

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/027950 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/11, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015276
- (22) 国際出願日: 2005年8月23日 (23.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-256655 2004年9月3日 (03.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畑中 真 (HATANAKA, Tadashi) [JP/JP]; 〒9392753 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 Toyama (JP). 坂口 崇洋 (SAKAGUCHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒9392753 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 Toyama (JP). 榎本 智之 (ENOMOTO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒9392753 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 Toyama (JP). 木村 茂雄 (KIMURA, Shigeo) [JP/JP]; 〒9392753 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 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萠 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萠特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION INCLUDING POLYAMIDE ACID FOR FORMING LOWER LAYER REFLECTION PREVENTING FILM

(54) 発明の名称: ポリアミド酸を含む下層反射防止膜形成組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a lower layer reflection preventing film forming composition, which is to be used in a lithography process of semiconductor device manufacture for forming a lower layer reflection preventing film which can be developed by an alkaline developer used for photoresist development, and to provide a method for forming a photoresist pattern using the lower layer reflection preventing film forming composition. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A lower layer reflection preventing film forming composition includes a polyamide acid, a compound having at least two epoxy groups, a light absorbing compound having a molar light absorption coefficient of 5,000-100,000 (l/mol·cm) to light having a wavelength of 365nm, and a solvent.

(57) 要約: 【課題】 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、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液で現像可能な下層反射防止膜を形成するための下層反射防止膜形成組成物、及びその下層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。【解決手段】 ポリアミド酸、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物、波長365nmの光に対するモル吸光係数が5000~100000 (l/mol·cm) である吸光性化合物、及び溶剤を含む下層反射防止膜形成組成物。

WO 2006/027950 A1

明 細 書

ポリアミド酸を含む下層反射防止膜形成組成物

技術分野

- [0001] 本発明は半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて使用される下層反射防止膜形成組成物、及びその下層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形成方法に関する。特に、i線(波長365nm)またはg線(波長432nm)を使用したリソグラフィープロセスにおいて使用される下層反射防止膜形成組成物に関する。より詳細には、フォトレジスト用のアルカリ性現像液で現像できる下層反射防止膜を形成するための下層反射防止膜形成組成物、及びその下層反射防止膜形成組成物を用いた、フォトレジストと下層反射防止膜を同時に現像することによるフォトレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。微細加工はシリコンウェハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に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、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。しかしながら、これらのフォトリソグラフィー工程では、露光に使用された光の基板からの反射による定在波の影響や、基板の段差による乱反射の影響により、フォトレジストパターンの寸法精度が低下するという問題が生じていた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に下層反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が検討されてきている。
- [0003] これらの下層反射防止膜は、その上に塗布されるフォトレジストとのインターミキシングを防ぐため、熱架橋性組成物を使用して形成されることが多い。その結果、反射防止膜はフォトレジスト用のアルカリ性現像液に不溶となり、半導体基板加工に先立つ下層反射防止膜の除去は、ドライエッチングによって行なうことが必要である(例えば、特許文献1参照。)

- [0004] しかし、下層反射防止膜のドライエッチングによる除去と同時に、フォトレジストもエッチングにより除去される。そのため、基板加工に必要なフォトレジストの膜厚の確保が難しくなるという問題が生じる。解像性の向上を目的として、薄膜のフォトレジストが使用されるような場合に、特に重大な問題となる。
- [0005] また、半導体装置製造におけるイオン注入工程はフォトレジストパターンを鋳型として半導体基板に不純物を導入する工程であり、基板表面に損傷を与えることを避けるため、フォトレジストのパターン形成に当たってはドライエッチング工程を行なうことができない。そのため、イオン注入工程のためのフォトレジストパターンの形成においては、ドライエッチングによる除去を必要とする反射防止膜をフォトレジストの下層に使用することができなかつた。これまでイオン注入工程で鋳型として用いられるフォトレジストパターンは、その線幅が広く、基板からの露光光の反射による定在波の影響や、基板の段差による露光光の乱反射の影響を受けることが少なかつたため、染料入りフォトレジストを用いることやフォトレジスト上層に反射防止膜を用いることで反射による問題は解決されてきた。しかしながら、近年のパターンサイズの微細化に伴いイオン注入工程で用いられるフォトレジストにも微細なパターンが必要とされ始め、フォトレジストの下層に反射防止膜を使用することが必要となつてきた。
- [0006] このようなことから、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に溶解し、フォトレジストと同時に現像除去することができる下層反射防止膜の開発が望まれていた。ところで、これまでも、フォトレジストと同時に現像除去することができる下層反射防止膜についての検討がなされているが(例えば、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。)、微細加工への適用性や、形成されるパターン形状などの点において、十分なものではなかつた。
- 特許文献1: 米国特許第6156479号明細書
特許文献2: 特許第2686898号公報
特許文献3: 特開平9-78031号公報
特許文献4: 特開平11-72925号公報
特許文献5: 国際公開第03/057678号パンフレット
特許文献6: 国際公開第03/058345号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に可溶である下層反射防止膜、及びその下層反射防止膜を形成するための組成物を提供することを目的とする。

[0008] すなわち、本発明の目的は、半導体装置の製造に使用される下層反射防止膜形成組成物を提供することにある。そして、上層に塗布、形成されるフォトレジストとのインターミキシングを起こさず、アルカリ性現像液に溶解し、フォトレジストと同時に現像除去可能な下層反射防止膜、及び該下層反射防止膜を形成するための下層反射防止膜形成組成物を提供することにある。

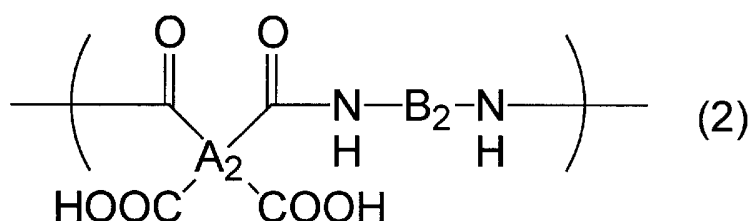
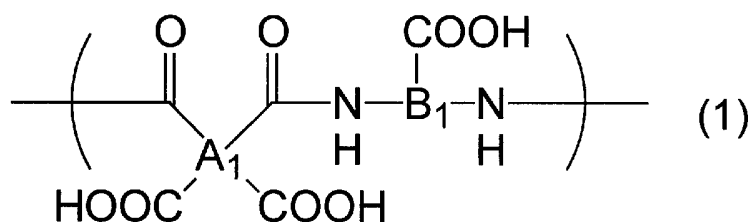
[0009] また、本発明は、i線(波長365nm)に対して優れた吸収を示し、アルカリ性現像液に可溶である下層反射防止膜を提供することを目的とする。

[0010] また、本発明の目的は、当該下層反射防止膜形成組成物を使用した、半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、第1観点として、アルカリ性現像液によってフォトレジストと共に現像される下層反射防止膜を形成するための下層反射防止膜形成組成物において、式(1)及び式(2)：

[0012] [化1]



[0013] (式中、 A_1 及び A_2 は4価の有機基を表し、 B_1 は3価の有機基を表し、 B_2 は2価の有機基を表す)で表される構造を有するポリアミド酸、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物、波長365nmの光に対するモル吸光係数が5000~100000 (l/mol·cm) である吸光性化合物、及び溶剤を含むことを特徴とする下層反射防止膜形成組成物、

第2観点として、前記ポリアミド酸が (a) テトラカルボン酸二無水物化合物、(b) 少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物、及び (c) ジアミン化合物を反応させて製造されるポリアミド酸であることを特徴とする、第1観点到記載の下層反射防止膜形成組成物、

第3観点として、前記 (a) テトラカルボン酸二無水物化合物が、少なくとも一つのベンゼン環構造を有するテトラカルボン酸二無水物化合物であることを特徴とする、第2観点到記載の下層反射防止膜形成組成物、

第4観点として、前記 (b) 少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物が、少なくとも一つのベンゼン環構造を有するジアミン化合物であることを特徴とする、第2観点到記載の下層反射防止膜形成組成物、

第5観点として、前記 (c) ジアミン化合物が、二つのベンゼン環構造を有するジアミン化合物であることを特徴とする、第2観点到記載の下層反射防止膜形成組成物、

第6観点として、前記少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物が、三乃至五個のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする、第1観点到記載の下層反射防止膜形成組成物、

第7観点として、前記吸光性化合物が、2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ウスニックアシッド、フェニルフルオロン、ロブリックアシッド、1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン、2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、メチルレッド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、クルクミン、及び α -シアノ-4-ヒドロキシシンナミックアシッドからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、第1

