

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4053631号  
(P4053631)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F 7/11	(2006.01)	G03F 7/11	503
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	506
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	574
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	
C08F 220/10	(2006.01)	C08F 220/10	

請求項の数 14 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-275652  
 (22) 出願日 平成9年10月8日(1997.10.8)  
 (65) 公開番号 特開平11-109640  
 (43) 公開日 平成11年4月23日(1999.4.23)  
 審査請求日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(73) 特許権者 504435829  
 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社  
 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート  
 (74) 代理人 100108350  
 弁理士 鐘尾 宏紀  
 (74) 代理人 100091948  
 弁理士 野口 武男  
 (72) 発明者 ムニラチュナ・パドマナバン  
 埼玉県川越市南台1-3-2 クラリアン  
 ト ジャパン 株式会社内  
 (72) 発明者 カン・ウェンビン  
 埼玉県川越市南台1-3-2 クラリアン  
 ト ジャパン 株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜又は光吸収膜用組成物及びこれに用いる重合体

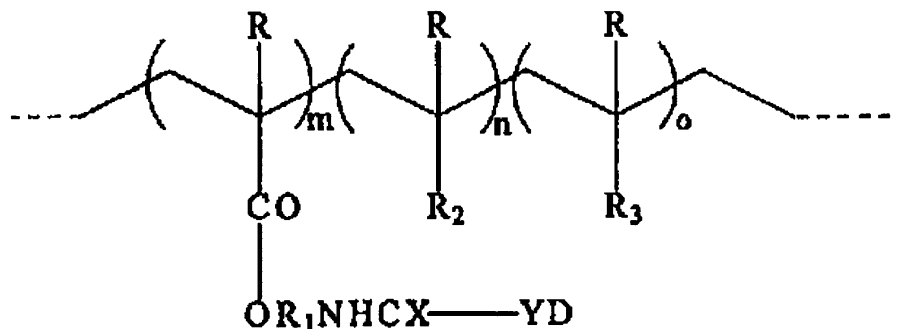
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 I で表される重合体を含有する反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

一般式 I

【化1】



(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、R<sub>1</sub>は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、R<sub>2</sub>は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、-OR<sub>4</sub>又は-COOR<sub>4</sub>で、R<sub>4</sub>は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、R<sub>3</sub>は、ハロゲン原子

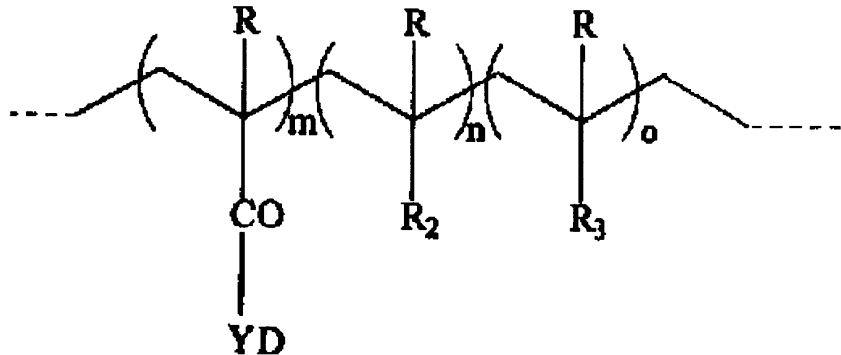
、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、 $X$ は、 $O$ 又は $S$ であり、 $Y$ は、 $O$ 又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、 $D$ は、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、 $m$ 及び $n$ は0より大きい任意の数であり、 $o$ は0を含む任意の数である。) 10

【請求項2】

下記一般式IIで表される重合体を含有する反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

一般式II

【化2】



(式中、 $R$ は、水素原子又はアルキル基であり、 $R_2$ は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、 $-OR_4$ 又は $-COOR_4$ で、 $R_4$ は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、 $R_3$ は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、 $Y$ は、 $O$ 又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、 $D$ は、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、 $m$ 及び $n$ は、0より大きい任意の数であり、 $o$ は、0を含む任意の数である。) 40

【請求項3】

請求項1記載の反射防止膜又は光吸収膜用組成物において、一般式Iの $R$ が水素原子又 50

はメチル基であり、 $R_1$ はエチレン基であり、 $X$ は酸素であり、 $Y$ は $O$ 又は $NH$ 基であり、 $R_2$ は置換されていてもよいビニル基含有フェニル基であり、 $R_3$ はハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリアル基であり、 $D$ は、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリアル、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリアルアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、 $m$ 、 $n$ 及び $o$ は0より大きい任意の数であることを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

10

【請求項4】

請求項1記載の反射防止膜又は光吸収膜用組成物において、一般式Iの $R$ が水素原子又はメチル基であり、 $R_1$ はエチレン基であり、 $X$ が酸素であり、 $Y$ は $O$ 又は $NH$ 基であり、 $R_2$ は $-COOR_4$ で、 $R_4$ は二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、 $R_3$ はハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリアル基であり、 $D$ は、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリアル、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリアルアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、 $m$ 、 $n$ 及び $o$ は0より大きい任意の数であることを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

20

30

【請求項5】

$R_3$ が $-COOR_5$ であり、 $R_5$ はメチル基、アセトアセトキシエチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はヒドロキシエチル基である請求項4記載の反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

【請求項6】

請求項2記載の反射防止膜又は光吸収膜用組成物において、一般式IIの $R$ が水素原子又はメチル基であり、 $R_2$ は置換されていてもよいビニル基含有フェニル基であり、 $R_3$ は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリアル基であり、 $Y$ は $O$ 又は $NH$ 基であり、 $D$ は、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置

40

50

置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m、n及びoは、0より大きい任意の数であることを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

【請求項7】

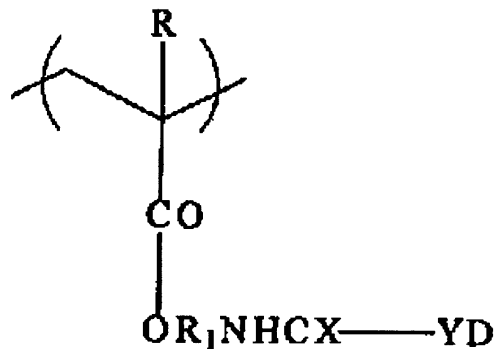
請求項2記載の反射防止膜又は光吸収膜用組成物において、一般式IIのRが水素原子又はメチル基であり、 $R_2$ は $-COOR_4$ で、 $R_4$ は二重結合を有するアルキル基であり、 $R_3$ はハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、Yは、O又はNH基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m及びnは、0より大きい任意の数であり、oは、0を含む任意の数であることを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

【請求項8】

下記一般式III又はIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体、架橋剤及び熱酸発生剤からなる反射防止膜又は光吸収膜用組成物。

一般式III

【化3】



一般式IV

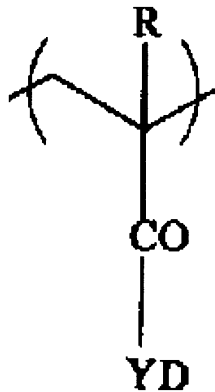
10

20

30

40

## 【化4】



10

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、 $R_1$ は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、Xは、O又はSであり、Yは、O又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、置換フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表す。)

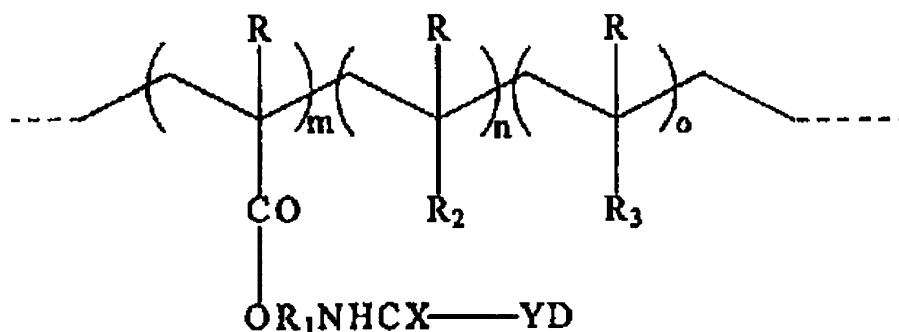
20

## 【請求項9】

下記一般式Iで表される重合体。

一般式I

## 【化5】



40

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、 $R_1$ は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、 $R_2$ は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、 $-OR_4$ 又は $-COOR_4$ で、 $R_4$ は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、 $R_3$ は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、Xは、O又はSであり、Yは、O又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は

