



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104995564 B

(45)授权公告日 2019.12.10

(21)申请号 201480008277.7

(22)申请日 2014.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104995564 A

(43)申请公布日 2015.10.21

(30)优先权数据

2013-036029 2013.02.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/054657 2014.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/132992 JA 2014.09.04

(73)专利权人 AZ电子材料(卢森堡)有限公司

地址 卢森堡(L-1648)纪尧姆二世广场46号

(72)发明人 山本和磨 宫本义大 关藤高志

长原达郎

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘淼

(51)Int.Cl.

G03F 7/40(2006.01)

G03F 7/038(2006.01)

G03F 7/32(2006.01)

H01L 21/027(2006.01)

审查员 胡欢

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

微细抗蚀图案形成用组合物以及使用其的  
图案形成方法

(57)摘要

本发明提供一种组合物以及使用该组合物的图案形成方法，该组合物可形成没有表面皱裂、桥连缺陷或者未析像等不良现象的微细的负型光致抗蚀图案。一种微细图案形成用组合物，其通过应用于使用化学放大型抗蚀组合物而形成出的负型抗蚀图案，使抗蚀图案变粗而将图案进行微细化。该组合物包含在重复单元中含有氨基的聚合物或聚合物混合物以及溶剂，并且进一步包含特定量的酸，或者显示特定的pH。而且，聚合物混合物包含根据汉森溶解度参数而确定的HSP距离为3以上的多种聚合物。将该组合物涂布于由有机溶剂显影液进行显影而获得的负型光致抗蚀图案，并进行加热，从而形成微细的图案。

1. 一种微细化了的负型抗蚀图案的形成方法，其特征在于包含如下工序：  
在半导体基板上涂布化学放大型正型光致抗蚀组合物而形成光致抗蚀层的工序，  
将由所述光致抗蚀层覆盖了的所述半导体基板进行曝光的工序，  
在所述曝光后用有机溶剂显影液进行显影的工序，  
在所述光致抗蚀图案的表面涂布微细图案形成用组合物的工序，该微细图案形成用组合物包含在重复单元中包含氨基的聚合物、酸、以及溶剂，  
将涂布完的光致抗蚀图案加热的工序，以及  
将过量的微细图案形成用组合物洗涤而去除的工序，  
其中，  
所述聚合物的量以所述微细图案形成用组合物的总重量为基准为0.1~10重量%，  
所述酸的量以前述聚合物的重量为基准超过50重量%并且在200重量%以下，  
所述聚合物从由聚乙烯胺、聚丙烯丙胺、聚二烯丙基胺、聚丙烯亚胺、以及聚(丙烯基-共-二烯丙基胺)组成的组中选出。

2. 根据权利要求1所述的微细化了的负型抗蚀图案的形成方法，其中，所述光致抗蚀组合物进一步包含光酸产生剂。

3. 根据权利要求1或2所述的微细化了的负型抗蚀图案的形成方法，其中，  
所述酸从由磺酸、羧酸、硫酸、硝酸、以及它们的混合物组成的组中选出，  
所述磺酸从由甲磺酸、乙磺酸、2-氨基甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸以及10-樟脑磺酸组成的组中选出，  
所述羧酸从由乙酸、甲氧基乙酸、乙醇酸、戊二酸、苹果酸组成的组中选出。  
4. 根据权利要求3所述的微细化了的负型抗蚀图案的形成方法，其中，  
所述溶剂包含水，  
所述微细图案形成用组合物包含表面活性剂。  
5. 根据权利要求4所述的微细化了的负型抗蚀图案的形成方法，其中含有：  
以组合物的总重量为基准，1重量%以下的表面活性剂。

## 微细抗蚀图案形成用组合物以及使用其的图案形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物以及使用了该组合物的图案形成方法,该组合物在半导体等的制造工艺中,在形成了抗蚀图案之后,通过进一步使该抗蚀图案变粗,从而获得微细尺寸的抗蚀图案。

### 背景技术

[0002] 伴随着LSI的高集成化和高速度化,人们要求半导体设备制造过程中进行抗蚀图案的微细化。一般而言,关于抗蚀图案,通过使用光刻技术,例如通过使用相对于碱性显影液的溶解性因曝光而变高的正型抗蚀剂,将抗蚀剂进行曝光,然后使用碱性显影液去除曝光部分,从而形成正型图案。然而,为了稳定地获得微细的抗蚀图案,大多依赖于曝光光源和曝光方法,需要可提供该光源、方法的昂贵且特殊的装置、周边材料,于是需要非常大的投资。

[0003] 由此,人们正在研究用于在使用了以往的抗蚀图案形成方法之后获得更微细的图案的各种技术。其中的实用的方法是:在通过以往的方法以稳定获得的范围形成出的抗蚀图案上,覆盖包含水溶性树脂以及根据需要的添加剂的组合物,使抗蚀图案变粗,从而将孔穴直径或者分离宽度进行微细化。

[0004] 作为这样的方法,已知有例如以下那样的技术。

[0005] (1)用可通过酸进行交联的组合物对所形成出的抗蚀图案进行覆盖,通过加热使抗蚀图案中存在的酸扩散,在与抗蚀图案的界面以抗蚀图案的覆盖层的方式形成交联层,利用显影液去除非交联部分,从而使抗蚀图案变粗,将抗蚀图案的孔穴直径或者分离宽度微细化的方法(参照专利文献1和2)。

[0006] (2)在形成出的抗蚀图案上,将由(甲基)丙烯酸单体和水溶性乙烯基单体构成的共聚物的水溶液涂布于抗蚀图案,通过热处理而使抗蚀图案进行热收缩,从而将图案微细化的方法(参照专利文献3)。

[0007] (3)含有包含氨基特别是伯氨基的聚合物的水溶性覆盖用组合物,其用于覆盖光致抗蚀图案(参照专利文献4)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平10-73927号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2005-300853号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2003-84459号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2008-518260号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:Emmanuel Stefanis and Costas Panayiotou, Int.J.Thermophys (2008) 29:568-585

