



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558358 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200780046176.9

(22) 申请日 2007.12.11

(30) 优先权数据

335723/2006 2006.12.13 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.06.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/073860 2007.12.11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/072624 JA 2008.06.19

(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 加藤雅一 滨田贵广 榎本智之

(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)

G03F 7/095 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2005070154 A, 2005.03.17,

TW 200630754 A, 2006.09.01,

CN 1823108 A, 2006.08.23,

WO 2005111724 A1, 2005.11.24, 说明书第
[0006]-[0051]、[0059]-[0060] 段.

审查员 戴翀

权利要求书 2 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

含低分子溶解促进剂的形成抗蚀剂下层膜的
组合物

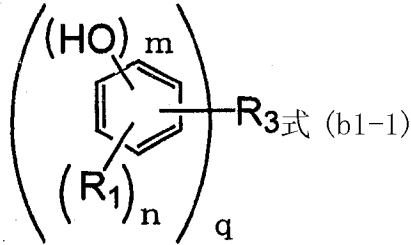
(57) 摘要

本发明的课题是提供一种在半导体器件制造的光刻工艺中使用的用于形成防反射膜的防反射膜的组合物,所述防反射膜能够用光致抗蚀剂用的碱性显影液进行显影,并提供使用该形成防反射膜的组合物来形成光致抗蚀剂图案的方法。作为本发明的解决问题的方法是,提供一种在半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物,含有碱溶性树脂 (a)、多核酚 (b)、至少具有 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 和光产酸剂 (d)。碱溶性树脂 (a) 是含有具有羧基的结构单元的聚合物,且多核酚 (b) 是分子内具有 2~30 个酚性羟基的化合物。

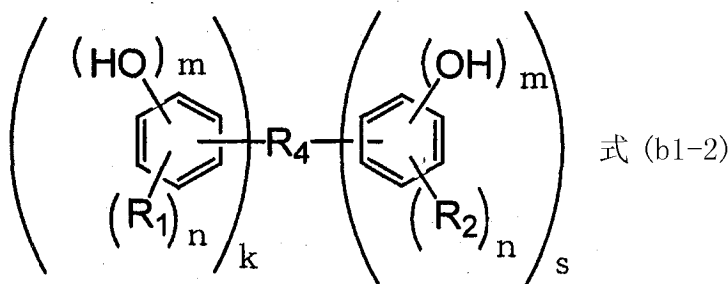
1. 一种在制造半导体器件的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物,含有碱性树脂 (a)、多核酚 (b)、具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 和光产酸剂 (d),

所述碱性树脂 (a) 是含有具有羧基的结构单元的聚合物,

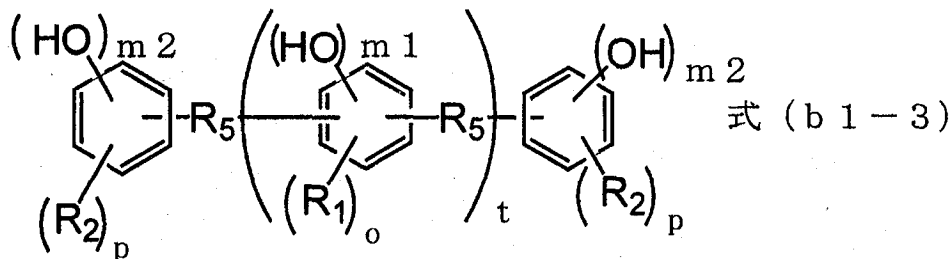
所述多核酚 (b) 是式 (b1-1) 所示的化合物、式 (b1-2) 所示的化合物、式 (b1-3) 所示的化合物或这些化合物的组合,



式中, R_1 分别是苯环的氢原子的取代基,表示选自羟基、卤素原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基、碳原子数 6 ~ 25 的芳基烷基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氧基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氨基、碳原子数 2 ~ 10 的芳基氧基烷基、碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基和它们的组合中的基团, R_3 表示单键,或者 2 ~ 4 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m 是 1 ~ 5 的整数, n 表示 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, q 表示 2 ~ 4 的整数,

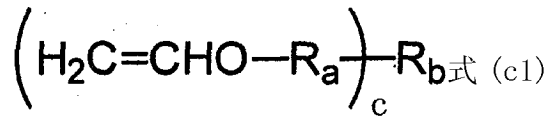


式中, R_1 与 R_2 相同或不同,分别表示与所述式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_4 表示单键,或者 2 ~ 6 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m 表示 1 ~ 5 的整数, n 表示 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, k 和 s 分别表示 1 ~ 3 的整数,



式中, R_1 和 R_2 相同或不同,分别具有与式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_5 表示单键,或者 2 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m_1 表示 1 ~ 4 的整数, m_2 表示 1 ~ 5 的整数, o 为 $0 \leq o \leq 4-m_1$, p 为 $0 \leq p \leq 5-m_2$, t 表示 1 ~ 4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 用式 (c1) 表示,



式中, R_a 表示选自碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基、碳原子数 6 ~ 25 的芳基烷基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氧基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氨基和碳原子数 2 ~ 10 的芳基氧基烷基中的 2 价有机基团, R_b 表示由碳原子数 1 ~ 10 的烷基或碳原子数 6 ~ 18 的芳基衍生的 2 ~ 4 价的有机基团, c 表示 2 ~ 4 的整数。

3. 一种在半导体制造中使用的光致抗蚀剂图案的形成方法, 包括将权利要求 1 或 2 所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布在半导体基板上并烘烤, 从而形成抗蚀剂下层膜的工序。

4. 一种半导体器件的制造方法, 包括: 用权利要求 1 或 2 所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序, 在该抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序, 以及通过对该抗蚀剂膜的曝光和显影从而形成抗蚀剂图案的工序。

5. 根据权利要求 4 所述的半导体器件的制造方法, 其特征在于, 使用的抗蚀剂下层膜的被曝光了的部分显示碱溶性, 通过使用了碱性显影液的显影来同时除去所述抗蚀剂膜的被曝光了的部分和该抗蚀剂下层膜的被曝光了的部分, 从而在半导体基板上形成抗蚀剂图案。

含低分子溶解促进剂的形成抗蚀剂下层膜的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物，以及使用该抗蚀剂下层膜的半导体器件的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体器件的制造中，通过使用光致抗蚀剂的光刻来进行微细加工。微细加工是通过在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂薄膜，然后在该薄膜上介由描绘有器件的图案的掩模图案来照射紫外线等活性光线，并进行显影，然后以得到的光致抗蚀剂图案作为保护膜来将基板进行蚀刻处理，从而在基板表面形成与所述图案对应的微细凹凸的加工方法。但是，近年来，器件的高集成化不断发展，使用的曝光光也有从 KrF 准分子激光 (248nm) 向 ArF 准分子激光 (193nm) 短波长化的倾向。但是，在这些光刻工序中，由于曝光光从基板反射造成的驻波的影响、基板的台阶差造成的曝光光漫反射的影响，产生了光致抗蚀剂图案的尺寸精度下降等问题。因此，为了解决该问题，在光致抗蚀剂与基板之间设置防反射膜（底部防反射涂层, Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) 的方法被广泛研究。

[0003] 为了防止这些防反射膜与在其上涂布的光致抗蚀剂混合，多使用热交联性组合物来形成这些防反射膜。其结果是，形成的防反射膜在光致抗蚀剂进行显影时使用的碱性显影液中是不溶的。因此，必须通过干蚀刻在加工半导体基板之前除去防反射膜（例如，参考专利文献 1）。

[0004] 但是，在通过干蚀刻除去防反射膜的同时，光致抗蚀剂也被干蚀刻除去。因此，产生了难以确保加工基板所需的光致抗蚀剂的膜厚等问题。特别是在为了提高分辨率而使用薄膜光致抗蚀剂的情况下，成为重大问题。

[0005] 另外，半导体器件制造中的离子注入工序是以光致抗蚀剂图案为模型而在半导体基板上导入杂质的工序。并且，在该工序中，为了避免在基板表面造成损伤，在形成光致抗蚀剂的图案时不能进行干蚀刻工序。因此，在用于离子注入工序的光致抗蚀剂图案的形成中，不能在光致抗蚀剂的下层使用必须通过干蚀刻除去的防反射膜。到目前为止，在离子注入工序中作为模型使用的光致抗蚀剂图案，由于其图案的线宽度较宽，较少受到曝光光自基板反射造成的驻波的影响、基板的台阶差造成的曝光光漫反射的影响，故而可以通过使用加入染料的光致抗蚀剂、在光致抗蚀剂上层使用防反射膜来解决反射造成的问题。但是近年来随着图案微细化，在离子注入工序中使用的光致抗蚀剂也开始需要微细的图案，故而需要光致抗蚀剂下层的防反射膜。

[0006] 由于这样的情况，故而要求开发能在光致抗蚀剂显影时所使用的碱性显影液中溶解、与光致抗蚀剂同时显影除去的防反射膜。而且，到目前为止，虽然人们关于能与光致抗蚀剂同时显影除去的防反射膜进行了研究（例如，参考专利文献 2、专利文献 3、专利文献 4、专利文献 5、专利文献 6），但在对微细加工的适用性、形成的图案形状等方面并不充分。

[0007] 专利文献 1：美国专利第 6156479 号说明书

[0008] 专利文献 2：特开 2004-54286

- [0009] 专利文献 3 :特开 2005-70154
 [0010] 专利文献 4 :国际公开第 05/093513 号小册子
 [0011] 专利文献 5 :国际公开第 05/111719 号小册子
 [0012] 专利文献 6 :国际公开第 05/111724 号小册子

