



(10) 授权公告号 CN 113994263 B

(45) 授权公告日 2024.08.16

(21) 申请号 202080044359.2

(22) 申请日 2020.06.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113994263 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(30) 优先权数据
2019-111916 2019.06.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/023671 2020.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/255985 JA 2020.12.24

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 远藤贵文 远藤勇树

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105940348 A, 2016.09.14
CN 107077072 A, 2017.08.18

审查员 叶志浩

权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

包含二氰基苯乙烯基的能够湿蚀刻的抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57) 摘要

本发明提供对抗蚀剂溶剂、作为碱水溶液的抗蚀剂显影液显示良好的耐性,同时仅对湿蚀刻药液显示除去性、且优选显示溶解性的抗蚀剂下层膜。一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C),且包含溶剂,不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,且不包含质子酸固化催化剂。

1. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C),

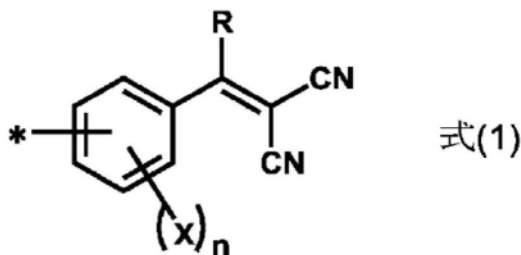
且包含溶剂,

不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,

且不包含质子酸固化催化剂,

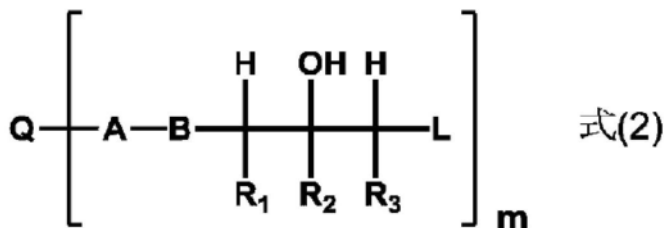
所述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)为含有环氧基的聚合物前体(PP)与活性质子化合物的反应生成物,所述具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)为含有环氧基的化合物前体(PC)与活性质子化合物的反应生成物。

2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述二氰基苯乙烯基由下述式(1)表示,



在式(1)中,X表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,R表示氢原子、烷基或亚芳基,n表示0~4的整数,*表示与聚合物(P)或化合物(C)的一部分的键合部分。

3. 根据权利要求1所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或所述具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)由下述式(2)表示,



在式(2)中,

Q为从聚合物或化合物去掉了m个末端原子的基团,

在Q为聚合物时,m为1以上、并且为聚合物的重复单元的数以下,

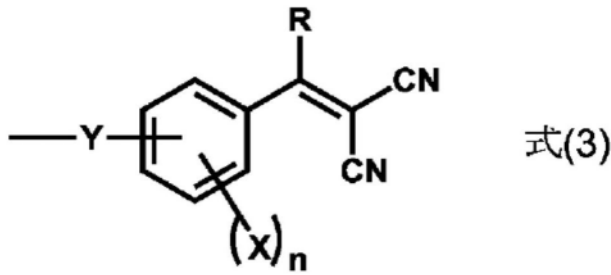
在Q为化合物时,m为1~4的整数,

m个A各自独立地为直接键合、或碳原子数1~10的亚烷基,所述亚烷基可以具有支链且可以经取代,在亚烷基中可以包含醚键、硫醚键或酯键,

m个B各自独立地表示直接键合、醚键、硫醚键或酯键,

m个R₁表示氢原子、甲基、乙基或丙基,也可以与Q结合而形成环,R₂和R₃各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

m个L各自独立地由下述式(3)表示,



在式(3)中,Y表示醚键、硫醚键或酯键,

R表示氢原子、烷基或亚芳基,

n表示0~4的整数,

n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基。

4. 根据权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)包含芳香族环或脂肪族环。

5. 根据权利要求3所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(2)中的Q包含芳香族环或脂肪族环。

6. 根据权利要求2或3所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(1)和/或式(3)中的R为氢原子。

7. 根据权利要求3所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(3)中的Y表示醚键或酯键。

8. 根据权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其在表面包含铜的基板上使用。

9. 一种未固化抗蚀剂下层膜,其特征在于,是从由权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜除去溶剂而获得的。

10. 根据权利要求9所述的未固化抗蚀剂下层膜,其形成在表面包含铜的基板上。

11. 一种进行了图案形成的基板的制造方法,其包含下述工序:在表面包含铜的基板上涂布权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物并除去溶剂而形成抗蚀剂下层膜的工序;在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;将被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

12. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

在表面包含铜的基板上,形成由权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的未固化抗蚀剂下层膜的工序;

在所述未固化抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;

对抗蚀剂膜照射光或电子射线然后进行显影而形成抗蚀剂图案的工序、接着将在抗蚀剂图案间露出的抗蚀剂下层膜除去的工序;

对被形成的所述抗蚀剂图案进行镀铜的工序;以及

将抗蚀剂图案和存在于其下的抗蚀剂下层膜除去的工序。

13. 根据权利要求12所述的制造方法,将所述抗蚀剂下层膜除去的工序的至少1个利用湿处理进行。

包含二氰基苯乙烯基的能够湿蚀刻的抗蚀剂下层膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂下层膜形成用组合物、以从由该抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜除去溶剂而获得作为特征的未固化抗蚀剂下层膜、使用了该抗蚀剂下层膜形成用组合物的进行了图案形成的基板和半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与在其上形成的抗蚀剂膜之间设置抗蚀剂下层膜,形成所希望的形状的抗蚀剂图案的光刻工艺是众所周知的。在形成了抗蚀剂图案后进行抗蚀剂下层膜的除去和基板的加工,作为该工序,主要使用了干蚀刻。进一步,在基板加工后将不要的抗蚀剂图案、基底的抗蚀剂下层膜除去的工序中,也使用了干蚀刻,但以工艺工序的简化、对加工基板的破坏减少作为目的,有时使用采用药液的湿蚀刻。

[0003] 在专利文献1中,公开了一种被改良了的ARC组合物,其由

[0004] a. 预先选择的酚-或羧酸-官能性染料、与具有大于2.0且小于10的环氧官能度的聚(环氧化物)树脂的染料-接枝化羟基-官能性低聚物反应生成物;该生成物具有对基底层的ARC涂布有效的光-吸收特性;

[0005] b. 由三聚氰胺、脲、苯胍胺或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂;

[0006] c. 质子酸固化催化剂;和d. 包含低或中沸点醇的溶剂系;在该溶剂系中,醇占总溶剂含量的至少二十(20)重量%且醇的摩尔比相对于氨基塑料的每当量羟甲基单元而言至少为4比1(4:1);

[0007] 构成,而且e. 具有由聚(环氧化物)分子衍生的醚或酯键;

[0008] 该被改良了的ARC通过ARCs的热固化作用而使抗蚀剂/ARC成分的相互混合消失,提供在目标曝光和ARC层厚下被改善了的光密度,以及使显示高溶解度差的高分子量热塑性ARC粘合剂的必要性消失。

[0009] 该ARC组合物由于包含b. 由三聚氰胺、脲、苯胍胺或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂、和c. 质子酸固化催化剂,因此可获得固化了的抗蚀剂下层膜。然而,固化了的抗蚀剂下层膜难以用湿蚀刻药液除去。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特表平11-511194号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 在抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂,使用放射线(例如,ArF准分子激光、KrF准分子激光、i射线)进行曝光、显影时,为了获得所希望的抗蚀剂图案,对抗蚀剂下层膜要求不会因为抗蚀剂溶剂而发生剥离、破坏那样的良好的抗蚀剂溶剂耐性。进一步,也要求对在抗蚀剂

显影工序中主要使用的抗蚀剂显影液(碱水溶液),也不发生剥离、破坏那样的良好的抗蚀剂显影液耐性。进一步为了获得所希望的抗蚀剂图案,抗蚀剂下层膜要求对在光刻工序中使用的放射线,抑制从基底基板的反射,并可以抑制由驻波引起的抗蚀剂图案的恶化那样的防反射性能。特别是,在将抗蚀剂下层膜通过采用药液的湿蚀刻来除去的情况下,对抗蚀剂下层膜要求对湿蚀刻药液显示充分的溶解性,可以从基板容易地除去。

[0015] 另一方面,作为用于将抗蚀剂和抗蚀剂下层膜除去的湿蚀刻药液,为了减少对加工基板的破坏,使用了有机溶剂。进一步,为了提高抗蚀剂和抗蚀剂下层膜的除去性,使用了碱性的有机溶剂。然而,作为抗蚀剂下层膜,主要对作为有机溶剂的抗蚀剂溶剂、作为碱水溶液的抗蚀剂显影液显示良好的耐性,同时仅对湿蚀刻药液显示除去性、且优选显示溶解性在现有技术中具有有限度。本发明的目的是解决上述课题。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明包含以下方案。

[0018] [1]一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C),

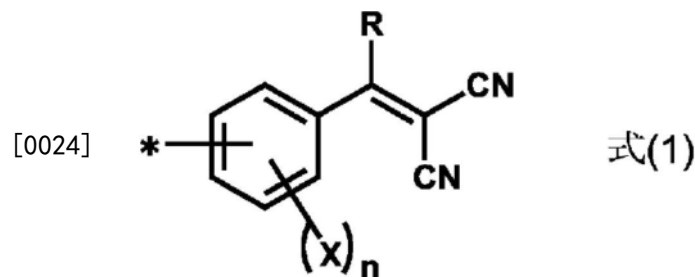
[0019] 且包含溶剂,

[0020] 不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,

[0021] 且不包含质子酸固化催化剂。

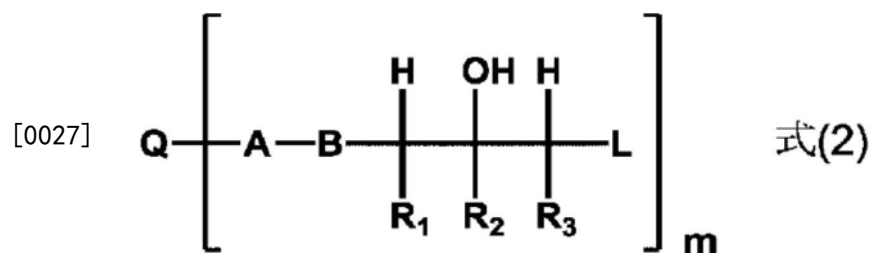
[0022] [2]根据[1]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)为含有环氧基的聚合物前体(PP)与活性质子化合物的反应生成物,上述具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)为含有环氧基的化合物前体(PC)与活性质子化合物的反应生成物。

[0023] [3]根据[1]或[2]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述二氰基苯乙烯基由下述式(1)表示。



[0025] (在式(1)中,X表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,R表示氢原子、烷基或亚芳基,n表示0~4的整数,*表示与聚合物(P)或化合物(C)的一部分的键合部分)