## 发明内容

[0016] 发明想要解决的课题

[0017] 然而,在通过以往所知的方法而形成的图案中,有时也会引发表面皲裂、桥连缺陷或者未析像等不良现象,人们期望开发出一种可更稳定地形成具有优异特性的微细化图案的组合物。

[0018] 本发明鉴于上述那样的课题,目的在于提供一种组合物以及使用了该组合物的图案形成方法,该组合物覆盖通过使用有机溶剂显影液对化学放大型正型光致抗蚀层进行显影而形成出的负型抗蚀图案,使图案变粗,从而可稳定地形成微细图案。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明的第一微细图案形成用组合物为用于通过应用于使用化学放大型抗蚀组合物而形成出的负型抗蚀图案,使抗蚀图案变粗而将图案进行微细化的组合物,

[0021] 其特征在于包含:在重复单元中包含氨基的聚合物、溶剂、以前述聚合物的重量为基准超过50重量%的酸。

[0022] 本发明的第二微细图案形成用组合物为用于通过应用于使用化学放大型抗蚀组合物而形成出的负型抗蚀图案,使抗蚀图案变粗而将图案进行微细化的微细图案形成用组合物,

[0023] 其特征在于包含:在重复单元中包含氨基的聚合物A、与前述聚合物A不同的在重复单元中可包含也可不包含氨基的聚合物B、溶剂、以及以前述组合物中所含的在重复单元中包含氨基的聚合物的合计重量为基准超过10重量%的酸;

[0024] 根据前述聚合物A以及前述聚合物B的汉森溶解度参数而确定的HSP距离为3以上。

[0025] 本发明的第三微细图案形成用组合物为通过应用于使用化学放大型抗蚀组合物而形成出的负型抗蚀图案,使抗蚀图案变粗而将图案进行微细化的微细图案形成用组合物,

[0026] 其特征在于包含:在重复单元中包含氨基的聚合物A、与前述聚合物A不同的在重复单元中可包含也可不包含氨基的聚合物B、以及溶剂,

[0027] 前述组合物的pH为5~10,

[0028] 根据前述聚合物A以及前述聚合物B的汉森溶解度参数而确定的HSP距离为3以上。

[0029] 另外,本发明的第一负型抗蚀图案的形成方法的特征在于包含如下工序:

[0030] 在半导体基板上涂布化学放大型光致抗蚀组合物而形成光致抗蚀层的工序,

[0031] 将由前述光致抗蚀层覆盖了的前述半导体基板进行曝光的工序,

[0032] 在前述曝光后用有机溶剂显影液进行显影而形成光致抗蚀图案的工序,

[0033] 在前述光致抗蚀图案的表面涂布微细图案形成用组合物的工序,该微细图案形成用组合物包含在重复单元中包含氨基的聚合物、以前述聚合物的重量为基准超过50重量%的酸、以及溶剂,

[0034] 将涂布完的光致抗蚀图案加热的工序,以及

[0035] 将过量的微细图案形成用组合物洗涤而去除的工序。

[0036] 本发明的第二负型抗蚀图案的形成方法的特征在于包含如下工序:

[0037] 在半导体基板上涂布化学放大型光致抗蚀组合物而形成光致抗蚀层的工序,

[0038] 将由前述光致抗蚀层覆盖了的前述半导体基板进行曝光的工序,

- [0039] 在前述曝光后用有机溶剂显影液进行显影的工序，
- [0040] 在前述光致抗蚀图案的表面涂布微细图案形成用组合物的工序，
- [0041] 将涂布完的光致抗蚀图案加热的工序，以及
- [0042] 将过量的微细图案形成用组合物洗涤而去除的工序；
- [0043] 前述微细图案形成用组合物包含：在重复单元中包含氨基的聚合物A、与前述聚合物A不同的在重复单元中可包含也可不包含氨基的聚合物B、溶剂、以及以前述组合物中所含的在重复单元中包含氨基的聚合物的合计重量为基准超过10重量%的酸，
- [0044] 根据前述聚合物A以及前述聚合物B的汉森溶解度参数而确定的HSP距离为3以上。
- [0045] 本发明的第三负型抗蚀图案的形成方法的特征在于包含如下工序：
- [0046] 在半导体基板上涂布化学放大型光致抗蚀组合物而形成光致抗蚀层的工序，
- [0047] 将由前述光致抗蚀层覆盖了的前述半导体基板进行曝光的工序，
- [0048] 在前述曝光后用有机溶剂显影液进行显影的工序，
- [0049] 在前述光致抗蚀图案的表面涂布微细图案形成用组合物的工序，
- [0050] 将涂布完的光致抗蚀图案加热的工序，以及
- [0051] 将过量的微细图案形成用组合物洗涤而去除的工序；
- [0052] 前述微细图案形成用组合物包含：在重复单元中包含氨基的聚合物A、与前述聚合物A不同的在重复单元中可包含也可不包含氨基的聚合物B、以及溶剂，
- [0053] 前述组合物的pH为5~10，
- [0054] 根据前述聚合物A以及前述聚合物B的汉森溶解度参数而确定的HSP距离为3以上。
- [0055] 发明的效果
- [0056] 根据本发明，可获得一种微细的负型光致抗蚀图案，其没有表面皱裂、桥连缺陷、未析像或者图案放大幅度不均匀等不良现象。

## 具体实施方式

- [0057] 以下，如以下那样详细说明本发明的实施方式。
- [0058] 第一微细图案形成用组合物
- [0059] 本发明的微细图案形成用组合物包含：在重复单元中包含氨基的聚合物、溶剂、酸。本发明中使用的聚合物是包含氨基的聚合物。此处氨基是指伯氨基(-NH<sub>2</sub>)、仲氨基(-NHR)、以及叔氨基(-NRR')。此处，在氨基中，也包含如-N=那样的氮原子介由双键而键合于相邻的元素的基团。这些氨基可包含于重复单元的侧链，也可包含于聚合物的主链结构中。
- [0060] 如果使包含这样的聚合物的微细图案形成用组合物与在图案形成工艺中进行显影之后的图案接触的话，则引起聚合物渗透(intermix)于抗蚀图案、包含聚合物的微细图案形成用组合物附着于抗蚀图案表面等情况，使抗蚀图案变粗，图案的间隙发生微细化。而且可认为，该聚合物通过包含氨基而显示适度的碱性，可抑制与光致抗蚀图案内的树脂等中所含的羟基等的过度反应等，由此改善表面的缺陷、皱裂等问题。
- [0061] 这样的包含具有氨基的重复单元的聚合物已知有各种类型。例如，作为包含在侧链具有伯氨基的重复单元的聚合物，列举出聚乙烯胺、聚丙烯丙胺、聚二烯丙基胺或者聚(烯丙基胺-共-二烯丙基胺)等。另外，作为具有含环状结构的氨基的聚合物，列举出聚乙烯基吡咯烷酮等。

