



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I627508 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102109627

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/23 日本

2012-067599

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)  
日本(72)發明人：遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP)；坂本力丸 SAKAMOTO, RIKIMARU (JP)；藤  
谷德昌 FUJITANI, NORIAKI (JP)；大西竜慈 OHNISHI, RYUJI (JP)；何邦慶 HO,  
BANGCHING (TW)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201303510A1

JP 2010181453A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

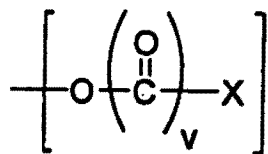
E U V 微影用阻劑下層膜形成組成物

RESIST UNDERLAYER FILM FORMING COMPOSITION FOR EUV LITHOGRAPHY

(57)摘要

提供能夠改善阻劑感度及阻劑圖型粗糙度之 EUV 用阻劑下層膜形成組成物。包含於末端具有  
以下述式(1)所表示之聚合物及有機溶劑之微影用阻劑下層膜形成組成物。

【化 1】



(1)

(式中，X 表示經選自鹵素原子、羥基及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至  
少一種所取代之苯基、萘基或蒽基，v 表示 0 或 1。)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

EUV 微影用阻劑下層膜形成組成物

Resist underlayer film forming composition for EUV lithography

## 【技術領域】

[0001] 本發明為，於製造半導體裝置過程的微影步驟中，為了取得所期望之形狀的阻劑圖型，用於形成基板及其上方所形成之阻劑膜之間的阻劑下層膜之組成物。特別是，形成適合使用於藉波長 13nm~14nm 的超紫外線（以下、簡稱為 EUV。）來曝光之微影步驟的阻劑下層膜之組成物。

## 【先前技術】

[0002] 目前，EUV 微影被要求要提昇 EUV 曝光裝置之 EUV 曝光光源的輸出。曝光光源的輸出低時，由於形成目的之阻劑圖型的曝光時間增加，各單元時間的晶片處理時間也會增加，因此會產生製造步驟的生產效率低下之擔憂。故，對阻劑來說、以較低能量的曝光量來準度好地形成目的阻劑圖型是被要求的。

[0003] 為了以低曝光量來形成目的之阻劑圖型，必須要以藉由 EUV 光照射至阻劑所產生之光化學反應更低之能量來產生。如此，為了要以低曝光量產生阻劑的光化

學反應，必須對 EUV 光有很高的應答性。因此，EUV 微影之阻劑材料被強烈要求需將阻劑之光應答性（感度）提高。

[0004] 加上，EUV 微影時，所形成之圖型線幅為 32nm 以下，為了精準度好地轉印至基底基板阻劑圖型，必須更嚴格要求表示形成阻劑圖型之閃爍指標的 Line Width Roughness (LWR) 及表示該阻劑圖型側壁之閃爍指標的 Line Edge Roughness (LER)。所形成之阻劑圖型形狀係，裙形狀或鄰接圖型為沒有分且連在一起之形狀時，或被形成之阻劑圖型為對特定方向產生閃爍時，由圖型上方觀察到時之 LWR 及 LER 的值會變大，且會對所形成之阻劑圖型的寸法控制造成不良影響。因此，使用於 EUV 微影之阻劑材料被強烈要求需將如此阻劑圖型的閃爍（粗糙度）降低。

[0005] 至今，作為適合形成 EUV 微影之阻劑下層膜的材料，已有使用抽氣發生被降低之阻劑下層膜形成組成物（專利文獻 1）。又，雖然並非用於 EUV 曝光用之特定材料，但有揭示含有二縮水甘油酯化合物與酸二酐的反應生成物之阻劑下層膜形成組成物（專利文獻 2）。然而，此等阻劑下層膜形成組成物並沒有揭示，將聚合物的末端封蓋所得之阻劑下層膜形成組成物，也無記載關於改善阻劑的感度或粗糙度之效果。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1]國際公開第 2010/061774 號

[專利文獻 2]國際公開第 2009/104685 號

## 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

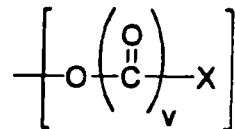
[0007] 作為改善 EUV 微影中阻劑感度及粗糙度的手段，正嘗試著將阻劑材料中所含之樹脂化學結構或添加成分進行最適當化、將阻劑形成過程中之曝光條件及顯影條件進行最適當化等。另外，也列舉控制阻劑與阻劑下層膜界面的化學狀態的手法也被列舉。亦即，正型阻劑中，當阻劑與阻劑下層膜界面的化學狀態變為鹼狀態時，所得之阻劑圖型形狀容易變為裙形狀，且阻劑圖型的粗糙度也容易變大。因此，為了將裙形狀修正，並形成目的寸法的阻劑圖型，由於必須要照射更高曝光量，阻劑感度將會惡化。另一方面，阻劑與阻劑下層膜界面的化學狀態若變為酸性狀態時，阻劑圖型形狀會抑制裙形狀之發生，由於能夠以更低的曝光量形成目的寸法的阻劑圖型，故阻劑感度會提昇。

[0008] 因此本發明目的為提供，為了效果好地改善阻劑感度及粗糙度，藉由 EUV 微影步驟使阻劑下層膜表面狀態變質為酸性狀態之阻劑下層膜形成組成物。

[ 解決課題之手段 ]

[0009] 本發明的第一形態為，含有於末端具有下述化學式 (1) 所示結構的聚合物及有機溶劑之微影用阻劑下層膜形成組成物。

[化1]

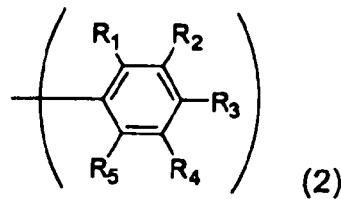


(1)

( 式中，X 表示經選自由鹵素原子、羥基及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至少一種所取代之苯基、萘基或蔥基、v 為表示 0 或 1。 )

[0010] 前述式 (1) 中的 X 表示例如以下述式 (2) 所示的基。

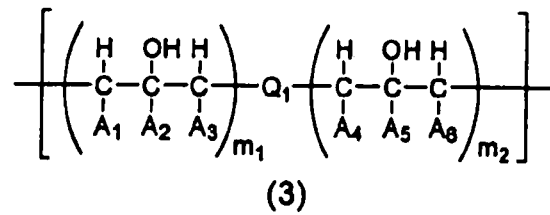
[化2]



( 式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及 R<sub>5</sub> 為分別獨立地表示、氫原子、鹵素原子、羥基或碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基。 )

