



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101180579 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 27

(21) 申请号 200680017624. 8

(22) 申请日 2006. 05. 12

(30) 优先权数据

150420/2005 2005. 05. 24 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/309576 2006. 05. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02006/126406 JA 2006. 11. 30

(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 竹井敏 桥本圭祐 中岛诚

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

G03F 7/11 (2006. 01)

C08L 83/16 (2006. 01)

C09D 5/00 (2006. 01)

C09D 183/16 (2006. 01)

H01L 21/027 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2004-309561 A, 2004. 11. 04, 第 5 页 [0002], 权利要求 9-10.

US 5372908 A, 1994. 12. 13, 说明书第 11-12 栏, 表 B, 化学式 G.

US 5624788 A, 1997. 04. 29, 说明书第 2 栏第 1-20 行, 化学式 (I).

US 2005/0074689 A1, 2005. 04. 07, 说明书第 4 页 [0039].

JP 特开平 10-209134 A, 1998. 08. 07, 说明书第 43 页 [0089], 第 39 页 [0075].

JP 特开 2005-55893 A, 2005. 03. 03, [0036], [0040], 权利要求 1, 7, 8, 10-12.

JP 特开平 10-209134 A, 1998. 08. 07, 说明书第 5 页 [0034]-[0035], 第 7 页 [0037], 第 9 页 [0039], 第 20 页 [0052], 第 30 页 [0063]-[0064], 第 45 页 [0101], 第 66 页 [0175], [0184], [0187]-[0189], 化学式 1-4, [1-1], [1-9]-[1-11], [1-35], [1-22], [1-50]-[1-51], 权利要求 4.

审查员 陈琳

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

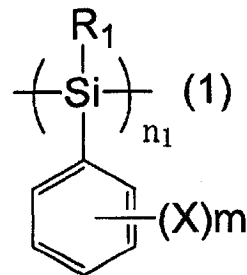
含有聚硅烷化合物的形成光刻用下层膜的组合物

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种光刻用下层膜, 是在半导体器件制造的光刻工序中使用的下层膜, 其可以用作硬掩模, 并且不与光致抗蚀剂发生混合; 还提供一种用于形成该下层膜的组合物。本发明通过提供下述组合物解决了上述课题, 即, 一种在半导体器件制造的光刻工序中使用形成光刻用下层膜的组合物, 其含有: 聚硅烷化合物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂, 其中聚硅烷化合物是在主链具有硅-硅键的聚硅烷化合物。

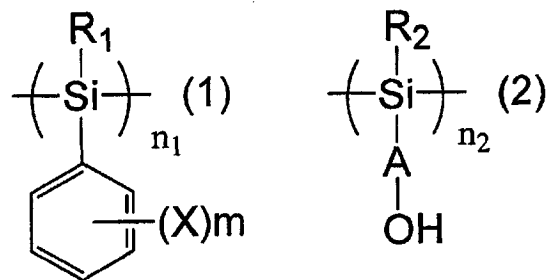
1. 一种在半导体器件的制造的光刻工序中使用的形成光刻用下层膜的组合物, 含有聚硅烷化合物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂,

上述聚硅烷化合物是具有式 (1) 所示的单元结构且末端具有硅烷醇基的聚硅烷化合物,



式中, R_1 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, X 表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数 7 ~ 15 的芳烷基、碳原子数 6 ~ 14 的芳基、碳原子数 7 ~ 15 的芳基氧基烷基、羟基、碳原子数 2 ~ 10 的链烯基、或碳原子数 2 ~ 10 的烷氧基烷基, n_1 是重复单元的个数, 表示 40 ~ 200, m 表示 1 ~ 5 的整数, 在 m 为 2 ~ 5 的情况下, X 可以相同也可以不同, 或者,

上述聚硅烷化合物是具有式 (1) 和式 (2) 所示的单元结构且末端具有硅烷醇基的聚硅烷化合物,



式中, R_1 、 X 和 m 定义同前, n_1 和 n_2 是重复单元的个数, n_1 和 n_2 都是 1 以上的整数, n_1+n_2 表示 40 ~ 200, R_2 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, A 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

上述交联性化合物是具有 2 个以上的被羟甲基或烷氧基甲基取代的氮原子的含氮化合物。

2. 如权利要求 1 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述交联催化剂是芳香族磺酸化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 进而含有光产酸剂。

4. 一种下层膜, 是通过将权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体器件的制造中使用的基板上, 在 150 ~ 250°C 烘烤 0.5 ~ 2 分钟而形成的。

5. 一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法, 包括下述工序: 通过将权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体器件的制造中使用的基板上并进行烘烤来形成下层膜的工序、在上述下层膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对上述下层膜和上述光致抗蚀剂层所被覆的基板进行曝光的工序、以及在曝光后进行显影的工序。

6. 如权利要求 5 所述的光致抗蚀剂图形的形成方法, 上述曝光是使用波长 193nm 的

ArF 准分子激光器来进行的。

含有聚硅烷化合物的形成光刻用下层膜的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体器件的制造中使用的用于在基板与光致抗蚀剂之间形成下层膜的组合物。更详细来说,涉及在半导体器件制造的光刻工序中用于形成在光致抗蚀剂的下层使用的下层膜的组合物。另外,涉及使用了该形成下层膜的组合物的光致抗蚀剂图形的形成方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在半导体器件的制造中,人们都是利用使用了光致抗蚀剂的光刻进行微细加工的。上述微细加工为,在硅晶片等的半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜,在该薄膜上透过描绘有半导体器件的图形的掩模图形照射紫外线等的活性光线,进行显影,由由此获得的光致抗蚀剂图形作为保护膜来对基板进行蚀刻处理,从而在基板表面形成与上述图形对应的微细凹凸的加工法。但是,近年,半导体器件的高集成化不断发展,使用的活性光线也有从 KrF 准分子激光器 (248nm) 向 ArF 准分子激光器 (193nm) 转换的短波长化的倾向。与此相伴,活性光线从基板的反射的影响逐渐成为大问题。因此,为了解决该问题,人们广泛研究了在光致抗蚀剂与基板之间设置防反射膜(底部防反射涂层)的方法。作为该防反射膜,从其使用的容易性等角度出发,对含有具有吸光基的聚合物等的有机防反射膜进行了大量研究,可以列举出例如,在同一分子内具有作为交联反应基的羟基和吸光基团的丙烯酸树脂型防反射膜、在同一分子内具有作为交联反应基的羟基和吸光基团的线型酚醛清漆树脂型防反射膜等。

[0003] 作为防反射膜所要求的特性,有对光、放射线具有很大的吸光度,不产生与光致抗蚀剂的混合(不溶于光致抗蚀剂溶剂),在加热烘烤时没有低分子物质从防反射膜向上层的光致抗蚀剂中的扩散,具有比光致抗蚀剂大的干蚀刻速度等。

[0004] 另外,近年来,为了解决伴随半导体器件的图形规则的微细化进程而逐渐明显的布线延迟问题,人们进行了使用铜作为布线材料的研究。另外,与此同时,作为向半导体基板上形成布线的方法,人们研究了双镶嵌工艺。另外,在双镶嵌工艺中,防反射膜是在形成有过孔的、具有很大的纵横比的基板上形成的。因此,对于在该工艺中使用的防反射膜,要求其具有能够无空隙地填充孔的填充特性、在基板表面上形成平坦的膜的平坦化特性等。

[0005] 但是,很难将有机系防反射膜用材料适用于具有大的纵横比的基板,近年来,人们不断开发以填充特性、平坦化特性为重点的材料(例如,参照专利文献 1,专利文献 2)。

[0006] 另外,公开了在半导体等器件的制造中,为了减少由电介质层引起的光致抗蚀剂层的中毒效应,在电介质层与光致抗蚀剂层之间设置由含有可以交联的聚合物等的组合物形成的阻挡层的方法(例如,参照专利文献 3)。

[0007] 另外,近年来作为半导体基板与光致抗蚀剂之间的下层膜,一直使用已知作为含有硅、钛等金属元素的硬掩模的膜(例如参照专利文献 4,专利文献 5,专利文献 6,专利文献 7)。在这种情况下,在光致抗蚀剂和硬掩模中,其构成成分有很大差别,因此由这些干蚀刻剂除去的速度极大地依赖于干蚀刻剂中使用的气体种类。并且,通过适当选择气体种类,

可以不伴随着光致抗蚀剂的膜厚的大程度的减少的情况下,利用干蚀刻来除去硬掩模。因此,在使用光致抗蚀剂和硬掩模的情况下,即使光致抗蚀剂为薄膜,也可以确保用于半导体基板的加工的保护膜(由光致抗蚀剂和硬掩模形成)的充分的膜厚。