发明内容

[0013] 本发明是鉴于上述情况而做出的,目的是提供用于形成在碱性显影液中可溶的抗蚀剂下层膜的组合物。

[0014] 即,本发明的目的是提供半导体器件的制造中所使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物。而且,提供用于形成下述抗蚀剂下层膜的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述抗蚀剂下层膜不与在该抗蚀剂下层膜的上层涂布、形成的光致抗蚀剂发生混合,且在碱性显影液中溶解,从而能与光致抗蚀剂同时显影除去。

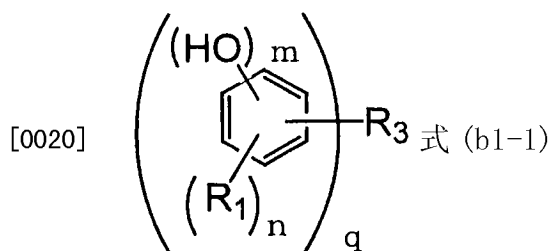
[0015] 本发明作为第 1 方案是,一种在半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物,含有碱溶性树脂 (a)、多核酚 (b)、具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 和光产酸剂 (d) ;

[0016] 作为第 2 方案是,根据第 1 方案所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述碱溶性树脂 (a) 是含有具有羧基的结构单元的聚合物 ;

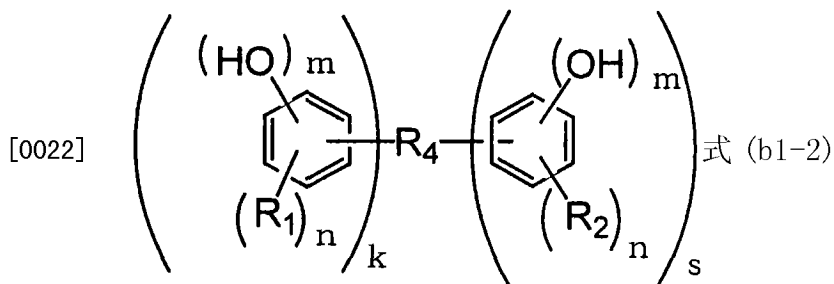
[0017] 作为第 3 方案是,根据第 1 方案或第 2 方案所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述多核酚 (b) 是分子内具有 2 ~ 30 个酚性羟基 (phenolichydroxy group) 的化合物 ;

[0018] 作为第 4 方案是,根据第 1 方案~第 3 方案的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述多核酚 (b) 是分子内具有 2 ~ 10 个酚基的化合物 ;

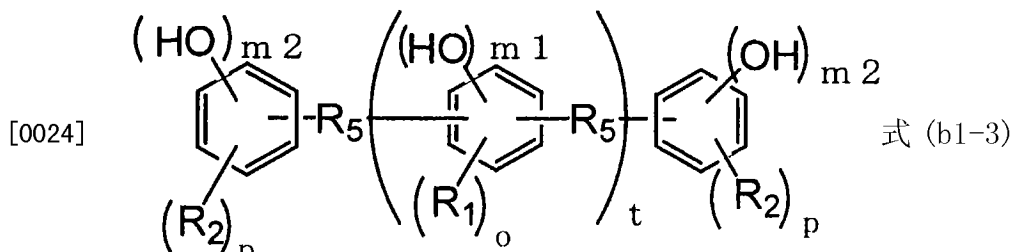
[0019] 作为第 5 方案是,根据第 1 方案~第 4 方案的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物,所述多核酚 (b) 是式 (b1-1) 所示的化合物、式 (b1-2) 所示的化合物、式 (b1-3) 所示的化合物或这些化合物的组合,



[0021] 式中, R_1 分别是苯环的氢原子的取代基,表示选自羟基、卤素原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基、碳原子数 6 ~ 25 的芳基烷基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氧基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氨基、碳原子数 2 ~ 10 的芳基氧基烷基、碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基和它们的组合中的基团, R_3 表示单键,或者 2 ~ 4 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m 是 1 ~ 5 的整数, n 表示 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, q 表示 2 ~ 4 的整数,

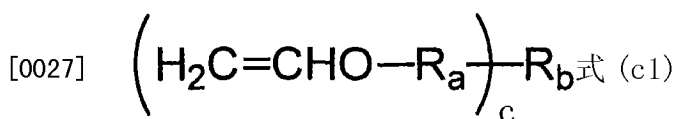


[0023] 式中, R_1 与 R_2 相同或不同, 分别表示与所述式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_4 表示单键, 或者 2 ~ 6 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m 表示 1 ~ 5 的整数, n 表示 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, k 和 s 分别表示 1 ~ 3 的整数,



[0025] 式中, R_1 和 R_2 相同或不同, 分别具有与式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_5 表示单键, 或者 2 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m_1 表示 1 ~ 4 的整数, m_2 表示 1 ~ 5 的整数, o 为 $0 \leq o \leq 4-m_1$, p 为 $0 \leq p \leq 5-m_2$, t 表示 1 ~ 4 的整数;

[0026] 作为第 6 方案是, 根据第 1 方案 ~ 第 5 方案的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物, 所述具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 用式 (c1) 表示,



[0028] 式中, R_a 表示选自碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基、碳原子数 6 ~ 25 的芳基烷基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氧基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氨基和碳原子数 2 ~ 10 的芳基氧基烷基中的 2 价有机基团, R_b 表示由碳原子数 1 ~ 10 的烷基或碳原子数 6 ~ 18 的芳基衍生的 2 ~ 4 价的有机基团, c 表示 2 ~ 4 的整数;

[0029] 作为第 7 方案是, 一种在半导体制造中使用的光致抗蚀剂图案的形成方法, 包括将第 1 方案 ~ 第 6 方案的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布在半导体基板上并烘烤, 从而形成抗蚀剂下层膜的工序;

[0030] 作为第 8 方案是, 一种半导体器件的制造方法, 包括: 用第 1 方案 ~ 第 6 方案的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序, 在该抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序, 以及对该抗蚀剂膜进行曝光和显影从而形成抗蚀剂图案的工序。

[0031] 作为第 9 方案是, 根据第 8 方案所述的半导体器件的制造方法, 其特征在于, 使用的抗蚀剂下层膜的被曝光了的部分显示碱性, 通过使用了碱性显影液的显影来同时除去所述抗蚀剂膜的被曝光了的部分和该抗蚀剂下层膜的被曝光了的部分, 从而在半导体基板上形成抗蚀剂图案。

[0032] 本发明所使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物含有: 含具有羧基的结构单元的碱溶

性树脂、多核酚、具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物和光产酸剂,且它们溶解在溶剂中。将这些形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布在半导体基板上,然后在可除去溶剂的温度下烘烤,然后通过烘烤来进行热交联。热交联是在碱溶性树脂中的羧基和多核酚中的羟基、与含有乙烯基醚基的化合物之间形成缩醛键或与缩醛键类似的键,从而形成热交联。碱溶性树脂中的羧基与含有乙烯基醚基的化合物的反应是生成 1 个醚性氧原子和 1 个酯性氧原子对同一碳原子的键的反应,另外多核酚中的羟基与含有乙烯基醚基的化合物的反应是生成 2 个醚性氧原子对同一碳原子的键的反应。通过所述反应生成的碳-氧键均可以容易地被酸(曝光时由光产酸剂(d)产生的酸)切断,从而分解成羧基、羟基。

[0033] 因此,在通过光掩模曝光的部分,上述缩醛键或与缩醛键类似的键被光产酸剂分解所产生的酸切断,生成羧基、羟基,从而显示碱性(对显影液的溶解性)。即,碱性树脂(a)与具有乙烯基醚基的化合物(c)之间生成的键被切断而生成羧酸从而显示碱性。另外,多核酚(b)与具有乙烯基醚基的化合物(c)之间生成的键被切断而生成酚从而显示碱性。

[0034] 在本发明中,因为在抗蚀剂下层膜中在碱性树脂(a)和多核酚(b)、与具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物(c)之间生成了几个该缩醛键或与缩醛键类似的键,所以即使在使用较细的图案进行曝光然后显影时,键被切断的部位也存在数个,并且重新生成较多的酚性羟基,因此能够制成微细的图案从而实现提高分辨率。

具体实施方式

[0035] 本发明的在制造半导体器件的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物含有碱性树脂(a)、多核酚(b)、具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物(c)、光产酸剂(d),且它们溶解在溶剂中,进而本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物还含有表面活性剂等任意成分。

[0036] 自上述抗蚀剂组合物中除去溶剂后的总固体成分为 0.1 ~ 70 质量%,优选为 1 ~ 60 质量%。

[0037] 另外碱性树脂(a),作为形成抗蚀剂下层膜的组合物中的固体成分中的含量,为 10 质量%以上,例如为 30 ~ 99 质量%,例如为 49 ~ 90 质量%,例如为 59 ~ 80 质量%。

[0038] 本发明中使用的碱性树脂(a)的重均分子量为 100 ~ 1000000,优选为 1000 ~ 200000。

[0039] 碱性树脂(a)必须含有含羧基的结构单元。该含羧基的结构单元来自丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合。另外,也可以在芳香族环上取代的羧基的形式使用。上述碱性树脂(a)可以是除了含羧基的结构单元之外还含有其它结构单元的共聚物。

[0040] 碱性树脂(a)中的含羧基的结构单元的含量,在该树脂所含的所有重复单元为 1.0 时,为 0.05 ~ 0.80,优选为 0.10 ~ 0.60。

[0041] 上述碱性树脂(a)所含有的其它结构单元,可以通过使用丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐、酰亚胺化合物、苯乙烯化合物和乙烯系化合物等能够聚合的化合物,从而导入聚合物中。

[0042] 作为丙烯酸酯化合物,可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒎酯、丙烯酸蒎甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯

酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲氧基三甘醇丙烯酸酯、单(2-(丙烯酰氧)乙基)邻苯二甲酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸-3-甲氧基丁酯、3-羟基金刚烷基丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯、2-丙基-2-金刚烷基丙烯酸酯、8-甲基-8-三环癸基丙烯酸酯、8-乙基-8-三环癸基丙烯酸酯和5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-6-内酯等。

