

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4247643号
(P4247643)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	574

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-511038 (P2006-511038)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成17年3月15日 (2005. 3. 15)		日産化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/004554		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(87) 国際公開番号	W02005/088398	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		弁理士 萼 経夫
審査請求日	平成19年10月22日 (2007. 10. 22)	(74) 代理人	100104145
(31) 優先権主張番号	特願2004-73905 (P2004-73905)		弁理士 宮崎 嘉夫
(32) 優先日	平成16年3月16日 (2004. 3. 16)	(74) 代理人	100104385
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 加藤 勉
前置審査		(74) 代理人	100109690
			弁理士 小野塚 薫
		(74) 代理人	100131266
			弁理士 ▲高▼ 昌宏

最終頁に続く

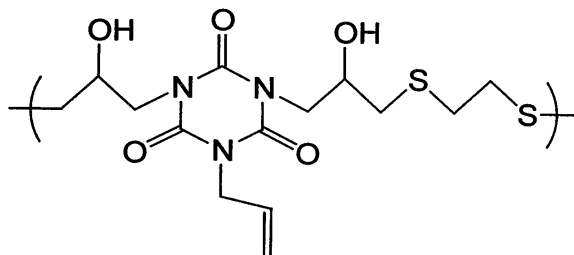
(54) 【発明の名称】 硫黄原子を含有する反射防止膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

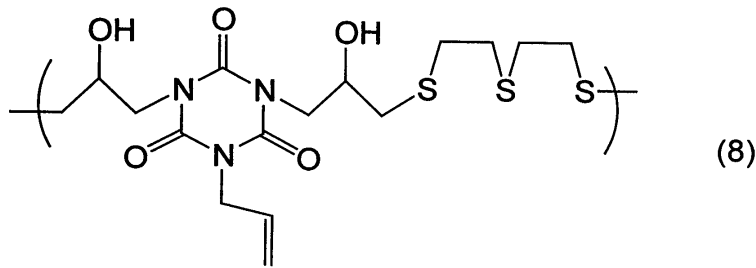
固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を9～29質量%有するポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、下記(7)、(8)又は(9)で表される繰り返しの単位構造を有する、反射防止膜形成組成物。

【化1】



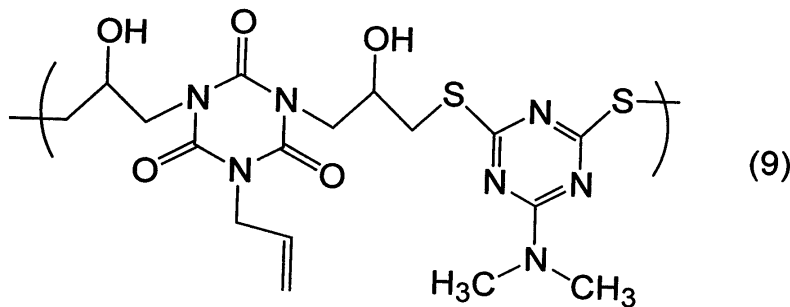
(7)

【化 2】



10

【化 3】



20

【請求項 2】

固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が 8 ~ 23 質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を 9 ~ 29 質量% 有するポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、少なくとも二つのチオール基を有する化合物と二つのエポキシ基を有する化合物とを反応させることによって製造されるポリマーであり、前記少なくとも二つのチオール基を有する化合物はエタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,2-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1,3-ベンゼンジチオール、4-メチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,5-ジメチル-1,2-ベンゼンジメタンチオール、2,3-キノキシレンジチオール、2-メルカプトエチルスルフィド、2-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-メトキシ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-N-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、チオシアヌル酸及びビスムチオールからなる群から選択されるものである、反射防止膜形成組成物。

30

40

【請求項 3】

固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が 8 ~ 23 質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を 9 ~ 29 質量% 有するポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、2,5-ジカルボキシチオフェン又は 3,4-ジカルボキシチオフェンと二つのエポキシ基を有する化合物との重付加により製造される、チオフェン環構造を有するポリマーである、反射防止膜形成組成物。

【請求項 4】

前記酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤は、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、サリチル酸、スルホサ

50

リチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、ピリジニウム-1-ナフタレンスルホン酸、2,4,4,6-テトラブ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、ビス(4-tert-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、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、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン及び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からなる群から選択されるものである、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項5】

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成する工程、前記反射防止膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記反射防止膜と前記フォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、並びに、露光後にフォトレジスト層を現像する工程を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項6】

前記露光がArFエキシマレーザー(波長193nm)により行われる請求項5に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は反射防止膜を形成するための組成物に関する。詳しくは半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて、半導体基板上に塗布されたフォトレジスト層への露光照射光の半導体基板からの反射を軽減させる反射防止膜、及びその反射防止膜を形成するための組成物に関する。より詳細には波長157nmの露光照射光を用いて行われる半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて使用される反射防止膜、及びその反射防止膜を形成するための組成物に関する。また、当該反射防止膜を使用したフォトレジストパターンの形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もi線(波長365nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)からArFエキシマレーザー(波長193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(bottom anti-reflective coating)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。また、より短波長な光源であるF2エキシマレーザー(波長157nm)を用いたリソグラフィによる微細加工に関する検討が行われるようになってきている。

【0003】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、米国特許第5919599号明細書に記載の架橋形成置換基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許第5693691号明細書に記載の架橋形成置換基であるヒドロキシル基と吸光基を同一

10

20

30

40

50

分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる。

【 0 0 0 4 】

有機系反射防止膜用材料として望まれる物性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りフォトレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある。

【 0 0 0 5 】

ところで、これまでの反射防止膜の技術の検討は主として波長が 365 nm、248 nm、193 nm の照射光を用いたリソグラフィープロセスに関して行われてきていた。そして、そのような検討の中で各波長の光を効率良く吸収する吸光成分、吸光基が開発され、有機系反射防止膜組成物の一つの成分として利用されるようになってきている。例えば 365 nm の照射光については 4 - ヒドロキシアセトフェノンと 4 - メトキシベンズアルデヒドとの縮合によって生じたカルコン染料が有効であることが知られており（例えば、特許文献 1 参照）、248 nm の照射光については特定の構造を有するナフタレン基含有ポリマーが大きな吸光度を示すということが知られており（例えば、特許文献 2 参照）、そして 193 nm の照射光についてはフェニル基単位を含む樹脂バインダー組成物が優れているということが知られている（例えば、特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 6 】

さて近年、より短波長な光源である F2 エキシマレーザー（波長 157 nm）の照射光を用いたリソグラフィープロセスが、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）を用いたプロセスの次世代の技術として捉えられるようになってきている。そのプロセスにより加工寸法 100 nm 以下の微細加工が可能であると考えられており、現在、装置、材料等の面から開発研究が活発に行われている。しかしながら、材料についての研究の大部分はフォトレジストに関するものであり、有機系反射防止膜に関する研究についてはほとんど知られていないのが実情である。この理由としては波長 157 nm の光を効率良く吸収する成分、すなわち 157 nm に強い吸収帯を有する吸光成分がほとんど知られていなかったということがある。

