

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4727567号
(P4727567)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 21/027 (2006.01) HO 1 L 21/30 5 7 4
 GO 3 F 7/11 (2006.01) GO 3 F 7/11 5 0 1

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-352857 (P2006-352857)	(73) 特許権者	504435829
(22) 出願日	平成18年12月27日(2006.12.27)		A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会
(65) 公開番号	特開2008-166416 (P2008-166416A)		社
(43) 公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)		東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文
審査請求日	平成21年2月16日(2009.2.16)		京グリーンコート
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

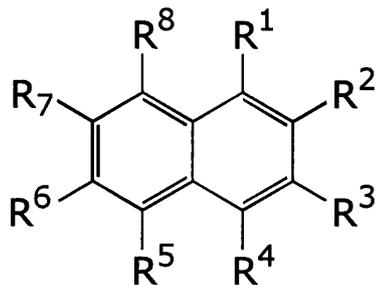
【請求項1】

160～260nmの光によりパターンを形成するためのフォトレジスト膜の上面反射防止膜を形成させるための、ナフタレン化合物、ポリマー、および溶媒を含んでなることを特徴とする、上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】

前記ナフタレン化合物が、下記式(I)により示されるものである、請求項1に記載の上面反射防止膜形成用組成物：

【化1】



(I)

式中、R¹～R⁸はそれぞれ独立に、

- H、

- (CH₂)_{n-1}OH、

- $(\text{CH}_2)_{n_2} \text{COOH}$ 、
- $(\text{CH}_2)_{n_2} \text{NH}_2$ 、
- $(\text{CH}_2)_{n_2} \text{COONH}_2$ 、
- $(\text{CH}_2)_{n_2} \text{SO}_3\text{H}$ 、および
- $(\text{CH}_2)_{n_2} \text{SO}_2\text{NH}_2$

(ここで、 n_1 は 1 以上 4 以下の整数であり、 n_2 は 0 以上 4 以下の整数である)
 からなる群から選ばれるものである。

【請求項 3】

前記ポリマーが、フッ素系ポリマー、酸性ポリマー、中性ポリマー、およびアルカリ性ポリマーから選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 または 2 に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

10

【請求項 4】

前記光が、ArFエキシマレーザー光である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項 5】

前記溶媒が、水または有機溶媒である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

【請求項 6】

前記溶媒が、60重量%以上99.9重量%未満の、炭素数5~20の炭化水素と、0.1重量%以上40重量%未満の、炭素数1~20のアルコールとの混合溶媒である、請求項 5 に記載の上面反射防止膜形成用組成物。

20

【請求項 7】

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、
 前記レジスト膜上に、ナフタレン化合物、ポリマー、および溶媒を含んでなる反射防止膜形成用組成物を塗布し、乾燥させ、
 160~260nmの光により像露光し、
 現像する
 ことを含んでなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

160~260nmの光によりパターンを形成するためのフォトリソレジスト膜の表面に形成された、ナフタレン化合物、およびポリマーを含んでなることを特徴とする上面反射防止膜。

30

【請求項 9】

160~260nmにおける消衰係数曲線の極大値が0.01~1.00である、請求項 8 に記載の上面反射防止膜。

【請求項 10】

193nmにおける消衰係数が0を超え0.5以下である、請求項 8 に記載の上面反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は上部反射防止膜形成用組成物に関するものである。より詳しくは、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ(FPD)、半導体デバイス、電荷結合素子(CCD)、カラーフィルター等をフォトリソグラフィ法を用いて製造する場合、レジスト膜を露光する際に、レジスト膜の上側に設けられる反射防止膜を形成させるための組成物に関するものである。また、本発明はそのような上部反射防止膜形成用組成物を用いたパターン形成方法、ならびにそれにより形成された上部反射防止膜にも関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子などのFPD、半導体デバイス、CCD、カラーフィルター製造のため、

50

従来よりフォトリソグラフィ法が用いられている。フォトリソグラフィ法を用いた集積回路素子等の製造では、例えば基板上にポジ型或いはネガ型のレジストが塗布され、ベークにより溶剤を除去した後、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放射線により露光され、現像されレジストパターンが形成される。

【0003】

しかしながら、用いられる基板には反射率の高いものが多く、レジスト層を通過した露光用の光が基板によって反射され、レジスト層に再入射され、光を照射してはならないレジスト部分に光が到達することにより、所望のパターンが得られないか、または、形成されたパターンに欠陥が生じるという問題があった。また、レジスト層が基板とレジスト層との界面での光の反射により定在波効果を受けて、形状が波形になり、結果的にレジストパターンの線幅制御などに大きな問題を引き起こすこともあった。このような現象は、より微細なパターンを得るために短波長の光により露光する場合に顕著である。