[0026] [4]根据[1]或[2]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或上述具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)由下述式(2)表示。



[0028] [在式(2)中,

[0029] Q为从聚合物或化合物去掉了m个末端原子的基团,

[0030] 在Q为聚合物时,m为1以上、并且为聚合物的重复单元的数以下,

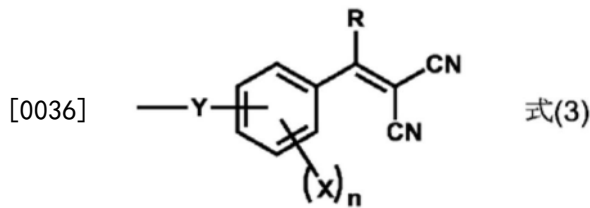
[0031] 在Q为化合物时,m为1~4的整数,

[0032] m个A各自独立地为直接键合、或碳原子数1~10的亚烷基,所述亚烷基可以具有支链且可以经取代,在亚烷基中可以包含醚键、硫醚键或酯键,

[0033] m个B各自独立地表示直接键合、醚键、硫醚键或酯键,

[0034] m个R₁表示氢原子、甲基、乙基或丙基,也可以与Q结合而形成环,R₂和R₃各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

[0035] m个L各自独立地由下述式(3)表示,



[0037] (在式(3)中,Y表示醚键、硫醚键或酯键,

[0038] R表示氢原子、烷基或亚芳基,

[0039] n表示0~4的整数,

[0040] n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基)]

[0041] [5]根据[1]~[3]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)包含芳香族环或脂肪族环。

[0042] [6]根据[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述式(2)中的Q包含芳香族环或脂肪族环。

[0043] [7]根据[3]或[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述式(1)和/或式(3)中的R为氢原子。

[0044] [8]根据[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述式(3)中的Y表示醚键或酯键。

[0045] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其在表面包含铜的基板上使用。

[0046] [10]一种未固化抗蚀剂下层膜,其特征在于,是从由[1]~[9]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜除去溶剂而获得的。

[0047] [11]根据[10]所述的未固化抗蚀剂下层膜,其形成在表面包含铜的基板上。

[0048] [12]一种进行了图案形成的基板的制造方法,其包含下述工序:在表面包含铜的基板上涂布[1]~[9]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物并除去溶剂而形成抗蚀剂下层膜的工序;在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0049] [13]一种半导体装置的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

[0050] 在表面包含铜的基板上,形成由[1]~[9]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组

合物形成的未固化抗蚀剂下层膜的工序；

[0051] 在上述未固化抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序；

[0052] 对抗蚀剂膜照射光或电子射线然后进行显影而形成抗蚀剂图案的工序、接着将在抗蚀剂图案间露出的抗蚀剂下层膜除去的工序；

[0053] 在被形成的上述抗蚀剂图案间、优选在除去了抗蚀剂下层膜的抗蚀剂图案间进行镀铜的工序；以及

[0054] 将抗蚀剂图案和存在于其下的抗蚀剂下层膜除去的工序。

[0055] [14]根据[13]所述的制造方法,将上述抗蚀剂下层膜除去的工序的至少1个利用湿处理进行。

[0056] 发明的效果

[0057] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,不包含质子酸固化催化剂,因此抗蚀剂下层膜成为未固化抗蚀剂下层膜。然而,该未固化抗蚀剂下层膜特别是在表面包含铜的基板上显示抗蚀剂溶剂耐性、显影液耐性。其结果,本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物能够对半导体制造工艺应用。例如在再配线工序中由于在铜基板上进行光刻,因此即使是未固化抗蚀剂下层膜也没有关系。此外,本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于不包含上述交联剂、上述固化催化剂,因此具有能够用湿蚀刻药液除去的优点。

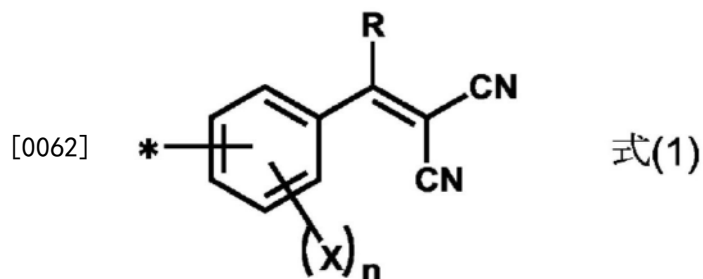
具体实施方式

[0058] [抗蚀剂下层膜形成用组合物]

[0059] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C),且包含溶剂,但不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,且不包含质子酸固化催化剂。

[0060] [具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)]

[0061] 本发明所谓的二氰基苯乙烯基,是指下述式所示的基团。



[0063] (式中,X表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,R表示氢原子、烷基或亚芳基,n表示0~4的整数,*表示与聚合物(P)或化合物(C)的一部分的键合部分)

[0064] 在本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物中,“聚合物”这样的术语是指具有重复结构单元的化学物质,也包含低聚物,“化合物”这样的术语是指除聚合物以外的化学物质。“具有二氰基苯乙烯基的聚合物”优选为在重复结构单元的侧链具有二氰基苯乙烯基的聚合物。

[0065] 在本发明中,可以利用具有能够通过公知的化学反应而结合二氰基苯乙烯基的部位的任意的聚合物和化合物。

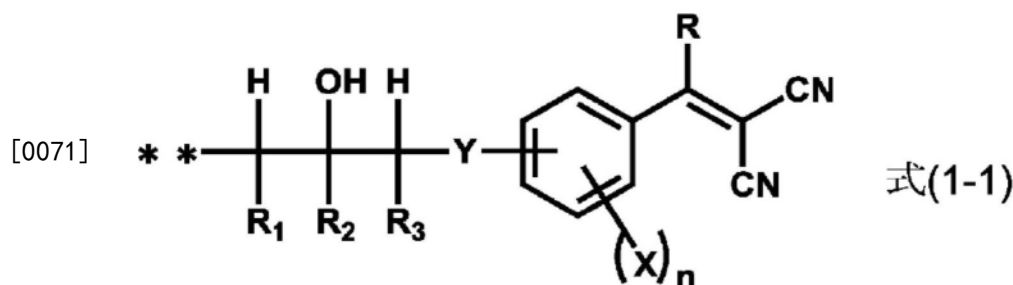
[0066] 优选本发明中所谓的具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)分别为含有环氧基的聚合物前体(PP)或含有环氧基的化合物前体(PC)、与具有二氰基苯乙烯基的活性质子化合物的反应生成物、或将含有环氧基的聚合物前体(PP)或含有环氧基的化合物前体(PC)与具有羰基的活性质子化合物的反应中间体氰基化(二氰基化)而获得的反应生成物。

[0067] 本发明中所谓的活性质子化合物,是指被包含于作为在有机化学中普通使用的术语的活性质子化合物的物质,没有特别限定。

[0068] 作为上述活性质子化合物,可举出具有羟基的化合物、具有羧基的化合物、具有硫醇基的化合物、具有氨基的化合物、具有酰亚胺基的化合物,但优选为具有羟基或羧基的化合物。

[0069] 作为上述具有羰基的活性质子化合物中的羰基,可举出甲酰基(醛基)、酮基,但优选为甲酰基。

[0070] 优选二氰基苯乙烯基由下述式(1-1)表示。



[0072] 在式(1-1)中, $R_1 \sim R_3$ 表示氢原子、甲基或乙基,

[0073] X表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、氰基或硝基,

[0074] Y表示醚键、硫醚键或酯键,

[0075] R表示氢原子、烷基或亚芳基,

[0076] n表示0~4的整数,* *表示与聚合物(P)或化合物(C)的一部分的键合部分)。

[0077] 优选具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)包含芳香族环或脂肪族环。

[0078] 本发明中的所谓芳香族环,是指来源于下述化合物的环结构:

[0079] (a) 苯、苯酚、间苯三酚那样的单环化合物、

[0080] (b) 萘、二羟基萘那样的稠环化合物、

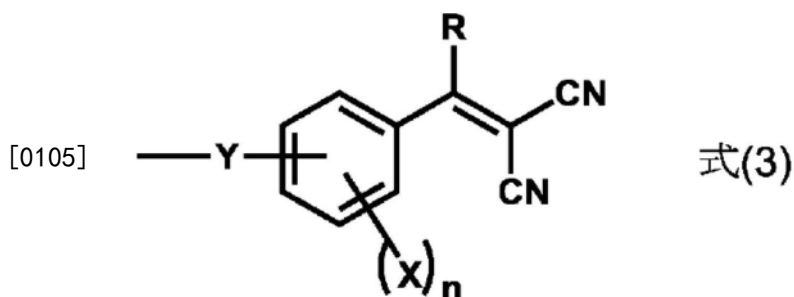
[0081] (c) 呋喃、噻吩、吡啶、咪唑那样的杂环化合物、

[0082] (d) 如联苯、苯基吡啶、9,9-双(4-羟基苯基)芴、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四(4-羟基苯基)-对二甲苯那样(a)~(c)的芳香族环通过单键被结合的化合物、或

[0083] (e) 如苯基萘胺那样(a)~(d)的芳香族环通过由 $-(CH_2)_n-$ ($n=1 \sim 20$)、 $-CH<$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NRC(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 和 $-CH=N-$ 例示的间隔基被连接的化合物。

[0084] 作为芳香族化合物,可举出苯、噻吩、呋喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯、咪唑、噻唑、咪唑、萘、蒽、喹啉、咪唑、喹唑啉、嘌呤、中氮茛、苯并噻吩、苯并呋喃、吡啶、苯基吡啶、吡啶等。

[0085] 进一步,上述芳香族化合物也可以具有至少1个以上羟基。



[0106] (在式(3)中, Y表示醚键、硫醚键或酯键,

[0107] R表示氢原子、烷基或亚芳基,

[0108] n表示0~4的整数,

[0109] n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基)]

[0110] 优选式(2)中的Q包含芳香族环或脂肪族环。优选式(3)中的R为氢原子。优选式(3)中的Y由醚键或酯键表示。

[0111] 作为上述烷基, 可举出可以具有取代基, 也可以不具有取代基的直链或具有支链的烷基, 可举出例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、环己基、2-乙基己基、正壬基、异壬基、对叔丁基环己基、正癸基、正十二烷基壬基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基等。优选为碳原子数1~20的烷基, 更优选为碳原子数1~12的烷基, 进一步优选为碳原子数1~8的烷基, 最优选为碳原子数1~4的烷基。

[0112] 作为上述烷氧基, 可举出氧原子与上述烷基结合了的基团。例如为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

