



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109313389 B

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201780021847.X

绪方裕斗

(22)申请日 2017.03.29

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109313389 A

代理人 玉昌峰 纪秀凤

(43)申请公布日 2019.02.05

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
2016-067996 2016.03.30 JP

G03F 7/11(2006.01)
G08K 5/3445(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/012902 2017.03.29

(56)对比文件

WO 2015076399 A1,2015.05.28,
WO 2015163195 A1,2015.10.29,
CN 103221888 A,2013.07.24,
CN 101027610 A,2007.08.29,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/170696 JA 2017.10.05

审查员 韩超

(73)专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 臼井友辉 岸冈高广 境田康志

权利要求书2页 说明书19页

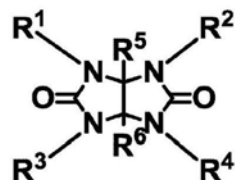
(54)发明名称

包含具有甘脲骨架的化合物作为添加剂的
抗蚀剂下层膜形成组合物

乙基、C1~5烷基磺酰基和酯键,能够全部相同也
能够不同,R⁵和R⁶各自表示选自氢原子、C1~10
烷基和苯基中的基团)。

(57)摘要

提供抗蚀剂下层膜形成组合物以及使用该
组合物的抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方
法,在半导体装置制造的光刻工艺中,利用具有
甘脲骨架的化合物添加剂增强防止形成在基板
上的抗蚀剂图案的图案倒塌的功能。使用下面
的式(1-1)的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂:



(式(1-1)中,R¹~R⁴各自是

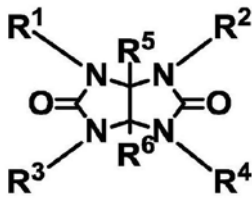
式(1-1)

由选自由有机基团组成的组中的至少一个基团
取代氢原子后的C2~10烷基或C2~10烯基,所述
有机基团包含羟基、硫醇基、羧基、C1~5烷氧基

1. 一种具有甘脲骨架的化合物在用于抗蚀剂下层膜形成组合物的制造中作为添加剂的使用,其特征在於,

所述具有甘脲骨架的化合物由下面的式(1-1)表示:

[化11]



式(1-1)

式(1-1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自是由选自由有机基团组成的组中的至少一个基团取代氢原子后的C2~10烷基或C2~10烯基,所述有机基团包含羟基、硫醇基和羧基, $R^1 \sim R^4$ 能够全部相同也能够不同, R^5 和 R^6 各自表示选自氢原子、C1~10烷基和苯基中的基团。

2. 根据权利要求1所述的具有甘脲骨架的化合物在用于抗蚀剂下层膜形成组合物的制造中作为添加剂的使用,其中,

$R^1 \sim R^4$ 是由羟基或硫醇基取代氢原子后的C2~10烷基或C2~10烯基。

3. 一种抗蚀剂下层膜形成组合物,其中,

包含权利要求1或2所述的作为添加剂使用的具有甘脲骨架的化合物。

4. 根据权利要求3所述的抗蚀剂下层膜形成组合物,还包含:

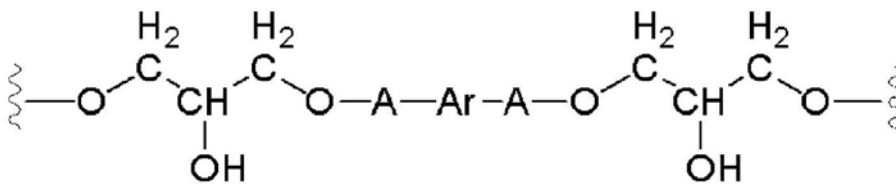
(a) 聚合物;以及

(b) 溶剂。

5. 根据权利要求4所述的抗蚀剂下层膜形成组合物,其中,

所述(a)聚合物具有式(2)的结构:

[化12]



式(2)

式(2)中,A表示直接结合或 $-C(=O)-$,Ar表示可以被C1~6烷基、卤素原子、羟基、羧基、氨基、C1~6烷氧基、C1~6烷硫基、氰基、乙酰基、乙酰氧基、C1~6烷氧基羰基、硝基、亚硝基、酰胺基、酰亚胺基、C1~6烷氧基磺酰基或磺酰胺基取代的苯环、萘环或蒽环。

6. 根据权利要求3~5中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物,还包含交联剂和交联催化剂。

7. 一种抗蚀剂下层膜,其特征在於,

包含权利要求1或2所述的作为添加剂使用的具有甘脲骨架的化合物。

8. 一种抗蚀剂下层膜,其特征在於,

通过将权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而得到。

9. 一种用于半导体的制造的抗蚀剂图案的形成方法,其特征在于,

包括如下工序:将权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成来形成抗蚀剂下层膜。

10. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,包括:

利用权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物在半导体基板上形成下层膜的工序;在其上形成抗蚀剂膜的工序;利用光或电子束的照射和显影来形成抗蚀剂图案的工序;利用抗蚀剂图案对所述下层膜进行蚀刻的工序;以及利用进行了图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

11. 一种防止抗蚀剂图案倒塌的方法,其特征在于,

包括使权利要求1或2所述的作为添加剂使用的具有甘脲骨架的化合物存在于抗蚀剂下层膜中。

12. 为抗蚀剂下层膜的形成的、权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物的使用。

13. 为半导体装置的制造的、权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物的使用。

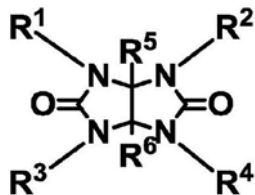
14. 一种抗蚀剂下层膜的制造方法,其特征在于,

包括如下工序:将权利要求3~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成。

15. 一种抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂,其特征在于,

包含由下面的式(1-1)表示的化合物:

[化11]



式(1-1)

式(1-1)中, $R^1 \sim R^4$ 是由羟基或硫醇基取代氢原子后的C2~10烷基或C2~10烯基, R^5 和 R^6 各自表示选自氢原子、C1~10烷基和苯基中的基团。

包含具有甘脲骨架的化合物作为添加剂的抗蚀剂下层膜形成组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含具有甘脲骨架的化合物作为添加剂的抗蚀剂下层膜形成组合物,更具体地说,在半导体装置制造的光刻工艺中,利用该添加剂来增强防止形成在基板上的抗蚀剂图案的图案倒塌的功能,即,涉及提高与抗蚀剂图案的粘附性的抗蚀剂下层膜形成组合物、以及使用该组合物的抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法

背景技术

[0002] 在KrF光刻、ArF光刻、ArF浸没式光刻和极紫外线(EUV)光刻中,要求抗蚀剂线幅的加工尺寸的微细化。在这种微细的抗蚀剂图案的形成中,通过减小抗蚀剂图案与基底的接触面积,纵横比(抗蚀剂图案的高度/抗蚀剂图案的线幅)变大,存在容易发生抗蚀剂图案坍塌的风险。因此,在与抗蚀剂图案接触的抗蚀剂下层膜(反射防止膜)中,要求具有不会发生抗蚀剂图案坍塌的与抗蚀剂图案的高粘附性。

[0003] 作为抗蚀剂下层膜报道了一种含有化合物的反射防止膜形成组合物(专利文献1),该化合物作为反射防止膜包含将1,3,4,6-四(2-羟甲基)甘脲等甘脲作为骨架的烷氧基甲基。

