



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120112862 A

(43) 申请公布日 2025.06.06

(21) 申请号 202480004727.9

(22) 申请日 2024.01.22

(30) 优先权数据

2023-008017 2023.01.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/001555 2024.01.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/157904 JA 2024.08.02

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 武田谕 坂本力丸

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 孙明 张黎

(51) Int.Cl.

G03F 7/40 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

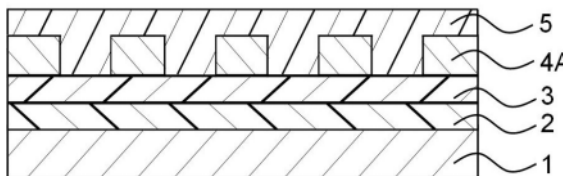
权利要求书3页 说明书36页 附图4页

(54) 发明名称

用于形成金属氧化物抗蚀剂图案的有机树脂组合物

(57) 摘要

一种有机膜形成用组合物,其用于形成有机膜,在由含金属的抗蚀剂膜形成的抗蚀剂图案之间形成所述有机膜且之后除去所述有机膜,所述有机膜形成用组合物含有有机膜构成成分和溶剂。



1. 一种有机膜形成用组合物,其特征在于,用于形成有机膜,在由含金属的抗蚀剂膜形成的抗蚀剂图案之间形成所述有机膜且之后除去所述有机膜,

所述有机膜形成用组合物含有有机膜构成成分和溶剂。

2. 根据权利要求1所述的有机膜形成用组合物,其中,所述含金属的抗蚀剂膜具有Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al和Co中的至少任一种元素。

3. 根据权利要求1所述的有机膜形成用组合物,其中,所述有机膜构成成分含有聚合物(A)。

4. 根据权利要求3所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)不是水溶性的。

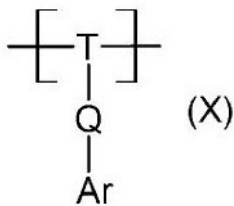
5. 根据权利要求4所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)为具有环结构的聚合物(A1)。

6. 根据权利要求5所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1)为主链具有环结构的聚合物(A1-1)。

7. 根据权利要求5所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1)为侧链具有环结构的聚合物(A1-2)。

8. 根据权利要求6所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)中的所述主链的环结构的至少1种为单环式脂肪族环。

9. 根据权利要求8所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)为具有下述式(X)所示的重复单元的聚合物(X),



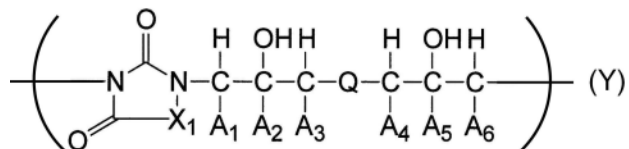
式(X)中,T表示具有构成所述聚合物(X)的主链的单环式脂肪族环的基团,

Q表示二价连接基团,

Ar表示具有取代基或不具有取代基的芳香族基团。

10. 根据权利要求6所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)中的所述主链的环结构的至少1种为杂环。

11. 根据权利要求所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)为具有下述式(Y)所示的重复单元的聚合物(Y),



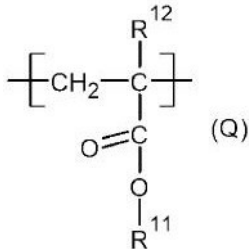
式(Y)中,A₁、A₂、A₃、A₄、A₅和A₆分别表示氢原子、甲基或乙基,

X₁表示下述式(Y2)、下述式(Y3)、下述式(Y4)、或下述式(Y0),

Q表示下述式(Y5)、或下述式(Y6);

式(Z)中,Q表示二价连接基团,
 R^1 表示取代或未取代的碳原子数3或4的三价烷基,
 P表示构成主链的键合基团,
 R^2 表示氢原子、甲基或卤素原子。

15.根据权利要求4所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)为具有下述式(Q)所示的重复单元的聚合物(A2),



式(Q)中, R^{11} 表示碳原子数1~4的烷基,
 R^{12} 表示氢原子、甲基或卤素原子。

16.根据权利要求1所述的有机膜形成用组合物,其中,所述有机膜形成用组合物用于防止所述抗蚀剂图案崩塌。

17.根据权利要求1所述的有机膜形成用组合物,其中,所述有机膜形成用组合物兼作形成所述抗蚀剂图案时的显影液。

18.一种半导体元件的制造方法,其特征在于,包括以下工序:

对含金属的抗蚀剂膜照射光或电子束的工序;

使显影液与照射了所述光或电子束的所述含金属的抗蚀剂膜接触,得到抗蚀剂图案的工序;

不使与所述显影液接触的所述抗蚀剂图案干燥,在所述抗蚀剂图案上涂布权利要求1~16中任一项所述的有机膜形成用组合物,在所述抗蚀剂图案之间形成有机膜的工序;以及

除去所述有机膜的工序。

19.根据权利要求18所述的半导体元件的制造方法,其中,在形成所述有机膜的工序中,所述有机膜也形成于所述抗蚀剂图案上。

20.根据权利要求18所述的半导体元件的制造方法,其中,除去所述有机膜的工序选自干式蚀刻、湿式蚀刻、放射线蚀刻、高温烧成、使用溶剂的溶解除去和臭氧处理。

21.一种带有含金属的抗蚀剂图案的基板,其特征在于,在含金属的抗蚀剂图案上涂布权利要求1~16中任一项所述的有机膜形成用组合物,在所述含金属的抗蚀剂图案之间埋入有机膜。

用于形成金属氧化物抗蚀剂图案的有机树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机膜形成用组合物,其用于形成有机膜,在由含金属的抗蚀剂形成的抗蚀剂图案之间形成所述有机膜且之后除去所述有机膜。

背景技术

[0002] 以往,在半导体装置的制造中,通过使用了光致抗蚀剂的光刻进行微细加工。上述微细加工是如下的加工法:在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜,在其上隔着描绘有半导体器件的图案的掩模图案照射紫外线等活性光线,进行显影,将得到的光致抗蚀剂图案作为保护膜对基板进行蚀刻处理,由此在基板表面形成与上述图案对应的微细凹凸。

[0003] 在半导体器件的高集成度化发展的过程中,使用的活性光线也存在从KrF准分子激光(248nm)向ArF准分子激光(193nm)短波长化的趋势,进而研究了使用EUV(Extreme Ultra violet:极端紫外线)、电子束的曝光技术。

[0004] 朝向抗蚀剂的进一步微细图案化,近年来,与以往的化学增幅型抗蚀剂相比,使用蚀刻耐性优异的金属氧化物抗蚀剂(也称为MOR、含金属的抗蚀剂)的光刻技术的开发正在积极地进行(例如,专利文献1等)。今后在进一步的微细化中,抗蚀剂膜厚的薄膜化是不可或缺的,但本金属氧化物抗蚀剂(MOR)(以下,也称为“含金属的抗蚀剂”)即使是薄膜也具有对于进行微细图案化加工而言充分的蚀刻耐性,因此近年来作为下一代EUV光刻技术中使用的材料而受到期待。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-253185号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 随着由含金属的抗蚀剂形成的抗蚀剂图案变得微细,抗蚀剂图案崩塌成为问题。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供在利用含金属的抗蚀剂膜的微细图案化中能够防止图案崩塌的有机膜形成用组合物、及使用该有机膜形成用组合物的半导体元件的制造方法。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现能解决上述技术问题,并完成了具有以下主旨的本发明。

[0013] 即,本发明包含以下内容。

[0014] [1]一种有机膜形成用组合物,其用于形成有机膜,在由含金属的抗蚀剂膜形成的抗蚀剂图案之间形成所述有机膜且之后除去所述有机膜,

[0015] 所述有机膜形成用组合物含有有机膜构成成分和溶剂。

[0016] [2]根据[1]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述含金属的抗蚀剂膜具有Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al和Co中的至少任一种元素。

[0017] [3]根据[1]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述有机膜构成成分含有聚合物(A)。

[0018] [4]根据[3]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)不是水溶性的。

[0019] [5]根据[4]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)为具有环结构的聚合物(A1)。

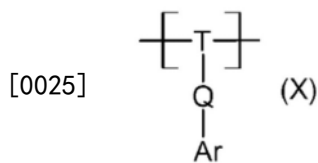
[0020] [6]根据[5]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1)为主链具有环结构的聚合物(A1-1)。

[0021] [7]根据[5]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1)为侧链具有环结构的聚合物(A1-2)。

[0022] [8]根据[6]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)中的所述主链的环结构的至少1种为单环式脂肪族环。

[0023] [9]根据[8]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)为具有下述式(X)所示的重复单元的聚合物(X)。

[0024] [化1]



[0026] (式(X)中,T表示具有构成所述聚合物(X)的主链的单环式脂肪族环的基团。

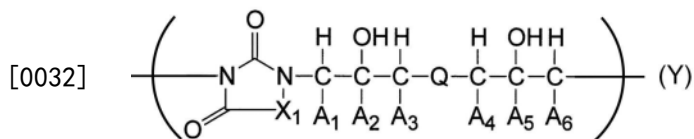
[0027] Q表示二价连接基团。

[0028] Ar表示可以具有取代基的芳香族基团。)

[0029] [10]根据[6]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)中的所述主链的环结构的至少1种为杂环。

[0030] [11]根据[10]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-1)为具有下述式(Y)所示的重复单元的聚合物(Y)。

[0031] [化2]

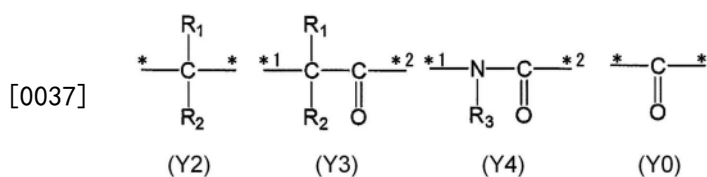


[0033] (式(Y)中,A₁、A₂、A₃、A₄、A₅和A₆分别表示氢原子、甲基或乙基。

[0034] X₁表示下述式(Y2)、下述式(Y3)、下述式(Y4)、或下述式(Y0)。

[0035] Q表示下述式(Y5)、或下述式(Y6)。

[0036] [化3]

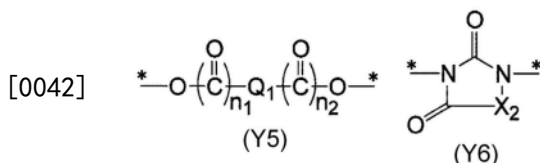


[0038] (式(Y2)、式(Y3)、式(Y4)和式(Y0)中, R_1 和 R_2 分别表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,此外,所述碳原子数1~6的烷基、所述碳原子数3~6的烯基、所述苄基和所述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基、羧基和碳原子数1~6的烷硫基中的基团替代。另外, R_1 和 R_2 也可以相互键合而形成碳原子数3~6的环。

[0039] R_3 表示卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,此外,所述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基和碳原子数1~6的烷硫基中的基团替代。

[0040] *表示结合键。*1表示与碳原子键合的结合键。*2表示与氮原子键合的结合键。)

[0041] [化4]



[0043] (式(Y5)和式(Y6)中, Q_1 表示碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基、亚萘基、或亚蒽基,此外,所述亚烷基、所述亚苯基、所述亚萘基和所述亚蒽基分别可以被碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~7的羧基烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、苯基、硝基、氰基、羟基、碳原子数1~6的烷硫基、具有二硫基的基团、羧基或包含它们的组合的基团替代。

[0044] n_1 和 n_2 分别表示0或1。

[0045] X_2 表示上述式(Y2)、上述式(Y3)、或上述式(Y0)。

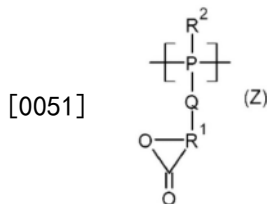
[0046] *表示结合键。)

[0047] [12]根据[7]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-2)中的所述侧链的环结构的至少1种为杂环。

[0048] [13]根据[7]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-2)中的所述侧链的环结构的至少1种为内酯环。

[0049] [14]根据[13]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A1-2)为具有下述式(Z)所示的重复单元的聚合物(Z)。

[0050] [化5]



[0052] (式(Z)中, Q 表示二价连接基团。

[0053] R^1 表示取代或未取代的碳原子数3或4的三价烃基。

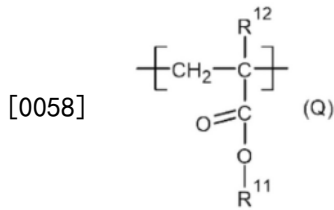
[0054] P 表示构成主链的键合基团。

[0055] R^2 表示氢原子、甲基或卤素原子。)

[0056] [15]根据[4]所述的有机膜形成用组合物,其中,所述聚合物(A)为具有下述式(Q)

所示的重复单元的聚合物(A2)。

[0057] [化6]



[0059] (式(Q)中, R¹¹表示碳原子数1~4的烷基。

[0060] R¹²表示氢原子、甲基或卤素原子。)

[0061] [16]根据[1]~[15]中任一项所述的有机膜形成用组合物,其用于防止所述抗蚀剂图案崩塌。

[0062] [17]根据[1]~[16]中任一项所述的有机膜形成用组合物,其兼作形成所述抗蚀剂图案时的显影液。

[0063] [18]一种半导体元件的制造方法,其包括:对含金属的抗蚀剂膜照射光或电子束的工序;

[0064] 使显影液与照射了所述光或电子束的所述含金属的抗蚀剂膜接触,得到抗蚀剂图案的工序;

[0065] 不使与所述显影液接触的所述抗蚀剂图案干燥,在所述抗蚀剂图案上涂布[1]~[16]中任一项所述的有机膜形成用组合物,在所述抗蚀剂图案之间形成有机膜的工序;以及

[0066] 除去所述有机膜的工序。

[0067] [19]根据[18]所述的半导体元件的制造方法,其中,在形成所述有机膜的工序中,所述有机膜也形成于所述抗蚀剂图案上。

[0068] [20]根据[18]或[19]所述的半导体元件的制造方法,其中,除去所述有机膜的工序选自干式蚀刻、湿式蚀刻、放射线蚀刻、高温烧成、使用溶剂的溶解除去和臭氧处理。

[0069] [21]一种带有含金属的抗蚀剂图案的基板,其在含金属的抗蚀剂图案上涂布[1]~[16]中任一项所述的有机膜形成用组合物,在所述含金属的抗蚀剂图案之间埋入有机膜。

[0070] [22]一种带有含金属的抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包括:在含金属的抗蚀剂图案上涂布[1]~[16]中任一项所述的有机膜形成用组合物,在所述含金属的抗蚀剂图案之间埋入有机膜的工序。

