

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4918162号
(P4918162)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/11 503

G03F 7/095 (2006.01)

G03F 7/095

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 505

G03F 7/26 (2006.01)

G03F 7/004 501

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/26 511

請求項の数 31 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-547750 (P2010-547750)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月19日 (2009.2.19)
 (65) 公表番号 特表2011-513772 (P2011-513772A)
 (43) 公表日 平成23年4月28日 (2011.4.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/034540
 (87) 国際公開番号 W02009/105556
 (87) 国際公開日 平成21年8月27日 (2009.8.27)
 審査請求日 平成23年2月21日 (2011.2.21)
 (31) 優先権主張番号 61/030,830
 (32) 優先日 平成20年2月22日 (2008.2.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500499508
 ブルーワー サイエンス アイ エヌ シ
 ー.
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 65401
 ローラ ブルーワー ドライブ 240
 1
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 193nmリソグラフィー用の二重層の感光性で現像液に可溶な底面反射防止塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法で：

- (a) 表面を有する基板を供給する；
 (b) 前記表面上に第1反射防止塗膜層を形成する；
 (c) 前記第1反射防止塗膜層を架橋する、
 (d) 前記第1反射防止塗膜層の上に第2反射防止塗膜層を形成し、ここに前記第1および第2反射防止塗膜層が感光性および湿式現像性である；および
 (e) 前記第2反射防止塗膜層を架橋する
 ことを含む、マイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法。

10

【請求項2】

前記(c) 架橋する工程によりフォトリソグラフ溶媒に溶解しない第1反射防止塗膜層をもたらす、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記(e) 架橋する工程により有機溶媒に溶解しない第2反射防止塗膜層をもたらす、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記方法がさらに

- (f) 前記第1および第2反射防止塗膜層を放射線で暴露し前記第1および第2反射防止塗膜層に暴露部分をもたらす、

20

ことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法がさらに

(g) 前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層を現像液に接触させ前記暴露部分を前記表面から除去する、

ことを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 (b) 工程での第 1 反射防止塗膜層および前記 (d) 工程での第 2 反射防止塗膜層が、塩基の現像液にそれぞれの初期溶解度を持ち、一方で前記の暴露 (f) 工程の後、前記第 1 反射防止塗膜層および前記第 2 反射防止塗膜層の前記暴露部分が塩基の現像液にそれぞれの最終溶解度を持ち、前記最終溶解度が前記初期溶解度より大きい、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記の暴露 (f) 工程が前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層を光学投影装置による放射線に暴露することを含み、その際浸液が前記装置の少なくとも一部および前記反射防止塗膜層の少なくとも一部と接触している、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記方法がさらにフォトリジストを前記第 2 反射防止塗膜層に塗工し前記第 2 反射防止塗膜層の上に結像層を形成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 反射防止塗膜層の暴露する放射線の波長における k 値が 0.20 から 0.65 である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記第 2 反射防止塗膜層の暴露する放射線の波長における k 値が 0.1 から 0.45 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層がそれぞれの暴露する放射線の波長における k 値を持ち、前記第 2 反射防止塗膜層の k 値が前記第 1 反射防止塗膜層の k 値とは異なるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 1 反射防止塗膜層が溶媒系に分散または溶解したポリマーを含む組成物から形成され、前記ポリマーが酸性基を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記組成物がさらに前記ポリマーと共に前記組成物内に物理的に混ぜ込まれた染料を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ポリマーが前記ポリマーに結合した染料を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 反射防止塗膜組成物がさらに架橋剤、光酸発生剤、およびこれらの混合物から成る群から選択される原料をポリマーと共に溶媒系内に分散または溶解して含む、請求項 12 に記載の方法。

40

【請求項 16】

前記基板表面が複数のトポグラフィーの特徴を含み；および

前記の形成 (b) 工程が前記基板の前記トポグラフィーの特徴を十分に覆うように前記第 1 反射防止塗膜層を塗工することを含む、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

マイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法で：

(a) 表面を持つ基板を供給する；

(b) 前記表面の上に第 1 反射防止塗膜層を形成する；および

50

(c) 前記第 1 反射防止塗膜層の上に第 2 反射防止塗膜層を形成することを含み、前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層は感光性および湿式現像性でそれぞれの暴露する放射線の波長における k 値を持ち、ここに前記第 2 反射防止塗膜層の k 値が前記第 1 反射防止塗膜層の k 値とは少なくとも 0.05 異なる、

マイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法。

【請求項 18】

前記第 1 反射防止塗膜層の暴露する放射線の波長における k 値が 0.2 から 0.65 である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記第 2 反射防止塗膜層の暴露する放射線の波長における k 値が 0.1 から 0.45 である、請求項 17 に記載の方法。

10

【請求項 20】

前記の方法がさらに前記の形成 (b) 工程の後で前記第 1 反射防止塗膜層を架橋することを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

前記方法がさらに前記の形成 (c) 工程の後で前記第 2 反射防止塗膜層を架橋することを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

前記方法がさらに

(d) 前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層を放射線に暴露して前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層に暴露部分をもたらす、

20

工程を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

前記方法がさらに

(e) 前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層を現像液に接触させることにより前記暴露部分を前記表面から除去する、

工程を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記の暴露 (d) 工程が前記第 1 および第 2 反射防止塗膜層を光学投影装置による放射線に暴露することを含み、その際浸液が前記装置の少なくとも一部および前記反射防止塗膜層の少なくとも一部と接触している、請求項 22 に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記第 1 反射防止塗膜層が溶媒系に分散または溶解したポリマーを含む組成物から形成され、前記ポリマーが酸性基を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 26】

前記組成物がさらに前記ポリマーと共に前記組成物に物理的に混ぜ込まれた染料を含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記ポリマーが前記ポリマーに結合した染料を含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

40

前記溶媒系が、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール n - プロピルエーテルおよびこれらの混合物、からなる群から選択される溶媒を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 29】

前記溶媒系が、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール n - プロピルエーテルおよびこれらの混合物、からなる群から選択される溶媒を含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

前記ポリマーが、アクリレート類、メタクリレート類、アクリル酸類、スチレン類、ビニル類、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 12 に記載の方法。

50

【請求項 31】

前記ポリマーが、アクリレート類、メタクリレート類、アクリル酸類、スチレン類、ビニル類、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は「193 nm リソグラフィー用の二重層の感光性で現像液に可溶な底面反射防止塗膜」と題する 2008 年 2 月 22 日出願の仮出願明細書第 61 / 030830 号による優先利益を主張すると共に、本願に引用して本明細書とする。

【0002】

10

本発明は概して二重層の、感光性で現像液に可溶な底面反射防止塗膜を用い、とりわけ高 NA の 193 nm リソグラフィー用に適したマイクロエレクトロニクス構造体を製造する方法に係る。

【背景技術】

【0003】

集積回路製造業者は基板ウェーハの寸法を最大化しかつデバイス外観寸法を最小化することにより歩留まりを向上しオンチップ演算能力を増すことを常に模索している。高密度化および外観寸法の小型化に対する要求によりフォトリソグラフィー技術は常に限界まで押し上げられてきている。非光学リソグラフィー技術の遅れが現存する技法および技術の拡張を必要としている。

20

【0004】

光学リソグラフィー処理方法によりパターン化できる最小の機能は次の方程式により決められる（レイリーの理論）。

【数 1】

$$W = \frac{k_1 \lambda}{NA}$$

ここに W は分解能、 k_1 は分解能係数（常数）、 λ は暴露放射線の波長、および NA は暴露装置の開口数である。レイリーの理論は波長が短くかつ開口数が高くなる暴露装置ではより良好なパターン分解能を生じることを示している。最近では、現在の 193 nm フォトリソグラフィー処理を改善するための趨勢として：1）結像レンズの実開口数（NA）を > 0.9 まで増加することにより分解能を向上させる；および 2）液浸リソグラフィーを用いて有効 NA を 1.0 迄増加させ、分解能と共に焦点深度を向上させることが含まれる。高 NA リソグラフィーを 65 nm 半ピッチノードおよび液浸リソグラフィーにおいて用いることにより k_1 を 0.3 より高く保つことを可能にしている。高 NA 能力（> 1.0）の結像装置を単独で、または液浸と組み合わせることで用いることによりさらに小さな限界寸法およびさらに高い密度を伴った高分解能のパターンを達成できる方法がもたらされる。

30

【0005】

しかしながら、高 NA リソグラフィーにはそれ自体の問題が幾つかある。例えば、高い開口数により高角度では光を回折させてしまう。さらに、とりわけ液浸リソグラフィーにおいて高 NA レンズを使用すると入射角が広範囲になってしまう。この正常な入射からの逸脱によりレジスト～空気、およびレジスト～基板界面における反射率が増加してしまう。増加した反射率が今度は定常波および CD 振幅双方の増加を引き起こしてしまう。この問題に対する今までの一つの対処方法はフォトレジストの下に基板に底面反射防止塗膜を塗布して用いることで、これにより基板の反射率を低減させてきた。フォトレジスト層の上面に塗布する上面反射防止塗膜も同様にフォトレジストの上面の反射率を低減するために用いられてきた。単層の底面反射防止塗膜および上面反射防止塗膜では高 NA リソグラフィー、とりわけ基板がトポグラフィーを含む場合には十分な反射率制御をもたらせないことが見いだされてきている。

