

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399364号
(P4399364)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int. Cl.	F I		
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11	503	
C08K 5/09 (2006.01)	C08K 5/09		
C08K 5/42 (2006.01)	C08K 5/42		
C08L 61/26 (2006.01)	C08L 61/26		
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00		

請求項の数 18 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-544764 (P2004-544764)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月19日(2003.9.19)
 (65) 公表番号 特表2006-503331 (P2006-503331A)
 (43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/029819
 (87) 国際公開番号 W02004/036311
 (87) 国際公開日 平成16年4月29日(2004.4.29)
 審査請求日 平成18年8月23日(2006.8.23)
 (31) 優先権主張番号 10/271,646
 (32) 優先日 平成14年10月15日(2002.10.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500499508
 ブルーワー サイエンス アイ エヌ シ
 ー
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 65401
 ローラ ブルーワー ドライブ 240
 1
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 榎本 智之
 日本国 富山県 939-2753 婦負
 郡 婦中町 笹倉 632-2-135

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアジン化合物を含む反射防止組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するトリアジン化合物から製造された樹脂で、重量平均分子量が少なくとも5000の樹脂;および

(B) 光吸収化合物および/または光吸収樹脂

を含み、前記成分(A)および(B)が溶媒中に溶解されている反射防止膜組成物。

【請求項2】

前記トリアジン化合物が、メラミン化合物およびベンゾグアナミン化合物からなる群から選ばれたものである請求項1に記載の反射防止膜組成物。

【請求項3】

前記樹脂が、ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するメラミン化合物、およびヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するベンゾグアナミン化合物から製造されたものであり、重量平均分子量が5000~50000である請求項1に記載の反射防止膜組成物。

【請求項4】

前記樹脂が、ヘキサメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルベンゾグアナミンから製造されたものであって、重量平均分子量が7000~30000である請求項1に記載の反射防止膜組成物。

【請求項 5】

前記光吸収化合物が、ナフタレン化合物およびアンスラセン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

【請求項 6】

前記光吸収化合物が、9 - ヒドロキシメチルアンスラセンである請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

【請求項 7】

前記光吸収樹脂が、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造およびアンスラセン環構造からなる群から選ばれた少なくとも一つの環構造を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

10

【請求項 8】

さらに、酸および/または酸発生剤を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

【請求項 9】

前記酸が、脂肪族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、芳香族カルボン酸、および芳香族スルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一つの酸である請求項 8 に記載の反射防止膜組成物。

【請求項 10】

さらに、単位中に少なくとも一つの架橋性置換基を有する単位構造をもつ樹脂を含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

20

【請求項 11】

成分(A)の量が、成分(A)および(B)の合計量に対し55 ~ 99重量%の範囲にある請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の反射防止膜組成物。

【請求項 12】

前記膜が、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載された反射防止膜組成物を、基板に塗布し、焼付けをすることによって得られたものであって、半導体デバイスを製作するためのリソグラフィ工程で使用する反射防止膜の形成方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載された反射防止膜組成物を、基板に塗布し、それを焼付けすることによって反射防止膜を形成し、前記膜をフォトレジストで覆い、前記反射防止膜で覆われた基板および前記フォトレジストを露光し、現像し、集積回路素子を形成するためにエッチングして、基板上にイメージを転写することを含む半導体デバイスを製作する方法。

30

【請求項 14】

(A) ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有する複数のトリアジン基を有する樹脂で、該トリアジン基が - CH₂ - 結合基および/または - CH₂ - O - CH₂ - 結合基を介して互いに結合されており、重量平均分子量が少なくとも5000の樹脂；および

(B) 光吸収化合物および/または光吸収樹脂を含む反射防止膜組成物。

40

【請求項 15】

前記成分(A)および(B)が溶媒中に溶解されている請求項 14 に記載の反射防止膜組成物。

【請求項 16】

前記トリアジン基が、メラミン化合物およびベンゾグアナミン化合物からなる群から選ばれる化合物による請求項 14 に記載の反射防止膜組成物。

【請求項 17】

前記樹脂が、ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するメラミン化合物、およびヒドロキシメチル基および/ま

50

たはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するベンゾグアニミン化合物から製造されたものであり、重量平均分子量が5000～50000である請求項14に記載の反射防止膜組成物。

【請求項18】

前記樹脂が、ヘキサメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルベンゾグアニミンから製造されたものであって、重量平均分子量が7000～30000である請求項14に記載の反射防止膜組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、奥の基板からの反射の不利な影響を減らすのに有効な反射防止膜組成物用組成物、およびこの反射防止膜用組成物を用いてフォトレジストパターンを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物を用いるリソグラフィによる精密プロセッシングは、これまで、半導体デバイスの製造のために行われていた。前記精密プロセッシングは、シリコンウエハ上にフォトレジスト組成物のフィルムを形成し、UV光のような活性光線を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通して照射し、現像し、かくして得られた、保護フィルムのようなフォトレジストパターンのシリコンウエハのエッチング処理を行うことを含むプロセッシング方法である。しかし、半導体デバイスの高度集積化がこの数年に達成され、使用される活性光線は、KrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)へと好ましい短波長の方に变化する傾向を示している。この発展に伴い、基板からの不規則反射と活性光線の定常波が大きく関係することとなった。そのため、フォトレジストと基板の間の下層反射防止膜の供給方法が盛んに検討された。

【0003】

チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、炭素、 γ -シリコンなどから作られた無機下層反射防止膜、および、光吸収材およびポリマー化合物などから作られた有機下層反射防止膜が下層反射防止膜として知られている。前者は、真空沈着装置、CVDデバイス、スパッタリング装置などの設備を必要とし、一方、後者は、何か特別な装置を必要としないので有利であり、種々の研究が行われた。そのような例は、米国特許第5919599号に記載されている、同じ分子中に、架橋形成官能基としての水酸基と光吸収基を有するアクリル樹脂タイプの下層反射防止膜、および、米国特許第5693691号に記載されている、同じ分子中に、架橋形成官能基としての水酸基と光吸収基を有するノボラック樹脂タイプの下層反射防止膜である。

