



(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 I846857 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109112130 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G59/14 (2006.01) C08G59/26 (2006.01)
 C08L63/00 (2006.01) G03F7/11 (2006.01)
 H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/04/11 日本 2019-075867

(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：小田切薰敬 OTAGIRI, SHIGETAKA (JP)；西田登喜雄 NISHITA, TOKIO (JP)；遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP)；遠藤勇樹 ENDO, YUKI (JP)；岸岡高広 KISHIOKA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：
 TW 201113317A TW 201827480A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 51 頁

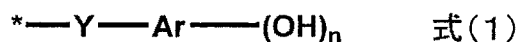
(54)名稱

包含羥芳基末端之聚合物之耐藥液性保護膜形成組成物

(57)摘要

本發明係提供：於半導體基板加工時，具有對濕蝕刻液的良好遮罩(保護)功能、高乾蝕刻速度，且對於段差基板的被覆性亦良好，嵌入後的膜厚差為小，可形成平坦膜的保護膜形成組成物，及使用該組成物所製造的保護膜、附有阻劑圖型的基板，及半導體裝置之製造方法。

對於半導體用濕蝕刻液的保護膜形成組成物，含有二環氧化合物(B)與 2 官能以上的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)，進一步含有有機溶劑(S)，該反應生成物(P)含有下述式(1)所示結構；



(式(1)中，Ar 表示碳原子數 6 至 40 的芳基，n 表示 2 至 10 的整數，-Y-表示-OCO-、-O-或-S-，*表示與上述反應生成物(P)分子末端的鍵結部分)。



公告本

I846857

【發明摘要】

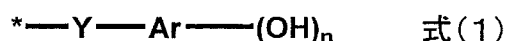
【中文發明名稱】

包含經芳基末端之聚合物之耐藥液性保護膜形成組成物

【中文】

本發明係提供：於半導體基板加工時，具有對濕蝕刻液的良好遮罩(保護)功能、高乾蝕刻速度，且對於段差基板的被覆性亦良好，嵌入後的膜厚差為小，可形成平坦膜的保護膜形成組成物，及使用該組成物所製造的保護膜、附有阻劑圖型的基板，及半導體裝置之製造方法。

對於半導體用濕蝕刻液的保護膜形成組成物，含有二環氧化合物(B)與2官能以上的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)，進一步含有有機溶劑(S)，該反應生成物(P)含有下述式(1)所示結構；



(式(1)中，Ar表示碳原子數6至40的芳基，n表示2至10的整數，-Y-表示-OCO-、-O-或-S-，*表示與上述反應生成物(P)分子末端的鍵結部分)。

【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】

包含羥芳基末端之聚合物之耐藥液性保護膜形成組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於對於半導體製造中之光刻加工，特別為使用於形成對半導體用濕蝕刻液具有優良耐性之保護膜的組成物。又關於適用前述保護膜的附有阻劑圖型之基板的製造方法，及半導體裝置的製造方法。

【先前技術】

【0002】對於半導體製造，在基板與於該上面所形成的阻劑膜之間設置阻劑下層膜，形成所望形狀的阻劑圖型之光刻加工廣為人知。於形成阻劑圖型後，進行基板的加工，但作為該步驟，雖主要使用乾蝕刻，但有時為依據基板種類而使用濕蝕刻。於專利文獻1中揭示對於含有特定交聯劑的鹼性過氧化氫水溶液之保護膜形成組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2017/191767號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

【0004】將阻劑下層膜作為蝕刻遮罩使用，將基底基板的加工以濕蝕刻進行時，對於阻劑下層膜要求在基底基板加工時對於濕蝕刻液有的良好遮罩功能(即，經遮罩的部分可保護基板)。

如此情況，該阻劑下層膜成為作為對基板的保護膜而使用者。進一步於濕蝕刻後將不要的該保護膜以乾蝕刻進行除去時，欲使該保護膜對基底基板不會產生損傷，期待在乾蝕刻可快速除去的蝕刻速度快速(高蝕刻率)的保護膜。

進一步亦期待對於所謂的段差基板的被覆性良好，且嵌入後的膜厚差小，可形成平坦膜之保護膜形成組成物。

過去欲對於濕蝕刻藥液之一種的SC-1(氨-過氧化氫溶液)表現耐性，有使用將低分子化合物(例如沒食子酸)作為添加劑而適用的方法，但在解決上述課題上有著極限。

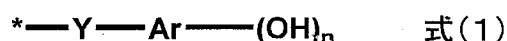
【0005】本發明之目的為解決上述課題者。

[解決課題的手段]

【0006】本發明為包含以下者。

[1]一種保護膜形成組成物，其為對於半導體用濕蝕刻液之的保護膜形成組成物，其中含有二環氧化合物(B)與2官能以上之質子產生化合物(C)的反應生成物(P)，且更含有有機溶劑(S)；上述反應生成物(P)含有下述式(1)所示結構；

【 0007 】



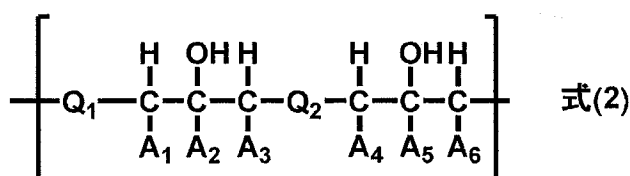
【 0008 】 (式(1)中，Ar表示碳原子數6至40的芳基，n表示2至10的整數，-Y-表示-OCO-、-O-或-S-，*表示與上述反應生成物(P)分子末端的鍵結部分)。

[2]如[1]所記載的保護膜形成組成物，其中前述2官能以上的質子產生化合物(C)為具有選自羥基、羧基、硫醇基、胺基及醯亞胺基的官能基。

[3]如[1]所記載的保護膜形成組成物，其中前述2官能以上的質子產生化合物(C)為酸二酐。

[4]如[1]至[3]中任1所記載的保護膜形成組成物，其中前述反應生成物(P)含有下述式(2)所示單位結構；

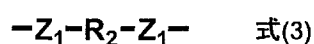
【 0009 】



【 0010 】 (式(2)中，Q₁及Q₂表示2價有機基，A₁至A₆表示氫原子、甲基或乙基)。

[5]如請求項4所記載的保護膜形成組成物，其中前述式(2)的Q₁為下述式(3)

【 0011 】 前述式(2)的Q₁為下述式(3)所示者；

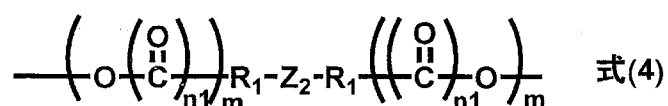


【 0012 】 (式(3)中，R₂表示直接鍵結、可由-O-、-S-

或者-S-S-中斷的碳原子數1至10的伸烷基、碳原子數2至6的伸烯基，或至少具有1個碳原子數3至10的脂環式烴環，或者碳原子數6至14的芳香族烴環的二價有機基，前述二價有機基可由選自由碳原子數1至6的烷基、碳原子數2至6的烯基、碳原子數2至6的炔基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、亞甲基、碳原子數1至6的烷氧基、碳原子數2至6的烷氧基羰基及碳原子數1至6的烷基硫基所成群的至少1個基所取代；Z₁及Z₁各表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中任一者)。

[6]如請求項4或請求項5所記載的保護膜形成組成物，前述式(2)的Q₂表示下述式(4)；

【0013】

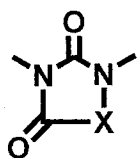


【0014】(上述式(4)中，R₁表示直接鍵結或碳原子數1至5的伸烷基，n₁及m表示0或1的整數，Z₂表示下述式(5)、式(6)或式(7)；

【0015】



式(5)



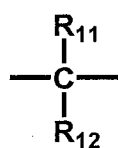
式(6)



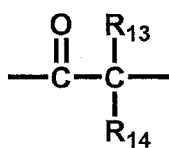
式(7)

【0016】上述式(6)中，X表示下述式(8)、式(9)或式(10)；

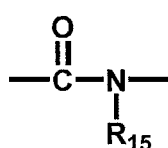
【0017】



式(8)



式(9)



式(10)

【0018】式(8)、式(9)及式(10)中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 各獨立表示氫原子、碳原子數1至6的烷基、碳原子數3至6的烯基、苯甲基或苯基，前述苯基可由選自由碳原子數1至6的烷基、鹵素原子、硝基、氰基、碳原子數1至6的烷氧基及碳原子數1至6的烷基硫基所成群的至少1種所取代， R_{13} 與 R_{14} 為彼此鍵結可形成碳原子數3至6的環)。

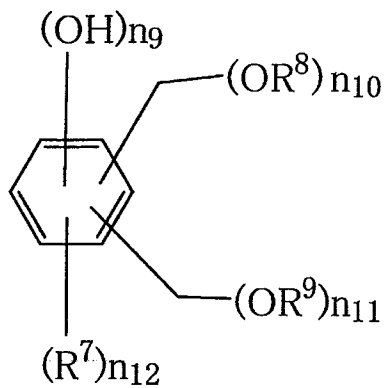
[7]如[1]至[6]中任1項所記載的保護膜形成組成物，其中前述Ar含有苯、萘及蒽結構。