観点に記載の下層反射防止膜形成組成物、

第8観点として、更に、ナフタレンカルボン酸化合物を含むことを特徴とする、第1観点に記載の下層反射防止膜形成組成物、

第9観点として、更にナフトキノンジアジドスルホン酸化合物を含むことを特徴とする、第1観点に記載の下層反射防止膜形成組成物、

第10観点として、第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の下層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下層反射防止膜を形成する工程、前記下層反射防止膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記下層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、露光後にアルカリ性現像液によって現像する工程、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11観点として、前記露光が365nmまたは432nmの波長の光により行われることを特徴とする、第10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] 本発明の下層反射防止膜形成組成物を用いることにより、フォトレジストとのインターミキシングを起こさず、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に溶解し、フォトレジストと同時に現像除去可能な下層反射防止膜を形成することができる。

[0015] 本発明の下層反射防止膜形成組成物を用いることにより、i線(波長365nm)に対して優れた吸収を示す下層反射防止膜を形成することができる。

[0016] 本発明の下層反射防止膜形成組成物より形成される下層反射防止膜はドライエッチングを行なうことなく除去が可能であるため、イオン注入工程等、ドライエッチングによる基板表面の損傷に敏感な工程を含む半導体装置の製造プロセスにおいて使用することができる。

[0017] また、本発明の下層反射防止膜形成組成物を用いて下層反射防止膜を形成する場合、反射防止膜形成時の焼成条件を変えることにより、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に対する下層反射防止膜の溶解速度を変えることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の下層反射防止膜形成組成物は、前記式(1)及び前記式(2)で表される構

造を有するポリアミド酸、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物、波長365nmの光に対するモル吸光係数が5000～100000 (l/mol·cm)である吸光性化合物、及び溶剤を含むものである。そして、本発明の下層反射防止膜形成組成物は、その他、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物等の感光性化合物、ナフタレンカルボン酸化合物等の芳香族カルボン酸化合物、及び界面活性剤等を含むことができる。

[0019] 本発明の下層反射防止膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば0.5～50質量%であり、または、1～30質量%であり、または5～25質量%であり、または10～20質量%である。ここで固形分とは、下層反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

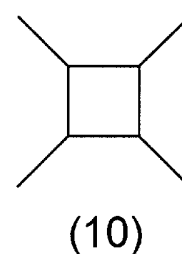
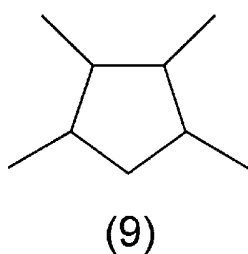
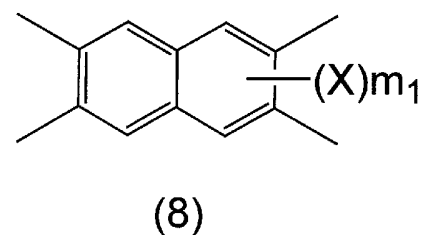
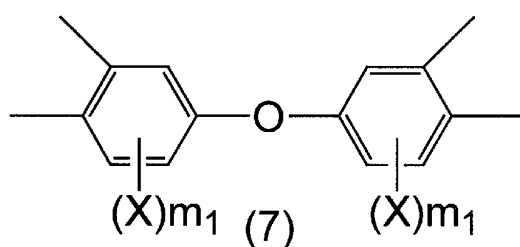
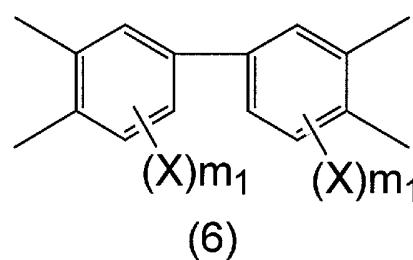
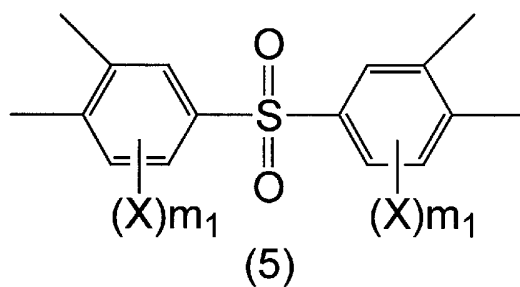
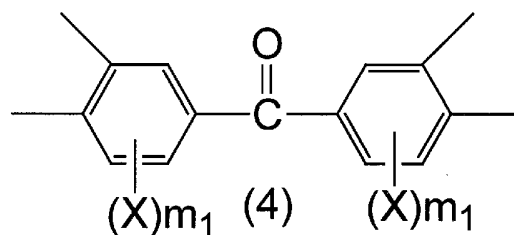
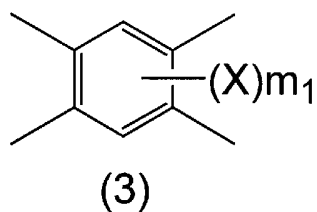
[0020] 本発明の下層反射防止膜形成組成物について具体的に説明する。

[0021] <ポリアミド酸>

本発明の下層反射防止膜形成組成物は前記の式(1)で表される構造と前記の式(2)で表される構造とを有するポリアミド酸を含む。

[0022] 式(1)において A_1 は4価の有機基を表し、 B_1 は3価の有機基を表す。 A_1 としては、例えば、式(3)～(10)が挙げられる(式中Xは、炭素原子数1～5のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、炭素原子数1～5のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基またはニトロ基を表し、 m_1 は0、1又は2の数を表す)。

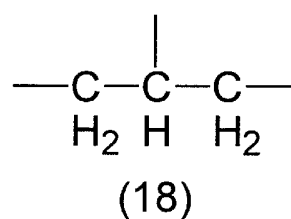
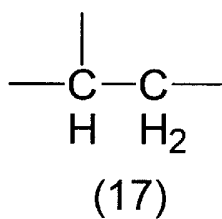
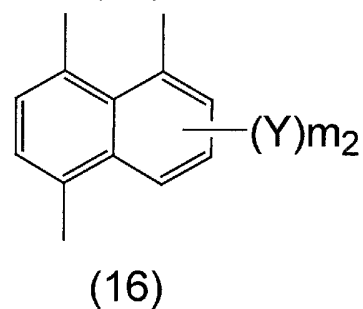
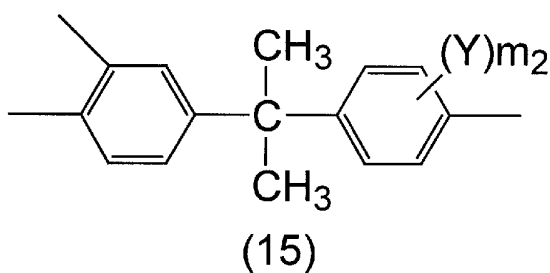
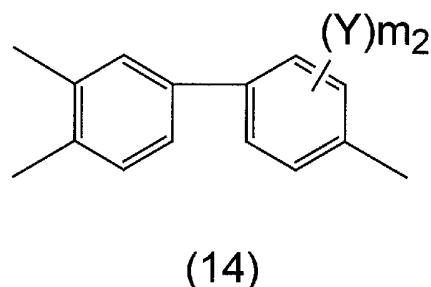
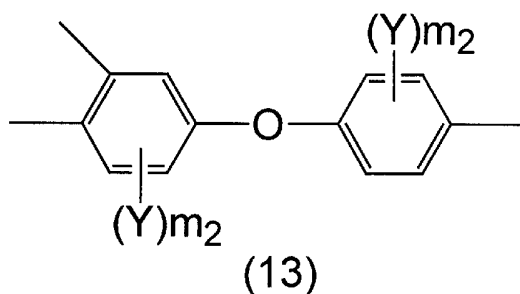
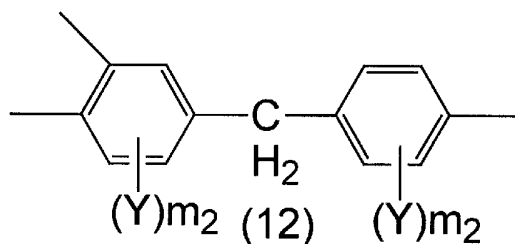
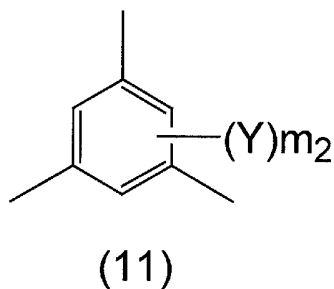
[0023] [化2]



[0024] 炭素原子数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロペンチル基及びノルマルペンチル基等である。炭素原子数1～5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基及びノルマルペンチルオキシ基等である。

[0025] B₁としては、例えば、式(11)～(18)が挙げられる(式中Yは、炭素原子数1～5のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、炭素原子数1～5のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基またはニトロ基を表し、m₂は0、1又は2の数を表す)。