[0011] 前述聚合物為，於末端有以前述式 (1) 所表示的結構以外，能夠於主鏈上具有下述式 (3) 所表示之至少 1 種 ( 例如、1 種或 2 種 ) 的結構單元。

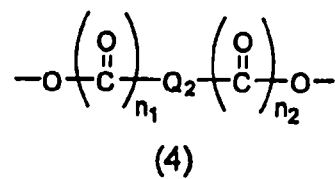
[化3]



(式中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  及  $A_6$  分別獨立地表示、氫原子、甲基或乙基， $Q_1$  表示二價有機基， $m_1$  及  $m_2$  表示 0 或 1。)

[0012] 前述式 (3) 中， $Q_1$  為例如下述式 (4) 所表示的二價有機基所表示。

[化4]

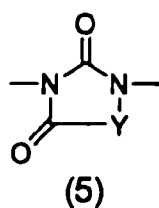


(式中， $Q_2$  為表示至少一種含有碳原子數 1~10 之伸烷基、碳原子數 2~6 之伸烯基、碳原子數 3~10 之脂環式烴環或碳原子數 6~14 之芳香族烴環之二價有機基，前述二價有機基可經選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、羥基、碳原子數 1~6 之烷氧基、碳原子數 2~6 之烷氧基羰基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所構成之群中所選出的至少 1 種所取代，前述二價有機基為含有 2 種伸烷基、伸烯基、脂環式烴環或芳香族烴環時，該 2 種之伸烷基、2 種之伸烯基、2 種之脂環式烴環或 2 種之芳香族烴環為介由磺醯基、二硫醚基、硫醚基、羰基， $-\text{C}(=\text{O})$

O-基、-O-基、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基及-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基所成之群選出的連結基來形成鍵結也可，n<sub>1</sub>及n<sub>2</sub>分別獨立地表示0或1。)

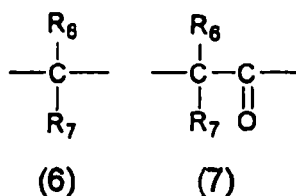
[0013] 前述式(3)中，Q<sub>1</sub>亦表示以下述式(5)所示的二價有機基。

[化5]



(式中，Y為下述式(6)或(7)所表示的二價基。)

[化6]

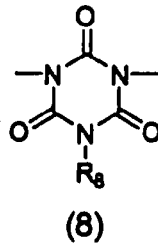


(式中，R<sub>6</sub>及R<sub>7</sub>分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基，前述苯基可經選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基及碳原子數1~6之烷硫基所成之群選出的至少1種所取代，或R<sub>6</sub>與R<sub>7</sub>可相互鍵結，而與該R<sub>6</sub>及R<sub>7</sub>所鍵結之碳原子一起形成碳原子數3~6的環。)

[0014] 前述式(3)中，Q<sub>1</sub>為表示下述式(8)所表

示之二價有機基。

[化7]



(式中， $R_8$  為表示碳原子數 1~6 之烷基、碳原子數 3~6 之烯基、苄基或苯基，前述苯基可經選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所成之群中至少 1 種所取代。)

[0015] 作為上述烷基，可舉例如，甲基、乙基、丙基。作為上述鹵素原子，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，作為上述烷氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、*sec*-丁氧基、*tert*-丁氧基。此等鹵素原子中，氟原子及碘原子以及此等之烷氧基中的甲氧基，由於其 EUV 吸收能優良，作為取代基較佳。作為上述伸烷基，可舉例如、甲烯基、乙烯基、丙烯基、丁烯基。作為上述伸烯基，可舉例如 -CH = CH-基。作為上述烯基，可舉例如烯丙基。作為上述脂環式烴環，可舉例如、環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環。作為上述芳香族烴環，可舉例如、苯環、萘環、蔥環。上述二價有機基為含有兩個伸烷基、伸烯基、脂環式烴環或芳香族烴環時，該 2 種之伸烷基、2 種之伸

烯基、2種之脂環式烴環或2種之芳香族烴環為介由磺醯基、二硫醚基、硫醚基、羰基， $-C(=O)O$ -基、 $-O$ -基、 $-C(CH_3)_2$ -基、 $-C(CF_3)_2$ -基等連結基來鍵結也可。

[0016] 本發明第一形態的阻劑下層膜形成組成物為，更含有交聯劑及交聯觸媒也可。

[0017] 本發明第二形態為，於具有加工對象膜之基板上，將本發明第一形態的阻劑下層膜形成組成物塗佈後再烘烤，並形成阻劑下層膜，於前述阻劑下層膜上覆蓋阻劑，於被前述阻劑所覆蓋的基板上，照射超紫外線，之後進行顯影，再形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，再以乾蝕刻將圖型轉印至前述基板上，而製作出半導體元件之方法。

[發明的效果]

[0018] 本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物為，含有藉由在末端有以前述式(1)所表示之結構，而被封蓋之聚合物。藉由於 EUV 微影過程中適當使用如此之阻劑下層膜形成組成物，能有效地降低阻劑的感度或粗糙度。

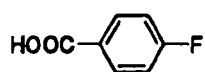
[實施發明之的最佳形態]

[0019] 本發明的微影用阻劑下層膜形成組成物為含有於末端具有以前述式(1)所表示之結構之聚合物。該

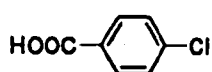
聚合物之重量平均分子量為，可舉例如 2000~50000。

[0020] 作為形成前述聚合物末端之單體，可舉例如以下述式 (9-a) 至式 (9-x) 所表示之化合物。

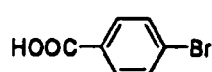
[化8]



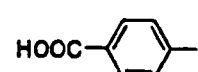
(9-a)



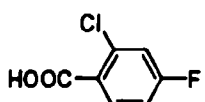
(9-b)



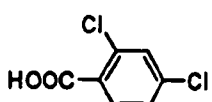
(9-c)



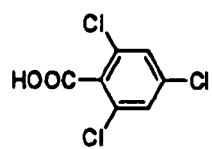
(9-d)



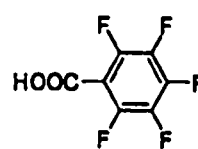
(9-e)



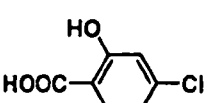
(9-f)



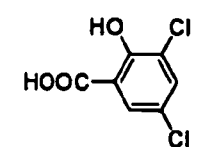
(9-g)



