



(21) 申請案號：110133544 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 09 日

(51) Int. Cl. : C08G59/40 (2006.01) C09D163/04 (2006.01)
 G03F7/11 (2006.01) G03F7/20 (2006.01)
 G03F7/26 (2006.01) H01L21/312 (2006.01)

(30) 優先權：2020/09/10 日本 2020-151888

(71) 申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
 日本

(72) 發明人：西田登喜雄 NISHITA, TOKIO (JP)；遠藤勇樹 ENDO, YUKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

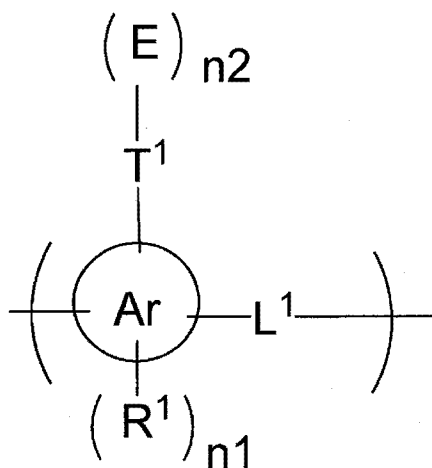
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 57 頁

(54) 名稱

耐藥液性保護膜

(57) 摘要

本發明為提供一種於半導體基板加工時，對於濕式蝕刻液之良好的遮罩(保護)機能、具有低乾式蝕刻速度，進而即使對於段差基板，被覆性及嵌入性亦良好，且嵌入後之膜厚差小，可形成平坦之膜的保護膜形成組成物及使用該組成物製造之保護膜、阻劑下層膜、附阻劑圖型之基板及半導體裝置之製造方法。一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：



式(1-1)

(式(1-1)中，Ar 表示苯環、萘環或蔥環，R¹ 表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數 1~10 之烷基，n₁ 表示 0~3 之整數，L¹ 表示單鍵或碳原子數 1~10 之伸烷基，E 表示環氧基，T¹ 為 n₂=1 時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數 1~10 之伸烷基，T¹ 為 n₂=2 時，表示氮原子或醯胺鍵)、

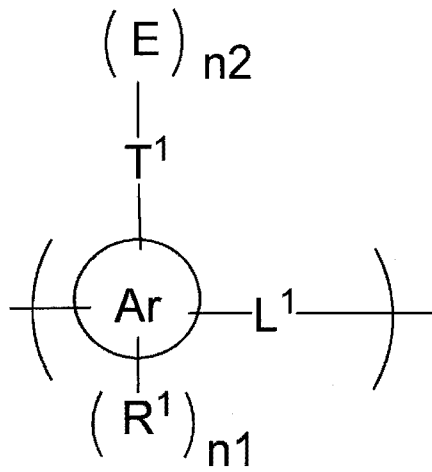
(B) 具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

(C) 熱酸產生劑及

(D)溶劑。

特徵化學式：

式(1-1)



式(1-1)

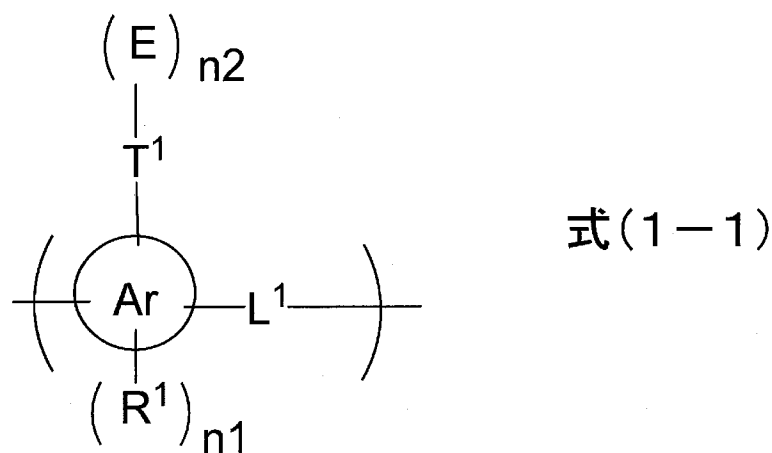
【發明摘要】

【中文發明名稱】

耐藥液性保護膜

【中文】

本發明為提供一種於半導體基板加工時，對於濕式蝕刻液之良好的遮罩(保護)機能、具有低乾式蝕刻速度，進而即使對於段差基板，被覆性及嵌入性亦良好，且嵌入後之膜厚差小，可形成平坦之膜的保護膜形成組成物及使用該組成物製造之保護膜、阻劑下層膜、附阻劑圖型之基板及半導體裝置之製造方法。一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：



(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~

10之伸烷基，E表示環氧基， T^1 為 $n_2=1$ 時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基， T^1 為 $n_2=2$ 時，表示氮原子或醯胺鍵)、

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

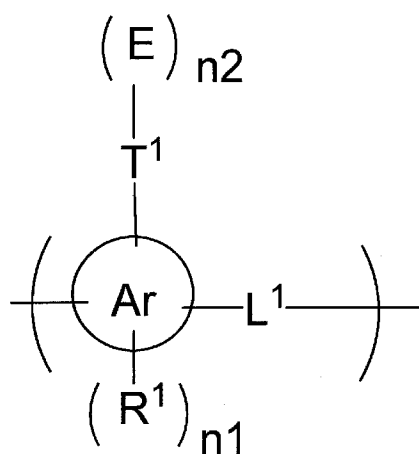
(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1-1)



式(1-1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

耐藥液性保護膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於在半導體製造之微影製程，特別是關於用以形成對於半導體用濕式蝕刻液之耐性優異之保護膜的組成物。又，關於由前述組成物形成之保護膜與適用該保護膜之附阻劑圖型之基板之製造方法，及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】半導體製造，廣泛已知有於基板與其上所形成之阻劑膜之間，設置阻劑下層膜，形成所期望的形狀之阻劑圖型的微影製程。雖於形成阻劑圖型後進行基板的加工，但作為其步驟，雖主要使用乾式蝕刻，但有藉由基板種使用濕式蝕刻的情況。專利文獻1中揭示具有鹼性過氧化氫水耐性之阻劑下層膜材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開2018-173520號公報

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

【0004】 使用保護膜形成組成物，形成半導體基板的保護膜，並將保護膜作為蝕刻遮罩，將基底基板的加工以濕式蝕刻進行時，對保護膜尋求對於半導體用濕式蝕刻液之良好的遮罩機能(亦即，被遮罩的部分可保護基板)。

【0005】 進而，即使對於所謂的段差基板，亦要求被覆性良好，且嵌入後之膜厚差小，可形成平坦之膜的保護膜形成組成物。

【0006】 以往，為了表現對於濕式蝕刻藥液的一種即SC-1(氨-過氧化氫溶液)的耐性，雖已使用將低分子化合物(例如沒食子酸)作為添加劑適用之手法，但解決上述之課題尚有限制。

【0007】 進而，於上述目的使用之保護膜，期待具有作為用以解決所謂的阻劑圖型形成時之麻煩(形狀不良等)的阻劑下層膜之機能。

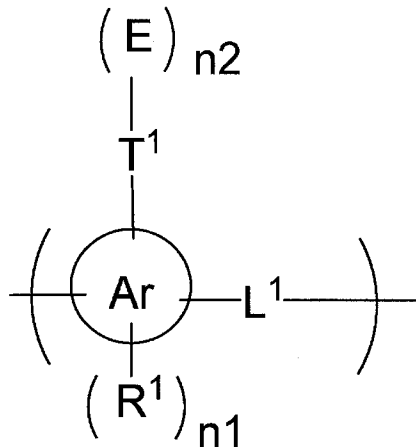
【0008】 本發明之目的解決上述的課題。

[用以解決課題之手段]

【0009】 本發明包含以下。

【0010】 [1] 一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：

【化1】



式(1-1)

(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基，T¹為n2=1時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基，T¹為n2=2時，表示氮原子或醯胺鍵)。

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

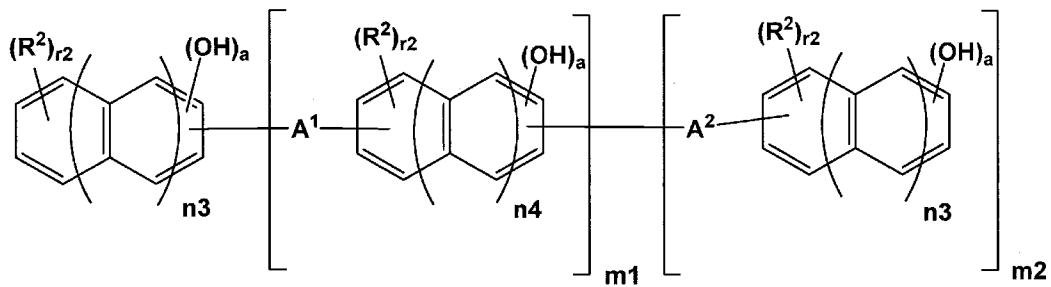
(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

【0011】[2] 如[1]所記載之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物具有2個以上之酚性羥基。

【0012】[3] 如[1]或[2]所記載之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物為下述式(2-1)表示，

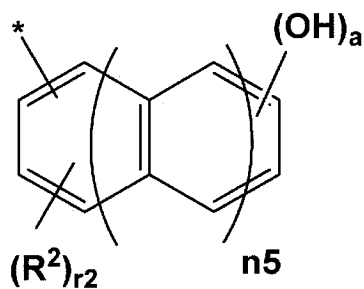
【化2】



(式2-1)

(式中， R^2 及 T^2 各別獨立表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； A^1 與 A^2 各別獨立為碳原子數1~10之伸烷基、源自聯環化合物之2價的有機基、聯伸苯基或 $-CT^2T^3-$ 表示之2價的有機基或該等之組合， T^3 表示氫原子或(式2-1-a)表示之1價的基：

【化3】



(式2-1-a)

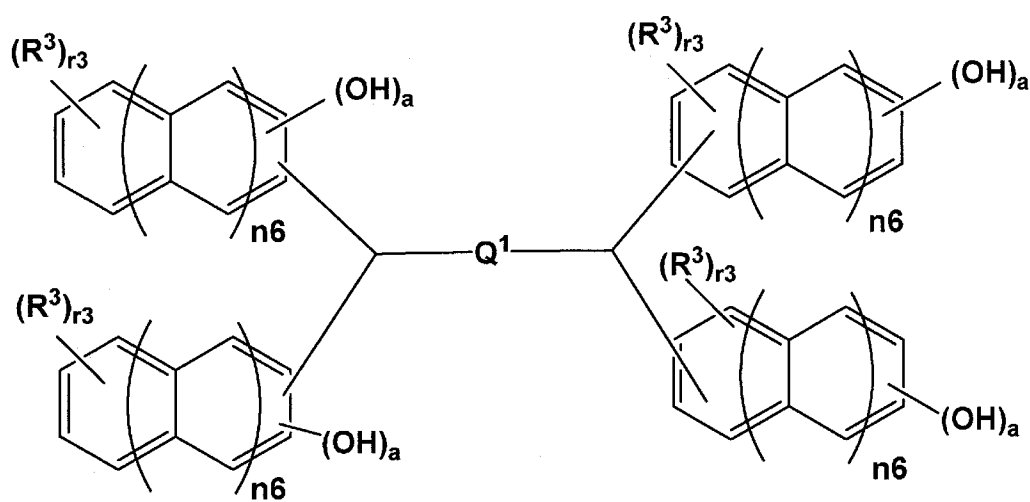
(式2-1-a)中之*表示與鍵結 T^3 之碳原子的鍵結部位；a表示1~6之整數； $n3 \sim n5$ 各別獨立表示0~2之整數；r2表示0~3之整數；m1與m2各別獨立表示0~10,000,000之數)。