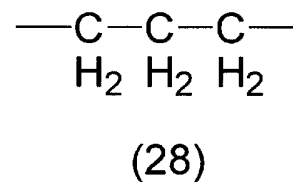
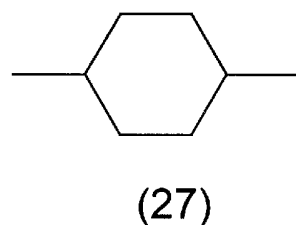
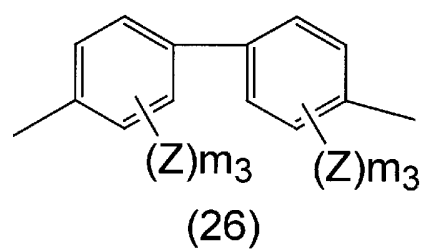
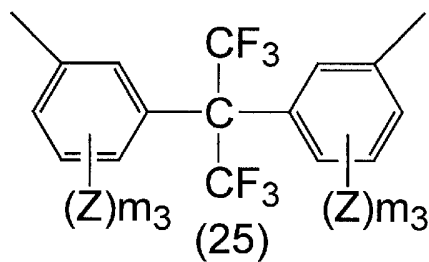
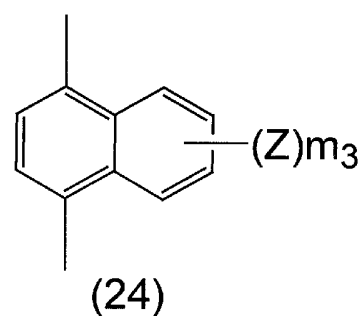
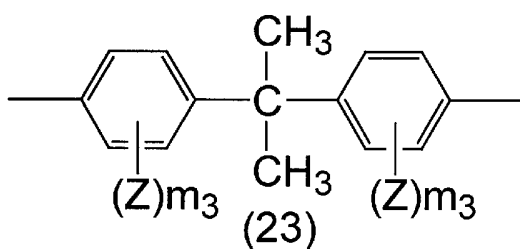
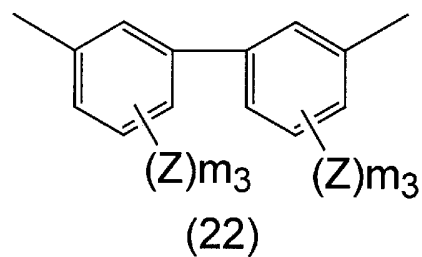
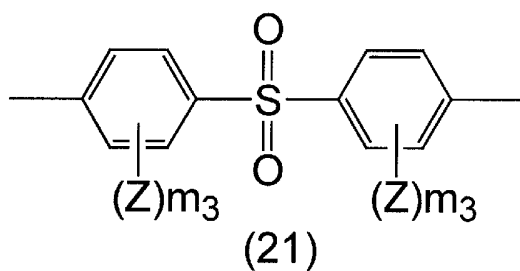
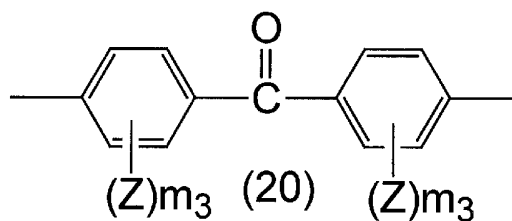
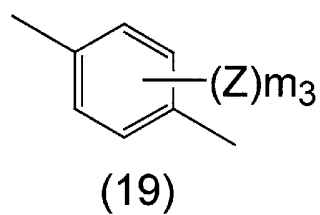
[0026] [化3]



[0027] 式(2)において A_2 は4価の有機基を表し、 B_2 は2価の有機基を表す。 A_2 としては、例えば、前記式(3)～(10)が挙げられる。

[0028] B_2 としては、例えば、式(19)～(27)が挙げられる(式中Zは、炭素原子数1～5のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、炭素原子数1～5のアルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基またはニトロ基を表し、 m_3 は0、1又は2の数を表す)。

[0029] [化4]



[0030] 本発明で用いられるポリアミド酸の重量平均分子量としては、ポリスチレン換算で例えば1000~100000であり、または2000~50000であり、または3000~30000であり、または、5000~10000である。ポリアミド酸の重量平均分子量が前記の値より

小さい場合には、形成される下層反射防止膜のフォトレジストに使用される溶剤への溶解度が高くなり、その結果、フォトレジストとのインターミキシングを起こす場合が生じる。ポリアミド酸の重量平均分子量が前記の値より大きい場合には、形成される下層反射防止膜のフォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に対する溶解性が不十分となり、現像後に残渣を生じる場合がある。

- [0031] 本発明の下層反射防止膜形成組成物に含まれるポリアミド酸を得る方法は特に限定されず、既存の方法で製造することができる。例えば、ジアミン化合物と、テトラカルボン酸またはその誘導体であるテトラカルボン酸二無水物化合物やジカルボン酸ジハロゲン化物などを、反応、重合させることによりポリアミド酸を製造することができる。また、ビスシリル化ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物を用いた重合によりポリアミド酸シリルエステルを合成した後、酸によりシリルエステル部分を分解しポリアミド酸を製造することができる。
- [0032] 本発明の下層反射防止膜形成組成物に含有されるポリアミド酸は、(a)テトラカルボン酸二無水物化合物、(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物、及び(c)ジアミン化合物から製造することができる。
- [0033] 本発明で用いられるポリアミド酸の製造に使用される(a)テトラカルボン酸二無水物化合物は特に限定はない。(a)テトラカルボン酸二無水物化合物は一種の使用でもよく、また、二種以上を同時に使用することができる。
- [0034] 少なくとも一つのベンゼン環構造、例えば一乃至四個のベンゼン環構造を有するテトラカルボン酸二無水物化合物が使用できる。
- [0035] 具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロ

ヘキサンテトラカルボン酸二無水物、及び3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物のような脂環式テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物のような脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げるができる。

[0036] 本発明で用いられるポリアミド酸の製造に使用される(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物は特に限定はない。カルボキシル基の数としては、例えば一乃至四個である。(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物は一種の使用でもよく、また、二種以上を同時に使用することができる。

[0037] (b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物としては、少なくとも一つのベンゼン環構造、例えば一乃至三個のベンゼン環構造を有するジアミン化合物を使用することができる。

[0038] 具体例としては、2, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジカルボン酸、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、及び2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0039] また、本発明で用いられるポリアミド酸の製造に使用される(c)ジアミン化合物としては特に限定はない。(c)ジアミン化合物は一種の使用でもよく、また、二種以上を同時に使用することができる。

[0040] (c)ジアミン化合物としては、一乃至三個のベンゼン環構造、例えば、二つのベンゼン環構造、を有するジアミン化合物を使用することができる。

[0041] 具体例としては、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノハイドロキノン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、及び2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のフェノール性水酸基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メルカプトベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、及び2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン等のチオフェノール基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸、1, 3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1, 4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、ビス(4-アミノベンゼン-3-スルホン酸)エーテル、4, 4'-ジアミノビフェニル-3, 3'-ジスルホン酸、及び4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸等のスルホン酸基を有するジアミン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸-tert-ブチルエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸エトキシメチルエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸メチルエステル、3,

5-ジアミノ安息香酸ノルマルプロピルエステル、及び3, 5-ジアミノ安息香酸イソブチルエステル等のカルボン酸エステル基を含有するジアミン化合物が挙げられる。また、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-エチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-トルイル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、及び2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のジアミン化合物を挙げることができる。

[0042] 本発明で用いられるポリアミド酸の製造において、使用される全ジアミン化合物に占める(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物の割合は、例えば1~99質量%であり、または5~80質量%であり、または10~60質量%であり、または20~50質量%であり、または30~40質量%である。(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物の割合がこれより少ない場合には、形成される下層反射防止膜のアルカリ性現像液に対する溶解性が不十分なものとなる。

[0043] 本発明で用いられるポリアミド酸が(a)テトラカルボン酸二無水物化合物、(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物、及び(c)ジアミン化合物から製造される場合において、使用されるジアミン化合物の総モル数とテトラカルボン酸二無水物化合物の総モル数との比は0.8~1.2であることが望ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成するポリアミド酸の重合度は大きくなり分

