





# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

阻劑下層膜形成組成物及使用該組成物之阻劑圖型的形成方法

Resist underlayer film forming composition and method for forming resist pattern using the same

## 【技術領域】

[0001] 本發明係有關於一種固成分對有機溶媒的溶解性優良、對基板的塗佈性良好，並以改善形成之阻劑圖型的線寬之不均度的大小及阻劑圖型的密著性為目的的微影用阻劑下層膜形成組成物、及使用該阻劑下層膜形成組成物之阻劑圖型形成方法。

## 【先前技術】

[0002] 向來，在半導體裝置的製造中，係藉由使用阻劑組成物的微影術來進行微細加工。前述微細加工係一種藉由在矽晶圓等的半導體基板上形成光阻組成物的薄膜，於其上透過描繪有裝置之圖型的遮罩圖型照射紫外線等的活性光線，進行顯像，再以所得光阻圖型為保護膜對基板進行蝕刻處理，而於基板表面形成對應前述圖型之微細凹凸的加工法。近年來，隨著半導體裝置高積體度化的推進，使用之活性光線亦由 i 線(波長 365nm)、KrF 準分

子雷射(波長 248nm)向 ArF 準分子雷射(波長 193nm)漸趨短波長化。隨之，活性光線從半導體基板的漫射或駐波的影響成嚴重問題。因此，為解決此問題，在阻劑與半導體基板之間設置抗反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating: BARC)的方法受到廣泛探討。該抗反射膜亦稱之為「阻劑下層膜」。作為所述抗反射膜，由其使用之容易性等而言，已有人針對由具有吸光部位之聚合物等所構成的有機抗反射膜進行諸多研究。

[0003] 專利文獻 1 至專利文獻 3 中揭示：未有與形成於上層之光阻膜的互混、在使用 ArF 準分子雷射進行曝光時，可得所期望之光學參數(k 值、n 值)，並可獲得所期望乾式蝕刻速度的阻劑下層膜(抗反射膜)。

[0004] 另一方面，在屬更高階之微細加工技術的採用 EUV(極紫外線的縮寫、波長 13.5nm)曝光的微影術中，雖無源自基板的反射，但隨著圖型微細化，阻劑圖型側壁的粗糙度會成問題。因此，已有人針對用以形成矩形性較高之阻劑圖型形狀的阻劑下層膜進行諸多研究。作為形成 EUV、X 射線、電子束等高能射線曝光用阻劑下層膜的材料，有揭示一種可減少逸散氣體產生的阻劑下層膜形成組成物(專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]國際公開第 2005/098542 號

[專利文獻 2]國際公開第 2009/096340 號

[專利文獻 3]國際公開第 2009/104685 號

[專利文獻 4]國際公開第 2010/061774 號

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0006] 作為阻劑下層膜所要求的特性，可舉出例如：不發生與形成於上層之阻劑膜的互混(對阻劑溶劑呈不溶)；比起阻劑膜具有較大的乾式蝕刻速度。

[0007] 若採伴有 EUV 曝光的微影術時，形成之阻劑圖型的線寬成為 32nm 以下，EUV 曝光用的阻劑下層膜係形成較以往更薄的膜厚使用。當形成此種薄膜之際，因基板表面、使用之聚合物等的影響，容易產生針孔、凝聚等，而不易形成無缺陷之均勻的膜。

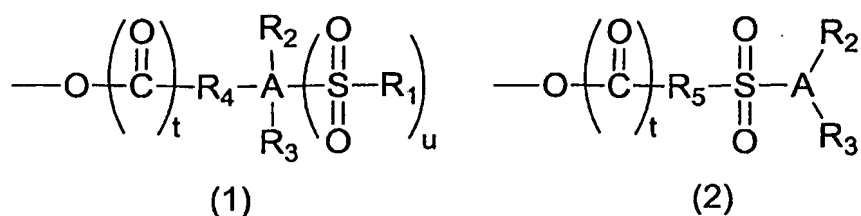
[0008] 另一方面，於阻劑圖型形成之際，在顯像步驟中，有時會採用：使用可溶解阻劑膜的溶劑、通常為有機溶劑去除前述阻劑膜的未曝光部，使該阻劑膜的曝光部以阻劑圖型殘留的方法。在此種負顯像製程中，阻劑圖型的密著性之改善已成重要課題。

[0009] 本發明係以透過解決上述課題，而得到一種用以形成阻劑下層膜的組成物為目的，其可形成所期望阻劑圖型。

[解決課題之手段]

[0010] 本發明之發明人等發現，藉由將包含對末端部位導入磺醯基之聚合物的阻劑下層膜形成組成物使用於微影製程，可解決上述課題。亦即，本發明第 1 形態係有關於一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含：聚合物鏈的末端具有下述式(1)或式(2)所示之結構的聚合物、交聯劑、促進交聯反應的化合物及有機溶媒；

[化1]



式中， $R_1$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 6 之烷基、苯基、吡啶基、鹵基或羥基， $R_2$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、羥基、鹵基或  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{X}$  所示之酯基， $\text{X}$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 6 之烷基， $R_3$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、羥基或鹵基， $R_4$  表示直接鍵結、或碳原子數 1 至 8 之二價有機基， $R_5$  表示碳原子數 1 至 8 之二價有機基， $\text{A}$  表示芳香族環或芳香族雜環， $t$  表示 0 或 1， $u$  表示 1 或 2。

[0011] 當上述  $\text{X}$  表示可具取代基之烷基時，作為該取代基，可舉出例如碳原子數 1 至 3 之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基及丙氧基。上述二價有機基亦可具有由氮原子、氧原子及硫原子中選出的 1 種或 2 種以上的原子。作為上述鹵基及本說明書中後述之鹵基，可舉出例如氟基、

氯基、溴基及碘基。

[0012] 本發明第 2 形態係有關於一種阻劑圖型的形成方法，其係包含：將本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上並進行烘烤而形成阻劑下層膜的步驟；在前述阻劑下層膜上使用阻劑溶液形成阻劑膜的步驟；將以前述阻劑下層膜與前述阻劑膜被覆的半導體基板，以從 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、極紫外線 (EUV) 及電子束所成之群中選出的放射線進行曝光的步驟；及在曝光後進行顯像的步驟。

#### [發明之效果]

[0013] 本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物係一種以該阻劑下層膜形成組成物所含之聚合物的末端由前述式(1)或式(2)所示之結構包覆為特徵，且係含有所述聚合物、交聯劑、促進交聯反應的化合物、及有機溶媒的組成物。透過採用此種構成，可改善屬課題之負顯像製程中的阻劑圖型的密著性，亦可進一步改善阻劑圖型的粗糙度。

#### 【圖式簡單說明】

[0014]

第 1 圖為表示使用於塗佈性試驗之形成有圖型的基板的上表面及剖面的圖。

#### 【實施方式】

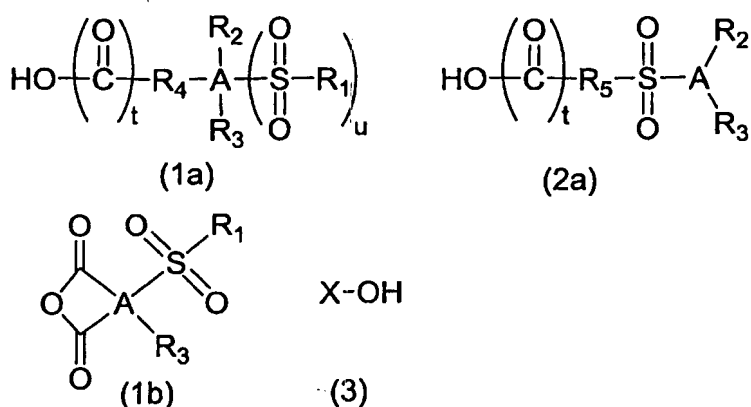
[0015]

[聚合物]

本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之聚合物，於聚合物鏈的末端具有前述式(1)或式(2)所示之結構。

[0016] 前述聚合物係包含下述式(1a)所示之化合物、下述式(2a)所示之化合物、或者下述式(1b)所示之化合物與下述式(3)所示之化合物此兩者的原料單體之反應生成物。

[化2]



式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $A$ 、 $t$  及  $u$  係與前述式(1)或式(2)所示之結構的  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $A$ 、 $t$  及  $u$  之定義同義。

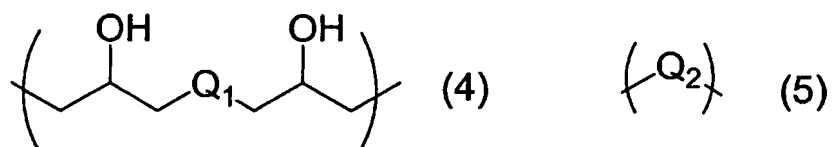
作為上述及本說明書後述之碳原子數 1 至 6 之烷基，可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基及己基。作為上述及本說明書後述之芳香族環，可舉出例如苯、萘、蔥。作為上述芳香族雜環，可舉出例如三嗪、嘓啶、咪唑及吡啶。

[0017] 前述聚合物係具有例如下述式(4)所示之結構



單元及下述式(5)所示之結構單元。

[化3]



式中， $Q_1$  及  $Q_2$  分別獨立地表示具有可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基的二價有機基、具有芳香族環的二價有機基、或具有包含 1 至 3 個氮原子之雜環的二價有機基。

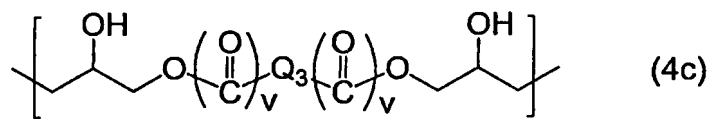
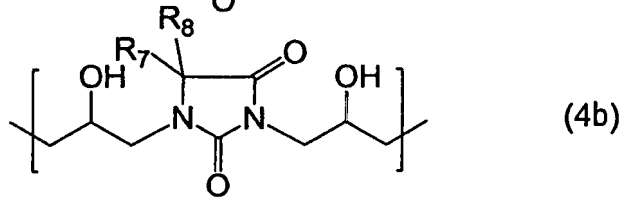
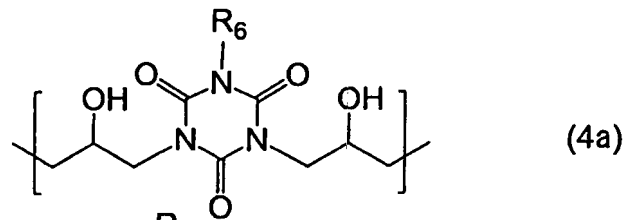
[0018] 上述碳原子數 1 至 13 之烴基係表示例如碳原子數 1 至 13 之直鏈狀或者支鏈狀之烴基，可舉出三級丁基、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一基及十二基等。

當上述烴基具取代基時，作為該取代基，可舉出例如鹵基。上述烴基係直鏈狀或者支鏈狀之烴基、脂環族烴基、或直鏈狀或者支鏈狀之烴基與脂環族烴基的組合。作為該脂環族烴基，可舉出例如環伸丁基、環伸戊基及環伸己基。

作為上述包含 1 至 3 個氮原子之雜環，可舉出例如三嗪三酮、嘧啶三酮、咪唑啉二酮、2-四氫咪唑啉酮(imidazolidone)及吡啶酮。

[0019] 前述式(4)所示之結構單元係為例如下述式(4a)、式(4b)或式(4c)所示之結構單元。

[化4]