50

環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリアル、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリアルアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m及びnは0より大きい任意の数であり、oは0を含む任意の数である。)

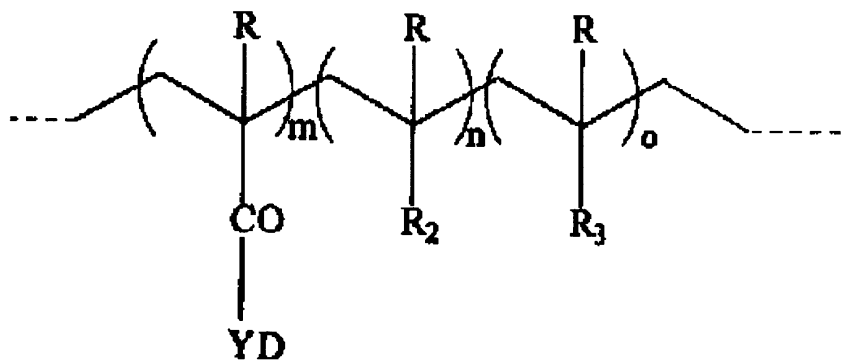
10

## 【請求項10】

下記一般式IIで表される重合体。

一般式II

## 【化6】



20

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、R<sub>2</sub>は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、-OR<sub>4</sub>又は-COOR<sub>4</sub>で、R<sub>4</sub>は二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、R<sub>3</sub>は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、-COOH、-CONH<sub>2</sub>、置換又は非置換のフェニル基、-COOR<sub>5</sub>又は-OR<sub>5</sub>で、R<sub>5</sub>は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリアル基であり、YはO又はNR<sub>6</sub>基で、R<sub>6</sub>は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリアル、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリアルアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m及びnは0より大きい任意の数であり、oは0を含む任意の数である。)

30

40

## 【請求項11】

請求項9の一般式Iで表される重合体及び/又は請求項10の一般式IIで表される重合体を少なくとも1種の溶剤に溶解することを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜用組成物の製造方法。

## 【請求項12】

請求項11に記載の製造方法により製造された反射防止膜又は光吸収膜用組成物を、必

50

要であればフィルターでろ過し、その溶液を基板上に塗布し、50～250 でベーキングすることを特徴とする反射防止膜又は光吸収膜の形成方法。

【請求項13】

請求項12に記載の反射防止膜又は光吸収膜の形成方法により形成された反射防止膜又は光吸収膜。

【請求項14】

約100nmから450nmの範囲の少なくとも1つの波長の紫外線に感光性のポジ型又はネガ型ホトレジストを、請求項13に記載の反射防止膜又は光吸収膜上に塗布し、反射防止膜とレジストが被覆された基板を露光し、現像し、乾式又は湿式エッチングにより基板に像を転写して、集積回路素子を形成することを特徴とする集積回路の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、底面反射防止膜のような反射防止膜又は光吸収膜の形成に有用な反射防止膜又は光吸収膜用組成物、この組成物に用いることができる重合体、反射防止膜又は光吸収膜の形成法、これにより形成された反射防止膜又は光吸収膜、及び反射防止膜又は光吸収膜用組成物を用いてのレジスト画像及び集積回路の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体の製造においては、高い集積度を得るためレジスト画像サイズの微細化が図られており、この要求を満たすべく遠紫外線のような短波長の露光手段を用いたリソグラフィ技術の開発、改良が行なわれている。このような遠紫外線露光において良好な特性を示すレジストとして、遠紫外線(100～300nm)に感応性を有する化学増幅型のポジ型及びネガ型のホトレジストが知られている。この化学増幅型レジストと上記の短波長の露光手段との組み合わせにより、サブクォーターミクロンの線幅を有するパターンを形成することが可能となってきたものの、このようなサブクォーターミクロンオーダーの高解像度を達成するためには、解決されなければならない問題もいくつか存在している。これらの問題の1つに、当該技術分野においてよく知られた、入射光と入射光が基板により反射された反射光との干渉によって引き起こされる定在波(スタンディングウエーブ)と呼ばれるものがある。他の問題としては、高平面及び非平面基板によりもたらされる薄膜干渉効果により、単層レジスト法において均一な線幅のパターンの形成が難しくなるという問題がある。これらに関しては、例えば、Solid State Technology, Nov. 1991, p. 57所載のM. ホーン(Horn)の論文、Proc SPIE, vol. 1466, p. 297(1991)所載のT. ブルナー(Brunner)の論文など、種々の報告がなされている。また、パターンのゆがみを引き起こす原因として、トポグラフィフィーチャーから角度をもって反射された光によって起こる、反射ノッチングと呼ばれるものがある。これに関しては、M. ボルセン(Bolsen)、G. ブール(Buhr)、H. メレム(Merrem)及びK. バンベルデン(Van Werden)によりSolid State Technology, Feb. 1986, p. 83で論じられている。

20

30

【0003】

反射性のトポグラフィフィー上にパターンを形成する際の問題を解決するためのリソグラフィ技術として、米国特許第4,575,480号明細書、米国特許第4,882,260号明細書などに記載される、ホトレジストに染料を添加する方法が挙げられる。しかし、ホトレジストに染料を添加することにより露光波長に対し高吸収のレジスト皮膜を形成し、これにより上記問題を解決しようとする、レジストの感度が低下することや硬化工程中における問題、アルカリ現像剤中でのレジストの薄化、ベーキング時の染料の昇華というような別の問題が発生する。反射による問題を解決する方法として、レジストへの染料添加法の他に、上面結像(TSI)法や、米国特許第4,370,405号に記載される多層レジスト(MLR)法も知られているが、これらの方法は、複雑でしかもコストがかかり、好ましい方法とはいえない。コストの点及び、工程のシンプルさの点から、半導体の製造では、通常単層レジスト(SLR)法が用いられている。

40

50

## 【 0 0 0 4 】

更に、光の干渉を防止する方法として、いわゆる底面反射防止膜（ボトム アンチリフレクティブ コーティング、B A R C）を用いて、基板からの反射を減少させる方法も知られている。この方法によれば、ホトレジストを通過した光は底面反射防止膜によって吸収されるため、基板からの反射の問題は生じない。底面反射防止膜には、無機系と有機系のものが知られており、無機系の底面反射防止膜については、例えば、Proc. SPIE, vol.1086(1989), p.242 所載の C . ノルシャー (Nolscher) 等の論文、Thin Solid Films, 200, 93(1991) 所載の K . ベイザー (Bather)、H . シュライバー (Schreiber) の論文、Microelectronic Engineering, 21(1993), p.51 所載の G . チェシュ (Czech) 等の論文に記載される、300 厚の TiN、TiNO、TiW、無機ポリマの膜が知られている。また、この他にも、チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、シリコン膜等の無機膜も知られている。これらの無機反射防止膜は、通常真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法で形成されるが、膜厚の正確な制御が必要であるし、膜の均一性、特殊な蒸着装置の使用、レジストの塗布前の複合接着促進技術の必要性、乾式エッチングパターン転写を別工程で行わなければならないこと及び膜除去のための乾式エッチングが必要とされるなどの問題点がある。また、無機膜は導電性を有するものもあり、集積回路の製造で使用できないものもある。

10

## 【 0 0 0 5 】

一方、有機の反射防止膜としては、重合体膜中に照射波長を吸収する染料を添加したもの (Proc. SPIE, vol.539(1985), p.342) が挙げられる。この染料含有反射防止膜は、レジストと同様の方法により基板上に膜を形成することができ、無機反射防止膜のような特別な装置を必要としないが、(1) スピンコート時における重合体と染料成分の分離、(2) レジスト溶剤への染料の溶出、(3) ベーキング工程でのレジスト中への染料の熱拡散などの問題がある。これらはいずれもレジスト特性を低下させる要因となり、このため重合体膜中に染料を添加して反射防止膜を形成する方法は好ましい方法とはいえない。

