



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118633059 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 10

(21) 申请号 202380019167.X

(22) 申请日 2023.01.26

(30) 优先权数据

2022-015051 2022.02.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002406 2023.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149327 JA 2023.08.10

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 上林哲

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/308 (2006.01)

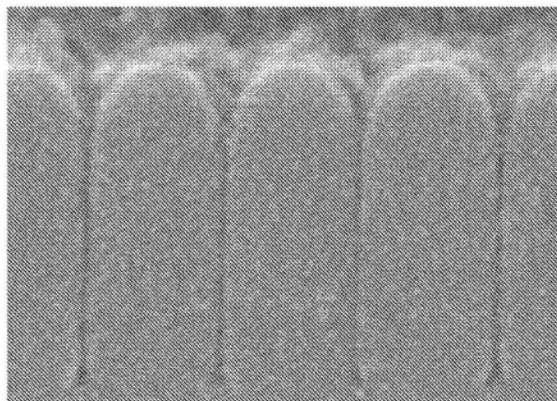
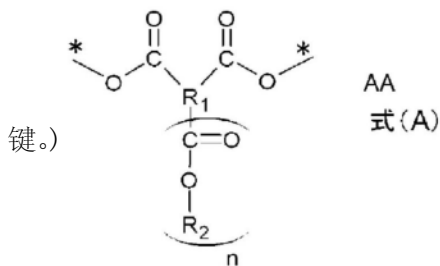
权利要求书3页 说明书31页 附图2页

(54) 发明名称

保护膜形成用组合物

(57) 摘要

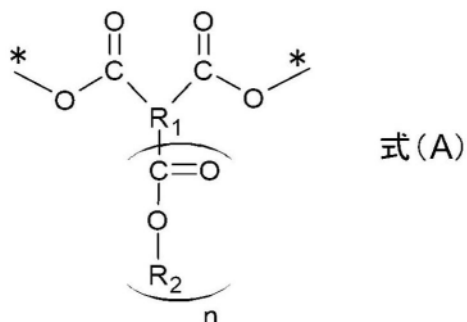
一种保护膜形成用组合物,其用于形成保护在表面形成有无机膜的半导体基板的上述无机膜不受湿蚀刻影响的保护膜,所述保护膜形成用组合物包含具有下述式(A)所示的部分结构的聚合物、和溶剂。(在式(A)中, R_1 表示(n+2)价有机基。 R_2 表示氢原子,或表示可以被取代基取代的碳原子数1~13的烷基。n表示1或2。*表示结合键。)



200nm

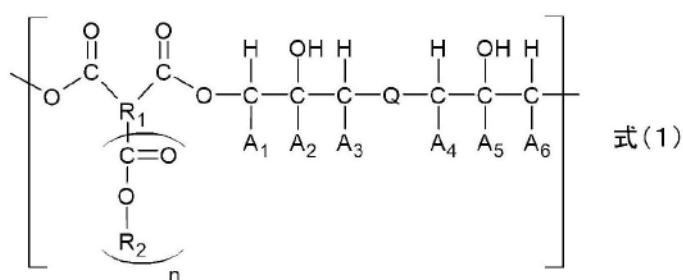
1. 一种保护膜形成用组合物,其用于形成保护在表面形成了无机膜的半导体基板的所述无机膜不受湿蚀刻影响的保护膜,

所述保护膜形成用组合物包含具有下述式(A)所示的部分结构的聚合物、和溶剂,



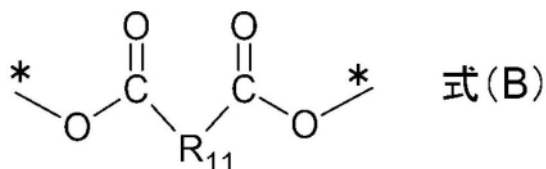
在式(A)中, R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基; R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基; n 表示1或2;在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同;*表示结合键。

2. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述聚合物具有下述式(1)所示的重复单元,



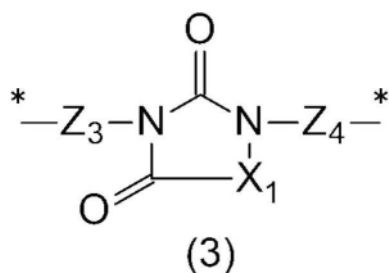
在式(1)中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 和 A_6 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q 表示2价有机基; R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基; R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基; n 表示1或2;在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同。

3. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述聚合物进一步具有与所述式(A)所示的部分结构不同的下述式(B)所示的部分结构,

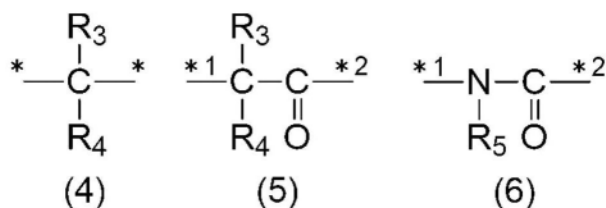


在式(B)中, R_{11} 表示2价有机基;*表示结合键。

4. 根据权利要求2所述的保护膜形成用组合物,所述式(1)中的 Q 表示下述式(3)所示的2价有机基,

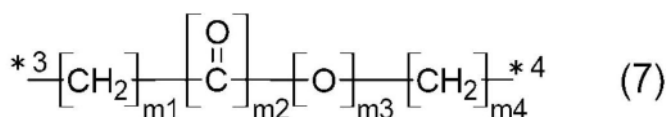


在式(3)中, X_1 表示下述式(4)、下述式(5)、或下述式(6)所示的2价基团; Z_3 和 Z_4 各自独立地表示直接键、或下述式(7)所示的2价基团; *表示结合键;



在式(4)和式(5)中, R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基, 该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代; R_3 与 R_4 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环; *表示结合键; *1表示与碳原子结合的结合键; *2表示与氮原子结合的结合键;

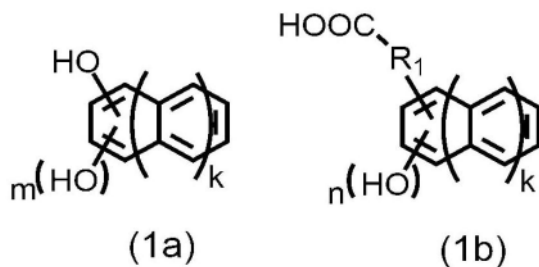
在式(6)中, R_5 表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基, 该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代; *1表示与碳原子结合的结合键; *2表示与氮原子结合的结合键;



在式(7)中, $m1$ 为0~4的整数, $m2$ 为0或1, $m3$ 为0或1, $m4$ 为0~2的整数; 其中, 在 $m3$ 为1的情况下, $m1$ 和 $m2$ 不同时为0; *3表示与氮原子结合的结合键; *4表示与碳原子结合的结合键。

5. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物, 其进一步包含交联剂。

6. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物, 其进一步包含作为下述式(1a)所示的化合物和式(1b)所示的化合物中的至少一者的化合物;



在式(1a)和式(1b)中, R_1 表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、或具有1个或2个碳-碳双键的碳原子数2~4的亚烯基, k 表示0或1, m 表示1~3的整数, n 表示2~4的整数。

7.一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜,其为由权利要求1~6中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

8.一种带有保护膜的基板的制造方法,其包含下述工序:将权利要求1~6中任一项所述的保护膜形成用组合物涂布在具有高低差的半导体基板上并进行烧成而形成保护膜的工序。

9.一种半导体的制造所使用的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

将权利要求1~6中任一项所述的保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而形成作为抗蚀剂下层膜的保护膜的工序;以及

在该保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序。

10.一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面形成有无机膜的半导体基板上,使用权利要求1~6中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜;在所述保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂图案;以所述抗蚀剂图案作为掩模将所述保护膜进行干蚀刻,使所述无机膜的表面露出;以干蚀刻后的所述保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液将所述无机膜进行湿蚀刻并进行洗涤的工序。

保护膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体制造中的光刻工艺中,特别是用于形成对半导体用湿蚀刻液的耐性优异的保护膜的组合物。此外,涉及由上述组合物形成的保护膜和应用了该保护膜的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、以及半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与被形成在其上的抗蚀剂膜之间设置抗蚀剂下层膜,形成所希望的形状的抗蚀剂图案的光刻工艺是众所周知的。在形成了抗蚀剂图案后进行基板的加工,作为该工序,主要使用了干蚀刻,但根据基板种类而有时使用了湿蚀刻。在专利文献1中公开了具有碱性过氧化氢水耐性的抗蚀剂下层膜材料。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2018-173520号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在使用保护膜形成用组合物而形成半导体基板的保护膜,以保护膜作为蚀刻掩模通过湿蚀刻而进行基底基板的加工的情况下,对保护膜要求对半导体用湿蚀刻液的良好掩模功能(即,被掩蔽了的部分可以保护基板)和对抗蚀剂组合物所包含的溶剂的耐性(耐溶剂性)。此外要求在微细化进展的半导体基板上的微细结构中没有孔隙(空隙)地埋入树脂。

[0008] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其以提供保护膜形成用组合物作为目的,上述保护膜形成用组合物是在微细结构中没有孔隙(空隙)地埋入树脂的保护膜形成用组合物,并且可以形成对半导体用湿蚀刻液的耐性优异,并且对抗蚀剂组合物所包含的溶剂的耐性优异的保护膜。此外,本发明以提供由上述保护膜形成用组合物形成的保护膜、应用了该保护膜的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、和半导体装置的制造方法作为目的。

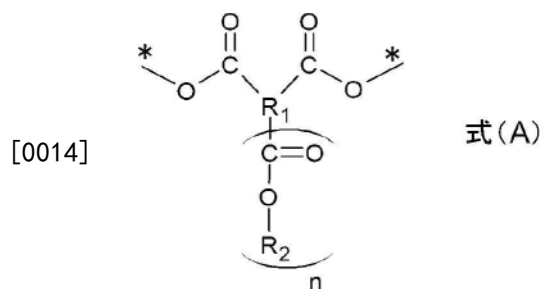
[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过在保护膜形成用组合物所包含的聚合物中导入下述式(A)所示的部分结构可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明包含以下方案。

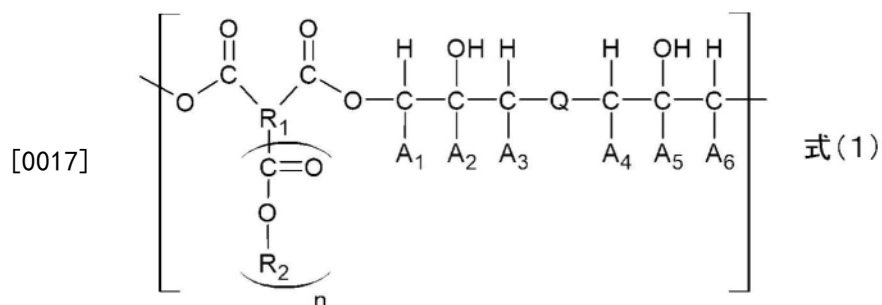
[0012] [1]一种保护膜形成用组合物,其用于形成保护在表面形成有无机膜的半导体基板的上述无机膜不受湿蚀刻影响的保护膜,

[0013] 所述保护膜形成用组合物包含具有下述式(A)所示的部分结构的聚合物、和溶剂。



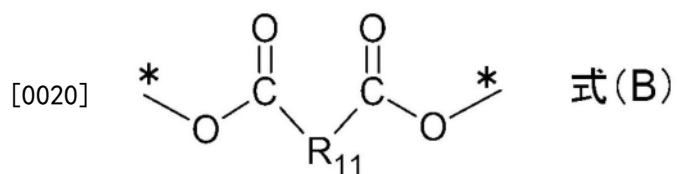
[0015] (在式(A)中, R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基。 R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基。 n 表示1或2。在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同。*表示结合键。)

[0016] [2]根据[1]所述的保护膜形成用组合物,上述聚合物具有下述式(1)所示的重复单元。



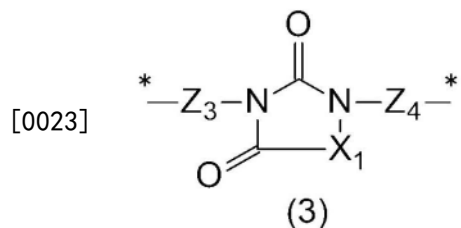
[0018] (在式(1)中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 和 A_6 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q 表示2价有机基。 R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基。 R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基。 n 表示1或2。在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同。)

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的保护膜形成用组合物,上述聚合物进一步具有与上述式(A)所示的部分结构不同的下述式(B)所示的部分结构。

