



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I862717 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：109137032

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. :	C08G59/24 (2006.01)	C08G59/42 (2006.01)
	C08G59/66 (2006.01)	C08L63/00 (2006.01)
	C08K5/12 (2006.01)	C09D163/00 (2006.01)
	C09D7/40 (2018.01)	G03F7/11 (2006.01)
	H01L21/027 (2006.01)	H01L21/306 (2006.01)

(30)優先權：2019/10/28 日本 2019-195504

(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：遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	201906921A	CN	101107569B
JP	2010-217306A	JP	2015-10115A

審查人員：王鼎瀚

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

含多元羧酸之耐藥液性保護膜

(57)摘要

提供一種在半導體基板加工時具有對於濕蝕刻液之良好遮罩(保護)機能、高乾蝕刻速度，以及即使對於段差基板，也能形成被覆性良好，埋入後之膜厚差小，且平坦之膜的保護膜形成組成物及使用該組成物所製造之保護膜、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蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)包含至少 3 個以上羧基之化合物、(B)樹脂或單體、及溶劑。上述(A)包含至少 3 個以上羧基之化合物係以具有環構造為佳。上述環構造係以選自碳原子數 6 至 40 之芳香族環、碳原子數 3 至 10 之脂肪族環及雜環之中為佳。



I862717

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含多元羧酸之耐藥液性保護膜

【中文】

提供一種在半導體基板加工時具有對於濕蝕刻液之良好遮罩(保護)機能、高乾蝕刻速度，以及即使對於段差基板，也能形成被覆性良好，埋入後之膜厚差小，且平坦之膜的保護膜形成組成物及使用該組成物所製造之保護膜、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蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)包含至少3個以上羧基之化合物、(B)樹脂或單體、及溶劑。上述(A)包含至少3個以上羧基之化合物係以具有環構造為佳。上述環構造係以選自碳原子數6至40之芳香族環、碳原子數3至10之脂肪族環及雜環之中為佳。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含多元羧酸之耐藥液性保護膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於半導體製造之微影製程中，尤其係形成對於半導體用濕蝕刻液之耐性優異之保護膜用之組成物。又，關於適用前述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】半導體製造中，已廣為周知在基板與於其上所形成之阻劑膜之間設置阻劑下層膜，並形成所欲形狀之阻劑圖型的微影製程。在形成阻劑圖型後進行基板之加工，該步驟主要係使用乾蝕刻，但根據基板種類不同，則有使用濕蝕刻之情況。專利文獻1及2揭示一種對於包含特定化合物之過氧化氫水溶液的保護膜形成組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2018/052130號公報

[專利文獻2]國際公開第2018/203464號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】使用阻劑下層膜作為蝕刻遮罩，並以濕蝕刻來進行基底基板加工的情況，對於阻劑下層膜要求在基底基板加工時對於濕蝕刻液之良好遮罩機能(即，經遮罩之部分係能保護基板)。

【0005】於此種情況，該阻劑下層膜係成為使用作為對基板之保護膜。並且，在濕蝕刻後以乾蝕刻來去除已不需要之該保護膜之情況，該保護膜係要求以不會對基底基板造成損傷之方式，能以乾蝕刻來快速去除般之蝕刻速度快(高蝕刻速率)之保護膜。

【0006】進一步，也要求即使對於所謂之段差基板，仍能形成被覆性良好，埋入後之膜厚差為小，且平坦之膜的保護膜形成組成物。

【0007】以往，為了展現對濕蝕刻藥液之一種即SC-1(氨-過氧化氫溶液)的耐性，係使用將低分子化合物(例如沒食子酸)適用作為添加劑之手法，但在解決上述課題時仍存有限制。

【0008】本發明之目的在於解決上述課題。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明為包含以下者。

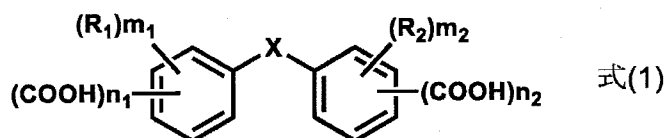
[1] 一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含：(A)包含至少3個羧基之化合物、(B)樹脂或單體，及溶劑。

【0010】[2] 如[1]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述包含至少3個羧基之化合物(A)具有環構造。上述至少3個羧基係以直接或隔著碳原子數1至4之伸烷基而鍵結於上述環構造為佳。

【0011】[3] 如[2]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述環構造為選自碳原子數6至40之芳香族環、碳原子數3至10之脂肪族環及雜環之中。

【0012】[4] 如[3]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述碳原子數6至40之芳香族環為選自苯、萘及式(1)所示之化合物；

【化1】

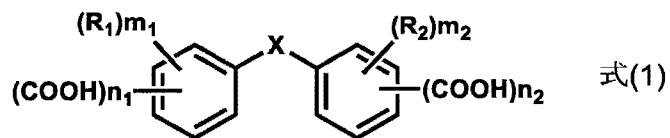


(式(1)中，X為選自直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之2價有機基，

R_1 及 R_2 係各自獨立選自碳原子數1至4之烷基、羥基、氰基、硝基、鹵素原子及碳原子數1至4之烷氧基之1價有機基， n_1 及 n_2 係各自獨立表示1至9之整數， n_1+n_2 為3至10之整數， m_1 及 m_2 係各自獨立表示0至7之整數， m_1+m_2 為0至7之整數。)；或，

如[3]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述包含至少3個羧基之化合物(A)為選自(i)上述碳原子數6至40之芳香族環為苯、或萘之化合物，及(ii)式(1)所示之化合物；

【化 2】



(式(1)中，X為選自直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之2價有機基，

R_1 及 R_2 係各自獨立選自碳原子數1至4之烷基、羥基、氰基、硝基、鹵素原子及碳原子數1至4之烷氧基之1價有機基， n_1 及 n_2 係各自獨立表示1至9之整數， n_1+n_2 為3至10之整數， m_1 及 m_2 係各自獨立表示0至7之整數， m_1+m_2 為0至7之整數。)

【0013】[5] 如[1]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述樹脂或單體(B)係在該樹脂之單位構造內或單體分子內具有至少1個羥基。

【0014】[6] 如[1]至[5]中任一項之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中更包含選自由交聯劑、交聯觸媒及界面活性劑所成群之至少一種。

【0015】[7] 如[1]至[6]中任一項之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述半導體濕蝕刻液包含過氧化氫水。

【0016】[8] 如[7]之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述過氧化氫水為酸性過氧化氫水。

【0017】[9] 一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜，其係塗佈膜之燒成物，該塗佈膜包含如[1]至[8]中任一項之保護膜形成組成物。

【0018】[10] 一種附阻劑圖型之基板之製造方法，其係使用於製造半導體，且包含：將如[1]至[8]中任一項之保護膜組成物塗佈於半導體基板上進行燒成而形成作為阻劑下層膜之保護膜的步驟；在該保護膜上形成阻劑膜，接著進行曝光、顯像而形成阻劑圖型的步驟。

【0019】[11] 一種半導體裝置之製造方法，其係包含：在表面上可形成有機膜之半導體基板上使用如請求項[1]至[8]中任一項之保護膜形成組成物來形成保護膜，在前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩來乾蝕刻前述保護膜而使前述有機膜或前述半導體基板之表面露出，將乾蝕刻後之前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液，將前述有機膜或前述半導體基板予以濕蝕刻及/或洗淨的步驟。

[發明效果]

【0020】本發明之保護膜形成組成物係要求在半導體製造之微影製程中，平衡良好地具有例如下述特性。(1)基底基板加工時具有對濕蝕刻液之良好遮罩機能，(2)以及高乾蝕刻速度，及(3)段差基板之平坦化性優異。藉由平衡良好地具有該等(1)~(3)之性能，而能容易地進行半導體基板之微細加工。

【實施方式】

<保護膜形成組成物>

【0021】本案之保護膜形成組成物為一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其係包含(A)包含至少3個以上羧基之化合物、(B)樹脂或單體、及溶劑。

(A)包含至少3個以上羧基之化合物係以包含3至6個羧基為佳，以包含3個或4個羧基為特佳。

【0022】上述(A)包含至少3個以上羧基之化合物係以具有環構造為佳。

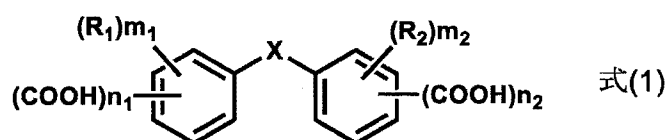
【0023】上述環構造係以選自碳原子數6至40之芳香族環、碳原子數3至10之脂肪族環及雜環之中為佳。

【0024】作為上述「碳原子數6至40之芳香環」，可舉出如苯、萘、蒽、芴、菲、三亞苯(triphenylene)、蒽、菲、茚、二氫茚、苯並二茚(indacene)、芘、蒽、芘、稠四苯、稠五苯、蒽、稠七苯、苯並[a]蒽、二苯並菲、二苯並[a,j]蒽等。

【0025】作為上述「碳原子數3至10之脂肪族環」，可舉出如環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、環癸烷、螺聯環戊烷、雙環[2.1.0]戊烷、雙環[3.2.1]辛烷、三環[3.2.1.0^{2,7}]辛烷、螺[3,4]辛烷等。

【0026】上述碳原子數6至40之芳香族環係以選自苯、萘，或上述化合物(A)係以選自式(1)所示之化合物為佳。

【化3】



(式(1)中，X選自直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之2價有機基，

R_1 及 R_2 係各自獨立為選自碳原子數1至4之烷基、羥基、氰基、硝基、鹵素原子及碳原子數1至4之烷氧基的1價有機基， n_1 及 n_2 係各自獨立表示1至9之整數， n_1+n_2 為3至10之整數， m_1 及 m_2 係各自獨立表示0至7之整數， m_1+m_2 為0至7之整數。)

【0027】作為碳原子數1至4之烷基，可舉出如甲基、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-環丙基等。