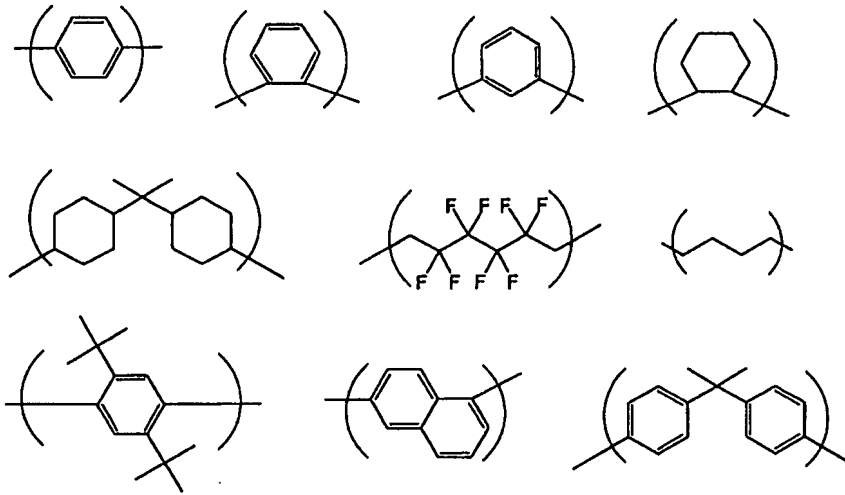


式中， $R_6$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、或烯丙基， $R_7$  及  $R_8$  分別獨立表示氫原子或碳原子數 1 至 6 之烷基， $Q_3$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基、或可具取代基之芳香族環，2 個  $v$  分別獨立表示 0 或 1。

[0020] 當上述烴基具取代基時，作為該取代基，可舉出例如鹵基。上述烴基係直鏈狀或者支鏈狀之烴基、脂環族烴基、或直鏈狀或者支鏈狀之烴基與脂環族烴基的組合。當上述芳香族環具取代基時，作為該取代基，可舉出例如碳原子數 1 至 6 之烷基。

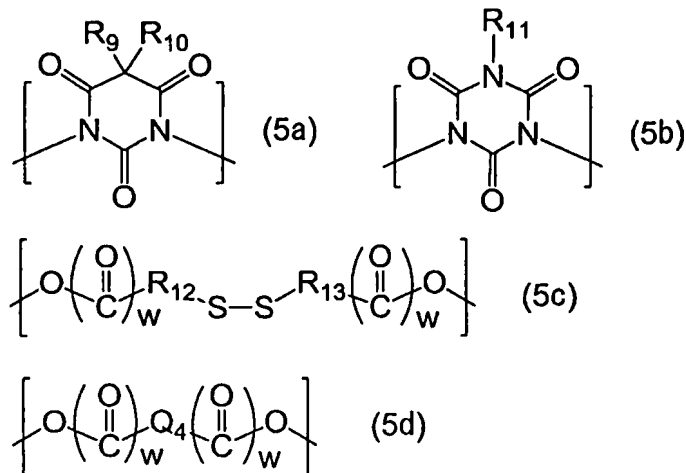
前述  $Q_3$  係表示例如下述式所示之基。

[化5]



[0021] 前述式(5)所示之結構單元係為例如下述式(5a)、式(5b)、式(5c)或式(5d)所示之結構單元。

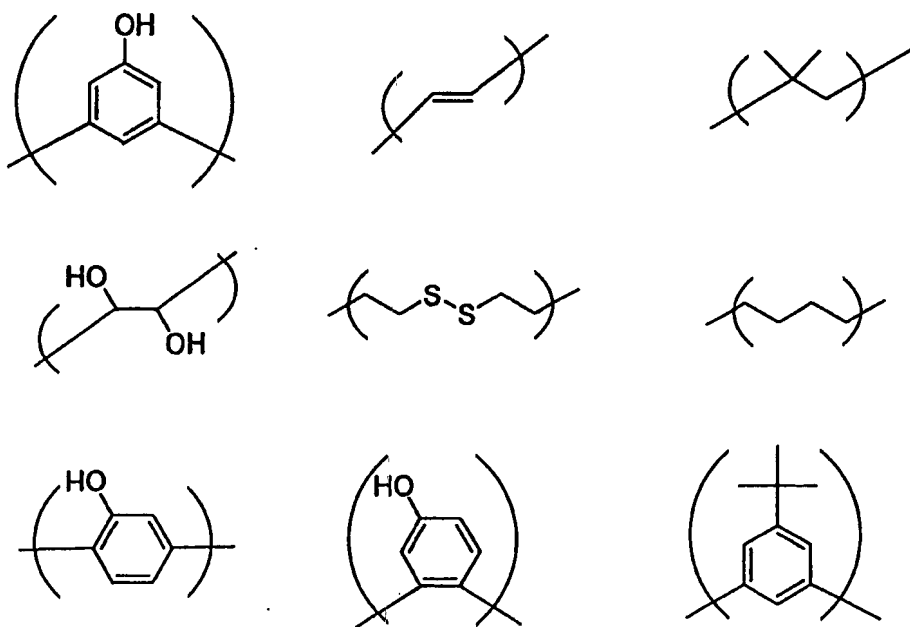
[化6]



式中， $R_9$  及  $R_{10}$  分別獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基或芳香族環， $R_{11}$  表示碳原子數 1 至 6 之烷基、或烯丙基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  分別獨立表示碳原子數 1 至 3 之伸烷基，例如伸甲基、伸乙基、伸丙基， $Q_4$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基、或可具取代基之芳香族環，2 個  $w$  分別獨立表示 0 或 1。

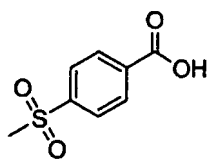
[0022] 當上述烴基具取代基時，作為該取代基，可舉出例如羥基及鹵基。上述烴基係直鏈狀或者支鏈狀之烴基、脂環族烴基、或直鏈狀或者支鏈狀之烴基與脂環族烴基的組合。前述直鏈狀或者支鏈狀之烴基，在 2 個碳原子間亦可具有雙鍵。當上述芳香族環具取代基時，作為該取代基，可舉出例如碳原子數 1 至 6 之烷基及羥基。前述  $Q_4$  係表示例如下述式所示之基。

[化7]

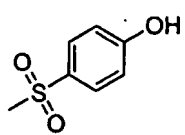


[0023] 作為前述式(1a)所示之化合物，可舉出例如下述式(1a-1)至式(1a-89)所示之化合物。

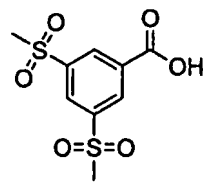
[化8]



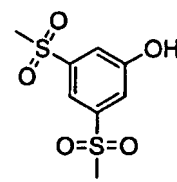
(1a-1)



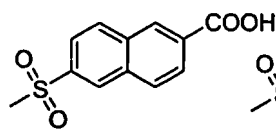
(1a-2)



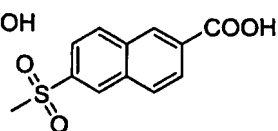
(1a-3)



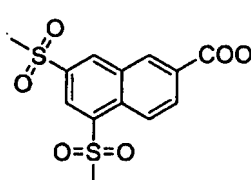
(1a-4)



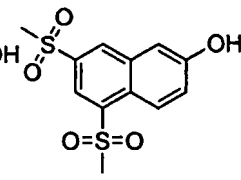
(1a-5)



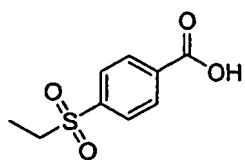
(1a-6)



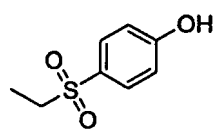
(1a-7)



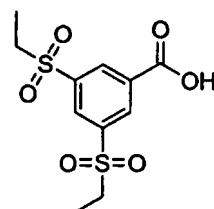
(1a-8)



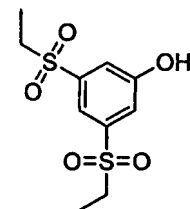
(1a-9)



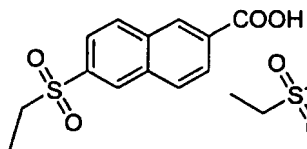
(1a-10)



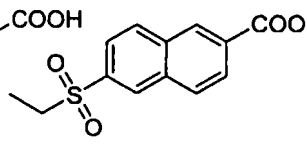
(1a-11)



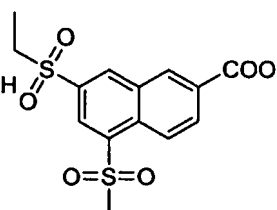
(1a-12)



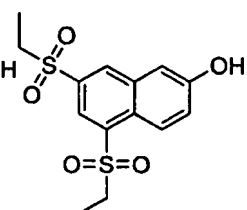
(1a-13)



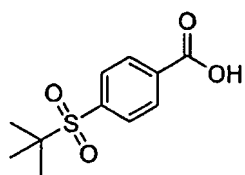
(1a-14)



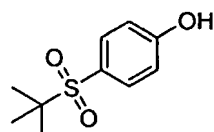
(1a-15)



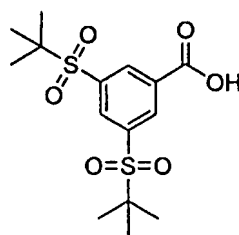
(1a-16)



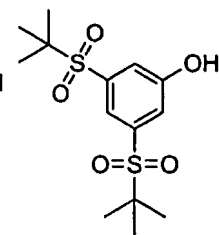
(1a-17)



(1a-18)

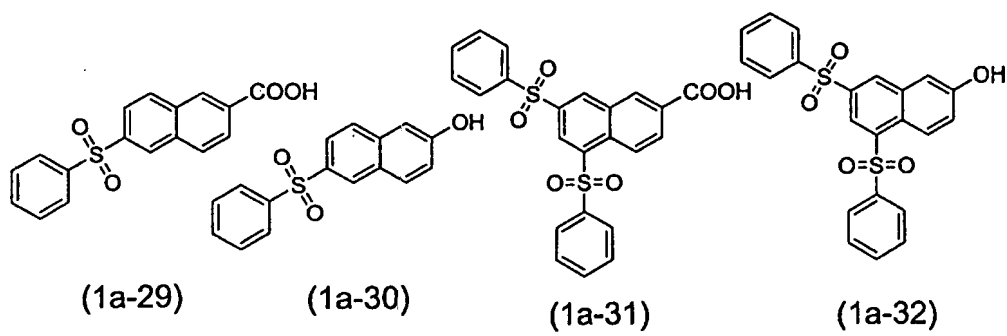
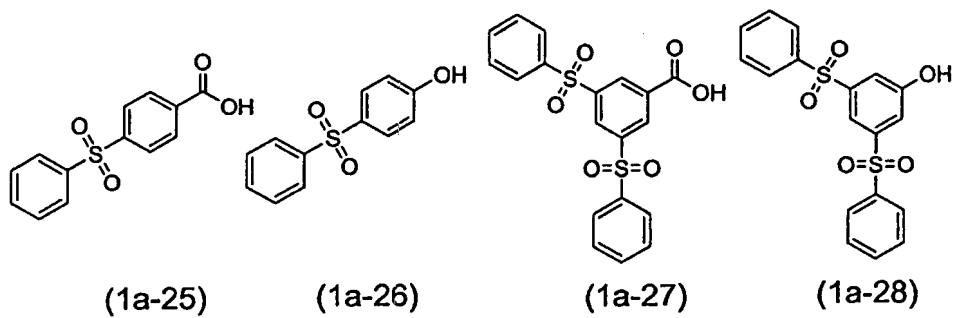
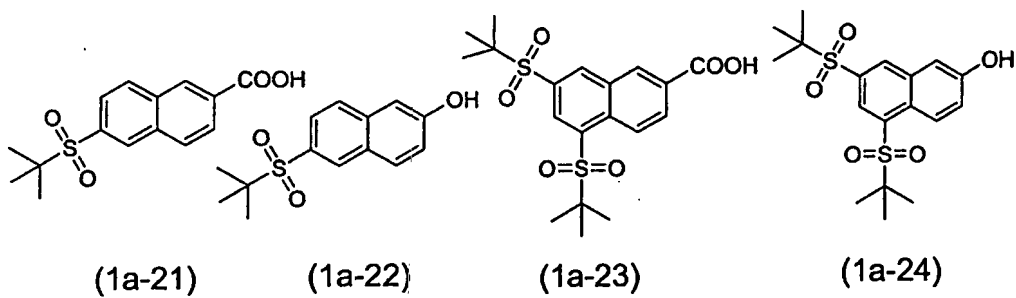