【0013】[4] 如[3]所記載之保護膜形成組成物，其

中，前述 m_1 、 $n_3 \sim n_5$ 及 r_2 為 0， m_2 為 1。

【0014】[5] 如 [1] 或 [2] 所記載之保護膜形成組成物，其中，前述 (B) 化合物或聚合物為下述式 (2-2) 表示之化合物：

【化 4】

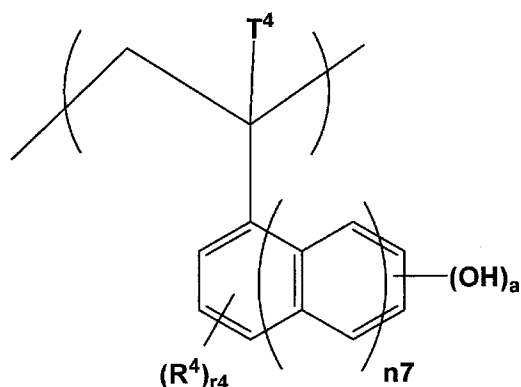


(式2-2)

(式中， R^3 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數 1~9 之烷氧基、可被碳原子數 1~3 之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數 1~10 之烷基； Q^1 表示可被單鍵、氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、亞胺基、碳原子數 6~40 之伸芳基、鹵素基取代之碳原子數 1~10 之伸烷基； a 表示 1~6 之整數； n_6 表示 0~2 之整數； r_3 表示 0~3 之整數)。

【0015】[6] 如 [1] 或 [2] 所記載之保護膜形成組成物，其中，前述 (B) 化合物或聚合物為包含下述式 (3-1) 表示之單位構造的聚合物：

【化5】



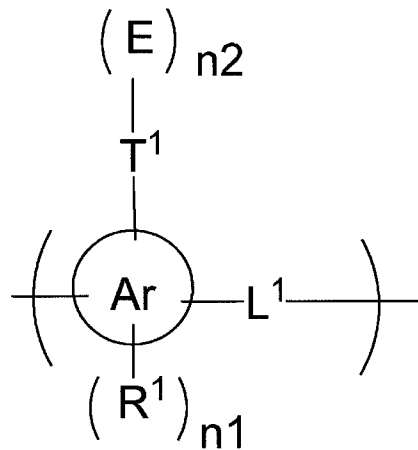
(式3-1)

(式中， T^4 表示可被鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； R^4 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 r_4 表示0~3之整數； n_7 表示0~2之整數； a 表示1~6之整數)。

【0016】 [7] 一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜，其特徵為由如[1]~[6]中任一項所記載之保護膜形成組成物所構成之塗佈膜的燒成物。

【0017】 [8] 一種阻劑下層膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：

【化6】



式(1-1)

(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n₁表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基，T¹為n₂=1時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基，T¹為n₂=2時，表示氮原子或醯胺鍵)、

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

【0018】[9] 一種阻劑下層膜，其特徵為由如[8]所記載之阻劑下層膜形成組成物所構成之塗佈膜的燒成物。

【0019】[10] 一種附保護膜之基板之製造方法，其特徵為使用在半導體的製造，並包含將如[1]~[6]中任一項所記載之保護膜形成組成物塗佈在具有段差之半導體基板上並燒成，而形成保護膜之步驟。

【0020】[11] 一種附阻劑圖型之基板之製造方法，其特徵為包含將如[1]~[6]中任一項所記載之保護膜組成物或[8]所記載之阻劑下層膜形成組成物塗佈在半導體基板上並燒成，而形成作為阻劑下層膜的保護膜之步驟、於該保護膜上形成阻劑膜，接著進行曝光、顯影，而形成阻劑圖型之步驟，並使用在半導體的製造。

【0021】[12] 一種半導體裝置之製造方法，其係包含於可於表面形成無機膜之半導體基板上，使用如[1]~[6]中任一項所記載之保護膜形成組成物，形成保護膜，並於前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，乾式蝕刻前述保護膜，使前述無機膜或前述半導體基板的表面露出，將乾式蝕刻後之前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕式蝕刻液，濕式蝕刻及洗淨前述無機膜或前述半導體基板之步驟。

【0022】[13] 一種半導體裝置之製造方法，其係包含於可於表面形成無機膜之半導體基板上，使用如[8]所記載之阻劑下層膜形成組成物，形成阻劑下層膜，並於前述阻劑下層膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，乾式蝕刻前述阻劑下層膜，使前述無機膜或前述半導體基板的表面露出，將乾式蝕刻後之前述阻劑下層膜作為遮罩，蝕刻前述無機膜或前述半導體基板之步驟。

[發明效果]

【0023】本發明之保護膜形成組成物在半導體製造之

微影製程，要求例如平衡良好地具有下述之特性。(1)具有於基底基板加工時對於濕式蝕刻液之良好的遮罩機能、(2)進而，藉由低乾式蝕刻速度，減低對基板加工時之保護膜或阻劑下層膜的損害、(3)段差基板之平坦化性優異、(4)對微細之溝圖型基板的嵌入性優異，藉由平衡良好地具有此等(1)~(4)之性能，可輕易進行半導體基板之微細加工。

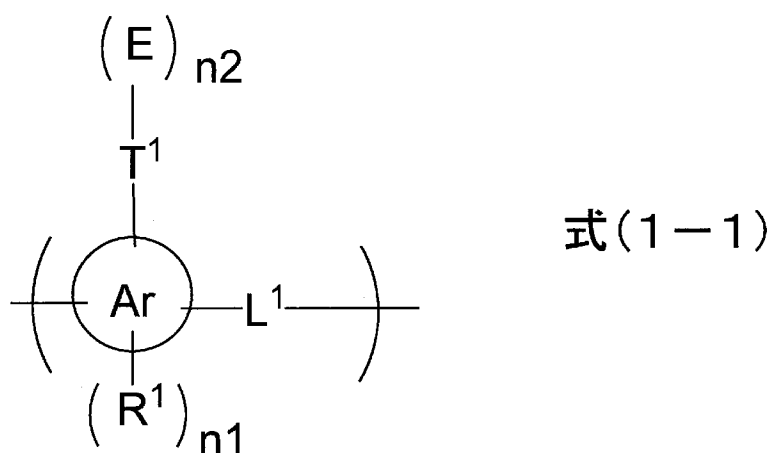
【實施方式】

<對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物>

【0024】本發明之對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含：

(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：

【化7】



(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蔥環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~

10之伸烷基，E表示環氧基， T^1 為 $n_2=1$ 時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基， T^1 為 $n_2=2$ 時，表示氮原子或醯胺鍵)、

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

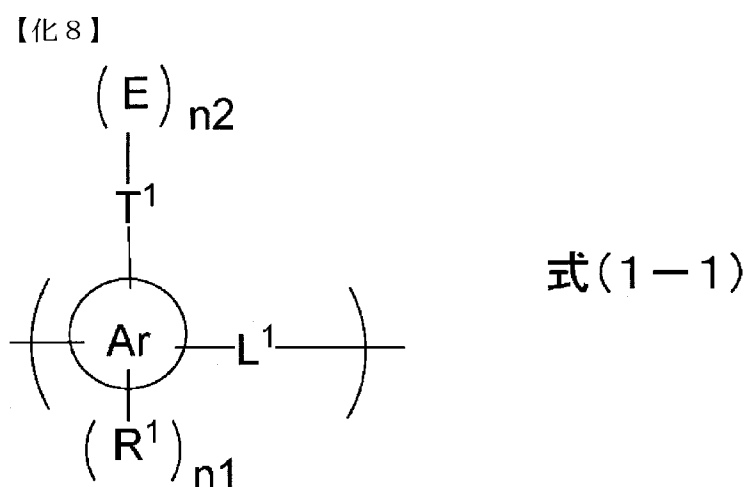
(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

【0025】

<聚合物(A)>

於本發明使用之聚合物(A)係具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：



(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環， R^1 表示作為前述苯環、萘環或蒽環所包含之氫原子的取代基之羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基， n_1 表示0~3之整數， L^1 表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基， T^1 為 $n_2=1$ 時，表示單鍵或可被

醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基， T^1 為 $n-2$ 時，表示氮原子或醯胺鍵)。

【0026】作為前述碳原子數1~10之烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、環丙基、*n*-丁基、*i*-丁基、*s*-丁基、*t*-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、*n*-戊基、1-甲基-*n*-丁基、2-甲基-*n*-丁基、3-甲基-*n*-丁基、1,1-二甲基-*n*-丙基、1,2-二甲基-*n*-丙基、2,2-二甲基-*n*-丙基、1-乙基-*n*-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、*n*-己基、1-甲基-*n*-戊基、2-甲基-*n*-戊基、3-甲基-*n*-戊基、4-甲基-*n*-戊基、1,1-二甲基-*n*-丁基、1,2-二甲基-*n*-丁基、1,3-二甲基-*n*-丁基、2,2-二甲基-*n*-丁基、2,3-二甲基-*n*-丁基、3,3-二甲基-*n*-丁基、1-乙基-*n*-丁基、2-乙基-*n*-丁基、1,1,2-三甲基-*n*-丙基、1,2,2-三甲基-*n*-丙基、1-乙基-1-甲基-*n*-丙基、1-乙基-2-甲基-*n*-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-*n*-丙基-環丙基、2-*n*-丙基-環丙基、1-*i*-丙基-環丙基、2-*i*-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基、癸

基、甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、胺基甲基、1-胺基乙基、2-胺基乙基、甲硫基、乙硫基、巰基甲基、1-巰基乙基、2-巰基乙基、等。

【0027】作為前述碳原子數1~10之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基、環伸丙基、n-伸丁基、異伸丁基、s-伸丁基、t-伸丁基、環伸丁基、1-甲基-環伸丙基、2-甲基-環伸丙基、n-伸戊基、1-甲基-n-伸丁基、2-甲基-n-伸丁基、3-甲基-n-伸丁基、1,1-二甲基-n-伸丙基、1,2-二甲基-n-伸丙基、2,2-二甲基-n-伸丙基、1-乙基-n-伸丙基、環伸戊基、1-甲基-環伸丁基、2-甲基-環伸丁基、3-甲基-環伸丁基、1,2-二甲基-環伸丙基、2,3-二甲基-環伸丙基、1-乙基-環伸丙基、2-乙基-環伸丙基、n-伸己基、1-甲基-n-伸戊基、2-甲基-n-伸戊基、3-甲基-n-伸戊基、4-甲基-n-伸戊基、1,1-二甲基-n-伸丁基、1,2-二甲基-n-伸丁基、1,3-二甲基-n-伸丁基、2,2-二甲基-n-伸丁基、2,3-二甲基-n-伸丁基、3,3-二甲基-n-伸丁基、1-乙基-n-伸丁基、2-乙基-n-伸丁基、1,1,2-三甲基-n-伸丙基、1,2,2-三甲基-n-伸丙基、1-乙基-1-甲基-n-伸丙基、1-乙基-2-甲基-n-伸丙基、環伸己基、1-甲基-環伸戊基、2-甲基-環伸戊基、3-甲基-環伸戊基、1-乙基-環伸丁基、2-乙基-環伸丁基、3-乙基-環伸丁基、1,2-二甲基-環伸丁基、1,3-二甲基-環伸丁基、2,2-二甲基-環伸丁基、2,3-二甲基-環