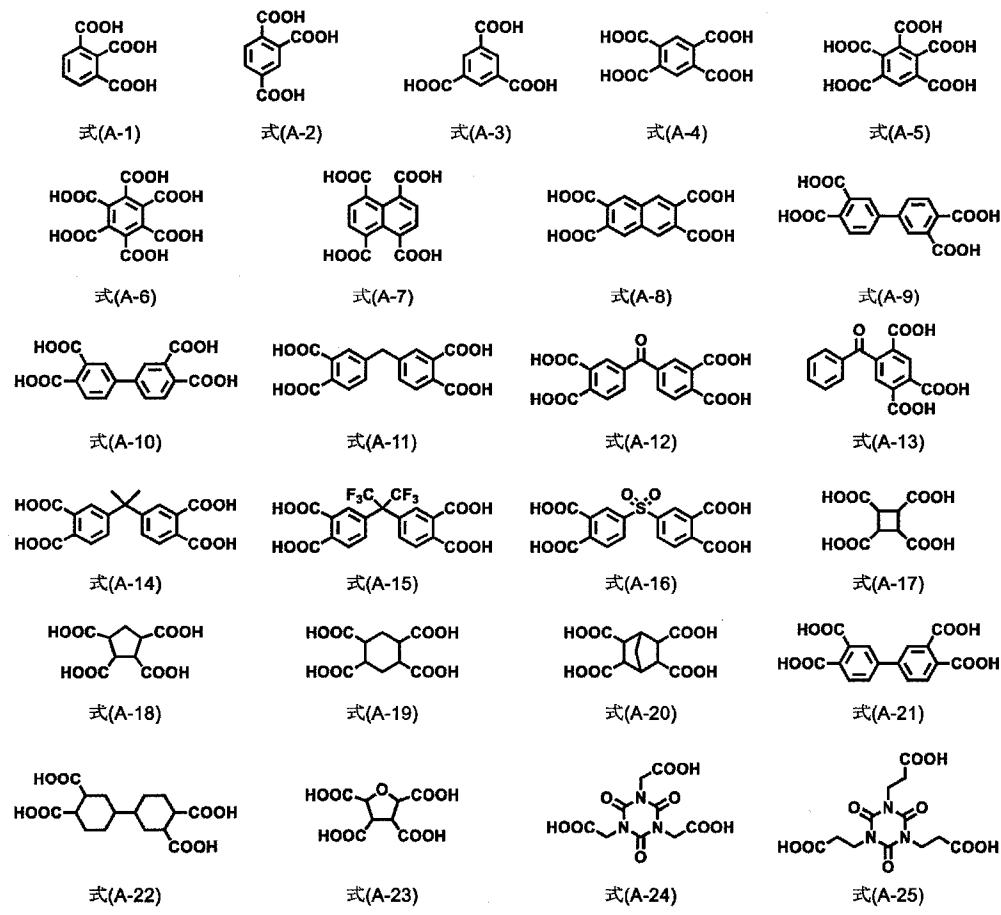
【0028】作為碳原子數1至4之烷氧基，可舉出如甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*i*-丙氧基、*n*-丁氧基、*i*-丁氧基、*s*-丁氧基、*t*-丁氧基等。

【0029】作為上述「雜環」，可舉出如呋喃、吡咯、吡喃、咪唑、吡唑、噁唑、噻吩、噻唑、噻二唑、咪唑啉、四氫噻唑(Thiazolidine)、咪唑啉、二噁烷、嗎啉、二噁、噻噁、三唑、四唑、二氧戊烷、嗒噁、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、吡啶、嘌呤、喹啉、異喹啉、奎寧、克啉(chromene)、噻蒎、酚噻噁、酚噁噁、咕啉、吡啶、菲噁、吡啶及三噁。

【0030】上述三噁可為包含三噁酮(triazineone)之化合物、包含三噁二酮(triazinedion)之化合物或包含三噁三酮(triazinetrioxone)之化合物，以包含三噁三酮之化合物為佳。

【 0031 】 作為本案之包含至少 3 個以上羧基之化合物，可例示如下述式(A-1)至(A-25)，但並非係受限於該等。

【化 4】



【 0032 】

<樹脂、單體>

本發明之保護膜形成組成物係包含上述(B)樹脂或單體作為必須成分。

【 0033 】 作為前述樹脂，可使用重量平均分子量超過 1000(即可為 1001 以上)之聚合物。該聚合物並無特別限定，可舉出例如，聚酯、聚醚、聚醚醚酮、聚醯胺、聚醯

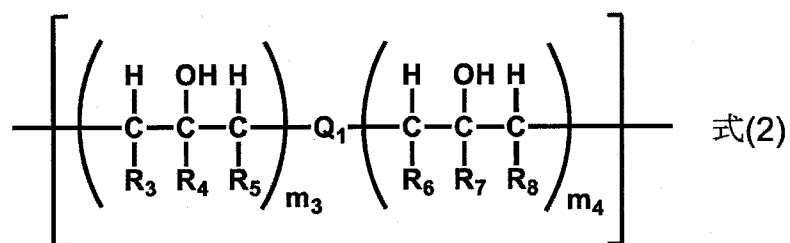
亞胺、酚醛樹脂、馬來醯亞胺樹脂、丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂。前述聚合物之重量平均分子量之上限為例如，100,000或50,000。

【0034】並且，前述樹脂係以在單位構造內具有至少1個以上羥基為佳。

【0035】作為前述在單位構造內具有至少1個以上羥基之樹脂，可為例如，二環氧基化合物(C)與2官能以上之質子產生化合物(D)之反應生成物(B1)，即具有下述(2)之單位構造之樹脂。

【0036】上述反應生成物亦可為包含下述式(2)所示之單位構造者。

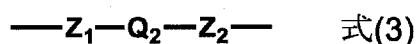
【化5】



(式(2)中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係各自獨立表示氫原子、甲基或乙基， Q_1 表示2個碳原子間之二價有機基， m_3 及 m_4 係各自獨立表示0或1。)

【0037】前述式(2)之 Q_1 可為下述式(3)所表示者。

【化6】

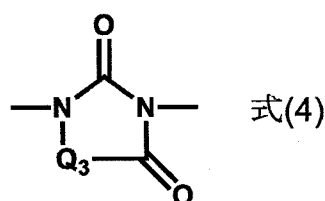


(式(3)中， Q_2 表示直接鍵結、可被-O-、-S-或-S-S-所

中斷之碳原子數 1 至 10 之伸烷基、碳原子數 2 至 6 之伸烯基，或具有至少 1 個之碳原子數 3 至 10 之脂環式烴環或碳原子數 6 至 14 之芳香族烴環的二價有機基，前述二價有機基亦可被選自由碳原子數 1 至 6 之烷基、碳原子數 2 至 6 之烯基、碳原子數 2 至 6 之炔基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、次甲基、碳原子數 1 至 6 之烷氧基、碳原子數 1 至 6 之烷氧基羰基及碳原子數 1 至 6 之烷硫基所成群之至少 1 個基所取代。 Z_1 及 Z_2 係各自表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 之任一者。)

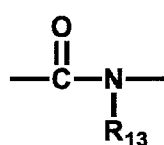
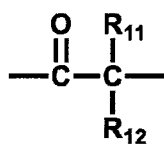
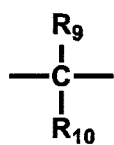
【0038】前述式(2)之 Q_1 可為下述式(4)所示者。

【化 7】



(式(4)中， Q_3 表示下述式(5)、式(6)或式(7)。)

【化 8】



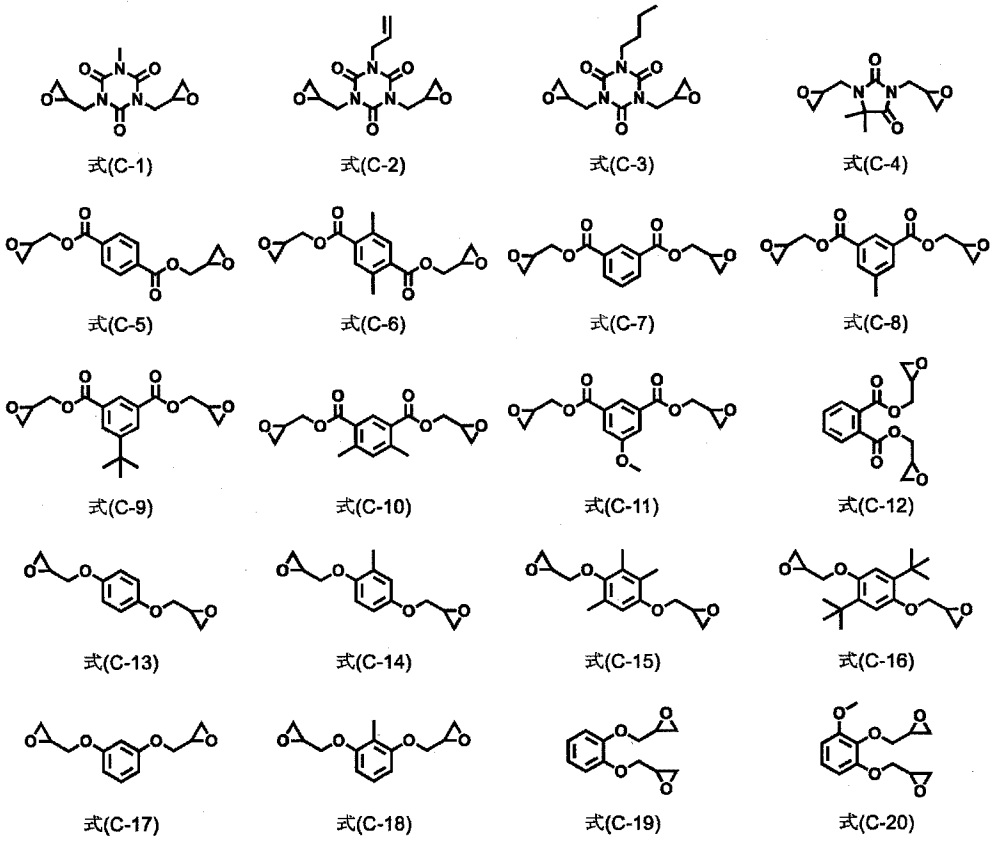
(式(5)、式(6)及式(7)中， R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及 R_{13} 係各自獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 6 之烷基、碳原子數 3 至 6 之烯基、苄基或苯基，前述苯基係亦可被選自由碳原子數 1 至 6 之烷基、鹵素原子、硝基、氰基、碳原子數 1 至 6 之烷氧基及碳原子數 1 至 6 之烷硫基所成群之至少 1 個所取

