

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6487942号
(P6487942)

(45) 発行日 平成31年3月20日 (2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日 (2019.3.1)

(51) Int. Cl.			F I		
GO3F	7/11	(2006.01)	GO3F	7/11	503
HO1L	21/027	(2006.01)	GO3F	7/11	502
CO8G	8/02	(2006.01)	HO1L	21/30	574
			CO8G	8/02	

請求項の数 16 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2016-565040 (P2016-565040)	(73) 特許権者	511293803
(86) (22) 出願日	平成27年4月22日 (2015.4.22)		アーゼッド・エレクトロニック・マテリアルズ (ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レスポンサビリテ・リミテ
(65) 公表番号	特表2017-516137 (P2017-516137A)		ルクセンブルグ国ルクセンブルグ、プラス、ギヨーム、2、46
(43) 公表日	平成29年6月15日 (2017.6.15)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/058704		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02015/165786	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	平成28年11月8日 (2016.11.8)	(74) 代理人	100139527
(31) 優先権主張番号	14/264,766		弁理士 上西 克礼
(32) 優先日	平成26年4月29日 (2014.4.29)	(74) 代理人	100164781
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 虎山 一郎
(31) 優先権主張番号	14/295,656		
(32) 優先日	平成26年6月4日 (2014.6.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

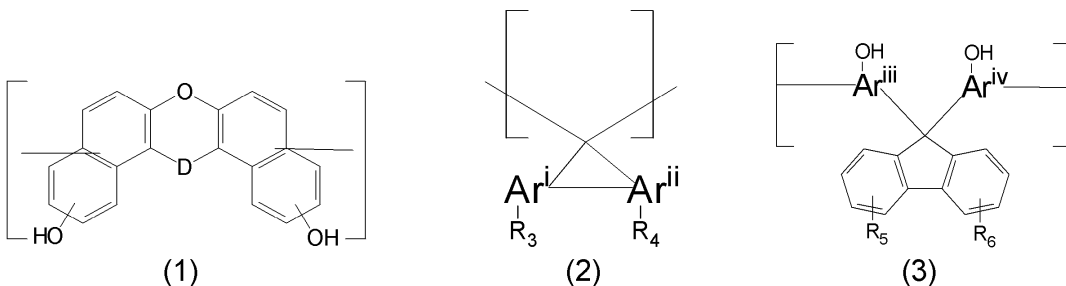
(54) 【発明の名称】 反射防止コーティング組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 構造(1)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(A)、構造(2)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(B)および構造(3)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(C)を含む架橋可能なポリマー；

【化1】



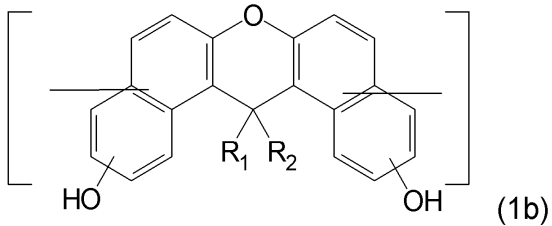
ここで、Dは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部位であり、ここでR₁およびR₂は、独立してH、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリアルであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立してフェニレン性またはナフタレン性部位であり；R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり、およびR₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり；および

(i i) 溶媒
を含む反射防止コーティング組成物。

【請求項 2】

前記繰り返し単位 A が構造 (1 b) を有し、ここで R_1 および R_2 は、独立して H、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_3 - C_{24}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{24}$ アリールである、請求項 1 に記載の組成物。

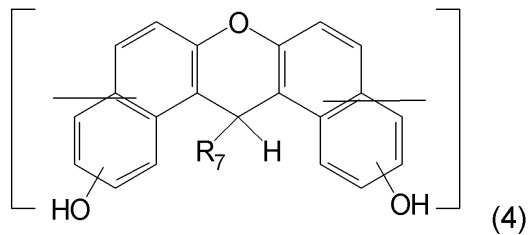
【化 2】



【請求項 3】

前記繰り返し単位 A が構造 (4) を有し、ここで R_7 は、 $C_6 - C_{24}$ アリールである、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

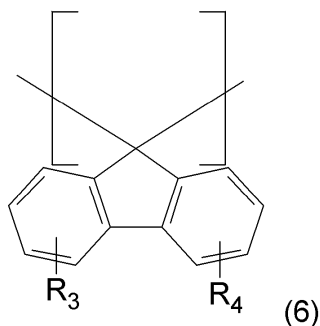
【化 3】



【請求項 4】

前記繰り返し単位 B が構造 (6) を有し、ここで R_3 および R_4 は、独立して、水素または $C_1 - C_8$ アルキルまたは $C_1 - C_8$ アルコキシである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の組成物。

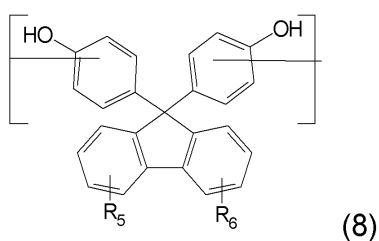
【化 4】



【請求項 5】

前記繰り返し単位 C が構造 (8) を有し、ここで R_5 および R_6 は、独立して、水素、 $C_1 - C_8$ アルキルまたは $C_1 - C_8$ アルコキシである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の組成物。

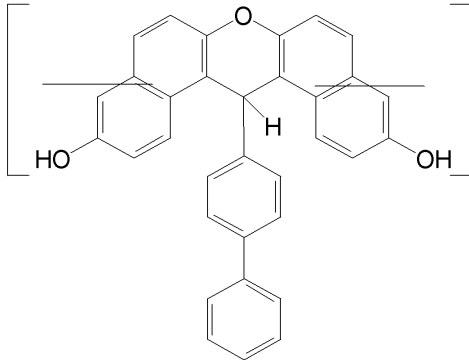
【化 5】



【請求項 6】

前記繰り返し単位 A が構造 5 a を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 6】



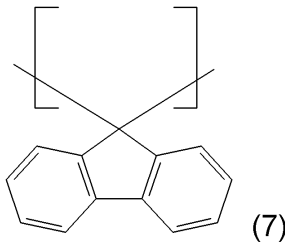
(5a)

10

【請求項 7】

前記繰り返し単位 B が構造 (7) を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 7】



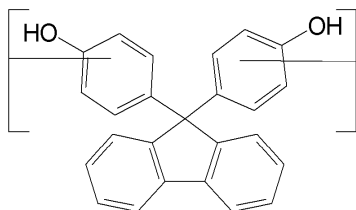
(7)

20

【請求項 8】

前記繰り返し単位 C が構造 (9) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 8】



(9)

30

【請求項 9】

前記組成物が光酸発生剤をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 10】

前記反射防止コーティングが、強非求核酸のアンモニウム、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム塩から選択される熱酸発生剤をさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の組成物。

40

【請求項 11】

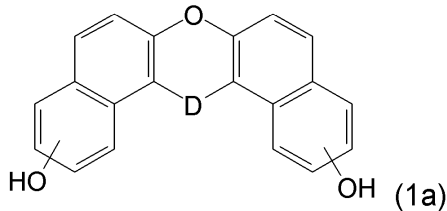
エステル、エーテル、アルコール、オレフィン、メトキシメチルアミノ、およびメトキシメチルフェニルから選択される複数の官能基を有する架橋剤をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

構造 1 a のモノマーをさらに含み、ここで、D は直接原子価結合または $C(R_1)(R_2)$ メチレン部位であり、ここで R_1 および R_2 は、独立して、H、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_3 - C_{24}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{24}$ アリールである、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の組成物。

50

【化 9】



【請求項 1 3】

以下を含む画像形成のための方法、

- a) 請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一つに記載の反射防止コーティング組成物の第一層により基板を提供し；
- b) 任意に、第一の反射防止コーティング組成物の層の上に少なくとも第二の反射防止コーティング組成物の層を提供し；ここで第二の反射防止コーティング層がシリコンを含み；
- c) 当該反射防止コーティング層の上にフォトレジスト層を被膜し；
- d) 放射線によりフォトレジスト層を像露光し；そして
- e) 水性アルカリ現像液によりフォトレジスト層を現像すること。

10

【請求項 1 4】

フォトレジストが $240 \text{ nm} \sim 12 \text{ nm}$ の放射線により画像形成される、請求項 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 1 5】

反射防止コーティングの前記第一層が提供されるときにおいて、工程 a) の間、 $90 \sim 500$ のバーク処理が適用され、ここで、反射防止コーティングの前記第一層が提供されるときにおいて、前記最初のバーク処理の後に、 $230 \sim 450$ のバーク処理が適用される、請求項 1 3 または 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

1, 3 - アダマンタンジオール、1, 3, 5 - アダマンタントリオール、多官能性反応性ベンジル系化合物、アミノプラスト架橋剤、グリコールウリル、パウダーリンクス (Powder links) から選択される架橋剤、をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

この出願は、引例として組み込まれる 2014 年 4 月 29 日に出願したシリアル番号 14 / 264766 の一部の継続する出願である。

【0002】

本発明は、架橋することができる少なくとも一つのポリマーを含む新規の吸収性高炭素マスク反射防止コーティング組成物に関し、そして、本発明、また、新規の反射防止コーティング層上に被膜されるフォトレジスト層のイメージングのための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

40

フォトレジスト組成物は、コンピュータ・チップおよび集積回路を製造する際など、微細化電子部品を作製するためのマイクロリソグラフィ・プロセスで使用される。一般に、これらの方法では、フォトレジスト組成物の被膜の薄いコーティングを、集積回路を作製するために使用されるシリコンをベースとするウェハなどの基板材料に初めに施与する。次いで、コーティングされた基板をバーク処理して、フォトレジスト組成物中の溶媒を全て蒸発させ、コーティングを基板に固着させる。次いで、基板のバーク処理されたコーティング表面を、放射線に像露光する。

【0004】

この放射線露光により、コーティング表面の露光領域において化学的変換が生じる。可視光線、紫外 (UV) 線、電子線および X 線放射エネルギーが、マイクロリソグラフィ・

50

プロセスで現在一般的に使用されている放射線種である。この像露光の後に、コーティング基板を現像溶液で処理して、フォトレジストの放射線露光領域または非露光領域を溶解および除去する。

【0005】

半導体デバイスが微細化する傾向により、このような微細化に伴う困難を克服するために、ますます短い波長の放射線に反応する新たなフォトレジストが使用されるようになっており、また精巧な多層系が使用されるようになっている。

【0006】

吸収性反射防止コーティングおよび下層をフォトリソグラフィにおいて使用すると、高反射性基板からの光の裏面反射から生じる問題が軽減される。裏面反射の2つの主な欠点は、薄膜干渉作用および反射ノッチングである。薄膜干渉または定在波は、フォトレジストの厚さが変化する際のフォトレジスト被膜中の光度全体の変動により生じる臨界線幅寸法(critical line width dimensions)の変化をもたらすか、または反射および入射露光放射線の干渉は、厚みを介して放射線の均一性をひずませる定在波作用の原因となり得る。反射ノッチングは、フォトレジスト被膜に光を散乱させるトポグラフィ形態(topographical features)を含有する反射基板上でフォトレジストをパターンニングする場合に、深刻になり、線幅の変動をもたらす。極端な場合には、フォトレジストが完全に失われた領域さえ生じる。フォトレジストの下かつ反射性基板の上にコーティングされた反射防止コーティングは、フォトレジストのリソグラフィ性能に著しい改善をもたらす。典型的には、底部反射防止コーティングを基板上に施与し、次いで、フォトレジスト層を反射防止コーティングの上部に施与する。反射防止コーティングを硬化させて、反射防止コーティングとフォトレジストとの混合を防ぐ。フォトレジストを像露光して現像する。次いで、露光領域の反射防止コーティングを典型的には、様々なエッチング・ガスを使用してドライ・エッチングして、フォトレジスト・パターンを基板に転写する。複数の反射防止層および下層が、新たなリソグラフィ技術では使用されている。フォトレジストが十分なドライ・エッチング耐性をもたらさない場合には、ハードマスクとして機能し、基板エッチングの間に高度なエッチング耐性を示すフォトレジスト用の下層または反射防止コーティングが好ましく、1つの手法は、有機フォトレジスト層の下層にシリコンを組み込むことであった。加えて、別の高炭素含分反射防止またはマスク層を、シリコン反射防止層の下に付加し、これを使用して、イメージング・プロセスのリソグラフィ性能を改善する。シリコン層は、スピンのコーティング可能か、または化学気相成長法により堆積させることができる。シリコンは、 O_2 エッチングが使用されるプロセスで高いドライ・エッチング耐性であり、シリコン反射防止層の下に高炭素含分を有する有機マスク層を設けることにより、非常に大きなアスペクト比を得ることができる。したがって、有機高炭素マスク層は、その上のフォトレジストまたはシリコン層よりも非常に厚くすることができる。有機マスク層は、より厚い被膜として使用することができ、当初のフォトレジストよりも良好な基板エッチング・マスクングをもたらす得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

- 【特許文献1】米国特許第3,474,054号
- 【特許文献2】米国特許第4,200,729号
- 【特許文献3】米国特許第4,251,665号
- 【特許文献4】米国特許第5,187,019号
- 【特許文献5】米国特許第4,491,628号
- 【特許文献6】米国特許第5,350,660号
- 【特許文献7】米国特許第5,843,624号
- 【特許文献8】米国特許第6,866,984号
- 【特許文献9】米国特許第6,447,980号

