

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4551510号
(P4551510)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010. 9. 29)

(24) 登録日 平成22年7月16日 (2010. 7. 16)

(51) Int. Cl.

F I

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

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

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

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 4 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-9838
 (22) 出願日 平成11年1月18日 (1999. 1. 18)
 (65) 公開番号 特開平11-265061
 (43) 公開日 平成11年9月28日 (1999. 9. 28)
 審査請求日 平成18年1月17日 (2006. 1. 17)
 (31) 優先権主張番号 09/007623
 (32) 優先日 平成10年1月15日 (1998. 1. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ
 ート 455
 (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 ロジャー エフ. シンタ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ウ
 ォバーン アンア ロード 9
 (72) 発明者 トーマス エム. ジドウスキー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ケ
 ンブリッジ マサチューセッツ アベニュー
 2579

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素含有感光性耐食膜および方法ならびにこれを含む工業製品

(57) 【特許請求の範囲】

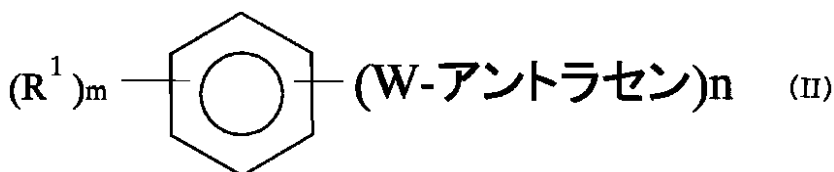
【請求項 1】

光酸不安定基を有する樹脂と、光活性成分と、アントラセン基を含み、かつ分子量が 230 ~ 2,000 ダルトンである非ポリマー性色素化合物とを含む、感光性耐食膜組成物であって、該色素化合物が 1 つのフェノール化合物と 1 つのアントラセン化合物の反応産物である、感光性耐食膜組成物。

【請求項 2】

色素化合物が以下の構造式 (II) で示される、請求項 1 記載の耐食膜組成物：

【化 1】



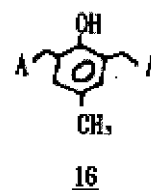
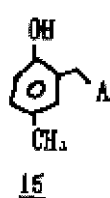
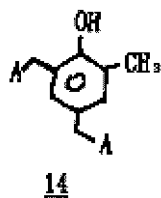
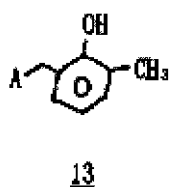
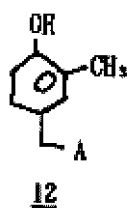
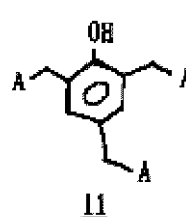
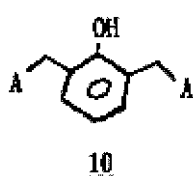
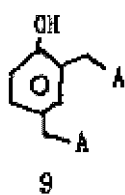
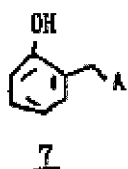
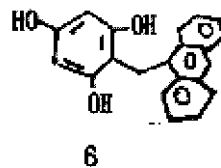
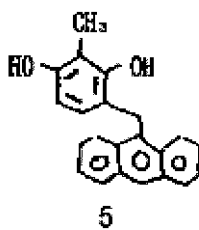
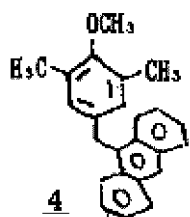
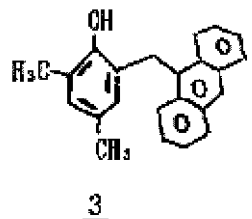
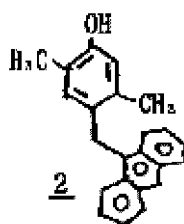
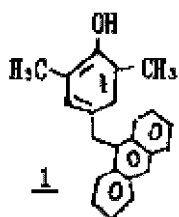
式中、各 W がリンカーであり、同一であってもまたは異なってもよく；各アントラセンが同一または異なる、任意に置換されたアントラセン基であり；各 R^1 が独立して、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、任意に置換されたアルキル、任意に置換されたアルコキシ、任意に置換された炭素環アリール、任意に置換されたアリールアルキル、または任意にヘテロ芳香族もしくはヘテロ脂環式基であり；m は 0 ~ 5 までの整数であり；n は 1 ~ 6 までの整数であり；かつ n と m の合計が 6 を超えない。

【請求項 3】

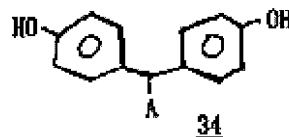
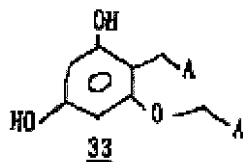
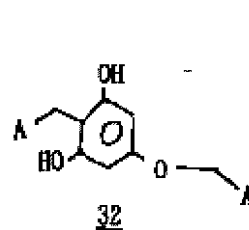
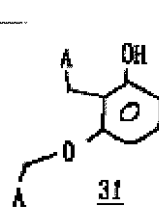
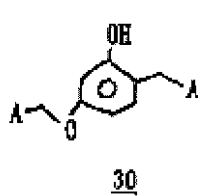
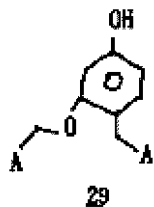
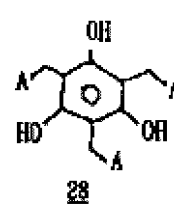
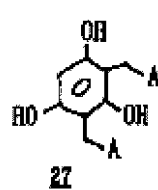
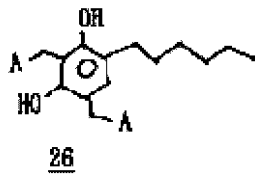
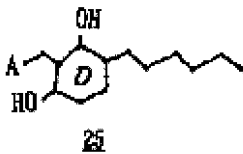
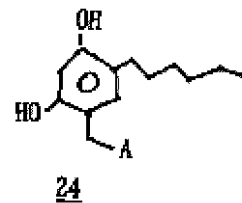
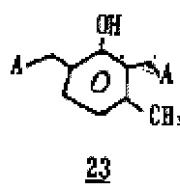
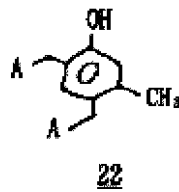
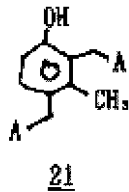
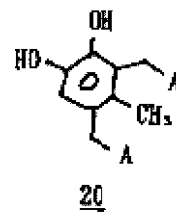
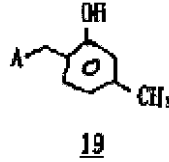
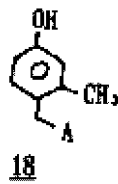
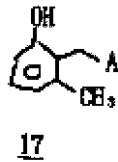
構造式 (I I) 中、 R^1 の少なくとも 1 つがヒドロキシ基であり、 m が 1 ~ 5 までの整数であり； n が 1 ~ 5 までの整数であり、かつ n と m の合計が 6 を超えない、請求項 2 記載の耐食膜組成物。

【請求項 4】

色素化合物が下記の化合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の耐食膜組成物：
【化 2】



【化 3】



式中、A はアントラセン基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は特に深部U.V.（特に248 nm）およびI-ライン（365 nm）露光を目的とし、高解像度構造特徴の形成能を有する新規感光性耐食膜組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

感光性耐食膜は影像を基板に移すための感光性薄膜である。それらは陰画型または陽画型影像を形成する。感光性耐食膜を基板にコーティングした後、パターン形成されたフォトマスクを通じて、コーティングを紫外線のような活性化エネルギー源に露光して感光性耐

10

20

30

40

50

食膜コーティングに潜像を形成する。フォトマスクは、基礎となる基板に移される望ましい影像の輪郭を明確にする活性化放射線に対して不透明の領域と透過性の領域を有する。起伏影像は耐食膜コーティングにおける潜像パターンの現像によって得られる。感光性耐食膜の用途については概して、例えば、デフォレスト (Deforest)、「感光性耐食膜材料および加工 (Photoresist Materials and Processes)」、マグローヒル・ブックカンパニー、ニューヨーク (1975)、およびモリュー (Moreau)、「半導体リソグラフィ、主作用、実践および材料 (Semiconductor Lithography, Principals, Practices and Materials)」、プレナム・プレス、ニューヨーク (1988) によって記述されている。

【0003】

感光性耐食膜の重要な特性は影像の解像である。ミクロン以下および半ミクロン以下の次元で、垂直または本質的に垂直な側壁を有する線を含む細線の輪郭の現像後の感光性耐食膜影像は、基礎となる基板に回路パターンを正確に移せることが非常に望ましい。しかし、現在多くの感光性耐食膜はそのような高解像度の細線の影像を提供することができない。

10

【0004】

例えば、感光性耐食膜の露光に用いられる活性化放射線の反射により、しばしば、感光性耐食膜層においてパターン形成された影像の解像が制限される。基板 / 感光性耐食膜界面からの放射線の反射により、露光の際に感光性耐食膜に放射線強度の変化を生じることがあり、その結果、現像時に不均一な感光性耐食膜の準位幅を生じる。放射線はまた、基板 / 感光性耐食膜界面から露光を予定していない感光性耐食膜の領域へと散乱することがあり、この場合も準位幅の変化が生じる。散乱および反射の量は典型的に領域毎に異なり、その結果さらなる準位幅の不均一性が生じる。

20

【0005】

基板形状の変化によっても、解像度を制限するような反射の問題が起こる。基板上のいかなる影像も、様々な無秩序な方向に散乱または反射する衝突放射線を生じることがあり、感光性耐食膜現像の均一性に影響を及ぼす。より複雑な回路をデザインしようとするれば基板形状はより複雑となり、反射放射線の効果はより重篤となる。例えば、多くのマイクロエレクトロニクス基板に用いられている金属製の連結管は、それらの高反射性の形状および領域のために特に問題となる。

【0006】

高密度半導体装置に対する最近の傾向では、エキシマーレーザー光 (約248 nm) およびArFエキシマーレーザー光 (193 nm) を含む深部紫外線 (DUV) 光 (波長300 nm以下) まで露光波長を短くする動きが産業界にある。感光性耐食膜コーティングの結像に短波長光を用いた結果、感光性耐食膜層の透過がより大きくなり、感光性耐食膜層への露光エネルギーの反射が増加した。このように、より短波長を用いると基板表面からの反射の問題がさらに悪化した。

30

【0007】

既存の多くの露光ツールは、例えばI-ライン (約365 nm) 波長のような比較的長波長の結像用にデザインされている。しかし、248 nmのようなより短波長での結像用にデザインされた高性能耐食膜は、365 nm以上の長波長では耐食膜の光活性成分が活性化されないため、I-ライン露光ではしばしば有効に露光することができない。これには、選択した波長で有効に結像することができるさらなる耐食膜組成物のデザインおよび供給が必要である。

40

【0008】

このように、ミクロン以下および半ミクロン以下の次元の影像を含む、高解像度の細線影像を提供することができる新規感光性耐食膜組成物が望ましいと考えられる。他の波長、特に365 nmと共に、深部U.V.放射線照射によって結像することができる新規感光性耐食膜組成物はさらに望ましい。露光放射線の望ましくない反射を減少させるような感光性耐食膜は特に望ましい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

