



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I875127 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112130413

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08F220/32 (2006.01)

C08F220/58 (2006.01)

G03F7/09 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/08/17 日本

2022-130259

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：橘誠一郎 TACHIBANA, SEIICHIRO (JP)；渡辺武 WATANABE, TAKERU (JP)；
郡大佑 KORI, DAISUKE (JP)；澤村昂志 SAWAMURA, TAKASHI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

CN 102540726A

CN 108693713A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 81 頁

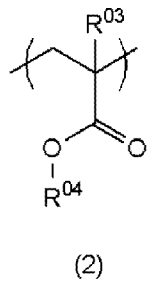
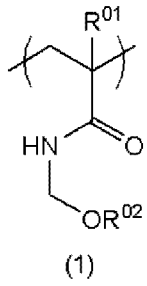
(54)名稱

密合膜形成用組成物、圖案形成方法、及密合膜之形成方法

(57)摘要

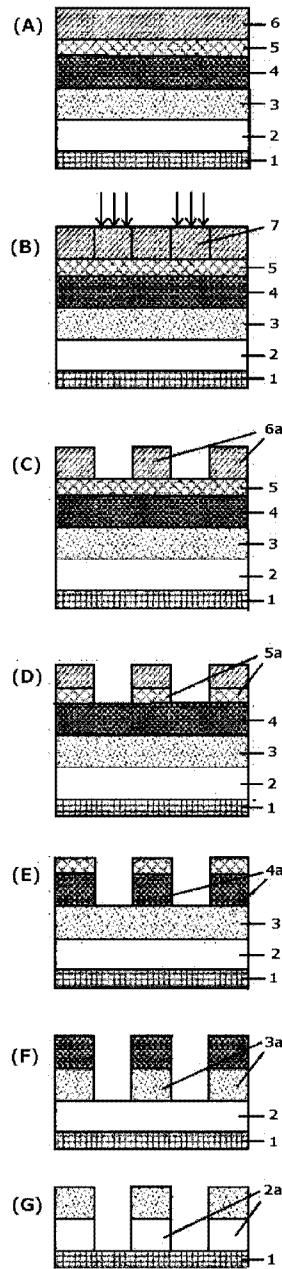
本發明之課題為提供密合膜形成用組成物、使用該組成物的圖案形成方法、及密合膜之形成方法，該密合膜形成用組成物提供於半導體裝置製造步驟中微細圖案化處理中，得到良好的圖案形狀，同時具有與阻劑上層膜高的密合性且抑制微細圖案的崩塌的密合膜。解決該課題之手段為一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，其特徵在於包含：(A)含有下列通式(1)表示的重複單元、及下列通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及(B)有機溶劑。

The present invention provides a composition for forming an adhesive film that provides an adhesive film that yields good pattern profiles and has high adhesion to a resist upper layer film to prevent collapse of fine patterns in a fine patterning process during semiconductor apparatus manufacturing processes, as well as a patterning process using the composition and a method for forming an adhesive film using the composition. As such, provided is a composition for forming an adhesive film directly under a resist upper layer film. The composition includes: (A) a polymer containing a repeating unit shown by the following general formula (1) and a repeating unit shown by the following general formula (2); and (B) an organic solvent.



指定代表圖：

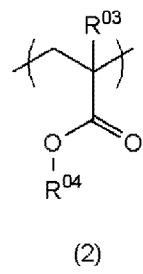
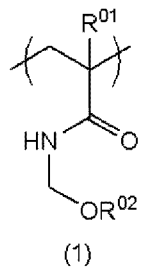
符號簡單說明：



- 1:基板
- 2:被加工層
- 2a:圖案(於被加工層形成的圖案)
- 3:阻劑下層膜
- 3a:阻劑下層膜圖案
- 4:含矽中間膜
- 4a:含矽中間膜圖案
- 5:密合膜
- 5a:密合膜圖案
- 6:阻劑上層膜
- 6a:阻劑上層膜圖案
- 7:曝光部分

圖 1

特徵化學式：





公告本

I875127

【發明摘要】

【中文發明名稱】 密合膜形成用組成物、圖案形成方法、及密合膜之形成方法

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR FORMING ADHESIVE FILM,
PATTERNING PROCESS, AND METHOD FOR
FORMING ADHESIVE FILM

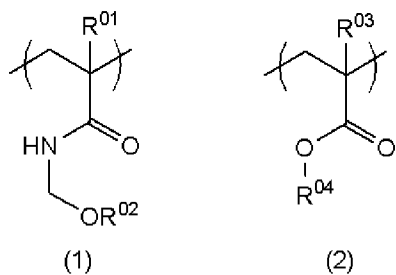
【中文】

本發明之課題為提供密合膜形成用組成物、使用該組成物的圖案形成方法、及密合膜之形成方法，該密合膜形成用組成物提供於半導體裝置製造步驟中微細圖案化處理中，得到良好的圖案形狀，同時具有與阻劑上層膜高的密合性且抑制微細圖案的崩塌的密合膜。解決該課題之手段為一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，其特徵在於包含：(A)含有下列通式(1)表示的重複單元、及下列通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及(B)有機溶劑。

【英文】

The present invention provides a composition for forming an adhesive film that provides an adhesive film that yields good pattern profiles and has high adhesion to a resist upper layer film to prevent collapse of fine patterns in a fine patterning process during semiconductor apparatus manufacturing processes, as well as a patterning process using the composition and a method for forming an adhesive film using the composition. As such, provided is a composition for forming an adhesive film directly under a resist upper layer film. The composition includes: (A) a polymer containing a

repeating unit shown by the following general formula (1) and a repeating unit shown by the following general formula (2); and (B) an organic solvent.

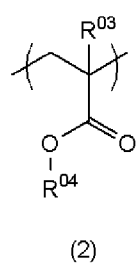
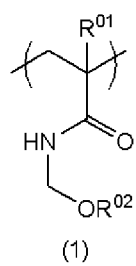


【指定代表圖】 圖1(A)~(G)

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:基板
- 2:被加工層
- 2a:圖案(於被加工層形成的圖案)
- 3:阻劑下層膜
- 3a:阻劑下層膜圖案
- 4:含矽中間膜
- 4a:含矽中間膜圖案
- 5:密合膜
- 5a:密合膜圖案
- 6:阻劑上層膜
- 6a:阻劑上層膜圖案
- 7:曝光部分

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 密合膜形成用組成物、圖案形成方法、及密合膜之形成方法

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR FORMING ADHESIVE FILM,
PATTERNING PROCESS, AND METHOD FOR
FORMING ADHESIVE FILM

【技術領域】

【0001】

本發明關於密合膜形成用組成物、圖案形成方法、及密合膜之形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高整合化及高速度化，圖案尺寸之微細化正急速進展。微影技術係伴隨其微細化，利用光源之短波長化及適當選擇對應的阻劑組成物，而可以達成微細圖案之形成。成為其中心的是以單層使用之正型光阻組成物。此單層正型光阻組成物係使阻劑樹脂中帶有對於利用氯系或氟系氣體電漿所為之乾式蝕刻有耐性之骨架，並使其帶有如曝光部溶解之切換(**switching**)機構，以使曝光部溶解而形成圖案，並以殘存之阻劑圖案作為蝕刻遮罩，將塗佈了光阻組成物的被加工基板進行乾式蝕刻加工。

【0003】

但直接將使用之光阻膜之膜厚微細化，亦即減小圖案寬時，會降低光阻膜之解像性能，且因為直線與間隔圖案中線圖案的高寬比變得太大，結果利用藥劑顯影光阻膜時圖案崩塌。因此，伴隨微細化，光阻膜薄膜化。

第 1 頁，共 71 頁(發明說明書)

【0004】

另一方面，被加工基板之加工通常係使用將已形成圖案之光阻膜作為蝕刻遮罩，利用乾式蝕刻將被加工基板加工之方法，但是光阻膜因已薄膜化，無法確保光阻膜與被加工基板之間的蝕刻選擇性。即，因於被加工基板之加工中光阻膜會受損而崩壞，會發生無法將阻劑圖案正確地轉印到被加工基板的問題。故伴隨圖案之微細化，光阻組成物需要更高的乾式蝕刻耐性。另一方面，由於光阻組成物使用之樹脂要求是在曝光波長之吸光少的樹脂，故伴隨i射線、KrF、ArF之短波長化，結構向酚醛(Novolac)樹脂、聚羥基苯乙烯、帶有脂肪族多環狀骨架之樹脂變化，此代表在上述乾式蝕刻條件中的蝕刻速度會增加。即高解像性之近來的光阻組成物反而處於蝕刻耐性變弱的傾向。

【0005】

由此，變得不得不以更薄、蝕刻耐性更弱的光阻膜乾式蝕刻加工被加工基板，尋求於該加工步驟中之材料及處理。

【0006】

解決如這般問題點的方法之一，有多層阻劑法。該方法，係使和光阻膜(即，阻劑上層膜)就蝕刻選擇性不同的阻劑中間膜介於阻劑上層膜與被加工基板之間，於阻劑上層膜得到圖案後，將阻劑上層膜圖案作為乾式蝕刻遮罩，藉由乾式蝕刻於阻劑中間膜轉印圖案，然後將阻劑中間膜作為乾式蝕刻遮罩，藉由乾式蝕刻於被加工基板轉印圖案之方法。

【0007】

多層阻劑法之一示例，可列舉能使用單層阻劑法所使用的一般的阻劑組成物來進行之3層阻劑法。該3層阻劑法中，例如，於被加工基板上成膜酚醛等之有機膜作為阻劑下層膜，於其上成膜含矽膜作為含矽阻劑中間膜，於其上形成一般的有機系光阻膜作為阻劑上層膜。針對利用氟系氣體電漿的乾式蝕刻，有

機系的阻劑上層膜由於對於含矽阻劑中間膜取得良好的蝕刻選擇比，阻劑上層膜圖案藉由利用氟系氣體電漿的乾式蝕刻轉印於含矽阻劑中間膜。再者，針對使用氧氣或氫氣的蝕刻，含矽阻劑中間膜由於對於阻劑下層膜可以取得良好的蝕刻選擇比，含矽阻劑中間膜圖案藉由使用氧氣或氫氣的蝕刻轉印於阻劑下層膜。根據該方法，即使是使用難以形成用於加工直接被加工基板之具有足夠膜厚的圖案的光阻組成物、使用用於加工基板之乾式蝕刻耐性不足的光阻組成物，若能於含矽膜(含矽阻劑中間膜)轉印圖案，可以於加工得到具有足夠乾式蝕刻耐性的酚醛等製得之有機膜(阻劑下層膜)的圖案。

【0008】

近年來，就替代為ArF浸潤微影與多重曝光處理一起使用的有力技術而言，波長13.5nm的真空紫外光(EUV)微影受到關注。藉由使用該技術，變得能夠以一次曝光形成半週距25nm以下的微細圖案。

【0009】

另一方面，EUV微影中，為了補償光源的輸出不足，強烈需要阻劑材料進行高感度化。但是，伴隨高感度化而散粒雜訊(shot noise)增大關係著線圖案的邊緣粗糙度(LER, LWR)的增大，可列舉兼顧高感度化與低邊緣粗糙度為EUV微影中的重要課題之一。

【0010】

就為了阻劑高感度化、降低散粒雜訊影響嘗試，近年已有人探討於阻劑材料使用金屬材料。含銀、鈦、鉛、鋳、錫等金屬元素的化合物，與不含金屬的有機材料相比，可以期待EUV光吸光度較高、阻劑感光性的提升、散粒雜訊影響的抑制。又，含金屬阻劑圖案藉由組合由非金屬材料構成之下層膜，期待能以高選擇比進行蝕刻加工。

【0011】

例如，已有人探討使用金屬鹽、有機金屬錯合物、金屬團簇的阻劑材料(專利文獻1~5、非專利文獻1)。但是，該等之含金屬阻劑的解像性仍未到達需要實用化的水準，需要更加提升解像性。

【0012】

再者，因為ArF浸潤微影、EUV微影等登場，逐漸變得能夠形成更微細的圖案，但另一方面超微細圖案由於占地面積小極容易發生崩塌，故圖案崩塌的抑制係非常大的課題。為了抑制圖案崩塌，已有人報告使用含有如內酯結構、尿素結構的極性官能基的阻劑下層膜使與阻劑上層膜的密合性提升之材料(專利文獻6、7)。但是，在需要更微細的圖案形成的現況中，不能說該等材料有足夠的圖案崩塌抑制性能。

【0013】

近來，微細圖案中，在阻劑上層膜與阻劑下層膜之界面的交互作用對於阻劑感度、圖案形狀(矩形性及間距部殘渣)等也造成影響，考量該等之觀點，也需要改善阻劑下層膜的性能(非專利文獻2)。由於以上內容，於先進的微細加工中，需要使圖案の間距部分(藉由顯影除去了阻劑上層膜的部分)不產生殘渣，能夠進行矩形性高的圖案化，且能抑制圖案崩塌的密合膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

[專利文獻1]日本專利第5708521號公報

[專利文獻2]日本專利第5708522號公報

[專利文獻3]日本特開2021-033090號公報

[專利文獻4]日本特開2021-039171號公報

[專利文獻5]美國專利第9310684號公報

第4頁，共71頁(發明說明書)

[專利文獻6]國際公開第2003/017002號

[專利文獻7]國際公開第2018/143359號

[非專利文獻]

【0015】

[非專利文獻1]Proc. SPIE Vol. 7969,796915(2011)

[非專利文獻2]Proc. SPIE Vol. 7273,72731J(2009)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0016】

本發明有鑑於上述情事，目的為提供一種密合膜形成用組成物、使用該組成物的圖案形成方法、及密合膜之形成方法，該密合膜形成用組成物提供於半導體裝置製造步驟中微細圖案化處理中，得到良好的圖案形狀，同時具有與阻劑上層膜的高密合性且抑制微細圖案的崩塌的密合膜。

[解決課題之手段]

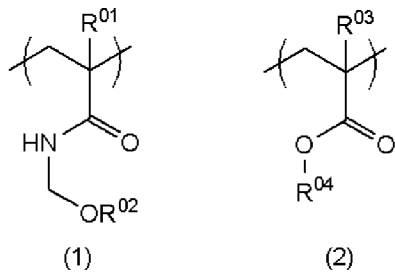
【0017】

為了解決上述課題，本發明提供一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，包含：

(A) 含有下述通式(1)表示的重複單元、及下述通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及

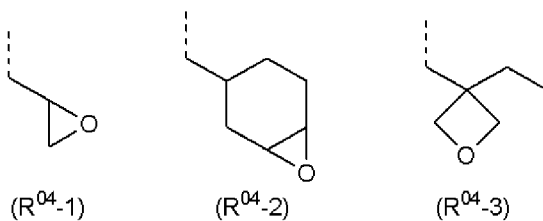
(B) 有機溶劑，

[化1]



(式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代， R^{04} 係選自下式(R^{04} -1)~(R^{04} -3)中的有機基)

[化2]



(上式中，虛線表示原子鍵。)

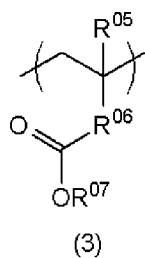
【0018】

若為如這般的密合膜形成用組成物，則具有與阻劑上層膜的高密合性、具有防止微細圖案的崩塌的效果，同時可以形成提供良好的圖案形狀的密合膜。

【0019】

又，本發明中，前述(A)高分子化合物，更包含具有下述通式(3)為較佳。

[化3]



(式中， R^{05} 為氫原子、或甲基， R^{06} 為單鍵、或含有酯基的碳數2~10之2價連結基， R^{07} 為飽和或不飽和的碳數4~20之3級烷基)

【0020】

密合膜藉由具有如這般的結構，可得到與阻劑上層膜更高的密合性，變得有效防止微細圖案的崩塌。

【0021】

又，本發明的密合膜形成用組成物，於前述阻劑上層膜之正下提供膜厚15nm以下的密合膜為較佳。

【0022】

若為本發明之密合膜形成用組成物，即使是15nm以下的薄膜亦可以將晶圓面內的膜厚分布抑制得較小。

【0023】

又，本發明中，前述(A)高分子化合物的重量平均分子量為6,000~50,000較佳。

【0024】

又，本發明中，前述(A)高分子化合物以重量平均分子量/數量平均分子量表示的分散度為3.0以下較佳。

【0025】

密合膜形成用組成物中包含的高分子化合物的重量平均分子量、分散度藉由在如這般的範圍，可以得到優良的成膜性，又，可以抑制加熱硬化時產生昇華物而防止污染裝置。

【0026】

又，本發明中，前述(A)高分子化合物中，上述通式(1)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，上述通式(2)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下較佳。