40

【0006】

50

底面反射防止塗膜により進んだ反射制御をもたらす技術的な方策が必要とされ、これにより液浸リソグラフィーを含む高NAリソグラフィー、とりわけトポグラフィー上の反射制御の向上が可能となり、より有効なCD振幅の抑制、同様に露出許容範囲、焦点深度、および線分端部の粗さの改善が提供される。さらに高NAリソグラフィーに適していながら、フォトレジスト現像液で除去可能な底面反射防止塗膜が必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

広く、マイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法を提供する。この方法は表面を持つ基板を準備することを含む。第1反射防止塗膜は基板面の上に形成され、さらに第2反射防止塗膜は第1反射防止塗膜層の上に形成される。都合のよいことに、第1および第2反射防止塗膜層は両方とも感光性かつ湿式現像性である。

10

【0008】

本発明はさらに新規なマイクロエレクトロニクス構造体を提供する。このマイクロエレクトロニクス構造体は表面を持つ基板、基板面に隣接する第1反射防止塗膜層、および第1反射防止塗膜層に隣接する第2反射防止塗膜層から構成される。とりわけ、構造体の第1および第2反射防止塗膜層は共に感光性かつ湿式現像性である。

【0009】

本発明はさらにマイクロエレクトロニクス構造体を形成する新たな方法を提供する。この方法は表面を持つ基板を準備することを含む。第1反射防止塗膜は基板面の上に形成され、さらに第2反射防止塗膜は第1反射防止塗膜層の上に形成される。都合のよいことに、第1および第2反射防止塗膜層は湿式現像性で、かつそれぞれのk値を持つが、ここに第2反射防止塗膜層のk値は第1反射防止塗膜層のk値と少なくとも約0.05の差がある。

20

【0010】

さらに新規のマイクロエレクトロニクス構造体も提供される。マイクロエレクトロニクス構造体は表面を持つ基板、基板面に隣接する第1反射防止塗膜層、および第1反射防止塗膜層に隣接する第2反射防止塗膜層から構成される。重要なことは、構造体内の第1および第2反射防止塗膜層が湿式現像性でありかつそれぞれのk値を持つが、ここに第2反射防止塗膜層のk値は第1反射防止塗膜層のk値と少なくとも約0.05の差があることである。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1-1および図1-2は本発明の方法および構造体の一つの実施態様を図解している。

【図2】図2(a)~2(c)は実施例4によるフォトレジストおよび二重層染料充填底面反射防止塗膜スタックのSEM写真で、150nmの線分および隙間をそれぞれ露出時間1.6秒、1.7秒、および1.8秒でパターン化したものである。

【図3】図3(a)~3(c)は実施例12によるフォトレジストおよび二重染料付加層底面反射防止塗膜スタックのSEM写真で、150nmの線分および隙間をそれぞれ露出時間1.7秒、1.8秒、および1.9秒でパターン化したものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

<新規の方法>

より具体的には、本発明はマイクロエレクトロニクス構造体を形成する方法を提供するが、とりわけ液浸リソグラフィーを含む高NAリソグラフィーに好適である。新規な方法では、図1に示すように、表面を持つ基板10が準備される。全ての在来型のマイクロエレクトロニクス基板を使用することができる。好適な基板にはシリコン、SiGe、SiO₂、Si₃N₄、アルミニウム、タンゲステン、ケイ化タンゲステン、ガリウムヒ素、ゲルマニウム、タンタル、窒化タンタル、珊瑚、黒ダイヤ、リンまたはホウ素を添加

50

したガラス、および上述の混合物から成る群から選択されたものが含まれる。基板 10 は平坦表面であっても、またはトポグラフィーの特徴（パイアホール、トレンチ、コンタクトホール、突起物、線分、他）を含んでもよい。ここに用いた「トポグラフィー」とは基板面の内または上側の高さまたは深さを意味する。

【0013】

次いで、感光性で、湿式現像性の反射防止塗膜組成物が基板 10 に塗工され基板 10 の上に第 1 反射防止塗膜層 12 が形成される（図 1（A））。組成物は周知の全ての塗工方法により塗工することができるが、好適な方法の 1 つは組成物を約 350 rpm から約 4000 rpm の速度（好ましくは約 1000 rpm から約 2500 rpm）で約 20 秒から約 90 秒（好ましくは約 30 秒から約 60 秒）スピンコートすることである。次いでこの反射防止塗膜層 12 は焼かれ組成物の架橋を引き起こし硬化層を形成する。好適な焼付け条件は少なくとも約 145℃、好ましくは約 150℃ から約 175℃、さらに好ましくは約 155℃ から約 165℃ の温度、および約 30 秒から約 120 秒（好ましくは約 45 秒から約 90 秒）の時間を必要とする。

【0014】

焼付け後の第 1 反射防止塗膜層 12 の厚みは約 10 nm から約 50 nm が好ましく、約 12 nm から約 50 nm がより好ましく、約 15 nm から約 45 nm が最も好ましい。基板 10 の表面がトポグラフィーを含む場合は、第 1 反射防止塗膜 12 は基板のトポグラフィーをしっかりと覆うのに十分な厚みで塗工されることが好ましい。さらに第 1 反射防止塗膜層 12 は使用する波長（例えば、ここでは 193 nm が最も好適であるが、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、または 13.5 nm）において、屈折率（ n 値）が約 1.4 から約 1.8 であることが好ましく、約 1.42 から約 1.75 がより好ましく、約 1.45 から約 1.65 がさらにより好ましい。さらに第 1 反射防止塗膜層 12 は使用する波長（例えば、ここでは 193 nm が最も好適であるが、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、または 13.5 nm）において、減衰係数（ k 値）が約 0.2 から約 0.65 であることが好ましく、約 0.25 から約 0.6 がより好ましく、約 0.35 から約 0.55 がさらにより好ましい。

【0015】

感光性で湿式現像性の第 2 の反射防止塗膜組成物を次いで基材 10 の上の第 1 反射防止塗膜層 12 に塗工し第 2 反射防止塗膜層 14 を形成する（図 1（B））。第 2 反射防止塗膜組成物は周知の全ての塗工方法で塗工することができるが、好適な方法の 1 つは組成物を約 350 rpm から約 4000 rpm の速度（好ましくは約 1000 rpm から約 2500 rpm）で約 20 秒から約 90 秒（好ましくは約 30 秒から約 60 秒）スピンコートすることである。次いで第 2 反射防止塗膜層 14 は焼かれ、組成物の熱架橋を引き起こし第 1 反射防止塗膜層 12 の上に第 2 の硬化層を形成する。好適な焼付け条件は少なくとも約 145℃、好ましくは約 150℃ から約 175℃、さらに好ましくは約 155℃ から約 165℃ の温度、および約 30 秒から約 120 秒（好ましくは約 45 秒から約 90 秒）の時間を必要とする。

【0016】

焼付け後の第 2 反射防止塗膜層 14 の厚みは約 10 nm から約 50 nm が好ましく、約 12 nm から約 50 nm がより好ましく、約 15 nm から約 45 nm が最も好ましい。第 2 反射防止塗膜層 14 は使用する波長（例えば、ここでは 193 nm が最も好適であるが、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、または 13.5 nm）において屈折率（ n 値）が約 1.4 から約 1.8 であることが好ましく、約 1.42 から約 1.75 がより好ましく、約 1.45 から約 1.65 がさらにより好ましい。第 2 反射防止塗膜層 14 はさらに使用する波長（例えば、ここでは 193 nm が最も好適であるが、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、または 13.5 nm）において減衰係数（ k 値）が約 0.1 から約 0.45 であることが好ましく、約 0.15 から約 0.4 がより好ましく、約 0.17 から約 0.23 がさらにより好ましい。

【0017】

とりわけ好適なのは第2反射防止塗膜層14の光学的指標（ n 値、 k 値）が第1反射防止塗膜層12の光学的指標とは異なることである。より好ましくは第2反射防止塗膜層14の k 値と第1反射防止塗膜層12の k 値とは少なくとも約0.05の差があることで、少なくとも約0.1がより好ましく、少なくとも約0.12が最も好ましい。第1反射防止塗膜層12および第2反射防止塗膜層14両方の合計厚みは好ましくは約20nmから約100nmあるべきで、約30nmから約70nmがより好ましく、約35nmから約55nmがさらにより好ましい。基板がトポグラフィーを含む場合、両方の層の合計平均厚みは約70nm未満であることが好ましく、約65nm未満であることがより好ましく、約55nmであることがさらにより好ましい。

