



(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 I610979 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：103109460

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl.：

*C08L29/12 (2006.01)**C08L45/00 (2006.01)**C08F32/08 (2006.01)**C08F16/36 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**G03F1/22 (2012.01)**G03F7/38 (2006.01)**G03F7/30 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2013/03/15 日本

2013-053401

(71)申請人：A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：王曉偉 WANG, XIAOWEI (CN)；岡安哲雄 OKAYASU, TETSUO (JP)；帕洛斯基
喬治 PAWLOWSKI, GEORG (DE)；絹田貴史 KINUTA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201003146A

JP 2008-513821A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

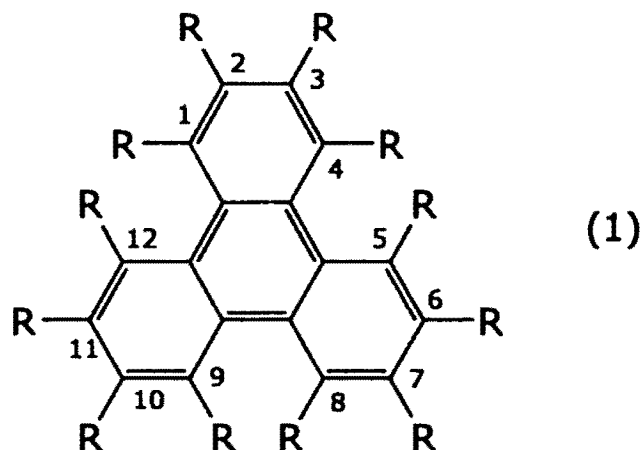
圖案形成方法

(57)摘要

本發明提供一種上層膜形成用組成物及使用其之光阻圖案形成方法，該上層膜形成用組成物係於使用極紫外線曝光之圖案形成方法中，能形成粗糙度或圖案形狀優良的圖案。

一種上層膜形成用組成物，其特徵為由含有具有親水性基之聯伸三苯衍生物與溶劑而成；及藉由將該組成物塗布於光阻表面並曝光顯影而形成圖案之方法。該組成物亦能進一步含有聚合物。

特徵化學式：



曝光用光阻係作成也能利用於藉極紫外線而曝光的光刻。然而現實上，現狀大多尚留有期望改良解析度、感度、或粗糙度等之點。

【0004】另一方面，於曝光裝置中也仍留有光源或光罩之問題，成為採用極紫外線之光刻法實用化落後的理由。極紫外線光源之中所含之長波長光，尤其深紫外線光，例如波長為 193 nm 或 248 nm 之光被視為引起光阻圖案形狀惡化之重要原因。如上所述，將 KrF 雷射用、或 ArF 雷射用光阻組成物用於採用極紫外線的光刻法之情形，該等光阻對於波長較極紫外線更長的深紫外線亦顯示高感度是理所當然的。

【0005】於從曝光光源所放射的極紫外線中，一般為含有更長波長的光，例如深紫外線者。因此，藉由使用極紫外線之光刻法而使圖案形成之情形下，期望如此之深紫外線含量為少的光源。為了從來自曝光裝置所照射的光去除深紫外線，而調整極紫外線之產生方法，例如進行調整光學系統。然而，於習知曝光光源中，完全去除深紫外線為困難，於習知曝光裝置中，無法將極紫外線中所含之深紫外線含量抑制至 3% 以下。如此一來，極紫外線中所含之深紫外線係引起光阻圖案之粗糙度惡化或圖案形狀惡化之原因，期望如此課題之改良手段。

【0006】又，一般使用極紫外線的曝光係在高真空條件下進行。因此，於光刻法中進行曝光時，在光阻膜中所含之感光性材料、光酸產生劑等之組成物的各成分、或藉光反應所形成的低分子量化合物等大多成為氣體而

揮發。如此之氣體被稱為排氣(outgas)，會污染曝光裝置中之鏡等之光學系統或光罩等，其結果，曝光精確度會劣化。因此，也期望抑制從光阻揮發的氣體。

【0007】針對如此之課題，已開發一種形成上層膜之方法，該上層膜係在光阻膜之上側，抑制氣體從光阻膜排出，或是極紫外線將會穿透而吸收深紫外光(專利文獻 1 及 2)。另外，也有人針對能用於如此上層膜之吸收深紫外線的聚合物進行研究(專利文獻 3)。亦即，爲了提高上層膜之深紫外線吸收效果，已使用具有苯、萘或蒽骨架之聚合物。而且，爲了更提高深紫外線的吸收，已針對聚合物種類之探索、或聚合物之組合進行研究。

先前技術文獻

專利文獻

【0008】

專利文獻 1 日本特開 2004-348133 號公報

專利文獻 2 美國專利公開第 2012/21555 號公報

專利文獻 3 國際公開第 2012/053302 號專利說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】然而，針對迄今所提案之上層膜，期望深紫外線吸收效果更大的上層膜。

[解決問題之手段]

【0010】藉本發明所得之上層膜形成用組成物，其特徵係由含有具有親水性基之聯伸三苯衍生物與溶劑而成。

【0011】又，藉本發明所得之圖案形成方法，其特徵係由含有下列步驟而成：將光阻組成物塗布於基板上而使光阻膜形成，將該上層膜形成用組成物塗布於該光阻膜上，藉由加熱而使其硬化，採用極紫外線曝光，利用鹼水溶液顯影。

[發明之效果]

【0012】若根據本發明，於藉由使用極紫外線之光刻法而使圖案形成時，不會使深紫外線之影響減低而引起光阻圖案之粗糙度惡化、或圖案形狀之惡化，又能形成可抑制曝光時來自光阻之氣體揮發的上層膜。該上層膜係深紫外線之吸收率高、能達成 85% 以上之深紫外線吸收率者。又，若根據本發明之圖案形成方法，不會因為從光阻所產生的氣體而污染曝光裝置內，能精確度佳地製造微細圖案。進一步使用藉本發明所得之上層膜形成用組成物之情形下，於顯影後，殘留物附著於光阻圖案表面為少，從該觀點，能獲得優越的圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0013】以下，針對本發明之實施形態而詳加說明。

【0014】藉本發明所得之上層膜形成用組成物係用以形成在光阻膜上側所形成的上層膜。該組成物係由含有聯伸三苯衍生物而成，能形成吸收波長 170 至 300 nm 之光、主要吸收 193 nm 與 248 nm(以下，稱為深紫外光)之上層膜。

【0015】聯伸三苯係具有 4 個芳香族環縮合而成的結構之化合物，對於深紫外光，尤其波長 248 nm 之光具有非常強的吸收者。對於如此深紫外光的光吸收係源自聯伸三苯骨架者，聯伸三苯之各種衍生物也顯示同樣的光吸收。

