

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4288776号
(P4288776)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int. Cl. F I
CO9D 161/18 (2006.01) CO9D 161/18
GO3F 7/11 (2006.01) GO3F 7/11 503
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 574
 CO8L 61/18 (2006.01) CO8L 61/18
 CO8G 10/02 (2006.01) CO8G 10/02

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-220429
 (22) 出願日 平成11年8月3日(1999.8.3)
 (65) 公開番号 特開2001-40293(P2001-40293A)
 (43) 公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)
 審査請求日 平成17年9月16日(2005.9.16)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100084308
 弁理士 岩見谷 周志
 (72) 発明者 河口 和雄
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 齋藤 明夫
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 大田 芳久
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

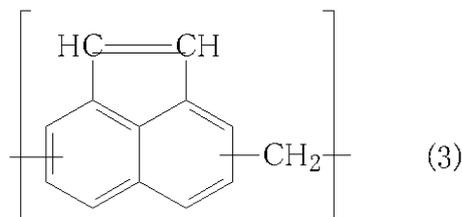
(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繰返し単位として下記式(3)で示される構造単位を有する重合体および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【化1】



【請求項2】

さらに、硬化剤を含有することを特徴とする請求項1記載の反射防止膜形成組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスにおける微細加工に有用で、特に集積回路素子の製造に好適な反射防止膜形成組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造方法においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでいる。このリソグラフィプロセスにおいては、レジスト組成物を基板上に塗布し、縮小投影露光装置（ステッパー）によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金やアルミニウム-シリコン-銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の基板は、照射した放射線を表面で反射してしまう。その影響で、レジストパターンにハレーションが生じ、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。

【0003】

この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下に基板から反射した放射線を吸収する性質のある反射防止膜を形成する方法が提案されている。このような反射防止膜としては、まず、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成されるチタン膜、二酸化チタン膜、チッ化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、または -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかつたり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別の装置を必要とする等の欠点があった。この無機系反射防止膜の欠点を解決するために、特開昭59-93448号公報には、ポリアミド酸（共）重合体またはポリスルホン（共）重合体と染料からなる有機系反射防止膜が提案されている。この反射防止膜は、導電性が無く、また適当な溶剤に溶解するので、特別の装置を必要としないで、レジストと同様に溶液状態で基板上に塗布できるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリアミド酸（共）重合体またはポリスルホン（共）重合体と染料からなる反射防止膜は、染料の添加量が制約されるためにハレーションや定在波を十分に防止できず、またレジストと僅かながら混じり合う（これは、インターミキシングと呼ばれる）ため、抜け不良、裾引きといったレジストパターン形状の劣化を招くという問題がある。そこで本発明の目的は、前記従来の諸問題を克服し、反射防止効果が高く、インターミキシングを生じることのない、解像度および精度等に優れたレジストパターンを形成する反射防止膜形成用組成物、並びにレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

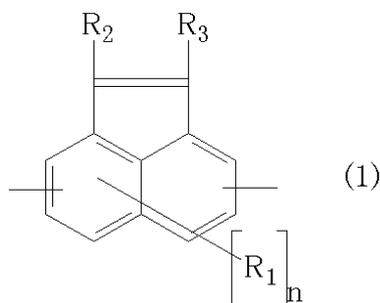
本発明者らは鋭意検討を重ねることにより、アセナフチレンをモノマー単位として含有する重合体が、エキシマレーザー光に対する高い吸光度と、従来の下層反射防止膜と比較して高い屈折率を有することを発見し、本発明に至った。

【0006】

即ち、本発明は、上記の目的を達成するものとして、下記式（1）で示される二価の基を有する重合体および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物を提供するものである。

【0007】

【化2】



10

20

30

40

50

[ここで、 R_1 は一価の原子又は基であり、 n は0～4の整数であり、ただし、 n が2～4のときには複数の R_1 は同一でも異なってもよい。 R_2 、 R_3 は独立に一価の原子もしくは基である。]

