

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580021579.9

[45] 授权公告日 2010年2月3日

[11] 授权公告号 CN 100587600C

[22] 申请日 2005.6.29

[21] 申请号 200580021579.9

[30] 优先权

[32] 2004.6.30 [33] JP [31] 194423/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012001 2005.6.29

[87] 国际公布 WO2006/003958 日 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.28

[73] 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 日本 AZ 电子材料株式会社

[72] 发明人 松尾二郎 高野圣史 高野祐辅

秋山靖

[56] 参考文献

CN1272864A 2000.11.8

US6309789B1 2001.10.30

JP8-305024A 1996.11.22

US5541037A 1996.7.30

US5611850A 1997.3.18

US5783362A 1998.7.21

US5330883A 1994.7.19

审查员 韩超

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

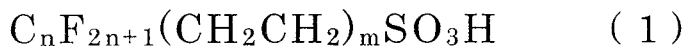
防反射涂层用组合物及使用该组合物的图案形成方法

[57] 摘要

本发明提供一种维持作为防反射膜的性能并具有特别优异的涂布特性的防反射涂层用组合物以及使用该组合物的图案形成方法。一种防反射涂层用组合物，其至少含有下述(A)、(B)、(C)、(D)和(E)成分：(A)下述通式(1)所示的全氟烷基·亚烷基磺酸； $C_nF_{2n+1}(CH_2CH_2)_mSO_3H$  (1)；(式中，n表示1~20的整数、m表示0~20的整数)(B)有机胺；(C)水溶性聚合物；(D)下述通式(2)所示的含有全氟烷基乙基的化合物； $C_kF_{2k+1}CH_2CH_2-X-Y$  (2)；(式中，k表示1~20的整数、X表示单键或2价的连接基团、Y表示阴离子性基团或非离子性基团。其中，该化合物具有与上述(A)成分不同的结构)(E)水。

1. 一种防反射涂层用组合物，其特征在于，其含有下述 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 成分：

(A) 下述通式 (1) 所示的全氟烷基·亚烷基磺酸；

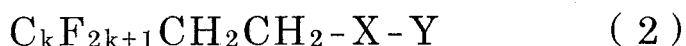


式中，n表示4~12的整数、m表示0或1的整数，

(B) 烷醇胺；

(C) 水溶性聚合物，其重均分子量为1000~1000000；

(D) 下述通式 (2) 所示的含有全氟烷基乙基的化合物；



式中，k表示4~12的整数，X表示-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-O-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-或者-S-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-，Y表示羧基、磺酸基或者磷酸基，

(E) 水；

其中，所述 (A)、(B)、(C) 和 (D) 成分的质量比例为在将所述 (C) 成分设为1时，(A)/(B)/(D)=2.0~7.0/0.1~1.0/0.01~1.5。

2. 根据权利要求1所述的防反射涂层用组合物，其中上述通式 (1) 中，n为整数8。

3. 根据权利要求1或2所述的防反射涂层用组合物，其中上述通式 (2) 中，Y为羧基。

4. 根据权利要求1或2所述的防反射涂层用组合物，其中上述通式 (2) 中，k为整数6，X为-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，Y为羧基。

5. 一种图案形成方法，其特征在于，该方法具备如下步骤：将权利要求1~4任一项所述的防反射涂层用组合物涂布在光致抗蚀膜上，进行加热。

## 防反射涂层用组合物及使用该组合物的图案形成方法

### 技术领域

本发明涉及涂布性优异的防反射涂层用组合物以及使用了该组合物的图案形成方法。

### 背景技术

在半导体元件的制造过程中一直应用如下光刻技术，即在硅片等基板上形成光致抗蚀膜，对其选择性地照射活性光线后，进行显影处理，在基板上形成抗蚀图案。

近年来，在LSI中，为了得到更高的集成度，光刻过程中的加工线宽的微细化正在急速地发展。在发展这种加工线宽的微细化时，以光致抗蚀剂、防反射膜、曝光方法、曝光装置、显影剂、显影方法、显影装置等为代表，对光刻技术中的所有步骤、使用材料提出了各种方案。

