



(10) 授权公告号 CN 113574085 B

(45) 授权公告日 2024.07.30

(21) 申请号 202080018601.9

(22) 申请日 2020.03.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113574085 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(30) 优先权数据
2019-038936 2019.03.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/008784 2020.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/179757 JA 2020.09.10

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 远藤贵文 西田登喜雄

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

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

(56) 对比文件
CN 101473270 A, 2009.07.01
WO 2009104685 A1, 2009.08.27
WO 2018203540 A1, 2018.11.08
审查员 周国营

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

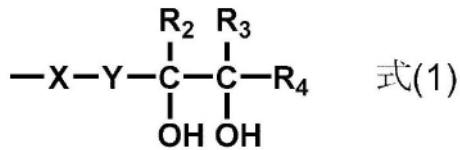
包含末端具有二醇结构的聚合生成物的液耐性保护膜形成用组合物

(57) 摘要

提供下述保护膜形成用组合物、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,包含:末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构的聚合物、和有机溶剂。上述分子内包含彼此相邻的2个羟基的结构可以为1,2-乙二醇结构(A)。

1. 一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,包含:末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构聚合物、和有机溶剂,

所述分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构包含式(1)所示的1,2-乙二醇结构(A),



在式(1)中,X表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-或-NR₁-中的任一者,R₁表示氢原子或甲基;Y表示直接键合或可以被取代的碳原子数1~4的亚烷基;R₂、R₃和R₄各自为氢原子、可以被取代的碳原子数1~10的烷基或可以被取代的碳原子数6~40的芳基,R₂可以与R₃或R₄一起形成环,

所述聚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。

2. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,在所述式(1)中,R₂、R₃和R₄为氢原子。

3. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,在所述式(1)中,Y为亚甲基。

4. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,在所述式(1)中,X为-S-。

5. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述聚合物是进一步与

下述式(A-1)所示的化合物、

下述式(A-2)所示的化合物、

下述式(A-3)所示的化合物、

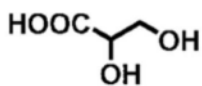
下述式(A-4)所示的化合物、

环戊烷-1,2-二醇、

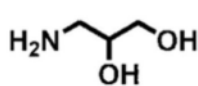
环己烷-1,2-二醇、或者

二环[2,2,1]庚烷-1,2-二醇

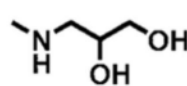
的反应生成物,



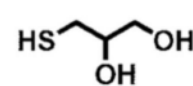
式(A-1)



式(A-2)



式(A-3)



式(A-4)

6. 根据权利要求5所述的保护膜形成用组合物,所述聚合物在末端具有由

所述式(A-1)所示的化合物、

所述式(A-2)所示的化合物、

所述式(A-3)所示的化合物、

所述式(A-4)所示的化合物、

环戊烷-1,2-二醇、

环己烷-1,2-二醇、或者

二环[2,2,1]庚烷-1,2-二醇

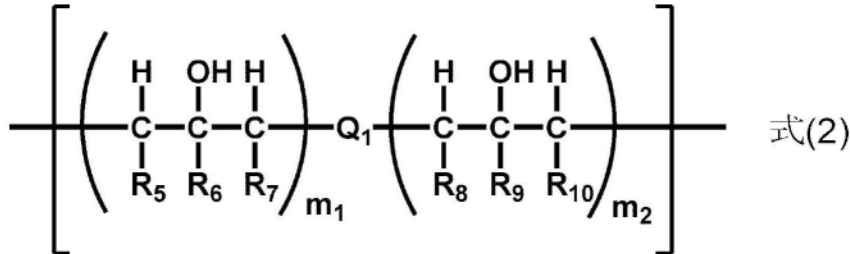
衍生的有机基团。

7. 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至少1种官能团。

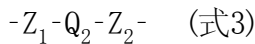
8. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述2官能以上的产质子化合物(C)为酸二酐。

9. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述聚合物包含下述式(2)所示的单元结构,



在式(2)中, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q_1 表示2个碳原子间的二价有机基, m_1 和 m_2 各自独立地表示0或1。

10. 根据权利要求9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,

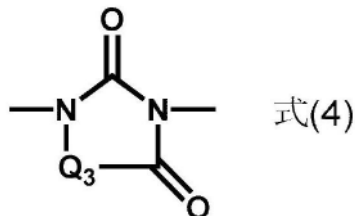


在式(3)中, Q_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,

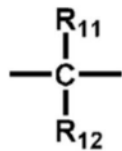
所述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基团取代;

Z_1 和 Z_2 各自表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中的任一者。

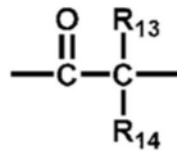
11. 根据权利要求9所述的保护膜形成用组合物,所述式(2)的 Q_1 由下述式(4)表示,



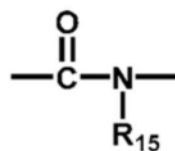
在式(4)中, Q_3 表示下述式(5)、式(6)或式(7),



式(5)



式(6)



式(7)

在式(5)、式(6)和式(7)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种基团取代,

R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。

12. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,进一步包含交联催化剂。

13. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,进一步包含交联剂。

14. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,进一步包含表面活性剂。

15. 一种保护膜,其特征在于,是由权利要求1~14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。

16. 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,该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1~14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。

17. 一种半导体装置的制造方法,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1~14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将所述无机膜或所述半导体基板进行湿蚀刻和洗涤的工序。

包含末端具有二醇结构的聚合生成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化合物的针对过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,所述特定的化合物包含羧基和/或羟基。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2018/052130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,被掩蔽的部分能够保护基板)。

[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,为了不使基底基板发生破坏,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,但对于解决上述课题有限。

[0011] 本发明的目的是解决上述课题。

[0012] 用于解决课题的方法

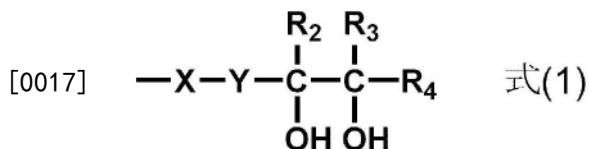
[0013] 本发明包含以下方案。

[0014] [1]一种针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,包含:末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构的聚合物、和有机溶剂。

[0015] [2]根据[1]所述的保护膜形成用组合物,上述分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构为1,2-乙二醇结构(A)。

[0016] [3]根据[2]所述的保护膜形成用组合物,上述1,2-乙二醇结构包含式(1)所示的

结构。



[0018] (在式(1)中,X表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-或-NR₁-中的任一者,R₁表示氢原子或甲基。Y表示直接键合或可以被取代的碳原子数1~4的亚烷基。R₂、R₃和R₄各自为氢原子、可以被取代的碳原子数1~10的烷基或可以被取代的碳原子数6~40的芳基,R₂可以与R₃或R₄一起形成环。)

[0019] [4]根据[3]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(1)中,R₂、R₃和R₄为氢原子。

[0020] [5]根据[3]或[4]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(1)中,Y为亚甲基。

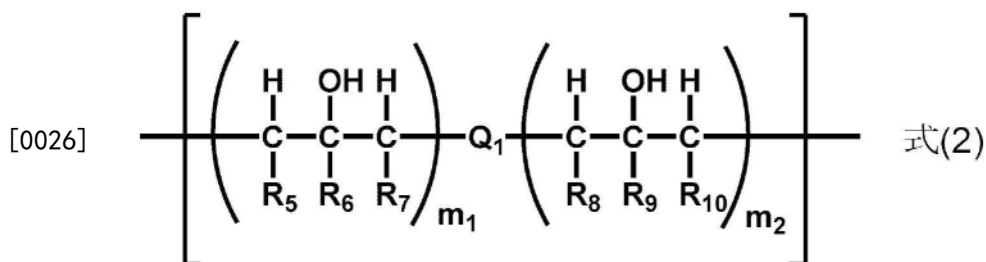
[0021] [6]根据[3]~[5]中任一项所述的保护膜形成用组合物,在上述式(1)中,X为-S-。

[0022] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的保护膜形成用组合物,上述聚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。

[0023] [8]根据[7]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至少1种官能团。

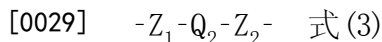
[0024] [9]根据[7]所述的保护膜形成用组合物,上述2官能以上的产质子化合物(C)为酸二酐。

[0025] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的保护膜形成用组合物,上述聚合物包含下述式(2)所示的单元结构。



