



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116194844 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180063315.9

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2021.09.02

专利代理师 田欣 段承恩

(30) 优先权数据

2020-155549 2020.09.16 JP

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/032321 2021.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/059504 JA 2022.03.24

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 光武祐希 服部隼人 广原知忠

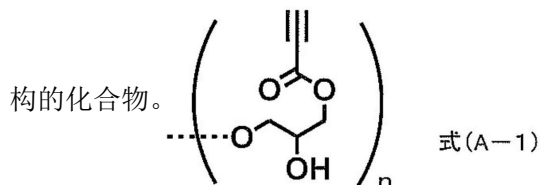
权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

高低差基板被覆用组合物

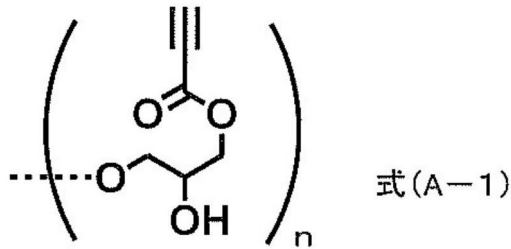
(57) 摘要

本发明提供可高效形成具有图案填充性和平坦化性的覆膜的高低差基板被覆用组合物。所述高低差基板被覆用组合物包含主剂化合物(A)、交联剂和溶剂,该化合物(A)是含有下述式(A-1)(式中,虚线表示与芳香族环的键合,芳香族环为构成聚合物骨架的芳香族环或构成单体的芳香族环,n表示1~4的整数。)表示的部分结构的化合物。



1. 一种高低差基板被覆用组合物,其是包含作为主剂的化合物(A)、交联剂和溶剂的高低差基板被覆用组合物,

该化合物(A)是含有下述式(A-1)表示的部分结构的化合物;



式中,虚线表示与芳香族环的键合,芳香族环为构成聚合物骨架的芳香族环或构成单体的芳香族环,n表示1~4的整数。

2. 根据权利要求1所述的高低差基板被覆用组合物,所述芳香族环为苯环、萘环或蒽环。

3. 根据权利要求1或2所述的高低差基板被覆用组合物,所述含有芳香族环的聚合物是含有羟基芳基酚醛清漆结构的聚合物,并且是其羟基被式(A-1)的部分结构取代了的聚合物。

4. 根据权利要求1或2所述的高低差基板被覆用组合物,所述包含芳香族环的单体是芳香族环的羟基被式(A-1)的部分结构取代了的单体。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的高低差基板被覆用组合物,其中还包含产酸剂。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的高低差基板被覆用组合物,其还包含表面活性剂。

7. 一种被覆基板的制造方法,其包含在具有高低差的基板上涂布权利要求1~6中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、及对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

8. 根据权利要求7所述的被覆基板的制造方法,在所述工序(ii)中,在100℃~500℃的温度下进行加热。

9. 根据权利要求7或8所述的被覆基板的制造方法,所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域,且图案的纵横比为0.1~100。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的被覆基板的制造方法,所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域,且开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)为1nm~50nm。

11. 一种半导体装置的制造方法,其包含在具有高低差的基板上形成由权利要求1~6中任一项所述的高低差基板被覆用组合物形成的下层膜的工序;在其上形成抗蚀剂膜的工序;接着对其照射光或电子束、或者在光或电子束的照射期间至之后进行加热、并通过之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序;利用所形成的抗蚀剂图案对该下层膜进行蚀刻的工序;及利用已图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

12. 根据权利要求11所述的半导体装置的制造方法,所述形成下层膜的工序包含在所述具有高低差的基板上涂布权利要求1~6中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、和对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

13. 根据权利要求12所述的半导体装置的制造方法, 在所述工序(ii)中, 在100℃~500℃的温度下进行加热。

14. 根据权利要求11~13中任一项所述的半导体装置的制造方法, 所述具有高低差的基板是具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域, 且图案的纵横比为0.1~100的基板。

15. 根据权利要求11~14中任一项所述的半导体装置的制造方法, 所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域, 且所述由高低差基板被覆用组合物得到的下层膜具有1nm~50nm的开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)。

16. 一种半导体装置的制造方法, 其包含在具有高低差的基板上形成由权利要求1~6中任一项所述的高低差基板被覆用组合物形成的下层膜的工序; 在其上形成硬掩模的工序; 进而在其上形成抗蚀剂膜的工序; 接着对其照射光或电子束、或者在光或电子束的照射期间至之后进行加热、并通过之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序; 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序; 利用已图案化的硬掩模对该下层膜进行蚀刻的工序; 及利用已图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

17. 根据权利要求16所述的半导体装置的制造方法, 所述形成下层膜的工序包含在所述具有高低差的基板上涂布权利要求1~6中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、和对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

18. 根据权利要求17所述的半导体装置的制造方法, 在所述工序(ii)中, 在100℃~500℃的温度下进行加热。

19. 根据权利要求17或18所述的半导体装置的制造方法, 所述具有高低差的基板是具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域, 且图案的纵横比为0.1~100的基板。

20. 根据权利要求17~19中任一项所述的半导体装置的制造方法, 所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域, 且所述由高低差基板被覆用组合物得到的下层膜具有1nm~50nm的开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)。

高低差基板被覆用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在具有高低差的基板上通过加热而固化、形成平坦化膜的高低差基板被覆用组合物,和使用了该高低差基板被覆用组合物的平坦化的层合基板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,半导体集成电路装置已被加工成微细的设计规则。为了通过光刻技术形成更微细的抗蚀剂图案,需要使曝光波长短波长化。

[0003] 然而,随着曝光波长的短波长化,焦点深度降低,因此需要提高基板上形成的覆膜的平坦化性。即,为了制造具有微细的设计规则的半导体装置,基板上的平坦化技术就变得重要。

[0004] 迄今为止,作为平坦化膜的形成方法,例如已公开了通过光固化在抗蚀剂膜下形成抗蚀剂下层膜的方法。

[0005] 已公开了包含在侧链具有环氧基、氧杂环丁烷基的聚合物和光阳离子聚合引发剂的抗蚀剂下层膜形成用组合物、或包含具有可自由基聚合的烯属不饱和键的聚合物和光自由基聚合引发剂的抗蚀剂下层膜形成用组合物(参见专利文献1)。

[0006] 此外,还公开了包含具有环氧基、乙烯基等可阳离子聚合的反应性基团的硅类化合物、和光阳离子聚合引发剂、光自由基聚合引发剂的抗蚀剂下层膜形成用组合物(参见专利文献2)。

[0007] 另外,还公开了使用包含在侧链具有交联性官能团(例如羟基)的聚合物、交联剂和光产酸剂的抗蚀剂下层膜的半导体装置的制造方法(参见专利文献3)。

[0008] 此外,还公开了导入了炔丙基的光交联类抗蚀剂下层膜(参见专利文献4)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开小册子W02006/115044

[0012] 专利文献2:国际公开小册子W02007/066597

[0013] 专利文献3:国际公开小册子W02008/047638

[0014] 专利文献4:国际公开小册子W02017/154921

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 对于以往的高低差基板被覆用组合物,在加热后进一步施加光照,形成平坦化膜,因此制造工序复杂,耗费工夫。而且,在光照情况下,必须根据高低差基板被覆用组合物的种类和性质来调节曝光波长、曝光量,因此存在着具备需要调节操作的光照工序的平坦化膜的生产效率差、生产成本高的问题。

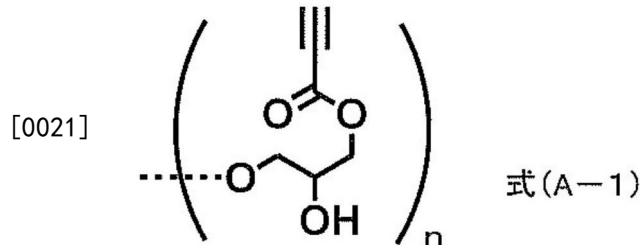
[0017] 因此,本发明的课题在于提供一种高低差基板被覆用组合物,所述高低差基板被

覆用组合物可以仅通过加热的工艺即形成对开放区域和图案区域填充性高的涂膜,用于在基板上形成平坦化覆膜。

[0018] 解决问题的手段

[0019] 在本发明中,作为第1方面,提供一种高低差基板被覆用组合物,其是包含作为主剂的化合物(A)、交联剂和溶剂的高低差基板被覆用组合物,

[0020] 该化合物(A)是含有下述式(A-1)表示的部分结构的化合物,



[0022] 式中,虚线表示与芳香族环的键合,芳香族环为构成聚合物骨架的芳香族环或构成单体的芳香族环,n表示1~4的整数。

[0023] 作为第2方面,是根据第1方面所述的高低差基板被覆用组合物,所述芳香族环为苯环、萘环或蒽环。

[0024] 作为第3方面,是根据第1或第2方面所述的高低差基板被覆用组合物,所述含有芳香族环的聚合物是含有羟基芳基酚醛清漆结构的聚合物,并且是其羟基被式(A-1)的部分结构取代了的聚合物。

[0025] 作为第4方面,是根据第1或第2方面所述的高低差基板被覆用组合物,所述包含芳香族环的单体是芳香族环的羟基被式(A-1)的部分结构取代了的单体。

[0026] 作为第5方面,是根据第1~第4方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物,其中还包含产酸剂。

[0027] 作为第6方面,是根据第1~第5方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物,其还包含表面活性剂。

[0028] 作为第7方面,是一种被覆基板的制造方法,其包含在具有高低差的基板上涂布第1~第6方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、及对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