[0008] 这样,在近年来的半导体器件的制造中,为了实现以防反射效果为首的各种效果,在半导体基板与光致抗蚀剂层之间设置了下层膜。并且,迄今为止人们一直对下层膜用的组合物进行研究,由于其要求的特性的多样性等,因此期待开发下层膜用的新的材料。

[0009] 另外,已知使用了具有硅-硅键的化合物的组合物、图形的形成方法(例如参照专利文献 8,专利文献 9,专利文献 10,专利文献 11,专利文献 12)。

[0010] 公开了含有含线型酚醛清漆状硅烷的聚合物的形成防反射膜用组合物。其含有在主链中具有线型酚醛清漆基、在侧链中具有簇状的硅烷。并且可以含有酸发生剂和交联性化合物(参照专利文献 13)。

[0011] 专利文献 1:特开 2002-47430 号公报

[0012] 专利文献 2:国际公开第 02/05035 号小册子

[0013] 专利文献 3:特开 2002-128847 号公报

[0014] 专利文献 4:特开平 11-258813 号公报

[0015] 专利文献 5:特开 2001-53068 号公报

[0016] 专利文献 6:特开 2005-55893 号公报

[0017] 专利文献 7:特开 2005-15799 号公报

[0018] 专利文献 8:特开平 10-209134 号公报

[0019] 专利文献 9:特开 2001-55512 号公报

[0020] 专利文献 10:特开平 10-268526 号公报

[0021] 专利文献 11:特开 2005-48152 号公报

[0022] 专利文献 12:特开 2002-107938 号公报

[0023] 专利文献 13:特开 2005-115380 号公报

发明内容

[0024] 本发明的目的在于提供一种能够在半导体器件的制造中使用的形成光刻用下层膜的组合物。更详细地说,是提供用于形成能够用作硬掩模的下层膜的形成的光刻用下层膜的组合物。另外,提供用于形成可以用作防反射膜的下层膜的形成的光刻用下层膜的组合物。另外,提供不与光致抗蚀剂发生混合、且具有比光致抗蚀剂层大的干蚀刻速度的光刻用下层膜,以及用于形成该下层膜的形成的下层膜的组合物。

[0025] 另外,提供使用了该形成光刻用下层膜的组合物的光致抗蚀剂图形的形成方法。

[0026] 鉴于这样的现状,本发明者们进行了深入研究,结果发现利用含有在主链上具有硅-硅键的聚硅烷化合物的组合物,可以形成优异的下层膜,从而完成了本发明。

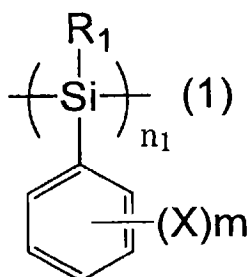
[0027] 即,本申请发明的第 1 方案是一种在半导体器件的制造的光刻工序中使用的形成光刻用下层膜的组合物,其含有聚硅烷化合物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂;

[0028] 作为第 2 方案是如第 1 方案所述的形成光刻用下层膜的组合物,上述聚硅烷化合物是在主链上具有硅-硅键的聚硅烷化合物;

[0029] 作为第 3 方案是如第 1 方案所述的形成光刻用下层膜的组合物,上述聚硅烷化合

物是具有式 (1) 所示的单元结构的聚硅烷化合物,

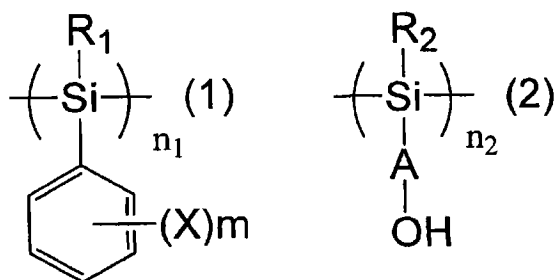
[0030]



[0031] (式中, R_1 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, X 表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数 7 ~ 15 的芳烷基、碳原子数 6 ~ 14 的芳基、碳原子数 7 ~ 15 的芳基氧基烷基、羟基、碳原子数 2 ~ 10 的链烯基、或碳原子数 2 ~ 10 的烷氧基烷基, n_1 是重复单元的个数, 表示 40 ~ 200, m 表示 1 ~ 5 的整数, 在 m 为 2 ~ 5 的情况下, X 可以相同也可以不同);

[0032] 作为第 4 方案是如第 1 方案所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述聚硅烷化合物是具有式 (1) 和式 (2) 所示的单元结构的聚硅烷化合物,

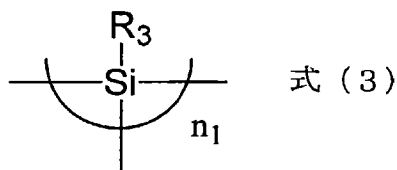
[0033]



[0034] (式中, R_1 、 X 和 m 定义同前, n_1 和 n_2 是重复单元的个数, n_1 和 n_2 都是 1 以上的整数, n_1+n_2 表示 40 ~ 200, R_2 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, A 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基);

[0035] 作为第 5 方案是如第 1 方案所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述聚硅烷化合物是具有式 (3) 所示的单元结构的聚硅烷化合物,

[0036]



[0037] (式中, n_1 是重复单元的个数, 表示 4 ~ 200, R_3 表示碳原子数 1 ~ 10 的取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、或者它们的组合);

[0038] 作为第 6 方案是如第 5 方案所述的形成光刻用下层膜的组合物, 式 (3) 的聚硅烷化合物是取代或未取代的环烷基的形式的 R_3 占全体 R_3 中的 20 摩尔%以上的比例的化合物;

[0039] 作为第 7 方案是如第 1 ~ 第 6 方案的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述交联性化合物是具有 2 个以上的被羟甲基或烷氧基甲基取代的氮原子的含氮化合物;

[0040] 作为第 8 方案是如第 1 ~ 第 7 方案的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物,

上述交联催化剂是芳香族磺酸化合物；

[0041] 作为第 9 方案是如第 1 ~ 第 8 方案的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物，进而含有光产酸剂；

[0042] 作为第 10 方案是一种下层膜，是通过将第 1 ~ 第 9 方案的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体器件的制造中使用的基板上，在 150 ~ 250℃ 烘烤 0.5 ~ 2 分钟而形成的；

[0043] 作为第 11 方案是一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法，包括下述工序：通过将第 1 ~ 第 9 方案的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体器件的制造中使用的基板上并进行烘烤来形成下层膜的工序、在上述下层膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对上述下层膜和上述光致抗蚀剂层所被覆的基板进行曝光的工序、在曝光后进行显影的工序；

[0044] 作为第 12 方案是如第 11 方案所述的光致抗蚀剂图形的形成方法，上述曝光是利用 ArF 准分子激光器（波长 193nm）来进行的。

[0045] 利用本发明的形成光刻用下层膜的组合物，可以提供一种在使用了 KrF 准分子激光器（248nm）和 ArF 准分子激光器（193nm）等的微细加工中，不与光致抗蚀剂发生混合，可以有效吸收从基板的反射光，作为防反射膜而起作用的下层膜。

[0046] 另外，通过本发明的形成下层膜的组合物，可以提供与光致抗蚀剂比较，具有更大干蚀刻速度的优异的下层膜。

[0047] 另外，通过使用本发明的形成光刻用下层膜的组合物，可以形成良好的形状的光致抗蚀剂图形。

具体实施方式

[0048] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物，含有：在主链具有硅 - 硅键的聚硅烷化合物、交联性化合物、交联催化剂和溶剂。并且，本发明的形成下层膜的组合物可以含有聚合物化合物、光产酸剂和表面活性剂等。

[0049] 本发明的形成下层膜的组合物中的固体成分的比例，只要能使各成分均匀溶解，就没有特别的限制，例如为 1 ~ 50% 质量，或者为 5 ~ 40% 质量，或者为 10 ~ 30% 质量。这里所谓固体成分是指，从形成光刻用下层膜的组合物的全体成分中除去溶剂成分的成分。

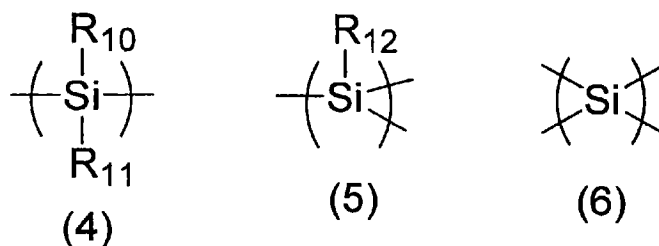
[0050] 另外，作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中的在主链具有硅 - 硅键的聚硅烷化合物、交联性化合物和交联催化剂的含有比例，相对于在主链具有硅 - 硅键的聚硅烷化合物 100 质量份，交联性化合物为 1 ~ 50 质量份，或者 5 ~ 40 质量份，或 10 ~ 30 质量份，相对于在主链具有硅 - 硅键的聚硅烷化合物 100 质量份，交联催化剂为 0.1 ~ 10 质量份，或者 0.5 ~ 5 质量份，或者 1 ~ 3 质量份。