伸丁基、2,4-二甲基-環伸丁基、3,3-二甲基-環伸丁基、1-n-丙基-環伸丙基、2-n-丙基-環伸丙基、1-異丙基-環伸丙基、2-異丙基-環伸丙基、1,2,2-三甲基-環伸丙基、1,2,3-三甲基-環伸丙基、2,2,3-三甲基-環伸丙基、1-乙基-2-甲基-環伸丙基、2-乙基-1-甲基-環伸丙基、2-乙基-2-甲基-環伸丙基、2-乙基-3-甲基-環伸丙基、n-伸庚基、n-伸辛基、n-伸壬基或n-伸癸基。

【0028】前述R¹可為碳原子數1~10之烷氧基。

【0029】作為碳原子數1~10之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己基氧基、1-甲基-n-戊基氧基、2-甲基-n-戊基氧基、3-甲基-n-戊基氧基、4-甲基-n-戊基氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2,-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙氧基、n-庚基氧基、n-辛基氧基及n-壬基氧基等。

【0030】前述式(1-1)表示之單位構造可為1種類亦可為2種以上之組合。例如Ar可為具有同一種類之複數個單位構造的共聚物，例如Ar為如具有包含苯環之單位構造、

與具有萘環之單位構造般，Ar的種類不同之具有複數個單位構造的共聚物亦未從本案之技術範圍排除。

【0031】前述所謂「可被中斷」，係指為碳原子數2～10之伸烷基時，前述伸烷基中之任一個碳-碳原子間可被雜原子(亦即氧時為醚鍵，硫時為硫鍵)、酯鍵或是醯胺鍵中斷，係指於碳原子數1(亦即亞甲基)，亞甲基之碳的任一者具有雜原子(亦即氧時為醚鍵，硫時為硫鍵)、酯鍵或是醯胺鍵。

【0032】前述 T^1 為 $n_2=1$ 時，雖表示可被單鍵或醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1～10之伸烷基，但較佳為醚鍵與亞甲基的組合(亦即式(1-1)之「 $-T^1-(E)n_2$ 」為縮水甘油基醚基時)、酯鍵與亞甲基的組合，或醯胺鍵與亞甲基的組合。

【0033】所謂可被雜原子取代之碳原子數1～10之烷基，係指前述碳原子數1～10之烷基所具有之1個以上之氫原子被雜原子(較佳為鹵素基)取代。

【0034】前述 L^1 雖表示單鍵或碳原子數1～10之伸烷基，但較佳為下述式(1-2)表示，

【化9】



(式(1-2)中， R^2 、 R^3 彼此獨立表示氫原子、甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、環丙基、*n*-丁基、*i*-丁基、*s*-丁基、*t*-丁基、環丁基， R^2 、 R^3 可彼此鍵結形成碳原子數3～6之環)。此等當中，較佳為 R^2 、 R^3 皆為氫原子(亦即 $-(\text{CR}^2\text{R}^3)-$)

為亞甲基)。

【0035】所謂前述鹵素基，係指被氫取代之鹵素-X(F、Cl、Br、I)。

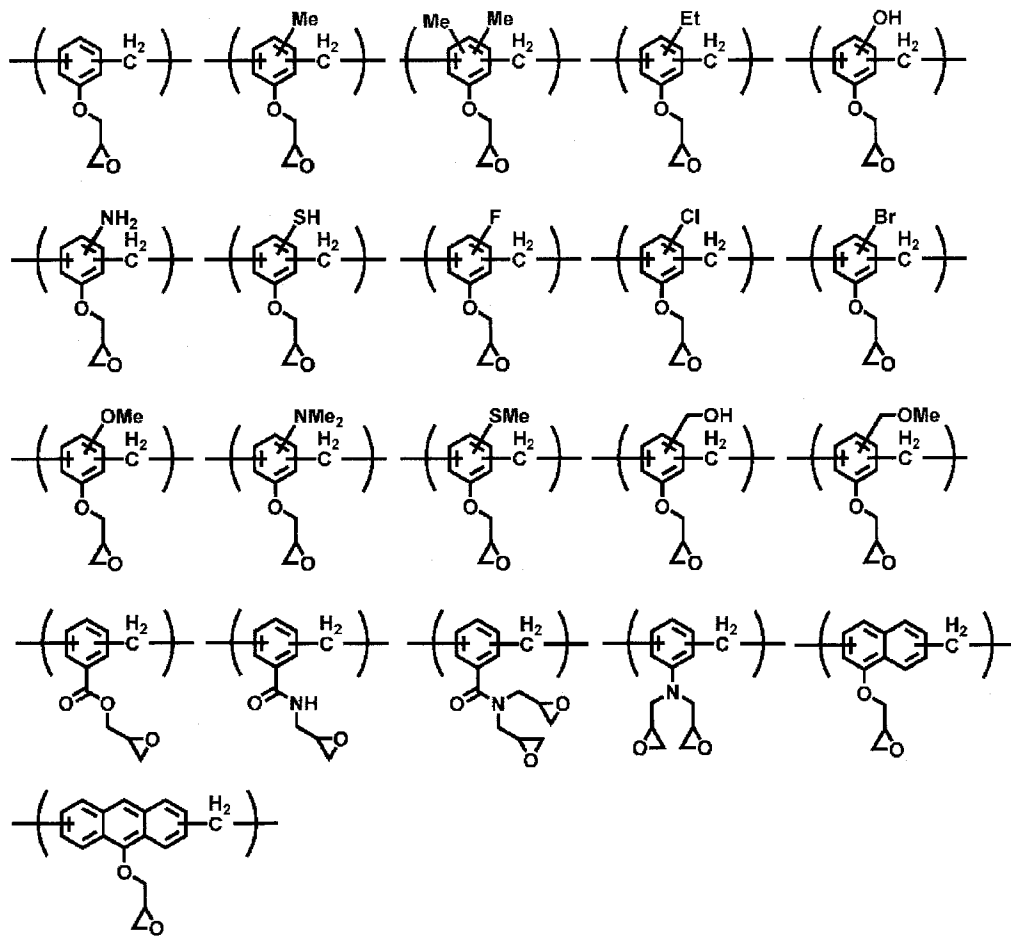
【0036】前述聚合物(A)若為滿足前述式(1-1)之單位構造者，則並未特別限制。可用本身公知之方法製造。可使用市售品。作為市售品，可列舉耐熱性環氧酚醛清漆樹脂EOCN(註冊商標)系列(日本化藥(股)製、環氧酚醛清漆樹脂D.E.N(註冊商標)系列(陶氏化學日本(股)製)等。

【0037】作為前述聚合物(A)的重量平均分子量，為100以上，為500～200,000，為600～50,000或700～10,000。

【0038】作為本案之聚合物(A)，可列舉具有下述之單位構造者。

【0039】

【化10】



【0040】

<(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物>

前述具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物(B)若為不損害本案發明之效果的化合物或聚合物，並未特別限定。更不用說，前述具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物(B)係與前述聚合物(A)不同。

【0041】 前述具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物(B)的重量平均分子量亦並未特別限制，但例如為300~50,000。

【0042】 前述(B)化合物或聚合物較佳為具有2個以上

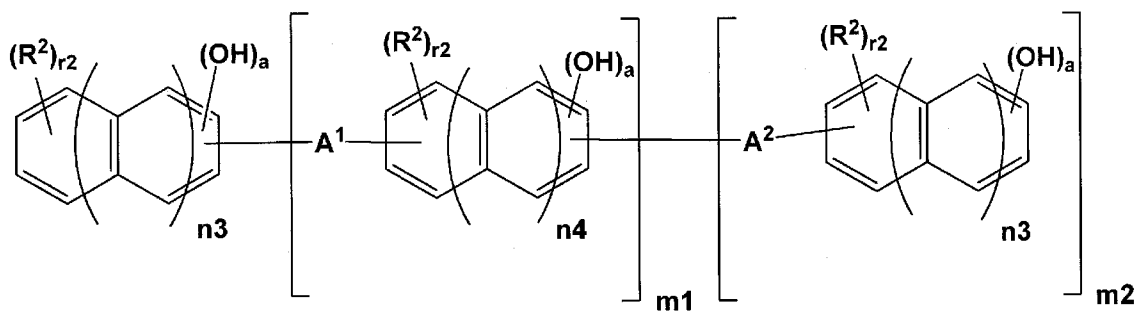
之酚性羥基。

【0043】

[1]式(2-1)表示之化合物或聚合物

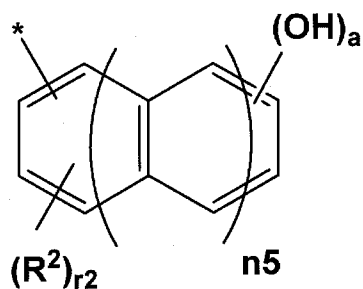
前述(B)化合物較佳為以下述式(2-1)表示：

【化1 1】



(式2-1)

【化1 2】



(式2-1-a)

(式中， R^2 及 T^2 各別獨立表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 A^1 與 A^2 各別獨立為碳原子數1~10之伸烷基、源自聯環化合物之2價的有機基、聯伸苯基或 $-CT^2T^3-$ 表示之2價的有機基或該等之組合， T^3 表示氫原子或(式2-1-a)表示之1價的基。(式2-1-a)中之*表示與鍵結 T^3 之碳原子的結合部位。 a 表示1~6之整