例如，在专利文献1中记载了在抗蚀层上设置含有低折射率的氟类表面活性剂的防表面反射膜，由此防止抗蚀表面的反射光对形成抗蚀图案带来的不良影响。如果在抗蚀层上设置防反射膜，则感度对抗蚀膜厚的曲线的振幅幅度变小，即便抗蚀层的膜厚不均时，感度不均也变小、进而尺寸不均也变小，具有这样的优点。另外，如果使用防表面反射膜，则具有可以减小由入射光与反射光或者反射光之间的干涉所产生的驻波的优点。但是，对抗蚀剂表面的涂布特性未必充分，在近年来基板大型化的发展中，需要涂布性进一步良好的防反射涂层用组合物，此为现状。

专利文献1：日本特开平11-349857号公报（第4～5页）

### 发明内容

### 发明预解决的课题

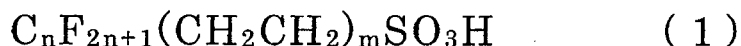
本发明鉴于上述现状，其目的在于提供一种防反射涂层用组合物，其在维持作为防反射膜的性能的同时，具有特别优异的涂布特性，以及提供一种使用该组合物的图案形成方法。

### 用于解决课题的方法

本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究，结果发现通过使用至少含有下述(A)~(E)成分的组合物，解决上述课题，进而完成了本发明。

即，本发明提供一种防反射涂层用组合物以及使用该组合物的图案形成方法，其中，该防反射涂层用组合物的特征在于：至少含有下述(A)、(B)、(C)、(D)和(E)成分：

(A) 下述通式(1)所示的全氟烷基·亚烷基磺酸；

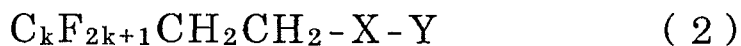


(式中，n表示1~20的整数、m表示0~20的整数。)

(B) 有机胺；

(C) 水溶性聚合物；

(D) 下述通式(2)所示的含有全氟烷基乙基的化合物；



(式中，k表示1~20的整数，X表示单键或2价的连接基团，Y表示阴离子性基团或非离子性基团。其中，该化合物具有与上述(A)成分不同的结构)

(E) 水。

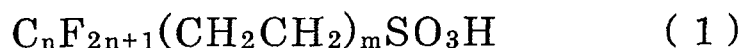
在所述防反射涂层用组合物中的(A)、(B)、(C)、(D)和(E)成分中，少了任何一个都不能达成目的。另外，除了以下记载的各必需成分的主要作用之外，还通过各成分的相乘效果达成目的。

### 发明的效果

根据本发明，可以提供最低滴加量少且涂布特性优异的防干涉膜，其用于防止在光致抗蚀膜内与基板的反射光发生干涉所导致的图案尺寸精度的降低（图案尺寸幅度的变动）；以及可以提供不会引起对刻蚀步骤不利的T顶、圆顶等图案形状劣化的抗蚀图案的形成方法，所述图案形状的劣化是由于化学增幅型抗蚀剂与防反射膜的混杂等所引起的；进而可以提供用于该抗蚀图案形成方法中的防反射涂层用组合物。

### 具体实施方式

本发明中使用的(A)成分为下述通式(1)所示的全氟烷基·亚烷基磺酸（以下简称为(A)成分）。



（式中，n表示1~20的整数、m表示0~20的整数。）

该(A)成分在本发明的组合物中是固体成分中的主成分，是为了发挥低折射率性（通常，高氟含量带来一定程度的低折射率）进而发挥防反射效果所必需的必需成分。

(A)成分根据上述通式(1)中m和n的整数值，其水溶性、被膜的经时稳定性和折射率发生变化，因此根据目标防反射性、与本发明组合物中其它成分的相容性来选择m和n的整数是重要的。如果考虑到水溶性、被膜的经时稳定性和折射率的平衡，则n为1~20的整数，优选为4~12的整数，更优选n为整数8。这是因为，最优选的n的整数值虽然依赖于其它成分，但如果n小于4，则由于无法保证低折射率性而往往无法发挥目标防反射效果，反之，如果n大于12，则往往不能在实用水平上满足水溶性和被膜的经时稳定性。

另外，从低折射率化的观点出发，m为0~20的整数，其中优选小的整数，从合成的容易性和水溶性、被膜的经时稳定性的观

点出发， $m$ 优选为0或1的整数。另外，(A)成分可以是单一化合物，还可以是多个化合物的混合物。

(A)成分的制造方法没有特别限定，例如可以举出美国专利第3825577号说明书记载的方法，即，通过在约100倍当量的水和约5倍当量的浓硫酸的存在下，在100℃下将含有氟化烷基的磺酰基卤化物加热8小时进行水解反应，反应结束后，用乙醚萃取反应液，使含有氟化烷基的磺酸溶解在该乙醚中，其后通过蒸馏除去该乙醚的方法。

