



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112470076 A

(43) 申请公布日 2021.03.09

(21) 申请号 201980048174.6

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2019.07.19

代理人 孙丽梅 段承恩

(30) 优先权数据

2018-137157 2018.07.20 JP

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 8/00 (2006.01)

2021.01.19

C08G 8/20 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08G 12/08 (2006.01)

PCT/JP2019/028414 2019.07.19

C08G 12/26 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/017626 JA 2020.01.23

H01L 21/027 (2006.01)

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 西卷裕和 中岛诚 桥本圭祐

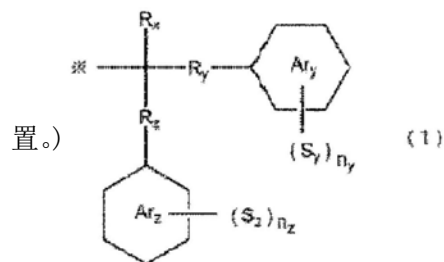
权利要求书6页 说明书30页

(54) 发明名称

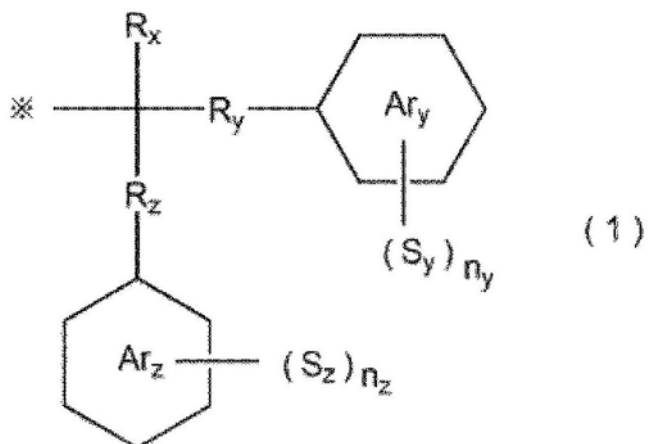
抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57) 摘要

包含附加了下式(1)所示的基团的聚合物。
(在式(1)中, R_x 、 S_y 和 S_z 各自独立地为氢原子或一价有机基, R_y 和 R_z 各自独立地为单键或二价有机基, 环 Ar_y 和环 Ar_z 各自独立地为碳原子数4~20的环状烷基或碳原子数6~30的芳基, 并且, 可以彼此结合而在环 Ar_y 和环 Ar_z 之间形成新的环, n_y 为0以上并且为能够在环 Ar_y 上取代的最大数以下的整数, n_z 为0以上并且为能够在环 Ar_z 上取代的最大数以下的整数, ※为与聚合物的结合位



1. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含附加了下式(1)所示的基团的聚合物,



在式(1)中,

R_x 、 S_y 和 S_z 各自独立地为氢原子或一价有机基,

R_y 和 R_z 各自独立地为单键或二价有机基,

环 Ar_y 和环 Ar_z 各自独立地为碳原子数4~20的环状烷基或碳原子数6~30的芳基,并且,可以彼此结合而在环 Ar_y 和环 Ar_z 之间形成新的环,

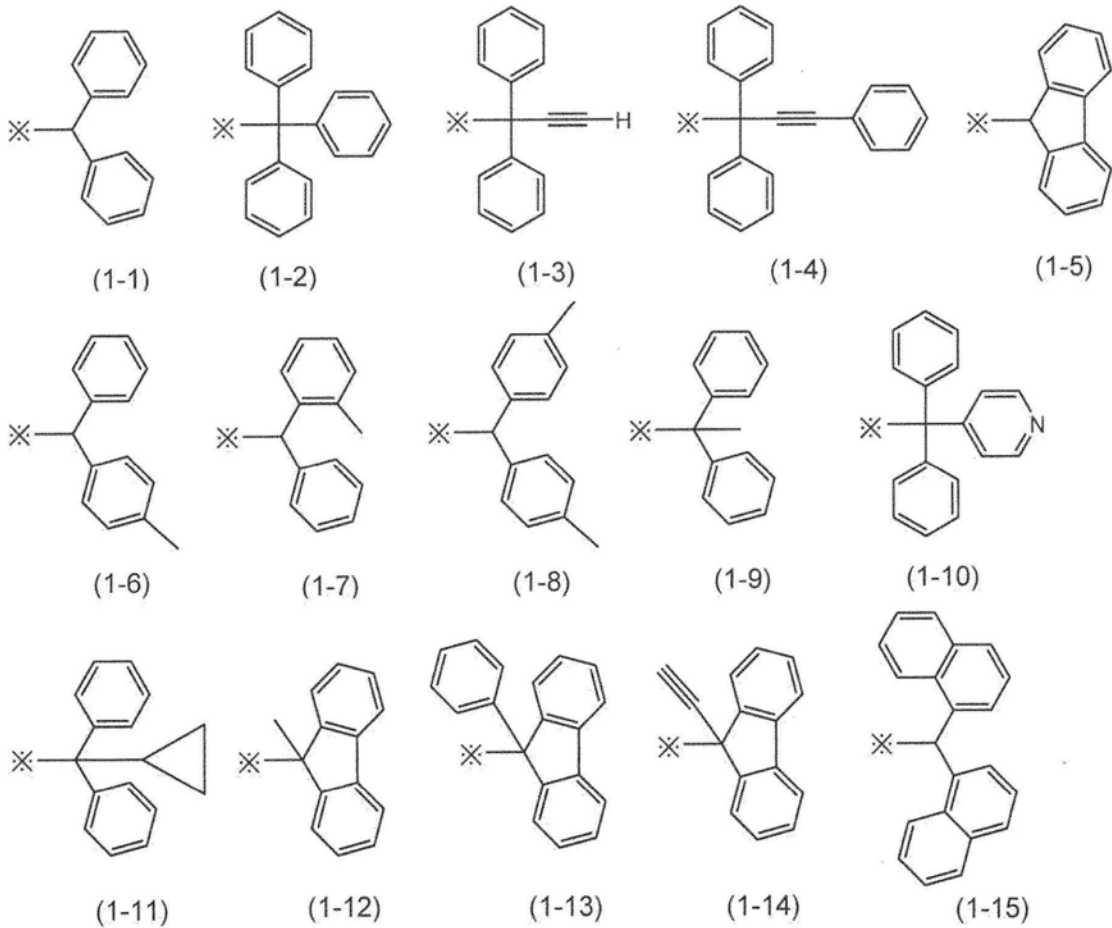
n_y 为0以上并且为能够在环 Ar_y 上取代的最大数以下的整数,

n_z 为0以上并且为能够在环 Ar_z 上取代的最大数以下的整数,

※为与聚合物的结合位置。

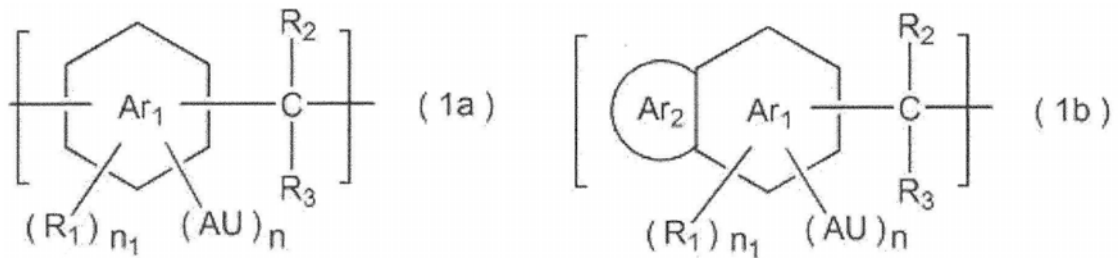
2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述环 Ar_y 和所述环 Ar_z 中的至少一者包含碳原子数6~30的芳基。

3. 根据权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(1)所示的基团为选自下式(1-1)~下式(1-15)中的至少一个,



在式 (1-1) ~ 式 (1-15) 中, ※为与聚合物的结合位置。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述聚合物包含下式 (1a) 所示的单元、和下式 (1b) 所示的单元中的至少一个,



在式 (1a) 和式 (1b) 中,

AU各自独立地为式 (1) 所示的基团,

R₁各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、缩水甘油基醚基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基, 并且, 可以包含醚、酮和酯中的至少一个,

R₂各自独立地为氢原子、芳香族烃基或杂环基,

R₃各自独立地为氢原子、芳香族烃基、杂环基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,

R₂和R₃的芳香族烃基和杂环基各自独立地可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基,

R₂和R₃可以彼此结合而形成环，
 环Ar₁各自独立地为苯环、萘环或蒽环，
 环Ar₂为杂环，

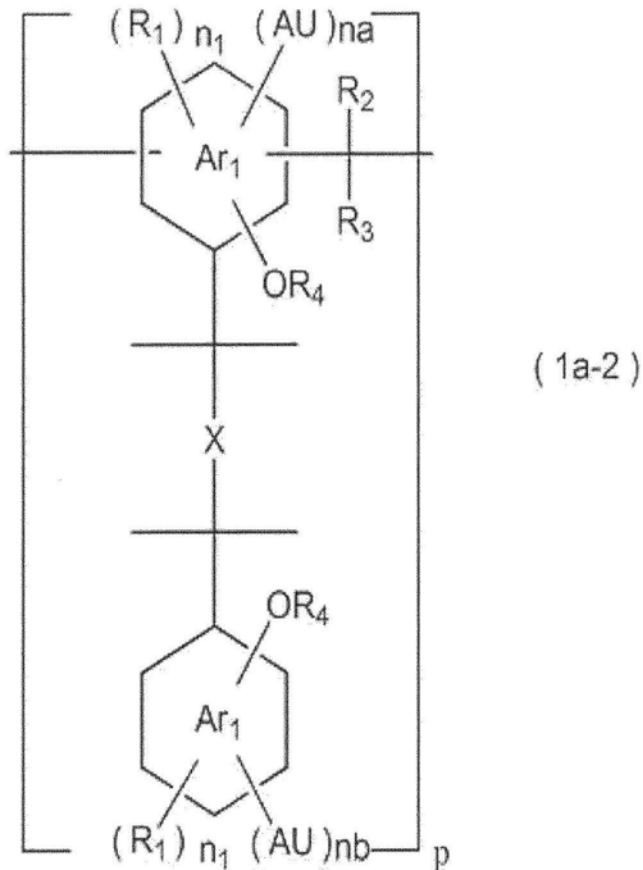
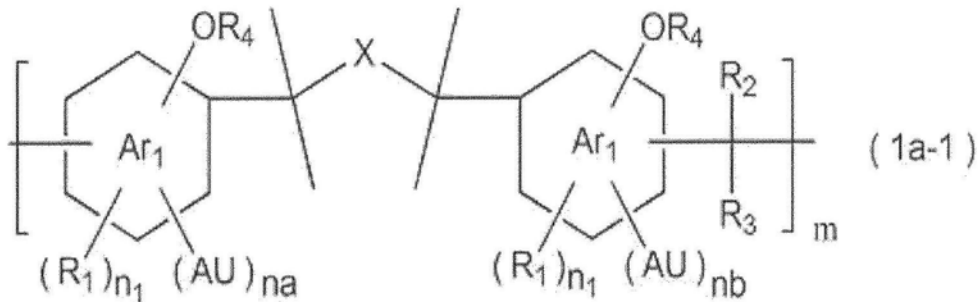
n各自独立地为1以上的整数，

n₁各自独立地为0以上的整数，

n+n₁各自独立地为能够在环Ar₁上取代的最大数以下的整数。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物，所述聚合物为酚醛清漆树脂。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物，所述聚合物包含下式(1a-1)和/或下式(1a-2)所示的单元，



在式(1a-1)和式(1a-2)中，

AU各自独立地为式(1)所示的基团，

R₁各自独立地为卤基、硝基、氨基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6

的烯基，

R_2 各自独立地为芳香族烃基或杂环基，

R_3 各自独立地为氢原子、苯基或萘基，

在 R_2 和 R_3 各自为苯基时可以彼此结合而形成茱环，

R_4 各自独立地为氢原子、缩醛基、酰基、缩水甘油基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6的烯基，

环 Ar_1 为苯环，

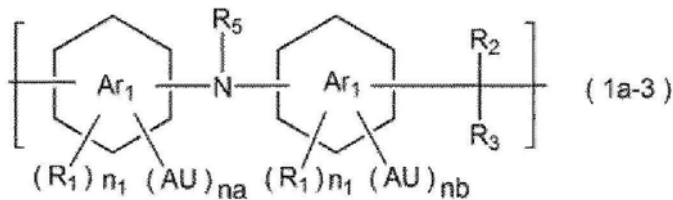
X 各自独立地为苯环，并且，与该苯环结合的2个 $-C(CH_3)_2-$ 基处于间位或对位的关系，

n_1 各自独立地为0或1，

n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数，

n_a+n_1 的合计以及 n_b+n_1 的合计为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物，所述聚合物包含下式(1a-3)所示的聚合物，



在式(1a-3)中，

AU 各自独立地为式(1)所示的基团，

R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基，并且，可以包含醚、酮和酯中的至少一个，

R_2 为杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基，

该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基，

R_3 为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基，该杂环基、该芳香族烃基、该烷基或该烯基可以包含卤基、硝基、氨基、和羟基中的至少一个取代基，

R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环，

R_5 为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个，并且，可以包含醚、酮和酯中的至少一个，

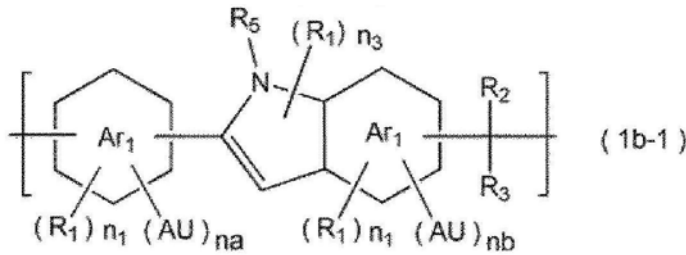
环 Ar_1 各自独立地为苯环或萘环，

n_1 各自独立地为0~3的整数，

n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数，

n_a+n_1 的合计以及 n_b+n_1 的合计为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物，所述聚合物包含下式(1b-1)所示的聚合物，



在式 (1b-1) 中,

AU各自独立地为式 (1) 所示的基团,

R₁各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个,

R₂为氢原子、杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基,

该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、苯基、羟基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基,

R₃为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基或碳原子数1~10的烷基,

R₂和R₃可以彼此结合而形成环,

环Ar₁为苯环、萘环或蒽环,

R₅为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个,

n_a+n_b的合计各自独立地为1以上的整数,

n₁和n₃各自独立地为0以上的整数,

n_a+n₁的合计以及n_b+n₁的合计各自为能够在环Ar₁上取代的最大数以下的整数,

n₃为能够在其结合的杂环上取代的最大数以下的整数。

9. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,其原料使用:包含所述式 (1) 所示的基团的化合物;醛类和/或酮类;以及双酚类、胺类和杂环类中的至少一个。