[0027] (在式(2)中,R₅、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,Q₁表示2个碳原子间的二价有机基,m₁和m₂各自独立地表示0或1。)

[0028] [11]根据[10]所述的保护膜形成用组合物,上述式(2)的Q₁由下述式(3)表示。

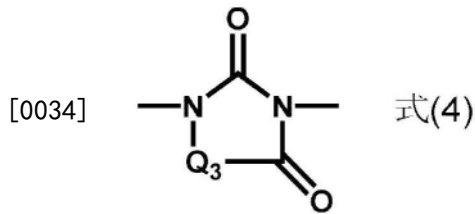


[0030] (在式(3)中,Q₂表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,

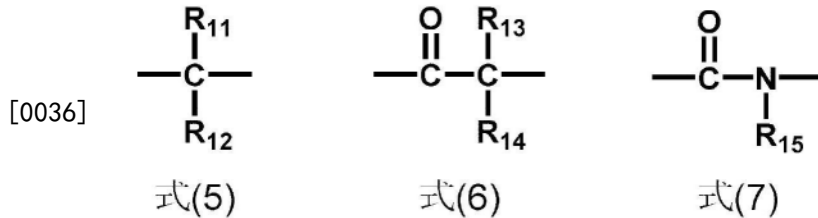
[0031] 上述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基团取代。

[0032] Z₁和Z₂各自表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中的任一者。)

[0033] [12]根据[10]所述的保护膜形成用组合物,上述式(2)的Q₁由下述式(4)表示。



[0035] (在式(4)中, Q_3 表示下述式(5)、式(6)或式(7)。



[0037] (在式(5)、式(6)和式(7)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,

[0038] 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种基团取代, R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。)

[0039] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的保护膜形成用组合物,进一步包含交联催化剂,。

[0040] [14]根据[1]~[13]中任一项所述的保护膜形成用组合物,进一步包含交联剂。

[0041] [15]根据[1]~[14]中任一项所述的保护膜形成用组合物,进一步包含表面活性剂。

[0042] [16]一种保护膜,其特征在于,是由[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。

[0043] [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,该带有抗蚀剂图案的基板的制造方法包含下述工序:将[1]~[15]中任一项所述的保护膜组合物涂布在半导体基板上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。

[0044] [18]一种半导体装置的制造方法,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]~[15]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和洗涤的工序。

[0045] 发明的效果

[0046] 保护膜形成用组合物要求在半导体制造中的光刻工艺中,平衡良好地具有例如下述特性。即,(1)具有在基底基板加工时对湿蚀刻液的良好掩模功能,(2)进一步干蚀刻速度高,和(3)高低差基板的平坦化性优异。本发明的保护膜形成用组合物通过平衡良好地具有这些(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

[0047] 《术语的说明》

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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-2-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。

[0051] 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-萸基、2-萸基、9-

蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基。

[0052] 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-乙炔基、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-乙基乙炔基、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-正丙基乙炔基、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-异丙基乙炔基、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-正丁基乙炔基、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-仲丁基乙炔基、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-异丁基乙炔基、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-叔丁基乙炔基、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。

[0053] 所谓“碳原子数2~6的亚烯基”,是指在上述“碳原子数2~10的烯基”中举出的碳原子数2~6的烯基的氢原子被除去1个,变为2价基团的基团。

[0054] 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。

[0055] 所谓“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”之内,具有碳原子数6~14的芳香族烃环的基团。

[0056] 所谓“碳原子数2~6的炔基”,是指在上述“碳原子数2~10的烯基”中举出的碳原子数2~6的烯基的双键被置换成三键的基团。

[0057] 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(Tetracyclodecanyloxy)、三环癸基氧基(Tricyclodecanyloxy)等。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 作为“卤原子”，可举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0061] 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(Tetracyclodecanyloxy)、三环癸基氧基(Tricyclodecanyloxy)等。

[0062] 所谓“可以被取代的”，是指在上述碳原子数1~10的烷基或上述碳原子数6~40的芳基中存在的一部分或全部氢原子可以被例如羟基、卤原子、羧基、硝基、氰基、亚甲基二氧基、乙酰氧基、甲硫基、氨基或碳原子数1~9的烷氧基取代。

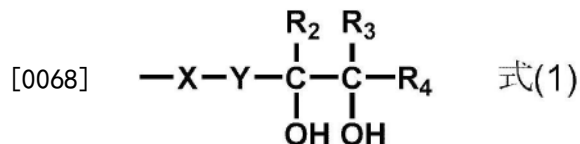
[0063] <保护膜形成用组合物>

[0064] 本申请的保护膜形成用组合物为针对半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物，包含：末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构的聚合物、和有机溶剂。以下依次说明。

[0065] <分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构>

[0066] 分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构可以为1,2-乙二醇结构(A)。

[0067] 上述1,2-乙二醇结构可以包含式(1)所示的结构。



[0069] (在式(1)中,X表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-或-NR₁-中的任一者,R₁表示氢原子或甲基。Y表示可以被取代的碳原子数1~4的亚烷基。R₂、R₃和R₄各自为氢原子、可以被取代的碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~40的芳基,R₂可以与R₃或R₄一起形成环。)

[0070] 作为R₂与R₃或R₄一起形成的环的具体例,可举出环戊烷环、环己烷环、二环[2,2,1]庚烷环等。

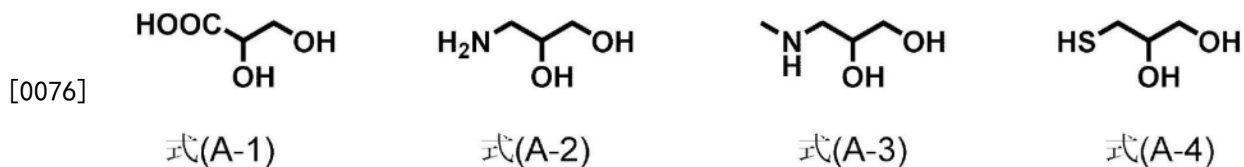
[0071] 在形成上述环的情况下,例如可以通过使环戊烷-1,2-二醇、环己烷-1,2-二醇、二环[2,2,1]庚烷-1,2-二醇等化合物与聚合物末端反应来衍生。

[0072] 在上述式(1)中, R_2 、 R_3 和 R_4 可以为氢原子。

[0073] 在上述式(1)中, Y 可以为亚甲基。

[0074] 在上述式(1)中, X 可以为-S-。

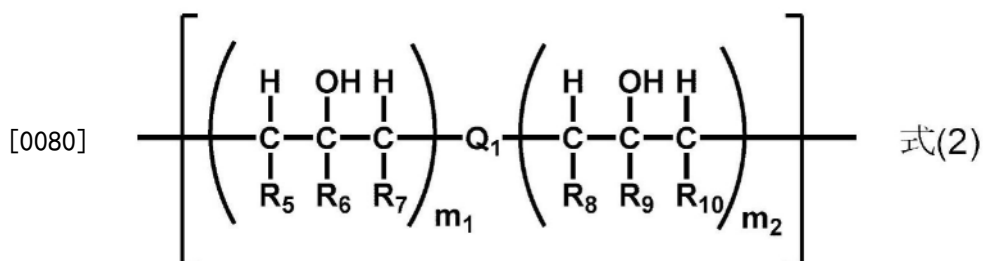
[0075] 作为形成具有1,2-乙二醇结构(A)的上述聚合物的末端的化合物,可以例示例如,下述式(A-1)~式(A-4)所示的化合物。



[0077] <聚合物>

[0078] 上述聚合物可以为二环氧化合物(B)与2官能以上的产质子化合物(C)的反应生成物。

[0079] 上述反应生成物可以包含下述式(2)所示的单元结构。



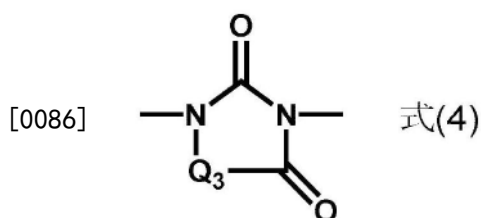
[0081] (在式(2)中, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q_1 表示2个碳原子间的二价有机基, m_1 和 m_2 各自独立地表示0或1。)