10

20

30

40

50

【特許文献10】米国特許第6,723,488号

【特許文献11】米国特許第6,790,587号

【特許文献12】米国特許第6,849,377号

【特許文献13】米国特許第6,818,258号

【特許文献14】米国特許第6,916,590号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高い炭素含分を有し、フォトレジスト層と基板との間で複数層のうちの1つの単一層として使用することができる新規なスピン・コーティング可能な有機反射防止コーティング組成物または有機マスク下層に関する。典型的には、新規な組成物をカーボン・ハードマスク上のスピンとして使用して、シリコン反射防止コーティングなどの本質的にエッチング耐性のある反射防止コーティング層の下に層を形成することができる。カーボン・ハードマスク下層としても知られている新規な反射防止コーティング（反射防止膜）中の高い炭素含分は、高解像度イメージ転写を高いアスペクト比で可能にする。新規な組成物は、フォトレジストをイメージングするために、また基板をエッチングするために有用である。新規な組成物により、フォトレジストから基板へと良好にイメージを転写することが可能であり、また反射が減り、パターン転写が増強される。加えて、反射防止コーティングとその上にコーティングされた被膜との間の混合は実質的に存在しない。反射防止コーティングはまた、良好な溶解安定性を有し、良好なコーティング品質を有する被膜を形成し、後者は、リソグラフィに特に有利である。

10

20

【0009】

本発明は、また、パターン化された基板材料に存在するオープントポグラフィ形態（open topographical features）、例えば、フォトレジストパターン、パターン化された半導体、またはパターン化された酸化物表面内のオープンスペースから成るビア（via）ホール、トレンチ（溝、trench）ホールまたは他の同様の形態、を充填するための反射防止コーティングの使用に関する。例えば、この工程において、トレンチおよび/またはビアホールなどのこれらの形態を含むフォトレジストパターンがビアホール充填反射防止コーティングにより被膜され、当該トレンチおよび/またはビアホールが充填される。当該充填によって、反射防止コーティング上に被膜されるフォトレジストのイメージングに有害な効果を与えるであろうパターン化された基板の下層トポグラフィ由来の好ましくない反射を減少させる。

30

【0010】

本発明の新規の反射防止コーティング組成物は、本発明の新規のポリマーを使用することで改良された溶解性、コーティング均一性を与え、他のリソグラフ特性、例えば、高炭素含量、（熱質量分析により測定される）低質量欠損などを維持し、適切なビアホールの充填およびプラズマエッチング速度を示す。

【課題を解決するための手段】

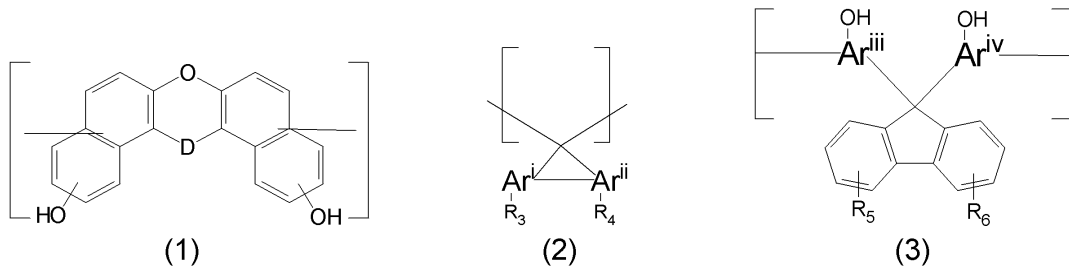
【0011】

本発明は、架橋可能な新規のポリマーおよび溶媒を含むスピン可能なカーボンハードマスクでもある新規の吸収性反射防止コーティング組成物に関し、ここで新規のポリマーは、構造（1）を有する少なくとも一つの繰り返し単位（A）、構造（2）を有する少なくとも一つの繰り返し単位（B）および構造（3）を有する少なくとも一つの繰り返し単位（C）を含み；

40

【0012】

【化1】



【0013】

ここで、Dは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部位であり、ここでR₁およびR₂は、独立してH、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立してフェニレン性またはナフタレン性部位であり；R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり、およびR₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。

10

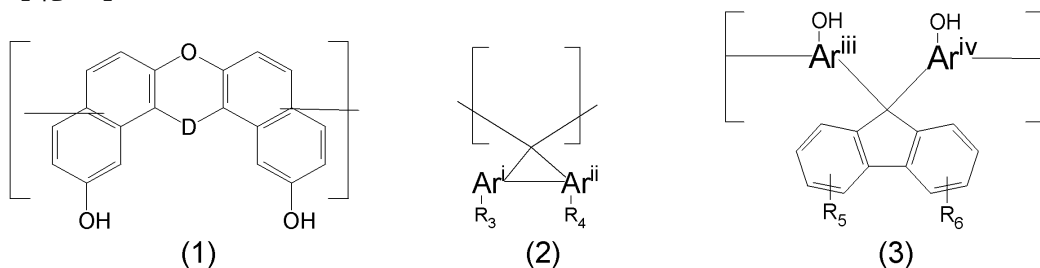
【0014】

さらなる実施形態によれば、本発明は、架橋可能な新規のポリマーおよび溶媒を含むスピニング可能なカーボンハードマスクでもある新規の吸収性反射防止コーティング組成物に関し、ここで新規のポリマーは、構造(1)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(A)、構造(2)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(B)および構造(3)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(C)を含み；

20

【0015】

【化2】



30

【0016】

ここで、Dは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部位であり、ここでR₁およびR₂は、独立してH、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立してフェニレン性またはナフタレン性部位であり；R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり、およびR₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。

【0017】

本発明は、また当該新規の反射防止コーティング組成物および充填材料を使用したイメージ形成のための方法に関する。特に、当該方法は、遠紫外線および極(端)紫外線(uv)域の放射エネルギーを使用したフォトレジストのイメージングに有効である。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、イメージング方法を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本文中にさらなる定義がない限り、以下の定義が適用される。アリールまたは芳香族基は、6~24個の炭素原子を含み、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラシル、ピレニル、ビフェニル、ビス-フェニル、トリス-フェニルなどが含まれる。これらのアリール基はさらに、ヒドロキシル、C₁-C₈アルキル、またはC₁-C₈アルコキ

50

シなどの置換基によって置換されることができる。同様に、シクロアルキルは、3～24個の炭素原子を含む環状飽和アルキル部位であり、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどである。これらの環状基はC₁-C₄アルキル、またはC₁-C₄アルコキシ部位によって置換されることができる。用語「フェニレン性(phenylenic)」または「ナフタレン性(naphthalenic)」は、各々ベンゼンまたはナフタレン由来の多価部位であり、3または4以上の官能化部位を有することができる繰り返し単位の部位であり、ここで、これらの官能化部位は、これらの部位を環状構造に組み込む連結ポイントであり、他の繰り返し単位の連結ポイントまたは置換基は、以下のテキストおよび構造に示すとおりである。

【0020】

10

本発明の新規の反射防止コーティング組成物は架橋可能な高炭素含量を有する新規ポリマーを含み、それにより、架橋後の組成物から形成されるコーティングは、そこに被膜される材料の溶液に不溶となる。新規のコーティング組成物は自己架橋可能であり、または、ポリマーと架橋できる架橋化合物をさらに含むことができる。当該組成物は、さらに、他の添加剤を含むことができ、例えば、有機酸、エステル、有機アルコール化合物、熱酸発生剤、光酸発生剤、界面活性剤、他の高炭素含有ポリマーなどである。組成物は、付加的なポリマー、特に高炭素含有のポリマーを含むことができる。

【0021】

新規組成物の固体成分は、一つか二つ以上の有機溶媒を含む、有機コーティング溶媒組成物中に溶解する。新規ポリマーは有機コーティング溶媒に可溶である。

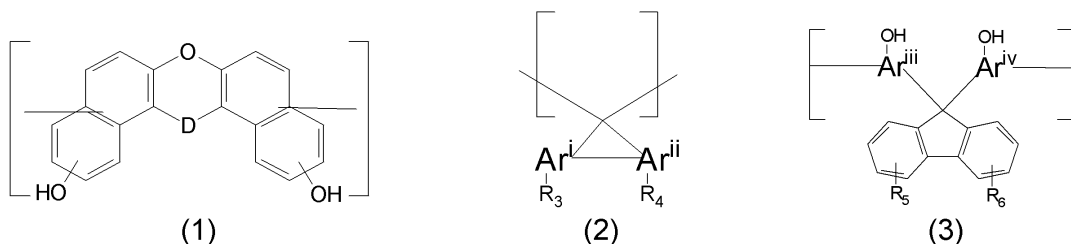
20

【0022】

本発明は、架橋可能な新規のポリマーおよび溶媒を含むスピン可能なカーボンハードマスクであってよい新規の吸収性反射防止コーティング組成物に関し、ここで新規のポリマーは、構造(1)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(A)、構造(2)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(B)および構造(3)を有する少なくとも一つの繰り返し単位(C)を含み；

【0023】

【化3】



30

【0024】

ここで、Dは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部位であり、ここでR₁およびR₂は、独立してH、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立して各々ベンゼンまたはナフタレン由来のフェニレン性またはナフタレン性多価部位であり；R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり、およびR₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。

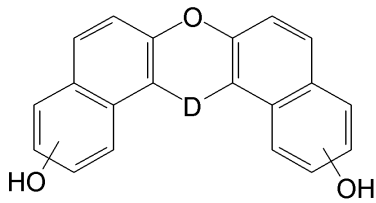
40

【0025】

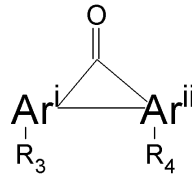
新規ポリマーは、溶媒中酸触媒の存在下において、モノマー(1a)とモノマー(2a)およびモノマー(3a)の縮合反応によって得られることができる；

【0026】

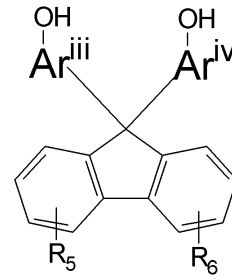
【化4】



(1a)



(2a)



(3a)

【0027】

ここで、Dは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部位であり、ここでR₁およびR₂は、独立して、H、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立してフェニレン性またはナフタレン性部位であり；R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシであり、およびR₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。モノマー構造(3a)のようにモノマー構造(1a)は求電子攻撃のための二つのフェノール性部位を有し；モノマー構造(2a)は、強酸でプロトン化される場合において、構造1aまたは2aを求核的に攻撃できる求電子構造を形成するカルボニル基を有し、その結果、構造(1)、(2)および(3)を有する繰り返し単位A、BおよびCが得られる。

【0028】

予測できなかったことであるが、新規のポリマーは下記に示す幾つかの好ましい特性を同時に有する：

(a) 良好なフィルム形成能に合わせてスピコーティング溶媒における良好な溶解性；
 (b) 二つの層を混合することなく高炭素下層の頂部にフォトレジスト材料を上塗りできるようにする、光架橋添加剤または光熱酸発生剤とともに、またはそれ無しでの、架橋を促進する能力；

(c) フォトレジストによる上塗りおよび遠紫外線および極(端)UV放射などの放射線照射にける底反射防止コーティングの効率的な形成のための良好な光学特性(すなわち、屈折率および減衰係数)

(d) 非常に低いガス抜け、これによりベーキング中において加工トラック内における材料の好ましくない蒸着が生じない、

(e) 新規の組成物が被膜されたパターン化された基板におけるビアホール、トレンチホール、コンタクトホールなどのトポグラフィ形態を充填する特性および、さらに、当該パターン化された基板を平滑化する特性

(f) プラズマエッチング中における基板へのパターン転写を促進する好ましいプラズマエッチング特性を導く高炭素含量；および

(g) パターン化された基板重に被膜される場合平滑化が改善される一方で、他の上記の何れにも負のインパクトを与えることなく、構造1のフリーモノマーを光学的添加剤として製剤中に(ポリマーおよびモノマーの乾燥質量の70%まで)組み込むことができる。

【0029】

これに限定されない繰り返し単位Aのさらなる具体的な例としては、各々構造1a3および1a4を有するモノマーに由来する構造1a1および1a2に示され、ここでDは上記に示す通りである。

【0030】

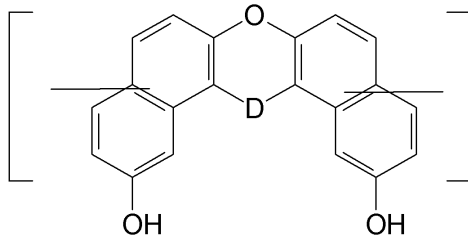
10

20

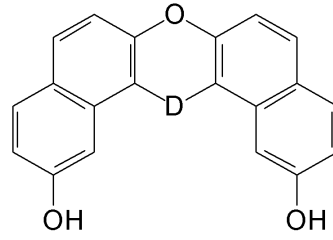
30

40

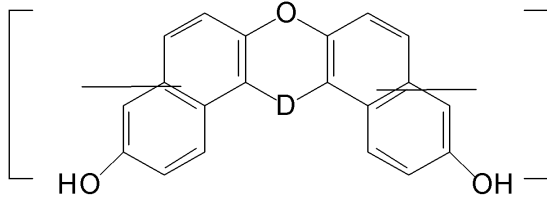
【化5】



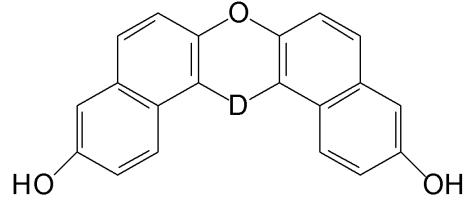
(1a1)