10. 一种抗蚀剂下层膜,其为包含权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的涂布膜的烧成物。

11. 一种抗蚀剂下层膜的制造方法,其包含下述工序:

将权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在基板上而形成涂布膜的工序;以及

将所述涂布膜进行烧成的工序。

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:

使用权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成规定的硬掩模的工序;

在所述硬掩模上形成光致抗蚀剂膜的工序;

通过对所述光致抗蚀剂膜的曝光和显影而形成抗蚀剂图案的工序;

通过所述抗蚀剂图案对所述硬掩模进行蚀刻而形成掩模图案的工序;

通过所述掩模图案对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻而形成抗蚀剂下层图案的工序;以及

通过所述抗蚀剂下层图案对基板进行加工的工序。

13. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:
将权利要求1~8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在基板上的工序;
通过规定的图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及
基于被图案化了的抗蚀剂下层膜对基板进行加工的工序。

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等。

背景技术

[0002] 在多层抗蚀剂工艺中,对交替具备无机层和有机层的叠层体(例如,半导体基板、抗蚀剂下层膜、硬掩模和光致抗蚀剂膜的叠层体),交替使用在该无机层和该有机层中蚀刻选择性不同的蚀刻气体进行蚀刻,由此将基板进行图案形成。在专利文献1中,记载了一种多层抗蚀剂工艺所使用的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其至少包含酚醛清漆树脂,该酚醛清漆树脂具有被规定的基团取代了的重复单元。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2005-114921号公报

发明内容

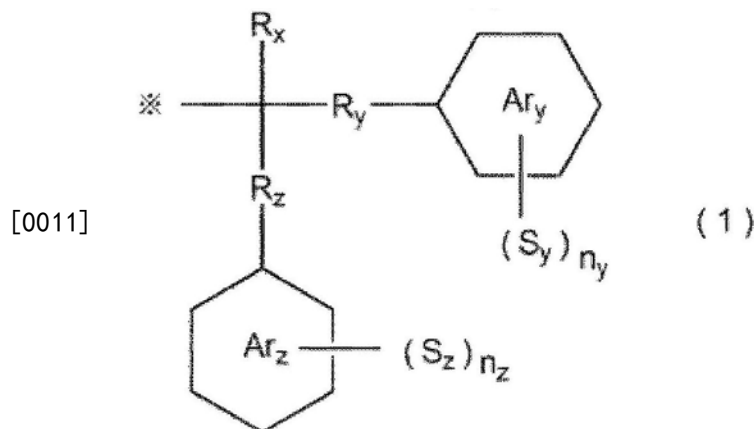
[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 为了适合地实施多层抗蚀剂工艺,对抗蚀剂下层膜要求不溶于光致抗蚀剂溶液(用于形成光致抗蚀剂膜的溶液)和蚀刻选择性高,对抗蚀剂下层膜形成用组合物要求聚合物相对于该组合物中的溶剂具有良好的溶解性等性能。

[0008] 因此本发明的目的是提供一种该抗蚀剂下层膜形成用组合物,其可以形成不溶于光致抗蚀剂溶液并且蚀刻选择性高的抗蚀剂下层膜,并且,包含相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物中的溶剂具有良好的溶解性的聚合物,本发明的目的还在于提供该抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法。此外本发明的目的是提供使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物而实现的、抗蚀剂下层膜及其制造方法、进行了图案形成的基板的制造方法以及半导体装置的制造方法。

[0009] 用于解决课题的方法

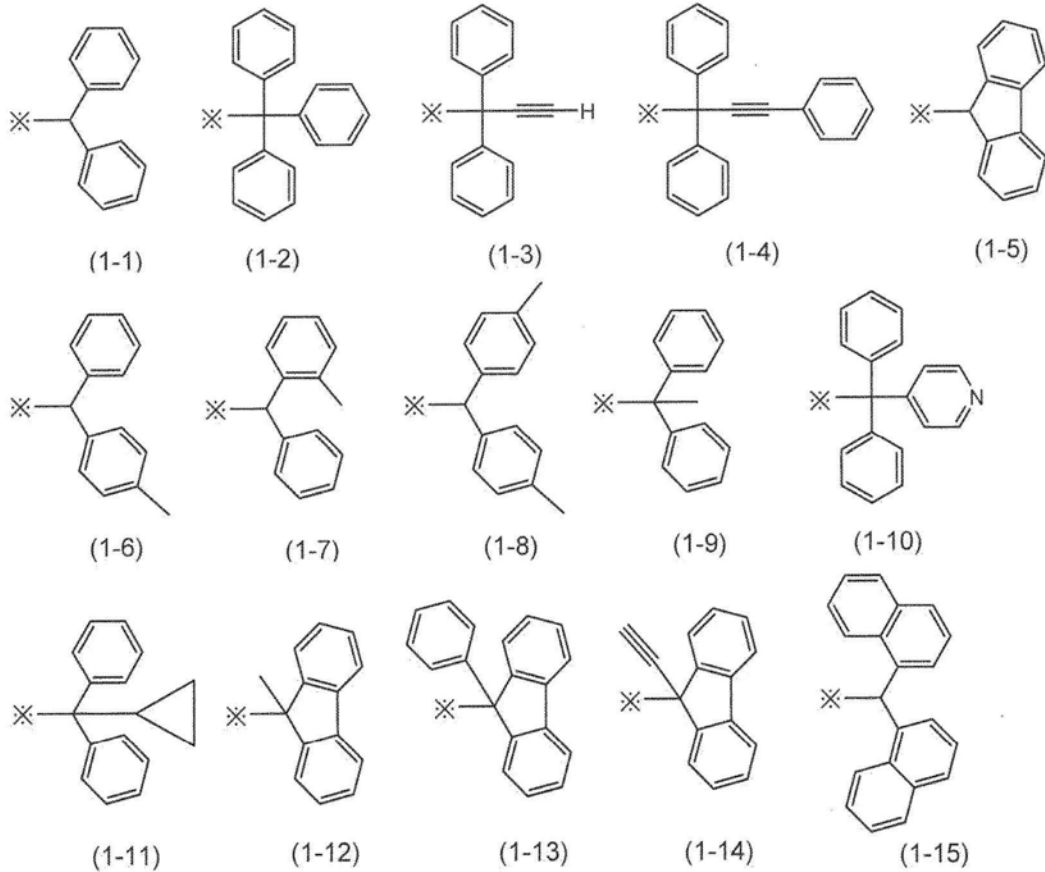
[0010] 解决上述课题的本发明的第1方案为一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含附加了式(1)所示的基团的聚合物。



[0012] (在式(1)中, R_x 、 S_y 和 S_z 各自独立地为氢原子或一价有机基, R_y 和 R_z 各自独立地为单键或二价有机基, 环 Ar_y 和环 Ar_z 各自独立地为碳原子数4~20的环状烷基或碳原子数6~30的芳基, 并且, 可以彼此结合而在环 Ar_y 和环 Ar_z 之间形成新的环, n_y 为0以上并且为能够在环 Ar_y 上取代的最大数以下的整数, n_z 为0以上并且为能够在环 Ar_z 上取代的最大数以下的整数, ※为与聚合物的结合位置。)

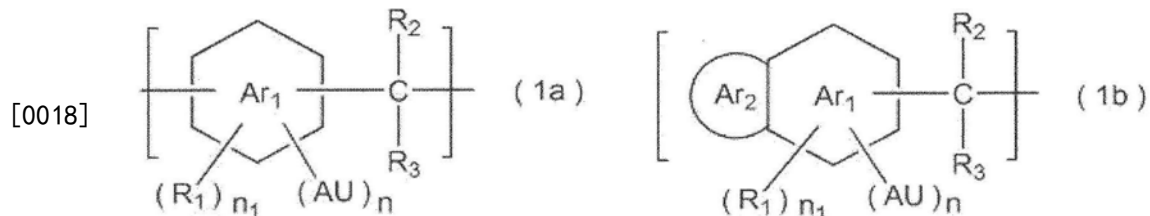
[0013] 本发明的第2方案为第1方案所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 上述环 Ar_y 和上述环 Ar_z 中的至少一者包含碳原子数6~30的芳基。

[0014] 本发明的第3方案为第1方案或第2方案所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 上述式(1)所示的基团为选自下式(1-1)~下式(1-15)中的至少一个。



[0015] (在式(1-1)~式(1-15)中, ※为与聚合物的结合位置。)

[0016] 本发明的第4方案为第1方案~第3方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 上述聚合物包含下式(1a)所示的单元、和下式(1b)所示的单元中的至少一个。

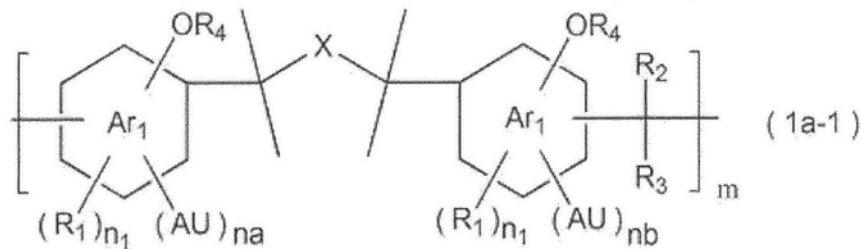


[0017] (在式(1a)和式(1b)中, AU各自独立地为式(1)所示的基团, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、缩水甘油基醚基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基, 并且, 可以包含醚、酮和酯中的至少一个, R_2 各自独立地为氢原子、芳香族烃基或杂环

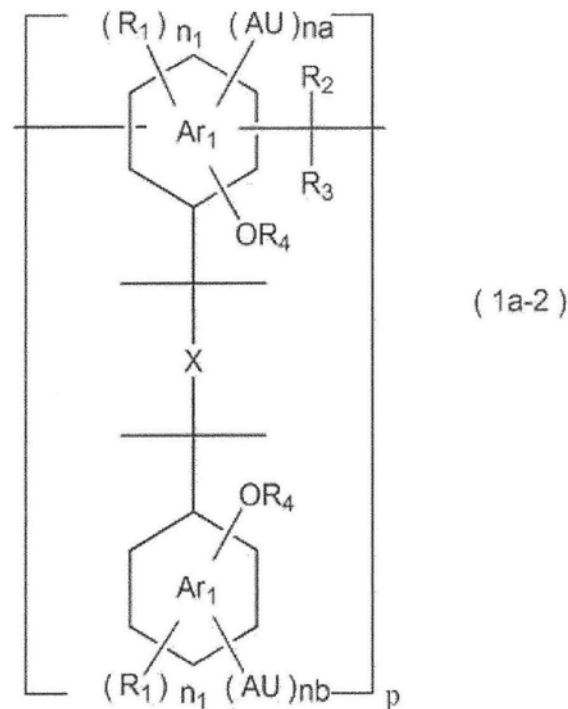
基, R_3 各自独立地为氢原子、芳香族烃基、杂环基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基, R_2 和 R_3 的芳香族烃基和杂环基各自独立地可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基, R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环, 环 Ar_1 各自独立地为苯环、萘环或蒽环, 环 Ar_2 为杂环, n 各自独立地为1以上的整数, n_1 各自独立地为0以上的整数, $n+n_1$ 各自独立地为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。)

[0020] 本发明的第5方案为第1方案~第4方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 上述聚合物为酚醛清漆树脂。

[0021] 本发明的第6方案为第1方案~第5方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 上述聚合物包含下式(1a-1)和/或下式(1a-2)所示的单元。



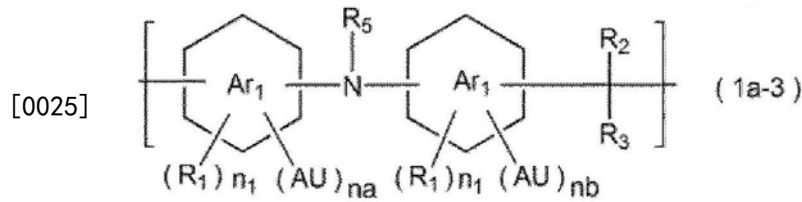
[0022]



[0023] (在式(1a-1)和式(1a-2)中, AU为式(1)所示的基团, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6的烯基, R_2 各自独立地为芳香族烃基或杂环基, R_3 各自独立地为氢原子、苯基或萘基, 在 R_2 和 R_3 各自为苯基时可以彼此结合而形成茱环, R_4 各自独立地为氢原子、缩醛基、酰基、缩水甘油基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6的烯基, 环 Ar_1 为苯环, X各自独立地为苯环, 并且, 与该苯环结合的2个 $-C(CH_3)_2-$ 基处于间位或对位的关系, n_1 各自独立地为0或1, n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数, n_a+n_1 的合计以及 n_b+n_1 的合计为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。)

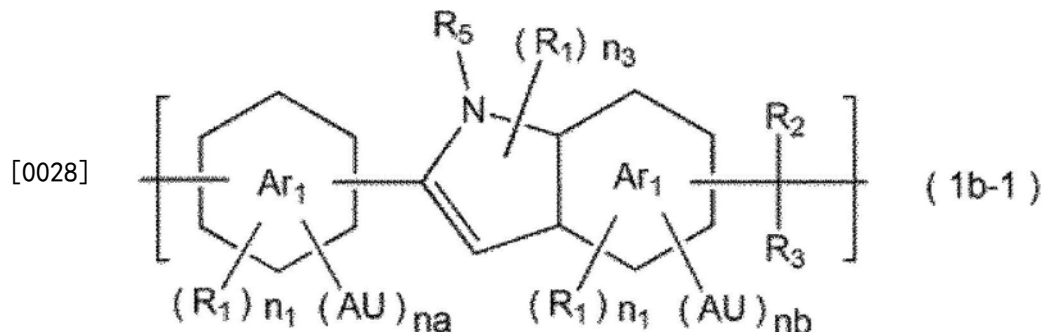
[0024] 本发明的第7方案为第1方案~第6方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合

物,上述聚合物包含下式(1a-3)所示的聚合物。



[0026] (在式(1a-3)中,AU为式(1)所示的基团, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, R_2 为杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基,该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基, R_3 为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,该杂环基、该芳香族烃基、该烷基或该烯基可以包含卤基、硝基、氨基、和羟基中的至少一个取代基, R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环, R_5 为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个,环 Ar_1 各自独立地为苯环或萘环, n_1 各自独立地为0~3的整数, n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数, n_a+n_1 的合计以及 n_b+n_1 的合计为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。)

[0027] 本发明的第8方案为第1方案~第7方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述聚合物包含下式(1b-1)所示的聚合物。