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

基本重合体：

前記の一般式(1)で表される二価の基を有する重合体(以下、重合体(A)という)は、本発明の組成物の基本的成分である。

【0010】

一般式(1)において、 R_1 は一価の原子又は基であり、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニル基、アシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、メルカプト基等を挙げることができる。アルキル基としては炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。アルケニル基としては炭素原子数2～6の直鎖状または分岐鎖状アルケニル基が好ましく、例えばビニル、アリル等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素を好ましいものとして挙げることができる。また、アシル基としては炭素原子数1～6の脂肪族または芳香族アシル基が好ましく、例えばアセチル基等が挙げられる。アミノ基としては第一級アミノ基が好ましい。

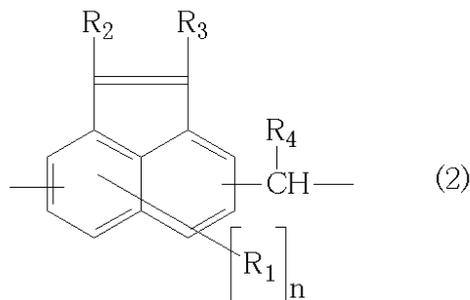
【0011】

R_2 及び R_3 は、一価の原子もしくは基であり、一価の原子及び基としては、水素原子および上記で R_1 に関して例示したものと同様のものを例示することができる。

重合体(A)の具体例としては、例えば下記一般式(2)で示される構造を有する重合体が挙げられる。

【0012】

【化3】



[ここで、 R_1 ～ R_3 及び n は、式(1)で定義したとおりであり、 R_4 は、水素原子または1価の有機基を示す。]

【0013】

ここで、 R_4 で示される1価の有機基としては、例えば炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基；炭素原子数2～6の直鎖状または分岐鎖状のアルケニル基；炭素原子数4～10を有する脂環式基；炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基；4～10員のヘテロ環式基が挙げられる。

前記アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

前記アルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基等が挙げられる。

前記脂環式基としては、例えばシクロヘキシル基等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

前記ヘテロ環式基としては、例えばフルフリル基が挙げられる。

【0014】

重合体(A)は、例えばアセナフチレン類とアルデヒド類との縮合反応生成物として得ることができる。この合成反応はアセナフチレン類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下、加熱することにより行われる。

【0015】

上記の合成に用いられるアセナフチレン類としては、例えば、アセナフチレン；1 メチルアセナフチレン、3 メチルアセナフチレン、4 メチルアセナフチレン、5 メチルアセナフチレン、1 エチルアセナフチレン、3 エチルアセナフチレン、4 エチルアセナフチレン、5 エチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン類；1 クロロアセナフチレン、3 クロロアセナフチレン、4 クロロアセナフチレン、5 クロロアセナフチレン、1 ブロモアセナフチレン、3 ブロモアセナフチレン、4 ブロモアセナフチレン、5 ブロモアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン類；1 ニトロアセナフチレン、3 ニトロアセナフチレン、4 ニトロアセナフチレン、5 ニトロアセナフチレン等のニトロアセナフチレン類；1 アミノアセナフチレン、3 アミノアセナフチレン、4 アミノアセナフチレン、5 アミノアセナフチレン等のアミノアセナフチレン類；1 フェニルアセナフチレン、3 フェニルアセナフチレン、4 フェニルアセナフチレン、5 フェニルアセナフチレン等のフェニルアセナフチレン類；1 メルカプトアセナフチレン、3 メルカプトアセナフチレン、4 メルカプトアセナフチレン、5
メルカプトアセナフチレン等のメルカプトアセナフチレン類；1 ヒドロキシアセナフチレン、3 ヒドロキシアセナフチレン、4 ヒドロキシアセナフチレン、5 ヒドロキシアセナフチレン等のヒドロキシアセナフチレン類；アセナフチレン-1 カルボン酸、アセナフチレン-3 カルボン酸、アセナフチレン-4 カルボン酸、アセナフチレン-5
カルボン酸等のアセナフチレンカルボン酸類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0016】

上記の合成に用いられるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類；アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類；フルフラール等のヘテロ環式アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ナフタルアルデヒド、アントラアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられ、特に好ましくはホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドである。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。上記合成において、アルデヒド類の使用量はアセナフチレン類100重量部に対し通常1~10,000重量部である。

