

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5333737号
(P5333737)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl. F 1
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/11 503
 C08G 59/42 (2006.01) C08G 59/42

請求項の数 6 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-22492 (P2009-22492) (22) 出願日 平成21年2月3日 (2009.2.3) (65) 公開番号 特開2010-181453 (P2010-181453A) (43) 公開日 平成22年8月19日 (2010.8.19) 審査請求日 平成23年11月28日 (2011.11.28)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1</p> <p>(72) 発明者 坂本 力丸 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内</p> <p>(72) 発明者 木村 茂雄 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内</p> <p>審査官 倉持 俊輔</p>
--	---

最終頁に続く

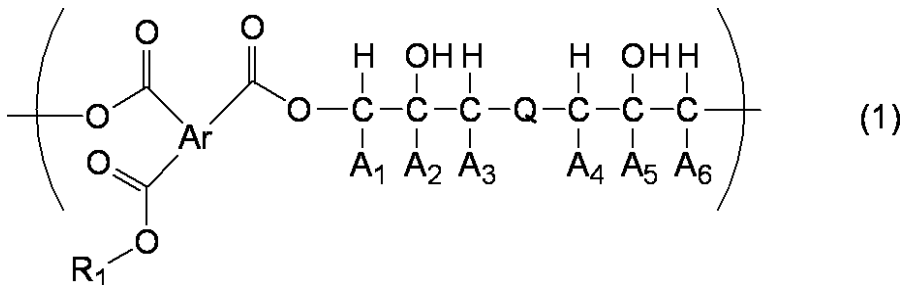
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜形成組成物及びそれを用いたレジストパターンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

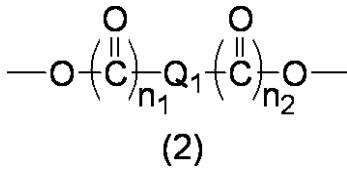
下記式(1)：

【化1】



〔式中、Arはベンゼン環を表し、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及びA₆はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは下記式(2)：

【化2】



(式中Q₁は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を有する二価の有機基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1乃至6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数1乃至6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ独立に0又は1の数を表す。)

で表される2つの炭素原子間の二価の有機基を表し、R₁は炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、炭素原子数2乃至13のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数2乃至13のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1乃至13のアルキルチオ基、炭素原子数1乃至13のアルキルスルホニルオキシ基及び炭素原子数1乃至13のアルコキシスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を有する炭素原子数1乃至13のアルキル基、無置換の炭素原子数1乃至13のアルキル基、又は炭素原子数3乃至13のシクロアルキル基を表す。

で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【請求項2】

前記式(2)におけるQ₁は、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を有する二価の有機基であり、該二価の有機基は少なくとも一つのシクロヘキサン環を有する、請求項1に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

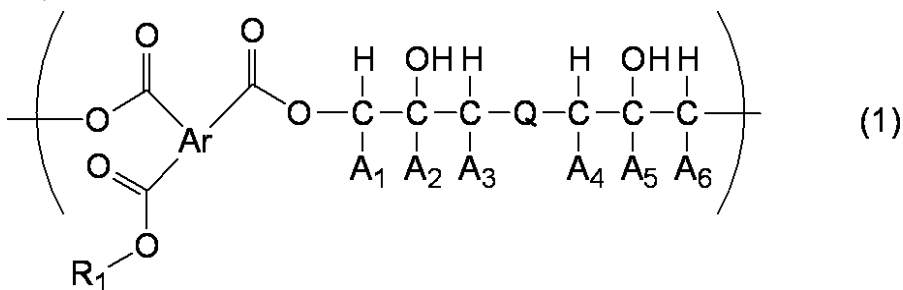
【請求項3】

前記式(2)におけるQ₁はフェニレン基である、請求項1に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【請求項4】

下記式(1)：

【化3】



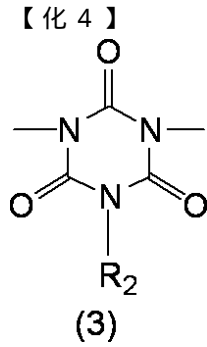
[式中、Arはベンゼン環を表し、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及びA₆はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは下記式(3)：