[0029] (在式(1b-1)中,AU为式(1)所示的基团, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, R_2 为氢原子、杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基,该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、苯基、羟基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基, R_3 为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基或碳原子数1~10的烷基, R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环,环 Ar_1 为苯环、萘环或蒽环, R_5 为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数, n_1 和 n_3 各自独立地为0以上的整数, n_a+n_1 的合计和 n_b+n_1 的合计各自为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数, n_3 为能够在其结合的杂环上取代的最大数以下的整数。)

[0030] 解决上述课题的本发明的其它方案(第9方案)为抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,其原料使用:包含上述式(1)所示的基团的化合物;醛类和/或酮类;以及双酚类、胺

类和杂环类中的至少一个。

[0031] 解决上述课题的本发明的进一步其它方案(第10方案)为一种抗蚀剂下层膜,其为包含第1方案~第8方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的涂布膜的烧成物。

[0032] 解决上述课题的本发明的进一步其它方案(第11方案)为一种抗蚀剂下层膜的制造方法,其包含下述工序:将第1方案~第8方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在基板上而形成涂布膜的工序;以及将上述涂布膜进行烧成的工序。

[0033] 解决上述课题的本发明的进一步其它方案(第12方案)为一种进行了图案形成的基板的制造方法,其包含下述工序:使用第1方案~第8方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;在上述抗蚀剂下层膜上形成规定的硬掩模的工序;在上述硬掩模上形成光致抗蚀剂膜的工序;通过对上述光致抗蚀剂膜的曝光和显影而形成抗蚀剂图案的工序;通过上述抗蚀剂图案对上述硬掩模进行蚀刻而形成掩模图案的工序;通过上述掩模图案对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻而形成抗蚀剂下层图案的工序;以及通过上述抗蚀剂下层图案对基板进行加工的工序。

[0034] 解决上述课题的本发明的进一步其它方案(第13方案)为一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:将第1方案~第8方案中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在基板上的工序;通过规定的图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及基于被图案化了的抗蚀剂下层膜对基板进行加工的工序。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,可以提供可以形成不溶于光致抗蚀剂溶液并且蚀刻选择性高的抗蚀剂下层膜,并且,包含相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物中的溶剂具有良好的溶解性的聚合物的、该抗蚀剂下层膜形成用组合物及其制造方法。此外根据本发明,可以提供使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物而实现的、抗蚀剂下层膜及其制造方法、进行了图案形成的基板的制造方法以及半导体装置的制造方法。

具体实施方式

[0037] 以下,显示具体的实施方式,详细地说明本发明。

[0038] <抗蚀剂下层膜形成用组合物及其制造方法>

[0039] (式(1)所示的基团)

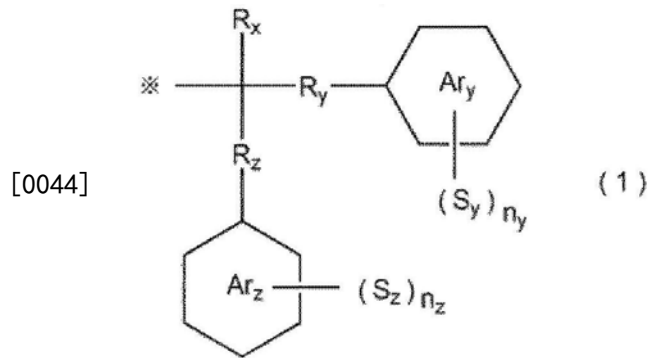
[0040] 本实施方式涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物(以下,有时简称为“组合物”)适于形成多层抗蚀剂工艺所使用的抗蚀剂下层膜。

[0041] 多层抗蚀剂工艺也被称为多层工艺(Multi Layer Process)。在该工艺中,对交替地具备无机层和有机层的叠层体,交替使用在该无机层和该有机层中蚀刻选择性不同的蚀刻气体(例如,氧系气体、氢系气体、和与它们蚀刻选择性相反的CF₄气体等卤素系气体)进行蚀刻,由此将基板进行图案形成。

[0042] 叠层体例如为半导体基板(多层抗蚀剂工艺中的无机层)、在半导体基板上形成的抗蚀剂下层膜(多层抗蚀剂工艺中的有机层)、在抗蚀剂下层膜上形成的硬掩模(多层抗蚀剂工艺中的无机层)、和在硬掩模上形成的光致抗蚀剂膜(多层抗蚀剂工艺中的有机层)。其中,上述组合物适于形成抗蚀剂下层膜。

[0043] 这里,上述组合物包含附加了式(1)所示的基团的聚合物(以下,有时简称为“聚

合物”)。



[0045] 在式(1)中, R_x 、 S_y 和 S_z 各自独立地为氢原子或一价有机基, R_y 和 R_z 各自独立地单键或二价有机基,环 Ar_y 和环 Ar_z 各自独立地为碳原子数4~20的环状烷基或碳原子数6~30的芳基,并且,可以彼此结合而在环 Ar_y 和环 Ar_z 之间形成新的环, n_y 为0以上并且为能够在环 Ar_y 上取代的最大数以下的整数, n_z 为0以上并且能够在环 Ar_z 上取代的最大数以下的整数,※为与聚合物的结合位置。在上述聚合物中只要附加一个以上式(1)所示的基团即可。

[0046] 附加了式(1)所示的基团的上述聚合物相对于上述组合物中的溶剂具有良好的溶解性。例如上述聚合物即使相对于评价溶解性的试验所使用的溶剂(2-羟基异丁酸甲酯等),也如在后述实施例中评价地那样,不能确认析出。因此,易于使用甲醇等有机溶剂而使上述聚合物再沉淀,因此,易于提高其纯度。

[0047] 此外,式(1)所示的基团以碳成分的含有率变得比较高的方式设计。其基于化合物中的碳成分的含有率高时易于提高蚀刻选择性这样的本发明人着眼的倾向。因此,通过使用上述聚合物,可以形成对多层抗蚀剂工艺所使用的蚀刻气体(CF_4 气体等卤素系气体)的耐蚀刻性高,进而,蚀刻选择性高的抗蚀剂下层膜。

[0048] 使用上述组合物而获得的抗蚀剂下层膜,如在后述实施例中评价地那样,不溶于光致抗蚀剂溶液。通过使用这样的抗蚀剂下层膜,从而在多层抗蚀剂工艺中,易于防止与光致抗蚀剂层的混合。

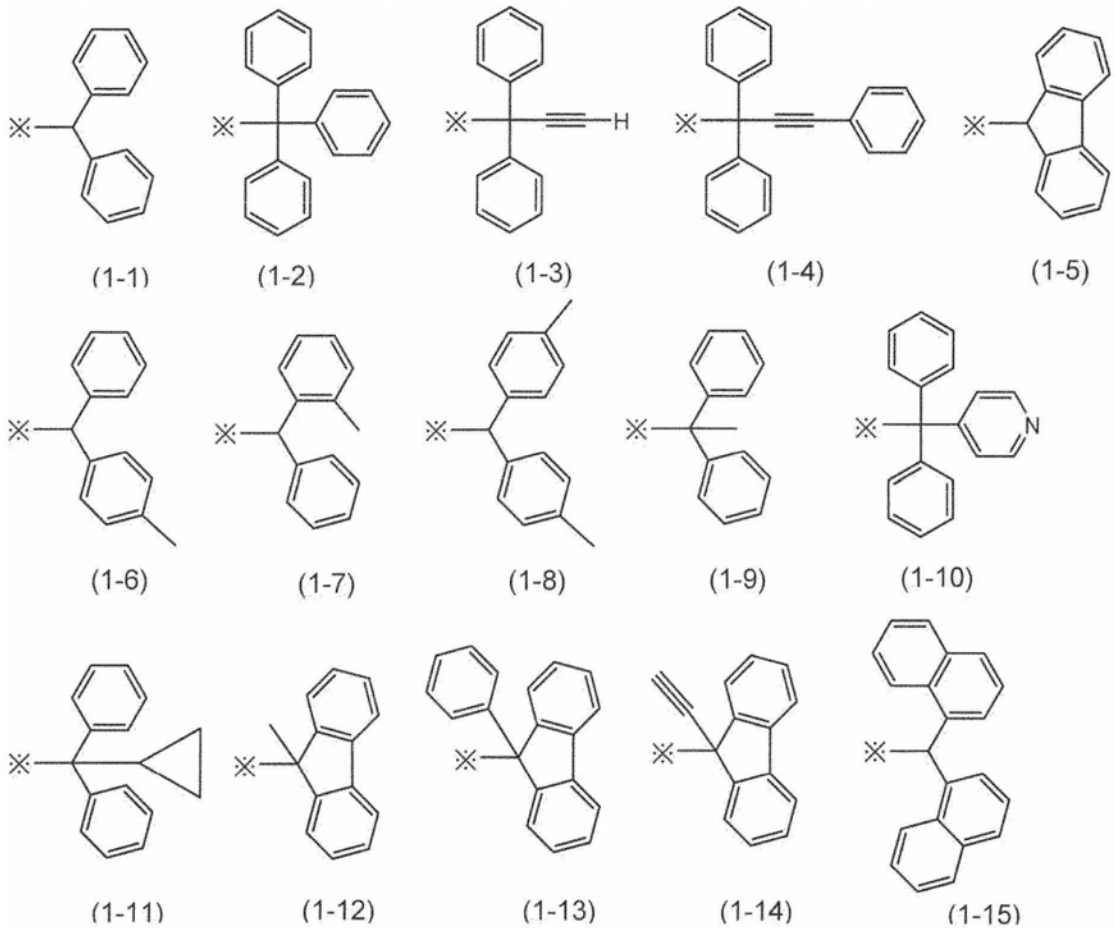
[0049] 如上所述,上述组合物可以形成不溶于光致抗蚀剂溶液并且蚀刻选择性高的抗蚀剂下层膜,并且,包含相对于上述组合物中的溶剂具有良好的溶解性的聚合物。因此通过使用上述组合物,易于适合地实施多层抗蚀剂工艺。通过易于适合地实施多层抗蚀剂工艺,从而期待易于制造对基板实施的图案形成被微细化并且基板被深挖的该基板。

[0050] 在式(1)中, R_x 、 S_y 和 S_z 各自独立地为氢原子或一价有机基。一价有机基为碳原子数1~20,此外,可以包含氮原子、氧原子和硫原子中的至少一个。一价有机基可以为直链式骨架和支链式骨架中的任一者,可以包含环式骨架。进一步,一价有机基可以包含不饱和键。

[0051] 在式(1)中, R_y 和 R_z 各自独立地为单键或二价有机基。二价有机基为碳原子数1~20,此外,可以包含氮原子、氧原子和硫原子中的至少一个。二价有机基可以为直链式骨架和支链式骨架中的任一者,可以包含环式骨架。进一步,二价有机基可以包含不饱和键。

[0052] 在式(1)中,环 Ar_1 和环 Ar_2 各自独立地为碳原子数4~20的环状烷基或碳原子数6~30的芳基。它们之中,环 Ar_1 和环 Ar_2 中的至少一者优选为碳原子数6~30的芳基。另外,环 Ar_y 和环 Ar_z 可以彼此结合而在环 Ar_y 和环 Ar_z 之间形成新的环。

[0053] 基于以上,式(1)所示的基团的具体例如下所述。



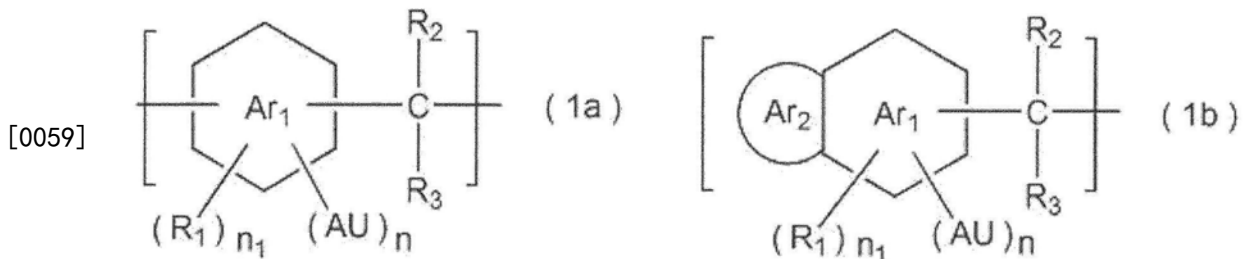
[0054]

[0055] (在式(1-1)~式(1-15)中,※为与聚合物的结合位置。)

[0056] 上述式之中,式(1)所示的基团优选为式(1-1)~式(1-5)中的至少一个。然而,式(1)所示的基团在可获得本发明的效果的范围不限于上述式。

[0057] (聚合物)

[0058] 上述聚合物包含下式(1a)所示的单元、下式(1b)所示的单元中的至少一个。



[0059]

[0060] 在式(1a)和式(1b)中,AU各自独立地为式(1)所示的基团, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、缩水甘油基醚基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, R_2 各自独立地为氢原子、芳香族烃基或杂环基, R_3 各自独立地为氢原子、芳香族烃基、杂环基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基, R_2 和 R_3 的芳香族烃基和杂环基各自独立地可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基, R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环,环 Ar_1 各自独立地为苯环、萘环或蒽环,环 Ar_2 为杂环, n 各自独立地为1以上的整数, n_1 各自独立地为0以上的整数, $n+n_1$ 各自独立

