

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034611.7

[51] Int. Cl.

G03F 7/11 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月19日

[11] 公开号 CN 101040221A

[22] 申请日 2005.9.27

[21] 申请号 200580034611.7

[30] 优先权

[32] 2004.10.14 [33] JP [31] 299715/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/017734 2005.9.27

[87] 国际公布 WO2006/040922 日 2006.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.10

[71] 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 畑中真 榎本智之 木村茂雄

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 3 页 说明书 35 页

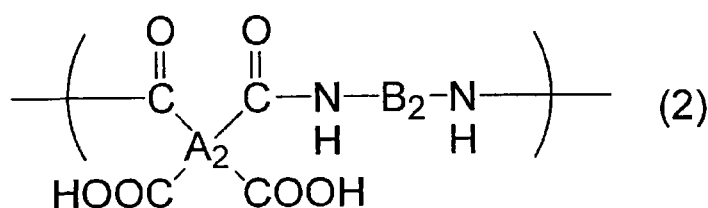
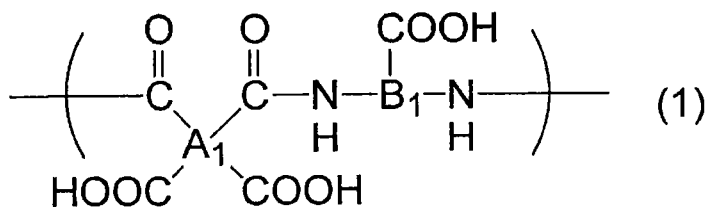
[54] 发明名称

含有芳香族磺酸酯化合物和光酸发生剂的形成下层防反射膜的组合物

[57] 摘要

本发明的课题在于提供一种形成下层防反射膜的组合物，其在半导体器件制造的光刻工序中使用、并且用于形成可通过光致抗蚀剂用碱性显影液进行显影的下层防反射膜，还提供一种使用该形成下层防反射膜的组合物光致抗蚀剂图形的形成方法。本发明通过提供下述组合物解决了上述课题，即，一种形成下层防反射膜的组合物，其含有：聚酰胺酸、具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物、芳香族磺酸酯化合物、光酸发生剂及溶剂。

1. 一种形成下层防反射膜的组合物，是用于形成通过碱性显影液来与光致抗蚀剂一起显影的下层防反射膜的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，含有：具有式（1）和式（2）所示结构的聚酰胺酸、具有2个以上的环氧基的交联性化合物、芳香族磺酸酯化合物、光酸发生剂和溶剂，



式中， A_1 和 A_2 表示4价的有机基团， B_1 表示3价的有机基团， B_2 表示2价的有机基团。

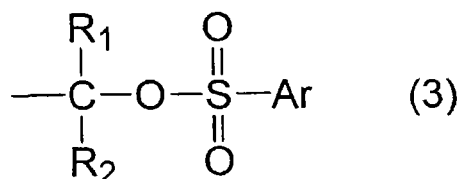
2. 如权利要求1所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，进而含有吸光性化合物。

3. 如权利要求1所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，进而含有芳香族羧酸化合物。

4. 如权利要求1所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述交联性化合物是具有2~4个环氧基的化合物。

5. 如权利要求1所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述光酸发生剂是碘鎓盐化合物或铈盐化合物。

6. 如权利要求1所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述芳香族磺酸酯化合物是具有式（3）所示结构的化合物，



式中, Ar 表示可以被选自碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤基、羧基和碳原子数 1~6 的烷氧基羰基中的基团取代的苯环、萘环或蒽环, R_1 和 R_2 分别独立地表示氢原子或碳原子数 1~6 的烷基, 或者, R_1 和 R_2 可以相互结合形成碳原子数 3~8 的环。

7.如权利要求 1 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述芳香族磺酸酯化合物是具有 2~4 个上述式 (3) 所示的结构化合物。

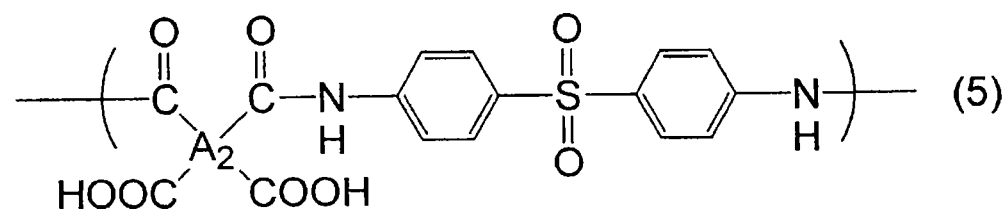
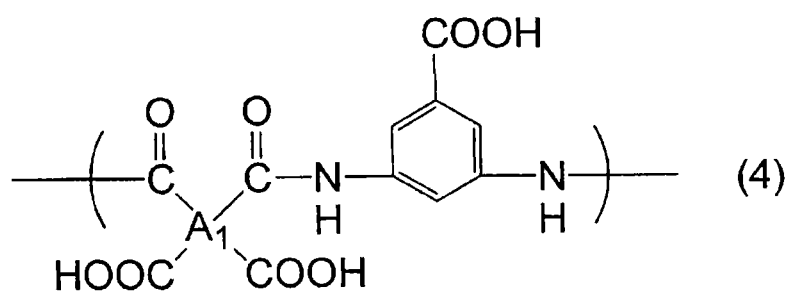
8.如权利要求 2 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述吸光性化合物是萘甲酸酯化合物。

9.如权利要求 8 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述萘甲酸酯化合物是通过使萘甲酸化合物与环氧化合物反应制造出的化合物。

10.如权利要求 3 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述芳香族羧酸化合物是具有酚性羟基的芳香族羧酸化合物。

11.如权利要求 3 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述芳香族羧酸化合物是具有酚性羟基的萘甲酸化合物。

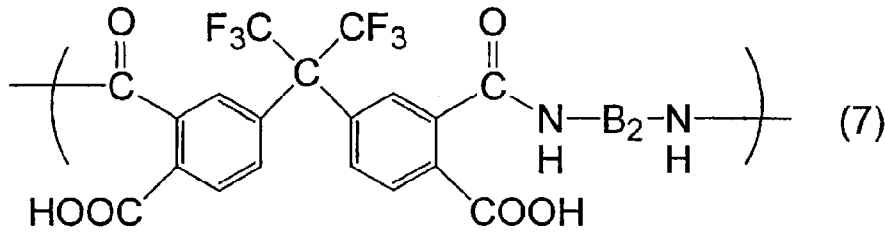
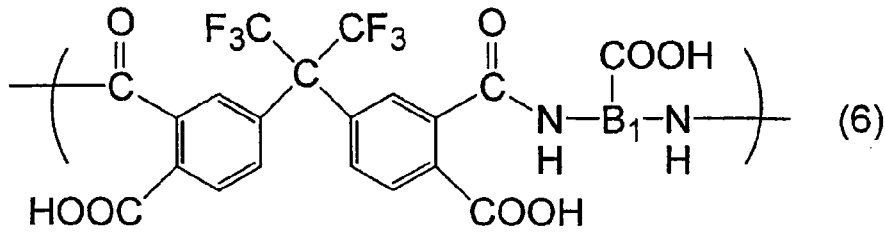
12.如权利要求 1 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上述聚酰胺酸是具有式 (4) 和式 (5) 所示结构的聚酰胺酸,



式中, A_1 和 A_2 表示 4 价的有机基团。

13.如权利要求 1 所述的形成下层防反射膜的组合物, 其特征在于, 上

述聚酰胺酸是具有式(6)和式(7)所示结构的聚酰胺酸,



式中, B_1 表示 3 价的有机基团, B_2 表示 2 价的有机基团。

14.一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法,包括:将权利要求 1~13 的任一项所述的形成下层防反射膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤来形成下层防反射膜的工序、在上述下层防反射膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对由上述下层防反射膜和上述光致抗蚀剂层被覆的半导体基板进行曝光的工序、在该曝光后利用碱性显影液进行显影的工序。

含有芳香族磺酸酯化合物和光酸发生剂的形成下层防反射膜的组合物

技术领域

本发明涉及一种在半导体器件制造的光刻工序中使用的形成下层防反射膜的组合物、和一种使用该形成下层防反射膜的组合物的光致抗蚀剂图形的形成方法。更详细地说，涉及一种用于形成可用光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影液进行显影的下层防反射膜的组合物。另外，涉及一种使用该形成下层防反射膜的组合物的、通过对光致抗蚀剂和下层防反射膜同时显影来进行的光致抗蚀剂图形的形成方法。

背景技术

在半导体器件的制造中，通过使用光致抗蚀剂的光刻进行微细加工。微细加工是，通过在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜，在该薄膜上透过描绘有器件图形的掩模图形照射紫外线等活性光线，进行显影，将所得到的光致抗蚀剂图形作为保护膜对基板进行蚀刻处理，由此在基板表面形成对应于上述图形的微细凹凸的加工方法。但是，在这些光刻工序中，由于曝光中使用的光从基板的反射而产生的驻波的影响、或基板的台阶差而导致的漫反射的影响，产生所谓光致抗蚀剂图形的尺寸精度降低的问题。因此，为了解决该问题，正在广泛研究在光致抗蚀剂和基板之间设置下层防反射膜（bottom anti-reflective coating）的方法。

为了防止与涂布于其上的光致抗蚀剂混合，经常使用热交联性组合物来形成这些下层防反射膜。其结果是，使防反射膜不溶于光致抗蚀剂用的碱性显影液，半导体基板加工之前的下层防反射膜的除去必须利用干蚀刻来进行（例如，参照专利文献1）。

但是，在利用干蚀刻除去下层防反射膜的同时，光致抗蚀剂也通过蚀刻被除去。其结果产生难以保证在基板加工中必要的光致抗蚀剂的膜厚的

问题。在为了提高分辨率而使用薄膜的光致抗蚀剂的情况下，存在特别严重的问题。

另外，半导体器件制造中的离子注入工序是以光致抗蚀剂图形为模板、向半导体基板导入杂质的工序，为了避免损伤基板表面，在形成光致抗蚀剂的图形时不能进行干蚀刻工序。因此，在用于离子注入工序的光致抗蚀剂图形的形成中，不能使必须利用干蚀刻进行除去的防反射膜用于光致抗蚀剂的下层。迄今为止，在离子注入工序中作为模板使用的光致抗蚀剂图形，因其线宽很宽，受到曝光照射光从基板的反射产生的驻波的影响、或基板的台阶差导致的曝光照射光的漫反射的影响很少，因此通过使用加入有染料的光致抗蚀剂或者在光致抗蚀剂上层使用防反射膜，可以解决反射产生的问题。但是，近年来随着图形尺寸的微细化的发展，离子注入工序中使用的光致抗蚀剂也开始需要微细的图形，光致抗蚀剂下层需要使用防反射膜。

从这样的现状出发，期待开发溶解于光致抗蚀剂显影中使用的碱性显影液、并且可与光致抗蚀剂同时显影除去的下层防反射膜。但是，迄今为止，人们对可与光致抗蚀剂同时显影除去的下层防反射膜进行了研究（例如，参照专利文献2、专利文献3、专利文献4、专利文献5、专利文献6）。但是在微细加工的适用性、所形成的图形形状等方面，还不充分。