【 0 0 0 7 】

F2 エキシマレーザー（波長 157 nm）の照射光を用いたリソグラフィープロセスでは、加工寸法が 100 nm 以下となると考えられており、その為、アスペクト比の要求からフォトレジストは膜厚 100 ~ 300 nm という従来に比べて薄膜で使用されることとされている。そのような薄膜のフォトレジストと共に使用される有機系反射防止膜には、薄膜で使用できる、フォトレジストに対するドライエッチングの選択性が高い、ということが要求される。そして、有機系反射防止膜が 30 ~ 80 nm という薄膜で使用できるためには、反射防止膜の減衰係数 k 値が大きいものであることが必要であると考えられている。PROLITH ver. 5 (Litho Tech Japan 製：なお、フォトレジストの光学定数（屈折率、減衰係数）は予想されている理想的な値を使用）を用いたシミュレーションにおいて、下地基板をシリコンとした場合、膜厚が 30 ~ 80 nm にある反射防止膜としては、その膜厚が第二極小膜厚（70 nm 程度）であるものを用いることができるが、この場合減衰係数 k 値が 0.3 ~ 0.6 の範囲内で基板からの反射率 2% 以下という十分な反射防止効果を有する、という結果が得られる。このように、十分な反射防止効果を得るためには減衰係数 k 値が大きな値、例えば 0.3 以上であることが必要であると考えられているが、そのような減衰係数 k 値を満足するような有機系反射防止膜材料はほとんど知られていなかった。

【 0 0 0 8 】

かかる事情により、波長 157 nm の照射光を用いたリソグラフィープロセスにおいても、基板からの反射光を効率良く吸収し、優れた反射光防止効果を有する有機系反射防止膜の開発が望まれていた。

【 0 0 0 9 】

10

20

30

40

50

ところで、フッ素を含有するポリマーを含む反射防止膜組成物が、F2エキシマレーザーを光源とするリソグラフィ技術に適用されることが知られている（例えば、特許文献4参照）。また、F2エキシマレーザーを用いたリソグラフィ用の反射防止膜形成組成物としてハロゲン原子を含有する組成物が知られている（例えば、特許文献5参照）。

【0010】

また、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いたリソグラフィプロセスにおいて、近年、フォトレジストパターンの微細化に伴いパターン倒れが問題となってきた。この問題に対しはフォトレジストを薄膜化することでアスペクト比を低下させ、パターン倒れを防ぐことが考えられている。しかし、半導体基板のエッチング工程においてマスクとなるフォトレジストが薄膜化することでエッチングによる基板加工に問題が生じることが懸念されている。

10

【0011】

そのため、これらの問題を解決すべく、ハードマスクと呼ばれる無機系材料の層をエッチングストッパーとして用いたプロセスの適応が検討されてきている。ハードマスクとしては、酸化窒化シリコン（SiON）や窒化シリコン（SiN）といった波長193nmの光に吸収を持った材料が使われることが多い。そのため、このようなハードマスクと併用される反射防止膜では、ハードマスクと併用されない既存の反射防止膜と比べて、小さな減衰係数（k値）が必要であると考えられている。例えば、酸化窒化シリコン（SiON）または窒化シリコン（SiN）をハードマスクとし、その上層に20nm～50nmの膜厚で反射防止膜が使用される場合、波長193nmの光に対する反射防止膜の減衰係数（k値）は0.1～0.3程度が適した値になると考えられている（例えば、非特許文献1参照）。このようなことから、新たな反射防止膜の開発が望まれていた。

20

【特許文献1】特表平11-511194号公報

【特許文献2】特開平10-186671号公報

【特許文献3】特開2000-187331号公報

【特許文献4】特開2002-236370号公報

【特許文献5】国際公開第03/071357号パンフレット

【非特許文献1】プロシーディングオブエスピーアイイー（Proceeding of SPIE）、（米国）第5039巻（Vol. 5039）、2003年、940～947頁

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、短波長の光、特にF2エキシマレーザー（波長157nm）またはArFエキシマレーザー（波長193nm）に対して強い吸収を持つ反射防止膜、及び該反射防止膜を形成するための反射防止膜形成組成物を提供することにある。また本発明は、F2エキシマレーザー（波長157nm）またはArFエキシマレーザー（波長193nm）をリソグラフィプロセスの微細加工に使用する際に、半導体基板からの反射光を効果的に吸収し、そして、フォトレジスト層とのインターミキシングを起こさず、かつ、該フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜を提供すること、及び該反射防止膜を形成するための反射防止膜形成組成物を提供することにある。また、本発明は、当該反射防止膜形成組成物を用いたフォトレジストパターンの形成方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

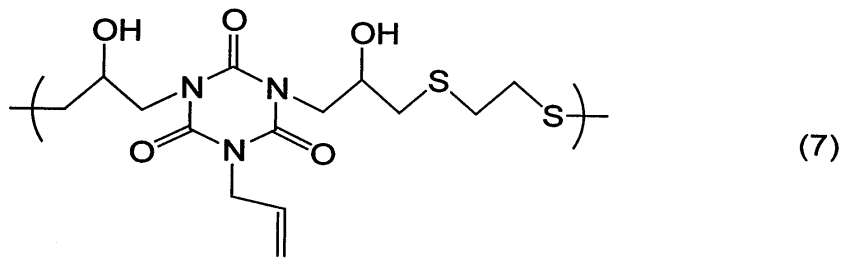
こうした現状に鑑み本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%である反射防止膜形成組成物より、短波長の光に対して優れた反射防止膜を形成できることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、第1観点として、固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を9～29質量%有す

50

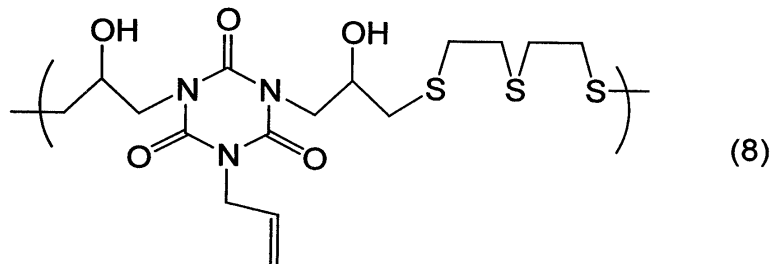
るポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、下記(7)、(8)又は(9)で表される繰り返しの単位構造を有する
反射防止膜形成組成物、

【化4】



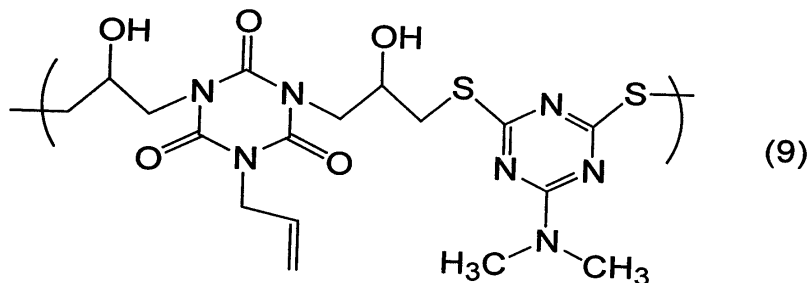
10

【化5】



20

【化6】



30

第2観点として、固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を9～29質量%有するポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、少なくとも二つのチオール基を有する化合物と二つのエポキシ基を有する化合物とを反応させることによって製造されるポリマーであり、前記少なくとも二つのチオール基を有する化合物はエタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,2-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1,3-ベンゼンジチオール、4-メチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,5-ジメチル-1,2-ベンゼンジメタンチオール、2,3-キノキシレンジチオール、2-メルカプトエチルスルフィド、2-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-メトキシ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-N-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、チオシアヌル酸及びビスムチオールからなる群から選択されるものである、反射防止膜形成組成物、

40

50

第3観点として、固形分及び溶剤から成り、前記固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%であり、前記固形分が、硫黄原子を9～29質量%有するポリマー及び架橋性化合物、さらに酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤を含み、前記ポリマーが、2,5-ジカルボキシチオフェン又は3,4-ジカルボキシチオフェンと二つのエポキシ基を有する化合物との重付加により製造される、チオフェン環構造を有するポリマーである、反射防止膜形成組成物、