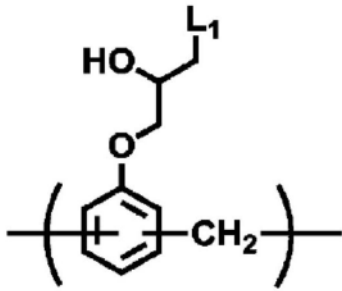
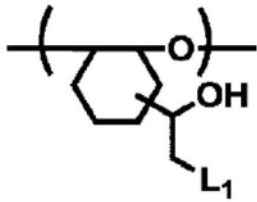
[0113] 作为上述烷氧基羰基, 可举出氧原子和羰基与上述烷基结合了的基团。例如为甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等。

[0114] 作为上述亚烷基, 可举出从上述烷基进一步去掉了氢原子的2价基团。例如为亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基等。

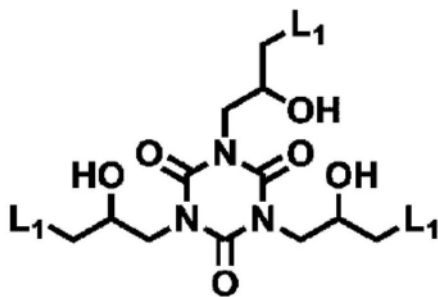
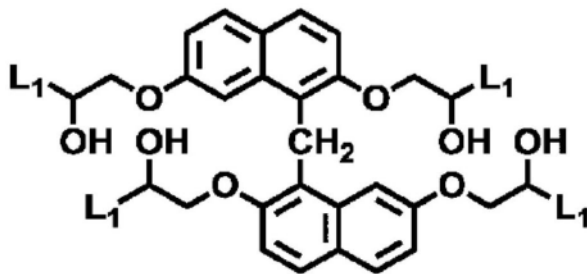
[0115] 作为上述亚芳基, 可举出亚苯基、邻甲基亚苯基、间甲基亚苯基、对甲基亚苯基、 α -亚萘基、 β -亚萘基、邻亚联苯基、间亚联苯基、对亚联苯基、1-亚蒎基、2-亚蒎基、9-亚蒎基、1-亚菲基、2-亚菲基、3-亚菲基、4-亚菲基和9-亚菲基。优选为碳原子数6~14的亚芳基, 更优选为碳原子数6~10的亚芳基。

[0116] 所谓卤原子, 通常是指氟、氯、溴、碘的各原子。

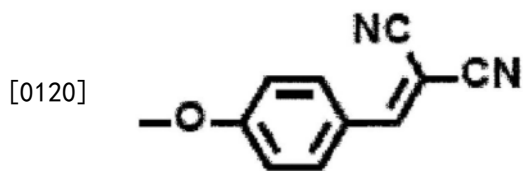
[0117] 如果举出具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)的若干的具体例, 则如下所示。



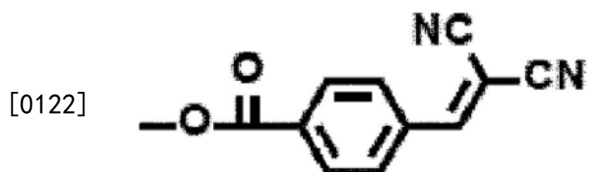
[0118]



[0119] 这里, L₁是指:



[0121] 或



[0123] [具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)的调制]

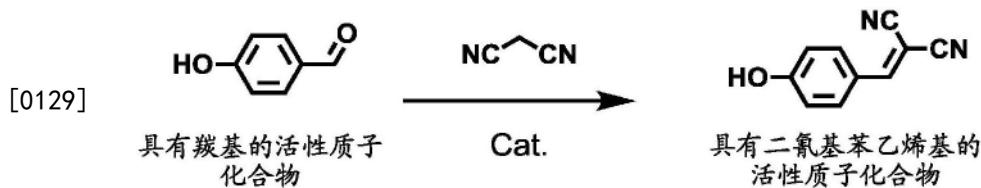
[0124] 上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)可以通过下述2个方法而获得。

[0125] (具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)的合成法1)

[0126] 上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)可以通过使含有环氧基的聚合物前体(PP)或含有环氧基的化合物前体(PC)、与具有二氰基苯乙烯基的活性质子化合物通过公知的任意方法进行反应而获得。

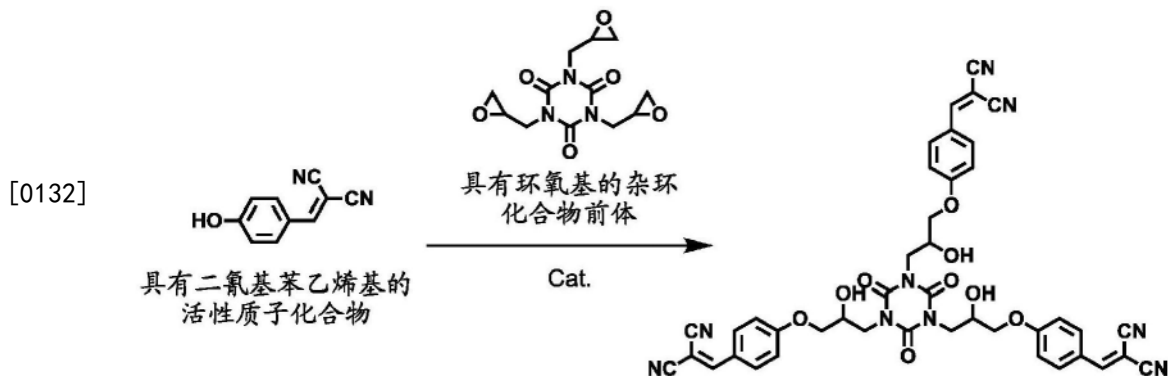
[0127] 上述具有二氰基苯乙烯基的活性质子化合物也可通过将具有羰基的活性质子化合物氰基化而获得。如果例示合成方案则如下所示。

[0128] 具有二氰基苯乙烯基的活性质子化合物的合成法



[0130] 如果以具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)为例进行说明,则包含使具有二氰基苯乙烯基的活性质子化合物与具有环氧基的化合物前体(PC)反应的工序。如果例示化合物(C)为杂环化合物的情况下的合成方案则如下所示。

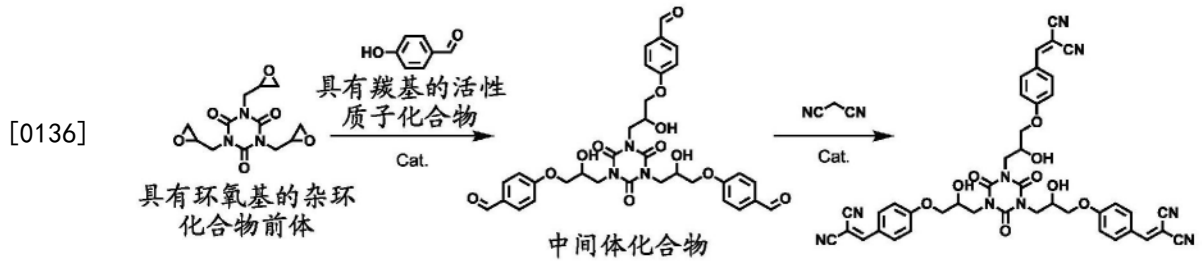
[0131] 具有二氰基苯乙烯基的杂环化合物的合成法1



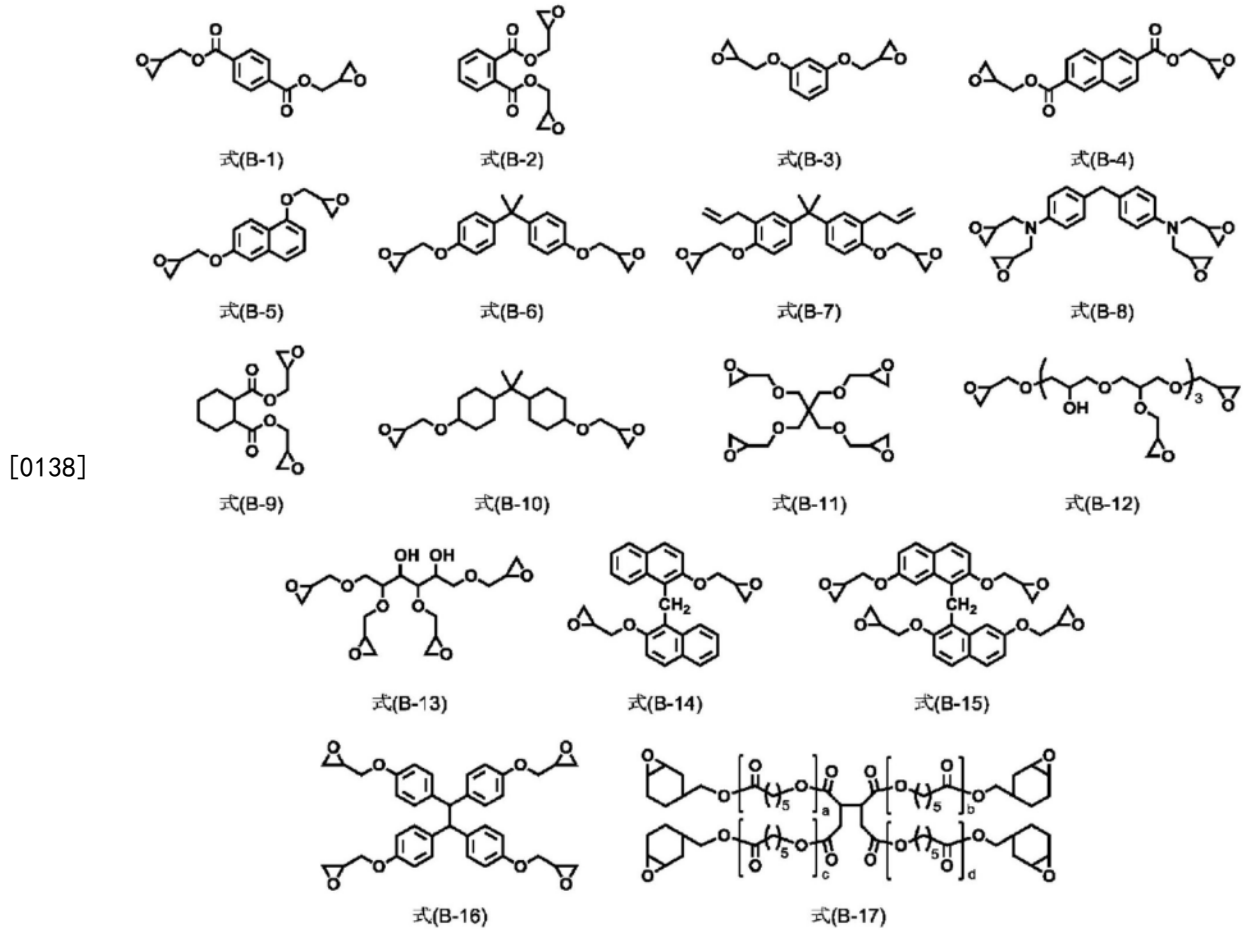
[0133] (具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)的合成法2)