【0004】

このような問題を解決するため、例えば露光用の光の波長領域に吸収を持つ色素をレジストに分散する方法、底面反射防止膜（BARC）あるいは上面反射防止膜を設ける方法、上面結像法（TSI）、多層レジスト法（MLR）など種々の方法が研究、検討されている。これらの中では、底面反射防止膜による方法が、現在最も一般に用いられている方法である。底面反射防止膜には、無機膜および有機膜が知られており、無機膜を形成する方法としては、例えば、無機あるいは金属材料をCVD（Chemical Vapor Deposition）法、蒸着法あるいはスパッタリング法などにより被着させる方法が、また有機膜を形成する方法としては、有機ポリマー溶液に色素を溶解または分散したもの、あるいはポリマーに化学的に発色団を結合させた重合体染料の溶液または分散液を基板に塗布する方法などが知られている。

【0005】

一方、ペルフルオロオクタン酸やペルフルオロオクタンスルホン酸などのフッ素化合物を含む組成物をレジスト膜の上面に塗布して上面反射防止膜を形成させることが知られている。このような上面反射防止膜はレジスト膜厚の変動に起因する光の干渉を低減させ、所望の形状のパターンを形成させるものである。従って、上面反射防止膜には低い屈折率と高い透過率が要求される。

【0006】

ここで、上面反射防止膜の屈折率を n_t 、フォトレジスト層の屈折率を n_r とすると、多重干渉によるパターン寸法の変化が最少となるのは、 $n_t = n_r$ となる時であることが知られている。通常、ArFエキシマレーザーを用いてレジスト膜を製造しようとする場合、用いられるレジスト膜の屈折率はArFエキシマレーザー光の波長である193nmにおいて、1.70程度である。従って、この場合の上面反射防止膜の最適な屈折率は約1.30となる。

【0007】

しかし、そのような低い屈折率を有する上面反射防止膜を形成することは困難である。実際、屈折率の低い上面反射防止膜としては、高度にフッ素化されたポリマーを用いることが多いが、そのような材料を用いても屈折率は1.4前後までのものしか得られないことが多いうえ、価格が高いため、それに代わる上面反射防止膜形成用組成物が望まれていた。

【0008】

一方で、反射防止膜に特定波長での吸収を持たせ、異常分散を利用して好ましい結果を得ることが検討されている（特許文献1）。異常分散とは、被膜が特定波長で吸収を有するとき、その吸収波長付近で屈折率が大きく変化するという現象である。しかしながら、特許文献1にはArFなどの短波長で露光される被膜において、どのような化合物を用いればよいかは明示されておらず、また本発明者らの検討によれば、単に吸収波長が照射光と一致するだけでは好ましい屈折率が得られるものではなかった。

【特許文献1】米国特許第6,274,295号明細書

10

20

30

40

50

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明は、上記したような問題点を解決し、低屈折率の上面反射防止膜を形成することができる組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、160～260nmの光によりパターンを形成するためのフォトリソグレイド膜の上面反射防止膜を形成させるための、ナフタレン化合物、ポリマー、および溶媒を含んでなることを特徴とするものである。

10

【0011】

また、本発明によるパターン形成方法は、
基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、
前記レジスト膜上に、ナフタレン化合物、ポリマー、および溶媒を含んでなる反射防止膜形成用組成物を塗布し、乾燥させ、

160～260nmの光により像露光し、
現像する

ことを含んでなることを特徴とするものである。

【0012】

本発明による上面反射防止膜は、160～260nmの光によりパターンを形成するためのフォトリソグレイド膜の表面に形成された、ナフタレン化合物、およびポリマーを含んでなることを特徴とするものである。

20

【発明の効果】**【0013】**

本発明によれば、特に微細なパターンを形成するにあたり、フォトリソグラフィ法の露光工程において、基板とレジスト層との界面での光の反射による定在波効果を効果的に低減させることができるものである。これにより、形成されるレジストパターンのサイズ変動を防止し、所望のパターンを得ることができる。そして、本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、上面反射膜を安価に形成させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0014】