作为(B)成分的有机胺的主要作用是调整本发明组合物的pH。通过导入(B)成分，提高了与成为基材的抗蚀剂的匹配，进而提高了光刻特性。

作为(B)成分的有机胺没有特别限定，可以使用氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基胺等氢氧化四烷基胺类；单甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、二甲基甲醇胺、二乙基甲醇胺、甲基二甲醇胺、乙基二甲醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺等烷醇胺类；甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、丁胺、环己胺、乙二胺、二甲基乙二胺、二乙基乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四甲基-1,3-丙二胺、四甲基-1,6-己二胺等烷胺类。这些有机胺可以单独使用或者并用2种以上使用。

根据本发明人等的见解，从与(A)成分的相容性良好的观点出发，在这些有机胺中优选烷醇胺。而且，从在本发明组合物中的相容性和与成为基材的光致抗蚀剂的匹配、进而提高光刻特性的观点出发，特别优选三乙醇胺。

在本发明的防反射涂层用组合物中所使用的(C)成分水溶性聚合物，是用于在将本发明组合物均匀地涂布在抗蚀膜表面上之后在抗蚀膜上形成经时稳定的被膜的成分，只要是在水中的溶解

度为0.1质量%以上的聚合物，则可以使用各种物质。

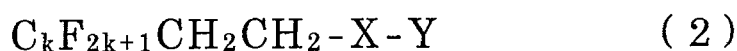
作为(C)成分的具体例子，可以举出聚(乙烯醇)、聚(丙烯酸)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚( $\alpha$ -三氟甲基丙烯酸)、乙烯基甲醚-马来酸酐共聚物、乙二醇-丙二醇共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-乙醇共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸甲酯共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸甲酯共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-马来酸二甲酯共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-马来酸酐共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-衣康酸共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-衣康酸甲酯共聚物、N-乙烯基吡咯烷酮-衣康酸酐共聚物、氟化聚醚等。其中，从在形状或种类不同的抗蚀剂表面上的涂布适应性、被膜的经时稳定性、抗蚀剂尺寸稳定性、低折射率性、在水中的溶解性等观点出发，优选聚(丙烯酸)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、氟化聚醚等。这些(C)成分可以单独使用或者混合2种以上使用。

作为(C)成分，可以通过各种方法制造，并不限于聚合物的制造方法。作为向水溶性聚合物中导入亲水性单元的方法，可以基于自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等聚合机理，通过本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合等聚合方法等导入亲水性单体本身；也可以在制造不含亲水性单元的聚合物之后，进行置换为亲水性单元之类的反应的方法；还可以是将它们组合的方法。

作为(C)成分的水溶性聚合物的分子量优选重均分子量为1000~1000000，更优选为2000~100000。这是因为如果分子量不足1000，则难以得到均匀的被膜，并且被膜的经时稳定性降低；反之，如果超过1000000，则涂布时会发生拉丝现象，在抗蚀剂

表面上的扩展差，变得难以以少量的滴加量均匀地涂布。

另外，(D)成分为下述通式(2)所示的含有全氟烷基乙基的化合物。



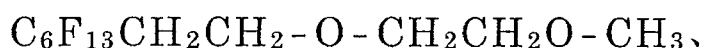
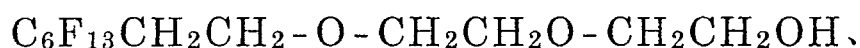
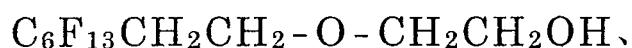
该(D)成分主要用于提高防反射涂层用组合物的涂布特性、调整pH值和使防反射膜的折射率最优化。上述通式(2)中，k表示1~20的整数，X表示单键或2价的连接基团，Y表示阴离子性基团或非离子性基团。其中，该化合物具有与(A)成分不同的结构。

上述通式(2)中，X根据目标防反射涂层用组合物的涂布性和折射率以及上述通式(2)所示化合物的水溶性选择最佳者。即，作为X，具体可以举出单键、亚烷基、取代亚烷基、醚基、硫醚基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_1)-$ （这里， $R_1$ 为氢原子或碳原子数1~8的烷基）等。可以组合这些中的2种以上。