【0027】

藉由密合膜形成用組成物中包含的高分子化合物為如這般的組成比，可得到與阻劑上層膜特別高的密合性，對於防止微細圖案的崩塌特別有效。又，由於在晶圓上加熱成膜時得到良好的交聯反應性，可以防止與阻劑上層膜的交叉混合(intermixing)而可以形成良好的圖案。

【0028】

又，本發明中，更包含(C)熱酸產生劑、(D)光酸產生劑、(E)交聯劑、及(F)界面活性劑中之至少1種以上為較佳。

【0029】

藉由該等的各種添加劑之有無/選擇，能夠做到成膜性、昇華物的減少、還有於阻劑圖案化的各種特性中取決於顧客需求之性能之微調，實用上較佳。

【0030】

又，本發明中，前述阻劑上層膜為使用至少包含含有金屬原子的化合物及有機溶劑的阻劑上層膜形成用組成物形成者為較佳。

【0031】

於此情形中，前述含有金屬原子的化合物包含選自鈦、鈷、銅、鋅、鋳、鉛、銻、錫、銻及鉛中之至少一者為較佳。

【0032】

藉由組合由本發明形成的密合膜與如這般的阻劑上層膜，可抑制微細圖案的崩塌，且得到良好的圖案形狀。同時，可以防止由於金屬化合物導致被加工基板之污染。

【0033】

又，本發明提供一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(I-1) 於前述被加工基板上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(I-2) 於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(I-3) 將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於前述阻劑上層膜形成電路圖案，以及

(I-4) 將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述被加工基板。

【0034】

又，本發明提供一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(II-1) 於前述被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(II-2) 於前述阻劑下層膜上，形成含矽阻劑中間膜，

(II-3) 於前述含矽阻劑中間膜上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(II-4) 於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物而形成阻劑上層膜，

(II-5) 將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，於前述阻劑上層膜形成電路圖案，

(II-6) 將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述含矽阻劑中間膜，

(II-7) 將轉印了前述圖案的含矽阻劑中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述阻劑下層膜，以及

(II-8) 將轉印了前述圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工前述被加工基板而於前述被加工基板形成圖案。

【0035】

又，本發明提供一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(III-1) 於前述被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(III-2) 於前述阻劑下層膜上，形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜中的無機硬遮罩中間膜，

(III-3) 於前述無機硬遮罩中間膜上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(III-4) 於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(III-5) 將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於前述阻劑上層膜形成電路圖案，

(III-6) 將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述無機硬遮罩中間膜，

(III-7) 將轉印了前述圖案的無機硬遮罩中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述阻劑下層膜，以及

(III-8) 將轉印了前述圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工前述被加工基板而於前述被加工基板形成圖案。

【0036】

如這般，本發明之密合膜形成用組成物，可適於使用2層阻劑處理、於含矽中間膜(含矽阻劑中間膜，無機硬遮罩中間膜)上形成了上述密合膜的4層阻劑處理等各種圖案形成方法，若為該等圖案形成方法，能夠利用本發明提供的密合膜而有效地抑制圖案崩塌，適合阻劑上層膜的光微影。

【0037】

此時，前述無機硬遮罩中間膜係藉由CVD法或ALD法形成較佳。

【0038】

又，本發明中，於前述阻劑上層膜形成電路圖案的方法，使用波長10nm以上300nm以下的光微影、利用電子束所為之直接描繪、奈米壓印、或該等之組合較佳。

【0039】

又，本發明中，顯影方法使用鹼顯影或利用有機溶劑之顯影較佳。

【0040】

本發明中，藉由使用如上述圖案形成方法，可以良好且有效率地形成圖案。

【0041】

又，本發明中，前述被加工基板使用半導體裝置基板、或於該半導體裝置基板上成膜了金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中之任一者而得者較佳。

【0042】

此時，前述金屬使用矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鎳、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、鎳、砷、鈮、鐵、鈹、銻、鈷、錳、鉬、或該等之合金較佳。

【0043】

若為本發明之圖案形成方法，可以如上述加工如上述被加工基板而形成圖案。

【0044】

又，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形成用組成物，將

塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於100°C以上300°C以下之溫度於10~600秒之範圍進行熱處理以形成密合膜。

【0045】

又，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形成用組成物，將塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度0.1%以上21%以下之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【0046】

藉由如這般的方法，會促進密合膜形成時的交聯反應，可以進一步防止與阻劑上層膜的混合。又，藉由調整熱處理溫度、時間、或氧濃度於上述範圍中，可以調整密合膜的阻劑圖案崩塌抑制效果、及圖案形狀。

【0047】

又，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形成用組成物，將塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度未達0.1%之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【0048】

藉由如這般的方法，即使被加工基板含有對於氧氣環境下之加熱為不安定的材料的情況下，亦不會發生被加工基板的劣化，會促進密合膜形成時的交聯反應，可以防止與上層膜的交叉混合，係為有用的。

[發明之效果]

【0049】

如以上說明，本發明提供具有與阻劑上層膜高的密合性且有微細圖案崩塌抑制效果的密合膜形成用組成物。又，該密合膜形成用組成物，由於具有高密

合性且具有微細圖案崩塌抑制效果，同時提供矩形性高的阻劑上層膜的圖案形狀，例如，於含矽中間膜、無機硬遮罩中間膜上形成了前述密合膜的4層阻劑處理等多層阻劑處理中非常有用。又，若為本發明密合膜的形成方法，於被加工基板上可以形成充分硬化，且具有與阻劑上層膜之高密合性的密合膜。又，若為本發明圖案形成方法，於多層阻劑處理，可以於被加工基板以高精度形成微細的圖案。

【圖式簡單說明】

【0050】

[圖1](A)~(G)本發明之4層阻劑處理圖案形成方法之一示例的說明圖。

【實施方式】

【0051】

本說明書中，指稱有一元件在另一元件之「正下」之情形，係為與其他元件直接接觸而不存在中間元件。相對而言，指稱元件在另一元件之「下」之情形，該等之間可存在中間元件。指稱相同地，元件在另一元件之「正上」之情形，係為與其他元件直接接觸而不存在中間元件，指稱元件在另一元件之「上」之情形，該等之間可存在中間元件。

【0052】

如上述，需要開發一種密合膜形成用組成物、使用該組成物的圖案形成方法、及密合膜之形成方法，該密合膜形成用組成物提供於半導體裝置製造步驟中微細圖案化處理中，得到良好的圖案形狀、同時具有與阻劑上層膜高密合性且抑制微細圖案的崩塌的密合膜。

【0053】

本發明人們，針對上述課題反覆辛勤探討之結果，發現若為包含特定結構的高分子化合物的密合膜形成用組成物、使用該密合膜形成用組成物的圖案形成方法、及使用該密合膜形成用組成物的密合膜之形成方法可以解決上述課題，乃至使本發明完成。

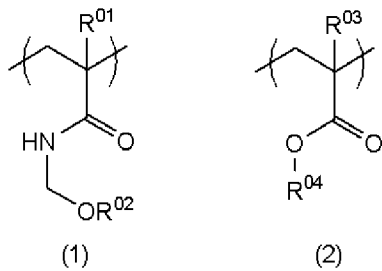
【0054】

即，本發明為一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，包含：

(A) 含有下述通式(1)表示的重複單元、及下述通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及

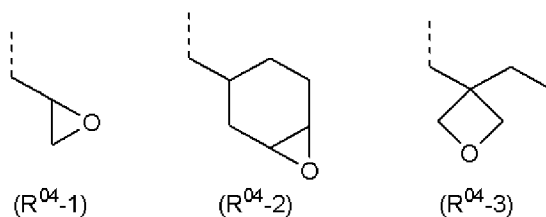
(B) 有機溶劑，

[化4]



(式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代。 R^{04} 係選自下式(R^{04} -1)~(R^{04} -3)中的有機基。)

[化5]



(上述式中，虛線表示原子鍵。)

【0055】

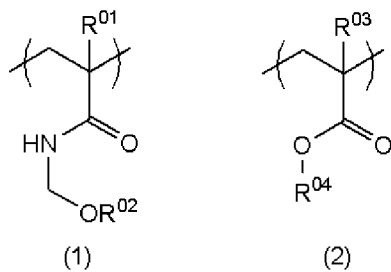
以下，針對本發明進行詳細說明，但本發明不受限於該等內容。

【0056】

[密合膜形成用組成物]

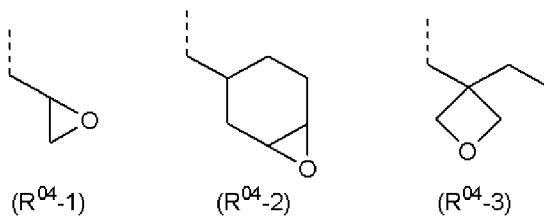
本發明所提供之用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜的密合膜形成用組成物，包含(A)含有下述通式(1)表示的重複單元、及下述通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及(B)有機溶劑。

[化6]



(式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代。 R^{04} 係選自下式(R^{04-1})~(R^{04-3})中的有機基。)

[化7]



(上述式中，虛線表示原子鍵。)

【0057】

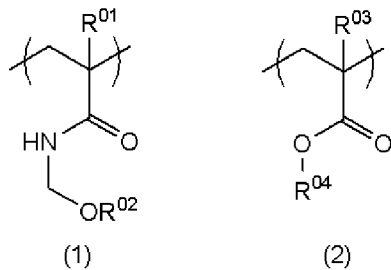
且，本發明之密合膜形成用組成物中，(A)高分子化合物可以單獨使用1種或組合2種以上使用。再者，上述密合膜形成用組成物，可包含上述(A)、(B)成分以外的成分。以下說明各成分。

【0058】

[(A)高分子化合物]

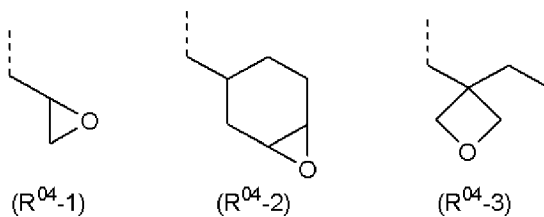
本發明之密合膜形成用組成物中包含的(A)高分子化合物，含有下述通式(1)表示的重複單元，及下述通式(2)表示的重複單元。

[化8]



(式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代。 R^{04} 係選自下式(R^{04-1})~(R^{04-3})中的有機基。)

[化9]



(上述式中，虛線表示原子鍵。)

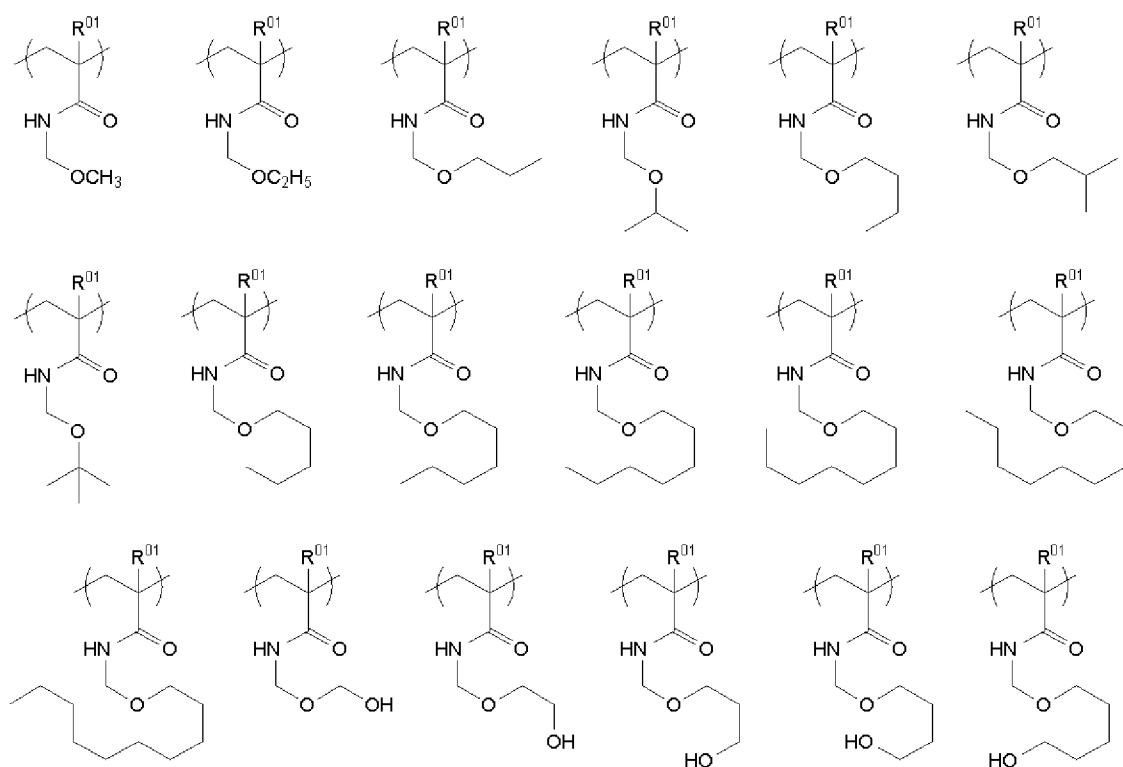
【0059】

上述通式(1)中的 R^{02} 具體而言，可例示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、及構成該等烷基的氫原子被羥基取代的有機基。

【0060】

上述通式(1)表示的重複單元的具體例，可以較佳例示為以下的結構。 R^{01} 係與上述相同。

[化10]



【0061】

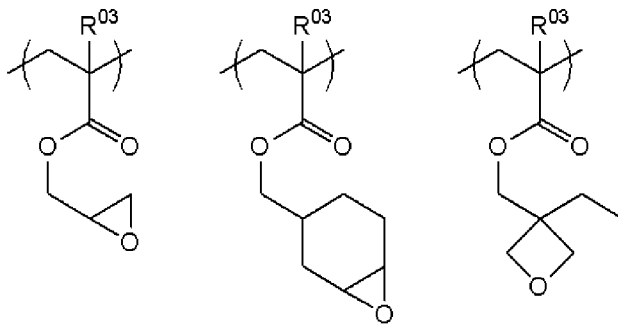
上述通式(1)表示的重複單元具有適度的極性，會與阻劑上層膜，特別是含有極性基的ArF、EUV微影用、及電子束直接描繪用的阻劑上層膜之間產生交互作用。藉此得到與阻劑圖案之高密合性，所以對於防止微細阻劑圖案的崩塌有效。再者，考量是加熱成膜時從上述通式(1)生成的陽離子與上述通式(2)的環氧或氧雜環丁烷結構反應的原故，硬化反應會更有效進行，因而能形成非常緻密

的密合膜，能夠防止密合膜與阻劑上層膜的交叉混合。因此，可以防止圖案の間距部分的殘渣產生，可以得到矩形性高的圖案。

【0062】

上述通式(2)表示的重複單元的具體例，可以較佳例示以下的結構。 R^{03} 與上述相同。

[化11]



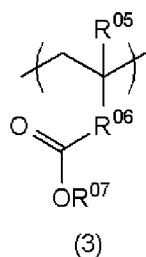
【0063】

上述通式(2)表示的重複單元作為交聯單元作用，環氧或氧雜環丁烷結構於加熱成膜時發生開環反應而膜硬化。如上述，高分子化合物中一起使用上述通式(1)對膜硬化為有效，能夠形成緻密的膜。又，藉由該開環反應生成的羥基亦有助於與阻劑上層膜的密合性提升。

【0064】

又，上述(A)高分子化合物，進一步具有下述通式(3)表示的重複單元較佳。

[化12]



(式中， R^{05} 為氫原子、或甲基， R^{06} 為單鍵、或含有酯基的碳數2~10之2價連結基， R^{07} 為飽和或不飽和的碳數4~20之3級烷基。)