[0051] 下面，对本发明的形成光刻用下层膜的组合物进行具体说明。

[0052] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物，没有特别的限定。可以使用具有硅 - 硅键的直链状、环状、支链状或网状的化合物。

[0053] 作为聚硅烷化合物，可以使用例如，具有式 (4) ~ 式 (6) 所示的单元结构的至少一个的聚硅烷化合物。

[0054]



[0055] 作为这样的聚硅烷化合物,是具有硅-硅键的化合物,可以列举出例如,具有式(4)所示的单元结构的直链状或环状的聚硅烷化合物、具有式(5)或式(6)所示的单元结构的支链状或网状的聚硅烷化合物、以及具有式(4)~(6)所示的单元结构的组合的聚硅烷化合物等。

[0056] 式(4)~(6)中, R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 分别表示氢原子、羟基、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 2~20 的链烯基、碳原子数 7~15 的芳烷基、碳原子数 6~14 的芳基、碳原子数 4~10 的脂肪族环状化合物基团、碳原子数 7~15 的芳基氧基烷基、碳原子数 1~20 的烷氧基或碳原子数 2~10 的烷氧基烷基。

[0057] 作为烷基,可以列举出,甲基、乙基、正戊基、正癸基、正十八烷基、环己基、环癸基、异丙基和 2-乙基己基等。作为链烯基,可以列举出乙烯基、2-丙烯基、环己烯基和 2-丁烯基等。作为芳烷基,可以列举出,苄基、2-苯基乙基、1-萘基甲基和 9-蒎基甲基等。作为脂肪族环状化合物基团,可以列举出,环丁基、环己基、环辛基等。作为芳基,可以列举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基和 9-蒎基等。作为芳基氧基烷基,可以列举出,苯氧基甲基、苯氧基乙基、1-萘基氧基甲基和 9-蒎基氧基甲基等。作为烷氧基,可以列举出,甲氧基、乙氧基、正戊氧基、正癸氧基、正十八烷基氧基、环己基氧基、环癸基氧基、异丙氧基和 2-乙基己基氧基等。作为烷氧基烷基,可以列举出,甲氧基甲基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、异丙氧基甲基和环己基氧基甲基等。

[0058] 另外,上述烷基、链烯基、芳烷基、芳基和脂肪族环状化合物基团,可以被碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的烷氧基、碳原子数 7~15 的芳烷基、碳原子数 6~14 的芳基、碳原子数 4~10 的脂肪族环状化合物基团、碳原子数 7~15 的芳基氧基烷基、羟基、碳原子数 2~10 的链烯基和碳原子数 2~10 的烷氧基烷基等的基团置换。

[0059] 上述聚硅烷化合物,可以用惯用的方法制造。作为聚硅烷化合物的制造方法,可以列举出例如,以具有特定的结构单元的含有硅的单体为原料,在碱金属的存在下,使卤代硅烷类进行脱卤素缩聚反应的方法(“kipping法”)、J. Am. Chem. Soc., 110 卷,124 页(1988年)、Macromolecules, 23 卷,3423 页(1990年)等)、利用电极还原来使卤代硅烷类进行脱卤素缩聚的方法(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161 页(1990年)、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 897 页(1992年)等)、以镁作为还原剂使卤代硅烷类进行脱卤素缩聚的方法(“镁还原法”、W098/29476 号公报等)、在金属催化剂的存在下使肼类进行脱氢缩聚的方法(特开平 4-334551 号公报等)、用联苯等交联的二硅烯(disilene)的阴离子聚合的方法(Macromolecules, 23 卷,4494 页(1990年)等)、利用环状硅烷类的开环聚合的方法等的方法。另外,可以列举出例如,使用钠作为碱金属,使用甲苯作为溶剂,在照射超声波的同时使二卤代硅烷缩合的方法(特开昭 62-241926 号公报)、使用锂作为碱金属,使用四氢呋喃作为溶剂使二卤代硅烷缩合的方法(特开昭 56-123993 号公报)、在非质子性溶剂中在特定的金属卤化物的存在下使碱金属与卤代硅烷作用的方法(特开平 10-182834 号公报、特

开平 10-287748 号公报) 等的方法。另外, 例如利用在上述碱金属的存在下使卤代硅烷类进行脱卤素缩聚的方法 (kipping 法) 等中在缩聚反应结束时添加水的方法, 来制造具有羟基的聚硅烷化合物。

[0060] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物, 使用在主链具有硅-硅键的聚硅烷化合物。作为所述在主链中具有硅-硅键的聚硅烷化合物, 属于基本由上述式 (4) 所示的单元结构构成的直链状聚硅烷化合物。

[0061] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的直链状聚硅烷化合物, 可以使用具有 2 维结构, 并且具有式 (1) 所示的单元结构的聚硅烷化合物。

[0062] 式 (1) 中, R_1 表示氢原子或碳原子数 1~10 的烷基, X 表示碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的烷氧基、碳原子数 7~15 的芳烷基、碳原子数 6~14 的芳基、碳原子数 7~15 的芳基氧基烷基、羟基、碳原子数 2~10 的链烯基或碳原子数 2~10 的烷氧基烷基。另外, n 表示 1~5 的整数, n 为 2~5 的情况下, X 可以相同, 也可以不同。另外, n 为 1~4 的情况下, 在苯环上具有 (5- n) 个氢原子。

[0063] 作为碳原子数 1~10 的烷基, 可以列举出例如, 甲基、乙基、正己基、正癸基、异丙基、叔丁基、环戊基和金刚烷基等。

[0064] 作为碳原子数 1~10 的烷氧基, 可以列举出例如, 甲氧基、乙氧基、正己氧基、正癸氧基、异丙氧基、叔丁氧基、环戊基氧基和金刚烷基氧基等。

[0065] 作为碳原子数 7~15 的芳烷基, 可以列举出例如, 苄基、2-苯基乙基、1-萘基甲基和 9-蒎基甲基等。

[0066] 作为碳原子数 6~14 的芳基, 可以列举出例如, 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基和 9-蒎基等。

[0067] 作为碳原子数 7~15 的芳基氧基烷基, 可以列举出例如, 苯氧基甲基、苯氧基乙基、1-萘基氧基甲基和 9-蒎基氧基甲基等。

[0068] 作为碳原子数 2~10 的链烯基, 可以列举出例如, 乙烯基、2-丙烯基、环己烯基和 2-丁烯基等。

[0069] 作为碳原子数 2~10 的烷氧基烷基, 可以列举出例如, 甲氧基甲基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、异丙氧基甲基和环己基氧基甲基等。

[0070] 具有式 (1) 所示的单元结构的聚硅烷化合物, 可以由例如苯基氢二氯硅烷、羟基苯基氢二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、乙基苯基二氯硅烷、异丙基苯基二氯硅烷、辛基苯基二氯硅烷、甲基甲苯基二氯硅烷、甲基羟基苯基二氯硅烷、甲基苄基二氯硅烷、甲基苯基乙基二氯硅烷、甲基甲氧基甲基化苯基二氯硅烷等的二卤代硅烷化合物制造。这些二卤代硅烷化合物, 对应于式 (1) 的单元结构, 由此在聚硅烷化合物中导入式 (1) 的单元结构。在聚硅烷化合物的制造中, 可以使用这些硅烷化合物的仅一种, 另外也可以组合 2 种以上。进而, 除了这些硅烷化合物之外, 可以使用能够用于制造聚硅烷化合物的其他硅烷化合物。例如可以使二氯硅烷 (dichlorosilylene)、二甲基氯硅烷等的硅烷化合物共聚来使用。另外, 在所获得的聚硅烷化合物的末端部分形成在硅原子上结合了羟基的状态, 即, 形成硅烷醇结构 (Si-OH)。该硅烷醇基涉及与交联性化合物的交联反应。