[0029] 作为第8方面,是根据第7方面所述的被覆基板的制造方法,在所述工序(ii)中,在100°C~500°C的温度下进行加热。

[0030] 作为第9方面,是根据第7或第8方面所述的被覆基板的制造方法,所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域,且图案的纵横比为0.1~100。

[0031] 作为第10方面,是根据第7~第9方面中任一项所述的被覆基板的制造方法,所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域,且开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)为1nm~50nm。

[0032] 作为第11方面,是一种半导体装置的制造方法,其包含在具有高低差的基板上形成由第1~第6方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物形成的下层膜的工序;在其上形成抗蚀剂膜的工序;接着对其照射光或电子束、或者在光或电子束的照射期间至之后进

行加热、并通过之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序；利用所形成的抗蚀剂图案对该下层膜进行蚀刻的工序；及利用已图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0033] 作为第12方面，是根据第11方面所述的半导体装置的制造方法，所述形成下层膜的工序包含在所述具有高低差的基板上涂布第1～第6方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、和对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

[0034] 作为第13方面，是根据第12方面所述的半导体装置的制造方法，在所述工序(ii)中，在100℃～500℃的温度下进行加热。

[0035] 作为第14方面，是根据第11～第13方面中任一项所述的半导体装置的制造方法，所述具有高低差的基板是具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域，且图案的纵横比为0.1～100的基板。

[0036] 作为第15方面，是根据第11～第14方面中任一项所述的半导体装置的制造方法，所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域，且所述由高低差基板被覆用组合物得到的下层膜具有1nm～50nm的开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)。

[0037] 作为第16方面，是一种半导体装置的制造方法，其包含在具有高低差的基板上形成由第1～第6方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物形成的下层膜的工序；在其上形成硬掩模的工序；进而在其上形成抗蚀剂膜的工序；接着对其照射光或电子束、或者在光或电子束的照射期间至之后进行加热、并通过之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序；利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序；利用已图案化的硬掩模对该下层膜进行蚀刻的工序；及利用已图案化的下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0038] 作为第17方面，是根据第16方面所述的半导体装置的制造方法，所述形成下层膜的工序包含在所述具有高低差的基板上涂布第1～第6方面中任一项所述的高低差基板被覆用组合物的工序(i)、和对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii)。

[0039] 作为第18方面，是根据第17方面所述的半导体装置的制造方法，在所述工序(ii)中，在100℃～500℃的温度下进行加热。

[0040] 作为第19方面，是根据第17或第18方面所述的半导体器件的制造方法，所述具有高低差的基板是具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域，且图案的纵横比为0.1～100的基板。

[0041] 作为第20方面，是根据第17～第19方面中任一项所述的半导体装置的制造方法，所述具有高低差的基板具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区，且所述由高低差基板被覆用组合物得到的下层膜具有1nm～50nm的开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)。

[0042] 发明效果

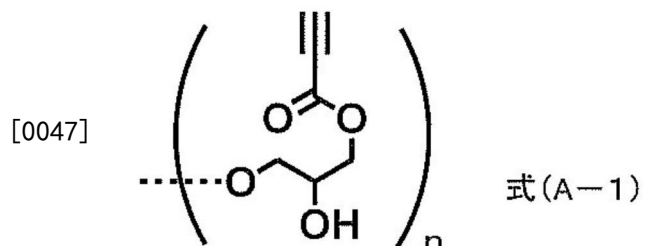
[0043] 本发明的高低差基板被覆用组合物可以仅通过加热而固化，而且抗蚀剂下层膜的制造工艺简单，可以提高抗蚀剂下层膜进而被覆基板的生产效率。此外，对于本发明的高低差基板被覆用组合物，无论是高低差基板上的开放区域(非图案区域)，还是由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域，都能够在高低差基板上形成平坦的膜。

[0044] 即，通过本发明的高低差基板被覆用组合物，可以提供同时满足对开放区域及图案区域的良好填充性能和填充后的平坦化性能的优异平坦化膜。

具体实施方式

[0045] [主剂]

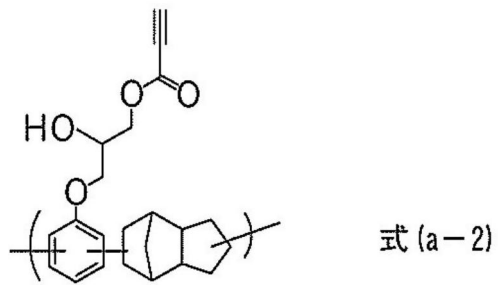
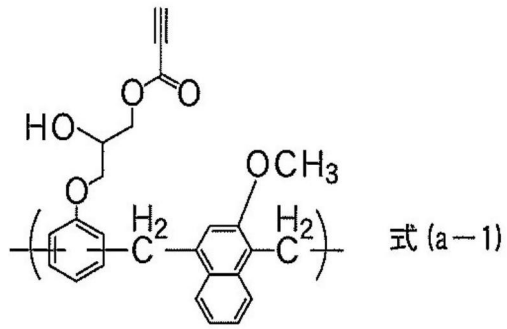
[0046] 本发明涉及一种高低差基板被覆用组合物,其是包含作为主剂的化合物(A)、交联剂和溶剂的高低差基板被覆用组合物,该化合物(A)是含有下述式(A-1)表示的部分结构的化合物,



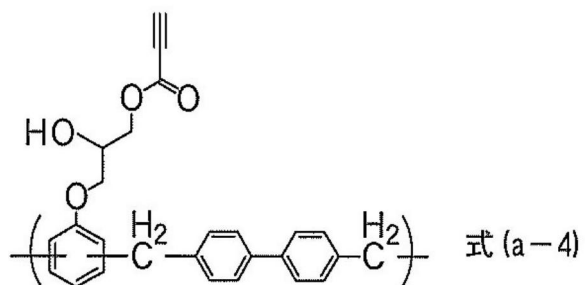
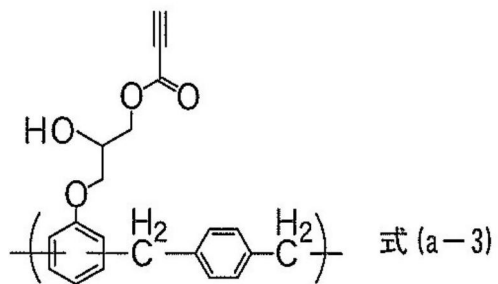
[0048] 式(A-1)中,n表示1~4的整数,虚线表示与芳香族环的键合,芳香族环为构成聚合物骨架的芳香族环或构成单体的芳香族环。

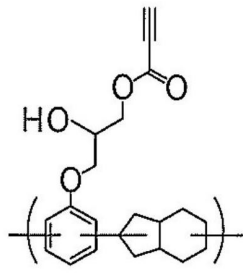
[0049] 上述芳香族环可以为苯环、萘环或蒽环。

[0050] 包含芳香族环的聚合物为包含羟基芳基酚醛清漆结构的聚合物,且可设定为其羟基被式(A-1)的部分结构取代的聚合物。这些芳基可以使用源自苯、萘的芳香族基团。

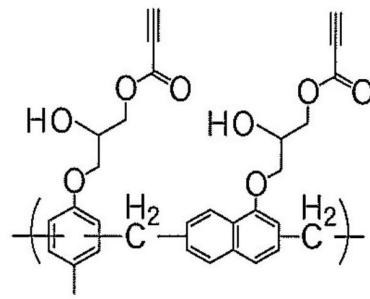


[0051]

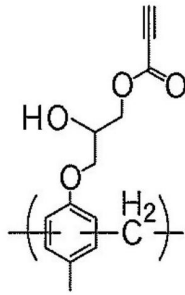




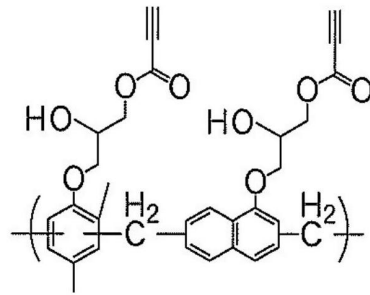
式 (a-5)



式 (a-6)

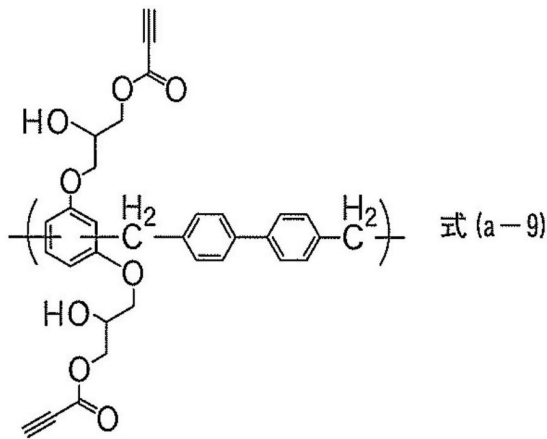


式 (a-7)

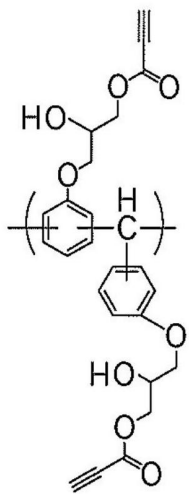


式 (a-8)

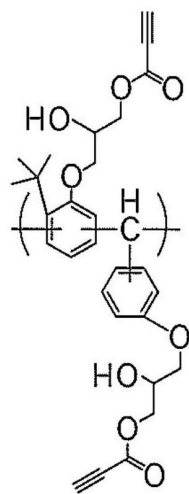
[0052]