第4観点として、前記酸、芳香族スルホン酸化合物又は酸発生剤は、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、ピリジニウム-1-ナフタレンスルホン酸、2,4,4,6-テトラブ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、ビス(4-tert-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、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、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン及び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からなる群から選択されるものである、第1観点乃至第3観点のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物、

第5観点として、第1観点乃至第4観点のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成する工程、前記反射防止膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記反射防止膜と前記フォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、並びに、露光後にフォトレジスト層を現像する工程を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、

第6観点として、前記露光がArFエキシマレーザー(波長193nm)により行われる第5観点に記載のフォトレジストパターンの形成方法、である。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、短波長の光、特にF2エキシマレーザー(波長157nm)またはArFエキシマレーザー(波長193nm)に吸収を有する反射防止膜を形成するための組成物及び該組成物より得られる反射防止膜に関する。

かかる反射防止膜は、短波長の光、特にF2エキシマレーザー(波長157nm)またはArFエキシマレーザー(波長193nm)を用いた微細加工において、半導体基板からの反射光を効果的に吸収し、フォトレジスト層とのインターミキシングを起こさず、かつ、該フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有する。

また、本発明の反射防止膜を用いることにより、短波長の光を用いたリソグラフィプロセスにおいて、良好な形状のフォトレジストパターンを形成することができる。

さらに、本発明により反射防止膜の減衰係数k値を調整する方法を提供することができる。減衰係数k値の調整は、反射防止膜形成組成物の固形分に占める硫黄原子の含有量を変化させることにより行われる。この調整方法により、フォトレジストの種類及び要求特性等に応じて、反射防止膜の減衰係数k値等の特性を変化させることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の反射防止膜形成組成物は、固形分及び溶剤から成る。反射防止膜形成組成物における固形分の割合は0.1質量%以上であり、好ましくは、例えば0.1～70質量%であり、また、例えば0.5～50質量%であり、または1～30質量%である。

【0016】

本発明の反射防止膜形成組成物が半導体基板等に塗布された後、焼成することによって反射防止膜が形成される。そして、焼成の際に反射防止膜形成組成物の溶剤成分はほぼすべてが蒸発するため、固形分が反射防止膜を構成すると考えられる。本発明の反射防止膜が、短波長の光、特にF2エキシマレーザー(波長157nm)に対して大きな吸収を示

10

20

30

40

50

すためには、反射防止膜形成組成物の固形分に少なくとも5質量%の硫黄原子が含まれていることが必要である。本発明の反射防止膜形成組成物の固形分に占める硫黄原子の割合としては、5質量%以上であり、好ましくは、例えば5～40質量%であり、また例えば7～35質量%であり、または10～30質量%であり、または15～25質量%である。固形分に占める硫黄原子の割合の実用的な範囲は、5～25質量%である。固形分に占める硫黄原子の割合が、反射防止膜に占める硫黄原子の割合に相当すると考えられる。

【0017】

本発明の反射防止膜形成組成物の固形分において、硫黄原子を有する化合物は必須の成分である。硫黄原子を有する化合物としては、特に制限は無く、例えば、ポリマーであってもよく、また、分子量200～2000程度の低分子化合物であってもよい。または、硫黄原子を有するポリマーと硫黄原子を有する低分子化合物の組み合わせであってもよい。そして、固形分は、その他、硫黄原子を有さない化合物（ポリマー、低分子化合物）、架橋性化合物、酸化合物、レオロジー調整剤、及び界面活性剤等の他の成分を含むことができる。任意成分が含まれる場合、その含有割合に特に制限は無い。固形分に占める硫黄原子の割合が5質量%以上である限りにおいて、硫黄原子を有する化合物と前記他の成分とを適宜、組み合わせて使用することができる。固形分に占める硫黄原子を有する化合物の割合としては50質量%であることが好ましく、例えば50～100質量%、または60～95質量%、または65～90質量%、または70～90質量%、または75～85質量%である。反射防止膜の形成の容易さという点から、硫黄原子を有する化合物は架橋性化合物と組み合わせられて使用されることが好ましい。また、反射防止膜の形成の容易さという点から、硫黄原子を有する化合物は、架橋性化合物及び酸化合物と組み合わせられて使用されることが好ましい。

【0018】

本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる硫黄原子を有する低分子化合物としては、硫黄原子を有する化合物であれば特に制限はない。このような低分子化合物としては、例えば、エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,2-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1,3-ベンゼンジチオール、4-メチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,5-ジメチル-1,2-ベンゼンジメタンチオール、2,3-キノキシレンジチオール、2,5-ジカルボキシチオフエン、2-メルカプトエチルスルフィド、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジチアン、2-メチルチオバルビツル酸、2-チオバルビツル酸、5-メルカプトメチルウラシル、2-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-メトキシ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-N-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、ジシクロヘキシルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、チオシアヌル酸、ピスマチオール、2-(メチルチオ)エチルメタクリレート、5-(メタクリロイルオキシ)メチル-1,3-オキサチオラン-2-チオン、トリス(1,3-オキサチオラン-2-チオン-5-イル-メチル)イソシアヌル酸、ビス[4-(2,3-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルフィド、及びビス(2,3-エポキシプロピル)スルフィド等が挙げられる。

【0019】

硫黄原子を有する低分子化合物が使用される場合、反射防止膜の形成の容易さという点から、ポリマーまたは架橋性化合物との組み合わせで使用されることが好ましい。架橋性化合物と組み合わせて使用される場合、硫黄原子を有する低分子化合物としては、その分子内にカルボキシル基、水酸基、及びチオール基等の架橋性置換基を有する化合物である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0020】

本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる硫黄原子を有する化合物としては、硫黄原子を有するポリマーを使用することができる。ポリマーの分子量としては、重量平均分子量として、1000以上であり、好ましくは、例えば、1000～300000であり、また例えば1000～100000であり、例えば、1000～30000であり、または2000～10000である。

【0021】

硫黄原子を有するポリマーとしては、分子内に硫黄原子を有していれば特に制限無く使用することができる。ポリマーに含まれる硫黄原子が5質量%未満であるときは、前記の固形分に占める硫黄原子の割合(5質量%以上)を満たすために、硫黄原子を有する低分子化合物と組み合わせて使用されることとなる。固形分に占める硫黄原子の割合を満たすという点から、硫黄原子を有するポリマーとしては、硫黄原子を5質量%以上有するポリマーが使用されることが好ましい。使用されるポリマーとしては、例えば硫黄原子を5～40質量%、または8～35質量%、または10～30質量%有するポリマーであることが好ましい。実用的には、硫黄原子を有するポリマーは硫黄原子を8～30質量%有する。

このような硫黄原子を有するポリマーは、付加重合、開環重合、及び縮合重合等の既知の様々な方法によって製造することができる。

【0022】

硫黄原子を有するポリマーとしては、それぞれ硫黄原子を有するアクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、及びスチレン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物より製造されるポリマーを使用することができる。このようなポリマーは前記の一種または二種以上の組み合わせの化合物を使用し、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、及びアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等の重合開始剤を用いたラジカル重合によって製造することができる。重合は、適当な溶剤中、反応温度としては30～150、反応時間として0.5～24時間から適宜選択して行なわれる。

【0023】

硫黄原子を有するアクリル酸エステル化合物としては、例えば2-(メチルチオ)エチルアクリレート、及び5-(アクリロイルオキシ)メチル-1,3-オキサチオラン-2-チオン等が挙げられる。

