



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202336141 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112103330

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08L31/06 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01L23/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/02 日本

2022-015051

(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：上林哲 KAMIBAYASHI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 67 頁

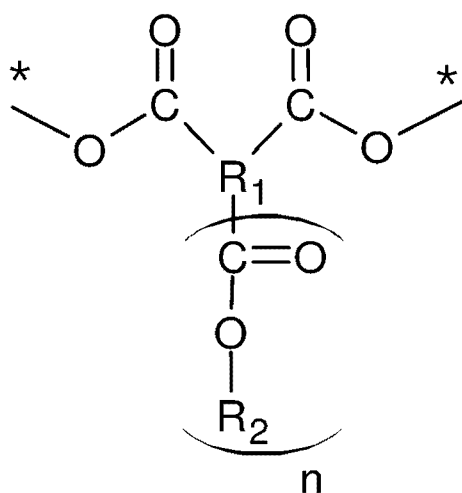
(54)名稱

保護膜形成用組成物

(57)摘要

本發明提供一種保護膜形成用組成物，其係用以形成保護膜，前述保護膜可保護在表面形成有無機膜之半導體基板的前述無機膜免受濕蝕刻；

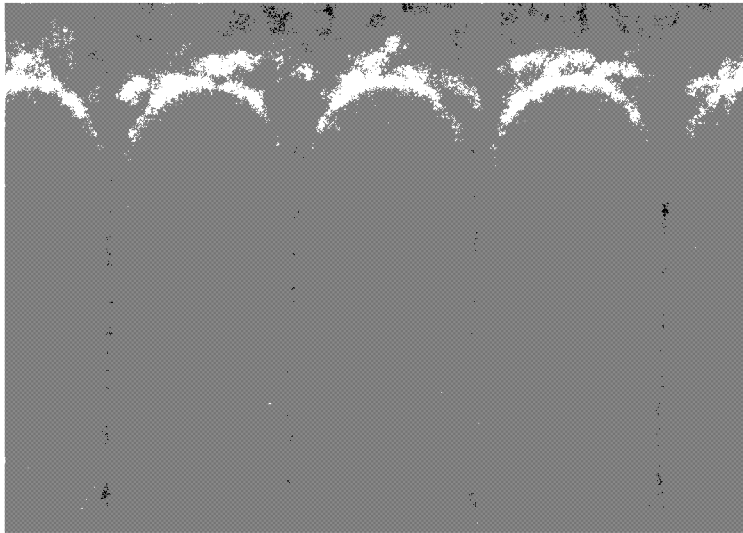
保護膜形成用組成物係含有具有由下述式 (A) 表示之部分結構之聚合物、及溶劑。



式 (A)

(式 (A) 中， R_1 表示 $(n + 2)$ 價有機基。 R_2 表示氫原子或是表示可經取代基取代之碳數 1 ~ 13 的烷基。 n 表示 1 或 2。 $*$ 表示鍵結鍵。)

指定代表圖：



【圖 2】

【發明摘要】

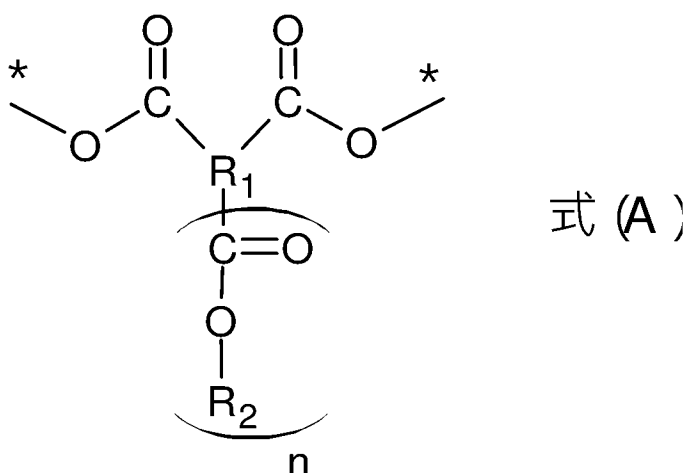
【中文發明名稱】

保護膜形成用組成物

【中文】

本發明提供一種保護膜形成用組成物，其係用以形成保護膜，前述保護膜可保護在表面形成有無機膜之半導體基板的前述無機膜免受濕蝕刻；

保護膜形成用組成物係含有具有由下述式（A）表示之部分結構之聚合物、及溶劑。



（式（A）中， R_1 表示（ $n+2$ ）價有機基。 R_2 表示氫原子或是表示可經取代基取代之碳數1～13的烷基。 n 表示1或2。 $*$ 表示鍵結鍵。）

【指定代表圖】圖2

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

保護膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用以形成保護膜之組成物，前述保護膜在半導體製造之微影製程中尤其對於半導體用濕蝕刻液具優異的耐性。此外，本發明係關於一種由前述組成物所形成之保護膜及應用該保護膜之附光阻圖案之基板之製造方法、以及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】 半導體製造中，在基板與形成於其上之光阻膜之間設置光阻下層膜並形成期望形狀的光阻圖案之微影製程已廣為人知。在形成光阻圖案之後對基板進行加工，其步驟主要係利用乾蝕刻，但也會有視基板種類而利用濕蝕刻之情形。專利文獻1中，已揭露一種具有鹼性過氧化氫水耐性之光阻下層膜材料。

〔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】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0004】 在使用保護膜形成用組成物來形成半導體基板的保護膜並以保護膜作為蝕刻遮罩再利用濕蝕刻來對基底基板進行加工之情形下，會要求保護膜具有對於半導體用濕蝕刻液之良好的遮罩功能（即遮罩部分可保護基板）及對於光阻組成物中所含之溶劑之耐性（耐溶劑性）。此外也要求在越發微細化之半導體基板上的微細結構中埋入樹脂而不會有孔洞（空隙）。

【0005】 本發明係有鑑於前述情事所成之發明，目的在於提供一種保護膜形成用組成物，其係可在微細結構中埋入樹脂而不會有孔洞（空隙），並且可形成保護膜；前述保護膜對於半導體用濕蝕刻液具優異的耐性且對於光阻組成物中所含之溶劑具優異的耐性。此外，本發明之目的在於提供一種由前述保護膜形成用組成物所形成之保護膜、應用該保護膜之附光阻圖案之基板之製造方法、以及半導體裝置之製造方法。

〔技術手段〕

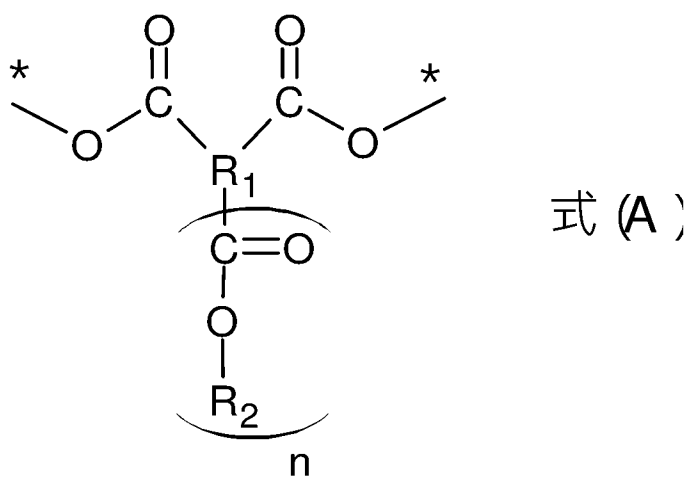
【0006】 本發明人為了解決前述課題而進行深入研究後，發現可藉由在保護膜形成用組成物中所含之聚合物中導入由下述式（A）表示之部分結構來解決前述課題，從而完成本發明。

【0007】 即，本發明係包含以下態樣。

〔1〕一種保護膜形成用組成物，其係用以形成保護膜，前述保護膜可保護在表面形成有無機膜之半導體基板的前述無機膜免受濕蝕刻；

前述保護膜形成用組成物係含有具有由下述式（A）表示之部分結構之聚合物、及溶劑。

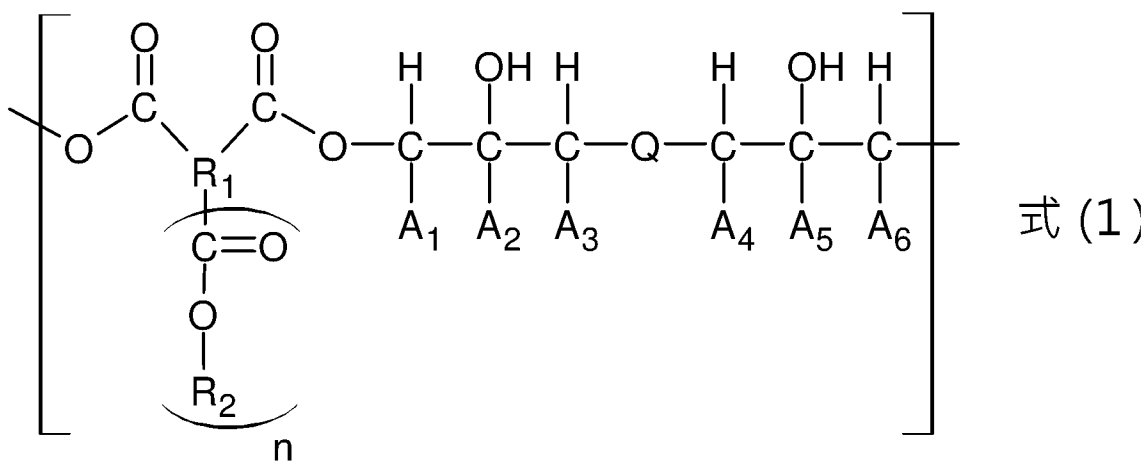
〔化1〕



(式(A)中，R₁表示(n+2)價有機基。R₂表示氫原子或是表示可經選自碳數1~13的烷氧基、碳數2~13的烷基羰氧基、碳數2~13的烷氧基羰基、碳數1~13的烷硫基、硝基、碳數1~13的烷基磺醯氧基及碳數1~13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1~13的烷基。n表示1或2。當n為2時，兩個R₂可為相同或相異。*表示鍵結鍵。)

〔2〕如項〔1〕所述之保護膜形成用組成物，其中，前述聚合物係具有由下述式(1)表示之重複單元。

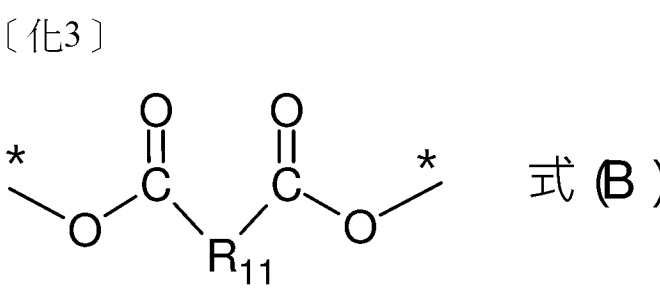
〔化2〕



(式(1)中，A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及A₆各自獨立表示氫原子、甲基或乙基，Q表示二價有機基。R₁表示(n+2)價有機基。R₂表示氫原子或是表示可

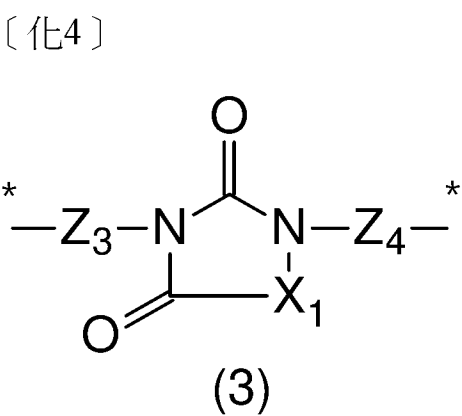
經選自碳數1~13的烷氧基、碳數2~13的烷基羰氧基、碳數2~13的烷氧基羰基、碳數1~13的烷硫基、硝基、碳數1~13的烷基磺醯氧基及碳數1~13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1~13的烷基。n表示1或2。當n為2時，兩個R₂可為相同或相異。)

〔3〕如項〔1〕或〔2〕所述之保護膜形成用組成物，其中，前述聚合物係進一步具有不同於前述由式(A)表示之部分結構的由下述式(B)表示之部分結構。



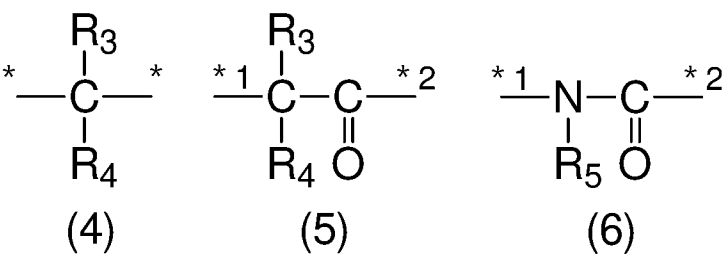
(式(B)中，R₁₁表示二價有機基。*表示鍵結鍵。)

〔4〕如項〔2〕或〔3〕所述之保護膜形成用組成物，其中，前述式(1)中的Q係表示由下述式(3)表示之二價有機基。



(式(3)中，X₁表示由下述式(4)、下述式(5)、或下述式(6)表示之二價基團。Z₃及Z₄各自獨立表示直接鍵結、或由下述式(7)表示之二價基團。
*表示鍵結鍵。)

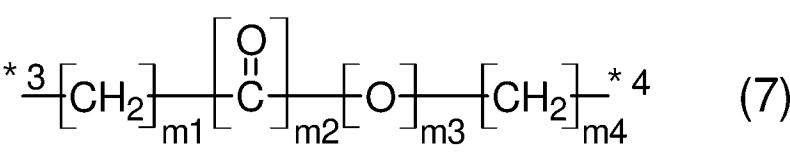
[化5]



(式(4)及(5)中、R₃及R₄各自獨立表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1~10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2~10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2~10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1~6的烷基、鹵素原子、碳數1~6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1~6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代。R₃及R₄可彼此鍵結而形成碳數3~6的環。*表示鍵結鍵。*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。

式(6)中，R₅表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1~10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2~10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2~10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1~6的烷基、鹵素原子、碳數1~6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1~6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代。*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。)

[化6]



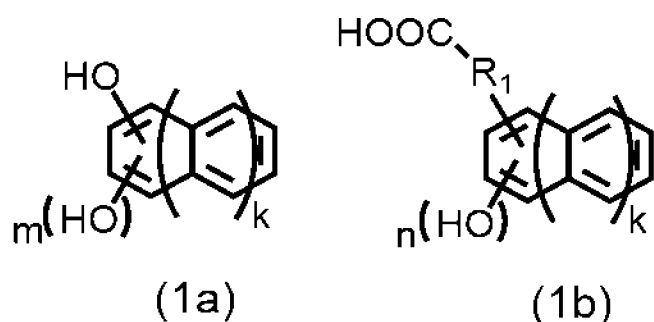
(式(7)中，m₁為0~4的整數，m₂為0或1，m₃為0或1，m₄為0~2的整數。惟，當m₃為1之情形時，m₁及m₂不會同時為0。*3表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。

結鍵。 $\ast 4$ 表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。)

〔5〕如項〔1〕至〔4〕中任一項所述之保護膜形成用組成物，其中，係進一步含有交聯劑。

〔6〕如項〔1〕至〔5〕中任一項所述之保護膜形成用組成物，其中，係進一步含有由下述式(1a)表示之化合物及由式(1b)表示之化合物中至少任一種之化合物；

〔化7〕



(式(1a)及(1b)中， R_1 表示單鍵、碳數1~4的伸烷基、或具有一個或兩個碳-碳雙鍵之碳數2~4的伸烯基， k 表示0或1， m 表示1~3的整數， n 表示2~4的整數)。

〔7〕一種針對半導體用濕蝕刻液之保護膜，其係由如項〔1〕至〔6〕中任一項所述之保護膜形成用組成物所成之塗布膜的燒成物。

〔8〕一種附保護膜之基板之製造方法，其係包含將如項〔1〕至〔6〕中任一項所述之保護膜形成用組成物塗布於具高低差之半導體基板上並進行燒成從而形成保護膜之步驟。

〔9〕一種用於製造半導體的附光阻圖案之基板之製造方法，其係包含：

將如項〔1〕至〔6〕中任一項所述之保護膜形成用組成物塗布於半導體基板上並進行燒成從而形成作為光阻下層膜的保護膜之步驟、及

在該保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻膜，接著進行曝光及顯影，從而形成光阻圖案之步驟。

〔10〕一種半導體裝置之製造方法，其係包含：在表面形成有無機膜之半導體基板上，使用如項〔1〕至〔6〕中任一項所述之保護膜形成用組成物來形成保護膜，在前述保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻圖案，以前述光阻圖案作為遮罩來對前述保護膜進行乾蝕刻，使得前述無機膜的表面露出，再以乾蝕刻後的前述保護膜作為遮罩並使用半導體用濕蝕刻液來對前述無機膜進行濕蝕刻及洗淨之步驟。

〔發明之效果〕

【0008】 根據本發明，可提供一種保護膜形成用組成物，其係可在微細結構中埋入樹脂而不會有孔洞（空隙），並且可形成保護膜；前述保護膜對於半導體用濕蝕刻液具優異的耐性且對於光阻組成物中所含之溶劑具優異的耐性。此外，根據本發明，可提供一種由前述保護膜形成用組成物所形成之保護膜、應用該保護膜之附光阻圖案之基板之製造方法、以及半導體裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0009】

