



(10) 申请公布号 CN 118974135 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031323.4

(22) 申请日 2023.03.20

(30) 优先权数据

2022-051966 2022.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010815 2023.03.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189799 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 岸川遥 德永光

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

权利要求书5页 说明书64页

(54) 发明名称

自交联性聚合物及抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57) 摘要

提供即使没有交联剂、交联催化剂,也可以在更低温度下形成热固化膜的聚合物树脂材料。一种自交联性聚合物,是包含具有芳香族环的单元结构A、和作为具有连接碳原子的有机基的单元结构B的自交联性聚合物,至少一种单元结构A为(i) -NR-键连接着至少2个芳香族环的单元结构、(ii) 包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环结构的单元结构、或(iii) 包含具有至少1个-NR₂取代基的芳香族环的单元结构,并且R为氢原子或烷氧基甲基,全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基,所谓连接碳原子,是与单元结构A中的芳香族环形成了共价键的单元结构B中的碳原子,并且是不构成芳香族环的碳原子。

1. 一种自交联性聚合物,其包含:

(A) 具有芳香族环的一种或多种单元结构A;以及

(B) 作为有机基的一种或多种单元结构B,所述有机基具有1个以上连接碳原子,所述单元结构A之中的至少一种单元结构A为:

(i) 包含至少1个-NR-键连接着至少2个芳香族环的结构的单元结构,

(ii) 包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环的单元结构,并且在所述杂环不是芳香族杂环的情况下,所述杂环与第一芳香族环形成稠环,并且/或者所述杂环被包含第二芳香族环的取代基取代了,或

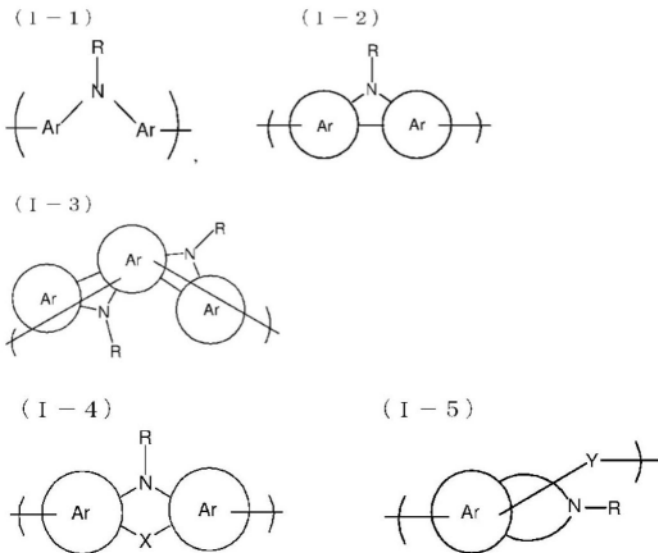
(iii) 包含具有至少1个-NR₂取代基的至少1个芳香族环的单元结构,

所述R为氢原子或烷氧基甲基,全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基,

所谓连接碳原子,是与单元结构A中的芳香族环形成了共价键的单元结构B中的碳原子,并且是不构成芳香族环的碳原子。

2. 根据权利要求1所述的自交联性聚合物,其为酚醛清漆树脂。

3. 根据权利要求1所述的自交联性聚合物,所述单元结构A选自下述单元结构(I-1) ~ (I-5) 及其位置异构体,



所述(I-1) ~ (I-5)可以任选地进一步具有取代基,

在所述(I-1) ~ (I-5)中,R与[1]的定义相同,

在所述(I-1)中,各个Ar相同或不同,表示可以具有取代基的芳香族环,

在所述(I-2) ~ (I-5)中,

Ar 表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

在所述(I-4)中,X表示CR¹R²、O、S或NR'; R'与权利要求1的R的定义相同,与所述化学式(I-4)中的R可以相同也可以不同;R¹和R²彼此相同或不同,为芳香族环残基或碳原子数1~3的脂肪族烃基,

所述(I-5)中的 $\text{N}(\text{R})-\text{Y}$ 表示稠环式化合物中的、可以具有取代基的杂环部分,

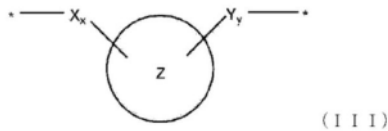
Y为包含芳香族环的取代基,可以为所述芳香族环部分和所述杂环部分中的任一者的

取代基。

4. 根据权利要求1所述的自交联性聚合物, 单元结构B为包含下述 (II)、(III) 或 (IV) 所示的结构的单元结构,



在式 (II) 中, R和R' 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数3~30的杂环残基、或可以具有取代基的碳原子数10以下的直链、支链或环状的烷基;



在式 (III) 中,

Z为可以具有取代基的碳原子数4~25的单环、二环、三环或四环式的稠环, 所述单环为非芳香族单环; 构成所述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环, 剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环, 所述单环、二环、三环或四环式的稠环可以与1个或多个芳香族环进一步形成稠环而成为五环式以上的稠环,

X、Y相同或不同, 表示- $\text{CR}^{31}\text{R}^{32}$ -基, R^{31} 和 R^{32} 各自相同或不同, 表示氢原子或碳原子数1~6的烃基,

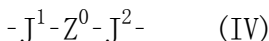
x、y各自表示X、Y的数目, 各自独立地表示0或1,

*- X_x 与构成Z的所述非芳香族单环的任一碳原子即“碳原子1”结合即x=1的情况、或从碳原子1延伸即x=0的情况,

Y_y -*与构成Z的所述非芳香族单环的任一碳原子即“碳原子2”结合即y=1的情况、或从碳原子2延伸即y=0的情况,

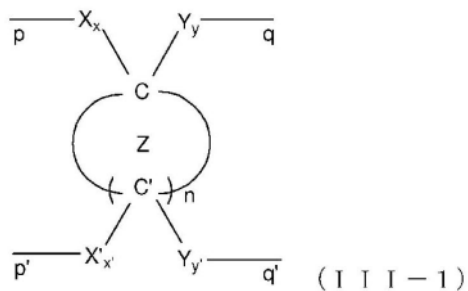
所述碳原子1与碳原子2可以相同也可以不同, 在不同的情况下, 可以属于相同的非芳香族单环, 也可以属于不同的非芳香族单环,

*表示为结合键;



在式 (IV) 中, Z^0 表示可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、脂肪族环残基、或2个芳香族环残基或脂肪族环残基通过单键连接而成的有机基, J^1 和 J^2 各自独立地表示直接键合或可以具有取代基的二价有机基。

5. 根据权利要求4所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式 (III) 为下述式 (III-1),



在式 (III-1) 中,

Z为可以具有取代基的4~17元的单环、二环、三环或四环式的有机基,所述单环为非芳香族单环;构成所述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环,

1个或多个芳香族环可以与所述单环、二环、三环和四环式有机基进一步稠合或形成稠环而成为五环式以上,

C、C'各自表示构成所述Z的任一非芳香族单环的环状部分的原子群中的1个碳原子,C与C'所属的非芳香族单环可以相同也可以不同,

n为所述碳原子C'的数目,表示0~2的整数,

p、q、p'、q'表示结合键的数目,各自独立地表示0或1,

在n为0的情况下,p和q为1,

在n为1和2的情况下,p和q中的至少任一者为1,且各个C'的p'和q'中的至少任一者为1,

在n为2的情况下,2个C'所属的非芳香族单环可以相同也可以不同,在相同的情况下,2个C'可以直接键合,也可以不直接键合,

X、Y、X'、Y'相同或不同,表示-CR¹R²-基,R¹和R²各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~3的烃基,在n为2的情况下,2个X'可以相同也可以不同,2个Y'可以相同也可以不同,

x、y、x'、y'各自表示X、Y、X'、Y'的数目,各自独立地表示0或1。

6.根据权利要求1所述的自交联性聚合物,自交联性聚合物的末端基为可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数1~10的不饱和烃基、羟基或氢原子。

7.一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含热产酸剂、权利要求1~6中任一项所述的自交联性聚合物、和溶剂。

8.根据权利要求7所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

9.根据权利要求8所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述交联剂为氨基塑料交联剂或酚醛塑料交联剂。

10.根据权利要求9所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述氨基塑料交联剂为被高度地烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化了的三聚氰胺、苯胍胺、甘脲、脲、或它们的聚合物。

11.根据权利要求9所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述酚醛塑料交联剂为被高度地烷基化、烷氧基化或烷氧基烷基化了的芳香族化合物、或它们的聚合物。

12.根据权利要求7所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述溶剂为具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物。

13.根据权利要求12所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物为丙二醇系溶剂、氧异丁酸酯系溶剂或丁二醇系溶剂。

14.根据权利要求12所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物为丙二醇单甲基醚、环己酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯或2-羟基-2-甲基丙酸甲酯。

15.根据权利要求7所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含表面活性剂。

16.一种抗蚀剂下层膜,其是半导体基板上的由权利要求7~15中任一项所述的抗蚀剂

下层膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

17. 一种用于制造半导体的抗蚀剂图案的形成方法,其包含下述工序:将权利要求7~15中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进行烧成而形成抗蚀剂下层膜的工序。

18. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

利用权利要求7~15中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上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;

通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;

利用所形成的抗蚀剂图案对该抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

19. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

利用权利要求7~15中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;

进一步在所述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;

通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;

利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;

利用被图案化了的硬掩模对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

20. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

利用权利要求7~15中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;

进一步在所述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;

通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;

利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;

利用被图案化了的硬掩模对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;

将硬掩模除去的工序;以及

利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

21. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

利用权利要求7~15中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;

进一步在所述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;

通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;

利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;

利用被图案化了的硬掩模对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;

将硬掩模除去的工序;

在硬掩模除去后的抗蚀剂下层膜形成蒸镀膜即间隔物的工序；
通过蚀刻对蒸镀膜即间隔物进行加工的工序；
将被图案化了的抗蚀剂下层膜除去，而剩下被图案化了的蒸镀膜即间隔物的工序；以及

经由被图案化了的蒸镀膜即间隔物，对半导体基板进行加工的工序。

22. 根据权利要求19~21中任一项所述的制造方法，所述硬掩模是通过无机物的涂布或无机物的蒸镀而形成的。

23. 根据权利要求18~21中任一项所述的制造方法，所述抗蚀剂膜通过纳米压印法或自组装化膜而进行图案形成。

24. 根据权利要求20或21所述的半导体装置的制造方法，通过蚀刻和碱性药液的任一者进行硬掩模的除去。

自交联性聚合物及抗蚀剂下层膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于半导体基板加工中的光刻的聚合物树脂、混配了该聚合物树脂的抗蚀剂下层膜形成用组合物、由该抗蚀剂下层膜形成用组合物获得的抗蚀剂下层膜、使用了该抗蚀剂下层膜形成用组合物的抗蚀剂图案的形成方法、和使用了该组合物的半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,在制造半导体装置的光刻工艺中,要求包含抗蚀剂下层膜的半导体工艺材料的进一步高品质化。

[0003] 例如,在抗蚀剂下层膜形成用组合物中,为了形成这样的热固化膜,除了成为主要成分的聚合物树脂以外,还混配了交联性化合物(交联剂)、用于促进交联反应的催化剂(交联催化剂),但如果没有这样的交联剂、交联催化剂,则通常只要不成为超高温,就不能形成热固化膜。然而,如果有即使没有交联剂、交联催化剂,也可以在更低温下形成热固化膜的聚合物树脂材料,则可以使作业更简单,在成本方面也有利。此外,通过包含交联剂、交联催化剂,从而有时发生耐蚀刻性的降低、升华成分的增加、光学常数的变化、平坦化性、埋入性的恶化等,作为材料设计,强烈期望不包含它们而形成抗蚀剂下层膜。

[0004] 在专利文献1和2中,公开了在氮原子上包含炔丙基等具有碳-碳三键的取代基的聚合物作为混配于有机膜形成用组合物的聚合物。一般认为这样的碳-碳三键作为分子间交联基而被应用,在非活性气体中也可以形成固化膜,可以显示高耐蚀刻性和良好的埋入性、平坦化性。然而,在这些专利文献中以在氮原子上包含碳-碳三键的聚合物作为特征,关于除此以外的具有自交联性的聚合物并未公开。此外,关于升华成分、向高低差基板的涂布性没有提及。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-41059号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2019-44022号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 因此本申请发明所要解决的课题是提供通过在氮原子上具有MOM基(甲氧基甲基)等烷氧基甲基的聚合物,从而即使不包含交联剂、交联催化剂,也在大气气氛中或氮气气氛中,通过低温烧成或高温烧成都能够形成热固化膜的聚合物树脂材料、和混配了该聚合物树脂的抗蚀剂下层膜形成用组合物,它们由于可以减少构成材料的成分,因此在成本上也变得有利。

[0011] 此外,更优选提供除了高耐蚀刻性、良好的埋入性、平坦化性以外,还减少在烧成时产生的升华物成分,对高低差基板显示良好的涂布性的聚合物树脂材料、和混配了该聚

合物树脂的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明包含以下方案。

[0014] [1]

[0015] 一种自交联性聚合物,其包含:

[0016] (A) 具有芳香族环的一种或多种单元结构A;以及

[0017] (B) 作为有机基的一种或多种单元结构B,所述有机基具有1个以上连接碳原子,

[0018] 上述单元结构A之中的至少一种单元结构A为:

[0019] (i) 包含至少1个-NR-键连接着至少2个芳香族环的结构的单元结构,

[0020] (ii) 包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环的单元结构,并且在上述杂环不是芳香族杂环的情况下,上述杂环与第一芳香族环形成稠环、并且/或者上述杂环被包含第二芳香族环的取代基取代了,或

[0021] (iii) 包含具有至少1个-NR₂取代基的至少1个芳香族环的单元结构,

[0022] 上述R为氢原子或烷氧基甲基,全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基,

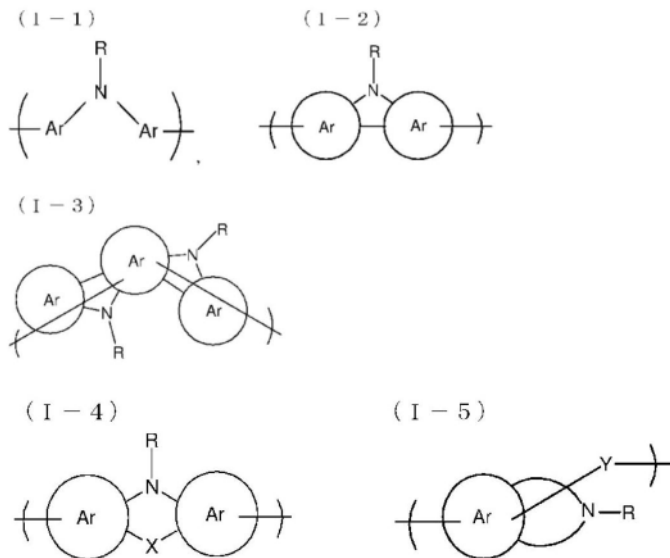
[0023] 所谓连接碳原子,是与单元结构A中的芳香族环形成了共价键的单元结构B中的碳原子,并且是不构成芳香族环的碳原子。

[0024] [2]

[0025] 根据权利要求1所述的自交联性聚合物,其为酚醛清漆树脂。

[0026] [3]

[0027] 根据上述[1]或[2]所述的自交联性聚合物,上述单元结构A选自下述单元结构(I-1) ~ (I-5) 及其位置异构体,




[0029] 上述(I-1) ~ (I-5)可以任选地进一步具有取代基,


[0030] 在上述(I-1) ~ (I-5)中,R与[1]的定义相同,

[0031] 在上述(I-1)中,各个Ar相同或不同,表示可以具有取代基的芳香族环,

[0032] 在上述(I-2) ~ (I-5)中,

[0033]  表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

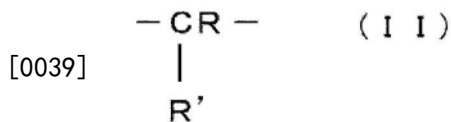
[0034] 在上述(I-4)中,X表示 CR^1R^2 、O、S或 NR' ; R' 与权利要求1的R的定义相同,与上述化学式(I-4)中的R可以相同也可以不同; R^1 和 R^2 彼此相同或不同,为芳香族环残基或碳原子数1~3的脂肪族烃基,

[0035] 上述(I-5)中的  表示稠环式化合物中的、可以具有取代基的杂环部分,

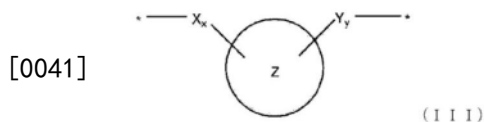
[0036] Y为包含芳香族环的取代基,可以为上述芳香族环部分和上述杂环部分中的任一者的取代基。

[0037] [4]

[0038] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的自交联性聚合物,单元结构B为包含下述(II)、(III)或(IV)所示的结构单元结构。



[0040] (在式(II)中,R和 R' 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数3~30的杂环残基、或可以具有取代基的碳原子数10以下的直链、支链或环状的烷基。)



[0042] [在式(III)中,

[0043] Z为可以具有取代基的碳原子数4~25的单环、二环、三环或四环式的稠环,上述单环为非芳香族单环;构成上述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环,上述单环、二环、三环或四环式的稠环可以与1个或多个芳香族环进一步形成稠环而成为五环式以上的稠环,

[0044] X、Y相同或不同,表示 $-CR^{31}R^{32}$ -基, R^{31} 和 R^{32} 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~6的烃基,

[0045] x,y各自表示X、Y的数目,各自独立地表示0或1,

[0046] * $-X_x$ 与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子1”)结合(x=1的情况)、或从碳原子1延伸(x=0的情况),

[0047] Y_y *与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子2”)结合(y=1的情况)、或从碳原子2延伸(y=0的情况),

[0048] 上述碳原子1与碳原子2可以相同也可以不同,在不同的情况下,可以属于相同的非芳香族单环,也可以属于不同的非芳香族单环,

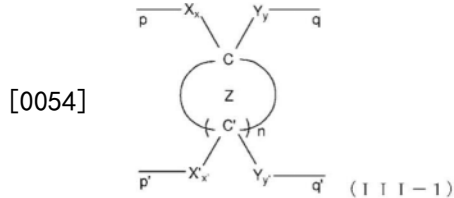
[0049] *表示为结合键。]

[0050] $-J^1-Z^0-J^2-$ (IV)

[0051] [在式(IV)中, Z^0 表示可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、脂肪族环残基、或2个芳香族环残基或脂肪族环残基通过单键连接而成的有机基, J^1 和 J^2 各自独立地表示直接键合或可以具有取代基的二价有机基。]

[0052] [5]

[0053] 根据上述[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述式(III)为下述式(III-1)。



[0055] [在式(III-1)中,

[0056] Z 为可以具有取代基的4~17元的单环、二环、三环或四环式的有机基,上述单环为非芳香族单环;构成上述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环,

[0057] 1个或多个芳香族环可以与上述单环、二环、三环和四环式有机基进一步稠合或稠环而成为五环式以上,

[0058] C 、 C' 各自表示构成上述 Z 的任一非芳香族单环的环状部分的原子群中的1个碳原子, C 与 C' 所属的非芳香族单环可以相同也可以不同,

[0059] n 为上述碳原子 C' 的数目,表示0~2的整数,

[0060] p 、 q 、 p' 、 q' 表示结合键的数目,各自独立地表示0或1,

[0061] 在 n 为0的情况下, p 和 q 为1,

[0062] 在 n 为1和2的情况下, p 和 q 中的至少任一者为1,且各个 C' 的 p' 和 q' 中的至少任一者为1,

[0063] 在 n 为2的情况下,2个 C' 所属的非芳香族单环可以相同也可以不同,在相同的情况下,2个 C' 可以直接键合,也可以不直接键合,

[0064] X 、 Y 、 X' 、 Y' 相同或不同,表示 $-CR^1R^2-$ 基, R^1 和 R^2 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~3的烃基,在 n 为2的情况下,2个 X' 可以相同也可以不同,2个 Y' 可以相同也可以不同,

[0065] x 、 y 、 x' 、 y' 各自表示 X 、 Y 、 X' 、 Y' 的数目,各自独立地表示0或1。]

[0066] [6]

[0067] 根据上述[1]~[5]中任一项所述的自交联性聚合物,自交联性聚合物的末端基为可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数1~10的不饱和烃基、羟基或氢原子。

[0068] [7]

[0069] 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含热产酸剂、上述[1]~[6]中任一项所述的自交联性聚合物、和溶剂。

[0070] [8]

[0071] 根据上述[7]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

[0072] [9]

[0073] 根据上述[8]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述交联剂为氨基塑料交联剂或酚醛塑料交联剂。

[0074] [10]

[0075] 根据上述[9]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述氨基塑料交联剂为被高度地烷基化、烷氧基化、或烷氧基烷基化了的三聚氰胺、苯胍胺、甘脲、脲、或它们的聚合物。

[0076] [11]

[0077] 根据上述[9]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述酚醛塑料交联剂为被高度地烷基化、烷氧基化、或烷氧基烷基化了的芳香族化合物、或它们的聚合物。

[0078] [12]

[0079] 根据上述[7]~[11]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述溶剂为具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物。

[0080] [13]

[0081] 根据上述[12]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物为丙二醇系溶剂、氧异丁酸酯(オキシイソ酪酸エステル)系溶剂、或丁二醇系溶剂。

[0082] [14]

[0083] 根据上述[12]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物为丙二醇单甲基醚、环己酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、或2-羟基-2-甲基丙酸甲酯。

[0084] [15]

[0085] 根据上述[7]~[14]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含表面活性剂。

[0086] [16]

[0087] 一种抗蚀剂下层膜,其是半导体基板上的由上述[7]~[15]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0088] [17]

[0089] 一种用于制造半导体的抗蚀剂图案的形成方法,其包含下述工序:将上述[7]~[15]中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进行烧成而形成抗蚀剂下层膜的工序。

[0090] [18]

[0091] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

[0092] 利用上述[7]~[15]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;

[0093] 在上述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;

[0094] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;

[0095] 利用所形成的抗蚀剂图案对该抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

[0096] 利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0097] [19]

[0098] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

- [0099] 利用上述[7]~[15]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0100] 在上述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0101] 进一步在上述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0102] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0103] 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;
- [0104] 利用被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及
- [0105] 利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。
- [0106] [20]
- [0107] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:
- [0108] 利用上述[7]~[15]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0109] 在上述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0110] 进一步在上述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0111] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0112] 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;
- [0113] 利用被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;
- [0114] 将硬掩模除去的工序;以及
- [0115] 利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。
- [0116] [21]
- [0117] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:
- [0118] 利用上述[7]~[15]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在半导体基板上形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0119] 在上述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0120] 进一步在上述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0121] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0122] 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;
- [0123] 利用被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;
- [0124] 将硬掩模除去的工序;以及
- [0125] 在硬掩模除去后的抗蚀剂下层膜形成蒸镀膜(间隔物)的工序;
- [0126] 通过蚀刻对蒸镀膜(间隔物)进行加工的工序;
- [0127] 将被图案化了的抗蚀剂下层膜除去,而剩下被图案化了的蒸镀膜(间隔物)的工序;以及
- [0128] 经由被图案化了的蒸镀膜(间隔物),对半导体基板进行加工的工序。
- [0129] [22]
- [0130] 根据上述[19]~[21]中任一项所述的制造方法,上述硬掩模是通过无机物的涂布或无机物的蒸镀而形成的。
- [0131] [23]
- [0132] 根据上述[18]~[21]中任一项所述的制造方法,上述抗蚀剂膜通过纳米压印法或

自组装化膜而进行图案形成。

[0133] [24]

[0134] 根据上述[20]或[21]所述的半导体装置的制造方法,通过蚀刻和碱性药液的任一者进行硬掩模的除去。

[0135] 发明的效果

[0136] 作为本发明的一方案的自交联性聚合物由于即使不包含交联剂、交联催化剂,也在大气气氛中或氮气气氛中,通过低温烧成或高温烧成都可以形成热固化膜,可以减少构成材料的成分,因此在成本上也变得有利。

[0137] 进一步,在更优选的方案中,混配了作为本发明的一方案的自交联性聚合物的聚合物树脂材料和混配了该聚合物树脂的抗蚀剂下层膜形成用组合物除了高耐蚀刻性、良好的埋入性、平坦化性以外,还减少在烧成时产生的升华物成分,对高低差基板显示良好的涂布性。

具体实施方式

[0138] [1.术语的定义]

[0139] 在本说明书中,以下对关于作为本申请发明的一方案的酚醛清漆树脂的主要术语的定义进行说明。只要没有单独地特别的记载,关于酚醛清漆树脂,就应用以下各术语的定义。

[0140] (1-1)“酚醛清漆树脂”

[0141] 所谓“酚醛清漆树脂”,以不仅包含狭义的苯酚/甲醛树脂(所谓酚醛清漆型酚醛树脂)、苯胺/甲醛树脂(所谓酚醛清漆型苯胺树脂),而且也广泛地包含一般在酸催化剂的存在下或与其同等的反应条件下,通过具有能够与芳香族环共价键合的官能团[例如,醛基、酮基、缩醛基、缩酮基、与仲或叔碳结合的羟基或烷氧基、与烷基芳基的 α 位碳原子(苄基位碳原子等)结合的羟基、烷氧基或卤代基;二乙烯基苯、二环戊二烯等的碳-碳不饱和键等]的有机化合物、与具有芳香族环的化合物(优选在芳香族环上具有含有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的取代基)中的芳香族环的共价键形成(取代反应、加成反应、缩合反应或加成缩合反应等)而形成的聚合聚合物的广义含义而被使用。