20

## 【 0 0 0 6 】

他の方法として、膜形成性重合体に染料を化学的に結合することが提案されている。ファヘイ (Fahey) 等は、ポリ(ビニルメチルエーテル-コ-無水マレイン酸)の酸無水物基にアミノ基含有染料を反応させたものを反射防止膜の材料として用いることを報告している (Proc. SPIE, vol.2195, p.422) が、この反射防止膜材料は、アミノ基と酸無水基との反応が常に100%完全に起こるというわけではなく、反射防止膜中に遊離のアミンが残存するという問題がある (ヨーロッパ公開特許0583205、5頁、17~20行参照)。遊離のアミンが残存すると、レジストとして特に化学増幅型レジストを用いた場合、反射防止膜とレジストとの界面でこのアミンがレジストに対し有害作用を示し、現像時露光されたレジストの溶解が十分に起こらない、所謂フットィング (footing) が起こる。また、遊離の染料分子がベーキング処理中昇華して製造装置に沈着し、装置を汚染するとともに、作業者の健康を害するという問題もある。更には、イミド化合物は、溶解性が低いため、溶剤として、ホトレジスト組成物では通常用いられない極性溶剤を用いる必要がある。ホトレジストと反射防止膜とは、同一の装置を用いて塗布されることも多々あることから、これらの溶剤は同一であるのが最も好ましい。更に、イミド化反応において副反応物として水が形成され、これにより膜形成時被覆欠陥がおこるといった問題もある。

30

40

## 【 0 0 0 7 】

また、他のものとして、ファヘイ (Fahey) 等は、メチルメタクリレートと9-メチルアントラセンメタクリレートとの共重合体を反射防止膜の材料として用いることを提案している。このものもまた、レジストとして化学増幅型レジストを用いた場合、露光により生成した酸が反射防止膜中に拡散し、フットィングを起こすという問題を有している (Proc. SPIE, vol.2195, p.426) とともに、レジスト材料と反射防止膜材料とのインターミキシング (混交) を起こすという問題も有している。更に、この重合体もまた、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)、エチルラクテートなど当該技術

50

分野において好ましいと考えられている溶剤に溶解しない。

【0008】

米国特許第5,234,990号明細書には、遠紫外の特定波長に対し光吸収性を有するポリスルホン及びポリウレア樹脂が開示されている。これらの縮合生成物は、画像形成されたウエハ上でのフィルム形成特性が悪く、このためステップカバレッジ性に劣り、また重合体の高Tg、剛性構造に起因すると考えられるクラックの発生の問題を有している。底面反射防止膜材料は、理想的には、良好なステップカバレッジ特性を示すよう塗布時には柔軟な皮膜を形成することができ、少なくともベーキングの後にはホトレジストと反射防止膜とのインターミキシング及び露光により発生した酸の拡散を防ぐよう硬化される特性を有することが必要である。

10

【0009】

更に、ヨーロッパ公開特許542008号には、フェノール系樹脂バインダー、メラミン系の架橋剤及び熱又は光酸発生剤からなる、塗布後硬化された反射防止膜を形成することのできる反射防止膜用組成物が開示されている。しかし、この組成物は、架橋剤及び酸発生剤を用いているため保存安定性が悪く、フィルム欠陥の発生率が高く、また芳香族官能基がかなり多量に存在するためにエッチング速度が非常に遅いという問題もある。

【0010】

以上のことを総合してみると、底面反射防止膜材料としては、次の特性を有するものが好ましい材料といえる。

- (a) 良好なフィルム形成性
- (b) 所望の露光波長における高吸収性
- (c) ホトレジストとの非インターミキシング性
- (d) ホトレジストより大きいエッチング速度
- (e) トポグラフィー上での良好なステップカバレッジ
- (f) 少なくとも6ヶ月の保存安定性
- (g) 組成物がエッジビードリンズ(EBR)溶剤に溶解されるもの

20

しかし、これらの特性をすべて満たす底面反射防止膜は今までなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、上記諸特性を満たす反射防止膜又は光吸収膜材料を提供すること、この材料を含有する底面反射防止膜などの反射防止膜又は光吸収膜の形成に有用な組成物及びその製造方法、これら材料或いは組成物を用いた反射防止膜又は光吸収膜及びそれらの膜の形成方法、更にはレジストパターン或いは集積回路の製造方法を提供するものである。

30

【0012】

即ち、本発明の第1の目的は、パターン形成中基板及びトポグラフィーからの反射光により生ずる問題を低減する反射防止膜或いは光吸収膜を形成することのできる組成物を提供することである。

本発明の第2の目的は、微細回路基板に対し改善された接着性、良好な塗布均一性、非粒子形成性を有する反射防止膜又は光吸収膜を形成することのできる組成物を提供することである。

40

本発明の第3の目的は、その上層に塗布されるホトレジスト材料よりエッチング速度の大きい反射防止膜又は光吸収膜を形成することのできる組成物を提供することである。

また、本発明の第4の目的は、単一分子内に架橋及び高光吸収機能を有し、その上層に塗布されるホトレジスト材料と同一或いは類似の溶剤に溶解する、反射防止膜又は光吸収膜に適用できる新規重合体を提供することである。

本発明の第5の目的は、架橋又は高光吸収機能を有する添加剤の必要性を排除する、単一分子内に架橋及び高光吸収機能を有する反射防止膜又は光吸収膜に適用できる新規重合体を提供することである。

本発明の第6の目的は、反射防止膜又は光吸収膜に使用されたときにベーキング後の硬度

50

が高く、これら被膜上に塗布されるホトレジスト層とのインターミキシングがなく、またその後の工程で発生する酸の反射防止膜等への拡散がなく、フッティングの発生のない、

ベーキング温度で硬化（架橋）可能な新規重合体を提供することである。

本発明の第7の目的は、露光波長に対し高吸収性の発色団を有し、30～300nmの膜厚において十分な光吸収が可能な、非常に薄い反射防止膜又は光吸収膜を形成することのできる新規重合体を提供することである。

本発明の第8の目的は、良好な光吸収性を有する底面反射防止膜又は光吸収膜を提供することである。

本発明の第9の目的は、高解像度のレジストパターンを容易に形成する方法を提供することである。

本発明の第10の目的は、高集積度の集積回路を容易に形成する方法を提供することである。

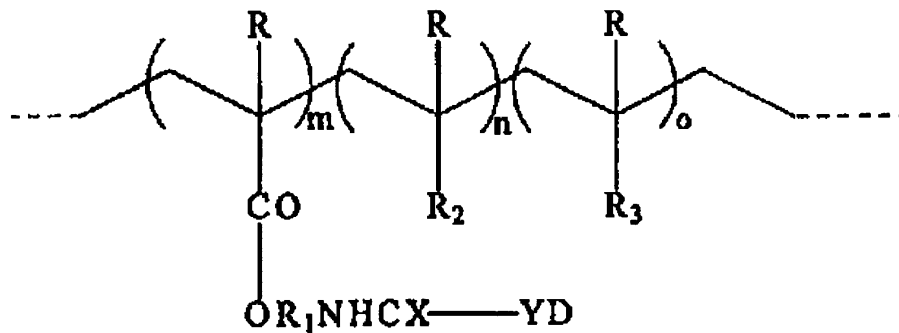
【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記一般式I又はIIで表される重合体及びこの重合体を含有する反射防止膜又は光吸収膜用組成物により達成される。

【0014】

【化7】



（式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、R<sub>1</sub>は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、R<sub>2</sub>は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、-OR<sub>4</sub>又は-COOR<sub>4</sub>で、R<sub>4</sub>は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、R<sub>3</sub>は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、-COOH、-CONH<sub>2</sub>、置換又は非置換のフェニル基、-COOR<sub>5</sub>又は-OR<sub>5</sub>で、R<sub>5</sub>は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、Xは、O又はSであり、Yは、O又はNR<sub>6</sub>基で、R<sub>6</sub>は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長（100～450nm）を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノ、置換アントラキノ、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m及びnは0より大きい任意の数であり、oは0を含む任意の数である。）

