



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113646352 B

(45) 授权公告日 2025.01.17

(21) 申请号 202080027542.1

(22) 申请日 2020.04.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113646352 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(30) 优先权数据
2019-075867 2019.04.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/015948 2020.04.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/209327 JA 2020.10.15

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 小田切薰敬 西田登喜雄
远藤贵文 远藤勇树 岸冈高广

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/26 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101946210 A, 2011.01.12
WO 2018052130 A1, 2018.03.22
WO 2011004721 A1, 2011.01.13
审查员 聂聪

权利要求书7页 说明书21页

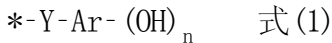
(54) 发明名称

包含羟基芳基末端的聚合物的药液耐性保护膜形成用组合物

(57) 摘要

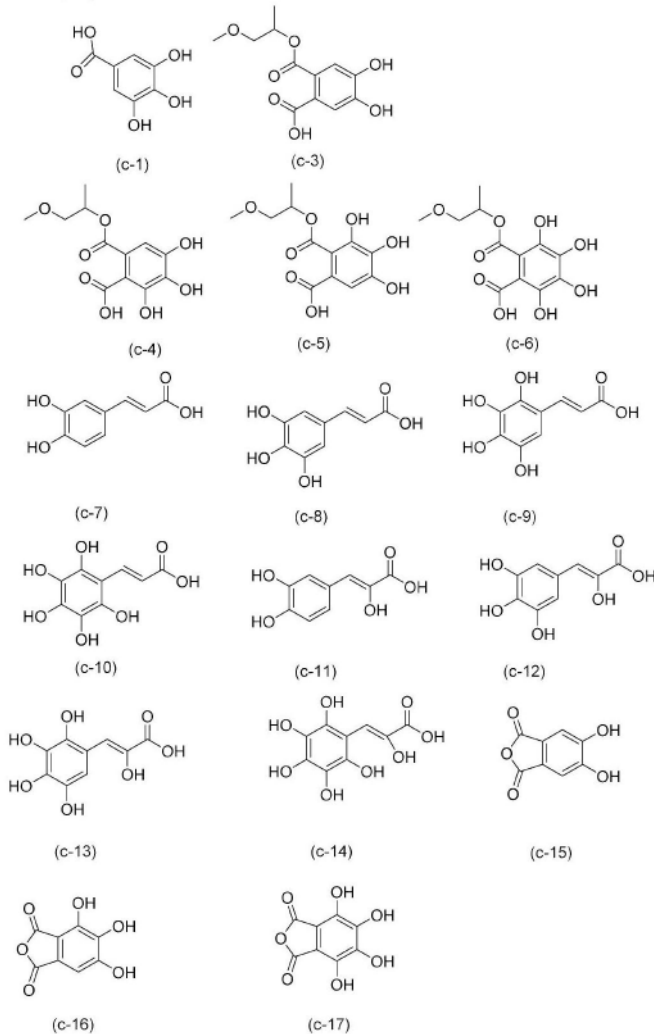
本发明提供下述保护膜形成用组合物和使用该组合物而制造的保护膜、带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法,上述保护膜形成用组合物具有在半导体基板加工时对湿蚀刻液的良好掩模(保护)功能、高干蚀刻速度,进一步对高低差基板也被覆性良好,埋入后的膜厚差小,能够形成平坦的膜。一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其中,二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)包含下述式(1):(在式(1)中,Ar表示碳原子数6~40的芳基,n表示2~10的整数,-Y-表示-OCO-、-O-或-S-,*表示与上述反应生成物(P)分子末端的结合部分)所示的结构,上述保护膜形成用组合物还包含有机溶剂(S)。* -Y-Ar-(OH)_n (1)

1. 一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其中,二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)包含下述式(1)所示的结构,所述保护膜形成用组合物还包含有机溶剂(S),



在式(1)中,Ar表示碳原子数6~40的芳基,n表示2~10的整数,-Y-表示-OCO-、-O-或-S-,*表示与所述反应生成物(P)分子末端的结合部分,

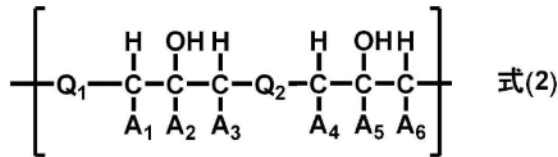
所述反应生成物(P)是使所述二环氧化合物(B)、所述2官能以上的产质子化合物(C)、进一步下述化合物(c-1)和(c-3)~(c-17)反应而制造的反应生成物(P),



2. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述2官能以上的产质子化合物(C)具有选自羟基、羧基、硫醇基、氨基和酰亚胺基中的官能团。

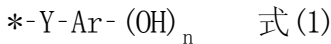
3. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用组合物,所述2官能以上的产质子化合物(C)为酸二酐。

4. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述反应生成物(P)包含下述式(2)所示的结构单元,



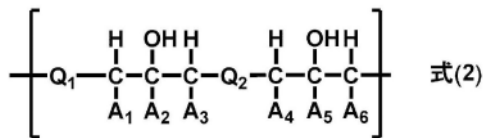
在式(2)中, Q_1 和 Q_2 表示2价有机基, $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ 表示氢原子、甲基或乙基。

5.一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其中,二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)包含下述式(1)所示的结构,所述保护膜形成用组合物还包含有机溶剂(S),



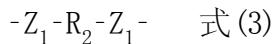
在式(1)中,Ar表示碳原子数6~40的芳基,n表示2~10的整数,-Y-表示-OCO-、-O-或-S-,*表示与所述反应生成物(P)分子末端的结合部分,

所述反应生成物(P)包含下述式(2)所示的结构单元,



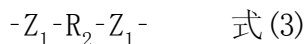
在式(2)中, Q_1 和 Q_2 表示2价有机基, $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ 表示氢原子、甲基或乙基,

所述式(2)的 Q_1 由下述式(3)表示,



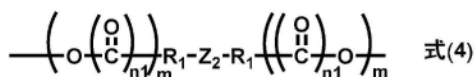
在式(3)中, R_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,所述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基团取代; Z_1 和 Z_1 各自表示- COO -、- OCO -、-O-、-S-中的任一者。

6.根据权利要求4所述的保护膜形成用组合物,所述式(2)的 Q_1 由下述式(3)表示,



在式(3)中, R_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,所述二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2~6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; Z_1 和 Z_1 各自表示- COO -、- OCO -、-O-、-S-中的任一者。

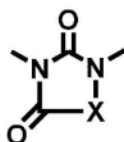
7.根据权利要求4或5所述的保护膜形成用组合物,所述式(2)的 Q_2 由下述式(4)表示,



在所述式(4)中, R_1 表示直接键合或碳原子数1~5的亚烷基, n_1 和 m 表示0或1的整数, Z_2 由下述式(5)、式(6)或式(7)表示,



式(5)

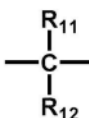


式(6)

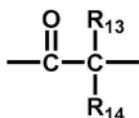


式(7)

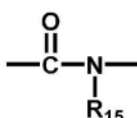
在所述式(6)中,X由下述式(8)、式(9)或式(10)表示,



式(8)



式(9)



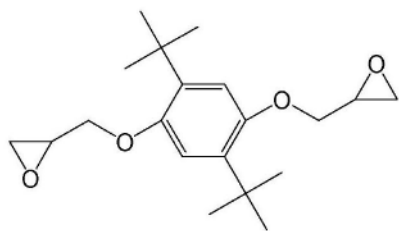
式(10)

在式(8)、式(9)和式(10)中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自独立地表示氢原子、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、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个取代, R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。

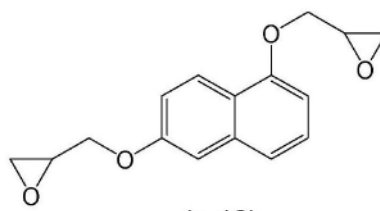
8. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,所述Ar包含苯、萘和蒽结构。

9. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,所述n为2~4的整数。

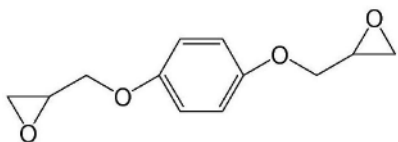
10. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,所述二环氧化合物(B)由下述式(a-1)~(a-24)表示,



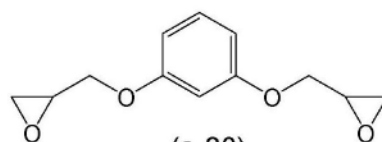
(a-17)



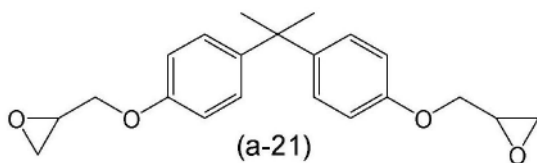
(a-18)



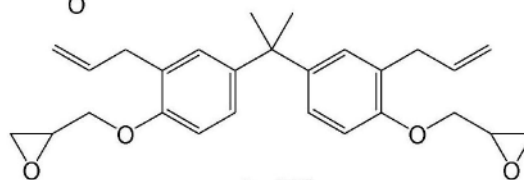
(a-19)



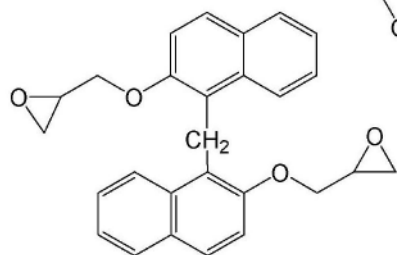
(a-20)