[0062] 另外,作为在聚合物主链中包含氨基的聚合物,列举出聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺等聚烯化亚胺。另外,也可使用在主链中以酰胺键-NH-C(=O)-的方式包含的聚合物。

[0063] 另外,也可将具有下述结构的聚合物使用于本发明的组合物,该结构为:氮原子介由双键与一个相邻原子键合、介由单键与另外一个相邻原子键合。这样的结构可包含于聚合物的侧链以及主链中的任一个中,但是以杂环结构的一部分的方式包含于侧链中比较典型。作为包含这样的结构的杂环,列举出咪唑环、噁唑环、吡啶环或者二吡啶环等。作为这样的聚合物的例子,列举出聚乙烯基咪唑。

[0064] 关于本发明中使用的聚合物,可通过考虑所适用的抗蚀图案的种类、聚合物的获取容易性等观点,从上述那样的聚合物中适当选择。它们之中,由于聚乙烯胺、聚丙烯丙胺或者聚(烯丙基胺-共-二烯丙基胺)在涂布性以及图案缩小量方面获得了有利的结果,因而优选使用。

[0065] 另外,相对于这些聚合物,也可在不损害本发明范围的范围内,将包含不含氨基的重复单元的共聚物使用于本发明的微细图案形成用组合物。例如,列举出包含聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇等作为共聚单元的共聚物。

[0066] 予以说明,如果不包含氨基的重复单元的配混比过多的话,则有时会无法适当地保持光致抗蚀层中的树脂与聚合物的亲和性,不显现本发明的效果。从这样的观点考虑,不包含氨基的重复单元优选为构成聚合物的聚合物单元的10mol%以下,更优选为5mol%以下。

[0067] 另外,本发明中使用的包含氨基的聚合物的分子量没有特别限制,但是重均分子量一般选自3,000~200,000的范围,优选选自5,000~150,000的范围。予以说明,在本发明中,重均分子量是指通过使用凝胶渗透色谱法而测定出的聚苯乙烯换算重均分子量。

[0068] 另外,本发明的微细图案形成用组合物中,也可在不损害本发明的效果的范围内包含不含氨基的聚合物。

[0069] 另外,优选使用水作为溶剂。作为所使用的水,优选为利用蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等方法而去除有机杂质、金属离子等而得到的水,特别优选为纯水。另外,也可使用不将抗蚀图案溶解或者改性的有机溶剂。作为例子,列举出有时也会在负型抗蚀剂的显影液中使用的正丁醇、2-庚酮等。此外,也可使用包含水和用于改良润湿性等的少量有机溶剂作为共溶剂的混合溶剂。作为这样的溶剂,列举出甲醇、乙醇、丙二醇单甲醚等醇类,丙酮、甲乙酮等酮类,乳酸乙酯、乙酸乙酯等酯等。

[0070] 关于本发明的微细图案形成用组合物,虽然是包含具有如前述那样的特定结构的聚合物的组合物,但是聚合物的浓度可根据作为对象的抗蚀图案的种类、尺寸、作为目标的图案尺寸等而任意选择。然而,关于具有前述的特定结构的聚合物的浓度,以组合物的总重量为基准,一般为0.1~10重量%,优选为1.0~7.0重量%。

[0071] 另外,本发明的微细图案形成用组合物进一步包含酸。关于酸的种类,如果是不对抗蚀图案造成不良影响的酸则没有特别限制,可选自无机酸以及有机酸。具体而言,作为有机酸,作为优选者可例示出乙酸、甲氧基乙酸、乙醇酸、戊二酸等羧酸,以及甲磺酸、乙磺酸、2-氨基乙磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸或10-樟脑磺酸等磺酸。它们之中,由于甲磺酸、对甲苯磺酸在水中的溶解性高,并且沸点比较高,因而在制造过程中的加热等时候不易从覆膜中挥发,因而特别优选。另外,作为无机酸,可使用硫酸、硝酸或者盐酸等。它们之中,硫酸

或者硝酸由于不带入对电特性造成很强的影响的元素,因而对半导体工艺的亲和性优异,故优选。

[0072] 根据本发明人的研究,通过在以往的微细图案形成用组合物中添加微量的酸,从而改良涂布性。但是,通过添加非常大量的酸,从而显现出以往所不知晓的效果。即,本发明的微细图案形成用组合物通过包含非常大量的酸,从而改善所获得的图案的表面的皲裂,且图案的粗糙度可维持利用微细图案形成用组合物进行处理之前的粗糙度。然而,在酸的添加量少于特定的范围的情况下,图案的粗糙度变差,由此产生在半导体元件的制造中引发障碍的缺陷。由此,以组合物中的包含氨基的聚合物的总重量为基准,需要超过50重量%,优选为60重量%以上。其中,为了维持充分的涂布性,且充分发挥图案微细化效果,因而酸的含量以包含氨基的聚合物的总重量为基准优选为200重量%以下。这是由于,酸的含量过度高的话,则有时会不显现使图案微细的效果。

[0073] 另外,关于微细图案形成用组合物的pH,一般而言pH优选为2以上11以下,更加优选为3以上10以下。pH为不足2或超过11的话,则有时会引起光致抗蚀图案的溶解等,有时会使光致抗蚀图案的表面发生皲裂,因而优选适当调制pH。为了调整pH,可通过将前述的含氨基的树脂的种类进行变更而调整,或者通过选择其它的成分而调整,但是通过加入酸而调整是简便的,另外可减少处理后的晶圆上的缺陷数。

