



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114746468 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202080084090.0

(22) 申请日 2020.11.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114746468 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(30) 优先权数据
2019-219638 2019.12.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/044034 2020.11.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/111976 JA 2021.06.10

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 桥本雄人 洼寺俊 小田切薰敬
上林哲 西田登喜雄 后藤裕一
染谷安信 远藤勇树

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
C08G 63/685 (2006.01)
C08G 63/688 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101322074 A, 2008.12.10
CN 103649835 A, 2014.03.19
CN 106133606 A, 2016.11.16
CN 106233207 A, 2016.12.14
CN 1965268 A, 2007.05.16
JP 2017203941 A, 2017.11.16
W0 2013141015 A1, 2013.09.26

审查员 夏兰英

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

聚合物的制造方法

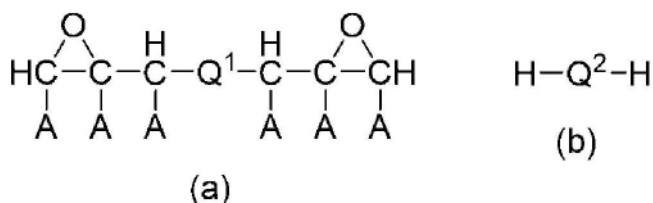
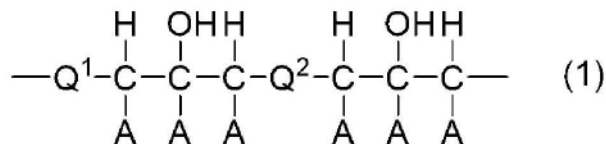
(57) 摘要

本发明提供聚合物的制造方法,其包括:第一工序,其中,使包含嘧啶三酮结构、咪唑烷二酮结构或三嗪三酮结构的单体在有机溶剂中、季磷盐或季铵盐的存在下反应而合成粗聚合物;和第二工序,其中,将上述第一工序中得到的含有粗聚合物的溶液与不良溶剂混合,使精制聚合物沉淀,滤离。

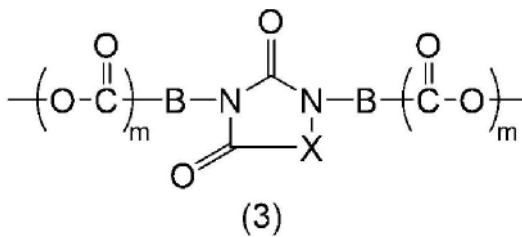
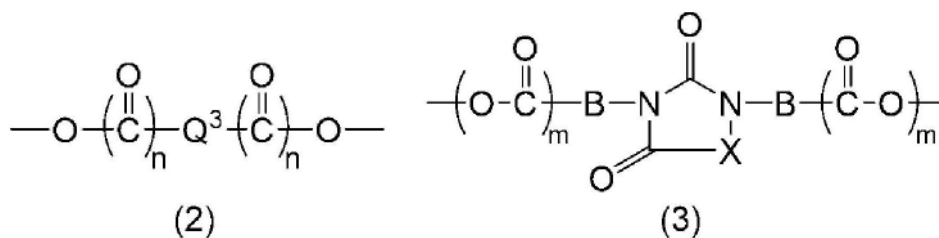
1. 聚合物的制造方法,其包括:

第一工序,其中,使由下述式 (a) 所示的单体和由下述式 (b) 所示的单体在有机溶剂中在季磷盐或季铵盐的存在下反应,以合成具有由下述式 (1) 所示的重复单元的粗聚合物;和

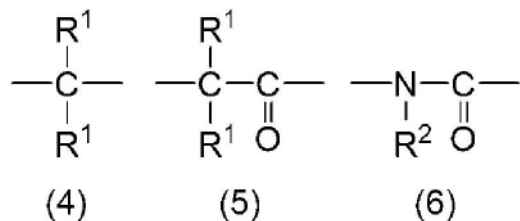
第二工序,其中,将所述第一工序中得到的含有粗聚合物的溶液缓慢加入不良溶剂进行混合后,连续搅拌10分钟~2小时,以将具有式 (1) 所示的重复单元的精制聚合物沉淀、滤离,



式 (1) 及式 (a) 中,A相互独立地表示氢原子、甲基或乙基,式 (1)、式 (a) 及式 (b) 中, Q^1 及 Q^2 表示式 (2) 或式 (3):



式中, Q^3 表示可含有硫醚键或二硫醚键的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的亚烯基、亚苯基、亚萘基或亚蒽基,所述亚苯基、亚萘基和亚蒽基相互独立地可以被选自碳原子数1~6的烷基、苯基、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;B相互独立地表示单键或碳原子数1~5的亚烷基;n相互独立地为0或1;m相互独立地为0或1;X表示式 (4)、式 (5) 或式 (6):



式中, R^1 相互独立地表示氢原子、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,所述烷基及烯基可以被卤素原子、羟基或氰基取代,所述苄基的芳环上的氢原子可被羟基取代,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,2个 R^1 可以相互键合而形成碳原子数3~6的环; R^2 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,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,

其中, Q^1 和 Q^2 中的至少一者包含由式(3)所示的结构,

其中,所述第一工序中使用的有机溶剂为选自由苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮和N-甲基吡咯烷酮组成的组中的1种或2种以上,

其中,所述第二工序中使用的不良溶剂为选自由乙醚、环戊基甲基醚、二异丙基醚及异丙醇组成的组中的1种或2种以上。

2. 根据权利要求1所述的聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为丙二醇单甲基醚。

3. 根据权利要求1所述的聚合物的制造方法,其中,所述不良溶剂为异丙醇。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,从粗聚合物中除去重均分子量为1000以下的低分子量成分。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上。

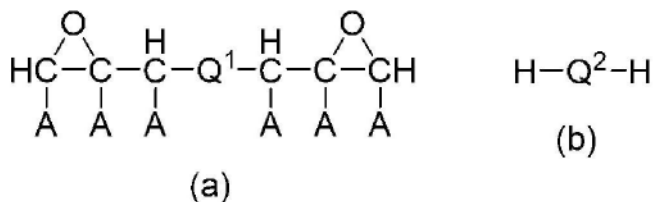
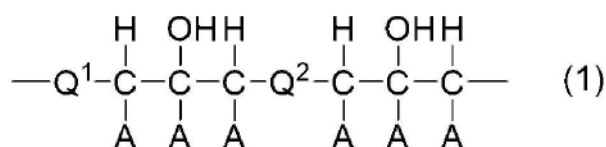
6. 根据权利要求4所述的聚合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上。

7. 用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,通过包括如下的第一工序、第二工序的方法制造具有式(1)所示的重复单元的聚合物,

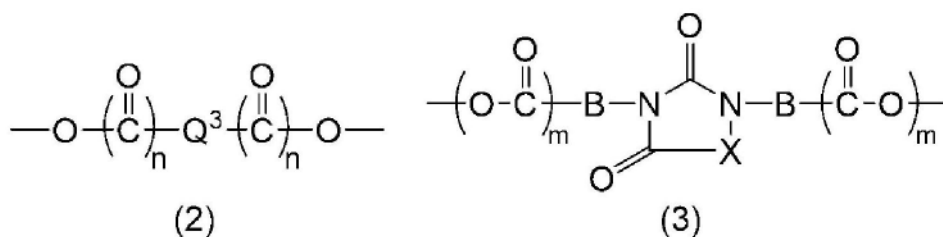
将得到的具有式(1)所示的重复单元的聚合物与能够溶解固体成分、制成均匀的溶液的有机溶剂混合,

第一工序,其中,使由下述式(a)所示的单体和由下述式(b)所示的单体在有机溶剂中在季磷盐或季铵盐的存在下反应,以合成具有由下述式(1)所示的重复单元的粗聚合物;和

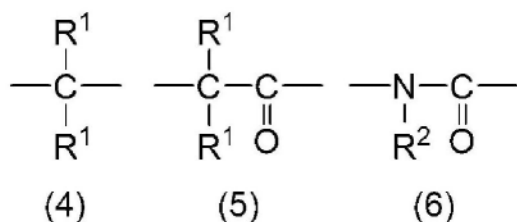
第二工序,其中,将所述第一工序中得到的含有粗聚合物的溶液缓慢加入不良溶剂进行混合后,连续搅拌10分钟~2小时,以将具有式(1)所示的重复单元的精制聚合物沉淀、滤离,



式(1)及式(a)中,A相互独立地表示氢原子、甲基或乙基,式(1)、式(a)及式(b)中, Q^1 及 Q^2 表示式(2)或式(3):



式中, Q^3 表示可含有硫醚键或二硫醚键的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的亚烯基、亚苯基、亚萘基或亚蒽基,所述亚苯基、亚萘基和亚蒽基相互独立地可以被选自碳原子数1~6的烷基、苯基、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;B相互独立地表示单键或碳原子数1~5的亚烷基;n相互独立地为0或1;m相互独立地为0或1;X表示式(4)、式(5)或式(6):



式中, R^1 相互独立地表示氢原子、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,所述烷基及烯基可以被卤素原子、羟基或氰基取代,所述苄基的芳环上的氢原子可被羟基取代,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,2个 R^1 可以相互键合而形成碳原子数3~6的环; R^2 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,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,

其中, Q^1 和 Q^2 中的至少一者包含由式(3)所示的结构,

其中,所述第一工序中使用的有机溶剂为选自由苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮和N-甲基吡咯烷酮组成的组中的1种或2种以上,