硫黄原子を有するメタクリル酸エステル化合物としては、例えば2-(メチルチオ)エチルメタクリレート、及び5-(メタクリロイルオキシ)メチル-1,3-オキサチオラン-2-チオン等が挙げられる。

硫黄原子を有するスチレン化合物としては、例えば4-ビニルフェニルイソチソシアネート、4-スチレンスホニルクロリド、及び4-スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】

また、硫黄原子を有するポリマーの製造には、前記の化合物以外に、硫黄原子を有さない付加重合性の化合物を併せて使用することができる。そのような付加重合性化合物としては、例えばアクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び8-

10

20

30

40

50

エチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステル化合物としては、前記アクリル酸エステル化合物に対応するメタクリル酸エステル化合物が挙げられる。

アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、及びN, N - ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリル酸アミド化合物としては、前記アクリル酸アミド化合物に対応するメタクリル酸アミド化合物が挙げられる。

ビニル化合物としては、ビニルアルコール、ビニル酢酸、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及びプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

10

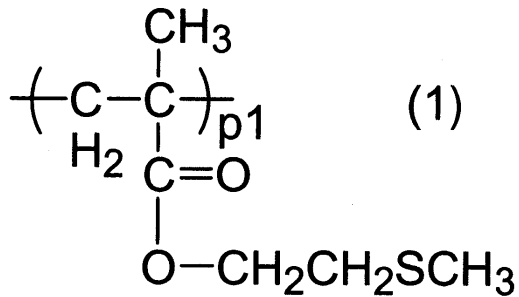
スチレン化合物としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、及びヒドロキシスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、及びN - シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

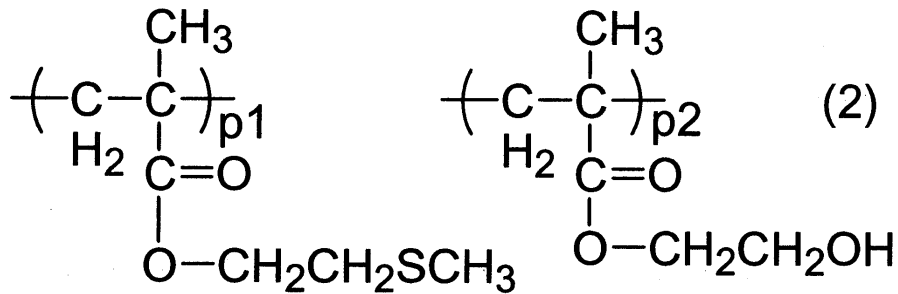
【 0 0 2 5 】

本発明の反射防止膜形成組成物に使用される硫黄原子を有するポリマーとしては、例えば、(1) ~ (4) のポリマーを挙げることができる (式中、p 1 及び p 2 はポリマーにおける各単位構造の割合 (%) であり、その和が 1 0 0 % になる値を表す) 。

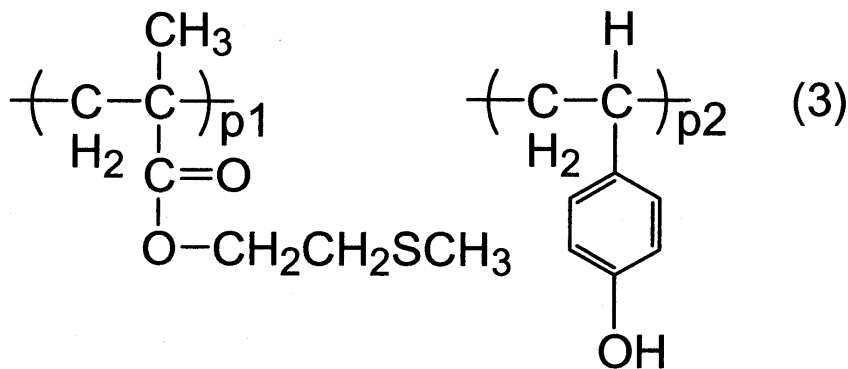
【化1】



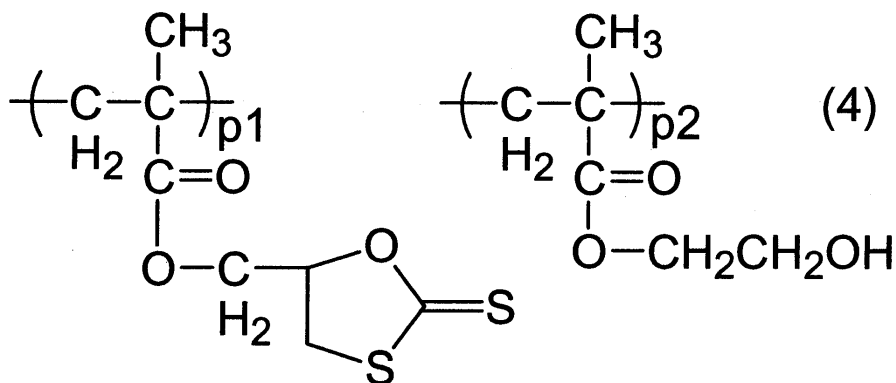
10



20



30



40

【0026】

本発明の反射防止膜形成組成物に使用される硫黄原子を有するポリマーとしては、また、少なくとも二つのチオール基を有する化合物より製造されるポリマーを使用することができる。このようなポリマーは、エポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オレフィン、メタクリレート、アクリレート、及びカウンターアニオン種により活性化したカチオン部位等のチオール基と反応可能な基を分子内に少なくとも二つ有する化合物と、少なくとも二つのチオール基を有する化合物とを反応させることによって製造することができる。反応は、適当な溶剤中、反応温度としては30～150、反応時間として0.5～24時間から適宜選択して行なわれる。また、反応には、必要

50

に応じて、酸、塩基、四級アンモニウム塩、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスクロヘキサンカルボニトリル、及びカチオン種を活性化させるアニオン種等の化合物を使用することができる。

【0027】

少なくとも二つのチオール基を有する化合物としては、例えば二乃至四つのチオール基を有する化合物である。具体例としては、エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,2-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1,3-ベンゼンジチオール、4-メチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,5-ジメチル-1,2-ベンゼンジメタンチオール、2,3-キノキシレンジチオール、2-メルカプトエチルスルフィド、2-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-メトキシ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、2-N-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、ジシクロヘキシルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、チオシアヌル酸、及びビスムチオール等を挙げることができる。これらの化合物は、一種のみが使用されることもあり、また二種以上の組み合わせで使用されることもある。

10

20

【0028】

前記の、チオール基と反応可能な基を分子内に少なくとも二つ有する化合物としては、例えば、そのような基を二乃至四つ有する化合物である。具体例としては、ビス[4-(2,3-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス(2,3-エポキシプロピル)スルフィド、ビス(2,3-エポキシプロピル)エーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸、2,2-ビス(4-2,3-エポキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸、1,3-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、グリセリン-1,3-ジメタクリレート、オキシクロライド、フタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライド、フマルクロライド、1,4-ベンゼンジチオイソシアナート、及び1,4-ベンゼンジイソシアナート等を挙げることができる。これらの化合物は、一種のみが使用されることもあり、また二種以上の組み合わせで使用されることもある。