【0004】

有機タイプの下層反射防止膜材料に求められる望ましい物理的性質は、光線または放射線に対し高吸収性であり、フォトレジスト層との混合がなく(レジスト溶媒に不溶)、塗布され加熱乾燥されたとき、小分子の下層反射防止膜材料から上塗りレジストへの拡散がなく、かつ、レジストと比較して乾式エッチング速度が大きいことなどである。これらは、例えば、非特許文献1～3にも記載されている。

【0005】

レジストパターンのサイズ小型化の発展につれて、より薄いフォトレジストフィルムが使用されるべきである。そのため、有機下層反射防止膜のエッチング除去工程の時間を大幅に短縮する必要がある。これまで以上により薄い厚さで使用できるか、または、これまで以上にフォトレジストと比較してよりエッチング選択比がよい有機下層反射防止膜が要求されている。

特許文献1～4が、トリアジン化合物を含む反射防止膜組成物を開示している。

【非特許文献1】国際光工学会紀要(Proc. SPIE)第3678巻, 174-185頁(1

10

20

30

40

50

999年)

【非特許文献2】国際光工学会紀要(Proc. SPIE)第3678巻, 800-809頁(1999年)

【非特許文献3】国際光工学会紀要(Proc. SPIE)第2195巻, 225-229頁(1994年)

【特許文献1】米国特許第5756255号

【特許文献2】米国特許第5948847号

【特許文献3】米国特許第6284428号

【特許文献4】米国特許第2002/0055064号

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、半導体デバイスの作製におけるリソグラフィ工程用の反射防止膜組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、精密プロセッシングのために使用された248nm、193nmまたは157nmの露光の基板からの反射光を吸収し、フォトレジスト層との混合がなく、優れたフォトレジストパターンを形成でき、かつフォトレジストと比べて乾式エッチング速度が大きい反射防止膜組成物を提供することである。

本発明のさらなる他の目的は、反射防止膜組成物を使用して、フォトレジストパターンを形成する方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の課題は、

(A) ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するトリアジン化合物から製造された樹脂で、重量平均分子量が少なくとも5000の樹脂; および

(B) 光吸収化合物および/または光吸収樹脂を含む反射防止膜組成物に関する。

【0008】

第二の課題は、前記トリアジン化合物が、メラミン化合物およびベンゾグアナミン化合物からなる群から選ばれたものである、第一の課題に係る反射防止膜組成物に関する。

30

【0009】

第三の課題は、前記樹脂が、ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するメラミン化合物、およびヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するベンゾグアナミン化合物から製造されたものであり、重量平均分子量が5000~50000の樹脂である、第一の課題に係る反射防止膜組成物に関する。

【0010】

第四の課題は、前記樹脂が、ヘキサメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルベンゾグアナミンから製造されたものであって、重量平均分子量が7000~30000の樹脂であって、第一の課題に係る反射防止膜組成物に関する。

40

【0011】

第五の課題は、前記光吸収化合物が、ナフタレン化合物およびアンスラセン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である、第一~第四の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0012】

第六の課題は、前記光吸収化合物が、9-ヒドロキシメチルアンスラセンである、第一~第四の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0013】

第七の課題は、前記光吸収樹脂が、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造およびアンスラ

50

セン環構造からなる群から選ばれた少なくとも一つの環構造を有する、第一～第六の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0014】

第八の課題は、さらに、酸および/または酸発生剤を含む、第一～第七の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0015】

第九の課題は、前記酸が、脂肪族カルボン酸、脂肪族スルホン酸、芳香族カルボン酸、および芳香族スルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一つの酸である、第一～第八の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0016】

第十の課題は、さらに、単位中に少なくとも一つの架橋性置換基を有する単位構造をもつ樹脂を含有する、第一～第九の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0017】

第十一の課題は、成分(A)の量が、成分(A)および(B)の合計量に対し50～99重量%の範囲にある、第一～第十の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物に関する。

【0018】

第十二の課題は、前記塗膜が、第一～第十一の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物を、基板に塗布し、焼付けをすることによって得られたものであって、半導体デバイスを製作するためのリソグラフィ工程で使用する反射防止膜の形成方法に関する。

【0019】

第十三の課題は、第一～第十一の課題のいずれか一つに係る反射防止膜組成物を、基板に塗布し、それを焼付けをすることによって反射防止膜を形成し、前記膜をフォトレジストで覆い、前記反射防止膜で覆われた基板および前記フォトレジストを露光し、現像し、集積回路素子を形成するためにエッチングして、基板上にイメージを転写することを含む半導体デバイスを製作する方法に係る。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、反射防止膜除去のための乾式エッチング時間の短縮に十分な薄膜で使用され、フォトレジスト層に比べて、より早い乾式エッチング速度をもち、半導体デバイスの製造におけるリソグラフィ工程に使用される光の高い光吸収効果を示す、反射防止膜組成物を提供する。

本発明は、フォトレジスト層に混じらず、高い解像力と、フォトレジストフィルム厚さに対する従属性に優れた反射防止膜組成物を提供し、優れたフォトレジストパターン形成方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、トリアジン化合物から製造された樹脂および光吸収物質を含むことで特徴付けられる反射防止膜組成物に関する。また、本発明は、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、およびF₂エキシマレーザ(波長157nm)のような短波長露光を用いて、半導体デバイスを製作するためのリソグラフィ工程に使用される反射防止膜組成物に関する。

【0022】

本発明の反射防止膜組成物は、基本的には、ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換され、少なくとも二つの窒素原子を有するトリアジン化合物から製造された樹脂で、重量平均分子量が少なくとも5000のもの(A)、光吸収化合物および/または光吸収樹脂(B)、および溶剤を含む、また、組成物は、酸、酸発生剤、界面活性剤などの任意成分を含む。本発明の反射防止膜組成物中の乾燥固体含有量は、0.1～50重量%、好ましくは、0.5～30重量%である。

【0023】

10

20

30

40

50

本発明の反射防止膜組成物の(A)成分は、ヒドロキシメチル基および/またはアルコキシメチル基で置換された、少なくとも二つの窒素原子を有するトリアジン化合物から製造された樹脂である。