其中,所述第二工序中使用的不良溶剂为选自由乙醚、环戊基甲基醚、二异丙基醚及异丙醇组成的组中的1种或2种以上。

8. 根据权利要求7所述的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为丙二醇单甲基醚。

9. 根据权利要求7所述的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,所述不良溶剂为异丙醇。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,从粗聚合物中除去重均分子量为1000以下的低分子量成分。

11. 根据权利要求7~9中任一项所述的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上。

12. 根据权利要求10所述的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,通过所述第二工序,除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上。

聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物的制造方法,更详细地说,涉及通过再沉淀精制使包含嘧啶三酮结构、咪唑烷二酮结构或三嗪三酮结构的单体反应而得到的聚合物的缩合系聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为上述缩合系聚合物的制造方法,已知使单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸与5,5-二乙基巴比妥酸反应的方法。例如,在专利文献1和专利文献2的合成例1中记载了:使上述各化合物和苄基三乙基氯化铵溶解于丙二醇单甲基醚后,在130℃下反应24小时,得到含有重均分子量6800的聚合物的溶液。

[0003] 在专利文献1和专利文献2中还记载了使用所得到的含有上述聚合物的溶液,制备了防反射膜形成组合物或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成组合物。

[0004] 通过化学合成而得到的聚合物通常为分子量(聚合度)不同的分子的集合体,这样的聚合物的分子量以重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 等平均分子量来表示。因此,聚合物中的低分子量成分含量越多,该聚合物的平均分子量越低,多分散指数(M_w/M_n)越大。

[0005] 但是,采用上述专利文献1和专利文献2中记载的合成方法得到的聚合物含有大量低分子量成分,因此存在如下问题:将使用该聚合物制备的防反射膜形成组合物或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成组合物涂布在基板上,进行烘烤而成膜时,大量生成源自上述低分子量成分的升华物。该升华物成为将烘烤装置内部、具体地位于载置基板的加热板的正上方的顶板以及排气管道内污染的原因。在烘烤装置内部被升华物污染的情况下,每次都需要对该装置内部进行清洁,因此从提高生产率的观点出发,强烈要求减少升华物生成量。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2005/098542号

[0009] 专利文献2:国际公开第2013/018802号

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供新型的制造方法,其在使包含嘧啶三酮结构、咪唑烷二酮结构或三嗪三酮结构的单体反应的聚合物的制造中,能够除去成为升华物的生成原因的低分子量成分,能够再现性良好地得到具有目标重均分子量且多分散度小的聚合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人们为了解决上述课题而反复深入研究,结果发现,通过在使包含嘧啶三酮结构、咪唑烷二酮结构或三嗪三酮结构的单体反应而合成粗聚合物后,使粗聚合物从含有该粗聚合物的溶液中再沉淀,从而再现性良好地得到具有目标重均分子量且多分散度小

的聚合物,完成了本发明。

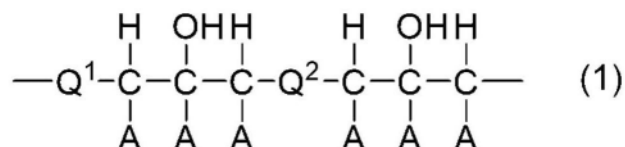
[0014] 即,本发明提供以下的聚合物的制造方法。

[0015] 1.聚合物的制造方法,其包括:

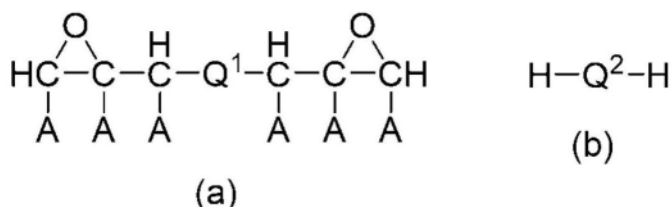
[0016] 第一工序,其中,使由下述式(a)所示的单体和由下述式(b)所示的单体在有机溶剂中在季磷盐或季铵盐的存在下反应,以合成具有由下述式(1)所示的重复单元的粗聚合物;和

[0017] 第二工序,其中,将所述第一工序中得到的含有粗聚合物的溶液与不良溶剂混合,以将具有由式(1)所示的重复单元的精制聚合物沉淀、滤离。

[0018] [化1]

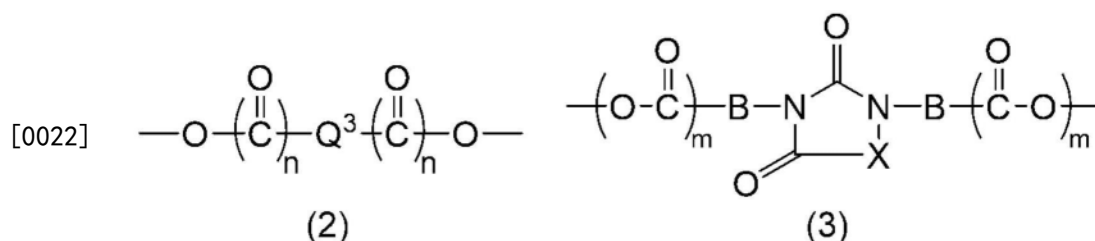


[0019]



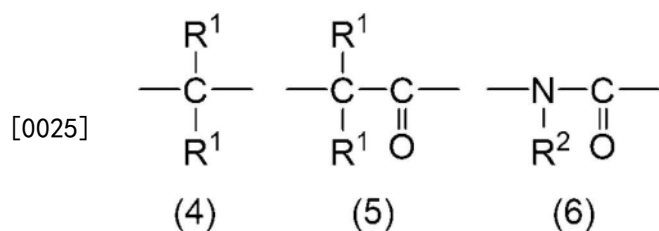
[0020] {式(1)及式(a)中,A相互独立地表示氢原子、甲基或乙基,式(1)、式(a)及式(b)中,Q¹及Q²表示式(2)或式(3):

[0021] [化2]



[0023] [式中,Q³表示可含有硫醚键或二硫醚键的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的亚烯基、亚苯基、亚萘基或亚蒽基,上述亚苯基、亚萘基和亚蒽基相互独立地可以被选自碳原子数1~6的烷基、苯基、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;B相互独立地表示单键或碳原子数1~5的亚烷基;n相互独立地为0或1;m相互独立地为0或1;X表示式(4)、式(5)或式(6):

[0024] [化3]



[0026] (式中,R¹相互独立地表示氢原子、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,上述烷基及烯基可以被卤素原子、羟基或氰基取代,上述苄基的芳环上的氢原子可以被羟基取代,上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,2个 R^1 可以相互键合而形成碳原子数3~6的环; R^2 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,上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。)]

[0027] 其中, Q^1 和 Q^2 中的至少一者包含由式(3)所示的结构。]

[0028] 2.根据1所述的聚合物的制造方法,其中,所述第一工序中使用的有机溶剂为选自由苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮和N-甲基吡咯烷酮组成的组中的1种或2种以上。

[0029] 3.根据2所述的聚合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为丙二醇单甲基醚。

[0030] 4.根据1~3中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,所述第二工序中使用的不良溶剂为选自由乙醚、环戊基甲基醚、二异丙基醚及异丙醇组成的组中的1种或2种以上。

[0031] 5.根据4所述的聚合物的制造方法,其中,所述不良溶剂为异丙醇。

[0032] 6.根据1~5中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,采用所述第二工序,从粗聚合物中除去重均分子量为1000以下的低分子量成分。

[0033] 7.根据1~6中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,采用所述第二工序,除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上。

[0034] 8.用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制造方法,其中,将采用1~7中任一项的制造方法得到的聚合物与有机溶剂混合。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明涉及的聚合物的制造方法,能够除去低聚物等重均分子量为1000以下的低分子量成分,因此能够再现性良好地制造具有较高的重均分子量且多分散度小的聚合物。进而,使用采用本发明的制造方法得到的聚合物制造的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物在成膜时抑制升华物的生成,因此能够减少对装置内进行清洁的频率,能够有助于抗蚀剂下层膜的生产率提高。

具体实施方式

[0037] 对本发明涉及的聚合物的制造方法的各工序进行更详细的说明。

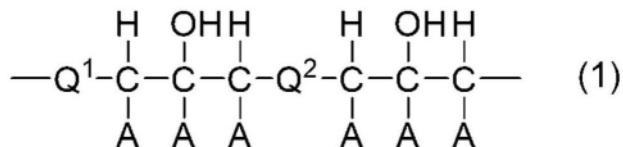
[0038] 应予说明,在以下的说明中,粗聚合物是指在后述的第一工序中合成的聚合物,精制聚合物是指从包含上述粗聚合物的溶液经过后述的第二工序而得到的聚合物。

[0039] 在本发明中,低分子量成分是指低聚物等的重均分子量(以下表示为 M_w)为1000以下的成分,其为低聚物等具有由式(1)所示的重复单元的聚合物,意指其 M_w 不超过1000的聚合物,不包含未反应的单体成分、反应中使用的催化剂等其他成分。另外,在本发明中, M_w 是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的聚苯乙烯换算值。

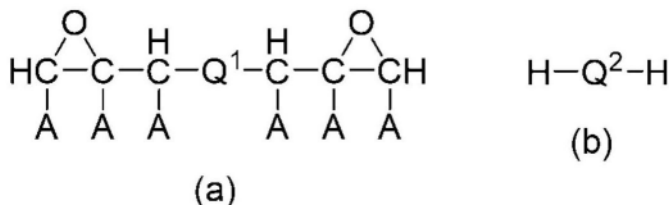
[0040] <第一工序>

[0041] 第一工序是如下工序:使由下述式(a)所示的单体(以下,有时也简称为(a)成分)和由下述式(b)所示的单体(以下,有时也简称为(b)成分)在有机溶剂中、在季磷盐或季铵盐的存在下反应,以合成具有由下述式(1)所示的重复单元的粗聚合物。