10

20

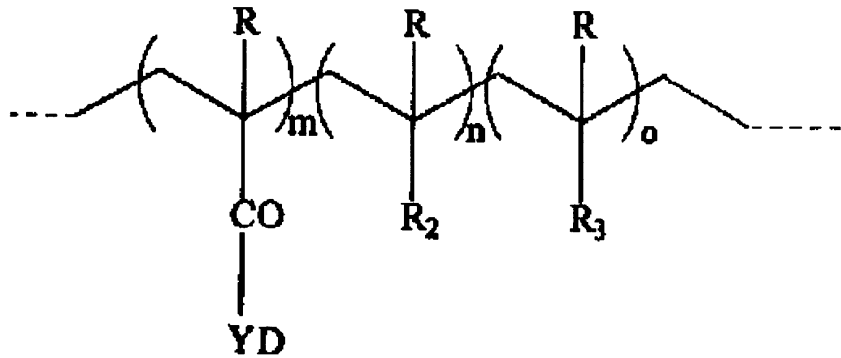
30

40

50

【 0 0 1 5 】

【 化 8 】



10

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、R<sub>2</sub>は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、-OR<sub>4</sub>又は-COOR<sub>4</sub>で、R<sub>4</sub>は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、R<sub>3</sub>は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、-COOH、-CONH<sub>2</sub>、置換又は非置換のフェニル基、-COOR<sub>5</sub>又は-OR<sub>5</sub>で、R<sub>5</sub>は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、Yは、O又はNR<sub>6</sub>基で、R<sub>6</sub>は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表し、m及びnは、0より大きい任意の数であり、oは、0を含む任意の数である。)

20

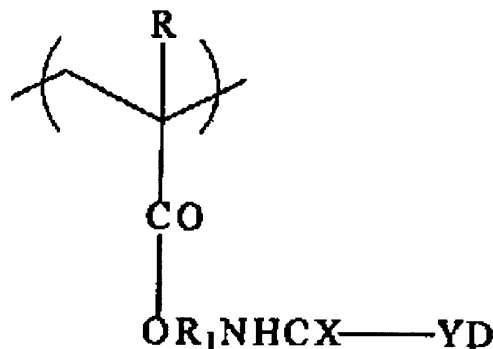
30

【 0 0 1 6 】

また、本発明では、下記一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体、架橋剤及び任意成分としての熱酸発生剤からなる反射防止膜又は光吸収膜用組成物により、非インターミキシング特性が良好で、フットイングやレジスト残膜残りの発生のない反射防止膜及び光吸収膜を得ることができる。

一般式III

【 化 9 】

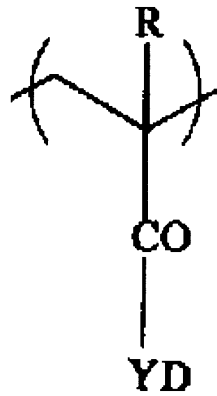


40

一般式IV

【 化 1 0 】

50



10

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、 $R_1$ は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、Xは、O又はSであり、Yは、O又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、フェニル、置換フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換ピレンから選ばれた基で、置換はアルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選ばれる少なくとも1つの基による置換である基を表す。)

20

この一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体及び架橋剤からなる反射防止膜又は光吸収膜用組成物においては、上記のごとき特性の改善された反射防止膜及び光吸収膜用組成物が得られるが、これに更に熱酸発生剤を加えた場合には更に特性の良好な反射防止膜及び光吸収膜用組成物が得られるため、熱酸発生剤をも含有する、一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体、架橋剤及び熱酸発生剤からなる反射防止膜又は光吸収膜用組成物がより好ましいものである。また、一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体及び架橋剤の使用割合は、一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体50~95重量部及び架橋剤50~5重量部が好ましく、また任意成分である熱酸発生剤は重合体に対し1~10重量部用いるのが好ましい。

30

#### 【0017】

本発明においては上記各組成物は、例えばヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンのような反射性半導体基板上に、例えば300~50,000の乾燥膜厚となるようスピン、スプレー、ディップ又はローラーコート法のような公知塗布法により塗布され、ベーキングされて溶剤が蒸発され、薄膜とされ、底面反射防止膜のような反射防止膜又は光吸収膜とされる。ベーキングは通常50~250で行われる。そして、この薄膜の上に所望のホトレジストが塗布され、露光後現像されて所望の線幅を有するレジストパターンが形成される。また、このレジストパターンを乾式又は湿式でエッチングすることにより基板に画像を転写することができ、高集積度の集積回路素子を製造することができる。

40

#### 【0018】

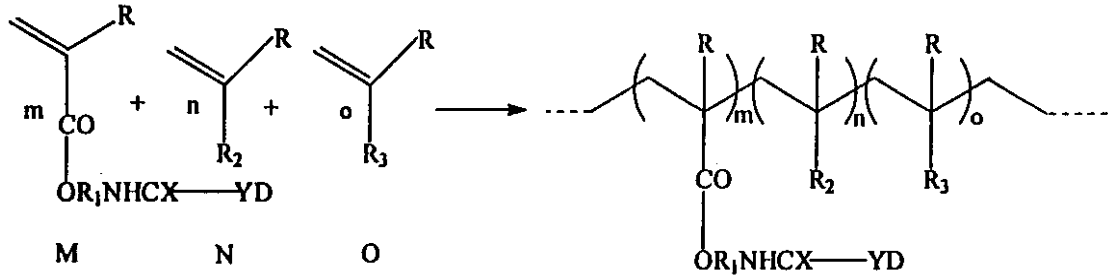
また本発明の一般式IまたはIIで示される重合体は、次の反応式1または2に示されるようにして合成することができる。

#### 【0019】

反応式1

50

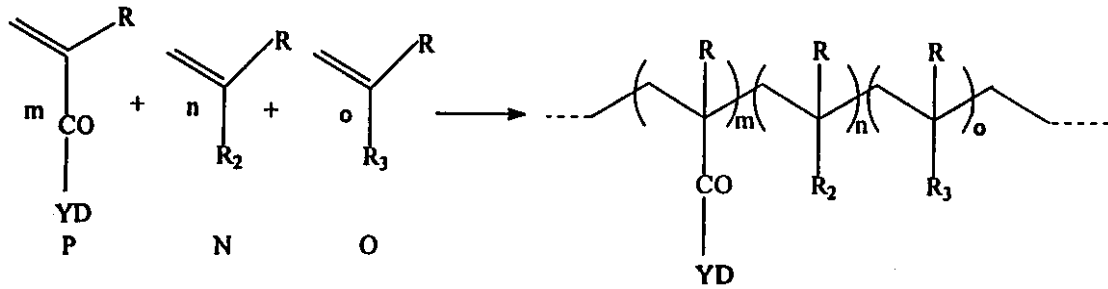
## 【化11】



10

## 反応式 2

## 【化12】



20

(式中、Rは、水素原子又はアルキル基であり、 $R_1$ は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基であり、 $R_2$ は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、 $-OR_4$ 又は $-COOR_4$ で、 $R_4$ は、二重結合又はエポキシ基を有するアルキル基であり、 $R_3$ は、ハロゲン原子、シアノ基、アセテート基、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、置換又は非置換のフェニル基、 $-COOR_5$ 又は $-OR_5$ で、 $R_5$ は、置換又は非置換の、直鎖、環状又は分岐アルキル基、エステル又はカルボニル基含有アルキル基又はアリール基であり、XはO又はSであり、YはO又は $NR_6$ 基で、 $R_6$ は、水素原子、置換されていてもよい、フェニル基又は環状、直鎖又は分岐アルキル基であり、Dは、露光波長(100~450nm)を吸収する有機発色団であり、直接又はアルキレン基を介して結合された、置換又は非置換の、ベンゼン環、縮合環又は複素環を表し、m及びnは0より大きい任意の数であり、oは0を含む任意の数である。)

30

## 【0020】

上記一般式I及びIIにおいて、R、 $R_1$ 、 $R_2$ 、X、Y、m、n及びoについては、Rが水素原子又はメチル基であり、 $R_1$ はエチレン基であり、 $R_2$ は、置換されていてもよいビニル基含有フェニル基、 $-OR_4$ 又は $-COOR_4$ で、 $R_4$ が二重結合を有するアルキル基であり、Xが酸素であり、Yは酸素又は $-NH$ 基であり、m、n及びoは0より大きい任意の数である重合体が、反射防止膜又は光吸収膜用組成物を製造するための好ましい材料として挙げられる。また、 $R_3$ が $-COOR_5$ である場合、 $R_5$ はメチル基、アセトアセトキシエチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はヒドロキシエチル基が好ましいものとして挙げられる。

40

## 【0021】

本発明においてDの例としては、フェニル、置換フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン、置換ピレンなどの基があげられる。しかし、Dがこれら具体的に例示されたものに限定されるわけではない。また、上記「置換」は、次に述べる1以上の基により可能である。すなわち、アルキル、アリール、ハロゲン、アルコキシ