[0082] 上述式(2)的 Q_1 可以由下述式(3)表示。

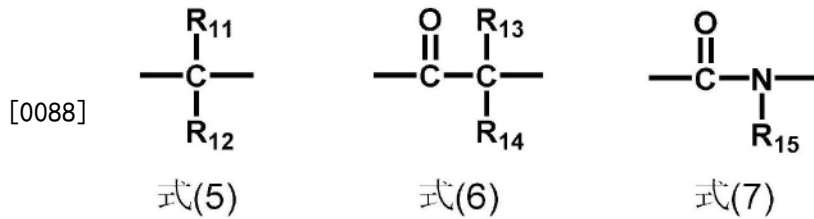
[0083] $\text{---Z}_1\text{---Q}_2\text{---Z}_2\text{---}$ 式(3)

[0084] (在式(3)中, Q_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。 Z_1 和 Z_2 各自表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中的任一者。)

[0085] 上述式(2)的 Q_1 可以由下述式(4)表示。

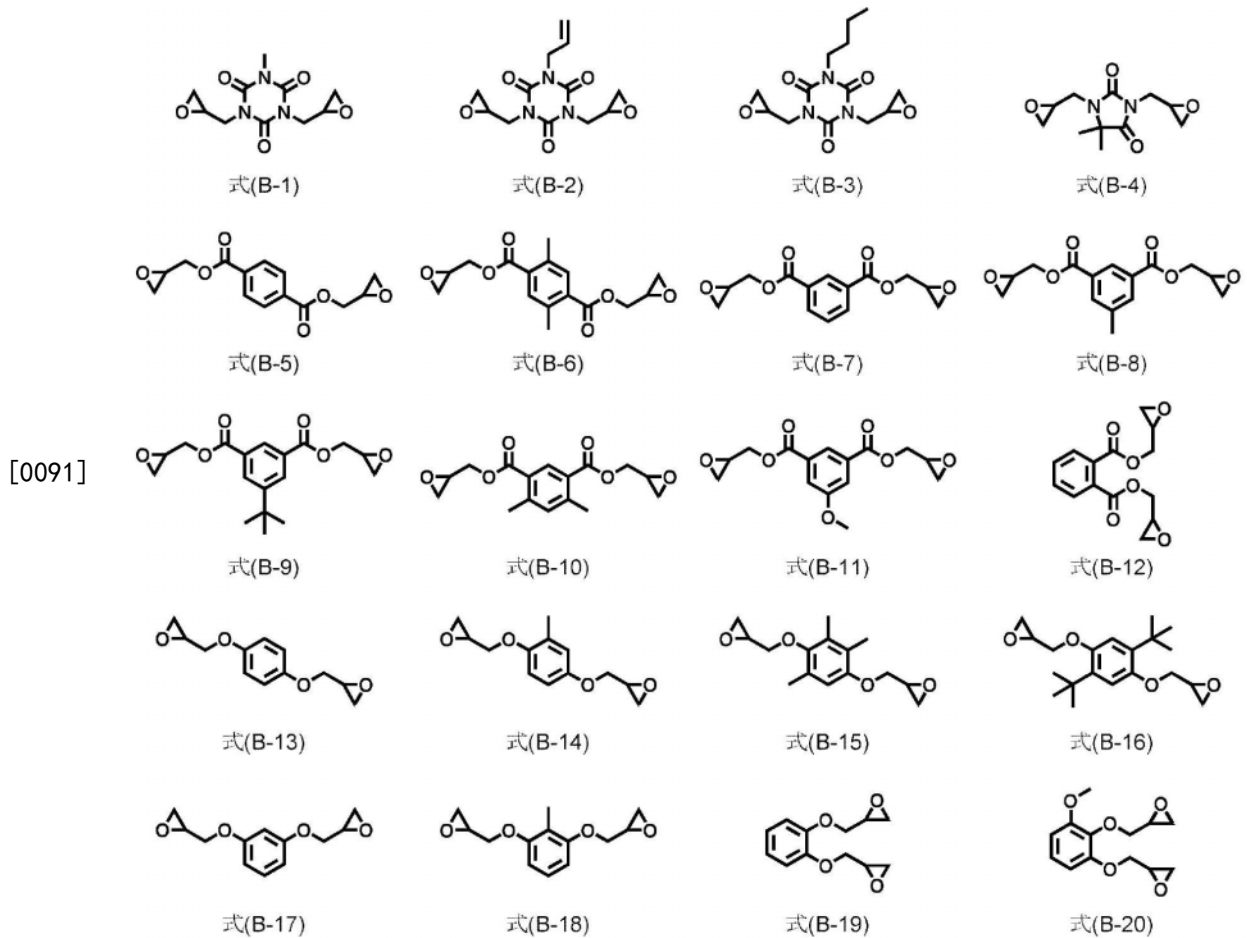


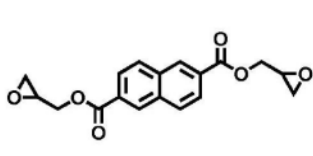
[0087] (在式(4)中, Q_3 表示下述式(5)、式(6)或式(7)。



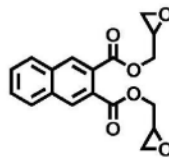
[0089] (在式(5)、式(6)和式(7)中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1种基团取代, R_{13} 与 R_{14} 可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。)

[0090] 作为形成由上述式(2)表示、且 m_1 和 m_2 表示1的结构单元的二环氧化物(B),可以例示例如,下述式(B-1)~式(B-46)所示的具有2个环氧基的二缩水甘油基醚、具有二缩水甘油基酯的化合物,但不限于于这些例子。

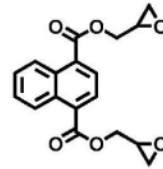




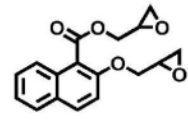
式(B-21)



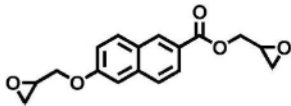
式(B-22)



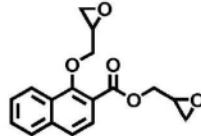
式(B-23)



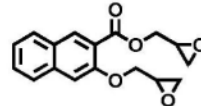
式(B-24)



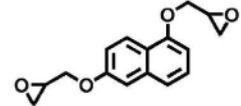
式(B-25)



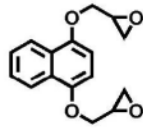
式(B-26)



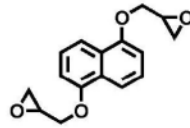
式(B-27)



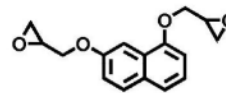
式(B-28)



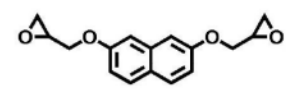
式(B-29)



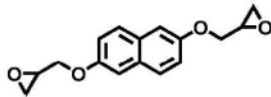
式(B-30)



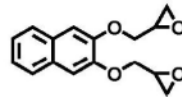
式(B-31)



式(B-32)

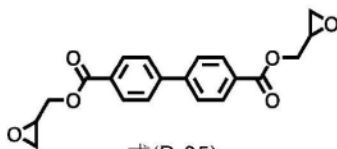


式(B-33)

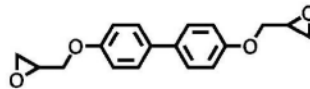


式(B-34)

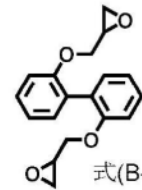
[0092]



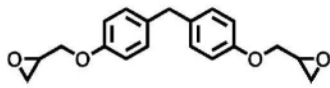
式(B-35)



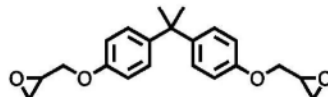
式(B-36)



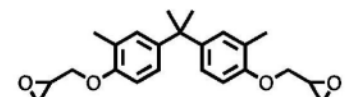
式(B-37)



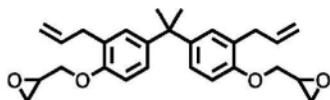
式(B-38)



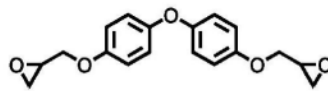
式(B-39)



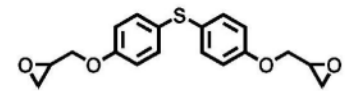
式(B-40)



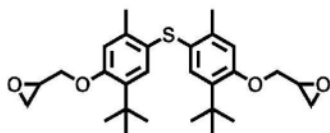
式(B-41)



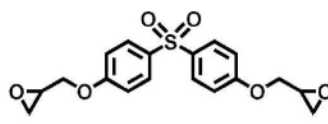
式(B-42)



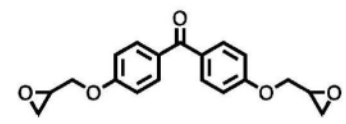
式(B-43)