數。n₃ ~ n₅各別獨立表示0 ~ 2之整數。r₂表示0 ~ 3之整數。m₁與m₂各別獨立表示0 ~ 10,000,000)。

較佳為前述m₁、n₃ ~ n₅及r₂為0，m₂為1。

【0044】有關前述式(2-1)之鹵素基、烷氧基及烷基的說明係如前述。

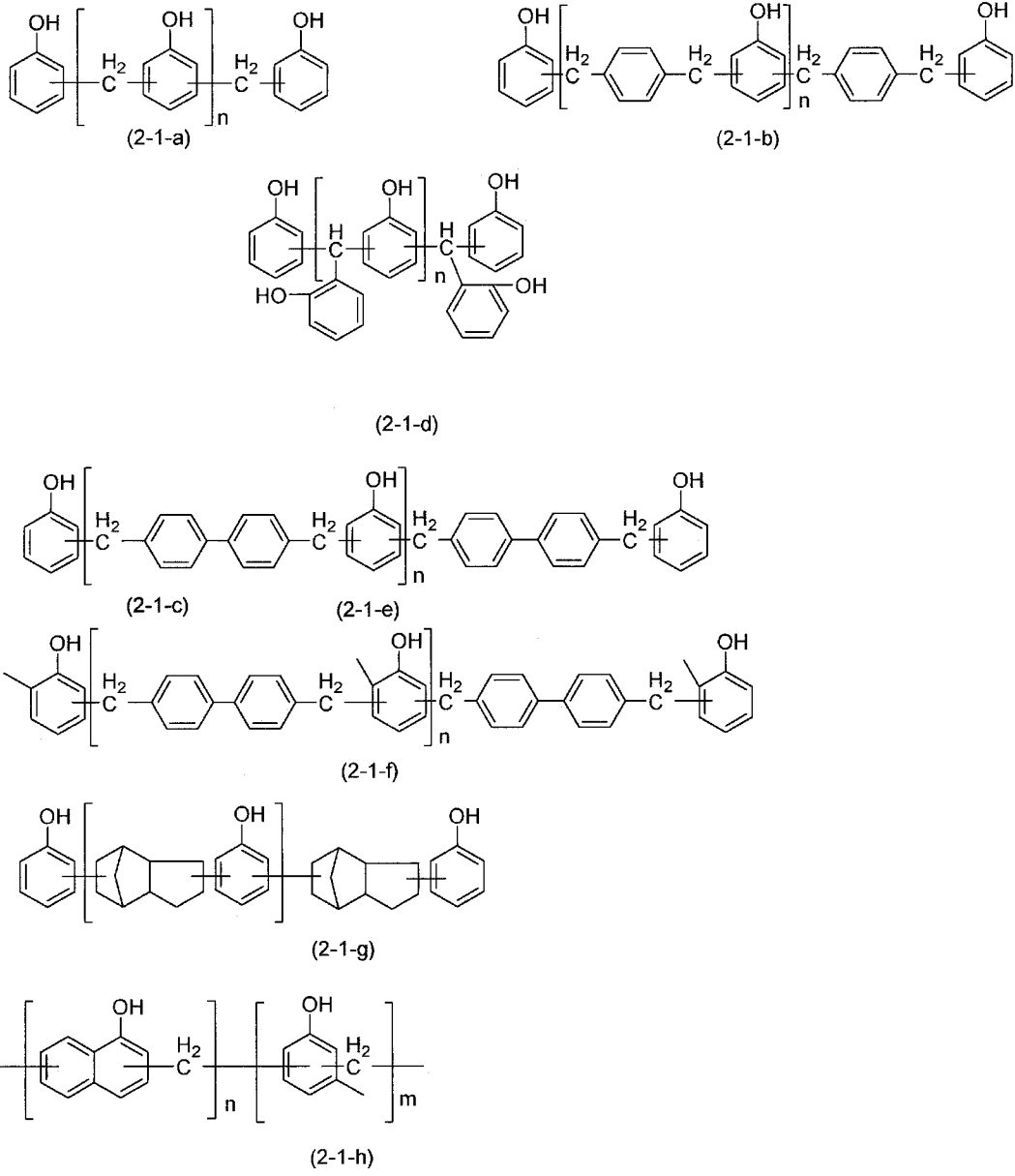
【0045】作為前述聯環化合物，可列舉二環戊二烯、取代二環戊二烯、四環[4.4.0.12,5.17,10]十二-3,8-二烯，或取代四環[4.4.0.12,5.17,10]十二-3,8-二烯。所謂前述取代，係指前述聯環化合物之1個或2個以上之氫原子分別獨立可被鹵素基、硝基、胺基或是羥基或該等之基取代之碳原子數1 ~ 10之烷基，或是可被碳原子數6 ~ 40之芳基取代。所謂源自聯環化合物之2價的有機基，係指具有2個藉由從前述聯環化合物除掉任意之2個氫原子而衍生之鍵結部之基。

【0046】作為前述碳原子數6 ~ 40之芳基，可列舉苯基、o-甲基苯基、m-甲基苯基、p-甲基苯基、o-氯苯基、m-氯苯基、p-氯苯基、o-氟苯基、p-氟苯基、o-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、p-硝基苯基、p-氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、o-聯苯基(Biphenylyl)、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基。

【0047】作為前述式(2-1)表示之化合物的具體例，可列舉以下所記載之化合物。

【0048】

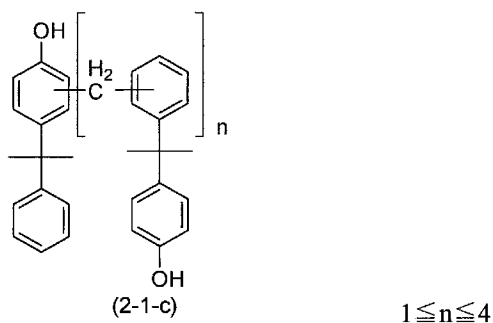
【化 1 3】



上述(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物可為以下所示之化合物。

【 0049】

【化14】

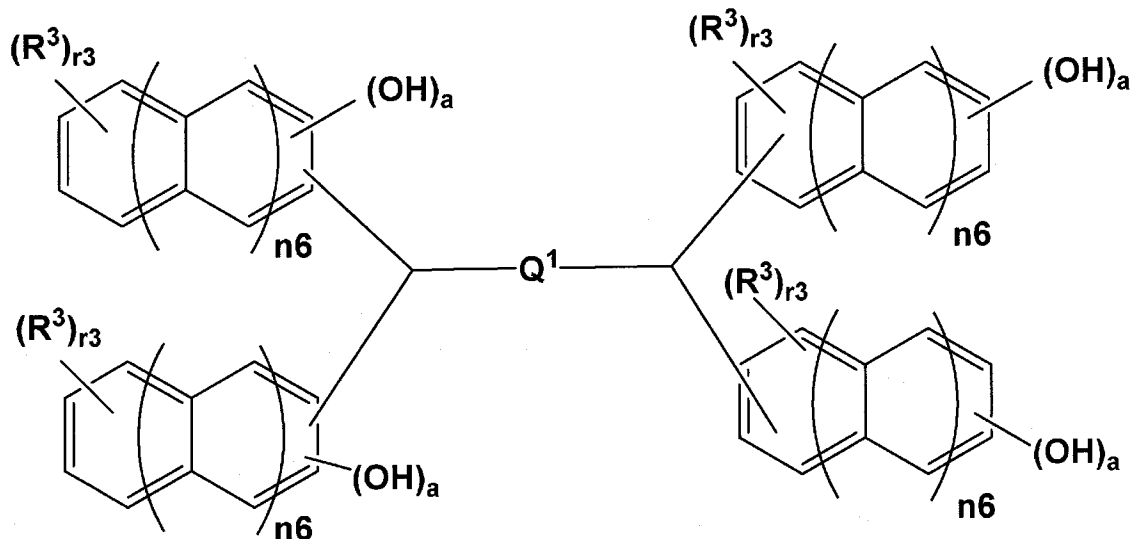


【0050】

[2] 式(2-2)表示之化合物

前述(B)化合物為(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物，若為不損害本案發明之效果的化合物，雖並未特別限定，但較佳為前述(B)化合物係以下述式(2-2)表示：

【化15】



(式2-2)

(式中， R^3 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 Q^1 表示單鍵、氧原子、硫原子、

磺醯基、羰基、亞胺基、碳原子數 6~40 之伸芳基、可被鹵素基取代之碳原子數 1~10 之伸烷基。a 表示 1~6 之整數。n₆ 表示 0~2 之整數。r₃ 表示 0~3 之整數)。

式(2-2)之烷氧基、烷基及鹵素基的說明係如前述。

【0051】作為碳原子數 6~40 之伸芳基，可列舉伸苯基、o-甲基伸苯基、m-甲基伸苯基、p-甲基伸苯基、o-氯伸苯基、m-氯伸苯基、p-氯伸苯基、o-氟伸苯基、p-氟伸苯基、o-甲氧基伸苯基、p-甲氧基伸苯基、p-硝基伸苯基、p-氰基伸苯基、 α -伸萘基、 β -伸萘基、o-伸聯苯基、m-伸聯苯基、p-伸聯苯基、1-伸蔥基、2-伸蔥基、9-伸蔥基、1-伸菲基、2-伸菲基、3-伸菲基、4-伸菲基及 9-伸菲基。

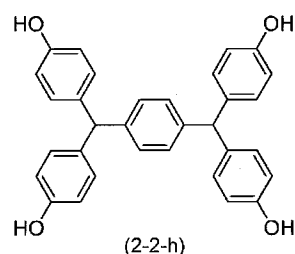
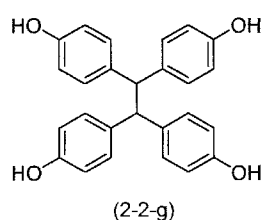
【0052】作為碳原子數 1~10 之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基、環伸丙基、n-伸丁基、異伸丁基、s-伸丁基、t-伸丁基、環伸丁基、1-甲基-環伸丙基、2-甲基-環伸丙基、n-伸戊基、1-甲基-n-伸丁基、2-甲基-n-伸丁基、3-甲基-n-伸丁基、1,1-二甲基-n-伸丙基、1,2-二甲基-n-伸丙基、2,2-二甲基-n-伸丙基、1-乙基-n-伸丙基、環伸戊基、1-甲基-環伸丁基、2-甲基-環伸丁基、3-甲基-環伸丁基、1,2-二甲基-環伸丙基、2,3-二甲基-環伸丙基、1-乙基-環伸丙基、2-乙基-環伸丙基、n-伸己基、1-甲基-n-伸戊基、2-甲基-n-伸戊基、3-甲基-n-伸戊基、4-甲基-n-伸戊基、1,1-二甲基-n-伸丁基、1,2-二甲基-n-伸丁基、1,3-二甲基-n-伸丁基、2,2-二甲基-n-伸丁

基、2,3-二甲基-n-伸丁基、3,3-二甲基-n-伸丁基、1-乙基-n-伸丁基、2-乙基-n-伸丁基、1,1,2-三甲基-n-伸丙基、1,2,2-三甲基-n-伸丙基、1-乙基-1-甲基-n-伸丙基、1-乙基-2-甲基-n-伸丙基、環伸己基、1-甲基-環伸戊基、2-甲基-環伸戊基、3-甲基-環伸戊基、1-乙基-環伸丁基、2-乙基-環伸丁基、3-乙基-環伸丁基、1,2-二甲基-環伸丁基、1,3-二甲基-環伸丁基、2,2-二甲基-環伸丁基、2,3-二甲基-環伸丁基、2,4-二甲基-環伸丁基、3,3-二甲基-環伸丁基、1-n-丙基-環伸丙基、2-n-丙基-環伸丙基、1-異丙基-環伸丙基、2-異丙基-環伸丙基、1,2,2-三甲基-環伸丙基、1,2,3-三甲基-環伸丙基、2,2,3-三甲基-環伸丙基、1-乙基-2-甲基-環伸丙基、2-乙基-1-甲基-環伸丙基、2-乙基-2-甲基-環伸丙基、2-乙基-3-甲基-環伸丙基、n-伸庚基、n-伸辛基、n-伸壬基或n-伸癸基。