地为能够在环Ar₁上取代的最大数以下的整数。

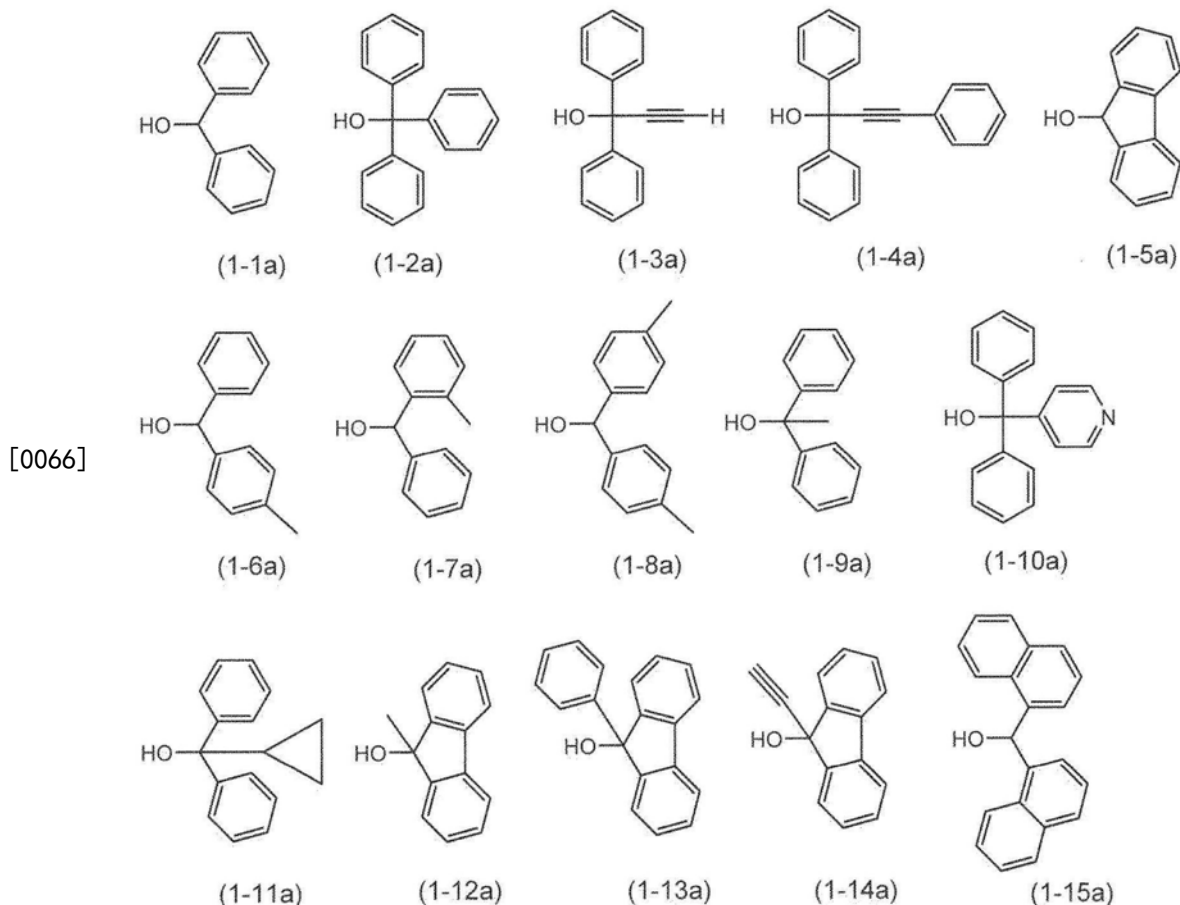
[0061] 上述聚合物相当于包含式(1a)所示的单元和(1b)所示的单元两者的情况、包含式(1a)所示的单元且不包含式(1b)所示的单元的情况、不包含式(1a)所示的单元且包含式(1b)所示的单元的情况中的任一者。

[0062] 上述聚合物的重均分子量的下限例如为100,此外为400,此外为600,上限例如为50,000,此外为40,000,此外为30,000。然而,这些重均分子量的上限和下限是举例。重均分子量为通过GPC(凝胶渗透色谱)进行测定,以聚苯乙烯换算的值。

[0063] 上述聚合物包含酚醛清漆树脂。酚醛清漆树脂是通过原料使用了醛类和/或酮类、以及选自双酚类、胺类和杂环类中的至少一个,进行聚合反应而获得的。这里,作为获得上述聚合物的方法,可以将这些原料、与包含式(1)所示的基团的化合物(以下,有时称为“附加单元”)一并加入进行聚合反应,也可以使用该原料进行了聚合反应后,使附加单元附加于所得的酚醛清漆树脂。

[0064] 在聚合反应中,酸催化剂的有无及其种类、反应溶剂的有无及其种类、混配各成分的时机、各成分的加入比、反应时间和反应温度等条件可以根据所制造的聚合物来适当设定。作为酸催化剂,可举出硫酸、磷酸、高氯酸等无机酸类、甲磺酸、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸一水合物等有机磺酸类、甲酸、草酸等羧酸类等。作为反应溶剂,只要是不阻碍聚合反应的反应溶剂,就没有限定,可以使用丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、1,4-二噁烷等公知的反应溶剂。在使用液状的酸催化剂的情况下,也可以使该酸催化剂兼带作为反应溶剂的作用。酸催化剂和反应溶剂都可以为单独1种,也可以组合2种以上。

[0065] 附加单元的具体例如下式那样。



[0067] 附加单元的分子量的下限例如为50,此外为100,此外为150,上限例如为500,此外为400,此外为300。聚合物的制作所使用的至少一个附加单元的分子量优选为上述范围内,进一步聚合物的制作所使用的全部附加单元的分子量的平均值优选为上述范围内。

[0068] 作为醛类,可举出芳香族醛类、饱和脂肪族醛类、不饱和脂肪族醛类、杂环式醛类等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0069] 作为芳香族醛,可举出1-萘甲醛、苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、茴香醛、对苯二甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、水杨醛、苯基乙醛、3-苯基丙醛、甲苯醛、(N,N-二甲基氨基)苯甲醛、乙酰氧基苯甲醛。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0070] 作为饱和脂肪族醛类,可举出甲醛、多聚甲醛(paraformaldehyde)、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、己醛、2-甲基丁醛、己醛、十一烷醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛基醛、环己烷甲醛、3-甲基-2-丁醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、戊二醛、己二醛等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0071] 作为不饱和脂肪族醛类,可举出丙烯醛、甲基丙烯醛(异丁烯醛)等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0072] 作为杂环式醛类,可举出糠醛、吡啶醛、噻吩醛等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0073] 作为芳香族酮类,可举出二苯基酮、苯基萘基酮、二萘基酮、苯基甲基酮、二甲苯基酮、9-芴酮等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

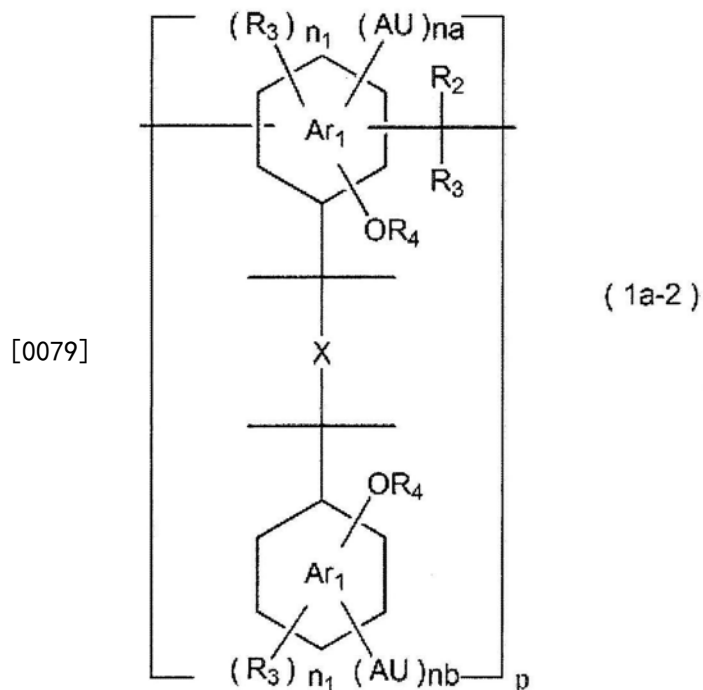
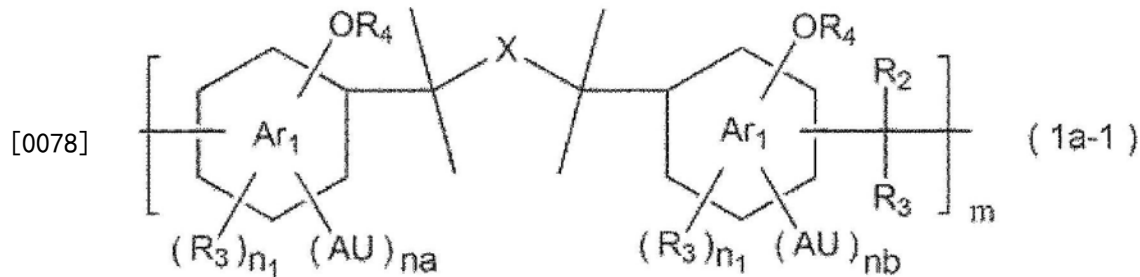
[0074] 双酚类、胺类和杂环类的具体例后述。另外,通过使用双酚类来获得第1聚合物,通

过使用胺类来获得第2聚合物,通过使用杂环类来获得第3聚合物。

[0075] 式(1a)和(1b)所示的单元具有:比较具有柔软性的骨架。从易于使组合物接触到具有高低差的基板的该高低差引起的间隙的观点、即使为具有高低差的基板也易于形成平坦性高的涂布膜的观点考虑,具有柔软性的骨架有利的情况多。从上述观点考虑,上述聚合物优选为第1聚合物、第2聚合物和第3聚合物中的至少一个。

[0076] (第1聚合物)

[0077] 第1聚合物包含下式(1a-1)和/或下式(1a-2)所示的单元。

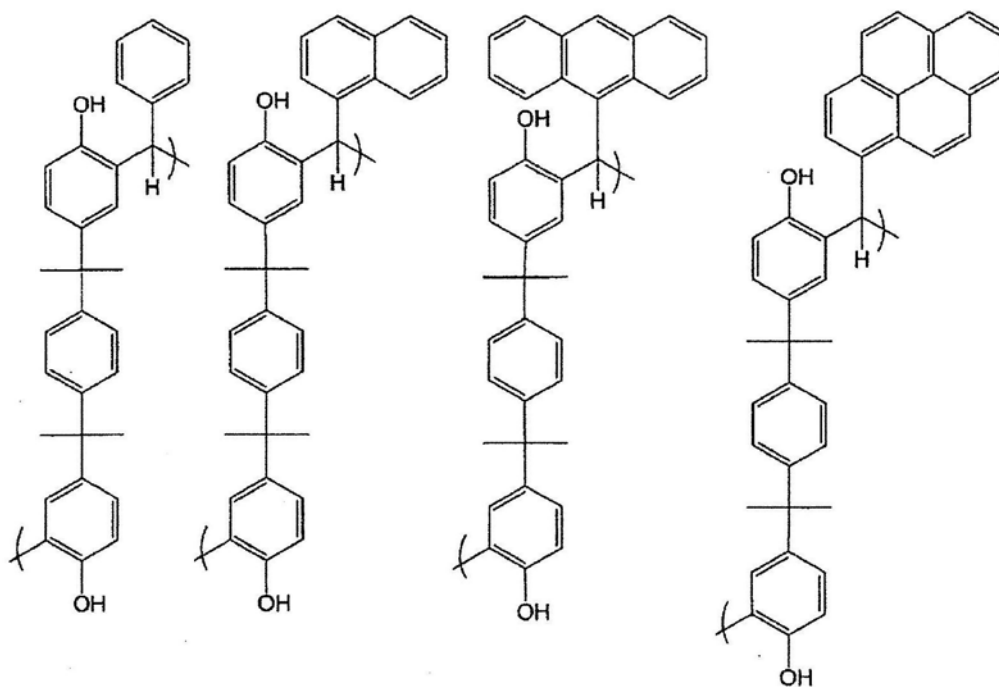


[0080] 在式(1a-1)和式(1a-2)中,AU如上所述, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6的烯基, R_2 各自独立地为芳香族烃基或杂环基, R_3 各自独立地为氢原子、苯基或萘基, R_2 和 R_3 在各自为苯基时可以彼此结合而形成茚环, R_4 各自独立地为氢原子、缩醛基、酰基、缩水甘油基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~6的烯基,环 Ar_1 为苯环, X 各自独立地为苯环,并且,与该苯环结合的2个 $-C(CH_3)_2-$ 基处于间位或对位的关系, n_1 各自独立地为0或1, n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数, n_a+n_1 的合计和 n_b+n_1 的合计为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数。

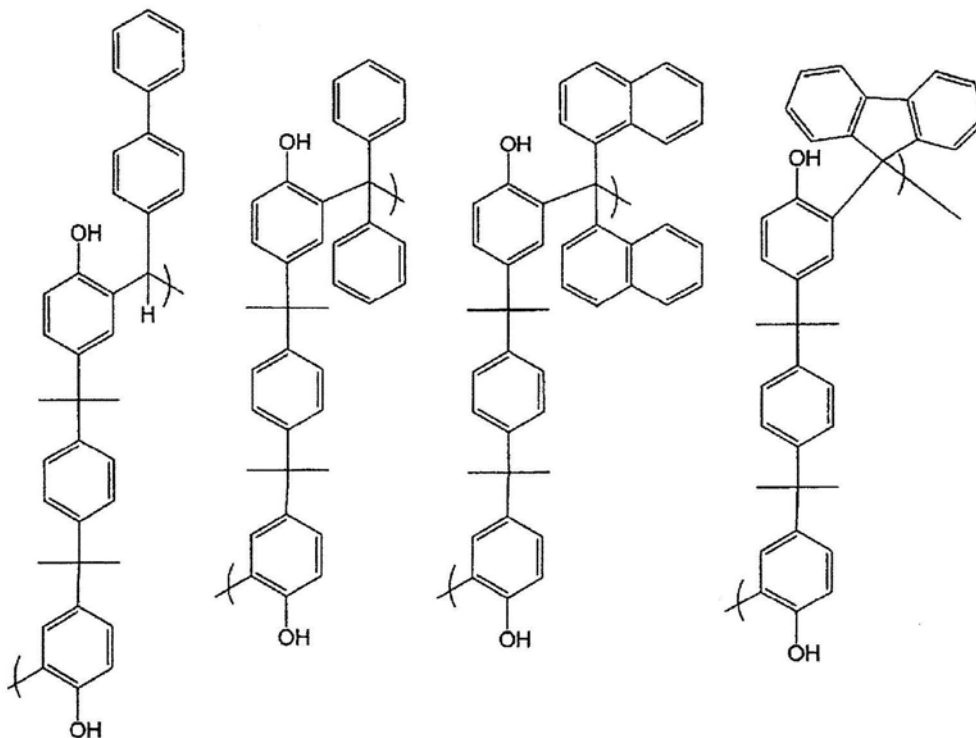
[0081] 第1聚合物相当于包含式(1a-1)所示的单元和式(1a-2)所示的单元两者的情况、包含式(1a-1)所示的单元且不包含式(1a-2)所示的单元的情况、不包含式(1a-1)所示的单元且包含式(1a-2)所示的单元的情况中的任一者。

