

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5453615号
(P5453615)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/11 (2006. 01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

C 0 8 G 63/12 (2006. 01)

C 0 8 G 63/12

H 0 1 L 21/027 (2006. 01)

H 0 1 L 21/30 5 7 4

請求項の数 19 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-523369 (P2009-523369)
 (86) (22) 出願日 平成19年8月7日 (2007. 8. 7)
 (65) 公表番号 特表2010-500607 (P2010-500607A)
 (43) 公表日 平成22年1月7日 (2010. 1. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/002340
 (87) 国際公開番号 W02008/017954
 (87) 国際公開日 平成20年2月14日 (2008. 2. 14)
 審査請求日 平成22年8月6日 (2010. 8. 6)
 (31) 優先権主張番号 11/502, 706
 (32) 優先日 平成18年8月10日 (2006. 8. 10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 312001188
 A Zエレクトロニックマテリアルズ I P 株
 式会社
 東京都文京区本駒込二丁目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 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

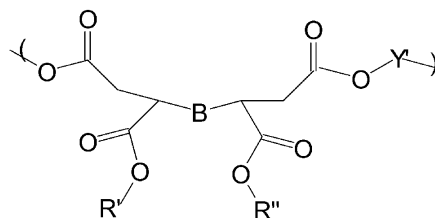
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用反射防止膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー、架橋剤及び熱酸発生剤を含む、フォトレジスト層用反射防止膜組成物であって、前記ポリマーが、以下の構造 2

【化 1】



(2)

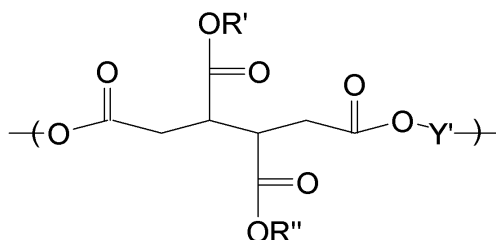
【式中、B は、単結合または $C_1 \sim C_6$ 非芳香族脂肪族部であり、
 R' 及び R'' は、独立して、水素、Z 及び $W-OH$ から選択され、ここで Z は ($C_1 \sim C_{20}$) ヒドロカルビル部分であり、そして W は ($C_1 \sim C_{20}$) ヒドロカルビル連結部であり、そして R' は、独立して ($C_1 \sim C_{20}$) ヒドロカルビル連結部であり、ここで Z、W 及び Y の場合のヒドロカルビルは、炭化水素基；炭素及び水素以外に、チアもしくはエーテルの形で単独で存在するかまたはエステル、カルボキシル、カルボニルもしくは環状エーテルの形で官能性結合として存在する硫黄、酸素または窒素を含む炭化水素基；ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロ

ソ、もしくはスルホキシによって置換された炭化水素基；ピリジル、フリル、チエニル及びイミダゾリルから選択されるヘテロ置換基から選択される]
で表される少なくとも一種の単位を含む、前記反射防止膜組成物。

【請求項 2】

ポリマーが、以下の構造

【化 2】



10

【式中、R'、R''、及びY'は請求項 1 で定義した通りである】

で表される少なくとも一種の単位を含む、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

R' 及び R'' が独立して W-OH である、請求項 1 または 2 の組成物。

【請求項 4】

W が、置換されているかもしくは置換されていない脂肪族 (C₁ ~ C₂₀) アルキレン基、置換されているかもしくは置換されていないチア-アルキレン脂肪族 (C₁ ~ C₂₀) 基、置換されているかもしくは置換されていないシクロアルキレン、アルコキシアルキレン、ヘテロシクロアルキレンまたはこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの組成物。

20

【請求項 5】

W-OH が、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、第三級ブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-n-オクタノール、2-n-オクタノール、または 1-フェニル-1-エタノールから選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの組成物。

30

【請求項 6】

Y' が、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、フェニルエチレン、アルキルニトロアルキレン、ネオペンチレン、アルキレンアリーレート、ジチアオクチレン、プロモニトロアルキレン、フェニレン、ナフチレン、フェニレンの誘導体、ナフチレンの誘導体、及びアントラシレンの誘導体から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの組成物。

【請求項 7】

Y' が、1-フェニル-1,2-エチレン、ネオペンチレン、エチレンフェニレート、2-プロモ-2-ニトロ-1,3-プロピレン、2-プロモ-2-メチル-1,3-プロピレン、ポリエチレングリコール、1-フェニレート-1,2-エチレン、1-ベンジレート-1,2-エチレン、-CH₂OCH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂-, プロピレンフェニルアセテート、2-プロピレンフェニルアセテート (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CH₂Ph)), プロピレンフェニルエーテル (-CH₂CH₂(CH₂OCH₂Ph)), プロピレンフェノレート (-CH₂CH₂(CH₂CO₂Ph)), プロピレンナフトエート、プロピレンフタルイミド、プロピレンスクシンイミド、プロピレンクロリデンアセテート (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CHCHCHCHCH₃)) から選択される、請求項 1 の組成物。

40

【請求項 8】

Z が、置換されているかまたは置換されていない脂肪族 (C₁ ~ C₂₀) アルキル基、置換されているかまたは置換されていない脂肪族 (C₁ ~ C₂₀) シクロアルキル基、置換

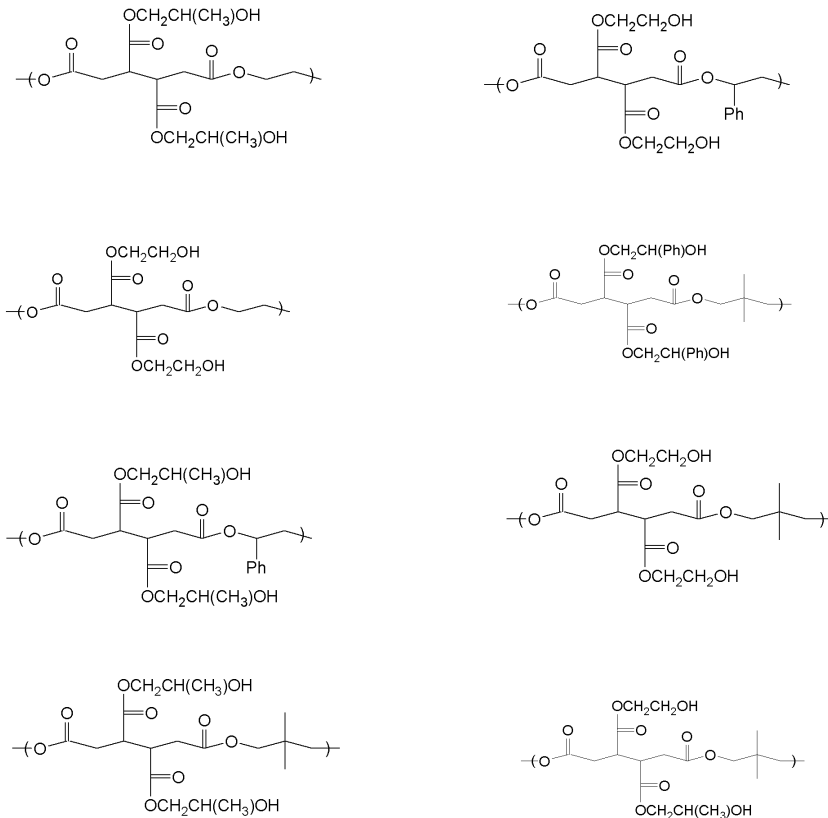
50

されているかまたは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) アリール基、及び置換されているかまたは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキレンアリール基から選択される、請求項 1、2、6 及び 7 のいずれか一つの組成物。

【請求項 9】

ポリマーが、

【化 3】



10

20

から選択される少なくとも一種の単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの組成物。

【請求項 10】

架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グルコールウリル類、ポリマー性グリコールウリル類、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、ブロックドイソシアネート類、及びジビニルモノマーから選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの組成物。

【請求項 11】

熱酸発生剤が、有機酸のアルキルアンモニウム塩、フェノール性スルホネートエステル類、ニトロベンジルトシレート類、及び金属不含のヨードニウム及びスルホニウム塩から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つの組成物。

【請求項 12】

前記ポリマーが、部分的に架橋されたポリマーである、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つの組成物。

【請求項 13】

更に、ポリヒドロキシルスチレン、ノボラック、ポリアリーレート及びポリメチルメタクリレートから選択される他のポリマーを含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つの組成物。

【請求項 14】

光酸発生剤を更に含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一つの反射防止膜組成物の層と、ポリマー及び光活性化合物を含むフォトレジストの被膜を前記層の上に有する基材を含む物品。

【請求項 16】

30

40

50

- a) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一つの反射防止膜組成物で基材を被覆し、そしてベーク処理し；
b) 前記反射防止膜の上にフォトレジスト膜を塗布し、そしてベーク処理し、
c) 前記フォトレジストを像露光し、
d) フォトレジストに像を現像し、
e) 場合によっては、露光段階の後に基材をベーク処理する、
ことを含む像を形成する方法。