【0053】作為前述式(2-2)表示之化合物的具體例，可列舉以下所記載之化合物。

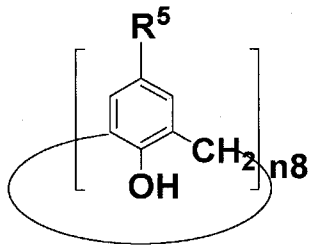
【0054】

【化16】



前述(B)化合物可用下述式(4-1)表示：

【化 1 7】



式(4-1)

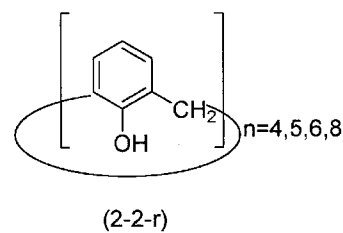
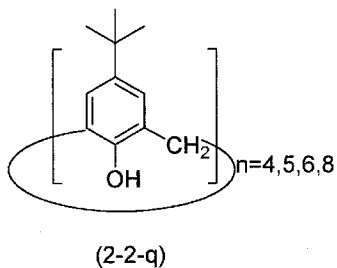
(式中， R^5 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。式中， n_8 表示4、5、6、8之整數)。

上述用語的說明係如前述。

【0055】將式(4-1)表示之化合物的具體例示於以下。

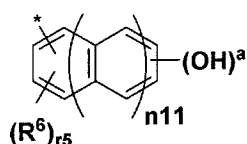
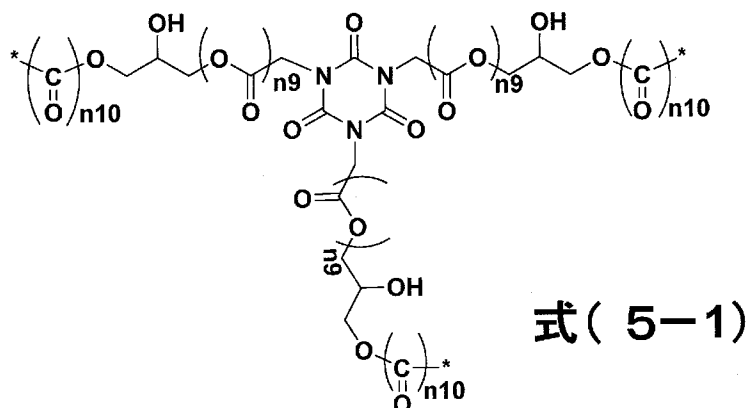
【0056】

【化 1 8】



前述(B)化合物可為下述式(5-1)及式(5-1-a)：

【化19】



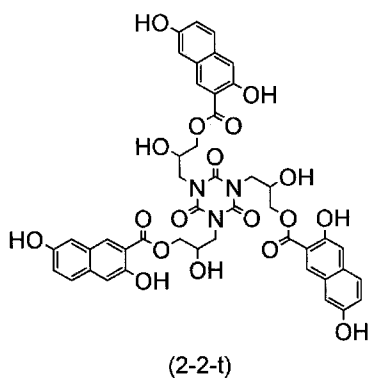
(式中， n_9 及 n_{10} 分別表示0或1之整數， R^6 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 a 表示1~6之整數。 n_{11} 表示1或2之整數。 r_5 表示0~3之整數。 $*$ 表示式(5-1)之化合物、與式(5-1-a)之化合物的鍵結部位)。

上述用語的說明係如前述。

【0057】將下述式(5-1)及式(5-1-a)表示之化合物的具體例示於以下。

【0058】

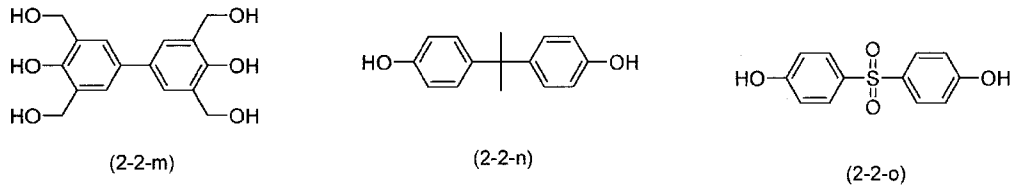
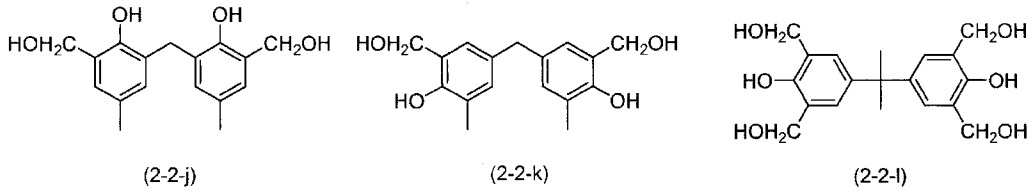
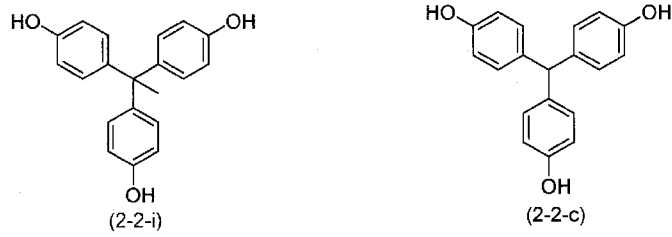
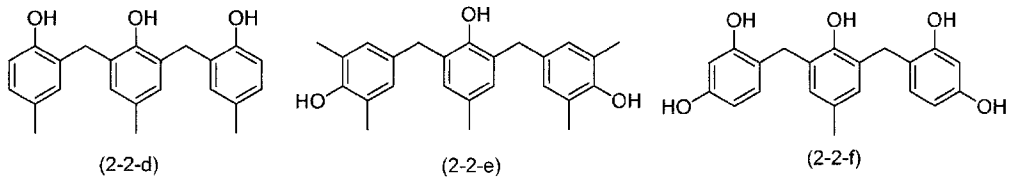
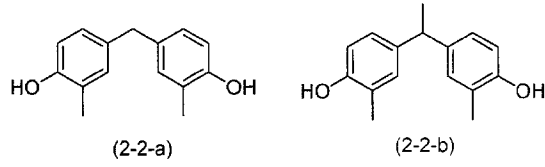
【化20】



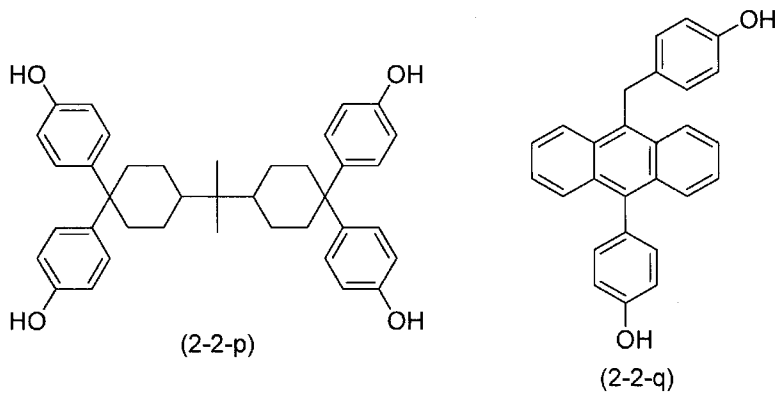
前述(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羟基的化合物可為下述所示之化合物。

【0059】

【化 2 1】



【化 2 2】



【 0060】

[3] 具有鄰苯二酚以外之酚性經基的聚合物

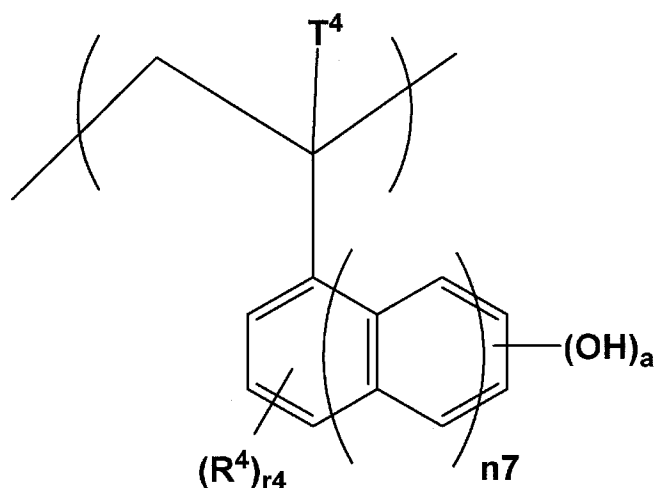
前述具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物(B)可定為具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的聚合物(B)，若為不損害本案發明之效果的聚合物，則並未特別限定。

【0061】前述(B)聚合物較佳為至少具有3以上之重複單位構造。

【0062】前述(B)聚合物的重量平均分子量雖並未特別限制，但例如為1,000~50,000。

【0063】前述(B)聚合物較佳為包含下述式(3-1)表示之單位構造：

【化23】



(式3-1)

(式中， T^4 表示可被鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 R^4 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基。 r_4 表示0~3之整數。 n_7 表示0~2之整數。 a 表示1~6之整數)。

