



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105579909 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201480052938.6

(22)申请日 2014.09.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105579909 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据
2013-201830 2013.09.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/075095 2014.09.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/046149 JA 2015.04.02

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 西田登喜雄 大西龙慈 藤谷德昌
坂本力丸

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 孙丽梅 段承恩

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

(56)对比文件
JP 特开2010-181453 A, 2010.08.19,
WO 2012/124597 A1, 2012.09.20,
WO 2013/141015 A1, 2013.09.26,
审查员 周峰

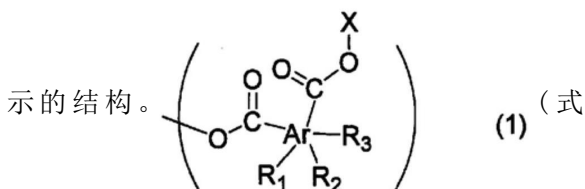
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

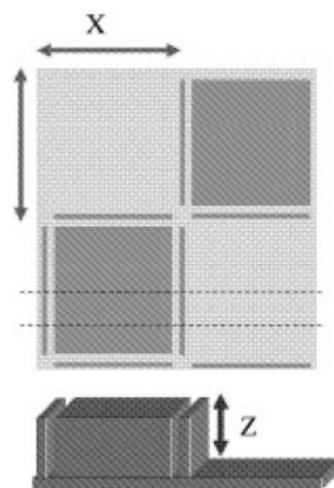
抗蚀剂下层膜形成用组合物和使用其的抗蚀剂图案的形成方法

(57)摘要

本发明的课题是提供新的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。本发明的解决方法是一种光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,包含聚合物、交联剂、促进交联反应的化合物和有机溶剂,所述聚合物在聚合物链的末端具有下述式(1)所表

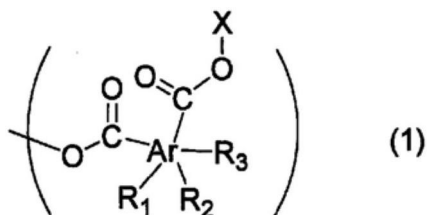


(1)中,R₁、R₂和R₃分别独立地表示氢原子、碳原子数1~13的直链状或支链状的烷基、卤代基或羟基,前述R₁、R₂和R₃中至少1个表示前述烷基,Ar表示苯环、萘环或蒽环,2个羰基分别与前述Ar所表示的环的相邻的2个碳原子结合,X表示可以具有碳原子数1~3的烷氧基作为取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。)



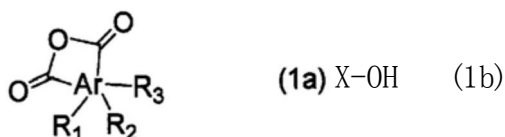
X=13 μm, Z=230nm

1. 一种光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物, 包含聚合物、交联剂、促进交联反应的化合物和有机溶剂, 所述聚合物在聚合物链的末端具有下述式 (1) 所表示的结构, 并且, 所述聚合物的重均分子量是1000~100000,



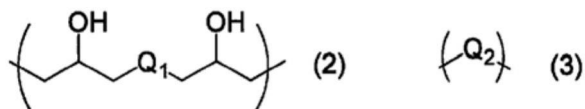
式 (1) 中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~13的直链状或支链状的烷基、卤代基或羟基, 所述 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少1个表示所述烷基, Ar 表示苯环、萘环或蒽环, 2个羰基分别与所述 Ar 所表示的环的相邻的2个碳原子结合, X 表示可以具有碳原子数1~3的烷氧基作为取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。

2. 根据权利要求1所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述聚合物是包含下述式 (1a) 所表示的化合物和下述式 (1b) 所表示的化合物的原料单体的反应生成物,



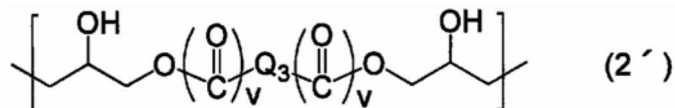
式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 Ar 和 X 与所述式 (1) 中的含义相同。

3. 根据权利要求1或2所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述聚合物具有下述式 (2) 和式 (3) 所表示的结构单元,



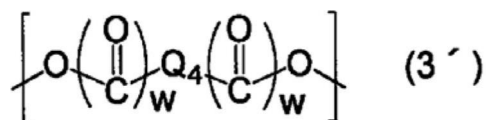
式中, Q_1 和 Q_2 分别独立地表示具有碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基的二价基团、具有脂环式烃基的二价基团、具有芳香环的二价基团或具有包含1~3个氮原子的杂环的二价基团, 所述烃基、所述脂环式烃基、所述芳香环和所述杂环可以具有至少1个取代基。

4. 根据权利要求3所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式 (2) 所表示的结构单元由下述式 (2') 表示,



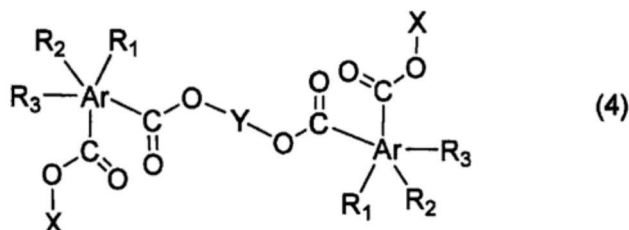
式 (2') 中, Q_3 表示碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基、具有脂环式烃基的二价基团或具有芳香环的二价基团, 所述烃基、所述脂环式烃基和所述芳香环可以具有至少1个取代基, 2个 v 分别独立地表示0或1。

5. 根据权利要求3所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式 (3) 所表示的结构单元由下述式 (3') 表示,



式(3')中, Q_4 表示碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基、脂环式烃基或芳香环,所述烃基、所述脂环式烃基和所述芳香环可以具有至少1个取代基,所述烃基的主链上可以具有1个或2个硫原子,也可以具有双键,2个w分别独立地表示0或1。

6. 根据权利要求3所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述聚合物由下述式(4)表示,



式(4)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、Ar和X与所述式(1)中的含义相同,Y表示具有所述式(2)和所述式(3)所表示的结构单元的聚合物链。

7. 根据权利要求1或2所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述聚合物的重均分子量是1000~10000。

8. 根据权利要求1或2所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述有机溶剂是选自丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯和环己酮中的1种或2种以上的组合。

9. 根据权利要求1或2所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含产酸剂。

10. 一种抗蚀剂图案的形成方法,包括下述工序:将权利要求1~9中任一项所述的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于半导体基板上并烘烤,从而形成厚度1nm~20nm的抗蚀剂下层膜的工序;在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;通过选自KrF准分子激光、ArF准分子激光、极紫外线和电子射线中的放射线对被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂膜被覆的半导体基板进行曝光的工序;以及曝光后通过碱性显影液进行显影的工序。

抗蚀剂下层膜形成用组合物和使用其的抗蚀剂图案的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体成分在有机溶剂中的溶解性优异、且即使在形成薄的膜厚(例如20nm以下)的抗蚀剂下层膜的情况下对基板的涂布性也优异的、光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物、以及使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物的抗蚀剂图案形成方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在半导体装置的制造中,基于使用了抗蚀剂组合物的光刻来进行微细加工。前述微细加工是下述加工法:通过在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂组合物的薄膜,在其上经由描绘有器件的图案的掩模图案来照射紫外线等活性光线,进行显影,将所得的光致抗蚀剂图案作为保护膜而对基板进行蚀刻处理,从而在基板表面形成对应于前述图案的微细凹凸。近年来,半导体器件的高集成度化发展,所使用的活性光线也从i射线(波长365nm)、KrF准分子激光(波长248nm)向ArF准分子激光(波长193nm)短波长化。与此相伴,活性光线来自半导体基板的漫反射、驻波的影响成为大问题。因此,为了解决该问题,广泛研究了在抗蚀剂与半导体基板之间设置防反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating:BARC,底部防反射膜)的方法。该防反射膜也被称为抗蚀剂下层膜。作为相关的防反射膜,从其使用的容易度等出发,正在进行数量众多的关于包含具有吸光部位的聚合物等的有机防反射膜的研究。