[0042] [化4]

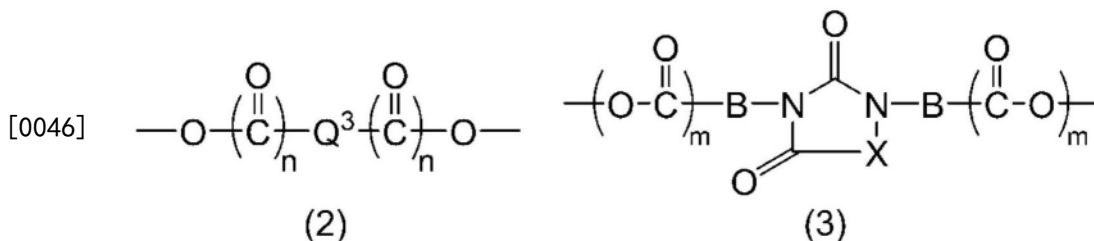


[0043]



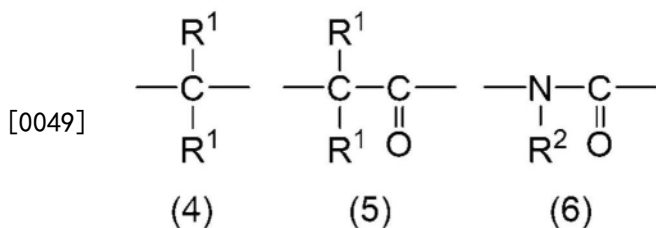
[0044] 式(1)及式(a)中,A相互独立地表示氢原子、甲基或乙基,式(1)、式(a)及式(b)中, Q^1 及 Q^2 表示式(2)或式(3)。

[0045] [化5]



[0047] 式(2)中, Q^3 表示可以包含硫醚键或二硫醚键的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的亚烯基、亚苯基、亚萘基或亚蒎基,上述亚苯基、亚萘基及亚蒎基相互独立地可以被选自碳原子数1~6的烷基、苯基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基及碳原子数1~6的烷硫基中的基团取代。式(3)中,B相互独立地表示单键或碳原子数1~5的亚烷基。 n 相互独立地为0或1。 m 相互独立地为0或1。 X 表示式(4)、式(5)或式(6)。

[0048] [化6]



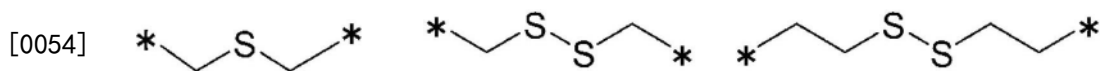
[0050] 式(4)及式(5)中, R¹相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基, 上述烷基及烯基可以被卤素原子、羟基或氰基取代, 上述苄基的芳环上的氢原子可被羟基取代, 上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基及碳原子数1~6的烷硫基中的基团取代, 2个R¹可以相互键合而形成碳原子数3~6的环。式(6)中, R²表示卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基, 上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基、羟基及碳原子数1~6的烷硫基中的基团取代。

[0051] 其中, Q^1 和 Q^2 中的至少一者包含由式 (3) 所示的结构。

[0052] 作为碳原子数1~10的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状中的任一种,例如可以

举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、五亚甲基、亚环己基、2-甲基亚丙基和1-甲基亚乙基。另外,作为包含硫醚键或二硫醚键的碳原子数1~10的亚烷基,可举出包含由下述式所示的硫醚键或二硫醚键的亚烷基。

[0053] [化7]



[0055] (式中,*表示键合端。)

[0056] 作为碳原子数2~10的亚烯基,可以是直链、支链、环状中的任一种,例如可以举出亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基、亚壬烯基等。

[0057] 作为碳原子数1~6的烷基,可以为直链状、支链状、环状中的任一种,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基。

[0058] 作为碳原子数1~6的烷氧基,可以为直链状、支链状、环状中的任一种,例如可以举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正戊氧基、正己氧基和环己氧基。

[0059] 作为碳原子数1~6的烷硫基,可以为直链状、支链状、环状中的任一种,例如可以举出甲硫基、乙硫基、异丙硫基、正戊硫基、环己硫基。

[0060] 作为卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0061] 作为2个R¹键合而形成的碳原子数3~6的环,可举出环丁烷环、环戊烷环、环己烷环等。

[0062] 作为(a)成分的具体例,可以举出以下的例子。

[0063] 作为其中Q¹为由式(2)所示的基团的化合物,例如可以举出二缩水甘油酯化合物和二缩水甘油醚化合物。

[0064] 作为二缩水甘油酯化合物,例如可举出对苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、2,5-二甲基对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,5-二乙基对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,3,5,6-四氯对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,3,5,6-四溴对苯二甲酸二缩水甘油酯、2-硝基对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,3,5,6-四氟对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,5-二羟基对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,6-二甲基对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,5-二氯对苯二甲酸二缩水甘油酯、2,3-二氯间苯二甲酸二缩水甘油酯、3-硝基间苯二甲酸二缩水甘油酯、2-溴间苯二甲酸二缩水甘油酯、2-羟基间苯二甲酸二缩水甘油酯、3-羟基间苯二甲酸二缩水甘油酯、2-甲氧基间苯二甲酸二缩水甘油酯、5-苯基间苯二甲酸二缩水甘油酯、3-硝基邻苯二甲酸二缩水甘油酯、3,4,5,6-四氯邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4,5-二氯邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-羟基邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-硝基邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-甲基邻苯二甲酸二缩水甘油酯、3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸二缩水甘油酯、2,6-萘二甲酸二缩水甘油酯、1,2-萘二甲酸二缩水甘油酯、1,4-萘二甲酸二缩水甘油酯、1,8-萘二甲酸二缩水甘油酯、蒽-9,10-二甲酸二缩水甘油酯、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、二硫代二甘醇酸二缩水甘油酯、2,2'-硫代二甘醇酸二缩水甘油酯及二甘醇酸二缩水甘油酯。

[0065] 作为二缩水甘油醚化合物,例如可举出乙二醇二缩水甘油醚、1,3-丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,5-戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,2-苯二酚二缩水甘油醚、1,3-苯二酚二缩水甘油醚、1,4-苯二酚二缩水甘油醚、1,6-萘二

酚二缩水甘油醚。

[0066] 作为其中 Q^1 为由式(3)所示的基团的化合物,可以列举例如二缩水甘油基乙内酰脲化合物、二缩水甘油基巴比妥酸化合物和二缩水甘油基异氰脲酸化合物。

[0067] 作为二缩水甘油基乙内酰脲化合物,可以列举例如:1,3-二缩水甘油基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5,5-二苯基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-苯基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-苄基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-乙内酰脲乙酸、1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5,5-四亚甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5,5-五亚甲基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-(4-羟基苄基)乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-苯基乙内酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-羟基甲基-乙内酰脲、及1,3-二缩水甘油基-5-(2-氰基乙基)乙内酰脲。

[0068] 作为二缩水甘油基巴比妥酸化合物,例如可举出1,3-二缩水甘油基-5,5-二乙基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-苯基-5-乙基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-异戊基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-烯丙基-5-异丁基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-烯丙基-5-异丙基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5- β -溴代烯丙基-5-仲丁基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-(1-甲基-1-丁烯基)巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-异丙基-5- β -溴代烯丙基巴比妥酸、1,3-二缩水甘油基-5-(1-环己基)-5-乙基丙二酰脲、1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-(1-甲基丁基)丙二酰脲、1,3-二缩水甘油基-5,5-二烯丙基丙二酰脲二缩水甘油基、及1,3-二缩水甘油基-5-乙基-5-正丁基巴比妥酸。

[0069] 作为二缩水甘油基异氰脲酸化合物,可以列举例如:单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸、单甲基二缩水甘油基异氰脲酸、单乙基二缩水甘油基异氰脲酸、单丙基二缩水甘油基异氰脲酸、单甲硫基甲基二缩水甘油基异氰脲酸、单异丙基二缩水甘油基异氰脲酸、单甲氧基甲基二缩水甘油基异氰脲酸、单丁基二缩水甘油基异氰脲酸、单甲氧基乙氧基甲基二缩水甘油基异氰脲酸、单苯基二缩水甘油基异氰脲酸、及单溴二缩水甘油基异氰脲酸、单烯丙基异氰脲酸二缩水甘油酯、单甲基异氰脲酸二缩水甘油酯等。

[0070] 作为(b)成分的具体例,可以举出以下的例子。

[0071] 作为其中 Q^2 为由式(2)所示的基团的化合物,例如可举出二羧酸化合物。

[0072] 作为二羧酸化合物,例如可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-二甲基对苯二甲酸、2,5-二乙基对苯二甲酸、2,3,5,6-四氯对苯二甲酸、2,3,5,6-四溴对苯二甲酸、2-硝基对苯二甲酸、2,3,5,6-四氟对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、2,6-二甲基对苯二甲酸、2,5-二氯对苯二甲酸、2,3-二氯间苯二甲酸、3-硝基间苯二甲酸、2-溴间苯二甲酸、2-羟基间苯二甲酸、3-羟基间苯二甲酸、2-甲氧基间苯二甲酸、5-苯基间苯二甲酸、3-硝基邻苯二甲酸、3,4,5,6-四氯邻苯二甲酸、4,5-二氯邻苯二甲酸、4-羟基邻苯二甲酸、4-硝基邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,2-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、蒽-9,10-二甲酸、乙二醇、1,3-丙烷二羧酸、4-羟基苯甲酸、富马酸、二硫代二甘醇酸、2,2'-硫代二甘醇酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、衣康酸、3,3'-(5-甲基)-2,4,6-三氧代-1,3,5-三嗪-1,3-二基二丙酸及3,3'-二硫代二丙酸。