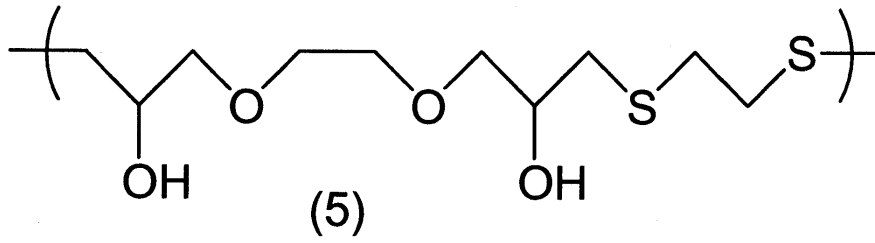
30

【0029】

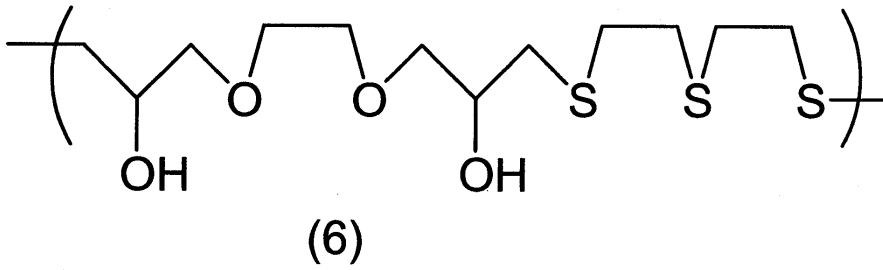
本発明の反射防止膜形成組成物に使用される少なくとも二つのチオール基を有する化合物より製造されるポリマーとしては、例えば、(5)~(13)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを挙げることができる。