本発明による上面反射膜形成用組成物は、ナフタレン化合物、ポリマー、および溶媒を含んでなるものである。

【0015】

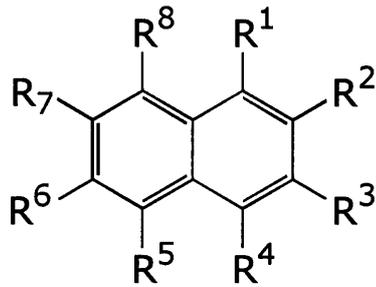
ここで、ナフタレン化合物は、160～260nmにおける光を吸収するという特性を有する。一方、特定波長で吸収を有する膜は、その吸収波長付近で屈折率が急激に上下に変化する。この現象は異常分散と呼ばれるものである。本発明において、上面反射防止膜は含まれるナフタレン化合物により、160～260nmに吸収を示し、これに応じて異常分散を示し、屈折率が低くなる。このような現象は、単に160～260nmに吸収を有するだけで起きるものではなく、ナフタレン化合物に特異的なものである。

40

【0016】

従って、ナフタレン骨格を有するナフタレン化合物であればいずれであっても本発明の効果が達成できるが、特に下記式(I)で示されるナフタレン化合物で本発明による効果が顕著に示される。

【化1】



式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、

- H、

- $(CH_2)_{n_1}OH$ 、

- $(CH_2)_{n_2}COOH$ 、

- $(CH_2)_{n_2}NH_2$ 、

- $(CH_2)_{n_2}COONH_2$ 、

- $(CH_2)_{n_2}SO_3H$ 、および

- $(CH_2)_{n_2}SO_2NH_2$

(ここで、 n_1 は 1 以上 4 以下の整数であり、 n_2 は 0 以上 4 以下の整数である) からなる群から選ばれるものである。

【0017】

ここで、 n_1 および n_2 が過度に大きいと、溶媒に対する溶解性が悪くなり、溶解しない化合物結晶などによる反射が大きくなるので、 n_1 および n_2 は 4 以下であることが必要である。

【0018】

また、 $R^1 \sim R^8$ はのうち、6 個以上は、-H であることが好ましい。

【0019】

このようなナフタレン化合物の含有量は、達成される屈折率、溶媒への溶解性、組成物の塗布性、形成される膜厚などを考慮して、上面反射防止膜形成用組成物全体の重量を基準として、好ましくは 0.05 ~ 1.5 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 0.5 重量%とされる。

【0020】

また、本発明におけるポリマーは、上面反射防止膜のバインダーとして作用するものである。このようなポリマーは、目的に応じて任意に選択することができる。特に、好ましいのは、(a) フッ素系ポリマー、(b) 酸性ポリマー、(c) 中性ポリマー、(d) アルカリ性ポリマーが挙げられる。

【0021】

(a) フッ素系ポリマーとしては、重合体を構成する繰り返し単位の何れかにカルボン酸基を有するフッ素ポリマーが好ましいものである。このような水性媒体に可溶性のフッ素ポリマーとしては、例えば一般式 (II) :



(式中、 R_f はエーテル性酸素原子を含んでもよい直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)

で表される重合単位を含むフッ素ポリマー、あるいは上記一般式 (II) と一般式 (III) :



(式中、X はフッ素原子または塩素原子を表す。)

で表される重合単位とを含むフッ素ポリマーが好ましいものとして挙げられる。また、フッ素ポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算で求められる重量平均分子量が 1,000 ~ 100,000 であるものが好ましい。

【0022】

10

20

30

40

50

(b) 酸性ポリマーとしては、例えばポリアクリル酸、ポリ(- トリフルオロメチルアクリル酸)、N - メチルピロリドン - アクリル酸共重合体、N - メチルピロリドン - メタクリル酸共重合体、N - メチルピロリドン - マレイン酸共重合体、N - メチルピロリドン - イタコン酸共重合体、N - メチルピロリドン - イタコン酸メチル共重合体などが挙げられる。

【0023】

(c) 中性ポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチレングリコール - プロピレングリコール共重合体、ビニルメチルエーテル - 無水マレイン酸共重合体、N - メチルピロリドン - 酢酸ビニル共重合体、N - メチルピロリドン - ビニルアルコール共重合体、N - メチルピロリドン - アクリル酸メチル共重合体、N - メチルピロリドン - メタクリル酸メチル共重合体、N - メチルピロリドン - マレイン酸ジメチル共重合体、N - メチルピロリドン - 無水イタコン酸共重合体などが挙げられる。