[0082] 式(1a-1)所示的单元和(1a-2)所示的单元的、骨架的具体例如下所述。然而,在下

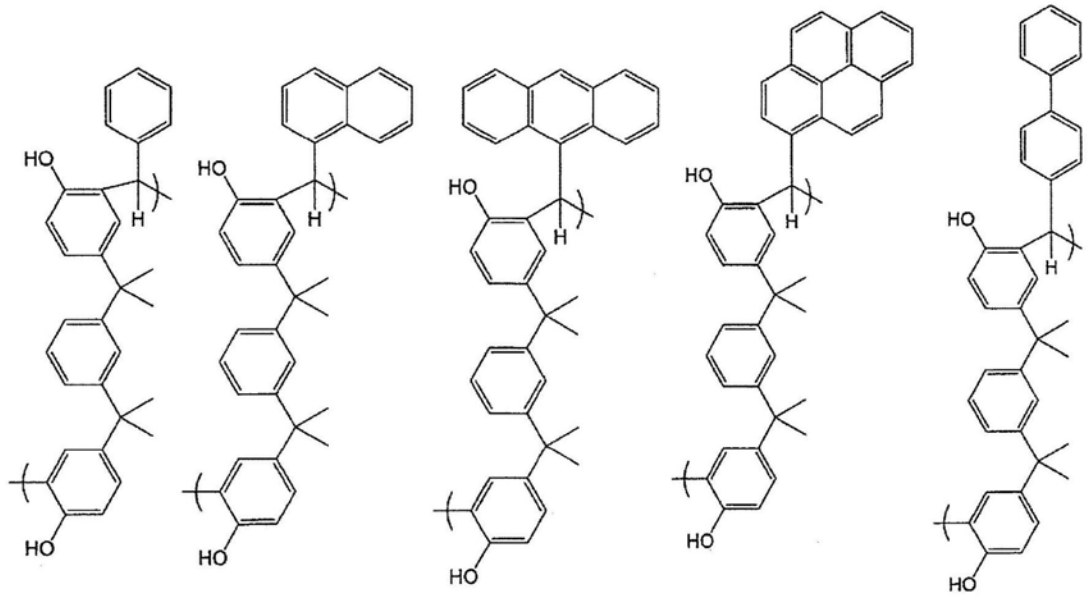
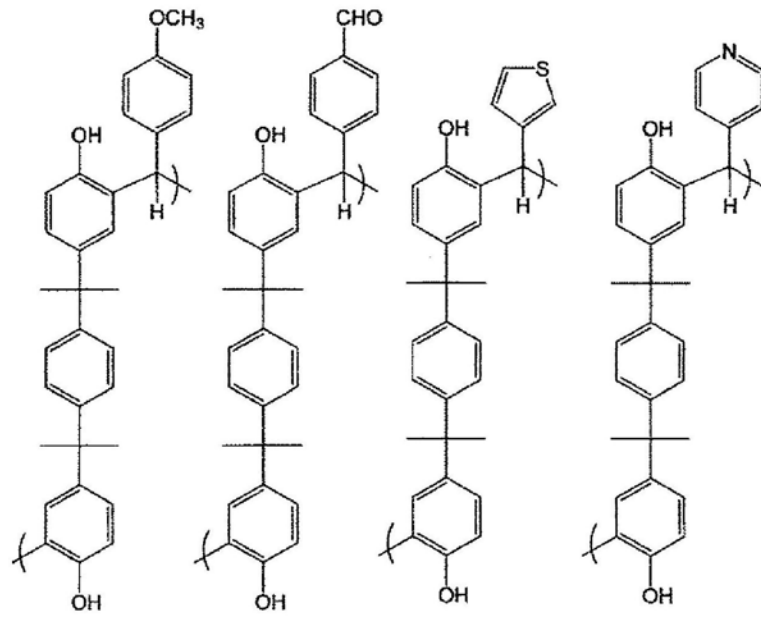
述具体例中,式(1)所示的基团的记载省略了。通过在下述具体例的环上附加式(1)所示的基团,从而成为第1聚合物。

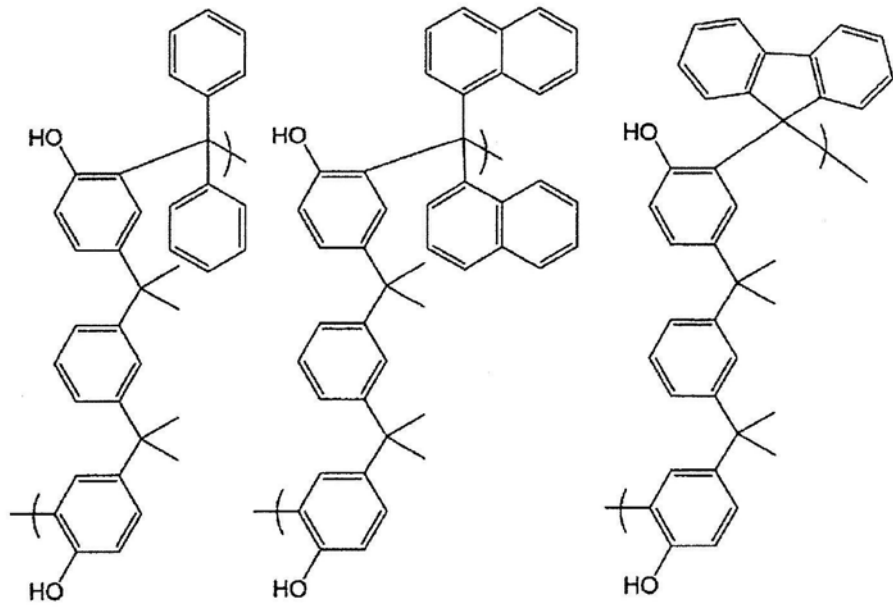


[0083]

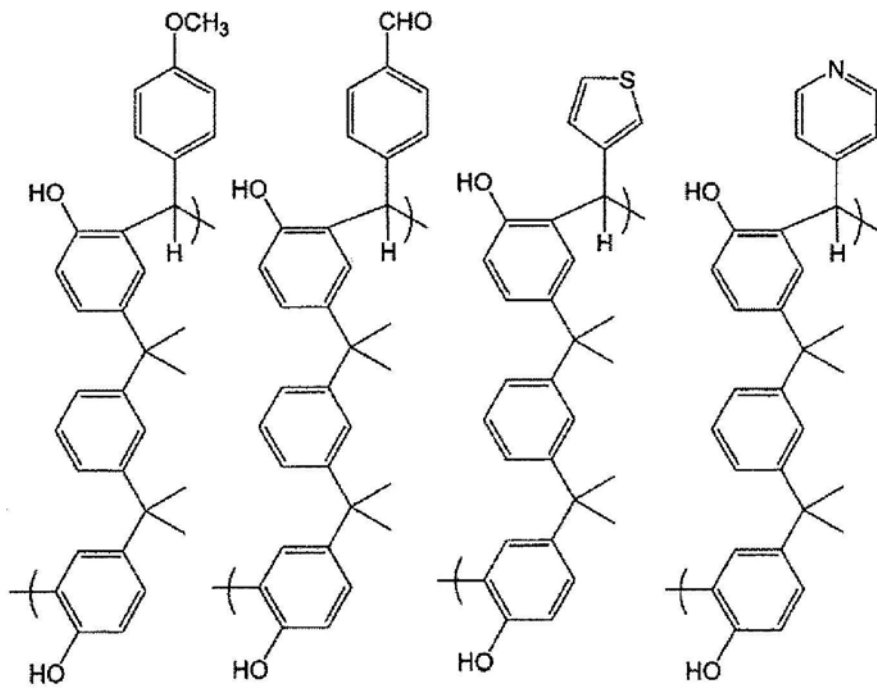


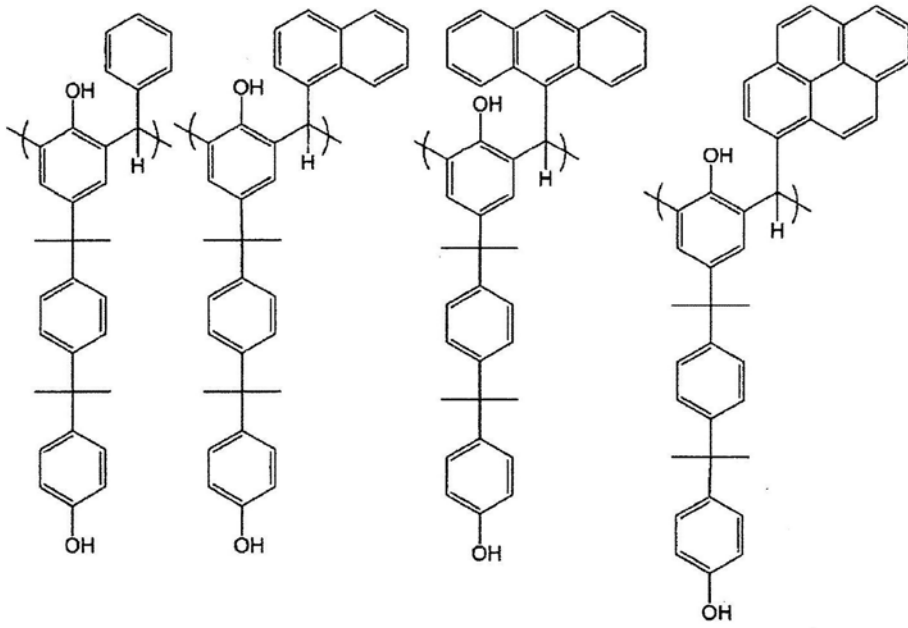
[0084]



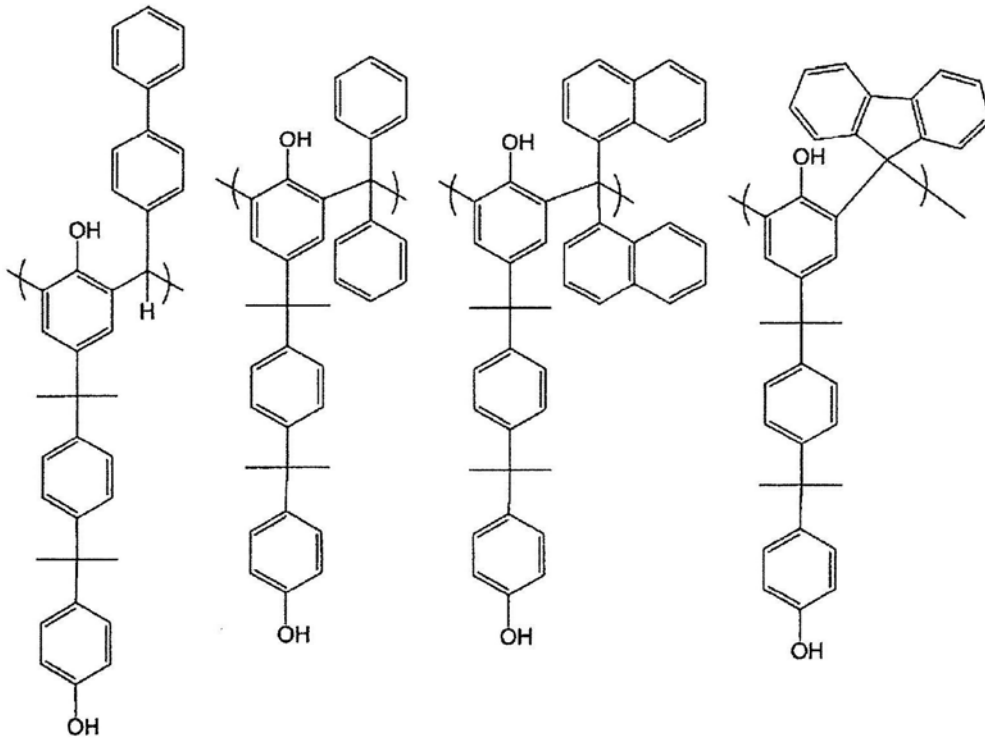


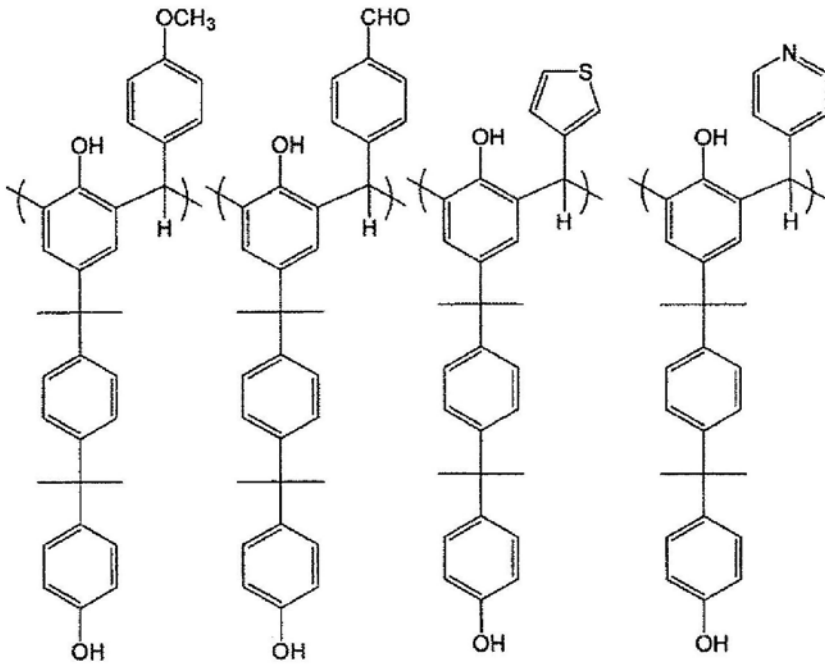
[0085]