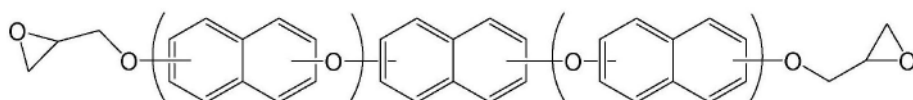
(a-21)



(a-22)

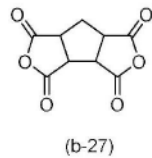
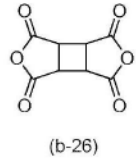
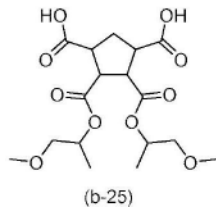
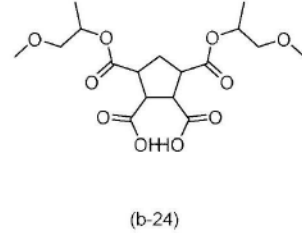
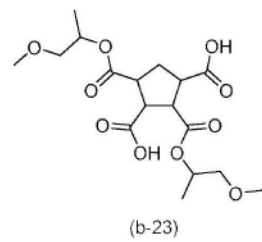
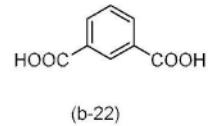
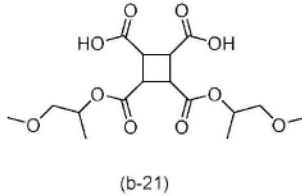
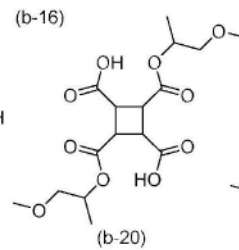
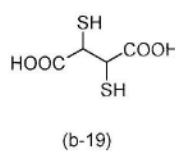
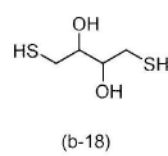
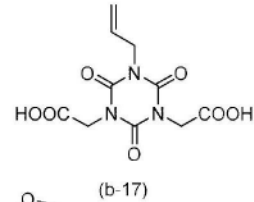
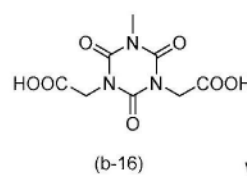
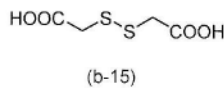
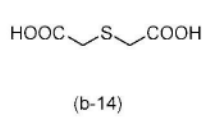
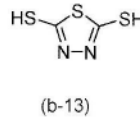
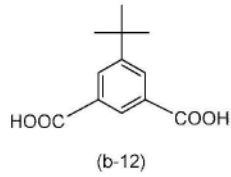
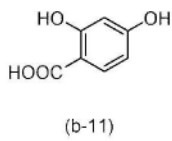
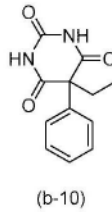
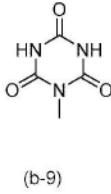
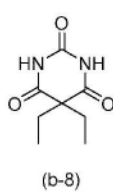
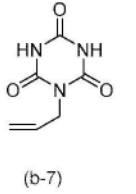
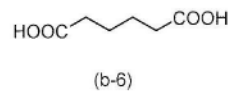
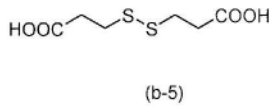
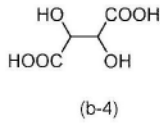
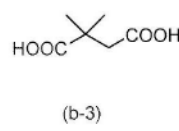
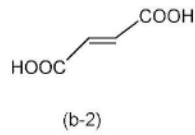
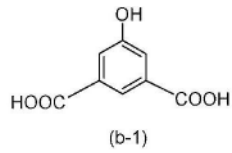


(a-23)



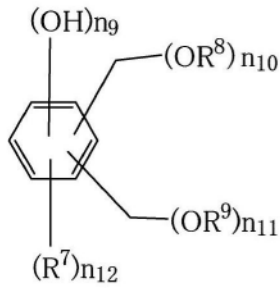
(a-24)

11. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,所述2官能以上的产质子化合物(C)由下述式(b-1)~(b-27)表示,

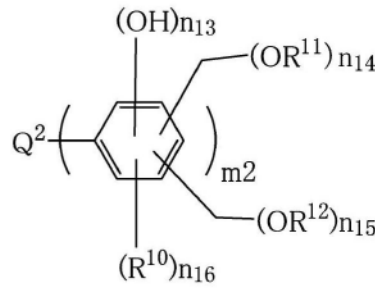


12. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,其还包含交联剂(K)。

13. 根据权利要求12所述的保护膜形成用组合物,所述交联剂(K)为选自下述式(11)或式(12)所示的化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物和脲化合物中的化合物,



式(11)



式(12)

在式(11)和式(12)中, Q^2 表示单键或 m_2 价有机基; R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 各自表示氢原子或甲基, R^7 和 R^{10} 各自表示碳原子数1~10的烷基、或碳原子数6~40的芳基;

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,且 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$;

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,且 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$; m_2 表示2~10的整数。

14. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,其还包含交联催化剂。

15. 根据权利要求1或5所述的保护膜形成用组合物,其还包含表面活性剂。

16. 一种保护膜,其特征在于,是由权利要求1~15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。

17. 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,在半导体的制造中使用,所述带有抗蚀剂图案的基板的制造方法包含下述工序:将权利要求1~15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;在该保护膜上形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序。

18. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可以形成有无机膜的半导体基板上,使用权利要求1~15中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在所述保护膜之上形成抗蚀剂图案,以所述抗蚀剂图案作为掩模对所述保护膜进行干蚀刻而使所述无机膜或所述半导体基板的表面露出,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对所述无机膜或所述半导体基板进行湿蚀刻并进行清洗的工序。

包含羟基芳基末端的聚合物的药液耐性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,用于形成对半导体用湿蚀刻液的耐性特别优异的保护膜的组合物。此外,涉及应用了上述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。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与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,主要使用干蚀刻,但根据基板种类而有时使用湿蚀刻。在专利文献1中公开了包含特定的交联剂的针对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/191767号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在使用抗蚀剂下层膜作为蚀刻掩模,通过湿蚀刻进行基底基板的加工的情况下,对抗蚀剂下层膜要求在基底基板加工时对湿蚀刻液的良好掩模功能(即,被掩蔽的部分可以保护基板)。

[0008] 在这样的情况下,该抗蚀剂下层膜作为对基板的保护膜而使用。进一步,在湿蚀刻后将不需要的该保护膜通过干蚀刻除去的情况下,为了不对基底基板造成破坏,该保护膜要求通过干蚀刻可以迅速除去那样的蚀刻速度快(高蚀刻速率)的保护膜。

[0009] 进一步,也要求对所谓高低差基板也被覆性良好,埋入后的膜厚差小,能够形成平坦的膜的保护膜形成用组合物。

[0010] 以往,为了使对作为湿蚀刻药液的一种的SC-1(氨-过氧化氢溶液)的耐性表现,使用了应用低分子化合物(例如没食子酸)作为添加剂的方法,但对解决上述课题有限。

[0011] 本发明的目的是解决上述课题。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明包含以下方案。

[0014] [1]

[0015] 一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其中,二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)包含下述式(1)所示的结构,上述保护膜形成用组合物还包含有机溶剂(S)。

[0016] * -Y-Ar- (OH)_n 式(1)

[0017] (在式(1)中,Ar表示碳原子数6~40的芳基,n表示2~10的整数,-Y-表示-OCO-、-O-或-S-,*表示与上述反应生成物(P)分子末端的结合部分)

[0018] [2]

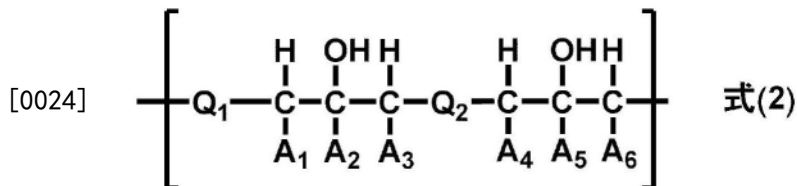
[0019] 根据[1]所述的保护膜形成用组合物,上述2官能以上的产质子化合物(C)具有选自羟基、羧基、硫醇基、氨基和酰亚胺基中的官能团。

[0020] [3]

[0021] 根据[1]所述的保护膜形成用组合物,上述2官能以上的产质子化合物(C)为酸酐。

[0022] [4]

[0023] 根据[1]~[3]中任一项所述的保护膜形成用组合物,上述反应生成物(P)包含下述式(2)所示的结构单元。



[0025] (在式(2)中, Q_1 和 Q_2 表示2价有机基, $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ 表示氢原子、甲基或乙基。)

[0026] [5]

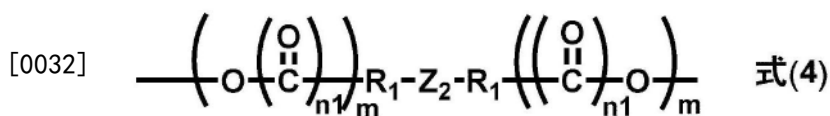
[0027] 根据权利要求4所述的保护膜形成用组合物,上述式(2)的 Q_1 由下述式(3)表示。