专利文献1：美国专利第6156479号说明书

专利文献2：日本专利第2686898号公报

专利文献3：特开平9-78031号公报

专利文献4：特开平11-72925号公报

专利文献5：国际公开第03/057678号小册子

专利文献6：国际公开第03/058345号小册子

发明内容

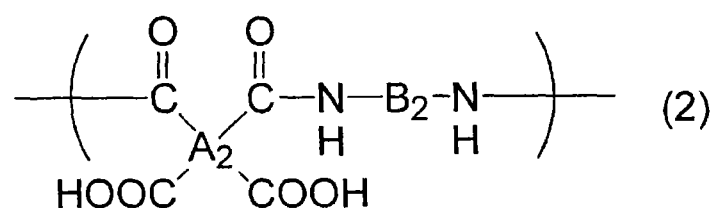
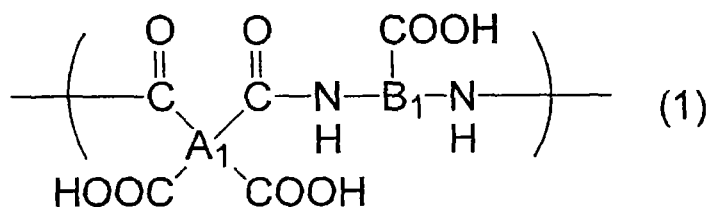
本发明是鉴于上述内容的发明，其目的在于提供一种可溶解于光致抗蚀剂显影中使用的碱性显影液的下层防反射膜、和用于形成该下层防反射

膜的组合物。

即，本发明的目的在于提供一种在半导体器件的制造中使用的形成下层防反射膜的组合物。并且，提供一种下层防反射膜，其不与涂布、形成于上层的光致抗蚀剂发生混合、可以溶解于碱性显影液、可与光致抗蚀剂同时显影除去、可以赋予良好的形状的光致抗蚀剂图形。另外，本发明的目的在于提供一种使用该形成下层防反射膜的组合物的在制造半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法。

本发明者们鉴于上述现状进行了深入研究，结果发现，利用含有芳香族磺酸酯化合物和光酸发生剂的组合物，可以形成优异的下层膜防反射膜，从而完成了本发明。

即，本发明，作为第1方案，是一种形成下层防反射膜的组合物，是用于形成通过碱性显影液来与光致抗蚀剂一起显影的下层防反射膜的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，含有：具有式(1)和式(2)所示结构的聚酰胺酸、具有2个以上的环氧基的交联性化合物、芳香族磺酸酯化合物、光酸发生剂和溶剂，



式中， A_1 和 A_2 表示4价的有机基团， B_1 表示3价的有机基团， B_2 表示2价的有机基团；

作为第2方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，进而含有吸光性化合物；

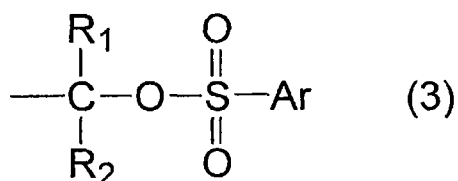
作为第3方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其

特征在于，进而含有芳香族羧酸化合物；

作为第4方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述交联性化合物是具有2~4个环氧基的化合物；

作为第5方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述光酸发生剂是碘鎓盐化合物或铈盐化合物；

作为第6方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述芳香族磺酸酯化合物是具有式(3)所示结构的化合物，



式中，Ar表示可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤基、羧基和碳原子数1~6的烷氧基羰基中的基团取代的苯环、萘环或蒽环，R₁和R₂分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基，或者，R₁和R₂可以相互结合形成碳原子数3~8的环；

作为第7方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述芳香族磺酸酯化合物是具有2~4个上述式(3)所示的结构化合物；

作为第8方案，是如第2方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述吸光性化合物是萘甲酸酯化合物；

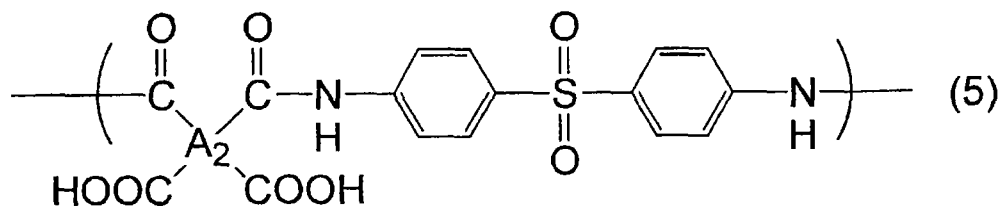
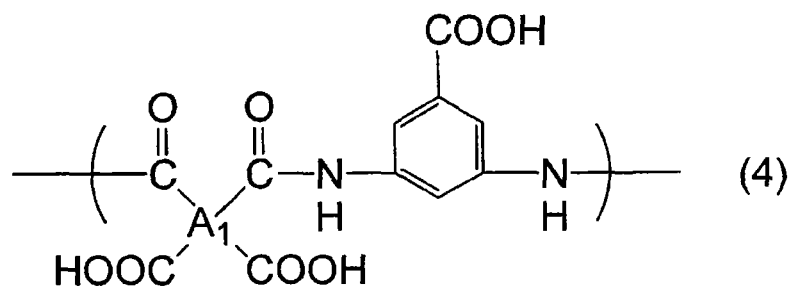
作为第9方案，是如第8方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述萘甲酸酯化合物是使萘甲酸化合物与环氧化合物反应制造出的化合物；

作为第10方案，是如第3方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述芳香族羧酸化合物是具有酚性羟基的芳香族羧酸化合物；

作为第11方案，是如第3方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述芳香族羧酸化合物是具有酚性羟基的萘甲酸化合物；

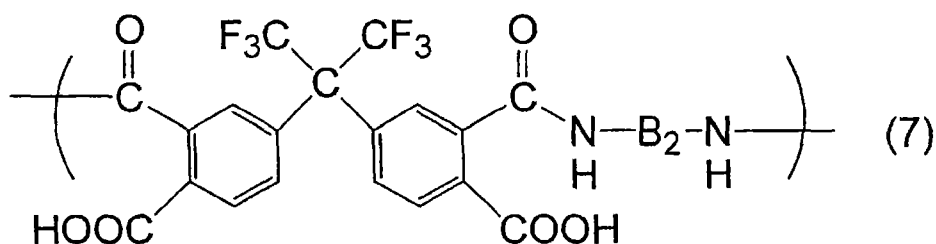
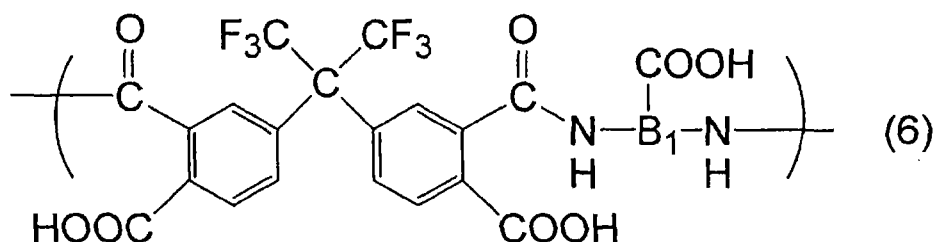
作为第12方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其

特征在于，上述聚酰胺酸是具有式(4)和式(5)所示结构的聚酰胺酸，



式中， A_1 和 A_2 表示4价的有机基团；

作为第13方案，是如第1方案所述的形成下层防反射膜的组合物，其特征在于，上述聚酰胺酸是具有式(6)和式(7)所示结构的聚酰胺酸，



式中， B_1 表示3价的有机基团， B_2 表示2价的有机基团；

作为第14方案，是一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法，包括：将第1方案~第13方案的任一项所述的形成下层防反射膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤来形成下层防反射膜的工序、在上述下层防反射膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对由上述下层防反射膜和上述光致抗蚀剂层被覆的半导体基板进行曝光的工序、在该曝光后利用碱性显影液进行显影的工序。

通过使用本发明的形成下层防反射膜的组合物，可以形成一种不与光致抗蚀剂发生混合、溶解于光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影液、可与光致抗蚀剂同时显影除去的下层防反射膜。

由本发明的形成下层防反射膜的组合物形成的下层防反射膜，可不进行干蚀刻地除去。因此可用于包括离子注入工序等的由于干蚀刻导致对基板表面损伤敏感的工序的半导体器件的制造工艺。

另外，由含有芳香族磺酸酯化合物和光酸发生剂的本发明的形成下层防反射膜的组合物形成的下层防反射膜，可以容易地将其酸度调整为与光致抗蚀剂的酸度为同水平，因此可以形成更笔直的矩形的光致抗蚀剂图形。

具体实施方式

本发明的形成下层防反射膜的组合物，含有：具有上述式(1)和上述式(2)所示的结构聚酰胺酸、具有2个以上的环氧基的交联性化合物、芳香族磺酸酯化合物、光酸发生剂和溶剂。另外，本发明的形成下层防反射膜的组合物可以含有吸光性化合物、芳香族羧酸化合物和表面活性剂等。

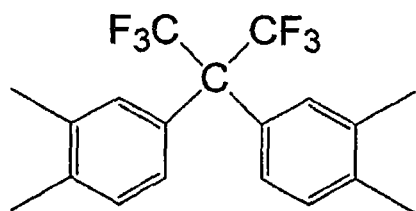
本发明的形成下层防反射膜的组合物中的固体成分的比例只要可使各成分均匀溶解，就没有特别限制，例如为1~50质量%、或者为3~30质量%、或者为5~25质量%、或者为10~15质量%。此处所说的固体成分，是指从形成下层防反射膜的组合物的总成分中去掉溶剂成分的物质。

下面对本发明的形成下层防反射膜的组合物进行具体的说明。

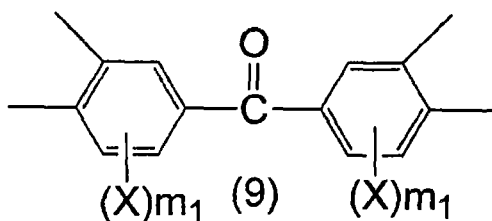
<聚酰胺酸>

本发明的形成下层防反射膜的组合物，含有：具有上述式(1)所示的结构和上述式(2)所示结构的聚酰胺酸。

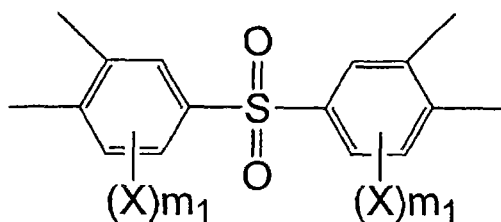
在上述式(1)中， A_1 表示4价的有机基团， B_1 表示3价的有机基团。作为 A_1 ，可以列举出例如式(8)~(16)(式中，X表示碳原子数为1~5的烷基、氯原子、溴原子、氟原子、碳原子数为1~5的烷氧基、羟基、羧基、苯氧基、三氟甲基或硝基， m_1 表示0、1或2)。



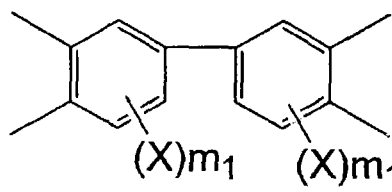
(8)



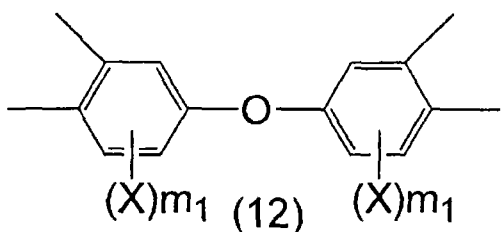
(9)



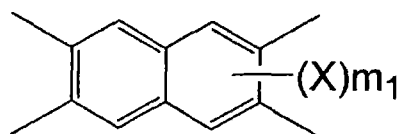
(10)



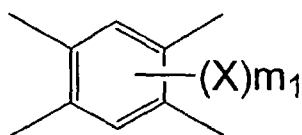
(11)



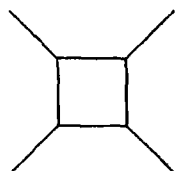
(12)



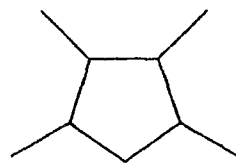
(13)



(14)