[0142] 因此,本申请说明书中所谓的酚醛清漆树脂,是通过包含来源于上述官能团的碳原子(有时称为“连接碳原子”)的有机化合物经由连接碳原子而与具有芳香族环的化合物中的芳香族环形成共价键,从而将多个具有芳香族环的化合物连接而形成聚合物。

[0143] 在本说明书中,作为构成“酚醛清漆树脂”的单元结构,使用了单元结构A、单元结构B和单元结构C的术语。单元结构A为来源于具有芳香族环的化合物的单元结构。单元结构B为来源于具有能够进行与单元结构A的芳香族环的共价键合的官能团的化合物的单元结构。单元结构C为结合方式与复合单元结构A-B等效的1个单元结构,为来源于具有芳香族环、并且具有能够进行与单元结构A的芳香族环的共价键合的官能团的化合物的单元结构。由于结合方式相同,因此单元结构C可以置换成复合单元结构A-B。

[0144] (1-2)“残基”

[0145] 所谓“残基”,是指将与碳原子或杂原子(氮原子、氧原子、硫原子等)结合的氢原子置换成结合键的有机基,可以为一价基也可以为多价基。例如,如果将1个氢原子用1个结合

[0155] 所谓“非芳香族单环”，为不属于芳香族的单环系烃，典型地为脂环式化合物的单环。可以称为脂肪族单环（可以包含脂肪族杂单环，只要不属于芳香族化合物，就可以包含不饱和键）。与上述（1-3）的芳香族环同样，可以具有取代基。

[0156] 作为非芳香族单环（脂肪族环、脂肪族单环），可举出例如，环丙烷、环丁烷、环丁烯、环戊烷、环戊烯、环己烷、甲基环己烷、环己烯、甲基环己烯、环庚烷、环庚烯等。

[0157] 所谓“非芳香族多环”，是不属于芳香族的多环式烃，典型地为脂环式化合物的多环。可以称为脂肪族多环〔可以包含脂肪族杂多环（构成多环的单环中的至少一个为脂肪族杂环），只要不属于芳香族化合物，就可以包含不饱和键〕。包含非芳香族二环、非芳香族三环、非芳香族四环。

[0158] 所谓“非芳香族二环”，是由不属于芳香族的二个单环系烃构成的稠环，典型地为二个脂环式化合物的稠环。在本说明书中，也有时称为脂肪族二环（可以包含脂肪族杂二环，只要不属于芳香族化合物，就可以包含不饱和键）。作为非芳香族二环，可举出二环戊烷、二环辛烷、二环庚烯等。

[0159] 所谓“非芳香族三环”，是由不属于芳香族的三个单环系烃构成的稠环，典型地为三个脂环式化合物（各自可以为杂环，只要不属于芳香族化合物，就可以包含不饱和键）的稠环。作为非芳香族三环，可举出三环辛烷、三环壬烷、三环癸烷等。

[0160] 所谓“非芳香族四环”，是由不属于芳香族的四个单环系烃构成的稠环，典型地为四个脂环式化合物（各自可以为杂环，只要不属于芳香族化合物，就可以包含不饱和键）的稠环。作为非芳香族四环，可举出十六氢茈等。

[0161] (1-6)

[0162] 所谓“构成环（部分）的碳原子”，关于没有取代基的状态的烃环（可以为芳香族环、脂肪族环、杂环中的任一者），是指构成该环的碳原子。

[0163] (1-7)

[0164] 所谓“烃基”，是指从烃除去1个或2个以上氢原子而形成的基团，在这样的烃中，包含饱和或不饱和的脂肪族烃、饱和或不饱和的脂环式烃、和芳香族烃。

[0165] (1-8)

[0166] 在表示本申请说明书的酚醛清漆树脂的单元结构的化学结构式中，有时为了方便而记载了结合键（由*表示），但这样的结合键只要没有特别的记载，就可以采用该单元结构中的能够结合的任意的结合位置，对单元结构中的结合位置没有任何限定。

[0167] [2. 自交联性聚合物[1]]

[0168] (2-1)

[0169] 作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物包含：

[0170] (A) 具有芳香族环的一种或多种单元结构A；以及

[0171] (B) 作为有机基的一种或多种单元结构B，所述有机基具有1个以上连接碳原子。

[0172] 进而，上述单元结构A之中的至少一种单元结构A为：

[0173] (i) 包含至少1个-NR-键连接着至少2个芳香族环的结构的单元结构，

[0174] (ii) 包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环的单元结构，并且在上述杂环不是芳香族杂环的情况下，上述杂环与第一芳香族环形成稠环、和/或上述杂环被包含第二芳香族环的取代基取代了，或

[0175] (iii) 包含具有至少1个-NR₂取代基的至少1个芳香族环的单元结构。

[0176] 这里,上述R为氢原子或烷氧基甲基,全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基,可以赋予自交联性。作为烷氧基甲基中的烷氧基,优选碳原子数1~10的烃基,更优选碳原子数1~3的烃基,最优选甲氧基甲基。

[0177] 全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基,从赋予所希望的自交联性的观点考虑,调节以哪种程度的比例包含烷氧基甲基。

[0178] 单元结构B中的1个连接碳原子[参照上述(1-1)](i)可以与2个单元结构A各自的芳香族环形成共价键,(ii)也可以与1个单元结构A的芳香族环和聚合物末端基进行共价键合。在后者(ii)的情况下,在单元结构B中,包含至少2个、更优选2个连接碳原子。

[0179] 此外,所谓连接碳原子,是通过与单元结构A中的芳香族环形成共价键,从而形成了单元结构A与单元结构B的共价键的单元结构B中的碳原子,并且是不构成芳香族环的碳原子。

[0180] 需要说明的是,在与单元结构A的芳香族环的共价键合中,也包含与后述[(2-4-3-3)、(2-4-5-3)和(2-4-6)]的与1个单元结构A与1个单元结构B结合了的复合单元结构A-B等效的单元结构C的芳香族环的共价键合。

[0181] (2-2)

[0182] 作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物优选为酚醛清漆树脂[参照上述(1-1)]。

[0183] 因此,本申请说明书中所谓的酚醛清漆树脂,是通过包含来源于官能团的碳原子(与“连接碳原子”对应)的有机化合物(单元结构B)与具有芳香族环的化合物中的芳香族环(单元结构A)形成共价键,从而将多个具有芳香族环的化合物连接而形成了聚合物。

[0184] (2-3;单元结构A)

[0185] (2-3-1)

[0186] 作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构A为具有芳香族环的一种或多种单元结构,并且

[0187] 上述单元结构A之中的至少一种单元结构A为:

[0188] (i) 包含至少1个-NR-键连接着至少2个芳香族环的结构的单元结构,

[0189] (ii) 包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环的单元结构,并且在上述杂环不是芳香族杂环的情况下,上述杂环与第一芳香族环形成稠环、并且/或者上述杂环被包含第二芳香族环的取代基取代了,或

[0190] (iii) 包含具有至少1个-NR₂取代基的至少1个芳香族环的单元结构。

[0191] 这里,R为氢原子或烷氧基甲基,全部聚合物的R之中的至少一部分为烷氧基甲基。

[0192] 上述(i)中所谓的采用-NR-键的芳香族环的连接不需要必定-NR-键与芳香族环直接共价键合,也包含经由二价有机基(例如二价烃链)而间接地共价键合的方案。此外,也包含多个-NR-键彼此被二价有机基(例如二价烃链)连接,通过这样的被连接了的多个-NR-键而连接了2个芳香族环的方案。

[0193] 此外,上述(ii)中所谓的包含杂环的单元结构也包含为上述杂环与一个或多个第一芳香族环的稠环的方案、或将上述杂环或上述稠环用包含第二芳香族环的取代基取代了的方案。进而,上述稠环的被上述取代基的取代可以为杂环部分的取代,也可以为第一芳香

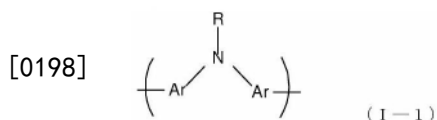
族环部分的取代。但是,在上述杂环不是芳香族杂环的情况下,上述杂环与第一芳香族环形成稠环、并且/或者上述杂环被包含第二芳香族环的取代基取代了。这是因为单元结构A为具有芳香族环的单元结构。这里,作为-NR-键被包含在芳香族环内的具体例,可以举出吡咯环等芳香族环、咪唑等稠合芳香族环。

[0194] 此外,上述(iii)中所谓的包含具有-NR₂取代基的芳香族环的单元结构,为具有具有-NR₂取代基作为含有杂原子的取代基的芳香族环(不仅包含芳香族烃环而且也包含芳香族杂环)的方案,优选-NR₂取代基的2个R之中的、至少1个为烷氧基甲基,更优选1个为烷氧基甲基。此外作为芳香族环,优选由多个芳香族单环构成的稠环。

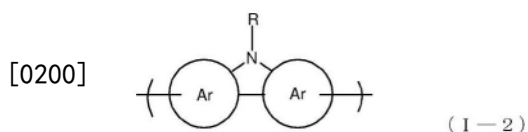
[0195] (2-3-2)


[0196] (2-3-2-1)

[0197] 对于单元结构A之中的、(i)包含至少1个-NR-键连接着至少2个芳香族环的结构的单元结构,下述式(I-1)的单元结构是典型的,但也包含如下述式(I-2)和(I-3)及其位置异构体的单元结构那样,通过-NR-键而被连接了的多个芳香族环另行以形成环的方式通过单键而结合了的方案。

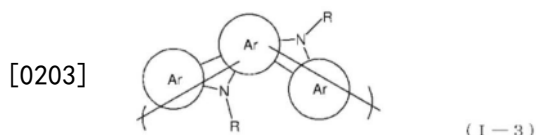



[0199] [这里,Ar相同或不同,表示芳香族环,R表示氢原子或烷氧基甲基。]



[0201]  表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

[0202] R表示氢原子或烷氧基甲基。]

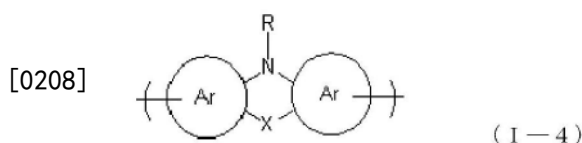



[0204]  表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

[0205] R表示氢原子或烷氧基甲基。]

[0206] (2-3-2-2)

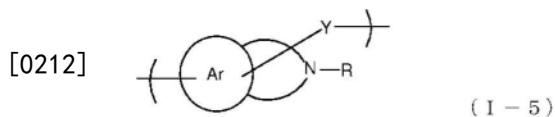
[0207] 此外,作为单元结构A之中的、(ii)包含以至少1个-NR-键作为环构成要素的杂环的单元结构,可以例示例如,式(I-4)和(I-5)的单元结构。





[0209]  表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

[0210] R表示氢原子或烷氧基甲基,

[0211] X表示C(R¹)(R²)、O、S、或NR';R'与R的定义相同,与R可以相同也可以不同;R¹和R²彼此相同或不同,表示碳原子数1~3的脂肪族烃基。]



[0213]  表示稠环中的、可以具有取代基的芳香族环部分,各自彼此可以相同或不同,

[0214]  表示稠环式化合物中的、可以具有取代基的杂环部分,

[0215] R表示氢原子或烷氧基甲基,

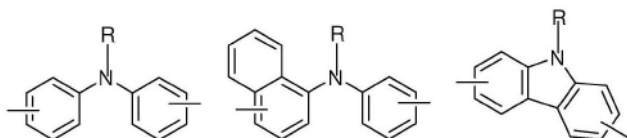
[0216] Y为包含芳香族环的取代基,可以为上述芳香族环部分和上述杂环部分中的任一者的取代基。]

[0217] Y所具有的芳香族环可以直接与式(I-5)的稠环结合,也可以经由二价有机基而与式(I-5)的稠环结合。此外,Y所具有的芳香族环可以与式(I-5)的稠环直接键合,也可以经由二价连接基(例如二价烃基)而间接地结合。

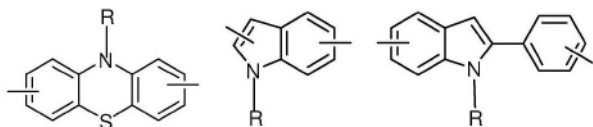
[0218] 此外,从Y出来的对其它单元结构的结合键优选从Y的芳香族环延伸。

[0219] (2-3-3)

[0220] 优选包含-NR-键的单元结构A为选自下述中的至少1种。



[0221]



[0222] (2-3-4)

[0223] 关于作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构A中的“芳香族环”,可以参照上述(1-3)。

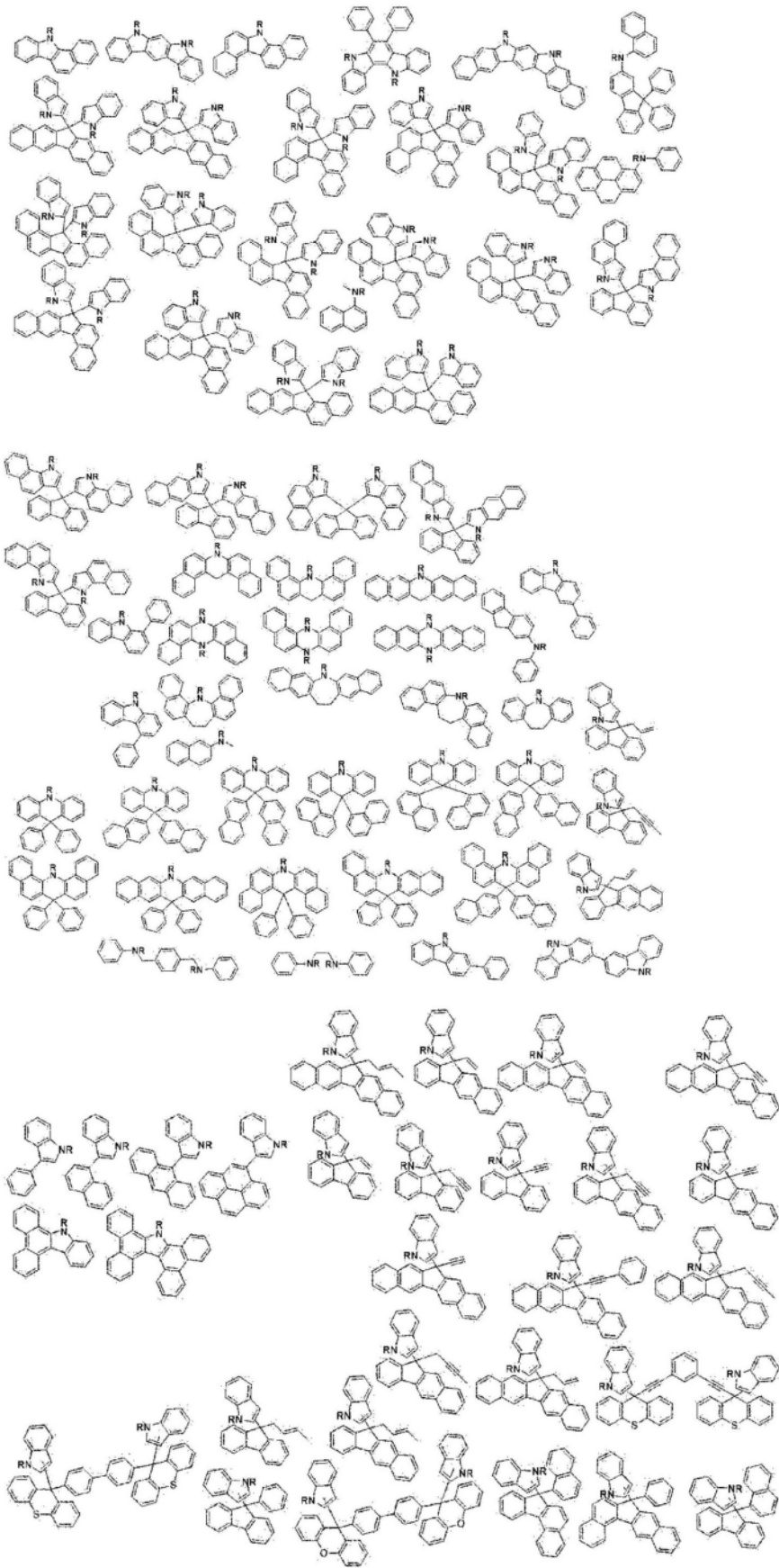
[0224] 优选作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构A中的“芳香族环”具有6~30、或6~24的碳原子数。

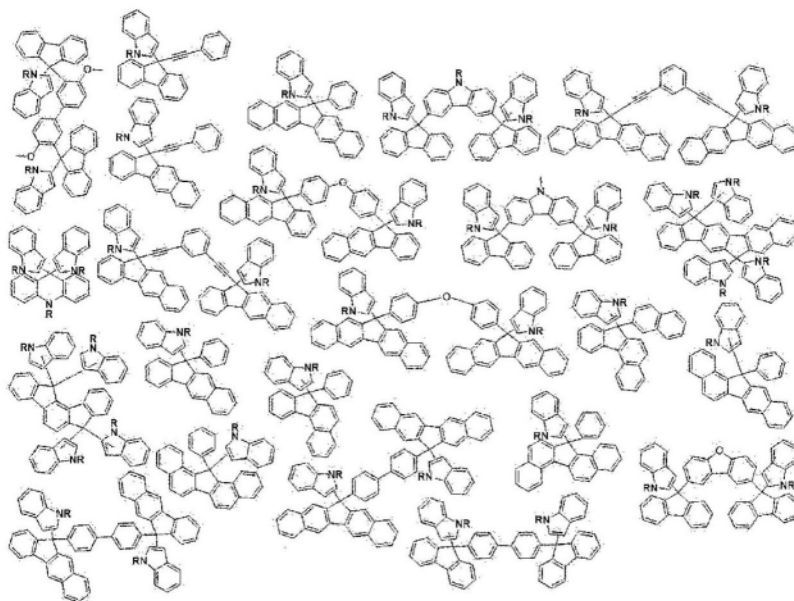
[0225] 优选作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构A中的“芳香族环”为1个或多个苯环、萘环、蒽环、茈环;或苯环、萘环、蒽环、茈环、与杂环或脂肪族环的稠环。

[0226] (2-3-5)

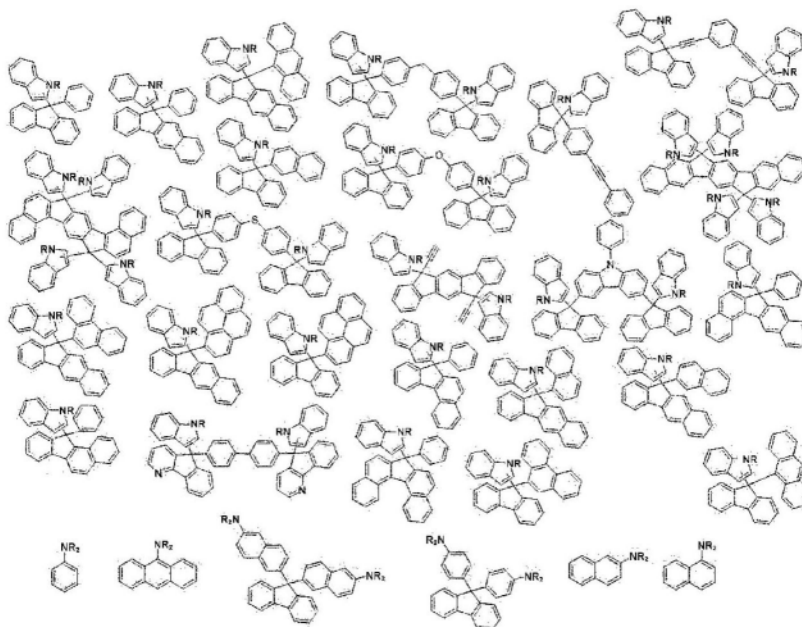
[0227] 作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构A中的芳香族环,只要不

[0231]

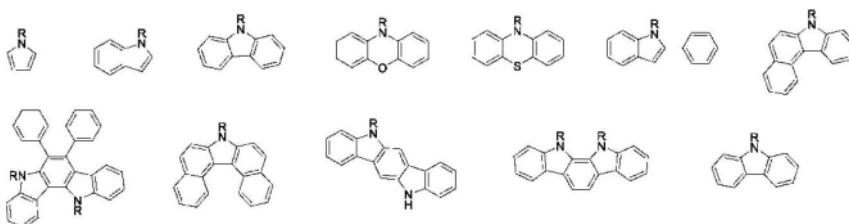




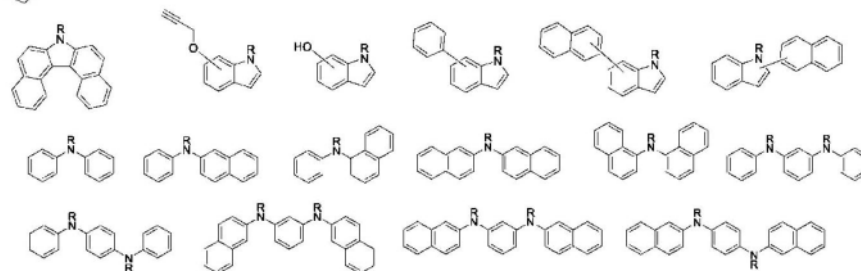
[0232]



[0233] 上述骨架中作为更优选的骨架,可以举出以下。



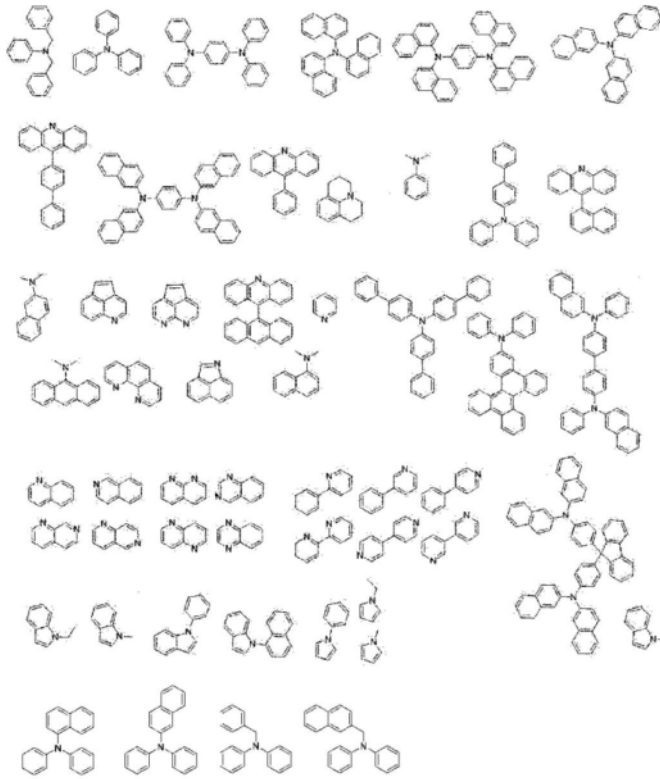
[0234]

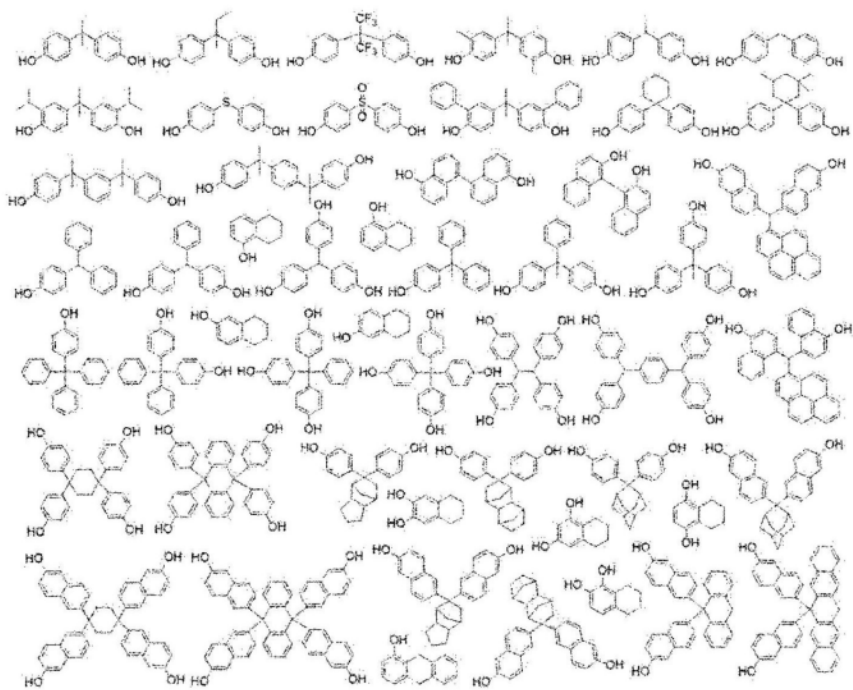


[0235] (2-3-7)

