



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119317879 A

(43) 申请公布日 2025.01.14

(21) 申请号 202380048234.0

(22) 申请日 2023.07.03

(30) 优先权数据

2022-113284 2022.07.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024545 2023.07.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014331 JA 2024.01.18

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 冈田拓巳 星野良辅 佐藤英之

片桐诚之 铃木周 越后雅敏

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 程采

(51) Int.Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

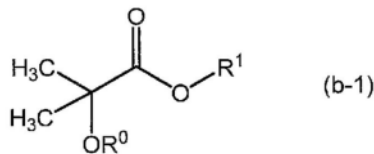
权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

稀释剂组合物和使用该稀释剂组合物的半导体器件的制造方法

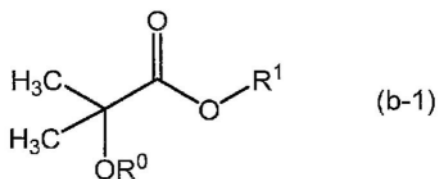
(57) 摘要

利用本发明,提供一种含有包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)的稀释剂组合物(下述式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基)。



1. 一种稀释剂组合物,其特征在于:

含有包含下述通式(b-1)所示的化合物B1的溶剂B,



所述通式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

2. 如权利要求1所述的稀释剂组合物,其特征在于:

所述溶剂B不含2-甲氧基异丁酸甲酯MBM、2-甲酰氧基异丁酸甲酯FBM和2-乙酰氧基异丁酸甲酯ABM。

3. 如权利要求1或2所述的稀释剂组合物,其特征在于:

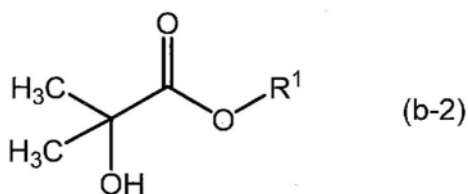
所述通式(b-1)中的 R^0 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的稀释剂组合物,其特征在于:

所述通式(b-1)中的 R^1 为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的稀释剂组合物,其特征在于:

所述溶剂B中,作为所述化合物B1以外的溶剂B2,含有下述通式(b-2)所示的化合物,



所述通式(b-2)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

6. 如权利要求5所述的稀释剂组合物,其特征在于:

所述溶剂B中,作为所述溶剂B2,含有选自 α -羟基异丁酸甲酯和 α -羟基异丁酸中的一种以上。

7. 如权利要求5或6所述的稀释剂组合物,其特征在于:

以稀释剂组合物的总量100质量%为基准,含有小于100质量%的所述溶剂B2。

8. 如权利要求5或6所述的稀释剂组合物,其特征在于:

以所述化合物B1的总量100质量%为基准,含有100质量%以下的所述溶剂B2。

9. 一种半导体器件的制造方法,其特征在于:

包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之前,将权利要求1~8中任一项所述的稀释剂组合物涂布在所述基板上的工序。

10. 一种半导体器件的制造方法,其特征在于:

包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之后且在曝光工序之前,将权利要求1~8中任一项所述的稀释剂组合物涂布在所述基板上的工序。

11. 一种半导体器件的制造方法,其特征在于,包括:

在基板上形成光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序;和
使用权利要求1~8中任一项所述的稀释剂组合物,除去所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序。

12. 如权利要求11所述的半导体器件的制造方法,其特征在于:

使所述稀释剂组合物与形成有所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的所述基板的边缘和/或背面接触,除去所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜。

13. 如权利要求12所述的半导体器件的制造方法,其特征在于:

一边使形成有所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的所述基板旋转,一边向所述基板的边缘和/或背面喷射所述稀释剂组合物,除去所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜。

14. 如权利要求11~13中任一项所述的半导体器件的制造方法,其特征在于:

还包括在除去所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序之后,使残留在所述基板上的所述稀释剂组合物干燥的工序。

15. 如权利要求11~14中任一项所述的半导体器件的制造方法,其特征在于:

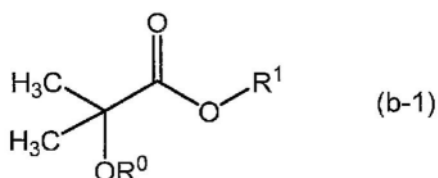
还包括对所述光致抗蚀剂膜进行软烘的工序、使用掩模将所述软烘后的光致抗蚀剂膜局部地曝光的工序和利用显影液使所述曝光后的光致抗蚀剂膜显影以形成光致抗蚀剂图案的工序。

16. 如权利要求11~15中任一项所述的半导体器件的制造方法,其特征在于:

在所述基板的边缘和/或背面形成有光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的情况下,还包括在所述基板上形成所述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜之后,除去所述基板的边缘和/或背面的光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序。

17. 一种溶剂组合物,其特征在于:

含有包含下述通式(b-1)所示的化合物B1的溶剂B,



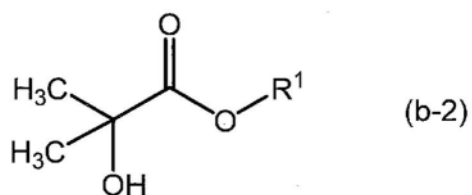
所述通式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