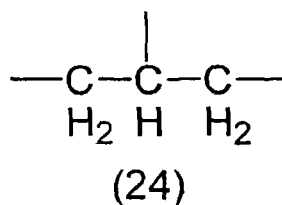
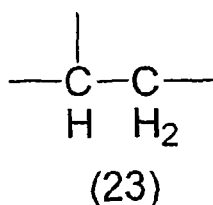
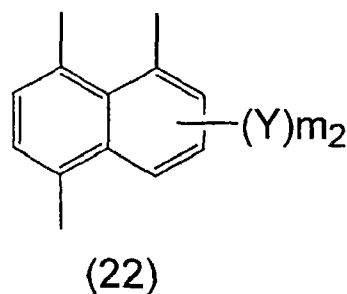
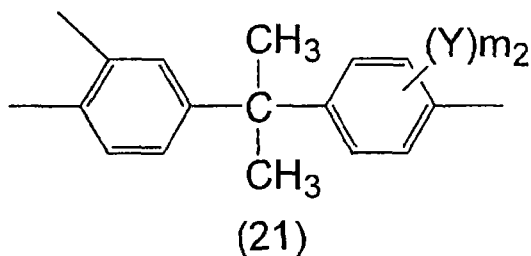
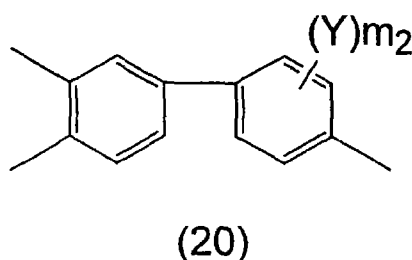
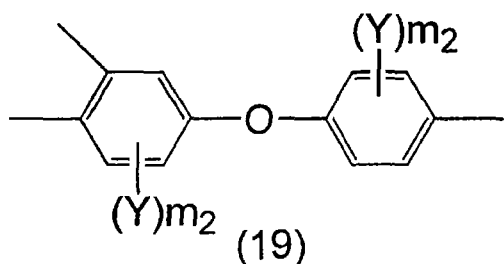
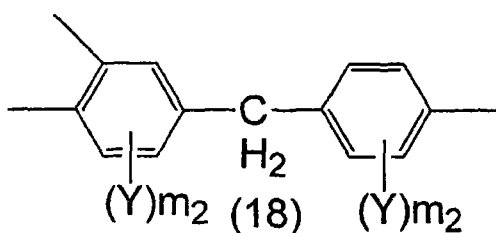
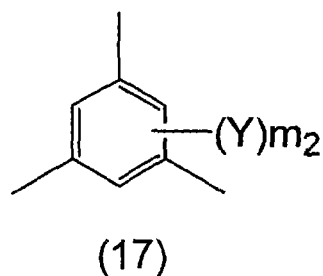
(15)



(16)

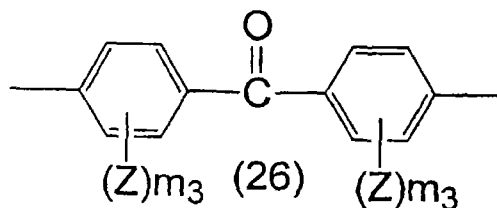
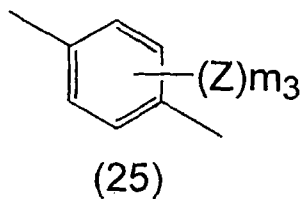
作为碳原子数为1~5的烷基,为甲基、乙基、异丙基、环戊基和正戊基等。作为碳原子数为1~5的烷氧基,为甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环戊基氧基和正戊基氧基等。

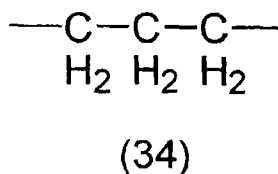
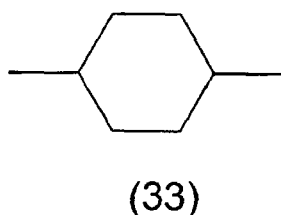
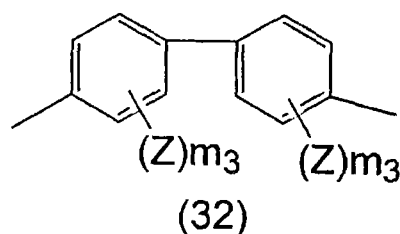
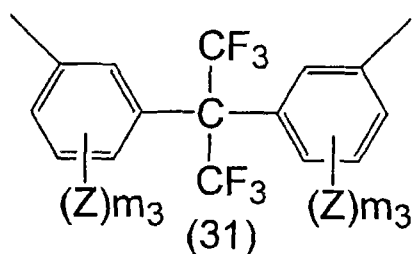
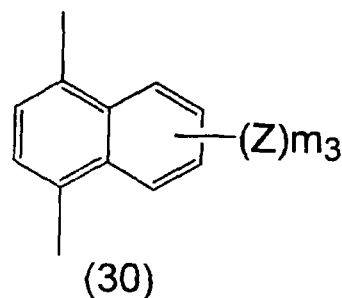
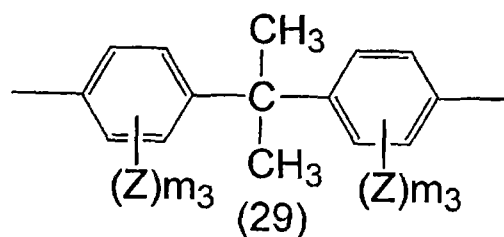
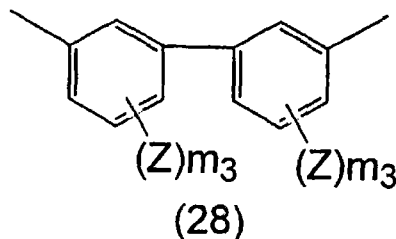
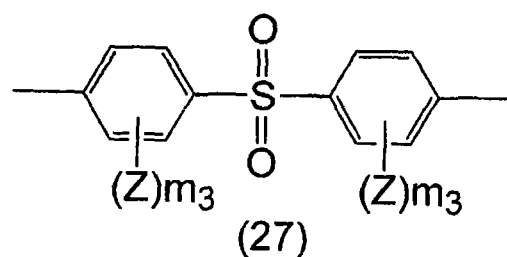
作为 B_1 , 可以列举出例如, 式(17)~(24)(式中, Y 表示碳原子数为1~5的烷基、氯原子、溴原子、氟原子、碳原子数为1~5的烷氧基、羟基、羧基、苯氧基、三氟甲基或硝基, m_2 表示0、1或2)。



在式(2)中, A_2 表示4价的有机基团, B_2 表示2价的有机基团。作为 A_2 , 可以列举出例如式(8)~(16)。

作为 B_2 , 可以列举出例如式(25)~(34)(式中, Z 表示碳原子数为1~5的烷基、氯原子、溴原子、氟原子、碳原子数为1~5的烷氧基、羟基、羧基、苯氧基、三氟甲基或硝基, m_3 表示0、1或2)。





作为本发明中使用的聚酰胺酸的重均分子量，以聚苯乙烯校正，例如 1000 ~ 100000、或 1500 ~ 50000、或 2000 ~ 30000、或 5000 ~ 10000。在重均分子量小于 1000 的情况下，形成的下层防反射膜对光致抗蚀剂中使用的溶剂的溶解度增大，其结果有时导致下层防反射膜与光致抗蚀剂发生混合的情况。在重均分子量大于 100000 的情况下，形成的下层防反射膜对光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影剂的溶解性变得不充分，有时在显影后存在下层防反射膜残渣。

对获得本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸的方法并无特别限定，可使用已知的方法进行制造。例如，通过将双胺化合物、与四羧酸或作为其衍生物的四羧酸二酐化合物、二羧酸二卤化物等进行反应、聚合，可以制造聚酰胺酸。另外，通过使用二甲硅烷基化双胺化合物

与四羧酸二酐化合物进行聚合，来合成聚酰胺酸甲硅烷基酯，然后利用酸将甲硅烷基酯部位分解，可以制造聚酰胺酸。

本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸，可由(a)四羧酸二酐化合物与(b)具有至少一个羧基的双胺化合物和(c)双胺化合物制造。

对本发明中使用的聚酰胺酸的制造中使用的(a)四羧酸二酐化合物，无特别限制。(a)四羧酸二酐化合物可使用一种，或者也可以同时使用2种以上。作为具体例子，可列举出，苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐及3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐等芳香族四羧酸二酐；1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环己烷四甲酸二酐、及3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐那样的脂环状四羧酸二酐；1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐那样的脂肪族四羧酸二酐。

对本发明中使用的聚酰胺酸的制造中使用的(b)具有至少一个羧基的双胺化合物，没有特别限制。(b)作为具有至少一个羧基的双胺化合物，可以列举出例如，具有1~3个羧基的双胺化合物。(b)具有至少一个羧基的双胺化合物，可使用1种，或者也可以同时使用2种以上。作为具体例子，可列举出2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,6-二氨基-1,3-苯二甲酸、2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸、双(4-氨基-3-羧基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)醚、双(4-氨基-3-羧基苯基)砒、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)砒、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]砒、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]丙烷、及2,2-双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]六

氟丙烷等。

另外,作为本发明中使用的聚酰胺酸的制造中使用的(c)双胺化合物,无特别限制。(c)双胺化合物可使用一种,或者也可以同时使用2种以上。作为具体例子,可列举出2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、2,5-二氨基苯酚、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)甲烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砒、双(4-氨基-3-羟基苯基)砒、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)砒、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]砒、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]丙烷、及2,2-双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]六氟丙烷等具有酚性羟基的双胺化合物;1,3-二氨基-4-巯基苯、1,3-二氨基-5-巯基苯、1,4-二氨基-2-巯基苯、双(4-氨基-3-巯基苯基)醚、及2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷等具有苯硫酚基的双胺化合物、1,3-二氨基苯-4-磺酸、1,3-二氨基苯-5-磺酸、1,4-二氨基苯-2-磺酸、双(4-氨基苯-3-磺酸)醚、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二磺酸、及4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯-6,6'-二磺酸等具有磺酸基的双胺化合物;3,5-二氨基苯甲酸-叔丁基酯、3,5-二氨基苯甲酸乙氧基甲基酯、3,5-二氨基苯甲酸甲基酯、3,5-二氨基苯甲酸正丙基酯、及3,5-二氨基苯甲酸异丁基酯等含有羧酸酯基的双胺化合物。另外,可列举出,对苯二胺、间苯二胺、4,4'-亚甲基-双(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚

甲基-双(2,6-二异丙基苯胺)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、邻联甲苯胺、间联甲苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双(4-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲苯甲酰)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、双(4-氨基苯基)砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙基、及2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等双胺化合物。

在本发明所使用的聚酰胺酸的制造中,在使用的总的二胺合物中,(b)具有至少一个羧基的双胺化合物所占有的比例,为例如1~99质量%,或者为例如5~80质量%,或者为例如10~60质量%,或为20~50质量%,或为30~40质量%。在(b)具有至少一个羧基的双胺化合物的比例小于上述比例的情况下,形成的下层防反射膜对碱性显影液的溶解性变得不充分。

在本发明中使用的聚酰胺酸由(a)四羧酸二酐化合物、(b)具有至少一个羧基的双胺化合物、和(c)双胺化合物制造的情况下,使用的双胺化合物的总摩尔数与四羧酸二酐化合物的总摩尔数的比,优选为0.8~1.2。与通常的缩聚反应相同,该摩尔比越接近于1,生成的聚酰胺酸的聚合度越大,分子量增大。

在聚酰胺酸的制造中,双胺化合物与四羧酸二酐化合物反应时的反应温度可以选择-20℃~150℃,优选-5℃~100℃的任意温度。反应温度为5℃~40℃,反应时间为1~48小时的条件下可以获得高分子量的聚酰胺酸。为了得到低分子量且保存稳定性好的聚酰胺酸,更优选在40℃~80℃下,反应时间为10小时以上。