(1a-19)

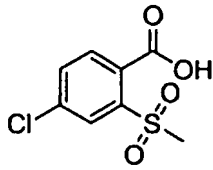


(1a-20)

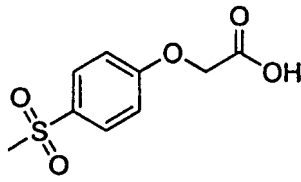
[化9]



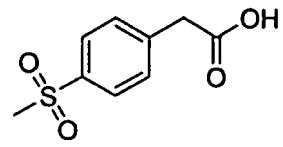
[化10]



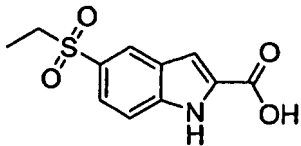
(1a-33)



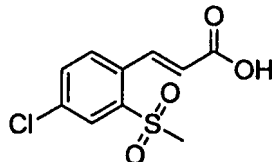
(1a-34)



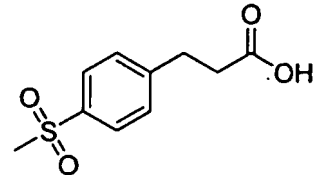
(1a-35)



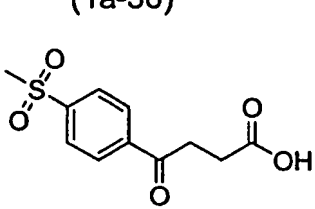
(1a-36)



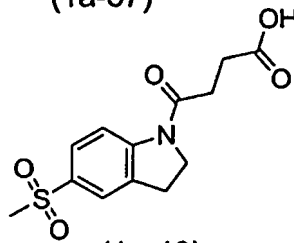
(1a-37)



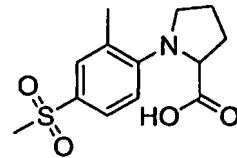
(1a-38)



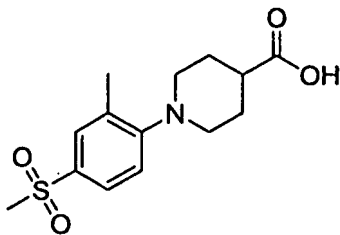
(1a-39)



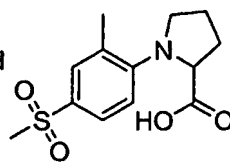
(1a-40)



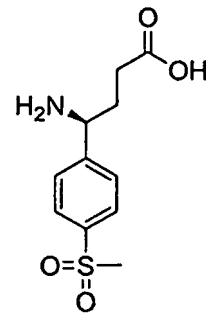
(1a-41)



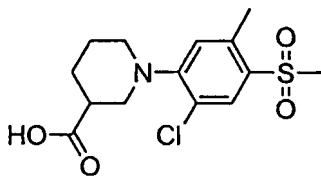
(1a-42)



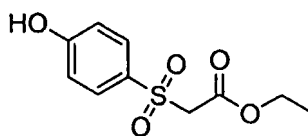
(1a-43)



(1a-44)

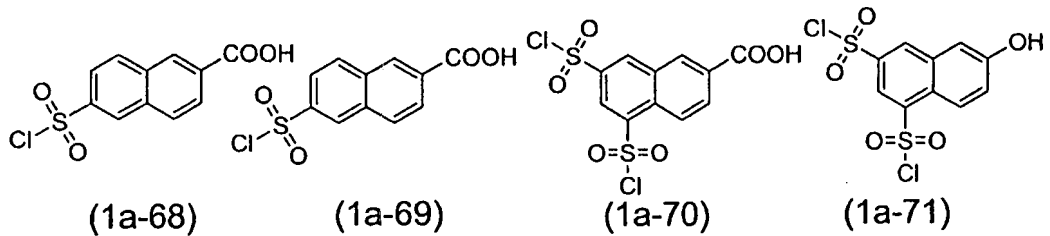
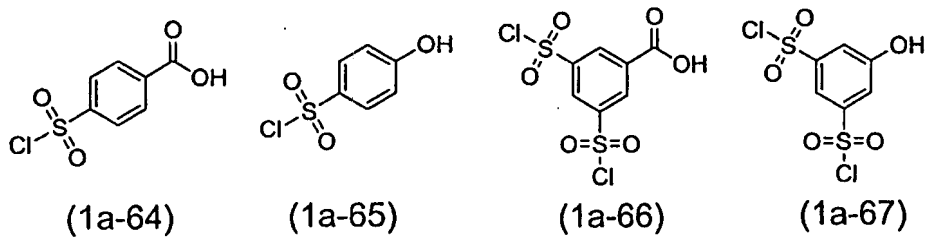
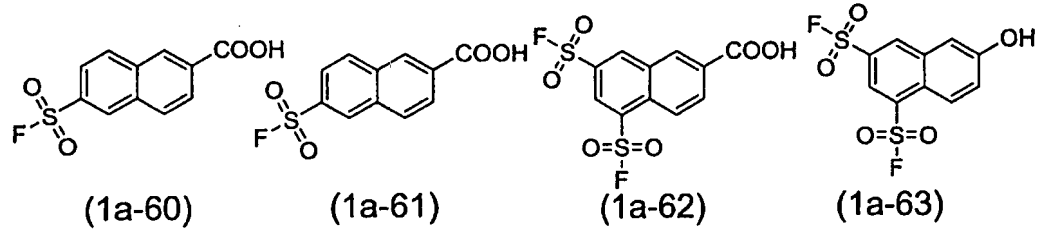
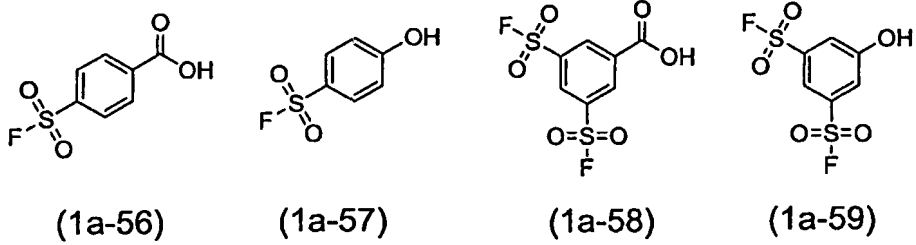
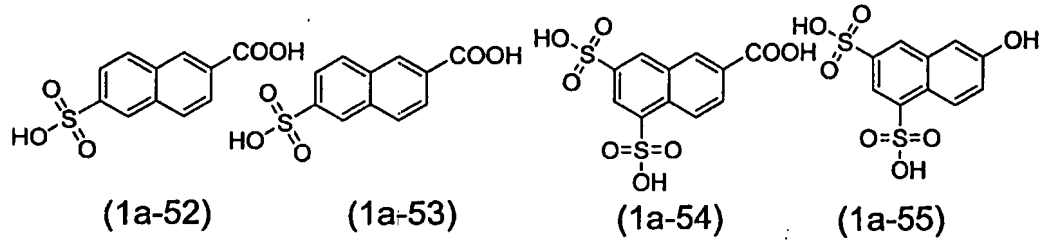
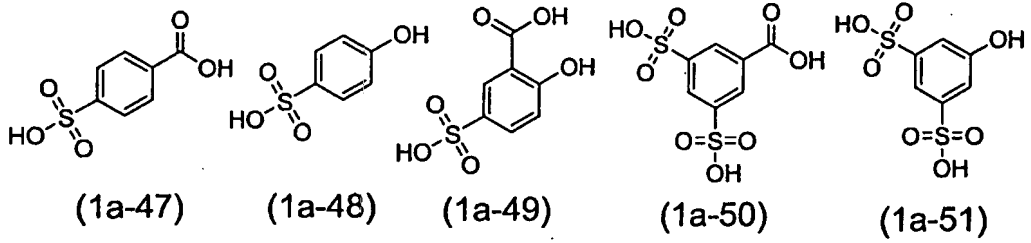


(1a-45)



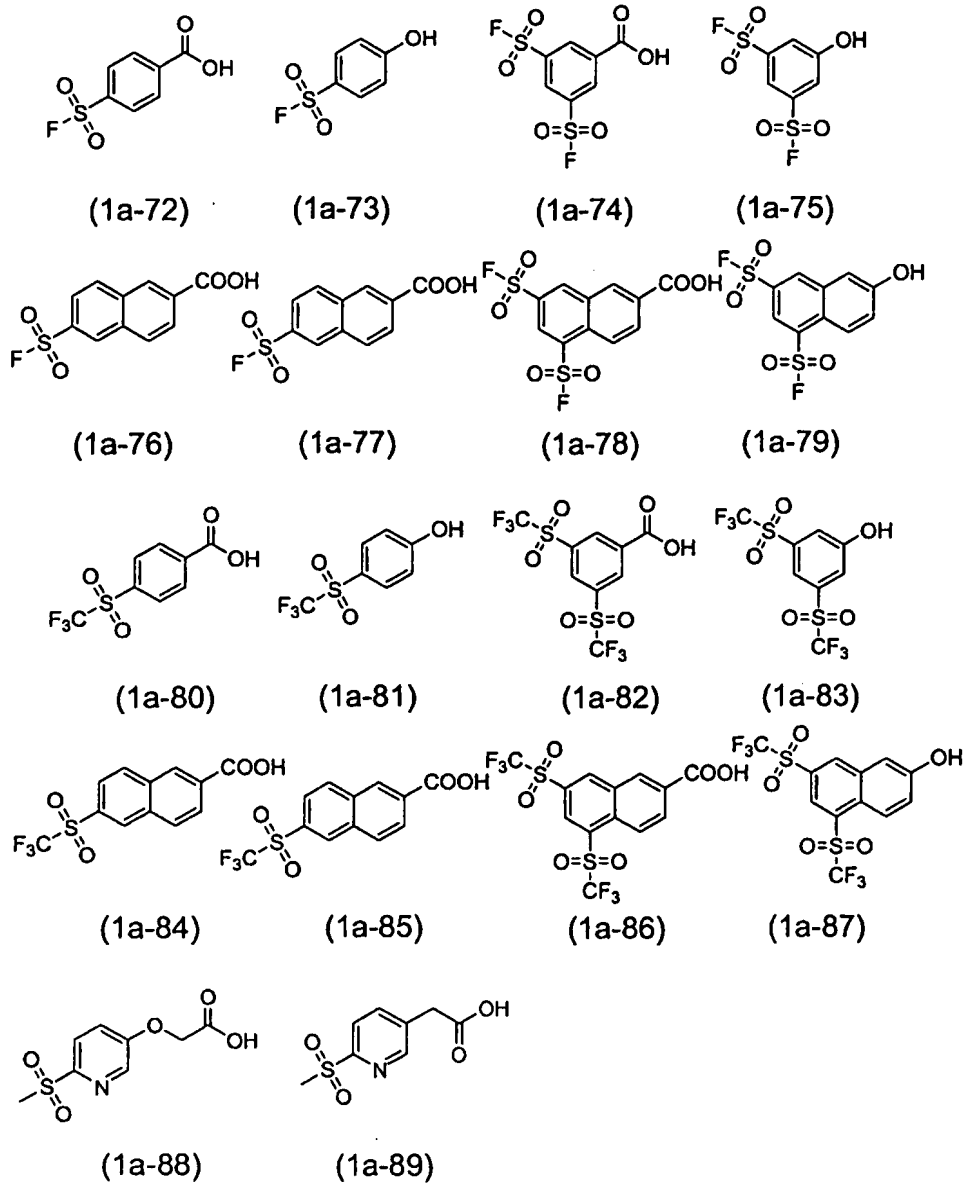
(1a-46)