【0017】

重合体(A)は、アセナフチレン類と他の芳香族炭化水素類との共縮合重合体であってもよい。この場合、前記合成反応においてアセナフチレン類とともに当該他の芳香族類を反応成分として使用する。

この場合の重合体(A)の合成は、より具体的には、上記アセナフチレン類と他の芳香族類とアルデヒド類とを混合し、酸触媒の存在下、無溶剤あるいは溶剤中で加熱することにより行われる。

【0018】

他の芳香族類としては、アセナフチレン類と共縮合重合しうる芳香族類ならばいずれも用いることができる。例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン等の無置換芳香族炭化水素類；トルエン、m キシレン、p キシレン、1 メチルナフタレン等のアルキル置換芳香族炭化水素類；フェノール、クレゾール、1 ナフトール、ビスフェノール類、多価フェノール類等のヒドロキシ置換芳香族炭化水素類；安息香酸、1 ナフタレンカルボン酸、9 アントラセンカルボン酸等のカルボキシル置換芳香族炭化水素類；アニリン等のアミノ置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、プロ

10

20

30

40

50

モベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

上記合成で他の芳香族類及びアルデヒド類の使用量は、それぞれアセナフチレン類100重量部に対し通常、10,000重量部以下、及び1~1,000重量部である。

【0019】

重合体(A)の合成で用いられる酸触媒としては、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類；蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、アセナフチレン類100重量部に対して、0.001~10,000重量部、好ましくは、0.01~1,000重量部である。

10

【0020】

以上の合成反応は、無溶剤でも行われるが、通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば全て使用することができる。例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ系樹脂等の、アルデヒド類を原料とする樹脂に使用されている溶剤が使用できる。具体的には、後述する本発明の組成物に使用する溶剤の他、テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル類が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えば蟻酸のような液状のものであるならば、溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

【0021】

重合体(A)を合成する際の反応温度は、通常、40~200である。反応時間は、反応温度によって種々選択されるが、通常、30分~72時間である。

20

以上のようにして得られる重合体(A)の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、「Mw」という)で、通常、500~10,000、好ましくは1,000~5,000である。

【0022】

溶剤：

本発明の組成物には重合体(A)の他に溶剤が含まれる。この溶剤としては、前述及び後述する組成物の成分を溶解しうる溶剤、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

30

【0023】

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸n-イソブチル等の乳酸エステル類；

40

【0024】

ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、

50

酢酸 n - アミル、酢酸イソアミル、酢酸 n - ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n - ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

【0025】

メチルエチルケトン、メチル n - アミルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N - メチルホルムアミド、N、N - ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類； γ - ブチロラクトン等のラクトン類等を適宜選択して使用する。これらのうち、好ましい溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、メチル n - アミルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン等が挙げられる。これらの溶剤は、1 種単独でまたは2 種類以上を混合して使用される。

【0026】

溶剤の配合量は、得られる組成物の固形分濃度が、通常 0 . 0 1 ~ 7 0 重量% 程度、好ましくは 0 . 0 5 ~ 6 0 重量%、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 重量% となる範囲である。

【0027】

その他の成分：

本発明の組成物には、本発明の所望の効果を損なわない限り、必要に応じて硬化剤、バインダー樹脂及び各種添加剤を配合することができる。

【0028】

< 硬化剤 >

硬化剤は、例えば、本発明の組成物を半導体基板に塗布して得られる反射防止膜と、その上に塗布、形成されるレジスト膜との間でインターミキシングが起こることを防止する役割を果たす。