其中，从水溶性和与其它成分的相容性的观点出发，优选 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2CH_2-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、 $-O-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-S-CH_2CH(CH_3)-$ ，从提高水溶性和与(C)成分的相容性的观点出发，更加优选含有 $-O-$ 、 $-S-$ ，进一步优选为 $-S-CH_2CH_2-$ 。

另外，Y为决定离子性的末端结构，具体而言，作为阴离子性基团可以举出例如羧基、磺酸基、磷酸基等。其中，优选为羧基。作为非离子性基团可以举出例如羟基、烷基、烷氧基、卤原子等。从与(A)成分的相容性的观点出发，优选阴离子性基团，更优选为羧基(COOH)。

作为(D)成分，可以举出例如：





$C_8F_{17}CH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-O-C_3H_6OH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-S-CH_2CH_2OH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-COOH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-COOCH_3$ 、  
 $C_8F_{17}CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-COOH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-COOH$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SO_3H$ 、  
 $C_6F_{13}CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-PO(OH)_2$   
等，但并不特别限定。

上述通式(2)中，k为1~20的整数，从水溶性的观点出发优选为4~12的整数，特别优选为整数6。

根据本发明人等的见解，从水溶性、与水溶性聚合物的相容性、与(A)的相容性、折射率的平衡的观点出发，优选(D)成分的k为4~12的整数、Y为羧基，最优选k为整数6、X为-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、Y为羧基。

(D)成分的制造方法没有特别限定，例如可以通过全氟烷基乙基碘化物和3-巯基丙酸脱碘化氢，容易地合成。

进而，在本发明的防反射涂层用组合物中使用的作为(E)成分的水没有特别限定，优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤处理、各种吸附处理等除去有机杂质、金属离子等。

另外，为了提高涂布性，还可以在(E)成分中与水一起使用可溶于水的有机溶剂。作为可溶于水的有机溶剂，只要是对水溶解0.1质量%以上的溶剂就没有特别限制，例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇等醇类；丙酮、甲乙酮等酮类；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等酯类；二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂、乙酸烷基溶纤剂、丁基卡必醇、

乙酸卡必醇等极性溶剂。另外，这些具体例子不过是作为有机溶剂的例子列举出的，本发明中使用的有机溶剂并不限于这些溶剂。

(A)成分成为防反射膜的本发明组合物中的固体成分的主成分，通常作为0.1~25质量%、优选为1~10质量%、更优选为2~4质量%的水溶液处理。此时，防反射涂层用组合物中的(A)、(B)、(C)和(D)成分的质量比例没有特别限制，其优选范围随目标抗蚀材料、曝光装置、防反射性能、基材形状等而异，但作为防反射膜的主成分为(A)成分；(B)成分由于起到调整pH值的作用，因此没有必要相对于成分(A)过量添加；(C)成分用于制作防反射膜所必需的，但从折射率的观点出发优选为少量；(D)成分以调整本发明组合物的pH、提高涂布性、最优化防反射膜的折射率为目的决定配合量。考虑到此点，本发明组合物的配合量以质量比计，在(C)成分为1时，优选(A)/(B)/(D)=2.0~7.0/0.1~1.0/0.01~1.5的范围，特别优选(A)/(B)/(D)=3.0~5.0/0.1~1.0/0.05~1.2的范围。

当化学增幅型光致抗蚀剂为正型时，防反射涂层用组合物优选使用中性至酸性范围的物质。作为本发明的防反射涂层用组合物的酸性状态，通常为pH7以下，优选为pH1.0~4.0，更优选为pH1.6~2.6的范围。

本发明的防反射涂层用组合物中，还可以根据需要在不损害性能的范围混合添加剂。作为添加剂可以举出(A)成分和(D)成分以外的氟系、硅系、烃系的阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、两性表面活性剂等表面活性剂。

作为非离子系表面活性剂可以举出聚氧乙烯烷基醚，例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚等；聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧乙烯脂肪酸单酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段

聚合物、乙炔二醇衍生物等。

作为阴离子系表面活性剂可以举出烷基二苯基醚二磺酸及其铵盐或有机胺盐、烷基二苯基醚磺酸及其铵盐或有机胺盐、烷基苯磺酸及其铵盐或有机胺盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸及其铵盐或有机胺盐、烷基硫酸及其铵盐或有机胺盐等。

