



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112969739 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 201980071835.7

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2019.10.31

代理人 孙丽梅 段承恩

(30) 优先权数据

2018-206860 2018.11.01 JP

(51) Int.Cl.

C08G 59/22 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 65/28 (2006.01)

2021.04.29

G03F 7/11 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G03F 7/20 (2006.01)

PCT/JP2019/042708 2019.10.31

G03F 7/26 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/090950 JA 2020.05.07

H01L 21/027 (2006.01)

(71) 申请人 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 水落龙太

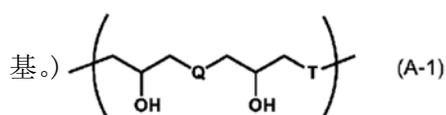
权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

包含与具有缩水甘油基的亚芳基化合物的聚合生成物的化学液耐性保护膜形成用组合物

(57) 摘要

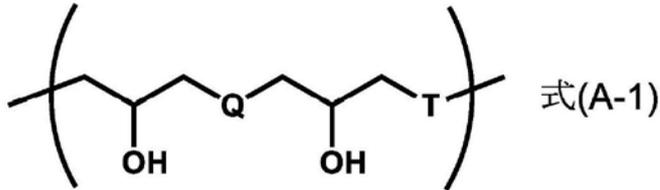
提供在半导体基板加工时具有耐湿蚀刻液的良好掩模(保护)功能、高干蚀刻速度,进一步相对于高低差基板也被覆性良好,埋入后的膜厚差小,能够形成平坦的膜的保护膜形成用组合物以及使用该组合物而制造的保护膜、带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法。一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:通过二环氧化物(A)与2官能以上的产质子化合物(B)的反应而获得的开环聚合物(C)、和溶剂。优选上述开环聚合物(C)由下述式(A-1)的单元结构表示。(在式(A-1)中,Q表示通过二环氧化物(A)的开环聚合而产生的2价有机基,T表示来源于2官能以上的产质子化合物(B)的2价有机基。)



1. 一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:

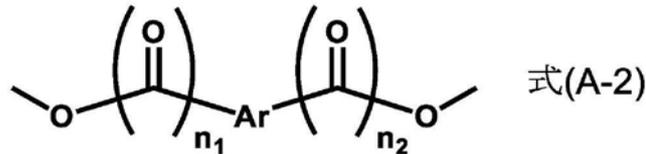
通过二环氧化合物(A)与2官能以上的产质子化合物(B)的反应而获得的开环聚合物(C)、和
溶剂。

2. 根据权利要求1所述的保护膜形成用组合物,所述开环聚合物(C)由下述式(A-1)的单元结构表示,



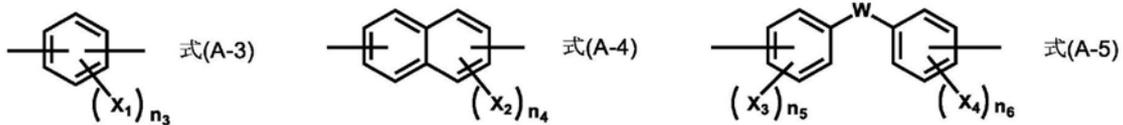
在式(A-1)中,Q表示通过二环氧化合物(A)的开环聚合而产生的2价有机基,T表示来源于2官能以上的产质子化合物(B)的2价有机基。

3. 根据权利要求2所述的保护膜形成用组合物,在所述式(A-1)中,Q由下述式(A-2)表示,



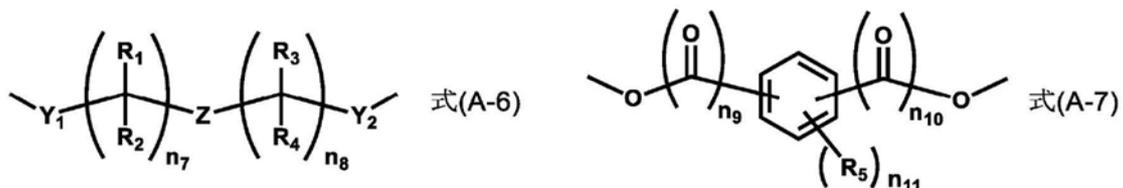
在式(A-2)中,Ar表示2价亚芳基, n_1 和 n_2 各自独立地表示0或1的整数。

4. 根据权利要求3所述的保护膜形成用组合物,所述式(A-2)中的Ar由下述式(A-3)、下述式(A-4)和下述式(A-5)中的任一者表示,



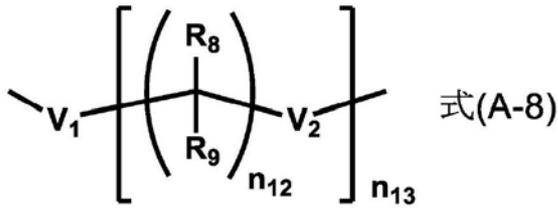
在式(A-3)~式(A-5)中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,-W-表示直接键合、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CO-、-O-、-S-或-SO₂-的任一者; n_3 、 n_5 和 n_6 各自独立地表示0~4的整数, n_4 表示0~6的整数。

5. 根据权利要求2所述的保护膜形成用组合物,在所述式(A-1)中,T由下述式(A-6)或下述式(A-7)表示,



在式(A-6)或式(A-7)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子, R_2 与 R_4 可以彼此结合而形成环;-Y₁-和-Y₂-各自独立地表示-O-、-S-、-OCO-或-COO-;Z表示直接键合或2价有机基; n_7 和 n_8 各自独立地表示0~5的整数, n_9 和 n_{10} 各自独立地表示0或1的整数, n_{11} 表示0~4的整数。

6. 根据权利要求5所述的保护膜形成用组合物,在所述式(A-6)中,Z所示的2价有机基由下述式(A-8)表示,



在式(A-8)中, $-V_1-$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 或 $-C\equiv C-$, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子或甲基; $-V_2-$ 表示 $-O-$ 或 $-S-$, R_8 和 R_9 各自独立地表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子; n_{12} 表示1~3的整数, n_{13} 表示0~2的整数。

7. 根据权利要求4所述的保护膜形成用组合物,在所述式(A-2)中,Ar由所述式(A-3)表示。

8. 根据权利要求7所述的保护膜形成用组合物,所述式(A-3)的 n_3 为0。

9. 根据权利要求5所述的保护膜形成用组合物,在所述式(A-1)中, $-T-$ 由所述式(A-6)表示。

10. 根据权利要求9所述的保护膜形成用组合物,所述式(A-6)的 $-Y_1-$ 和 $-Y_2-$ 为 $-COO-$ 。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含交联催化剂。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含表面活性剂。

14. 一种保护膜,其特征在于,是由权利要求1~13中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

15. 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,包含下述工序:将权利要求1~13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;以及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,所述带有抗蚀剂图案的基板的制造方法用于半导体的制造。

16. 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可以形成无机膜的半导体基板上,使用权利要求1~13中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在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而使所述无机膜或所述半导体基板的表面露出,以干蚀刻后的所述保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液对所述无机膜或所述半导体基板进行湿蚀刻和洗涤。

包含与具有缩水甘油基的亚芳基化合物的聚合生成物的化学液耐性保护膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,其在半导体制造中的光刻工艺中,用于形成特别地对半导体用湿蚀刻液具有优异耐性的保护膜。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、以及半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与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加工,作为其工序,主要使用了干蚀刻,但根据基板种类而有时使用湿蚀刻。在专利文献1中公开了包含包含羧基和/或羟基的特定化合物的、耐过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第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耐湿蚀刻液的良好掩模功能(即,被掩蔽的部分可以保护基板)。

[0008] 在这样的情况下,该抗蚀剂下层膜作为对基板的保护膜而使用。进一步,在湿蚀刻后将不要的该保护膜通过干蚀刻而除去的情况下,为了不对基底基板产生破坏,该保护膜要求可以通过干蚀刻而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,也要求即使相对于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,为了实现作为湿蚀刻化学液的一种的SC-1(氨-过氧化氢溶液)的耐性,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,但上述课题的解决有限。

[0011] 本发明的目的是解决上述课题。

[0012] 用于解决课题的方法

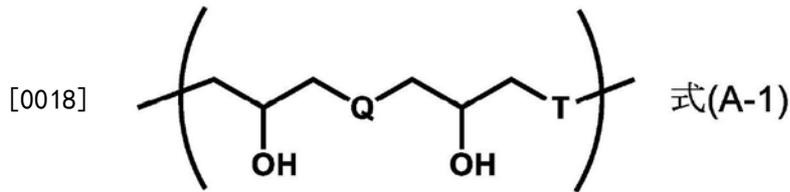
[0013] 本发明包含以下方案。

[0014] [1]

[0015] 一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:通过二环氧化合物(A)与2官能以上的产质子化合物(B)的反应而获得的开环聚合物(C)、和溶剂。

[0016] [2]

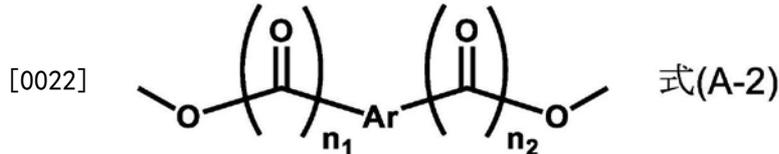
[0017] 根据[1]所述的保护膜形成用组合物,上述开环聚合物(C)由下述式(A-1)的单元结构表示。



[0019] (在式(A-1)中,Q表示通过二环氧化合物(A)的开环聚合而产生的2价有机基,T表示来源于2官能以上的产质子化合物(B)的2价有机基。)

[0020] [3]