50

本発明は、特に深部U.V.（特に248 nm）およびI-ライン（365 nm）露光を目的とし、高解像度構造特徴の形成能を有する新規感光性耐食膜組成物を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般に樹脂結合剤、光活性成分、特に感光性酸生成化合物、およびアントラセン基を含む比較的分子量の色素材料を含む新規感光性耐食膜組成物を提供する。

【0011】

本発明者らは、本発明の感光性耐食膜の色素化合物が、露光放射線、特に248 nmのような深部U.V.露光放射線の望ましくない反射を有意に減少させる、または消失させることができることを意外にも発見した。色素化合物の使用により、現像された耐食膜影像の解像度およびマスキング直線性が有意に増強される。例えば、下記の実施例4に開示の結果および比較データを参照のこと。

10

【0012】

本発明の色素化合物はI-ライン増感剤化合物として機能し、より長波長、特にI-ライン露光で耐食膜が有効に結像されるようにするが、耐食膜は色素化合物の非存在下では光活性化されず、許容可能な起伏影像を形成しないことも判明している。例えば、下記の実施例5の結果を参照のこと。理論に拘束されることなく、アントラセン色素化合物は、365 nm放射線を有効に吸収することができ、有効な形でそのエネルギーを伝え、深部U.V.光活性成分を活性化すると思われる。

【0013】

20

同様に、感光性耐食膜において調製される本発明の好ましい色素化合物は、耐食膜加工条件の際の望ましくない昇華に対して意外にも抵抗性であることも判明した。より詳しく述べると、多くのアントラセンモノマーは露光前の乾燥段階の際に感光性耐食膜コーティング層から昇華することがあり、耐食膜コーティング層におけるアントラセン濃度が無秩序に減少してリソグラフィー成績は不良となりうる。これに対し、本発明の好ましい色素化合物は、露光前の乾燥および露光後の乾燥段階のような耐食膜加工の際に有意に昇華しない。例えば、下記の実施例6の結果を参照のこと。

【0014】

本発明の好ましい色素化合物、特にフェノールのようなフェノール化合物とアントラセンモノマーの反応産物である化合物は、9-アントラセンメタノールのような単純なアントラセンモノマーを用いた場合と比較して、248 nm放射線の吸収が実質的により大きいことが判明した。例えば、下記の実施例6の結果を参照のこと。このように、本発明の色素化合物を比較的濃度で用いれば、現像後の残留物および地汚れが発生する可能性が少ないといったリソグラフィー成績の向上を得ることができる。

30

【0015】

本明細書で用いられる「色素化合物」、「アントラセン色素化合物」、またはその他の類義語は、露光放射線の望ましくない反射を減少させる、または365 nmのような長波長の露光波長に耐食膜を増感させるよう機能する化合物を指す。

【0016】

本発明の耐食膜組成物の好ましい色素化合物は、分子量約1,500または1,000ダルトン未満の非ポリマー性分子で、より好ましくは分子量約800または500ダルトン未満である。一般に好ましい色素化合物は、選択的に置換したアントラセン化合物（例えば、ハロアルキルアントラセン、アルカノールアントラセン、またはその他の反応性アントラセン化合物）と、選択的に置換されたフェノール化合物のような他の選択的に置換された芳香族化合物との反応産物である化合物を含む。さらにより好ましい化合物は、1つ以上のヒドロキシル基、好ましくは均一な感光性耐食膜溶液の形成を容易にすることができる1～約3個のヒドロキシル基を有するアントラセン色素化合物である。

40

【0017】

本発明はさらに、感光性耐食膜起伏影像を形成する方法、および本発明の感光性耐食膜組成物でコーティングされたマイクロエレクトロニクスウェーハまたは平面パネルディスプレイ

50

レイ基板のような基板を含む新規工業製品の製造法を提供する。本発明のその他の局面は下記に開示する。

【0018】

本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(1)樹脂結合剤と、光活性成分と、アントラセン基を含み、かつ分子量が約230~2,000ダルトンである非ポリマー性色素化合物とを含む、感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0019】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(2)色素化合物の分子量が約1500ダルトン未満である、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(3)色素化合物の分子量が約1000ダルトン以下である、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0021】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(4)色素化合物の分子量が約800ダルトン以下である、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0022】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(5)色素化合物の分子量が約400ダルトン以下である、上記(2)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0023】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(6)色素化合物の分子量が約250~400ダルトンである、上記(2)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0024】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(7)色素化合物が1つのアントラセン化合物ともう一つの芳香族化合物との反応産物である上記(1)~(6)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0025】

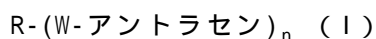
また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(8)色素化合物が1つのフェノール化合物と1つのアントラセン化合物との反応産物である、上記(1)~(7)のいずれか一項記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0026】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(9)色素化合物が単一のフェノール化合物と単一のアントラセン化合物との反応産物である、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0027】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(10)色素化合物が以下の構造式(I)で示される、上記(1)~(9)のいずれか一項記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする：



式中、Rは選択的に置換された芳香族基であり；

各Wはリンカーであり、同一であっても異なってもよく；

各アントラセンは同一または異なる選択的に置換されたアントラセン基であり；かつ

nは1~約6以上の整数である。

【0028】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(11)nが1、2または3である上記(10)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0029】

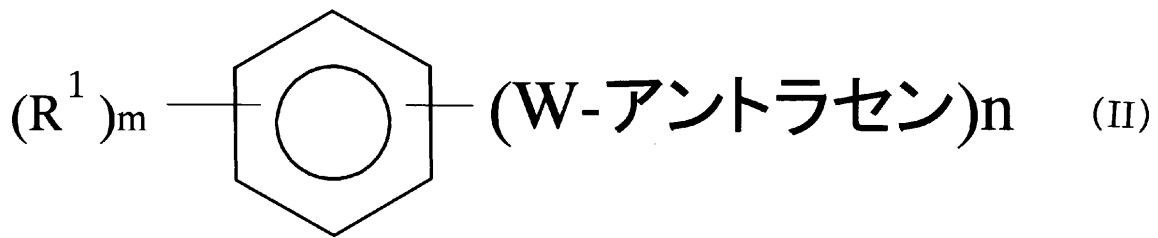
また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(12)色素化合物が以下の構造式(II)で示される、上記(1)~(9)のいずれか一項記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする：

10

20

30

40



10

式中、各Wがリンカーであり、同一であってもまたは異なっていてもよく；
 各アントラセンが同一または異なる選択的に置換されたアントラセン基であり；
 各 R^1 が独立して、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、選択的に置換されたアルキル、
 選択的に置換されたアルコキシ、選択的に置換された炭素環アリール、選択的に置換さ
 れたアリールアルキル、または選択的にヘテロ芳香族もしくはヘテロ脂環式基であり；
 m は0～5までの整数であり； n は1～6までの整数であり；かつ n と m の合計が6を超えな
 い。

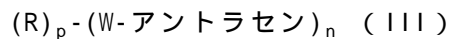
【0030】

20

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(13)色素がアントラセン基の他
 に少なくとも2つの芳香族基を含む上記(1)～(9)のいずれか一項記載の感光性耐食膜組
 成物であることを特徴とする。

【0031】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(14)色素化合物が以下の構造式
 (III)で示される、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする：



式中、各Rは独立して選択的に置換された芳香族基であり；

各Wはリンカーであって、同一であっても異なっていてもよく；

各アントラセンは同一または異なる選択的に置換されたアントラセン基であり；

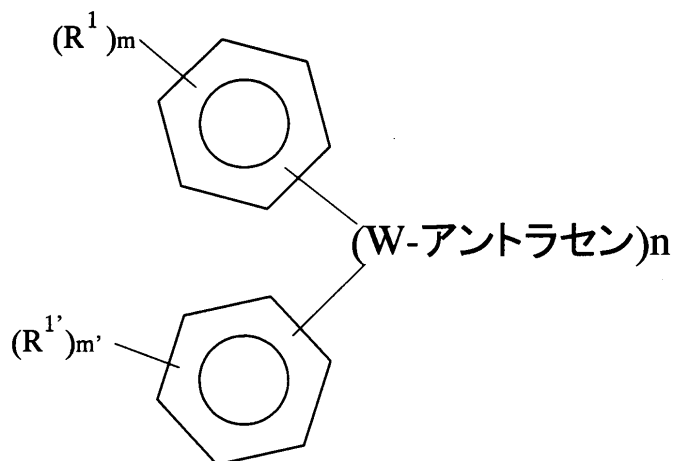
30

p は2～約5までの整数であり；かつ

n は1～約6以上の整数である。

【0032】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(15)色素化合物が以下の構造式
 (IV)で示される、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする：



40

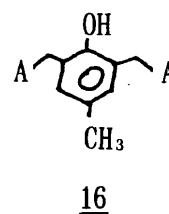
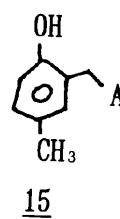
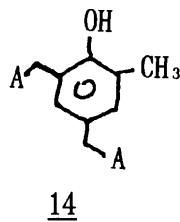
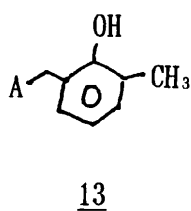
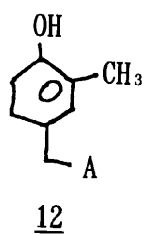
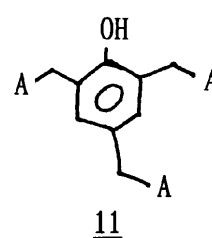
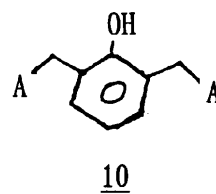
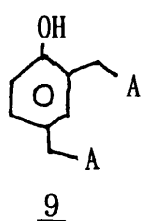
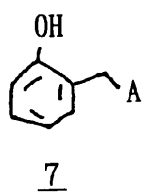
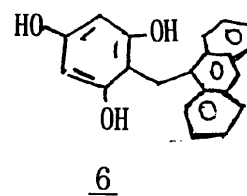
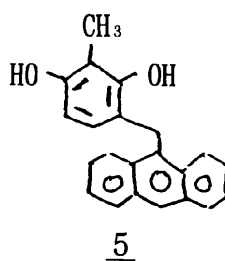
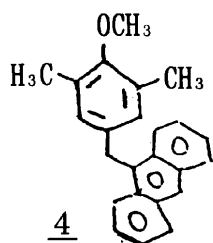
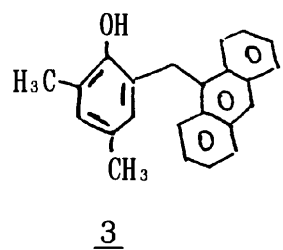
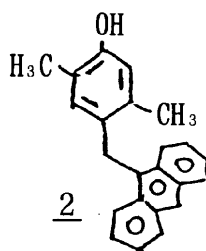
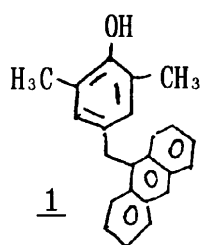
式中、各Wがリンカーであって、同一であっても異なっていてもよく；