〔圖1〕為溝槽的斷面形狀的模式圖。

〔圖2〕為形成有實施例5之保護膜之溝槽的斷面照片（SEM照片）。

〔圖3〕為埋入不良之情形時的斷面照片（SEM照片）。

【實施方式】

【0010】 （保護膜形成用組成物）

本發明之保護膜形成用組成物係用以形成保護膜之組成物。

保護膜係保護在表面形成有無機膜之半導體基板的無機膜免受濕蝕刻之保護膜。

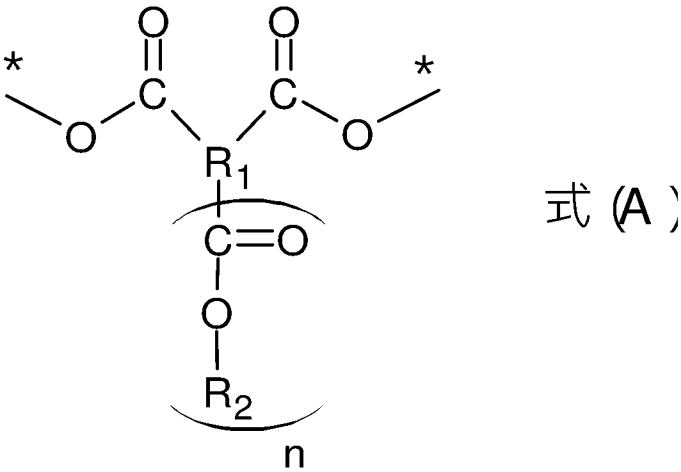
保護膜形成用組成物係含有聚合物及溶劑。

【0011】 <聚合物>

保護膜形成用組成物中所含之聚合物係具有由下述式（A）表示之部分結構。

【0012】 <<式（A）>>

〔化8〕



（式（A）中，R₁表示（n+2）價有機基。R₂表示氫原子或是表示可經選自碳數1～13的烷氧基、碳數2～13的烷基羰氧基、碳數2～13的烷氧基羰基、碳數1～13的烷硫基、硝基、碳數1～13的烷基磺醯氧基及碳數1～13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1～13的烷基。n表示1或2。當n為2

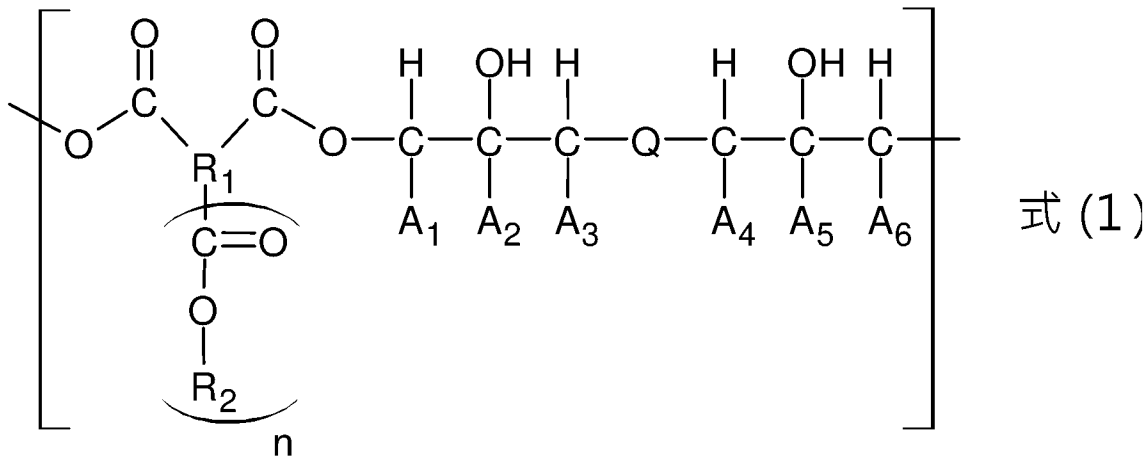
時，兩個R₂可為相同或相異。*表示鍵結鍵。)

【0013】 式(A)中的鍵結鍵理想係與碳原子鍵結。

【0014】 <<式(1)>>

聚物理理想係具有由下述式(1)表示之重複單元。又，例如，由式(A)表示之部分結構為由下述式(1)表示之重複單元的一部分。

[化9]



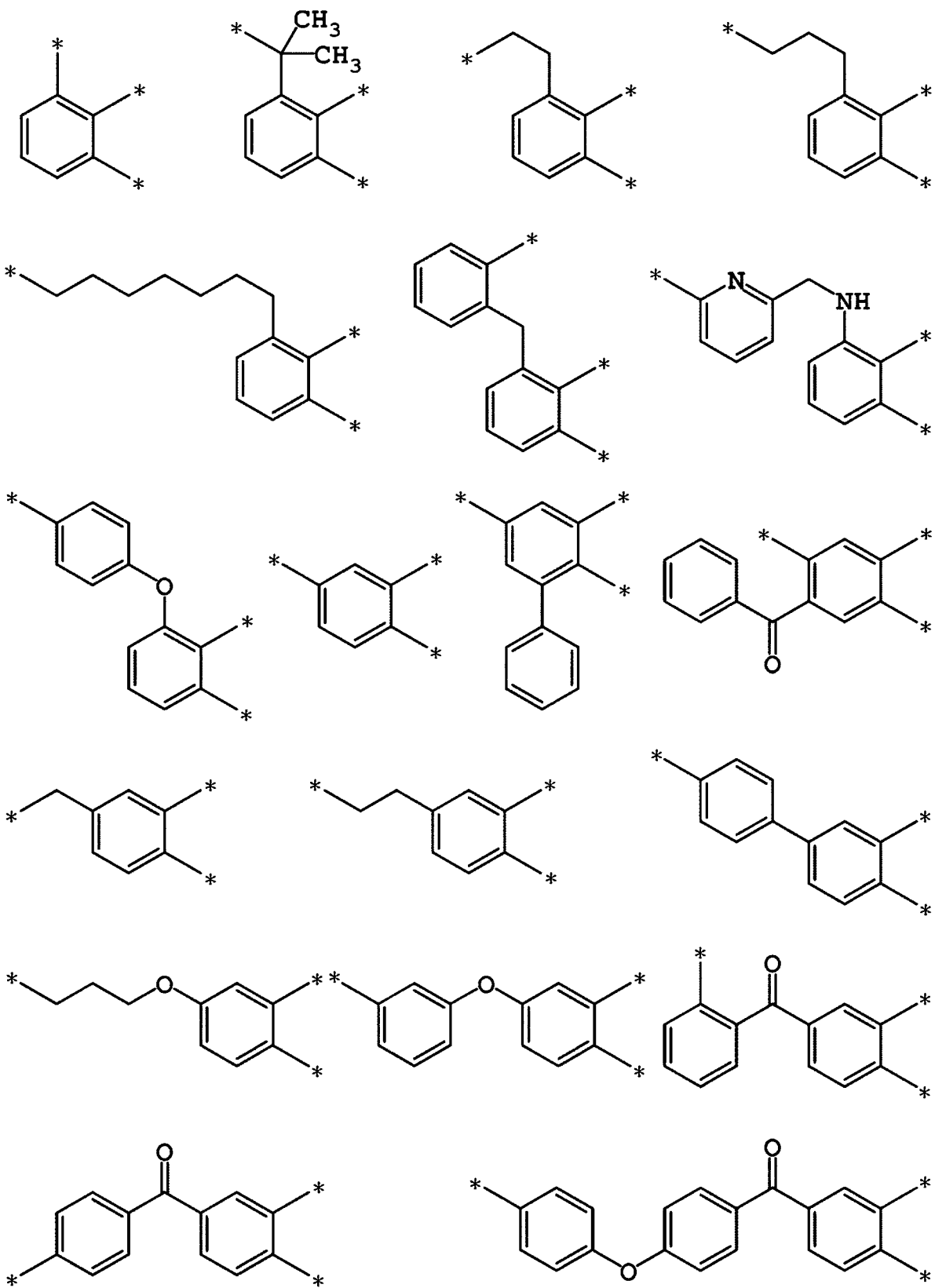
(式(1)中，A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及A₆各自獨立表示氫原子、甲基或乙基，Q表示二價有機基。R₁表示(n+2)價有機基。R₂表示氫原子或是表示可經選自碳數1~13的烷氧基、碳數2~13的烷基羰氧基、碳數2~13的烷氧基羰基、碳數1~13的烷硫基、硝基、碳數1~13的烷基磺醯氧基及碳數1~13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1~13的烷基。n表示1或2。當n為2時，兩個R₂可為相同或相異。)

【0015】 <<<R₁>>>

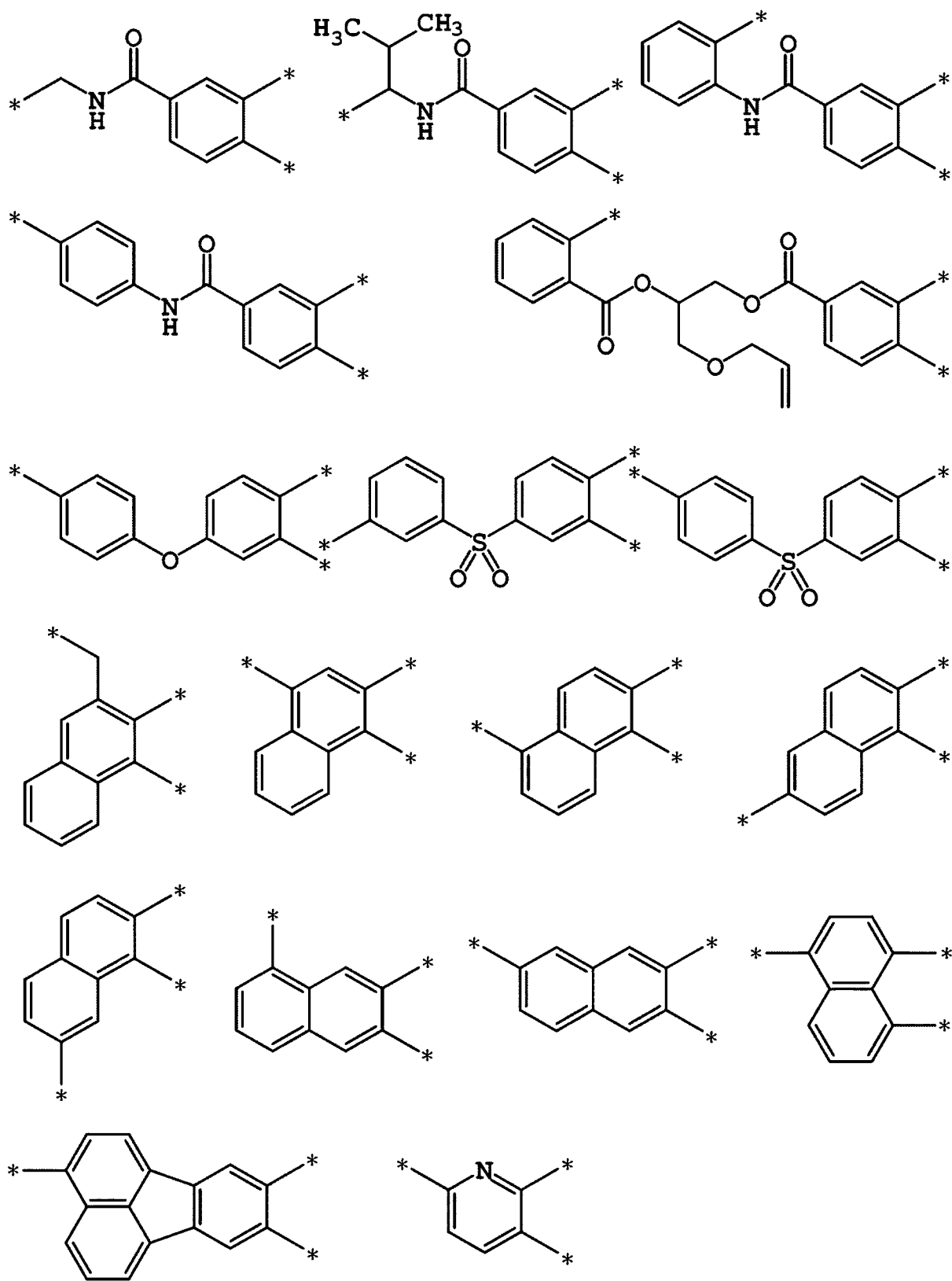
式(A)及式(1)中，R₁表示(n+2)價有機基。

(n+2)價有機基的碳數無特別限制，理想為碳數2~30，更理想為4~20，尤其理想為4~15。

[化11]

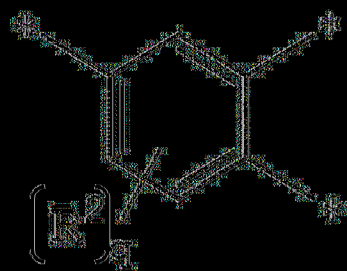


[化12]



【0017】 三價有機基理想為由下述式表示之三價有機基。

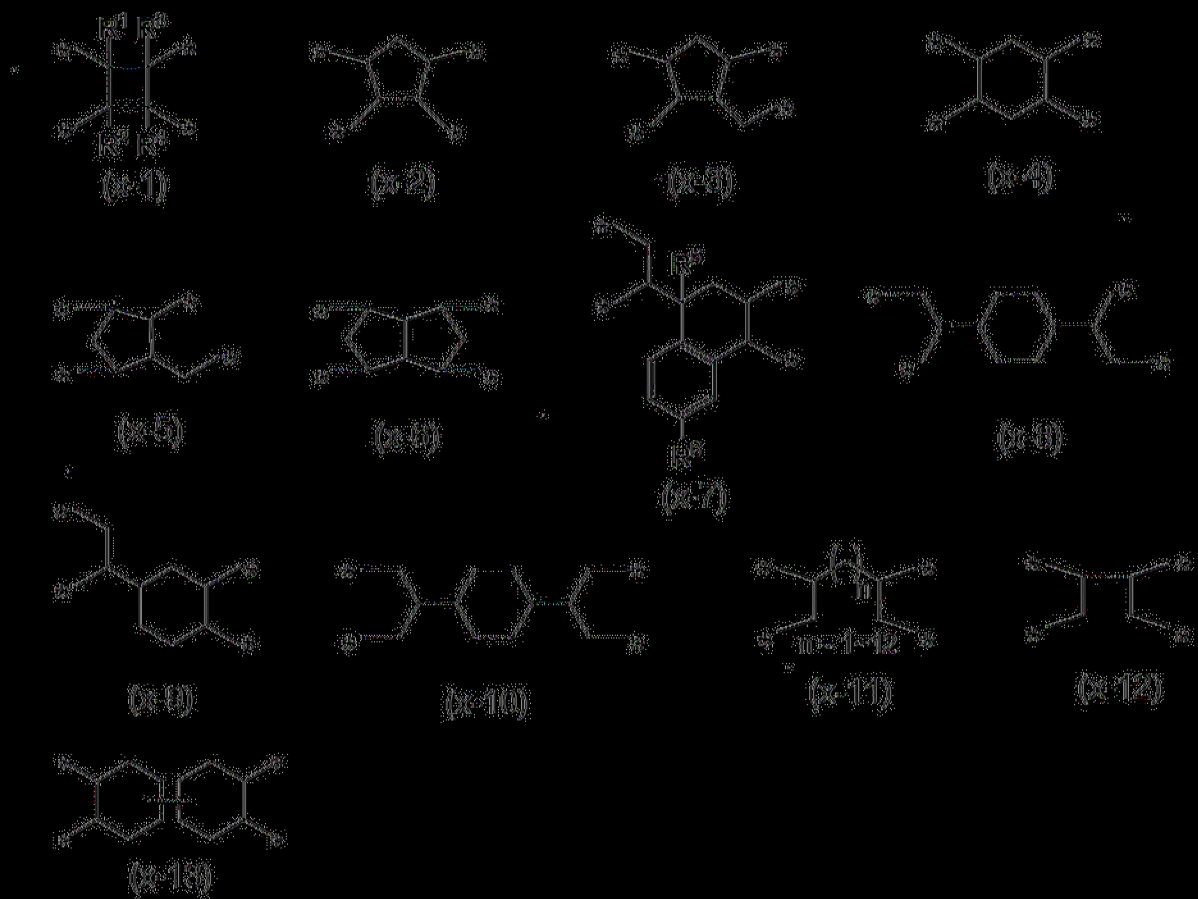
〔化13〕



(式中，q表示0～3的整數，R²表示碳數1～6的烷基、或碳數～6的烷氧基。惟，當q表示2或3之情形時，R²可各為相同或相異。*表示鍵結鍵。)

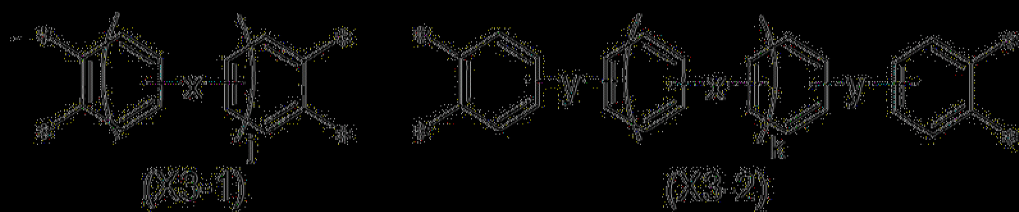
(0018) R₁可列舉例如以下四價有機基。

[化14]



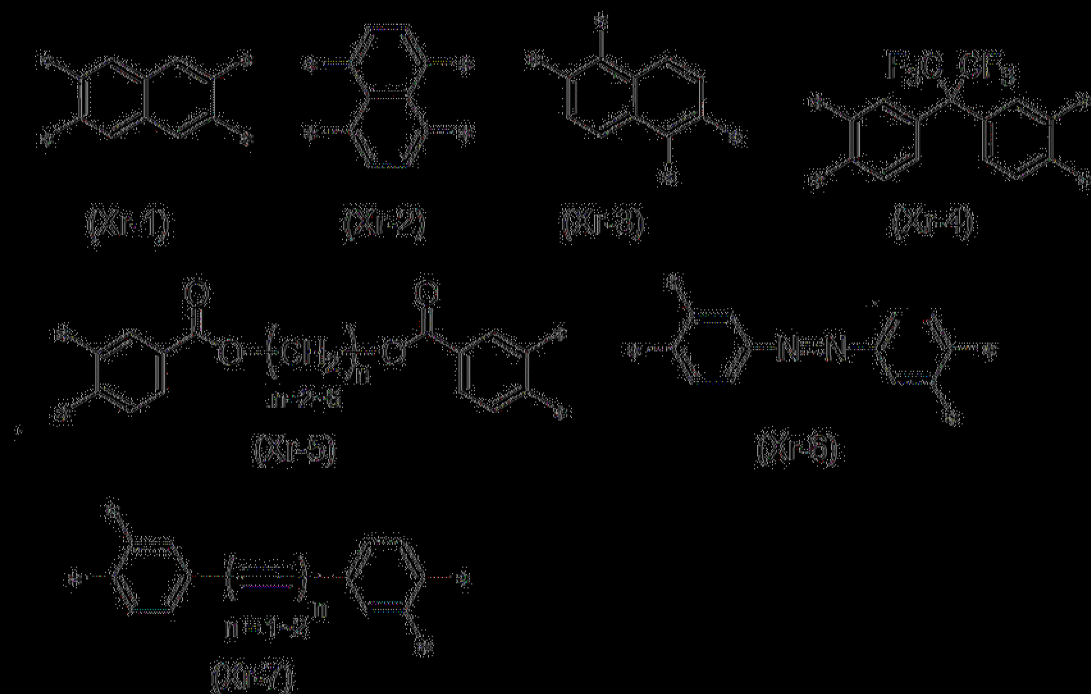
(式 (x-1) ～ (x-13) 中，R¹～R⁴各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數1～6的烷基、碳數2～6的烯基、碳數2～6的炔基、具有氫原子之碳數1～6的一價有機基或苯基。R⁵及R⁶各自獨立表示氫原子或甲基。*表示鍵結鍵。)

