 6】

フォトレジスト膜が、シリル化され得るものである、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 7】

現像後及びドライエッチングの前に、フォトレジスト膜をシリル化剤と反応させる、請求項 2 6 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【本発明の背景】

本発明は、新規の反射防止膜用組成物、及び反射性基体と感光性の塗膜との間に薄い層を形成するためにこれを使用する方法に関する。この組成物は、フォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの作製に特に有用である。更に、本発明による新規ポリマーは、フォトレジスト調合物中で吸収性ポリマーとして使用できる。

【0 0 0 2】

フォトレジスト組成物は、微細化された電子部品の製造、例えばコンピュータチップ及び集積回路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。一般的にこのプロセスでは、まず、フォトレジスト組成物の薄い塗膜を、基体材料、例えば集積回路を製造するのに使用されるシリコンウェハ上に作る。次いで、このコーティングされた基体をベ

10

20

30

40

50

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、基体上に塗膜を定着させる。基体のこのコーティングされそしてベーク処理された表面を次に像露光に付す。

【0003】

この露光処理は、前記コーティングされた表面の露光された領域に化学変換を引き起こす。可視光線、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線エネルギーが、現在マイクロリソグラフィプロセスに通常使用されている放射線種である。この像露光の後、そのコーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの露光域もしくは未露光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、そしてこのような微細化に伴う問題を解決するために精巧な多層システムが使用されている。高反射性基体からの光の後方反射から生ずる問題を軽減するためには、高吸収性の反射防止膜をフォトリソグラフィに使用するのがより簡単なアプローチである。後方反射の二つの有害な作用は、薄膜干渉と反射ノッチングである。薄膜干渉は、レジスト厚の変化に伴ってレジスト膜における全光強度を変動させ、その結果、臨界線幅寸法(critical linewidth dimensions)を変化させてしまう。線幅の変動はスウィング比(S)に比例し、それゆえ線幅の制御を良好に行うためにはできるだけ小さくしなければならない。スウィング比は以下の式によって定義される。

【0005】

【式1】

$$S = 4(R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

【0006】

[R_1 は、レジストと空気との界面もしくはレジストと上面コートとの界面における反射率であり、 R_2 は、レジスト／基体界面における反射率であり、 α はレジストの光学吸収係数であり、そしてDは膜厚である]

反射防止膜の機能は、フォトレジストの露光に使用した放射線を吸収するところにある。すなわち、 R_2 の値を小さくし、それによってスウィング比を低減させる。反射ノッチングは、トポグラフィ形状を含む基体上でフォトレジストをパターン形成する際に深刻な問題となる。このような基体は、フォトレジスト膜中に光を散乱させ、線幅の変動を招きそして極端な場合にはレジストが完全に失われた領域さえも生じさせる。

【0007】

以前は、これらの反射による問題を解決するためには着色されたフォトレジストが利用されてきた。しかしながら、着色されたレジストは、基体からの反射を低減させるだけで、これを完全に無くすものではないことは一般的に知られている。加えて、着色されたレジストは、染料が昇華する恐れがあること及びレジスト膜と染料との相容性の無さなどを伴い、フォトレジストのリソグラフィ性能を低下させる場合もある。スウィング比の更なる低減または消滅が必要な場合は、フォトレジストをコーティングする前及び露光の前に、反射防止膜が基体に塗布される。次いで、レジストを像露光しそして現像する。そして、露光域における反射防止膜を典型的には酸素に基づくプラズマ中でエッチングし、そしてレジストパターンが基体に転写される。反射防止膜のエッチング速度は、エッチングプロセスの間にレジスト膜が過度に損失されることなく反射防止膜がエッチングされるように比較的高速なものであるのがよい。

【0008】

光の吸収のための染料と被覆性を与えるための有機ポリマーとを含む反射防止膜用コーティング剤は公知である。しかし、このタイプの反射防止膜用組成物は、加熱プロセス中に染料が昇華し、フォトレジスト層中に拡散してしまう可能性があるため望ましくない場合がある。

【0009】

ヨーロッパ特許出願公開第583,205号及び米国特許第5,525,457号に記載されるように、ポリマー性有機反射防止膜用コーティング剤は当技術分野において公知である。なお、これらの文献に開示される内容は、本書に掲載されたものとする。しかし、これらの反射防止膜は、シクロヘキサノン及びシクロペンタノン等の有機溶剤からキャストされる。有機溶媒を用いて作業することは潜在的に危険であり、そのため本発明の反射防止膜用組成物、すなわち反射防止膜の固形成分が毒性危険がより少ない溶剤中に可溶でありかつこのような溶剤から回転キャストすることができる反射防止膜用組成物が開発されることとなった。半導体工業において毒性が低いことが知られる好ましい溶剤は、中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)及び乳酸エチルである。

10

【0010】

他の態様においては、求電子性置換基及びモノマーの賢明な選択によって、本発明のポリマーは水からキャストすることができる。水に基づくコーティング剤は、ただ好ましいばかりでなく、取り扱いが簡単なために半導体工業において明らかな利点をもたらす。

【0011】

米国特許第5,652,297号及び米国特許第5,652,317号に記載のポリマー性コーティング剤は、上記の好ましい溶剤中に可溶であるが、本発明のものとは異なる懸垂発色団を含む。米国特許第5,733,714号に開示される発色団は本発明のものと似ているが、しかし米国特許第5,733,714号で使用されるモノマーは架橋基を含む。予期できないことには、米国特許第5,733,714号に記載のものと類似の懸垂発色団を含むホモポリマー、及び同懸垂発色団を含むモノマーと架橋基を持たないモノマーとから合成されるコポリマーが双方とも、フォトレジストの底面コートまたはフォトレジストの添加剤として効果的に機能することがここに見い出された。また、架橋基は、溶液または塗膜の不安定性または不溶性を招くことがあるので、幾つかの場合においては、架橋基を持つモノマーを含まないポリマーの方が好ましいことが見い出された。