(1a3)



(1a2)



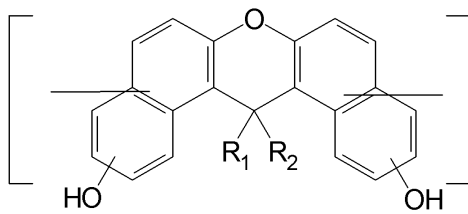
(1a4)

【0031】

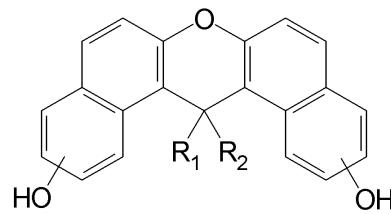
これに限定されない繰り返し単位Aのさらなる具体的な例としては、構造1b1を有するモノマーに由来する構造1bに示され、ここでR₁およびR₂は、独立してH、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールである。

【0032】

【化6】



(1b)



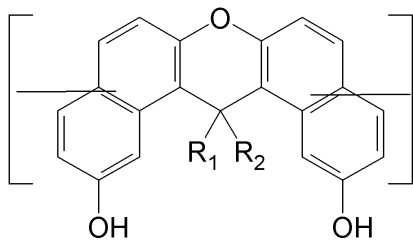
(1b1)

【0033】

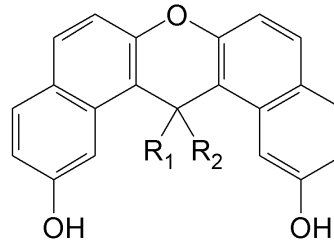
これに限定されない繰り返し単位Aのさらなる具体的な例としては、各々構造(1b4)および構造(1b5)を有するモノマーに由来する構造(1b2)および構造(1b3)に示され、ここでR₁およびR₂は、上記に示す通りである。

【0034】

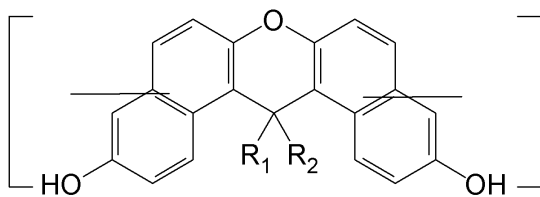
【化7】



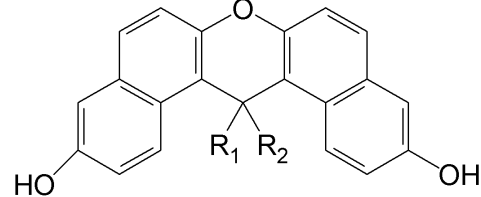
(1b2)



(1b4)



(1b3)



(1b5)

【0035】

さらに、これに限定されない繰り返し単位Aのさらなる具体的な例としては、構造4を

10

20

30

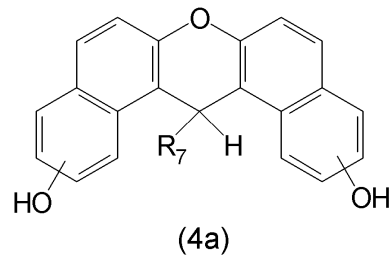
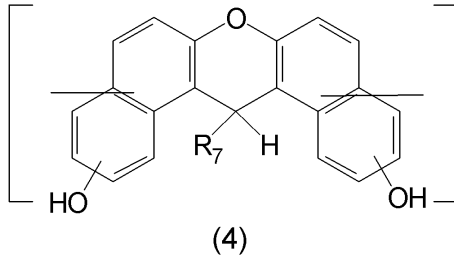
40

50

有するモノマーの重合化に由来する構造 4 を有することができる単位であり、ここで R_7 は、 $C_6 - C_{24}$ アリールである。

【0036】

【化8】



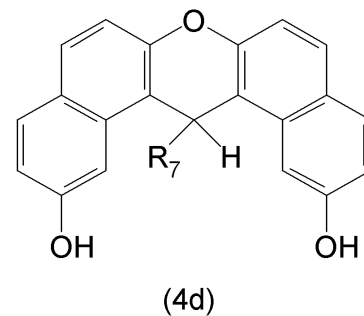
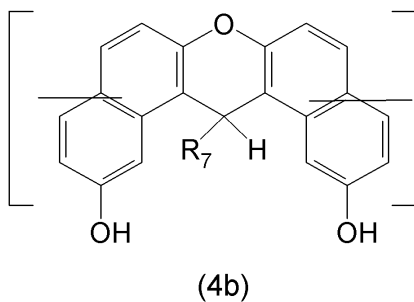
10

【0037】

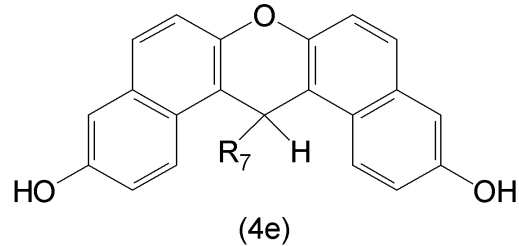
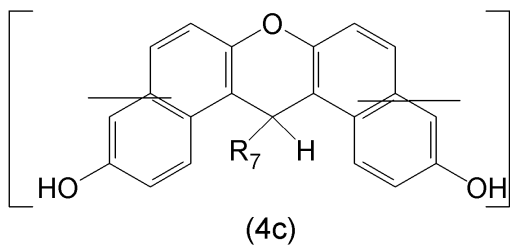
さらに、これに限定されない繰り返し単位 A のさらなる具体的な例としては、構造 4 b または 4 c を有するものであり、各々構造 4 d および構造 4 e を有するモノマーの重合化に由来し、ここで R_7 は、上記に示す通りである。

【0038】

【化9】



20



30

【0039】

構造 1 C 1 ~ 1 D 1 1 は、構造 1 a を有するモノマーのこれに制限されることがない例であり、新規のポリマー中において一般構造 (1) を有する繰り返し単位 A を形成するために使用でき、また本発明の新規のポリマーが被膜されたときに平滑化を改善するための任意の添加剤としても有効である。

【0040】

これに限定されない繰り返し単位 A の例としては、構造 5 または 5 a を有することができる単位であり、構造 (5 b 1) [14 - [1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル - 14 H - ジベンゾ [a, j] キサンテン - 2, 12 - ジオール (2, 12 - DBDX)、または (5 b 2) [14 - [1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル - 14 H - ジベンゾ [a, j] キサンテン - 3, 11 - ジオール (3, 11 - DBDX)] を有するモノマーの重合化に由来する。2, 12 - DBDX または 3, 11 - DBDX またはこれらの混合物は、本発明の新規のポリマーが製剤化される場合に平滑化を改善するための添加剤として使用されることができる。

40

【0041】

ここで示される繰り返し単位 A の異なる構造は、繰り返し単位 A、B および C から成る本発明の新規のポリマー中における異なる構造の混合物として存在することができる。

【0042】

50

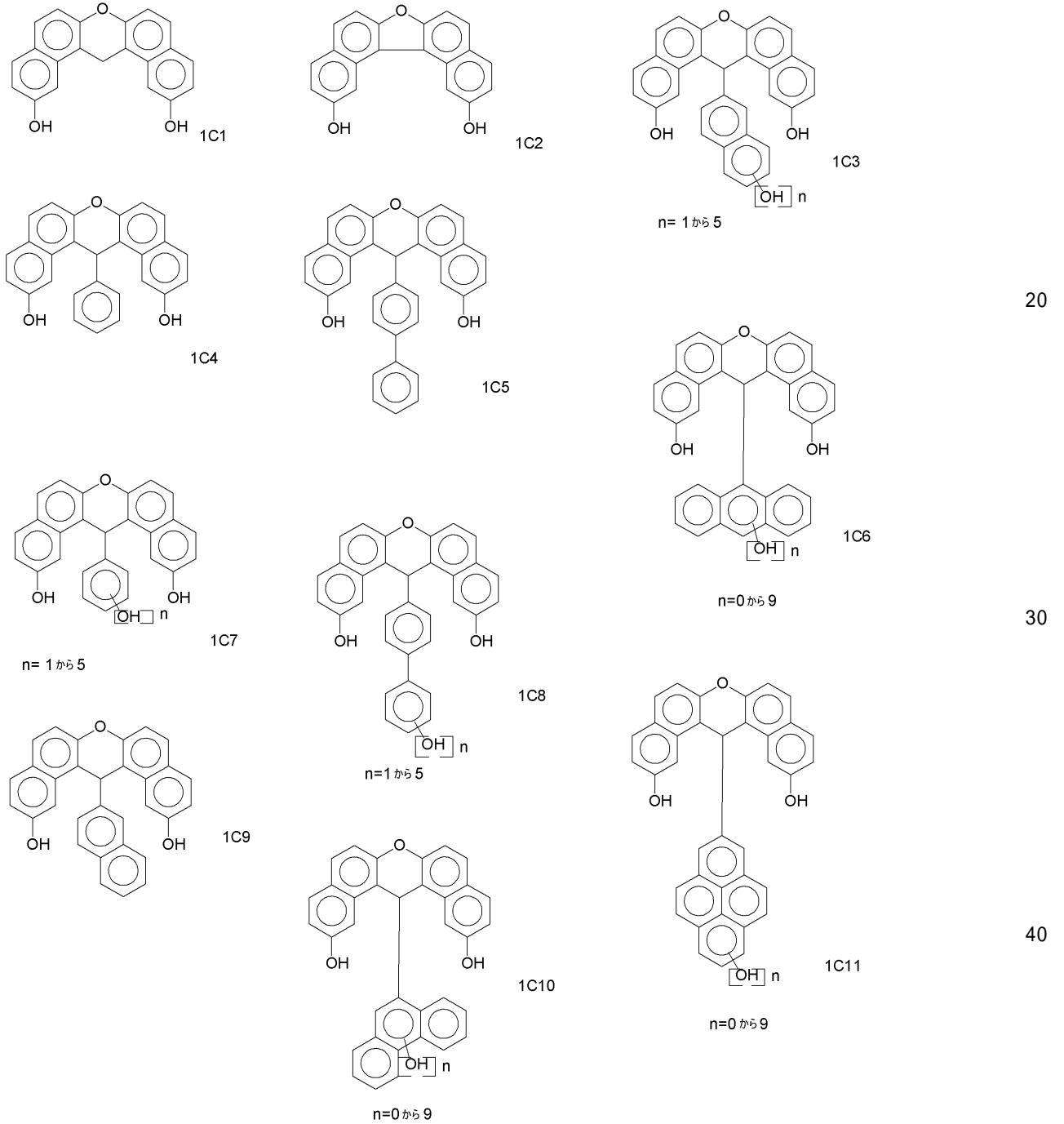
上記に示される繰り返し単位 A の由来となるモノマーは、本発明の新規のポリマーから成る新規組成物がコーティングを形成されるのに使用される場合に平滑化を改善するための添加剤として非 - 重合化された形態で使用されることができる。異なる構造を有するこのタイプの二つか三つ以上のモノマーの混合物が、平滑化を改善するための添加剤として使用されることもできるであろう。