[0003] 专利文献1~专利文献3中公开了一种抗蚀剂下层膜(防反射膜),其不与在上层形成的光致抗蚀剂膜混合,在使用ArF准分子激光进行曝光的情况下,可获得所期望的光学参数(k值、n值)、而且可获得所期望的干蚀刻速度。

[0004] 另一方面,采用了作为进一步微细加工技术的EUV(极紫外线的简称,波长13.5nm)曝光的光刻,虽然没有来自基板的反射,但是与图案微细化相伴的抗蚀剂图案侧壁的粗糙成为问题。因此,正在进行众多关于用于形成矩形性高的抗蚀剂图案形状的抗蚀剂下层膜的研究。作为形成EUV、X射线、电子射线等高能射线曝光用抗蚀剂下层膜的材料,公开了排气的产生降低了的抗蚀剂下层膜形成用组合物(专利文献4)。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2005/098542号

[0008] 专利文献2:国际公开第2009/096340号

[0009] 专利文献3:国际公开第2009/104685号

[0010] 专利文献4:国际公开第2010/061774号

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 作为抗蚀剂下层膜所要求的特性,可举出例如,不引起与在上层形成的抗蚀剂膜

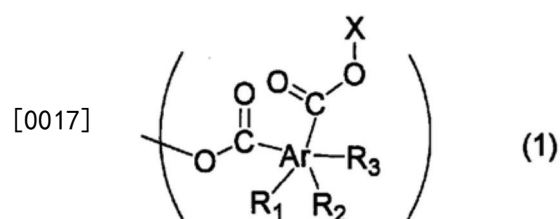
的混合(不溶于抗蚀剂溶剂)、具有与抗蚀剂膜相比大的干蚀刻速度。

[0013] 在伴随EUV曝光的光刻的情况下,所形成的图案线宽度变为32nm以下,EUV曝光用的抗蚀剂下层膜可以比以往膜厚薄地形成而被使用。在形成这样的薄膜时,由于基板表面、所使用的聚合物等的影响,针孔、凝集等容易发生,难以形成没有缺陷的均匀的膜。

[0014] 本发明的目的在于,通过解决上述问题,获得能够形成所期望的抗蚀剂图案、用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明的第1方式是一种光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,包含聚合物、交联剂、促进交联反应的化合物和有机溶剂,所述聚合物在聚合物链的末端具有下述式(1)所表示的结构,



[0018] (式(1)中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~13的直链状或支链状的烷基、卤代基或羟基,前述 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少1个表示前述烷基,Ar表示苯环、萘环或蒽环,2个羰基分别与前述Ar所表示的环的相邻的2个碳原子结合,X表示可以具有碳原子数1~3的烷氧基作为取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。)

[0019] 本发明的第2方式是一种抗蚀剂图案的形成方法,包括下述工序:将本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于半导体基板上并烘烤,从而形成厚度1nm~20nm的抗蚀剂下层膜的工序;在前述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;通过选自KrF准分子激光、ArF准分子激光、极紫外线(EUV)和电子射线中的放射线对被前述抗蚀剂下层膜和前述抗蚀剂膜被覆的半导体基板进行曝光的工序;以及曝光后通过碱性显影液进行显影的工序。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,是以该抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的聚合物的末端被前述式(1)所表示的结构封端(capping)为特征的组合物,是含有该聚合物、交联剂、促进交联反应的化合物、以及有机溶剂的组合物。通过采取这样的构成,聚合物在有机溶剂中的溶解性提高,因此本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的涂布性能提高、能够形成没有缺陷的均匀的膜厚为20nm以下的抗蚀剂下层膜。

附图说明

[0022] 图1是表示在涂布性试验中使用的、形成有正方形的图案的基板的上面和截面的图。

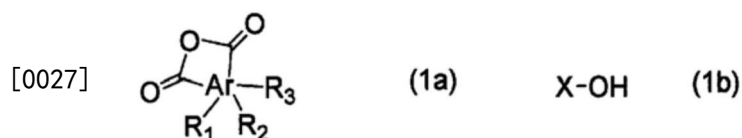
[0023] 图2是表示在涂布性试验中使用的、形成有十字形的图案的基板的上面和截面的图。

具体实施方式

[0024] [聚合物]

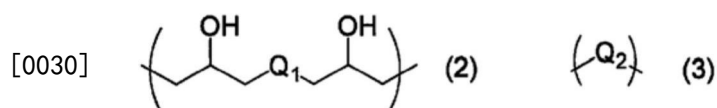
[0025] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的聚合物,在聚合物链的末端具有前述式(1)所表示的结构。该式(1)中, R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少1个表示碳原子数1~13的直链状或支链状的烷基。作为该烷基,可举出例如,叔丁基、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基,本发明中优选叔丁基。前述式(1)中,作为表示X的烷基,可举出例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、戊基和己基,作为取代基的烷氧基,可举出例如,甲氧基、乙氧基和丙氧基。进而,在前述式(1)的 R_1 、 R_2 和 R_3 中的1个或2个表示卤代基的情况下,作为该卤代基,可举出例如,氯基、氟基、溴基和碘基。

[0026] 在聚合物链的末端具有上述式(1)所表示的结构的聚合物是包含下述式(1a)所表示的化合物和下述式(1b)所表示的化合物的原料单体的反应生成物。



[0028] 式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、Ar和X与前述式(1)中的含义相同。

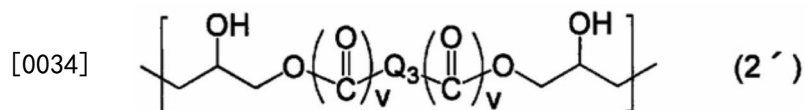
[0029] 而且,上述聚合物具有例如下述式(2)和式(3)所表示的结构单元。



[0031] (式中, Q_1 和 Q_2 分别独立地表示具有碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基的二价基团、具有脂环式烃基的二价基团、具有芳香环的二价基团或具有包含1~3个氮原子的杂环的二价基团,前述烃基、前述脂环式烃基、前述芳香环和前述杂环可以具有至少1个取代基。)