作为两性表面活性剂可以举出2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、月桂酸酰胺丙基羧基磺基甜菜碱等。

本发明中，防反射膜的膜减少量的最优化除了利用防反射涂层用组合物进行之外，还可以通过调整抗蚀剂和防反射涂层用组合物的烘焙温度、烘焙时间等进行。抗蚀剂的预烘焙温度根据其组成通常有2个系统。即，一个为需要高能量、通常来说需要在100~150℃左右的温度下进行烘焙的系统，而与此相对的另一个为不需要前述系统那么高的能量、在小于100℃的温度下进行烘焙的系统。另外，一般来说，防反射涂层用组合物的预烘焙温度为用于干燥溶剂所足够的温度、即60~100℃。进而，抗蚀剂在曝光后的烘焙通常为100~150℃左右。例如，显影后图案形状为T顶部时，作为抗蚀剂和防反射涂层用组合物的烘焙温度的组合，往往通过降低抗蚀剂的预烘焙温度、提高防反射涂层用组合物的预烘焙温度至100℃以上可以实现。另外，还可以在曝光后根据需要将防反射涂层用组合物剥离或溶解除去，从而降低对刻蚀带来障碍程度的膜减少。

本发明中使用防反射涂层用组合物制作的防反射膜的膜厚，只要是化学作用充分以便与不使用该防反射涂层用组合物时相比抗蚀膜显影时的膜减少变大的膜厚即可，优选为80~10000Å，更优选为330~990Å。另外，防反射涂层用组合物的涂布可以通过旋涂法等以往公知的任意涂布方法进行涂布。

另外，本发明中用作抗蚀剂的正型化学增幅型光致抗蚀剂只

要是各种正型化学增幅型光致抗蚀剂则可以是任何一种。作为正型的化学增幅型光致抗蚀剂可以举出例如用叔丁氧基碳酸酯基将多羟基苯乙烯保护的聚合物与光酸产生剂的组合为代表的、三苯基铊·六氟砷酸盐与聚(对-叔丁氧基碳酸酯氧基- $\alpha$ -甲基苯乙烯)的组合所构成的抗蚀剂等。另外,其膜厚只要是显影后得到的抗蚀图案可以良好地应对刻蚀步骤中的刻蚀即可,通常为0.3~1.0 $\mu\text{m}$ 左右。

本发明的图案形成方法不仅在通常使用的6英寸左右基板上形成图案时适合使用,在8英寸以上的大口径基板上形成图案时也适合使用。作为基板通常为硅基板,当然也可以是在硅上具有金属膜、氧化硅、氮化硅、氮氧化硅等氧化膜、氮化膜等膜的基板,另外,基板材料也不限定于硅,只要是在以往LSI等IC制造时使用的基板材料均可使用。另外,正型化学增幅型光致抗蚀剂的涂布、正型化学增幅型光致抗蚀膜以及防反射涂层用组合物膜的烘焙、曝光方法、显影剂、显影方法等,只要是在以往在使用正型化学增幅型光致抗蚀剂形成抗蚀图案时所使用的物质或条件,则皆可使用。进而,在曝光步骤中使用的曝光光源也可以是紫外线、远紫外线、X射线、电子射线等任何一种。

### 实施例

下面,通过实施例更加具体地说明本发明,当然本发明并不受这些说明的任何限制。

#### [实施例1]

加入0.4质量份作为(D)成分的含全氟烷基乙基化合物的 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ (通式(2)的k为6、X为 $\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、Y为 $\text{COOH}$ )、0.28质量份作为(B)成分的二乙醇胺、40质量份作为(E)成分的纯水,在室温(23 $^\circ\text{C}$ )下搅拌直至均匀地溶解。

接着，在上述水溶液中添加2.58质量份作为(A)成分的全氟烷基·亚烷基磺酸的 $C_8F_{17}(CH_2CH_2)SO_3H$  (通式(1)的n为8、m为1)，0.74质量份作为(C)成分的重均分子量为45000的聚(乙烷基吡咯烷酮)、56质量份作为(E)成分的纯水，在室温(23℃)下均匀溶解，然后通过0.1 $\mu m$ 的过滤器过滤，得到防反射涂层用组合物。