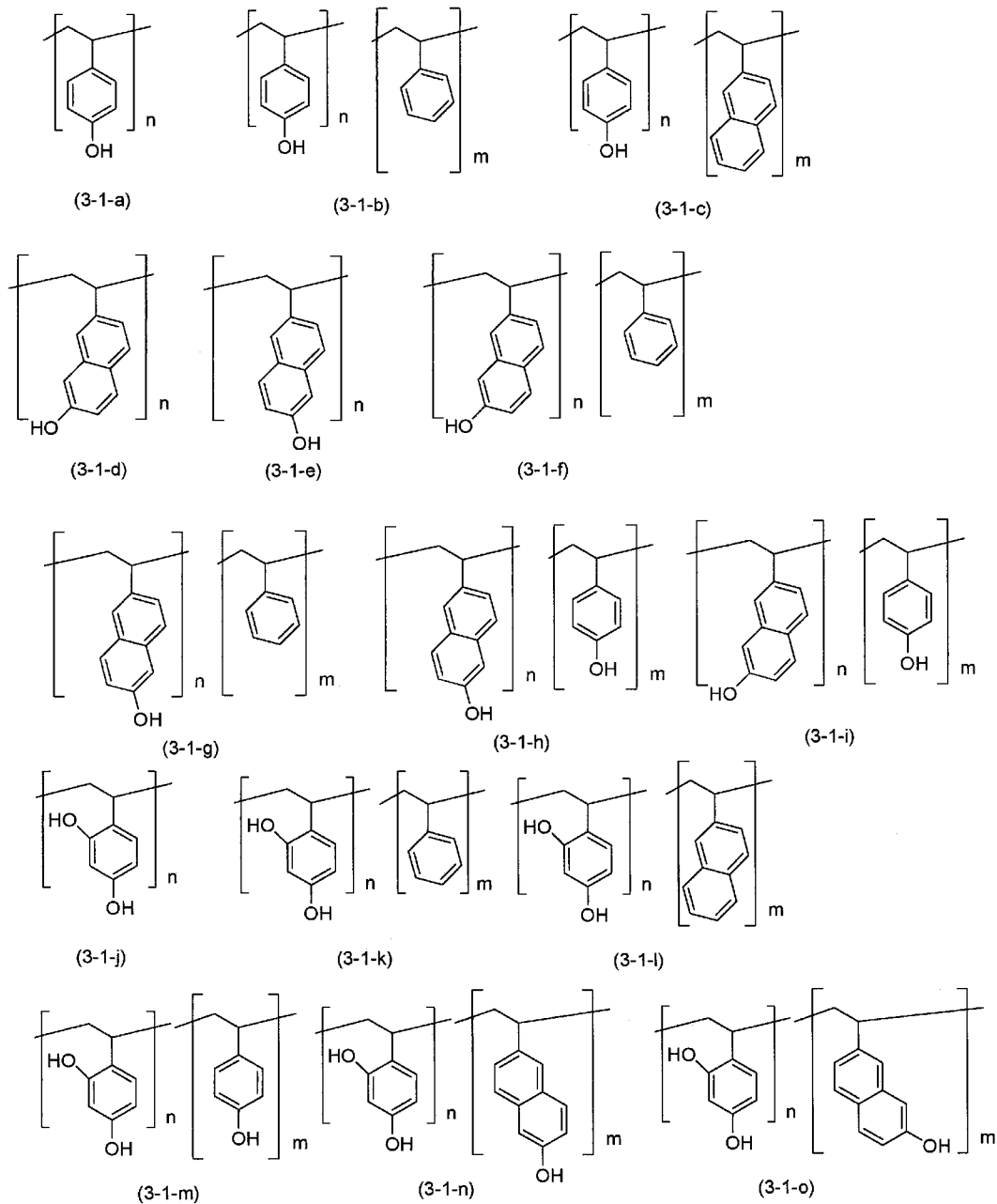
前述鹵素基、烷基及烷氧基的說明係如上述。

【0064】前述式(3-1)表示之聚合物可為包含1種式(3-1)表示之單位構造的聚合物，亦可為包含2種以上之共聚物。

【0065】作為前述式(3-1)表示之(B)聚合物的具體例，可列舉包含以下所記載之單位構造的聚合物。

【0066】

【化 2 4】



(上述式中，重複單位橫向記載之 m 與 n 表示共聚之莫耳比率)。

【 0067】

<熱酸產生劑>

本案之保護膜形成組成物可進一步包含熱酸產生劑。

【 0068】作為熱酸產生劑，例如可列舉吡啶鎂-*p*-甲

苯磺酸酯、吡啶鎊-三氟甲烷磺酸酯、吡啶鎊-p-酚磺酸酯、K-PURE〔註冊商標〕CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689(以上為King Industries公司製)及SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上為三新化學工業股份有限公司製)。

【0069】此等熱酸產生劑可組合1種或2種以上使用。

【0070】本案之保護膜形成組成物包含熱酸產生劑時，其含量相對於保護膜形成組成物的全固體成分，為0.0001~20質量%，較佳為0.01~15質量%，更佳為0.1~10質量%。

【0071】

<溶劑>

本發明之保護膜形成組成物可藉由將前述各成分溶解在溶劑，較佳為溶解在有機溶劑調製，並以均一的溶液狀態使用。

【0072】作為有關本發明之保護膜形成組成物的有機溶劑，若為可溶解前述化合物，或下述所記載之酸觸媒等之固形成分的有機溶劑，則可無特別限制使用。尤其是因為有關本發明之保護膜形成組成物係以均一的溶液狀態使用，故考量其塗佈性能時，則推薦於微影步驟併用一般所使用之有機溶劑。

【0073】作為前述有機溶劑，例如可列舉乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑

乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙酯、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、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺，及N,N-二甲基乙醯胺。此等之溶劑可單獨或組合2種以上使用。

【0074】此等之溶媒當中，較佳為丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及環己酮等。特佳為丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯。

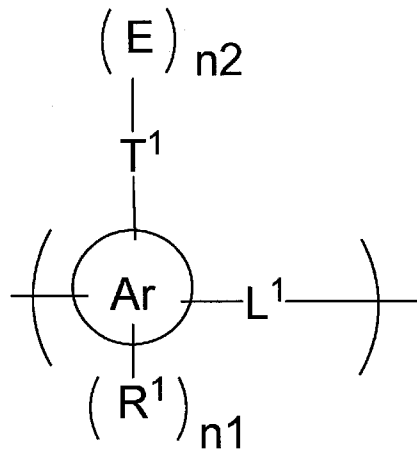
【0075】有關本發明之保護膜形成組成物的固體成分，通常定為0.1~70質量%，較佳為定為0.1~60質量%。固體成分係從保護膜形成組成物去除溶媒之全成分的含有比例。在固體成分中之前述式(1-1)表示之聚合物的比例係以依1~100質量%、1~99.9質量%、50~99.9質量%、50~95質量%、50~90質量%的順序較佳。

【0076】

<阻劑下層膜形成組成物>

本發明之阻劑下層膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造之聚合物：

【化25】



式(1-1)

(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基，T¹為n2=1時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基，T¹為n2=2時，表示氮原子或醯胺鍵)。

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

有關本案阻劑下層膜形成組成物之用語的說明係與於前述保護膜形成組成物之說明內容相同。

【0077】

<保護膜、阻劑下層膜、附阻劑圖型之基板及半導體裝置之製造方法>

以下，針對使用有關本發明之保護膜形成組成物(阻

劑下層膜形成組成物)之附阻劑圖型之基板之製造方法及半導體裝置之製造方法進行說明。

【0078】有關本發明之附阻劑圖型之基板可藉由將前述之保護膜形成組成物(阻劑下層膜形成組成物)塗佈在半導體基板上並燒成製造。

【0079】作為塗佈本發明之保護膜形成組成物(阻劑下層膜形成組成物)的半導體基板，例如可列舉矽晶圓、鍺晶圓及砷化鎵、磷化銮、氮化鎵、氮化銮、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

【0080】使用於表面形成無機膜之半導體基板時，該無機膜係藉由例如ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋塗法(Spin on glass: SOG)形成。作為前述無機膜，例如可列舉聚矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、氧氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氧氮化鈦膜、氮化鎢膜、氮化鎵膜及砷化鎵膜。前述半導體基板可為形成所謂的孔(Via)、溝(Trench)等之段差基板。例如孔係從上面觀看時為略圓形的形狀，略圓的直徑例如為2nm~20nm，深度為50nm~500nm，溝例如溝(基板的凹部)的寬度為2nm~20nm，深度為50nm~500nm。本案之保護膜形成組成物(阻劑下層膜形成組成物)由於組成物中所包含之化合物的重量平均分子量及平均粒徑小，於如前述之段差基板，亦無空洞(空隙)等之缺陷，可埋入該組成物。為了半導體製造之下一步驟(半導體基板之濕式蝕刻/乾式蝕刻、

阻劑圖型形成)，無空洞等之缺陷為重要的特性。

【0081】於這般的半導體基板上，藉由旋轉器、塗佈機等之適當的塗佈方法，塗佈本發明之保護膜形成組成物(阻劑下層膜形成組成物)。然後，藉由使用熱板等之加熱手段烘烤，形成保護膜(阻劑下層膜)。作為烘烤條件，可從烘烤溫度 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.3分鐘 ~ 60 分鐘當中適當選擇。較佳為烘烤溫度 $120^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.5分鐘 ~ 30 分鐘，更佳為烘烤溫度 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.8分鐘 ~ 10 分鐘。作為形成之保護膜的膜厚，例如為 $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.002\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.005\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 。烘烤時之溫度較前述範圍更低的情況下，有交聯變不夠充分，變難以得到所形成之保護膜((阻劑下層膜形成組成物)對於阻劑溶劑或鹼性過氧化氫水溶液的耐性的情況。另一方面，烘烤時之溫度較前述範圍更高時，有保護膜(阻劑下層膜)藉由熱而分解的情況。

【0082】曝光係通過用以形成指定的圖型之遮罩(標線(Reticle))進行，例如使用i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極端紫外線)或EB(電子束)。於顯影使用鹼顯影液，從顯影溫度 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、顯影時間10秒 ~ 300 秒適當選擇。作為鹼顯影液，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等之無機鹼類、乙基胺、n-丙基胺等之第一胺類、二乙基胺、二-n-丁基胺等之第二胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等之第三胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類、四甲基氫氧化銨、四

乙基氫氧化銨、膽鹼等之第4級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類、等之鹼類之水溶液。進而，亦可於前述鹼類之水溶液適當量添加異丙基醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑使用。此等當中，顯影液較佳為第四級銨鹽，更佳為四甲基氫氧化銨及膽鹼。進而，亦可於此等之顯影液加入界面活性劑等。亦可使用取代鹼顯影液，以乙酸丁酯等之有機溶媒進行顯影，顯影無法提昇光阻之鹼溶解速度的部分之方法。

【0083】接著，將形成之阻劑圖型作為遮罩，乾式蝕刻前述保護膜(阻劑下層膜形成組成物)。此時，於所使用之半導體基板的表面形成前述無機膜時，使該無機膜的表面露出，於所使用之半導體基板的表面未形成前述無機膜時，使該半導體基板的表面露出。

【0084】進而，藉由將乾式蝕刻後之保護膜(阻劑下層膜形成組成物)(於其保護膜/阻劑下層膜上殘存阻劑圖型時，其阻劑圖型也是)作為遮罩，使用半導體用濕式蝕刻液進行濕式蝕刻，形成所期望的圖型。

【0085】作為半導體用濕式蝕刻液，可使用用以蝕刻加工半導體用晶圓之一般的藥液，例如顯示酸性之物質、顯示鹼性之物質皆可使用。

【0086】作為顯示酸性之物質，例如可列舉過氧化氫、氫氟酸、氟化銨、酸性氟化銨、氟化氫銨、緩衝氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸或此等之混合液。

【0087】作為顯示鹼性之物質，可列舉混合氨、氫氧

化鈉、氫氧化鉀、氰化鈉、氰化鉀、三乙醇胺等之有機胺與過氧化氫水，將pH成為鹼性之鹼性過氧化氫水。作為具體例，可列舉SC-1(氨-過氧化氫溶液)。其他，可將pH成為鹼性者，例如，混合尿素與過氧化氫水，並藉由加熱引起尿素的熱分解，而產生氨，最終可將pH成為鹼性者，亦可作為濕式蝕刻之藥液使用。

【0088】此等當中，較佳為酸性過氧化氫水或鹼性過氧化氫水。

【0089】此等之藥液可包含界面活性劑等之添加劑。

【0090】半導體用濕式蝕刻液之使用溫度期望為25℃～90℃，更期望為40℃～80℃。作為濕式蝕刻時間，期望為0.5分鐘～30分鐘，更期望為1分鐘～20分鐘。

[實施例]

【0091】於以下雖列舉實施例，具體說明本發明之內容，但本發明並非被限定於此等者。

【0092】本說明書之下述合成例1～合成例8所示之化合物的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(以下，簡稱為GPC)之測定結果。測定中使用東曹(股)製GPC裝置，測定條件等係如以下。

【0093】GPC管柱：Shodex KF803L、Shodex KF802、Shodex KF801[註冊商標](昭和電工(股))