20

【0012】

本発明のポリマーは特定の染料官能基を含み、そして更に、本ポリマーは、架橋基を持たない特定の種類のモノマーを含むホモポリマーまたはコポリマーであることができる。本発明の反射防止膜用コーティング剤を用いると良好な塗膜が得られ、更には、反射防止膜とフォトレジスト膜との間での相互混合(intermixing)は生じない。このポリマーから形成される塗膜は、フォトレジストの底面コートとして使用された場合に良好なドライエッチング性を示し、レジストから基体への像の転写を良好なものとし、そしてまた、反射ノッチング及び線幅変動を防ぐ良好な吸収特性を有する。

30

【0013】

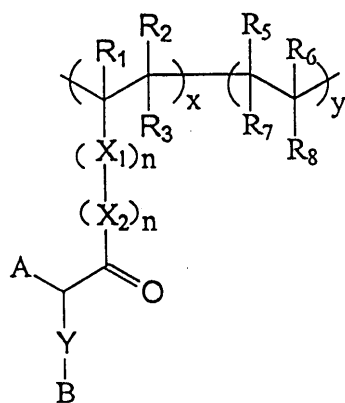
【要約】

本発明は、新規反射防止膜用組成物及びフォトリソグラフィにそれを使用する方法に関する。この反射防止膜用組成物のポリマーは、染料基を有しかつ架橋基を含まない少なくとも一種の単位を含んでなる。その染料官能基は、約180nm（ナノメートル）～約450nmの範囲の放射線を強く吸収するものである。本反射防止膜用組成物は、溶剤及び以下の構造のポリマーを含んでなる。

40

【0014】

【化4】



10

【0015】

式中、

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ニトロ、ハライド、シアノ、アリーール、アルキルアリーール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル $OCHOCH_2COCH_3$ である）であるか、または R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、

20

X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、O、アリーレン、 $(C_1 - C_{10})$ アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、S、 $S(C_1 - C_{10})$ アルキレン、O、 $O(C_1 - C_{10})$ アルキレン、NH、 $N(C_1 - C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロキシアルキレン $(C_1 - C_{10})$ であり、

n は、互いに独立して、0～2であり、

Aは、電子吸引基であり、

Yは、共役部分、例えば $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、WはH、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシである）であり、

30

x は0より大きい数 (>0) であり、 y は0以上の数 (≥ 0) であり、そして

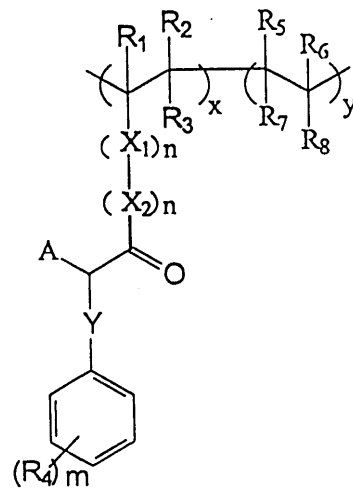
Bは、5～10員の芳香族基、ポリ芳香族基または複素環式芳香族基から選択される。

【0016】

好ましくは、上記ポリマーは以下の構造を有する。

【0017】

【化5】



10

【0018】

式中、

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル $OCOCH_2COCH_3$ である）であるか、または R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、 X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、アリーレン、 $(C_1 - C_{10})$ アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、 S 、 $S(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 O 、 $O(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 NH 、 $N(C_1 - C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロキシアルキレン $(C_1 - C_{10})$ であり、

n は、互いに独立して、0～2であり、

A は、電子吸引基であり、

R_4 は、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、アルケニル、ジシアノビニルまたは SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキルである）であり、

Y は、共役部分である $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、WはH、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシである）であり、

m は、1～5の数であり、 x は0より大きい数 (>0) であり、 y は0以上の数 (≥ 0) である。

【0019】

本発明は更に、基体上で像を形成する方法を含む。基体を本発明の反射防止膜用組成物の塗膜でコーティングし次いで加熱処理して、残留溶剤を除去しそして塗膜を不溶性化する。次いで、フォトレジスト溶液からの塗膜を、上記反射防止膜の上面に作りそして更に加熱して、フォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジスト膜を、約180nm～約450nmの範囲の紫外線でマスクを通して像様露光しそして水性アルカリ性現像剤中で処理して、フォトレジストパターンを得る。現像段階の前及び後に基体を熱処理してもよく、これによって優れた品質の像が得られる。次いで、露光された反射防止膜をドライエッチングすることができる。これは通常は酸素プラズマ中で行われ、この際、フォトレジストパターンがエッチングマスクとして働く。本発明の他の態様の一つでは、現像段階の後

50

及びエッチング段階の前にシリル化段階を加える。

【0020】

【本発明の詳細な説明】

本発明のコーティング組成物は、特定構造の染料基を含むモノマーを反応させることによって得られるホモポリマー、あるいは上記染料モノマーを、架橋基を含まないモノマーと反応せしめたコモノマーであることができるポリマーを含み、そして更にここで、こうして得られたポリマーは、180nm～約450nmの範囲の波長を有する紫外線を強く吸収する。更に本発明は、基体上で該反射防止膜用組成物をコーティング及びベーク処理しそしてこの反射防止膜の上面でフォトレジスト膜を塗布及び結像し、その後、反射防止膜をエッチングする方法も提供する。