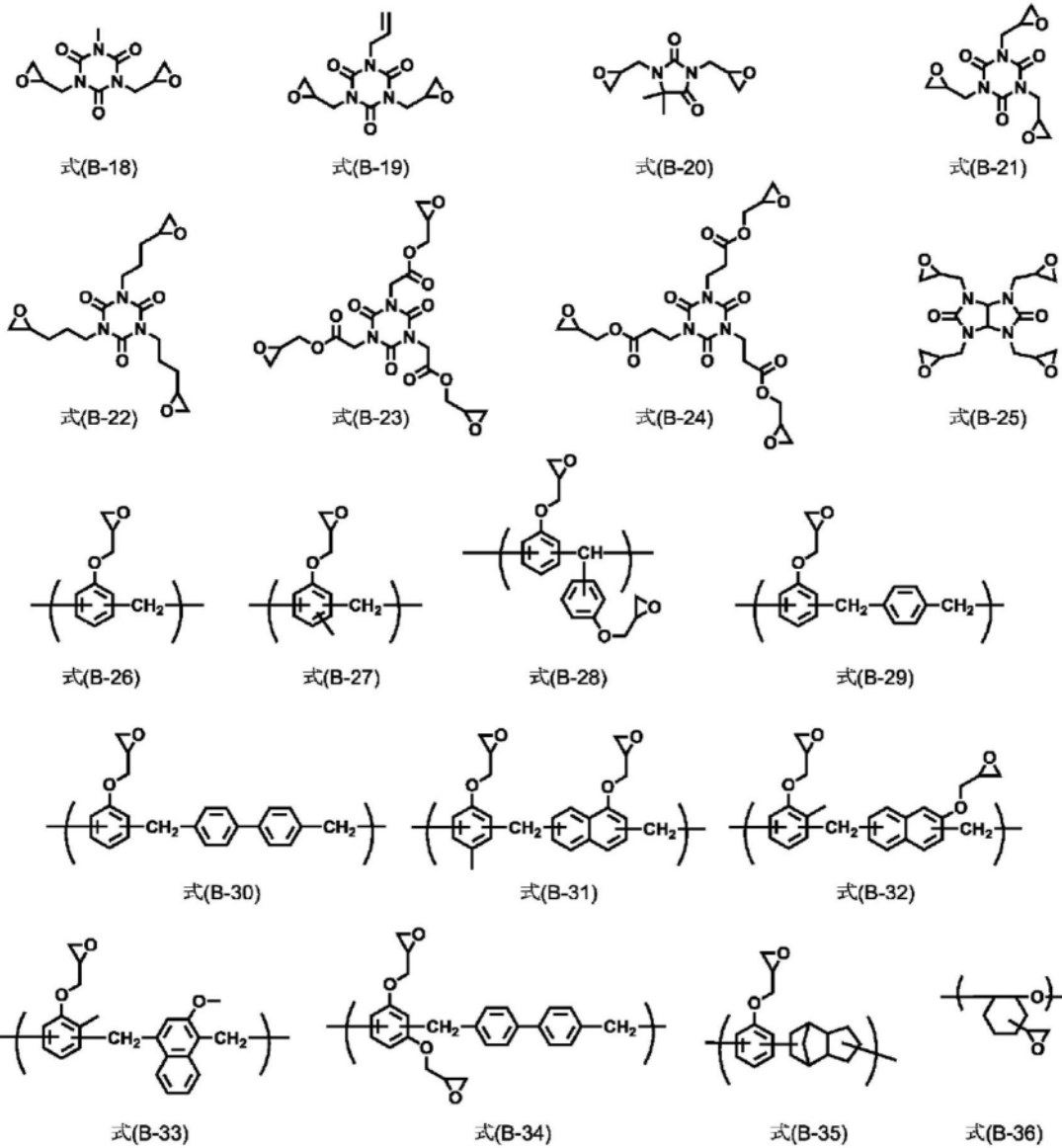
[0134] 包含下述工序:使具有环氧基的化合物前体(PC)或聚合物前体(PP)、与具有羰基的活性质子化合物反应而获得中间体化合物或中间体聚合物的工序;和将该中间体通过例如上述所示的方法进行氰基化(二氰基化)的工序。如果例示具有环氧基的化合物前体(PC)的化合物为杂环化合物的情况下的合成方案则如下所示。

[0135] 具有二氰基苯乙烯基的杂环化合物的合成法2



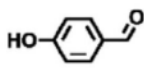
[0137] 作为本申请的具有环氧基的聚合物前体 (PP) 或具有环氧基的化合物前体 (PC), 可以例示例如下述式 (B-1) ~ (B-36), 但不限于于此。



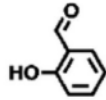


[0140] 在(B-17)中,a、b、c、d分别为0或1,且a+b+c+d=1。

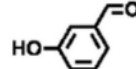
[0141] 作为本申请的具有羰基的活性质子化合物,可以例示如下述式(C-1)~(C-40),但不限定于它们。



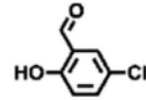
式(C-1)



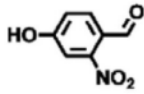
式(C-2)



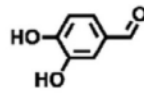
式(C-3)



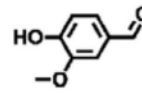
式(C-4)



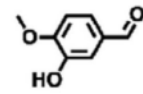
式(C-5)



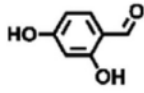
式(C-6)



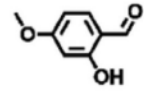
式(C-7)



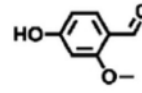
式(C-8)



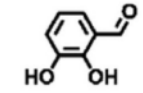
式(C-9)



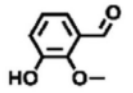
式(C-10)



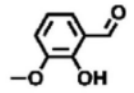
式(C-11)



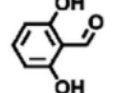
式(C-12)



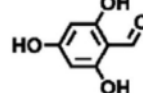
式(C-13)



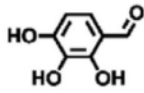
式(C-14)



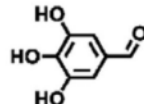
式(C-15)



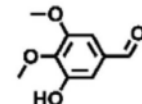
式(C-16)



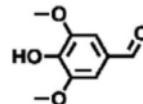
式(C-17)



式(C-18)

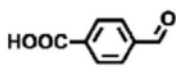


式(C-19)

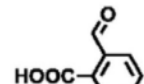


式(C-20)

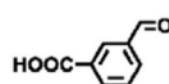
[0142]



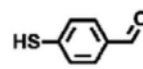
式(C-21)



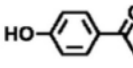
式(C-22)



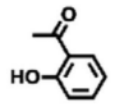
式(C-23)



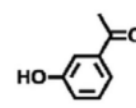
式(C-24)



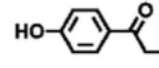
式(C-25)



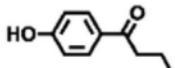
式(C-26)



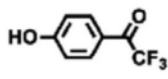
式(C-27)



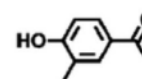
式(C-28)



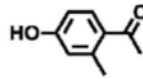
式(C-29)



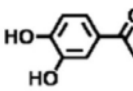
式(C-30)



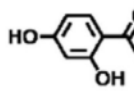
式(C-31)



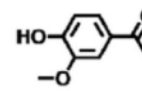
式(C-32)



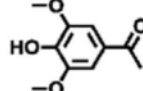
式(C-33)



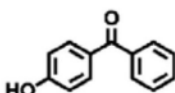
式(C-34)



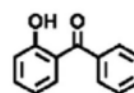
式(C-35)



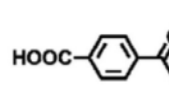
式(C-36)



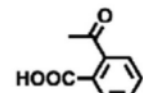
式(C-37)



式(C-38)



式(C-39)



式(C-40)

[0143] 作为可以在上述反应中使用的使环氧基活化的催化剂,可举出例如乙基三苯基溴化磷、四丁基溴化磷那样的季磷盐、苄基三乙基氯化铵那样的季铵盐。其使用量通常相对

于环氧基1当量为0.001~1当量。

[0144] 上述反应即使无溶剂也可以进行,但通常使用溶剂进行。作为溶剂,只要不阻碍反应,全部都可以使用。可举出例如1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、四氢呋喃、二噁烷等醚类。

[0145] 反应温度通常为40°C~200°C。反应时间根据反应温度而进行各种选择,但通常为30分钟~50小时左右。

[0146] 如以上那样操作而获得的化合物的重均分子量Mw通常为200~3,000、或500~2,000。同样地操作而获得的聚合物的重均分子量Mw通常为1,000~20,000、或2,000~10,000。

[0147] [溶剂]

[0148] 作为本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶剂,只要是能够溶解上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)以及其它成分的溶剂,就可以没有特别限制地使用。特别是,本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于是以均匀的溶液状态使用的,因此如果考虑其涂布性能,则推荐并用在光刻工序中一般使用的溶剂。

[0149] 作为那样的溶剂,可以举出例如,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、丙二醇单乙基醚、甲基异丁基甲醇、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、4-甲基-2-戊醇、和 γ -丁内酯等。这些溶剂可以单独使用,或以二种以上的组合使用。

[0150] 优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、环己酮等。特别优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0151] [交联剂]

[0152] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲

衍生的烷基化氨基塑料交联剂。

[0153] 更具体而言,为具有至少2个交联形成取代基的交联剂,为甲氧基甲基化甘脲、丁氧基甲基化甘脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯胍胺、丁氧基甲基化苯胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、或甲氧基甲基化硫脲等化合物。此外,也不包含这些化合物的缩合物。

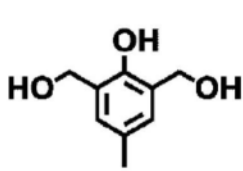
[0154] 优选本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含分子内含有具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的交联形成取代基的交联剂。

[0155] 作为这样的、不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的交联剂,可举出具有下述式(4)的部分结构的化合物、具有下述式(5)的重复单元的聚合物或低聚物。

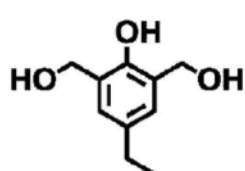


[0157] 上述 R_a 、 R_b 、 R_c 、和 R_d 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。 n_a 、 n_b 、 n_c 和 n_d 各自表示0~3的整数。上述烷基可以使用上述例示。

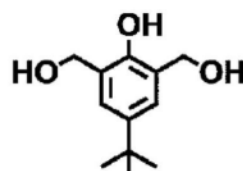
[0158] 式(4)和式(5)的化合物、聚合物、低聚物例示于以下。



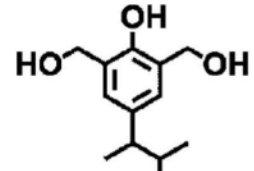
式(D-1)