[0028] $-\text{Z}_1 - \text{R}_2 - \text{Z}_1 -$ 式(3)

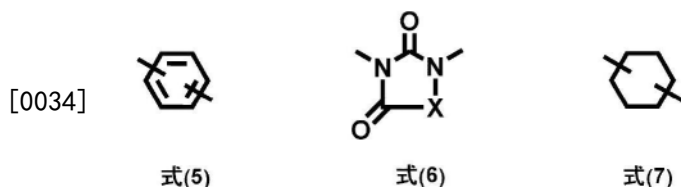
[0029] (在式(3)中, R_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,上述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基(methyldene group)、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基团取代。 Z_1 和 Z_1 各自表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中的任一者。)

[0030] [6]

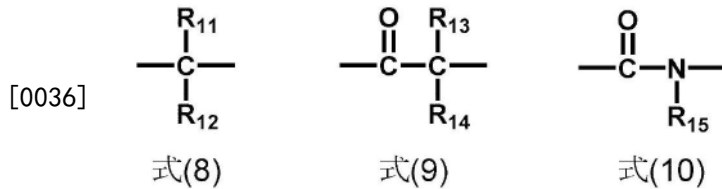
[0031] 根据权利要求4或5所述的保护膜形成用组合物,上述式(2)的 Q_2 由下述式(4)表示。



[0033] (在上述式(4)中, R_1 表示直接键合或碳原子数1~5的亚烷基, n_1 和 m 表示0或1的整数, Z_2 由下述式(5)、式(6)或式(7)表示,



[0035] (在上述式(6)中, X由下述式(8)、式(9)或式(10)表示,



[0037] (在式(8)、式(9)和式(10)中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自独立地表示氢原子、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、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个取代, R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。)

[0038] [7]

[0039] 根据[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物,上述Ar包含苯、萘和蒽结构。

[0040] [8]

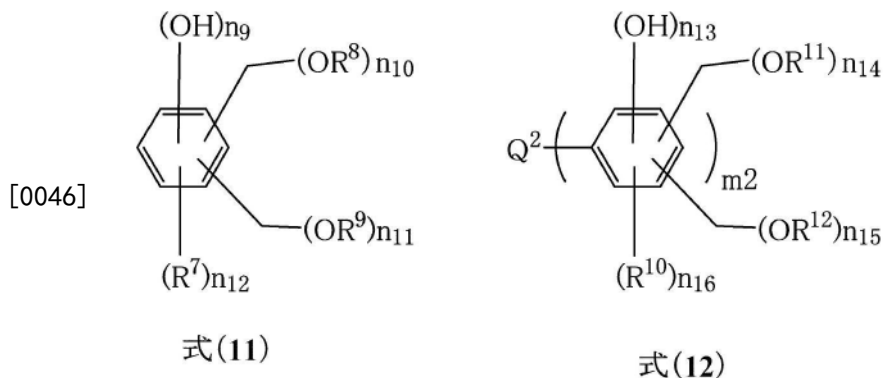
[0041] 根据[1]~[7]中任一项所述的保护膜形成用组合物,上述n为2~4的整数。

[0042] [9]

[0043] 根据[1]~[8]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其还包含交联剂(K)。

[0044] [10]

[0045] 根据[9]所述的保护膜形成用组合物,上述交联剂(K)为选自下述式(11)或式(12)所示的化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物和脲化合物中的化合物。



[0047] (在式(11)和式(12)中, Q^2 表示单键或 m_2 价有机基。 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 各自表示氢原子或甲基, R^7 和 R^{10} 各自表示碳原子数1~10的烷基、或碳原子数6~40的芳基。

[0048] 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,且 $3 \leq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leq 6$ 。

[0049] 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,且 $2 \leq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leq 5$ 。 m_2 表示2~10的整数。)

[0050] [11]

[0051] 根据[1]~[10]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其还包含交联催化剂。

[0052] [12]

[0053] 根据[1]~[11]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其还包含表面活性剂。

[0054] [13]

[0055] 一种保护膜,其特征在于,是由[1]~[13]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。

[0056] [14]

[0057] 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,在半导体制造中使用,所述带有抗蚀剂图案的基板的制造方法包含下述工序:将[1]~[13]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;在该保护膜上形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序。

[0058] [15]

[0059] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可以形成有无机膜的半导体基板上,使用[1]~[13]中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在上述保护膜之上形成抗蚀剂图案,以上述抗蚀剂图案作为掩模将上述保护膜进行干蚀刻而使上述无机膜或上述半导体基板的表面露出,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或上述半导体基板进行湿蚀刻并进行清洗的工序。

[0060] 发明的效果

[0061] 本发明的保护膜形成用组合物要求在半导体制造中的光刻工艺中,平衡好地具有例如下述特性。(1)具有在基底基板加工时针对湿蚀刻液的良好掩模功能,(2)进一步高干蚀刻速度,和(3)高低差基板的平坦化性优异。通过平衡好地具有这些(1)~(3)的性能,从而可以容易地进行半导体基板的微细加工。

具体实施方式

[0062] 《术语的说明》

[0063] 在本发明中使用的术语,只要在别处没有特别指明,就具有以下定义。

[0064] 作为“碳原子数1~10的亚烷基”,可举出亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、环亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、仲亚丁基、叔亚丁基、环亚丁基、1-甲基-环亚丙基、2-甲基-环亚丙基、正亚戊基、1-甲基-正亚丁基、2-甲基-正亚丁基、3-甲基-正亚丁基、1,1-二甲基-正亚丙基、1,2-二甲基-正亚丙基、2,2-二甲基-正亚丙基、1-乙基-正亚丙基、环亚戊基、1-甲基-环亚丁基、2-甲基-环亚丁基、3-甲基-环亚丁基、1,2-二甲基-环亚丙基、2,3-二甲基-环亚丙基、1-乙基-环亚丙基、2-乙基-环亚丙基、正亚己基、1-甲基-正亚戊基、2-甲基-正亚戊基、3-甲基-正亚戊基、4-甲基-正亚戊基、1,1-二甲基-正亚丁基、1,2-二甲基-正亚丁基、1,3-二甲基-正亚丁基、2,2-二甲基-正亚丁基、2,3-二甲基-正亚丁基、3,3-二甲基-正亚丁基、1-乙基-正亚丁基、2-乙基-正亚丁基、1,1,2-三甲基-正亚丙基、1,2,2-三甲基-正亚丙基、1-乙基-1-甲基-正亚丙基、1-乙基-2-甲基-正亚丙基、环亚己基、1-甲基-环亚戊基、2-甲基-环亚戊基、3-甲基-环亚戊基、1-乙基-环亚丁基、2-乙基-环亚丁基、3-乙基-环亚丁基、1,2-二甲基-环亚丁基、1,3-二甲基-环亚丁基、2,2-二甲基-环亚丁基、2,3-二甲基-环亚丁基、2,4-二甲基-环亚丁基、3,3-二甲基-环亚丁基、1-正丙基-环亚丙基、2-正丙基-环亚丙基、1-异丙基-环亚丙基、2-异丙基-环亚丙基、1,2,2-三甲基-环亚丙基、1,2,3-三甲基-环亚丙基、2,2,3-三甲基-环亚丙基、1-乙基-2-甲基-环亚丙基、2-乙基-1-甲基-环亚丙基、2-乙基-2-甲基-环亚丙基、2-乙基-3-甲基-环亚丙基、正亚庚基、正亚辛基、正亚壬基或正亚癸基。

[0065] 作为“碳原子数1~10的烷基”,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-3-甲基-环丙基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。

[0066] 作为“碳原子数6~40的芳基”，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-菲基和9-菲基。

[0067] 作为“碳原子数2~10的烯基”，可举出乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-仲丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基-环戊基、

3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、3-亚甲基-环戊基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基等。

[0068] 作为“碳原子数2~6的亚烯基”，是指将上述“碳原子数2~10的烯基”的碳原子数2~6的烯基中的1个氢原子除去，变为2价基团的基团。

[0069] 作为“碳原子数3~10的脂环式烃环”，可举出环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、螺二环戊烷、二环[2.1.0]戊烷、二环[3.2.1]辛烷、三环[3.2.1.0^{2,7}]辛烷、螺[3,4]辛烷等。

[0070] 作为“碳原子数6~14的芳香族烃环”，是指上述“碳原子数6~40的芳基”之中，具有碳原子数6~14的芳香族烃环的基团。

[0071] 作为“碳原子数2~6的炔基”，是指上述“碳原子数2~10的烯基”中的碳原子数2~6的烯基的双键变为三键的基团。

[0072] 作为“碳原子数1~20的烷氧基”，可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基、3-甲基-正丁氧基、1,1-二甲基-正丙氧基、1,2-二甲基-正丙氧基、2,2-二甲基-正丙氧基、1-乙基-正丙氧基、正己基氧基、1-甲基-正戊基氧基、2-甲基-正戊基氧基、3-甲基-正戊基氧基、4-甲基-正戊基氧基、1,1-二甲基-正丁氧基、1,2-二甲基-正丁氧基、1,3-二甲基-正丁氧基、2,2-二甲基-正丁氧基、2,3-二甲基-正丁氧基、3,3-二甲基-正丁氧基、1-乙基-正丁氧基、2-乙基-正丁氧基、1,1,2-三甲基-正丙氧基、1,2,2-三甲基-正丙氧基、1-乙基-1-甲基-正丙氧基、和1-乙基-2-甲基-正丙氧基、环戊基氧基、环己基氧基、降冰片烷基氧基、金刚烷基氧基、金刚烷甲基氧基、金刚烷乙基氧基、四环癸基氧基、三环癸基氧基等。