[0004] 另一方面,报道了如下内容:为了表现与抗蚀剂图案的高粘附性,通过将内酯结构用作抗蚀剂下层膜形成组合物的构成成分,由该组合物形成的抗蚀剂下层膜提高了相对于得到的抗蚀剂图案的粘附性。即,报道了如下内容:通过将包含诸如内酯结构那样的极性部位的结构用作抗蚀剂下层膜形成组合物的构成成分,提高了与抗蚀剂图案的粘附性,在微细的抗蚀剂图案中防止抗蚀剂图案的坍塌(专利文献2)。

[0005] 此外,作为发现与抗蚀剂图案的高粘附性的方法可以列举的是控制抗蚀剂与抗蚀剂下层膜之间的界面的化学状态的方法。即,在正性抗蚀剂中,在抗蚀剂和抗蚀剂下层膜的界面的化学状态是酸性状态的情况下,得到的抗蚀剂图案形状是底切形状,因抗蚀剂图案的接触面积极度下降,容易发生抗蚀剂图案的坍塌。另一方面,报道了如下内容:通过抗蚀剂与抗蚀剂下层膜的界面的化学状态为碱性状态,能够抑制抗蚀剂图案形状成为底切形状,与通过导入诸如内酯结构那样的极性部位而得到的抗蚀剂图案的粘附性相比,发现了牢固的粘附性(专利文献3)。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开2004-126161号公报

[0009] 专利文献2:国际公开2003/017002号

[0010] 专利文献3:国际公开2013/168610号。

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 但是,在要求制作诸如KrF光刻、ArF光刻、ArF浸没式光刻和极紫外线(EUV)光刻那样的更微细的抗蚀剂图案的光刻工艺中,通过仅将内酯结构包含为抗蚀剂下层膜形成组合物的构成成分,不能认为充分地防止了抗蚀剂图案的坍塌。

[0013] 此外,在通过使抗蚀剂下层膜为碱性状态而抑制了抗蚀剂图案形状成为底切形状的手段中,特别是在伴随酸的交联的抗蚀剂下层膜的情况下,存在妨碍交联且使膜物性大幅度变化的问题。

[0014] 此外,在专利文献2和专利文献3那样的手段中存在如下问题:需要改变聚合物的构成,样品制作和评价等花费时间且导致成本增加。因此,需要通过取代于此而得到简单且有效的手段。

[0015] 另一方面,在专利文献1报道的抗蚀剂下层膜(反射防止膜)中,未记载与抗蚀剂图案坍塌相关的内容,此外,所记载的将甘脲作为骨架的化合物包含为聚合物的一部分或交联剂,未记载包括具有不表现出交联反应的甘脲骨架的化合物包含作为添加剂。

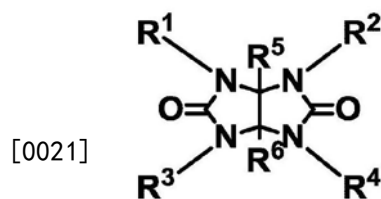
[0016] 本发明的目的在于提供一种抗蚀剂下层膜形成组合物,该抗蚀剂下层膜形成组合物包含具有甘脲骨架的化合物(本化合物称为抗蚀剂的粘接辅助剂),以便不添加碱性物质而抑制形成在抗蚀剂下层膜上的抗蚀剂图案的倒塌。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明包含以下内容。

[0019] [1]一种抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂,包含由下面的下式(1-1)表示的化合物:

[0020] [化1]



式(1-1)

[0022] (式(1-1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自是由选自由有机基团组成的组中的至少一个基团取代氢原子后的C2~10烷基或C2~10烯基,所述有机基团包含羟基、硫醇基、羧基、C1~5烷氧基乙基、C1~5烷基磺酰基(alkyl sulfanyl)和酯键,能够全部相同也能够不同, R^5 和 R^6 各自表示选自氢原子、C1~10烷基和苯基中的基团)。

[0023] [2]在[1]中所述的添加剂的基础上, $R^1 \sim R^4$ 是由羟基或硫醇基取代氢原子的C2~10烷基或C2~10烯基。

[0024] [3]一种抗蚀剂下层膜形成组合物,包含[1]或[2]所述的添加剂。

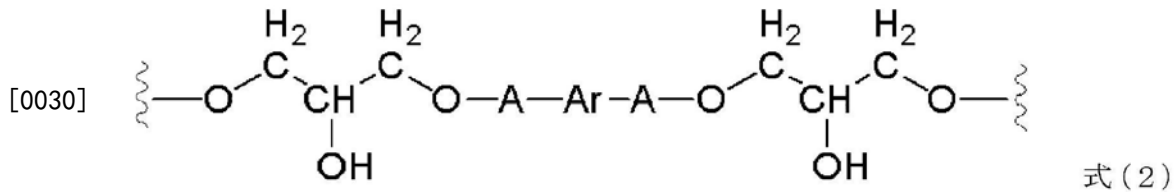
[0025] [4]在[3]所述的组合物的基础上,还包含:

[0026] (a) 聚合物;以及

[0027] (b) 溶剂。

[0028] [5]在[4]所述的组合物的基础上,上述(a)聚合物具有式(2)的结构:

[0029] [化2]



[0031] (式(2)中,A表示直接结合或-C(=O)-,Ar表示可以被C1~6烷基、卤素原子、羟基、羧基、氨基、C1~6烷氧基、C1~6烷硫基、氰基、乙酰基、乙酰氧基、C1~6烷氧基羰基、硝基、亚硝基、酰胺基、酰亚胺基、C1~6烷氧基磺酰基或磺酰胺基取代的苯环、萘环或蒽环)。

[0032] [6]在[3]~[5]中任一项所述的组合物的基础上,还包含交联剂和交联催化剂。

[0033] [7]一种抗蚀剂下层膜,包含[1]或[2]所述的添加剂。

[0034] [8]一种抗蚀剂下层膜,通过将[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而得到。

[0035] [9]一种用于半导体的制造的抗蚀剂图案的形成方法,包括如下工序:将[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成来形成抗蚀剂下层膜。

[0036] [10]一种半导体装置的制造方法,利用[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物在半导体基板上形成下层膜的工序;在其上形成抗蚀剂膜的工序;利用光或电子束的照射和显影来形成抗蚀剂图案的工序;利用抗蚀剂图案对所述下层膜进行蚀刻的工序;以及利用进行了图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0037] [11]一种防止抗蚀剂图案倒塌的方法,包括使[1]或[2]所述的添加剂存在于抗蚀剂下层膜中。

[0038] [12]一种[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物的使用,用于抗蚀剂下层膜的形成。

[0039] [13]一种[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物的使用,用于半导体装置的制造。

[0040] [14]一种抗蚀剂下层膜的制造方法,包括如下工序:将[3]~[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在半导体基板上并进行烧成。

[0041] 发明效果

[0042] 能够通过如下方式解决上述课题:使具有不作为交联剂发挥功能(反应)或功能性低的甘脲骨架的化合物作为添加剂与抗蚀剂下层膜形成组合物混合。虽然不局限于理论,但是由于与以往以来公知用作抗蚀剂下层膜的交联剂的1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲等不同,本发明的添加剂作为交联剂的功能(反应)性低,所以可以认为偏向堆积于抗蚀剂下层膜表面,由此通过包含诸如甘脲结构那样的极性部位的结构集中于抗蚀剂和抗蚀剂下层膜界面,使抗蚀剂下层膜表面的物性变化,提高了与抗蚀剂图案的粘附性,并且对抗蚀剂图案形状的控制起作用。