【0065】

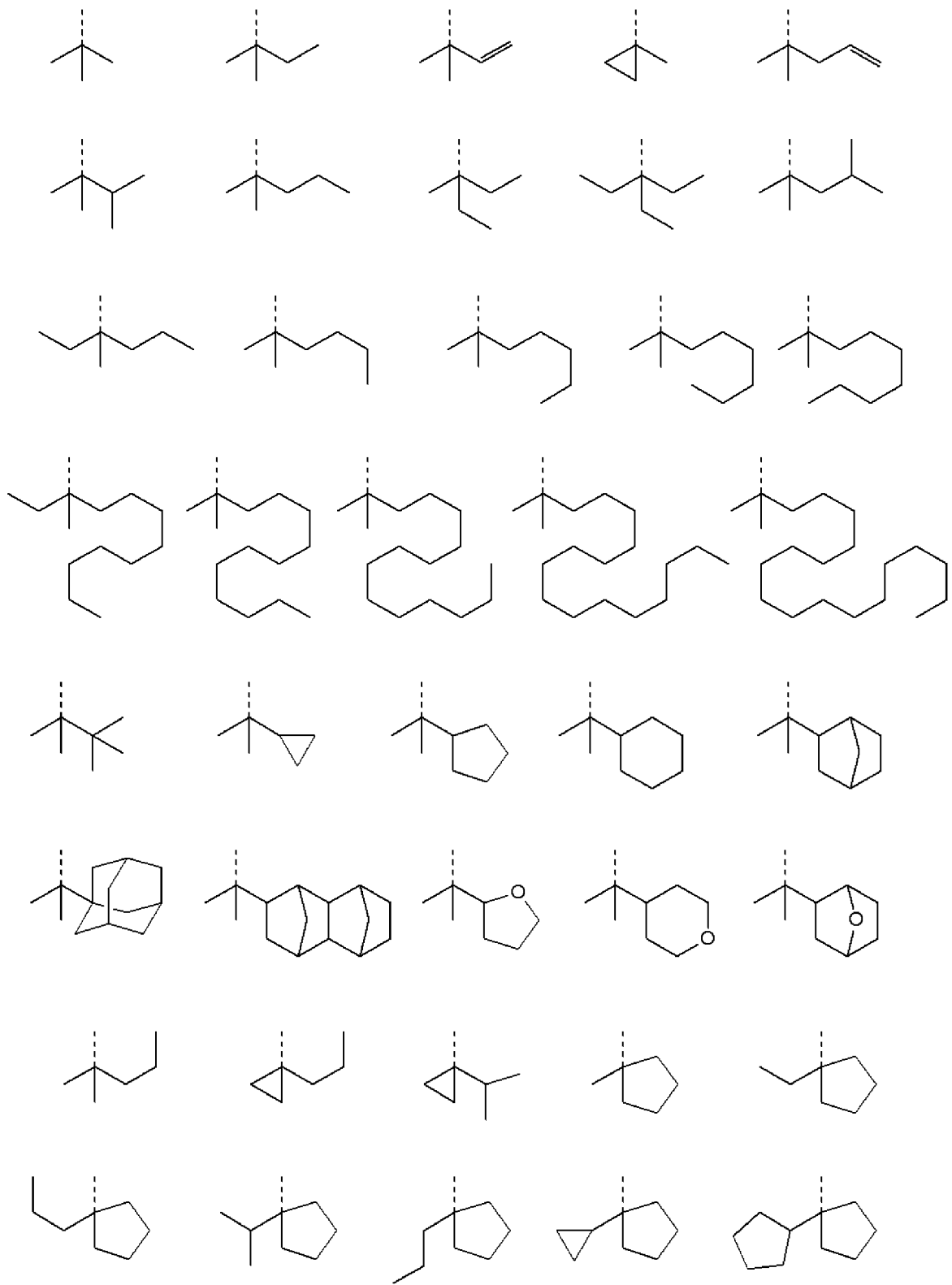
上述通式(3)中， R^{06} 為單鍵、或含有酯基的碳數2~10之2價連結基。 R^{06} 具體來說，可以例示單鍵、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 。該等之中特別是 $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 較佳。

【0066】

上述通式(3)表示的重複單元中 R^{07} ，具體來說可以例示以下結構，但不受限於該等內容。虛線表示原子鍵。

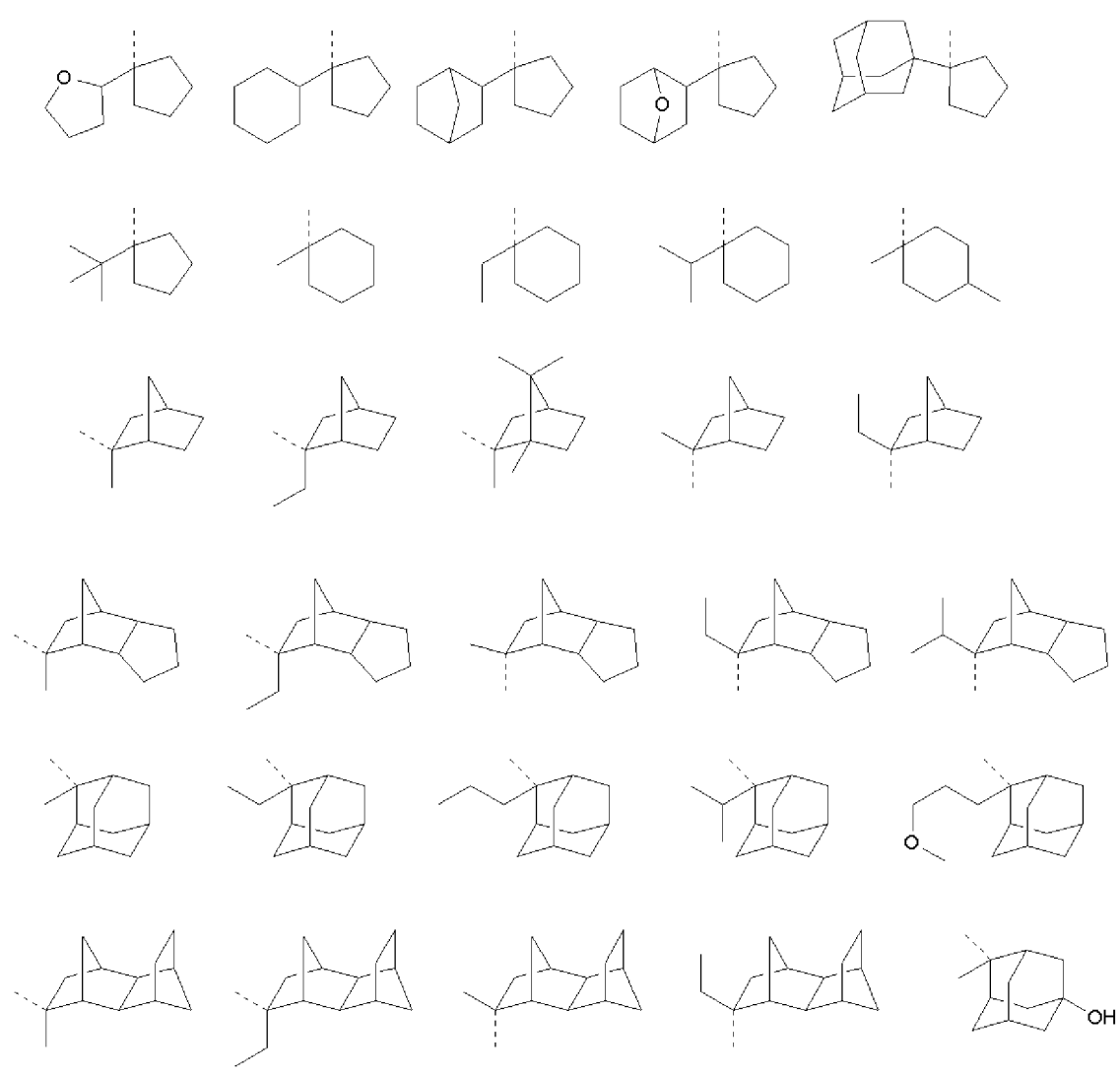
【0067】

[化13]



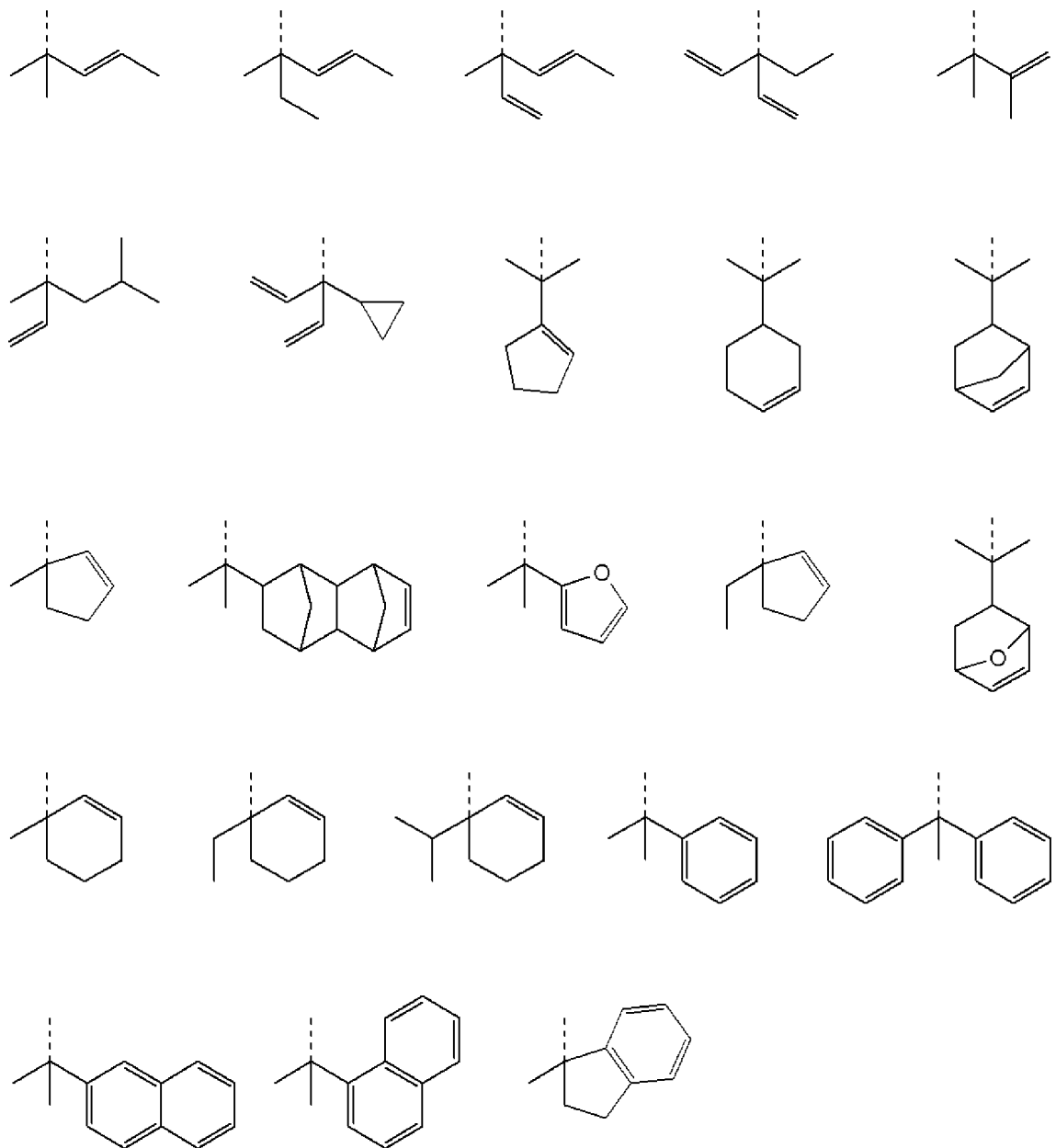
【0068】

[化14]



【0069】

[化15]



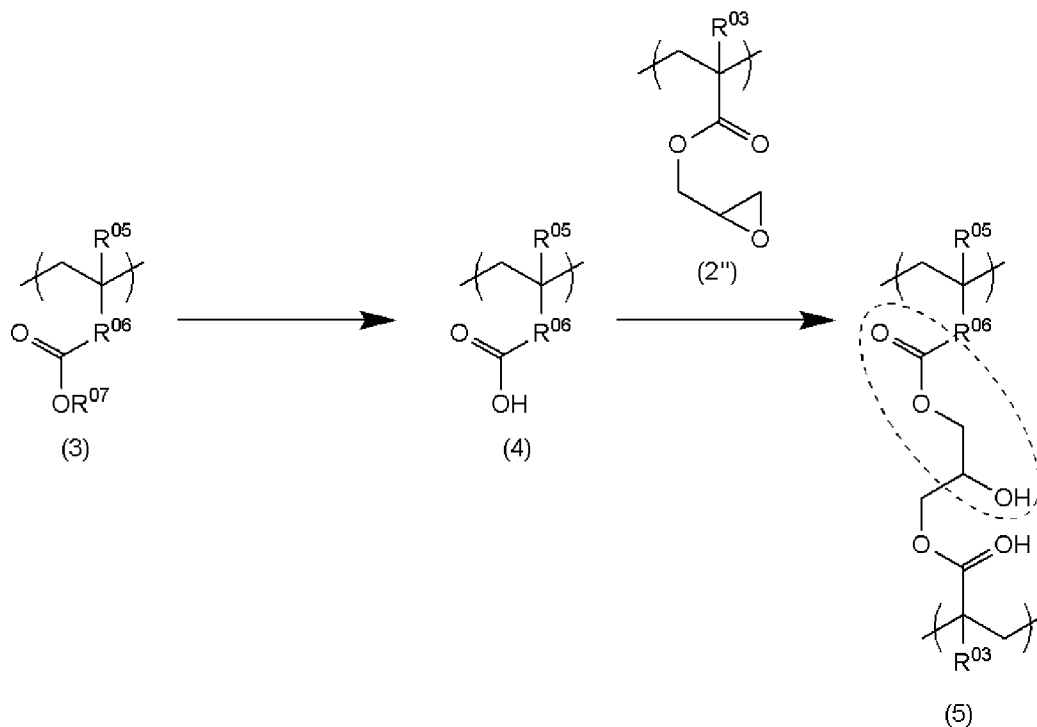
【0070】

由包含上述通式(3)表示的重複單元的高分子化合物形成密合膜時，由於熱及/或後述酸產生劑產生的酸的作用，3級烷基 R^{07} 的脫離分解反應進行而產生羧酸。藉由該羧酸的極性，與阻劑圖案的密合性會改善、或圖案的矩形性會改善、或可防止圖案の間距部分產生殘渣。

【0071】

又，該產生羧酸亦有與上述通式(2)表示的重複單元發生開環加成反應，而形成羧基酯交聯結構的情形。以下表示反應的典型例。下述式中，重複單元(3)中的 R^{07} 脫離而成為羧酸之狀態係為(4)，與上述通式(2)之一示例(2'')進行開環加成反應形成羧基酯交聯結構之狀態係為(5)。又，點線所包圍的部分，係藉由本反應形成的羧基酯交聯結構。

[化16]



(式中， R^{03} 、 R^{05} 、 R^{06} 、 R^{07} 與上述相同。)

【0072】

該羧基酯交聯結構的形成為交聯反應，會促進密合膜的硬化。藉由充分的硬化形成緻密的膜，密合膜與阻劑上層膜的交叉混合被防止，藉此可以防止圖案の間距部分的殘渣，可以得到矩形性高的圖案。

【0073】

又，上述的羧基酯交聯結構為極性基，具有與阻劑圖案的交互作用，所以，重複單元(3)的存在亦有助於防止阻劑圖案的崩塌。

【0074】

且，上述通式(3)表示的重複單元在(A)高分子化合物中可僅包含1種，亦可包含2種以上。

【0075】

本發明的密合膜形成用組成物，於阻劑上層膜之正下能夠提供膜厚15nm以下的密合膜。

【0076】

伴隨微細化而阻劑上層膜薄膜化，且考量解像性的觀點不得不採用乾式蝕刻耐性降低的設計，於蝕刻加工為了減輕對阻劑圖案的負荷需要盡可能薄化阻劑正下之密合膜。因此，本發明中使用的密合膜的膜厚宜為15nm以下較佳，特別是10nm以下更佳。本發明的密合膜形成用組成物，藉由加入後述設計，即使15nm以下的薄膜亦可以將晶圓面內的膜厚分布抑制得較小。

【0077】

由本發明的密合膜形成用組成物形成膜厚15nm以下的密合膜時，較佳為使用旋轉塗佈法。藉由適當設定密合膜形成用組成物中包含的上述(A)高分子化合物的濃度、及/或旋轉塗佈時的轉速，可以進行成膜。