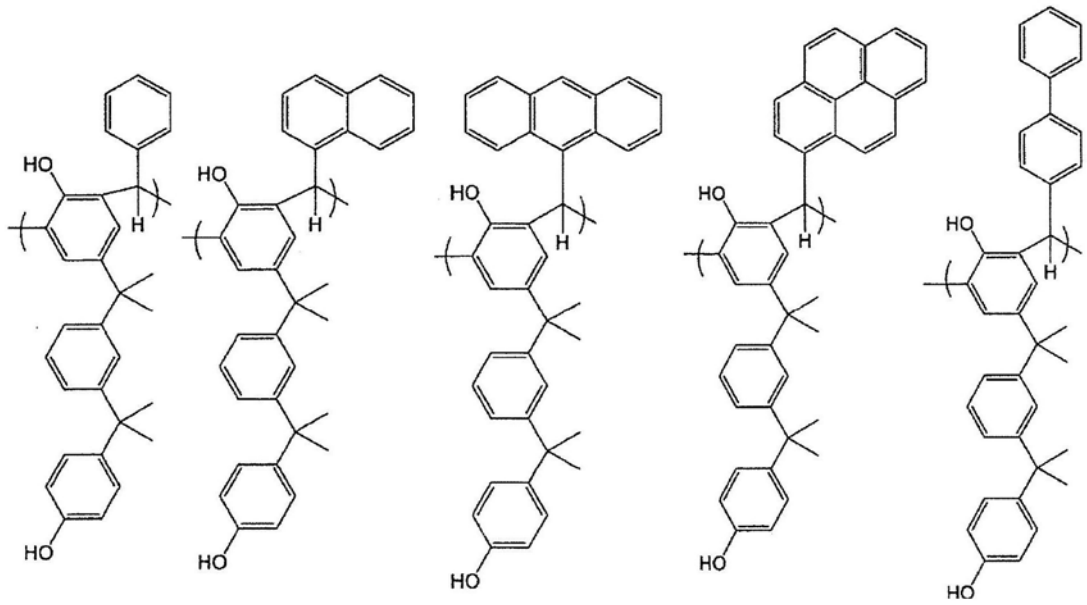


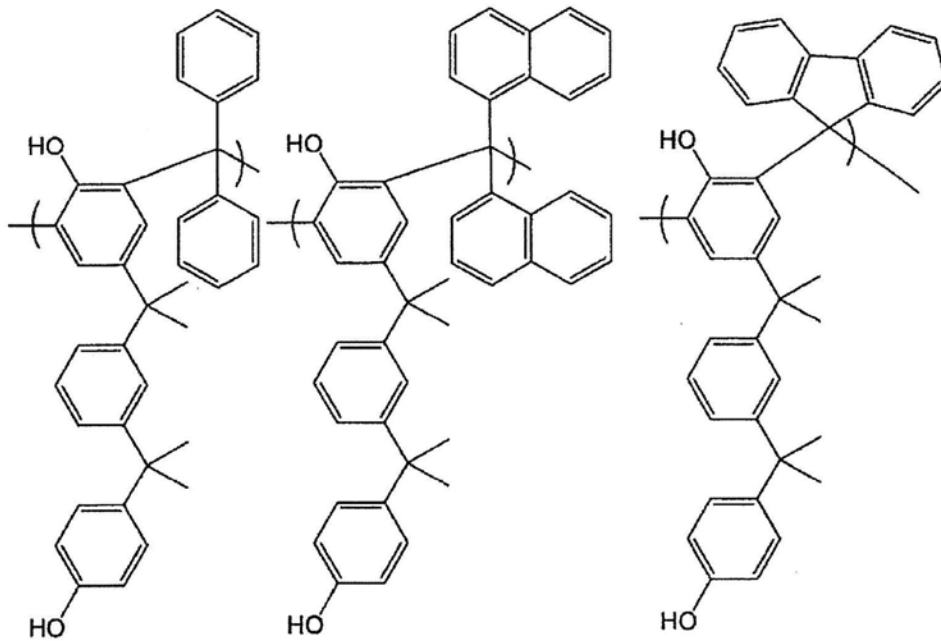
[0086]



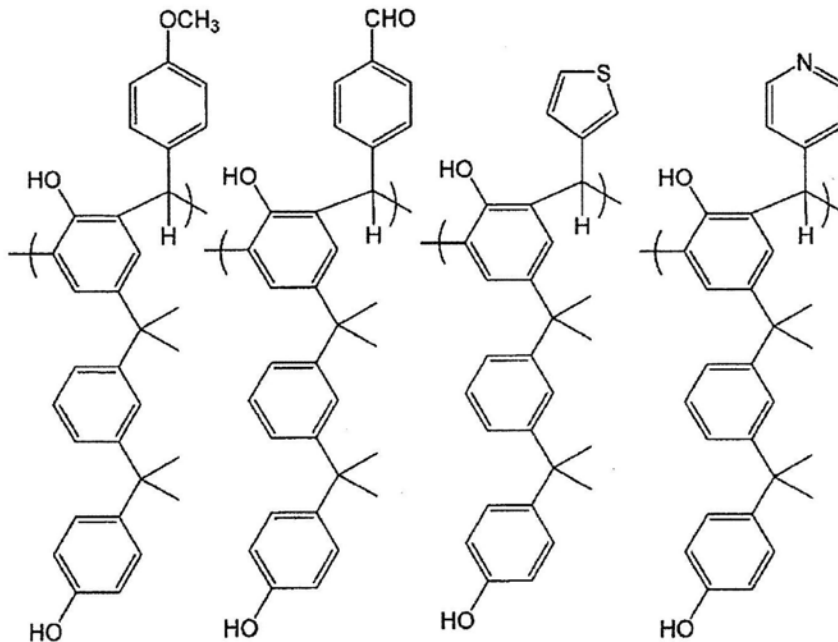


[0087]





[0088]

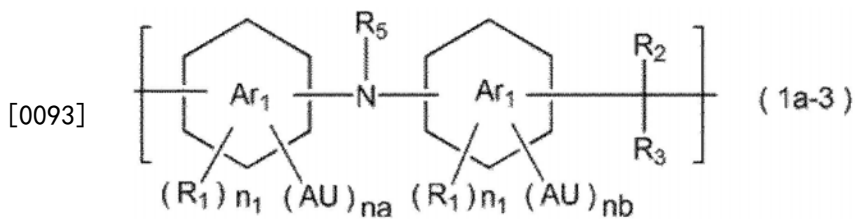


[0089] 然而,第1聚合物的骨架在可获得本发明的效果的范围不限于上述具体例。

[0090] 第1聚合物是通过使附加单元、醛类和/或酮类、和酚类进行聚合反应而合成的。作为双酚类,可举出例如,1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯、2-苯基吡啶、1-苯基-2-萘胺、1,4-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

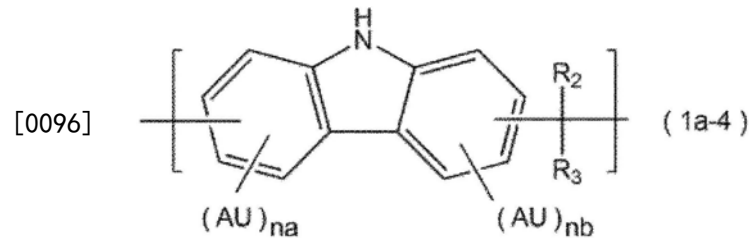
[0091] (第2聚合物)

[0092] 第2聚合物包含下式(1a-3)所示的聚合物。



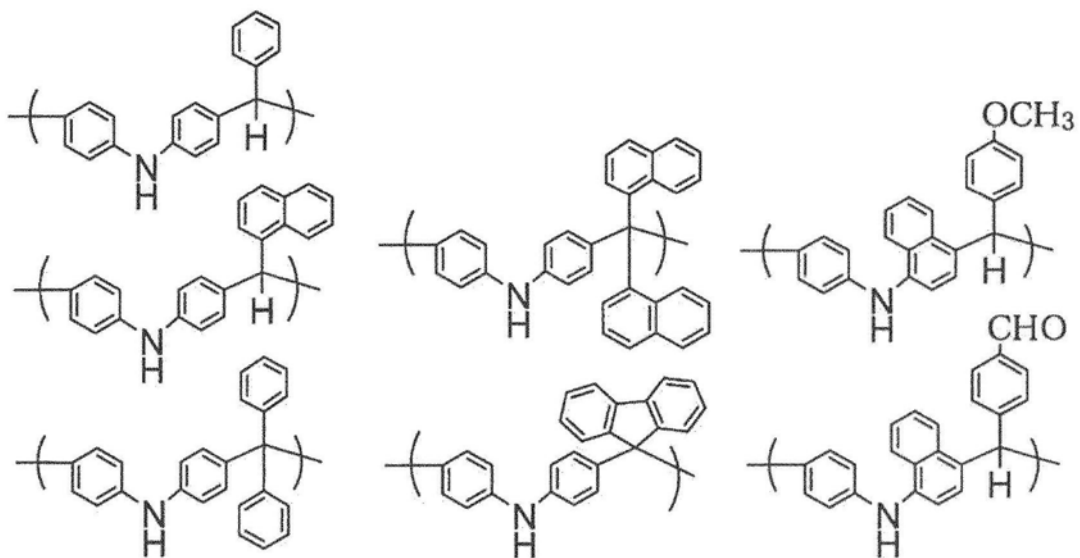
[0094] 在式(1a-3)中,AU如上所述,R₁各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个,R₂为杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基,该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基,R₃为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,该杂环基、该芳香族烃基、该烷基或该烯基可以包含卤基、硝基、氨基、和羟基中的至少一个取代基,R₂和R₃可以彼此结合而形成环,R₅为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个,环Ar₁各自独立地为苯环或萘环,n₁各自独立地为0~3的整数,n_a+n_b的合计各自独立地为1以上的整数,n_a+n₁的合计和n_b+n₁的合计为能够在环Ar₁上取代的最大数以下的整数。

[0095] 此外,第2聚合物包含:包含式(1a-3)所示的单元和下式(1a-4)所示的单元的共聚物。

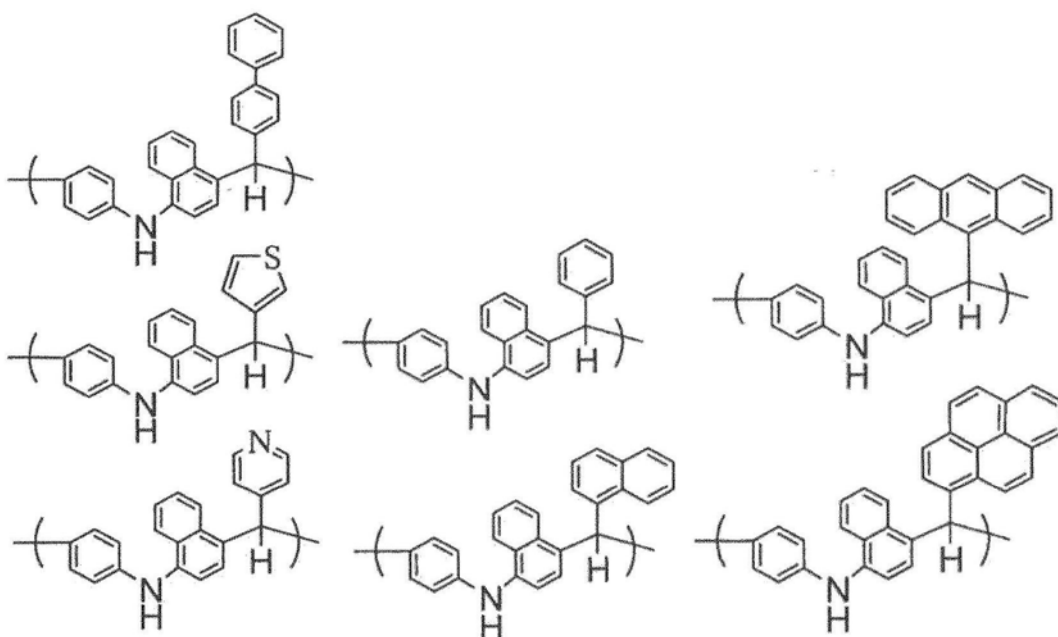


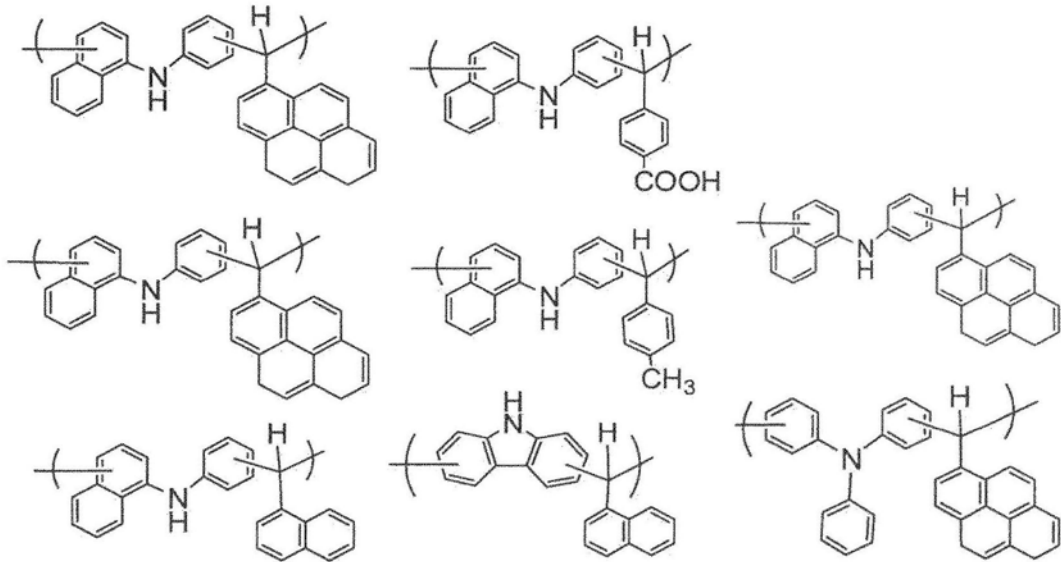
[0097] 在式(1a-4)中,AU、R₂和R₃如上所述,n_a+n_b的合计各自独立地为1以上的整数,n_a和n₁各自为能够在环Ar₁上取代的最大数以下的整数。

[0098] 式(1a-3)所示的单元和(1a-4)所示的单元的、骨架的具体例如下所述。然而,在下述具体例中,式(1)所示的基团的记载省略了。通过在下述具体例的环上附加式(1)所示的基团,从而成为第2聚合物。

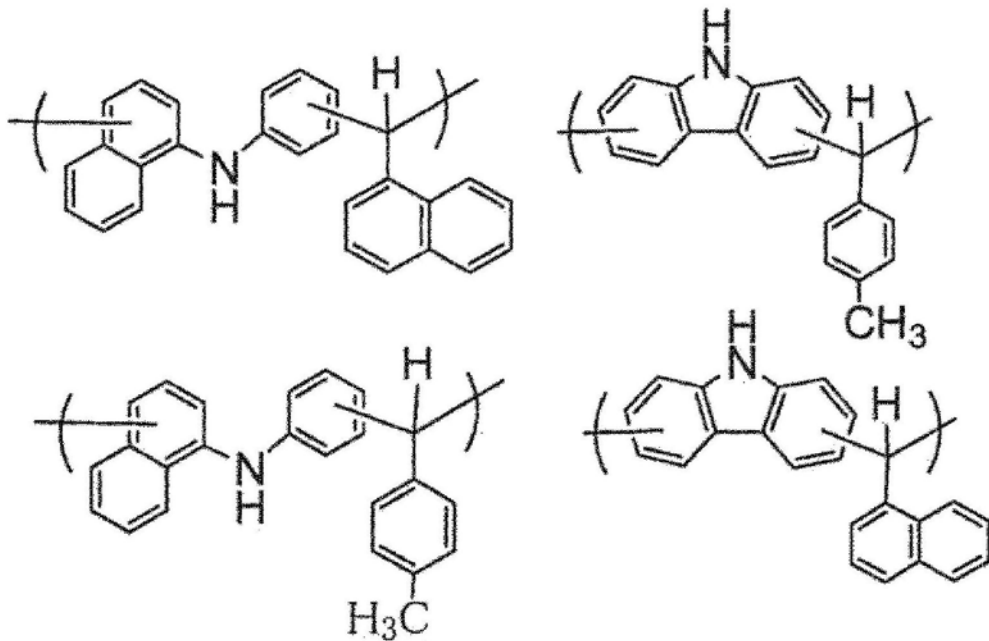


[0099]