式(B-44)

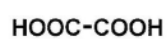


式(B-45)

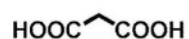


式(B-46)

[0093] 作为形成由上述式(2)表示,且 m_1 和 m_2 由0表示的结构单元的2官能以上的产质子化合物(C),可以例示例如,下述式(C-1)~式(C-47)所示的具有2个羧基、羟基苯基或酰亚胺基的化合物、和酸二酐,但不限于这些例子。



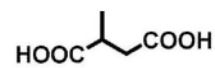
式(C-1)



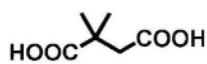
式(C-2)



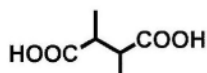
式(C-3)



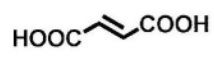
式(C-4)



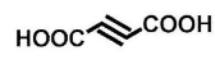
式(C-5)



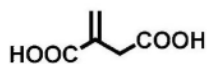
式(C-6)



式(C-7)



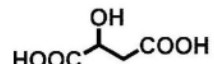
式(C-8)



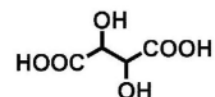
式(C-9)



式(C-10)

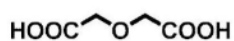


式(C-11)

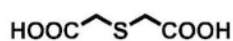


式(C-12)

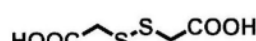
[0094]



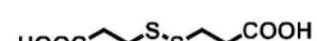
式(C-13)



式(C-14)



式(C-15)



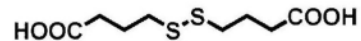
式(C-16)



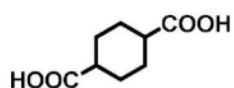
式(C-17)



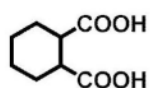
式(C-18)



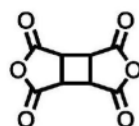
式(C-19)



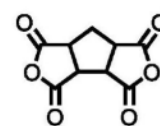
式(C-20)



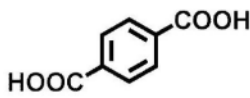
式(C-21)



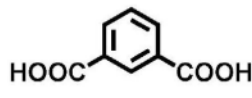
式(C-22)



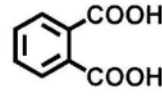
式(C-23)



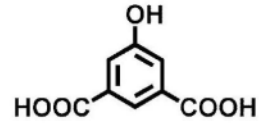
式(C-24)



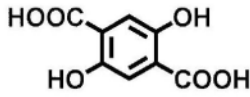
式(C-25)



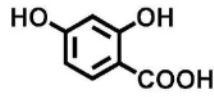
式(C-26)



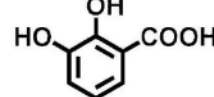
式(C-27)



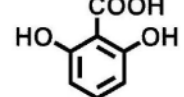
式(C-28)



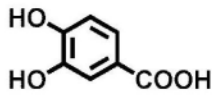
式(C-29)



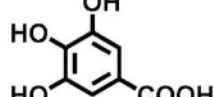
式(C-30)



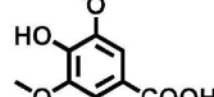
式(C-31)



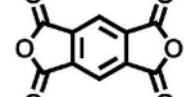
式(C-32)



式(C-33)



式(C-34)

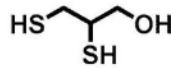


式(C-35)

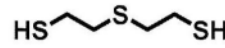
[0095]



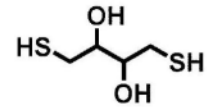
式(C-36)



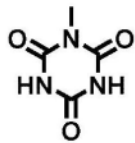
式(C-37)



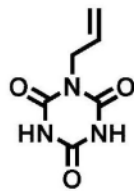
式(C-38)



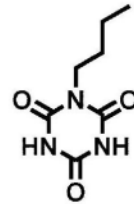
式(C-39)



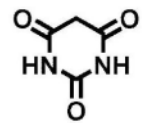
式(C-40)



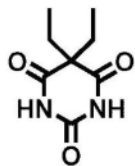
式(C-41)



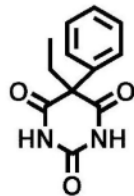
式(C-42)



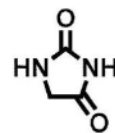
式(C-43)



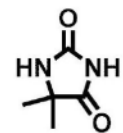
式(C-44)



式(C-45)



式(C-46)



式(C-47)

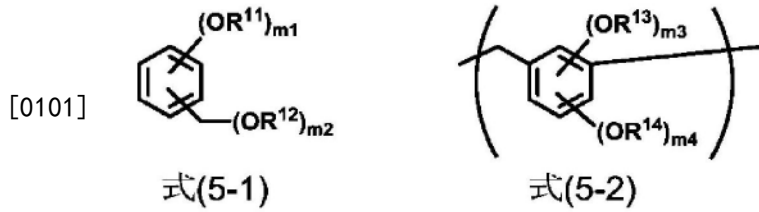
[0096] 上述聚合物的重均分子量例如为1,000~30,000。

[0097] [交联剂]

[0098] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以包含交联剂成分。作为该交联剂,可举出三聚氰胺系、取代脲系、或它们的聚合物系等。优选为具有至少2个交联形成取代基的交联剂,为甲氧基甲基化甘脲、丁氧基甲基化甘脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯胍胺、丁氧基甲基化苯胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、甲氧基甲基化硫脲、或甲氧基甲基化硫脲等化合物。此外,也可以使用这些化合物的缩合物。

[0099] 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。

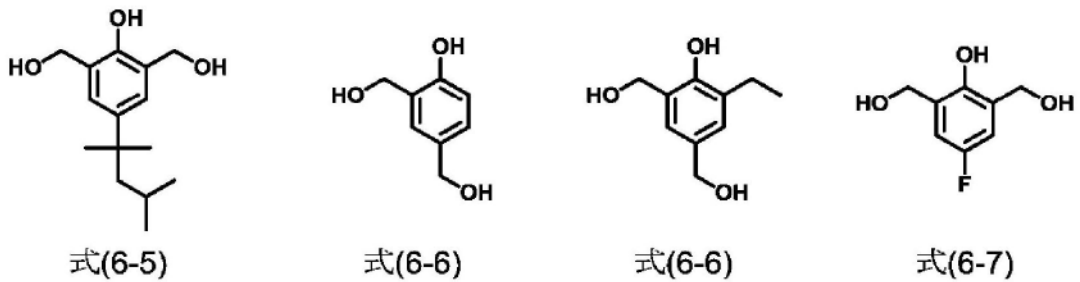
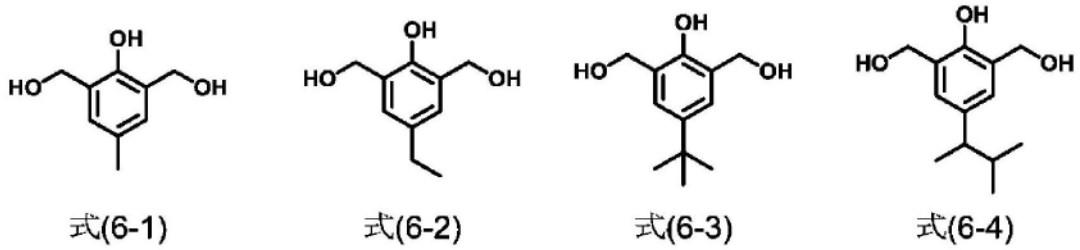
[0100] 作为这样的化合物,可举出具有下述式(5-1)的部分结构的化合物、具有下述式(5-2)的重复单元的聚合物或低聚物。