18. 如权利要求17所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂B不含2-甲氧基异丁酸甲酯MBM、2-甲酰氧基异丁酸甲酯FBM和2-乙酰氧基异丁酸甲酯ABM。

19. 如权利要求17或18所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂B中,作为所述化合物B1以外的溶剂B2,含有下述通式(b-2)所示的化合物,



所述通式(b-2)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

20. 如权利要求19所述的溶剂组合物,其特征在于:

以溶剂组合物的总量100质量%为基准,含有小于100质量%且为0.0001质量%以上的所述溶剂B2。

稀释剂组合物和使用该稀释剂组合物的半导体器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀释剂组合物和使用该稀释剂组合物的半导体器件的制造方法,特别涉及光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜除去用稀释剂组合物。

背景技术

[0002] 在制造半导体元件或液晶元件时,进行使用光致抗蚀剂材料的利用光刻的精细加工。在光刻工序中,在晶片上涂布感光性树脂组合物,在转印所设计的图案后,由此通过蚀刻工序制作如半导体集成电路那样的精细的电路图案。其中包括经过涂布、曝光、显影、蚀刻和剥离工序制作想要得到的精细电路图案的方法。特别是在制造半导体元件时,近年来,随着LSI的高集成化和高速度化,要求图案尺寸进一步精细化。为了应对这样的图案尺寸的精细化,形成抗蚀剂图案时所使用的的光刻用光源正在从KrF准分子激光(248nm)向ArF准分子激光(193nm)、EUV(极紫外光)光源(13.5nm)短波长化,因此对污染源敏感。因此,涂布工序中涂布于基板的光致抗蚀剂、BARC、SOC或SOG的残渣和污染物在曝光工序中可能成为污染源,所以需要预先除去,此时,可以在EBR(edge bead removing、边缘光刻胶去除)工序中使用稀释剂组合物。

[0003] 另外,近来应用了利用短波长光源的光致抗蚀剂或其下层膜,因而光致抗蚀剂或其下层膜的使用量对集成电路的制造成本产生的影响增大。因此,为了节约成本,需要减少光致抗蚀剂或其下层膜的使用量。为此,应用了RRC(reducing resist consumption、光刻胶减量)工序,在该工序中在涂布光致抗蚀剂或其下层膜之前,在基板表面涂布稀释剂组合物,进行将基材表面润湿的预湿处理,即使仅是少量的光致抗蚀剂或其下层膜,也能够将光致抗蚀剂均匀地涂布在基板整个表面上。

[0004] 目前,虽然开发出了各种用于EBR工序或RRC工序的稀释剂组合物,但尚未开发出能够高水平地实现这些工序的稀释剂组合物。

[0005] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2001—188359号公报

专利文献2:日本特开2005—227770号公报

专利文献3:日本特开2015—232708号公报

发明内容

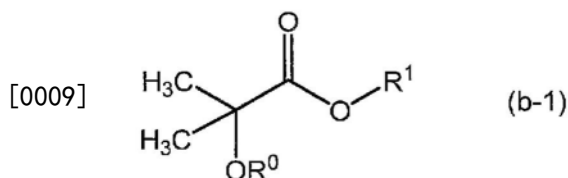
[0006] 发明所要解决的课题

这样,EBR工序或RRC工序等的制造各种器件时所使用的稀释剂组合物能够充分应用于各种各样的光致抗蚀剂或其下层膜的EBR工序,并且为了削减制造成本,需要开发RRC效率高的稀释剂组合物。

[0007] 用于解决课题的技术方案

为了解决上述技术问题,本发明的发明人进行了精心研究,结果发现,利用含有包含具有特定结构的化合物的溶剂的稀释剂组合物,能够解决上述技术问题。即,本发明如下所述。

[0008] <1>一种稀释剂组合物,其含有包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)。



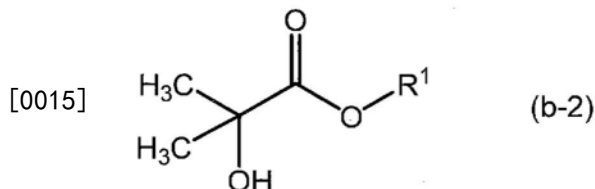
[0010] (上述式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。)

[0011] <2>如上述<1>所述的稀释剂组合物,其中,上述溶剂(B)不含2-甲氧基异丁酸甲酯(MBM)、2-甲酰氧基异丁酸甲酯(FBM)和2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)。

[0012] <3>如上述<1>或<2>所述的稀释剂组合物,其中,上述通式(b-1)中的 R^0 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基。

[0013] <4>如上述<1>~<3>中任一项所述的稀释剂组合物,其中,上述通式(b-1)中的 R^1 为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0014] <5>如上述<1>~<4>中任一项所述的稀释剂组合物,其中,上述溶剂(B)中,作为上述化合物(B1)以外的溶剂(B2),含有下述通式(b-2)所示的化合物。