[化11]



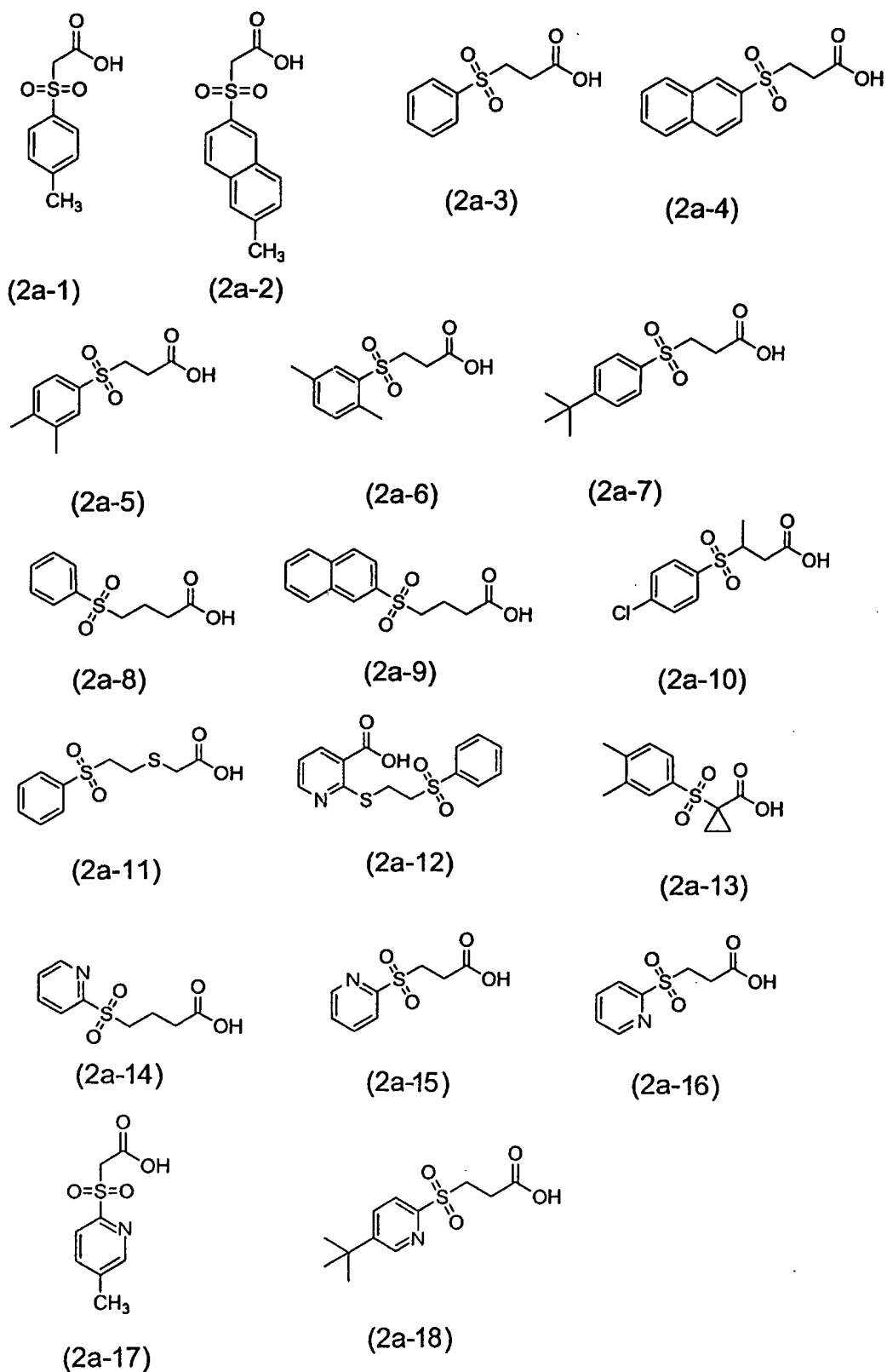


[化12]



[0024] 作為前述式(2a)所示之化合物，可舉出例如下述式(2a-1)至式(2a-18)所示之化合物。

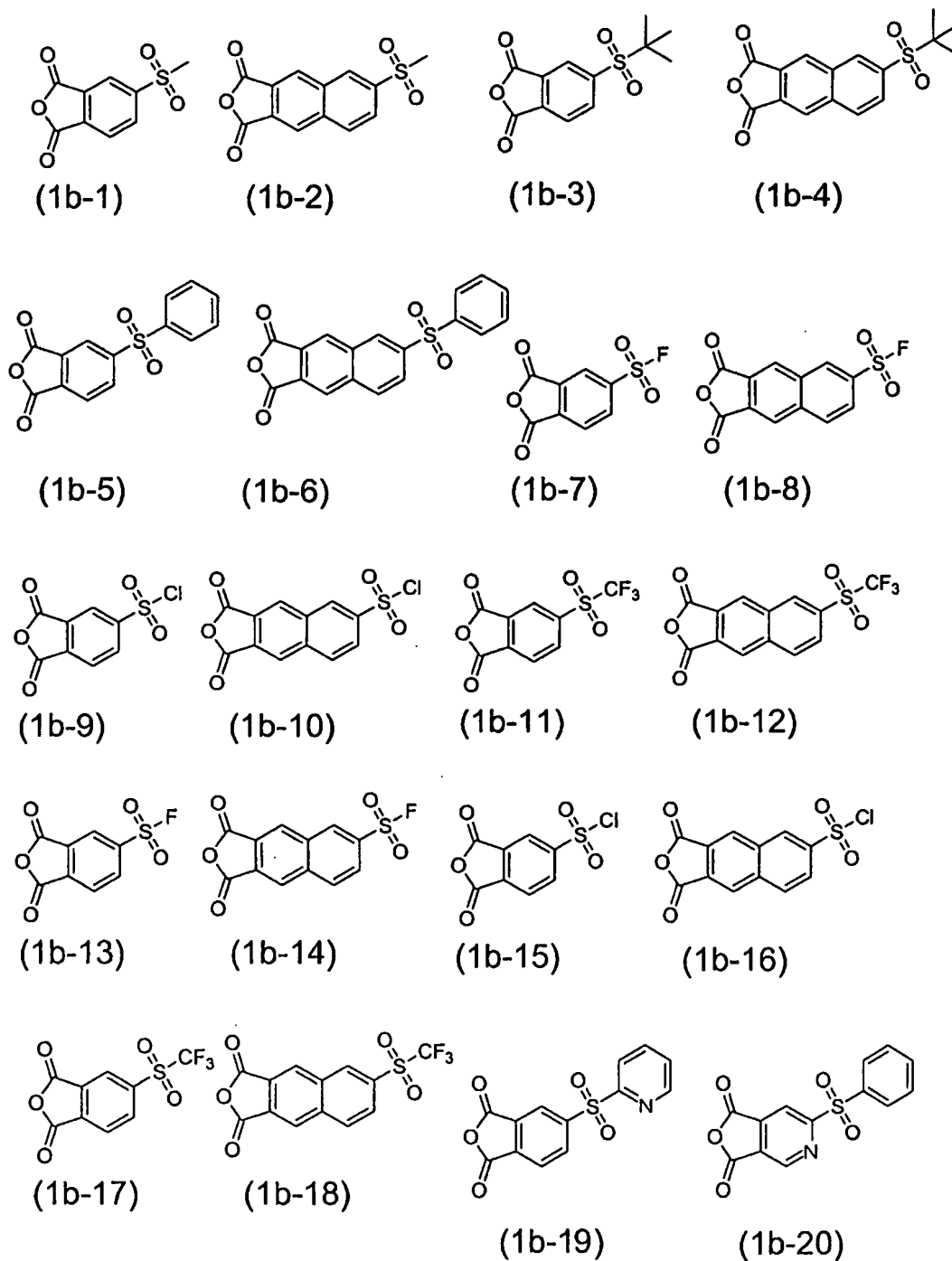
[化13]



[0025] 作為前述式(1b)所示之化合物，可舉出例如下述式(1b-1)至式(1b-20)所示之化合物。作為前述式(3)所示

之化合物，可舉出例如丙二醇單甲醚、4-甲基-2-戊醇，惟非限定於此等。

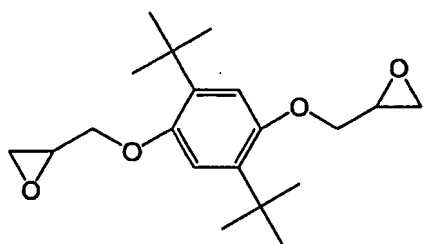
[化14]



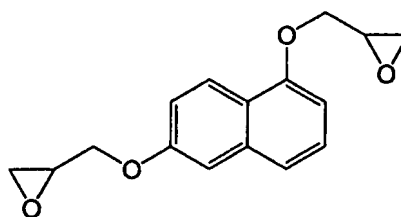
[0026] 作為形成前述式(4)所示之結構單元的單體，可舉出例如下述式(4-1)至式(4-16)所示之具有 2 個環氧基的化合物。



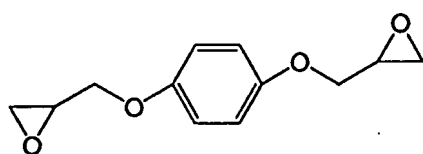
[化16]



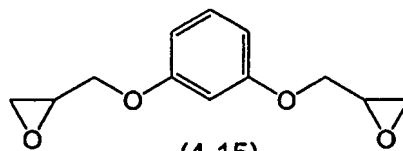
(4-12)



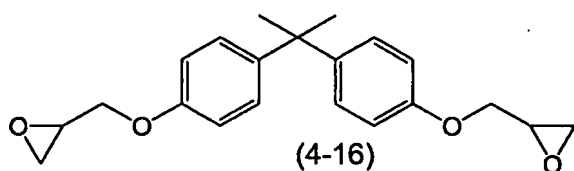
(4-13)



(4-14)



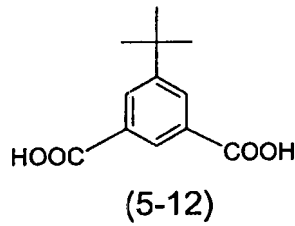
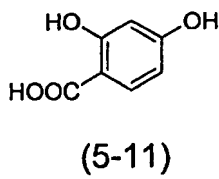
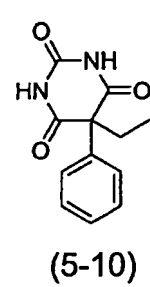
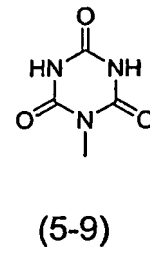
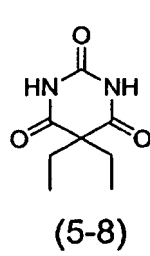
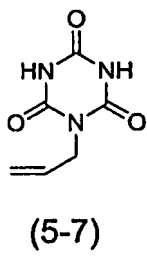
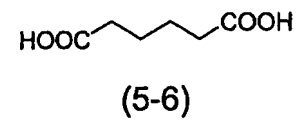
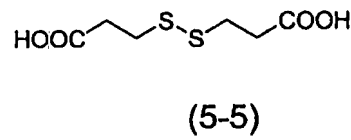
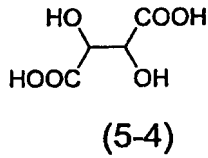
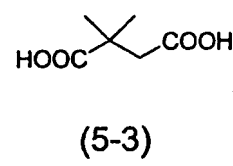
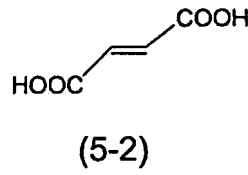
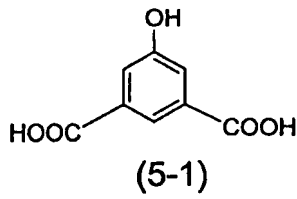
(4-15)