10

20

30

40



10

(式中、 R_2 は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 3 乃至 6 のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、前記フェニル基は、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1 乃至 6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい。)

で表される 2 つの炭素原子間の二価の有機基を表し、 R_1 は炭素原子数 1 乃至 13 のアルコキシ基、炭素原子数 2 乃至 13 のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数 2 乃至 13 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 1 乃至 13 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 乃至 13 のアルキルスルホニルオキシ基及び炭素原子数 1 乃至 13 のアルコキシスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を有する炭素原子数 1 乃至 13 のアルキル基、無置換の炭素原子数 1 乃至 13 のアルキル基、又は炭素原子数 3 乃至 13 のシクロアルキル基を表す。

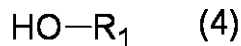
20

で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

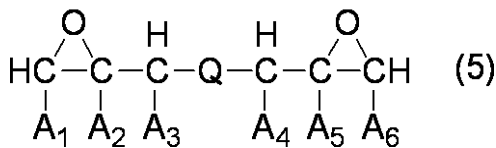
【請求項 5】

前記ポリマーはトリメリット酸無水物、下記式 (4) で表される少なくとも 1 種の化合物及び下記式 (5) で表される化合物：

【化 5】



30



(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及び A_6 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Q は前記二価の有機基を表し、 R_1 は炭素原子数 1 乃至 13 のアルコキシ基、炭素原子数 2 乃至 13 のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数 2 乃至 13 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 1 乃至 13 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 乃至 13 のアルキルスルホニルオキシ基及び炭素原子数 1 乃至 13 のアルコキシスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を有する炭素原子数 1 乃至 13 のアルキル基、無置換の炭素原子数 1 乃至 13 のアルキル基、又は炭素原子数 3 乃至 13 のシクロアルキル基を表す。)

40

の反応生成物である、請求項 1 に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布しベークしてレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジスト膜で被覆された半導体基板を露光する工程、及び露光後に前記レジスト膜を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いるレジストパターンの形成方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造する過程のリソグラフィ工程において所望の形状のレジストパターンを得るために、基板とその上に形成されるレジスト膜との間にレジスト下層膜を形成するのに有用な組成物に関する。レジスト膜を露光する際に、反射波がそのレジスト膜へ及ぼす影響をレジスト下層膜が抑制する場合、そのレジスト下層膜を反射防止膜と称することができる。

【背景技術】

【0002】

波長約193nmのArFエキシマレーザーを光源に用いる、リソグラフィ工程に用いられる反射防止膜を形成するための組成物が知られている。例えば特許文献1には、ポリマー主鎖に、ピロメリット酸二無水物とジオール化合物の縮合重合反応により得られるポリエステルを用いた、反射防止膜を形成するための組成物が記載されている。特許文献2は、酸二無水物として少なくとも脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いることを特徴としている。特許文献3には、ピシクロ[2.2.2]オクタン-2,3:5,6-テトラカルボン酸二無水物とジオール化合物の縮合重合反応により得られるポリエステルが開示されているが、レジスト材料に用いられる化合物として記載されている。

10

【0003】

特許文献4には、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アセテートからなる混合溶媒中で、トリメリット酸無水物又は4-ヒドロキシ安息香酸をグラフトさせたエポキシレゾールノボラック樹脂、を含む反射防止膜を形成するための組成物が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2006-507521号公報

【特許文献2】国際公開第2008/017954号

【特許文献3】特開2007-002045号公報

【特許文献4】特表2006-504807号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

短波長、例えば193nmでのk値が高く、しかも上層のレジスト膜よりもドライエッチング速度がはるかに大きい、レジスト下層膜を形成するための組成物が望まれている。当該組成物に含まれる固形分、特にポリマーは、例えばフォトレジスト溶剤として一般的に使用されている有機溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル等）に対し、室温で高い溶解性を有している必要がある。さらに、当該組成物を塗布しベークしてレジスト下層膜を形成後は、フォトレジスト溶剤に不溶となることが必要とされる。しかしながら、従来のレジスト下層膜形成組成物は、必ずしもこれら3つの要件をすべて十分に満たしているとはいえない。