[0043] 作为甲基丙烯酸酯化合物,可列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽甲酯、甲基丙烯酸苯酯、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、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、单(2-(甲基丙烯酰氧)乙基)邻苯二甲酸酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸-3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸(3-羟基金刚烷基)酯、甲基丙烯酸(2-甲基-2-金刚烷基)酯、甲基丙烯酸(2-丙基-2-金刚烷基)酯、甲基丙烯酸(8-甲基-8-三环癸基)酯、甲基丙烯酸(8-乙基-8-三环癸基)酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-6-内酯等。

[0044] 作为乙烯系化合物,可列举乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚和丙基乙烯基醚等。

[0045] 作为苯乙烯化合物,可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯和羟基苯乙烯等。

[0046] 作为马来酰亚胺化合物,可列举马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺等。

[0047] 酰亚胺化合物可以通过例如将邻苯二甲酸二酐、环丁烷四甲酸二酐,与二氨基苯等反应来得到。

[0048] 本发明所使用的多核酚(b)是分子内具有2~30个酚性羟基的化合物。另外多核酚(b)是分子内具有2~10个酚基的化合物。即,苯环可以含有几个酚性羟基。

[0049] 作为本发明所使用的多核酚(b),具有酚基,且该酚基具有至少1个酚性羟基。本发明所使用的多核酚既可以由具有酚基的部分构成,也可以由具有酚基的部分与除酚基之外的部分的组合构成。

[0050] 本发明所使用的多核酚(b)是上述式(b1-1)所示的化合物、上述式(b1-2)所示的化合物、上述式(b1-3)所示的化合物或这些化合物的组合。

[0051] 在上述式(b1-1)中, R_1 分别是苯环的氢原子的取代基,表示选自羟基、卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~18的芳基、碳原子数6~25的芳基烷基、碳原子数2~10的烷基羰基、碳原子数2~10的烷基羰基氧基、碳原子数2~10的烷基羰基氨基、碳原子数2~10的芳基氧基烷基、碳原子数1~6的烷氧基和它们的组合中的基团, R_3 表示单键,或者2~4价的碳原子数1~10的亚烷基或碳原子数6~25的芳基亚烷基, m 是1~5的整数, n 是 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, q 表示2~4的整数。

[0052] 作为卤素原子,可列举氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0053] 作为烷基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、辛基、壬基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、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、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、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、1-乙基-2-甲基正丙基、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。特别优选甲基、乙基等直链烷基，环己基等。

[0054] 作为芳基，可列举苯基、邻甲基苯基、间甲基苯基、对甲基苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对氯苯基、邻氟苯基、对氟苯基、邻甲氧基苯基、对甲氧基苯基、对硝基苯基、对氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基。

[0055] 作为芳基烷基，可列举苄基、邻甲基苄基、间甲基苄基、对甲基苄基、邻氯苄基、间氯苄基、对氯苄基、邻氟苄基、对氟苄基、邻甲氧基苄基、对甲氧基苄基、对硝基苄基、对氰基苄基、苄乙基、邻甲基苄乙基、间甲基苄乙基、对甲基苄乙基、邻氯苄乙基、间氯苄乙基、对氯苄乙基、邻氟苄乙基、对氟苄乙基、邻甲氧基苄乙基、对甲氧基苄乙基、对硝基苄乙基、对氰基苄乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基、6-苯基己基、 α -萘基甲基、 β -萘基甲基、邻联苯基甲基、间联苯基甲基、对联苯基甲基、1-蒎基甲基、2-蒎基甲基、9-蒎基甲基、1-菲基甲基、2-菲基甲基、3-菲基甲基、4-菲基甲基、9-菲基甲基、 α -萘基乙基、 β -萘基乙基、邻联苯基乙基、间联苯基乙基、对联苯基乙基、1-蒎基乙基、2-蒎基乙基、9-蒎基乙基、1-菲基乙基、2-菲基乙基、3-菲基乙基、4-菲基乙基和9-菲基乙基。

[0056] 作为烷基羰基，可列举甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、环丙基羰基、正丁基羰基、异丁基羰基、仲丁基羰基、叔丁基羰基、环丁基羰基、1-甲基环丙基羰基、2-甲基环丙基羰基、正戊基羰基、1-甲基正丁基羰基、2-甲基正丁基羰基、3-甲基正丁基羰基、1,1-二甲基正丙基羰基、1,2-二甲基正丙基羰基、2,2-二甲基正丙基羰基、1-乙基正丙基羰基、环戊基羰基、1-甲基环丁基羰基、2-甲基环丁基羰基、3-甲基环丁基羰基、1,2-二甲基环丙基羰基、2,3-二甲基环丙基羰基、1-乙基环丙基羰基、2-乙基环丙基羰基、正己基羰基、1-甲基正戊基羰基、2-甲基正戊基羰基、3-甲基正戊基羰基、4-甲基正戊基羰基、1,1-二甲基正丁基羰基、1,2-二甲基正丁基羰基、1,3-二甲基正丁基羰基、2,2-二甲基正丁基羰基、2,3-二甲基正丁基羰基、3,3-二甲基正丁基羰基、1-乙基正丁基羰基、2-乙基正丁基羰基、1,1,2-三甲基正丙基羰基、1,2,2-三甲基正丙基羰基、1-乙基-1-甲基正丙基羰基、1-乙基-2-甲基正丙基羰基、环己基羰基、1-甲基环戊基羰基、2-甲基环戊基羰基、3-甲基环戊基羰基、1-乙基环丁基羰基、2-乙基环丁基羰基、3-乙基环丁基羰基、1,2-二甲基环丁基羰基、1,3-二甲基环丁基羰基、2,2-二甲基环丁基羰基、2,3-二甲基环丁基羰基、2,4-二甲基环丁基羰基、3,3-二甲基环丁基羰基、1-正丙基环丙基羰基、2-正丙基环丙基

羰基、1-异丙基环丙基羰基、2-异丙基环丙基羰基、1,2,2-三甲基环丙基羰基、1,2,3-三甲基环丙基羰基、2,2,3-三甲基环丙基羰基、1-乙基-2-甲基环丙基羰基、2-乙基-1-甲基环丙基羰基、2-乙基-2-甲基环丙基羰基和2-乙基-3-甲基环丙基羰基等。

[0057] 作为烷基羰基氧基,可列举甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、正丙基羰基氧基、异丙基羰基氧基、环丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基、异丁基羰基氧基、仲丁基羰基氧基、叔丁基羰基氧基、环丁基羰基氧基、1-甲基环丙基羰基氧基、2-甲基环丙基羰基氧基、正戊基羰基氧基、1-甲基正丁基羰基氧基、2-甲基正丁基羰基氧基、3-甲基正丁基羰基氧基、1,1-二甲基正丙基羰基氧基、1,2-二甲基正丙基羰基氧基、2,2-二甲基正丙基羰基氧基、1-乙基正丙基羰基氧基、环戊基羰基氧基、1-甲基环丁基羰基氧基、2-甲基环丁基羰基氧基、3-甲基环丁基羰基氧基、1,2-二甲基环丙基羰基氧基、2,3-二甲基环丙基羰基氧基、1-乙基环丙基羰基氧基、2-乙基环丙基羰基氧基、正己基羰基氧基、1-甲基正戊基羰基氧基、2-甲基正戊基羰基氧基、3-甲基正戊基羰基氧基、4-甲基正戊基羰基氧基、1,1-二甲基正丁基羰基氧基、1,2-二甲基正丁基羰基氧基、1,3-二甲基正丁基羰基氧基、2,2-二甲基正丁基羰基氧基、2,3-二甲基正丁基羰基氧基、3,3-二甲基正丁基羰基氧基、1-乙基正丁基羰基氧基、2-乙基正丁基羰基氧基、1,1,2-三甲基正丙基羰基氧基、1,2,2-三甲基正丙基羰基氧基、1-乙基-1-甲基正丙基羰基氧基、1-乙基-2-甲基正丙基羰基氧基、环己基羰基氧基、1-甲基环戊基羰基氧基、2-甲基环戊基羰基氧基、3-甲基环戊基羰基氧基、1-乙基环丁基羰基氧基、2-乙基环丁基羰基氧基、3-乙基环丁基羰基氧基、1,2-二甲基环丁基羰基氧基、1,3-二甲基环丁基羰基氧基、2,2-二甲基环丁基羰基氧基、2,3-二甲基环丁基羰基氧基、2,4-二甲基环丁基羰基氧基、3,3-二甲基环丁基羰基氧基、1-正丙基环丙基羰基氧基、2-正丙基环丙基羰基氧基、1-异丙基环丙基羰基氧基、2-异丙基环丙基羰基氧基、1,2,2-三甲基环丙基羰基氧基、1,2,3-三甲基环丙基羰基氧基、2,2,3-三甲基环丙基羰基氧基、1-乙基-2-甲基环丙基羰基氧基、2-乙基-1-甲基环丙基羰基氧基、2-乙基-2-甲基环丙基羰基氧基和2-乙基-3-甲基环丙基羰基氧基等。

[0058] 作为烷基羰基氨基,可列举甲基羰基氨基、乙基羰基氨基、正丙基羰基氨基、异丙基羰基氨基、环丙基羰基氨基、正丁基羰基氨基、异丁基羰基氨基、仲丁基羰基氨基、叔丁基羰基氨基、环丁基羰基氨基、1-甲基环丙基羰基氨基、2-甲基环丙基羰基氨基、正戊基羰基氨基、1-甲基正丁基羰基氨基、2-甲基正丁基羰基氨基、3-甲基正丁基羰基氨基、1,1-二甲基正丙基羰基氨基、1,2-二甲基正丙基羰基氨基等。