【0078】

上述(A)高分子化合物的重量平均分子量，宜為6,000~50,000較佳，又，以重量平均分子量/數量平均分子量表示的分散度為3.0以下較佳。

【0079】

且，此處所謂「重量平均分子量」，係使用作為溶劑的四氫呋喃，作為標準物質的聚苯乙烯，藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測定的值。密合膜形成用組成物中包含的(A)高分子化合物的重量平均分子量，藉由分散度為如這般的範圍，旋轉塗佈時得到優良的成膜性，又，由於可以抑制加熱硬化時產生昇華物而可

以防止裝置的污染。特別是15nm以下的薄膜形成中，若組成物中包含分子量低而具有揮發性的成分，則晶圓面內的膜厚分布容易偏差，但若使用的高分子化合物的分子量、分散度如上述設定並管理組成物中的低分子量成分的量，則晶圓面內的膜厚分布可以抑制得較小。因此，本發明的密合膜形成用組成物中使用的(A)高分子化合物的重量平均分子量為6,000~50,000較佳，特別是8,000~40,000更佳。分散度宜為3.0以下。

【0080】

又，上述(A)高分子化合物中，上述通式(1)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，上述通式(2)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下較佳。

【0081】

藉由上述通式(1)及上述通式(2)為如這般的含有比率，可調整(A)高分子化合物的極性，使與阻劑圖案的密合性變得良好。又，由於加熱成膜時由上述通式(1)生成的陽離子藉由與上述通式(2)的環氧或氧雜環丁烷結構反應而有效進行硬化反應，可以形成緻密的密合膜，變得能夠防止密合膜與阻劑上層膜的交叉混合。藉此可以防止圖案の間距部分產生殘渣，可以得到矩形性高的圖案。因此，上述(A)高分子化合物中，上述通式(1)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，特別是30莫耳%以上70莫耳%以下，上述通式(2)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，特別是30莫耳%以上70莫耳%以下較佳。

【0082】

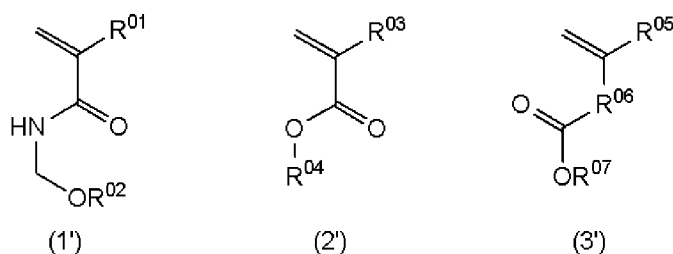
合成(A)高分子化合物的方法，例如混合具有對應各重複單元的聚合性不飽和鍵的單體，溶劑中加入自由基聚合起動劑進行加熱聚合之方法。聚合條件，取決於使用的單體、目標分子量等，可以選擇各種，沒有特別受限，聚合時使

用的溶劑具體而言，可以例示為甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷、2-丁酮、甲基異丙基酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、 γ -丁內酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二丙酮醇等。自由基聚合起動劑，例如可以例示為2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等，又，聚合時作為連鎖移動劑，可加入辛硫醇，2-硫醇乙醇等硫醇類。聚合反應，可以於40°C~反應溶劑之沸點進行加熱較佳。反應時間，較佳為0.5~100小時，更佳為1~48小時。

【0083】

例如，藉由將下述通式(1')、(2')、及(3')表示的具有聚合性雙鍵的化合物作為單體使用，藉由進行如上述的聚合，可以合成包含上述通式(1)、(2)、及(3)表示的重複單元的高分子化合物。

[化17]



(式中， $R^{01} \sim R^{07}$ 與上述相同。)

【0084】

聚合時，可以混合全部原料後進行加熱，亦可以在預先加熱的一部份原料中，將剩下的原料以個別或混合的方式，一口氣或緩慢添加。例如，僅先加熱聚合溶劑，於其中，個別逐漸添加單體溶液與聚合起動劑溶液的聚合方法，得到比較均質的高分子化合物，又，由於可以防止暴走反應等異常反應，故特別佳。

【0085】

可直接將藉由上述得到的高分子化合物溶液摻合於密合膜形成用組成物，取決於需要，可以使用晶析、分液、過濾、濃縮等常法進行純化，除去殘存單體、殘存溶劑、反應副產物、其他雜質等。純化(A)高分子化合物時，於高分子化合物的溶液中加入水、含水醇、飽和烴等不良溶劑，濾取產生的沉澱之晶析法，或者，分離除去不良溶劑層之分液法是適合的，其中分液法特別適合。若藉由分液法純化高分子化合物，由於可以有效率除去高分子化合物溶液中的低分子量成分，由包含該高分子化合物的密合膜形成用組成物形成密合膜時昇華物的產生變少，所以可以防止成膜裝置的污染。

【0086】

[(B)有機溶劑]

本發明中使用的密合膜形成用組成物，包含(B)有機溶劑。有機溶劑若可以溶解上述(A)高分子化合物則沒有特別限制，添加後述添加劑((C)熱酸產生劑、(D)光酸產生劑、(E)交聯劑、(F)界面活性劑)的情形中，可以溶解該等添加劑較佳。具體而言，例示為日本特開2008-111103號公報的段落[0144]~[0145]中記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮、2-庚酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類、 γ -丁內酯等內酯類，使用該等之中1種及2種以上的混合物較佳。

【0087】

有機溶劑的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為5,000份以上，更佳為8,000份以上。

【0088】

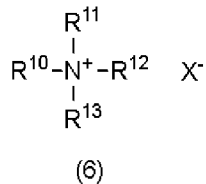
[(C)熱酸產生劑]

本發明的密合膜形成用組成物中，為了藉由熱促進交聯反應，添加(C)熱酸產生劑為較佳。

【0089】

本發明的密合膜形成用組成物中能夠使用的熱酸產生劑(C)，可列舉下述通式(6)等。

[化18]



(式中，X⁻表示非親核性相對離子。R¹⁰、R¹¹、R¹²、及R¹³各自表示氫原子或碳數1~12的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基、烯基、氧代烷基、或氧代烯基、碳數6~20的芳基、或碳數7~12的芳烷基、或芳基氧代烷基，該等基的氫原子之一部份或全部亦可取代為烷氧基等。又，R¹⁰與R¹¹、R¹⁰與R¹¹與R¹²亦可形成環，形成環的情形中，R¹⁰與R¹¹及R¹⁰與R¹¹與R¹²表示碳數3~10的伸烷基、或環中具有式中的氮原子的雜芳香族環。)

【0090】

上述R¹⁰、R¹¹、R¹²、及R¹³彼此可相同亦可不同，具體來說烷基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等。

【0091】

烯基可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。

【0092】

氧代烷基可以列舉2-氧代環戊基、2-氧代環己基、2-氧代丙基、2-環戊基-2-氧代乙基、2-環己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基環己基)-2-氧代乙基等。

【0093】

氧代烯基可列舉2-氧代-4-環己烯基、2-氧代-4-丙烯基等。

【0094】

芳基可列舉苯基、萘基等、對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、乙氧基苯基、對第三丁氧基苯基、間第三丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。

【0095】

芳烷基可列舉苄基、苯基乙基、苯乙基等。

【0096】

芳基氧代烷基可列舉2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等2-芳基-2-氧代乙基等。

【0097】

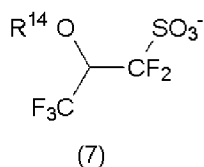
又， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、及 R^{13} 形成環中具有式中氮原子的雜芳香族環的情形中，可例示為咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑啉啉衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡

啉、3-甲基-2-苯基吡啉、4-第三丁基吡啉、二苯基吡啉、苄基吡啉、甲氧基吡啉、丁氧基吡啉、二甲氧基吡啉、1-甲基-2-吡啉酮、4-吡咯烷基吡啉、1-甲基-4-苯基吡啉、2-(1-乙基丙基)吡啉、胺基吡啉、二甲基胺基吡啉等)、嗒吡啉衍生物、嘧啉衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啉衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶啉衍生物、異吡啶啉衍生物、1H-吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-氰基喹啉等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、蝶啶衍生物、吡啶啉衍生物、菲啉衍生物、吡啶啉衍生物、啡啉衍生物、1,10-鄰二氮菲衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、脲嘧啶衍生物、脲苷衍生物等。

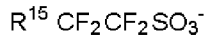
【0098】

上述，X的非親核性相對離子可列舉氯化物離子、溴化物離子等鹵素離子、三氟甲磺酸根離子、1,1,1-三氟乙烷磺酸根離子、九氟丁烷磺酸根離子等氟烷磺酸根離子、對甲苯磺醯根離子、苯磺酸根離子、4-氟苯磺酸根離子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根離子等芳基磺酸根離子、甲磺酸根離子、丁磺酸根離子等烷基磺酸根離子、雙(三氟甲磺酸基)亞胺離子、雙(全氟乙磺酸基)亞胺離子、雙(全氟丁磺酸基)亞胺離子等亞胺酸、三(三氟甲磺酸基)甲基離子、三(全氟乙磺酸基)甲基離子等甲基酸、還有下述通式(7)表示的 α 位取代為氟的磺酸根離子、下述通式(8)表示的 α ， β 位取代為氟的磺酸根離子。

[化19]



[化20]



(8)

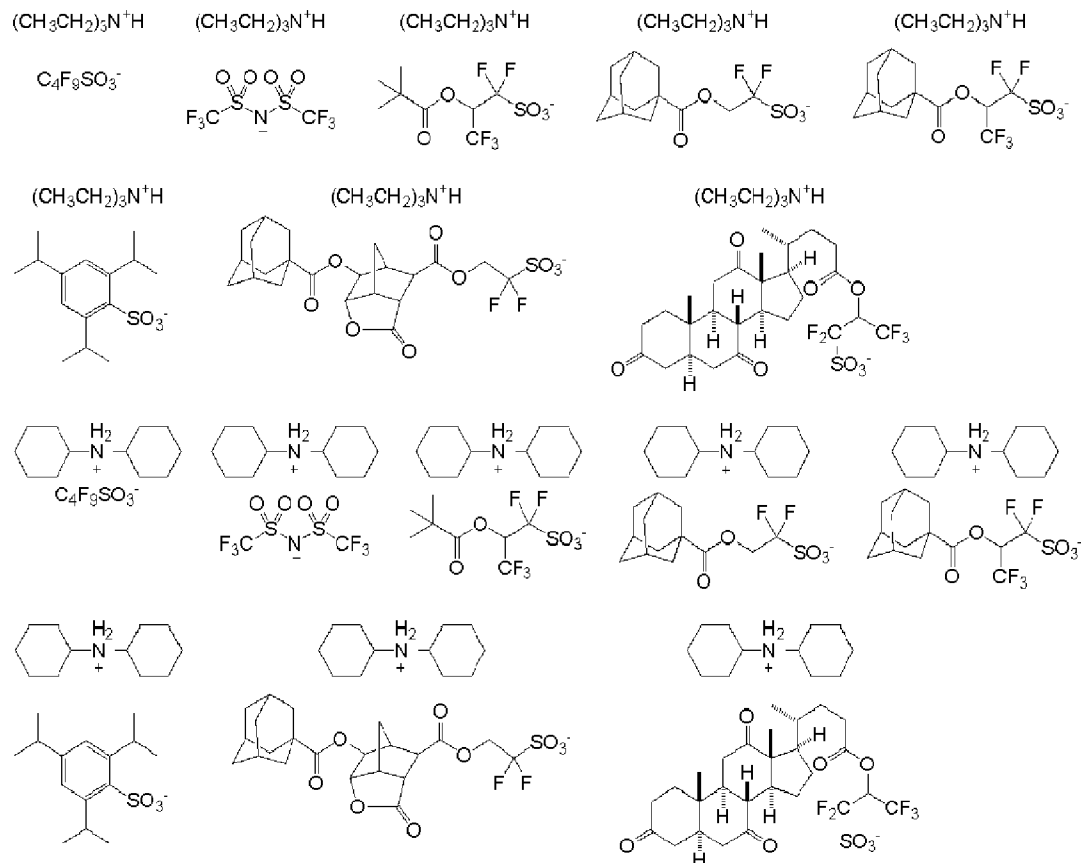
【0099】

上述通式(7)中， R^{14} 為氫原子、碳數1~23的直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基、醯基、碳數2~20的烯基、碳數6~20的芳基、或芳氧基。上述通式(8)中， R^{15} 為氫原子、碳數1~20的直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基、碳數2~20的烯基、或碳數6~20的芳基。

【0100】

上述熱酸產生劑具體而言可例示為下述，但不受限於該等。

[化21]



【0101】

本發明的密合膜形成用組成物中包含的(C)熱酸產生劑可以單獨使用1種或組合2種以上使用。熱酸產生劑的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳

第 31 頁，共 71 頁(發明說明書)

為0.05~30份，更佳為0.1~10份。若為0.05份以上，酸產生量、交聯反應會變得充分，若為30份以下，藉由酸向上層阻劑移動引起的混合現象的擔憂較少。

【0102】

[(D)光酸產生劑]

本發明的密合膜形成用組成物中，為了適度調整阻劑上層膜的圖案形狀、曝光感度等，可以添加(D)光酸產生劑。光酸產生劑可以單獨使用1種或組合2種以上使用。就光酸產生劑而言，可以使用例如日本特開2009-126940號公報中的[0160]~[0179]段落中記載的內容。光酸產生劑的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為0.05~30份，更佳為0.1~10份。光酸產生劑的添加量若在上述範圍內則解像性為良好，不會有阻劑顯影後或剝離時異物問題產生的擔憂。

【0103】

[(E)交聯劑]

又，本發明的密合膜形成用組成物，為了提高硬化性、進一步抑制與阻劑上層膜的交叉混合，亦可以添加(E)交聯劑。就交聯劑而言，沒有特別受限，可以廣泛使用習知的各種系統之交聯劑。作為一示例，可例示為三聚氰胺系交聯劑、甘脲系交聯劑、苯代三聚氰胺系交聯劑、尿素系交聯劑、 β -羥基烷基醯胺系交聯劑、異氰酸酯系交聯劑、氮丙環系交聯劑、噁唑啉系交聯劑、環氧系交聯劑、酚醛系交聯劑。上述(E)交聯劑可以單獨使用1種或組合2種以上使用，添加交聯劑時的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為5~50份，更佳為10~40份。若添加量為5份以上會展現足夠的硬化性，可以抑制與阻劑上層膜的交叉混合。另一方面，若添加量為50份以下，不會有因組成物中(A)高分子化合物的比率變低而導致密合性劣化的擔憂。

【0104】

就三聚氰胺系交聯劑而言，具體來說，可例示為六甲氧基甲基化三聚氰胺、六丁氧基甲基化三聚氰胺、該等的烷氧基及/或羥基取代物、及該等的部分自縮合體。

【0105】

就甘脲系交聯劑而言，具體來說，可例示四甲氧基甲基化甘脲、四丁氧基甲基化甘脲、該等的烷氧基及/或羥基取代物、及該等的部分自縮合體。

【0106】

就苯代三聚氰胺系交聯劑而言，具體來說，可例示四甲氧基甲基化苯代三聚氰胺、四丁氧基甲基化苯代三聚氰胺、該等的烷氧基及/或羥基取代物、及該等的部分自縮合體。

【0107】

就尿素系交聯劑而言，具體來說，可例示為二甲氧基甲基化二甲氧基乙烯尿素、其烷氧基及/或羥基取代物、及該等的部分自縮合體。

【0108】

就β-羥基烷基醯胺系交聯劑而言具體來說，可以例示為N,N,N',N'-四(2-羥乙基)己二酸醯胺。

【0109】

就異氰酸酯系交聯劑而言具體來說，可以例示為異氰尿酸三縮水甘油酯、異氰脲酸三烯丙基酯。

【0110】

就氮丙環系交聯劑而言具體來說，可以例示為4,4'-雙(乙烯亞胺基羰基胺基)二苯甲烷、2,2-雙羥基甲基丁醇-三[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯]。