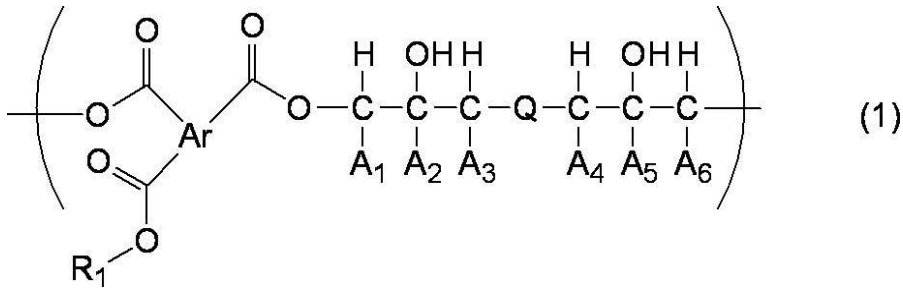
40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、前述の3つの要件すべてを十分に満たすものである。すなわち本発明の第1態様は、下記式(1)：

【化 1】



10

〔式中、Arはベンゼン環を表し、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及びA₆はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは2つの炭素原子間の二価の有機基を表し、R₁は炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、炭素原子数2乃至13のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数2乃至13のアルコシカルボニル基、炭素原子数1乃至13のアルキルチオ基、炭素原子数1乃至13のアルキルスルホニルオキシ基及び炭素原子数1乃至13のアルコシスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を有する炭素原子数1乃至13のアルキル基、無置換の炭素原子数1乃至13のアルキル基、又は炭素原子数3乃至13のシクロアルキル基を表す。〕

で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含むリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物である。

20

【0007】

前記式(1)で表される繰り返しの単位構造の繰り返し数は、例えば4乃至100の整数である。また、前記ポリマーの分子量は、例えば2000を超え50000以下である。

【0008】

本発明の第2態様は、前記本発明の第1態様のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布しベークしてレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジスト膜で被覆された半導体基板を露光する工程、及び露光後に前記レジスト膜を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いるレジストパターンの形成方法である。

【0009】

上記露光は、例えばArFエキシマレーザーを用いて行われる。ArFエキシマレーザーにかえて、EUV(波長13.5nm)または電子線を用いてもよい。“EUV”は極端紫外線の略称である。レジスト膜を形成するためのレジストは、ポジ型、ネガ型いずれでもよい。ArFエキシマレーザー、EUVまたは電子線に感光する化学増幅型レジストを用いることができる。

30

【発明の効果】

【0010】

トリメリット酸無水物とジエポキシ化合物の重合反応による生成物を含むレジスト下層膜形成組成物を用いることで、波長193nmで高いk値を有し、且つ上層のレジスト膜よりも大きなドライエッチング速度を有するレジスト下層膜が得られる。また、重合反応中に、トリメリット酸無水物のカルボキシル基とアルコール系有機溶媒がさらに反応することで、生成物であるポリマーの側鎖にフレキシブルな構造を有することとなり、反応生成物であるポリマーの溶剤に対する溶解性が向上する。

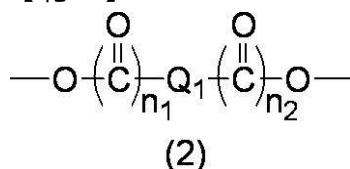
40

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーの、繰り返しの単位構造を表す前記式(1)において、Qは、例えば下記式(2)：

【化2】



(式中 Q₁ は炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基、炭素原子数 3 乃至 10 の脂環式炭化水素環を有する二価の有機基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1 乃至 6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよく、n₁ 及び n₂ はそれぞれ独立に 0 又は 1 の数を表す。) で表される基である。

10

【0012】

前記式(2)における Q₁ は、例えば炭素原子数 3 乃至 10 の脂環式炭化水素環を有する二価の有機基であり、該二価の有機基は少なくとも一つのシクロヘキサン環(シクロヘキシレン基)を有する。

【0013】

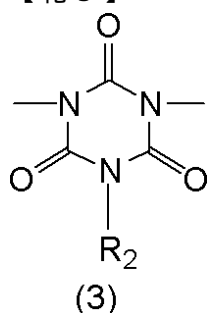
前記式(2)における Q₁ は、前記炭素原子数 3 乃至 10 の脂環式炭化水素環を有する二価の有機基にかえて、フェニレン基でもよい。