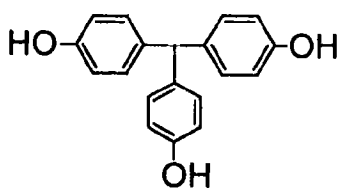
[0059] 作为芳基氧基烷基,可列举苯基氧基甲基、邻甲基苯基氧基乙基、间甲基苯基氧基甲基、对甲基苯基氧基丙基、邻氯苯基氧基甲基、间氯苯基氧基乙基、对氯苯基氧基异丙基、邻氟苯基氧基乙基、对氟苯基氧基丁氧基、邻甲氧基苯基氧基正戊基、对甲氧基苯基氧基叔丁基、对硝基苯基氧基甲基、对氰基苯基氧基仲丁基、 α -萘基氧基甲基、 β -萘基氧基乙基、邻联苯基氧基甲基、间联苯基氧基甲基、对联苯基氧基甲基、1-蒎基氧基甲基、2-蒎基氧基甲基、9-蒎基氧基甲基、1-菲基氧基甲基、2-菲基氧基甲基、3-菲基氧基甲基、4-菲基氧基甲基和9-菲基氧基甲基。

[0060] 作为烷氧基,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、1-甲基正丁氧基、2-甲基正丁氧基、3-甲基正丁氧基、1,1-二甲基正丙氧基、1,2-二甲基正丙氧基、2,2-二甲基正丙氧基、1-乙基正丙氧基、正己基氧

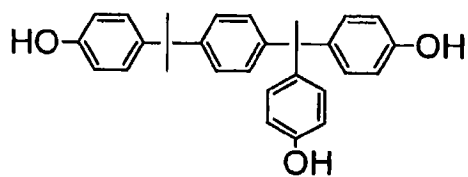
基、1-甲基正戊基氧基、2-甲基正戊基氧基、3-甲基正戊基氧基、4-甲基正戊基氧基、1,1-二甲基正丁氧基、1,2-二甲基正丁氧基、1,3-二甲基正丁氧基、2,2-二甲基正丁氧基、2,3-二甲基正丁氧基、3,3-二甲基正丁氧基、1-乙基正丁氧基、2-乙基正丁氧基、1,1,2-三甲基正丙氧基、1,2,2-三甲基正丙氧基、1-乙基-1-甲基正丙氧基和1-乙基-2-甲基正丙氧基等。

[0061] 作为上述式 (b1-1) 所示的化合物可例示以下化合物。

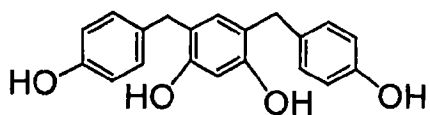
[0062]



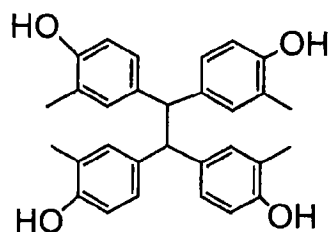
(b 1-1-1)



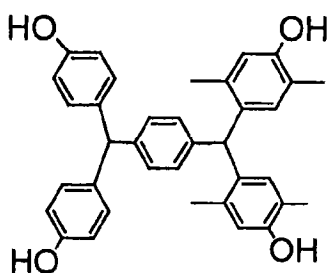
(b 1-1-2)



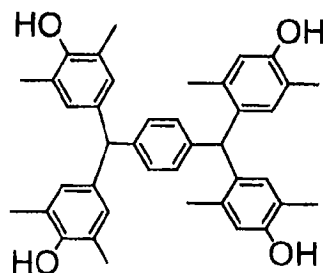
(b 1-1-3)



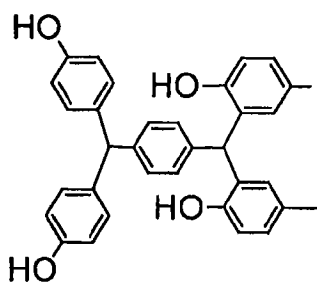
(b 1-1-4)



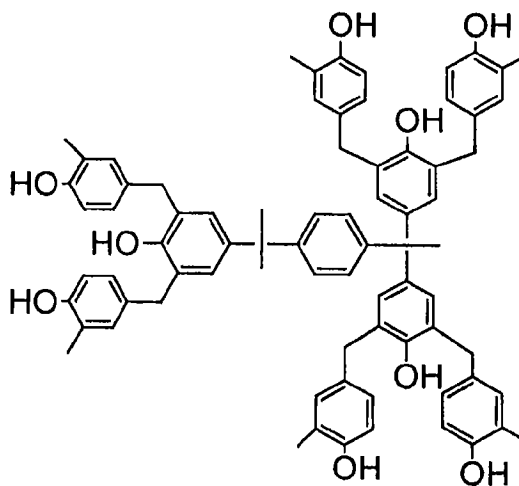
(b 1-1-5)



(b 1-1-6)

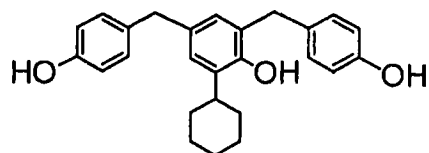


(b 1-1-7)

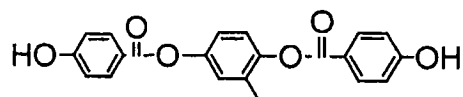


(b 1-1-8)

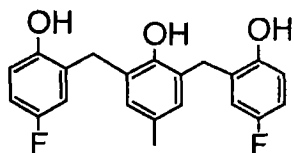
[0063]



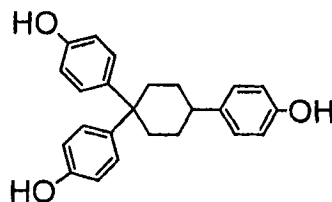
(b 1-1-9)



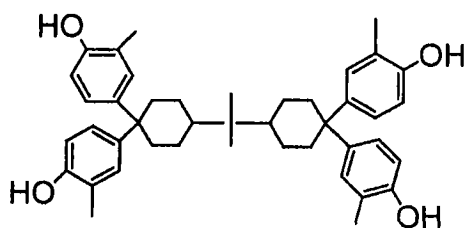
(b 1-1-10)



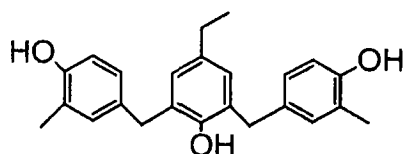
(b 1-1-11)



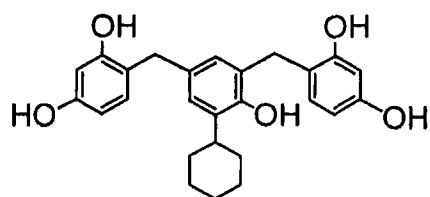
(b 1-1-12)



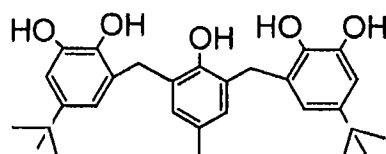
(b 1-1-13)



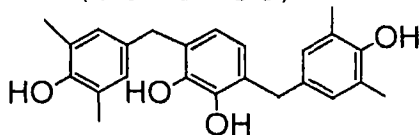
(b 1-1-14)



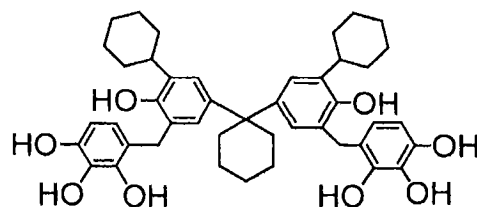
(b 1-1-15)



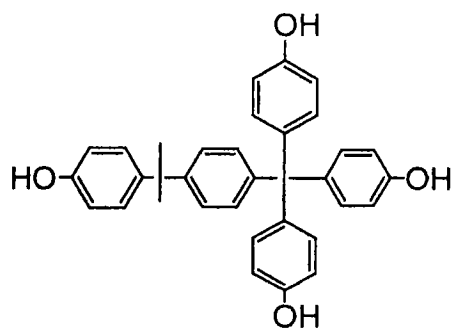
(b 1-1-16)



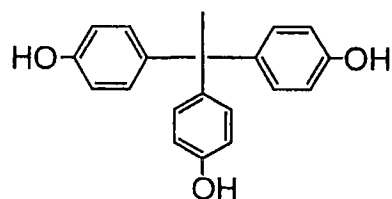
(b 1-1-17)



(b 1-1-18)



(b 1-1-19)

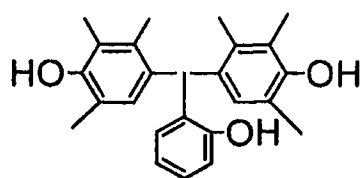


(b 1-1-20)

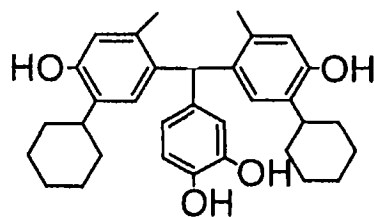
[0064] 上述式 (b1-2) 的 R_1 与 R_2 相同或不同, 分别表示与式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_4 表示单键, 或者 2~6 价的碳原子数 1~10 的亚烷基或碳原子数 6~25 的芳基亚烷基, m 表示 1~5 的整数, n 表示 $0 \leq n \leq 5-m$ 的整数, k 和 s 分别表示 1~3 的整数。

[0065] 作为上述式 (b1-2) 所示的化合物, 可例示例如以下的化合物。

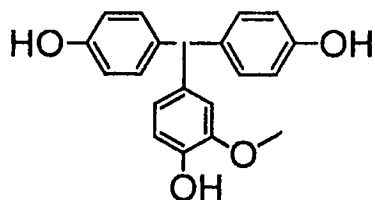
[0066]



