



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108713164 A

(43)申请公布日 2018.10.26

(21)申请号 201780015920.2

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2017.02.23

代理人 段承恩 孙丽梅

(30)优先权数据

2016-045965 2016.03.09 JP

(51)Int.Cl.

G03F 7/11(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 7/09(2006.01)

2018.09.07

G03F 7/20(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 21/027(2006.01)

PCT/JP2017/006882 2017.02.23

C08G 63/58(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08G 63/688(2006.01)

W02017/154600 JA 2017.09.14

(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 绪方裕斗 白井友辉 田村护

岸冈高广

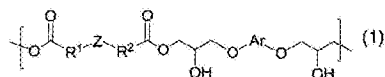
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

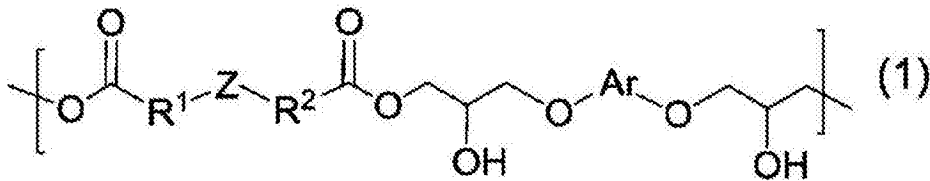
抗蚀剂下层膜形成用组合物及使用了该组合物的抗蚀剂图案的形成方法

(57)摘要

本发明的课题是提供具有大的干蚀刻速度、在曝光时作为防反射膜起作用、并且能够将窄间隙和高长宽比的凹部埋入的新的抗蚀剂下层膜形成用组合物。作为解决手段是一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的共聚物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂。(式中,R¹和R²各自独立地表示碳原子数1~3的亚烷基或单键,Z表示-O-基、-S-基或-S-S-基,Ar表示亚芳基。)



1. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的共聚物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂,



式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示碳原子数1~3的亚烷基或单键, Z 表示-O-基、-S-基或-S-S-基, Ar 表示亚芳基。

2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述亚芳基为亚苯基或亚萘基。

3. 根据权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述交联性化合物为选自具有至少2个结合有羟基甲基或烷氧基甲基的氮原子的含氮化合物、具有至少2个羟基甲基或烷氧基甲基的芳香族化合物、具有至少2个环氧基的化合物、以及具有至少2个封闭异氰酸酯基的化合物中的至少一种化合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其还包含表面活性剂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述共聚物的重均分子量为1000~10,000。

6. 一种方法,其具有下述工序:

在表面具有凹部的基板上,涂布权利要求1~5中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的工序;和

通过将所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进行烘烤,来形成至少将所述凹部内填埋的抗蚀剂下层膜的工序。

7. 根据权利要求6所述的方法,其还具有下述工序:在所述抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂图案的工序。

8. 根据权利要求6所述的方法,所述基板是具有宽度为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.10\mu\text{m}$ 且长宽比为5~10的沟槽的半导体基板。

抗蚀剂下层膜形成用组合物及使用了该组合物的抗蚀剂图案的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成抗蚀剂下层膜的组合物,上述抗蚀剂下层膜具有大的干蚀刻速度,在曝光时作为防反射膜起作用,并且能够埋入窄间隙(space)和高长宽比的凹部。

背景技术

[0002] 例如在半导体元件的制造中,已知:通过包含使用了KrF准分子激光或ArF准分子激光作为光源的曝光工序的光刻技术,在基板上形成微细的抗蚀剂图案。向抗蚀剂图案形成前的抗蚀剂膜入射的KrF准分子激光或ArF准分子激光(入射光)通过在基板表面进行反射,从而使该抗蚀剂膜中产生驻波。已知因为该驻波,不能形成所希望的形状的抗蚀剂图案。为了抑制该驻波的产生,也已知在抗蚀剂膜与基板之间,设置吸收入射光的防反射膜。在该防反射膜设置在上述抗蚀剂膜的下层的情况下,要求具有比该抗蚀剂膜大的干蚀刻速度。

[0003] 下述专利文献1中记载了:使用了在结构单元中具有至少1个硫原子的聚合物的抗蚀剂下层膜形成用组合物。通过使用专利文献1所记载的组合物,可以获得具有比抗蚀剂膜大的干蚀刻速度的抗蚀剂下层膜或防反射膜。另一方面,在半导体元件的制造中,在使用表面具有凹部的基板的情况下,需要能够埋入该基板的凹部的间隙填充材或平坦化膜。然而,专利文献1中,关于凹部的埋入性,没有任何记载和暗示。

[0004] 下述专利文献2中记载了:使用了主链具有三嗪环和硫原子的共聚物的抗蚀剂下层膜形成用组合物。通过使用专利文献2所记载的组合物,可获得下述抗蚀剂下层膜:其具有远比抗蚀剂膜大的干蚀刻速度,不使干蚀刻速度降低地在曝光时作为防反射膜起作用,还能够埋入半导体基板的孔穴(直径 $0.12\mu\text{m}$,深度 $0.4\mu\text{m}$)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2009/096340号

[0008] 专利文献2:国际公开第2015/098525号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

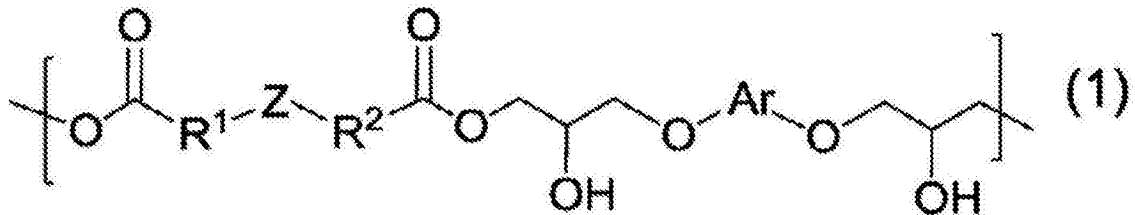
[0010] 在半导体元件的制造中,要求满足下述全部要件的抗蚀剂下层膜:具有大的干蚀刻速度,在曝光时作为防反射膜起作用,能够埋入半导体基板的凹部。然而,在上述凹部为窄间隙和高长宽比的沟槽的情况下,使用以往的抗蚀剂下层膜形成用组合物,不容易将该凹部完全埋入。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明通过提供包含特定的共聚物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂的抗蚀剂下层膜形成用组合物,来解决上述课题。即,本发明的第1方案是一种抗蚀剂下层膜形成用