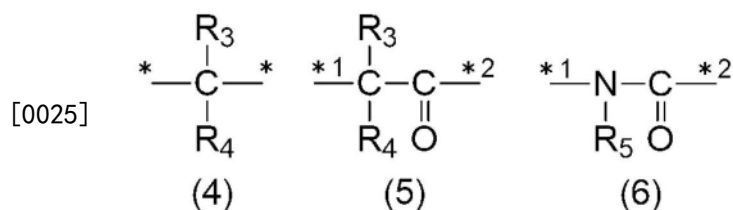


[0021] (在式(B)中, R_{11} 表示2价有机基。*表示结合键。)

[0022] [4]根据[2]或[3]所述的保护膜形成用组合物,上述式(1)中的 Q 表示下述式(3)所示的2价有机基。

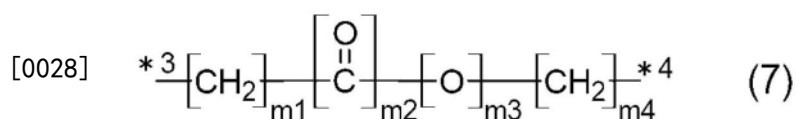


[0024] (在式(3)中, X_1 表示下述式(4)、下述式(5)、或下述式(6)所示的2价基团。 Z_3 和 Z_4 各自独立地表示直接键、或下述式(7)所示的2价基团。*表示结合键。)



[0026] (在式(4)和式(5)中, R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基,该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代。 R_3 与 R_4 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。*表示结合键。*1表示与碳原子结合的结合键。*2表示与氮原子结合的结合键。)

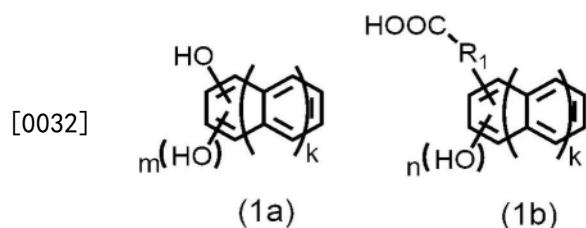
[0027] 在式(6)中, R_5 表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基,该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代。*1表示与碳原子结合的结合键。*2表示与氮原子结合的结合键。)



[0029] (在式(7)中, m_1 为0~4的整数, m_2 为0或1, m_3 为0或1, m_4 为0~2的整数。其中,在 m_3 为1的情况下, m_1 和 m_2 不同时为0。*3表示与氮原子结合的结合键。*4表示与碳原子结合的结合键。)

[0030] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

[0031] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含作为下述式(1a)所示的化合物和式(1b)所示的化合物中的至少一者的化合物。



[0033] (在式(1a)和式(1b)中, R_1 表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、或具有1个或2个碳-碳双键的碳原子数2~4的亚烯基, k 表示0或1, m 表示1~3的整数, n 表示2~4的整数。)

[0034] [7]一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜,其为由[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0035] [8]一种带有保护膜的基板的制造方法,其包含下述工序:将[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物涂布在具有高低差的半导体基板上并进行烧成而形成保护膜的工序。

[0036] [9]一种半导体的制造所使用的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

[0037] 将[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而形成作为抗蚀剂下层膜的保护膜的工序;以及

[0038] 在该保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序。

[0039] [10]一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面形成有无机膜的半导体基板上,使用[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在上述保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂图案,以上述抗蚀剂图案作为掩模将上述保护膜进行干蚀刻,使上述无机膜的表面露出,以干蚀刻后的上述保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液将上述无机膜进行湿蚀刻并进行洗涤的工序。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,可以提供下述保护膜形成用组合物,是可以在微细结构中没有孔隙(空隙)地埋入树脂的保护膜形成用组合物,并且可以形成对半导体用湿蚀刻液的耐性优异,并且对抗蚀剂组合物所包含的溶剂的耐性优异的保护膜。此外,根据本发明,可以提供由上述保护膜形成用组合物形成的保护膜、应用了该保护膜的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、和半导体装置的制造方法。

附图说明

[0042] 图1为沟槽的截面形状的示意图。

[0043] 图2为实施例5的形成了保护膜的沟槽的截面照片(SEM照片)。

[0044] 图3为埋入不良的情况下的截面照片(SEM照片)。

具体实施方式

[0045] (保护膜形成用组合物)

[0046] 本发明的保护膜形成用组合物为用于形成保护膜的组合物。

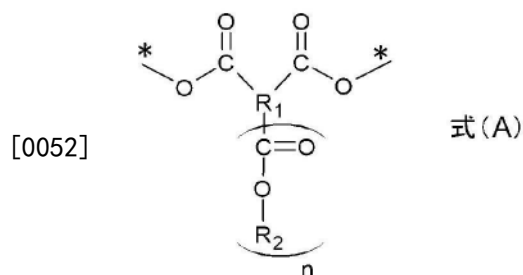
[0047] 保护膜为保护在表面形成了无机膜的半导体基板的无机膜不受湿蚀刻影响的保护膜。

[0048] 保护膜形成用组合物包含聚合物、和溶剂。

[0049] <聚合物>

[0050] 保护膜形成用组合物所包含的聚合物具有下述式(A)所示的部分结构。

[0051] <<式(A)>>



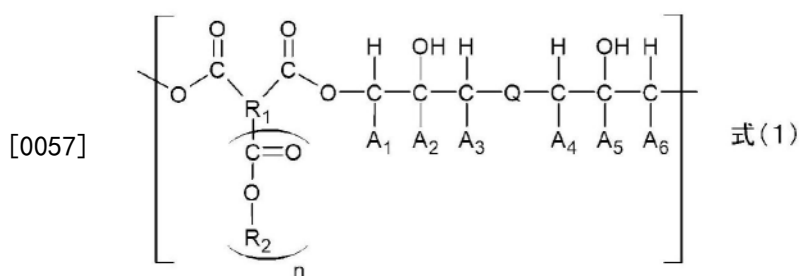
[0053] (在式(A)中, R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基。 R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1

~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基。 n 表示1或2。在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同。*表示结合键。)

[0054] 式(A)中的结合键优选与碳原子结合。

[0055] <<式(1)>>

[0056] 聚合物优选具有下述式(1)所示的重复单元。需要说明的是,例如,式(A)所示的部分结构为下述式(1)所示的重复单元的一部分。



[0058] (在式(1)中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 和 A_6 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q 表示2价有机基。 R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基。 R_2 表示氢原子,或表示可以被选自碳原子数1~13的烷氧基、碳原子数2~13的烷基羰氧基、碳原子数2~13的烷氧基羰基、碳原子数1~13的烷硫基、硝基、碳原子数1~13的烷基磺酰氧基和碳原子数1~13的烷氧基磺酰基中的至少1个基团取代的碳原子数1~13的烷基。 n 表示1或2。在 n 为2时,2个 R_2 可以相同,也可以不同。)

[0059] <<< R_1 >>>

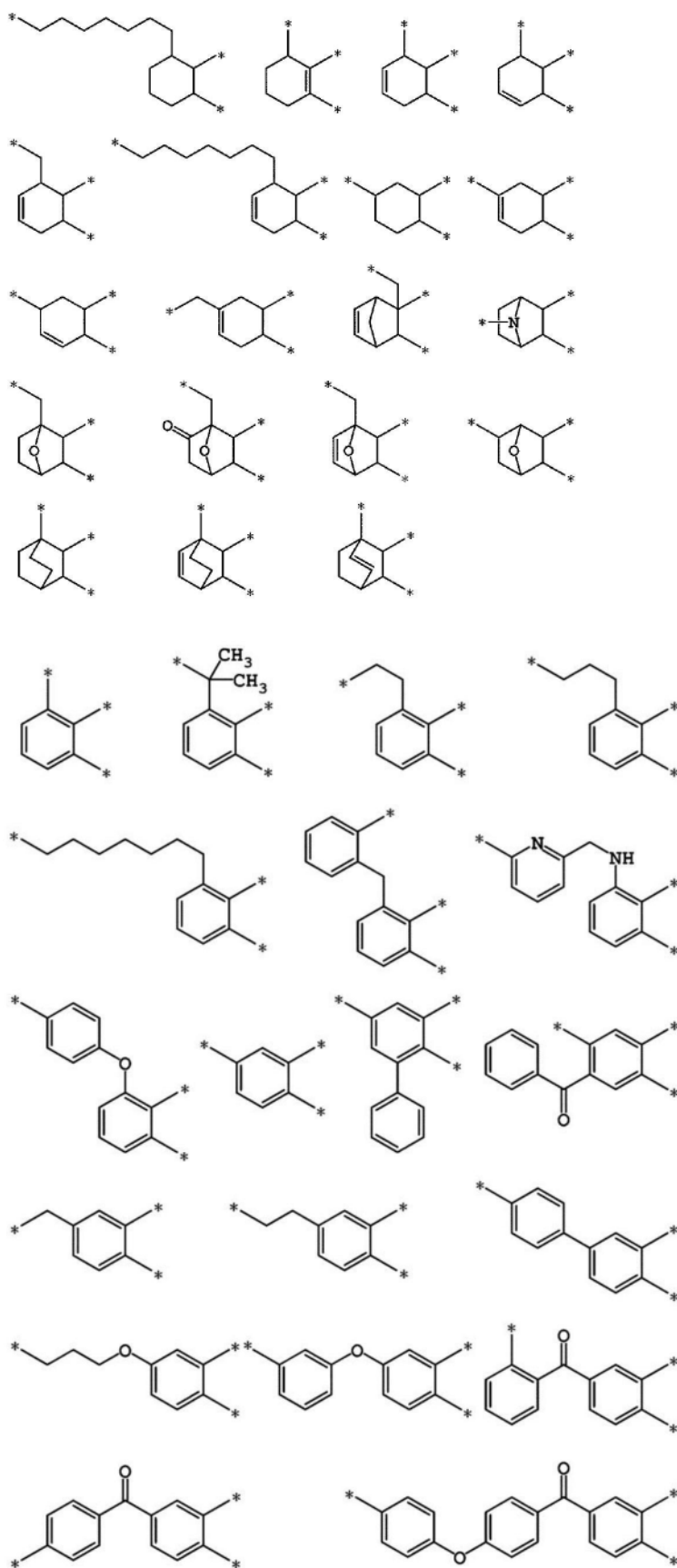
[0060] 在式(A)和式(1)中, R_1 表示 $(n+2)$ 价有机基。

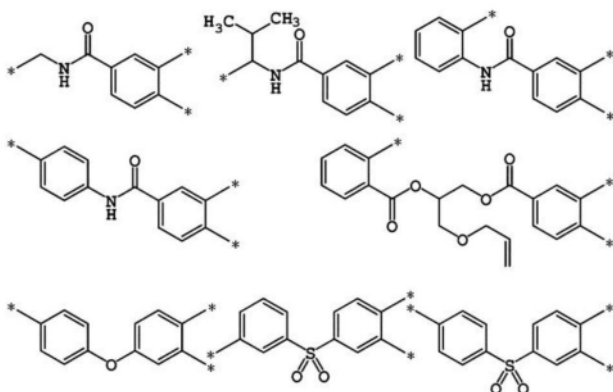
[0061] 作为 $(n+2)$ 价有机基的碳原子数,没有特别限制,但优选碳原子数为2~30,更优选为4~20,特别优选为4~15。

[0062] $(n+2)$ 价有机基优选具有芳香族烃环或脂肪族烃环。作为芳香族烃环,可举出例如,苯环、萘环、蒽环等。作为脂肪族烃环,可举出例如,环丁烷环、环戊烷环、环己烷环等。

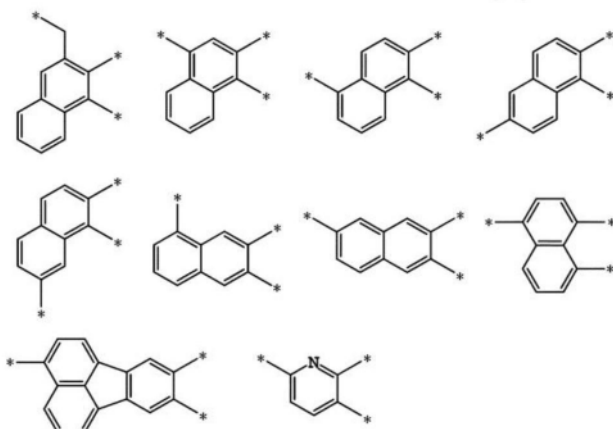
[0063] 作为 R_1 ,可举出例如以下3价有机基。以下3价有机基也可以被烷基、烷基羰基、羧基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、硝基、或它们的2种以上的组合等取代。在下述各式中*表示结合键。