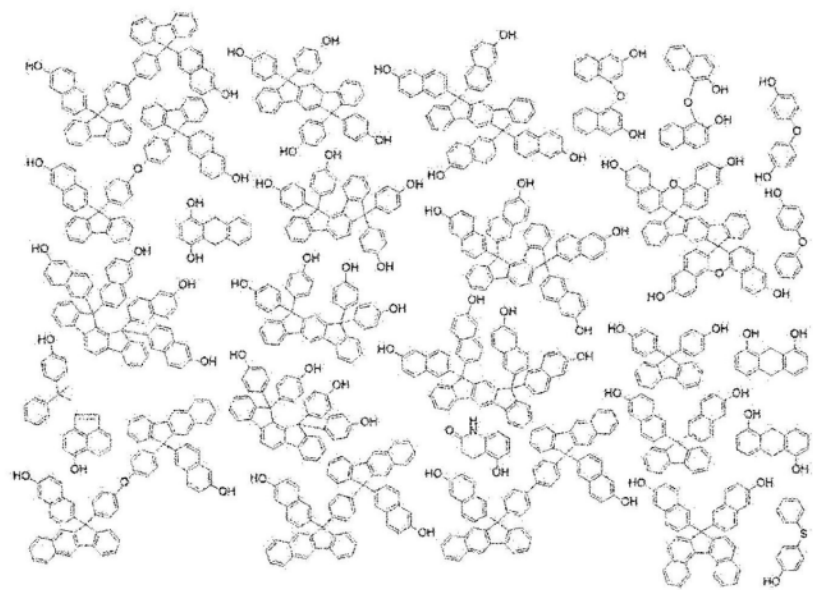
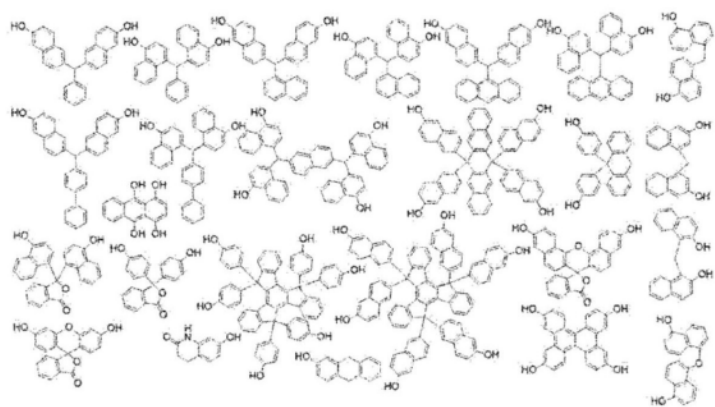
[0236] 在单元结构A中,可以任选地包含不具有-NR-键、NR₂取代基(这里,R为氢原子或烷氧基甲基)的单元结构,可以例示以下单元结构。

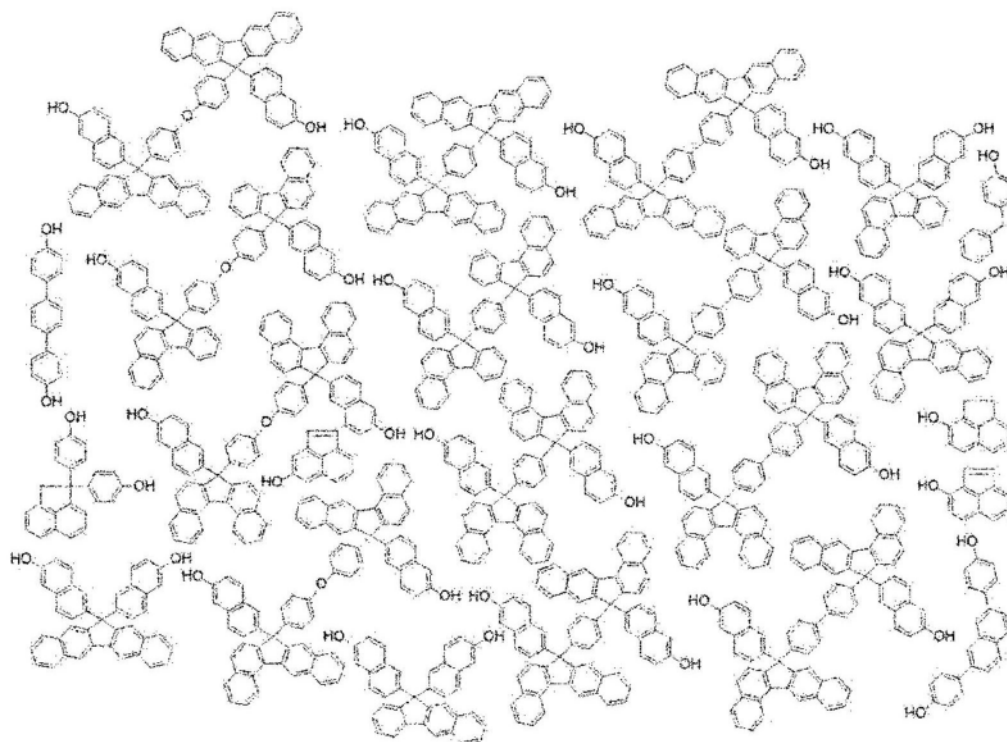
[0237] (胺骨架的例子)



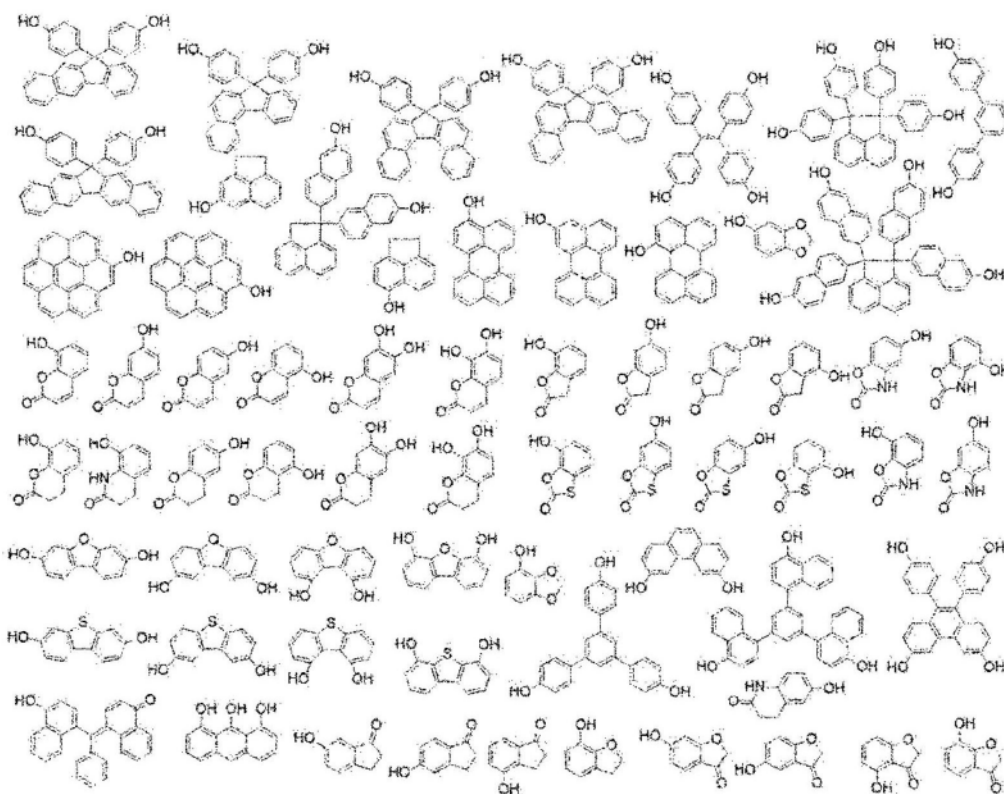


[0241]

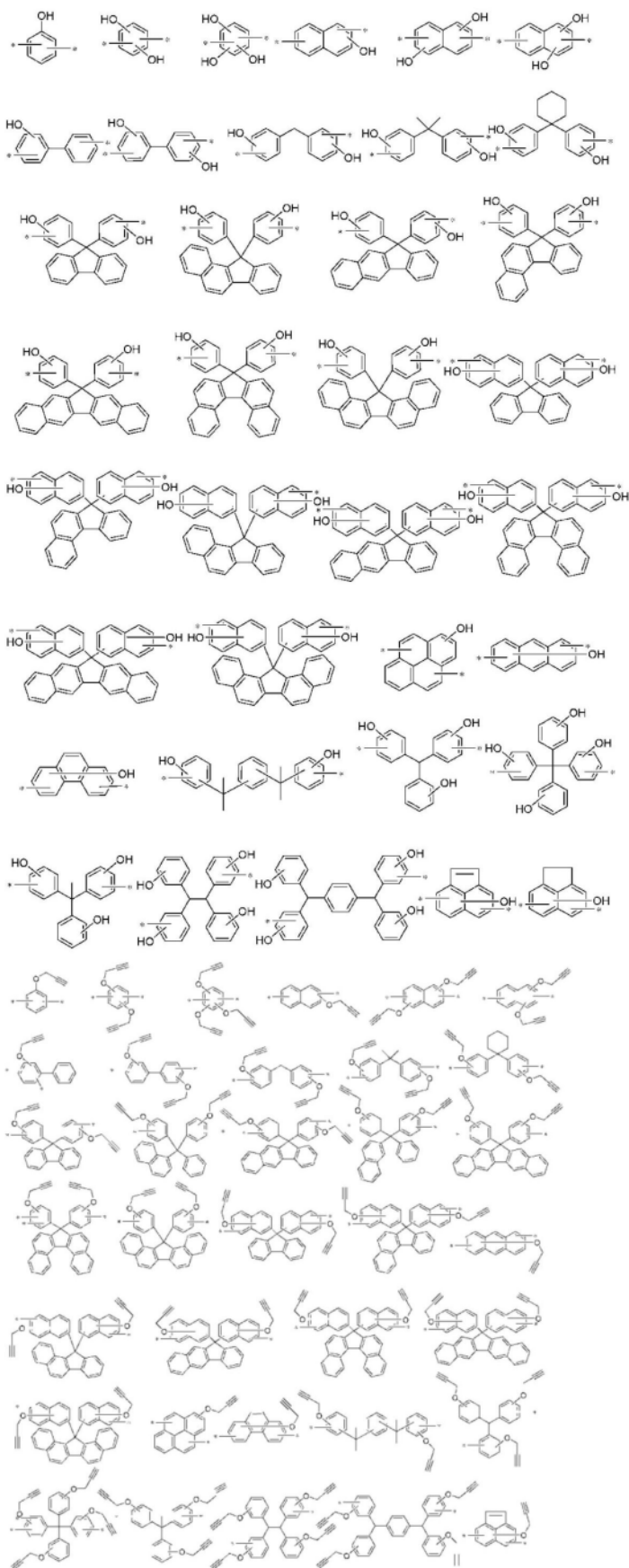




[0242]



[0243] 特别是,虽然是除具有-NR-键、NR₂取代基的单元结构A以外的单元结构A,但是作为优选的具有酚骨架的单元结构A,例如,可以包含以下单元结构。



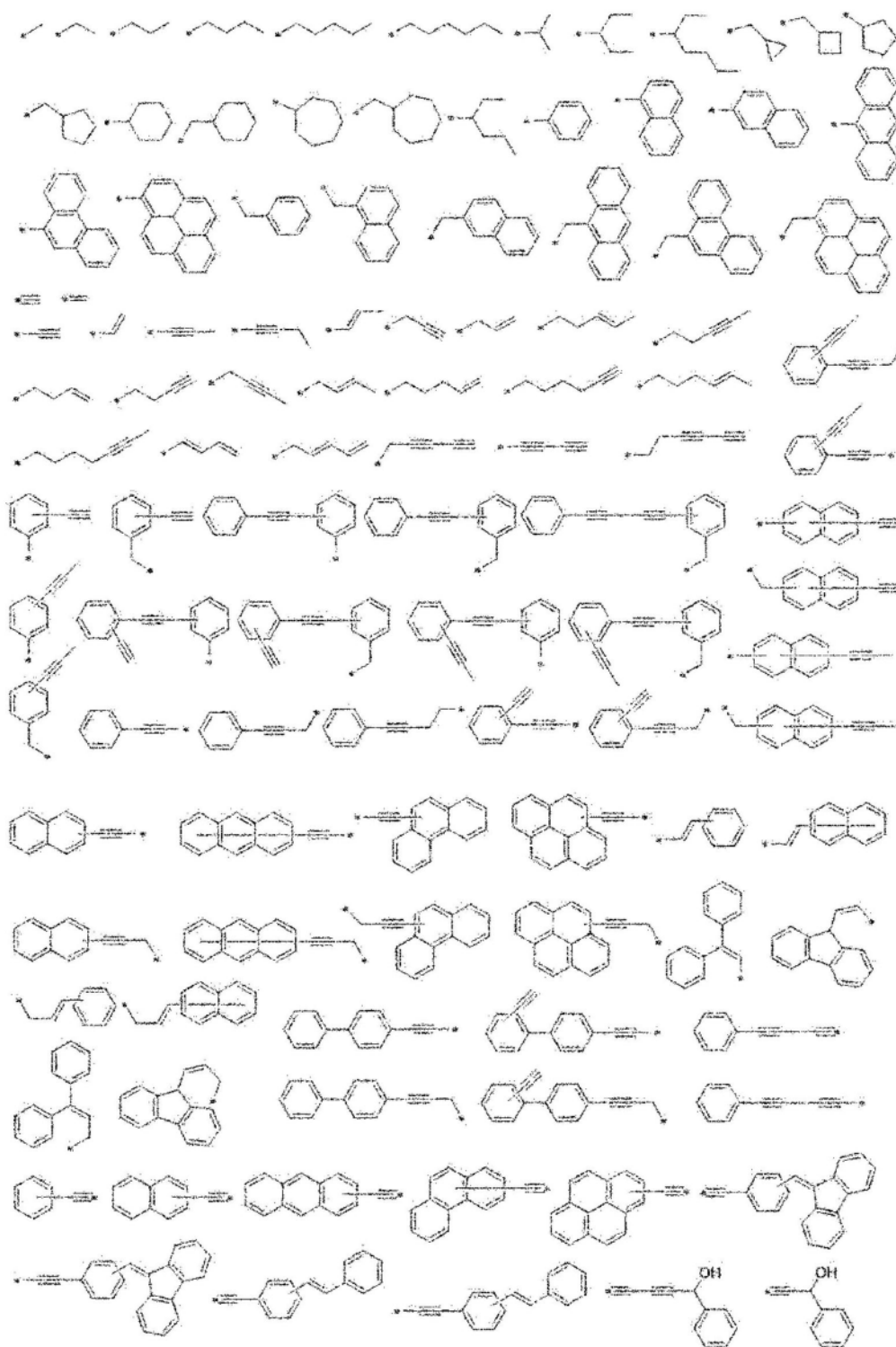
[0244]

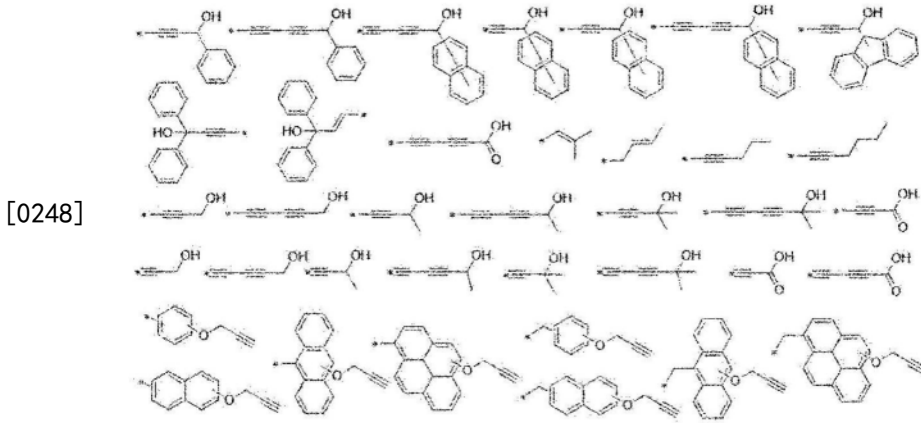
[0245] (2-3-8)

[0246] 此外,上述(2-3-6)的单元结构A骨架的NR之中的R=H的情况下的、胺骨架的NH的

H、NR₂取代基之中的R=H的情况下的NH₂中的至少一者的H、和上述(2-3-7)的酚骨架的OH的H可以被置换成下述记载的取代基。

[0247]





[0249] (2-3-9)

[0250] 如在后述 (2-4-3-3)、(2-4-5-3)、(2-4-6) 等中也说明地那样,虽然具有也可作为单元结构B起作用的结构,但由于该结构具有芳香族环,因此

[0251] 在作为单元结构A;或

[0252] 作为与1个单元结构A与1个单元结构B结合了的复合单元结构AB等效的1个单元结构C起作用的情况下也可以任选地包含。

[0253] (2-4;单元结构B)

[0254] (2-4-1)

[0255] 作为本申请发明的一方案的自交联性聚合物的单元结构B为作为有机基的一种或多种单元结构,所述有机基具有1个以上连接碳原子。

[0256] 关于连接碳原子,在上述 (1-1) 中说明了。

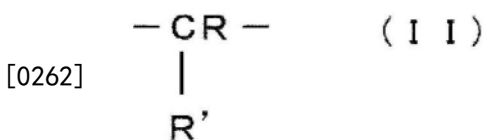
[0257] 优选聚合物的单元结构B具有包含有机基的单元结构,上述有机基为可以具有取代基的4~17元的单环、二环、三环或四环式有机基,并且上述单环为非芳香族单环;构成上述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环。此外,1个或多个芳香族环可以与上述单环、二环、三环式或四环式有机基进一步稠合或稠环而成为五环式以上。进而,1个以上连接碳原子不是构成芳香族单环的碳原子,通过与单元结构A[或单元结构C]的芳香族环进行共价键合,从而单元结构A[或单元结构C]与单元结构B结合。

[0258] (2-4-2)

[0259] 优选单元结构B表示包含下述式 (II)、(III) 或 (IV) 所示的结构的一种或二种以上单元结构。

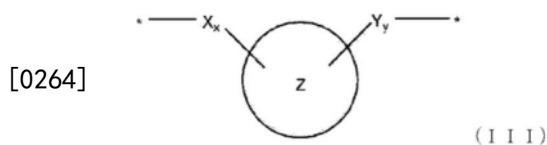
[0260] 这样的单元结构也包含相同或不同的二个或三个这些式所示的结构通过二价或三价连接基连接而成的单元结构等[参照后述 (2-4-4-3)]。

[0261] 进而,单元结构B例如通过经由下述式 (II)、(III) 或 (IV) 中的结合键而与单元结构A的芳香族环上的碳原子进行共价键合,从而单元结构A[或单元结构C]与单元结构B结合。



[0263] [在式 (II) 中,R、和R' 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数6~30

的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数3~30的杂环残基、或可以具有取代基的碳原子数10以下的直链、支链或环状的烷基。]



[0265] [在式(III)中,

[0266] Z为可以具有取代基的碳原子数4~25的单环、二环、三环或四环式的稠环,上述单环为非芳香族单环;构成上述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环,上述单环、二环、三环或四环式的稠环可以与1个或多个芳香族环进一步形成稠环而成为五环式以上的稠环,

[0267] X、Y相同或不同,表示 $-CR^{31}R^{32}$ -基, R^{31} 和 R^{32} 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~6的烃基,

[0268] x、y各自表示X、Y的数目,各自独立地表示0或1,

[0269] * $-X_x$ 与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子1”)结合(x=1的情况)、或从碳原子1延伸(x=0的情况),

[0270] $Y_y - *$ 与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子2”)结合(y=1的情况)、或从碳原子2延伸(y=0的情况),

[0271] 上述碳原子1与碳原子2可以相同也可以不同,在不同的情况下,可以属于相同的非芳香族单环,也可以属于不同的非芳香族单环,

[0272] *表示为结合键。]

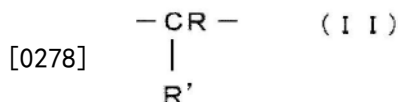
[0273] $-J^1-Z^0-J^2-$ (IV)

[0274] [在式(IV)中, Z^0 表示可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、脂肪族环残基、或2个芳香族环残基或脂肪族环残基通过单键连接而成的有机基, J^1 和 J^2 各自独立地表示直接键合或可以具有取代基的二价有机基。]

[0275] (2-4-3)

[0276] (2-4-3-1)

[0277] 在单元结构B包含式(II)的情况下,在式(II)中的R、和R'的定义中,关于“取代基”、“芳香族环”、和“杂环”,与在上述(1-3)、(1-4)中说明了的同样。



[0279] 进而,在式(II)中的R、和R'的定义中,作为“烷基”,可举出例如,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、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基。

[0280] 优选R、和R'各自独立地为苯基、萘基、蒽基、菲基、并四苯基、芘基。

[0281] (2-4-3-2)

[0282] 式(II)的2个结合键与具有芳香族环的其它结构[相当于单元结构A或C]的芳香族环结合是原则,但是在聚合物末端中与聚合物末端基[参照后述(2-4-7)]结合。

[0283] 此外,在包含式(II)所示的结构的单元结构中,例如,彼此相同或不同的二个或三个上述式(II)的结构可以与二价或三价连接基结合而成为二聚体或三聚体结构。在该情况下,各个上述式(II)的结构中的2个结合键之中的一者与上述连接基结合。作为这样的连接基,可以举出例如,具有二个或三个芳香族环的连接基(相当于单元结构A)。作为具体的二价或三价连接基的例子,可以参照后述(2-4-4-3)。

[0284] (2-4-3-3)

[0285] 需要说明的是,在式(II)的R和R'中的至少一者为芳香族环的情况下,如果这样的芳香族环与其它单元结构B结合,并且通过式(II)的一个结合键而与单元结构A的芳香族环结合,则作为与复合单元结构A-B等效的一个单元结构C,可以置换成复合单元结构A-B的至少一部分。

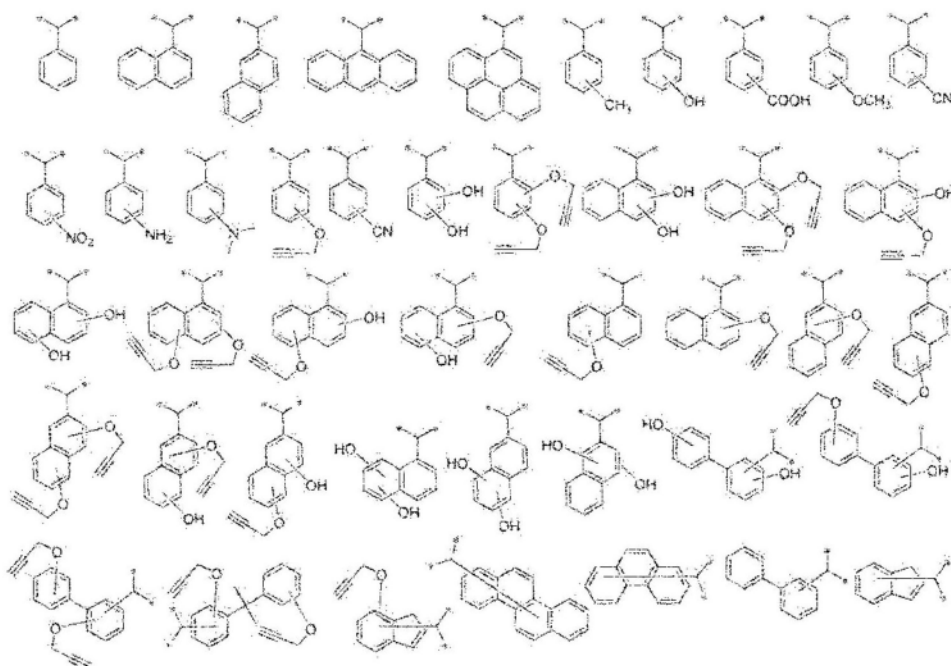
[0286] 因此,可以将这样的单元结构C包含在包含式(II)所示的结构的单元结构中。在该情况下,可以认为式(II)的另一个结合键例如与聚合物末端基结合,或与其它聚合物链中的芳香族环结合而形成交联。