[0071] 发明效果

[0072] 根据本发明,能够提供在利用含金属的抗蚀剂膜的微细图案化中能够防止图案崩塌的有机膜形成用组合物、以及使用该有机膜形成用组合物的半导体元件的制造方法。

附图说明

[0073] 图1A是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图(其1)。

[0074] 图1B是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图(其2)。

[0075] 图1C是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图(其3)。

- [0076] 图1D是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图(其4)。
- [0077] 图1E是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图(其5)。
- [0078] 图2是表示抗蚀剂图案之间的有机膜的一个方式的截面示意图。
- [0079] 图3A是用于说明半导体元件的制造方法的另一实施方式的截面示意图(其1)。
- [0080] 图3B是用于说明半导体元件的制造方法的另一实施方式的截面示意图(其2)。
- [0081] 图3C是用于说明半导体元件的制造方法的另一实施方式的截面示意图(其3)。
- [0082] 图3D是用于说明半导体元件的制造方法的另一实施方式的截面示意图(其4)。

具体实施方式

[0083] (有机膜形成用组合物)

[0084] 本发明的有机膜形成用组合物是用于形成有机膜的有机膜形成用组合物,所述有机膜形成于由含金属的抗蚀剂膜形成的抗蚀剂图案之间且之后被除去。

[0085] 有机膜形成用组合物含有有机膜构成成分和溶剂。

[0086] 本发明人等发现,在由含金属的抗蚀剂膜形成抗蚀剂图案时,在显影后容易发生抗蚀剂图案崩塌。

[0087] 通常,在抗蚀剂图案的形成中,在显影后,为了除去显影液而进行干燥。

[0088] 本发明人等反复进行了研究,结果发现,不是在显影后使显影液干燥和除去,而是通过在显影后在抗蚀剂图案之间形成有机膜并除去该有机膜,能够防止抗蚀剂图案崩塌,从而完成了本发明。

[0089] 需要说明的是,本发明人等认为,在用于除去显影液的干燥时,显影液的毛细管力会产生影响而引起抗蚀剂图案崩塌。

[0090] 需要说明的是,国际公开第2012/128251号小册子中公开了一种显影液,其用于光刻工艺,所述显影液包含干式蚀刻掩模形成用聚合物和有机溶剂(例如,参照权利要求1)。但是,该显影液用于通过含有的聚合物形成反向图案,在这一点上,国际公开第2012/128251号小册子中记载的发明与本发明的技术思想明显不同。

[0091] 另外,日本特开2011-33842号公报中公开了一种处理液,其含有能够溶于有机溶剂的树脂和有机溶剂,用于利用化学增幅型抗蚀剂组合物形成图案(例如,参照权利要求1)。此处,根据日本特开2011-33842号公报的段落[0013],推断该技术中,能够溶于有机溶剂的树脂促进显影液或冲洗液向抗蚀剂组合物的渗透,有助于提高溶解速度。与此相对,在本发明中,使用含金属的抗蚀剂膜作为抗蚀剂膜。通常,树脂与含金属的抗蚀剂膜不相容,因此在抗蚀剂膜为含金属的抗蚀剂膜的情况下,无法期待能够溶于有机溶剂的树脂促进显影液或冲洗液向抗蚀剂组合物的渗透。在这一点上,日本特开2011-33842号公报记载的发明与本发明的技术思想明显不同。

[0092] 作为含金属的抗蚀剂膜,没有特别限定,优选具有Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al和Co中的至少任一种元素。

[0093] 有机膜形成用组合物优选用于防止抗蚀剂图案崩塌。

[0094] 有机膜形成用组合物,例如兼作形成抗蚀剂图案时的显影液。

[0095] 作为有机膜的除去方法,没有特别限制,例如可举出半导体光刻工序中使用的有机膜的除去方法。

[0096] 作为有机膜的除去方法,例如可举出干式蚀刻、湿式蚀刻(例如,利用酸性液的分解除去)、放射线蚀刻、高温烧成、使用溶剂的溶解除去、臭氧处理等。它们可以单独进行1种或组合进行2种以上。

[0097] <有机膜构成成分>

[0098] 作为有机膜构成成分,没有特别限定,例如可举出低分子化合物、聚合物、交联剂、表面活性剂、固化催化剂、填料、其他添加剂等。

[0099] 有机膜构成成分是指,在由有机膜形成用组合物形成有机膜时直接与其他成分反应并存在于有机膜中的成分,可以说是有机膜形成用组合物中的溶剂以外的成分。

[0100] 有机膜构成成分只要含有有机成分就没有特别限制,无需全部由有机成分构成,例如可以含有无机成分。

[0101] 有机膜构成成分优选含有聚合物(A)。

[0102] <<聚合物(A)>>

[0103] 作为聚合物(A),没有特别限定。

[0104] 作为聚合物(A),例如可举出聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯基醚、苯酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯等加成聚合聚合物和缩聚聚合物。

[0105] 作为聚合物(A),例如可以为后述的聚合物(A1)、聚合物(A2)等。

[0106] 聚合物(A)例如不是聚硅氧烷。

[0107] 聚合物(A)可以是均聚物,也可以是共聚物。

[0108] 作为聚合物(A)的重均分子量,没有特别限制,优选为1000~200000,更优选为1500~150000,特别优选为2000~100000。

[0109] 在本说明书中,重均分子量是通过基于GPC(Gel Permeation Chromatography)分析的聚苯乙烯换算而得到的分子量。

[0110] 聚合物(A)优选为不是水溶性的。在本说明书中,水溶性是指在25℃下在水100g中,对象物(例如,聚合物)溶解5g以上。即,所谓不是水溶性的,是指在25℃下在水100g中,对象物(例如,聚合物)的溶解量小于5g。上述溶解是指在温度20~30℃、大气下将对象物溶解后的溶液放置1小时后,通过目视观察不到析出物。需要说明的是,在本说明书的实施例中的合成例1~4中合成的聚合物均不是水溶性的。

[0111] 聚合物(A)例如为具有环结构的聚合物(A1)。

[0112] 聚合物(A1)例如为主链具有环结构的聚合物(A1-1)。

[0113] 聚合物(A1)例如为侧链具有环结构的聚合物(A1-2)。

[0114] 主链具有环结构的聚合物(A1-1)可以仅在主链具有环结构,也可以在侧链具有环结构。

[0115] 侧链具有环结构的聚合物(A1-2)可以仅在侧链具有环结构,也可以在主链具有环结构。

[0116] 主链是指,例如包含聚合物中最长的原子链的部分。

[0117] 聚合物(A1-1)中的主链的环结构的至少1种,例如为单环式脂肪族环。

[0118] 聚合物(A1-1)中的主链的环结构的至少1种,例如为杂环。作为构成杂环的杂原子,例如可举出氧原子、氮原子等。作为杂环,例如可举出异氰尿酸酯环和巴比妥酸环。

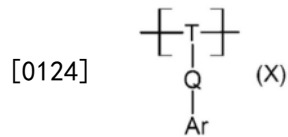
[0119] 聚合物(A1-2)中的侧链的环结构的至少1种,例如为杂环。作为构成杂环的杂原子,例如可举出氧原子、氮原子等。作为杂环,例如可举出5~7元环。

[0120] 聚合物(A1-2)中的侧链的环结构的至少1种,例如为内酯环。

[0121] <<<聚合物(X)>>>

[0122] 聚合物(A1-1)优选为具有下述式(X)所示的重复单元的聚合物(X)。

[0123] [化7]



[0125] (式(X)中,T表示具有构成所述聚合物(X)的主链的单环式脂肪族环的基团。

[0126] Q表示二价连接基团。

[0127] Ar表示可以具有取代基的芳香族基团。)

[0128] 聚合物(X)可以具有式(X)中的Ar不同的2种以上的式(X)所示的重复单元。

[0129] 作为单环式脂肪族环,例如可举出碳原子数4~10的环烷烃环。其中,优选环己烷环。

[0130] 单环式脂肪族环可以具有式(X)中的-Q-Ar以外的取代基。作为取代基,例如可举出碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基、卤素原子、硝基、氨基等。

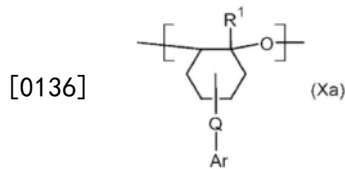
[0131] 作为碳原子数1~10的烷基,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基、环己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基和2-乙基-3-甲基-环丙基等。

[0132] 作为碳原子数6~20的芳基,例如可举出:苯基、邻甲基苯基、间甲基苯基、对甲基苯基、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-菲基等。

[0133] 本发明中,作为卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0134] 作为式(X)所示的重复单元,优选下述式(Xa)所示的重复单元。

[0135] [化8]



[0137] (式(Xa)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基、卤素原子、硝基、或氨基。

[0138] Q表示二价连接基团。

[0139] Ar表示可以具有取代基的芳香族基团。)

[0140] 作为式(X)和式(Xa)中的Ar的芳香族基团中的芳香族环,可以是芳香族环化氢环,也可以是芳香族杂环。另外,该芳香族环可以是单环,也可以是稠环。

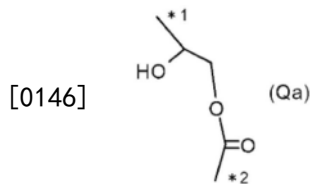
[0141] 作为芳香族环,例如可举出苯环、萘环、蒽环等。

[0142] 作为式(X)和式(Xa)中的Ar具有的取代基,例如可举出:碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、羟基、卤素原子、硝基、氨基等。

[0143] 作为构成式(X)和式(Xa)中的Q中的二价连接基团的原子数,例如可举出1个~20个等。

[0144] 作为Q,可举出以下的连接基团(Qa)。

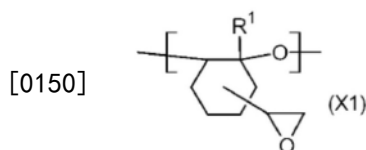
[0145] [化9]



[0147] (式(Qa)中,*1表示与单环式脂肪族环键合的结合键。*2表示与芳香族环键合的结合键。)

[0148] 聚合物(X),例如为具有下述式(X1)所示的重复单元的聚合物(X1)与芳香族羧酸(X2)的反应产物。

[0149] [化10]



[0151] (式(Xa)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基、卤素原子、硝基、或氨基。)

[0152] 具有式(X1)所示的重复单元的聚合物可以使用市售品。作为市售品,例如可举出EHPE3150(Daicel化学工业株式会社制造)等。

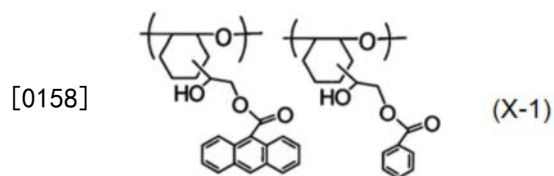
[0153] 作为芳香族羧酸(X2),可举出单环式芳香族羧酸、稠环式芳香族羧酸等。

[0154] 作为单环式芳香族羧酸,例如可举出苯甲酸等。

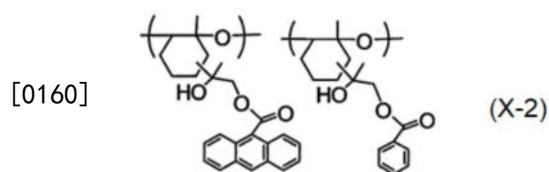
[0155] 作为稠环式芳香族羧酸,例如可举出萘羧酸、蒽羧酸等。

[0156] 作为聚合物(X),例如可举出以下的聚合物(X-1)~(X-12)。以下的聚合物具有2种或3种重复单元。

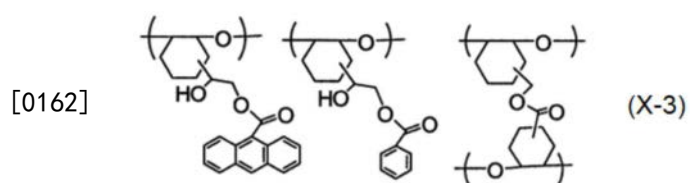
[0157] [化11]



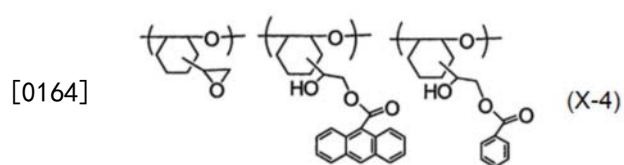
[0159] [化12]



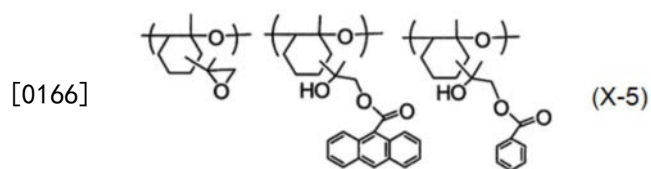
[0161] [化13]



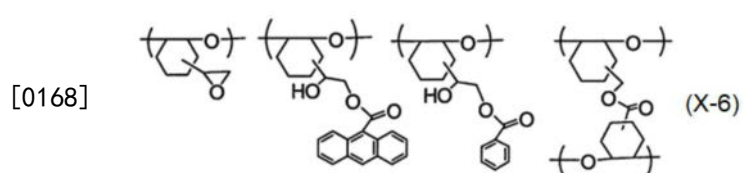
[0163] [化14]



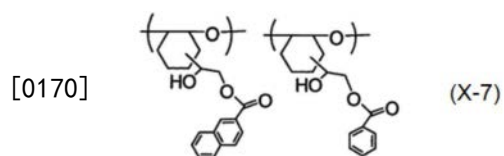
[0165] [化15]



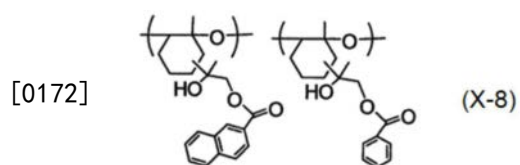
[0167] [化16]



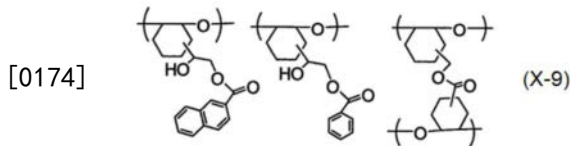
[0169] [化17]



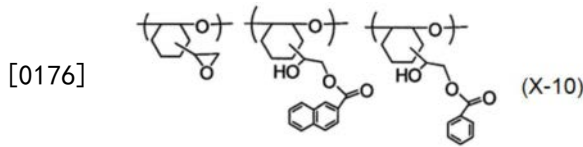
[0171] [化18]



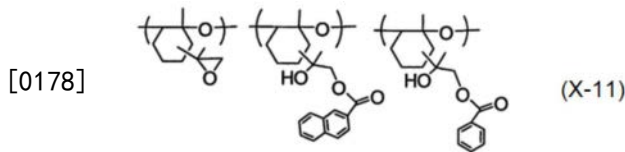
[0173] [化19]