40

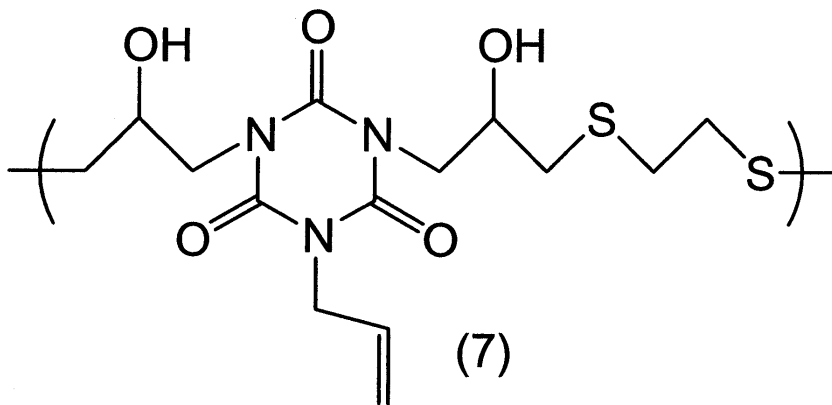
【化2】



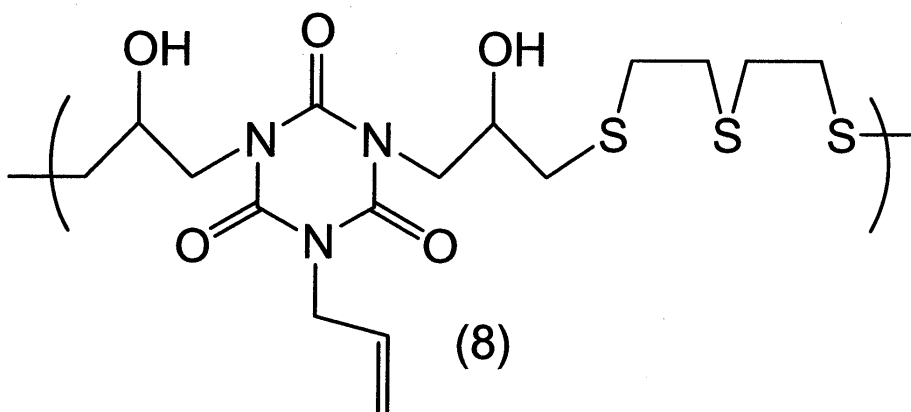
10



20

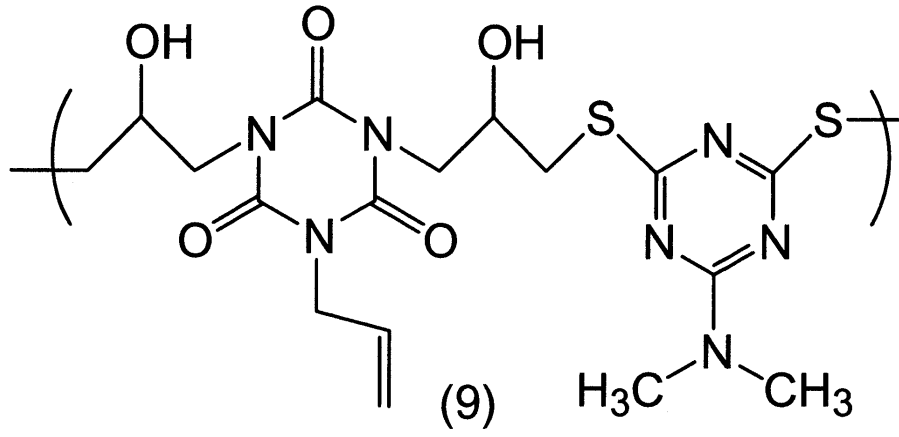


30

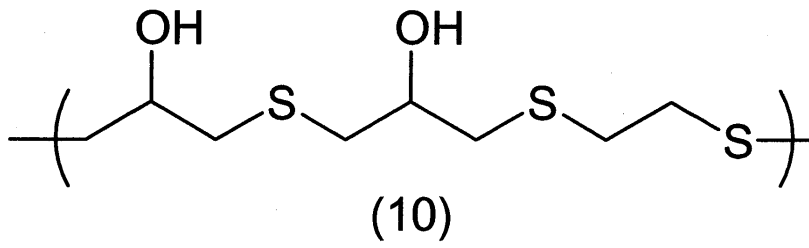


40

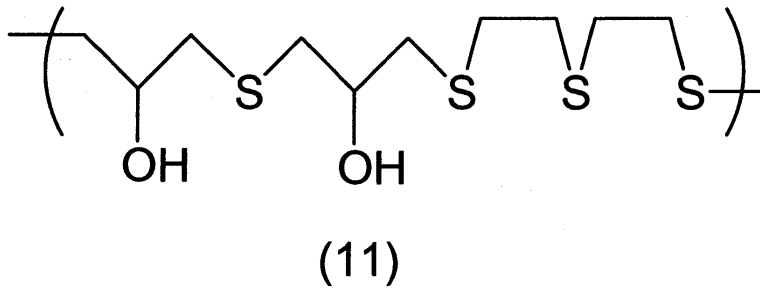
【化3】



10

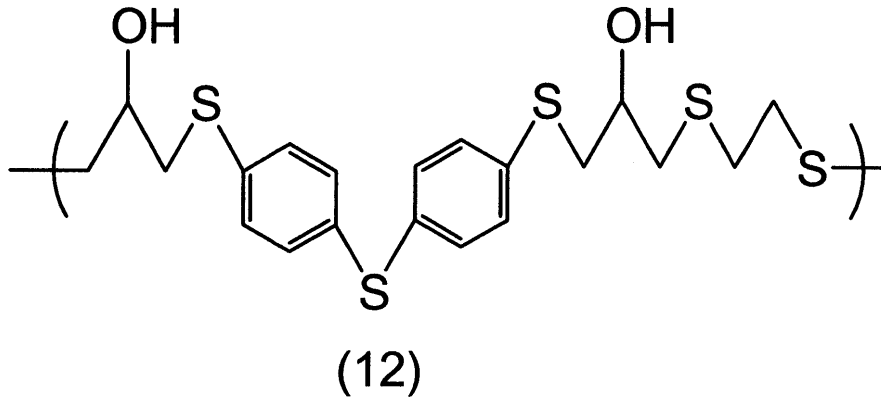


20

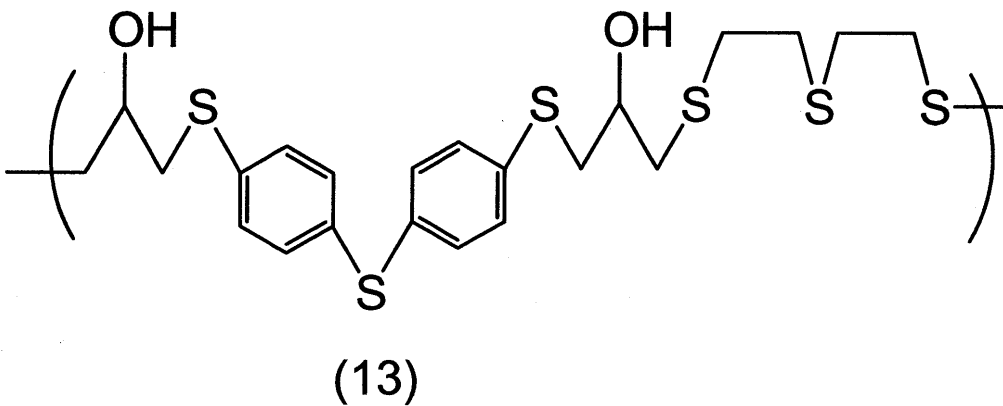


30

【化4】



10



20

【0030】

(7)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル中、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド存在下、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸とエタンジチオールとを反応させることにより製造することができる。

30

【0031】

本発明の反射防止膜形成組成物に使用される少なくとも二つのチオール基を有する化合物より製造されるポリマーとしては、その合成の容易性等から、二つのチオール基を有する化合物と二つのエポキシ基を有する化合物から重付加により製造されるポリマーが挙げられる。

【0032】

二つのエポキシ基を有する化合物としては、例えばビス[4-(2,3-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス(2,3-エポキシプロピル)スルフィド、ビス(2,3-エポキシプロピル)エーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸、1,3-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸、及び1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシエステル)ベンゼンジカルボン酸等が挙げられる。

40

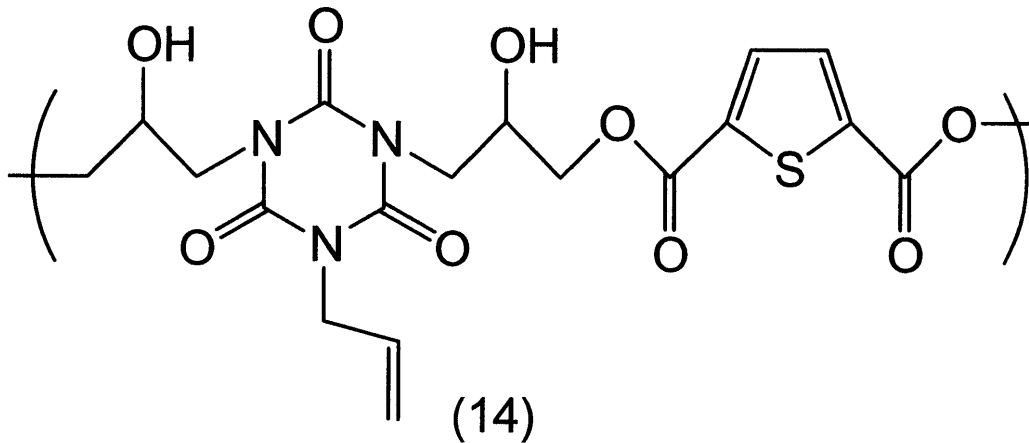
【0033】

本発明の反射防止膜形成組成物に使用される硫黄原子を有するポリマーとしては、また、チオフェン環構造を有するポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとし

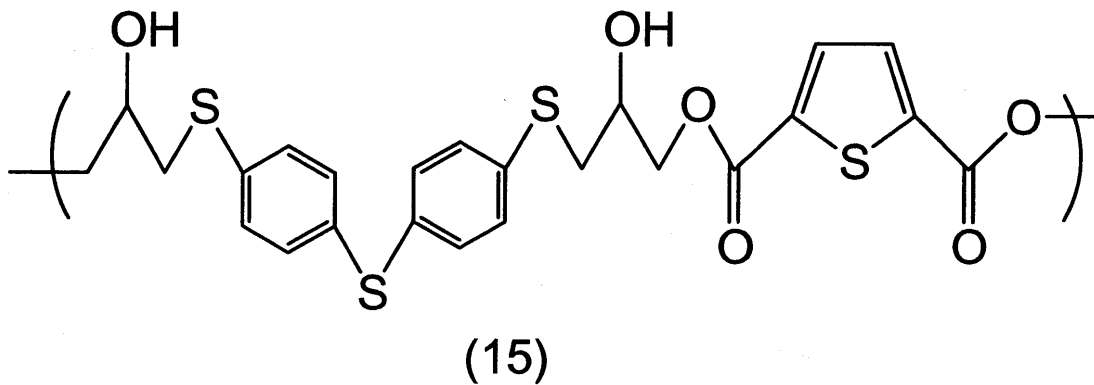
50

ては、例えば、(14)～(15)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを挙げることができる。

【化5】



10



20

また、チオフェン環構造を有するポリマーとしては、例えば、2,5-ジカルボキシチオフェン及び3,4-ジカルボキシチオフェン等の二つのカルボキシル基を有するチオフェン化合物と二つのエポキシ基を有する化合物から重付加により製造されるポリマーが挙げられる。

30

(15)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル中、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド存在下、ビス[4-(2,3-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルフィドと2,5-ジカルボキシチオフェンとを反応させることにより製造することができる。

【0034】

本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、その他、硫黄原子を有さない化合物(ポリマーまたは低分子化合物)、レオロジー調整剤、及び界面活性剤等を含むことができる。

【0035】

反射防止膜の形成の容易さや反射防止膜の吸光性能等の点から、本発明の反射防止膜形成組成物としては、固形分が、硫黄原子を9～29質量%有するポリマー、架橋性化合物及び酸化合物を含み、そして固形分に占める硫黄原子の割合が8～23質量%である。

40

【0036】

硫黄原子を有さないポリマーとしては、例えば、硫黄原子を有さない付加重合性の化合物より製造されるポリマーが挙げられる。前記の硫黄原子を有さないアクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、及びアクリロニトリル等の付加重合性化合物より製造される付加重合ポリマーが挙げられる。また、その他、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリカーボネ

50

ート、ポリエーテル、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、及びナフトールノボラック等が挙げられる。硫黄原子を有さない低分子化合物としては、例えば、2, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシ)イソシアヌル酸、2 - クロロエタノール、p - キシレングリコール、グリセリン、1, 3 - ベンゼンジメタノール、トリメシン酸、シック酸、メリット酸、及びピロメリット酸等が挙げられる。硫黄原子を有さない化合物が使用される場合、その使用量としては、固形分中で、例えば0.1 ~ 40質量%である。