[0287] 这样的单元结构C的方案在后述(2-4-6)中对式(V)更具体地说明。

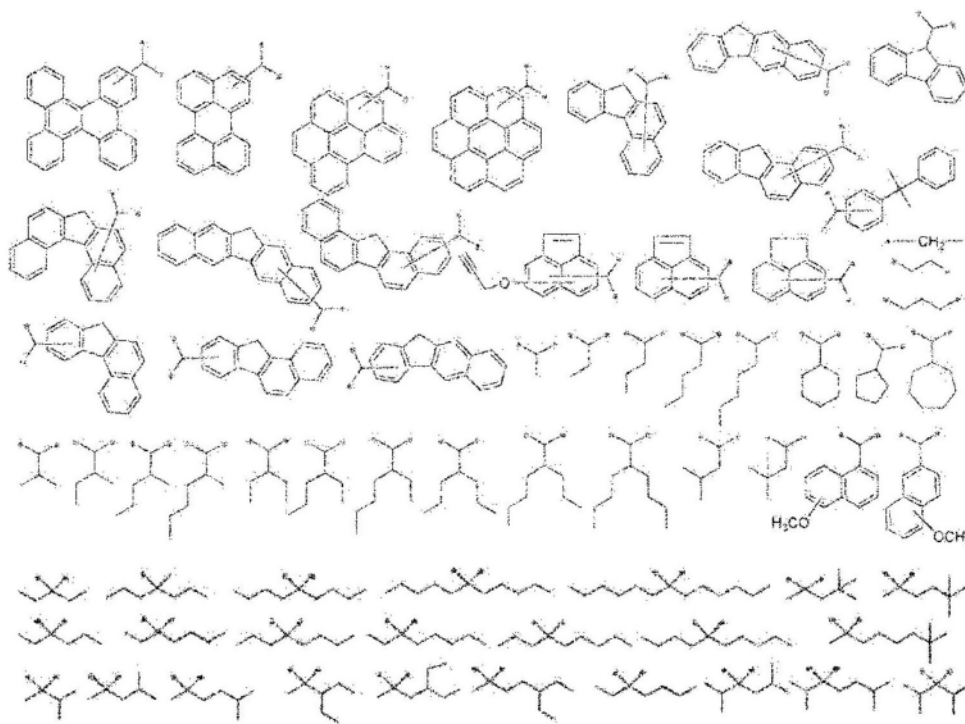
[0288] 需要说明的是,在本说明书中,在提及与单元结构A的结合的情况下,即使没有明确记载,也可以解释为包含与单元结构C中的芳香族环的结合。此外,在本说明书中,在提及与单元结构B的结合的情况下,即使没有明确记载,也可以解释为包含与单元结构C中的连接碳原子的结合。

[0289] (2-4-3-4)

[0290] 如果举出若干包含式(II)所示的结构的有机基的具体例则如下所述。*表示与单元结构A的结合部位。不言而喻,可以为将例示的结构包含于整体的一部分的结构。



[0291]

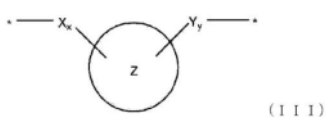


[0292] (2-4-4)

[0293] (2-4-4-1)

[0294] 在单元结构B包含式(III)的情况下,

[0295]



[0296] 在式(III)中,

[0297] Z为可以具有取代基的、碳原子数4~25的单环、或二环、三环或四环式的稠环。进而,这里所谓的碳原子数是指除取代基以外的仅构成单环、或二环、三环或四环式的稠环的

环骨架的碳原子的数,不包含上述单环或稠环为杂环的情况下的构成杂环的杂原子的数。

[0298] 上述单环为非芳香族单环;构成上述二环、三环和四环的单环中的至少1个为非芳香族单环,剩下的单环可以为芳香族单环也可以为非芳香族单环。

[0299] 上述单环、或二环、三环或四环式的稠环可以与1个或多个芳香族环进一步形成稠环而成为五环式以上的稠环,该五环式以上的稠环的碳原子数优选为40以下,这里所谓的碳原子数是指除取代基以外的仅构成上述五环式以上的稠环的环骨架的碳原子的数,不包含上述五环式以上的稠环为杂环的情况下的构成杂环的杂原子的数。

[0300] X、Y相同或不同,表示 $-CR^{31}R^{32}$ -基, R^{31} 和 R^{32} 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~6的烃基。

[0301] x、y各自表示X、Y的数目,各自独立地表示0或1。

[0302] $*-X_x$ 与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子1”)结合(x=1的情况)或从碳原子1延伸(x=0的情况),

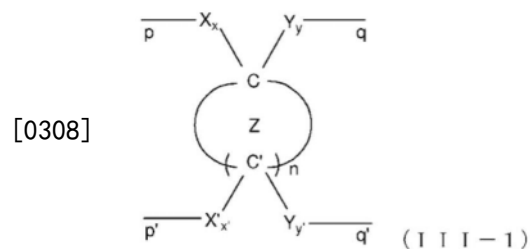
[0303] $Y_y - *$ 与构成Z的上述非芳香族单环的任一碳原子(称为“碳原子2”)结合(y=1的情况)或从碳原子2延伸(y=0的情况),碳原子1与碳原子2可以相同也可以不同,在不同的情况下,可以属于相同的非芳香族单环,也可以属于不同的非芳香族单环。

[0304] 此外,在式(III)中,可以任选地包含除碳原子1和碳原子2以外的连接碳原子[参照后述(2-4-4-4)]

[0305] 需要说明的是,在Z为三环式以上的稠环的情况下,式(III)中的碳原子1和2各自所属的一个或二个非芳香族单环与剩下的单环的稠环中的顺列位置关系是任意的,在碳原子1和碳原子2属于各自不同的非芳香族单环(分别称为“非芳香族单环1”和“非芳香族单环2”)的情况下,该非芳香族单环1和非芳香族单环2在稠环中的顺列位置关系也是任意的。

[0306] (2-4-4-2)

[0307] 作为成为式(III)的一方案的单元结构,可以举出以下所示的式(III-1)。



[0309] 在式(III-1)中,

[0310] Z为可以具有取代基的4~17元的单环、二环、三环或四环式的有机基,构成该有机基的一个或多个单环之中的、至少一个单环为非芳香族单环,最大具有4个非芳香族单环。其它单环为芳香族环,可以进一步与追加的芳香族单环形成稠环而成为五环式以上的多环式有机基。

[0311] 这里,所谓非芳香族单环,为不是芳香族的单环,典型地为脂肪族单环(可以包含脂肪族杂单环)。作为非芳香族单环,可以参照上述(1-5)。

[0312] 此外,作为芳香族单环或芳香族环,例如,与在上述(1-3)中例示的同样,可举出可以具有取代基的苯环、萘环、蒽环、芘环等作为优选的例子,作为该取代基,可举出在上述(1-3)中例示的例子。

[0313] 在非芳香族单环中,可以存在分别表示构成其环状部分的原子群中的1个碳原子的式(III)中所谓的C、C' [所谓上述(1-1)中所谓的连接碳原子]。其中,连接碳原子C必定存在,但连接碳原子C' 是任意的,表示C' 的数目的式(III)中的n为0~2,优选为n为0。

[0314] X、Y、X'、Y' 相同或不同,表示- CR^1R^2 -基, R^1 和 R^2 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~3的烃基,但由于不过是任意的连接基,因此表示X、Y、X'、Y' 的数目(0或1)的x、y、x'、y' 可以全部为0。

[0315] p、q、p'、q' 表示结合键的数目,各自独立地表示0或1,但在为0的情况下,是指被置换成氢原子。

[0316] 这些结合键与具有芳香族环的其它结构(相当于单元结构A或C)的芳香族环结合是原则,但在聚合物末端中与聚合物末端基[参照后述(2-4-7)]结合。

[0317] 为了形成聚合物链,需要至少2个结合键,因此在n为0的情况下,p和q为1;在n为1的情况下,以从C和C' (所谓连接碳原子)延伸的结合键存在至少1个为前提,p和q中的至少一者为1,且p'和q'中的至少任一者为1;同样地,在n为2的情况下,p和q中的至少一者为1,且各个C'的p'和q'中的至少任一者为1。

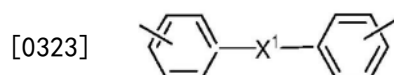
[0318] 在具有2个以上结合键的情况下,可以认为这些多余的结合键例如与聚合物末端基结合,或与其它聚合物链中的芳香族环结合而形成交联。

[0319] (2-4-4-3)

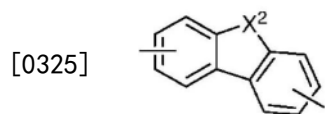
[0320] 彼此相同或不同的二个或三个上述式(III)的结构可以与二价或三价连接基结合而成为二聚体或三聚体结构。

[0321] 在该情况下,作为各个上述式(III)的结构中的结合键的p或q的一者与上述连接基结合。进而,n不是0,从连接碳原子C提供一个结合键、且从连接碳原子C' 提供至少一个结合键。

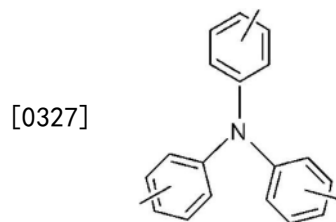
[0322] 作为这样的连接基,可以举出例如,可以作为单元结构A而使用的单元结构之中的、具有二个或三个芳香族环的连接基,可以例示例如,下述式的二价或三价连接基。



[0324] [X^1 表示单键、亚甲基、氧原子、硫原子、-N(R^1)-, R^1 表示氢原子或碳原子数1~20的烃基(包含链状烃、环状烃(可以为芳香族也可以为非芳香族))。]

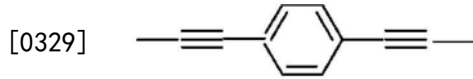


[0326] [X^2 表示亚甲基、氧原子、-N(R^2)-, R^2 表示氢原子或碳原子数1~10的脂肪族烃基、或碳原子数5~20的芳香族烃基。



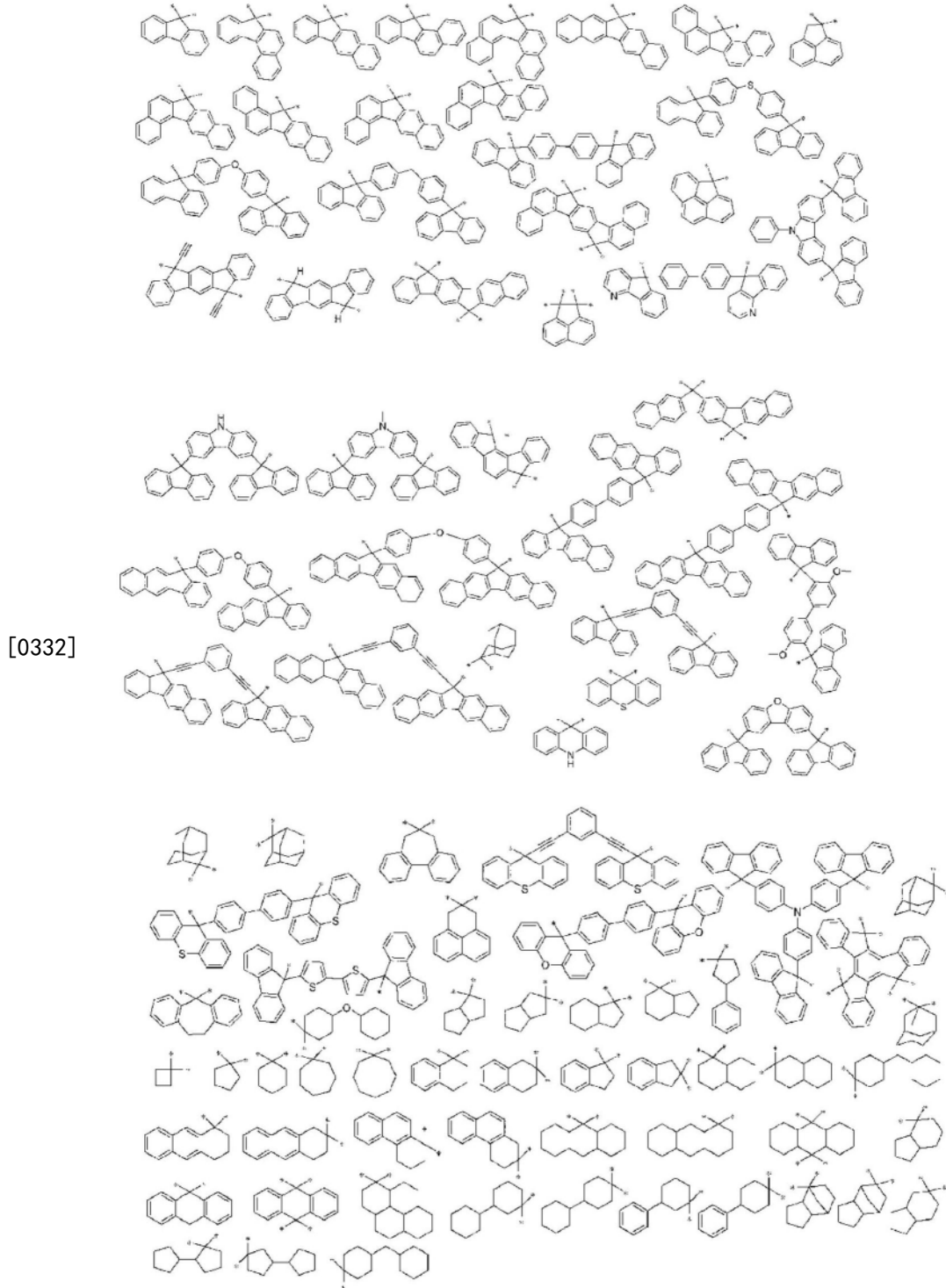
[0328] 或者,也可以例示通过炔化物与酮的加成反应从而可以形成与连接碳原子的共价

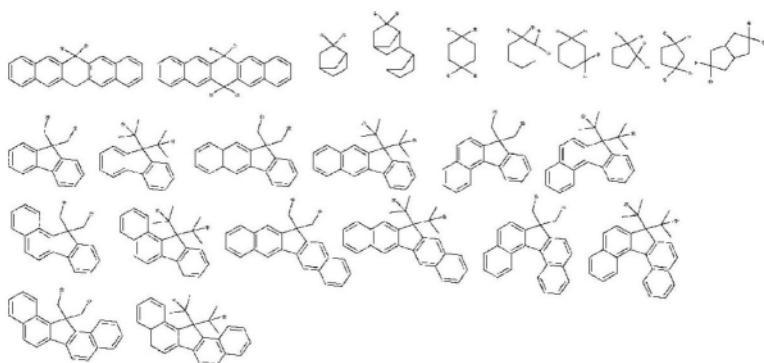
键的下述式那样的二价连接基。



[0330] (2-4-4-4)

[0331] 如果举出若干包含式(III)所示的结构有机基的具体例,则如下所述。不言而喻,可以为将例示的结构包含于整体的一部分的结构。





[0333]

[0334] (2-4-5)

[0335] (2-4-5-1)

[0336] 在单元结构B包含式(IV)的情况下,

[0337] $-J^1-Z^0-J^2-$ (IV)

[0338] 在式(IV)中的 Z^0 的定义中,关于“芳香族环”、“取代基”、“脂肪族环”,与在上述(1-3)、(1-5)中说明的同样。

[0339] 此外,作为2个芳香族环残基或脂肪族环残基通过单键连接而成的有机基,可以举出联苯基、环己基苯基、二环己基等二价残基。

[0340] 在 J^1 和 J^2 的定义中,“2价有机基”优选为可以具有羟基或卤代基(例如,氟)作为取代基的碳原子数1~6的直链或支链的亚烷基。作为直链亚烷基,可举出例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基。

[0341] (2-4-5-2)

[0342] 彼此相同或不同的二个或三个上述式(IV)的结构可以与二价或三价连接基结合而成为二聚体或三聚体结构。

[0343] 在该情况下,各个上述式(IV)的结构中的2个结合键之中的一者与上述连接基结合。

[0344] 作为这样的连接基,可以举出例如,可以作为单元结构A而使用的单元结构之中的、具有二个或三个芳香族环的连接基。

[0345] 作为具体的二价或三价连接基的例子,可以参照上述(2-4-4-3)。

[0346] (2-4-5-3)

[0347] 需要说明的是,由于在式(IV)中包含含有芳香族环的方案,因此在这样的方案的情况下,如果式(IV)的芳香族环与其它单元结构B结合,并且通过式(IV)的一个结合键而与单元结构A的芳香族环结合,则作为与复合单元结构A-B等效的一个单元结构C,可以与至少1个复合单元结构AB进行置换。

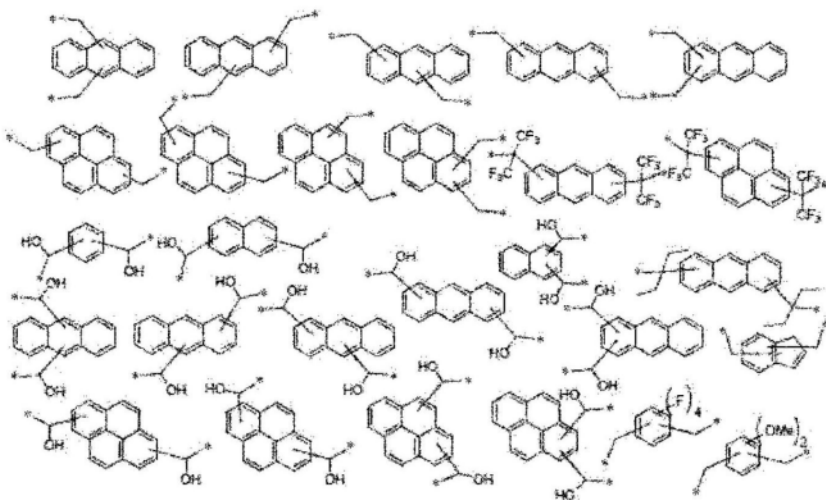
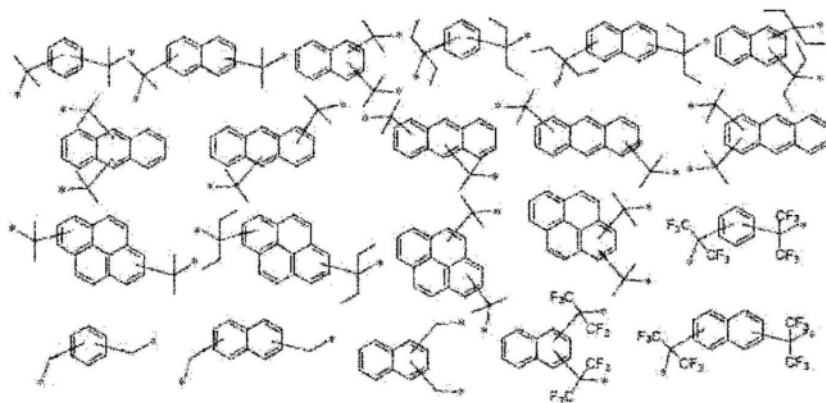
[0348] 因此,可以将这样的单元结构C包含于包含式(IV)所示的结构的单元结构。在该情况下,可以认为式(IV)的另一个结合键例如与聚合物末端基结合,或与其它聚合物链中的芳香族环结合而形成交联。

[0349] 这样的单元结构C的方案在后述(2-4-6)中对式(V)更具体地说明。

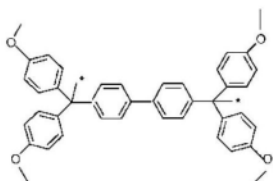
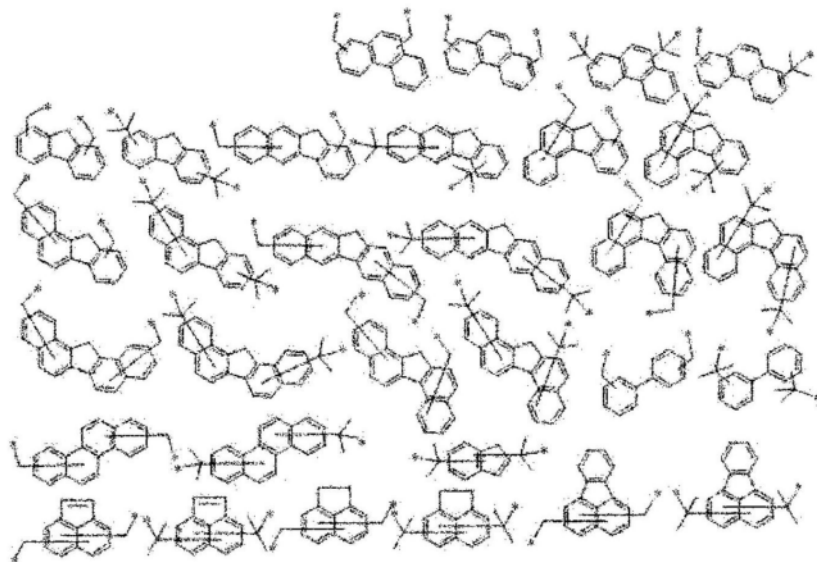
[0350] (2-4-5-4)

[0351] 如果举出若干包含式(IV)所示的结构的单元结构的具体例,则如下所述。*表示与单元结构A的结合部位。不言而喻,可以为将例示的结构包含于整体的一部分的单元结

构。



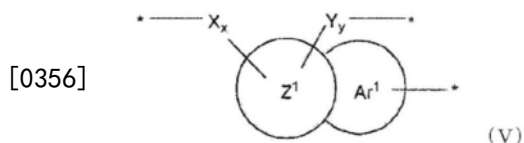
[0352]



[0353] (2-4-6)

[0354] (2-4-6-1)

[0355] 与上述(2-4-3-3)、(2-4-5-3)的方案同样,在上述式(III)的Z包含芳香族环 Ar^1 的情况下,作为可以由这样的式(III)衍生而与复合单元结构A-B的至少一部分进行置换的、与复合单元结构A-B等效的一个单元结构C,可举出包含下述式(V)的结构的单元结构。



[0357] 在式(V)中,

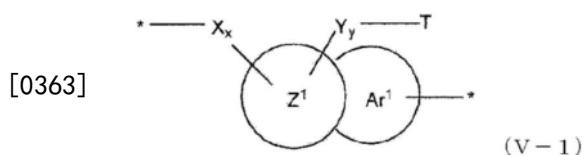
[0358] Z^1 表示至少1个非芳香族单环, Ar^1 表示与 Z^1 的非芳香族单环形成了稠环的至少1个芳香族单环,作为Z和 Ar^1 整体,构成可以具有取代基的、碳原子数8~25的二环、三环、四环或五环式的稠环。进而,这里所谓的碳原子数是指除取代基以外的仅构成二环、三环或四环式的稠环的环骨架的碳原子的数目,不包含上述二环、三环或四环式的稠环为杂环的情况下的构成杂环的杂原子的数目。

[0359] 1个或多个芳香族环可以与上述二环、三环、四环或五环式有机基进一步形成稠环而成为六环式以上,该六环式以上的稠环的碳原子数优选为40以下,这里所谓的碳原子数是指除取代基以外的仅构成上述五环式以上的稠环的环骨架的碳原子的数目,不包含上述六环式以上的稠环为杂环的情况下的构成杂环的杂原子的数目。

[0360] 此外,该环状有机基中的、属于 Z^1 的1个或2个以上非芳香族单环和属于 Ar^1 的1个或2个以上芳香族单环的顺序位置关系包含任意的关系。例如,在属于 Z^1 的非芳香族单环有2个以上,属于 Ar^1 的芳香族单环有2个以上的情况下,属于 Z^1 的非芳香族单环与属于 Ar^1 的芳香族单环可以交替地排列而形成稠环。

[0361] 此外,X、Y、x、y与式(III)中的定义相同。

[0362] 作为式(V)的一方案,可以举出下述式(V-1)。



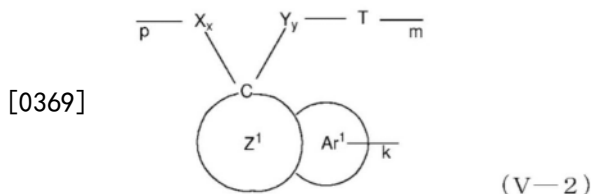
[0364] [在式(V-1)中,

[0365] Z^1 、 Ar^1 、X、Y、x和y与式(V)中的定义相同,

[0366] T表示聚合物末端。]

[0367] 在式(V-1)中连接碳原子的一个结合键与聚合物末端T(氢原子;羟基、不饱和脂肪族羟基等各种官能团、末端单元结构A、其它聚合物链中的单元结构A等)结合的情况下,作为与复合单元结构A-B等效的一个单元结构C,也可以与至少1个复合单元结构A-B进行置换。即,通过式(V-1)中的上述芳香族环[式(V-1)中的 Ar^1]与其它单元结构B结合,并且用来自式(V-1)所示的剩下的连接碳原子的结合键而与单元结构A的芳香族环结合从而可以将聚合物链延长。

[0368] 或者,作为式(V)的一方案,作为与复合单元结构A-B等效的其它单元结构C,也可以举出包含下述式(V-2)的结构的单元结构。



[0370] 这里,在式(V-2)中,

[0371] Z^1 表示至少1个非芳香族单环, Ar^1 表示至少1个芳香族单环,作为Z和 Ar^1 整体,构成作为可以具有取代基的8~17元的二环式以上的稠环的环状有机基。该环状有机基中的各芳香族单环和非芳香族单环的排列/顺序包含任意的排列/顺序。

[0372] 这里,关于“非芳香族单环”、“芳香族单环”或“芳香族环”,在上述(1-3)、(1-5)中说明了。

[0373] 在非芳香族单环中,可以存在表示构成该环状部分的原子群中的1个碳原子的式(V-2)中所谓的C[所谓上述(1-1)中所谓的连接碳原子]。

[0374] X、Y相同或不同,表示 $-CR^1R^2-$ 基, R^1 和 R^2 各自相同或不同,表示氢原子或碳原子数1~3的烃基,但由于不过是任意的连接基,因此表示X、Y的数目(0或1)的x、y可以全部为0。