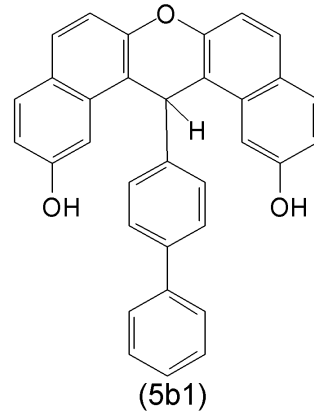
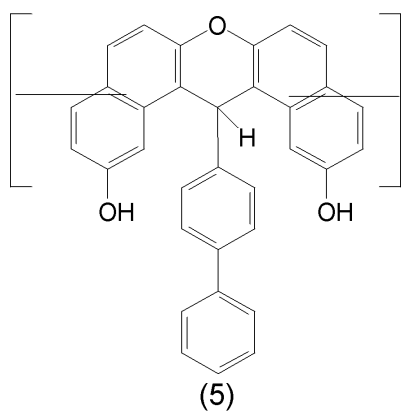
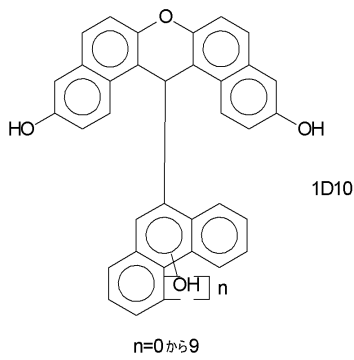
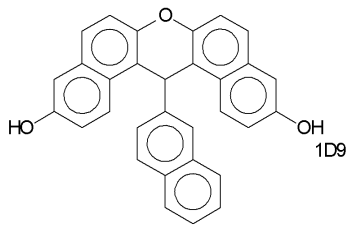
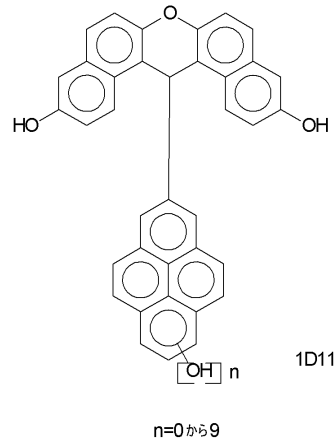
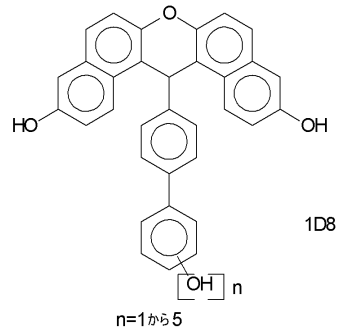
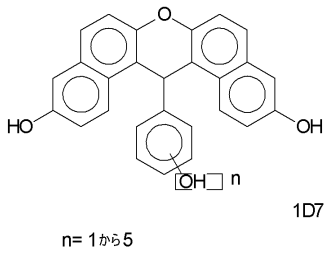
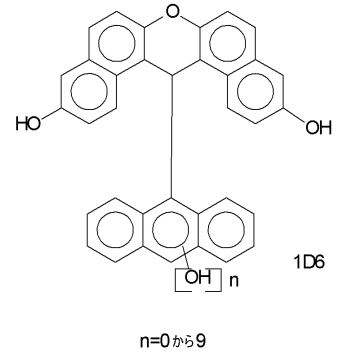
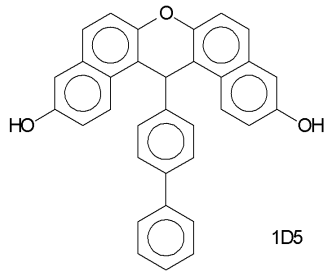
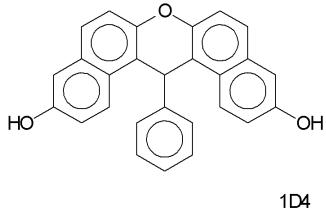
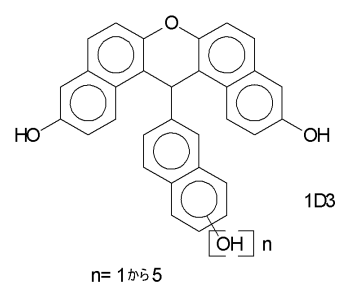
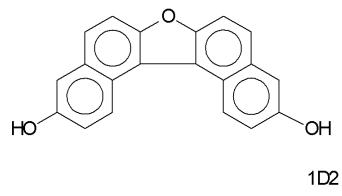
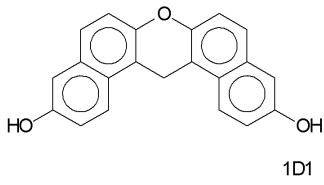
【 0 0 4 3 】

モノマーの重合化による得られる繰り返し単位の特に好ましい例としては以下のとおりである：

【 0 0 4 4 】

【 化 1 0 】



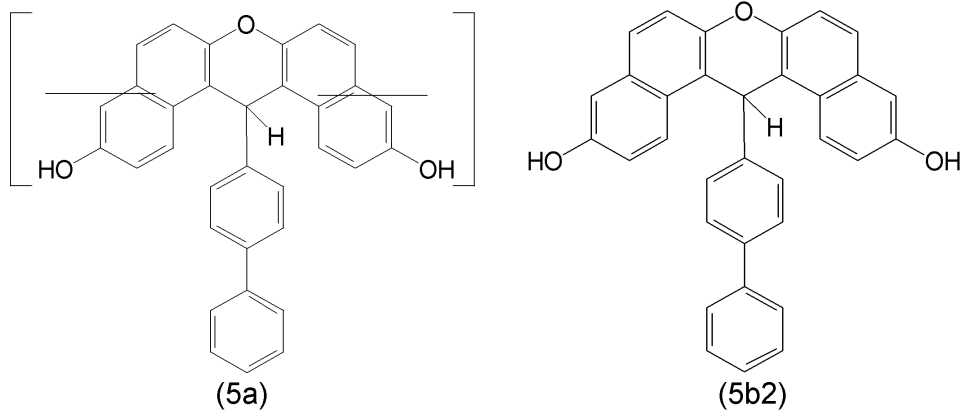


10

20

30

40



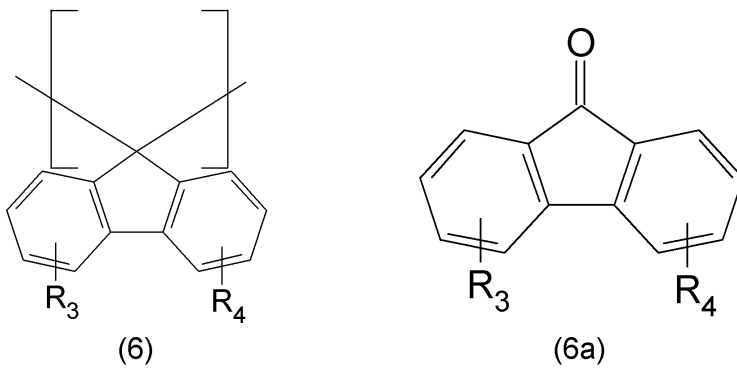
10

【0045】

これに限定されない繰り返し単位Bの具体的な例としては、構造(6a)を有するモノマーに由来する構造6を有するものから選択されることができ、ここで R_3 および R_4 は、独立して、水素または $C_1 - C_8$ アルキルである。

【0046】

【化11】



20

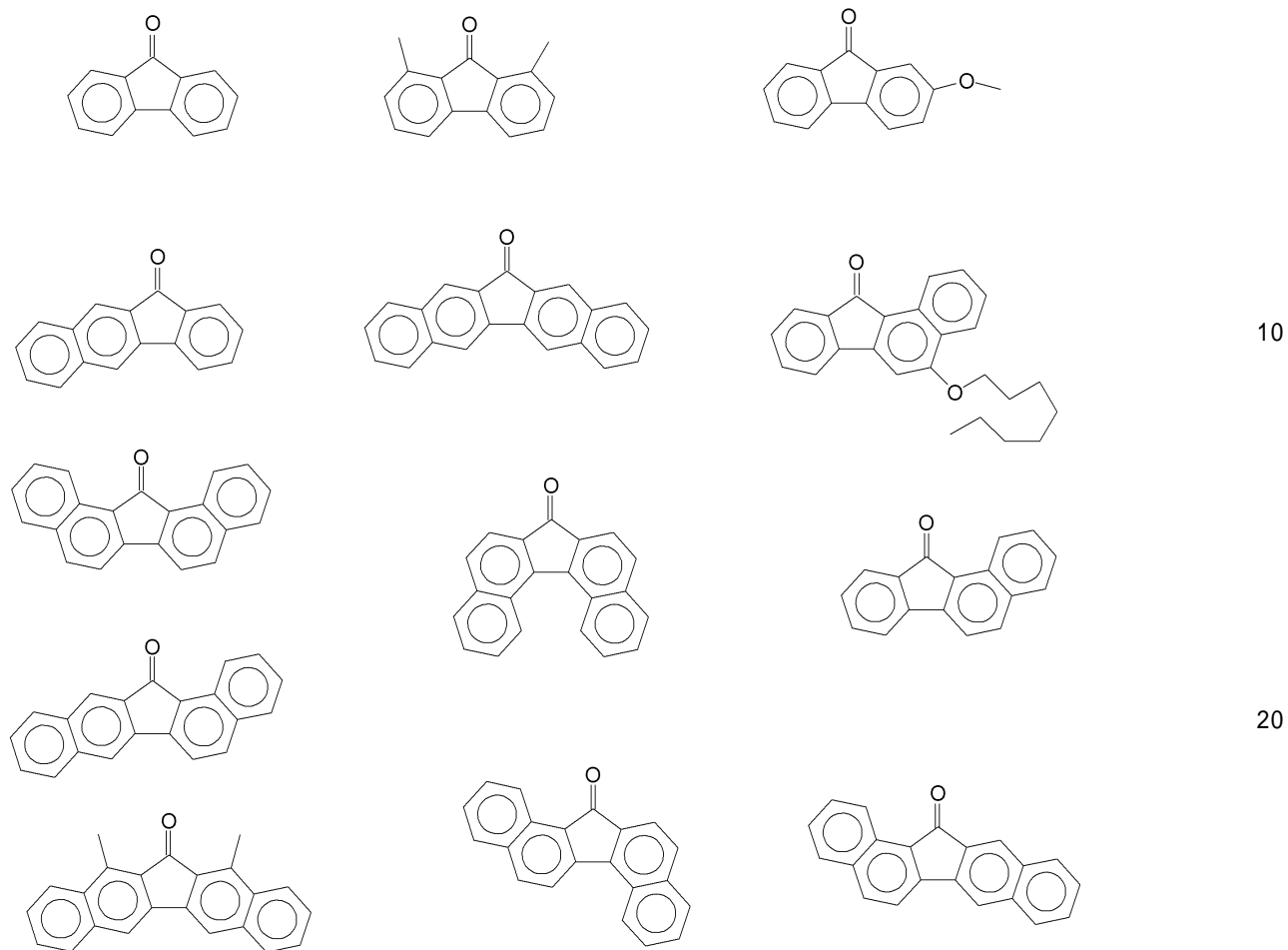
【0047】

構造(2)を有する繰り返し単位Bを形成するために使用されるモノマー2aのこれに限定されない例としては、以下のとおりである：

【0048】

30

【化12】

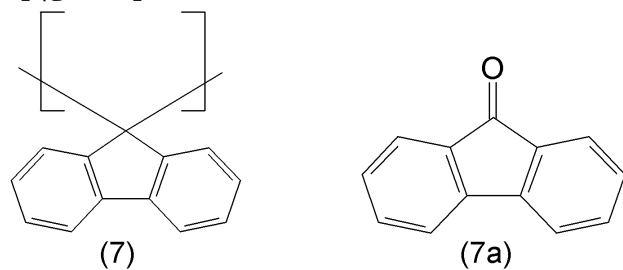


【0049】

これに限定されない繰り返し単位Bの例としては、構造(7a)(9-フルオレノン)を有するモノマー由来の構造(7)である。

【0050】

【化13】



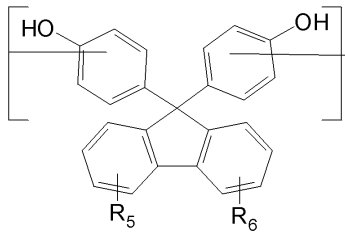
【0051】

特に、これに限定されない繰り返し単位Cの例としては、構造(8b)を有するモノマー由来の構造(8)を有するものであり、ここで、 R_5 および R_6 は、独立して水素、 $C_1 - C_8$ アルキルまたは $C_1 - C_8$ アルコキシである。

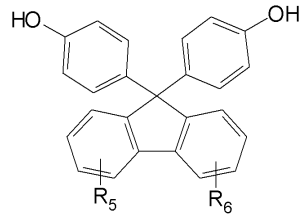
【0052】

40

【化14】



(8)



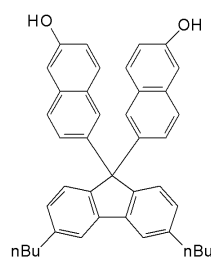
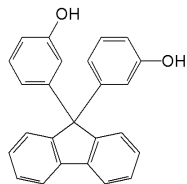
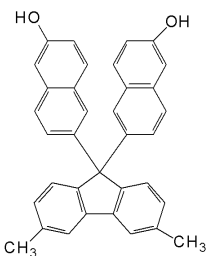
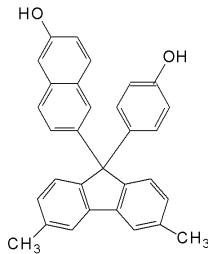
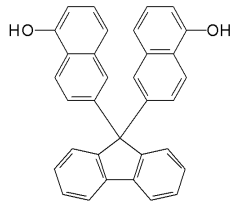
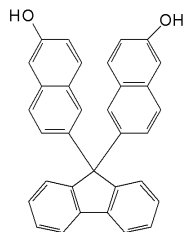
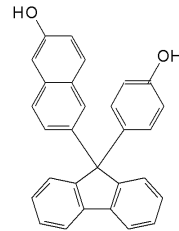
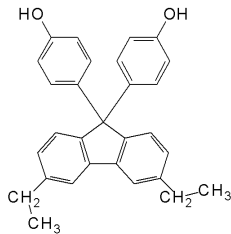
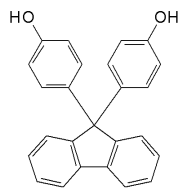
(8a)

【0053】

さらに、一般構造(3)を有する繰り返し単位Cを形成するために使用されるモノマー 10
8aのこれに限定されない例としては、以下のとおりである：

【0054】

【化15】

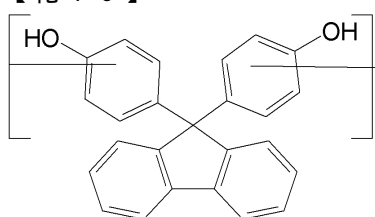


【0055】

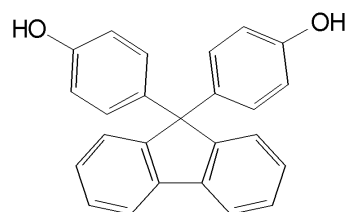
これに限定されない繰り返し単位Cの特異的な例としては構造(9)を有し、これは構
造(9a) [9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BHPF)]を有す
るモノマー由来である。