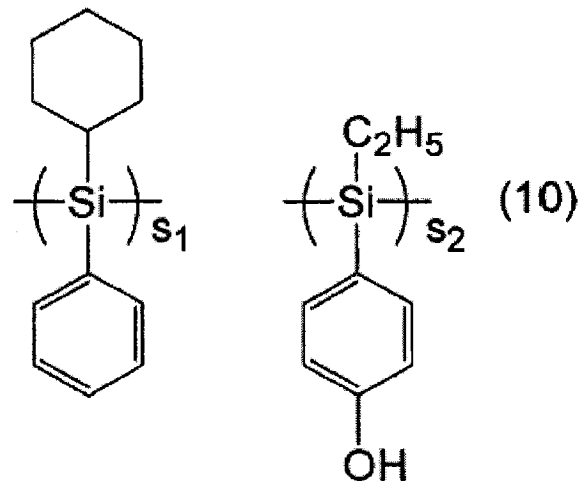
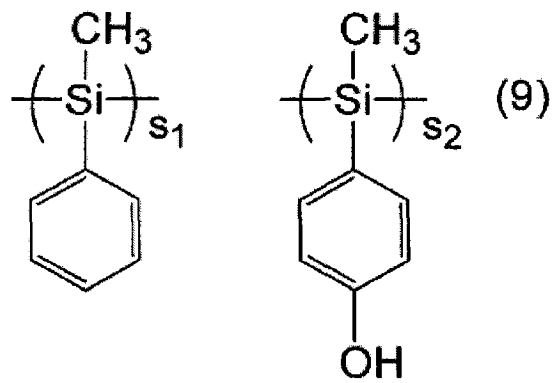
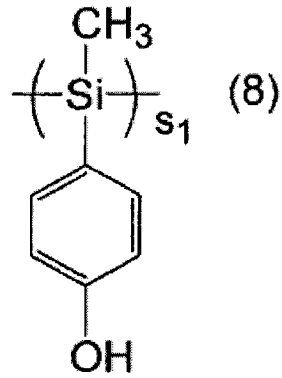
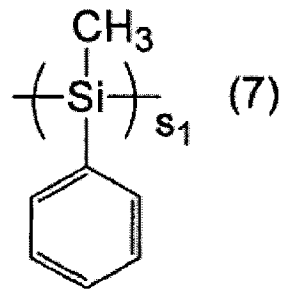
[0071] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物, 作为具有 2 维结构的化合物, 可以使用式 (1) 和式 (2) 的组合所示的单元结构的聚硅烷化合物。

[0072] 式 (2) 中, R_2 表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基, A 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基。作为碳原子数 1 ~ 10 的烷基 R_2 , 可以列举出例如, 甲基、乙基、正己基、正癸基、异丙基、叔丁基、环戊基和金刚烷基等。作为碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基 A, 可以列举出例如, 亚甲基、亚乙基、亚正丁基、亚正辛基、1- 甲基亚乙基、2- 甲基亚丙基和亚环己基等。式 (2) 中的羟基涉及与交联性化合物的交联结合。

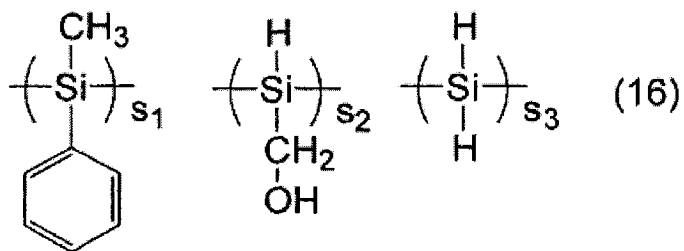
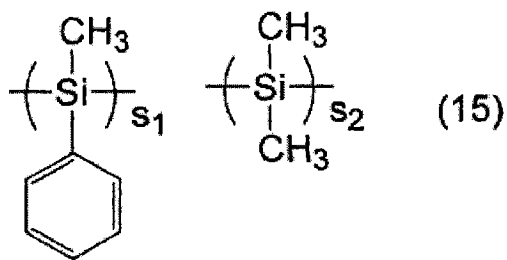
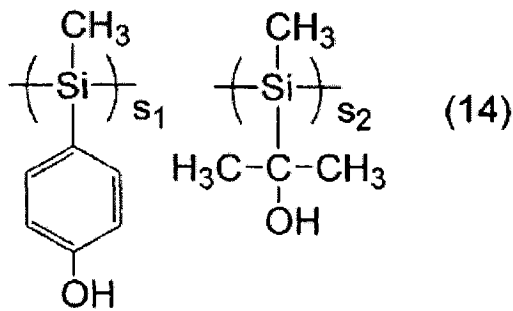
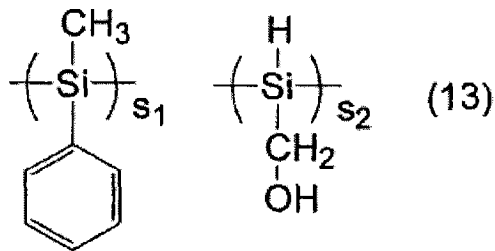
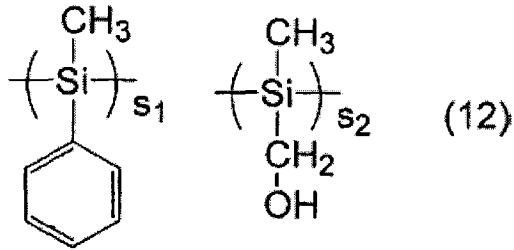
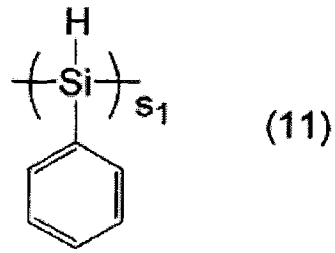
[0073] 具有式 (1) 和式 (2) 所示的单元结构的聚硅烷化合物, 可以由对应于上述式 (1) 的单元结构的二卤代硅烷化合物和对应于式 (2) 的单元结构的二卤代硅烷化合物制造, 其中对应于式 (2) 的单元结构的二卤代硅烷化合物是羟基甲基二氯硅烷、甲基羟基甲基二氯硅烷、羟基乙基二氯硅烷、甲基羟基乙基二氯硅烷、羟基异丙基二氯硅烷、甲基羟基异丙基二氯硅烷、羟基辛基二氯硅烷、甲基羟基辛基二氯硅烷等。在聚硅烷化合物的制造中, 可以仅使用这些硅烷化合物的各一种, 另外, 可以组合使用 2 种以上。进而, 除了这些硅烷化合物之外, 可以使用能够用于制造聚硅烷化合物的其他硅烷化合物。例如, 可以使二氯硅烷、二甲基氯硅烷等的硅烷化合物共聚来使用。另外, 在所获得的聚硅烷化合物的末端部分形成在硅原子上结合了羟基的状态, 即, 形成硅烷醇结构 (Si-OH)。

[0074] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的式 (1)、式 (2) 以及式 (1) 和式 (2) 的组合所示的聚硅烷化合物, 具体可以列举出例如, 式 (7) ~ 式 (18) 的聚硅烷化合物。这里, 式中, $s_1 \sim s_3$ 是构成聚硅烷化合物的重复单元的数, $s_1 \sim s_3$ 分别为 1 以上的整数, $s_1 \sim s_3$ 的数的合计为 40 ~ 200。

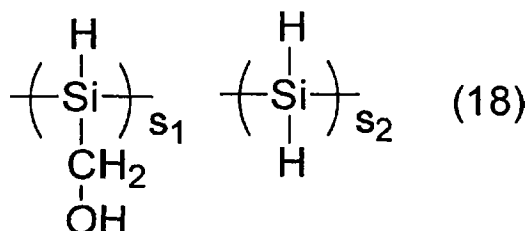
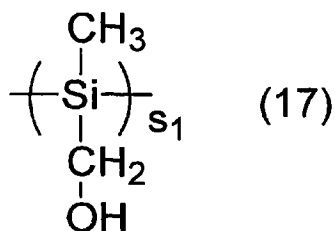
[0075]



[0076]



[0077]



[0078] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物,作为具有 3 维结构的化合物,可以使用具有式 (3) 所示的单元结构的聚硅烷化合物。

[0079] 式 (3) 中, R_3 表示碳原子数为 1 ~ 10 的取代或未取代的烷基、碳原子数 4 ~ 30 的取代或未取代的环烷基,或者它们的组合。作为烷基,可以列举出例如甲基、乙基、正己基、正癸基、异丙基、叔丁基等,可以优选使用甲基、乙基。这些烷基的取代基可以列举出羟基。

[0080] 作为环烷基,可列举出例如环丁基、环己基、环辛基等,特别优选环己基。在环烷基具有取代基的情况下,作为该取代基,可以列举出,羟基、羟基烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数 7 ~ 15 的链烯基、碳原子数 6 ~ 14 的芳基、碳原子数 6 ~ 20 的芳烷基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基。