【請求項 17】

フォトレジストが 130 nm ~ 250 nm の波長で像露光される、請求項 16 の方法。

【請求項 18】

フォトレジストがポリマー及び光活性化合物を含む、請求項 16 または 17 の方法。

【請求項 19】

反射防止膜が 90 ° を超える角度でベーク処理される、請求項 16 ~ 18 のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の反射防止膜組成物、並びに反射性基材とフォトレジスト被膜との間に該新規反射防止膜組成物の薄い層を形成することによって前記組成物をイメージプロセッシングに使用することに関する。該組成物は、フォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの製造に特に有用である。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造など、微細化された電子部品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、これらのプロセスでは、まずフォトレジスト組成物のフィルムの薄い被膜を、集積回路の製造に使用されるケイ素ウェハなどの基材に塗布される。次いで、この被覆された基材をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発して、基材上に被膜を定着させる。基剤の被覆されそしてベーク処理された表面を次に放射線による像露光に付す。

【0003】

この放射線露光は、前記の被覆された表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線 (UV)、電子ビーム及びX線放射エネルギーは、マイクロリソグラフィプロセスに現在常用されている放射線種である。この像露光の後、被覆された基材を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの放射線露光された領域または未露光の領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、このような微細化に伴う問題を解消するために、より一層短い波長に感度を示す新しいフォトレジストや、精巧な多層系が使用されている。

【0005】

フォトリソグラフィに高吸光性の反射防止膜を使用することが、高反射性基材からの光の後方反射 (back reflection) の結果生ずる問題を軽減するための一つの方策である。後方反射の二つの主な不利益は、薄膜干渉効果と反射ノッチング (reflective notching) である。薄膜干渉または定在波は、フォトレジストの厚さが変化する際のフォトレジストフィルム中の全光強度の変動によって臨界線幅寸法 (critical line width dimensions) の変化を招く。反射ノッチングは、フォトレジストフィルム中に光を散乱させるような段差 (topographical features) を含む基材上でフォトレジストをパターン化する際に深刻になり、線幅の変動を招き、そして極端な場合には、フォトレジストが完全に失われた領域さえも形成する。

【0006】

線幅変動の更なる減少もしくは排除が必要な場合には、底面反射防止膜の使用が、反射の排除のための最良の解決策を提供する。底面反射防止膜は、フォトレジストの塗布及び露光の前に、基材に塗布される。フォトレジストは像様露光されそして現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜は、典型的にはガス状プラズマ中でエッチングされ、そしてフォトレジストパターンが基材に転写される。反射防止膜のエッチング速度は、エッチング工程中にフォトレジスト膜が過剰に失われることなく反射防止膜がエッチングされるように、フォトレジストと比べて比較的速いものであるのがよい。反射防止膜は、所望のリソグラフィ性を達成するために、露光波長において適切な吸光及び屈折率をもたなければならない。

【0007】

10

230nm未満の露光で良好に機能する底面反射防止膜を供することが必要である。このような反射防止膜は、高速なエッチング速度を有する必要と、反射防止膜として作用するために適切な屈折率を持って十分な吸光性を有する必要がある。

【0008】

独特の化学構造に基づく新規のポリエステルポリマーを含む本発明の新規の反射防止膜が、フォトレジストから基材への良好な像の転写を可能にする良好なドライエッチング性と、特に193nmにおいて、反射ノッチング及び線幅変動または定在波を防ぐ良好な吸光特性とを有することが見出された。本発明の反射防止膜は、比較的高速なエッチング速度を有するために、フォトレジスト層の厚さの極僅かな損失だけで除去される。更に、反射防止膜とフォトレジスト膜との間の相互混合は実質的にない。また、該反射防止膜は良好な溶液安定性を有し、そして良好な被膜品質を有する格別薄いフィルムを形成する。後者は、リソグラフィにとって特に有利である。像形成プロセスにおいて該反射防止膜とフォトレジストと共に使用すると、良好なリソグラフィ性をもって鮮明な像が得られる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許出願公開第2006/0058468号明細書

【特許文献2】米国特許第3,474,054号明細書

【特許文献3】米国特許第4,200,729号明細書

【特許文献4】米国特許第4,251,665号明細書

30

【特許文献5】米国特許第5,187,019号明細書

【特許文献6】米国特許第4,491,628号明細書

【特許文献7】米国特許第5,350,660号明細書

【特許文献8】米国特許第5,843,624号明細書

【特許文献9】米国特許第6,866,984号明細書

【特許文献10】米国特許第5,843,624号明細書

【特許文献11】米国特許第6,447,980号明細書

【特許文献12】米国特許第6,723,488号明細書

【特許文献13】米国特許第6,790,587号明細書

【特許文献14】米国特許第6,849,377号明細書

40

【特許文献15】米国特許第6,818,258号明細書

【特許文献16】国際公開第01/98834A1号パンフレット

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Shun-ichi Kodama et al Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、連結部Aの例を示す。

【図2】図2は、脂肪族二無水物の例を示す。

50

【図 3】図 3 は、構造 (1) のポリマー単位の例を示す。

【図 4】図 4 は、構造 (1) のポリマー単位の更なる例を示す。

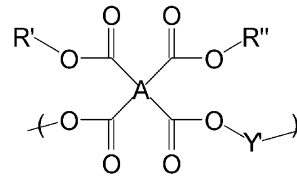
【発明の概要】

【 0 0 1 2 】

本発明は、ポリマー、架橋剤、及び酸発生剤を含む、フォトレジスト層用反射防止膜組成物であって、前記ポリマーが、以下の構造 1

【 0 0 1 3 】

【化 1】



(1)

10

[式中、

A は、非芳香族連結部であり、

R' 及び R'' は、独立して、水素、Z 及び W - OH から選択され、この際、Z は、(C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル部分であり、そして W は (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル連結部であり、そして

20

Y' は、独立して (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル連結部である]

で表される少なくとも一種の単位を含む、前記反射防止膜組成物に関する。

【 0 0 1 4 】

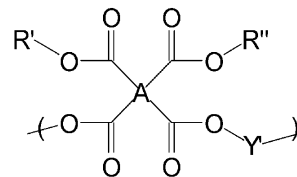
本発明は更に、該反射防止膜組成物に像を形成する方法にも関する。

[発明の開示]

本発明は、ポリマー、架橋剤及び酸発生剤を含む新規の反射防止膜組成物に関する。更に本発明は、該新規組成物を特に 193 nm で使用する方法にも関する。本発明のポリマーは、次の構造 (1)

【 0 0 1 5 】

【化 2】



(1)

30

[式中、A は非芳香族連結部であり、

R' 及び R'' は、独立して、水素、Z 及び W - OH から選択され、この際、Z は (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル部分でありそして W は (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル連結部であり、そして

40

Y' は、独立して (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル連結部である]

から選択される少なくとも一種の単位を含む。

【 0 0 1 6 】

本発明の組成物のポリマーにおいて、A は、四つのカルボキシル (C (O) O) 基を繋ぐ非芳香族基または非芳香族連結部である。この A 基は、非芳香族脂肪族基と定義することもできる。一つの態様では、A は、置換されていない C₁ ~ C₂₀ アルキレン、置換された C₁ ~ C₂₀ アルキレン、置換されていない C₁ ~ C₂₀ 環状脂肪族基、置換された C₁ ~ C₂₀ 環状脂肪族基、置換されていない C₁ ~ C₂₀ 複素環式脂肪族基、及び置換された C₁ ~ C₂₀ 複素環式脂肪族基から選択される。A の一部の例を図 1 に示す。他の態様の一つでは、

50

Aは、 $C_4 \sim C_{10}$ 非置換アルキレン、 $C_4 \sim C_{10}$ 置換アルキレン、 $C_1 \sim C_{20}$ 非置換複素環式脂肪族基、及び $C_1 \sim C_{20}$ 置換複素環式脂肪族基から選択される。更に別の態様の一つでは、Aは、 $C_4 \sim C_{10}$ 非置換アルキレン及び $C_4 \sim C_{10}$ 置換アルキレンから選択される。また更に別の態様の一つでは、Aはブチレンである。典型的には、ポリマーは、少なくとも一種の脂肪族二無水物と少なくとも一種のジオールとを反応させることによって得られる。得られたポリマーは、更に、末端キャップ用の反応体と反応させて、遊離の酸基の一つまたはそれ以上をキャップすることができる。重合してAを形成する脂肪族二無水物の例を図2に示す。

