



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 111670410 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 201980010876.5

(22)申请日 2019.02.01

(30)优先权数据

2018-017167 2018.02.02 JP

2018-121282 2018.06.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/003574 2019.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/151471 JA 2019.08.08

(71)申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 远藤贵文 后藤裕一 染谷安信

水落龙太 上林哲

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

(51)Int.Cl.

G03F 7/11(2006.01)

C08G 59/42(2006.01)

C08K 5/372(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

具有二硫醚结构的抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57)摘要

本发明提供尤其是干蚀刻速度高的抗蚀剂下层膜、该抗蚀剂下层膜形成用组合物、抗蚀剂图案的形成方法、和半导体装置的制造方法。一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、3官能以上化合物和/或反应生成物、以及溶剂。所述2官能以上化合物优选是含有二硫醚键的二元羧酸。所述3官能以上化合物优选是含有3个以上环氧基的化合物。

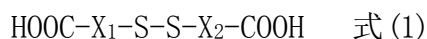
1. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物, 含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、3官能以上化合物和溶剂。

2. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物, 含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物的反应生成物、和溶剂。

3. 如权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述2官能以上化合物是含有二硫醚键的二元羧酸。

4. 如权利要求1或2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述3官能以上化合物是含有3个以上环氧基的化合物。

5. 如权利要求3所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述含有二硫醚键的二元羧酸以下述式(1)表示:



式(1)中,  $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 分别表示可以具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基、可以具有取代基的碳原子数6~40的亚芳基或它们的组合。

6. 如权利要求5所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式(1)中的 $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 分别是碳原子数1~3的亚烷基。

7. 如权利要求1、2或4所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述3官能以上化合物含有杂环结构。

8. 如权利要求7所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述杂环结构含有三嗪结构。

9. 如权利要求1~8的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有交联催化剂。

10. 如权利要求1~9的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有交联剂。

11. 如权利要求1~10的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有表面活性剂。

12. 一种抗蚀剂下层膜, 其特征在于, 是由权利要求1~11的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂膜的烧成物。

13. 一种抗蚀剂图案的形成方法, 用于制造半导体装置, 包含以下工序:

将权利要求1~11的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上并烘烤, 从而形成抗蚀剂下层膜的工序,

在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并烘烤, 从而形成抗蚀剂膜的工序,

使覆盖上了所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂的半导体基板曝光的工序, 以及

使曝光后的所述抗蚀剂膜显影的工序。

14. 一种半导体装置的制造方法, 其特征在于, 包含以下工序:

在半导体基板上由权利要求1~11的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的工序,

在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序,

对抗蚀剂膜照射光或电子束, 并在之后进行显影, 从而形成抗蚀剂图案的工序,

隔着形成的所述抗蚀剂图案对所述抗蚀剂下层膜蚀刻而形成图案化了的抗蚀剂下层膜的工序, 以及

通过图案化了的所述抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

15. 一种图案化基板的制造方法, 包含以下工序:

将权利要求1~11的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上并烘烤,从而形成抗蚀剂下层膜的工序,

在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并烘烤,从而形成抗蚀剂膜的工序,

对覆盖上了所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂的半导体基板进行曝光的工序,以及使曝光后的所述抗蚀剂膜显影而构图的工序。

## 具有二硫醚结构的抗蚀剂下层膜形成用组合物

### 技术领域

[0001] 本发明尤其涉及具有高干蚀刻速度的抗蚀剂下层膜形成用组合物、使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜和其制造方法、抗蚀剂图案的形成方法、和半导体装置的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在对抗蚀剂膜曝光时，有时反射波对该抗蚀剂膜有不良影响。为了抑制这种情况而形成的抗蚀剂下层膜也被称作防反射膜。

[0003] 抗蚀剂下层膜追求能够通过涂布溶液状的抗蚀剂下层膜形成用组合物、使其固化而容易地形成膜。因此，该组合物需要含有能够通过加热等容易地固化而且对规定的溶剂溶解性高的化合物(聚合物)。

[0004] 在抗蚀剂下层膜上形成的抗蚀剂图案，优选与基板垂直的方向的截面形状是矩形(直线下脚形状，没有所谓的底切(底部变细)、拖下脚(底部变宽)等)。例如，如果抗蚀剂图案是底切形状或拖下脚形状等，则会发生抗蚀剂图案的倒塌、光刻工序时不能将被加工物(基板、绝缘膜等)加工成所希望的形状或尺寸的问题。

[0005] 此外，抗蚀剂下层膜追求比上层的抗蚀剂膜干蚀刻速度大、即干蚀刻速度的选择比大。

[0006] 专利文献1中公开了使用主链具有二硫醚键的聚合物而成的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本再表2009-096340号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 在半导体元件的制造中依然追求具有高干蚀刻速度的抗蚀剂下层膜。为了形成干蚀刻速度高的抗蚀剂下层膜，已知作为组合物的聚合物采用含有杂原子的聚合物。

[0012] 本申请的发明人为了在抗蚀剂下层膜中以更高浓度含有杂原子，研究了各种化合物和其反应生成物(低聚物和聚合物)，结果发现、尤其是3官能以上的多官能环氧化合物和二元羧酸的反应生成物，由于聚合物三维立体化而不溶化，难以用于抗蚀剂下层膜，但在使用具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、优选二元羧酸的情况，该反应生成物在溶剂中能够保持高溶解性而不是不溶化。进而由于将二硫醚基多位点导入多官能环氧化合物，所以与以往技术相比，能够实现高蚀刻速度化。

[0013] 本发明鉴于前述课题而完成，其目的在于提供尤其是干蚀刻速度高的抗蚀剂下层膜形成用组合物。此外，本发明的目的在于提供使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物而成的抗蚀剂下层膜和其制造方法、抗蚀剂图案的形成方法、和半导体装置的制造方法。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明包含以下方案。

[0016] [1]. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物, 含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、3官能以上化合物和溶剂。

[0017] [2]. 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物, 含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物的反应生成物、和溶剂。

[0018] [3]. 如[1]或[2]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述2官能以上化合物是含有二硫醚键的二元羧酸。

[0019] [4]. 如[1]或[2]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述3官能以上化合物是含有3个以上环氧基的化合物。

[0020] [5]. 如[3]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述含有二硫醚键的二元羧酸以下述式(1)表示:

[0021]  $\text{HOOC-X}_1\text{-S-S-X}_2\text{-COOH}$  式(1)

[0022] 式(1)中,  $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 分别表示可以具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基、可以具有取代基的碳原子数6~40的亚芳基或它们的组合。

[0023] [6]. 如[5]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式(1)中的 $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 分别是碳原子数1~3的亚烷基。

[0024] [7]. 如[1]、[2]或[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述3官能以上化合物含有杂环结构。

[0025] [8]. 如[7]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述杂环结构含有三嗪结构。

[0026] [9]. 如[1]~[8]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有交联催化剂。

[0027] [10]. 如[1]~[9]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有交联剂。

[0028] [11]. 如[1]~[10]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 还含有表面活性剂。

[0029] [12]. 一种抗蚀剂下层膜, 其特征在于, 是由[1]~[11]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂膜的烧成物。

[0030] [13]. 一种抗蚀剂图案的形成方法, 用于制造半导体装置, 包含以下工序:

[0031] 将[1]~[11]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上并烘烤, 从而形成抗蚀剂下层膜的工序,

[0032] 在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并烘烤, 从而形成抗蚀剂膜的工序,

[0033] 使覆盖上了所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂的半导体基板曝光的工序, 以及

[0034] 使曝光后的所述抗蚀剂膜显影的工序。

[0035] [14]. 一种半导体装置的制造方法, 其特征在于, 包含以下工序:

[0036] 在半导体基板上由[1]~[11]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的工序,

[0037] 在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序,

[0038] 对抗蚀剂膜照射光或电子束, 并在之后进行显影, 从而形成抗蚀剂图案的工序,

[0039] 隔着形成的所述抗蚀剂图案对所述抗蚀剂下层膜蚀刻而形成图案化了的抗蚀剂

下层膜的工序,以及

[0040] 通过图案化了的所述抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0041] [15].一种具有至少1个二硫醚键的反应生成物的制造方法,包含使具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物反应的工序。

[0042] [16].一种抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,包含使具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物反应的工序。

[0043] [17].一种图案化基板的制造方法,包含以下工序:

[0044] 将[1]~[11]的任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上并烘烤,从而形成抗蚀剂下层膜的工序,

[0045] 在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并烘烤,从而形成抗蚀剂膜的工序,

[0046] 对覆盖上了所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂的半导体基板进行曝光的工序,以及

[0047] 使曝光后的所述抗蚀剂膜显影而构图的工序。

[0048] 发明效果

[0049] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的干蚀刻速度高,能够解决由抗蚀剂膜厚的薄膜化产生的各种问题,实现更微细的半导体基板的微细加工。

## 具体实施方式

[0050] <抗蚀剂下层膜形成用组合物、具有至少1个二硫醚键的反应生成物的制造方法、抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法>

[0051] 本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、3官能以上化合物和溶剂。

[0052] “官能”是关注于物质的化学属性和化学反应性的概念,在说到官能基时可以想到各自固有的物性、化学反应性,但在本申请中是指能够与其他化合物结合的反应性取代基。即例如3官能是指在上述化合物中具有3个反应性取代基。作为反应性取代基的具体例,可以列举出羟基、环氧基、酰基、乙酰基、醛基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基,在这些之中优选环氧基或羧基,最优选环氧基。

[0053] 上述化合物含有的官能基可以彼此相同,也可以不同,但优选彼此相同。

[0054] 再者,“具有至少1个二硫醚键”是指一分子中“具有至少1个二硫醚键”。

[0055] 具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物和3官能以上化合物可以分别为1种或2种以上,但优选分别为3种以下,优选分别为2种以下,最优选各为1种。

[0056] 上述3官能以上化合物与具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物的摩尔比为例如1:0.1~10。优选为1:1~5、更优选为1:3。

[0057] 上述化合物(具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物、和3官能以上化合物)的分子量优选为100以上。上述化合物的分子量的上限为例如999。

[0058] 本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以含有具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物的反应生成物(低聚物和/或聚合物)。

[0059] 上述具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物与3官能以上化合物的摩尔比为例如1:0.1~10。优选为1:1~5、更优选为1:3。

[0060] 作为本申请的反应生成物,可以是低聚物,优选分子量为300以上。分子量的上限

为例如999。上述反应生成物(低聚物和/或聚合物)除了可以用本身公知的方法制造以外,还可以通过例如日本专利第5041175号公报记载的方法来制造。

[0061] 作为聚合物,可以使用重均分子量为例如1000~100000,或1100~50000、或1200~30000、或1300~20000的聚合物。

[0062] 本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以含有上述化合物和/或上述反应生成物。

[0063] 关于本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物,只要是具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物即可,但优选是具有至少1个二硫醚键的2官能的化合物。更优选含有二硫醚键的二元羧酸。更优选二硫醚键以将碳原子数2以上的亚烷基中断的方式存在的二元羧酸。更优选二硫醚键以将碳原子数2~10的亚烷基中断的方式存在的二元羧酸。

[0064] 所述含有二硫醚键的二元羧酸优选下述式(1):

[0065]  $\text{HOOC-X}_1\text{-S-S-X}_2\text{-COOH}$  式(1)

[0066] (式(1)中, $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 分别表示可以具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基、可以具有取代基的碳原子数6~40的亚芳基或它们的组合。)

[0067]  $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 可以相同,也可以不同,但优选相同。

[0068] 作为上述碳原子数1~10的亚烷基可以列举亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、亚环丙基、正亚丁基、异亚丁基、亚仲丁基、亚叔丁基、亚环丁基、1-甲基-亚环丙基、2-甲基-亚环丙基、正亚戊基、1-甲基正亚丁基、2-甲基正亚丁基、3-甲基正亚丁基、1,1-二甲基正亚丙基、1,2-二甲基正亚丙基、2,2-二甲基正亚丙基、1-乙基正亚丙基、亚环戊基、1-甲基-亚环丁基、2-甲基-亚环丁基、3-甲基-亚环丁基、1,2-二甲基-亚环丙基、2,3-二甲基-亚环丙基、1-乙基-亚环丙基、2-乙基-亚环丙基、正亚己基、1-甲基正亚戊基、2-甲基正亚戊基、3-甲基正亚戊基、4-甲基正亚戊基、1,1-二甲基正亚丁基、1,2-二甲基正亚丁基、1,3-二甲基正亚丁基、2,2-二甲基正亚丁基、2,3-二甲基正亚丁基、3,3-二甲基正亚丁基、1-乙基正亚丁基、2-乙基正亚丁基、1,1,2-三甲基正亚丙基、1,2,2-三甲基正亚丙基、1-乙基-1-甲基正亚丙基、1-乙基-2-甲基正亚丙基、亚环己基、1-甲基-亚环戊基、2-甲基-亚环戊基、3-甲基-亚环戊基、1-乙基-亚环丁基、2-乙基-亚环丁基、3-乙基-亚环丁基、1,2-二甲基-亚环丁基、1,3-二甲基-亚环丁基、2,2-二甲基-亚环丁基、2,3-二甲基-亚环丁基、2,4-二甲基-亚环丁基、3,3-二甲基-亚环丁基、1正丙基-亚环丙基、2正丙基-亚环丙基、1-异丙基-亚环丙基、2-异丙基-亚环丙基、1,2,2-三甲基-亚环丙基、1,2,3-三甲基-亚环丙基、2,2,3-三甲基-亚环丙基、1-乙基-2-甲基-亚环丙基、2-乙基-1-甲基-亚环丙基、2-乙基-2-甲基-亚环丙基、2-乙基-3-甲基-亚环丙基、正亚庚基、正亚辛基、正亚壬基或正亚癸基。

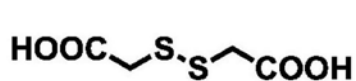
[0069] 作为上述碳原子数6~40的亚芳基,可以列举出亚苯基、邻甲基亚苯基、间甲基亚苯基、对甲基亚苯基、 $\alpha$ -亚萘基、 $\beta$ -亚萘基、邻亚联苯基、间亚联苯基、对亚联苯基、1-亚蒎基、2-亚蒎基、9-亚蒎基、1-亚菲基、2-亚菲基、3-亚菲基、4-亚菲基和9-亚菲基。

[0070] 作为上述亚烷基、亚芳基的取代基,可以列举出卤素原子(氟、氯、溴、碘)、硝基、氰基、氨基、羟基、羰基、羰基氧基、甲氧基、乙氧基等,但不限于这些。

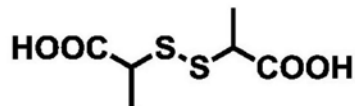
[0071] 所述式(1)中, $\text{X}_1$ 和 $\text{X}_2$ 相同或不同,分别优选为碳原子数1~3的亚烷基。作为碳原子数为1~3的亚烷基优选亚甲基、亚乙基、乙叉基、1,3-三亚甲基、1,2-亚丙基、丙叉基或异亚丙基,特优选亚甲基或亚乙基。

[0072] 上述X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>可以是上述1种或2种以上的可以具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基、与上述1种或2种以上的可以具有取代基的碳原子数6~40的亚芳基的组合。

[0073] 优选是上述1种可以具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基与上述1种可以具有取代基的碳原子数6~40的亚芳基的组合。作为本发明使用的所述式(1)表示的具有二硫醚键的二元羧酸(B)特优选的化合物可以列举出例如下述式(B-1)~(B-4)。

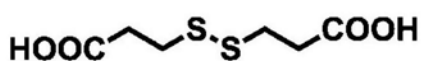


式(B-1)

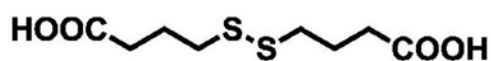


式(B-2)

[0074]



式(B-3)



式(B-4)

[0075] 优选是作为具有二硫醚键的二元羧酸(B)的、式(B-1)的二硫代二乙醇酸或式(B-3)的3,3'-二硫代二丙酸。

[0076] 本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以含有3官能以上化合物,优选含有3官能的化合物。