[8]如[1]至[7]中任1項所記載的保護膜形成組成物，其中前述n為2至4的整數。

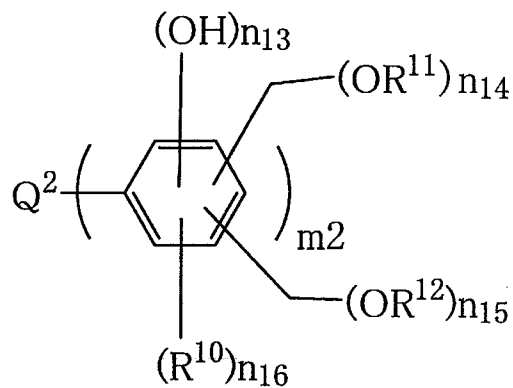
[9]如[1]至[8]中任1項所記載的保護膜形成組成物，其中進一步含有交聯劑(K)。

[10]如[9]所記載的保護膜形成組成物，其中前述交聯劑(K)為選自下述式(11)或式(12)所示化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙二醇脲化合物及脲化合物之中的化合物；

【0019】



式(11)



式(12)

【0020】(式(11)及式(12)中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價有機基； R^8 、 R^9 、 R^{11} 及 R^{12} 各表示氫原子或甲基， R^7 及 R^{10} 各表示碳原子數1至10的烷基，或碳原子數6至40的芳基；

n_9 表示 $1 \leq n_9 \leq 3$ 的整數， n_{10} 表示 $2 \leq n_{10} \leq 5$ 的整數， n_{11} 表示 $0 \leq n_{11} \leq 3$ 的整數， n_{12} 表示 $0 \leq n_{12} \leq 3$ 的整數， $3 \leq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leq 6$ 的整數；

n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 的整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 的整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 的整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 的整數， $2 \leq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leq 5$ 的整數； m_2 表示2至10的整數)。

[11]進一步含有交聯觸媒的如[1]至[10]中任1項所記載的保護膜形成組成物。

[12]進一步含有界面活性劑的如[1]至[11]中任1項所記載的保護膜形成組成物。

[13]一種保護膜，其特徵為由如[1]至[12]中任1項所記載的保護膜形成組成物所成的塗布膜之燒成物。

[14]一種附有阻劑圖型的基板之製造方法，其特徵為使用於半導體的製造上，含有將如[1]至[13]中任1項所記載的保護膜組成物塗布於半導體基板上，經燒成後形成作為阻劑下層膜的保護膜之步驟、及於該保護膜上形成阻劑膜，再經曝光、顯像後形成阻劑圖型的步驟。

[15]一種半導體裝置之製造方法，其特徵為含有於可在表面形成無機膜的半導體基板上，使用如[1]至[13]中任1項所記載的保護膜形成組成物而形成保護膜，於前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，使前述保護膜進行乾蝕刻，露出前述無機膜或前述半導體基板之表面，將乾蝕刻後的前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液使前述無機膜或前述半導體基板進行濕蝕刻及洗淨的步驟。

[發明之效果]

【0021】本發明之保護膜形成組成物，對於半導體製造中之光刻加工，例如要求平衡良好下具有下述特性。
(1)於基底基板加工時具有對濕蝕刻液的良好遮罩功能、
(2)進一步具有優良高乾蝕刻速度，及(3)優良段差基板之平坦化性。藉由平衡良好下具有此等(1)~(3)之性能，而可容易進行半導體基板之微細加工。

【實施方式】

[實施發明的型態]

《用語之說明》

【0022】對於本發明所使用的用語，若無其他特別說明，具有以下定義。

【0023】作為「碳原子數1至10的伸烷基」，可舉出亞甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基、環伸丙基、n-伸丁基、異丁烯基、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。

【0024】作為「碳原子數1至10的烷基」，可舉出甲基、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、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。

【0025】作為「碳原子數6至40的芳基」，可舉出苯基、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-氰苯基、 α -萘基、 β -萘基、o-聯苯基、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基。

【0026】作為「碳原子數2至10的烯基」，可舉出乙烯基、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-n-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-i-丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、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-n-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-n-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-s-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-i-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-i-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-n-丙基-1-丙烯基、1-n-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-t-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-i-丙基-1-丙烯基、1-i-丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊

烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基及3-環己烯基等。

【0027】作為「碳原子數2至6的伸烯基」，表示自上述「碳原子數2至10的烯基」的碳原子數2至6的烯基之內，除去1個氫原子而成為2價基者。

【0028】作為「碳原子數3至10的脂環式烴環」，可舉出環丙烷、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、聯環[2.1.0]戊烷、聯環[3.2.1]辛烷、三環[3.2.1.0^{2,7}]辛烷、螺[3,4]辛烷等。

【0029】作為「碳原子數6至14的芳香族烴環」，其表示於上述「碳原子數6至40的芳基」之內，具有碳原子數6至14的芳香族烴環者。

【0030】作為「碳原子數2至6的炔基」，其表示上述「碳原子數2至10的烯基」中之碳原子數2至6的烯基的雙鍵成為3重鍵之基者。

【0031】作為「碳原子數1至20的烷氧基」，可舉出甲氧基、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-戊基氧基、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、及1-乙基-2-甲基-n-丙氧基、環戊基氧基、環己基氧基、降冰片氧基、金剛烷基氧基、金剛烷甲基氧基、金剛烷乙基氧基、四環癸基氧基、三環癸基氧基等。

【0032】作為「碳原子數1至6的烷氧基羰基」，可舉出甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等。

【0033】作為「碳原子數1至6的烷基硫基」，可舉出甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、丁基硫基、戊基硫基及己基硫基等。

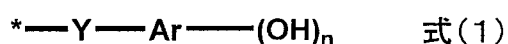
作為「鹵素原子」，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0034】

<保護膜形成組成物>

本案保護膜形成組成物，其為對半導體用濕蝕刻液者，其中含有二環氧化合物(B)與2官能以上的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)，且進一步有機溶劑(S)，於該反應生成物(P)的末端含有下述式(1)所示結構；

【0035】



【0036】(式(1)中，Ar表示碳原子數6至40的芳基，n表示2至10的整數，-Y-表示-OCO-、-O-或-S-，*表示與上

述反應生成物(P)分子末端的鍵結部分)。

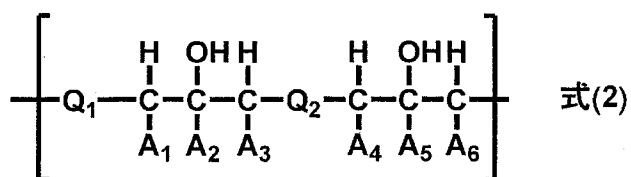
前述2官能以上的質子產生化合物(C)所具有官能基為產生質子的官能基，具體以選自羥基、羧基、硫醇基、胺基及醯亞胺基者為佳。

前述2官能以上之質子產生化合物(C)亦可為酸二酐。

本案的保護膜形成組成物中的二環氧化合物(B)與2官能以上的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)，以二環氧化合物(B)與2官能、3官能或4官能之質子產生化合物(C)的反應生成物(P)者為佳，以二環氧化合物(B)與2官能或3官能的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)者為佳，以二環氧化合物(B)與2官能的質子產生化合物(C)之反應生成物(P)者為佳。

前述反應生成物(P)以含有下述式(2)所示單位結構者為佳。

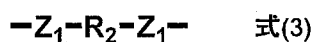
【0037】



【0038】(式(4)中，Q₁及Q₂表示2價有機基，A₁至A₆表示氫原子、甲基或乙基)。

前述式(2)之Q₁以下述式(3)所示者為佳；

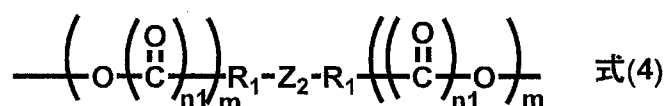
【0039】



【0040】(式(3)中， R_2 表示直接鍵結、可由-O-、-S-或者-S-S-中斷的碳原子數1至10的伸烷基、碳原子數2至6的伸烯基，或至少具有1個碳原子數3至10的脂環式烴環或者碳原子數6至14的芳香族烴環之二價有機基，前述二價有機基可由選自由碳原子數1至6的烷基、碳原子數2至6的烯基、碳原子數2至6的炔基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、亞甲基、碳原子數1至6的烷氧基、碳原子數2至6的烷氧基羰基及碳原子數1至6的烷基硫基所成群的至少1個基所取代。 Z_1 及 Z_1 各表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中任一者)。

前述式(2)之 Q_2 表示下述式(4)所示者為佳；

【0041】

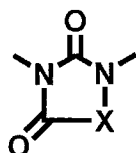


【0042】(上述式(4)中， R_1 表示直接鍵結或碳原子數1至5的伸烷基、 $n1$ 及 m 表示0或1的整數， Z_2 表示下述式(5)、式(6)或式(7)；

【0043】



式(5)



式(6)

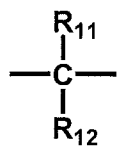


式(7)

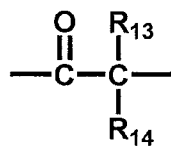
【0044】(上述式(6)中， X 表示下述式(8)、式(9)或式

(10) ;

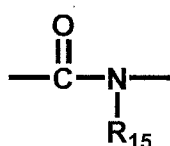
【 0045 】



式(8)



式(9)



式(10)

【 0046 】 (式(8)、式(9)及式(10)中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 各獨立表示氫原子、碳原子數1至6的烷基、碳原子數3至6的烯基、苯甲基或苯基，前述苯基可由選自由碳原子數1至6的烷基、鹵素原子、硝基、氰基、碳原子數1至6的烷氧基及碳原子數1至6的烷基硫基所成群的至少1的所取代， R_{13} 與 R_{14} 為彼此鍵結可形成碳原子數3至6的環)所示。