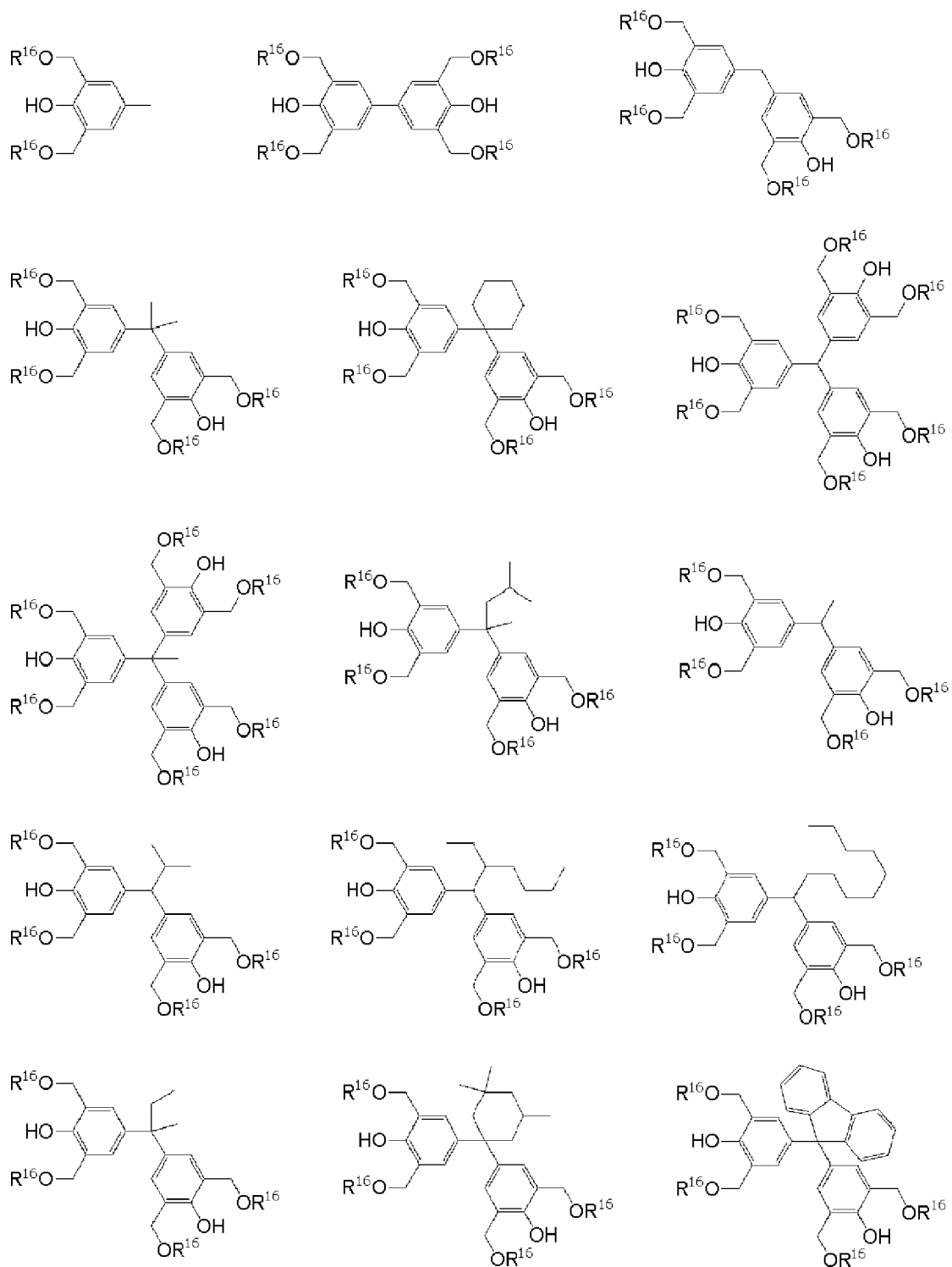
【0111】

或碳數1~20的烷基。碳數1~20的烷基具體而言，可以例示為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基、辛基、乙基己基、癸基、二十基，氫原子或甲基為較佳。

【0115】

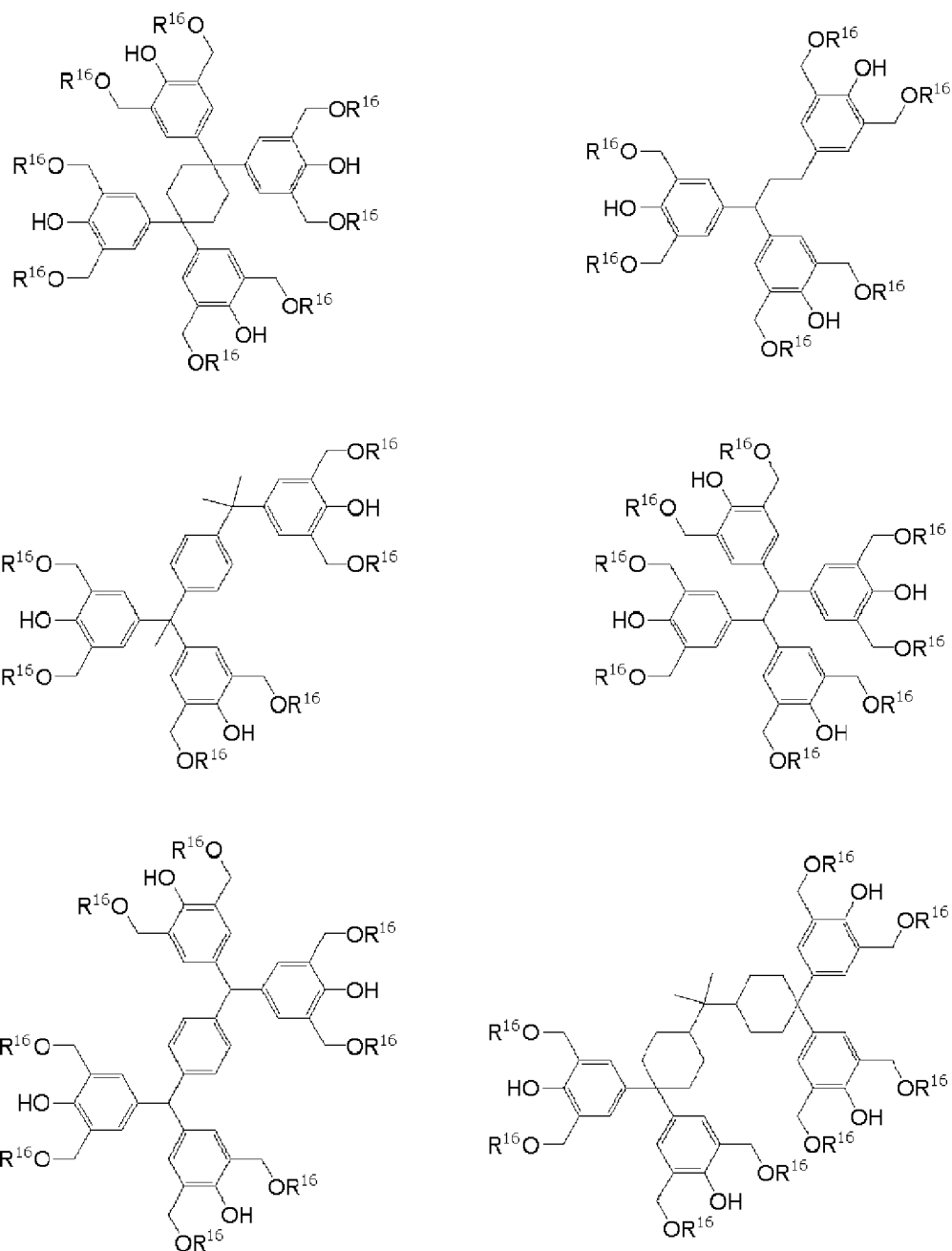
上述通式(9)表示的化合物的示例，具體而言可以例示下述的化合物。其中，考量密合膜的硬化性及膜厚均勻性提升之觀點，三苯酚甲烷、三苯酚乙烷、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、三(4-羥基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯的六甲氧基甲基化物為較佳。

[化23]



【0116】

[化24]



【0117】

上述(E)交聯劑可以單獨使用1種或組合2種以上使用。添加(E)交聯劑的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為10質量%~50質量%，更佳為15質量%~30質量%。若添加量為10質量%以上則具有足夠的硬化性，可以抑制與阻劑上層膜的交叉混合。另一方面，若添加量為50質量%以下，密合膜形成用組成物中(A)高分子化合物的比率不會變低而不會有密合性劣化的擔憂。

【0118】**[(F)界面活性劑]**

本發明的密合膜形成用組成物中，為了旋轉塗佈之塗布性提升，可以添加(F)界面活性劑。界面活性劑可以單獨使用1種或組合2種以上使用。就界面活性劑而言，可以使用例如日本特開2009-269953號公報中[0142]~[0147]段落中記載的內容。添加界面活性劑時的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為0.001~20份，更佳為0.01~10份。若於如這般的範圍內塗布性確實提升，且可以形成薄的均勻密合膜。

【0119】

又，本發明的密合膜形成用組成物，可以添加塑化劑。就塑化劑而言，沒有特別受限，可以廣泛使用習知的各種系統的塑化劑。作為一示例，可以例示為鄰苯二甲酸酯類、己二酸酯類、磷酸酯類、偏苯三甲酸酯類、檸檬酸酯類等低分子化合物、聚醚系、聚酯系、日本特開2013-253227號公報中記載的聚甲醛系聚合物等聚合物。添加塑化劑的添加量相對於上述(A)高分子化合物100份較佳為5質量%~500質量%。若添加量於如這般的範圍則圖案的嵌入、平均化變得優良。

【0120】

又，本發明的密合膜形成用組成物，用於2層阻劑處理、使用阻劑下層膜及含矽中間膜的4層阻劑處理等多層阻劑處理係非常有用的。

【0121】

上述含矽中間膜，取決於後述的圖案形成方法，可以作為含矽阻劑中間膜，或無機硬遮罩中間膜。上述無機硬遮罩中間膜，選自矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜為較佳。

【0122】

[密合膜的形成方法]

本發明提供一種密合膜之形成方法，使用前述的密合膜形成用組成物，於半導體裝置製造步驟藉由多層阻劑法的微細圖案化處理中，形成具有與阻劑上層膜高的密合性，取具有微細圖案的崩塌抑制效果的密合膜。

【0123】

本發明的密合膜之形成方法，係將上述的密合膜形成用組成物以旋轉塗佈法等塗佈於被加工基板上。旋轉塗佈後，使有機溶劑蒸發，為了防止與阻劑上層膜、含矽中間膜的交叉混合，進行用於促進交聯反應的烘烤(熱處理)。烘烤係於100°C以上300°C以下，10~600秒之範圍內進行為較佳，更佳為於200°C以上250°C以下，10~300秒之範圍內。若考量對密合膜的損傷、對晶圓變形的影響，微影於晶圓處理的加熱溫度上限，300°C以下為較佳，更佳為250°C以下。

【0124】

即，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用作為密合層作用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形成用組成物，將塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於100°C以上300°C以下之溫度於10~600秒之範圍進行熱處理以形成密合膜。

【0125】

又，本發明的密合膜之形成方法，於被加工基板上將本發明的密合膜形成用組成物以上述相同旋轉塗佈法等塗佈，藉由將前述密合膜形成用組成物於氧濃度0.1%以上21%以下的氣體環境中煨燒而使其硬化可以形成密合膜。本發明的密合膜形成用組成物藉由於如這般的氧氣環境中煨燒，可以得到充分硬化的膜。

【0126】

即，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用作為密合層作用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形

成用組成物，將塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度0.1%以上21%以下的氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【0127】

烘烤中的氣體環境不是僅在空氣中，亦可封入N₂、Ar、He等不活潑的氣體。此時，可為氧濃度未達0.1%的氣體環境。又，烘烤溫度等可以與上述相同。即使被加工基板包含對於在氧氣環境下之加熱為不安定的材料的情形，被加工基板亦不會發生劣化，可以促進密合膜形成時的交聯反應。

【0128】

即，本發明提供一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用作為密合層作用的密合膜的形成方法，於被加工基板上旋轉塗佈上述密合膜形成用組成物，將塗佈了前述密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度未達0.1%的氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【0129】**[圖案形成方法]**

本發明提供一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(I-1)於前述被加工基板上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(I-2)於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(I-3)將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於前述阻劑上層膜形成電路圖案，以及

(I-4)將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述被加工基板。

【0130】

關於本發明的圖案形成方法，以下以4層阻劑處理為例列舉說明，但不受限於前述處理。首先，提供了一種圖案形成方法，係為於被加工基板形成圖案之方法，至少於被加工基板上使用有機膜形成用組成物以形成阻劑下層膜，於前述阻劑下層膜上使用含矽原子的阻劑中間膜形成用組成物以形成含矽中間膜(含矽阻劑中間膜)，於前述含矽阻劑中間膜上使用本發明的密合膜形成用組成物形成密合膜，於前述密合膜上使用阻劑上層膜形成用組成物以形成阻劑上層膜作為多層阻劑膜，曝光上述阻劑上層膜的圖案電路區域後，以顯影液顯影以形成上述阻劑上層膜的圖案，將得到的阻劑上層膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕刻上述密合膜及上述含矽阻劑中間膜以形成含矽阻劑中間膜圖案，將得到的含矽阻劑中間膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕刻上述阻劑下層膜以形成阻劑下層膜圖案，然後，將得到的阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕刻上述被加工基板以於上述被加工基板形成圖案。

【0131】

提供了一種圖案形成方法，即，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(II-1)於前述被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(II-2)於前述阻劑下層膜上，形成含矽阻劑中間膜，

(II-3)於前述含矽阻劑中間膜上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(II-4)於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物而形成阻劑上層膜，

(II-5)將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，於前述阻劑上層膜形成電路圖案，

(II-6)將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述含矽阻劑中間膜，

(II-7)將轉印了前述圖案的含矽阻劑中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述阻劑下層膜，以及

(II-8)將轉印了前述圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工前述被加工基板而於前述被加工基板形成圖案。

【0132】

上述4層阻劑處理的含矽阻劑中間膜，宜為使用聚矽倍半氧烷系的中間膜。藉由使含矽阻劑中間膜帶有抗反射效果，可以抑制反射。尤其就193nm曝光用途，若使用含有多數芳香族基的基板蝕刻耐性高的材料作為阻劑下層膜，k值會變高，基板反射會變高，但藉由使用含矽阻劑中間膜，基板反射可以為0.5%以下。具有抗反射效果的含矽阻劑中間膜，作為248nm、157nm曝光用途宜使用蔥，作為193nm曝光用途，宜懸垂有苯基或矽-矽鍵的吸光基，且以酸或熱交聯的聚矽倍半氧烷較佳。

【0133】

此情形中，相較於CVD法，利用藉由旋轉塗佈法形成的含矽阻劑中間膜，簡便而具有成本的優點。

【0134】

又，可形成作為含矽中間膜的無機硬遮罩中間膜，此情形中，至少於被加工基板上使用有機膜形成用組成物形成阻劑下層膜，於前述阻劑下層膜上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜中的無機硬遮罩中間膜，於前述無機硬遮罩中間膜上使用本發明的密合膜形成用組成物形成密合膜，於前述密合膜上使用光阻上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，曝光上述阻劑上層膜的圖案電路區域後，以顯影液顯影於上述阻劑上層膜形成阻劑上層膜圖案，將得到的阻劑上層膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕刻上述密合膜及上述無機硬遮罩中間膜形成無機硬遮罩中間膜圖案，將得到的無機硬遮罩中間膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕

刻上述阻劑下層膜形成阻劑下層膜圖案，然後，將得到的阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩，蝕刻上述被加工基板，可以於上述被加工基板形成圖案。

【0135】

提供了一種圖案形成方法，即，係於被加工基板形成圖案之方法，具有下列步驟：

(III-1)於前述被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(III-2)於前述阻劑下層膜上，形成選自矽氧化膜，矽氮化膜，及矽氧化氮化膜中的無機硬遮罩中間膜，

(III-3)於前述無機硬遮罩中間膜上，塗佈上述密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(III-4)於前述密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(III-5)將前述阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於前述阻劑上層膜形成電路圖案，

(III-6)將形成了前述電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述密合膜及前述無機硬遮罩中間膜，

(III-7)將轉印了前述圖案的無機硬遮罩中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至前述阻劑下層膜，以及

(III-8)將轉印了前述圖案的阻劑下層膜作為遮罩加工前述被加工基板，而於前述被加工基板形成圖案。

【0136】

如上述，於阻劑下層膜之上形成無機硬遮罩中間膜時，以CVD法、ALD法等，可以形成矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜(SiON膜)。尤其以CVD法或ALD法形成上述無機硬遮罩中間膜較佳。例如矽氮化膜的形成方法，記載於日本特開2002-334869號公報、國際公開第2004/066377號。無機硬遮罩中間膜的