10

【0024】

(d) アルカリ性ポリマーとしては、例えばポリアリルアミンなどが挙げられる。

【0025】

これらのうち、フッ素系ポリマーを用いると、より低い屈折率が得られる傾向があり好ましい。

【0026】

これらポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算で求められる重量平均分子量が1,000 ~ 100,000であるものが好ましい。また、これらポリマーの含有量は、溶媒への溶解性、組成物の塗布性、形成される膜厚などを考慮して、反射防止膜形成用組成物全体の重量を基準として、好ましくは0.4 ~ 5重量%、より好ましくは1 ~ 4重量%とされる。

20

【0027】

また、本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、溶媒を含んでなる。この溶媒は、前記ナフタレン化合物およびポリマーの他、後述する必要に応じて添加する各種の添加剤を溶解し得るものであれば任意に選択される。このような溶媒として、水および有機溶媒を用いることが好ましい。水を用いる場合には、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましい。

【0028】

また、有機溶媒としては、(a) 炭化水素、例えばn - ヘキサン、n - オクタン、シクロヘキサン等、(b) アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等、(c) ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン等、および(d) エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等、(e) その他の極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等、などから目的に応じて任意のものを用いることができる。これらの有機溶媒の混合溶媒、あるいは水と有機溶媒との混合溶媒を用いることもできる。60重量%以上99.9重量%未満の、炭素数5 ~ 20の炭化水素と、0.1重量%以上40重量%未満の、炭素数1 ~ 20のアルコールとの混合溶媒は、レジスト膜を溶解しにくいので特に好ましい。

30

40

【0029】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、さらに他の添加剤を含んでもよい。ここで、これらの成分は、組成物のレジスト上への塗布性を改良すること、形成される反射防止膜の物性を改良することなどを目的に用いられる。このような添加剤の一つとして界面活性剤が挙げられる。用いられる界面活性剤の種類としては、(a) 陰イオン性界面活性剤、例えばアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ならびにアルキル硫酸、およびそれらのアンモニウム塩または有機アミン塩など、(b) 陽イオン性界面活性剤、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど、(c)

50

）非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル（より具体的には、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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど）、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、アセチレングリコール誘導体など、（d）両性界面活性剤、例えば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなど、が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他の添加剤としては、増粘剤、染料などの着色剤、酸および塩基などを添加剤として用いることができる。これらの添加剤の添加量は、それぞれの添加剤の効果などを考慮して決定されるが、一般に組成物全体の重量を基準として、0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%である。

10

【0030】

本発明による上面反射防止膜形成用組成物は、従来の上層反射防止膜形成用組成物と同様に用いることができる。言い換えれば、本発明による上面反射防止膜形成用組成物を用いるにあたって、製造工程を大幅に変更する必要はない。具体的に本発明による上面反射防止膜形成用組成物を用いたパターン形成方法を説明すると以下の通りである。

【0031】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、レジスト組成物をスピコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、レジスト組成物層を形成させる。レジスト組成物の塗布に先立ち、レジスト下層に下層反射防止膜が塗布形成されてもよい。このような下層反射防止膜は本発明による組成物によって形成された上面反射防止膜とあいまって断面形状および露光マージンを改善することができるものである。

20

【0032】

本発明のパターン形成方法には、従来知られている何れのレジスト組成物を用いることもできる。本発明のパターン形成方法に用いることができるレジスト組成物の代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型レジスト組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガ型レジスト組成物などが挙げられる。

30

【0033】

ここでキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型レジスト組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

40

【0034】

また、化学増幅型のレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

50

【0035】

基板上に形成されたレジスト組成物層は、例えばホットプレート上でプリベークされてレジスト組成物中の溶剤が除去され、フォトレジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶剤或いはレジスト組成物により異なるが、通常20～200、好ましくは50～150程度の温度で行われる。

【0036】

このレジスト膜上に、スピンコート法などにより本発明による上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、溶媒を蒸発させて上面反射防止膜を形成させる。このとき、形成される上面反射防止膜の厚さは、一般に10～80nm、好ましくは20～65nm、である。