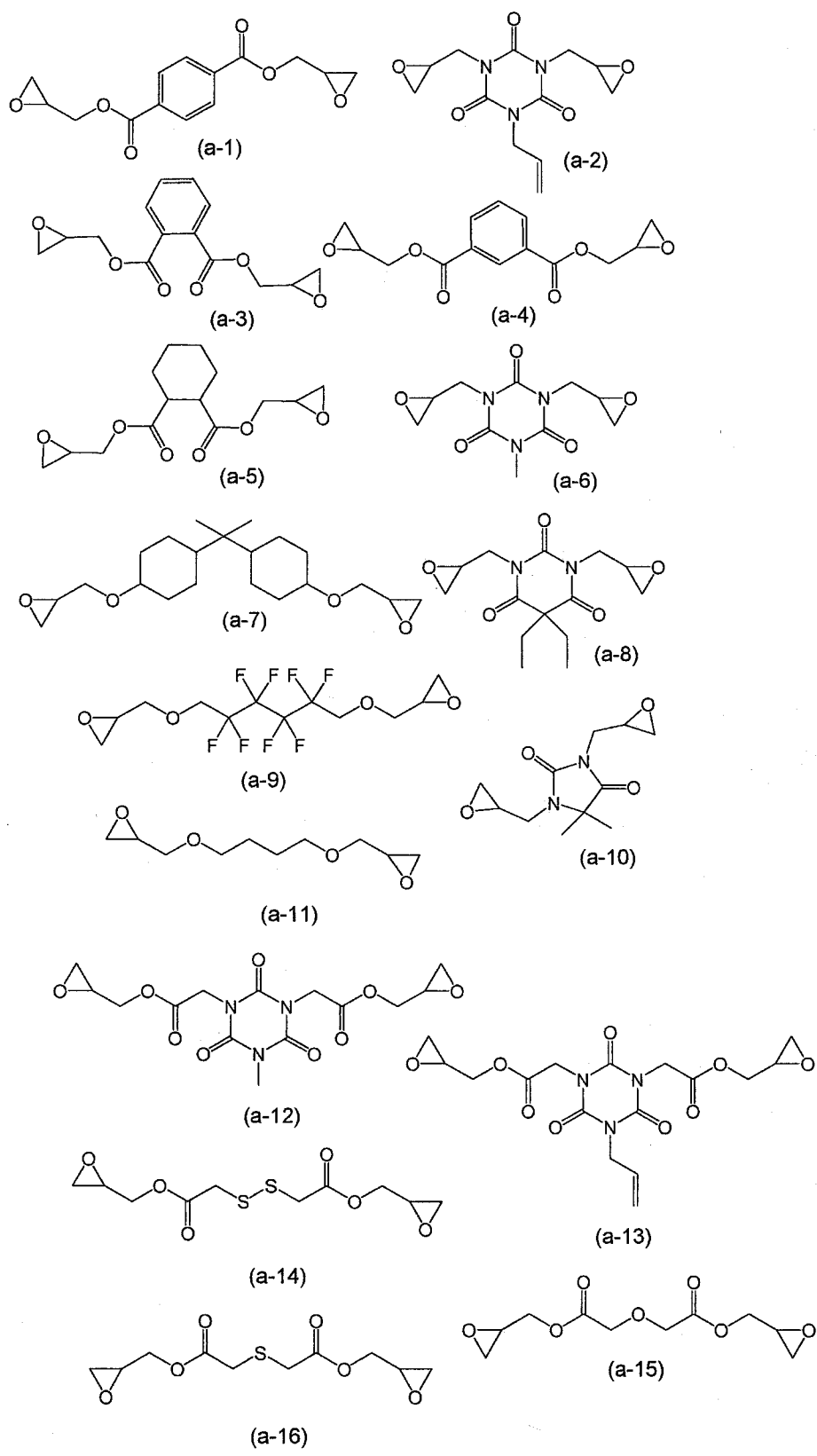
作為上述「碳原子數3至6的環」，可舉出環丙烷、環丁烷、環戊烷、環戊二烯及環己烷。

前述Ar以含有苯、萘及蔥結構者為佳。

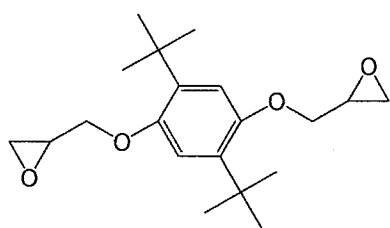
前述n以2至4的整數者為佳。

【 0047 】 作為本案的二環氧化合物(B)之具體例子，可舉出下述所舉出化合物(a-1)~(a-24)。

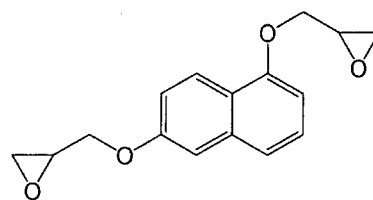
【 0048 】



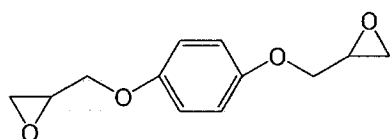
【 0049 】



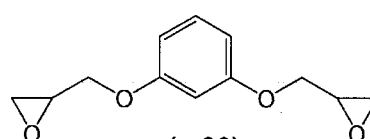
(a-17)



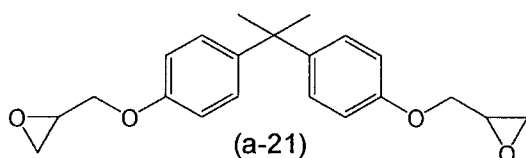
(a-18)



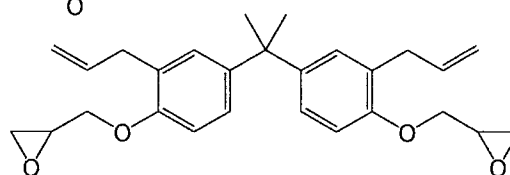
(a-19)



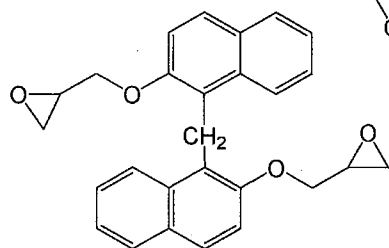
(a-20)



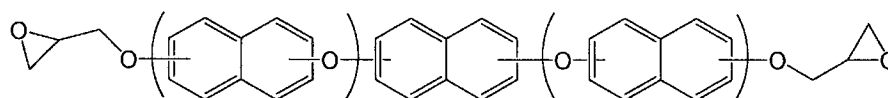
(a-21)



(a-22)



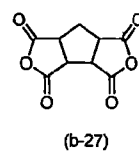
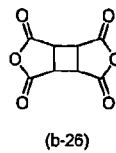
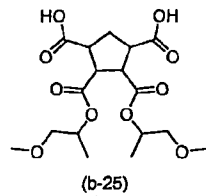
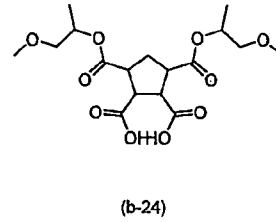
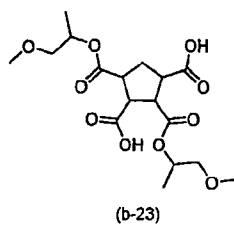
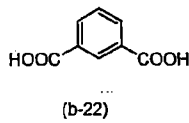
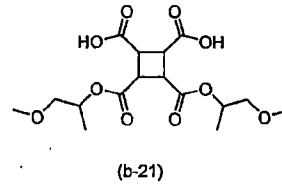
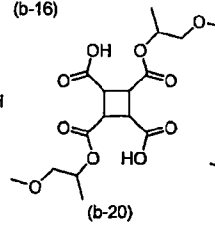
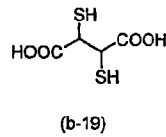
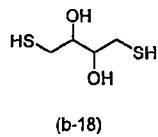
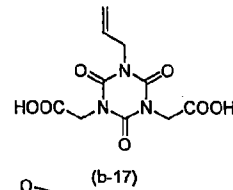
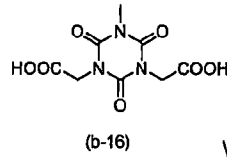
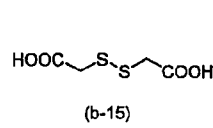
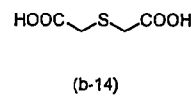
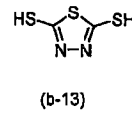
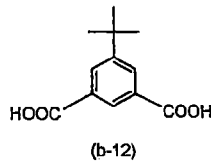
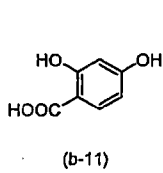
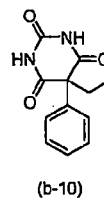
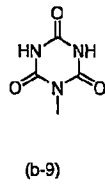
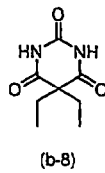
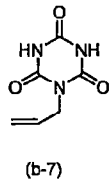
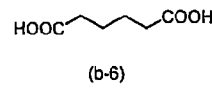
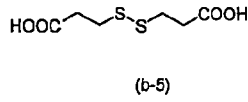
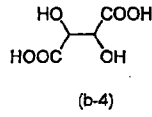
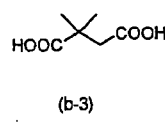
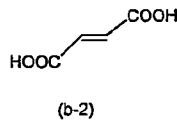
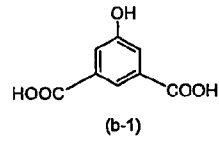
(a-23)



(a-24)