[0074] 本发明的微细图案形成用组合物也可根据需要而包含其它添加剂。作为这样的添加剂,列举出表面活性剂、灭菌剂、抗菌剂、防腐剂以及防霉剂。它们之中,从组合物的涂布性的观点考虑,组合物优选包含表面活性剂。这些添加剂是原则上不对微细图案形成用组合物的性能造成影响的添加剂,关于含量,通常以组合物的总重量为基准,为1重量%以下,优选为0.1重量%以下,进一步优选为0.06重量%以下。

#### [0075] 第二微细图案形成用组合物

[0076] 本发明的第二微细图案形成用组合物包含聚合物A、与聚合物A不同的聚合物B、溶剂、酸。此处,聚合物A是在前述的第一微细图案形成用组合物这一项中进行了说明的含氨基的聚合物。而且,聚合物B是与聚合物A不同的聚合物,聚合物A与聚合物B存在有极性差。予以说明,聚合物B与聚合物A的结构不同这一点是必需的,但可包含也可不包含氨基。

[0077] 此处,聚合物的极性之差可通过汉森溶解度参数而算出。即,可使用聚合物A的汉森空间坐标( $\delta D_A, \delta P_A, \delta H_A$ )与聚合物B的汉森空间坐标( $\delta D_B, \delta P_B, \delta H_B$ )并根据下式而确定极性之差:

$$[0078] \text{HSP距离} = [(D_A - D_B)^2 + (P_A - P_B)^2 + (H_A - H_B)^2]^{1/2}$$

[0079] 本发明的第二微细图案形成用组合物中的聚合物A与聚合物B的HSP距离为3以上,优选为4以上。

[0080] 虽然通过如此使得两种聚合物的极性差为大从而获得本发明的效果的原由没有完全弄清楚,但是推测出是基于以下的原由引起的。

[0081] 在抗蚀图案的微细化处理中,在成为基底的光致抗蚀膜的图案密度上存在有疏密(粗密)的情况下,通过进行微细图案形成用组合物的处理而获得的图案的放大幅度有时会发生偏差。可认为其原由在于,在图案中的光致抗蚀聚合物的脱保护率上产生差异。即,在使用了负型光致抗蚀剂的图案形成方面,通过紫外光、EUV的曝光而使得光致抗蚀聚合物保护基发生了脱落的部位变为不溶于显影液,作为图案而残留。该脱保护量根据图案的尺寸、

疏密程度而不同。而且，脱保护了的聚合物末端变为羧酸基，因而显示酸性。

[0082] 另一方面，在微细图案形成用组合物中使用了含氨基的聚合物的情况下，由于氨基大多显示碱性，因而在脱保护量多的情况下倾向于促进与光致抗蚀剂的混合。但是如先前叙述的那样，由于图案部的脱保护量因光致抗蚀剂的图案的尺寸、疏密程度而不同，因而微细图案形成用组合物相对于光致抗蚀剂的渗透、附着有时也会变得不均匀。其结果，线路放大幅度有时也会变为不均匀，在半导体元件的制造工序中也需要对其进行调整的工序。

[0083] 而且发现了：通过将极性适当不同的聚合物进行组合使用，可改善该线路放大幅度的不均匀的情况。即，通过使微细图案形成用组合物包含极性不同的两种以上的聚合物，从而使得极性高的聚合物优先附着于光致抗蚀聚合物的脱保护多的图案，极性低的聚合物附着于脱保护少的图案。可认为其结果改善了线路放大幅度的不均匀的情况。

[0084] 出于以上的原由，聚合物B相对于聚合物A而言极性必须是不同的，但是其结构没有特别限制。由此，无所谓是否含有氨基。

[0085] 汉森溶解度参数可通过使用Stefanis-Panayiotou式而算出（非专利文献1）。如下列举出几种聚合物的汉森溶解度参数。

[0086]  $\delta_D$ ：源自分子间的分散力的能量

[0087]  $\delta_P$ ：源自分子间的极性力的能量

[0088]  $\delta_H$ ：源自分子间的氢键力的能量

[0089] 物质名 ( $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 、 $\delta_H$ )

[0090] 聚乙烯胺 (14.3, 7.8, 13.4)

[0091] 聚烯丙胺 (14.8, 6.4, 11.2)

[0092] 聚乙烯基咪唑 (20.1, 16.1, 10.8)

[0093] 聚甲基丙烯酸 (16.7, 6.0, 12.4)

[0094] 聚乙烯亚胺 (16.6, 6.0, 8.6)

[0095] 聚酰胺-胺 (19.9, 9.8, 10.6)

[0096] 聚丙烯酸乙酯 (16.3, 3.3, 6.8)

[0097] 聚丙烯酸丙酯 (16.3, 2.6, 6.3)

[0098] 聚丙烯酰基吗啉 (18.5, 8.8, 10.0)

[0099] 聚乙烯基噁唑啉 (17.9, 8.4, 0.0)

[0100] 聚乙烯基吡咯烷酮 (16.9, 10.3, 7.3)

[0101] 而且，例如在选择了聚乙烯胺作为聚合物A的情况下，选择了上述聚合物作为聚合物B时的HSP距离如下。

[0102] 聚烯丙胺 2.66

[0103] 聚乙烯基咪唑 10.45

[0104] 聚甲基丙烯酸 3.16

[0105] 聚乙烯亚胺 5.62

[0106] 聚酰胺-胺 6.57

[0107] 聚丙烯酸乙酯 8.23

[0108] 聚丙烯酸丙酯 9.02

[0109] 聚丙烯酰基吗啉 5.50

[0110] 聚乙烯基噁唑啉 13.89

[0111] 聚乙烯基吡咯烷酮 7.09

[0112] 予以说明,在本发明中,也可进一步包含除了上述聚合物A以及聚合物B以外的别的聚合物。此时,别的聚合物与聚合物A的HSP距离、以及别的聚合物与聚合物B的HSP距离没有特别限制。另外,该别的聚合物可包含也可不包含氨基。即,只要包含有HSP距离为3以上的聚合物A以及聚合物B,就可混合其它任意的聚合物。另外,聚合物的混合比没有特别限制,可以在不损害本发明的效果的范围内,以任意的比例混合。