【0017】

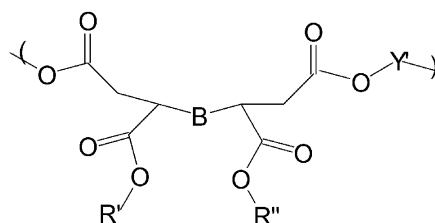
該組成物のポリマーの態様の一つでは、このポリマーは、一つまたはそれ以上の脂肪族A部のみによって表される。すなわち、このポリマーは、追加の芳香族無水物から誘導されない。

【0018】

一つの態様では、該ポリマーは、次の構造2の少なくとも一種の単位を含む。

【0019】

【化3】



(2)

[式中、Bは単結合または $C_1 \sim C_6$ 非芳香族脂肪族部であり、 R' 及び R'' は、独立して、水素、Z及び $W-OH$ から選択され、この際、Zは、($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル部分であり、そしてWは、($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル連結部であり、そして

Y' は、独立して、($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル連結部である]

一つの態様では、Bは、単結合、及び線状もしくは分枝状であることができる $C_1 \sim C_6$ アルキレンから選択される。他の態様の一つでは、Bは単結合である。

【0020】

ポリマー構造(1)の更に別の例を図3に示す。この際、 R' 及び R'' は、独立して、水素、Z及び $W-OH$ から選択され、ここでZは($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル部分であり、そしてWは($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル連結部であり、そして Y' は独立して($C_1 \sim C_{20}$)ヒドロカルビル連結部である。

【0021】

該ポリマーは、少なくとも一種の脂肪族二無水物から誘導することができ、そして他の脂肪族及び/または芳香族二無水物も含むことができる。一種のジオールまたは複数種のジオールの混合物を、一種もしくはそれ以上の二無水物との反応に使用して該ポリマーとすることができる。芳香族二無水物の例は、ピロメリト酸二無水物、3,6-ジフェニルピロメリト酸二無水物、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3,6-ビス(メチル)ピロメリト酸二無水物、3,6-ジヨードピロメリト酸二無水物、3,6-ジブromoピロメリト酸二無水物、3,6-ジクロロピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',6,6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,5,6-トリフルオロ-3,4-ジカルボキシフェニル)メタ

ンニ無水物、2,2 - ビス(3,4 - ジカルボキシフェニル)プロパンニ無水物、2,2 - ビス(3,4 - ジカルボキシフェニル) - 1,1,1,3,3,3 - ヘキサフルオロプロパンニ無水物、ビス(3,4 - ジカルボキシフェニル)エーテルニ無水物(4,4' - オキシニフタル酸ニ無水物)、ビス(3,4 - ジカルボキシフェニル)スルホンニ無水物(3,3',4,4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ニ無水物)、4,4' - [4,4' - イソプロピリデン - ジ(p - フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)、N,N - (3,4 - ジカルボキシフェニル) - N - メチルアミンニ無水物、ビス(3,4 - ジカルボキシフェニル)ジエチルシランニ無水物; 2,3,6,7 - ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、1,2,5,6 - ナフタレン - テトラカルボン酸ニ無水物、1,4,5,8 - ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、2,6 - ジクロロナフタレン - 1,4,5,8 - テトラカルボン酸ニ無水物、チオフェン - 2,3,4,5 - テトラカルボン酸ニ無水物、ピラジン - 2,3,5,6 - テトラカルボン酸ニ無水物、ピリジン - 2,3,5,6 - テトラカルボン酸ニ無水物、2,3,9,10 - ペリレンテトラカルボン酸ニ無水物、4,4' - (1,4 - フェニレン)ビス(フタル酸)ニ無水物、4,4' - (1,3 - フェニレン)ビス(フタル酸)ニ無水物、4,4' - オキシジ(1,4 - フェニレン)ビス(フタル酸)ニ無水物、4,4' - メチレンジ(1,4 - フェニレン)ビス(フタル酸)ニ無水物、ヒドロキノンジエーテルニ無水物、4,4' - ジフェノキシニ無水物、及びビスクロ[2.2.2]オクト - 7 - エン - 2,3,5,6 - テトラカルボン酸ニ無水物である。

【0022】

本発明のポリマーにおいては、Y'はヒドロカルビル部分である。典型的には、Y'は、前記ジオール反応体から誘導されて該ポリマーを形成する。二種以上のジオールを使用して該ポリマーを形成することができる。R'及びR''は、独立して、水素、Z及びW - OHから選択され、Zは、(C₁ ~ C₂₀)ヒドロカルビル部分であり、そしてWは(C₁ ~ C₂₀)ヒドロカルビル連結部であり、そしてY'は、独立して、(C₁ ~ C₂₀)ヒドロカルビル連結部である。典型的には、R'及びR''はWまたはW - OHである場合には、R'及びR''は、遊離のカルボン酸と末端キャッピング反応体との反応から誘導される。

【0023】

本明細書において“ヒドロカルビル”または“ヒドロカルビル置換基”または“ヒドロカルビル基”または“ヒドロカルビル連結部”または“ヒドロカルビル部分”という用語は、当業者には周知のその通常の意味で使用される。具体的には、この用語は、主に炭化水素の性質を有しそして分子に直接結合した一つまたはそれ以上の炭素原子を有する基のことである。ヒドロカルビル基の例には次のものが挙げられる：

(1) 炭化水素基、すなわち脂肪族置換基(例えばアルキル、アルキレニルもしくはアルケニルまたはアルキレン)、脂肪環式置換基(例えばシクロアルキル、シクロアルケニルまたはシクロアルキレン)、芳香族置換基、脂肪族基もしくは脂肪環式基で置換された芳香族置換基、並びに分子の他の部分を介して環が完結している環状置換基(例えば、二つの置換基が一緒になって脂肪環式基を形成するような場合)；

(2) 炭素及び水素以外の原子を含むが、主として炭化水素の性質を有する炭化水素基、この際、他の原子の例は、硫黄、酸素または窒素であり、これらは、単独で存在するか(例えばチアもしくはエーテル)または官能性結合、例えばエステル、カルボキシル、カルボニル、環状エーテルなどとして存在することができる；

(3) 置換された炭化水素基、すなわち、本発明に関連して、その主として炭化水素性の置換基を変化させない非炭化水素基(例えばハロゲン(特に塩素及びフッ素)、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、及びスルホキシ)を含む置換基；

(4) ヘテロ置換基、すなわち、主に炭化水素の性質を有しながらも、本発明に関連して、他は炭素原子からなる環または鎖中に炭素以外の原子を含む置換基。ヘテロ原子としては、硫黄、酸素、窒素などが挙げられ、そしてピリジル、フリル、チエニル及びイミダゾリルなどの置換基などが包含される。一般的に、せいぜい二つ、好ましくはせいぜい一つの非炭化水素置換基が、ヒドロカルビル基中の10個の炭素原子あたりに存在する。

【 0 0 2 4 】

ヒドロカルビル基の例は、置換されているかもしくは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキレン基、置換されているかもしくは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル基、置換されているかもしくは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) シクロアルキル基、置換されているかもしくは置換されていないチア - アルキレン脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) 基、置換されているかもしくは置換されていないシクロアルキレン、置換されているかもしくは置換されていないベンジル、アルコキシアルキレン、アルコシアリール、置換されたアリール、置換されているかもしくは置換されていない脂肪族 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキレンアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアリール、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコシアリール、アルキルアリール、アルケニル、アリールエステル、芳香族置換基を有するエステル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロアルキル、ハロアルキル、アルキルイミド、アルキルアミド、またはこれらの混合物である。

10

【 0 0 2 5 】

上記の定義及び本明細書全体にわたり、脂肪族基とは、非芳香族の主に炭化水素の鎖のことを指す。脂肪族基は、線状、分枝状、環状またはこれらの混合物であることができる。置換されているかもしくは置換されていないアルキレンまたはチアアルキレン ($C_1 \sim C_{20}$) 基は、20個までの炭素原子を含み線状もしくは分枝状であることができる主に炭化水素鎖であるアルキレンまたはチアアルキレン基を意味し、この際、その置換基は、鎖の炭化水素の性質を概して変化させないものであり、そして当業者には既知の全ての有機化合物、例えばエーテル、アルキル、エステル、ヒドロキシル、アルキノール、シアノ、ニトロ、アシル、ハロゲン（塩素もしくは臭素）、フェニル及び置換されたフェニルであることができる。チアアルキレン基は、鎖中に一つもしくはそれ以上の硫黄基を含む。脂肪族置換もしくは非置換チア - アルキレン ($C_1 \sim C_{20}$) 基の一つの例は、限定はされないが、3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクチレンである。