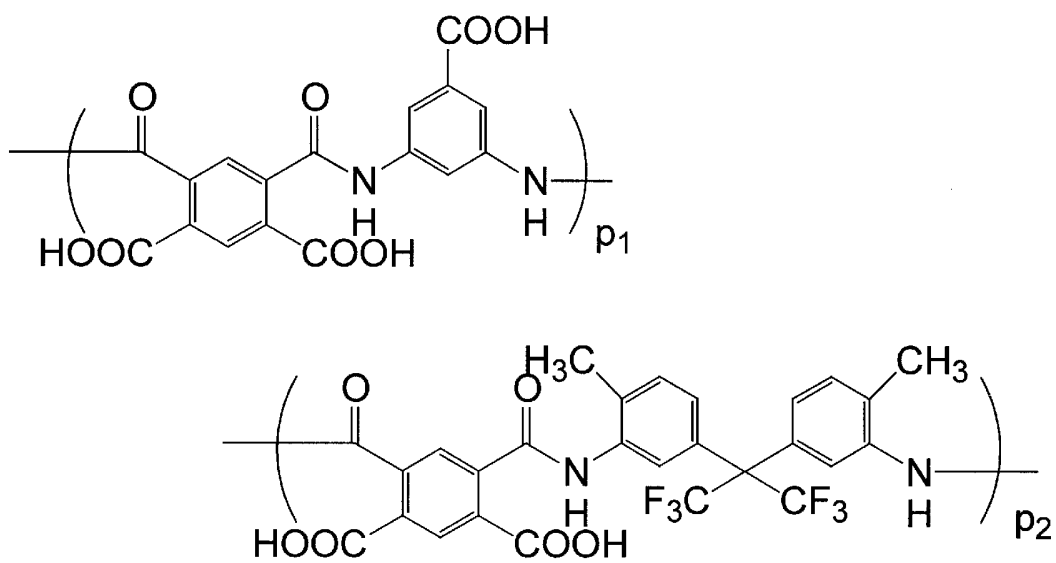
子量が増加すると考えられる。

- [0044] ポリアミド酸の製造において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物との反応の反応温度は -20°C ~ 150°C 、好ましくは -5°C ~ 100°C の任意の温度を選択することができる。反応温度は 5°C ~ 40°C 、反応時間1~48時間で高分子量のポリアミド酸を得ることができる。低分子量で保存安定性の高いポリアミド酸を得るには 40°C ~ 80°C で反応時間10時間以上がより好ましい。
- [0045] ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物の反応は溶剤中に行なうことができる。その際に使用できる溶剤としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、m-クレゾール、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-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、2-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、2-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、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、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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アセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及び2-ヘプタノン等を挙げることができる。これらは単独でも、混合して使用しても良い。さらに、ポリアミド酸を溶解しない溶剤であっても、重合反応により生成したポリアミド酸が析出しない範囲で、上記溶剤に混合して使用してもよい。
- [0046] このようにして得られたポリアミド酸を含む溶液は、下層反射防止膜形成組成物の調製にそのまま用いることができる。また、ポリアミド酸をメタノール、エタノール等の貧溶剤に投入し沈殿させ、単離して用いることもできる。

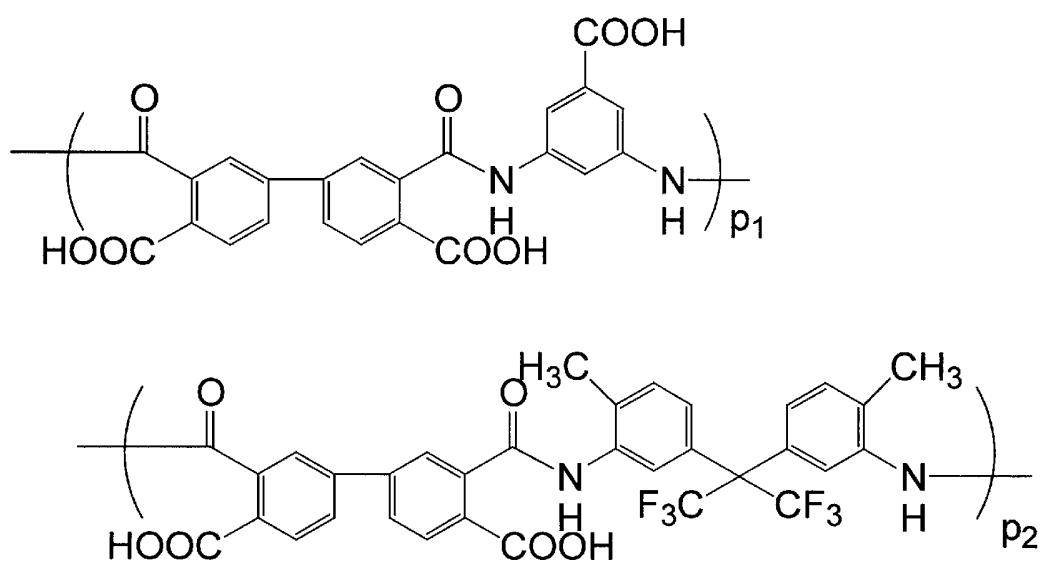
[0047] 本発明の下層反射防止膜形成組成物に含有されるポリアミド酸としては、その末端部分を除き、基本的に、前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造とからなるポリアミド酸、が好ましい。

[0048] 本発明の下層反射防止膜形成組成物に含有されるポリアミド酸としては、例えば、下記のポリアミド酸(式(29)～(37))を挙げることができる(式中 p_1 、 p_2 、 p_3 及び p_4 はポリアミド酸における各構造の割合を表し、その和は1である。)。ここで、式(29)～(36)は一種のテトラカルボン酸二無水物化合物と二種のジアミン化合物から製造されるポリアミド酸であり、式(37)は二種のテトラカルボン酸二無水物化合物と二種のジアミン化合物から製造されるポリアミド酸である。

[0049] [化5]

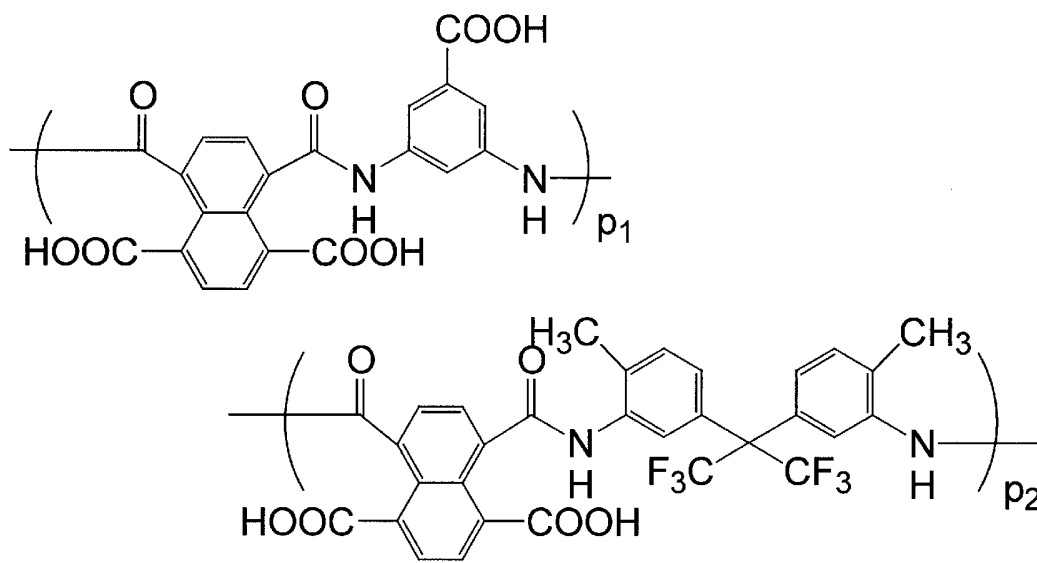


(29)

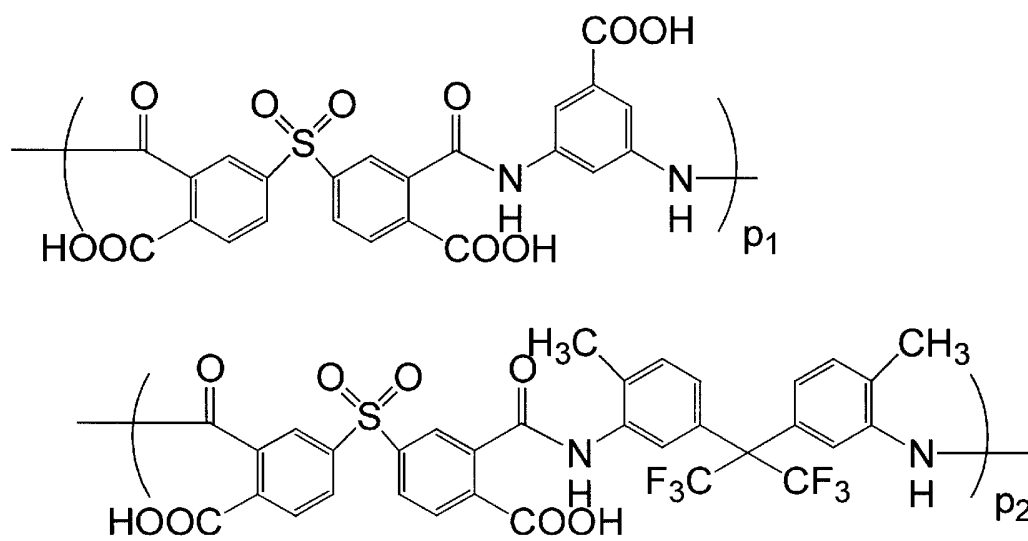


(30)