双胺化合物与四羧酸二酐化合物的反应可在溶剂中进行。作为可在此

时使用的溶剂，可列举出 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲基亚砷、四甲基脌、吡啶、二甲基砷、六甲基亚砷、间甲酚、 γ -丁内酰胺、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸乙酯、乙二醇二甲基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇甲基乙基醚、丙二醇二甲基醚、双丙甘醇二甲基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、双丙甘醇单甲基醚、双丙甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、和 2-庚酮等。它们可以单独使用，也可以混合使用。进而，即使是不能溶解聚酰胺酸的溶剂，也可在由聚合反应生成的聚酰胺酸不析出的范围内，与上述溶剂进行混合使用。

含有这样得到的聚酰胺酸的溶液，可直接用于形成下层防反射膜的组合物的配制。另外，聚酰胺酸还可投入在甲醇、乙醇等不良溶剂中，沉淀分离使用。

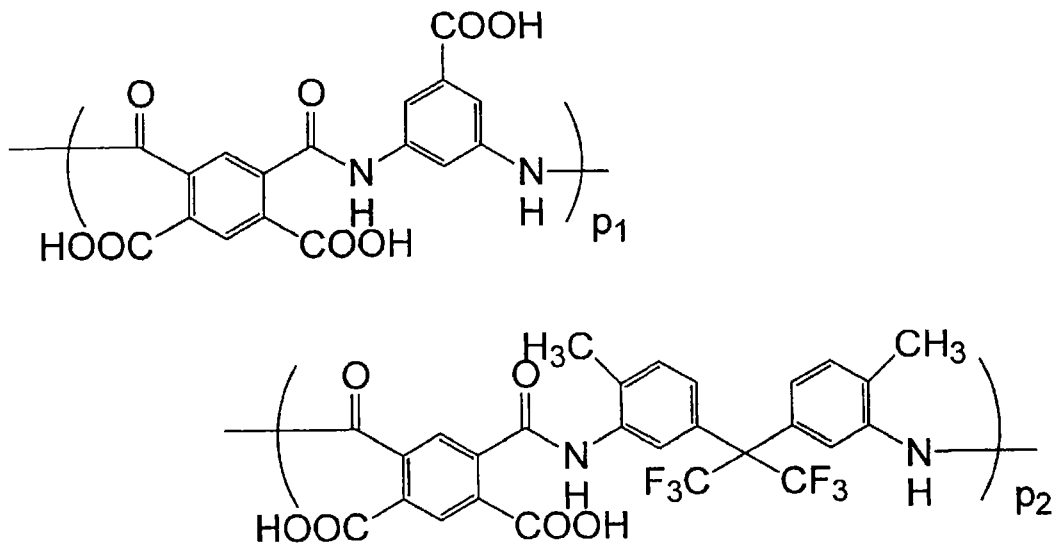
作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸，可以列举出，具有上述式(4)和上述式(5)所示结构的聚酰胺酸。具有上述式(4)和上述式(5)所示结构的聚酰胺酸，例如可以通过使(a)四羧酸二酐化合物与 3,5-二氨基苯甲酸和双(4-氨基苯基)砷反应来获得。

作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸，还可以列举出，具有上述式(6)和上述式(7)所示结构的聚酰胺酸。具有上述式(6)和上述式(7)所示结构的聚酰胺酸，例如可以通过使 4,4'-(六氟异丙基)二邻苯二甲酸二酐与(b)具有至少一个羧基的双胺化合物和(c)双胺化合物反应来获得。

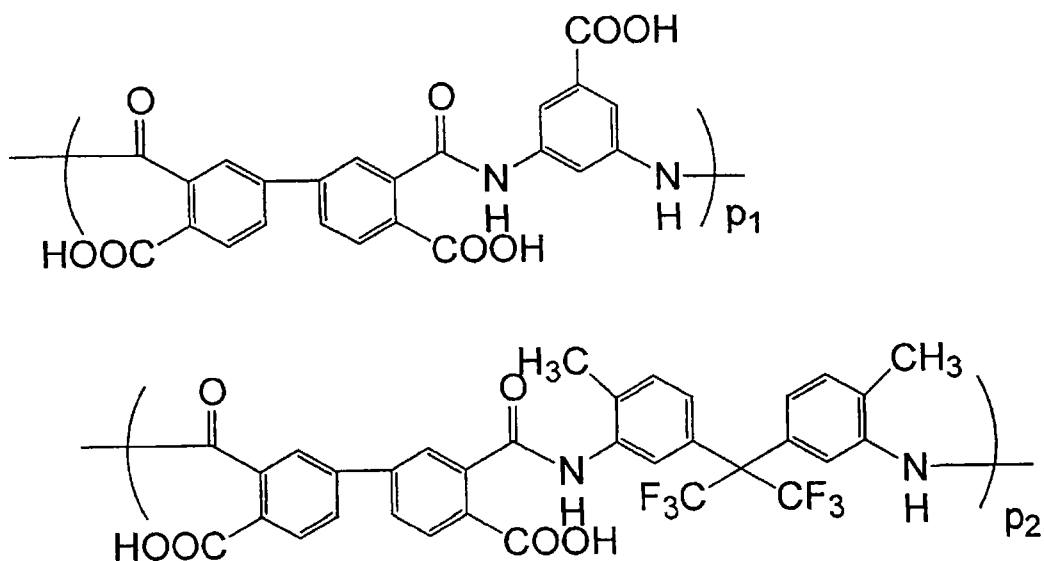
作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸，优选使用除了其末端部位之外，基本由上述式(1)所示的结构和上述式(2)所示的结构构成的聚酰胺酸、或者基本由上述式(4)所示的结构和上述式(5)

所示的结构构成的聚酰胺酸、或者基本由上述式(6)所示的结构和上述式(7)所示的结构构成的聚酰胺酸。

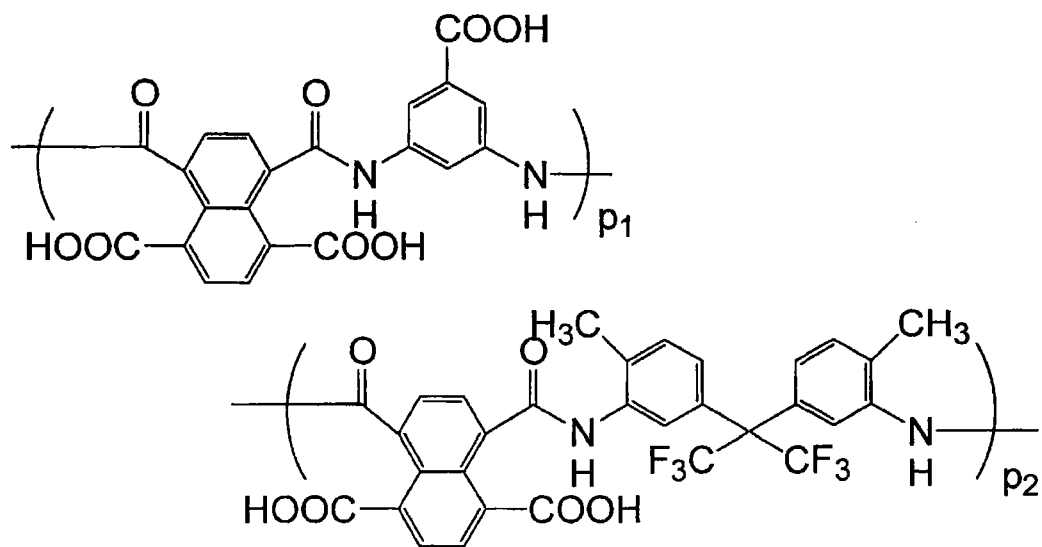
作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的聚酰胺酸,可列举出例如下述的聚酰胺酸式(35)~(43)(式中, p_1 、 p_2 、 p_3 和 p_4 表示聚酰胺酸中各结构的比例)。此处,式(35)~(42)为由一种四羧酸二酐化合物和两种双胺化合物制造的聚酰胺酸,式(43)是由两种四羧酸二酐化合物和两种双胺化合物制造的聚酰胺酸。



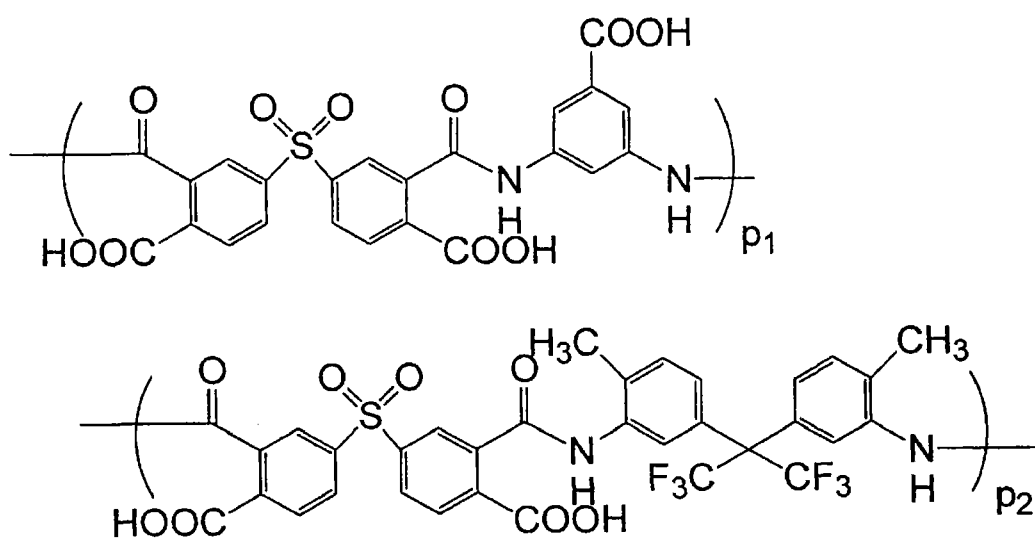
(35)



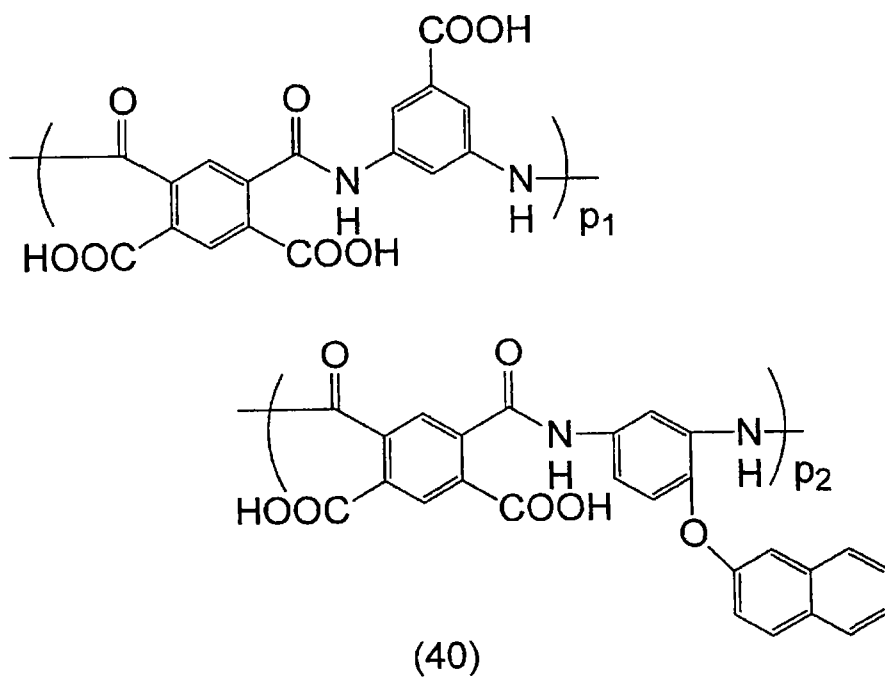
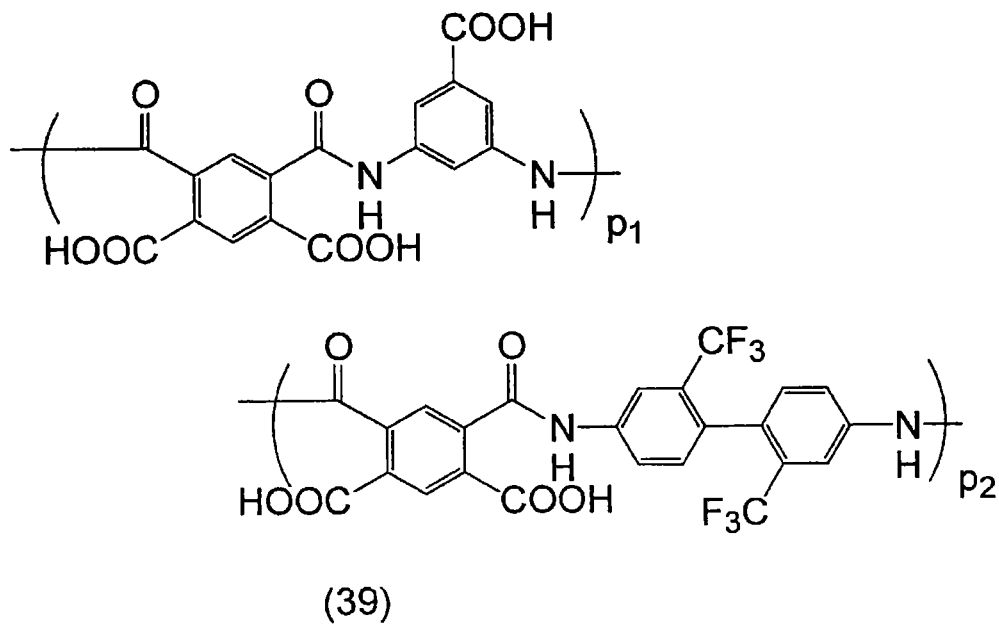
(36)

