(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113226511 A
(43)申请公布日 2021.08.06

(21)申请号 201980082879.X

(22)申请日 2019.12.18

(30)优先权数据
2018-238751 2018.12.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/049504 2019.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/130005 JA 2020.06.25

(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 大桥智也 吉田丰之郎 佐佐卓

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

(51)Int.Cl.
B01D 36/00(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)
G03F 7/16(2006.01)
B01D 15/00(2006.01)
B01J 20/22(2006.01)
B01J 20/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种包含向过滤器滤芯通液的工序的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法，所述过滤器滤芯的特征在于：其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B，所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。根据该制造方法，能够降低成为晶片上的微小缺陷的原因的金属杂质。

CN 113226511 A

1.一种光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,其包含向金属除去用过滤器滤芯通液的工序,所述金属除去用过滤器滤芯的特征在于:

其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯,

所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布,

所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B,

所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成,

所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

2.根据权利要求1所述的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,进一步包含向微粒除去用过滤器滤芯通液的工序。

3.根据权利要求2所述的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,所述微粒除去用过滤器的材质为选自聚乙烯和尼龙中的至少一种。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述光刻用涂布膜形成用组合物为抗蚀剂下层膜形成用组合物。

5.根据权利要求4所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述光刻用涂布膜形成用组合物包含重均分子量800以上的聚合物和有机溶剂。

6.根据权利要求4或5所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含交联性化合物。

7.根据权利要求4～6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含交联催化剂。

8.根据权利要求4～7中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含表面活性剂。

9.一种光刻用涂布膜形成用组合物前体的金属降低方法,其是将光刻用涂布膜形成用组合物前体向金属除去用滤芯过滤器通液来降低金属的方法,

所述过滤器滤芯为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯,所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布,

所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B,

所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成,

所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体装置制造的光刻工序中成为缺陷原因的金属杂质被降低的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 对于在半导体装置制造的光刻工序中使用的光刻用涂布膜形成用组合物,要求降低成为晶片上的微小缺陷(例如1～100nm左右,称为“缺陷(defect)”等)的原因的金属杂质。专利文献1中公开了金属的吸附除去效率高的过滤器。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2018-167223号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本发明的目的在于提供在半导体装置制造的光刻工序中成为晶片上的微小缺陷的原因的金属杂质被降低的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,以及光刻用涂布膜形成用组合物前体的金属降低方法。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本发明包含以下方案。

[0010] [1]一种光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,其包含向金属除去用过滤器滤芯通液的工序,所述金属除去用过滤器滤芯的特征在于:

[0011] 其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯,

[0012] 所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布,

[0013] 所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B,

[0014] 所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成,

[0015] 所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0016] [2]根据[1]所述的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,进一步包含向微粒除去用过滤器滤芯通液的工序。

[0017] [3]根据[2]所述的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法,所述微粒除去用过滤器的材质为选自聚乙烯和尼龙中的至少一种。

[0018] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述光刻用涂布膜形成用组合物为抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0019] [5]根据[4]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法,所述光刻用涂布膜形

成用组合物包含重均分子量为800以上的聚合物和有机溶剂。

[0020] [6]根据[4]或[5]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法，所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含交联性化合物。

[0021] [7]根据[4]～[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法，所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含交联催化剂。

[0022] [8]根据[4]～[7]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法，所述抗蚀剂下层膜形成用组合物进一步包含表面活性剂。

[0023] [9]一种光刻用涂布膜形成用组合物前体的金属降低方法，其是将光刻用涂布膜形成用组合物前体向金属除去用滤芯过滤器通液来降低金属的方法，

[0024] 所述过滤器滤芯为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，

[0025] 所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，

[0026] 所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B，

[0027] 所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，

[0028] 所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0029] [10]一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法，其特征在于包含以下工序，并用于半导体的制造，

[0030] 在半导体基板上涂布根据[4]～[8]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物并烧成以形成抗蚀剂下层膜的工序，在该抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜，然后曝光、显影以形成抗蚀剂图案的工序。

[0031] [11]一种半导体装置的制备方法，其包含以下工序：使用根据[4]～[8]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物在表面可以形成有无机膜的半导体基板上形成抗蚀剂下层膜，在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂图案，将所述抗蚀剂图案作为掩模对所述抗蚀剂下层膜进行干蚀刻以使所述无机膜或所述半导体基板的表面露出，将干蚀刻后的所述抗蚀剂和抗蚀剂下层膜作为掩模，通过干蚀刻来加工所述无机膜或所述半导体基板的工序。

[0032] [12]一种光刻用涂布膜形成用组合物用有机溶剂的制造方法，其包含向金属除去用过滤器滤芯通液的工序，

[0033] 所述金属除去用过滤器滤芯的特征在于：

[0034] 其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，

[0035] 所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，

[0036] 所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B，

[0037] 所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，

[0038] 所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0039] [13]一种光刻用涂布膜形成用组合物用溶剂的制造方法，其包含向金属除去用过

滤器滤芯通液的工序,所述金属除去用过滤器滤芯的特征在于:

[0040] 其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯,

[0041] 所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布,

[0042] 所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B,

[0043] 所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成,

[0044] 所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0045] 发明的效果

[0046] 通过使用本发明记载的过滤器滤芯来进行光刻用涂布膜形成用组合物的制造,可以制造金属杂质被大幅降低的光刻用涂布膜形成用组合物。可以减少半导体制造工序的光刻工序中的各种微小缺陷(defect)。

具体实施方式

[0047] <光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法>

[0048] 本发明的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法包含:在制造常温下为溶液状的光刻用涂布膜形成用组合物前体后,将该组合物前体如下所详述的向金属除去用过滤器滤芯通液的工序。

[0049] 所述通液工序例如以下述方式来进行:以本身公知的方法制造光刻用涂布膜形成用组合物前体后,向直接连接(入口与出口这两处)于该组合物制造设备(制造用容器)的金属除去用过滤器滤芯通液。所述通液工序可以为1次或2次以上,优选使用泵的循环过滤。优选不仅向本申请的金属除去用过滤器滤芯,还向串联连接于其上游或下游的微粒除去用过滤器滤芯这两者通液并使其循环。循环所需要的时间为,例如3～144小时、或6-72小时或12～48小时。过滤流量为,例如1～1000L/小时、或10～500L/小时或20～100L/小时。