[0016] (上述式(b-2)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。)

[0017] <6>如上述<5>所述的稀释剂组合物,其中,上述溶剂(B)中,作为上述溶剂(B2),含有选自 α -羟基异丁酸甲酯和 α -羟基异丁酸中的一种以上。

[0018] <7>如上述<5>或<6>所述的稀释剂组合物,其中,以稀释剂组合物的总量(100质量%)为基准,含有小于100质量%的上述溶剂(B2)。

[0019] <8>如上述<5>或<6>所述的稀释剂组合物,其中,以上述化合物(B1)的总量(100质量%)为基准,含有100质量%以下的上述溶剂(B2)。

[0020] <9>一种半导体器件的制造方法,其包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之前,将上述<1>~<8>中任一项所述的稀释剂组合物涂布在上述基板上的工序。

[0021] <10>一种半导体器件的制造方法,其包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之后且在曝光工序之前,将上述<1>~<8>中任一项所述的稀释剂组合物涂布在上述基板上的工序。

[0022] <11>一种半导体器件的制造方法,其包括:在基板上形成光致抗蚀剂膜或光致

抗蚀剂下层膜的工序;和使用上述<1>~<8>中任一项所述的稀释剂组合物,除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序。

[0023] <12>如上述<11>所述的半导体器件的制造方法,其使上述稀释剂组合物与形成有上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的上述基板的边缘和/或背面接触,除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜。

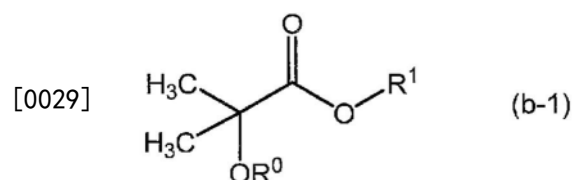
[0024] <13>如上述<12>所述的半导体器件的制造方法,其中,一边使形成有上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的上述基板旋转,一边向上述基板的边缘和/或背面喷射上述稀释剂组合物,除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜。

[0025] <14>如上述<11>~<13>中任一项所述的半导体器件的制造方法,其中,还包括在除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序之后,使残留在上述基板上的上述稀释剂组合物干燥的工序。

[0026] <15>如上述<11>~<14>中任一项所述的半导体器件的制造方法,其中,还包括对上述光致抗蚀剂膜进行软烘的工序、使用掩模将上述软烘后的光致抗蚀剂膜局部地曝光的工序和利用显影液使上述曝光后的光致抗蚀剂膜显影而形成光致抗蚀剂图案的工序。

[0027] <16>如上述<11>~<15>中任一项所述的半导体器件的制造方法,其中,在上述基板的边缘和/或背面形成有光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的情况下,还包括在上述基板上形成上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜之后,除去上述基板的边缘和/或背面的光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序。

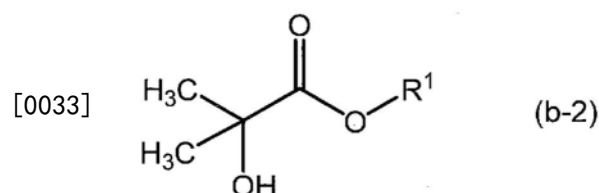
[0028] <17>一种溶剂组合物,其含有包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)。



[0030] (上述式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。)

[0031] <18>如上述<17>所述的溶剂组合物,其中,上述溶剂(B)不含2-甲氧基异丁酸甲酯(MBM)、2-甲酰氧基异丁酸甲酯(FBM)和2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)。

[0032] <19>如上述<17>或<18>所述的溶剂组合物,其中,上述溶剂(B)中,作为上述化合物(B1)以外的溶剂(B2),含有下述通式(b-2)所示的化合物。



[0034] (上述式(b-2)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。)

[0035] <20>如上述<19>所述的溶剂组合物,其中,以溶剂组合物的总量(100质量%)为基准,含有小于100质量%且为0.0001质量%以上的上述溶剂(B2)。

[0036] 发明效果

根据本发明的优选的一个方式的稀释剂组合物,能够实现适合制造各种器件(特别是半导体器件)的基板处理、光致抗蚀剂或其下层膜的除去。

具体实施方式

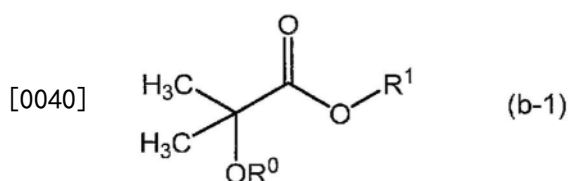
[0037] (稀释剂组合物)

本发明的稀释剂组合物含有包含通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)(以下也称为“成分(B)”)。