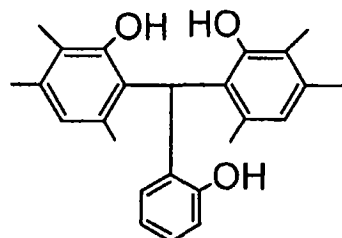
(b 1 - 2 - 1)



(b 1 - 2 - 2)



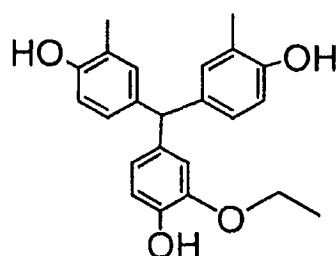
(b 1 - 2 - 3)



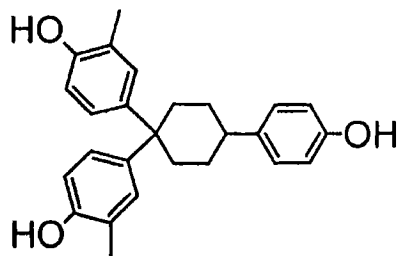
(b 1 - 2 - 4)



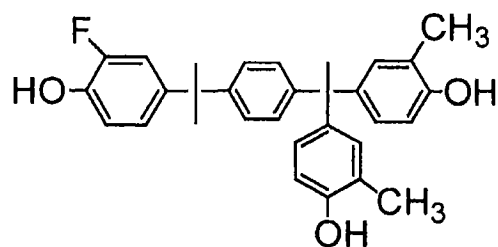
(b 1 - 2 - 5)



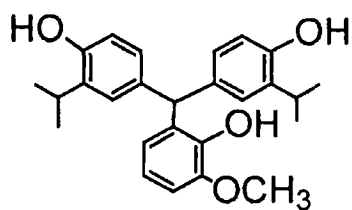
(b 1 - 2 - 6)



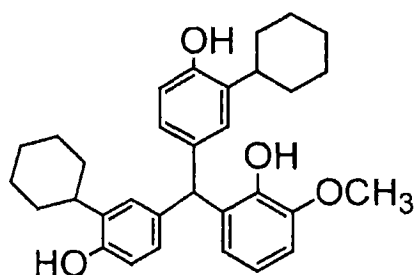
(b 1 - 2 - 7)



(b 1 - 2 - 8)



(b 1 - 2 - 9)

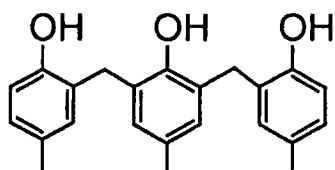


(b 1 - 2 - 10)

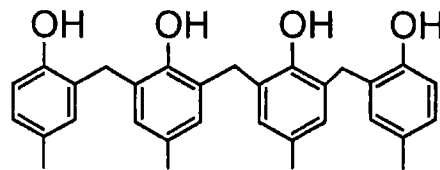
[0067] 上述式 (b1-3) 中的 R_1 和 R_2 相同或不同, 分别具有与式 (b1-1) 中的 R_1 相同的意义, R_5 表示单键, 或者 2 价的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数 6 ~ 25 的芳基亚烷基, m_1 表示 1 ~ 4 的整数, m_2 表示 1 ~ 5 的整数, o 为 $0 \leq o \leq 4 - m_1$, p 为 $0 \leq p \leq 5 - m_2$, t 表示 1 ~ 4 的整数。

[0068] 作为上述式 (b1-3) 所示的化合物,可例示例如以下的化合物。

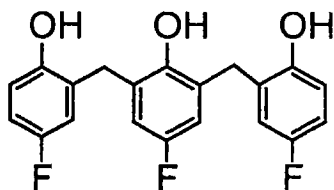
[0069]



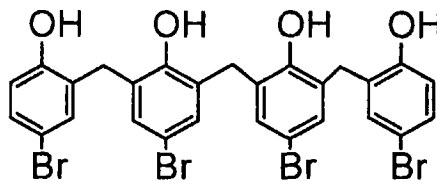
(b 1 - 3 - 1)



(b 1 - 3 - 2)



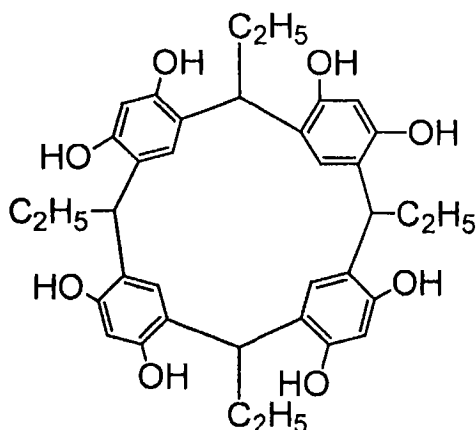
(b 1 - 3 - 3)



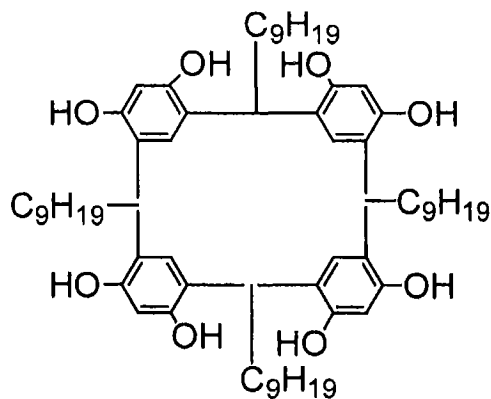
(b 1 - 3 - 4)

[0070] 另外,作为多核酚还可以使用以下的环状化合物。

[0071]



(b 1 - 3 - 5)



(b 1 - 3 - 6)

[0072] 在本发明中,多核酚 (b) 作为形成抗蚀剂下层膜的组合物的固体成分中的含量,以 0.01 ~ 40 质量%的比例使用,优选以 0.05 ~ 25 质量%的比例使用。

[0073] 本发明所使用的具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 是式 (c1) 所示的化合物。

[0074]
$$\left(\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}-\text{R}_a \right)_c - \text{R}_b \text{ 式 (c1)}$$

[0075] 在式 (c1) 中, R_a 表示选自碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳基、碳原子数 6 ~ 25 的芳基烷基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氧基、碳原子数 2 ~ 10 的烷基羰基氨基和碳原子数 2 ~ 10 的芳基氧基烷基中的 2 价有机基团, R_b 表示由碳原子数 1 ~ 10 的烷基或碳原子数 6 ~ 18 的芳基衍生的 2 ~ 4 价的有机基团, c 表示 2 ~ 4 的整数。式 (c1) 的烷基、芳基、芳基烷基、烷基羰基、烷基羰基氧基、烷基羰基

氨基、芳基氧基烷基可以使用上述式 (b1-2) 所例示的基团。

[0076] 上述具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c1) 优选是具有 2 ~ 20 个、3 ~ 10 个或 3 ~ 6 个乙烯基醚基的化合物。

[0077] 具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c1), 可以列举例如, 二 (4-(乙烯氧基甲基) 环己基甲基) 戊二酸酯、三 (乙二醇) 二乙烯基醚、己二酸二乙烯酯、二甘醇二乙烯基醚、三 (4- 乙烯氧基) 丁基偏苯三酸酯、二 (4-(乙烯氧基) 丁基) 对苯二甲酸酯、二 (4-(乙烯氧基) 丁基) 间苯二甲酸酯和环己烷二甲醇二乙烯基醚等。这些化合物既可以使用一种, 又可以二种以上同时使用。

[0078] 上述具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c) 作为形成抗蚀剂下层膜的组合物的固体成分中的含量, 为 0.01 ~ 60 质量%, 例如为 0.1 ~ 50 质量%, 例如为 0.1 ~ 40 质量%。

[0079] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物含有光产酸剂 (d)。作为光产酸剂 (d), 可列举通过照射曝光时所使用的用来产生酸的化合物。可列举例如, 重氮甲烷化合物、鎊盐化合物、磺酰亚胺化合物、硝基苯偶酰化合物、苯偶姻甲苯磺酸酯化合物、含有卤素的三嗪化合物和含有氰基的脲磺酸酯化合物等的光产酸剂。它们之中优选鎊盐化合物的光产酸剂。

[0080] 作为鎊盐化合物的具体例, 可列举例如, 二苯基六氟磷酸碘鎊、二苯基三氟甲磺酸碘鎊、二苯基九氟正丁烷磺酸碘鎊、二苯基全氟正辛烷磺酸碘鎊、二苯基樟脑磺酸碘鎊、二 (4-叔丁基苯基) 樟脑磺酸碘鎊和二 (4-叔丁基苯基) 三氟甲磺酸碘鎊等碘鎊盐化合物, 以及三苯基六氟锑酸铯、三苯基九氟正丁烷磺酸铯、三苯基樟脑磺酸铯和三苯基三氟甲磺酸铯等铯盐化合物等。

[0081] 作为磺酰亚胺化合物的具体例, 可列举例如, 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) 琥珀酰亚胺和 N-(三氟甲磺酰氧基) 萘酰亚胺等。

[0082] 上述光产酸剂 (d) 作为形成抗蚀剂下层膜的组合物的固体成分中的含量, 为 0.01 ~ 15 质量%, 例如为 0.1 ~ 10 质量%。在光产酸剂 (d) 的使用比例不足 0.01 质量% 的情况下, 产生的酸的比例减少, 其结果是, 有时曝光部对碱性显影液的溶解性降低而在显影之后存在残渣。在超过 15 质量% 的情况下, 有时形成抗蚀剂下层膜的组合物的保存稳定性降低, 其结果是, 有时影响光致抗蚀剂的形状。

[0083] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以含有吸光性化合物。

[0084] 作为吸光性化合物, 只要是对使用的曝光波长具有吸收的化合物即可, 不特别限制。优选使用具有蒽环、萘环、苯环、喹啉环、三嗪环等芳香环结构的化合物。另外, 从不抑制抗蚀剂下层膜对碱性显影液的溶解性的观点出发, 优选具有酚性羟基、羧基、羟基或磺酸基的化合物。