【0024】

使用された膜溶剤、溶液粘度、フィルム配置などによって変化するけれど、(A)成分樹脂の分子量はより高いものが好ましい。それは、反射防止膜を形成する焼付け工程中に、低分子量成分の昇華で生じるものが、該工程で使用される装置を汚染することを防止するためであり、フォトレジスト露光後に行われるポスト焼付け工程中で低分子量成分のフォトレジスト層への拡散で生じるフォトレジストの汚染を防止するためである。しかし、(A)成分として、余りに高分子量の樹脂の使用は、基板上、特に段、孔などを有する基板上の反射防止膜の被膜特性に逆効果をもたらすので、好ましくない。それゆえ、(A)成分樹脂の分子量は重量平均分子量として、少なくとも5000、好ましくは5000~100000、5000~50000、より好ましくは7000~30000である。

【0025】

(A)成分樹脂の製造に使用されるトリアジン化合物の例は、ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基またはその両方で置換された窒素原子、水素原子を有するメラミンおよびベンゾグアナミン化合物である。これらのメラミンおよびベンゾグアナミン化合物は、例えば、沸騰水中でメラミンおよびベンゾグアナミンとホルマリンを反応させ、ヒドロキシメチル化することによって得られる。この反応において、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウム水酸化物などの塩基触媒が使用される。アルコキシメチル化メラミンおよびベンゾグアナミン化合物は、ヒドロキシメチル化メラミンおよびベンゾグアナミン化合物を、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルヘキサノールなどのアルコールと反応させることによって得られる。この反応において、塩酸、硫酸、メタン磺酸などの酸触媒が用いられる。

【0026】

これらのメラミンおよびベンゾグアナミン化合物の例は、「サイメル300」、「サイメル303」、「サイメル325」、「サイメル725」として市販されているメトキシメチル化メラミン化合物であり、「サイメル370」、「サイメル701」として市販されているメチル化メトキシメチル化メラミン化合物であり、「サイメル266」、「サイメル285」、「サイメル212」として市販されているメトキシメチル化プトキシメチル化メラミン化合物であり、「サイメル272」、「サイメル202」として市販されているメチル化メトキシメチル化メラミン化合物であり、「サイメル238」として市販されているメトキシメチル化イソプトキシメチル化メラミン化合物であり、「マイコート506」として市販されているプトキシメチル化メラミン化合物であり、「サイメル1123」として市販されているメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物であり、「サイメル1123-10」、「マイコート30」として市販されているメトキシメチル化プトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物であり、「マイコート105」、「マイコート106」として市販されているメトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物であり、「サイメル1128」として市販されているプトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物であり、「マイコート102」として市販されているメチル化メトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物である。これらは全て三井サイアミド(株)社の製品である。

【0027】

(A)成分樹脂は、上記のトリアジン化合物の1種またはトリアジン化合物の2種以上を縮合反応して得ることができる。樹脂は、米国特許第6323310号に記載された方法によって得ることができる。例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン化合物とテトラメトキシベンゾグアナミン化合物を、有機溶媒中で加熱縮合することにより樹脂が得られる。この縮合反応に使用される有機溶媒は、例えば、酪酸エチル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、酢酸メチルセルロース、酢酸エチルセルロース、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、酢酸プロピレングリコ

10

20

30

40

50

ールメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールプロピルエーテル、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-2-メチルプロピオン酸エチルエステル、エトキシ酢酸エチルエステル、ヒドロキシ酢酸エチルエステル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチルエステル、3-メトキシプロピオン酸メチルエステル、3-メトキシプロピオン酸エチルエステル、3-エトキシプロピオン酸エチルエステル、3-エトキシプロピオン酸エチルエステル、ピルビン酸メチルエステル、酢酸エチル、酢酸ブチルおよび酪酸ブチルである。

【0028】

p-トルエンスルホン酸、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、メタンスルホン酸、トリフロオロ酢酸、およびトリフロオロメタンスルホン酸のような酸化化合物が、触媒として縮合反応に使用される。触媒を使用する場合、触媒の量はトリアジン化合物および使用された触媒の全量に対し0.001~50重量%である。縮合反応の反応時間は0.5~100時間、反応の反応温度は25~200である。ただし、それらは、使用されたトリアジン化合物の種類や、所望の樹脂の重量平均分子量などによって変わる。

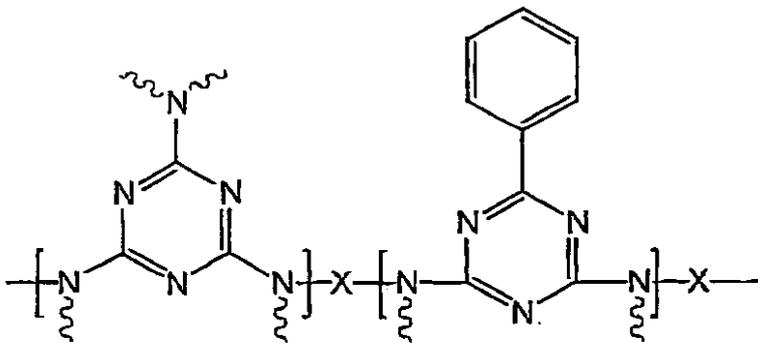
10

【0029】

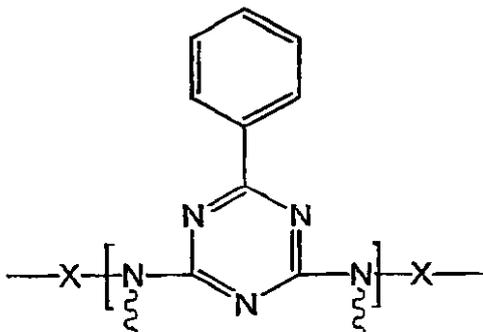
上記した反応によって得られた、本発明の(A)成分樹脂は、各トリアジン基が-CH₂-結合基と-CH₂-O-CH₂-結合基を挟んで結合する構造を有している。例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン化合物とテトラメトキシベンゾグアナミンの反応で得られる樹脂は、構造(式I)を持ち、テトラメトキシベンゾグアナミンから得られる樹脂は、下の図に示す構造(式II)を持つ(ただし、Xは-CH₂-または-CH₂-O-CH₂-を表す)。