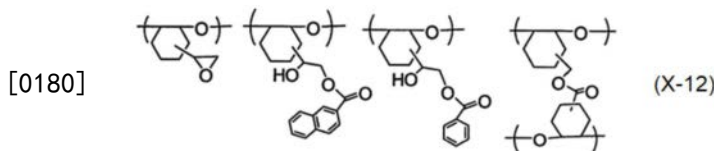
[0175] [化20]



[0177] [化21]



[0179] [化22]



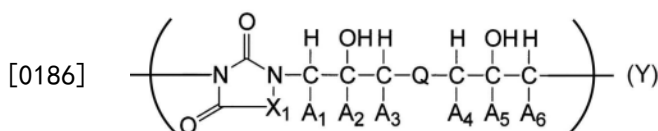
[0181] 作为聚合物(X),可举出国际公开第2011/021555号小册子中记载的聚合物。国际公开第2011/021555号小册子的内容以与全部明示相同程度引入本说明书中。

[0182] 作为聚合物(X)的重均分子量,没有特别限制,优选为1000~15000,更优选为1500~10000,特别优选为2000~7000。

[0183] <<<聚合物(Y)>>>

[0184] 聚合物(A1-1)优选为具有下述式(Y)所示的重复单元的聚合物(Y)。

[0185] [化23]

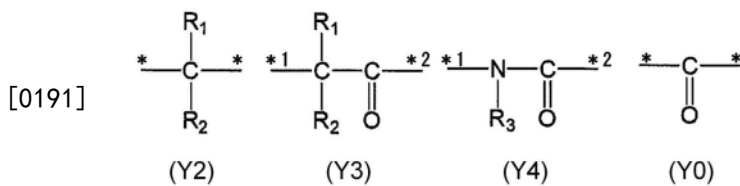


[0187] (式(Y)中,A₁、A₂、A₃、A₄、A₅和A₆分别表示氢原子、甲基或乙基。

[0188] X₁表示下述式(Y2)、下述式(Y3)、下述式(Y4)、或下述式(Y0)。

[0189] Q表示下述式(Y5)、或下述式(Y6)。

[0190] [化24]



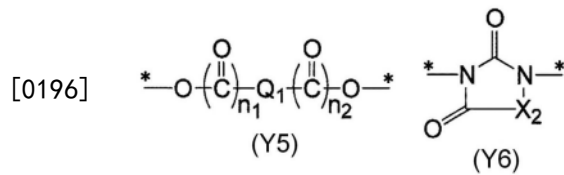
[0192] (式(Y2)、式(Y3)、式(Y4)和式(Y0)中,R₁和R₂分别表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,此外,所述碳原子数1~6的烷基、所述碳原

子数3~6的烯基、所述苄基和所述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基、羧基和碳原子数1~6的烷硫基中的基团替代。另外, R₁和R₂也可以相互键合而形成碳原子数3~6的环。

[0193] R₃表示卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,此外,所述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基和碳原子数1~6的烷硫基中的基团取代。

[0194] *表示结合键。*1表示与碳原子键合的结合键。*2表示与氮原子键合的结合键。)

[0195] [化25]



[0197] (式(Y5)和式(Y6)中, Q₁表示碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基、亚萘基、或亚蒎基,此外,所述亚烷基、所述亚苯基、所述亚萘基和所述亚蒎基分别可以被碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~7的羧基烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、苯基、硝基、氰基、羟基、碳原子数1~6的烷硫基、具有二硫基的基团、羧基或包含它们的组合的基团替代。

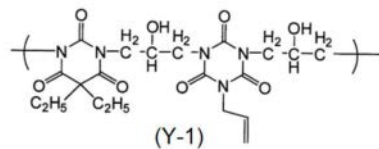
[0198] n₁和n₂分别表示0或1。

[0199] X₂表示上述式(Y2)、上述式(Y3)、或上述式(Y0)。

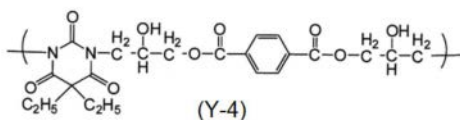
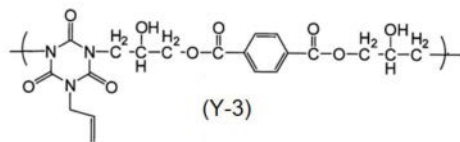
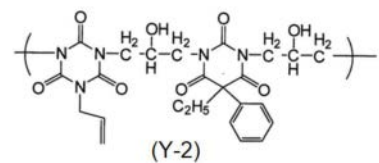
[0200] *表示结合键。)

[0201] 作为式(Y)所示的重复单元,例如可举出下述式(Y-1)~(Y-20)所示的重复单元。

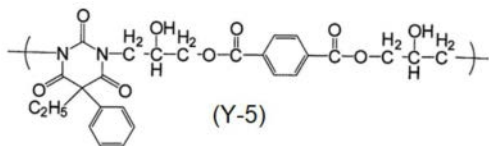
[0202] [化26]



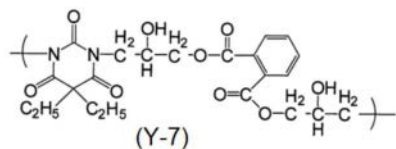
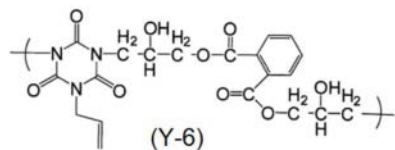
[0203]



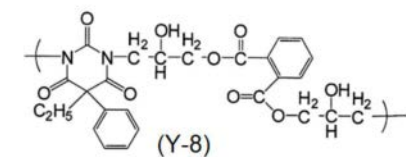
[0204] [化27]



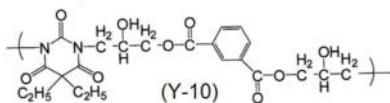
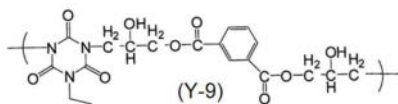
[0205]



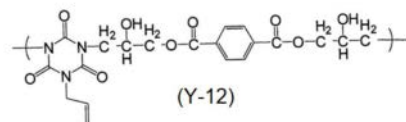
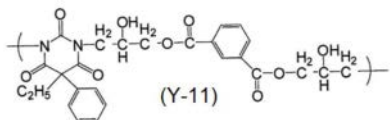
[0206]



[化28]

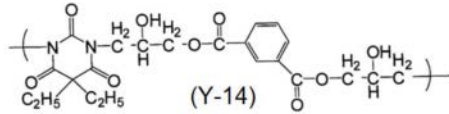
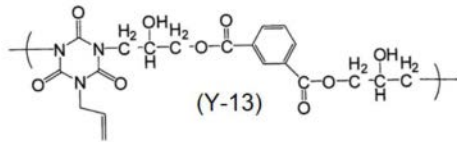


[0207]

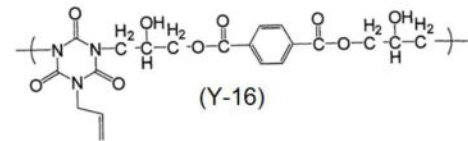
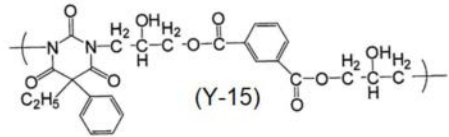


[0208]

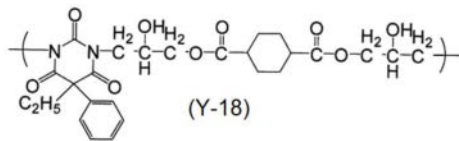
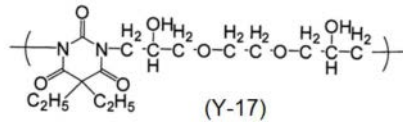
[化29]



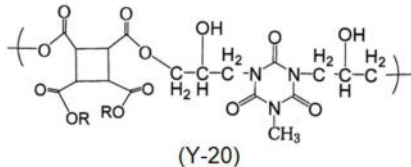
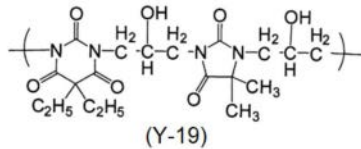
[0209]



[0210] [化30]



[0211]



[0212] 式(Y-20)中,R为醇残基(醇的羟基以外的有机基团),该R表示烷基、醚基、或它们的组合。作为上述R,例如可例示烷基、烷氧基烷基等。

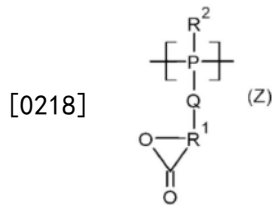
[0213] 作为聚合物(Y),可举出国际公开第2013/018802号小册子中记载的聚合物。国际公开第2013/018802号小册子的内容以与全部明示相同程度引入本说明书中。

[0214] 作为聚合物(Y)的重均分子量,没有特别限制,优选为1000~30000,更优选为2000~20000,特别优选为3000~15000。

[0215] <<<聚合物(Z)>>>

[0216] 聚合物(A1-2)优选为具有下述式(Z)所示的重复单元的聚合物(Z)。

[0217] [化31]



[0219] (式(Z)中,Q表示二价连接基团。

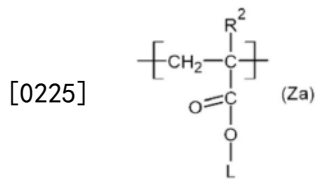
[0220] R¹表示取代或未取代的碳原子数3或4的三价烃基。

[0221] P表示构成主链的键合基团。

[0222] R²表示氢原子、甲基或卤素原子。)

[0223] 作为式(Z)所示的重复单元,优选下述式(Za)所示的重复单元。

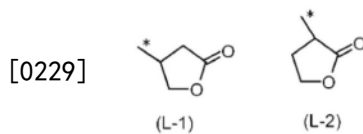
[0224] [化32]



[0226] (式(Za)中,R²表示氢原子、甲基或卤素原子。

[0227] L表示下述式(L-1)或式(L-2)。

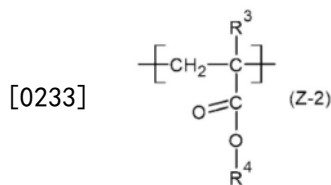
[0228] [化33]



[0230] (式(L-1)和式(L-2)中,*表示结合键。)

[0231] 聚合物(Z)可以具有下述式(Z-2)所示的重复单元。

[0232] [化34]

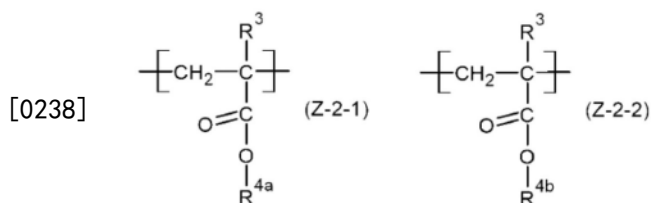


[0234] (式(Z-2)中,R³表示氢原子、甲基或卤素原子。

[0235] R⁴表示氢原子、取代或未取代的碳原子数1~10的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的碳环式芳香族基团、或者取代或未取代的杂环式芳香族基团。)

[0236] 作为式(Z-2)所示的重复单元,例如可举出下述式(Z-2-1)所示的重复单元、式(Z-2-2)所示的重复单元。

[0237] [化35]



- [0239] (式(Z-2-1)和式(Z-2-2)中, R^3 表示氢原子、甲基或卤素原子。
- [0240] R^{4a} 表示被羟基取代的碳原子数1~4的烷基。
- [0241] R^{4b} 表示取代或未取代的碳环式芳香族基团。)
- [0242] 作为式(Z-2)中的 R^4 中的取代或未取代的碳原子数1~10的烷基,例如可举出碳原子数1~10的烷基、被羟基取代的碳原子数1~4的烷基等。
- [0243] 式(Z-2)中的 R^4 和式(Z-2-2)中的 R^{4b} 中的取代或未取代的碳环式芳香族基团,例如可举出苯基、苄基、萘基、蒽基、蒽基甲基等。
- [0244] 作为被羟基取代的碳原子数1~4的烷基,例如可举出2-羟基乙基、2-羟基丙基等。
- [0245] 聚合物(Z)也可以具有其他重复单元。作为衍生其他重复单元的单体,例如可举出丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、烯丙基化合物、乙烯基醚类、乙烯基酯类、苯乙烯类、巴豆酸酯类等。
- [0246] 作为丙烯酰胺类,例如可举出丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-芳基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二芳基丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基丙烯酰胺、N-2-乙酰胺乙基-N-乙酰胺基丙烯酰胺等。
- [0247] 作为甲基丙烯酰胺类,例如可举出甲基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N-芳基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二芳基甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基甲基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基甲基丙烯酰胺等。
- [0248] 作为乙烯基醚类,例如可举出烷基乙烯基醚、乙烯基芳基醚。
- [0249] 作为乙烯基酯类,例如可举出丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯。
- [0250] 作为苯乙烯类,例如可举出苯乙烯、烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、卤代苯乙烯、羧基苯乙烯等。
- [0251] 作为巴豆酸酯类,例如可举出巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯、甘油单巴豆酸酯等巴豆酸烷基酯。
- [0252] 另外,可举出衣康酸二烷基酯类、马来酸或富马酸的二烷基酯类或单烷基酯类、巴豆酸、衣康酸、马来酸酐、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来腈(日文:マレイロニトリル)等。
- [0253] 作为聚合物(Z),可举出国际公开第03/017002号小册子中记载的聚合物。国际公开第03/017002号小册子的内容以与全部明示相同程度引入本说明书中。
- [0254] 作为聚合物(Z)的重均分子量,没有特别限制,优选为10000~200000,更优选为30000~150000,特别优选为50000~100000。
- [0255] <<<聚合物(Q)>>>
- [0256] 聚合物(A)优选为具有下述式(Q)所示的重复单元的聚合物(A2)。
- [0257] [化36]
- [0258] 
- [0259] (式(Q)中, R^{11} 表示碳原子数1~4的烷基。
- [0260] R^{12} 表示氢原子、甲基或卤素原子。)
- [0261] 聚合物(A2)可以是均聚物,也可以是共聚物。

[0262] 在聚合物(A2)为均聚物的情况下,作为聚合物(A2),例如优选聚甲基丙烯酸甲酯。

[0263] 在聚合物(A2)为共聚物的情况下,聚合物(A2)可以具有式(Z-2)所示的重复单元作为式(Q)所示的重复单元以外的重复单元。

[0264] 另外,在聚合物(A2)为共聚物的情况下,聚合物(A2)可以具有由丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、烯丙基化合物、乙烯基醚类、乙烯基酯类、苯乙烯类、巴豆酸酯类等衍生的重复单元。