[0113] 另外,第二微细图案形成用组合物可包含与前述的第一微细图案形成用组合物同样的酸以及其它添加剂。关于它们的添加量,除了酸以外,与前述的第一微细图案形成用组合物同样。但是,酸的浓度可以低于前述的第一微细图案形成用组合物。这是由于,如前所述混合聚合物,即使酸浓度低,也可均匀地进行充分的图案微细化。具体而言,关于第二微细图案形成用组合物中的酸的浓度,以组合物中所含的在重复单元中包含氨基的聚合物的合计重量为基准,为10重量%以上,优选为20重量%以上,更优选为30重量%以上。予以说明,在第二微细图案形成用组合物中,如果酸的含量处于上述范围则pH没有特别限制,但是pH优选为2以上11以下,更加优选为5以上10以下,特别优选为6以上9.5以下。

[0114] 第三微细图案形成用组合物

[0115] 本发明的第三微细图案形成用组合物包含聚合物A、与聚合物A不同的聚合物B、溶剂。此处,聚合物以及溶剂选自与第二微细图案形成用组合物同样的聚合物以及溶剂,另外含有率也选自同样的范围。但是在如下方面不同:酸的含量不受限定,但pH被限定。即,在第三微细图案形成用组合物方面,pH需要为5以上10以下,优选为6以上9.5以下。为了将pH调整为这样的范围,可使用酸,但是此时使用的酸的含量也可低于在第二微细图案形成用组合物中所必需的含量。即,关于酸的含量,以在组合物中所含的在重复单元中包含氨基的聚合物的合计重量为基准,优选为10重量%以上,更优选为20重量%以上,特别优选为30重量%以上,但是即使酸的含量相对较低,也可通过使pH处于特定的范围而获得本发明的效果。

[0116] 图案形成方法

[0117] 下面,对本发明的微细的抗蚀图案的形成方法进行说明。列举适用本发明的微细图案形成用组合物的代表性的图案形成方法时,则列举出以下那样的方法。

[0118] 首先,利用旋涂法等历来公知的涂布法,在根据需要进行了前处理的硅基板等基板的表面涂布化学放大型光致抗蚀剂,从而形成化学放大型光致抗蚀层。在涂布化学放大型光致抗蚀剂之前,也可使抗反射膜形成于基板表面。这样的抗反射膜可改善剖面形状以及曝光宽容度。

[0119] 本发明的图案形成方法中,可使用以往所知的任一种化学放大型光致抗蚀剂。化学放大型光致抗蚀剂是:通过照射紫外线等光而产生酸,通过该酸的催化剂作用而引起的化学变化,提高光照射部分相对于碱显影液的溶解性,从而形成图案的抗蚀剂,例如列举出:由通过光照射而产生酸的酸产生化合物、含有在酸的存在下分解并且生成酚羟基或者羧基那样的碱可溶性基团的酸感应性基团的树脂构成的抗蚀剂;由碱可溶树脂和交联剂、酸产生剂构成的抗蚀剂。

[0120] 在本发明中,使用了光致抗蚀图案,该光致抗蚀图案通过使用有机溶剂显影液将

没有生成碱可溶性基团的部位去除的方法而形成出。因此，使用在通常的碱性显影液进行显影的情况下以正型的方式发挥功能的化学放大型光致抗蚀剂，形成了曝光部分作为图案而残留的负型光致抗蚀图案。

[0121] 对于形成于基板上的化学放大型光致抗蚀层，可根据需要，例如在热板上进行预烘烤而去除化学放大型光致抗蚀剂中的溶剂，制成厚度通常为50nm～500nm左右的光致抗蚀膜。关于预烘烤温度，根据所使用的溶剂或者化学放大型光致抗蚀剂而不同，但通常在50～200℃左右的温度进行，优选在70～180℃左右的温度进行。

[0122] 对于光致抗蚀膜，在其后，使用高压水银灯、金属卤化物灯、超高压水银灯、KrF准分子激光器、ArF准分子激光器、软X线照射装置、电子束描绘装置等公知的照射装置，根据需要而介由掩模进行曝光。

[0123] 曝光后，在根据需要进行烘烤后，例如通过旋覆浸没显影等方法进行显影，从而形成抗蚀图案。在本发明中，关于抗蚀剂的显影，通过使用有机溶剂显影液而进行。关于有机溶剂显影液，如果是具有如下效果的有机溶剂显影液则可任意使用，该效果为：不溶解通过曝光而可溶于碱水溶液的光致抗蚀膜部分，但可溶解没有曝光的不溶于碱水溶液的光致抗蚀膜部分。一般而言，不溶于碱水溶液的光致抗蚀膜部分容易溶解于有机溶剂，因而可从较宽的范围内选择有机溶剂显影液。关于可使用的可用作有机溶剂显影液的有机溶剂，可从酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂等极性溶剂以及烃类溶剂中选出。

[0124] 作为酮类溶剂，可列举出1-辛酮、2-辛酮、2-壬酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯乙酮等。

[0125] 作为酯类溶剂，可列举出乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯类溶剂。

[0126] 作为醇类溶剂，可列举出乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、正己醇、正庚醇等醇，乙二醇、丙二醇、二乙二醇等二醇类溶剂，乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚类溶剂等。

[0127] 作为醚类溶剂，除了上述二醇醚类溶剂之外，还列举出二正丙基醚、二正丁基醚、二噁烷、四氢呋喃等。

[0128] 作为酰胺类溶剂，可使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等。

[0129] 作为烃类溶剂，列举出甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂，戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烃类溶剂。

[0130] 予以说明，这些有机溶剂可组合两种以上而使用，另外也可在不损害本发明的效果的范围，组合水等无机溶剂而使用。

[0131] 显影处理后，优选使用清洗液进行抗蚀图案的清洗(洗涤)。在本发明中的清洗工序中，优选通过使用含有从烷类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂以及醚类溶剂中选出的至少一种有机溶剂的清洗液进行洗涤。