[0073] 作为其中 Q^2 为由式(3)所示的基团的化合物,例如可列举出:乙内酰脲化合物、巴

比妥酸化合物和异氰脲酸化合物。

[0074] 作为乙内酰脲化合物,可以列举例如:乙内酰脲、5,5-二苯基乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、5-乙基乙内酰脲、5-苄基乙内酰脲、5-乙基-5-苯基乙内酰脲、5-甲基乙内酰脲、5,5-四亚甲基乙内酰脲、5,5-五亚甲基乙内酰脲、5-(4-羟基苄基)-乙内酰脲、5-苯基乙内酰脲、5-羟甲基乙内酰脲、及5-(2-氰基乙基)乙内酰脲。

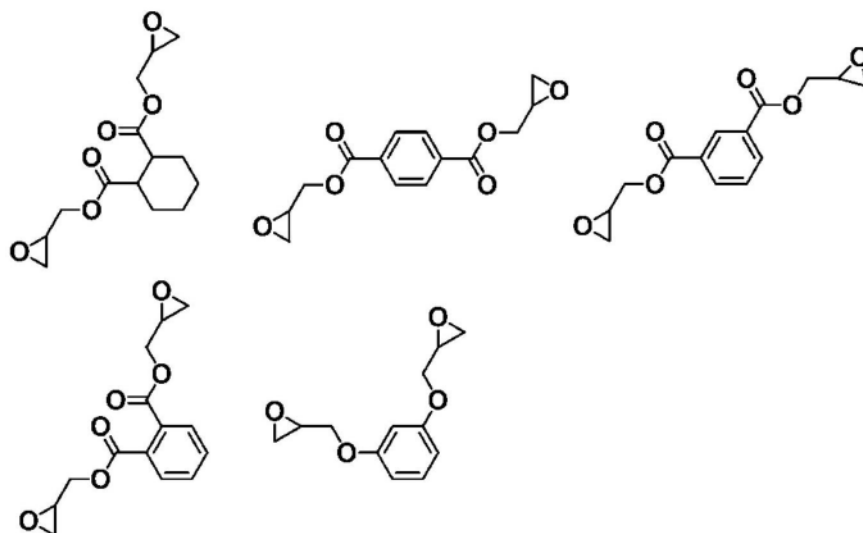
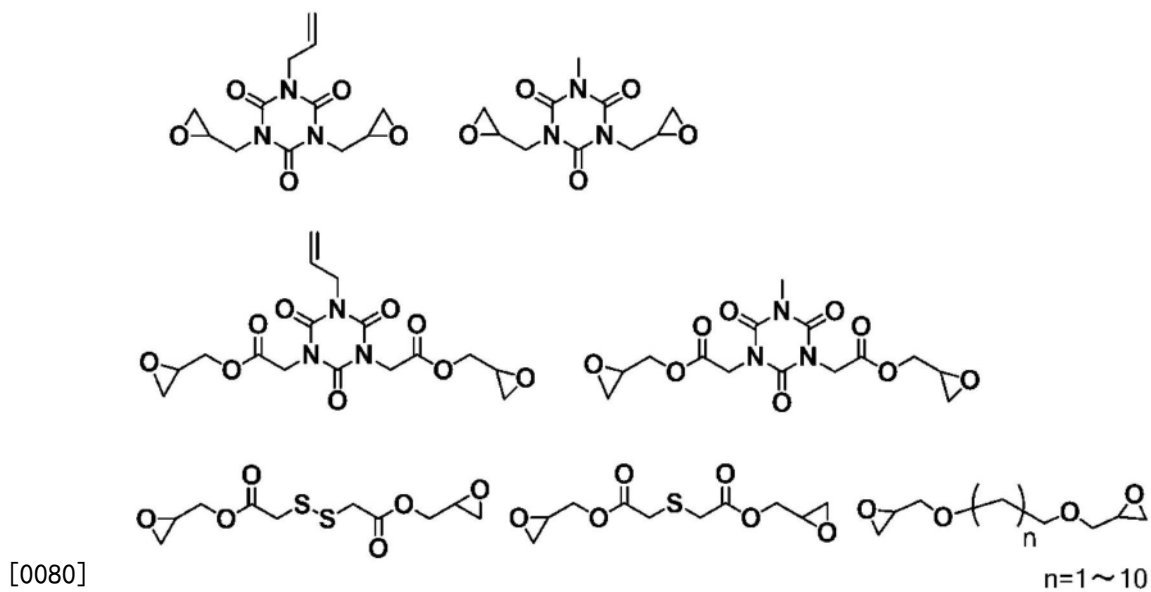
[0075] 作为巴比妥酸化合物,例如可举出巴比妥酸、5,5-二甲基巴比妥酸、5,5-二乙基巴比妥酸(别称:巴比妥)、5-甲基-5-乙基巴比妥酸、5,5-二烯丙基巴比妥酸(别称:阿洛巴比妥)、5-乙基-5-苯基巴比妥酸(别称:苯巴比妥)、5-乙基-5-异戊基巴比妥酸(别称:异戊巴比妥)、5,5-二烯丙基丙二酰脲、5-乙基-5-异戊基巴比妥酸、5-烯丙基-5-异丁基巴比妥酸、5-烯丙基-5-异丙基巴比妥酸、5- β -溴代烯丙基-5-仲丁基巴比妥酸、5-乙基-5-(1-甲基-1-丁烯基)巴比妥酸、5-异丙基-5- β -溴代烯丙基巴比妥酸、5-(1-环己基)-5-乙基丙二酰脲、5-乙基-5-(1-甲基丁基)丙二酰脲、5,5-二溴巴比妥酸、5-苯基-5-乙基巴比妥酸、及5-乙基-5-正丁基巴比妥酸。

[0076] 作为异氰脲酸化合物,可以列举例如:单烯丙基异氰脲酸、单甲基异氰脲酸、单乙基异氰脲酸、单丙基异氰脲酸、单异丙基异氰脲酸、单苯基异氰脲酸、单苄基异氰脲酸、及单氯异氰脲酸。

[0077] 上述例示的(a)成分及(b)成分通常可以分别从各自中选择1种任意的化合物进行组合,但并不限于此,也可以对(a)成分及(b)成分中的任一者或两者选择多种化合物来使用。其中,(a)成分及(b)成分中的至少一者包含具有选自乙内酰脲、巴比妥酸及异氰脲酸中的任一种骨架的化合物。

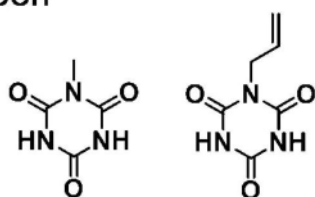
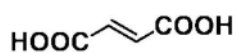
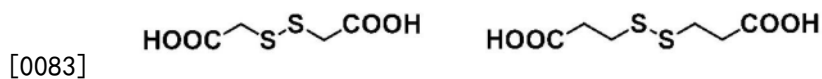
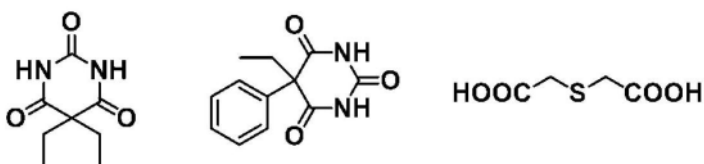
[0078] 作为在本发明涉及的制造方法中可优选使用的(a)成分,可以例示以下的化合物,但并不限于这些。

[0079] [化8]



[0081] 另外,作为在本发明涉及的制造方法中可优选使用的 (b) 成分,可以例示以下的化合物,但并不限于这些。

[0082] [化9]



[0084] (a) 成分和 (b) 成分的配混比 (摩尔比) 没有特别限制,从抑制具有环氧基的未反应

的(a)成分的残留的观点出发,优选使(a)成分和(b)成分为等摩尔,或者使(b)成分相对于(a)成分过剩,更优选为(a):(b)=1:1.21~1:1。通过将上述配混比设为上限以下,容易得到具有目标Mw的聚合物。

[0085] 作为季磷盐,可以列举例如:甲基三苯基溴化磷、乙基三苯基溴化磷、丁基三苯基溴化磷、己基三苯基溴化磷、四丁基溴化磷、苄基三苯基溴化磷、甲基三苯基氯化磷、乙基三苯基氯化磷、丁基三苯基氯化磷、己基三苯基氯化磷、四丁基氯化磷、苄基三苯基氯化磷、甲基三苯基碘化磷、乙基三苯基碘化磷、丁基三苯基碘化磷、己基三苯基碘化磷、四丁基碘化磷、及苄基三苯基碘化磷。在本发明中,可以优选使用乙基三苯基溴化磷和四丁基溴化磷。

[0086] 作为季铵盐,例如可列举出四甲基氟化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基铵硝酸盐、四甲基铵硫酸盐、四甲基铵醋酸盐、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丙基氯化铵、四丙基溴化铵、四丁基氟化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵等。在本发明中,可以优选使用苄基三乙基氯化铵。

[0087] 上述季磷盐和季铵盐的配混量只要是使进行反应的量就没有特别限定,相对于(a)成分的摩尔数,优选为0.1~10.0%,更优选为1.0~5.0%。

[0088] 作为第一工序中使用的有机溶剂,只要不影响反应即可,例如可举出苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮及N-甲基吡咯烷酮。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。在本发明中,若考虑使用了最终得到的聚合物的组合物的用途,则优选丙二醇单甲基醚。