[0081] 作为烷基,可以列举出甲基、乙基、正戊基、正癸基、正十八烷基、环己基、环癸基、异丙基和 2-乙基己基等。

[0082] 作为链烯基,可以列举出乙烯基、2-丙烯基、环己烯基和 2-丁烯基等。

[0083] 作为芳烷基,可列举出苄基、2-苯基乙基、1-萘基甲基和 9-蒎基甲基等。

[0084] 作为芳基,可以列举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基和 9-蒎基等。

[0085] 作为芳基氧基烷基,可以列举出,苯氧基甲基、苯氧基乙基、1-萘基氧基甲基和 9-蒎基氧基甲基等。

[0086] 作为烷氧基,可以列举出,甲氧基、乙氧基、正戊氧基、正癸氧基、正十八烷基氧基等。

[0087] 作为烷氧基烷基,可以列举出,甲氧基甲基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、异丙氧基甲基和环己基氧基甲基等。

[0088] 式 (3) 的聚硅烷化合物是在 R_3 全体取代基总数中,取代或未取代的环烷基的形式的 R_3 ,占 20 摩尔%以上或 50 摩尔%以上的化合物。作为 R_3 有机取代基,环烷基以外的部分是烷基。该环烷基特别优选环己基。

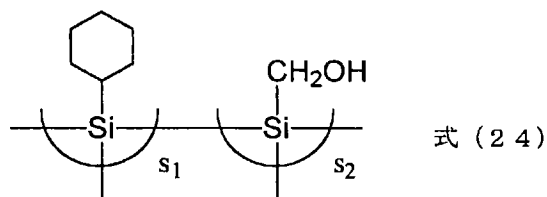
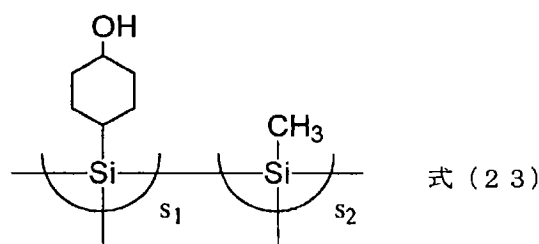
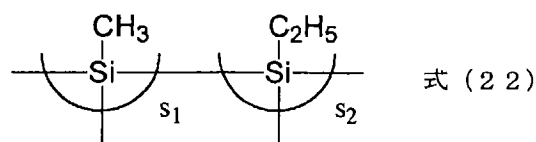
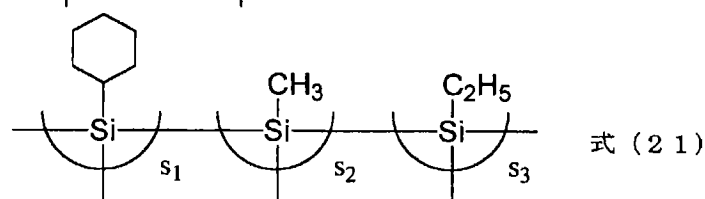
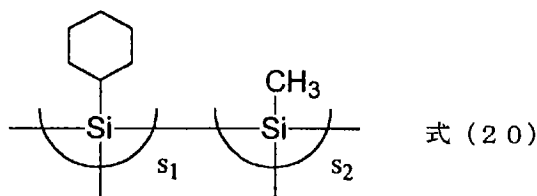
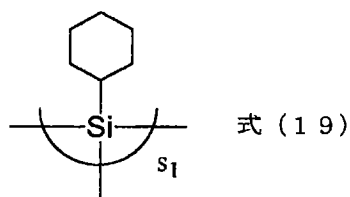
[0089] 式 (3) 的聚硅烷化合物优选具有与交联剂结合的部位(羟基)。该羟基有作为取代基存在于烷基、环烷基上的情况,可以利用烷氧基水解而生成的羟基、在合成式 (3) 的聚合物时所生成的聚合物末端的硅烷醇基。

[0090] 具体来说,可以列举出例如式 (19) ~ 式 (24) 的聚硅烷化合物。这里, $s_1 \sim s_3$ 是构成聚硅烷化合物的重复单元的数, $s_1 \sim s_3$ 分别为 1 以上的整数, $s_1 \sim s_3$ 的数的合计为

40 ~ 200。

[0091] 作为式 (3) 的化合物的一例,具体可以列举下面的聚合物。

[0092]



[0093] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物的分子量,作为其重均分子量,例如为 5600 ~ 100000,或 5600 ~ 50000,或 5600 ~ 10000。

[0094] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的聚硅烷化合物,优选使用在其结构中具有羟基的聚硅烷化合物。因此,作为聚硅烷化合物,优选使用例如,具有式 (1) 所示的单元结构、其末端为硅烷醇结构的聚硅烷化合物;具有式 (1) 和式 (2) 所示的单元结构的聚硅烷化合物;具有式 (2) 所示的单元结构的聚硅烷化合物;具有式 (1) 和式 (2) 所示的单元结构、其末端为硅烷醇结构的聚硅烷化合物;具有式 (2) 所示的单元结构、其末端为硅烷醇结构的聚硅烷化合物;具有式 (3) 所示的单元结构、其末端为硅烷醇结构的聚硅烷化合物等。聚硅烷化合物中的羟基能够与交联性化合物反应。

[0095] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的交联性化合物,没有特别的限

定,可以使用具有 2 个以上例如 2 ~ 6 个或 2 ~ 4 个的能够与羟基反应的取代基的化合物。

[0096] 通过使用这样的交联性化合物,在为了形成下层膜而进行烘烤时,发生交联反应,所形成的下层膜具有交联结构。例如在上述聚硅烷化合物存在羟基的情况下,该羟基可以与交联性化合物反应,形成交联结构。并且,形成交联结构的结果是,下层膜变得强固,相对于在其上层涂布的光致抗蚀剂溶液中使用的有机溶剂的溶解度变低。作为能够与羟基反应的取代基,可以列举出,异氰酸酯基、环氧基、羟甲基氨基和烷氧基甲基氨基等。因此可以使用具有 2 个以上、例如 2 ~ 6 个或 2 ~ 4 个的这些取代基的化合物作为交联性化合物。

[0097] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的交联性化合物,可以列举出,具有被羟甲基或烷氧基甲基取代的氮原子的含氮化合物。例如具有 2 ~ 6 个被羟甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、丁氧基甲基和己基氧基甲基等基团取代的氮原子的含氮化合物。

[0098] 具体来说,可以列举出,六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟甲基)甘脲、1,3-双(羟甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲、1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲、1,3-双(羟基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮和 1,3-双(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。

[0099] 作为交联性化合物,另外,可以列举出,三井サイテック(株)制甲氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名サイメル 300、サイメル 301、サイメル 303、サイメル 350)、丁氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名マイコート 506、マイコート 508)、甘脲化合物(商品名サイメル 1170、パウダーリンク 1174)等的化合物、甲基化脲树脂(商品名UFR65)、丁基化脲树脂(商品名UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、大日本インキ化学工业(株)制脲/甲醛类树脂(高缩合型,商品名ベツカミン J-300S、ベツカミン P-955、ベツカミン N)等的市售的化合物。另外,也可以是通过使这样的氨基的氢原子被羟甲基或烷氧基甲基取代的三聚氰胺化合物、脲化合物、甘脲化合物和苯胍胺化合物进行缩合而得到的化合物,可以列举出例如,美国专利 6323310 号所述的由三聚氰胺化合物(商品名サイメル 303)和苯胍胺化合物(商品名サイメル 1123)制造的高分子量的化合物。

[0100] 另外,作为交联性化合物,可以使用下述聚合物,即,使用被 N-羟甲基-甲基-丙烯酸酰胺、N-甲氧基甲基-甲基丙烯酸酰胺、N-乙氧基甲基-丙烯酸酰胺和 N-丁氧基甲基-甲基丙烯酸酰胺等的羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酸酰胺化合物或甲基丙烯酸酰胺化合物而制造出的聚合物。作为这样的聚合物,可以列举出例如,聚(N-丁氧基甲基丙烯酸酰胺)、N-丁氧基甲基-丙烯酸酰胺与苯乙烯的共聚物、N-羟甲基-甲基丙烯酸酰胺与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、N-乙氧基甲基-甲基丙烯酸酰胺与甲基丙烯酸苄酯的共聚物、以及 N-丁氧基甲基-丙烯酸酰胺与甲基丙烯酸苄酯与甲基丙烯酸-2-羟丙酯的共聚物等。

[0101] 交联性化合物,可以仅使用一种化合物,另外也可以将 2 种以上的化合物组合使用。

[0102] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物,含有交联催化剂。通过使用交联催化剂,可以促进交联性化合物的反应。