【0056】

【化16】



(9)



(9a)

【0057】

より特異的には、新規のポリマーは、9H-フルオレン-9-オン誘導体である一般構 50

造(2a)のモノマーおよび、例えば、9H-フルオレンのジヒドロキシ誘導体、9H-フルオレン、9,9-ジナフチルの9,9-ジフェニル誘導体またはジヒドロキシ誘導体のいずれかであることができる一般構造(3a)のモノマーと、14H-ジベンゾ[a,j]キサテン-3,11-ジオール誘導体である一般構造(Ia)のモノマーの、酸触媒の存在下の縮合反応により得られることができる。

【0058】

あらゆる理論に拘束されることなく、構造(1a)のモノマーおよび構造(3a)のモノマーのヒドロキシ置換芳香族環が求電子置換のための電子が豊富な反応部位を提供する。構造(2a)のモノマーのカルボニル基は、強酸触媒によりプロトン化された場合、求電子性を与え、直接的に攻撃することができ、構造(1a)または(3a)のモノマーと炭素-炭素を形成するか、または、チオール化合物のように共触媒の仲介により間接的に攻撃する。構造(1a)および(3a)のモノマー誘導体は、各々、少なくとも2つか3つ以上の求電子攻撃のための部位を有する。したがって、酸触媒によるプロトン化によって、構造(2a)の単一モノマーは、構造(1a)または(3a)の異なるモノマー条を2回求電子的に攻撃し、これらのモノマーに炭素-炭素結合を形成する。わずか2つの構造2aのモノマーが構造(1a)のモノマーまたは(3a)のモノマーのいずれかを求電子的に攻撃した場合、直鎖構造が生じえる。2より多い構造2aのモノマーが構造(1a)のモノマーまたは(3a)のモノマーのいずれかを求電子的に攻撃した場合、分岐が生じえる。

【0059】

重合化反応は、0より小さいpHを有するあらゆる強酸の存在かで触媒され、例えば、スルホン酸、ビス(フッ素化アルキルイミド) [例えば、ビス(パーフルオロブチル)イミド]、トリス(フッ素化アルキル)-カーバイド [例えば、トリス(パーフルオロエチル)メタン] または他の非求核性の強酸である。適切なスルホン酸のこれに限定されない例としては、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸(triflic acid)、およびノナフルオロブタンスルホン酸である。縮合反応を促進させるために強酸に加えて、チオール化合物またはチオール化合物誘導体などの二次触媒を使用することができる。チオール誘導体のこれに限定されない例としては、アルキルチオール(例えば、ブチルチオール)、チオアルキルカルボン酸(例えば、3-メルカプトプロピオン酸)、およびヒドロキシアルキルチオール(例えば、3-メルカプトプロパノール)である。

【0060】

反応を、溶媒を用いて、または用いずに実施することができる。溶媒が使用される場合、固体成分を溶解し得る任意の溶媒、特に、強酸に対して非反応性のものを使用してもよく、クロロホルム、ビス(2-メトキシエチルエーテル)、ニトロベンゼン、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリグリム、ジ(エチレングリコール)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、ジ(プロピレングリコール)ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル酢酸エーテル(PGMEA)、およびプロピレングリコールなどの溶媒を使用することができる。反応物を、ポリマーが形成するまで、適当な温度で適当な時間混合することができる。反応時間は、約1時間から約14時間の範囲であってよく、反応温度は約35 から約180 の範囲であってよい。ポリマーを単離、沈殿および洗浄を介してメタノール、ヘキサン、ヘプタンなどの適切な溶媒中で精製する。新規なポリマーは所望の分子量のフラクションを得るために分画してもよい。ポリマーを、例えばテトロヒドロフラン(THF)などの溶媒に溶解し、アルカンなどの非溶媒を溶液に加え、そして、沈殿物が形成させ、濾過する。分別プロセスは室温で行えばよい。ポリマーをさらに濾過してもよい。典型的には、低分子量部分は除去される。既存のポリマーの反応、単離、および精製技術を使用すればよい。ポリマーの重量平均分子量は、約500~20,000または500~10,000または1,000~約5,000、または約1,300~約3,000または約1,500~約2,600の範囲であってよい。

【0061】

10

20

30

40

50

新規のポリマーにおいて、1,4-H-ジベンゾ[*a*, *j*]キサンテン-3,11-ジオール誘導体である一般構造(Ia)由来の前記繰り返し単位Aは35~20モル%とすることができ、9H-フルオレン-9-オン誘導体である一般構造(2a)由来の前記繰り返し単位Bは65~45モル%とすることができ、9H-フルオレンのジヒドロキシ誘導体、または9H-フルオレン,9,9-ジナフチルの9,9-ジフェニル誘導体またはジヒドロキシ誘導体である繰り返し単位Cは35~20モル%とすることができる。

【0062】

他の実施形態例においては、繰り返し単位Aを30~22モル%とすることができ、繰り返し単位Bを60~48モル%とすることができ、繰り返し単位Cを30~22モル%とすることができる。他の実施形態例においては、繰り返し単位Aを28~22モル%とすることができ、繰り返し単位Bを55~48モル%とすることができ、繰り返し単位Cを28~22モル%とすることができる。

10

【0063】

本発明の新規ポリマーは400のベーク処理後においてさえ高い炭素含量を保持する。例えば、ある実施形態例においては、架橋後ポリマーまたは組成物の炭素含量は80質量%より大きい。他の実施形態例においては、それは85質量%より大きい。さらなる他の実施形態例においては、それは90質量%より大きい。他の実施形態例においては、架橋後ポリマーの炭素含量は80~95質量%の範囲である。

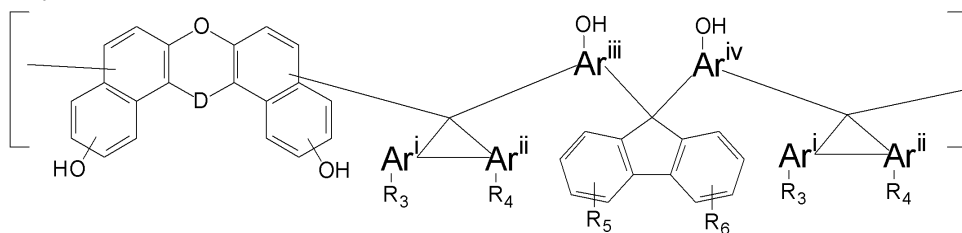
【0064】

本発明の新規の組成物のポリマーは、構造(10)に示されるような直鎖構造繰り返し単位を有することができ、ここでDは直接原子価結合またはC(R₁)(R₂)メチレン部分であり、R₁およびR₂は、独立して、H、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり；Arⁱ、Arⁱⁱ、ArⁱⁱⁱおよびAr^{iv}は、独立して、ベンゼンまたはナフチレン由来のフェニレン性またはナフタレン性多価部分であり、R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキル or C₁-C₈アルコキシ、R₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。

20

【0065】

【化17】



30

(10)

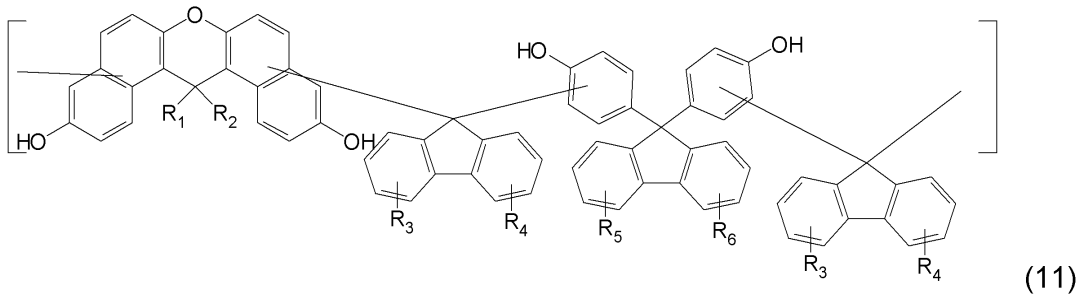
【0066】

さらに、特異的には、本発明の新規の組成物のポリマーは、構造(11)に示されるような繰り返し構造単位を有することができ、R₁およびR₂は、独立して、H、C₁-C₈アルキル、C₃-C₂₄シクロアルキルまたはC₆-C₂₄アリールであり、R₃およびR₄は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシ、R₅およびR₆は、独立して、水素、C₁-C₈アルキルまたはC₁-C₈アルコキシである。

40

【0067】

【化18】



【0068】

上記において議論したように、分岐構造を取ることもでき、(10)または(11)のいずれかに類似の分岐構造が予測され、ここで2つより多い炭素炭素結合が、求核攻撃を受けやすい構造1aまたは3aのモノマーのいずれかに形成される。

【0069】

反射防止コーティング組成物の固体成分は、反射防止コーティング組成物の固体成分を溶解する溶媒、または溶媒混合物と混合させる。反射防止コーティング組成物に適切な溶媒としては、グリコールエーテル誘導体、例えば、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピ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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル誘導体、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、または、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；カルボン酸塩、例えば、エチルアセテート、n-ブチルアセテートおよびアミルアセテート；ジ塩基性-酸のカルボン酸塩、例えば、ジエチルオキシレート、およびジエチルマロネート；グリコールのカルボン酸塩、例えば、エチレングリコールジアセテートおよびプロピレングリコールジアセテート；ならびに、ヒドロキシカルボン酸塩、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、エチルグリコレート、およびエチル-3-ヒドロキシプロピオネート；ケトンエステル、例えば、ピルビン酸メチルまたはピルビン酸エチル；アルコキシカルボン酸エステル、例えば、メチル3-メトキシプロピオネート、エチル3-エトキシプロピオネート、エチル2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネート、またはメチルエトキシプロピオネート；ケトン誘導体、例えば、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは2-ヘプタノン；ケトンエーテル誘導体、例えば、ジアセトンアルコールメチルエーテル；ケトンアルコール誘導体、例えば、アセトールまたはジアセトンアルコール；ラクトン、例えば、ブチロラクトン；アミド誘導体、例えば、ジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド、アニソール、および、それらの混合物を含む。ある実施形態例においては、このような溶媒または上記のこれらの溶媒の混合物は、任意の添加剤を含む新規の組成物の全成分を溶解するために使用され、約5~50質量%の溶液を生じる。他の実施形態例においては、溶液の質量%は、10~30質量%である。さらなる実施形態例においては、溶液の質量%は、10~20質量%である。

【0070】

新規の組成物のある特定の実施形態例においては、それは新規のポリマーと溶媒を含む。ウエハ上にコートし、400より高い温度においてベーク処理する場合、新規ポリマーは架橋され、フォトレジストフィルムのような他の層によって次に被膜される。

【0071】

添加剤は、後に適用されるベーク処理の間に組成物が基板上に被膜される場合、新規のポリマーと溶媒を含む組成物をより低い温度で架橋されるのに有用である。そのような成分の例としては、架橋剤または熱酸発生剤である。新規の組成物は、他の実施形態において、新規ポリマー、溶媒、および架橋剤および/または熱酸発生剤のいずれかを含む。

【0072】

10

20

30

40

50

架橋剤の典型的な例としては、求電子試薬として作用できるか、単独、または酸の存在下で作用でき、カルボカチオンを形成できる化合物である。したがって、複数の官能部位を含有するアルコール、エーテル、エステル、オレフィン、メトキシメチルアミノ、メトキシメチルフェニルおよび他の分子などの基を含有する化合物は、ポリマーと架橋し得る。グリコールウリル、メラミンのポリマーなど、例えば、米国特許第7691556号に開示されているポリマーなど、ポリマー性架橋剤を使用してもよい。架橋剤であり得る化合物の例は、1,3-アダマンタンジオール、1,3,5-アダマンタントリオール、多官能性反応性ベンジル系化合物、構造(12)のテトラメトキシメチル-ビスフェノール(TMOM-BP)、アミノプラスチック架橋剤、グリコールウリル、Cymels、パウダーリンクス(Powderlinks)およびMX 270(13)などである。