膜厚宜為5~200nm較佳，更佳為10~100nm。又，就無機硬遮罩中間膜而言，最好使用作為抗反射膜之效果高的SiON膜。因為形成SiON膜時的基板溫度為300~500°C，阻劑下層膜需要可耐受300~500°C之溫度。

【0137】

上述4層處理中之阻劑上層膜，正型或是負型皆可。又，阻劑上層膜為使用至少包含含有金屬原子的化合物及有機溶劑的阻劑上層膜形成用組成物形成者較佳，上述含有金屬原子的化合物包含選自鈦、鈷、銅、鋅、鎳、鉛、銻、錫、銻及鉛中至少一者更佳。旋轉塗佈光阻上層膜形成用組成物後，進行預烘烤，於60~180°C於10~300秒之範圍為較佳。其後根據常法，進行曝光，然後，進行曝光後烘烤(PEB)、顯影，得到阻劑上層膜圖案。且，阻劑上層膜的厚度沒有特別受限，20~300nm較佳，特別是25~250nm更佳。

【0138】

於阻劑上層膜形成電路圖案(阻劑上層膜圖案)。電路圖案的形成中，利用以波長為10nm以上300nm以下的光微影、利用電子束所為之直接描繪、奈米壓印或該等之組合形成電路圖案為較佳。

【0139】

且，就曝光光而言，可列舉波長300nm以下之高能射線，具體而言可列舉遠紫外線、KrF準分子雷射光(248nm)、ArF準分子雷射光(193nm)、F₂雷射光(157nm)、Kr₂雷射光(146nm)、Ar₂雷射光(126nm)、3~20nm之軟X射線(EUV)、電子束(EB)、離子束、X射線等。

【0140】

又，電路圖案的形成中，就顯影方法而言，使用鹼顯影或利用有機溶劑之顯影將電路圖案顯影為較佳。

【0141】

然後，將得到的阻劑上層膜圖案作為遮罩進行蝕刻。以本發明的密合膜形成用組成物形成的密合膜，極度排斥脂環結構、芳香環故具有高蝕刻速度，且能夠使用15nm以下之薄膜，故可以減輕對成為遮罩的阻劑圖案的蝕刻之負荷。因此，根據阻劑上層膜圖案，可以蝕刻密合膜及其正下之膜，例如含矽阻劑中間膜、無機硬遮罩中間膜。該等含矽阻劑中間膜、無機硬遮罩中間膜使用氟氯烴系的氣體蝕刻加工。藉此，形成含矽阻劑中間膜圖案、無機硬遮罩中間膜圖案。

【0142】

然後，將得到的含矽阻劑中間膜圖案、無機硬遮罩中間膜圖案作為遮罩，進行阻劑下層膜的蝕刻加工。

【0143】

接下來的被加工基板的蝕刻亦可以藉由常法進行，例如被加工基板若為SiO₂、SiN、氧化矽系低介電率絕緣膜則以氟氯烴系氣體為主體進行蝕刻，若為p-Si、Al、W則以氯系、溴系氣體為主體進行蝕刻。基板加工以氟氯烴系氣體蝕刻時，含矽中間膜圖案會在基板加工時同時被除去。以氯系、溴系氣體蝕刻基板時，含矽中間膜圖案的剝離需要基板加工後藉由氟氯烴系氣體另外進行乾式蝕刻剝離。

【0144】

且，被加工基板沒有特別受限，可以使用半導體裝置基板、或該半導體裝置基板上成膜了金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中之任一者而得者。上述金屬可以使用矽、鈦、鎢、鉛、銻、鉻、鍺、銅、銀、金、鋁、銮、鎳、鎳、砷、鈮、鐵、鈹、銻、鈷、錳、鋁、或該等之合金。

【0145】

具體而言，使用Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等基板、該基板上成膜了被加工層而得者等。被加工層使用Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等各種Low-k膜及其阻擋膜，通常可形成50~10,000nm之厚度，特別是可形成100~5,000nm之厚度。且，成膜被加工層時，基板與被加工層係使用不同材質。

【0146】

關於4層阻劑處理的一示例，使用圖1具體地表示如下述。4層阻劑處理的情形中，如圖1(A)所示，於基板1之上疊層的被加工層2上使用有機膜材料形成阻劑下層膜3後，形成含矽中間膜4，再於其上使用本發明的密合膜形成用組成物形成密合膜5，再於其上形成阻劑上層膜6。

【0147】

然後，如圖1(B)所示，將阻劑上層膜的曝光部分7曝光，進行PEB及顯影，形成阻劑上層膜圖案6a(圖1(C))。將該得到的阻劑上層膜圖案6a作為遮罩，蝕刻加工密合膜5形成密合膜圖案5a(圖1(D))，然後使用CF系氣體蝕刻加工含矽中間膜4形成含矽中間膜圖案4a(圖1(E))。將該得到的含矽中間膜圖案4a作為遮罩，使用O₂系氣體蝕刻加工阻劑下層膜3，形成阻劑下層膜圖案3a(圖1(F))。然後除去含矽中間膜圖案4a後，以阻劑下層膜圖案3a作為遮罩蝕刻加工被加工層2，形成圖案2a(圖1(G))。

【0148】

如這般，若為本發明的圖案形成方法，於多層阻劑處理中，可以於被加工基板以高精度形成微細的圖案。

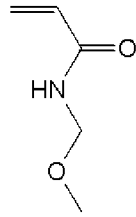
[實施例]**【0149】**

以下顯示合成例、實施例、及比較例進一步具體說明本發明，但本發明不因該等而受限。且，分子量的測定，係使用四氫呋喃(THF)為溶離液，利用凝膠滲透層析法(GPC)來實施，由聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)求得分散度(Mw/Mn)。

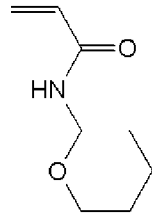
【0150】

合成了密合膜形成用組成物的(A)高分子化合物(A1)~(A10)及比較用的高分子化合物(A11)~(A12)。該等高分子化合物的製備使用下述表示的單體(1'-1)~(1'-4)、(2'-1)~(2'-4)、(3'-1)~(3'-2)。

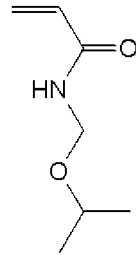
[化25]



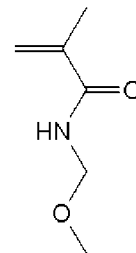
(1'-1)



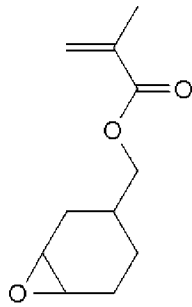
(1'-2)



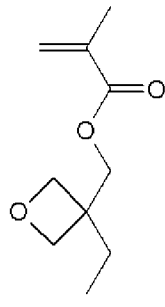
(1'-3)



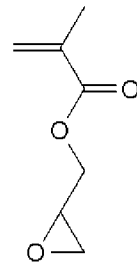
(1'-4)



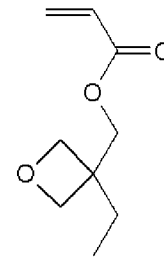
(2'-1)



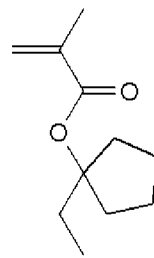
(2'-2)



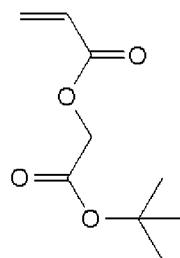
(2'-3)



(2'-4)



(3'-1)



(3'-2)

【0151】

[合成例1]高分子化合物(A1)的合成

將丙二醇單甲醚乙酸酯(以下記載為「PGMEA」)100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-1)12.8g、單體(2'-1)87.2g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(和光純藥工業(股)製V-601)6.40g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A1)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A1)的重量平均分子量(Mw)為11,000，分散度(Mw/Mn)為2.0。

【0152】

[合成例2]高分子化合物(A2)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-1)71.4g、單體(2'-2)28.6g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯8.92g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A2)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A2)的重量平均分子量(Mw)為19,000，分散度(Mw/Mn)為2.5。

【0153】

[合成例3]高分子化合物(A3)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)32.2g、單體(2'-3)67.8g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.85g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A3)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A3)的重量平均分子量(Mw)為12,000，分散度(Mw/Mn)為2.0。

【0154】

[合成例4]高分子化合物(A4)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)72.1g、單體(2'-3)27.9g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.54g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A4)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A4)的重量平均分子量(Mw)為19,000，分散度(Mw/Mn)為2.5。

【0155】

[合成例5]高分子化合物(A5)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)52.5g、單體(2'-3)47.5g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.69g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A5)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A5)的重量平均分子量(Mw)為17,000，分散度(Mw/Mn)為2.4。

【0156】

[合成例6]高分子化合物(A6)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於90°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)52.5g、單體(2'-3)47.5g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯15.38g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A6)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A6)的重量平均分子量(Mw)為8,000，分散度(Mw/Mn)為1.9。

【0157】

[合成例7]高分子化合物(A7)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於100°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)52.5g、單體(2'-3)47.5g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯15.38g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A7)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A7)的重量平均分子量(Mw)為6,000，分散度(Mw/Mn)為1.8。

【0158】

[合成例8]高分子化合物(A8)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-3)35.4g、單體(2'-4)42.1g、單體(3'-1)22.5g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.12g及PGMEA100.0g之混合物。然後

加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A8)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A8)的重量平均分子量(Mw)為19,000，分散度(Mw/Mn)為2.4。

【0159】

[合成例9]高分子化合物(A9)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-4)35.4g、單體(2'-3)39.0g、單體(3'-2)25.7g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.90g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A9)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A9)的重量平均分子量(Mw)為12,000，分散度(Mw/Mn)為2.1。

【0160】

[合成例10]高分子化合物(A10)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)48.0g、單體(2'-4)52.0g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.03g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A10)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A10)的重量平均分子量(Mw)為15,000，分散度(Mw/Mn)為3.0。

【0161】

[合成例11]高分子化合物(A11)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(1'-2)100.0g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯7.32g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，

得到目標高分子化合物(A11)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A11)的重量平均分子量(Mw)為20,000，分散度(Mw/Mn)為2.9。

【0162】

[合成例12]高分子化合物(A12)的合成

將PGMEA100.0g於氮氣環境下於80°C進行加熱攪拌。對其同時且分別費時4小時添加單體(2'-3)100.0g、PGMEA100.0g之混合物、及2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯8.10g及PGMEA100.0g之混合物。然後加熱攪拌20小時後，冷卻至室溫，得到目標高分子化合物(A12)之PGMEA溶液。GPC分析之結果，高分子化合物(A12)的重量平均分子量(Mw)為10,000，分散度(Mw/Mn)為2.0。

【0163】

將以上，將合成的高分子化合物彙整如下述表1。

[表1]

合成例	高分子化合物	單體 (1')		單體 (2')		單體 (3')		Mw	Mw/Mn
1	(A1)	(1'-1)	20mol%	(2'-1)	80mol%			11,000	2.0
2	(A2)	(1'-1)	80mol%	(2'-2)	20mol%			19,000	2.5
3	(A3)	(1'-2)	30mol%	(2'-3)	70mol%			12,000	2.0
4	(A4)	(1'-2)	70mol%	(2'-3)	30mol%			19,000	2.5
5	(A5)	(1'-2)	50mol%	(2'-3)	50mol%			17,000	2.4
6	(A6)	(1'-2)	50mol%	(2'-3)	50mol%			8,000	1.9
7	(A7)	(1'-2)	50mol%	(2'-3)	50mol%			6,000	1.8
8	(A8)	(1'-3)	40mol%	(2'-4)	40mol%	(3'-1)	20mol%	19,000	2.4
9	(A9)	(1'-4)	40mol%	(2'-3)	40mol%	(3'-2)	20mol%	12,000	2.1
10	(A10)	(1'-2)	50mol%	(2'-4)	50mol%			15,000	3.0
11	(A11)	(1'-2)	100mol%					20,000	2.9
12	(A12)			(2'-3)	100mol%			10,000	2.0

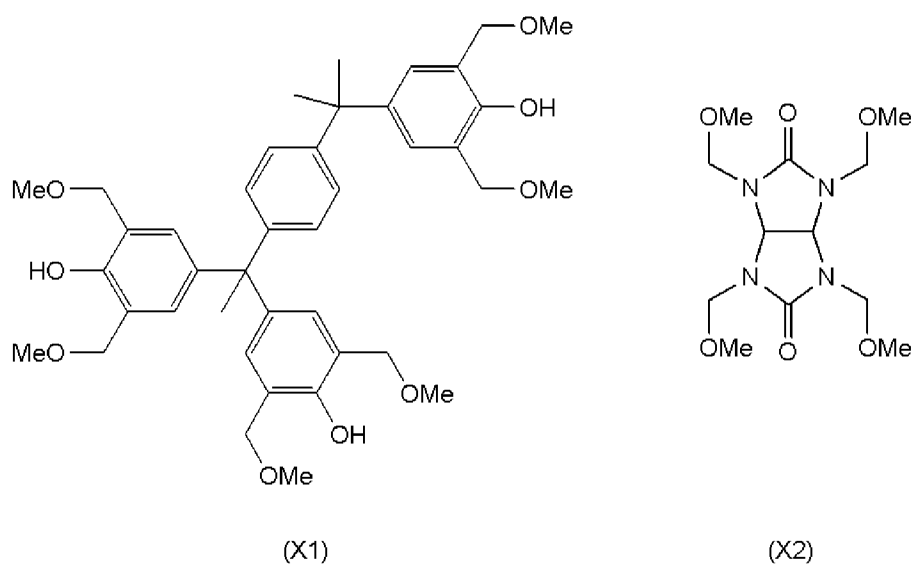
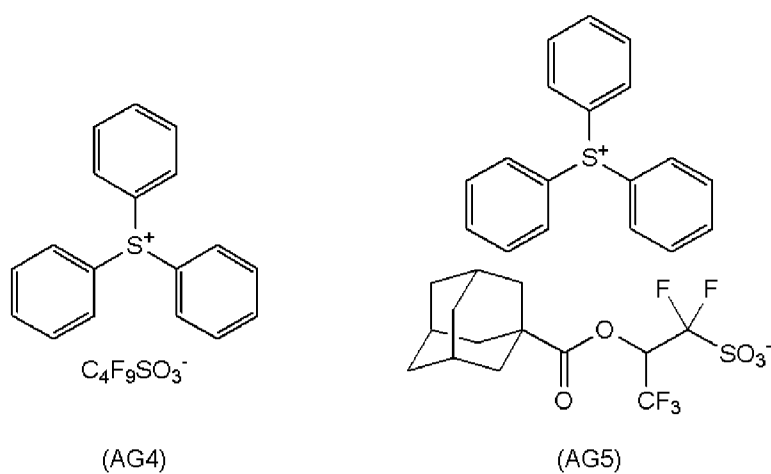
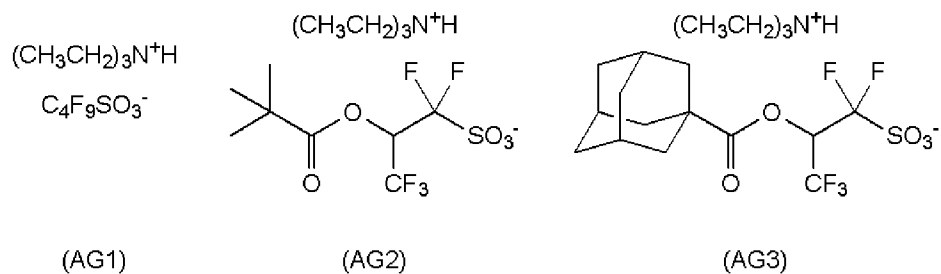
【0164】

密合膜形成用組成物(AL1~16、比較AL1~3)的製備

密合膜形成用組成物的製備使用上述高分子化合物(A1)~(A12)、作為熱酸產生劑之(AG1)~(AG3)、作為光酸產生劑之(AG4)~(AG5)、作為交聯劑之(X1)~(X2)。按表2、3中表示的比例溶解於含有PF636(OMNOVA公司製)0.001質