[0038] <成分(B):溶剂>

本发明的一个方式的稀释剂组合物含有包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)。

[0039] 其中,化合物(B1)可以单独使用,也可以并用2种以上。



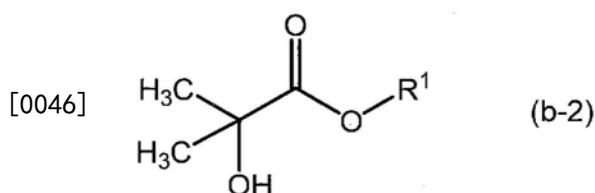
[0041] 上述式(b-1)中, R^0 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数1~10的酰基, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

[0042] 在本发明的一个方式中,上述通式(b-1)中的 R^0 优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基,更优选为甲基、乙酰基或甲酰基。

[0043] 另外,在本发明的一个方式中,上述通式(b-1)中的 R^1 优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,更优选为甲基、异丙基、正丁基或异丁基。

[0044] 其中,在本发明的一个方式中,从EBR性能或再加工性能的观点以及作为预湿液使用而得到的涂布膜的面内均匀性的观点考虑,优选上述溶剂(B)不含2-甲氧基异丁酸甲酯(MBM)、2-甲酰氧基异丁酸甲酯(FBM)和2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)。

[0045] 在本发明的一个方式的稀释剂组合物中,上述溶剂(B)中,作为上述化合物(B1)以外的溶剂(B2),优选含有下述通式(b-2)所示的化合物。



[0047] 上述式(b-2)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~10的烷基。其中,该烷基可以为直链烷基,也可以为支链烷基。

[0048] 作为能够作为 R^1 选择的该烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等。

[0049] 这些之中,在本发明的一个方式中,上述通式(b-2)中的 R^1 优选为氢原子、甲基、

乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0050] 特别优选在上述溶剂(B)中,作为上述溶剂(B2)含有选自2-羟基异丁酸甲酯(HBM)和2-羟基异丁酸中的一种以上。

[0051] 另外,在本发明的一个方式的稀释剂组合物中,作为溶剂(B2),例如可以列举: γ -丁内酯等内酯类;丙酮、甲乙酮、环己酮、甲基正戊酮、甲基异戊酮、2-庚酮等酮类;乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇类;乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇单乙酸酯等具有酯键的化合物;上述多元醇类或上述具有酯键的化合物的单甲醚、单乙醚、单丙醚、单丁醚等单烷基醚或单苯基醚等具有醚键的化合物;二噁烷这样的环式醚类;乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、 β -甲氧基异丁酸甲酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、 β -甲酰氧基异丁酸甲酯等化合物(B1)以外的酯类;苯甲醚、乙基苄基醚、甲基苄基醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苄基醚、乙苯、二乙苯、戊苯、异丙苯、甲苯、二甲苯、伞花烃、均三甲苯等芳香族系有机溶剂;二甲亚砜(DMSO)等。

[0052] 这些溶剂(B2)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0053] 其中,从不仅能够实现EBR工序而且能够同时实现RRC工序的观点考虑,在本发明的稀释剂组合物中,成分(B)中的化合物(B1)的含有比例相对于该稀释剂组合物所含的成分(B)的总量(100质量%),优选为20~100质量%,更优选为30~100质量%,进一步优选为50~100质量%,更进一步优选为60~100质量%,特别优选为70~100质量%。

[0054] 另外,在本发明的一个方式的稀释剂组合物中,作为化合物(B1)的含量,以溶剂(B)的总量(100质量%)为基准,从RRC性能的观点考虑,优选为66.67质量%以上;从EBR性能的观点考虑,更优选为80质量%以上;从再加工性能的观点考虑,进一步更优选为90质量%以上;从作为预湿液使用而得到的涂布膜的面内均匀性的观点考虑,进一步更优选为99质量%以上;从抑制作为预湿液使用而得到的涂布膜的缺陷的观点考虑,特别优选为99.9质量%以上。

[0055] 另外,本发明的一个方式中所使用的成分(B)中,作为溶剂(B2),从产酸剂的溶解性优异、EBR性能和再加工性能的观点以及作为预湿液使用而得到的涂布膜的面内均匀性优异、半导体器件的生产成品率提高的观点考虑,优选含有3-羟基异丁酸甲酯。从接触角小、RRC性能的观点考虑,优选含有3-羟基异丁酸甲酯。另外,3-羟基异丁酸甲酯的混合方法没有特别限定,可以通过在化合物(B1)中添加3-羟基异丁酸甲酯的方法、在化合物(B1)的制造工序中作为副产物产生或混入并进行混合的方法中的任意方法含有。

[0056] 作为溶剂(B2)的含量,没有特别限定,以稀释剂组合物的总量(100质量%)为基准,从通过缩短稀释剂组合物的干燥时间来提高生产率的观点考虑,优选小于100质量%,更优选为50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下、5质量%以下、1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,特别优选为0.01质量%以下。从作为预湿液使用而得到的涂布膜的面内均匀性优异、半导体器件的生产成品率提高的观点考虑,优选为0.0001质量%以上,更优选为0.001质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。

[0057] 作为溶剂(B2)的含量,以化合物(B1)的总量(100质量%)为基准,从通过缩短稀释剂组合物的干燥时间来提高生产率的观点考虑,优选为100质量%以下,更优选为50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下、5质量%以下、1质量%