【0029】

硬化剤としては、種々の硬化剤を使用することができ、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート等のジイソシアナート類；エピコート 8 1 2、同 8 1 5、同 8 2 6、同 8 2 8、同 8 3 4、同 8 3 6、同 8 7 1、同 1 0 0 1、同 1 0 0 4、同 1 0 0 7、同 1 0 0 9、同 1 0 3 1（商品名、油化シェルエポキシ製）、アラルダイト 6 6 0 0、同 6 7 0 0、同 6 8 0 0、同 5 0 2、同 6 0 7 1、同 6 0 8 4、同 6 0 9 7、同 6 0 9 9（商品名、チバガイギー製）、DER 3 3 1、同 3 3 2、同 3 3 3、同 6 6 1、同 6 4 4、同 6 6 7（商品名、ダウ製）等のエポキシ化合物類；サイメル 3 0 0、同 3 0 1、同 3 0 3、同 3 5 0、同 3 7 0、同 7 7 1、同 3 2 5、同 3 2 7、同 7 0 3、同 7 1 2、同 7 0 1、同 2 7 2、同 2 0 2、マイコート 5 0 6、同 5 0 8（商品名、三井サイアナミッド製）等のメラミン系硬化剤、サイメル 1 1 2 3、同 1 1 2 3 - 1 0、同 1 1 2 8、マイコート 1 0 2、同 1 0 5、同 1 0 6、同 1 3 0（商品名、三井サイアナミッド製）等のベンゾグアナミン系硬化剤；サイメル 1 1 7 0、同 1 1 7 2（商品名、三井サイアナミッド製）等のグリコールウリル系硬化剤等が挙げられる。

【0030】

10

20

30

40

50

硬化剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分 100 重量部当たり、通常、5,000 重量部以下、好ましくは、1,000 重量部以下である。

【0031】

<バインダー樹脂>

バインダー樹脂としては、種々の熱可塑性及び熱硬化性の合成樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、ポリ1-ヘプテン、ポリ1-オクテン、ポリ1-デセン、ポリ1-ドデセン、ポリ1-テトラデセン、ポリ1-ヘキサデセン、ポリ1-オクタデセン、ポリビニルシクロアルカン等の - オレフィン重合体；ポリ1,4-ペンタジエン、ポリ1,4-ヘキサジエン、ポリ1,5-ヘキサジエン、ポリ1,7- α -クロルアクロレイン等の、 - 不飽和アルデヒド重合体類；ポリメチルビニルケトン、ポリ芳香族ビニルケトン、ポリ環状ビニルケトン等の、 - 不飽和ケトン重合体類；ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸の塩類、ポリ(メタ)アクリル酸のエステル、ポリ(メタ)アクリル酸のハロゲン化物等の、 - 不飽和酸誘導体の重合体類；ポリ(メタ)アクリル酸無水物、ポリ無水マレイン酸等の、 - 不飽和酸無水物の重合体類；ポリメチレンマロン酸ジエステル、ポリイタコン酸ジエステル等の不飽和多塩基酸エステル重合体類；ポリソルビン酸エステル、ムコン酸エステル等のジオレフィン酸エステル重合体類；ポリアクリル酸チオエステル、メタクリル酸チオエステル、 - クロルアクリル酸チオエステル等の、 - 不飽和酸チオエステル重合体類；ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体の重合体類；ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド等のアクリルアミド誘導体の重合体類；スチリル金属化合物重合体類；ポリビニルオキシ金属化合物類；ポリイミン類；ポリフェニレンオキシド、ポリ1,3-ジオキソラン、ポリオキシラン、ポリテトラヒドロフラン、ポリテトラヒドロピラン等のポリエーテル類；ポリスルフィド類；ポリスルホンアミド類；

【0032】

ポリペプチド類；ナイロン66、ナイロン1~ナイロン12等のポリアミド類；脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂環族ポリエステル、ポリ炭酸エステル、アルキド樹脂等のポリエステル類；ポリ尿素類；ポリスルホン類；ポリアジン類；ポリアミン類；ポリ芳香族ケトン類；ポリイミド類；ポリベンゾイミダゾール類；ポリベンゾオキサゾール類；ポリベンゾチアゾール類；ポリアミノトリアゾール類；ポリオキサジアゾール類；ポリピラゾール類；ポリテトラゾール類；ポリキノキサリン類；ポリトリアジン類；ポリベンゾオキサジノン類；ポリキノリン類；ポリアントラゾリン類等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは2種類以上を混合して使用できる。これらバインダー樹脂の配合量は、重合体(A)100重量部当り、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0033】