[0085] 例如, 作为对波长 248nm 的光具有较大吸收的吸光性化合物, 可列举蒽甲酸、羟基甲基蒽和 3,7-二羟基-2-萘甲酸等。

[0086] 吸光性化合物可以单独使用或二种以上组合使用。在使用吸光性化合物的情况下, 作为其含量, 相对于 100 质量份碱溶性树脂 (a), 例如为 1 ~ 300 质量份, 例如为 1 ~ 200 质量份, 例如为 3 ~ 100 质量份, 例如为 5 ~ 50 质量份。在吸光性化合物超过 300 质量份的情况下, 有时防反射膜对碱性显影液的溶解性降低, 另外, 有时防反射膜与光致抗蚀剂发生混合。

[0087] 在使用吸光性化合物的情况下,通过改变其种类、含量,可以调整防反射膜的衰减系数(k值)、折射率(n值)。

[0088] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以含有胺化合物。通过添加胺化合物,可以调节抗蚀剂下层膜曝光时的灵敏度。即,胺可以在曝光时与光产酸剂所产生的酸反应,从而降低抗蚀剂下层膜的灵敏度。另外,可以抑制曝光部的抗蚀剂下层膜中的光产酸剂(d)所产生的酸在未曝光部防反射膜中扩散。

[0089] 作为胺化合物,不特别限制,可以列举例如,三乙醇胺、三丁醇胺、三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三叔丁胺和二氮杂二环辛烷等叔胺,吡啶和4-二甲基氨基吡啶等芳香族胺。还可列举苄胺和正丁胺等伯胺,二乙胺和二正丁胺等仲胺。

[0090] 胺化合物可以单独使用或二种以上组合使用。在使用胺化合物的情况下,作为其含量,相对于100质量份碱溶性树脂,例如为0.001~5质量份,例如为0.01~1质量份,例如为0.1~0.5质量份。在胺化合物的含量大于5质量份的情况下,有时灵敏度过低。

[0091] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,可以列举例如,聚氧乙烯十二烷基醚、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聚氧乙烯烷基芳基醚类,聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类,失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类,聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂;商品名エフトツブ EF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制造)、メガファック F171、F173(大日本インキ化学工业(株)制造)、フロラード FC430、FC431(住友スリーエム(株)制造)、商品名アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制造)等氟系表面活性剂;有机硅氧烷聚合物 KP341(信越化学工业(株)制造)等。这些表面活性剂的配合量在本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物的总成分中,通常为0.2质量%以下,优选为0.1质量%以下。这些表面活性剂可以单独添加,或可以2种以上组合添加。

[0092] 除此之外,本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中,根据需要还可以含有流变调整剂、粘结助剂等。

[0093] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以通过将上述各成分溶解在适当溶剂中来调制,在均匀的溶液状态下使用。

[0094] 作为这样的溶剂,可以列举例如,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、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可以单独使用或两种以上组合使用。进而,可以混合使用丙二醇单丁醚、丙二醇单丁醚乙酸酯等的高沸点溶剂。

[0095] 调制的形成抗蚀剂下层膜的组合物的溶液优选在使用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 左右的过滤器等过滤之后使用。这样调制的形成抗蚀剂下层膜的组合物的溶液,在室温下长时间的贮藏稳定性也优异。

[0096] 以下,对于使用本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物进行说明。

[0097] 在基板(例如,硅/二氧化硅被覆半导体基板、氮化硅基板、玻璃基板基板、ITO 基板等)上,通过旋涂器、涂布器等适当的涂布方法涂布本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物,然后,通过烘烤来形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤条件,可自烘烤温度 $80^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 、烘烤时间 $0.3\sim 60$ 分钟之中适当选择。优选为烘烤温度 $130^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 、烘烤时间 $0.5\sim 5$ 分钟。这里,作为抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为 $0.01\sim 3.0\ \mu\text{m}$,另外,例如为 $0.03\sim 1.0\ \mu\text{m}$,例如为 $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。

[0098] 由本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜,在形成时的烘烤条件下通过乙烯基醚化合物交联而形成坚固的膜。而且,所述抗蚀剂下层膜,是对在其上涂布的光致抗蚀剂溶液中一般使用的有机溶剂溶解性较低的膜,所述有机溶剂例如,乙二醇单甲醚、乙基溶纤剂乙酸酯、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、甲乙酮、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、丙酮酸甲基、乳酸乙酯和乳酸丁酯等。因此,由本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜不与光致抗蚀剂发生混合。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下,有时交联不充分而与光致抗蚀剂发生混合。另外,在烘烤温度过高的情况下,也有时交联被切断而与光致抗蚀剂发生混合。

[0099] 接着在抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂的层。光致抗蚀剂层的形成可以通过一般的方法,即,通过将光致抗蚀剂溶液涂布在抗蚀剂下层膜上并烘烤来进行。

[0100] 作为在本发明的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂,只要是对曝光光感光而显示正型行为的光致抗蚀剂即可,不特别限制。包括:含有酚醛清漆树脂和 1,2-萘醌二叠氮磺酸酯的正型光致抗蚀剂;含有具有可被酸分解而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;含有可被酸分解而提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物、碱溶性粘合剂和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂;含有具有可被酸分解而提高碱溶解速度的基团的粘合剂、可被酸分解而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。可列举例如,シプレー社制造的商品名 APEX-E、住友化学工业(株)制造的商品名 PAR710、信越化学工业(株)制造商品名 SEPR430 等。

[0101] 可以通过下述制造方法来制造半导体器件,所述制造方法包括:将形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤,从而形成抗蚀剂下层膜的工序;在抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂层的工序;将被覆有所述抗蚀剂下层膜和光致抗蚀剂层的半导体基板使用光掩模进行曝光的工序;以及曝光之后进行显影的工序。

[0102] 曝光可通过规定的掩模来进行。曝光可以使用 KrF 准分子激光(波长 248nm)、ArF 准分子激光(波长 193nm)和 F2 准分子激光(波长 157nm)等。在曝光之后,可以根据需要进行曝光后加热(post exposure bake)。作为曝光后加热的条件,可以自加热温度 $80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、加热时间 $0.3\sim 60$ 分钟之中适当选择。

[0103] 将被覆有抗蚀剂下层膜和光致抗蚀剂层的半导体基板使用光掩模来进行曝光,然后通过将该基板进行显影来制造半导体器件。

[0104] 由本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜,通过由曝光时抗蚀剂下层膜所含有的光产酸剂所产生的酸的作用,从而变得在碱性显影液中可溶。

[0105] 因此,在所述显影液中,被覆有抗蚀剂下层膜和光致抗蚀剂层的半导体基板的被曝光的部分显示碱溶解性。

[0106] 接着,在进行曝光之后,通过碱性显影液进行显影。由此被曝光的部分的光致抗蚀剂及其下层部分的抗蚀剂下层膜同时被除去。

[0107] 作为碱性显影液,可以列举氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液,四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液,乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液为例。进而,这些显影液中还可以添加表面活性剂等。

[0108] 作为显影条件,可从温度 5~50℃、时间 10~300 秒中适当选择。由本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜,可以使用在光致抗蚀剂的显影中通用的 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液在室温下容易地进行显影。

[0109] 本发明的抗蚀剂下层膜还可以作为下述层来使用,所述层是用于防止基板与光致抗蚀剂相互作用的层、具有防止光致抗蚀剂所使用的材料或光致抗蚀剂进行曝光时所生成物质对半导体基板产生不良作用的功能的层、具有防止加热烘烤时由半导体基板生成的物质在上层光致抗蚀剂中扩散的功能的层、以及用于减少半导体基板电介质层产生的光致抗蚀剂层中毒效应的阻挡层等。

[0110] 以下,在实施例中将本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜,具体地作为形成防反射膜的组合物形成的防反射膜来进行说明,但本发明不受实施例限制。

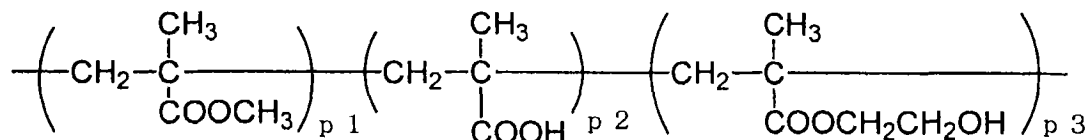
[0111] 实施例

[0112] (合成例 1)

[0113] <碱溶性树脂(a-1)的合成>

[0114] 在 186.1g 丙二醇单甲醚中,加入 13.00g 甲基丙烯酸甲酯、6.21g 甲基丙烯酸、11.27g 丙烯酸-2-羟基乙酯、2.37g N,N'-偶氮二异丁腈,通过在 70℃反应 20 小时,从而得到含有碱溶性树脂(a-1)的溶液[a-1]。得到的聚合物的重均分子量(标准聚苯乙烯校准)为 18400。使用旋涂器将该溶液[a-1]涂布在半导体基板(硅晶片)上,然后使用电热板在温度 180℃烘烤 60 秒,从而形成膜厚 45nm 的防反射膜。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定,其结果是波长 193nm 下的折射率(n 值)为 1.64、衰减系数(k 值)为 0.00,波长 248nm 下的折射率(n 值)为 1.55、衰减系数(k 值)为 0.00。如果下述碱溶性树脂(a-1)的所有重复单元为 1.0,则 p1 为 0.45, p2 为 0.25, p3 为 0.30。

[0115]