以下,进一步优选为0.1质量%以下,特别优选为0.01质量%以下。从作为预湿液使用而得到的涂布膜的面内均匀性优异、半导体器件的生产成品率提高的观点考虑,优选为0.0001质量%以上,更优选为0.001质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。

[0058] 在本发明的稀释剂组合物中,成分(B)的含量可以根据用途适当设定,以该稀释剂组合物的总量(100质量%)为基准,可以为50质量%以上、54质量%以上、58质量%以上、60质量%以上、65质量%以上、69质量%以上、74质量%以上、77质量%以上、80质量%以上、82质量%以上、84质量%以上、88质量%以上、90质量%以上、94质量%以上或97质量%以上。另外,关于成分(B)的含量,上限值可以适当设定,以该稀释剂组合物的总量(100质量%)为基准,可以为99质量%以下、98质量%以下、96质量%以下、93质量%以下、91质量%以下、86质量%以下、81质量%以下、76质量%以下、71质量%以下、66质量%以下或61质量%以下。

[0059] 其中,成分(B)的含量可以从上述的上限值和下限值各自的选项中适当选择,可以以任意的组合规定。

[0060] 另外,本发明的稀释剂组合物中,根据用途,除了上述成分(B)以外,还可以含有其他成分。作为其他成分,例如可以列举选自表面活性剂和抗氧化剂中的1种以上。其中,这些其他成分各自的含量可以根据成分的种类适当选择,相对于稀释剂组合物中所含的成分(B)1质量份,优选为0.000000001~1质量份,更优选为0.000001~0.1质量份,进一步优选为0.00001~0.001质量份。

[0061] 本发明的一个方式中所使用的表面活性剂没有特别限制,可以使用该领域中公知的化合物。优选列举乙二醇甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇甲基乙基醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇甲基丙基醚、二乙二醇乙基丙基醚、二乙二醇二丙醚等。这些可以分别单独使用,或者混合使用2种以上。

[0062] 本发明的一个方式中所使用的抗氧化剂没有特别限制,可以使用该领域中公知的化合物,可以列举生育酚系抗氧化剂、酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、苯并三唑系抗氧化剂、二苯甲酮系抗氧化剂、羟胺系抗氧化剂、水杨酸酯系抗氧化剂、三嗪系抗氧化剂等。

[0063] •生育酚系抗氧化剂

生育酚系化合物通常是维生素E,也是天然来源的化学物质。因此,安全性高、环境负荷也小。另外,由于其为油溶性并且在常温下为液体,因此与稀释剂组合物等的相溶性以及耐析出性也优异。

[0064] 作为生育酚系化合物,例如可以列举生育酚及其衍生物、生育三烯酚及其衍生物。生育酚或生育三烯酚已知存在天然型化合物(d-体)、非天然型化合物(l-体)、作为它们的等量混合物的外消旋体(dl-体)等的区别。从也存在能够作为食品添加剂等使用的物质考虑,优选天然型化合物(d-体)或外消旋体(dl-体)。

[0065] 作为生育酚,具体可以列举d- α -生育酚、dl- α -生育酚、d- β -生育酚、dl- β -生育酚、d- γ -生育酚、dl- γ -生育酚、d- δ -生育酚、dl- δ -生育酚。

[0066] 作为生育三烯酚,具体可以列举d- α -生育三烯酚、dl- α -生育三烯酚、d- β -生育三烯酚、dl- β -生育三烯酚、d- γ -生育三烯酚、dl- γ -生育三烯酚、d- δ -生育

三烯酚、dl- δ -生育三烯酚。

[0067] 作为生育酚衍生物,具体可以列举上述生育酚的乙酸酯、烟酸酯、亚油酸酯、琥珀酸酯等。作为生育三烯酚衍生物,具体可以列举上述生育三烯酚的乙酸酯等。

[0068] •酚系抗氧化剂

作为酚系抗氧化剂,例如可以列举受阻酚系抗氧化剂。作为受阻酚系抗氧化剂,例如可以列举2,4-双((月桂基硫代)甲基)-邻甲酚、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)、2,4-双-(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,6-二叔丁基-4-壬基苯酚、2,2'-异亚丁基-双-(4,6-二甲基-苯酚)、4,4'-亚丁基-双-(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代-双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,5-二叔戊基-对苯二酚、2,2'-硫代二乙基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、1,1,3-三-(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)-丁烷、2,2'-亚甲基-双-(6-(1-甲基-环己基)对甲酚)、2,4-二甲基-6-(1-甲基-环己基)苯酚、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)和丁基羟基苯甲醚等。此外,也可以使用具有受阻酚结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0069] 另外,作为酚系抗氧化剂,除了上述的受阻酚系抗氧化剂以外,还可以列举二丁基羟基甲苯(BHT)和对苯二酚。

[0070] •受阻胺系抗氧化剂

作为受阻胺系抗氧化剂,可以列举双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(1,2,3,4-丁烷四羧酸酯)、聚{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、聚{(6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2,4-二基){(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六次甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}}、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物以及N,N'-4,7-四(4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺等。此外,也可以使用具有受阻胺结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0071] •磷系抗氧化剂