20

【 0 0 2 6 】

上記の定義及び本明細書全体にわたり、特に断りがない限りは、使用する用語は以下に説明する通りである。

【 0 0 2 7 】

アルキルは、所望の炭素原子数及び価数を有する線状もしくは分枝状アルキルを意味する。アルキル基は概して脂肪族であり、そして環式もしくは非環式であることができる。適当な非環式基は、メチル、エチル、*n* - もしくは *iso* - プロピル、*n* - 、*iso* - もしくは *tert* - ブチル、線状もしくは分枝状ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル及びヘキサデシルであることができる。特に断りがないければ、アルキルは、炭素原子数 1 ~ 20 の部分を指す。環状アルキル基は、単環式もしくは多環式であることができる。単環式アルキル基の適当な例には、置換されたシクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル基などが挙げられる。置換基は、本明細書に記載の非環式アルキル基の任意のものであることができる。適当な二環式アルキル基としては、置換されたビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、ビスシクロ [3 . 2 . 1] オクタン、ビスシクロ [3 . 2 . 2] ノナン、及びビスシクロ [3 . 3 . 2] デカン、及びこれらの類似物などが挙げられる。三環式アルキル基の例には、トリシクロ [5 . 4 . 0 . 0 . 2 , 9] ウンデカン、トリシクロ [4 . 2 . 1 . 2 . 7 , 9] ウンデカン、トリシクロ [5 . 3 . 2 . 0 . 4 , 9] ドデカン、及びトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 . 2 , 6] デカンなどが挙げられる。本明細書に記載の通り、環状アルキル基は、置換基として上記の非環式アルキル基の任意のものを有することができる。

30

40

【 0 0 2 8 】

アルキレン基は、上記のアルキル基の任意のものから誘導された二価のアルキル基を指す。アルキレン基について言及する時は、これらには、アルキレン基の主炭素鎖において ($C_1 \sim C_6$) アルキル基で置換されたアルキレン鎖も包含される。アルキレン基は、アルキレン部分中に一つまたはそれ以上のアルキンもしくはアルケン基を含むこともでき、こ

50

の際、アルキンは三重結合を指し、そしてアルケンは二重結合を指す。本質的には、アルキレンは、骨格としての二価の炭化水素基である。それ故、二価の非環式基は、メチレン、1, 1 - もしくは 1, 2 - エチレン、1, 1 - 、1, 2 - もしくは 1, 3 - プロピレン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキセン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサン - 3 - イン、及びその他のものであることができる。同様に、二価の環状アルキル基は、1, 2 - もしくは 1, 3 - シクロペンチレン、1, 2 - 、1, 3 - もしくは 1, 4 - シクロヘキシレン、及びこれらの類似物であることができる。二価の三環式アルキル基は、上記の三環式アルキル基の任意のものであることができる。

【0029】

アリールまたは芳香族基は、6 ~ 24 個の炭素原子を含み、これには、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラシル、ピフェニル類、ビス - フェニル類、トリス - フェニル類、及びこれらの類似物などが挙げられる。これらのアリール基は、更に、適当な置換基、例えば上記のアルキル、アルコキシ、アシルまたはアリール基のうちの任意のもので置換されていていてもよい。同様に、望ましい場合には、適当な多価アリール基も本発明に使用することができる。二価アリール基の代表的な例には、フェニレン類、キシリレン類、ナフチレン類、ピフェニレン類及びこれらの類似物などが挙げられる。

【0030】

アルコキシは、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシを意味し、これには例えばメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、tert - ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4 - メチルヘキシルオキシ、2 - プロポルヘプチルオキシ、及び 2 - エチルオクチルオキシなどが挙げられる。

【0031】

アラルキルは、置換基が結合したアリール基を意味する。置換基は、アルキル、アルコキシ、アシルなどの任意のものであることができる。炭素原子数 7 ~ 24 の一価のアラルキルの例には、フェニルメチル、フェニルエチル、ジフェニルメチル、1, 1 - もしくは 1, 2 - ジフェニルエチル、1, 1 - 、1, 2 - 、2, 2 - もしくは 1, 3 - ジフェニルプロピル、及びこれらの類似物などが挙げられる。所望の価数を有する本明細書に記載の置換されたアラルキル基の適当な組み合わせを、多価アラルキル基として使用することができる。

【0032】

アルキレンアリールは、アリール基を側基として有する脂肪族アルキレン部分を意味する。例は、1 - フェニル - 1, 2 - エチレン及び 1 - フェニルプロピレンである。

【0033】

更に、本明細書で使用する“置換された”という用語は、可能な全ての有機化合物置換基を包含することが意図されている。広い概念では、可能な置換基には、非環式もしくは環式で分枝状もしくは非分枝状の炭素環式もしくは複素環式または芳香族もしくは非芳香族の有機化合物置換基が包含される。例示的な置換基には、例えば、上記のものが挙げられる。可能な置換基は、適当な有機化合物の一つまたはそれ以上で及び同一かまたは異なることができる。本発明の目的において、窒素などのヘテロ原子は、この原子の原子価を満足させる水素置換基及び / または本明細書に記載の任意の可能な有機化合物置換基を有することができる。本発明は、可能な有機化合物置換基によってはどのようにも限定されることを意図しない。

【0034】

ハロゲンは、フッ素、塩素及び臭素を指すが、フッ素及び塩素が好ましい。

【0035】

Y' の部分は、該ポリマーを形成するためのジオールまたは類似の化合物から誘導される。Y' は、(C₁ ~ C₂₀) 置換もしくは非置換アルキレン、置換もしくは非置換チア - アルキレン脂肪族 (C₁ ~ C₂₀) 基、置換もしくは非置換シクロアルキレン、置換されているかもしくは置換されていないベンジル、アルコキシアルキレン、アルコキシアリール、

10

20

30

40

50

吸光性発色団（例えばフェニル、ナフチルまたはアントラシル）によって置換されたアルキレンエステル、置換されたアリール、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、オキソシクロヘキシル、環状ラクトン、ベンジル、置換されたベンジル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アルキレンアリール、アルキルアリール、アルケニル、置換されたアリール、アルキレンアリーレート、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、ニトロアルキル、ハロアルキル、アルキルイミド、アルキルアミド、及びこれらの混合物によって例示することができる。より具体的な例は、メチレン（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン（ CH_2CH_2 ）、プロピレン、ブチレン、1 - フェニル - 1, 2 - エチレン、ネオペンチレン、エチレンフェニレート、2 - ブロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロピレン、2 - ブロモ - 2 - メチル - 1, 3 - プロピレン、ポリエチレングリコール、1 - フェニレート - 1, 2 - エチレン、1 - ベンジレート - 1, 2 - エチレン、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、フェニル誘導体、ナフチル誘導体、アントラシル誘導体、プロピレンフェニルアセテート、2 - プロピレンフェニルアセテート（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ ）、プロピレンフェニルエーテル（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OPh})$ ）、プロピレンフェノレート（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ph})$ ）、プロピレンナフトエート、プロピレンフタルイミド、プロピレンスクシンイミド、プロピレンクロチリデンアセテート（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHCHCHCHCH}_3)$ ）である。本発明のポリマーの合成に使用できそしてY'成分を代表し得るモノマーの一部は、好ましくは、ジオール及びグリコール類であり、これらの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1 - フェニル - 1, 2 - エタンジオール、2 - ブロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール、ジエチルビス（ヒドロキシメチル）マロネート、及び3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジオールである。芳香族ジオールの例は、2, 6 - ビス（ヒドロキシメチル）- p - クレゾール及び2, 2' - （1, 2 - フェニレンジオキシ）ジエタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、フェニル酢酸とグリシドールとの反応から誘導される1 - フェニレート - 1, 2 - エタンジオール、グリシドールとフェノールとの反応生成物、グリシドールと安息香酸との反応生成物、グリシドールとナフトエ酸との反応生成物、グリシドールアンダントラセンカルボン酸の反応生成物である。他は、グリシドールとフタルイミドとの反応生成物、グリシドールとスクシンイミドとの反応生成物、及びグリシドールとソルビン酸との反応生成物である。

【0036】

本発明のポリマーは、二無水物から誘導され、遊離の酸として存在するかまたはキャッピング基でキャップされているカルボキシ側基の一種または二種以上を有することができる。該ポリマーの一つの態様では、R'及びR''のうちの少なくとも一つは、構造1及び2に示されるように、Z及び/または $-\text{W}-\text{OH}$ によって表される。Zは、上述のようにヒドロカルビル基によって表され、そして置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アルキル基、置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）シクロアルキル基、置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アリール基、及び置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アルキレンアリール基によって例示される。Wは、上記のようにヒドロカルビル連結基によって例示することができ、そして置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アルキレン基、置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）シクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アリール基、及び置換されているかまたは置換されていない脂肪族（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ）アルキレンアリール基によって例示され得る。アルコールキャッピング基 $\text{W}-\text{OH}$ は、更に、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、イソブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、第三級ブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - n - オクタノール、2