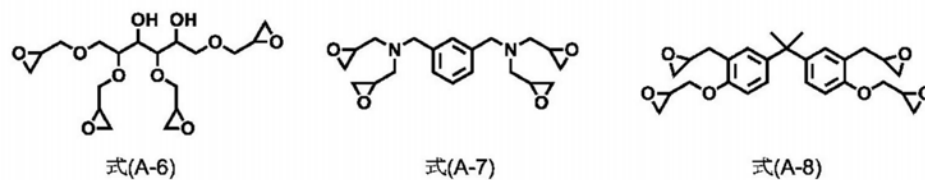
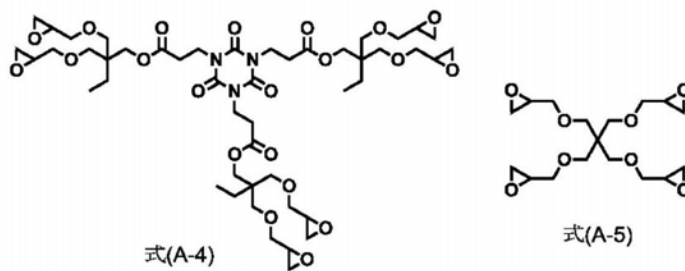
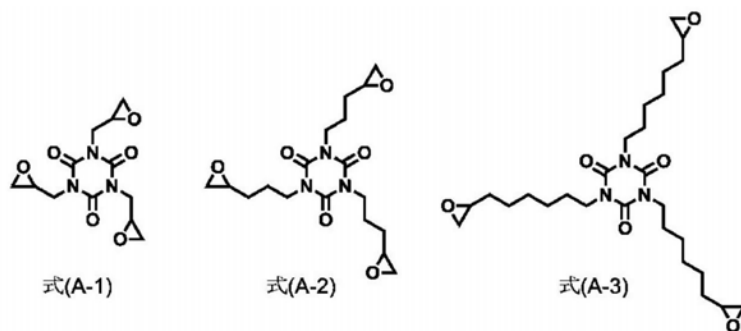
[0077] 这里,“含有3个以上的环氧基”是指一分子中“含有3个以上的环氧基”。

[0078] 所述3官能以上化合物优选是含有3个以上环氧基的化合物。

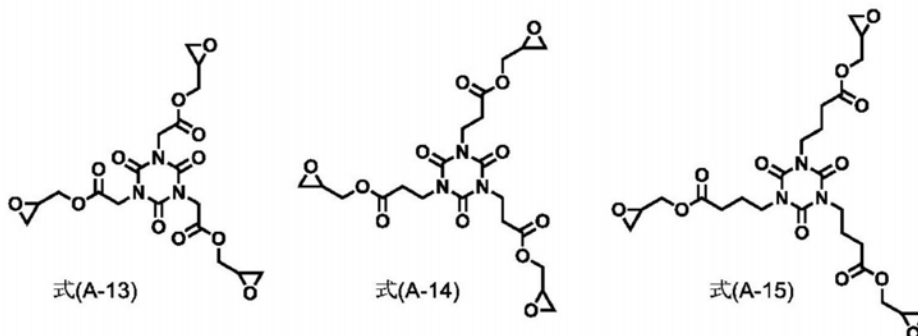
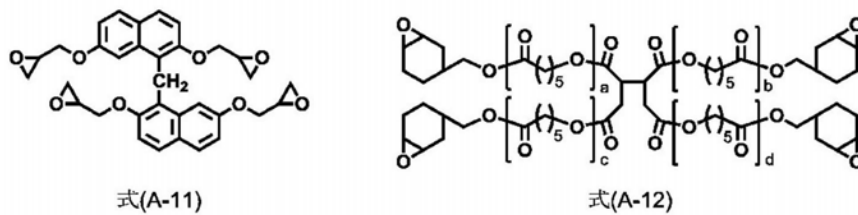
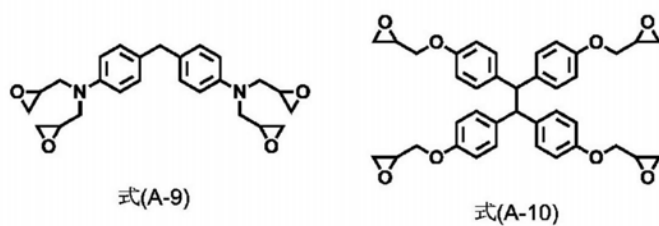
[0079] 所述3官能以上化合物优选是含有3~10个环氧基的化合物。优选是含有3~8个环氧基的化合物。优选含有3~6个环氧基的化合物。更优选含有3个或4个环氧基的化合物。最优选含有3个环氧基的化合物。

[0080] 作为含有3个以上环氧基的化合物(A)可以列举出例如,缩水甘油基醚化合物、缩水甘油基酯化合物、缩水甘油基胺化合物、含有缩水甘油基的异氰脲酸酯。作为可以在本发明中使用的环氧化合物(A)可以列举出下述式(A-1)~(A-15)。



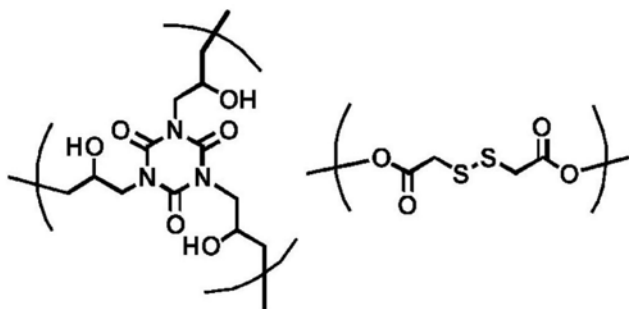


[0081]

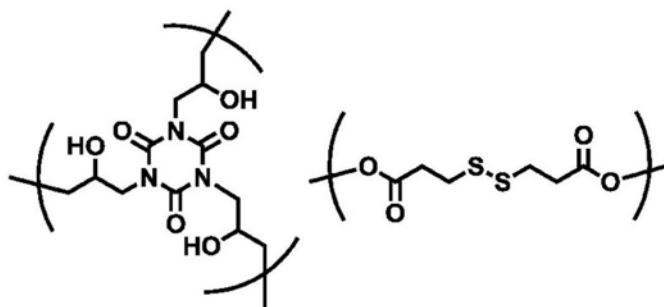


[0082] 式(A-1) 可以以日产化学(株)制商品名TEPIC-G、TEPIC-S、TEPIC-SS、TEPIC-HP、TEPIC-L(均为1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸)获得。

- [0083] 式(A-2)可以以日产化学(株)制商品名TEPIC-VL获得。
- [0084] 式(A-3)可以以日产化学(株)制商品名TEPIC-FL获得。
- [0085] 式(A-4)可以以日产化学(株)制商品名TEPIC-UC获得。
- [0086] 式(A-5)可以以ナガセケムテック(株)制商品名デナコールEX-411获得。
- [0087] 式(A-6)可以以ナガセケムテック(株)制商品名デナコールEX-521获得。
- [0088] 式(A-7)可以以三菱ガス化学(株)制商品名TETRAD-X获得。
- [0089] 式(A-8)可以以昭和电工(株)制商品名BATG获得。
- [0090] 式(A-9)可以以新日铁住金化学(株)制商品名YH-434L获得。
- [0091] 式(A-10)可以以旭有机材工业(株)制商品名TEP-G获得。
- [0092] 式(A-11)可以以DIC(株)制商品名EPICLONHP-4700获得。
- [0093] 式(A-12)可以以(株)ダイセル制商品名エポリードGT401获得。
- [0094] 其中,a、b、c、d分别为0或1, $a+b+c+d=1$ 。
- [0095] 所述3官能以上化合物优选含有杂环结构。
- [0096] 作为所述杂环,可以列举出呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、吡唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、奎宁环、色烯、噻蒎、吩噻嗪、吩噻嗪、咕吨、吡啶、吩噻、咪唑、三嗪酮、三嗪二酮和三嗪三酮。
- [0097] 所述杂环结构优选是三嗪酮、三嗪二酮和三嗪三酮结构,最优选为三嗪三酮结构。
- [0098] 含有3个以上环氧基的化合物(A)特优选是式(A-1)的1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸。或(A-13)的三缩水甘油基乙酸酯异氰脲酸。
- [0099] 本申请的具有至少1个二硫醚键的2官能的化合物和3官能化合物、具体可以是具有下述式(P-1)~式(P-5)的结构反应生成物。

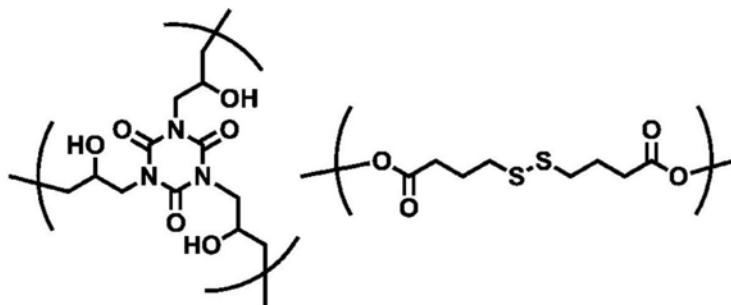


(式P-1)