50

、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ、アリールアミノなどである。

#### 【0022】

反応式1及び2中のモノマーN及びOとしては、アクリレート類、メタクリレート類、ビニルエーテル類及びスチレン及びその誘導体等が好ましいものとして挙げられる。具体的なモノマーNの例としては、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、アリルビニルエーテル(allyl vinyl ether)、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレート(allyl methacrylate)が挙げられる。また、モノマーOは、重合体に高い光吸収性、高いエッチング速度、特定の溶剤に対する溶解性、良好な保存安定性、硬化(架橋)性 10  
或いはその他の好ましい特性を付与するために用いられるものである。例えば、露光後の処理工程においてパターン転写を良好に行うためには、反射防止膜のエッチング速度がレジストのエッチング速度よりかなり速いもの良いことは、半導体産業の技術者に広く知られている。芳香族化合物は一般的にはエッチング速度が遅いため、エッチング速度の増加のためには、モノマーとして脂肪族或いは酸素、窒素、ハロゲン原子のような炭素以外の原子を含む単量体を用いるのが好ましい。また、反射防止膜又は光吸収膜とその上に塗布されるホトレジストとのインターミキシング特性に対し、ガラス転移温度(Tg)は重要な役割を果たしている。反射防止膜上にホトレジストが塗布され、露光、現像が行われた場合、反射防止膜層とホトレジストとの間でインターミキシングが起こると、現像時にホトレジストの完全な除去が難しくなる。またTgの低い反射防止膜又は光吸収膜材料 20  
上に化学増幅型ホトレジストを塗布した場合には、露光によりレジスト膜中に形成された酸が該反射防止膜中等に拡散し、酸潜像に歪みが生じ、これによりホトレジスト材料が現像により完全には除去できないという別の問題も発生する。このため、反射防止膜材料等のガラス転移温度は、ホトレジストがベーキング等熱処理される間に用いられる最高処理温度より少なくとも高いものが好ましい。更に、重合体に可溶性を付与するモノマーとしては、通常アクリレート類、メタクリレート類などが、またTgの上昇のためにはスチレン及びその誘導体などが用いられる。

#### 【0023】

モノマーOの例としては、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチル 30  
メタクリレート、アクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、2-イソシアナトエチルメタクリレート、4-アセトキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、スチレン、ビニルクロライド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、酢酸ビニル、2-イソシアナトエチルアクリレートなどが挙げられる。これらモノマーが有する主たる付与特性を特性別に示すと、有機発色団とともに用いる場合に更に光吸収性を高めるものとしては、例えば2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレートなどが、エッチング速度を高めるものとしては、例えばメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート 40  
、アクリル酸、ビニルクロライドなどが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチルラクテートなど通常ホトレジストの溶剤として用いられる溶剤に対する溶解性を改善するものとしては、例えば2-(メタクリロイルオキシ)エチルメタクリレート、アクリル酸、4-アセトキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、酢酸ビニルなどが、硬化(架橋)性を改善するものとしては、例えば2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレートなどが、Tgを上昇させるためには、例えばスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。しかし、上記モノマーの具体例及び付与特性別例示は単なる例示であり、本発明がこれら具体的に記載した化合物、付与特性に限定されるわけではない。また、本発明の重合体は、更にモノマーとして無水マレ 50

イン酸、マレイミド、N-置換マレイミドなどのジカルボン酸の無水物、ジカルボン酸のイミドなどを用いることもできる。これら共重合体の任意成分であるモノマーを含め各単量体成分M、N、Oは2種以上を同時に用いることもできる。

**【0024】**

本発明では、重合は、フリーラジカル又はイオン反応開始剤を用い適当な溶剤中で行うことができる。本発明の共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等種々の構成を採ることができる。重合を行う際の好ましい溶剤としては、トルエン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチルラクテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種以上の組み合わせで用いてもよい。

10

**【0025】**

また反応開始剤の具体例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカーボニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルジパーオキシフタレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレート、ブチルリチウムなどが挙げられるが、開始剤がこれらに限定されるわけではない。

20

**【0026】**

反応式1または2にしたがって製造される共重合体の分子量は、ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定で、500から5,000,000ダルトンの範囲のものである。好ましい分子量範囲は、フィルム形成性、溶解性、熱安定性を考慮すると、3,000~100,000ダルトンのものである。得られる重合体の分子量は、重合時間、重合温度、使用するモノマー及び開始剤の濃度、反応溶媒のような重合条件により決定される。このため、重合体の分子量は、これらのパラメータの選択により容易に調整することができる。またイオン重合を選ぶことにより、狭い分子量分布を有する重合体を得ることもできる。

**【0027】**

反応式1及び2における共重合体中のモノマーのモル比は、使用モノマーの反応速度並びに反応条件及び仕込んだモノマーのモル比によって決まる。所望の波長での吸収及び最終重合体の屈折率は、反射防止膜又は光吸収膜として使用するにあたり重要な役割を果たす。ミクロン当たりの光吸収は、2ないし40が好ましく、5ないし25が更に好ましい。吸収がこれより大きくても、これより小さくても反射防止膜としては好ましくない。また、底面反射防止膜に対し要求される屈折率は、その上に設けられるホトレジスト材料の屈折率に依存する。底面反射防止膜の屈折率は、その上に設けられるレジスト層と一致するのが最も良いが、近いものであればよい。反射防止膜材料の光吸収特性は、有機発色団を含む単量体のモル光吸収特性及び共重合体中のモル比により決定されるため、有機発色団を有するモノマーのモルパーセントは、吸収特性を調整するために重要である。なお、一般式IIIまたはIVで表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体は、モノマーとして上記一般式I又はIIのモノマー成分を包含するものであり、また重合体の合成も上記一般式I又はIIで示される重合体と同様な方法により製造することができる。この場合、例えば上記反応式1又は2においては、mは0より大きい数であり、n及びoは0を含む数となる。

30

40

**【0028】**

これら重合体は、溶剤から分離された後再度適当な溶剤に溶解されて反射防止膜又は光吸収膜用組成物とすることができるし、合成の際に用いた溶剤が反射防止膜又は光吸収膜用組成物の溶剤として利用することができるものであれば、重合体を分離することなく、これを直接反射防止膜又は光吸収膜用組成物として用いることもできる。そのとき、反応終

50

了後の溶液は、直接ウエハなどの基板に塗布することもできる。本発明の反射防止膜又は光吸収膜用組成物は、例えば0.5及び0.2ミクロンフィルターを用いてろ過することにより、不溶性の微粒子を除去することが望ましい。このろ過された溶液は、例えば直接ウエハ等の基板の上に塗布され、その後50～250の温度でベーキングされて、反射防止膜又は光吸収膜とされる。

**【0029】**

反射防止膜又は光吸収膜を形成する場合、膜形成材料が溶剤に対し溶解性を有することも重要である。反射防止膜又は光吸収膜用組成物に用いられる溶剤は、フィルム形成性が良好であり、任意の添加成分である界面活性剤、可塑剤、架橋剤等の添加剤が溶解する限りにおいて本質的には何れのものでも用いることができるのであり、安全性溶剤が好ましいが、使用できる溶剤が安全性溶剤に限定されるわけではない。安全性、更には溶解性、沸点、フィルム形成性の観点から、溶剤としては、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)、エチルラクテート(EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン等が好ましいものとして挙げられる。これらの溶剤は1種或いは2種以上組み合わせて用いることができる。上記したように、本発明においては、反応式1及び2においてモノマーを適宜選択することにより、溶剤に対する溶解性を調整することができる。

**【0030】**

反射防止膜又は光吸収膜用組成物に、本発明の一般式I又はIIで表される共重合体を用いる場合、半導体基板上に均一で欠陥の無い反射防止膜又は光吸収膜を形成するため、必要に応じ更に界面活性剤、可塑剤、架橋剤、熱酸発生剤、本発明の共重合体以外の重合体などの添加剤が含有される。界面活性剤の例としては、弗素化された化合物又はシロキサン化合物があげられるが、使用できる界面活性剤がこれに限られるわけではない。また、重合体として一般式III及びIV又は一般式IVで表される繰り返し単位を有する重合体を用い、架橋剤及び任意成分として熱酸発生剤を用いる反射防止膜又は光吸収膜用組成物にも、更に必要に応じ界面活性剤、可塑剤、発明の共重合体以外の重合体などの添加剤を含有させることができる。架橋剤の使用により、ホトレジストとの非インターミキシング特性が良好で、フッティング、レジスト残膜残りの発生のない反射防止膜又は光吸収膜を形成しうる。なお、本発明の一般式I又はIIで表される共重合体は、重合体内に架橋性基を有しているため、ベーキング時フィルムマトリックスの架橋、縮合により、それ自体でも非インターミキシング特性、非フッティング特性等は良好である。また、架橋剤としては、例えば、ヘキサメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、1,2-ジヒドロキシ-N,N'-メトキシメチルスクシンイミド、1,2-ジメトキシ-N,N'-メトキシメチルスクシンイミド、テトラメトキシメチルグリコールウリル、N,N'-メトキシメチルウレアが、熱酸発生剤としては、例えばN-トリフルオロメチルスルホニルオキシフタルイミド、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシ-1,8-ナフタルイミド、N-メタンサルホニルオキシイソフタルアミド等が挙げられる。