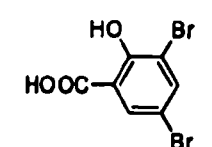
(9-h)



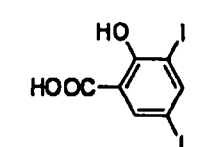
(9-i)



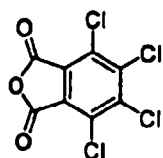
(9-j)



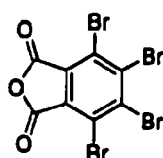
(9-k)



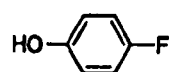
(9-l)



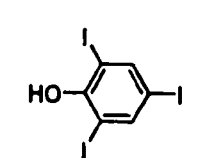
(9-m)



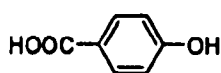
(9-n)



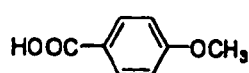
(9-o)



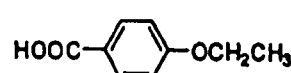
(9-p)



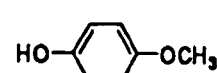
(9-q)



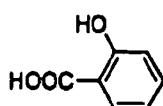
(9-r)



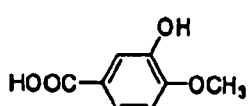
(9-s)



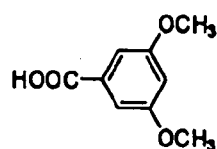
(9-t)



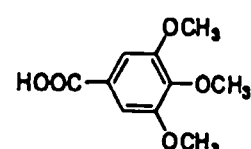
(9-u)



(9-v)



(9-w)

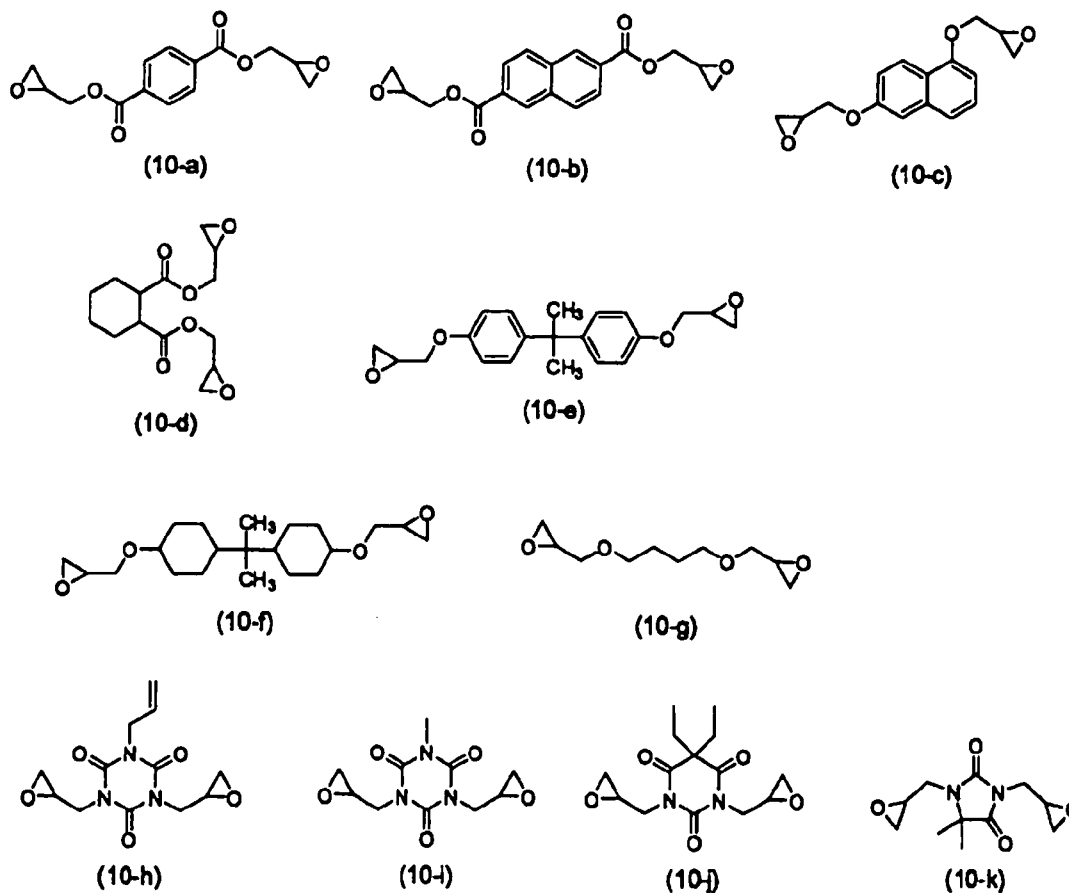


(9-x)

[0021] 前述聚合物為，例如，將於末端具有環氧基之聚合物以及於該環氧基產生反應之單體進行反應後所得。作為如此之單體可表示，上述式(9-a)~式(9-x)所表示之化合物，亦即，4-氟安息香酸、4-氯安息香酸、4-溴安息香酸、碘代苯甲酸、1-氯-4-氟安息香酸、2,4-二氯安息香酸、2,4,6-三氯安息香酸、2,3,4,5,6-五氟安息香酸、4-氯水楊酸、3,5-二氯水楊酸、3,5-二溴水楊酸、3,5-二碘水楊酸、四氯安息香酸酐、四溴安息香酸酐、4-氟酚、2,4,6-四碘酚、4-羥基安息香酸、4-甲氧基安息香酸、4-乙氧基安息香酸、4-甲氧基酚、水楊酸、3-羥基-4-甲氧基安息香酸、3,5-二甲氧基安息香酸、3,4,5-三甲氧基安息香酸，並非限定於此等例。此等化合物中較佳為4-氟安息香酸、3,5-二碘水楊酸、4-甲氧基安息香酸。

[0022] 以前述式(3)所表示、作為形成  $m_1$  及  $m_2$  為表示 1 之結構單元之單體為，例如、下述式(10-a)至式(10-k)所表示之具有兩個環氧基之化合物，

[化9]