[0265] 作为聚合物(Q)的重均分子量,没有特别限制,优选为1000~30000,更优选为2000~20000,特别优选为3000~15000。

[0266] 作为有机膜形成用组合物中的聚合物(A)的含量,没有特别限制,相对于有机膜构成成分,优选为30质量%~100质量%,更优选为50质量%~100质量%,特别优选为70质量%~100质量%。

[0267] <<交联剂>>

[0268] 作为交联剂,没有特别限制。

[0269] 交联剂为与聚合物(A)不同的结构。

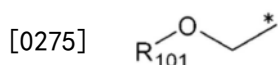
[0270] 作为交联剂,优选氨基塑料交联剂、酚醛塑料交联剂。

[0271] 氨基塑料交联剂是三聚氰胺、胍胺等具有氨基的化合物与甲醛的加成缩合物。

[0272] 酚醛塑料交联剂是指具有酚羟基的化合物与甲醛的加成缩合物。

[0273] 作为交联剂,例如可举出具有2个以上下述结构的化合物。

[0274] [化37]

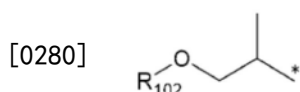


[0276] (结构中,R₁₀₁表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或碳原子数2~6的烷氧基烷基,*表示结合键。)

[0277] 结合键,例如与氮原子、构成芳香族烃环的碳原子等键合。

[0278] 作为R₁₀₁,优选氢原子、甲基、乙基或下述结构所示的基团。

[0279] [化38]



[0281] (结构中,R₁₀₂表示氢原子、甲基、或乙基,*表示结合键。)

[0282] 作为交联剂,优选三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物、脲化合物、具有酚羟基的化合物。它们能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0283] 作为三聚氰胺化合物,例如可举出:六羟甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1个至6个羟甲基经甲氧基甲基化得到的化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六酰氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1个至6个羟甲基经酰氧基甲基化得到的化合物或其混合物等。

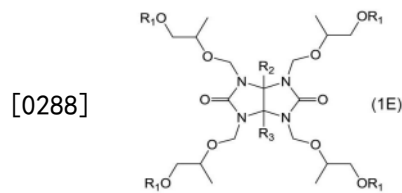
[0284] 作为胍胺化合物,例如可举出:四羟甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基经甲氧基甲基化得到的化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四酰氧基胍胺、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基经酰氧基甲基化得到的化合物或其混合物等。

[0285] 作为甘脲化合物,例如可举出:四羟甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、

四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基经甲氧基甲基化得到的化合物或其混合物、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基经酰氧基甲基化得到的化合物或其混合物等。

[0286] 另外,作为甘脲化合物,例如可以为下述式(1E)所示的甘脲衍生物。

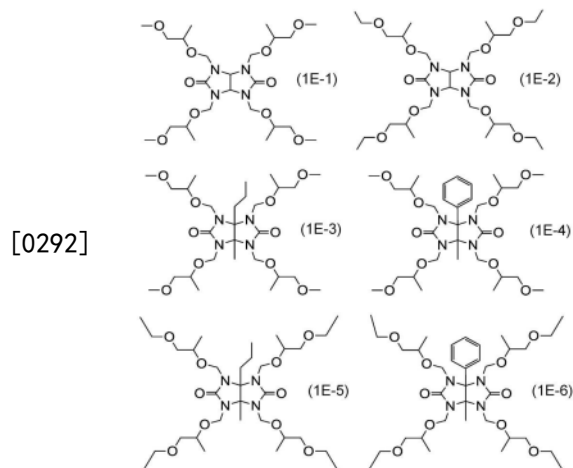
[0287] [化39]



[0289] (式(1E)中,4个 R_1 各自独立地表示甲基或乙基, R_2 和 R_3 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或苯基。)

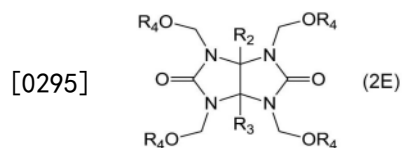
[0290] 作为上述式(1E)所示的甘脲衍生物,例如可举出下述式(1E-1)~式(1E-6)所示的化合物。

[0291] [化40]



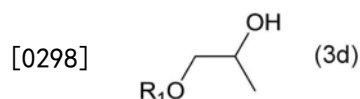
[0293] 式(1E)所示的甘脲衍生物,例如通过使下述式(2E)所示的甘脲衍生物与下述式(3d)所示的至少1种化合物反应而得到。

[0294] [化41]



[0296] (式(2E)中, R_2 和 R_3 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或苯基, R_4 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。)

[0297] [化42]

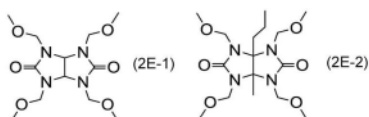


[0299] (式(3d)中, R_1 表示甲基或乙基。)

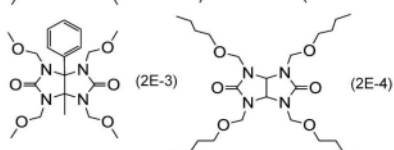
[0300] 作为上述式(2E)所示的甘脲衍生物,例如可举出下述式(2E-1)~式(2E-4)所示的化合物。进而,作为上述式(3d)所示的化合物,例如可举出下述式(3d-1)和式(3d-2)所示的

化合物。

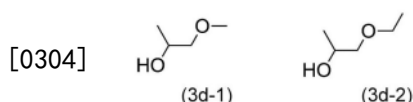
[0301] [化43]



[0302]



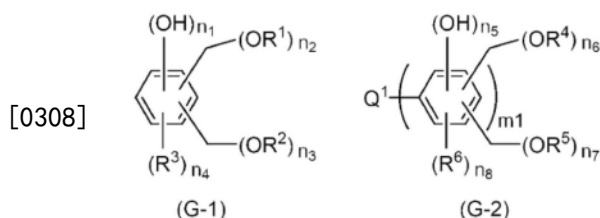
[0303] [化44]



[0305] 作为脲化合物,例如可举出:四羟甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羟甲基脲的1~4个羟甲基经甲氧基甲基化得到的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

[0306] 作为具有酚羟基的化合物,例如可举出下述式(G-1)或式(G-2)所示的化合物。

[0307] [化45]



[0309] (式(G-1)和式(G-2)中, Q^1 表示单键或 m_1 价的有机基团。

[0310] R^1 和 R^4 分别表示碳原子数2~10的烷基、或具有碳原子数1~10的烷氧基的碳原子数2~10的烷基。

[0311] R^2 和 R^5 分别表示氢原子或甲基。

[0312] R^3 和 R^6 分别表示碳原子数1~10的烷基、或碳原子数6~40的芳基。

[0313] n_1 表示 $1 \leq n_1 \leq 3$ 的整数, n_2 表示 $2 \leq n_2 \leq 5$ 的整数, n_3 表示 $0 \leq n_3 \leq 3$ 的整数, n_4 表示 $0 \leq n_4 \leq 3$ 的整数, $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$ 的整数。

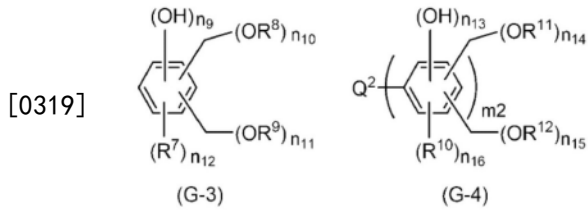
[0314] n_5 表示 $1 \leq n_5 \leq 3$ 的整数, n_6 表示 $1 \leq n_6 \leq 4$ 的整数, n_7 表示 $0 \leq n_7 \leq 3$ 的整数, n_8 表示 $0 \leq n_8 \leq 3$ 的整数, $2 \leq (n_5 + n_6 + n_7 + n_8) \leq 5$ 的整数。

[0315] m_1 表示2~10的整数。)

[0316] 另外,作为具有酚羟基的化合物,例如可举出下述式(G-3)或式(G-4)所示的化合物。

[0317] 式(G-1)或式(G-2)所示的化合物可以通过下述式(G-3)或式(G-4)所示的化合物与含羟基的醚化合物或碳原子数2~10的醇的反应而得到。

[0318] [化46]



[0320] (式(G-3)和式(G-4)中, Q^2 表示单键或 m_2 价的有机基团。

[0321] R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 分别表示氢原子或甲基。

[0322] R^7 和 R^{10} 分别表示碳原子数1~10的烷基、或碳原子数6~40的芳基。

[0323] n_9 表示 $1 \leq n_9 \leq 3$ 的整数, n_{10} 表示 $2 \leq n_{10} \leq 5$ 的整数, n_{11} 表示 $0 \leq n_{11} \leq 3$ 的整数, n_{12} 表示 $0 \leq n_{12} \leq 3$ 的整数, $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ 的整数。

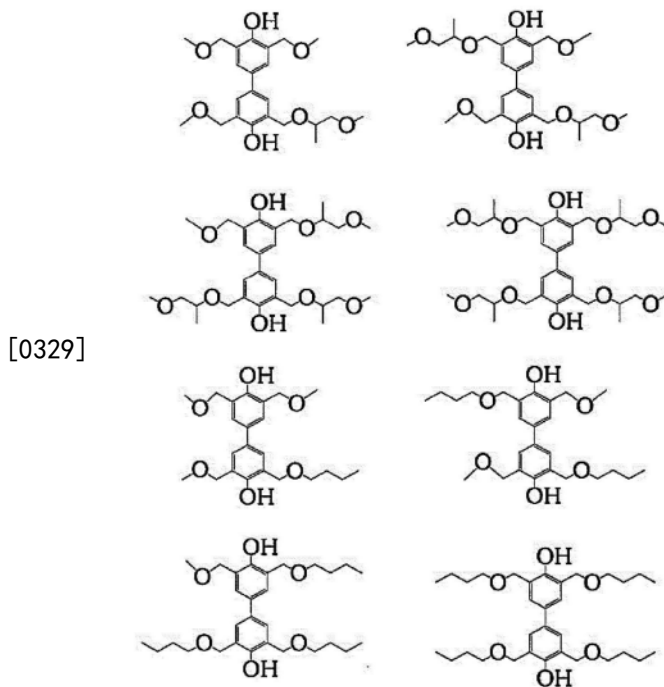
[0324] n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 的整数, n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 的整数, n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 的整数, n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 的整数, $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 的整数。

[0325] m_2 表示2~10的整数。)

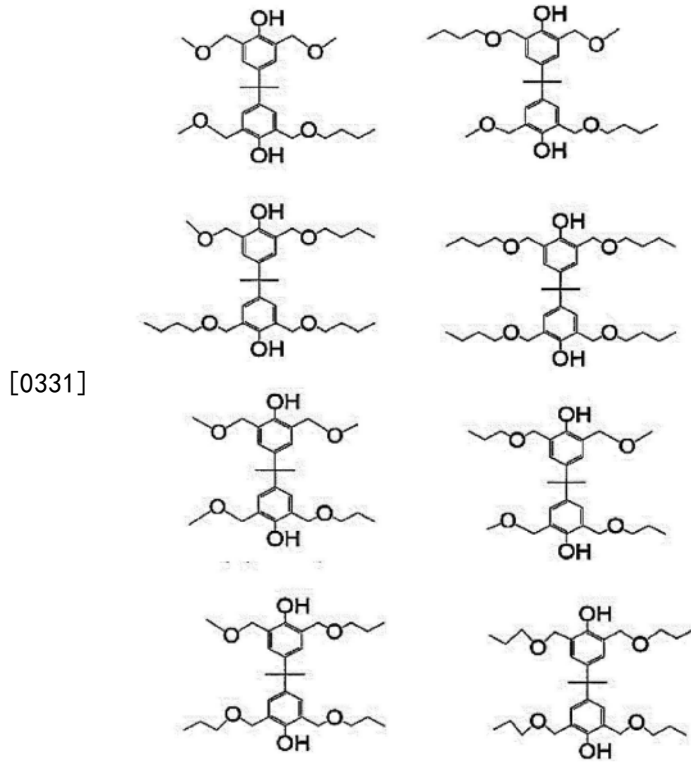
[0326] 作为 Q^2 中的 m_2 价的有机基团,例如可举出碳原子数1~4的 m_2 价的有机基团。

[0327] 作为式(G-1)或式(G-2)所示的化合物,例如可举出以下的化合物。

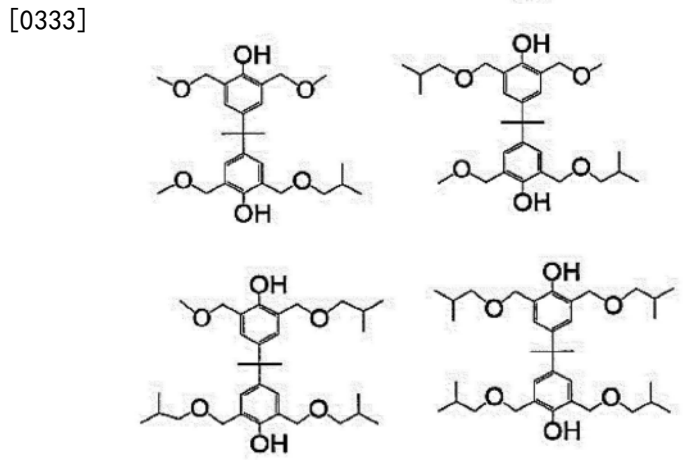
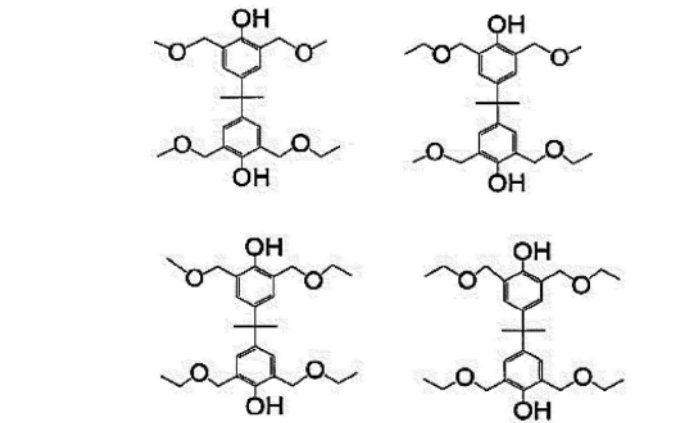
[0328] [化47]