20

【化1】



30



40

【0030】

これらの樹脂は、本発明の反射防止膜組成物の(A)成分として、1種だけ、または2種以上の組合わせで使用される。本発明の反射防止膜組成物中の(A)成分の含有量は、成分(A)と(B)の全重量に対して50~99重量%、好ましくは70~95重量%である。

50

【 0 0 3 1 】

本発明の反射防止膜組成物は、光吸収化合物および/または光吸収樹脂（成分（B））を含む。

本発明で得られる反射防止膜の上にあるフォトレジスト層に含まれるフォトレジスト成分の光感応特性領域の波長の光について高い吸収力を示し、基板上の光の反射で生じる定常波が悪影響を及ぼすことを防止し、および基板表面の高さの変化による不規則反射を防止することができる化合物と樹脂は、成分（B）の光吸収化合物および光吸収樹脂として使用される。

本発明の反射防止膜組成物から形成される反射防止膜の屈折率と吸光係数は、成分（B）に使用される光吸収化合物および光吸収樹脂の種類および量によって調整することができる。

10

【 0 0 3 2 】

光吸収化合物の例は、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アンスラセン化合物、アンスラキノンなどである。ナフタレン化合物とアンスラセン化合物が好ましく、少なくとも一つの水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を有するナフタレン化合物と少なくとも一つの水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を有するアンスラセン化合物がより好ましい。これらの光吸収化合物は、1種だけ、または2種以上を組合わせて使用される。

【 0 0 3 3 】

少なくとも一つの水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を有するナフタレン化合物の例は、1 - ナフタレンカルボン酸、2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ナフトール、2 - ナフトール、1 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフテン酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフテン酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフテン酸、6 - ヒドロキシ - 1 - ナフテン酸、3, 7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフテン酸、6 - ブロモ - 2 - ナフトール、1, 2 - ナフタレンジカルボン酸、1, 3 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、1, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 2 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、1, 2 - ジアミノナフタレン、1, 6 - ジアミノナフタレン、2, 3 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、1 - ブロモ - 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸、1, 6 - ジブロモ - 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸、3 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 2 - ナフトエ酸、1 - アミノ - 2 - ナフトール、1, 4, 5, 7 - ナフタレントトラジカルボン酸、3, 5 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、2 - エトキシ - 1 - ナフトエ酸、2, 6 - ジクロロ - 1 - ナフトール、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エチル、3 - ヒドロキシ - 7 - メトキシ - 2 - ナフトエ酸メチル、3, 7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸メチル、2, 4 - ジブロモ - 1 - ナフトール、6 - アセトキシ - 2 - ナフトエ酸、2, 6 - ジブロモ - 1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1 - アセチル - 2 - ナフトールなどである。

20

30

【 0 0 3 4 】

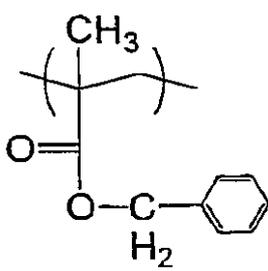
少なくとも一つの水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を有するアンスラセン化合物の例は、9 - アンスラセンカルボン酸、9 - ヒドロキシメチルアンスラセン、1 - アミノアンスラセン、1, 8, 9 - トリヒドロキシアンスラセンなどである。

40

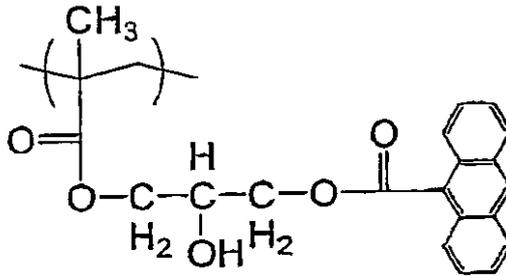
【 0 0 3 5 】

光吸収樹脂の例は、アンスラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアアゾール環などの光吸収性環構造をそれらの樹脂構造中に有する、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール樹脂、（メチル）アクリル樹脂などである。ノボラック樹脂とアンスラセン環、ナフタレン環またはベンゼン環を有する（メチル）アクリル樹脂が好ましい。例えば、下記する単位構造をもつ樹脂が好ましい。

【化2】

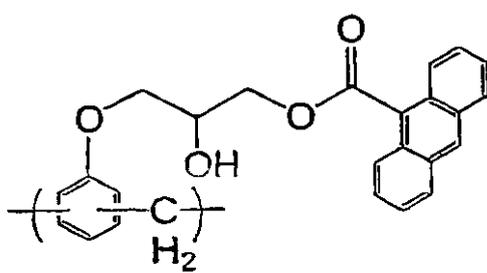


[1]

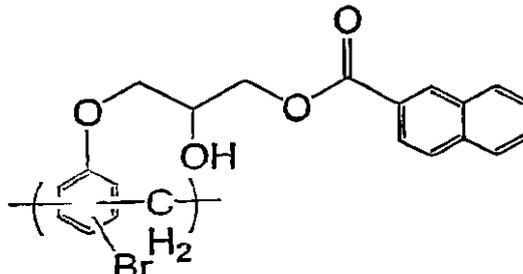


[2]

10

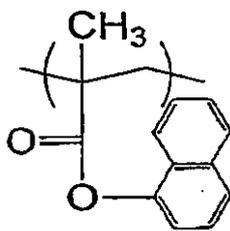


[3]

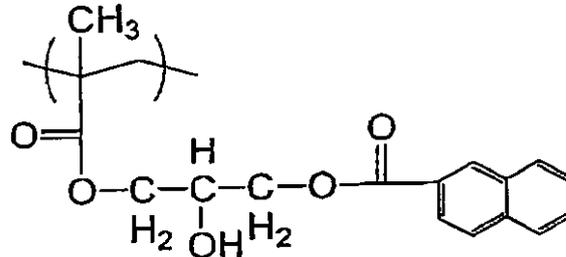


[4]