[0043] 本申请发明的添加剂不作为交联剂发挥功能(反应)是指:例如在以下记载的聚合物、本申请发明的添加剂以及以下记载的溶剂的组合或该聚合物、该添加剂、以下记载的交联催化剂以及该溶剂的组合中,使该添加剂相对于该聚合物为1~30重量%,使该交联催化剂相对于聚合物为0.1~3重量%,制备以总固体成分(除去溶剂的情况下剩余的成分)为1~5质量%的比例混合有该溶剂的组合物,在按照实施例(朝光致抗蚀剂溶剂溶出的溶出试

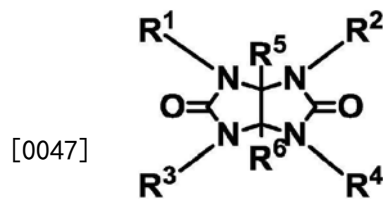
验)的方法来评价浸渍后膜厚与初始膜厚的情况下,与初始膜厚相比,在浸渍后膜厚在25%以下、优选在20%以下、最优选在15%以下的情况下,能够判断为该添加剂不作为交联剂发挥功能(反应)。另外,在上述评价中,抗蚀剂下层膜形成组合物的烘烤温度是能够在120~215℃、优选是150~215℃的任意温度下实施。烧成时间是能够在0.3至3分钟、优选在0.3至1分钟的任意时间内实施。

具体实施方式

[0044] 1. 抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂

[0045] 本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂可以由以下(1-1)表示:

[0046] [化3]



式(1-1)

[0048] (式(1-1)中, $R^1\sim R^4$ 各自是由选自由有机基团组成的组中的至少一个基团取代氢原子后的C2~10烷基,该有机基团包含羟基、硫醇基、羧基、C1~5烷氧基乙基、C1~5烷基磺酰基和酯键,它们可以全部相同也可以不同, R^5 和 R^6 各自表示选自氢原子、C1~10烷基或苯基中的基团)。

[0049] 作为C1~5烷氧基乙基的具体例可以列举的是:甲氧基乙基、乙氧基乙基、正丙氧基乙基、异丙氧基乙基、正丁氧基乙基、异丁氧基乙基和仲丁氧基乙基等,但是并不限于此。

[0050] 作为C1~5烷基磺酰基的具体例可以列举的是:甲基乙基硫醚基、二乙基硫醚基、正丙基乙基硫醚基、异丙基乙基硫醚基、正丁基乙基硫醚基、异丁基乙基硫醚基和仲丁基乙基硫醚基等,但是并不限于此。

[0051] 作为C2~10烷基的具体例可以列举的是:乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基和1-乙基-2-甲基-正丙基等。此外,可以使用环状烷基,例如碳原子数3~10的环状烷基可以列举的是:环丙基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、环己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,

3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基和2-乙基-3-甲基-环丙基等,但是并不限于于此。

[0052] 作为包含酯键的有机基团可以列举的是:甲乙酯基、二乙酯基、正丙基乙酯基、异丙基乙酯基、正丁基乙酯基、正丁基乙酯基和仲丁基乙酯基,但是并不限于于此。

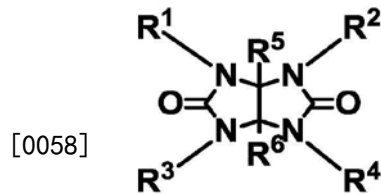
[0053] 作为C1~10烷基的具体例除了甲基以外可以列举的是上述记载的C2~10烷基的具体例。

[0054] 在R¹~R⁴中各自优选由羟基或硫醇基取代氢原子后的C2~10烷基,各自优选由羟基取代氢原子后的C2~10烷基,各自更优选由羟基取代氢原子后的C2~5烷基。R¹~R⁴可以分别相同也可以不同,但是优选相同。

[0055] R⁵和R⁶各自优选表示选自氢原子或C1~10烷基中的基团,各自更优选表示选自氢原子或C1~5烷基中的基团。R⁵和R⁶可以分别相同也可以不同,但是优选相同。

[0056] 此外,本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂可以由下面的(1-1)表示:

[0057] [化4]



式(1-1)

[0059] (式(1-1)中,R¹~R⁴是未取代氢原子的C2~10烯基,它们可以全部相同也可以不同,R⁵和R⁶各自表示选自氢原子、C1~10烷基和苯基中的基团。)

[0060] 作为C2~10烯基的具体例可以列举的是:乙烯基(vinyl基)、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙炔基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙炔基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙炔基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙炔基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙炔基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-叔丁基乙炔基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙炔基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙炔基、1-甲基-1-乙

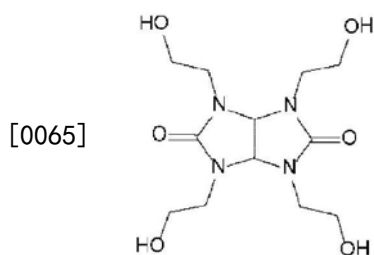
基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基-环戊基、3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、3-亚甲基-环戊基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基等,但是并不限于此。

[0061] $R^1 \sim R^4$ 各自优选C2~5烯基。 $R^1 \sim R^4$ 可以相同也可以不同,但是优选相同。

[0062] R^5 和 R^6 各自优选表示选自氢原子或C1~10烷基中的基团,各自更优选表示选自氢原子或C1~5烷基中的基团。 R^5 和 R^6 可以分别相同也可以不同,但是优选相同。

[0063] 由式(1-1)表示的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂中优选的是下面的式(1-1-1):

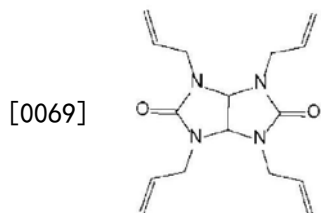
[0064] [化5]



[0066] 式(1-1-1) (1,3,4,6-四(2-羟乙基)甘脲)

[0067] 下面的式(1-1-2):

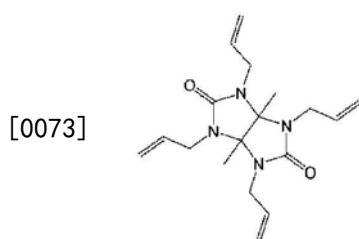
[0068] [化6]



[0070] 下面的式(1-1-2) (1,3,4,6-四烯丙基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮)

[0071] 下面的式(1-1-3):

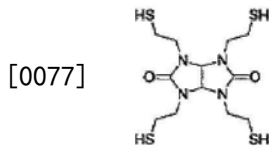
[0072] [化7]



[0074] 式(1-1-3) (1,3,4,6-四烯丙基-3a,6a-二甲基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮)

[0075] 或式(1-1-4)

[0076] [化8]



[0078] 式(1-1-4) (1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲)的化合物,更优选的是(1-1-1)或式(1-1-2)的化合物。

[0079] 2. 抗蚀剂下层膜形成组合物

[0080] 接着,说明包括具有本发明的甘脲骨架的化合物作为添加剂的抗蚀剂下层膜形成组合物。本发明的该组合物是能够用于半导体装置制造的光刻工艺的抗蚀剂下层膜形成组合物,该半导体装置制造的光刻工艺使用短波长的照射光、特别是KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)或极紫外线(EUV、波长13.5nm)的照射光来进行。

[0081] 本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物包含由上述式(1-1)表示的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂。通常还包含(a)聚合物和(b)溶剂。作为任意成分含有交联剂、交联催化剂和表面活性剂等。本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物的固体成分例如是0.5~50质量%,或者例如是1~30质量%。在此,固体成分是指从抗蚀剂下层膜形成组合物的全部成分中除去溶剂成分。