[0100]



[0101] 然而,第2聚合物的骨架在获得本发明的效果的范围不限于上述具体例。

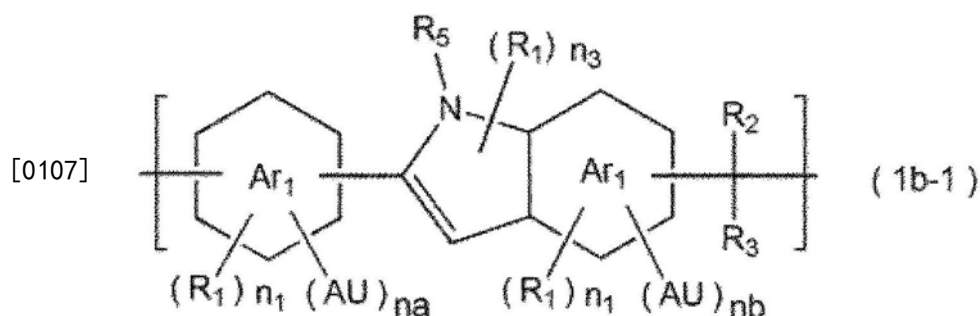
[0102] 第2聚合物是通过使附加单元、醛类和/或酮类、和胺类进行聚合反应而合成的。作为胺类,可举出咪唑类或三苯基胺类。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0103] 作为咪唑类,可举出咪唑、N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、1,3,6,8-四硝基咪唑、3,6-二氨基咪唑、3,6-二溴-9-乙基咪唑、3,6-二溴-9-苯基咪唑、3,6-二溴咪唑、3,6-二氯咪唑、3-氨基-9-乙基咪唑、3-溴-9-乙基咪唑、4,4' 双(9H-咪唑-9-基)联苯、4-缩水甘油基咪唑、4-羟基咪唑、9-(1H-苯并三唑-1-基甲基)-9H-咪唑、9-乙酰-3,6-二碘咪唑、9-苯甲酰咪唑、9-苯甲酰咪唑-6-二甲醛、9-苄基咪唑-3-甲醛、9-甲基咪唑、9-苯基咪唑、9-乙基咪唑、咪唑钾、咪唑-N-碳酰氯、N-乙基咪唑-3-甲醛、N-((9-乙基咪唑-3-基)亚甲基)-2-甲基-1-二氢吡啶基胺等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0104] 作为三苯基胺类,可举出例如,三苯基胺。三苯基胺可以包含取代基。作为取代基,可举出卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数6~40的芳基。取代基可以包含醚、酮或酯。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

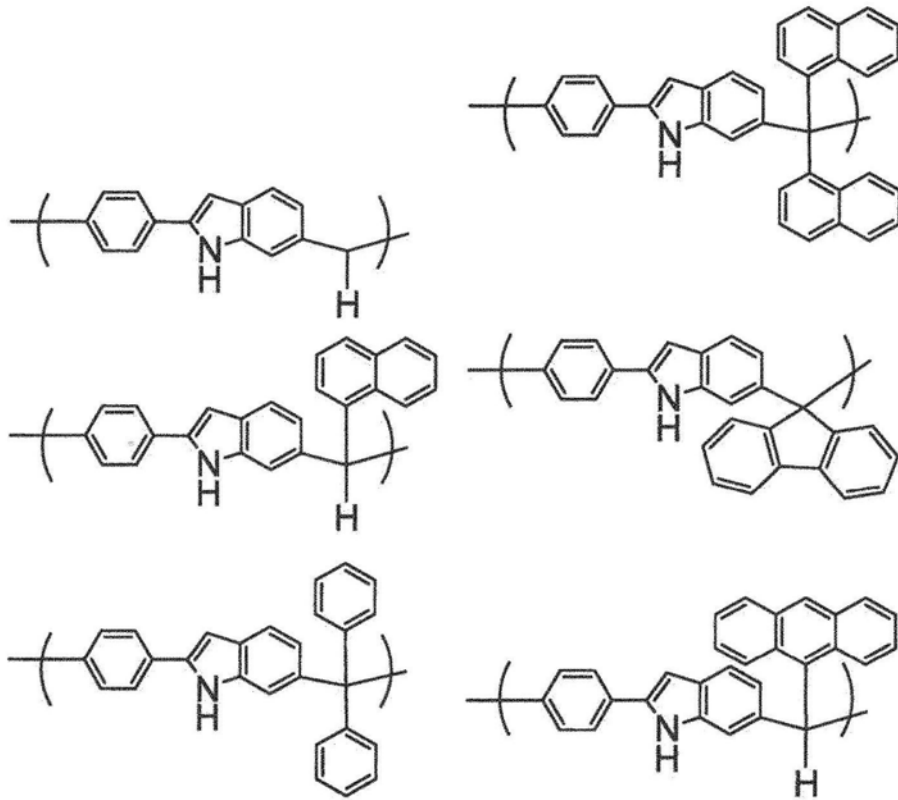
[0105] (第3聚合物)

[0106] 第3聚合物包含下式(1b-1)所示的聚合物。

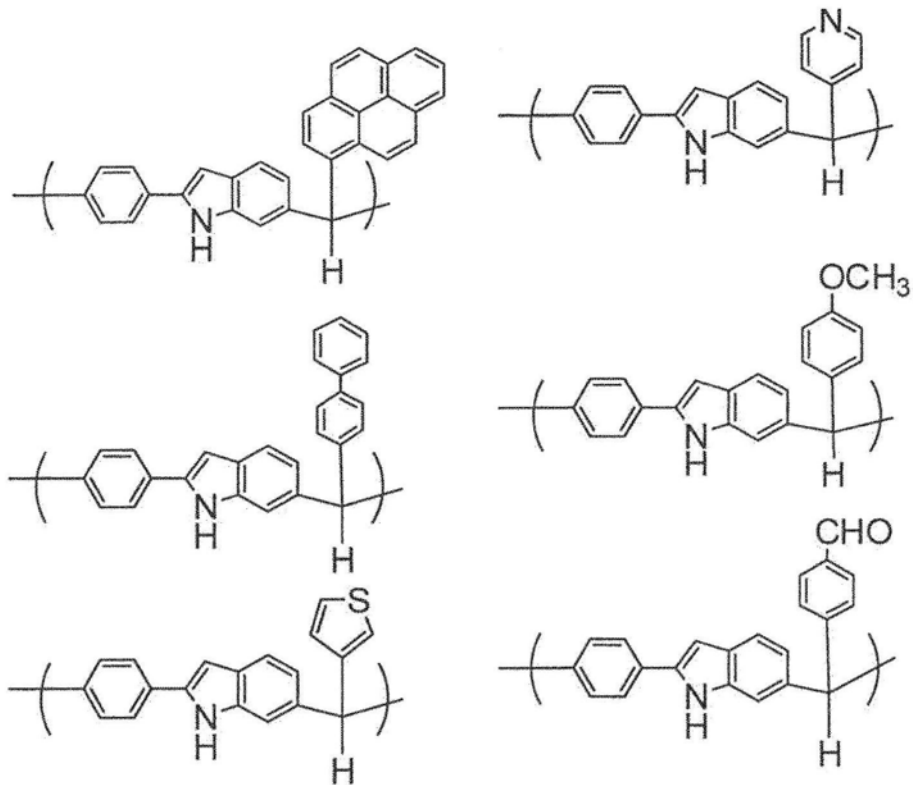


[0108] 在式(1b-1)中,AU如上所述, R_1 各自独立地为卤基、硝基、氨基、羟基、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数1~10的烷基或碳原子数2~10的烯基,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, R_2 为氢原子、杂环基或碳原子数6~40的芳香族烃基,该杂环基或该芳香族烃基可以包含卤基、硝基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸烷基酯基、苯基、羟基、碳原子数1~10的烷氧基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个取代基, R_3 为氢原子、杂环基、碳原子数6~40的芳香族烃基或碳原子数1~10的烷基, R_2 和 R_3 可以彼此结合而形成环,环 Ar_1 为苯环、萘环或蒽环, R_5 为氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基和碳原子数6~40的芳基中的至少一个,并且,可以包含醚、酮和酯中的至少一个, n_a+n_b 的合计各自独立地为1以上的整数, n_1 和 n_3 各自独立地为0以上的整数, n_a+n_1 的合计和 n_b+n_1 的合计各自为能够在环 Ar_1 上取代的最大数以下的整数, n_3 为能够在其结合的杂环上取代的最大数以下的整数。

[0109] 式(1b-1)所示的单元的、骨架的具体例如下所述。在下述具体例中,式(1)所示的基团的记载省略了。通过在下述具体例的环上附加式(1)所示的基团,从而成为第3聚合物。



[0110]



[0111] 然而,第3聚合物的骨架在获得本发明的效果的范围不限于上述具体例。

[0112] 第3聚合物是通过使附加单元、醛类和/或酮类、和杂环类进行聚合反应而合成的。作为杂环类,为包含含有氮、硫、氧的5~6元环的杂环基的化合物,可举出例如吡咯基、咪唑基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、吡唑基、异噁唑基、异噻唑基、吡啶基等。它们可以为

单独1种也可以组合2种以上。

[0113] (溶剂)

[0114] 上述组合物包含溶剂。作为溶剂,可举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、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、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0115] 固体成分(从上述组合物除去溶剂后的固体成分)的比例的下限例如为0.1质量%以上,此外为0.5质量%以上,此外为0.8质量%以上,上限例如为70质量%以下,此外为50质量%以下,此外为30质量%以下。固体成分中的全部聚合物的含有比例为1~100质量%,此外为20~99.9质量%,此外为50~99.9质量%。

[0116] (其它成分:交联剂)

[0117] 上述组合物除了上述聚合物和上述溶剂以外,还可以包含其它成分(例如,交联剂、酸性化合物、产酸剂、表面活性剂和其它聚合物等)。

[0118] 作为交联剂,可举出4,4'-(1-甲基次乙基)双[2,6-双[(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基]-苯酚(4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-bis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-phenol)、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、甲氧基甲基化硫脲、甲氧基甲基化硫脲。此外,也可以使用这些化合物的缩合物。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0119] 交联剂的含有比例相对于上述组合物的固体成分,例如为80质量%以下,此外为60质量%以下,此外为40质量%以下。

[0120] (其它成分:酸性化合物和/或产酸剂)

[0121] 酸性化合物和/或产酸剂作为促进交联反应的催化剂起作用。作为酸性化合物,可举出对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶~~翰~~-对苯酚磺酸盐、水杨酸、磺基水杨酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘甲酸等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0122] 作为产酸剂,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、三氟甲磺酸、季铵盐、TMOM-BP(本州化学工业(株)制,3,3',5,5'-四甲氧基甲基-4,4'-二羟基联苯)等。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0123] 酸性化合物和/或热产酸剂的含有比例相对于上述组合物的固体成分,例如为20质量%以下,此外为10质量%以下。

[0124] (其它成分:表面活性剂)

[0125] 作为表面活性剂,可举出聚氧乙烯月桂基醚、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烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三

油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップEF301、EF303、EF352(三菱マテリアル電子化成(株)制)、メガファックF171、F173、R-30、R-30-N(DIC(株)制)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)制)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)。它们可以为单独1种也可以组合2种以上。

[0126] 表面活性剂的含有比例相对于上述组合物的固体成分,例如为5质量%以下,此外为2质量%以下,此外为1质量%以下。

[0127] (其它成分:其它聚合物)

[0128] 作为其它聚合物,可举出聚丙烯酸酯化合物、聚甲基丙烯酸酯化合物、聚丙烯酰胺化合物、聚甲基丙烯酰胺化合物、聚乙烯基化合物、聚苯乙烯化合物、聚马来酰亚胺化合物、聚马来酸酐、和聚丙烯腈化合物等。

[0129] 其它聚合物的含有比例相对于上述组合物所包含的全部聚合物为30质量%以下,此外为10质量%以下。

[0130] 通过对如以上那样操作而获得的上述组合物,使用甲醇等有机溶剂实施再沉淀,从而可以适合地精制,此外,也可以用减压干燥机等使其适当干燥。上述组合物可以通过使上述各成分溶解于溶剂来调制,以均匀的溶液状态使用。调制出的上述组合物优选在使用孔径为0.02 μm 的过滤器等进行了过滤后再使用。

[0131] <抗蚀剂下层膜及其制造方法>

[0132] 本实施方式涉及的抗蚀剂下层膜为包含上述组合物的涂布膜的烧成物。此外,本实施方式涉及的抗蚀剂下层膜的制造方法包含下述工序:将上述组合物涂布在基板上而形成涂布膜的工序;以及将涂布膜进行烧成(烘烤)的工序。

[0133] 作为基板,可举出所谓的半导体基板(可以被氧化硅膜、氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆的、硅晶片或锗晶片等)。作为涂布的方法,可举出旋转涂布法、印刷法和喷墨法等,但不限于此。

[0134] 烧成时的温度、时间可以规定任意条件。例如,为了充分地除去上述组合物所包含的溶剂,烧成温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$,此外为350 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$,烧成时间为0.5分钟~5分钟,此外为1分钟~3分钟。

[0135] 抗蚀剂下层膜的厚度可以根据该抗蚀剂下层膜的用途等而适当变更,例如为50nm以上,此外为100nm以上,为1000nm以下,此外为500nm以下。

[0136] <进行了图案形成的基板的制造方法、半导体装置的制造方法>

[0137] 本实施方式涉及的、进行了图案形成的基板的制造方法包含下述工序:使用上述组合物在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;在抗蚀剂下层膜上形成规定的硬掩模的工序;在硬掩模上形成光致抗蚀剂膜的工序;通过对光致抗蚀剂膜的曝光和显影而形成抗蚀剂图案的工序;通过抗蚀剂图案对上述硬掩模进行蚀刻而获得掩模图案的工序;通过掩模图案对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻而形成抗蚀剂下层图案的工序;以及通过抗蚀剂下层图案对基板进行加工的工序。此外,本实施方式涉及的、半导体装置的制造方法包含下述工序:将

上述组合物涂布在基板上的工序;通过规定的图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及基于被图案化了的抗蚀剂下层膜(抗蚀剂下层图案)对基板进行加工的工序。