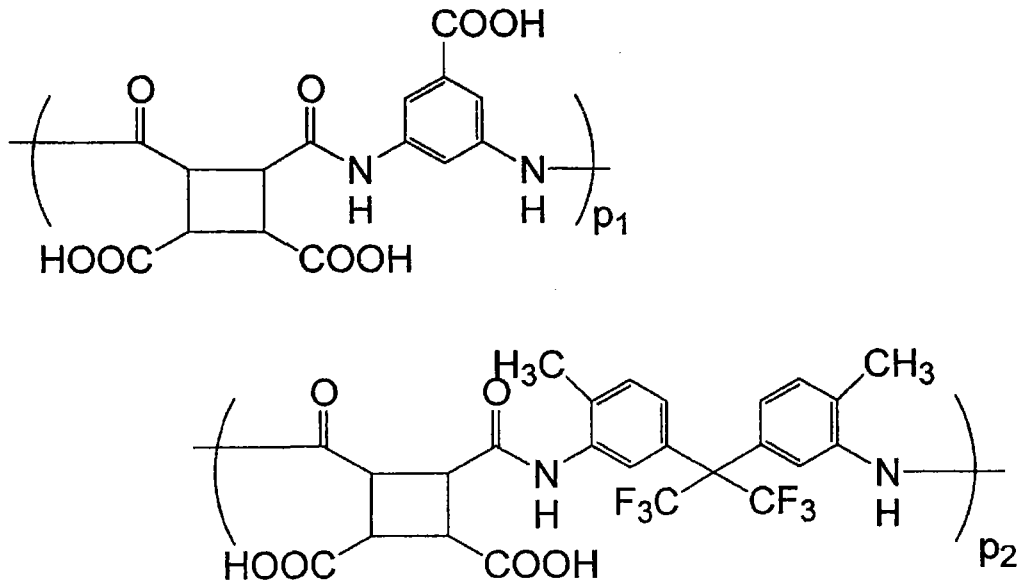


(37)

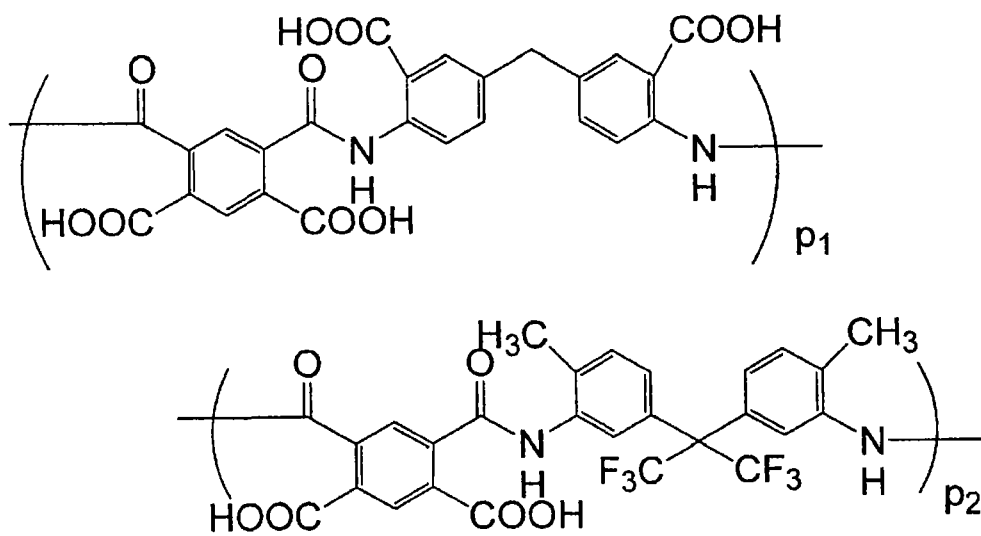


(38)

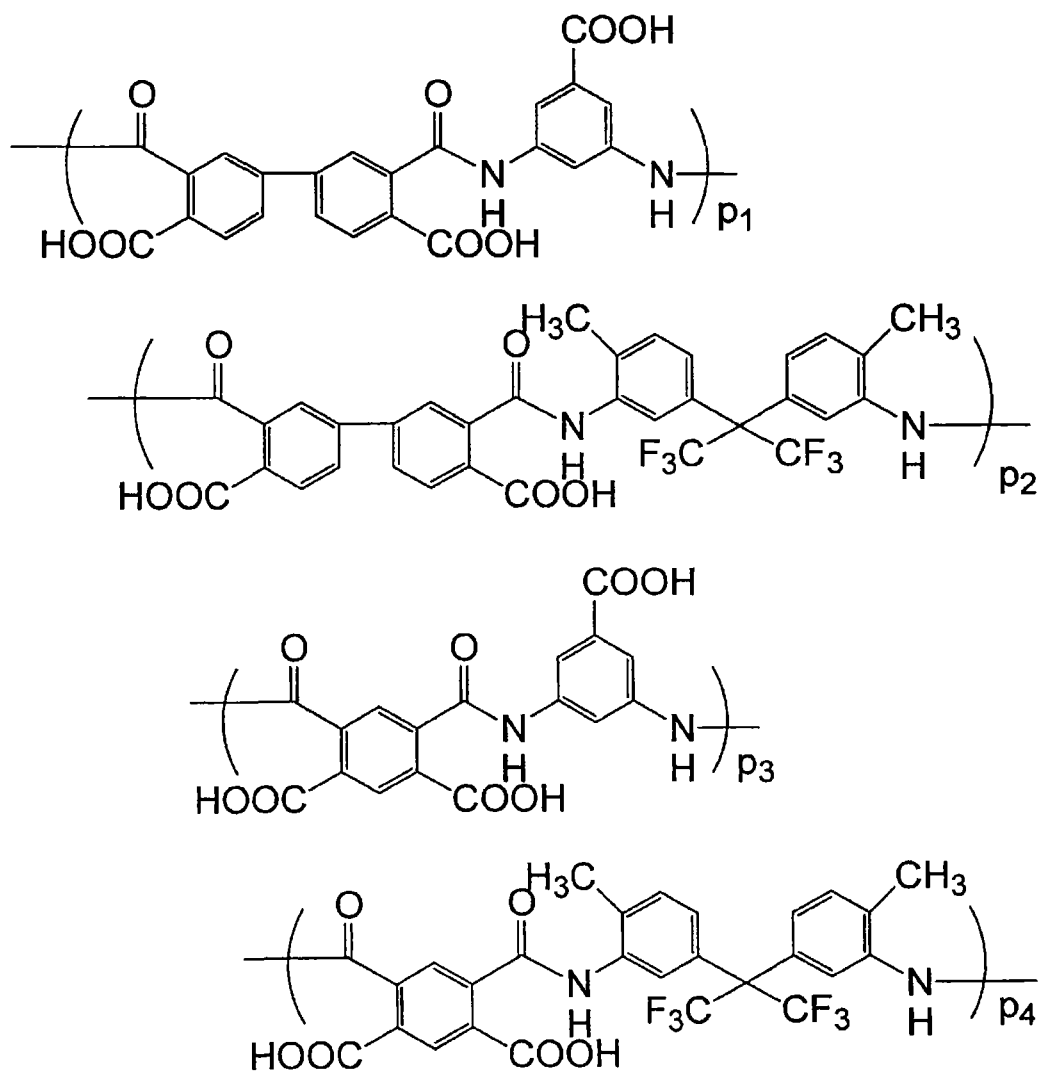




(41)



(42)



(43)

<交联性化合物>

本发明的形成下层防反射膜的组合物，含有具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物。

作为此类交联性化合物，只要是具有 2 个以上的环氧基的化合物，就没有特别限定。例如是具有 2~4 个环氧基的化合物。

作为具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物的具体例，可以列举出，三(2,3-环氧丙基)三聚异氰酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,2-环氧-4-(环氧乙基)环己烷、甘油三缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、2,6-二缩水甘油基苯基缩水甘油醚、1,1,3-三[p-(2,3-环氧丙氧基)]

苯基]丙烷、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚和双酚 A-二缩水甘油醚、和季戊四醇多缩水甘油醚等。

另外，作为具有 2 个以上的环氧基的化合物，可以使用具有环氧基的聚合物。作为此类聚合物，只要是具有环氧基的聚合物，就可以没有特别限制地使用。具有环氧基的聚合物，例如可通过使用具有环氧基的加聚性单体的加聚来制造。另外，还可通过具有羟基的高分子化合物与表氯醇、甲苯磺酸缩水甘油酯等具有环氧基的化合物进行反应来制造。可列举出例如聚丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸乙酯的共聚物，甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯与甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯的共聚物等的加聚的聚合物；或环氧线型酚醛清漆等缩聚的聚合物。作为此类聚合物的重均分子量，为例如 500~200000，或者为 1000~50000。

作为具有至少 2 个环氧基的化合物，还可以列举出具有氨基的环氧树脂如：YH-434、YH434L（东都化成（株）制）；具有氧化环己烯结构的环氧树脂如：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（ダイセル化学工业（株）制）；双酚 A 型环氧树脂如：エピコート 1001、同 1002、同 1003、同 1004、同 1007、同 1009、同 1010、同 828（以上为ジャパンエポキシレジン（株）制）；双酚 F 型环氧树脂如：エピコート 807（ジャパンエポキシレジン（株）制）；苯酚线型酚醛清漆型环氧树脂如：エピコート 152、同 154（以上为ジャパンエポキシレジン（株）制）、EPPN201、同 202（以上为日本化药（株）制）；甲酚线型酚醛清漆型环氧树脂如：EOCN102、EOCN103S、EOCN104S、EOCN1020、EOCN1025、EOCN1027（以上为日本化药（株）制）、エピコート 180S75（ジャパンエポキシレジン（株）制）；脂环状环氧树脂如：デナコール EX-252（ナガセケムテックス（株）制）、CY175、CY177、CY179（以上为 CIBA-GEIGY A.G 制）、アラルダイト CY182、同 CY192、同 CY184（以上为 CIBA-GEIGY A.G 制）、エピクロン 200、

同 400 (以上为大日本インキ化学工业(株)制)、エピコート 871、同 872 (以上为ジャパンエポキシレジン(株)制)、ED-5661、ED-5662 (以上为セラニーズコーティング(株)制); 脂肪族聚缩水甘油醚如: 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)制) 等市售的化合物。