代， R_{11} 與 R_{12} 係亦可互相結合而形成碳原子數3至6之環。）

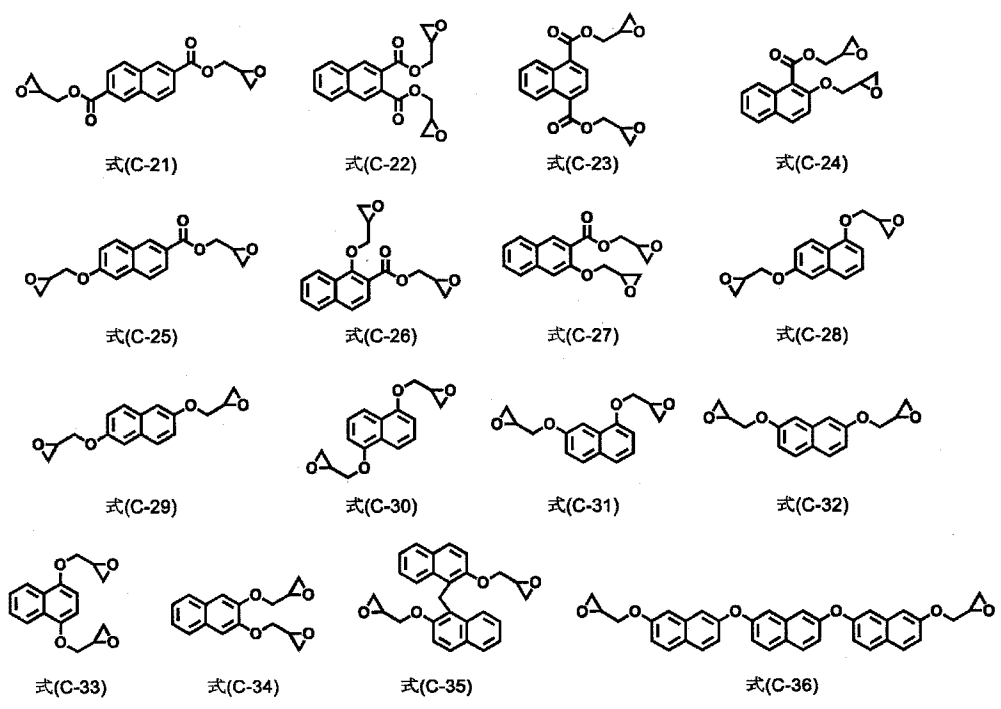
【0039】作為前述式(2)所示，且會形成 m_3 及 m_4 表示1之構造單位之二環氧化合物(C)，可例示例如，下述式(C-1)至式(C-51)所示之具有2個環氧基之二環氧丙基醚、具有二環氧丙基酯之化合物，但並非係受限於該等之例。

【0040】

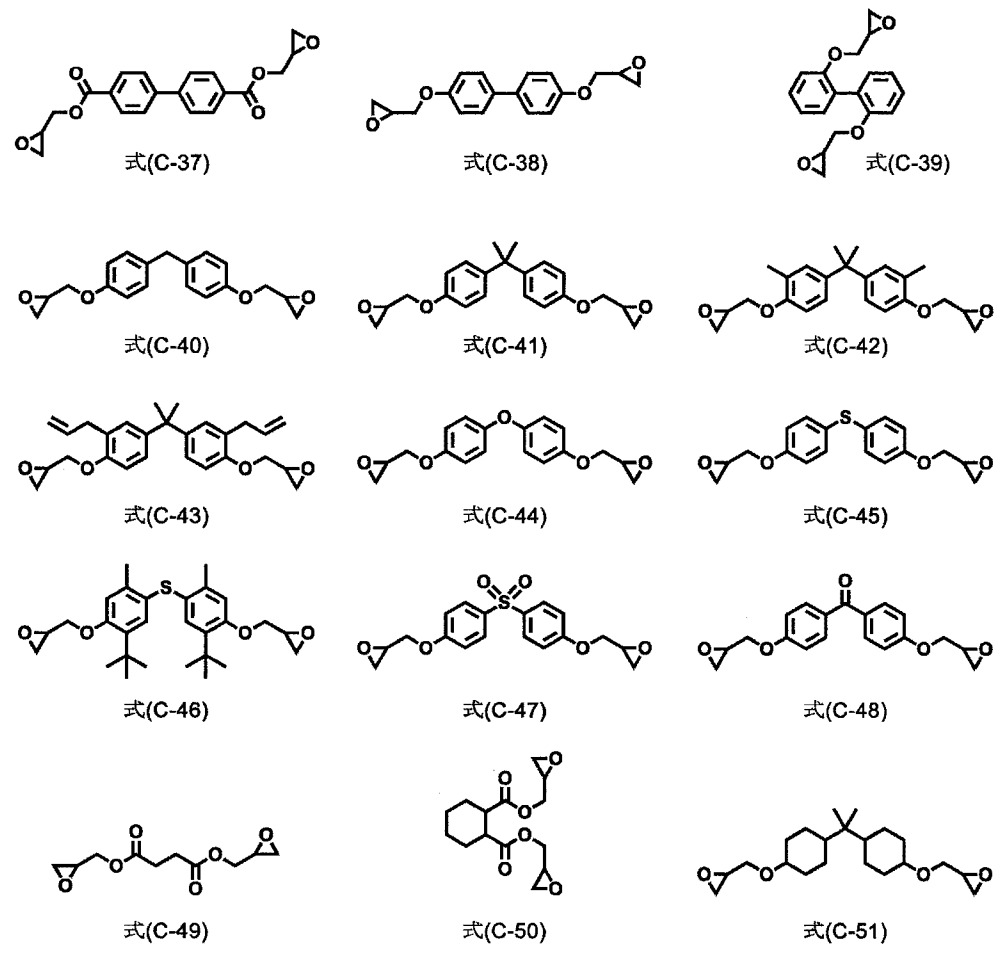
【化9】



【化 10】



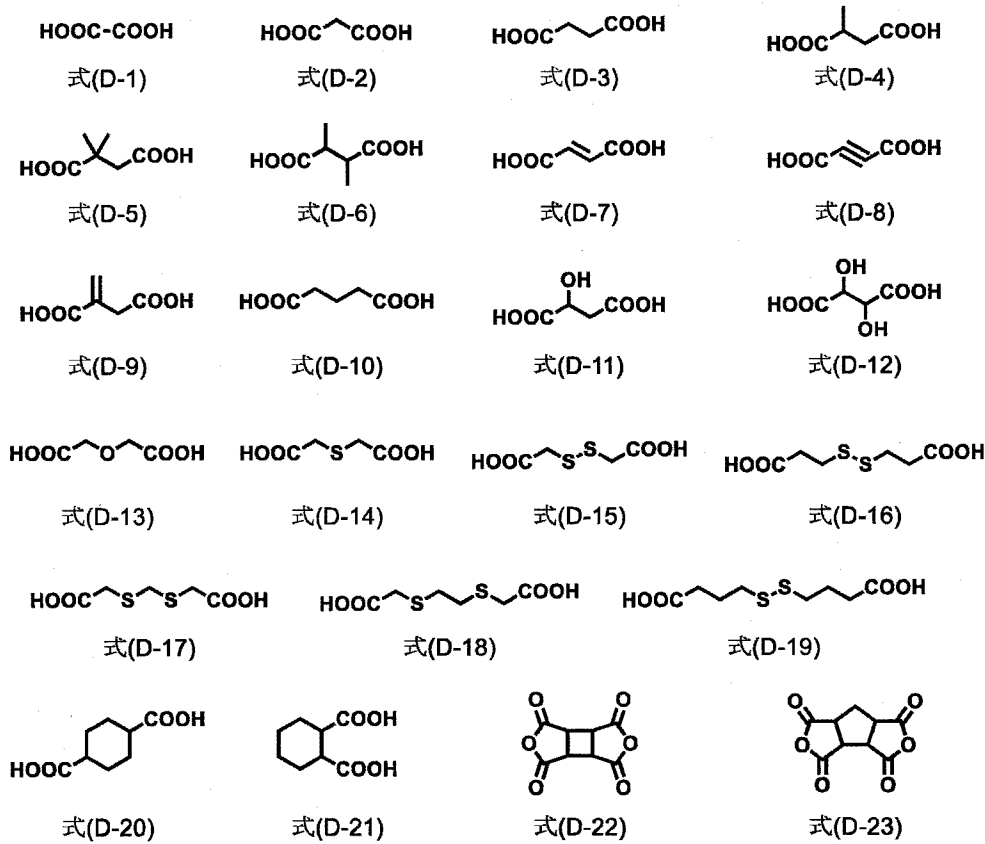
【化 1 1】



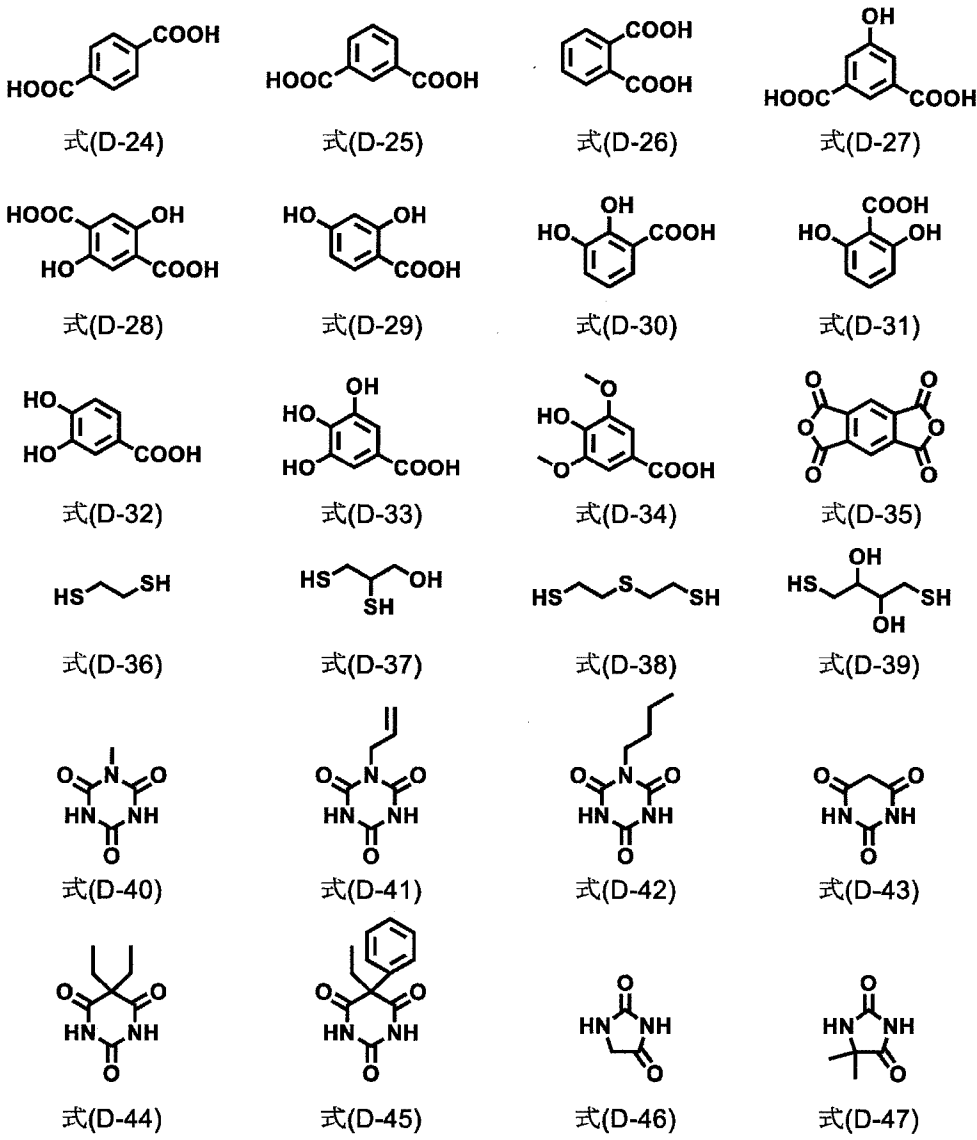
【 0041】 作為前述式(2)所示，且會形成 m_3 及 m_4 表示 0 之構造單位之 2 官能以上之質子產生化合物(D)，可例示例如，下述式(D-1)至式(D-47)所示之具有羧基、羥基苯基或醯亞胺基之任 2 個之化合物、及酸二酐，但並非係受限於該等之例。