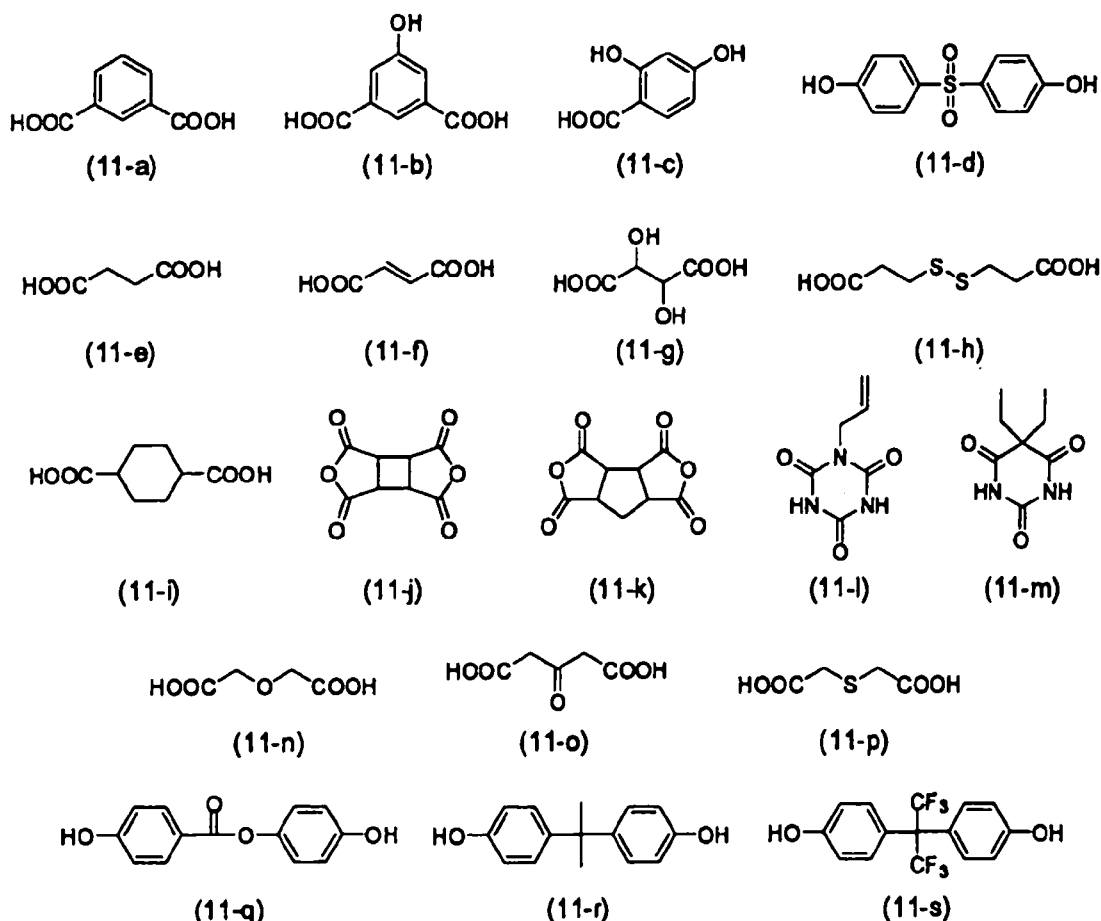


亦即，可舉例有 1,4-苯二甲酸二縮水甘油、2,6-萘二羧酸二縮水甘油、1,6-雙羥基萘二縮水甘油、1,2-環己烷二羧酸二縮水甘油、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷二縮水甘油、2,2-雙(4-羥基環己烷)丙烷二縮水甘油、1,4-丁烷二醇二縮水甘油、單丙烯基異三聚氰酸二縮水甘油、單甲基異三聚氰酸二縮水甘油、5,5-二乙基巴比妥酸二縮水甘油、5,5-二甲基乙內醯脲二縮水甘油、但並非限定於此等。

[0023] 作為形成以前述式(3)所表示、 $m_1$  及  $m_2$  為 0 所表的結構單元之單體，例如，含有兩個以下述式(11-

a) 至式 (11-s) 所表示的羧基、羥基苯基或醯亞胺基之化合物、及酸二酐，

[化10]

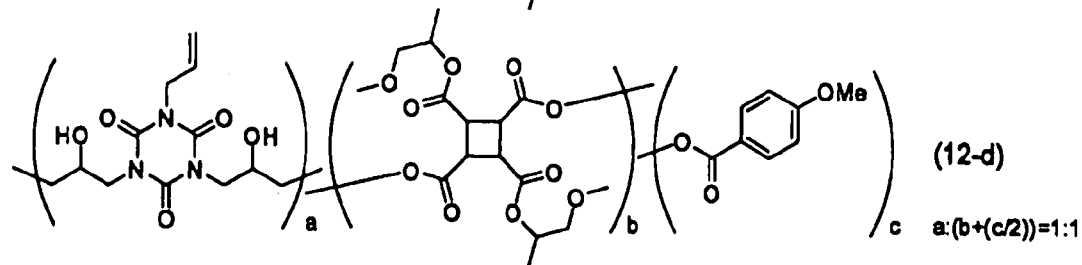
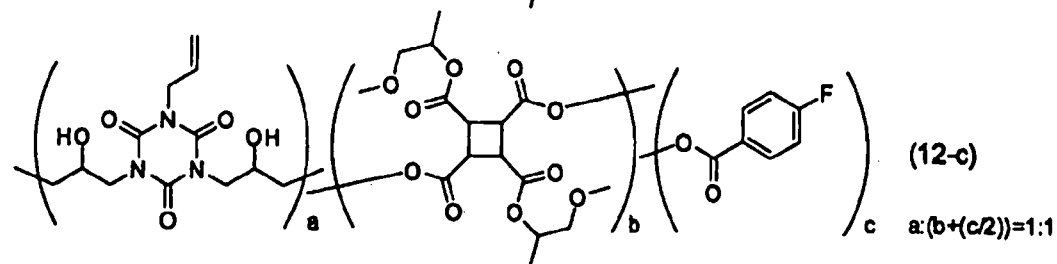
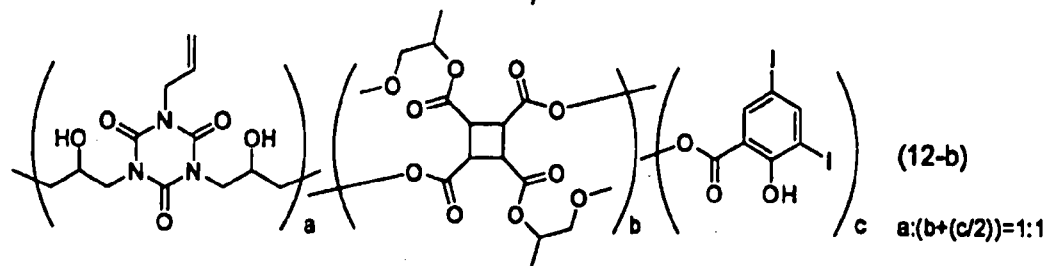
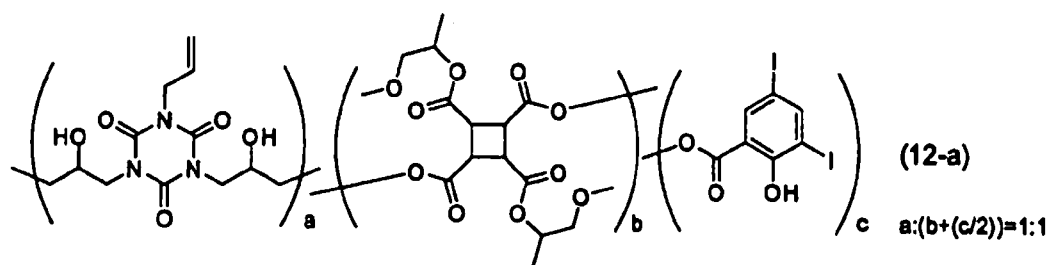