【0018】

都合のよいことに、一端架橋すると反射防止塗膜層12、14はそれぞれ一般的な有機溶媒である乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコール n -プロピルエーテル（PNP）、シクロヘキサノン、アセトン、ガンマブチロラクトン（GBL）、およびこれらの混合物などにはほとんど不溶となる。かくして、ストリッピングテストを受けた場合、架橋した層のパーセントストリッピングは約5%未満で、約1%未満が好ましく、約0%がさらに好ましい。ストリッピングテストは先ず硬化後の厚みの判定を伴う（5ヶ所の異なる場所の測定の平均をとることによる）。これが初期の平均フィルム厚みである。次に、溶媒（例えば、乳酸エチル）で約20秒硬化フィルムの上を浸漬し、次いで約3000rpmで約30秒のスピン乾燥をして溶媒を除去する。再度ウェーハー上の5ヶ所の異なる点で偏光解析法を用いて厚みを測定し、この測定の平均が判定される。これが平均最終フィルム厚みである。

【0019】

ストリッピング量は初期および最終の平均フィルム厚み間の差である。パーセントストリッピングは：

【数2】

$$\% \text{ストリッピング} = \left(\frac{\text{ストリッピング量}}{\text{初期平均フィルム厚み}} \right) \times 100$$

【0020】

第1および第2塗膜層12、14が硬化した後、できた二重層反射防止塗膜スタックに必要な応じ特定の製造工程用のさらなる処理を施す場合もある。例えば、図1（C）に示すように、フォトレジストの様な結像層16を二重層反射防止塗膜スタック30に塗工する場合もできる。結像層16はそれから少なくとも約90の温度、好ましくは約100から約140、さらに好ましくは約105から約130で約30秒から約120秒の間塗工後焼付け（「PAB」）をおこなう。焼付け後の結像層16の厚みは一般に約120nmから約250nmとなり、約130nmから約225nmがより好ましい。

【0021】

結像層16を引続き適当な波長の放射線に暴露してパターン化し（図1（D）参照）、これに暴露結像層の現像が続く。より具体的には、結像層16は結像層16の表面上に置いたマスク18を用いて暴露される。マスク18には開口部分があり、放射線（ $h\nu$ ）がマスク18を通り抜けて結像層16の表面に到達できるように設計されている。マスク18の残りのムクの部分は放射線が結像層16の特定域に到達するのを妨げるように設計されている。開口域およびムク部分の配置は結像層16に、したがって最終的には基板10に形成したいパターンに基づき設計されていることは当業者が周知していることである。

【0022】

在来のリソグラフィー処理工程では、暴露中に線源から結像層16まで放射線が通過する媒体は空気である。先に記したように、本方法はとりわけ $NA > 1.0$ である液浸リソグラフィーに適している。この独創的な方法では NA が少なくとも1になっていることが好ましく、 NA が約1から約1.35であることがより好ましく、約1.2から約1.35であることがさらにより好ましい。

【 0 0 2 3 】

好適な実施態様において、本方法で暴露中に放射線が通過する媒体は液体であることが好ましい。結像層 1 6 はリソグラフ装置の光学投影要素（すなわち、レンズ）を介して放射線に暴露され、その際リソグラフ装置の光学要素の少なくとも一部および独創的なマイクロエレクトロニクス構造体の一部（すなわち、結像層および二重層反射防止塗膜スタック 3 0）は浸液に接していることがより好ましい。液体が装置の最後の光学要素ならびに結像層および二重層反射防止塗膜スタック 3 0 の間の空間を満たし、その結果光学要素が液に浸漬することがさらにより好ましい。浸液で好適なものは 1 より大きな屈折率（約 1 から約 2 が好ましく、約 1.3 から約 1.4 がより好ましい）を持つことが好ましく、水（好ましくは精製水）、有機溶媒、およびこれらの混合物から成る群から選択される。液浸リソグラフィ装置は技術的に周知のもので AmphibianTM Systems 社（ニューヨーク州ロッチェスター）による Amphibian 干渉計が含まれる。

10

【 0 0 2 4 】

都合のよいことに、結像層 1 6 が光に曝される時は、第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 も同様で、これらは両方とも光に敏感（感光性）でかつ湿式現像性である。すなわち、放射線が照射されると、第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 はそれぞれ暴露工程により架橋が解体し、第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 を現像液可溶状態にする。このことにより従来の処理技術ではパターンを結像層から下側の層に転写するために必要とされたドライエッチング工程を省略できる。ここに用いた「現像液可溶」または「湿式現像性」とは第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 の光に暴露された部分が水酸化アンモニウムテトラメチル（TMAH）の様な在来型の水溶性現像液で十分に除去されることを意味する。光の暴露の後、結像層を伴った二重層反射防止塗膜スタック 3 0 は約 1 4 0 未満の温度、好ましくは約 1 0 0 から約 1 3 5、さらに好ましくは約 1 0 5 から約 1 3 0 で、約 3 0 秒から約 1 2 0 秒の間（約 4 5 秒から約 9 0 秒が好ましい）暴露後焼付けを受けることが好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

上の工程により現像液可溶にされている第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 および結像層 1 6 の暴露された部分は、次いで現像液に接し暴露部分を除去される。結像層 1 6 の暴露された部分の下側の第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 の暴露された部分は結像層 1 6 が除去されると同時に現像液により除去され希望するパターン 2 0 が結像層 1 6 ならびに第 1 および第 2 反射防止塗膜層 1 2、1 4 の両方に形成される。パターン 2 0 はバイアホール、トレンチ、線分、隙間、その他の場合があり、最終的にはエッチングまたはイオン打ち込み処理を用いて基板に転写される。結像層 1 6 および反射防止塗膜層 1 2、1 4 の暴露部分の少なくとも 9 5 % が現像液で除去されることが好ましく、少なくとも約 9 9 % がより好ましく、約 1 0 0 % が除去されることがさらにより好ましい。好適な現像液は水酸化アンモニウムテトラメチル（TMAH）の様な有機または無機のアルカリ性溶液で、TMAH 水溶液を 0.26 N 以下の濃度で含むことが好ましい。0.26 N の TMAH 現像液内における第 1 および第 2 反射防止塗膜層それぞれの分解速度は約 1 0 0 nm / 秒から約 1 0 0 0 nm / 秒であることが好ましく、約 5 0 0 nm / 秒から約 1 0 0 0 nm / 秒であることがさらにより好ましい。パターン化したスタック 4 0 に在来のエッチング、メタライゼーション、その他を次いで実施することによりデバイス製造が完成する。

30

40

【 0 0 2 6 】

この独創的な方法により向上した反射率制御の長所はより優れた限界寸法制御でありその結果として、例えば約 1 5 0 nm 未満の非常に小さな機能寸法でも、希望する寸法の少なくとも約 1 5 % 以内に希望する機能寸法を印刷できる能力で、希望する寸法の少なくとも約 1 2 % 以内が好ましく、希望する寸法の少なくとも約 1 0 % 以内さらにより好ましい。例えば、希望する機能寸法が 1 0 0 nm の線分の場合、独創的な方法を用いれば機能は「少なくとも 1 0 % 以内」に印刷できるので、線分の寸法は 9 0 nm および 1 1 0 nm の間の範囲にある。

50

【 0 0 2 7 】

< 本発明方法に用いるための組成物 >

上に述べたように、この処理工程に用いられる組成物は熱架橋性および感光性（すなわち、光化学的に架橋解体性）でなくてはならない。より詳しくは、組成物は溶媒系に溶解または分散された架橋性のポリマーを含むことが好ましい。さらに組成物は染料（光減衰成分または化合物または発色団）、光酸発生剤（PAG）、および橋かけ剤（架橋剤とも言い換えられる）を溶媒系にポリマーと共に分散または溶解されて含むことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

好適なポリマー類は酸性官能基を含むことになる。酸性基はポリマーの全重量を重量で 100%としたベースで、ポリマー内に好ましくは少なくとも重量で約 7% 存在し、重量で約 10% から約 22% が好ましく、重量で約 11% から約 17% がより好ましい。好適な酸性基は石炭酸類、カルボン酸類（-COOH）、およびこれらの混合物から成る群から選択される。従来技術による組成物とは異なり、酸性基は保護基により保護される必要が無く、別の実施態様では保護基が無いことが好ましい。より詳しくは、この実施態様においては少なくとも約 95%、好ましくは少なくとも約 98% さらには約 100% の酸性基に保護基が無いことが好ましい。保護基は酸が反応性になることを防ぐ基である。

10

【 0 0 2 9 】

本発明においては保護基を必要としないため、ポリマーは酸に鋭敏である必要が無く、随意的に、酸に鋭敏ではない。酸に鋭敏なポリマーとは保護基を持つもので、これらは酸の存在により除去、分解、またはそうでなければ転換されてしまう。