该防反射涂层用组合物的pH约为2.15。使用东京エレクトロン公司生产的旋涂机(Mark8)将由缩醛类聚合物构成的クラリアント公司生产的正型光致抗蚀剂(AZ DX3301P(“AZ”为注册商标))涂布在8英寸的硅片上，使用电热板在90℃下进行90秒钟的预烘焙，在硅片上形成510nm的抗蚀膜。膜厚是使用プロメトリック公司生产的膜厚测定装置(SM300)测定的。

接着，使用与上述同样的旋涂机将上述防反射涂层用组合物涂布在光致抗蚀膜上，使用电热板在90℃下进行60秒钟的预烘焙，在光致抗蚀膜上形成膜厚450Å的防反射膜。

接着，使用日本佳能公司生产的(KrF ステッパー FPA 3000-EX5)进行曝光，接着，使用电热板在110℃下进行60秒的曝光后烘烤(Post Expose Bake, PEB)。使用クラリアント公司生产的碱显影液(AZ 300MIFデベロッパ(“AZ”为注册商标)、2.38质量%氢氧化四甲基铵水溶液)在23℃的条件下进行1分钟的浸置式显影，得到抗蚀图案。

另外，使用与上述同样的膜厚测定装置测定显影后的抗蚀剂膜厚。将显影前的抗蚀剂膜厚与显影后的抗蚀剂膜厚之差作为膜减少量。

另外，涂布性评价如下进行：使用东京エレクトロン公司生产的旋涂机(Mark8)将由缩醛类聚合物构成的クラリアント公司生产的化学增幅型正型光致抗蚀剂(AZ DX3301P(“AZ”为注

册商标))涂布在经过HMDS(1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷)处理的8英寸硅片上,使用电热板在90℃下进行90秒钟的预烘焙,在硅片上形成510nm的抗蚀膜,准备评价用的基板。接着,使用相同的旋涂机,在上述基板上滴加防反射涂层用组合物试样,比较评价在8英寸基板整个面上形成均匀的膜所需要的最低滴加量。最低滴加量越少则涂布性越好,在2.5ml以下为涂布性良好。

关于各成分的配合比(质量份)、抗蚀剂的截面图案形状、膜减少量、防反射涂层用组合物的pH、248nm波长下的防反射膜的折射率、最低滴加量,示于表1中。

#### [实施例2~4]

除了改变(D)成分 $C_6F_{13}CH_2CH_2-SCH_2CH_2-COOH$ 和(E)成分纯水的配合量以外,与实施例1同样操作,制作防反射涂层用组合物,按照与实施例1相同的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表1中。

表1 实施例配合表以及评价结果

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
$C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3H$ (质量份)	2.58	2.58	2.58	2.58
三乙醇胺 (质量份)	0.28	0.28	0.28	0.28
聚(乙烯基吡咯烷酮) (质量份)	0.74	0.74	0.74	0.74
$C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$ (质量份)	0.40	0.30	0.20	0.10
纯水 (质量份)	96.00	96.10	96.20	96.30
图案形状	矩形	矩形	矩形	矩形
膜减少量 (Å)	150.0	150.1	150.7	151.8
pH	2.15	2.15	2.16	2.17
折射率	1.44	1.44	1.45	1.45
最低滴加量 (ml)	2.0	2.0	2.0	2.5

## [实施例5]

除了将(B)成分的二乙醇胺改为二甲基氨基乙醇、改变配合量之外,与实施例1同样操作,制作防反射涂层用组合物,按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表2中。

## [实施例6]

除了将(B)成分的二乙醇胺改为单乙醇胺、改变配合量之外,与实施例1同样操作,制作防反射涂层用组合物,按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表2中。

表2 实施例配合表以及评价结果

	实施例5	实施例6
$C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3H$ (质量份)	2.58	2.58
二乙基氨基乙醇 (质量份)	0.17	
单乙醇胺 (质量份)		0.12
聚(乙烯基吡咯烷酮) (质量份)	0.74	0.74
$C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$ (质量份)	0.40	0.40
纯水 (质量份)	96.11	96.16
图案形状	矩形	矩形
膜减少量 ( $\text{\AA}$ )	148.6	147.7
pH	2.11	2.13
折射率	1.44	1.44
最低滴加量 (ml)	2.0	2.0

## [实施例7]

除了将(A)成分的全氟烷基·亚烷基磺酸改为 $C_8F_{17}SO_3H$ (通式(1)的n为8、m为0)之外,与实施例1同样操作,制作防反射涂层用组合物,按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配