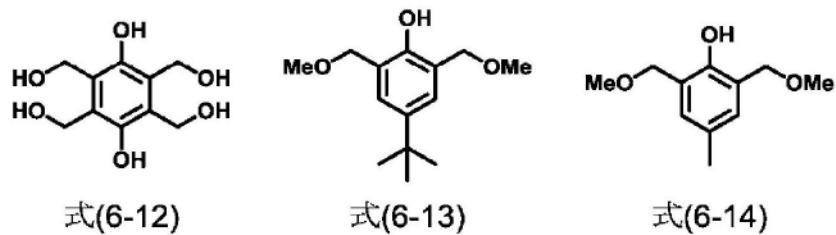
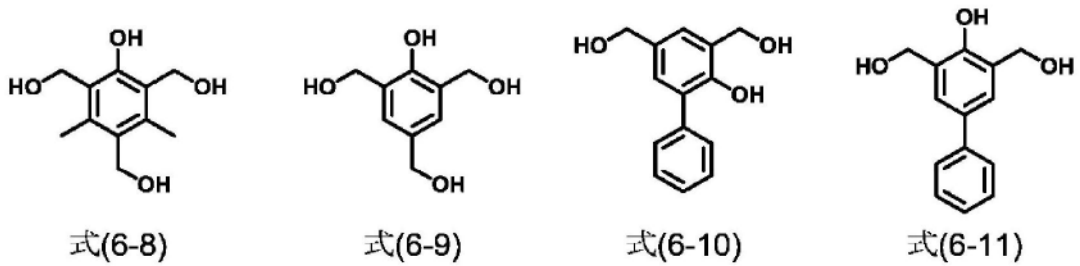
[0102] 上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基的具体例如上所述。

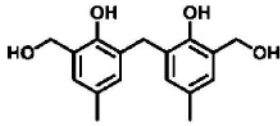
[0103] m_1 为 $1 \leq m_1 \leq 6 - m_2$, m_2 为 $1 \leq m_2 \leq 5$, m_3 为 $1 \leq m_3 \leq 4 - m_2$, m_4 为 $1 \leq m_4 \leq 3$ 。

[0104] 以下例式(5-1)和式(5-2)的化合物、聚合物、低聚物。

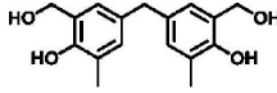


[0105]

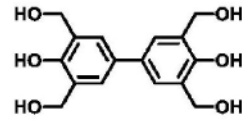




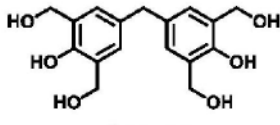
式(6-15)



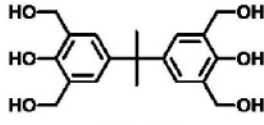
式(6-16)



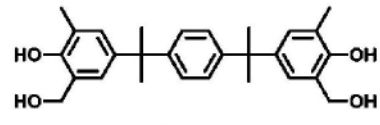
式(6-17)



式(6-18)

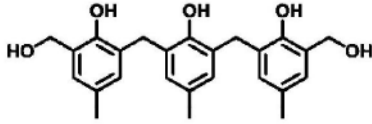


式(6-19)

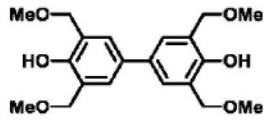


式(6-20)

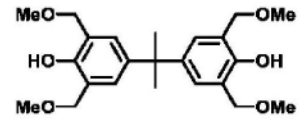
[0106]



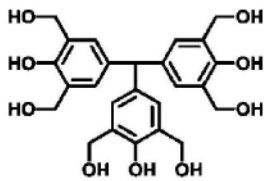
式(6-21)



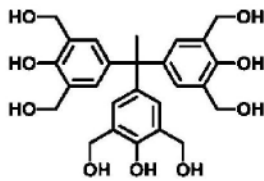
式(6-22)



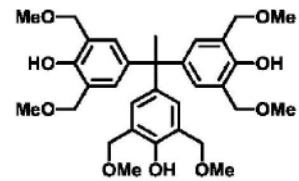
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0107] 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。

[0108] 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通常为0.001~80重量%,优选为0.01~50重量%,进一步优选为0.1~40重量%。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。

[0109] [交联催化剂]

[0110] 为了使交联反应促进,本发明的保护膜形成用组合物可以含有交联催化剂作为任意成分。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。

[0111] 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^𠄎三氟甲磺酸盐、吡啶^𠄎-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^𠄎-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。

[0112] 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)。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 作为氢氧化铵化合物,可举出例如,四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵、鲸蜡基三甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵。

[0116] 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,进行加热从而生成胺的化合物。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、苄基二甲基苄基氯化铵、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。

[0117] 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通常为0.0001~20重量%,优选为0.01~15重量%,进一步优选为0.1~10质量%。

[0118] [表面活性剂]

[0119] 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任意成分。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通常为0.0001~10重量%、优选为0.01~5重量%。

[0120] [溶剂]

[0121] 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来制备,以均匀的溶液状态使用。

[0122] 作为本发明涉及的保护膜形成用组合物的溶剂,只要是可以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,本发明涉及的保护膜形成用组合物由于以均匀的溶液状态使用,因此如果考虑其涂布性能,则推荐联合使用一般使用于光刻工序的溶剂。

[0123] 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。

[0124] 在这些溶剂中优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮等。特别优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0125] [其它成分]

[0126] 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。流变调节剂对于使保护膜形成用组合物的流动性提高而言是有效的。粘接助剂对于使半导体基板或抗蚀剂与下层膜的密合性提高而言是有效的。

[0127] 作为吸光剂,可以适合使用例如,“工業用色素の技術と市場(工业用色素的技术和市场)”(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。

[0128] 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通常以10质量%以下、优选以5质量%以下的比例混配。

[0129] 流变调节剂主要为了使保护膜形成用组合物的流动性提高,特别是在烘烤工序中,提高抗蚀剂下层膜的膜厚均匀性、提高保护膜形成用组合物对孔穴内部的填充性的目的而添加。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、丁基异癸基邻苯二甲酸酯等邻苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛酯、辛基癸基己二酸酯等己二酸衍生物、马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。这些流变调节剂相对于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。

[0130] 粘接助剂主要为了使基板或抗蚀剂与保护膜形成用组合物的密合性提高,特别是在显影中使抗蚀剂不剥离的目的而添加。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。

[0131] [保护膜形成用组合物]

[0132] 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依次优选为1~100质量%、1~99.9质量%、50~99.9质量%、50~95质量%、50~90质量%。

[0133] [带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法]

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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、离子镀法、真空蒸镀法、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。

[0138] 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,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0.001 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,有时保护膜由于热而分解。

[0139] 曝光通过用于形成规定图案的掩模(reticle,中间掩模)进行,使用例如,i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(极紫外线)或EB(电子束)。显影使用碱性显影液,从显影温度5℃~50℃、显影时间10秒~300秒适当选择。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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 它们之中,优选为酸性过氧化氢水或碱性过氧化氢水。

[0146] 这些药液可以包含表面活性剂等添加剂。

[0147] 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。

[0148] 实施例

[0149] 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。

[0150] 显示在下述合成例中获得的聚合物的重均分子量的测定所使用的装置等。

[0151] 装置:東ソー株式会社制HLC-8320GPC

[0152] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工(株))

[0153] 柱温度:40℃

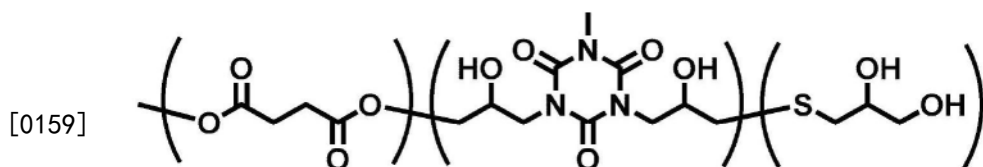
[0154] 流量:0.35mL/分钟

[0155] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0156] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

[0157] <实施例1>

[0158] 将在甲基异氰脲酸二缩水甘油酯(制品名:MeDGIC,四国化成工业株式会社制,49.2重量%丙二醇单甲基醚溶液)13.00g、琥珀酸2.36g、1-硫甘油1.08g、四丁基溴化磷0.64g中加入了丙二醇单甲基醚35.27g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1400。

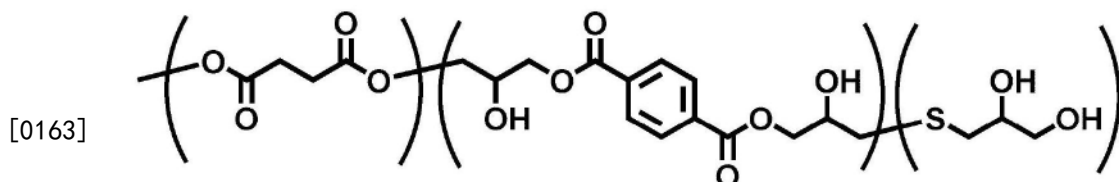


式(D-1)

[0160] 加入相当于上述式(D-1)的反应生成物的溶液(固体成分为17.3重量%)4.26g、作为交联剂的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)0.15g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.67g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0161] <实施例2>