量%的有機溶劑中後，藉由以0.1 μ m的氟樹脂製過濾膜過濾而各別製備密合膜形成用組成物(AL1~16、比較AL1~3)。

[化26]



【0165】

[表2]

密合膜形成用組成物	高分子化合物 (質量份)	熱酸產生劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
AL1	A1 (10)	AG1 (0.2)		X1 (0.5)	PGMEA (3,200)
AL2	A1 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL3	A2 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL4	A3 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL5	A3 (10)	AG2 (0.2)		X2 (0.5)	PGMEA (3,200)
AL6	A4 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL7	A5 (10)				PGMEA (3,200)
AL8	A5 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL9	A5 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (1,400)
AL10	A6 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL11	A7 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL12	A8 (10)	AG2 (0.2)			PGMEA (3,200)
AL13	A8 (10)	AG2 (0.2)			PGMEA (1,400)
AL14	A9 (10)	AG3 (0.2)	AG5 (0.4)		PGMEA (3,200)
AL15	A9 (10)	AG3 (0.2)	AG5 (0.4)	X2 (0.5)	PGMEA (3,200)
AL16	A10 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)

【0166】

[表3]

密合膜形成用組成物	高分子化合物 (質量份)	熱酸產生劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
比較 AL1	A11 (10)				PGMEA (3,200)
比較 AL2	A11 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)

比較 AL3	A12 (10)	AG1 (0.2)	AG4 (0.4)		PGMEA (3,200)
--------	-------------	--------------	--------------	--	------------------

【0167】

實施例1：膜厚均勻性、溶劑耐性評價(實施例1-1~16、比較例1-1~3)

將上述製備的密合膜形成用組成物(AL1~16，比較AL1~3)塗佈於300mm矽基板上，於220°C烘烤60秒後，測定膜厚。於此，膜厚於晶圓整面225處測定，求得該等測定值的最大值與最小值之差作為表示面內膜厚均勻性的參數。該值為小的代表晶圓上的膜厚均勻性高，係較佳。又，該等225處的膜厚平均值，定義為成膜後膜厚。

於得到的密合膜上分配PGMEA溶劑，靜置30秒後進行旋轉乾燥，於100°C烘烤60秒使PGMEA溶劑蒸發，再測定膜厚。藉由求得PGMEA處理前後的膜厚差，以評價溶劑耐性。結果顯示在表4中。

【0168】

[表4]

實施例	密合膜形成用組成物	成膜後膜厚:a (Å)	膜厚均勻性 (Å)	溶劑處理後膜厚:b (Å)	b/a x100 (%)
實施例 1-1	AL1	50.1	1.2	50.1	100.0
實施例 1-2	AL2	50.2	1.3	50.0	99.6
實施例 1-3	AL3	50.1	1.5	50.0	99.8
實施例 1-4	AL4	50.4	1.3	50.2	99.6
實施例 1-5	AL5	50.2	1.2	50.1	99.8
實施例 1-6	AL6	50.3	1.6	50.2	99.8
實施例 1-7	AL7	50.2	1.5	50.1	99.8
實施例 1-8	AL8	50.1	1.5	50.0	99.8

實施例 1-9	AL9	150.4	1.5	150.1	99.8
實施例 1-10	AL10	50.3	1.9	50.2	99.8
實施例 1-11	AL11	50.0	2.9	50.0	100.0
實施例 1-12	AL12	50.4	1.6	50.3	99.8
實施例 1-13	AL13	150.5	1.5	150.4	99.9
實施例 1-14	AL14	50.2	1.1	50.1	99.8
實施例 1-15	AL15	50.0	1.2	50.0	100.0
實施例 1-16	AL16	50.3	2.6	50.2	99.8
比較例 1-1	比較 AL1	50.1	2.3	50.0	99.8
比較例 1-2	比較 AL2	50.2	2.1	50.2	100.0
比較例 1-3	比較 AL3	50.1	1.3	50.0	99.8

【0169】

如表4所示，使用了本發明的密合膜形成用組成物AL1~16之實施例1-1~16、比較AL1~3之比較例1-1~3，表現容許水準的膜厚均勻性。又，相較於(A)高分子化合物的分子量低的情形(實施例1-10、11)，較高的情形(實施例1-10、11以外)具有均勻性更良好的結果。又，相較於分散度大的情形(實施例1-16、比較例1-1、2)，較小的情形(實施例1-16、比較例1-1、2以外)，具有均勻性更良好的結果。該等結果被認為是若密合膜形成用組成物中的低分子量成分越少則藉由旋轉塗佈及烘烤進行成膜時該等低分子量成分的揮發量越少的原故。

又，使用本發明的密合膜形成用組成物AL1~16之實施例1-1~16、使用比較用的密合膜形成用組成物之比較例1-1~3，藉由溶劑處理的膜厚減少皆為小，可知係具有良好溶劑耐性的密合膜。

【0170】

實施例2：藉由正型阻劑進行EUV曝光圖案形成試驗(實施例2-1~16、比較例2-1~3)

於矽晶圓基板上，塗佈信越化學工業(股)製Spin-on-carbon ODL-301(碳含量88質量%)於350°C烘烤60秒形成膜厚100nm的阻劑下層膜。於其上塗佈信越化學工業(股)製含矽Spin-on-hardmask SHB-A940(矽含量43質量%)，於220°C烘烤60秒形成膜厚15nm的含矽中間膜。然後，塗佈上述密合膜形成用組成物(AL1~16、比較AL1~3)，於220°C烘烤60秒，形成膜厚5nm(AL1~8、10~12、14~16、比較AL1~3)或15nm(AL9、13)的密合膜。於其上塗佈表5中記載的正型阻劑上層膜形成用組成物，於100°C烘烤60秒，形成膜厚40nm的阻劑上層膜。

【0171】

正型阻劑上層膜形成用組成物(EUV用單層阻劑)，係將高分子化合物PRP1、淬滅劑Q1按表5之比例溶解於含有FC-4430(住友3M(股)製)0.1質量%的溶劑中，藉由0.1 μ m的氟樹脂製過濾膜過濾以製備。

[表5]

	高分子化合物 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
正型阻劑上層膜形成用組成物	PRP1 (100)	Q1 (0.25)	PGMEA/DAA (3,000/1,000)

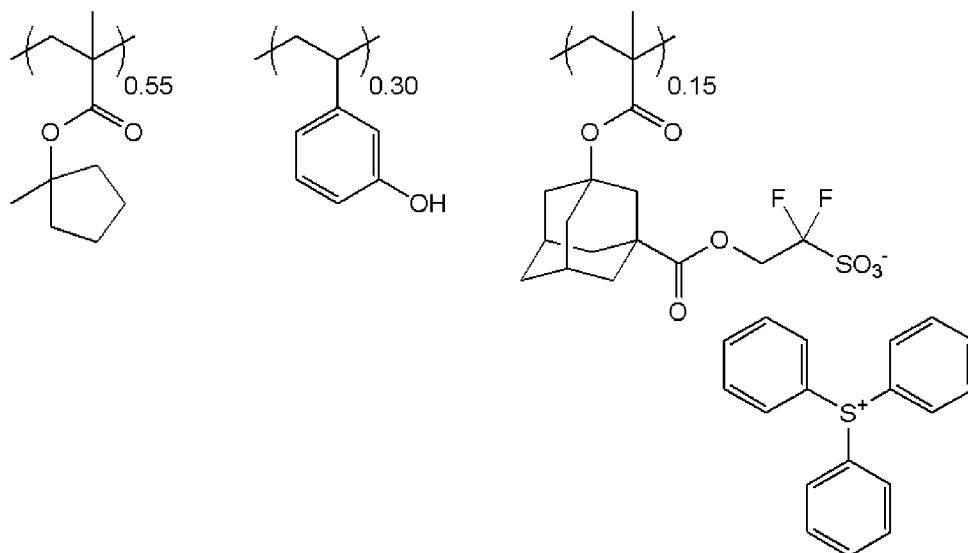
【0172】

阻劑用聚合物：PRP1

分子量 $M_w=9,200$

分散度 $M_w/M_n=1.8$

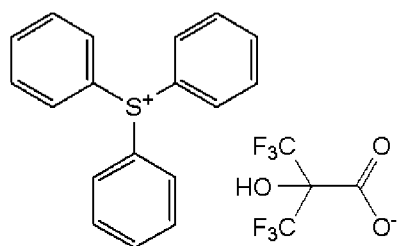
[化27]



【0173】

淬滅劑：Q1

[化28]



【0174】

然後，使用EUV曝光裝置(ASML公司製EUV掃描曝光機NXE3400，NA0.33， σ 0.9，90度偶極照明)曝光18nm直線與間隔(LS)1：1的圖案，於90°C烘烤60秒(PEB)，於2.38質量%氫氧化四甲基胺(TMAH)水溶液顯影30秒，得到間距寬度18nm，間隔36nm的直線與間隔圖案。將該圖案為對象，以電子顯微鏡觀察截面形狀及粗糙度。又，由形成上述直線與間隔圖案的曝光量慢慢增加，求使線尺寸變細時線未崩塌而解像的最小尺寸，作為崩塌極限(nm)。數值越小崩塌耐性越高而較佳。

將得到的圖案截面形狀以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-4700)、圖案粗糙度以日立High-technologies(股)製電子顯微鏡(CG6300)進行評價。其結果顯示在表6中。

【0175】

[表6]

實施例	密合膜形成用組成物	顯影後圖案截面形狀	圖案粗糙度(nm)	崩塌極限(nm)
實施例 2-1	AL1	矩形	2.3	18
實施例 2-2	AL2	矩形	2.4	18
實施例 2-3	AL3	矩形	2.4	18
實施例 2-4	AL4	矩形	2.1	17
實施例 2-5	AL5	矩形	2.2	18
實施例 2-6	AL6	矩形	2.1	18
實施例 2-7	AL7	矩形	1.8	16
實施例 2-8	AL8	矩形	1.8	15
實施例 2-9	AL9	矩形	1.7	16
實施例 2-10	AL10	矩形	1.8	15
實施例 2-11	AL11	矩形	1.7	16
實施例 2-12	AL12	矩形	1.7	15
實施例 2-13	AL13	矩形	1.7	16
實施例 2-14	AL14	矩形	1.8	16
實施例 2-15	AL15	矩形	1.7	16
實施例 2-16	AL16	矩形	1.8	16

比較例 2-1	比較 AL1	拖尾形狀	2.6	18
比較例 2-2	比較 AL2	拖尾形狀	2.5	17
比較例 2-3	比較 AL3	拖尾形狀	2.5	18

【0176】

如表6所示，使用本發明的密合膜形成用組成物AL1~16之實施例2-1~16圖案為矩形，且表現崩塌抑制性能。另一方面，使用比較AL1~3之比較例2-1~3則變為拖尾形狀。即，形成密合膜的(A)高分子化合物為只含上述通式(1)或(2)表示的重複單元之任一者的情形容易發生圖案形狀不良，藉由俯視觀察的粗糙度亦會變大。將上述通式(1)及(2)表示的重複單元兩者導入的情形中，隨著含有率變得均勻可看出粗糙度變得良好的傾向(實施例2-1~6)。

【0177】

實施例3：蝕刻加工評價(實施例3-1~16、比較例3-1~3)

實施例2的阻劑上層膜圖案形成後，將該阻劑上層膜圖案作為遮罩，使用東京威力科創製蝕刻裝置Telius乾式蝕刻加工(圖案轉印)含矽中間膜，將得到的含矽中間膜圖案作為遮罩，乾式蝕刻加工(圖案轉印)阻劑下層膜，形成阻劑下層膜圖案。蝕刻條件如下述所示。

【0178】

(阻劑上層膜圖案對含矽中間膜的轉印條件)

腔室壓力：10.0Pa

RF功率：1,500W

CF₄氣體流量：75mL/min

O₂氣體流量：15mL/min

時間：15sec

【0179】

(含矽中間膜圖案對阻劑下層膜的轉印條件)

腔室壓力：2.0Pa

RF功率：500W

Ar氣體流量：75mL/min

O₂氣體流量：45mL/min

時間：90sec

【0180】

阻劑下層膜圖案形成的可否，藉由對阻劑下層膜的圖案轉印(乾式蝕刻)後之晶圓以俯視SEM觀察(top-down SEM view)確認。該等評價結果顯示在表7中。

【0181】

[表7]

實施例	密合膜形成用組成物	阻劑下層膜圖案
實施例 3-1	AL1	能夠形成
實施例 3-2	AL2	能夠形成
實施例 3-3	AL3	能夠形成
實施例 3-4	AL4	能夠形成
實施例 3-5	AL5	能夠形成
實施例 3-6	AL6	能夠形成
實施例 3-7	AL7	能夠形成
實施例 3-8	AL8	能夠形成
實施例 3-9	AL9	能夠形成

實施例 3-10	AL10	能夠形成
實施例 3-11	AL11	能夠形成
實施例 3-12	AL12	能夠形成
實施例 3-13	AL13	能夠形成
實施例 3-14	AL14	能夠形成
實施例 3-15	AL15	能夠形成
實施例 3-16	AL16	能夠形成
比較例 3-1	比較 AL1	不能形成
比較例 3-2	比較 AL2	不能形成
比較例 3-3	比較 AL3	不能形成

【0182】

如表7所示，瞭解到本發明的圖案形成方法(實施例3-1~16)中，即使密合膜的膜厚為5nm的情形(實施例3-1~8、10~12、14~16)、15nm的情形(實施例3-9、13)，阻劑上層膜圖案亦可良好地轉印至阻劑下層膜，且由本發明的密合膜形成用組成物得到的密合膜藉由多層阻劑法的微細圖案化係有效的。

【0183】

相對於此，比較例3-1~3無法形成阻劑下層膜圖案。該結果係於阻劑圖案發生形狀不良所引起。

【0184】

實施例4：電子束圖案形成試驗(實施例4-1~16、比較例4-1~3)

於矽晶圓基板上，塗佈信越化學工業(股)製Spin-on-carbon ODL-301(碳含量88質量%)，於350°C烘烤60秒，形成膜厚100nm的阻劑下層膜。於其上塗佈信越化學工業(股)製含矽Spin-on-hardmask SHB-A940(矽含量43質量%)，於220°C烘烤

60秒，形成膜厚20nm的含矽中間膜。然後，塗佈上述密合膜形成用組成物AL1~16、比較AL1~3，於220°C烘烤60秒，形成膜厚5nm的密合膜，於其上塗佈含金屬阻劑上層膜形成用組成物，於180°C烘烤60秒，形成膜厚60nm的阻劑上層膜。

【0185】

含金屬阻劑上層膜形成用組成物，係將含鈦化合物MPRP1、金屬鹽增感劑S1按表8之比例溶解於含有FC-4430(住友3M(股)製)0.1質量%的4-甲基-2-戊醇(MIBC)中，藉由0.1 μ m的氟樹脂製過濾膜過濾進行製備。

[表8]

	含鈦化合物 (質量份)	金屬鹽增感劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
含金屬阻劑 上層膜形成用組成物	MPRP1 (100)	S1 (1)	MIBC (2,000)

【0186】

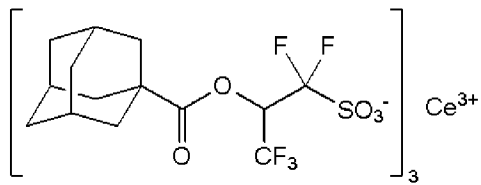
含鈦化合物MPRP1的合成

邊攪拌四異丙醇鈦(東京化成工業(股)製)284g的2-丙醇(IPA)500g溶液，邊於室溫費時2小時滴加去離子水27g的IPA500g溶液。於得到的溶液添加2,4-二甲基-2,4-辛二醇180g，於室溫攪拌30分鐘。將該溶液在減壓下、於30°C濃縮後，加熱至60°C，於減壓下、加熱直到餾出物不再出現。不再看見餾出物時，加入4-甲基-2-戊醇(MIBC)1,200g，於40°C、減壓下加熱至IPA不再餾出，得到含鈦化合物MPRP1的MIBC溶液1,000g(化合物濃度25質量%)。測定該物的聚苯乙烯換算分子量為 $M_w=1,200$ 。

【0187】

金屬鹽增感劑：S1

[化29]



【0188】

然後，使用ELS-F125(Elionix(股)公司製)，以加速電壓125kV在真空腔室內進行描繪。描繪後，直接於200°C烘烤(PEB)60秒，以乙酸丁酯進行20秒覆液顯影，得到負型圖案。