[0064]



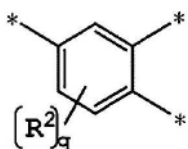


[0065]



[0066] 作为3价有机基,优选为下述式所示的3价有机基。

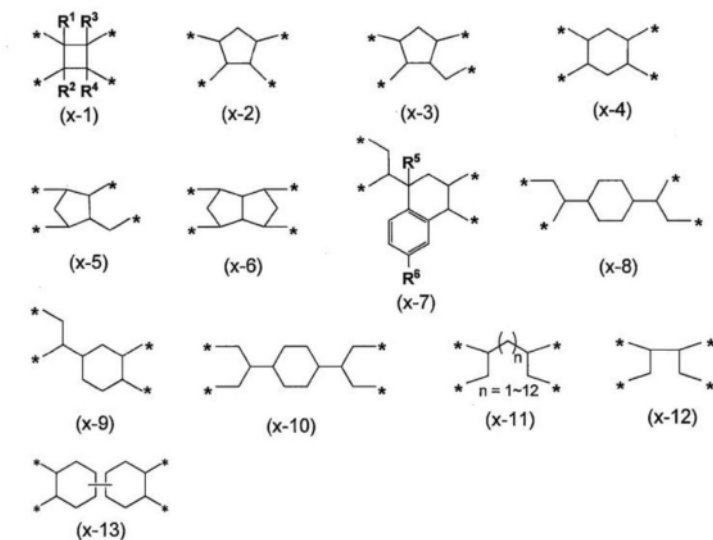
[0067]



[0068] (式中,q表示0~3的整数, R^2 表示碳原子数1~6的烷基、或碳原子数~6的烷氧基。其中,在q表示2或3的情况下, R^2 各自可以相同也可以不同。*表示结合键。)

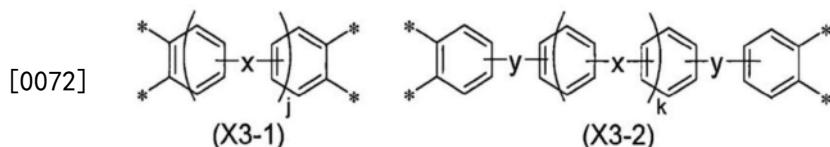
[0069] 作为 R_1 ,可举出例如,以下4价有机基。

[0070]

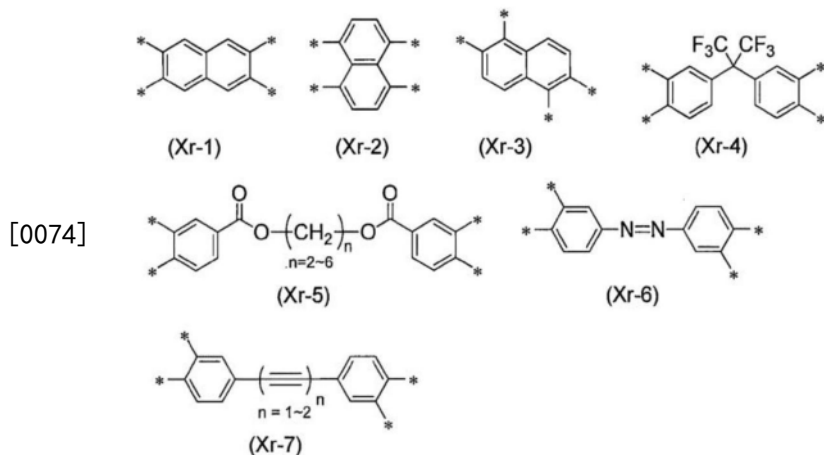


[0071] (在式(x-1)~式(x-13)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、具有氟原子的碳原子数1~6的1价有

机基或苯基。 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基。*表示结合键。)

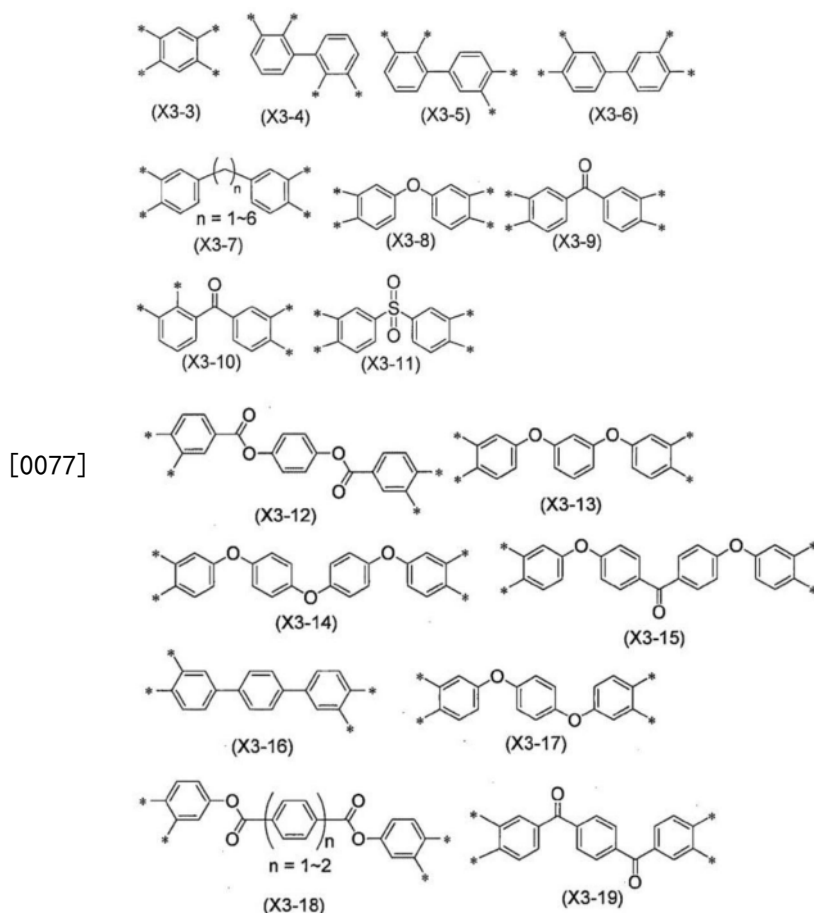


[0073] (在式 (X3-1) 和式 (X3-2) 中, x和y各自独立地表示单键、醚键、羰基、酯键、碳原子数1~5的烷二基、1,4-亚苯基、磺酰键或酰胺基。j和k为0或1的整数。*表示结合键。)



[0075] *表示结合键。

[0076] 式 (X3-1) 或式 (X3-2) 所示的4价有机基可以为下述式 (X3-3) ~ 式 (X3-19) 中的任一者所示的结构。



[0078] * 表示结合键。

[0079] $\langle \langle \langle R_2 \rangle \rangle \rangle$

[0080] 在式 (A) 和式 (1) 中, R_2 表示氢原子、或可以被取代的碳原子数 1 ~ 13 的烷基。

[0081] 碳原子数 1 ~ 13 的烷基可以被选自碳原子数 1 ~ 13 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 13 的烷基羰氧基、碳原子数 2 ~ 13 的烷氧基羰基、碳原子数 1 ~ 13 的烷硫基、硝基、碳原子数 1 ~ 13 的烷基磺酰氧基和碳原子数 1 ~ 13 的烷氧基磺酰基中的至少 1 个基团取代。

[0082] 作为碳原子数 1 ~ 13 的烷基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷基。

[0083] 作为碳原子数 1 ~ 13 的烷氧基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基。

[0084] 作为碳原子数 2 ~ 13 的烷基羰氧基, 优选为碳原子数 2 ~ 8 的烷基羰氧基, 更优选为碳原子数 2 ~ 6 的烷基羰氧基。

[0085] 作为碳原子数 2 ~ 13 的烷氧基羰基, 优选为碳原子数 2 ~ 8 的烷氧基羰基, 更优选为碳原子数 2 ~ 6 的烷氧基羰基。

[0086] 作为碳原子数 1 ~ 13 的烷硫基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷硫基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷硫基。

[0087] 作为碳原子数 1 ~ 13 的烷基磺酰氧基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷基磺酰氧基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷基磺酰氧基。

[0088] 作为碳原子数 1 ~ 13 的烷氧基磺酰基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基磺酰基, 更优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基磺酰基。

[0089] 在本说明书中, 作为烷基, 不限于直链状, 可以为支链状也可以为环状。作为直链状或支链状的烷基, 可举出例如, 甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正己基等。作为环状的烷基(环烷基), 可举出例如, 环丁基、环戊基、环己基等。

[0090] 在本说明书中, 作为烷氧基, 可举出例如, 甲氧基、乙氧基、正戊基氧基、异丙氧基等。

[0091] 在本说明书中, 作为烷基羰氧基, 可举出例如, 甲基羰氧基、乙基羰氧基等。

[0092] 在本说明书中, 作为烷氧基羰基, 可举出例如, 甲氧基羰基、乙氧基羰基、异丙氧基羰基等。

[0093] 在本说明书中, 作为烷硫基, 可举出例如, 甲硫基、乙硫基、正戊硫基、异丙硫基等。

[0094] 在本说明书中, 作为烯基, 可举出例如, 乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基等。

[0095] 在本说明书中, 作为炔基, 可举出在上述“烯基”中举出的烯基的双键被置换成三键的基团。

[0096] 在本说明书中, 作为卤原子, 可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0097] 作为 R_2 , 从适合获得本发明的效果的观点考虑, 优选为碳原子数 1 ~ 13 的烷基、被碳原子数 1 ~ 13 的烷氧基取代了的碳原子数 1 ~ 13 的烷基。

[0098] 在 n 为 2 时, 2 个 R_2 优选相同。

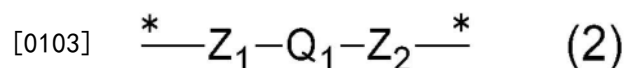
[0099] $\langle \langle \langle Q \rangle \rangle \rangle$

[0100] 在式 (1) 中, Q 表示 2 价有机基。作为 2 价有机基, 没有特别限制, 但优选为具有杂原

子的2价有机基,更优选为具有氮原子和氧原子的2价有机基。作为杂原子,可举出例如,氮原子、氧原子、硫原子等。

[0101] 作为2价有机基的碳原子数,没有特别限制,但优选为碳原子数3~30,更优选为碳原子数3~20。

[0102] 作为Q,可举出例如,下述式(2)所示的2价有机基、下述式(3)所示的2价有机基等。它们之中,从适合获得本发明的效果的观点考虑,优选为下述式(3)所示的2价有机基。



[0104] (在式(2)中,

[0105] Q_1

[0106] 表示直接键,或

[0107] 表示下述式(3)所示的2价有机基,或

[0108] 表示可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基,或

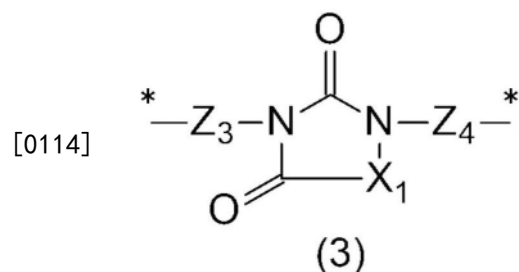
[0109] 表示可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数2~6的亚烯基,或

[0110] 表示可以被-O-、-S-或-S-S-中断的、具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的2价有机基。

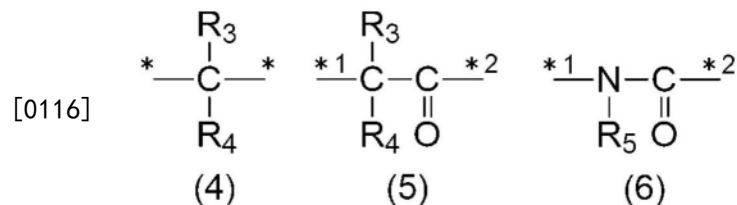
[0111] 上述2价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基团取代。

[0112] Z_1 和 Z_2 各自表示-COO-、-OCO-、-O-、或-S-。

[0113] *表示结合键。)



[0115] (在式(3)中, X_1 表示下述式(4)、下述式(5)、或下述式(6)所示的2价基团。 Z_3 和 Z_4 各自独立地表示直接键、或下述式(7)所示的2价基团。*表示结合键。)



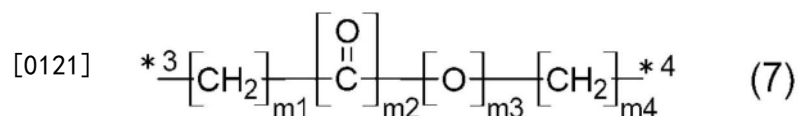
[0117] (在式(4)和式(5)中, R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基,该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代。 R_3 与 R_4 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。*表示结合键。*1表示与碳