[0162] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711,ナガセケムテックス株式会社制)8.00g、琥珀酸2.61g、1-硫甘油1.19g、四丁基溴化磷0.70g中加入了丙二醇单甲基醚50.01g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w为3700。

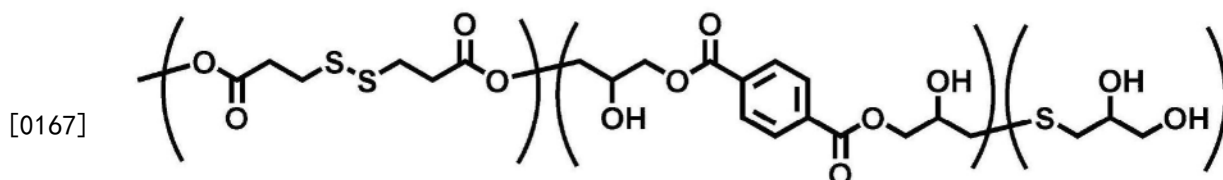


式(D-2)

[0164] 加入相当于上述式(D-2)的反应生成物的溶液(固体成分为16.6重量%)4.45g、作为交联剂的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)0.15g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.48g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0165] <实施例3>

[0166] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711,ナガセケムテックス株式会社制)7.00g、3,3'-二硫代丙酸4.06g、1-硫甘油1.04g、四丁基溴化磷0.41g中加入了丙二醇单甲基醚50.06g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌24小时。所得的反应生成物相当于式(D-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w为4300。



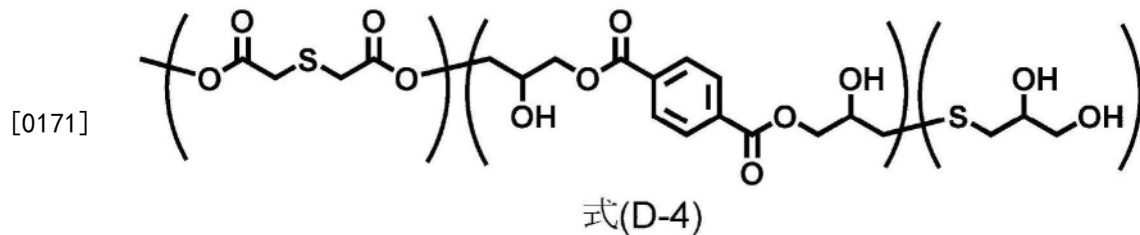
式(D-3)

[0168] 加入相当于上述式(D-3)的反应生成物的溶液(固体成分为15.2重量%)4.85g、作为交联剂的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) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶^鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚 13.08g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0169] <实施例4>

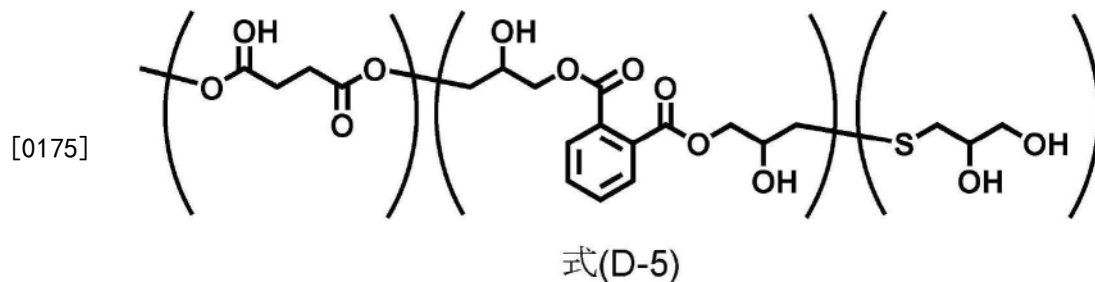
[0170] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711, ナガセケムテックス株式会社制) 8.00g、2,2'-亚硫基二乙酸3.31g、1-硫甘油1.19g、四丁基溴化^鎓0.47g加入了丙二醇单甲基醚51.90g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌24小时。所得的反应生成物相当于式(D-4), 由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2700。



[0172] 加入相当于上述式(D-4)的反应生成物的溶液(固体成分为16.6重量%) 4.43g、作为交联剂的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) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶^鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚 13.50g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0173] <实施例5>

[0174] 将在邻苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-721, ナガセケムテックス株式会社制) 8.00g、琥珀酸2.47g、1-硫甘油1.13g、四丁基溴化^鎓0.66g中加入了丙二醇单甲基醚49.03g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-5), 由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2100。

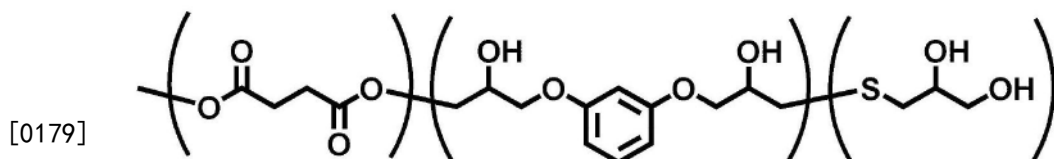


[0176] 加入相当于上述式(D-5)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%) 4.58g、作为交联剂的3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP, 本州化学工业株式会社制) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶^鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚 13.35g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0177] <实施例6>

[0178] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM, ナガセケムテックス株式会社制, 50.0重量%丙二醇单甲基醚溶液) 14.00g、琥珀酸2.84g、1-硫甘油1.30g、四

丁基溴化~~磷~~0.76g中加入了丙二醇单甲基醚40.59g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-6),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3600。

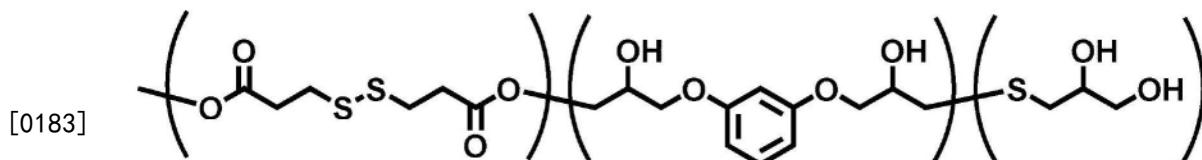


式(D-6)

[0180] 加入相当于上述式(D-6)的反应生成物的溶液(固体成分为16.2重量%)4.54g、作为交联剂的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)0.15g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.38g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0181] <实施例7>

[0182] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM,ナガセケムテックス株式会社制,50.0重量%丙二醇单甲基醚溶液)12.00g、3,3'-二硫代丙酸4.33g、1-硫甘油1.11g、四丁基溴化~~磷~~0.44g中加入了丙二醇单甲基醚41.51g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-7),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为4700。

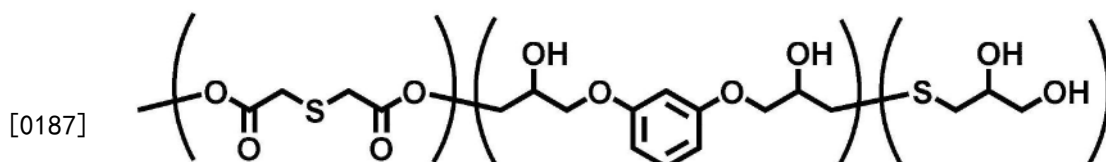


式(D-7)

[0184] 加入相当于上述式(D-7)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.57g、作为交联剂的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)0.15g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.36g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0185] <实施例8>

[0186] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM,ナガセケムテックス株式会社制,50.0重量%丙二醇单甲基醚溶液)13.00g、2,2'-亚硫基二乙酸3.35g、1-硫甘油1.21g、四丁基溴化~~磷~~0.47g中加入了丙二醇单甲基醚39.61g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(D-8),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1900。

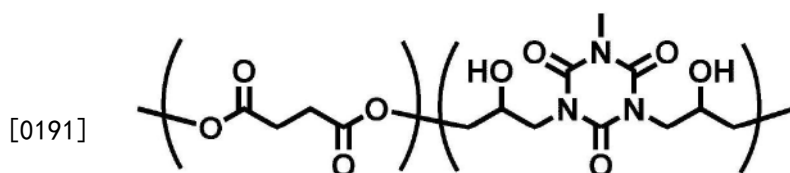


式(D-8)

[0188] 加入相当于上述式(D-8)的反应生成物的溶液(固体成分为16.6重量%) 4.45g、作为交联剂的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) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚 13.48g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0189] <比较例1>