得到的阻劑圖案如下進行評價。以解像50nm的直線與間隔1：1的圖案的曝光量作為感度，由該者減少曝光量，求出線尺寸變細時線未崩塌者而解像的最小尺寸，作為崩塌極限(nm)。數值越小崩塌耐性越高而較佳。其結果顯示在表9中。

【0189】

[表9]

實施例	密合膜形成用組成物	崩塌極限(nm)
實施例 4-1	AL1	48
實施例 4-2	AL2	49
實施例 4-3	AL3	49
實施例 4-4	AL4	47
實施例 4-5	AL5	46
實施例 4-6	AL6	47
實施例 4-7	AL7	44
實施例 4-8	AL8	44
實施例 4-9	AL9	43

實施例 4-10	AL10	45
實施例 4-11	AL11	45
實施例 4-12	AL12	43
實施例 4-13	AL13	43
實施例 4-14	AL14	44
實施例 4-15	AL15	45
實施例 4-16	AL16	45
比較例 4-1	比較 AL1	50
比較例 4-2	比較 AL2	50
比較例 4-3	比較 AL3	50

【0190】

如表9所示，使用本發明的密合膜形成用組成物AL1~16之實施例4-1~16比使用比較AL1~3的比較例4-1~3，崩塌極限的值較小，可知本發明即使於含金屬阻劑中密合性亦優良，微細圖案化係有效的。

【0191】

由以上內容，因為由本發明的密合膜形成用組成物得到的密合膜具有微細阻劑圖案的崩塌抑制效果，於多層阻劑法作為密合膜使用非常有用，又若為使用該者的本發明的圖案形成方法，可以於被加工基板以高精度轉印微細的圖案。

【0192】

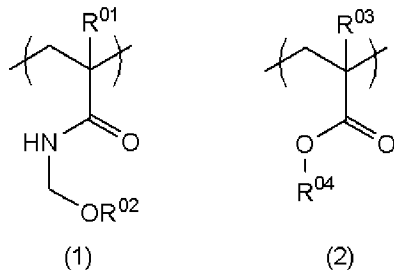
本說明書包含以下態樣。

[1]：一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，其特徵在於包含：

(A) 含有下列通式(1)表示的重複單元、及下列通式(2)表示的重複單元的高分子化合物，以及

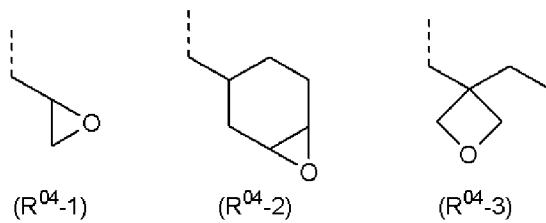
(B)有機溶劑，

[化30]



(式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代， R^{04} 係選自下式(R^{04-1})~(R^{04-3})中的有機基。)

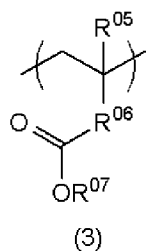
[化31]



(上述式中，虛線表示原子鍵。)

[2]：如上述[1]之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物更包含下列通式(3)，

[化32]



(式中， R^{05} 為氫原子、或甲基， R^{06} 為單鍵、或含有酯基的碳數2~10之2價連結基， R^{07} 為飽和或不飽和的碳數4~20之3級烷基。)

[3]：如上述[1]或上述[2]之密合膜形成用組成物，其係於該阻劑上層膜之正下提供膜厚15nm以下的密合膜。

[4]：如上述[1]、上述[2]或上述[3]之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物的重量平均分子量為6,000~50,000。

[5]：如上述[1]、上述[2]、上述[3]或上述[4]之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物的以重量平均分子量/數量平均分子量表示的分散度為3.0以下。

[6]：如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]或上述[5]之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物中，該通式(1)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，該通式(2)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下。

[7]：如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]或上述[6]之密合膜形成用組成物，更包含(C)熱酸產生劑、(D)光酸產生劑、(E)交聯劑、及(F)界面活性劑中之至少1種以上。

[8]：如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]或上述[7]之密合膜形成用組成物，其中該阻劑上層膜為使用至少包含含有金屬原子的化合物及有機溶劑的阻劑上層膜形成用組成物形成者。

[9]：如上述[8]之密合膜形成用組成物，該含有金屬原子的化合物包含選自鈦、鈷、銅、鋅、銻、鉛、銻、錫、銻及鉛中之至少一者。

[10]：一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(I-1) 於該被加工基板上，塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(I-2) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(I-3) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於該阻劑上層膜形成電路圖案，以及

(I-4) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該被加工基板。

[11]：一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(II-1) 於該被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(II-2) 於該阻劑下層膜上，形成含矽阻劑中間膜，

(II-3) 於該含矽阻劑中間膜上，塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(II-4) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物而形成阻劑上層膜，

(II-5) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，於該阻劑上層膜形成電路圖案，

(II-6) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該含矽阻劑中間膜，

(II-7) 將轉印了該圖案的含矽阻劑中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該阻劑下層膜，以及

(II-8) 將轉印了該圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工該被加工基板而於該被加工基板形成圖案。

[12]：一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(III-1) 於該被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(III-2) 於該阻劑下層膜上，形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜中的無機硬遮罩中間膜，

(III-3) 於該無機硬遮罩中間膜上，塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(III-4) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(III-5) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於該阻劑上層膜形成電路圖案，

(III-6) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該無機硬遮罩中間膜，

(III-7) 將轉印了該圖案的無機硬遮罩中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該阻劑下層膜，以及

(III-8) 將轉印了該圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工該被加工基板而於該被加工基板形成圖案。

[13]：如上述[12]之圖案形成方法，其中該無機硬遮罩中間膜係藉由CVD法或ALD法形成。

[14]：如上述[10]、上述[11]、上述[12]或上述[13]之圖案形成方法，其中於該阻劑上層膜形成電路圖案的方法使用波長10nm以上300nm以下的光微影、利用電子束所為之直接描繪、奈米壓印、或該等之組合。

[15]：如上述[10]、上述[11]、上述[12]、上述[13]或上述[14]之圖案形成方法，其中顯影方法使用鹼顯影或利用有機溶劑之顯影。

[16]：如上述[10]、上述[11]、上述[12]、上述[13]、上述[14]或上述[15]之圖案形成方法，其中該被加工基板使用半導體裝置基板、或於該半導體裝置基板上成膜了金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中之任一者而得者。

[17]：如上述[16]之圖案形成方法，其中該金屬使用矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鎳、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、砷、鈮、鐵、鉭、銻、鈷、錳、鉬、或該等之合金。

[18]：一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於100°C以上300°C以下之溫度於10~600秒之範圍進行熱處理以形成密合膜。

[19]：一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度0.1%以上21%以下之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

[20]：一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如上述[1]、上述[2]、上述[3]、上述[4]、上述[5]、上述[6]、上述[7]、上述[8]或上述[9]之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度未達0.1%之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【0193】

且，本發明不受限於上述實施形態。上述實施形態為例示，具有與本發明的申請專利範圍記載的技術思想實質相同構成，會發揮相同作用效果者，皆包含於本發明的技術範圍。

【符號說明】**【0194】**

1:基板

2:被加工層

2a:圖案(於被加工層形成的圖案)

3:阻劑下層膜

3a:阻劑下層膜圖案

4:含矽中間膜

4a:含矽中間膜圖案

5:密合膜

5a:密合膜圖案

6:阻劑上層膜

6a:阻劑上層膜圖案

7:曝光部分

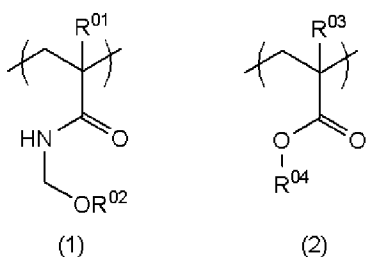
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

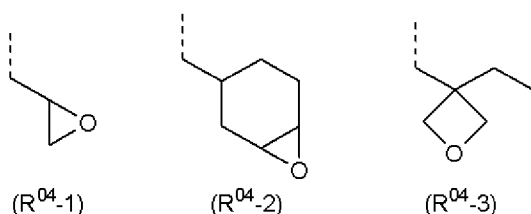
一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，
其特徵在於包含：

(A) 由下列通式(1)表示的重複單元、及下列通式(2)表示的重複單元構成的高分子化合物，以及

(B) 有機溶劑，



式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代， R^{04} 係選自下式(R^{04} -1)~(R^{04} -3)中的有機基；



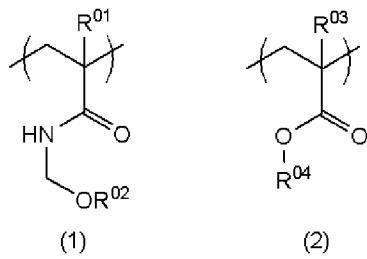
式中，虛線表示原子鍵。

【請求項2】

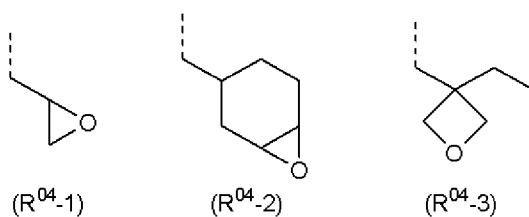
一種密合膜形成用組成物，係用於形成阻劑上層膜之正下的密合膜，
其特徵在於包含：

(A) 由下列通式(1)表示的重複單元、下列通式(2)表示的重複單元及下列通式(3)表示的重複單元構成的高分子化合物，以及

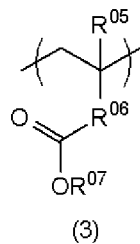
(B) 有機溶劑，



式中， R^{01} 、 R^{03} 各自獨立地為氫原子、或甲基， R^{02} 為碳數1~10的直鏈狀、或支鏈狀烷基，構成 R^{02} 的氫原子亦可被羥基取代， R^{04} 係選自下式(R^{04-1})~(R^{04-3})中的有機基；



式中，虛線表示原子鍵；



式中， R^{05} 為氫原子、或甲基， R^{06} 為單鍵、或含有酯基的碳數2~10之2價連結基， R^{07} 為飽和或不飽和的碳數4~20之3級烷基。

【請求項3】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，其係於該阻劑上層膜之正下提供膜厚15nm以下的密合膜。

【請求項4】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物的重量平均分子量為6,000~50,000。

【請求項5】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物的以重量平均分子量/數量平均分子量表示的分散度為3.0以下。

【請求項6】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，其中該(A)高分子化合物中，該通式(1)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下，該通式(2)表示的重複單元的含有率相對於全部重複單元為20莫耳%以上80莫耳%以下。

【請求項7】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，更包含(C)熱酸產生劑、(D)光酸產生劑、(E)交聯劑、及(F)界面活性劑中之至少1種以上。

【請求項8】

如請求項1或2之密合膜形成用組成物，其中該阻劑上層膜為使用至少包含含有金屬原子的化合物及有機溶劑的阻劑上層膜形成用組成物形成者。

【請求項9】

如請求項8之密合膜形成用組成物，該含有金屬原子的化合物包含選自鈦、鈷、銅、鋅、銻、鉛、銻、錫、銻及鉛中之至少一者。

【請求項10】

一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(I-1) 於該被加工基板上，塗佈如請求項1或2之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(I-2) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(I-3) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於該阻劑上層膜形成電路圖案，以及

(I-4) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該被加工基板。

【請求項11】

一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(II-1) 於該被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(II-2) 於該阻劑下層膜上，形成含矽阻劑中間膜，

(II-3) 於該含矽阻劑中間膜上，塗佈如請求項1或2之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(II-4) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物而形成阻劑上層膜，

(II-5) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，於該阻劑上層膜形成電路圖案，

(II-6) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該含矽阻劑中間膜，

(II-7) 將轉印了該圖案的含矽阻劑中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該阻劑下層膜，以及

(II-8) 將轉印了該圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工該被加工基板而於該被加工基板形成圖案。

【請求項12】

一種圖案形成方法，係於被加工基板形成圖案之方法，其特徵在於具有下列步驟：

(III-1) 於該被加工基板上，形成阻劑下層膜，

(III-2) 於該阻劑下層膜上，形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜中的無機硬遮罩中間膜，

(III-3) 於該無機硬遮罩中間膜上，塗佈如請求項1或2之密合膜形成用組成物後，藉由熱處理形成密合膜，

(III-4) 於該密合膜上，使用阻劑上層膜形成用組成物形成阻劑上層膜，

(III-5) 將該阻劑上層膜進行圖案曝光後，以顯影液顯影，而於該阻劑上層膜形成電路圖案，

(III-6) 將形成了該電路圖案的阻劑上層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該密合膜及該無機硬遮罩中間膜，

(III-7) 將轉印了該圖案的無機硬遮罩中間膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印至該阻劑下層膜，以及

(III-8) 將轉印了該圖案的阻劑下層膜作為遮罩，加工該被加工基板而於該被加工基板形成圖案。

【請求項13】

如請求項12之圖案形成方法，其中該無機硬遮罩中間膜係藉由CVD法或ALD法形成。

【請求項14】

如請求項10至13中任一項之圖案形成方法，其中於該阻劑上層膜形成電路圖案的方法使用波長10nm以上300nm以下的光微影、利用電子束所為之直接描繪、奈米壓印、或該等之組合。

【請求項15】

如請求項10至13中任一項之圖案形成方法，其中顯影方法使用鹼顯影或利用有機溶劑之顯影。

【請求項16】

如請求項10至13中任一項之圖案形成方法，其中該被加工基板使用半導體裝置基板、或於該半導體裝置基板上成膜了金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中之任一者而得者。

【請求項17】

如請求項16之圖案形成方法，其中該金屬使用矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鍺、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、鎳、砷、鈮、鐵、鈮、銻、鈷、錳、鉬、或該等之合金。

【請求項18】

一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如請求項1至9中任一項之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於100°C以上300°C以下之溫度於10~600秒之範圍進行熱處理以形成密合膜。

【請求項19】

一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如請求項1至9中任一項之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度0.1%以上21%以下之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【請求項20】

一種密合膜之形成方法，係半導體裝置的製造步驟中使用的密合膜的形成方法，其特徵在於，於被加工基板上旋轉塗佈如請求項1至9中任一項之密合膜形成用組成物，將塗佈了該密合膜形成用組成物的基板藉由於氧濃度未達0.1%之氣體環境進行熱處理以形成密合膜。

【發明圖式】

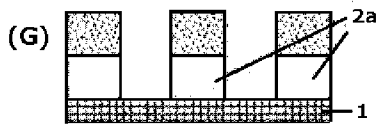
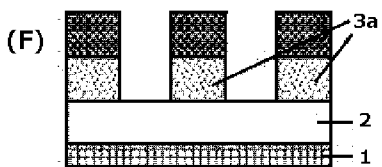
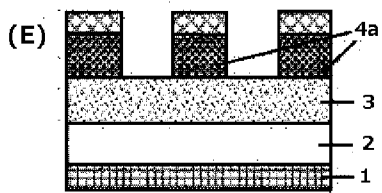
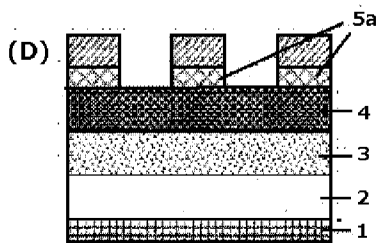
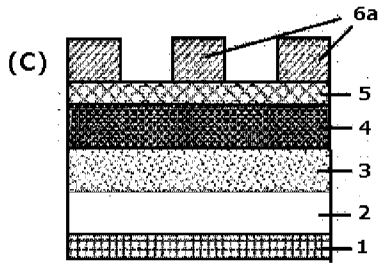
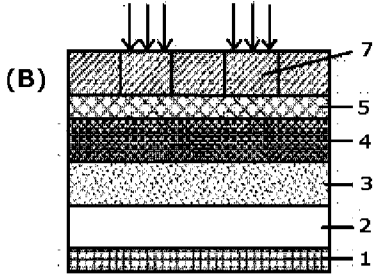
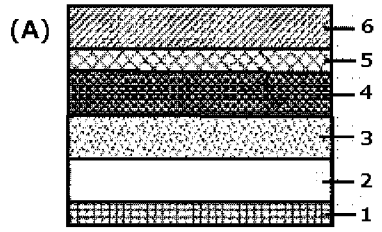


圖 1