组合物,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的共聚物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂。

[0013]



[0014] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示碳原子数1~3的亚烷基或单键,Z表示-O-基、-S-基或-S-S-基,Ar表示亚芳基。)

[0015] 在上述 R^1 和 R^2 各自独立地表示单键的情况下,意味着Z所示的-O-基、-S-基或-S-S-基与羰基的碳原子通过单键而结合。

[0016] 上述亚芳基选自例如亚苯基和亚萘基。

[0017] 上述交联性化合物为例如选自具有至少2个结合有羟基甲基或烷氧基甲基的氮原子的含氮化合物、具有至少2个羟基甲基或烷氧基甲基的芳香族化合物、具有至少2个环氧基的化合物、和具有至少2个封闭异氰酸酯基的化合物中的至少一种化合物。

[0018] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物还可以含有表面活性剂。

[0019] 本发明的第2方案是一种方法,其具有下述工序:在表面具有凹部的基板上,涂布本发明的第1方案涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物的工序;和通过将上述抗蚀剂下层膜形成用组合物进行烘烤,来形成至少将上述凹部内填埋的抗蚀剂下层膜的工序。

[0020] 在形成上述抗蚀剂下层膜的工序之后,可以进一步具有在该抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂图案的工序。

[0021] 上述基板为例如具有宽度为 $0.005\mu\text{m}\sim 0.20\mu\text{m}$ 或 $0.01\mu\text{m}\sim 0.10\mu\text{m}$ 且长宽比为1~50或5~10的沟槽的半导体基板。上述长宽比是上述沟槽的深度相对于宽度之比。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含主链具有至少2个醚键和亚芳基的共聚物。通过使用这样的抗蚀剂下层膜形成用组合物,可获得下述抗蚀剂下层膜:其不使干蚀刻速度降低地在曝光时作为防反射膜起作用,在烘烤时产生的升华物量大幅降低,并且能够完全埋入窄间隙和高长宽比的沟槽。

附图说明

[0024] 图1是在使用实施例1的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像。

[0025] 图2是在使用实施例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像。

[0026] 图3是在使用实施例3的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像。

[0027] 图4是在使用实施例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像。

[0028] 图5是在使用实施例5的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像。

[0029] 图6是表示在抗蚀剂下层膜的沟槽的埋入性(填充性)试验中使用的、SiO₂晶片的截面的示意图。

[0030] 图7是用使用实施例1的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

[0031] 图8是用由实施例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

[0032] 图9是用由实施例3的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

[0033] 图10是用由实施例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

[0034] 图11是用由实施例5的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

[0035] 图12是用由比较例1的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

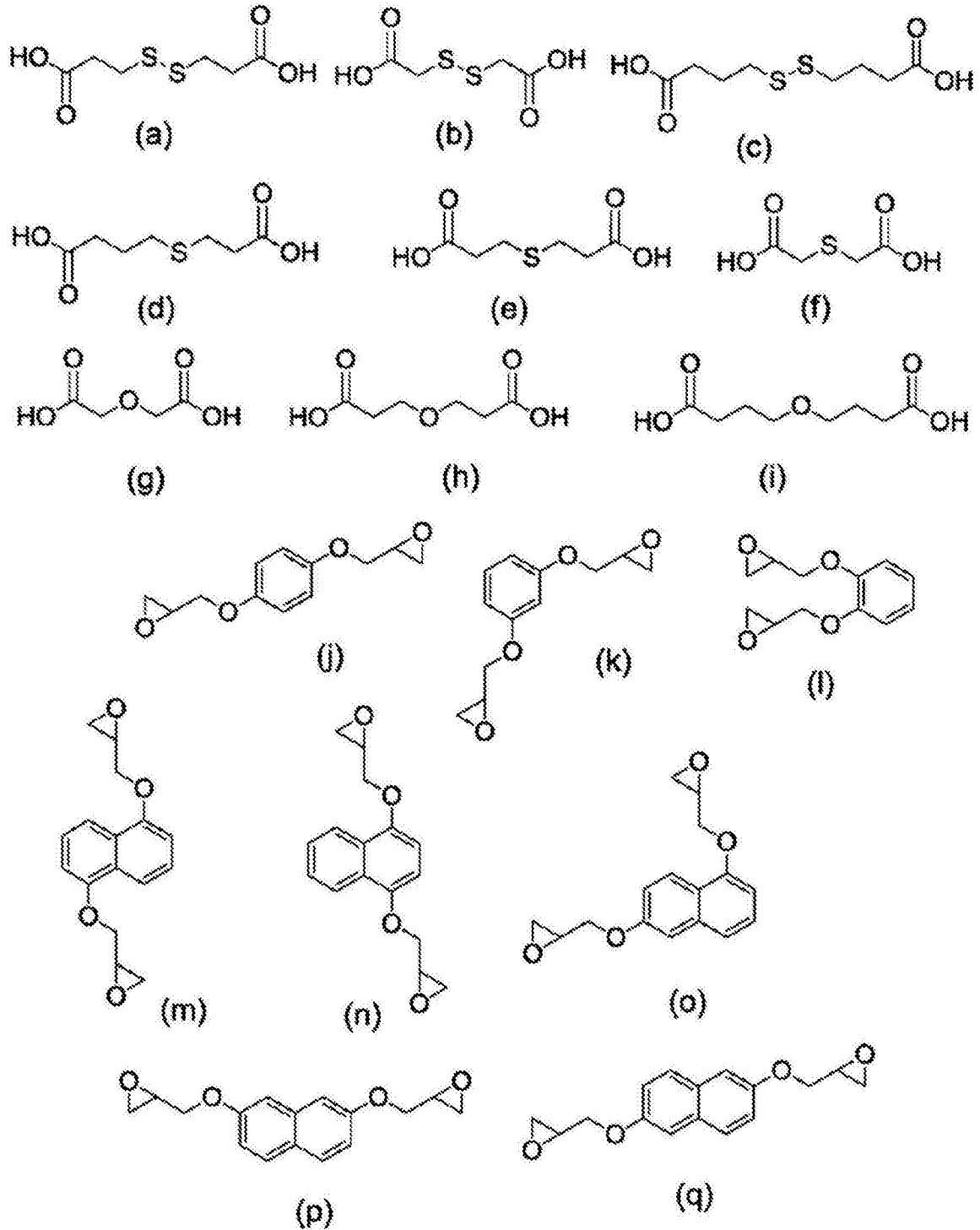
[0036] 图13是用由比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜来填充孔穴内部的、SiO₂晶片的截面SEM图像。