20

【0014】

前記式(1)における Q は、前記式(2)にかえて下記式(3)：

【化3】



30

(式中、R₂ は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 3 乃至 6 のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、前記フェニル基は、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1 乃至 6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよい。)

で表される基でもよい。

【0015】

40

前記式(1)で表される繰り返しの単位構造は、Q が前記式(3)で表される基である単位構造に加え、Q が前記式(2)で表される基である単位構造をさらに有していてもよい。

【0016】

本発明において、アルキル基としては、直鎖状に限らず分岐状でもよく、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。アルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ペンチレン基、n-オクチレン基、2-メチルプロピレン基、1,4-ジメチルブチレン基が挙げられる。脂環式炭化水素環としては、例えばシクロブタン環、シクロヘキ

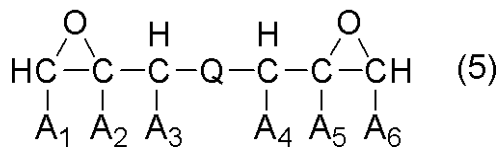
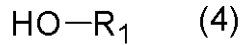
50

サン環、アダマンタン環が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、イソプロピルチオ基が挙げられる。アルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロベニル基、2-プロベニル基(アリル基)、1-メチル-2-プロベニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基が挙げられる。上記アルキレン基、アルコキシ基及びアルキルチオ基は、直鎖状に限定されず、分岐構造又は環状構造でもよい。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0017】

本発明に係る組成物に含まれるポリマーは、トリメリット酸無水物、下記式(4)で表される少なくとも1種の化合物及び下記式(5)で表される化合物：

【化4】



(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及び A_6 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは2つの炭素原子間の二価の有機基を表し、 R_1 は炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、炭素原子数2乃至13のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数2乃至13のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1乃至13のアルキルチオ基、炭素原子数1乃至13のアルキルスルホニルオキシ基及び炭素原子数1乃至13のアルコキシスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を有する炭素原子数1乃至13のアルキル基、無置換の炭素原子数1乃至13のアルキル基、又は炭素原子数3乃至13のシクロアルキル基を表す。)

の反応生成物である。

【0018】

すなわち、トリメリット酸無水物と式(5)で表される化合物を、適切なモル比になるよう、大過剰量の式(4)で表される少なくとも1種の化合物を含む有機溶剤へ溶解させ、エポキシ基を活性化させる触媒の存在のもと、重合させることによって、前記式(1)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーが得られる。エポキシ基を活性化させる触媒とは、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドのような第4級ホスホニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドのような第4級アンモニウム塩であり、使用するトリメリット酸無水物及び式(5)で表される化合物の全質量に対して0.1質量%乃至10質量%の範囲から適量を選択して用いることができる。重合反応させる温度及び時間は、80乃至160、2時間乃至50時間の範囲から、最適な条件を選択することができる。

【0019】

前記式(4)で表される化合物は、アルコール系有機溶媒であり、その具体例を下記式(4-a)乃至式(4-p)に示す。しかしながら、これらの例に限定されるわけではない。これらの例のうち、例えば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メチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(プロピル基は*n*-プロピル基又はイソプロピル基)が好ましく、式(4-o)で表されるプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が特に好ましい。その理由は、重合によりポリマー(反応生成物)を得る際に反応物兼溶剤として使用できると共に、得られるポリマーは側鎖にPGMEが付加した化合物であるため、PGME、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)のような溶剤への溶解性が非常に良好となるからである。また、PGMEは酸素含有率が比較的高く、後述するドライエッチング速度の選