[0050] <光刻用涂布膜形成用组合物前体>

[0051] 本申请中使用的光刻用涂布膜形成用组合物前体为,例如如下所述的光致抗蚀剂组合物、抗蚀剂下层膜形成用组合物(含有有机化合物和/或无机化合物)、半导体基板加工时用于保护基板免受蚀刻药液影响的保护膜形成用组合物、用于自组装化膜的下层膜形成用组合物、用于自组装化膜的上层膜形成用组合物和抗蚀剂上层膜形成用组合物等如上所述的特定的过滤器滤芯通液前的组合物,但不限于此。

[0052] 作为光刻工序中的曝光波长,可为i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(极端紫外线)或EB(电子射线)。

[0053] 另外也可为例如WO2014/115843号公报、WO2015/129486号公报等中记载的抗蚀剂上层膜用的抗蚀剂上层膜形成用组合物、WO2013/146600号公报、WO2014/097993号公报等中记载的利用了嵌段共聚物的自组装化(DSA,Direct Self Assembly)技术的自组装化膜用的下层膜形成用组合物,例如WO2018/051907号公报中记载的前述自组装化膜用的上层膜形成用组合物,例如WO2016/031563号公报中记载的用于图案反转的被覆用组合物。

[0054] 作为该前体,可举出经过优选以旋转涂布在半导体晶片上涂布、烧成工序而形成

的、本身公知的光致抗蚀剂膜用的光致抗蚀剂组合物(正型和负型),本身公知的抗蚀剂下层膜用的抗蚀剂下层膜形成用组合物(含有有机化合物和/或无机化合物),对本身公知的半导体基板进行湿法蚀刻时使用的本身公知的半导体基板保护膜用的保护膜形成用组合物,本身公知的抗蚀剂上层膜用的抗蚀剂上层膜形成用组合物,本身公知的自组装化膜用的下层膜形成用组合物,本身公知的自组装化膜用的上层膜形成用组合物,优选保护膜形成用组合物或抗蚀剂下层膜形成用组合物。优选抗蚀剂下层膜形成用组合物。优选ArF、EUV或EB用抗蚀剂下层膜形成用组合物。优选自组装化膜的下层膜形成用组合物。优选自组装化膜的上层膜形成用组合物。优选EUV用抗蚀剂上层膜形成用组合物。优选用于图案反转的被覆用组合物。

[0055] 作为抗蚀剂下层膜形成用组合物,可以举出WO2009/096340号公报、日本特开2009-053704号公报、WO2010/147155号公报、WO2011/102470号公报、WO2013/047516号公报、WO2015/030060号公报、WO2018/052130号公报、WO2019/124474号公报、WO2019/124475号公报、WO2019/151471号公报、PCT/JP2019/042708、日本特愿2019-007857、日本特愿2019-088345等中记载的保护膜形成用组合物、抗蚀剂下层形成用组合物和含硅抗蚀剂下层膜形成用组合物。

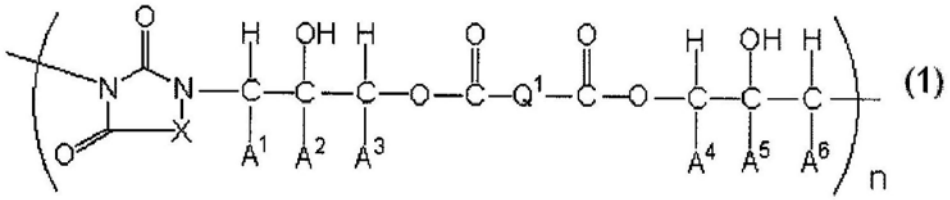
[0056] 本发明涉及的光刻用涂布膜形成用组合物、光刻用涂布膜形成用组合物前体的固体成分通常设为0.1～70质量%、优选0.1～60质量%、优选0.1～40质量%。固体成分为从光刻用涂布膜形成用组合物除去溶剂后的所有成分的含有比例。固体成分中聚合物的比例为,例如1～100质量%、2～100质量%、3～100质量%、4～100质量%、5～100质量%、10～100质量%、30～100质量%、50～100质量%、6～100质量%、1～99.9质量%、50～99.9质量%、50～95质量%或50～90质量%。

[0057] <聚合物>

[0058] 本申请中使用的光刻用涂布膜形成用组合物优选包含重均分子量800以上的聚合物和有机溶剂。

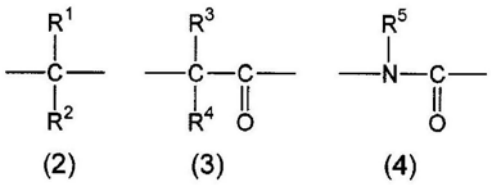
[0059] 作为聚合物的具体结构的一例,优选具有下述式(1)表示的结构单元:

[0060] 【化1】

[0061] 

[0062] (上述式中,X表示下述式(2)、式(3)或式(4)表示的基团:

[0063] 【化2】

[0064] 

[0065] (上述式中,R^1～R^5各自独立地表示氢原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数2～6的烯基、苄基或苯基,所述苯基可以被选自碳原子数1～6的烷基、卤素原子、碳原子数1～6的

烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1～6的烷硫基中的至少一种基团取代，另外，R^1与R^2、R^3与R^4可以互相键合以形成碳原子数3～6的环)，