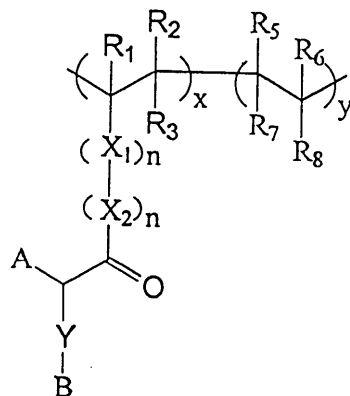
10

【0021】

本発明のポリマーは、染料官能基を含む少なくとも一種のビニルモノマーを反応させてホモポリマーを生成するか、あるいは上記ビニルモノマーを、架橋基を含まない少なくとも一種のビニルモノマーと反応させてコポリマーを生成することによって得られる。染料官能基は、約180nm～約450nmの範囲の放射線を強力に吸収するものである。使用することができる着色されたモノマー性単位の好ましい種は、以下の構造によって定義される。

【0022】

【化6】



20

構造1

30

【0023】

式中、

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキルまたは $(C_1 - C_{10})$ アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ニトロ、ハライド、シアノ、アリーール、アルキルアリーール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは $(C_1 - C_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(C_1 - C_{10})$ アルキル、 $(C_1 - C_{10})$ アルキル $OCOCH_2COCH_3$ である）であるか、または R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、

40

X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、アリーレン、 $(C_1 - C_{10})$ アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、 S 、 $S(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 O 、 $O(C_1 - C_{10})$ アルキレン、 NH 、 $N(C_1 - C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロキシアルキレン $(C_1 - C_{10})$ であり、

n は、互いに独立して、0～2であり、

Aは、電子吸引基であり、

50

Yは、共役部分、例えば $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、WはH、 (C_1-C_{10}) アルキルまたは (C_1-C_{10}) アルコキシである）であり、
 x は0より大きい数（ >0 ）であり、 y は0以上の数（ ≥ 0 ）であり、そして
 B は、5～10員の芳香族基、ポリ芳香族基または複素環式基から選択される。

【0024】

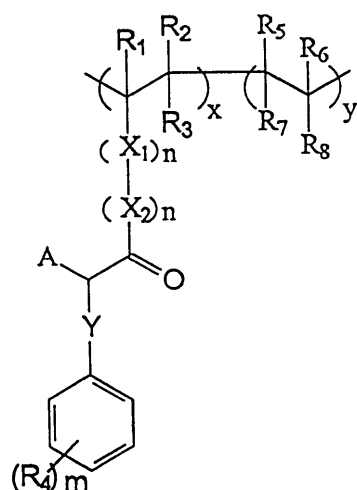
発色団の懸垂基Bは、芳香族部分、例えば置換されたもしくは置換されていない5～10員の芳香族炭化水素環、置換されたもしくは置換されていない多核芳香族炭化水素環、例えばフェニル、ナフチルまたはアントラシル環、あるいは置換されたもしくは置換されていない複素環式芳香族基、例えばピリジン、インドール、ピラゾール、チオフェンなどである。

【0025】

好ましくは、このポリマーは以下の構造を有する。

【0026】

【化7】



【0027】

式中、

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 (C_1-C_{10}) アルキルまたは (C_1-C_{10}) アルコキシであり、

$R_5 \sim R_8$ は、架橋基を持たず、そして互いに独立して、H、 (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ニトロ、ハライド、シアノ、アリーール、アルキルアリーール、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは (C_1-C_{10}) アルキル、ヒドロキシ (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) アルキル $OCOCH_2COCH_3$ である）であるか、または R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基を形成し、
 X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、アリーレン、 (C_1-C_{10}) アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、 S 、 $S(C_1-C_{10})$ アルキレン、 O 、 $O(C_1-C_{10})$ アルキレン、 NH 、 $N(C_1-C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロキシアルキレン（ C_1-C_{10} ）であり、

n は、互いに独立して、0～2であり、

Aは、電子吸引基であり、

R_4 は、H、 (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリーール、アルキルアリーール、アルケニル、ジシアノビニルまたは SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは (C_1-C_{10}) アルキルである）であり、

Yは、共役部分である $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、WはH、 (C_1-C_{10}) アルキルまたは (C_1-C_{10}) アルコキシである）であり、
mは、1～5の数であり、xは0より大きい数（ >0 ）であり、yは0以上の数（ ≥ 0 ）である。

【0028】

基Aは電子吸引基であり、好ましくは COR_4 、CNまたはCZである。

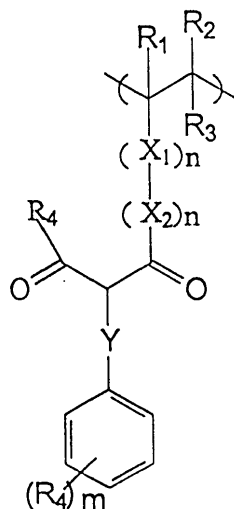
【0029】

染料単位より好ましい構造は以下のものである。

【0030】

【化8】

10



20

【0031】

式中、

$R_1 \sim R_3$ は、互いに独立して、H、 (C_1-C_{10}) アルキルまたは (C_1-C_{10}) アルコキシであり、

30

X_1 は、 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、O、アリーレン、 (C_1-C_{10}) アルキレン、シクロヘキシレン、二価のピリジン残基または二価のピロリドン残基であり、