20



[5]



[6]

30

【0036】

これらの光吸収樹脂は、1種だけ、または2種以上の組み合わせで使用される。また、光吸収化合物と光吸収樹脂は合わせて使用することができる。

【0037】

本発明の反射防止膜組成物中の(B)成分の含有量は、成分(A)および(B)の全重量に対して1~50重量%、好ましくは5~30重量%である。

【0038】

本発明の反射防止膜組成物は、さらに酸および/または酸発生剤を含有することができる。これらの酸および/または酸発生剤の例は、酢酸、メタンスルホン酸、トリフロロ酢酸、トリフロロメタンスルホン酸、安息香酸、トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、ヒドロキシ安息香酸などの酸化合物、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、オルガノスルホン酸アルキルエステルなどの熱による酸発生剤、ビス(p-第三-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ン酸塩、トリフェニルスルホニウムトリメタンスルホン酸塩、ベンゾイントシレート、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、N-ヒドロキシ琥珀酸イミド、トリフルオロメタンスルホン酸塩などの光に

40

50

よる酸発生剤である。

これらの酸および/または酸発生剤は、1種または2種以上を組合わせて使用することができる。本発明の反射防止膜組成物中の酸および/または酸発生剤の含有量は、成分(A)および(B)の全重量に対して30重量%以下、好ましくは0.01~20重量%である。

【0039】

本発明の反射防止膜組成物は、さらに単位中に少なくとも一つの架橋性置換基をもつ単位構造を有する樹脂を含むことができる。架橋性置換基の例は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などである。

単位中に少なくとも一つの架橋性置換基をもつ単位構造を有する樹脂の例は、フェノール化合物から誘導される樹脂、ヒドロキシスチレン単位構造を有する樹脂、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、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などのような少なくとも一つの水酸基を単位中に有する(メタ)アクリレート単位を有する樹脂、(メタ)アクリル酸単位構造をもつ樹脂、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル単位構造を有する樹脂などである。

【0040】

それらの樹脂の例は、例えば、ノボラック樹脂、臭素化ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンとメチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2-クロロエチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2-フルオロエチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンとグリシジルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2-クロロエチルアクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンと2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートとの共重合体、ポリ2-ヒドロキシエ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とスチレンとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとヒドロキシスチレンとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-フルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとベンジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとイソプロピルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2,2,2-トリプロモエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-プロモエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとの共重合体、

【0041】

2-ヒドロキシエチルメタクリレートとマレイミドとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルビニルエーテルとの共重合体、ポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとスチレンとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-フルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとイソプロピルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレートと2,2,2-トリプロモエチルメタクリレートとの

10

20

30

40

50

共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-ブロモエチルメタクリレートとの共重合体、

【0042】

2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとマレイミドとの共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合体、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとメチルビニルエーテルとの共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸とスチレンとの共重合体、アクリル酸とヒドロキシスチレンとの共重合体、アクリル酸とメチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸とグリシジルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸と2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸と2-フルオロエチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸とベンジルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸とイソプロピルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸と2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸と2,2,2-トリプロモエチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸と2-ブロモエチルメタクリレートとの共重合体、アクリル酸とマレイミドとの共重合体、アクリル酸と無水マレイン酸との共重合体、アクリル酸とメチルビニルエーテルとの共重合体、

10

【0043】

2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとスチレンとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとヒドロキシスチレンとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとメチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとグリシジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-フルオロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとベンジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとイソプロピルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-クロロエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2,2,2-トリプロモエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-ブロモエチルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとマレイミドとの共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとメチルビニルエーテルとの共重合体などである。

20

30

【0044】

単位中に少なくとも一つの架橋性置換基をもつ単位構造を有するこれらの樹脂は、1種だけ、または2種以上を組合わせて使用される。本発明の反射防止膜組成物中の樹脂の含有量は、成分(A)と(B)の合計重量に対して50重量%以下、好ましくは0.5~30重量%である。本発明の反射防止膜組成物から形成された反射防止膜の屈折率、吸光係数、およびエッチング速度は、樹脂の種類および量の選択により制御される。

【0045】

さらに、もし必要ならば、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などが、上記の一つに加えて、本発明の反射防止膜組成物に添加される。

40

【0046】

レオロジー調整剤は、反射防止膜組成物の流動性を主に改善するため、かくして、特に、焼付け工程での、反射防止膜組成物の孔の内部への充填性を改善するために添加される。具体例は、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などのフタル酸化合物、アジピン酸ジ(n-ブチル)、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソオクチル、アジピン酸オクチルデシルなどのアジピン酸化合物、マレイン酸ジ(n-ブチル)、マレイン酸エチル、マレイン酸ジノニルなどのマレイン酸化合物、オレイン酸メチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリルなどのオレイン酸化合物、ステアリン酸n-ブチル、ステアリン酸グリセリンなどのステアリン酸化合物である。

50

これらのレオロジー調整剤は、通常、組成物の全重量に対して30重量%未満混合される。

【0047】

接着補助剤は、反射防止膜組成物と基板またはレジストとの接着を改善するため、かくして、特に現像中のレジストパターンの破綻を防止するために添加される。具体例は、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシランなどのクロロシラン化合物、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、N, N - ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン化合物、ビニルトリクロロシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシラン化合物、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジンなどのヘテロ環状化合物、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレアなどの尿素化合物、またはチオウレア化合物である。

これらの接着補助剤は、通常、組成物の全重量に対して5重量%未満、好ましくは2重量%未満混合される。

【0048】

界面活性剤は、ピンホール、溝などの出現、さらに、基板上の種々の位置の厚さの均一性を改善するために、反射防止膜組成物に添加される。界面活性剤の例は、非イオン性界面活性剤、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などのポリオキシエチレンアルキルエーテルグループ、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などのポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルグループ、ポリオキシエチレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体グループ、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ート、ソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステルグループ、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ート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルグループ、「エフトップ EP301, EF303, EF352 (ToChem Products 社製)」、「メガファック F171, F173 (大日本インキ化学工業社製)」、「フロラード FC430, FC431 (住友スリーエム社製)」、「アサヒガード AG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106 (旭硝子社製)」などのフッ素系界面活性剤、およびオルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業社製)である。