[0066] A^1～A^6各自独立地表示氢原子、甲基或乙基，

[0067] Q^1表示包含二硫键的2价基团，优选表示在二硫键的两端分别包含碳原子数1～6的亚烷基的2价基团，

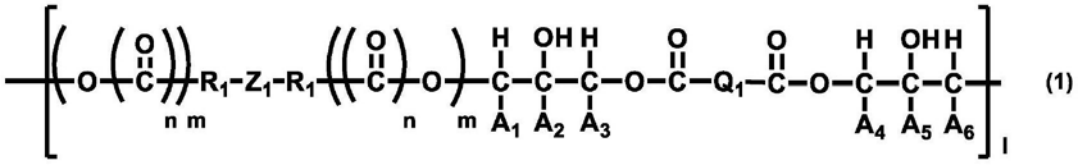
[0068] n为重复结构单元的数量，表示整数5～100。〕

[0069] 本申请的聚合物，可举出例如国际公开第2009/096340号公报中记载的聚合物，或日本特愿2018-121282号中记载的具有至少1个以上二硫键的2官能以上的化合物与3官能以上的化合物的反应生成物，但不限于此。

[0070] 所述聚合物在为具有至少1个以上二硫键的2官能的化合物(A)，与不同于上述化合物(A)的2官能的化合物(B)的反应生成物的情况下，所述聚合物中的主链中存在二硫键。

[0071] 所述聚合物也可以具有下述式(1)表示的重复结构单元：

[0072] 【化3】

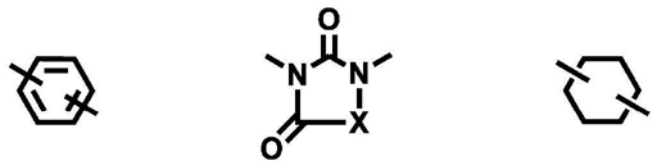
[0073] 

(1)

[0074] (上述式(1)中，R_1为碳原子数0～1的烷基，n为重复结构单元的数量并表示整数0至1，m表示整数0或1。

[0075] 上述式(1)中，Z_1为下述式(2)或式(3)表示的基团：

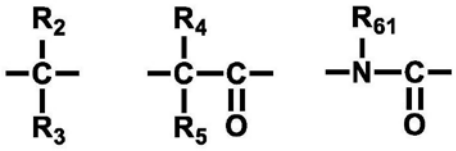
[0076] 【化4】

[0077] 

(2) (3) (2-1)

[0078] 上述式(3)中，X为下述式(4)、式(51)或式(6)表示的基团：

[0079] 【化5】

[0080] 

(4) (51) (6)

[0081] 上述式(1)中，R_2～R_{61}(R_2、R_3、R_4、R_{51}和R_{61}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、卤素原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1～6的烷硫基中的至少一种基团取代，另外，R_2与R_3、R_4与R_5可以互相键合以形成碳原子数3～6的环。)，

[0082] A_1～A_6各自独立地表示氢原子、甲基或乙基，

[0083] Q_1表示被二硫键中断的碳原子数1～10的亚烷基，

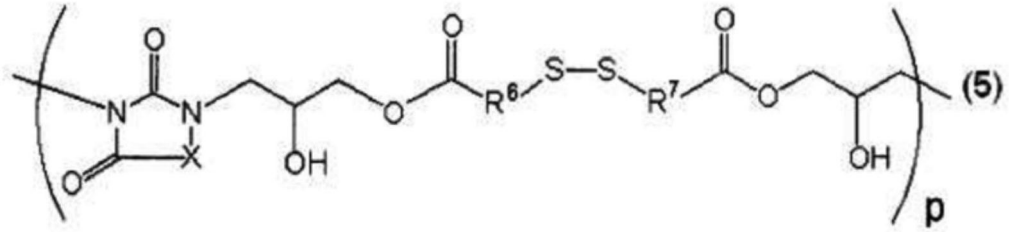
[0084] l为重复结构单元的数量，表示整数5至100。)

[0085] Q_1优选为被二硫键中断的碳原子数2至6的亚烷基。

[0086] 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。

[0087] 前述式(1)可以以下述式(5)表示：

[0088] 【化6】

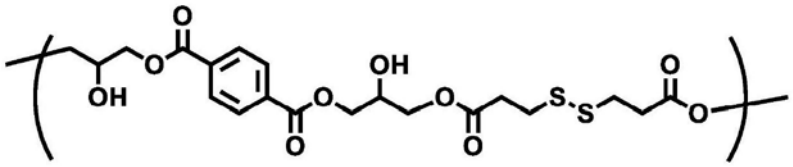
[0089] 

[0090] 〔上述式(5)中，X为前述式(4)、式(51)或式(6)表示的基团，R^6和R^7各自独立地表示碳原子数1～3的亚烷基或直接键合，

[0091] p为重复结构单元的数量，表示整数5至100。〕

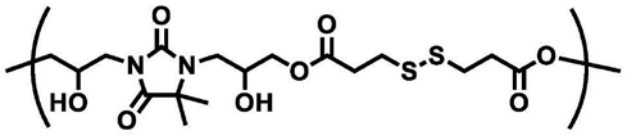
[0092] 本申请的聚合物优选以下述(式P-6)～(式P-8)表示。

[0093] 【化7】

[0094] 

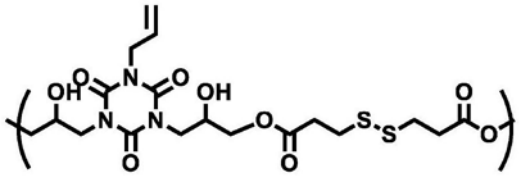
(式P－6)

[0095] 【化8】

[0096] 

(式P－7)

[0097] 【化9】

[0098] 

(式P－8)

[0099] 所述聚合物优选为使具有至少1个以上二硫键的2官能以上的化合物(A)与2官能以上的化合物(B)通过本身公知的方法反应而合成的反应生成物。

[0100] 作为上述碳原子数1～6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-环丙基和2-乙基-3-甲基-环丙基。

[0101] 作为上述碳原子数2～6的烯基，可举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基和环己烯基。

[0102] 作为碳原子数1～6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、叔丁氧基、环戊氧基和环己氧基。