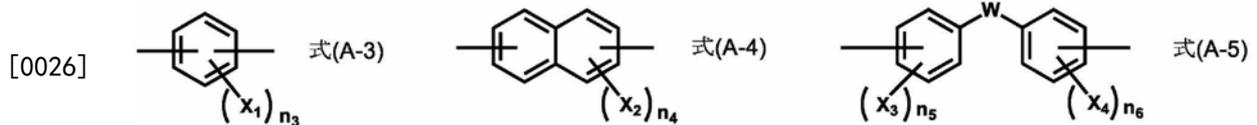
[0021] 根据[2]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(A-1)中,Q由下述式(A-2)表示。



[0023] (在式(A-2)中,Ar表示2价亚芳基, n_1 和 n_2 各自独立地表示0或1的整数。)

[0024] [4]

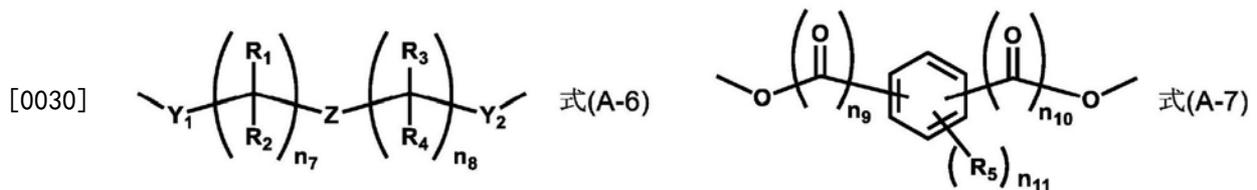
[0025] 根据[3]所述的保护膜形成用组合物,上述式(A-2)中的Ar由下述式(A-3)、下述式(A-4)和下述式(A-5)中的任一者表示。



[0027] (在式(A-3)~式(A-5)中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,-W-表示直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 的任一者。 n_3 、 n_5 和 n_6 各自独立地表示0~4的整数, n_4 表示0~6的整数。)

[0028] [5]

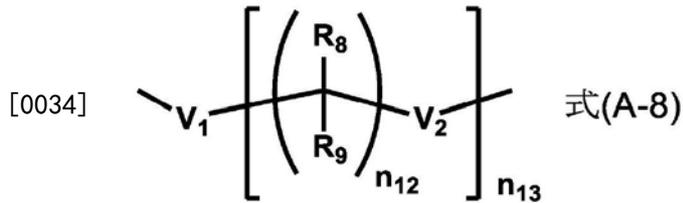
[0029] 根据[2]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(A-1)中,T由下述式(A-6)或下述式(A-7)表示。



[0031] (在式(A-6)或式(A-7)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子, R_2 与 R_4 可以彼此结合而形成环。 Y_1 -和 Y_2 -各自独立地表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{COO}-$ 。Z表示直接键合或2价有机基。 n_7 和 n_8 各自独立地表示0~5的整数, n_9 和 n_{10} 各自独立地表示0或1的整数, n_{11} 表示0~4的整数。)

[0032] [6]

[0033] 根据[5]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(A-6)中,Z所示的2价有机基由下述式(A-8)表示。



[0035] (在式(A-8)中, $-V_1-$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 或 $-C\equiv C-$, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子或甲基。 $-V_2-$ 表示 $-O-$ 或 $-S-$, R_8 和 R_9 各自表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子。 n_{12} 表示1~3的整数, n_{13} 表示0~2的整数。)

[0036] [7]

[0037] 根据[4]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(A-2)中,Ar由上述式(A-3)表示。

[0038] [8]

[0039] 根据[7]所述的保护膜形成用组合物,上述式(A-3)的 n_3 为0。

[0040] [9]

[0041] 根据[5]所述的保护膜形成用组合物,在上述式(A-1)中, $-T-$ 由上述式(A-6)表示。

[0042] [10]

[0043] 根据[9]所述的保护膜形成用组合物,上述式(A-6)的 $-Y_1-$ 和 $-Y_2-$ 为 $-COO-$ 。

[0044] [11]

[0045] 根据[1]~[10]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含交联酸催化剂。

[0046] [12]

[0047] 根据[1]~[11]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

[0048] [13]

[0049] 根据[1]~[12]中任一项所述的保护膜形成用组合物,其进一步包含表面活性剂。

[0050] [14]

[0051] 一种保护膜,其特征在于,是由[1]~[13]中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0052] [15]

[0053] 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,包含下述工序:将[1]~[13]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,上述带有抗蚀剂图案的基板的制造方法用于半导体的制造。

[0054] [16]

[0055] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可以形成无机膜的半导体基板上,使用[1]~[13]中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在上述保护膜上形成抗蚀剂图案,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,使用半导体用湿蚀刻液对上述无机膜或上述半导体基板进行湿蚀刻和洗涤。

[0056] 发明的效果

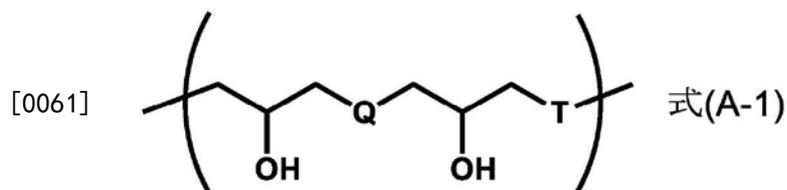
[0057] 本发明的保护膜形成用组合物由于在基底基板加工时具有对湿蚀刻液的良好掩模功能,进而干蚀刻速度高且高低差基板的平坦化性优异,因此可以容易地进行半导体基板的微细加工。

具体实施方式

[0058] <保护膜形成用组合物>

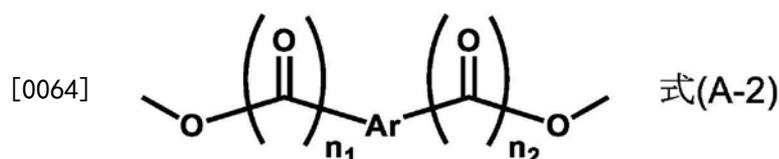
[0059] 本申请的保护膜形成用组合物包含:通过二环氧化合物(A)与2官能以上的产质子化合物(B)的反应而获得的开环聚合物(C)。

[0060] 作为使二环氧化合物(A)与2官能以上的产质子化合物(B)通过例如实施例记载的本身公知的方法而反应了的产物的开环聚合物(C)优选具有下述单元结构。



[0062] (在式(A-1)中,Q表示通过二环氧化合物(A)的开环聚合而产生的2价有机基,T表示来源于2官能以上的产质子化合物(B)的2价有机基。)

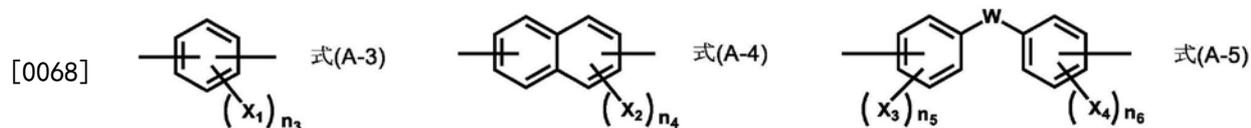
[0063] 优选在上述式(A-1)中,Q由下述式(A-2)表示。



[0065] (在式(A-2)中,Ar表示2价亚芳基, n_1 和 n_2 各自独立地表示0或1的整数。)

[0066] 上述Ar可举出例如碳原子数6~40的亚芳基。作为具体例,可举出亚苯基、邻甲基亚苯基、间甲基亚苯基、对甲基亚苯基、邻氯亚苯基、间氯亚苯基、对氯亚苯基、邻氟亚苯基、对氟亚苯基、邻甲氧基亚苯基、对甲氧基亚苯基、对硝基亚苯基、对氰基亚苯基、 α -亚萘基、 β -亚萘基、邻亚联苯基、间亚联苯基、对亚联苯基、1-亚蒎基、2-亚蒎基、9-亚蒎基、1-亚菲基、2-亚菲基、3-亚菲基、4-亚菲基和9-亚菲基。上述碳原子数6~40的亚芳基所具有的氢原子的一部分或全部可以被取代基取代。

[0067] 或者,优选上述Ar由下述式(A-3)、下述式(A-4)和下述式(A-5)中的任一者表示。



[0069] (在式(A-3)~式(A-5)中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,-W-表示直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 的任一者。 n_3 、 n_5 和 n_6 各自独立地表示0~4的整数, n_4 表示0~6的整数。)

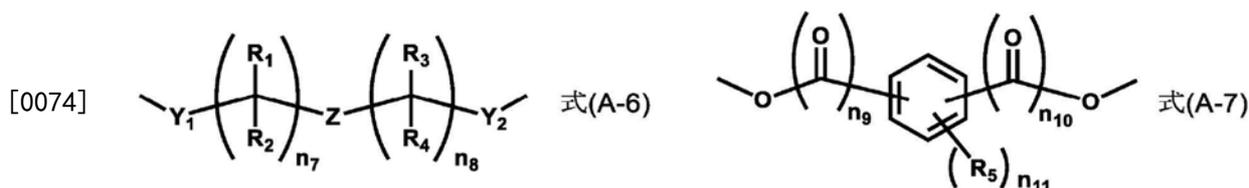
[0070] 上述Ar优选由式(A-3)~式(A-5)中的式(A-3)表示。

[0071] n_3 优选为0。

[0072] 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-环丙基等。

[0073] 在上述式(A-1)中,T优选由下述式(A-6)或下述式(A-7)表示。



[0075] (在式(A-6)或式(A-7)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子, R_2 与 R_4 可以彼此结合而形成环。 $-Y_1$ -和 $-Y_2$ -各自独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-COO-$ 。 $-Z-$ 表示直接键合或2价有机基,但作为优选的2价有机基,表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 或 $-C\equiv C-$, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子或甲基。 n_7 和 n_8 各自独立地表示0~5的整数, n_9 和 n_{10} 各自独立地表示0或1的整数, n_{11} 表示0~4的整数。)