[0132] 作为在显影后的清洗工序中应用的清洗液，例如列举出正己醇、正庚醇、苄醇等。这些溶剂可混合多种，也可与除了上述以外的溶剂、水混合而使用。

[0133] 清洗液中的含水率优选为10%质量以下,更优选为5%质量以下,特别优选为3%质量以下。通过将含水率设为10%质量以下,从而可获得良好的显影特性。也可在清洗液中进一步添加适当量的表面活性剂,从而进行使用。

[0134] 接着,通过应用本发明的微细图案形成用组合物之中的任一组合物而进行图案的微细化,但是在其之前,可在抗蚀图案的表面涂布不溶解抗蚀图案的包含表面活性剂的水性溶剂或有机溶剂。通过这样的处理,可以一边改良组合物的涂布性、减少组合物的滴加量,一边均匀地涂布。即,可以不在组合物中使用表面活性剂等用于改良涂布性的添加剂的状态下,改良涂布性。这样的处理有时称作预湿处理。

[0135] 接着,按照覆盖该抗蚀图案的方式涂布本发明的第一、第二或者第三微细图案形成用组合物,利用抗蚀图案与微细图案形成用组合物的相互作用,从而使抗蚀图案变粗。此处引起的相互作用可认为是聚合物向抗蚀剂进行渗透或者附着,由此可认为抗蚀图案变粗。

[0136] 即,在抗蚀图案的表面之中,通过使本发明的微细图案形成组合物渗透或者附着于所形成的沟、孔的内壁等,从而使得图案变粗,其结果,可使抗蚀图案间的宽度变狭窄,可实效性地将抗蚀图案的间距尺寸或者孔穴开口尺寸微细化为极限析像以下。

[0137] 在本发明的图案形成方法中,关于微细图案形成用组合物的涂布方法,例如可采用在涂布光致抗蚀树脂组合物时历来使用的旋涂法等任意方法。

[0138] 涂布了微细图案形成用组合物之后的抗蚀图案根据需要而进行预烘烤。关于预烘烤,可按照一定的温度进行加热的方式进行,也可按照一边阶段性地使温度升温一边进行加热的方式进行。关于涂布了微细图案形成用组合物之后的加热处理的条件,关于温度,例如为40~200℃,优选为80~160℃,关于时间,为10~300秒左右,优选为30~120秒左右。这样的加热促进聚合物向抗蚀图案的渗透、附着。

[0139] 在微细图案形成用组合物的涂布以及加热后,抗蚀图案变粗,抗蚀图案的线宽变粗,孔穴图案的孔径变小。关于这样的尺寸的变化量,可根据加热处理的温度和时间、使用的光致抗蚀树脂组合物的种类等来适当调整。因此,根据究竟需要将抗蚀图案微细化至何种程度,或者换言之,根据究竟需要将抗蚀图案的线宽以何种程度扩展,将孔穴图案的孔径以何种程度缩小,从而设定这些各项条件即可。然而,关于抗蚀图案的尺寸变化量,适用的微细图案形成用组合物前后之差通常设为5~30nm。

[0140] 在将抗蚀图案实质性地进行了微细化之后,可将对抗蚀剂没有作用的过量的微细图案形成用组合物根据需要而利用水或溶剂进行清洗处理,从而去除。作为在这样的清洗处理中使用的水或者溶剂,选择对于渗透于或者附着于抗蚀图案的微细图案形成组合物的溶解性低、对于没有渗透或者没有附着的过量的组合物的溶解性高的水或者溶剂。更优选将微细图案形成用组合物中使用的溶剂特别是纯水应用于清洗处理。

[0141] 关于通过这样获得的抗蚀图案,刚显影之后的抗蚀图案在微细图案形成用组合物的作用下使图案的尺寸发生变化,实质性地进行了微细化。而且,关于通过使用本发明的微细化图案形成用组合物而制造出的抗蚀图案,在制造半导体元件之时,可用于制造具有更微细的图案的半导体元件等。

[0142] 如下那样使用诸例说明本发明。

[0143] 抗蚀图案形成例1

[0144] 利用旋转涂布机(Tokyo Electron Limited.制),将下层抗反射膜AZArF-1C5D(商品名,AZ Electronic materials Inc.制)涂布于8英寸硅晶圆,在200℃下进行60秒烘烤,获得了膜厚37nm的抗反射膜。在其上将感光性树脂组合物AZ AX2110P(商品名,AZ Electronic materials Inc.制)在110℃下进行60秒烘烤,获得了120nm的膜厚。对于所获得的晶圆,使用具有ArF线(193nm)的曝光波长的曝光装置(Nikon Corporation制),使用掩模(线路/线距=1/1),进行了图案曝光。其后在110℃下烘烤60秒,然后利用2-庚酮进行30秒显影处理(负型显影),获得了间距160nm、线宽80nm的抗蚀图案。

[0145] 微细抗蚀图案形成用组合物的制备(I)

[0146] 准备了下述的聚合物。

[0147] 聚乙烯胺(重均分子量25,000)

[0148] 聚烯丙胺(重均分子量25,000)

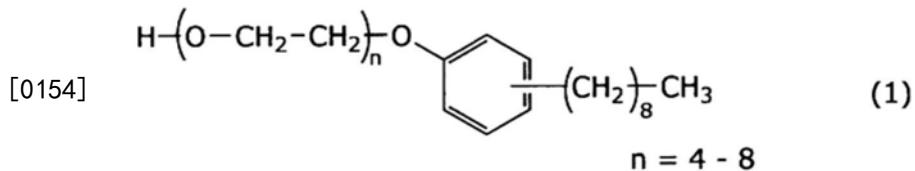
[0149] 聚二烯丙基胺(重均分子量5,000)

[0150] 聚乙烯亚胺(重均分子量10,000,聚乙烯亚胺10000(商品名,纯正化学株式会社制)

[0151] 聚(烯丙基胺-共-二烯丙基胺)(重均分子量30,000,烯丙基胺与二烯丙基胺的配混比为1:1(摩尔比))