具体实施方式

[0037] 构成本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的共聚物通过使具有-O-基、-S-基或-S-S-基的二羧酸化合物的羧基、与具有亚芳基的二缩水甘油基醚化合物的环氧基发生反应而合成。

[0038] 将上述具有-O-基、-S-基或-S-S-基的二羧酸化合物的具体例示于式(a)~式(i)。进一步,将具有亚芳基的二缩水甘油基醚化合物的具体例示于下述式(j)~式(q)。

[0039]



[0040] 上述共聚物的重均分子量为例如1000~100,000,优选为1000~10,000。如果该共聚物的重均分子量小于1000,则有时耐溶剂性变得不充分。另外,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(以下,在本说明书中简称为GPC。),使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。

[0041] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有交联性化合物。该交联性化合物也称为交联剂。作为该交联性化合物,优选使用具有至少2个交联形成取代基的化合物,可举出例如,具有至少2个羟基甲基、烷氧基甲基等交联形成取代基的、三聚氰胺系化合物、取代脲系化合物或芳香族化合物,具有至少2个环氧基的化合物,和具有至少2个封闭异氰酸酯基的

化合物。作为烷氧基甲基,可举出例如,甲氧基甲基、2-甲氧基乙氧基甲基和丁氧基甲基。作为交联性化合物,更优选使用具有至少2个、例如2~4个结合有羟基甲基或烷氧基甲基的氮原子的含氮化合物。作为该含氮化合物,可举出例如,六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、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)脲和1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲。

[0042] 作为上述具有至少2个羟基甲基或烷氧基甲基的芳香族化合物,可举出例如,1-羟基苯-2,4,6-三甲醇、3,3',5,5'-四(羟基甲基)-4,4'-二羟基联苯(商品名:TML-BP,本州化学工业(株)制)、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双[2-羟基-1,3-苯二甲醇](商品名:TML-BPAF-MF,本州化学工业(株)制)、2,2-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚(商品名:DMOM-PTBP,本州化学工业(株)制)、3,3',5,5'-四甲氧基甲基-4,4'-二羟基联苯(商品名:TMOM-BP,本州化学工业(株)制)、双(2-羟基-3-羟基甲基-5-甲基苯基)甲烷(商品名:DM-BIPC-F,旭有机材工业(株)制)、双(4-羟基-3-羟基甲基-5-甲基苯基)甲烷(商品名:DM-BIOC-F,旭有机材工业(株)制)、5,5'-(1-甲基亚乙基)双(2-羟基-1,3-苯二甲醇)(商品名:TM-BIP-A,旭有机材工业(株)制)。

[0043] 作为上述具有至少2个环氧基的化合物,可举出例如,三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,2-环氧-4-(环氧乙基)环己烷、甘油三缩水甘油基醚、二甘醇二缩水甘油基醚、2,6-二缩水甘油基苯基缩水甘油基醚、1,1,3-三[对(2,3-环氧丙氧基)苯基]丙烷、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油基酯、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基醚、双酚-A-二缩水甘油基醚、(株)ダイセル制的エポリド(注册商标)GT-401、エポリドGT-403、エポリドGT-301、エポリドGT-302、セロキサイド(注册商标)2021、セロキサイド3000、三菱化学(株)制的1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、828、807、152、154、180S75、871、872、日本化药(株)制的EPPN201、EPPN202、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027、ナガセテムテックス(株)制的デナコール(注册商标)EX-252、デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-622、デナコールEX-411、デナコールEX-512、デナコールEX-522、デナコールEX-421、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-321、BASFジャパン(株)制的CY175、CY177、CY179、CY182、CY184、CY192、DIC(株)制的エピクロン200、エピクロン400、エピクロン7015、エピクロン835LV、エピクロン850CRP。

[0044] 作为上述具有至少2个环氧基的化合物,也可以使用聚合物化合物。该聚合物化合物只要是具有至少2个环氧基的聚合物,就可以没有特别限制地使用,可以通过使用了具有环氧基的加聚性单体的加聚,或通过具有羟基的聚合物与表氯醇、缩水甘油基甲苯磺酸酯等具有环氧基的化合物的反应来制造。作为具有至少2个环氧基的聚合物,可举出例如,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、苯乙烯和甲基丙烯酸2-羟基乙酯的共聚物等加聚物、环氧酚醛清漆等缩聚物。作为上述聚合物化合物的重均分子量,为例如,300~200,000。另外,重均分子量是通过GPC,使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。

[0045] 作为具有至少二个环氧基的化合物,也可以使用还具有氨基的环氧树脂。作为这

样的环氧树脂,可举出例如,YH-434、YH-434L(以上,新日化エポキシ制造(株)制)。

[0046] 作为上述具有至少2个封闭异氰酸酯基的化合物,可举出例如,三井化学(株)制的タケネート(注册商标)B-830、タケネートB-870N、エポニックデグサ社制的VESTANAT(注册商标)-B1358/100。

[0047] 这些化合物可以单独使用或组合二种以上使用。

[0048] 上述交联性化合物的含量相对于上述共聚物的含量为例如1质量%~80质量%,优选为10质量%~60质量%。在上述交联性化合物的含量过少的情况下和过剩的情况下,有时不易获得所形成的膜对抗蚀剂溶剂的耐性。

[0049] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合中,为了促进交联反应,与上述交联性化合物一起,含有交联催化剂。作为该交联催化剂,可以使用例如,磺酸化合物或羧酸化合物、或热产酸剂。作为磺酸化合物,可举出例如,对甲苯磺酸、吡啶~~鎓~~-对甲苯磺酸盐、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、吡啶~~鎓~~-4-羟基苯磺酸盐、正十二烷基苯磺酸、4-硝基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、三氟甲磺酸、樟脑磺酸。作为羧酸化合物,可举出例如,水杨酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸。作为热产酸剂,可举出例如,K-PURE(注册商标)CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689(King Industries社制)、和SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(三新化学工业(株)制)。