【0016】如此之物中，無取代基且僅由碳與氫構成之聯伸三苯化合物對鹼溶液之溶解性非常的低。因此用於上層膜形成用組成物之情形，藉顯影處理而從光阻表面溶解去除為困難。又，因為極性低且幾乎對膜面無親和性或分子彼此之相互作用，使被覆光阻表面之膜形成亦為困難。因而，直接將聯伸三苯應用於上層膜形成用組成物上而應解決的問題多。於本發明中，藉由使用聯伸三苯衍生物而解決該問題。

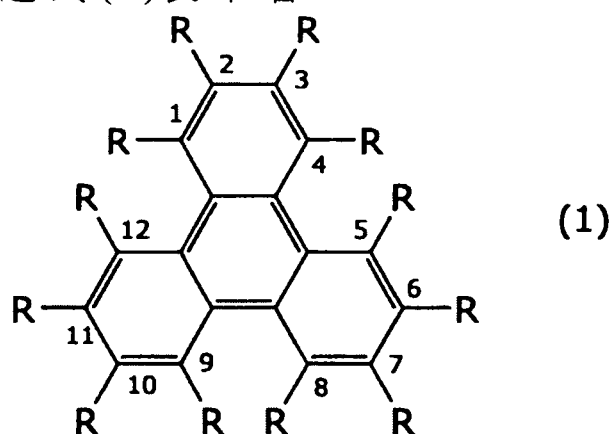
【0017】亦即，藉由使用將其他取代基導入至聯伸三苯而成之聯伸三苯衍生物，而提高對鹼水溶液的溶解性，使顯影時之去除變容易，進一步藉由提高與光阻表面之親和性或分子彼此之相互作用而成功地改良上層膜之成膜性或被覆性。

【0018】作為如此之取代基，較佳為親水性基。具體而言，較佳為羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、與聚環氧烷基。作為羥基係包含苯酚性羥基者。因該等之取代基而改良聯伸三苯衍生物之親水性，也同時改良對鹼水溶液之溶解性或成膜性。相對於 1 個聯伸三苯骨架，一般而言，該等之取代基必須為 3 個以上，取代基越多，越具有明確顯現本發明效果之傾向，

在光阻圖案之形成過程所用之鹼顯影液，例如用以充分確保對於 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液的溶解性，取代基較佳為 4 個以上。還有，從作為上層膜的被覆膜形成性等之觀點，每 1 個聯伸三苯骨架最佳為 6 個。如此之聯伸三苯衍生物係習知並市售的各種聯伸三苯衍生物。

【0019】還有，該等親水性基並無直接鍵結於聯伸三苯骨架之必要。亦可使烴基等之鍵聯基介於中間而鍵結於聯伸三苯骨架。此情形下，例如鍵聯基為親水性聚合物主鏈，亦可為如聯伸三苯骨架鍵結於其側鏈者。

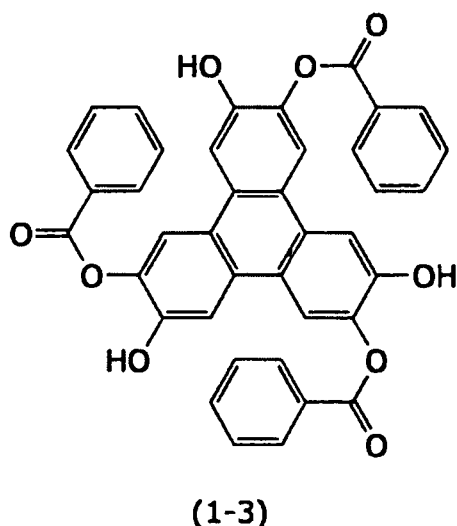
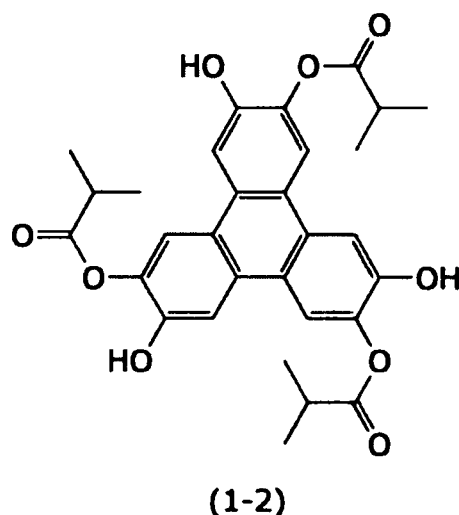
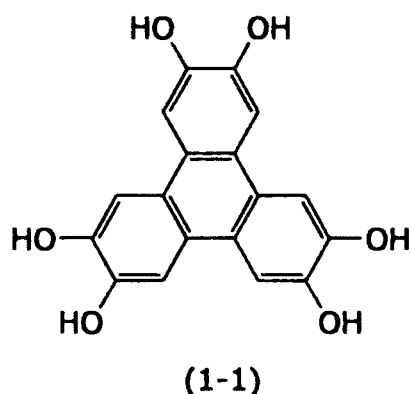
【0020】作為本發明所用之較佳的聯伸三苯衍生物，可舉出以下列通式(1)表示者：