**【0031】**

本発明の一般式I又はIIで表される共重合体に関しては、その共重合比は一般的には、mが10～50モル%であり、nが1～40モル%である。

**【0032】**

また、本発明の底面反射防止膜材料又は光吸収膜材料は、その上に塗布されるレジストがポジ型であってもネガ型であっても使用することができ、特に使用されるレジスト材料の種類は選ばない。このため、レジストとして従来公知のものは、いずれも使用することができ、そのいずれのものにおいても反射に起因する定在波、反射ノッチングなどのない画像、そして膜の硬化によりインターミキシング、光発生酸の拡散がない現像特性、解像度の高い画像を形成することができる。なお、レジストとしては、解像度などの観点から化学増幅型レジスト、キノンジアジドタイプのレジストが好ましいものとして挙げられる。露光は、100～450nmの波長の光を用いて行われる。

**【0033】**

## 【実施例】

以下実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0034】

以下の実施例においては、他に記載がないかぎり、次の適用例1に記載の方法により底面反射防止膜（BARC）が形成され、底面反射防止膜材料の評価が行われた。

## 【0035】

## 適用例1

底面反射防止膜材料を適当な溶剤に溶解して3重量%溶液とし、この溶液を、0.5及び0.2ミクロンフィルターを用いてろ過した後、200で60秒間ベーキングした後の膜厚が60nmとなるよう、4インチシリコンウエハ上に40秒間適当な回転速度でスピコートした。顕微鏡により塗膜に欠陥がないかどうか検査し、次いで膜の光学定数n（屈折率）とk（吸光係数）の値を、248nmの波長光を用いてエリプソメーターで測定した。

## 【0036】

これに続いて、40秒間適当な回転速度でスピコートすることにより、底面反射防止膜上に、ベーク後の膜厚が700nmのポジ型又はネガ型化学増幅遠紫外ホトレジスト、500nmのポジ型アルゴンフロライド（193nm）用レジスト、又は1000nmのポジ又はネガ型i線ノボラックレジストを各々塗布した。このレジストを110で、60秒ソフトベークし、遠紫外レジストの場合にはエキシマレーザ源を有するステッパーで、193nm用レジストの場合にはアルゴンフロライド光源を有するステッパーで、またi線レジストの場合にはi線ステッパーで線画像（ラインアンドスペース）を有するレチクルを用い露光した。露光に続いて、レジストを90でベークし、アルゴンフロライド用レジストの場合は、0.005Nの水酸化テトラメチルアンモニウム現像液を用い、それ以外のレジストの場合は、2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム現像液を用い、23で60秒間現像して、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンを、走査型電子顕微鏡を用いて検査し、線画像の解像度、定在波、反射ノッチング、フットイングを調べた。

## 【0037】

一方、底面反射防止膜材料のステップカバレッジを評価するために、パターン化されたウエハ上に、再度上記のごとく底面反射防止膜材料、レジストをこの順に塗布し、同様に処理し、これによって形成されたパターンを走査型電子顕微鏡により検査した。また、底面反射防止膜材料のエッチング速度は、酸素及びフッ化物ガスプラズマを用いて評価された。

## 【0038】

なお、評価の際に使用したレジストは次のものである。

化学増幅遠紫外ホトレジスト

ヘキスト社製 遠紫外用レジスト AZ-DX-1100P

193nm用ポジ型レジスト

三元共重合体 (仕込み割合)

t-ブチルメタクリレート 30

メタクリル酸 40

アダマンチルメタクリレート 30

Mw = 20,000

溶剤 (PGMEA) に対し、三元共重合体 20重量%

溶剤 (PGMEA) に対し、ビスシクロヘキシルジアゾメタン 1重量% i線ノボ

ラックレジスト

ヘキスト社製 i線レジスト AZ-7500

## 【0039】

また、本発明の共重合体を製造するためのモノマーは、次の参考例にしたがって製造され

た。

【0040】

参考例1 (N - (1 - アントラセン) - N' - (2 - メタクリロイルオキシエチル) 尿素の合成)

滴下漏斗及び温度計を取り付けた乾燥三口フラスコに、38.65 g (0.2モル)の1 - アミノアントラセンを装入し、200 gの乾燥テトラヒドロフラン中に溶解した。この溶液をアイスウォーターバスを用いて10℃に冷却し、この冷却溶液に、31.03 gの2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下漏斗から滴下した。2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの滴下後、液を室温(25℃)に戻し、24時間この温度で攪拌した。反応混合物は最初は均質溶液であり、イソシアネート基とアミノアントラセンの反応が進むにしたがって、溶液中に黄色の結晶生成物が現れた。この生成物をガラスフィルターでろ過し、少なくとも3回n - ヘキサンで洗滌し、真空下(1トール)、40℃で乾燥した。生成物は、180 ± 2℃の融点を有していた。収率は95%であった。これをIRとNMRにより同定した。生成物の赤外線スペクトルは、3341 cm<sup>-1</sup> (N - H)、1715 cm<sup>-1</sup> (C = O、エステル)及び1635 cm<sup>-1</sup> (C = O、尿素)にピークを示すとともに、出発原料であるメタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基を特徴付ける2278 cm<sup>-1</sup>のバンド吸収は見られなかった。また、生成物の<sup>1</sup>H - NMRスペクトルは、1.9 ppm (3H / -CH<sub>3</sub>)、3.3 (2H) 及び4.2 (2H) ppm (CH<sub>2</sub>)、5.7、6.1及び6.8 ppm [2H / CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)]、7.5 - 8.8 (9H / アントラセンH)にシグナルを示した。メタノール中で測定した248 nmでの化合物のモル吸収は、2.1 × 10<sup>4</sup>であった。

10

20

【0041】

参考例2 (N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 9 - メチルアントラセンカルバメートの合成)

滴下漏斗及び温度計を取り付けた乾燥三口フラスコに、41.65 g (0.2モル)の9 - ヒドロキシメチルアントラセン、0.126 gのジブチル錫ジラウレートを装入し、200 gの乾燥テトラヒドロフラン中に溶解した。この溶液をアイスウォーターバスを用いて10℃に冷却し、この冷却溶液に、31.03 g (0.2モル)の2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下漏斗から滴下した。2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの滴下後、液を室温(25℃)に戻し、24時間この温度で攪拌した。参考例1と異なり、反応混合物は反応中均質のままであった。この液を、THF / n - ヘキサン混合溶剤を用いて結晶化し、これをガラスフィルターでろ過し、少なくとも3回n - ヘキサンで洗滌し、真空下(1トール)、40℃で乾燥した。生成物は、125 ± 2℃の融点を有していた。収率は95%であった。これをIRとNMRにより同定した。生成物の赤外線スペクトルは、3323 cm<sup>-1</sup> (N - H)、1717 cm<sup>-1</sup> (C = O、エステル)及び1707 cm<sup>-1</sup> (C = O、カルバメート)にピークを示すとともに、出発原料であるメタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基を特徴付ける2278 cm<sup>-1</sup>のバンド吸収は見られなかった。また、生成物の<sup>1</sup>H - NMRスペクトルは、1.82 ppm (3H / -CH<sub>3</sub>)、3.3 (4H / CH<sub>2</sub>) 及び4.083 (2H) ppm (CH<sub>2</sub>)、5.6 - 6.1 ppm [2H / CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)]、7.3 - 8.7 (9H / アントラセンH)にシグナルを示した。メタノール中で測定した248 nmでの化合物のモル吸収は、9.9 × 10<sup>4</sup>であった。

30

40

【0042】

参考例3 (9 - アントラセンメチルメタクリレートの合成)