【0037】

架橋性化合物としては、特に制限はないが、少なくとも二つの架橋形成置換基を有する架橋性化合物が好ましく用いられる。例えば、メチロール基またはメトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基、及びヘキシルオキシメチル基等のアルコキシメチル基等の架橋形成置換基を有するメラミン系化合物や置換尿素系化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化グリコールウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物である。具体的には、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6 - テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6 - テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3 - テトラキス(ブトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3 - テトラキス(メトキシメチル)尿素、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 4, 5 - ジヒドロキシ - 2 - イミダゾリノン、及び1, 3 - ビス(メトキシメチル) - 4, 5 - ジメトキシ - 2 - イミダゾリノン等の含窒素化合物が挙げられる。これら架橋性化合物は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、固形分に含まれるポリマーや低分子化合物がカルボキシル基、水酸基、及びチオール基等の架橋性置換基を有する場合は、それらの置換基と架橋反応を起こすことができる。架橋性化合物が使用される場合、その使用量としては、固形分中で、例えば0.1 ~ 40質量%であり、例えば1 ~ 35質量%、また例えば3 ~ 30質量%であり、または5 ~ 25質量%である。

【0038】

酸化合物としては、例えば、p - トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム - p - トルエンスルホネート、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、及びヒドロキシ安息香酸等の酸を挙げることができる。

酸化合物としては、芳香族スルホン酸化合物が使用できる。芳香族スルホン酸化合物の具体例としては、p - トルエンスルホン酸、ピリジニウム - p - トルエンスルホネート、スルホサリチル酸、4 - クロロベンゼンスルホン酸、4 - ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1 - ナフタレンスルホン酸、及びピリジニウム - 1 - ナフタレンスルホン酸等を挙げることができる。

また、酸化合物としては、例えば、2, 4, 4, 6 - テトラブ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、ビス(4 - tert - 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、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、フェニル - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、及び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等の熱または光によって酸を発生する酸発生剤を挙げることができる。酸化合物として、酸及び酸発生剤を組み合わせて使用することもできる。酸化合物が使用される場合、その使用量としては、固形分中で、例えば0.001 ~ 10質量%であり、また例えば0.001 ~ 3質量%であり、または0.1 ~ 2質量%である。酸化合物を使用することにより、架橋性化合物の反応が促進される。

【0039】

レオロジー調整剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノルマルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、及びノルマルブチルステ

10

20

30

40

50

アラート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。レオロジ調整剤が使用される場合、その使用量としては、固形分中で、例えば0.001～10質量%である。

【0040】

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セチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマ-KP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また2種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その使用量としては、固形分中で、例えば0.0001～5質量%である。

【0041】

固形分には、その他、接着補助剤、吸光剤などを含めることもできる。

【0042】

本発明の反射防止膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限無く使用することができる。そのような溶剤としては、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ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、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチル等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用される。さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0043】

以下、本発明の反射防止膜形成組成物の使用について説明する。

半導体基板（例えば、シリコン/二酸化シリコン被覆基板、シリコンウエハー、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、及びITO基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の反射防止膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより反射防止膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80～250、焼成時間0.3～60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度130～2

10

20

30

40

50

50、焼成時間0.5～5分間である。ここで、反射防止膜の膜厚としては、例えば10～3000nmであり、また、例えば30～1000nmであり、または50～200nmである。

本発明の反射防止膜は硫黄原子を多く含むため、短波長の光、特にF2エキシマレーザー（波長157nm）に対して大きな吸収を示す。本発明の反射防止膜形成組成物によって、F2エキシマレーザー（波長157nm）に対する減衰係数k値が0.20～0.50である反射防止膜、減衰係数k値が0.25～0.50である反射防止膜、減衰係数k値が0.25～0.40である反射防止膜を形成することができる。

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては、その固形分に含まれる硫黄原子の割合を変化させることによって、形成される反射防止膜の減衰係数k値を調整することが可能である。使用される硫黄原子を有する化合物の種類や含有量を変化させることによって、固形分中の硫黄原子の割合を調整できる。そして、固形分中の硫黄原子の割合を適宜選択することによって、反射防止膜の減衰係数k値を調整することが可能である。

次いで、反射防止膜の上に、フォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の反射防止膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。

本発明の反射防止膜の上に塗布、形成されるフォトレジストとしては露光光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）及びF2エキシマレーザー（波長157nm）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（post exposure bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70～150、加熱時間0.3～10分間から適宜、選択される。

次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5～50、時間10～300秒から適宜選択される。

そして、このようにして形成されたフォトレジストのパターンを保護膜として、反射防止膜の除去及び半導体基板の加工が行なわれる。反射防止膜の除去は、テトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。

半導体基板上に本発明の反射防止膜が形成される前に、平坦化膜やギャップフィル材層が形成されることもできる。大きな段差や、大きなアスペクト比のホールを有する半導体

10

20

30

40

50

基板が使用される場合には、平坦化膜やギャップフィル材層が形成されていることが好ましい。

また、半導体基板上に本発明の反射防止膜が形成される前に、酸化窒化シリコン (SiON) 及び窒化シリコン (SiN) 等の材料から形成されるハードマスクが形成されていてもよい。そして、ハードマスクの上に本発明の反射防止膜形成組成物を使用することができる。

また、本発明の反射防止膜形成組成物が塗布される半導体基板は、その表面にCVD法などで形成された無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に本発明の反射防止膜を形成することもできる。

さらに、本発明の反射防止膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

また、反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み材として使用できる。また、凹凸のある半導体基板の表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【実施例】

【0044】

合成例 1

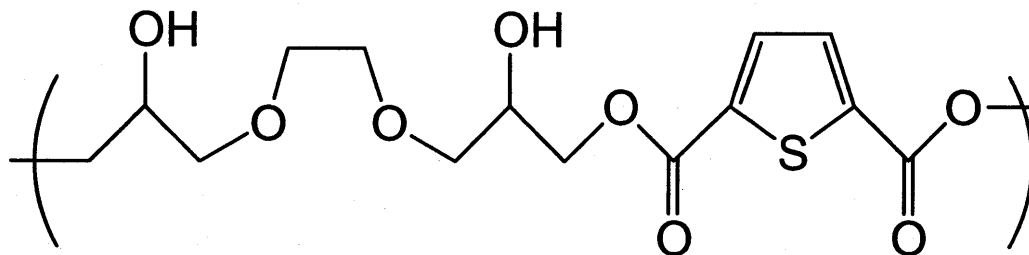
プロピレングリコールモノメチルエーテル 28.42 g にエチレングリコールジグリシジルエーテル 5.00 g、エタンジチオール 1.88 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.23 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式 (5) で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ重量平均分子量は 3300 (標準ポリスチレン換算) であった。

【0045】

合成例 2

プロピレングリコールモノメチルエーテル 34.63 g にエチレングリコールジグリシジルエーテル 5.00 g、2,5-ジカルボキシチオフェン 3.43 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.23 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式 (16) で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ重量平均分子量は 3600 (標準ポリスチレン換算) であった。

【化6】



(16)

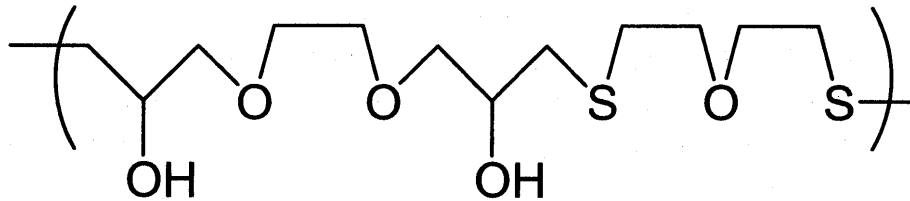
【0046】

合成例 3

プロピレングリコールモノメチルエーテル 31.93 g にエチレングリコールジグリシ

ジルエーテル 5.00 g、2,2'-オキシジエタンチオール 2.76 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.23 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式(17)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ重量平均分子量は 3500 (標準ポリスチレン換算)であった。