X_2 は、S、 $S(C_1-C_{10})$ アルキレン、O、 $O(C_1-C_{10})$ アルキレン、NH、 $N(C_1-C_{10})$ アルキレン、アルキレンまたはヒドロキシアルキレン (C_1-C_{10}) であり、

nは、0～2であり、

R_4 は、H、 (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、アルケニル、ジシアノビニルまたは SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 （ここでZはHまたは (C_1-C_{10}) アルキルである）であり、

40

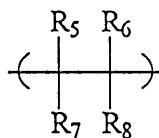
Yは、共役部分、例えば $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ または $N=CW$ （ここで、WはH、 (C_1-C_{10}) アルキルまたは (C_1-C_{10}) アルコキシである）であり、
mは、1～5の数である。

【0032】

本発明のポリマーを、プラズマによってエッチングする必要がある底面コートとして使用する場合の好ましい態様の一つでは、少なくとも一種の構造1の染料単位と以下の構造2の単位とを含むコポリマーが好ましい。

【0033】

【化9】



構造 2

【0034】

式中、

$\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は架橋基ではなく、そして互いに独立して、 H 、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルコキシ、ニトロ、ハライド、シアノ、アリール、アルキルアリール、 SO_2CF_3 、 COOZ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 NHCOZ 、 SO_2NZ_2 （ここで Z は H または $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、ヒドロキシ $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル $\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$ である）であるか、または R_7 及び R_8 は一緒になって環状の基、例えば酸無水物、ピリジンまたはピロリドンを形成する。

10

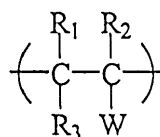
【0035】

他の態様の一つでは、コポリマーの水溶性を助長する親水性のモノマー性単位が染料官能基を含む単位と共にポリマー中に存在し、ここで、この親水性モノマーは、以下の構造によって表すことができる。

20

【0036】

【化10】



【0037】

式中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、互いに独立して、 H 、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルコキシであり、そして W は親水性基である。

30

【0038】

この親水性基の例を以下に挙げるが、これに限定されるものではない。すなわち、 $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ （ $n = 0 \sim 4$ ）、 $\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ アルキル、 COOX 及び SO_3X （ X は、 H 、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムである）が例として挙げられる。該ポリマーを構成するのに同様に使用できる他の親水性ビニルモノマーは、無水マレイン酸、マレイミド、ビニルピリジン類及びビニルピロリドン類である。

【0039】

該水溶性反射防止膜用ポリマーは、構造 1 に示した少なくとも一種の染料官能基を含むビニルモノマーの任意数、架橋性官能基を含まないビニルモノマー（構造 2）の任意数及び／または親水性ビニルモノマーの任意数を反応させることによって合成することができる。種々の染料モノマー、種々の非架橋性モノマー及び種々の親水性モノマーの各混合物を重合に使用して、最も望ましいリソグラフィ及び物理的特性を持った反射防止膜を得ることもできる。該ポリマーの機能的性質を害しないならば、他の不飽和モノマーを重合混合物に加えてもよい。このような不飽和モノマーの例は、無水マレイン酸、ビニルアクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルアクリルアミド類、ビニルカルボン酸類、ビニルスルホン酸類及び N -(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドである。コポリマーを該染料分子によって官能化して、本発明のポリマーとすることもできる。

40

50

【0040】

有機溶媒中に可溶性の反射防止膜用ポリマーは、構造1に記載の少なくとも一種の染料官能基を含むビニルモノマーの任意数及び構造2に記載の架橋性官能基不含のビニルモノマーの任意数を反応させることによって合成することができる。種々の置換基を有する構造1からの種々の染料単位及び構造2からの種々の単位の各混合物を用いて、所望とするリソグラフィ及び物理的特性を持つポリマー性塗膜を作り出すことができる。各モノマー上の置換基を、これらのモノマーから生成されるポリマーが有機溶剤中に可溶性となるように選択することができる。本反射防止膜の機能にそれほど影響を与えないものならば、他の不飽和モノマーも重合混合物中に加えることができる。また、コポリマーを該染料分子によって官能化して、本発明のポリマーとすることもできる。

10

【0041】

重合に使用される方法は、ビニルポリマーの重合に関して当技術分野で公知のいかなる方法でもよく、例えばイオン重合または遊離基重合法などが挙げられる。形成されるポリマー構造は、交互コポリマー、ブロックコポリマーまたはランダムコポリマーからなることができる。本ポリマーの重量平均分子量は、約500～約1,000,000、好ましくは約1,000～約100,000、より好ましくは約3,000～約40,000の範囲である。

【0042】

モノマーは有機溶剤中で重合することができ、この際、その溶剤は、本反射防止膜用のキャスト溶剤と同じもの、好ましくはPGMEA、PGMEまたは乳酸エチルである。

【0043】

染料含有モノマーのモル％は、最終ポリマー中で約5～100％の範囲であることができ、そして一種またはそれ以上の非架橋性モノマーのモル％は0～約90％の範囲であることができる。更に、本ポリマーは、ポリマー製造の合成段階からの未反応の前駆体及び／またはモノマーを含んでいてもよい。