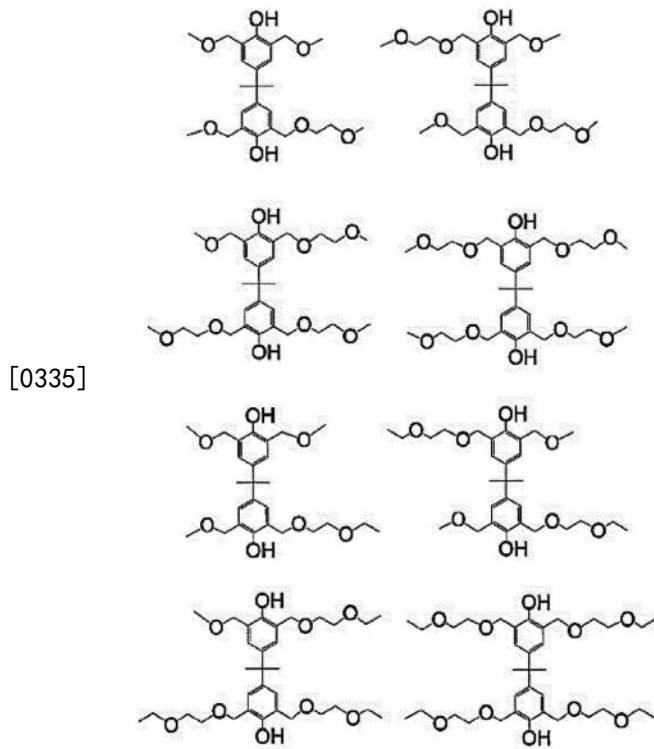
[0330] [化48]



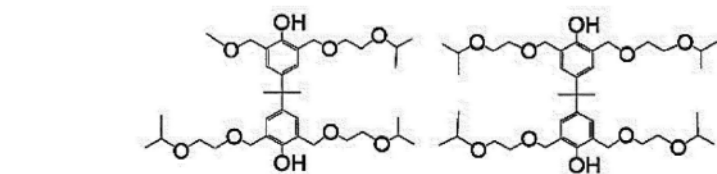
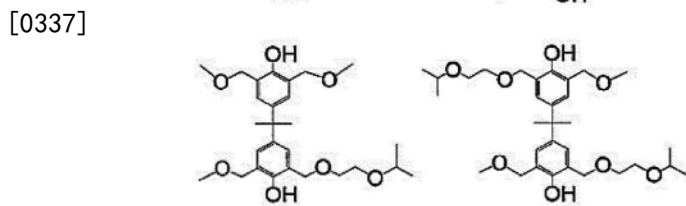
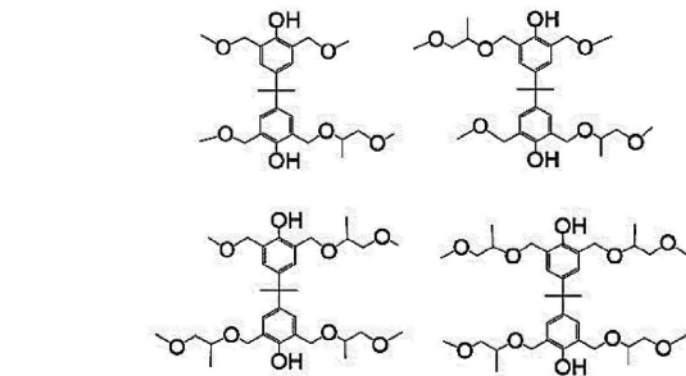
[0332] [化49]



[0334] [化50]

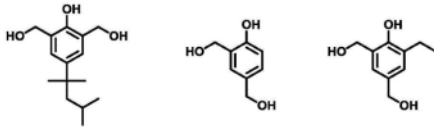
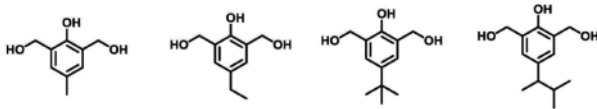


[0336] [化51]

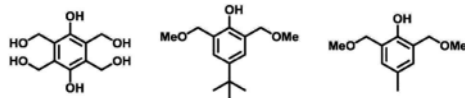
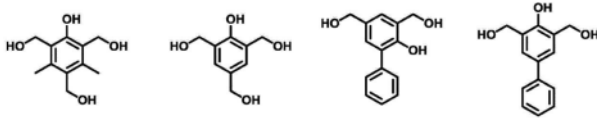


[0338] 作为式 (G-3) 或式 (G-4) 所示的化合物, 例如可举出以下的化合物。

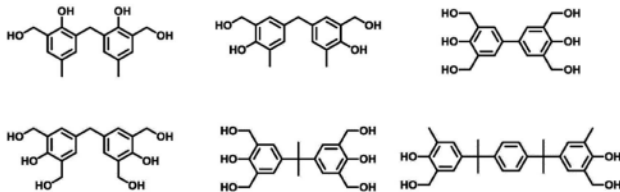
[0339] [化52]



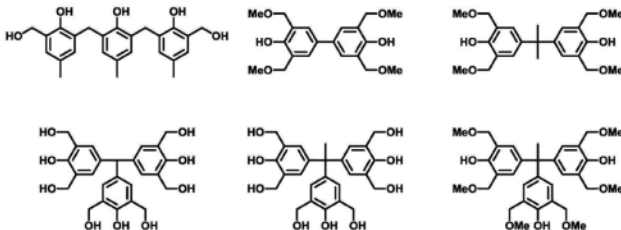
[0340]



[0341] [化53]



[0342]



[0343] 上述化合物能够作为旭有机材工业株式会社、本州化学工业株式会社的产品而获得。作为产品,例如可举出旭有机材工业株式会社的商品名TMOM-BP。

[0344] 其中,优选甘脲化合物,具体而言,优选四羟甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基经甲氧基甲基化得到的化合物或其混合物、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基经酰氧基甲基化得到的化合物或其混合物,更优选四甲氧基甲基甘脲。

[0345] 作为交联剂的分子量,没有特别限制,优选为500以下。

[0346] 在有机膜形成用组合物含有交联剂的情况下,作为有机膜形成用组合物中的交联剂的含量,没有特别限制,相对于聚合物(A),例如为1质量%~70质量%,优选为5质量%~60质量%。

[0347] <<固化催化剂>>

[0348] 有机膜形成用组合物中作为任意成分包含的作为有机膜构成成分的固化催化剂能够使用热产酸剂、光产酸剂中的任一种,优选使用热产酸剂。

[0349] 作为热产酸剂,例如可举出:对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓-对甲苯磺酸盐(吡啶鎓-对甲苯磺酸)、吡啶鎓苯酚磺酸、吡啶鎓-对羟基苯磺酸(对苯酚磺酸吡啶鎓盐)、吡啶

鎏-三氟甲磺酸、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、N-甲基吗啉-对甲苯磺酸、N-甲基吗啉-对羟基苯磺酸、N-甲基吗啉-5-磺基水杨酸等磺酸化合物和羧酸化合物。

[0350] 作为光产酸剂,例如可举出鎏盐化合物、磺酰亚胺化合物以及二磺酰基重氮甲烷化合物等。

[0351] 作为鎏盐化合物,例如可举出:二苯基碘鎏六氟磷酸盐、二苯基碘鎏三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎏九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎏全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎏樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎏樟脑磺酸盐和双(4-叔丁基苯基)碘鎏三氟甲烷磺酸盐等碘鎏盐化合物、以及三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊九氟正丁烷磺酸盐、三苯基铊樟脑磺酸盐和三苯基铊三氟甲烷磺酸盐等铊盐化合物等。

[0352] 作为磺酰亚胺化合物,例如可举出:N-(三氟甲烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺和N-(三氟甲烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0353] 作为二磺酰基重氮甲烷化合物,例如可举出:双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷、以及甲基磺酰基-对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

[0354] 固化催化剂能够仅使用一种,或者能够组合使用两种以上。

[0355] 在使用固化催化剂的情况下,该固化催化剂的含有比例相对于交联剂,例如为0.1质量%~50质量%,优选为1质量%~30质量%。

[0356] <<其他成分>>

[0357] 在有机膜形成用组合中,为了不产生针孔、条纹(striation)等,进一步提高对表面不均的涂布性,能够进一步添加表面活性剂作为有机膜构成成分。

[0358] 作为表面活性剂,例如可举出: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;山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯类;聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂,Eftop EF301、EF303、EF352(Tochem Products Co.,Ltd.制造,商品名)、Megafac F171、F173、R-30(DIC 株式会社制造,商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M株式会社制造,商品名)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC株式会社制造、商品名)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业株式会社制造)等。

[0359] 这些表面活性剂的配合量相对于有机膜形成用组合物的总固体成分通常为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。

[0360] 这些表面活性剂可以单独添加,也能够以两种以上的组合添加。

[0361] <溶剂>

[0362] 作为有机膜形成用组合中使用的溶剂,没有特别限制,优选通常用于半导体光

刻工序用药液的有机溶剂。具体而言,可举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸-2-羟基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基环戊烷、苯甲醚、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂能够单独使用或组合使用2种以上。

[0363] 这些溶剂中,优选丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮。特别优选丙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0364] 溶剂优选不包含水。换言之,有机膜形成用组合物优选不包含水。

[0365] 作为有机膜形成用组合物中的水的含量,没有特别限制,优选为0质量%~10质量%,更优选为0质量%~5质量%,特别优选为0质量%~3质量%。

[0366] 作为有机膜形成用组合物中的溶剂的含量,没有特别限制,优选为80质量%~99.99质量%,更优选为85质量%~99.9质量%,特别优选为90质量%~99质量%。

[0367] 换言之,作为有机膜形成用组合物中的有机膜构成成分的含量,没有特别限制,优选为0.01质量%~20质量%,更优选为0.1质量%~15质量%,特别优选为1质量%~10质量%。

[0368] (半导体元件的制造方法)

[0369] 本发明的半导体元件的制造方法的一个例子,包括照射工序、抗蚀剂图案形成工序、有机膜形成工序和有机膜除去工序。

[0370] 半导体元件的制造方法的一个例子也可以包括其他工序。

[0371] <照射工序>

[0372] 照射工序是对含金属的抗蚀剂膜照射光或电子束的工序。

[0373] 作为含金属的抗蚀剂膜,没有特别限定,优选具有Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al和Co中的至少任一种元素。

[0374] 含金属的抗蚀剂膜,例如由含金属的抗蚀剂形成。

[0375] 含金属的抗蚀剂也被称为金属氧化物抗蚀剂(Metal Oxide Resist (MOR)),代表性地可举出锡氧化物系抗蚀剂。

[0376] 作为金属氧化物抗蚀剂材料,例如可举出日本特开2019-113855号公报中记载的涂层组合物,其包含通过金属碳键和/或金属羧酸盐键而具有有机配体的金属氧-羟基网(metal oxo-hydroxonetwork)。

[0377] 含金属的抗蚀剂的一个例子使用过氧化配体作为放射线敏感性稳定化配体。例如在日本公表2019-532489号公报的段落(0011)中记载的专利文献中对过氧基的金属氧-羟基化合物的详细情况进行了说明。作为该专利文献,例如可举出美国专利第9176377B2号说明书、美国专利申请公开第2013/0224652A1号说明书、美国专利第9310684B2号说明书、美国专利申请公开第2016/0116839A1号说明书、美国专利申请公开第15/291738号说明书。

[0378] 含金属的抗蚀剂的另一个例子,可举出:日本特开2011-253185号公报、W02015/026482、W02016/065120、W02017/066319、W02017/156388、W02018/031896、日本特开2020-122959号公报、日本特开2020-122960号公报、W02019/099981、W02019/199467、W02019/

195522、W02019/195522、W02020/210660、W02021/011367、以及W02021/016229中记载的组合物。

[0379] 这些内容以与全部明示相同程度引入本说明书中。

[0380] 作为由含金属的抗蚀剂形成含金属的抗蚀剂膜的方法,没有特别限制,可举出涂布作为含金属的抗蚀剂的涂布型抗蚀剂材料(含金属的抗蚀剂膜形成用组合物)并进行烧成的方法。

[0381] 另外,含金属的抗蚀剂膜也可以通过蒸镀形成。作为利用蒸镀的含金属的抗蚀剂膜的形成方法,例如可举出日本特开2017-116923号公报中记载的方法。日本特开2017-116923号公报的内容以与全部明示相同程度引入本说明书中。需要说明的是,在日本特开2017-116923号公报中,将本发明中的含金属的抗蚀剂膜称为含金属氧化物的膜。

[0382] 含金属的抗蚀剂膜的膜厚,例如为5nm~10000nm,或5nm~1000nm,或5nm~40nm。

[0383] 含金属的抗蚀剂膜,例如形成在基板、抗蚀剂下层膜等的上面。

[0384] 作为基板,例如可举出在精密集成电路元件的制造中使用的基板。作为这样的基板,例如可举出:被氧化硅膜、氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆的硅晶片等半导体基板、氮化硅基板、石英基板、玻璃基板(包括无碱玻璃、低碱玻璃、结晶化玻璃)、形成有ITO(铟锡氧化物)膜、IZO(铟锌氧化物)膜的玻璃基板、塑料(聚酰亚胺、PET等)基板、低介电常数材料(low-k材料)被覆基板、柔性基板等。

[0385] 作为抗蚀剂下层膜,没有特别限制,例如能够使用公知的抗蚀剂下层膜。作为抗蚀剂下层膜,例如可举出有机下层膜、含硅的抗蚀剂下层膜等。

[0386] 抗蚀剂膜可以直接形成在基板上,也可以形成在形成有抗蚀剂下层膜的基板的抗蚀剂下层膜上。抗蚀剂下层膜可以为单层,也可以为多层。例如,可以在基板与抗蚀剂膜之间存在2层的抗蚀剂下层膜。作为2层的抗蚀剂下层膜,例如可举出有机下层膜与含硅的抗蚀剂下层膜的2层的抗蚀剂下层膜。

[0387] 作为抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为10nm~1000nm、或20nm~500nm、或50nm~300nm、或100nm~200nm、或10~150nm。

[0388] 作为对含金属的抗蚀剂膜照射的光或电子束,例如可举出:KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F₂准分子激光(波长157nm)、EUV(波长13.5nm)、电子束。

[0389] 作为对含金属的抗蚀剂膜照射的光或电子束的照射量,没有特别限定。

[0390] 照射后,也能够根据需要进行曝光后加热(post exposure bake)。曝光后加热,例如在从加热温度70℃~250℃、加热时间0.3分钟~10分钟中适当选择的条件下进行。

[0391] <抗蚀剂图案形成工序>

[0392] 抗蚀剂图案形成工序是使显影液与照射了光或电子束的含金属的抗蚀剂膜接触,得到抗蚀剂图案的工序。

[0393] 作为显影液,能够使用有机溶剂,在光或电子束的照射后利用显影液(溶剂)进行显影。由此,例如在使用负型含金属的抗蚀膜的情况下,除去未曝光部分的含金属的抗蚀膜,形成含金属的抗蚀膜的图案。

[0394] 作为显影液(有机溶剂),例如,可列举出:乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙

二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯等作为例子。进而,也能够 在这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影的条件,能够从温度5℃~50℃、时间10秒~600秒中适当选择。

[0395] 作为利用显影液的显影方法,例如可举出利用旋涂的旋转显影。作为旋转显影时的转速,没有特别限定,例如可举出500rpm(每分钟转数)~1500rpm。作为旋转显影的时间,没有特别限定,例如可举出30秒~120秒。

