



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109073978 B

(45) 授权公告日 2022.05.17

(21) 申请号 201780026762.0

(22) 申请日 2017.04.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109073978 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据
2016-092727 2016.05.02 JP
2016-205489 2016.10.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/016043 2017.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/191767 JA 2017.11.09

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 大桥智也 绪方裕斗 桥本雄人
白井友辉 境田康志 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 段承恩 孙丽梅

(51) Int.Cl.
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106814543 A, 2017.06.09
CN 101107569 A, 2008.01.16
CN 105492973 A, 2016.04.13
CN 104412163 A, 2015.03.11
CN 101133364 A, 2008.02.27

审查员 陈雪红

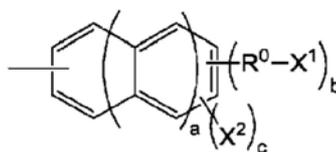
权利要求书2页 说明书30页

(54) 发明名称

包含特定交联剂的保护膜形成用组合物及使用了该组合物的图案形成方法

(57) 摘要

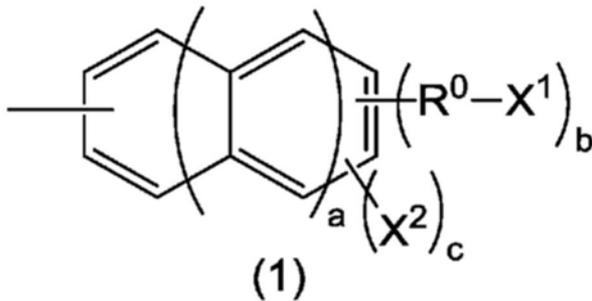
本发明的课题是提供对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物。作为解决手段是一种对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物，其包含：1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂，侧链或末端具有下述式(1)所示的基团且重均分子量为800以上的化合物，以及有机溶剂。(式中，X¹表示与上述交联剂反应的取代基，R⁰表示直接结合或碳原子数1或2的亚烷基，X²表示碳原子数1或2的烷基、碳原子数1或2的烷氧基、或氟基，a表示0~2的整数，b表示1~3的整数，c表示0~4的整数，b与c满足1 ≤ (b+c) ≤ 5的关系式。)



(1)

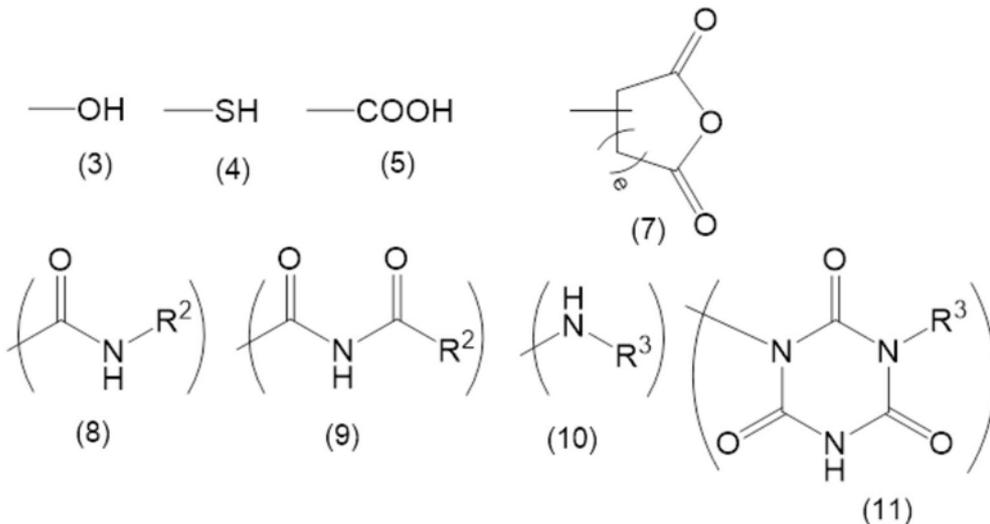
1. 一种对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,其包含:

1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂,侧链或末端具有下述式(1)所示的基团且重均分子量为800以上的化合物,以及有机溶剂;



式中, X^1 表示与所述交联剂反应的取代基, R^0 表示直接结合或碳原子数1或2的亚烷基, X^2 表示碳原子数1或2的烷基、碳原子数1或2的烷氧基、或氟基, a 表示0~2的整数, b 表示1~3的整数,当 b 表示2或3时、 $-R^0-X^1$ 所示的基团可以彼此不同, c 表示0~4的整数,当 c 表示2、3或4时、 X^2 所示的基团可以彼此不同, b 与 c 满足 $1 \leq (b+c) \leq 5$ 的关系式,

与所述交联剂反应的取代基 X^1 为下述式(3)、式(4)、式(5)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)或式(11)所示的基团,



式中, R^2 表示碳原子数1~8的直链状、支链状或环状的烷基, R^3 表示氢原子或碳原子数1~8的直链状、支链状或环状的烃基, e 表示0或1,

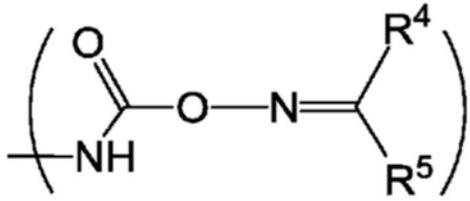
所述交联剂的添加量为:在将所述重均分子量为800以上的化合物中的与所述交联剂反应的全部取代基 X^1 设为100摩尔%时,能够将该取代基 X^1 密封20摩尔%~150摩尔%的量。

2. 根据权利要求1所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,与所述交联剂反应的取代基 X^1 为所述式(3)或式(5)所示的基团。

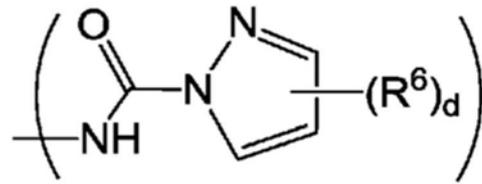
3. 根据权利要求1所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,所述交联剂在1分子中具有2个以上缩水甘油基、末端环氧基或环氧环己基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,

所述封闭异氰酸酯基为下述式(11)或式(12)所示的基团，



(11)



(12)

式中， R^4 和 R^5 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基， R^6 表示碳原子数1~5的烷基， d 表示1~3的整数，当 d 表示2或3时、 R^6 所示的碳原子数1~5的烷基可以彼此不同。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物，其还包含交联催化剂。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物，其还包含表面活性剂。

7. 一种图案形成方法，其中，使用权利要求1~6中任一项所述的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物在表面可以形成无机膜的半导体基板上形成保护膜，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对所述保护膜进行干蚀刻，从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，使用碱性过氧化氢水溶液对所述无机膜或所述半导体基板进行湿蚀刻和洗涤。

包含特定交联剂的保护膜形成用组合物及使用了该组合物的图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在光刻工艺中,用于形成对碱性过氧化氢水溶液的耐性优异的保护膜的组合物。进一步涉及应用上述保护膜来形成图案的方法。

背景技术

[0002] 已知在基板与在其上形成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。然而,以往的抗蚀剂下层膜,例如专利文献1所记载的由包含氨基塑料系交联剂的组合物形成的抗蚀剂下层膜的对碱性过氧化氢水溶液的耐性差。因此,不能将这样的抗蚀剂下层膜用作使用了碱性过氧化氢水溶液的蚀刻工艺中的掩模。

[0003] 下述专利文献2中记载了,包含具有被保护的羧基的化合物、具有能够与羧基反应的基团的化合物、以及溶剂的光刻用下层膜形成用组合物、或包含具有能够与羧基反应的基团和被保护的羧基的化合物、以及溶剂的光刻用下层膜形成用组合物,该组合物不含氨基塑料系交联剂作为必需成分。然而,专利文献2中,关于由该组合物形成的抗蚀剂下层膜的对碱性过氧化氢水溶液的耐性,没有任何记载和暗示。

[0004] 下述专利文献3中记载了,使用了具有对碱性过氧化氢水溶液的耐性的抗蚀剂下层膜的图案形成方法。而且,用于形成该抗蚀剂下层膜的组合物包含重均分子量1000~100,000的具有环氧基的聚合物、和溶剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第4145972号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2005/013601号

[0009] 专利文献3:国际公开第2015/030060号

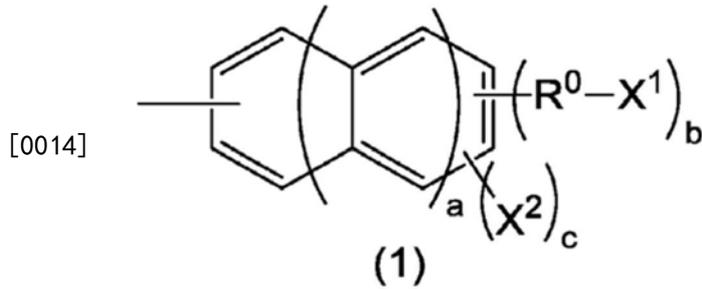
发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 近年来,使对碱性过氧化氢水溶液的耐性比以往进一步提高的保护膜的要求越来越强烈。本发明的目的是提供,用于形成具有对碱性过氧化氢水溶液的耐性的保护膜的新组合物、和使用了该保护膜的图案形成方法。

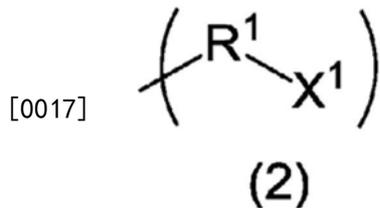
[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明的发明人发现,除氨基塑料系交联剂以外的特定交联剂、与包含与该特定交联剂反应的取代基的重均分子量为800以上的化合物的组合,能够解决上述课题。即,本发明的第一方案是一种对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物,其包含:1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂,侧链或末端具有下述式(1)所示的基团且重均分子量为800以上的化合物,以及有机溶剂。



[0015] (式中, X^1 表示与上述交联剂反应的取代基, R^0 表示直接结合或碳原子数1或2的亚烷基, X^2 表示碳原子数1或2的烷基、碳原子数1或2的烷氧基、或氟基, a 表示0~2的整数, b 表示1~3的整数, 当 b 表示2或3时, $-R^0-X^1$ 所示的基团可以彼此不同, c 表示0~4的整数, 当 c 表示2、3或4时, X^2 所示的基团可以彼此不同, b 与 c 满足 $1 \leq (b+c) \leq 5$ 的关系式。)

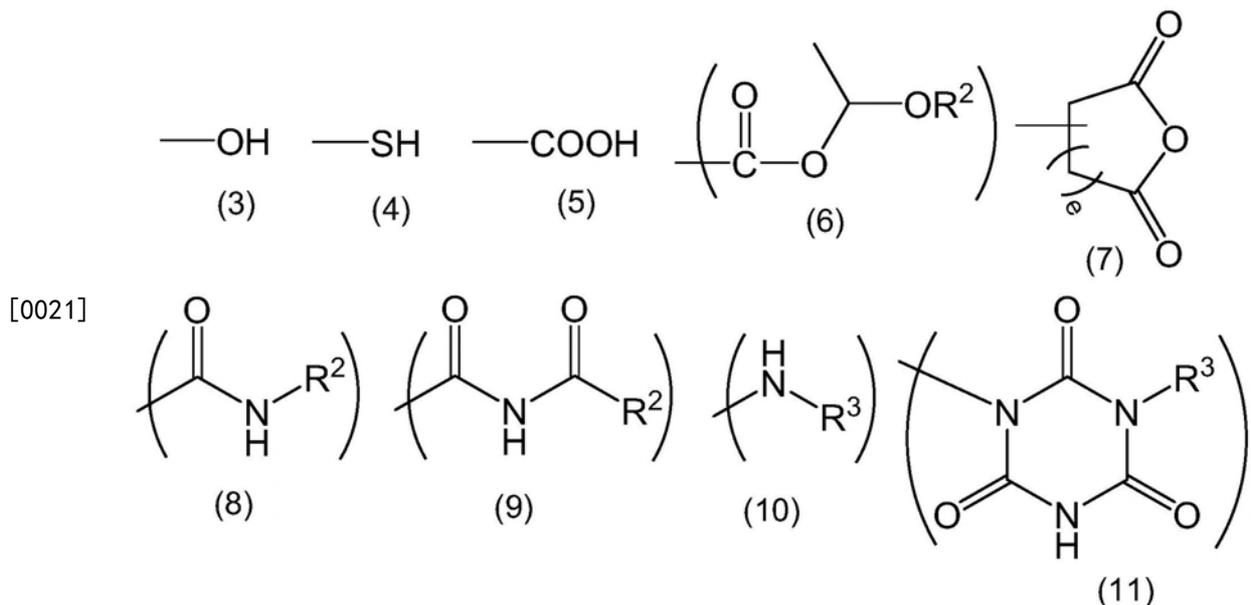
[0016] 关于上述保护膜形成用组合物, 代替侧链或末端具有上述式(1)所示的基团且重均分子量为800以上的化合物, 可以包含侧链或末端具有下述式(2)所示的基团且重均分子量为800以上的化合物。