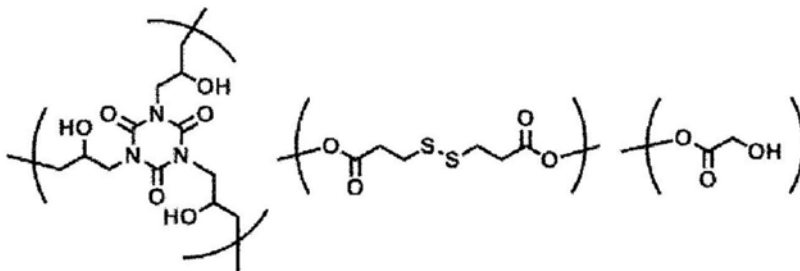


(式P-2)

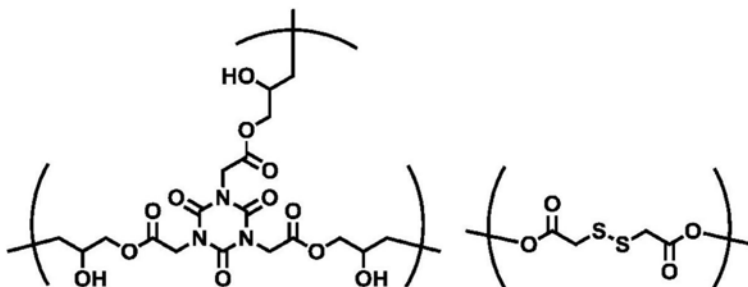
[0100]



(式P-3)



(式P-4)



(式P-5)

[0101] 进而,本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物还可以含有与具有至少1个二硫醚键的2官能以上化合物和3官能以上化合物不同的、1种或2种以上化合物。作为化合物可以列

举出例如含有酸性基和羟基的化合物。作为具体例可以列举出乙醇酸。

[0102] a) 溶剂

[0103] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以通过将前述各成分溶解在有机溶剂中来调制,可以以均一的溶液状态使用。

[0104] 作为本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶剂,只要是能够溶解上述化合物、或其反应生成物的溶剂,就可以没有特别限制地使用。特别是由于以均匀溶液状态使用本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所以如果考虑其涂布性能,则推荐将光刻工序中通常使用的溶剂合并使用。

[0105] 作为有机溶剂,可以列举出例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羟基乙酯、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、2-庚酮、甲氧基环戊烷、苯甲醚、 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、和N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂、既可以单独使用,也可以2种以上组合用。

[0106] 这些溶剂中优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮等。特别优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0107] [交联催化剂]

[0108] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物,为了促进交联反应可以含有交联催化剂作为任意成分。作为该交联催化剂,除了酸性化合物、碱性化合物以外,可以使用通过受热而产生酸或碱的化合物。作为酸性化合物可以使用磺酸化合物或羧酸化合物,作为通过受热而产生酸的化合物可以使用热产酸剂。

[0109] 作为磺酸化合物或羧酸化合物,可以列举出例如对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、三氟甲磺酸吡啶盐、对甲苯磺酸吡啶盐、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、4-羟基苯磺酸吡啶盐、苯二磺酸、1-萘磺酸、4-硝基苯磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸。

[0110] 作为热产酸剂,可以列举出例如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(以上为King Industries社制)、和SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上为三新化学工业株式会社制)。

[0111] 这些交联催化剂可以1种或2种以上组合使用。此外,作为碱性化合物可以使用胺化合物或氢氧化铵化合物,作为受热产生碱的化合物可以使用脲。

[0112] 作为胺化合物,可以列举出例如三乙醇胺、三丁醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三叔丁基胺、三正辛基胺、三异丙醇胺、苯基二乙醇胺、硬脂基二乙醇胺、和二氮杂双环辛烷等叔胺、吡啶和4-二甲基氨基吡啶等芳香族胺。此外,可以列举出苄基胺和正丁基胺等伯胺、二乙基胺和二正丁基胺等季胺作为胺化合物。这些胺化合物可以单独使用,或二种以上组合使用。

[0113] 作为氢氧化铵化合物可以列举出例如、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基

氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵、鲸蜡基三甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵。

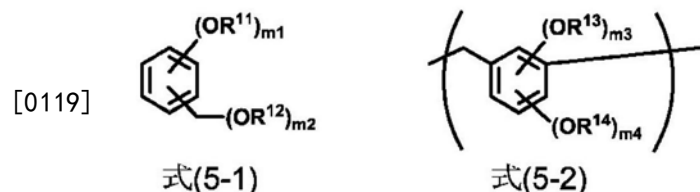
[0114] 此外,作为受热而产生碱的化合物可以使用例如、具有酰胺基、氨基甲酸酯基或氮丙啶基之类的热不稳定性基团,通过受热而生成胺的化合物。除此以外,可以列举出脲、苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基二甲基苄基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、氯化胆碱作为受热而产生碱的化合物。

[0115] 在所述抗蚀剂下层膜形成用组合物含有交联催化剂时,其含量相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~20重量%、优选0.01~15重量%、更优选0.1~10质量%。

[0116] 上述中优选酸性化合物和/或通过受热而产生酸的化合物(交联酸催化剂)。

[0117] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以含有交联剂成分。作为该交联剂可以列举出三聚氰胺系、取代脲系或它们的聚合物系等。优选是具有至少2个交联形成性取代基的交联剂,如甲氧基甲基化甘脲、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、甲氧基甲基化苯并胍胺、丁氧基甲基化苯并胍胺、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。此外,还可以使用这些化合物的缩合物。

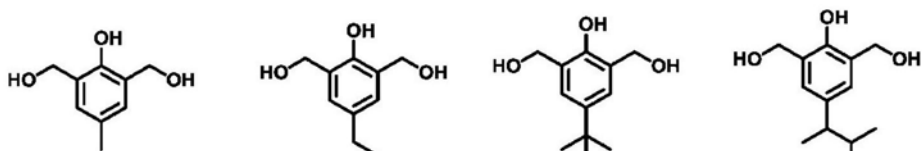
[0118] 此外,作为前述交联剂可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂优选使用分子内含有具有芳香族环(例如苯环、萘环)的交联形成性取代基的化合物。该化合物可以列举出具有下述式(5-1)的结构部分的化合物、具有下述式(5-2)的重复单元的聚合物或低聚物。



[0120] 上述 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、和 $R^{14}$ 是氢原子或碳原子数1~10的烷基。作为碳原子数1~10的烷基可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基、环己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基和2-乙基-3-甲基-环丙基等。

[0121]  $m_1$ 满足 $1 \leq m_1 \leq 6$ 、 $m_2$ 满足 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 $m_3$ 满足 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $m_4$ 满足 $1 \leq m_4 \leq 3$ 。

[0122] 式(5-1)和式(5-2)的化合物、聚合物、低聚物可以列举出以下的。

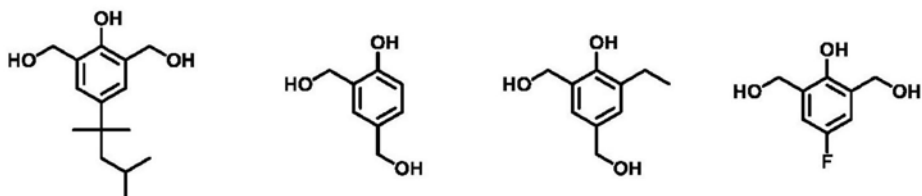


式(6-1)

式(6-2)

式(6-3)

式(6-4)



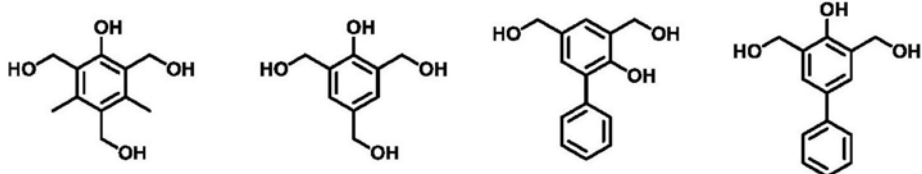
式(6-5)