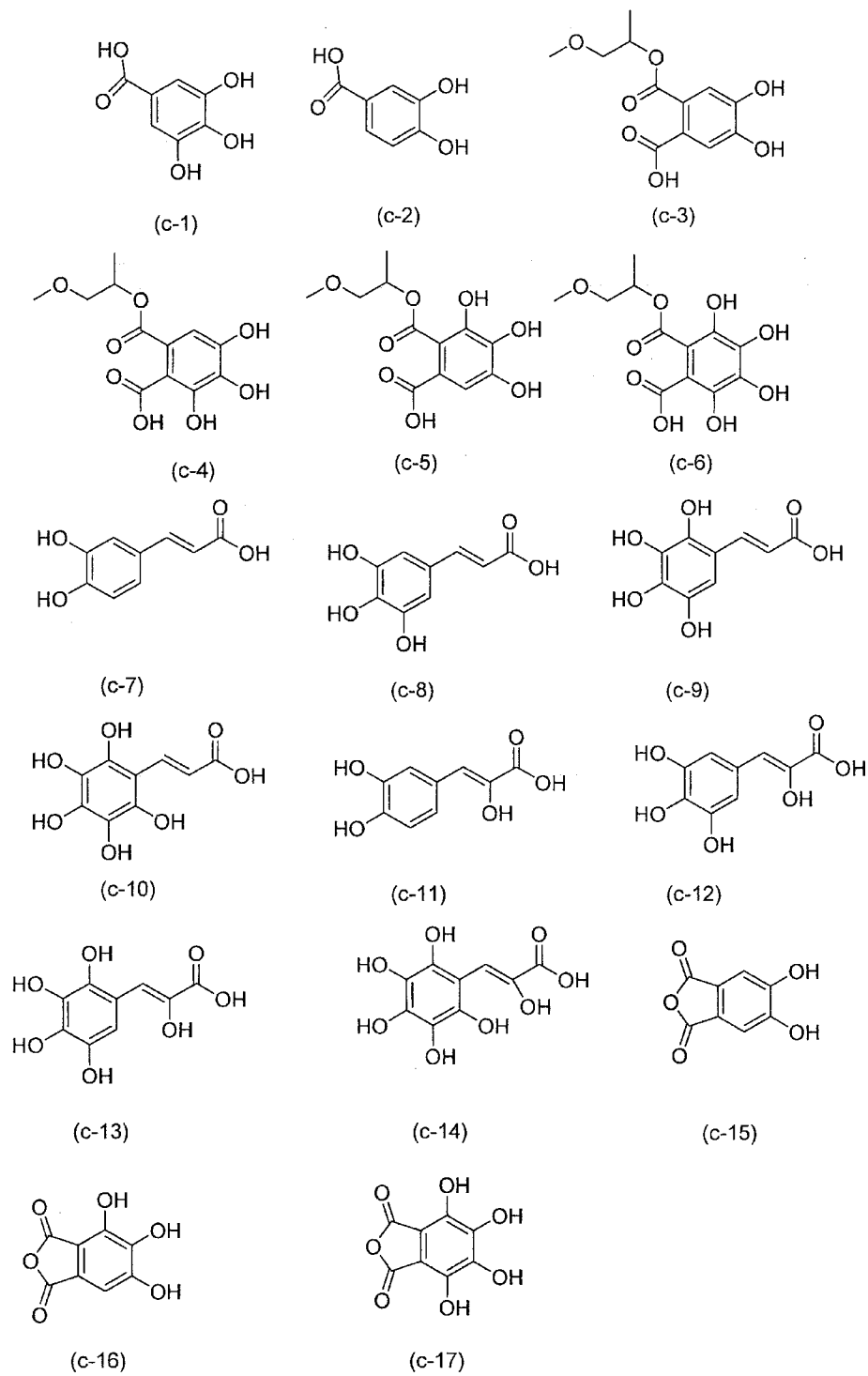
【 0050 】 作為本案的2官能以上之質子產生化合物(C)的具體例子，可舉出下述所舉出的化合物(b-1)~(b-27)。

【 0051 】



【0052】本案的保護膜形成組成物中，與上述二環氧化合物(B)進行反應的上述2官能以上的質子產生化合物(C)，可進一步與下述所例示的化合物(c-1)~(c-17)進行反應而製造反應生成物(P)。

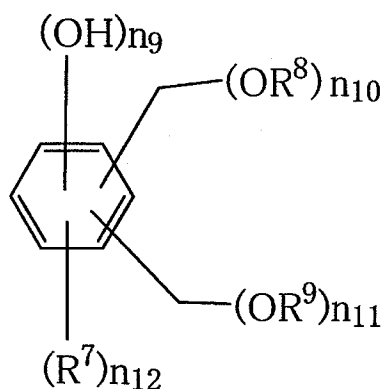
【0053】



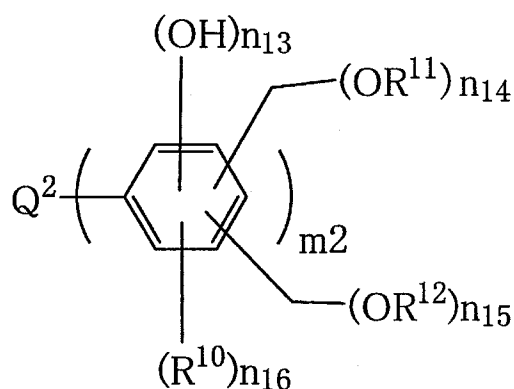
【0054】 本案的保護膜形成組成物亦可進一步含有交聯劑 (K)。

前述交聯劑(K)可選自下述式(11)或式(12)：

【0055】



式(11)



式(12)

【0056】(式(11)及式(12)中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價有機基。 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及 R^{12} 各表示氫原子或甲基， R^7 及 R^{10} 各表示碳原子數1至10的烷基或碳原子數6至40的芳基。

n_9 表示 $1 \leq n_9 \leq 3$ 的整數， n_{10} 表示 $2 \leq n_{10} \leq 5$ 的整數， n_{11} 表示 $0 \leq n_{11} \leq 3$ 的整數， n_{12} 表示 $0 \leq n_{12} \leq 3$ 的整數， $3 \leq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leq 6$ 的整數。

n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 的整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 的整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 的整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 的整數， $2 \leq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leq 5$ 的整數。 m_2 表示2至10的整數)所示WO2014/208542所記載的化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙二醇脲化合物及脲化合物中之化合物。

【0057】作為上述三聚氰胺化合物之具體例子，雖未限定於以下者，但可舉出六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲

基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1至6個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或該混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1至6個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或該混合物等。作為環氧化合物的具體例子，例如可舉出參(2,3-環氧丙基)異氰脲酸酯、三羥甲基甲烷三縮水甘油基醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、三羥乙基乙烷三縮水甘油基醚等。

【0058】作為上述胍胺化合物之具體例子，雖未限定為以下者，但可舉出四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺的1至4個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或該混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺的1至4個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或該混合物等。

作為乙二醇脲化合物之具體例子，例如可舉出四羥甲基乙二醇脲、四甲氧基乙二醇脲、四甲氧基甲基乙二醇脲、四羥甲基乙二醇脲之1個至4個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或該混合物、四羥甲基乙二醇脲的1至4個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或該混合物等。作為脲化合物之具體例子，例如可舉出四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲的1至4個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或該混合物、四甲氧基乙基脲等。

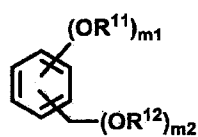
【0059】作為上述含有烯基醚基的化合物之具體例子，雖未限定為以下者，但可舉出乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙烷二醇二乙烯基醚、1,4-丁二

醇二乙烯基醚、四亞甲基甘醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-環己二醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、山梨醇四乙烯基醚、山梨醇五乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚等。

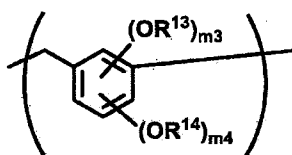
【0060】此等中，亦以乙二醇脲化合物為佳，具體以四羥甲基乙二醇脲、四甲氧基乙二醇脲、四甲氧基甲基乙二醇脲、四羥甲基乙二醇脲的1至4個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或該混合物、四羥甲基乙二醇脲的1至4個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或該混合物為佳，以四甲氧基甲基乙二醇脲為佳。

【0061】進一步作為交聯劑(K)，可舉出具有下述式(5-1)之部分結構的化合物，或具有下述式(5-2)的重複單位之聚合物或寡聚物。

【0062】



式(5-1)



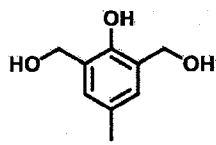
式(5-2)

【0063】上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 為氫原子或碳數1至10的烷基，此等烷基可使用上述例示者。

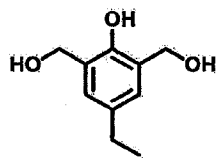
【0064】 m_1 為 $1 \leq m_1 \leq 6 - m_2$ 、 m_2 為 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 m_3 為 $1 \leq m_3 \leq 4 - m_2$ 、 m_4 為 $1 \leq m_4 \leq 3$ 。

【0065】式(5-1)及式(5-2)的化合物、聚合物、寡聚物如以下例示者。

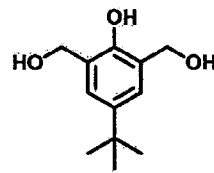
【0066】



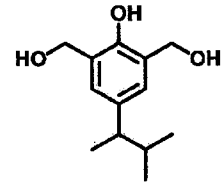
式(6-1)



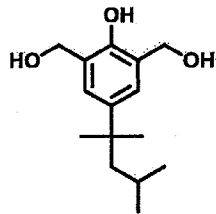
式(6-2)