(0019) [化15]



(式(X3-1)及(X3-2)中，x及y各自獨立表示單鍵、醚鍵、羰基、酯鍵、碳數1~5的烷基基(alkanediyl)、1,4-仲苯基、磺醯鍵或醯胺基。j及k為0或1的整數。*表示鍵結鍵。)

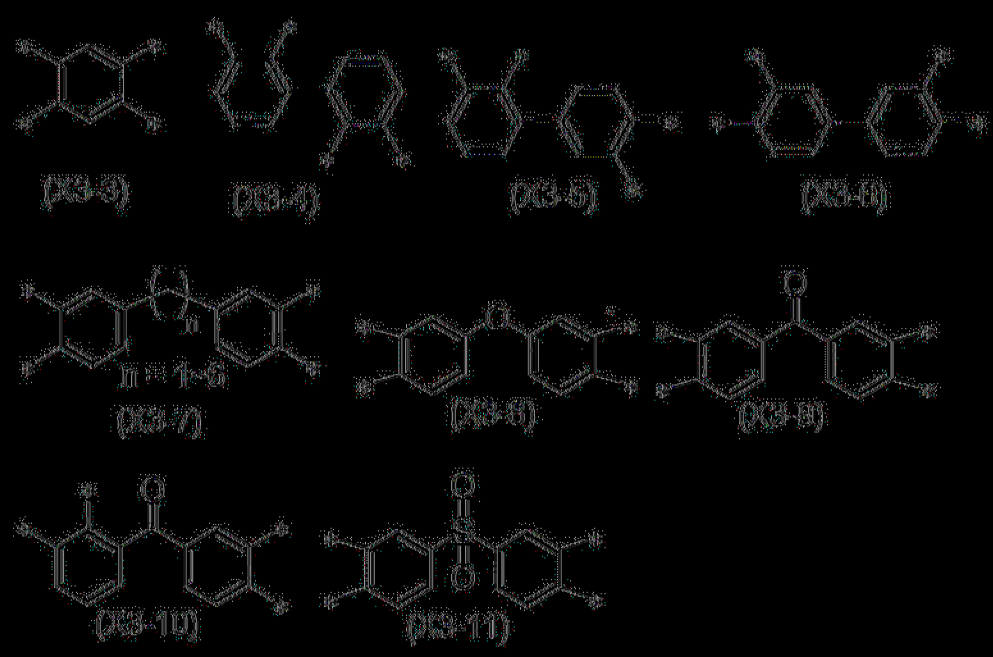
[(0020)] [化16]



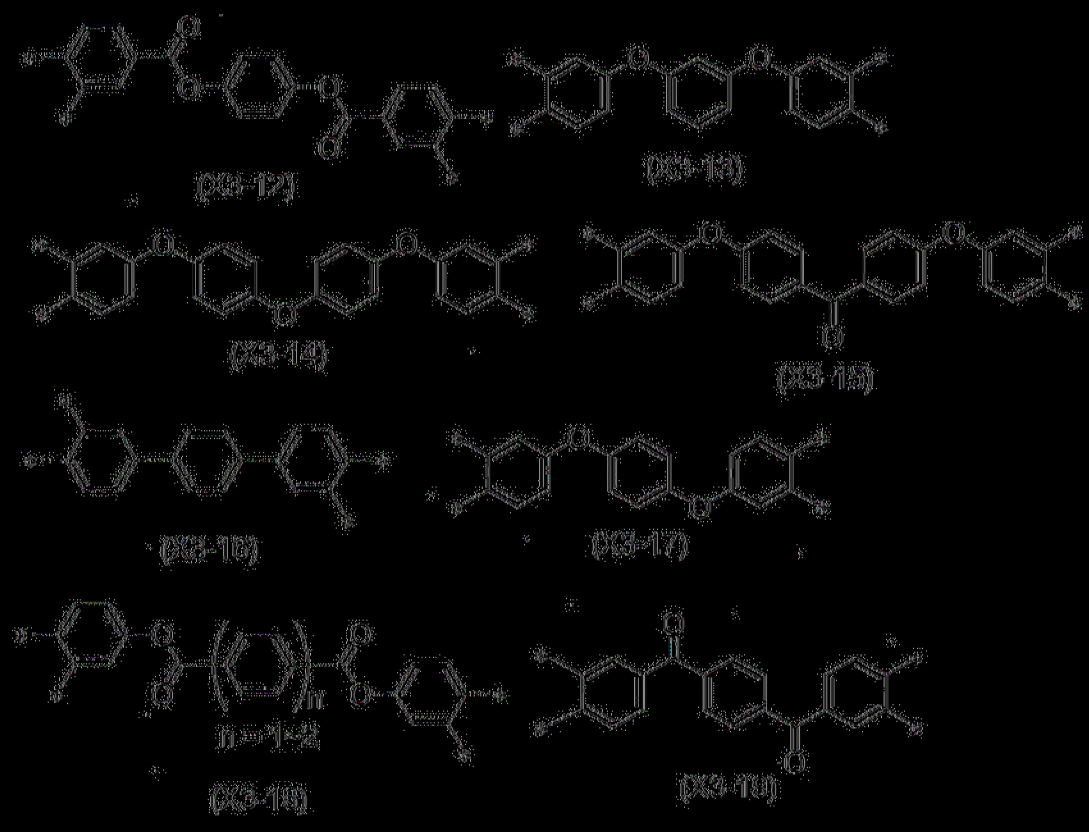
*表示鍵結鍵。

[(0021)] 由式(X3-1)或(X3-2)表示之四價有機基亦可為由下述式(X3-3)~(X3-19)之任一式表示之結構。

[化17]



[化18]



*表示鍵結鍵。

[(0022)] <<<R₂>>>

式(A)及式(1)中，R₂表示氫原子、或可經取代之碳數1~13的烷基。

碳數1～13的烷基亦可經選自碳數1～13的烷氧基、碳數2～13的烷基羰氧基、碳數2～13的烷氧基羰基、碳數1～13的烷硫基、硝基、碳數1～13的烷基磺醯氧基及碳數1～13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代。

【0023】 碳數1～13的烷基，理想為碳數1～8的烷基，更理想為碳數1～6的烷基。

碳數1～13的烷氧基，理想為碳數1～8的烷氧基，更理想為碳數1～6的烷氧基。

碳數2～13的烷基羰氧基，理想為碳數2～8的烷基羰氧基，更理想為碳數2～6的烷基羰氧基。

碳數2～13的烷氧基羰基，理想為碳數2～8的烷氧基羰基，更理想為碳數2～6的烷氧基羰基。

碳數1～13的烷硫基，理想為碳數1～8的烷硫基，更理想為碳數1～6的烷硫基。

碳數1～13的烷基磺醯氧基，理想為碳數1～8的烷基磺醯氧基，更理想為碳數1～6的烷基磺醯氧基。

碳數1～13的烷氧基磺醯基，理想為碳數1～8的烷氧基磺醯基，更理想為碳數1～6的烷氧基磺醯基。

【0024】 本說明書中，烷基並不限於直鏈狀，亦可為支鏈狀或環狀。直鏈狀或支鏈狀的烷基可列舉例如：甲基、乙基、異丙基、三級丁基、正己基等。環狀的烷基（環烷基）可列舉例如：環丁基、環戊基、環己基等。

本說明書中，烷氧基可列舉例如：甲氧基、乙氧基、正戊氧基、異丙氧基等。

本說明書中，烷基羰氧基可列舉例如：甲基羰氧基、乙基羰氧基等。

本說明書中，烷氧基羰基可列舉例如：甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等。

本說明書中，烷硫基可列舉例如：甲硫基、乙硫基、正戊硫基、異丙硫基等。

本說明書中，烯基可列舉例如：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基等。

本說明書中，炔基可列舉上述「烯基」中所列舉之烯基的雙鍵經取代成三鍵之基團。

本說明書中，鹵素原子可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

【0025】 從適當獲得本發明效果之觀點而言， R_2 理想為碳數1~13的烷基、經碳數1~13的烷氧基取代之碳數1~13的烷基。

【0026】 當 n 為2時，兩個 R_2 理想為相同。

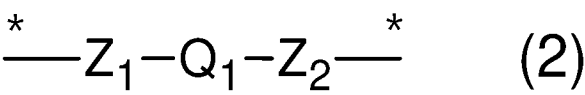
【0027】 $\langle \langle \langle Q \rangle \rangle \rangle$

式(1)中， Q 表示二價有機基。二價有機基無特別限制，理想為具有雜原子之二價有機基，更理想為具有氮原子及氧原子之二價有機基。雜原子可列舉例如：氮原子、氧原子、硫原子等。

二價有機基的碳數無特別限制，理想為碳數3~30，更理想為碳數3~20。

【0028】 Q 可列舉例如：由下述式(2)表示之二價有機基、由下述式(3)表示之二價有機基等。此等之中，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想為由下述式(3)表示之二價有機基。

【0029】〔化19〕



(式(2)中，

Q_1 ，

表示直接鍵結，

或是表示由下述式(3)表示之二價有機基，

或是表示可經-O-、-S-或-S-S-中斷之碳數1~10的伸烷基，

或是表示可經-O-、-S-或-S-S-中斷之碳數2~6的伸烯基，

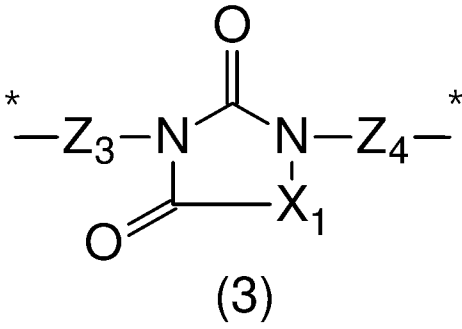
或是表示可經-O-、-S-或-S-S-中斷之具有碳數3~10的脂環式烴環或碳數6~14的芳香族烴環中至少一個之二價有機基。

前述二價有機基亦可經選自碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、碳數2~6的炔基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、次甲基、碳數1~6的烷氧基、碳數1~6的烷氧基羰基及碳數1~6的烷硫基所成群中至少一個基團取代。

Z_1 及 Z_2 各自表示-COO-、-OCO-、-O-、或-S-。

*表示鍵結鍵。)

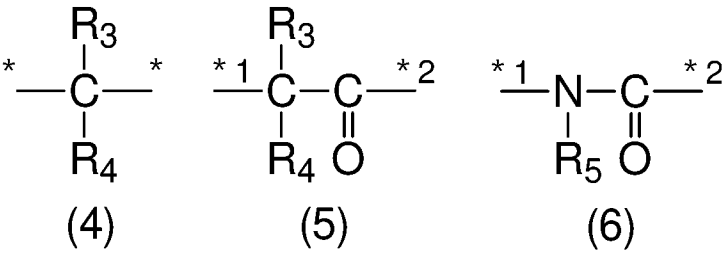
【0030】〔化20〕



(式(3)中， X_1 表示由下述式(4)、下述式(5)、或下述式(6)表示之

二價基團。Z₃及Z₄各自獨立表示直接鍵結、或由下述式（7）表示之二價基團。
*表示鍵結鍵。）

【0031】〔化21〕



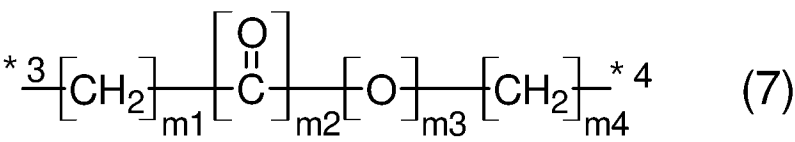
（式（4）及（5）中，R₃及R₄各自獨立表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1～6的烷基、鹵素原子、碳數1～6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1～6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代。R₃及R₄可彼此鍵結而形成碳數3～6的環。*表示鍵結鍵。*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。

式（6）中，R₅表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1～6的烷基、鹵素原子、碳數1～6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1～6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代。*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。）

【0032】可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基可列舉例如：碳數1～10的烷基、碳數1～10的烷氧基、碳數1～10的烷氧烷基、碳數1～10的烷氧基烷氧烷基、碳數1～10的烷硫基、碳數1～10的烷硫基烷基等。

此外，可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基亦可含有兩個以上的氧原子或硫原子。

【0033】〔化22〕



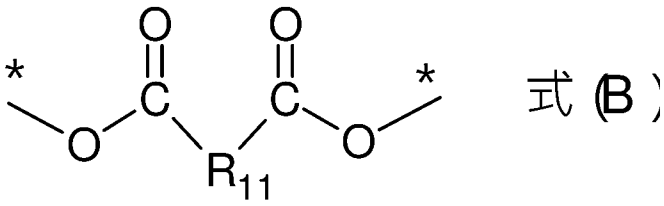
（式（7）中，m1為0～4的整數，m2為0或1，m3為0或1，m4為0～2的整數。惟，當m3為1之情形時，m1及m2不會同時為0。*3表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。*4表示與碳原子鍵結之鍵結鍵。）

【0034】從適當獲得本發明效果之觀點而言，式（3）中的X₁理想為由式（6）表示之二價基團。

【0035】<<式（B）>>

聚合物進一步具有不同於由式（A）表示之部分結構的由式（B）表示之部分結構，從由保護膜形成用組成物所形成之保護膜向溝槽之埋入性更優異之觀點、及更容易溶解於保護膜形成用組成物中的溶劑之觀點而言為理想。

【0036】〔化23〕



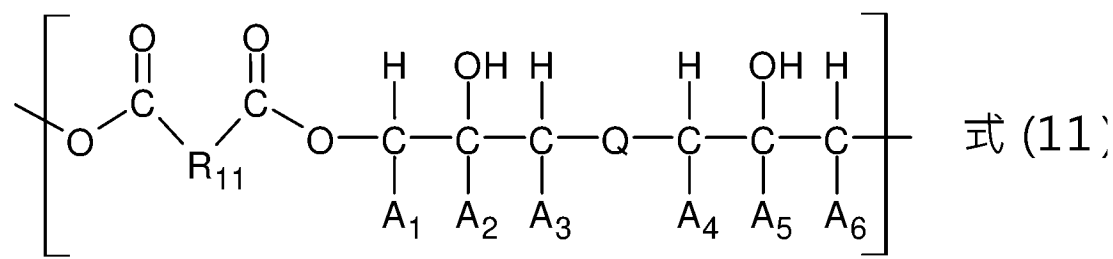
（式（B）中，R₁₁表示二價有機基。*表示鍵結鍵。）

【0037】式（B）中的R₁₁係與式（A）中的R₁(C(=O)OR₂)_n相異之基團。
式（B）中的鍵結鍵理想係與碳原子鍵結。

【0038】<<式（11）>>

聚合物進一步具有不同於由式（1）表示之重複單元的由下述式（11）表示之重複單元，從由保護膜形成用組成物所形成之保護膜向溝槽之埋入性更優異之觀點、及容易溶解於保護膜形成用組成物中的溶劑之觀點而言為理想。又，例如，由式（B）表示之部分結構為由下述式（11）表示之重複單元的一部分。

〔化24〕



（式（11）中，A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及A₆各自獨立表示氫原子、甲基或乙基，Q表示二價有機基。R₁₁表示二價有機基。）

【0039】 式（11）中的R₁₁係與式（1）中的R₁(C(=O)OR₂)_n相異之基團。

Q可列舉例如式（1）之Q。

【0040】 R₁₁可列舉例如碳數2～30的二價有機基。碳數2～30的二價有機基可列舉例如碳數2～10的伸烷基等。

R₁₁例如為從二羧酸上去除兩個羧基後之殘基。

二羧酸可列舉例如：脂肪族二羧酸、脂環式二羧酸、含芳香族基之二羧酸等。

脂肪族二羧酸可列舉例如：丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、富馬酸、戊二酸、己二酸、黏康酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、庚二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二乙基琥珀酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸等。

脂環式二羧酸可列舉例如：1,1-環丙烷二羧酸、1,2-環丙烷二羧酸、1,1-環

丁烷二羧酸、1,2-環丁烷二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、3,4-二苯基-1,2-環丁烷二羧酸、2,4-二苯基-1,3-環丁烷二羧酸、3,4-雙(2-羥苯基)-1,2-環丁烷二羧酸、2,4-雙(2-羥苯基)-1,3-環丁烷二羧酸、1-環丁烯-1,2-二羧酸、1-環丁烯-3,4-二羧酸、1,1-環戊烷二羧酸、1,2-環戊烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,1-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,4-(2-降莧烯)二羧酸、降莧烯-2,3-二羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-1,4-二羧酸、雙環[2.2.2]辛烷-2,3-二羧酸、2,5-二側氧基-1,4-雙環[2.2.2]辛烷二羧酸、1,3-金剛烷二羧酸、4,8-二側氧基-1,3-金剛烷二羧酸、2,6-螺[3.3]庚烷二羧酸、1,3-金剛烷二乙酸等。