(4-16)

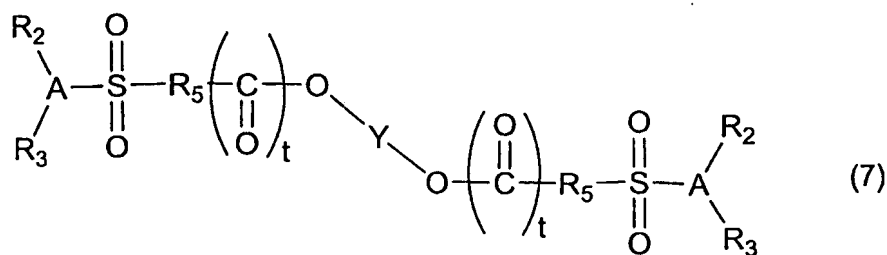
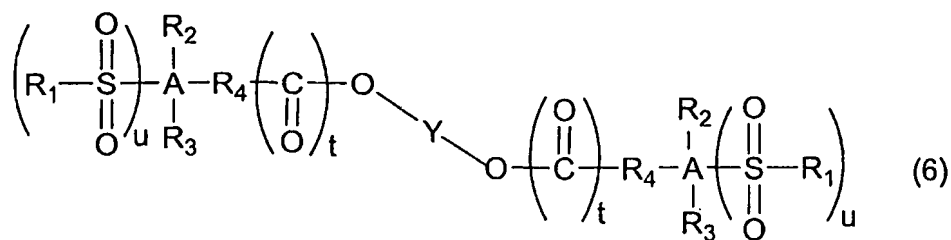
[0027] 作為形成前述式(5)所示之結構單元的單體，可舉出例如下述式(5-1)至式(5-12)所示之化合物。

[化17]



[0028] 本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之聚合物係為例如下述式(6)或式(7)所示之聚合物。

[化18]



式中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{A}$ 、 $t$ 及 $u$ 係與前述式(1)

或式(2)所示之結構的  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $A$ 、 $t$  及  $u$  之定義同義， $Y$  表示具有前述式(4)所示之結構單元及前述式(5)所示之結構單元的聚合物鏈。

[0029] 為獲得上述式(6)或式(7)所示之聚合物所需的原料單體當中，前述式(1a)所示之化合物、式(2a)所示之化合物、或者式(1b)所示之化合物與前述式(3)所示之化合物此兩者，若設形成前述式(4)所示之結構單元的單體及形成前述式(5)所示之結構單元的單體的總和為 100 質量%時，為例如 1 質量%至 30 質量%(單體的饋入比換算)，較佳為 2 質量%至 20 質量%。

[0030] 本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之聚合物可為隨機共聚物、嵌段共聚物、交互共聚物、接枝共聚物任一種。作為聚合物的聚合方法，可採溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、塊狀聚合等各種方法，亦可適當使用聚合觸媒等。

[0031] 作為聚合方法的一例，可在有機溶媒中，對形成前述式(4)所示之結構單元的單體及形成式(5)所示之結構單元的單體添加前述式(1a)所示之化合物或式(2a)所示之化合物與聚合觸媒進行加熱聚合來進行合成。此處所使用的有機溶媒，可由較佳作為後述本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之有機溶媒的例示中適當選出。作為前述聚合觸媒，可舉出例如苯甲基三乙基氯化銨及乙基三苯基溴化鎘，可加熱至例如 50°C 至 160°C、較佳為 70°C 至 130°C 來進行聚合。就反應時間而言，為例如 1 小時

至 50 小時、較佳為 2 小時至 12 小時。

[0032] 上述聚合物的重量平均分子量為例如 800 至 100000、較佳為 800 至 10000。該重量平均分子量的值若過高，則本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物的塗佈性會惡化。若設本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物為 100 質量%，該組成物所含之上述聚合物為例如 0.01 質量%至 3 質量%、較佳為 0.1 質量%至 2 質量%。

[0033]

[交聯劑]

本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物係進一步包含交聯劑。作為該交聯劑，不特別限制，較佳使用具有至少兩個交聯形成取代基(例如羥甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基)的含氮化合物。

[0034] 作為上述交聯劑，可舉出例如六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-肆(羥甲基)甘脲、1,3-雙(羥甲基)尿素、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)尿素、1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)尿素。本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之上述交聯劑，若設該組成物中的聚合物為 100 質量%時，為例如 1 質量%至 100 質量%、較佳為 10 質量%至 50 質量%。此等交聯劑可與前述聚合物，尤為與交聯劑反應而形成交聯的式(4)所示之結構單元及式(5)所示之結構單元中的交聯官能基(羥基)發生交聯反應。

[0035]



## [促進交聯反應的化合物]

為促進交聯反應，本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物係進一步包含促進交聯反應的化合物。作為此類化合物，可使用例如對甲苯磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸吡啶鹽、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺酸基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、苯甲酸、羥基苯甲酸等磺酸化合物及羧酸化合物。此等促進交聯反應的化合物可僅使用一種，又，亦可組合使用二種以上。本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之促進上述交聯反應的化合物，若設該組成物中的聚合物為 100 質量%時，為例如 0.1 質量%至 25 質量%、較佳為 1 質量%至 10 質量%。

## [0036]

## [有機溶媒]

本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物係進一步包含有機溶媒。作為本發明中所使用的有機溶媒，只要可溶解前述之聚合物則不特別限制，可使用例如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、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、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-

羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-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。此等有機溶劑可單獨、或以 2 種以上之組合使用。

[0037] 上述有機溶媒當中，較佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮。本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之上述有機溶媒，若設該組成物為 100 質量%時，為例如 90 質量%至 99.99 質量%、較佳為 98 質量%至 99.9 質量%。於本說明書中，係將由阻劑下層膜形成組成物中移除有機溶媒後的成分表現為「固成分」。

[0038]

[酸產生劑]

本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物亦可進一步包含酸產生劑。作為此類酸產生劑，可舉出例如雙(4-羥基苯基)砒。當本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物包含上述酸產生劑時，若設該組成物中的聚合物為 100 質量%，係含有例如 0.1 質量%至 5 質量%、較佳為 0.2 質量%至 3 質量%。

[0039]

[其他的添加劑]

本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物中，視需求，

只要不損及本發明之效果則亦可進一步包含界面活性劑等的各種添加劑。界面活性劑係用以提升該組成物對基板之塗佈性的添加物。可使用非離子系界面活性劑、氟系界面活性劑之類的周知之界面活性劑。

[0040] 作為上述界面活性劑的具體例，可舉出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類、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類、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等山梨醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類等的非離子系界面活性劑、F-Top[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352[Mitsubishi Materials Electronics Chemicals(股)製]、MEGAFAC[註冊商標]F171、同F173、同R-30、同R-40、同R-40-LM(DIC(股)製)、FLUORAD FC430、同FC431(Sumitomo 3M(股)製)、AsahiGuard[註冊商標]AG710、Surflon[註冊商標]S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(旭硝子(股)製)等氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)。此等界面活性劑可單獨添

加，又，亦能以 2 種以上之組合添加。

[0041] 當本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物包含上述界面活性劑時，若設該組成物中的聚合物為 100 質量%，係含有例如 0.1 質量%至 5 質量%、較佳為 0.2 質量%至 3 質量%。

[0042] 其次就本發明之阻劑圖型形成方法加以說明。首先，在精密積體電路元件之製造所使用的基板[例如以氧化矽膜、氮化矽膜或氧化氮化矽膜被覆之矽晶圓等的半導體基板、氮化矽基板、石英基板、玻璃基板(含無鹼玻璃、低鹼玻璃、結晶玻璃)、形成有 ITO 膜的玻璃基板]上藉由旋轉器、塗佈器等適當的塗佈方法塗佈本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物，其後，利用加熱板等的加熱手段進行烘烤使其硬化而製成阻劑下層膜。

[0043] 塗佈後，作為烘烤之條件，係由例如烘烤溫度 80℃ 至 250℃、烘烤時間 0.3 分至 60 分鐘的範圍適當選擇，較佳為 150℃ 至 250℃、0.5 分至 5 分鐘。透過以此種條件進行烘烤，聚合物的結構單元中之羥基等的交聯部位與交聯劑便發生反應而形成交聯結構。尤其是，藉由使本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物所含之聚合物交聯，可提高交聯聚合物的交聯密度。又，就阻劑下層膜的膜厚而言，為例如 0.001 $\mu\text{m}$ (1nm)至 0.2 $\mu\text{m}$ (200nm)、較佳為 0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)至 0.1 $\mu\text{m}$ (100nm)。

[0044] 其次，在製成的阻劑下層膜上形成阻劑膜。阻劑膜的 formed 可藉由一般的方法，亦即將阻劑溶液塗佈於

阻劑下層膜上及烘烤來進行。就塗佈之阻劑溶液而言，只要為對例如 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV、電子束感光者則不特別限定，負型、正型均可使用。作為可使用之阻劑溶液，可舉出例如住友化學(股)製；商品名 PAR710,同 PAR855、JSR(股)製；商品名 AR2772JN、信越化學工業(股)製；商品名 SEPR430、Dow Chemical 公司(舊 Rohm and Haas Electronic Materials 公司)製；商品名 APEX-X。

[0045] 接著，將形成於阻劑下層膜之上層的阻劑膜，透過既定之遮罩(倍縮光罩)進行曝光。曝光可使用例如 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV。惟，如採電子束曝光時，則不需要遮罩(倍縮光罩)。又，曝光後，亦可視需求進行曝光後加熱(PEB：Post Exposure Bake)。作為曝光後加熱之條件，係由加熱溫度 80℃ 至 150℃、加熱時間 0.3 分至 60 分鐘的範圍適當選擇。

[0046] 曝光後，透過進行顯像、沖洗及乾燥，可得良好的阻劑圖型。作為阻劑膜的顯像液，可使用鹼類的水溶液或有機溶媒。作為鹼類的水溶液，可舉出例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類的水溶液；乙胺、正丙胺等一級胺類的水溶液；二乙胺、二正丁基胺等二級胺類的水溶液；三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類的水溶液；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類的水溶液；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等四級銨鹽的水溶液；及吡咯、哌啶等環狀胺類的水溶液。再

者，亦可對前述鹼類的水溶液適量添加異丙醇等醇類、非離子系等的界面活性劑而使用。此等當中較佳之顯像液為四級銨鹽的水溶液、更佳為氫氧化四甲銨的水溶液。作為用作顯像液的有機溶媒，可舉出例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙

酸酯及丙基-3-甲氧基丙酸酯。此等當中較佳為乙酸丁酯。作為顯像之條件，係由顯像溫度 5°C 至 50°C、顯像時間 10 秒至 300 秒的範圍適當選擇。

[0047] 其後，藉由前述步驟顯像去除阻劑膜，由此，將露出之部分的阻劑下層膜藉由乾式蝕刻去除，可將所期望之圖型形成於基板上。

#### [實施例]

[0048] 以下，舉出合成例及實施例對本發明加以詳述，惟本發明不受下述記載任何限定。

[0049] 下述合成例 1 至合成例 10、比較合成例 1 及比較合成例 2 所示重量平均分子量係依據凝膠滲透層析術(以下，在本說明書中簡稱為 GPC)的測定結果。測定係使用 TOSOH(股)製 GPC 裝置，測定條件茲如下所述。又，本說明書之下述合成例中所示的分散度係由測得之重量平均分子量、及數量平均分子量算出。

GPC 管柱：Shodex[註冊商標]・Asahipak[註冊商標](昭和電工(股))

管柱溫度：40°C

溶媒：N,N-二甲基甲醯胺(DMF)

流量：0.6ml/分

標準試料：聚苯乙烯(TOSOH(股)製)