原子结合的结合键。*2表示与氮原子结合的结合键。

[0118] 在式(6)中, R_5 表示氢原子、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的烯基、可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数2~10的炔基、苄基或苯基,该苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、碳原子数1~6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个1价基团取代。*1表示与碳原子结合的结合键。*2表示与氮原子结合的结合键。)

[0119] 作为可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基,可举出例如,碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷氧基烷基、碳原子数1~10的烷氧基烷氧基烷基、碳原子数1~10的烷硫基、碳原子数1~10的烷硫基烷基等。

[0120] 此外,在可以被氧原子或硫原子中断的碳原子数1~10的烷基中可以包含2个以上氧原子或硫原子。

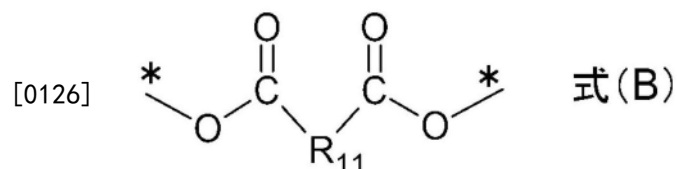


[0122] (在式(7)中, $m1$ 为0~4的整数, $m2$ 为0或1, $m3$ 为0或1, $m4$ 为0~2的整数。其中,在 $m3$ 为1的情况下, $m1$ 和 $m2$ 不同时为0。*3表示与氮原子结合的结合键。*4表示与碳原子结合的结合键。)

[0123] 作为式(3)中的 X_1 ,从适合获得本发明的效果的观点考虑,优选式(6)所示的2价基团。

[0124] <<式(B)>>

[0125] 聚合物进一步具有与式(A)所示的部分结构不同的下述式(B)所示的部分结构从由保护膜形成用组合物形成的保护膜向槽的埋入性更优异方面、易于在保护膜形成用组合物中的溶剂中溶解方面考虑是优选的。



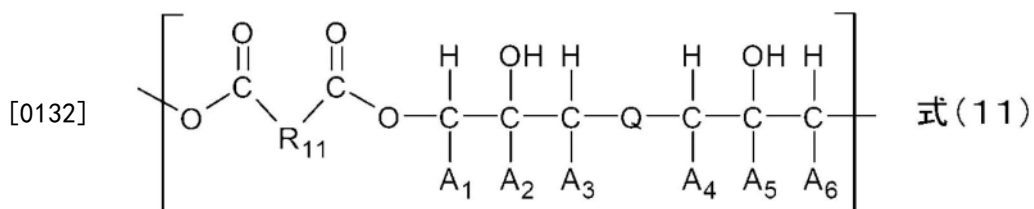
[0127] (在式(B)中, R_{11} 表示2价有机基。*表示结合键。)

[0128] 式(B)中的 R_{11} 为与式(A)中的 $R_1 \text{C}(=\text{O})\text{OR}_2$ 不同的基团。

[0129] 式(B)中的结合键优选与碳原子结合。

[0130] <<式(11)>>

[0131] 聚合物进一步具有与式(1)所示的重复单元不同的下述式(11)所示的重复单元从由保护膜形成用组合物形成的保护膜向槽的埋入性更优异的方面、易于在保护膜形成用组合物中的溶剂中溶解方面考虑是优选的。需要说明的是,例如,式(B)所示的部分结构为下述式(11)所示的重复单元的一部分。



[0133] (在式(11)中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 和 A_6 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q 表示2价有机基。 R_{11} 表示2价有机基。)

[0134] 式(11)中的 R_{11} 为与式(1)中的 $\text{R}_1(\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2)_n$ 不同的基团。

[0135] 作为 Q ,可举出例如,式(1)中的 Q 。

[0136] 作为 R_{11} ,可举出例如,碳原子数2~30的2价有机基。作为碳原子数2~30的2价有机基,可举出例如,碳原子数2~10的亚烷基等。

[0137] R_{11} 例如为从二羧酸除去了2个羧基的残基。

[0138] 作为二羧酸,可举出例如,脂肪族二羧酸、脂环式二羧酸、含有芳香族基的二羧酸等。

[0139] 作为脂肪族二羧酸,可举出例如,丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、富马酸、戊二酸、己二酸、粘康酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、庚二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二乙基琥珀酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸等。

[0140] 作为脂环式二羧酸,可举出例如,1,1-环丙烷二甲酸、1,2-环丙烷二甲酸、1,1-环丁烷二甲酸、1,2-环丁烷二甲酸、1,3-环丁烷二甲酸、3,4-二苯基-1,2-环丁烷二甲酸、2,4-二苯基-1,3-环丁烷二甲酸、3,4-双(2-羟基苯基)-1,2-环丁烷二甲酸、2,4-双(2-羟基苯基)-1,3-环丁烷二甲酸、1-环丁烯-1,2-二甲酸、1-环丁烯-3,4-二甲酸、1,1-环戊烷二甲酸、1,2-环戊烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,1-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,4-(2-降冰片烯)二甲酸、降冰片烯-2,3-二甲酸、二环[2.2.2]辛烷-1,4-二甲酸、二环[2.2.2]辛烷-2,3-二甲酸、2,5-二氧化-1,4-二环[2.2.2]辛烷二甲酸、1,3-金刚烷二甲酸、4,8-二氧化-1,3-金刚烷二甲酸、2,6-螺[3.3]庚烷二甲酸、1,3-金刚烷二乙酸等。

[0141] 作为含有芳香族基的二羧酸,可举出例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、5-氨基间苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、2,5-二甲基对苯二甲酸、四甲基对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-蒽二甲酸、1,4'-蒽醌二甲酸、2,5-联苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、1,5-联苯二甲酸、4,4''-三联苯二甲酸、4,4'-二苯基甲烷二甲酸、4,4'-二苯基乙烷二甲酸、4,4'-二苯基丙烷二甲酸、4,4'-二苯基六氟丙烷二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、4,4'-二苯乙烯二甲酸、4,4'-(1,2-乙炔二基)二苯二甲酸、4,4'-羰基二苯二甲酸、4,4'-磺酰基二苯二甲酸、4,4'-二硫代二苯二甲酸、对苯二乙酸、3,3'-对苯二丙酸、4-羧基肉桂酸、对苯二丙烯酸、3,3'-(4,4'-(亚甲基二-对亚苯基))二丙酸、4,4'-(4,4'-(氧基二-对亚苯基))二丙酸、4,4'-(4,4'-(氧基二-对亚苯基))二丁酸、(异亚丙基二-对亚苯基二氧基)二丁酸、双(对羧基苯基)二甲基硅烷、1,5-(9-氧代芴)二甲酸、3,4-呋喃二甲酸、4,5-噻唑二甲酸、2-苯基-4,5-噻唑二甲酸、1,2,5-噻二唑-3,4-二甲酸、1,2,5-噁二唑-3,4-二甲酸、2,3-吡啶二甲酸、2,4-吡啶二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、3,4-吡啶二甲酸、3,5-吡啶二甲酸

酸、6-吡啶二甲酸等。

[0142] 在聚合物具有式(B)所示的部分结构(B')的情况下,作为聚合物中的式(A)所示的部分结构(A')、与式(B)所示的部分结构(B')的摩尔比率((A'):(B')),没有特别限制,但优选为1:99~95:5,更优选为5:95~80:20,特别优选为10:90~60:40。

[0143] 在聚合物具有式(1)所示的重复单元(1')和式(11)所示的重复单元(11')的情况下,作为聚合物中的式(1)所示的重复单元(1')、与式(11)所示的重复单元(11')的摩尔比率((1'):(11')),没有特别限制,但优选为1:99~95:5,更优选为5:95~80:20,特别优选为10:90~60:40。

[0144] 在聚合物具有式(1)所示的重复单元(1')的情况下,作为聚合物的全部重复单元中的式(1)所示的重复单元(1')的摩尔比例,没有特别限制,但优选为1摩尔%以上且95摩尔%以下,更优选为5摩尔%以上且80摩尔%以下,特别优选为10摩尔%以上且40摩尔%以下。

[0145] 在聚合物具有式(11)所示的重复单元(11')的情况下,作为聚合物的全部重复单元中的式(11)所示的重复单元(11')的摩尔比例,没有特别限制,但优选为5摩尔%以上且99摩尔%以下,更优选为20摩尔%以上且95摩尔%以下,特别优选为40摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0146] <<聚合物的制造方法>>

[0147] 作为聚合物的制造方法,没有特别限制,可举出例如,使下述式(A1)所示的四羧酸二酐和下述式(A2)所示的三羧酸酐中的至少一者、与下述式(2A)所示的二环氧化合物、与下述式(C)所示的化合物进行反应的方法。在该情况下,获得具有式(1)所示的重复单元的聚合物。

[0148] 例如,使下述式(A1)所示的四羧酸二酐和下述式(A2)所示的三羧酸酐中的至少一者、与下述式(2A)所示的二环氧化合物以适当的摩尔比向包含大过剩量的下述式(C)所示的化合物的有机溶剂溶解。进而,通过在使环氧基活化的催化剂的存在下进行聚合来获得聚合物。

[0149] 需要说明的是,在 R^2 为氢原子的情况下,不使用式(C)所示的化合物,而使用其它非活性的有机溶剂。

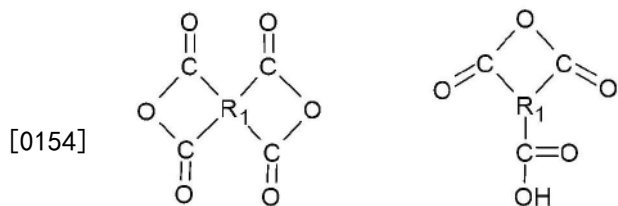
[0150] 此外,作为聚合物的制造方法,可举出例如,使下述式(A1)所示的四羧酸二酐和下述式(A2)所示的三羧酸酐中的至少一者、与下述式(2A)所示的二环氧化合物、与下述式(B1)所示的二羧酸、与下述式(C)所示的化合物进行反应的方法。在该情况下,获得具有式(1)所示的重复单元和式(11)所示的重复单元的聚合物。

[0151] 例如,使下述式(A1)所示的四羧酸二酐和下述式(A2)所示的三羧酸酐中的至少一者、与下述式(2A)所示的二环氧化合物、与下述式(B1)所示的二羧酸以适当的摩尔比向包含大过剩量的下述式(C)所示的化合物的有机溶剂溶解。进而,通过在使环氧基活化的催化剂的存在下进行聚合来获得聚合物。

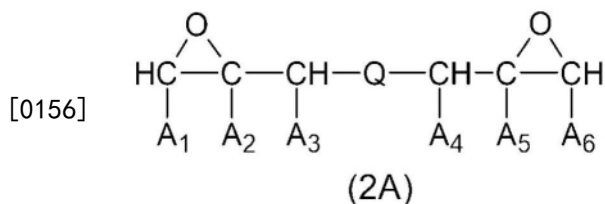
[0152] 需要说明的是,在 R^2 为氢原子的情况下,不使用式(C)所示的化合物,而使用其它非活性的有机溶剂。

[0153] 所谓使环氧基活化的催化剂,例如为四丁基溴化**磷**、乙基三苯基溴化**磷**那样的季

磷盐、苄基三乙基氯化铵那样的季铵盐。作为催化剂的使用量,可以从相对于反应所使用的聚合物原料的总质量为0.1~10质量%的范围选择适量而使用。进行聚合反应的温度和时间例如可以从80~160℃、2~50小时的范围选择最佳的条件。



[0155] (在式(A1)和式(A2)中, R_1 与式(1)中的 R_1 含义相同。)

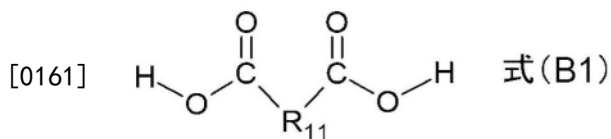


[0157] (在式(2A)中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、 A_6 和Q各自与式(1)中的 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、 A_6 和Q含义相同。)

[0158] HO- R_2

[0159] 式(C)