[0018] (式中, R^1 表示直接结合或碳原子数1~8的直链状或支链状的亚烷基, X^1 表示与上述交联剂反应的取代基。)

[0019] 与上述交联剂反应的取代基 X^1 表示与交联剂直接反应的基团或包含与交联剂直接反应的基团的基团。此外, 与交联剂直接反应的基团也可以包含具有保护基并且通过脱去该保护基而与交联剂反应的基团。

[0020] 与上述交联剂反应的取代基 X^1 为例如下述式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)或式(11)所示的基团。



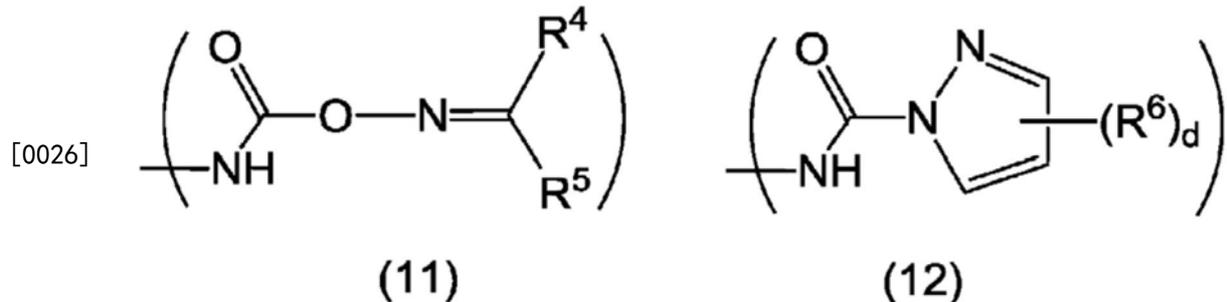
[0022] (式中, R^2 表示碳原子数1~8的直链状、支链状或环状的烷基, R^3 表示氢原子或碳原

子数1~8的直链状、支链状或环状的烃基,e表示0或1.)

[0023] 与上述交联剂反应的取代基 X^1 优选为上述式(3)、式(5)或式(6)所示的基团。

[0024] 上述交联剂的添加量为例如:在将上述重均分子量为800以上的化合物中的与上述交联剂反应的全部取代基 X^1 设为100摩尔%时,能够将该取代基 X^1 密封20摩尔%~150摩尔%的量。此外,上述交联剂优选在1分子中具有2个以上缩水甘油基、末端环氧基或环氧环己基。

[0025] 上述封闭异氰酸酯基为例如下述式(11)或式(12)所示的基团。



[0027] (式中, R^4 和 R^5 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基, R^6 表示碳原子数1~5的烷基,d表示1~3的整数,当d表示2或3时、 R^6 所示的碳原子数1~5的烷基可以彼此不同。)

[0028] 本发明的保护膜形成用组合物还可以含有交联催化剂。此外,本发明的保护膜形成用组合物还可以含有表面活性剂。

[0029] 本发明的第二方案是一种图案形成方法,其中,使用本发明的第一方案的对碱性过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物在表面可以形成无机膜的半导体基板上形成保护膜,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对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,使用碱性过氧化氢水溶液对上述无机膜或上述半导体基板进行湿蚀刻和洗涤。

[0030] 上述碱性过氧化氢水溶液包含例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氰化钠、氰化钾、三乙醇胺或脲。在上述碱性过氧化氢水溶液包含氨的情况下,该碱性过氧化氢水溶液为例如25质量%~30质量%的氨水溶液(A)、30质量%~36质量%的过氧化氢水溶液(B)和水(C)的混合物,上述过氧化氢水溶液(B)相对于上述氨水溶液(A)的体积比:(B)/(A)为例如0.1~20.0,和上述水(C)相对于上述氨水溶液(A)的体积比:(C)/(A)为例如1.0~50.0。

[0031] 发明的效果

[0032] 由本发明的保护膜形成用组合物形成的保护膜具有对碱性过氧化氢水溶液的耐性。特别是,由使用了1分子中具有2个以上缩水甘油基、末端环氧基、或环氧环己基的交联剂的保护膜形成用组合物形成的保护膜对碱性过氧化氢水溶液具有优异的耐性。因此,由本发明的保护膜形成用组合物形成的保护膜可以作为使用了碱性过氧化氢水溶液的蚀刻工艺和洗涤工艺中的掩模使用。

具体实施方式

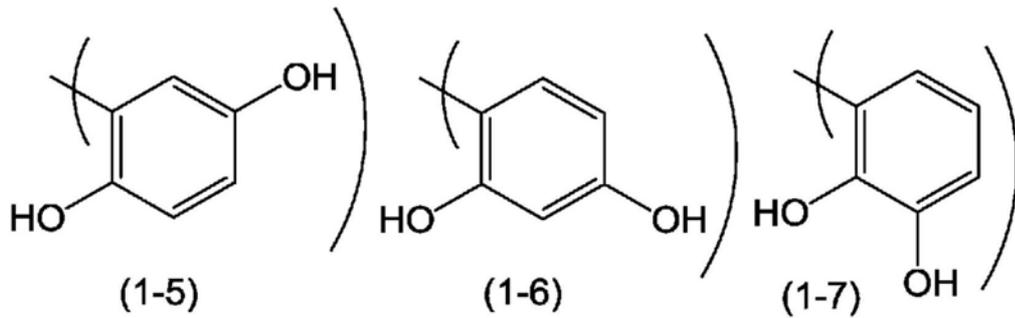
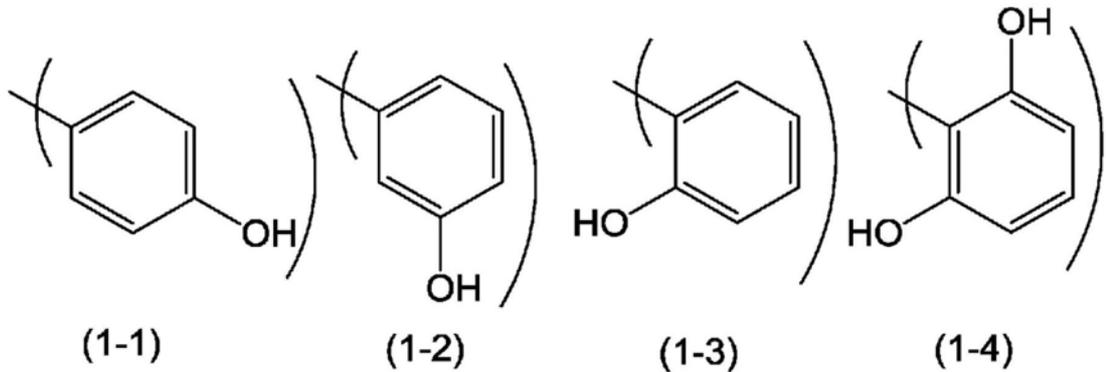
[0033] 以下对本发明的保护膜形成用组合物所包含的成分详细说明。

[0034] [重均分子量为800以上的化合物]

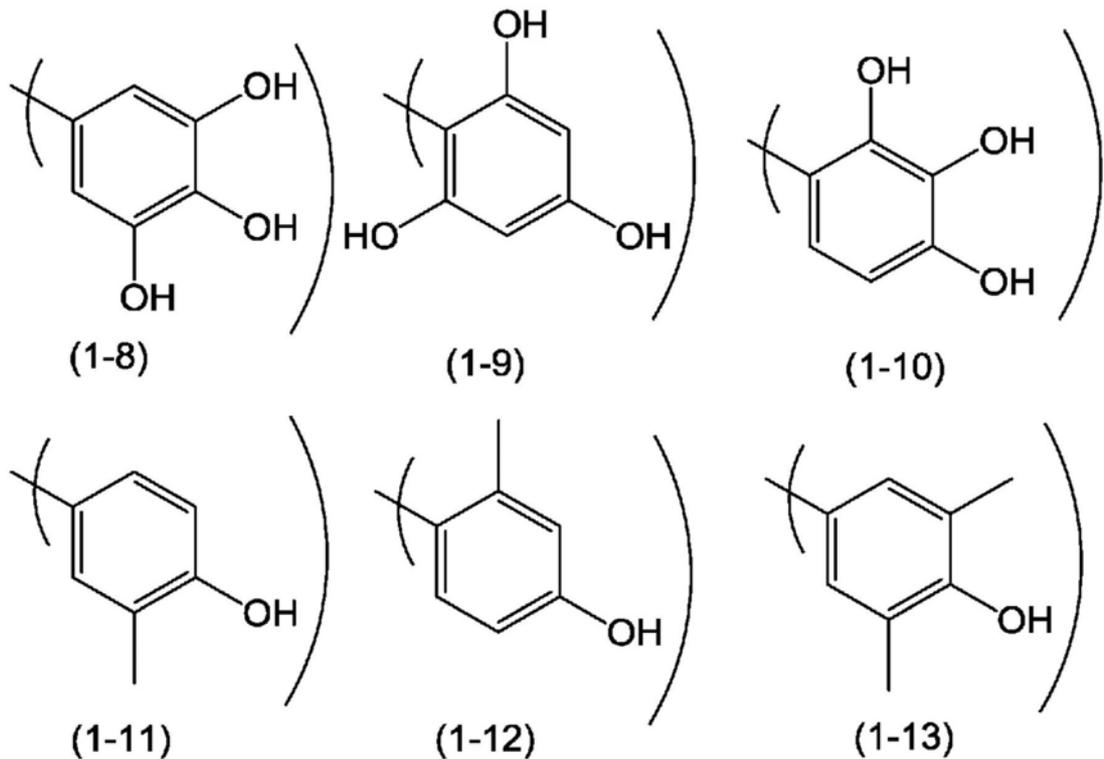
[0035] 本发明的保护膜形成用组合物包含侧链或末端具有上述式(1)所示的基团或上述

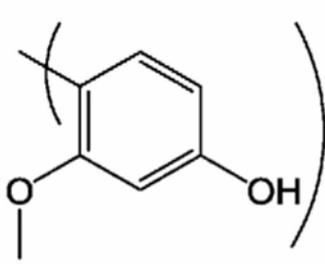
式(2)所示的基团、且重均分子量为800以上的化合物。上述化合物的重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC),使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。上述重均分子量的上限值为例如500,000。上述重均分子量为800以上的化合物不限于于聚合物,可以为选自单体、二聚体、三聚体和低聚物中的1种或2种以上的混合物。该聚合物可以为共聚物(copolymer)、均聚物(homopolymer)的任一种。

[0036] 作为上述式(1)所示的基团,可举出例如下述式(1-1)~式(1-11)所示的基团。

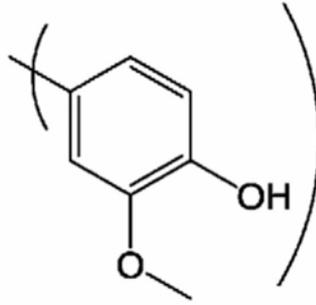


[0037]

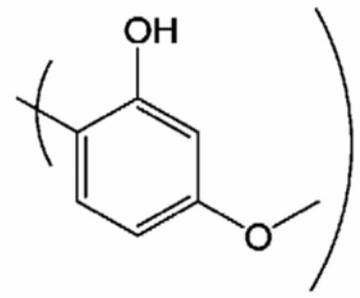




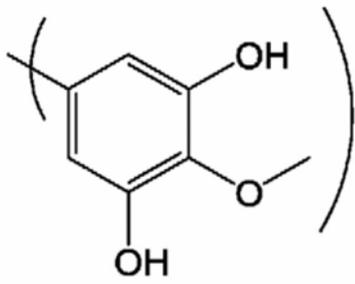
(1-14)



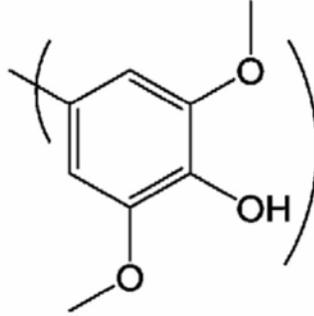
(1-15)



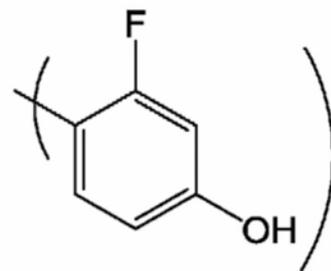
(1-16)



(1-17)

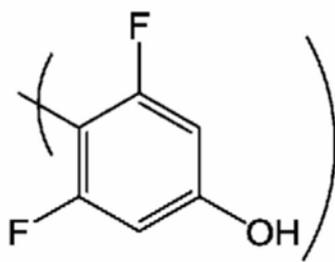


(1-18)