20

【0044】

該コーティング組成物は、本発明のポリマー及び適当な溶剤もしくは溶剤混合物を含んでなる。塗膜の性能を高めるために他の成分を加えてもよく、これには例えば、モノマー性架橋剤、モノマー性染料、低級アルコール、架橋促進用の添加剤、酸発生体、熱的に活性化された酸発生体、酸、表面平坦化剤、粘着性促進剤、消泡剤などが挙げられる。架橋剤の例には、以下に限定されないが、メラミン類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ベンゾクアナミン樹脂、ブロックドイソシアネート類、グリコルリル類、ジヒドロキシメチルベンゼン類、尿素-ホルムアルデヒド樹脂及びジビニルモノマーが包含される。好ましい態様の一つでは、該コーティング組成物は、本発明のポリマー、架橋剤及び溶剤を含んでなる。使用できる熱的に活性化された酸発生体及び酸は、以下に限定されないが、ポリヒドロキシフェノール化合物の2,1,4-ジアゾナフトキノンエステル、アルキル及びアリールスルホン酸及びエステル、芳香族スルホンアミド類、アルキル及びアリールリン酸及びエステル、または――好ましくは100℃を超える温度で活性化される――熱酸発生体である。モノマー性染料も本反射防止膜に加えることができ、この例は、スーダンオレンジ、2,4-ジニトロナフトール、クルクミン、クマリン類及び他のものである。

30

40

【0045】

該反射防止膜の吸収は、染料官能基の置換基を適切に選択することによって、或る波長または或る波長範囲に対し最適化することができる。電子吸引性または電子供与性の置換基の使用は、一般的に、吸収波長をそれぞれより長波長側またはより短波長側にシフトさせる。加えて、特に好ましい溶剤に対する該反射防止膜用ポリマーの溶解性は、モノマーの置換基を適切に選択することによって調節することができる。

【0046】

本反射防止膜用組成物のポリマーは、溶液の全重量の約1％～約40％の範囲で存在する。正確な使用量は、ポリマーの分子量及び所望とする塗膜の厚さに依存する。混合物としてもしくは単独で使用される、使用可能な典型的な溶剤は、プロピレングリコールモノメチ

50

ルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、乳酸エチル、水、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びガンマブチロラクトンであるが、PGME、PGMEA 及び乳酸エチルまたはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好な被覆特性及び溶解特性を持つ溶剤が一般的に好ましい。

【0047】

該反射防止膜用組成物は基体の上面にコーティングされそして更にドライエッチングに付されるので、該組成物が、半導体デバイスの特性が悪影響を受けない程度の十分に低い金属イオン濃度及び純度を有することが視野に入れられる。イオン交換カラム、あるいはアニオン交換カラムとカチオン交換カラムとの組み合わせにポリマーの溶液を通すことや、濾過及び抽出プロセスなどの処理を、金属イオンの濃度を低下させ並びに異物粒子を減らすために使用することができる。ポリマー中の金属イオン濃度が、各金属当たり50ppb 未満であることが好ましく、より好ましくは10ppb 未満、更により好ましくは1ppb未満である。

10

【0048】

本発明の反射防止膜用組成物は、当業者に周知の技術、例えば浸漬、回転塗布または吹き付け法を用いて基体上にコーティングされる。該反射防止膜の膜厚は、典型的には、約 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ 約 $1\ \mu\text{m}$ の範囲である。より厚い塗膜、特に $10\ \mu\text{m}$ までの塗膜も、必要に応じて——特にトポグラフィを有する基体を平坦化するために——使用することができる。この塗膜を更にホットプレートまたは熱対流炉で加熱して、残留溶剤を除去し、塗膜を不溶性化する。

20

【0049】

該反射防止膜に上塗りされるフォトレジストは、半導体工業において使用される如何なるタイプのものでもよい。

【0050】

フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を像露光すると、露光された領域のレジスト組成物は現像剤溶液に溶け難くなる一方で（例えば、架橋反応が起こる）、未露光領域のフォトレジスト塗膜は現像剤溶液に対して比較的可溶性のままに留まる。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、露光されていない領域のフォトレジスト塗膜が除去され、塗膜にネガ型の像が形成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着していた下にある基体表面の所望の部分が裸出される。

30

【0051】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を像露光した場合は、露光された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に対し溶け易くなる一方で（例えば、転移反応が起きる）、露光されていない領域は、現像剤溶液に対し比較的不可溶性のままに留まる。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、露光された領域の塗膜が除去され、そしてフォトレジスト塗膜にポジ型の像が形成される。この場合も同様に、下にある基体表面の所望の部分が裸出される。

【0052】

ポジ型フォトレジスト組成物は、一般的に、ネガ型のものよりも優れた解像能力及びパターン転写特性を有し、そのため現在、ネガ型のものよりも好まれて使用されている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が、露光及び現像後に高程度に鋭い像縁を持ってフォトマスクから基体へと転写することができる最小の図形と定義される。現在の多くの製造用途において、 $1\ \mu\text{m}$ 未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。加えて、現像されたフォトレジストの壁の断面が基体に対してほぼ垂直であることが殆どの場合において望ましいとされる。レジスト塗膜の現像された領域と現像されていない領域との間でのこのような明確な区分けが、基体へのマスク像の正確なパターン転写に繋がる。このことは、微細化への傾向がデバイス上での臨界寸法 (critical dimensions) を小さくしているのでより一層重要な事項となる。

40

【0053】

50

ノボラック樹脂と光活性化合物としてのキノンジアジド化合物とを含んでなるポジ型フォトレジストは当技術分野において周知である。ノボラック樹脂は、典型的には、ホルムアルデヒドと一種またはそれ以上のポリ置換フェノールとを、シュウ酸等の酸触媒の存在下に縮合させることによって製造される。光活性化合物は、一般的には、ポリヒドロキシフェノール化合物とナフトキノンジアジド酸またはその誘導体とを反応させることによって得られる。これらのタイプのレジストの感度は典型的には約300nm～440nmの範囲にある。