[0050] 这些交联催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。该交联催化剂的含量相对于上述交联性化合物的含量为例如1质量%~40质量%,优选为5质量%~20质量%。

[0051] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合中,作为任选成分,可以与上述交联性化合物一起,包含具有4个官能团的甘脲衍生物。作为该甘脲衍生物,可举出例如,1,3,4,6-四烯丙基甘脲(商品名:TA-G,四国化成工业(株)制)、1,3,4,6-四缩水甘油基甘脲(商品名:TG-G,四国化成工业(株)制)、1,3,4,6-四(2-羧基乙基)甘脲(商品名:TC-G,四国化成工业(株)制)、1,3,4,6-四(2-羟基乙基)甘脲(商品名:TH-G,四国化成工业(株)制)、和1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(商品名:TS-G,四国化成工业(株)制)。

[0052] 这些甘脲衍生物可以单独添加,此外也可以以2种以上的组合添加。

[0053] 在使用上述甘脲衍生物的情况下,该甘脲衍生物的含量相对于上述共聚物的含量为例如1质量%~40质量%,优选为5质量%~30质量%。

[0054] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合中,作为任选成分,为了提高对基板的涂布性,可以包含表面活性剂。作为上述表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烷基烯丙基醚类、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R-30、メガファックR-30N、メガファックR-40-

LM(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、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂可以单独添加,此外也可以以2种以上的组合添加。

[0055] 在使用上述表面活性剂的情况下,该表面活性剂的含量相对于上述共聚物的含量为例如0.01质量%~5质量%,优选为0.1质量%~3质量%。

[0056] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以通过使上述各成分溶解于适当的溶剂中来调制,以均匀的溶液状态使用。作为那样的溶剂,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、丙二醇单乙基醚、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、和N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可以单独使用或以2种以上的组合使用。进一步,也可以在这些溶剂中混合丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯等高沸点溶剂而使用。

[0057] 调制出的组合物优选使用孔径为例如0.2 μm 、或0.1 μm 、或0.05 μm 的过滤器等过滤后再使用。本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物在室温下长期的储存稳定性也优异。

[0058] 以下,对本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的使用进行说明。在具有凹部的基板(例如,可以被氧化硅膜、氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆的、硅晶片、锗晶片等半导体基板)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的组合物,然后,使用电热板等加热装置进行烘烤从而形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤条件,从烘烤温度80 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.3分钟~10分钟之中适当选择。优选为烘烤温度120 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.5分钟~5分钟。这里,作为抗蚀剂下层膜的膜厚,为0.005 μm ~3.0 μm 、例如0.01 μm ~0.1 μm 、或0.05 μm ~0.5 μm 。

[0059] 在烘烤时的温度低于上述范围的情况下,有时交联变得不充分,引起抗蚀剂下层膜与形成在上层的抗蚀剂膜发生混合。另一方面,在烘烤时的温度高于上述范围的情况下,有时因为交联的断裂,引起抗蚀剂下层膜与该抗蚀剂膜发生混合。

[0060] 接着,在上述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,光致抗蚀剂溶液向抗蚀剂下层膜上的涂布和烘烤来进行。

[0061] 作为上述抗蚀剂膜的形成所使用的光致抗蚀剂溶液,只要是对曝光所使用的光源感光的光致抗蚀剂溶液,就没有特别限定,负型、正型都可以使用。

[0062] 在形成抗蚀剂图案时,通过用于形成规定图案的掩模(中间掩模)来进行曝光。曝光可以使用例如KrF准分子激光、ArF准分子激光。曝光后,根据需要进行曝光后加热(Post Exposure Bake)。作为“曝光后加热”的条件,从加热温度80 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 、加热时间0.3分钟~10分钟中适当选择。然后,经过用碱性显影液进行显影的工序,形成抗蚀剂图案。

[0063] 作为上述碱性显影液,可以举出氢氧化钾、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、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等

胺水溶液那样的碱性水溶液。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。作为显影的条件,从显影温度5℃~50℃、显影时间10秒~300秒中适当选择。

[0064] 实施例

[0065] 以下,使用下述实施例对本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的具体例进行说明,但本发明不限于此。

[0066] 示出下述合成例中获得的反应生成物的重均分子量的测定所使用的装置等。

[0067] 装置:東ソー(株)制HLC-8320GPC

[0068] GPC柱:Asahipak(注册商标)GF-310HQ,Asahipak GF-510HQ,Asahipak GF-710HQ

[0069] 柱温度:40℃

[0070] 流量:0.6mL/分钟

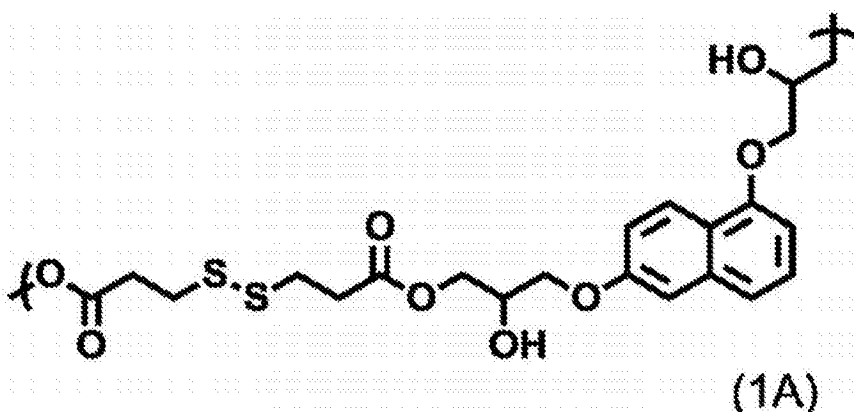
[0071] 洗脱液:DMF

[0072] 标准试样:聚苯乙烯

[0073] <合成例1>

[0074] 向丙二醇单甲基醚(以下,在本说明书中简称为PGME。)74.45g中,添加1,6-双(2,3-环氧丙烷-1-基氧基)萘(DIC(株)制,制品名HP-4032D)10.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制,商品名:DTDPA)7.94g、和作为催化剂的乙基三苯基溴化磷0.67g,然后在105℃下反应17小时,获得了包含反应生成物的溶液。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算而得的重均分子量为4300。推定所得的反应生成物为具有下述式(1A)所示的结构单元的共聚物。