式(6-6)

式(6-6)

式(6-7)

[0123]

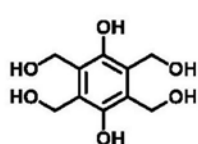


式(6-8)

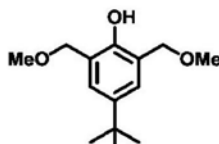
式(6-9)

式(6-10)

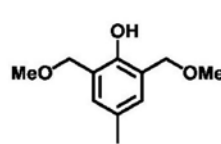
式(6-11)



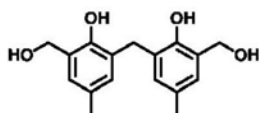
式(6-12)



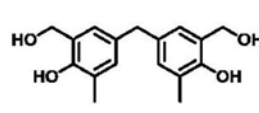
式(6-13)



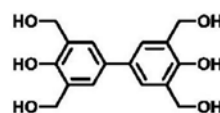
式(6-14)



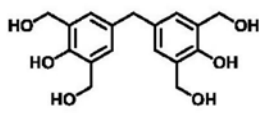
式(6-15)



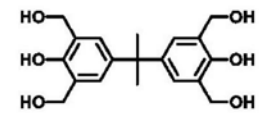
式(6-16)



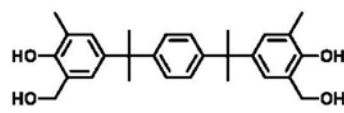
式(6-17)



式(6-18)

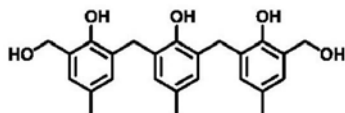


式(6-19)

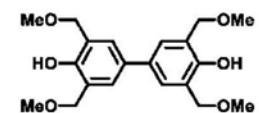


式(6-20)

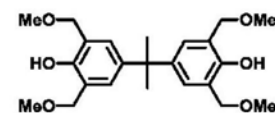
[0124]



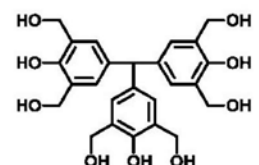
式(6-21)



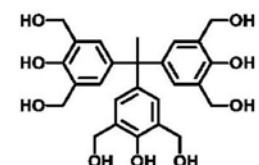
式(6-22)



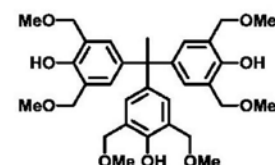
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0125] 前述化合物可以以旭有机材工业(株)、本州化学工业(株)的产品得到。例如前述交联剂中的式(6-22)的化合物可以以旭有机材工业(株)制商品名TMOM-BP获得。交联剂的

添加量根据使用的涂布溶剂、使用的基底基板、要求的溶液粘度、要求的膜形状等而变化，但交联剂相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为0.001~80质量%、优选为0.01~50质量%、进而优选0.1~40质量%。这些交联剂有的通过自缩合而引起交联反应，但在本发明的上述聚合物中有交联性取代基存在的情况下能够与这些交联性取代基引起交联反应。

[0126] [表面活性剂]

[0127] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中，可以为了提高对半导体基板的涂布性而含有表面活性剂作为任意成分。作为表面活性剂，可以列举出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烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烷基烯丙基醚类、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(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式会社制)、メガファック(注册商标)F171、メガファックF173、メガファックR-30、メガファックR-30N、メガファックR-40、メガファックR-40-LM(DIC株式会社制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム株式会社制)、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(旭硝子株式会社制)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)等。这些表面活性剂可以单独使用，也可以二种以上的组合使用。在所述抗蚀剂下层膜形成用组合物含有表面活性剂时，其含量相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~10重量%、优选为0.01~5重量%。

[0128] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中的固体成分通常为0.1~70质量%、优选为0.1~60质量%。固体成分是从抗蚀剂下层膜形成用组合物中去掉溶剂之后所有成分的含有比例。固体成分中的本申请的化合物或反应生成物的比例以1~100质量%、1~99.9质量%、50~99.9质量%、50~95质量%、50~90质量%的顺序优选。

[0129] [其他成分]

[0130] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以添加吸光剂、流变调整剂、粘合助剂等。流变调整剂，有助于提高抗蚀剂下层膜形成用组合物的流动性。粘合助剂有助于提高半导体基板或抗蚀剂层与下层膜的密合性。作为吸光剂可以很好地使用例如，“工业用色素的技术和市场”(CMC出版)“染料便览”(有机合成化学协会编)中记载的市售吸光剂，例如C.I.分散黄3、4、5、7、8、13、23、31、49、50、51、54、60、64、66、68、79、82、88、90、93、102、114和124；C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72和73；C.I.分散红1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199和210；C.I.分散紫43；C.I.分散蓝96；C.I.荧光增白剂112、135和163；C.I.溶剂橙2和45；C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27和49；C.I.颜料绿10；C.I.颜料褐2等。前述吸光剂通常以相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为10质量%以下、优选5质量%以下的比例配合。

[0131] 流变调整剂,主要是为了提高抗蚀剂下层膜形成用组合物的流动性,特别是为了在烘烤工序中提高抗蚀剂下层膜的膜厚均一性和抗蚀剂下层膜形成用组合物向孔内部填充的填充性而添加的。作为具体例可以列举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁酯异癸酯等邻苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛酯、己二酸辛酯癸酯等己二酸衍生物、马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调整剂,相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于30质量%的比例来配合。

[0132] 粘合助剂主要是为了提高基板或抗蚀剂层与抗蚀剂下层膜形成用组合物的密合性,特别是为了在显影时抗蚀剂层不剥离而添加的。作为具体例,可以列举出三甲基氯硅烷、二甲基羟甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基羟甲基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷类、六甲基二硅氮烷、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脒、二甲基三甲基甲硅烷基胺、三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类、羟甲基三氯硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷类、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、脒唑、硫脒啞啞、巯基咪唑、巯基噻啞啞等杂环化合物、1,1-二甲基脒、1,3-二甲基脒等脒或硫脒化合物。这些粘合助剂,相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于5质量%、优选小于2质量%的比例配合。

[0133] [抗蚀剂下层膜、抗蚀剂图案、半导体装置和图案化基板的制造方法]

[0134] 下面对使用本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物而制造的抗蚀剂下层膜、抗蚀剂图案形成方法、图案化基板的制造方法和半导体装置的制造方法予以说明。

[0135] 本发明的抗蚀剂图案可以通过将上述抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上并烧成来制造。

[0136] 作为涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的半导体基板,可以列举出例如硅晶片、锗晶片、砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化铟、氮化铝等化合物半导体晶片。

[0137] 在使用表面形成有无机膜的半导体基板的情况,该无机膜可以通过例如ALD(原子层沉积)法、CVD(化学气相沉积)法、反应性溅射法、离子镀膜法、真空蒸镀膜法、旋转涂布法(旋转涂布玻璃:SOG)形成。作为所述无机膜可以列举出例如多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、BPSG(硼磷硅玻璃)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0138] 在这样的半导体基板上通过旋转、涂布等适当的涂布方法涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物。然后使用电热板等加热手段进行烘烤来形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤条件可以从烘烤温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.3分 $\sim$ 60分钟中适当选择。优选烘烤温度为 $120^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间为0.5分 $\sim$ 30分钟,更优选烘烤温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间为0.8分 $\sim$ 10分钟。

[0139] 作为形成的抗蚀剂下层膜的膜厚,为例如 $0.001\mu\text{m}$ (1nm) $\sim 10\mu\text{m}$ 、优选 $0.002\mu\text{m}$ (2nm) $\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.5\mu\text{m}$ (500nm)。烘烤时的温度低于上述范围时,交联不充分,形成的保护膜难以得到对抗蚀剂溶剂或碱性过氧化氢水溶液的耐性。另一方面,在烘烤时的温度高于上述范围时,有时抗蚀剂下层膜会受热分解。