バインダー樹脂としては、その他に、レジストとのインターミキシングを防止するために、基板に塗布後、加熱により硬化して溶剤に不溶となる熱硬化性樹脂も好ましく用いられる。

【0034】

このような熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノ系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは2種類以上を混合して使用できる。

【0035】

<他の添加剤>

その他の添加剤としては、例えば、放射線吸収剤、界面活性剤、酸発生剤等を挙げることができる。

【0036】

放射線吸収剤としては、各種の放射線吸収性を有する化合物を使用することができ、例えば油溶性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール

10

20

30

40

50

系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4、4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234（商品名、チバガイギー製）、チヌビン1130（商品名、チバガイギー製）等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノ誘導体等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの放射線吸収剤は一種単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。放射線吸収剤の配合量は、反射防止膜形成組成物の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは、50重量部以下である。

【0037】

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーであるKP341（商品名、信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体であるポリフロ-No.75、同No.95（商品名、共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352（商品名、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F172、同F173（商品名、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93（商品名、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（商品名、旭硝子製）等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。界面活性剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは、10重量部以下である。

【0038】

前記酸発生剤としては、光酸発生剤および熱酸発生剤を使用することができ、これらは併用することができる。

【0039】

光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロn-ブタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0040】

ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジ

10

20

30

40

50

メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 シアノ - 1 ナフチル - ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 ニトロ - 1 ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 エトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 メトキシメトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 エトキシメトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (1 - メトキシエトキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (2 - メトキシエトキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - n - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【 0 0 4 1 】

4 - i - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - n - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類；フェニル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、メトキシフェニル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、ナフチル - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；

【 0 0 4 2 】

1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラベンゾフェノンの 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス (フェニルスルホニル) メタン等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル - 9 , 1 0 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ [2 , 2 , 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボジイミド、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1 , 8 - ナフトレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

【 0 0 4 3 】

前記熱酸発生剤としては、例えば 2 , 4 , 4 , 6 - テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2 - ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

【 0 0 4 4 】

これら酸発生剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分 1 0 0 重量部当たり、通常、5 0 0 重量部以下、好ましくは、0 . 1 重量部以上 1 0 0 0 重量部以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

さらにその他の添加剤として保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を挙げることできる。

【 0 0 4 6 】

組成物の使用法：

本発明の組成物は、半導体基板上にレジストパターンを形成する際に反射防止膜を形成するのに用いられる。具体的には、例えば、次のように使用される。即ち、通常、レジストパターン形成方法は、1) 基板上に本発明の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をベークして反射防止膜を形成する工程、2) 該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、得られた塗膜をベークしてレジスト膜を形成する工程、3) 該レジスト膜を露光用マスクを介して放射線に選択的に露光する工程、4) 露光したレジスト膜を現像する工程、及び5) 反射防止膜をエッチングする工程を含む。

10

【 0 0 4 7 】

第1工程で形成される反射防止膜の膜厚は、例えば100～5,000オングストロームであり、組成物は例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により塗布される。次いで、ベークして反射防止膜組成物を熱硬化させる。この際のベーク温度は、例えば90～350程度である。基板としては、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

第2工程では、該反射防止膜上に得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように塗布し、プレベークして得られた塗膜中の溶剤を揮発させてレジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調製される。通常、30～200程度、好ましくは、50～150である。

20

【 0 0 4 9 】

レジストを反射防止膜上に塗布する際には、レジストを適当な溶液に固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して組成物溶液を調製し、これを回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。

【 0 0 5 0 】

上で使用されるレジストとしては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト組成物等を挙げることができる。

30

【 0 0 5 1 】

第3工程で露光に用いられる放射線としては、使用するレジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。これらの放射線のうち、好ましいのは、遠赤外線であり、特に、KrFエキシマレーザー(248nm)及びArFエキシマレーザー(193nm)が本発明の組成物には好適に用いられる。

【 0 0 5 2 】

次いで第4工程で、露光後のレジストを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを得る。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後、現像前にベークングを行ってもよい。

40

【 0 0 5 3 】

最後に第5工程で、レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて反射防止膜の乾式エッチングを行い、基板加工用のレジストパターンを得る。