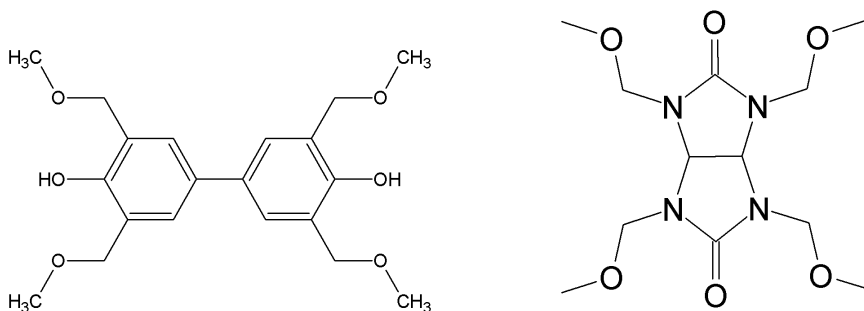
10

【0073】

組成物中において上記に記載の架橋剤を一つまたは二つ以上、使用することができる。

【0074】

【化19】



20

【0075】

適切な熱酸発生剤(TAG)の典型例としては、加熱下において強酸($\text{pH} < 2$)を生じさせることができる化合物である。本発明において使用することができるこのような熱酸発生剤(TAG)の例としては、本発明で存在するポリマーと反応し、ポリマーの架橋を伝播し得る酸を、加熱すると生じさせる任意の1種または複数であってよく、スルホン酸などの強酸が特に好ましい。好ましくは、熱酸発生剤は、90 を超える温度で、より好ましくは120 を超える温度で、さらにより好ましくは150 を超える温度で活性化する。熱酸発生剤の例は、強非求核酸のトリアリールスルホニウム、ジアルキルアリールスルホニウムおよびジアリールアルキルスルホニウム塩、強非求核酸のアルキルアリールヨードニウム、ジアリールヨードニウム塩などの金属不含のスルホニウム塩およびヨードニウム塩；ならびに強非求核酸のアンモニウム、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム塩である。また、共有熱酸発生剤も、有用な添加剤として考えられ、例えばアルキルまたはアリールスルホン酸の2-ニトロベンジルエステルおよび熱分解して遊離スルホン酸をもたらすスルホン酸の他のエステルである。例は、ジアリールヨードニウムペルフルオロアルキルスルホネート、ジアリールヨードニウムトリス(フルオロアルキルスルホニル)メチド、ジアリールヨードニウムビス(フルオロアルキルスルホニル)メチド、ジアリールヨードニウムビス(フルオロアルキルスルホニル)イミド、ジアリールヨードニウム第4級アンモニウムペルフルオロアルキルスルホネートである。不安定なエステルの例：トシル酸2-ニトロベンジル、トシル酸2,4-ジニトロベンジル、トシル酸2,6-ジニトロベンジル、トシル酸4-ニトロベンジル；2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネートなどのベンゼンスルホネート；フェニル、4-メトキシベンゼンスルホネートなどのフェノール系スルホン酸エステル；第4級アンモニウムトリス(フルオロアルキルスルホニル)メチドおよび第4級アルキルアンモニウムビス(フルオロアルキルスルホニル)イミド、10-カンファースルホン酸のトリエチルアンモニウム塩などの有機酸のアルキルアンモニウム塩。様々な芳香族(アントラセン、ナフタレンまたはベンゼン誘導体)スルホン酸アミン塩をTAGとして用いることができ、米国特許第3,474,05

30

40

50

4号(特許文献1)、同第4,200,729号(特許文献2)、同第4,251,665号(特許文献3)および同第5,187,019号(特許文献4)に開示されたものが包含される。好ましくは、TAGは、170~220の間の温度で非常に低い揮発性を有する。TAGの例は、NacureおよびCDXという名称でKing Industriesから販売されているものである。そのようなTAGは、Nacure 5225およびCDX-2168Eであり、これは、King Industries、Norwalk、Conn. 06852、USAからプロピレングリコールメチルエーテル中25~30%の活性で提供されるドデシルベンゼンスルホン酸アミン塩である。

【0076】

任意にさらに、製剤は、少なくとも1種の公知の光酸発生剤をさらに含有していてもよく、その例は、限定ではないが、オニウム塩、スルホネート化合物、ニトロベンジルエステル、トリアジンなどである。好ましい光酸発生剤は、オニウム塩およびヒドロキシイミドのスルホン酸エステル、特に、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩およびこれらの混合物である。これらの光酸発生剤は、必ずしも光分解するとは限らないが、熱分解して酸を形成する。

【0077】

上記において示した他の任意の添加剤は、構造1aのフリーモノマーまたは上記のこのモノマーの他のサブ構造である。このモノマーは、パターン化された基板重のコーティングの平滑性の向上に有用であり、一方で新規のコーティング組成物の他の有用な特性を保持する。モノマー構造の単一タイプが添加剤として、または構造1aを有する異なるモノマーの混合物として使用されることができる。当該モノマー添加剤は、本発明の新規のポリマーを導く三元重合に適切な上記の構造1aを有するモノマーのいずれかから選択されることができる。このコンセプトのある実施形態例においては、構造1C1~1D11、1a3、1a4、1b1、1b4、1b5、4a、4d、4e、5b1、または5b2を有するモノマーが選択されることができる。このコンセプトのある実施形態例においては、構造1aのモノマーは、新規ポリマーおよびモノマーを合わせた質量の全質量の5~70%の範囲にあればよい。他の実施形態例においては、10~60%の範囲である。さらなる実施形態例においては、15~55%の範囲である。他の実施形態例においては、20~50%の範囲である。他の実施形態例においては、30~50%の範囲である。当該任意の添加剤による平滑化の改良とは別に、予測できなかったことに、それなしで製剤中に観察される低いガス放出も維持された。これは、特に例えば400というより高いベーク処理の温度において、構造1aのモノマーなどの低分子量添加剤の添加はガス放出を増加させる傾向があり得ることから、予測できないことである。

【0078】

反射防止コーティング組成物は、コーティングの性能を高めるために、例えばモノマー染料、低級アルコール(C₁~C₆アルコール)、表面レベリング剤、接着促進剤、消泡剤などの他の成分を含むことができる。界面活性剤またはレベリング剤は、ポリエチレングリコールドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレングリコールオクタデシルエーテル、ポリエチレングリコール tert-オクチルフェニルエーテル、フッ素ベースの界面活性剤、およびシリコンベースの界面活性剤であることができる。Brij 30、Brij 52、Triton X-100、FC4430、KP431、Tween 80などの商品名の界面活性剤を使用することができる。

【0079】

他の実施形態例において、本発明の新規の組成物は、約30~約100質量%、約40~約95質量%、または約50質量%~約95質量%、または約60質量%~約95質量%、または約70質量%~約95質量%、または約80質量%~約95質量%の総固体を含むことができる。

【0080】

組成物を使用する場合、前記架橋剤は、総固体の約1質量%~約30質量%存在するこ

10

20

30

40

50

とができる。前記熱酸発生座は、反射防止コーティング組成物の層固体の約0.1~約10質量%、または固体の0.3~5質量%、または固体の約0.5~2.5質量%の範囲で組み込まれることができる。

【0081】

該反射防止コーティング組成物は、当業者には周知の技術を用いて基材にコーティングされる。このような技術には、例えばディップコート法、スピコート法またはスプレーコート法などがある。反射防止コーティングのフィルム厚は約50nm~約2000nmの範囲である。このコーティングは、更に、残留溶剤を除去して架橋を誘発し、それによって反射防止コーティングを不溶化して反射防止コーティングとその上にコーティングされる層との相互混合を防ぐのに十分な時間(30~240秒)、ホットプレートまたはコンベクションオープンで加熱される。コーティングベーク処理を適用した後のこのための温度範囲は約90~約500、より特異的には120~約450である。

10

【0082】

この最初に適用したベーク処理工程の後に、フォトレジストで上塗りする前に、第2の任意のこの被膜されたフィルムのベーク処理を230~450で30~240秒、行うことができる。

【0083】

反射防止コーティングを基板の頂部にコーティングし、またドライ・エッチングに掛けるので、この被膜は、十分に低い金属イオン・レベルを有し、半導体デバイスの特性に悪影響を与えないような十分な純度を有することが企図される。イオン交換カラムにポリマー溶液を通過させるプロセス、濾過プロセスおよび抽出プロセスなどの処理を使用して、金属イオンの濃度を低下させ、粒子を減らすことができる。

20

【0084】

被膜しベーク処理しそれを基板に架橋させた後において、新規の組成物またはポリマーの炭素含量は、400またはそれより高い温度においてベーク処理した後においてさえ、高い。特に、架橋後の新規の組成物またはポリマーの炭素含量は、75~95質量%である。さらに特に、約80~90質量%炭素である。

【0085】

新規組成物の減衰係数(k)は、被膜されベーク処理された場合、露光波長で約0.05から約1.0、好ましくは約0.1から約0.8の範囲である。一実施形態では、組成物は、露光波長で約0.2から約0.5の範囲のk値を有する。反射防止コーティングの屈折率(n)もまた最適化され、約1.3から約2.0、好ましくは1.5から約1.8の範囲であり得る。nおよびkの値は、J. A. Wooliam WVASE VU-32(商標)Ellipsometerなどの楕円偏光計を使用して算出することができる。kおよびnに関する最適な範囲の正確な値は、使用される露光波長および塗布の種類に左右される。典型的には、193nmでは、kに関する好ましい範囲は約0.05から約0.75であり、248nmでは、kに関する好ましい範囲は約0.15から約0.8である。充填されパターン化された基板トポロジーにおいて、この第2の任意のベーク処理は反射防止コーティングのフローを最大化するのに有効であり得、基板トポロジーを充填する能力を最大化し、本発明の新規の反射防止コーティングを上塗りするレジストをイメージ化する場合に、下層のトポロジーからの反射の問題を最少化する。この第2の任意のベーク処理は反射防止コーティングの架橋もまた改善することができ、また、フィルム中に残る残留溶媒をさらに除去することに寄与できる。

30

40

【0086】

さらに、本発明は、当該新規の反射防止コーティング組成物を使用してイメージを形成する方法に関する。この方法は特に、深および極紫外線(uv)領域の放射線を使用してフォトレジストをイメージングするのに有用である。

【0087】

本発明は、さらに、画像形成にコーティング組成物を使用するための方法に関する。画像を形成するための方法は、上記示したように、本発明の新規の反射防止組成物の炭素八

50

ードマスクの第一層に基板を提供し；任意に、第一の反射防止コーティング組成物の層の上に少なくとも第二の反射防止コーティング組成物の層を提供し；当該反射防止コーティング層の上にフォトレジスト層を被膜し；放射線によりフォトレジスト層を像露光し；そして水性アルカリ現像液によりフォトレジスト層を現像することを含む。当該方法においては約240nm～約12nmの放射線により画像形成が可能なフォトレジストにより運用されることができる。

【0088】

スピン・コーティング、噴霧コーティング、ブレードコーティング、または他の本分野で既知のコーティング手順によって、本発明の新規の反射防止コーティングの第一層を提供することができる。基板にコーティングが提供された後に、それが約90～約400の温度で、30～240秒、または約60～120秒間、単一のベーク処理により、その後適用されるベーク処理される。単一のその後適用されるベーク処理の後に、第二のその後適用されるベーク処理がなされ、a)反射防止コーティングの第一の層が与えられた場合、約90～約400の間において単一のその後適用されるベーク処理が適用される。

【0089】

他の種類の反射防止コーティングを、第二の層を形成するために、本発明のコーティングの上にコーティングすることもできる。典型的には、シロキサン、官能化シロキサン、シルセスキオキサンまたはエッチング速度を低下させる他の部分などのシリコン基を含むものなどの酸素エッチングに高い耐性を有する反射防止コーティングを使用して、コーティングがパターン転写用のハードマスクとして機能し得るようにする。シリコン・コーティング組成物は、スピン・コーティング可能であるか、または化学気相成長させることができる。一実施形態では、基板を、本発明の新規な組成物の第1の被膜でコーティングし、シリコンを含む別の反射防止コーティングの第2のコーティングを、第1の被膜上にコーティングする。第2のコーティングは、約0.05から0.5の範囲の減衰係数減衰係数(k)は(k)値を有することができる。次いでフォトレジストの被膜を、第2のコーティング上にコーティングする。イメージング・プロセスを図1に例示する。

【0090】

フォトレジストの被膜を、最上部反射防止コーティングの頂部にコーティングし、ベーク処理して、フォトレジスト溶媒を実質的に除去する。エッジビード・リムーバを、コーティング・ステップ後に施与して、当分野でよく知られているプロセスを使用して基板の縁部を清浄にすることができる。

【0091】

反射防止コーティングがその上に形成される基板は、半導体産業で典型的に使用される任意のものであってよい。適当な基板には、限定ではないが、低誘電率材料、シリコン、金属面でコーティングされたシリコン基板、銅がコーティングされたシリコン・ウェハ、銅、アルミニウム、ポリマー樹脂、二酸化シリコン、金属、ドーピングされた二酸化シリコン、窒化シリコン、タンタル、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウム/銅混合物；ガリウムヒ素および他のそのような第III/V族化合物が包含される。基板は、上記の材料から作製された任意の数の層を含んでよい。

【0092】

フォトレジストは、半導体産業で使用される任意の種類であってよいが、但し、フォトレジスト中の光活性化化合物および反射防止コーティングが、イメージング・プロセスで使用される露光波長で実質的に吸収することを条件とする。フォトレジストは約240nm～約12nmの放射線により画像形成(イメージング)可能である。

【0093】

今日までに、微細化に著しい進歩をもたらしたいくつかの主な深紫外線(uv)露光技術が存在し、これらの放射線は248nm、193nm、157および13.5nmである。248nmのためのフォトレジストは典型的には、米国特許第4,491,628号(特許文献5)および米国特許第5,350,660号(特許文献6)に記載されている