管柱溫度：40℃

溶媒：四氫呋喃(THF)

流量：1.0ml/分鐘

標準試料：聚苯乙烯(東曹(股)製)

【0094】

<用語說明>

PGME：丙二醇單甲基醚

PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

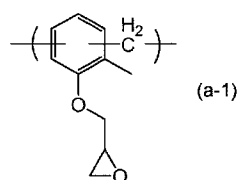
【0095】

<實施例1>

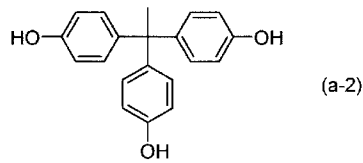
於環氧酚醛清漆樹脂EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))5.92g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合TrisP-HAP(本州化學工業(股)製品、相當於式(a-2))5.91g(6質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)3.55g(0.5質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.18g、PGMEA29.18g及PGME5.26g，作為固體成分4.3質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【0096】

【化26】



【化 2 7】



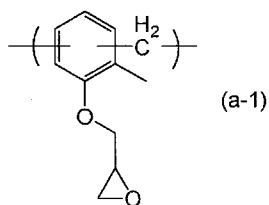
【 0097】

<實施例 2>

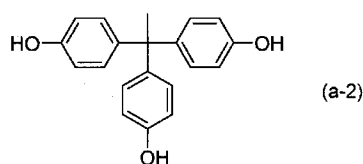
於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))5.32g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合 TrisP-HAP(本州化學工業(股)製品、相當於式(a-2))10.63g(6質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之 K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)3.19g(0.5質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.18g、PGMEA29.55g及PGME1.16g，作為固體成分4.5質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0098】

【化 2 8】



【化 2 9】



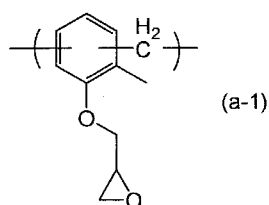
【 0099】

<實施例 3>

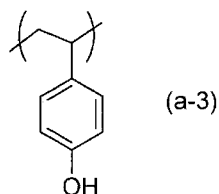
於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))2.40g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合 VP-8000(日本曹達(股)製品、相當於式(a-3)、重量平均分子量為10,257)0.24g(30質量%PGMEA溶液)、作為熱酸產生劑之 K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.72g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.072g、PGMEA 11.52g及 PGME5.05g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【0100】

【化30】



【化31】



【0101】

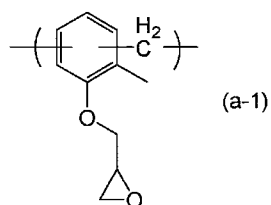
<實施例 4>

於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))2.03g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子

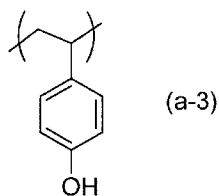
量為 3,100)，混合 VP-8000(日本曹達(股)製品、相當於式(a-3)、重量平均分子量為 10,257)0.61g(30質量%PGMEA溶液)、作為熱酸產生劑之 K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.61g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.061g、PGMEA 11.53g及 PGME5.16g，作為固體成分 4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑 0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0102】

【化 3 2】



【化 3 3】



【 0103】

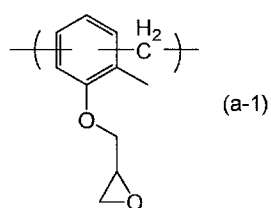
<實施例 5>

於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))3.60g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為 3,100)，混合 TEP-DF(旭有機材(股)製品、相當於式(a-4))2.70g(4質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之 K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)1.08g

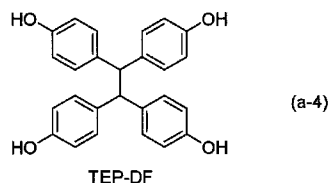
(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量% PGMEA溶液)0.11g、PGMEA17.53g及PGME4.98g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【0104】

【化34】



【化35】



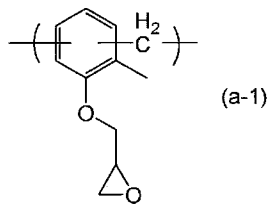
【0105】

<實施例6>

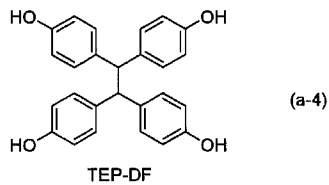
於環氧酚醛清漆樹脂EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))3.05g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合TEP-DF(旭有機材(股)製品、相當於式(a-4))6.87g(4質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.92g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.092g、PGMEA17.93g及PGME1.14g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0106 】

【化36】



【化37】



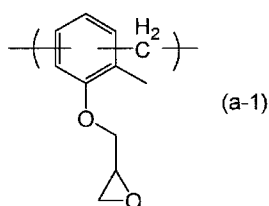
【 0107 】

<實施例 7>

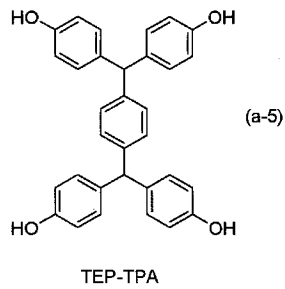
於環氧酚醛清漆樹脂EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))3.60g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合TEP-TPA(旭有機材(股)製品、相當於式(a-5))2.70g(4質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)1.08g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.108g、PGMEA17.53g及PGME4.98g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0108 】

【化38】



【化39】



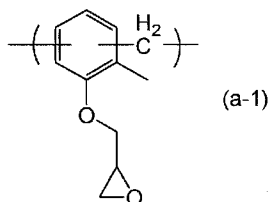
【0109】

<實施例8>

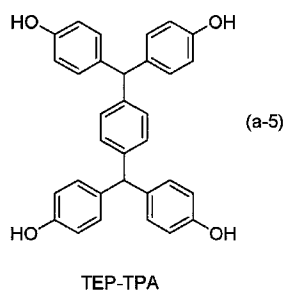
於環氧酚醛清漆樹脂EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))3.05g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合TEP-TPA(旭有機材(股)製品、相當於式(a-5))6.87g(4質量%PGME溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.92g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.092g、PGMEA17.93g及PGME1.14g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【0110】

【化40】



【化 4 1】



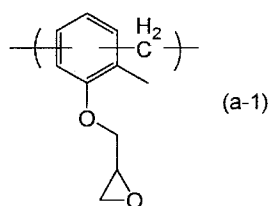
【 0111】

<實施例 9>

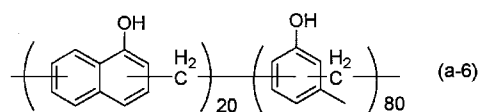
於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))2.40g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合NM8280G(旭有機材(股)製品、相當於式(a-6)、重量平均分子量為6,819)0.24g(30質量%PGMEA溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.72g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.072g、PGMEA 11.52g及PGME5.05g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0112】

【化 4 2】



【化 4 3】



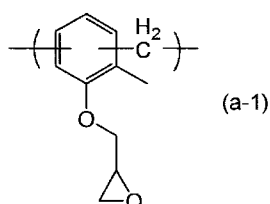
【 0113】

<實施例 10>

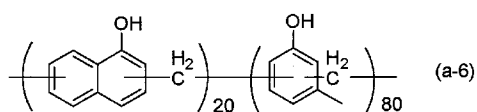
於環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1))2.03g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)，混合NM8280G(旭有機材(股)製品、相當於式(a-6)、重量平均分子量為6,819)0.60g(30質量%PGMEA溶液)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)0.61g(1質量%PGME溶液)、R-40-LM(DIC(股))(1質量%PGMEA溶液)0.061g、PGMEA 11.53g及PGME5.76g，作為固體成分4.0質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μm 之聚四氟乙烯製微過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【 0114】

【化 4 4】



【化 4 5】



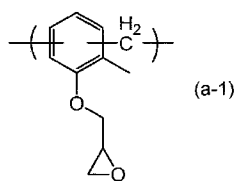
【 0115】

<比較例 1>

混合環氧酚醛清漆樹脂 EOCN-104S(日本化藥(股)製品、相當於式(a-1)7.46g(30質量%PGMEA溶液、重量平均分子量為3,100)、作為熱酸產生劑之K-PURE[商標註冊]TAG-2689(King Industries公司製品)2.68g(0.5質量%PGMEA溶液)、PGMEA28.21g及PGME11.65g，作為固體成分4.5質量%溶液。將該溶液使用孔徑0.2 μ m之聚四氟乙烯製微過濾過濾器過濾，調製保護膜形成組成物。

【0116】

【化46】



【0117】

(塗膜的形成)

藉由於在表面形成氮化鈦膜之矽基板上，將於實施例1～實施例10調製之保護膜形成組成物及於比較例1調製之膜形成組成物的個別以旋塗進行塗佈，並於250 $^{\circ}$ C烘烤60秒，製作100nm之膜厚的塗膜。

【0118】

(對鹼性過氧化氫水溶液之耐性試驗)

使用於實施例1～實施例10調製之保護膜形成組成物及於比較例1調製之保護膜形成組成物的個別，將在表面形成氮化鈦膜之矽基板上所製作之塗膜於以下述表1表示

之組成的鹼性過氧化氫水溶液，以同表所示之溫度浸漬，然後將水洗、乾燥後之塗膜的狀態以目視觀察。將其結果示於下述表2。表2中之數值表記為將比較例於基準剝離所觀察到之時間的比率。

【0119】

[表1]

28質量% 氨水溶液	33質量% 過氧化氫水溶液	超純水	溫度
40ml	40ml	80ml	50℃

[表2]

實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 1
1.2	1.3	1.5	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0

由上述表2之結果，使用於實施例1～實施例10調製之保護膜形成組成物製作之塗膜，與比較例1比較，瞭解到提昇對於鹼性過氧化氫水溶液的耐性。

【0120】

(光學參數之試驗)

將於本說明書所記載之實施例1～10及比較例1調製之保護膜形成組成物，分別藉由旋轉器塗佈矽晶圓上。熱板上以250℃烘烤1分鐘，形成阻劑下層膜(膜厚50nm)。而且，針對此等之膜使用分光橢偏儀(J.A.Woollam公司、VUV-VASE VU-302)，測定於波長193nm及波長248nm之n值(折射率)及k值(衰減係數或吸光係數)。將其結果示於表

3。

【0121】

[表3]

	n/k @193nm	n/k @248nm
實施例 1	1.45/0.58	1.87/0.07
實施例 2	1.44/0.61	1.87/0.08
實施例 3	1.46/0.59	1.85/0.06
實施例 4	1.49/0.65	1.85/0.07
實施例 5	1.45/0.56	1.86/0.07
實施例 6	1.45/0.59	1.86/0.08
實施例 7	1.45/0.59	1.88/0.05
實施例 8	1.45/0.65	1.90/0.07
實施例 9	1.44/0.58	1.90/0.05
實施例 10	1.42/0.59	1.90/0.08
比較例 1	1.45/0.56	1.88/0.03