- n - オクタノール、1 - フェニル - 1 - エタノール、及びこれらの類似物によって例示することができる。カルボン酸（このカルボン酸基は二無水物から誘導される）と反応させてW - OH基を形成するのに有用なヒドロキシル形成化合物の例には、芳香族酸化物、脂肪族酸化物、アルキレンカーボネートなどが挙げられ、そして更にスチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンカーボネート及びこれらの類似物によって例示することができる。芳香族酸化物の例には、スチレンオキシド、1, 2 - エポキシ - フェノキシプロパン、グリシジル - 2 - メチルフェニルエーテル、(2, 3 - エポキシプロピル)ベンゼン、1 - フェニルプロピレンオキシド、スチルベンオキシド、2 - (または3 - もしくは4 -)ハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード)スチルベンオキシド、ベンジルグリシジルエーテル、C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、及びこれらの類似物など)フェニルグリシジルエーテル、4 - ハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード)フェニルグリシジルエーテル、グリシジル4 - C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)フェニルエーテル、2, 6 - ジハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード)ベンジルメチルエーテル、3, 4 - ベンジルオキシベンジルハライド(クロライド、フルオライド、ブロマイド、アイオダイド)、2 - (または4 -)メトキシビフェニル、3, 3' - (または4, 4' -)ジC₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)ビフェニル、4, 4' - ジメトキシオクタフルオロビフェニル、1 - (または2 -)C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)ナフタレン、2 - ハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード) - 6 - メトキシナフタレン、2, 6 - ジC₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)ナフタレン、2, 7 - ジC₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)ナフタレン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード) - 7 - C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)ナフタレン、9, 10 - ビス(4 - C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)フェニル) - アントラセン、2 - C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、及びこれらの類似物など) - 9, 10 - ジC₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)アントラセン、9, 10 - ビス(4 - C₁₋₁₀直鎖状もしくは分枝鎖状アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、及びこれらの類似物など)フェニル) - 2 - ハロ(クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード) - アントラセン、2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサメトキシトリフェニレン、グリシジル - 3 - (ペンタデカジエニル)フェニルエーテル、4 - tert - ブチルフェニルグリシジルエーテル、トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル、[(4 - (1 - ヘプチル - 8 - [3 - (オキシラニルメトキシ)フェニル] - オクチル)フェノキシ)メチル]オキシラン、テトラフェニロールエタンテトラグリシジルエーテル、ヒドロキシフェノールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。脂肪族酸化物の例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド類(イソブチレンオキシドも含む)、1, 2 - ブチレンオキシド及び2, 3 - ブチレンオキシド、ペンチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、デシルグリシジルエーテル、及びドデシルグリシジルエーテルなどが挙げられる。アルキレンカーボネートの例には、以下の式を有する化合物が挙げられる。

10

20

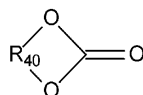
30

40

50

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



〔 式中、 R_{40} は $C_2 \sim C_4$ アルキルであり、脂肪族環炭素は、置換されていないか、あるいは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールまたは $C_6 \sim C_{15}$ アラルキル基から選択される基によって置換されている 〕

アルキレンカーボネートの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネート類である。

10

【 0 0 3 8 】

本発明のポリマーは、当業界において既知の標準的な任意の重合方法、特に縮合重合技術によって製造することができる。該ポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合またはこれらの類似法によって合成することができる。典型的には、二無水物をジオールまたは類似の化合物と、高められた温度下に、場合によっては酸の存在下に縮合してポリエステルとする。該ポリエステルポリマーを更に反応させて、このポリマー中の置換基を変えることができる。二無水物から誘導され生ずるカルボン酸置換基は遊離の酸の形であることができ、そして反応させてエステルとするかまたは他のポリマー鎖に結合させることができるか、あるいはこれらのまたは他の置換基の混合物であることができる。一つの態様では、有機のカルボン酸は反応させてエステルを形成させる。他の態様の一つでは、ポリマー中の酸基は部分的にエステル化する。更に別の態様の一つでは、ポリマーを完全にエステル化する。すなわち、この場合、ポリマーは遊離の酸を含まない。

20

【 0 0 3 9 】

ジオールは、典型的には、少なくとも一種の脂肪族二無水物と縮合させる。典型的には、まず、適当な溶剤中で二無水物とジオールとを反応させて線状のポリエステルを製造する。該ポリマーは、一種の二無水物と一種のジオールとを反応させるか、または種々の二無水物及び／またはジオールの混合物を反応させることによって得ることができ、この際、少なくとも一種の二無水物は脂肪族二無水物とする。該ポリエステルは、非溶剤中に析出させることによって単離される。該ポリエステルは、遊離のカルボン酸基を、キャッピング化合物、例えばアルコール、アルケンオキシドまたはカーボネートと反応させることによって更に変性することができる。ポリエステルとキャッピング化合物との反応は、ポリマーの単離の前またはポリマーの単離の後に行うことができる。最終のポリマーは単離し、そして乾燥することができる。

30

【 0 0 4 0 】

一つの態様では、本発明の組成物のポリマーは部分的に架橋してその分子量を増大する。ポリマーを合成した後に、このポリマーを、これを架橋させることができる一つまたはそれ以上の基を含む化合物と更に反応させるか、あるいは架橋剤、例えば本願に教示される架橋剤を用いて架橋させることができる。該ポリマーの架橋は、当業者には周知の技術、例えば加熱及び／または触媒によって促進することができる。架橋の程度は、ポリマーの所望の物理的及び化学的性質によって決定される。架橋されたポリマーは、次いで、本発明の反射防止膜組成物中に配合される。

40

【 0 0 4 1 】

該ポリマーの重量平均分子量は、約 1 5 0 0 ～ 約 1 8 0 , 0 0 0、好ましくは約 4 , 0 0 0 ～ 約 6 0 , 0 0 0、より好ましくは約 1 0 , 0 0 0 ～ 約 3 0 , 0 0 0 の範囲であることができる。重量平均分子量が 1 , 5 0 0 未満であると、反射防止膜に良好な成膜性が得られず、重量平均分子量が大きすぎる場合は、溶解性、貯蔵安定性などの性質が劣化する恐れがある。

【 0 0 4 2 】

該反射防止膜組成物は、ポリマー、架橋剤及び酸発生剤、及び溶剤組成物を含む。

【 0 0 4 3 】

50

本発明の組成物には様々な架橋剤を使用することができる。酸の存在下に該ポリマーを架橋し得るものであれば任意の適当な架橋剤を使用することができる。このような架橋剤の例は、次のものには限定されないが、メラミン類を含む樹脂、メチロール類、グリコールウリル、ポリマー性グリコールウリル類、ベンゾグアナミン、尿素、ヒドロキシアルキルアミド、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックイソシアネート類、及びジビニルモノマーである。モノマー性メラミン類、例えばヘキサメトキシメチルメラミン； グリコールウリル類、例えばテトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル； 及び芳香族メチロール類、例えば2, 6 - ビスヒドロキシメチル p - クレゾールを使用することができる。

【0044】

米国特許出願公開第2006/0058468号明細書に記載の架橋剤を使用することができ、この架橋剤は、少なくとも一種のグリコールウリル化合物と、少なくとも一つのヒドロキシ基及び/または少なくとも一つの酸基を含む少なくとも一種の反応性化合物とを反応させることによって得られるポリマーである。なお、この米国特許出願公開明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。

【0045】

本発明に使用される熱酸発生剤（TAG）は、加熱されると酸を発生し、この酸が該ポリマーと反応しそして本発明に存在するこのポリマーの架橋を伝播することができる任意の一種またはそれ以上のものであることができる。特に好ましいものは、強酸、例えばスルホン酸類である。好ましくは、熱酸発生剤は90 以上、より好ましくは120 以上、更により好ましくは150 以上で活性化される。フォトレジストフィルムは、コーティングと反応するのに十分な時間加熱する。熱酸発生剤の例は、金属不含のヨードニウム及びスルホニウム塩である。TAGの他の例は、ニトロベンジルトシレート類、例えば2 - ニトロベンジルトシレート、2, 4 - ジニトロベンジルトシレート、2, 6 - ジニトロベンジルトシレート、4 - ニトロベンジルトシレート； ベンゼンスルホネート類、例えば2 - トリフルオロメチル - 6 - ニトロベンジル 4 - クロロベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチル - 6 - ニトロベンジル 4 - ニトロベンゼンスルホネート； フェノール性スルホネートエステル類、例えばフェニル, 4 - メトキシベンゼンスルホネート； 有機酸のアルキルアンモニウム塩、例えば10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩である。ヨードニウム塩は、ヨードニウムフルオロスルホネート類、ヨードニウムトリス（フルオロスルホニル）メチド、ヨードニウムビス（フルオロスルホニル）メチド、ヨードニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ヨードニウム第四級アンモニウムフルオロスルホネート、ヨードニウム第四級アンモニウムトリス（フルオロスルホニル）メチド、及びヨードニウム第四級アンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミドによって例示することができる。様々な芳香族（アントラセン、ナフタレンまたはベンゼン誘導体）スルホン酸アミン塩をTAGとして使用することができ、これには、米国特許第3,474,054号明細書、米国特許第4,200,729号明細書、米国特許第4,251,665号明細書及び米国特許第5,187,019号明細書に記載のものなどが挙げられる。好ましくは、TAGは、170 ~ 220 の温度で非常に低い揮発性を有する。TAGの例は、Nacure及びCDXの名称でKing Industriesから販売されているものである。このようなTAGは、Nacure 5225及びCDX - 2168Eであり、これは、King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USAから、プロピレングリコールメチルエーテル中25 ~ 30 %の有効成分で供給されているドデシルベンゼンスルホン酸アミン塩である。