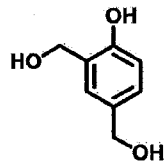
式(6-3)



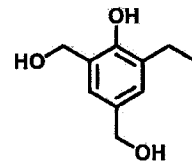
式(6-4)



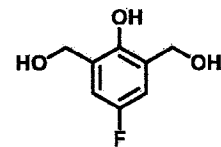
式(6-5)



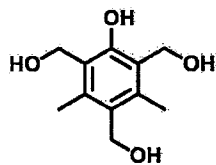
式(6-6)



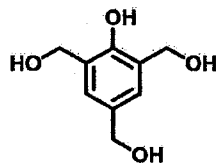
式(6-6)



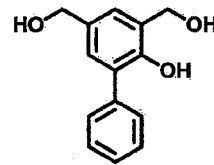
式(6-7)



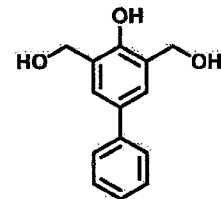
式(6-8)



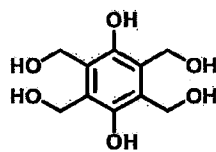
式(6-9)



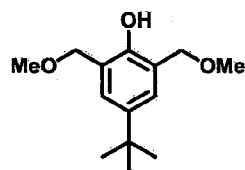
式(6-10)



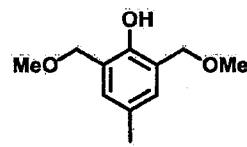
式(6-11)



式(6-12)

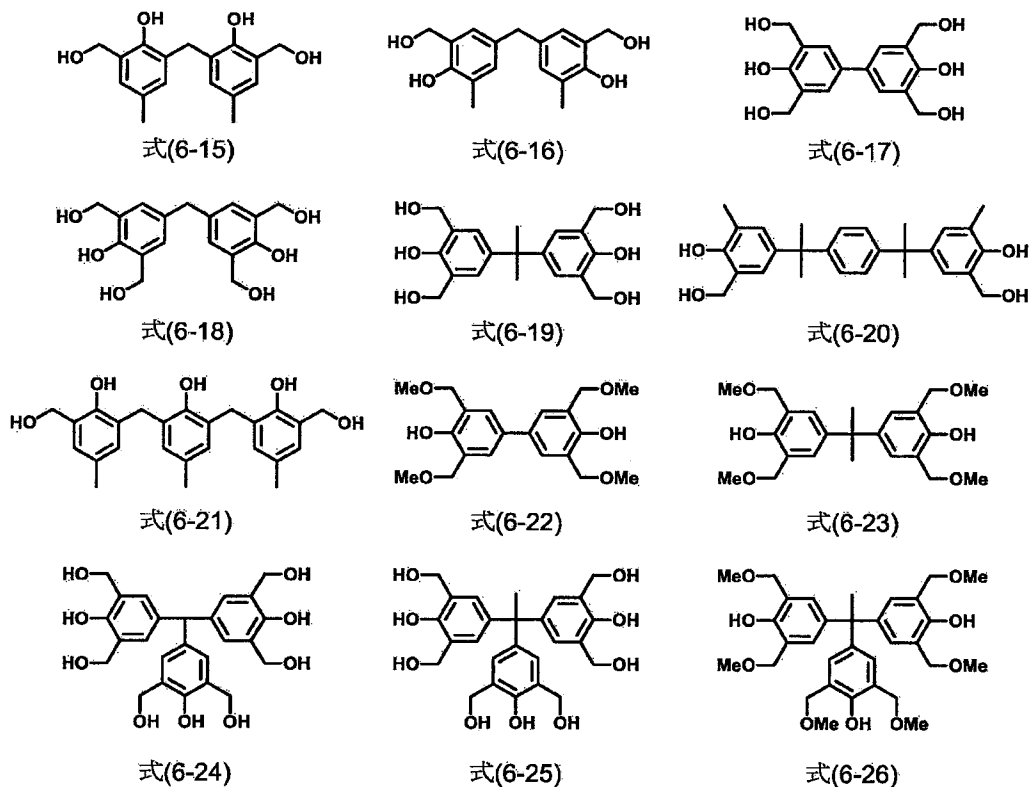


式(6-13)



式(6-14)

【0067】



【0068】上述化合物可由旭有機材工業(股)、本州化學工業(股)之製品而獲得。例如上述交聯劑之中，式(6-22)的化合物可由旭有機材工業(股)之商品名TMOM-BP而獲得。

【0069】交聯劑之添加量，雖依據所使用的塗布溶劑、所使用的基底基板、所要求的溶液黏度、所要求的膜形狀等而變動，但對於保護膜形成組成物之全固體成分而言為0.001至80質量%，以0.01至50質量%為佳，更佳為0.1至40質量%。此等交聯劑雖有藉由自身縮合而引起交聯反應者，但於本發明之上述的聚合物中存在交聯性取代基時，可與此等交聯性取代基引起交聯反應。

【0070】**[交聯觸媒]**

本發明之保護膜形成組成物中在促進交聯反應時，可作為任意成分而含有交聯觸媒。作為該交聯觸媒，雖除酸性化合物、鹼性化合物以外，亦可使用藉由熱可產生酸或鹼之化合物，但以交聯酸觸媒者為佳。作為酸性化合物，可使用磺酸化合物或羧酸化合物，作為藉由熱產生酸之化合物，可使用熱酸產生劑。

【0071】 作為磺酸化合物或羧酸化合物，例如可舉出p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎊三氟甲烷磺酸鹽(吡啶鎊三氟甲磺酸)、吡啶鎊-p-甲苯磺酸鹽、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-酚磺酸、吡啶鎊-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。

【0072】 作為熱酸產生劑，例如可舉出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)。

【0073】 此等交聯觸媒可使用1種或組合2種以上後使用。又，作為鹼性化合物，可使用胺化合物或氫氧化銨化合物，作為藉由熱產生鹼之化合物，可使用尿素。

【0074】 作為胺化合物，例如可舉出三乙醇胺、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、硬脂基二乙醇胺及二氮雜雙環辛烷等第3級胺、吡啶及4-二甲基胺基吡啶等芳香族胺。又，苯甲基胺及正丁基胺等第1級胺、二乙基胺及二正丁基胺等第2級胺亦可作為胺化合物而舉出。此等胺化合物可單獨使用，或組合二種以上後使用。

【0075】作為氫氧化銨化合物，例如可舉出氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苯甲基三甲基銨、氫氧化苯甲基三乙基銨、氫氧化十六烷基三甲基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化苯基三乙基銨。

【0076】又，作為藉由熱產生鹼之化合物，例如可使用具有如醯胺基、胺基甲酸酯基或氮雜環丙烷基之熱不安定性基，且藉由加熱可生成胺之化合物。其他亦可舉出尿素、苯甲基三甲基銨氯化物、苯甲基三乙基銨氯化物、苯甲基二甲基苯基銨氯化物、苯甲基十二烷基二甲基銨氯化物、苯甲基三丁基銨氯化物、氯化膽鹼之可藉由熱而產生鹼之化合物。

【0077】前述保護膜形成組成物為含有交聯觸媒時，該含有量，對於保護膜形成組成物之全固體成分而言為0.0001至20質量%，以0.01至15質量%為佳，更佳為0.1至10質量%。

【0078】

[界面活性劑]

本發明之保護膜形成組成物中，欲提高對於半導體基板之塗布性，可任意地含有界面活性劑。作為前述界面活性劑，例如可舉出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚類、聚氧乙烯·聚氧伸丙基嵌段共聚物類、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三硬脂酸酯等山梨糖醇脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨糖醇單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑、EFTOP[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352(Mitsubishi Materials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)、FLUORADFC430、同FC431(住友3M股份有限公司製)、Asahi Guard[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)。此等界面活性劑可單獨使用或組合二種以上後使用。前述保護膜形成組成物含有界面活性劑時，該含有量對於保護膜形成組成物之全固體成分而言為0.0001至10質量%，較佳

為0.01至5質量%。

【0079】

[有機溶劑(S)]

本發明之保護膜形成組成物中，可在使上述各成分藉由溶解於有機溶劑(S)而調製之均勻溶液狀態下使用。

【0080】 作為有關本發明之保護膜形成組成物之有機溶劑(S)，若為於上述分子內至少含有1組以上彼此隣接的2個羥基之化合物，或可溶解該聚合物之溶劑即可，可無特別限制下使用。特別因有關本發明之保護膜形成組成物係在均勻溶液狀態下使用，故考慮到該塗布性能時，以併用在光刻步驟中一般使用的有機溶劑為佳。

【0081】 作為前述有機溶劑，例如可舉出乙二醇單甲基醚、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-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺及N,N-二甲基乙醯胺。此等溶劑可單獨使用或組合2種以上後使用。

【0082】此等溶劑之中，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。以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯為特佳。

【0083】

[其他成分]

於本發明之保護膜形成組成物中，可添加吸光劑、流變調整劑、接著補助劑等。流變調整劑在提高保護膜形成組成物之流動性上為有效。接著補助劑在提高與半導體基板或阻劑之下層膜的密著性上為有效。