[0140] 作为在抗蚀剂下层膜上用本身公知的方法涂布、烧成而形成的光致抗蚀剂,只要是对曝光时使用的光感光就没有特别限定。负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂都可以使用,有由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌重氮基磺酸酯构成的正型光致抗蚀剂、由具有通过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构成的化学放大型光致抗蚀剂、由碱溶性粘合剂和通过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构成的化学放大型光致抗蚀剂、由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和通过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构成的化学放大型光致抗蚀剂。可以列举出例如,JSR(株)制商品名V146G、シプレー社制商品名APEX-E、住友化学工业(株)制商品名PAR710、和信越化学工业(株)制商品名AR2772、SEPR430等。此外,可以列举出例如,Proc.SPIE,Vol.3999,330-334(2000);Proc.SPIE Vol.3999,357-364(2000);Proc.SPIE Vol.3999,365-374(2000)中记载的、含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0141] 曝光,隔着用于形成规定图案的掩模进行。曝光使用i线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(超紫外线)或EB(电子束)。显影中使用碱性显影液,显影温度从5℃~50℃适当选择、显影时间从10秒~300秒适当选择。作为碱性显影液可以使用例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等的无机碱类、乙胺、正丙胺等伯胺类、二乙胺、二正丁胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵盐、四乙基氢氧化铵盐、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进而,可以在上述碱类的水溶液中添加使用适当量的异丙醇等醇类、非离子系等表面活性剂。其中优选的显影液是季铵盐、更优选四甲基氢氧化铵盐和胆碱。进而可以在这些显影液中加入表面活性剂等。也可以不使用这些碱性显影液,而是用乙酸丁酯等的有机溶剂来代替它们进行显影,使用将光致抗蚀剂的碱溶解速度不提高的部分显影的方法。

[0142] 接下来,以所形成的抗蚀剂图案作为掩膜,对所述抗蚀剂下层膜进行干蚀刻。在此之际,在使用的半导体基板的表面形成有所述无机膜的情况,使该无机膜的表面露出,在使用的半导体基板的表面没有形成所述无机膜的情况,使该半导体基板的表面露出。

[0143] 实施例

[0144] 下面列举实施例等来对本发明的内容进行更具体地说明,但本发明并不局限于以下形态。

[0145] 下面示出了合成例中得到的聚合物的重均分子量的测定时使用的装置。

[0146] 装置:東ソー(株)制HLC-8320GPC

[0147] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工(株))

[0148] 柱温:40℃

[0149] 流量:0.6mL/分

[0150] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

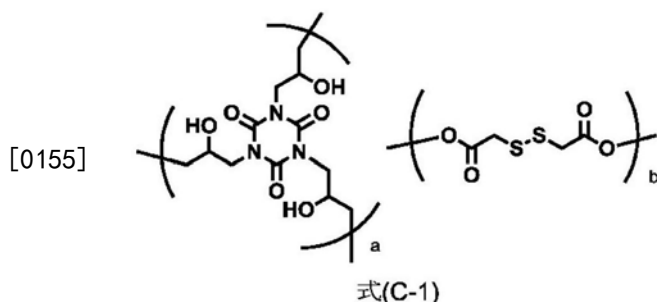
[0151] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

[0152] <实施例1>

[0153] 将1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸(产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制)4.00g、二硫代二乙醇酸7.42g、乙基三苯基溴化**鎂**0.38g和丙二醇单甲基醚47.19g加入反应烧瓶中,氮气环境中、100℃加热搅拌20小时,从而得到透明反应生成物的溶液。得到了相

当于式 (C-1) 的反应生成物,经GPC测定以聚苯乙烯换算得到的重均分子量 $M_w$ 为880。再者,式 (C-1) 中 $a:b=100:300$  (摩尔比)。

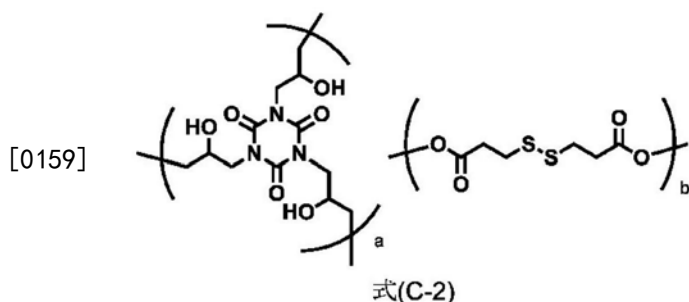
[0154] 加入相当于所述式 (C-1) 的反应生成物的溶液 (固体成分为17.5重量%) 6.65g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶盐0.03g、表面活性剂 (DIC (株) 制、品名:メガファック (商品名)R-40、氟系表面活性剂) 0.001g、丙二醇单甲基醚11.43g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g,调制光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。



[0156] <实施例2>

[0157] 在加入了1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸 (产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制) 4.00g、3,3'-二硫代二丙酸8.56g、乙基三苯基溴化磷0.38g和丙二醇单甲基醚51.76g的反应烧瓶中氮气环境中、100℃加热搅拌21小时,从而得到透明反应生成物的溶液。以溶液形式得到相当于式 (C-2) 的反应生成物,经GPC测定、以聚苯乙烯换算得到的重均分子量 $M_w$ 为5700。再者,式 (C-2) 中 $a:b=100:300$  (摩尔比)。

[0158] 加入相当于所述式 (C-2) 的反应生成物的溶液 (固体成分16.4重量%) 7.09g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶盐0.03g、表面活性剂 (DIC (株) 制、品名:メガファック (商品名)R-40、氟系表面活性剂) 0.001g、丙二醇单甲基醚11.00g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g而调制光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

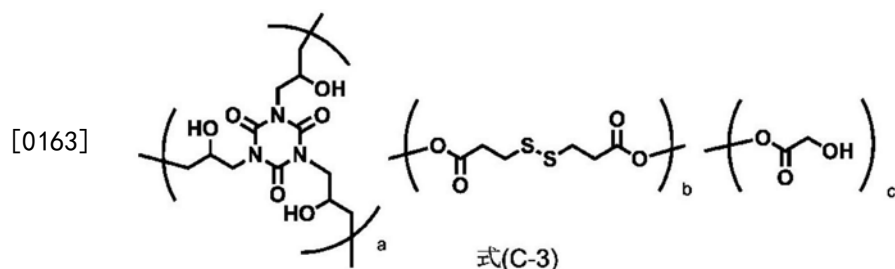


[0160] <实施例3>

[0161] 将1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸 (产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制) 4.00g、3,3'-二硫代二丙酸4.40g、乙醇酸1.59g、乙基三苯基溴化磷0.39g和丙二醇单甲基醚41.51g加入反应烧瓶,氮气环境中100℃加热搅拌15小时而得到透明反应生成物的溶液。得到了相当于式 (C-3) 的反应生成物,经GPC测定、以聚苯乙烯换算得到的重均分子量 $M_w$ 为1400。再者,式 (C-3) 中、 $a:b:c=100:150:150$  (摩尔比)。

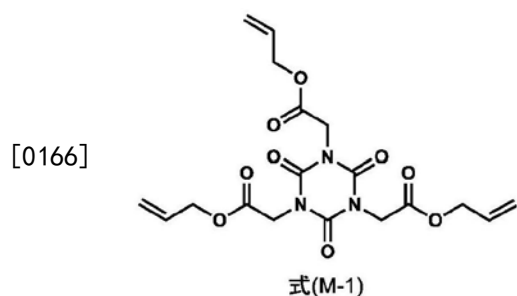
[0162] 加入相当于所述式 (C-3) 的反应生成物的溶液 (固体成分18.2重量%) 6.41g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶盐0.03g、表面活性剂 (DIC (株) 制、品名:メガファック

(商品名)R-40、氟系表面活性剂) 0.001g、丙二醇单甲基醚11.67g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g而调制光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。



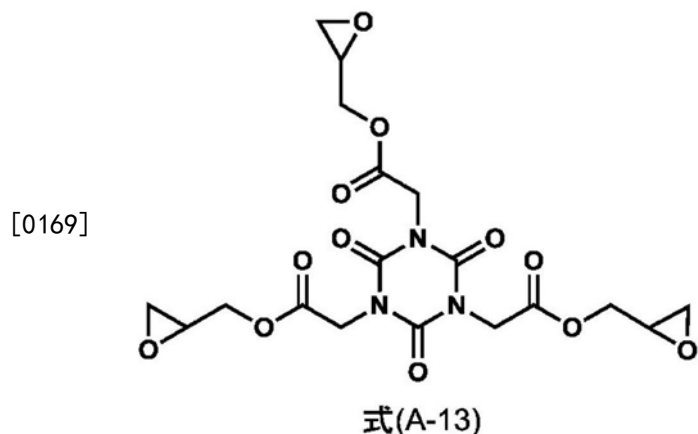
[0164] <合成例1>

[0165] 加入按照美国专利第3230220号说明书中记载的方法合成的三羧甲基异氰脲酸(TAICA) 38.70g、N-甲基-2-吡咯烷酮(关东化学(株)制) 300.00g、烯丙基溴(东京化成工业(株)制) 70.91g、碳酸钾(关东化学(株)制) 79.38g,升温到80~90℃。然后反应2小时,确认了反应变为恒量。反应结束后、追加甲苯(关东化学(株)制) 580.50g。过滤,用水580.50g水洗3次。将有机层浓缩干燥后加入乙醇(关东化学(株)制) 387.00g,在20-30℃搅拌30分。搅拌结束后、过滤,将得到的结晶干燥,结果以收率85%得到了式(M-1)所示的目标生成物(三烯丙基乙酸酯异氰脲酸:TAAICA) 44.32g。