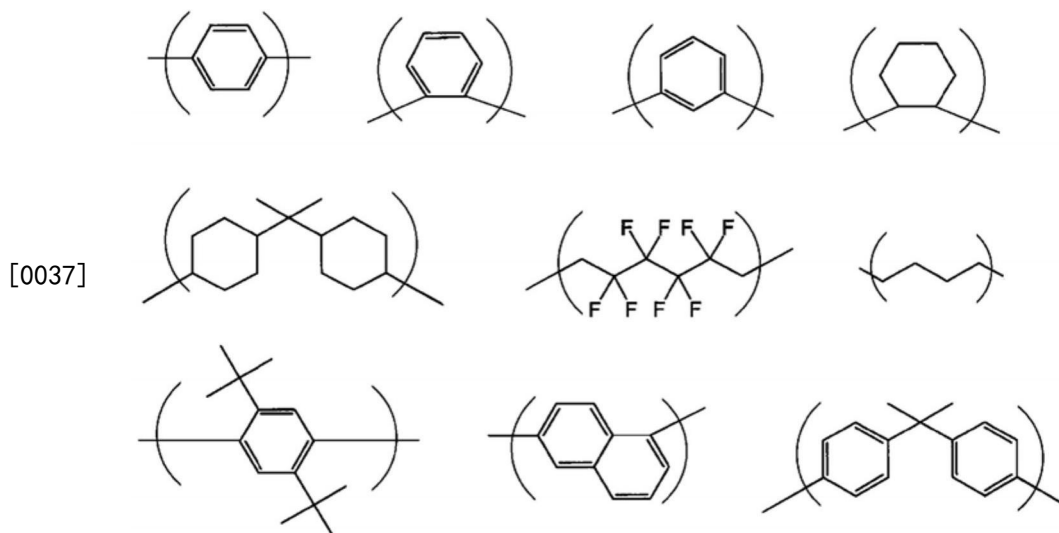
[0032] 在这种情况下,用于获得上述聚合物的原料单体中包含上述式(1a)所表示的化合物和上述式(1b)所表示的化合物、以及形成上述式(2)所表示的结构单元的单体、和形成上述式(3)所表示的结构单元的单体。

[0033] 上述式(2)所表示的结构单元例如由下述式(2')表示。

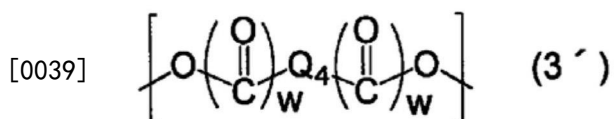


[0035] (式(2')中, Q_3 表示碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基、具有脂环式烃基的二价基团或具有芳香环的二价基团,前述烃基、前述脂环式烃基和前述芳香环可以具有至少1个取代基,2个v分别独立地表示0或1。)

[0036] 前述 Q_3 表示例如,下述式所表示的基团。

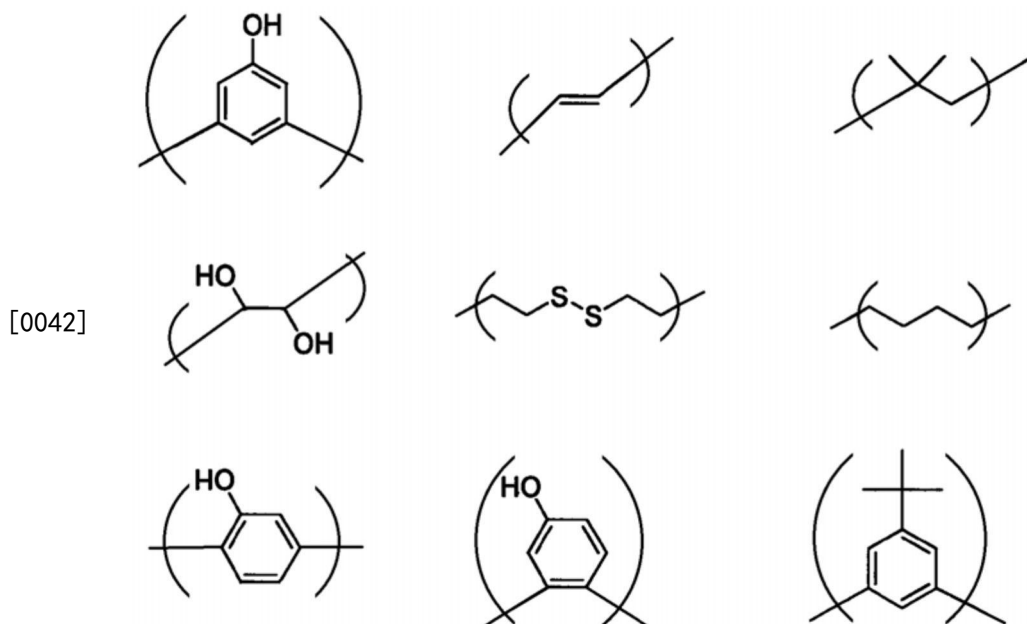


[0038] 进而,上述式(3)所表示的结构单元,例如由下述式(3')表示。



[0040] (式(3'))中, Q_4 表示碳原子数1~13的直链状或支链状的烃基、脂环式 烃基或芳香环,前述烃基、前述脂环式烃基和前述芳香环可以具有至少1 个取代基,前述烃基的主链上可以具有1个或2个硫原子,也可以具有双 键,2个w分别独立地表示0或1。)

[0041] 前述 Q_4 表示例如,下述式所表示的基团。

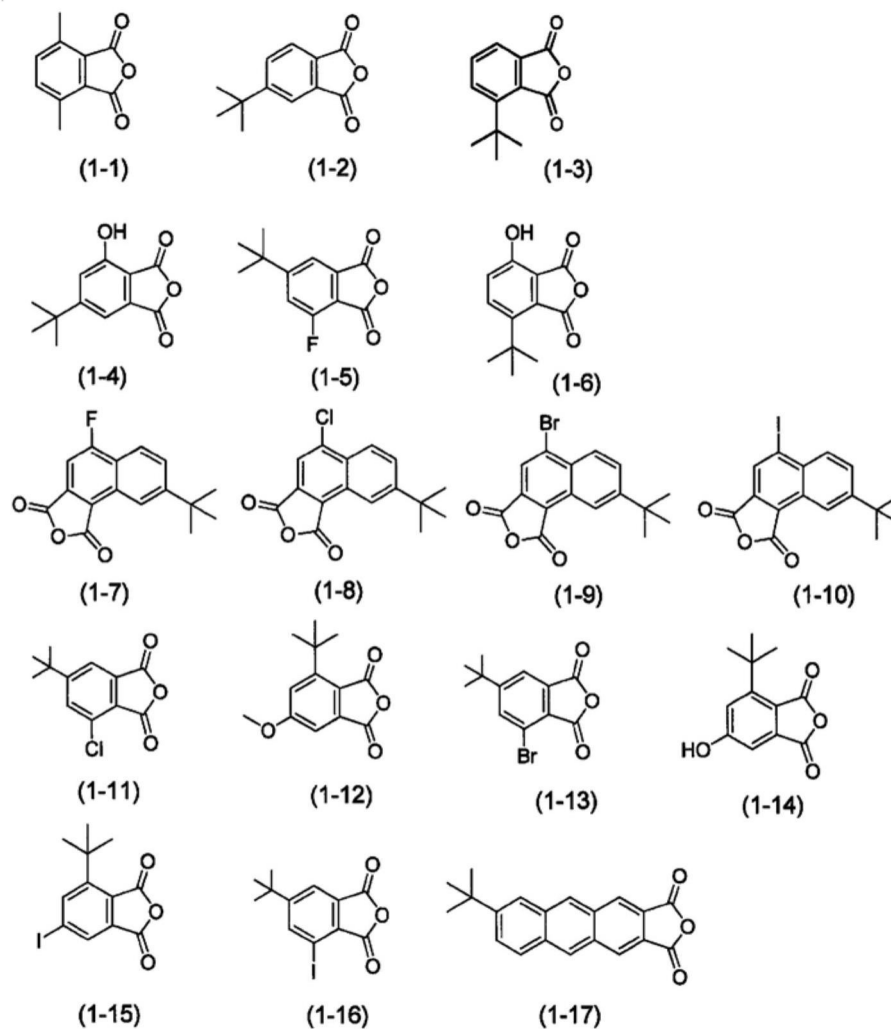


[0043] 作为上述烃基的取代基,可举出例如,羟基、氟基。作为上述脂环式 烃基、上述芳香环和上述杂环的取代基,可举出例如,甲基、乙基、叔丁 基、烯丙基、羟基、氟基。作为该脂环式烃基,可举出例如,环亚丁基、环亚戊基、环亚己基。作为上述芳香环,可举出例如、苯、萘、蒽。作为 上述杂环,可举出例如,三嗪三酮、嘧啶三酮、咪唑烷二酮、咪唑烷酮、吡啶酮。