【0084】作為吸光劑，例如為「工業用色素之技術與市場」(CMC出版)或「染料手冊」(有機合成化學協會編)所記載的販售品吸光劑，例如可適用C.I.Disperse Yellow 1,3,4,5,7,8,13,23,31,49,50,51,54,60,64,66,68,79,82,88,90,93,102,114及124；C.I.Disperse Orange 1,5,13,25,29,30,31,44,57,72及73；C.I.Disperse Red 1,5,7,13,17,19,43,50,54,58,65,72,73,88,117,137,143,199及210；C.I.Disperse Violet 43；C.I.Disperse Blue 96；C.I.Fluorescent Brightening Agent 112,135及163；C.I.Solvent Orange 2及45；C.I.Solvent Red 1,3,8,23,24,25,27及49；C.I.Pigment Green 10；C.I.Pigment Brown 2等。上述吸光劑，通常對於保護膜形成組成物之全固體成分而言為10質量%以下，較佳為調配成5質量%以下之比例。

【0085】流變調整劑的添加目的，主要為提高保護膜形成組成物之流動性，特別對於燒烤步驟，可提高保護膜

之膜厚均勻性，或提高對孔內部之保護膜形成組成物的填充性。作為具體例子，可舉出二甲基鄰苯二甲酸酯、二乙基鄰苯二甲酸酯、二異丁基鄰苯二甲酸酯、二己基鄰苯二甲酸酯、丁基異癸基鄰苯二甲酸酯等鄰苯二甲酸衍生物、二正丁基己二酸酯、二異丁基己二酸酯、二異辛基己二酸酯、辛基癸基己二酸酯等己二酸衍生物、二正丁基蘋果酸酯、二乙基蘋果酸酯、二壬基蘋果酸酯等馬來酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、四氫糠基油酸酯等油酸衍生物，或正丁基硬脂酸酯、甘油基硬脂酸酯等硬脂酸衍生物。這些流變調整劑的調配比率為，對於保護膜形成組成物之全固體成分而言通常為未達30質量%。

【0086】接著補助劑的添加目的為，主要為提高基板或者阻劑與保護膜形成組成物之密著性，特別係以對於顯像而不使阻劑剝離的目的下添加。作為具體例子，可舉出三甲基氯矽烷、二甲基羥甲基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等氯矽烷類、三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基羥甲基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等的烷氧基矽烷類、六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽基)脲、二甲基三甲基矽基胺、三甲基矽基咪唑等矽氮烷類、羥甲基三氯矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷類、苯並三唑、苯並咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯並咪唑、2-巯基苯並噁唑、2-巯基苯並噻唑、尿唑、硫脲嘧

啖、巰基咪唑、巰基嘧啶等雜環式化合物或1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等尿素或硫脲化合物。此等接著補助劑對於保護膜形成組成物之全固體成分而言，通常在未達5質量%，較佳為未達2質量%之比例下配合。

【0087】

[保護膜形成組成物]

有關本發明的保護膜形成組成物之固體成分，通常為0.1至70質量%，較佳為0.1至60質量%。固體成分為，自保護膜形成組成物除去溶劑之全成分的含有比例。於固體成分中之聚合物的比例依序以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%為佳。

【0088】

[附有阻劑圖型之基板及半導體裝置之製造方法]

以下對於使用有關本發明的保護膜形成組成物之附有阻劑圖型的基板之製造方法及半導體裝置之製造方法做說明。

【0089】有關本發明之附有阻劑圖型之基板可由，將上述保護膜形成組成物塗布於半導體基板上，藉由燒成而製造。

【0090】作為本發明之保護膜形成組成物所塗布的半導體基板，例如可舉出矽晶圓、鍺晶圓及砷化鎵、磷化銻、氮化鎵、氮化銻、氮化鋁等化合物半導體晶圓。

【0091】使用於表面形成無機膜之半導體基板時，該無機膜例如可藉由ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆

積)法、反應性濺射法、離子電鍍法、真空蒸鍍法、旋塗法(旋轉玻璃：SOG)而形成。作為前述無機膜，例如可舉出聚矽膜、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。

【0092】於如此半導體基板上，可藉由旋塗器、塗布器等適當塗布方法而塗布本發明之保護膜形成組成物。其後，使用加熱板等加熱手段藉由燒烤而形成保護膜。作為燒烤條件，可自燒烤溫度 100°C 至 400°C 且燒烤時間0.3分鐘至60分鐘之中適宜地選擇。以燒烤溫度 120°C 至 350°C 且燒烤時間0.5分鐘至30分鐘為佳，較佳為燒烤溫度 150°C 至 300°C 且燒烤時間0.8分鐘至10分鐘。作為所形成的保護膜之膜厚，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 $0.5\mu\text{m}$ 。燒烤時的溫度若比上述範圍低時，交聯會變得不充分，所形成的保護膜變得難有對於阻劑溶劑或鹼性過氧化氫水溶液之耐性。另一方面，燒烤時的溫度比上述範圍高時，保護膜會藉由熱而分解。

【0093】曝光為通過欲形成的所定圖型之遮罩(光罩；Reticle)而進行，例如使用i線、KrF準分子激光、ArF準分子激光、EUV(極端紫外線)或EB(電子線)。於顯像中使用鹼顯像液，顯像溫度由 5°C 至 50°C ，顯像時間由10秒至300秒中適宜地選擇。作為鹼顯像液，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類、乙基胺、n-丙基胺等第一胺類、二乙基胺、二-n-

丁基胺等第二胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等第三胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類、四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、膽鹼等第4級銨鹽、吡咯、哌啶等環狀胺類等鹼類之水溶液。亦可使用於上述鹼類之水溶液中進一步添加適當量的異丙醇等醇類、非離子系等界面活性劑。此等中較佳顯像液為第四級銨鹽，更佳為四甲基銨氫氧化物及膽鹼。且，於這些顯像液中可添加界面活性劑等。取代鹼顯像液可藉由乙酸丁酯等有機溶劑進行顯像，可使用光阻劑之鹼溶解速度未提高的部分進行顯像之方法。

【0094】 其次，將所形成的阻劑圖型作為遮罩，對前述保護膜進行乾蝕刻。此時，於所使用的半導體基板之表面上形成有前述無機膜時，露出該無機膜表面，於所使用的半導體基板之表面上未形成前述無機膜時，使半導體基板之表面露出。

【0095】 進一步將乾蝕刻後之保護膜(於該保護膜上殘存阻劑圖型時，該阻劑圖型亦是)作為遮罩，藉由使用半導體用濕蝕刻液進行濕蝕刻時，可形成所望圖型。

【0096】 作為半導體用濕蝕刻液，可使用欲使半導體用晶圓進行蝕刻加工的一般藥液，例如可使用顯示酸性的物質、顯示鹼性的物質中任一種。

【0097】 作為顯示酸性的物質，例如可舉出過氧化氫、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、磷酸或此等混合液。

【0098】作為顯示鹼性的物質，可舉出使氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氰化鈉、氰化鉀、三乙醇胺等有機胺與過氧化氫水進行混合後使pH成鹼性之鹼性過氧化氫水。作為具體例子，可舉出SC-1(氨-過氧化氫溶液)。其他可使用使pH成為鹼性者，例如混合尿素與過氧化氫水，藉由加熱引起尿素的熱分解而產生氨，最終pH變成鹼性者亦可作為濕蝕刻之藥液使用。

【0099】此等中，亦以酸性過氧化氫水或鹼性過氧化氫水者為佳。

【0100】此等藥液可含有界面活性劑等添加劑。

【0101】半導體用濕蝕刻液的使用溫度以25℃至90℃者為佳，以40℃至80℃者為更佳。作為濕蝕刻時間，以0.5分鐘至30分鐘者為佳，以1分鐘至20分鐘者為更佳。

[實施例]

【0102】以下舉出實施例而具體說明本發明之內容，但本發明並非僅限定於此等者。

本說明書的下述合成例1至合成例4所示聚合物之重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法(以下簡稱為GPC)之測定結果。測定為使用Tosoh(股)製GPC裝置，測定條件等如以下所示。

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

管柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃(THF)

流量：1.0ml/分鐘

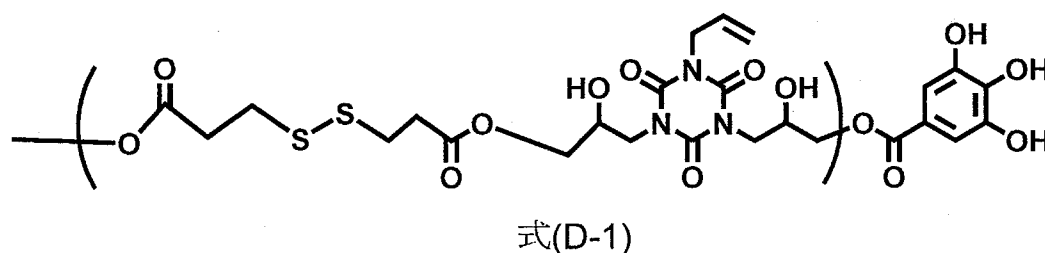
標準試料：聚苯乙烯(Tosoh(股)製)

【0103】

<合成例1>

將單烯丙基二縮水甘油基異氰脲酸酯(四國化成工業(股)製之製品名MA-DGIC)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業(股)製之商品名：DTDPA)12.69g、沒食子酸水合物4.22g及作為觸媒的四丁基磷溴化物1.81g溶解於丙二醇單甲基醚58.09g後，在105℃進行24小時反應，得到含有反應生成物之溶液(固體成分40質量%)。所得之反應生成物的重複單位與末端結構如式(D-1)所示。進行所得的反應生成物之GPC分析後，得到以標準聚苯乙烯換算下為重量平均分子量3100者。