【 0042】

【化 1 2】



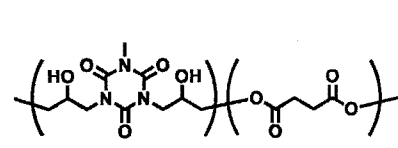
【化 1 3】



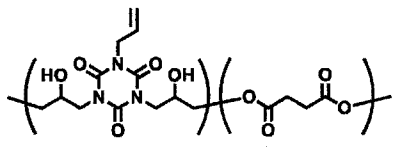
【 0043】又，二環氧化合物(C)與2官能以上之質子產生化合物(D)之反應生成物(B1)之單位構造係可例示如下述式(B1-1)至式(B1-38)，但並非係受限於該等之例。

【 0044】

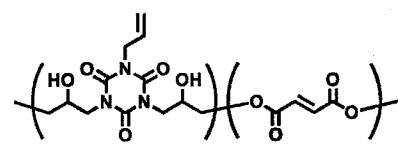
【化 1 4】



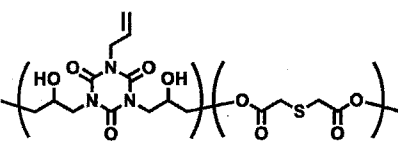
式(B1-1)



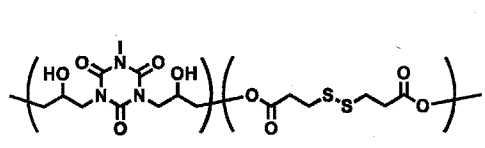
式(B1-2)



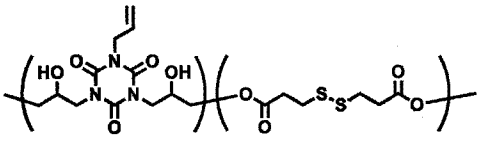
式(B1-3)



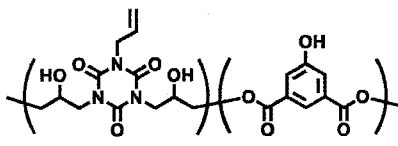
式(B1-4)



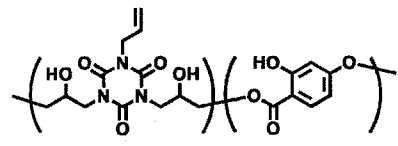
式(B1-5)



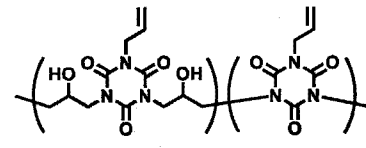
式(B1-6)



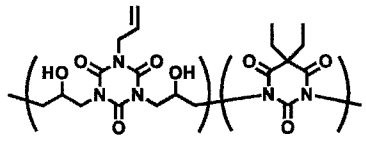
式(B1-7)



式(B1-8)

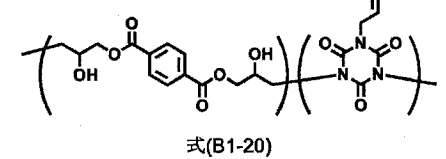
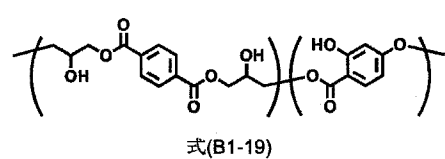
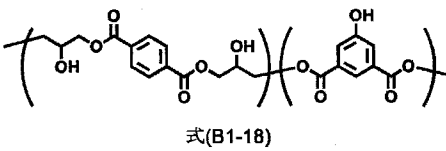
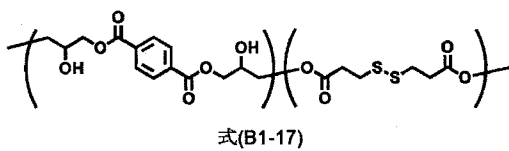
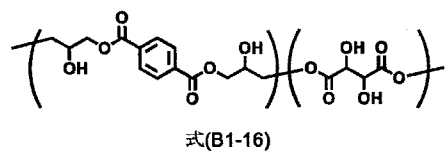
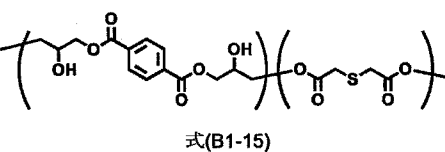
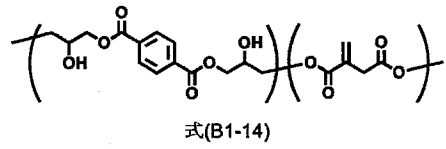
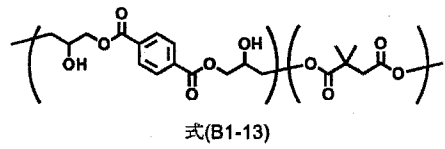
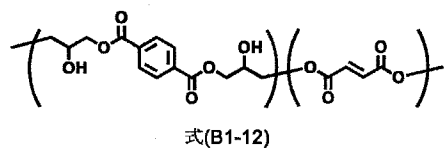
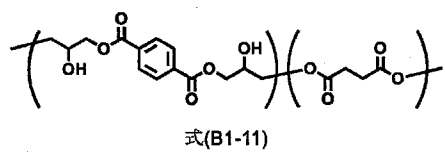


式(B1-9)

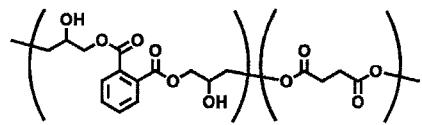


式(B1-10)

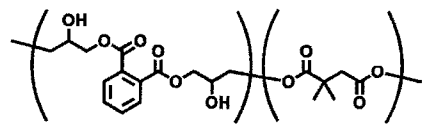
【化 1 5】



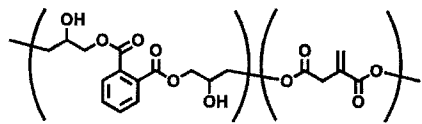
【化 1 6】



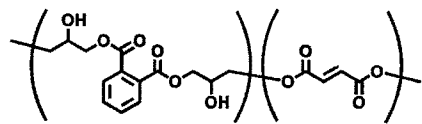
式(B1-21)



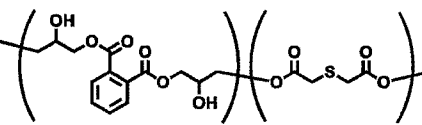
式(B1-22)



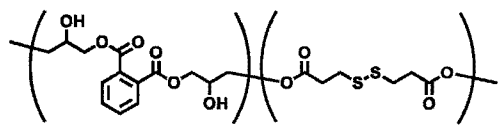
式(B1-23)



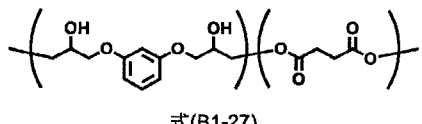
式(B1-24)



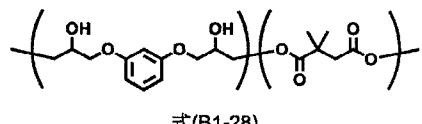
式(B1-25)



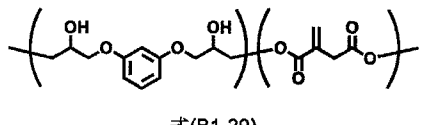
式(B1-26)



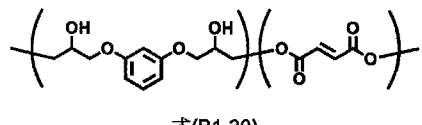
式(B1-27)



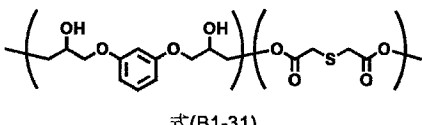
式(B1-28)



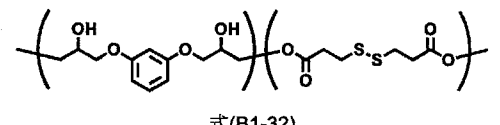
式(B1-29)



式(B1-30)