(式中，R 係氫或親水性基，在全部的 R 之中，至少 3 個以上為親水性基)。

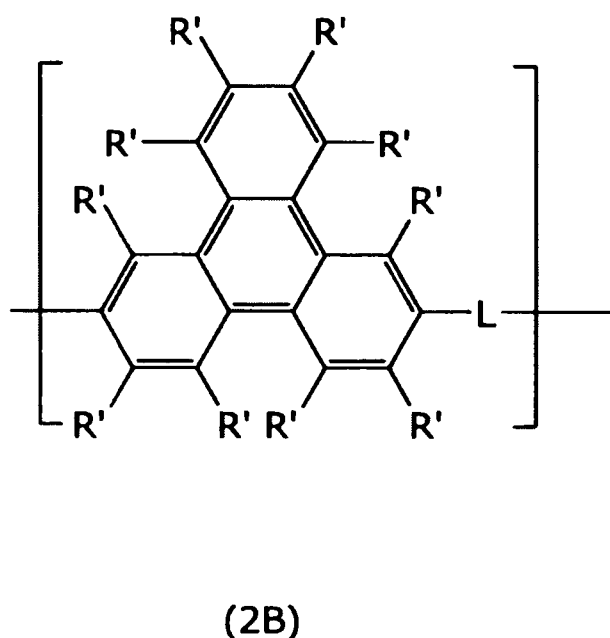
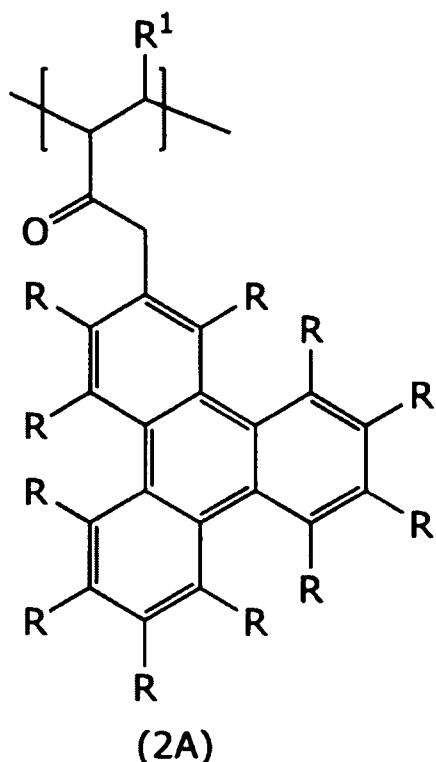
於此，親水性基能選自包含羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、與聚環氧烷基的群組。還有，即使數個 R 為疏水性基，例如為烴基等，也有能獲得本發明效果之情形，若含有疏水性基時，因為對鹼水溶液之溶解性會降低，較佳為不含疏水性基。

【0021】還有，雖然親水性基之位置並未被限定，較佳為在 2、3、6、7、10、或 11 位中任一位置具有親水性基。尤其，於 R 之中的 6 個為親水性基之情形下，特佳為在 2、3、6、7、10、及 11 位中具有親水性基。具體而言，可舉出如下列之化合物。



【0022】作為在本發明所用之其他較佳的聯伸三苯衍生物，可舉出在重複單元中含有聯伸三苯骨架。亦即在聚合物之主鏈或側鏈中含有聯伸三苯骨架者。此時，雖然在聯伸三苯衍生物之聚合物中含有親水性基，其親水性基亦可存在於聚合物之主鏈或側鏈中任一條上，或是亦可直接鍵結於聚合物中所包含的聯伸三苯骨架，亦可使烴鏈等之鍵聯基介於中間而間接鍵結。

【0023】作為如此含有聯伸三苯骨架之聚合物，可舉出下列通式(2A)或(2B)：



(式中，R 係氫或是親水性基，全部 R 之中，至少 3 個以上為親水性基；

R¹ 係氫或甲基；

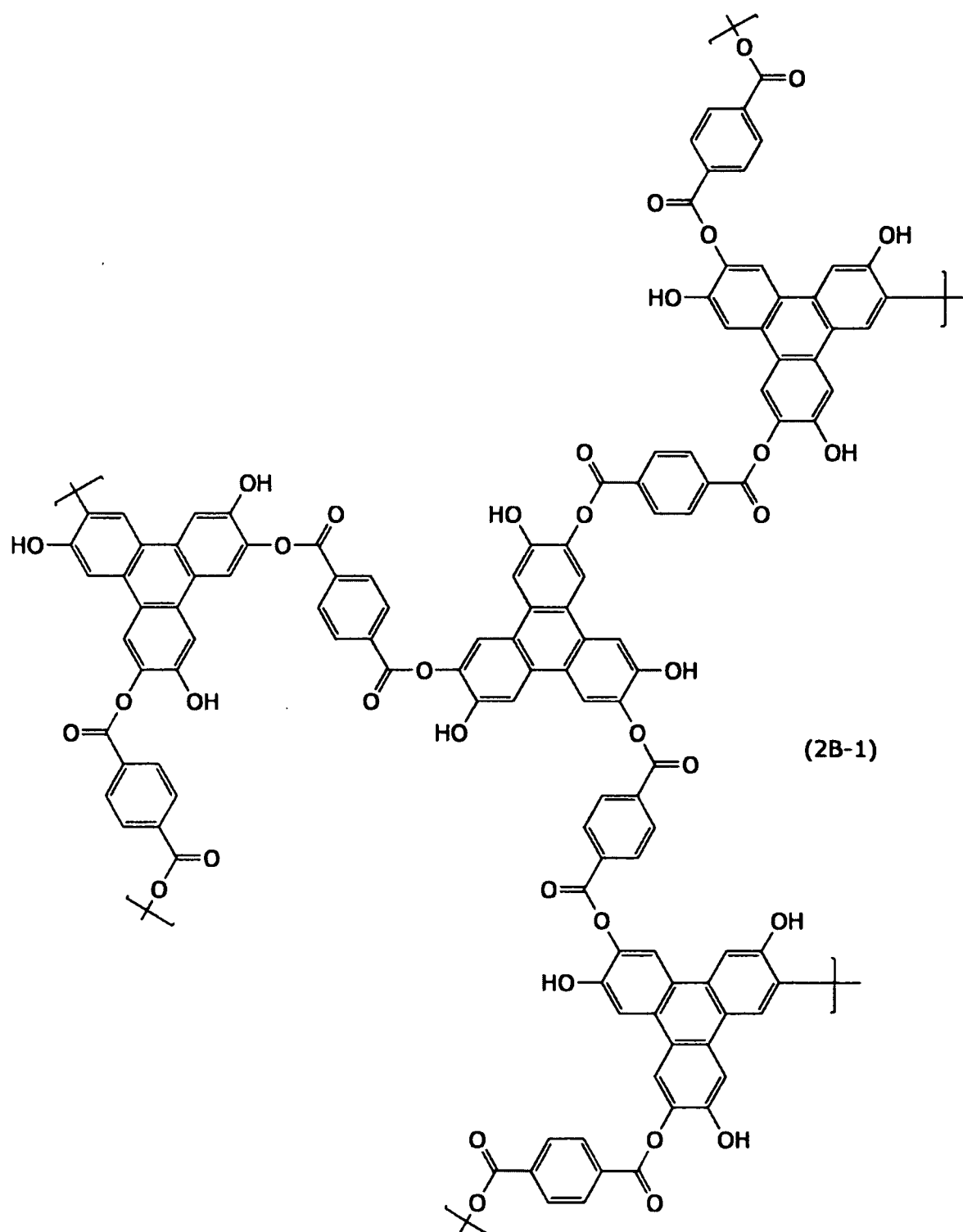
R' 係氫、親水性基，或是以式(2B)所代表的重複單元，全部 R'- 之中的至少 3 個以上為親水性基；

L 係 2 價之鍵聯基)。

【0024】L 係 2 價之鍵聯基，能任意地選擇。例如，可舉出單鍵、伸烷基、環烷基、伸烯基、伸炔基、乙烯鍵、乙炔鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、醯亞胺鍵、醯胺鍵、偶氮鍵、或硫醚鍵等。