[0076] 碳原子数1~6的烷基可举出上述烷基。

[0077] 上述所谓可以被取代,是指上述烷基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。

[0078] 作为上述卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

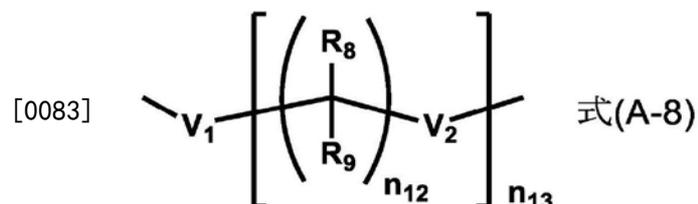
[0079] 作为上述碳原子数2~6的烯基,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、

4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-仲丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基-环戊基、3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基等。

[0080] 作为上述碳原子数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、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、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、正己氧基、1-甲基-正戊氧基、2-甲基-正戊氧基、3-甲基-正戊氧基、4-甲基-正戊氧基、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-正丙氧基等。

[0081] 所谓 R_2 与 R_4 可以彼此结合而形成环,是指 R_2 与 R_4 可以彼此结合而形成例如碳原子数3~12的烃环。

[0082] 优选在上述式(A-6)中,Z所示的2价有机基由下述式(A-8)表示。



[0084] (在式(A-8)中, $-V_1$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-CR_{10}=CR_{11}-$ 、 $-C(=CR_{12}R_{13})-$ 或 $-C\equiv C-$, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子或甲基。 $-V_2$ 表示 $-O-$ 或 $-S-$, R_8 和 R_9 各自表示氢原子、可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氰基或卤原子。 n_{12} 表示1~3的整数, n_{13} 表示0~2的整数。)

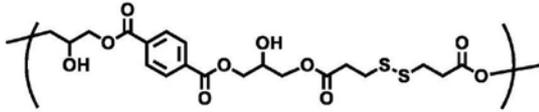
[0085] 可以被取代的碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基和碳原子数1~6的烷氧基的优选的具体例如上所述。

[0086] 优选在上述式(A-1)中,T由下述式(A-6)表示。

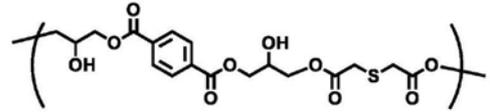
[0087] 优选在上述式(A-6)中,Z所示的2价有机基由下述式(A-8)表示。

[0088] 优选上述式(A-6)的 $-Y_1-$ 和 $-Y_2-$ 为 $-COO-$ 。 $-COO-$ 表示酯键。优选该酯键的羰基存在于与式(A-6)的包含取代基 R_1 和 R_2 的单元结构、或包含取代基 R_3 和 R_4 的单元结构接近的位置。

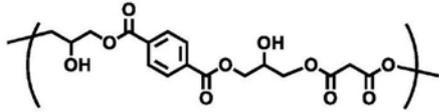
[0089] 上述开环聚合物(C)的单元结构例如可以例示于以下。



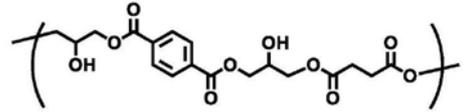
式(B-1)



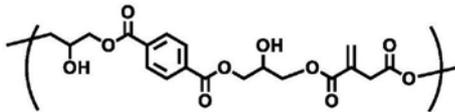
式(B-2)



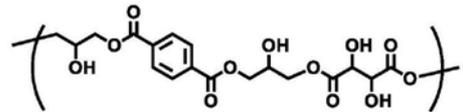
式(B-3)



式(B-4)

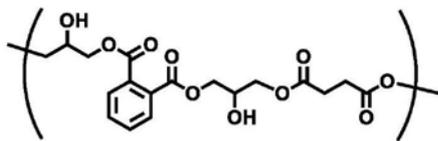


式(B-5)

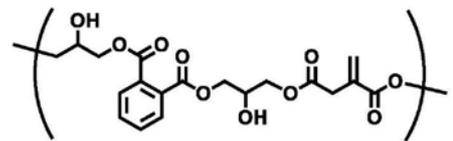


式(B-6)

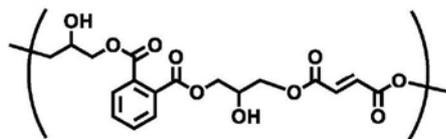
[0090]



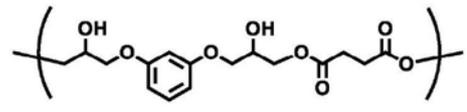
式(B-7)



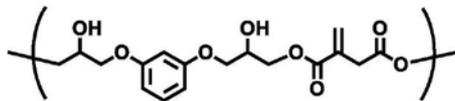
式(B-8)



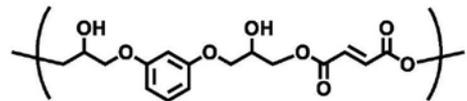
式(B-9)



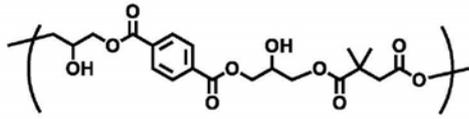
式(B-10)



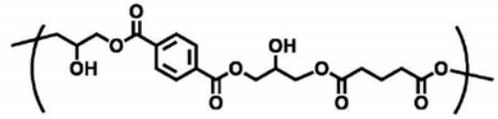
式(B-11)



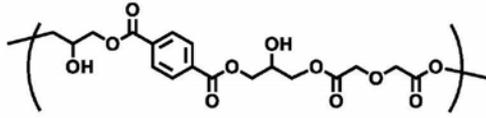
式(B-12)



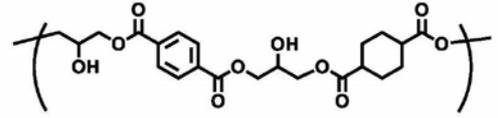
式(B-13)



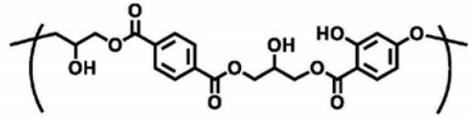
式(B-14)



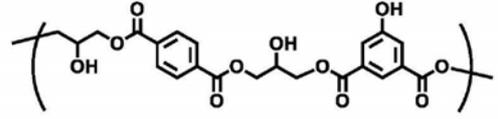
式(B-15)



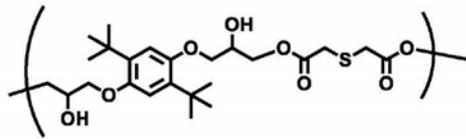
式(B-16)



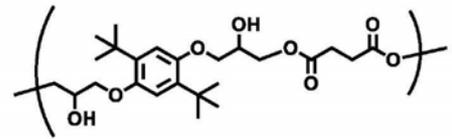
式(B-17)



式(B-18)

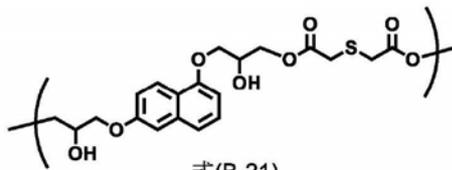


式(B-19)

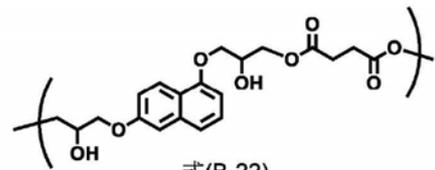


式(B-20)

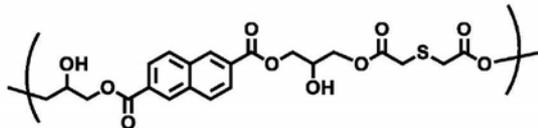
[0091]



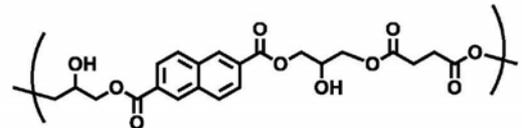
式(B-21)



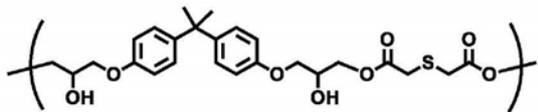
式(B-22)



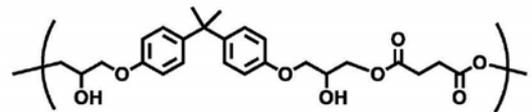
式(B-23)



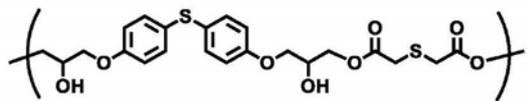
式(B-24)



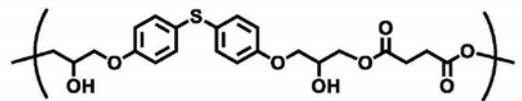
式(B-25)



式(B-26)