[0082] 此外,在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中,作为由上述式(1-1)表示的抗蚀剂下层膜形成组合物用添加剂的配合量相对于总固体成分是0.1质量%以上,例如是:0.5质量%~50质量%、1质量%~30质量%、2质量%~30质量%、3质量%~30质量%、2质量%~20质量%、3质量%~10质量%或3质量%~5质量%。

[0083] 2.1. (a) 聚合物

[0084] 通过使用聚合物,能够调整由本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度(每单位时间的膜厚的减少量)、衰减系数和折射率等。

[0085] 作为聚合物没有特别限定,能够使用各种有机聚合物。例如能够使用:聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯醚、苯酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯等加成聚合的聚合物、缩聚聚合的聚合物和开环聚合的聚合物。优选使用具有作为吸光部位发挥功能的苯环、萘环、蒽环、三嗪环、喹啉环和喹喔啉环等芳香环结构的有机聚合物。

[0086] 作为这种有机聚合物例如是将丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽甲酯、苯乙烯、羟基苯乙烯、苄基乙烯基醚和N-苯基马来酰亚胺等加成聚合性单体包含为其结构单位的加成聚合的聚合物、苯酚酚醛清漆和萘酚酚醛清漆等缩聚聚合的聚合物。

[0087] 在作为上述有机聚合物使用加成聚合的聚合物的情况下,该聚合物可以是均聚物,也可以是共聚物。在加成聚合的聚合物的制造中使用加成聚合性单体。作为这种加成聚合性单体可以列举的是:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等。

[0088] 作为上述丙烯酸酯化合物可以列举的是:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸蒽甲酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,2-三氯乙

酯、丙烯酸2-溴乙酯、丙烯酸4-羟丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、四氢糠基丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-6-内酯、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和丙烯酸缩水甘油酯等。

[0089] 作为上述甲基丙烯酸酯化合物可以列举的是：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氯乙基酯、甲基丙烯酸-2-溴乙酯、甲基丙烯酸-4-羟丁酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-6-内酯、3-甲基丙烯酰丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-苄乙酯、甲基丙烯酸羟基苯基酯和甲基丙烯酸溴苯酯等。

[0090] 作为上述丙烯酰胺化合物可以列举的是：丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺和N-苄基丙烯酰胺等。

[0091] 作为上述甲基丙烯酰胺化合物可以列举的是：甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-苄基甲基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺和N-苄基甲基丙烯酰胺等。

[0092] 作为上述乙烯基化合物可以列举的是：乙烯醇、2-羟乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、乙烯基三甲氧基硅烷、2-氯乙基乙烯基醚、2-甲氧基乙基乙烯基醚、乙烯基萘和乙烯基蒽等。

[0093] 作为上述苯乙烯化合物可以列举的是：苯乙烯、羟基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氰基苯乙烯和乙酰基苯乙烯等。

[0094] 作为上述马来酰亚胺化合物可以列举的是：马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺和N-羟乙基马来酰亚胺等。

[0095] 在作为上述有机聚合化合物使用缩聚聚合的聚合物的情况下，作为这种聚合物例如是亚烷基二醇化合物和二羧酸化合物的缩聚聚合的聚合物。

[0096] 作为上述亚烷基二醇化合物可以列举的是：二甘醇、六亚甲基二醇和丁二醇等。

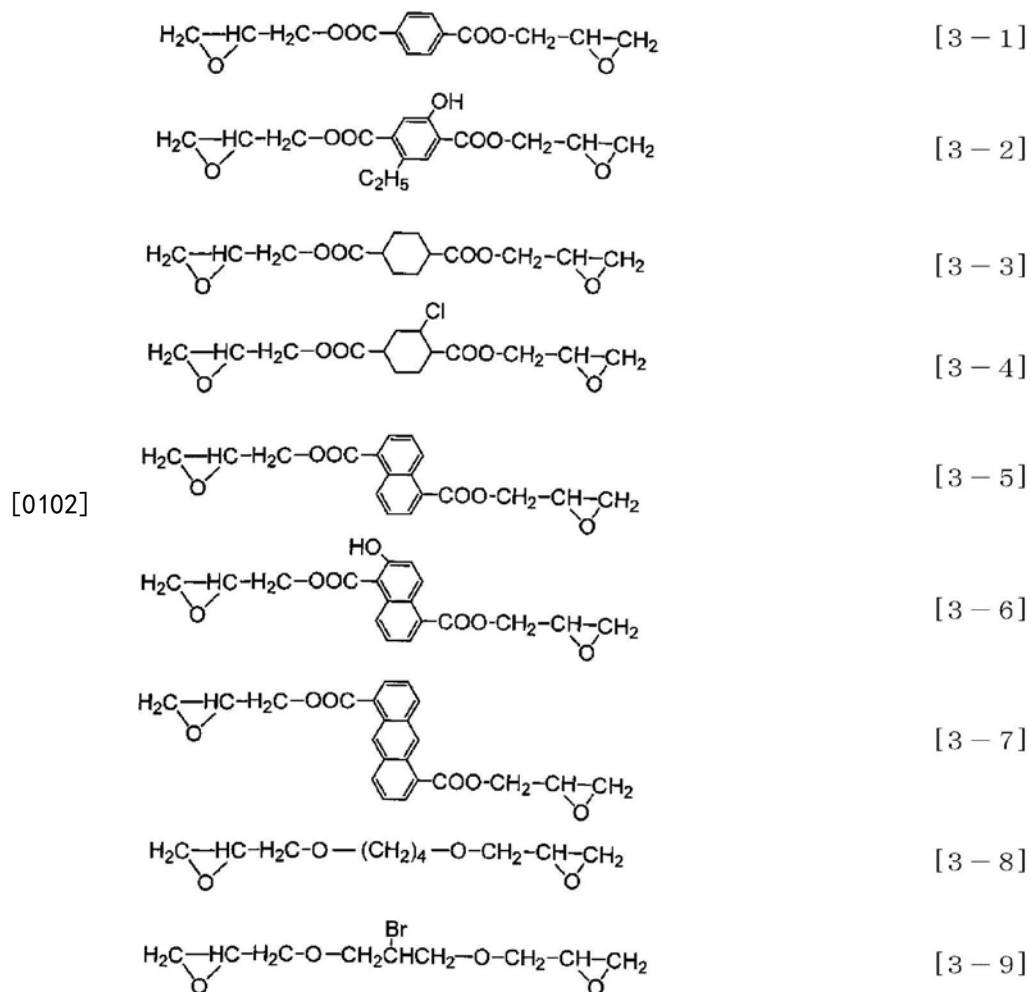
[0097] 作为上述二羧酸化合物可以列举的是：琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、3,3'-二硫代二丙酸、酒石酸、苹果酸、马来酸酐等的脂族二羧酸和芳香二羧酸。