[0396] 在抗蚀剂图案形成工序中,以显影液接触的抗蚀剂图案不干燥的方式进行显影。

[0397] 通常,在抗蚀剂图案的形成中,在显影后,为了除去显影液而进行干燥,但在本发明中,不进行显影液的干燥。这是因为,如果进行显影液的干燥,则产生抗蚀剂图案崩塌。

[0398] 例如,在通过旋转显影进行显影的情况下,通常在旋转显影之后进行旋转干燥,但在本发明中不进行旋转干燥。在旋转显影之后,不进行旋转干燥地进行有机膜形成工序。

[0399] 需要说明的是,通常,作为旋转干燥时的转速,没有特别限定,例如可举出2000rpm~3000rpm。作为旋转干燥的时间,没有特别限定,例如可举出10秒~90秒。

[0400] <有机膜形成工序>

[0401] 有机膜形成工序是在不使显影液接触的抗蚀剂图案干燥的情况下,在抗蚀剂图案上涂布本发明的有机膜形成用组合物,在抗蚀剂图案之间形成有机膜的工序。

[0402] 作为有机膜的形成方法,没有特别限定,例如可举出旋涂。作为旋涂时的转速,没有特别限定,例如可举出500rpm~1500rpm。作为旋涂的时间,没有特别限定,例如可举出30秒~120秒。

[0403] 通过有机膜形成工序形成的有机膜可以仅形成在抗蚀剂图案之间。另外,有机膜,除了形成在抗蚀剂图案之间以外,还可以形成在抗蚀剂图案上。

[0404] 作为形成的有机膜的膜厚,没有特别限制,例如根据含金属的抗蚀剂膜的膜厚而设定为适当的膜厚。有机膜的膜厚,例如相对于含金属的抗蚀剂膜的膜厚为0.5~1.5倍的范围的膜厚。

[0405] <有机膜除去工序>

[0406] 作为有机膜除去工序,只要能够除去有机膜,就没有特别限定。

[0407] 作为有机膜的除去方法,例如可举出干式蚀刻、湿式蚀刻(例如,利用酸性液的分解除去)、放射线蚀刻、高温烧成、使用溶剂的溶解除去、臭氧处理等。它们可以单独进行1种

或组合进行2种以上。

[0408] 作为高温烧成中的温度,例如可举出 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。作为高温烧成中的烧成时间,例如可举出1分钟以上。作为高温烧成中的气氛,例如可举出大气气氛。

[0409] 作为使用溶剂的溶解除去中使用的溶剂,例如可举出上述的抗蚀剂图案形成工序中使用的显影液(有机溶剂)的说明中举出的有机溶剂。

[0410] 作为用于干式蚀刻的气体,例如可举出:四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氩、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮、三氟化氯、氯、三氯硼烷、二氯硼烷等。它们能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0411] 放射线蚀刻,例如通过在氧的存在下(例如,大气下)或不活泼气体的存在下(例如氮)照射紫外线来进行。

[0412] 在放射线蚀刻中,通过紫外线分解除去有机膜。

[0413] 或者,在放射线蚀刻中,通过紫外线(例如, $100\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 、 185nm 的紫外线)的照射而产生臭氧。进而,紫外线(例如, 254nm)被臭氧吸收,产生活性氧。进一步地,有机膜被活性氧分解。其结果,有机膜被除去。

[0414] 在有机膜除去工序中,优选选择性地除去有机膜。在这方面,除去有机膜时的有机膜的蚀刻速度(蚀刻速率)优选为含金属的抗蚀剂膜的蚀刻速度的2倍以上,更优选为10倍以上,特别优选为20倍以上。作为蚀刻速度的上限值,没有特别限制,例如,除去有机膜时的有机膜的蚀刻速度为含金属的抗蚀膜的蚀刻速度的100倍以下。

[0415] 在半导体元件的制造方法的一个例子中,将这样形成的含金属的抗蚀剂膜(上层)的抗蚀剂图案作为保护膜,进行抗蚀剂下层膜(中间层)的除去,接着,将包含经图案化的含金属的抗蚀剂膜以及经图案化的抗蚀剂下层膜(中间层)的膜作为保护膜,进行有机下层膜(下层)的除去。进而最后,将经图案化的抗蚀剂下层膜(中间层)以及经图案化的有机下层膜(下层)作为保护膜,进行基板的加工。

[0416] 将含金属的抗蚀剂膜(上层)的图案作为保护膜而进行的抗蚀剂下层膜(中间层)的除去(图案化)通过干式蚀刻来进行,能够使用四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氩、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮、三氟化氯、氯、三氯硼烷和二氯硼烷等气体。

[0417] 需要说明的是,在抗蚀剂下层膜的干式蚀刻中,优选使用卤素系气体。在利用卤素系气体的干式蚀刻中,基本上难以除去含金属的抗蚀剂膜。与此相对,包含大量硅原子的抗蚀剂下层膜通过卤素系气体而被快速地除去。因此,能够抑制伴随该抗蚀剂下层膜的干式蚀刻的含金属的抗蚀剂膜的膜厚的减少。然后,其结果,能够以薄膜的方式使用含金属的抗蚀剂膜。因此,抗蚀剂下层膜的干式蚀刻优选利用氟系气体,作为氟系气体,例如可举出四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH_2F_2)等,但并不限定于这些。

[0418] 在基板与抗蚀剂下层膜之间具有有机下层膜的情况下,接着将包含(在残存的情况下经图案化的含金属的抗蚀剂膜(上层))经图案化的抗蚀剂下层膜(中间层)的膜作为保护膜而进行的有机下层膜(下层)的除去(图案化)优选通过利用氧系气体(氧气、氧/硫化羰(COS)混合气体等)的干式蚀刻来进行。这是因为,包含大量硅原子的本发明的抗蚀剂下层膜在利用氧系气体进行的干法蚀刻中难以除去。

[0419] 其后,将经图案化的抗蚀剂下层膜(中间层)以及根据期望经图案化的有机下层膜(下层)作为保护膜而进行的(半导体)基板的加工(图案化)优选通过利用氟系气体的干式蚀刻来进行。

[0420] 作为氟系气体,例如可举出四氟甲烷(CF₄)、全氟环丁烷(C₄F₈)、全氟丙烷(C₃F₈)、三氟甲烷和二氟甲烷(CH₂F₂)等。

[0421] 在有机下层膜的除去(图案化)后、或者、基板的加工(图案化)后,能够进行抗蚀剂下层膜的除去。抗蚀剂下层膜的除去能够通过干式蚀刻或湿式蚀刻(湿式法)来实施。

[0422] 抗蚀剂下层膜的干式蚀刻,如图案化中所举出的那样,优选利用氟系气体,例如可举出四氟甲烷(CF₄)、全氟环丁烷(C₄F₈)、全氟丙烷(C₃F₈)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH₂F₂)等,但并不限定于这些。

[0423] 作为在抗蚀剂下层膜的湿式蚀刻中使用的药液,可举出稀氢氟酸(氢氟酸)、缓冲氢氟酸(HF和NH₄F的混合溶液)、含有盐酸和过氧化氢的水溶液(SC-2药液)、含有硫酸和过氧化氢的水溶液(SPM药液)、含有氢氟酸和过氧化氢的水溶液(FPM药液)、含有氨和过氧化氢的水溶液(SC-1药液)等碱性溶液。另外,作为碱性溶液,除了通过上述的氨、过氧化氢水和水的混合而得到的氨过氧化氢混合物(SC-1药液)以外,还可举出含有氨、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氢氧化胆碱、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵、DBU(二氮杂双环十一碳烯)、DBN(二氮杂双环壬烯)、羟胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓氢氧化物、1-丙基-1-甲基吡咯烷鎓氢氧化物、1-丁基-1-甲基哌啶鎓氢氧化物、1-丙基-1-甲基哌啶鎓氢氧化物、甲哌鎓氢氧化物、三甲基硫氢氧化物、胍类、乙二胺类、或胍1~99质量%的水溶液。这些药液也能够混合使用。

[0424] 另外,在抗蚀剂下层膜的上层上,能够在形成含金属的抗蚀剂膜之前形成有机系的防反射膜。作为在此使用的防反射膜组合物没有特别限制,例如,可以从迄今为止在光刻工艺中惯用的防反射膜组合物中任意选择使用,此外,能够通过惯用的方法,例如利用旋涂器、涂布机的涂布和烧成来进行防反射膜的形成。

[0425] 另外,涂布有用于形成含硅的抗蚀剂下层膜的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的基板可以在其表面具有通过CVD法等形成的有机系或无机系的防反射膜,也可以在其上形成抗蚀剂下层膜。在基板上形成有机下层膜后,在其上形成含硅的抗蚀剂下层膜的情况下,使用的基板也可以在其表面具有通过CVD法等形成的有机系或无机系的防反射膜。

[0426] 由含硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜,此外根据在光刻工艺中使用的光的波长,有时具有对该光的吸收。然后,在那样的情况下,能够作为具有防止来自基板的反射光的效果的防反射膜发挥功能。

[0427] 进而,抗蚀剂下层膜也能够作为用于防止基板与含金属的抗蚀剂膜的相互作用的层、具有防止在对含金属的抗蚀剂膜中使用的材料或含金属的抗蚀剂膜曝光时生成的物质对基板的不良影响的功能的层、具有防止加热烧成时从基板生成的物质向含金属的抗蚀剂膜扩散的功能的层、以及用于减少由半导体基板电介质层引起的含金属的抗蚀剂膜的中毒效果的阻挡层等使用。

[0428] <其他实施方式>

[0429] 本发明的半导体元件的制造方法的另一个例子中,有机膜形成用组合物可以兼作显影液。在该情况下,半导体元件的制造方法的另一个例子包括照射工序、抗蚀剂图案和有

机膜形成工序、以及有机膜除去工序。

[0430] 作为照射工序,可举出上述的照射工序。

[0431] 作为有机膜除去工序,可举出上述的有机膜除去工序。

[0432] 抗蚀剂图案和有机膜形成工序是代替上述抗蚀剂图案形成工序和有机膜形成工序的工序。

[0433] 在抗蚀剂图案和有机膜形成工序中,在照射了光或电子束的含金属的抗蚀剂膜上涂布本发明的有机膜形成用组合物,对含金属的抗蚀剂膜进行显影,得到抗蚀剂图案,并且在抗蚀剂图案之间形成有机膜。

[0434] 因此,在该例中,不使用显影液。

[0435] 有机膜形成用组合物,例如含有能够溶解未曝光的含金属的抗蚀剂膜的溶剂。

[0436] 有机膜形成用组合物的涂布,例如通过旋涂来进行。作为旋涂时的转速,没有特别限定,例如可举出500rpm~1500rpm。作为旋涂的时间,没有特别限定,例如可举出30秒~120秒。

[0437] (带有含金属的抗蚀剂图案的基板、带有含金属的抗蚀剂图案的基板的制造方法)

[0438] 本发明的带有含金属的抗蚀剂图案的基板是在含金属的抗蚀剂图案上涂布本发明的有机膜形成用组合物,在含金属的抗蚀剂图案之间埋入有机膜的带有含金属的抗蚀剂图案的基板。

[0439] 本发明的带有含金属的抗蚀剂图案的基板的制造方法包括:在含金属的抗蚀剂图案上涂布本发明的有机膜形成用组合物,在含金属的抗蚀剂图案之间埋入有机膜的工序。

[0440] 含金属的抗蚀剂图案是由含金属的抗蚀剂膜形成的抗蚀剂图案。

[0441] 含金属的抗蚀剂图案,例如能够通过上述的<照射工序>和<抗蚀剂图案形成工序>而形成。

[0442] 作为有机膜的形成方法,例如可举出上述的<有机膜形成工序>中举出的涂布方法等。

[0443] 含金属的抗蚀剂图案,例如能够形成在基板上、抗蚀剂下层膜上等。

[0444] 以下,使用附图对半导体元件的制造方法的一个实施方式进行说明。

[0445] 图1A~图1E是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图。该实施方式包括照射工序、抗蚀剂图案形成工序、有机膜形成工序、以及有机膜除去工序。

[0446] 首先,准备基板1(图1A)。在基板1上依次层叠有机下层膜2、含硅的抗蚀剂下层膜3、以及含金属的抗蚀剂膜4。

[0447] 接着,隔着掩模10对含金属的抗蚀剂膜4照射光L(图1B)。光L例如是EUV光。另外,也可以照射电子束来代替光L。

[0448] 接着,使显影液与照射了光L的含金属的抗蚀剂膜接触,得到抗蚀剂图案4A(图1C)。显影通过旋转显影进行。此时不进行旋转干燥。

[0449] 接着,不进行旋转干燥,在抗蚀剂图案4A上涂布本发明的有机膜形成用组合物,在抗蚀剂图案4A之间形成有机膜5(图1D)。需要说明的是,如图1D所示,有机膜5也可以在抗蚀剂图案4A上形成。

[0450] 接着,通过蚀刻除去有机膜5(图1E)。

[0451] 由此,能够得到抑制图案崩塌的抗蚀剂图案。

[0452] 需要说明的是,如图2所示,抗蚀剂图案4A之间的有机膜5也可以仅存在于抗蚀剂图案4A之间,而不存在于抗蚀剂图案4A上。

[0453] 以下,使用附图对半导体元件的制造方法的另一实施方式进行说明。

[0454] 图3A~图3D是用于说明半导体元件的制造方法的一个实施方式的截面示意图。该实施方式包括照射工序、抗蚀剂图案和有机膜形成工序、以及有机膜除去工序。而且,有机膜形成用组合物兼作显影液。

[0455] 首先,准备基板1(图3A)。在基板1上依次层叠有机下层膜2、含硅的抗蚀剂下层膜3、以及含金属的抗蚀剂膜4。

[0456] 接着,隔着掩模10对含金属的抗蚀剂膜4照射光L(图3B)。光L例如是EUV光。另外,也可以照射电子束来代替光L。

[0457] 接着,在照射了光L的含金属的抗蚀剂膜4上涂布本发明的有机膜形成用组合物,对含金属的抗蚀剂膜4进行显影,得到抗蚀剂图案4A,并且在抗蚀剂图案4A之间形成有机膜5(图3C)。涂布通过旋涂来进行。

[0458] 接着,通过蚀刻除去有机膜5(图3D)。

[0459] 由此,能够得到抑制图案崩塌的抗蚀剂图案。

[0460] 实施例

[0461] 以下,举出合成例和实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限定于下述实施例。

[0462] 需要说明的是,在实施例中,试样的物性的分析中使用的装置和条件如以下所示。

[0463] (1)分子量测定

[0464] 本发明中使用的分子量是通过基于GPC分析的聚苯乙烯换算得到的分子量。GPC的测定条件如以下所示。

[0465] • GPC装置:商品名HLC-8220GPC(东曹株式会社制造)