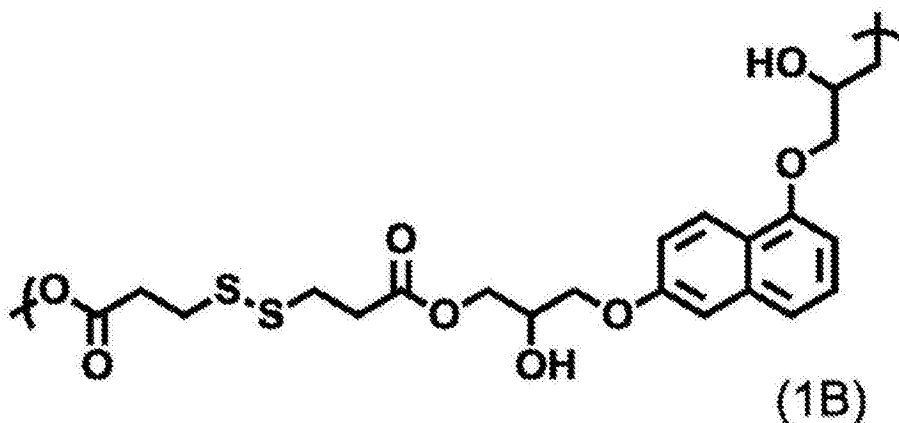
[0075]



[0076] <合成例2>

[0077] 在PGME75.96g中,添加1,6-双(2,3-环氧丙烷-1-基氧基)萘(DIC(株)制,制品名HP-4032D)10.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制,商品名:DTDPA)8.32g、和作为催化剂的乙基三苯基溴化磷0.67g,然后在105℃下反应17小时,获得了包含反应生成物的溶液。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算而得的重均分子量为3200。推定所得的反应生成物为具有下述式(1B)所示的结构单元的共聚物。

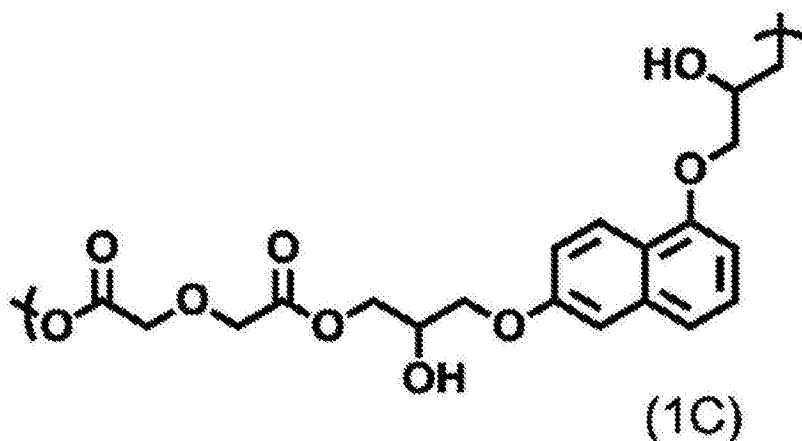
[0078]



[0079] <合成例3>

[0080] 在PGME62.94g中,添加1,6-双(2,3-环氧丙烷-1-基氧基)萘(DIC(株)制,制品名HP-4032D)10.00g、二甘醇酸(东京化成工业(株)制)5.07g、和作为催化剂的乙基三苯基溴化磷0.67g,然后在140℃下加热回流下,反应17小时,获得了包含反应生成物的溶液。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算而得的重均分子量为3300。推定所得的反应生成物为具有下述式(1C)所示的结构单元的共聚物。

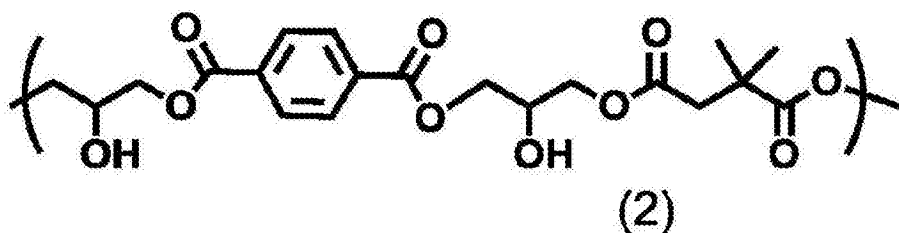
[0081]



[0082] <合成例4>

[0083] 在PGME61.59g中,添加对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株)制,制品名EX-711)25.00g、2,2-二甲基琥珀酸(みどり化学(株)制)13.21g、和作为催化剂的乙基三苯基溴化磷1.60g,然后在105℃下反应24小时,获得了包含反应生成物的溶液。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算而得的重均分子量为7800。推定所得的反应生成物为具有下述式(2)所示的结构单元的共聚物。

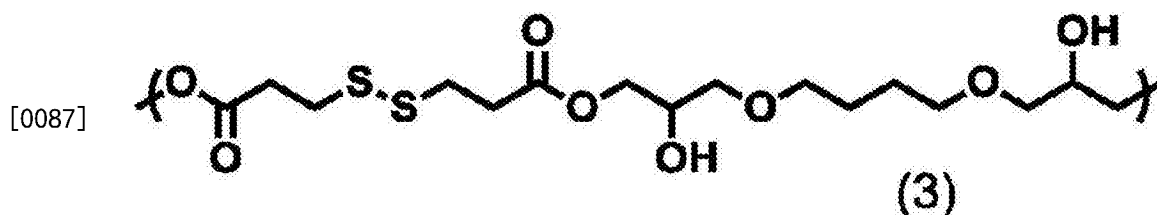
[0084]