10

20

30

40

50

ものなど、置換ポリヒドロキシスチレンおよびそのコポリマー/オニウム塩をベースとしている。他方で、193 nmおよび157 nmで露光するためのフォトレジストは、芳香族がこの波長では不透明であるので、非芳香族ポリマーを必要とする。米国特許第5,843,624号(特許文献7)および米国特許第6,866,984号(特許文献8)は、193 nm露光に有用なフォトレジストを開示している。一般に、脂環式炭化水素を含有するポリマーは、200 nm未満で露光するためのフォトレジストに使用される。脂環式炭化水素は、多くの理由でポリマーに組み込まれるが、それというのも主に、これらはエッチング耐性を改善する比較的高い炭素と水素との比を有し、低波長でも透明性をもち、比較的高いガラス転移温度を有するためである。米国特許第5,843,624号(特許文献7)は、無水マレイン酸と不飽和環式モノマーとのフリーラジカル重合により得られるフォトレジストのためのポリマーを開示している。米国特許第6,447,980号(特許文献9)および米国特許第6,723,488号(特許文献10)に記載されていて、参照により本明細書に組み込まれるものなどの、任意の知られている種類の193 nmフォトレジストを使用することができる。157 nmに感光性があり、フッ素化ポリマーをベースとするフォトレジストは、その波長で実質的に透明であることが知られている(米国特許第6,790,587号(特許文献11)、米国特許第6,849,377号(特許文献12)、米国特許第6,818,258号(特許文献13)および米国特許第6,916,590号(特許文献14))。13.5 nmの極紫外線(EUV)を吸収するフォトレジストもまた有用であり、当分野で知られている。新規なコーティングはまた、ナノインプリンティングおよび電子線リソグラフィで使用することもできる。

10

20

【0094】

コーティング・プロセスの後に、フォトレジストをマスクとともに像露光する。露光は、典型的な露光装置を使用して行ってもよい。露光の波長源は、如何なるものも使用できるが、248 nm、193 nm、および極(端)紫外線である。次いで、露光されたフォトレジストを、水性現像液で現像して、処理されたフォトレジストを除去する。現像液は好ましくは、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含むアルカリ水溶液であり、例えば、0.26 NのTMAH溶液である。現像液はさらに、界面活性剤(複数可)を含んでもよい。任意選択の加熱ステップを、現像前および露光後のプロセスに組み込むことができる。フォトレジストは電子線によりイメージ化されることができパターンが形成され、パターンが刷り込まれることができる。

30

【0095】

フォトレジストをコーティングおよびイメージングするプロセスは、当業者によく知られており、使用されるフォトレジストの特定の種類のために最適化される。次いで、パターンニングされた基板を、適当なエッチング・チャンバ内でエッチング・ガスまたはガスの混合物でドライ・エッチングして、反射防止被膜または多数の層の反射防止コーティングの露光部分を除去することができるが、この際、残存しているフォトレジストがエッチング・マスクとして機能する。O₂、CF₄、CHF₃、Cl₂、HBr、SO₂、COなどを含むものなど、様々なエッチング・ガスが、有機反射防止コーティングをエッチングするために当分野では知られている。

【0096】

上記で参照された文献はそれぞれ、その全体が、あらゆる目的で、参照により本明細書に組み込まれる。下記の具体的な例では、本発明の組成物を生成および利用する方法の詳細な説明を提供する。しかしながら、これらの例は、本発明の範囲を限定または制限することを何ら意図したものではなく、本発明を実施するために専ら利用しなければならない条件、パラメータまたは値を提供していると解釈すべきではない。

40

【実施例】

【0097】

例

Tokyo Electron Clean Track Act 8をサンプルのコーティングおよびベーク処理に使用した。屈折率値(n)及び減衰係数(k)は、エリプソ

50

メータで測定した。ポリマーの重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) はポリスチレン標準で調整したゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定し、多分散性 (Mw/Mn) をこれらから計算した。

【0098】

薬品

9 - フルオレノンおよび 9 , 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン (BHPF) は TCI America より得たものであり、3 , 11 - DBDX (14 - [1 , 1' - ビフェニル] - 4 - イル - 14 H - ジベンゾ [a , j] キサンテン - 3 , 11 - ジオール) は Mitsubishi Gas Chemical Co . から得たものであり、AZ ArF Thinner および AZ (登録商標) EBR 70 / 30 は AZ Electronic Materials , 70 Meister Ave . , Somerville , NJ から得た。ここに特に示さない限り、他の薬品は Sigma - Aldrich Co . から得られた。

10

【0099】

ガス放出

ベーク処理中における製剤のガス放出は、Quartz Crystal Microbalance を使用して測定した。Quartz 検出器はホットプレート上にセットされ、シリコンウエハはサンプルにより被膜させ、ベーク処理した。ベーク処理の間に、振動数をモニターし、Sauerbrey ' s 式により質量に変換した。製剤を 6 インチのウエハ上において 400 nm の厚さで被膜し、250 で 60 秒間ベーク処理した。20 の被膜されたウエハから集められたガス放出材料の質量を表 2 に示す。

20

【0100】

TGA および元素分析

PGMEA (15 質量%) 中のポリマー溶液のサンプルまたは製剤を 1500 rpm でシリコンウエハ上にスピコートし、上記の条件でベーク処理し、収集物をそぎ落とし、TGA および元素分析のために使用した。

【0101】

ピアホール充填および平滑性実験

パターン化された基板上におけるトポグラフィー的な特徴を充填し、これらの基板を平滑化するための製剤の能力を評価するために、ピア (Via) およびライン (Line) およびスペース (Space) パターンによりパターン化された両方の基板を以下のように評価した：製剤を 600 nm の深さのピアパターンを有するシリコンウエハ上に 250 nm の厚さで被膜し、そして 240 / 60 秒でベーク処理し、または、高さ 100 nm のラインまたはスペースパターンのシリコンウエハ上に 150 nm の厚さで被膜し、そして 240 / 60 秒でベーク処理した。フィルム厚はスピンの速度および製剤の溶媒による希釈により調整した。ピアまたはラインパターンは走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

30

【0102】

ポリマー 1 の合成

9 - フルオレノン、BHPF および 3 , 11 - DBDX のターポリマーの合成

40

9 - フルオレノン (10 g , 0 . 0558 mol)、BHPF (9 . 8 g , 0 . 0279 mol)、3 , 11 - DBDX (13 . 0 g , 0 . 0279 mol) および 125 ml の 1 , 2 - ジクロロエタンを 250 mL の 4 つ首フラスコに窒素下で装入した。溶解していることを確認した後、3 - メルカプトプロピオン酸 (0 . 3 mL , 0 . 0028 mol) およびメタンスルホン酸 (2 . 0 mL) を窒素下で滴下し、100 ° C で 9 時間還流した。反応が完了した後、粘性のある混合物を 300 ml 酢酸エチル中で希釈し、その後、分液漏斗に移し、DI 水により 5 回洗浄し、分離した。水の層が透明になるまで水洗浄を続けた、有機層を 60 ~ 70 で濃縮し、溶媒を除去し残留物を得た。その後、100 ml のテトラヒドロフランを残留物に添加し、1300 ml のヘキサン中に沈殿させてポリマーを単離し、この沈殿をさらに 1 回繰り返して精製され沈殿したポリマーを得て、低圧オ

50

ープン中で80℃で乾燥させた。GPC (Mw 2488, Mw/Mn 1.74); 元素分析 (%C 88.86; %H 4.69)、TGA (8.534質量%損失、400℃)。このポリマーはPGMEAおよびAZ (登録商標) EBR 7030 (少なくとも15質量%)に非常に溶解する。

【0103】

製剤 1 a

例1 (3.00g)中のポリマーおよび17.00gのPGMEAを混合して溶液を調整した。混合を完了した後、溶液を0.02μmフィルタで濾過し溶液耐久試験に使用した。

【0104】

製剤 1 b

例1 (5.2632g)中のポリマー、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジオール](0.5263g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート(2.1053g)の10質量%PGMEA溶液、および32.1053gのPGMEAを混合して溶液を調整した。混合を完了した後、溶液を0.02μmフィルタで濾過しTGA試験に使用した。

【0105】

工程例 1 a

製剤1aを8"シリコンウエハ上にスピコートし、450℃で60秒間ベーク処理し、400nmの厚さのフィルムが得られた。このフィルムをPGMEAにより10秒間処理し、意味のある厚さ損失はなかった。これは架橋剤が不溶性を付与するのに必須でないことを示している。

【0106】

工程例 1 b

製剤 1 bの元素分析

製剤1bを8"シリコンウエハ上にスピコートし、230℃で60秒間ベーク処理した。被膜された材料をウエハ表面からブレードにより剥ぎ取り、元素分析を行った。同様に、製剤を400℃、120秒でベーク処理し、元素分析を行った。この結果を表1に示す。さらに、上記2つの異なる温度でスピコートされベーク処理されたフィルムもまた、PGMEAにより10秒間処理された場合、意味のある厚さ損失を示さなかった。

【0107】

【表 1】

表 1

製剤 1 b	C (%)	H (%)	O (%)
230℃、60秒間のベーク処理	86.22	4.67	9.11
400℃、120秒間のベーク処理	83.03	3.84	13.13

【0108】

製剤 2

ポリマー1 (2.6316g)、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジオール](0.2632g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート(1.0536g)の10質量%PGMEA溶液、および26.0526gのPGMEAを混合して溶液を調整した。混合を完了した後、溶液を0.02μmフィルタで濾過しピアホール充填試験に使用した。

【0109】

製剤 2による工程例 2

製剤2のピアホール充填を上記により試験した。SEM断面によれば、100nmピアホール(1000nm、250nmおよび200nmピッチ)は完全に製剤2により充填され、可視可能なピンホール、空洞および他の欠損は観察されなかった。

【0110】

製剤 3

ポリマー 1 (2 . 6 3 1 6 g)、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラキス (メトキシメチル) - [(1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジオール] (0 . 2 6 3 2 g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート (1 . 0 5 3 6 g) の 1 0 質量 % P G M E A 溶液、および 2 6 . 0 5 2 6 g の P G M E A を混合して溶液を調整した。混合を完了した後、溶液を 0 . 0 2 μ m フィルタで濾過しガス放出試験に使用した。

【 0 1 1 1 】

製剤 3 による工程例 3

製剤 3 のガス放出および元素分析を上記のように行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

比較ポリマー 1 C の合成

9 - フルオレノンおよび 1 , 1 ' - ビ - 2 , 2 ' - ナフトールのコポリマーの合成
9 - フルオレノン (1 0 g , 5 . 6 m m o l)、1 , 1 ' - ビ - 2 , 2 ' - ナフトール (1 5 . 9 g , 1 5 . 9 m o m l) および 1 2 5 m l の 1 , 2 - ジクロロエタンを 3 つ首フラスコに装入し、20 分間加熱し、溶液を作成した。その後、0 . 3 m l の 3 - メルカプトプロピオン酸および 3 . 0 m l のメタンスルホン酸を敵した。加熱および攪拌を還流下で 1 0 時間継続した。反応終了時に、3 0 0 m l 酢酸エチル中を室温で添加し、その後、分液漏斗に移し、水で洗浄した。水の層が透明になるまで水洗浄を数回行った。有機層を減圧下で濃縮し残留物とした。それを 1 0 0 m l のテトラヒドロフラン中に溶解し、1 3 0 0 m l のヘキサン中に流し込沈殿させた。沈殿物を回収し、低下下で乾燥させた。得られたコポリマーを G P C により M w 2 3 7 0、M w / M n 1 . 8 9 と分析した。元素分析は炭素 8 6 . 8 1 %、水素 4 . 5 8 % および酸素 9 . 2 9 % と示した。

【 0 1 1 3 】

このポリマーは、P G M E A または A Z (登録商標) E B R 7 0 / 3 0 に溶解しなかった。

【 0 1 1 4 】

比較ポリマー 2 C の合成

9 - フルオレノンおよび 3 , 1 1 - D B D X のコポリマーの合成
9 - フルオレノンおよび 3 , 1 1 - D B D X の共重合化を合成例 1 の以下の手順で行った。これにより得られたポリマーは以下の特性を有していた、M w 1 2 8 5、M w / M n 1 . 3 2、D S C - T g = 1 8 6 . 4 1 ° C、T G A (1 5 質量 % 損失)。タイプ 1 a および 2 a のモノマーの重合化を示すこの材料の M w は、合成ポリマー例 1 の 9 - フルオレノン、B H P F および 3 , 1 1 - D B D X のターポリマーよりもより低い M w を示し、より高い T G A 損失質量を示す。

【 0 1 1 5 】

比較製剤 2 C

製剤 1 に記載の他の成分の同量および工程を使用して比較ポリマー 2 C を混合して溶液を作成した。濾過された溶液を 1 5 0 0 r p m でスピンコートし m ことされたウエハを 2 5 0 で 6 0 秒間ベーク処理した。ベーク処理中において、高いガス放出を示すクリアな白色の煙が観察された。この煙は、タイプ 1 a、2 a および 3 a のモノマーのターポリマー、例えばポリマー 1 中においては観測されなかった。表 2 は、定性的な資格の観察が量的に測定されたガス放出の量と一致していることを示している。

【 0 1 1 6 】

比較製剤 1 C による比較工程例 1

比較製剤 1 C のガス放出および元素分析は、上記と同様に評価した。その結果を表 2 にまとめた。

【 0 1 1 7 】

比較ポリマー 3 C の合成

アントラセンメタノール、ジビニルベンゼンおよび B H P F のターポリマーの合成
2 0 0 g シクロペンチルメチルエーテル (C P M E) および 7 0 0 g ジエチレングリコールジメチルエーテル (D E G M E) 中に溶解した 4 2 . 5 g (0 . 2 5 m o l) 2 - フ