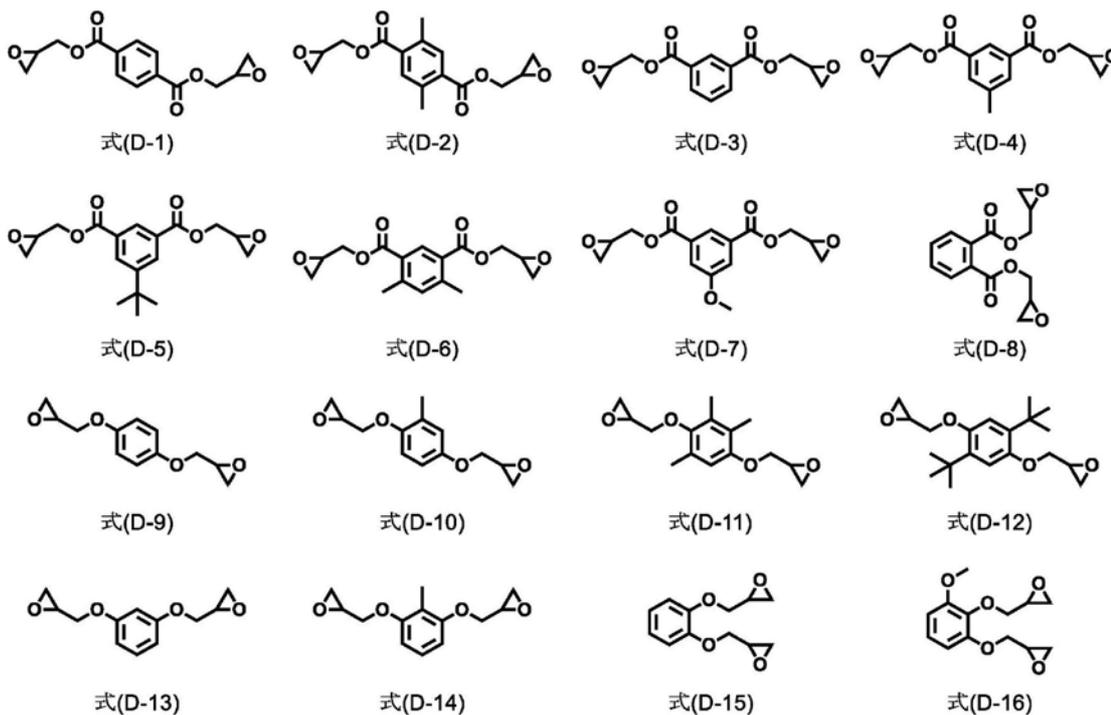


式(B-27)



式(B-28)

[0092] 上述二环氧化合物 (A) 可以举出芳基二缩水甘油基醚化合物、芳基二缩水甘油基酯化合物。具有式 (A-3) 的结构单元的苯基二缩水甘油基醚化合物、或苯基二缩水甘油基酯化合物例如可以例示于以下。



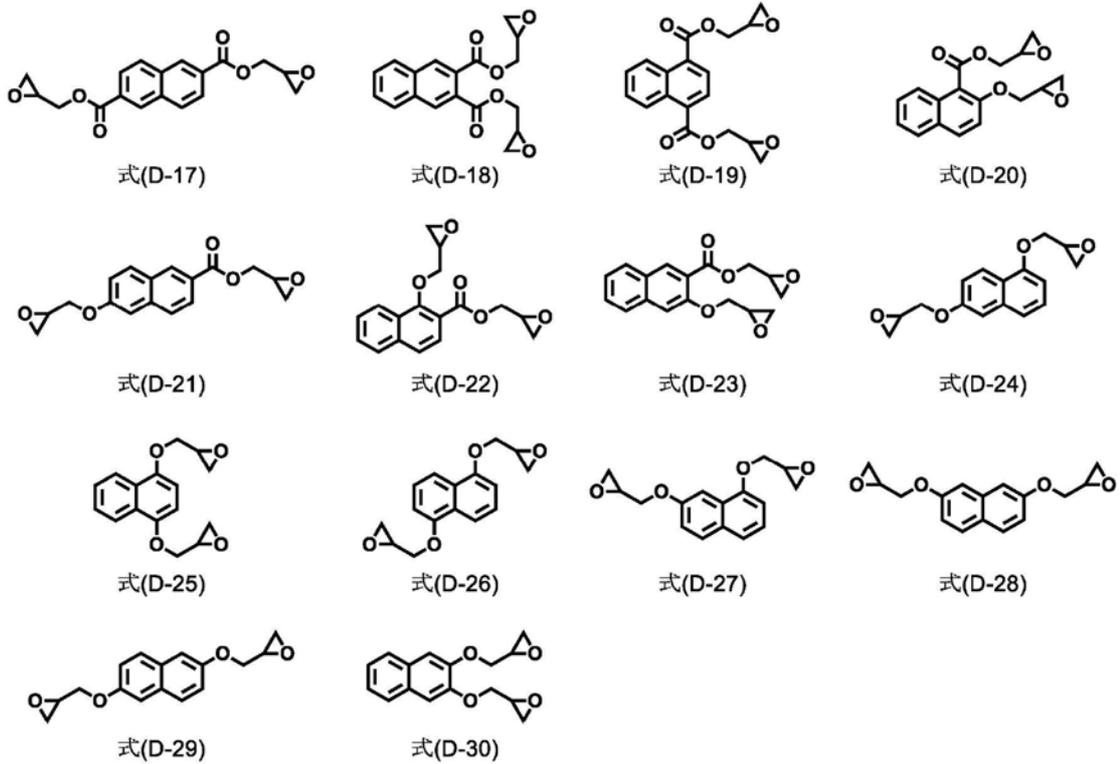
[0093]

[0094] 式(D-1)所示的化合物可以作为ナガセケムテックス(株)制,商品名デナコールEX-711而获得。

[0095] 式(D-8)所示的化合物可以作为ナガセケムテックス(株)制,商品名デナコールEX-721而获得。

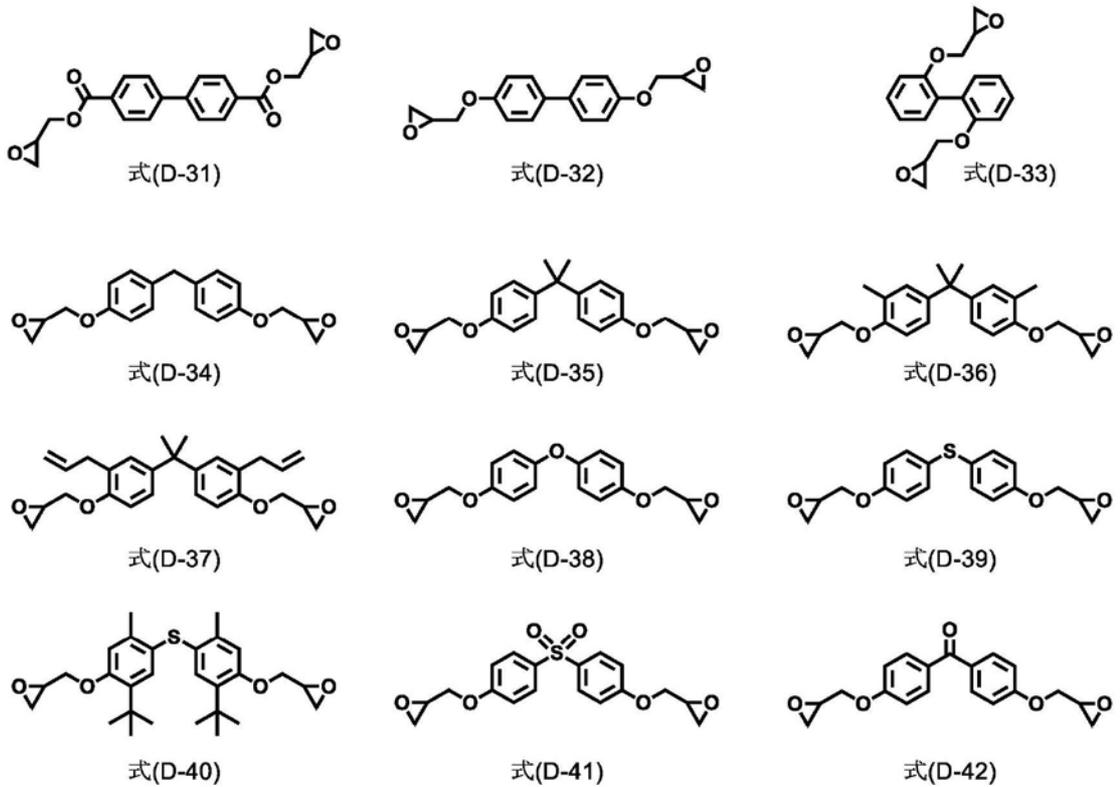
[0096] 式(D-13)所示的化合物可以作为ナガセケムテックス(株)制,商品名デナコールEX-201或デナコールEX-201-IM而获得。

[0097] 进一步,具有式(A-4)的结构单元的萘基二缩水甘油基醚化合物、或萘基二缩水甘油基酯化合物例如可以例示于以下。



[0098]

[0099] 进一步,具有式(A-5)的结构单元的联苯二缩水甘油基醚化合物、双酚二缩水甘油基醚化合物、联苯二缩水甘油基酯化合物或双酚二缩水甘油基酯化合物例如可以例示于以下。



[0100]

[0101] 在上述2官能以上的产质子化合物(B)中所谓“官能”,是着眼于物质的化学属性、化学反应性的概念,在称为官能团时假定了各自所固有的物性、化学反应性,但在本申请