合比（质量份）、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表3中。

表3 实施例配合表以及评价结果

	实施例7
$C_8F_{17}SO_3H$ (质量份)	2.58
三乙醇胺 (质量份)	0.28
聚(乙烯基吡咯烷酮) (质量份)	0.74
$C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$ (质量份)	0.40
纯水 (质量份)	96.00
图案形状	矩形
膜减少量 ( $\text{\AA}$ )	200
pH	2.15
折射率	1.44
最低滴加量 (ml)	2.0

[比较例1]

不配合(D)和(B)成分,按照表4所示的配方混合实施例1中使用的(A)、(C)和(E)成分,在室温下均匀地溶解后,通过 $0.1\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤,得到防反射涂层用组合物。按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表4中。

[比较例2~4] (不含(D)成分的防反射涂层组合物)

在比较例1中使用的成分中进一步按照表4所示的配方混合作为(B)成分,三乙醇胺(比较例2)、二甲基氨基乙醇(比较例3)或者单乙醇胺(比较例4),在室温下均匀溶解后,通过 $0.1\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤,得到防反射涂层用组合物。按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表4中。



表4 实施例配合表以及评价结果

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
$C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3H$ (质量份)	2.58	2.58	2.58	2.58
三乙醇胺 (质量份)		0.28		
二乙基氨基乙醇 (质量份)			0.17	
单乙醇胺 (质量份)				0.12
聚(乙烯基吡咯烷酮)(质量份)	0.74	0.74	0.74	0.74
纯水 (质量份)	96.68	96.40	96.51	96.56
图案形状	略微圆顶	矩形	矩形	矩形
膜减少量 ( $\text{\AA}$ )	190.0	145.9	153.6	146.4
pH	1.88	2.19	2.11	2.15
折射率	1.44	1.45	1.45	1.45
最低滴加量 (ml)	5.0	3.0	3.0	3.0

## [比较例5]

除了不配合(D)成分、改变(E)成分的配合量之外,使用与实施例7相同的成分,在室温下均匀地溶解后,通过 $0.1\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤,得到防反射涂层用组合物。按照与实施例1同样的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表5中。

## [比较例6]

将比较例5中使用的(A)成分和(B)成分改为表5所示的化合物和配合量,使用全氟己基磺酰胺( $C_6F_{13}SO_2NH_2$ ), (C)成分和(E)成分为表5所示的配合量,制作防反射涂层用组合物,按照与实施例1相同的方法进行评价。各成分的配合比(质量份)、图案形状、膜减少量、pH、折射率、最低滴加量分别示于表5中。

表5 实施例配合表以及评价结果

	比较例5	比较例6
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H (质量份)	2.58	1.60
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H (质量份)		0.10
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H (质量份)		1.20
C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> H (质量份)		0.50
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H (质量份)		0.20
三乙醇胺 (质量份)	0.28	
单乙醇胺 (质量份)		0.38
聚(乙烯基吡咯烷酮) (质量份)	0.74	1.0
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (质量份)		0.7
纯水 (质量份)	96.40	94.32
图案形状	矩形	矩形
膜减少量 (Å)	190	219
pH	2.2	2.2
折射率	1.44	1.42
最低滴加量 (ml)	3.5	3.5

由表1~表5的结果可知, 实施例1~7的最低滴加量为2.5ml以下, 比比较例1~6的最低滴加量少。

由以上结果确认, 通过使用本发明的防反射涂层用组合物, 可以得到最低滴加量少且涂布特性优异的防干涉膜, 其用于防止在光致抗蚀膜内与基板的反射光发生干涉所导致的图案尺寸精度的降低(图案尺寸幅度的变动); 以及可以得到不会引起对刻蚀步骤不利的T顶、圆顶等图案形状劣化的抗蚀图案形状, 所述图案形状的劣化是由于化学增幅型抗蚀剂与防反射膜的混杂等所引起的。

#### 产业实用性

通过本发明, 可以提供最低滴加量少且涂布特性优异的防干涉膜, 其用于防止在光致抗蚀膜内与基板的反射光发生干涉所导

致的图案尺寸精度的降低（图案尺寸幅度的变动）；以及可以提供不会引起对刻蚀步骤不利的T顶、圆顶等图案形状劣化的抗蚀图案的形成方法，所述图案形状的劣化是由于化学增幅型抗蚀剂与防反射膜的混杂等所引起的；进而可以提供用于该抗蚀图案的形成方法中的防反射涂层用组合物。