[0103] 作为交联催化剂,可以使用例如质子酸。可以列举出例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓、磺基水杨酸、樟脑磺酸等的磺酸化合物。另外,可以列举出水杨酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸等羧酸化合物。

[0104] 作为交联催化剂,可以使用芳香族磺酸化合物。作为芳香族磺酸化合物的具体例,可以列举出,对甲苯磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓、磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸和1-萘磺酸吡啶鎓等。

[0105] 交联催化剂,可以仅使用1种,另外,也可以组合使用2种以上。

[0106] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物,除了上述成分以外,根据需要,可以含有聚合物化合物、光产酸剂和表面活性剂等。

[0107] 通过使用聚合物化合物,可以调整由本发明的形成光刻用下层膜的组合物形成的下层膜的干蚀刻速度(单位时间的膜厚的减少量)、衰减系数和折射率等。

[0108] 作为聚合物化合物,没有特别的限制,可以使用各种聚合物。可以使用缩聚聚合物和加聚聚合物等。可以使用聚酯、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、苯酚线型酚醛清漆、萘酚线型酚醛清漆、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯等的加聚聚合物和缩聚聚合物。优选使用具有作为吸光部位起作用的苯环、萘环、蒽环、三嗪环、喹啉环和唑啉环等芳香环结构的聚合物。

[0109] 作为这样的聚合物化合物,可以列举出例如,含有丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲基酯、苯乙烯、羟基苯乙烯、苄基乙烯基醚和N-苄基马来酰亚胺等的加成聚合性单体作为其结构单元的加聚聚合物,苯酚线型酚醛清漆和萘酚线型酚醛清漆等的缩聚聚合物。

[0110] 在作为聚合物化合物使用加聚聚合物的情况下,该聚合物化合物可以是均聚物,也可以是共聚物。在加聚聚合物的制造中,可以使用加聚聚合性单体。作为这样的加成聚合性单体,可以列举出,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、丙烯腈等。

[0111] 作为丙烯酸酯化合物,可以列举出,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、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、3-氯-2-羟基丙基丙烯酸酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、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-羟基丁酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、5-丙烯酰氧-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、3-丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷和丙烯酸缩水甘油酯等。

[0112] 作为甲基丙烯酸酯化合物,可以列举出,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、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酸-2-溴乙酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、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-金刚烷酯、5-甲基丙烯酰氧-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2-苄基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟基苯基酯和甲基丙烯酸溴苯基酯等。

[0113] 作为丙烯酰胺化合物,可以列举出,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-蒽基丙烯酰胺等。

[0114] 作为甲基丙烯酰胺化合物,可以列举出,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- 苄基丙烯酰胺等。

[0115] 作为乙烯基化合物, 可以列举出, 乙烯醇、2- 羟基乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙烯基乙酸、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。

[0116] 作为苯乙烯化合物, 可以列举出, 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。

[0117] 作为马来酰亚胺化合物, 可以列举出, 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- 羟基乙基马来酰亚胺等。

[0118] 在作为聚合物使用缩聚聚合物的情况下, 作为这样的聚合物, 可以列举出例如, 乙二醇化合物与二羧酸化合物的缩聚聚合物。作为乙二醇化合物, 可以列举出, 二甘醇、1, 6- 己二醇、丁二醇等。作为二羧酸化合物, 可以列举出, 琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、马来酸酐等。另外, 可以列举出例如, 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、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯, 聚酰胺, 聚酰亚胺。

[0119] 作为聚合物化合物的具体例, 可以列举出聚苯乙烯、聚(4- 羟基) 苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯与 4- 羟基苯乙烯的共聚聚合物、聚(2- 羟基丙基) 甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2- 羟基丙基酯与甲基丙烯酸苄基甲基酯的共聚聚合物、乙烯基醚与甲基乙烯基醚的共聚聚合物、甲基丙烯酸 2- 羟基丙基酯与甲基丙烯酸苄酯的共聚聚合物、丙烯酸 2- 羟基乙基酯与马来酰亚胺的共聚聚合物、甲基丙烯酸 2- 羟基丙基酯与苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚聚合物、甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸 2- 羟基丙基酯的共聚聚合物、苯乙烯与 4- 羟基苯乙烯的共聚聚合物等。

[0120] 在聚合物化合物中含有羟基的情况下, 该羟基可以与交联性化合物形成交联反应。

[0121] 作为聚合物化合物, 可以使用重均分子量例如为 1000 ~ 1000000, 或者为 3000 ~ 300000, 或者 5000 ~ 200000, 或者 10000 ~ 100000 的聚合物化合物。

[0122] 聚合物化合物, 可以仅使用 1 种, 或者将 2 种以上组合使用。

[0123] 在使用聚合物化合物的情况下, 作为其比例, 相对于在主链具有硅 - 硅键的聚硅烷化合物 100 质量份, 为 1 ~ 200 质量份, 或者 5 ~ 100 质量份, 或者 10 ~ 50 质量份, 或者 20 ~ 30 质量份。

[0124] 光产酸剂, 在光致抗蚀剂的暴露时, 产生酸。因此, 可以调节下层膜的酸度。这是用于使下层膜的酸度与上层的光致抗蚀剂的酸度一致而采用的一种方法。另外, 通过调整下层膜的酸度, 可以调节上层所形成的光致抗蚀剂的图形形状。

[0125] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的光产酸剂, 可以列举出, 镧盐化合物、磺酰亚胺化合物和二磺酰重氮基甲烷化合物等。

[0126] 作为镧盐化合物, 可以列举出, 二苯基六氟磷酸碘镧盐、二苯基三氟甲磺酸碘镧盐、二苯基九氟正丁磺酸碘镧盐、二苯基全氟正辛磺酸碘镧盐、二苯基樟脑磺酸碘镧盐、双(4- 叔丁基苯基) 樟脑磺酸碘镧盐和双(4- 叔丁基苯基) 三氟甲磺酸碘镧盐等的碘镧盐化合物, 以及三苯基六氟锑酸铯盐、三苯基九氟正丁磺酸铯盐、三苯基樟脑磺酸铯盐和三苯基三氟甲磺酸铯盐等的铯盐化合物等。

[0127] 作为磺酰亚胺化合物,可以列举出例如,N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺以及N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0128] 作为二磺酰重氮甲烷化合物,可以列举出例如,双(三氟甲磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷和甲磺酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

[0129] 这些光产酸剂可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0130] 在使用光产酸剂的情况下,作为其比例,相对于在主链中具有硅-硅键的聚硅烷化合物100质量份,为0.01~5质量份、或者0.1~3质量份、或者0.5~1质量份。

[0131] 表面活性剂,在将本发明的形成光刻用下层膜的组合物涂布在基板上时,对抑制针孔和条纹等的发生是有效的。

[0132] 作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的表面活性剂,可以列举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等的聚氧乙烯烷基醚类,聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等的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,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的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的聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等的非离子类表面活性剂,商品名エフトツブ EF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制)、商品名メガファック F171、F173、R-08、R-30(大日本インキ化学工业(株)制)、フロラード FC430、FC431(住友スリーエム(株)制)、商品名アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子(株)制)等的氟类表面活性剂,以及有机硅氧烷聚合物 KP341(信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。在使用表面活性剂的情况下,作为其比例,相对于在主链具有硅-硅键的聚硅烷化合物100质量份,为0.0001~5质量份,或者0.001~1质量份、或者0.01~0.5质量份。

[0133] 另外,在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中,可以添加流变调节剂和粘结辅助剂等。流变调节剂,对于提高形成下层膜的组合物的流动性是有效的。粘结辅助剂,可以有效提高半导体基板或光致抗蚀剂与下层膜的粘合性。

[0134] 作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中使用的溶剂,只要是可溶解上述固体成分的溶剂,就可以没有限制地使用。作为这样的溶剂,可以使用例如,甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、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、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基

醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙酰乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和 γ -丁内酯等。这些溶剂可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0135] 下面,对本发明的形成光刻用下层膜的组合物的使用进行说明。

[0136] 在半导体器件的制造中使用的基板(例如,硅晶片基板、硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、玻璃基板、ITO基板、聚酰亚胺基板和低介电常数材料(low-k材料)被覆基板等)上,利用旋涂、涂层等的适当的涂布方法来涂布本发明的形成光刻用下层膜的组合物,然后通过烘烤来形成下层膜。作为烘烤的条件,可以从烘烤温度为80℃~250℃,烘烤时间为0.3~60分钟中适当选择。优选烘烤温度为150℃~250℃,烘烤时间为0.5~2分钟。这里,作为形成的下层膜的膜厚,例如为10~1000nm、或者20~500nm、或者50~300nm,或者为100~200nm。