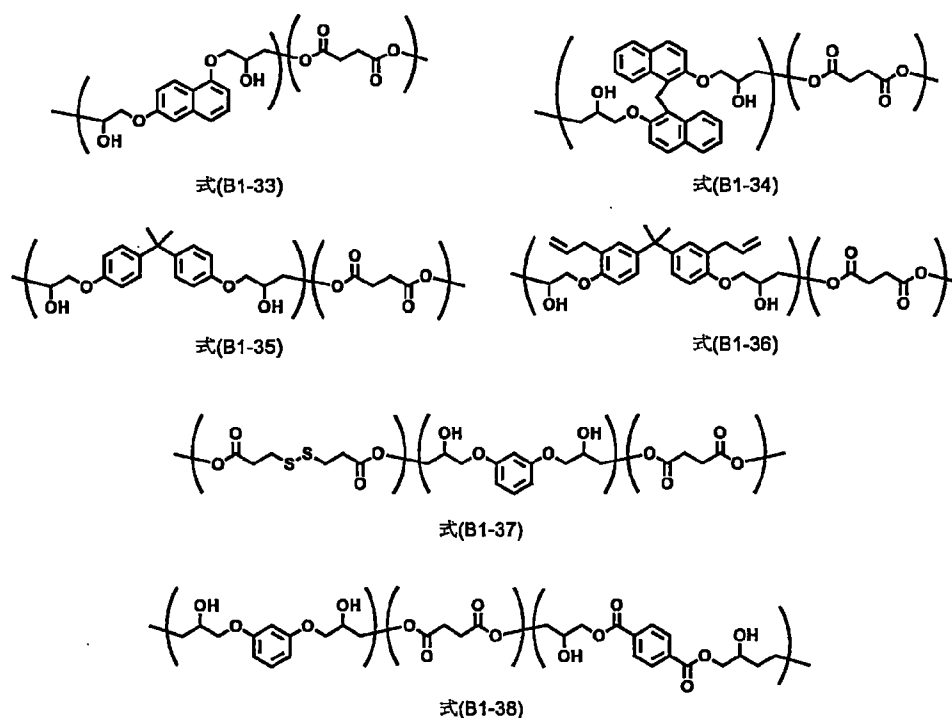


式(B1-31)



式(B1-32)

【化 1 7】

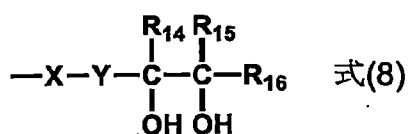


【0045】又，作為前述單位構造內具有至少1個以上羥基之樹脂，可為在末端具有包含至少1組於分子內互相鄰接之2個羥基之構造的樹脂。

【0046】前述包含至少1組於分子內互相鄰接之2個羥基之構造可為1,2-乙烷二醇構造。

【0047】前述1,2-乙烷二醇構造也可包含式(8)所示之構造。

【化 1 8】



(式(8)中，X表示-COO-、-O-、-S-或-NR₁₇-之任一

者， R_{17} 表示氫原子或甲基。 Y 表示可經取代之碳原子數1至4之伸烷基。 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 係各自為氫原子、可經取代之碳原子數1至10之烷基或碳原子數6至40之芳基， R_{14} 係可與 R_{15} 或 R_{16} 一同形成環。)

【0048】作為 R_{14} 與 R_{15} 或 R_{16} 一同形成環之具體例，可舉出如環戊烷、環己烷、雙環[2,2,1]庚烷等。

【0049】形成上述環之情況，例如可藉由使環戊烷-1,2-二醇、環己烷-1,2-二醇、雙環[2,2,1]庚烷-1,2-二醇等之化合物與聚合物末端進行反應來衍生。

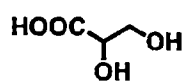
【0050】前述式(8)中， R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 可為氫原子。

前述式(8)中， Y 可為亞甲基。

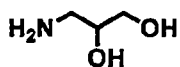
前述式(8)中， X 可為-S-。

【0051】作為形成具有1,2-乙烷二醇構造之前述聚合物之末端的化合物，可例示例如，下述式(E-1)至式(E-4)所示之化合物。

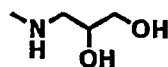
【化19】



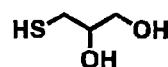
式(E-1)



式(E-2)



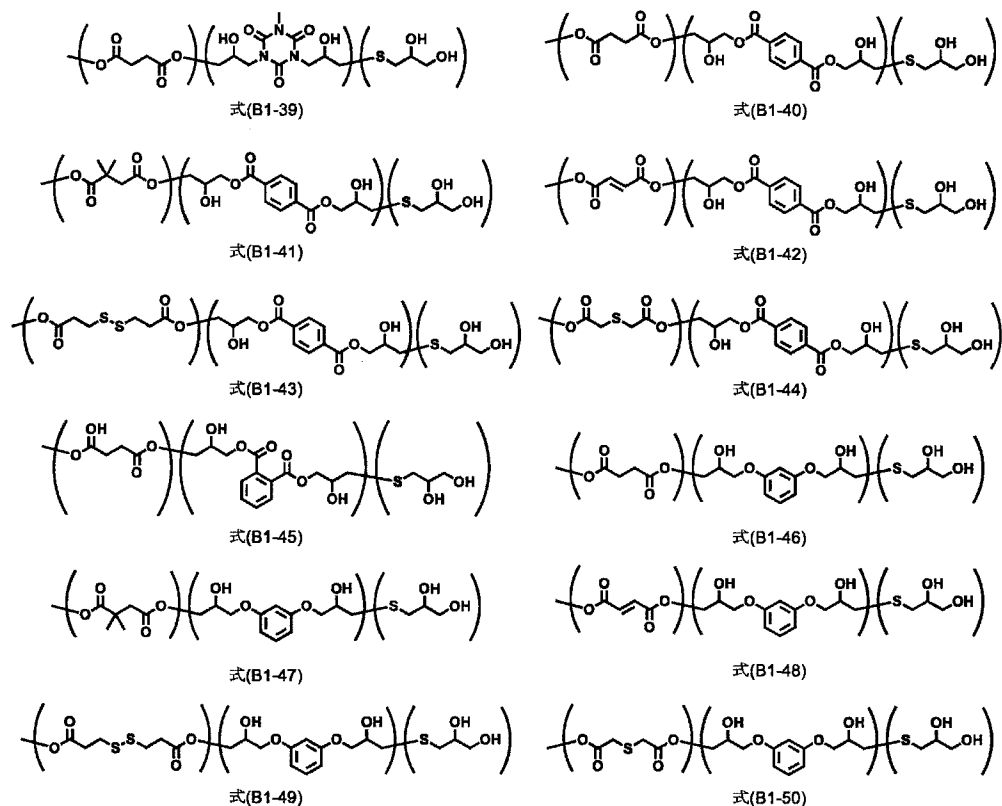
式(E-3)



式(E-4)

【0052】又，形成具有1,2-乙烷二醇構造之前述聚合物之末端的構造係可例示例如下述式(B1-39)至式(B1-50)，但並非係受限於該等之例。

【化 20】



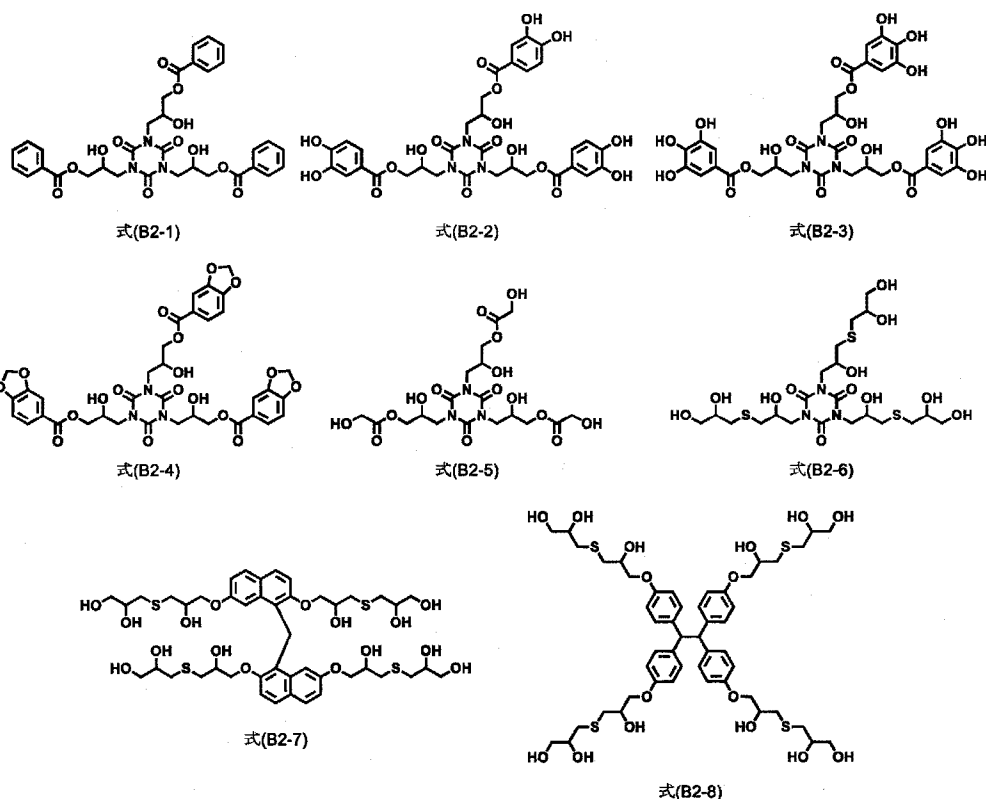
【0053】作為前述單體，可使用分子量1000以下之單體。前述單體之分子量係以200至1,000為佳，較佳為500至1,000。

【0054】並且，前述單體係以在單體分子內具有至少1個以上羥基為佳。

【0055】作為前述單體內具有至少1個以上羥基之單體(B2)，可例示例如，下述式(B2-1)至式(B2-8)，但並非係受限於該等之例。

【0056】尚且，前述單體內具有至少1個以上羥基之單體(B2)係可藉由例如多官能環氧化合物與質子產生化合物之反應而得。

【化 2 1】



【 0057】

<溶劑>

本發明之保護膜形成組成物係可藉由使上述各成分溶解於有機溶劑來調製，且在均勻溶液狀態下使用。

【0058】作為本發明之保護膜形成組成物之溶劑，只要係能溶解上述(B)樹脂或單體之溶劑，即無特別限制皆可使用。尤其，由於本發明之保護膜形成組成物係在均勻溶液狀態下使用者，故在考慮到其塗佈性能時，推薦係併用微影術步驟中一般所使用之溶劑。

【0059】作為前述有機溶劑，可舉出例如，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-羥基異丁酸乙基酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙基酯、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-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、及N,N-二甲基乙醯胺。該等溶劑係可單獨使用或可組合使用2種以上。

【0060】該等之溶劑之中係以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮等為佳。尤其係以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯為佳。

【0061】

[交聯劑]