[0085] <合成例5>

[0086] 在PGME85.76g中,添加1,4-丁二醇二缩水甘油基醚(东洋ファインケム(株)制,制

品名1,4-BD-DEP(P)) 10.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制,商品名:DTDPA) 10.51g、和作为催化剂的乙基三苯基溴化磷0.93g,然后在105℃下反应20小时,获得了包含反应生成物的溶液。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算而得的重均分子量为3700。推定所得的反应生成物为具有下述式(3)所示的结构单元的共聚物。



[0088] (抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制)

[0089] <实施例1>

[0090] 向包含上述合成例1中获得的共聚物9.60g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME) 58.47g中,混合PGME231.35g、丙二醇单甲基醚乙酸酯32.83g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制) 2.40g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制) 0.24g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N) 0.0096g,制成3.5质量%溶液。使用孔径0.2μm的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0091] <实施例2>

[0092] 向包含上述合成例2中获得的共聚物9.60g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME) 63.28g中,混合PGME226.53g、丙二醇单甲基醚乙酸酯32.83g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制) 2.40g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制) 0.24g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N) 0.0096g,制成3.5质量%溶液。使用孔径0.2μm的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0093] <实施例3>

[0094] 向包含上述合成例1中获得的共聚物9.99g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME) 60.05g中,混合PGME229.19g、丙二醇单甲基醚乙酸酯32.79g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制) 2.00g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制) 0.25g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N) 0.010g,制成3.5质量%溶液。使用孔径0.2μm的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0095] <实施例4>

[0096] 向包含上述合成例3中获得的共聚物0.27g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME) 1.64g中,混合PGME6.64g、丙二醇单甲基醚乙酸酯0.94g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制) 0.069g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制) 0.0069g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N) 0.00027g,制成3.5质量%溶液。使用孔径0.2μm的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0097] <实施例5>

[0098] 向包含上述合成例2中获得的共聚物0.60g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME)3.78g中,混合PGME19.47g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.091g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制)0.015g、1,3,4,6-四(2-羟基乙基)甘脲(商品名:TH-G,四国化成工业(株)制)0.091g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N)0.00060g,制成3.2质量%溶液。使用孔径0.2 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0099] <比较例1>

[0100] 向包含上述合成例4中获得的共聚物10.17g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME)53.44g中,混合PGME185.49g、丙二醇单甲基醚乙酸酯90.732g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制)3.39g、作为热产酸剂的5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制)0.34g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N)0.10g,制成4.0质量%溶液。使用孔径0.2 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0101] <比较例2>

[0102] 向包含上述合成例5中获得的共聚物0.31g的溶液(溶剂为合成时使用的PGME)2.07g中,混合PGME6.11g、丙二醇单甲基醚乙酸酯0.93g、四甲氧基甲基甘脲(商品名:パウダーリンク1174,日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.078g、作为热产酸剂的5-磺基水杨酸(东京化成工业(株)制)0.0078g、和表面活性剂(DIC(株)制,商品名:R-30N)0.00031g,制成4.0质量%溶液。使用孔径0.2 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器将该溶液进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0103] (对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验)

[0104] 将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物分别通过旋涂器涂布在硅晶片上。然后,在电热板上、在215 $^{\circ}$ C的温度下烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.1 μ m)。将这些抗蚀剂下层膜,浸渍在作为光致抗蚀剂溶液所使用的溶剂的PGME和丙二醇单甲基醚乙酸酯中,确认到不溶于两溶剂。此外,浸渍在光致抗蚀剂显影用的碱性显影液(2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液)中,确认到不溶于该显影液。在下述表1中,作为“耐溶剂性”,将为上述不溶的结果以“○”表示。在表1中,所谓“PGMEA”,表示试验所使用的丙二醇单甲基醚乙酸酯,所谓“NMD-3”,表示试验所使用的碱性显影液。

[0105] (光学参数的试验)

[0106] 将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物通过旋涂器涂布在硅晶片上。然后,在电热板上在215 $^{\circ}$ C的温度下烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.1 μ m)。然后,对于这些抗蚀剂下层膜,使用光椭圆仪(J.A.Woollam社制,VUV-VASE VU-302),测定了波长193nm、和248nm下的折射率(n值)和衰减系数(k值)。将其结果示于下述表1中。为了使上述抗蚀剂下层膜具有充分的防反射功能,期望波长193nm、和248nm下的k值为0.1以上。

[0107] (干蚀刻速度的测定)

[0108] 使用实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物,通过与上述同样的方法,在硅晶片上形成了抗蚀剂下层膜。然后,使用サムコ(株)制RIE系统,在使用了N₂作为干蚀刻气体的条件下测定这些抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度。此外,将

光致抗蚀剂溶液(JSR(株)制,商品名:V146G)通过旋涂器涂布在硅晶片上,在电热板上在110℃的温度下烘烤1分钟,形成了光致抗蚀剂膜。使用上述サムコ(株)制RIE系统,在使用了N₂作为干蚀刻气体的条件下测定该光致抗蚀剂膜的干蚀刻速度。算出将上述光致抗蚀剂膜的干蚀刻速度设为1.00时的、上述各抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度。将其结果作为“选择比”而示于下述表1中。显示出,使用实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度与上述光致抗蚀剂膜的干蚀刻速度相比,具有充分大的干蚀刻速度。

[0109] (升华物量的测定)

[0110] 在直径4英寸的硅晶片上,将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物以1,500rpm旋转涂布60秒。将该硅晶片设置于电热板一体化了的升华物量测定装置(参照国际公开W02007/111147号小册子),烘烤120秒,将升华物捕集到QCM(Quartz Crystal Microbalance,石英晶体微天平)传感器、即形成有电极的水晶振子上。QCM传感器可以利用“如果升华物附着于水晶振子表面(电极),则水晶振子的频率随着其质量变化(降低)”的性质,测定微量的质量变化。

[0111] 详细的测定步骤如下所述。将升华物量测定装置的电热板升温到215℃,将泵流量设定为1m³/s,最初的60秒是为了装置稳定化而放置的。然后立即将涂布有抗蚀剂下层膜形成用组合物的硅晶片从滑动口迅速载置于电热板上,进行从60秒的时刻到180秒的时刻(120秒)的升华物的捕集。另外,形成在硅晶片上的抗蚀剂下层膜的膜厚为0.1μm。