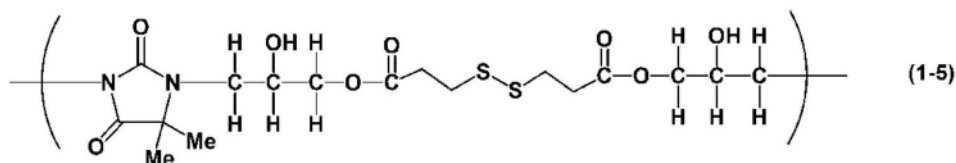
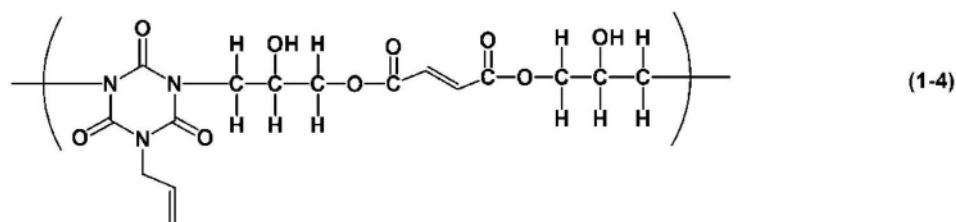
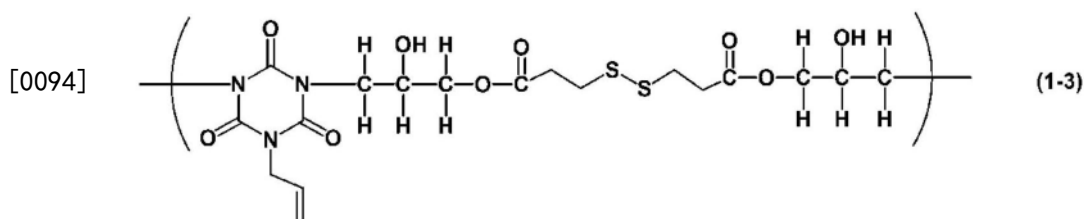
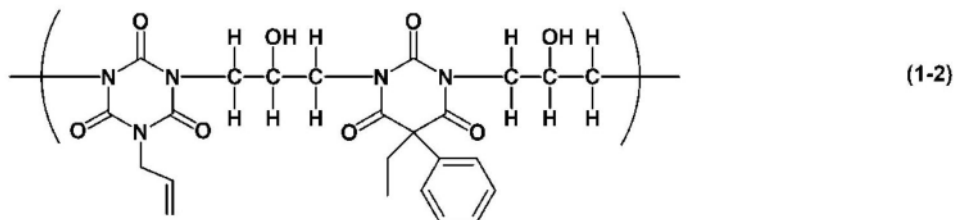
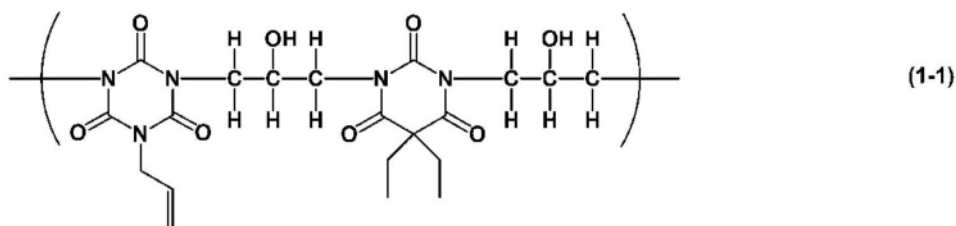
[0089] 有机溶剂的使用量可以根据上述各成分的种类、使用量适当设定,没有特别限定。在本发明中,若考虑使反应高效地进行,则上述各成分的总固体成分浓度优选成为5~40质量%的量,更优选为10~30质量%,更进一步优选为15~25质量%。应予说明,在本发明中,固体成分是指构成溶液的溶剂以外的成分。

[0090] 第一工序的反应温度通常为200℃以下,若考虑所使用的有机溶剂的沸点,则优选为150℃以下,更优选为130℃以下。反应温度的下限没有特别限定,若考虑使(a)成分及(b)成分的缩合反应迅速地完成,则优选设为50℃以上,更优选设为60℃以上。另外,在加热时,也可以进行回流。

[0091] 反应时间依赖于反应温度、原料物质的反应性,因此不能一概而论,但通常为1~48小时左右,在使反应温度为60~130℃时,大概为15~30小时左右。

[0092] 作为由式(1)所示的重复单元,例如可例示由下述式(1-1)~式(1-5)所示的重复单元,但并不限于这些。应予说明,下述式中,Me为甲基。

[0093] [化10]



[0095] <第二工序>

[0096] 第二工序是将第一工序中得到的含有粗聚合物的溶液(以下称为粗聚合物溶液)与不良溶剂混合、使具有式(1)所示的重复单元的粗聚合物沉淀、滤离的工序,通过该第二工序,能够除去粗聚合物中所含的低分子量成分。在此,作为上述粗聚合物溶液,可以直接使用在第一工序中得到的反应液,也可以用适当的溶剂溶解采用干燥等适当的手段分离的粗聚合物。在后者的情况下,作为溶剂,可以使用在第一工序中使用的有机溶剂。

[0097] 作为第二工序中使用的不良溶剂,可以使用聚合物的溶解度小并且低分子量成分溶解的溶剂,例如可以举出乙醚、环戊基甲基醚、二异丙基醚及异丙醇。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。在本发明中,可以优选使用异丙醇。

[0098] 在本发明中,混合粗聚合物溶液和不良溶剂时,其混合顺序没有特别限定,可以将粗聚合物溶液加入到不良溶剂中,也可以将不良溶剂加入到粗聚合物溶液中,但如果考虑将低分子量成分更多地除去,则优选将粗聚合物溶液加入到不良溶剂中的方法。

[0099] 另外,在两者的混合时,可以通过滴加等慢慢加入,也可以将全部量一并加入,如果考虑降低精制聚合物中的低分子量成分的含量,则优选通过滴加等慢慢加入的方法。

[0100] 不良溶剂相对于粗聚合物溶液的使用量只要是低分子量成分不沉淀且能够使聚合物充分沉淀的量,则没有特别限定,相对于粗聚合物溶液的总质量,优选为2~30质量倍,更优选为5~20质量倍,更进一步优选为5~15质量倍。

[0101] 混合时的温度只要在从所使用的溶剂的熔点至溶剂的沸点的范围内适当设定即可,没有特别限定,通常可以设为-20~50℃左右,如果考虑到沉淀的生成容易性、操作性,优选为0~50℃,更优选为0~30℃。

[0102] 作为上述的混合操作的优选方式,例如可以举出在将总固体成分浓度5~50质量%的粗聚合物溶液缓慢加入到5~20质量倍的不良溶剂中的情况下,每50g粗聚合物溶液花费15分钟~1小时缓慢加入的方法,但并不限于此。

[0103] 在完成混合操作后,为了更多地除去低分子量成分,也可以接着持续搅拌规定时间。此时,搅拌时间优选为10分钟~2小时,更优选为15分钟~1小时。

[0104] 另外,为了进一步降低聚合物的多分散度,可以将第二工序中滤离的沉淀物再次溶解于第一工序中使用的有机溶剂中,将所得到的溶液与上述不良溶剂混合后,进行滤离生成的沉淀物的工序。

[0105] 采用本发明的制造方法得到的精制聚合物的Mw大致为1000~200000,优选为3000~100000,更优选为4000~47000,更进一步优选为7000~47000,进一步优选为7000~27000。

[0106] 通过上述第二工序,能够除去粗聚合物中所含的低分子量成分中的30质量%以上、优选40质量%以上、更优选70质量%以上、更进一步优选90质量%以上。

[0107] 根据本发明,通过将经过以上的工序而得到的精制聚合物与有机溶剂混合,能够制造用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。在该用于形成抗蚀剂下层膜的组合物中,根据需要可以配混交联剂、促进交联反应的酸催化剂(有机酸)、表面活性剂、吸光剂、流变性调节剂和粘接辅助剂等添加剂。

[0108] 作为有机溶剂,只要是能够溶解固体成分、制成均匀的溶液的有机溶剂,则能够没有特别限制地使用。特别地,本发明涉及的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物在均匀的溶液状态下使用,因此,若考虑其涂布性能,则除了作为可在上述第一工序中使用的有机溶剂而例示的有机溶剂以外,还可以并用光刻工序中一般使用的溶剂。

[0109] 作为上述有机溶剂,例如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、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、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、及N,N-二甲基乙酰胺。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0110] 本发明的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的固体成分浓度可考虑组合物的粘度及表面张力等、所制作的薄膜的厚度等而适当设定,通常为0.1~20.0质量%左右,优选为0.5~15.0质量%,更优选为1.0~10.0质量%。应予说明,在此所说的该组合物中的固体成分浓度的固体成分是指本发明的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物中所含的溶剂以外的成