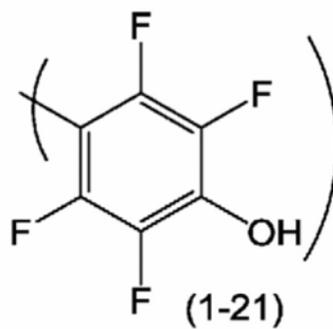


(1-19)

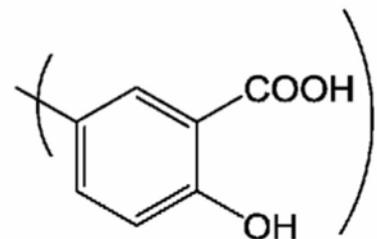
[0038]



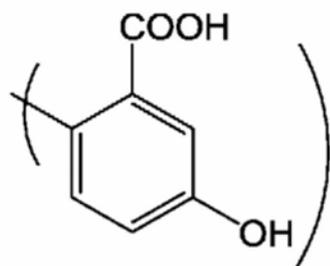
(1-20)



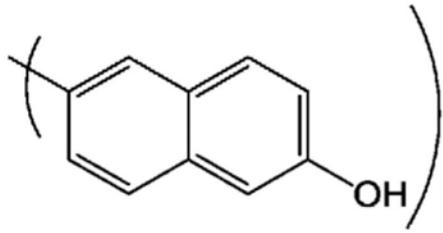
(1-21)



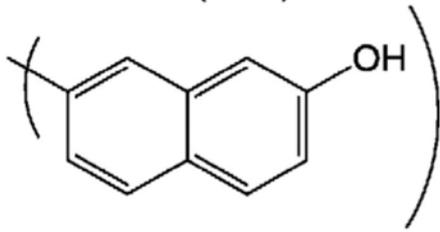
(1-22)



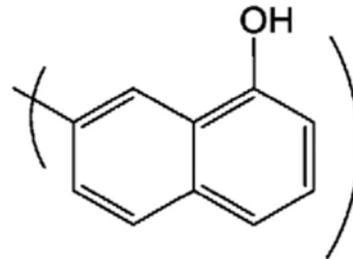
(1-23)



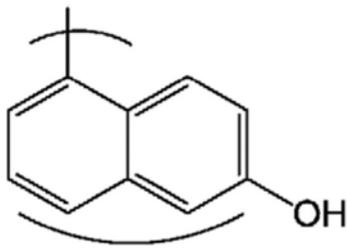
(1-24)



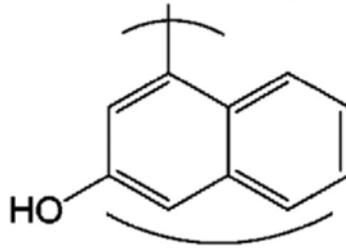
(1-25)



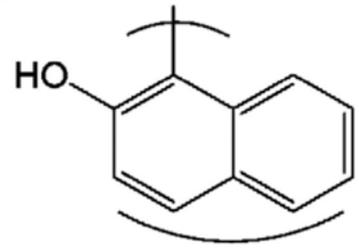
(1-26)



(1-27)

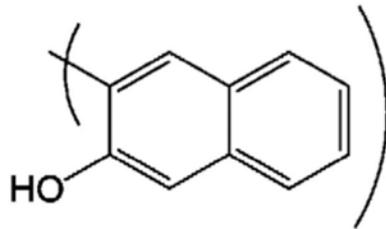


(1-28)

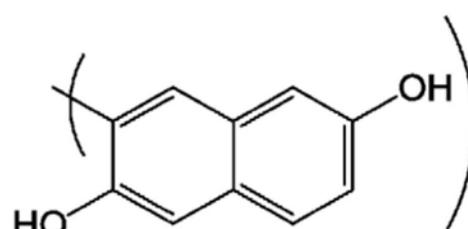


(1-29)

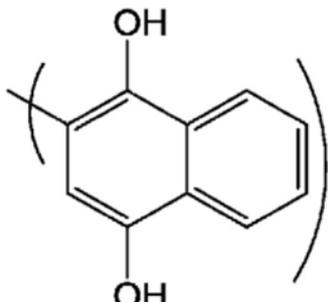
[0039]



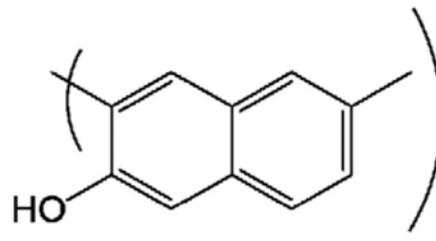
(1-30)



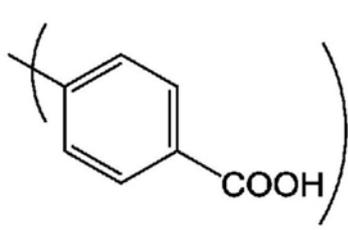
(1-31)



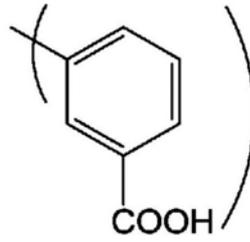
(1-32)



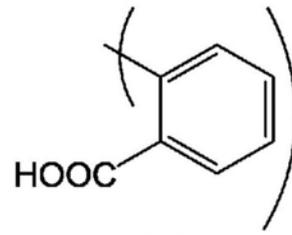
(1-33)



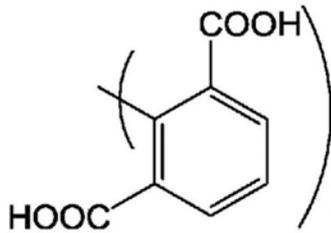
(1-34)



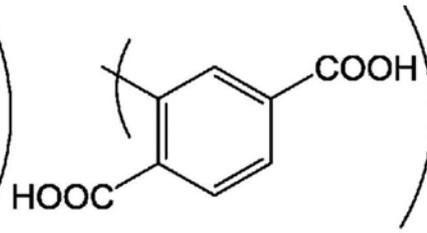
(1-35)



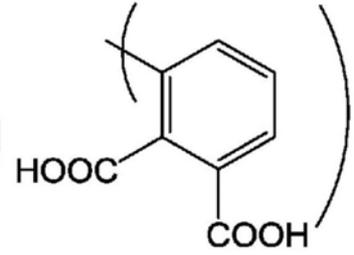
(1-36)



(1-37)

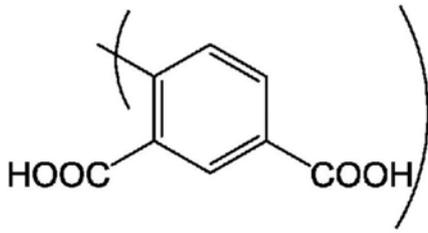


(1-38)

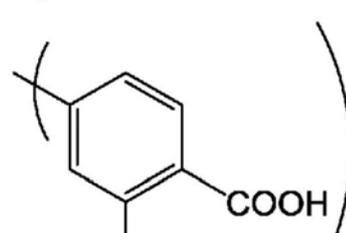


(1-39)

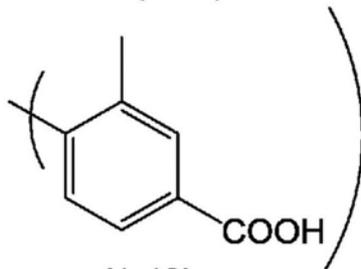
[0040]



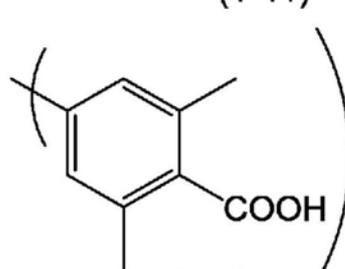
(1-40)



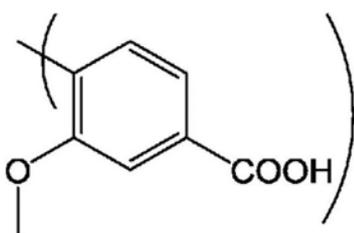
(1-41)



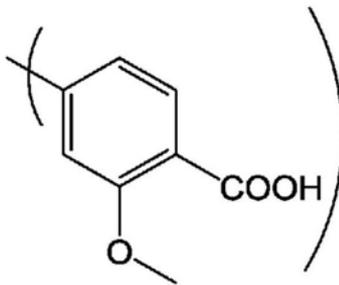
(1-42)



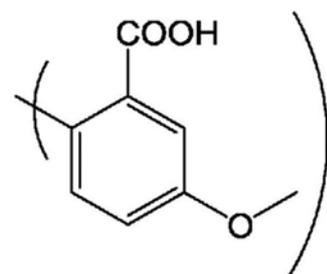
(1-43)



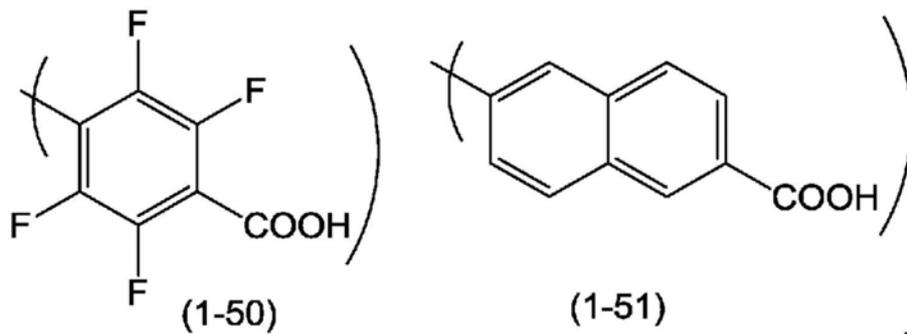
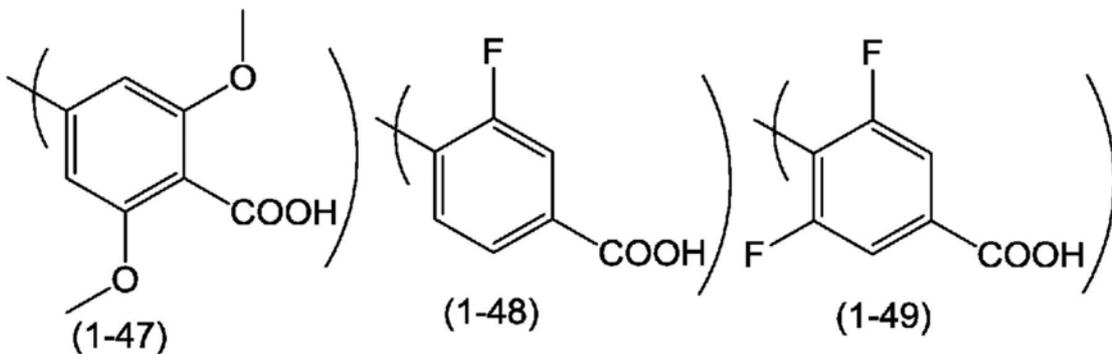
(1-44)



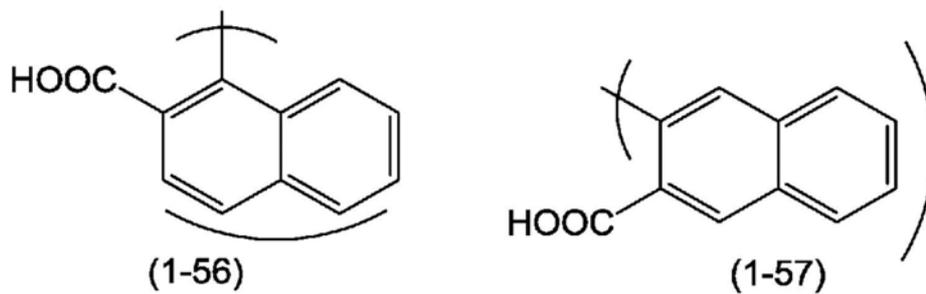
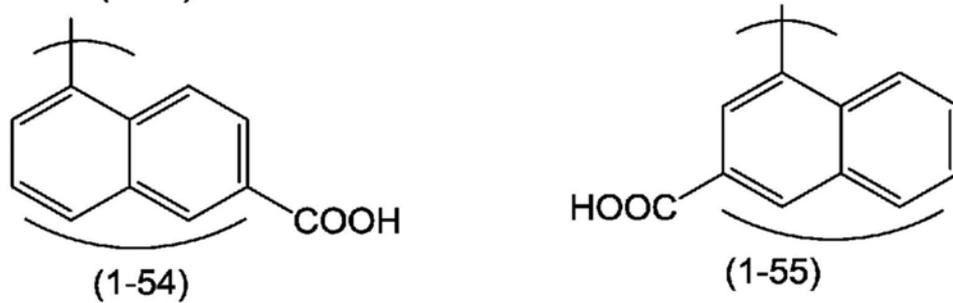
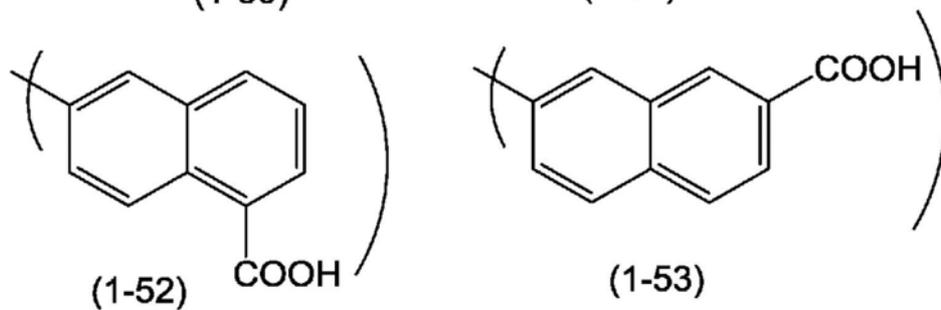
(1-45)