[0375] T表示聚合物末端基或芳香族环残基 Ar^2 ,关于该芳香族环残基,与上述(2-4-4-1)同样。

[0376] p表示用于与单元结构A的芳香族环(也可以包含单元结构C中的芳香族环)共价键合的1个结合键。

[0377] 另一方面,k、m表示用于与单元结构B(可以包含单元结构C)共价键合的结合键的数目,各自独立地k表示0~2,m表示0或1,k和m中的至少一者不是0(在k、m为0的情况下,是指结合键被置换成氢原子)。

[0378] 因此,关于式(V-2),作为与复合单元结构A-B等效的一个单元结构C,可以置换成复合单元结构A-B的至少一部分。

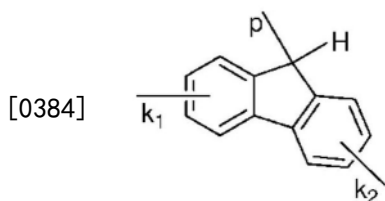
[0379] 需要说明的是,在k为2的情况下,或k为1且m为1的情况下,多余的结合键形成与聚合物末端基或其它聚合物链的交联。

[0380] (2-4-6-2)

[0381] 通过更具体的结构来说明包含式(V)、特别是(V-1)或(V-2)的结构的单元结构C。

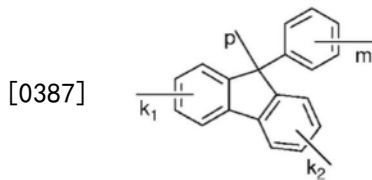
[0382] 例如,下述结构中,T为作为末端基的氢原子,通过p和 k_1 、或p和 k_2 ,从而能够成为与复合单元结构A-B等效的1个单元结构C。

[0383] 需要说明的是,通过 k_1 和 k_2 从而也可以作为单元结构A起作用。



[0385] 此外,下述结构例显示T为苯基的例子。在该例子中,通过p和 k_1 、p和 k_2 、或p和m,从而能够成为与复合单元结构A-B等效的1个单元结构C。

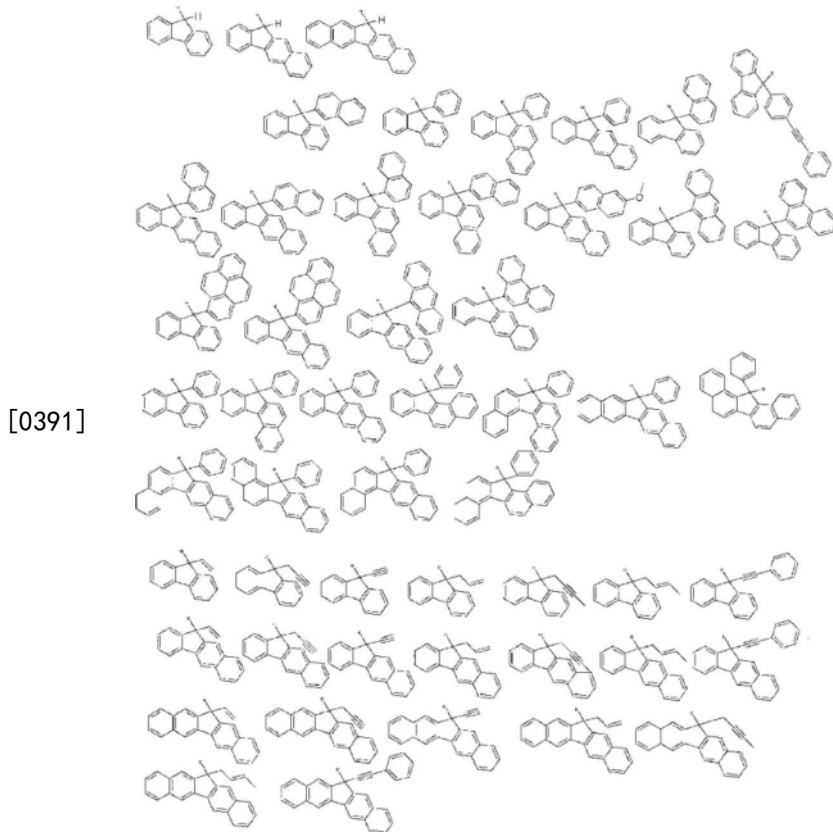
[0386] 需要说明的是,通过 k_1 和 k_2 、 k_1 和m、或 k_2 和m从而也可以作为单元结构A起作用。



[0388] (2-4-6-3)

[0389] 如果举出若干式(V)的单元结构C(与复合单元结构A-B等效的1个单元结构)的具体例,则如下所述。*表示与单元结构A的结合部位。

[0390] 对于单元结构C,另行与单元结构B结合的结合键从这些结构中的芳香族环延伸,但对于下述具体例,这样的结合键省略了。不言而喻,可以为将例示的结构包含于整体的一部分的单元结构。



[0392] 需要说明的是,在上述具体例中,在结合键不从芳香族环延伸的情况下,成为聚合物末端的具体例。

[0393] (2-4-7)

[0394] 在聚合物末端中,单元结构B与聚合物末端基形成共价键。这样的聚合物末端基可以为来源于单元结构A的芳香族环,也可以不是那样。

[0395] 作为聚合物末端基,可举出可以具有取代基的碳原子数6~30的芳香族环残基、可以具有取代基的碳原子数1~10的不饱和烃基、羟基或氢原子等。

[0396] (2-5:酚醛清漆树脂合成方法)

[0397] 作为本申请发明的一方案的酚醛清漆树脂可以通过公知的方法而调制。

[0398] 例如,可以通过使H-A-H所示的含有芳香族环的化合物与OHC-B、O=C-B、HO-B-OH、RO-B-OR等所示的含氧化合物缩合来调制。这里,式中,-A-相当于单元结构A,-C(B)-或-B-

相当于单元结构B。R表示碳原子数约1~3的烷基。含有芳香族环的化合物、含氧化合物都可以使用1种,也可以组合使用2种以上。在该缩合反应中,相对于含有芳香族环的化合物1摩尔,可以以0.1~10摩尔、优选0.1~2摩尔的比例使用含氧化合物。

[0399] 作为在缩合反应中被使用的催化剂,可以使用例如硫酸、磷酸、高氯酸等无机酸类、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸一水合物、甲磺酸、三氟甲磺酸等有机磺酸类、甲酸、草酸等羧酸类。催化剂的使用量虽然根据所使用的催化剂的种类而不同,但相对于含有芳香族环的化合物(在多种情况下为它们的合计)100质量份,通常为0.001~10,000质量份,优选为0.01~1,000质量份,更优选为0.05~100质量份。

[0400] 缩合反应即使无溶剂也进行,但通常使用溶剂而进行。作为溶剂,只要可以溶解反应底物,不阻碍反应,就没有特别限定。可举出例如,1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、四氢呋喃、四氢吡喃、4-甲基四氢吡喃、二噁烷、1,2-二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。缩合反应温度通常为40℃~200℃,优选为100℃~180℃。反应时间虽然根据反应温度而不同,但通常为5分钟~50小时,优选为5分钟~24小时。

[0401] 本发明的一方案涉及的酚醛清漆树脂的重均分子量通常为500~100,000,优选为600~50,000、700~10,000、或800~8,000。

[0402] [3.抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]]

[0403] (3-1)

[0404] 作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含热产酸剂、自交联性聚合物[1]、和溶剂。可以任选地进一步包含交联剂、表面活性剂。

[0405] 关于自交联性聚合物[1],在上述[2.自交联性聚合物[1]]中已经说明了。

[0406] (3-2:热产酸剂)

[0407] (3-2-1)

[0408] 可以在不损害本发明的效果的范围,使用任意的热产酸剂,但优选可以使用下述式(一)的热产酸剂。

[0409] $[A^1(SO_3)_n]^{n-}(B^1H)^{n+}$ (一)

[0410] 这里,在式(一)中,

[0411] A^1 为可以被取代的直链、支链、或环状的饱和、或不饱和的脂肪族烃基、可以被取代的芳香族环残基,优选为甲基、三氟甲基、萘基、降冰片烷基甲基、二甲基苯基或甲苯基。

[0412] 这里,关于“芳香族环”和“残基”,可以分别参照上述(1-3)和(1-2)。

[0413] 在式(一)中,n表示磺酸阴离子基的数目,为1或2,优选为1。

[0414] 在式(一)中, B^1 为一种或二种以上抗衡碱,为一元碱,或表示二元碱或三元碱的一元碱部分。因此,在 B^1 为二元碱或三元碱的情况下,相当于 B^1 的有二个或三个,其彼此共价键合。

[0415] 进而, A^1 与 B^1 可以通过单键或连接基而被连接。在抗衡碱 B^1 中,优选至少一种以上碱具有大于吡啶的pKa。

[0416] 需要说明的是,在本发明中,作为具有大于吡啶的pKa的碱、优选具有6.5以上的pKa的碱的具体例,可举出N-甲基吗啉、N,N-二乙基苯胺、N-异丁基吗啉、N-烯丙基吗啉等。

[0417] 在pKa的测定中,可以通过例如电位滴定法[参照例如,S.Xu et al.,

“Dissociation constants of alkanolamines”, Can. J. Chem. 71, 1048 (1993)], 测定水中的pKa值, 优选25℃下的水中的pKa值而进行比较。也可以以R. Linnell, J. Org. Chem. 1960, 25, 2, 290-290; 小竹无二雄主编: “大有機化学別卷2, 有機化学定数便覧(大有机化学別卷2, 有机化学常数便覧)”, p. 584 (1963), (朝仓书店); H.K. Hall Jr. et al., Tetrahedron Letters 53 (2012) 1830-1832等作为参考。

[0418] (3-2-2)

[0419] 优选上述(3-2-1)的式(一)中的抗衡碱 B^1 为 $R^I R^{II} R^{III} N$ 。

[0420] [式中,

[0421] R^I 和 R^{II} 各自独立地表示氢原子、可以被取代的直链、或支链的饱和、或不饱和的脂肪族烃基,

[0422] R^I 与 R^{II} 可以经由杂原子、或不经由杂原子而形成环, 或可以经由芳香族环而形成环, 杂原子优选为氧原子、氮原子或硫原子,

[0423] R^{III} 表示氢原子、可以被取代的芳香族环残基、或可以被取代的直链、或支链的饱和、或不饱和的脂肪族烃基,

[0424] 在 R^I 与 R^{II} 不形成环时, R^{III} 为氢原子、或可以被取代的芳香族环残基]。

[0425] 更优选成分(a)的式(一)中的抗衡碱 B^1 为下述式(二)、或下述式(三)的环状胺化合物所示的碱。

[0426] $R^1 R^2 R^3 N$ (二)

[0427] [在式(二)中,

[0428] R^1 和 R^2 各自独立地表示可以被取代的直链、或支链的饱和、或不饱和的脂肪族烃基,

[0429] R^3 表示氢原子、可以被取代的芳香族基、优选可以被取代的苯基、萘基、蒽基、茈萘基、或菲基。],



[0431] [在式(三)中,

[0432] R为

[0433] 氢原子;

[0434] 可以被硝基、氰基、氨基、羧基、羟基、酰胺基、醛基、(甲基)丙烯酰基、卤原子(例如, 氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、或碳原子数1~10的烷氧基取代的、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数2~10的炔基、碳原子数1~10的羟基烷基、碳原子数6~40的芳基、包含醚键的有机基、包含酮键的有机基、或包含酯键的有机基; 或

[0435] 将它们组合而得的基团,

[0436] R' 为芳香族环, 并且为与式(三)中的环状胺的环稠合了的芳香族环、或 $-(R^a)_n - X - (R^b)_m -$,

[0437] R^a 和 R^b 各自独立地表示可以被取代的亚烷基,

[0438] X为O、S、 SO_2 、CO、CONH、COO、或NH,

[0439] n和m各自独立地为2、3、4、5、或6。]

[0440] 优选式(三)中的R为氢原子、甲基、乙基、异丁基、烯丙基、或氰基甲基。

[0441] 此外,优选式(II)中的R'由 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 表示,n和m各自独立地为2、3、4、5、或6。

[0442] (3-2-3)

[0443] 作为上述(3-2-1)的式(一)的A^I的定义中、或上述(3-2-2)的R^IR^{II}R^{III}N中的R^I、R^{II}、R^{III}的定义中、或R¹R²R³N中的R¹、R²的定义中的、“直链、支链的饱和的脂肪族烃基”,可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、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、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-正丙基等。

[0444] 此外,作为上述(3-2-1)的式(一)的A^I中的、“环状的饱和的脂肪族烃基”,可举出例如环丙基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、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、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。

[0445] 此外,作为上述(3-2-1)的式(一)的A^I的定义中、或上述(3-2-2)的R^IR^{II}R^{III}N中的R^I、R^{II}、R^{III}的定义中、或式(二)中的R¹、R²的定义中的、“直链、支链的不饱和的脂肪族烃基”,可举出例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-仲丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙

基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基等。

[0446] 此外,作为上述(3-2-1)的式(一)的 A^1 的定义中的、“环状的不饱和的脂肪族烃基”,可举出例如1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基-环戊基、3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、3-亚甲基-环戊基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基等。

[0447] 此外,作为上述(3-2-1)的式(一)的 A^1 的定义中的、或上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中的、“芳香族环残基”之中的、芳香族烃基,可举出例如苯基、邻甲基苯基、间甲基苯基、对甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对氯苯基、邻氟苯基、对氟苯基、邻甲氧基苯基、对甲氧基苯基、对硝基苯基、对氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-芘基、2-芘基和3-芘基等。

[0448] 此外,作为上述(3-2-1)的式(一)的 A^1 的定义中的、“芳香族环残基”之中的芳香族杂环残基,可举出例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡喃基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基、奎宁环基、吡啶基、嘌呤基、异喹啉基、色烯基、噻蒎基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咕吨基、吡啶基、吩嗪基、咪唑基等。

[0449] $R^I R^{II} R^{III} N$ 中的 R^{III} 的定义中、或 $R^1 R^2 R^3 N$ 中的 R^3 的定义中的、“芳香族环”或“芳香族环”也与上文例示的同样。

[0450] 此外,在上述(3-2-1)的式(一)的 A^1 的定义中、或上述(3-2-2)的 $R^I R^{II} R^{III} N$ 中的 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 的定义中、或上述(3-2-2)的式(二)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 的定义中、或上述(3-2-2)的 R^a 、 R^b 的定义中,作为与“可以被取代的”对应的取代基,可举出例如硝基、氨基、氰基、磺基、羧基、羧基、醛基、炔丙基氨基、炔丙基氧基、卤原子、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数2~10的炔基、碳原子数6~40的芳基、包含醚键的有机基、包含酮键的有机基、包含酯键的有机基、或将它们组合。

[0451] 需要说明的是,关于上述包含醚键的有机基、包含酮键的有机基、包含酯键的有机基,可以参照后述(3-2-4)的例示。

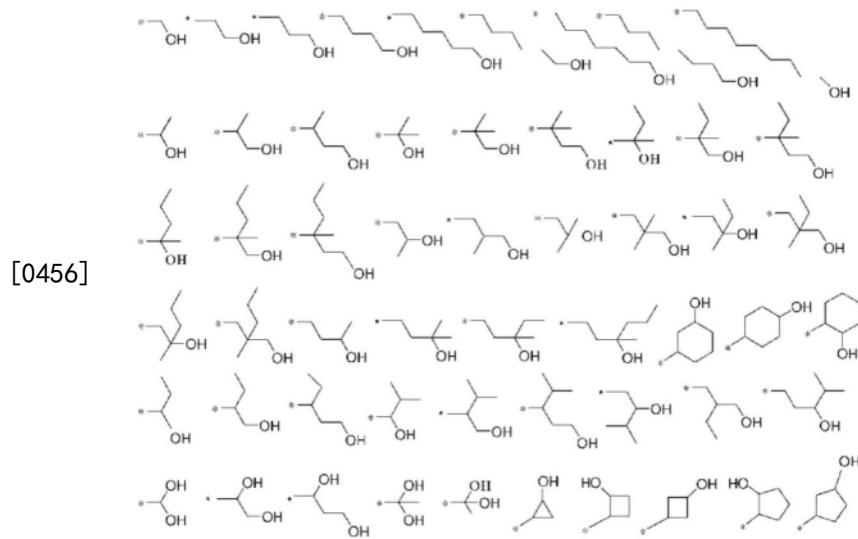
[0452] 作为上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中的“烷氧基”,可举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基、3-甲基-正丁氧基、1,1-二甲基-正丙氧基、1,2-二甲基-正丙氧基、2,2-二甲基-正丙氧基、1-乙基-正丙氧基、正己基氧基、1-甲基-正戊基氧基、2-甲基-正戊基氧基、3-甲基-正戊基氧基、4-甲基-正戊基氧基、1,1-二甲基-正丁氧基、1,2-二甲基-正丁氧基、1,3-二甲基-正丁氧基、2,2-二甲基-正丁氧基、2,3-二甲基-正丁氧基、3,3-二甲基-正丁氧基、1-乙基-正丁氧基、2-乙基-正丁氧基、1,1,2-三甲基-正丙氧基、1,2,2-三甲基-正丙氧基、1-乙基-1-甲基-正丙氧基、和1-乙基-2-甲基-正丙氧基等。

[0453] 关于上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中、或 R^a 、 R^b 的定义中的“亚烷基”,可以例示

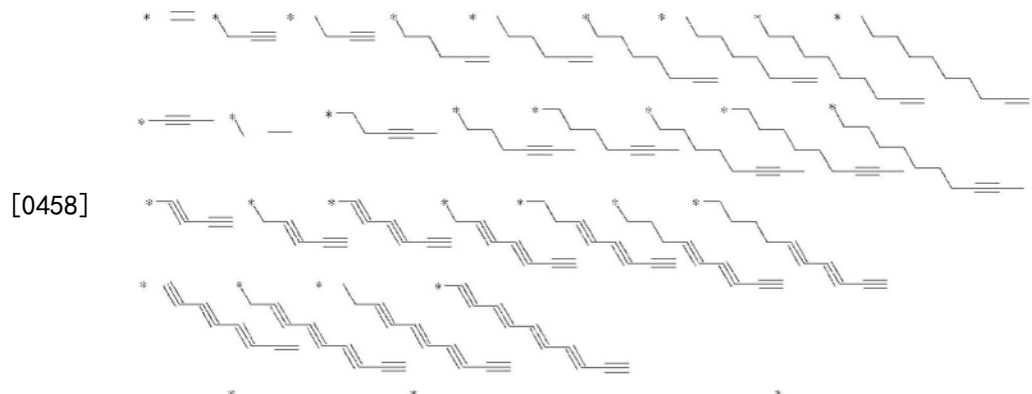
将该项目 (3-2-3) 中的上述“直链、支链的饱和的脂肪族烃基”和“环状的饱和的脂肪族烃基”所例示的烷基的氢原子置换成追加的结合键而获得的亚烷基。

[0454] 此外,关于上述 (3-2-2) 的式 (三) 的R的定义中的“烯基”,可以参照该项目 (3-2-3) 中的上述“直链、支链的不饱和的脂肪族烃基”和“环状的不饱和的脂肪族烃基”的例示。

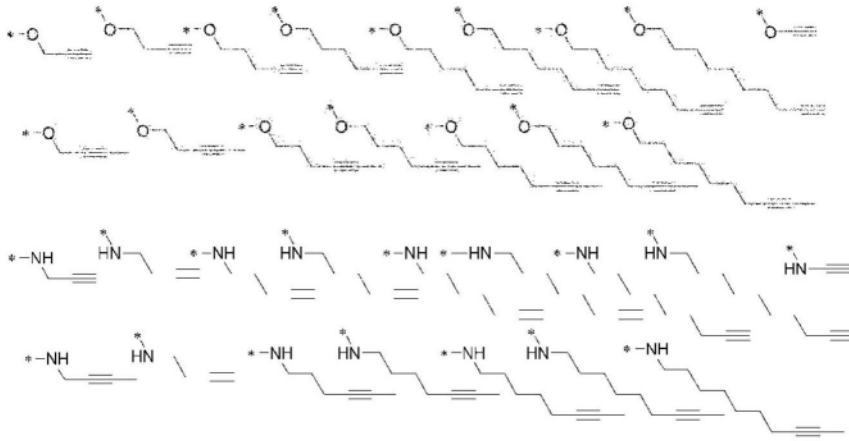
[0455] 此外,关于上述 (3-2-2) 的式 (三) 的R的定义中的“羟基烷基”,可以例示如下述那样的有机基。式中的 * 表示结合键延伸的碳原子。



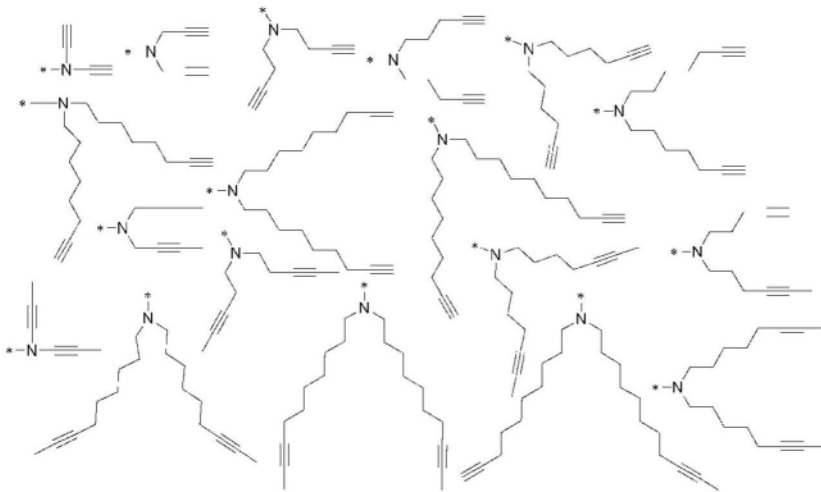
[0457] 此外,关于上述 (3-2-2) 的式 (II) 的R的定义中的“炔基”,包含与脂肪族烃链结合了的方案(与链的末端结合、或插入到链的中间部分)、在上述方案中进一步包含杂原子(氧原子、氮原子等)的方案、或多个炔基连接了的方案等,可以例示如下述那样的有机基。式中的 * 表示结合键延伸的碳原子。



[0459] 以下例子为杂原子与R的链的中间部分结合的方案。



[0460]



[0461] (3-2-4)

[0462] 上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中的“包含醚键的有机基”可以为 $R^{11}-O-R^{11}$ (R^{11} 各自独立地表示甲基、乙基等碳原子数1~6的烷基、亚烷基、苯基、亚苯基、萘基、亚萘基、邻氨基苯甲酰基、茈基。)所示的醚化合物的残基,可举出例如,包含甲氧基、乙氧基、苯氧基的包含醚键的有机基。

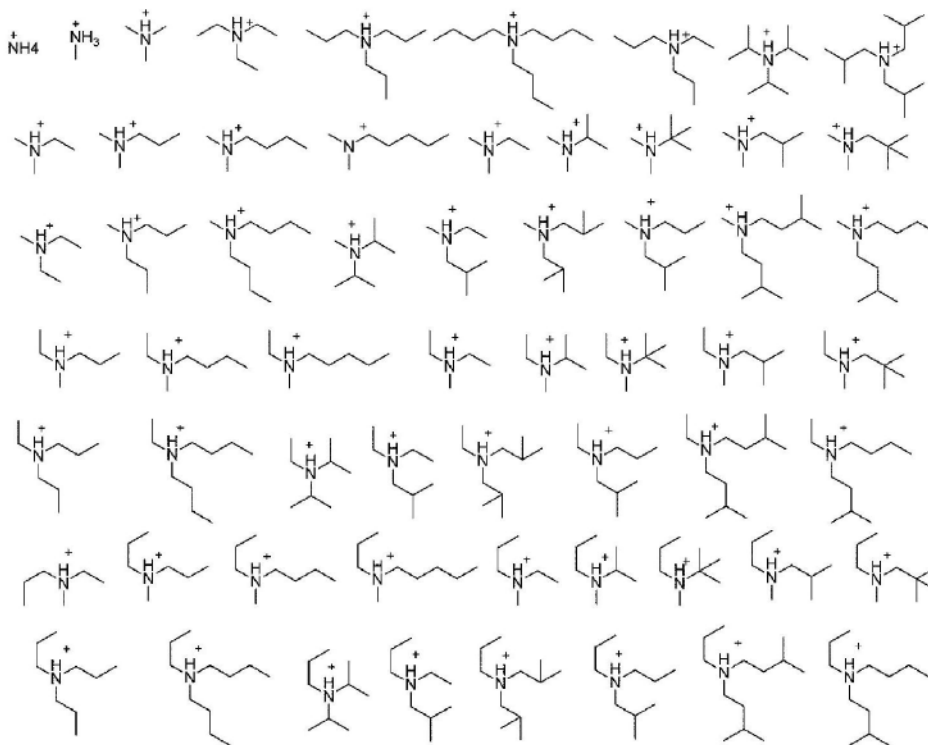
[0463] 上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中的“包含酮键的有机基”可以为 $R^{21}-C(=O)-R^{21}$ (R^{21} 各自独立地表示甲基、乙基等碳原子数1~6的烷基、亚烷基、苯基、亚苯基、萘基、亚萘基、邻氨基苯甲酰基、茈基。)所示的酮化合物的残基,可举出例如包含乙酰氧基、苯甲酰基的包含酮键的有机基。