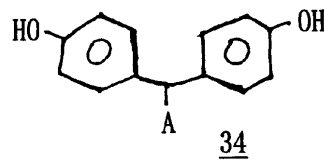
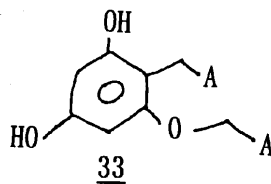
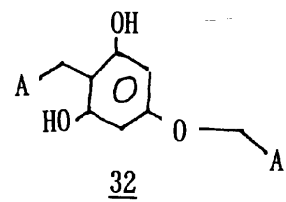
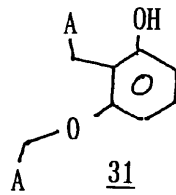
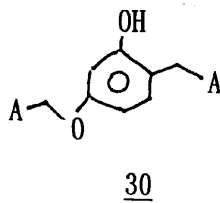
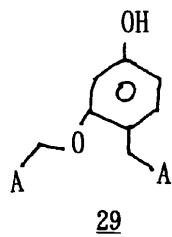
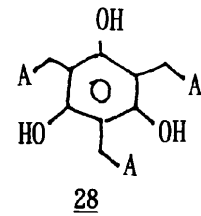
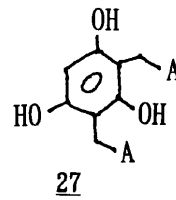
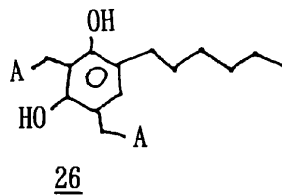
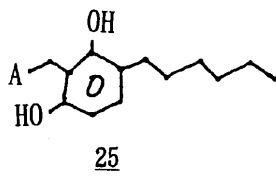
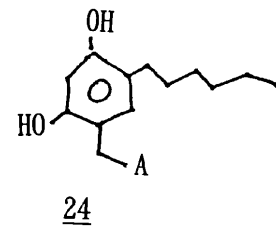
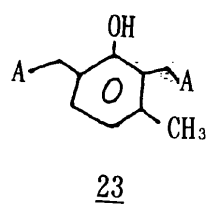
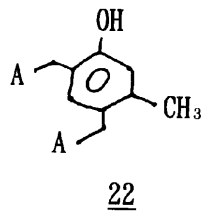
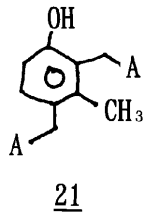
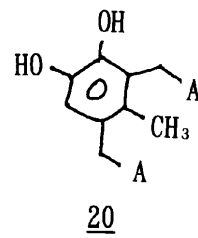
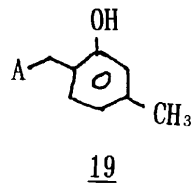
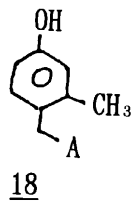
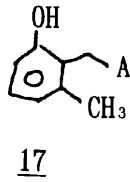
50

各アントラセンが同一または異なる選択的に置換されたアントラセン基であり；
各 R^1 および各 $R^{1'}$ が独立して、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、選択的に置換されたアルキル、選択的に置換されたアルコキシ、選択的に置換された炭素環アリール、選択的に置換されたアリールアルキル、または1～3個の互いに離れた環もしくは融合した環を有し、各環に3～約8個の原子および1～約3個のN、OもしくはS原子を有する、選択的に置換されたヘテロ芳香族もしくはヘテロ脂環式基であり；
 m および m' は独立して0～5までの整数である。

【 0 0 3 3 】

また、本発明に係る感光性耐食膜においては、(1 6) 色素が以下の化合物からなる群より選択される、上記(1) 記載の感光性耐食膜であることを特徴とする。





【 0 0 3 4 】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(1 7) 耐食膜が陽画型耐食膜である上記 (1) 記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【 0 0 3 5 】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(1 8) 耐食膜が化学増幅陽画型耐食膜である上記 (1) 記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(19) 光活性成分が300 nm未満の波長の放射線による露光により光活性化される感光性酸生成剤を含む、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0037】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(20) 光活性成分が248 nmの波長の放射線露光により光活性化される感光性酸生成剤を含む、上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

【0038】

また、本発明に係る感光性耐食膜組成物においては、(21) 耐食膜が陰画型耐食膜である上記(1)記載の感光性耐食膜組成物であることを特徴とする。

10

【0039】

また、本発明に係る方法においては、(22) (a) 上記(1)～(21)のいずれか一項記載の感光性耐食膜のコーティング層を基板上に適用する段階；

(b) パターン形成された深部U.V.放射線に基板上の感光性耐食膜コーティング層を露光し、コーティング層に潜像を形成させる段階；および

(c) 露光した感光性耐食膜コーティング層を現像して感光性耐食膜起伏影像を提供する段階を含む感光性耐食膜起伏影像の形成法であることを特徴とする。

【0040】

また、本発明に係る方法においては、(23) 感光性耐食膜コーティング層を約248 nmの波長を有する放射線に露光する上記(22)記載の方法であることを特徴とする。

20

【0041】

また、本発明に係る方法においては、(24) (a) 上記(1)記載の感光性耐食膜のコーティング層を基板上に適用する段階；

(b) パターン形成された波長約365 nmの放射線に基板上の感光性耐食膜コーティング層を露光し、コーティング層に潜像を形成する段階；および

(c) 露光した感光性耐食膜コーティング層を現像して感光性耐食膜起伏影像を提供する段階を含む感光性耐食膜起伏影像の形成法であることを特徴とする。

【0042】

また、本発明に係る方法においては、(25) 感光性耐食膜が感光性酸生成剤および色素化合物を含み、該感光性酸生成剤が色素化合物の非存在下では365 nmの放射線照射に実質的に非反応性である、上記(24)記載の方法であることを特徴とする。

30

【0043】

また、本発明に係る製品においては、(26) その上に上記(1)～(25)のいずれか一項記載の感光性耐食膜組成物がコーティングされた工業製品であることを特徴とする。

【0044】

【発明の実施の形態】

上記のように、本発明の感光性耐食膜の色素化合物は少なくとも1つのアントラセン基を含む。好ましい色素は、以下の構造式(1)の化合物のような、少なくとも1つのさらなる芳香族基を含む：



40

式中、Rは、選択的に置換されたフェニル、ナフチル、フェナントリル、アセナフチル基等の選択的に置換した脂環式アリール基が一般的により好ましいが、ヘテロ芳香族または炭素環アリール基を含む選択的に置換された芳香族基であり；

各Wは、リンカーであって、化学結合のように同一であっても異なるものであってもよく；選択的に置換されたアルキレン、好ましくは C_{1-12} アルキレン、より好ましくは C_{1-6} アルキレン；選択的に置換されたアルケニレン、好ましくは C_{2-12} アルケニレン、より好ましくは C_{2-6} アルケニレン；選択的に置換されたアルキニレン、好ましくは C_{2-12} アルキニレン、より好ましくは C_{2-6} アルキニレン；

選択的に置換されたヘテロアルキレン、好ましくは C_{1-12} ヘテロアルキレン、より好ましくは C_{1-6} アルキレン；選択的に置換されたヘテロアルケニレン、好ましくは C_{2-12} ヘテロ

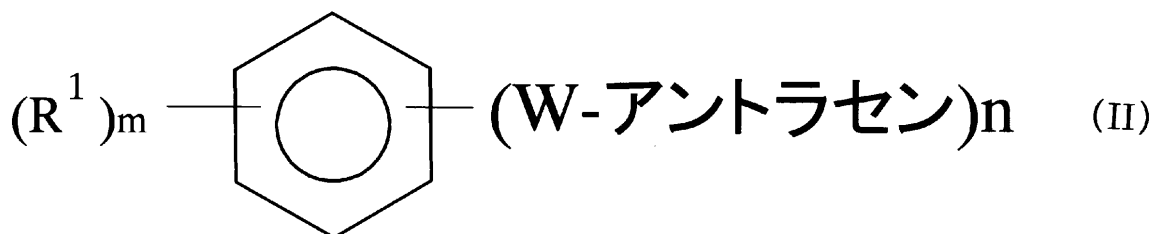
50

アルケニレン、より好ましくは C_{2-6} ヘテロアルケニレン；または選択的に置換されたヘテロアルキニレン、好ましくは C_{2-12} ヘテロアルキニレン、より好ましくは C_{2-6} ヘテロアルキニレンであり；

各アントラセンは同一または異なる、選択的に置換されたアントラセン基であり、 n は1～約6以上（R芳香族基が置換に利用できる6個以上の位置を有する場合）の整数であることが適当で、より好ましくは n は1、2または3である。

【0045】

構造式(I)の特に好ましい化合物は、以下の構造式(II)の化合物のような選択的に置換したフェニル基であるR基を有する化合物を含む：



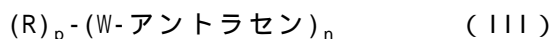
式中、Wおよびアントラセンは構造式Iについての上記と同様であり；

各 R^1 は、独立してヒドロキシ、ハロゲン（F、Cl、Br、またはI）、ニトロ、シアノ、 C_{1-12} アルキルのような選択的に置換されたアルキル、 C_{1-12} のような選択的に置換されたアルコキシ、選択的に置換された炭素環アリール、ベンジル等の選択的に置換されたアリールアルキル、または1～3個の互いに離れた環もしくは融合した環を有し、各環に3～約8個の原子および1～約3個のN、OもしくはS原子を有する選択的に置換されたヘテロ芳香族もしくはヘテロ脂環式基であり；かつ

m は0（ R^1 基が存在しない場合）～5までの整数に等しく、 n は1（すなわち1個のアントラセン基置換）～6個までの整数に等しく、好ましくは n は1、2または3で、 n と m の合計が6を超えない。当然のこととして、上記のフェニル基は、 R^1 またはアントラセン基によって置換されていない環の位置では水素置換基を有すると理解される。

【0046】

さらに好ましい本発明の色素には、アントラセン基に加えて、以下の構造式(III)の化合物のような多数の芳香族基が含まれる：



式中、各Rは、選択的に置換されたフェニル、ナフチル、フェナントリル、アセナフチル等の選択的に置換された炭素環アリールが一般により好ましいが、ヘテロ芳香族または炭素環アリールを含む、独立した、選択的に置換された芳香族基であり；

各Wおよび各アントラセンは同一であっても異なってもよく、構造式Iでの記述と同じであり；

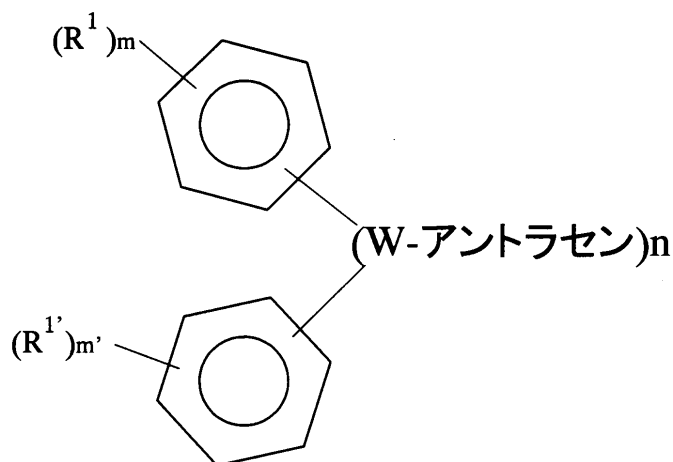
p は2～約5に等しい整数で、より好ましくは2～約3で、さらにより好ましくは p は2であり；かつ

n は1～約6以上の整数であることが適しており、より好ましくは n は1、2または3である。構造式IIIの化合物はWリンカーに対してメチレンまたは他のアルキレンW基のような多数のR基置換を適当に有してもよく、アントラセン基は多数のアントラセン基によって適当に置換してもよく、またはアントラセンとWリンカー基の双方をR基によって置換してもよい。