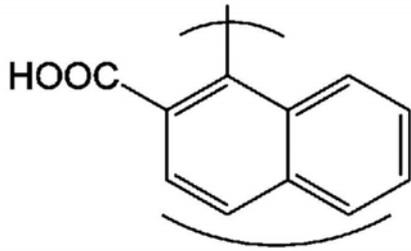


(1-46)

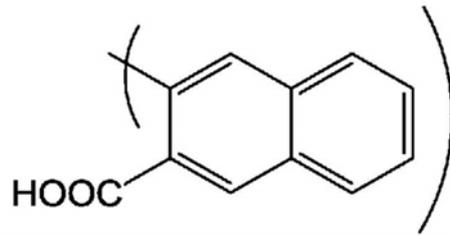


[0041]

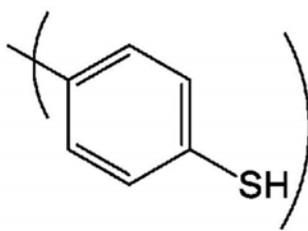




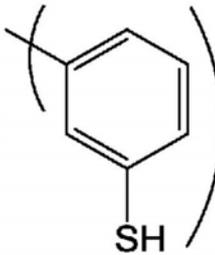
(1-58)



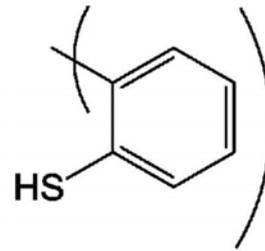
(1-59)



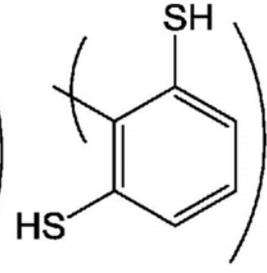
(1-60)



(1-61)

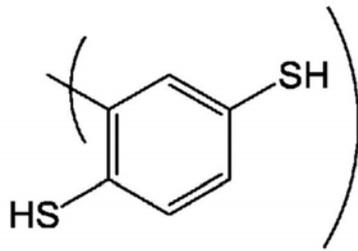


(1-62)

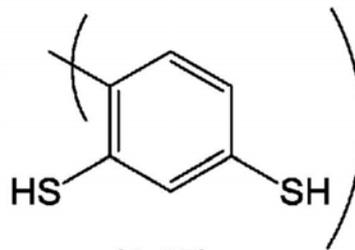


(1-63)

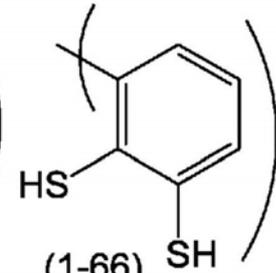
[0042]



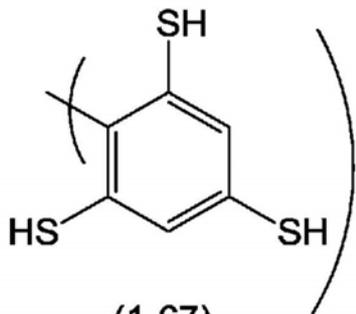
(1-64)



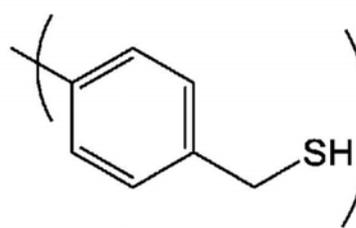
(1-65)



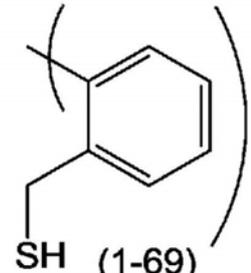
(1-66)



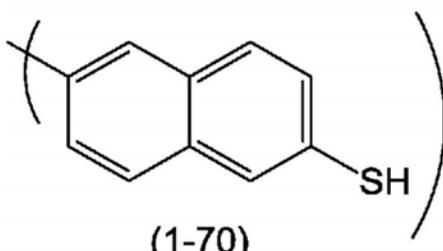
(1-67)



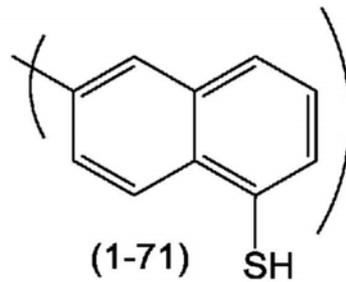
(1-68)



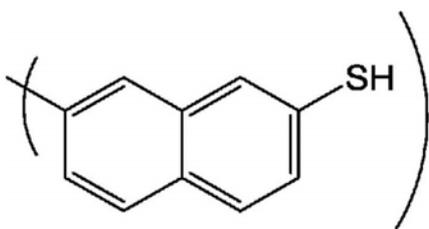
(1-69)



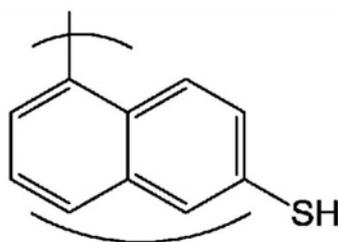
(1-70)



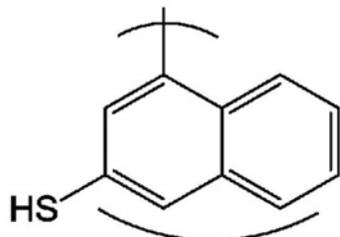
(1-71)



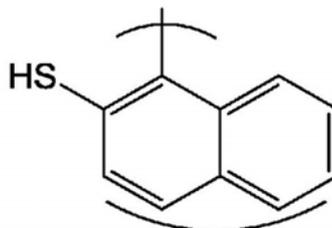
(1-72)



(1-73)

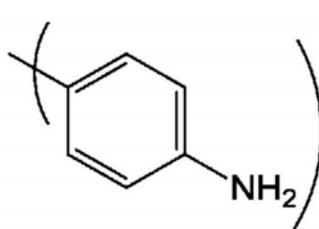


(1-74)

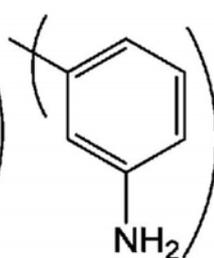


(1-75)

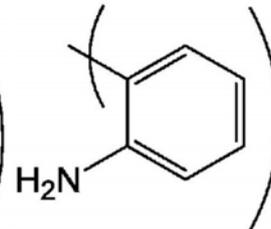
[0043]



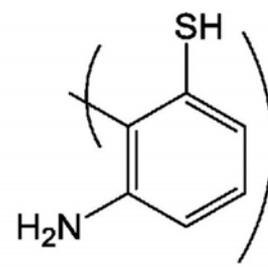
(1-76)



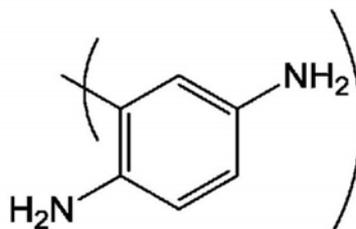
(1-77)



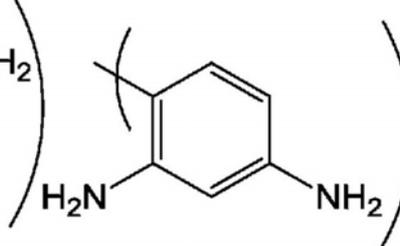
(1-78)



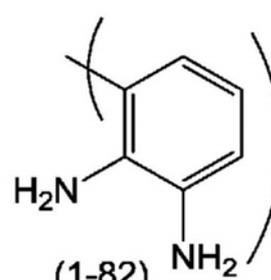
(1-79)



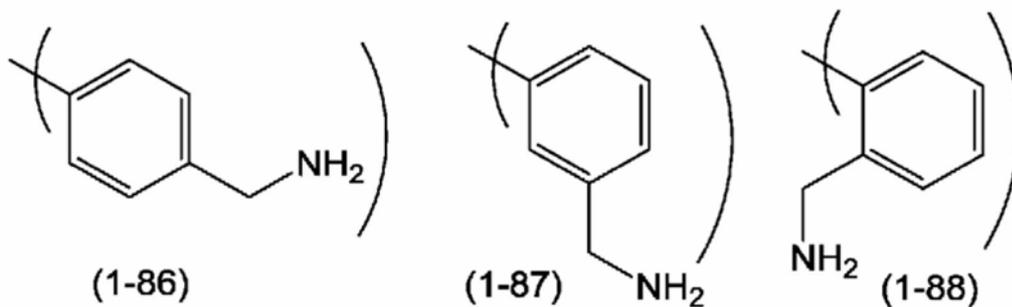
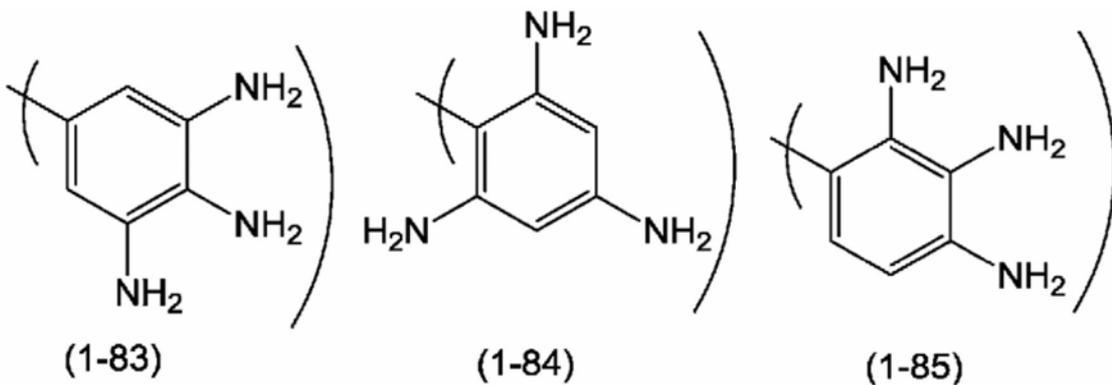
(1-80)



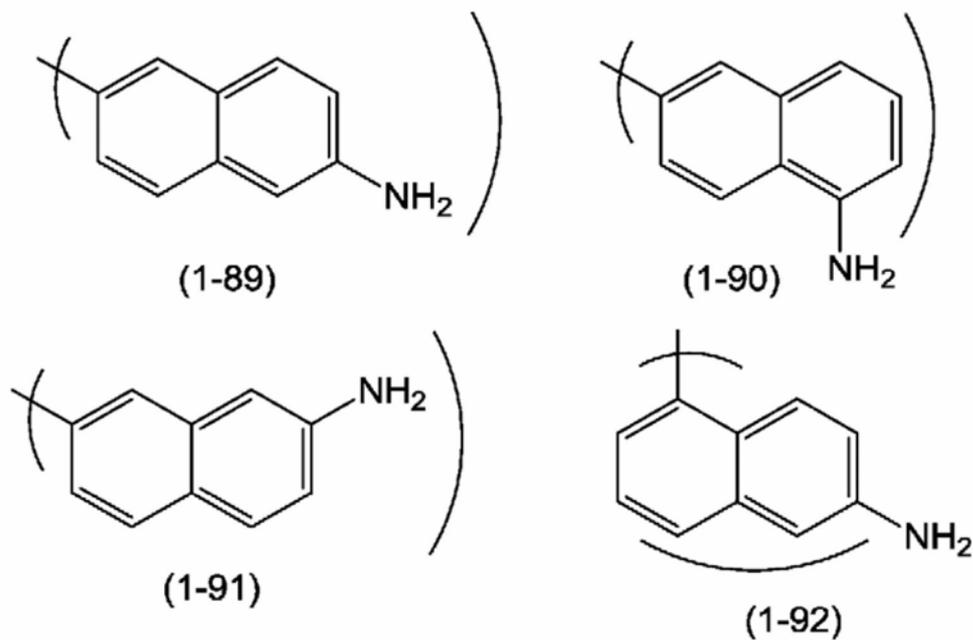
(1-81)