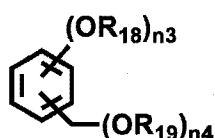
本發明之阻劑下層膜形成組成物係可包含交聯劑成分。作為該交聯劑，可舉出如三聚氰胺系、取代脲系，或該等之聚合物系等。較佳為具有至少2個交聯形成取代基之交聯劑，如甲氧基甲基化乙炔脲、丁氧基甲基化乙炔脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯胍胺、丁氧基甲基化苯胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、甲氧基甲基化硫脲、或甲氧基甲基

化硫脲等之化合物。又，也可使用該等化合物之縮合物。

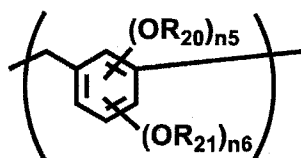
【0062】又，作為上述交聯劑，可使用高耐熱性之交聯劑。作為高耐熱性之交聯劑，可使用如含有分子內具有芳香族環（例如，苯環、萘環）之交聯形成取代基的化合物。

【0063】該化合物可舉出如具有下述式(2-1)之部分構造之化合物，或具有下述式(2-2)之重複單位之聚合物或寡聚物。

【化22】



式(2-1)



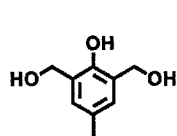
式(2-2)

【0064】上述 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、及 R_{21} 為氫原子或碳數 1 至 10 之烷基，該等烷基係可使用上述之例示者。

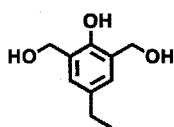
【0065】 n_3 滿足 $1 \leq n_3 \leq 6 - n_4$ ， n_4 滿足 $1 \leq n_4 \leq 5$ ， n_5 滿足 $1 \leq n_5 \leq 4 - n_6$ ， n_6 滿足 $1 \leq n_6 \leq 3$ 。

【0066】式(2-1)所示之化合物係例示如以下之式(2-3)~式(2-19)。

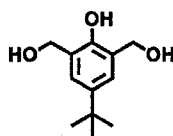
【化 2 3】



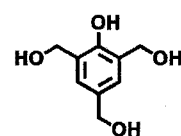
式(2-3)



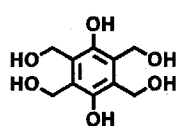
式(2-4)



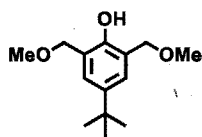
式(2-5)



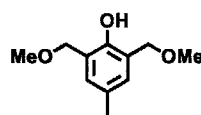
式(2-6)



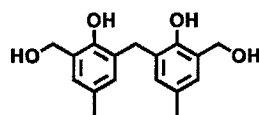
式(2-7)



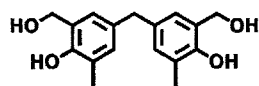
式(2-8)



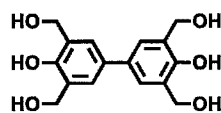
式(2-9)



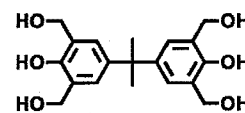
式(2-10)



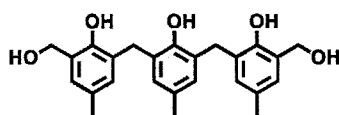
式(2-11)



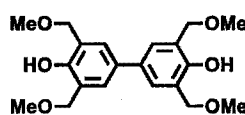
式(2-12)



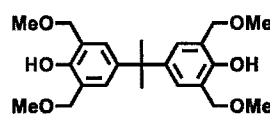
式(2-13)



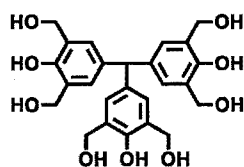
式(2-14)



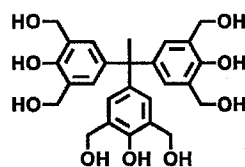
式(2-15)



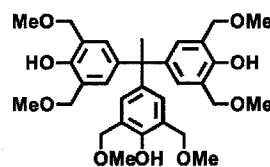
式(2-16)



式(2-17)



式(2-18)



式(2-19)

【0067】上述化合物係可取得作為旭有機材工業(股)，本州化學工業(股)之製品。例如上述交聯劑之中，式(2-15)之化合物係能取得作為旭有機材工業(股)，商品名 TMOM-BP。

【0068】交聯劑之添加量係根據所使用之塗佈溶劑、所使用之基底基板、所要求之溶液黏度、所要求之膜形狀等而改變，相對於保護膜形成組成物之全固體成分，通常為 0.001 至 80 質量%，以 0.01 至 50 質量%為佳，更佳為 0.1 至

40質量%。該等交聯劑也會有引起自我縮合所成之交聯反應的情況，在本發明之上述聚合物中存在交聯性取代基時，能與該等交聯性取代基引起交聯反應。

【0069】

[交聯觸媒]

本發明之保護膜形成組成物為了促進交聯反應，可含有交聯觸媒作為任意成分。作為該交聯觸媒，除了酸性化合物、鹼性化合物以外，也可使用因熱而產生酸或鹼之化合物，以交聯酸觸媒為佳。作為酸性化合物，可使用磺酸化合物或羧酸化合物，作為因熱而產生酸之化合物，可使用熱酸產生劑。

【0070】 作為磺酸化合物或羧酸化合物，可舉出例如，p-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、吡啶鎘三氟甲烷磺酸鹽、吡啶鎘-p-甲苯磺酸鹽、吡啶鎘-4-羥基苯磺酸鹽、柳酸、樟腦磺酸、5-磺柳酸、4-氯苯磺酸、4-酚磺酸、吡啶鎘-4-酚磺酸鹽、苯二磺酸、1-萘磺酸、4-硝基苯磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸。

【0071】 作為熱酸產生劑，可舉出例如，K-PURE[註冊商標]CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689(以上，國王工業公司製)、及SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上，三新化學工業股份有限公司製)。

【0072】 該等交聯觸媒係可使用1種或可組合使用2種以上。又，作為鹼性化合物，可使用胺化合物或氫氧化銨

化合物，作為因熱而產生鹼之化合物，可使用脲。

【0073】作為胺化合物，可使用例如，三乙醇胺、三丁醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三異丙基胺、三正丁基胺、三-*tert*-丁基胺、三正辛基胺、三異丙醇胺、苯基二乙醇胺、硬脂醯基二乙醇胺、及二吡雙環辛烷等之第3級胺、吡啶及4-二甲基胺基吡啶等之芳香族胺。又，也可舉出如苄基胺及正丁基胺等之第1級胺、二乙基胺及二正丁基胺等之第2級胺作為胺化合物。該等胺化合物係可單獨使用或可組合使用二種以上。

【0074】作為氫氧化銨化合物，可舉出例如，氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化苄基三乙基銨、氫氧化十六基三甲基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化苯基三乙基銨。

【0075】又，作為因熱而產生鹼之化合物，可使用例如，具有如醯胺基、胺基甲酸酯基或氮丙啶基之熱不安定性基，且藉由加熱而生成胺之化合物。其他，也可舉出如脲、氯化苄基三甲基銨、氯化苄基三乙基銨、氯化苄基二甲基苯基銨、氯化苄基十二基二甲基銨、氯化苄基三丁基銨、氯化膽鹼作為因熱而產生鹼之化合物。

【0076】前述保護膜形成組成物在包含交聯觸媒時，其含量係相對於保護膜形成組成物之全固體成分，通常為0.0001至20質量%，以0.01至15質量%為佳，較佳為0.1至10質量%。

【 0077】

[界面活性劑]

本發明之保護膜形成組成物為了提升對半導體基板之塗佈性，可含有界面活性劑作為任意成分。作為前述界面活性劑，可舉出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等之聚氧乙烷基醚類、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等之聚氧乙烷基芳基醚類、聚氧乙烯・聚氧丙烯嵌段共聚物類、花楸丹單月桂酸酯、花楸丹單棕櫚酸酯、花楸丹單硬脂酸酯、花楸丹單油酸酯、花楸丹三油酸酯、花楸丹三硬脂酸酯等之花楸丹脂肪酸酯類、聚氧乙烯花楸丹單月桂酸酯、聚氧乙烯花楸丹單棕櫚酸酯、聚氧乙烯花楸丹單硬脂酸酯、聚氧乙烯花楸丹三油酸酯、聚氧乙烯花楸丹三硬脂酸酯等之聚氧乙烯花楸丹脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、Eftop[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352(三菱材料電子化成股份有限公司製)、Megafac[註冊商標]F171、同F173、同R-30、同R-40、同R-40-LM(DIC股份有限公司製)、Fluorad FC430、同FC431(住友3M股份有限公司製)、Asahiguard[註冊商標]AG710、Surflon[註冊商標]S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(旭硝子股份有限公司製)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業股份有限公司製)。該等界面活性劑係可單獨使用或可將二種以上組合使用。前述保護膜形成組成物在

包含界面活性劑時，其含量係相對於保護膜形成組成物之全固體成分，通常為 0.0001 至 10 質量%，以 0.01 至 5 質量% 為佳。

【0078】

[保護膜形成組成物]

本發明之保護膜形成組成物之固體成分通常為 0.1 至 70 質量%，較佳作成 0.1 至 60 質量%。固體成分為從保護膜形成組成物去除溶劑後之全成分之含有比例。固體成分中之聚合物之比例係以 1 至 100 質量%、1 至 99.9 質量%、50 至 99.9 質量%、50 至 95 質量%、50 至 90 質量%之順序為佳。

【0079】

[對於半導體用濕蝕刻液之保護膜、附阻劑圖型之基板及半導體裝置之製造方法]

以下，說明關於本發明之使用保護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。

【0080】 本發明之附阻劑圖型之基板係可藉由將上述保護膜形成組成物塗佈於半導體基板上，並進行燒成來製造。

【0081】 作為塗佈本發明之保護膜形成組成物之半導體基板，可舉出例如，矽晶圓、鍺晶圓、及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

【0082】 在使用於表面形成有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、旋轉塗佈法(旋塗式玻璃：SOG)所形成者。作為前述無機膜，可舉出例如，聚矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、氧氮化矽膜、硼磷矽玻璃(BPSG，Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氧氮化鈦膜、氮化鎢膜、氮化鎳膜、及砷化鎳膜。