【0047】

構造式Iのように、特に好ましい構造式(III)の化合物は、以下の構造式(IV)の化合物

のような選択的に置換されたフェニル基であるR基を有する化合物を含む：



10

式中、Wおよびアントラセンは、構造式Iについて上記の定義と同じであり；

各 R^1 および各 $R^{1'}$ は独立してヒドロキシ、ハロゲン（F、Cl、Br、またはI）、ニトロ、シアノ、 C_{1-12} アルキルのような選択的に置換されたアルキル、 C_{1-12} のような選択的に置換されたアルコキシ、選択的に置換された炭素環アリール、ベンジル等の選択的に置換されたアリールアルキル、または1～3個の互いに離れた環もしくは融合した環で、各環に3～約8個の原子および1～約3個のN、OもしくはS原子を有する、選択的に置換されたヘテロ芳香族もしくはヘテロ脂環式基であり；かつ

20

m および m' はそれぞれ、独立して0（ R^1 または $R^{1'}$ 基が存在しない場合）～5までの整数である。当然のこととして、上記フェニル基は、 R^1 またはアントラセン基で置換されていない環の位置では水素置換基を有すると理解される。

【0048】

上記構造式の一般に好ましい化合物は、1、2、または3個のアントラセン基を有し、すなわち n は1、2または3個で、1または2個のアントラセン基を有する、すなわち n が1、または2である化合物がより好ましい。

【0049】

上記構造式において、アントラセン基は、その他のアントラセン環の位置での結合もまた適しているが、下に開示の特異的色素化合物のように9-アントラセン位でWリンカーと結合することが好ましい。

30

【0050】

上記構造式の好ましいW基には C_{1-3} アルキレン、特にメチレンが含まれる。

【0051】

上記のように、W基は1つ以上の炭素-炭素二重結合、すなわちアルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルケニレン、またはヘテロアルキニレン結合を含んでもよい。そのような不飽和W基は典型的に1、2、3または4個の炭素-炭素多重結合、より典型的には1または2個の炭素-炭素多重結合を含む。ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、またはヘテロアルキニレンであるW基は、Rとアントラセン基の間の鎖に1つ以上のN、OまたはS原子を含む。典型的に、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、またはヘテロアルキニレンW基はその鎖に1～3個のN、OまたはS原子を含み、より典型的には鎖に1または2個のN、OまたはS原子を含む。

40

【0052】

上記構造式の化合物の適したヘテロ芳香族基は、1つ以上のN、OまたはS原子を含むことが適しており、例えば、8-クマリニル基を含むクマリニル基、8-キノリニル基を含むキノリニル基、ピラジニル、ピラジニル、ピリミジニル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾール等を含む。上記構造式の化合物の適したヘテロ脂環式基は、1つ以上のN、OまたはS原子を含

50

むことが適しており、例えば、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニルおよびモルフォリノ基を含む。

【0053】

上記構造式の色素化合物のアルキル基は、当然、環状アルキル基は少なくとも3個の炭素環メンバーを含むが、環状であっても非環状であってもよい。

【0054】

上記構造式の上記の選択的に置換された基（置換基R、R¹、R^{1'}、Wおよびアントラセン基を含む）は、1つ以上の利用できる位置で、例えば、ハロゲン（特にF、ClおよびBr）；シアノ；ヒドロキシル、ニトロ、アシル基等のようなC₁₋₆アルカノイル基のようなアルカノイル；1～約8個の炭素原子を有するアルキル基；1つ以上の不飽和結合および2～約8個の炭素原子を有するアルケニルおよびアルキニル基；1～約6個の炭素原子を有するアルコキシ基；C₁₋₆アルキルチオ基のようなアルキルチオ基等の、1つ以上の適した基で置換してもよい。

【0055】

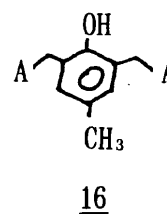
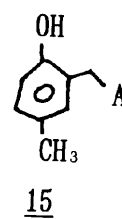
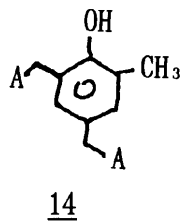
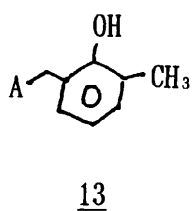
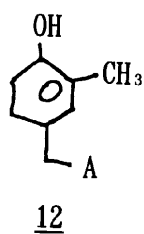
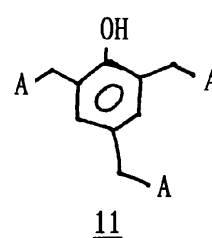
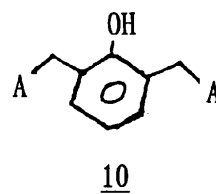
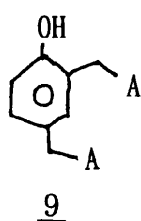
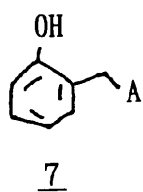
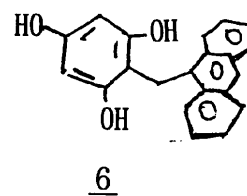
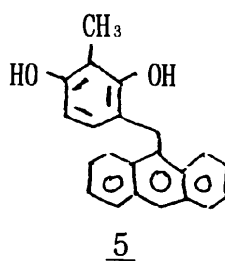
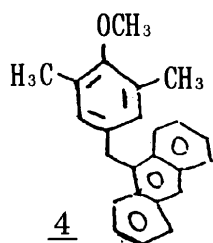
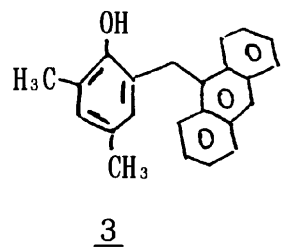
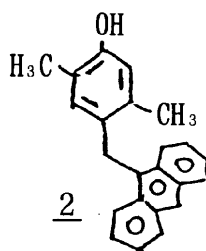
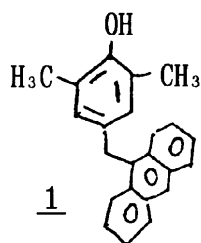
上記のように、好ましい色素化合物は比較的小さい非ポリマー性の分子で、好ましくは分子量約2,000ダルトン以下、より好ましくは約1,500または1,000ダルトン以下、さらにより好ましくは約800ダルトン以下、約700ダルトン以下、約600ダルトン以下、約500ダルトン以下、または約400ダルトン以下である。典型的に好ましい色素化合物は分子量少なくとも約200ダルトン、より典型的には分子量は少なくとも約220、230、240、250、260、270、300、325、または350ダルトンである。

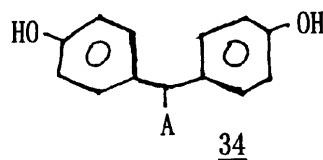
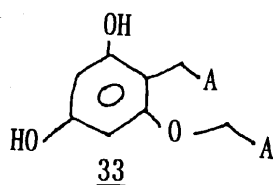
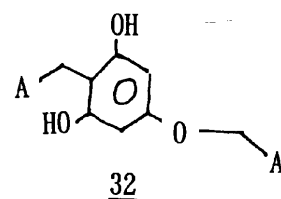
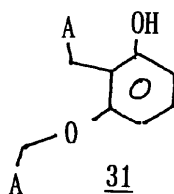
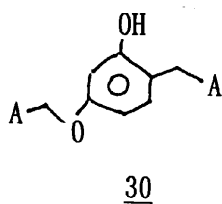
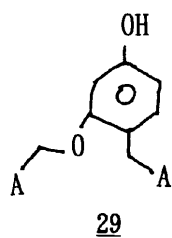
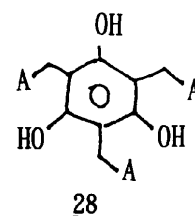
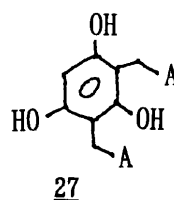
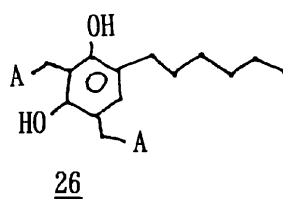
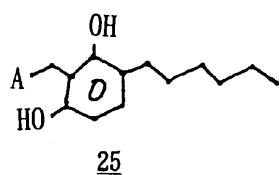
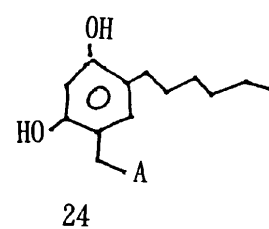
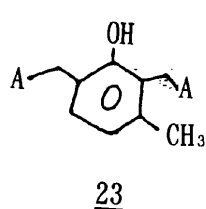
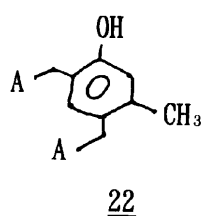
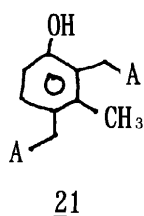
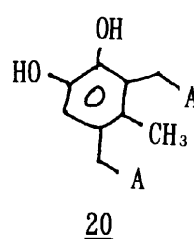
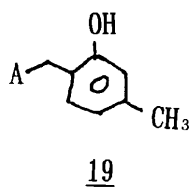
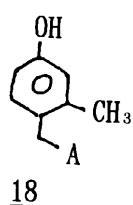
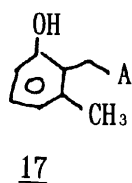
【0056】

本発明の感光性耐食膜において用いられる色素化合物は、好ましくは100～約300 nmの範囲内のような、深部UV波長で良好な吸収を示す。より詳しく述べると、好ましい色素化合物は約248 nmで少なくとも約3吸収単位/ミクロン（吸収単位/μ）の吸光度を示し、好ましくは248 nmで約5～20以上の吸収単位/ミクロン、より好ましくは248 nmで約8～20以上の吸収単位/ミクロンを示す。特定の色素化合物に関するより高い吸収値は、色素化合物上の吸収単位を増加させることによって、特にアントラセンまたはその他の芳香族基の数を増加させることによって得ることができる。本明細書で引用するように、色素化合物の吸光度は以下の手順によって測定する：研磨した石英ウェーハ（例えば4インチのウェーハ）上に色素化合物の溶液をスピン塗造する。ウェーハを約110 °で60秒間乾燥させる。コーティング層の厚みを、プロメトリクスSM300厚さ測定器を用いて測定する。例えばキャリー13 UV-VIS分光光度計を用いてコーティング層の吸光度スペクトル曲線を作製する。吸光度は厚さ1.0 μmの薄膜を基準とする。