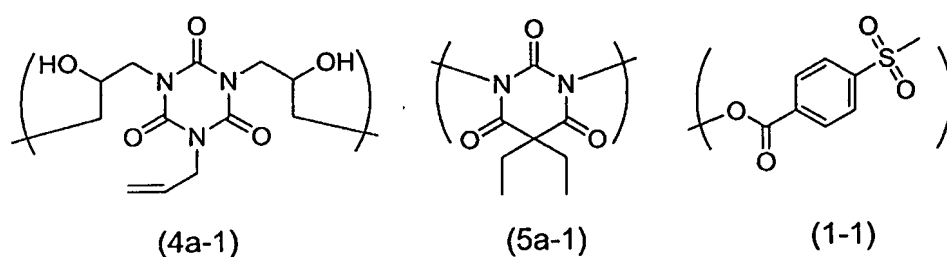
檢測器：RI 檢測器(TOSOH(股)製；RI-8020)

[0050]

## &lt;合成例 1&gt;

將 7.00g 單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製)、3.93g 之 5,5-二乙基巴比妥酸(八代製藥(股)製)、1.51g 之 4-(甲磺醯基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.47g 乙基三苯基溴化鎘(Sigma-Aldrich 公司製)添加至反應容器中的 73.14g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後，在 135°C 下使其反應 4 小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液縱使冷卻至室溫亦未發生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行 GPC 分析的結果，所得之溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2600、分散度為 3.448。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-1)及式(5a-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-1)所示之結構。

[化19]



[0051]

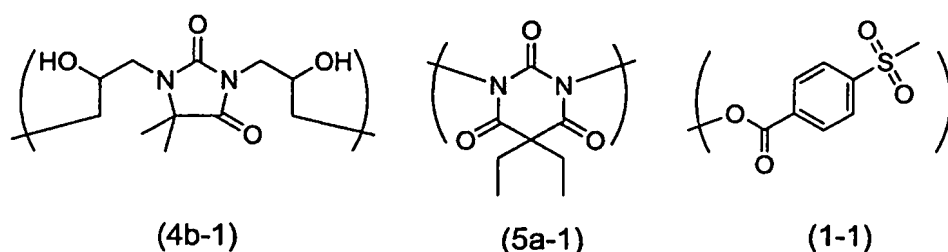
## &lt;合成例 2&gt;

將 7.42g 二環氧丙基乙內醯脲(四國化成工業(股)製)、4.83g 之 5,5-二乙基巴比妥酸(八代製藥(股)製)、1.85g 之 4-(甲磺醯基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.57g 乙基三苯基溴化鎘(Sigma-Aldrich 公司製)添加至反應容器中的 83.21g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容



器進行氮氣取代後，在 135°C 下使其反應 4 小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液縱使冷卻至室溫亦未發生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行 GPC 分析的結果，所得之溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2590、分散度為 2.77。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4b-1)及式(5a-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-1)所示之結構。

[化20]



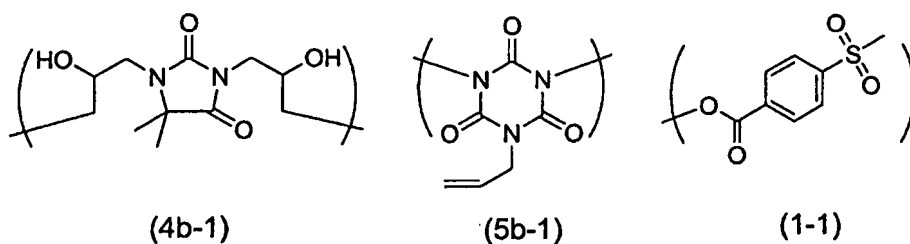
[0052]

<合成例 3>

將 10.06g 二環氧丙基乙內醯脲(四國化成工業(股)製)、6.01g 單烯丙基三聚氰酸(四國化成工業(股)製)、2.51g 之 4-(甲磺醯基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.78g 乙基三苯基溴化磷(Sigma-Aldrich 公司製)添加至反應容器中的 109.73g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後，在 135°C 下使其反應 4 小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液縱使冷卻至室溫亦未發生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行 GPC 分析的結果，所得之溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 3240、分散度為 2.265。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4b-1)及式(5b-1)所示之結構單元，且末

端具有下述式(1-1)所示之結構。

[化21]

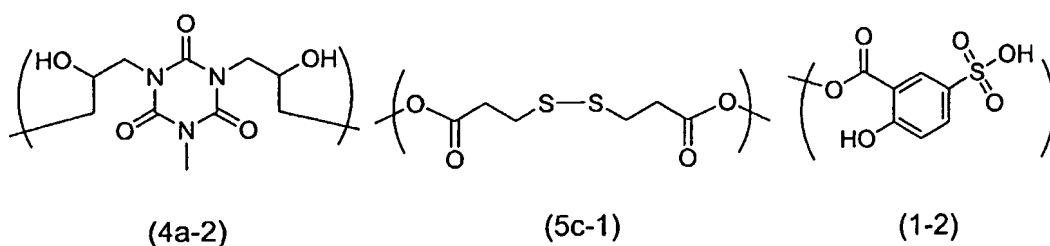


[0053]

<合成例 4>

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製; 固含量 48.7 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、0.65g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 35g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後在 105℃ 下使其反應 24 小時, 得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果, 以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1100。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元, 且末端具有下述式(1-2)所示之結構。茲認為單甲基二環氧丙基異三聚氰酸的環氧基比 5-磺酸基水楊酸的羥基優先與羧基反應。

[化22]

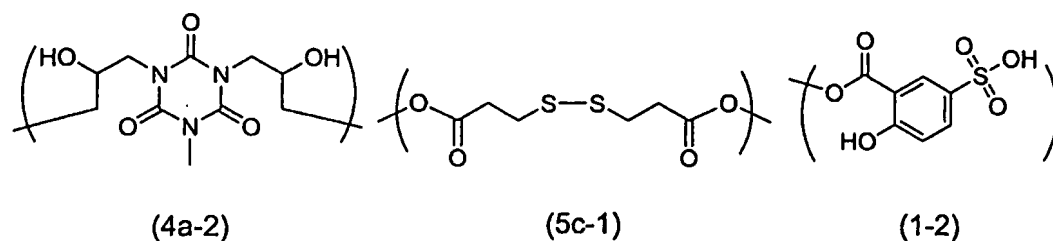


[0054]

## &lt;合成例 5&gt;

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 48.7 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、0.87g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 36g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後在 105℃ 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 910。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-2)所示之結構。

[化23]



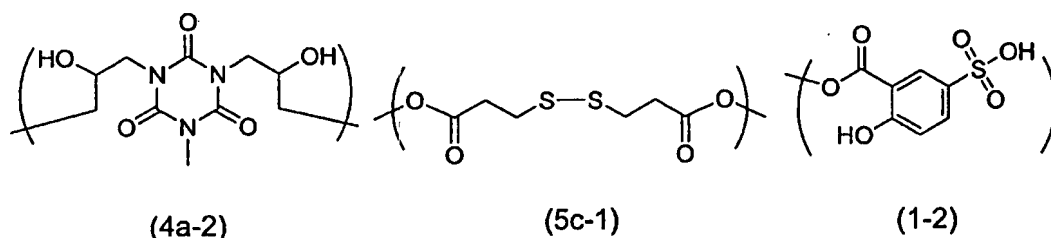
[0055]

## &lt;合成例 6&gt;

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、1.3g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 38.4g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後在 105℃ 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子

量為 890。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-2)所示之結構。

[化24]

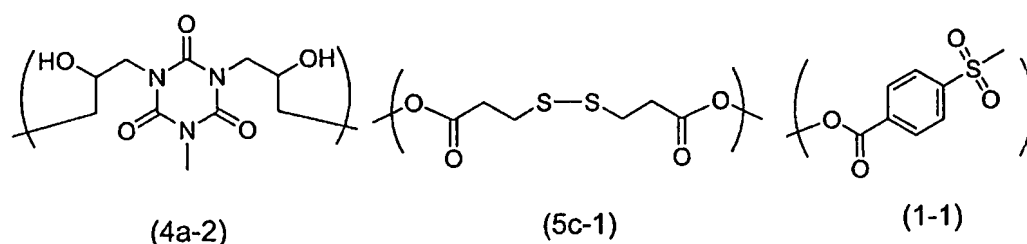


[0056]

<合成例 7>

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、0.80g 之 4-(甲磺醯基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 36.38g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氮氣取代後在 105℃ 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2500。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-1)所示之結構。

[化25]

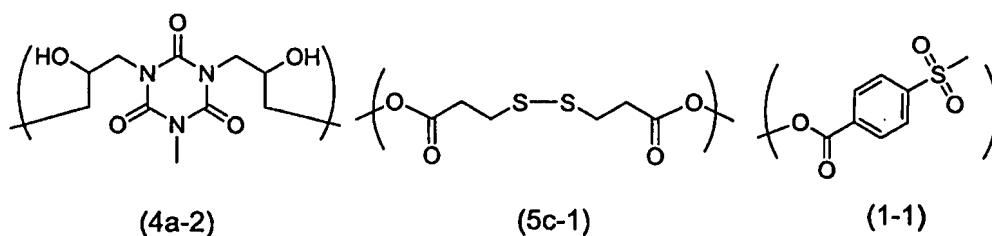


[0057]

&lt;合成例 8&gt;

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、1.19g 之 4-(甲磺醯基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 37.98g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氫氣取代後在 105°C 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1650。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(1-1)所示之結構。

[化26]



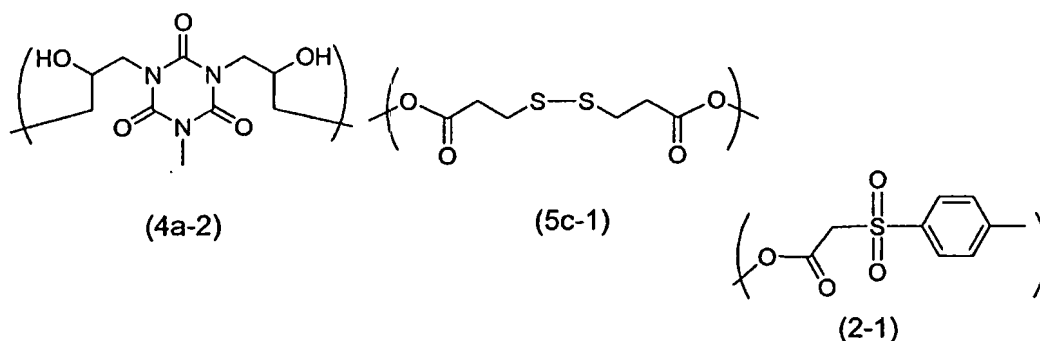
[0058]

&lt;合成例 9&gt;

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、0.85g 之 2-(對甲苯磺醯基)乙酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 36.61g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氫氣取代後在 105°C 下使其反應 24 小時，得到聚合

物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 3300。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(2-1)所示之結構。

[化27]

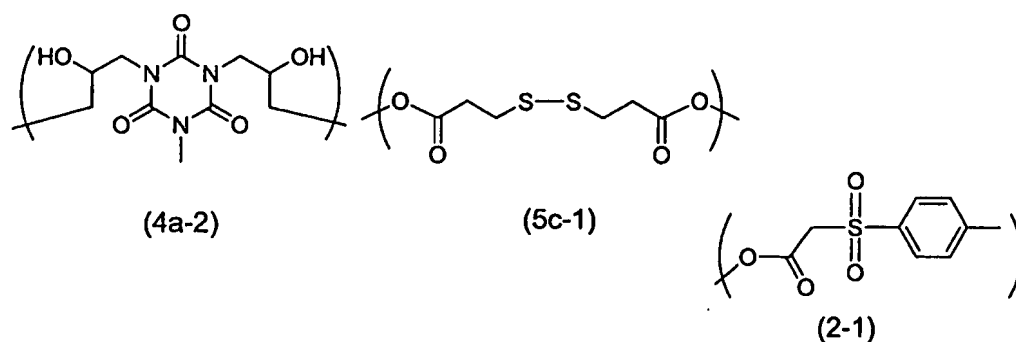


[0059]