[0103] 作为上述碳原子数1～10的烷硫基，可举出乙硫基、丁硫基、己硫基及辛硫基。

[0104] 作为上述碳原子数1～6的亚烷基，为对应于上述烷基的2价有机基团，可举出例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚环丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚仲丁基、亚叔丁基、亚环丁基、1-甲基-亚环丙基、2-甲基-亚环丙基、亚正戊基、1-甲基-亚正丁基、2-甲基-亚正丁基、3-甲基-亚正丁基、1,1-二甲基-亚正丙基、1,2-二甲基-亚正丙基、2,2-二甲基-亚正丙基、1-乙基-亚正丙基、亚环戊基、1-甲基-亚环丁基、2-甲基-亚环丁基、3-甲基-亚环丁基、1,2-二甲基-亚环丙基、2,3-二甲基-亚环丙基、1-乙基-亚环丙基、2-乙基-亚环丙基、亚正己基、1-甲基-亚正戊基、2-甲基-亚正戊基、3-甲基-亚正戊基、4-甲基-亚正戊基、1,1-二甲基-亚正丁基、1,2-二甲基-亚正丁基、1,3-二甲基-亚正丁基、2,2-二甲基-亚正丁基、2,3-二甲基-亚正丁基、3,3-二甲基-亚正丁基、1-乙基-亚正丁基、2-乙基-亚正丁基、1,1,2-三甲基-亚正丙基、1,2,2-三甲基-亚正丙基、1-乙基-1-甲基-亚正丙基、1-乙基-2-甲基-亚正丙基、亚环己基、1-甲基-亚环戊基、2-甲基-亚环戊基、3-甲基-亚环戊基、1-乙基-亚环丁基、2-乙基-亚环丁基、3-乙基-亚环丁基、1,2-二甲基-亚环丁基、1,3-二甲基-亚环丁基、2,2-二甲基-亚环丁基、2,3-二甲基-亚环丁基、2,4-二甲基-亚环丁基、3,3-二甲基-亚环丁基、1-正丙基-亚环丙基、2-正丙基-亚环丙基、1-异丙基-亚环丙基、2-异丙基-亚环丙基、1,2,2-三甲基-亚环丙基、1,2,3-三甲基-亚环丙基、2,2,3-三甲基-亚环丙基、1-乙基-2-甲基-亚环丙基、2-乙基-1-甲基-亚环丙基、2-乙基-2-甲基-亚环丙基和2-乙基-3-甲基-亚环丙基等。

[0105] 可以使用重均分子量为800以上，例如800～100,000、或1,500～50,000、或2,000～30,000、或3,000～20,000的聚合物。

[0106] 重均分子量可以在例如以下的条件下求出。

[0107] 装置:東ソー株式会社制HLC-8320GPC

[0108] GPC柱:Shodex〔注册商标〕•Asahipak〔注册商标〕(昭和电工(株))

[0109] 柱温度:40℃

[0110] 流量:0.35mL/分钟

[0111] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0112] 标准样品:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

[0113] 〈有机溶剂〉

[0114] 本发明的光刻用涂布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调制,在均匀的溶液状态下使用。

[0115] 作为本发明涉及的光刻用涂布膜形成用组合物的有机溶剂,只要是能够溶解上述各成分的溶剂,就可以没有特别限制地使用。特别是,由于本发明涉及的光刻用涂布膜形成用组合物和光刻用涂布膜形成用组合物前体在均匀的溶液状态下使用,因此考虑到其涂布性能,推荐使用光刻工序中通常使用的有机溶剂。

[0116] 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、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羟基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基环戊烷、苯甲醚、γ-丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和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。

[0117] 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。

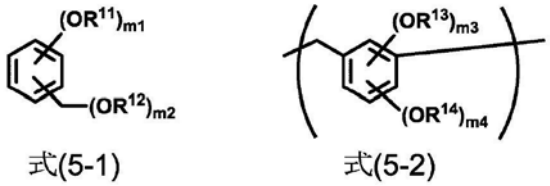
[0118] 〈交联性化合物〉

[0119] 优选本发明使用的光刻用涂布膜形成用组合物包含交联性化合物。作为交联化合物,除了三聚氰胺系、取代脲系、或其聚合物系等,还可举出环氧系或其聚合物系和封闭异氰酸酯系或其聚合物系。优选具有至少两个交联形成取代基的交联化合物,如甲氧基甲基化甘脲、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、甲氧基甲基化苯并胍胺、丁氧基甲基化苯并胍胺、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。作为具体例,为四甲氧基甲基甘脲。另外,也可以使用这些化合物的缩合物。

[0120] 另外,作为上述交联性化合物,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。

[0121] 该化合物可举出具有下述式(5-1)的部分结构的化合物,或具有下述式(5-2)的重复单元的聚合物或寡聚物。

[0122] 【化10】

[0123] 

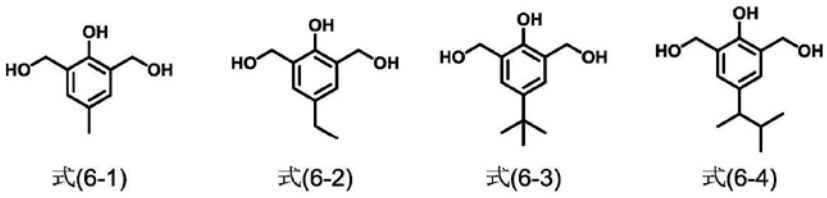
式(5-1) 式(5-2)

[0124] 上述R^{11}、R^{12}、R^{13}和R^{14}为氢原子或碳原子数1至10的烷基,这些烷基可以使用上述示例。

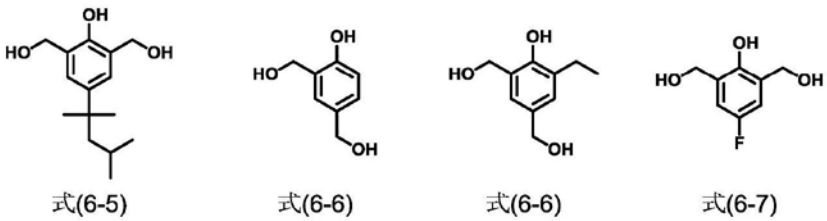
[0125] m1为1≤m1≤6-m2,m2为1≤m2≤5,m3为1≤m3≤4-m2,m4为1≤m4≤3。