[0137] 然后,在该下层膜上形成光致抗蚀剂层。光致抗蚀剂层的形成可以利用公知的方法,即将光致抗蚀剂组合物溶液涂布在下层膜上并进行烘烤。作为光致抗蚀剂层的膜厚,例如为50~10000nm,或者100~2000nm,或者200~1000nm。

[0138] 作为在本发明的下层膜的上层形成的光致抗蚀剂,只要对曝光使用的光感光就没有特别的限定。可以使用负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂中的任一种。例如,含有酚醛清漆树脂和1,2-萘醌二叠氨基磺酸酯的正型光致抗蚀剂、含有具有通过酸分解来提高碱溶解速度的基团的粘合剂和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有通过酸分解来提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和碱可溶性粘合剂和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有具有通过酸分解来提高碱溶解速度的基团的粘合剂和通过酸分解来提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂等。可以列举出例如,シプレー社制商品名APEX-E、住友化学工业(株)制商品名PAR 710、信越化学工业(株)制商品名SEPR 430等。另外,可列举出例如Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334(2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364(2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374(2000)所记载的含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0139] 然后,通过所规定的掩模进行曝光。在曝光中,可使用KrF准分子激光器(波长248nm)、ArF准分子激光器(波长193nm)及F2准分子激光器(波长157nm)等。曝光后,也能够根据需要进行曝光后加热(postexposure bake)。曝光后加热在加热温度从70℃~150℃、加热时间从0.3~10分钟中适当选择的条件下进行。

[0140] 然后,利用显影液进行显影。由此,例如在使用正型光致抗蚀剂的情况下,除去被

曝光部分的光致抗蚀剂后,形成光致抗蚀剂的图形。

[0141] 作为显影液,其例子可列举出氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、胆碱等的氢氧化季铵盐的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等的胺水溶液等的碱性水溶液。进而,也可以在这些显影剂中加入表面活性剂等。作为显影的条件,温度可从 5 ~ 50°C、时间可从 10 ~ 300 秒中适当选择。

[0142] 然后,将这样形成的光致抗蚀剂的图形作为保护膜,进行下层膜的除去,然后将由构图化了的光致抗蚀剂层和下层膜组成的膜作为保护膜,进行半导体基板的加工。

[0143] 首先,利用干蚀刻来将除去了光致抗蚀剂的部分的下层膜除去,露出半导体基板。在下层膜的干蚀刻中,可以使用四氟甲烷(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、氯气、三氯硼烷和二氯硼烷等气体。在下层膜的干蚀刻中,优选使用氯类气体。在利用氯类气体进行的干蚀刻中,很难除去基本由有机物质组成的光致抗蚀剂。与此相对,含有很多硅原子的本发明的下层膜,可以利用氯类气体快速除去。因此,可以抑制伴随下层膜的干蚀刻产生的光致抗蚀剂的膜厚的减少。并且,其结果使得以薄膜的形式使用光致抗蚀剂成为可能。作为氯类气体,有例如二氯硼烷、三氯硼烷、氯气、四氯化碳和氯仿等。

[0144] 然后,将由构图化了的光致抗蚀剂和下层膜组成的膜作为保护膜,进行半导体基板的加工。半导体基板的加工优选通过利用氟类气体的干蚀刻来进行。这是由于含有很多硅原子的本发明的下层膜很难利用氟类气体进行干蚀刻来除去。

[0145] 作为氟类气体,可以列举出例如,四氟甲烷(CF₄)、全氟环丁烷(C₄F₈)、全氟丙烷(C₃F₈)、三氟甲烷和二氟甲烷(CH₂F₂)等。

[0146] 另外,在本发明的下层膜的上层,在形成光致抗蚀剂前,可以形成有机系的防反射膜。作为这里使用的防反射膜组合物,没有特别的限制,可以从迄今为止在光刻工序中惯用的组合物中任意选择使用,另外,可以利用惯用的方法例如旋涂、涂层来进行涂布和烘烤,来形成防反射膜。

[0147] 在本发明中,在基板上形成有机下层膜后,可以在其上形成本发明的下层膜,进而,在其上被覆光致抗蚀剂。由此,使得在光致抗蚀剂的图形宽度变得狭小,为了防止图形塌陷而很薄地被覆光致抗蚀剂的情况下,也可以通过选择适当的蚀刻气体,进行基板的加工。例如,可以将对光致抗蚀剂具有非常快的蚀刻速度的氯类气体作为蚀刻气体,来对本申请发明的下层膜进行加工,另外,可以将对本申请发明的下层膜具有非常快的蚀刻速度的氧类气体作为蚀刻气体,来对有机下层膜进行加工,进而,可以将对有机下层膜具有非常快的蚀刻速度的氟类气体作为蚀刻气体,来对基板进行加工。

[0148] 另外,涂布了本发明的形成光刻用下层膜的组合物的基板,在其表面可以具有用CVD法等形成的无机系的防反射膜,也可以在其上形成本发明的下层膜。

[0149] 由本发明的形成光刻用下层膜的组合物形成的下层膜,另外根据在光刻工序中使用的光的波长的不同,有时对该光具有吸收。并且,在这种情况下,可以作为具有防止从基板的反射光的效果的防反射膜而起作用。进而,本发明的下层膜,也能够用作为下述层:用于防止基板与光致抗蚀剂的相互作用的层;具有防止在光致抗蚀剂中使用的材料或在对光致抗蚀剂曝光时生成的物质对基板产生不良作用的功能的层;具有防止加热烘烤时由基板生成的物质向上层光致抗蚀剂扩散的功能的层;用于减少由半导体基板电介质层引起的对

光致抗蚀剂层的中毒效果的阻挡层;等等。

[0150] 另外,由本发明的形成下层膜的组合物形成的下层膜,在用于在双镶嵌工艺中所用的形成了过孔的基板的情况下,能够作为可以无间隙地填充孔的埋入材料使用。另外,也能够作为用于使具有凹凸的半导体基板的表面平坦化的平坦化材料使用。

[0151] 下面,通过实施例进一步具体地说明本发明,但是并不以此限定本发明。

[0152] 实施例

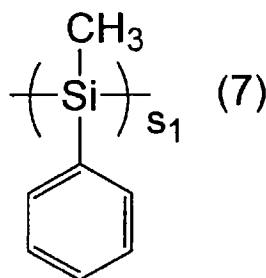
[0153] 合成例 1

[0154] 将 20.93g 甲基丙烯酸-2-羟基丙酯和 6.98g 甲基丙烯酸苄酯溶解于 27.91g 丙二醇单甲基醚中,向反应液中流通氮气 30 分钟后,升温至 70°C。在将反应溶液保持在 70°C 的同时,添加 0.3g 偶氮双异丁腈,在氮气气氛下,在 70°C 搅拌 24 小时,由此得到含有甲基丙烯酸-2-羟基丙酯与甲基丙烯酸苄酯的共聚物的溶液。对所得到的聚合物进行 GPC 分析,结果重均分子量为 15000(标准聚苯乙烯校正)。

[0155] 实施例 1

[0156] 向以浓度 7 质量%含有由式 (7) 的单元结构形成的聚甲基苯基硅烷(大阪ガスケミカル(株)制、重均分子量 8000、数均分子量 2000、两末端具有硅烷醇基、式 (7) 的聚硅烷中的重复单元 S1 的总数约为 66 个)的丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液 56.5g 中,加入含有 3.96g 合成例 1 中获得的聚合物的溶液 26.4g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 24.2g、四甲氧基甲基甘脲 2.77g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.116g,制成 10.0 质量%的溶液。另外,使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤,调制形成下层膜的组合物的溶液。

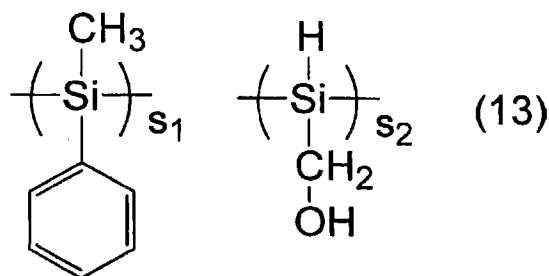
[0157]



[0158] 实施例 2

[0159] 向丙二醇单甲基醚乙酸酯 114.5g 中加入由式 (13) 的单元结构构成的聚硅烷化合物(大阪ガスケミカル(株)制、商品名 SI-2020、重均分子量 5900、数均分子量 1800、在式 (13) 的聚硅烷中含有 50 摩尔%的比例的 S1 结构单元和 50 摩尔%的比例的 S2 的结构单元,两末端具有硅烷醇基、式 (13) 的 S1 与 S2 的合计的重复单元的总数约为 65 个)5.0g、KN030(大阪有机化学工业(株)制、成分是萘酚线型酚醛清漆与甲酚线型酚醛清漆的共聚物,共聚比为萘酚线型酚醛清漆 70 摩尔%,甲酚线型酚醛清漆 30 摩尔%,重均分子量 1500)5.0g、四甲氧基甲基甘脲 2.50g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.125g,制成 10.0 质量%的溶液。另外,使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤,调制形成下层膜的组合物的溶液。