【0046】

該新規組成物は、更に光酸発生剤を含んでいてもよく、これの例は、限定されないが、オニウム塩、スルホネート化合物、ニトロベンジルエステル類、トリアジン類などである。好ましい光酸発生剤は、オニウム塩、及びヒドロキシイミド類のスルホネートエステル、具体的にはジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、及びこれらの混合物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

本発明の組成物中での該ポリマーの量は、該組成物の固形分に対して約 9 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは約 8 5 重量 % ~ 約 7 0 重量 %、より好ましくは約 8 0 重量 % ~ 約 7 0 重量 % の範囲であることができる。本発明の組成物中の架橋剤の量は、該組成物の固形分に対して 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは 1 5 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の範囲であることができる。本発明の組成物中の酸発生剤の量は、該組成物の固形分に対し 0 . 1 重量 % ~ 約 5 重量 %、好ましくは 0 . 5 重量 % ~ 約 3 重量 %、より好ましくは 1 重量 % ~ 約 2 重量 % の範囲であることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の組成物に使用することができる混合物としてまたは単独で使用される典型的な溶剤は、限定はされないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、及び乳酸エチル (E L)、2 - ヘプタノン、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、P G M E、P G M E A 及び E L またはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好な塗布性及び溶解性を有する溶剤が概して好ましい。

【 0 0 4 9 】

該反射防止膜組成物は、本発明のコポリマー、架橋剤及び酸発生剤、及び適当な溶剤または複数種の溶剤の混合物を含む。被膜の性能を高めるために他の成分を加えることができ、このような他の成分としては、例えばモノマー性染料、低級アルコール、表面レベリング剤、粘着促進剤、消泡剤などが挙げられる。性能が悪影響を受けない限りは、他のポリマー、例えばノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアクリレートなども該組成物に加えてもよい。このポリマーの量は、好ましくは、該組成物の全固形物の 5 0 重量 % 未満、より好ましくは 2 0 重量 % 未満、更により好ましくは 1 0 重量 % 未満に維持される。

【 0 0 5 0 】

該反射防止膜の光学特性は、露光波長及び他の所望のリソグラフィ性に合わせて最適化される。一例としては、1 9 3 n m 露光用の該新規組成物の吸光パラメータ (k) は、エリプソメトリを用いて測定して、約 0 . 1 ~ 約 1 . 0、好ましくは約 0 . 2 ~ 約 0 . 7 5、より好ましくは約 0 . 2 5 ~ 約 0 . 6 5 の範囲である。屈折率 (n) の値は、約 1 . 2 5 ~ 約 2 . 5、好ましくは約 1 . 3 ~ 約 2 . 0、より好ましくは約 1 . 5 ~ 約 2 . 0 の範囲である。1 9 3 n m での該組成物の良好な吸光特性の故に、約 4 0 n m のオーダーの非常に薄い反射防止膜を使用することができる。このことは、非芳香族系フォトレジスト、例えば 1 9 3 n m、1 5 7 n m 及びより短い波長に感度を示すこのようなフォトレジストを使用する場合に特に有利である。この際、フォトレジスト膜は薄くそして反射防止膜のためのエッチングマスクとして働かなければならない。反射防止膜は基材の表面に塗布され、そして更にドライエッチングに付されるために、該反射防止膜が、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように十分に金属イオン濃度が低くかつ純度が高いということも視野に含まれる。金属イオン濃度を低めそして異物を減少させるために、ポリマーの溶液をイオン交換カラムに通すことや、濾過及び抽出プロセスなどの処理を使用することができる。

【 0 0 5 1 】

該反射防止膜組成物は、当業者に周知の技術を用いて基材に塗布される。このような技術には、ディップ塗布法、スピン塗布法またはスプレー塗布法などが挙げられる。反射防止膜の膜厚は、約 1 5 n m ~ 約 2 0 0 n m の範囲である。被膜は、更に、残留溶剤を除去しそして架橋を誘発し、そうして反射防止膜を不溶化して反射防止膜間の相互混合を防ぐのに十分な時間、ホットプレートまたは熱対流炉で加熱される。好ましい温度範囲は約 9 0 ~ 約 2 5 0 である。温度が 9 0 よりも低いと、溶剤除去及び架橋の量が不十分となり、他方、温度が 3 0 0 を超えると、組成物が化学的に不安定になる恐れがある。次いで、フォトレジストのフィルムを、一番上の反射防止膜の上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。当技術分野において周知の方法を用

いて、エッジビードリムーバを、塗布工程の後に適用して基剤の縁を清掃することができる。

【 0 0 5 2 】

上に反射防止膜が形成される基材は、半導体工業において通常使用される基材のうちの任意のものであることができる。適当な基材としては、限定はされないが、ケイ素、金属表面で被覆されたケイ素基材、銅で被覆されたケイ素ウェハ、銅、反射防止膜で被覆された基材、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、金属、ドーブされた二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム / 銅混合物、ヒ化ガリウム、及び他のこのような I I I / V 族化合物などが挙げられる。基材は、上記の材料から作られた任意の数の層を含むことができる。

10

【 0 0 5 3 】

フォトレジストは、フォトレジスト及び反射防止膜中の光活性化化合物が、像形成プロセスに使用される露光波長で吸収を示すものであれば、半導体工業において使用される種のうちの任意のものであることができる。

【 0 0 5 4 】

現在まで、微細化に大きな進展をもたらした幾つかの主要な深紫外線 (u v) 露光技術があり、これらは 2 4 8 n m 、 1 9 3 n m 、 1 5 7 n m 及び 1 3 . 5 n m の放射線を発する。2 4 8 n m 用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びこれのコポリマー / オニウム塩、例えば米国特許第 4,491,628 号明細書及び米国特許第 5,350,660 号明細書に記載のものなどに基づく。他方、2 0 0 n m 未満の露光用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長で不透明なために、非芳香族系ポリマーを必要とする。米国特許第 5,843,624 号明細書及び米国特許第 6,866,984 号明細書は、1 9 3 n m 露光用に有用なフォトレジストを開示している。一般的に、脂肪環式炭化水素を含むポリマーが、2 0 0 n m 未満の露光用のフォトレジストに使用される。脂肪環式炭化水素は、多くの理由からポリマーに組み入れられる。すなわち、主には、これらが、耐エッチング性を向上する比較的高い炭素 : 水素比を有し、また低い波長で透明性を供し、更に比較的高いガラス転移温度を有するためである。米国特許第 5,843,624 号明細書は、無水マレイン酸と不飽和環状モノマーとの遊離基重合によって得られる、フォトレジスト用ポリマーを開示している。既知のタイプの 1 9 3 n m フォトレジストのうちの任意のものを使用することができ、例えば米国特許第 6,447,980 号明細書及び米国特許第 6,723,488 号明細書に記載のものを使用することができる。これらの米国特許明細書の内容は、本明細書に掲載されたものとする。

20

30

【 0 0 5 5 】

フルオロアルコール側基を有するフッ素化ポリマーに基づき 1 5 7 n m に感度を示す二つの基本的な部類のフォトレジストが、この波長に実質的に透明であることが知られている。一方の部類の 1 5 7 n m フルオロアルコールフォトレジストは、フッ素化ノルボルネン類などの基を含むポリマーから誘導され、そして単独重合されるか、または金属触媒重合もしくは遊離基重合を用いて他の透明モノマー、例えばテトラフルオロエチレンと共重合される (米国特許第 6,790,587 号明細書及び米国特許第 6,849,377 号明細書) 。一般的に、これらの材料は、比較的高い吸光性を与えるが、脂肪族環式基の含有率が高いために良好な耐プラズマエッチング性を有する。より最近になって、別の部類の 1 5 7 n m のフルオロアルコールポリマーが開示された。そのポリマー主鎖は、非対称性ジエン、例えば 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - 4 - ヒドロキシ - 1 , 6 - ヘプタジエンのシクロ重合から誘導されるか (Shun-ichi Kodama et al Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002; 米国特許第 6,818,258 号明細書) 、またはフルオロジエンとオレフィンとの共重合から誘導される (国際公開第 01/98834A1 号パンフレット) 。これらの材料は、1 5 7 n m で許容可能な吸光度を与えるが、前記のフルオロ - ノルボルネンポリマーと比べると脂肪族環式基の含有率が低いために、耐プラズマエッチング性に劣る。これらの二つの部類のポリマーは、最初のポリマー種の高い耐エッチング性と第二のポリマー種の 1 5 7 n m での高い透明