【0025】又，於含有式(2B)重複單元之聚合物中，R' 中任一個也進一步包含已與(2B)重複單元鍵結之分枝的

聚合物或樹枝狀聚合物。具體而言，可舉出具有如下列結構之樹枝狀聚合物。



【0026】雖然該含有聯伸三苯骨架之聚合物分子量並未被特別限定，但爲了適度保持上層膜形成用組成物之

塗布性等，重量平均分子量較佳為 1,000 至 20,000，更佳為 2,000 至 5,000。

【0027】在上層膜形成用組成物之聯伸三苯衍生物的摻含量係按照所形成的上層膜所要求的光學特性或阻氣特性而予以調整，以上層膜形成用組成物之總重量作為基準，較佳為 0.01 至 10 重量%，特佳為 0.5 至 5 重量%。還有，於本發明中，與其將聯伸三苯衍生物稱為上層膜的被覆膜形成成分之聚合物中所組合的材料，不如說是發揮被覆膜形成成分本身之功能。亦即，上層膜形成用組成物中所含之固體成分全部亦可為聯伸三苯衍生物。

【0028】又，藉本發明所得之上層膜形成用組成物係由含有溶劑而成。作為溶劑，可使用能溶解該聯伸三苯衍生物與必要所用之聚合物或添加劑等者。作為如此之溶劑，可舉出：

(a)單元醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇、甲基異丁基甲醇等；

(b)多元醇，例如乙二醇、丙三醇等；

(c)多元醇之烷基醚，例如乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、丙二醇一甲基醚等；

(d)多元醇之烷基醚乙酸酯，例如乙二醇一甲基醚乙酸酯、乙二醇一乙基醚乙酸酯等；

(e)醚，例如二乙基醚、二丁基醚等；

(f)環狀醚，例如四氫呋喃等；

(g)碳數 12 以下之烴，例如正己烷、正辛烷、環己烷等；

- (h)芳香族烴，例如苯、甲苯等；
- (i)酮，例如丙酮、甲基乙基酮等；
- (j)酯，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等；及
- (k)水。

還有，於有機溶劑中，對光阻圖案之溶解性為高者。必須使用如此溶劑之情形下，較佳作為將水等之對光阻圖案之溶解性低的溶劑組合而成的混合溶劑來使用。

【0029】於本發明中，上層膜形成用組成物可為僅由聯伸三苯衍生物與溶劑而成者，作為被覆膜形成成分亦可為進一步含有聚合物者。以下，亦可將如此聚合物稱為黏著劑聚合物或簡稱為黏著劑。亦即，所謂黏著劑係指不含聯伸三苯骨架之聚合物。於藉本發明所得之上層膜形成用組成物中係具有如下之特徵：由於聯伸三苯衍生物具有親水性基，不論聯伸三苯衍生物本身不為聚合物之情形、或是為不含作為被覆膜形成成分的黏著劑之情形皆能形成被覆膜。於使用不含黏著劑之組成物而形成上層膜之情形下，因為使得在顯影液中之上層膜的去除變得容易，故較佳。聯伸三苯衍生物本身不為聚合物之情形，或是即使作為被覆膜形成成分並無一般所用之黏著劑而形成上層膜，據推測係聯伸三苯衍生物所導入的取代基會化學吸附於光阻表面，或因聯伸三苯衍生物彼此相互作用而鍵結。

【0030】又，藉由組合黏著劑作為被覆膜形成成分而能改良成膜性、形成更為均一之上層膜。如此方式，若使用黏著劑而使上層膜形成時，因為形成較牢固之上層

膜，且抑制因物理性接觸等所造成的上層膜之剝離，故較佳。

【0031】組合黏著劑之情形下，較佳為與聯伸三苯衍生物的相溶性高，未被特別限定而能選擇任意之物。也能將天然高分子化合物作為黏著劑使用，從製造安定性等之觀點，可使用具有重複單元之合成高分子化合物的共聚物或均聚物。於此，黏著劑聚合物之聚合方式並未被特別限定。亦即，聚合單體之方式並未被限定，可為利用縮合聚合、開環聚合、加成聚合等其中任一形式而聚合者。

【0032】如此之黏著劑為各種習知者，於不損害本發明效果之範圍內，能任意地選擇。具體而言，可舉出酚醛樹脂等之苯酚樹脂；聚羥基苯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮等。尤其，作為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，可舉出丙烯酸羥乙酯、丙烯酸聚環氧乙烷加成物、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸聚環氧乙烷加成物等。

【0033】又，黏著劑較佳為具有發揮對水成為可溶解之作用的親水性基。如此之親水性基係一般所習知者，可舉出羥基、羧基、磺酸基、經取代及未經取代之胺基、經取代及未經取代之銨基、羧酸酯基、磺酸酯基、經取代及未經取代之醯胺基、環氧烷基、及肟基等。該等之中，特佳為羥基及羧基。該等基具有取代基之情形，能將烷基等之脂肪族羥或苯基等之芳香族基作為取代基。

此時，若取代基為芳香族基時，也達成作為深紫外線吸收基之作用。還有，藉本發明所得之上層膜較佳為用於進行使用鹼水溶液的顯影的圖案形成者，但並不受其所限定。例如，使用親水性基少的聯伸三苯衍生物之情形下，也能用於進行使用有機溶劑的顯影的圖案形成。

【0034】又，使用黏著劑之情形下，其含有率係按照成為目的之膜厚等而予以調整，以上層膜形成用組成物之總重量作為基準，一般為 0.1 至 10 重量%，較佳為 0.5 至 5 重量%。必須注意若黏著劑之含有率過高時，因為有使所形成的上層膜之膜厚變大、使極端紫外光之吸收變大。

【0035】使用本發明所用之黏著劑之情形下，為了補償因聯伸三苯衍生物所造成的深紫外線吸收效果，也能使用具有深紫外線吸收基之聚合物。於此，所謂深紫外線吸收基係指吸收 170 至 300 nm 的光之基。作為如此之基，可舉出芳香族基，尤其為苯基、萘基、及蒽基。該等之基必要時亦可具有取代基。作為取代基之一，可舉出烷基等之烴基。

【0036】藉本發明所得之上層膜形成用組成物亦可進一步含有其他添加劑。於此，該等成分係改良組成物對光阻上之塗布性，目的用以改良所形成的上層膜之物性等。作為如此添加劑之一，可舉出界面活性劑。作為所用之界面活性劑的種類，可舉出