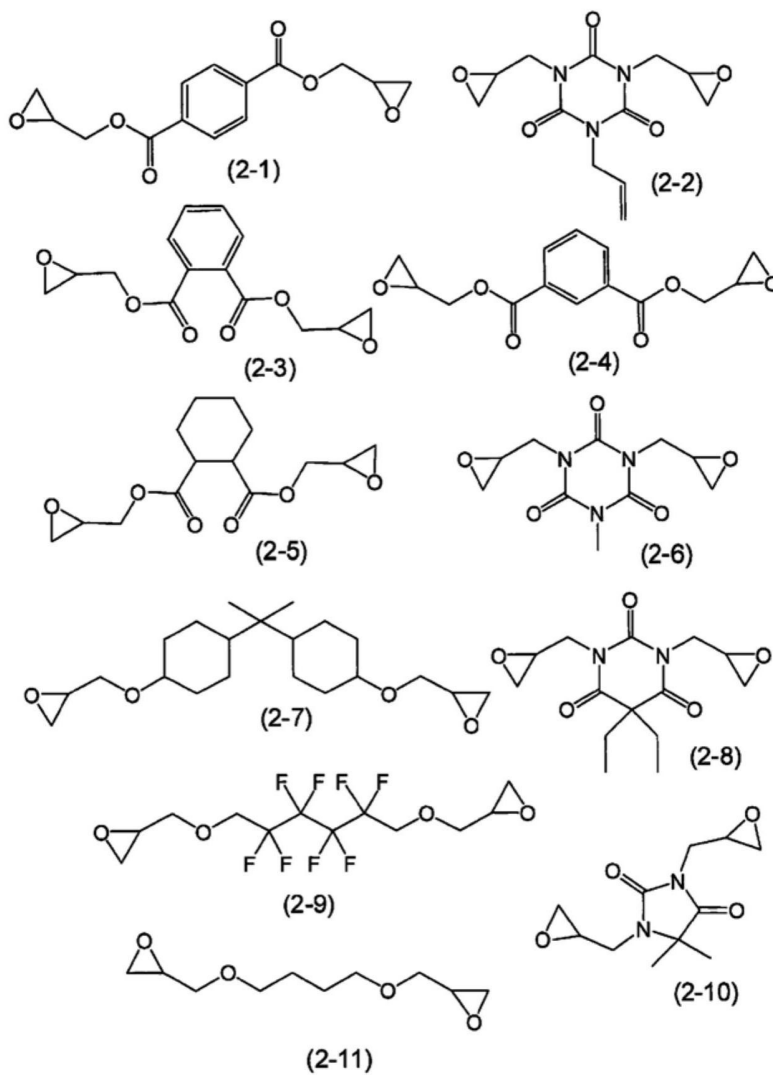
[0044] 作为前述式(1a)所表示的化合物,可举出例如,下述式(1-1)~式(1-17) 所表示的化合物。作为前述式(1b)所表示的化合物,可举出例如,丙二醇 单甲基醚、4-甲基-2-戊

醇,但不限于这些化合物。

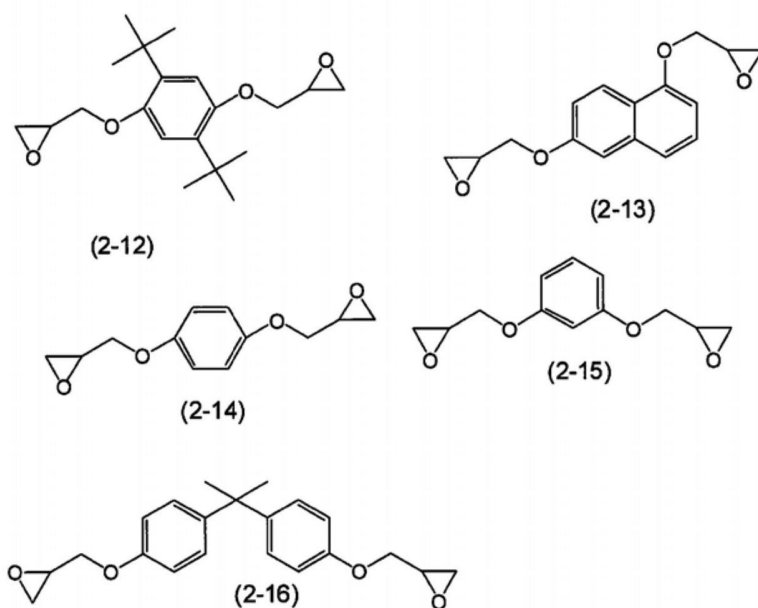
[0045]



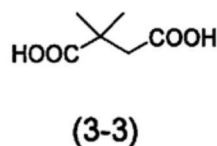
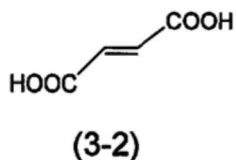
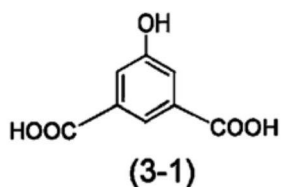
[0046] 作为形成前述式 (2) 所表示的结构单元的单体,可举出例如,下述式 (2-1) ~ 式 (2-16) 所表示的、具有2个环氧基的化合物。



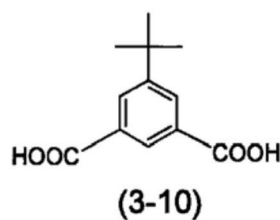
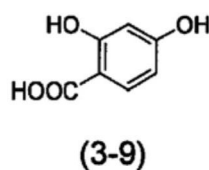
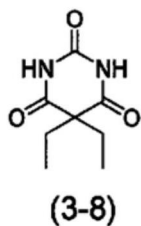
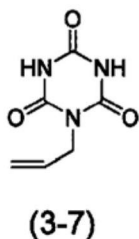
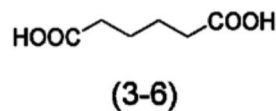
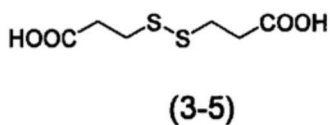
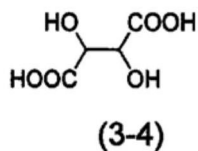
[0047]



[0048] 作为形成前述式 (3) 所表示的结构单元的单体, 可举出例如, 下述式 (3-1) ~ 式 (3-10) 所表示的化合物。

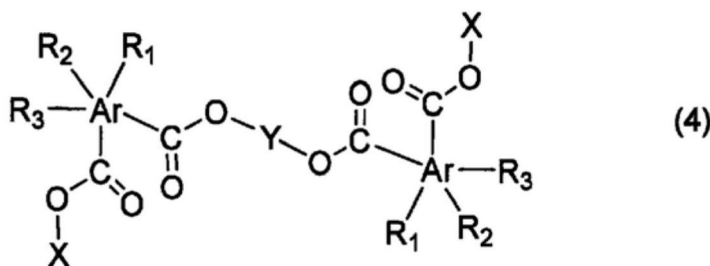


[0049]