40

50

性との間でのバランスをとるために、しばしば混合することができる。13.5 nmの極端紫外線(EUV)を吸収するフォトレジストも有用であり、当技術分野において既知である。

【0056】

塗布工程の後、フォトレジストは像露光される。露光は、典型的な露光装置を用いて行うことができる。露光されたフォトレジストは、次いで水性現像剤中で現像して、処理されたフォトレジストを除去する。現像剤は、好ましくは、水性アルカリ性溶液、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水性アルカリ性溶液である。現像剤は、更に、一種または二種以上の界面活性剤を含んでいてもよい。現像の前及び露光の後に任意の加熱段階をプロセスに組み入れることができる。

10

【0057】

フォトレジストを塗布しそして像を形成する方法は、当業者には周知であり、そして使用する特定のタイプのレジストに合わせて最適化される。次いで、パターン化された基材は、適当なエッチングチャンバ中で、エッチングガスまたは複数種のガスの混合物を用いてドライエッチングして、反射防止膜の露光された部分を除去することができる。この際、残留したフォトレジストはエッチングマスクとして働く。様々なエッチングガスが、有機反射防止膜のエッチング用に当技術分野において既知であり、例えば CF_4 、 CF_4/O_2 、 CF_4/CHF_3 、 O_2 または Cl_2/O_2 を含むものなどがある。

【0058】

また本発明は、像を形成する方法であって、

20

- a) 上述のように定義される反射防止膜組成物で基材を被覆し、そしてベーク処理し、
 - b) 反射防止膜の上にフォトレジスト膜を塗布し、そしてベーク処理し、
 - c) フォトレジストを像露光し、
 - d) フォトレジストに像を現像し、
 - e) 場合により、露光段階の後に基材をベーク処理する、
- ことを含む前記方法にも関する。

【0059】

上記方法では、フォトレジストは、好ましくは130 nm ~ 250 nmの波長で像露光される。

【0060】

30

上記方法では、フォトレジストは、好ましくは、ポリマー及び光活性化合物を含む。

【0061】

上記方法では、反射防止膜は、好ましくは90 °よりも高い温度でベーク処理される。

【0062】

上記で引用した文献は、それぞれ、全ての目的に関してその内容の全てが本明細書に掲載されたものとする。以下の具体例は、本発明の組成物を製造しそして使用方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも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しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものとは解釈するべきではない。

【実施例】

40

【0063】

以下の例での反射防止膜の屈折率(n)及び吸光値(k)は、J. A. Woollam VASE™ 302 エリブソメータで測定した。

【0064】

ポリマーの分子量は、ゲル透過クロマトグラフで測定した。

【0065】

合成例 1:

400 gのブタンテトラカルボン酸二無水物、280 gのスチレングリコール、40 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、及び1760 gの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)を、冷却器、温度コントローラ及び機械的

50

攪拌機を備えた5 L容積のフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気下及び攪拌しながら、この混合物を110 に加熱した。この温度で透明溶液が得られた後に、温度を100 まで下げ、そして4時間維持した。次いで、1356 gのプロピレンオキシドを加えた。反応を50 で48時間維持した。この反応溶液を室温に冷却し、そして高速ブレンダー中の多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集めそして水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。720 gのポリマーが得られ、重量平均分子量(MW)は、約20,000 g/molであった。

【0066】

合成例 2

210 gのブタンテトラカルボン酸二無水物、36 gのピロメリト酸二無水物、84 gのスチレングリコール、80.4 gのネオペンチルグリコール、3.2 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、及び1500 gのPGMEAを、冷却器、温度コントローラ及び機械的攪拌機を備えた5 L容積のフラスコに仕込んだ。窒素雰囲気下に及び攪拌しながら、この混合物を100 に加熱しそしてこの温度で16時間維持した。次いで、760 gのプロピレンオキシド及び3.2 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライドを加えた。反応を56 で36時間維持した。この反応溶液を室温まで冷却し、そして高速ブレンダー中の多量の水中にゆっくりと注ぎ入れた。ポリマーを集めそして水で十分に洗浄した。最後に、ポリマーを減圧炉中で乾燥した。410 gのポリマーが得られ、MWは約30,000 g/molであった。

【0067】

合成例 3

15 gのグリシドール(0.2モル)及び27.5 gのフェニル酢酸(0.2モル)を、1000 ml容積のフラスコ中で200 gのPGMEAに加えた。この混合物を、1.3 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライドの存在下に100 に加熱し、そして100 で24時間維持した。40 g(0.2モル)のブタンテトラカルボン酸二無水物及び2.7 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライドを上記の溶液中に導入し、そして均一な溶液が得られるまで温度を110 に上昇した。この反応を100 で5時間維持し、そして室温まで冷却した。140 gのプロピレンオキシドを上記混合物中に加え、そして反応を50 で二日間続けた。冷却後、生成物を水中で析出させ、そして空気乾燥した。ポリマーをアセトン中に再溶解し、そして水中で再析出させた。得られた材料を乾燥しそして集めたところ、46,900の重量平均分子量を有するポリマー生成物が約78 g(74%)得られた。

【0068】

合成例 4

25 g(0.126モル)のブタンテトラカルボン酸二無水物、51 gのポリエチレングリコール(Mw = 400)、及び1.0 gのベンジルトリブチルアンモニウムクロライドを175 gのPGMEAに加えた。均一な溶液が得られるまで温度を105 に上昇した。この混合物を105 で5時間維持した。100 gのPGMEA及び(0.55モル)のスチレンオキシドを上記の混合物に加え、そして反応を80 で48時間維持した。冷却後、生成物を水中で析出させ、そして乾燥した。得られたポリマーをアセトン中に再溶解し、そして水中で再析出した。得られた材料を空気乾燥しそして集めた。

【0069】

合成例 5

600 gのテトラメトキシメチルグリコールウリル、96 gのスチレングリコール、及び1200 gのPGMEAを、温度計、機械的攪拌機及び冷水冷却器を備えた2 L容積のジャケット付きフラスコに仕込み、そして85 に加熱した。触媒量のパラトルエンスルホン酸一水和物を加えた後、反応をこの温度で5時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却しそして濾過した。濾液を、攪拌しながら蒸留水にゆっくりと注ぎ入れ、ポリマーを析出させた。このポリマーを濾過し、水で十分に洗浄しそして減圧炉中で乾燥した(250 gが得られた)。得られたポリマーは、約17,345 g/molの重量平均分子

量及び 2.7 の多分散性を有していた。

【0070】

合成例 6

400 g のテトラメトキシメチルグリコールウリル、132 g のネオペンチルグリコール、51.4 g の 3, 4, 5 - トリメトキシベンジルアルコール、及び 1170 g の PGMEA を、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた 2000 mL 容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を 85 に加熱した。触媒量のパラトルエンスルホン酸一水和物を加えた後、反応をこの温度で 6 時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。得られたポリマーを DI 水中で析出させ、そしてフィルタ中に集め、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した (200 g が得られた)。得られたポリマーは、約 8,000 g / モルの重量平均分子量及び 3 の多分散性を有していた。

10

【0071】

合成例 7

1000 g のテトラメトキシメチルグリコールウリル、500 g のネオペンチルグリコール、及び 3000 g の PGMEA 中を、温度計、冷水冷却器及び機械的攪拌機を備えた 5000 mL 容積のフラスコに仕込んだ。この反応混合物を 85 に加熱した。触媒量のパラトルエンスルホン酸一水和物を加えた後、反応をこの温度で 8.0 時間維持した。次いで、この反応溶液を室温に冷却し、そして濾過した。得られたポリマーを DI 水中で析出させ、そしてフィルタ上に集め、水で十分に洗浄し、そして減圧炉中で乾燥した (400 g が得られた)。得られたポリマーは、約 8,000 g / モルの重量平均分子量及び 3

20

【0072】

評価例 1

合成例 1 からのポリマー 8.69 g、テトラキス (メトキシメチル) グリコールウリル 2.174 g (日本国平塚市在の三和ケミカル社から入手可能な MX-270)、p - トルエンスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.087 g を、PGMEA 167.73 g 及び PGME 71.89 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 µm フィルタに通して濾過した。