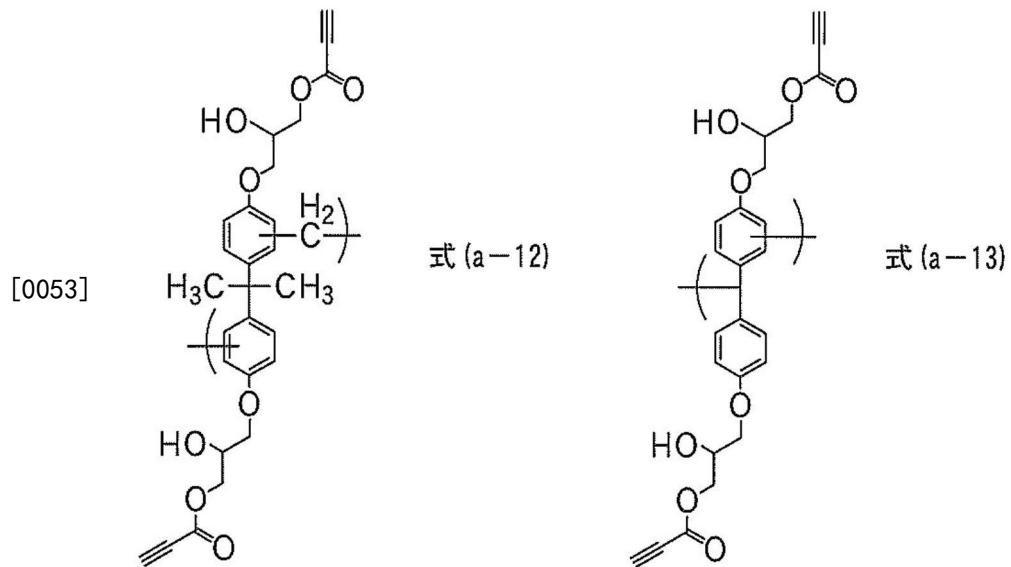
式 (a-9)



式 (a-10)



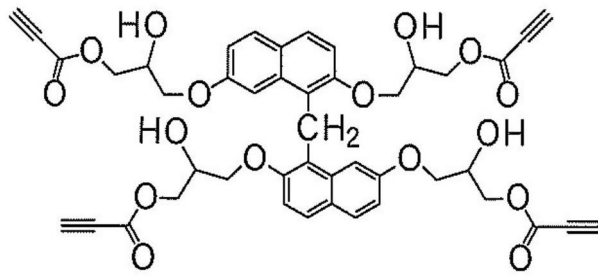
式 (a-11)



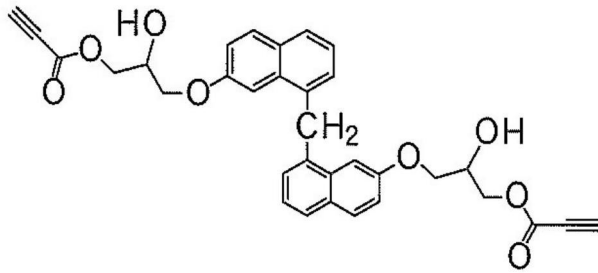
[0054] 式(a-1)~式(a-13)的聚合物的制法没有限制,可按照公知的方法,例如通过前体聚合物的环氧基与丙炔酸进行缩合反应来合成。

[0055] 上述聚合物的重均分子量为600~1000000、或600~200000、或1500~15000。

[0056] 另外,在本发明中,包含芳香族环的单体可以设定为芳香族环的缩水甘油醚基被式(A-1)的部分结构取代了的单体。

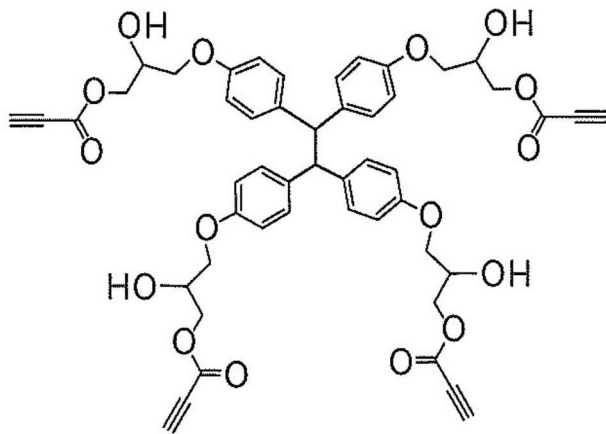


式 (aa-1)

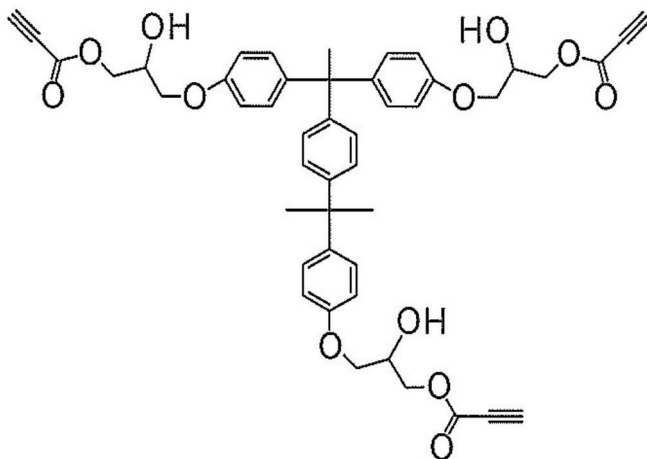


式 (aa-2)

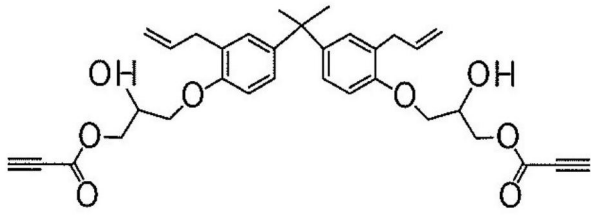
[0057]



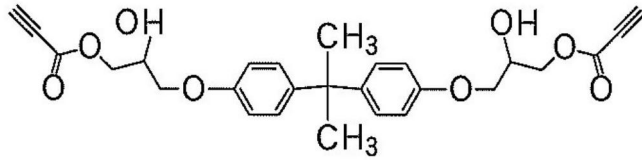
式 (aa-3)



式 (aa-4)

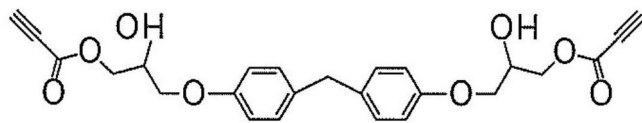


式 (aa-5)

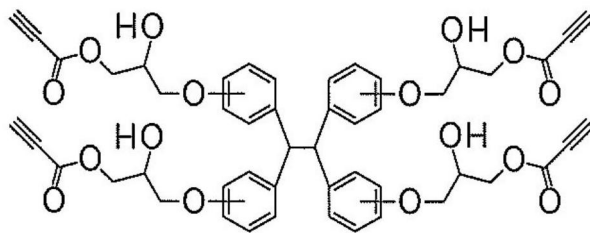


式 (aa-6)

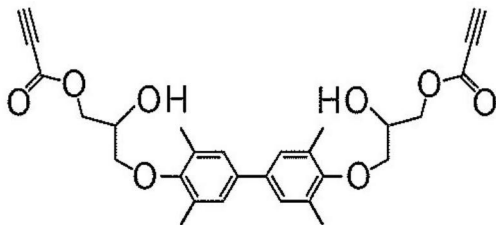
[0058]



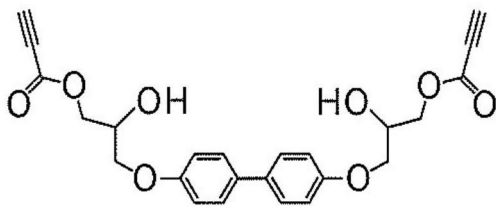
式 (aa-7)



式 (aa-8)

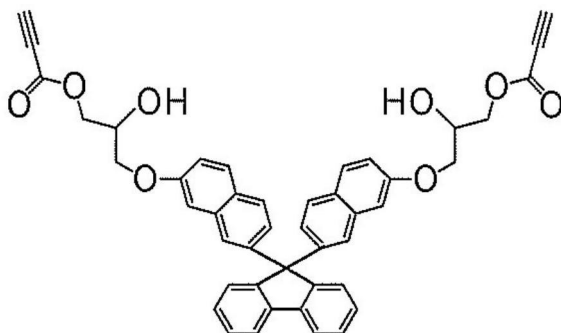


式 (aa-11)

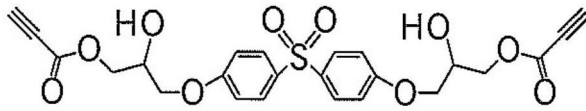


式 (aa-12)

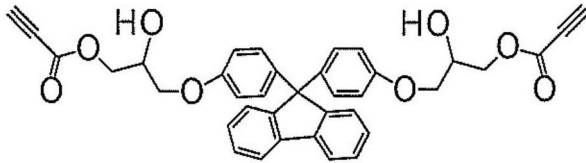
[0059]