[0138] 硬掩模使用例如包含硅而构成的硅硬掩模。硬掩模的形成方法没有限定,例如,使用将包含硅成分的材料涂布在抗蚀剂下层膜上的方法。可以使用使硬掩模蒸镀在抗蚀剂下层膜上的方法。

[0139] 光致抗蚀剂膜可以通过一般的方法,即,将光致抗蚀剂溶液涂布在硬掩模上而形成涂布膜,将其进行烧成来形成。在光致抗蚀剂溶液中包含用于形成光致抗蚀剂膜的组合物、和使该组合物溶解的溶剂。作为这里的溶剂,可举出乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯和环己酮等。此外,光致抗蚀剂溶液使用对曝光所使用的光源感光的溶液。曝光也可以使用光和电子射线中的任一者,此外关于显影所使用的显影液也没有特别限定。

[0140] 在通过抗蚀剂图案进行的硬掩模的蚀刻中使用例如CF₄气体等卤素系气体。此外,在通过掩模图案进行的抗蚀剂下层膜的蚀刻中使用例如氧系气体或氢系气体。进而,在通过抗蚀剂下层图案进行的基板的加工(蚀刻)中使用例如CF₄气体等卤素系气体。

[0141] 如上所述,使用上述组合物而获得的抗蚀剂下层膜例如对卤素系气体的耐蚀刻性高,因此,可以按照抗蚀剂下层图案,对基板进行适合地加工。此外,通过蚀刻选择性与卤素系气体相反的氧系气体、氢系气体,也对抗蚀剂下层膜本身进行适合地蚀刻(通过氧系气体、氢系气体而适合地形成抗蚀剂下层图案)。

[0142] 实施例

[0143] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行说明,但本发明不受下述记载限定。

[0144] 合成例1~3和比较合成例1~2中的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w、和多分散度M_w/M_n基于由凝胶渗透色谱(GPC)得到的测定结果。测定使用東ソー(株)制GPC装置,测定条件如下所述。

[0145] GPC柱:TSKgel SuperMultipore(注册商标)Hz-N(東ソー(株))

[0146] 柱温度:40℃

[0147] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0148] 流量:0.35mL/分钟

[0149] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー(株))

[0150] 实施例和比较例中使用的简称如以下所述。

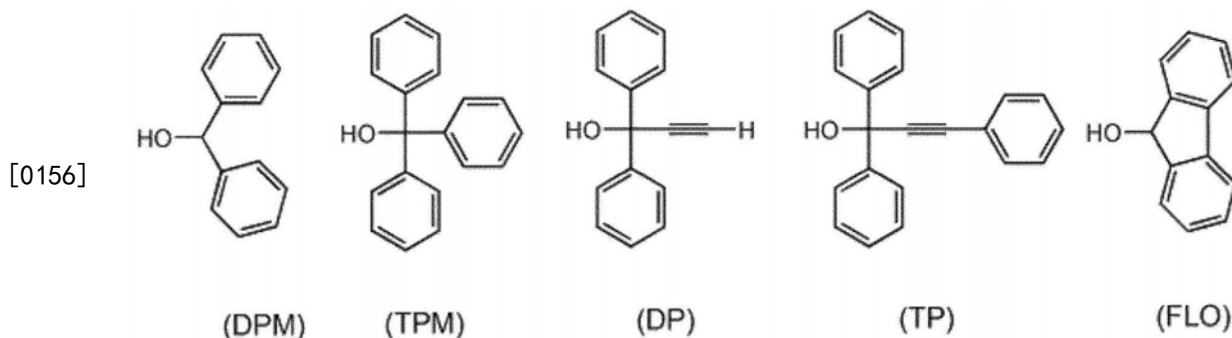
[0151] DPM:二苯基甲醇

[0152] TPM:三苯基甲醇

[0153] DP:1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇

[0154] TP:1,1,3-三苯基-2-丙炔-1-醇

[0155] FLO:9-苄醇



[0157] PGME: 丙二醇单甲基醚

[0158] PGMEA: 丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0159] <聚合物的合成>

[0160] (合成例1)

[0161] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(BPM)(10.00g,0.0289mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(Py)(6.646g,0.0289mol,アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g,0.0058mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(7.74g,关东化学(株)制)、PGMEA(18.06g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使它们溶解,使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温后,加入TMP(3.76g,0.0144mol,东京化成工业(株)制)、甲磺酸(0.2774g,0.0029mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(1.82g,关东化学(株)制)、PGMEA(4.24g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使它们溶解,使聚合反应开始。在23小时后使该聚合反应停止。然后,放冷直到室温,使其在甲醇(500g,关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤,用减压干燥机进行50℃和10小时干燥,从而获得了聚合物(BPM-Py-TPM)16.12g。BPM-Py-TPM的重均分子量 M_w 为18,260,多分散度 M_w/M_n 为12.85。

[0162] (合成例2)

[0163] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(10.00g,0.0289mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(6.646g,0.0289mol,アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g,0.0058mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(7.74g,关东化学(株)制)、PGMEA(18.06g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使它们溶解,使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温后,加入DP(3.01g,0.0144mol,东京化成工业(株)制)、甲磺酸(0.2774g,0.0029mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(1.82g,关东化学(株)制)、PGMEA(4.24g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使它们溶解,使聚合反应开始。在23小时后使该聚合反应停止。然后,放冷直到室温,使其在甲醇(500g,关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤,用减压干燥机进行50℃和10小时干燥,从而获得了聚合物(BPM-Py-DP)13.56g。BPM-Py-DP的重均分子量 M_w 为22,380,多分散度 M_w/M_n 为12.61。

[0164] (合成例3)

[0165] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(10.00g,0.0289mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(6.646g,0.0289mol,アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g,0.0058mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(7.74g,关东化学(株)制)、PGMEA(18.06g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解,使聚

合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温后,加入TP (4.10g, 0.0144mol, 东京化成工业(株)制)、甲磺酸(0.2774g, 0.0029mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (1.82g, 关东化学(株)制)、PGMEA (4.24g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在23小时后使该聚合反应停止。然后, 放冷直到室温, 使其在甲醇(500g, 关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤, 用减压干燥机进行50℃和10小时干燥, 从而获得了聚合物(BPM-Py-TP) 13.48g。BPM-Py-TP的重均分子量Mw为3,490, 多分散度Mw/Mn为2.50。

[0166] (合成例4)

[0167] 在氮气下, 在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(10.00g, 0.0289mol, 东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(6.646g, 0.0289mol, アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g, 0.0058mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (7.74g, 关东化学(株)制)、PGMEA (18.06g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温后, 加入FLO (2.63g, 0.0144mol, 东京化成工业(株)制)、甲磺酸(0.2774g, 0.0029mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (1.82g, 关东化学(株)制)、PGMEA (4.24g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在23小时后使该聚合反应停止。然后, 放冷直到室温, 使其在甲醇(500g, 关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤, 用减压干燥机进行50℃和10小时干燥, 从而获得了聚合物(BPM-Py-FLO) 14.07g。BPM-Py-FLO的重均分子量Mw为6,720, 多分散度Mw/Mn为3.11。

[0168] (合成例5)

[0169] 在氮气下, 在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(10.00g, 0.0289mol, 东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(6.646g, 0.0289mol, アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g, 0.0058mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (7.74g, 关东化学(株)制)、PGMEA (18.06g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温后, 加入DPM (2.66g, 0.0144mol, 东京化成工业(株)制)、甲磺酸(0.2774g, 0.0029mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (1.82g, 关东化学(株)制)、PGMEA (4.24g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在23小时后使该聚合反应停止。然后, 放冷直到室温, 使其在甲醇(500g, 关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤, 用减压干燥机进行50℃和10小时干燥, 从而获得了聚合物(BPM-Py-DPM) 12.16g。BPM-Py-DPM的重均分子量Mw为15,080, 多分散度Mw/Mn为12.11。

[0170] (合成例6)

[0171] 在氮气下, 在300mL的四口烧瓶中加入2-苯基吡啶(8.00g, 0.0414mol, 东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(9.533g, 0.0414mol, アルドリッチ社制)、TMP (4.31g, 0.0166mol, 东京化成工业(株)制)、甲磺酸(1.6711g, 0.0166mol, 东京化成工业(株)制), 进一步加入PGME (16.46g, 关东化学(株)制)、PGMEA (38.41g, 关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解, 使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温, 使其在甲醇(500g, 关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤, 用减压干燥机进行50℃和10小时干燥, 从而获得了聚合物(Pid-Py-TPM) 16.38g。Pid-Py-TPM的重均分子量Mw为780, 多分散

度Mw/Mn为2.00。

[0172] (合成例7)

[0173] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入1-苯基-2-萘胺(8.00g,0.0365mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(8.406g,0.0365mol,アルドリッチ社制)、TMP(3.80g,0.0146mol,东京化成工业(株)制)、甲磺酸(1.4727g,0.0153mol,东京化成工业(株)制),进一步加入1,4-二噁烷(32.51g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解,使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温,使其在甲醇(500g,关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤,用减压干燥机进行50℃和10小时干燥,从而获得了聚合物(PNA-Py-TPM)16.36g。PNA-Py-TPM的重均分子量Mw为1,495,多分散度Mw/Mn为2.63。

[0174] (比较合成例1)

[0175] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(10.00g,0.0289mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(6.646g,0.0289mol,アルドリッチ社制)、甲磺酸(0.5548g,0.0058mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(7.74g,关东化学(株)制)、PGMEA(18.06g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解,使聚合反应开始。在24小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温,使其在甲醇(500g,关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤,用减压干燥机进行50℃和10小时干燥,从而获得了聚合物(BPM-Py)10.82g。BPM-Py的重均分子量Mw为6,300,多分散度Mw/Mn为1.90。

[0176] (比较合成例2)

[0177] 在氮气下,在300mL的四口烧瓶中加入2-苯基吡啶(Pid)(8.00g,0.0414mol,东京化成工业(株)制)、1-萘甲醛(9.533g,0.0414mol,アルドリッチ社制)、甲磺酸(1.1937g,0.0124mol,东京化成工业(株)制),进一步加入PGME(13.11g,关东化学(株)制)、PGMEA(30.59g,关东化学(株)制)。一边搅拌一边升温直到120℃使其溶解,使聚合反应开始。在20小时后使该聚合反应停止。放冷直到室温,使其在甲醇(500g,关东化学(株)制)中再沉淀。将所得的沉淀物过滤,用减压干燥机进行50℃和10小时干燥,从而获得了聚合物(Pid-Py)16.38g。Pid-Py的重均分子量Mw为880,多分散度Mw/Mn为1.69。

[0178] <抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制>

[0179] (实施例1)

[0180] 在合成例1中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0181] (实施例2)

[0182] 在合成例2中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0183] (实施例3)

[0184] 在合成例3中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤

器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0185] (实施例4)

[0186] 在合成例4中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0187] (实施例5)

[0188] 在合成例5中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0189] (实施例6)

[0190] 在合成例6中获得的聚合物1.227g中,混合作为交联剂的4,4'-(1-甲基次乙基)双[2,6-双[(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基]-苯酚0.184g、作为酸性化合物的吡啶~~鎓~~-对苯酚磺酸盐0.018g、作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.0012g,使其溶解于PGME3.53g、PGMEA3.53g、环己酮10.58g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0191] (实施例7)

[0192] 在合成例7中获得的聚合物1.227g中,混合作为交联剂的4,4'-(1-甲基次乙基)双[2,6-双[(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基]-苯酚0.184g、作为酸性化合物的吡啶~~鎓~~-对苯酚磺酸盐0.018g、作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.0012g,使其溶解于PGME3.53g、PGMEA3.53g、环己酮10.58g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0193] (比较例1)

[0194] 在比较合成例1中获得的聚合物20g中,混合作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.06g,使其溶解于PGME24g、PGMEA66g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0195] (比较例2)

[0196] 在比较合成例2中获得的聚合物1.227g中,混合作为产酸剂的TMOM-BP(本州化学工业(株)制,3,3',5,5'-四甲氧基甲基-4,4'-二羟基联苯)0.184g、作为酸性化合物的吡啶~~鎓~~-对苯酚磺酸盐0.018g、作为表面活性剂的メガファックR-30N(DIC(株)制)0.0012g,使其溶解于PGME3.53g、PGMEA3.53g、环己酮10.58g。然后,使用孔径0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0197] (实施例1A~7A和比较例1A~2A)

[0198] 将在实施例1~实施例7和比较例1~比较例2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物分别使用旋转涂布机涂布在硅晶片上。在电热板上进行400℃和90秒烘烤,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚0.25μm)。

[0199] <对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验>

[0200] 将实施例1A~7A和比较例1A~2A中形成的抗蚀剂下层膜分别浸渍于能够使用于光致抗蚀剂溶液的溶剂,具体为乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮,确认了不溶于这些溶剂。另外,确认是通过测定溶出试验前后的膜厚来进行的。

[0201] <干蚀刻速度的测定>

[0202] 干蚀刻速度的测定所使用的蚀刻器和蚀刻气体如以下所述。

[0203] 蚀刻器:ES401(日本サイエンティフィック(株)制)

[0204] 蚀刻气体:CF₄

[0205] 使用卤素系蚀刻气体(具体为CF₄气体)作为蚀刻气体,测定了在实施例1A~7A和比较例1A~2A中形成的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度。将作为干蚀刻速度而算出抗蚀剂下层膜的、每单位时间(1分钟)减少的膜厚的结果示于表1中。干蚀刻速度越小,则显示出对CF₄气体的耐蚀刻性越高。

[0206] [表1]

	每单位时间的膜厚减少 (埃/分钟)		每单位时间的膜厚减少 (埃/分钟)
实施例 1A	79.4	实施例 6A	73.5
实施例 2A	78.2	实施例 7A	76.1
实施例 3A	78.2	比较例 1A	81.6
实施例 4A	78.2	比较例 2A	84.9
实施例 5A	79.4		

[0208] 另外,实施例1A~7A中,对CF₄气体的耐蚀刻性高,相应地,对蚀刻选择性与卤素系蚀刻气体相反的氧系气体、氢系气体,与比较例1A~2A相比,期待干蚀刻速度变大。

[0209] <药液混合试验>

[0210] 将实施例1~7和比较例1~2中调制的抗蚀剂下层膜形成用组合物、与2-羟基异丁酸甲酯以重量比(9:1)混合,确认了混合后的析出物的有无。将结果示于表2中。析出物的有无的确认通过目视进行,在为透明的溶液时评价为无析出,在为产生了不溶物的溶液时评价为有析出。

[0211] [表2]

[0212]

	混合后的析出物的有无
实施例 1	无析出
实施例 2	无析出
实施例 3	无析出
实施例 4	无析出
实施例 5	无析出

	每单位时间的膜厚减少
实施例 6	无析出
实施例 7	无析出
比较例 1	有析出
比较例 2	有析出

.