【0104】



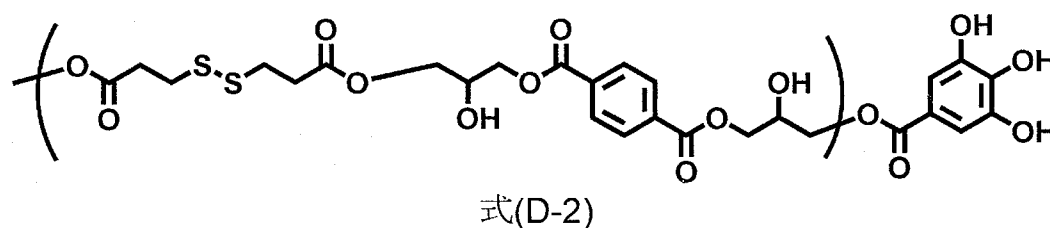
【0105】

<合成例2>

將二縮水甘油基對苯二甲酸酯(Nagase Chemtex(股)之製品名EX-711)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業

(股)製之商品名：DTDPA)12.33g、沒食子酸水合物4.11g及作為觸媒的四丁基鎘溴化物1.76g溶解於丙二醇單甲基醚57.29g後，在105℃進行24小時反應，得到含有反應生成物的溶液(固體成分40質量%)。所得的反應生成物之重複單位與末端結構如式(D-2)所示。進行所得的反應生成物之GPC分析後，得到以標準聚苯乙烯換算下為重量平均分子量3900。

【0106】



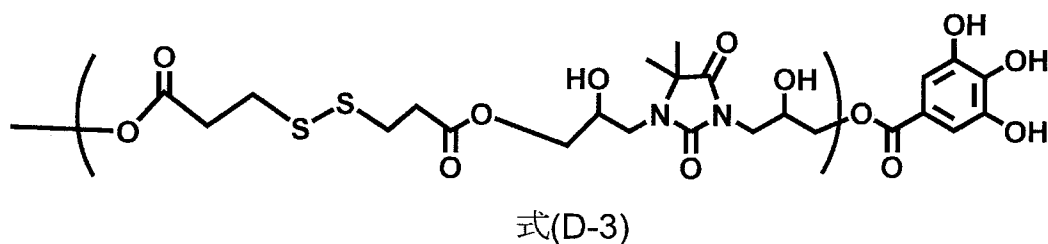
式(D-2)

【0107】

<合成例3>

將1,3'-二縮水甘油基乙內醯脲(四國化成工業(股)製)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業(股)製之商品名：DTDPA)12.69g、沒食子酸水合物4.23g及作為觸媒的四丁基鎘溴化物1.81g溶解於丙二醇單甲基醚58.09g後，在105℃進行24小時反應，得到含有反應生成物之溶液(固體成分40質量%)。所得的反應生成物之重複單位與末端結構如式(D-3)所示。進行所得的反應生成物之GPC分析後，得到以標準聚苯乙烯換算下為重量平均分子量3900。

【0108】

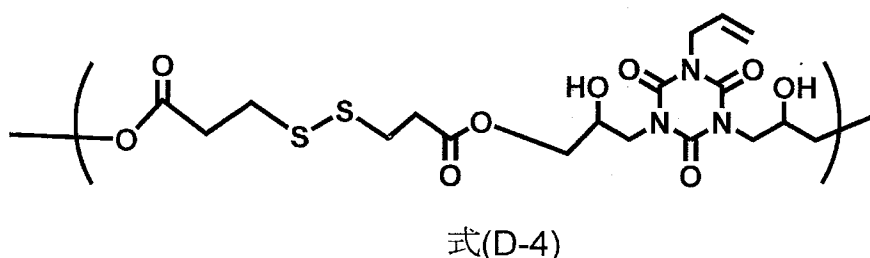


【0109】

<合成例4>

將單烯丙基二縮水甘油基異氰尿酸酯(四國化成工業(股)製、製品名MA-DGIC)20.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業(股)製之商品名：DTDPA)16.42g、作為觸媒的乙基三苯基磷溴化物0.659g溶解於丙二醇單甲基醚92.71g後，在105℃進行24小時反應，得到含有反應生成物之溶液(固體成分20質量%)。所得的反應生成物具有式(D-4)之重複單位。進行所得的反應生成物之GPC分析後，得到以標準聚苯乙烯換算下為重量平均分子量4600。

【0110】



【0111】以下對於本發明藉由實施例進行更具體的說明。但，本發明並非僅限定於下述實施例之記載者。又，

作為鹼性過氧化氫水溶液，使用以下表1所示的組成之藥液，但適用於本發明的鹼性過氧化氫水溶液並未僅限定於該組成。

【0112】

<實施例1>

於含有在合成例1所得的聚合物之溶液27.62g中，添加吡啶鎊三氟甲磺酸0.552g、丙二醇單甲基醚乙酸酯18.84g及丙二醇單甲基醚152.99g後作成溶液。將該溶液使用孔徑0.02 μm 之聚乙烯製微濾器進行過濾後，調製出保護膜形成組成物。

【0113】

<實施例2>

於含有在合成例2所得的聚合物之溶液27.62g中，添加吡啶鎊三氟甲磺酸0.552g、丙二醇單甲基醚乙酸酯18.84g及丙二醇單甲基醚152.99g後作成溶液。將該溶液使用孔徑0.02 μm 之聚乙烯製微濾器進行過濾後，調製出保護膜形成組成物。

【0114】

<實施例3>

於含有在合成例3所得的聚合物之溶液27.62g中，添加吡啶鎊三氟甲磺酸0.552g、丙二醇單甲基醚乙酸酯18.84g及丙二醇單甲基醚152.99g作成溶液。將該溶液使用孔徑0.02 μm 之聚乙烯製微濾器進行過濾後，調製出保護膜形成組成物。

【 0115】

<實施例 4>

於含有在合成例 1 所得的聚合物之溶液 27.62g 中，添加吡啶鎘三氟甲磺酸 0.552g、TMOM-BP(本州化學工業(股)製)1.105g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 18.84g 及丙二醇單甲基醚 152.99g 作成溶液。將該溶液使用孔徑 0.02 μ m 之聚乙烯製微濾器進行過濾後，調製出保護膜形成組成物。

【 0116】

<比較例 1>

於含有在合成例 4 所得的聚合物之溶液 55.24g 中，添加吡啶鎘三氟甲磺酸 0.552g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 18.84g 及丙二醇單甲基醚 125.37g 作成溶液。將該溶液使用孔徑 0.02 μ m 之聚乙烯製微濾器進行過濾後，調製出保護膜形成組成物。

【 0117】

(塗膜之形成)

於氮化鈦膜形成於表面的矽基板上，以旋塗方法塗布在實施例 1 至實施例 3 所調製的保護膜形成組成物及在比較例 1 所調製的膜形成組成物，在 220 $^{\circ}$ C 進行 60 秒燒烤後，至作出 100nm 膜厚之塗膜。

【 0118】

(對於鹼性過氧化氫水溶液之耐性試驗)

使用在實施例 1 至實施例 3 所調製的保護膜形成組成物及在比較例 1 所調製的膜形成組成物，在氮化鈦膜形成在

表面的矽基板上製作出塗膜，將該塗膜於在下述表1所示組成之鹼性過氧化氫水溶液中，以同表所示溫度進行1分鐘浸漬，其後經水洗、乾燥後之塗膜的狀態以目視進行觀察。將該結果如下述表2所示。表2中之“○”表示，即使經1分鐘處理後亦未見到塗膜的剝落之狀態，“×”表示經1分鐘處理後於塗膜之一部分或全部觀察到剝落之狀態。

【0119】

【表1】

鹼性過氧化氫水溶液之組成及處理溫度

28 質量%	33 質量%		
氨 水溶液	過氧化氫 水溶液	水	溫度
25mL	100mL	500mL	70°C

【0120】

【表2】

	耐性試驗之結果
實施例 1	○
實施例 2	○
實施例 3	○
實施例 4	○
比較例 1	×

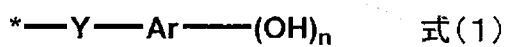
【0121】由上述表2之結果得知，使用在實施例1至實施例3所調製的保護膜形成組成物所製作的塗膜為顯示對於鹼性過氧化氫水溶液具有充分耐性者。即，得知此等塗膜可成為對於鹼性過氧化氫水溶液之保護膜。另一方面，得知使用在比較例1所調製的膜形成組成物所製作的塗膜為顯示對鹼性過氧化氫水溶液不具有耐性者，此等塗膜無法得到對鹼性過氧化氫水溶液之保護膜。

[產業上可利用性]

【0122】有關本發明之保護膜形成組成物為，使用在基板加工的濕蝕刻液時因具有優良耐性及高乾蝕刻速度，使基板加工變得容易，且塗布於段差基板時，可提高優良場合平坦化性之保護膜者。

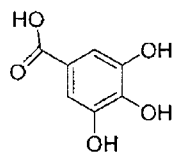
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種保護膜形成組成物，其為對於半導體用濕蝕刻液之保護膜形成組成物，其特徵為含有二環氧化合物(B)與 2 官能以上之質子產生化合物(C)的反應生成物(P)，且更含有有機溶劑(S)；上述反應生成物(P)含有下述式(1)所示結構；

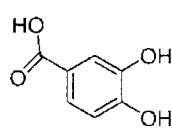


(式(1)中，Ar表示碳原子數 6 至 40 的芳基，n 表示 2 至 10 的整數，-Y-表示 -OCO-、-O-或 -S-，*表示與上述反應生成物(P)分子末端的鍵結部分)