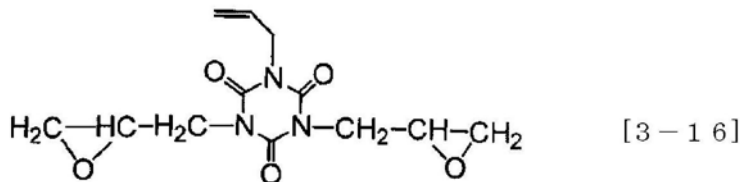
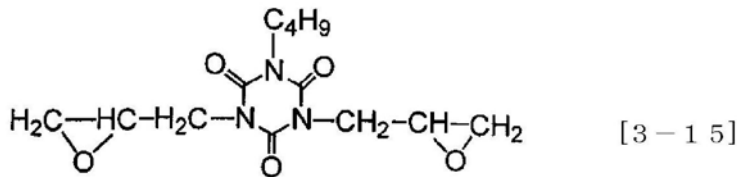
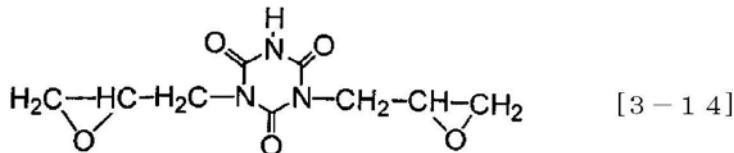
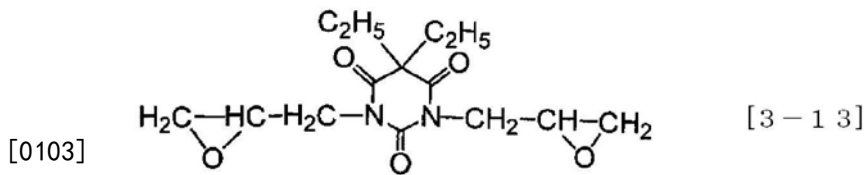
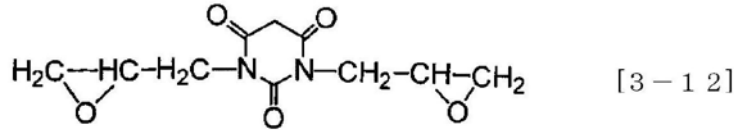
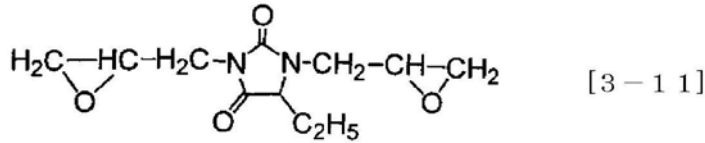
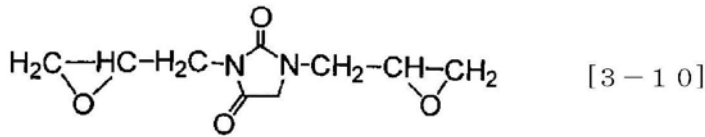
[0098] 此外，例如是：聚均苯四甲酰亚胺、聚(对苯二甲酰对苯二胺)、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚酰胺和聚酰亚胺。

[0099] 在作为上述有机聚合化合物使用开环聚合的聚合物的情况下，作为这种聚合物例如是二环氧化合物和二羧酸化合物之间的缩聚聚合的聚合物。

[0100] 作为二环氧化合物例如是：山梨糖醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚和由下面的[3-1]~[3-16]表示的化合物：

[0101] [化9]





[0104] 等化合物。

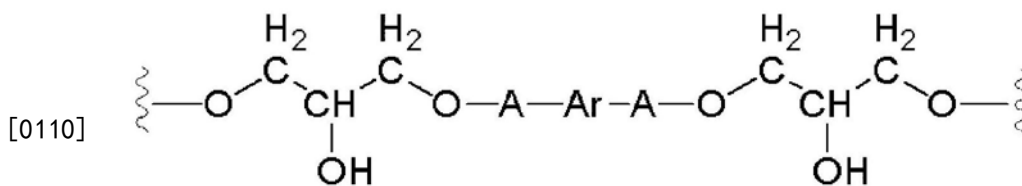
[0105] 作为上述二羧酸化合物可以列举的是上述记载的二羧酸化合物。

[0106] 作为有机聚合化合物能够使用重均分子量例如是1,000至1,000,000、3,000至300,000、5,000至200,000或10,000至100,000的聚合化合物。

[0107] 有机聚合化合物能够仅使用一种,或者是能够组合两种以上来使用。

[0108] 优选的是,上述(a)聚合物具有式(2)的结构:

[0109] [化10]



式(2)

[0111] (式(2)中,A表示直接结合或-C(=O)-,Ar表示可以被C1~6的烷基、卤素原子、羟基、羧基、氨基、C1~6的烷氧基、C1~6的烷硫基、氰基、乙酰基、乙酰氧基、C1~6的烷氧基羰基、硝基、亚硝基、酰胺基、酰亚胺基、C1~6的烷氧基磺酰基或磺酰胺基取代的苯环、萘环或蒽环)。

[0112] 其中,作为烷基可以列举的是:甲基、乙基、正丁基、叔丁基、异丙基和环己基等,作为卤素原子是氟原子、氯原子、溴原子和碘原子,作为烷氧基可以列举的是甲氧基、乙氧基和丁氧基等,作为烷硫基可以列举的是甲硫基、乙硫基和丁硫基等,作为烷氧基羰基可以列举的是甲氧基羰基、乙氧基羰基和异丙氧基羰基等,作为烷氧基磺酰基可以列举的是甲氧基磺酰基和乙氧基磺酰基等。

[0113] 上述(a)聚合物例如能够利用日本专利第5041175号公报中记载的方法来制造。

[0114] 2.2. (b) 溶剂

[0115] 在本发明中,作为使固体成分溶解的溶剂能够使用:乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、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、醋酸丁酯、乳酸乙酯和乳酸丁酯等。这些有机溶剂可以单独使用或以两种以上的组合来使用。

[0116] 此外,也能够混合丙二醇单丁醚和丙二醇单丁醚乙酸酯等高沸点溶剂来使用。

[0117] 在这些溶剂中,丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和环己酮对提高流平性来说是优选的。

[0118] 2.3. 任意成分

[0119] 2.3.1. 交联剂

[0120] 为了防止与上层涂布的光致抗蚀剂混合,优选的是,本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物在涂布后用于反射防止膜形成的烧成时进行交联,本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物能够进一步包含交联剂成分。作为这种交联剂可以列举的是具有羟甲基和甲氧基甲基这样的交联形成取代基的三聚氰胺系化合物和取代脲系化合物。是至少具有两个交联形成取代基的交联剂,是甲氧基甲基化甘脲或甲氧基甲基化三聚氰胺等化合物,优选的是四甲氧基甲基甘脲或六甲氧基甲基三聚氰胺。此外,可以列举的是四甲氧基甲基脲和四丁氧基甲基脲等化合物。

[0121] 交联剂的添加量根据使用的涂布溶剂的种类、使用的基底基板的种类和形状以及抗蚀剂下层膜所要求的各种特性等而变动,但是全部组合物中是0.001~20质量%,优选是0.01~15质量%,更优选是0.05~10质量%。这些交联剂有时发生因自缩聚产生的交联反应,但是也能够与包含在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中的所述(a)聚合物中的交联形成取代基、例如所述式(2)中的羟基发生交联反应。

[0122] 2.3.2. 交联催化剂

[0123] 在本发明中,作为用于促进所述交联反应的催化剂能够配合对甲苯磺酸、对苯酚磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓对甲苯磺酸、吡啶鎓对苯酚磺酸、吡啶鎓三氟甲磺酸、三氟乙酸、磺基水杨酸、柠檬酸等酸性化合物和/或2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯和2-

硝基苄基甲苯磺酸酯等热酸产生剂。作为配合量在总固体成分中通常是0.02~10质量%，优选是0.04~5质量%。

[0124] 2.3.3. 交联形成性树脂

[0125] 本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物还能够添加树脂，该树脂具有选自羟基、羧基、氨基和硫醇基中的至少一个的交联形成取代基。通过添加这种树脂，能够调节由本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜的各种特性。作为这种树脂可以列举的是如下树脂，该树脂将丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、乙烯醇、2-羟乙基乙烯基醚、丙烯酸和甲基丙烯酸等包含为构成单位之一。作为这种树脂的重均分子量可以是500~1,000,000，优选是500~500,000。作为本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中的这种树脂的含量在总固体成分中是20质量%以下，优选是15质量%以下的比例。