分。

[0111] 作为交联剂,没有特别限制,可以优选使用在分子内具有至少2个交联基团的化合物。例如可以举出具有如羟甲基、甲氧基甲基这样的交联基团的三聚氰胺系化合物、取代脲系化合物。具体而言,为甲氧基甲基化甘脲或甲氧基甲基化三聚氰胺等化合物,例如为四甲氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲、或六甲氧基甲基三聚氰胺。另外,还可以举出四甲氧基甲基脲、四丁氧基甲基脲等化合物。这些交联剂可以通过自缩合引起交联反应。另外,能够与具有由式(1)所示的结构的聚合物中的羟基发生交联反应。而且,通过这样的交联反应,所形成的下层膜变得牢固。而且,成为对于有机溶剂的溶解性低的下层膜。这些交联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0112] 上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物含有交联剂时,其含量根据使用的有机溶剂、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,但从涂膜的固化性的观点出发,固体成分中优选为0.01~50质量%,更优选为0.1~40质量%,更进一步优选为0.5~30质量%。这些交联剂有时会引起由自缩合引起的交联反应,但在本发明的上述聚合物中存在交联性取代基的情况下,可以与这些交联性取代基发生交联反应。

[0113] 作为酸催化剂,例如可列举出:对苯酚磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸及吡啶鎓-对甲苯磺酸盐等磺酸化合物;水杨酸、5-磺基水杨酸、柠檬酸、苯甲酸及羟基苯甲酸等羧酸化合物;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、对三氟甲基苯磺酸-2,4-二硝基苄酯、苯基-双(三氯甲基)-均三嗪、及N-羟基琥珀酰亚胺三氟甲磺酸盐等通过热或光产生酸的酸化合物;二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓三氟甲磺酸盐、及双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐等碘鎓盐系产酸剂;三苯基铊六氟锑酸盐、及三苯基铊三氟甲磺酸盐等铊盐系产酸剂。在本发明中,这些之中,可以优选使用磺酸化合物、羧酸化合物。另外,这些酸催化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0114] 在上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物含有酸催化剂的情况下,从充分促进交联反应的观点出发,其含量在固体成分中优选为0.0001~20质量%,更优选为0.01~15质量%,更进一步优选为0.1~10质量%。

[0115] 表面活性剂以进一步提高对半导体基板的涂布性为目的而添加。作为表面活性剂,可以列举例如:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚和聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基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及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及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[注册商标]EF301、EF303、EF352(三菱材料电子化成(株)制)、MEGAFAC[注册商标]F171、F173、R-30、R-30N、R-40、R-40-LM(DIC(株)制)、Fluorad FC430、FC431(3M日本(株)制)、ASAHI GUARD[注册商标]AG710、Surflon[注册商标]S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC(株)制)等氟系表面活性剂;有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)。这些表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0116] 在上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物含有表面活性剂的情况下,从提高对半导

体基板的涂布性的观点出发,其含量在固体成分中优选为0.0001~10质量%,更优选为0.01~5质量%。

[0117] 作为吸光剂,例如可以优选使用“工业用色素的技术和市场”(CMC出版)、“染料便览”(有机合成化学协会编)中记载的市售的吸光剂,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及124;C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72及73;C.I.分散红1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199及210;C.I.分散紫43;C.I.分散蓝96;C.I.荧光增白剂112、135及163;C.I.溶剂橙2及45;C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27及49;C.I.颜料绿10;C.I.颜料棕2等。

[0118] 含有上述吸光剂时,其含量通常在固体成分中优选为0.1~10质量%,更优选为0.1~5质量%。

[0119] 流变性调节剂主要以进一步提高用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的流动性,特别是在烘烤工序中提高抗蚀剂下层膜的膜厚均匀性、提高用于形成抗蚀剂下层膜的组合物向孔内部的填充性为目的而添加。作为流变性调节剂,例如可列举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯和邻苯二甲酸丁基异癸基酯等邻苯二甲酸衍生物;己二酸二正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛酯和己二酸辛基癸基酯等己二酸衍生物;马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯和马来酸二壬酯等马来酸衍生物;油酸甲酯、油酸丁酯和油酸四氢糠酯等油酸衍生物;硬脂酸正丁酯和硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。

[0120] 在上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物含有流变性调节剂的情况下,从适度地提高用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的流动性的观点出发,其含量优选为固体成分中的0.001~30质量%,更优选为0.001~10质量%。

[0121] 粘接辅助剂主要出于进一步提高基板或抗蚀剂与用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的密合性、特别是在显影中使得抗蚀剂不剥离的目的而添加。作为粘接辅助剂,可以列举例如:三甲基氯硅烷、二甲基羟甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷和氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类;三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基羟甲基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和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和三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类;羟甲基三氯硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 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、硫脲嘧啶、巯基咪唑和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;硫脲化合物。

[0122] 在上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物含有流变性调节剂的情况下,从进一步提高半导体基板或抗蚀剂与下层膜的密合性的观点出发,其含量在固体成分中优选为0.01~5质量%,更优选为0.1~2质量%。

[0123] 以下对使用本发明涉及的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物制造的抗蚀剂下层膜、抗蚀剂图案形成方法以及半导体装置的制造方法进行说明。

[0124] 本发明涉及的下层膜可以通过将上述用于形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烧成来制造。

[0125] 作为半导体基板,例如可举出硅晶片、锗晶片、以及砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化

铟和氮化铝等化合物半导体晶片。

[0126] 另外,也可以使用在表面形成有无机膜的半导体基板。作为上述无机膜,例如可举出多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass) 膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、钨膜、氮化镓膜及砷化镓膜。上述无机膜例如可以通过ALD (原子层沉积) 法、CVD (化学气相沉积) 法、反应性溅射法、离子镀膜法、真空蒸镀膜法、旋涂法 (旋涂玻璃:SOG) 形成于半导体基板。

[0127] 在这样的半导体基板上,采用旋转器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。然后,使用热板等加热手段进行烧成,由此形成抗蚀剂下层膜。作为烧成条件,从烧成温度 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、烧成时间 $0.3 \sim 60$ 分钟中适当选择。优选烧成温度为 $120 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、烧成时间为 $0.5 \sim 30$ 分钟,更优选烧成温度为 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、烧成时间为 $0.8 \sim 10$ 分钟。通过使烧成时的温度为上述范围的下限以上,从而能够使聚合物充分地交联。另一方面,通过使烧成时的温度为上述范围的上限以下,从而抗蚀剂下层膜不会因热而分解,能够形成良好的薄膜。

[0128] 抗蚀剂下层膜的膜厚例如为 $0.001\mu\text{m}$ (1nm) $\sim 10\mu\text{m}$,优选为 $0.002\mu\text{m}$ (2nm) $\sim 1\mu\text{m}$,更优选为 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.5\mu\text{m}$ (500nm)。

[0129] 接着,在抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂层。光致抗蚀剂层的形成可以通过利用公知的方法将光致抗蚀剂组合物溶液涂布到下层膜上并进行烧成来进行。

[0130] 作为光致抗蚀剂,只要对曝光中使用的光敏感,就没有特别限定。负型光致抗蚀剂及正型光致抗蚀剂均可使用。作为其具体例,例如可举出包含酚醛清漆树脂和1,2-萘醌二叠氮磺酸酯的正型光致抗蚀剂、包含具有利用酸而分解以使碱溶解速度上升的基团的粘结剂和光致产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂、包含利用酸而分解以使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物、碱可溶性粘结剂和光致产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂、以及包含具有利用酸而分解以使碱溶解速度上升的基团的粘结剂、利用酸而分解以使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光致产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂。作为光致抗蚀剂,可以使用市售品,例如可以举出JSR (株) 制造的商品名V146G、Shipley公司制造的商品名APEX-E、住友化学工业 (株) 制造的商品名PAR710、及信越化学工业 (株) 制造的商品名AR2772、SEPR430。另外,例如可以举出Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000), Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000) 和Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000) 中记载的含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0131] 接着,通过规定的掩模进行曝光。曝光例如可以使用i线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV (极紫外线) 或EB (电子束)。

[0132] 接着,利用显影液进行显影。由此,例如在使用了正型光致抗蚀剂的情况下,曝光的部分的光致抗蚀剂被除去,形成光致抗蚀剂的图案。

[0133] 作为显影液,使用碱显影液,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠及氨水等无机碱类;乙胺、正丙胺等伯胺类;二乙胺及二正丁胺等仲胺类;三乙胺及甲基二乙胺等叔胺类;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵及胆碱等季铵盐;吡咯及哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进而,也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量的异丙醇等醇类、非离子系等表面活性剂来使用。其中,优选季铵盐,更优选四甲基氢氧化铵和胆碱。进而,也可以在这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影

条件,从显影温度5~50℃、显影时间10~300秒中适当选择。

[0134] 接着,将所形成的抗蚀剂图案作为掩模,对上述抗蚀剂下层膜进行干蚀刻。此时,在使用的半导体基板的表面形成有上述无机膜的情况下,使该无机膜的表面露出,在所使用的半导体基板的表面未形成上述无机膜的情况下,使该半导体基板的表面露出。

[0135] 实施例

[0136] 以下,列举实施例和比较例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于下述实施例。

[0137] [重均分子量 M_w 和多分散度 M_w/M_n 的测定]

[0138] 粗聚合物和精制聚合物的 M_w 和 M_w/M_n 由根据利用凝胶渗透色谱(GPC)的测定得到的色谱图的各峰,基于校正曲线算出。测定条件如下所述。

[0139] 〈测定条件〉

[0140] 装置:HLC-8320GPC(型号)(东曹(株)制)

[0141] GPC柱:GF-710HQ,GF-510HQ,GF-310HQ(昭和电工(株)制)

[0142] 柱温度:40℃

[0143] 溶剂:0.12质量%溴化锂-1-水合物-二甲基甲酰胺

[0144] 流量:1.0mL/分钟

[0145] 注入量:10 μ L

[0146] 测定时间:60分钟

[0147] 标准试样:聚苯乙烯(昭和电工(株)制)