【 0 0 5 4 】

この工程で使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモ

50

ニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げるができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。

【0055】

【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。ただし、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。以下の説明において「部」は特記しない限り「重量部」を意味する。

以下の合成例において、得られた樹脂のMwは、東ソー社製GPCカラム(G2000HXL:2本、G3000HXL:1本)を用い、流量:1.0ml/分、溶出溶剤:テトラヒドロフラン、カラム温度:40の分析条件で、単分散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法(検出器:示差屈折計)により測定した。

反射防止膜形成組成物の性能評価は、下記の要領で行った。

【0056】

光学特性測定:8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物をスピコートしたのち、ホットプレート上で345で120秒間ベークして膜厚0.1 μ mの反射防止膜を形成した。KLA-TENCOR社製分光エリプソメータUV-1280Eを用いて、248nmにおける屈折率(n値)および吸光度(k値)を測定した。また、SOPRA社製分光エリプソメータMOSS-ESVG DEEP UVを用いて、193nmにおけるn値とk値を測定した。

【0057】

KrF用ポジ型レジストパターンの形成:

8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物を膜厚600の膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で345 120秒間ベークして反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上にKrF用レジスト溶液(商品名KRFM20G,ジェイエスアール(株)製)を膜厚0.61 μ mのレジスト膜が得られるようにスピコートしたのち、140のホットプレート上で1分間ベークし、レジスト膜を形成した。次いで、(株)ニコン製ステッパーNSR2005EX12B(波長248nm)を用いて、0.22 μ m幅のラインアンドスペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間(以下「最適露光時間」という。)だけ露光を行った。次いで、140のホットプレート上で、90秒間ベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。

【0058】

ArF用ポジ型レジストパターンの形成:

8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜組成物を膜厚600の膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で345で120秒間ベークして反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上に後述する参考例1で得られたArF用レジスト溶液を膜厚0.5 μ mのレジスト膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で130で90秒間ベークし、レジスト膜を形成した。次いで、ISI社製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.60、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光を行った。次いで、ホットプレート上にて130で90秒間ベークを行ったのち、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。

【0059】

インターミキシング防止効果:前述した条件に従って、反射防止膜およびレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。レジスト膜の現像後に残った部分と反射防止膜との接点

10

20

30

40

50

におけるレジスト膜の裾引きの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0060】

定在波防止効果：前述した条件に従って、反射防止膜およびレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。その後、レジスト膜への定在波の影響の有無を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0061】

参考例1 (ArF用レジスト溶液の調製)

還流管を装着したセパラブルフラスコに、窒素気流下で、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン29部、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン10部、無水マレイン酸18部、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジアクリレート4部、t-ドデシルメルカプタン1部、アゾビスイソブチロニトリル4部および1,2-ジエトキシエタン60部を仕込み、70℃で6時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のn-ヘキサン/i-プロピルアルコール(重量比=1/1)混合溶液中に注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を同一混合溶媒で数回洗浄したのち、真空乾燥して、下記式(a)、(b)および(c)の各式で表される繰返し単位の含有率がそれぞれ64モル%、18モル%および18モル%であり、Mwが27,000の共重合体を、収率60%で得た。

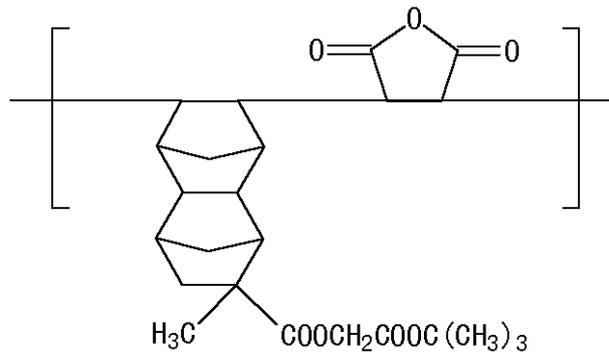
10

得られた共重合体80部、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート1.5部、トリ-n-オクチルアミン0.04部をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート533部に溶解し、ArFレジスト溶液を調製した。