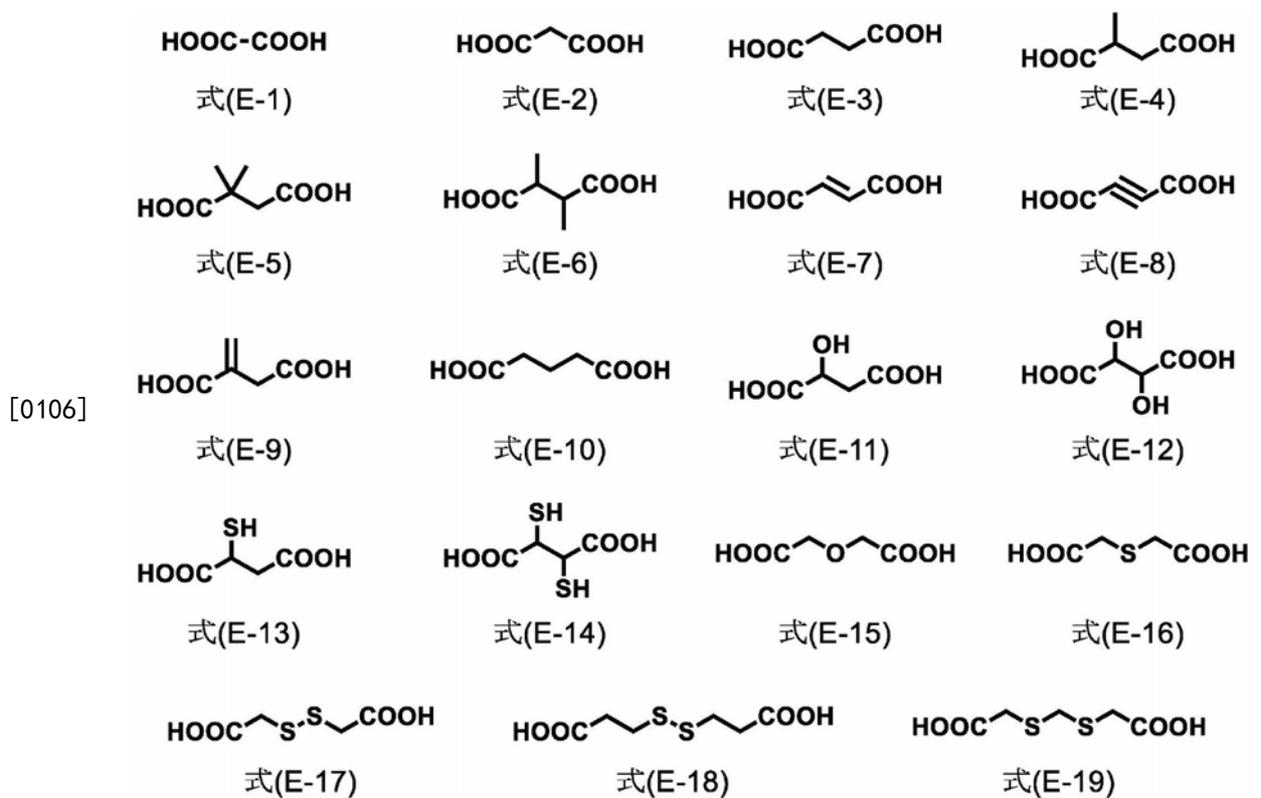
中,是指通过产生质子而可以与其它化合物结合的反应性取代基。即例如所谓2官能,在上述化合物中具有2个反应性取代基。作为本申请的反应性取代基的具体例,可举出羟基、环氧基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基。

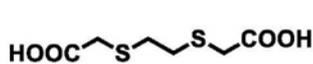
[0102] 本申请的产质子化合物(B)只要为2官能以上,就没有特别限制,但优选为4官能以下,优选为3官能以下,最优选为2官能。

[0103] 本申请的2官能以上的产质子化合物(B)可以举出例如,含有2个以上羧基的化合物、含有2个以上羟基的化合物、含有2个以上硫醇基的化合物。

[0104] 上述官能团可以在化合物中包含1种或2种以上,但优选包含2种以下官能团。优选包含1种官能团。

[0105] 具有上述式(A-6)的结构单元的含有羧基的化合物、含有羟基的化合物、含有硫醇基的化合物例如可以例示于以下。

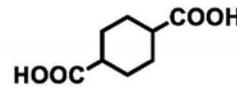




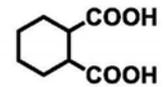
式(E-20)



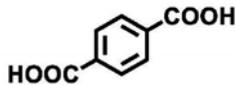
式(E-21)



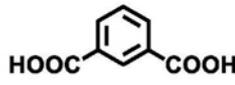
式(E-22)



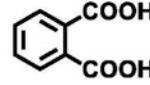
式(E-23)



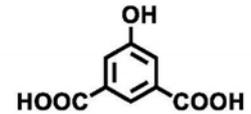
式(E-24)



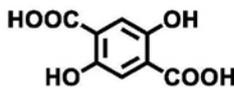
式(E-25)



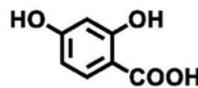
式(E-26)



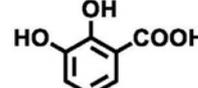
式(E-27)



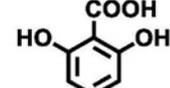
式(E-28)



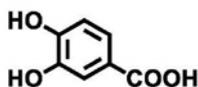
式(E-29)



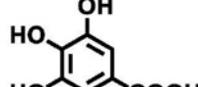
式(E-30)



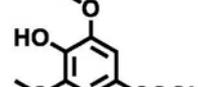
式(E-31)



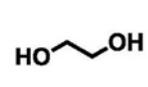
式(E-32)



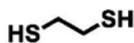
式(E-33)



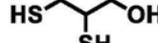
式(E-34)



式(E-35)



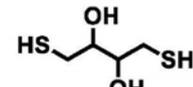
式(E-36)



式(E-37)



式(E-38)



式(E-39)

[0107]

[0108] 本申请的聚合生成物的重均分子量优选为500~10,000,进一步优选为700~5,000。

[0109] <溶剂>

[0110] 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。

[0111] 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开环聚合物(C)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,则推荐并用在光刻工序中一般使用的溶剂。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] <交联催化剂>

[0115] 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。

[0116] 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~~鎓~~三氟甲烷磺酸盐、吡啶~~鎓~~-对甲苯磺酸盐、吡啶~~鎓~~-4-羟基苯磺酸盐、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~~鎓~~-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。

[0117] 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)。

[0118] 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。

[0119] 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、苯基二乙醇胺、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。

[0120] 作为氢氧化铵化合物,可举出例如,氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化鲸蜡基三甲基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化苯基三乙基铵。

[0121] 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,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。

[0122] 这些交联催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。

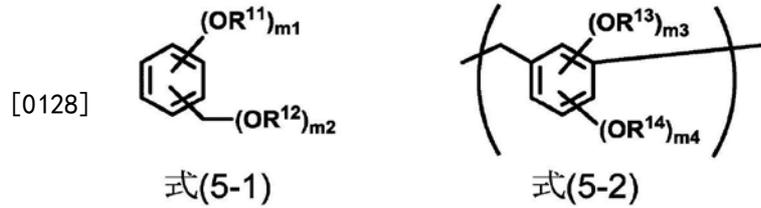
[0123] 在上述保护膜形成用组合物包含交联催化剂的情况下,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~20重量%,优选为0.01~15重量%,进一步优选为0.1~10质量%。

[0124] <交联剂>

[0125] 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。

[0126] 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,可以使用分子内具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的含有交联形成取代基的化合物。

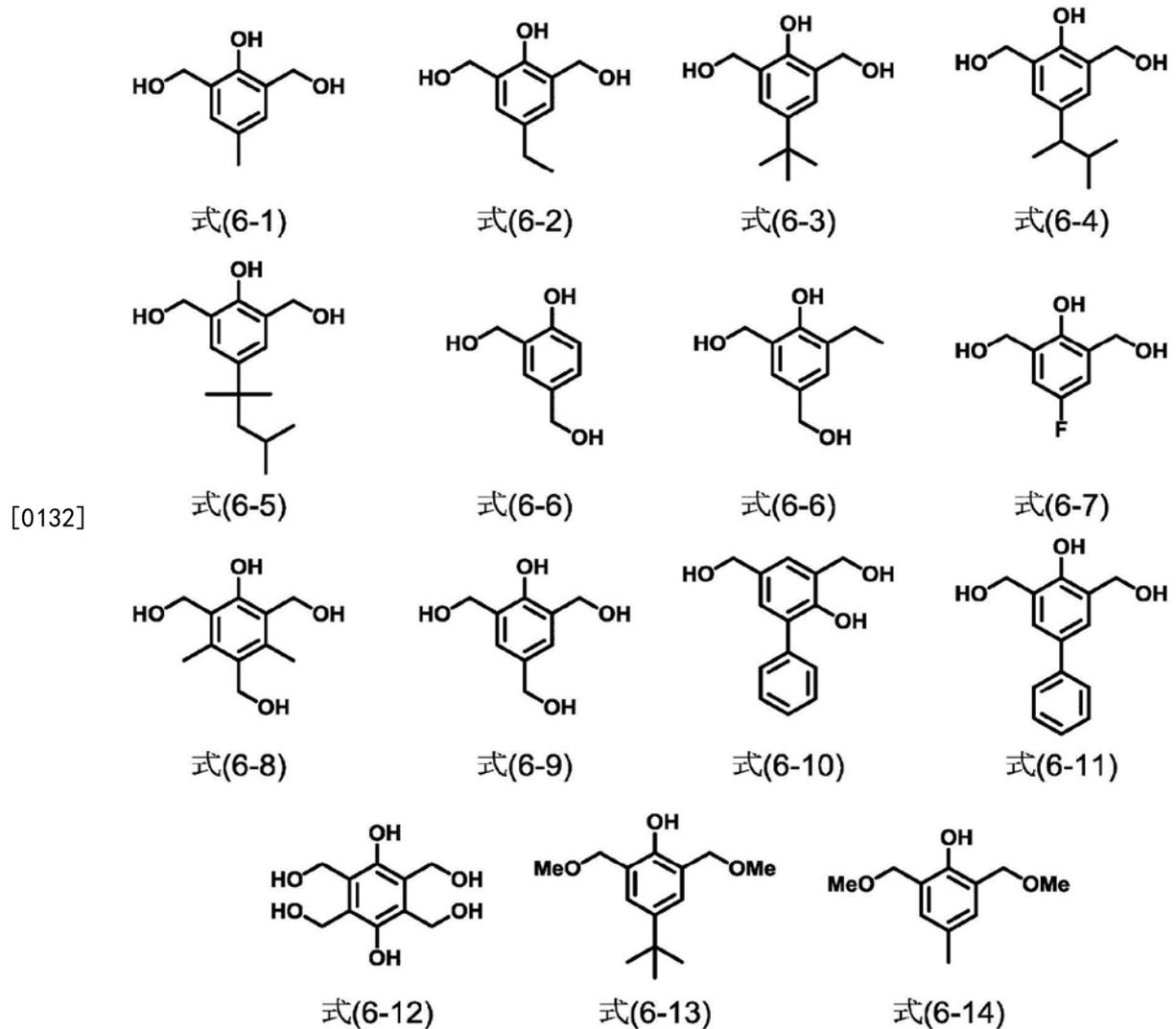
[0127] 该化合物可举出具有下述式(5-1)的部分结构的化合物、具有下述式(5-2)的重复单元的聚合物或低聚物。