[0464] 上述(3-2-2)的式(三)的R的定义中的“包含酯键的有机基”可以为 $R^{31}-C(=O)O-R^{31}$ (R^{31} 各自独立地表示甲基、乙基等碳原子数1~6的烷基、亚烷基、苯基、亚苯基、萘基、亚萘基、邻氨基苯甲酰基、茈基。)所示的酯化合物的残基,可举出例如甲基酯、乙基酯、苯基酯等包含酯键的有机基。

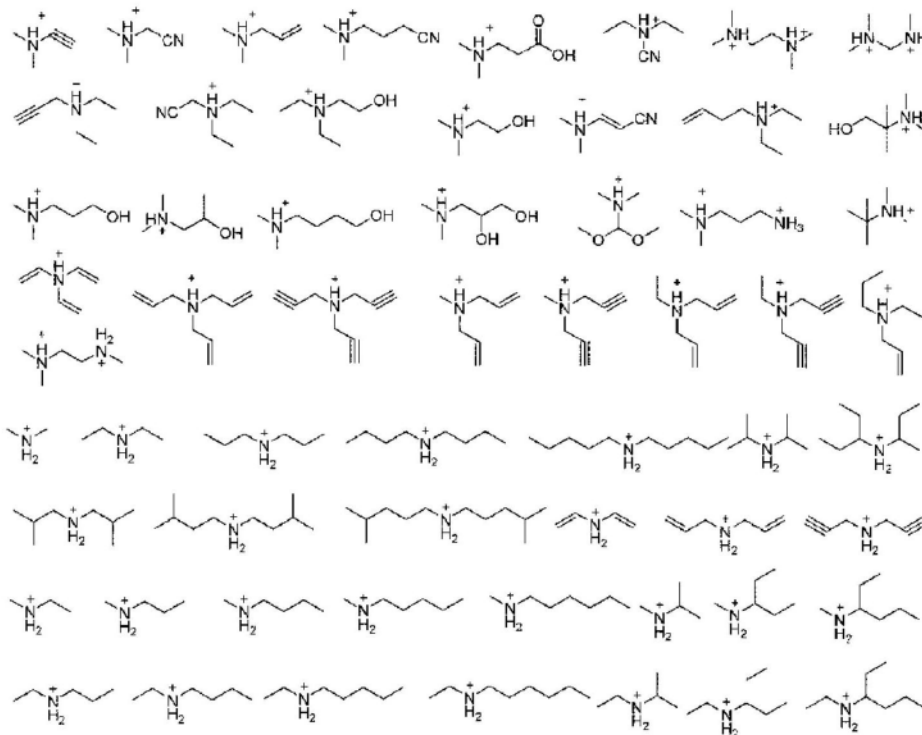
[0465] (3-2-5)

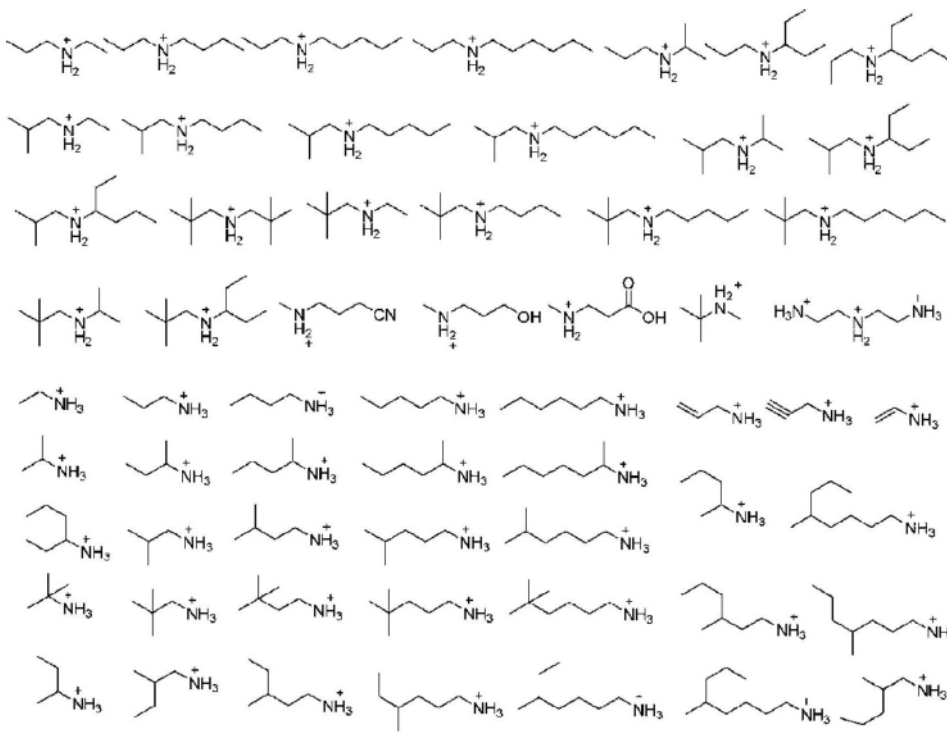
[0466] 作为式(一)所示的热产酸剂,可举出将下述所示的抗衡碱阳离子的例子与磺酸阴离子的例子的至少各1个以电荷成为中性的方式任意地组合而得的物质,但不限定于这些。

[0467] (3-2-5-1:抗衡碱阳离子的例子)

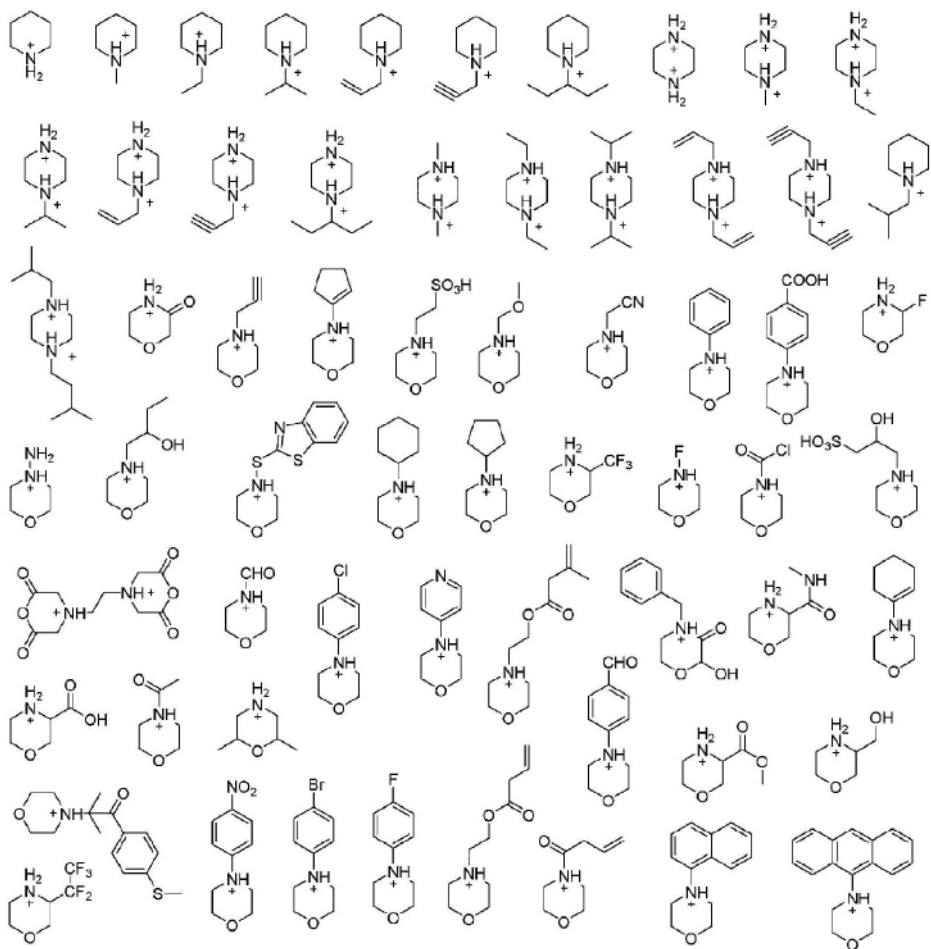


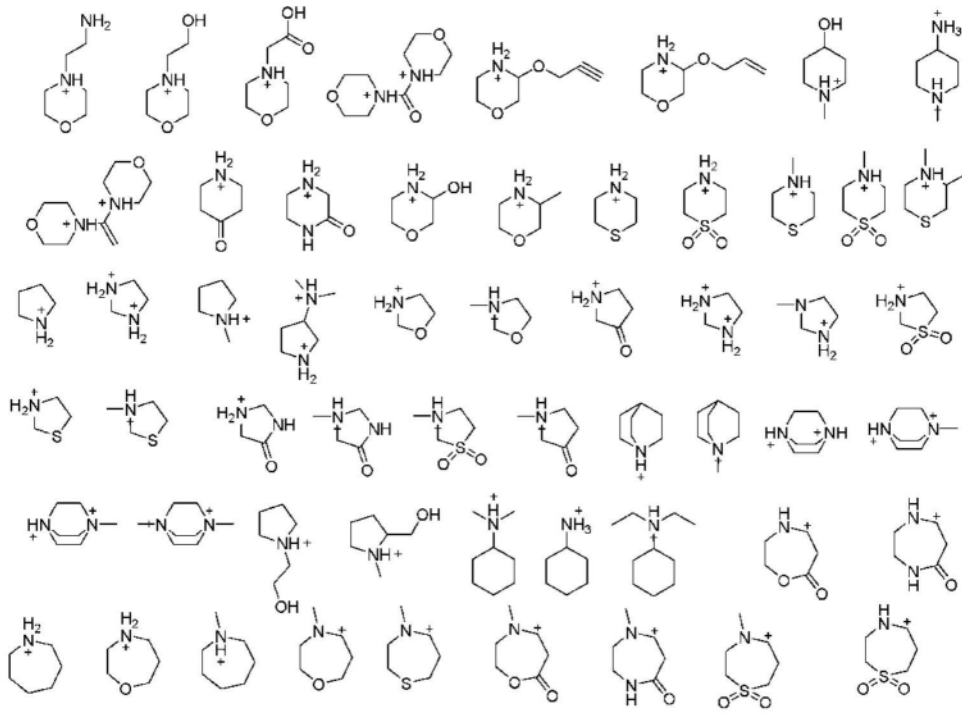
[0468]



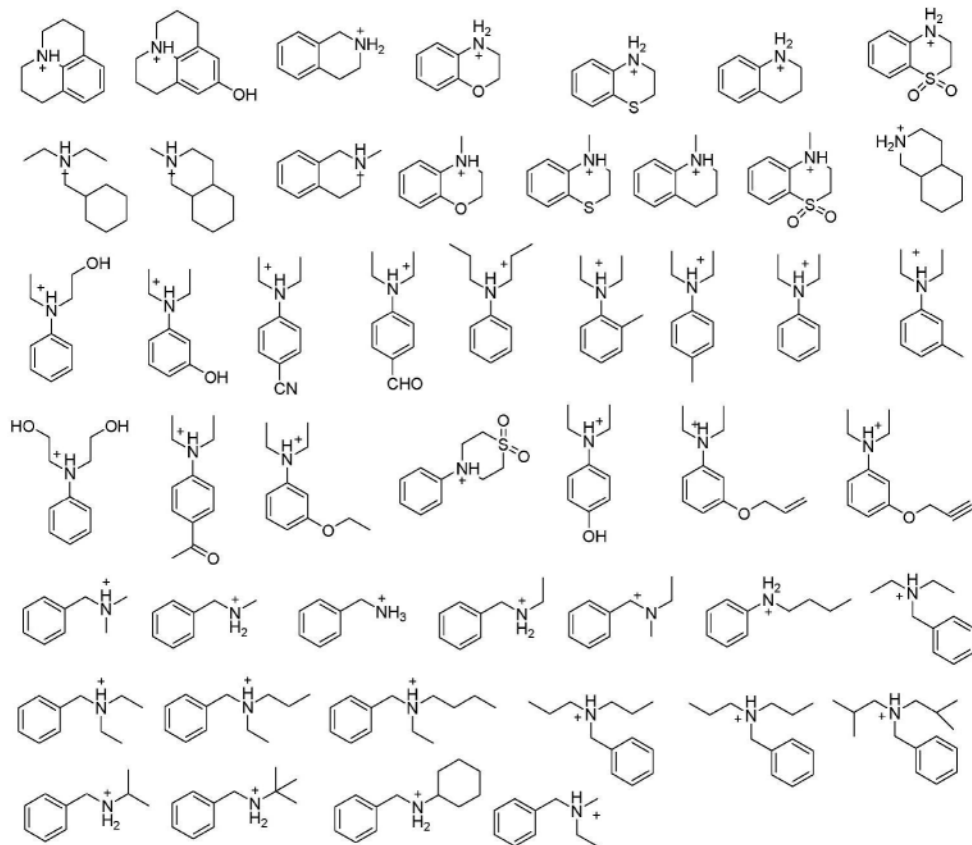


[0469]

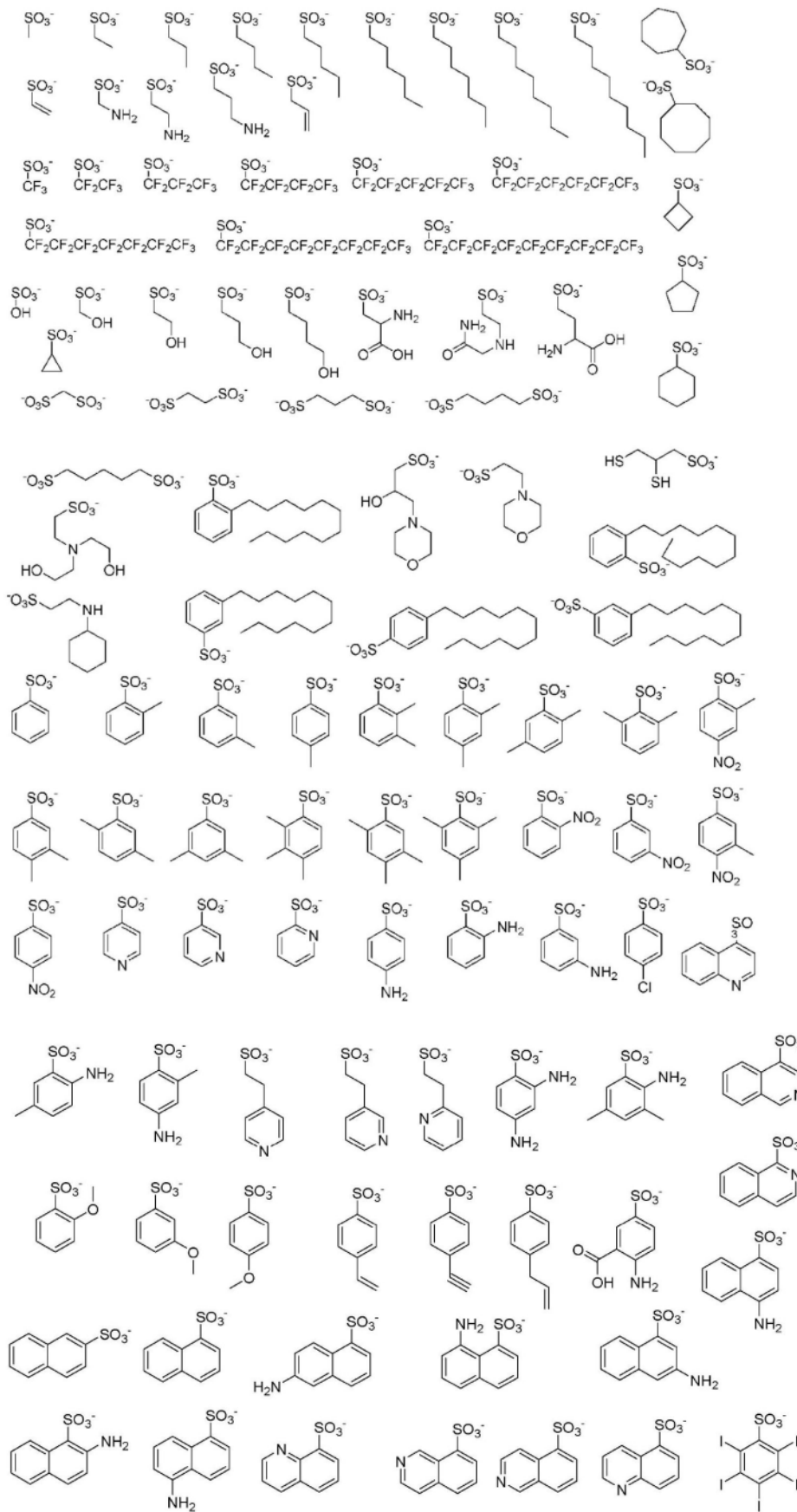




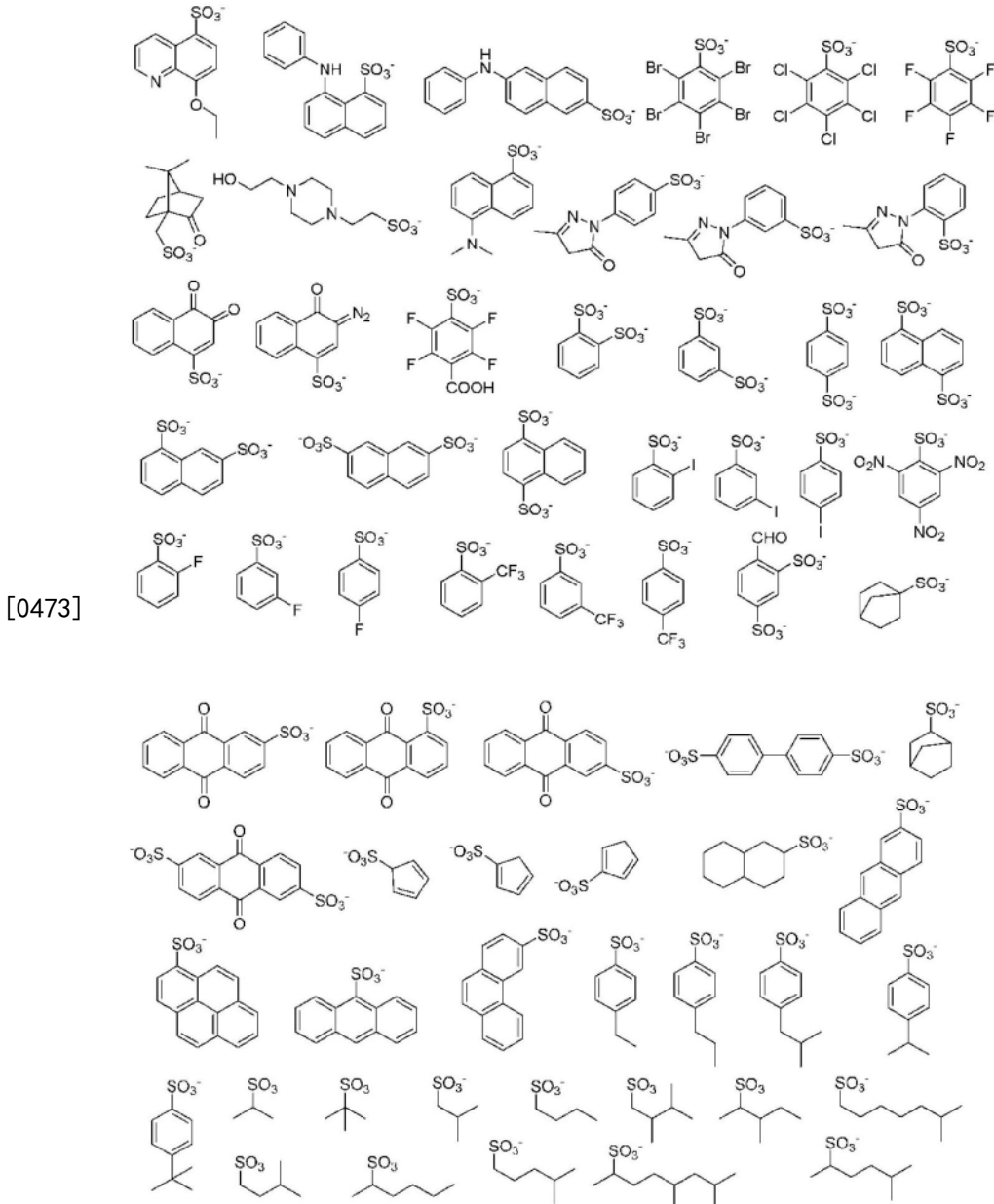
[0470]



[0471] (3-2-5-2: 磺酸阴离子的例子)

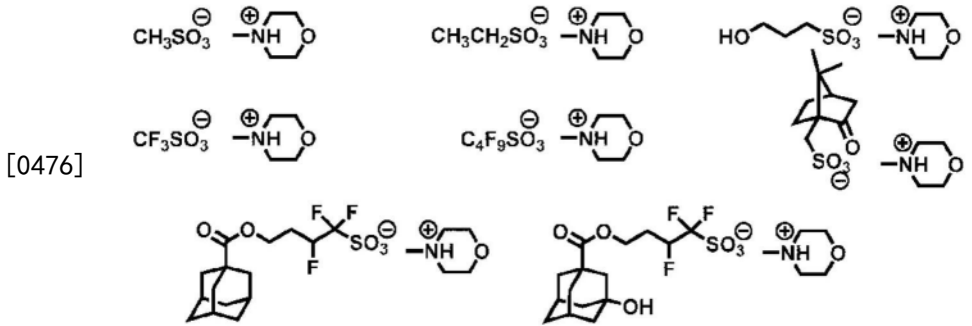


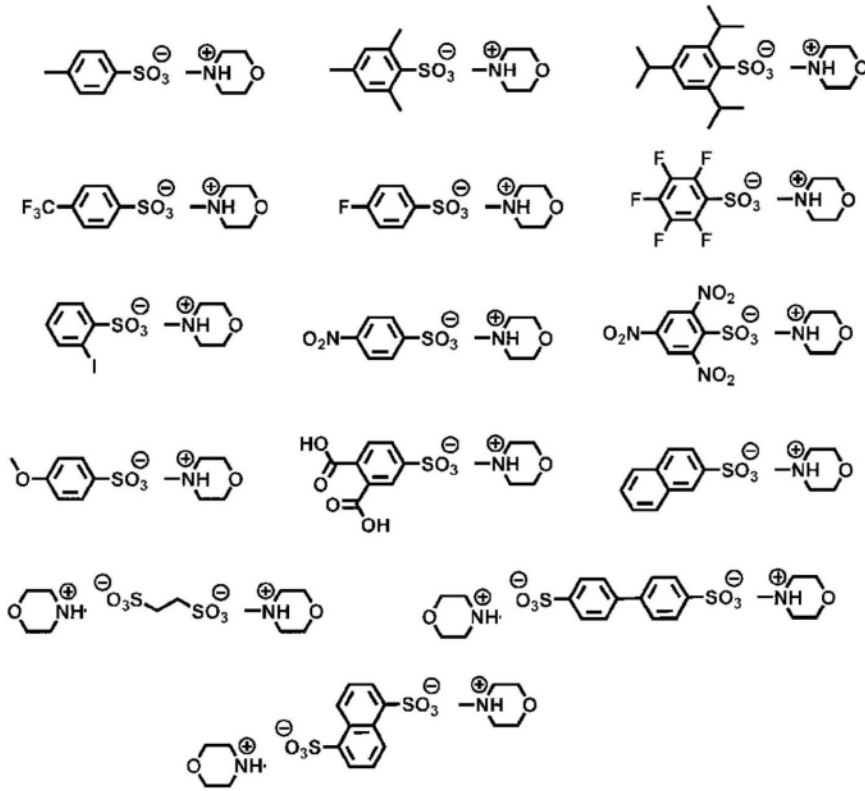
[0472]



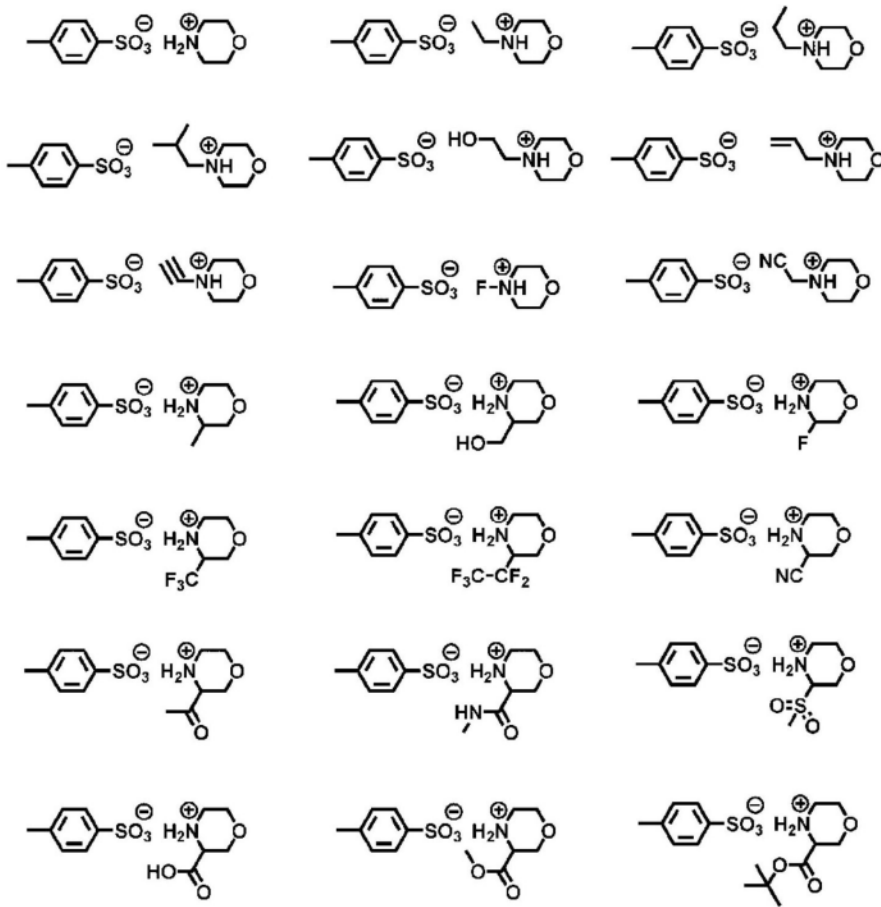
[0474] (3-2-6)