作为磷系抗氧化剂,可以列举亚磷酸三(异癸基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸苯基异辛酯、亚磷酸苯基异癸酯、亚磷酸苯基二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯基异辛酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸二苯基十三烷基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、4,4'-异亚丙基二苯酚烷基亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(联苯基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、3,

5-二叔丁基-4-羟基苄基亚磷酸二乙酯、双(4-叔丁基苄基)亚磷酸钠、2,2-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苄基)-亚磷酸钠、1,3-双(二苯氧基膦酰氧基)-苯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸乙基双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)酯等。此外,也可以使用具有亚磷酸酯结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0072] •硫系抗氧化剂

作为硫系抗氧化剂,可以列举2,2-硫代-二亚乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、2,4-双((辛基硫代)甲基)-邻甲酚、2,4-双((月桂基硫代)甲基)-邻甲酚、3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯、3,3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯和3,3'-硫代二丙酸二(十四烷基)酯等。此外,也可以使用具有硫醚结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0073] •苯并三唑系抗氧化剂

作为苯并三唑系抗氧化剂,可以使用具有苯并三唑结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0074] •二苯甲酮系抗氧化剂

作为二苯甲酮系抗氧化剂,可以列举2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-十八烷氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮和2-羟基-4-氯二苯甲酮等。此外,也可以使用具有二苯甲酮结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0075] •羟胺系抗氧化剂

作为羟胺系抗氧化剂,可以列举羟胺、羟胺硝酸盐、羟胺硫酸盐、羟胺磷酸盐、羟胺盐酸盐、羟胺柠檬酸盐、羟胺草酸盐等。

[0076] •水杨酸酯系抗氧化剂

作为水杨酸酯系抗氧化剂,可以列举水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯和水杨酸对叔丁基苯酯等。此外,也可以使用具有水杨酸酯结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0077] •三嗪系抗氧化剂

作为三嗪系抗氧化剂,可以列举2,4-双(烯丙基)-6-(2-羟基苄基)-1,3,5-三嗪等。此外,也可以使用具有三嗪结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0078] 这样的本发明的稀释剂组合物对于多种光致抗蚀剂膜、光致抗蚀剂下层膜(下部防反射板(BARC)或旋涂碳膜等涂布于光致抗蚀剂的下层的膜)或光致抗蚀剂上层膜(上部防反射膜(TARC))具有优异的溶解度,不仅能够提高EBR特性、再加工特性以及光致抗蚀剂膜、光致抗蚀剂下层膜或光致抗蚀剂上层膜的涂布性能,RRC特性也优异。特别是在面向g射线、i射线、KrF、ArF、EUV或EB的光致抗蚀剂的情况下,由于构成的光致抗蚀剂的基本结构不同,因此为了提高它们全部的溶解性和涂布性,需要调节有机溶剂的组成含量,但本发明的稀释剂组合物满足该条件。

[0079] <半导体器件的制造方法>

本发明的一个实施方式是使用了本发明的稀释剂组合物的半导体器件的制造方法。

[0080] 更详细而言,本发明的半导体器件的制造方法的一个实施方式包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料、光致抗蚀剂上层膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之前,在上述基板上涂布上述本发明的稀释剂组合物的工序。

[0081] 另外,本发明的半导体器件的制造方法的另一个实施方式包括在基板上涂布光致抗蚀剂膜材料或光致抗蚀剂下层膜材料之后且在曝光工序之前,在上述基板上涂布上述本发明的稀释剂组合物的工序。

[0082] 进一步而言,本发明的半导体器件的制造方法的又一个实施方式包括在基板上形成光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序;和使用上述本发明的稀释剂组合物除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序。

[0083] 在该实施方式中,优选使上述稀释剂组合物与形成有上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的上述基板的边缘和/或背面接触,除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的方式。

[0084] 另外,在该实施方式中,也优选一边使形成有上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的上述基板旋转,一边向上述基板的边缘和/或背面喷射上述稀释剂组合物,除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的方式。

[0085] 另外,也优选进一步包括在除去上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序之后,使残留在上述基板上的上述稀释剂组合物干燥的工序的方式。

[0086] 另外,也优选还包括对上述光致抗蚀剂膜进行软烘的工序、使用掩模将上述软烘后的光致抗蚀剂膜局部地曝光的工序和利用显影液使上述曝光后的光致抗蚀剂膜显影而形成光致抗蚀剂图案的工序的方式。

[0087] 进而,在上述基板的边缘和/或背面形成有光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的情况下,也优选还包括在上述基板上形成上述光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜后,除去上述基板的边缘和/或背面的光致抗蚀剂膜或光致抗蚀剂下层膜的工序的方式。

[0088] 在利用上述稀释剂组合物对基板进行处理后,涂布光致抗蚀剂或光致抗蚀剂下层膜,从而能够利用少量的光致抗蚀剂或光致抗蚀剂下层膜涂布基板,提高工序成本和生产率。