[0167] <合成例2>

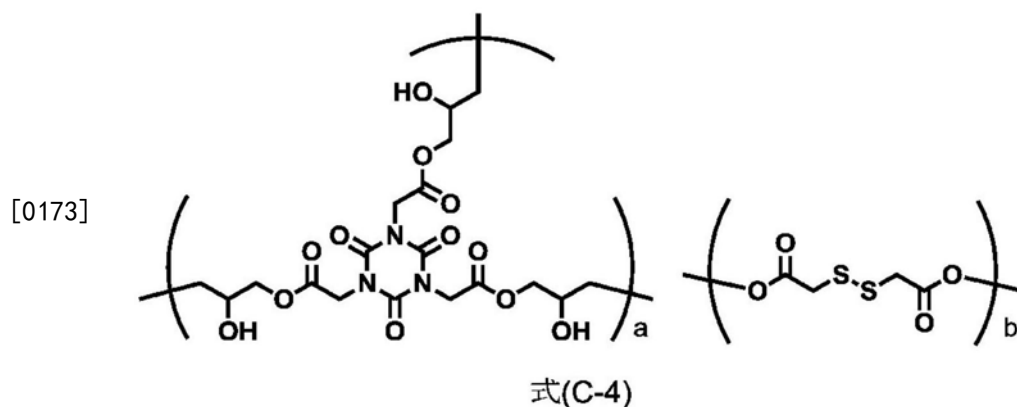
[0168] 加入合成例1中合成的TAAICA 44.32g、氯仿(关东化学(株)制) 443.20g,向其中加入间氯过氧苯甲酸(东京化成工业(株)制) 125.06g。反应47小时。反应结束后追加氯仿(关东化学(株)制) 88.64g。进而用5%碳酸氢钠(关东化学(株)制) 886.40g洗涤。接下来,用10%亚硫酸钠(关东化学(株)制) 443.20g、5%碳酸氢钠(关东化学(株)制) 886.40g洗涤,进而用水443.20g洗涤2次。浓缩后进行柱纯化。柱纯化后、以收率84%得到式(A-13)所示的目标生成物三缩水甘油基乙酸酯异氰脲酸:TAGICA) 41.31g。



[0170] <实施例4>

[0171] 将合成例2中得到的TAGICA 9.00g、二硫代二乙醇酸6.99g、乙基三苯基溴化**磷**0.53g和丙二醇单甲基醚66.11g加入反应烧瓶中,氮气环境中、70℃加热搅拌23小时,从而得到透明的相当于式(C-4)的反应生成物,经GPC测定、以聚苯乙烯换算得到的重均分子量M<sub>w</sub>为3000。再者,式(C-4)中a:b=100:200(摩尔比)。

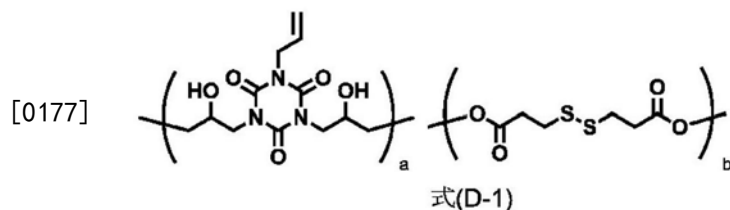
[0172] 加入相当于所述式(C-4)的反应生成物的溶液(固体成分11.56重量%)8.31g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶**鎓**盐0.04g、表面活性剂(DIC(株)制、品名:メガファック(商品名)R-40、氟系表面活性剂)0.001g、丙二醇单甲基醚9.75g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.90g而调制出光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。



[0174] <比较例1>

[0175] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(产品名:MADGIC、四国化成工业(株)制)6.00g、3,3'-二硫代二丙酸4.70g、乙基三苯基溴化**磷**0.40g和丙二醇单甲基醚44.39g加入反应烧瓶中,氮气环境中、100℃加热搅拌24小时而得到透明的反应生成物的溶液。得到了相当于式(D-1)的反应生成物,经GPC测定、以聚苯乙烯换算得到的重均分子量M<sub>w</sub>为3900。再者,式(D-1)中a:b=100:105(摩尔比)。

[0176] 加入相当于所述式(D-1)的反应生成物的溶液(固体成分17.0重量%)6.78g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶**鎓**盐0.05g、表面活性剂(DIC(株)制、品名:メガファック(商品名)R-40、氟系表面活性剂)0.001g、丙二醇单甲基醚11.30g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g来调制光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。

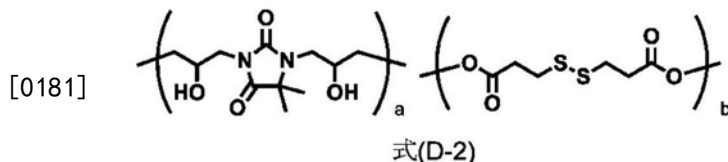


[0178] <比较例2>

[0179] 将二缩水甘油基二甲基乙内酰脲(产品名:DG-DMH、四国化成工业(株)制、30重量%丙二醇单甲基醚溶液)15.00g、3,3'-二硫代二丙酸4.32g、乙基三苯基溴化**磷**0.36g和丙二醇单甲基醚10.84g加入到反应烧瓶中,在氮气环境中100℃加热搅拌24小时,从而得到透明的反应生成物溶液。得到了相当于式(D-2)的反应生成物,经GPC测定、以聚苯乙烯换算

得到的重均分子量 $M_w$ 为3500。再者，式(D-2)中 $a:b=100:105$ (摩尔比)。

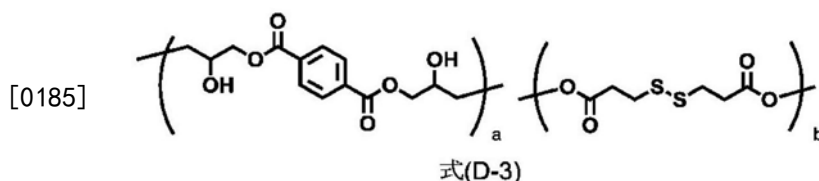
[0180] 加入相当于所述式(D-2)的反应生成物的溶液(固体成分12.4重量%) 9.29g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶盐0.04g、表面活性剂(DIC(株)制、品名:メガファック(商品名)R-40、氟系表面活性剂) 0.001g、丙二醇单甲基醚8.79g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g而调制出光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。



[0182] <比较例3>

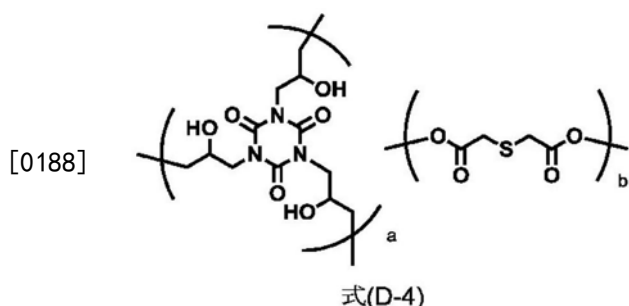
[0183] 将对苯二甲酸二缩水甘油基酯(产品名:デナコールEX-711、ナガセケムテックス(株)制) 6.00g、3,3'-二硫代二丙酸4.56g、乙基三苯基溴化磷0.38g和丙二醇单甲基醚43.77g加入反应烧瓶中,在氮气环境中100℃加热搅拌24小时而得到透明的反应生成物溶液。得到了相当于式(D-3)的反应生成物,经GPC测定以聚苯乙烯换算得到的重均分子量 $M_w$ 为4500。再者,式(D-3)中 $a:b=100:105$ (摩尔比)。