[0190] 将在甲基异氰脲酸二缩水甘油酯(制品名:MeDGIC,四国化成工业株式会社制, 49.2重量%丙二醇单甲基醚溶液) 10.00g、琥珀酸2.72g、四丁基溴化鎓0.49g中加入了丙二醇单甲基醚27.44g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(E-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1400。

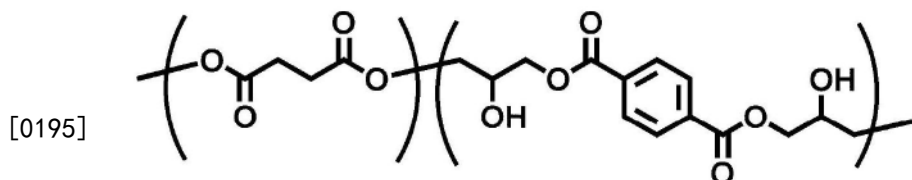


式(E-1)

[0192] 加入相当于上述式(E-1)的反应生成物的溶液(固体成分为17.5重量%) 4.21g、作为交联剂的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) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚 13.72g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0193] <比较例2>

[0194] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711,ナガセケムテックス株式会社制) 10.00g、琥珀酸4.89g、乙基三苯基溴化鎓0.64g中加入了丙二醇单甲基醚 62.11g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(E-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3100。



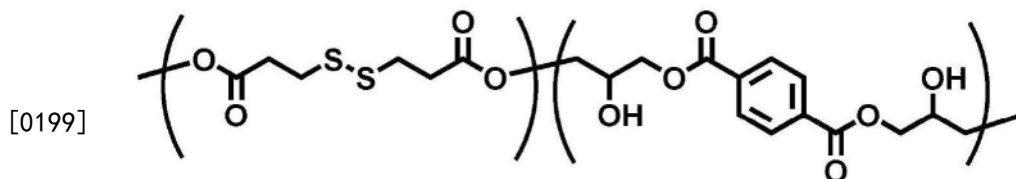
式(E-2)

[0196] 加入相当于上述式(E-2)的反应生成物的溶液(固体成分为16.3重量%) 4.03g、作

为交联剂的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)0.13g、作为交联催化剂的吡啶^𨾏-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社)0.001g、丙二醇单甲基醚13.91g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0197] <比较例3>

[0198] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711,ナガセケムテックス株式会社)10.00g、3,3'-二硫代丙酸8.70g、苜基三乙基氯化铵0.31g中加入了丙二醇单甲基醚107.76g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌24小时。所得的反应生成物相当于式(E-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w为3200。

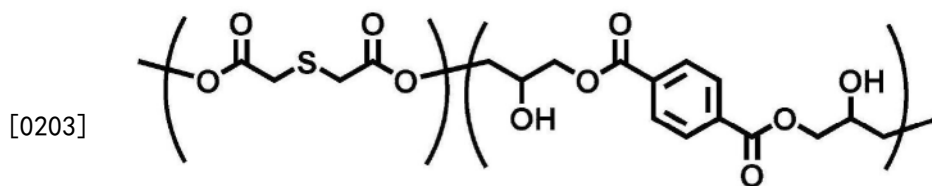


式(E-3)

[0200] 加入相当于上述式(E-3)的反应生成物的溶液(固体成分为16.2重量%)4.04g、作为交联剂的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)0.13g、作为交联催化剂的吡啶^𨾏-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社)0.001g、丙二醇单甲基醚13.89g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0201] <比较例4>

[0202] 将在对苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-711,ナガセケムテックス株式会社)10.00g、2,2'-亚硫基二乙酸6.21g、乙基三苯基溴化^𨾏0.64g中加入了丙二醇单甲基醚67.42g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌23小时。所得的反应生成物相当于式(E-4),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w为2700。



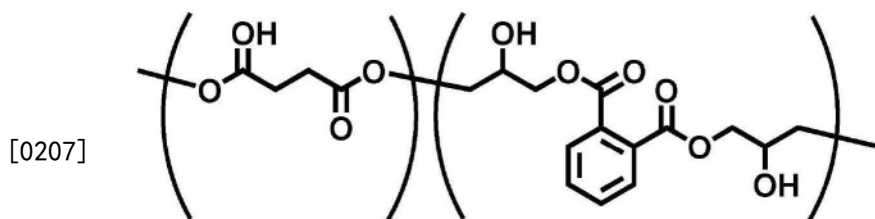
式(E-4)

[0204] 加入相当于上述式(E-4)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)3.93g、作为交联剂的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)0.13g、作为交联催化剂的吡啶^𨾏-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社)0.001g、丙二醇单甲基醚14.00g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0205] <比较例5>

[0206] 将在邻苯二甲酸二缩水甘油酯(制品名:デナコールEX-721,ナガセケムテックス株式会社)10.00g、琥珀酸4.62g、乙基三苯基溴化^𨾏0.61g中加入了丙二醇单甲基醚

60.91g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌27小时。所得的反应生成物相当于式(E-5),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1900。

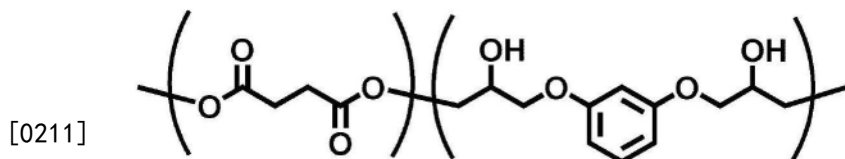


式(E-5)

[0208] 加入相当于上述式(E-5)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.07g、作为交联剂的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)0.13g、作为交联催化剂的吡啶^鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社)0.001g、丙二醇单甲基醚13.87g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0209] <比较例6>

[0210] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM,ナガセケムテックス株式会社)10.00g、琥珀酸6.09g、乙基三苯基溴化^鎓0.80g中加入了丙二醇单甲基醚67.55g的反应烧瓶在氮气气氛下、在100℃下加热搅拌27小时。所得的反应生成物相当于式(E-6),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3000。

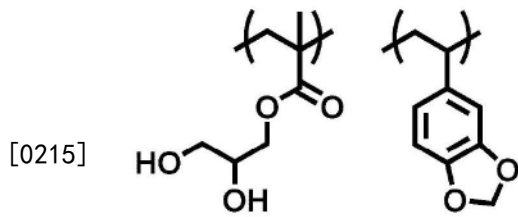


式(E-6)

[0212] 加入相当于上述式(E-6)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)3.93g、作为交联剂的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)0.13g、作为交联催化剂的吡啶^鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社)0.001g、丙二醇单甲基醚13.94g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0213] <比较例7>

[0214] 将甲基丙烯酸缩水甘油酯5.00g、5-乙烯基苯并[d][1,3]间二氧杂环戊烯(Cool Pharm LTD.制)5.21g、2,2'-偶氮二(异丁腈)0.58g、丙二醇单甲基醚34.53g的溶液加入到滴液漏斗中,在氮气气氛下、在100℃下使其滴加到加入了丙二醇单甲基醚8.63g的反应烧瓶中,加热搅拌20小时。所得的反应生成物相当于式(E-7),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为9000。

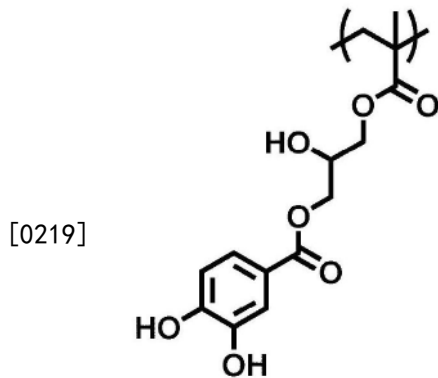


式(E-7)

[0216] 加入相当于上述式(E-7)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.06g、作为交联剂的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、作为交联催化剂的吡啶~~翁~~-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.87g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0217] <比较例8>

[0218] 将甲基丙烯酸缩水甘油酯16.00g、2,2'-偶氮二(异丁腈)4.53g、丙二醇单甲基醚65.68g的溶液加入到滴液漏斗中,在氮气气氛下、在100℃下使其滴加到加入了丙二醇单甲基醚16.48g的反应烧瓶中,加热搅拌13小时。在所得的溶液30.00g(环氧值676g/eq)中加入3,4-二羟基苯甲酸5.31g、苄基三乙基氯化铵0.20g、丙二醇单甲基醚17.89g,在氮气气氛下,加热回流搅拌20小时。所得的反应生成物相当于式(E-8),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量M_w为24400。



式(E-8)