【0057】

本発明の特に好ましい色素化合物には、以下の色素化合物1～34（下記の1～34として表示）が含まれる。化合物7～34では、「A」とは非置換9-アントラセン基を指す。





【 0 0 5 8 】

本発明の色素は既知の合成法によって調製することができる。上記のように、好ましい色素化合物は選択的に置換されたアントラセン化合物ともう一つの選択的に置換された芳香族化合物との反応産物である化合物を含む。より詳しく述べると、本発明の色素は、ハロアルキルアントラセン化合物またはアルカノアントラセン化合物のような反応性アントラセン化合物と、1つ以上のフェノール化合物のような選択的に置換された芳香族化合物との酸促進反応によって調製することができる。適した反応溶媒は、例えば、エタノール

10

20

30

40

50

のようなアルコールを用いることが好ましく、反応混合液を加熱する。形成された色素化合物は、望ましくは、さらに反応させて、さらなる置換基を提供することができる。例えば、合成法の例を示す以下の実施例 1 ~ 3 を参照のこと。

【 0 0 5 9 】

感光性耐食膜組成物中の色素化合物濃度は比較的広範囲で変化してもよく、一般に、色素化合物は感光性耐食膜の乾燥成分全体の約 1 ~ 20 重量 % の濃度で用いられ、より典型的には総乾燥成分（溶媒担体を除く全ての耐食膜成分）の約 2 ~ 10 重量 % を用いる。上記のように、感光性耐食膜における本発明の色素化合物は、比較的低濃度で 248 nm 露光放射線の望ましくからぬ反射を有効に減少させることができることが判明した。

【 0 0 6 0 】

上記のように、色素化合物の他に、本発明の感光性耐食膜は樹脂結合剤および光活性成分を含む。本発明の陰画型耐食膜もまた、クロスリンク成分を含む。光活性成分は、特に陽画型耐食膜に関しては感光性酸生成剤がより典型的に用いられるが、適当に感光性酸または感光性塩基生成剤のいずれかであってもよい。

【 0 0 6 1 】

好ましくは感光性耐食膜の樹脂結合剤は、感光結像耐食膜組成物にアルカリ水性現像能を付与する官能基を有する。ヒドロキシルまたはカルボキシル塩のような極性官能基を含む樹脂結合剤が好ましく、樹脂結合剤は耐食膜組成物において耐食膜を水性アルカリ溶液で現像可能とするために十分量で用いられる。

【 0 0 6 2 】

一般に好ましい耐食膜樹脂結合剤は、ノボラク樹脂として当技術分野で知られるフェノールアルデヒド縮合物、ホモおよびコポリマーまたはアルケニルフェノールならびに N-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモおよびコポリマーを含むフェノール樹脂である。

【 0 0 6 3 】

ノボラク樹脂の形成のためにアルデヒド、特にホルムアルデヒドとの縮合に適したフェノールの例としては、フェノール；m-クレゾール；o-クレゾール；p-クレゾール；2,4-キシレノール；2,5-キシレノール；3,4-キシレノール；3,5-キシレノール；チモールおよびその混合物が含まれる。酸触媒縮合反応の結果、分子量（Mw）約 500 ~ 100,000 ダルトンまで変化することがある適したノボラク樹脂が生成される。ノボラク樹脂は、I-ライン放射線照射により結像する本発明の感光性耐食膜に特に適している。

【 0 0 6 4 】

ポリ（ビニルフェノール）は、触媒の存在下で、対応するモノマーのブロック重合、乳化重合、または溶液重合によって形成してもよい。ポリビニルフェノール樹脂の生成に有用なビニルフェノールは例えば、市販のクマリンまたは置換クマリンの加水分解後、得られたヒドロキシ桂皮酸の脱炭酸を行って調製してもよい。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によって、または置換もしくは非置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応によって生じたヒドロキシ桂皮酸の脱炭酸によって調製してもよい。

そのようなビニルフェノールから調製した好ましいポリ（ビニルフェノール）樹脂は、分子量（Mw）の範囲が約 2,000 ~ 約 60,000 ダルトンである。ポリ（ビニルフェノール）シンターゼに関しては、米国特許第 4,439,516 号および同第 5,128,230 号も参照のこと。

【 0 0 6 5 】

フェノールおよび非芳香族環状アルコール単位を含むコポリマーもまた、本発明の耐食膜の好ましい樹脂結合剤で、ノボラクまたはポリ（ビニルフェノール）樹脂の部分的な水素添加によって適当に調製してもよい。そのようなコポリマーおよび耐食膜組成物への使用は米国特許第 5,128,232 号にタッカー（Thackeray）に開示されている。そのようなコポリマーは、それらのコポリマーの環状アルコール単位によって付与される透過性の増加のために、深部 UV 結像（特に約 248 nm）に特に適している。

【 0 0 6 6 】

ビスヒドロキシメチル化合物およびブロックノボラク樹脂から形成された樹脂もまた樹

10

20

30

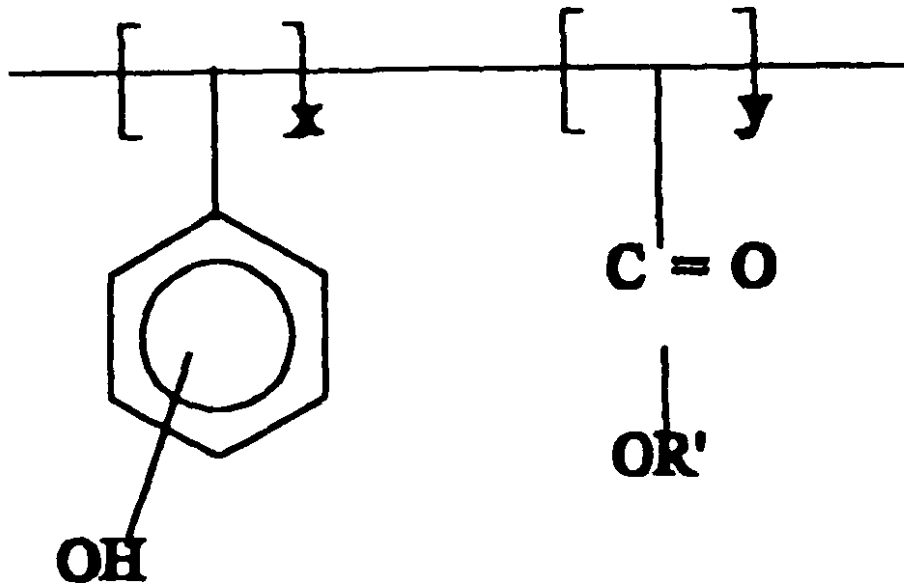
40

50

脂結合剤として適していると考えられる。そのような樹脂および感光性耐食膜組成物におけるその使用が開示されている米国特許第5,130,410号および同第5,128,230号を参照のこと。さらに、同様のまたは異なる組成物の2つ以上の樹脂結合剤を混和または組み合わせて、感光性耐食膜のリソグラフィ特性をさらに調節することができる。例えば、樹脂を混和することによって、感光速度および温度特性を調節することができ、現像液中での樹脂の溶解挙動を調節することができる。

【0067】

好ましい局面において、本発明は、上記の樹脂色素を含む化学的に増幅された陽画型耐食膜組成物を提供する。そのような多くの耐食膜組成物が、例えば、化学増幅陽画型耐食膜の作製および使用に関するその教示のために、その全てが参照として本明細書に組み入れられる、米国特許第4,968,581号、同第4,883,740号；同第4,810,613号；同第4,491,628号および同第5,492,793号に記述されている。本発明の特に好ましい化学増幅感光性耐食膜は、感光性酸生成剤ならびにフェノールおよび非フェノール単位の双方を含むコポリマーを含む樹脂結合剤を混合物として含む。例えば、そのようなコポリマーの1つの好ましい基は、実質的、本質的、または完全にコポリマーの非フェノール単位上に限って、酸不安定基を有する。1つの好ましいコポリマー結合剤は以下の構造式の反復単位xおよびyを有する：



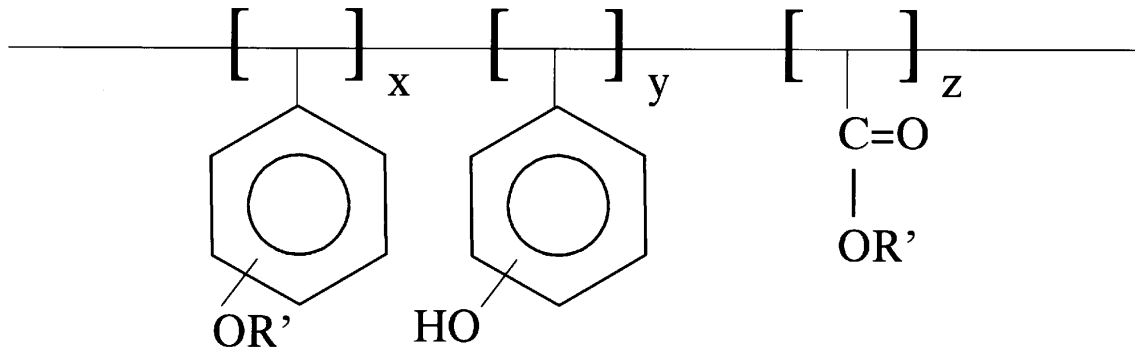
式中、ヒドロキシル基はコポリマーのオルト、メタまたはパラ位のいずれかに存在し、R'は1～約18個の炭素原子、より典型的には1～約6～8個の炭素原子を有する置換または非置換アルキルである。第三ブチルは一般に好ましいR'基である。R'基は、例えば1個以上のハロゲン（特に、F、ClまたはBr）、C₁₋₈アルコキシ、C₂₋₈アルケニル等によって選択的に置換してもよい。図で示したポリマーのフェノール単位はまた、そのような基によって選択的に置換してもよい。単位xおよびyはコポリマーにおいて規則的に交互であってもよく、またはポリマーの中に無作為に散在してもよい。そのようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記構造式の樹脂に関しては、ビニルフェノールおよびアクリル酸t-ブチル等の置換または非置換アクリル酸アルキルを、当技術分野で既知のフリーラジカル条件下で縮合してもよい。置換されたエステル部分、すなわちR'-O-C(=O)-、アクリル酸単位の部分は、樹脂の酸不安定基として作用し、樹脂を含む感光性耐食膜のコティング層の露光の際に感光性酸による開裂を受ける。

好ましくは、コポリマーの分子量は約8,000～約50,000、より好ましくは約15,000～約30,000で分子量分布は約3以下、より好ましくは分子量分布は約2以下である。非フェノール性樹脂、例えば、アクリル酸t-ブチルまたはメタクリル酸t-ブチルのようなアクリル酸

アルキルと、ノルボルニルビニルまたはシクロヘキサノールビニル化合物のような脂環式ビニルとのコポリマーもまた、本発明の組成物における樹脂結合剤として用いてもよい。そのようなコポリマーはまた、そのようなフリーラジカル重合または他の既知の方法によって調製してもよく、分子量は約8,000～約50,000の間で分子量分布は約3以下であることが適している。