作为具有 2 个以上的环氧基的化合物, 在使用非聚合物的化合物的情况下, 优选使用例如具有 2~10 个或者 2~4 个或者 2~3 个或者 3~5 个环氧基的化合物。

本发明的形成下层防反射膜的组合物中的具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物的含量, 相对于 100 质量份聚酰胺酸例如为 5~70 质量份, 或为 10~60 质量份, 优选为 15~45 质量份或者为 20~40 质量份。在具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物的含量小于上述值的情况下, 下层防反射膜的固化度不足, 有可能溶解于光致抗蚀剂溶剂中, 导致发生混合。在具有 2 个以上的环氧基的交联性化合物的含量大于上述值的情况下, 有时难以获得对光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影液充分的溶解性。

<芳香族磺酸酯化合物>

本发明的形成下层防反射膜的组合物, 含有芳香族磺酸酯化合物。

只要是芳香族磺酸酯化合物, 就没有特别的限定。可以列举出例如, 具有苯环、萘环、蒽环、茚环和并四苯环等的芳香族烃环的磺酸烷基酯化合物和磺酸芳基酯化合物。另外, 可以列举出, 具有吡啶环、咪唑环、喹啉环、噻吩环、嘧啶环和喹喔啉环和噻二唑(thiadiazole)环等的芳香族杂环的磺酸烷基酯化合物和磺酸芳基酯化合物。

本发明的形成下层防反射膜的组合物中含有的芳香族磺酸酯化合物, 可以用公知的方法获得。例如, 通过在碱存在下, 使芳香族磺酰氯化合物与醇化合物或酚化合物反应, 来获得芳香族磺酸酯化合物。

这里, 作为芳香族磺酰氯化合物, 没有特别的限制, 可以列举出例如苯磺酰氯、4-甲苯磺酰氯、2-硝基苯磺酰氯、2,5-二氯苯磺酰氯、1,3

- 苯二磺酰氯、4-(2-邻苯二甲酰亚胺)苯基磺酰氯、2,4,6-三甲基苯磺酰氯、1,3,5-苯三磺酰氯、2,3,5,6-四甲基苯磺酰氯、4-(三氟甲基)苯磺酰氯、五甲基苯磺酰氯、4-正丙基苯磺酰氯、4-乙基苯磺酰氯、4-正丁基苯磺酰氯、4-联苯磺酰氯、4-叔丁基苯磺酰氯、4-苯乙烯磺酰氯、4,4'-亚甲基双(苯磺酰氯)、4,4'-联苯二磺酰氯和4,4'-双(氯磺酰)二苯基醚等的苯磺酰氯化合物、萘-1-磺酰氯、萘-2-磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯和1,5-萘二磺酰氯等的萘磺酰氯化合物。另外，可以列举出，2-蒽磺酰氯和9-蒽磺酰氯等的蒽磺酰氯化合物和芴-2,7-二磺酰氯等的芴磺酰氯化合物。另外，可以列举出，噻吩-2-磺酰氯、8-喹啉磺酰氯、5-喹啉磺酰氯、2-二苯并咪唑磺酰氯、苯-2,1,3-三唑-4-磺酰氯、苯并咪唑-4-磺酰氯和5-异喹啉磺酰氯等的具有芳香族杂环的磺酰氯化合物。

另外，作为醇化合物和酚化合物，没有特别的限制，可以使用能与芳香族磺酰氯化合物反应生成芳香族磺酸酯的化合物。

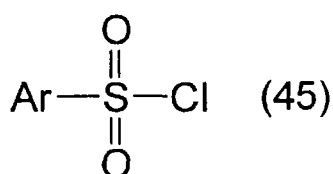
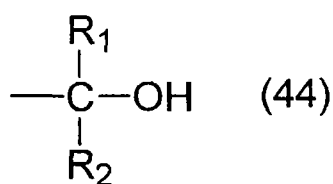
作为醇化合物，可以列举出例如，甲醇、乙醇、正戊醇、环己醇、环辛醇、萘烷-2-醇、2-乙基-1-己醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,2-环己烷二醇、2,2,2-三氟乙醇、1H,1H-全氟-1-辛醇、1,2-环己烷二甲醇和2-十三烷醇等的脂肪族醇化合物。另外，可以列举出，苄基醇、9-羟基甲基蒽、苯基乙醇、1,2-苯二甲醇、2-羟基甲基噻吩和2-萘甲醇等的具有芳香族烃环或芳香族杂环的醇化合物。

作为酚化合物，可以列举出例如，苯酚、甲酚、2-萘酚和羟基蒽等。

作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中的芳香族磺酸酯化合物，可以使用具有上述式(3)所示的结构化合物。在上述式(3)中，Ar表示可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤基、羧基和碳原子数1~6的烷氧基羰基中的基团取代的苯环、萘环或蒽环。R₁和R₂分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基。另外，R₁和R₂可以相互结合形成碳原子数3~8的环。作为烷基，有甲基、乙基、异丙基、正己基和环戊基等。作为烷氧基，有甲氧基、乙

氧基、异丙氧基、正己基氧基和环戊基氧基等。作为烷氧基羰基，有甲氧基羰基、乙氧基羰基、异丙基氧基羰基和环戊基氧基羰基等。作为 R_1 和 R_2 形成的碳原子数 3~8 的环，有环丙基环、环丁基环和环己基环等。作为卤基，有氟基、氯基、溴基和碘基。

具有上述式 (3) 所示的结构化合物，例如可以通过使具有式 (44) 所示结构的化合物与式 (45) 所示的化合物反应来获得。所说的具有式 (44) 所示结构的化合物是醇化合物，可以使用各种醇化合物。



作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中的芳香族磺酸酯化合物，可以使用具有 2~4 个或者 2~3 个上述式 (3) 所示结构的化合物。这样的化合物，例如可以通过使具有 2~4 个上述式 (44) 的结构醇化合物与上述式 (45) 的化合物反应来获得。

作为具有 2~4 个上述式 (44) 的结构醇化合物，可以列举出例如，乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2,3-丙烷三醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、1,2-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,3-环戊烷二醇、1,2-二环己基-1,2-乙二醇、1,2-二苯基-1,2-乙二醇、3,4-咪喃二醇、1,4-二噁烷-2,3-二醇和 1,4-二噁烷-2,5-二醇和三羟甲基丙烷等。

作为上述式 (45) 的化合物，可以列举出，上述苯磺酰氯化合物、上述萘磺酰氯化合物和上述蒽磺酰氯化合物。

在通过具有上述式 (44) 所示结构的化合物与上述式 (45) 所示的化合物反应来合成具有 2~4 个上述式 (3) 所示结构的化合物的情况下，上述式 (45) 的化合物可以仅使用一种，也可以组合使用 2 种以上。

在由本发明的形成下层防反射膜的组合物来形成下层防反射膜时，如后所述那样进行烘烤工序。因此，本发明的形成下层防反射膜的组合物中使用的芳香族磺酸酯化合物更优选为不会因热而容易分解的化合物。作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中使用的芳香族磺酸酯化合物，优选使用其热分解开始温度 100℃ 以上、或者 150℃ 以上、或者 200℃ 以上、或者 220℃ 以上、或者 245℃ 以上的芳香族磺酸酯化合物。这里所说的热分解开始温度，是指通过 TG 测定（热重量测定）获得的重量开始减少的温度。

作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中使用的芳香族磺酸酯化合物的具体例，可以列举出例如，1,3-双（对甲苯磺酰氧）丙烷、1,2-双（对甲苯磺酰氧）乙烷、1,4-二邻甲苯磺酰-2,3-邻异亚丙基苏糖醇、三甘醇二甲苯磺酸酯、2,3-二羟基丁烷-1,4-二基双（对甲苯磺酸酯）、四（对甲苯磺酰氧甲基）甲烷、1,2-丙烷二醇二对甲苯磺酸酯、1,2,4-三甲苯磺酰基丁烷三醇、2,3-丁烷二醇二对甲苯磺酸酯、二甘醇二对甲苯磺酸酯、N,N-双（2-（甲苯磺酰氧）乙基）甲苯-4-磺酰胺和 1,3-金刚烷二甲醇二对甲苯磺酸酯、1-苄基氧-3-（对甲苯磺酰氧）-2-丙醇等。

在本发明的形成下层防反射膜的组合物中，芳香族磺酸酯化合物可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。另外，作为其含量，相对于 100 质量份的聚酰胺酸，例如为 0.1~100 质量份，或者为 1~50 质量份，或者为 2~30 质量份，或者为 3~20 质量份，或者为 5~15 质量份。芳香族磺酸酯化合物的含量大于上述值时，光致抗蚀剂的图形大，有时出现底切（under cut）的形状，另外，下层防反射膜相对于碱性显影液的溶解速度低下，有时在除去下层防反射膜时出现问题。

<光酸发生剂>

本发明的形成下层防反射膜的组合物含有光酸发生剂。

作为光酸发生剂，只要是在将上层的光致抗蚀剂用 KrF 准分子激光（波长 248nm）和 Ar 准分子激光（波长 193nm）等曝光时，由该光的作用而产生酸的化合物，就可以使用任一种。

作为这样的光酸发生剂，可以列举出例如，鎇盐化合物、磺酰亚胺化

合物和二磺酰基重氮甲烷化合物等。

作为镧盐化合物，可列举出例如，二苯基六氟磷酸碘镧盐、二苯基三氟甲烷磺酸碘镧盐、二苯基九氟正丁烷磺酸碘镧盐、二苯基全氟正辛烷磺酸碘镧盐、二苯基樟脑磺酸碘镧盐、双(4-叔丁基苯基)樟脑磺酸碘镧盐和双(4-叔丁基苯基)三氟甲烷磺酸碘镧盐等碘镧盐化合物、及三苯基六氟锑酸铊盐、三苯基九氟正丁烷磺酸铊盐、三苯基樟脑磺酸铊盐、及三苯基三氟甲烷磺酸铊盐等铊盐化合物。

作为磺酰亚胺化合物，可列举出例如 N-(三氟甲烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺及 N-(三氟甲烷磺酰氧基)萘酰亚胺等。

作为二磺酰基重氮甲烷化合物，可列举出例如，双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷、及甲基磺酰基-对甲苯磺酰基重氮甲烷。

在本发明的形成下层防反射膜的组合物中，这些光酸发生剂可只使用一种，也可将2种以上组合使用。作为光酸发生剂的含量，相对于100质量份聚酰胺酸，为例如0.01~20质量份，或0.05~10质量份，或例如0.1~5质量份，或0.5~3质量份。通过添加光酸发生剂，可调节下层防反射膜的酸度，由此，可控制光致抗蚀剂层的形状。即，通过添加光酸发生剂，可以形成矩形形状的光致抗蚀剂图形。

<溶剂>

作为本发明的形成下层防反射膜的组合物中使用的溶剂，只要是能溶解固体成分的溶剂即可使用。作为这样的溶剂，可以使用例如，乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲

氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、及N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可单独使用，也可组合2种以上来使用。进而，还可与丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯等高沸点溶剂混合使用。

调制的下层防反射膜树脂组合物的溶液，可以在使用孔径为 $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.05\ \mu\text{m}$ 的过滤器等进行过滤后使用。这样调制的下层防反射膜树脂组合物在室温下也具有优异的长期储存稳定性。

<吸光性化合物>

本发明的形成下层防反射膜的组合物，可以含有吸光性化合物。

作为吸光性化合物，只要是在光致抗蚀剂的曝光中使用的光的波长处具有吸收的化合物，就没有特别限制。优选使用具有蒽环、萘环、苯环、喹啉环和三嗪环等芳香环结构的化合物。

从对波长248nm的光具有很大吸收的观点出发，作为吸光性化合物，可以使用萘甲酸酯化合物。可列举出例如，2-羟基-3-萘甲酸甲酯、6-羟基-2-萘甲酸苄基酯、3-羟基-7-甲氧基-2-萘甲酸丙基酯、和3,7-二羟基-2-萘甲酸乙酯等。