[0112] 另外,成为上述升华物量测定装置的QCM传感器与捕集漏斗部分的连接的气流附体(flow attachment,检测部分)在不安装喷嘴的情况下使用,因此,从与传感器(水晶振子)的距离为30mm的室单元的流路(口径:32mm),不挤压气流地流入。此外,QCM传感器使用了:使用以硅和铝作为主成分的材料(AlSi)作为电极,水晶振子的直径(传感器直径)为14mm,水晶振子表面的电极直径为5mm,共振频率为9MHz的QCM传感器。

[0113] 将所得的频率变化由测定所使用的水晶振子的固有值换算成克,明确了涂布有抗蚀剂下层膜的硅晶片1片的升华物量与时间经过之间的关系。表1中显示,将由上述比较例1的抗蚀剂下层膜形成用组合物产生的升华物量设为1.00时的、由实施例1~实施例4和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物产生的升华物量。结果由实施例1~实施例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物产生的升华物量比较例1中获得的组合物的升华物量少。

[0114] (光致抗蚀剂图案形状的评价)

[0115] 将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物通过旋涂器涂布在硅晶片上。此后,在电热板上在215℃下烘烤1分钟,形成了膜厚0.1μm的抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下层膜上,通过旋涂器涂布市售的光致抗蚀剂溶液(信越化学工业(株)制,商品名:SEPR-430),在电热板上在100℃下烘烤60秒,形成了光致抗蚀剂膜(膜厚0.55μm)。

[0116] 接着,使用(株)ニコン制扫描仪,NSRS205C(波长248nm,NA:0.75,σ:0.43/0.85(ANNULAR)),在显影后通过光掩模进行曝光,上述光掩模是以光致抗蚀剂的线宽和该光致抗蚀剂的线间的宽度为0.17μm,即0.17μmL/S(密集线),并且形成9条这样的线的方式设定的。然后,在电热板上,在110℃下进行60秒曝光后加热(PEB),冷却后,利用工业规格的60秒单脉冲式工序,使用0.26当量的四甲基氢氧化铵水溶液作为显影液进行显影。

[0117] 关于所得的光致抗蚀剂图案,通过扫描型电子显微镜(SEM)观察与基板即硅晶片垂直方向的截面。其结果是,在使用了实施例1~实施例5中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物的情况下,观察到光致抗蚀剂图案的截面形状为良好的直的下摆形状,几乎为矩形。与此相对,在使用了比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物的情况下,在显影后可见图案的消失。下述表1中,作为“光刻特性”即光刻(PhotoLithography)特性,将上述光致抗蚀剂图案的截面形状为直的下摆形状且几乎为矩形的情况用“○”表示,将得不到目标的光致抗蚀剂图案的情况用“×”表示。

[0118] 使用实施例1~实施例5的抗蚀剂下层膜形成用组合物,将最终在基板上形成的光致抗蚀剂图案的截面SEM图像分别示于图1~图5中。

[0119] 表1

[0120]

	耐溶剂性			光学参数				蚀刻选择比	升华物量	光刻特性
				193nm		248nm				
	PGME	PGMEA	NMD-3	n值	k值	n值	k值			
实施例 1	○	○	○	1.69	0.18	1.81	0.30	1.94	0.18	○
实施例 2	○	○	○	1.69	0.18	1.81	0.29	1.93	0.45	○
实施例 3	○	○	○	1.69	0.18	1.81	0.30	1.91	0.33	○
实施例 4	○	○	○	1.60	0.14	1.78	0.32	1.84	0.56	○
实施例 5	○	○	○	1.69	0.18	1.79	0.28	1.93	1.34	○
比较例 1	○	○	○	1.63	0.31	1.70	0.19	2.14	1.00	×
比较例 2	○	○	○	1.80	0.09	1.65	0.01	4.04	4.33	×

[0121] 上述表1的结果是,由实施例1~实施例5和比较例1中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜在193nm和248nm下的k值显示出大于0.1的值,显示出在ArF和KrF的任何工艺中都具有防反射功能。然而,由比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的k值显示出小于0.1的值,显示出不具有充分的防反射能力。此外,显示出由实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度与上述光致抗蚀剂膜的干蚀刻速度相比,大幅度地大。进一步显示出,由实施例1~实施例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的升华物量与由比较例1和比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的升华物量相比,大幅减少。进一步,使用实施例1~实施例5中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物而获得的光致抗蚀剂图案的截面形状为良好的直的下摆形状,且几乎为矩形。

[0122] 由这些结果显示,实施例1~实施例5中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物能够形成低升华性、大的干蚀刻速度、和在ArF、KrF的任何工艺中都具有防反射能力的抗蚀剂下层膜。

[0123] (埋入性(填充性)的试验)

[0124] 将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物通过旋涂器涂布在具有多个沟槽(宽度0.04 μ m,深度0.3 μ m)且表面形成有SiO₂膜的硅晶片(以下,在本说明书中简称为SiO₂晶片。)上。然后,在电热板上、在215 $^{\circ}$ C的温度下烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.1 μ m)。另外,图6显示出本试验中使用的SiO₂晶片4和对该晶片形成的抗蚀剂下层膜3的示意图。该晶片4具有沟槽的Dense(密)图案,该Dense图案是从沟槽中心到相邻的沟槽中心之间的间隔为该沟槽宽度的3倍的图案。图6所示的SiO₂晶片的沟槽的深度1为0.3 μ m,沟槽的宽度2为0.04 μ m。

[0125] 如上所述,将实施例1~实施例5、比较例1和比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成

用组合物涂布在SiO₂晶片上进行烘烤,形成了抗蚀剂下层膜,使用扫描型电子显微镜(SEM)对形成有该抗蚀剂下层膜的SiO₂晶片的截面形状进行观察,从而评价了抗蚀剂下层膜对SiO₂晶片的沟槽的埋入性(填充性)。将所得的结果示于图7(实施例1)~图11(实施例5)、图12(比较例1)和图13(比较例2)中。

[0126] 根据图7~图11和图13,在沟槽部未观察到空隙(间隙),观察到沟槽内部被抗蚀剂下层膜填充,沟槽整体完全被埋入。然而,图12中,在沟槽部观察到空隙(间隙),观察到孔穴内部未被抗蚀剂下层膜填充,沟槽整体未完全被埋入。