<合成例 10>

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)、1.28g 之 2-(對甲苯磺醯基)乙酸(東京化成工業(股)製)及 0.37g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 38.31g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氫氣取代後在 105℃ 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2600。本合成例所得之聚合物係具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，且末端具有下述式(2-1)所示之結構。

[化28]

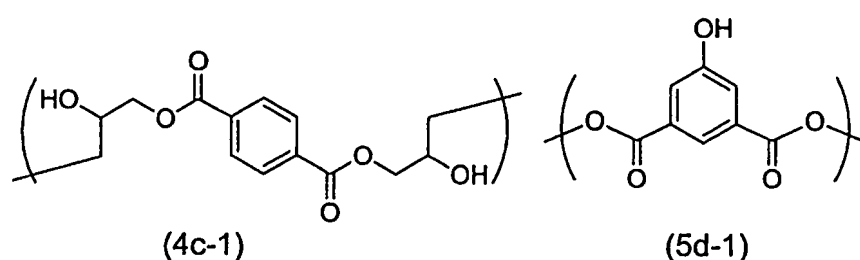


[0060]

&lt;比較合成例 1&gt;

將 5.00g 對苯二甲酸二環氧丙酯(Nagase ChemteX(股)製；商品名：Denacol[註冊商標]EX711)、3.15g 之 5-羥基間苯二甲酸(東京化成工業(股)製)及 0.20g 苯甲基三乙基氯化銨(東京化成工業(股)製)添加至反應容器中的 35.60g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氫氣取代後，在 135℃ 下使其反應 4 小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液縱使冷卻至室溫亦未發生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行 GPC 分析的結果，所得之溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 15700、分散度為 3.39。本合成例所得之聚合物雖具有下述式(4c-1)及式(5d-1)所示之結構單元，但該聚合物的末端不具上述式(1)或式(2)所示之結構。

[化29]

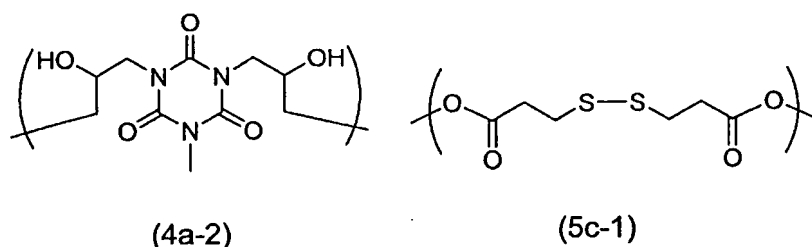


[0061]

&lt;比較合成例 2&gt;

將 10g 單甲基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製；固含量 50 質量%)、4.18g 之 3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製)及 0.36g 乙基三苯基溴化磷添加至反應容器中的 33g 丙二醇單甲醚使其溶解。將該反應容器進行氫氣取代後在 105°C 下使其反應 24 小時，得到聚合物溶液。進行 GPC 分析的結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2500。本合成例所得之聚合物雖具有下述式(4a-2)及式(5c-1)所示之結構單元，但該聚合物的末端不具上述式(1)或式(2)所示之結構。

[化30]



[0062]

&lt;實施例 1&gt;

對 4.82g 之上述合成例 1 所得之包含 0.63g 聚合物的聚合物溶液混合 0.1563g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0016g 對酚磺酸(東京化成工業(股)製)、及 0.0031g 界面活性劑(DIC(股)製；商品名：MEGAFAC[註冊商標]R-40)，再添加 67.00g 丙二醇單甲醚及 7.92g 丙二醇單甲醚乙酸酯使其溶解。其後使用孔徑 0.05 $\mu$ m 的聚乙



烯製微濾器加以過濾，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0063]

<實施例 2>

對 4.91g 之上述合成例 2 所得之包含 0.63g 聚合物的聚合物溶液混合 0.1563g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0016g 對酚磺酸(東京化成工業(股)製)、及 0.0031g 界面活性劑(DIC(股)製；商品名：MEGAFAC[註冊商標]R-40)，再添加 67.00g 丙二醇單甲醚及 7.92g 丙二醇單甲醚乙酸酯使其溶解。其後使用孔徑 0.05 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器加以過濾，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0064]

<實施例 3>

對 1.73g 之上述合成例 3 所得之包含 0.23g 聚合物的聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 對酚磺酸(東京化成工業(股)製)、及 0.0011g 界面活性劑(DIC(股)製；商品名：MEGAFAC[註冊商標]R-40)，再添加 25.29g 丙二醇單甲醚及 2.97g 丙二醇單甲醚乙酸酯使其溶解。其後使用孔徑 0.05 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器加以過濾，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0065]

## &lt;實施例 4&gt;

對 1.14g 之上述合成例 4 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.68g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0066]

## &lt;實施例 5&gt;

對 1.10g 之上述合成例 5 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.73g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0067]

## &lt;實施例 6&gt;

對 1.32g 之上述合成例 6 所得之聚合物溶液混合 0.071g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0071g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.27g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0068]

## &lt;實施例 7&gt;

對 1.47g 之上述合成例 7 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；

商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.35g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0069]

<實施例 8>

對 1.58g 之上述合成例 8 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.24g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0070]

<實施例 9>

對 1.46g 之上述合成例 9 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 22.07g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0071]

<實施例 10>

對 1.49g 之上述合成例 10 所得之聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0059g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 22.04g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0072]

<比較例 1>

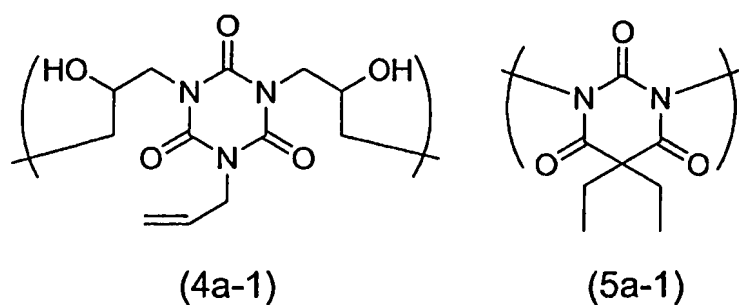
對 1.31g 之上述比較合成例 1 所得之包含 0.23g 聚合物的聚合物溶液混合 0.059g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)及 0.0058g 之 5-磺酸基水楊酸，再添加 21.27g 丙二醇單甲醚及 8.91g 丙二醇單甲醚乙酸酯使其溶解。其後使用孔徑 0.05 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器加以過濾，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0073]

<比較例 2>

對 5.16g 之依前述專利文獻 1 記載之合成例 1 所得之包含 0.94g 具有下述式(4a-1)及式(5a-1)所示之結構單元的聚合物的聚合物溶液混合 0.23g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.023g 對酚磺酸(東京化成工業(股)製)、及 0.0046g 界面活性劑(DIC(股)製；商品名：MEGAFAC[註冊商標]R-40)，再添加 50.93g 丙二醇單甲醚及 23.64g 丙二醇單甲醚乙酸酯使其溶解。其後使用孔徑 0.05 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器加以過濾，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[化31]



[0074]

&lt;比較例 3&gt;

對 1.38g 之上述比較合成例 2 所得之聚合物溶液混合 0.055g 四甲氧基甲基甘脲(日本 Cytec Industries(股)製；商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174)與 0.0055g 之 5-磺酸基水楊酸(東京化成工業(股)製)，再添加 27.52g 丙二醇單甲醚使其溶解，製成微影用阻劑下層膜形成組成物。

[0075]

[向光阻溶劑的溶出試驗]

將實施例 1 至實施例 10、及比較例 1 至比較例 3 之阻劑下層膜形成組成物，分別藉由旋轉器塗佈於作為半導體基板的矽晶圓上。將該矽晶圓配置於加熱板上，在 205℃下烘烤 1 分鐘，形成阻劑下層膜(膜厚 0.05μm)。將此等阻劑下層膜浸漬於作為光阻所使用之溶劑的乳酸乙酯及丙二醇單甲醚，確認不溶於該等溶劑。

[0076]

[薄膜的塗佈性試驗]

將實施例 1 至實施例 3、及比較例 1 之阻劑下層膜形成組成物分別在形成有第 1 圖中表示上表面及剖面之構造

的長  $13\mu\text{m}$ 、寬  $13\mu\text{m}$ 、高  $230\text{nm}$  之正方形的圖型、及長  $14\mu\text{m}$ 、寬  $14\mu\text{m}$ 、高  $230\text{nm}$  之十字形的圖型的矽晶圓上塗佈成  $5\text{nm}$  的膜厚，並在光學顯微鏡(OLYMPUS(股)製；MX61L)的暗視野下確認塗佈性。僅於塗佈實施例 1 至實施例 3 之阻劑下層膜形成組成物時，可確認良好的塗佈性。另一方面，當塗佈比較例 1 之阻劑下層膜形成組成物時，由於可見塗佈不均，故可確認塗佈性不良。

[0077]

[藉由 ArF 曝光之阻劑圖型的形成]

將實施例 4 至實施例 10 及比較例 3 之阻劑下層膜形成組成物，利用旋轉器分別塗佈於矽晶圓上。對該矽晶圓，在加熱板上，於  $205^\circ\text{C}$  下烘烤 60 秒，得到膜厚  $28\text{nm}$  的阻劑下層膜。在該阻劑下層膜上旋轉塗佈 ArF 準分子雷射用正型阻劑溶液，在  $80^\circ\text{C}$  下加熱 60 秒，形成 ArF 阻劑膜。對該阻劑膜，利用 ArF 準分子雷射用曝光裝置(Nikon(股)製；NSR S307R)，以既定條件進行曝光。曝光後，在  $95^\circ\text{C}$  下進行 60 秒烘烤(PEB)，於冷卻板上冷卻至室溫，以乙酸丁酯進行顯像後，再以乙酸丁酯進行沖洗處理，而形成  $62\text{nm}$  線/ $124\text{nm}$  間距的阻劑圖型。阻劑圖型的長度測定係使用掃描式電子顯微鏡(Hitachi High-Technologies(股)製；S-9380)。在上述阻劑圖型的形成中，係以形成  $62\text{nm}$  線/ $124\text{nm}$  間距(線與間隙(L/S=1/1)的曝光量為最佳曝光量。若從該最佳曝光量逐步縮小曝光量，則所得圖型的線寬會逐漸變細而最終觀察到阻劑圖型

的倒塌。因此，茲將未看出阻劑圖型的倒塌之最小的線寬定義為最小倒塌前尺寸(nm)，作為圖型倒塌耐性的指標。表 1 示出該最小倒塌前尺寸的值。就圖型倒塌耐性，當最小倒塌前尺寸為 50nm 以下時係判斷為「良好」，超過 50nm 時則判斷為「不良」。

[0078]

[表 1]

表 1

	最小倒塌前尺寸	圖型倒塌耐性
實施例 4	45.31 nm	良好
實施例 5	45.07 nm	良好
實施例 6	44.05 nm	良好
實施例 7	45.28 nm	良好
實施例 8	44.73 nm	良好
實施例 9	48.49 nm	良好
實施例 10	46.66 nm	良好
比較例 3	51.89 nm	不良

[0079]

[EUV 曝光試驗]

在矽晶圓上旋轉塗佈本發明之實施例 1、實施例 2 及比較例 1 之阻劑下層膜形成組成物，並於 205℃ 下加熱 1 分鐘，由此形成阻劑下層膜。在該阻劑下層膜上，旋轉塗佈 EUV 用阻劑溶液並進行加熱，再利用 EUV 曝光裝置 (ASML 公司製；NXE3100)，以 NA=0.25Dipole 的條件進行曝光。曝光後，進行 PEB(曝光後加熱)，於冷卻板上冷卻至室溫，進行顯像及沖洗處理，而於矽晶圓上形成阻劑