10

20

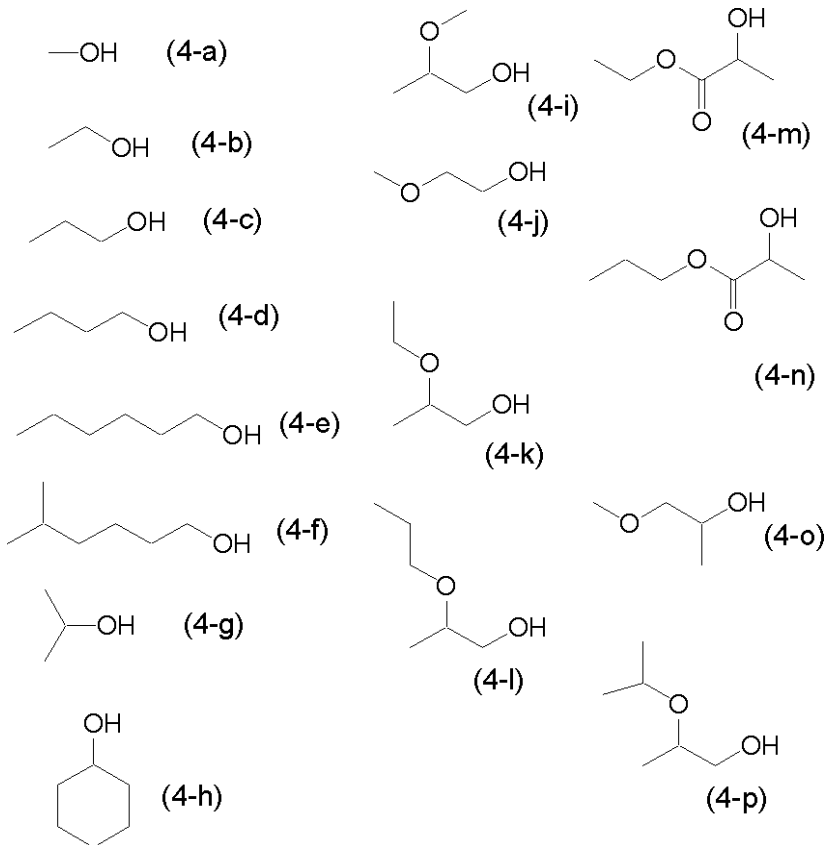
30

40

50

択比を低下させない効果を示す。

【化5】



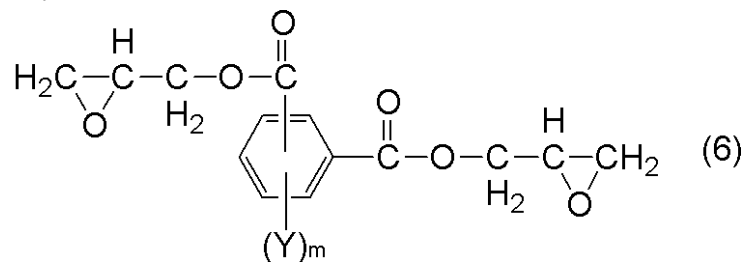
10

20

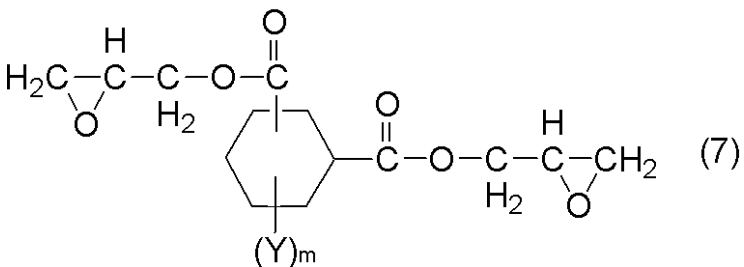
【0020】

前記式(5)で表される化合物は、例えば下記式(6)又は下記式(7)：

【化6】



30



40

(式中、Yは炭素原子数1乃至6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基または炭素原子数1乃至6のアルキルチオ基を表し、mは0乃至4の整数を表し、mが2乃至4の整数である場合前記Yは同一であっても異なってもよい。)