これらの界面活性剤は、通常、組成物の全重量に対して0.2重量%未満、好ましくは0.1重量%未満混合される。これらの界面活性剤は、1種だけ、または2種以上を組合わせて使用される。

【0049】

成分(A)、(B)と上記の他の化合物を含む本発明の反射防止膜組成物は、通常適切な溶媒に溶解される。溶媒の例は、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、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、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酢酸、プロピレングリコールプロピルエーテル酢酸、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エステル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチルエステル、エトキシ酢酸エチルエステル、ヒドロキシ酢酸エチルエステル、2-ヒドロキシ-3-ブタン酸メチルエステル、3-メトキシプロピオン酸メチルエステル、3-メトキシプロピオン酸エチルエステル、3-エトキシプロピオン酸メチルエステル、3-エトキシプロピオン酸エチルエステル、ピルビン酸エチルエステル、ピルビン酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、酪酸エチルエステル、酪酸ブチルエステルなどである。これらの有機溶媒は、1種だけ、または2種以上を組合わせて使用される。

【0050】

加えるに、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酢酸などのような高沸点溶媒が組合わせて使用される。これらの溶媒の中では、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酢酸、酪酸エチルエステル、酪酸ブチルエステル、およびシクロヘキサノンがレベリング性の改善に好適である。

【0051】

ネガティブタイプまたはポジティブタイプのフォトレジストのいずれかは、本発明の反射防止膜のトップ層の上に被覆されるフォトレジストとして使用される。そのような例は、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を含むポジティブタイプのフォトレジスト、光による酸発生剤と、酸の分解によるアルカリ溶解速度の増大が可能な基を有するバインダーを含む化学増幅タイプのフォトレジスト、光による酸発生剤、アルカリに可溶性バインダー、酸の分解によるフォトレジストのアルカリ溶解速度の増大が可能な低分子量化合物を含む化学増幅タイプのフォトレジスト、光による酸発生剤、酸の分解によるアルカリ溶解速度の増大が可能な基を有するバインダー、酸の分解によるフォトレジストのアルカリ溶解速度の増大が可能な低分子量化合物を含む化学増幅タイプのフォトレジストなどであり、例えば、シップレイ社による商標「APEX-E」の製品が挙げられる。

【0052】

本発明の反射防止膜組成物の使用によって形成されたリソグラフィ用反射防止膜の上に被覆されたポジティブタイプのフォトレジスト用の現像液として、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、アンモニア水などの無機アルカリグループ液、エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミングループ、ジエチルアミン、ジ(n-ブチル)アミンなどの第二級アミングループ、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第三級アミングループ、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミングループ、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、コリンなどの第四級アミングループ、ピロール、ピペリジンなどの環状アミンから作られたアルカリ水溶液が使用される。さらに、イソプロピルアルコールなどのようなアルコールグループと、ノニオン性界面活性剤のような界面活性剤の適切な量。

【0053】

次に、本発明のフォトレジストパターンの形成方法を下記する。

反射防止膜は、反射防止膜組成物を、スピナー、コーターなどの塗布方法を用いて、精密な集積回路エレメントの製造のための基板（例えば、シリコン/二酸化珪素被覆のような透明基板、ガラス基板、ITO基板など）上に塗布することにより成膜され、その後、焼付けで硬化されて製造される。ここで、0.01~3.0 μmが反射防止膜の膜厚として好ましい。加えて、被覆後の焼付け条件は、80~250で、1~120分である。それから、よいフォトレジストパターンが、フォトレジストの塗布、予定されたマスクを通しての露光、現像、洗浄、乾燥によって得られる。PEB（露光後焼付け）は、必要に応じて実施される。その後、望まれるパターンが、現像により予め除去された上塗りフォトレジストの反射防止膜の一部の乾式エッチングによる除去後に、基板の上に形成される。

【0054】

本発明の反射防止膜組成物から形成された反射防止膜は、薄膜で使用される。そのため、反射防止膜は、従来より短時間の乾式エッチングで除去できる。また反射防止膜は、フォトレジストと比較してはるかに早い乾式エッチング速度を有する。

本発明の反射防止膜組成物から形成された反射防止膜は、基板からの露光の反射光を防止でき、基板とフォトレジストとの間の相互作用を防止し、工程条件によるけれど、フォトレジストの露光中に生じた物質やフォトレジスト物質の不利な影響から、基板を保護する層である。

【実施例】

【0055】

本発明は、実施例によって、下記により詳細に記載される。しかし、本発明は、ここに限定された通りに構成されるものではない。

【0056】

(合成例1)

ヘキサメトキシメチルメラミン化合物(製品名「サイメル303」、三井サイアナムド社から入手)10.0gと、メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物(製品名「サイメル1123」、三井サイアナムド社から入手)10.0gが、酪酸エチルエステル100gに溶解され、p-トルエンスルホン酸0.5gが該溶液に添加された。反応混合物は120で24時間反応され、「サイメル303」と「サイメル1123」の樹脂を含む溶液が得られた。得られた樹脂はGPC分析を受け、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が12000であることが分かった。

【0057】

(合成例2)

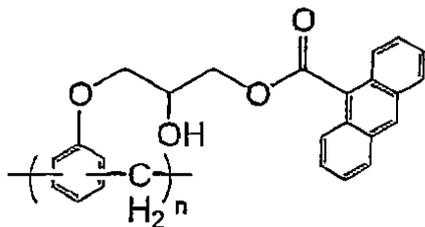
メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン化合物(「サイメル1123」)20.0gが酪酸エチルエステル100gに溶解され、p-トルエンスルホン酸0.5gが該溶液に添加された。反応混合物が105で24時間反応され、「サイメル1123」の樹脂を含む溶液が得られた。得られた樹脂はGPC分析を受け、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が7000であることが分かった。