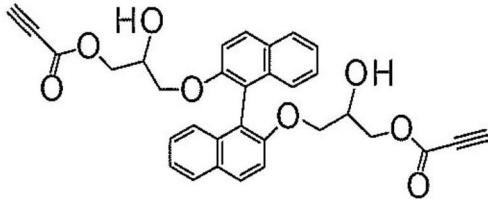
式 (aa-13)



式 (aa-14)

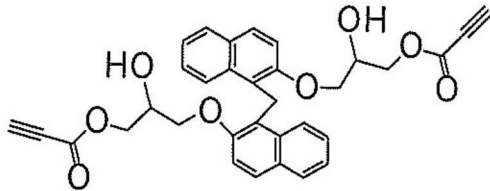


式 (aa-15)

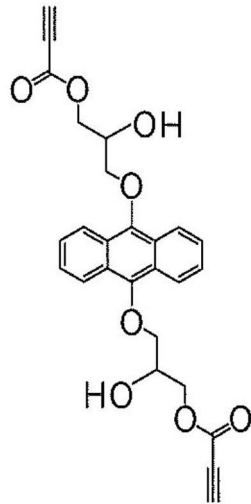


式 (aa-16)

[0060]



式 (aa-17)



式 (aa-18)

[0061] 式 (aa-1) ~ 式 (aa-8)、式 (aa-11) ~ 式 (aa-18) 的单体化合物可通过前体单体的环氧基与丙炔酸的缩合而被取代来合成。

[0062] 上述包含芳香族环的单体可以在分子量为200~10000、或200~2000、或200~1000的范围内使用。

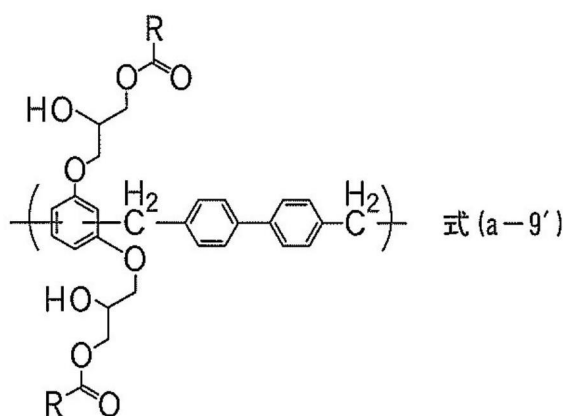
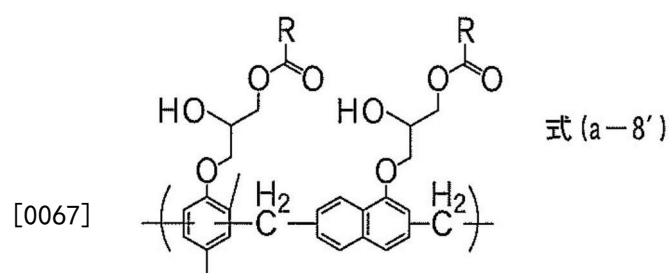
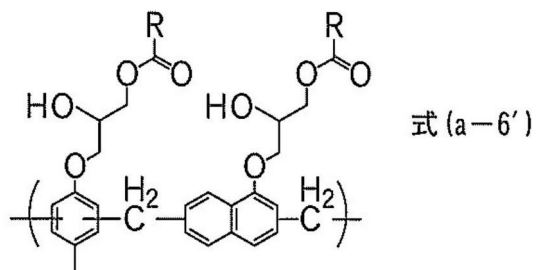
[0063] 上述含有芳香族环的聚合物或单体在与丙炔酸反应时也可以与任意的其他芳香族羧酸混合而进行反应。

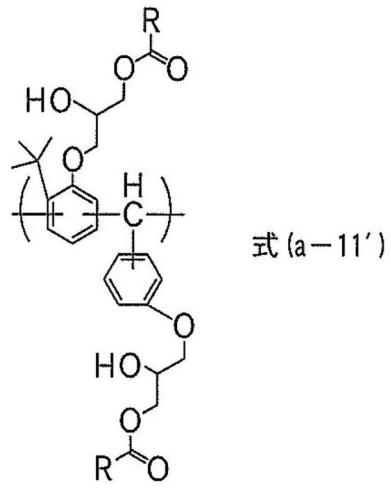
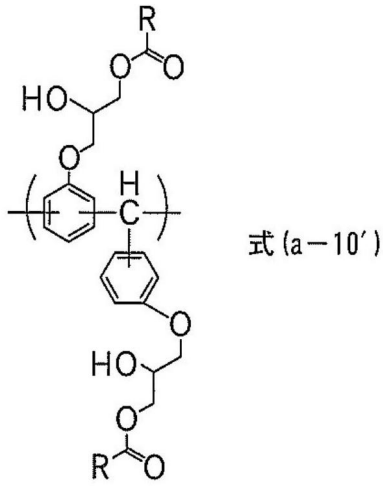
[0064] 作为芳香族羧酸,例如可以列举苯甲酸、萘甲酸、蒽甲酸、苊甲酸等,这些羧酸可以在苯环上有1个以上的羟基、醛基、甲氧基甲基、氨基、羟甲基、烯丙基、乙炔基、炔丙基进行

取代。

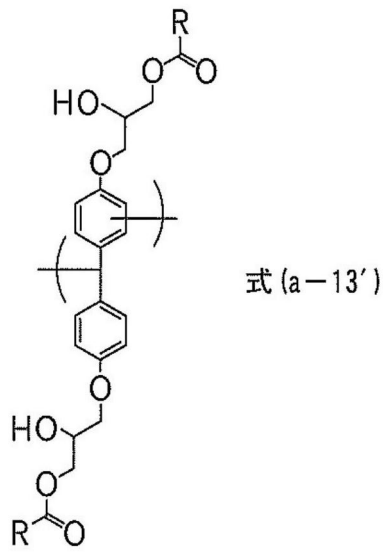
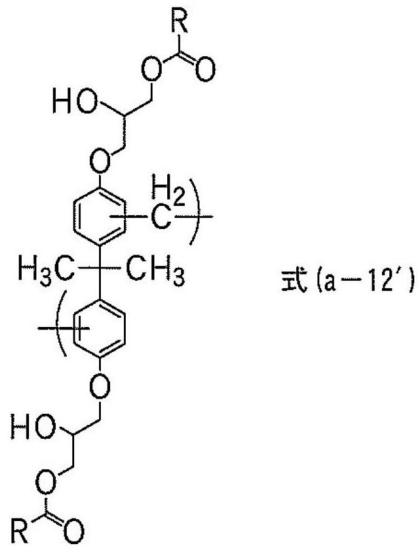
[0065] 关于丙炔酸与芳香族羧酸的比率,相对于丙炔酸1摩尔,芳香族羧酸为0.1~50摩尔左右,优选为0.1~10摩尔左右,更优选为0.1~2摩尔。

[0066] 作为将丙炔酸与芳香族羧酸混合并使其反应时得到的聚合物或单体的例子,可以列举以下品种。



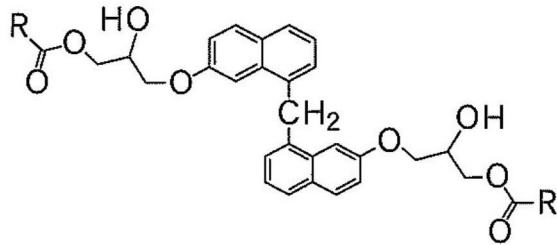


[0068]



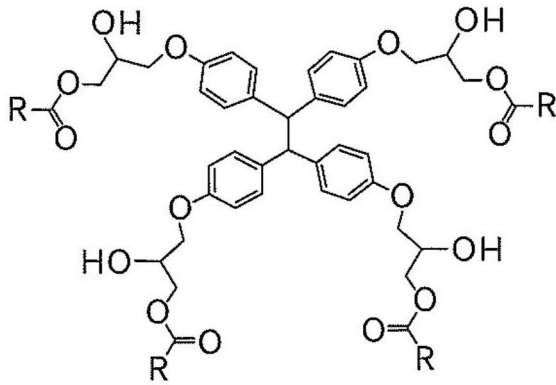


式 (aa-1')

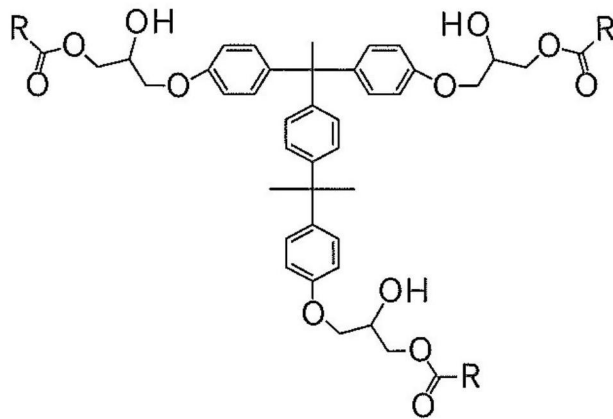


式 (aa-2')

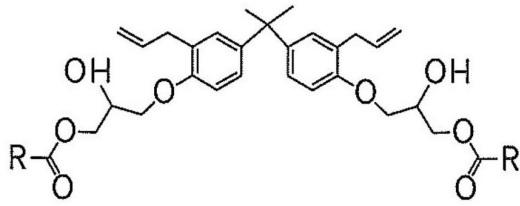
[0069]



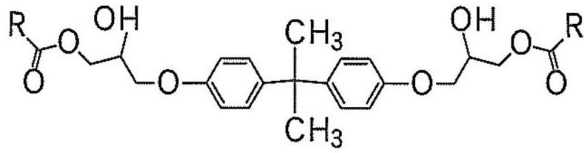
式 (aa-3')