[0073] 作为“碳原子数1~6的烷氧基羰基”，可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、异丙氧基羰基等。

[0074] 作为“碳原子数1~6的烷硫基”，可举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基和己硫基等。

[0075] 作为“卤原子”，可举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0076] <保护膜形成用组合物>

[0077] 本申请的保护膜形成用组合物是下述针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物，其包含二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)，还包含有机溶剂(S)，在该反应生成物(P)的末端包含下述式(1)所示的结构。

[0078] * -Y-Ar-(OH)_n 式(1)

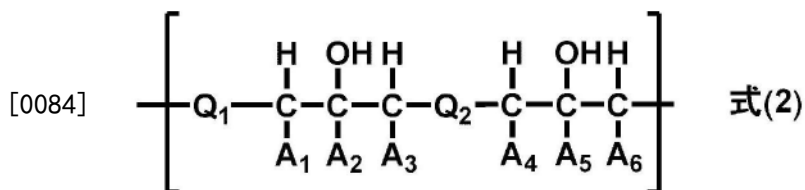
[0079] (在式(1)中，Ar表示碳原子数6~40的芳基，n表示2~10的整数，-Y-表示-OCO-、-O-或-S-，*表示与上述反应生成物(P)分子末端的结合部分)

[0080] 上述2官能以上的产质子化合物(C)所具有的官能团为产生质子的官能团，具体而言优选选自羟基、羧基、硫醇基、氨基和酰亚胺基。

[0081] 上述2官能以上的产质子化合物(C)可以为酸二酐。

[0082] 本申请的保护膜形成用组合物为二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物(P)，优选为二环氧化合物(B)与2官能、3官能或4官能的产质子化合物(C)的反应生成物(P)，优选为二环氧化合物(B)与2官能或3官能的产质子化合物(C)的反应生成物(P)，优选为二环氧化合物(B)与2官能的产质子化合物(C)的反应生成物(P)。

[0083] 上述反应生成物(P)优选包含下述式(2)所示的结构单元。



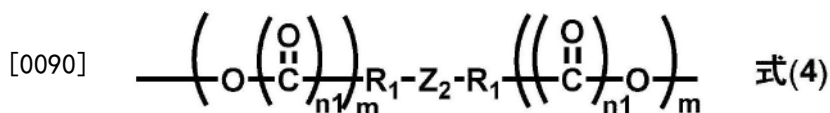
[0085] (在式(4)中, Q_1 和 Q_2 表示2价有机基, $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ 表示氢原子、甲基或乙基。)

[0086] 上述式(2)的 Q_1 优选由下述式(3)表示。

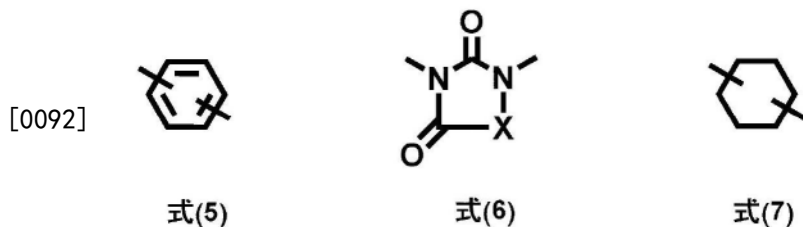
[0087] $-\text{Z}_1-\text{R}_2-\text{Z}_1-$ 式(3)

[0088] (在式(3)中, R_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基, 上述二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2~6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。 Z_1 和 Z_1 各自表示-CO-、-OC-、-O-、-S-中的任一者。)

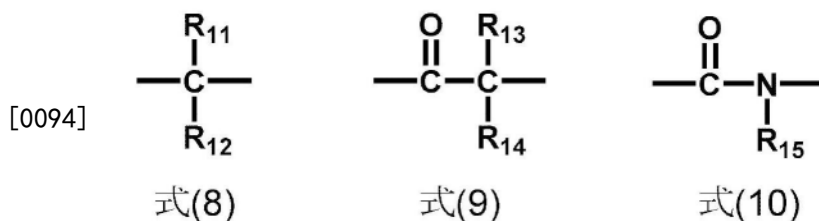
[0089] 上述式(2)的 Q_2 优选由下述式(4)表示。



[0091] (在上述式(4)中, R_1 表示直接键合或碳原子数1~5的亚烷基, $n1$ 和 m 表示0或1的整数, Z_2 由下述式(5)、式(6)或式(7)表示,



[0093] (在上述式(6)中, X由下述式(8)、式(9)或式(10)表示,



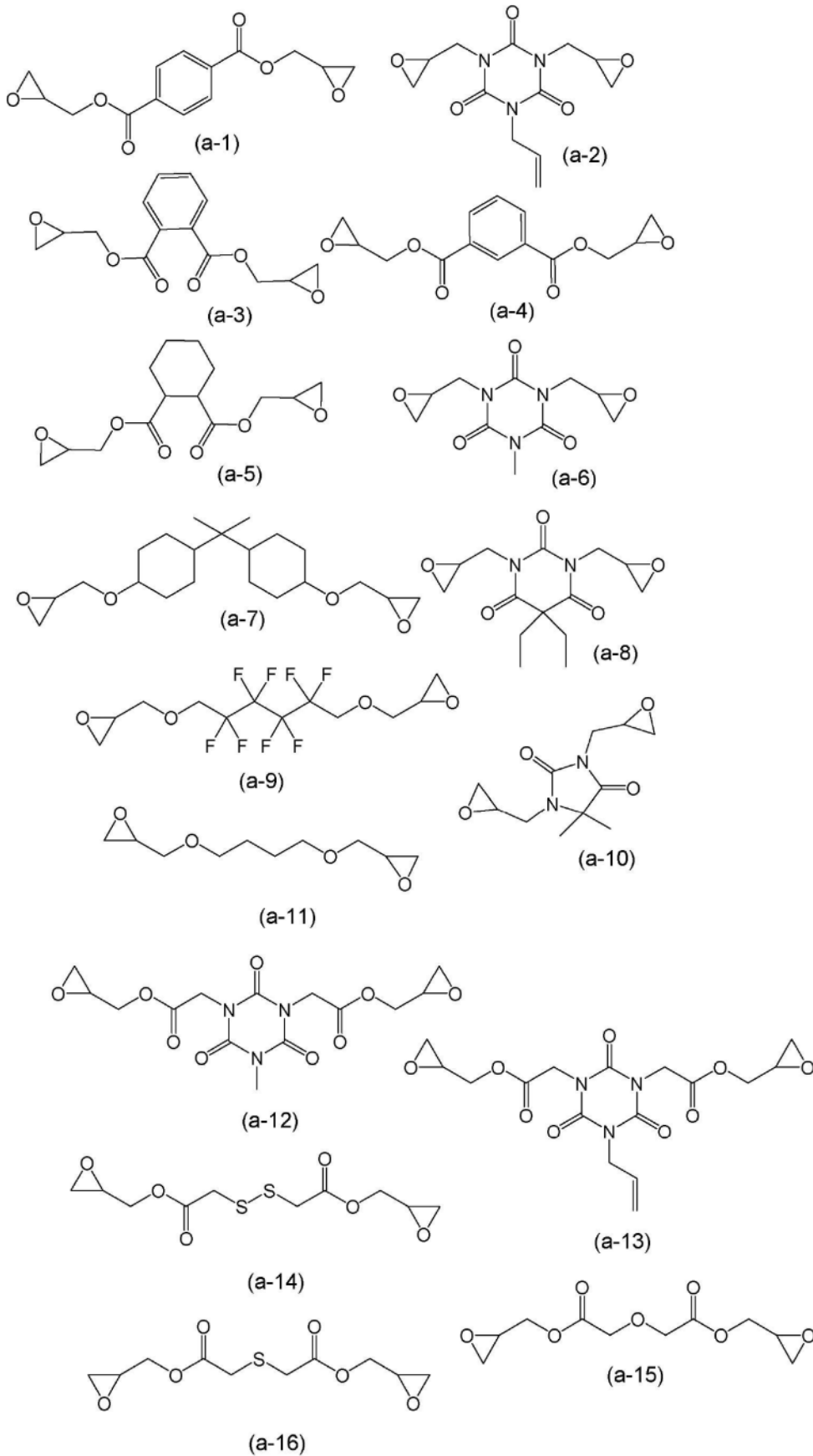
[0095] (在式(8)、式(9)和式(10)中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基, 上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个取代, R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。)

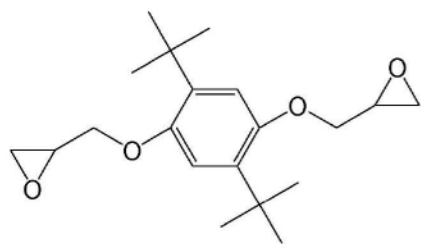
[0096] 作为上述“碳原子数3~6的环”, 可举出环丙烷、环丁烷、环戊烷、环戊二烯和环己烷。