含芳香族基之二羧酸可列舉例如：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、5-甲基間苯二甲酸、5-三級丁基間苯二甲酸、5-胺基間苯二甲酸、5-羥基間苯二甲酸、2,5-二甲基對苯二甲酸、四甲基對苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、2,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、1,4-蒽二羧酸、1,4'-蒽醌二羧酸、2,5-聯苯二羧酸、4,4'-聯苯二羧酸、1,5-伸聯苯二羧酸、4,4''-聯三苯二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、4,4'-二苯基乙烷二羧酸、4,4'-二苯基丙烷二羧酸、4,4'-二苯基六氟丙烷二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-聯苳二羧酸、4,4'-芪二羧酸、4,4'-反式二羧酸、4,4'-羰基二苯甲酸、4,4'-磺醯基二苯甲酸、4,4'-二硫基二苯甲酸、對伸苯基二乙酸、3,3'-對伸苯基二丙酸、4-羧基桂皮酸、對伸苯基二丙烯酸、3,3'-(4,4'-(亞甲基二-對伸苯基))二丙酸、4,4'-(4,4'-(氧基二-對伸苯基))二丙酸、4,4'-(4,4'-(氧基二-對伸苯基))二丁酸、(亞異丙基二-對伸苯基二氧基)二丁酸、雙(對羧基苯基)二甲基矽烷、1,5-(9-側氧基茱)二羧酸、3,4-呋喃二羧酸、4,5-噻唑二羧酸、2-苯基-4,5-噻唑二羧酸、1,2,5-噻二唑-3,4-二羧酸、1,2,5-噁二唑-3,4-二羧酸、2,3-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-吡啶二

羧酸、3,4-吡啶二羧酸、3,5-吡啶二羧酸、6-吡啶二羧酸等。

【0041】 當聚合物具有由式(B)表示之部分結構(B')之情形時，聚合物中由式(A)表示之部分結構(A')及由式(B)表示之部分結構(B')的莫耳比率((A'):(B'))無特別限制，理想為1:99~95:5，更理想為5:95~80:20，尤其理想為10:90~60:40。

【0042】 當聚合物具有由式(1)表示之重複單元(1')及由式(11)表示之重複單元(11')之情形時，聚合物中由式(1)表示之重複單元(1')及由式(11)表示之重複單元(11')的莫耳比率((1'):(11'))無特別限制，理想為1:99~95:5，更理想為5:95~80:20，尤其理想為10:90~60:40。

【0043】 當聚合物具有由式(1)表示之重複單元(1')之情形時，聚合物的所有重複單元中由式(1)表示之重複單元(1')的莫耳比例無特別限制，理想為1莫耳%以上95莫耳%以下，更理想為5莫耳%以上80莫耳%以下，尤其理想為10莫耳%以上40莫耳%以下。

【0044】 當聚合物具有由式(11)表示之重複單元(11')之情形時，聚合物的所有重複單元中由式(11)表示之重複單元(11')的莫耳比例無特別限制，理想為5莫耳%以上99莫耳%以下，更理想為20莫耳%以上95莫耳%以下，尤其理想為40莫耳%以上90莫耳%以下。

【0045】 <<聚合物之製造方法>>

聚合物之製造方法無特別限制，可列舉例如：使由下述式(A1)表示之四羧酸二酐及由下述式(A2)表示之三羧酸酐之至少一者、由下述式(2A)表示之二環氧化合物、以及由下述式(C)表示之化合物進行反應之方法。此種

情形下，可獲得具有由式（1）表示之重複單元之聚合物。

例如，使由下述式（A1）表示之四羧酸二酐及由下述式（A2）表示之三羧酸酐之至少一者、以及由下述式（2A）表示之二環氧化合物以適當的莫耳比溶解於含有過剩大量的由下述式（C）表示之化合物之有機溶劑中。然後，在會使環氧基活性化之觸媒的存在下進行聚合，藉此可獲得聚合物。

又，當 R^2 為氫原子之情形時，不使用由式（C）表示之化合物，而是使用其他不活性的有機溶劑。

【0046】 此外，聚合物之製造方法可列舉例如：使由下述式（A1）表示之四羧酸二酐及由下述式（A2）表示之三羧酸酐之至少一者、由下述式（2A）表示之二環氧化合物、由下述式（B1）表示之二羧酸、以及由下述式（C）表示之化合物進行反應之方法。此種情形下，可獲得具有由式（1）表示之重複單元及由式（11）表示之重複單元之聚合物。

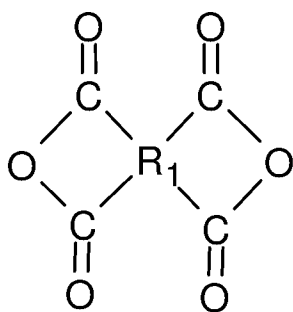
例如，使由下述式（A1）表示之四羧酸二酐及由下述式（A2）表示之三羧酸酐之至少一者、由下述式（2A）表示之二環氧化合物、以及由下述式（B1）表示之二羧酸以適當的莫耳比溶解於含有過剩大量的由下述式（C）表示之化合物之有機溶劑中。然後，在會使環氧基活性化之觸媒的存在下進行聚合，藉此可獲得聚合物。

又，當 R^2 為氫原子之情形時，不使用由式（C）表示之化合物，而是使用其他不活性的有機溶劑。

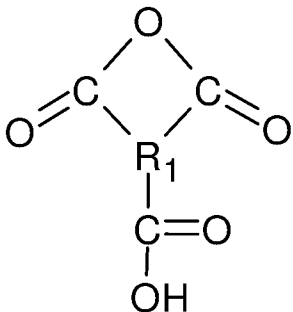
【0047】 所謂會使環氧基活性化之觸媒，係指例如：如四丁基溴化磷、乙基三苯基溴化磷之四級磷鹽；如苄基三乙基氯化銨之四級銨鹽。相對於用於反應之聚合物原料的所有質量，觸媒的使用量可從0.1～10質量%的範圍中選擇

使用適量。進行聚合反應之溫度及時間，例如可從80～160℃、2～50小時的範圍中選擇最佳條件。

【0048】〔化25〕



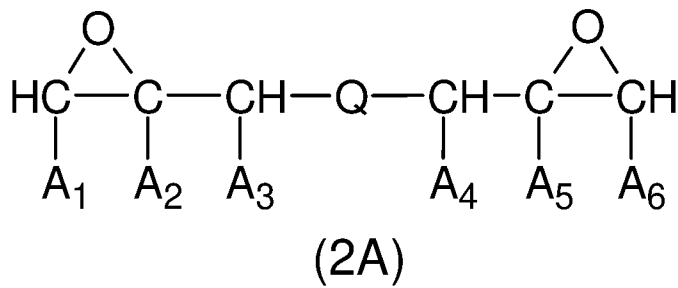
式 (A1)



式 (A2)

(式 (A1) 及式 (A2) 中，R₁係與式 (1) 中的R₁同義。)

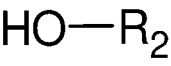
【0049】〔化26〕



(2A)

(式 (2A) 中，A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、A₆及Q係各自與式 (1) 中的A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、A₆及Q同義。)

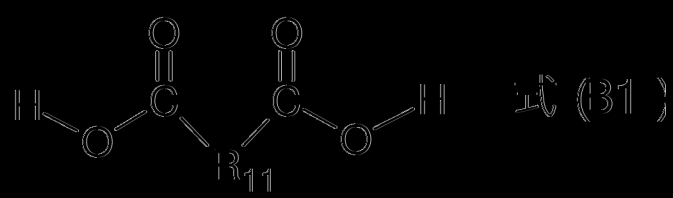
【0050】〔化27〕



式 (C)

(式 (C) 中，R₂係與式 (1) 中的R₂同義。)

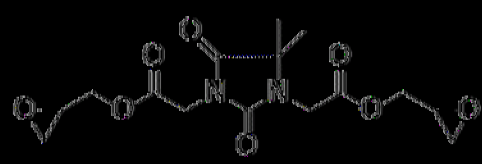
【0051】〔化28〕



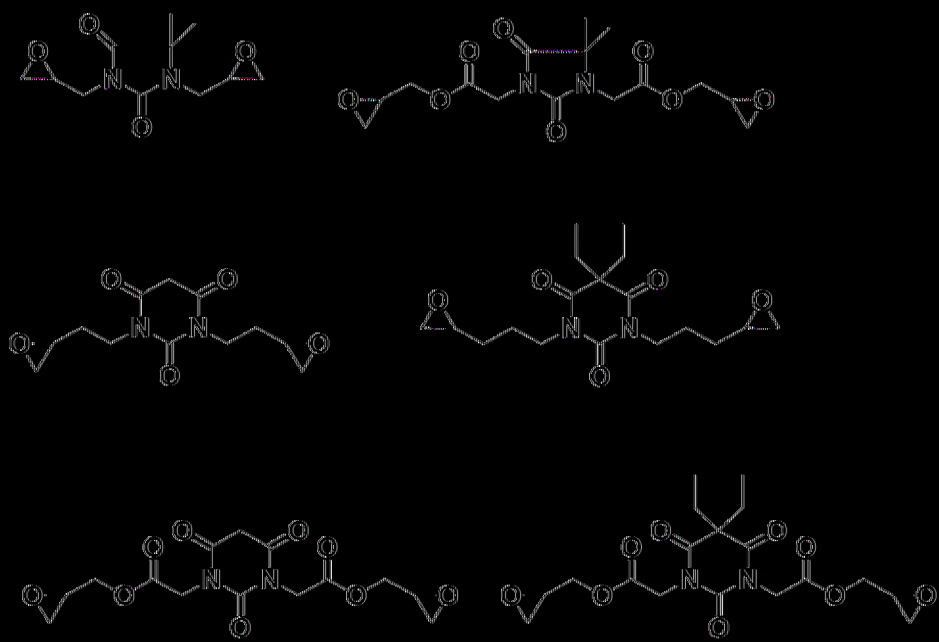
(式 (B1) 中，R₁₁係與式 (11) 中的R₁₁同義。)

[0052] 由式 (2A) 表示之二環氧化合物可列舉例如以下二環氧化合物。

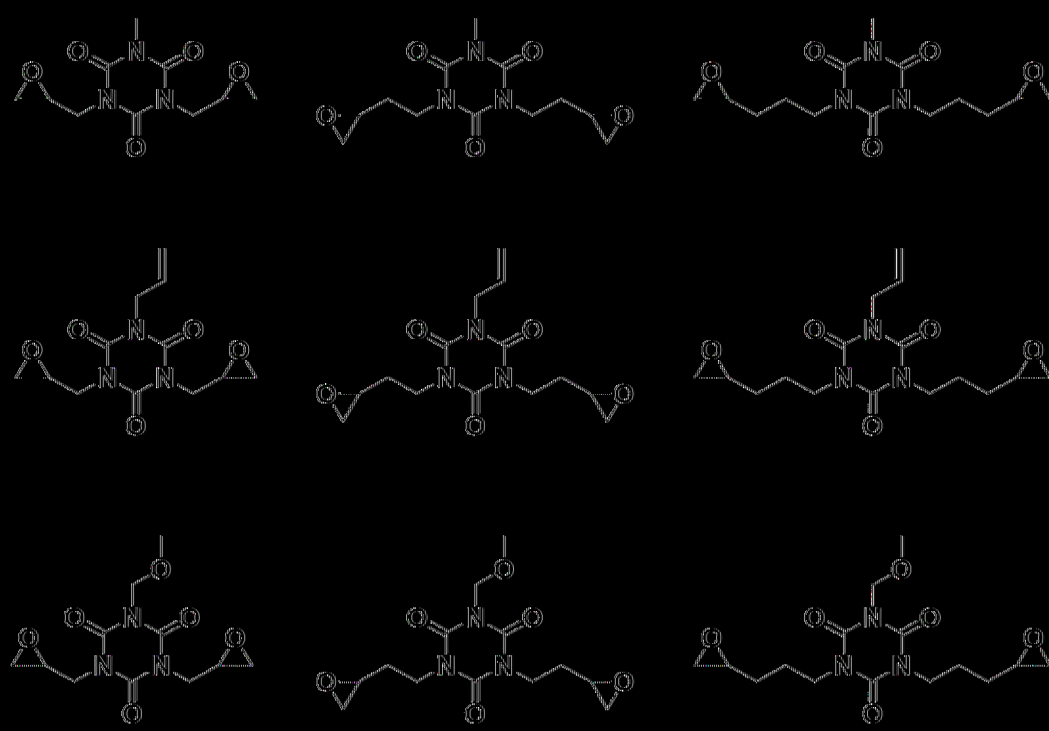
[化29]



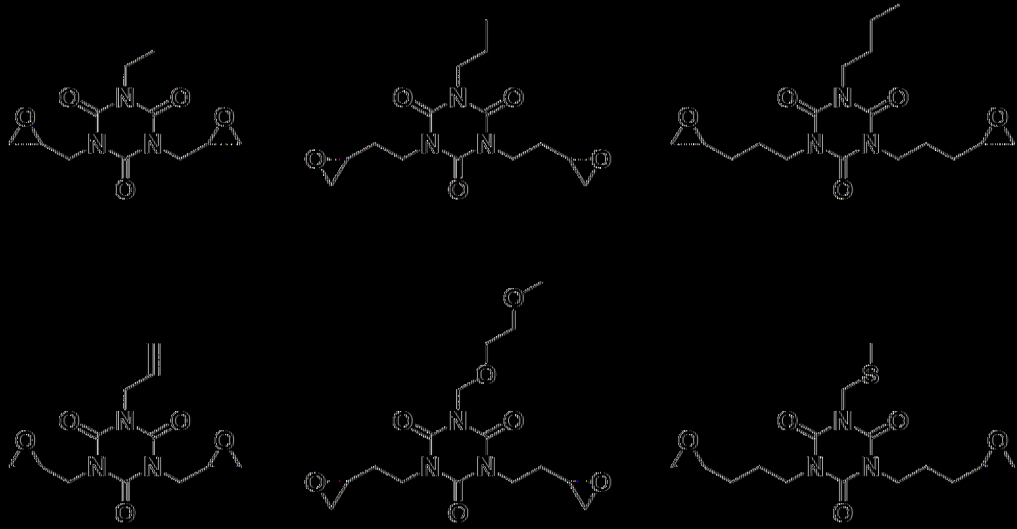
[化30]



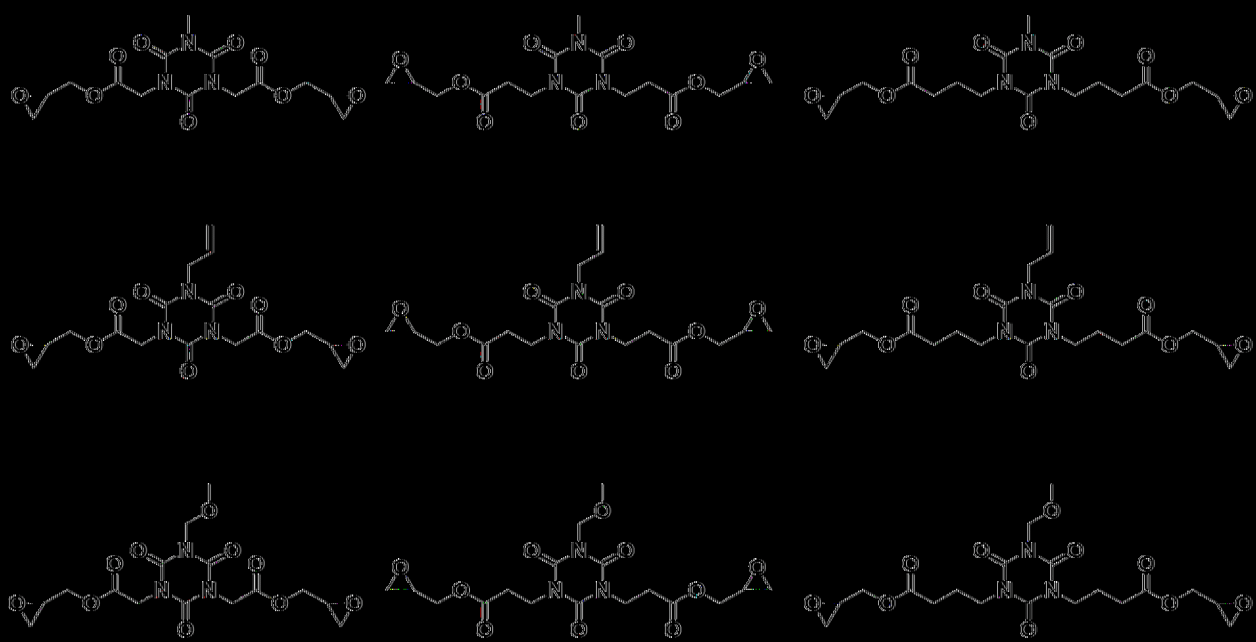
[化31]



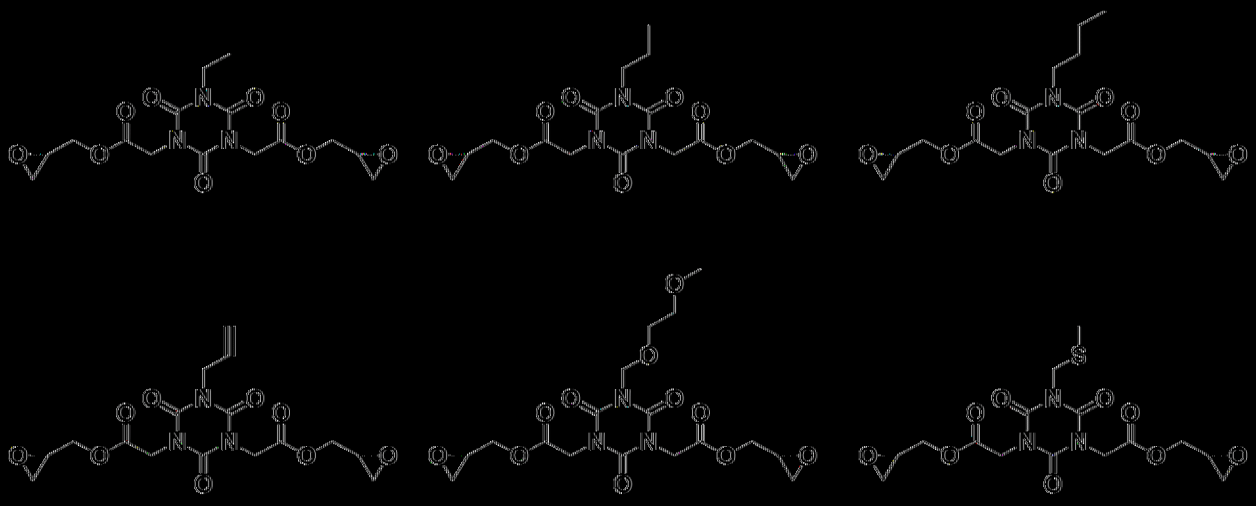
[化32]