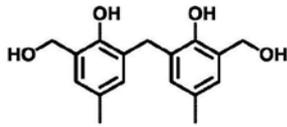


[0129] 上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基可以使用上述例示。

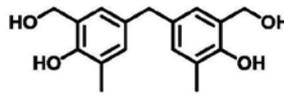
[0130] m_1 为 $1 \leq m_1 \leq 6 - m_2$, m_2 为 $1 \leq m_2 \leq 5$, m_3 为 $1 \leq m_3 \leq 4 - m_2$, m_4 为 $1 \leq m_4 \leq 3$ 。

[0131] 式(5-1)和式(5-2)的化合物、聚合物、低聚物例示于以下。

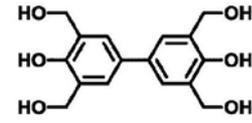




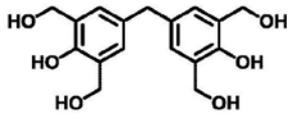
式(6-15)



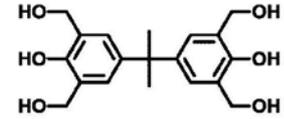
式(6-16)



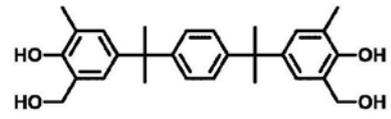
式(6-17)



式(6-18)

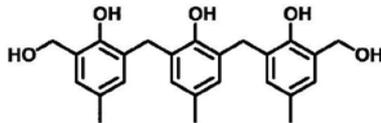


式(6-19)

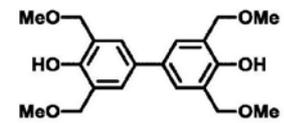


式(6-20)

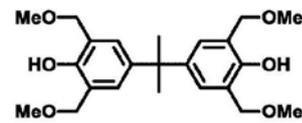
[0133]



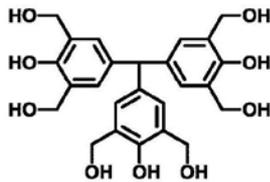
式(6-21)



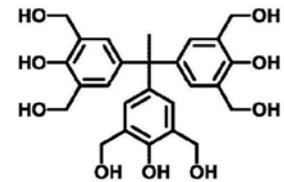
式(6-22)



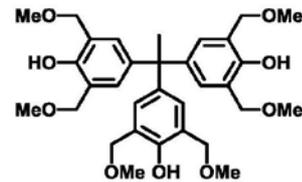
式(6-23)



式(6-24)



式(6-25)



式(6-26)

[0134] 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。

[0135] 这些交联剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0136] 交联剂的添加量根据所使用的涂布溶剂、所使用的基底基板、所要求的溶液粘度、所要求的膜形状等而变动,但相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.001~80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,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。

[0137] <表面活性剂>

[0138] 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(三菱マテリアル電子化成株式会社制)、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,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分为0.0001~10重量%,优选为0.01~5重量%。

[0139] <其它成分>

[0140] 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。

[0141] 作为吸光剂,可以适合使用例如,“工业用色素の技術と市場(工业用色素的技术和市场)”(CMC出版)、“染料便覧(染料便览)”(有机合成化学协会编)所记载的市售的吸光剂例如C.I.分散黄1、3、4、5、7、8、13、23、31、49、50、51、54、60、64、66、68、79、82、88、90、93、102、114和124;C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72和73;C.I.分散红1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199和210;C.I.分散紫43;C.I.分散蓝96;C.I.荧光增白剂112、135和163;C.I.溶剂橙2和45;C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27和49;C.I.颜料绿10;C.I.颜料棕2等。

[0142] 上述吸光剂通常相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分以10质量%以下,优选以5质量%以下的比例配合。

[0143] 流变调节剂的添加目的主要是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。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%的比例配合。

[0144] 粘接助剂的添加目的主要是使基板或抗蚀剂与保护膜形成用组合物的密合性提高,特别是在显影中不使抗蚀剂剥离。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%的比例配合。

[0145] <保护膜形成用组合物>

[0146] 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成分的含有比例。固体成分中的开环聚合物的比例按照1~100质量%、1~99.9质量%、50~99.9质量%、50~95质量%、50~90质量%的顺序优选。

[0147] <保护膜、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>

[0148] 以下，对使用了本发明涉及的保护膜形成用组合物的制造的保护膜、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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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(原子层堆积)法、CVD(化学气相堆积)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、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。

[0152] 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，通过使用电热板等加热装置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0.001μm~10μm，优选为0.002μm~1μm，更优选为0.005μm~0.5μm。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下有时交联变得不充分，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不易获得。另一方面，在烘烤时的温度高于上述范围的情况下，有时保护膜通过热而分解。

[0153] 曝光通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)。显影使用碱性显影液，从显影温度5℃~50℃、显影时间10秒~300秒中适当选择。作为碱性显影液，可以使用例如，氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙基胺、正丙基胺等伯胺类、二乙基胺、二-正丁基胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进一步，也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量的异丙醇等醇类、非离子系等的表面活性剂而使用。它们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。也可以使用下述方法：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。

[0154] 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。

[0155] 进一步，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。

[0156] <半导体用湿蚀刻液>

[0157] 作为半导体用湿蚀刻液,可以使用用于对半导体用晶片进行蚀刻加工的一般的化学液,例如显示酸性的物质、显示碱性的物质都可以使用。

[0158] 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。作为具体例,可举出SC-2(盐酸-过氧化氢溶液)。

[0159] 作为显示碱性的物质,可以举出将氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氰化钠、氰化钾、三乙醇胺等有机胺与过氧化氢水进行混合,使pH为碱性的碱性过氧化氢水。作为具体例,可举出SC-1(氨-过氧化氢溶液)。此外,作为湿蚀刻的化学液也可以使用下述物质,即,能够使pH为碱性的物质,例如,将脲与过氧化氢水进行混合,通过加热引起脲的热分解从而使氨产生,最终使pH为碱性的物质。

[0160] 它们之中,优选为酸性过氧化氢水或碱性过氧化氢水。

[0161] 这些化学液可以包含表面活性剂等添加剂。

[0162] 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。

[0163] 实施例

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 装置:東ソー株式会社制HLC-8320GPC

[0167] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工(株))

[0168] 柱温度:40℃

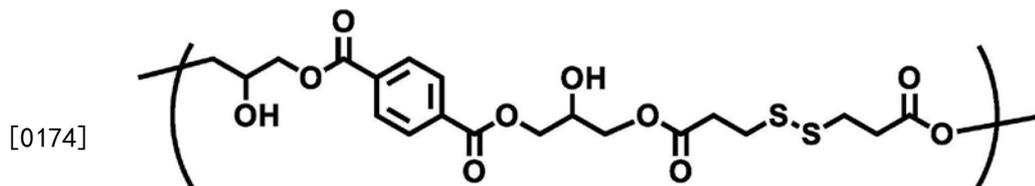
[0169] 流量:0.35mL/分钟

[0170] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0171] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

[0172] <实施例1>

[0173] 将加入了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、3,3'-二硫代丙酸8.70g、苄基三乙基氯化铵0.31g、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(B-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3200。



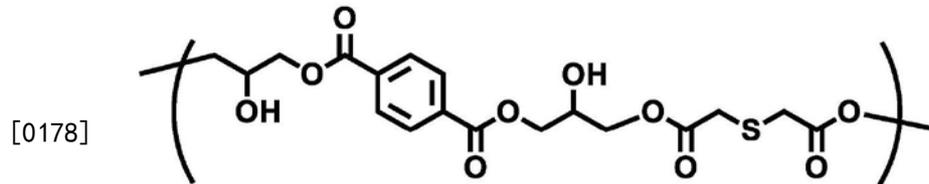
式(B-1)

[0175] 在相当于上述式(B-1)的反应生成物的溶液(固体成分为16.2重量%)4.04g中,加入作为交联剂的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13.89g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0176] <实施例2>

[0177] 将加入了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'-硫代二甘醇酸6.21g、乙基三苯基溴化磷0.64g、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(B-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2700。

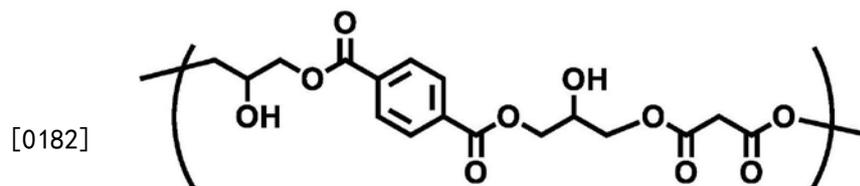


式(B-2)