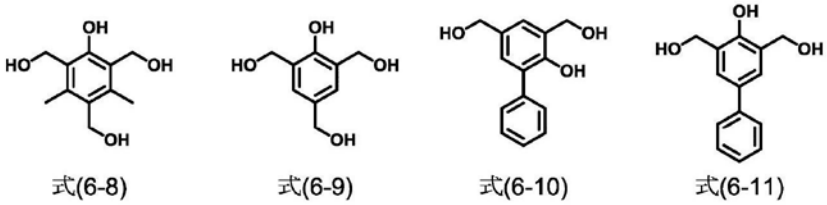
[0126] 式(5-1)和式(5-2)的化合物、聚合物、寡聚物可示例如下。

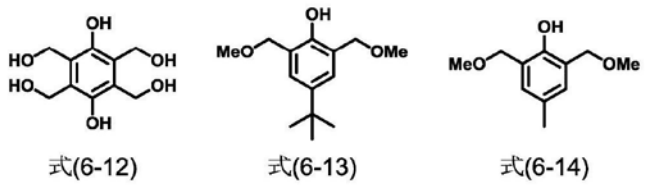
[0127] 【化11】



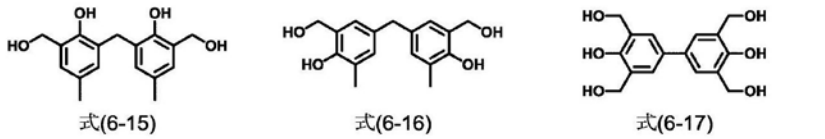
[0128]

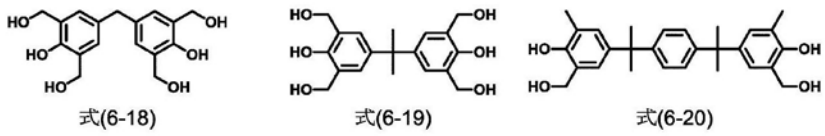




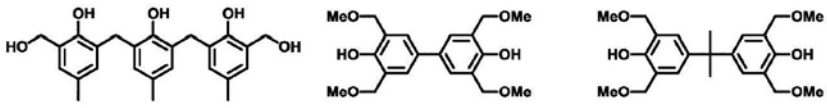


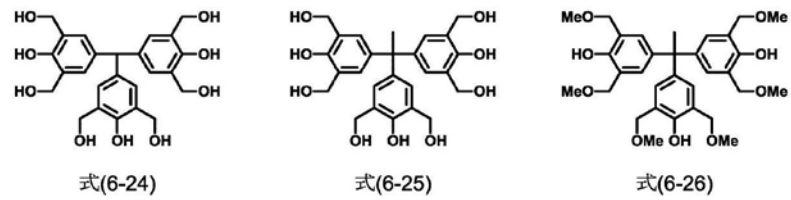
[0129] 【化12】





[0130]





[0131] 上述化合物可作为旭有机材工业(株)、本州化学工业(株)的产品获得。例如,上述交联剂中式(6-22)的化合物可以从旭有机材工业(株),以商品名TMOM-BP获得。

[0132] 作为上述交联剂,也可以使用具有至少2个环氧基的化合物。作为这样的化合物,可举出例如三(2,3-环氧基丙基)异氰脲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,2-环氧基-4-

(环氧基乙基)环己烷、甘油三缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、2,6-二缩水甘油基苯基缩水甘油醚、1,1,3-三[p-(2,3-环氧基丙氧基)苯基]丙烷、1,2-环己烷二羧酸二缩水甘油酯、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、双酚-A-二缩水甘油醚、(株)ダイセル制的エポリード(注册商标)GT-401、エポリードGT-403、エポリードGT-301、エポリードGT-302、セロキサイド(注册商标)2021、セロキサイド3000、三菱化学(株)制的1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、828、807、152、154、180S75、871、872、日本化药(株)制的EPPN201、EPPN202、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027、ナガセケムテックス(株)制的デナコール(注册商标)EX-252、デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-622、デナコールEX-411、デナコールEX-512、デナコールEX-522、デナコールEX-421、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-321、BASFジャパン(株)制的CY175、CY177、CY179、CY182、CY184、CY192、DIC(株)制的エピクロン200、エピクロン400、エピクロン7015、エピクロン835LV、エピクロン850CRP。

[0133] 作为上述具有至少2个环氧基的化合物,也可以使用具有环氧基的聚合物。作为所述聚合物,只要是具有环氧基的聚合物,就可以没有特别限制地使用。这样的聚合物可以通过使用具有环氧基的加成聚合性单体的加成聚合来制造,或者通过具有羟基的高分子化合物与表氯醇、甲苯磺酸缩水甘油酯等具有环氧基的化合物反应来制造。例如,可举出聚丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸乙酯的共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯与甲基丙烯酸2-羟基乙酯的共聚物等加成聚合物、环氧酚醛清漆等的缩聚聚合物。作为上述聚合物的重均分子量,例如为300至200,000。需要说明的是,重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用聚苯乙烯作为标准样品获得的值。

[0134] 作为上述具有至少2个环氧基的化合物,也可以使用具有氨基的环氧树脂。作为这样的环氧树脂,可举出例如YH-434、YH-434L(新日化エポキシ制造(株)(旧东都化成(株))制)。

[0135] 作为上述交联剂,也可以使用具有至少2个封闭异氰酸酯基的化合物。作为这样的化合物,可举出例如三井化学(株)制的タケネート(注册商标)B-830、タケネートB-870N、エボニックデグサ社制的VESTANAT(注册商标)-B1358/100。这些交联剂可以使用1种,或组合使用2种以上。

[0136] 交联化合物的添加量,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化,但相对于光刻用涂布膜形成用组合物和光刻用涂布膜形成用组合物前体的全部固体成分,通常为0.001至80重量%,优选0.01至50重量%,更优选0.1至40重量%。这些交联性化合物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,可与这些交联性取代基发生交联反应。