[0050] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的聚合物,例如由下述式(4)表示。

[0051]



[0052] (式(4)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、Ar和X与前述式(1)中的含义相同,Y表示具有前述式(2)和前述式(3)所表示的结构单元的聚合物链。)

[0053] 上述式(4)表示上述聚合物链的末端被前述式(1)所表示的结构封端。

[0054] 为了获得上述式(4)所表示的聚合物所必要的原料单体中,如果使形成式(2)和式(3)所表示的结构单元的单体的总计为100质量%,则前述式(1a)所表示的化合物和前述式(1b)所表示的化合物例如1质量%~30质量%(单体的投料比换算),优选为2质量%~20质量%。

[0055] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的聚合物可以是无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、接枝共聚物中的任一种。作为聚合物的聚合方法,可以是溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合、块状聚合等各种方法,可以使用适当的聚合催化剂等。

[0056] 作为聚合方法的一个例子,可以在有机溶剂中,对形成前述式(2)所表示的结构单元的单体和形成式(3)所表示的结构单元的单体添加形成前述式(1)所表示的结构的单体和聚合催化剂,进行加热聚合来合成。这里使用的有机溶剂可以从后述的作为本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的有机溶剂的优选例示中进行适当选择。作为该聚合催化剂,可举出例如,苄基三乙基氯化铵、乙基三苯基溴化磷,可以加热到例如50~160℃、优选为70℃~130℃来聚合。作为反应时间,例如为1小时~50小时,优选为2小时

~12小时。

[0057] 上述聚合物的重均分子量,例如为1000~100000,优选为1000~10000。如果该重均分子量的值过高,则本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的涂布性恶化。如果使本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物为100质量%,则该组合物中包含的上述聚合物为例如0.01质量%~3质量%,优选为0.1质量%~2质量%。

[0058] [交联剂]

[0059] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物还包含交联剂。作为该交联剂,无特别限制,但优选使用具有至少二个交联形成取代基(例如,羟甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基)的含氮化合物。

[0060] 作为上述交联剂,可举出例如,六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯并胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲、1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲。对于本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的上述交联剂,如果使该组合物中的聚合物为100质量%,则其为例如1质量%~100质量%,优选为10质量%~50质量%。这些交联剂虽然有时引起基于自缩合的交联反应,但是可以与前述聚合物发生交联反应,特别是与作为与交联剂反应而形成交联的结构单元的式(2)和式(3)所表示的结构单元中的交联官能团(羟基)发生交联反应。

[0061] [促进交联反应的化合物]

[0062] 为了促进交联反应,本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物还包含促进交联反应的化合物。作为那样的化合物,可举出例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶~~鎓~~对甲苯磺酸盐、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸等磺酸化合物和羧酸化合物。这些促进交联反应的化合物可以仅使用一种,此外,可以组合二种以上使用。对于本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的上述促进交联反应的化合物,如果使该组合物中的聚合物为100质量%,则其为例如0.1质量%~25质量%,优选为1质量%~10质量%。

[0063] [有机溶剂]

[0064] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物还包含有机溶剂。作为本发明中使用的有机溶剂,只要能够溶解前述的聚合物就不特别限制,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、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、1-甲氧基-2-丁醇、2-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-羟基异丁酸甲酯、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。这些有机溶剂可以以单独、或者2种以上的组合的形式使用。

[0065] 上述有机溶剂中,优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯和环己酮。对于本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物中包含的上述有机溶剂,如果使该组合物为100质量%,则其为例如90质量%~99.99质量%,

优选为98质量%~99.9质量%。在本说明书中,将从抗蚀剂下层膜形成用组合合物中除去有机溶剂后的成分 表示为固体成分。

[0066] [产酸剂]

[0067] 本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合合物还可以包含产酸剂。作为 那样的产酸剂,可举出例如,双(4-羟基苯基)砒。在本发明的光刻用抗蚀剂 下层膜形成用组合合物包含上述产酸剂的情况下,如果使该组合合物中的聚合 物为100质量%,则包含产酸剂例如0.1质量%~5质量%,优选为0.2质 量%~3质量%。

[0068] [其他添加剂]

[0069] 对于本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合合物,只要不损害本发明 的效果,可以根据需要再进一步包含表面活性剂等各种添加剂。表面活性 剂是为了提高该组合合物对基板的涂布性的添加物。可以使用非离子系表面 活性剂、氟系表面活性剂这样的公知的表面活性剂。

[0070] 作为上述表面活性剂的具体例,可举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚 氧乙烯硬脂基醚、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,聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚 类,聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物类,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 类等非离子系表面活性剂,エフトップ(注册商标)EF301、エフトップ EF303、エフトップEF352(三菱マテリアル电子化成(株)制)、メガファ ック(注册商标)F171、メガファックF173、メガファックR30(DIC(株) 制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム(株)制)、アサヒガ ード(注册商标)AG710、サーフロン(注册商标)S-382、サーフロン SC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロン SC104、サ ーフロンSC105、サーフロンSC106(旭硝子(株)制)等氟系表面活性剂以及 有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)。这些表面活性剂可以单独 添加,此外也可以 以2种以上的组合的形式添加。

[0071] 在本发明的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合合物包含上述表面活性剂的 情况下,如果使该组合合物中的聚合物为100质量%,则包含表面活性剂例 如0.1质量%~5质量%,优选为0.2质量%~3质量%。

[0072] 接下来对本发明的抗蚀剂图案形成方法进行说明。首先,在精密集成 电路元件的制造中使用的基板(例如,被氧化硅膜、氮化硅膜或氮氧化硅 膜被覆的硅晶片等半导体基 板、氮化硅基板、石英基板、玻璃基板(包括无 碱玻璃、低碱玻璃、结晶化玻璃)、形成有ITO 膜的玻璃基板)上通过旋 转器、涂布机等适当的涂布方法来涂布本发明的光刻用抗蚀剂下 层膜形成 用组合合物,然后,利用加热板等加热方法烘烤并固化来制作抗蚀剂下层膜。

[0073] 涂布后,作为烘烤的条件,例如从烘烤温度80℃~250℃、烘烤时间0.3 分钟~60 分钟的范围中进行适当选择,优选为150℃~250℃、0.5分钟~5分 钟。通过在这样的条件 下进行烘烤,交联剂与聚合物的结构单元中的羟基 等交联部位发生反应,形成交联结构。 尤其是通过使本发明的光刻用抗蚀 剂下层膜形成用组合合物中包含的聚合物交联,可以提

高交联聚合物的交联密度。此外,作为抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为 $0.001\mu\text{m}$ (1nm)~ $0.1\mu\text{m}$,优选为 $0.001\mu\text{m}$ ~ $0.02\mu\text{m}$ (20nm),进一步优选为 $0.003\mu\text{m}$ ~ $0.01\mu\text{m}$ 。

[0074] 接着,在所制作的抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜。抗蚀剂膜的形成可以通过一般的方法,即,通过将抗蚀剂溶液涂布在抗蚀剂下层膜上并且烘烤来进行。作为涂布的抗蚀剂溶液,例如,只要是对KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV、电子射线感光的抗蚀剂溶液就无特别限定,可以使用正型、负型中的任一种。作为可以使用的抗蚀剂溶液,可举出例如,住友化学(株)制;商品名PAR710、商品名PAR855、JSR(株)社制;商品名AR2772JN、信越化学工业(株)制;商品名SEPR430、ダウケミカル社(旧 ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ社)制;商品名APEX-X。