滴下漏斗、温度計及び還流冷却管を取り付けた乾燥三口フラスコに、87.5 g (0.42モル)の9 - アントラセンメタノール、500 mLのエチルアセテート、7.3 g (0.060モル)の4 - ジメチルアミノピリジンを装入した。この液に83 g (0.54モル)のメタクリル酸無水物を、攪拌下に1時間かけて滴下した。メタクリル酸無水物の添加完了後、反応混合物を60℃に加熱し、この温度で4時間攪拌した。この液を室温に冷却し、有機層をアルカリ水溶液で、次いで水で洗滌した。目的とする化合物は、有機層

50

の溶剤を蒸発することによって得られた。粗収率は80 g (73%)であった。これをIRとNMRにより同定した。生成物の赤外線スペクトルは、 $1717\text{ cm}^{-1}$  (C=O、エステル)にピークを示した。また、生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、1.82 ppm (s, 3H)、5.59 (s, 1H)、5.9 (s, 1H)、6.2 (s, 2H)、7.49 - 7.7 (m, 4H)、8.12 (m, 2H)、8.4 (m, 2H)、8.67 (s, 1H)にシグナルを示した。メタノール中で測定した248 nmでの化合物のモル吸収は、 $1.05 \times 10^5$ であった。

#### 【0043】

参考例4 (N-アントラセンメタクリルアミドの合成)

25 g (0.13モル)の1-アミノアントラセンを120 mLの酢酸エチルに溶解し、この液に0.61 g (0.005モル)の4-ジメチルアミノピリジンを加えた。このようにして作成した溶液に24.6 g (0.16モル)のメタクリル酸無水物を20分かけて滴下した。反応混合物を60°Cで4時間加熱した後冷却した。冷却により得られた黄色の沈殿物をろ過し、酢酸エチルで洗滌し、真空下で乾燥した。収率は18.6 g (60%)であった。メタノール中での化合物のモル吸収は、 $4.1 \times 10^4$ であった。

#### 【0044】

実施例1 (N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート及びグリシジルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜としての適用)

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、3.634 g (0.01モル)のN-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、2.844 g (0.02モル)のグリシジルメタクリレート、0.28 gの、 $\beta$ -アゾビス(イソブチロニトリル)及び70 gのテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を70°Cに加熱し、この温度で5時間窒素ガス流下で撹拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下(1トール)、室温で乾燥して、4.7 g (70%)の重合体を得た。この共重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから約54モル%のグリシジルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、32,242の重量平均分子量(Mw)及び13,652の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さなかったが、ベーキングの際のフィルムの硬化が十分でないことに起因する反射防止膜とレジストのインターミキシングが幾分観察された。これは、現像の際にレジストの残膜残りやフッティングの発生が幾分見られたことより推察される。そして、反射防止膜材料の248 nmでのn値とk値は、それぞれ1.49と0.51であり、エッチング速度は141 nm/分であった。なお、例えば、前述のヘキスト社製遠紫外用レジストAZ-DX-1100Pのエッチング速度は約80 nm/分である。

#### 【0045】

実施例2 (N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート及びグリシジルメタクリレートの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、3.634 g (0.01モル)のN-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、2.13 g (0.015モル)のグリシジルメタクリレート、1.98 g (0.015モル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレート、0.31 gの、 $\beta$ -アゾビス(イソブチロニトリル)及び70 gのテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を70°Cに加熱し、この温度で5時間窒素ガス流下で撹拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下(1トール)、室温で乾燥して、5.81 g (75%)

の重合体を得た。この共重合体は、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから約20モル%のグリシジルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、22,000の重量平均分子量(Mw)及び13,350の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反応性の水酸基とグリシジル単位の存在により架橋が起こり、反射防止膜とレジストとのインターミキシングは実施例1の反射防止膜材料に比べ減少しており、反射防止膜材料の248nmでのn値とk値は、それぞれ1.56と0.40であり、エッチング速度は144nm/分であった。

10

## 【0046】

実施例3 (N-(1-アントラセン)-N'-(2-メタクリロイルオキシエチル)尿素、2-ヒドロキシエチルメタクリレート及びグリシジルメタクリレートの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメートに代えてN-(1-アントラセン)-N'-(2-メタクリロイルオキシエチル)尿素を用いる他は同様にして、実施例2を繰り返して、三元共重合を行った。得られた三元共重合体は、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから約20モル%のグリシジルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、26,450の重量平均分子量(Mw)及び11,340の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の248nmでのn値とk値は、それぞれ1.56と0.43であり、エッチング速度は140nm/分であった。また、実施例2と同様、実施例1に比べインターミキシングは減少していた。

20

## 【0047】

実施例4 (N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート及びアリルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜としての適用)

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三つ口フラスコに、3.634g(0.01モル)のN-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、3.78g(0.03モル)のアリルメタクリレート、0.30gの、  
'-アゾビス(イソブチロニトリル)及び74gのテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を70 に加熱し、この温度で5時間窒素ガス流下で攪拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下(1トル)、室温で乾燥して、6.1g(82%)の重合体を得た。この共重合体は、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから約70モル%のアリルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、34,054の重量平均分子量(Mw)及び12,322の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、また反射防止膜材料の248nmでのn値とk値は、それぞれ1.58と0.43であり、エッチング速度は149nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

30

40

## 【0048】

実施例5 (N-(1-アントラセン)-N'-(2-メタクリロイルオキシエチル)尿素及びアリルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜としての適用)

N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメートに代え

50

てN - ( 1 - アントラセン ) - N ' - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) 尿素を用いる他は同様にして、実施例 4 を繰り返して、共重合を行った。得られた共重合体は、<sup>1</sup>H - NMR スペクトルから約 64 モル%のアリルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、30,000 の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び 13,455 の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有していた。この重合体を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) に溶解し (3 重量% 固体)、適用例 1 にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の 248 nm での n 値と k 値は、それぞれ 1.64 と 0.46 であり、エッチング速度は 139 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

10

## 【0049】

実施例 6 (N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメート、メチルメタクリレート及びアリルメタクリレートの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、3.634 g (0.01 モル) の N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメート、2.00 g (0.02 モル) のメチルメタクリレート、1.26 g (0.01 モル) のアリルメタクリレート、0.28 g の , ' - アゾビス (イソブチロニトリル) 及び 78 g のテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を 70 に加熱し、この温度で 5 時間窒素ガス流下で攪拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下 (1 トール)、室温で乾燥して、4.5 g (65%) の重合体を得た。この三元共重合体は、<sup>1</sup>H - NMR スペクトルから約 20 モル%のアリルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、23,650 の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び 9,265 の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有していた。この重合体を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) に溶解し (3 重量% 固体)、適用例 1 にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の 248 nm での n 値と k 値は、それぞれ 1.56 と 0.38 であり、エッチング速度は 148 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

20

30

## 【0050】

実施例 7 (N - アントラセンメタクリルアミド及びアリルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜としての適用)

N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメートに代えて N - アントラセンメタクリルアミドを用いる他は同様にして、実施例 4 を繰り返し、共重合を行った。得られた共重合体は、<sup>1</sup>H - NMR スペクトルから約 70 モル%のアリルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、35,000 の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び 19,455 の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有していた。この重合体を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) に溶解し (3 重量% 固体)、適用例 1 にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の 248 nm での n 値と k 値は、それぞれ 1.54 と 0.42 であり、エッチング速度は 141 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

40

## 【0051】

実施例 8 (N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメート、メチルメタクリレート及びジビニルベンゼンの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

50

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、3.634 g (0.01モル)のN-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、4.00 g (0.04モル)のメチルメタクリレート、0.65 g (0.005モル)のジビニルベンゼン(55% m及びp異性体)、0.33 gの、'-アゾビス(イソブチロニトリル)及び80 gのテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を70 に加熱し、この温度で5時間窒素ガス流下で撹拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下(1トール)、室温で乾燥して、4.14 g (50%)の重合体を得た。この三元共重合体は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから約7モル%のビニルベンゼン単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、15,322の重量平均分子量(Mw)及び9,822の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の248 nmでのn値とk値は、それぞれ1.57と0.39であり、エッチング速度は128 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

10

## 【0052】

実施例9 (N-(1-アントラセン)-N'-(2-メタクリロイルオキシエチル)尿素、メチルメタクリレート及びジビニルベンゼンの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