亦即，可舉例有異苯二甲酸、5-羥基異苯二甲酸、2,4-雙羥基安息香酸、2,2-雙(4-羥基苯基)砒丁二酸、丁二酸、丁烯二酸、酒石酸、3,3'-雙硫基雙丙酸、1,4-環己烷二羧酸、環丁烷酸二酐、環戊烷酸二酐、單丙烯基異三聚氰酸、5,5-二乙基巴比妥酸、雙乙醇酸、丙酮二羧酸、2,2'-硫基雙乙醇酸、4-羥基安息香酸-4-羥基苯基、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷，但不只限定於此等之例。

[0024] 以前述式 (3) 所表示的結構單元之重複數為，例如 10 以上 10000 以下之範圍。

[0025] 至少含有一種以前述式 (3) 所表所示的結構單元，且，作為於末端具有以前述式 (1) 所表示的結構之聚合物，可以下述式 (12-a) 至式 (12-d) 所示，但並不限定於此等之例。

[化11]



[0026] 以上述式 (12-a) 所表示的結構單元及於末端具有之聚合物為，使用以式 (9-1) 所表示的化合物與、

以式 (10-h) 所表示的化合物與、以式 (11-j) 所表示的化合物之原料，使之聚合而得。以式 (12-d) 所表示的結構單元及具有末端之聚合物為，使用以式 (9-r) 所表示的化合物與、以式 (10-h) 所表示的化合物與、以式 (11-j) 所表示的化合物之原料，使之聚合而得。

[0027] 以式 (12-a)、式 (12-b)、式 (12-c) 及式 (12-d) 之 a 所表示的單元結構與以 b 所表示的單元結構與以 c 所表示的單元結構之莫耳比為滿足  $a : (b + (c/2)) = 1 : 1$  之關係。

[0028] 關於式 (12-a)、式 (12-b)、式 (12-c) 及式 (12-d) 之前述莫耳比  $a : (b + (c/2)) = 1 : 1$  中，b 與 c 之莫耳比表示如  $b : (c/2) = (1-x) : x$ 。但是，莫耳比 x 為 0.01~0.8，更佳為 0.1~0.3。

[0029] 作為本發明之阻劑下層膜形成組成物中所含的有機溶劑，可舉例如，由丙二醇單甲基醚 (PGME)、丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、甲基乙基酮、乳酸乙基、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基吡咯啉酮、及此等之有機溶劑中所選之 2 種以上的混合物。且，對於本發明之阻劑下層膜形成組成物之有機溶劑的比例為，例如 50 質量%以上 99.9 質量%以下。

[0030] 本發明之阻劑下層膜形成組成物中所含之聚合物為，相對於該阻劑下層膜形成組成物為例如 0.1 質量%~50 質量%。

[0031] 本發明之阻劑下層膜形成組成物為，可含有聚合物及有機溶劑之外，亦可含有促進交聯劑、及交聯反應之化合物的交聯觸媒。將從本發明之阻劑下層膜形成組成物中除去有機溶劑之成分定義為固體成分時，其固體成分含有聚合物及、應必要所添加之交聯劑、交聯觸媒等添加物。其添加劑的比例為，相對於本發明之阻劑下層膜形成組成物的固體成分，可舉例如 0.1 質量%至 50 質量%，更佳為 1 質量%至 30 質量%。

[0032] 作為本發明之阻劑下層膜形成組成物之任意成分所含有的交聯劑，可舉例如六甲氧基甲基三聚氫胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-四（甲氧基甲基）乙炔脲（POWDERLINK〔註冊商標〕1174）、1,3,4,6-四（丁氧基甲基）乙炔脲、1,3,4,6-四（羥基甲基）乙炔脲、1,3-雙（羥基甲基）尿素、1,1,3,3-四（丁氧基甲基）尿素及 1,1,3,3-四（甲氧基甲基）尿素。使用上述交聯劑時，該交聯劑的含有比例為，相對於前述聚合物，可舉例如 1 質量%~50 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%。

[0033] 作為本發明之阻劑下層膜形成組成物之任意成分所含有的交聯觸媒，可舉例如，p-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、吡啶陽離子-p-甲苯磺酸酯、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺酸基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸等的磺氧化合物及羧氧化合物。使用上述交聯觸媒時，該交聯觸媒的含有比例為，相對於前述交聯劑，例如 0.1 質量%至

50 質量%，更佳為 1 質量%至 30 質量%。

[0034] 於製作本發明第二態樣之半導體元件之方法所用的基板雖然以矽晶圓為代表，但亦可使用 SOI (Silicon on Insulator) 基板、或砷化鎵 (GaAs)、磷化銦 (InP)、磷化鎵 (GaP) 等的化合物半導體晶片。於前述基板上，作為加工對象膜，可舉例如形成氧化矽膜、含有氮之氧化矽膜 (SiON 膜)、含有碳之氧化矽膜 (SiOC 膜)、含有氟之氧化矽膜 (SiOF 膜) 等之絕緣膜。此時，阻劑下層膜會在加工對象膜上被形成。

[0035] 於製作本發明之半導體元件的方法中，為了在阻劑下層膜上覆蓋阻劑所使用之阻劑溶液為正型、負型皆可，亦可使用對 EUV 感光之化學增幅型阻劑。作為於前述 EUV 照射後進行顯影所使用之顯影液，可使用例如四甲基氫氧化銨 (TMAH) 水溶液之鹼性顯影液。