[0097] 上述Ar优选包含苯、萘和蒽结构。

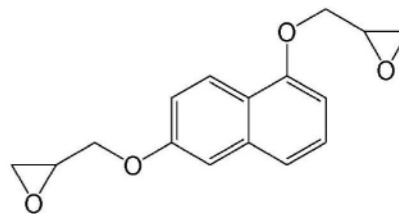
[0098] 上述n优选为2~4的整数。

[0099] 作为本申请的二环氧化物(B)的具体例,可举出下述举出的化合物(a-1)~(a-24)。

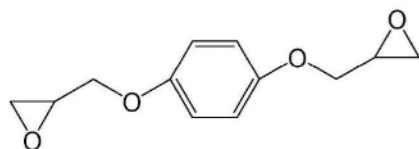




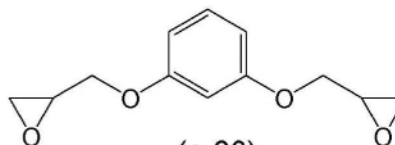
(a-17)



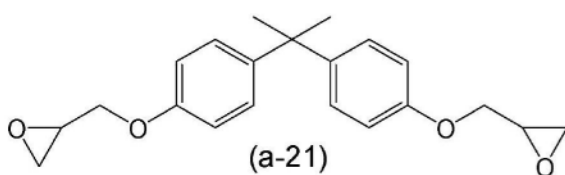
(a-18)



(a-19)

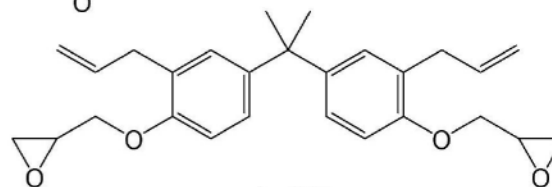


(a-20)

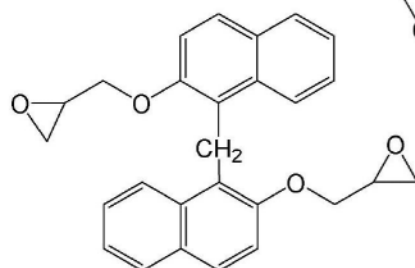


(a-21)

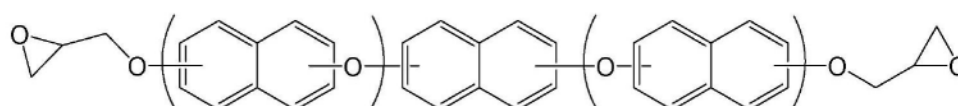
[0101]



(a-22)

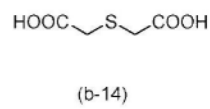
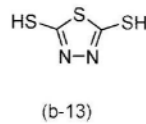
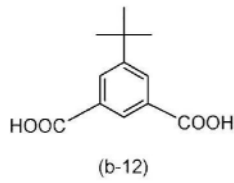
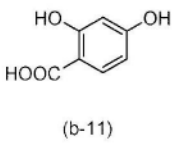
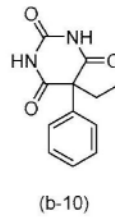
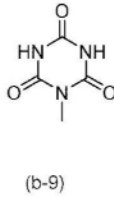
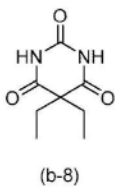
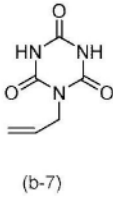
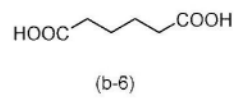
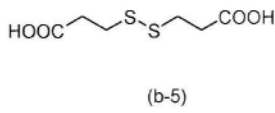
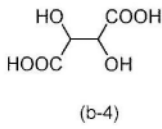
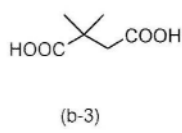
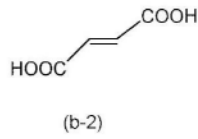
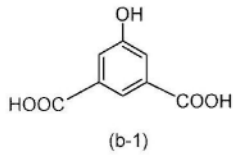


(a-23)

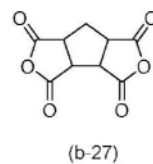
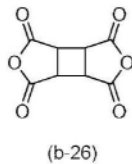
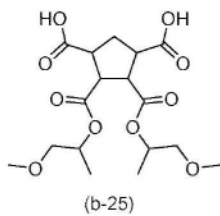
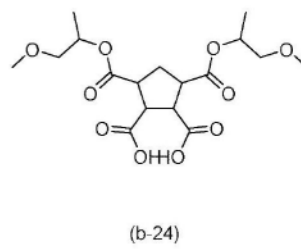
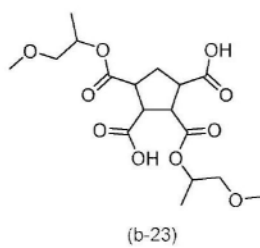
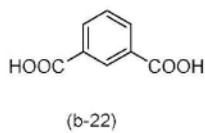
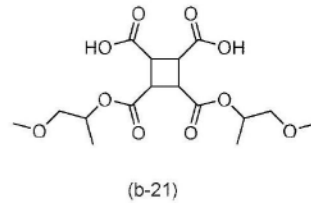
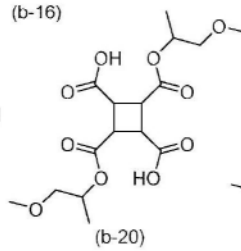
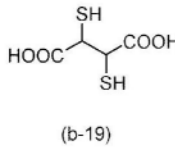
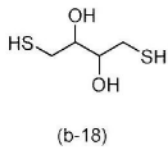
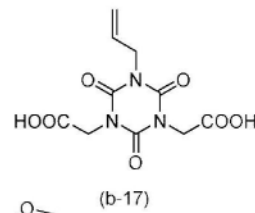
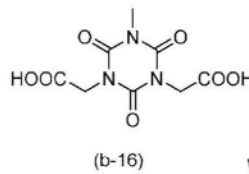
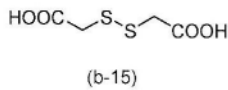


(a-24)

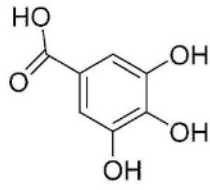
[0102] 作为本申请的2官能以上的产质子化合物(C)的具体例,可举出下述举出的化合物(b-1)~(b-27)。



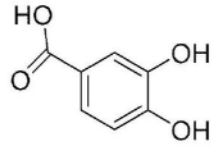
[0103]



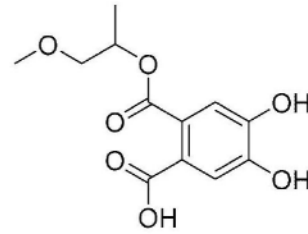
[0104] 本申请的保护膜形成用组合物也可以为使上述二环氧化合物(B)、上述2官能以上的产质子化合物(C)、进一步下述例示的化合物(c-1)~(c-17)反应



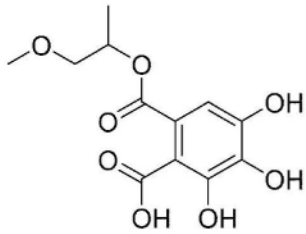
(c-1)



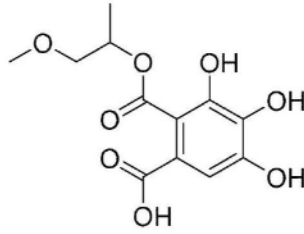
(c-2)



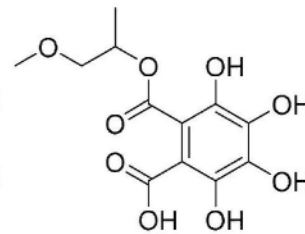
(c-3)



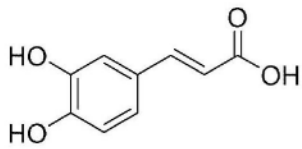
(c-4)



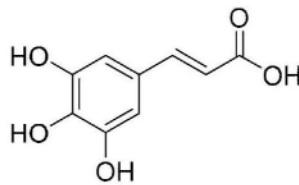
(c-5)



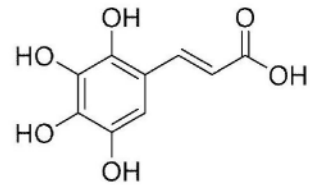
(c-6)



(c-7)

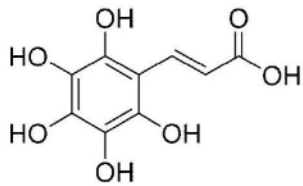


(c-8)

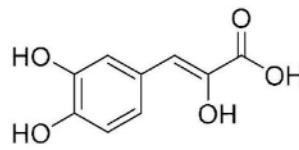


(c-9)

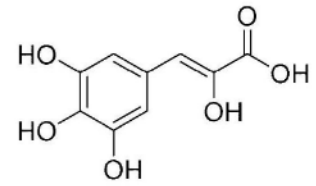
[0105]



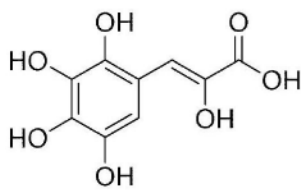
(c-10)



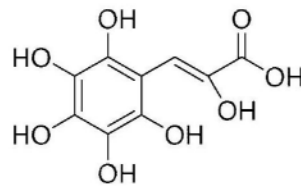
(c-11)



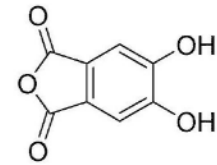
(c-12)



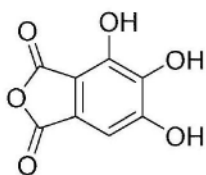
(c-13)