[0050] [化6]

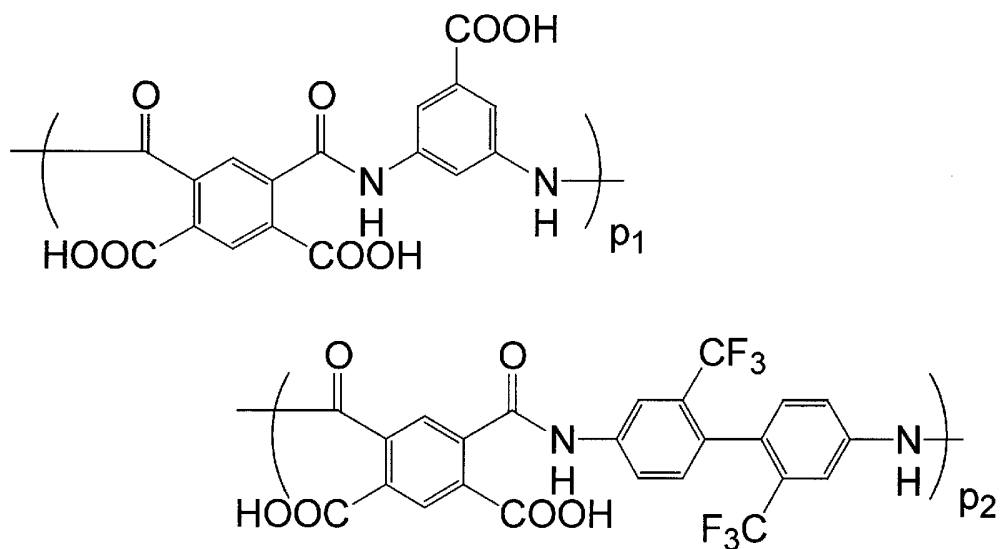


(31)

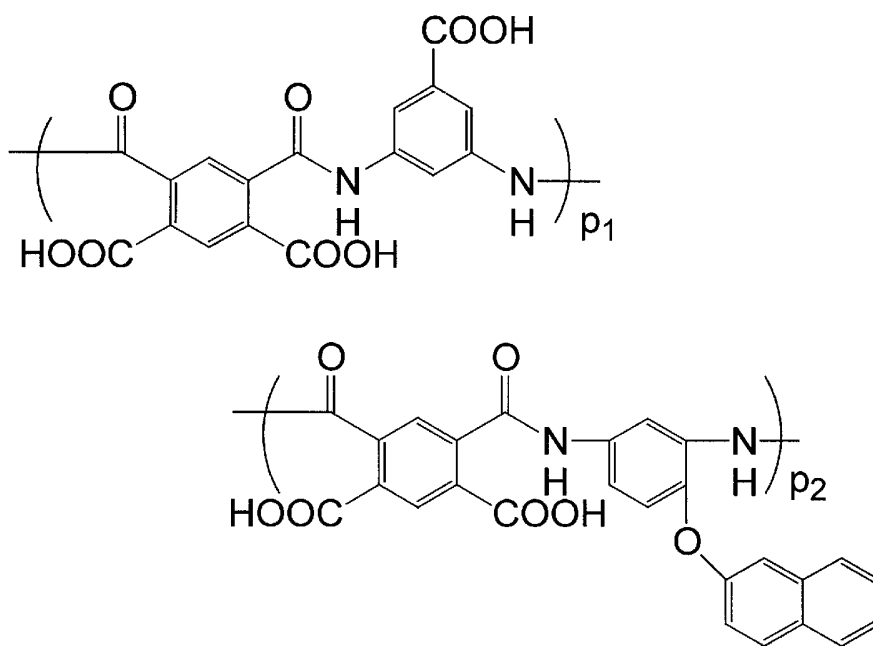


(32)

[0051] [化7]

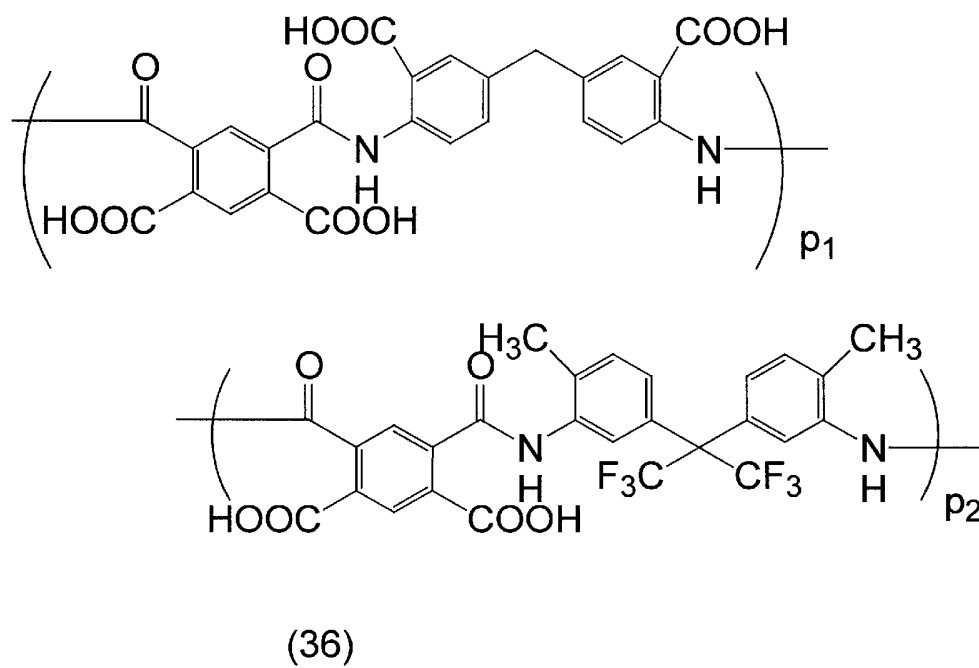
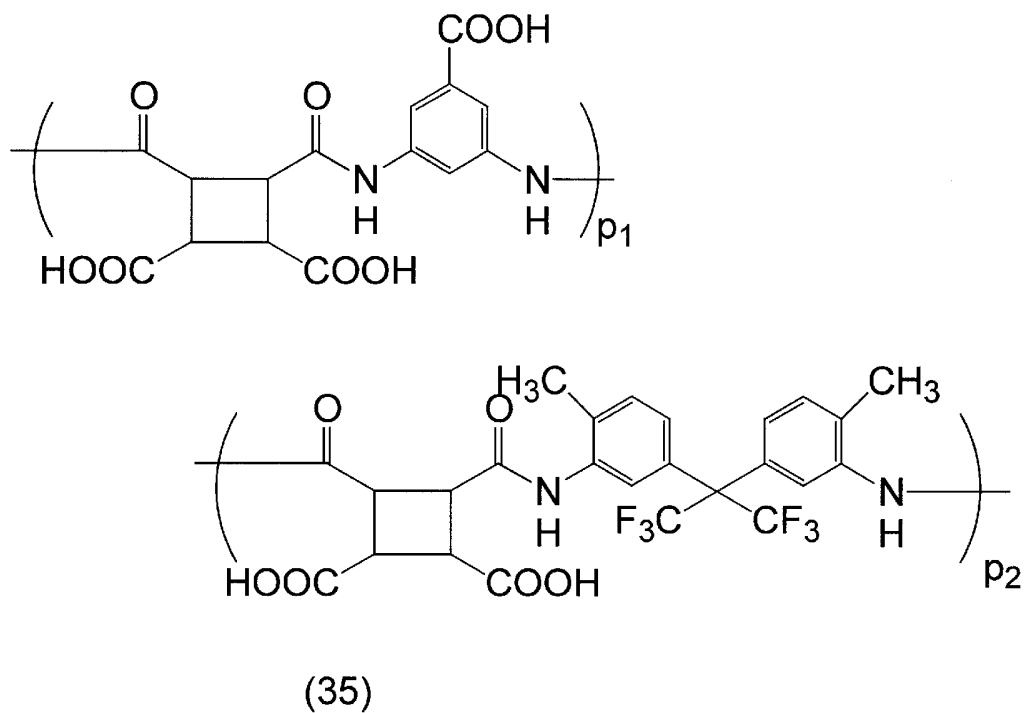


(33)