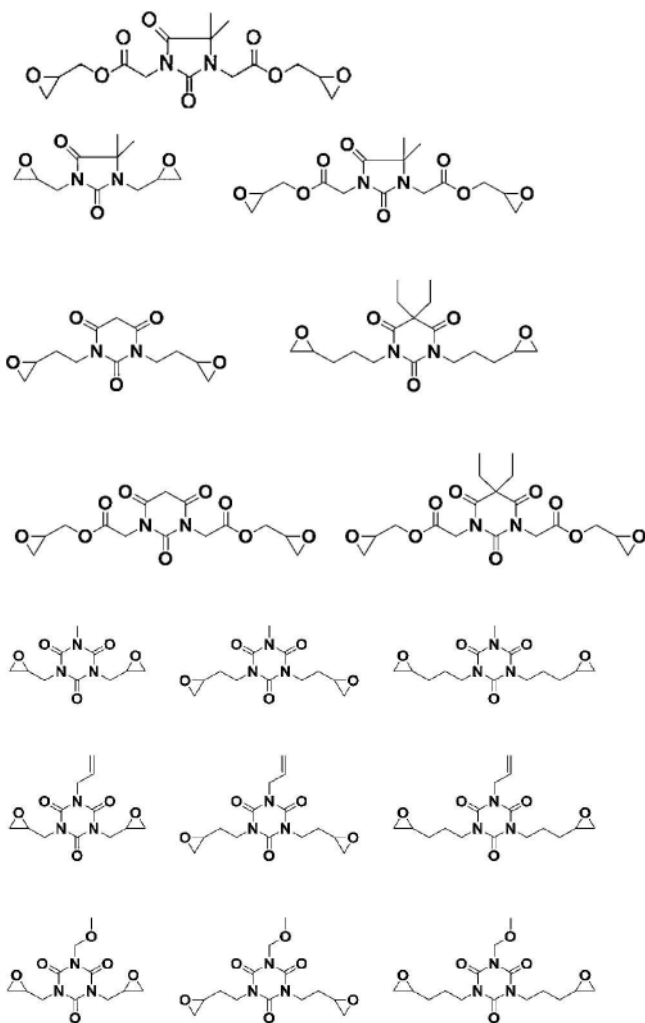
[0160] (在式(C)中, R_2 与式(1)中的 R_2 含义相同。)

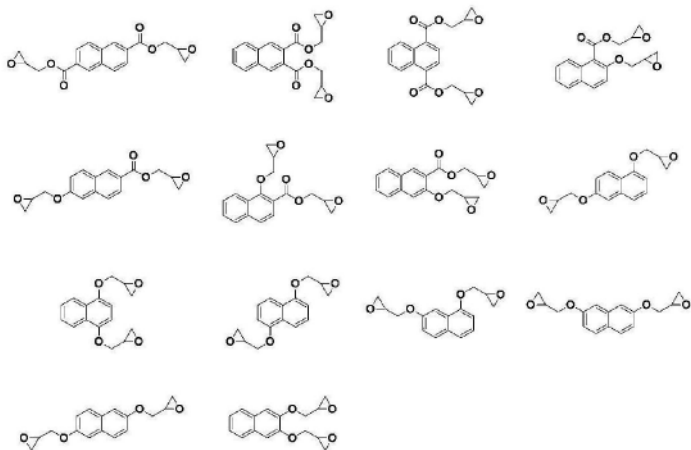


[0162] (在式(B1)中, R_{11} 与式(11)中的 R_{11} 含义相同。)

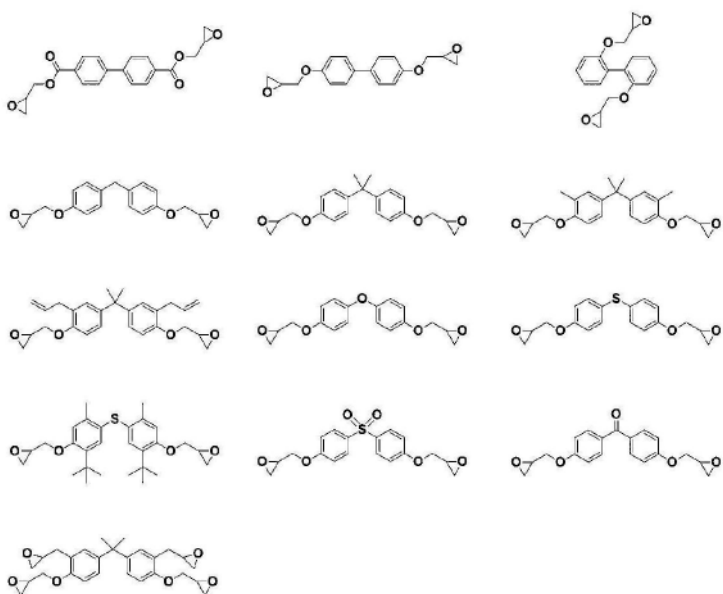
[0163] 作为式(2A)所示的二环氧化合物,可举出例如,以下二环氧化合物。

[0164]

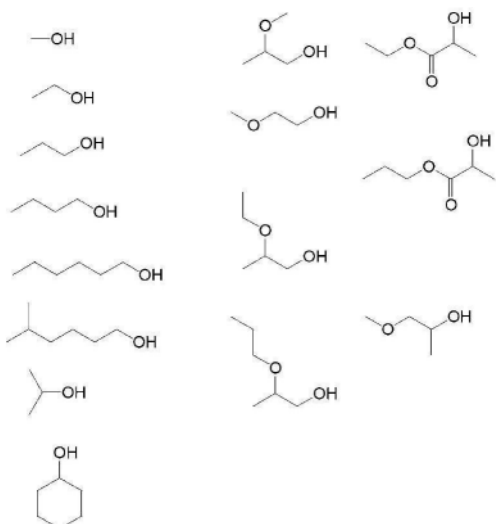




[0166]



[0167] 作为式 (C) 所示的化合物,可举出例如,以下化合物。



[0168]

[0169] 作为聚合物的重均分子量 M_w ,没有特别限制,但优选为1,000~50,000,更优选为1,500~30,000,特别优选为2,000~10,000。

[0170] 在本发明中,重均分子量 M_w 为由凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的聚苯乙烯换算值。

[0171] <溶剂>

[0172] 保护膜形成用组合物所使用的溶剂只要是可以将在常温下为固体的含有成分均匀地溶解的溶剂,就没有特别限定,但一般而言优选为半导体光刻工序用药液所使用的有机溶剂。具体而言,可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、茴香醚、 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。这些溶剂可以单独或组合使用2种以上。

[0173] 这些溶剂中优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮。特别优选丙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

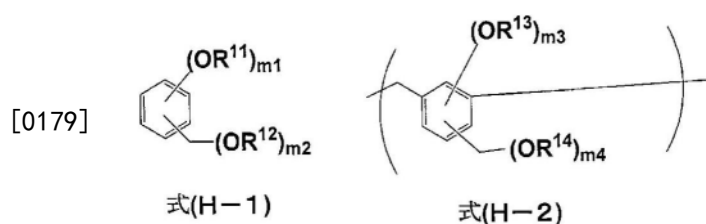
[0174] <交联剂>

[0175] 在保护膜形成用组合物中作为可选成分而被包含的交联剂可举出例如,具有烷氧基甲基的三聚氰胺系、取代脲系、或它们的聚合物系等。

[0176] 烷氧基可举出碳原子数1~10的烷氧基,可例示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。具有这些烷氧基的甲基可例示例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基。优选为具有至少2个交联形成取代基的交联剂,可举出例如,六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲(四甲氧基甲基甘脲)(POWDERLINK(注册商标)1174)、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲和1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲等。

[0177] 此外,作为上述交联剂,可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂,可以使用在分子内含有具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的交联形成取代基的化合物。

[0178] 该化合物可举出具有下述式(H-1)的部分结构的化合物、具有下述式(H-2)的重复单元的聚合物或低聚物。



[0180] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基可以使用上述例示。

[0181] m_1 为 $1 \leq m_1 \leq (6-m_2)$ 。

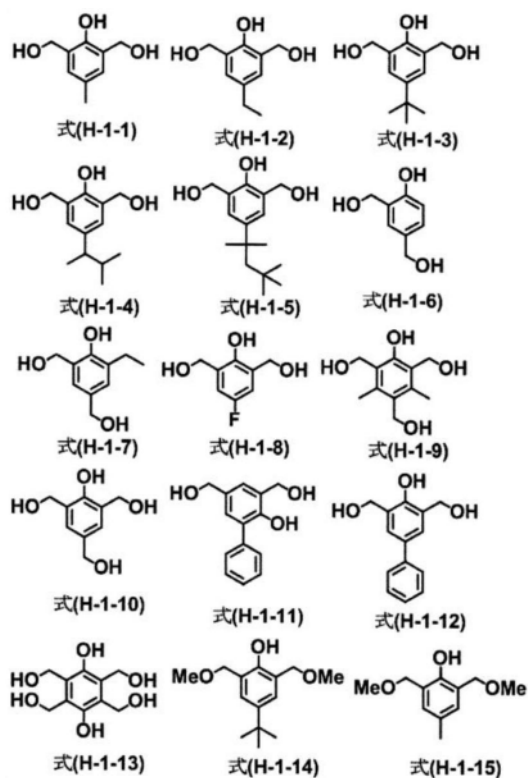
[0182] m_2 为 $1 \leq m_2 \leq 5$ 。

[0183] m_3 为 $1 \leq m_3 \leq (4-m_2)$ 。

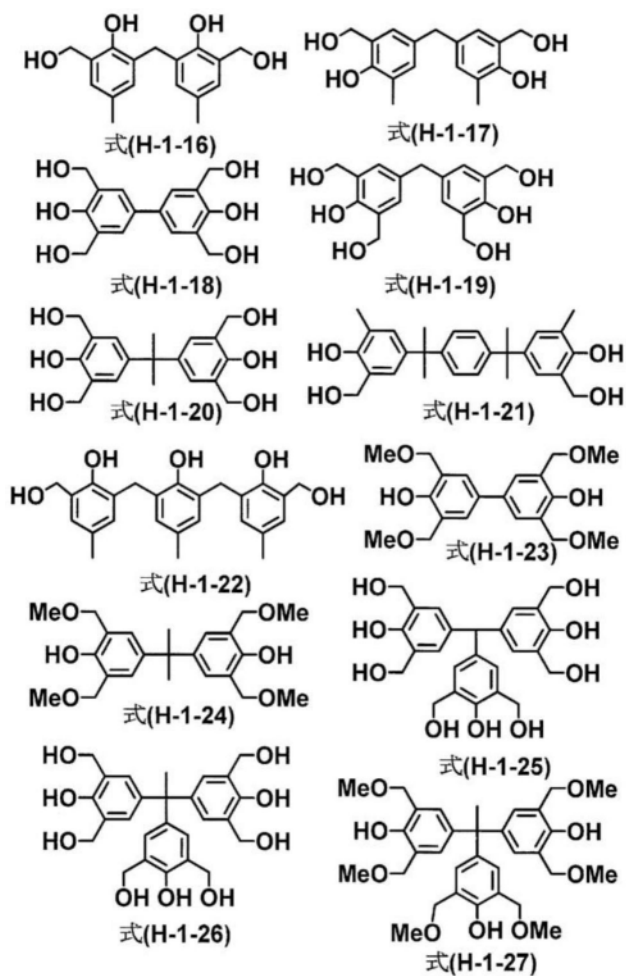
[0184] m_4 为 $1 \leq m_4 \leq 3$ 。

[0185] 以下例示式(H-1)和式(H-2)的化合物、聚合物、低聚物。

[0186]



[0187] (式中, Me表示甲基。)

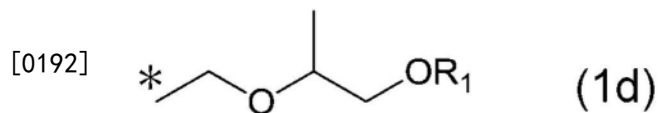


[0188]

[0189] (式中, Me表示甲基。)

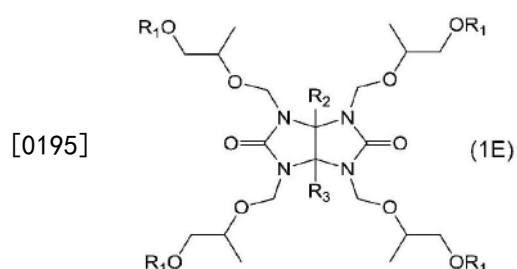
[0190] 上述化合物可以作为旭有机材工业(株)、本州化学工业(株)的制品而获得。例如在上述交联剂中式(H-1-23)的化合物可以作为本州化学工业(株), 商品名TMOM-BP而获得。式(H-1-20)的化合物可以作为旭有机材工业(株), 商品名TM-BIP-A而获得。