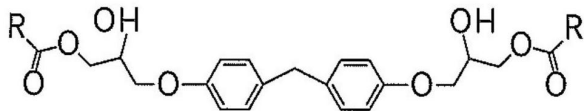
式 (aa-4')



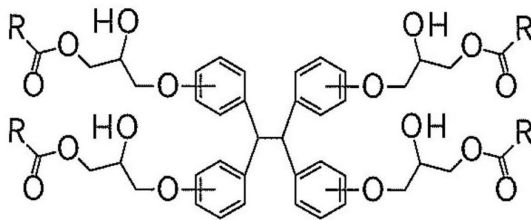
式 (aa-5')



式 (aa-6')

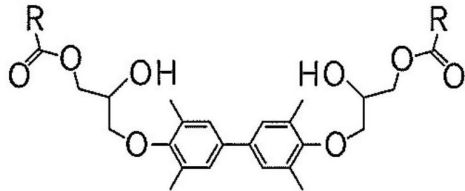


式 (aa-7')

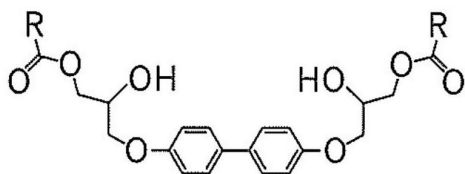


式 (aa-8')

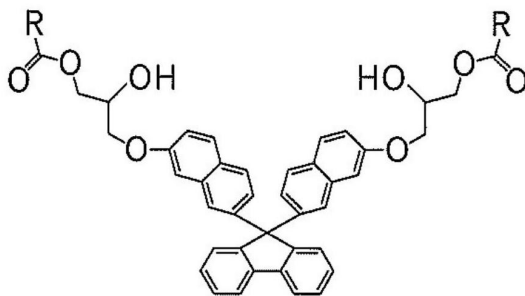
[0070]



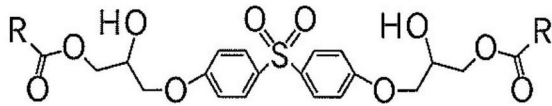
式 (aa-11')



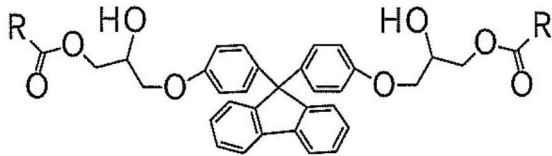
式 (aa-12')



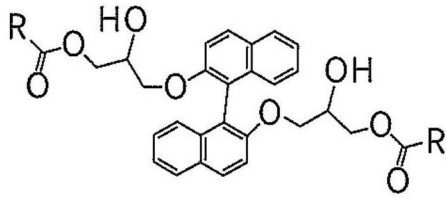
式 (aa-13')



式(aa-14')

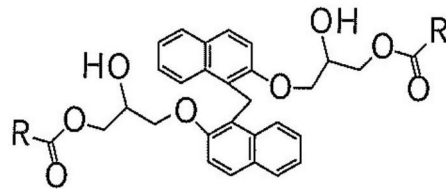


式(aa-15')

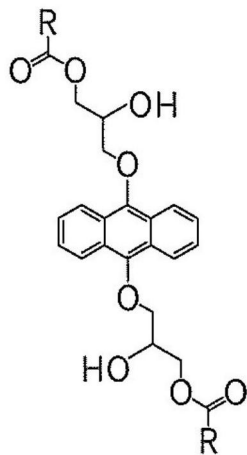


式(aa-16')

[0071]



式(aa-17')



式(aa-18')

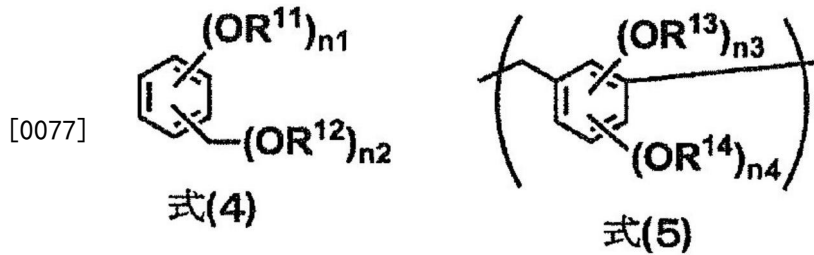
[0072] 上述结构式中的R为源自前述芳香族羧酸的芳香环或HCC-基,至少1个以上为HCC-基。

[0073] [交联剂]

[0074] 本发明的高低差基板被覆用组合物可以包含交联剂。作为该交联剂,可以列举三聚氰胺类、取代脲类、或它们的聚合物类等。优选为具有至少2个可形成交联的取代基的交联剂,为甲氧基甲基化甘脲(例如四甲氧基甲基甘脲)、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。另外,也可以使用这些化合物的缩合物。

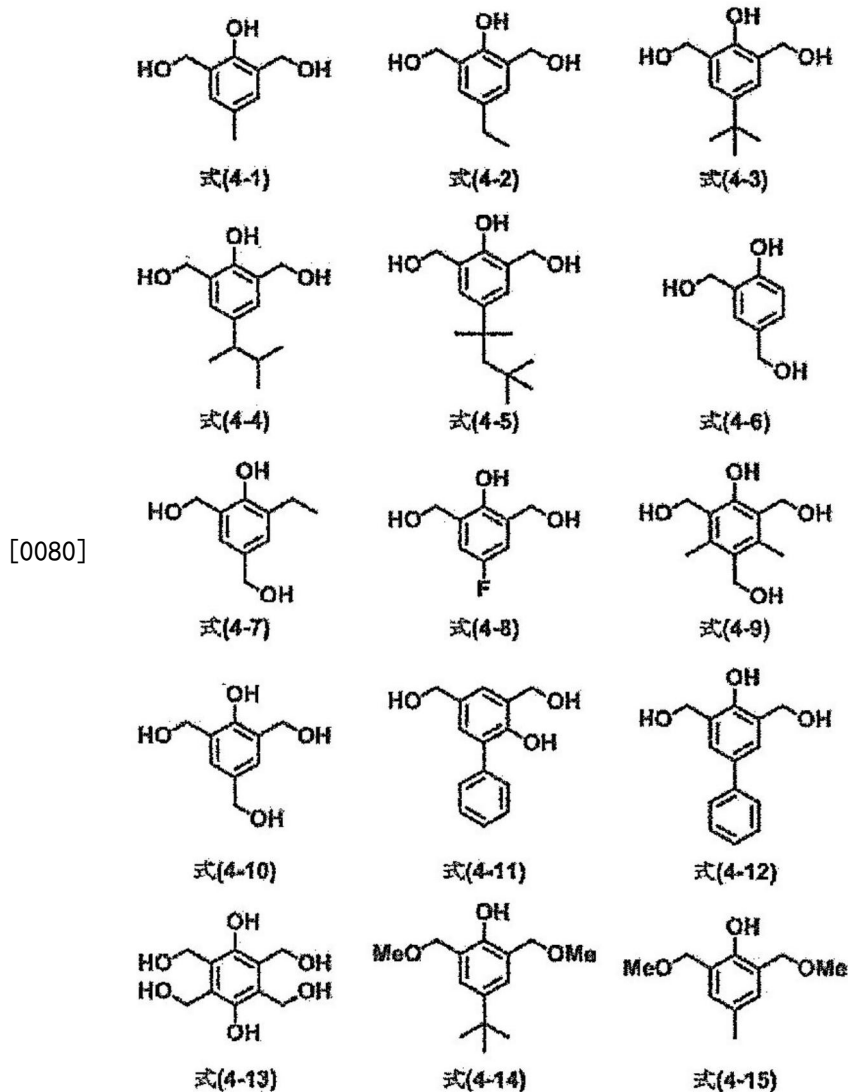
[0075] 另外,作为上述交联剂,可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂,可以优选使用分子内含有带芳香族环(例如苯环、萘环)的可形成交联的取代基的化合物。

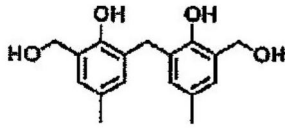
[0076] 该化合物可以列举具有下述式(4)的部分结构的化合物、具有下述式(5)的重复单元的聚合物或低聚物。



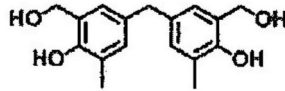
[0078] 上述R¹¹、R¹²、R¹³和R¹⁴为氢原子或碳原子数为1~10的烷基,这些烷基可以使用上述的例示品种。

[0079] 以下例示式(4)和式(5)的化合物、聚合物、低聚物。

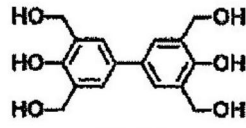




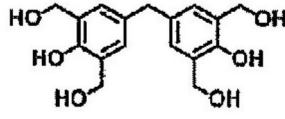
式(4-16)



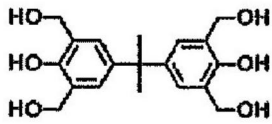
式(4-17)



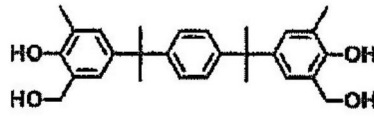
式(4-18)



式(4-19)