[0152] 通过将上述的聚合物、由下述式(1)表示的表面活性剂、以及酸溶解于水中,从而制备了微细抗蚀图案形成用组合物。表面活性剂使用由下述式(1)表示的聚氧化乙烯壬基苯基醚,相对于组合物以0.05重量%的浓度进行了配混。此外,将聚合物、酸的种类以及酸的配混量按照表1~5所示的量进行了配混。

[0153] [化学式1]



[0155] 微细化了的抗蚀图案的形成以及评价(I)

[0156] 使用旋转涂布机将制备出的组合物涂布于抗蚀图案1,在140℃加热60秒,然后利用纯水进行洗涤、干燥。测定所获得的线路图案的尺寸,测定出由微细图案形成用组合物导致的线路图案的增加量。线路图案的增加量是指:从由微细化图案形成用组合物进行了处理之后的图案的线宽减去处理前的图案的线宽而得到的差值。

[0157] 利用KLA(KLA-TENCOR公司制)观察形成了图案的基板的缺陷的状况,按照下述的评价基准进行了评价。

[0158] A)没有发现缺陷的产生,不妨碍半导体元件的制造。

[0159] B)发现缺陷的产生,但是不妨碍半导体元件的制造。

[0160] C)显著地发现缺陷的产生,在制造半导体元件时引起妨碍。

[0161] 表1聚合物:聚乙烯胺浓度3.0重量%

	酸		评价	
	酸的种类	含量(wt%)	缺陷评价	线图案增加量(nm)
[0162]	比较例 101	-	C	11
	比较例 102	甲磺酸	20	11
	比较例 103	甲磺酸	40	11
	比较例 104	对甲苯磺酸	20	11
	比较例 105	对甲苯磺酸	40	9
	比较例 106	硝酸	20	11
	比较例 107	硝酸	40	10
	实施例 101	硫酸	50	9
	实施例 102	甲磺酸	50	10
	实施例 103	乙磺酸	50	8
	实施例 104	2-氨基乙磺酸	50	9
	实施例 105	三氟甲磺酸	50	10
	实施例 106	对甲苯磺酸	50	10
	实施例 107	10-樟脑磺酸	50	9
	实施例 108	乙酸	50	9
	实施例 109	甲氧基乙酸	50	8
	实施例 110	乙醇酸	50	9
	实施例 111	戊二酸	50	8
	实施例 112	苹果酸	50	8
	实施例 113	硝酸	50	10
	实施例 114	甲磺酸	60	10
	实施例 115	对甲苯磺酸	60	10
	实施例 116	乙酸	60	10
	实施例 117	甲磺酸	150	9
	实施例 118	甲磺酸	180	8

[0163] 表2聚合物:聚烯丙胺浓度3.0重量%

	酸		评价	
	酸的种类	含量(wt%)	缺陷评价	线图案增加量(nm)
比较例 101	-	-	C	15
比较例 102	硫酸	20	C	14
比较例 103	硫酸	40	C	13
比较例 104	对甲苯磺酸	20	C	14
比较例 105	对甲苯磺酸	40	C	13
比较例 106	10-樟脑磺酸	20	C	14
比较例 107	10-樟脑磺酸	40	C	14
比较例 108	乙酸	20	C	14
比较例 109	乙酸	40	C	14
比较例 110	硝酸	20	C	13
比较例 111	硝酸	40	C	12
实施例 101	硫酸	50	A	12
实施例 102	甲磺酸	50	A	13
实施例 103	乙磺酸	50	A	13
实施例 104	2-氨基乙磺酸	50	A	10
实施例 105	三氟甲磺酸	50	A	12
实施例 106	对甲苯磺酸	50	A	13
实施例 107	10-樟脑磺酸	50	A	14
实施例 108	乙酸	50	B	14
实施例 109	甲氧基乙酸	50	B	10
实施例 110	乙醇酸	50	B	11
实施例 111	戊二酸	50	A	11
实施例 112	苹果酸	50	A	10
实施例 113	硝酸	50	A	12
实施例 114	甲磺酸	60	A	13
实施例 115	对甲苯磺酸	60	A	13
实施例 116	乙酸	60	A	12
实施例 117	甲磺酸	150	A	11
实施例 118	甲磺酸	180	A	9

[0165] 表3聚合物:聚二烯丙基胺浓度3.0重量%

[0166]

	酸		评价	
	酸的种类	含量(wt%)	缺陷评价	线图案增加量(nm)
比较例 101	-	-	C	7
比较例 102	甲磺酸	20	C	7
比较例 103	甲磺酸	40	C	6
比较例 104	对甲苯磺酸	20	C	9
比较例 105	对甲苯磺酸	40	C	8
比较例 106	硝酸	20	C	7
比较例 107	硝酸	40	C	7
实施例 101	硫酸	50	A	7
实施例 102	甲磺酸	50	A	5
实施例 103	乙磺酸	50	A	5
实施例 104	2-氨基乙磺酸	50	A	4
实施例 105	三氟甲磺酸	50	A	6
实施例 106	对甲苯磺酸	50	A	5
实施例 107	10-樟脑磺酸	50	B	7
实施例 108	乙酸	50	B	8
实施例 109	甲氧基乙酸	50	B	7
实施例 110	乙醇酸	50	B	7
实施例 111	戊二酸	50	B	7
实施例 112	苹果酸	50	B	8
实施例 113	硝酸	50	A	8
实施例 114	甲磺酸	60	A	5
实施例 115	对甲苯磺酸	60	A	5
实施例 116	乙酸	60	A	7
实施例 117	甲磺酸	150	A	5
实施例 118	甲磺酸	180	A	5