[0191] 此外, 交联剂可以为国际公开第2017/187969号公报所记载的、1分子中具有2~6个与氮原子结合的下述式(1d)所示的取代基的含氮化合物。



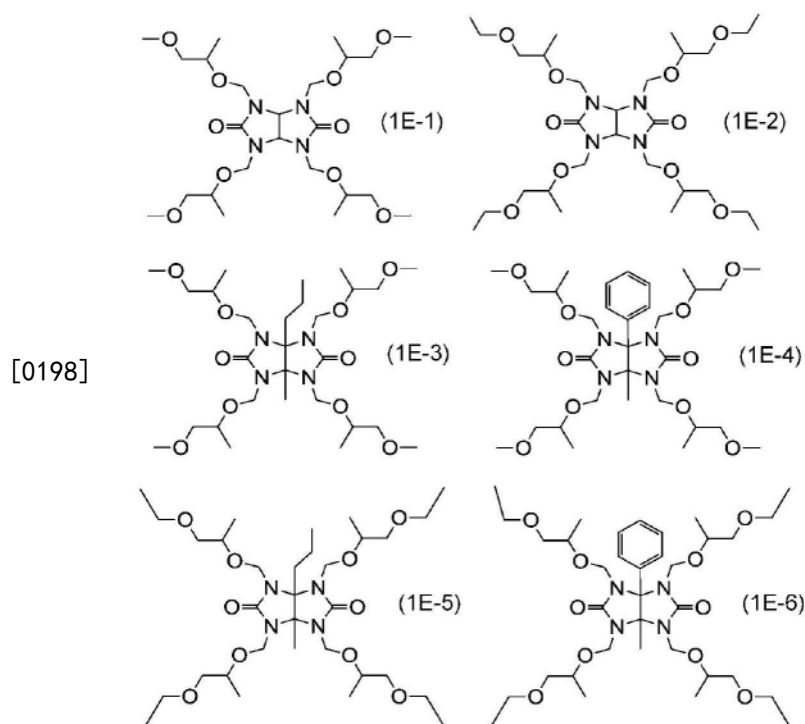
[0193] (在式(1d)中, R₁表示甲基或乙基。*表示与氮原子结合的结合键。)

[0194] 1分子中具有2~6个上述式(1d)所示的取代基的含氮化合物可以为下述式(1E)所示的甘脲衍生物。



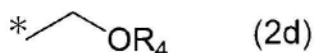
[0196] (在式(1E)中, 4个R₁各自独立地表示甲基或乙基, R₂和R₃各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或苯基。)

[0197] 作为上述式(1E)所示的甘脲衍生物, 可举出例如, 下述式(1E-1)~式(1E-6)所示的化合物。

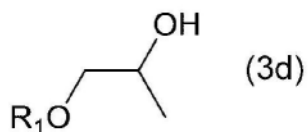


[0199] 1分子中具有2~6个上述式(1d)所示的取代基的含氮化合物可以通过使1分子中具有2~6个与氮原子结合的下述式(2d)所示的取代基的含氮化合物与下述式(3d)所示的

至少1种化合物进行反应来获得。



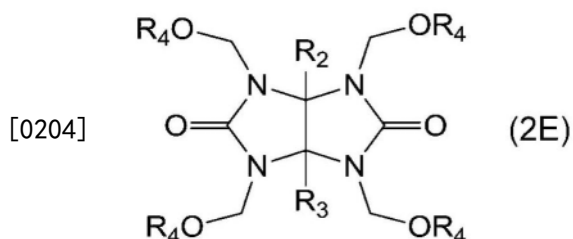
[0200]



[0201] (在式 (2d) 和式 (3d) 中, R_1 表示甲基或乙基, R_4 表示碳原子数 1 ~ 4 的烷基。* 表示与氮原子结合的结合键。)

[0202] 上述式 (1E) 所示的甘脲衍生物通过使下述式 (2E) 所示的甘脲衍生物与上述式 (3d) 所示的至少1种化合物进行反应来获得。

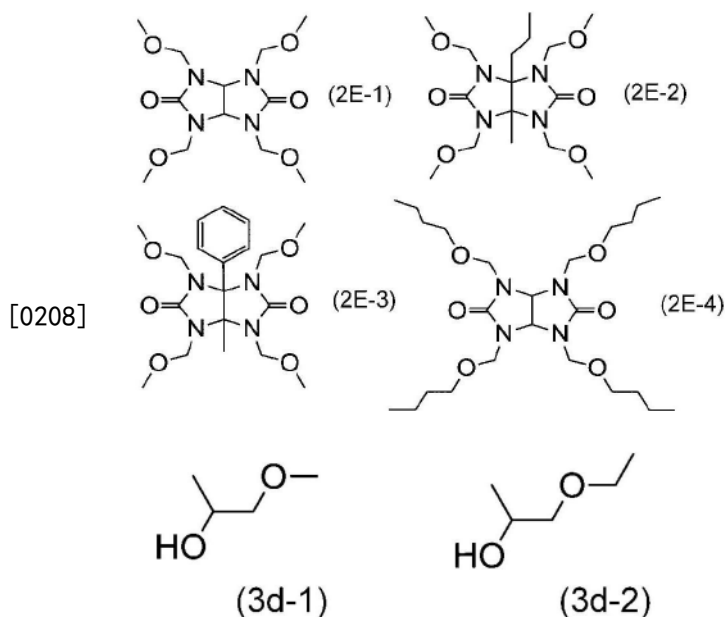
[0203] 1分子中具有 2 ~ 6 个上述式 (2d) 所示的取代基的含氮化合物例如为下述式 (2E) 所示的甘脲衍生物。



[0205] (在式 (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。)

[0206] 作为上述式 (2E) 所示的甘脲衍生物, 可举出例如, 下述式 (2E-1) ~ 式 (2E-4) 所示的化合物。

[0207] 进一步作为上述式 (3d) 所示的化合物, 可举出例如下述式 (3d-1) 和式 (3d-2) 所示的化合物。

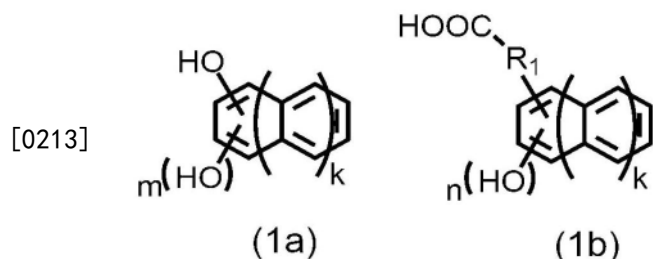


[0209] 关于1分子中具有 2 ~ 6 个与氮原子结合的式 (1d) 所示的取代基的含氮化合物涉及的内容, W02017/187969 号公报的全部公开被援用到本申请中。

[0210] 在使用交联剂的情况下,该交联剂的含有比例相对于具有式(A)所示的部分结构的聚合物,例如为1质量%~50质量%,优选为5质量%~30质量%。

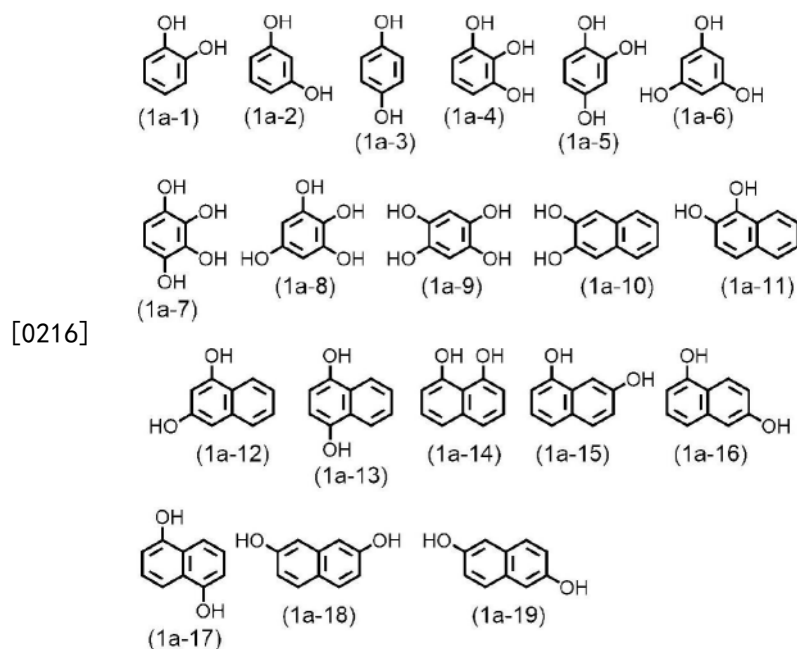
[0211] <添加剂>

[0212] 在本发明的保护膜形成用组合物中,为了使由保护膜形成用组合物形成的保护膜与基板的密合性提高,作为可选成分,可以含有作为下述式(1a)所示的化合物和式(1b)所示的化合物中的至少一者的化合物。

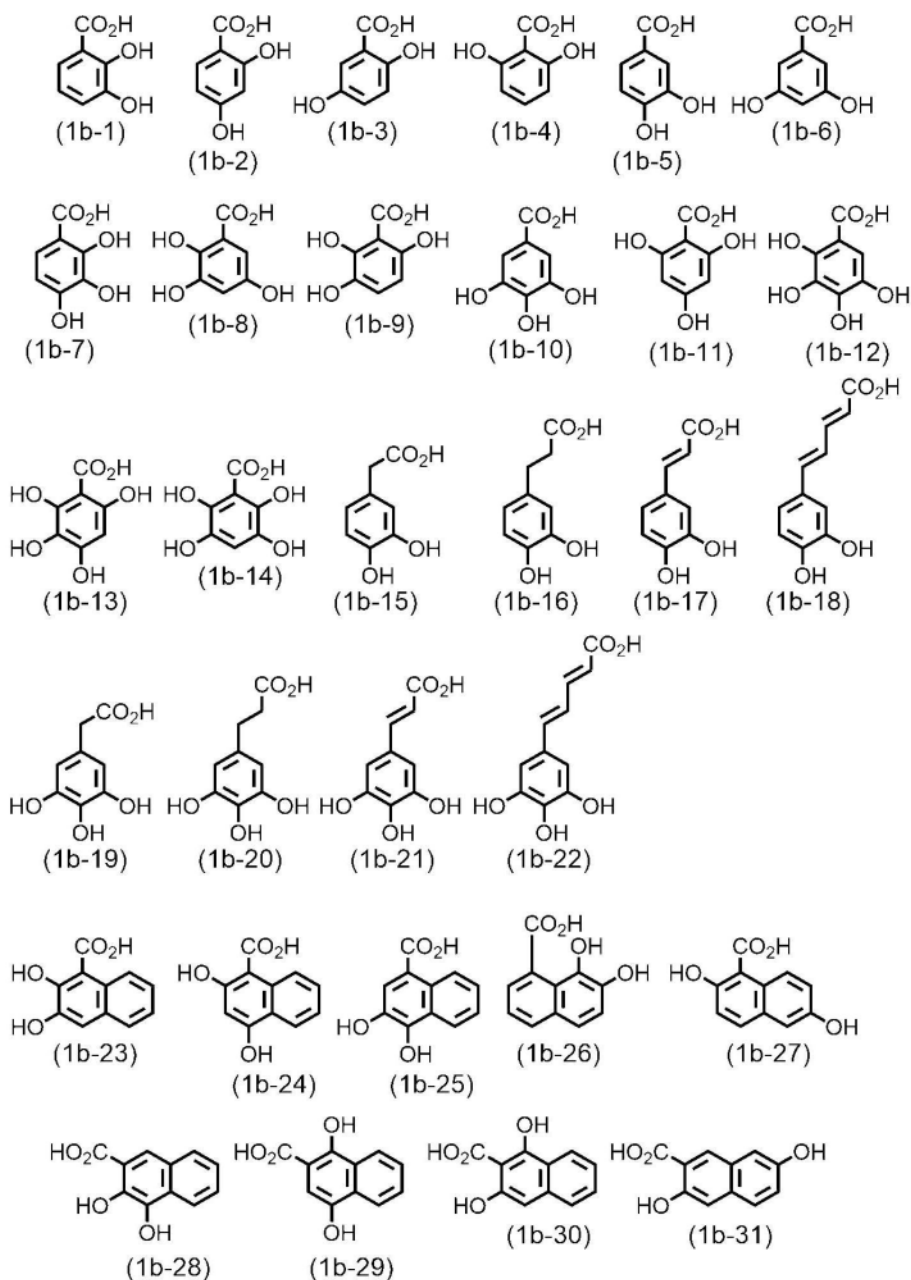


[0214] (在式(1a)和式(1b)中, R_1 表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、或具有1个或2个碳-碳双键的碳原子数2~4的亚烯基, k 表示0或1, m 表示1~3的整数, n 表示2~4的整数。)