圖型。評定係依據可否形成 25nm 的線與間隙(L/S)、從形成之線圖型上表面觀察所得之該線圖型的線寬之粗糙度(LWR)的大小、及屬未看出阻劑圖型的倒塌之最小線寬的最小倒塌前尺寸來進行。表 2 示出評定的結果。將形成有線與間隙的情形評為「良好」。又，對於 LWR，係將形成之線圖型的線寬之不均度的大小以 nm 表示。由於最小倒塌前尺寸及 LWR 的值愈小愈佳，因此，實施例 1 及實施例 2 相較於比較例 1，顯示出較良好的最小倒塌前尺寸及 LWR。

[表 2]

表 2

	最小倒塌前尺寸	LWR	可否形成 L/S
實施例 1	22.5 nm	3.7 nm	良好
實施例 2	22.6 nm	3.5 nm	良好
比較例 1	24.7 nm	4.2 nm	良好



I652304

## 發明摘要

※申請案號：104112863

※申請日：104年04月22日

※IPC分類：

## 【發明名稱】(中文/英文)

阻劑下層膜形成組成物及使用該組成物之阻劑圖型的形成方法

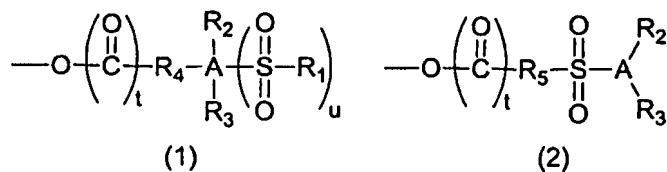
Resist underlayer film forming composition and method for forming resist pattern using the same

## 【中文】

本發明課題在於提供一種用以形成阻劑下層膜的組成物，其係可形成密著性優異之所期望阻劑圖型。

解決手段為一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含：聚合物鏈的末端具有下述式(1)或式(2)所示之結構的聚合物、交聯劑、促進交聯反應的化合物及有機溶媒；

【化1】



式中，R<sub>1</sub>表示可具取代基之碳原子數1至6之烷基、苯基、吡啶基、鹵基或羥基，R<sub>2</sub>表示氫原子、碳原子數1至6之烷基、羥基、鹵基或-C(=O)O-X所示之酯基，X表示可具取代基之碳原子數1至6之烷基，R<sub>3</sub>表示氫原子、碳原子數1至6之烷基或鹵基，R<sub>4</sub>表示直接鍵結、或碳原子

數 1 至 8 之二價有機基， $R_5$  表示碳原子數 1 至 8 之二價有機基，A 表示芳香族環或芳香族雜環，t 表示 0 或 1，u 表示 1 或 2。

【英文】

【代表圖】

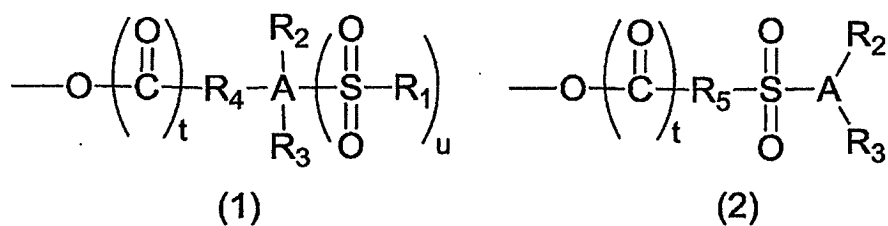
【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

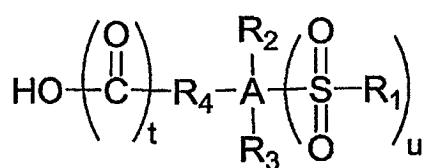
## 申請專利範圍

1. 一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含：聚合物鏈的末端具有下述式(1)或式(2)所示之結構的聚合物、交聯劑、促進交聯反應的化合物及有機溶媒之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述聚合物的重量平均分子量為 800 至 100000；

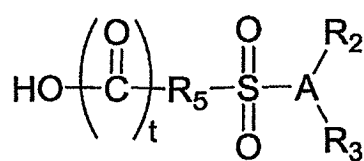


式中， $R_1$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 6 之烷基、苯基、吡啶基、鹵基或羥基， $R_2$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、羥基、鹵基或  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{X}$  所示之酯基， $\text{X}$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 6 之烷基， $R_3$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、羥基或鹵基， $R_4$  表示直接鍵結、或碳原子數 1 至 8 之二價有機基， $R_5$  表示碳原子數 1 至 8 之二價有機基， $\text{A}$  表示芳香族環或芳香族雜環， $t$  表示 0 或 1， $u$  表示 1 或 2。

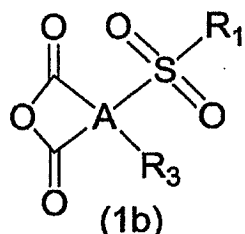
2. 如請求項 1 之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述聚合物係包含下述式(1a)所示之化合物、下述式(2a)所示之化合物、或者下述式(1b)所示之化合物與下述式(3)所示之化合物此兩者的原料單體之反應生成物；



(1a)



(2a)



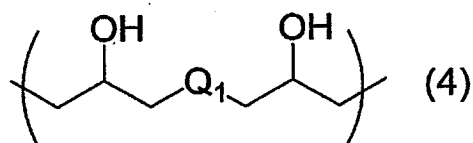
(1b)

X-OH

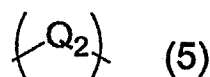
(3)

式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $A$ 、 $t$  及  $u$  係與請求項 1 中記載之定義同義。

3. 如請求項 1 之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述聚合物係具有下述式(4)所示之結構單元及下述式(5)所示之結構單元；



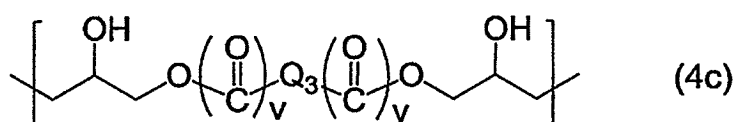
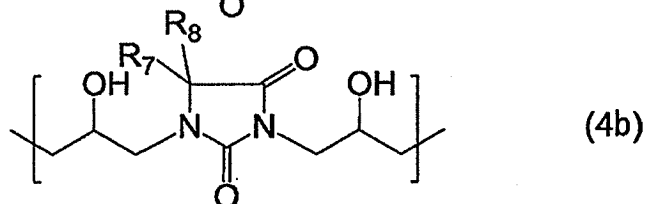
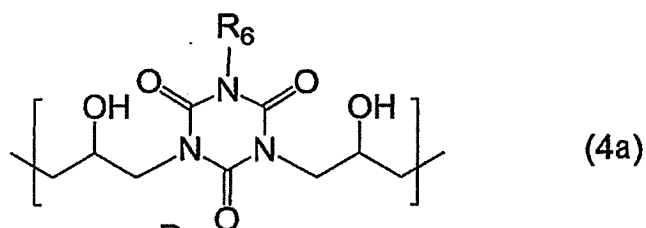
(4)



(5)

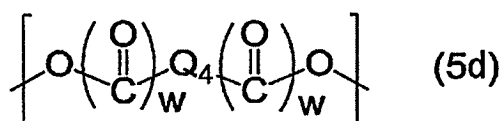
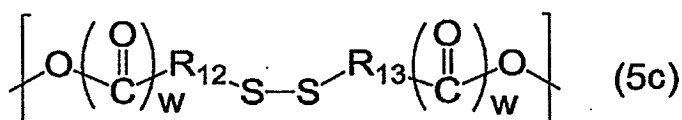
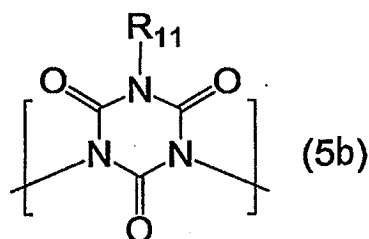
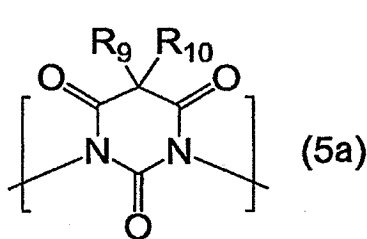
式中， $Q_1$  及  $Q_2$  分別獨立地表示具有可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基的二價有機基、具有芳香族環的二價有機基、或具有包含 1 至 3 個氮原子之雜環的二價有機基。

4. 如請求項 3 之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述式(4)所示之結構單元為下述式(4a)、式(4b)或式(4c)所示之結構單元；



式中， $R_6$  表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、或烯丙基， $R_7$  及  $R_8$  分別獨立表示氫原子或碳原子數 1 至 6 之烷基， $Q_3$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基、或可具取代基之芳香族環，2 個  $v$  分別獨立表示 0 或 1。

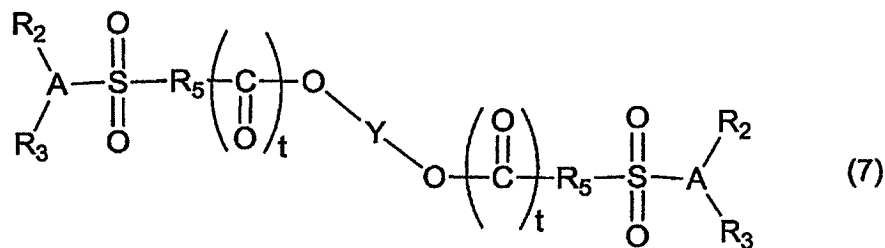
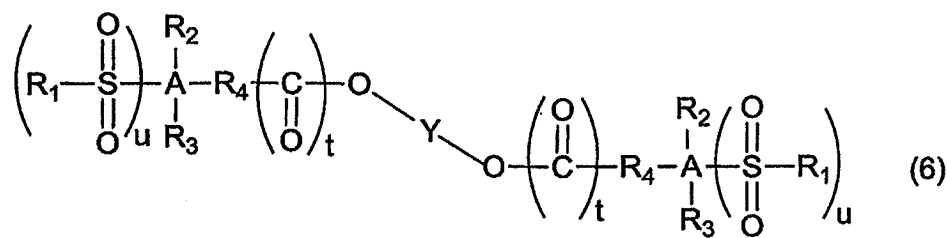
5. 如請求項 3 之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述式(5)所示之結構單元為下述式(5a)、式(5b)、式(5c)或式(5d)所示之結構單元；



式中， $R_9$  及  $R_{10}$  分別獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基或芳香族環， $R_{11}$  表示碳原子數 1 至 6 之烷基、

或烯丙基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  分別獨立表示碳原子數 1 至 3 之伸烷基， $Q_4$  表示可具取代基之碳原子數 1 至 13 之烴基、或可具取代基之芳香族環，2 個  $w$  分別獨立表示 0 或 1。

6. 如請求項 3 之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述聚合物為下述式(6)或式(7)所示之聚合物；



式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $A$ 、 $t$  及  $u$  係與請求項 1 中記載之定義同義， $Y$  表示具有前述式(4)所示之結構單元及前述式(5)所示之結構單元的聚合物鏈。

7. 如請求項 1 至請求項 6 中任一項之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述有機溶媒係由丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮所成之群中選出的 1 種、或 2 種以上之組合。

8. 如請求項 1 至請求項 6 中任一項之微影用阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含酸產生劑。

9. 一種阻劑圖型的形成方法，其係包含：將如請求項 1 至請求項 8 中任一項之微影用阻劑下層膜形成組成物

塗佈於半導體基板上並進行烘烤而形成阻劑下層膜的步驟；在前述阻劑下層膜上使用阻劑溶液形成阻劑膜的步驟；藉由將以前述阻劑下層膜與前述阻劑膜被覆的半導體基板，透過光罩而以從 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、極紫外線及電子束所成之群中選出的放射線進行曝光的步驟；及在曝光後進行顯像的步驟。