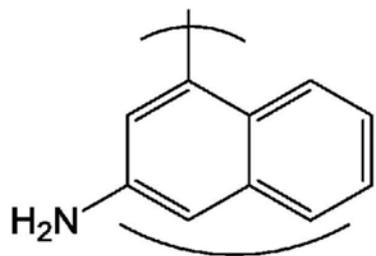


(1-82)

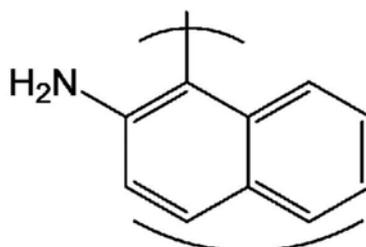


[0044]

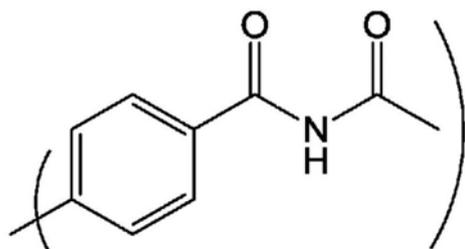




(1-93)

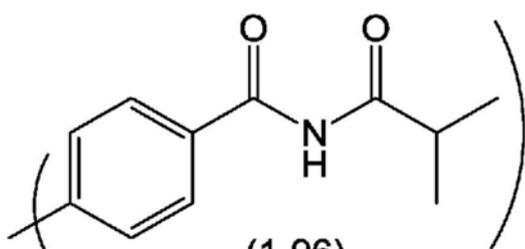


(1-94)

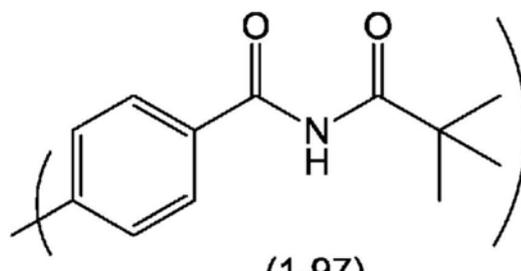


(1-95)

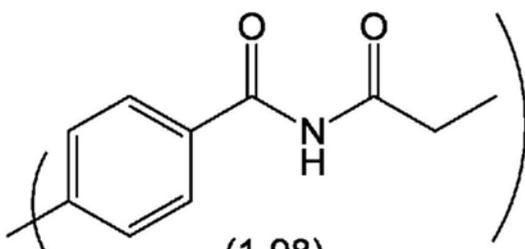
[0045]



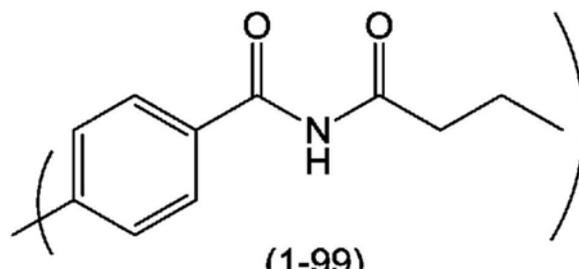
(1-96)



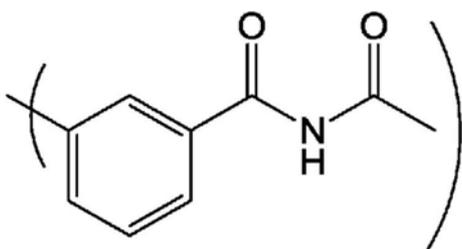
(1-97)



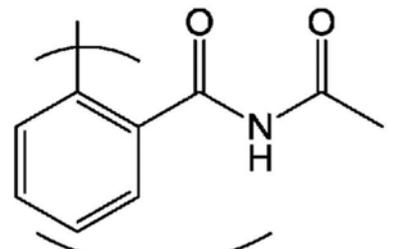
(1-98)



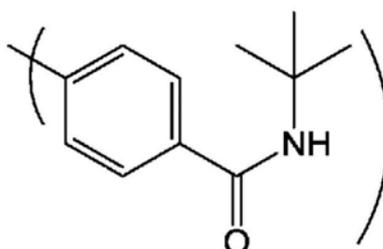
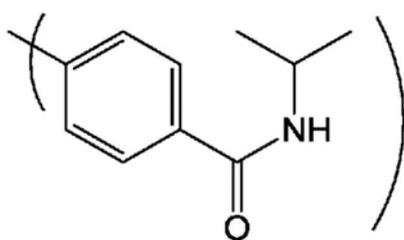
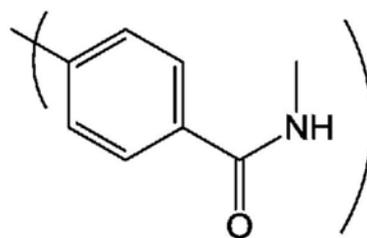
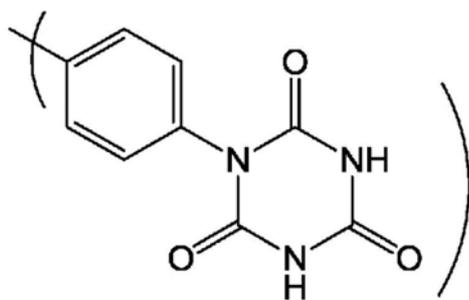
(1-99)



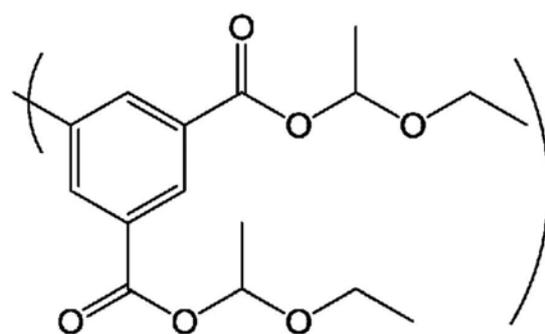
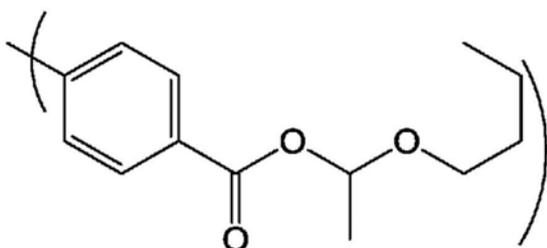
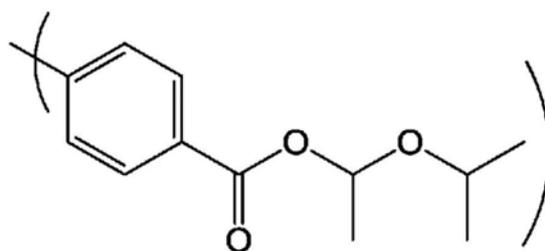
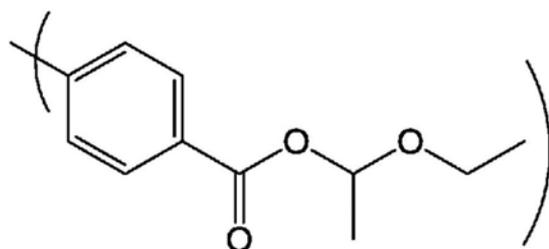
(1-100)

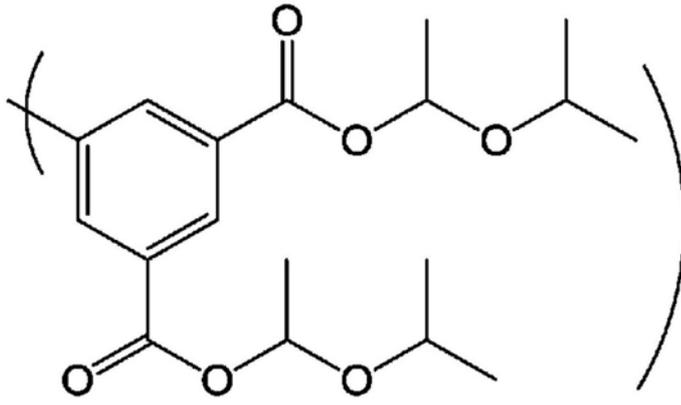


(1-101)



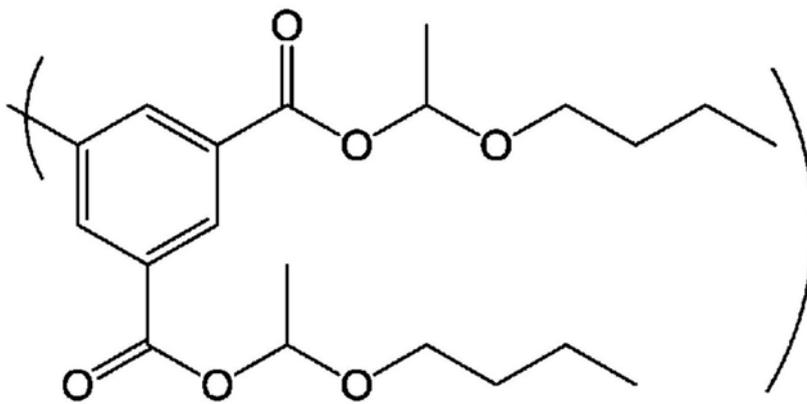
[0046]





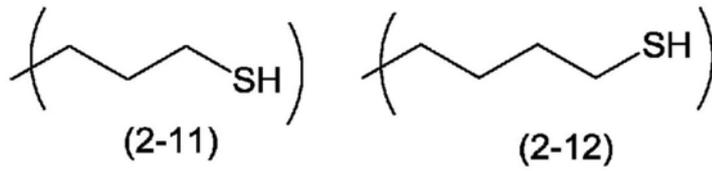
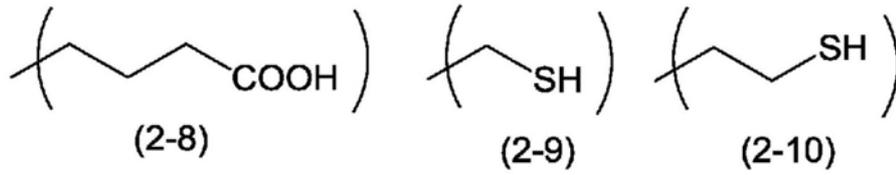
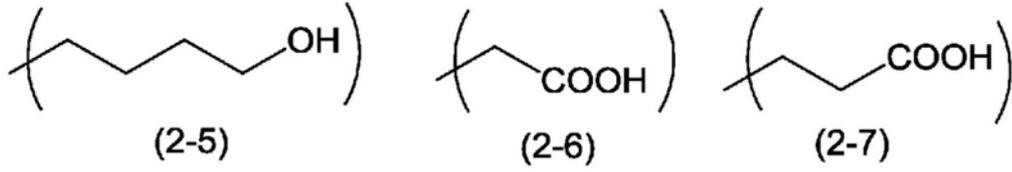
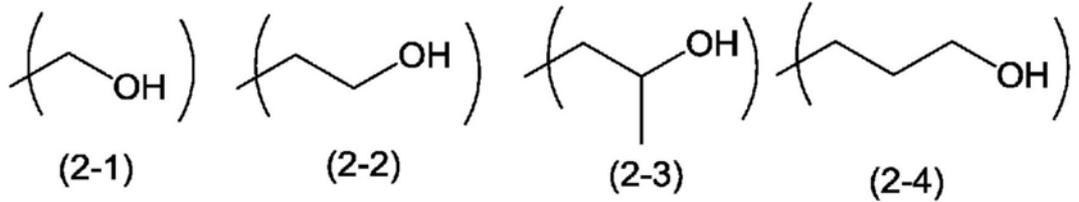
(1-110)

[0047]