[0089] 本发明的半导体器件的制造方法可以包括在利用上述稀释剂组合物对上述基板进行处理之后,涂布光致抗蚀剂或光致抗蚀剂下层膜,在曝光工序之前,进一步利用上述稀释剂组合物对上述基板进行处理的工序。

[0090] 在上述工序中,通过进一步利用稀释剂组合物对基板进行处理,能够在曝光工序之前迅速且有效地除去涂布在基板的周缘部或后面部的不必要的光致抗蚀剂或光致抗蚀剂下层膜。

[0091] 实施例

以下利用实施例对本发明进行说明,但本发明并不受这些实施例任何限制。其中,实施例中的测定值使用以下方法或装置进行测定。

[0092] (1) 树脂的结构单元的含有比例

使用 ^{13}C -NMR(型号“JNM-ECA500”、日本电子株式会社制造、125MHz),使用氘代氯仿作为溶剂,以 ^{13}C 的定量模式进行1024次累计,测定树脂的结构单元的含有比例。

[0093] (2) 树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)

利用凝胶渗透色谱 (GPC), 在下述条件下以聚苯乙烯为标准物质测定树脂的 M_w 和 M_n 。

- [0094] • 装置名: 日立制造的LaChrom系列
• 检测器: RI检测器L-2490
• 柱: 东曹株式会社制造的TSKgelGMHHR-M 2根+保护柱HHR-H
• 溶剂: THF (含有稳定剂)
• 流速: 1mL/min
• 柱温: 40°C

然后, 算出所得到的树脂的 M_w 与 M_n 之比(M_w/M_n)作为该树脂的分子量分布的值。

- [0095] 以下的实施例和比较例中所使用的溶剂如下。

- [0096] <成分 (B1) >

• ABM: 2-乙酰氧基异丁酸甲酯, 上述通式 (b-1) 中, R^0 为乙酰基且 R^1 为甲基的化合物。

- [0097] • iPAIB: 2-乙酰氧基异丁酸异丙酯, 上述通式 (b-1) 中, R^0 为乙酰基且 R^1 为异丙基的化合物。

- [0098] <成分 (B2) >

- PGMEA: 丙二醇单甲醚乙酸酯
• HBM: 2-羟基异丁酸甲酯

以下的实施例和比较例中所使用的树脂如下。

- [0099] (i) 甲酚酚醛清漆树脂EP4080G (旭有机材株式会社制造)

(ii) 具有羟基苯乙烯/丙烯酸叔丁酯/苯乙烯=3/1/1 (摩尔比) 的结构单元的共聚物 (丸善石油化学株式会社制造、 $M_w=12,000$)

(iii) 具有MADM (甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯)/GBLM (α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯)=25/75 (摩尔比) 的结构单元的共聚物 ($M_n=3770$)

(iv) XBisN-1:13-(联苯基-4-基)-13H-二苯并咕吨-3,10-二醇 (参考“W02013/024778号”合成)

以下的实施例和比较例中所使用的产酸剂如下。

- [0100] • 产酸剂 (i): WPAG336 (富士胶片和光纯药株式会社制造)
• 产酸剂 (ii): WPAG145 (富士胶片和光纯药株式会社制造)
• 产酸剂 (iii): 三苯基铈九氟丁烷丁磺酸盐 (Sigma-Aldrich公司制造)
• 产酸剂 (iv): TPS-C1 (Heraeus公司制造)
• 产酸剂 (v): TPS-N3 (Heraeus公司制造)
• 产酸剂 (vi): DTBPIO-C1 (Heraeus公司制造)
• 产酸剂 (vii): MDT (Heraeus公司制造)

[溶解性评价]

实施例1a~4a、1b~7b、比较例1a~4a、1b~7b

实施例中溶剂使用2-乙酰氧基异丁酸甲酯 (ABM), 比较例中溶剂使用丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA), 进行对于表1~表2所示的树脂 (i)~(iv) 和产酸剂 (i)~(vii) 的溶解性评价。

[0101] 向溶剂中投入树脂使树脂浓度达到(i) 30wt%、(ii) 35wt%、(iii) 15wt%、(iv) 25wt%，通过目测，按照以下基准评价室温下搅拌24小时后的状态。

[0102] 评价A:溶解(目测确认澄清的溶液)；

评价C:不溶(目测确认浑浊的溶液)。

[0103] 关于产酸剂(i) ~ (vii)，向溶剂中投入产酸剂使产酸剂浓度达到10wt%，通过目测，按照以下基准评价室温下搅拌1小时后的状态。

[0104] 评价A:溶解(目测确认澄清的溶液)；

评价C:不溶(目测确认浑浊的溶液)。

[0105] 将结果示于表1~表2。

[0106] [表1]

	树脂	树脂	树脂	树脂
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
实施例	1a	2a	3a	4a
ABM	A	A	A	A
比较例	1a	2a	3a	4a
PGMEA	A	A	A	C

[0107] [表2]