[0137] <交联催化剂>

[0138] 为了促进交联反应,本发明的光刻用涂布膜形成用组合物和光刻用涂布膜形成用组合物前体可包含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(交联酸催化剂)以外,还可以使用通过热而产生酸或碱的化合物。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,可以使用热酸产生剂。在这些中,优选使用交联酸催化剂。

[0139] 作为磺酸化合物或羧酸化合物，可举出例如三氟乙酸铵、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、三氟甲磺酸吡啶鎓、对甲苯磺酸吡啶鎓、4-羟基苯磺酸吡啶鎓、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、4-羟基苯磺酸吡啶鎓、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。

[0140] 作为热酸产生剂，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)。

[0141] 这些交联催化剂可以使用1种，或组合使用2种以上。

[0142] 在上述光刻用涂布膜形成用组合物包含交联催化剂的情况下，相对于光刻用涂布膜形成用组合物的全部固体成分，其含量通常为0.0001至20重量％，优选为0.01至15重量％，更优选为0.1至10质量％。

[0143] 〈表面活性剂〉

[0144] 为了提高对半导体基板的涂布性，本发明中使用的光刻用涂布膜形成用组合物可以包含表面活性剂作为可选成分。作为所述表面活性剂，可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，山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯类，聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类等非离子表面活性剂、エフトップ〔注册商标〕EF301、エフトップEF303、エフトップEF352(三菱マテリアル电子化成株式会社制)、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-30N、メガファックR-40、メガファックR-40-LM(DIC株式会社制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム株式会社制)、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(旭硝子株式会社制)等的氟系表面活性剂、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工业株式会社制)。这些表面活性剂可以单独使用或组合使用2种以上。在上述光刻用涂布膜形成用组合物包含表面活性剂的情况下，相对于光刻用涂布膜形成用组合物的全部固体成分，其含量通常为0.0001至10重量％、优选为0.01至5重量％。

[0145] 〈其他成分〉

[0146] 本发明的光刻用涂布膜形成用组合物中，可添加吸光剂、流变调节剂、粘结助剂等。流变调节剂对提高光刻用涂布膜形成用组合物的流动性是有效的。粘结助剂对提高半导体基板或抗蚀剂与下层膜的密合性是有效的。

[0147] 〈过滤器滤芯〉

[0148] 本发明中使用的过滤器滤芯优选为日本特开2018-167223号公报中记载的那些。

[0149] 本发明中使用的过滤器滤芯的特征在于，其为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上

化学键合有金属吸附基的无纺布，所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B，所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基(iminodiacetic acid group)、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0150] 本发明中使用的过滤器滤芯，为多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B。并且，所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基(iminodiacetic acid group)、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。由此，可以有效地除去金属。需要说明的是，将不同种类的过滤用基布结合而制成一张过滤用基布，也包含在多种过滤用基布中。

[0151] 在本发明中，特别优选无纺布层B由化学键合有亚氨基二乙醇基的聚烯烃纤维制成。这是因为金属的除去效率高。关于可吸附的金属，磺酸基主要吸附Na、Cu、K，亚氨基二乙醇基主要吸附Cr、Al、Fe。

[0152] 制成无纺布A和B的聚烯烃纤维为长纤维是优选的。这是因为长纤维无纺布不易产生纤维屑，过滤器性能高。其中，优选单位面积质量(目付)高、即10～100g/m^2的熔喷长纤维无纺布。

[0153] 制成上述无纺布A和B的聚烯烃纤维的单纤维平均直径为0.2～10μm是优选的。若在上述范围，则过滤器性能高。此外，由于可以增加表面积(比表面积)，接枝聚合反应的基材表面也增加，因此可以提高接枝率。

[0154] 聚烯烃纤维优选为选自聚丙烯、丙烯与乙烯的共聚物、聚乙烯或乙烯与碳原子数4以上的其他α-烯烃的共聚物中的一种，特别优选为高密度聚乙烯。这些聚合物是非活性的，对药液稳定，能够进行接枝聚合。

[0155] 所述过滤器滤芯优选为包含中空状内筒和过滤用基布的过滤器滤芯，所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，所述过滤用基布通过卷绕于所述中空状内筒而形成层叠结构。

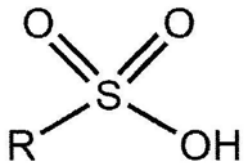
[0156] 本发明的过滤器为组装有所述过滤器滤芯的过滤器。过滤器滤芯在内筒上卷绕有过滤用基布，并被收纳于容器中。在将过滤器滤芯组装到过滤器的容器中时，以过滤器滤芯收纳于容器中的状态组装到过滤器中。需要说明的是，在为滤芯型过滤器的情况下，通过仅更换过滤器滤芯，能够使过滤器功能再生，但例如胶囊型过滤器那样的连同过滤器的容器一起更换的情况，也包含在本发明中。在胶囊型过滤器那样的情况下，相当于过滤器滤芯的部分成为过滤部。

[0157] 接下来，对使各种官能团化学键合于聚烯烃纤维的方法进行说明。对聚烯烃纤维照射电子射线、γ射线等放射线后，使其与含有GMA等反应性单体的乳液接触，或者使聚烯烃纤维与含有反应性单体的乳液接触后，照射电子射线、γ射线等放射线，使反应性单体与聚烯烃纤维接枝聚合。在照射电子射线的情况下，通常达到1～200kGy、优选5～100kGy、更优选10～50kGy的照射量为好。气氛条件优选在氮气氛下进行照射。作为电子射线照射装置

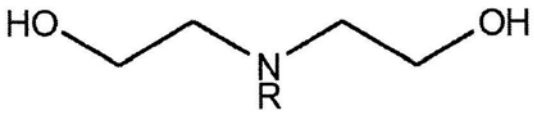
可以使用市售的装置，例如可以使用作为エリアビーム型电子射线照射装置的EC250/15/180L(岩崎电气(株)社制)、EC300/165/800(岩崎电气(株)社制)、EPS300((株)NHVコーポレーション制)等。