10

20

30

40

50

エニルフェノール、104.1 g (0.5 mol) 9 - アントラセンメタノール、65.1 g (0.5 mol) ジビニルベンゼンおよび85.6 g (0.25 mol) BHPFからなる溶液を窒素下で作成し、そして当該混合物を、オーバーヘッド機械攪拌器、濃縮器、熱ウオッチ、Dean Starkトラップおよび窒素パーズを備えた3 Lの4つ首フラスコ中で10分間攪拌した。その後、4.5 gのトリフルオロメタンスルホン酸 (triflic acid) (1.5質量%のモノマー) を攪拌混合物に添加し、それをさらに10分間攪拌した。攪拌混合物の温度はその後140 °Cまで上昇させ、3時間加熱した。混合物を冷却し、400 mLのCPMEで洗浄した後、それを分液漏斗に移し、脱イオン水 (DI) 水を2定量 (2 × 400 mL) で洗浄し、ヘキサン中において沈殿させた。当該ポリマーを濾過し、洗浄し、低圧下で乾燥させた。当該ポリマーをTHFで再び溶解し、ヘキサンを使用し再度全てのモノマーとオリゴマーを除去し、ポリマーを単離した。ポリマーの重量平均分子量は1918であり、1.78の多分散性 (Mw/Mn) であった。元素分析によれば炭素88.99%および水素5.89%であり、TGA (26.345%質量欠損、400 °C) であった。合成ポリマー例1の9 - フルオレノン、BHPFおよび3, 11 - DBDXのターポリマー (8.534質量%欠損、400 °C) で観察されたものより、このポリマーの質量欠損は非常に大きかった。

【0118】

比較製剤2C

比較ポリマー3C (8.9123 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス (メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.8912 g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート (3.5649 g) の10質量% PGMEA溶液を、50.1316 gのPGMEAと混合した。成分が溶解した後、溶液を0.02 μmフィルタで濾過した。

【0119】

比較製剤2Cによる比較工程例2

比較製剤2Cのガス放出および元素分析を上記と同様に行った。その結果を表2にまとめた。

【0120】

【表2】

表2

製剤	ポリマー	添加剤	ガス放出	
			250°C/60s	400°C/120s
製剤3	ポリマー1	なし	1.85 μg/cm ²	83.0
製剤4	ポリマー2	3, 11-DBDX (35%)	1.90 μg/cm ²	83.0
製剤8	ポリマー2	3, 11-DBDX (40%)	1.80 μg/cm ²	83.0
比較製剤1C	比較ポリマー2C	なし	3.81 μg/cm ²	—
比較製剤2C	比較ポリマー3C	なし	8.8 μg/cm ²	80.3
比較製剤3C	ポリマー2	BNF (40%)	5.8 μg/cm ²	—

【0121】

ポリマー2の合成

9 - フルオレノン、BHPFおよび3, 11 - DBDXのターポリマーの合成

9 - フルオレノン (10 g, 0.0558 mol)、BHPF (9.8 g, 0.0279 mol)、3, 11 - DBDX (13.0 g, 0.0279 mol) および250 mLのジクロロメタンを250 mLのラスコに窒素下で装入した。溶解していることを確認した後、3 - メルカプトプロピオン酸 (1 g)、トリフルオロメチルスルホン酸 (2.5 mL) を滴下した。混合物を40 °Cで3時間窒素雰囲気下において室温で還流した。反応の後、粘性のある混合物をシクロペンチルメチルエーテル (200 mL) 中で希釈し、その後、分液漏斗に移し、脱イオン水により5回洗浄し、分離した。水の層が透明になるまで

有機層を洗浄した。有機層をヘプタン(1600ml)中に入れ、そして固体を単離した。粗固体(15g)をTHF(38g)に溶解し精製し、ヘプタン-イソプロパノール(1:1, 47g)中に沈殿させ、そして80℃で真空オープン上で乾燥させた。GPC(Mw1899, Mw/Mn1.29); 元素分析(%C88.56; %H4.32)。

【0122】

ポリマー3の合成

9-フルオレノン、BHPFおよび3,11-DBDXのターポリマーの合成

9-フルオレノン(10g, 0.0558mol)、BHPF(9.8g, 0.0279mol)、3,11-DBDX(13.0g, 0.0279mol)および125mlのジクロロメタンを250mlのラスコに窒素導入下で装入した。溶解していることを確認した後、3-メルカプトプロピオン酸(1g)、トリフルオロメチルスルホン酸(2.5ml)を滴下した。混合物を40℃で3時間窒素雰囲気下において室温で還流した。反応の後、粘性のある混合物をジクロロメタン(50ml)およびシクロペンチルメチルエーテル(50ml)中で希釈し、その後、分液漏斗に移し、脱イオン水により5回洗浄し、分離した。水の層が透明になるまで有機層を洗浄した。有機層をヘプタン(1400ml)中に入れ、そして固体を単離した。粗固体(2g)をTHF(10g)に溶解し精製し、ヘプタン-イソプロパノール-脱イオン水(1:1, 20g)中に沈殿させ、そして80℃で真空オープン上で乾燥させた。GPC(Mw2537, Mw/Mn1.42); 元素分析(%C88.38; %H4.28)。

【0123】

当該ポリマー2および3はPGMEAおよびAZ(登録商標)EBR7030(少なくとも15質量%)に非常に溶解する。さらに、これらのポリマーは、製剤例1bのように製剤化された場合、ポリマー1により製剤例1bで観察されるように、低いガス放出を与えかつ良好なピアホール充填特性を有する。当該ポリマー1、2および3は、さらに、構造1a(3,11-DBDX)を添加剤として加えることによっても評価される。この添加剤は、工程例5に示されるようにこれらの製剤(製剤7~11)の結果のように平滑性を改善する。

【0124】

製剤4

合成例2に加えられた3,11-DBDXからのポリマー

ポリマー2(1.026g)、3,11-DBDX(0.553g)、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール](0.158g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート(0.632g)の10質量%PGMEA溶液および15.63gのPGMEAを混合して溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を0.02μmフィルタで濾過した。

【0125】

製剤5

合成例3に加えられた3,11-DBDXからのポリマー

ポリマー2(1.026g)、3,11-DBDX(0.553g)、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール](0.158g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート(0.632g)の10質量%AZArF溶剤溶液を15.63gのAZ(登録商標)ArF溶剤と混合し溶解させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を0.02μmフィルタで濾過した。

【0126】

製剤例1、5、6、10および11の光学パラメータを表3に示す。

【0127】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

製剤#	ベーク処理条件	n@193nm	k@193nm
1	400°C/120秒	1.379	0.572
5	400°C/120秒	1.396	0.540
6	400°C/120秒	1.386	0.538
10	400°C/120秒	1.389	0.533
11	400°C/120秒	1.389	0.528

【0128】

製剤 7

合成例 2 に加えられた 3, 11 - DBDX からのポリマー

ポリマー 2 (1.074 g)、3, 11 - DBDX (0.461 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス(メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.153 g)、トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート (0.615 g) の AZArF 溶剤溶液を 47.69 g の AZ (登録商標) ArF 溶剤と混合し溶解させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を 0.02 μm フィルタで濾過した。

【0129】

製剤 8

加えられた 3, 11 - DBDX からのポリマー

ポリマー 2 (0.921 g)、3, 11 - DBDX (0.614 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス(メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.153 g)、10 質量% トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート (0.615 g) の AZArF 溶剤溶液を、47.69 g の AZ (登録商標) ArF 溶剤と混合し混合させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を 0.02 μm フィルタで濾過した。

【0130】

製剤 9

ポリマー 2 (0.768 g)、3, 11 - DBDX (0.768 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス(メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.153 g)、10 質量% トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート 70/30 (0.615 g) の AZArF 溶剤溶液および 47.69 g の AZ (登録商標) ArF 溶剤を混合させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を 0.02 μm フィルタで濾過した。

【0131】

製剤 10

合成例 2 に加えられた 3, 11 - DBDX からのポリマー

ポリマー 2 (0.614 g)、3, 11 - DBDX (0.921 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス(メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.153 g)、10 質量% トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート 70/30 (0.615 g) の AZArF 溶剤溶液および 47.69 g の AZ (登録商標) ArF 溶剤を混合させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を 0.02 μm フィルタで濾過した。

【0132】

製剤 11

合成例 2 に加えられた 3, 11 - DBDX からのポリマー

ポリマー 2 (0.461 g)、3, 11 - DBDX (1.074 g)、3, 3', 5, 5' - テトラキス(メトキシメチル) - [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール] (0.153 g)、10 質量% トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート (0.615 g) の AZArF 溶剤溶液および 47.69 g の AZ (登録商標) ArF 溶剤を混合させて溶液を作成した。混合が完了した後、溶液を 0.02 μm フィルタで濾

10

20

30

40

50

過した。

【0133】

比較製剤3C

合成例2に加えられたBNFからのポリマー

ポリマー2(0.921g)、ビスナフトールフルオレン(0.614g)、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール](0.153g)、10質量%AZArF溶剤溶液 of トリエチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート(0.615g)のAZArF溶剤溶液と47.69gのAZ(登録商標)ArF溶剤を混合したものを混合することで溶液が作成された。

【0134】

工程例4

製剤4~6によるピアホール充填

製剤4~6のピアホール充填を上記により試験した。SEM断面によれば、100nmピアホール(100nm、250nmおよび200nmピッチ)は完全に製剤4、5、および6により充填され、可視可能なピンホール、空洞および他の欠損は観察されなかった。

【0135】

工程例5

製剤3、7~11の平滑化を上記のとおり試験した。SEM断面によれば、55nmL(ピッチ110nm、165nm、220nm)が製剤により完全に充填されラインが平滑化されていた。ピンホール、空洞および他の欠損は観察されなかった。3,11-DBDXなしの製剤3よりも3,11-DBDXを伴う製剤7、8、9、10および11の方が、より良い平滑性を示した。

【0136】

例に基づく予測外の結果のまとめ

式1aのモノマーを使用せず、構造2aのモノマーおよびビスナフトールのみを使用した比較ポリマー1Cは、従来のスピンキャスト溶媒に全体的に不要であることが見いだされた。これはターポリマーの予測できない特性として示され、すなわち、構造1aのモノマーを構造2aおよび3aのモノマーと共重合させた場合、予測できなかったことに溶解性が高くなり、一方では9-フルオレノン、BHPFおよび3,11-DBDXのターポリマー(ポリマー例1、2および3)により製造された製剤に見られるように、高炭素含量、良好な反射防止特性、老巧なピアホール充填、および低ガス放出などの他の好ましい特性を保持していた。これらのターポリマーは、架橋反射防止コーティングにおいて処方され、193nmにおいて適切なnおよびk値を有し、良好な反射防止膜性能を付与する。構造1a、2aおよび3aのモノマーの新規のターポリマーの予測できないカップリング特性の他の証明としては、比較ポリマー2Cに基づく製剤の特性により示されている。この例によれば、構造1aのモノマー(例えば、3,11-DBDX)および3aのモノマー(例えば、BHPF)を構造2aのモノマーなしに共重合した場合、反応は低分子量ポリマーのみを生じ、表2に示すように良くないガス放出を示す。

【0137】

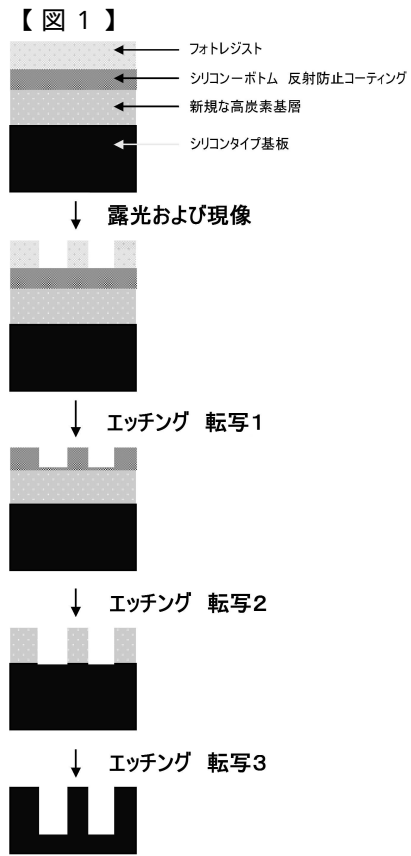
構造1a、2aおよび3aのターポリマー(例えば、製剤4~11)含む架橋製剤に、例えば3,11-DBDXなどの構造1aのモノマーを添加することにより、これらは、低いガス放出を維持しつつ、良好なピアホール充填および平滑化特性を示した。構造1aのような低分子量の使用はベーク処理を適用した後の間中、ガス放出が増加することが予測されるところ、この低ガス放出は予測外であった。

10

20

30

40



3層のイメージングプロセス

フロントページの続き

- (72)発明者 ラーマン・エム・ダリル
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822、フレミントン、コンコード・リッジ・ロード、62
- (72)発明者 工藤 隆範
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07921、ベッドミンスター、リード・レーン、202
- (72)発明者 ディオセズ・アルバート・ディー
アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア州 18902、ドイレストاون、リンカー・サークル、5421
- (72)発明者 マッケンジー・ダグラス
アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア州 18045、イーストン、ダンベリー・ドライブ、4003
- (72)発明者 アニャディグヴ・クレメント
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08859、パーリン、セナ・ドライブ、11
- (72)発明者 パドマナバン・ミュニラスナ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、デュモン・コート、1
- (72)発明者 ミューレン・セイレム・ケイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07932、フローラム・パーク、パーチ・レーン、11

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開2012-001687(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0322010(US,A1)
国際公開第2013/024779(WO,A1)
特表2010-529499(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18
CAplus/REGISTRY(STN)