[0466] • GPC柱:商品名Shodex(注册商标)KF803L、KF802、KF801(昭和电工株式会社制造)

[0467] • 柱温度:40℃

[0468] • 洗脱液(洗脱溶剂):四氢呋喃

[0469] • 流量(流速):1.0mL/min

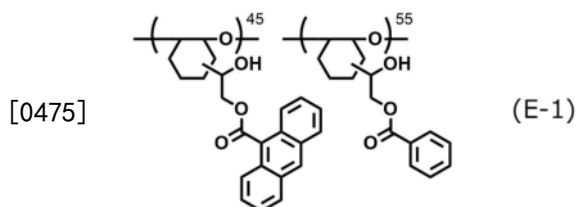
[0470] • 标准试样:聚苯乙烯(昭和电工株式会社制造)

[0471] [1] 聚合物的合成

[0472] (合成例1)

[0473] 在二口烧瓶中使商品名EHPE3150(Daicel化学工业株式会社制造)40.0g、9-蒽甲酸20.3g和苯甲酸13.7g溶解于丙二醇单甲醚302.0g后,加入苄基三乙胺1.5g,回流24小时,使其反应。在得到的溶液中添加阴离子交换树脂11g和阳离子交换树脂11g,在室温下进行离子交换处理4小时。分离离子交换树脂,得到式(E-1)的聚合物的溶液。得到的树脂通过基于GPC的聚苯乙烯换算测定的重均分子量 M_w 为4100。

[0474] [化54]

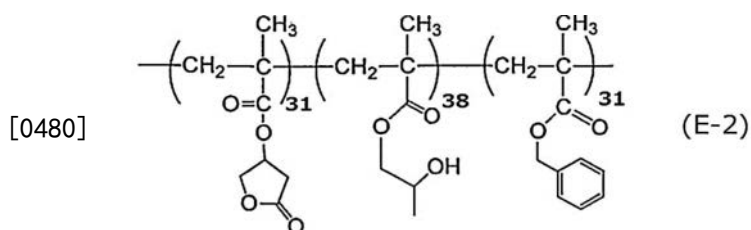


[0476] (合成例2)

[0477] 使丁内酯甲基丙烯酸酯6.6g (0.039摩尔)、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯6.6g (0.046摩尔) 以及甲基丙烯酸苄酯6.8g (0.039摩尔) 溶解于烧瓶内的四氢呋喃64.4g后,利用氮气将烧瓶内置换,升温至回流温度。回流开始后,在氮气加压下添加溶解于四氢呋喃10g的偶氮二异丁腈(AIBN) 0.2g,反应24小时。反应溶液冷却后,投入二乙醚,使聚合物再沉淀,加热干燥,得到式(E-2)的聚合物。得到的聚合物为聚合度490、重均分子量Mw80000(聚苯乙烯换算)、收率90%。

[0478] 将得到的聚合物1.5g溶解于丙二醇单甲醚48.5g,得到聚合物溶液。

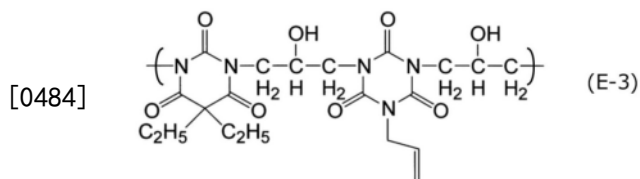
[0479] [化55]



[0481] (合成例3)

[0482] 使单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业株式会社制造) 100g、5,5-二乙基巴比妥酸66.4g和苄基三乙基氯化铵4.1g溶解于丙二醇单甲醚682g后,在130℃下反应24小时,得到包含以式(E-3)的结构为重复的单元结构的聚合物的溶液。对得到的聚合物进行GPC分析,其结果,通过标准聚苯乙烯换算,重均分子量为6800。

[0483] [化56]

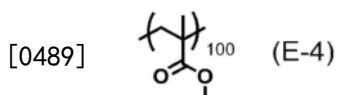


[0485] (合成例4)

[0486] 在具备温度计、冷却管、滴加装置和搅拌装置的反应容器中投入丙二醇单甲醚乙酸酯30.00g,在氮气气氛下升温至80℃。另外,在另一容器中,在丙二醇单甲醚乙酸酯42.00g中溶解甲基丙烯酸甲酯(东京化成工业株式会社制品) 15.46g和偶氮双(异丁酸)二甲酯(富士胶片和光纯药株式会社制品) 2.53g,装入滴液容器中,在氮气气氛下耗时30分钟滴加到上述反应容器中。

[0487] 在氮气气氛下、在80℃下搅拌24小时后,得到包含甲基丙烯酸甲酯的聚合物的溶液。对得到的聚合物进行GPC分析,其结果,重均分子量Mw为6300。需要说明的是,得到的聚合物能够由下述式(E-4)表示。

[0488] [化57]



[0490] [2-1] O₂蚀刻速度的测定

[0491] 用于O₂蚀刻速度的测定的蚀刻器和蚀刻气体使用以下的蚀刻器和蚀刻气体。

[0492] 蚀刻器:RIE-10NR (Samco制造)

[0493] 蚀刻气体:O₂气体

[0494] 使用旋涂器将合成例1~4中得到的聚合物溶液分别涂布于硅晶片上。在加热板上以250℃加热1分钟,形成膜厚50nm的涂膜。

[0495] 同样地使用旋涂器将锡氧化物系抗蚀剂组合物在硅晶片上形成抗蚀剂膜(膜厚22nm)。

[0496] 对于由聚合物溶液得到的涂膜和由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜,分别使用O₂气体作为蚀刻气体,测定干式蚀刻速度。进行由合成例1~4中得到的聚合物溶液制备的涂膜的干式蚀刻速度与由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜的干式蚀刻速度的比较。

[0497] 将得到的结果示于表1。需要说明的是,表1的蚀刻速率是将由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜的蚀刻速率设为1时的蚀刻速率。

[0498] [表1]

	氧系气体蚀刻速率 (相对于锡氧化物系抗蚀剂)
[0499] 合成例1	27.6
合成例2	58.3
合成例3	46.8
合成例4	62.4

[0500] [2-2] UV/O₃蚀刻速度的测定

[0501] 用于UV/O₃蚀刻速度的测定的蚀刻器使用以下的蚀刻器。

[0502] 蚀刻器:SUS867 (Ushio电机制造)

[0503] 使用旋涂器将合成例1~4中得到的聚合物溶液分别涂布于硅晶片上。在加热板上在250℃下加热1分钟,形成膜厚50nm的涂膜。

[0504] 同样地使用旋涂器将锡氧化物系抗蚀剂组合物在硅晶片上形成抗蚀剂膜(膜厚22nm)。

[0505] 对于由聚合物溶液得到的涂膜和由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜,分别在空气存在下照射172nm的光,测定UV/O₃蚀刻速度。进行由合成例1~4中得到的聚合物溶液制备的涂膜的干式蚀刻速度与由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜的干式蚀刻速度的比较。

[0506] 将得到的结果示于表2。需要说明的是,表2的蚀刻速率是将由锡氧化物系抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂膜的蚀刻速率设为1时的蚀刻速率。

[0507] [表2]

[0522] 将得到的聚硅氧烷聚合物溶液(固体成分10质量%)(4.9g)、马来酸(0.005g)、三苯基铈硝酸盐(0.005g)、以及丙二醇单乙醚(195g)混合,利用0.1 μ m的氟树脂制的过滤器进行过滤,由此制备抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0523] [5-1] 实施例1

[0524] <抗蚀剂图案的形成>

[0525] 在硅晶片上旋涂上述有机下层膜形成用组合物,在加热板上在215 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成有机下层膜(A层)(膜厚90nm)。

[0526] 在其上旋涂上述抗蚀剂下层膜形成用组合物,在加热板上在215 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成抗蚀剂下层膜(B层)(膜厚10nm)。

[0527] 进一步在其上旋涂抗蚀剂溶液(锡氧化物系抗蚀剂),在130 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成EUV抗蚀剂层(C层),然后,使用ELIONIX公司制造的EB曝光装置(ELS-G130)进行曝光。需要说明的是,曝光时,在下述显影后以抗蚀剂的线宽成为16nm且线间的宽度(间隔宽度)成为28nm的方式进行曝光。

[0528] 曝光后,进行曝光后加热(PEB、180 $^{\circ}$ C 1分钟),在冷却板上冷却至室温,使用作为显影液的有机溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯)以1000rpm进行60秒旋转显影。然后,不进行旋转干燥,涂布合成例1中制备的聚合物溶液,将显影中使用的丙二醇单甲醚乙酸酯替换为该溶液。然后,将上述硅基板以1500rpm旋转60秒,使溶液中的溶剂干燥后,在250 $^{\circ}$ C下加热60秒,形成涂膜,进行上述抗蚀剂图案的埋入。通过使用O₂(流量10sccm)与N₂(流量20sccm)的混合气体的干式蚀刻除去形成的涂膜,得到抗蚀剂图案。

[0529] [5-2] 实施例2

[0530] <抗蚀剂图案的形成>

[0531] 在实施例1中,将合成例1中制备的聚合物溶液变更为合成例2中制备的聚合物溶液,除此以外,与实施例1相同,得到抗蚀剂图案。

[0532] [5-3] 实施例3

[0533] <抗蚀剂图案的形成>

[0534] 在实施例1中,将合成例1中制备的聚合物溶液变更为合成例3中制备的聚合物溶液,除此以外,与实施例1相同,得到抗蚀剂图案。

[0535] [5-4] 实施例4

[0536] <抗蚀剂图案的形成>

[0537] 在实施例1中,将合成例1中制备的聚合物溶液变更为合成例4中制备的聚合物溶液,除此以外,与实施例1相同,得到抗蚀剂图案。

[0538] [5-5] 实施例5

[0539] <抗蚀剂图案的形成>

[0540] 在硅晶片上旋涂上述有机下层膜形成用组合物,在加热板上在215 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成有机下层膜(A层)(膜厚90nm)。

[0541] 在其上旋涂上述抗蚀剂下层膜形成用组合物,在加热板上在215 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成抗蚀剂下层膜(B层)(膜厚10nm)。

[0542] 进一步在其上旋涂抗蚀剂溶液(锡氧化物系抗蚀剂),在130 $^{\circ}$ C下加热1分钟,由此形成EUV抗蚀剂层(C层),然后,使用ELIONIX公司制造的EB曝光装置(ELS-G130)进行曝光。

需要说明的是,曝光时,在下述显影后以抗蚀剂的线宽成为16nm且线间的宽度(间隔宽度)成为28nm的方式进行曝光。

[0543] 曝光后,进行曝光后加热(PEB、180℃ 1分钟),在冷却板上冷却至室温,使用作为显影液的有机溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯)以1000rpm进行60秒旋转显影。然后,不进行旋转干燥,涂布合成例4中制备的聚合物溶液,将显影中使用的丙二醇单甲醚乙酸酯替换为该溶液。然后,将上述硅基板以1500rpm旋转60秒,使溶液中的溶剂干燥后,在250℃下加热60秒,形成涂膜,进行上述抗蚀剂图案的埋入。使用SUS867(Ushio电机制造),在空气存在下照射172nm的光,通过进行120秒的UV/O₃蚀刻除去形成的涂膜,得到抗蚀剂图案。

[0544] [6]比较例1

[0545] <抗蚀剂图案的形成>

[0546] 在硅晶片上旋涂上述有机下层膜形成用组合物,在加热板上在215℃下加热1分钟,由此形成有机下层膜(A层)(膜厚90nm)。

[0547] 在其上旋涂上述抗蚀剂下层膜形成用组合物,在加热板上在215℃下加热1分钟,由此形成抗蚀剂下层膜(B层)(膜厚10nm)。

[0548] 进一步在其上旋涂抗蚀剂溶液(锡氧化物系抗蚀剂),在130℃下加热1分钟,由此形成EUV抗蚀剂层(C层),然后,使用ELIONIX公司制造的EB曝光装置(ELS-G130)进行曝光。需要说明的是,曝光时,在下述显影后以抗蚀剂的线宽成为16nm且线间的宽度(间隔宽度)成为28nm的方式进行曝光。

[0549] 曝光后,进行曝光后加热(PEB、180℃ 1分钟),在冷却板上冷却至室温,使用作为显影液的有机溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯)以1000rpm进行60秒旋转显影。然后,以2500rpm进行30秒旋转干燥,除去显影液,得到抗蚀剂图案。

[0550] 对于实施例1~4和比较例1中分别得到的抗蚀剂图案,利用日立高新技术株式会社制造的测长SEM(CG4100)对图案尺寸进行测长。将得到的结果示于表3。在表3中,“良好”表示尺寸为16nm的图案无剥落、无弯曲地形成。

[0551] [表3]