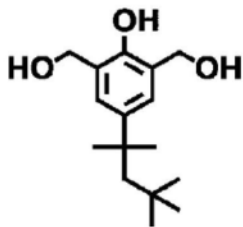
式(D-2)



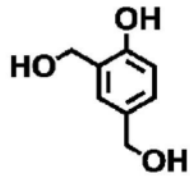
式(D-3)



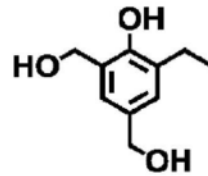
式(D-4)



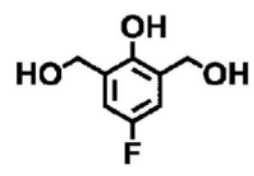
式(D-5)



式(D-6)

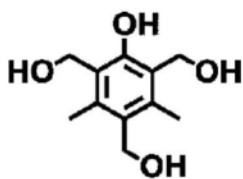


式(D-7)

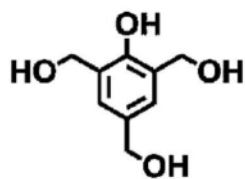


式(D-8)

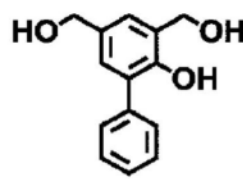
[0159]



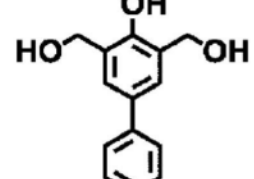
式(D-9)



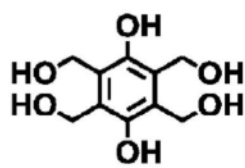
式(D-10)



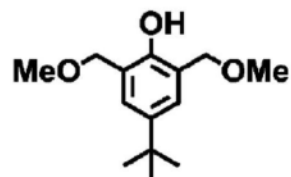
式(D-11)



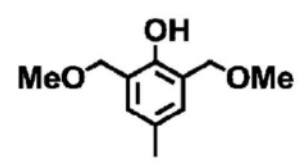
式(D-12)



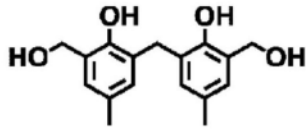
式(D-13)



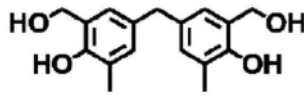
式(D-14)



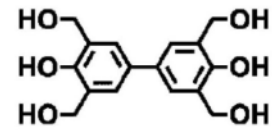
式(D-15)



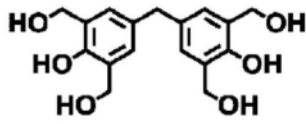
式(D-16)



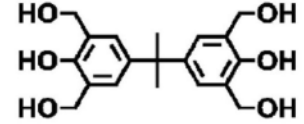
式(D-17)



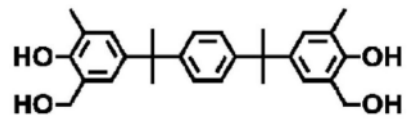
式(D-18)



式(D-19)

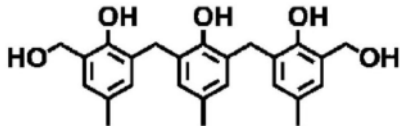


式(D-20)

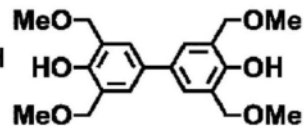


式(D-21)

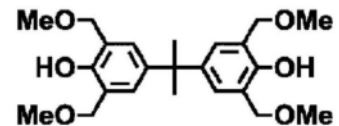
[0160]



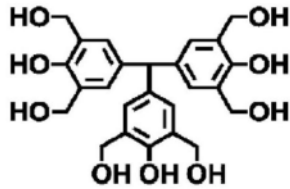
式(D-22)



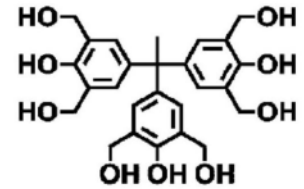
式(D-23)



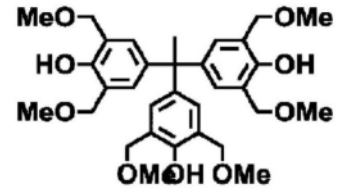
式(D-24)



式(D-25)



式(D-26)



式(D-27)

[0161] [质子酸固化催化剂]

[0162] 因此此外,本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含与上述交联剂一起惯用的质子酸固化催化剂。

[0163] 作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的质子酸固化催化剂,可举出无机酸、磺酸化合物(例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓对甲苯磺酸、4-苯酚磺酸、樟脑磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸)、草酸、马来酸、环拉酸、邻苯二甲酸、水杨酸、5-磺基水杨酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘甲酸和它们的混合物。

[0164] 优选本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含产酸剂。作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的产酸剂,可举出热产酸剂、光产酸剂。

[0165] 作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的热产酸剂,可举出2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯、其它有机磺酸烷基酯等。

[0166] 作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的光产酸剂,可举出鎓盐化合物、磺酰亚胺化合物、和二磺酰重氮甲烷化合物等。

[0167] 优选本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含鎓盐化合物。作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的鎓盐化合物,可举出二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓樟脑磺酸盐和双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐等碘鎓盐化合物、和三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊九氟正丁烷磺酸盐、三苯基铊樟脑磺酸盐和三苯基铊三氟甲烷磺酸盐等铊盐化合物等。

[0168] 优选本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含磺酰亚胺化合物。作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的磺酰亚胺化合物,可举出例如N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)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)萘二甲酰亚胺等。

[0169] 优选本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物也不包含二磺酰重氮甲烷化合物。作为不包含于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的二磺酰重氮甲烷化合物,可举出例如,双(三氟甲基磺酰)重氮甲烷、双(环己基磺酰)重氮甲烷、双(苯基磺酰)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰)重氮甲烷、和甲基磺酰-对甲苯磺酰重氮甲烷等。

[0170] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物在上述具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或上述具有二氰基苯乙烯基的化合物(C)分别为含有环氧基的聚合物前体(PP)或含有环氧基的化合物前体(PC)、与活性质子化合物的反应生成物的情况下,不包含未反应的活性质子化合物(例如具有羧酸的化合物)。在具有存在未反应的活性质子化合物的可能性的情况下,可以通过本身公知的方法而除去。

[0171] [其它成分]

[0172] 为了没有针孔、条纹等的发生,使对表面不均的涂布性进一步提高,在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中可以混配表面活性剂。作为表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烷基醚类、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、エフトップEF301、EF303、EF352(株式会社トーケムプロダクツ制,商品名)、メガファックF171、F173、R-30N、R-40、R-40N、R-40LM(DIC株式会社制,商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム株式会社制,商品名)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社制,商品名)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业株式会社制)等。这些表面活性剂的混配量相对于抗蚀剂下层膜材料的全部固体成分通常为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。这些表面活性剂可以单独使用,此外也可以以二种以上的组合使用。在使用表面活性剂的情况下,作为其比例,相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的固体成分100质量份为0.0001~5质量份、或0.001~1质量份、或0.01~0.5质量份。

[0173] 在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中,可以添加吸光剂、流变调节剂、粘接助剂等。流变调节剂对于使下层膜形成用组合物的流动性提高而言是有效的。粘接助剂对于使半导体基板或抗蚀剂与下层膜的密合性提高而言是有效的。

[0174] 作为吸光剂,可以适合使用例如,“工业用色素の技術と市場(工业用色素的技术与市场)”(CMC出版)、“染料便覧(染料便览)”(有机合成化学协会编)所记载的市售的吸光剂,例如,C.I.分散黄1、3、4、5、7、8、13、23、31、49、50、51、54、60、64、66、68、79、82、88、90、93、102、114和124;C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72和73;C.I.分散红1、5、7、13、

17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199和210；C.I.分散紫43；C.I.分散蓝96；C.I.荧光增白剂112、135和163；C.I.溶剂橙2和45；C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27和49；C.I.颜料绿10；C.I.颜料棕2等。上述吸光剂通常相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分以10质量%以下，优选以5质量%以下的比例混配。

[0175] 流变调节剂主要以使抗蚀剂下层膜形成用组合物的流动性提高，特别是在烘烤工序中，提高抗蚀剂下层膜的膜厚均匀性、提高抗蚀剂下层膜形成用组合物向孔穴内部的填充性的目的而添加。作为具体例，可以举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基异癸基酯等邻苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛酯、己二酸辛基癸基酯等己二酸衍生物、马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调节剂相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于30质量%的比例混配。

[0176] 粘接助剂主要以使基板或抗蚀剂与抗蚀剂下层膜形成用组合物的密合性提高，特别是在显影中使抗蚀剂不剥离的目的而添加。作为具体例，可以举出三甲基氯硅烷、二甲基羟甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基羟甲基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷类、六甲基二硅氮烷、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脲、二甲基三甲基甲硅烷基胺、三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类、羟甲基三氯硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷类、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、尿唑、硫尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等杂环式化合物、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。这些粘接助剂相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于5质量%，优选以小于2质量%的比例混配。

[0177] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物的固体成分通常为0.1~70质量%，优选为0.1~60质量%。固体成分为从抗蚀剂下层膜形成用组合物除去溶剂后的全部成分的含有比例。固体成分中的上述聚合物(P)与上述化合物(C)的合计的比例按照1~100质量%、50~100质量%、80~100质量%的顺序优选。

[0178] 评价抗蚀剂下层膜形成用组合物是否为均匀的溶液状态的尺度之一是观察特定的微型过滤器的通过性，本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物通过孔径0.1 μ m的微型过滤器，呈现均匀的溶液状态。

[0179] 作为上述微型过滤器材质，可举出PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(四氟乙烯/全氟烷基乙氧基醚共聚物)等氟系树脂、PE(聚乙烯)、UPE(超高分子量聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PSF(聚砜)、PES(聚醚砜)、尼龙，但优选为PTFE(聚四氟乙烯)制。

[0180] [基板]

[0181] 在本发明中，在半导体装置的制造所使用的基板中，例如，包含硅晶片基板、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。

[0182] 需要说明的是，最近，在半导体制造工序的三维安装领域中，以由半导体芯片间的配线长度缩短化带来的高速响应性、省电化作为目的而开始应用FOWLP工艺。在制作半导体

芯片间的配线的RDL(再配线)工序中,作为配线构件,使用铜(Cu),随着铜配线微细化,需要应用防反射膜(抗蚀剂下层膜形成用组合物)。本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物也可以适合应用于表面包含铜的基板。

[0183] [抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法]

[0184] 以下,对使用了本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物的抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法进行说明。

[0185] 通过在上述半导体装置的制造所使用的基板(例如,表面包含铜的基板)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物,然后,将溶剂除去来形成抗蚀剂下层膜。

[0186] 作为将溶剂除去的条件,从温度80°C~400°C、时间0.3~60分钟中适当选择。优选为温度150°C~350°C、时间0.5~2分钟。这里,作为所形成的下层膜的膜厚,例如为10~1000nm,或为20~500nm,或为30~400nm,或为50~300nm。