20

【 0 0 3 0 】

ポリマーの重量平均分子量（Mw）は約 8000 から約 75000 ダルトンであることが好ましく、約 12000 から約 50000 ダルトンであることがより好ましい。好適なポリマー類にはアクリレート類、メタクリレート類、アクリル酸類、スチレン類、ビニル類、およびこれらの混合物から成る群から選択されたものが含まれる。ポリマーは組成物内の全ての成分の合計重量を重量で 100%としたものをベースとして、組成物内に好ましくは重量で約 0.6% から 5% のレベルで存在し、重量で約 0.9% から 4.5% が好ましく、重量で約 1.2% から 4% がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

染料は組成物に物理的に混合するか（染料充填組成物と称する）、またはポリマーと結合させることができる（ポリマー上の官能基に、または好ましくは、ポリマー骨格鎖に直接付加させるかのいずれか）（「染料付加」組成物と称する）。この独創的なマイクロエレクトロニクス構造体は 2 つの染料充填底部反射防止塗膜組成物または 2 つの染料付加底部反射防止塗膜組成物を、二重層スタックのそれぞれの反射防止塗膜層に 1 つずつ用いて形成することができる。あるいは、それぞれのタイプの組成物の 1 つずつを二重層スタックに用いることもできる。すなわち、一方の底部反射防止塗膜層を染料充填底部反射防止塗膜組成物から形成し、他方の底部反射防止塗膜層を染料付加底部反射防止塗膜組成物から形成することができる。

30

【 0 0 3 2 】

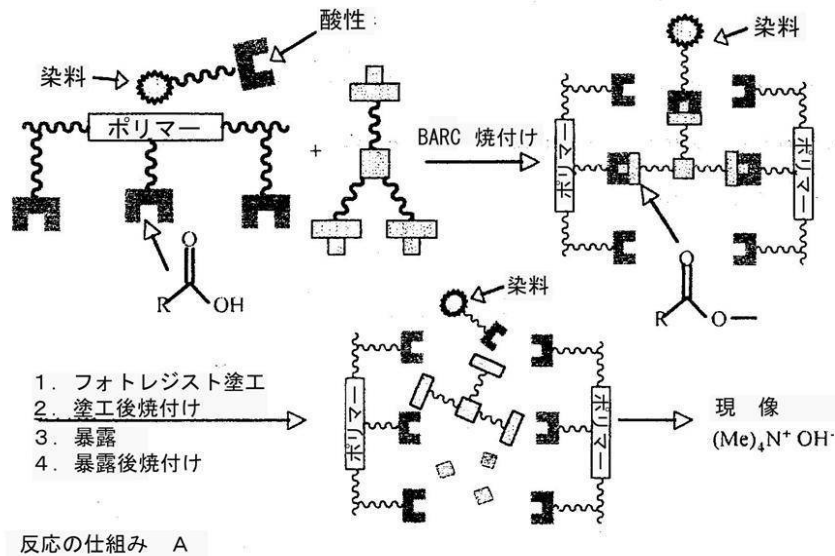
染料がポリマーと共に組成物内に物理的に混合される際には、染料は酸性基を伴う高分子染料であることが好ましい。染料充填反射防止塗膜に用いるために適した高分子染料は分岐したポリ（4-ヒドロキシスチレン）の様なポリ（ヒドロキシスチレン類）、ポリ（ビニル安息香酸類）、およびこれらの混合物から成る群から選択される。高分子染料の染料成分は高分子染料の全重量を重量で 100%としたものをベースとして、組成物中に重量で約 50% から約 92% のレベルで存在すべきで、重量で約 65% から約 90% が好ましく、重量で約 75% から約 85% がより好ましい。この実施態様においては、主ポリマー自体がペンダントカルボン酸官能基を含むことが好ましい。さらに好ましいのは、この染料充填反射防止塗膜組成物に用いられる主ポリマーが透明であることである。本発明による染料充填組成物に用いられるとりわけ好適なポリマー類はアクリレート類、メタクリレート類、アクリル酸類、スチレン類、ビニル類、およびこれらの組合せから成る群から

40

50

選択される。この実施態様において高分子染料の主ポリマーに対する重量比は約 0.05 : 1 から約 0.7 : 1 が好ましく、約 0.5 : 1 がより好ましい。染料充填組成物が熱架橋している間、架橋剤は高分子染料上の酸性官能基およびポリマー上のカルボン酸の両方と反応して架橋した層となる（すなわち、硬化する）。暴露および暴露後焼付けにより染料およびポリマー双方の酸性官能基を再活性化し、副生成物を形成する。この過程の化学現象は下の反応の仕組みに描かれている。

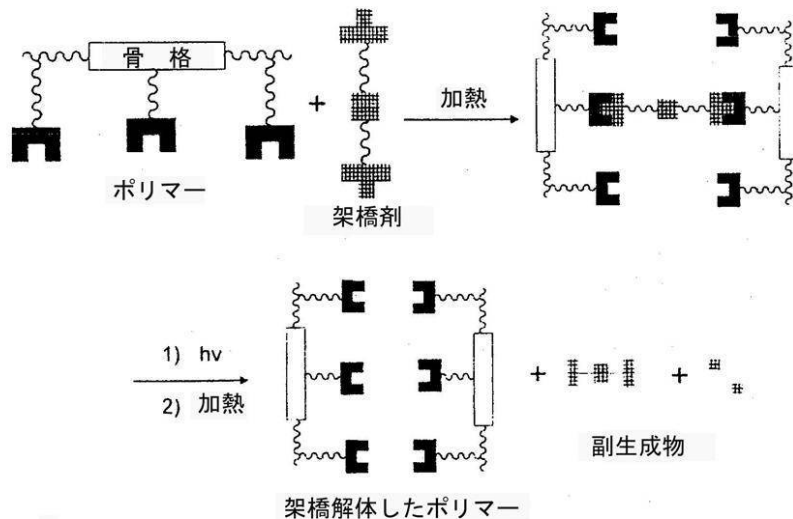
【化 1】



【0033】

別の実施態様では、染料はポリマーに直接、好ましくはポリマー骨格に付加する。染料付加組成物に用いるのに適した染料類はスチレンモノマー類、ビニル安息香酸類、およびこれらの組合せから成る群から選択されることが好ましい。染料はポリマーの全重量を重量で 100% としたものをベースとして、組成物内に重量で約 10% から約 50% のレベルで存在すべきで、重量で約 15% から約 45% が好ましく、重量で約 18% から約 35% がより好ましい。この実施態様のポリマーはペンダント酸性官能基（-OH、-COOH、他）を持つことが好ましい。本発明による染料付加組成物に用いるとりわけ好適なポリマー類はアクリレート類、メタクリレート類、アクリル酸類、スチレン類、ビニル類、およびこれらの組合せから成る群から選択される。この実施態様において染料のポリマーに対する重量比は約 0.2 : 1 から約 0.33 : 1 が好ましく、約 0.5 : 1 がより好ましい。染料付加組成物を熱架橋している間、架橋剤はポリマー上の酸性官能基と反応して架橋物となる（すなわち、硬化層）。染料充填組成物とは異なり、染料付加組成物では染料は架橋に関与しないことが好ましい。暴露および暴露後焼付けによりポリマー上の酸性官能基を再活性化し、架橋剤から副生成物を形成する。この過程の化学現象は下の反応の仕組みに描かれているが、染料は示されていない。

【化2】



反応の仕組み B

【0034】

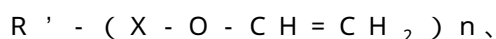
染料充填または染料付加反射防止塗膜組成物の何れにも用いられる好適なPAG類は：オニウム塩（例えば、ペルフルオロスルホン酸スルホニウムトリフェニル類のTPSノナフレート、TPSトリフレート、およびこれらの置換体のトリス（4-tert-ブチルフェニル）スルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホン酸塩（TPSノナフレートのアルキル置換体）の様なもので、これらは全てSigma-Aldrich社から入手できる；オキシム-スルホン酸類（例えば、CIBA社からCGITMの名称で販売されているもの）；トリアジン類（例えば、みどり化学から入手可能なTAZ108TM）；およびこれらの組合せから成る群から選択される。PAGは組成物の全重量を重量で100%としたものをベースとして、組成物内に重量で約0.01%から約0.1%のレベルで存在すべきで、重量で約0.015%から約0.08%が好ましく、重量で約0.02%から約0.06%がより好ましい。

【0035】

染料充填または染料付加反射防止塗膜組成物の何れにも用いることが出来る好適な架橋剤はビニルエーテル架橋剤、エポキシ類およびこれらの混合物から成る群から選択される。市販されているビニルエーテル類の例には商品名VECTomerTM（Aldrich社；ミズーリー州セントルイス）として販売されているものが含まれる。好適なエポキシ類の例にはHuntsman Advanced Materials社のAralditeTMの名称で入手できるもの（例えば、MY720テトラ官能性エポキシ樹脂）が含まれる。架橋剤が多官能性（ジ-、トリ-、およびテトラ-官能性）であることがとりわけ好適である。架橋剤は組成物の全重量を重量で100%としたものをベースとして、好ましくは重量で約0.1%から約1.2%のレベルで組成物内に存在し、重量で約0.15%から約1%が好ましく、重量で約0.2%から約0.7%がさらにより好ましい。