[0127] 符号的说明

[0128] 1 SiO₂晶片的沟槽的深度

[0129] 2 SiO₂晶片的沟槽的宽度

[0130] 3 抗蚀剂下层膜

[0131] 4 SiO₂晶片。

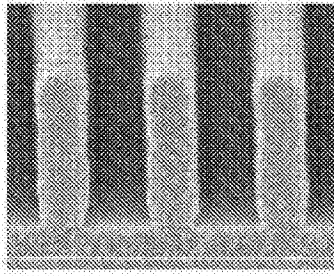


图1

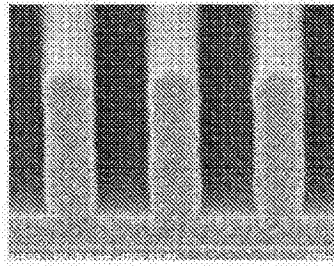


图2

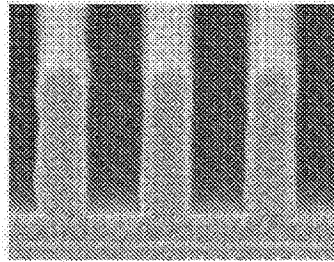


图3

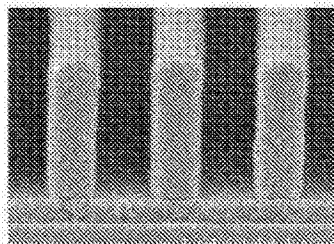


图4

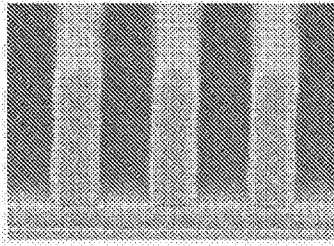


图5

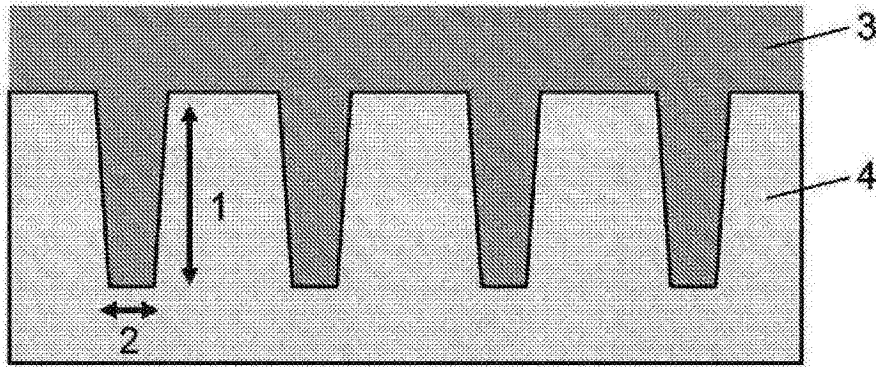


图6

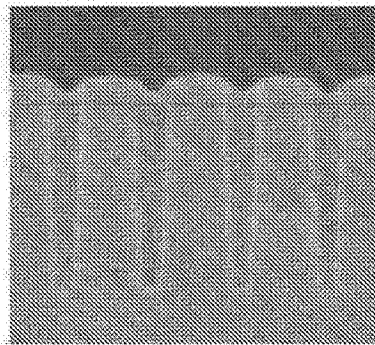


图7

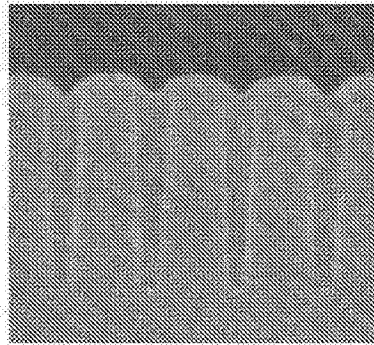


图8

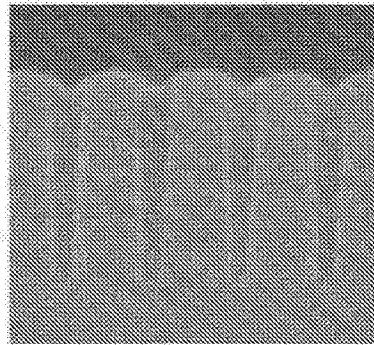


图9

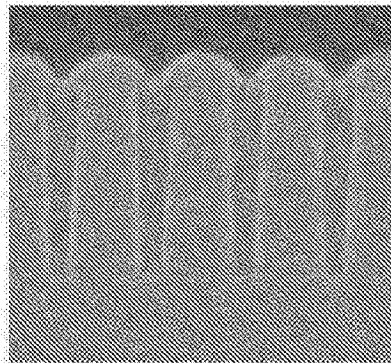


图10

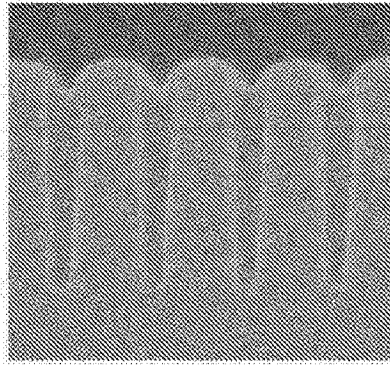


图11

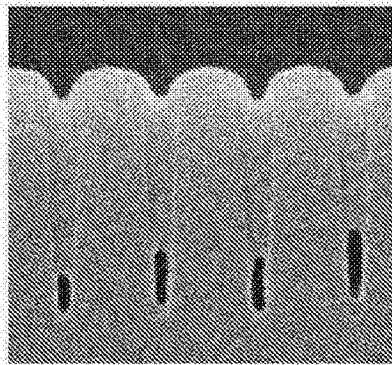


图12

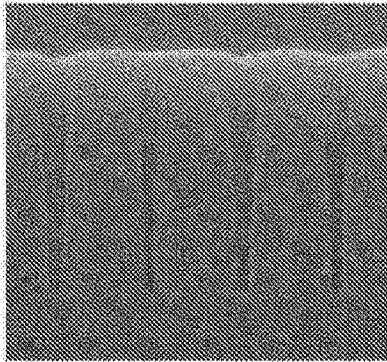


图13