[0187] 需要说明的是,本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,且不包含质子酸固化催化剂,因此所形成的抗蚀剂下层膜为未固化抗蚀剂下层膜。

[0188] 此外,也可以在本发明涉及的有机抗蚀剂下层膜上形成无机抗蚀剂下层膜(硬掩模)。例如,除了W02009/104552A1所记载的将含有硅的抗蚀剂下层膜(无机抗蚀剂下层膜)形成用组合物通过旋转涂布而形成的方法以外,还可以通过CVD法等形成Si系的无机材料膜。

[0189] 接着在该未固化抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜,例如光致抗蚀剂的层。光致抗蚀剂的层的形成可以通过周知的方法,即,光致抗蚀剂组合物溶液向下层膜上的涂布和烘烤(烧成)来进行。作为光致抗蚀剂的膜厚,例如为50~10000nm,或为100~2000nm。

[0190] 作为在未固化抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂,只要对曝光所使用的光感光,就没有特别限定。负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂都可以使用。有:由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌重氮基磺酸酯构成的正型光致抗蚀剂、由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、由通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和碱溶性粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、和由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂等。可举出例如,シプレー社制商品名APEX-E、住友化学工业株式会社制商品名PAR710、和信越化学工业株式会社制商品名SEPR430等。此外,可以举出例如,Proc.SPIE, Vol.3999,330-334(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,357-364(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,365-374(2000)所记载那样的、含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0191] 接下来,通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案。首先,通过规定的掩模进行曝光。曝光使用了近紫外线、远紫外线、或超紫外线(例如,EUV(波长13.5nm))等。具体而言,可以使用i射线(波长365nm)、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。它们之中,优选为i射线(波长365nm)。在曝光后,根据需要也可以进行曝光后加热(post exposure bake)。曝光后加热在从加热温度70°C~150°C、加热时间0.3~10分钟中适当选择的条件下进行。

[0192] 此外,在本发明中作为抗蚀剂,可以代替光致抗蚀剂而使用电子射线光刻用抗蚀剂。作为电子射线抗蚀剂,负型、正型都可以使用。有:由产酸剂和具有通过酸进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂构成的化学放大型抗蚀剂、由碱溶性粘合剂和产酸剂和通过酸进行分解而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物构成的化学放大型抗蚀剂、由产酸剂和具有通过酸进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂和通过酸进行分解而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物构成的化学放大型抗蚀剂、由具有通过电子射线进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂构成的非化学放大型抗蚀剂、由具有通过电子射线被切断而使碱溶解速度变化的部位的粘合剂构成的非化学放大型抗蚀剂等。在使用了这些电子射线抗蚀剂的情况下使照射源为电子射线,也可以与使用了光致抗蚀剂的情况同样地形成抗蚀剂图案。

[0193] 接着,通过显影液进行显影。由此,例如在使用了正型光致抗蚀剂的情况下,被曝光了的的部分的光致抗蚀剂被除去,形成光致抗蚀剂的图案。

[0194] 作为显影液,可以举出氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液作为例子。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。作为显影的条件,从温度5~50℃、时间10~600秒中适当选择。

[0195] 在本发明中可以在基板上成膜了有机下层膜(下层)后,在其上成膜无机下层膜(中间层),进一步在其上被覆光致抗蚀剂(上层)。由此光致抗蚀剂的图案宽度变窄,在为了防止图案倒塌而使光致抗蚀剂薄薄地被覆了的情况下,也能够通过选择适当的蚀刻气体而进行基板的加工。例如,能够以相对于光致抗蚀剂成为充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体而对抗蚀剂下层膜进行加工,此外能够以相对于无机下层膜成为充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体进行基板的加工,进一步可以以相对于有机下层膜成为充分快的蚀刻速度的氧系气体作为蚀刻气体进行基板的加工。

[0196] 进而,以这样操作而形成的光致抗蚀剂的图案作为保护膜进行无机下层膜的除去,接着以由被图案化了的光致抗蚀剂和无机下层膜构成的膜作为保护膜,进行有机下层膜的除去。最后,以被图案化了的无机下层膜和有机下层膜作为保护膜,进行半导体基板的加工。

[0197] 首先,将除去了光致抗蚀剂的部分的无机下层膜通过干蚀刻而除去,使半导体基板露出。在无机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、氩气、氧气、氮气、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。在无机下层膜的干蚀刻中优选使用卤素系气体,更优选采用氟系气体。作为氟系气体,可举出例如,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。

[0198] 然后,以由被图案化了的光致抗蚀剂和无机下层膜构成的膜作为保护膜而进行有机下层膜的除去。

[0199] 大量包含硅原子的无机下层膜由于不易通过采用氧系气体的干蚀刻被除去,因此有机下层膜的除去经常通过采用氧系气体的干蚀刻进行。

[0200] 最后,进行半导体基板的加工。半导体基板的加工优选通过采用氟系气体的干蚀刻进行。

[0201] 作为氟系气体,可举出例如,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。

[0202] 此外,可以在未固化抗蚀剂下层膜的上层,在光致抗蚀剂的形成前形成有机系的防反射膜。作为这里所使用的防反射膜组合物,没有特别限制,可以从迄今为止在光刻工艺中惯用的防反射膜组合物中任意选择而使用,此外,可以通过惯用的方法,例如,采用旋涂器、涂布机的涂布和烧成来进行防反射膜的形成。

[0203] 由抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的未固化抗蚀剂下层膜,此外,有时根据在光刻工艺中使用的光的波长而具有对该光的吸收。于是,在那样的情况下,可以作为具有防止来自基板的反射光的效果的防反射膜起作用。进一步,由本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的下层膜也能够作为硬掩模起作用。本发明的下层膜也能够作为用于防止基板与光致抗蚀剂的相互作用的层、具有防止光致抗蚀剂所使用的材料或在对光致抗蚀剂曝光时生成的物质对基板的不良作用的功能的层、具有防止在加热烧成时从基板生成的物质向上层光致抗蚀剂扩散的功能的层、和用于使由半导体基板电介质层引起的光致抗蚀剂层的中毒效果减少的阻挡层等而使用。

[0204] 另一方面,也研究了以工艺工序的简化、基板破坏减少、成本减少为目的,代替干蚀刻除去,采用使用了药液的湿蚀刻除去的方法。然而,由以往的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜原来为了抑制在抗蚀剂涂布时与抗蚀剂的混合,需要为具有溶剂耐性的固化膜。此外,在抗蚀剂图案形成时,为了将抗蚀剂析像而需要使用显影液,对该显影液也具有耐性成为必不可少的。因此,固化膜在抗蚀剂溶剂、显影液中为不溶性而仅在湿蚀刻液中具有可溶性在现有技术中是困难的。然而,根据本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物,可以提供这样的可溶于湿蚀刻液的抗蚀剂下层膜。

[0205] 作为湿蚀刻液,例如,优选包含有机溶剂,也可以包含酸性化合物或碱性化合物。作为有机溶剂,可举出二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、二甘醇二甲基醚等。作为酸性化合物,可举出无机酸或有机酸,作为无机酸,可举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等,作为有机酸,可举出对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、水杨酸、5-磺基水杨酸、4-苯酚磺酸、樟脑磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、乙酸、丙酸、三氟乙酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘甲酸等。此外,作为碱性化合物,可举出无机碱或有机碱,作为无机碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵、乙醇胺、丙基胺、二乙基氨基乙醇、乙二胺等胺。进一步,上述湿蚀刻液可以仅使用一种有机溶剂,或可以组合使用二种以上。此外,可以仅使用一种酸性化合物或碱性化合物,或可以组合使用二种以上。酸性化合物或碱性化合物的混配量相对于湿蚀刻液为0.01~20重量%,优选为0.1~5重量%,特别优选为0.2~1重量%。此外,作为湿蚀刻液,优选为包含碱性化合物的有机溶剂,特别优选为包含二甲亚砜和氢氧化四甲基铵的混合液。

[0206] 需要说明的是,最近,在半导体制造工序的三维安装领域中,开始应用FOWLP(扇外型晶圆级封装,Fan-Out Wafer Level Package)工艺,在形成铜配线的RDL(再配线)工序中,可以应用抗蚀剂下层膜。

[0207] 在代表性的RDL工序中,以下进行说明,但不仅限于此。首先,通过在半导体芯片上使感光性绝缘膜成膜后,通过光照射(曝光)和显影进行图案形成,从而使半导体芯片电极

部开口。接着,将用于通过镀敷工序而形成成为配线构件的铜配线的铜的籽晶层通过溅射而成膜。进一步,在依次成膜了抗蚀剂下层膜和光致抗蚀剂层后,进行光照射和显影,进行抗蚀剂的图案形成。不要的抗蚀剂下层膜通过干蚀刻被除去,在露出的抗蚀剂图案间的铜籽晶层上进行电解镀铜,形成成为第一配线层的铜配线。进一步,将不要的抗蚀剂和抗蚀剂下层膜和铜籽晶层通过干蚀刻或湿蚀刻或这两者而除去。进一步,在将形成的铜配线层再次用绝缘膜被覆后,按照铜籽晶层、抗蚀剂下层膜、抗蚀剂的顺序成膜,进行抗蚀剂图案形成、抗蚀剂下层膜除去、镀铜,从而形成第二铜配线层。重复该工序,使目标的铜配线形成后,使电极取出用的凸块形成。

[0208] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于能够将抗蚀剂下层膜通过湿蚀刻而除去,因此从工艺工序的简化、对加工基板的破坏减少的观点考虑,可以特别适合用作这样的RDL工序中的抗蚀剂下层膜。

[0209] 实施例

[0210] 接下来举出实施例具体地说明本发明的内容,但本发明不限于此。

[0211] 显示在下述合成例中获得的聚合物的重均分子量的测定所使用的装置等。

[0212] 装置:東ソー株式会社制HLC-8320GPC

[0213] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工株式会社)

[0214] 柱温度:40°C

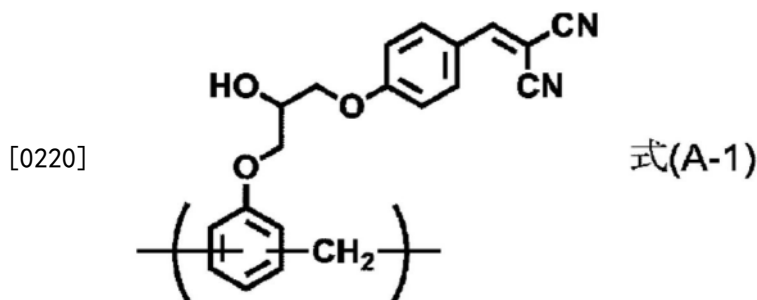
[0215] 流量:0.35mL/分钟

[0216] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0217] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