【0036】

より好ましくは、本組成物に用いられるビニルエーテル架橋剤は次の化学式を持つ。



ここに R' はアリール類（ $C_6 - C_{14}$ が好ましい）およびアルキル類（ $C_1 - C_{18}$ が好ましく、 $C_1 - C_{10}$ がより好ましい）から成る群から選択され、それぞれの X は個別にアルキル類（ $C_1 - C_{18}$ が好ましく、 $C_1 - C_{10}$ がより好ましい）、アルコキシ類（ $C_1 - C_{18}$ が好ましく、 $C_1 - C_{10}$ がより好ましい）、カルボニル類、およびこれらの2つ以上の組合せから成る群から選択され、さらに n は少なくとも2で、2～6が好ましい。最も好適なビニルエーテル類はエチレングリコールビニル

10

20

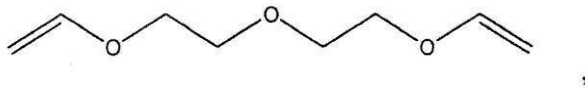
30

40

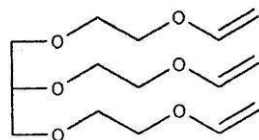
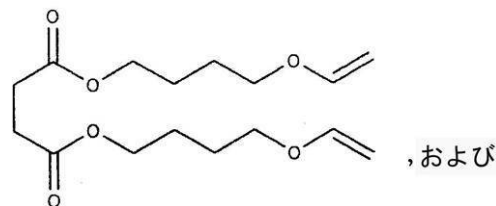
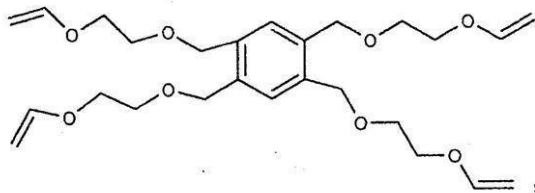
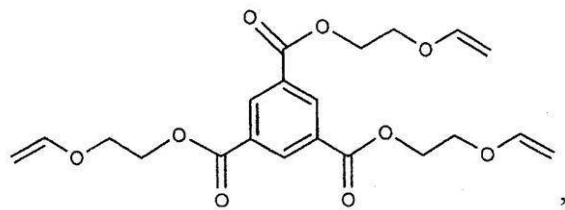
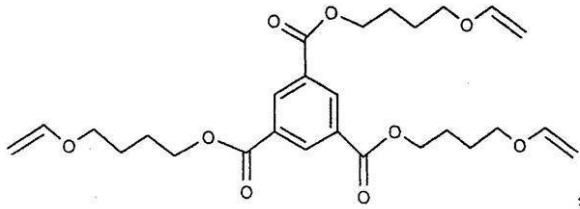
50

エーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、およびこれらの混合物から成る群から選択されたものが含まれる。別の好適なビニルエーテルは次の群から選択された化学式を持つ。

【化3】



【化4】



【0037】

好適な溶媒系にはPGMEA、PGME、PnP、乳酸エチル、およびこれらの混合物から成る群から選択された溶媒が含まれる。溶媒系の沸点は約118～160であることが好ましく、さらに約118～146であることがより好ましい。溶媒系は組成物の全重量を重量で100%としたものをベースとして、重量で約97%から約99.1%のレベルで使用されるべきで、重量で約98%から約98.9%が好ましく、重量で約98.1%から約98.8%がさらにより好ましい。反射防止塗膜組成物は組成物の全重量を重量で100%としたものをベースとして、好ましくは重量で約0.9%から約3%の固形分を含むものとし、重量で約1.1%から約2%の固形分が好ましく、重量で約1.

10

20

30

40

50

2 % から約 1 . 9 % の固形分がさらにより好ましい。

【 0 0 3 8 】

同様に追加的な全ての成分もポリマーと共に溶媒系に分散されることが好ましい。例えば、組成物はさらに反応停止剤類で、光分解性塩基物類および失活剤込みのものを含むことが好ましい。好適な光分解性塩基物類の例には水酸化スルホニウム類（例えば、水酸化トリフェニルスルホニウム）、水酸化ヨードニウム類（例えば、水酸化ジフェニルヨードニウム）およびこれらの抱合型塩である、酢酸トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムカンホネート、およびトリフェニルスルホニウムカンホレートの様なものが含まれる。光分解性塩基物が存在する場合、反射防止塗膜組成物は組成物の全重量を重量で 1 0 0 % としたものをベースとして、好ましくは重量で約 0 . 0 0 1 5 % から約 0 . 1 % 含むものとし、重量で約 0 . 0 0 2 % から約 0 . 0 8 % が好ましく、重量で約 0 . 0 0 3 % から約 0 . 0 7 % がさらにより好ましい。好適な失活剤はトリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメタノールアミン、トリメチルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリイソプロピルアミン、トリ - t - ブタノールアミン、トリ - t - ブチルアミン、トリ - n - ブタノールアミン、トリ - n - ブチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、ジメタノールアミン、ジメチルアミン、ジイソプロパノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジ - t - ブタノールアミン、ジ - t - ブチルアミン、ジ - n - ブタノールアミン、ジ - n - ブチルアミン、エタノールアミン、エチルアミン、メタノールアミン、メチルアミン、イソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、t - ブタノールアミン、t - ブチルアミン、n - ブタノールアミン、および n - ブチルアミン、およびこれらの組合

10

20

【 0 0 3 9 】

随意的に組成物に含まれる追加的な成分には界面活性剤、接着促進剤、酸化防止剤、光開始剤、およびこれらの組合せが含まれる。

【 0 0 4 0 】

独創的な本方法に用いることができる他の湿式現像性組成物は公開された米国特許出願の公開番号 2 0 0 5 / 0 2 5 5 4 1 0 に開示され、ここに本願に引用して本明細書とする。

30

【 0 0 4 1 】

< 実施例 >

以下の実施例は本発明にしたがって好適な方法を説明している。しかしながら、これらの実施例は実例として提供されたもので何れの内容も本発明の総合的領域を制限するものと見なすべきでないことは当然である。

< 実施例 1 >

染料充填、底部反射防止塗膜のための

ペンダントカルボン酸基を用いた「透明な」ターポリマーの合成

【 0 0 4 2 】

この手順において、5 0 0 m l の 3 つ口フラスコに 1 8 . 4 0 グラム (2 1 3 . 7 m m o l) のメタクリル酸、2 5 . 0 6 グラム (1 4 9 . 0 m m o l) のシクロヘキシルメタクリレート、1 9 . 1 グラム (1 3 4 m m o l) の t - ブチルメタクリレート、および 1 5 6 . 4 1 グラムの P G M E を仕込んだ。フラスコはマグネチックかき混ぜ棒、窒素吹込み口付きの滴下ポート、窒素排出口付きの凝縮器、および温度計が装備されていた。次に、滴下ポートに 6 . 8 8 グラム (2 5 . 4 m m o l) の過酸化ジクミル、および 6 7 . 1 4 グラムの P G M E を含む溶液を仕込んだ。系を約 1 5 分間窒素ブローし、それからフラスコを 1 2 2 のオイルバスに浸漬した。反応溶液を 1 1 9 で窒素の下でかき混ぜながら、過酸化ジクミル溶液を 2 . 8 分かけてゆっくりフラスコに加えた。できた溶液を窒素の下で約 1 1 8 ~ 1 2 3 で 2 4 時間かき混ぜた。

40

50

【0043】

次いで溶液をおよそ外界条件まで空冷した。次に、73mgの4-メトキシフェノールを冷却した溶液に加え、次いでかき混ぜて均質にした。製品の収量は289.6グラムで、理論値は292.3グラムであった(99.1%回収)。ポリマー固形分パーセント(理論)は23.49%であった。できたポリマーの重量平均分子量(Mw)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により判定したところ36700ダルトンであった。試薬の遊離モノマーの重量%は次の通りであった：

メタクリル酸： 0%

シクロヘキシルメタクリレート： 0.22%

t-ブチルメタクリレート： 0.02%

10

【0044】

<実施例2>

実験計画法(DOE)ソフトを用いて最適化した

k値が0.5である染料充填感光性底部反射防止塗膜の調合

この実施例において、k値が0.5である底部反射防止塗膜を実施例1によるポリマーを用いて準備した。250mlの琥珀色のNalgeneTM瓶に1.541~1.542グラムの分岐したポリ(4-ヒドロキシスチレン)、133.084グラムのPGME、および33.842~33.843グラムのPGMEAを仕込んだ。混合物を外界条件で2.0時間翻転した。次に、0.502グラム(定量的に加える)の自家調合したビニルエーテル架橋剤(調合については実施例13に記載)および3.094グラムの実施例1によるポリマー溶液を瓶に加えた。できた混合物を外界条件で15.6時間翻転した。この混合物に0.1470グラムのトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホン酸塩(Sigma-Aldrich社；ミズーリー州セントルイス)を加え、次いで外界条件で3.2時間翻転した。次に、0.0205グラムの含水水酸化トリフェニルスルホニウム(TPS-OH；固形分21.9wt%；Charkit Chemical社による；コネチカット州ノーワーク)を定量的に瓶に加えた。できた底部反射防止塗膜を次いでエンドポイントが0.1μmのフィルターに2回通してろ過し60mlの琥珀色NalgeneTM瓶に入れた。