[0160]



[0161] 实施例 3

[0162] 向以 7 质量% 的浓度含有与实施例 1 中使用的化合物同样的由式 (7) 的单元结构构成的聚甲基苯基硅烷 (大阪ガスケミカル (株) 制、重均分子量 8000、数均分子量 2000、两末端具有硅烷醇基、式 (7) 的聚硅烷中的重复单元 S1 的总数约为 66 个) 的丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液 56.5g 中, 加入含有 3.96g 合成例 1 中获得的聚合物的溶液 26.4g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 24.2g、六甲氧基甲基三聚氰胺 2.77g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.116g, 制成 10.0 质量% 的溶液。另外, 使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤, 调制形成下层膜的组合物溶液。

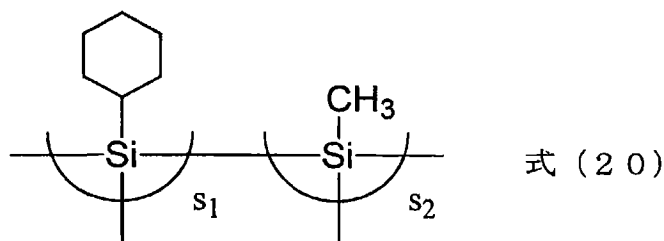
[0163] 实施例 4

[0164] 向丙二醇单甲基醚乙酸酯 114.5g 中加入与实施例 2 中使用的化合物同样的由式 (13) 的单元结构构成的聚硅烷化合物 (大阪ガスケミカル (株) 制、商品名 SI-2020、重均分子量 5900、数均分子量 1800、在式 (13) 的聚硅烷中含有 50 摩尔% 的比例的 S1 结构单元和 50 摩尔% 的比例的 S2 的结构单元, 两末端具有硅烷醇基、式 (13) 的 S1 与 S2 的合计的重复单元的总数约为 65 个) 10.0g、六甲氧基甲基三聚氰胺 2.50g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.125g, 制成 10.0 质量% 的溶液。另外, 使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤, 调制形成下层膜的组合物溶液。

[0165] 实施例 5

[0166] 向丙二醇单甲基醚乙酸酯 114.5g 中加入由式 (20) 的单元结构构成的聚硅烷化合物 SI-4020 (大阪ガスケミカル (株) 制、重均分子量 5500、数均分子量 1900、在式 (20) 的聚硅烷中含有 50 摩尔% 的比例的 S1 结构单元和 50 摩尔% 的比例的 S2 的结构单元, 两末端具有硅烷醇基、式 (20) 的 S1 与 S2 的重复单元的总数约为 70 个) 10.0g、四甲氧基甲基甘脲 2.50g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.125g, 制成 10.0 质量% 的溶液。另外, 使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤, 调制形成下层膜的组合物溶液。

[0167]



[0168] 比较例 1

[0169] 向丙二醇单甲基醚乙酸酯 114.5g 中加入与实施例 5 中使用的相同的由式 (20) 的单元结构构成的聚硅烷化合物 (大阪ガスケミカル (株) 制、商品名 SI-4020、其中重均分

子量 1900、数均分子量 900、在式 (20) 的聚硅烷中含有 50 摩尔%的比例的 S1 结构单元和 50 摩尔%的比例的 S2 的结构单元,两末端具有硅烷醇基、式 (20) 的 S1 与 S2 的重复单元的总数约为 24 个) 10.0g、四甲氧基甲基甘脲 2.50g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.125g,制成 10.0 质量%的溶液。另外,使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤,调制形成下层膜的组合物的溶液。

[0170] 比较例 2

[0171] 向丙二醇单甲基醚乙酸酯 114.5g 中加入与实施例 5 中使用的由式 (20) 的单元结构构成的聚硅烷化合物(大阪ガスケミカル(株)制、商品名 SI-4020、其中重均分子量 18300、数均分子量 2300、在式 (20) 的聚硅烷中含有 50 摩尔%的比例的 S1 结构单元和 50 摩尔%的比例的 S2 的结构单元,两末端具有硅烷醇基、式 (20) 的 S1 与 S2 的合计的重复单元的总数约为 234 个) 10.0g、四甲氧基甲基甘脲 2.50g 和对甲苯磺酸吡啶鎓 0.125g,制成 10.0 质量%的溶液。

[0172] 但是,溶液浑浊,是不溶于作为溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯的不溶物。尝试使用孔径为 0.2 μm 的聚乙烯制微孔过滤器来过滤,结果使过滤器堵塞,不能调制形成下层膜的组合物的溶液。这是由于比较例 2 中使用的高分子量的聚硅烷化合物不溶解。

[0173] (向光致抗蚀剂溶剂的溶出试验)

[0174] 将在实施例 1~5 中得到的形成下层膜的组合物的溶液通过旋涂来分别涂布在硅晶片基板上。在电热板上,在 205℃烘烤 1 分钟,形成下层膜(膜厚 250nm)。将这些下层膜浸渍到光致抗蚀剂组合物所使用的溶剂乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚中,确认不溶于这些溶剂。

[0175] 将在比较例 1 中得到的形成下层膜的组合物的溶液通过旋涂来分别涂布在硅晶片基板上。在电热板上,在 240℃烘烤 1 分钟,形成下层膜(膜厚 250nm)。将这些下层膜浸渍到光致抗蚀剂组合物所使用的溶剂乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚乙酸酯中,确认可溶于这些溶剂。由于向光致抗蚀剂溶剂的溶出的问题,所以比较例 1 中使用的低分子量的聚硅烷不能用作本申请发明中使用的形成下层膜的组合物。

[0176] (与光致抗蚀剂的混合试验)

[0177] 与上述同样操作,利用实施例 1~5 中获得的形成下层膜的组合物的溶液分别在硅晶片基板上形成下层膜(膜厚 250nm)。在这些下层膜上利用旋涂来涂布光致抗蚀剂溶液(シプレー社制、商品名 APEX-E)。在电热板上,在 90℃烘烤 1 分钟,形成光致抗蚀剂层。然后,在对光致抗蚀剂曝光后,在 90℃进行 1.5 分钟的曝光后加热。在使光致抗蚀剂显影后,测定下层膜的膜厚,确认下层膜与光致抗蚀剂之间不发生混合。

[0178] (光学参数的测定)

[0179] 与上述同样操作,利用实施例 1~5 中获得的形成下层膜的组合物的溶液分别在硅晶片基板上形成下层膜(膜厚 250nm)。然后,利用分光椭圆仪,测定该下层膜在波长 193nm 下的折射率(n 值)和衰减系数(k 值),结果示于表 1。

[0180] 表 1

[0181]

	n 值	k 值

实施例 1	1.63	0.50
实施例 2	1.66	0.76
实施例 3	1.70	0.75
实施例 4	1.73	0.80
实施例 5	1.70	0.05

[0182] (干蚀刻速度的试验)

[0183] 与上述同样操作,利用实施例 1~5 中获得的形成下层膜的组合物的溶液分别在硅晶片基板上,形成下层膜(膜厚 250nm)。然后,在使用日本サイエンティフィック制 RIE システム ES401、使用四氟甲烷(CF₄)和氧气(O₂)作为干蚀刻气体的条件下,进行干蚀刻速度(单位时间的膜厚的减少量(nm/秒))的测定。结果如表 2 所示。表中的选择比表示在设光致抗蚀剂 GARS8105G1(富士写真フイルムアーチ(株)制)的干蚀刻速度为 1.0 时的由各实施例形成的下层膜的蚀刻速度。

[0184] 实施例 1~5 中获得的形成下层膜的组合物,在抗蚀剂蚀刻时使用的 CF₄ 气体的条件下,具有与抗蚀剂相比,1 倍以上的大的蚀刻速度,并且在本组合物下面制成的有机下层膜蚀刻时所使用的 O₂ 气体条件下,具有与抗蚀剂相比,远小于 1 倍的很小的蚀刻速度,具有良好的硬掩模特性。

[0185] 表 2

[0186]

气体种类	CF ₄ 选择比	O ₂ 选择比
实施例 1	1.1	0.05
实施例 2	1.3	0.03
实施例 3	1.3	0.02
实施例 4	1.3	0.02
实施例 5	1.4	0.05