[0220] 加入相当于上述式(E-8)的反应生成物的溶液(固体成分为19.5重量%)3.36g、作为交联剂的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、作为交联催化剂的吡啶~~翁~~-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚14.58g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,制备出保护膜形成用组合物的溶液。

[0221] (抗蚀剂耐溶剂性试验)

[0222] 将实施例1~实施例8和比较例1~比较例8中制备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250℃下加热1分钟,形成了膜厚100nm的被膜(保护膜)。接下来,为了确认保护膜的抗蚀剂耐溶剂性,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重量比7:3进行了混

合的溶剂中浸渍1分钟,在旋转干燥后在100℃下烘烤30秒。将混合溶剂浸渍前后的保护膜
的膜厚用干涉膜厚计(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。

[0223] 抗蚀剂耐溶剂性的评价由((溶剂浸渍前的膜厚)-(溶剂浸渍后的膜厚))÷(溶剂
浸渍前的膜厚)×100的计算式,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。将结果示于表1中。另外,如果膜厚减少率为约1%以下则可以说具有充
分的抗蚀剂耐溶剂性。

[0224] 表1

	实施例	膜厚减少率
	实施例 1	0.0%
	实施例 2	0.0%
	实施例 3	0.2%
	实施例 4	0.0%
	实施例 5	-0.4%
	实施例 6	-0.1%
	实施例 7	0.0%
[0225]	实施例 8	0.1%
	比较例 1	0.2%
	比较例 2	0.2%
	比较例 3	0.0%
	比较例 4	0.0%
	比较例 5	0.1%
	比较例 6	0.1%
	比较例 7	0.0%
	比较例 8	0.0%

[0226] 根据上述结果,实施例1~实施例8和比较例1~8的保护膜形成用组合物在浸渍于
抗蚀剂溶剂后膜厚变化也非常小。因此,实施例1~实施例8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抗蚀剂耐溶剂性。

[0227] [对碱性过氧化氢水的耐性试验]

[0228] 作为对碱性过氧化氢水的耐性评价,将在实施例1~实施例8和比较例1~比较例8
中制备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250℃下加
热1分钟,从而以成为膜厚100nm的方式成膜了保护膜。接下来,将28%氨水、33%过氧化氢、
水分别以成为重量比1:1:2的方式混合,制备出碱性过氧化氢水。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50℃的该碱性过氧化氢水中浸渍,测定了从刚浸渍后到
保护膜从基板剥离的时间(剥离时间)。将对碱性过氧化氢水的耐性试验的结果示于表2中。
另外,剥离时间越长,则可以说对使用了碱性过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性越高。

[0229] [对酸性过氧化氢水的耐性试验]

[0230] 作为对酸性过氧化氢水的耐性评价,将在实施例1~实施例8和比较例1~比较例8中制备的保护膜形成用组合物各自涂布于50nm膜厚的TiN蒸镀基板,在250℃下加热1分钟,从而以成为膜厚100nm的方式成膜了保护膜。接下来,将85%磷酸、水分别以成为重量比1:1的方式混合,制备出酸性过氧化氢水。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60℃的该酸性过氧化氢水中浸渍,测定了从刚浸渍后到保护膜从基板剥离的时间(剥离时间)。将对酸性过氧化氢水的耐性试验的结果示于表2中。另外,剥离时间越长,则可以说对使用了酸性过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性越高。

[0231] 表2

实施例	保护膜的剥离时间 (碱性过氧化氢水)	保护膜的剥离时间 (酸性过氧化氢水)
实施例 1	106 秒	-
比较例 1	41 秒	-
实施例 2	135 秒	10 分钟以上
比较例 2	92 秒	5 ~ 10 分钟
实施例 3	107 秒	-
比较例 3	51 秒	-
实施例 4	87 秒	10 分钟以上
比较例 4	58 秒	5 ~ 10 分钟
实施例 5	93 秒	-
比较例 5	57 秒	-
实施例 6	236 秒	-
比较例 6	139 秒	-
实施例 7	169 秒	5 分钟以下
实施例 8	144 秒	5 ~ 10 分钟
比较例 7	291 秒	10 分钟以上
比较例 8	600 秒以上	10 分钟以上

[0232] 根据上述结果,在将使用了末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构的聚合物的实施例1、与未使用这样的聚合物的比较例1进行了比较的情况下,实施例1对碱性过氧化氢水的保护膜的剥离时间更长。同样地在将实施例2与比较例2、实施例3与比较例3、实施例4与比较例4、实施例5与比较例5、实施例6与比较例6进行了比较的情况下,各实施例对碱性过氧化氢水、酸性过氧化氢水的保护膜的剥离时间更长。

[0233] 即,根据实施例1~实施例6的结果,通过选择、采用末端具有分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构的聚合物,从而与未选择、采用这样的聚合物的比较例1~比较例6相比,对使用了碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水或这两者的湿蚀刻液能够获得更良好的耐性。

[0234] 此外,实施例7~实施例8与比较例1~比较例6相比,可以说对使用了碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水或这两者的湿蚀刻液显示更良好的耐性。因此,实施例1~实施例8与比较例1~6相比,对碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水或这两者显示更良好的药液耐

性,因此作为对半导体用湿蚀刻液的保护膜是有用的。

[0236] [蚀刻选择比的评价]

[0237] 作为蚀刻选择比的评价,将在上述实施例1~实施例8和比较例7~比较例8中制备的保护膜形成用组合物各自涂布在硅晶片上,在250℃下加热1分钟,从而以成为膜厚100nm的方式成膜了保护膜。接下来,将成膜的保护膜和半导体光刻用抗蚀剂下层膜(制品名:ARC(注册商标)29A,日产化学株式会社制)使用干蚀刻装置(制品名:RIE-10NR,サムコ株式会社制),通过氮气进行干蚀刻,从而测定了保护膜干蚀刻速度之比(干蚀刻速度的选择比)。将蚀刻选择比的测定结果示于表3中。另外,蚀刻选择比越大,则可以说干蚀刻速度越快。

[0238] [图案基板上的平坦化性试验]

[0239] 作为图案基板上的平坦化性试验,在以膜厚5nm蒸镀了TiN的具有深度200nm、沟槽宽度50nm的硅基板上,涂布在实施例1~实施例8和比较例7~比较例8中制备的保护膜形成用组合物,在250℃下加热1分钟。另外,保护膜形成用组合物以在硅晶片上在250℃下加热了1分钟时成为膜厚100nm的方式制备。在图案基板上成膜保护膜后,使用扫描型电子显微镜(制品名:S-4800,日立ハイテクノロジーズ社制)观察间距100nm的密集图案区域和未形成图案的开放区域中的膜厚,测定了密集区域与开放区域的膜厚之差(膜厚偏差)。将膜厚偏差的测定结果示于表3中。另外,膜厚偏差越小,则密集区域与开放区域的膜厚差越小,因此可以说能够在具有图案的基底基板上更高平坦地涂布。

[0240] 表3

实施例	蚀刻选择比 (ARC(注册商标)29A 比)	膜厚偏差 (密集/开放)
实施例 1	1.40	8nm
实施例 2	0.97	8nm
实施例 3	1.01	32nm
实施例 4	0.99	20nm
实施例 5	0.92	22nm
实施例 6	0.91	54nm
实施例 7	0.95	56nm
实施例 8	0.98	30nm
比较例 7	0.65	81nm
比较例 8	0.78	81nm

[0242] 根据上述结果,实施例1~实施例8与比较例7~比较例8相比干蚀刻选择比更高,因此可以说干蚀刻速度快。即,实施例1~实施例8由于能够缩短除去保护膜所需的干蚀刻时间,所以能够减少对基底基板的破坏,因此是有用的。

[0243] 此外,实施例1~实施例8与比较例7~比较例8相比,密集区域与开放区域的膜厚差(膜厚偏差)小,可以说能够在具有图案的基底基板上更平坦地成膜。即,实施例1~实施例8在具有图案的基底基板不易发生膜厚的不均匀性,能够以所希望的蚀刻时间均匀地除

去一定量的保护膜,因此是有用的。

[0244] 即,实施例1~实施例8与比较例1~比较例6相比,对使用了碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水或这两者的半导体用湿蚀刻液的耐性优异,与比较例7~8相比蚀刻速度更快,可以在具有图案的基底基板上更平坦地涂布。因此,根据本发明,可以提供兼有高湿蚀刻液耐性、高蚀刻速度、高平坦化性的保护膜形成用组合物。

[0245] 产业可利用性

[0246] 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也优异的保护膜。