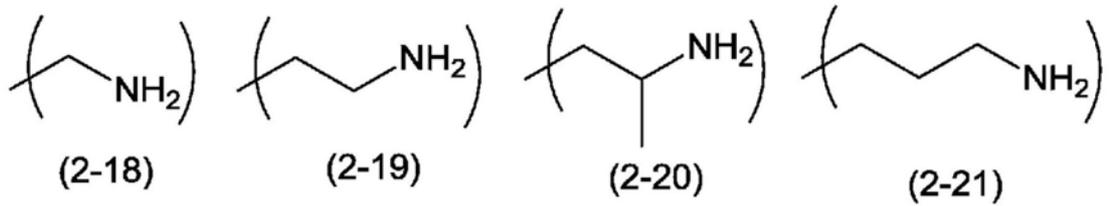
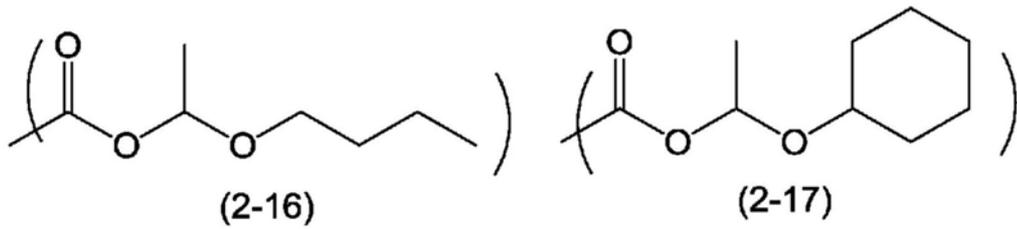
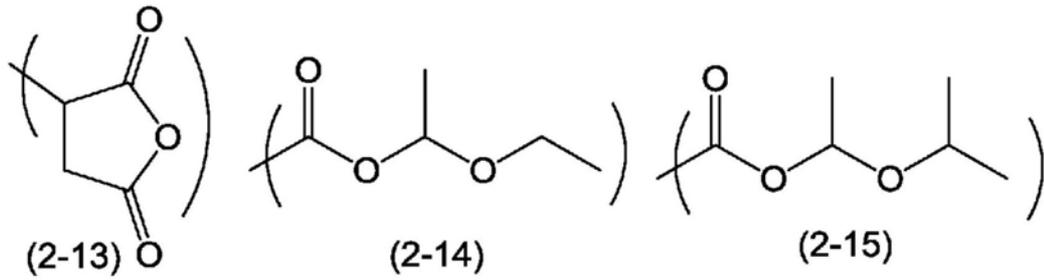


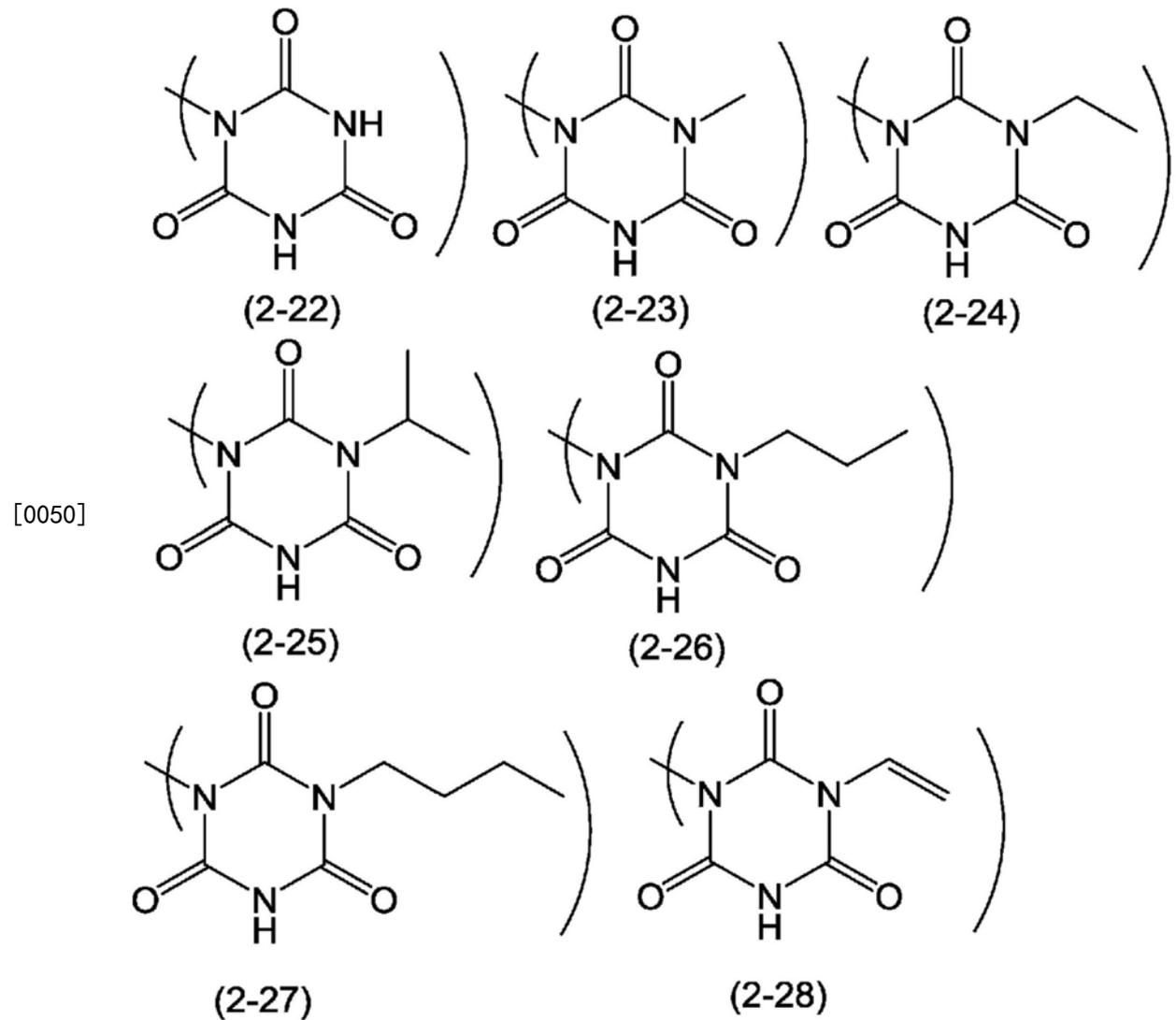
(1-111)

[0048] 作为上述式(2)所示的基团,可举出例如下述式(2-1)~式(2-28)所示的基团。



[0049]





[0051] 上述重均分子量为800以上的化合物还可以具有在193nm的波长具有吸收的吸光部位或在248nm的波长具有吸收的吸光部位。作为在193nm的波长具有吸收的吸光部位,可举出例如,苯环、萘环、三嗪环、异氰脲酸环(isocyanuric ring,日文原文:イソシアヌル環),作为在248nm的波长具有吸收的吸光部位,可举出例如,萘环、蒽环、三嗪环。

[0052] [交联剂]

[0053] 本发明的保护膜形成用组合物包含1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。该交联剂可以在1分子中具有2个以上上述基团之中的1种,也可以在1分子中具有上述基团之中的例如2种各1个(合计2个)。

[0054] 作为1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基和环氧环己基中的至少1种基团的化合物,可以举出例如,三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、二甘醇二缩水甘油基醚、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、1,2-环氧基-4-(环氧乙基)环己烷、4,4'-亚甲基双[N,N-双(环氧乙烷基甲基)苯胺]、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、双酚-A-二缩水甘油基醚、日产化学工业(株)制的TEPIC(注册商标)-L、TEPIC-SS、TEPIC-PAS B26L、TEPIC-PAS B22、TEPIC-VL、TEPIC-UC、(株)ダイセル制的エポフレンドAT501、エポフレンドCT301、セロキサイド(注册商标)

2021、セロキサイド2081、セロキサイド8000、エポリド(注册商标)GT-401、エポリドPB3600、エポリドPB4700、EHPE3150、EHPE3150CE、三菱化学(株)制的152、154、157S70、168V70、604、630、801N、801PN、802、806、807、811、813、816A、816C、819、825、827、828、828EL、828US、828XA、834X90、871、872、1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、1031S、1032H60、1256、4004P、4005P、4007P、4010P、4250、4275、5046B80、YL980、YL983U、YL6810、YL6121L、YX4000、YX4000H、YX8000、YX8034、YX8800、日本化药(株)制的NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN201、BREN-S、BREN-105、GAN、GOT、RE-3035-L、RE-310S、ナガセケムテックス(株)制的デナコール(注册商标)EX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-252、デナコールEX-810、デナコールEX-811、デナコールEX-850、デナコールEX-851、デナコールEX-821、デナコールEX-830、デナコールEX-832、デナコールEX-841、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-931、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-321、デナコールEX-411、デナコールEX-421、デナコールEX-512、デナコールEX-612、デナコールEX-614、BASFジャパン(株)制的CY175、CY177、CY179、CY182、CY184、CY192、DIC(株)制的エピクロン840、エピクロン804-S、エピクロン850、エピクロン850-S、エピクロン850-CRP、エピクロン850-LC、エピクロン860、エピクロン1050、エピクロン1055、エピクロン3050、エピクロン4050、エピクロン7050、エピクロンAM-020-P、エピクロンAM-040-P、エピクロンHM-091、エピクロンHM-101、エピクロン830、エピクロン830-S、エピクロンEXA-830LVP、エピクロン835、エピクロンEXA-835LV、エピクロン1051-75M、エピクロン7070-40K、エピクロンHM-091-40AX、エピクロン152、エピクロン153、エピクロン153-60T、エピクロン153-60M、エピクロン1121N-80M、エピクロン1123P-75M、エピクロンN-660、エピクロンN-665、エピクロンN-670、エピクロンN-673、エピクロンN-680、エピクロンN-695、エピクロンN-655-EXP-S、エピクロンN-662-EXP-S、エピクロンN-665-EXP、エピクロンN-672-EXP、エピクロンN-670-EXP-S、エピクロンN-685-EXP-S、エピクロンN-673-80M、エピクロンN-680-75M、エピクロンN-690-75M、エピクロンN-740、エピクロンN-770、エピクロンN-775、エピクロンN-865、エピクロンHP-4032、エピクロンHP-4032D、エピクロンHP-4700、エピクロンHP-4710、エピクロンHP-4770、エピクロンHP-5000、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-7200H、エピクロンHP-820、エピクロン5500、エピクロン5800、四国化成(株)制的MA-DGIC、DAG-G、TG-G、新日铁住金化学(株)制的エポトート(注册商标)YD-127、エポトートYD-128、エポトートYDF-170、エポトートYD-8125、エポトートYDF-8170C、エポトートZX-1059、エポトートYD-825GS、エポトートYD-825GSH、エポトートYDF-870GS、エポトートYDPN-138、エポトートYDCN-700、エポトートYDC-1312、エポトートYSLV-80XY、エポトートYSLV-120TE、エポトートST-3000、エポトートST-4000D、エポトートYD-171、エポトートYH-434、エポトートYH-434L、エポトートFX-289BEK75、エポトートFX-305EK70、エポトートERF-001M30。

[0055] 此外,作为1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基和环氧环己基中的至少1种基团的化合物,也可以使用聚合物。作为上述聚合物,只要是1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基和环氧环己基中的至少1种基团的聚

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了具有环氧基的加聚性单体的加聚来制造,或可以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的反应来制造。可以举出例如,聚丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和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聚物、环氧酚醛清漆等缩聚物。作为该聚合物的重均分子量,例如为1000~200,000。

[0056] 作为1分子中具有2个以上氧杂环丁烷基的化合物,可以举出例如,7-氧杂二环[4.1.0]庚烷-3-甲酸(7-氧杂二环[4.1.0]庚烷)-3-基甲酯、东亚合成(株)制的アロンオキセタン(注册商标)OXT-121、アロンオキセタンOXT-221。

[0057] 此外,作为1分子中具有2个以上氧杂环丁烷基的化合物,也可以使用聚合物。作为上述聚合物,只要是1分子中具有2个以上氧杂环丁烷基的聚合物,就可以没有特别限制地使用。这样的聚合物可以通过使用了具有氧杂环丁烷基的加聚性单体的加聚来制造。作为该聚合物的重均分子量,例如为1000~200,000。

[0058] 作为1分子中具有2个以上乙烯基醚基的化合物,可以举出例如,1,3,5-三(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯、双(4-乙烯基氧基丁基)间苯二甲酸酯。

[0059] 此外,作为1分子中具有2个以上乙烯基醚基的化合物,也可以使用聚合物。作为上述聚合物,只要是1分子中具有2个以上乙烯基醚基的聚合物,就可以没有特别限制地使用。这样的聚合物可以通过使用了具有乙烯基醚基的加聚性单体的加聚来制造。作为该聚合物的重均分子量,例如为1000~200,000。

[0060] 作为1分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可举出例如,DIC(株)制的バーノック(注册商标)D-750、バーノックD-800、バーノックDN-920、バーノックDN-950、バーノックDN-955、バーノックDN-980、バーノックDN-981、三井化学(株)制タケネート(注册商标)500、タケネート600、タケネートD-110N、タケネートD-120N、タケネートD-140N、タケネートD-165N、タケネートD-170N、タケネートD-177N。

[0061] 此外,作为1分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,也可以使用聚合物。作为上述聚合物,只要是1分子中具有2个以上异氰酸酯基的聚合物,就可以没有特别限制地使用。这样的聚合物可以通过使用了具有异氰酸酯基的加聚性单体的加聚来制造。作为该聚合物的重均分子量,例如为1000~200,000。