(a)陰離子界面活性劑，例如烷基二苯基醚二磺酸、烷基二苯基醚磺酸、烷基苯磺酸、聚氧乙烯烷基醚硫酸、烷基硫酸、及該等之銨鹽或有機胺鹽等；

(b)陽離子界面活性劑，例如氫氧化十六基三甲基銨等；

(d)非離子界面活性劑，例如聚氧乙烯烷基醚(更具體而言，其為聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯十六基醚)、聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧乙烯脂肪酸單酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、乙炔二醇衍生物等；

(d)兩性離子界面活性劑，例如 2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑甜菜鹼、月桂酸鹽胺丙羥基磺甜菜鹼等；

惟不受該等所限定。還有，該等之中，較佳為非離子性界面活性劑。另一方面，必須注意具有胺基或羧基之界面活性劑係在因為有該等基與鍵結於聯伸三苯衍生物之親水性基進行反應而使用之情形。又，作為其他之添加劑能將增黏劑、染料等之著色劑、酸及鹼等作為添加劑使用。考量各個添加劑之效果等而予以決定，以組成物之總重量作為基準，該等添加劑之添加量一般為 0.01 至 1 重量%，較佳為 0.1 至 0.5 重量%。

【0037】藉本發明所得之上層膜形成用組成物能與習知的上層膜形成用組成物或上面抗反射膜形成用組成物同樣地使用。換言之，於使用藉本發明所得之上層膜形成用組成物時，並無須大幅變更製造步驟。具體而言，若說明使用藉本發明所得之上層膜形成用組成物之圖案形成方法時，其係如下所示。

【0038】首先，利用旋轉塗布法等習知塗布法將光阻組成物塗布於視需要而經前處理的矽基板、玻璃基板等

之基板表面而形成光阻組成物層。亦可於光阻組成物塗布前，在光阻下層塗布形成有下層膜。如此之下層膜一般係能改善光阻層與基板之密合性者。又，作為光阻下層係藉由使其形成含有過渡金屬或該等氧化物之層，也能使反射光增大、改善曝光範圍。

【0039】於本發明之圖案形成方法中，能從對極紫外線具有感度之光阻組成物中而使用任意者。於現狀中，一般使用深紫外線用光阻組成物，例如 ArF 雷射用光阻組成物或 KrF 雷射用光阻組成物。只要對極紫外線具有感度者的話，能用於本發明之圖案形成方法的光阻組成物並未被限定，能任意選擇。然而，作為較佳的光阻組成物，特別可舉出正型與負型化學增幅型光阻組成物等。

【0040】另外，化學增幅型光阻組成物無論為正型及負型中任一種皆能用於本發明之圖案形成方法。化學增幅型光阻係藉放射線照射而使酸產生，並根據因該酸之觸媒作用所導致的化學變化，使放射線照射部分對顯影液之溶解性改變而形成圖案者，例如，可舉出由藉放射線照射而使酸產生的酸產生化合物、與酸之存在下分解而含有生成如苯酚性羥基或羧基之鹼可溶性基的含酸敏感性基之樹脂而成者；由鹼可溶樹脂與交聯劑、酸產生劑而成者。

【0041】在基板上所塗布的光阻膜上，藉旋轉塗布法等而塗布藉本發明所得之上層膜形成用組成物，藉加熱而使溶劑蒸發後形成上面膜。加熱係使用例如熱板等而進行。加熱溫度係按照組成物中所含之溶劑的種類等而

予以選擇。具體而言，一般為 25 至 150℃，較佳為 80 至 130℃，更佳為 90 至 110℃。此時，所形成的上層膜之厚度一般為 1 至 100 nm，較佳為 5 至 50 nm。

【0042】還有，於塗布光阻膜後，單獨地使光阻膜加熱硬化，其後，也能塗布上層膜形成用組成物後加熱。

【0043】如此方式所形成的上層膜之極紫外線的穿透率高。一般而言，極紫外線之穿透幾乎不受聚合物的取代基等所影響，相對而言，元素種類之影響較大。而且，因為上層膜的主要結構元素之碳或氫係極紫外線的吸收少，上層膜對於達成本發明效果一般顯示充分之穿透率。具體而言，對於波長 13.5 nm 之光的穿透率為 80% 以上，更佳為 85% 以上。另一方面，如此方式所形成的上層膜之深紫外線的穿透率低。具體而言，對於波長 248 nm 之光的穿透率較佳為 20% 以下，更佳為 15% 以下。

【0044】光阻膜係於其後，採用極紫外線，例如波長 5 至 20 nm 之光，尤其是波長 13.5 nm 之光，必要時使光罩介於中間而進行曝光。

【0045】曝光後，必要時於曝光後進行加熱後，利用例如浸置顯影等之方法進行顯影而形成光阻圖案。光阻膜之顯影通常使用鹼性顯影液而進行。於此，由於具有藉本發明所得之上層膜形成用組成物中所含之聯伸三苯衍生物具有親水性基，因此藉由顯影液而容易被去除。

【0046】因此，於本發明中，並不進行特別之處理而是利用鹼顯影液進行顯影處理而能同時進行上層膜之去除與光阻之顯影。然而，也能於利用水等之水性溶劑而去除上層膜後，以其他途徑利用鹼顯影液顯影光阻。

【0047】作為顯影所用之鹼性顯影液，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨(TMAH)等之水溶液或水性溶液。於顯影處理後，必要時使用潤洗液，較佳使用純水而進行光阻圖案之潤洗(洗淨)。還有，所形成的光阻圖案係作為蝕刻、鍍敷、離子擴散、染色處理等之光阻使用，其後，必要時予以剝離。

【0048】光阻圖案之膜厚等係按照所用之用途等而予以適當選擇，一般選擇 0.1 至 150 nm 之膜厚，較佳選擇 20 至 80 nm 之膜厚。

【0049】利用因本發明所進行的圖案形成方法所得之光阻圖案係實施按照接續之用途的加工。此時，並無利用因本發明所進行的圖案形成方法所造成的限制，能利用習用之方法進行加工。

【0050】還有，藉由將聯伸三苯衍生物加入至光阻組成物中而有能達成一定的深紫外線吸收效果之情形。然而，此情形下所形成的光阻層內殘留聯伸三苯衍生物。其結果，於圖案形成時，使得聯伸三苯衍生物存在於光阻圖案之側面或表面。如一般所習知，聯伸三苯衍生物係硬的物質，也較所硬化的光阻膜為硬。其結果，聯伸三苯衍生物會在突出於光阻圖案之側面或表面之狀態下殘存，如此一來，所突出的聯伸三苯衍生物脫落後之結果，將有在表面上產生火口狀之缺陷。如此光阻圖案表面之凹凸並不佳。針對於此，於本發明中，聯伸三苯衍生物並不存在於光阻層中，又，因為藉顯影處理而被去除，故沒有問題。