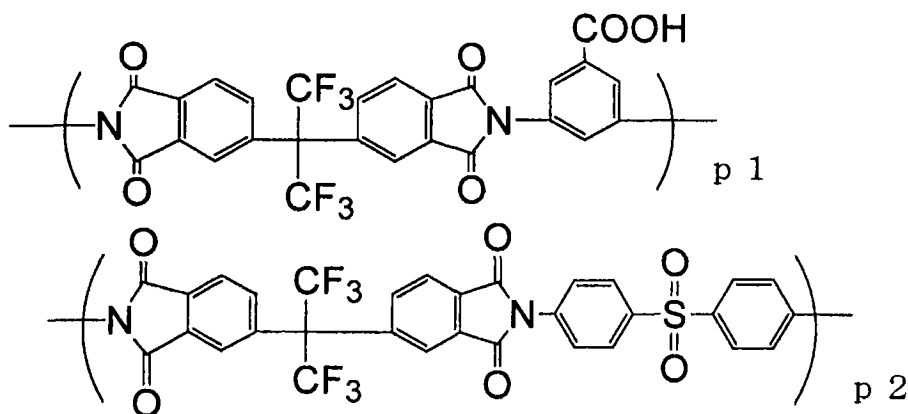
[0116] (合成例 2)

[0117] <碱溶性树脂(a-2)的合成>

[0118] 将 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(0.1mol, 42.02g)、3,5-二氨基苯甲酸(0.1mol, 12.79g)和二(4-氨基苯砜)(0.1mol, 5.22g)在 340.19g 丙二醇单甲醚中在

40℃反应 24 小时反应,然后加入邻苯二甲酸酐 (0.1mol,3.11g) 和 17.64g 丙二醇单甲醚,通过在室温反应 5 小时,从而得到含有聚酰胺酸的溶液。在得到的聚酰胺酸中加入 N-甲基吡咯烷酮稀释至浓度 8.0 质量%,然后加入乙酸酐和吡啶,在 40℃进行 2 小时的脱水环化反应。将该溶液投入甲醇中,将生成的沉淀物过滤分离并干燥,从而得到下述聚酰亚胺 (a-2)。将该聚酰亚胺 (a-2) 进行 GPC 分析,结果重均分子量 $M_w = 7100$ (标准聚苯乙烯校准),数均分子量 $M_n = 4800$ 。在下述聚酰亚胺 (a-2) 中,如果所有重复单元为 1.0,则 p1 为 0.20,p2 为 0.80。

[0119]

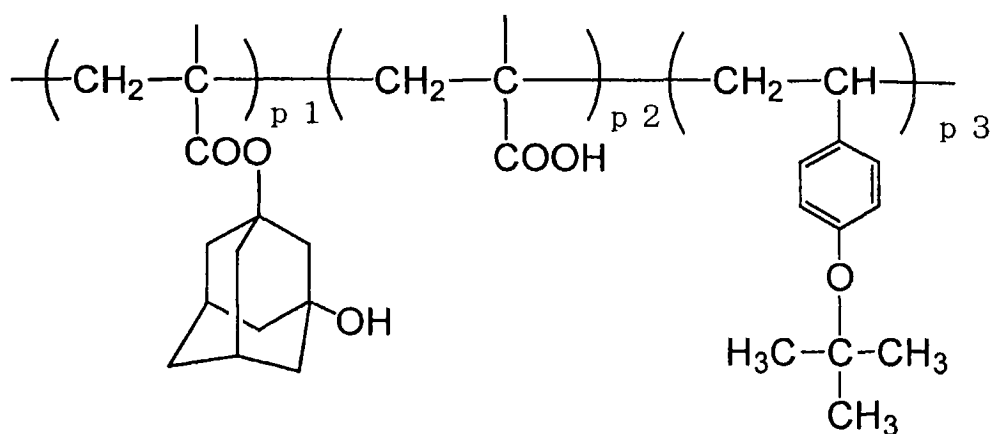


[0120] (合成例 3)

[0121] < 碱溶性树脂 (a-3) 的合成 >

[0122] 在 157.0g 丙二醇单甲醚中加入 12.00g 甲基丙烯酸 (3-羟基金刚烷基) 酯、6.27g 甲基丙烯酸、8.06g 对叔丁氧基苯乙烯、1.39g N,N'-偶氮二异丁腈,通过在 70℃反应 20 小时,从而得到含有碱溶性树脂 (a-3) 的溶液 [a-3]。得到的聚合物的重均分子量 (标准聚苯乙烯校准) 为 15500。如果下述碱溶性树脂 (a-3) 的所有重复单元为 1.0,则 p1 为 0.30,p2 为 0.43,p3 为 0.27。

[0123]



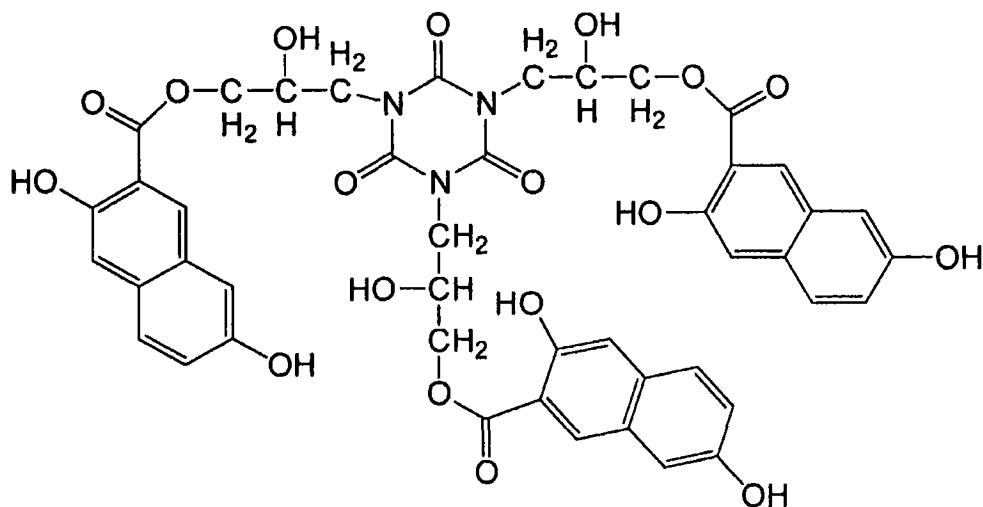
[0124] (合成例 4)

[0125] < 吸光性化合物的合成 >

[0126] 将 38.0g 的 3,7-二羟基-2-萘甲酸、20g 三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、1.104g 苄基三乙基氯化铵添加到 136g 环己酮中,通过在 130℃反应 24 小时,从而得到含有式 (e)

所示的吸光性化合物的溶液 [e]。

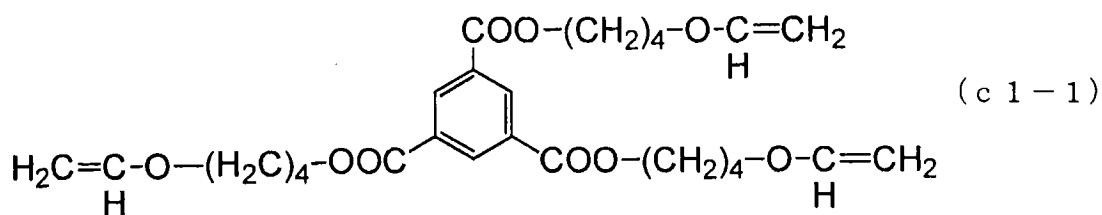
[0127]



[0128] < 具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物的准备 >

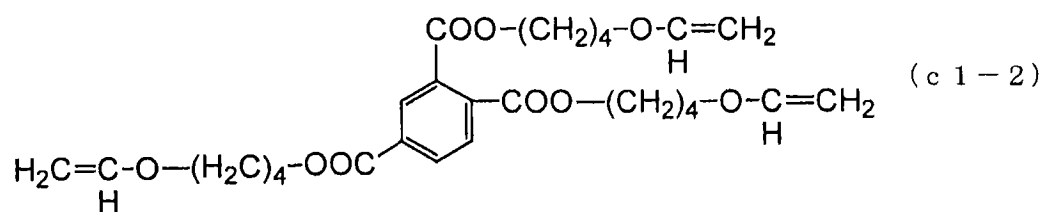
[0129] 作为具有至少 2 个乙烯基醚基的化合物 (c1-1), 准备 1,3,5-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯,

[0130]



[0131] 作为 (c1-2), 准备 1,2,4-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯。

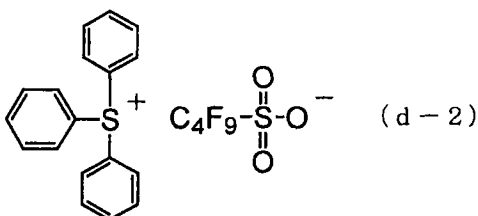
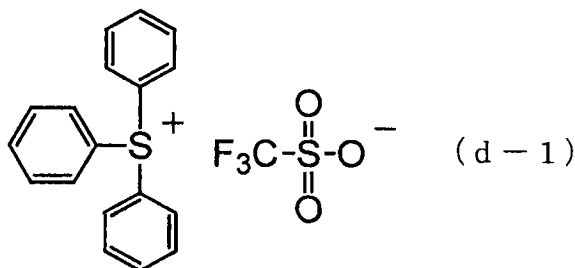
[0132]



[0133] < 光产酸剂的准备 >

[0134] 作为光产酸剂, 准备三苯基三氟甲磺酸铵 (d-1) 和三苯基九氟丁磺酸铵 (d-2)。

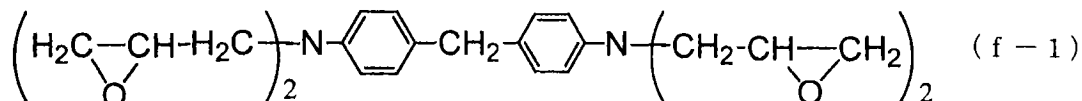
[0135]



[0136] < 交联性化合物的准备 >

[0137] 作为在比较例中使用的环氧系交联性化合物,准备 4,4'-亚甲基二(N,N-二缩水甘油基苯胺)(f-1)。

[0138]