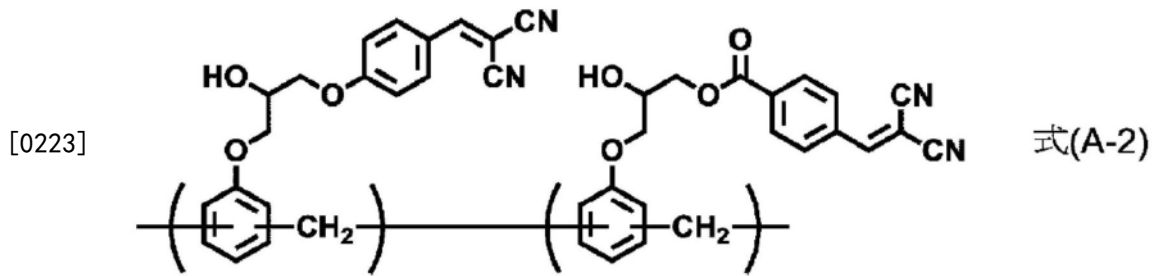
[0218] <合成例1>

[0219] 将苯酚酚醛清漆型环氧树脂(制品名:DEN,ダウ・ケミカル社制,环氧官能度:5.55eq./kg)15.00g、4-羟基苯甲醛10.17g、四丁基溴化磷1.41g、丙二醇单甲基醚39.87g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流24小时。接着,将使丙二腈5.50g用丙二醇单甲基醚34.99g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流4小时。所得的反应生成物相当于式(A-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2100。



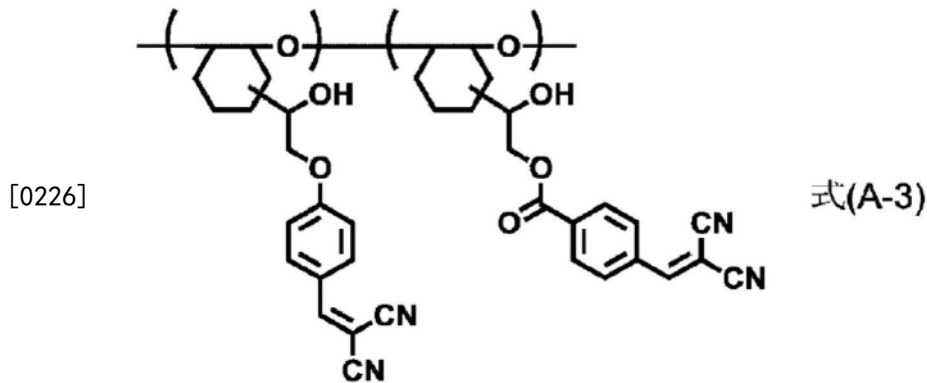
[0221] <合成例2>

[0222] 将苯酚酚醛清漆型环氧树脂(制品名:DEN,ダウ・ケミカル社制,环氧官能度:5.55eq./kg)12.00g、4-羟基苯甲醛4.07g、对醛基苯甲酸5.00g、四丁基溴化磷1.13g、丙二醇单甲基醚33.30g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流23小时。接着,将使丙二腈4.40g用丙二醇单甲基醚28.77g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流4小时。所得的反应生成物相当于式(A-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2400。



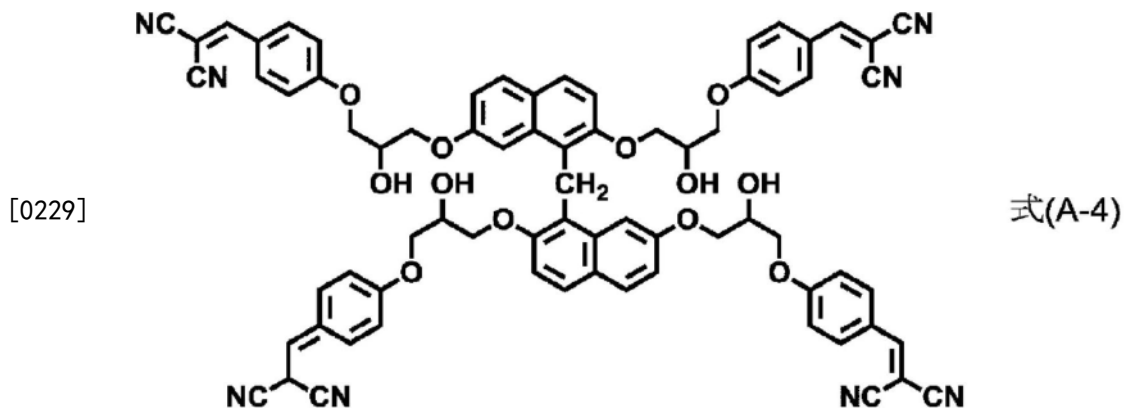
[0224] <合成例3>

[0225] 将环己烷型环氧树脂(制品名:EHPE3150,ダイセル株式会社制,环氧官能度:5.99eq./kg)12.00g、4-羟基苯甲醛4.39g、对醛基苯甲酸5.40g、四丁基溴化磷1.22g、丙二醇单甲基醚34.50g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流23小时。进一步,将使丙二腈4.75g用丙二醇单甲基醚30.25g溶解了的溶液加入到体系内,接着加热回流4小时。所得的反应生成物相当于式(A-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为5400。



[0227] <合成例4>

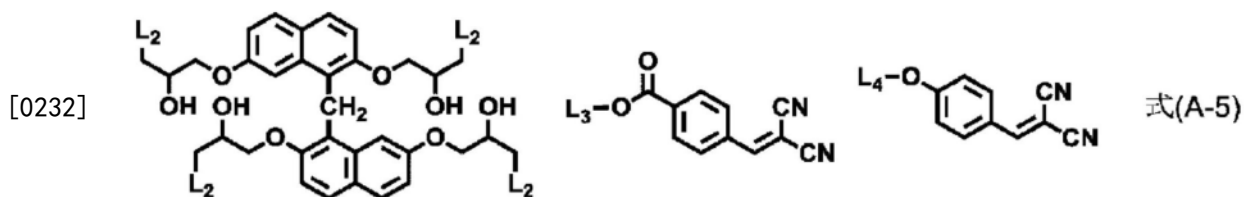
[0228] 将萘型环氧树脂(制品名:EPICLON HP-4710,DIC株式会社制,环氧官能度:5.81eq./kg)9.00g、4-羟基苯甲醛6.39g、四丁基溴化磷0.89g、丙二醇单甲基醚24.42g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流24小时。接着,将使丙二腈3.46g用丙二醇单甲基醚21.63g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流6小时。所得的反应生成物相当于式(A-4),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1700。



[0230] <合成例5>

[0231] 将萘型环氧树脂(制品名:EPICLON HP-4710,DIC株式会社制,环氧官能度:5.81eq./kg)13.00g、4-羟基苯甲醛4.62g、对醛基苯甲酸5.67g、四丁基溴化磷1.28g、丙二

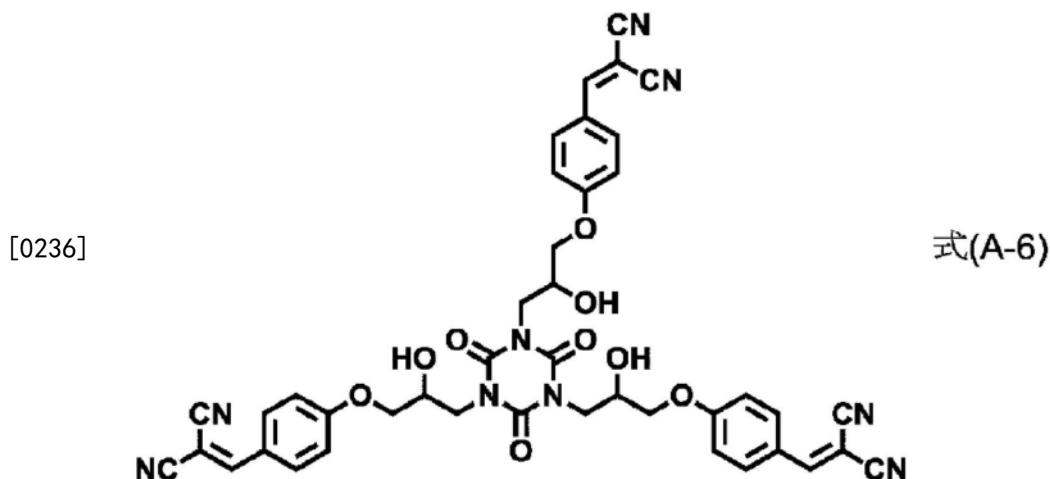
醇单甲基醚36.86g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流23小时。接着,将使丙二腈4.99g用丙二醇单甲基醚32.13g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流4小时。所得的反应生成物相当于式(A-5),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1900。



[0233] (L₂表示与L₃和L₄的键合部分)

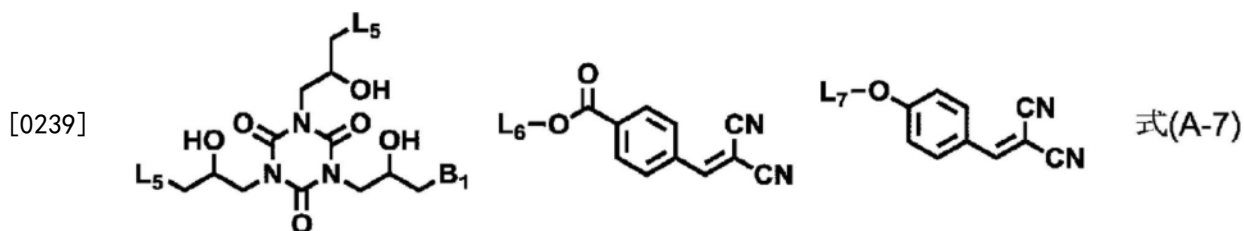
[0234] <合成例6>

[0235] 将三嗪型环氧化合物(制品名:TEPIC,日产化学株式会社制,环氧官能度:10.03eq./kg)10.00g、4-羟基苯甲醛12.25g、四丁基溴化磷0.85g、丙二醇单甲基醚53.90g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流23小时。接着,将使丙二腈6.63g用丙二醇单甲基醚15.46g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流5小时。所得的反应生成物相当于式(A-6),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为800。



[0237] <合成例7>

[0238] 将三嗪型环氧化合物(制品名:TEPIC,日产化学株式会社制,环氧官能度:10.03eq./kg)9.00g、4-羟基苯甲醛5.51g、对醛基苯甲酸6.78g、四丁基溴化磷1.53g、丙二醇单甲基醚34.23g加入到反应烧瓶中,在氮气气氛下,加热回流23小时。接着,将使丙二腈5.96g用丙二醇单甲基醚32.93g溶解了的溶液加入到体系内,进一步加热回流4小时。所得的反应生成物相当于式(A-7),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为900。



[0240] (L₅表示与L₆和L₇的键合部分)