[0126] 作为这种树脂可以列举的是：聚甲基丙烯酸2-羟乙酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸、丙烯酸2-羟丙酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、丙烯酸2-羟丙酯和甲基丙烯酸异丙酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和2,2,2-三氯乙基甲基丙烯酸酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和甲基丙烯酸-2-氯乙酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和甲基丙烯酸环己酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和甲基丙烯酸正辛酯的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和乙烯醇的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和马来酰亚胺的共聚物、甲基丙烯酸-2-羟丙酯和丙烯腈的共聚物、乙烯醇和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、乙烯醇和马来酰亚胺的共聚物、乙烯醇和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、2-羟乙基乙烯基醚和甲基丙烯酸乙酯的共聚物、2-羟乙基乙烯基醚和甲基丙烯酸-2-羟丙酯的共聚物、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸乙酯的共聚物以及甲基丙烯酸和马来酰亚胺的共聚物等。

[0127] 2.3.4. 光酸产生剂

[0128] 为了使抗蚀剂下层膜与在光刻工序中覆盖上层的光致抗蚀剂的酸度一致，能够在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中添加光酸产生剂。作为优选的光酸产生剂可以列举的是：双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐和三苯基铈三氟甲磺酸盐等鎓盐系光酸产生剂类、苯基-双(三氯甲基)-s-三嗪等含卤素的化合物系光酸产生剂类、以及苯偶姻甲苯磺酸盐和N-羟基琥珀酰亚胺三氟甲磺酸盐等磺酸系光酸产生剂类等。作为上述光酸产生剂的添加量在总固体成分中是0.02~3质量%，优选是0.04~2质量%。

[0129] 2.3.5. 吸光性化合物

[0130] 在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中还能够添加吸光性化合物。通过添加吸光性化合物，能够调节由本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜的各种特性。作为这种吸光性化合物能够使用如下化合物：对设置在抗蚀剂下层膜上的光致抗蚀剂层中的感光成分的感光特性波长区域中的光具有高的吸收能力，并且能够防止由来自基板的反射产生的驻波和因基板表面的高度差产生的漫反射。

[0131] 这些吸光性化合物能够仅使用一种，但是也能够组合两种以上来使用。作为本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中的吸光性化合物的添加量在总固体成分中是0.01质量%以上、1质量%~90质量%，例如是1质量%~50质量%，此外例如是5质量%~40质量%。

[0132] 作为吸光性化合物例如能够使用：苯基化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合

物、偶氮化合物、萘化合物、蒽化合物、蒽醌类化合物、三嗪化合物、三嗪三酮化合物和喹啉化合物等。优选使用：苯基化合物、萘化合物、蒽化合物、三嗪化合物和三嗪三酮化合物。

[0133] 优选使用具有至少一个羟基、氨基或羧基的苯基化合物、至少具有一个羟基、氨基或羧基的萘化合物、以及至少具有一个羟基、氨基或羧基的蒽化合物。

[0134] 2.3.5.1. 苯基化合物

[0135] 作为至少具有一个羟基、氨基或羧基的苯基化合物可以列举的是：苯酚、溴酚、4,4'-磺酰基二苯酚、叔丁基苯酚、双酚、苯甲酸、水杨酸、羟基间苯二甲酸、苯乙酸、苯胺、苄胺、苄醇、肉桂醇、苯丙氨酸和苯氧基丙醇等。

[0136] 2.3.5.2. 萘化合物

[0137] 作为具有至少一个羟基、氨基或羧基的萘化合物可以列举的是：1-萘甲酸、2-萘甲酸、1-萘酚、2-萘酚、1-氨基萘、萘乙酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、3,7-二羟基-2-萘甲酸、6-溴-2-羟基萘和2,6-萘二甲酸等。

[0138] 2.3.5.3. 蒽化合物

[0139] 作为具有至少一个羟基、氨基或羧基的蒽化合物可以列举的是：9-蒽羧酸、9-羟甲基蒽和1-氨基蒽等。

[0140] 2.3.6. 其他任意成分

[0141] 在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中除了上述以外还能够根据需要进一步添加流变改性剂和表面活性剂等。

[0142] 2.3.6.1. 流变改性剂

[0143] 添加流变改性剂的目的在于：主要提高抗蚀剂下层膜形成组合物的流动性，特别是在烧成工序中，提高向孔内部的抗蚀剂下层膜形成组合物的填充性。作为具体例可以列举的是：邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、丁基异癸基邻苯二甲酸酯等的邻苯二甲酸衍生物、己二酸正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛、辛基癸基己二酸酯等己二酸衍生物、正丁基马来酸酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、四氢糠基油酸酯等油酸衍生物、或正丁基硬脂酸酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变改性剂在光刻用反射防止膜材料的全部组合物中通常以小于30质量%比例配合。

[0144] 2.3.6.2. 表面活性剂

[0145] 为了不产生针孔和应变等，并且针对表面不均进一步提高涂布性，在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中能够配合表面活性剂。作为表面活性剂可以列举的是：聚氧乙烯十二烷基醚、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、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基烯丙基醚类、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物类、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、Eftop EF301、EF303、EF352 (() Tochem Products公司(株)制)、Megaface F171、F173(大日本油墨(株)制)、Fluorad FC430、FC431(住友3M(株)制)、Asahi Guard AG710、Surflon S-382、

SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106 (旭硝子(株)制)等氟系表面活性剂和有机硅氧烷聚合物KP341 (信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂的配合量在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物的全部组合中通常是0.2质量%以下,优选是0.1质量%以下。这些表面活性剂可以单独添加,也能够以两种以上的组合添加。

[0146] 3. 半导体装置的制造

[0147] 能够通过如下工序来制造半导体装置,所述工序是:利用本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物在半导体基板上形成下层膜的工序;在其上形成抗蚀剂膜的工序;利用光或电子束的照射和显影来形成抗蚀剂图案的工序;利用抗蚀剂图案对该下层膜进行蚀刻的工序;以及利用进行了图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0148] 3.1. 抗蚀剂下层膜的制作

[0149] 包含本发明的添加剂的抗蚀剂下层膜形成组合物能够按照通常方法涂布在半导体基板上,并且通过烧成来形成抗蚀剂下层膜。形成的抗蚀剂图案能够用于半导体的制造。

[0150] 3.1.1. 基板

[0151] 半导体基板具有代表性的是硅晶片,但是也可以使用SOI (Silicon on Insulator (绝缘衬底上的硅)) 基板、或砷化镓 (GaAs)、磷化铟 (InP)、磷化镓 (GaP) 等化合物半导体晶片。也可以使用形成有氧化硅膜、含氮氧化硅膜 (SiON膜) 和含碳氧化硅膜 (SiOC膜) 等绝缘膜的半导体基板,在这种情况下,在该绝缘膜上涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0152] 3.1.2. 涂布

[0153] 本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物的涂布能够通过常规的方法进行,例如能够通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法来进行涂布。

[0154] 3.1.3. 烧成

[0155] 通过对得到的涂布膜进行烧成来形成抗蚀剂下层膜。作为烧成条件适当地选自烧成温度80至500℃或80℃至250℃、烧成时间0.3至60分钟。优选的是烧成温度150℃至500℃、烧成时间0.5至2分钟。在此,作为形成的下层膜的膜厚例如是10至1000nm、20至500nm或50至300nm、或者是100至200nm或10至100nm。