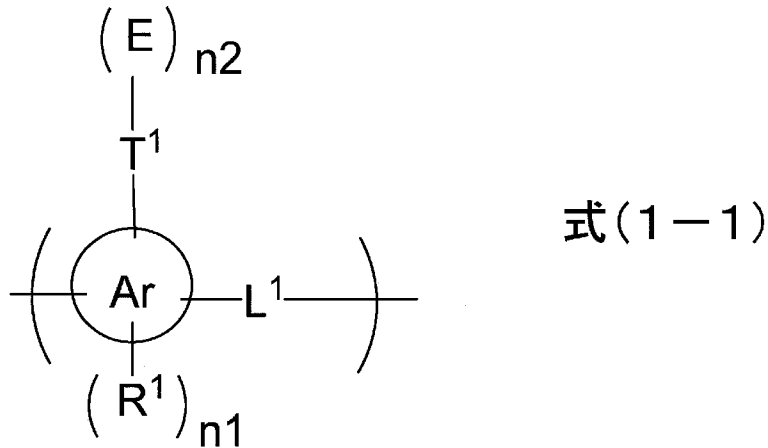
[產業上之可利用性]

【0122】有關本發明之保護膜形成組成物在基板加工適用濕式蝕刻液時，由於耐性優異，具有低乾式蝕刻速度，係提供對基板加工時之保護膜的損害低之保護膜。有關本發明之阻劑下層膜形成組成物在基板加工適用濕式蝕刻液時，耐性優異，並具有低乾式蝕刻速度，且於基板加工適用濕式蝕刻液時耐性優異。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含：

(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造的聚合物：



(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蒽環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基，T¹為n2=1時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基，T¹為n2=2時，表示氮原子或醯胺鍵)、

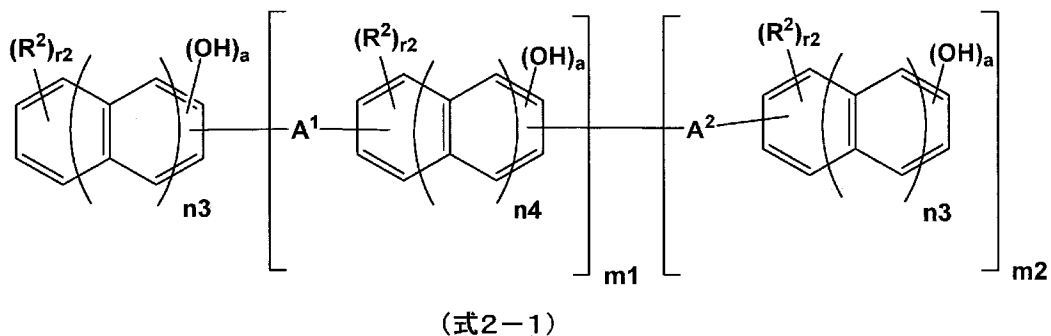
(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

(C)熱酸產生劑及

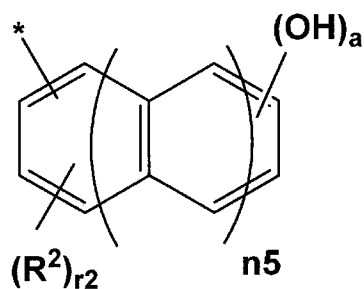
(D)溶劑。

【請求項2】如請求項1之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物具有2個以上之酚性羥基。

【請求項3】如請求項1或2之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物係以下述式(2-1)表示，



(式中， R^2 及 T^2 各別獨立表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； A^1 與 A^2 各別獨立為碳原子數1~10之伸烷基、源自聯環化合物之2價的有機基、聯伸苯基或 $-CT^2T^3-$ 表示之2價的有機基或該等之組合， T^3 表示氫原子或(式2-1-a)表示之1價的基：



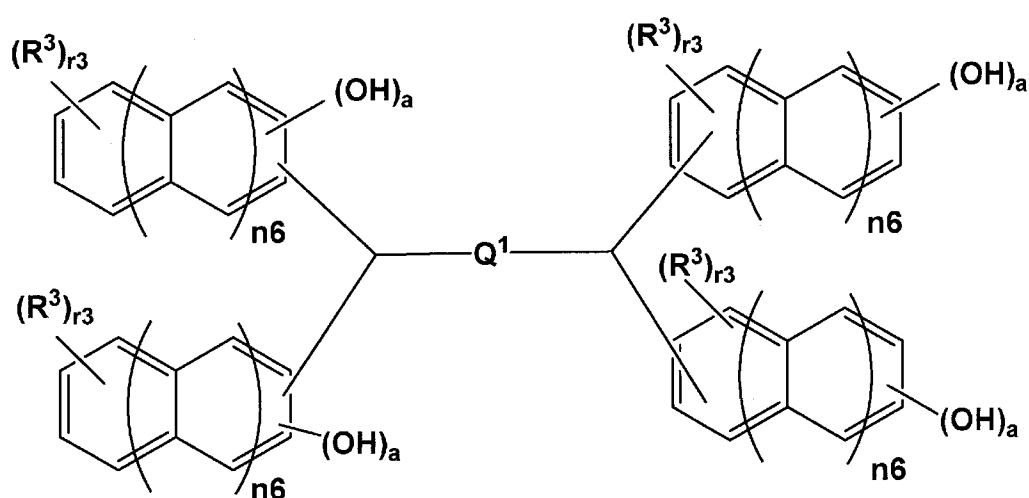
(式2-1-a)

(式2-1-a)中之*表示與鍵結 T^3 之碳原子的鍵結部位；a表示1~6之整數；

$n_3 \sim n_5$ 各別獨立表示0~2之整數； r_2 表示0~3之整數； m_1 與 m_2 各別獨立表示0~10,000,000之數)。

【請求項4】如請求項3之保護膜形成組成物，其中，前述 $m1$ 、 $n3 \sim n5$ 及 $r2$ 為 0， $m2$ 為 1。

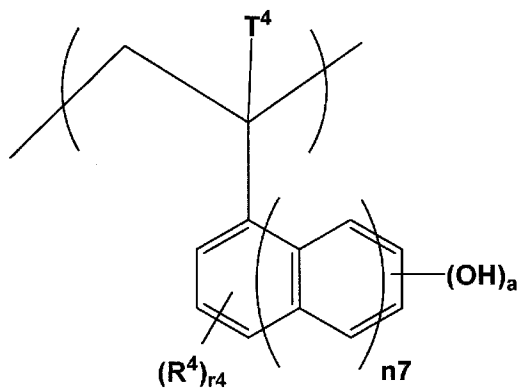
【請求項5】如請求項1或2之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物為下述式(2-2)表示之化合物，



(式2-2)

(式中， R^3 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； Q^1 表示單鍵、氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、亞胺基、碳原子數6~40之伸芳基、可被鹵素基取代之碳原子數1~10之伸烷基； a 表示1~6之整數； $n6$ 表示0~2之整數； $r3$ 表示0~3之整數)。

【請求項6】如請求項1或2之保護膜形成組成物，其中，前述(B)化合物或聚合物為包含下述式(3-1)表示之單位構造的聚合物，

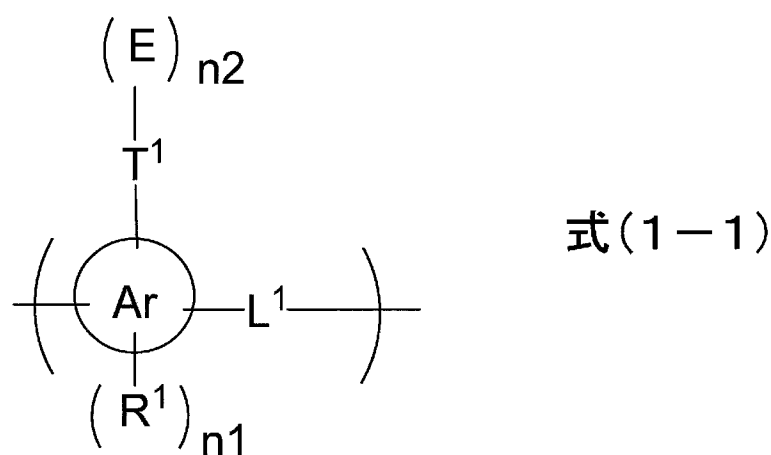


(式3-1)

(式中， T^4 表示可被鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； R^4 表示鹵素基、羧基、硝基、氰基、亞甲基二氧基、乙醯氧基、甲硫基、碳原子數1~9之烷氧基、可被碳原子數1~3之烷基取代之胺基、可被羥基或鹵素基取代之碳原子數1~10之烷基； r_4 表示0~3之整數； n_7 表示0~2之整數； a 表示1~6之整數)。

【請求項7】一種對於半導體用濕式蝕刻液之保護膜，其特徵為由如請求項1~6中任一項之保護膜形成組成物所構成之塗佈膜的燒成物。

【請求項8】一種阻劑下層膜形成組成物，其係包含(A)具有下述式(1-1)表示之單位構造之聚合物：



(式(1-1)中，Ar表示苯環、萘環或蔥環，R¹表示羥基、可被甲基保護之巰基、可被甲基保護之胺基、鹵素基或可被雜原子取代或是中斷，亦可被羥基取代之碳原子數1~10之烷基，n1表示0~3之整數，L¹表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，E表示環氧基，T¹為n2=1時，表示單鍵或可被醚鍵、酯鍵或是醯胺鍵中斷之碳原子數1~10之伸烷基，T¹為n2=2時，表示氮原子或醯胺鍵)。

(B)具有鄰苯二酚以外之酚性羥基的化合物或聚合物、

(C)熱酸產生劑及

(D)溶劑。

【請求項9】一種阻劑下層膜，其特徵為由如請求項8之阻劑下層膜形成組成物所構成之塗佈膜的燒成物。

【請求項10】一種附保護膜之基板之製造方法，其特徵為使用在半導體的製造，並包含將如請求項1~6中任一項之保護膜形成組成物塗佈在具有段差之半導體基板上並燒成，而形成保護膜之步驟。

【請求項11】一種附阻劑圖型之基板之製造方法，其

特徵為包含將如請求項 1~6 中任一項之保護膜組成物或如請求項 8 之阻劑下層膜形成組成物塗佈在半導體基板上並燒成，而形成作為阻劑下層膜的保護膜之步驟、於該保護膜上形成阻劑膜，接著進行曝光、顯影，而形成阻劑圖型之步驟，並使用在半導體的製造。

【請求項 12】一種半導體裝置之製造方法，其係包含於可於表面形成無機膜之半導體基板上，使用如請求項 1~6 中任一項之保護膜形成組成物，形成保護膜，並於前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，乾式蝕刻前述保護膜，使前述無機膜或前述半導體基板的表面露出，將乾式蝕刻後之前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕式蝕刻液，濕式蝕刻及洗淨前述無機膜或前述半導體基板之步驟。

【請求項 13】一種半導體裝置之製造方法，其係包含於可於表面形成無機膜之半導體基板上，使用如請求項 8 之阻劑下層膜形成組成物，形成阻劑下層膜，並於前述阻劑下層膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，乾式蝕刻前述阻劑下層膜，使前述無機膜或前述半導體基板的表面露出，將乾式蝕刻後之前述阻劑下層膜作為遮罩，蝕刻前述無機膜或前述半導體基板之步驟。