[0062] 作为1分子中具有2个以上封闭异氰酸酯基的化合物,可举出例如,三井化学(株)制タケネート(注册商标)B-815N、タケネートB-830、タケネートB-842N、タケネートB-870N、タケネートB-874N、タケネートB-882N、タケネートB-7005、タケネートB-7030、タケネートB-7075、タケネートB-5010、エボニック社制VESTAGON(注册商标)B1065、VESTAGON B1400、VESTAGON B1530、エボニック社制VESTANAT(注册商标)B1358/100、VESTANAT B1370、VESTANAT EP-DS1076、VESTANAT EP-DS1205。

[0063] 此外,作为1分子中具有2个以上封闭异氰酸酯基的化合物,也可以使用聚合物。作为上述聚合物,只要是1分子中具有2个以上封闭异氰酸酯基的聚合物,就可以没有特别限制地使用。这样的聚合物可以通过使用了具有封闭异氰酸酯基的加聚性单体的加聚来制造。作为该聚合物的重均分子量,例如为1000~200,000。

[0064] 上述交联剂的添加量例如:在将上述重均分子量为800以上的化合物中的与上

述交联剂反应的全部取代基 X^1 设为100摩尔%时,能够将该取代基 X^1 密封20摩尔%~150摩尔%,优选为40摩尔%~140摩尔%,更优选为60摩尔%~120摩尔%的量。在本发明的保护膜形成用组合中的上述交联剂的含量过少的情况下和过剩的情况下,有时不易获得所形成的保护膜的、对抗蚀剂溶剂或碱性过氧化氢水溶液的耐性。

[0065] [交联催化剂]

[0066] 本发明的保护膜形成用组合中,为了促进交联反应,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,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,可以使用热产酸剂。

[0067] 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~~翁~~-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-羟基苯磺酸、吡啶~~翁~~-4-羟基苯磺酸、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。

[0068] 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)制)。

[0069] 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。

[0070] 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,苄基胺和正丁基胺等伯胺、二乙基胺和二正丁基胺等仲胺也可以作为胺化合物而举出。这些胺化合物可以单独使用或组合使用二种以上。

[0071] 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。

[0072] 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、通过加热而生成胺的化合物。此外,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、氯化胆碱也可以作为通过热而产生碱的化合物举出。

[0073] 在上述保护膜形成用组合包含交联催化剂的情况下,其含量相对于该保护膜形成用组合所包含的重均分子量为800以上的化合物的含量,为例如0.2质量%~20质量%。

[0074] [其它成分]

[0075] 本发明的保护膜形成用组合中,为了提高对半导体基板的涂布性,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(三菱マテリアル电子化成(株)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)制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム(株)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)制)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)。这些表面活性剂可以单独使用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,其含量相对于该保护膜形成用组合物所包含的重均分子量为800以上的化合物的含量,例如为0.01质量%~10质量%。

[0076] 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调制,以均匀的溶液状态使用。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、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、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。

[0077] 调制的保护膜形成用组合物优选在使用孔径为例如0.2 μm 或0.1 μm 的过滤器和/或0.01 μm 的过滤器进行过滤后使用。

[0078] 以下对使用了本发明的保护膜形成用组合物的图案形成方法进行说明。

[0079] 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。

[0080] 在使用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(旋转涂布玻璃: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、硼磷硅玻璃(BPSG,Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化钛膜、氮化氧化钛膜、钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0081] 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来涂布本发明的保护膜形成用组合物。然后,通过使用电热板等加热手段进行烘烤来形成保护膜。作为烘烤条件,从烘烤温度100 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.3分钟~60分钟中适当选择。优选为烘烤温度120 $^{\circ}\text{C}$ ~350 $^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.5分钟~30分钟,更优选为烘烤温度150 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 、烘烤时间0.8分钟~10分钟。作为所形成的保护膜的膜厚,为例如0.001 μm ~10 μm ,优选为0.002 μm ~1 μm ,更优选为0.005 μm ~0.5 μm 。烘烤时的温度在比上述范围低的情况下,有时交联变得不充分,不易获得所形成的保护膜的、对抗蚀剂溶剂或碱性过氧化氢水溶液的耐性。另一方面,在烘

烤时的温度比上述范围高的情况下,有时保护膜通过热而分解。

[0082] 接着在上述保护膜上形成抗蚀剂图案。抗蚀剂图案的形成可以通过一般的方法进行,即,通过将光致抗蚀剂溶液涂布在上述保护膜上,通过预烘烤、曝光、简称为PEB的曝光后烘烤(必要的情况)、显影、和冲洗来进行。作为上述抗蚀剂图案的形成所使用的光致抗蚀剂溶液,只要是对曝光所使用的光感光的光致抗蚀剂溶液,就没有特别限定,可以使用正型光致抗蚀剂。可举出:由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、由通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物与碱溶性粘合剂与光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂与通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物与光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、利用了曝光部与未曝光部的碱溶解速度差的DNQ-酚醛清漆型的非化学放大型光致抗蚀剂。可举出例如,住友化学(株)制作的商品名:PAR710、东京应化工业(株)制作的商品名:TDUR-P3435LP、THMR-iP1800和信越化学工业(株)制作的商品名:SEPR430。代替正型光致抗蚀剂,也可以使用负型光致抗蚀剂。

[0083] 上述曝光穿过用于形成规定图案的掩模(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(超紫外线)或EB(电子射线)。上述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。作为上述碱性显影液,可以举出例如,氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。也可以使用下述方法:代替碱性显影液,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。

[0084] 接着,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模,对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。

[0085] 进一步,通过以干蚀刻后的保护膜(在该保护膜上残存抗蚀剂图案的情况下,还有该抗蚀剂图案)作为掩模,使用碱性过氧化氢水溶液进行湿蚀刻,来形成所希望的图案。作为湿蚀刻的化学液体,可以举出显示碱性的物质,例如,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混合而使pH为碱性的碱性过氧化氢水。此外,能够使pH为碱性的物质例如将脲与过氧化氢水混合,通过加热引起脲的热分解来使氨产生,最终使pH为碱性的物质,也可以作为湿蚀刻的化学液体使用。碱性过氧化氢水溶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。

[0086] 实施例

[0087] 显示测定下述合成例中获得的聚合物的重均分子量所使用的装置等。

[0088] 装置:東ソー(株)制HLC-8220GPC

[0089] GPC柱:Shodex(注册商标)KF-803L,Shodex KF-802,Shodex KF-801

[0090] 柱温度:40℃

[0091] 流量:0.2mL/分钟

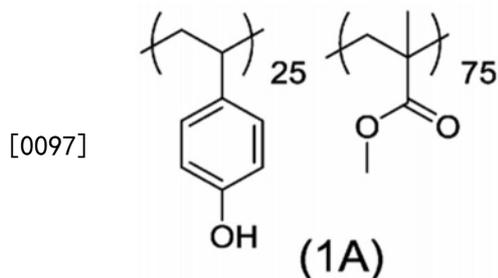
[0092] 洗脱液:THF

[0093] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー(株))

[0094] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地说明。然而,本发明不受下述实施例的记载限定。此外,作为碱性过氧化氢水溶液,使用了以下的表1或表3所示的组成的化学液体,但适用于本发明的碱性过氧化氢水溶液不限于该组成。

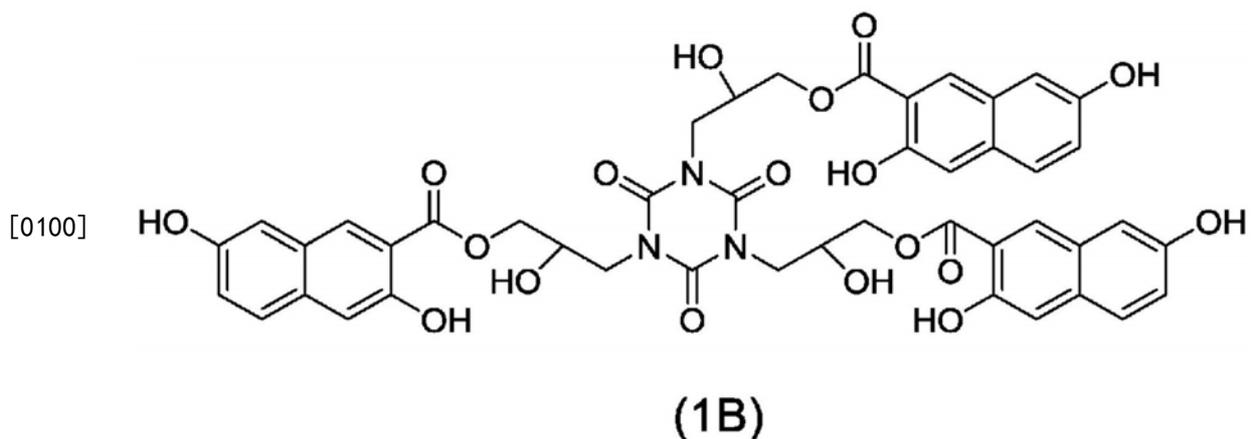
[0095] <合成例1>

[0096] 在对乙烯基苯酚单体溶解在丙二醇中而得的固体成分浓度为10质量%的溶液(LANCASTER社制)100g中加入丙二醇40.60g,在该溶液中使甲基丙烯酸甲酯(纯正化学(株)制)25g溶解,然后在反应液中流通氮气30分钟。一边将反应液保持于70℃,一边添加溶解于丙二醇40g的偶氮二异丁腈(纯正化学(株)制)1.32g,在氮气气氛下搅拌。反应物在蒸馏水1升中进行再沉淀,将所得的沉降物过滤,进行干燥从而获得了具有下述式(1A)所示的结构单元的聚合物的粉体。进行了所得的聚合物的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为约5000。此外,所得的聚合物的结构为对乙烯基苯酚与甲基丙烯酸甲酯以摩尔比计为25:75的比例共聚而得的结构。



[0098] <合成例2>

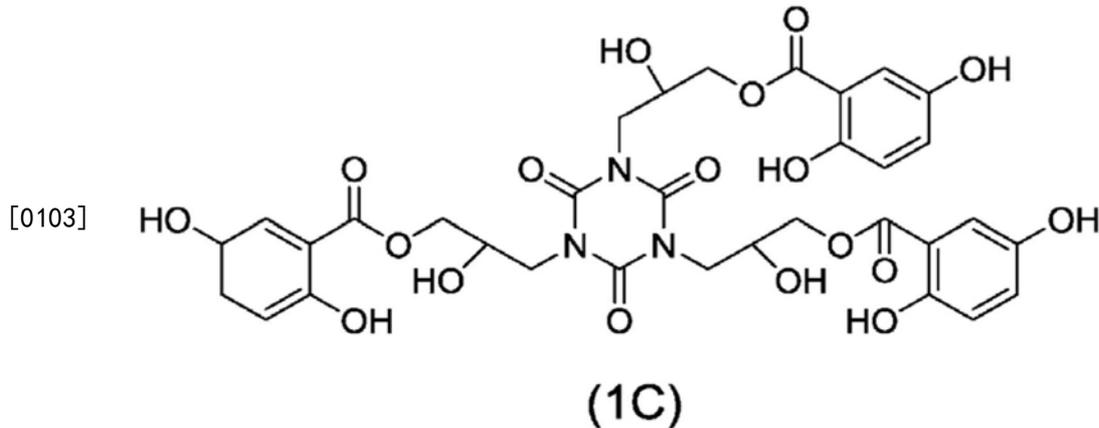
[0099] 将由三-(2,3-环氧丙基)-异氰脲酸酯(日产化学工业(株)制,制品名:TEPIC-SS)10g、3,7-二羟基-2-萘甲酸(东京化成工业(株)制)20.50g、乙基三苯基溴化磷(ACROSS社制)0.90g、和丙二醇单甲基醚73.27g混合而得的溶液加热到120℃,在氮气气氛下反应24小时,获得了包含下述式(1B)所示的化合物的溶液。进行了包含所得的化合物的溶液的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为约1000。



[0101] <合成例3>

[0102] 将由三-(2,3-环氧丙基)-异氰脲酸酯(日产化学工业(株)制,制品名:TEPIC-SS)10g、2,5-二羟基苯甲酸(东京化成工业(株)制)15.63g、乙基三苯基溴化磷(ACROSS社制)

0.902g、和丙二醇单甲基醚61.90g混合而得的溶液加热到120℃,在氮气气氛下反应24小时,获得了包含下述式(1C)所示的化合物的溶液。进行了包含所得的化合物的溶液的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为约1000。



[0104] <实施例1>

[0105] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.50g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、和封闭异氰酸酯树脂(エポニックジャパン(株)制,商品名:VESTANAT(注册商标)B1358/100)0.30g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制保护膜形成用组合物。进行了上述聚对羟基苯乙烯的GPC分析,结果以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为约11,000。