【0051】若利用各種例子說明本發明時，係如下所示。

實施例 101 至 121

【0052】作為聯伸三苯衍生物係準備上述化合物(1-1)、(1-2)、(1-3)及(2B-1)。化合物(1-1)係使用市售品。針對化合物(1-2)、(1-3)，藉由將化合物(1-1)作為原料，使其與羧酸酐化合物反應而合成。具體而言，使化合物(1-1)溶解於二甲基甲醯胺中，加入三乙基胺後攪拌 10 分鐘，之後，添加 3 當量之異丁酸酐、或苯甲酸酐，加熱至 110℃，攪拌 2 小時而使其反應。將反應混合物冷卻至室溫，藉減壓蒸餾，使溶劑成為約半量為止而蒸餾後濃縮。藉由在所濃縮的反應混合物中一面攪拌一面慢慢添加 0.1 M 鹽酸水溶液而使沉澱生成。藉由過濾所生成的沉澱物，利用水洗淨、使其乾燥而獲得目的之聯伸三苯衍生物。

針對化合物(2B-1)係藉由將化合物(1-1)作為原料，使其與對苯二甲酸反應而合成。具體而言，使化合物(1-1)、對苯二甲酸溶解於甲苯中而加熱回流，進一步添加觸媒量而使其與濃硫酸反應。將反應混合物回到室溫後，利用乙酸乙酯萃取，藉減壓蒸餾而餾出溶劑，獲得目的之聯伸三苯衍生物(重量平均分子量 3,000)。

【0053】又，能將下列之聚合物作為黏著劑使用。

P1：聚羥基苯乙烯(重量平均分子量 12,000)

P2：酚醛樹脂(重量平均分子量 8,500)

P3：聚乙烯醇(重量平均分子量 22,000)

P4：聚丙烯酸(重量平均分子量 11,000)

【0054】使固體成分濃度成爲 2 重量%之濃度的方式來使該等之聯伸三苯衍生物及黏著劑溶解於表 1 所示之各種溶劑中而作成上層膜形成用組成物。此時，以目視確認溶解性。溶解性之評估基準係設定如下。

A：組成物爲透明，已完全溶解。

B：組成物爲稍有混濁之透明，已充分溶解。

C：組成物中殘留殘渣，雖然溶解性稍微變差，但可實用。

D：組成物中殘留許多殘渣，不能實用。

【0055】使膜厚成爲 50 nm 的方式來藉旋轉塗布而將光阻組成物塗布於基板上。將 AZ DX7260P、AZ AX2110(商品名、AZ Electric Materials 股份有限公司製)作爲光阻組成物使用。塗布光阻組成物後，進一步使膜厚成爲 30 nm 的方式來旋轉塗布各上層膜形成用組成物。塗布後，在 120℃下加熱 60 秒鐘而獲得藉上層膜所被覆的光阻膜。此時，利用目視及膜厚計而評估塗布性。評估基準係設定如下。

A：可塗布，膜厚之面內均勻性也優越。

B：可塗布，雖然膜之面內均勻性些微變差，但實用性充分。

C：可塗布，以目視能確認表面形狀變差，但可實用。

D：無法塗布。

【0056】進一步利用 2.38%氫氧化四甲基銨水溶液將所得之光阻膜顯影 30 秒鐘，評估膜面之殘留物。所得之結果係如表 1 所示。

表 1

例編號	摻合比率(重量%)										對溶劑之溶解性	塗布效果	膜面殘留物
	聯伸三苯衍生物					黏著劑							
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P3	P4					
實施例 101		100								MIBC	B	C	無
實施例 102			100							MIBC	A	B	無
實施例 103				100						MIBC	A	A	無
實施例 104	100									PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無
實施例 105		100								PGME/H ₂ O=30/70	C	C	無
實施例 106			100							PGME/H ₂ O=30/70	C	C	無
實施例 107				100						PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無
實施例 108	100									IPA/H ₂ O=30/70	B	C	無
實施例 109				100						IPA/H ₂ O=30/70	B	C	無
實施例 110	50				50					PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無
實施例 111	50					50				PGME/H ₂ O=30/70	A	B	無
實施例 112	50						50			PGME/H ₂ O=30/70	C	C	無
實施例 113	50							50		PGME/H ₂ O=30/70	C	C	無
實施例 114		50			50					PGME/H ₂ O=30/70	B	C	無
實施例 115		50				50				PGME/H ₂ O=30/70	A	B	無
實施例 116				50	50					PGME/H ₂ O=30/70	A	A	無
實施例 117				50		50				PGME/H ₂ O=30/70	A	A	無
實施例 118				50			50			PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無
實施例 119				50				50		PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無
實施例 120	80								20	PGME/H ₂ O=30/70	A	B	無
實施例 121	90								10	PGME/H ₂ O=30/70	B	B	無



MIBC：甲基異丁基甲醇

PGME：丙二醇一甲基醚

IPA：異丙醇

比較例 201 至 203 及實施例 201 至 210

【0057】除了如表 2 所示來變更上層膜形成用組成物之外，與實施例 101 同樣地獲得光阻膜。一面藉極紫外線對各光阻膜進行曝光一面於曝光前後測定曝光腔之壓力變化 ΔP 。

又，利用 Spring-8 之 BL03，以照度 0.35 mW/cm^2 曝光各光阻膜。進一步利用 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液將曝光後之光阻膜顯影 30 秒鐘，爲了獲得圖案而測定必要的曝光量 E_{th} (膜脫離之感度)。又，改變上層膜形成用組成物中所含之聯伸三苯衍生物之種類而進行同樣的測定。所得之結果係如表 2 所示。

【0058】表 2

例編號	摻合比例(重量%)						溶劑	ΔP ($\times 10^{-7}$ Pa)	曝光量 Eth (mJ/cm ²)
	聯伸三苯衍生物				黏著劑				
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2			
比較例 201	無上層						—	17.0	5.5
比較例 202					100		PGME/H ₂ O=30/70	12.0	6.5
比較例 203						100	PGME/H ₂ O=30/70	10.8	5.5
實施例 201	100						PGME/H ₂ O=30/70	6.52	5.5
實施例 202		100					MIBC	6.40	5.5
實施例 203			100				MIBC	6.65	5.5
實施例 204				100			PGME/H ₂ O=30/70	5.07	5.5
實施例 205	50					50	PGME/H ₂ O=30/70	5.88	6.0
實施例 206		50				50	PGME/H ₂ O=30/70	5.50	6.0
實施例 207			50		50		PGME/H ₂ O=30/70	5.21	6.0
實施例 208				50	50	50	PGME/H ₂ O=30/70	5.17	6.0
實施例 209	80					20	PGME/H ₂ O=30/70	5.40	5.5
實施例 210	90					10	PGME/H ₂ O=30/70	5.35	5.5