[0167] 表4聚合物:聚乙烯胺浓度3.0重量%

	酸		评价	
	酸的种类	含量(wt%)	缺陷评价	线图案增加量(nm)
比较例 101	-	-	C	10
比较例 102	甲磺酸	20	C	9
比较例 103	甲磺酸	40	C	9
比较例 104	对甲苯磺酸	20	C	8
比较例 105	对甲苯磺酸	40	C	7
比较例 106	硝酸	20	C	10
比较例 107	硝酸	40	C	9
比较例 108	硫酸	20	C	10
比较例 109	甲磺酸	40	C	9
比较例 110	乙磺酸	20	C	10
比较例 111	2-氨基乙磺酸	40	C	9
实施例 101	硫酸	50	A	9
实施例 102	甲磺酸	50	A	8
实施例 103	乙磺酸	50	A	8
实施例 104	2-氨基乙磺酸	50	A	9
实施例 105	三氟甲磺酸	50	A	7
实施例 106	对甲苯磺酸	50	A	7
实施例 107	10-樟脑磺酸	50	A	9
实施例 108	乙酸	50	B	9
实施例 109	甲氧基乙酸	50	B	8
实施例 110	乙醇酸	50	B	9
实施例 111	戊二酸	50	A	9
实施例 112	苹果酸	50	A	9
实施例 113	硝酸	50	A	9
实施例 114	甲磺酸	60	A	8
实施例 115	对甲苯磺酸	60	A	7
实施例 116	乙酸	60	A	7
实施例 117	甲磺酸	150	A	6
实施例 118	甲磺酸	180	A	5

[0168]

[0169] 表5聚合物:聚(烯丙基胺-共-二烯丙基胺)浓度3.0重量%

	酸		评价	
	酸的种类	含量(wt%)	缺陷评价	线图案增加量(nm)
比较例 101	-	-	C	15
比较例 102	甲磺酸	20	C	13
比较例 103	甲磺酸	40	C	13
比较例 104	对甲苯磺酸	20	C	15
比较例 105	对甲苯磺酸	40	C	14
比较例 106	硝酸	20	C	14
比较例 107	硝酸	40	C	13
实施例 101	硫酸	50	A	12
实施例 102	甲磺酸	50	A	13
实施例 103	乙磺酸	50	A	13
实施例 104	2-氨基乙磺酸	50	A	10
实施例 105	三氟甲磺酸	50	A	13
实施例 106	对甲苯磺酸	50	A	13
实施例 107	10-樟脑磺酸	50	A	14
实施例 108	乙酸	50	B	14
实施例 109	甲氧基乙酸	50	B	12
实施例 110	乙醇酸	50	B	12
实施例 111	戊二酸	50	B	12
实施例 112	苹果酸	50	A	13
实施例 113	硝酸	50	A	13
实施例 114	甲磺酸	60	A	13
实施例 115	对甲苯磺酸	60	A	13
实施例 116	乙酸	60	A	13
实施例 117	甲磺酸	150	A	11
实施例 118	甲磺酸	180	A	10

[0170] [0171] 抗蚀图案形成例2

[0172] 利用旋转涂布机(Tokyo Electron Limited.制),将下层抗反射膜AZ ArF-1C5D(商品名,AZ Electronic materials Inc.制)涂布于8英寸硅晶圆,在200℃下进行60秒烘烤,获得了膜厚37nm的抗反射膜。在其上,将感光性树脂组合物AZ AX2110P(商品名,AZ Electronic materials Inc.制)在110℃下进行60秒烘烤,获得了120nm的膜厚。对于所获得的晶圆,使用具有ArF线(193nm)的曝光波长的曝光装置(Nikon Corporation制),使用具有疏密的图案的掩模(线路/线距=1/1和3/1),在其后在110℃下烘烤60秒,然后利用2-庚酮进行30秒显影处理(负型显影),获得了稠密的图案(间距160nm、线宽80nm的抗蚀图案)以及稀疏的图案(间距320nm、线宽240nm的抗蚀图案)。

[0173] 微细抗蚀图案形成用组合物的制备(II)

[0174] 准备了下述的聚合物。

[0175] 聚丙烯酸(重均分子量38,000)

[0176] 聚氧化乙烯(重均分子量95,000)

[0177] 聚乙烯胺(重均分子量25,000)

[0178] 聚烯丙胺(重均分子量25,000)

[0179] 聚乙烯基咪唑(重均分子量70,000)

[0180] 聚乙烯亚胺(重均分子量10,000,聚乙烯亚胺10000(商品名,纯正化学株式会社制)

[0181] 将上述的聚合物、表面活性剂、甲磺酸溶解于水中,制备以3重量%的浓度包含聚合物的微细抗蚀图案形成用组合物。此外,聚合物的配混率、酸的含量以及pH如表6所示。

[0182] 微细化了的抗蚀图案的形成以及评价(II)

[0183] 使用旋转涂布机将制备出的组合物涂布于疏密的抗蚀图案,在140℃加热60秒,然后利用纯水进行洗涤、干燥。其后测定图案缩小量,观察了图案上的缺陷。所获得的结果如表6所示。予以说明,表中,X是抗蚀图案稠密的部分处的线宽的增加量,Y是抗蚀图案稀疏的部分处的线宽的增加量。

[0184] 表6

[0185]

	组合物					线宽的增加量(nm)			缺陷评价	综合评价
	聚合物A (配混率)(wt%)	聚合物B (配混率)(wt%)	HSP 距离	酸含量 (wt%)	pH	X	Y	X-Y差		
比较例201	PAA(80)	POE(20)	7.60	50	3.0	图案发生了溶解, 因此无法评价			不适	
比较例202	PVAm(90)	PVI(10)	10.45	5	10.5	13	12	1	C	不适
比较例203	PVAm(50)	PAAm(50)	2.66	25	9.7	15	10	5	A	不适
实施例201	PVAm(50)	PVI(50)	10.45	10	9.5	12	11	1	A	良好
实施例202	PVAm(20)	PVI(80)	10.45	20	9.2	11	11	0	A	良好
实施例203	PVAm(80)	PEI(20)	5.62	50	8.9	10	11	1	A	良好
实施例204	PVAm(20)	POE(80)	8.60	70	5.2	9	9	0	A	良好

[0186] PAA:聚丙烯酸(不含有氨基)

[0187] POE:聚氧化乙烯(不含有氨基)

[0188] PVAm:聚乙烯胺

[0189] PAAm:聚烯丙胺

[0190] PVI:聚乙烯基咪唑

[0191] PEI:聚乙烯亚胺。