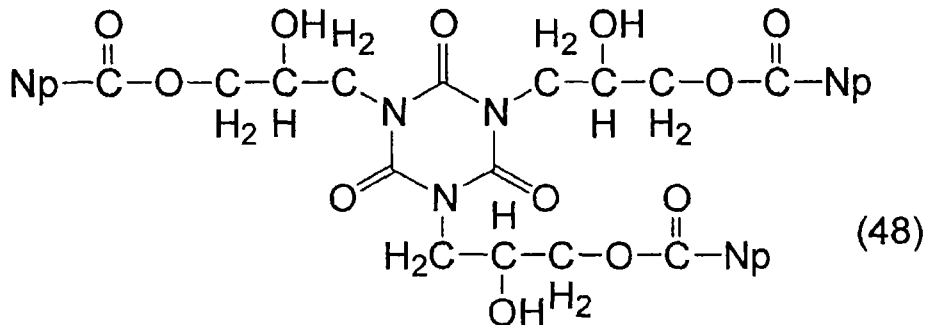
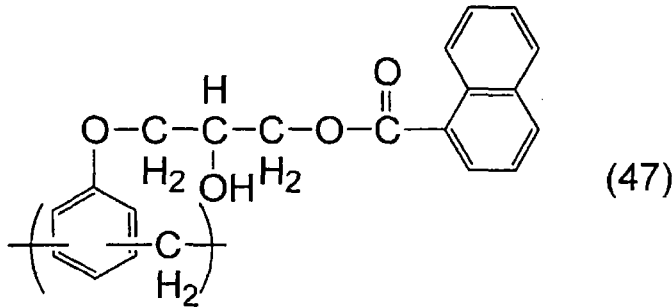
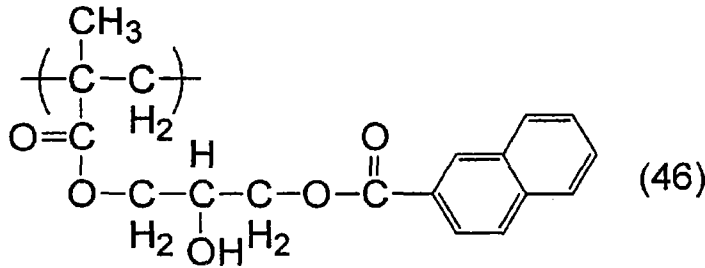
另外，作为上述之外的萘甲酸酯化合物，可以列举出，利用甲醇、乙醇、正戊醇、9-羟基甲基蒽、环己醇和苄基醇等的醇化合物，将1-萘甲酸、2-萘甲酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、3,7-二羟基-2-萘甲酸、1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、6-羟基-1-萘甲酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、1-溴-2-羟基-3-萘甲酸、1-溴-4-羟基-3-萘甲酸、1,6-二溴-2-羟基-3-萘甲酸、3-羟基-7-甲氧基-2-萘甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、3,5-二羟基-2-萘甲酸、1,4-二羟基-2-萘甲酸、2-乙氧基-1-萘甲酸、6-乙酰氧基-2-萘甲酸等的萘甲酸化合物进行酯化而获得的萘甲酸酯化合物。

另外，可以列举出上述的萘甲酸化合物与环氧化合物反应获得的萘甲酸酯化合物。在该反应中，在萘甲酸化合物的羧基与环氧环之间发生反应，获得萘甲酸酯化合物。

作为环氧化合物，可以列举出，三(2,3-环氧丙基)三聚异氰酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,2-环氧-4-(环氧乙基)环己烷、甘油三缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、2,6-二缩水甘油基苯基缩水甘油醚、1,1,3-三(p-(2,3-环氧丙氧基)苯基)丙烷、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、双酚A-二缩水甘油醚、及季戊四醇多缩水甘油醚等化合物。另外，作为环氧化合物，可以列举出，含有甲基丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基结构的聚合物。

上述萘甲酸化合物与上述环氧化合物的反应，可以在苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯和N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂中进行。在该反应中，也可以使用苄基三乙基氯化铵、四丁基氯化铵和四乙基溴化铵等季铵盐作为催化剂。反应温度、反应时间依赖于使用的化合物、浓度等，反应时间可从0.1~100小时、反应温度可从20℃~200℃的范围内进行适当选择。在使用催化剂的情况下，可在相对于使用的化合物的总质量为0.001~30质量%的范围内使用。

作为由上述萘甲酸化合物与上述环氧化合物的反应获得的吸光性化合物，可以列举出例如，具有下述式(46)和式(47)所示的结构单元的聚合物、式(48)所示的化合物等。式(48)中，Np表示可以被下述基团取代的萘环，所述基团为：碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为1~5的烷氧基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氨基、羟基、羧基、苯氧基、乙酰基或碳原子数为1~5的烷氧基羰基。式(48)所示的化合物，可以通过使三(2,3-环氧丙基)三聚异氰酸酯与萘甲酸化合物反应来获得。



另外，作为吸光性化合物，优选为由三（2,3-环氧丙基）三聚异氰酸酯，与1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、3,7-二羟基-2-萘甲酸、1,2-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、6-羟基-1-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、1-溴-2-羟基-3-萘甲酸、1-溴-4-羟基-3-萘甲酸、1,6-二溴-2-羟基-3-萘甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、3,5-二羟基-2-萘甲酸和1,4-二羟基-2-萘甲酸等的萘甲酸化合物反应获得的萘甲酸酯化合物。

吸光性化合物可以单独使用，或者将2种以上组合使用。在使用吸光性化合物的情况下，作为其含量，相对于100质量份聚酰胺酸，为例如1~300质量份，或3~200质量份，或5~100质量份，或10~50质量份。在吸光性化合物的含量大于上述值的情况下，有时下层防反射膜对碱性显影液的溶解性降低。通过改变吸光性化合物的种类和含量，可以调整下层防反射膜的衰减系数(k值)。

<芳香族羧酸化合物>

本发明的形成下层防反射膜的组合物，可以含有芳香族羧酸化合物。通过使用芳香族羧酸化合物，可以调整形成的下层防反射膜对碱性显影液的溶解速度。

作为芳香族羧酸化合物，没有特别的限定，可以使用例如，具有苯环、萘环、蒽环、吡啶环、噻吩环、喹啉环、喹啶环和苯并噻唑环等的芳香环的芳香族羧酸化合物。

作为芳香族羧酸化合物，可以列举出例如，苯甲酸、苯均四酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、4-磺基邻苯二甲酸、苯六甲酸、2,3-萘二甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸、2-萘甲酸、噻吩-2-甲酸和9-蒽甲酸等。

另外，从对碱性显影液的溶解性的观点出发，可以使用具有酚性羟基的芳香族羧酸化合物。

作为具有酚性羟基的芳香族羧酸化合物，可以列举出例如，羟基苯甲酸、4-羟基邻苯二甲酸、3,4-二羟基邻苯二甲酸和4,5-二羟基邻苯二甲酸等的具有酚性羟基的苯甲酸化合物，和2-羟基-3-萘甲酸、2-羟基-1-萘甲酸、8-羟基-1-萘甲酸和3,7-二羟基-2-萘甲酸等的具有酚性羟基的萘甲酸化合物等。

芳香族羧酸化合物可以单独使用，或者将2种以上组合使用。在使用芳香族羧酸化合物的情况下，作为其含量，相对于100质量份的聚酰胺酸，例如为1~100质量份，或3~50质量份，或者例如为5~30质量份，或10~20质量份。在芳香族羧酸化合物的含量大于上述值的情况下，有时下层防反射膜对碱性显影液的溶解性过大，导致产生图形形状不良等的问题。

本发明的形成下层防反射膜的组合物，根据需要，可以含有表面活性剂、流变调节剂和粘结辅助剂等。

作为表面活性剂，可列举出例如，聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类；聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类；聚

氧乙烯·聚氧丙烯嵌段聚合物类；失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类；聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子型表面活性剂；エフトツブ EF301、EF303、EF325（（株）ジェムコ制）、メガファック F171、F173（大日本インキ化学工业（株）制）、フロラード FC430、FC431（住友スリーエム（株）制）、アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）制）等的氟类表面活性剂、有机硅氧烷聚合物 KP341（信越化学工业（株）制）等。这些表面活性剂的配合量，在本发明的形成下层防反射膜的组合物的全部成分中，通常为 0.2 质量% 以下，优选为 0.1 质量% 以下。这些表面活性剂可单独添加，也将 2 种以上组合添加。

下面，对本发明的形成下层防反射膜的组合物的使用进行说明。

在半导体基板（例如硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、硅晶片基板、玻璃基板和 ITO 基板等）上，利用旋涂、涂层等适当的涂布方法来涂布本发明的形成下层防反射膜的组合物，然后，通过烘烤来形成下层防反射膜。作为烘烤的条件，从烘烤温度 80℃ ~ 300℃、烘烤时间 0.3 ~ 60 分钟中适当选择。优选为 150℃ ~ 250℃、0.5 ~ 2 分钟。

作为所形成的下层防反射膜对光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影液的溶解速度，为每秒 0.1nm ~ 50nm，优选为每秒 0.2nm ~ 40nm，更优选为每秒 0.3nm ~ 20nm。在溶解速度比这小的情况下，除去下层防反射膜所必需的时间变长，导致生产率降低。在溶解速度比这大的情况下，抗蚀剂未曝光部下层的下层防反射膜也会溶解，结果导致有时无法得到抗蚀剂图形。

由本发明的形成下层防反射膜的组合物形成的下层防反射膜，可通过改变形成时的烘烤条件，来控制下层防反射膜对碱性显影液的溶解速度。

在烘烤时间恒定时，烘烤温度越高，可形成对碱性显影液的溶解速度越小的下层防反射膜。

然后，在下层防反射膜上形成光致抗蚀剂层。光致抗蚀剂层的形成可通过一般的方法，即通过光致抗蚀剂溶液在下层防反射膜上的涂布和烘烤来进行。

作为本发明的下层防反射膜上形成的光致抗蚀剂，只要是对曝光中使用的光线感光的物质即可，并无特别限制，可使用负型和正型光致抗蚀剂中的任一种。作为这样的光致抗蚀剂，有含有线型酚醛清漆树脂和 1,2-萘醌二叠氮基磺酸酯的正型光致抗蚀剂、含有具有经酸分解可提高碱溶解速度的基团的粘合剂和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有经酸分解可提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和碱溶性粘合剂和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有具有经酸分解可提高碱溶解速度的基团的粘合剂和经酸分解可提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂等。另外，可以列举出例如，シプレ一社制商品名 APEX-E、住友化学工业（株）制商品名 PAR710、信越化学工业（株）制商品名 SEPR430 等。

然后，透过特定的掩模进行曝光。在曝光中，可以使用 KrF 准分子激光（波长 248nm）、ArF 准分子激光（波长 193nm）和 F2 准分子激光（波长 157nm）等。在曝光后，根据需要，也可进行曝光后加热（post exposure bake）。

然后，利用碱性显影液进行显影。由此，在使用例如正型光致抗蚀剂的情况下，曝光部分的光致抗蚀剂及其下层部分的下层防反射膜可通过显影被除去，形成光致抗蚀剂图形。

作为光致抗蚀剂的显影中使用的碱性显影液，可以列举出例如，氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等氢氧化季铵盐的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺类的水溶液等碱性水溶液。进而，还可在这些显影液中加入表面活性剂等。作为显影的条件，温度可从 5℃ ~ 50℃、时间可从 10 ~ 300 秒中适当选择。