[0158] 作为上述接枝聚合法，具体而言，可举出例如液相接枝聚合法，使无纺布通过γ射线或电子射线等放射线照射而活化后，浸渍于包含水、表面活性剂和反应性单体的乳液中，使接枝聚合在上述无纺布基材上完成，然后，在形成于上述基材的接枝链上，导入磺酸基、氨基、N-甲基-D-葡糖胺基或亚氨基二乙酸基(iminodiacetic acid group)、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基、乙二胺三乙酸基等功能性官能团，即离子交换基和/或螯合基。本发明中，不特别限定于液相接枝聚合法，也可以使用使基材与单体的蒸汽接触来进行聚合的气相接枝聚合法，将基材浸渍于单体溶液后，从单体溶液中取出，在气相中进行反应的含浸气相接枝聚合法等。作为代表性的功能性官能团的化学式，(化5)表示磺酸基(SC基)，(化6)表示亚氨基二乙醇基(IDE基)，(化7)表示亚氨基二乙酸基(IDA基)，(化8)表示N-甲基-D-葡糖胺基(NMDG基)。

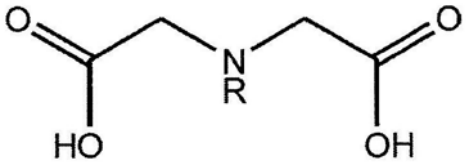
[0159] 【化13】

[0160] 

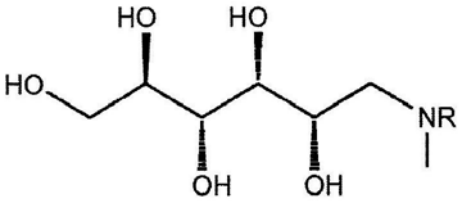
[0161] 【化14】

[0162] 

[0163] 【化15】

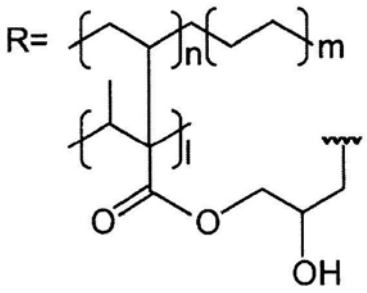
[0164] 

[0165] 【化16】

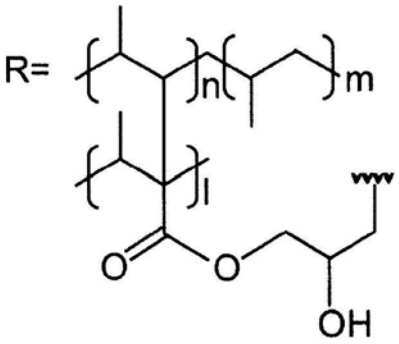
[0166] 

[0167] 其中，(化5)～(化8)中R为聚乙烯(PE)+GMA(化9)或聚丙烯(PP)+GMA(化10)。

[0168] 【化17】

[0169] 

[0170] 【化18】

[0171] 

[0172] 其中，上述(化9)～(化10)中n、m为1以上的整数。

[0173] 〈微粒除去用过滤器〉

[0174] 本发明的光刻用涂布膜形成用组合物的制造方法，优选将所述光刻用涂布膜形成用组合物前体向上述过滤器滤芯通液后，进一步向微粒除去用过滤器通液。微粒除去用过滤器可以使用本身公知的那些，但作为微粒除去用过滤器材质，优选为选自聚乙烯和尼龙中的至少一种。

[0175] 作为微粒除去用过滤器的孔径，通常为30nm以下，优选例如1nm～30nm，例如1nm～20nm、1nm～10nm。

[0176] 〈金属降低方法〉

[0177] 本申请的金属降低方法为光刻用涂布膜形成用组合物前体的金属降低方法，其为将上述光刻用涂布膜形成用组合物前体用过滤器滤芯进行过滤来降低金属的方法，

[0178] 所述滤芯过滤器是多种过滤用基布层叠了的过滤器滤芯或多种过滤用基布卷绕于中空状内筒的过滤器滤芯，

[0179] 所述过滤用基布是在聚烯烃纤维上化学键合有金属吸附基的无纺布，

[0180] 所述过滤用基布包含无纺布层A和无纺布层B，

[0181] 所述无纺布层A由化学键合有作为金属吸附基的磺酸基的聚烯烃纤维制成，

[0182] 所述无纺布层B由化学键合有作为金属吸附基的选自氨基、N-甲基-D-葡糖胺基、亚氨基二乙酸基(iminodiacetic acid group)、亚氨基二乙醇基、偕胺肟基、磷酸基、羧酸基和乙二胺三乙酸基中的至少一种基团的聚烯烃纤维制成。

[0183] 经过该工序，可降低光刻用涂布膜形成用组合物前体中所包含的来自原料或溶剂的金属杂质，可减少光刻工序中的缺陷。

[0184] 通过上述金属降低方法，可将各种金属杂质(例如Na、Cu、Cr、Al、Fe等)降低至例如0.5ppb以下、例如0.4ppb以下、例如0.3ppb以下、例如0.2ppb以下、例如0.1ppb以下。

[0185] 上述金属杂质可以通过例如实施例中记载的方法进行定量。

[0186] <带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、半导体装置的制造方法>

[0187] 以下对本发明涉及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。

[0188] 本发明涉及的带有抗蚀剂图案的基板，可通过将上述光刻用涂布膜形成用组合物涂布于半导体基板上，进行烧成来制造。

[0189] 作为涂布本发明的光刻用涂布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。

[0190] 在使用表面形成有无机膜的半导体基板的情况下，该无机膜通过例如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(Spin-on-glass:SOG)形成。作为所述无机膜，可举出例如多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、氮化钨膜、氮化镓膜和砷化镓膜。