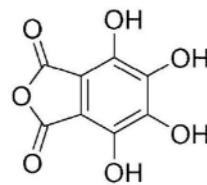
(c-14)



(c-15)



(c-16)

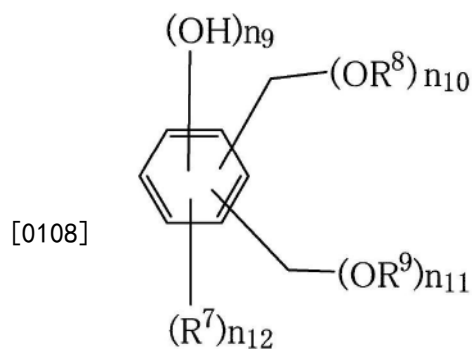


(c-17)

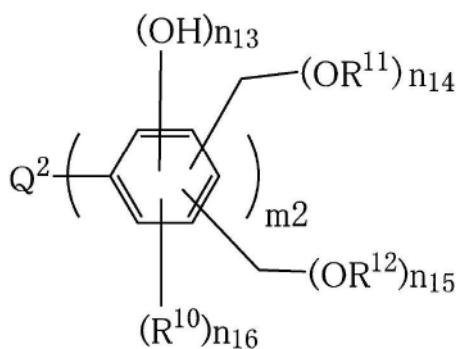
[0106] 本申请的保护膜形成用组合物可以还包含交联剂(K)。

[0107] 上述交联剂(K)可以为选自下述式(11)或式(12)所示的W02014/208542所记载的

化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物和脲化合物中的化合物。



式(11)



式(12)

[0109] (在式(11)和式(12)中, Q^2 表示单键或 m_2 价有机基。 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 各自表示氢原子或甲基, R^7 和 R^{10} 各自表示碳原子数1~10的烷基、或碳原子数6~40的芳基。

[0110] 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,且 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ 。

[0111] 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,且 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 。 m_2 表示2~10的整数。)

[0112] 作为上述三聚氰胺化合物的具体例,不限于以下,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1~6个羟甲基进行甲氧基甲基化而得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羟甲基的1~6个进行酰氧基甲基化而得的化合物或其混合物等。作为环氧化化合物的具体例,可举出例如,三(2,3-环氧丙基)异氰尿酸酯、三羟甲基甲烷三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、三羟乙基乙烷三缩水甘油基醚等。

[0113] 作为上述胍胺化合物的具体例,不限于以下,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个羟甲基进行甲氧基甲基化而得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个羟甲基进行酰氧基甲基化而得的化合物或其混合物等。

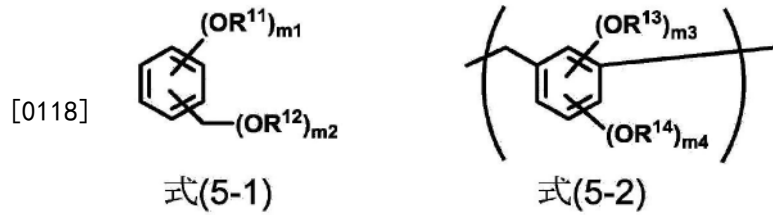
[0114] 作为甘脲化合物的具体例,可举出例如,四羟甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羟甲基甘脲的羟甲基的1~4个进行甲氧基甲基化而得的化合物或其混合物、四羟甲基甘脲的羟甲基的1~4个进行酰氧基甲基化而得的化合物或其混合物等。作为脲化合物的具体例,可举出例如,四羟甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羟甲基脲的1~4个羟甲基进行甲氧基甲基化而得的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

[0115] 作为上述包含烯基醚基的化合物的具体例,不限于以下,可举出乙二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、1,2-丙二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-环己二醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚等。

[0116] 它们之中,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、四羟甲基甘脲的羟甲基的1~4个进行甲氧基甲基化而得的化合物或其混合

物、四羟甲基甘脲的羟甲基的1~4个进行酰氧基甲基化而得的化合物或其混合物,优选四甲氧基甲基甘脲。

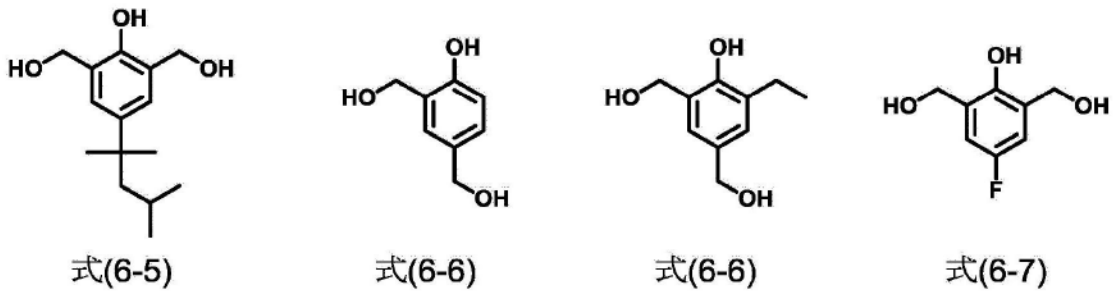
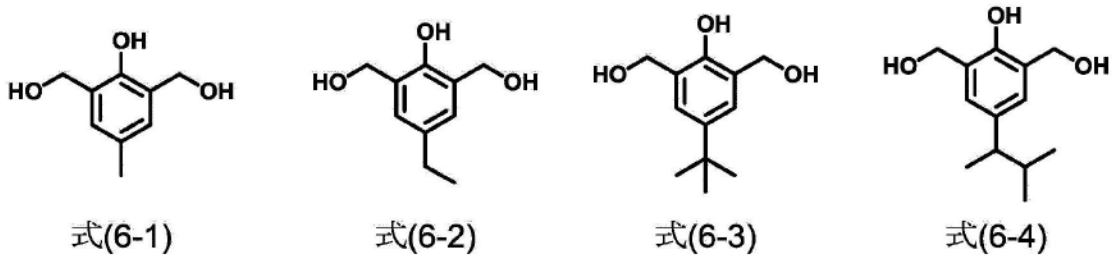
[0117] 进一步作为交联剂(K),可举出具有下述式(5-1)的部分结构的化合物、具有下述式(5-2)的重复单元的聚合物或低聚物。



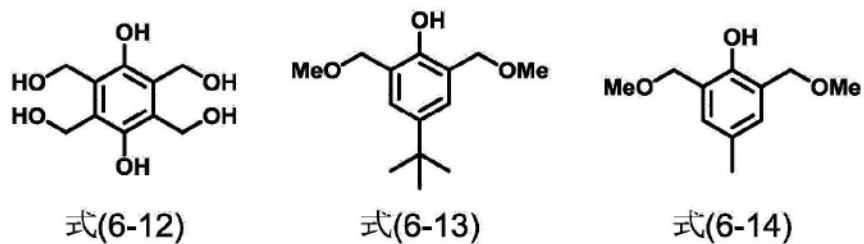
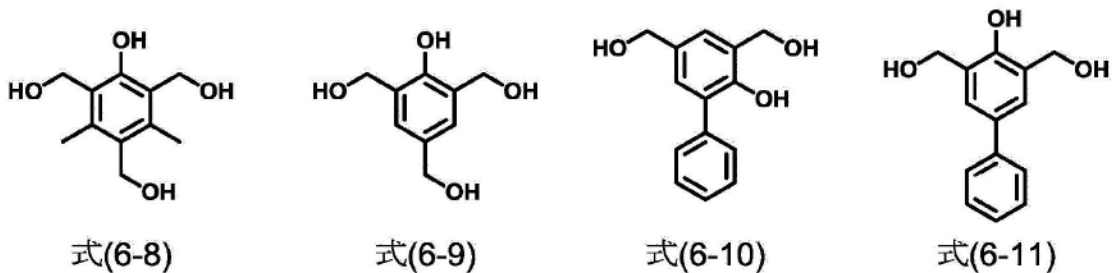
[0119] 上述R¹¹、R¹²、R¹³、和R¹⁴为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基可以使用上述例示。

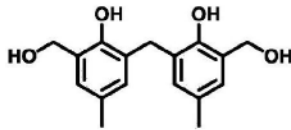
[0120] m₁为1≤m₁≤6-m₂, m₂为1≤m₂≤5, m₃为1≤m₃≤4-m₂, m₄为1≤m₄≤3。

[0121] 以下例式(5-1)和式(5-2)的化合物、聚合物、低聚物。

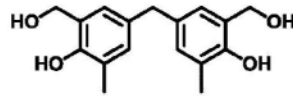


[0122]

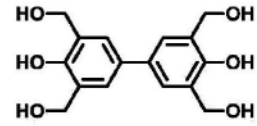




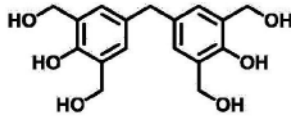
式(6-15)



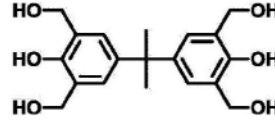
式(6-16)



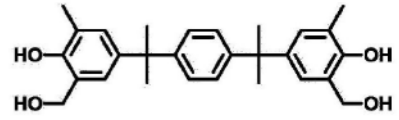
式(6-17)



式(6-18)

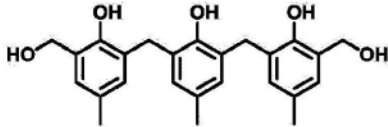


式(6-19)

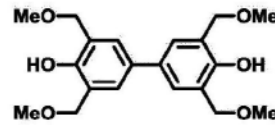


式(6-20)