【0058】

(合成例3)

エポキシ-ノボラック樹脂(商標「DEN438」、Mw:700、ダウケミカルジャパンから入手)70g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615gに溶解された。それから、9-アンスラセンカルボン酸82gとベンジルトリエチルアンモニウムクロライド2.2gが該溶液に添加された。反応混合物が130で24時間反応され、式IIIで示される樹脂を含む溶液が得られた。

【化3】



【0059】

(合成例4)

トリフルオロエチルメタクリレート30g、メタアクリル酸12.3g、および2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6gが、プロピレングリコールモノメチルエーテル201gに溶解された。溶液は60に加熱され、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)3.3gがその温度の溶液に添加された。反応混合物が60で24時間反応された。反応液を冷却後、溶液が水-エチルアルコール混合溶液に注がれた。沈殿した樹脂生成物(式IV)が集められ、真空下100で乾燥された。得られた樹

10

20

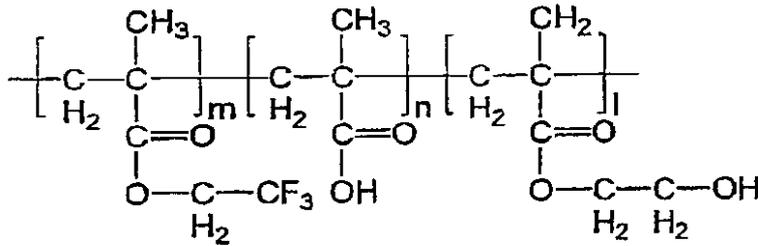
30

40

50

脂はGPC分析を受け、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が15000であることが分かった。

【化4】



10

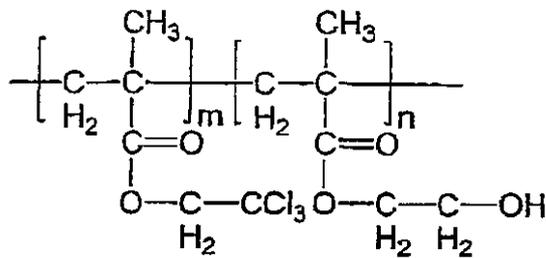
【0060】

(合成例5)

トリクロロエチルメタクリレート30g、および2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.5gが、プロピレングリコールモノメチルエーテル145gに溶解された。溶液は60に加熱され、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)1.7gがその温度の溶液に添加された。反応混合物が60で24時間反応された。反応液を冷却後、溶液が水-エチルアルコール混合溶液に注がれた。沈殿した樹脂生成物(式V)が集められ、真空下100で乾燥された。得られた樹脂は、GPC分析を受け、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が11000であることが分かった。

20

【化5】



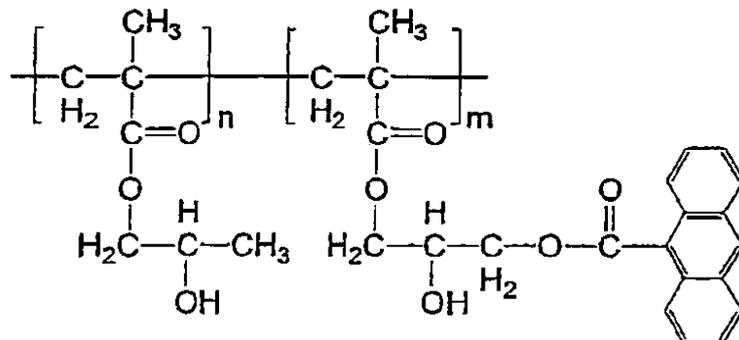
【0061】

(合成例6)

グリシジルメタクリレート21g、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレート39gが、プロピレングリコールモノメチルエーテル242gに溶解された。溶液は70に加熱され、アゾビスイソブチロニトリル0.6gがその温度の溶液に添加された。反応混合物が70で24時間反応され、グリシジルメタクリレート2-ヒドロキシプロピルメタクリレート共重合体を含む溶液が得られた。9-アンスラセンカルボン酸10gと、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド0.3gが、溶液100gに添加され、混合物が130で24時間反応され、式VIの樹脂を含む溶液が得られた。

30

【化6】



40

【0062】

50

(実施例 1)

合成例 1 で得られた樹脂 8.5 g を含む溶液 50 g、合成例 3 で得られた樹脂 3.4 g を含む溶液 17 g、合成例 5 で得られた式の樹脂 1.2 g、および p - トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.5 g の混合物に、酪酸エチルエステル 122 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 150 g が添加され、溶液が調製された。溶液が、ポリエチレン製のマイクロフィルター（孔径 0.10 μm）により濾過され、さらに、ポリエチレン製のマイクロフィルター（孔径 0.05 μm）により濾過され、反射防止膜組成物溶液が調製された。

【0064】

(実施例 3)

反射防止膜組成物溶液が、合成例 1 で得られた樹脂 8.5 g を含む溶液 50 g、合成例 5 で得られた式の樹脂 1.2 g、9 - ヒドロキシメチルアンスラセン 1.8 g、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.5 g、酪酸エチルエステル 103 g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 144 g から、実施例 1 と同じ手順で調製された。

【0066】

(実施例 5)

反射防止膜組成物溶液が、合成例 1 で得られた樹脂 8.5 g を含む溶液 50 g、合成例 5 で得られた式の樹脂 1.2 g、3 - ヒドロキシ - 7 - メチル - 2 - ナフトエ酸 2.6 g、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.5 g、酪酸エチルエステル 112 g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 153 g から、実施例 1 と同じ手順で調製された。

【0068】

(実施例 7)

反射防止膜組成物溶液が、合成例 1 で得られた樹脂 8.5 g を含む溶液 50 g、合成例 5 で得られた式の樹脂 1.2 g、3,7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 1.8 g、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.5 g、酪酸エチルエステル 103 g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 144 g から、実施例 1 と同じ手順で調製された。

【0070】

(実施例 9)