[0148] 检测器:RI

[0149] [1]聚合物的制造

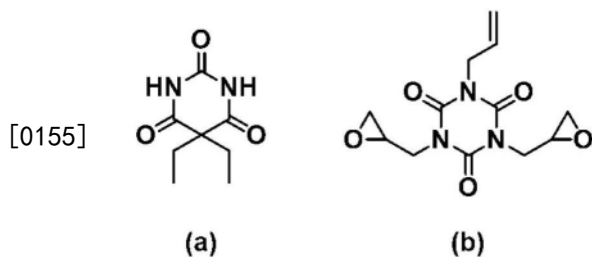
[0150] [实施例1-1]

[0151] <第一工序>

[0152] 在氮气气氛下,在200mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的巴比妥(八代制药(株)制)15.0g(0.082mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)23.0g(0.082mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制)0.93g(0.00408mol)及丙二醇单甲基醚155.89g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在130℃下进行加热回流,使其反应24小时,得到粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダDOWEX[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0153] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的 M_w 为10300, M_w/M_n 为5.8。

[0154] [化11]



[0156] <第二工序>

[0157] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物8.1g。

[0158] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为15600,Mw/Mn为1.9。

[0159] [实施例1-2]

[0160] <第一工序>

[0161] 在氮气气氛下,在200mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的巴比妥(八代制药(株)制)15.0g (0.082mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)23.0g (0.082mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制)0.93g (0.00408mol)及丙二醇单甲基醚155.89g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在70℃下进行加热回流,使其反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0162] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为12800,Mw/Mn为5.9。

[0163] <第二工序>

[0164] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物8.5g。

[0165] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为27000,Mw/Mn为2.1。

[0166] [实施例1-3]

[0167] <第一工序>

[0168] 在氮气气氛下,在200mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的巴比妥(八代制药(株)制)18.1g (0.098mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)

23.0g (0.082mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.93g (0.00408mol) 及丙二醇单甲基醚167.92g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在130℃下进行加热回流,使其反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0169] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为4700,Mw/Mn为3.8。

[0170] <第二工序>

[0171] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的异丙醇500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物7.9g。

[0172] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为7600,Mw/Mn为1.5。

[0173] [实施例1-4]

[0174] <第一工序>

[0175] 在氮气气氛下,在200mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的巴比妥(八代制药(株)制) 18.1g (0.098mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制) 23.0g (0.082mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制) 0.93g (0.00408mol) 及丙二醇单甲基醚62.97g,制备固体成分浓度为40质量%的原料溶液。接着,将该溶液在130℃下进行加热回流,使其反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0176] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为6400,Mw/Mn为3.6。

[0177] <第二工序>

[0178] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的异丙醇500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物16.9g。

[0179] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为10300,Mw/Mn为1.8。

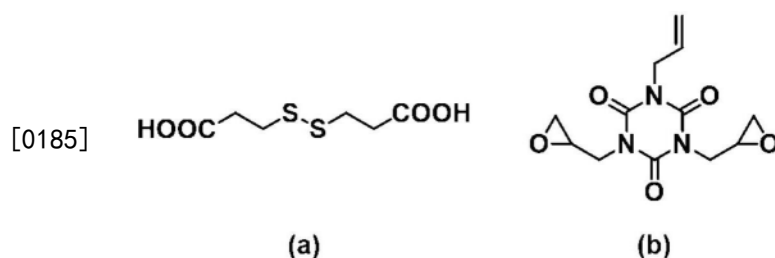
[0180] [实施例1-5]

[0181] <第一工序>

[0182] 在氮气气氛下,在300mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制、商品名:DTDPA)14.9g(0.071mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制、制品名MA-DGIC)20.0g(0.071mol)、乙基三苯基溴化磷(北兴化学工业(株)制)1.318g(0.0071mol)、及丙二醇单甲基醚122.57g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在105℃下进行加热回流,反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0183] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为6700,Mw/Mn为5.4。

[0184] [化12]



[0186] <第二工序>

[0187] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的环戊基甲基醚500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物5.1g。

[0188] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为10000,Mw/Mn为3.8。

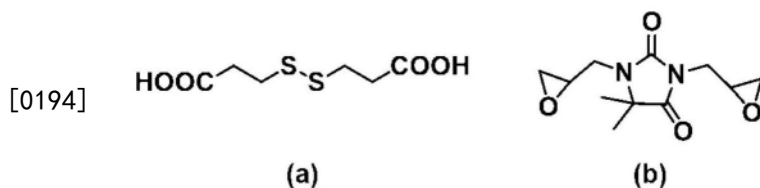
[0189] [实施例1-6]

[0190] <第一工序>

[0191] 在氮气气氛下,在200mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制、商品名:DTDPA)22.48g(0.107mol)、作为(b)成分的1,3'-二缩水甘油基乙内酰脲(东京化成工业(株)制)25.15g(0.105mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制)2.44g(0.0107mol)、及丙二醇单甲基醚200.25g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在105℃下进行加热回流,反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0192] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的重均分子量Mw为4100,多分散度Mw/Mn为4.1。

[0193] [化13]



[0195] <第二工序>

[0196] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的环戊基甲基醚500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗**(40φ)**和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入环戊基甲基醚500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗**(40φ)**和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物5.1g。

[0197] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为5700,Mw/Mn为3.9。

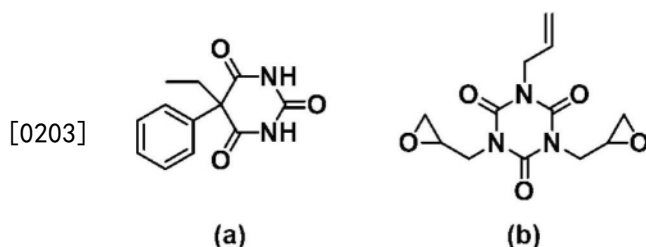
[0198] [实施例1-7]

[0199] <第一工序>

[0200] 在氮气气氛下,在300mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的苯巴比妥(八代制药(株)制)16.5g(0.071mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制、制品名MA-DGIC)20.0g(0.071mol)、四丁基溴化磷(北兴化学工业(株)制)1.977g(0.0053mol)、及丙二醇单甲基醚153.87g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在105℃下进行加热回流,反应24小时,得到了粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0201] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为33400,Mw/Mn为16.3。

[0202] [化14]



[0204] <第二工序>

[0205] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗**(40φ)**和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入异丙醇500g (相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗**(40φ)**和滤纸(5A),在减压下对得到的沉

淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到了目标精制聚合物6.2g。

[0206] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为46200,Mw/Mn为10.5。

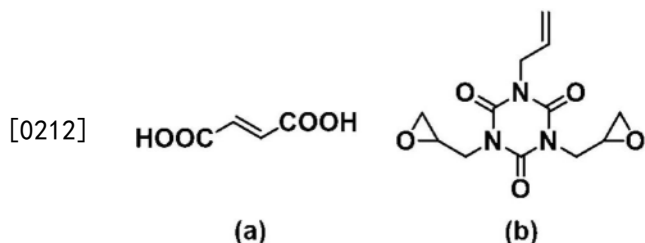
[0207] [实施例1-8]

[0208] <第一工序>

[0209] 在氮气气氛下,向300mL反应烧瓶中装入作为(a)成分的富马酸(东京化成工业(株)制)8.24g(0.071mol)、作为(b)成分的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制、制品名MA-DGIC)20.0g(0.071mol)、苄基三乙基氯化铵(东京化成工业(株)制)1.617g(0.0071mol)及丙二醇单甲基醚122.57g,制备固体成分浓度为20质量%的原料溶液。接着,将该溶液在120℃下进行加热回流,使其反应8小时,得到粗聚合物溶液。向得到的粗聚合物溶液中分别加入与原料溶液的固体成分相同量的阳离子交换树脂(制品名:ダウエックス[注册商标]550A、Muromachi Technos(株))、阴离子交换树脂(制品名:Amberlite[注册商标]15JWET、Organo(株)),在室温下进行4小时离子交换处理,由此除去未反应的单体成分和反应中使用的催化剂,将其供给GPC测定和第二工序。

[0210] GPC测定的结果,得到的粗聚合物的Mw为4600,Mw/Mn为3.1。

[0211] [化15]



[0213] <第二工序>

[0214] 将50g在第一工序中得到的粗聚合物溶液历时30分钟加入到调整为25℃的环戊基甲基醚500g(相对于反应液,为10质量倍),使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。将得到的沉淀物再次溶解于丙二醇单甲基醚50g,将得到的聚合物溶液历时30分钟加入到环戊基甲基醚500g(相对于反应液,为10质量倍)中,使其再沉淀,进一步搅拌30分钟。使用桐山漏斗(40φ)和滤纸(5A),在减压下对得到的沉淀物进行吸滤。使用减压干燥机在60℃下干燥,得到目标的精制聚合物4.9g。

[0215] GPC测定的结果,得到的精制聚合物的Mw为5100,Mw/Mn为2.9。

[0216] <低分子量成分的减少率>

[0217] 在实施例1-1~1-8中,通过比较粗聚合物和精制聚合物中所含的Mw为1000以下的低分子量成分的含有率,从而调查第二工序的实施效果。

[0218] 低分子量成分的含有率及其减少率按照以下的步骤算出。

[0219] (1) 低分子量成分的含有率

[0220] 在横轴为洗脱时间、纵轴为检测强度的GPC图表中,通过使用整体区域的积分值去除对标准聚苯乙烯(PS)换算的Mw为1000以下的区域进行积分而得到的值,从而算出低分子量成分的含有率。