20

【0045】

それから反射防止塗膜調合物のフィルム特性がテストされた。この底部反射防止塗膜調合物をシリコン基板に1500rpmで60秒スピンコートし、160℃で60秒の焼付けがこれに続いた。できたフィルムの初期厚みがGaertner偏光解析器を用いて測定され記録された。続いて層の耐溶媒性がテストされた。フィルム上を溶媒(乳酸エチル)で20秒浸漬し、次いで約3000rpmで約30秒スピン乾燥して溶媒を除去した。偏光解析器を用いて再度厚みを測定し、%ストリッピングまたは膨潤が計算された。

30

【0046】

次に、フォトレジスト現像液中における層の溶解性を暴露の前と後とでテストした。まず、未暴露の層を130℃で90秒焼付けした。次いでフィルム上をフォトレジスト現像液(0.26NTMAH)に60秒浸漬し、続いて約300rpmで回転しながら5秒脱イオン水ですすぎ、それから約3000rpmで約30秒スピン乾燥して現像液を除去した。偏光解析器を用いて層の厚みを測定し%現像を計算した。次に、層をOrientalTM DUV 広帯域暴露装置の広帯域光により20mJ/cm²で暴露した。暴露した層は130℃で90秒の暴露後焼付け(PEB)を受けた。それからフィルム上をフォトレジスト現像液(0.26NTMAH)に60秒浸漬し、続いて300rpmでスピンしながら5秒脱イオン水でリンスし、次いで約3000rpmで約30秒スピン乾燥して現像液を除去した。層の厚みを再度測定し、%現像を計算した。フィルムのnおよびk値はJ.A.Woolam社のVASETMを用いて測定した。フィルム特性を表1に纏める。

40

【0047】

表-1 反射防止塗膜層のフィルム特性 ここに k = 0.5

50

【表 1】

| フィルム 厚み (nm) | 乳酸エチル ストリッピング または膨潤 | 未暴露 フィルム 現像 | 暴露 フィルム 現像 | 193nm における n 値 | 193nm における k 値 |
|--------------------|---------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 54.6 | -0.92% | -7.25% | -100% | 1.47 | 0.49 |

【0048】

< 実施例 3 >

実験計画法により最適化した k 値が 0.2 である

染料充填、感光性の底部反射防止塗膜の調合

この実施例では、実施例 1 によるポリマーを用いて k 値が 0.2 である底部反射防止塗膜を準備した。250ml の琥珀色の NaI geneTM 瓶に 0.467 グラムの分岐したポリ(4-ヒドロキシスチレン)、130.3616 グラムの PGME、および 33.853 グラムの PGMEA を仕込んだ。混合物を外界条件で 16.9 時間翻転した。次に、0.759 グラムの自家調合したビニルエーテル架橋剤および 6.578 グラムの実施例 1 によるポリマー溶液を瓶に加えた。混合物を外界条件で 1.4 時間翻転した。この混合物に 0.085 グラムのトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホン酸塩を加え、できた混合物を外界条件で 1.0 時間翻転した。次に、0.0206 ~ 0.021 グラムの含水 TPS-OH (固形分 21.9 wt%) を定量的に加え、混合物を外界条件で 4.1 時間翻転した。できた底部反射防止塗膜を 0.1 μm のエンドポイントフィルターを通して 2 回ろ過して 60ml の琥珀色 NaI geneTM 瓶に入れた。

【0049】

次いで反射防止塗膜調合物のフィルム特性をテストした。底部反射防止塗膜調合物をシリコン基板に 1500 rpm で 60 秒スピンコートし、続いて 160 で 60 秒焼付けた。できたフィルムの初期の厚みが測定され記録された。次いで層の耐溶媒性をテストした。フィルム上を溶媒(乳酸エチル)で 20 秒浸漬し、続いて約 3000 rpm で約 30 秒スピン乾燥して溶媒を除去した。厚みを再度測定し % ストリッピングまたは膨潤を計算した。

【0050】

次に、暴露前後の層のフォトレジスト現像液に対する溶解性をテストした。まず、未暴露の層を 130 で 90 秒焼付けした。次いでフィルム上をフォトレジスト現像液(0.26 N TMAH)で 60 秒浸漬し、続いて 300 rpm でスピンしながら 5 秒の脱イオン水リンスをおこない、次いで約 3000 rpm で約 30 秒スピン乾燥して現像液を除去した。層の厚みが測定され % 現像を測定した。次に、層を Oriel の暴露装置の広帯域光により 40 mJ/cm² で暴露した。暴露した層は 130 で 90 秒 PEB (暴露後焼付け) した。次いでフィルム上をフォトレジスト現像液(0.26 N TMAH)に 60 秒浸漬し、続いて 300 rpm でスピンしながら 5 秒脱イオン水リンスし、次いで 3000 rpm で約 30 秒スピン乾燥して現像液を除去した。層の厚みを再び測定し、% 現像を計算した。フィルムの n および k を J. A. Woolam 社の VASE^{TR} で測定した。フィルム特性を表 2 に纏める。

【0051】

表 - 2 反射防止塗膜のフィルム特性 ここに k = 0.2

【表 2】

| フィルム 厚み (nm) | 乳酸エチル ストリッピング または膨潤 | 未暴露 フィルム 現像 | 暴露 フィルム 現像 | 193nm における n 値 | 193nm における k 値 |
|--------------------|---------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 54.8 | -0.64% | -1.05% | -100% | 1.55 | 0.20 |

【0052】

< 実施例 4 >

二重層底部反射防止塗膜およびフォトレジストを伴う

10

20

30

40

50

193-nmリソグラフィー

この実施例において、実施例2 (k値 = 0.5) および実施例3 (k値 = 0.2) で準備した反射防止塗膜調合物を用いて193nmリソグラフィー用の二重層底部反射防止塗膜スタックを形成した。まず、シリコンウェーハー上にk値が0.5の底部反射防止塗膜を1350rpmで60秒スピコートし、次いで160℃で60秒焼付けした。層の厚みは28nmであった。次に、k値が0.2の反射防止塗膜層の上にk値が0.2の底部反射防止塗膜を2000rpmで60秒、スピコートし、次いで160℃で60秒焼付けした。第2の層の厚みは20nmであった。次に、フォトレジスト組成物 (AR1682J:JSRMicro社による) の層を二重層底部反射防止塗膜の上に3200rpmで30秒スピコートした。次いでフォトレジストに110℃で60秒の塗工後焼付け (PAB) を受けさせた。フォトレジスト層の厚みは130nmであった。

10

【0053】

次いで、できたスタックをAmphibianTM Systems社 (ニューヨーク州ロッチェスター) のAmphibian干渉計を用いて暴露し、続いて110℃で60秒の暴露後焼付け (PEB) をした。次いでウェーハースタックを0.26NTMAH現像液に45秒浸漬して現像し、続いて脱イオン水リンスおよびスピン乾燥をした。次いでCarl Zeiss SMT社のLEO1560でウェーハーの切断面のSEM写真を撮った。図3は150nmの線分と隙間 (1:1) をパターン化したフォトレジストおよび二重層反射防止塗膜の露出時間1.6秒 (図3 (a))、1.7秒 (図3 (b))、および1.8秒 (図3 (c)) におけるSEM写真を示している。

20

【0054】

< 実施例5 >

k値が0.4の底部反射防止塗膜用の染料付加ポリマーの合成

この実施例においては、マグネチックかき混ぜ棒および温度計を備えた500mlの3つ口フラスコに6.93グラム (80.5mmol) のメタクリル酸、5.85グラム (56.2mmol) のスチレン、171.19グラムのPGME、および12.59グラム (50.7mmol) のメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル (AD-EM) を仕込んだ。混合物を外界条件でかき混ぜ反応液を作り出した。次いでフラスコに窒素排気口付きの凝縮器および窒素吹込み口付きの滴下ロートを取り付けた。次に、滴下ロートに498mg (3.03mmol) の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および56.11グラムのPGMEを仕込んだ。系に窒素を15分間緩やかに吹き込み、次いでフラスコを100℃のオイルバスに浸漬した。反応液温度を103.5℃とし併せて窒素下でかき混ぜながら、AIBN溶液を1.2分かけてゆっくりフラスコに加えた。できた混合物を90℃~105℃で窒素下において24時間かき混ぜた。

30

【0055】

次いで混合物をおよそ外界条件まで空冷した。次に、0.06グラムの4-メトキシフェノールを冷えた混合物に加え、混合物をかき混ぜて均質にした。ポリマー溶液の収量は251.1グラム (回収99.2%) であった。ポリマー固形分の理論パーセントは10.2%であった。GPCを用いて測定した重量平均分子量 (Mw) は11000ダルトンであった。