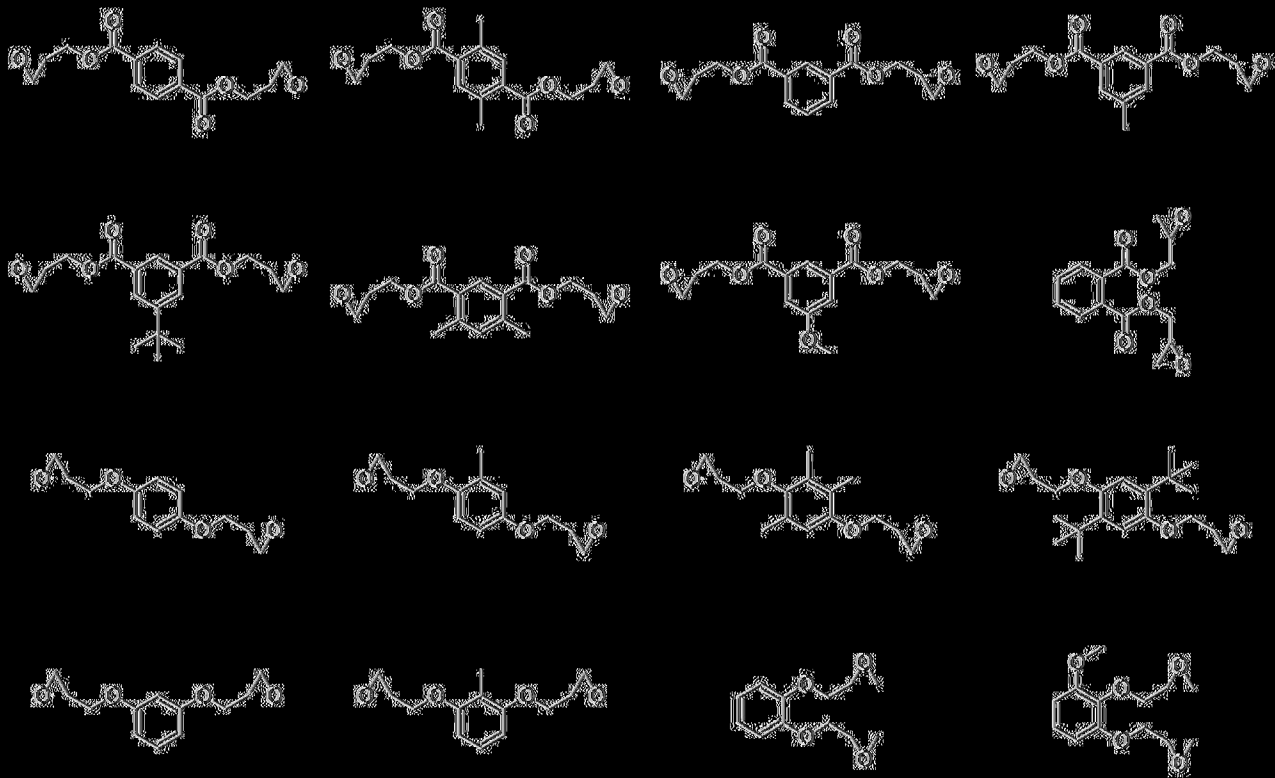
[化33]



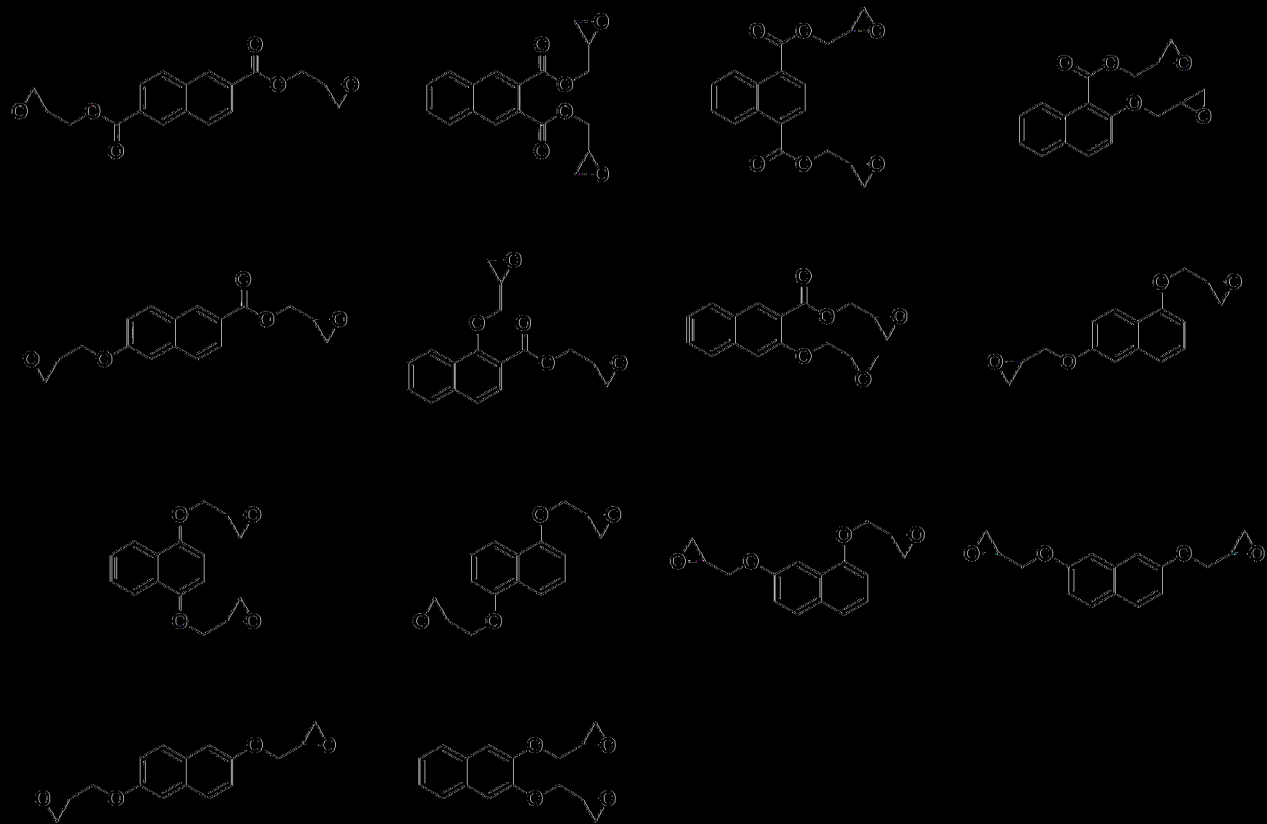
[化34]



[化35]



[化36]



[化37]

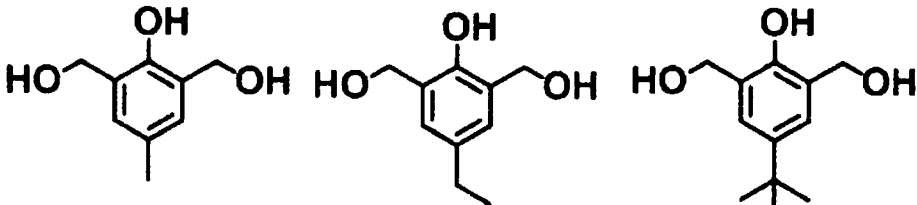
之有機溶劑。具體而言可列舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙酸甲賽璐蘇、乙酸乙賽璐蘇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、及N,N-二甲基乙醯胺。此等溶劑可單獨使用或是組合使用兩種以上。

【0056】 此等溶劑之中，理想為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮。尤其理想為丙二醇單甲醚及丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0057】 <交聯劑>

保護膜形成用組成物中作為任意成分所含之交聯劑可列舉例如：具有烷氧基甲基之三聚氰胺系、取代脲系、或是此等的聚合物系等。

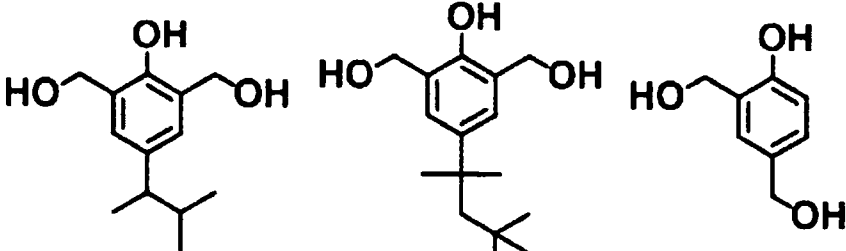
烷氧基可列舉碳數1~10的烷氧基，可例示如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。具有此等烷氧基之甲基可例示如：甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基。理想係具有至少兩個交聯形成取代基之交聯劑，可列舉例如：六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯代三聚氰胺、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲（glycoluril）（四甲氧基甲基乙炔脲）（POWDERLINK〔註冊商標〕1174）、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(羥甲基)乙炔脲、1,3-雙(羥甲基)脲、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)脲等。



式(H-1-1)

式(H-1-2)

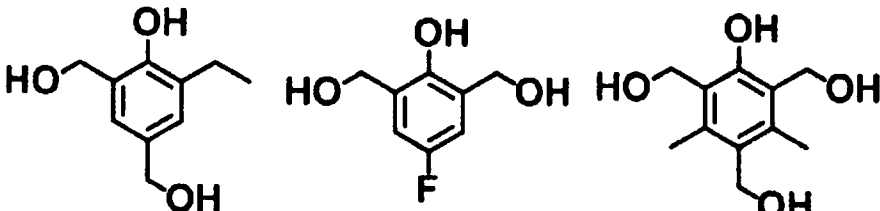
式(H-1-3)



式(H-1-4)

式(H-1-5)

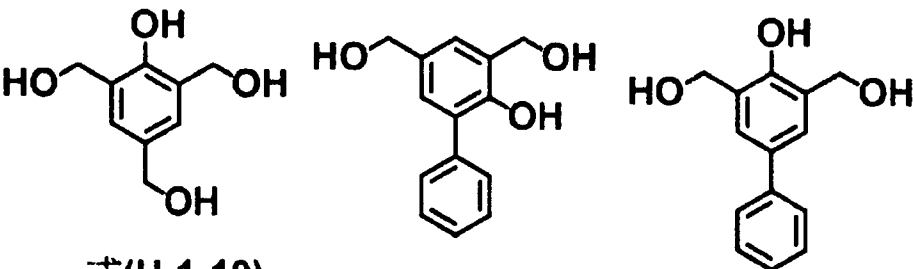
式(H-1-6)



式(H-1-7)

式(H-1-8)

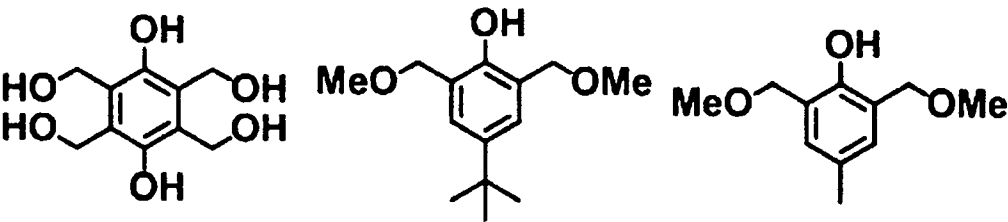
式(H-1-9)



式(H-1-10)

式(H-1-11)

式(H-1-12)



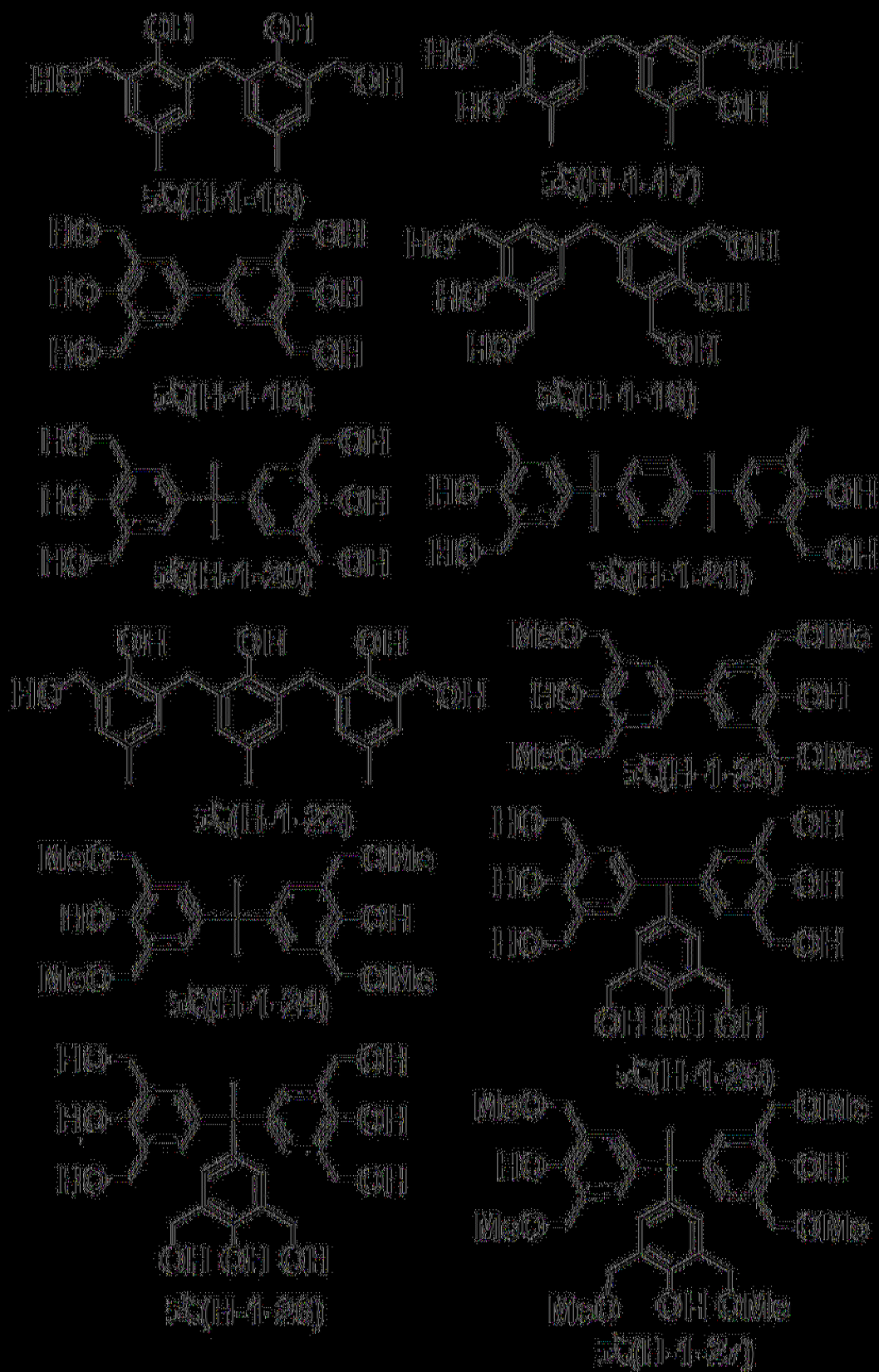
式(H-1-13)

式(H-1-14)

式(H-1-15)

(式中，Me表示甲基。)

【0064】〔化41〕

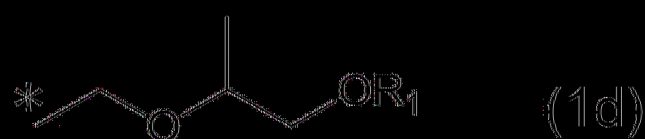


(式中, M 表示其。)

化學工業股份有限公司的商品名TMOM-BPI取得。式(II-120)的化合物可自加有機材工業股份有限公司的商品名TM-BIP-A取得。

[(0066)] 此外，交聯劑亦可係國際公開第2017/187969號公報中所記載之一分子中具有2~6個與氮原子鍵結之由下述式(1d)表示之取代基之含氮化合物。

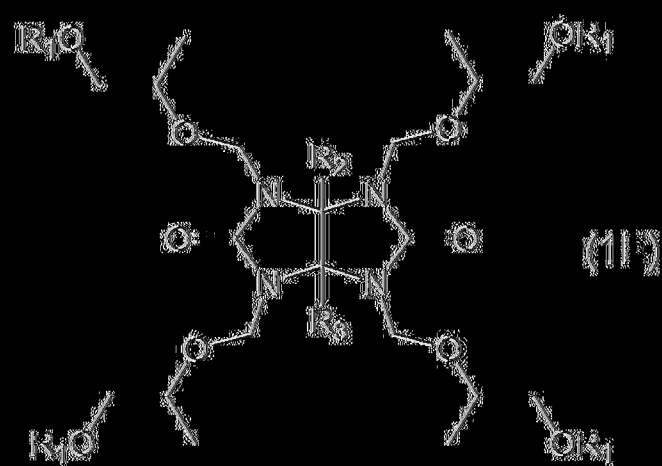
[(0067)] [化42]



(式(1d)中，R₁表示甲基或乙基。*表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。)

[(0068)] 前述一分子中具有2~6個由式(1d)表示之取代基之含氮化合物可為由下述式(1E)表示之乙炔脲衍生物。

[(0069)] [化43]