で表されるジエポキシ化合物である。

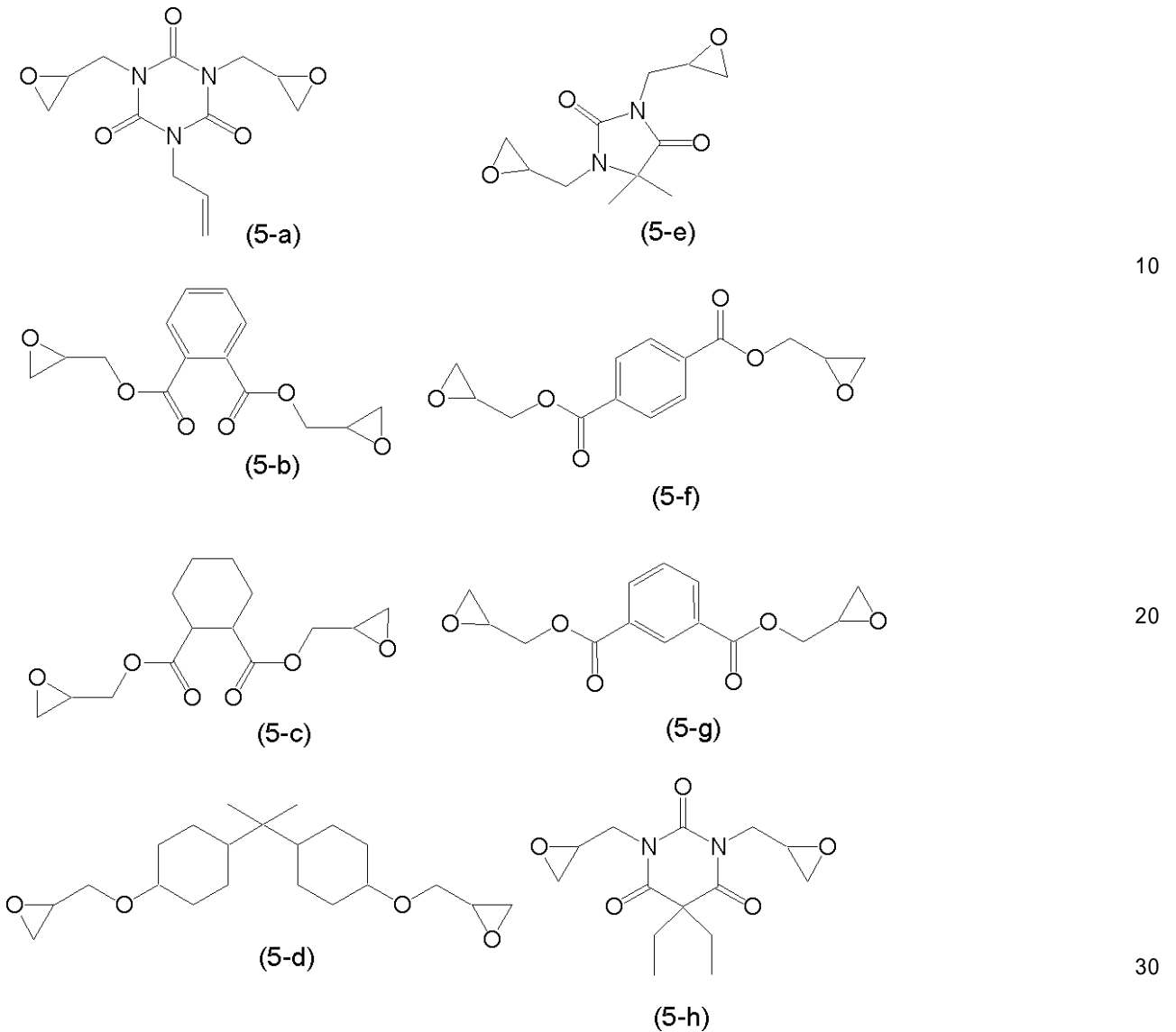
【0021】

前記式(5)で表される化合物の具体例を下記式(5-a)乃至式(5-h)に示すが、

50

これらの例に限定されるわけではない。

【化7】



【0022】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーは、該レジスト下層膜形成組成物に対し例えば0.5質量%以上30質量%以下の割合とすることができる。

【0023】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物に含まれる溶剤は、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート(PGMEA)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、乳酸エチル、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、これらの溶剤から選択された2種以上の混合物である。

【0024】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、ポリマー及び溶剤の他に、架橋性化合物(架橋剤)を含んでもよく、さらに架橋反応を促進させる化合物を含んでもよい。溶剤を除いた成分を固形分と定義すると、その固形分はポリマー及び、必要に応じて添加される架橋性化合物、架橋反応を促進させる化合物などの添加物を含む。固形分中のポリマーの割合は、例えば70質量%以上98質量%以下である。

【0025】

架橋性化合物は、例えばメチロール基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を2乃至4つ有する含窒素化合物であり、前記固形分中の架橋性化合物の割合は、例えば8質