[0241] <实施例1>

[0242] 在相当于上述式(A-2)的反应生成物的溶液(固体成分为22.7重量%)9.26g中,加入丙二醇单甲基醚1.21g、丙二醇单甲基醚乙酸酯19.53g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0243] <实施例2>

[0244] 在相当于上述式(A-3)的反应生成物的溶液(固体成分为22.3重量%)9.40g中,加入丙二醇单甲基醚12.23g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0245] <实施例3>

[0246] 在相当于上述式(A-4)的反应生成物的溶液(固体成分为29.4重量%)7.14g中,加入丙二醇单甲基醚14.49g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0247] <实施例4>

[0248] 在相当于上述式(A-5)的反应生成物的溶液(固体成分为23.4重量%)8.97g中,加入丙二醇单甲基醚12.66g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0249] <实施例5>

[0250] 在相当于上述式(A-6)的反应生成物的溶液(固体成分为25.8重量%)8.14g中,加入丙二醇单甲基醚13.49g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0251] <实施例6>

[0252] 在相当于上述式(A-7)的反应生成物的溶液(固体成分为23.9重量%)8.77g中,加入丙二醇单甲基醚12.86g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0253] <比较例1>

[0254] 在相当于上述式(A-1)的反应生成物的溶液(固体成分为22.9重量%)7.58g中,加入作为交联剂的四甲氧基甲基甘脲0.35g、作为交联催化剂的吡啶 H^+ -对甲苯磺酸盐0.02g、丙二醇单甲基醚13.69g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0255] <比较例2>

[0256] 在相当于上述式(A-2)的反应生成物的溶液(固体成分为22.7重量%)7.98g中,加入作为交联剂的四甲氧基甲基甘脲0.27g、作为交联催化剂的吡啶 H^+ -对甲苯磺酸盐0.02g、丙二醇单甲基醚13.36g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0257] <比较例3>

[0258] 在相当于上述式(A-3)的反应生成物的溶液(固体成分为22.3重量%)8.12g中,加入作为交联剂的四甲氧基甲基甘脲0.27g、作为交联催化剂的吡啶 H^+ -对甲苯磺酸盐0.02g、丙二醇单甲基醚13.22g、丙二醇单甲基醚乙酸酯8.37g,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0259] (光学常数的评价)

[0260] 作为光学常数的测定,将实施例1~实施例6中调制的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物以成为膜厚50nm左右的方式,利用旋转涂布机涂布在硅晶片上,在电热板上进行了200°C、90秒加热。将所得的抗蚀剂下层膜使用光谱椭偏仪(VUV-VASE, J.A.Woolam制),测定了波长193nm(ArF准分子激光波长)、248nm(KrF准分子激光波长)和365nm(i射线波长)下的n值(折射率)和k值(衰减系数)。将其结果示于表1中。

[0261] [表1]

[0262] 表1

实施例	n / k (193 nm)	n / k (248 nm)	n / k (365 nm)
实施例1	1.56 / 0.62	1.76 / 0.09	1.77 / 0.11
实施例2	1.67 / 0.19	1.61 / 0.13	1.74 / 0.20
实施例3	1.61 / 0.31	1.86 / 0.46	1.87 / 0.37
实施例4	1.56 / 0.33	1.86 / 0.43	1.83 / 0.13
实施例5	1.81 / 0.41	1.63 / 0.18	1.92 / 0.51
实施例6	1.75 / 0.45	1.60 / 0.11	1.84 / 0.22

[0264] 根据上述结果,在实施例1~6中在193nm、248nm和365nm具有适度的n值和k值,因此由通过实施例1~6获得的抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的涂布膜在使用了ArF准分子激光、KrF准分子激光、i射线等放射线的光刻工序中,具有可以抑制成为不期望的抗蚀剂图案的主要原因的从基底基板的反射(驻波)的防反射功能,因此作为抗蚀剂下层膜是有用的。

[0265] [对抗蚀剂溶剂的剥离性试验]

[0266] 作为对抗蚀剂溶剂(有机溶剂)的除去性评价,将实施例1~实施例6中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在100nm膜厚的铜基板上,进行200°C、90秒加热,从而以成为膜厚170nm的方式成膜了抗蚀剂下层膜。接下来,将涂布了上述抗蚀剂下层膜组合物的铜基板在作为一般的抗蚀剂溶剂的丙二醇单甲基醚(PGME)或丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)中在室温下浸渍1分钟,通过目视观察了浸渍后的涂布膜的除去性。将其结果示于表2中。需要说明的是,在涂布膜被除去了的情况下,判断为不具有对抗蚀剂溶剂(有机溶剂)的耐性,在未被除去的情况下判断为具有耐性。

[0267] [表2]

[0268] 表2

	实施例	对抗蚀剂溶剂的涂布膜的除去性	
		PGME	PGMEA
[0269]	实施例 1	未剥离	未剥离
	实施例 2	未剥离	未剥离
	实施例 3	未剥离	未剥离
	实施例 4	未剥离	未剥离
	实施例 5	未剥离	未剥离
	实施例 6	未剥离	未剥离

[0270] 根据上述结果,对于实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物,铜基板上的涂布膜未被PGME和PGMEA除去(剥离),因此可以说对这些有机溶剂(抗蚀剂溶剂)具有良好的药液耐性。即,由实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物获得的涂布膜由于不会发生因为抗蚀剂溶剂而不期望的剥离现象,因此作为抗蚀剂下层膜是有用的。

[0271] [对抗蚀剂显影液的除去性试验]

[0272] 作为在抗蚀剂显影液(碱水溶液)中的除去性评价,将实施例1~实施例6中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在100nm膜厚的铜基板上,进行200°C、90秒加热,从而以成为膜厚170nm的方式成膜了抗蚀剂下层膜。接下来,将涂布了上述抗蚀剂下层膜组合物的铜基板在作为碱水溶液的2.38重量%氢氧化四甲基铵(四甲基氢氧化铵:TMAH)水溶液(制品名:NMD-3,东京应化工业株式会社制)中在室温下浸渍1分钟,通过目视观察了浸渍后的涂布膜的除去性。将其结果示于表3中。需要说明的是,在涂布膜被除去了的情况下,判断为不具有对抗蚀剂显影液(碱水溶液)的耐性,在未被除去的情况下判断为具有耐性。

[0273] [表3]

[0274] 表3

	实施例	对抗蚀剂显影液的涂布膜的除去性
		(2.38 重量% TMAH 水溶液)
[0275]	实施例 1	未剥离
	实施例 2	未剥离
	实施例 3	未剥离
	实施例 4	未剥离
	实施例 5	未剥离
	实施例 6	未剥离

[0276] 根据上述结果,对于实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物,铜基板上的涂布

膜相对于TMAH水溶液未被除去(剥离),因此可以说对抗蚀剂显影液(碱水溶液)具有良好的药液耐性。即,由实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物获得的涂布膜由于可以抑制因为抗蚀剂显影液而不期望的剥离现象,因此作为需要用碱水溶液的显影工序的抗蚀剂下层膜是有用的。

[0277] [在湿蚀刻药液中的除去性试验]

[0278] 作为在湿蚀刻药液(碱性有机溶剂)中的除去性评价,将实施例1~实施例6和比较例1和比较例3中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在100nm膜厚的铜基板上,进行200°C、90秒加热,从而以成为膜厚170nm的方式成膜了抗蚀剂下层膜。接下来,将涂布了上述抗蚀剂下层膜组合物的铜基板在作为碱性有机溶剂的0.5重量%氢氧化四甲基铵(TMAH)的二甲亚砷溶液中在50°C下浸渍5分钟,通过目视观察了浸渍后的涂布膜的除去性。将其结果示于表4中。需要说明的是,在涂布膜被除去的情况下,判断为对碱性有机溶剂具有良好的除去性(剥离性),在未被除去的情况下判断为不具有良好的除去性(剥离性)。

[0279] [表4]

[0280] 表4

实施例	对湿蚀刻药液的涂布膜的除去性 (0.5重量% TMAH 的二甲亚砷溶液)
实施例 1	全部剥离
实施例 2	全部剥离
实施例 3	全部剥离
实施例 4	全部剥离
实施例 5	全部剥离
实施例 6	全部剥离
比较例 1	未剥离
比较例 3	一部分剥离

[0282] 根据上述结果,实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物与比较例1和比较例3的抗蚀剂下层膜组合物相比,铜基板上的涂布膜对湿蚀刻药液(碱性有机溶剂)获得了充分的除去性。即,由实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物获得的涂布膜对湿蚀刻药液可以显示良好的除去性(剥离性),因此在将抗蚀剂下层膜用湿蚀刻药液除去的半导体制造工序中是有用的。

[0283] [在湿蚀刻药液中的溶解性试验]

[0284] 作为在湿蚀刻药液(碱性有机溶剂)中的溶解性评价,将实施例1~实施例6和比较例1~比较例3中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在硅晶片基板上,进行200°C、90秒加热,从而以成为膜厚170nm的方式成膜了抗蚀剂下层膜。接下来,将被成膜了的上述抗蚀剂下层膜从基板剥离,将所得的涂布膜在作为碱性有机溶剂的0.5重量%氢氧化四甲基铵

(TMAH)的二甲亚砷溶液中在50℃下浸渍5分钟,通过目视观察了浸渍后的涂布膜的溶解性。将其结果示于表5中。需要说明的是,在涂布膜溶解了的情况下,判断为对湿蚀刻药液具有良好的溶解性,在未溶解的情况下(不溶)判断为不具有良好的溶解性。

[0285] [表5]

[0286] 表5

实施例	对湿蚀刻药液的涂布膜的溶解性 (0.5重量% TMAH的二甲亚砷溶液)
实施例 1	溶解
实施例 2	溶解
实施例 3	溶解
[0287] 实施例 4	溶解
实施例 5	溶解
实施例 6	溶解
比较例 1	不溶
比较例 2	不溶
比较例 3	不溶

[0288] 根据上述结果,实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物与比较例1~比较例3的抗蚀剂下层膜组合物相比,涂布膜对湿蚀刻药液(碱性有机溶剂)获得了充分的溶解性。即,由实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物获得的涂布膜对湿蚀刻药液显示良好的溶解性,因此在将抗蚀剂下层膜用湿蚀刻药液除去的半导体制造工序中是有用的。特别是,由实施例1~实施例6的抗蚀剂下层膜组合物获得的涂布膜不仅可以用湿蚀刻药液除去,而且也显示充分的溶解性,因此能够防止由成为异物(缺陷)的被除去了的膜(剥离膜)在药液中不均匀地分散而发生的不期望的药液的污染,因此作为抗蚀剂下层膜是更有用的。

[0289] 产业可利用性

[0290] 根据本发明,可以提供主要对作为有机溶剂的抗蚀剂溶剂、作为碱水溶液的抗蚀剂显影液显示良好的耐性,同时仅对湿蚀刻药液显示除去性、且优选显示溶解性的抗蚀剂下层膜。