40

ポリマーに入らなかったモノマーのパーセンテージ:

メタクリル酸: 30.73%

スチレン: 9.22%

AD-EM: 9.55%

【0056】

< 実施例6 >

染料付加、k値0.4の底部反射防止塗膜用の

実施例5によるポリマーの沈澱

この手順では、オーバーヘッドかき混ぜ器および滴下ロートを備えた4リットルビーカーに1500mlのヘキサンを仕込んだ。次に、実施例5によるポリマー溶液149.8

50

グラムを滴下ロートに加えた。外界条件でヘキサンをかき混ぜながら、実施例 5 によるポリマー溶液を 2 1 分かけてピーカーに落とし込んで加えた。できた混合物をそれからさらに 1 3 分間外界条件でかき混ぜた。次に、真空ろ過により溶媒をポリマーから分離した。次いで約 2 0 0 m l の新しいヘキサンをポリマー沈殿物に加え、混合物を 5 . 5 分間かき混ぜた。再び溶媒を真空ろ過により除去した。ポリマーを外界条件で約 3 日間放置して乾燥し乳鉢と乳棒で白色粉末に挽いた。次いでポリマーを 5 0 の真空内でさらに 2 4 時間乾燥した。合計収量は 8 . 7 7 グラム (ポリマー母液に対し 5 7 . 5 % の収量) であった。

【 0 0 5 7 】

< 実施例 7 >

染料付加底部反射防止塗膜用の前駆体の調合

2 5 0 m l の琥珀色 N a l g e n e ^{T M} 瓶に 1 . 8 6 5 4 グラムの実施例 6 によるポリマー、1 2 0 . 4 9 9 8 グラムの P G M E、3 0 . 1 2 4 9 グラムの P G M E A、0 . 5 4 1 3 グラムの自家調合したビニルエーテル架橋剤、0 . 0 2 6 2 グラムの T P S ノナプレート (トリフェニルスルホニウム塩の P A G S i g m a - A l d r i c h 社より)、0 . 0 2 7 8 グラムのトリス (4 - t e r t - ブチルフェニル) スルホニウムペルフルオロ - 1 - ブタンスルホン酸塩、および 0 . 1 3 7 6 グラムのトリエタノールアミン (P G M E 中に 1 0 w t %) を仕込んだ。この混合物を外界条件で 2 時間翻転して均質にした。次いで製品をエンドポイントが 0 . 1 μ m のフィルターに 2 回通してろ過し 3 本の、6 0 m l N a l g e n e ^{T M} 瓶に入れた。

【 0 0 5 8 】

< 実施例 8 >

染料付加底部反射防止塗膜の調合

この手順では、実施例 7 で準備した 1 5 . 0 0 3 グラムの前駆体を琥珀色 N a l g e n e ^{T M} 瓶に 9 . 9 0 2 グラムの 8 0 . 0 / 2 0 . 0 P G M A / P G M E A と共に加えた。混合物を室温で 3 2 分間翻転した。できた溶液をそれからエンドポイントが 0 . 1 μ m のフィルターに 2 回通してろ過し 6 0 m l の琥珀色 N a l g e n e ^{T M} 瓶に入れた。

【 0 0 5 9 】

< 実施例 9 >

k 値が 0 . 2 である底部反射防止塗膜用染料付加ポリマーの合成

および母液の準備

染料付加ポリマーを合成するため、5 0 0 m l の 3 つ口フラスコに 6 . 9 1 グラム (8 0 . 3 m m o l) のメタクリル酸、1 1 . 0 3 グラム (7 7 . 5 7 m m o l) の t - ブチルメタクリレート、2 . 0 0 グラム (1 9 . 2 m m o l) のスチレン、および 1 3 4 . 7 1 グラムの P G M E を仕込んだ。フラスコはマグネチックかき混ぜ棒、温度計、窒素排出口付きの凝縮器、および窒素吹込み口付きの滴下ロートを備えていた。0 . 4 7 1 4 グラム (2 . 8 7 m m o l) の A I B N および 4 4 . 6 7 グラムの P G M E で別の溶液を準備した。この溶液を滴下ロートに加えた。反応系のフラスコを 1 0 分を超えて窒素ブローし、次いでフラスコを 1 0 4 のオイルバスに浸漬した。反応溶液を 1 0 7 . 5 で窒素の下でかき混ぜながら、A I B N 溶液を 2 . 2 分かけながらフラスコ溶液にゆっくり加えた。次いでできた溶液を窒素の下で 9 8 . 5 ~ 1 0 8 . 5 で 2 4 時間かき混ぜた。次に、4 9 . 8 m g の 4 - メトキシフェノールをポリマー溶液に加え、次いでこれを室温でかき混ぜて均一にした。収量は 1 9 7 . 7 グラム (9 8 . 9 % 回収) であった。ポリマー固形分の理論パーセントは 1 0 . 2 % であった。G P C により判定した重量平均分子量 (M w) は 1 5 2 3 4 ダルトンであった。

【 0 0 6 0 】

< 実施例 1 0 >

実施例 9 の母液によるポリマーの沈澱

この手順において、オーバーヘッドかき混ぜ器および滴下ロートを備えた 4 リットルピーカーに 1 5 0 0 m l のヘキサンを仕込んだ。次に、実施例 9 によるポリマー母液を 1 3

10

20

30

40

50

7.9グラム滴下ロートに加えた。ヘキサンを外界条件の下でかき混ぜながら、ポリマー溶液を20分間かけて落とし込んで加えた。できた混合物を次いで外界条件でさらに10分間かき混ぜた。次に、ポリマー沈殿物から溶媒を真空ろ過により除去した。次いで約150mlの新しいヘキサンをポリマーに加え、この混合物を室温で5分間かき混ぜた。再び真空ろ過により溶媒を除去した。ポリマーを追加した85mlのヘキサンと共に5分間かき混ぜ、次いで真空ろ過により溶媒を除去した。次に、ビーカー内のポリマーを50の真空オープン内で51分間乾燥しそれから乳鉢と乳棒で粉末に挽いた。次いで粉末をさらに50の真空オープン内で24時間乾燥した。母液からのパーセント歩留まりは75%であった。

【0061】

<実施例11>

染料付加底部反射防止塗膜の調合

この実施例では、染料付加底部反射防止塗膜を調合した。まず、250mlの琥珀色のNalgeneTM瓶に次の材料：0.5349グラムの自家調合したビニルエーテル架橋剤、147.472グラムの乳酸エチル、1.814グラムの実施例10による粉末化ポリマー沈殿物、0.0279グラムのトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホン酸塩、および0.026グラムのTPSノナプレートPAG、を記載順に仕込んで前駆体を作った。混合物を室温で16時間翻転した。

【0062】

次に、0.139グラムのトリエタノールアミン(PGME内に10wt%)を瓶に加えた(定量的に移した)。トリエタノールアミン溶液を加える際、混合物内で沈殿物が形成された。混合物を室温で約4日間翻転し、これにより前駆体溶液が生成した。次いで前駆体溶液をエンドポイントが0.1μmのフィルターに2回通してろ過し3本の60mlの琥珀色NalgeneTM瓶に入れた。

【0063】

次いで底部反射防止塗膜組成物を琥珀色NalgeneTM瓶内に22.504グラムの前駆体溶液および7.512グラムの乳酸エチルを混合して調合した。溶液は室温で77分間翻転した。次いで溶液をエンドポイントが0.1μmのフィルターに2回通してろ過し60mlの琥珀色のNalgeneTM瓶に入れた。

【0064】

できた底部反射防止塗膜調合物をシリコンウェーハーに1400rpmで60秒スピンコートし、次いで160で60秒焼付けをした。J.A.WoolIAM社のVASETMを用いて193nmで測定し、フィルムのn値は1.60、およびk値は0.19であった。

【0065】

<実施例12>

染料付加底部反射防止塗膜およびフォトレジストを用いた

193-nmリソグラフィ

この実施例では、193nmリソグラフィ用の二重層底部反射防止塗膜スタックを形成するために実施例8(k値=0.39)および11(k値=0.19)で準備した染料付加反射防止塗膜調合物が用いられた。まず、シリコンウェーハー上にk値が0.39の底部反射防止塗膜を3750rpmで60秒スピンコートし、次いで160で60秒焼付けした。層の厚みは22nmであった。次に、k値が0.39の底部反射防止塗膜層の上にk値が0.19の底部反射防止塗膜を1290rpmで60秒スピンコートした。第2層の厚みは31nmであった。次いで、二重層底部反射防止塗膜スタック上にフォトレジスト(AR1682J)を3200rpmで30秒スピンコートし、次いで110で60秒の塗工後焼付け(PAB)をした。フォトレジストの厚みは130nmであった。