	产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)
实施例	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
ABM	A	A	A	A	A	A	A
比较例	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
PGMEA	C	C	A	A	A	A	A

[0108] 使用本发明的稀释剂组合物时，能够确认对于树脂(i) ~ (iv)和产酸剂(i) ~ (vii)的溶解性均优异，特别是作为面向EBR用途和再加工用途的稀释剂组合物是有用的。另一方面，使用比较例的稀释剂组合物时，能够确认对于树脂(i) ~ (iv)和产酸剂(i) ~ (vii)的溶解性部分不溶，作为稀释剂组合物是没有用的。

[0109] 这样，在使用满足本实施方式的条件的稀释剂组合物的情况下，与不满足该条件的比较例的稀释剂组合物相比，能够赋予良好的溶解性。只要满足上述的本实施方式的条件，实施例所记载的稀释剂组合物以外的情况也表现同样的效果。

[0110] [溶解性评价]

使用表3和表4所示的溶剂，分别制备实施例A1—1~2—3和比较例A1—1~2—1的

稀释剂组合物。使用这些稀释剂组合物,评价对于表3和表4所示的树脂(i)~(iv)和产酸剂(i)~(ii)的溶解性。

[0111] <溶剂>

ABM:2-乙酰氧基异丁酸甲酯(参考“W02020/004466号”合成)

iPAIB:2-乙酰氧基异丁酸异丙酯(参考“W02020/004466号”合成)

HBM:2-羟基异丁酸甲酯(三菱瓦斯化学株式会社制造)

PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯(东京化成工业株式会社制造)

<树脂>

(i) 甲酚酚醛清漆树脂EP4080G(旭有机材株式会社制造)

(ii) 具有羟基苯乙烯/丙烯酸叔丁酯/苯乙烯=3/1/1(摩尔比)的结构单元的共聚物(丸善石油化学株式会社制造、 $M_w=12,000$)

(iii) 具有MADM(甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯)/GBLM(α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯)=25/75(摩尔比)的结构单元的共聚物($M_n=3770$)

(iv) XBisN-1:13-(联苯基-4-基)-13H-二苯并咕吨-3,10-二醇(参考“W02013/024778号”合成)

<产酸剂>

(i):WPAG336(富士胶片和光纯药株式会社制造)

(ii):WPAG145(富士胶片和光纯药株式会社制造)

向表3、4所示的稀释剂组合物中投入树脂使树脂浓度达到(i)30wt%、(ii)35wt%、(iii)15wt%、(iv)25wt%,投入产酸剂使表3、4所示的产酸剂浓度达到1wt%。通过目测,按照以下的基准评价室温下搅拌24小时后的状态。

[0112] 评价S:溶解(目测确认澄清的溶液);

评价A:基本溶解(目测确认基本澄清的溶液);

评价C:不溶(目测确认浑浊的溶液)。

[0113] 将结果示于表3和表4。

[0114] [表3]

	溶剂	树脂	树脂	树脂	树脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂
		(i)	(i)	(i)	(i)
实施例 A1-1	ABM	S	S	A	S
实施例 A1-2	iPAIB/HBM (9:1 重量比)	S	S	S	S
实施例 A1-3	iPAIB/HBM (5:5 重量比)	S	S	S	S
比较例 A1-1	PGMEA	C	C	C	C

[0115] [表4]

	溶剂	树脂	树脂	树脂	树脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		产酸剂	产酸剂	产酸剂	产酸剂
		(ii)	(ii)	(ii)	(ii)
实施例 A2-1	ABM	S	S	A	S
实施例 A2-2	iPAIB/HBM (9:1 重量比)	S	S	S	S
实施例 A2-3	iPAIB/HBM (5:5 重量比)	S	S	S	S
比较例 A2-1	PGMEA	C	C	C	C

[0116] 根据表3可知,实施例A1—1~A1—3中制得的稀释剂组合物与比较例A1—1的稀释剂组合物相比,对于树脂和产酸剂的溶解性优异。

[0117] 根据表4可知,实施例A2—1~A2—3中制得的稀释剂组合物与比较例A2—1的稀释剂组合物相比,对于树脂和产酸剂的溶解性优异。

[0118] 本发明的稀释剂组合物对于多种光致抗蚀剂膜、光致抗蚀剂的下层膜(下部防反射板(BARC)或旋涂碳膜等涂布于光致抗蚀剂下层的膜)或光致抗蚀剂上层膜(上部防反射膜(TARC))具有优异的溶解度,不仅能够提高EBR特性、再加工特性以及光致抗蚀剂膜、光致

抗蚀剂下层膜或光致抗蚀剂上层膜的涂布性能,RRC特性也优异。特别是在面向g射线、i射线、KrF、ArF、EUV或EB的光致抗蚀剂的情况下,由于构成的光致抗蚀剂的基本结构不同,为了提高它们全部的溶解性和涂布性,需要调节有机溶剂的组成含量,但本发明的稀释剂组合物满足该条件。只要满足上述的本实施方式的条件,实施例所记载的稀释剂组合物以外的情况也表现同样的效果。