[0075] 接着,对于在抗蚀剂下层膜的上层形成的抗蚀剂膜,通过规定的掩模(中间掩模)进行曝光。曝光可以使用例如,KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV。但是,在电子射线曝光的情况下,不需要掩模(中间掩模 Reticle)。此外,曝光后,可以根据需要进行曝光后加热(PEB:Post Exposure Bake)。作为曝光后加热的条件,可以从加热温度 80°C ~ 150°C 、加热时间0.3分钟~60分钟的范围内进行适当选择。

[0076] 曝光后,通过显影、冲洗和干燥而获得良好的抗蚀剂图案。作为抗蚀剂膜的显影液,可以使用碱类的水溶液,例如,氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类的水溶液,乙胺、正丙胺等伯胺类的水溶液,二乙胺、二正丁胺等仲胺类的水溶液,三乙胺、甲基二乙胺等叔胺类的水溶液,二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类的水溶液,四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐的水溶液,吡咯、哌啶等环状胺类的水溶液。进而,还可以向前述碱类的水溶液中添加适当量异丙醇等醇类、非离子系等表面活性剂来使用。其中,优选的显影液是季铵盐的水溶液,进一步优选为四甲基氢氧化铵的水溶液。作为显影的条件,可以从显影温度 5°C ~ 50°C 、显影时间10秒~300秒的范围内进行适当选择。

[0077] 而且,利用干蚀刻除去通过前述工序显影除去了抗蚀剂膜而露出的部分的抗蚀剂下层膜,可以在基板上形成所期望的图案。

[0078] 实施例

[0079] 以下,针对本发明举出合成例和实施例来进行详述,但是本发明不受下述记载任何限定。

[0080] 本说明书的下述合成例1~合成例7所示的重均分子量是基于凝胶渗透色谱法(以下,在本说明书中简称为GPC。)的测定结果。测定中使用東ソー(株)制GPC装置,测定条件如下。此外,本说明书的下述合成例所示的分散度由所测定的重均分子量和数均分子量算出。

[0081] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工(株))

[0082] 柱温: 40°C

[0083] 溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

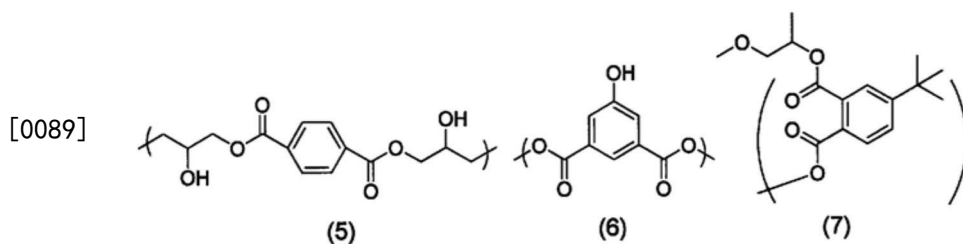
[0084] 流量: 0.6ml/分钟

[0085] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー(株)制)

[0086] 检测器:RI检测器(東ソー(株)制、RI-8020)

[0087] <合成例1>

[0088] 将对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制、商品名:デ ナコール(注册商标)EX711) 5.00g、5-羟基间苯二甲酸(东京化成工业(株) 制) 3.17g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京化成工业(株)制) 0.53g和苄基三乙基 氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到丙二醇单甲基醚35.58g中,使其 溶解。将反应容器进行氮气置换后,在135℃下反应4小时,获得聚合物 溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不产生白浊等,在丙二醇单甲基醚 中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物利用标 准聚苯乙烯换算的重均分子量为5029、分散度为3.04。由本合成例获得的 聚合物具有下述式(5)和式(6)所表示的结构单元,并且在末端具有下述式(7) 所表示的结构。



[0090] <合成例2>

[0091] 将对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制、商品名:デ ナコール(注册商标)EX711) 5.00g、5-羟基间苯二甲酸(东京化成工业(株) 制) 3.17g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京化成工业(株)制) 0.71g和苄基三乙基 氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到丙二醇单甲基醚36.30g中,使其 溶解。将反应容器进行氮气置换后,在135℃下反应4小时,获得聚合物 溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不产生白浊等,在丙二醇单甲基醚 中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物利用标 准聚苯乙烯换算的重均分子量为1639、分散度为2.67。由本合成例获得的 聚合物与由合成例1获得的聚合物同样、具有下述式(5)和式(6)所表示的结 构单元,并且在末端具有下述式(7)所表示的结构。

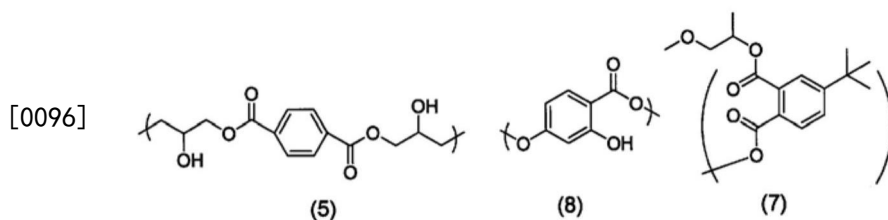
[0092] <合成例3>

[0093] 将对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制、商品名:デ ナコール(注册商标)EX711) 5.00g、5-羟基间苯二甲酸(东京化成工业(株) 制) 3.17g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京化成工业(株)制) 0.80g和苄基三乙基 氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到丙二醇单甲基醚36.65g中,使其 溶解。将反应容器进行氮气置换后,在135℃下反应4小时,获得聚合物 溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不产生白浊等,在丙二醇单甲基醚 中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物利用标 准聚苯乙烯换算的重均分子量为4366、分散度为2.29。由本合成例获得的 聚合物与由合成例1获得的聚合物同样、具有下述式(5)和式(6)所表示的结 构单元,并且在末端具有下述式(7)所表示的结构。

[0094] <合成例4>

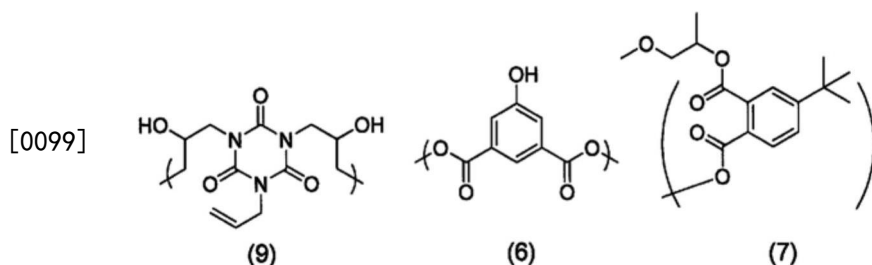
[0095] 将对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制、商品名:デ ナコール(注册商标)EX711) 5.00g、2,4-二羟基苯甲酸(东京化成工业(株) 制) 2.68g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京化成工业(株)制) 0.80g和苄基三乙基 氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到丙二醇单甲基醚34.70g中,使其 溶解。将反应容器进行氮气置换后,在135℃下反应

4小时,获得聚合物 溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不产生白浊等,在丙二醇单甲基醚 中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物利用标 准聚苯乙烯换算的重均分子量为1671、分散度为1.78。由本合成例获得的 聚合物具有下述式(5)和式(8)所表示的结构单元,并且在末端具有下述式(7) 所表示的结构。