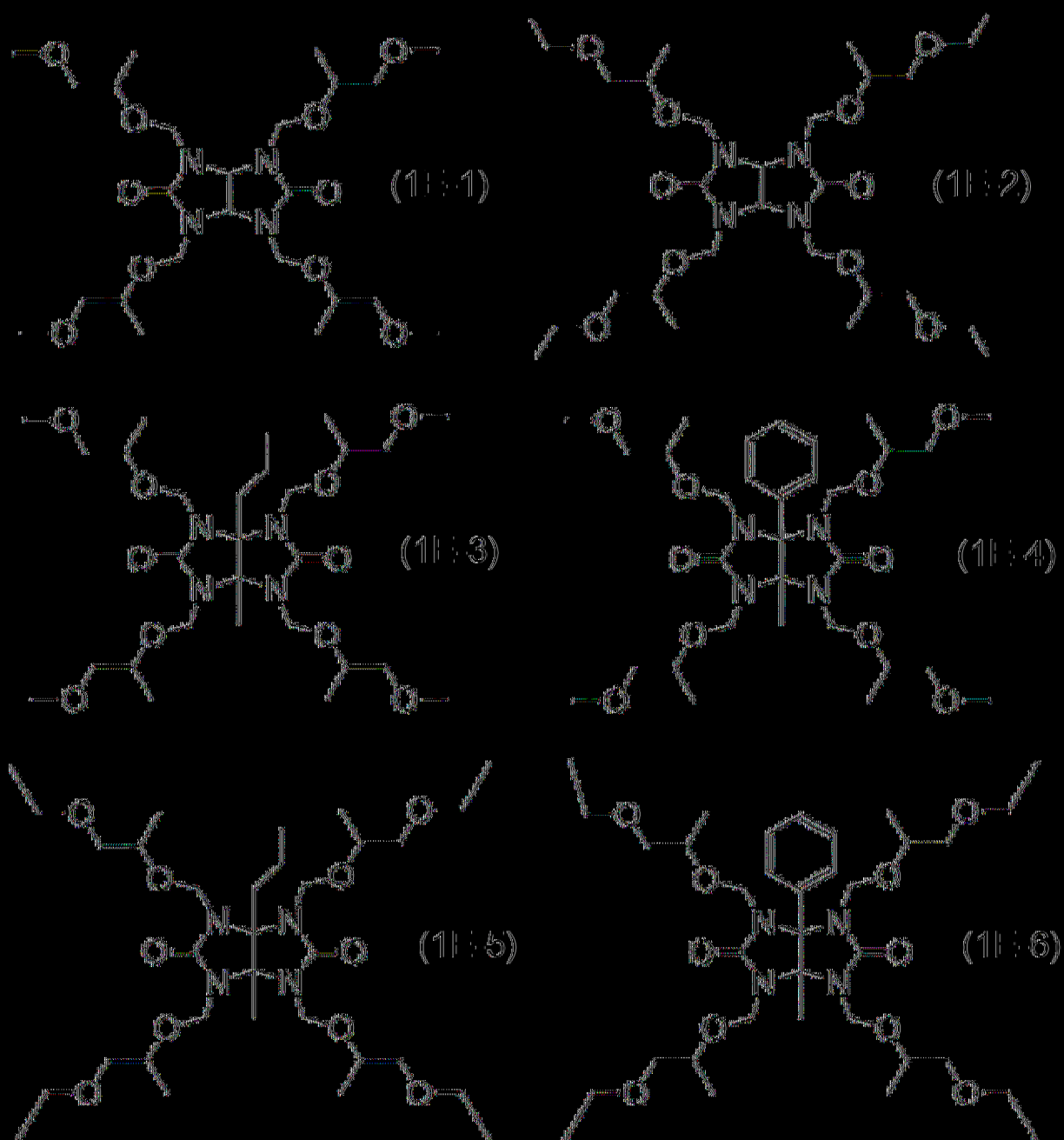


(式(1E)中，4個R₁各自獨立表示甲基或乙基，R₂及R₃各自獨立表示氫原子、碳數1~4的烷基、或苯基。)

[(0070)] 前述由式(1E)表示之乙炔脲衍生物可例舉例如由下述式(1E-1

1) ~式 (1E6) 表示之化合物。

[0071] [化44]

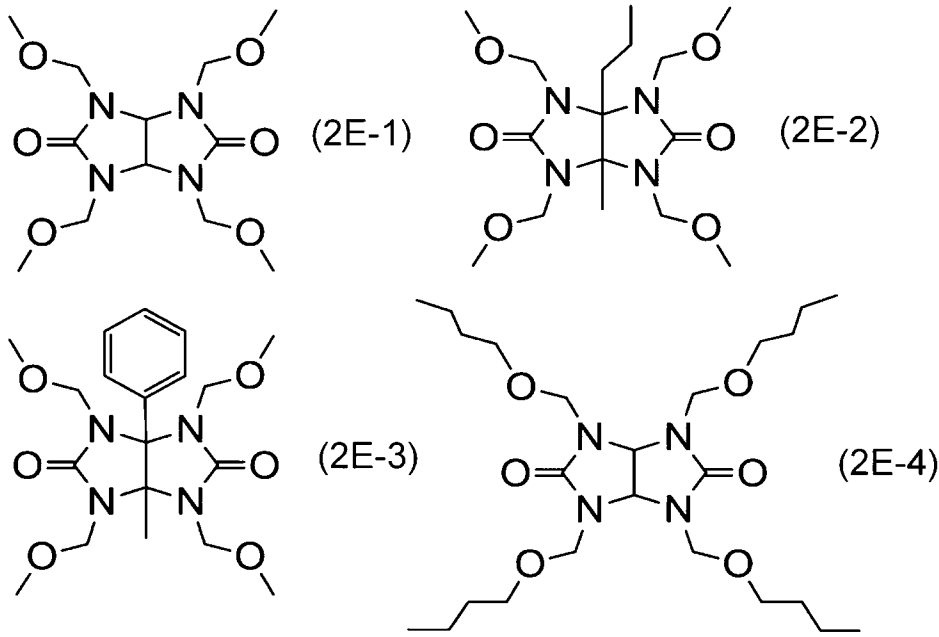


[0072] 前述一分子中只有2~6個由式 (1d) 表示之取代基之含氮化合物，係可藉由使一分子中只有2~6個與氮原子鍵結之由下述式 (2d) 表示之取代基之含氮化合物與由下述式 (3d) 表示之至少一種化合物反應來獲得。

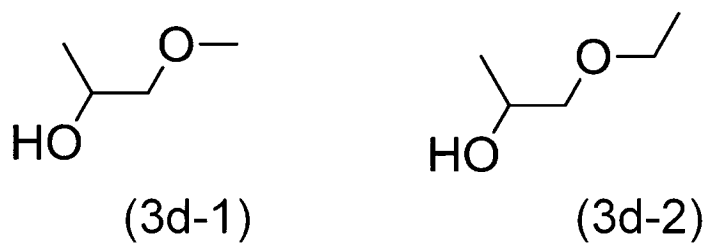
[0073] [化45]

例如由下述式（3d-1）及式（3d-2）表示之化合物。

【0078】〔化47〕



〔化48〕



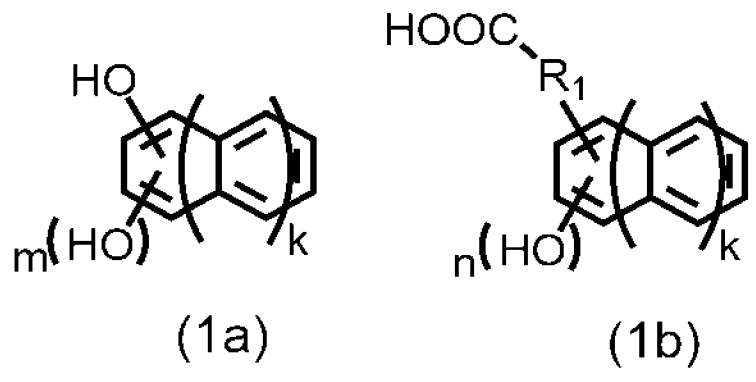
【0079】 有關一分子中具有2～6個與氮原子鍵結之由式（1d）表示之取代基之含氮化合物的內容，係將WO 2017/187969號公報的所有公開內容援用於本申請中。

【0080】 在有使用交聯劑之情形下，相對於具有由式（A）表示之部分結構之聚合物，該交聯劑的含有比例例如為1質量%～50質量%，理想為5質量%～30質量%。

【0081】 <添加劑>

本發明之保護膜形成用組成物中，為了提升由保護膜形成用組成物所形成之保護膜與基板間的密著性，可含有由下述式（1a）表示之化合物及由式（1b）表示之化合物中至少任一個之化合物作為任意成分。

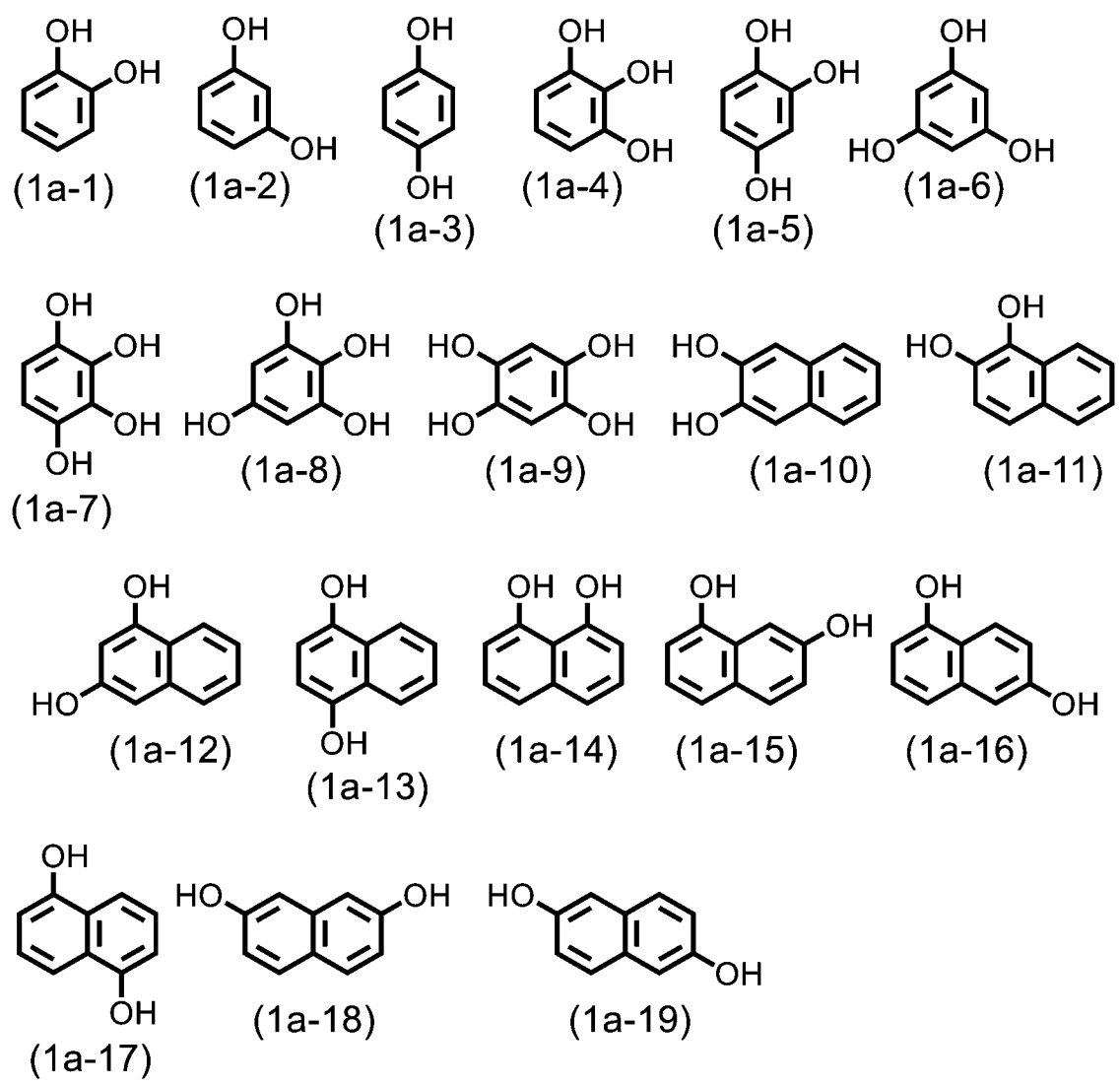
〔化49〕



（式（1a）及（1b）中，R₁表示單鍵、碳數1～4的伸烷基、或具有一個或兩個碳-碳雙鍵之碳數2～4的伸烯基，k表示0或1，m表示1～3的整數，n表示2～4的整數。）

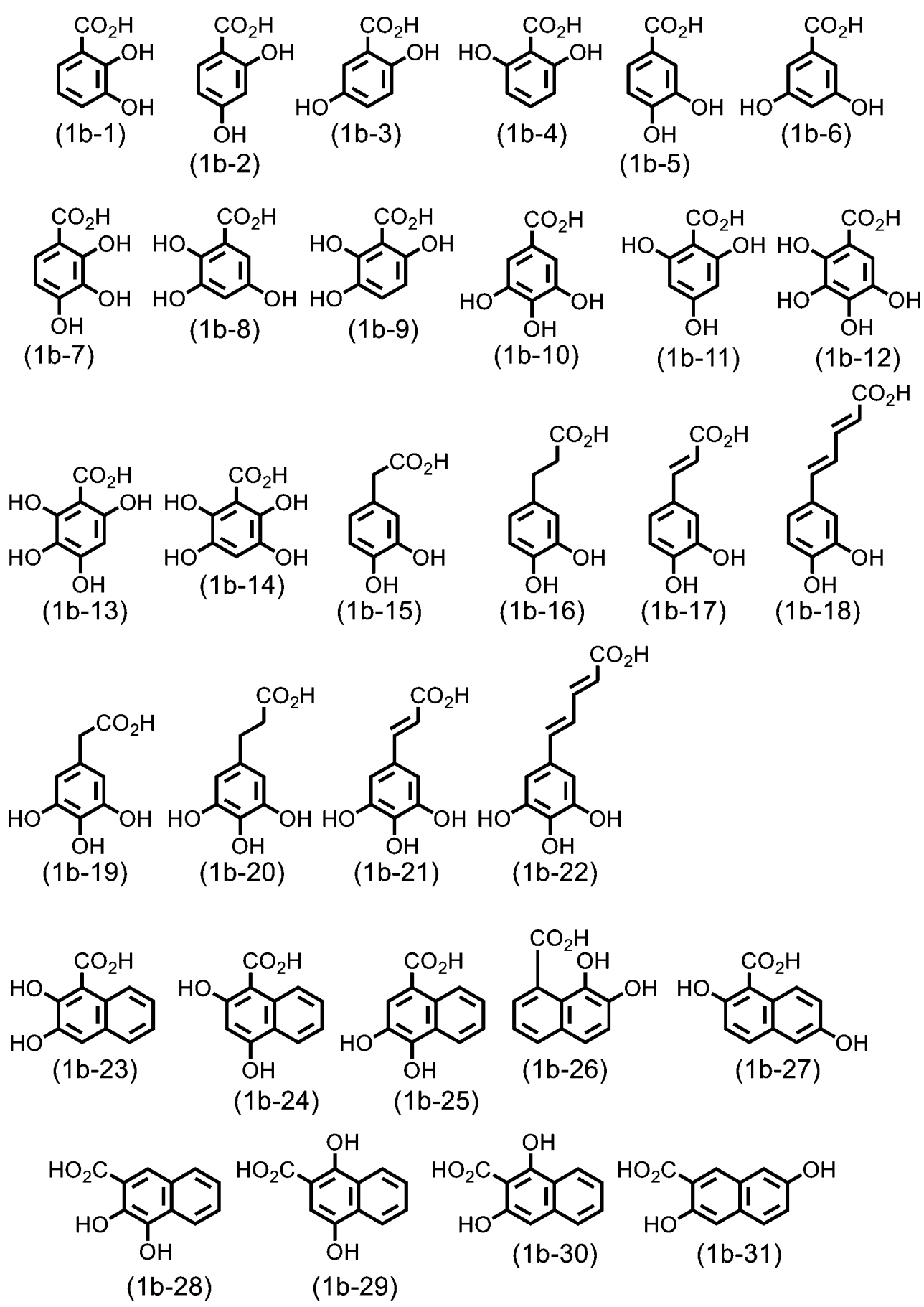
【0082】 由式（1a）表示之化合物可列舉例如由下述式（1a-1）～式（1a-19）表示之化合物。

〔化50〕



【0083】 由式（1b）表示之化合物可列舉例如由下述式（1b-1）～式（1b-31）表示之化合物。

〔化51〕



【0084】 在有使用由式（1a）表示之化合物及由式（1b）表示之化合物

中至少任一個之化合物之情形下，相對於具有由式（A）表示之部分結構之聚合物，該化合物的含有比例例如為1質量%～50質量%，理想為1質量%～30質量%，更理想為1質量%～10質量%。

【0085】 <酸產生劑>

保護膜形成用組成物中作為任意成分所含之硬化觸媒係熱酸產生劑、光酸產生劑皆可使用，但理想係使用熱酸產生劑。

【0086】 熱酸產生劑可列舉例如：對甲苯磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎔（吡啶鎔-對甲苯磺酸）、苯酚磺酸吡啶鎔、吡啶鎔-對羥基苯磺酸（對苯酚磺酸吡啶鎔鹽）、三氟甲磺酸吡啶鎔、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、苯甲酸、羥基苯甲酸等磺酸化合物及羧酸化合物。

【0087】 光酸產生劑可列舉例如：鎔鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0088】 鎔鹽化合物可列舉例如：二苯基鎔鎔六氟磷酸鹽、二苯基鎔鎔三氟甲磺酸鹽、二苯基鎔鎔九氟正丁磺酸鹽、二苯基鎔鎔全氟正辛磺酸鹽、二苯基鎔鎔樟腦磺酸鹽、雙(4-三級丁基苯基)鎔鎔樟腦磺酸鹽及雙(4-三級丁基苯基)鎔鎔三氟甲磺酸鹽等鎔鎔鹽化合物；以及三苯基鎔六氟鎔酸鹽、三苯基鎔九氟正丁磺酸鹽、三苯基鎔樟腦磺酸鹽及三苯基鎔三氟甲磺酸鹽等鎔鎔鹽化合物等。

【0089】 磺醯亞胺化合物可列舉例如：N-(三氟甲磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等。

【0090】 二磺醯基重氮甲烷化合物可列舉例如：雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、及甲基磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0091】 硬化觸媒可僅使用一種，或是可組合使用兩種以上。

【0092】 在有使用硬化觸媒之情形下，相對於交聯劑，該硬化觸媒的含有比例例如為0.1質量%～50質量%，理想為1質量%～30質量%。

【0093】 <其他成分>

為了不要有針孔及條紋等發生而進一步提升對表面粗糙之塗布性，保護膜形成用組成物中可進一步添加界面活性劑。界面活性劑可列舉例如以下非離子系界面活性劑：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類，聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基烯丙基醚類，聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類，山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯類，聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等；以下氟系界面活性劑：EFTOP EF301、EF303、EF352（Tohkem Products股份有限公司製，商品名），MEGAFACE F171、F173、R-30、R-40（DIC股份有限公司製，商品名），Fluorad FC430、FC431（住友3M股份有限公司製，商品名），AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭