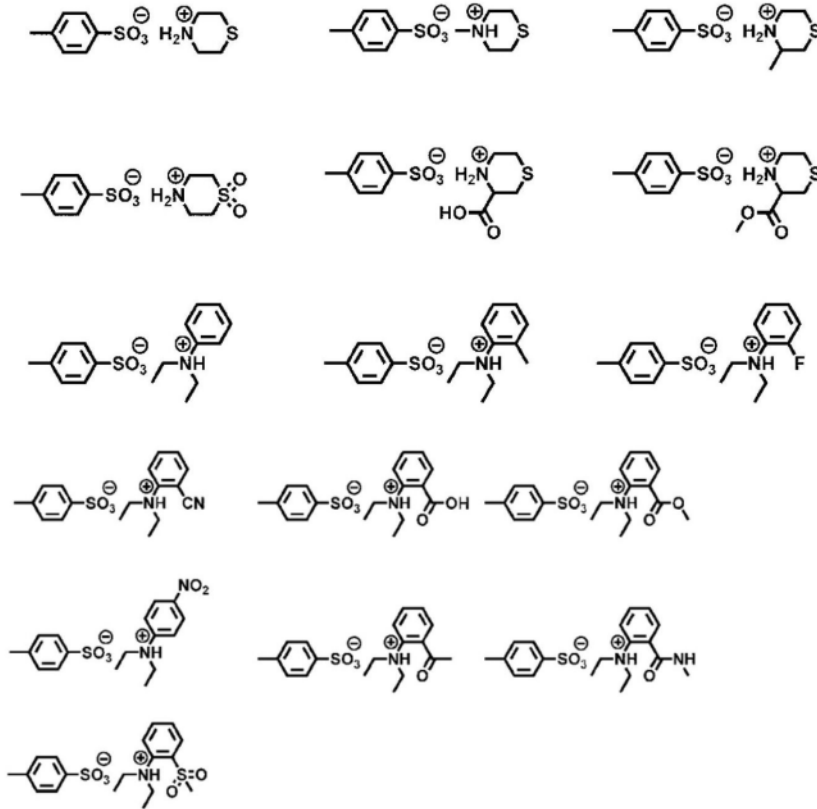
[0475] 更具体而言,可以举出以下作为抗衡碱阳离子与磺酸阴离子的组合的热产酸剂的例子,但不限于此。



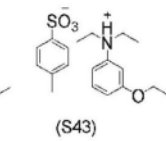
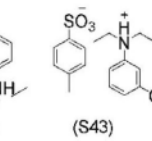
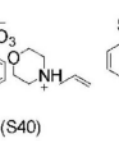
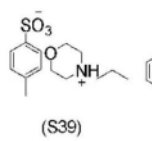
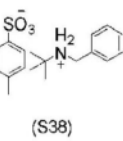
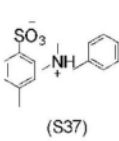
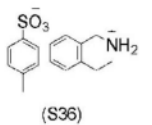
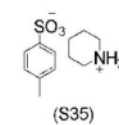
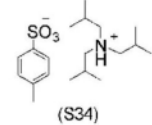
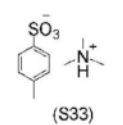
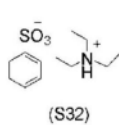
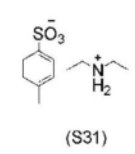
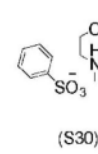
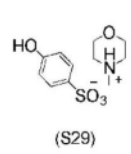
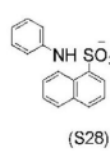
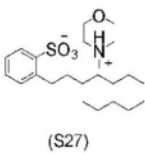
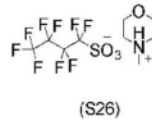
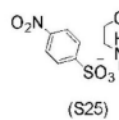
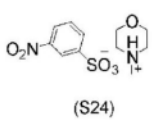
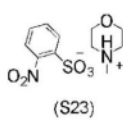
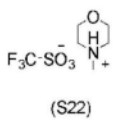
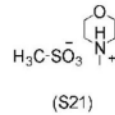
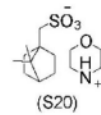
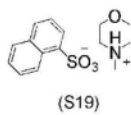
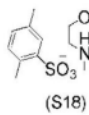
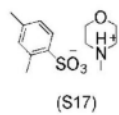
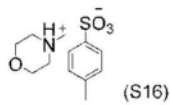


[0477]





[0478]



[0479] (3-2-7)

[0480] 热产酸剂量相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物中的全部固体成分为0.0001 ~ 20

质量%，优选为0.0005~10质量%，进一步优选为0.01~3质量%。

[0481] 此外，本发明的一方案涉及的热产酸剂的热分解开始温度，即热产酸温度优选为50℃以上，更优选为100℃以上，进一步优选为150℃以上，另一方面，优选为400℃以下。

[0482] (3-3:溶剂)

[0483] (3-3-1)

[0484] 作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含溶剂。

[0485] 该溶剂只要可以溶解热产酸剂、自交联性聚合物[1]、和根据需要被添加的任意成分就没有特别限定。特别是，在以均匀的溶液状态而被用于纳米压印用的情况下，如果考虑其涂布性能，则推荐并用在光刻工序中一般被使用的溶剂。

[0486] 作为那样的溶剂，可以举出例如，甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、甲基异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙酰乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环戊酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、4-甲基-2-戊醇、和 γ -丁内酯等。这些溶剂可以单独使用，或以二种以上的组合使用。

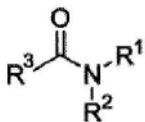
[0487] (3-3-2)

[0488] 此外，从热产酸剂、自交联性聚合物[1]、进一步任意成分(氨基塑料交联剂或酚醛塑料交联剂等)的均匀溶解性的观点考虑，作为溶剂，优选为具有醇性羟基的化合物、或具有能够形成醇性羟基的基团的化合物，作为这样的溶剂的优选的物质，可以举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯。

[0489] 它们之中优选丙二醇系溶剂(丙二醇单甲基醚等)、氧异丁酸酯系溶剂(2-羟基-2-甲基丙酸甲酯等)、或丁二醇系溶剂,它们之中,进一步优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、乳酸乙酯、环己酮,最优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、乳酸乙酯、环己酮。

[0490] (3-3-3)

[0491] 此外,可以包含沸点为160℃以上的溶剂。可以使用例如,国际公开第2018/131562号(A1)所记载的下述化合物。



[0492]

式(i)

[0493] (式(i)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 各自表示氢原子、可以被氧原子、硫原子或酰胺键中断的碳原子数1~20的烷基,彼此可以相同也可以不同,可以彼此结合而形成环结构。)

[0494] 或者,可以优选使用日本特开2021-84974号记载的、1,6-二乙酰氧基己烷(沸点260℃)、三丙二醇单甲基醚(沸点242℃)、以及该公开公报的段落0082所记载的各种高沸点溶剂。

[0495] 或者,可以优选使用日本特开2019-20701号记载的、双丙甘醇单甲基醚乙酸酯(沸点213℃)、二甘醇单乙基醚乙酸酯(沸点217℃)、二甘醇单丁基醚乙酸酯(沸点247℃)、双丙甘醇二甲基醚(沸点171℃)、双丙甘醇单甲基醚(沸点187℃)、双丙甘醇单丁基醚(沸点231℃)、三丙二醇单甲基醚(沸点242℃)、 γ -丁内酯(沸点204℃)、苜醇(沸点205℃)、碳酸亚丙酯(沸点242℃)、四甘醇二甲基醚(沸点275℃)、1,6-二乙酰氧基己烷(沸点260℃)、双丙甘醇(沸点230℃)、1,3-丁二醇二乙酸酯(沸点232℃)、以及该公开公报的段落0023~0031所记载的各种高沸点溶剂。

[0496] (3-4:其它任意成分)

[0497] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物除了上述以外还可以根据需要包含交联剂、表面活性剂、吸光剂、流变调节剂、粘接助剂等。

[0498] (3-4-1:氨基塑料交联剂)

[0499] 作为氨基塑料交联剂,可举出被高度地烷基化、烷氧基化、或烷氧基烷基化了的三聚氰胺、苯胍胺、甘脲、脲、它们的聚合物等。优选为具有至少2个交联形成取代基的交联剂,为甲氧基甲基化甘脲、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、甲氧基甲基化苯胍胺、丁氧基甲基化苯胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、甲氧基甲基化硫脲、或甲氧基甲基化硫脲等化合物。此外,也可以使用这些化合物的缩合物。

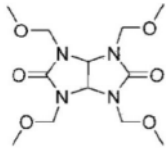
[0500] 此外,作为上述交联剂,可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂,可以优选使用在分子内含有具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的交联形成取代基的化合物。

[0501] 优选为选自四甲氧基甲基甘脲和六甲氧基甲基三聚氰胺中的至少一种。

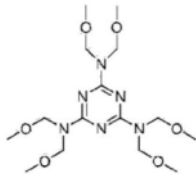
[0502] 氨基塑料交联剂可以单独使用任1种,也可以并用2种以上。氨基塑料交联剂可以通过本身公知的方法或按照其的方法来制造,此外,可以使用市售品。

[0503] 氨基塑料交联剂的使用量根据所使用的涂布溶剂、所使用的基底基板、所要求的溶液粘度、所要求的膜形状等而变动,但相对于作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为0.001质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.5质量%以上、或1.0质量%以上,为80质量%以下、50质量%以下、40质量%以下、20质量%以下、或10质量%以下。

[0504] 如果举出若干具体例则如下所述。



[0505]



[0506] (3-4-2:酚醛塑料交联剂)

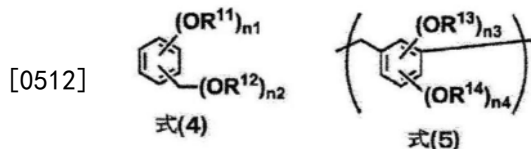
[0507] 作为酚醛塑料交联剂,可举出被高度地烷基化、烷氧基化、或烷氧基烷基化了的芳香族化合物、它们的聚合物等。优选为在1分子中具有至少2个交联形成取代基的交联剂,为2,6-二羟基甲基-4-甲基苯酚、2,4-二羟基甲基-6-甲基苯酚、双(2-羟基-3-羟基甲基-5-甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-羟基甲基-5-甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二羟基甲基苯基)丙烷、双(3-甲酰基-4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-2,5-二甲基苯基)甲酰基甲烷、 α 、 α -双(4-羟基-2,5-二甲基苯基)-4-甲酰基甲苯等化合物。此外,也可以使用这些化合物的缩合物。

[0508] 此外,作为上述交联剂,可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂,可以优选使用在分子内含有具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的交联形成取代基的化合物。

[0509] 酚醛塑料交联剂可以单独使用任1种,也可以并用2种以上。酚醛塑料交联剂可以通过本身公知的方法或按照其的方法来制造,此外,也可以使用市售品。

[0510] 酚醛塑料交联剂的使用量根据所使用的涂布溶剂、所使用的基底基板、所要求的溶液粘度、所要求的膜形状等而变动,但相对于作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分为0.001质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.5质量%以上、或1.0质量%以上,为80质量%以下、50质量%以下、40质量%以下、20质量%以下、或10质量%以下。

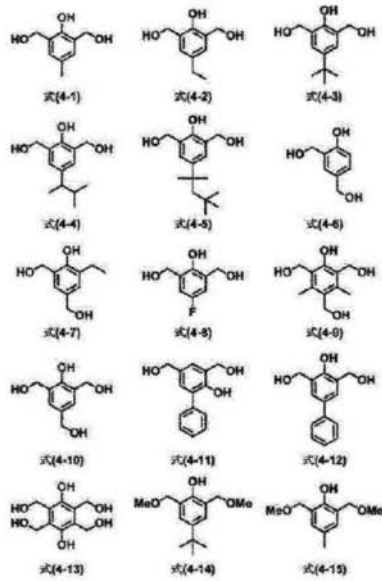
[0511] 这样的化合物除了上述以外还可以举出具有下述式(4)的部分结构的化合物、具有下述式(5)的重复单元的聚合物或低聚物作为例子。



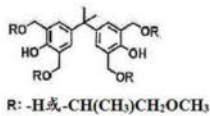
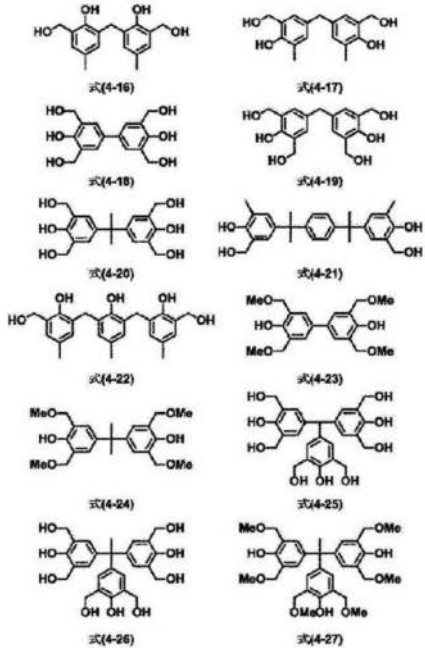
[0513] 上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基可以使用上述例示。 n_1 为1~4的整数, n_2 为1~(5- n_1)的整数,(n_1+n_2)表示2~5的整数。 n_3 为1~4的整数, n_4 为0~(4- n_3),(n_3+n_4)表示1~4的整数。低聚物和聚合物可以在重复单元结构的数目为2

~ 100、或2~ 50的范围使用。

[0514] 如果举出若干具体例则如下所述。



[0515]



[0516] (3-4-3:表面活性剂)

[0517] 在作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物中,为了不产生针孔、条痕等,使对不平表面的涂布性进一步提高,可以混配表面活性剂。

[0518] 作为表面活性剂,可以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烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、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、エフトツプEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制,商品名)、メガファックF171、F173、R-30、R-40(大日本インキ(株)制,商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)制,商品名)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制,商品名)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。这些表面活性剂的混配量相对于作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。这些表面活性剂可以单独添加,此外也可以以2种以上的组合添加。

[0519] (3-4-4:其它添加剂)

[0520] 在作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物中,作为用于促进交联反应的催化剂,除了作为式(一)等的热产酸剂的交联催化剂以外,还可以混配柠檬酸等酸性化合物、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯、其它有机磺酸烷基酯等热产酸剂、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、三苯基铈三氟甲烷磺酸盐等鎓盐系光产酸剂类、苯基-双(三氯甲基)均三嗪等含有卤素的化合物系光产酸剂类、苯偶姻甲苯磺酸酯、N-羟基琥珀酰亚胺三氟甲烷磺酸酯等磺酸系光产酸剂类等。

[0521] 作为吸光剂,可以适合使用例如,“工業用色素の技術と市場(工业用色素的技术与市场)”(CMC出版)、“染料便覧(染料便览)”(有机合成化学协会编)所记载的市售的吸光剂,例如,C.I.分散黄1、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.颜料棕2等。上述吸光剂通常相对于本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分以10质量%以下,优选以5质量%以下的比例被混配。

[0522] 流变调节剂主要在使抗蚀剂下层膜形成用组合物的流动性提高,特别是在烘烤工序中,提高抗蚀剂下层膜的膜厚均匀性、提高抗蚀剂下层膜形成用组合物对孔穴内部的填充性的目的而被添加。作为具体例,可以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、丁基异癸基邻苯二甲酸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、辛基癸基己二酸酯等己二酸衍生物、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、油酸四氢糠基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调节剂相对于本发明涉及的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%的比例被混配。

[0523] 粘接助剂主要在使基板或抗蚀剂与抗蚀剂下层膜形成用组合物的密合性提高,特别是在显影中为了不使抗蚀剂剥离的目的而被添加。作为具体例,可以举出三甲基氯硅烷、二甲基乙氧基氯硅烷、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、二甲基乙氧基乙氧基硅烷、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)脲、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、乙烯基三氯硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙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、尿唑、硫尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等杂环式化合物、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。这些粘接助剂相对于本发明涉及的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%，优选以小于2质量%的比例被混配。

[0524] 作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物的固体成分为0.1~70质量%、或0.1~60质量%。固体成分为从抗蚀剂下层膜形成用组合物除去溶剂后的全部成分的含有比例。在固体成分中可以以1~99.9质量%、或50~99.9质量%、或50~95质量%、或50~90质量%的比例含有能够交联的树脂。

[0525] [4:抗蚀剂下层膜[16]]

[0526] 抗蚀剂下层膜可以使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]如下那样形成。

[0527] 在半导体装置的制造所使用的基板(例如,硅晶片基板、二氧化硅被覆基板(SiO₂基板)、氮化硅基板(SiN基板)、氮化氧化硅基板(SiON基板)、氮化钛基板(TiN基板)、钨基板(W基板)、玻璃基板、ITO基板、聚酰亚胺基板、和低介电常数材料(low-k材料)被覆基板等)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法而涂布作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7],然后,使用电热板等加热手段进行烧成从而形成抗蚀剂下层膜。作为进行烧成的条件,从烧成温度80℃~600℃、烧成时间0.3~60分钟中适当选择。优选为烧成温度150℃~400℃,更优选为150℃~350℃,烧成时间0.5~2分钟。作为烧成时的气氛气体,可以使用空气,也可以使用氮气、氩气等非活性气体。在一方案中特别优选氧浓度为1%以下。这里,作为所形成的下层膜的膜厚,例如,为10~1000nm,或为20~500nm,或为30~400nm,或为50~300nm。此外,如果使用石英基板作为基板,则可以制作石英压印模具的复制品(模具复制品)。

[0528] 此外,也可以在作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜上通过涂布或蒸镀而形成密合层和/或包含99质量%以下、或50质量%以下的Si的有机硅层。例如,除了将日本特开2013-202982号公报、日本专利第5827180号公报所记载的密合层、国际公开第2009/104552号(A1)所记载的含有硅的抗蚀剂下层膜(无机抗蚀剂下层膜)形成用组合物通过旋转涂布而形成的方法以外,还可以通过CVD法等而形成Si系的无机材料膜。

[0529] 此外,通过将作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]涂布在具有具有高低差的部分和不具有高低差的部分的半导体基板(所谓高低差基板)上进行烧成,从而可以减少该具有高低差的部分与不具有高低差的部分的高低差。

[0530] [5:半导体装置的制造方法[18]~[21]]

[0531] (5-1)

[0532] (i)作为本发明的一方案的半导体装置的制造方法包含下述工序:

[0533] 使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]而形成抗蚀剂下层膜的工序;

[0534] 在所形成的抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;

- [0535] 通过对所形成的抗蚀剂膜的光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0536] 经由所形成的抗蚀剂图案对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,进行图案化的工序;以及
- [0537] 经由被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。
- [0538] (ii)此外,作为本发明的一方案的半导体装置的制造方法包含下述工序:
- [0539] 使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]而形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0540] 在所形成的抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0541] 在所形成的硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0542] 通过对所形成的抗蚀剂膜的光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序,经由所形成的抗蚀剂图案对上述硬掩模进行蚀刻,进行图案化的工序;以及
- [0543] 经由被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,进行图案化的工序;以及
- [0544] 经由被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。
- [0545] (iii)此外,作为本发明的一方案的半导体装置的制造方法包含下述工序:
- [0546] 使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]而形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0547] 在上述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0548] 进一步在上述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0549] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0550] 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;
- [0551] 利用被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;
- [0552] 将硬掩模除去的工序;以及
- [0553] 利用被图案化了的抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。
- [0554] (iv)此外,作为本发明的一方案的半导体装置的制造方法包含下述工序:
- [0555] 使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物[7]而形成抗蚀剂下层膜的工序;
- [0556] 在上述抗蚀剂下层膜上形成硬掩模的工序;
- [0557] 进一步在上述硬掩模上形成抗蚀剂膜的工序;
- [0558] 通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案的工序;
- [0559] 利用所形成的抗蚀剂图案对硬掩模进行蚀刻的工序;
- [0560] 利用被图案化了的硬掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;
- [0561] 将硬掩模除去的工序;以及
- [0562] 在硬掩模除去后的抗蚀剂下层膜形成蒸镀膜(间隔物)的工序;
- [0563] 通过蚀刻对蒸镀膜(间隔物)进行加工的工序;
- [0564] 将被图案化了的抗蚀剂下层膜除去,而剩下被图案化了的蒸镀膜(间隔物)的工序;以及
- [0565] 经由被图案化了的蒸镀膜(间隔物),对半导体基板进行加工的工序。

[0566] (5-2)

[0567] 使用作为本发明的一方案的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成抗蚀剂下层膜的工序如在上述[4:抗蚀剂下层膜[16]]中说明了的那样。

[0568] 可以在通过上述工序而形成的抗蚀剂下层膜上形成含有硅的膜等硬掩模作为第2抗蚀剂下层膜,在其上形成抗蚀剂图案。该第2抗蚀剂下层膜可以为涂布膜,也可以为通过CVD、PVD等蒸镀法而形成的SiON膜、SiN膜或SiO₂膜。进一步可以在该第2抗蚀剂下层膜上形成防反射膜(BARC)作为第3抗蚀剂下层膜,该第3抗蚀剂下层膜可以为不具有防反射能力的抗蚀剂形状校正膜。

[0569] 在上述形成抗蚀剂图案的工序中,曝光通过用于形成规定的图案的掩模(光罩)或通过直接描绘而进行。对于曝光源,可以使用例如,g射线、i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV、电子射线。在曝光后,根据需要进行曝光后加热(Post Exposure Bake)。然后,通过显影液(例如2.38质量%氢氧化四甲基铵水溶液、乙酸丁酯)进行显影,进一步用冲洗液或纯水进行洗涤,将所使用的显影液除去。然后,为了抗蚀剂图案的干燥和提高与基底的密合性而进行后烘烤。

[0570] 在上述抗蚀剂图案形成后进行的蚀刻工序通过干蚀刻而进行。作为干蚀刻所使用的蚀刻气体,对于第2抗蚀剂下层膜(有机聚硅氧烷膜),可举出例如CHF₃、CF₄、C₂F₆,对于由本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的第1抗蚀剂下层膜,可举出例如O₂、N₂O、NO₂,对于具有高低差或凹部和/或凸部的表面,可举出例如CHF₃、CF₄、C₂F₆。进一步,可以在这些气体中混合氩气、氮气或二氧化碳而使用。

[0571] (5-3)

[0572] 上述抗蚀剂膜也可以通过纳米压印法或自组装化膜法而进行图案形成。

[0573] 对于纳米压印法,将抗蚀剂组合物使用相对于照射光为透明且进行了图案形成的模具(模)进行成型。此外,对于自组装化膜法,使用二嵌段聚合物(聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯等)等自然地形成纳米级的规则结构的自组装化膜而进行图案形成。

[0574] 在纳米压印法中,可以在应用成为抗蚀剂膜的固化性组合物前,在抗蚀剂下层膜上任选地通过涂布或蒸镀而形成硅层(硬掩模层),进一步在抗蚀剂下层膜上或硅层(硬掩模层)上通过涂布或蒸镀而形成密合层,在密合层上应用成为抗蚀剂膜的固化性组合物。

[0575] (5-4)

[0576] 需要说明的是,以简化工艺工序、减少对加工基板的破坏作为目的,也有时进行湿蚀刻处理。由此导致抑制加工尺寸的变动、图案粗糙度的减少,能够成品率良好地对基板进行加工。因此,在上述(5-1)(iii)(iv)中,也可以通过蚀刻和碱性药液的任一者进行硬掩模的除去。特别是在使用碱性药液的情况下,虽然对成分没有限制,但作为碱成分,优选包含下述。

[0577] 作为碱成分,可举出例如,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、甲基三丙基氢氧化铵、甲基三丁基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、二甲基二乙基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、和(2-羟基乙基)三甲基氢氧化铵、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、四氢糠基胺、N-(2-氨基乙基)哌嗪、1,8-