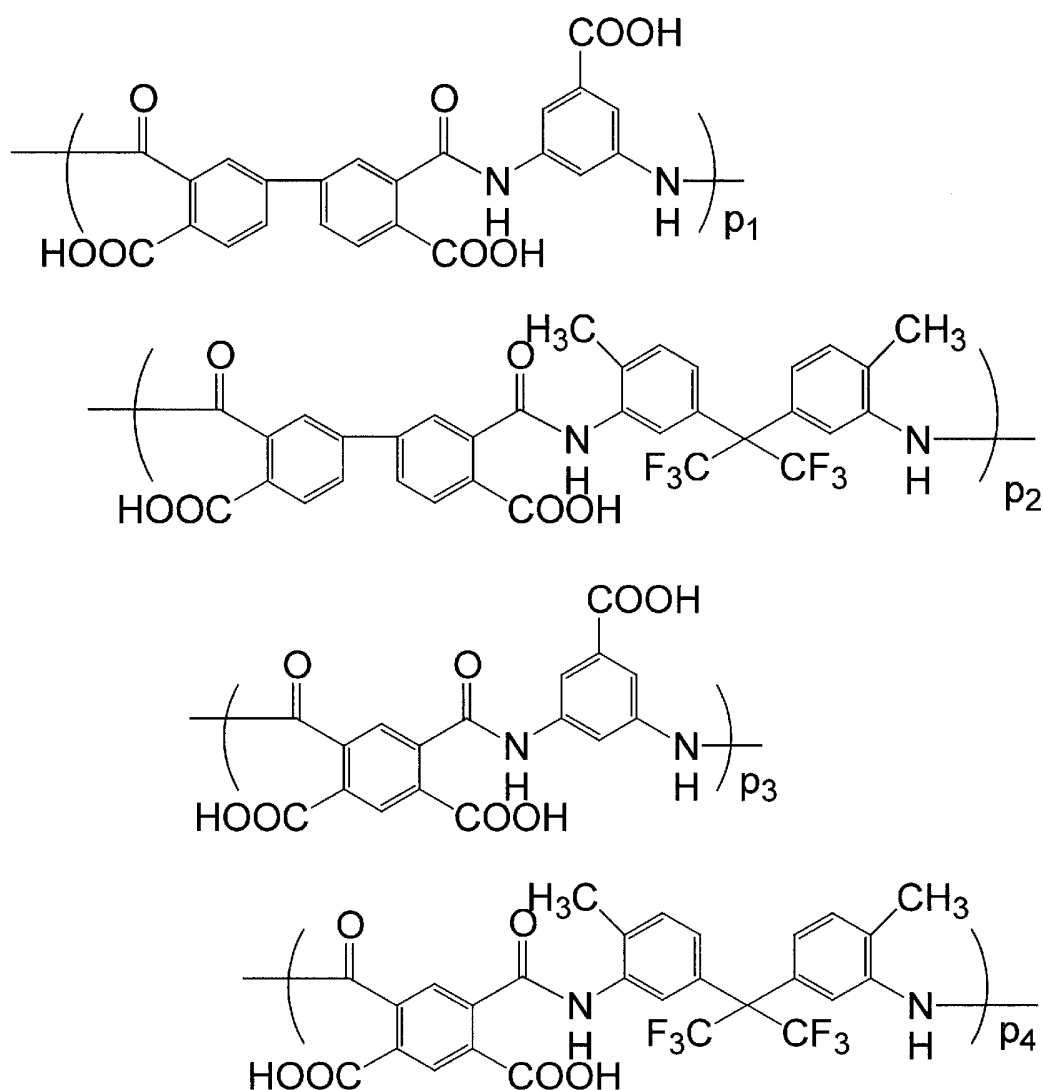


(34)

[0052] [化8]



[0053] [化9]



(37)

[0054] <少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物>

本発明の下層反射防止膜形成組成物は少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物を含有する。そのような化合物としては、エポキシ基を有する化合物であれば特に限定はない。例えば、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキササン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-シクロヘキササンジカルボン酸ジグリシジ

ルエステル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル及びビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

- [0055] また、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物としてはエポキシ基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ては、エポキシ基を有するポリマーであれば、特に制限なく使用することができる。
- [0056] そのようなポリマーは、エポキシ基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。また、水酸基を有する高分子化合物とエピクロルヒドリン、グリシジルトシレート等のエポキシ基を有する化合物との反応により製造することができる。例えば、ポリグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートとエチルメタクリレートの共重合体、及びグリシジルメタクリレートとスチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等の付加重合ポリマーや、エポキシノボラック等の縮重合ポリマーを挙げることができる。このようなポリマーの重量平均分子量としては、例えば、500～200000であり、または1000～100000であり、または3000～30000である。
- [0057] 少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物としては、また、アミノ基を有するエポキシ樹脂であるYH-434、YH434L(東都化成(株)製)、シクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂であるエポリードGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、セロキサイド3000(ダイセル化学工業(株)製)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)等、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるエピコート807(ジャパンエポキシレジン(株)製)等、フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるエピコート152、同154(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、EPPN201、同202(以上、日本化薬(株)製)等、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるEOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027(以上、日本化薬(株)製)、エピコート180S75(ジャパンエポキシレジン(株)製)等、脂環式エポキシ樹脂であるデナコールEX-252(ナガセケムテックス(株)製)、CY175、CY177、CY179(以

上、CIBA-GEIGY A.G製)、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184 (以上、CIBA-GEIGY A.G製)、エピクロン200、同400(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エピコート871、同872(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、ED-5661、ED-5662(以上、セラニーズコーティング(株)製)等、脂肪族ポリグリシジルエーテルであるデナコールEX-611、同EX-612、同EX-614、同EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321(ナガセケムテックス(株)製)等、の市販の化合物を挙げることができる。

[0058] 少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物として、ポリマーでない化合物を使用する場合、例えば、二乃至十個、または三乃至五個のエポキシ基を有する化合物が好ましく使用される。

[0059] 上記少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物の含有量は、ポリアミド酸100質量部に対して例えば5~70質量部であり、または、10~60質量部であり、好ましくは15~45質量部であり、または20~40質量部である。少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物の含有量が前記の値より小さい場合には下層反射防止膜の硬化度が不足し、フォトレジスト溶剤に溶解し、インターミキシングを起こす場合がある。少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物の含有量が前記の値より大きい場合には、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に対する十分な溶解性が得られなくなる場合がある。

[0060] <吸光性化合物>

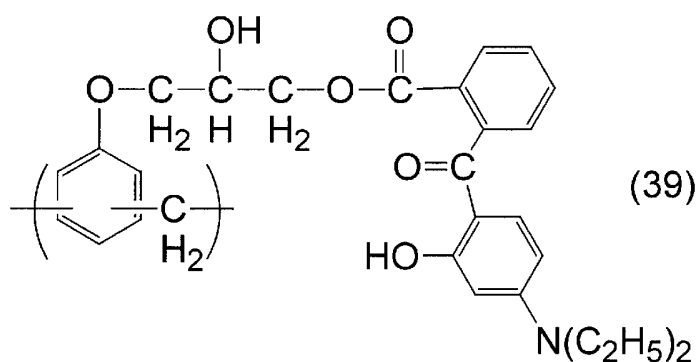
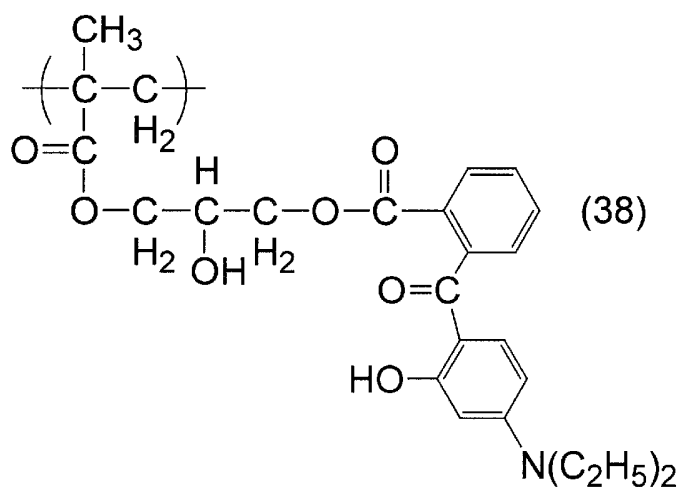
本発明の下層反射防止膜形成組成物は、波長365nmの光に対して大きなモル吸光係数を有する吸光性化合物を含む。モル吸光係数としては5000~100000(l/mol·cm)であり、好ましくは10000~80000(l/mol·cm)であり、または15000~50000(l/mol·cm)である。モル吸光係数が5000(l/mol·cm)より小さくなる場合、十分な減衰係数(k値)を持つ下層反射防止膜が得られず、十分な反射防止効果が得られない場合がある。