[0036] 以下，關於本發明之合成例及實施例進行具體的說明。但是，本發明並不限定於以下之合成例及實施例之記載。

[0037] 本說明書之下述合成例 1 至合成例 5 所示的聚合物之重量平均分子量以凝膠滲透色譜法 (以下，簡稱為 GPC。) 測定之結果。於測定中是使用 tosoh (股) 製 GPC 裝置，測定條件等為如以下說示。

GPC 管柱：Shodex [註冊商標] · Asahipak [註冊商標] (昭和電工 (股))

管柱溫度：40℃

溶劑：N,N-二甲基甲醯胺（DMF）

流量：0.6ml／分

標準試料：聚苯乙烯（tosoh（股））

## 【實施方式】

〔實施例〕

[0038]

<合成例 1>

將單甲基二縮水甘油異三聚氰酸（製品名：Me-DGIC、四國化成工業（股））12.32g、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 7.86g、3,5-雙碘基水楊酸 5.51g、苄基三乙基氯化銨 0.54g 及丙二醇單甲基醚 104.89g 混合，一邊攪拌一邊進行 4 小時加熱回流。在所得之聚合物溶液中，加入陽離子交換樹脂（製品名：Dowex〔註冊商標〕550A、Muromachi Technos（股））26g 及陰離子交換樹脂（製品名：安百來〔註冊商標〕15JWET、Organo（股））26g，於室溫下進行 4 小時的離子交換處理。GPC 分析的結果，所得之聚合物溶液以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 3100。

[0039]

<合成例 2>

將單丙烯基二縮水甘油異三聚氰酸（製品名：MA-DGIC、四國化成工業（股））4.50g、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 2.71g、3,5-雙碘基水楊酸 1.90g、苄基三乙基氯化

鉍 0.19g 及丙二醇單甲基醚 37.18g 混合，一邊攪拌一邊進行 4 小時的加熱回流。於所得之聚合物溶液中，加入陽離子交換樹脂（製品名：Dowex〔註冊商標〕550A、Muromachi Technos（股））9g 及陰離子交換樹脂（製品名：安百來〔註冊商標〕15JWET、Organo（股））9g，於室溫下進行 4 小時的離子交換處理。GPC 分析的結果，所得之聚合物溶液以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 3100。

[0040]

< 合成例 3 >

將單甲基二縮水甘油異三聚氰酸（製品名：Me-DGIC、四國化成工業（股））4.93g、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 3.33g、4-氟安息香酸 0.53g、苄基三乙基氯化鉍 0.21g 及丙二醇單甲基醚 35.99g 混合，一邊攪拌一邊進行 4 小時的加熱回流。於所得之聚合物溶液中，加入陽離子交換樹脂（製品名：Dowex〔註冊商標〕550A、Muromachi Technos（股））26g 及陰離子交換樹脂（製品名：安百來〔註冊商標〕10JWET、Organo（股））10g，於室溫下進行 4 小時的離子交換處理。GPC 分析的結果，所得之聚合物溶液以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 4500。

[0041]

< 合成例 4 >

將單丙烯基二縮水甘油異三聚氰酸（製品名：MA-

DGIC、四國化成工業（股））5.50g、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 3.31g、4-甲氧基安息香酸 0.91g、苄基三乙基氯化銨 0.23g 及丙二醇單甲基醚 39.77g 混合，一邊攪拌一邊進行 4 小時的加熱回流。於所得之聚合物溶液中，加入陽離子交換樹脂（製品名：Dowex〔註冊商標〕550A、Muromachi Technos（股））10g 及陰離子交換樹脂（製品名：安百來〔註冊商標〕15JWET、Organo（股））10g，於室溫下進行 4 小時的離子交換處理。GPC 分析的結果，所得之聚合物溶液以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 5700。

[0042]

< 合成例 5 >

將單丙烯基二縮水甘油異三聚氰酸（製品名：MADGIC、四國化成工業（股））13.00g、5,5-二乙基巴比妥酸 8.65g、苄基三乙基氯化銨 0.53g 及丙二醇單甲基醚 88.72g 混合，一邊攪拌一邊進行 4 小時的加熱回流。於所得之聚合物溶液中，加入陽離子交換樹脂（製品名：Dowex〔註冊商標〕550A、Muromachi Technos（股））22g 及陰離子交換樹脂（製品名：安百來〔註冊商標〕15JWET、Organo（股））22g，於室溫下進行 4 小時的離子交換處理。GPC 分析的結果，所得之聚合物溶液以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 8000。

[0043]

< 實施例 1 >

藉由將以上述合成例 1 所得之聚合物溶液 2.50g、四甲氧基甲基乙炔脲（製品名：POWDERLINK〔註冊商標〕1174、日本 Nihon Cytec Industries Inc.（股）製）0.13g、對甲苯磺酸含水物 0.01g、丙二醇單甲基醚 19.33g 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 45.11g 混合，以調製阻劑下層膜形成組成物。

[0044]

< 實施例 2 >

藉由將以上述合成例 2 所得之聚合物溶液 2.50g、四甲氧基甲基乙炔脲（製品名：POWDERLINK〔註冊商標〕1174、日本 Nihon Cytec Industries Inc.（股）製）0.12g、對甲苯磺酸含水物 0.01g、丙二醇單甲基醚 18.74g 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 43.74g 混合，以調製阻劑下層膜形成組成物。

[0045]

< 實施例 3 >

藉由將以上述合成例 3 所得之聚合物溶液 2.50g、四甲氧基甲基乙炔脲（製品名：POWDERLINK〔註冊商標〕1174、日本 Nihon Cytec Industries Inc.（股）製）0.14g、對甲苯磺酸含水物 0.01g、丙二醇單甲基醚 20.57g 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 48.00g 混合，以調製阻劑下層膜形成組成物。

[0046]

< 實施例 4 >

藉由將以上述合成例 4 所得之聚合物溶液 2.50g、四甲氧基甲基乙炔脲（製品名：POWDERLINK〔註冊商標〕1174、日本 Nihon Cytec Industries Inc.（股）製）0.14g、對甲苯磺酸含水物 0.01g、丙二醇單甲基醚 20.47g 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 47.76g 混合，以調製阻劑下層膜形成組成物。

[0047]