【0068】

化学増幅陽画型耐食膜の樹脂結合剤として用いられるコポリマーのもう一つの好ましい基は、コポリマーのフェノールおよび非フェノール単位のいずれにも酸不安定基を含む。1つの好ましいコポリマー結合剤は以下の構造式の反復単位x、yおよびzを有する：



式中、R'基はその他の好ましいコポリマーについて上記と同じまたは異なる酸不安定基である；x、yおよびzはコポリマー単位で、コポリマー中で規則的に交互であってもよく、またはポリマー中で無作為に散在してもよい。そのようなコポリマーは上記のコポリマーに関する記述と同様に形成してもよく、形成されたコポリマーが反応してフェノール酸不安定基が提供される。

【0069】

さらなる好ましい化学増幅陽画型耐食膜は、米国特許第5,258,257号においてシンタラ（Sinta）に開示されている。

【0070】

本発明の好ましい陰画型耐食膜組成物は、上記の色素化合物および酸への暴露時に加硫、クロスリンク、または硬化する材料の混合物を含む。

【0071】

特に好ましい陰画型耐食膜組成物は、本発明のアントラセン色素化合物、フェノール樹脂のような樹脂結合剤、クロスリンク成分および感光性酸生成剤を含む。そのような組成物およびその用途は、欧州特許出願第0164248号および同第0232972号ならびに米国特許第5,128,322号においてタッカーラ（Thackeray）に開示されている。樹脂結合成分として用いられる好ましいフェノール樹脂は、上記のようなノボラクおよびポリ（ビニルフェノール）を含む。好ましいクロスリンク剤は、メラミンのようなアミン骨格材料、グリクリル、ベンゾガナミン骨格材料および尿素骨格材料を含む。メラミンホルムアルデヒド樹脂が一般に最も好ましい。そのようなクロスリンク剤は市販されており、例えばメラミン樹脂は、アメリカンシアナミド社から登録商標サイメル（Cymel）300、301および303として販売されている。グリクリル樹脂は、アメリカンシアナミド社から登録商標サイメル（Cymel）1170、1171、1172、パウダーリンク（Powderlink）1174として販売されており、尿素骨格樹脂は、登録商標ビートル（Beetle）60、65および80として販売され、ベンゾガナミン樹脂は登録商標サイメル1123および1125として販売されている。

【0072】

本発明はまた、上記の色素化合物、溶解速度阻害剤として作用する感光性酸生成剤およびノボラクまたはポリ（ビニルフェノール）のような樹脂結合成分またはその部分的水素添加誘導体を含む「従来の」陽画型耐食膜を含む。耐食膜のコート層の光活性化の結

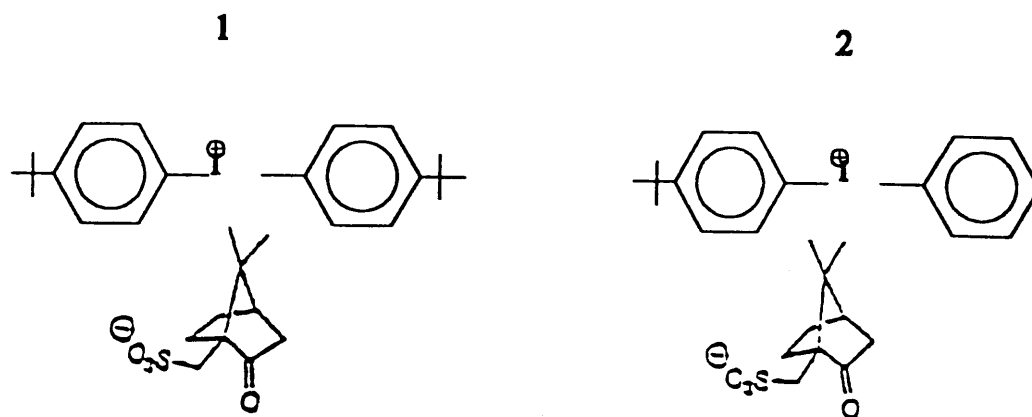
果、光活性成分の酸性物質への変換が起こり、この酸性感光産物を含むコーティング層の領域が、無処置の（非活性化）光活性成分のみを含む領域と比較して、水性アルカリ現像液に対して比較的可溶性となる。

【0073】

多様な材料を本発明の感光性耐食膜の光活性成分として用いてもよい。上記のように、感光性酸生成剤または「PAG」が一般に好ましい。

【0074】

スルホン酸化合物は一般に好ましいPAGで、特にスルホン酸塩が好ましい。2つの特に好ましい物質は以下のPAG1およびPAG2である：



【0075】

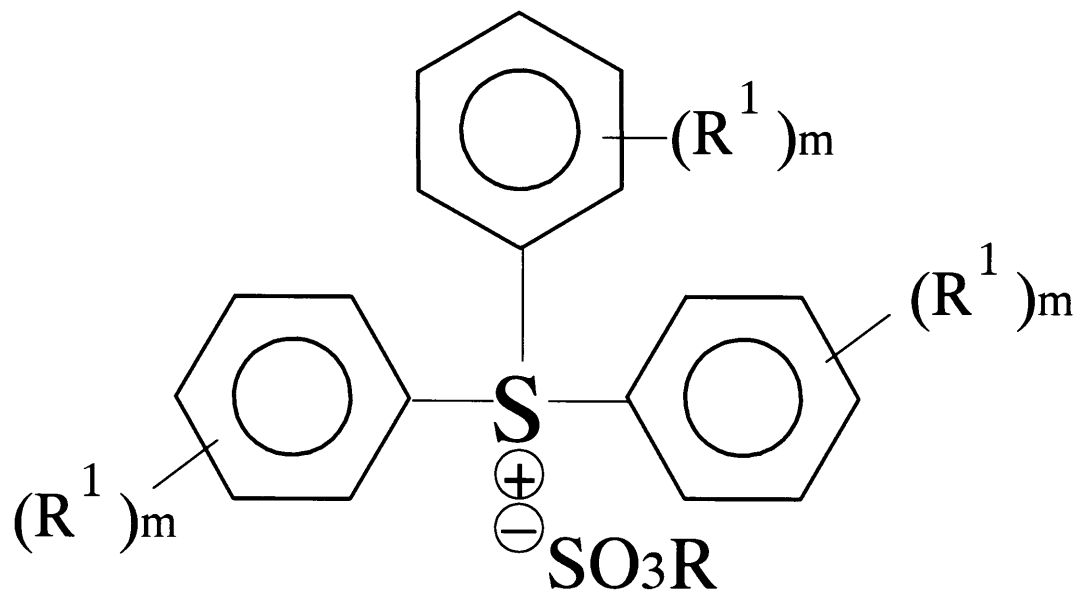
そのようなスルホン酸化合物は、上記PAG1の合成について詳述している欧州特許出願第96118111.2号（公開番号第0783136号）に開示のように調製することができる。簡単に述べると、PAG1は、ヨウ化カリウム、*t*-ブチルベンゼンおよび無水酢酸の混合液に硫酸を滴下して加えて氷浴中で冷却しながら反応させることによって調製することができる。次に反応混合液を室温で約22時間攪拌し、水を加えて約5～10に冷却し、その後ヘキサンで洗浄する。次に、硫酸水素ジアリルヨウ素の水溶液を約5～10に冷却し、(+/-)-10-カンフル硫酸を加えた後水酸化アンモニウムで中和した。上記のスルホン化PAG2は、*t*-ブチルベンゼンとベンゼンのほぼモル等量を、第一段階で無水酢酸および KIO_3 と共に反応させることを除いては、欧州特許出願第96118111.2号に開示の方法と同じ方法によって調製することができる。スルホン酸トリフルオロメチル(CF_3SO_3)およびスルホン酸ベンゼンの2つの対陰イオンを有する上記の2つのヨウ素化合物も好ましい。これらのスルホン化PAGは本発明の化学増幅陽画型感光性耐食膜での使用が特に好ましく、本発明のアントラセン色素の存在下での365 nmと同様に、248 nm（アントラセン色素化合物の存在下または非存在下で）で有効に結像する。

【0076】

上記に説明した硫酸カンフル基以外の対陰イオンと複合体を形成する上記の2つのヨード化合物もまた適している。特に、好ましい対陰イオンは、Rが、アルキル（例えば C_{1-12} アルキル）アダマンタン、および典型的に5～約12個の環を有するその他のシクロアルキル、ならびにペルフルオロ(C_{1-12} アルキル)のようなペルフルオロアルキル、特に硫酸ペルフルオロオクタン、硫酸ペルフルオロノニル等のペルフルオロ対陰イオンである、式 RSO_3^- の陰イオンを含む。

【0077】

以下の構造式の化合物を含む、トリフェニルスルホニウム塩もまた、本発明の感光性耐食膜での使用に適したPAGである：



10

20

式中、 R^1 は独立して水素、 C_{1-12} アルキル、または C_{1-12} アルコキシであり；各 m は独立して0～5までの整数で、好ましくは各 m は0、1または2であり；かつ R は上記と同じで、すなわちアルキル（ C_{1-12} アルキル）、カンフル、アダマンタンおよび典型的に5～約12個の環を有するその他のシクロアルキル、およびペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）のようなペルフルオロアルキル、特に硫酸ペルフルオロオクタン、硫酸ペルフルオロノニル等のペルフルオロ対陰イオンである。

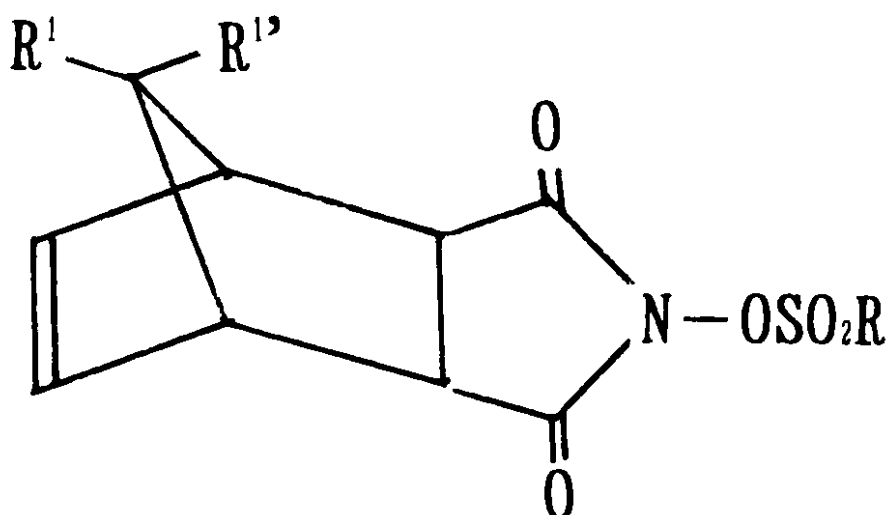
【0078】

その他の適したスルホン酸PAGにはスルホン酸エステルおよびスルホニルオキシケトンが含まれる。トシルベンゾイン、酢酸 t -ブチルフェニル - (p-トルエンスルホニルオキシ)、および酢酸 t -ブチル - (p-トルエンスルホニルオキシ)を含む適したスルホン酸PAGを開示しているJ.of Photopolymer Science and Technology、4(3)：337～340(1991)を参照のこと。好ましいスルホン酸PAGはまた、シンタラ(Sinta)に付与された米国特許第5,344,742号に開示されている。