【0037】

なお、レジスト膜を塗布後、完全に乾燥せずに上面反射防止膜形成用組成物を塗布し、前記のプリベークにより上面反射防止膜形成用組成物の溶媒を除去することも可能である。

【0038】

このように形成された上面反射防止膜は、一般に1.40～1.50の屈折率を達成できるものである。本発明による上面反射防止膜は、特に160～260nmの短波長においても、このような低屈折率を達成することができる。また、本発明による上面反射膜は、160～260nmにおける消衰係数曲線の極大値が0.01～1.00であることが好ましく、特に、0.05以上であれば異常分散の効果が強く発現するので好ましい。また、193nmにおける消衰係数が0を超え0.5以下であることが好ましい。このような消衰係数を有する、本発明による上面反射防止膜は、低い屈折率を有する上面反射防止膜として優れた特性を示す。

【0039】

レジスト膜はその後、160～260nmの波長の光、好ましくはArFエキシマレーザー、を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

【0040】

露光後、必要に応じベークを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジスト膜の現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用いてレジストパターンのリンス(洗浄)が行われる。なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

【0041】

レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に0.1～2.5μm、好ましくは0.2～1.5μm、の膜厚が選択される。

【0042】

本発明によるパターン形成方法により得られたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるパターン形成方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

【0043】

このように本発明の方法により形成されたパターンは、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ(FPD)、半導体デバイス、電荷結合素子(CCD)、カラーフィルターなどに、従来の方法で製造されたパターンと同様に適用することができる。

【0044】

実施例1～5および比較例1～8

2-ブタノールに、フッ素ポリマーとして、一般式(II)で表され、 R_f が炭素数3のフッ化アルキル基である重量平均分子量5000のポリマーを組成物全体に対して3重量%、添加剤として表1に示された化合物を組成物全体に対してそれぞれ表1中に記載された含有量で添加して溶解させ、反射防止膜形成用組成物を調製した。得られた組成物を

10

20

30

40

50

、Mark 8型スピコーター（東京エレクトロン株式会社製）により塗布し、ホットプレートにより90℃で60秒間ベーキング処理を行い、被膜を形成させた。得られた被膜について、VUV302型エリプソメーター（ジェーエーウーラム・ジャパン株式会社製）を用いて、波長193nm、および248nm、における屈折率および消衰係数を測定した。得られた結果は表2に示すとおりであった。

【0045】

【表1】

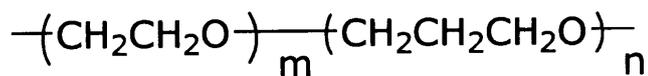
	添加剤種類	添加量(%)
参照例	—	—
実施例1	2-(1-ナフチル)エタノール	0.43
実施例2	1-ナフチルメタノール	0.39
実施例3	1-ナフチル酢酸アミド	0.46
実施例4	1-ナフチル酢酸	0.46
実施例5	5-ナフチルスルホン酸	0.30
比較例1	アニリン	0.23
比較例2	トリエチレングリコール	0.30
比較例3	p-アミノフェノール	0.27
比較例4	EG-PG重合体*1	0.10
比較例5	N-メチルピロリドン	0.27
比較例6	アントラセン含有ポリマー*2	0.10
比較例7	アントラニル酸	0.34
比較例8	アスコルビン酸	0.44