[0215] 作为式(1a)所示的化合物,可举出例如下述式(1a-1)~式(1a-19)所示的化合物。



[0217] 作为式(1b)所示的化合物,可举出例如下述式(1b-1)~式(1b-31)所示的化合物。



[0219] 在使用作为式(1a)所示的化合物和式(1b)所示的化合物中的至少一者的化合物的情况下,该化合物的含有比例相对于具有式(A)所示的部分结构的聚合物,例如为1质量%~50质量%,优选为1质量%~30质量%,更优选为1质量%~10质量%。

[0220] <产酸剂>

[0221] 关于在保护膜形成用组合物中作为可选成分而被包含的固化催化剂,热产酸剂、光产酸剂都可以使用,但优选使用热产酸剂。

[0222] 作为热产酸剂,可举出例如,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)、吡啶鎓-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、羟基苯甲酸等磺酸化合物和羧酸化合物。

[0223] 作为光产酸剂,可举出例如,鎓盐化合物、磺酰亚胺化合物、和二磺酰重氮甲烷化

合物等。

[0224] 作为**𨮒**盐化合物,可举出例如,二苯基碘**𨮒**六氟磷酸盐、二苯基碘**𨮒**三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘**𨮒**九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘**𨮒**全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘**𨮒**樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘**𨮒**樟脑磺酸盐和双(4-叔丁基苯基)碘**𨮒**三氟甲烷磺酸盐等**𨮒**盐化合物、和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。

[0225] 作为磺酰亚胺化合物,可举出例如,N-(三氟甲磺酰氧基)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-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0226] 作为二磺酰重氮甲烷化合物,可举出例如,双(三氟甲基磺酰)重氮甲烷、双(环己基磺酰)重氮甲烷、双(苯基磺酰)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰)重氮甲烷、和甲基磺酰-对甲苯磺酰重氮甲烷等。

[0227] 固化催化剂可以仅使用一种,或可以组合使用二种以上。

[0228] 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%。

[0229] <其它成分>

[0230] 在保护膜形成用组合物中,为了不产生针孔、条痕等,使对不平表面的涂布性进一步提高,可以进一步添加表面活性剂。作为表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烷基烯丙基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制,商品名)、メガファックF171、F173、R-30、R-40(DIC(株)制,商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)制,商品名)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制,商品名)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂的混配量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。这些表面活性剂可以单独添加,此外也可以以2种以上的组合添加。

[0231] 保护膜形成用组合物包含的不挥发成分,即除上述溶剂以外的成分例如为0.01质量%~10质量%。

[0232] (保护膜、带有保护膜的基板的制造方法、带有抗蚀剂图案的基板的制造方法和半导体装置的制造方法)

[0233] 本发明的保护膜为由保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0234] 本发明的带有保护膜的基板的制造方法包含下述工序:将本发明的保护膜形成用组合物涂布在具有高低差的半导体基板上并进行烧成而形成保护膜的工序。

[0235] 本发明的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法包含以下工序(1)~(2)。

[0236] 工序(1):将本发明的保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而形成作为抗蚀剂下层膜的保护膜的工序

[0237] 工序(2):在保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序

[0238] 本发明的半导体装置的制造方法包含以下处理(A)~(D)。

[0239] 处理(A):在表面形成了无机膜的半导体基板上,使用本发明的保护膜形成用组合物而形成保护膜的处理

[0240] 处理(B):在保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂图案的处理

[0241] 处理(C):以抗蚀剂图案作为掩模将保护膜进行干蚀刻,使无机膜的表面露出的处理

[0242] 处理(D):以干蚀刻后的保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液将无机膜进行湿蚀刻并进行洗涤的处理

[0243] 作为涂布本发明的保护膜形成用组合物的半导体基板,可举出例如,硅晶片、锗晶片、和砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化铟、氮化铝等化合物半导体晶片。

[0244] 在使用在表面形成了无机膜的半导体基板的情况下,该无机膜例如通过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、旋转涂布法(旋涂玻璃:SOG)而形成。作为上述无机膜,可举出例如,多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、氮氧化硅膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass,硼磷硅玻璃)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、氮化钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0245] 上述半导体基板可以为形成了所谓通孔(孔穴)、沟槽(槽)等的高低差基板。例如通孔如果从上面观察则为大致圆形的形状,大致圆的直径例如为2nm~20nm,深度为50nm~500nm,沟槽例如槽(基板的凹部)的宽度为2nm~20nm,深度为50nm~500nm。

[0246] 本发明的保护膜形成用组合物由于组合物中所包含的化合物的重均分子量和平均粒径小,因此在上述那样的高低差基板中,也可以没有孔隙(空隙)等缺陷地埋入该组合物。为了半导体制造的下个工序(半导体基板的湿蚀刻/干蚀刻、抗蚀剂图案形成),没有孔隙等缺陷是重要的特性。

[0247] 在这样的半导体基板上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法而涂布本发明的保护膜形成用组合物。然后,通过使用电热板等加热手段进行烘烤从而形成保护膜。作为烘烤条件,从烘烤温度100℃~400℃、烘烤时间0.3分钟~60分钟中适当选择。优选为烘烤温度120℃~350℃,烘烤时间0.5分钟~30分钟,更优选为烘烤温度150℃~300℃,烘烤时间0.8分钟~10分钟。作为所形成的保护膜的膜厚,例如为0.001μm~10μm,优选为0.002μm~1μm,更优选为0.005μm~0.5μm。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下有时交联变得不充分,不易获得所形成的保护膜的、对抗蚀剂溶剂或碱性过氧化氢水溶液的耐性。另一方面,在烘烤时的温度高于上述范围的情况下,有时保护膜因热而分解。

[0248] 在如上述那样形成了的该保护膜上直接或经由其它层而形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案。

[0249] 曝光通过用于形成规定的图案的掩模(光罩)而进行,使用例如,i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(超紫外线)或EB(电子射线)。显影使用碱性显影液,从显影温度5

℃~50℃、显影时间10秒~300秒中适当选择。作为碱性显影液,可以使用例如,氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙基胺、正丙基胺等伯胺类、二乙基胺、二-正丁基胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类、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、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进一步,也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量异丙醇等醇类、非离子系等的表面活性剂而使用。它们之中优选的显影液为季铵盐,进一步优选为四甲基氢氧化铵和胆碱。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。也可以使用代替碱性显影液,而用乙酸丁酯等有机溶剂进行显影,将光致抗蚀剂的碱溶解速度未提高的部分进行显影的方法。

[0250] 接着,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模,将保护膜进行干蚀刻。此时,在所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。

[0251] 进一步,通过以干蚀刻后的保护膜(在该保护膜上残存有抗蚀剂图案的情况下,也以该抗蚀剂图案)作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液进行湿蚀刻,从而形成所希望的图案。

[0252] 作为半导体用湿蚀刻液,可以使用用于将半导体用晶片进行蚀刻加工的一般的药液,例如显示酸性的物质、显示碱性的物质都可以使用。

[0253] 作为显示酸性的物质,可举出例如过氧化氢、氢氟酸、氟化铵、酸性氟化铵、氟化氢铵、缓冲氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或它们的混合液。

[0254] 作为显示碱性的物质,可以举出将氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氰化钠、氰化钾、三乙醇胺等有机胺与过氧化氢水进行混合,使pH为碱性的碱性过氧化氢水。作为具体例,可举出SC-1(氨-过氧化氢溶液)。此外,可以使pH为碱性的物质,例如将脲与过氧化氢水进行混合,通过加热而引起脲的热分解从而使氨产生,最终使pH为碱性的物质也可以作为湿蚀刻的药液而使用。

[0255] 它们之中,优选为酸性过氧化氢水或碱性过氧化氢水。

[0256] 这些药液可以包含表面活性剂等添加剂。

[0257] 半导体用湿蚀刻液的使用温度期望为25℃~90℃,进一步期望为40℃~80℃。作为湿蚀刻时间,期望为0.5分钟~30分钟,进一步期望为1分钟~20分钟。

[0258] 实施例

[0259] 接下来举出合成例、实施例而具体地说明本发明的内容,但本发明不限于这些。

[0260] 下述合成例1~合成例5所示的聚合物的重均分子量为由凝胶渗透色谱(以下,简称为GPC)得到的测定结果。测定使用東ソー株式会社制GPC装置,测定条件等如下所述。

[0261] 柱温度:40℃

[0262] 流量:0.35ml/分钟

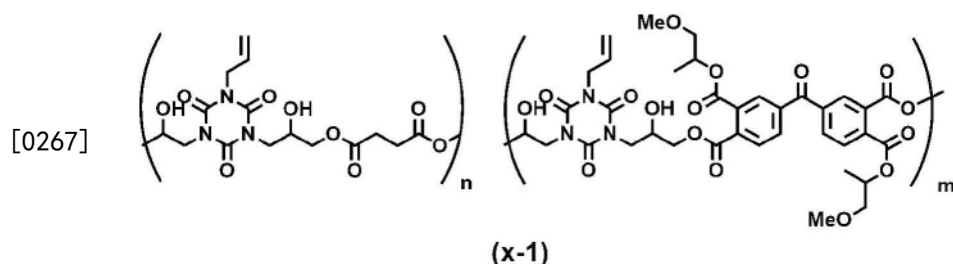
[0263] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0264] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

[0265] <合成例1>

[0266] 在反应烧瓶中的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGIC,四国化成工业株式会社制)3.00g、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(东京化成工业株式会社制)1.45g、琥珀酸(东京化成工业株式会社制)0.80g、和四丁基溴化磷(北兴化学株式会社制)0.09g中加入了丙二醇单甲基醚21.97g。将所得的混合物在反应烧瓶内,在氮气气氛下,在120℃

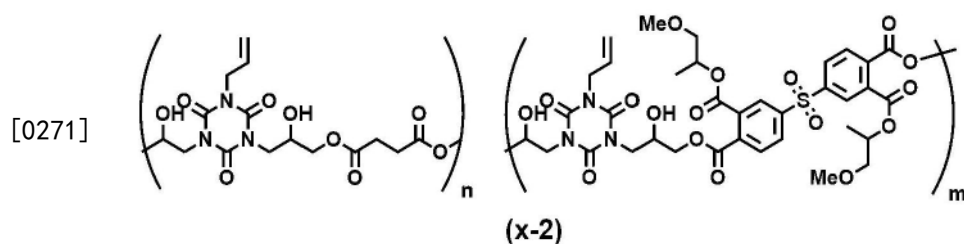
下加热搅拌了5小时。所得的反应生成物相当于式(x-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3380。



[0268] 式中,Me表示甲基。

[0269] <合成例2>

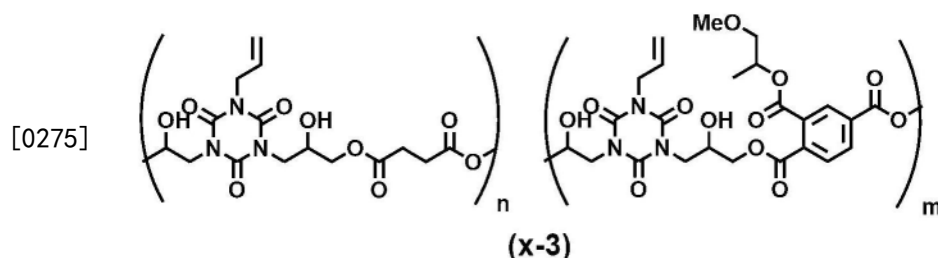
[0270] 在反应烧瓶中的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGIC,四国化成工业株式会社制)3.00g、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐(东京化成工业株式会社制)1.61g、琥珀酸(东京化成工业株式会社制)0.80g、和四丁基溴化磷(北兴化学株式会社制)0.09g中加入了丙二醇单甲基醚22.62g。将所得的混合物在反应烧瓶内,在氮气气氛下,在120℃下加热搅拌了5小时。所得的反应生成物相当于式(x-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为5220。



[0272] 式中,Me表示甲基。

[0273] <合成例3>

[0274] 在反应烧瓶中的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGIC,四国化成工业株式会社制)3.00g、偏苯三甲酸酐(东京化成工业株式会社制)0.87g、琥珀酸(东京化成工业株式会社制)0.80g、和四丁基溴化磷(北兴化学株式会社制)0.09g中加入了丙二醇单甲基醚19.63g。将所得的混合物在反应烧瓶内,在氮气气氛下,在120℃下加热搅拌了5小时。所得的反应生成物相当于式(x-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2830。