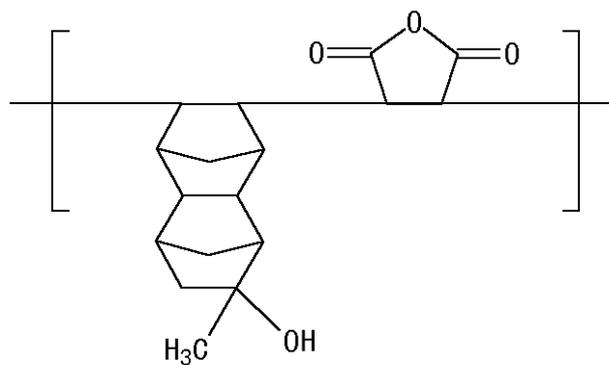
20

【0062】

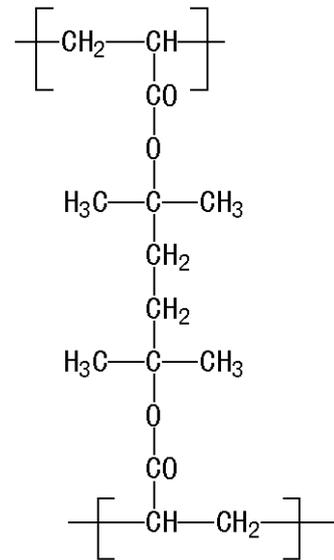
【化4】



(a)



(b)



(c)

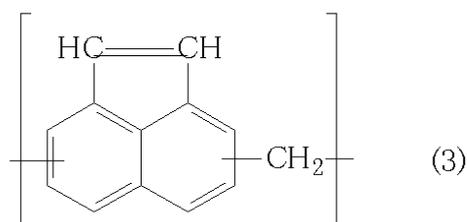
【 0 0 6 3 】

合成例 1 (アセナフチレン樹脂の合成)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、アセナフチレン 100 部、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 6 部、およびパラホルムアルデヒド 50 部を、トルエン 97 部とジオキサン 65 部とからなる混合溶剤に溶解し、120 で 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を多量のイソプロパノール中に投入し、沈殿した樹脂をろ過により採取した。40 で減圧乾燥し、アセナフチレン樹脂を得た。得られた樹脂は、 $M_w 2,000$ (ポリスチレン換算) で、 ^1H-NMR の結果から、下記式(3)で表される構造を有する重合体が確認された。

【 0 0 6 4 】

【化 5】



【 0 0 6 5 】

実施例 1

合成例 1 で調製したアセナフチレン樹脂 3 部およびビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート 0.15 部を、シクロヘキサノン 97 部に溶解し、得られた溶液を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。

10

20

30

40

50

。次いで、得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

実施例 2

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネートをトリフェニルスルフォニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホネートとした以外は実施例 1 と同様にして反射防止膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

実施例 3

合成例 1 で得られたアセナフチレン樹脂1.5部、グリコールウリル系硬化剤（商品名：ニカラックN 2702、（株）三和ケミカル社製）1.5部、およびビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート0.15部を、2-ヘプタノン97部に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0066】

比較例 1

反射防止膜形成組成物を用いなかったこと以外は実施例 1 ~ 3 と同様に性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0067】

【表 1】

	光学特性 (248nm)		光学特性 (193nm)		定在波の影響		インターミキシングの 有無	
	n 値	k 値	n 値	k 値	K r F	A r F	K r F	A r F
実施例 1	2.10	0.35	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 2	2.10	0.35	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 3	2.00	0.30	1.40	0.40	無し	無し	無し	無し
比較例 1	—	—	—	—	有り	有り	有り	有り

【0068】

【発明の効果】

本発明の反射防止膜形成用組成物を用いて形成した反射防止膜は、反射防止効果が高く、かつレジストとインターミキシングを生じることが無いため、ポジ型およびネガ型レジストと協働して、解像度、精度等に優れたレジストパターンをもたらすことができる。したがって、本発明の反射防止膜形成用組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平06-084789(JP,A)

特開2000-143937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D

G03F

H01L21/027

CA(STN)

REGISTRY(STN)