【0054】

約180nm～約300nmの短波長に感度を示すフォトレジストも使用することができる。これらのレジストは、通常は、ポリヒドロキシスチレンもしくは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化合物及び場合によっては溶解抑制剤を含んでなる。次の文献、すなわち米国特許第4,491,628号、米国特許第5,069,997号及び米国特許第5,350,660号を、用いられるこの種のフォトレジストを例示するものとしてここに引用し、そしてそれらの開示内容は本明細書中に掲載されたものとする。

【0055】

本発明の方法は、更に、該新規反射防止膜用組成物で基体をコーティングし、そしてフォトレジストのコーティング用溶剤中にまたは水性アルカリ性現像剤中に可溶性でなくなるのに十分な程度までポリマーを不溶性化するためのコーティング用溶剤の除去に十分な時間及び十分に高い温度においてホットプレートまたは熱対流炉で加熱処理することを含む。当技術分野において公知の様々な基体、例えば平坦なもの、トポグラフィーを有するものまたは穴が設けられたものなどを使用することができる。好ましい温度範囲は、約70℃～約250℃、好ましくは約100℃～約200℃である。温度が70℃より低い場合は、溶剤が十分に除去されないかまたは不溶性化の程度が不十分となり、そして250℃を超える温度では、ポリマーが化学的に不安定となる恐れがある。使用するべき正確な温度は、それぞれの用途によって決定される。次いで、感光性材料の塗膜を該反射防止膜の上面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。このフォトレジストを像露光しそして水性現像剤中で現像して、処理されたレジストを除去する。現像段階の前及び露光段階の後に任意の加熱段階をプロセスに加えることができる。フォトレジストをコーティング及び結像する方法は当業者には周知であり、使用するレジストの種類に合わせて最適化される。パターン形成された基体を次いでドライエッチングする。エッチングは、適当なエッチング室内で行うことができ、これによって露光された部分の反射防止膜が除去され、この際、残留フォトレジストはエッチングマスクとして働く。エッチングプロセスを最適化するために任意の加熱段階を組み入れることができる。当技術分野において公知の種々のエッチング技術を使用することができる。

【0056】

相互混合を防ぐために反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を入れることもでき、これもまた本発明の範囲内に包含されるものとする。この中間層は、溶剤からキャストされる不活性のポリマーであり、このポリマーの例はポリスルホン及びポリイミドである。

【0057】

本発明の反射防止膜のような底面コートが必要とする他の方法は、底面コートをエッチングするためのエッチング耐性マスクを生成するために感光性の層をシリル化できる方法である。このような方法は、本発明の組成物を用いて基体に底面コートを付与し、感光性の層を作り、この感光性の層を結像及び現像し、この感光性の層を適当なシリル化剤でシリル化し、そしてこのシリル化された感光性の像をマスクとして用いて上記底面コートをエッチングすることを含む。シリル化のコンセプトは当業者には公知であり、Sebald et al, SPIE, Vol. 1262, p. 528-537, 1990に記載されている。シリル化されるフォトレジストは、当技術分野において公知なように、シリル化され得るものとなるように設計される。本発明の底面コートは最適なエッチング特性を備えるため、この方法に特に良好に適合することが見出された。

【0058】

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な例示を与えるものである。しかしながら、これらの例は、如何様にも本発明の範囲を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するべき条件、パラメータまたは値を与えるものと解釈されるべきではない。

【0059】

【実施例】

例1：ポリマー1の製造

1リットル容積の丸底フラスコに、メタノール360ml、濃塩酸60ml及びアミノ安息香酸エチル50gを順番に加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして攪拌しながら亜硝酸イソブチル35gをこのフラスコに加えた。直ぐにジアゾ化反応が起こった。亜硝酸イソブチルの添加が完了した後、その溶液を10℃で保持し、これでカップリング反応への用意が整った。

10

【0060】

2リットル容積のフラスコに、2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート(MEA)65.5g、ピリジン65g及びメタノール1.2リットルを加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして上記のジアゾニウム塩をこの反応器に加えた。直ぐにカップリング生成物が生成、析出し、懸濁溶液を与えた。ジアゾニウム塩の添加が完了した後、この反応器を室温になるまで放置した。黄色の固体の4-エチルオキシカルボニルフェニルアゾカップリング生成物(ECP)を濾過によって収集した。収率は90%であった。

【0061】

1リットル容積のフラスコ中で、上記のECP 100gをテトラヒドロフラン(THF)中に溶解した。この溶液に約1時間、窒素を激しく吹き込むことによって脱気した。次いで、メタクリル酸メチル(MMA)17g及びTHF中の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(1.4g)の溶液をこの溶液中に注入し、そしてこの重合混合物を更に30分間脱気した。次いで、出口針管を取り除き、そして密閉したこの容器を65℃で20時間攪拌した。次いでこの溶液を2-プロパノール5リットル中に入れて析出させた。生じたポリマーは、黄色の固形物として収集された。収率は95%であった。乳酸エチル中でのこのポリマーのUV-可視光スペクトルは、356nmで最大吸収($\lambda_{\max}$)を示した。ゲル透過クロマトグラフィスペクトルは、このポリマーが32,769の重量平均分子量(Mw)を有することを示した。

20

例2：ポリマー2の製造

1リットル容積の丸底フラスコ中に、メタノール360ml、濃塩酸60ml及び4-アミノアセトアニリド45.5gを順に加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして攪拌しながら亜硝酸イソブチル35gをこのフラスコに加えた。直ぐにジアゾ化反応が起こった。亜硝酸イソブチルの添加が完了した後、その溶液をカップリング反応に備えて10℃で保持した。