[0156] 3.2. 抗蚀剂图案的形成

[0157] 本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物能够应用于半导体装置的制造过程中的光刻工序。该光刻工序包括:将本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布并烧成在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序(参照上述项目3);在所述抗蚀剂下层膜上涂布并烧成抗蚀剂来形成抗蚀剂膜的工序;对被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂膜覆盖的半导体基板进行曝光的工序;以及对曝光后的所述抗蚀剂膜进行显影的工序,从而在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂图案。

[0158] 3.2.1. 抗蚀剂膜的形成

[0159] 在由上述方式得到的抗蚀剂下层膜上形成例如光致抗蚀剂膜。光致抗蚀剂膜的形成能够通过公知的方法、即光致抗蚀剂组合物溶液向下层膜上的涂布和烧成来进行。

[0160] 作为形成在本发明的抗蚀剂下层膜上的膜的光致抗蚀剂没有特别限定,只要对用于曝光的光感光即可。能够使用负性光致抗蚀剂和正性光致抗蚀剂中的任意一种。其具有:由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌二叠氮磺酸酯构成的正性光致抗蚀剂;由具有利用酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光酸产生剂构成的化学放大型光致抗蚀剂;由利用

酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物、碱溶性粘合剂和光酸产生剂构成的化学放大型光致抗蚀剂；以及由具有利用酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂、利用酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光酸产生剂构成的化学放大型光致抗蚀剂等。例如是Shipley公司制商品名APEX-E、住友化学工业(株)制商品名PAR710和信越化学工业(株)制商品名SEPR430等。此外，可以列举的是Proc.SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc.SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000) 和Proc.SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000) 中记载的含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0161] 3.2.2. 曝光

[0162] 接着，通过规定的掩膜来进行曝光。曝光的光源优选KrF或ArF准分子激光，但是除了KrF或ArF准分子激光以外，也可以使用EUV(波长13.5nm)或电子束。“EUV”是极紫外线的简称。用于形成抗蚀剂膜的抗蚀剂可以是正性、负性中的任意一种。优选KrF或ArF准分子激光，但是也能够使用对EUV或电子束感光的化学放大型抗蚀剂。曝光后，根据需要，能够进行曝光后加热(post exposure bake)。曝光后加热以适当地选自加热温度70℃至150℃、加热时间0.3至10分钟的条件进行。

[0163] 3.2.3. 显影

[0164] 接着，利用显影液进行显影。由此，在例如使用正性光致抗蚀剂的情况下，除去曝光的部分的光致抗蚀剂膜而形成光致抗蚀剂图案。

[0165] 作为显影液可以列举的是：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、胆碱等季铵氢氧化物的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液。此外，能够在这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影的条件适当地选自温度5至50℃、时间10至600秒。

[0166] 3.2.4. 抗蚀剂的图案倒塌防止

[0167] 形成在含有本申请的添加剂的抗蚀剂下层膜上的抗蚀剂图案在上述抗蚀剂的显影过程中，相对于曝光量的变化的倒塌余量大。即，即使曝光量变化也不容易引起抗蚀剂图案倒塌。

[0168] 上述的效果例如能够通过如下方式确认：在实施例记载的(抗蚀剂图案的形成和评价)中，利用长度测量SEM来测量抗蚀剂图案未坍塌的最高曝光量(极限曝光量)下的抗蚀剂图案尺寸(图案倒塌极限尺寸)。即，与不含本申请的添加剂的抗蚀剂下层膜上相比，在含有本申请的添加剂的抗蚀剂下层膜上的抗蚀剂的上述图案倒塌极限尺寸在10nm以上较大的情况下，判断为能够达成抗蚀剂的图案倒塌防止。

[0169] 3.2.5. 图案化

[0170] 在对光致抗蚀剂膜进行图案化后，首先，利用干蚀刻去除除去了光致抗蚀剂膜的部分的本发明的抗蚀剂下层膜，使半导体基板露出。本发明的抗蚀剂下层膜的干蚀刻能够使用：四氟化碳(CF₄)、全氟环丁烷(C₄F₈)、全氟丙烷(C₃F₈)、三氟甲烷、一氧化碳、氩、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮和三氟化氯、氯、三氯硼烷和二氯硼烷等的气体。

[0171] 3.2.6. 半导体基板的加工

[0172] 最后，进行半导体基板的加工。半导体基板的加工优选利用由氟系气体进行的干蚀刻来实施。作为氟系气体例如是：四氟化碳(CF₄)、全氟环丁烷(C₄F₈)、全氟丙烷(C₃F₈)、三氟甲烷和二氟甲烷(CH₂F₂)等。

[0173] 此外,由本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜能够用作具有如下功能的膜:根据工艺条件,防止反射光;以及基板和光致抗蚀剂之间的相互作用的防止、用于光致抗蚀剂的材料或对光致抗蚀剂的曝光时在光致抗蚀剂中生成的物质对基板的不良作用的防止、或者曝光时或加热烧成时从基板产生的物质对光致抗蚀剂的不良影响的防止等。

[0174] [实施例]

[0175] 以下,通过合成例和实施例对本发明进行具体说明。但是,本发明并不限定于以下合成例和实施例的记载。

[0176] 本说明书的以下合成例1所示的聚合物的重均分子量是由凝胶渗透色谱法(以下简称为GPC)测量的测量结果。在测量中使用东曹(株)制GPC装置,测量条件等如下。

[0177] GPC柱:Shodex[注册商标]·Asahipak[注册商标](昭和电工(株))

[0178] 柱温度:40℃

[0179] 溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

[0180] 流量:0.6ml/分

[0181] 标准试样:聚苯乙烯(东曹(株))

[0182] <合成例1>

[0183] 通过混合1,4-二缩水甘油基对苯二甲酸酯(产品名:EX-711[注册商标]、长濑产业(株))25.00g、2,2-二甲基琥珀酸14.46g、乙基三苯基溴化磷1.60g和丙二醇单甲醚61.59g,边搅拌边进行4小时加热回流,得到聚合物溶液。在该溶液中添加阳离子交换树脂(产品名:DOWEX[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))41g和阴离子交换树脂(产品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株))41g,在室温下进行4小时离子交换处理。对得到的聚合物进行GPC分析,在标准聚苯乙烯换算下重均分子量是4,000。由本合成例得到的聚合物相当于包含在本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物中的树脂粘合剂。

[0184] <合成例2>

[0185] 在使甲基丙烯酸缩水甘油酯3g、甲基丙烯酸-2-羟丙酯26g和2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)1.8g溶解于丙二醇单甲醚46.4g之后,在氮气氛下滴下到另外加热至90℃的丙二醇单甲醚中。此后,通过在氮气氛、90℃下搅拌10小时,得到聚合物溶液。接着,使得到的聚合物溶液120g、9-蒎羧酸2.5g和苄基三乙基溴化铵0.1g溶解在丙二醇单甲醚10.2g中,通过在氮气氛下回流16小时,得到反应溶液。向该溶液中添加阳离子交换树脂(产品名:DOWEX[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))24g、阴离子交换树脂(产品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株))24g,在室温下进行4小时离子交换处理。对得到的聚合物进行GPC分析,在标准聚苯乙烯换算下重均分子量是9000。

[0186] <实施例1>

[0187] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.44g、四甲氧基甲基甘脲0.08g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、1,3,4,6-四(2-羟乙基)甘脲(产品名:TH-G、四国化成工业(株)制)(由式(1-1-1)表示的化合物)0.01g、丙二醇单甲醚7.50g和丙二醇单乙醚乙酸酯0.96g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0188] <实施例2>