比較例 301 至 303 及實施例 301 至 310

【0059】利用旋轉塗布而以厚度 30 nm 長成上層膜形成用組成物之薄膜，評估光穿透性。具體而言，利用分光橢圓偏光分析法而求出吸收係數，算出在波長 193 nm 及 248 nm 之 k 值。所得之結果係如表 3 所示。亦即，得知在不含聯伸三苯衍生物之比較例 301 至 303，248 nm 之 k 值非常小，相對於深紫外光之吸收少，於實施例 301 至 310，深紫外光之吸收大。

表 3

例編號	摻合比例(重量%)										溶劑	k value	
	聯伸三苯衍生物					黏著劑						193 nm	248 nm
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P5						
比較例 301					100					PGME/H ₂ O=30/70	0.86	0.03	
比較例 302										PGME/H ₂ O=30/70	1.00	0.01	
比較例 303									100	PGME/H ₂ O=30/70	0.20	0.60	
實施例 301	100									PGME/H ₂ O=30/70	0.60	0.85	
實施例 302		100								MIBC	0.55	0.70	
實施例 303			100							MIBC	0.80	0.83	
實施例 304				100						PGME/H ₂ O=30/70	0.80	0.85	
實施例 305	50							50		PGME/H ₂ O=30/70	0.85	0.60	
實施例 306		50						50		PGME/H ₂ O=30/70	0.90	0.65	
實施例 307			50		50					PGME/H ₂ O=30/70	0.82	0.58	
實施例 308				50	50	50			50	PGME/H ₂ O=30/70	0.79	0.67	
實施例 309	80								20	PGME/H ₂ O=30/70	0.68	0.81	
實施例 310	90								10	PGME/H ₂ O=30/70	0.59	0.83	



P5：具有包含含有蔥骨架之甲基丙烯酸單體單元與丙烯酸單體單元的聚合物(莫耳比 40：60)之上層膜形成用組成物

比較例 401 及實施例 401 至 411

【0060】在基板上，使膜厚成為 40 nm 的方式來藉旋轉塗布而塗布光阻組成物。將 SEVR-337(商品名、信越化學工業股份有限公司製)作為光阻組成物使用。塗布光阻組成物後，進一步使膜厚成為 30 nm 的方式來旋轉塗布各上層膜形成用組成物。塗布後，在 95℃下加熱 60 秒鐘而獲得藉上層膜所被覆的光阻膜。

【0061】利用 Spring-8 之 New SUBARU 累積環而進行影像用曝光，利用 2.38%氫氧化四甲基銨水溶液進行顯影 30 秒鐘，測定曝光量及所得之圖案尺寸 CD。還有，以不具有上層膜之比較例 501 的圖案尺寸作為基準而算出在各例之圖案尺寸的變動值 ΔCD 。所得之結果係如表 4 所示。

表 4

例編號	摻合比例(重量%)							曝光量 E ₀ (mJ/cm ²)	CD (nm)	ΔCD (nm)
	聯伸三苯衍生物				黏著劑					
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P5			
比較例 401	無上層							15.8	22.68	—
比較例 402					100			19.0	19.80	-3.88
比較例 403							100	18.6	18.90	-4.78
實施例 402	100							16.1	22.07	-0.61
實施例 403		100						16.5	22.15	-0.53
實施例 404			100					16.4	22.13	-0.55
實施例 405				100				16.8	22.08	-0.60
實施例 406	50					50		18.3	20.37	-2.31
實施例 407		50				50		18.8	20.43	-2.25
實施例 408			50		50			18.1	20.51	-2.17
實施例 409				50	50	50		18.5	20.30	-2.38
實施例 410	80					20		17.6	21.60	-1.08
實施例 411	90					10		17.4	22.08	-0.60



【0062】形成有上層膜之情形下，雖然曝光量有些微變多之傾向，但 1 至 2 mJ/cm^2 左右之差並無實用上之問題。另一方面，就光阻圖案而言，圖案尺寸變動係重要的特性，若 ΔCD 之絕對值為 2.5 nm 以下時，稱得上實用性高；若為 1 nm 以下時，稱得上非常優越。

【符號說明】

無。

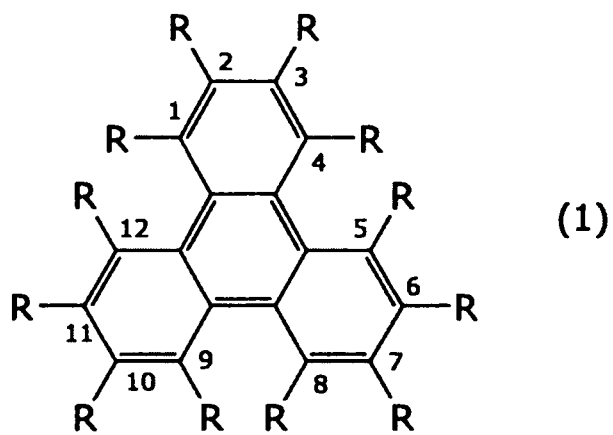
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種可用於光刻法之上層膜形成用組成物。更詳言之，本發明係關於一種組成物，其係在藉由光刻法而欲使光阻圖案形成之情形下，在進行極紫外線光阻膜之曝光前，用以使形成於光阻膜之上的上層膜形成。又，本發明也關於一種使用如此上層膜形成用組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】近年來，隨著各種裝置之小型化而高度要求半導體積體電路之高積體化，為了符合此要求，也逐漸尋求比光阻圖案更微細者。為了因應如此之需求，於光刻法中，使得利用波長更短的光曝光成為必要。因此，所用之光的波長變得更短，從可見光至紫外線、遠紫外線，甚至極紫外線已被使用。例如，於 IC 或 LSI 等之半導體裝置，更具體而言，於 DRAM、快閃記憶體、邏輯系半導體之製造過程中，由於要求形成超微細圖案，因此提高使用極紫外線的光刻之重要性。

【0003】對應於此，已有人開發對於各個波長之光具有感度的各種光阻組成物。於此，於使用極紫外線之光刻法中，認為能利用大部分習知所市售的化學增幅型光阻。具體而言，一般之 KrF 雷射曝光用光阻或 ArF 雷射