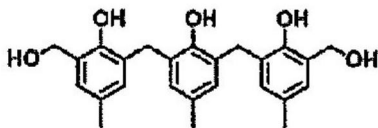


式(4-20)

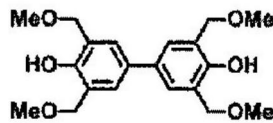


式(4-21)

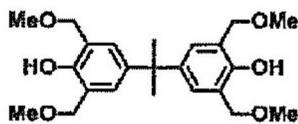
[0081]



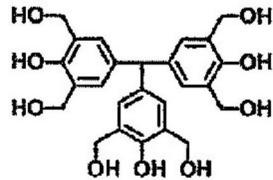
式(4-22)



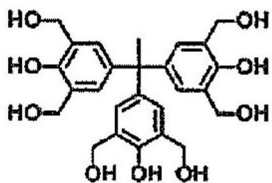
式(4-23)



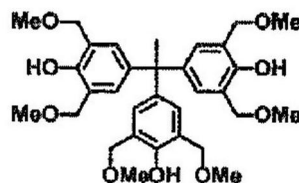
式(4-24)



式(4-25)



式(4-26)



式(4-27)

[0082] 上述化合物可以作为旭有机材工业株式会社、本州化学工业株式会社的制品获得。例如，在上述交联剂中，式(4-23)的化合物可以作为本州化学工业株式会社的商品名TMOM-BP获得，式(4-24)的化合物可以作为旭有机材工业株式会社的商品名TM-BIP-A获得。

[0083] 交联剂的添加量根据使用的涂布溶剂、使用的基底基板、所需溶液粘度、所需膜形状等进行变动，相对于全部固形物为0.001质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.5质量%以上、或1.0质量%以上，为80质量%以下、50质量%以下、40质量%以下、20质量%以下、或10质量%以下。这些交联剂有时也发生基于自缩合的交联反应，但在本发明的上述聚合物中存在交联性取代基的情况下，可以与这些交联性取代基发生交联反应。

[0084] [溶剂]

[0085] 在本发明中，作为使化合物(A)溶解的溶剂，可以列举乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、二丙二醇

单甲醚、二丙二醇单乙醚、三乙二醇二甲醚、甲苯、二甲苯、苯乙烯、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、1-辛醇、乙二醇、己二醇、三亚甲基二醇、1-甲氧基-2-丁醇、环己醇、二丙酮醇、糠醇、四氢糠醇、丙二醇、苜醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、 γ -丁内酯、丙酮、甲基异丙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、乙酸异丙基酮、乙酸正丙酯、乙酸异丁酯、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、异丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、异丙基醚、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砷、N-环己基-2-吡咯烷酮等。这些有机溶剂可以单独使用,或以2种以上组合使用。

[0086] [酸和/或产酸剂]

[0087] 本发明的高低差基板被覆用组合物可以含有酸和/或产酸剂。

[0088] 作为酸,可以列举例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓、苯酚磺酸吡啶鎓、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、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘甲酸等。

[0089] 酸可以仅使用一种,或者可以组合使用两种以上。配合量相对于全部固形物通常为0.0001~20质量%,优选为0.0005~10质量%,进一步优选为0.01~5质量%。

[0090] 作为产酸剂,可以列举热产酸剂。

[0091] 作为热产酸剂,可以列举2,4,4,6-四溴环己二烯酮、甲苯磺酸苯偶姻酯、甲苯磺酸2-硝基苄基酯、K-PURE(注册商标)CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689、K-PURE TAG2700(King Industries公司制)、及SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(三新化学工业(株)制)、其他有机磺酸烷基酯等。

[0092] 产酸剂可以仅使用一种,或者可以组合使用两种以上。

[0093] 在使用产酸剂的情况下,作为其比例,相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的固形物100质量份,为0.01~10质量份、或0.1~8质量份、或0.5~5质量份。

[0094] [表面活性剂]

[0095] 本发明的高低差基板被覆用组合物可以含有表面活性剂。作为所述表面活性剂,可以列举例如,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、山梨糖醇酐单月桂酸酯,山梨糖醇酐单棕榈酸酯,山梨糖醇酐单硬脂酸酯,山梨糖醇酐单油酸酯,山梨糖醇酐三油酸酯,山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类等非离子类表面活性剂、エフトップ(注册商标)EF301、エフトップEF303、エフトップEF352(三菱マテリアル电子化成(株)制)、メガファック(注册商标)F171、メガファックF173、メガファックR30、メガファックR-30N、R-40、メガファックR-40LM(DIC(株)制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム(株))

制)、アサヒガード(注册商标)AG710、サーフロン(注册商标)S-382、サーフロンSC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロンSC104、サーフロンSC105、サーフロンSC106(旭硝子(株)制)等氟类表面活性剂、有机硅氧烷聚合物-KP341(信越化学工业(株)制)等。可以添加选自这些表面活性剂中的1种,也可以组合添加2种以上。

[0096] 相对于从本发明的高低差基板被覆用组合物中除去后述的溶剂后的固形物,上述表面活性剂的含有比例例如为0.01质量%~5质量%、或0.01质量%~2质量%、或0.01质量%~0.2质量%、或0.01质量%~0.1质量%、或0.01质量%~0.09质量%。

[0097] [被覆基板和半导体装置的制造方法]

[0098] 接着,如果对使用了本发明的高低差基板被覆用组合物的平坦化膜形成方法进行说明,则在精密集成电路元件的制造中使用的基板(例如硅/二氧化硅被覆、玻璃基板、ITO基板等透明基板)上通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布高低差基板被覆用组合物后,进行烘烤(加热),由此制作覆膜。即,包括在具有高低差的基板上涂布高低差基板被覆用组合物的工序(i)、及对工序(i)中涂布的组合物进行加热的工序(ii),制造被覆基板。

[0099] 使用旋涂器进行涂布时,例如可以以转速100~5000进行10~180秒来进行涂布。

[0100] 上述基板可以使用具有开放区域(非图案区域)、和由DENCE(密)和ISO(疏)构成的图案区域,且图案的纵横比为0.1~10、或0.1~100的基板。

[0101] 非图案区域表示在基板上没有图案(例如,孔、沟槽结构)的部分,DENCE(密)表示基板上图案密集的部分,ISO(疏)表示基板上图案与图案的间隔宽且图案分散存在的部分。图案的纵横比是图案深度相对于图案宽度的比率。图案深度通常为数百nm(例如100~300nm左右),DENCE(密)是数十nm(例如30~80nm)左右的图案以100nm左右的间隔密集的场所。ISO(粗)是数百nm(例如200~1000nm左右)的图案散布存在的场所。

[0102] 此处,作为高低差基板被覆膜(平坦化膜)的膜厚,优选为0.01 μm ~3.0 μm 。

[0103] 另外,在工序(ii)中,加热优选为100 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ 、或200 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。在该范围的温度下产生酸,发生固化反应,由此产生耐溶剂性。

[0104] 对于这样形成的高低差基板被覆膜(平坦化膜),优选开放区域与图案区域的Bias(涂布高低差)为零,但可以平坦化至达到1nm~50nm、或1nm~25nm的范围。开放区域与DENCE区域的Bias为15nm~20nm左右,开放区域与ISO区域的Bias为1nm~10nm左右。

[0105] 对于通过本发明得到的高低差基板被覆膜(平坦化膜),可以在其上被覆抗蚀剂膜,通过光刻对抗蚀剂膜进行曝光和显影而形成抗蚀剂图案,按照该抗蚀剂图案进行基板加工。在该情况下,高低差基板被覆膜(平坦化膜)是抗蚀剂下层膜,高低差基板被覆用组合物也是抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0106] 在抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂,通过规定的掩模进行光或电子束的照射,进行显影、冲洗、干燥,由此可以得到良好的抗蚀剂图案。必要时,也可以在光或电子束的照射期间或照射后进行加热(PEB Post Exposure Bake)。然后,可以通过干蚀刻,将经过上述工序显影除去了抗蚀剂膜后的部位的抗蚀剂下层膜除去,在基板上形成期望的图案。

[0107] 本发明中使用的抗蚀剂是指光致抗蚀剂、电子束抗蚀剂。

[0108] 作为涂布于本发明中的光刻用抗蚀剂下层膜上部的光致抗蚀剂,负型、正型均可使用,有由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌重氮基磺酸酯组成的正型光致抗蚀剂、由具有利用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组成的化学放大型光致抗蚀剂、

由碱溶性粘合剂、利用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组成的化学放大型光致抗蚀剂、由具有利用酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂、利用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组成的化学放大型光致抗蚀剂、骨架中具有Si原子的光致抗蚀剂等,例如可以列举ロームアンドハース公司制造的商品名APEX-E。

[0109] 另外,作为涂布于本发明中的光刻用抗蚀剂下层膜上部的电子束抗蚀剂,可以列举例如,由主链包含Si-Si键且末端包含芳香族环的树脂和通过电子束照射而产生酸的产酸剂组成的组合物、或由羟基被含有N-羧基胺的有机基团取代的聚(对羟基苯乙烯)和通过电子束照射而产生酸的产酸剂组成的组合物等。对于后一种电子束抗蚀剂组合物,通过电子束照射而由产酸剂产生的酸与聚合物侧链的N-羧基氨基反应,聚合物侧链分解为羟基而显示碱可溶性,溶解于碱显影液中,形成抗蚀剂图案。该通过电子束照射而产生酸的产酸剂可以列举出1,1-双[对氯苯基]-2,2,2-三氯乙烷、1,1-双[对甲氧基苯基]-2,2,2-三氯乙烷、1,1-双[对氯苯基]-2,2-二氯乙烷、2-氯-6-(三氯甲基)吡啶等卤化有机化合物、三苯基铊盐、二苯基碘鎓等鎓盐、甲苯磺酸硝基苄酯、甲苯磺酸二硝基苄酯等磺酸酯。