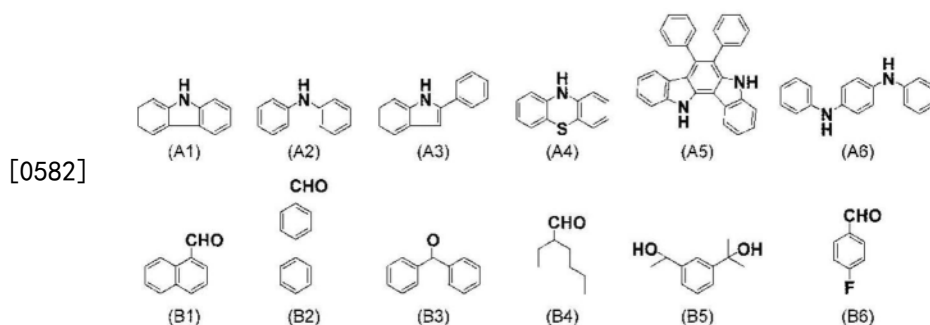
二氮杂二环[5.4.0]十一碳烯-7,1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、羟基乙基哌嗪、哌嗪、2-甲基哌嗪、反式-2,5-二甲基哌嗪、顺式-2,6-二甲基哌嗪、2-哌啶甲醇、环己基胺、1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬烯-5等。此外,特别是从操作的观点考虑,特别优选四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵,可以将无机碱与氢氧化季铵并用。作为无机碱,优选氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铷等碱金属的氢氧化物,更优选氢氧化钾。

[0578] 实施例

[0579] [聚合物的合成]

[0580] 作为MOM基(甲氧基甲基)等烷氧基甲基的导入前聚合物的结构式(S1)~(S12)的合成使用了下述所示的化合物组A、化合物组B、催化剂组C、溶剂组D、再沉淀溶剂组E。

[0581] ○化合物组A~B



[0583] ○催化剂组C、溶剂组D、再沉淀溶剂组E

[0584] 甲磺酸:C1

[0585] 3-巯基丙酸:C2

[0586] 1,4-二噁烷:D1

[0587] 4-甲基四氢呋喃(MTHP):D2

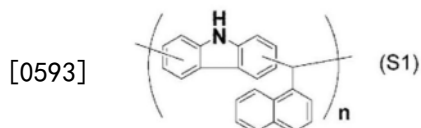
[0588] 丙二醇单甲基醚乙酸酯(=PGMEA):D3

[0589] 甲醇:E1

[0590] 水:E2

[0591] [合成例1]

[0592] 在烧瓶中加入了咪唑18.0g、1-萘甲醛16.8g、甲磺酸8.28g、3-巯基丙酸0.9g、1,4-二噁烷100.5g。然后,在氮气气氛、回流下使其反应了约2小时。在反应停止后,用甲醇使其再沉淀,使其干燥从而获得了树脂(S1)。通过GPC以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为约3,170。



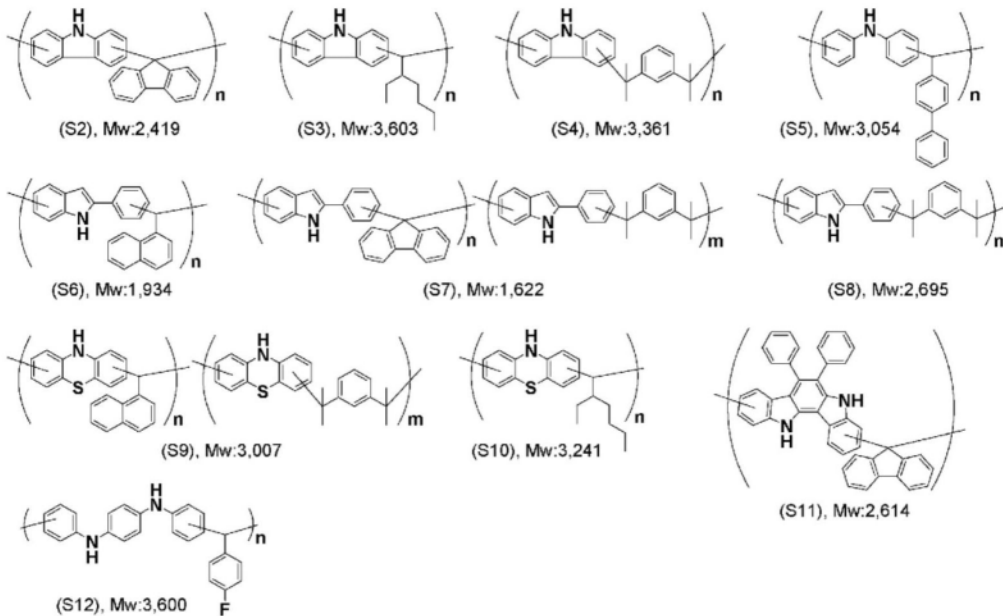
[0594] [合成例1~12]

[0595] 将化合物组A、化合物组B、催化剂组C、溶剂组D、再沉淀溶剂组E进行各种变更,合成出MOM基导入前聚合物。需要说明的是,实验操作与合成例1同样。在下述条件下合成,获得了聚合物(S1)~(S12)。

[0596] [表1]

[0597]

合成例	结构式	化合物	催化剂	溶剂	温度 / 时间	再沉淀
1	S 1	A 1 / B 1 18.0g/16.8g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 100.5g	回流 / 2 小时	E 1
2	S 2	A 1 / B 3 18.0g/19.4g	C 1 / C 2 20.7g/2.3g	D 2 89.2g	回流 / 1.5 小时	E 1
3	S 3	A 1 / B 4 18.0g/13.8g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 93.5g	回流 / 2.3 小时	E 1 / E 2
4	S 4	A 1 / B 5 18.0g/20.9g	C 1 / C 2 8.28g/0.9g	D 1 110.1g	回流 / 2.3 小时	E 1
5	S 5	A 2 / B 2 10.0g/10.8g	C 1 0.1g	D 3 62.7g	115°C / 6 小时	E 1
6	S 6	A 3 / B 1 18.0g/14.6g	C 1 / C 2 7.16g/0.8g	D 2 92.7g	回流 / 2 小时	E 1
7	S 7	A 3 / B 3 / B 5 18.0g/8.4g/9.1g	C 1 / C 2 17.9g/2.0g	D 2 62.8g	回流 / 6 小时	E 1
8	S 8	A 3 / B 5 18.0g/18.1g	C 1 / C 2 17.9g/2.0g	D 2 64.3g	回流 / 2.3 小时	E 1
9	S 9	A 4 / B 1 / B 5 18.0g/7.1g/8.8g	C 1 / C 2 3.5g/0.4g	D 2 75.1g	回流 / 4 小时	E 1
10	S 10	A 4 / B 4 18.0g/11.6g	C 1 / C 2 6.9g/0.8g	D 2 61.3g	回流 / 1.5 小时	E 1
11	S 11	A 5 / B 3 18.0g/7.9g	C 1 / C 2 8.5g/0.9g	D 2 51.1g	回流 / 2.5 小时	E 1
12	S 12	A 6 / B 6 100.0g/47.7g	C 1 5.5g	D 3 459.7g	回流 / 4.5 小时	E 1 / E 2



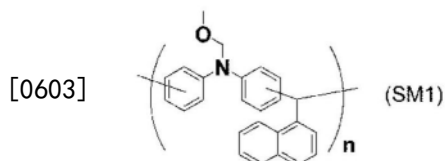
[0599] [MOM基导入聚合物的合成]

[0600] 作为抗蚀剂下层膜所使用的MOM基导入聚合物的结构式(SM1)~(SM11)的合成利用MOM基向聚合物(S1)~(S11)的导入反应而合成了。

[0601] [合成例13]

[0602] 在烧瓶中加入聚合物(S1)5.0g、N,N-二甲基甲酰胺20.0g,用冰浴冷却直到0°C。接着,添加了氢氧化钠(55%)0.7g、氯甲基甲基醚1.3g后,搅拌了约30分钟。然后,从冰浴拿出,

一边慢慢地使其升温直到室温一边熟化了22小时。在反应停止后,用甲醇使其再沉淀,使其干燥从而获得了树脂(SM1)。通过GPC以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为约3,572。使所得的树脂溶解于PGMEA或环己酮(CYH),使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂而实施4小时离子交换,从而获得了目标的化合物溶液。



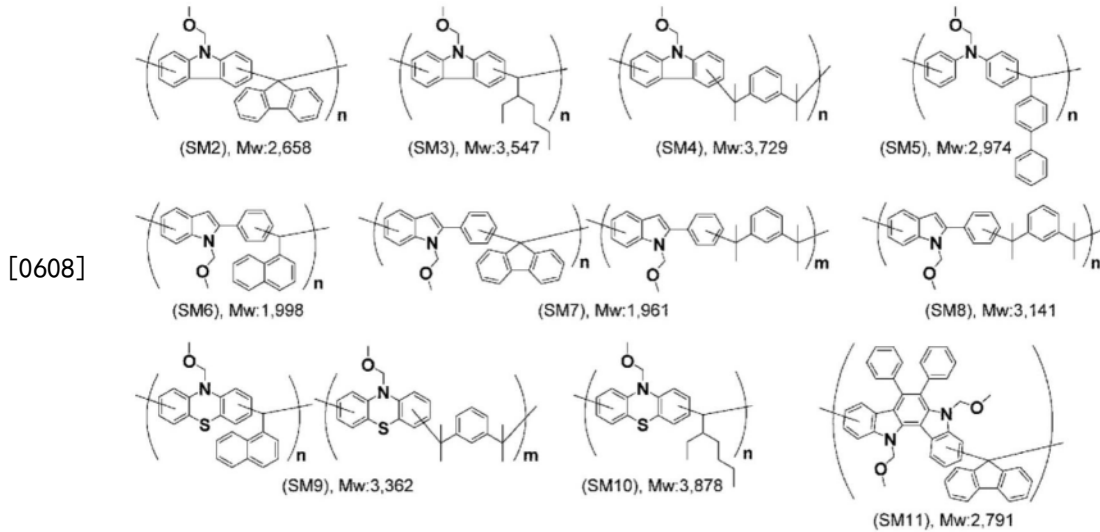
[0604] [合成例13~23]

[0605] 将溶剂量、碱量进行各种变更,合成出抗蚀剂下层膜所使用的MOM基导入聚合物。需要说明的是,实验操作与合成例12同样。在下述条件下合成,获得了MOM基导入聚合物(SM1)~(SM11)。

[0606] [表2]

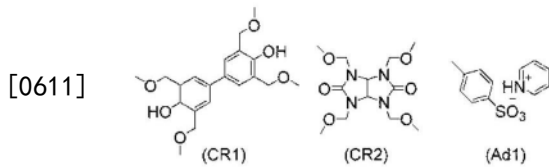
合成例	结构式	聚合物	碱	溶剂	MOMC1	温度/时间
13	SM1	S1 5.0g	5.5% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.3g	室温 /22小时
14	SM2	S2 5.0g	5.5% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室温 /20小时
15	SM3	S3 5.0g	5.5% NaH 0.8g	DMF 20.0g	1.4g	室温 /22小时
16	SM4	S4 5.0g	5.5% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室温 /19小时
17	SM5	S5 10.0g	5.5% NaH 1.2g	DMF 40.0g	2.2g	室温 /18小时
18	SM6	S6 5.0g	5.5% NaH 0.7g	DMF 20.0g	1.2g	室温 /21小时
19	SM7	S7 3.5g	5.5% NaH 0.4g	DMF 42.0g	0.8g	室温 /2小时
20	SM8	S8 4.0g	5.5% NaH 0.5g	DMF 32.0g	0.9g	室温 /4小时
21	SM9	S9 3.5g	5.5% NaH 0.4g	DMF 42.0g	0.8g	室温 /2小时
22	SM10	S10 4.0g	5.5% NaH 0.6g	DMF 32.0g	1.0g	室温 /4小时
23	SM11	S11 5.0g	5.5% NaH 1.1g	DMF 20.0g	2.1g	室温 /20小时

[0607]



[0609] [抗蚀剂下层膜的调制]

[0610] 将聚合物(SM1)~(SM11)或聚合物(S1)~(S12)、溶剂(丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)、环己酮(CYH)、交联剂(CR1~CR2)、产酸剂(Ad1)、作为表面活性剂的メガファックR-30NML(DIC株式会社制,F1)以下述表的重量比例(关于溶剂以外的成分,为将聚合物设为100g的情况下的相对重量;关于溶剂,为将溶剂总量设为100g的情况下的各溶剂的相对重量)进行混合,利用0.1 μ m的聚四氟乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出抗蚀剂下层膜材料(M1~M13、比较M1~比较M14)。



[0612] [表3-1]

组合物	聚合物	交联剂	产酸剂	表面活性剂	溶剂 (总计 100)		
					PGMEA	PGME	CYH
M1	合成例 13	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M2	合成例 14	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M3	合成例 15	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M4	合成例 16	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M5	合成例 17	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M6	合成例 18	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M7	合成例 19	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M8	合成例 20	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M9	合成例 21	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M10	合成例 22	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M11	合成例 23	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
M12	合成例 15	CR1	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20
M13	合成例 16	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	5.0	1.0	0.1	60	20	20

[0613]

[0614] [表3-2]

组合物	聚合物	交联剂	产酸剂	表面 活性剂	溶剂 (总计 100)		
					PGMEA	PGME	CYH
比较 M1	合成例 1	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M2	合成例 2	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M3	合成例 3	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M4	合成例 4	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M5	合成例 5	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M6	合成例 6	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M7	合成例 7	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M8	合成例 8	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M9	合成例 9	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M10	合成例 10	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M11	合成例 11	无	无	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	—	—	0.1	30	0	70
比较 M12	合成例 12	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	70	20	10
比较 M13	合成例 9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60
比较 M14	合成例 9	CR2	Ad1	F1	PGMEA	PGME	CYH
	100	30	3.0	0.1	20	20	60

[0616] [向抗蚀剂溶剂的溶出试验]

[0617] 通过将实施例的抗蚀剂下层膜材料使用旋转涂布机涂布在硅晶片上,烧成60秒从而以膜厚成为65nm的方式形成了抗蚀剂下层膜。在将形成了的抗蚀剂下层膜在作为通用的稀释剂的PGME(丙二醇单甲基醚)/PGMEA=7/3中浸渍60秒后,在100℃下进行了30秒烧成。通过将稀释剂浸渍前后的膜厚进行比较,从而确认了表现对溶剂的耐性的烧成温度。在表现耐溶剂性的烧成温度下将比较例烧成60秒而以膜厚成为65nm的方式形成抗蚀剂下层膜,与上述方法同样地进行作业,从而确认了对溶剂的耐性。在通过导入MOM基而向聚合物赋予

了自交联性的情况下,与未导入MOM基的聚合物进行比较,在低温下表现对溶剂的耐性。将在稀释剂浸渍前后膜厚的减少率成为1%以下时的烧成温度与比较例相比为低温的情况判断为○。

[0618] 此外,将上述下层膜材料使用東京エレクトロン株式会社制ACT-8涂布在硅晶片上,在氮气下进行表中记载的规定温度/规定时间烧成,形成了65nm的抗蚀剂下层膜。与上述同样地在PGME/PGMEA=7/3中浸渍60秒后,在100℃下进行了30秒烧成。通过将稀释剂浸渍前后的膜厚进行比较,从而确认了对溶剂的耐性。将在稀释剂浸渍前后膜厚的减少率与比较例相比小的情况判断为○(表1)。

[0619] [表4]

[0620] (表1)

[0621]

实施例 / 比较例	组合物	耐溶剂性 大气下 (自交联性)	烧成温度	耐溶剂性 氮气下
实施例1	M1	○	400℃/60秒	○
实施例2	M3	○	400℃/60秒	○
实施例3	M5	○	400℃/60秒	○
实施例4	M2	○	400℃/60秒	○
实施例5	M4	○	400℃/60秒	○
实施例6	M6	○	400℃/60秒	○
实施例7	M8	○	400℃/60秒	○
实施例8	M10	○	400℃/60秒	○
实施例9	M9	○	400℃/60秒	○
实施例10	M11	○	400℃/60秒	○
比较例1	比较M1	×	400℃/60秒	×
比较例2	比较M3	×	400℃/60秒	×
比较例3	比较M5	×	400℃/60秒	×
比较例4	比较M2	×	400℃/60秒	×
比较例5	比较M4	×	400℃/60秒	×
比较例6	比较M6	×	400℃/60秒	×
比较例7	比较M8	×	400℃/60秒	×
比较例8	比较M10	×	400℃/60秒	×
比较例9	比较M9	×	400℃/60秒	×
比较例10	比较M11	×	400℃/60秒	×

[0622] 由以上确认了通过对不具有自交联性的聚合物导入MOM基从而可以赋予自交联性。需要说明的是,在作为一般的烧成条件的大气下进行了烧成的情况下向抗蚀剂溶剂的溶出大的样品(比较例1-10)不能作为抗蚀剂下层膜而使用。因此,在以后评价中作为比较例,使用了比较例11-13。

[0623] [光学常数测定]

[0624] 将在比较例和实施例中调制出的抗蚀剂下层膜形成用组合物的溶液使用旋转涂布机涂布在硅晶片上。在电热板上进行表中记载的规定温度/规定时间烧成,形成了膜厚50nm的抗蚀剂下层膜。将这些抗蚀剂下层膜使用光谱椭偏仪测定了波长193nm下的折射率(n值)和光学吸光系数(也称为k值、衰减系数)(表2)。

[0625] [表5]

[0626] (表2)

[0627]

实施例 / 比较例	组合物	烧成温度	光学常数 n/k@193nm
实施例1	M1	350℃/60秒	1.36/0.37
实施例2	M3	350℃/60秒	1.52/0.27
实施例3	M5	240℃/60秒	1.46/0.69
实施例4	M2	350℃/60秒	1.42/0.47
实施例5	M4	350℃/60秒	1.52/0.55
实施例6	M6	400℃/60秒	1.51/0.64
实施例7	M8	400℃/60秒	1.52/0.59
实施例8	M10	240℃/60秒	1.59/0.40
实施例9	M9	240℃/60秒	1.52/0.55
实施例10	M11	400℃/60秒	1.53/0.61
实施例11	M12	240℃/60秒	1.54/0.25
实施例12	M13	240℃/60秒	1.53/0.57
比较例11	比较M12	400℃/60秒	1.50/0.61
比较例12	比较M13	240℃/60秒	1.55/0.55
比较例13	比较M14	400℃/60秒	1.49/0.50

[0628] [蚀刻速度的测定]

[0629] 将比较例和实施例的抗蚀剂下层膜材料使用旋转涂布机涂布在硅晶片上。在电热板上进行表中记载的规定温度/规定时间烧成,形成了65nm的抗蚀剂下层膜。使用O₂/N₂气体或CF₄气体作为蚀刻气体而测定了干蚀刻速度(表3)。将相对于比较例,蚀刻速度慢的情况判断为○,将快的情况判断为×。

[0630] 蚀刻测定所使用的蚀刻器和蚀刻气体为以下物质。

[0631] RIE-200NL(サムコ制):CF₄ 50sccm

[0632] RIE-200NL(サムコ制):O₂/N₂ 10sccm/200sccm

[0633] [表6]

[0634] (表3)

实施例 / 比较例	组合物	烧成温度	耐蚀刻性	
			CF ₄	O ₂ /N ₂
实施例 1	M1	350℃/60秒	○	○
实施例 2	M3	350℃/60秒	○	○
实施例 3	M5	240℃/60秒	○	○
实施例 4	M2	350℃/60秒	○	○
实施例 5	M4	350℃/60秒	○	○
[0635] 实施例 6	M6	400℃/60秒	○	○
实施例 7	M8	400℃/60秒	○	○
实施例 9	M9	240℃/60秒	○	○
实施例 10	M11	400℃/60秒	○	○
实施例 11	M12	240℃/60秒	○	○
实施例 12	M13	240℃/60秒	○	○
比较例 11	比较 M12	400℃/60秒	×	×
比较例 12	比较 M13	240℃/60秒	×	×
比较例 13	比较 M14	400℃/60秒	×	×

[0636] [向高低差基板的涂布性/被覆性试验]

[0637] 作为向高低差基板的被覆试验,使用了100nm膜厚的SiO₂基板。在高低差基板的情况下,抗蚀剂下层膜根据基板种类而有时涂布性恶化。因此,对在高低差基板是否可以没有不均地涂布进行了试验。将可以没有不均地涂布的情况判断为○。对上述基板中存在的沟槽宽度50nm、间距100nm的沟槽区域(密图案区域),实施了平坦化性的评价。进行了密区域与未形成图案的区域(开放区域)的被覆膜厚的比较。将在比较例和实施例中调制出的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于上述基板后,在电热板上进行表中记载的规定温度/规定时间烧成,形成了65nm的抗蚀剂下层膜。使用日立ハイテクノロジーズ(株)制扫描型电子显微镜(S-4800)观察该基板的平坦化性,测定高低差基板的沟槽区域(图案部)与开放区域(无图案部)的膜厚差(为沟槽区域与开放区域的涂布高低差,称为偏差)从而评价了平坦化性。这里,所谓平坦化性,是指在存在图案的部分(沟槽区域(图案部))、与不存在图案的部分(开放区域(无图案部))中,存在于其上部的被涂布了的被覆物的膜厚差(Iso-dense偏差)小。将相对于比较例,偏差改善了的情况判断为○(表4)。

[0638] [表7]

[0639] (表4)

[0640]

实施例/比较例	组合物	膜厚	烧成温度	基板种类	涂布性	平坦化性
实施例2	M3	65nm	350℃/60秒	SiO ₂	○	○
实施例3	M5	65nm	240℃/60秒	SiO ₂	○	○
实施例5	M4	65nm	350℃/60秒	SiO ₂	○	○
实施例7	M8	65nm	400℃/60秒	SiO ₂	○	○
实施例8	M10	65nm	240℃/60秒	SiO ₂	○	○

实施例9	M9	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○	○
实施例10	M11	65nm	24°C/60秒	SiO ₂	○	○
实施例11	M12	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○	○
实施例12	M13	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○	○
比较例11	比较M12	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○	×
比较例12	比较M13	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○	×
比较例13	比较M14	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○	×

[0641] [向高低差基板的埋入性试验]

[0642] 作为向高低差基板的被覆试验,使用了100nm膜厚的SiO₂基板。对上述基板中存在的沟槽宽度50nm、间距100nm的沟槽区域(密图案区域),实施了埋入性的评价。将在比较例和实施例中调制出的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于上述基板后,在电热板上进行表中记载的规定温度/规定时间烧成,形成了65nm的抗蚀剂下层膜。使用日立ハイテクノロジーズ(株)制扫描型电子显微镜(S-4800)观察了该基板的埋入性。将抗蚀剂下层膜填充了直到沟槽的底的情况判断为埋入性○(表5)。

[0643] [表8]

[0644] (表5)

[0645]

实施例/比较例	组合物	膜厚	烧成温度	基板种类	埋入性
实施例1	M1	65nm	350°C/60秒	SiO ₂	○
实施例2	M3	65nm	350°C/60秒	SiO ₂	○
实施例3	M5	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○
实施例4	M2	65nm	350°C/60秒	SiO ₂	○
实施例5	M4	65nm	350°C/60秒	SiO ₂	○
实施例7	M8	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○
实施例8	M10	65nm	940°C/60秒	SiO ₂	○
实施例9	M9	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○
实施例10	M11	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○
实施例11	M12	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○
实施例12	M13	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○
比较例11	比较M12	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○
比较例12	比较M13	65nm	240°C/60秒	SiO ₂	○
比较例13	比较M14	65nm	400°C/60秒	SiO ₂	○

[0646] [升华物量测定]

[0647] 升华物量的测定使用国际公开第2007/111147号小册子所记载的升华物量测定装置而实施了。将在比较例和实施例中调制出的抗蚀剂下层膜形成用组合物分别涂布于硅晶片,测定了在300°C下烧成60秒后膜厚成为65nm时的升华物量。在升华物量与比较例相比少的情况下,判断为○(表6)。

[0648] [表9]

[0649] (表6)

[0650]

实施例/比较例	组合物	烧成温度	升华物量
---------	-----	------	------

实施例1	M1	300°C/60秒	○
实施例2	M3	300°C/60秒	○
实施例3	M5	300°C/60秒	○
实施例4	M2	300°C/60秒	○
实施例5	M4	300°C/60秒	○
实施例6	M6	300°C/60秒	○
实施例7	M8	300°C/60秒	○
实施例8	M10	300°C/60秒	○
实施例9	M9	300°C/60秒	○
实施例10	M11	300°C/60秒	○
实施例11	M12	300°C/60秒	○
实施例12	M13	300°C/60秒	○
比较例13	比较M14	300°C/60秒	×

[0651] 如以上那样,实施例的材料与以往材料不同,即使不包含交联剂、固化催化剂也在大气中和氮中显示固化性,因此可以判断为具有自交联性。当然,也能够与以往同样地包含交联剂、固化催化剂而使用。此外,本材料通过变更聚合物种骨架从而能够自由地变更光学常数、耐蚀刻性,能够抑制曝光时的反射,因此可以形成良好的抗蚀剂图案,除此以外对作为主要的蚀刻气体的氟系或氧系气体显示比比较例良好的耐蚀刻性。进一步即使在各种蒸镀膜上也显示良好的涂布性,向微细的高低差基板的埋入性、平坦化性也良好。此外,由于升华物量也少,因此为装置污染少的材料。因此,期待成为能够对多样化的半导体制造工艺广泛地应用的材料。