【0083】藉由旋轉器、塗佈器等之適當塗佈方法，將本發明之保護膜形成組成物塗佈於此種半導體基板上。其後，藉由使用加熱板等之加熱手段進行烘烤而形成保護膜。作為烘烤條件，從烘烤溫度 100°C 至 400°C 、烘烤時間0.3分鐘至60分鐘之中適宜選擇。以烘烤溫度 120°C 至 350°C 、烘烤時間0.5分鐘至30分鐘為佳，以烘烤溫度 150°C 至 300°C 、烘烤時間0.8分鐘至10分鐘為較佳。作為所形成之保護膜之膜厚，例如為 $0.001\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，以 $0.002\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 為佳，較佳為 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 。烘烤時之溫度在低於上述範圍時，會有交聯會變得不充分，變得難以取得所形成之保護膜對於阻劑溶劑或鹼性過氧化氫水溶液之耐性的情況。另一方面，烘烤時之溫度高於上述範圍時，會有保護膜因熱而分解的情況。

【0084】曝光係通過形成指定圖型用之遮罩(標線片)來進行，且使用例如，i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極端紫外線)或EB(電子線)。顯像係使用鹼顯像液，從顯像溫度 5°C 至 50°C 、顯像時間10秒至300秒適宜選擇。作為鹼顯像液，可使用例如，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、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、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。並且，也可在上述鹼類之水溶液適量添加異丙基醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。該等之中較佳之顯像液為第四級銨鹽，更佳為氫氧化四甲基銨及膽鹼。並且，亦可對該等顯像液添加界面活性劑等。也可使用取代鹼顯像液而改以乙酸丁酯等之有機溶劑來進行顯像，並將光阻之鹼溶解速度並未提升之部分予以顯像的方法。

【0085】接著，將經形成之阻劑圖型作為遮罩，而乾蝕刻前述保護膜。於此之際，在使用之半導體基板之表面上形成有前述無機膜之情況，使該無機膜之表面露出，在使用之半導體基板之表面上未形成前述無機膜之情況，使該半導體基板之表面露出。

【0086】

[半導體用濕蝕刻液]

更進一步，藉由將乾蝕刻後之保護膜(於該保護膜上殘留阻劑圖型的情況，也將該阻劑圖型)作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液進行濕蝕刻，而形成所欲之圖型。

【0087】作為半導體用濕蝕刻液，可使用蝕刻加工半導體用晶圓用之一般性藥液，可使用例如顯示酸性之物質、顯示鹼性之物質之任一者。

【0088】作為顯示酸性之物質，可舉出例如過氧化氫、氫氟酸、氟化銨、酸性氟化銨、氟化水素銨、緩衝氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸或該等之混合液。

【0089】作為顯示鹼性之物質，可舉出如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氰化鈉、氰化鉀、將三乙醇胺等之有機胺與過氧化氫水予以混合並將pH作成鹼性之鹼性過氧化氫水。作為具體例，可舉出如SC-1(氨-過氧化氫溶液)。其他，可使用將pH作成鹼性者，也可使用例如，將脲與過氧化氫水混合，藉由加熱來引起脲之熱分解，藉此而使氨產生，最終地將pH作成鹼性者作為濕蝕刻之藥液。

【0090】該等之中以酸性過氧化氫水為佳。

【0091】該等藥液係亦可包含界面活性劑等之添加劑。

【0092】半導體用濕蝕刻液之使用溫度係以25℃至90℃為理想，以40℃至80℃為更理想。作為濕蝕刻時間，以0.5分鐘至30分鐘為理想，以1分鐘至20分鐘為更理想。

[實施例]

【0093】其次，列舉實施例來具體地說明本發明之內容，但本發明並非係受限於該等者。

【0094】展示下述合成例取得之聚合物之重量平均分子量之測量所使用之裝置等。

裝置：東曹股份有限公司製HLC-8320GPC

GPC管柱：Shodex[註冊商標]・Asahipak[註冊商

標](昭和電工(股))

管柱溫度：40℃

流量：0.35mL/分鐘

溶析液：四氫呋喃(THF)

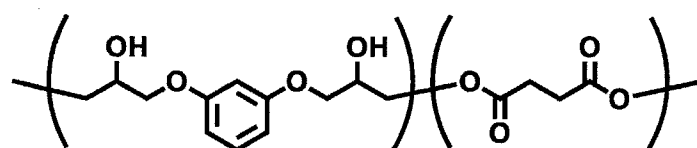
標準試料：聚苯乙烯(東曹股份有限公司)

【0095】

<合成例1>

使對間苯二酚二環氧丙基醚(製品名：Denacol EX-201-IM，Nagase Chemtex股份有限公司製)10.00g、琥珀酸6.09g、溴化乙基三苯基鎂0.80g添加丙二醇單甲基醚67.55g後之反應燒瓶，在氮環境下，以100℃加熱攪拌27小時。取得之反應生成物係該當於式(B1-27)，利用GPC所得之以聚苯乙烯換算所測量之重量平均分子量M_w為3000。

【化24】



式(B1-27)

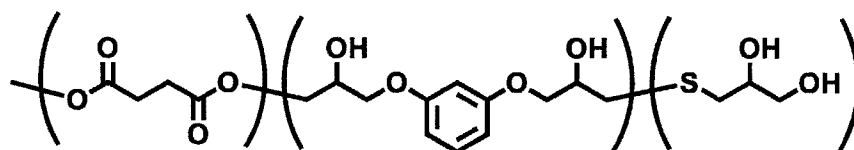
【0096】

<合成例2>

使對間苯二酚二環氧丙基醚(製品名：Denacol EX-201-IM、Nagase Chemtex股份有限公司製，50.0重量%丙二醇單甲基醚溶液)25.00g、琥珀酸5.06g、1-硫丙三醇

2.32g、溴化四丁基磷 1.36g 添加丙二醇單甲基醚 72.49g 後之反應燒瓶在氮環境下，以 100℃ 加熱攪拌 21 小時。取得之反應生成物係該當於式 (B1-46)，利用 GPC 所得之以聚苯乙烯換算所測量之重量平均分子量 M_w 為 3300。

【化 25】



式(B1-46)

【 0097】

<試作例 1>

添加該當於前述式 (B1-27) 之反應生成物之溶液 (固體成分為 16.7 重量 %) 5.09g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽 0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑 (製品名：Megafac R-40，DIC 股份有限公司製) 0.001g、添加劑之前述式 (A-4) 所示之苯均四酸 0.03g、丙二醇單甲基醚 12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【 0098】

<試作例 2>

添加該當於前述式 (B1-27) 之反應生成物之溶液 (固體成分為 16.7 重量 %) 5.09g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽 0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑 (製品名：

Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(A-23)所示之四氫呋喃-2,3,4,5-四羧酸0.03g、丙二醇單甲基醚12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0099】

<試作例3>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.2重量%)5.23g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(A-4)所示之苯均四酸0.03g、丙二醇單甲基醚12.81g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0100】

<試作例4>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.2重量%)5.04g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.04g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(A-4)所示之苯均四酸0.04g、丙二醇單甲基醚12.97g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0101】

<試作例5>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.2重量%)4.44g、交聯劑之3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基聯苯(製品名：TMOM-BP，本州化學工業股份有限公司製)0.14g、交聯觸媒之吡啶鎢-4-羟基苯磺酸鹽0.01g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(A-4)所示之苯均四酸0.02g、丙二醇單甲基醚13.47g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0102】

<試作比較例1>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.7重量%)5.24g、交聯觸媒之吡啶鎢-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、丙二醇單甲基醚12.83g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

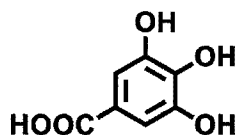
【0103】

<試作比較例2>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.7重量%)5.09g、交聯觸媒之吡啶鎢-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之下述式(F-1)所示之沒食子酸0.03g、丙二醇單甲基醚

12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【化26】



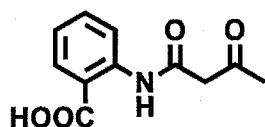
式(F-1)

【0104】

<試作比較例3>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.7重量%)5.09g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之下述式(F-2)所示之N-乙醯乙醯基鄰胺苯甲酸0.03g、丙二醇單甲基醚12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【化27】



式(F-2)

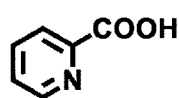
【0105】

<試作比較例4>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.7重量%)5.09g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺

酸鹽 0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之下述式(F-3)所示之甲吡啶酸 0.03g、丙二醇單甲基醚 12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【化 2 8】



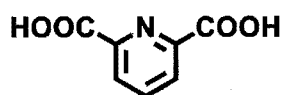
式(F-3)

【 0106】

<試作比較例 5>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為 16.7重量%)5.09g、交聯觸媒之吡啶鎨-三氟甲烷磺酸鹽 0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之下述式(F-4)所示之 2,6-吡啶二羧酸 0.03g、丙二醇單甲基醚 12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【化 2 9】



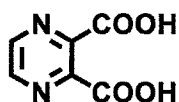
式(F-4)

【 0107】

<試作比較例 6>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.7重量%)5.09g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之下述式(F-5)所示之2,3-吡嗪二羧酸0.03g、丙二醇單甲基醚12.95g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【化30】



式(F-5)

【0108】

<試作比較例7>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.2重量%)5.38g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、丙二醇單甲基醚12.68g、丙二醇單甲基醚乙酸酯1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0109】

<試作比較例8>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為16.2重量%)5.23g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽0.03g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：

Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(F-1)所示之沒食子酸 0.03g、丙二醇單甲基醚 12.81g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0110】

<試作比較例 9>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為 16.2重量%)5.28g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽 0.04g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、丙二醇單甲基醚 12.77g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0111】

<試作比較例 10>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為 16.2重量%)5.04g、交聯觸媒之吡啶鎘-三氟甲烷磺酸鹽 0.04g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(F-1)所示之沒食子酸 0.04g、丙二醇單甲基醚 12.97g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0112】

<試作比較例 11>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體

成分為 16.2 重量 %)4.54g、交聯劑之 3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯(製品名：TMOM-BP，本州化學工業股份有限公司製)0.15g、交聯觸媒之吡啶鎘-4-羥基苯磺酸鹽 0.01g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC 股份有限公司製)0.001g、丙二醇單甲基醚 13.38g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0113】

<比較試作例 12>

添加該當於前述式(B1-46)之反應生成物之溶液(固體成分為 16.2 重量 %)4.44g、交聯劑之 3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯(製品名：TMOM-BP，本州化學工業股份有限公司製)0.14g、交聯觸媒之吡啶鎘-4-羥基苯磺酸鹽 0.01g、界面活性劑之氟系界面活性劑(製品名：Megafac R-40，DIC 股份有限公司製)0.001g、添加劑之前述式(F-1)所示之沒食子酸 0.02g、丙二醇單甲基醚 13.47g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 1.91g，而調製出保護膜形成組成物之溶液。