【化 7】



(17)

10

【0047】

合成例 4

プロピレングリコールモノメチルエーテル 33.21 g にエチレングリコールジグリシジルエーテル 5.00 g、2-メルカプトエチルスルフィド 3.08 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.23 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式(6)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ重量平均分子量は 3800 (標準ポリスチレン換算)であった。

20

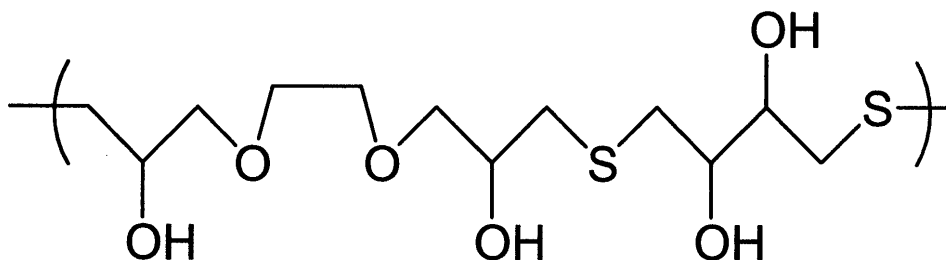
【0048】

合成例 5

プロピレングリコールモノメチルエーテル 19.93 g にエチレングリコールジグリシジルエーテル 3.00 g、ジチオエリスリオール 1.84 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.14 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式(18)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ重量平均分子量は 3200 (標準ポリスチレン換算)であった。

30

【化 8】



(18)

40

【0049】

合成例 6

プロピレングリコールモノメチルエーテル 61.52 g にエチレンジチオール 4.98 g、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 10 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.40 g を添加し、還流下で 24 時間反応させることにより、式(7)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ重量平均分子量は 16800 (標準ポリスチレン換算)であった。

【0050】

50

合成例 7

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 60 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 242 g に溶解させた後、70 °C まで昇温させた。その後、反応液を 70 °C に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加し、70 °C で 24 時間反応させポリ(2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート)を含む溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、重量平均分子量は 50000 (標準ポリスチレン換算)であった。

【0051】

実施例 1

合成例 1 で得たポリマーを含む溶液 3.92 g (ポリマー濃度 20 質量%) にテトラメトキシメチルグリコールウリル (三井サイテック (株) 製、商品名パウダーリンク 1174) 0.20 g、ピリジニウム - p - トルエンスルホネート 0.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 6.36 g、及び乳酸エチル 9.5 g を加えた後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物の溶液を調製した。

10

【0052】

実施例 2 ~ 6

合成例 2 ~ 6 で得たポリマーを含む溶液を用い、それぞれ、実施例 1 と同様にして反射防止膜形成組成物の溶液を調製した。

【0053】

比較例 1

合成例 7 で得たポリマーを含む溶液 3.92 g (ポリマー濃度 20 質量%) にテトラメトキシメチルグリコールウリル (三井サイテック (株) 製、商品名パウダーリンク 1174) 0.20 g、ピリジニウム - p - トルエンスルホネート 0.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 6.36 g、及び乳酸エチル 9.5 g を加えた後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物の溶液を調製した。

20

【0054】

フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物の溶液をスピナーにより、各々、半導体基板 (シリコンウエハー) 上に塗布した。ホットプレート上で 205 °C 1 分間焼成し、反射防止膜 (膜厚 100 nm) を形成した。この反射防止膜をフォトレジストに使用する溶剤である乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

30

【0055】

フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物の溶液をスピナーにより、各々、半導体基板 (シリコンウエハー) 上に塗布した。ホットプレート上で 205 °C 1 分間焼成し、反射防止膜 (膜厚 100 nm) を形成した。この反射防止膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液 (シプレー社製、商品名 APEX - E 等) をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 90 °C 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱 (post exposure bake) を 90 °C で 1.5 分間行なった。フォトレジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定しその膜厚に変化がないことより、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物の溶液から得た反射防止膜とフォトレジストとのインターミキシングが起こらないことを確認した。

40

【0056】

光学パラメーターの試験

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物の溶液をスピナーにより、各々、半導体基板 (シリコンウエハー) 上に塗布した。ホットプレート上で 205 °C 1 分間焼成し、反射防止膜 (膜厚 60 nm) を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーター (J. A. Wooliam 社製、VUV - VASE VU - 302) を

50

用い、波長 157 nm での屈折率 n 値及び減衰係数 k 値を測定した。測定結果を表 1 に示す。また、同様にして波長 193 nm での屈折率 n 値及び減衰係数 k 値を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【表 1】

表 1

	n 値	k 値
実施例 1	1.88	0.30
実施例 2	1.79	0.24
実施例 3	1.87	0.28
実施例 4	1.89	0.37
実施例 5	1.91	0.27
実施例 6	1.71	0.37
比較例 1	1.78	0.19

10

20

【表 2】

表 2

	n 値	k 値
実施例 1	1.83	0.12
実施例 2	1.71	0.13
実施例 3	1.80	0.10
実施例 4	1.87	0.13
実施例 5	1.82	0.11
実施例 6	1.98	0.35

30

40

【0057】

硫黄原子の割合

実施例 1 ~ 6 で使用されたポリマーにおける硫黄原子の割合、及び実施例 1 ~ 6 の反射防止膜形成組成物の固形分における硫黄原子の割合を表 3 に示した。表 3 中、(A) はポリマーにおける硫黄原子の割合 (質量%) を表し、(B) は固形分における硫黄原子の割合 (質量%) を表す。

【表 3】

表 3

	(A)	(B)
実施例 1	2 4	1 9
実施例 2	9	8
実施例 3	2 1	1 6
実施例 4	2 9	2 3
実施例 5	2 0	1 6
実施例 6	1 7	1 3

10

【 0 0 5 8 】

20

エッチング速度の試験

実施例 1 ~ 6 で調製した反射防止膜形成組成物の溶液をスピナーにより、各々、半導体基板（シリコンウエハー）上に塗布した。ホットプレート上で 2 0 5 1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 1 0 0 n m）を形成した。そして、これらの反射防止膜のエッチング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）を、日本サイエンティフィック製 R I E システム E S 4 0 1 を用い、ドライエッチングガスとして C F₄ を使用した条件下で測定した。

次に、A r F エキシマレーザーを用いたプロセス用のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名 P A R 7 1 0）をスピナーにより、半導体基板（シリコンウエハー）上に塗布し、焼成してフォトレジストを形成した。そして、前記と同様の条件でエッチング速度を測定した。実施例 1 ~ 6 から形成された反射防止膜とフォトレジスト P A R 7 1 0 とのドライエッチング速度との比較を行った。結果を表 4 に示す。表 4 中、エッチング速度はフォトレジスト P A R 7 1 0 のエッチング速度を 1 . 0 0 としたときの各反射防止膜のエッチング速度である。

30

【表 4】

表 4

エッチング速度	
実施例 1	2. 3 0
実施例 2	2. 1 8
実施例 3	2. 1 3
実施例 4	2. 2 8
実施例 5	2. 2 8
実施例 6	2. 0 0

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 広井 佳臣
富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
- (72)発明者 岸岡 高広
富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
- (72)発明者 中山 圭介
富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山工場内
- (72)発明者 坂本 力丸
富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社電子材料研究所内

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 9 8 2 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 7 2 7 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 3 5 7 7 9 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 4 5 8 7 3 (J P , A)
国際公開第 0 3 / 0 7 1 3 5 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 1 0 1 7 9 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 0 8 2 5 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 2 5 0 3 7 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/00 - 7/42