[0097] <合成例5>

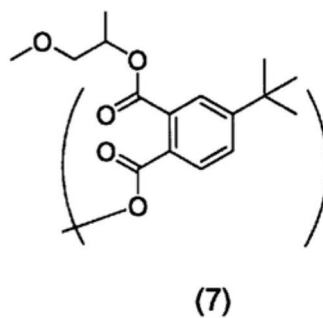
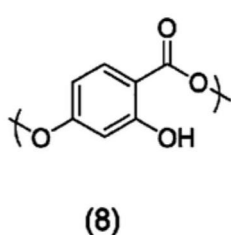
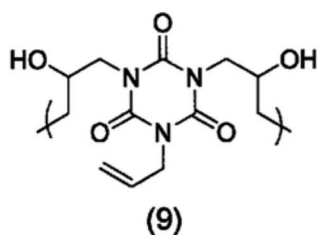
[0098] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制) 5.00g、5- 羟基间苯二甲酸(东京化成工业(株)制) 3.27g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京 化成工业(株)制) 0.82g和苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加 到丙二醇单甲基醚37.18g中,使其溶解。将反应容器进行氮气置换后,在 135℃下反应4小时,获得聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不 产生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了 GPC分析,结 果所得的溶液中的聚合物利用标准聚苯乙烯换算的重均分子量为4319、分 散度为1.92。由本合成例获得的聚合物具有下述式(9)和式(6)所表示的结 构单元,并且在末端具有下述式(7)所表示的结构。



[0100] <合成例6>

[0101] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制) 5.00g、2,4- 二羟基苯甲酸(东京化成工业(株)制) 2.76g、4-叔丁基邻苯二甲酸酐(东京化 成工业(株)制) 0.82g和苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到 丙二醇单甲基醚35.17g中,使其溶解。将反应容器进行氮气置换后,在 135℃下反应4小时,获得聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不 产生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了 GPC分析,结 果所得的溶液中的聚合物利用标准聚苯乙烯换算的重均分子量为1726、分 散度为1.69。由本合成例获得的聚合物具有下述式(9)和式(8)所表示的结 构单元,并且在末端具有下述式(7)所表示的结构。

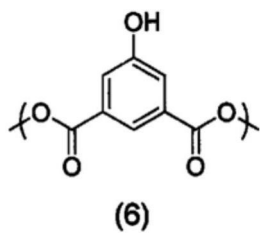
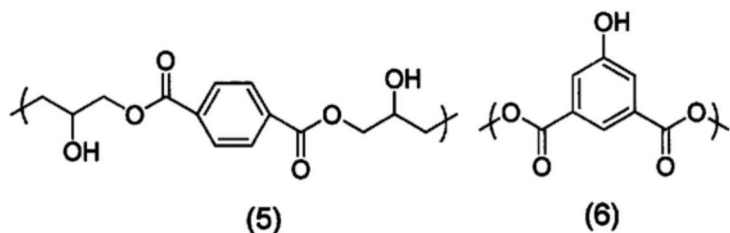
[0102]



[0103] <合成例7>

[0104] 将对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制、商品名:デナコール(注册商标)EX711) 5.00g、5-羟基间苯二甲酸(东京化成工业(株)制) 3.15g和苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.20g添加到丙二醇单甲基醚35.60g中,使其溶解。将反应容器进行氮气置换后,在135℃下反应4小时,获得聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不产生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物利用标准聚苯乙烯换算的重均分子量为15673、分散度为 3.39。由本合成例获得的聚合物具有下述式(5)和式(6)所表示的结构单元,但是该聚合物末端不具有上述式(7)所表示的结构。

[0105]



[0106] (聚合物在PGMEA中的溶解性评价)

[0107] 当使用所得的聚合物来调制光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物时,聚合物在所使用的有机溶剂中的溶解性的提高使该组合物的涂布性提高。因此,使用紫外线可见分光光度计UV-2550((株)岛津制作所制),利用吸光度来评价在简称为PGMEA的丙二醇单甲基醚乙酸酯中的溶解性。所测定的吸光度越低,表示聚合物的溶解性越高。使用了丙二醇单甲基醚乙酸酯/丙二醇单甲基醚=97/3(质量%)的混合溶剂作为参考用。

[0108] 分别将由合成例1~合成例7获得的聚合物溶液调节为固体成分浓度为 0.5质量%的、丙二醇单甲基醚乙酸酯/丙二醇单甲基醚=97/3(质量%)的溶液。将调节后的聚合物溶液分别放入1cm见方的石英池中,测定了波长 550nm的吸光度。将测定结果示于下述表1中。由合成例2~合成例6获得的聚合物对丙二醇单甲基醚乙酸酯显示良好的溶解性。

[0109] [表1]

[0110]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
550nm 的吸光度	0.066	0.003	0.002	0.006	-0.002	-0.001	2.152

[0111] <实施例1>

[0112] 在由上述合成例3获得的、包含聚合物0.31g的聚合物溶液1.75g中混合四甲氧基

甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(旧三井サイテック)(株)制、商品名:POWDERLINK(注册商标)1174)0.078g和5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制)0.0078g,添加丙二醇单甲基醚10.36g和丙二醇单甲基醚乙酸酯27.72g使其溶解。然后,使用孔径0.05 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,作为光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0113] <实施例2>

[0114] 在由上述合成例4获得的、包含聚合物0.24g的聚合物溶液1.40g中混合四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(旧三井サイテック)(株)制、商品名:POWDERLINK(注册商标)1174)0.059g和吡啶鎓对甲苯磺酸盐0.0059g(东京化成工业(株)制),添加丙二醇单甲基醚7.75g和丙二醇单甲基醚乙酸酯20.79g使其溶解。然后,使用孔径0.05 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,作为光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0115] <实施例3>

[0116] 在由上述合成例5获得的、包含聚合物0.24g的聚合物溶液1.35g中混合四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(旧三井サイテック)(株)制、商品名:POWDERLINK(注册商标)1174)0.059g和吡啶鎓对甲苯磺酸盐(东京化成工业(株))制0.0059g,添加丙二醇单甲基醚7.74g和丙二醇单甲基醚乙酸酯20.79g使其溶解。然后,使用孔径0.05 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,作为光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0117] <实施例4>

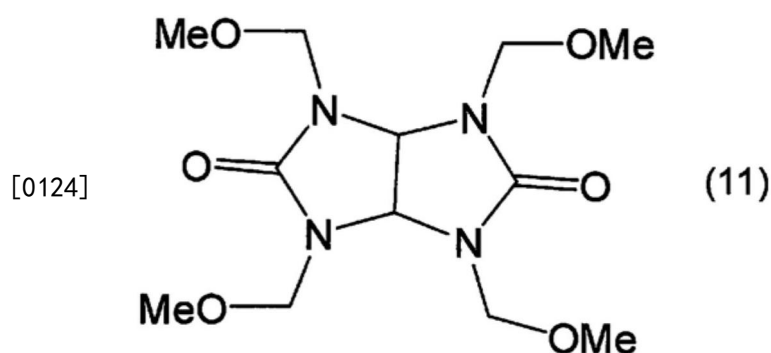
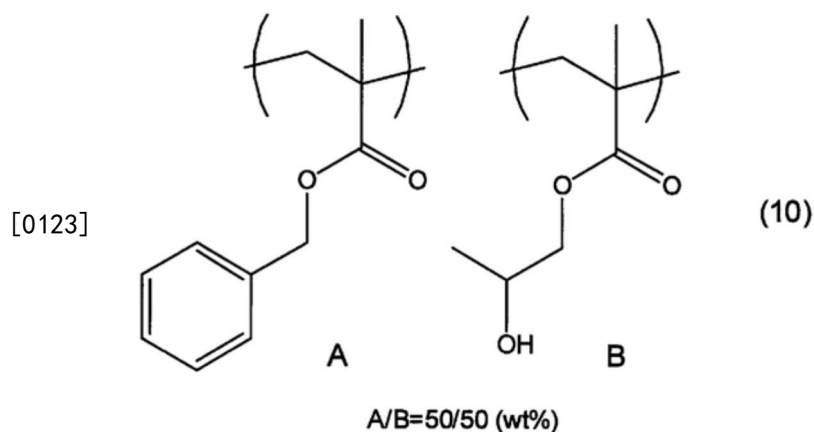
[0118] 在由上述合成例6获得的、包含聚合物0.24g的聚合物溶液1.29g中混合四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(旧三井サイテック)(株)制、商品名:POWDERLINK(注册商标)1174)0.059g和吡啶鎓对甲苯磺酸盐(东京化成工业(株))制0.0059g,添加丙二醇单甲基醚7.80g和丙二醇单甲基醚乙酸酯20.79g使其溶解。然后,使用孔径0.05 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,作为光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0119] <比较例1>