[0106] <实施例2>

[0107] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.50g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、和1,3,5-三(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯0.30g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0108] <实施例3>

[0109] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.49g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、丁烷四甲酸四(3,4-环氧环己基甲基)酯修饰ε-己内酯((株)ダイセル制,商品名:エポリード(注册商标)GT-401)0.29g、和吡啶~~翁~~对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出保护膜形成用组合物。

[0110] <实施例4>

[0111] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.60g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、三(4,5-环氧戊基)异氰脲酸酯(日产化学工业(株)制,商品名:TEPIC(注册商标)-VL)0.18g、和吡啶~~翁~~对甲苯磺酸盐0.02g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制保护膜形成用组合物。

[0112] <实施例5>

[0113] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.33g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、和1,3,5-三(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯

0.47g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制保护膜形成用组合物。

[0114] <实施例6>

[0115] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.43g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、和0.37g的新日铁住金化学(株)制エポトート(注册商标)YH-434L,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0116] <实施例7>

[0117] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.45g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、和四国化成(株)制TG-G 0.35g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0118] <实施例8>

[0119] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.40g中,添加丙二醇单甲基醚5.76g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和新日铁住金化学(株)制エポトート(注册商标)YH-434L 0.40g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0120] <实施例9>

[0121] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.36g中,添加丙二醇单甲基醚5.76g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和新日铁住金化学(株)制エポトート(注册商标)YH-434L 0.44g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0122] <实施例10>

[0123] 在包含合成例1中获得的聚合物0.64g的丙二醇单甲基醚溶液3.20g中,添加丙二醇单甲基醚3.20g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和新日铁住金化学(株)制エポトート(注册商标)YH-434L 0.16g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0124] <实施例11>

[0125] 在包含合成例1中获得的聚合物0.62g的丙二醇单甲基醚溶液3.08g中,添加丙二醇单甲基醚3.30g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和新日铁住金化学(株)制エポトート(注册商标)YH-434L 0.18g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0126] <实施例12>

[0127] 在包含合成例1中获得的聚合物0.64g的丙二醇单甲基醚溶液3.20g中,添加丙二醇单甲基醚3.20g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.16g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0128] <实施例13>

[0129] 在包含合成例2中获得的化合物0.44g的丙二醇单甲基醚溶液2.22g中,添加丙二醇单甲基醚3.99g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和新日铁住金化学(株)制エポトート(注

册商标)YH-434L 0.36g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0130] <实施例14>

[0131] 在包含合成例2中获得的化合物0.62g的丙二醇单甲基醚溶液3.08g中,添加丙二醇单甲基醚3.30g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.18g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0132] <实施例15>

[0133] 在包含合成例2中获得的化合物0.50g的丙二醇单甲基醚溶液2.50g中,添加丙二醇单甲基醚3.76g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.30g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0134] <实施例16>

[0135] 在包含合成例2中获得的化合物0.47g的丙二醇单甲基醚溶液2.35g中,添加丙二醇单甲基醚3.88g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.33g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0136] <实施例17>

[0137] 在包含合成例2中获得的化合物0.44g的丙二醇单甲基醚溶液2.22g中,添加丙二醇单甲基醚3.98g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.36g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0138] <实施例18>

[0139] 在包含合成例3中获得的化合物0.47g的丙二醇单甲基醚溶液2.33g中,添加丙二醇单甲基醚3.90g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、和四国化成(株)制TG-G 0.33g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出保护膜形成用组合物。

[0140] <比较例1>

[0141] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.60g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.18g、和吡啶**鎓**对甲苯磺酸盐0.02g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0142] <比较例2>

[0143] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.49g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.29g、和吡啶**鎓**对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以

上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0144] <比较例3>

[0145] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.60g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二醇(本州化学工业(株)制,商品名:TMOM-BP)0.18g、和吡啶 HCl 对甲苯磺酸盐0.02g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0146] <比较例4>

[0147] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.49g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二醇(本州化学工业(株)制,商品名:TMOM-BP)0.29g、和吡啶 HCl 对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0148] <比较例5>

[0149] 在聚对羟基苯乙烯(日本曹达(株)制,商品名:VP-8000)0.34g中,添加丙二醇单甲基醚11.52g、丙二醇单甲基醚乙酸酯7.68g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.45g、和吡啶 HCl 对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0150] <比较例6>

[0151] 在包含合成例1中获得的聚合物0.57g的丙二醇单甲基醚溶液2.84g中,添加丙二醇单甲基醚3.49g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.22g、和吡啶 HCl 对甲苯磺酸盐0.02g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0152] <比较例7>

[0153] 在包含合成例2中获得的化合物0.56g的丙二醇单甲基醚溶液2.81g中,添加丙二醇单甲基醚3.51g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.22g、和吡啶 HCl 对甲苯磺酸盐0.02g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚

基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0154] <比较例8>

[0155] 在包含合成例2中获得的化合物0.44g的丙二醇单甲基醚溶液2.20g中,添加丙二醇单甲基醚4.00g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.35g、和吡啶~~翁~~对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0156] <比较例9>

[0157] 在包含合成例3中获得的化合物0.41g的丙二醇单甲基醚溶液2.03g中,添加丙二醇单甲基醚4.14g、丙二醇单甲基醚乙酸酯13.44g、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲0.38g、和吡啶~~翁~~对甲苯磺酸盐0.01g,制成溶液。通过将该溶液使用孔径0.02 μ m的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出膜形成用组合物。本比较例的膜形成用组合物不含有1分子中具有2个以上选自缩水甘油基、末端环氧基、环氧环戊基、环氧环己基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、异氰酸酯基和封闭异氰酸酯基中的至少1种基团的交联剂。

[0158] (对硅基板上的涂膜的形成)

[0159] 在硅基板上,利用旋转涂布法将实施例1~实施例7中调制的保护膜形成用组合物和比较例1~比较例5中调制的膜形成用组合物进行涂布,在220 $^{\circ}$ C下烘烤60秒,从而制作出100nm的膜厚的涂膜。

[0160] (对在硅基板上成膜的氮化钛膜上的涂膜的形成)

[0161] 在硅基板的表面所形成的50nm厚度的氮化钛膜上,利用旋转涂布法将实施例8~实施例18中调制的保护膜形成用组合物和比较例5~比较例9中调制的膜形成用组合物进行涂布,在260 $^{\circ}$ C下烘烤60秒,从而制作出100nm膜厚的涂膜。

[0162] (对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验)

[0163] 将通过使用实施例1~实施例7中调制的保护膜形成用组合物在220 $^{\circ}$ C下烘烤60秒而在硅基板上制作的涂膜、和通过使用实施例8~实施例18中调制的保护膜形成用组合物在260 $^{\circ}$ C下烘烤60秒而在氮化钛膜上制作的涂膜,在作为在光致抗蚀剂涂布时所使用的溶剂的OK73稀释剂(东京应化工业(株)制,丙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯的混合物)中浸渍1分钟,确认了浸渍前后的涂膜膜厚变化为5%以下。其结果是,实施例1~实施例18中调制的涂膜显示出能够在上层叠层抗蚀剂。

[0164] (对抗蚀剂显影液的溶出试验)

[0165] 将使用实施例1~实施例7中调制的保护膜形成用组合物在220 $^{\circ}$ C下烘烤60秒而在硅基板上制作的涂膜、和通过使用实施例8~实施例18中调制的保护膜形成用组合物在260 $^{\circ}$ C下烘烤60秒而在氮化钛膜上制作的涂膜,在作为在光致抗蚀剂显影时所使用的显影液的NMD-3(东京应化工业(株)制)中浸渍1分钟,确认了浸渍前后的涂膜膜厚变化为5%以下。

[0166] (硅基板上的涂膜的对碱性过氧化氢水溶液的耐性试验)

[0167] 将使用实施例1~实施例7中调制的保护膜形成用组合物和比较例1~比较例5中调制的膜形成用组合物制作的涂膜,在下述表1中示出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规定时间(4分钟、8分钟、12分钟),然后通过目视观察水洗、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4分钟处理后也未见涂膜剥离的状态，“○”表示8分钟处理后也未见涂膜剥离的状态，“◎”表示12分钟处理后也未见涂膜剥离的状态，“×”表示4分钟处理后在涂膜的一部分或全部观察到剥离的状态。

[0168] 表1碱性过氧化氢水溶液的组成和处理温度

[0169]	28 质量% 氨水溶液	33 质量% 过氧化氢 水溶液	水	温度
	25mL	100mL	500mL	65℃

[0170] 表2对碱性过氧化氢水溶液的耐性

[0171]		耐性试验的结果
	实施例1	□
	实施例2	○
	实施例3	◎
	实施例4	◎
	实施例5	◎
	实施例6	◎
	实施例7	◎
	比较例1	×
	比较例2	×
	比较例3	×
	比较例4	×
	比较例5	×

[0172] 由上述表2的结果显示出,使用实施例1~实施例7中调制的保护膜形成用组合物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,这些涂膜能够成为对碱性过氧化氢水溶液的保护膜。特别是,使用实施例3~实施例7中调制的保护膜形成用组合物制作的涂膜对碱性过氧化氢水溶液具有优异的耐性。另一方面显示出,使用比较例1~比较例5中调制的膜形成用组合物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对碱性过氧化氢水溶液的保护膜。

[0173] (氮化钛膜上的涂膜的对碱性过氧化氢水溶液的耐性试验)

[0174] 将使用实施例8~实施例18中调制的保护膜形成用组合物和比较例5~比较例9中调制的膜形成用组合物制作的涂膜,在下述表3中示出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规定时间(1分钟、1.5分钟、2分钟),然后通过目视观察水洗、干燥后的涂膜的状态。将其结果示于下述表4中。表4中的“□”表示1分钟处理后也未见涂膜剥离的状态,“○”表示1.5分钟处理后也未见涂膜剥离的状态,“◎”表示2分钟处理后也未见涂膜剥离的状态,“×”表示1分钟处理后在涂膜的一部分或全部观察到剥离的状态。

[0175] 表3碱性过氧化氢水溶液的组成和处理温度

[0176]	28 质量% 氨水溶液	33 质量% 过氧化氢 水溶液	水	温度
	25mL	100mL	500mL	70℃

[0177] 表4对碱性过氧化氢水溶液的耐性

[0178]	耐性试验的结果
实施例8	□
实施例9	□
实施例10	○
实施例11	○
实施例12	○
实施例13	◎
实施例14	□
实施例15	○
实施例16	◎
实施例17	○
实施例18	○
比较例5	×
比较例6	×
比较例7	×
比较例8	×
比较例9	×

[0179] 由上述表4的结果显示出,使用实施例8~实施例18中调制的保护膜形成用组合物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,这些涂膜能够成为对碱性过氧化氢水溶液的保护膜。特别是,使用实施例13和实施例16中调制的保护膜形成用组合物制作的涂膜对碱性过氧化氢水溶液具有优异的耐性。另一方面显示出,使用比较例5~比较例9中调制的膜形成用组合物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对碱性过氧化氢水溶液的保护膜。

[0180] (通过交联剂进行的、重均分子量为800以上的化合物中的与该交联剂反应的取代基的密封量)

[0181] 在使用实施例1~实施例18中调制的保护膜形成用组合物制作的涂膜中,对于交联剂将重均分子量为800以上的化合物中的与该交联剂反应的取代基(以下,称为取代基。)密封的量,关于化学结构已知的交联剂,基于下述式(A)进行计算,关于化学结构未知的交联剂,基于下述式(B)进行计算,将结果示于下述表5中。

[0182] 式(A): $100 \times (\text{交联剂相对于重均分子量为800以上的化合物的添加量“质量\%”}) /$

[0183] $[\{100 / (\text{重均分子量为800以上的化合物的1单元结构的分子量}) \times (\text{重均分子量为800以上的化合物的1单元结构的取代基数})\} / (\text{交联剂1分子的交联点数}) \times (\text{交联剂的分子})]$

量)]

[0184] 式(B) : $100 \times (\text{交联剂相对于重均分子量为800以上的化合物的添加量“质量\%”}) /$

[0185] $[\{100 / (\text{重均分子量为800以上的化合物的1单元结构的分子量}) \times (\text{重均分子量为800以上的化合物的1单元结构的取代基数})\} \times (\text{交联剂的每1个交联点的该交联剂的分子量})]$

[0186] 表5

[0187]

	重均分子量为 800 以上的化合物中的取代基的密封量 [摩尔%]
实施例 1	21
实施例 2	43
实施例 3	36
实施例 4	28
实施例 5	100
实施例 6	100
实施例 7	100
实施例 8	114
实施例 9	137
实施例 10	100
实施例 11	119
实施例 12	115
实施例 13	116
实施例 14	50
实施例 15	100
实施例 16	116
实施例 17	132
实施例 18	100