[0139] 实施例 1

[0140] < 形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的调制 >

[0141] 在 5.0g 所述溶液 [a-1] 中,添加 0.33g 的 1,2,4-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯(c1-2)、0.12g 4,4-(1-(1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯基)亚乙基)双酚(b1-1-2)、0.03g 三苯基三氟甲磺酸铯(d-1)、0.001g 三乙醇胺、11.0g 丙二醇单甲醚和 3.82g 丙二醇单甲醚乙酸酯,在室温搅拌 30 分钟,从而调制形成防反射膜的组合物的溶液 [1]。

[0142] < 形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的评价 >

[0143] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物的溶液 [1] 涂布在半导体基板(硅晶片)上,然后使用电热板在温度 180°C 烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)中是不溶的。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定,结果是波长 193nm 下的折射率(n 值)为 1.59、衰减系数(k 值)为 0.20,波长 248nm 下的折射率(n 值)为 1.66、衰减系数(k 值)为 0.04。

[0144] 使用旋涂器将形成防反射膜的组合物的溶液 [1] 涂布在硅晶片上,然后使用电热板在温度 180°C 烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。在得到的防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂,然后通过掩模,用 ArF 准分子激光(波长 193nm)进行曝光。在温度 130°C 进行 90 秒的曝光后加热,然后使用 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)作为碱性显影液进行 60 秒的桨式(paddle)显影。在曝光部防反射膜也与光致抗蚀剂一起溶解,未发现残膜。

[0145] 实施例 2

[0146] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的调制 >

[0147] 在 4.0g 所述溶液 [a-1] 中, 添加 0.25g 1,2,4-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯 (c1-2)、0.09g 4,4-(1-(1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯基)亚乙基)双酚 (b1-1-2)、0.37g 含有所述吸光性化合物的溶液 [e]、0.02g 三苯基三氟甲磺酸铈 (d-1)、0.003g 三乙醇胺、17.8g 丙二醇单甲醚和 2.35g 丙二醇单甲醚乙酸酯, 在室温搅拌 30 分钟, 从而调制形成防反射膜的组合物的溶液 [2]。

[0148] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的评价 >

[0149] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物的溶液 [2] 涂布在半导体基板 (硅晶片) 上, 然后使用电热板在温度 180℃ 烘烤 60 秒, 从而形成膜厚 50nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和 2.38 质量% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制造, 商品名 NMD-3) 中是不溶的。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定, 结果是波长 193nm 下的折射率 (n 值) 为 1.59、衰减系数 (k 值) 为 0.20, 波长 248nm 下的折射率 (n 值) 为 1.62、衰减系数 (k 值) 为 0.12。

[0150] 使用旋涂器将形成防反射膜的组合物的溶液 [2] 涂布在硅晶片上, 然后使用电热板在温度 180℃ 烘烤 60 秒, 从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。在得到的防反射膜上形成 KrF 用正型光致抗蚀剂, 然后通过与在实施例 1 中使用的掩模相同的掩模, 用 KrF 准分子激光 (波长 248nm) 进行曝光。在温度 110℃ 进行 90 秒的曝光后加热, 然后使用 2.38 质量% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制造, 商品名 NMD-3) 作为碱性显影液进行 60 秒的桨式显影。在曝光部防反射膜也与光致抗蚀剂一起溶解, 未发现残膜。

[0151] 实施例 3

[0152] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的调制 >

[0153] 在 2.99g 所述碱溶性化合物 (a-2) 中, 添加 1.20g 1,3,5-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯 (c1-1)、0.45g 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷 (b1-1-20)、0.12g 三苯基三氟甲磺酸铈 (d-1)、0.012g 三乙醇胺、100.9g 乳酸乙酯, 在室温搅拌 30 分钟, 从而调制形成防反射膜的组合物的溶液 [3]。

[0154] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的评价 >

[0155] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物的溶液 [3] 涂布在硅晶片上, 然后使用电热板在温度 160℃ 烘烤 60 秒, 从而形成膜厚 70nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯中是不溶的。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定, 结果是波长 193nm 下的折射率 (n 值) 为 1.47、衰减系数 (k 值) 为 0.50, 波长 248nm 下的折射率 (n 值) 为 1.83、衰减系数 (k 值) 为 0.37。

[0156] 在上述防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂膜, 通过与在实施例 1 中使用的掩模相同的掩模, 用 ArF 准分子激光 (波长 193nm) 进行曝光。在 130℃ 进行 90 秒的曝光后加热, 然后使用 2.38 质量% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制造, 商品名 NMD-3) 作为碱性显影液进行 60 秒的桨式显影。在曝光部防反射膜也与光致抗蚀剂一起溶解, 未发现残膜。

[0157] 实施例 4

[0158] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的调制 >

[0159] 在 6.0g 所述溶液 [a-3] 中,添加 0.24g 1,3,5-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯(c1-1)、0.05g 4,4-(1-(1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯基)亚乙基)双酚(b1-1-2)、0.04g 三苯基九氟丁磺酸铈(d-2)、0.003g 三乙醇胺、11.0g 丙二醇单甲醚和 4.02g 丙二醇单甲醚乙酸酯,在室温搅拌 30 分钟,从而调制形成防反射膜的组合物溶液 [4]。

[0160] <形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的评价>

[0161] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物溶液 [4] 涂布在半导体基板(硅晶片)上,然后使用电热板在温度 180℃烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)中是不溶的。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定,结果是波长 193nm 下的折射率(n 值)为 1.60、衰减系数(k 值)为 0.28,波长 248nm 下的折射率(n 值)为 1.67、衰减系数(k 值)为 0.03。

[0162] 使用旋涂器将形成防反射膜的组合物溶液 [4] 涂布在硅晶片上,然后使用电热板在温度 180℃烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。在得到的防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂,通过与在实施例 1 中使用的掩模相同的掩模,用 ArF 准分子激光(波长 193nm)进行曝光。在温度 130℃进行 90 秒的曝光后加热,然后使用 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)作为碱性显影液进行 60 秒的浆式显影。在曝光部防反射膜也与光致抗蚀剂一起溶解,未发现残膜。

[0163] 比较例 1

[0164] <形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的调制>

[0165] 在 5.0g 所述溶液 [a-1] 中,添加 0.33g 1,3,5-三(4-乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯(c1-1)、0.03g 三苯基三氟甲磺酸铈(d-1)、0.001g 三乙醇胺、11.0g 丙二醇单甲醚和 3.82g 丙二醇单甲醚乙酸酯,在室温搅拌 30 分钟,从而调制形成防反射膜的组合物溶液 [5]。

[0166] <形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的评价>

[0167] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物溶液 [5] 涂布在半导体基板(硅晶片)上,然后使用电热板在温度 180℃烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)中是不溶的。将该防反射膜用分光椭圆偏振计进行测定,结果是波长 193nm 下的折射率(n 值)为 1.58、衰减系数(k 值)为 0.04,波长 248nm 下的折射率(n 值)为 1.64、衰减系数(k 值)为 0.00。

[0168] 使用旋涂器将形成防反射膜的组合物溶液 [5] 涂布在硅晶片上,然后使用电热板在温度 180℃烘烤 60 秒,从而形成膜厚 80nm 的防反射膜。在得到的防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂,通过与在实施例 1 中使用的掩模相同的掩模,用 ArF 准分子激光(波长 193nm)进行曝光。在温度 130℃进行 90 秒的曝光后加热,然后使用 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液(东京应化工业(株)制造,商品名 NMD-3)作为碱性显影液进行 60 秒的浆式显影。其结果是,在曝光部的图案底部观察到较多的显影残渣。另外,因为该防反射膜的衰减系数(k 值)小于实施例 1,所以观察到显著的驻波,光致抗蚀剂图案侧壁的垂直性较大地损失。

[0169] 比较例 2

[0170] <形成防反射膜的组合物(形成抗蚀剂下层膜的组合物)的调制>

[0171] 在 2.99g 所述碱溶性树脂 (a-2) 中, 添加 0.30g 4,4'-亚甲基二 (N,N-二缩水甘油基苯胺) (f-1)、0.45g 1,1,1-三 (4-羟基苯基) 乙烷 (b1-1-2)、0.12g 三苯基三氟甲磺酸铯 (d-1)、0.012g 三乙醇胺、100.9g 乳酸乙酯, 在室温搅拌 30 分钟, 从而调制形成防反射膜的组合物溶液 [6]。

[0172] < 形成防反射膜的组合物 (形成抗蚀剂下层膜的组合物) 的评价 >

[0173] 使用旋涂器将该形成防反射膜的组合物溶液 [6] 涂布在硅晶片上, 然后使用电热板在温度 160°C 烘烤 60 秒, 从而形成膜厚 70nm 的防反射膜。得到的防反射膜在乳酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯中是不溶的。在上述防反射膜上形成 ArF 用正型光致抗蚀剂膜, 通过与在实施例 1 中使用的掩模相同的掩模, 用 ArF 准分子激光 (波长 193nm) 进行曝光。在 130°C 进行 90 秒的曝光后加热, 然后使用 2.38 质量% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (东京应化工业 (株) 制造, 商品名 NMD-3) 作为碱性显影液进行 60 秒的浆式显影。其结果是, 由形成防反射膜的组合物溶液 [6] 形成的防反射膜在 NMD-3 中是不溶的。即, 光致抗蚀剂能够显影, 但存在于其下层的防反射膜不能显影。

[0174] 工业可利用性

[0175] 在本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中, 碱溶性树脂和多核酚与乙烯基醚化合物之间生成键, 在曝光时该键被光产酸剂所产生的酸切断, 从而生成大量的在碱性显影液中可溶的羧基、酚。这样, 因为每单位面积可以生成多个可溶性基团, 所以在半导体器件的制造工序中可以有效地用于微细的图案的形成。