20

N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメートに代えてN-(1-アントラセン)-N'-(2-メタクリロイルオキシエチル)尿素を用いる他は同様にして実施例8を繰り返し、三元共重合を行った。得られた三元共重合体は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから約9モル%のビニルベンゼン単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、16,450の重量平均分子量(Mw)及び8,000の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の248 nmでのn値とk値は、それぞれ1.67と0.40であり、エッチング速度は132 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

30

## 【0053】

実施例10 (9-アントラセンメチルメタクリレート、メチルメタクリレート及びジビニルベンゼンの三元共重合及び底面反射防止膜としての適用)

N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメートに代えて9-アントラセンメチルメタクリレートを用いる他は同様にして実施例8を繰り返し、三元共重合を行った。得られた三元共重合体は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから約10モル%のビニルベンゼン単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、19,450の重量平均分子量(Mw)及び8,600の数平均分子量(Mn)を有していた。この重合体を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)に溶解し(3重量%固体)、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の248 nmでのn値とk値は、それぞれ1.57と0.39であり、エッチング速度は130 nm/分であった。また、インターミキシングは発生しなかった。

40

## 【0054】

以上の実施例1~10のように共重合体中にエポキシ基や二重結合を有するコモノマーを用いると、ベーキング後の反射防止膜が架橋により硬化するため、レジストとの間にイン

50

ターミキシングも発生せず、これにより現像時のレジストのフッティングや残膜残りもなくなった。また、これらのステップカバレッジも市販品と同等以上の良好なものであり、貯蔵安定性も良好であった。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 1 ( N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメート及びメチルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜組成中での共重合体の使用 )

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、 3 . 6 3 4 g ( 0 . 0 1 モル ) の N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメート、 4 . 0 0 g ( 0 . 0 4 モル ) のメチルメタクリレート、 0 . 2 3 g の , 10  
' - アゾビス ( イソブチロニトリル ) 及び 6 0 g のテトラヒドロフランを入れ、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を 7 0 に加熱し、この温度で 5 時間窒素ガス流下で撹拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体を n - ヘキサン中で再沈澱した。得られた白色粉末を真空下 ( 1 トール ) 、室温で乾燥して、 4 g ( 8 6 % ) の重合体を得た。この共重合体は、 <sup>1</sup>H - NMR スペクトルから約 7 5 モル % のメチルメタクリレート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、 3 3 , 7 0 0 の重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 及び 1 2 , 9 0 0 の数平均分子量 ( M<sub>n</sub> ) を有していた。この重合体を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 ) に溶解し ( 3 重量 % 固体 ) 、適用例 1 にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行なった。レジストと反射防止膜材料とのインターミキシングが観察された。次に、 0 . 9 g の同共重合体、 0 . 1 8 g のニカラック ( n i k a l a c , 三和ケミカル社製のヘキサメチルメラミンの商品名 ) 架橋剤及び 0 . 0 1 8 g の熱酸発生剤、 P I - 1 0 5 ( N - メタンシルホニルオキシイソフタルアミド、みどり化学社製 ) を 3 0 m L の P G M E A に溶解し、この溶液を適用例 1 に記載の方法により反射防止膜として塗布した。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、また反射防止膜材料の 2 4 8 n m での n 値と k 値は、それぞれ 1 . 5 8 と 0 . 4 0 であり、エッチング速度は 1 3 8 n m / 分であった。架橋剤、熱酸発生剤の添加によりインターミキシングも発生しなくなった。 20

【 0 0 5 6 】

実施例 1 2 ( N - ( 1 - アントラセン ) - N ' - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) 尿素及びメチルメタクリレートの共重合及び底面反射防止膜組成中でのこの共重合体の使用 ) 30

N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカルバメートに代えて N - ( 1 - アントラセン ) - N ' - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) 尿素を用いる他は同様にして実施例 1 1 を繰り返す、共重合体及び共重合体を用いる反射防止膜組成を製造した。重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、 2 3 , 7 0 0 の重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 及び 9 , 0 0 0 の数平均分子量 ( M<sub>n</sub> ) を有していた。この重合体を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 ) ( 3 重量 % 固体 ) に溶解し、適用例 1 に記載のようにして反射防止膜材料として塗布した。レジストと反射防止膜材料とのインターミキシングが観察された。次の工程で、 0 . 9 g の共重合体、 0 . 1 8 g のニカラック ( n i k a l a c , 三和ケミカル社製のヘキサメチルメラミンの商品名 ) 架橋剤及び 0 . 0 1 8 g の熱酸発生剤、 P I - 1 0 5 ( N - メタンシルホニルオキシイソフタルアミド、みどり化学社製 ) を 3 0 m L の P G M E A に溶解し、適用例 1 にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行なった。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、反射防止膜材料の 2 4 8 n m での n 値と k 値は、それぞれ 1 . 5 9 と 0 . 4 2 であり、エッチング速度は 1 3 6 n m / 分であった。架橋剤、熱酸発生剤の添加によりインターミキシングも発生しなくなった。 40

【 0 0 5 7 】

実施例 1 3 ( N - ( 2 - メタクリロイルオキシエチル ) - 9 - メチルアントラセンカル 50

バメート及び2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテートの共重合及び底面反射防止膜組成中での共重合体の使用)

冷却管、窒素ガス導入管及び窒素ガス排出管を設けた三口フラスコに、3.634 g (0.01モル)のN-(2-メタクリロイルオキシエチル)-9-メチルアントラセンカルバメート、2.142 g (0.01モル)の2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート、0.23 gの、'-アゾビス(イソブチロニトリル)及び60 gのテトラヒドロフランを装入し、内容物を乾燥した窒素ガスでパージした。反応混合物を70 に加熱し、この温度で5時間窒素ガス流下で攪拌した。反応終了後室温に冷却し、形成された重合体をイソプロパノール中で再沈澱した。得られた白色粉末を、真空下(1ートル)、室温で乾燥して、5 g (87%)の重合体を得た。この共重合体は、<sup>1</sup>H-NMR 10  
スペクトルから、約45モル%の2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート単位を有するものであることが判った。また、この重合体は、ポリスチレンを標準に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定の結果、23,700の重量平均分子量(Mw)及び12,900の数平均分子量(Mn)を有していた。0.9 gの共重合体、0.18 gのニカラック(nikalac、三和ケミカル社製のヘキサメチルメラミンの商品名)架橋剤及び0.018 gの熱酸発生剤、PI-105(N-メタンシルホニルオキシイソフタルアミド、みどり化学製)を30 mLのPGMEAに溶解し、適用例1にしたがって反射防止膜を形成し、底面反射防止膜材料の評価を行った。プロファイルは光の反射と散乱に起因する定在波は示さず、また反射防止膜材料の248 nmでのn値とk値は、それぞれ1.54と0.35であり、エッチング速度は143 nm/分であっ 20  
た。架橋剤、熱酸発生剤の添加によりインターミキシングも発生しなくなった。

【0058】

なお、実施例11~13の反射防止膜についてのステップカバレッジは、いずれも市販品と同等以上であり、良好であった。

【0059】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の重合体は100~450 nmの露光波長に対し良好な光吸収性を示し、この共重合体を含有する本発明の反射防止膜又は光吸収膜組成物は、照射光の基板からの反射防止効果が高いため定在波、反射ノッチングの問題はなく、また共重合体は架橋性基を有するため、ベーキングにより膜の架橋、硬化がおり、反射防止膜等への光発生酸の拡散、レジストと反射防止膜等とのインターミキシングが防止でき、フッティングや現像時の残膜がなく、更に保存安定性、ステップカバレッジ性も優れている。このため、高解像度、高精度のレジストパターンを容易に形成することができ、特に高集積度の集積回路の製造に大きく寄与するものである。 30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 8 F 220/34</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/34
<i>C 0 8 F 220/54</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/54
<i>C 0 8 F 246/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 246/00
<i>C 0 8 F 212/36</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 212/36

- (72)発明者 ゲオルグ・バプロウスキ  
埼玉県川越市南台 1 - 3 - 2 クラリアント ジャパン 株式会社内
- (72)発明者 木村 健  
静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社内
- (72)発明者 田中 初幸  
静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社内

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開昭 5 8 - 1 0 3 5 1 2 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 3 4 6 4 7 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 2 6 5 3 6 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 2 4 2 9 5 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 1 8 6 3 1 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 5 8 4 5 3 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00-7/42  
C08F 212/36  
C08F 220/10  
C08F 220/34  
C08F 220/54  
C08F 246/00  
C09D 5/00