硝子股份有限公司製，商品名）等；有機矽氧烷聚合物KP341（信越化學工業股份有限公司製）等。相對於保護膜形成用組成物的所有固體成分，此等界面活性劑的配合量通常為2.0質量%以下，理想為1.0質量%以下。此等界面活性劑可單獨添加，亦可組合添加兩種以上。

【0094】 保護膜形成用組成物中所含之不揮發成分，即前述溶劑除外之成分，例如為0.01質量%～10質量%。

【0095】 （保護膜、附保護膜之基板之製造方法、附光阻圖案之基板之製造方法及半導體裝置之製造方法）

本發明之保護膜係由保護膜形成用組成物所成之塗布膜的燒成物。

本發明之附保護膜之基板之製造方法係包含將本發明之保護膜形成用組成物塗布於具高低差之半導體基板上並進行燒成從而形成保護膜之步驟。

【0096】 本發明之附光阻圖案之基板之製造方法係包含以下步驟（1）～（2）。

步驟（1）：將本發明之保護膜形成用組成物塗布於半導體基板上並進行燒成從而形成作為光阻下層膜的保護膜之步驟。

步驟（2）：在保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻膜，接著進行曝光及顯影，從而形成光阻圖案之步驟。

【0097】 本發明之半導體裝置之製造方法係包含以下處理（A）～（D）。

處理（A）：在表面形成有無機膜之半導體基板上，使用本發明之保護膜形成用組成物來形成保護膜之處理。

處理（B）：在保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻圖案之處理。

處理 (C)：以光阻圖案作為遮罩來對保護膜進行乾蝕刻，使得無機膜的表面露出之處理。

處理 (D)：以乾蝕刻後的保護膜作為遮罩並使用半導體用濕蝕刻液來對無機膜進行濕蝕刻及洗淨之處理。

【0098】 塗布有本發明之保護膜形成用組成物之半導體基板可列舉例如：矽晶圓；鍺晶圓；以及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等化合物半導體晶圓。

【0099】 當使用在表面形成有無機膜之半導體基板之情形時，該無機膜係可藉由例如ALD（原子層沉積）法、CVD（化學氣相沉積）法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗布法（旋塗式玻璃：SOG）來形成。上述無機膜可列舉例如：多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、氮氧化矽膜、BPSG（硼-磷矽酸鹽玻璃，Boro-Phospho Silicate Glass）膜、氮化鈦膜、氮氧化鈦膜、氮化鎢膜、氮化鎵膜、及砷化鎵膜。

上述半導體基板可為形成有所謂通孔（洞）、溝槽（溝）等之高低差基板。例如，通孔從上方觀察呈略圓形的形狀，略圓的直徑例如為2nm～20nm，深度為50nm～500nm；溝槽例如溝（基板的凹部）的寬度為2nm～20nm，深度為50nm～500nm。

本發明之保護膜形成用組成物，因組成物中所含之化合物的重量平均分子量及平均粒徑小，故可將該組成物埋入如上述之高低差基板也不會有孔洞（空隙）等缺陷。為了半導體製造之後續步驟（半導體基板之濕蝕刻／乾蝕刻、光阻圖案形成），沒有孔洞等缺陷是個重要的特性。

【0100】 在如此半導體基板上，藉由旋轉塗布機、塗布機等適當的塗布

方法塗布本發明之保護膜形成用組成物。隨後，使用加熱板等加熱手段來進行烘烤，藉此形成保護膜。烘烤條件係從烘烤溫度 100°C ～ 400°C 、烘烤時間0.3分鐘～60分鐘之中適宜選擇。理想為烘烤溫度 120°C ～ 350°C 、烘烤時間0.5分鐘～30分鐘，更理想為烘烤溫度 150°C ～ 300°C 、烘烤時間0.8分鐘～10分鐘。所形成之保護膜的膜厚例如為 $0.001\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ ，理想為 $0.002\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ ，更理想為 $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ 。當烘烤時的溫度低於上述範圍之情形時，則會有交聯不充分且不易獲得所形成之保護膜對於光阻溶劑或鹼性過氧化氫水溶液之耐性之情況。另一方面，當烘烤時的溫度高於前述範圍之情形時，則會有保護膜因熱而分解之情況。

【0101】 如上所述，在該保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻膜，接著進行曝光及顯影，從而形成光阻圖案。

曝光係通過用以形成特定圖案之遮罩（倍縮光罩，reticle）來進行，可使用例如i射線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV（極端紫外線）或EB（電子束）。顯影係使用鹼顯影液，從顯影溫度 5°C ～ 50°C ，顯影時間10秒～300秒中適宜選擇。鹼顯影液例如可使用以下鹼類的水溶液：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；乙胺、正丙胺等一級胺類；二乙胺、二正丁胺等二級胺類；三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等四級銨鹽；吡咯、哌啶等環狀胺類等。而且，亦可在上述鹼類的水溶液中添加適當量的異丙醇等醇類、非離子系等界面活性劑來使用。此等之中，理想的顯影液為四級銨鹽，再更理想為氫氧化四甲銨及膽鹼。而且，亦可在此等顯影液中加入界面活性劑等。亦可利用乙酸丁酯等有機溶劑代替鹼顯影液來進行顯影，並對

光阻劑的鹼溶解速度未提升之部分進行顯影之方法。

【0102】 接著，以所形成之光阻圖案作為遮罩，來對保護膜進行乾蝕刻。此時，當所使用之半導體基板的表面形成有上述無機膜之情形時，該無機膜的表面會露出；當所使用之半導體基板的表面未形成有上述無機膜之情形時，該半導體基板的表面會露出。

【0103】 進一步，以乾蝕刻後的保護膜（當該保護膜上有光阻圖案殘存之情形時連同該光阻圖案）作為遮罩，使用半導體用濕蝕刻液來進行濕蝕刻，藉此會形成所需之圖案。

【0104】 半導體用濕蝕刻液可使用用以對半導體用晶圓進行蝕刻加工之一般藥液，例如呈現酸性之物質、呈現鹼性之物質皆可使用。

【0105】 呈現酸性之物質可列舉例如：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。

【0106】 呈現鹼性之物質可列舉：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混合後使pH呈鹼性之鹼性過氧化氫水。具體例可列舉SC-1（氨-過氧化氫溶液）。另外，亦可使用能使pH呈鹼性之物質作為濕蝕刻的藥液，例如，脲與過氧化氫水混合後因加熱引發脲熱分解而產生氨並且最終使pH呈鹼性之物質。

【0107】 此等之中，理想為酸性過氧化氫水或鹼性過氧化氫水。

【0108】 此等藥液亦可含有界面活性劑等添加劑。

【0109】 半導體用濕蝕刻液的使用溫度理想為25°C～90°C，再更理想為40°C～80°C。濕蝕刻時間理想為0.5分鐘～30分鐘，再更理想為1分鐘～20分鐘。

〔實施例〕

【0110】 接下來，將列舉合成例、實施例來具體說明本發明內容，但本發明不受限於此等。

【0111】 下述合成例1至合成例5中所示之聚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）所測定之結果。測定係使用東曹股份有限公司製GPC裝置，測定條件等如下。

管柱溫度：40℃

流量：0.35ml/min

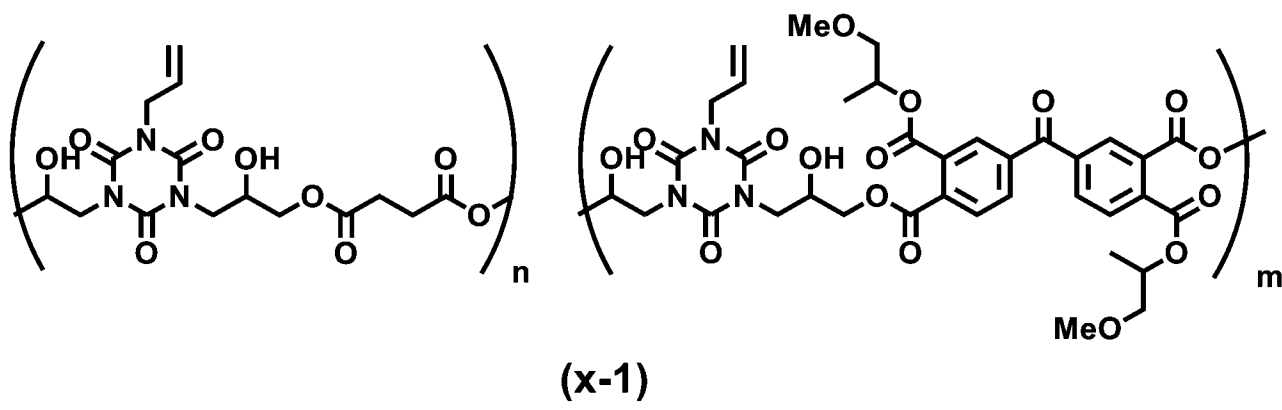
溶離液：四氫呋喃（THF）

標準樣品：聚苯乙烯（東曹股份有限公司）

【0112】 <合成例1>

在有單烯丙基二縮水甘油基異氰脲酸（製品名：MA-DGIC，四國化成工業股份有限公司製）3.00g、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二酐（東京化成工業股份有限公司製）1.45g、琥珀酸（東京化成工業股份有限公司製）0.80g、及四丁基溴化鎂（北興化學股份有限公司製）0.09g的反應燒瓶中加入丙二醇單甲醚21.97g。在反應燒瓶內，對所獲得之混合物在氮氣環境下以120℃加熱攪拌5小時。所獲得之反應生成物係相當於式（x-1），且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量Mw為3380。

〔化52〕

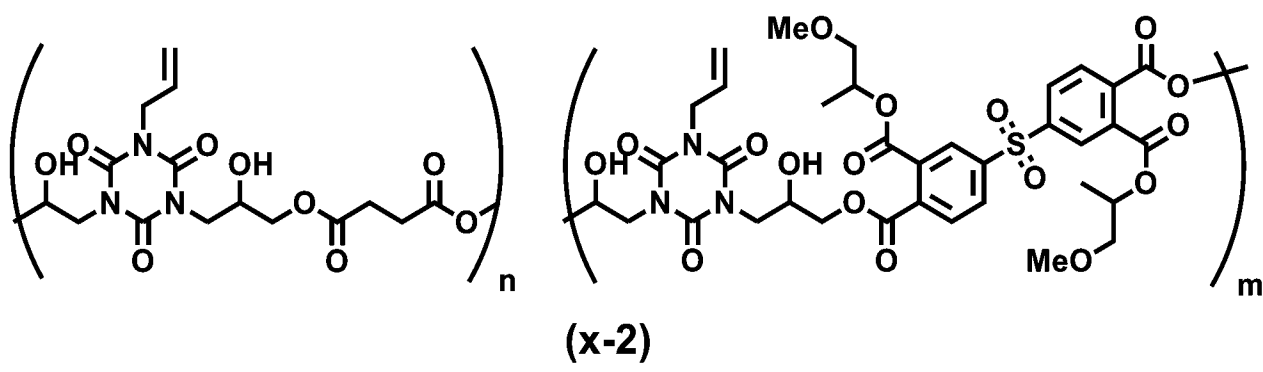


式中，Me表示甲基。

【0113】 <合成例2>

在有單烯丙基二縮水甘油基異氰脲酸（製品名：MA-DGIC，四國化成工業股份有限公司製）3.00g、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐（東京化成工業股份有限公司製）1.61g、琥珀酸（東京化成工業股份有限公司製）0.80g、及四丁基溴化鎂（北興化學股份有限公司製）0.09g的反應燒瓶中加入丙二醇單甲醚22.62g。在反應燒瓶內，對所獲得之混合物在氮氣環境下以120℃加熱攪拌5小時。所獲得之反應生成物係相當於式（x-2），且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量Mw為5220。

〔化53〕

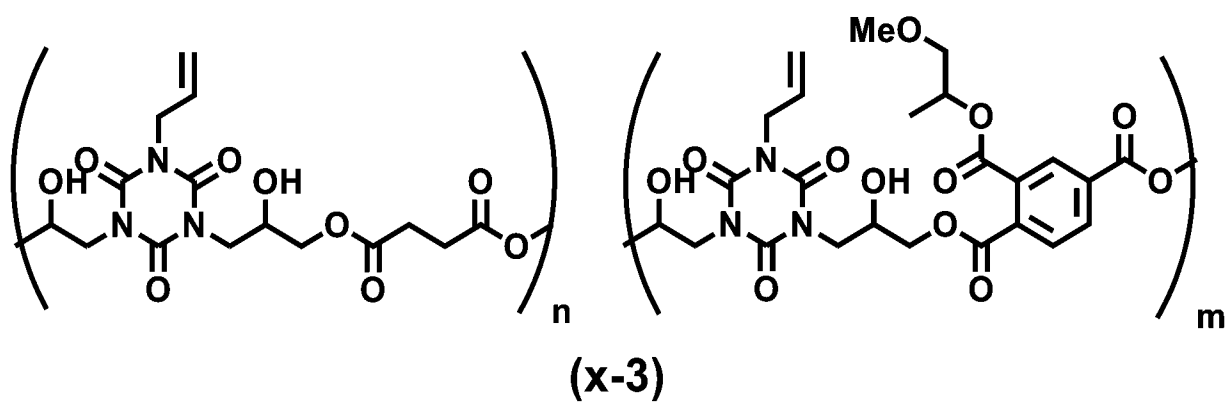


式中，Me表示甲基。

【0114】 <合成例3>

在有單烯丙基二縮水甘油基異氰脒酸（製品名：MA-DGIC，四國化成工業股份有限公司製）3.00g、偏苯三酸酐（東京化成工業股份有限公司製）0.87g、琥珀酸（東京化成工業股份有限公司製）0.80g、及四丁基溴化鎂（北興化學股份有限公司製）0.09g的反應燒瓶中加入丙二醇單甲醚19.63g。在反應燒瓶內，對所獲得之混合物在氮氣環境下以120℃加熱攪拌5小時。所獲得之反應生成物係相當於式（x-3），且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量Mw為2830。

〔化54〕

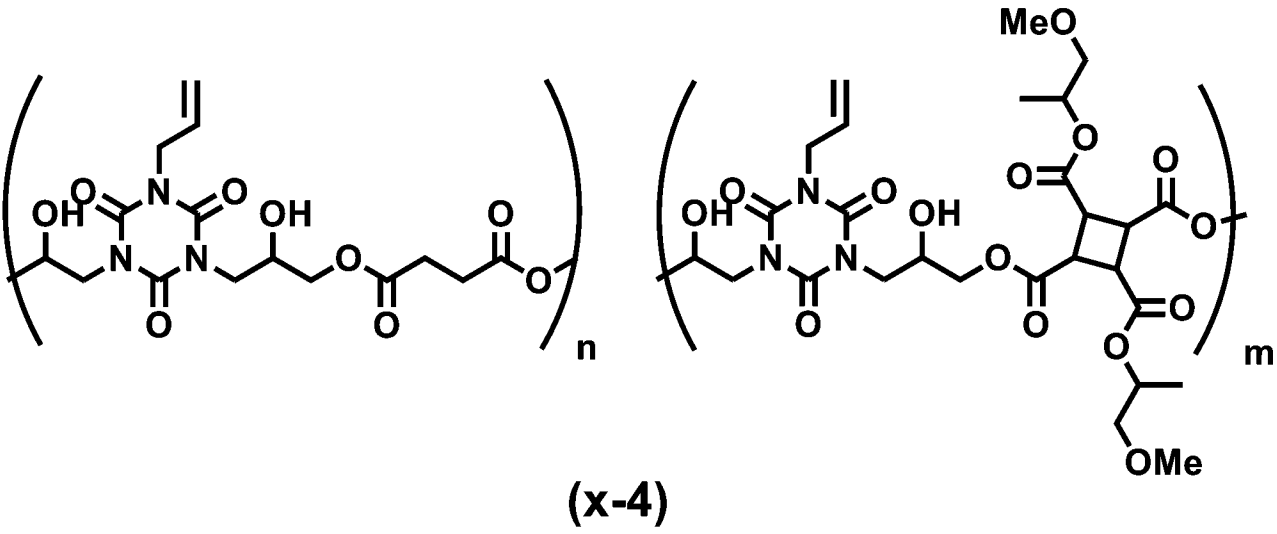


式中，Me表示甲基。

【0115】 <合成例4>

在有單烯丙基二縮水甘油基異氰脒酸（製品名：MA-DGIC，四國化成工業股份有限公司製）3.00g、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐（東京化成工業股份有限公司製）0.44g、琥珀酸（東京化成工業股份有限公司製）1.06g、及四丁基溴化鎂（北興化學股份有限公司製）0.09g的反應燒瓶中加入丙二醇單甲醚19.00g。在反應燒瓶內，對所獲得之混合物在氮氣環境下以120℃加熱攪拌5小時。所獲得之反應生成物係相當於式（x-4），且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量Mw為2340。

[化55]

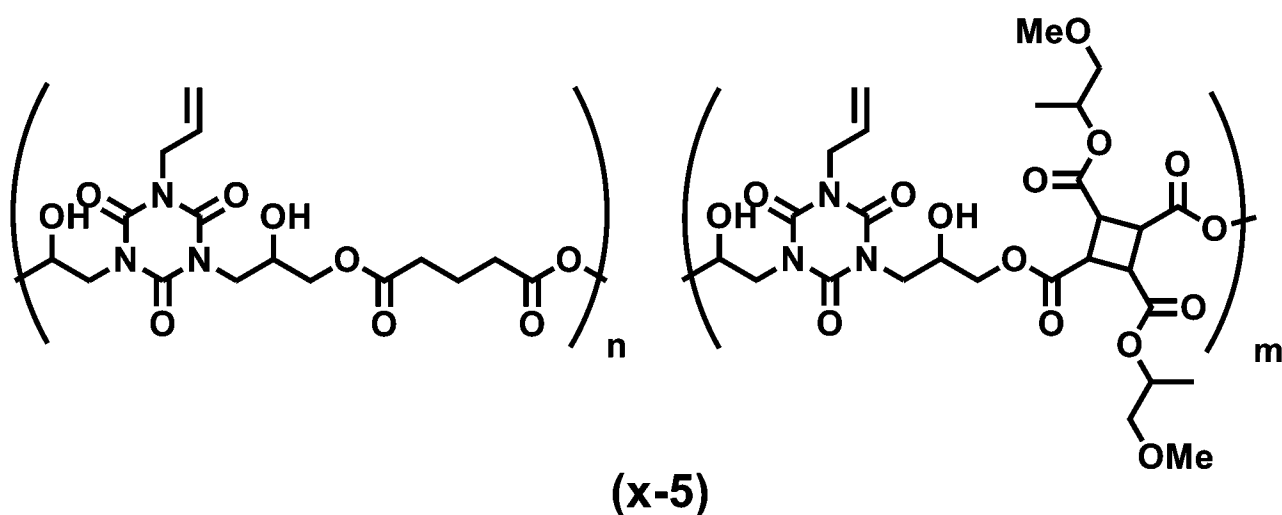


式中，Me表示甲基。

【0116】 <合成例5>

在有單烯丙基二縮水甘油基異氰脲酸（製品名：MA-DGIC，四國化成工業股份有限公司製）3.00g、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐（東京化成工業股份有限公司製）0.44g、戊二酸（東京化成工業股份有限公司製）1.18g、及四丁基溴化鎂（北興化學股份有限公司製）0.09g的反應燒瓶中加入丙二醇單甲醚19.50g。在反應燒瓶內，對所獲得之混合物在氮氣環境下以120℃加熱攪拌5小時。所獲得之反應生成物係相當於式（x-5），且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量Mw為3910。