10

20

30

40

50

量%以上30質量%以下の割合である。架橋性化合物の具体例として、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(メトキシメチル)グリコールウリル、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)尿素及び1,1,3,3-テトラキス(メトキシメチル)尿素が挙げられる。

【0026】

架橋反応を促進させる化合物は、例えばスルホン酸化合物であり、酸発生剤とスルホン酸化合物との組み合わせでもよい。前記固形分中の架橋反応を促進させる化合物の割合は、例えば1質量%以上3質量%以下の割合である。スルホン酸化合物の具体例として、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-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸、5-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が挙げられる。

10

【0027】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、界面活性剤及び/又は接着補助剤をさらにも含むことができる。界面活性剤は、基板に対する塗布性を向上させるための添加物である。ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のような公知の界面活性剤を用いることができ、本発明の組成物に対し例えば0.01質量%以上1.5質量%以下の割合で添加することができる。接着補助剤は、基板またはレジスト膜とレジスト下層膜との密着性を向上させることを目的とし、露光後に現像を行う際にレジスト膜の剥離を抑制する添加物である。

20

【0028】

本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、半導体装置の製造過程におけるリソグラフィ工程に適用することができる。本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、半導体基板上に塗布して使用され、スピコート法などの公知の塗布法を採用することができる。

【0029】

上記半導体基板は、代表的にはシリコンウェハであるが、SOI(Silicon on Insulator)基板、または砒化ガリウム(GaAs)、リン化インジウム(InP)、リン化ガリウム(GaP)などの化合物半導体ウェハを用いてもよい。酸化珪素膜、窒素含有酸化珪素膜(SiON膜)、炭素含有酸化珪素膜(SiOC膜)などの絶縁膜が形成された半導体基板を用いてもよく、その場合、該絶縁膜上に本発明に係るレジスト下層膜形成組成物を塗布する。

30

【実施例】

【0030】

本明細書の下記合成例に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、GPCと略称する)による測定結果である。測定には東ソー株式会社製GPC装置を用い、測定条件等は次のとおりである。また、本明細書の下記合成例に示す分散度は、測定された重量平均分子量、及び数平均分子量から算出される。

GPCカラム: Shodex〔登録商標〕Asahipak〔登録商標〕(昭和電工株式会社製)

40

カラム温度: 40

溶媒: N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)

流量: 0.6ml/分

標準試料: 標準ポリスチレン試料(東ソー株式会社製)

ディテクター: RIディテクター(東ソー株式会社製、RI-8020)

【0031】

<合成例1>

テレフタル酸ジグリシジルエステル(ナガセケムテックス株式会社製、商品名: デナコールEX711)4g、トリメリット酸無水物(東京化成工業株式会社製)2.65g及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.256gを、プロピレングリコールモノメ

50

チルエーテル 27.6 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることではなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 17000、分散度は 2.77 であった。

【0032】

<合成例 2>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）4 g、トリメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）2.8 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.27 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 28.2 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることではなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 9800、分散度は 2.34 であった。

10

【0033】

<合成例 3>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）4 g、トリメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）2.8 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.27 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 28.2 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることではなく、プロピレングリコールモノエチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 16500、分散度は 2.94 であった。

20

【0034】

<合成例 4>

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル（阪本薬品工業株式会社製、商品名：SR-HHPA）4 g、トリメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）2.53 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.244 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 27.1 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることではなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 4300、分散度は 1.64 であった。

30

【0035】

<合成例 5>

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル（阪本薬品工業株式会社製、商品名：SR-HHPA）4 g、トリメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）2.53 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.244 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 27.1 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることではなく、プロピレングリコールモノエチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 5500、分散度は 1.81 であった。

40

【0036】

<合成例 6>

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル（阪本薬品工業株式会社製、商品名：SR-HHPA）4 g、トリメリット酸無水物（東京化成工業株式会社製）2.53 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.244 g を、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル 27.1 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白

50

濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られたポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量2500、分散度は1.61であった。

【0037】

(実施例1)