[0110] 上述光致抗蚀剂的曝光光为近紫外线、远紫外线、或极紫外线(例如EUV,波长13.5nm)等化学射线,可使用例如248nm(KrF激光)、193nm(ArF激光)、172nm等波长的光。对于光照射,只要是能够由抗蚀剂膜中的光产酸剂产生酸的方法,就可以没有特别限制地使用,曝光光量为1~5000mJ/cm²、或10~5000mJ/cm²、或10~1000mJ/cm²。

[0111] 另外,对于电子束抗蚀剂的电子束照射,例如可以使用电子束照射装置进行照射。

[0112] 作为具有使用本发明的高低差基板被覆用组合物而形成的抗蚀剂下层膜的抗蚀剂膜的显影液,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙胺、正丙胺等伯胺类、二乙胺、二正丁胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进而,也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量的异丙醇等醇类、非离子类等表面活性剂进行使用。其中,优选的显影液为季铵盐,进一步优选为四甲基氢氧化铵及胆碱。

[0113] 另外,作为显影液,可以使用有机溶剂。例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单苯基醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单苯基醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、乙酸2-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸4-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基丁酯、乙酸4-乙氧基丁酯、乙酸4-丙氧基丁酯、乙酸2-甲氧基戊酯、乙酸3-甲氧基戊酯、乙酸4-甲氧基戊酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-4-甲氧基戊酯、乙酸4-甲基-4-甲氧基戊酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-

3-甲氧基丙酸酯等作为例子。而且,也可在这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影的条件,从温度5~50℃,时间10~600秒中适当选择。

[0114] 在本发明中,可以经过如下工序来制造半导体装置:在半导体基板上利用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成该抗蚀剂下层膜的工序、在其上形成抗蚀剂膜的工序、接着通过对其进行光或电子束照射和显影而形成抗蚀剂图案的工序、利用抗蚀剂图案对该抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序、及利用已图案化的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0115] 今后,若进行抗蚀剂图案的微细化,则会产生分辨率的问题、抗蚀剂图案在显影后倒塌的问题,期待抗蚀剂的薄膜化。因此,难以得到对于基板加工而言充足的抗蚀剂图案膜厚,需要不仅是抗蚀剂图案,还要使在抗蚀剂膜与要加工的半导体基板之间制成的抗蚀剂下层膜也具有作为基板加工时的掩模的功能的工艺。作为这种工艺用的抗蚀剂下层膜,与以往的高蚀刻速率性抗蚀剂下层膜不同,要求具有与抗蚀剂膜接近的干蚀刻速度的选择比的光刻用抗蚀剂下层膜、具有比抗蚀剂膜小的干蚀刻速度的选择比的光刻用抗蚀剂下层膜、具有比半导体基板小的干蚀刻速度的选择比的光刻用抗蚀剂下层膜。此外,也可以对这种抗蚀剂下层膜赋予防反射能力,可以兼具以往的防反射膜的功能。

[0116] 另一方面,为了得到微细的抗蚀剂图案,也开始使用在抗蚀剂下层膜干蚀刻时使抗蚀剂图案和抗蚀剂下层膜比抗蚀剂显影时的图案宽度更细的工艺。作为这种工艺用的抗蚀剂下层膜,与以往的高蚀刻速率性防反射膜不同,要求具有与抗蚀剂膜接近的干蚀刻速度的选择比的抗蚀剂下层膜。此外,也可以对这样的抗蚀剂下层膜赋予防反射能力,可以兼具以往的防反射膜的功能。

[0117] 在本发明中,可以在基板上将本发明的抗蚀剂下层膜成膜后,在抗蚀剂下层膜上直接涂布抗蚀剂,或根据需要将1层~数层的涂膜材料在抗蚀剂下层膜上成膜后,涂布抗蚀剂。由此,抗蚀剂膜的图案宽度变窄,即使在为了防止图案倒塌而薄薄地被覆抗蚀剂膜的情况下,通过选择适当的蚀刻气体,也能够进行基板的加工。

[0118] 即,可以经过如下工序来制造半导体装置:在半导体基板上利用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成该抗蚀剂下层膜的工序;在其上形成通过含有硅成分等的涂膜材料所形成的硬掩模或通过蒸镀所形成的硬掩模(例如,氮氧化硅)的工序;进一步在其上形成抗蚀剂膜的工序;通过光或电子束照射和显影而形成抗蚀剂图案的工序;利用抗蚀剂图案用卤素类气体对硬掩模进行蚀刻的工序;利用已图案化的硬掩模并用氧类气体或氢类气体对该抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;及利用已图案化的抗蚀剂下层膜并用卤素类气体对半导体基板进行加工的工序。

[0119] 对于本发明的高低差基板被覆用组合物,在考虑作为防反射膜的效果的情况下,由于光吸收部位被纳入骨架,因此在加热干燥时没有要进入光致抗蚀剂中的扩散物,另外,由于光吸收部位具有足够大的吸光性能,因此防反射光的效果高。

[0120] 本发明的高低差基板被覆用组合物的热稳定性高,可防止烧成时的分解物对上层膜的污染,另外,还可以使烧成工序的温度余量具有富余。

[0121] 而且,对于本发明的高低差基板被覆用组合物,可以根据工艺条件,作为具有防止光反射的功能、以及防止基板与光致抗蚀剂的相互作用或防止光致抗蚀剂中使用的材料或对光致抗蚀剂曝光时生成的物质对基板产生不良作用的功能的膜进行使用。

[0122] 实施例

[0123] <合成例1>

[0124] 投料量的比例:HP4700/9AC/PA=100/50/50

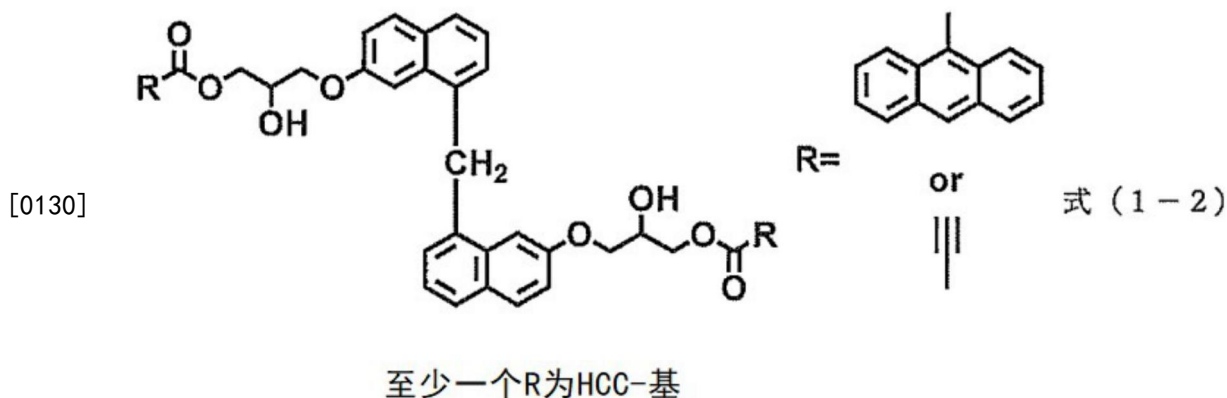
[0125] 在100mL两口烧瓶中加入9-蒽甲酸(东京化成工业(株)制)(以下简称为9AC)4.127g、HP-4700(DIC(株)制)6.00g、乙基三苯基溴化磷(北兴化学工业(株)制)0.345g、丙二醇单甲醚28.736g。然后加热至140℃,在氮气气氛下回流搅拌约24小时。然后冷却至室温,加入丙炔酸(东京化成工业(株)制)(以下简称为PA)1.951g,在氮气气氛下在60℃下回流搅拌约36小时。反应结束后,在溶液中加入阴离子交换树脂(制品名:Dowex(注册商标)550A,ムロマチテクノス(株))12.315g、阳离子交换树脂(制品名:アンバーライト(注册商标)15JWET,オルガノ(株))12.315g,在室温下进行4小时离子交换处理。将离子交换树脂分离后,得到式(1-1)化合物的溶液。利用GPC并通过聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1,570。