由本发明的形成下层防反射膜的组合物形成的下层防反射膜，作为碱性显影液，可使用广泛使用的 2.38 质量% 的四甲基氢氧化铵水溶液，在室温下，容易地进行显影。

本发明的下层防反射膜可用作下述层：用于防止半导体基板与光致抗蚀剂的相互作用的层；用于防止在光致抗蚀剂中使用的材料或在光致抗蚀剂曝光时生成的物质对基板产生不良作用的层；用于防止在加热烘烤时由基板产生的物质向上层的光致抗蚀剂的扩散的层；用于减少半导体基板电介质层引起的对光致抗蚀剂层的中毒效果的阻挡层。

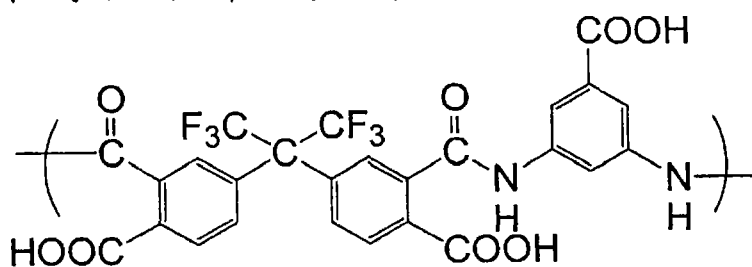
下面，通过实施例来更具体地说明本发明，但本发明并不受此限制。

实施例

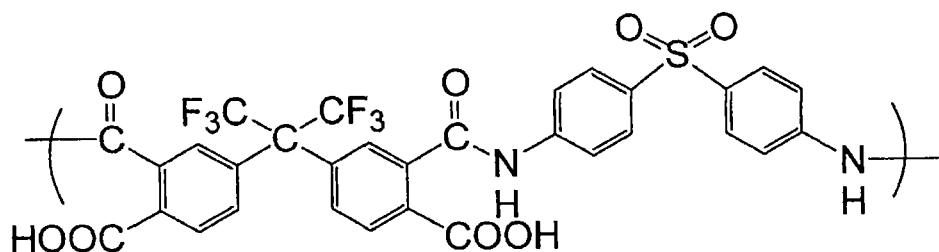
实施例 1

(聚酰胺酸的合成)

将 4,4' - (六氟异亚丙基) 二邻苯二甲酸酐 17.8g、3,5 - 二氨基苯甲酸 3.12g 和双(4 - 氨基苯基)砒 4.92g 在丙二醇单甲基醚 145.6g 中、在 80 °C 反应 20 小时，获得含有聚酰胺酸的溶液 [A]。得到的聚酰胺酸具有式 (49) 和式 (50) 所示的结构。



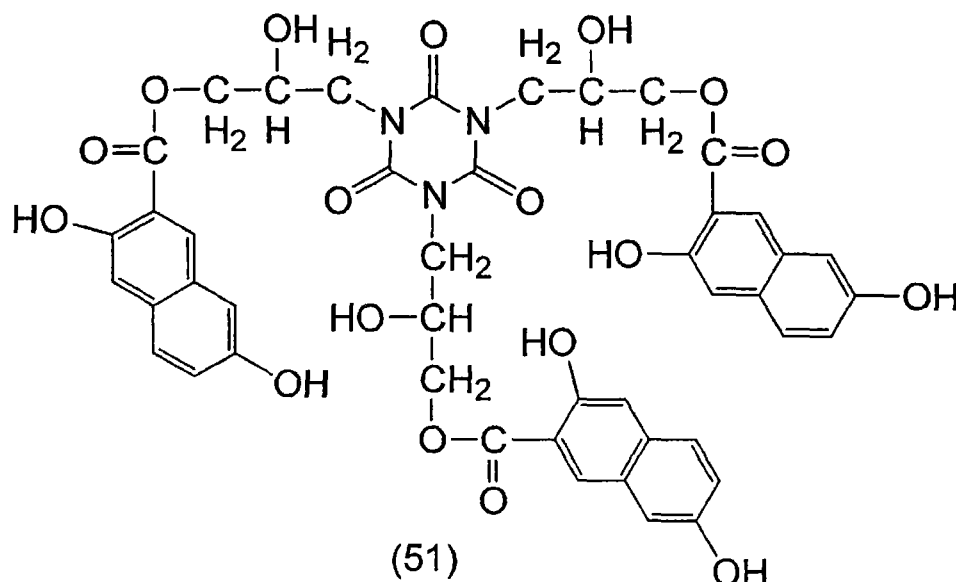
(49)



(50)

(吸光性化合物的合成)

将 19.0g 的 3,7-二羟基-2-萘甲酸、10g 三(2,3-环氧丙基)三聚异氰酸酯及 0.552g 苄基三乙基氯化铵在 118g 环己酮中、在 130℃ 反应 24 小时, 获得含有式 (51) 所示的吸光性化合物的溶液 [a]。



(形成下层防反射膜的组合物的制备)

在 25.0g 含有聚酰胺酸的溶液 [A] 中添加 4.15g 含有吸光性化合物的溶液 [a]、1.13g 的 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、0.825g 的 3,7-二羟基萘甲酸、0.206g 的 1,3-双(对甲苯磺酰氧)丙烷、0.124g 的三苄基三氟甲烷磺酸铯盐、82.8g 的丙二醇单甲基醚、127g 的丙二醇单甲基醚乙酸酯和 10.0g 的环己酮, 在室温下搅拌 30 分钟, 制备形成下层防反射膜的组合物的溶液 [1]。

另外, 对 1,3-双(对甲苯磺酰氧)丙烷进行热重量测定(使用装置: セイコーインスツルメンツ(株)制 SSC/5200、测定条件: 测定范围 30℃ ~ 400℃, 升温速度每分钟 10℃), 结果其重量开始减少的温度是 250℃。

(下层防反射膜的评价)

使用旋涂器, 将形成下层防反射膜的组合物的溶液 [1] 涂布在硅晶片基板上, 在电热板上、在 175℃ 烘烤 1 分钟, 形成膜厚 40nm 的下层防反射膜。得到的下层防反射膜不溶于丙二醇、乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。使用分光椭圆仪测定该下层防反射膜, 结果是在波长 248nm 处的折射率 (n 值) 为 1.80、衰减系数 (k 值) 为 0.44。另外, 在波长 193nm 处

的折射率 (n 值) 为 1.52、衰减系数 (k 值) 为 0.44。

另外, 在烘烤温度为 170℃ 和 180℃ 下, 与上述同样操作, 形成了下层防反射膜。并且, 确认这些下层防反射膜不溶于乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

然后, 使用抗蚀剂显影分析仪 (リソテックジャパン (株) 制) 来测定下层防反射膜对碱性显影液 (2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液: 东京应化工业 (株) 制, 商品名 NMD-3) 的溶解速度。在烘烤温度 175℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 1.74nm。另外, 在烘烤温度 170℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 2.35nm; 在烘烤温度 180℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 1.48nm。

使用旋涂器, 将形成下层防反射膜的组合物溶液 [1] 涂布在硅晶片基板上后, 在电热板上、在 175℃ 烘烤 1 分钟, 形成膜厚 40nm 的下层防反射膜。透过所设定的掩模、用 ArF 准分子激光 (波长 193nm) 进行曝光, 使得在该下层防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂膜, 形成 70nm 的线/空隙图形。在 110℃ 下进行 60 秒的曝光后加热, 然后使用 2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制, 商品名 NMD-3) 进行 60 秒钟的桨式 (paddle) 显影。下层防反射膜的曝光部分也与光致抗蚀剂一起溶解, 在 70 nm 的线/空隙处也未发现下层防反射膜的残留膜。作为形成的图形, 光致抗蚀剂和下层防反射膜都为矩形的形状。

比较例 1

(形成下层防反射膜的组合物制备)

向 25.0g 的含有聚酰胺酸的溶液 [A] 中添加 4.15g 含有吸光性化合物的溶液 [a]、1.13g 的 4,4'-亚甲基双 (N,N-二缩水甘油基苯胺)、0.825g 的 3,7-二羟基萘甲酸、82.8g 的丙二醇单甲基醚、127g 的丙二醇单甲基醚乙酸酯和 10.0g 的环己酮, 在室温下搅拌 30 分钟, 制备形成下层防反射膜的组合物溶液 [2]。

(下层防反射膜的评价)

使用旋涂器,将该形成下层防反射膜的组合物溶液[2]涂布在硅晶片基板上后,在电热板上、在175℃烘烤1分钟,形成膜厚40nm的下层防反射膜。得到的下层防反射膜不溶于丙二醇、乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。使用分光椭圆仪测定该下层防反射膜,结果为在波长248nm处的折射率(n值)为1.82、衰减系数(k值)为0.42,在波长193nm处的折射率(n值)为1.51、衰减系数(k值)为0.42。

另外,在烘烤温度为170℃和180℃下以同样的方法形成了下层防反射膜。并且,确认这些下层防反射膜不溶于乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

然后,使用抗蚀剂显影分析仪(リソテックジャパン(株)制)来测定下层防反射膜对2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制,商品名NMD-3)的溶解速度。在烘烤温度175℃、烘烤时间60秒下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒2.40nm。另外,在烘烤温度170℃、烘烤时间1分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒2.65nm;在烘烤温度180℃、烘烤时间1分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒2.03nm。

使用旋涂器,将形成下层防反射膜的组合物溶液[2]涂布在硅晶片基板上后,在电热板上,在175℃烘烤1分钟,形成膜厚40nm的下层防反射膜。透过所设定的掩模、用ArF准分子激光(波长193nm)进行曝光,使得在该下层防反射膜上形成ArF用正型光致抗蚀剂膜,形成70nm的线/空隙图形。在110℃下曝光60秒后进行加热,然后使用2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制,商品名NMD-3),进行60秒钟浆式显影。光致抗蚀剂层为根部效应(footing)形状。另外,下层防反射膜没有完全溶解,发现残留膜。

比较例2

(形成下层防反射膜的组合物制备)

向25.0g的含有聚酰胺酸的溶液[A]中添加4.15g含有吸光性化合物的溶液[a]、1.13g的4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、0.825g

的 3,7-二羟基萘甲酸、0.124g 的三苯基三氟甲烷磺酸铯盐、82.8g 的丙二醇单甲基醚、127g 的丙二醇单甲基醚乙酸酯和 10.0g 的环己酮，在室温下搅拌 30 分钟，制备形成下层防反射膜的组合物溶液 [3]。

(下层防反射膜的评价)

使用旋涂器，将该形成下层防反射膜的组合物溶液 [3] 涂布在硅晶片基板上后，在电热板上、在 175℃ 烘烤 1 分钟，形成膜厚 40nm 的下层防反射膜。得到的下层防反射膜不溶于丙二醇、乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。使用分光椭圆仪测定该下层防反射膜，结果为在波长 248nm 处的折射率 (n 值) 为 1.80、衰减系数 (k 值) 为 0.44，在波长 193nm 处的折射率 (n 值) 为 1.50、衰减系数 (k 值) 为 0.44。

另外，在烘烤温度为 170℃ 和 180℃ 下以同样的方法形成了防反射膜。并且，确认这些下层防反射膜不溶于乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

然后，使用抗蚀剂显影分析仪 (リソテックジャパン (株) 制) 来测定下层防反射膜对 2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制，商品名 NMD-3) 的溶解速度。在烘烤温度 175℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 2.00nm。另外，在烘烤温度 170℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 2.35nm；在烘烤温度 180℃、烘烤时间 1 分钟下形成的下层防反射膜的溶解速度为每秒 1.82nm。

使用旋涂器，将形成下层防反射膜的组合物溶液 [3] 涂布在硅晶片基板上后，在电热板上，在 175℃ 烘烤 1 分钟，形成膜厚 40nm 的下层防反射膜。透过所设定的掩模、用 ArF 准分子激光 (波长 193nm) 进行曝光，使得在该下层防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂膜，形成 70nm 的线 / 空隙图形。在 110℃ 下曝光 60 秒后进行加热，然后使用 2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制，商品名 NMD-3)，进行 60 秒钟浆式显影。光致抗蚀剂层为根部效应形状。另外，下层防反射膜没有完全溶解，发现残留膜。