[0184] 加入相当于所述式(D-3)的反应生成物的溶液(固体成分14.8量%) 7.82g、作为交联酸催化剂的三氟甲磺酸吡啶盐0.04g、表面活性剂(DIC(株)制、品名:メガファック(商品名)R-40、氟系表面活性剂) 0.001g、丙二醇单甲基醚10.25g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.88g而调制出光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液。



[0186] <比较例4>

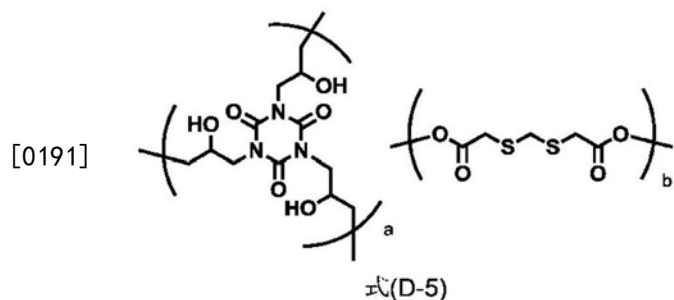
[0187] 将1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸(产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制) 4.00g、2,2'-硫代二乙醇酸6.11g、乙基三苯基溴化磷0.38g和丙二醇单甲基醚41.97g加入反应烧瓶中,氮气环境中、100℃加热搅拌21小时,来尝试制作相当于式(D-4)的树脂溶液,但反应生成物的一部分以不溶物形式析出。再者,式(D-4)中、 $a:b=100:300$ (摩尔比)。



[0189] <比较例5>

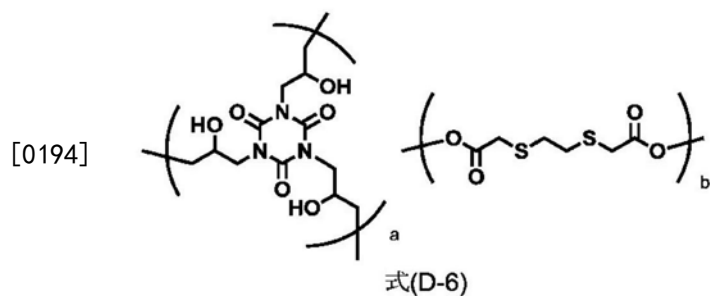
[0190] 将1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸(产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制) 4.00g、亚甲基双(硫代乙醇酸) 7.99g、乙基三苯基溴化磷0.38g和丙二醇单甲基醚49.47g

加入反应烧瓶中,在氮气环境中、100℃加热搅拌21小时,来尝试制作相当于式(D-5)的树脂溶液,但反应生成物的一部分以不溶物的形式析出。再者,式(D-5)中、a:b=100:300(摩尔比)。



[0192] <比较例6>

[0193] 将1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸(产品名:TEPIC-SS、日产化学(株)制) 4.00g、(亚乙基二硫)二乙酸8.56g、乙基三苯基溴化磷0.38g和丙二醇单甲基醚51.76g加入反应烧瓶中,在氮气环境中、100℃加热搅拌21小时尝试制作相当于式(D-6)的树脂溶液,但反应生成物的一部分以不溶物的形式析出。再者,式(D-6)中、a:b=100:300(摩尔比)。



[0195] (反应生成物的溶解性评价)

[0196] 表1中示出了实施例1~实施例4、和比较例1~比较例6中得到的含有反应生成物的反应溶液的形态。

[0197] 表1

例	含有反应生成物的反应溶液的形态
实施例 1	透明溶液
实施例 2	透明溶液
实施例 3	透明溶液
实施例 4	透明溶液
[0198] 比较例 1	透明溶液
比较例 2	透明溶液
比较例 3	透明溶液
比较例 4	不溶物析出
比较例 5	不溶物析出
比较例 6	不溶物析出

[0199] 由上述结果可知,实施例1~实施例4中示出的含有由具有3官能以上环氧基的化合物和具有二硫醚键的二元羧酸得到的反应生成物的反应溶液显示出均匀溶液状态,但比较例4~比较例6中示出的由具有3官能以上环氧基的化合物和不具有二硫醚键的二元羧酸得到的反应生成物在反应溶液中有不溶物析出。因此,由实施例1~实施例4得到的反应生成物对于作为抗蚀剂溶剂的反应溶剂(丙二醇单甲基醚)显示高溶解性,所以适合作为抗蚀剂下层膜形成用组合物使用。

[0200] (抗蚀剂溶剂耐性的评价)

[0201] 将实施例1~实施例4和比较例1~比较例3中调制的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物通过旋转涂布机涂布到硅晶片上。在电热板上215℃或250℃、烘烤(烧成)1分钟而形成膜厚200nm的抗蚀剂下层膜。再者,抗蚀剂下层膜的膜厚测定中使用光干涉膜厚计(Nanospec AFT6100、ナノメトリクス社制)。接下来,为了确认在晶片上形成的抗蚀剂下层膜的抗蚀剂溶剂耐性,在由丙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯以重量比7对3混合而成的溶剂中将形成的抗蚀剂下层膜浸渍1分钟,旋干后在100℃烘烤30秒。测定浸渍在混合溶剂中前后的抗蚀剂下层膜的膜厚。

[0202] 抗蚀剂溶剂耐性的评价,根据 $((\text{溶剂浸渍前的膜厚}) - (\text{溶剂浸渍后的膜厚})) \div (\text{溶剂浸渍前的膜厚}) \times 100$ 的计算式来评价通过溶剂浸渍而被除去的抗蚀剂下层膜的膜厚减少率(%)。再者,如果膜厚减少率为约1%以下,就可以说具有充分的抗蚀剂溶剂耐性。将该抗蚀剂下层膜的膜厚减少率(%)示于表2。

[0203] (光学常数的评价)

[0204] 将实施例1~实施例4和比较例1~比较例3调制出的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物用旋转涂布机涂布到硅晶片上(旋涂)。在电热板上215℃或250℃加热1分钟,形成膜厚50nm的被膜。对这些抗蚀剂下层膜使用光谱椭圆仪(J.A.Woolam社制、VUV-VASE)测定波

长193nm的n值(折射率)和k值(衰减系数)。将该结果示于表2中。

[0205] [蚀刻选择比的评价]

[0206] 将实施例1～实施例4和比较例1～比较例3调制出的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在硅晶片上,在215℃或250℃加热1分钟,从而以膜厚200nm成膜。对其使用サムコ(株)制干蚀刻装置(RIE-10NR)利用氮气干蚀刻60秒钟,测定抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度。表2示出了将比较例1得到的抗蚀剂下层膜的蚀刻选择比设为1时各下层膜的蚀刻选择比。

[0207] 表2

例	烧成温度	抗试剂溶剂耐性	n/k	蚀刻选择比
	(膜厚减少率)		(比较例1 = 1)	
实施例1	215℃	0.1%	1.96/0.24	1.49
实施例2	215℃	0.2%	1.94/0.24	1.22
[0208] 实施例3	215℃	0.1%	1.91/0.23	1.17
实施例4	250℃	0.7%	1.90/0.12	1.73
比较例1	215℃	0.4%	1.98/0.27	1.00
比较例2	215℃	0.1%	1.83/0.15	0.98
比较例3	215℃	0.1%	1.68/0.38	0.68

[0209] 由上述结果可以知道,由于实施例1～实施例4对抗蚀剂溶剂具有充分的溶剂耐性,所以适合作为抗蚀剂下层膜使用。进而,实施例1～实施例4具有相当于波长193nm的k值,所以作为光刻用抗蚀剂下层膜具有抑制从基底反射的防反射膜功能。此外,实施例1～实施例4,与比较例1～比较例3相比具有充分高的蚀刻选择性,所以由本发明得到的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物能够缩短抗蚀剂下层膜的干蚀刻时的蚀刻时间,在通过干蚀刻除去抗蚀剂下层膜时,能够抑制抗蚀剂膜厚减少这样的不理想现象。进而能够缩短干蚀刻时间,能够抑制抗蚀剂下层膜对基底基板不理想的蚀刻破坏发生,所以作为抗蚀剂下层膜特别有用。

[0210] 产业可利用性

[0211] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物,能够提供尤其是具有高干蚀刻速度的抗蚀剂下层膜。