[0061] 波長365nmの光に対して大きなモル吸光係数をもつ吸光性化合物としては、例えば、2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2-(4-ジブチ

ルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ウスニックアシッド、フェニルフルオロン、ロズリックアシッド、1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン、2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、メチルレッド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン)、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、クルクミン、及び α -シアノ-4-ヒドロキシシンナミックアシッド等を挙げる事ができる。

[0062] また、前記の2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸や2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのようにカルボキシル基やフェノール性水酸基を有する吸光性化合物である場合、これらの化合物とエポキシ基を有する化合物との反応生成物、すなわち、カルボキシル基やフェノール性水酸基によるエポキシ環の開環反応生成物を、本発明の下層反射防止膜形成組成物における吸光性化合物として使用することもできる。ここで、エポキシ基を有する化合物としては、例えば、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフエニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス(p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル)プロパン、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、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物やグリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する構造を含むポリマーが挙げられる。エポキシ基を有する化合物との反応生成物としては、例えば、下記式(38)及び(39)で表される単位構造を有するポリマーが挙げられる。

[0063] [化10]



[0064] 吸収性化合物は単独または2種以上の組合せで使用することができる。吸光性化合物の含有量としては、ポリアミド酸100質量部に対して、例えば1～300質量部であり、または5～200質量部であり、または10～100質量部であり、または20～80質量部であり、または40～60質量部である。吸収性化合物の含有量が前記値より大きい場合は下層反射防止膜のアルカリ性現像液への溶解性が低いものとなる場合があり、また、下層反射防止膜がフォトレジストとインターミキシングを起こすようになる場合がある。

[0065] 吸光性化合物の種類や含有量を変えることによって、下層反射防止膜の減衰係数(k値)を調整することができる。

[0066] <溶剤>

本発明の下層反射防止膜形成組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、適当な溶剤に溶解されて溶液状態で用いられる。

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、シクロペンタン、シクロヘキサン、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、乳酸ブチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドン等を用いることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の組合せで使用することができる。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。

[0067] このように調製された下層反射防止膜樹脂組成物溶液は、孔径が0.2 μ m程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された下層反射防止膜樹脂組成物溶液は、室温で長期間、安定に貯蔵することができる。

[0068] 本発明の下層反射防止膜形成組成物には、その他、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物等の感光性化合物、ナフタレンカルボン酸化合物等の芳香族カルボン酸化合物、及び界面活性剤等を含むことができる。

[0069] 感光性化合物としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物が好ましい。

[0070] 感光性化合物として使用されるナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸及び1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸等のスルホン酸化合物と水酸基を有する化合物より得られるスルホン酸エステル化合物が好ましい。また、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸及び1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸等のスルホン酸化

合物とアミノ基を有する化合物から得られるスルホン酸アミド化合物が好ましい。また、前記スルホン酸化合物と、水酸基及びアミノ基を有する化合物から得られるスルホン酸エステル・アミド化合物が好ましい。

[0071] 前記水酸基を有する化合物としては、例えば、フェノール、2-クレゾール、3-クレゾール、4-クレゾール、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、4, 4-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4, 4-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノール、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、及び2, 5-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチル)ベンジルメチルなどのフェノール化合物、エタノール、2-プロパノール、4-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、2-ブトキシプロパノール、乳酸エチル、及び乳酸ブチルなどの脂肪族アルコール化合物を挙げることができる。

[0072] 前記アミノ基を有する化合物としては、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、4-アミノジフェニルメタン、4-アミノジフェニル、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのアニリン化合物、シクロヘキシルアミン、ノルマルオクチルアミン、及びシクロペンチルアミン等の脂肪族アミン化合物を挙げることができる。

[0073] さらに、水酸基及びアミノ基を有する化合物としては、例えばo-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4-アミノレゾルシノール、2, 3-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、4, 4'-ジアミノ-4''-ヒドロキシトリフェニルメタン、4-アミノ-4', 4''-ジヒドロキシトリフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-カ

ルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのアミノフェノール化合物、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、及び4-アミノシクロヘキサノールなどのアルカノールアミン化合物を挙げることができる。

[0074] 感光性化合物が使用される場合、その添加量としてはポリアミド酸100質量部に対して、例えば1~100質量部であり、または3~80質量部であり、また、例えば5~50質量部であり、または10~40質量部である。感光性化合物が100質量部を超える場合は下層反射防止膜のアルカリ性現像液への溶解性が低いものとなる場合があり、また、下層反射防止膜がフォトレジストとインターミキシングを起こすようになる場合がある。

[0075] 本発明の下層反射防止膜形成組成物には、アルカリ性現像液への溶解速度を調節する目的で芳香族カルボン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物及びフェノール性水酸基を有する化合物等を添加することができる。

[0076] そのような化合物としては、例えば、トリス-ヒドロキシフェニルエタン、ビスフェノール-S、ビスフェノール-A、4, 4'-イソプロピリデン-ジ-*o*-クレゾール、5-tert-ブチルピロガロール、ヘキサフルオロビスフェノール-A、3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビスインダン-5, 5', 6, 6'-テトラール、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ジフェノール、ビスフェノール-AP、ビスフェノール-P、5- α , α -ジメチル-4-ヒドロキシベンジルサリチル酸、 α , α , α -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、及び5, 5'-ジ-tert-ブチル-2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のフェノール化合物、ピロメリット酸、3, 7-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸、フタル酸、トリメリック酸、4-スルフォフタル酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、4-ヒドロキシフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、4, 5-ジヒドロキシフタル酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフ

エニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸等のカルボン酸化合物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミック酸、フェノールノボラック、ポリヒドロキシスチレン、及びナフトールノボラック等のカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有するポリマー化合物、が挙げられる。ナフタレン環及びカルボキシル基を有するナフタレンカルボン酸化合物が好ましい。これらの化合物が使用される場合、その添加量としては、ポリアミド酸100質量部に対して、例えば1~100質量部であり、または3~80質量部であり、また、例えば5~40質量部であり、または10~20質量部である。

[0077] 本発明の下層反射防止膜形成組成物は界面活性剤を含むことができる。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コポリマー類、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、エフトップEF301、EF303、EF352((株)ジェムコ製)、メガファックF171、F173(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)、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、オルガノ

シロキサンポリマー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の配合量は、本発明の下層反射防止膜形成組成物の全成分中、通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0078] 本発明の下層反射防止膜形成組成物は、その他必要に応じてレオロジー調整剤、接着補助剤等を含んでいてもよい。

[0079] 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。

[0080] 半導体基板(例えば、シリコン/二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、シリコンウェハー、ガラス基板、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下層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下層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℃～300℃、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150℃～250℃、0.5～2分間、である。

[0081] 形成される下層反射防止膜のフォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液に対する溶解速度としては、毎秒0.1nm～50nmであり、好ましくは毎秒0.2nm～40nmであり、より好ましくは0.3～20nmである。溶解速度がこれより小さい場合には、下層反射防止膜の除去に必要な時間が長くなり、生産性の低下をもたらすこととなる。溶解速度がこれより大きい場合には、フォトレジスト未露光部下層の下層反射防止膜も溶解し、その結果、フォトレジストパターンが形成できなくなる場合がある。

[0082] 本発明の下層反射防止膜形成組成物から形成される下層反射防止膜は、形成時の焼成条件を変えることによって、下層反射防止膜のアルカリ性現像液に対する溶解速度をコントロールすることができる。一定の焼成時間の場合、焼成温度を高くするほど、アルカリ性現像液に対する溶解速度の小さな下層反射防止膜を形成することができる。

[0083] 次いで下層反射防止膜の上に、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、一般的な方法、すなわち、フォトレジスト溶液の下層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。

[0084] 本発明の下層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に使

用される光に感光するものであれば特に限定はなく、ネガ型及びポジ型フォトレジストのいずれをも使用できる。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等がある。例えば、住友化学工業(株)製商品名PFI-58、PFI-88、東京応化工業(株)製商品名iP5200、iP5700、TDMR-AR80、及びSHIPLEY社製商品名S-1808等が挙げられる。

- [0085] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、i線(波長365nm)及びg線(波長432nm)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(P EB: Post Exposure Bake)を行なうこともできる。
- [0086] 次いで、アルカリ性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及びその下層部分の下層反射防止膜が、現像によって除去される。
- [0087] フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液としては、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、及びエタノールアミン、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°C~50°C、時間10~300秒から適宜選択される。
- [0088] 本発明の下層反射防止膜形成組成物から形成される下層反射防止膜は、アルカリ性現像液として汎用されている2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で容易に現像を行なうことができる。
- [0089] 本発明の下層反射防止膜は、半導体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として使用することも可能である。