[0189] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)2.04g、四甲氧基甲基甘

脲0.13g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、1,3,4,6-四烯丙基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(由式(1-1-2)表示的化合物)0.02g和丙二醇单甲醚11.36g和丙二醇单乙醚乙酸酯1.44g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0190] <实施例3>

[0191] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.44g、四甲氧基甲基甘脲0.08g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、1,3,4,6-四烯丙基-3a,6a-二甲基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(由式(1-1-3)表示的化合物)0.01g、丙二醇单甲醚7.50g和丙二醇单乙醚乙酸酯0.96g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0192] <实施例4>

[0193] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)2.04g、四甲氧基甲基甘脲0.13g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(由式(1-1-4)表示的化合物)0.02g、丙二醇单甲醚11.36g和丙二醇单乙醚乙酸酯1.44g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0194] <比较例1>

[0195] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.49g、四甲氧基甲基甘脲0.09g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚7.45g和丙二醇单乙醚乙酸酯0.96g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的添加剂的例子。

[0196] <参考例1>

[0197] 通过混合由上述合成例1得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.49g、1,3,4,6-四(2-羟乙基)甘脲(产品名:TH-G、四国化成工业(株)制)(由式(1-1-1)表示的化合物)0.09g、三氟甲磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚7.45g和丙二醇单乙醚乙酸酯0.96g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的交联剂的例子。

[0198] <参考例2>

[0199] 通过混合由上述合成例2得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.56g、1,3,4,6-四(2-羟乙基)甘脲(产品名:TH-G、四国化成工业(株)制)(由式(1-1-1)表示的化合物)0.07g、对甲苯磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚5.48g和丙二醇单乙醚乙酸酯2.89g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的交联剂的例子。

[0200] <参考例3>

[0201] 通过混合由上述合成例2得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.56g、1,3,4,6-四烯丙基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(由式(1-1-2)表示的化合物)0.07g、对甲苯磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚5.48g和丙二醇单乙醚乙酸酯2.89g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的交联剂的例子。

[0202] <参考例4>

[0203] 通过混合由上述合成例2得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.56g、1,3,4,6-四烯丙

基-3a,6a-二甲基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(由式(1-1-3)表示的化合物)0.07g、对甲苯磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚5.48g和丙二醇单乙醚乙酸酯2.89g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的交联剂的例子。

[0204] <参考例5>

[0205] 通过混合由上述合成例2得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.56g、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(由式(1-1-4)表示的化合物)0.07g、对甲苯磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚5.48g和丙二醇单乙醚乙酸酯2.89g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的交联剂的例子。

[0206] <比较参考例1>

[0207] 通过混合由上述合成例2得到的聚合物溶液(树脂粘合剂)1.56g、四甲氧基甲基甘脲0.07g、对甲苯磺酸吡啶鎓(东京化成工业(株)制)0.01g、丙二醇单甲醚5.48g和丙二醇单乙醚乙酸酯2.89g并使它们溶解,制备本发明的抗蚀剂下层膜形成组合物。本比较例是不包含本发明的添加剂的例子。

[0208] (向光致抗蚀剂溶剂的溶出试验)

[0209] 分别利用旋涂器,将由实施例1至4、比较例1、参考例1至5和比较参考例1制备的抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在作为半导体基板的硅晶片上。将该硅晶片配置在热板上,在150℃或215℃下烘烤1分钟,形成抗蚀剂下层膜。将这些抗蚀剂下层膜浸入丙二醇单甲醚(PGME)/丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)=7/3(质量比),进行是否不溶于该溶剂的确认实验。

[0210] [表1]

	烘烤温度(℃)	初始膜厚 (nm)	浸渍后膜厚(nm)	膜厚变化量 (nm)	残膜率 (%)
实施例1	215	97.4	97.5	0.1	100
实施例2	215	100.4	100.5	0.2	100
实施例3	215	98.4	98.4	0.0	100
实施例4	215	100.0	100.0	0.0	100
[0211] 比较例1	215	111.9	111.9	0.0	100
参考例1	215	119.6	12.5	107.0	10
参考例2	150	128.8	5.6	123.2	4
参考例3	150	105.7	6.4	99.3	6
参考例4	150	110.6	6.5	104.1	6
参考例5	150	125.9	6.1	119.8	5
比较参考例1	150	119.2	119.2	0.0	100

[0212] 从表1所示的结果可以看出:由于膜厚变化量均在1nm以下(初始膜厚的1%以下),所以利用本发明的实施例1至4、比较例1和比较参考例1的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜具有耐溶剂性。另一方面,其结果如下:利用参考例1至5的抗蚀剂下层膜形成组合物形成的抗蚀剂下层膜不具备耐溶剂性。即,确认到包含在实施例1的抗蚀剂下层膜形成组合物中的本发明的添加剂不容易表现出交联反应。

[0213] (抗蚀剂图案的形成和评价)

[0214] 通过在硅晶片上将由本说明书的实施例1至4和比较例1制备的各抗蚀剂下层膜形成组合物旋涂成膜厚为10nm,并且在215℃下烧成60秒,形成抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下层膜上旋涂KrF准分子激光用抗蚀剂溶液(信越化学工业(株)制、产品名:SEPR-430),在100℃下烧成90秒,使用KrF准分子激光用曝光装置((株)尼康制、NSR-S205C),以规定的条件进行曝光。曝光后,在110℃下烧成(PEB)90秒,在冷却板上冷却至室温,进行显影和冲洗处理,形成抗蚀剂图案。

[0215] 为了使目标线宽为170nm线与间距(线170nm、间距170nm),并且研究在最佳焦点时的曝光量变化与抗蚀剂图案坍塌的关系,利用长度测量SEM测量抗蚀剂图案未坍塌的最高曝光量(极限曝光量)下的抗蚀剂图案尺寸(图案倒塌极限尺寸)。由此,能够确认到通过使用本发明的添加剂,是否能够防止在高曝光量区域中的抗蚀剂图案的坍塌而形成微细的抗蚀剂图案。

[0216] 下面的表2示出了得到的抗蚀剂图案的极限曝光量和图案倒塌极限尺寸。优选的是,该极限曝光量的值越大,图案倒塌极限尺寸的值越小,不易发生抗蚀剂图案的坍塌,并且在抗蚀剂下层膜和抗蚀剂图案之间能够发现高粘附性。

[0217] [表2]

抗蚀剂下层膜形成用组合物	极限曝光量	图案倒塌极限尺寸
实施例1	32mJ/cm ²	150nm
实施例2	>36mJ/cm ²	<140nm
实施例3	>36mJ/cm ²	<140nm
实施例4	32mJ/cm ²	155nm
比较例1	29mJ/cm ²	170nm

[0219] 表2可以确认到:与使用比较例1的抗蚀剂下层膜形成组合物来形成抗蚀剂下层膜的情况相比,在使用包含本发明的添加剂的实施例1至4的抗蚀剂下层膜形成组合物来形成抗蚀剂下层膜的情况下,极限曝光量高且图案倒塌极限尺寸小,由此包含在实施例1至4的抗蚀剂下层膜形成组合物中的本发明的添加剂提高了抗蚀剂与抗蚀剂下层膜间的粘附性,在用于防止坍塌方面显示有用的效果。

[0220] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是本发明的技术范围并不限于上述实施方式中记载的范围。能够在上述实施方式中追加各种变更或改进。

[0221] [工业实用性]

[0222] 按照本发明,能够提供抗蚀剂下层膜形成组合物以及使用该组合物的抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法,在半导体装置制造的光刻工艺中,利用具有甘脲骨架的化合物添加剂来增强防止形成在基板上的抗蚀剂图案的图案倒塌的功能。