* 添加量は組成物全体の重量を基準とした値

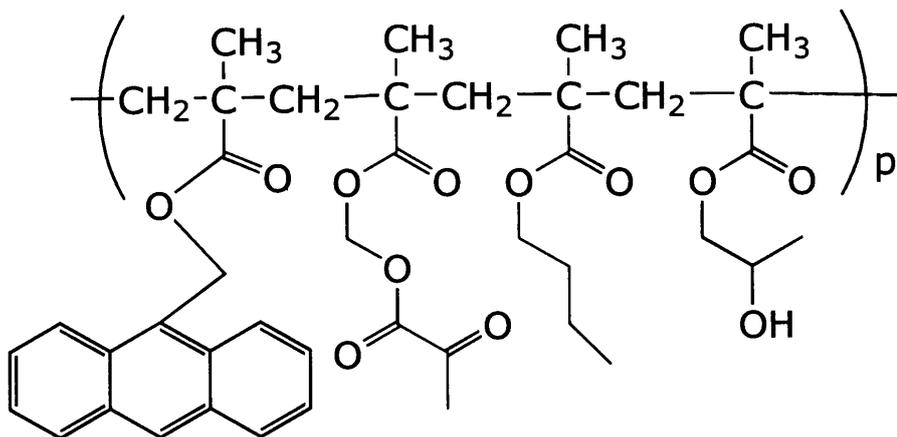
【0046】

【化2】

*1 EG-PG共重合体（分子量 約3,000）



*2 アントラセン含有ポリマー（分子量 約15,000）



【0047】

【表 2】

	193nm			248nm			160~260nmにおける 消衰係数曲線	
	屈折率	屈折率 変化	消衰係数	屈折率	屈折率 変化	消衰係数	極大波長 (nm)	極大値
参照例	1.458	—	0.001	1.410	—	0.000	—	—
実施例1	1.421	-0.037	0.036	1.440	0.030	0.011	220	0.216
実施例2	1.456	-0.002	0.147	1.435	0.025	0.042	220	0.187
実施例3	1.431	-0.027	0.062	1.524	0.114	0.014	216	0.250
実施例4	1.411	-0.047	0.033	1.468	0.058	0.015	220	0.177
実施例5	1.409	-0.049	0.039	1.543	0.133	0.052	226	0.246
比較例1	1.615	0.157	0.064	1.470	0.060	0.005	—	—
比較例2	1.487	0.029	0.029	1.432	0.022	0.000	—	—
比較例3	1.691	0.233	0.321	1.533	0.123	0.000	—	—
比較例4	1.510	0.052	0.000	1.416	0.006	0.014	—	—
比較例5	1.500	0.042	0.054	1.443	0.033	0.000	—	—
比較例6	1.480	0.022	0.015	1.432	0.022	0.013	—	—
比較例7	1.492	0.034	0.179	1.507	0.097	0.016	—	—
比較例8	1.493	0.035	0.014	1.452	0.042	0.038	—	—

* 屈折率変化： 添加剤を用いたときの屈折率が、添加剤を用いない参照例に対してどれだけ変化したかの差

【 0 0 4 8 】

実施例 6

2 - ブタノールに、フッ素ポリマーとして、一般式 (I I) で表され、 R_f が炭素数 3 のフッ化アルキル基である重量平均分子量 5 0 0 0 のポリマーを組成物全体に対して 3 重量%、ナフタレン化合物として 2 - (1 - ナフチル) エタノールを組成物全体に対して 0 . 4 3 重量%の割合で溶解させ、実施例 1 と同様の方法でシリコンウェハーに塗布して評価した。代表的な消衰係数ピークは 2 2 0 nm であり、1 9 3 nm における屈折率は 1 . 4 2 3、消衰係数は 0 . 0 3 7 であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 7

ポリマーをポリアリルアミン (分子量約 8 , 0 0 0) に代え、溶媒をエタノールに代えた他は、実施例 6 と同様に評価した。代表的な消衰係数ピークは 2 2 8 nm であり、1 9 3 nm における屈折率は 1 . 8 5 6、消衰係数は 0 . 1 2 7、2 4 8 nm における屈折率は 1 . 7 7、消衰係数は 0 . 2 9 3 であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 6 と実施例 7 との比較から、ポリマーの種類が代わっても、ナフタレン化合物が与える吸収の異常分散の効果は同等であることがわかった。

【 0 0 5 1 】

比較例 9

ナフタレン化合物を用いない他は、実施例 6 と同様に評価した。1 9 3 nm における屈折率は 1 . 4 5 8、消衰係数は 0 . 0 0 1 であった。実施例 6 の上面反射防止膜は、ナフタレン化合物により屈折率が下がっていることがわかった。

【 0 0 5 2 】

比較例 1 0

ナフタレン化合物を用いない他は、実施例 7 と同様に評価した。1 9 3 nm における屈折率は 1 . 8 6 5、消衰係数は 0 . 1 4 4、2 4 8 nm における屈折率は 1 . 9 2 1、消衰係数は 0 . 0 0 0 であった。実施例 7 の上面反射防止膜は、ナフタレン化合物により屈折率が下がっていることがわかった。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

実施例 8 ~ 1 1

基板上に A r F 用フォトレジスト組成物である A X 1 1 2 0 P (A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製) をスピコート法により塗布し、膜厚 2 0 0 0 のレジスト膜を形成させた。得られたレジスト膜に、実施例 1 ~ 4 の上面反射防止膜用組成物をそれぞれ塗布して、膜厚 3 2 0 オングストロームの上面反射防止膜を形成させた。これらのレジスト膜をそれぞれ A r F エキシマーレーザー光で像露光し、現像することによりパターンを形成させた。パターンは特に問題なく形成することができ、また得られたパターンは形状に優れ、精度の高いものであった。

フロントページの続き

- (72)発明者 倉本勝利
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 小林政一
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 秋山靖
静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2006-308814(JP,A)
特開2006-058404(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/027 |
| G03F | 7/11 |