[0179] 在相当于上述式(B-2)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)3.93g中,加入作为交联剂的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14.00g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0180] <实施例3>

[0181] 将加入了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、丙二酸3.77g、乙基三苯基溴化磷0.64g、丙二醇单甲基醚14.41g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌24小时后,加入丙二醇单甲基醚43.23g进行了稀释。所得的反应生成物相当于式(B-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2600。



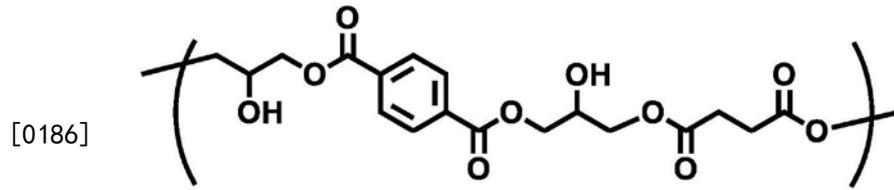
式(B-3)

[0183] 在相当于上述式(B-3)的反应生成物的溶液(固体成分为17.3重量%)3.79g中,加入作为交联剂的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14.15g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0184] <实施例4>

[0185] 将加入了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、琥珀酸4.89g、乙基三苯基溴化磷0.64g、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(B-4),

由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3100。

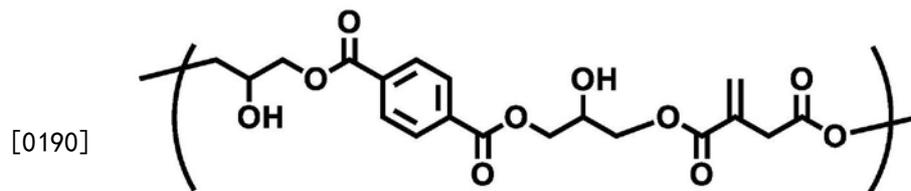


式(B-4)

[0187] 在相当于上述式(B-4)的反应生成物的溶液(固体成分为16.3重量%)4.03g中,加入作为交联剂的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~~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13.91g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0188] <实施例5>

[0189] 将加入了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、衣康酸5.38g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.64g、氢醌0.02g、丙二醇单甲基醚64.10g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(B-5),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2000。

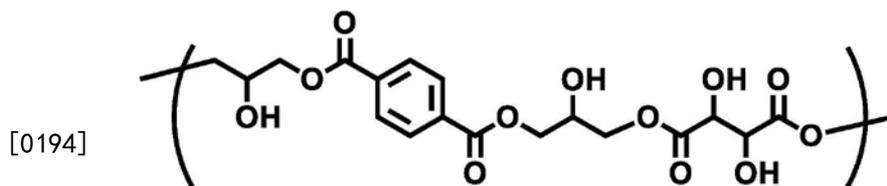


式(B-5)

[0191] 在相当于上述式(B-5)的反应生成物的溶液(固体成分为17.6重量%)3.73g中,加入作为交联剂的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~~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14.21g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0192] <实施例6>

[0193] 将加入了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、酒石酸6.21g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.64g、丙二醇单甲基醚67.41g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌18小时。所得的反应生成物相当于式(B-6),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2600。

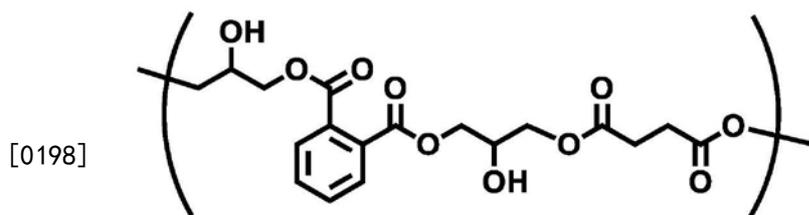


式(B-6)

[0195] 在相当于上述式(B-6)的反应生成物的溶液(固体成分为18.6重量%)3.52g中,加入作为交联剂的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~~鎓~~-4-羟基苯基苯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14.41g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0196] <实施例7>

[0197] 将加入了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)10.00g、琥珀酸4.62g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.61g、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(B-7),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1900。

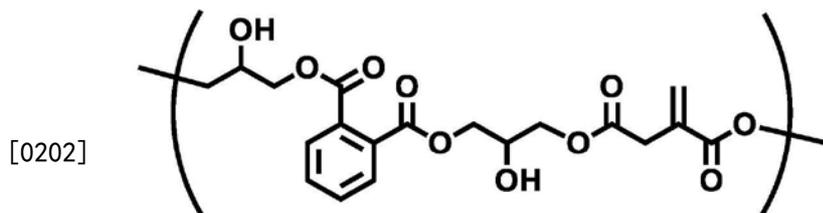


式(B-7)

[0199] 在相当于上述式(B-7)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.07g中,加入作为交联剂的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~~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13.87g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0200] <实施例8>

[0201] 将加入了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)10.00g、衣康酸5.09g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.61g、氢醌0.02g、丙二醇单甲基醚36.63g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌27小时,加入丙二醇单甲基醚18.31g进行了稀释。所得的反应生成物相当于式(B-8),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1500。

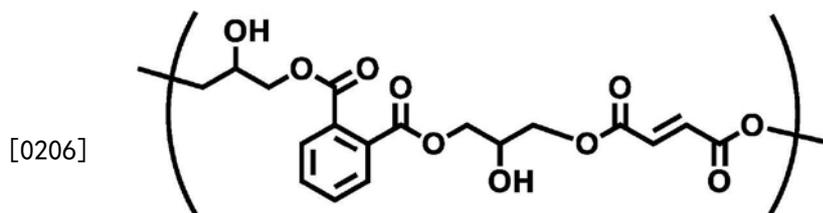


式(B-8)

[0203] 在相当于上述式(B-8)的反应生成物的溶液(固体成分为18.2重量%)3.59g中,加入作为交联剂的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14.31g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0204] <实施例9>

[0205] 将加入了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)10.00g、富马酸4.54g、乙基三苯基溴化磷0.61g、氢醌0.02g、丙二醇单甲基醚60.59g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌26小时。所得的反应生成物相当于式(B-9),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3500。

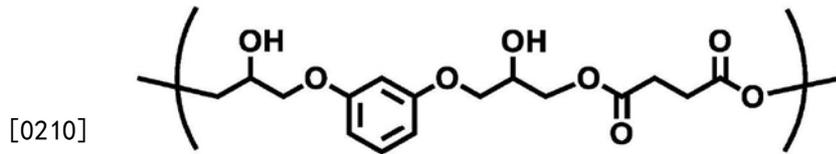


式(B-9)

[0207] 在相当于上述式(B-9)的反应生成物的溶液(固体成分为16.8重量%)4.16g中,加入作为交联剂的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13.78g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0208] <实施例10>

[0209] 将加入了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)10.00g、琥珀酸6.09g、乙基三苯基溴化磷0.80g、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(B-10),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3000。

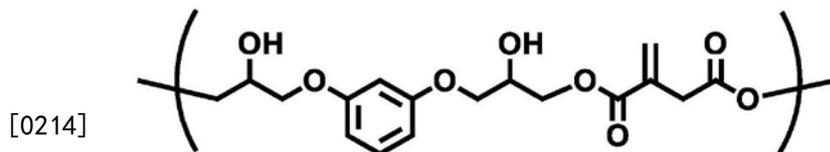


式(B-10)

[0211] 在相当于上述式(B-10)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)3.93g中,加入作为交联剂的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~~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13.94g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0212] <实施例11>

[0213] 将加入了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)10.00g、衣康酸6.71g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.80g、氢醌0.03g、丙二醇单甲基醚70.03g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌25小时。所得的反应生成物相当于式(B-11),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1700。

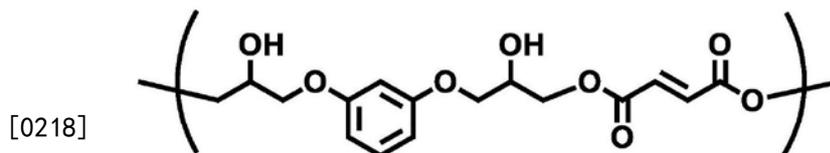


式(B-11)

[0215] 在相当于上述式(B-11)的反应生成物的溶液(固体成分为18.2重量%)3.60g中,加入作为交联剂的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~~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14.34g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0216] <实施例12>

[0217] 将加入了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)10.00g、富马酸5.99g、乙基三苯基溴化~~鎓~~0.80g、氢醌0.03g、丙二醇单甲基醚67.14g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌26小时。所得的反应生成物相当于式(B-12),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为4500。



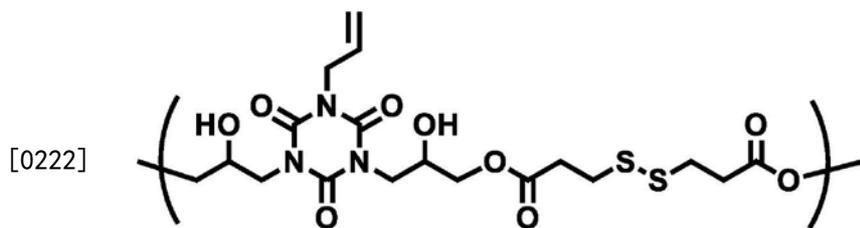
式(B-12)

[0219] 在相当于上述式(B-12)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)3.92g中,

加入作为交联剂的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14.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0220] <比较例1>

[0221] 将加入了单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGICA,四国化成工业株式会社)10.00g、3,3'-二硫代丙酸(3,3'-dithiopropionic acid)8.96g、乙基三苯基溴化^𨾏0.66g、丙二醇单甲基醚78.47g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(C-1),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2800。