[0221] (2) 低分子量成分的减少率

[0222] 由上述 (1) 中得到的低分子量成分的含有率,根据以下的式子算出。

[0223] $[1 - (\text{精制聚合物的低分子量成分含有率} \div \text{粗聚合物的低分子量成分含有率})] \times 100 (\text{质量}\%)$

[0224] 将结果示于表1。

[0225] [表1]

[0226]

	Mw		低分子量成分的含有率 (wt%)		低分子量成分的 减少率 (wt%)
	粗聚合物	精制聚合物	粗聚合物	精制聚合物	
实施例 1-1	10,300	15,600	18.0	0.3	98.3
实施例 1-2	12,800	27,000	14.5	0.1	99.3
实施例 1-3	4,700	7,600	23.7	0.6	97.5
实施例 1-4	6,400	10,300	14.2	0.7	95.1
实施例 1-5	6,700	10,000	27.3	9.1	66.7
实施例 1-6	4,100	5,700	36.6	22.0	39.9
实施例 1-7	33,400	46,200	17.4	3.8	78.2
实施例 1-8	4,600	5,100	20.5	9.3	54.6

[0227] [2]用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的制备

[0228] <实施例2-1>

[0229] 向实施例1-1中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0230] <实施例2-2>

[0231] 向实施例1-1中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0232] <实施例2-3>

[0233] 向实施例1-2中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0234] <实施例2-4>

[0235] 向实施例1-2中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。

然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0236] <实施例2-5>

[0237] 向实施例1-3中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0238] <实施例2-6>

[0239] 向实施例1-3中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0240] <实施例2-7>

[0241] 向实施例1-4中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0242] <实施例2-8>

[0243] 向实施例1-4中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0244] <实施例2-9>

[0245] 向实施例1-5中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0246] <实施例2-10>

[0247] 向实施例1-5中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0248] <实施例2-11>

[0249] 向实施例1-6中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μm 的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0250] <实施例2-12>

[0251] 向实施例1-6中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化

成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0252] <实施例2-13>

[0253] 向实施例1-7中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0254] <实施例2-14>

[0255] 向实施例1-7中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0256] <实施例2-15>

[0257] 向实施例1-8中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0258] <实施例2-16>

[0259] 向实施例1-8中得到的精制聚合物0.97g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚69.13g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0260] <比较例1-1>

[0261] 在实施例1-1的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0262] <比较例1-2>

[0263] 在实施例1-1的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0264] <比较例1-3>

[0265] 在实施例1-2的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀

剂下层膜的组合物。

[0266] <比较例1-4>

[0267] 在实施例1-2的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0268] <比较例1-5>

[0269] 在实施例1-3的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0270] <比较例1-6>

[0271] 在实施例1-3的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0272] <比较例1-7>

[0273] 在实施例1-4的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0274] <比较例1-8>

[0275] 在实施例1-4的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0276] <比较例1-9>

[0277] 在实施例1-5的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0278] <比较例1-10>

[0279] 在实施例1-5的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲

(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0280] <比较例1-11>

[0281] 在实施例1-6的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0282] <比较例1-12>

[0283] 在实施例1-6的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0284] <比较例1-13>

[0285] 在实施例1-7的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0286] <比较例1-14>

[0287] 在实施例1-7的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0288] <比较例1-15>

[0289] 在实施例1-8的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、对苯酚磺酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0290] <比较例1-16>

[0291] 在实施例1-8的第一工序中得到的粗聚合物溶液4.86g中加入四甲氧基甲基甘脲(Japan Cytec Industries Co.,Ltd.、商品名:POWDERLINK[注册商标]1174)0.24g、5-磺基水杨酸(东京化成工业(株))0.024g、丙二醇单甲基醚65.24g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.63g,制成溶液。然后,使用孔径0.01 μ m的聚乙烯制微滤器进行过滤,制备用于形成抗蚀

剂下层膜的组合物。

[0292] 将实施例2-1~2-16和比较例1-1~1-16中使用的聚合物和酸催化剂的一览示于下述表2和表3中。

[0293] 应用说明,表1中记载的缩写如下所述。

[0294] PSA:对苯酚磺酸

[0295] 5-SSA:5-磺基水杨酸

[0296] [表2]

[0297]

	聚合物	Mw	Mw/Mn	酸催化剂
实施例 2-1	实施例 1-1	15,600	1.9	PSA
实施例 2-2				5-SSA
实施例 2-3	实施例 1-2	27,000	2.1	PSA
实施例 2-4				5-SSA
实施例 2-5	实施例 1-3	7,600	1.5	PSA
实施例 2-6				5-SSA
实施例 2-7	实施例 1-4	10,300	1.8	PSA
实施例 2-8				5-SSA
实施例 2-9	实施例 1-5	10,000	3.8	PSA
实施例 2-10				5-SSA
实施例 2-11	实施例 1-6	5,700	3.9	PSA
实施例 2-12				5-SSA
实施例 2-13	实施例 1-7	46,200	10.5	PSA
实施例 2-14				5-SSA
实施例 2-15	实施例 1-8	5,100	2.9	PSA
实施例 2-16				5-SSA

[0298] [表3]

[0299]

	聚合物	Mw	Mw/Mn	酸催化剂
比较例 1-1	实施例 1-1 (粗聚合物)	10,300	5.8	PSA
比较例 1-2				5-SSA
比较例 1-3	实施例 1-2 (粗聚合物)	12,800	5.9	PSA
比较例 1-4				5-SSA
比较例 1-5	实施例 1-3 (粗聚合物)	4,700	3.8	PSA
比较例 1-6				5-SSA
比较例 1-7	实施例 1-4 (粗聚合物)	6,400	3.6	PSA
比较例 1-8				5-SSA
比较例 1-9	实施例 1-5 (粗聚合物)	6,700	5.4	PSA
比较例 1-10				5-SSA
比较例 1-11	实施例 1-6 (粗聚合物)	4,100	4.1	PSA
比较例 1-12				5-SSA
比较例 1-13	实施例 1-7 (粗聚合物)	33,400	16.3	PSA
比较例 1-14				5-SSA
比较例 1-15	实施例 1-8 (粗聚合物)	4,600	3.1	PSA
比较例 1-16				5-SSA

[0300] <升华物量的测定>

[0301] 将实施例2-1~2-16及比较例1-1~1-16中制备的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物用旋涂机以1500rpm、60秒涂布于直径4英寸的硅晶片基板。将涂布有用于形成抗蚀剂下层膜的组合物的晶片放置于热板一体化的升华物量测定装置(参照国际公开第2007/111147号)中,烘烤120秒,将升华物捕获到QCM(Quartz Crystal Microbalance)传感器、即形成有电极的石英晶体振子中。QCM传感器利用在石英晶体振子的表面(电极)附着升华物时石英晶体振子的频率根据其质量而变化(下降)的性质,能够测定微量的质量变化。

[0302] 详细的测定步骤如下所述。将升华物量测定装置的热板升温至205℃,将泵流量设定为1m³/s,为了装置稳定化而放置最初的60秒钟。然后,立即将被覆有抗蚀剂下层膜的晶片从滑动口迅速置于热板,从60秒的时刻起到120秒的时刻(60秒)实施升华物的捕集。应予说明,形成于晶片上的抗蚀剂下层膜的最初的膜厚为35nm。

[0303] 应予说明,在上述升华物量测定装置的QCM传感器与捕集漏斗部分的连接的流动配件(检测部分)不安装喷嘴而使用。因此,气流不会从与传感器(石英晶体振子)的距离为30mm的腔室单元的流路(口径:32mm)变细而流入。另外,在QCM传感器中,作为电极使用以硅和铝为主成分的材料(AlSi),石英晶体振子的直径(传感器直径)为14mm,石英晶体振子表面的电极直径为5mm,共振频率为9MHz。

[0304] 将得到的频率变化从测定中使用的石英晶体振子的固有值换算为克,明确了涂布有抗蚀剂下层膜的晶片1张的升华物量。将结果示于表4。

[0305] 表4中,X表示用包含在第一工序中合成的粗聚合物的组合物成膜的产物,Y表示用

包含在第二工序中精制的精制聚合物的组合物成膜的产物。在表4中,还能够确认基于再沉淀的精制工序的有无对升华物的影响。

[0306] [表4]

[0307]

Y	X	Y的升华物量/X的升华物量
实施例2-1	比较例1-1	0.55
实施例2-2	比较例1-2	0.43
实施例2-3	比较例1-3	0.60
实施例2-4	比较例1-4	0.61
实施例2-5	比较例1-5	0.25
实施例2-6	比较例1-6	0.23
实施例2-7	比较例1-7	0.51
实施例2-8	比较例1-8	0.53
实施例2-9	比较例1-9	0.46
实施例2-10	比较例1-10	0.44
实施例2-11	比较例1-11	0.80
实施例2-12	比较例1-12	0.75
实施例2-13	比较例1-13	0.87
实施例2-14	比较例1-14	0.80
实施例2-15	比较例1-15	0.32
实施例2-16	比较例1-16	0.33

[0308] 由以上确认,根据本发明涉及的制造方法,通过实施基于再沉淀的精制工序,能够大幅降低合成的聚合物所含的低分子量成分的含量(参照表4)。

[0309] 另外,由含有精制聚合物的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物得到的抗蚀剂下层膜(实施例2-1~2-16)与由含有粗聚合物的用于形成抗蚀剂下层膜的组合物得到的抗蚀剂下层膜(比较例1-1~1-16)相比,获得了更能抑制升华物的产生的结果。