【0073】

上記の溶液を、約 3000 rpm の速度で 8 インチケイ素ウェハ上にスピンコートし、次いでこのウェハを 200 で 60 秒間ベーク処理して、78 nm の膜厚を得た。次いで、このウェハを使用して、J. A. Wooliam VUV - Vase エリプソメータ、モデル VU-302 で屈折率 n 及び k を測定した。このフィルムの屈折率は、 $n(193 \text{ nm}) = 1.858$ 、 $k(193 \text{ nm}) = 0.342$ であることが分かった。

30

【0074】

上記反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R)AX 1120P フォトレジスト (AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ, USA の製品) を用いて評価した。この例の反射防止膜調合物を用いて、ケイ素ウェハ上に約 78 nm 厚の反射防止膜フィルムを塗布し、そして 200 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、270 nm 厚の AZ^(R)EXP AX 1120P フォトレジスト溶液を塗布し、そして 130 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、6% HTPSM マスクを用いた 0.56 / 0.85 シグマの 2 / 3 輪帯照明の下に、0.78 NA を有する Nikon NSR-S306D スキャナを使用して像露光した。露光されたウェハを 130 で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 濃度水溶液を用いて 60 秒間現像した。30 mJ / cm² の露光線量において、90 nm 1:1 ピッチのライン・アンド・スペースパターンが電子顕微鏡下に観察され、そして定在波は示さなかった。これは、該底面反射防止膜の有効性を示している。上記の線量における上記パターンでの焦点深度は 0.35 µm よりも大きかった。

40

【0075】

評価例 2

50

合成例 1 からのポリマー 3.45 g、合成例 5 からのポリマー 3.45 g、p-トルエンスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.069 g を、PGMEA 110.17 g 及び PGME 47.22 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を 0.2 μ m フィルタに通して濾過した。

【0076】

上記の溶液を、約 3000 rpm の速度で 8 インチのケイ素ウェハ上にスピンコートし、次いでこのウェハを 200 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを使用して、J. A. Wooliam VUV - Vase エリプソメータ、モデル VU - 302 で屈折率 n 及び k を測定した。このフィルムの屈折率は、 $n(193\text{ nm}) = 1.858$ 、 $k(193\text{ nm}) = 0.372$ であることが分かった。

10

【0077】

該反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R) AX 1120 P フォトレジスト (AZ Electronic Materials USA Corp., Branchburg, NJ の製品) を用いて評価した。この例の反射防止膜調合物を用いて、ケイ素ウェハ上に約 78 nm 厚のフィルムを塗布しそして 200 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、270 nm 厚の AZ^(R) EXP AX 1120 P フォトレジスト溶液を塗布しそして 130 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、6% HTPSM マスクを用いた 0.56 / 0.85 シグマの 2 / 3 帯状照射の下に、0.78 NA の Nikon NSR - S306 D を使用して像露光した。この露光されたウェハを 130 で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 水溶液を用いて 60 秒間現像した。30 mJ / cm² の露光線量で、90 nm 1 : 1 ピッチのライン・アンド・スペースパターンが走査型電子顕微鏡下に観察され、そして定在波は示さなかった。これは、該底面反射防止膜の有効性を示している。上記の線量における上記パターンでの焦点深度は 0.35 μ m よりも大きかった。

20

【0078】

評価例 3

合成例 2 からのポリマー 2.4 g、合成例 7 からのポリマー 1.2 g、及び 10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を、PGMEA 180 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を、0.2 μ m フィルタに通して濾過した。

30

【0079】

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R) EXP AX 1120 P フォトレジスト (AZ Electronic Materials, Somerville, NJ から入手可能) を用いて評価した。上記溶液からの反射防止膜を、ケイ素ウェハ上の AZ^(R) ArF - 1C5D BARC (AZ Electronic Materials, Somerville, NJ から入手可能) の薄い層の上に塗布し、そして 200 で 90 秒間ベーク処理した。この反射防止膜フィルムは、1.77 の (n) 値及び 0.16 の (k) 値を有することがわかった。AZ^(R) EXP AX 1120 P フォトレジストを用いて、270 nm 厚のフィルムを塗布し、そして 130 で 60 秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、193 nm 露光ツールを用いて像露光した。露光されたウェハを 130 で 60 秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 水溶液を用いて 60 秒間現像した。走査型電子顕微鏡下に観察したライン・アンド・スペースパターンは定在波を示さなかった。これは、該底面反射防止膜の有効性を示している。

40

【0080】

評価例 4

合成例 2 からのポリマー 2.4 g、合成例 6 からのポリマー 1.2 g、及び 10 - カンフルスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩 0.048 g を、PGMEA 180 g 中に溶解することによって反射防止膜組成物を調製した。この溶液を、0.2 μ m フィルタに通して濾過した。

【0081】

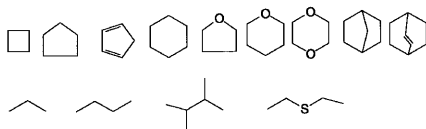
50

この反射防止膜調合物の性能を、AZ^(R)EXP AX1120Pフォトレジスト(AZ Electronic Materials, Somerville, NJから入手可能)を用いて評価した。上記の溶液からの反射防止膜フィルムを、ケイ素ウェハ上に塗布されたAZ^(R)ArF-1C5D BARC(AZ Electronic Materials, Somerville, NJから入手可能)の薄い層の上に塗布し、そして200で90秒間ベーク処理した。この反射防止膜フィルムは、1.75の(n)値及び0.20の(k)値を有することが分かった。AZ^(R)EXP AX1120Pフォトレジストを用いて、270nmのフィルムを塗布しそして130で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを130で60秒間ベーク処理し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査型電子顕微鏡下に観察したライン・アンド・スペースパターンは定在波を示さなかった。これは、該底面反射防止膜の有効性を示している。

10

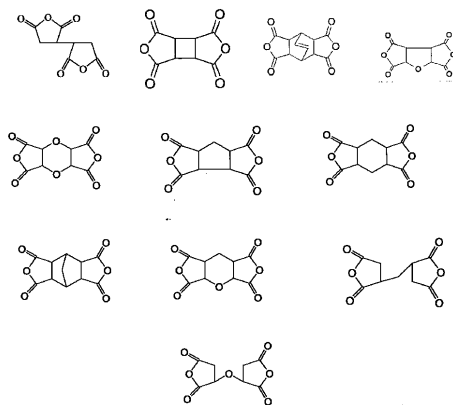
【図1】

Figure 1



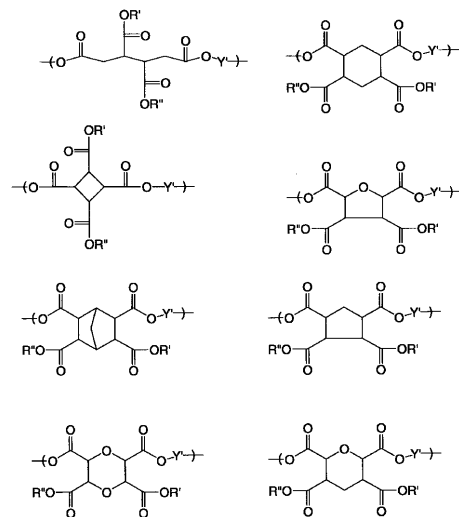
【図2】

Figure 2



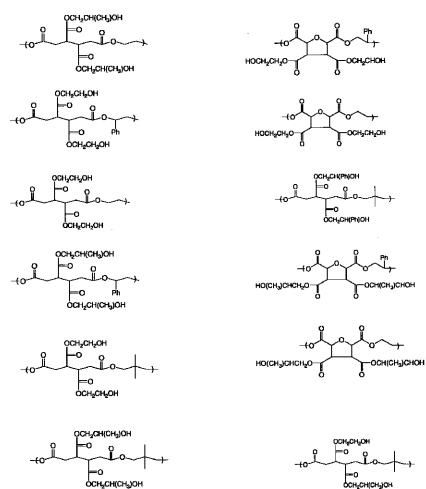
【図3】

Figure 3



【 図 4 】

Figure 4



フロントページの続き

- (72)発明者 ウー・ヘンペン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08844、ヒルズボロー、カプリコーン・ドライブ、1
86、アパートメント・6
- (72)発明者 シャン・ツォン
アメリカ合衆国、フロリダ州 32814、オーランド、バルドウィン・パーク・ストリート、5
481
- (72)発明者 ツァン・ホン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08869、ラリタン、ヴォンズ・レーン、57
- (72)発明者 シャン・ジャンファイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08534、ベニントン、コバーン・ロード、24
- (72)発明者 ユイン・ジャン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、フランシス・ドライブ
、36
- (72)発明者 ヤオ・フィロン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08536、ブレインズボロ、マディソン・ドライブ、4
5
- (72)発明者 ルー・ビン・フン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、スティーブル・チェイ
ス・テーン、473

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 国際公開第2005/097867(WO, A1)
国際公開第2006/030320(WO, A1)
特表2006-507521(JP, A)
特表2001-521187(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/11