[0191] 在这样的半导体基板上，以旋涂机、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物。之后，通过使用加热板等加热手段进行烘烤，形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤条件，通常为从烘烤温度100℃至400℃，烘烤时间0.3分钟至60分钟中适当选择。优选为烘烤温度120℃至350℃，烘烤时间0.5分钟至30分钟，更优选为烘烤温度150℃至300℃，烘烤时间0.8分钟至10分钟。作为所形成的光刻用涂布膜的膜厚，例如为0.001μm至10μm，优选0.002μm至1μm，更优选0.005μm至0.5μm。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下，交联不充分，有时难以得到所形成的抗蚀剂下层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，抗蚀剂下层膜有时因热而分解。

[0192] 曝光通过用于形成指定图案的掩模(光罩)来进行，例如，使用i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(极端紫外线)或EB(电子射线)。显影时使用碱性显影液，显影温度从5℃至50℃内，显影时间从10秒至300秒内适当选择。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，乙胺、正丙胺等伯胺类，二乙胺、二正丁胺等仲胺类，三乙胺、甲基二乙胺等叔胺类，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类，四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、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来使用。这些中优选的显影液为季铵盐，更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添加表面活性剂等。也可以使用下述方法：使用乙酸丁酯等有机溶剂代替碱性显影液来进行显影，对光致抗蚀剂的碱溶解速度未提高的部分进行显影的方法。

[0193] 接着，将已形成的抗蚀剂图案作为掩模，对上述光刻用涂布膜进行干蚀刻。此时，在所用的半导体基板的表面形成有所述无机膜的情况下，使该无机膜的表面露出，在所用的半导体基板的表面没有形成有所述无机膜的情况下，使该半导体基板的表面露出。之后，经过以干蚀刻加工基板的工序，制造半导体装置。

[0194] 实施例

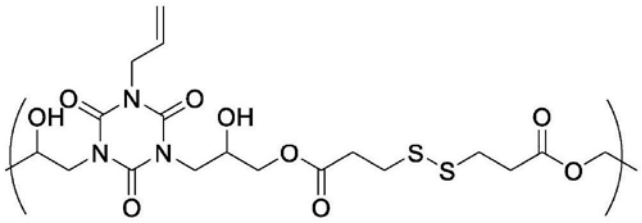
[0195] 以下，参照实施例等进一步详细说明本发明，但本发明不受以下实施例等限制。

[0196] <合成例1>

[0197] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(四国化成工业(株)制)800g、3,3'-二硫二丙酸(堺化学工业(株)制，商品名:DTDPA)608g和作为催化剂的为季鏻盐的三苯基单乙基溴

化鏻53g溶解于丙二醇单甲基醚2191g中，加热后保持在120℃的同时在氮气氛下搅拌4小时。对所得的反应生成物用丙二醇单甲基醚3652g稀释得到的清漆溶液进行GPC分析，结果以标准苯乙烯换算的重均分子量为约7800。该反应生成物包含具有下述式(A-1)表示的结构单元的高分子化合物。

[0198] 【化19】

[0199] 

(A-1)

[0200] <调制例1>

[0201] 在包含上述合成例1中所得的高分子化合物715g的溶液3575g中，添加四甲氧基甲基甘脲[POWDERLINK(注册商标)1174、日本サイテックインダストリーズ(株)制]179g、4-羟基苯磺酸(PSA)18g、双酚S11g、表面活性剂(R-30N、DIC(株))7g、丙二醇单甲基醚86.3kg和丙二醇单甲基醚乙酸酯9.9kg，调制出抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0202] <实施例1>

[0203] 将上述调制例1中所得的抗蚀剂下层膜形成用组合物90kg，使用日本特开2018-167223中记载的滤芯过滤器(10inch)1根(倉敷繊維加工株式会社制)和聚乙烯过滤器Microgard™ UC Filter(型号:CWCF01MSTUC、日本インテグリス株式会社制)1根和尼龙过滤器ウルチプリーツ・P-ナイロン(型号:ABD1ANM3EH1、日本ポール株式会社制)1根，以过滤速度50L/小时来实施24小时的过滤处理。用ICP-MS(Agilent8800:アジレントテクノロジー株式会社制)测定过滤后的溶液的金属含量。

[0204] <比较例1>

[0205] 将上述调制例1中所得的抗蚀剂下层膜形成用组合物90kg，使用聚乙烯过滤器Microgard™ UC Filter(型号:CWCF01MSTUC、日本インテグリス株式会社制)1根和尼龙过滤器ウルチプリーツ・P-ナイロン(型号:ABD1ANM3EH1、日本ポール株式会社制)1根，以过滤速度50L/小时来实施24小时的过滤处理。用ICP-MS(Agilent8800:アジレントテクノロジー株式会社制)测定过滤后的溶液的金属含量。

[0206] <比较例2>

[0207] 向上述调制例1中所得的抗蚀剂下层膜形成用组合物90kg中添加强酸性离子交换树脂(XSC-1115-H:室町ケミカル株式会社制)1.8kg，以分批式(batch)进行4小时的离子交换后，过滤以除去离子交换树脂。将上述完成了离子交换的抗蚀剂下层膜形成用组合物，使用聚乙烯过滤器Microgard™ UC Filter(型号:CWCF01MSTUC、日本インテグリス株式会社制)1根和尼龙过滤器ウルチプリーツ・P-ナイロン(型号:ABD1ANM3EH1、日本ポール株式会社制)1根，以过滤速度50L/小时来实施24小时的过滤处理。用ICP-MS(Agilent8800:アジレントテクノロジー株式会社制)测定过滤后的溶液的金属含量。

[0208] <有机溶剂中的金属浓度>

[0209] 将对实施了实施例1、比较例1、比较例2的处理方法后的金属浓度进行测定而得的结果示于表1中。

[0210] [表1]

[0211] 表1金属浓度测定结果

[0212]

	金属成分
实施例1	0.4ppb
比较例1	1.5ppb
比较例2	0.7ppb

[0213] 如表1中所示，与通过尼龙过滤器过滤实施的金属降低和通过离子交换实施的金属降低相比，实施例1能够有效地降低金属。

[0214] 产业可利用性

[0215] 根据本发明，可以提供特别是金属杂质的量降低了的光刻用涂布膜形成用组合物。