<比較例 1>

藉由將以上述合成例 5 所得之聚合物溶液 2.50g、四甲氧基甲基乙炔脲（製品名：POWDERLINK〔註冊商標〕1174、日本 Nihon Cytec Industries Inc.（股）製）0.11g、5-磺酸基水楊酸 0.01g、丙二醇單甲基醚 35.70g 及丙二醇單甲基醚乙酸酯 16.19g 混合，以調製阻劑下層膜形成組成物。

[0048]

（阻劑圖型之形成及評價）\*

於矽晶圓上，將本說明書之實施例 1~實施例 4 及比較例 1 所調製之各阻劑下層膜形成組成物以膜厚 5nm 進行旋轉塗佈，藉由在 205℃ 下加熱 60 秒，形成阻劑下層膜。於此阻劑下層膜上方，將 EUV 用正型阻劑溶液（甲基丙烯酸酯系樹脂溶液）旋轉塗佈並進行加熱，使用 EUV 曝光裝置（EXITECH 公司製、EUV Micro Exposure Lithography Tool、MS-13），於  $NA = 0.35$ 、Quadropole 照明、 $\sigma = 0.36 / 0.68$  之條件進行曝光。曝光後進行

PEB，於冷盤上冷卻~室溫，再進行顯影及水洗處理，以形成阻劑圖型。評價為，藉由 26nm 之線寬被形成時之最適當曝光量（ $E_{op}$ ）、及藉由從圖型上方觀察之圖型的 LWR 值來判斷。

[0049]  $E_{op}$  之評價為，使用 Critical Dimension Scanning Electron Microscopy (CD-SEM)，在最適當焦距時，將 26nm 之線寬被形成時的曝光量作為  $E_{op}$  值。且，由於  $E_{op}$  值越小，越能夠以較少的曝光能量形成目的之阻劑圖型，阻劑感度會變高。

[0050] LWR 之測定為，使用 CD-SEM，將圖型位置從上部進行二次元的檢測，其位置之偏差當作 LWR 進行定量化。具體來說，有形成前述之 26nm 之線寬之  $E_{op}$  中，將被形成之阻劑圖型從圖型底部~上方的高度的 70% 的部位之線幅使用 CD-SEM 來測量其複數點，將該等之值的  $3\sigma$  作為 LWR 值。因此， $\sigma$  為表示標準偏差。且，LWR 值越小，被形成之阻劑粗糙度也越小，能夠將於製造步驟中對基底基板之圖型轉印精度提高。

[0051] 26nm 線寬之阻劑圖型的  $E_{op}$  與 LWR 之測定結果表示於下述表 1。該  $E_{op}$  與 LWR 為其值越小越佳。

[表 1]

阻劑下層膜	E o p	LWR
實施例 1	11.00 mJ/cm <sup>2</sup>	6.0 nm
實施例 2	10.69 mJ/cm <sup>2</sup>	6.7 nm
實施例 3	10.69 mJ/cm <sup>2</sup>	5.6 nm
實施例 4	10.69 mJ/cm <sup>2</sup>	6.0 nm
比較例 1	11.52 mJ/cm <sup>2</sup>	7.3 nm

[0052] 藉由表 1，使用實施例 1 至實施例 4 之阻劑下層膜形成組成物來形成阻劑下層膜時，較使用比較例 1 之阻劑下層膜形成組成物來形成阻劑下層膜時，其 Eop 更小，因此，能夠提高該阻劑下層膜形成組成物之阻劑之感度。又，使用實施例 1 至實施例 4 之阻劑下層膜形成組成物來形成阻劑下層膜時，比使用比較例 1 之阻劑下層膜形成組成物來形成阻劑下層膜時，其 LWR 更小，因此，該阻劑下層膜形成組成物能夠降低被形成之阻劑圖型的粗糙度。亦即，可確認實施例 1 至實施例 4 之阻劑下層膜形成組成物，爲了改善在阻劑圖型之形成中，阻劑之感度及粗糙度，顯示有用之效果。

[0053] 以上，對本發明之實施形態進行說明，本發明之技術範圍並不僅限定於上述實施形態所記載之範圍。於上述實施形態中，可以有多種變更或加入改良。

公告本
-----

## 發明摘要

※申請案號：102109627

※申請日：102年03月19日

※IPC分類：G03F 7/11 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

EUV 微影用阻劑下層膜形成組成物

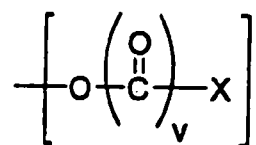
Resist underlayer film forming composition for EUV lithography

【中文】

[課題] 提供能夠改善阻劑感度及阻劑圖型粗糙度之 EUV 用阻劑下層膜形成組成物。

[解決手段] 包含於末端具有以下述式(1)所表示之聚合物及有機溶劑之微影用阻劑下層膜形成組成物。

【化1】



(1)

(式中，X 表示經選自鹵素原子、羥基及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至少一種所取代之苯基、萘基或蔥基，v 表示 0 或 1。)

【英文】

【代表圖】

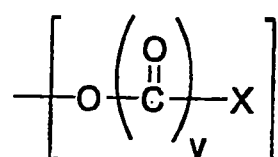
【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

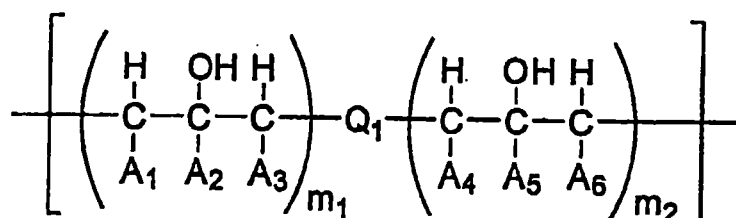
## 申請專利範圍

1. 一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含於末端具有下述式 (1) 所示的結構之聚合物及有機溶劑，前述聚合物為於主鏈具有下述式 (3) 所示的至少 1 種的結構單元，



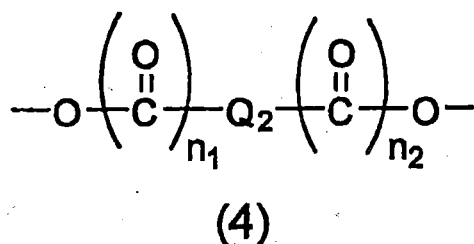
(1)

(式中，X 表示經選自由鹵素原子、羥基、及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至少 1 種所取代之苯基、萘基或蔥基，v 示為 0 或 1)



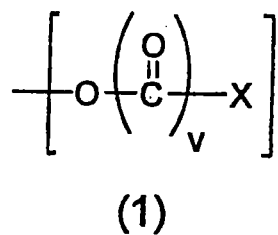
(3)