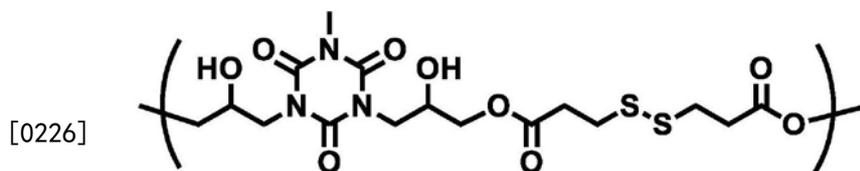


式(C-1)

[0223] 在相当于上述式(C-1)的反应生成物的溶液(固体成分为16.5重量%)3.97g中,加入作为交联剂的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13.96g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0224] <比较例2>

[0225] 将加入了单甲基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:Me-DGICA,四国化成工业株式会社,50重量%丙二醇单甲基醚溶液)20.00g、3,3'-二硫代丙酸9.90g、乙基三苯基溴化^𨾏0.73g、丙二醇单甲基醚72.51g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌22小时。所得的反应生成物相当于式(C-2),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1900。

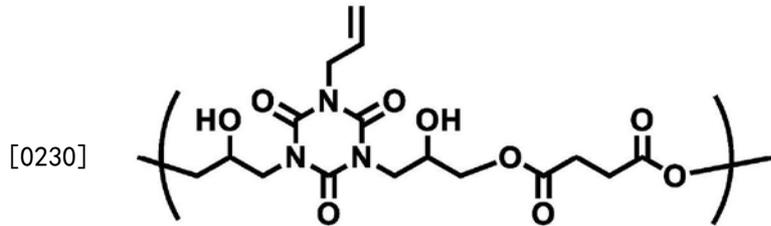


式(C-2)

[0227] 加入相当于上述式(C-2)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.08g、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13.86g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0228] <比较例3>

[0229] 将加入了单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(制品名:MA-DGICA,四国化成工业株式会社制)10.00g、琥珀酸5.03g、乙基三苯基溴化磷0.66g、丙二醇单甲基醚62.76g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(C-3),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为4400。

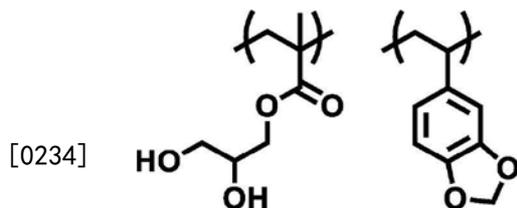


式(C-3)

[0231] 加入相当于上述式(C-3)的反应生成物的溶液(固体成分为17.2重量%)3.81g、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14.12g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0232] <比较例4>

[0233] 将甲基丙烯酸缩水甘油酯5.00g、5-乙基苯并[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、100℃下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(C-4),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为9000。



式(C-4)

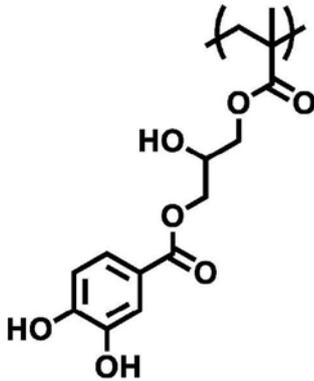
[0235] 在相当于上述式(C-4)的反应生成物的溶液(固体成分为16.1重量%)4.06g中,加入作为交联剂的3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯(制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制)0.13g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、丙二醇单甲基醚13.87g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.92g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0236] <比较例5>

[0237] 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、100℃下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(C-5),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为24400。

[0238]



式(C-5)

[0239] 在相当于上述式(C-5)的反应生成物的溶液(固体成分为19.5重量%)3.36g中,加入作为交联剂的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^𨞰-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,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0240] (抗蚀剂溶剂耐性试验)

[0241] 将实施例1~实施例12和比较例1~比较例5中调制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溶剂耐性,将保护膜形成后的硅晶片在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。将浸渍混合溶剂前后的保护膜的膜厚用光干涉膜厚计(制品名:ナノスペック6100,ナノメトリクス・ジャパン株式会社制)进行了测定。

[0242] 抗蚀剂溶剂耐性的评价由((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,算出通过溶剂浸渍被除去的爱护膜的膜厚减少率(%),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溶剂耐性。

[0243] [表1]

[0244] 表1

例	膜厚减少率
实施例1	0.0%
实施例2	0.0%
实施例3	0.0%
实施例4	0.2%
实施例5	0.3%
实施例6	0.0%
实施例7	0.1%
[0245] 实施例8	0.1%
实施例9	0.0%
实施例10	0.1%
实施例11	-0.2%
实施例12	0.1%
比较例1	0.1%
比较例2	0.2%
比较例3	0.2%
比较例4	0.0%
比较例5	0.0%

[0246] 根据上述结果,实施例1~实施例12和比较例1~5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12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溶剂耐性。

[0247] [对碱性过氧化氢水的耐性试验]

[0248] 作为对碱性过氧化氢水的耐性评价,将实施例1~实施例12和比较例1~比较例5中调制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28%氨水、33%过氧化氢、水以成为重量比1:1:2的方式混合,调制出碱性过氧化氢水。将涂布了上述保护膜形成用组合物的TiN蒸镀基板在加温为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。

[0249] [对酸性过氧化氢水的耐性试验]

[0250] 作为对酸性过氧化氢水的耐性评价,将实施例1~实施例12和比较例1~比较例5中调制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、水以成为重量比1:1的方式混合,调制出酸性过氧化氢水。将涂布了上述保护膜形成用组合物的TiN蒸镀基板在加温为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。

[0251] [表2]

[0252] 表2

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	5 1 秒	< 5 分钟
实施例2	5 8 秒	5 ~ 1 0 分钟
实施例3	6 7 秒	5 ~ 1 0 分钟
实施例4	9 2 秒	5 ~ 1 0 分钟
实施例5	1 2 3 秒	> 1 0 分钟
实施例6	3 9 秒	> 1 0 分钟
[0253] 实施例7	5 7 秒	5 ~ 1 0 分钟
实施例8	6 9 秒	> 1 0 分钟
实施例9	5 5 秒	> 1 0 分钟
实施例10	1 3 9 秒	> 1 0 分钟
实施例11	1 4 7 秒	> 1 0 分钟
实施例12	6 1 秒	> 1 0 分钟
比较例1	4 5 秒	< 5 分钟
比较例2	4 8 秒	< 5 分钟
比较例3	4 6 秒	< 5 分钟

[0254] 根据上述结果,实施例1~实施例5和实施例7~实施例12与比较例1~比较例3相比,显示出保护膜对碱性过氧化氢水的剥离时间长。即,实施例1~实施例5和实施例7~12与比较例1~比较例3相比具有良好的对使用了碱性过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性。

[0255] 此外,实施例2~实施例12与比较例1~比较例3相比,显示出保护膜对酸性过氧化氢水的剥离时间长。即,实施例2~实施例12与比较例1~比较例3相比显示出良好的对酸性过氧化氢水的化学液耐性,具有对使用了酸性过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性。

[0256] 因此,实施例1~实施例12与比较例1~3相比,对碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水或这两者,显示出良好的化学液耐性,因此作为耐半导体用湿蚀刻液的保护膜是有用的。

[0257] [蚀刻选择比的评价]

[0258] 作为蚀刻选择比的评价,将上述实施例1~实施例12和比较例4~5中调制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,将成膜的保护膜与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,从而测定了保护膜的干蚀刻速度的比(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。

[0259] [图案基板上的平坦化性试验]

[0260] 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,涂布实施例1~实施例12和比较例4~比较例5中调制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的方式调制。在图案基板上成膜保护膜后,将间距100nm的密图案区域和未形成图案的开放区域中的膜厚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株式会社制)进行观察,测定了密区域和开放区域的膜厚的差(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,则密区域与开放区域的膜厚差越小,因此可以说在具有图案的基底基板上可以更高平坦地涂布。

[0261] [表3]

[0262] 表3

例	蚀刻选择比 (ARC(注册商标)29A比)	膜厚偏差 (密/开放)
实施例1	1.08	54nm
实施例2	1.01	22nm
实施例3	0.91	32nm
实施例4	1.00	14nm
实施例5	0.88	42nm
[0263] 实施例6	0.94	58nm
实施例7	0.90	18nm
实施例8	0.83	30nm
实施例9	0.88	46nm
实施例10	0.89	40nm
实施例11	0.80	48nm
实施例12	0.86	60nm
比较例4	0.65	81nm
比较例5	0.78	81nm

[0264] 根据上述结果,实施例1~实施例12与比较例4~比较例5相比可以说干蚀刻选择比高,干蚀刻速度快。即,实施例1~实施例12由于可以缩短为了除去保护膜而需要的干蚀刻时间,因此可以减少对基底基板的破坏,是有用的。

[0265] 此外,实施例1~实施例12与比较例4~比较例5相比可以说密区域与开放区域的膜厚差(膜厚偏差)小,在具有图案的基底基板上可以更平坦地涂布。即,实施例1~实施例12中,在具有图案的基底基板上膜厚的不均匀性不易发生,可以在所希望的蚀刻时间将一定量的保护膜均匀除去,是有用的。

[0266] 即,实施例1~实施例12与比较例1~比较例3相比,对使用了碱性过氧化氢水或酸性过氧化氢水的半导体用湿蚀刻液的耐性优异,与比较例4~5相比蚀刻速度快,可以在具有图案的基底基板上平坦地涂布。因此,根据本发明,可以提供兼有高湿蚀刻耐性、高蚀刻速度、高平坦化性的保护膜形成用组合物。

[0267] 产业可利用性

[0268] 本发明涉及的保护膜形成用组合物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,因此基板加工容易,在涂布于高低差基板的情况下提供平坦化性优异的保护膜。