30

【0062】

2リットル容積のフラスコに、2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート65.5g、ピリジン65g及びメタノール1.2リットルを加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして上記のジアゾニウム塩を反応器に加えた。カップリング生成物が直ぐに生成、析出して、懸濁溶液を与えた。ジアゾニウム塩の添加が完了したら、反応器を室温になるまで放置した。黄色の4-アセトアミノフェニルアゾカップリング生成物(AAP)を濾過によって収集した。収率は90%であった。

40

【0063】

1リットル容積のフラスコ中で、上記AAP固形物100gをTHF中に溶解した。この溶液に約1時間、窒素を激しく吹き込むことによって脱気した。次いで、THF中のAIBN(1.4g)の溶液をこの溶液中に注入し、そしてこの重合混合物を更に30分間脱気した。次いで出口針管を取り除き、そしてこの密閉された容器を65℃で20時間攪拌した。この溶液を次いで、2-プロパノール5リットル中に入れて析出させた。生じたポリマーは黄色の固形物として収集された。収率は94%であった。乳酸エチル中でのこのポリマーのUV-可視光スペクトルは、389nmで $\lambda_{\max}$ を示した。ゲル透過クロマトグラフィスペクトルは、このポリマーが13,100の重量平均分子量(Mw)を有することを示した。

例3～8：ポリマー3～8の製造

50

以下の表 1 に、例 1 に記載の合成手順を用いて合成したポリマー、及びこれらのポリマーの乳酸エチル(EL)中でのピーク吸収 ($\lambda_{\max}$)及び吸光率 (ϵ) を示す。

【0064】

【表 1】

表 1

ポリマー #	AAP mole %	ECP mole%	MEAA mole%	MMA (mole%)	GPC (Mw)	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L/g.cm)
2	100				13,100	389	59
3		100			40,357	356	60
4	70			30	6,479	389	49
5		75	25		44,196	356	52
6		60		40	32,000	356	53
7		34	66		19,024	356	28
8		30	40	30	42,092	356	31

10

【0065】

例 9： ポリマー 9 の製造

1 リットル容積の丸底フラスコに、メタノール200ml、濃塩酸40ml及びアミノ安息香酸エチル25 gを順に加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして亜硝酸イソブチル18 gを攪拌しながらフラスコに加えた。直ぐにジアゾ化反応が起こった。亜硝酸イソブチルの添加が完了した後、その溶液を10℃で保持した。これで、カップリング反応への用意が整った。

20

【0066】

1 リットル容積のフラスコに、2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート32.0 g、ピリジン35 g及びメタノール700mlを加えた。この溶液を10℃に冷却し、そして上記のジアゾニウム塩を反応器に加えた。直ぐにカップリング生成物が生成、析出して、懸濁溶液を与えた。ジアゾニウム塩の添加が完了したら、反応器を室温になるまで放置した。生じたECP 固形物を濾過によって収集した。収率は92%であった。

【0067】

1 リットル容積のフラスコ中で、上記の黄色固形物50 gをTHF 中に溶解した。この溶液中に約1時間、窒素を激しく吹き込むことによって脱気した。メタクリル酸メチル27 g、無水マレイン酸29.6 g、及びTHF 中のAIBN (2.35 g) の溶液をこの溶液中に注入し、そしてこの重合混合物を更に30分間脱気した。次いで出口針管を取り除き、そしてこの密閉した容器を65℃で20時間攪拌した。この溶液を次いで2-プロパノール5リットル中に入れて析出させた。生じたポリマーは黄色の固形物として収集された。収率は96%であった。乳酸エチル中でのこのポリマーのUV-可視光スペクトルは、356nm で $\lambda_{\max}$ を示した。GPC スペクトルは、このポリマーが8,044 のMwを有することを示した。

30

例10～14

各々の場合に、表 2 に記載のポリマー4.0 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)96.0 gからなる溶液に、0.48 gのCYMEL^(R) 303 及び0.04 gのCYCAT^(R) 600 (両方とも、CYTEC インダストリー・インコーポレーテッドから入手できる)を加えた。この溶液を、4 インチシリコンウェハに3000rpm で回転塗布し、そしてホットプレート上で180℃で60秒間ベーク処理した。次いでこのコーティングされたウェハを、PGMEA 及びEL等の種々のレジストキャスト溶剤中に60秒間浸漬し、そして回転乾燥(spin-dry)した。浸漬の前と後の膜厚をNANOSPECAFT で測定した。ポリマーと溶剤との間の層間混合の程度を、表 2 に記載のポリマー膜厚の変化から求めた。典型的なフォトレジストキャスト溶剤に対する本発明のポリマーの溶解性は無視できる程度であることは明らかである。

40

【0068】

【表 2】

50

表2

例	ポリマー	溶剤	T ₁ (Å)	T ₂ (Å)
10	1	PGMEA	748	747
11	1	EL	740	743
12	3	PGMEA	801	798
13	4	PGMEA	723	723
14	5	PGMEA	776	769

【0069】

表中、T1は、溶剤に浸漬する前のポリマー膜厚であり、T2は、溶剤に浸漬した後のポリマー膜厚である。

例15

例10及び12～14で調合したポリマー溶液を4インチシリコンウェハ上に回転塗布し、そしてホットプレート上で180℃で60秒間ベーク処理して、約850 Åの膜厚を得た。次いでこれらのウェハを、AZ^(R) 7908フォトレジスト（ニュージャージー州、08876、ソマービル、70マイスター・アベニュー在のクラリアントコーポレーションから入手可能）でコーティングし、そして90℃で90秒間ベーク処理して、0.974 μmの膜厚を得た。ここで、AZ^(R) 7908フォトレジストを用いて0.974 μmの膜厚でコーティングしそして90℃で70秒間ベーク処理した4インチウェハを対照品として使用した。