[0120] 在由上述合成例7获得的、包含聚合物0.23g的聚合物溶液1.31g中混合四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(旧三井サイテック)(株)制、商品名:POWDERLINK(注册商标)1174)0.059g和5-磺基水杨酸0.0058g,添加丙二醇单甲基醚21.27g和丙二醇单甲基醚乙酸酯8.91g使其溶解。然后,使用孔径0.05 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,作为光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0121] <比较例2>

[0122] 准备了包含下述式(10)所表示的共聚物作为聚合物、以及包含下述式(11)所表示的交联剂、和吡啶鎓对甲苯磺酸盐作为添加物的抗蚀剂下层膜形成用组合物。



[0125] (对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验)

[0126] 利用旋转器分别在作为半导体基板的硅晶片上涂布实施例1~4、比较例1和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物。将该硅晶片配置在加热板上,在205℃烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.05μm)。将这些抗蚀剂下层膜浸渍在光致抗蚀剂中使用的溶剂乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚中,确认了不溶于那些溶剂。

[0127] (干蚀刻速度的测定)

[0128] 使用旋转器分别在硅晶片上涂布实施例1~4、比较例1和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物。将该硅晶片配置在加热板上,在205℃烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.10μm)。然后,使用日本サイエンティフィック社制、RIEシステムES401测定了干蚀刻速度。

[0129] 同样地,使用旋转器将抗蚀剂溶液(住友化学(株)制、PAR855)涂布在硅晶片上,制成抗蚀剂膜。然后,使用日本サイエンティフィック社制RIEシステムES401测定干蚀刻速度,与由实施例1~4、比较例1和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度进行比较。将其结果示于表2。

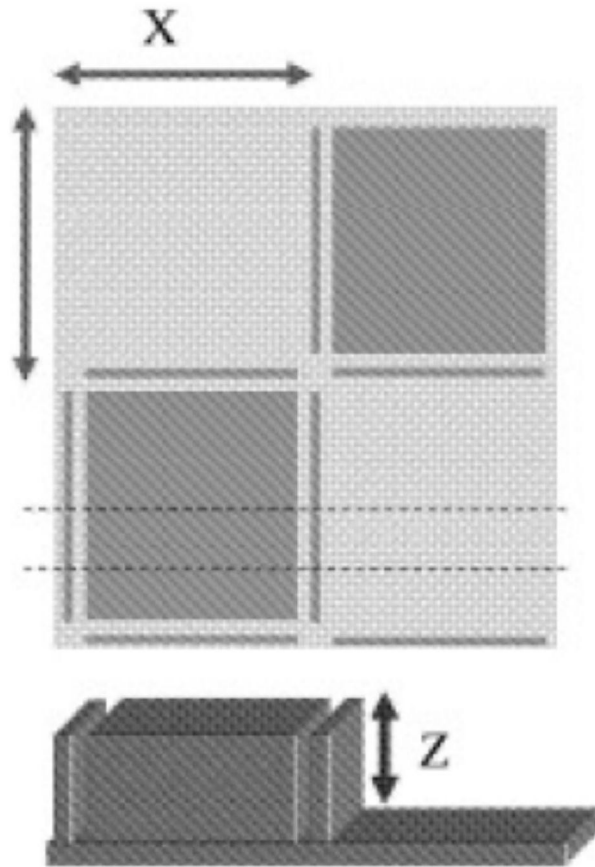
[0130] 在表2中,由实施例1~4、比较例1和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的抗蚀剂下层膜相对于抗蚀剂膜的干蚀刻速度的选择比(抗蚀剂下层膜/抗蚀剂膜)的测定是使用CF₄气体作为蚀刻气体来进行的。与比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的抗蚀剂下层膜相比,由实施例1~4的抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度的选择比的值大。

[0131] [表2]

干蚀刻速度的选择比	
实施例 1	1.4
实施例 2	1.4
[0132] 实施例 3	1.6
实施例 4	1.5
比较例 1	1.4
比较例 2	1.1

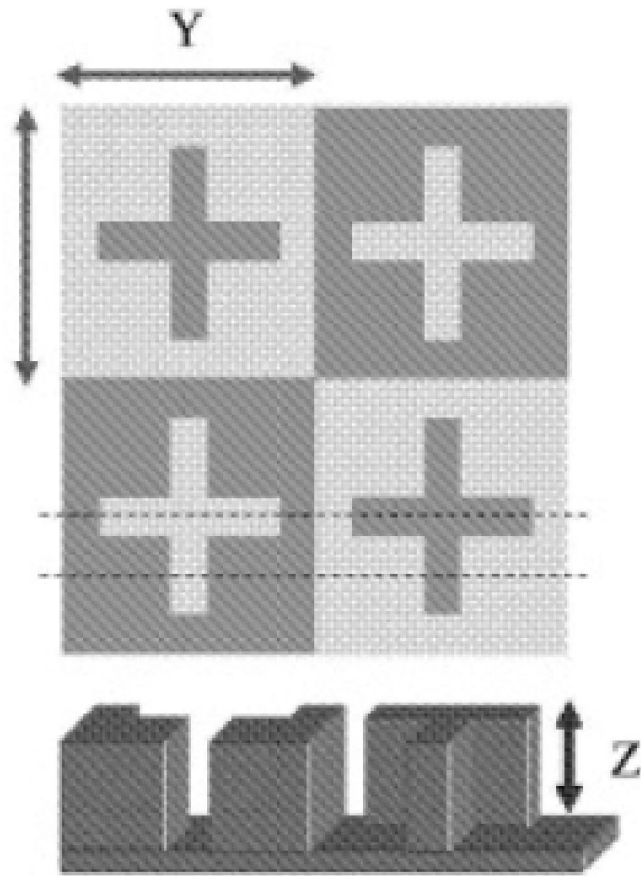
[0133] (薄膜的涂布性试验)

[0134] 分别将由实施例1~4、比较例1调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物以 5nm的膜厚涂布在形成有图1中表示上面和截面的结构的、纵13 μm 、横 13 μm 、高度230nm的正方形的图案、和纵14 μm 、横14 μm 、高度230nm 的十字形的图案的硅晶片基板,利用光学显微镜(オリンパス(株)制、MX61L)的暗场确认涂布性。只有在涂布了实施例1~4的抗蚀剂下层膜形成用组合物的情况下,可以确认良好的涂布性。



$$X=13\ \mu\text{m},\ Z=230\text{nm}$$

图1



$$Y=14\ \mu\text{m},\ Z=230\text{nm}$$

图2