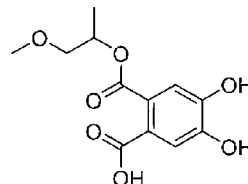
上述反應生成物(P)為與上述二環氧化合物(B)進行反應的上述 2 官能以上的質子產生化合物(C)，進一步與下述所例示的化合物(c-1)~(c-17)進行反應而製造的反應生成物(P)，



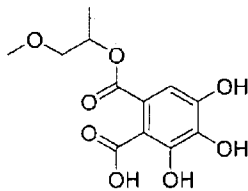
(c-1)



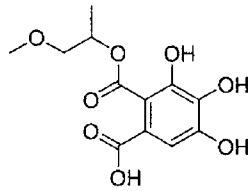
(c-2)



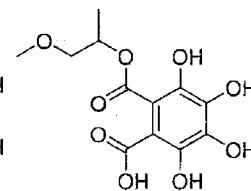
(c-3)



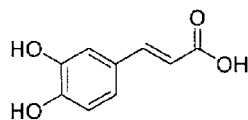
(c-4)



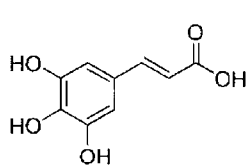
(c-5)



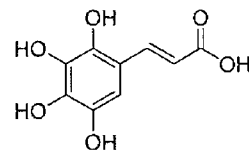
(c-6)



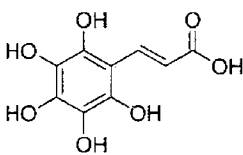
(c-7)



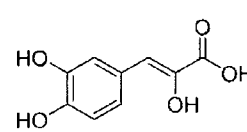
(c-8)



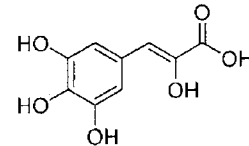
(c-9)



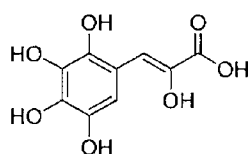
(c-10)



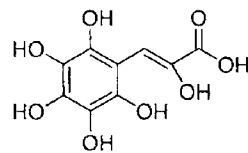
(c-11)



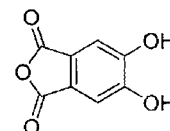
(c-12)



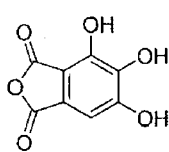
(c-13)



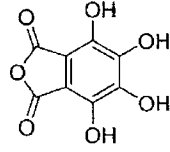
(c-14)



(c-15)



(c-16)

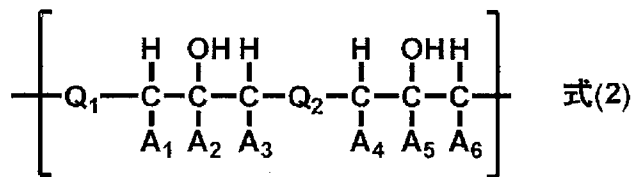


(c-17)

【請求項2】如請求項1之保護膜形成組成物，其中前述2官能以上的質子產生化合物(C)為具有選自羥基、羧基、硫醇基、胺基及醯亞胺基之官能基。

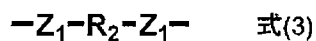
【請求項3】如請求項1之保護膜形成組成物，其中前述2官能以上的質子產生化合物(C)為酸二酐。

【請求項4】如請求項1至3中任1項之保護膜形成組成物，其中前述反應生成物(P)含有下述式(2)所示單位結構；



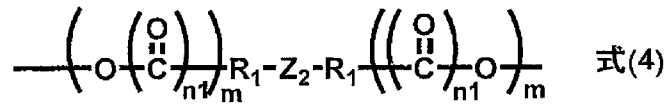
(式(2)中， Q_1 及 Q_2 表示2價有機基， A_1 至 A_6 表示氫原子、甲基或乙基)。

【請求項5】如請求項4之保護膜形成組成物，其中前述式(2)的 Q_1 為下述式(3)所示者；



(式(3)中， R_2 表示直接鍵結、可由-O-、-S-或者-S-S-中斷的碳原子數1至10的伸烷基、碳原子數2至6的伸烯基，或至少具有1個碳原子數3至10的脂環式烴環或者碳原子數6至14的芳香族烴環之二價有機基，前述二價有機基可由選自由碳原子數1至6的烷基、碳原子數2至6的烯基、碳原子數2至6的炔基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、亞甲基、碳原子數1至6的烷氧基、碳原子數2至6的烷氧基羰基及碳原子數1至6的烷基硫基所成群的至少1個基所取代； Z_1 及 Z_1 各表示-COO-、-OCO-、-O-、-S-中任一者)。

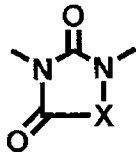
【請求項 6】如請求項 4 或 5 之保護膜形成組成物，前述式 (2) 的 Q₂ 表示下述式 (4)；



(上述式 (4) 中，R₁ 表示直接鍵結或碳原子數 1 至 5 的伸烷基，n₁ 及 m 表示 0 或 1 的整數，Z₂ 表示下述式 (5)、式 (6) 或式 (7)；



式(5)

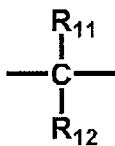


式(6)

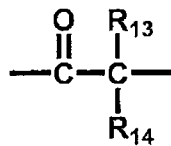


式(7)

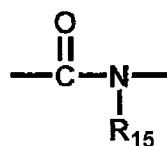
上述式 (6) 中，X 表示下述式 (8)、式 (9) 或式 (10)；



式(8)



式(9)



式(10)

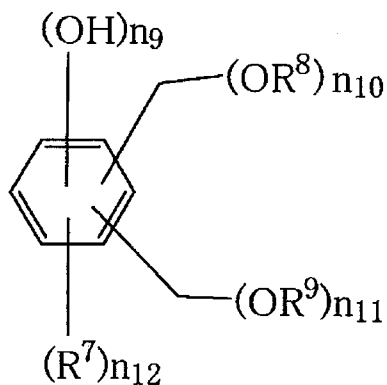
上述式 (8)、式 (9) 及式 (10) 中，R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄ 及 R₁₅ 各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 6 的烷基、碳原子數 3 至 6 的烯基、苯甲基或苯基，前述苯基可由選自由碳原子數 1 至 6 的烷基、鹵素原子、硝基、氰基、碳原子數 1 至 6 的烷氧基及碳原子數 1 至 6 的烷基硫基所成群的至少 1 個所取代，R₁₃ 與 R₁₄ 為彼此鍵結可形成碳原子數 3 至 6 的環)。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之保護膜形成組成物，其中前述 Ar 含有苯、萘及蒽結構。

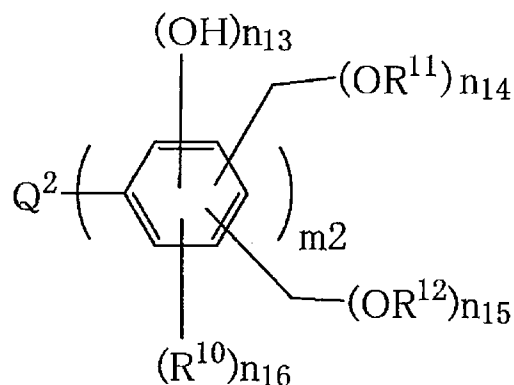
【請求項 8】如請求項 1 或 2 之保護膜形成組成物，其中前述 n 為 2 至 4 的整數。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之保護膜形成組成物，其中進一步含有交聯劑 (K)。

【請求項 10】如請求項 9 之保護膜形成組成物，其中前述交聯劑 (K) 為選自下述式 (11) 或式 (12) 所示化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙二醇脲化合物及脲化合物之中的化合物；



式(11)



式(12)

(式 (11) 及式 (12) 中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價有機基； R^8 、 R^9 、 R^{11} 及 R^{12} 各表示氫原子或甲基， R^7 及 R^{10} 各表示碳原子數 1 至 10 的烷基，或碳原子數 6 至 40 的芳基；

n_9 表示 $1 \leq n_9 \leq 3$ 的整數， n_{10} 表示 $2 \leq n_{10} \leq 5$ 的整數， n_{11} 表示 $0 \leq n_{11} \leq 3$ 的整數， n_{12} 表示 $0 \leq n_{12} \leq 3$ 的整數，3

$\leq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leq 6$ 的整數；

n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 的整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 的整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 的整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 的整數， $2 \leq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leq 5$ 的整數； m_2 表示 2 至 10 的整數)。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之保護膜形成組成物，其中進一步含有交聯觸媒。

【請求項 12】如請求項 1 或 2 之保護膜形成組成物，其中進一步含有界面活性劑。

【請求項 13】一種保護膜，其特徵為由如請求項 1 至 12 中任 1 項之保護膜形成組成物所成的塗布膜之燒成物。

【請求項 14】一種附有阻劑圖型的基板之製造方法，其特徵為使用於半導體的製造上，含有將如請求項 1 至 13 中任一項之保護膜組成物塗布於半導體基板上，經燒成後形成作為阻劑下層膜之保護膜的步驟，及於該保護膜上形成阻劑膜，再經曝光、顯像後形成阻劑圖型的步驟。

【請求項 15】一種半導體裝置之製造方法，其特徵為含有於可在表面形成無機膜的半導體基板上，使用如請求項 1 至 13 中任 1 項之保護膜形成組成物而形成保護膜，於前述保護膜上形成阻劑圖型，將前述阻劑圖型作為遮罩，使前述保護膜進行乾蝕刻，露出前述無機膜或前述半導體基板之表面，將乾蝕刻後的前述保護膜作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液使前述無機膜或前述半導體基板進行濕蝕刻及洗淨的步驟。