【0066】

できたスタックは次いでAmphibianTMSystems(ニューヨーク州ロッ

10

20

30

40

50

チェスター)によるAmphibian干渉計を用いて暴露し、次いで110で60秒の暴露後焼付け(PEB)をした。次いでウェーハースタックを0.26NTMAH現像液に45秒浸漬して現像した。図4は150nmの線分と隙間(1:1)をパターン化したフォトリソストおよび二重層反射防止塗膜のSEM写真を示し、露出時間は1.7秒(図4(a))、1.8秒(図4(b))、および1.9秒(図4(c))である。

【0067】

次に、同じフォトリソストおよび二重層底部反射防止塗膜スタックに90nmの線分および隙間(1:1)をパターン化した、パターンはリフトオフ前にははっきりしなかった。

【0068】

<実施例13>

ビニルエーテル架橋剤の調合

この実施例では、25.15グラムのテトラメチレングリコールモノビニルエーテル(Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)、22.91グラムのトリエチルアミン(Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)、および250mlのテトラヒドロフラン(THF; Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)を500mlの2た口フラスコに加えて実施例2、3、7、および11で用いた自家調合したビニルエーテル架橋剤の調合を行なった。フラスコはかき混ぜ棒、添加ロート、凝縮器、および窒素吹込み口および排出口を備えていた。フラスコを氷水槽内に浸漬し窒素流の下でかき混ぜた。

【0069】

次に、20グラムの三塩化1,3,5-ベンゼントリカルボニル(Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)を三角フラスコ内の50mlのTHFに溶解した。この溶液を500mlの2た口フラスコ上の添加ロートに移し、かき混ぜ中のテトラメチレングリコールモノビニルエーテル/トリエチルアミン/THF溶液中に約15分間、添加が終了するまで落とし込むように加えた。接触と同時に白色沈澱物が形成された。フラスコは次いで水槽から出されスラリーはフラスコ内で室温になるまで放置されたが、これには約16時間を要した。次いでスラリーを加熱し4時間還流させた。フラスコを熱から外し室温まで放冷した。次いでスラリーを吸引ろ過装置を用いてろ過し、ロータリーエバポレータを用いて濃縮することで粘稠な黄色液ができた。

【0070】

この液体を100mlのジエチルエーテル(Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)に溶解し25mlずつの含水、12.5%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH; Aldrich社、ミズーリー州セントルイス)で2回洗浄した。エーテル層は分液ロートで抜き出しそれから50mlずつの脱イオン水で2回洗浄した。エーテル層を放置して沈降させ回収した。エーテル層を5.0gの活性塩基アルミナと混合して乾燥した。混合物を1時間かき混ぜ重力ろ過した。透明な黄色の液体をロータリーエバポレータで濃縮し黄色の粘稠な油状となった。合計の収量は約29.28グラム(歩留まり77%)であった。

【0071】

<実施例14>

追加的な架橋剤の調合

この実施例では別の架橋剤の調合について記載している。架橋剤は24.70グラムの2-(ビニルオキシ)エタノール、27.44グラムのトリエチルアミン、および300mlのTHFを500mlの2た口フラスコに加えて調合する。溶液を氷水槽に浸漬し窒素流の下でかき混ぜる。

【0072】

次に、24.01グラムの三塩化1,3,5-ベンゼントリカルボニルを250mlの三角フラスコ内の100mlのTHFに溶解する。この溶液を2-(ビニルオキシ)エタノール/トリエチルアミン/THF溶液中に添加が終了するまで落とし込むように加える。スラリーを次いで室温としそれから加熱して約4時間還流させる。スラリーを室温ま

10

20

30

40

50

で冷却し次いで吸引ろ過装置を用いてろ過する。溶液を次いでロータリーエバポレータを用いて濃縮し粘稠な黄色の液体にする。

【 0 0 7 3 】

次に、液体を 1 0 0 m l のエーテルに溶解し 5 0 m l ずつの含水 T M A H で 2 回洗浄する。次いでエーテル層を取り除き 5 0 m l ずつの脱イオン水を用いて 2 回洗浄する。エーテル層を次いで無水硫酸マグネシウムにより乾燥する。最後に、溶媒は圧力下で除去する。

【 図 1 - 1 】

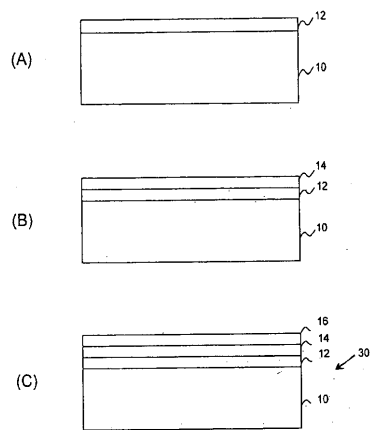


図 1

【 図 1 - 2 】

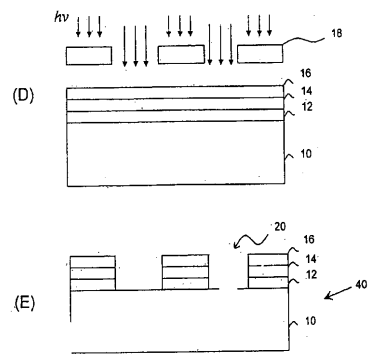


図 1 (続き)

【図 2 (a) 】

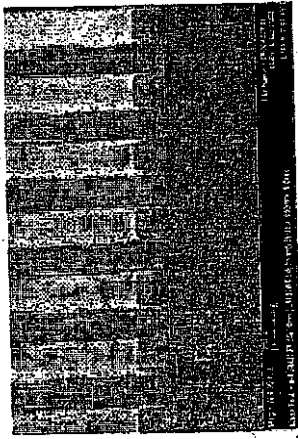


Fig. 2(a)

【図 2 (b) 】

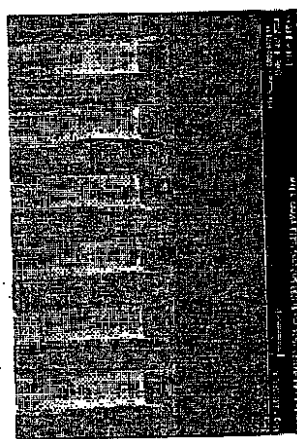


Fig. 2(b)

【図 2 (c) 】

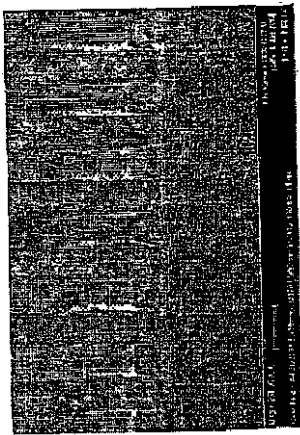


Fig. 2(c)

【図 3 (b) 】

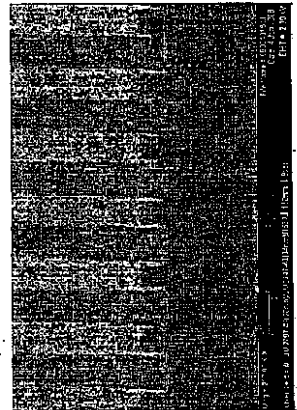


Fig. 3(b)

【図 3 (a) 】

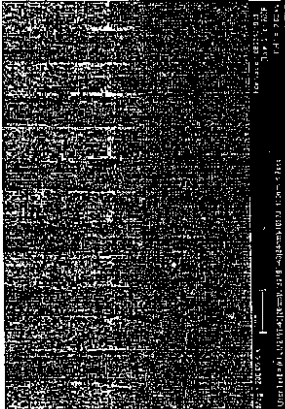


Fig. 3(a)

【図 3 (c) 】

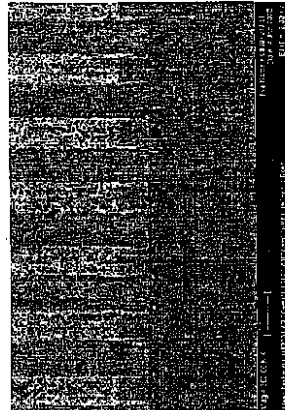


Fig. 3(c)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

H 0 1 L 21/30 5 7 4

H 0 1 L 21/30 5 7 3

(72)発明者 ミーダー ジム

アメリカ合衆国 6 3 0 2 1 ミズーリ州 マンチェスター グレネイディア レーン 1 1 2 6

(72)発明者 ゲレロ ダグラス

アメリカ合衆国 6 5 4 0 1 ミズーリ州 ローラ ブリーデン ドライブ 1 1 1 4 5

(72)発明者 メルカド ラミル - マルセロ

アメリカ合衆国 6 5 4 0 1 ミズーリ州 ローラ サンドストーン ドライブ 1 8 2 4

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 9 4 5 2 (W O , A 1)

特開平 0 9 - 2 0 5 0 5 7 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 7 7 5 4 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 1 3 9 6 8 (U S , A 1)

特開 2 0 0 6 - 2 2 7 6 1 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 1 7 2 4 (W O , A 1)

特表 2 0 0 8 - 5 0 1 9 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00-7/42

H01L 21/027