【0114】

[對酸性過氧化氫水之耐性試驗]

作為對酸性過氧化氫水之耐性評價，藉由分別將試作例 1 至試作例 5 及試作比較例 1 至試作比較例 12 所調製之保護膜形成組成物塗佈於 50nm 膜厚之 TiN(氮化鈦)蒸鍍基板、30nm 膜厚之 TiN(氮化鈦)蒸鍍基板、30nm 膜厚之

TiON(氧氮化鈦)蒸鍍基板、30nm膜厚之WN(氮化鎢)蒸鍍基板，以250℃加熱1分鐘，使其成膜成為膜厚110nm。將取得之各基板上之保護膜作為實施例1至實施例7及比較例1至比較例16。將各實施例及比較例之詳細內容展示於表1。

【 0115】

【表 1】

例	保護膜形成組成物	基板（蒸鍍膜厚）
實施例 1	試作例 1	T i N（50 nm）
實施例 2	試作例 2	T i N（50 nm）
實施例 3	試作例 3	T i N（50 nm）
實施例 4	試作例 4	T i O N（30 nm）
實施例 5	試作例 4	W N（30 nm）
實施例 6	試作例 5	T i N（30 nm）
實施例 7	試作例 5	T i O N（30 nm）
比較例 1	試作比較例 1	T i N（50 nm）
比較例 2	試作比較例 2	T i N（50 nm）
比較例 3	試作比較例 3	T i N（50 nm）
比較例 4	試作比較例 4	T i N（50 nm）
比較例 5	試作比較例 5	T i N（50 nm）
比較例 6	試作比較例 6	T i N（50 nm）
比較例 7	試作比較例 7	T i N（50 nm）
比較例 8	試作比較例 8	T i N（50 nm）
比較例 9	試作比較例 9	T i O N（30 nm）
比較例 10	試作比較例 10	T i O N（30 nm）
比較例 11	試作比較例 9	W N（30 nm）
比較例 12	試作比較例 10	W N（30 nm）
比較例 13	試作比較例 11	T i N（30 nm）
比較例 14	試作比較例 12	T i N（30 nm）
比較例 15	試作比較例 11	T i O N（30 nm）
比較例 16	試作比較例 12	T i O N（30 nm）

【0116】其次，將85%磷酸、30%過氧化氫水以成為重量比1對1之方式來進行混合，而調製出酸性過氧化氫水。其後，將前述已塗佈保護膜形成組成物之各蒸鍍基板浸漬於已加溫至60℃之該酸性過氧化氫水中一定時間。浸漬後，水洗基板並使其乾燥後，藉由以目視來確認保護膜之狀態，並測量保護膜自基板剝離為止之時間。將從保護膜剛浸漬後直到一部分或全部之保護膜剝離為止所需之時間當作「保護膜之剝離時間」，並將此展示於表[2-1]至表[2-6]。尚且，保護膜之剝離時間越長，即可謂對於使用酸性過氧化氫水之濕蝕刻液的耐性越高。

【0117】

【表 2－1】

例	保護膜形成組成物	基板(蒸鍍膜厚)	保護膜之剝離時間
實施例 1	試作例 1	TiN (50nm)	5~10分
實施例 2	試作例 2	TiN (50nm)	5~10分
比較例 2	試作比較例 2	TiN (50nm)	5分以下
比較例 3	試作比較例 3	TiN (50nm)	5分以下
比較例 4	試作比較例 4	TiN (50nm)	5分以下
比較例 5	試作比較例 5	TiN (50nm)	5分以下
比較例 6	試作比較例 6	TiN (50nm)	5分以下

【0118】

【表 2-2】

例	保護膜形成組成物	基板 (蒸鍍膜厚)	保護膜之剝離時間
實施例 3	試作例 3	TiN (50 nm)	15 分以上
比較例 7	試作比較例 7	TiN (50 nm)	5~10 分
比較例 8	試作比較例 8	TiN (50 nm)	5~10 分

【0119】

【表 2-3】

例	保護膜形成組成物	基板 (蒸鍍膜厚)	保護膜之剝離時間
實施例 4	試作例 4	TiON (30 nm)	15 分以上
比較例 9	試作比較例 9	TiON (30 nm)	10~15 分
比較例 10	試作比較例 10	TiON (30 nm)	10~15 分

【0120】

【表 2-4】

例	保護膜形成組成物	基板 (蒸鍍膜厚)	保護膜之剝離時間
實施例 5	試作例 4	WN (30 nm)	5~10 分
比較例 11	試作比較例 9	WN (30 nm)	3 分以下
比較例 12	試作比較例 10	WN (30 nm)	3~5 分

【0121】

【表 2-5】

例	保護膜形成組成物	基板 (蒸鍍膜厚)	保護膜之剝離時間
實施例 6	試作例 5	TiN (30 nm)	15 分以上
比較例 13	試作比較例 11	TiN (30 nm)	5 分以下
比較例 14	試作比較例 12	TiN (30 nm)	10~15 分

【 0122 】

【表 2－6】

例	保護膜形成組成物	基板（蒸鍍膜厚）	保護膜之剝離時間
實施例 7	試作例 5	TiON (30nm)	10~15 分
比較例 15	試作比較例 11	TiON (30nm)	5 分以下
比較例 16	試作比較例 12	TiON (30nm)	5~10 分

【 0123 】 從上述結果可得知，在個別之表[2-1]至表[2-6]中，即使蒸鍍基板種類相異之情況，比起各表中之比較例，實施例之對於酸性過氧化氫水之保護膜之剝離時間更長。即，可謂比起不包含多元羧酸保護膜形成組成物，本案記載之包含多元羧酸作為添加劑之保護膜形成組成物，對於使用酸性過氧化氫水之濕蝕刻液仍會顯示良好耐性。即，包含多元羧酸作為添加劑之保護膜形成組成物係有用作為對於半導體用濕蝕刻之保護膜。

[產業上之可利用性]

【 0124 】 本發明之保護膜形成組成物由於對基板加工適用濕蝕刻液時之耐性優異，且具有高乾蝕刻速度，故可提供基板加工為容易，塗佈於段差基板上時平坦化性優異之保護膜者。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其包含：

(A)包含至少 4 個羧基之化合物、

(B)樹脂或單體，及

溶劑。

【請求項 2】一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其包含：

(A)包含至少 3 個羧基之化合物；

(B)二環氧基化合物(C)與 2 官能以上之質子產生化合物(D)之反應生成物(B1)，或，由多官能環氧化合物與質子產生化合物之反應而得之單體(B2)；及，

溶劑。

【請求項 3】如請求項 1 之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述包含至少 4 個羧基之化合物(A)具有環構造。

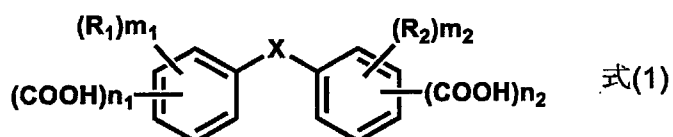
【請求項 4】如請求項 2 之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述包含至少 3 個羧基之化合物(A)具有環構造。

【請求項 5】如請求項 3 之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述環構造為選自碳原子數 6 至 40 之芳香族環、碳原子數 3 至 10 之脂肪族環及雜環之中。

【請求項 6】如請求項 4 之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述環構造為選自碳原子數 6 至 40

之芳香族環、碳原子數3至10之脂肪族環及雜環之中。

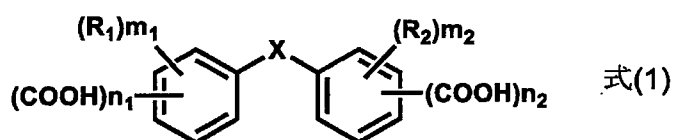
【請求項7】如請求項5之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述碳原子數6至40之芳香族環為選自苯、萘及式(1)所示之化合物；



式(1)中，X為選自直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之2價有機基，

R_1 及 R_2 係各自獨立選自碳原子數1至4之烷基、羥基、氰基、硝基、鹵素原子及碳原子數1至4之烷氧基之1價有機基， n_1 及 n_2 係各自獨立表示1至5之整數， n_1+n_2 為3至10之整數， m_1 及 m_2 係各自獨立表示0至5之整數， m_1+m_2 為0至7之整數。

【請求項8】如請求項6之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述碳原子數6至40之芳香族環為選自苯、萘及式(1)所示之化合物；



式(1)中，X為選自直接鍵結、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之2價有機基，

R_1 及 R_2 係各自獨立選自碳原子數1至4之烷基、羥基、氰基、硝基、鹵素原子及碳原子數1至4之烷氧基之1價有機基， n_1 及 n_2 係各自獨立表示1至5之整數， n_1+n_2 為3至10

之整數， m_1 及 m_2 係各自獨立表示0至5之整數， m_1+m_2 為0至7之整數。

【請求項9】如請求項1之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述(B)樹脂或單體係在該樹脂之單位構造內或單體分子內具有至少1個羥基。

【請求項10】如請求項2之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述(B)二環氧基化合物(C)與2官能以上之質子產生化合物(D)之反應生成物(B1)，或，由多官能環氧化合物與質子產生化合物之反應而得之單體(B2)係在該樹脂之單位構造內或單體分子內具有至少1個羥基。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中更包含選自由交聯劑、交聯觸媒及界面活性劑所成群之至少一種。

【請求項12】如請求項1至10中任一項之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述半導體濕蝕刻液包含過氧化氫水。

【請求項13】如請求項12之對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其中上述過氧化氫水為酸性過氧化氫水。

【請求項14】一種對於半導體用濕蝕刻液之保護膜，其係塗佈膜之燒成物，該塗佈膜包含如請求項1至13中任一項之保護膜形成組成物。

【請求項15】一種附阻劑圖型之基板之製造方法，其

係使用於製造半導體，且包含：將如請求項 1 至 13 中任一項之保護膜組成物塗佈於半導體基板上進行燒成而形成作為阻劑下層膜之保護膜的步驟；在該保護膜上形成阻劑膜，接著進行曝光、顯像而形成阻劑圖型的步驟。

【請求項 16】一種半導體裝置之製造方法，其係包含：在表面上可形成有機膜之半導體基板上使用如請求項 1 至 13 中任一項之保護膜形成組成物來形成保護膜，在前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩來乾蝕刻前述保護膜而使前述有機膜或前述半導體基板之表面露出，將乾蝕刻後之前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液，將前述有機膜或前述半導體基板予以濕蝕刻及/或洗淨的步驟。