【0070】

これらのウェハを、或る範囲の露光域で、NIKON^(R) 0.54 NA i 線ステッパを用いて像様露光した。これらの露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そしてAZ^(R) 300 MIF 現像剤（ニュージャージー州、08876、ソマービル、70マイスター・アベニュー在のクラリアントコーポレーションから入手可能）を用いて35秒間パドル現像した。これらのウェハ上に形成されたレジストパターンを、Hitachi S-4000電界放出走査型顕微鏡によって評価した。表3には、本発明の底面反射防止膜を用いた場合と用いない場合とでの、AZ^(R) 7908フォトレジストのリソグラフィ性能の比較を示す。本発明の底面ポリマー塗膜は、感光度を犠牲にすることなく、明らかな解像度の向上と、ウェハ基体の反射によって発生する定在波の効果的な消失をもたらしている。

【0071】

【表3】

表3

底面コーティング	DTP(mj/cm ²)	解像度(μm)	定在波
例10	175	0.28	消失
例12	180	0.28	消失
例13	175	0.30	消失
例14	175	0.30	消失
なし	170	0.38	酷く発生する

DTP = 描画線量(dose to print)

【0072】

例16

例10、13及び14で調合したポリマー溶液を4インチシリコンウェハ上に回転塗布し、そしてホットプレート上で180℃で60秒間ベーク処理して、約850 Åの膜厚を得た。次いでこれらのウェハをAZ^(R) 7908フォトレジスト（ニュージャージー州、08876、ソマービル、70マイスター・アベニュー在のクラリアントコーポレーションから入手可能）でコーティングしそして90℃で90秒間ベーク処理して、0.75 μm～1.10 μmのレジスト厚を得た。これらのウェハを、NIKON^(R) 0.54 NA i 線ステッパを用いて像様露光し、次いで110℃で60秒間ベーク処理し、そしてAZ^(R) 300 MIF 現像剤を用いて35秒間パドル現像した。塗膜

を除去(clear)するのに必要な最小線量をそれぞれのレジスト厚に対してプロットした。こうして得られる正弦曲線がスウィングカーブと称される。フォトレジストのスウィング比は、半導体デバイス製造の分野では普通に見られる高反射性基体またはトポグラフィ上のフォトレジストパターンの線幅変動に密接に関連する。スウィング比の小さな値は、反射性基体またはトポグラフィ上でのより良好な線幅の制御を意味する。スウィング比は以下の等式によって計算された。

【0073】

$$\text{スウィング比} = (\text{E}_{\text{max}} - \text{E}_{\text{min}}) / (\text{E}_{\text{max}} + \text{E}_{\text{min}})$$

上記式中、 E_{max} 及び E_{min} は、スウィングカーブ上の最大値及び最小値におけるレジスト厚の除去線量(dose-to-clear)に相当する。スウィングカーブは、現像後のレジスト膜を除去するのに必要な線量をそれぞれのレジスト厚に対してプロットすることによって生成した。

【0074】

【式2】

$$\text{スウィング比低減率(\%)} = \frac{(\text{“スウィング比・オン・シリコン”} - \text{“スウィング比・オン・ポリマー”})}{\text{“スウィング比・オン・シリコン”}}$$

【0075】

上記式中、“スウィング比・オン・シリコン”及び“スウィング比・オン・ポリマー”は、シリコンウェハ上にコーティングされたフォトレジストのスウィング比及びポリマー底面塗膜上にコーティングされたフォトレジストのスウィング比にそれぞれ対応する。

【0076】

本発明のポリマー塗膜上でのAZ^(R) 7908フォトレジストのスウィング比低減率(%)を表4に示す。

【0077】

【表4】

表4

底面コーティング	スウィング比低減率(%)
なし	0
例10	88
例13	75
例14	85

【0078】

本発明のポリマー塗膜が、フォトレジストのスウィング比を効果的に低減し得ることは明らかである。

例17

シリコンウェハを、約17,000のMwを有するポリマー8の30重量%乳酸エチル溶液でコーティングした。このシリコンウェハを170℃で60秒間加熱して、4 μm の塗膜を得た。次いでこのウェハをAZ^(R) CP365フォトレジスト(クラリアントコーポレーションから入手可能)でコーティングし、そして110℃で60秒間ベーク処理した。この基体に80mJcm⁻²~150mJcm⁻²の範囲の様々な露光エネルギーを用いてi線ステッパで結像した。得られた潜像を、ストリーム/パドルモードを用いてAZ^(R) AZ300MIF現像剤により60秒間で現像した。2重量%テゴマー(Tegomer)溶液、すなわちヘキサノール中のシロキサンポリマー(信越化学工業から入手可能)を用いて2分間、シリル化を行った。酸素及びアルゴンガスを用いて反応性イオ

ンエッチングによりパターンを基体に転写した。二次電子顕微鏡のイメージは、完全な像の転写を示した。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハンナ・ディネシュ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、フレミントン、サットン・ファーム・ロード、7
- (72)発明者 スバック・マーク・エイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、エディソン、ワン・ホール・ストリート
- (72)発明者 デュルハム・ダナ・エル
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、フレミントン、コッパー・ペニー・ロード、41
- (72)発明者 シャン・ヤンウイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ハイ・ブリッジ、ロビン・レイン、2
- (72)発明者 ゴンザレス・エレザー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ブルームフィールド、ジョージ・ストリート、80

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特表2000-512402 (JP, A)
特表2001-502439 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00~ 10/00
101/00~201/10
G03F 7/004~ 7/18