30

【0079】

好ましいPAGはまた、以下の構造式の化合物のようなスルホン酸イミドを含む：



10

式中、各 R^1 および $R^{1'}$ は独立して水素、または C_{1-12} アルキル、より好ましくは水素またはメチルであり；かつ R は上記と同じで、すなわちアルキル（ C_{1-12} アルキル）、カンフル、アダマンタンおよび典型的に5～約12個の環を有するその他のシクロアルキル、およびペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）のようなペルフルオロアルキル、特に硫酸ペルフルオロオクタン、硫酸ペルフルオロノニル等のペルフルオロ対陰イオンである。特に好ましいPAGはN-[(ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ]-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシミドである。

20

【0080】

オニウム塩もまた、本発明の耐食膜組成物の感光性酸生成剤として用いることができる。弱い求核性陰イオンを有するオニウム塩が特に適していることが判明した。そのような陰イオンの例は、2価～7価の金属または非金属、例えばSb、Sn、Fe、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、D、Cl、Hf、およびCuと共にB、P、およびAsのハロゲン複合陰イオンである。適したオニウム塩の例は、ジアリールジアゾニウム塩ならびに周期律表のVaおよびB群、IaおよびB群ならびにI群のオニウム塩、例えば、ハロニウム塩、四価アンモニウム、ホスホニウムおよびアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩、およびスルホキシニウム塩またはセレンニウム塩である。適した好ましいオニウム塩の例は米国特許第4,442,197号；同第4,603,101号；および同第4,624,912号に見ることができる。

30

【0081】

その他の適した感光性酸生成剤には、ニトロベンジルエステル類およびs-トリアジン誘導体を含む。適したs-トリアジン酸生成剤は例えば、米国特許第4,189,323号に開示されている。

【0082】

例えば1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン（DDT）；1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン；1,2,5,6,9,10-ヘキサブromoシクロデカン；1,10-ジブromoデカン；1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエタン；4,4-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール（ケルタン）；ヘキサクロロジメチルスルホン；2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン；ホスホロチオン酸o,o-ジエチル-o-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)；1,2,3,4,5,6,-ヘキサクロロシクロヘキサン；N(1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチル)アセトアミド；イソシアヌール酸トリス[2,3-ジブromopropyl]；2,2-ビス[p-クロロフェニル]-1,1-ジクロロエチレン；トリス[トリクロロメチル]s-トリアジン；ならびにそれらの異性体、類似体、同族体、および副化合物、のようなハロゲン化非イオン性感光性酸生成化合物もまた、適している。適した感光性酸生成剤もまた欧州特許出願第0164248号および同第0232972号に開示されている。深部

40

50

UV露光に特に好ましい酸生成剤には、1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン (DDT) ; 1,1-ビス(p-メトキシフェノール)-2,2,2-トリクロロエタン ; 1,1-ビス(クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール ; トリス(1,2,3-メタンスルホニル)ベンゼン ; およびトリス(トリクロロメチル)トリアジンが含まれる。

【0083】

上記のように、本発明はまた、感光性塩基生成化合物を含む陰画型硬化組成物、特に本発明の色素材料、上記フェノール樹脂のような樹脂結合剤、クロスリンク剤および活性化放射線への露光に基づいて塩基促進クロスリンク反応を受ける感光性塩基性化合物を含む感光性耐食膜組成物を提供する。適した感光性塩基生成化合物および塩基硬化組成物の使用はヌードセンら (Knudsen) に付与された米国特許第5,262,280号において開示されている。上記メラミン樹脂のようなアミン骨格のクロスリンク剤は、塩基硬化組成物に適している。

10

【0084】

本発明の感光性耐食膜はまたその他の材料を含んでもよい。好ましい選択的付加剤は付加塩基、特に現像した耐食膜起伏影像の解像度を増強することができる水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAH) またはTBAHの乳酸塩である。付加塩基は比較的少量、例えば光活性成分と比較して約1~20重量%を用いることが適している。

【0085】

その他の適した付加剤は抗線条剤、可塑剤、速度増強剤等を含む。上記樹脂材料の他にまた、必要に応じて色素化合物を用いてもよい。そのような選択的付加剤は、耐食膜乾燥成分の総重量の例えば5~30重量%のような比較的高濃度で存在してもよい増量剤および別の色素を除き、感光性耐食膜組成物中に、典型的には低濃度で存在する。

20

【0086】

本発明の感光性耐食膜組成物は当業者には容易に調製することができる。例えば、本発明の感光性耐食膜組成物は、感光性耐食膜の成分を適した溶媒、例えば乳酸エチル、2-メトキシエチルエーテル (ジグライム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチ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のようなグリコールエーテル ; セロソルブエステルまたはメチルエチルケトンのようなケトン、に溶解することによって調製することができる。典型的には、組成物の固形含量は感光性耐食膜組成物の総重量の約5~35重量%の間である。樹脂結合剤および光活性成分は、薄膜コーティング層ならびに高品質の潜像および起伏影像が形成できるよう十分量で存在しなければならない。耐食膜成分の一例としての好ましい量に関しては以下の実施例を参照のこと。

30

【0087】

本発明の感光性耐食膜組成物は、一般に既知の技法に従って用いられる。本発明の液体コーティング組成物は、スピン、浸漬、ローラーコーティングまたはその他の従来のコーティング技法によって基板に適用される。スピンコーティングの場合、コーティング液の固形物含量は、用いる特殊なスピン装置、溶液の粘度、スピナーの速度、およびスピン時間に基づき、望ましい薄膜の厚さが得られるよう調節することができる。

【0088】

本発明の耐食膜組成物は、感光性耐食膜によるコーティングを含むプロセスにおいて従来用いられる基板に適用することが適している。例えば、組成物はマイクロプロセッサおよびその他の集積回路成分の製造用のシリコンまたは二酸化シリコンウェーハ上に適用してもよい。アルミニウム-酸化アルミニウム、ガリウム砒素、セラミックス、石英、または銅製の基板もまた、用いてもよい。例えばガラス基板、酸化錫インジウムコーティング基板等のような液晶ディスプレイおよびその他の平板パネルディスプレイに用いられる基板を用いることも適している。

40

【0089】

感光性耐食膜を表面上にコーティング後、好ましくは感光性耐食膜コーティングの粘着性がなくなるまで加熱して除去する。その後、従来の方法でマスクを通じて結像する。露光

50

は、感光性耐食膜系の光活性成分を有効に活性化して耐食膜コーティング層にパターン形成された影像を生じるために十分で、より詳しく述べると、露光エネルギーは、露光ツールおよび感光性耐食膜組成物の成分に応じて典型的に約10～300 mJ/cm²の範囲である。

【0090】

本発明の耐食膜組成物のコーティング層は深部U.V.範囲、すなわち350 nm以下、より典型的には約300 nm以下、典型的には約150～300または350 nmでの露光波長によって光活性化されることが適している。特に好ましい露光波長は約248 nmである。

【0091】

本発明の耐食膜組成物のコーティング層はまた、より長波長、特に上記のI-ライン（約365 nm）露光で結像してもよい。

10

【0092】

露光後、組成物の薄膜層は、コーティング層の露光領域と非露光領域との間に溶解度の差が得られるように、または増強するように約50～約160の範囲の温度で乾燥させることが好ましい。例えば、陰画型感光性耐食膜は典型的に、酸促進または塩基促進クロスリンク反応の誘導に露光後加熱を必要とし、多くの化学増幅陽画型耐食膜は、酸促進脱保護反応を誘導するために露光後加熱を必要とする。

【0093】

そのような露光後乾燥の後、好ましくは、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウムのような無機アルカリ；テトラ-アルキル水酸化アンモニウム溶液のような四価水酸化アンモニウム；エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、またはメチルジエチルアミンのような様々なアミン溶液；ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンのようなアルコールアミン；ピロール、ピリジン等の環状アミンのような水性現像液を用いて薄膜を現像する。一般に、現像は当技術分野で認識されている方法に従って行う。

20

【0094】

基板上の感光性耐食膜コーティングの現像後、現像した基板は、例えば、当技術分野で既知の方法に従って耐食膜を除去した基板領域の化学食刻またはメッキによって、耐食膜を除去した領域について選択的に加工してもよい。マイクロエレクトロニクス基板、例えば二酸化シリコンウェーハの製造では、適した食刻剤には、プラズマガス食刻剤（例えば酸素プラズマ食刻）およびフッ化水素酸食刻溶液が含まれる。本発明の組成物はそのような食刻剤に対して非常に抵抗性で、それによってミクロン以下の幅の線を含む非常に解像度の高い構造特徴の製造が可能となる。そのような加工の後、耐食膜は既知の剥離技法を用いて加工した基板から除去してもよい。

30

【0095】

本明細書に記述の全ての文書はその全文が参照として本明細書に組み入れられる。以下の実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明を制限するものではない。

【0096】

【実施例】

実施例1～3 - 好ましい色素の調製

40

実施例1 .

2,6-ジメチルフェノールの9-(クロロメチル)アントラセンによるアルキル化を通じての色素1の調製

オーブンで乾燥させた250 mlの丸底フラスコの中に、無水塩化亜鉛（0.01 g）、9-(クロロメチル)アントラセン（2.27 g、10 mmol）、2,6-ジメチルフェノール（6.15 g、50 mmol）およびCHCl₃（50 mL）を加えた。3 / 4時間攪拌した後、反応混合液をCHCl₃（250 mL）で希釈し、1 N HCl（1 × 200 mL）、1 N NaOH（2 × 200 mL）、食塩水（1 × 200 mL）で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。濾液を濃縮すると黄褐色の固形物が得られ、これをCH₂Cl₂（30 mL）およびヘキサン（470 mL）から再結晶した。ベンゼン / ヘキサンによる2回目の再結晶の後、高真空下で60℃で18時間乾燥させると無色の針状結晶（2.45

50

g、78%)として所望の産物が得られた。mp 166~167 ; MS m/z(M⁺)312 ; C₂₃H₂₀Oの元素分析の計算値 : C、88.42 ; H、6.45、実測値 : C、88.12 ; H、6.27。¹H NMR(CDCl₃)ppm 8.40(s, 1H)、8.20(d, 2H, J=8 Hz)、7.97(d, 2H, J=8Hz)、7.45~7.35(m, 4H)、6.72(s, 2H)、4.85(s, 2H)、4.43(s, 1H, D₂O交換による-OH)、2.05(s, 6H)、¹³C NMR(CDCl₃)ppm 150.49、132.47、131.81、130.68、129.22、128.27、126.49、125.94、125.10、125.04、123.11、32.88、16.06。

【 0 0 9 7 】

実施例 2 .