反射防止膜組成物溶液が、合成例 2 で得られた樹脂 8.5 g を含む溶液 50 g、合成例 3 で得られた樹脂 1.1 g を含む溶液 5.4 g、合成例 5 で得られた式の樹脂 1.2 g、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.5 g、酪酸エチルエステル 95 g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 131 g から、実施例 1 と同じ手順で調製された。

【0073】

(光学パラメータ測定と第一回最小フィルム厚模試)

上記の実施例 1、3、5、7 および 9 で得られた組成物溶液が、シリコンウエハの上にスピナーを用いて塗布された。ウエハはホットプレート上で 225 で 1 分間加熱され、反射防止膜（フィルム厚さ：0.04 μm）が形成された。反射防止膜の屈折率（n 値）と吸光係数（k 値）が分光楕円偏光計によって 248 nm で測定された。結果は表 1 に示された。

反射防止膜の第一回最小フィルム厚と第一最小フィルム厚における反射率が、模擬試験プログラムである、フィンブルテクノロジー社から入手できるプロリス / 2 (prolith/2) を用いて、上記で得られた反射防止膜の屈折率（n 値）と吸光係数（k 値）を基に、計算された。結果は表 1 に示された。

【0074】

(溶解試験)

上記の実施例 1、3、5、7 および 9 で得られた組成物が、シリコンウエハの上にスピ

10

20

30

40

50

ナーを用いて塗布された。ウエハはホットプレート上で225で1分間加熱され、反射防止膜（フィルム厚さ：0.10 μm）が形成された。これらの反射防止膜が、酪酸エチルエステルとプロピレングリコールメチルエステルのようなフォトレジスト用溶剤中に浸漬された。塗膜がこれらの溶剤に不溶であることが確認された。

【0075】

（混合試験）

上記の実施例1、3、5、7および9で得られた組成物が、シリコンウエハの上にスピナーを用いて塗布された。ウエハはホットプレート上で205で1分間加熱され、反射防止膜（フィルム厚さ：0.10 μm）が形成された。シンプルー社から入手できる、フォトレジスト溶液、製品名「UV113」が、反射防止膜の上にスピナーで塗布された。それらはホットプレート上で120で1分間加熱され、フォトレジストが露光された。それから、露光後焼付けが115で1分間行われた。反射防止膜のフィルム厚さはフォトレジスト現像後に測定された。混合が、反射防止膜とフォトレジストの間に生じなかったという事実が確認された。

10

【0076】

（乾式エッチング速度測定）

反射防止膜が、実施例1、3、5、7および9で得られた組成物から、シリコンウエハの溶解試験に記載されたものと同じ方法で、形成された。これらの膜の乾式エッチング速度が、CF₄乾式エッチングガスの条件下、ジャパンサイアンティフィック社製の「RIEシステムES401」によって測定された。フォトレジスト（シンプルー社から入手できる「UV113」）の乾式エッチング速度が同様な条件で測定された。

20

乾式エッチング速度比が、フォトレジストの乾式エッチング速度が1.00に設定されたときの反射防止膜の乾式エッチング速度として表1に示された。

【0077】

（フォトレジストパターン形成試験）

実施例1で得られた組成物が、シリコンウエハの上にスピナーを用いて塗布された。ウエハはホットプレート上で225で1分間加熱され、反射防止膜（フィルム厚さ：0.042 μm）が形成された。信越化学工業社から入手できる、フォトレジスト溶液、製品名「SERP430」が、反射防止膜の上にスピナーで塗布された。ウエハはホットプレート上で100で90秒間加熱され、フォトレジスト層（フィルム厚さ：0.55 μm）が形成された。

30

フォトレジストが、9本のフォトレジストパターン[線幅0.175 μmで、線間の幅が0.175 μm(0.175 μm L/S)]を作製するように設計されたフォトマスクを通して、ASML社製の「PAS5500・300」(NA:0.63, :0.87/0.57環状)スキャナーを用いて、ウエハ上で、波長248 nmの光で露光された。

【0078】

ホットプレート上で110で90秒の露光後焼付けをし、冷却し、アーケケミカル社から入手できる現像液「OPD262」を用いて、60秒間フォトレジスト現像し、水で洗浄し、乾燥した後、得られたフォトレジストパターンを走査型電子顕微鏡を用いて、観察した。

40

SEM観察は、得られたフォトレジストパターンが優秀な直線パターン形状を持つことを示している。

得られたフォトレジストパターンは、実施例3および9の組成物から得られた、膜のフィルム厚さが0.039 μm(実施例3)、0.045 μm(実施例9)の反射防止膜を用いて、実施例1と同様な方法で形成された。SEM観察は、得られたフォトレジストパターンが優秀な直線パターン形状を持つことを示している。

【0079】

【表 1】

表

実施例	屈折率 (n)	吸光係数 (k)	第一最小 (nm)	エッチング速度	
				反射率 (%)	選択比
1	1.78	0.51	42	0.04	1.3
3	1.84	0.53	39	0.04	1.4
5	1.91	0.58	35	<0.01	1.5
7	1.88	0.56	37	<0.01	1.6
9	1.74	0.53	45	<0.01	1.3

【0080】

上記のこれらの結果は、組成物（実施例 1、3、5、7 および 9）から得られた反射防止膜が、薄い膜厚で使用できること、およびそれによって乾式エッチングによる反射防止膜の除去時間が従来よりも大きく短縮されること、ならびに、従来の反射防止膜に比べ、膜が、大きな乾式エッチング速度比をもつこと、および効果的に基板からの反射光を防止できることを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 7 4

(72)発明者 中山 圭介
日本国 富山県 9 3 9 - 2 7 5 3 婦負郡 婦中町 笹倉 4 2 8 - 4 3 6

(72)発明者 プリガッタ ラマ
アメリカ合衆国 ミズーリ州 6 5 4 0 1 ローラ ベッカ ドライブ 2 0 1

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 国際公開第2004/034148(WO, A1)
特開2000-284491(JP, A)
特開平10-090880(JP, A)
特表平11-511194(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11
C08K 5/09
C08K 5/42
C08L 61/26
C08L 101/00
H01L 21/027