發明摘要

※ 申請案號：103109460

※ 申請日：103/03/14

※IPC 分類：
C08L 29/12 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01)
C08F 32/08 (2006.01)
C08F 16/36 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 1/22 (2012.01)
G03F 7/38 (2006.01)
G03F 7/30 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法

【中文】

本發明提供一種上層膜形成用組成物及使用其之光阻圖案形成方法，該上層膜形成用組成物係於使用極紫外線曝光之圖案形成方法中，能形成粗糙度或圖案形狀優良的圖案。

一種上層膜形成用組成物，其特徵為由含有具有親水性基之聯伸三苯衍生物與溶劑而成；及藉由將該組成物塗布於光阻表面並曝光顯影而形成圖案之方法。該組成物亦能進一步含有聚合物。

【英文】

無。

申請專利範圍

1.一種圖案形成方法，其特徵為：

含有下列步驟而成：將光阻組成物塗布於基板上而使光阻膜形成，將含有具有親水性基之聯伸三苯衍生物與溶劑而成之上層膜形成用組成物塗布於該光阻膜上，藉由加熱而使其硬化，採用極紫外線曝光，利用鹼水溶液顯影；

該親水性基係選自由羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、與聚環氧烷基構成之群組的 1 種或多種親水性基；

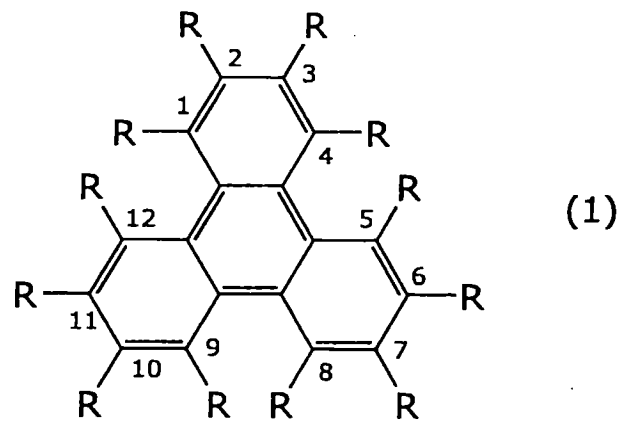
該聯伸三苯衍生物為每 1 個聯伸三苯骨架具有 3 個以上之親水性基者。

2.如請求項 1 之圖案形成方法，其中該極紫外線之波長為 5 至 20 nm。

3.如請求項 2 之圖案形成方法，其中所形成的上層膜之膜厚為 1 至 100 nm。

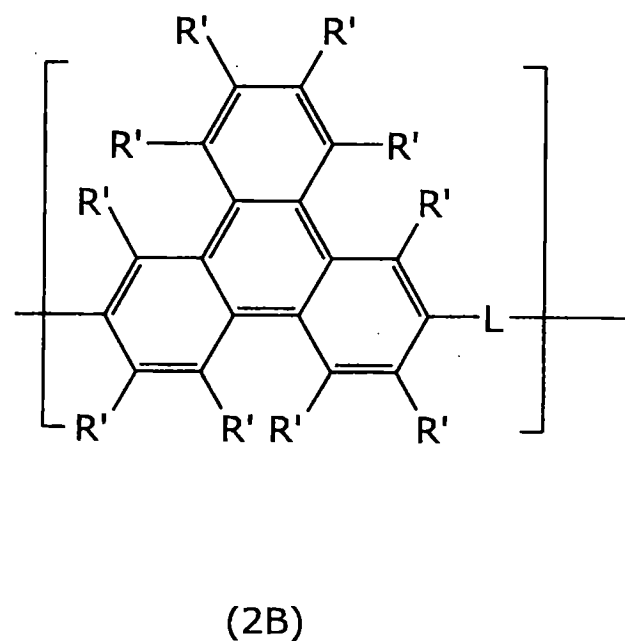
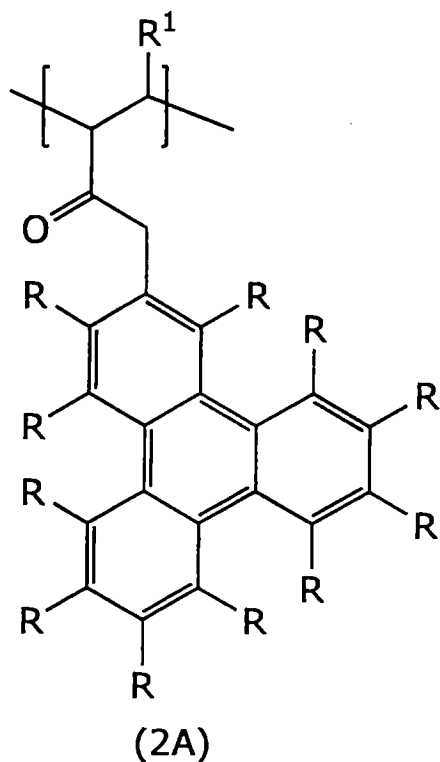
4.如請求項 1 至 3 中任一項之圖案形成方法，其中該加熱之溫度為 25 至 150℃。

5.如請求項 1 之圖案形成方法，其中該聯伸三苯衍生物係以下列通式(1)表示：



(式中，R 係氫或是選自由羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、與聚環氧烷基構成之群組的 1 種或多種親水性基，且在全部 R 之中，至少 3 個以上為親水性基)。

- 6.如請求項 1 之圖案形成方法，其中該聯伸三苯衍生物係在重複單元中含有聯伸三苯骨架之聚合物。
- 7.如請求項 6 之圖案形成方法，其中該聚合物係下列通式(2A)或(2B)中任一種：



(式中，

R 係氫或是選自由羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、與聚環氧烷基構成之群組的 1 種或多種親水性基，且在全部 R 之中，至少 3 個以上為親水性基；

R¹ 係氫或甲基；

R' 係氫或是選自由羥基、羧基、磺酸基、胺基、醯胺基、硝基、氰基、聚環氧烷基構成之群組的 1 種或多種親水性基、或是以式(2B)表示的重複單元，且在全部 R'- 之中，至少 3 個以上為親水性基；

L 係 2 價之鍵聯基)。

8. 如請求項 1 之圖案形成方法，其中以上層膜形成用組成物之總重量作為基準，該聯伸三苯衍生物之含量為 0.01 至 10 重量%。
9. 如請求項 1 之圖案形成方法，其中該上層膜形成用組成物係進一步含有黏著劑而成。
10. 如請求項 9 之圖案形成方法，其中該黏著劑具有深紫外線吸收基。
11. 如請求項 9 之圖案形成方法，其中以上層膜形成用組成物之總重量作為基準，該黏著劑之含量為 0.01 至 10 重量%。