[0090] 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。

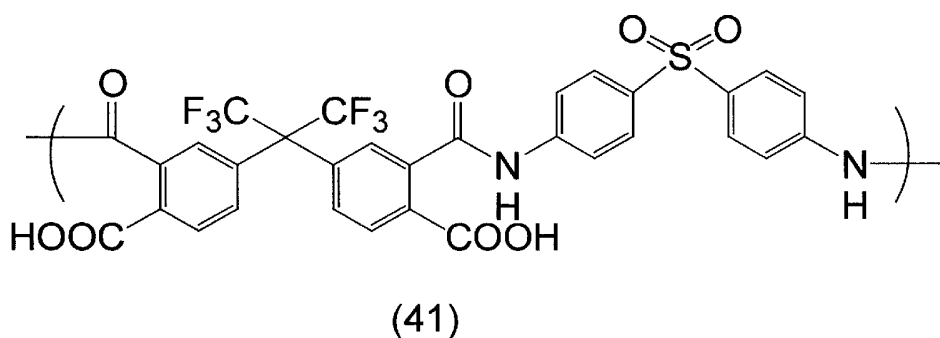
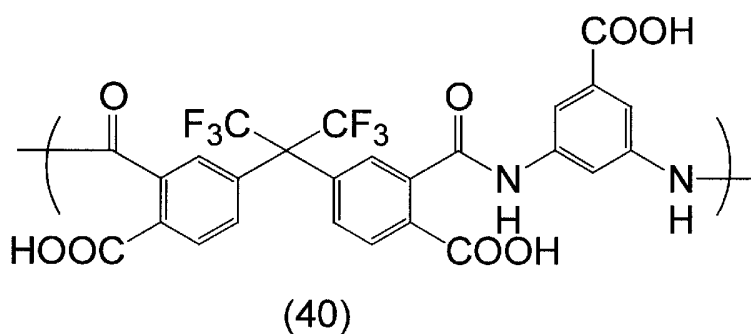
実施例

[0091] 実施例1

(ポリアミド酸の合成)

4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビスフタル酸二無水物17.8g、3, 5-ジアミノ安息香酸3.12g、ビス(4-アミノフェニル)スルホン4.92gをプロピレングリコールモノメチルエーテル145.6g中、80°Cで20時間反応することによって、ポリアミド酸を含む溶液[A]を得た。得られたポリアミド酸は、式(40)及び式(41)で表される構造を有する。

[0092] [化11]



[0093] (吸光性化合物のモル吸光係数の測定)

吸光性化合物のモル吸光係数は以下の方法により測定した。

吸光性化合物をN, N-ジメチルホルムアミドを用いて 4×10^{-6} (g/ml)の溶液とした。この溶液を、(株)島津製作所製、UV測定装置UV2550を用いて吸光度を測定した。[モル吸光係数]=[吸光度]/[溶液の質量濃度/吸光性化合物の分子量]によりモル吸光係数を算出した。

[0094] 2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸のモル吸光係数は20563 (l/mol·cm)、 α -シアノ-4-ヒドロキシシンナミックアシッドのモル吸光係数は19827 (l/mol·cm)であった。

[0095] (下層反射防止膜形成組成物の調製)

前記溶液[A]14.0gに2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸1.04g、 α -シアノ-4-ヒドロキシシンナミックアシッド0.35g、4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)2.77g、3,7-ジヒドロキシナフトエ酸0.16g、プロピレングリコールモノメチルエーテル37.7g、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51.6gを添加し室温で30分間攪拌することにより下層反射防止膜形成組成物の溶液[1]を調製した。

[0096] (下層反射防止膜形成組成物の評価)

前記溶液[1]をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレート上、170°Cで、60秒間焼成して膜厚70nmの下層反射防止膜を形成した。得られた下層反射防止膜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に不溶であった。この下層反射防止膜をエリプソメーターで測定した結果、波長365nmでの屈折率(n値)は1.74、減衰係数(k値)は0.22であった。

[0097] また、焼成温度を175°C、として同様に下層反射防止膜を形成した。そして、これらの下層反射防止膜が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に不溶であることを確認した。

[0098] 次に、フォトレジストの現像に使用されるアルカリ性現像液(東京応化工業(株)製、商品名NMD-3)に対する下層反射防止膜の溶解速度をレジスト現像アナライザー(リソテックジャパン(株)製)を用いて測定した。焼成温度170°C、焼成時間60秒で

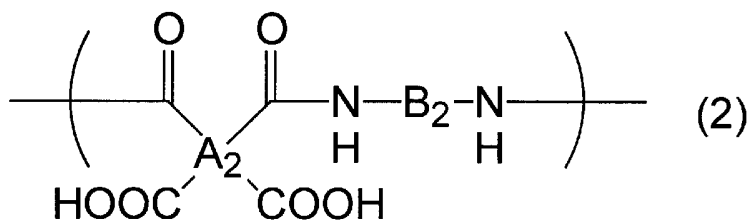
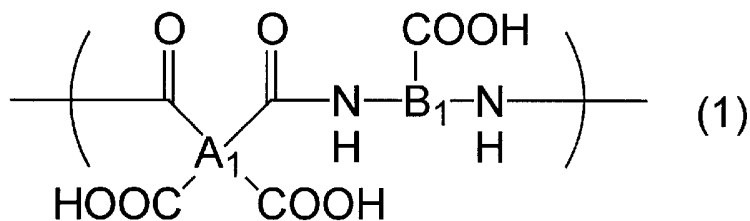
形成した下層反射防止膜の溶解速度は毎秒4.1nmであった。また、焼成温度175℃、焼成時間60秒で形成した下層反射防止膜の溶解速度は毎秒3.3nmであった。

[0099] 前記溶液[1]をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレート上、175℃で、60秒間焼成して膜厚70nmの下層反射防止膜を形成した。得られた下層反射防止膜上にi線用ポジ型フォトレジスト膜を形成した。次いで、600nmのライン/スペースのパターンが形成されるように設定されたマスクを通して、i線(波長365nm)で露光した。そして、110℃で90秒間露光後加熱を行った後、アルカリ性現像液として2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(東京応化工業(株)製、商品名NMD-3)を用いて60秒間パドル現像を行った。フォトレジストとともに下層反射防止膜も露光部は溶解していた。そして、600nmのライン/スペースでも下層反射防止膜の残膜は見られなかった。

請求の範囲

- [1] アルカリ性現像液によってフォトレジストと共に現像される下層反射防止膜を形成するための下層反射防止膜形成組成物において、式(1)及び式(2)：

[化1]



(式中、 A_1 及び A_2 は4価の有機基を表し、 B_1 は3価の有機基を表し、 B_2 は2価の有機基を表す)で表される構造を有するポリアミド酸、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物、波長365nmの光に対するモル吸光係数が5000~100000 (l/mol·cm)である吸光性化合物、及び溶剤を含むことを特徴とする下層反射防止膜形成組成物。

- [2] 前記ポリアミド酸が(a)テトラカルボン酸二無水物化合物、(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物、及び(c)ジアミン化合物を反応させて製造されるポリアミド酸であることを特徴とする、請求項1に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [3] 前記(a)テトラカルボン酸二無水物化合物が、少なくとも一つのベンゼン環構造を有するテトラカルボン酸二無水物化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [4] 前記(b)少なくとも一つのカルボキシル基を有するジアミン化合物が、少なくとも一つのベンゼン環構造を有するジアミン化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の下層反射防止膜形成組成物。

- [5] 前記(c)ジアミン化合物が、二つのベンゼン環構造を有するジアミン化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [6] 前記少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物が、三乃至五個のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [7] 前記吸光性化合物が、2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ウスニックアシッド、フェニルフルオロン、ロズリクアシッド、1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン、2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、メチルレッド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、クルクミン、及び α -シアノ-4-ヒドロキシシンナミックアシッドからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [8] 更に、ナフタレンカルボン酸化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [9] 更にナフトキノンジアジドスルホン酸化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の下層反射防止膜形成組成物。
- [10] 請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の下層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下層反射防止膜を形成する工程、前記下層反射防止膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記下層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、露光後にアルカリ性現像液によって現像する工程、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。
- [11] 前記露光が365nmまたは432nmの波長の光により行われることを特徴とする、請求項10に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/011974 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text & EP 1411088 A1 & US 2004/175646 A1	1-11
A	JP 5-72736 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 9-78031 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Full text (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October, 2005 (12.10.05)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2005 (25.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ G03F7/11, H01L21/027

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ G03F7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2003/011974 A1 (日産化学工業株式会社) 2 003.02.13, 全文 & EP 1411088 A1 & US 2004/175646 A1	1-11
A	JP 5-72736 A (日立化成工業株式会社) 1993.0 3.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 9-78031 A (信越化学工業株式会社) 1997.0 3.25, 全文 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.10.2005	国際調査報告の発送日 25.10.2005
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9221
--	--	---------