[0127] <合成例2>

[0128] 投料量的比例:HP4770/9AC/PA=100/50/50

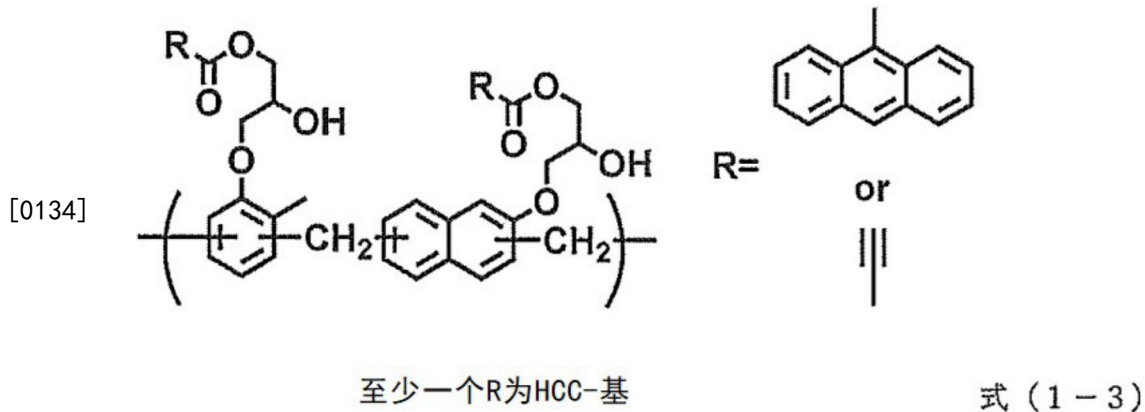
[0129] 在100mL两口烧瓶中加入9-蒽甲酸(东京化成工业(株)制)4.356g、HP-4770(DIC(株)制)8.00g、乙基三苯基溴化磷(北兴化学工业(株)制)0.364g、丙二醇单甲醚乙酸酯34.485g。然后加热至140℃,在氮气气氛下回流搅拌约24小时。然后冷却至室温,加入丙炔酸(东京化成工业(株)制)2.059g,在氮气气氛下在60℃下回流搅拌约36小时。反应结束后,在溶液中加入阴离子交换树脂(制品名:ダウエックス(注册商标)550A,ムロマチテクノス(株))14.779g、阳离子交换树脂(制品名:アンバーライト(注册商标)15JWET,オルガノ(株))14.779g,在室温下进行4小时离子交换处理。将离子交换树脂分离后,得到式(1-2)化合物的溶液。利用GPC并通过聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2,620。



[0131] <合成例3>

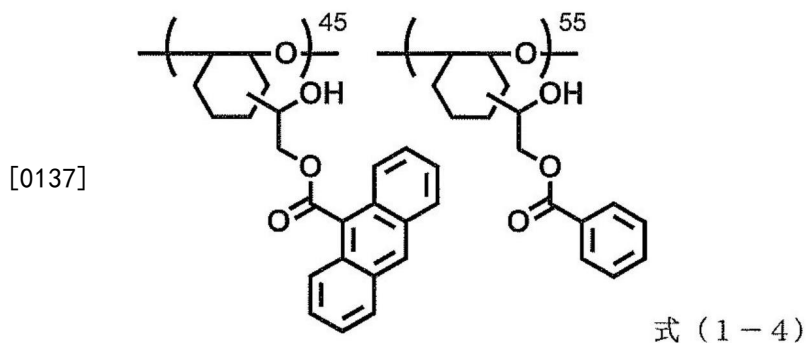
[0132] 投料量的比例:NC7300/9AC/PA=100/50/50

[0133] 在100mL两口烧瓶中加入9-蒎甲酸(东京化成工业(株)制)4.154g、NC7300(日本化药(株)制)8.00g、乙基三苯基溴化磷(北兴化学工业(株)制)0.347g、丙二醇单甲醚乙酸酯21.697g。然后加热至140℃,在氮气气氛下回流搅拌约24小时。然后冷却至室温,加入丙炔酸(东京化成工业(株)制)1.964g,在氮气气氛下在60℃下回流搅拌约36小时。反应结束后,在溶液中加入阴离子交换树脂(制品名:ダウエックス(注册商标)550A,ムロマチテクノス(株))14.465g、阳离子交换树脂(制品名:アンバーライト(注册商标)15JWET,オルガノ(株))14.465g,在室温下进行4小时离子交换处理。将离子交换树脂分离后,得到式(1-3)化合物的溶液。利用GPC并通过聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为750。



[0135] <合成例4>

[0136] 在两口烧瓶中,使商品名EHPE3150(ダイセル化学工业(株)制)40.0g、9-蒎甲酸20.3g和苯甲酸13.7g溶解于丙二醇单甲醚302.0g中之后,加入苄基三乙基铵1.5g,回流24小时使其反应。在得到的溶液中加入阴离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A,ムロマチテクノス(株))11g、阳离子交换树脂(制品名:アンバーライト[注册商标]15JWET,オルガノ(株))11g,在室温下进行4小时离子交换处理。将离子交换树脂分离后,得到式(1-4)化合物的溶液。所得到的化合物利用GPC并通过聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为4,100。



[0138] <实施例1>

[0139] 在合成例1中获得的树脂溶液(固形物为24.42%)3.390g中混合包含5%的TAG2689(King Industries公司制,热产酸剂)的丙二醇单甲醚0.497g、TMOM-BP(本州化学工业(株)制,交联剂)0.166g、包含1%的表面活性剂(DIC(株)制,品名:メガファック[商品名]R-40,氟类表面活性剂)的丙二醇单甲醚乙酸酯0.166g、丙二醇单甲醚2.822g、丙二醇单

甲醚乙酸酯4.266g。然后,用孔径0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,制成抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0140] <实施例2>

[0141] 在合成例2中获得的树脂溶液(固形物为20.27%)4.085g中混合包含5%的TAG2689(King Industries公司制,热产酸剂)的丙二醇单甲醚0.497g、TMOM-BP(本州化学工业(株)制,交联剂)0.166g、包含1%的表面活性剂(DIC(株)制,品名:メガファック[商品名]R-40,氟类表面活性剂)的丙二醇单甲醚乙酸酯0.166g、丙二醇单甲醚0.260g、丙二醇单甲醚乙酸酯7.522g。然后,用孔径0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,制成抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0142] <实施例3>

[0143] 在合成例3中获得的树脂溶液(固形物为19.53%)4.239g中混合包含5%的TAG2689(King Industries公司制,热产酸剂)的丙二醇单甲醚0.497g、TMOM-BP(本州化学工业(株)制,交联剂)0.1656g、包含1%的表面活性剂(DIC(株)制,品名:メガファック[商品名]R-40,氟类表面活性剂)的丙二醇单甲醚乙酸酯0.166g、丙二醇单甲醚2.822g、丙二醇单甲醚乙酸酯4.111g。然后,用孔径0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,制成抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0144] <比较例1>

[0145] 在合成例3中获得的树脂溶液(固形物为19.53%)5.212g中混合包含品名:メガファック[商品名]R-40,氟类表面活性剂)的丙二醇单甲醚乙酸酯0.204g、丙二醇单甲醚3.290g、丙二醇单甲醚乙酸酯3.294g。然后,利用口径0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,制成抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0146] <比较例2>

[0147] 在合成例4中获得的树脂溶液(固形物为23.24%)4.226g中混合包含5%的TAG2689(King Industries公司制,热产酸剂)的丙二醇单甲醚0.393g、TMOM-BP(本州化学工业(株)制,交联剂)0.196g、包含1%的表面活性剂(DIC(株)制,品名:メガファック[商品名]R-40,氟类表面活性剂)的丙二醇单甲醚乙酸酯0.196g、丙二醇单甲醚2.794g、丙二醇单甲醚乙酸酯7.195g。然后,用孔径0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,制成抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

[0148] (耐溶剂性试验)

[0149] 将实施例3和比较例1中制备的抗蚀剂下层膜组合物分别使用旋涂机涂布在硅晶片上。在电热板上以240 $^{\circ}$ C加热60秒,形成膜厚200nm的抗蚀剂下层膜。关于溶剂剥离性,将烧成后的涂布膜在丙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚乙酸酯的7比3的混合溶剂中浸渍1分钟,旋转干燥后在100 $^{\circ}$ C下烧成60秒,测定膜厚,由此算出残膜率(表1)。

[0150] 实施例3中通过与交联材料的反应而发生固化反应,从而得到耐溶剂性,残膜率为100%,与此相对,比较例1中仅通过热无法充分固化,不能得到耐溶剂性。

[0151] 表1

	残膜率
实施例3	100%
比较例1	6%

[0153] (对高低差基板的平坦化性及埋入性评价)

[0154] 作为对高低差基板的平坦化性评价,在200nm膜厚的SiO₂基板上,进行沟槽宽度50nm、间距100nm的稠密图案区域(DENSE)与未形成图案的开放区域(OPEN)的被覆膜厚的比较。将实施例1-3和比较例2中制成的抗蚀剂下层膜组合物分别使用旋涂机涂布于上述基板上后,在加热板上以240℃加热60秒。使用日立ハイテクノロジーズ(株)制扫描型电子显微镜(S-4800)观察该基板的平坦化性,测定高低差基板的稠密区域(图案部位)与开放区域(无图案部位)的膜厚差(为稠密区域与开放区域的涂布高低差,称为偏差),由此评价平坦化性。此处,平坦化性是指,在存在图案的部分(稠密区域(图案部位))和不存在图案的部分(开放区域(无图案部位)),存在于其上部的所涂布的被覆物的膜厚差(Iso-dense偏差)小(表2)。

[0155] 另外,实施例1-3中能够提高聚合物内所具有的交联基的交联开始温度,因此可得到充分的回流性,从而可得到良好的平坦化性。另一方面,比较例2中交联剂的交联开始温度低,得不到充分的回流性,因此平坦化性低。

[0156] 表2

		DENSE 膜厚 (nm)	OPEN 膜厚 (nm)	DENSE/OPEN 涂布高低差 (nm)	
[0157]	实施例 1	240°C/60s	145	181	36
	实施例 2	240°C/60s	163	185	22
	实施例 3	240°C/60s	168	187	19
	比较例 1	240°C/60s	157	210	53

[0158] 产业上可利用性

[0159] 本发明的高低差基板被覆用组合物对图案的填充性高,可以作为用于在基板上形成具有平坦化性的覆膜的高低差基板被覆用组合物进行利用。