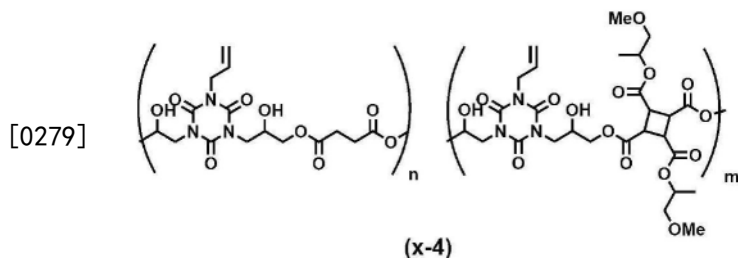


[0276] 式中,Me表示甲基。

[0277] <合成例4>

[0278] 在反应烧瓶中的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGIC,四国化成工

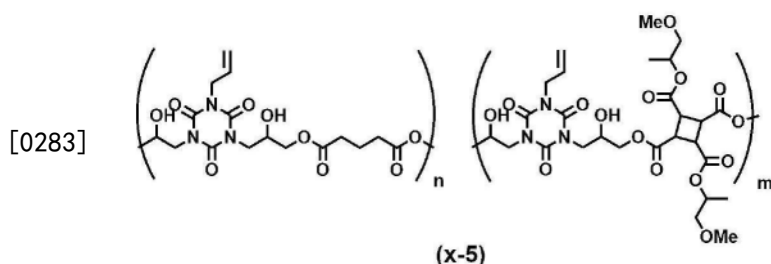
业株式会社制) 3.00g、1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(东京化成工业株式会社制) 0.44g、琥珀酸(东京化成工业株式会社制) 1.06g、和四丁基溴化磷(北兴化学株式会社制) 0.09g中加入了丙二醇单甲基醚19.00g。将所得的混合物在反应烧瓶内,在氮气气氛下,在120℃下加热搅拌了5小时。所得的反应生成物相当于式(x-4),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2340。



[0280] 式中,Me表示甲基。

[0281] <合成例5>

[0282] 在反应烧瓶中的单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGIC,四国化成工业株式会社制) 3.00g、1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(东京化成工业株式会社制) 0.44g、戊二酸(东京化成工业株式会社制) 1.18g、和四丁基溴化磷(北兴化学株式会社制) 0.09g中加入了丙二醇单甲基醚19.50g。将所得的混合物在反应烧瓶内,在氮气气氛下,在120℃下加热搅拌了5小时。所得的反应生成物相当于式(x-5),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3910。



[0284] <实施例1>

[0285] 在相当于上述式(X-1)的反应生成物的溶液(固体成分为18.6质量%) 7.36g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制) 0.26g、吡啶三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制) 0.04g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.01g、丙二醇单甲基醚19.48g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0286] <实施例2>

[0287] 在相当于上述式(X-2)的反应生成物的溶液(固体成分为18.5质量%) 7.39g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制) 0.26g、吡啶三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制) 0.04g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.01g、丙二醇单甲基醚19.45g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调

制出保护膜形成用组合物。

[0288] <实施例3>

[0289] 在相当于上述式(X-3)的反应生成物的溶液(固体成分为17.7质量%)7.71g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制)0.26g、吡啶 N -三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制)0.04g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.01g、丙二醇单甲基醚19.12g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0290] <实施例4>

[0291] 在相当于上述式(X-4)的反应生成物的溶液(固体成分为17.2质量%)7.93g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制)0.26g、吡啶 N -三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制)0.06g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.01g、丙二醇单甲基醚18.90g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0292] <实施例5>

[0293] 在相当于上述式(X-5)的反应生成物的溶液(固体成分为17.7质量%)7.71g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制)0.13g、吡啶 N -三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制)0.06g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.01g、丙二醇单甲基醚19.12g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

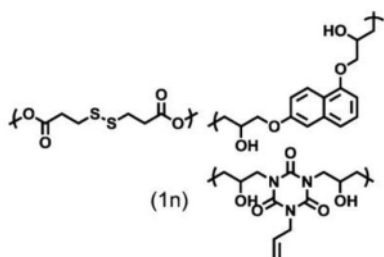
[0294] <实施例6>

[0295] 在相当于上述式(X-4)的反应生成物的溶液(固体成分为17.2质量%)7.76g中,加入3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制)0.13g、吡啶 N -三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制)0.05g、没食子酸0.04g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.01g、丙二醇单甲基醚19.16g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0296] <比较例1>

[0297] 在通过W02020/026834的合成例12所记载的方法而获得的反应生成物(相当于下述式(1n),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量为4500的共聚物)的溶液(固体成分为16.4质量%)8.25g中,加入吡啶 N -三氟甲磺酸(东京化成工业株式会社制)0.05g、表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.01g、丙二醇单甲基醚18.05g、和丙二醇单甲基醚乙酸酯2.84g,制成了溶液。将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0298]



[0299] (抗蚀剂溶剂耐性试验)

[0300] 将在实施例1～实施例6和比较例1中调制出的保护膜形成用组合物各自利用旋转涂布机涂布(旋转涂布)在硅晶片上。将涂布后的硅晶片在电热板上在220℃下加热1分钟,形成了膜厚150nm的被膜(保护膜)。接下来,为了确认保护膜的耐溶剂性,将保护膜形成后的硅晶片在将丙二醇单甲基醚与丙二醇单甲基醚乙酸酯以质量比7:3进行混合而得的混合溶剂中浸渍1分钟,在旋转干燥后在100℃下烘烤了30秒。用光干涉膜厚计(制品名:ナノスペック6100,ナノメトリクス・ジャパン株式会社制)测定了混合溶剂浸渍前后的保护膜的膜厚。

[0301] 耐溶剂性的评价由以下计算式算出通过溶剂浸渍而被除去了的保护膜的膜厚减少率(%),进行了评价。

[0302] 膜厚减少率(%) = $((A-B) \div A) \times 100$

[0303] A:溶剂浸渍前的膜厚

[0304] B:溶剂浸渍后的膜厚

[0305] 将结果示于表1中。需要说明的是,如果膜厚减少率为约1%以下则可以说具有充分的耐溶剂性。

[0306] [表1]

[0307]

实施例	膜厚减少率
实施例1	0.1%
实施例2	0.0%
实施例3	0.2%
实施例4	0.0%
实施例5	0.0%
实施例6	0.0%
比较例1	0.3%

[0308] 根据上述结果,实施例1～实施例6和比较例1的保护膜形成用组合物在溶剂中浸渍后膜厚变化也非常小。因此,实施例1～实施例6的保护膜形成用组合物具有对于作为保护膜起作用而言充分的耐溶剂性。

[0309] [对过氧化氢水的耐性试验]

[0310] 作为对过氧化氢水的耐性评价,将在实施例1～实施例6和比较例1中调制出的保护膜形成用组合物各自涂布于50nm膜厚的氮化钛(TiN)蒸镀基板,在220℃下加热1分钟,从而以成为膜厚150nm的方式成膜了保护膜。接下来,调制出20质量%过氧化氢。将涂布了上述保护膜形成用组合物的TiN蒸镀基板在加温到70℃的该20质量%过氧化氢水中浸渍,测定了从刚浸渍后到涂膜(保护膜)发生浑浊、破坏的时间。将对过氧化氢水的耐性试验的结

果示于表2中。需要说明的是,耐性时间越长,则可以说对使用了过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性越高。

[0311] [表2]

[0312]	实施例	保护膜的耐性时间
	实施例1	300秒
	实施例2	250秒
	实施例3	300秒
	实施例4	300秒
	实施例5	300秒
	实施例6	350秒
	比较例1	50秒

[0313] 由上述表的结果显示出,使用在实施例1~实施例6中调制出的保护膜形成用组合物而制作出的涂膜对过氧化氢水溶液具有充分的耐性。即,可知这些涂膜能够成为针对过氧化氢水溶液的保护膜。此外,与比较例1相比,可以说对使用了过氧化氢水的湿蚀刻液显示良好的耐性。因此,实施例1~实施例6与比较例1相比,由于对过氧化氢水显示良好的耐药液性,因此作为针对半导体用湿蚀刻液的保护膜是有用的。

[0314] [对埋入性评价基板的埋入性评价]

[0315] 在利用CVD(chemical vapor deposition,化学气相沉积)法使硅氧化膜20nm左右沉积于形成了50nm沟槽(L(线)/S(间隙))的硅基板而制作出的、硅氧化膜被形成在沟槽表面部的硅加工基板(硅氧化膜沉积后:10nm沟槽(L(线)/S(间隙))上,涂布了实施例5的保护膜形成用组合物。然后,在电热板上在220℃下加热1分钟,以膜厚约150nm形成了保护膜。通过使用扫描型电子显微镜(SEM)来观察形成了保护膜的具有沟槽的基板的截面形状(图1),从而评价了埋入性。可知对于实施例5的保护膜形成用组合物,对作为硅氧化膜的间隙的10nm沟槽(L(线)/S(间隙))基板,不产生孔隙(空隙等)而埋入该组合物(图2)。需要说明的是,作为参考,将埋入不良的情况的照片示于图3中。图3中的被白圆包围的位置(Z)为发生了埋入不良的位置。

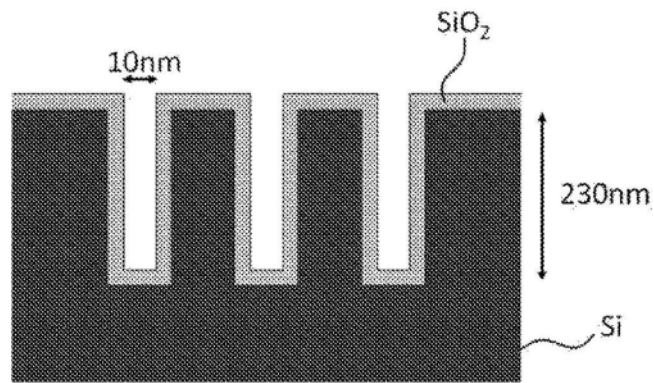


图1

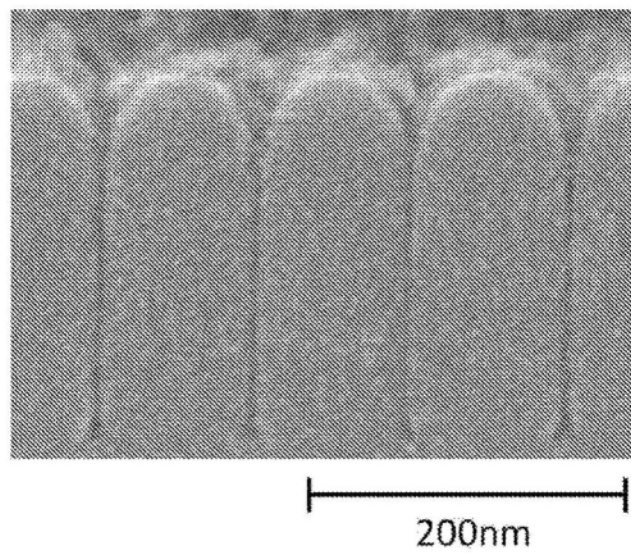


图2

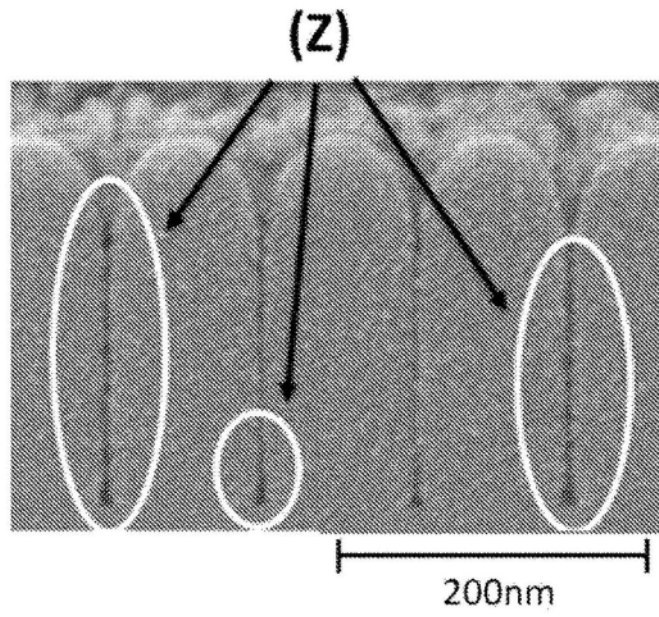


图3