フロログルシノールの9-アントラセンメタノールによるアルキル化による色素 6 の調製
 オープンで乾燥させた丸底フラスコの中に、p-トルエンスルホン酸 (0.05 g)、9-アント
 ラセンメタノール (8.33 g、40 mmol)、フロログルシノール (50 g、400 mmol) および
 変性エタノール (250 mL) を加えた。18.5時間還流させた後、反応混合液を冷却して濃縮
 した。残渣を酢酸エチル (600 mL) に溶解し、これを水 (15×200 mL) で洗浄し、硫酸ナ
 トリウム上で乾燥させた。濾液を濃縮すると、暗色固体が得られ、これをトルエン (400
 mL) で粉砕した。固形物のフラッシュクロマトグラフィー (500 gシリカゲル、40%酢酸
 エチル/ヘキサン) により乳白色の粉末が得られた。酢酸エチル/トルエンから再結晶さ
 せ、高真空下で50 で18時間乾燥させると、繊維状針状結晶 (3.55 g、28%) が得られた
 。mp 233~236 ; MS m/z(M⁺)316。¹H NMR(アセトン-D₆)ppm 8.81(m, 2H)、8.33(s, 1H,)、
 8.22(bs, 2/3H, H, -OH)、8.03(bs, 1/3H, -OH)、7.93(m, 2H)、7.40(m, 4H)、5.96(2,
 2H)、4.92(s, 2H)、3.36(bs, 2H, -OH)。¹³C NMR(アセトン-D₆)ppm 157.01、156.91、15
 6.54、135.62、131.76、130.83、127.72、126.46、125.39、124.52、124.42、106.74、94
 .76、22.13。

【 0 0 9 8 】

実施例 3 .

フェノール (1) のヨウ化メチルによるメチル化による色素 4 の調製
 オープンで乾燥させた250 mL丸底フラスコの中に、フェノール 1 (3.5 g、11.2 mmol)、
 無水炭酸カリウム (10 g、72 mmol)、ヨウ化メチル (22.6 g、100 mmol)、および無水N
 ,N-ジメチルホルムアミド (40 mL) を加えた。41時間攪拌した後、反応混合液を水中 (25
 0 mL) に注ぎ、イソオクタン (3×200 mL) で抽出した。イソオクタン抽出物を併せて1
 N HCl (2×200 mL)、飽和炭酸ナトリウム水溶液 (1×200 mL)、食塩水 (1×200 mL
) で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。濾液を濃縮すると金色の油が得られた。イ
 ソオクタン (100 mL) を粗産物に加え、得られた固体を濾過して回収した。濃縮した濾液
 のフラッシュクロマトグラフィー (200 gシリカゲル、シクロヘキサンから4%酢酸エチ
 ル/シクロヘキサン) を行うと、オレンジ色の油が得られ、これを還流しながらメタノー
 ル (100 mL) で処置して濾過した。濾液を-78 に冷却して沈殿した黄色の固体を濾過し
 て除いた。濾液をさらに-78 で冷却し、沈殿した粉末を濾過によって回収し、高真空下
 で50 で14時間乾燥させると、無色の粉末 (2.1 g、58%) が得られた。mp 106~107 ;
 MS m/z(M⁺)326 ; C₂₄H₂₂Oの元素分析の計算値 : C、88.31 ; H、6.79、実測値 : C、88.24 ; H
 、6.76。¹H NMR(CDCl₃)ppm 8.63(s, 1H)、8.22(m, 2H)、8.05(m, 2H)、7.45(m, 4H)、6.7
 5(s, 2H)、4.85(s, 2H)、4.85(s, 2H)、3.63(s, 3H)、2.07(s, 6H)、¹³C NMR(CDCl₃)ppm
 155.34、136.27、132.42、131.88、140.89、130.76、129.29、128.56、126.64、126.01、
 125.14、125.09、59.76、33.17、16.31。

【 0 0 9 9 】

実施例 4 .

感光性耐食膜調製物および248 nmでのリソグラフィー加工

感光性耐食膜 (以降「耐食膜 1」と称する) は、以下の成分を以下の量にて混合するこ
 とによって調製した : ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸t-ブチルのコポリマー固体13.
 170 g、カンフルスルホン酸ジ-t-ブチルフェニルヨウ素感光性酸生成剤0.527 g、乳酸テ
 トラブチル水酸化アンモニウム溶液0.033 g、4-アントラセン-1,3-ジメチルフェノール (色
 素 1) 0.270 g、シルウェット登録商標L-7604界面活性剤0.70 g、および乳酸エチル85.

929 g。ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸t-ブチルのコポリマーの分子量は約20,000であり、日本、東京のマルゼン（Maruzen）石油株式会社から、商標名マルゼンCTBA 161を得た。登録商標シルウェットL-7604は、ユニオン・カーバイド社から得た。

【0100】

4インチシリコンウェーハをHMDSで蒸気プライミングして耐食膜1を厚さ0.86 μmの薄膜にコーティングした。コーティングしたウェーハを140 °Cで60秒間真空ホットプレート上で乾燥させた。次に、コーティングしたウェーハをGCA XLS 7800エキシマーレーザーステッパー上で248 nmで露光し、露光したウェーハを140 °Cで90秒間露光後乾燥し、0.26 N水酸化テトラメチルアンモニウム現像液で20/25秒二重スプレーパドルで現像した。

【0101】

耐食膜1について以下のリソグラフィ結果を得た： E_0 用量（ mJ/cm^2 ）：2.6； $E_{\text{チャイ}}$ 用量（ mJ/cm^2 ）：7.2； $E_0/E_{\text{チャイ}}$ 比：2.8%；%UFTL：1.5；最終解像度：0.210ミクロン。

【0102】

メタクリル酸メチルアントラセン/メタクリル酸ヒドロキシエチル（「ANTMA/HEMA」）コポリマーを色素1の代わりに用いたことを除いては耐食膜1について先に明記したものと同一成分および成分量を含む比較感光性耐食膜（比較感光性耐食膜1）を調製した。ANTMA/HEMAコポリマーは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ 単位を81モル%および $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2-9\text{-アントラセン})$ 単位を19モル%有し、 M_n 2295、 M_w 19150および T_g 101 °Cであった。耐食膜1についての上記と同一の方法および条件によって、比較可能な耐食膜1をコーティングし、乾燥させ、露光し、露光後乾燥させ、現像した。

【0103】

比較耐食膜1について以下のリソグラフィ結果を得た： E_0 用量（ mJ/cm^2 ）：5.2； $E_{\text{チャイ}}$ 用量（ mJ/cm^2 ）：11.4； $E_0/E_{\text{チャイ}}$ 比：2.20%；%UFTL：1.56；最終解像度：0.200ミクロン。

【0104】

耐食膜1と同じ成分を有するが、色素1またはその他のいかなる色素成分も含まない別の比較耐食膜。非色素耐食膜は耐食膜1と比較して解像度、マスキング能、焦点深度および露光範囲が不良であった。耐食膜の除去に必要なエネルギー（すなわち、 E_0 mJ/cm^2 ）もまた、色素不含比較耐食膜と比較して耐食膜1では有意に低い。

【0105】

この実施例において、耐食膜材料の大きい過剰突起を除去するためのエネルギー $[E_0]$ は、感光性耐食膜のオープンプロックを、段階的なパターンで1 mJ/cm^2 ずつ増加させた漸増エネルギー量に暴露することによって測定した。0.35 μmの線/空間パターン $[E_s]$ に必要なエネルギー量はSEM分析によって決定した。最終解像度は、0.35 μm線/空間パターンに関して E_0 で解像された最小構造特徴の断面SEM写真について決定した。

【0106】

実施例5。

感光性耐食膜調製物および365 nmでのリソグラフィ加工

感光性耐食膜（以降「耐食膜2」と称する）は、以下の成分を以下の量にて混合し調製した：ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸t-ブチルコポリマー固体16.529 g、カンフルスルホン酸ジ-t-ブチルフェニルヨウ素感光性酸生成剤0.520 g、4-アントラセン-1,3-ジメチルフェノール（色素1）0.827 g、商品名テクトロニクス1501として販売されているアミン0.033 g、登録商標シルウェットL-7604界面活性剤（ユニオン・カーバイド社）0.089 g、およびメチルアミルケトン溶媒81.374 g。ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸t-ブチルコポリマーの分子量は約20,000であった。

【0107】

4インチシリコンウェーハをHMDSで蒸気プライミングして耐食膜2を厚さ0.86 μmの薄膜にコーティングした。コーティングしたウェーハを130 °Cで60秒間真空ホットプレート上で乾燥させた。次に、コーティングしたウェーハをGCA XLS 7500 I-ラインステッパー（0.55 NA、0.54 P.C.）上で365 nmで露光し、露光したウェーハを130 °Cで60秒露光後乾燥し

10

20

30

40

50

、0.26 N水酸化テトラメチルアンモニウム現像液で単回スプレーパドルに60秒露光により現像すると、解像度の良好な起伏影像が得られた。

【0108】

耐食膜2では色素2が欠落していることを除いては、耐食膜2に関して先に明記したのと同じの成分および成分量を有する比較感光性耐食膜（比較感光性耐食膜2）を調製した。次に、比較感光性耐食膜2をウェーハ上にコーティングし、耐食膜2に関して上記のように365 nm放射線照射による露光を含む、さらなる加工を施した。露光後乾燥および現像工程後に起伏影像は得られなかった。

【0109】

実施例6．

昇華および248 nm吸収結果

フェノールポリマーおよび色素化合物2（上記に示す構造）を含む溶液をシリコンウェーハ基板に適用して、基板上に薄膜コーティング層を得た。薄膜コーティング層は色素化合物2を2重量%含有した。コーティングした基板を100、125 および150 で乾燥させた。色素化合物2の昇華はいかなる乾燥温度でも認められなかった。色素化合物2の濃度が2重量%の場合、248 nm放射線照射で以下の吸光度が認められた：100 : 0.650 ; 125 : 0.671 ; 150 : 0.673。

【0110】

比較のために、フェノールポリマー、メラミンクロスリンク剤および9-アントラセンメタノールを含む溶液をシリコンウェーハ基板に適用して、基板上に薄膜コーティング層を得た。薄膜コーティング層は9-アントラセンメタノールを20重量%含有した。コーティングした基板を様々な温度で乾燥させると、コーティング層中の9-アントラセンメタノールの約20%が100 で昇華し、125 および150 ではコーティング層中の9-アントラセンメタノールのさらに約50%が昇華し、9-アントラセンメタノールの全体で60%が昇華のために喪失した。9-アントラセンメタノールの20重量%濃度では、248 nmで以下の吸光度が認められた：100 : 0.871 ; 125 : 0.698 ; 150 : 0.353。

【0111】

本発明のこれまでの記述は本発明を単に説明するものであり、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく、変更および修正が成されることは理解されると思われる。

【0112】

【発明の効果】

本発明により、一般に樹脂結合剤、光活性成分、特に感光性酸生成化合物、およびアントラセン基を含む比較的低分子量の色素材料を含む新規感光性耐食膜組成物が提供された。本発明の感光性耐食膜の色素化合物により、露光放射線、特に深部U.V.露光放射線の望ましくない反射が有意に減少または消失し、したがって、現像される耐食膜影像の解像度およびマスキング直線性が有意に増強される。また、本発明の色素化合物はI-ライン増感剤化合物として機能し、より長波長、特にI-ライン露光で耐食膜が有効に結像されるようにする。アントラセン色素化合物は、365 nm放射線を有効に吸収することができ、有効な形でそのエネルギーを伝え、深部U.V.光活性成分を活性化させる。

フロントページの続き

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 3 2 7 0 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 1 9 1 5 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 1 7 8 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027