	图案形状
实施例1	良好
实施例2	良好
[0552] 实施例3	良好
实施例4	良好
实施例5	良好
比较例1	剥落

[0553] 如表3所示,使用聚合物溶液在显影后埋入图案,然后通过干式蚀刻除去树脂而形成图案时,能够抑制显影时的图案的剥落,能够形成良好的微细图案。

[0554] 附图标记说明

[0555] 1 基板

[0556] 2 有机下层膜

[0557] 3 含硅的抗蚀剂下层膜

[0558] 4 含金属的抗蚀剂膜

- [0559] 4A 抗蚀剂图案
- [0560] 5 有机膜
- [0561] 10 掩模
- [0562] L 光。

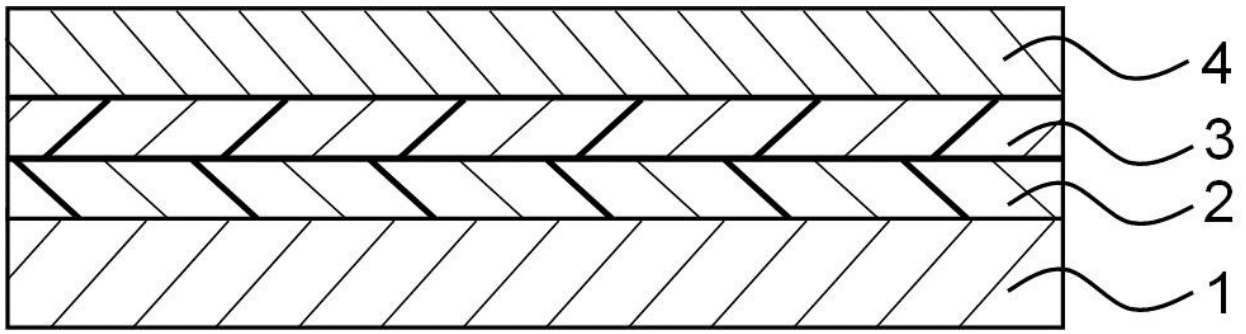


图1A

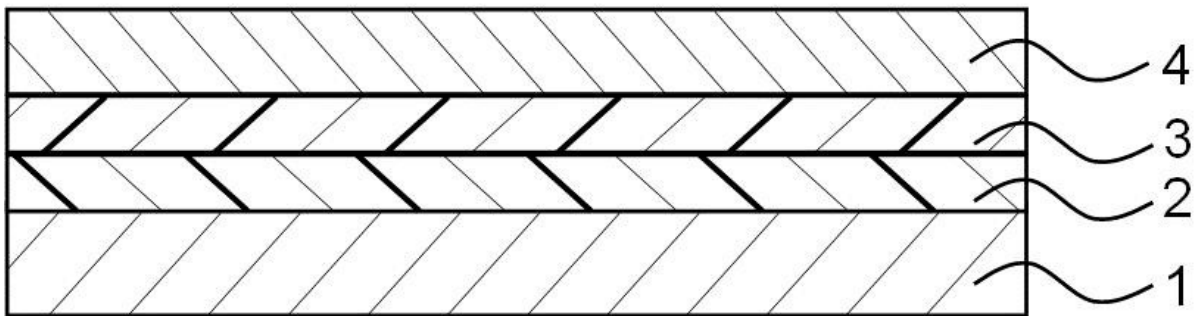
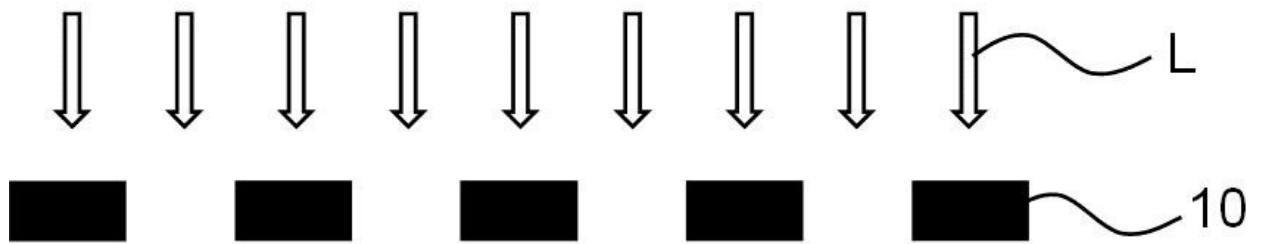


图1B

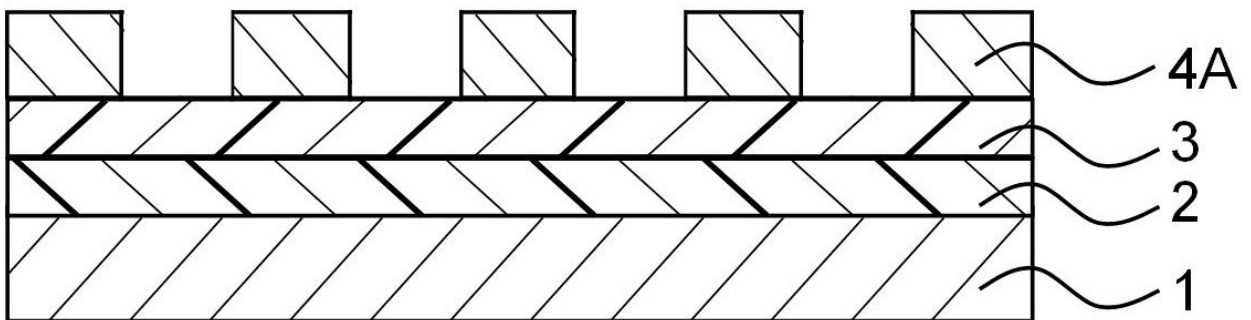


图1C

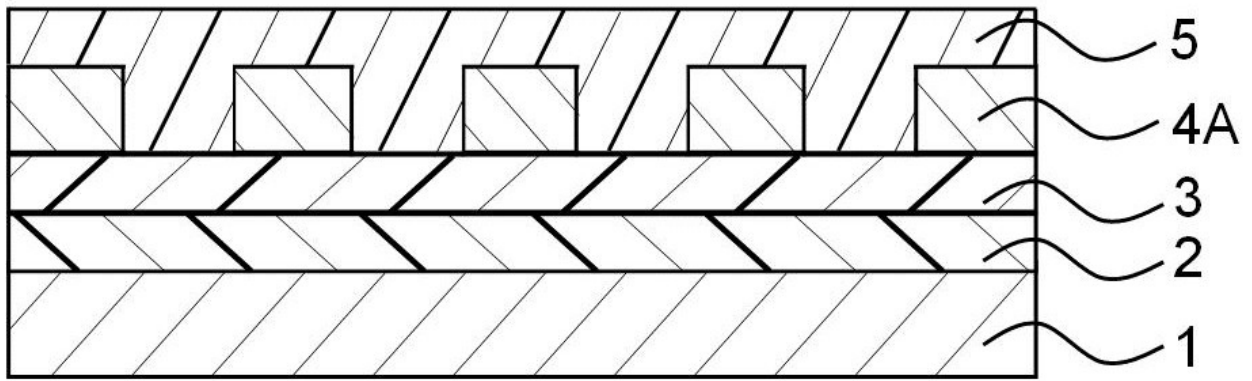


图1D

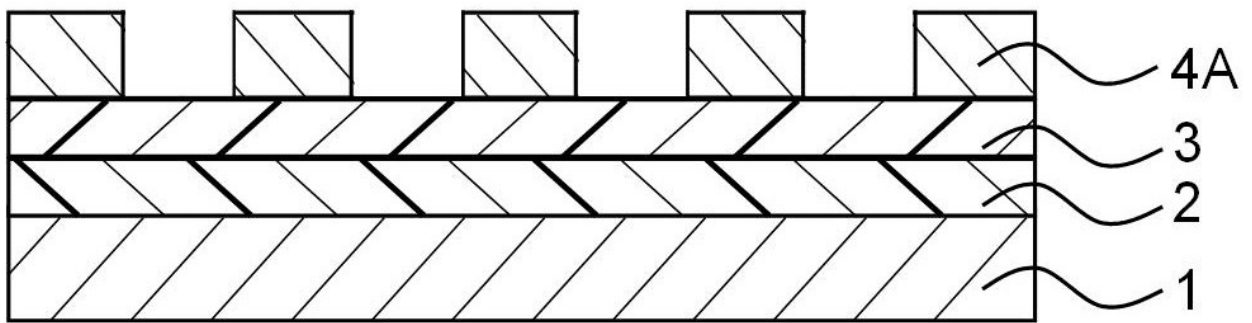


图1E

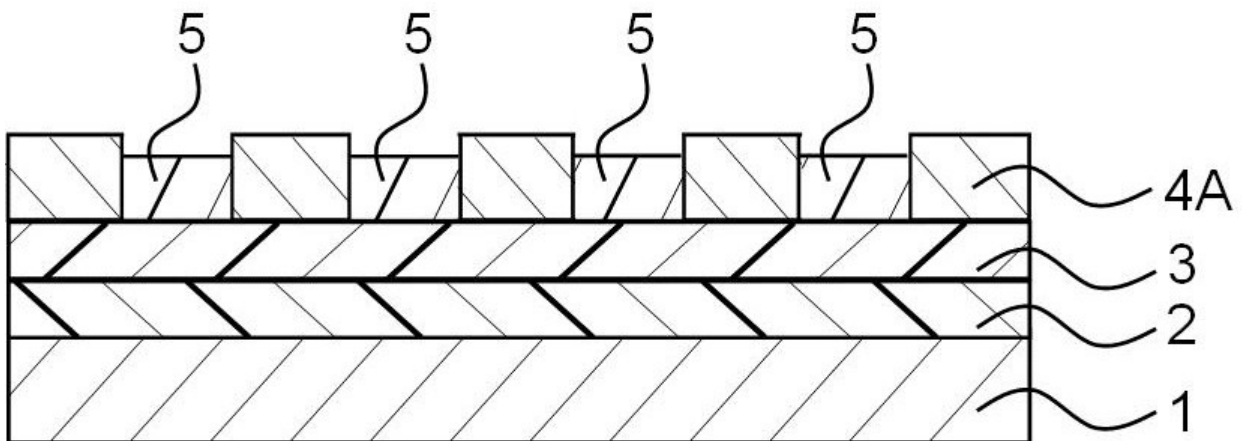


图2

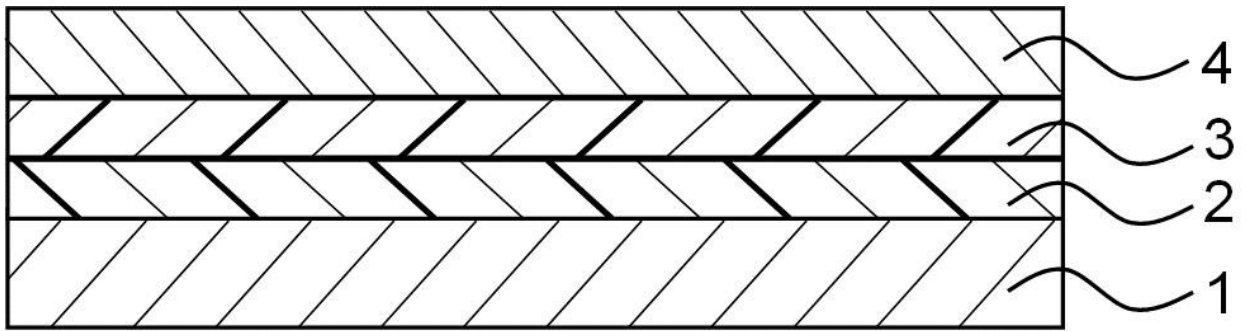


图3A

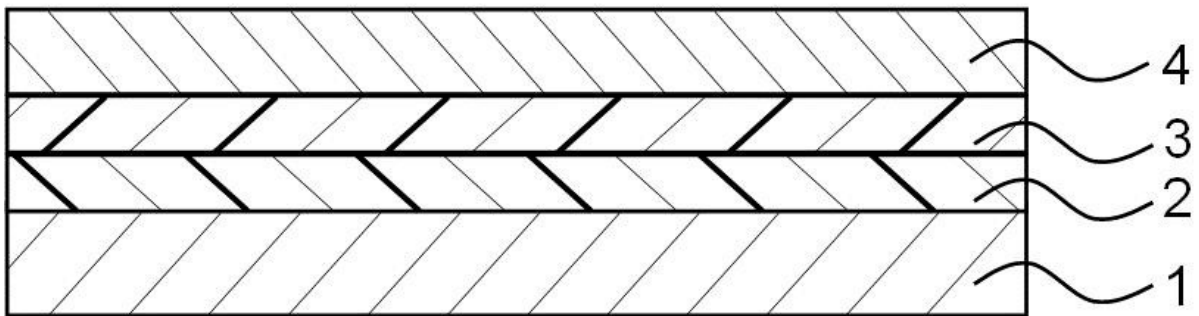
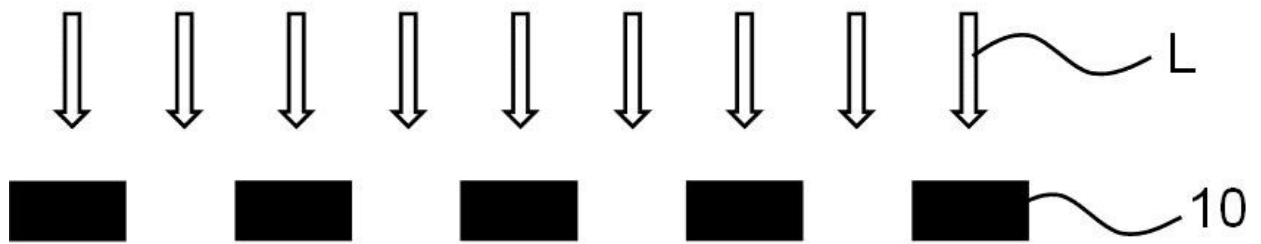


图3B

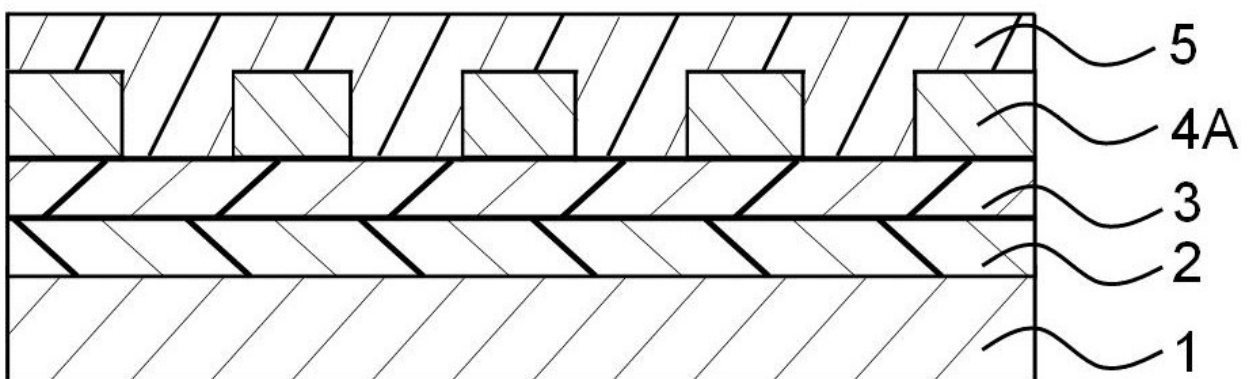


图3C

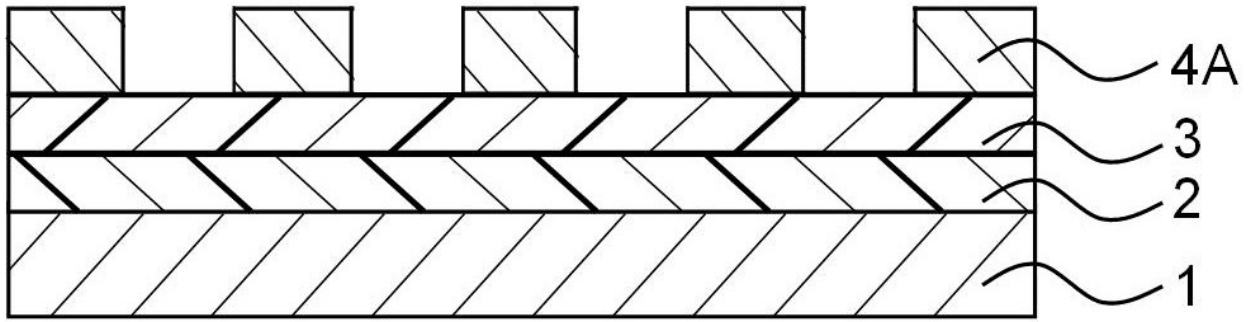


图3D