(式中，A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> 及 A<sub>6</sub> 分別獨立地表示氫原子、甲基或乙基，Q<sub>1</sub> 表示下述式 (4) 所示的二價有機基，m<sub>1</sub> 及 m<sub>2</sub> 分別獨立地表示 0 或 1)

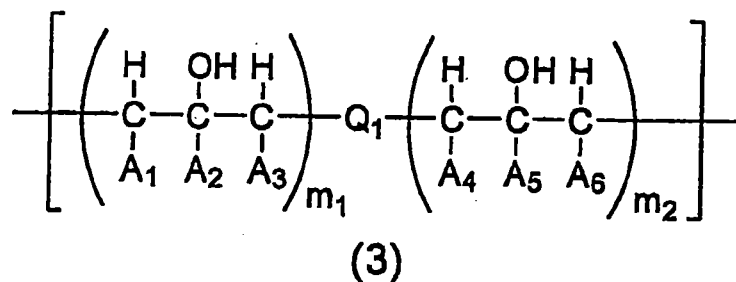


(式中， $\text{Q}_2$  表示具有碳原子數 1~10 之伸烷基、碳原子數 2~6 之伸烯基、碳原子數 3~10 之脂環式烴環或碳原子數 6~14 之芳香族烴環之至少 1 種的二價有機基，前述二價有機基可經選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、羥基、碳原子數 1~6 之烷氧基、碳原子數 2~6 之烷氧基羰基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所成之群中至少 1 種所取代，當前述二價有機基為具有 2 個伸烷基、伸烯基、脂環式烴環或芳香族烴環時，該 2 個的伸烷基、2 個的伸烯基、2 個的脂環式烴環或 2 個的芳香族烴環係可介由磺醯基、二硫醚基、硫醚基、羰基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基所成之群選出的連結基而鍵結， $n_1$  及  $n_2$  分別獨立示為 0 或 1)。

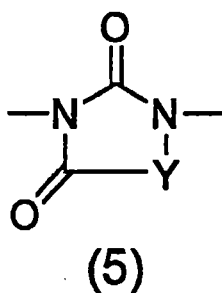
2. 一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含於末端具有下述式 (1) 所示的結構之聚合物及有機溶劑，前述聚合物為於主鏈具有下述式 (3) 所示的至少 1 種的結構單元，



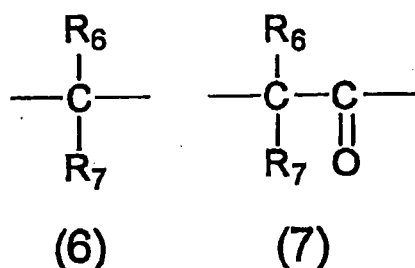
(式中，X 表示經選自由鹵素原子、羥基、及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至少 1 種所取代之苯基、萘基或蒽基，v 示為 0 或 1)



(式中，A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> 及 A<sub>6</sub> 分別獨立地表示氫原子、甲基或乙基，Q<sub>1</sub> 表示下述式 (5) 所示的二價有機基，

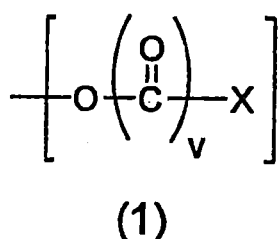


(式中，Y 表示下述式 (6) 或式 (7) 所示的二價基)，

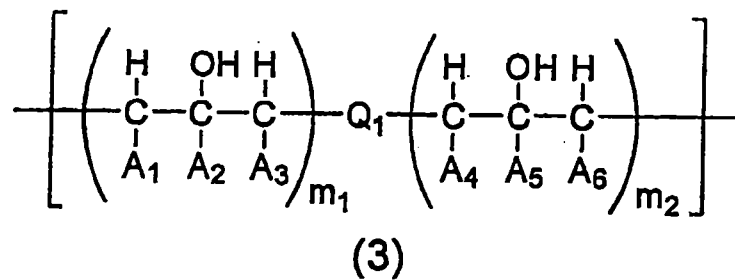


(式中， $R_6$  及  $R_7$  分別獨立地表示氫原子、碳原子數 1~6 之烷基、碳原子數 3~6 之烯基、苄基或苯基，前述苯基可經選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所成之群中至少 1 種所取代，或  $R_6$  與  $R_7$  可相互鍵結，而與該  $R_6$  及  $R_7$  所鍵結之碳原子一起形成碳原子數 3~6 之環)。

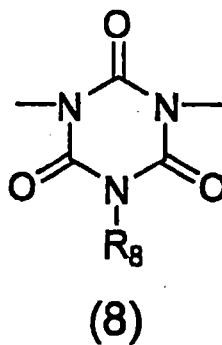
3. 一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含於末端具有下述式 (1) 所示的結構之聚合物及有機溶劑，前述聚合物為於主鏈具有下述式 (3) 所示的至少 1 種的結構單元，



(式中， $X$  表示經選自由鹵素原子、羥基、及碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基所成之群中至少 1 種所取代之苯基、萘基或蒽基， $v$  示為 0 或 1)

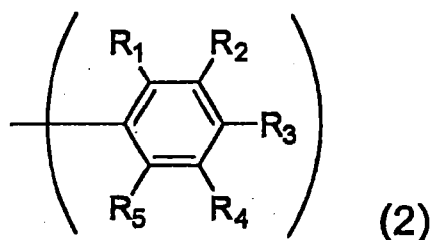


(式中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  及  $A_6$  分別獨立地表示氫原子、甲基或乙基， $Q_1$  表示下述式 (8) 所示的二價有機基，



(式中， $R_8$  表示碳原子數 1~6 之烷基、碳原子數 3~6 之烯基、苄基或苯基，前述苯基可經選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所成之群中至少 1 種所取代)。

4.如請求項 1~3 中任一項之微影用阻劑下層膜形成組成物，其中前述式 (1) 中的 X 示為下述式 (2) 所示之基，



(式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基或碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支鏈狀之烷氧基)。

5.如請求項 1 至請求項 3 中任一項之微影用阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含交聯劑及交聯觸媒。

6.一種製作半導體元件之方法，其係將如請求項 1 至請求項 5 中任一項之阻劑下層膜形成組成物塗佈於具有加工對象膜之基板上，烘烤而形成阻劑下層膜，將阻劑被覆於前述阻劑下層膜上，對以前述阻劑所被覆之基板照射超紫外線，之後顯影而形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，藉由乾蝕刻而使圖型轉印至前述基板上。