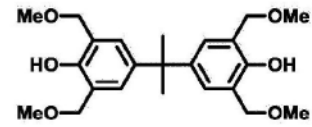
[0123]



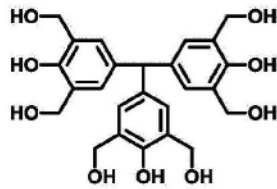
式(6-21)



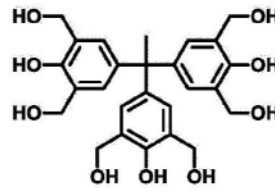
式(6-22)



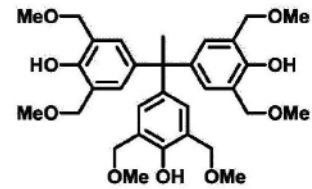
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0124] 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(6-22)的化合物可以作为旭有机材工业(株),商品名TMOM-BP而获得。

[0125] 交联剂的添加量根据所使用的涂布溶剂、所使用的基底基板、所要求的溶液粘度、所要求的膜形状等而变动,但相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.001~80质量%,优选为0.01~50质量%,进一步优选为0.1~40质量%。这些交联剂也有时发生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。

[0126] [交联催化剂]

[0127] 为了促进交联反应,本发明的保护膜形成用组合物可以含有交联催化剂作为可选成分。作为该交联催化剂,除了酸性化合物、碱性化合物以外,还可以使用通过热而产生酸或碱的化合物,但优选为交联酸催化剂。作为酸性化合物,可以使用磺酸化合物或羧酸化合物,作为通过热而产生酸的化合物,可以使用热产酸剂。

[0128] 作为磺酸化合物或羧酸化合物,可举出例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶^𬝓三氟甲磺酸盐(吡啶^𬝓三氟甲磺酸)、吡啶^𬝓-对甲苯磺酸盐、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-苯酚磺酸、吡啶^𬝓-4-苯酚磺酸盐、苯二磺酸、1-萘磺酸、4-硝基苯磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸。

[0129] 作为热产酸剂,可举出例如,K-PURE(注册商标)CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689(以上,King Industries社制)、和SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上,三新化学工业株式会社制)。

[0130] 这些交联催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。此外,作为碱性化合物,可以使用胺化合物或氢氧化铵化合物,作为通过热而产生碱的化合物,可以使用脲。

[0131] 作为胺化合物,可举出例如,三乙醇胺、三丁醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三-叔丁基胺、三正辛基胺、三异丙醇胺、苄基二乙醇胺、硬脂基二乙醇胺、和二氮杂二环辛烷等叔胺、吡啶和4-二甲基氨基吡啶等芳香族胺。此外,也可举出苄基胺和正丁基胺等伯胺、二乙基胺和二正丁基胺等仲胺作为胺化合物。这些胺化合物可以单独使用或组合使用二种以上。

[0132] 作为氢氧化铵化合物,可举出例如,氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化鲸蜡基三甲基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化苯基三乙基铵。

[0133] 此外,作为通过热而产生碱的化合物,可以使用例如,具有酰胺基、氨基甲酸酯基或氮丙啶基那样的热不稳定性基,通过进行加热而生成胺的化合物。除此以外,也可举出脲、苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基二甲基苯基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、氯化胆碱作为通过热而产生碱的化合物。

[0134] 在上述保护膜形成用组合物包含交联催化剂的情况下,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~20质量%,优选为0.01~15质量%,进一步优选为0.1~10质量%。

[0135] [表面活性剂]

[0136] 为了使对半导体基板的涂布性提高,本发明的保护膜形成用组合物可以含有表面活性剂作为可选成分。作为上述表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯基醚、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、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(注册商标)EF301、エフトップEF303、エフトップEF352(三菱マテリアル電子化成株式会社)、メガファック(注册商标)F171、メガファックF173、メガファックR-30、メガファックR-40、メガファックR-40-LM(DIC株式会社)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム株式会社)、アサヒガード(注册商标)AG710、サーフロン(注册商标)S-382、サーフロンSC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロンSC104、サーフロンSC105、サーフロンSC106(旭硝子株式会社)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)。这些表面活性剂可以单独使用或组合使用二种以上。在上述保护膜形成用组合物包含表面活性剂的情况下,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~10质量%、优选为0.01~5质量%。

[0137] [有机溶剂(S)]

[0138] 本发明的保护膜形成用组合物可以通过使上述各成分溶解于有机溶剂(S)来调制,以均匀的溶液状态使用。

[0139] 作为本发明涉及的保护膜形成用组合物的有机溶剂(S),只要是能够溶解上述分子内包含至少1组以上彼此相邻的2个羟基的化合物、或其聚合物的溶剂,就可以没有特别限制地使用。特别是,由于本发明涉及的保护膜形成用组合物以均匀的溶液状态使用,因此如果考虑其涂布性能,则推荐并用一般使用于光刻工序的有机溶剂。

[0140] 作为上述有机溶剂,可举出例如,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。这些溶剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0141] 在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、和环己酮等。特别优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0142] [其它成分]

[0143] 在本发明的保护膜形成用组合物中,可以添加吸光剂、流变调节剂、粘接助剂等。流变调节剂对于提高保护膜形成用组合物的流动性而言是有效的。粘接助剂对于提高半导体基板或抗蚀剂与下层膜的密合性而言是有效的。

[0144] 作为吸光剂,可以适合使用例如,“工业用色素の技術と市場(工业用色素的技术和市场)”(CMC出版)、“染料便覧(染料便览)”(有机合成化学协会编)所记载的市售的吸光剂,例如,C.I.分散黄1、3、4、5、7、8、13、23、31、49、50、51、54、60、64、66、68、79、82、88、90、93、102、114和124;C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72和73;C.I.分散红1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199和210;C.I.分散紫43;C.I.分散蓝96;C.I.荧光增白剂112、135和163;C.I.溶剂橙2和45;C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27和49;C.I.颜料绿10;C.I.颜料棕2等。上述吸光剂通常相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分以10质量%以下,优选以5质量%以下的比例混配。

[0145] 流变调节剂主要以提高保护膜形成用组合物的流动性,特别是在烘烤工序中,提高保护膜的膜厚均匀性、提高保护膜形成用组合物向孔穴内部的填充性为目的而添加。作为具体例,可以举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、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、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、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调节剂相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于30质量%的比例混配。

[0146] 粘接助剂主要以提高基板或抗蚀剂与保护膜形成用组合物的密合性,特别是在显影中使抗蚀剂不剥离为目的而添加。作为具体例,可以举出三甲基氯硅烷、二甲基羟甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基羟甲基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷类、六甲基二硅氮烷、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脲、二甲基三甲

基甲硅烷基胺、三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类、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、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷类、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、尿唑、硫尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等杂环式化合物、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。这些粘接助剂相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常以小于5质量%，优选以小于2质量%的比例混配。

[0147] [保护膜形成用组合物]

[0148] 本发明涉及的保护膜形成用组合物的固体成分通常为0.1~70质量%，优选为0.1~60质量%。固体成分为从保护膜形成用组合物除去溶剂后的全部成分的含有比例。固体成分中的聚合物的比例按照1~100质量%、1~99.9质量%、50~99.9质量%、50~95质量%、50~90质量%的顺序优选。

[0149] [带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法]

[0150] 以下，对使用了本发明涉及的保护膜形成用组合物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进行说明。

[0151] 本发明涉及的带有抗蚀剂图案的基板可以通过将上述保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上，进行烧成来制造。

[0152] 作为可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。

[0153] 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)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(硼磷硅玻璃,Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、氮化钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0154] 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涂布本发明的保护膜形成用组合物。然后，使用电热板等加热手段进行烘烤来形成保护膜。作为烘烤条件，可从烘烤温度100℃~400℃、烘烤时间0.3分钟~60分钟中适当选择。优选烘烤温度为120℃~350℃，烘烤时间为0.5分钟~30分钟，更优选烘烤温度为150℃~300℃，烘烤时间为0.8分钟~10分钟。作为所形成的保护膜的膜厚，例如为0.001 μm ~10 μm ，优选为0.002 μm ~1 μm ，更优选为0.005 μm ~0.5 μm 。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。

[0155] 曝光通过用于形成规定图案的掩模(光罩)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、三乙基胺、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的异丙醇等醇类、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。

[0156] 接着,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模,将上述保护膜进行干蚀刻。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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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)。除此以外,可以使pH为碱性的物质,例如,将脲与过氧化氢水混合,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。

[0161] 它们之中,优选为酸性过氧化氢水或碱性过氧化氢水。

[0162] 这些药液也可以包含表面活性剂等添加剂。

[0163] 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。

[0164] 实施例

[0165] 接下来举出实施例具体地说明本发明的内容,但本发明不限于此。

[0166] 本说明书的下述合成例1~合成例4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)制GPC装置,测定条件等如下所述。

[0167] GPC柱:Shodex KF803L,Shodex KF802,Shodex KF801(注册商标)(昭和电工(株))