上記合成例1で得られたポリマー0.5gを含む溶液1.81gにテトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ〔旧三井サイテック〕株式会社製、商品名:POWDERLINK〔登録商標〕1174)0.125g、5-スルホサリチル酸0.0125gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル12.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.36gを加え溶解した。その後孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。当該組成物中には、合成例1で用いたトリメリット酸無水物は残留していない。

10

【0038】

(実施例2~実施例6)

使用するポリマー溶液が異なる以外は上記実施例1と同様の方法により、リソグラフィー用レジスト下層組成物を調製した。すなわち、合成例2乃至合成例6で得られたポリマー0.5gを含む溶液1.81gにテトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ〔旧三井サイテック〕株式会社製、商品名:POWDERLINK〔登録商標〕1174)0.125g、5-スルホサリチル酸0.0125gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル12.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.36gを加え溶解した。その後孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。当該組成物中には、合成例2乃至合成例6で用いたトリメリット酸無水物は残留していない。

20

【0039】

(フォトレジスト溶剤への溶出試験)

実施例1乃至実施例6で調製されたリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を、それぞれ、スピナーにより、半導体基板であるシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーをホットプレート上に配置し、205℃で1分間バークし、レジスト下層膜(膜厚0.05μm)を形成した。これらのレジスト下層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

【0040】

(光学パラメーターの試験)

実施例1乃至実施例6で調製されたリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を、それぞれ、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーをホットプレート上に配置し、205℃で1分間バークし、レジスト下層膜(膜厚0.50μm)を形成した。これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター(J.A.Wooliam社製、VUV-VASE VU-302)を用い、波長193nmでの屈折率(n値)及び減衰係数(k値)を測定した。その結果を表1に示す。

40

【0041】

(ドライエッチング速度の測定)

実施例1乃至実施例6で調製されたリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を、それぞれ、スピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーをホットプレート上に配置し、205℃で1分間バークし、レジスト下層膜(膜厚0.1μm)を形成した。そして、日本サイエンティフィック株式会社製、RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてテトラフルオロメタンを使用した条件下でドライエッチング速度(単位時間当たりの膜厚の減少量)を測定した。

【0042】

50

また、フォトレジスト溶液（住友化学工業株式会社製、商品名：PAR710）をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーをホットプレート上に配置し、90 で1分間ベークし、フォトレジスト膜を形成した。そして日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてテトラフルオロメタンを使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。実施例1乃至実施例6のレジスト下層膜形成組成物より形成されたレジスト下層膜と、前記フォトレジスト膜（PAR710）のドライエッチング速度との比較を行った結果を、表1に示す。表1中、選択比とは、フォトレジスト膜（PAR710）のドライエッチング速度を1.0としたときの、各実施例のレジスト下層膜形成組成物より形成されたレジスト下層膜のドライエッチング速度を表す。

10

【0043】

【表1】

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	エッチング速度選択比
実施例 1	1.53	0.43	1.5
実施例 2	1.71	0.33	1.7
実施例 3	1.72	0.30	1.7
実施例 4	1.59	0.18	1.6
実施例 5	1.60	0.17	1.6
実施例 6	1.60	0.16	1.6

20

【0044】

表1に示す結果より、全ての実施例の場合において、リソグラフィー用レジスト下層膜として使用可能な光学定数、及びフォトレジスト膜に対する十分なドライエッチングの選択比を有すると言える。

【0045】

(比較例1)

テレフタル酸ジグリシジルエステル（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：デナコールEX711）4g、テレフタル酸2.29g及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.256gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル26.2gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させた。反応温度を室温程度まで冷却したところポリマーが析出し、均一なポリマー溶液を得ることが出来なかった。この結果は、原料化合物として、トリメリット酸無水物を用いず、テレフタル酸を用いたことに起因する。

30

【0046】

(比較例2)

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）4g、テレフタル酸2.42g及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.27gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル26.8gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、125 で6時間反応させた。反応温度を室温程度まで冷却したところポリマーが析出し、均一なポリマー溶液を得ることが出来なかった。この結果は、原料化合物として、トリメリット酸無水物を用いず、テレフタル酸を用いたことに起因する。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2006-504807(JP,A)
特開平10-316894(JP,A)
特開2006-182961(JP,A)
国際公開第2009/008446(WO,A1)
国際公開第2007/148627(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11,
C08G 59/42, 63/00