[0168] 柱温度:40℃

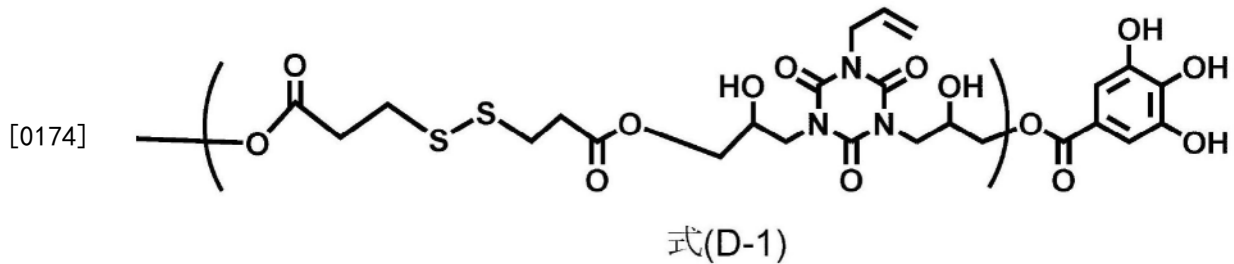
[0169] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0170] 流量:1.0ml/分钟

[0171] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー(株)制)

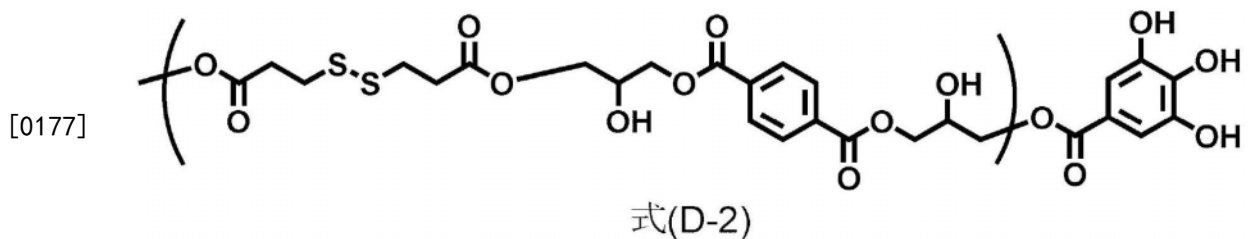
[0172] <合成例1>

[0173] 使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) 20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制,商品名:DTDPA) 12.69g、没食子酸水合物 4.22g和作为催化剂的四丁基溴化磷1.81g溶解于丙二醇单甲基醚58.09g后,在105℃下使其反应24小时,获得了含有反应生成物的溶液(固体成分40质量%)。所得的反应生成物的重复单元和末端结构由式(D-1)表示。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算重均分子量为3100。



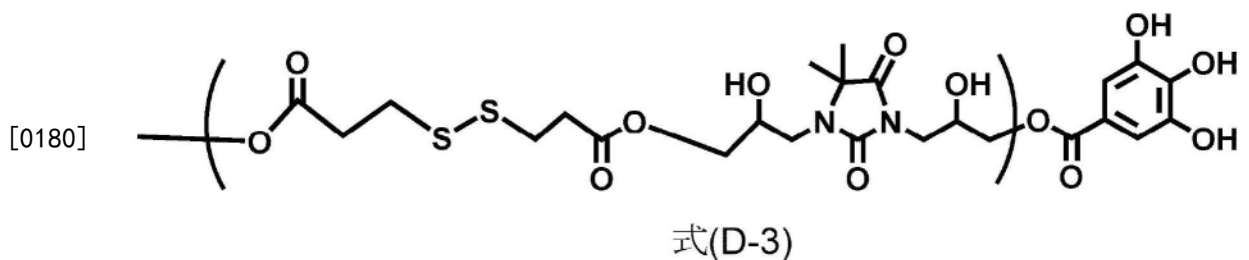
[0175] <合成例2>

[0176] 使对苯二甲酸二缩水甘油酯(ナガセケムテックス(株), 制品名EX-711)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制, 商品名:DTDPA)12.33g、没食子酸水合物4.11g和作为催化剂的四丁基溴化磷1.76g溶解于丙二醇单甲基醚57.29g后,在105℃下使其反应24小时,获得了含有反应生成物的溶液(固体成分40质量%)。所得的反应生成物的重复单元和末端结构由式(D-2)表示。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算重均分子量为3900。



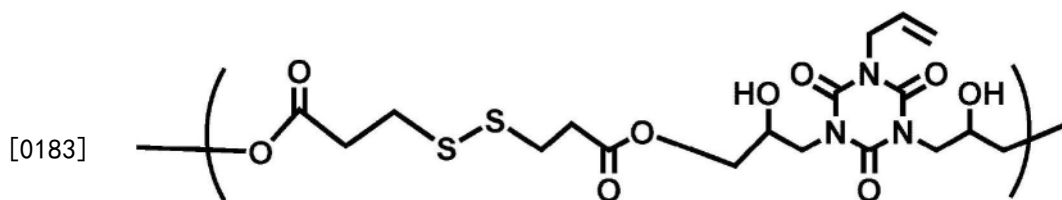
[0178] <合成例3>

[0179] 使1,3'-二缩水甘油基乙内酰脲(四国化成工业(株)制)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制, 商品名:DTDPA)12.69g、没食子酸水合物4.23g和作为催化剂的四丁基溴化磷1.81g溶解于丙二醇单甲基醚58.09g后,在105℃下使其反应24小时,获得了含有反应生成物的溶液(固体成分40质量%)。所得的反应生成物的重复单元和末端结构由式(D-3)表示。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算重均分子量为3900。



[0181] <合成例4>

[0182] 使单烯丙基二缩水甘油基异氰尿酸酯(四国化成工业(株)制, 制品名MA-DGIC)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制, 商品名:DTDPA)16.42g、作为催化剂的乙基三苯基溴化磷0.659g溶解于丙二醇单甲基醚92.71g后,在105℃下使其反应24小时,获得了含有反应生成物的溶液(固体成分20质量%)。所得的反应生成物具有式(D-4)的重复单元。进行了所得的反应生成物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算重均分子量为4600。



式(D-4)

[0184] 以下,通过实施例进一步具体地对本发明进行说明。然而,本发明不限于下述实施例的记载。此外,作为碱性过氧化氢水溶液,使用了以下表1所示的组成的药液,但应用于本发明的碱性过氧化氢水溶液不限于该组成。

[0185] <实施例1>

[0186] 在合成例1中获得的含有聚合物的溶液27.62g中添加吡啶~~鎓~~三氟甲磺酸0.552g、丙二醇单甲基醚乙酸酯18.84g和丙二醇单甲基醚152.99g,制成溶液。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。

[0187] <实施例2>

[0188] 在合成例2中获得的含有聚合物的溶液27.62g中添加吡啶~~鎓~~三氟甲磺酸0.552g、丙二醇单甲基醚乙酸酯18.84g和丙二醇单甲基醚152.99g,制成溶液。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。

[0189] <实施例3>

[0190] 在合成例3中获得的含有聚合物的溶液27.62g中添加吡啶~~鎓~~三氟甲磺酸0.552g、丙二醇单甲基醚乙酸酯18.84g和丙二醇单甲基醚152.99g,制成溶液。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。

[0191] <实施例4>

[0192] 在合成例1中获得的含有聚合物的溶液27.62g中添加吡啶~~鎓~~三氟甲磺酸0.552g、TMOM-BP(本州化学工业(株)制)1.105g、丙二醇单甲基醚乙酸酯18.84g和丙二醇单甲基醚152.99g,制成溶液。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。

[0193] <比较例1>

[0194] 在合成例4中获得的含有聚合物的溶液55.24g中添加吡啶~~鎓~~三氟甲磺酸0.552g、丙二醇单甲基醚乙酸酯18.84g和丙二醇单甲基醚125.37g,制成溶液。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。

[0195] (涂膜的形成)

[0196] 在表面形成了氮化钛膜的硅基板上,利用旋转涂布而涂布实施例1~实施例3中调制的保护膜形成用组合物和比较例1中调制的膜形成用组合物,在220 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤60秒,从而制作出100nm的膜厚的涂膜。

[0197] (对碱性过氧化氢水溶液的耐性试验)

[0198] 将使用实施例1~实施例3中调制的保护膜形成用组合物和在比较例1中调制的膜形成用组合物在表面形成有氮化钛膜的硅基板上制作的涂膜,在下述表1所示的组成的碱性过氧化氢水溶液中,在该表所示的温度下浸泡1分钟,然后水洗,通过目视观察干燥后的

涂膜的状态。将其结果示于下述表2中。表2中的“○”表示在1分钟处理后涂膜也未观察到剥落的状态“×”表示在1分钟处理后在涂膜的一部分或全部中观察到剥落的状态。

[0199] [表1]

[0200] 表1

[0201] 碱性过氧化氢水溶液的组成和处理温度

[0202]	28 质量% 氨水溶液	33 质量% 过氧化氢水溶 液	水	温度
	25mL	100mL	500mL	70℃

[0203] [表2]

[0204] 表2

[0205]	耐性试验的结果
实施例1	○
实施例2	○
实施例3	○
实施例4	○
比较例1	×

[0206] 由上述表2的结果,显示出使用实施例1~实施例3中调制的保护膜形成用组合物而制作的涂膜对碱性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碱性过氧化氢水溶液的保护膜。另一方面,显示出使用比较例1中调制的膜形成用组合物而制作的涂膜不具有对碱性过氧化氢水溶液的耐性,明确了这些涂膜不能成为针对碱性过氧化氢水溶液的保护膜。

[0207] 产业可利用性

[0208] 本发明涉及的保护膜形成用组合物由于在将湿蚀刻液应用于基板加工时耐性优异,具有高干蚀刻速度,因此提供基板加工容易,在涂布于高低差基板的情况下平坦化性优异的保护膜。