[化56]



【0117】 <實施例1>

在相當於前述式（X-1）之反應生成物的溶液（固體成分為18.6質量%）7.36g中加入：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）0.26g、三氟甲磺酸吡啶鎊（東京化成工業股份有限公司製）0.04g、界面活性劑（製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製）0.01g、丙二醇單甲醚19.48g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02μm的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

【0118】 <實施例2>

在相當於前述式（X-2）之反應生成物的溶液（固體成分為18.5質量%）7.39g中加入：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）0.26g、三氟甲磺酸吡啶鎊（東京化成工業股份有限公司製）0.04g、界面活性劑（製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製）0.01g、丙二醇單甲醚19.45g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02μm的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

【0119】 <實施例3>

在相當於前述式 (X-3) 之反應生成物的溶液 (固體成分為17.7質量%) 7.71g中加入：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) 0.26g、三氟甲磺酸吡啶鎗 (東京化成工業股份有限公司製) 0.04g、界面活性劑 (製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製) 0.01g、丙二醇單甲醚19.12g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02μm的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

【0120】 <實施例4>

在相當於前述式 (X-4) 之反應生成物的溶液 (固體成分為17.2質量%) 7.93g中加入：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) 0.26g、三氟甲磺酸吡啶鎗 (東京化成工業股份有限公司製) 0.06g、界面活性劑 (製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製) 0.01g、丙二醇單甲醚18.90g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02μm的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

【0121】 <實施例5>

在相當於前述式 (X-5) 之反應生成物的溶液 (固體成分為17.7質量%) 7.71g中加入：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) 0.13g、三氟甲磺酸吡啶鎗 (東京化成工業股份有限公司製) 0.06g、界面活性劑 (製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製) 0.01g、丙二醇單甲醚19.12g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以

製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02 μ m的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

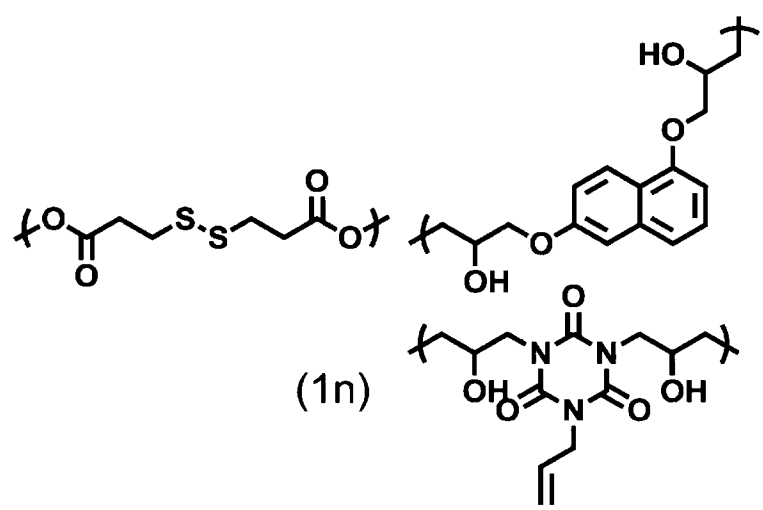
【0122】 <實施例6>

在相當於前述式(X-4)之反應生成物的溶液(固體成分為17.2質量%) 7.76g中加入：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) 0.13g、三氟甲磺酸吡啶鎂(東京化成工業股份有限公司製) 0.05g、沒食子酸0.04g、界面活性劑(製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製) 0.01g、丙二醇單甲醚19.16g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02 μ m的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

【0123】 <比較例1>

在利用WO 2020/026834的合成例12中記載之方法所獲得之反應生成物(相當於下述式(1n)且藉由GPC以聚苯乙烯換算下所測定之重量平均分子量為4500的共聚物)的溶液(固體成分為16.4質量%) 8.25g中加入：三氟甲磺酸吡啶鎂(東京化成工業股份有限公司製) 0.05g、界面活性劑(製品名：MEGAFACE R-40，DIC股份有限公司製) 0.01g、丙二醇單甲醚18.05g、及丙二醇單甲醚乙酸酯2.84g，以製成溶液。對該溶液使用孔徑0.02 μ m的聚乙烯製微濾器進行過濾，從而調製保護膜形成用組成物。

[化57]



【0124】〔光阻溶劑耐性試驗〕

利用旋轉塗布機將實施例1至實施例6及比較例1中所調製之保護膜形成用組成物各自塗布（旋轉塗布）於矽晶圓上。在加熱板上對塗布後之矽晶圓以220℃加熱1分鐘，形成膜厚150nm的被膜（保護膜）。接下來，為了確認保護膜的溶劑耐性，在丙二醇單甲醚與丙二醇單甲醚乙酸酯以質量比7比3所混合之混合溶劑中浸漬保護膜形成後之矽晶圓1分鐘，並在旋轉乾燥後以100℃烘烤30秒。利用光干涉膜厚計（製品名：NanoSpec 6100，Nanometrics Japan股份有限公司製）測定浸漬於混合溶劑前後之保護膜的膜厚。

【0125】 溶劑耐性之評價，係由以下算式算出因溶劑浸漬所除去之保護膜的膜厚減少率（%）並進行評價。

膜厚減少率（%）＝（（A－B）÷A）×100

A：溶劑浸漬前之膜厚

B：溶劑浸漬後之膜厚

結果示於表1。又，若膜厚減少率為約1%以下，則可謂具有充分的溶劑耐性。

【0126】〔表1〕

實施例	膜厚減少率
實施例1	0.1%
實施例2	0.0%
實施例3	0.2%
實施例4	0.0%
實施例5	0.0%
實施例6	0.0%
比較例1	0.3%

【0127】 由上述結果可知，實施例1至實施例6及比較例1之保護膜形成用組成物即使在浸漬於溶劑後，膜厚變化也非常小。因此，實施例1至實施例6之保護膜形成用組成物係具有在作為保護膜發揮功能上充分的溶劑耐性。

【0128】 [對於過氧化氫水之耐性試驗]

作為對於過氧化氫水之耐性評價，藉由將實施例1至實施例6及比較例1中所調製之保護膜形成用組成物各自塗布於50nm膜厚的氮化鈦（TiN）蒸鍍基板上並以220°C加熱1分鐘，從而使得膜厚達150nm之保護膜成膜。接下來，調製20質量%過氧化氫水。將塗布有前述保護膜形成用組成物之TiN蒸鍍基板浸漬於已加溫至70°C之該20質量%過氧化氫水中，並測定從浸漬不久後至塗膜（保護膜）出現混濁或損傷為止的時間。對於過氧化氫水之耐性試驗的結果示於表2。又，耐性時間越長，則可謂對於使用過氧化氫水之濕蝕刻液的耐性越高。

【0129】 [表2]

實施例	保護膜的耐性時間
實施例1	300秒
實施例2	250秒
實施例3	300秒
實施例4	300秒
實施例5	300秒
實施例6	350秒
比較例1	50秒

【0130】 由上表的結果可知，使用實施例1至實施例6中所調製之保護膜形成用組成物而製作之塗膜對於過氧化氫水溶液會表現出具有充分的耐性。即，可知此等塗膜能夠用作針對過氧化氫水溶液之保護膜。此外，與比較例1相比，可謂對於使用過氧化氫水之濕蝕刻液會表現出良好的耐性。因此，實施例1至實施例6與比較例1相比，對於過氧化氫水會表現出良好的藥液耐性，所以作為針對半導體用濕蝕刻液之保護膜係有用的。

【0131】 [對於埋入性評價基板之埋入性評價]

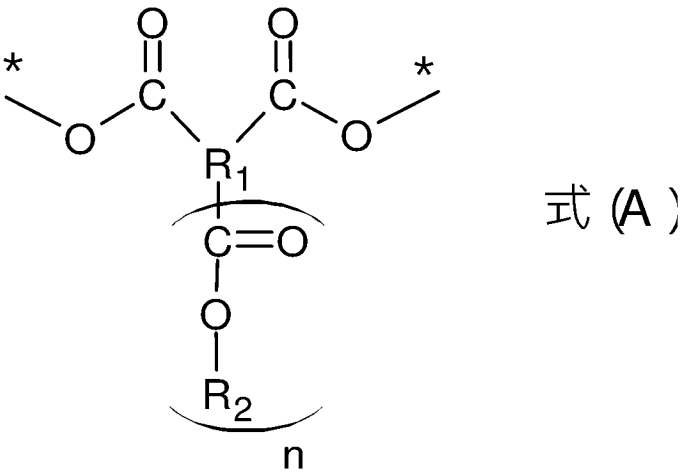
在利用CVD（化學氣相沉積，chemical vapor deposition）法於形成有50nm溝槽（L（線）／S（間距））之矽基板上堆積氧化矽膜20nm左右後所製作的溝槽表面部形成有氧化矽膜之矽加工基板（氧化矽膜堆積後：10nm溝槽（L（線）／S（間距）））上，塗布實施例5的保護膜形成用組成物。隨後，在加熱板上以220℃加熱1分鐘，形成膜厚約150nm的保護膜。使用掃描型電子顯微鏡（SEM）觀察形成有保護膜之具有溝槽之基板的斷面形狀（圖1），藉此評價埋入性。可知，實施例5的保護膜形成用組成物中，該組成物會埋入氧化矽膜之間隙即10nm溝槽（L（線）／S（間距））基板，而不會有產生孔洞（空隙等）

的情況（圖2）。又，埋入不良之情形時的照片示於圖3以作為參考。圖3中白圈所框住之處（Z）係發生埋入不良之處。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種保護膜形成用組成物，其係用以形成保護膜，該保護膜可保護在表面形成有無機膜之半導體基板的該無機膜免受濕蝕刻；
該保護膜形成用組成物係含有具有由下述式（A）表示之部分結構之聚合物、及溶劑；

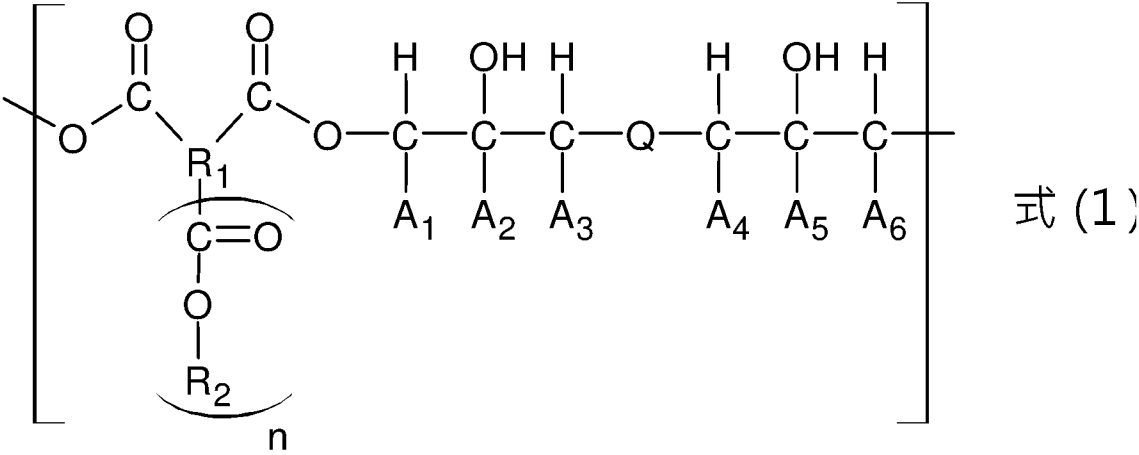
〔化1〕



（式（A）中，R₁表示（n+2）價有機基；R₂表示氫原子或是表示可經選自碳數1～13的烷氧基、碳數2～13的烷基羰氧基、碳數2～13的烷氧基羰基、碳數1～13的烷硫基、硝基、碳數1～13的烷基磺醯氧基及碳數1～13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1～13的烷基；n表示1或2；當n為2時，兩個R₂可為相同或相異；*表示鍵結鍵）。

【請求項2】如請求項1所述之保護膜形成用組成物，其中，該聚合物係具有由下述式（1）表示之重複單元；

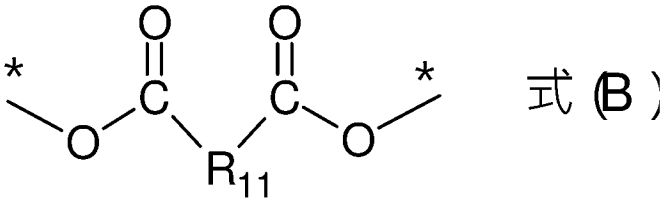
〔化2〕



(式(1)中， A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 各自獨立表示氫原子、甲基或乙基， Q 表示二價有機基； R_1 表示 $(n+2)$ 價有機基； R_2 表示氫原子或是表示可經選自碳數1~13的烷氧基、碳數2~13的烷基羰氧基、碳數2~13的烷氧基羰基、碳數1~13的烷硫基、硝基、碳數1~13的烷基磺醯氧基及碳數1~13的烷氧基磺醯基所成群中至少一個基團取代之碳數1~13的烷基； n 表示1或2；當 n 為2時，兩個 R_2 可為相同或相異)。

【請求項3】如請求項1所述之保護膜形成用組成物，其中，該聚合物係進一步具有不同於該由式（A）表示之部分結構的由下述式（B）表示之部分結構；

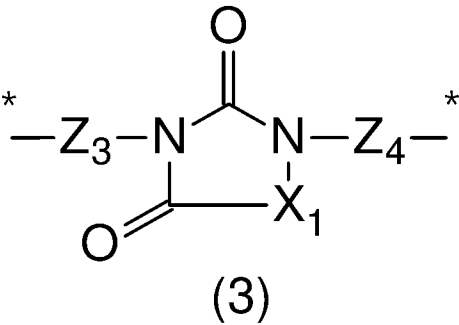
〔化3〕



(式(B)中，R₁₁表示二價有機基；*表示鍵結鍵)。

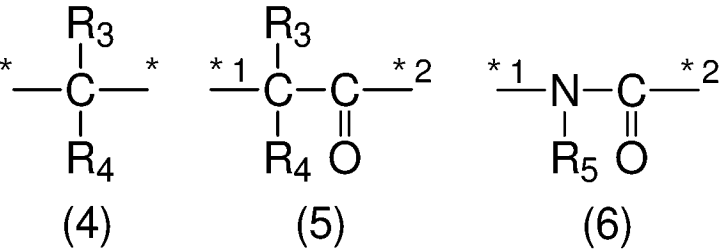
【請求項4】如請求項2所述之保護膜形成用組成物，其中，該式（1）中的Q係表示由下述式（3）表示之二價有機基；

〔化4〕



（式（3）中， X_1 表示由下述式（4）、下述式（5）、或下述式（6）表示之二價基團； Z_3 及 Z_4 各自獨立表示直接鍵結、或由下述式（7）表示之二價基團；*表示鍵結鍵）；

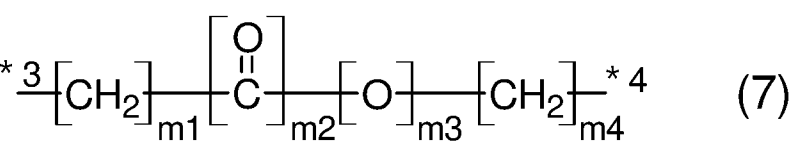
〔化5〕



（式（4）及（5）中、 R_3 及 R_4 各自獨立表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1～6的烷基、鹵素原子、碳數1～6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1～6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代； R_3 及 R_4 可彼此鍵結而形成碳數3～6的環；*表示鍵結鍵；*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵；*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵；

式（6）中， R_5 表示氫原子、可經氧原子或硫原子中斷之碳數1～10的烷基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的烯基、可經氧原子或硫原子中斷之碳數2～10的炔基、苺基或苯基，該苯基可經選自碳數1～6的烷基、鹵素原子、碳數1～6的烷氧基、硝基、氰基及碳數1～6的烷硫基所成群中至少一個一價基團取代；*1表示與碳原子鍵結之鍵結鍵；*2表示與氮原子鍵結之鍵結鍵）；

[化6]

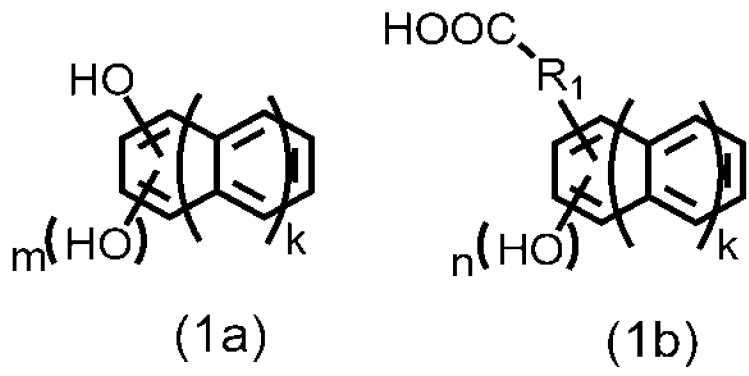


(式(7)中，m1為0～4的整數，m2為0或1，m3為0或1，m4為0～2的整數；惟，當m3為1之情形時，m1及m2不會同時為0；*3表示與氮原子鍵結之鍵結鍵；*4表示與碳原子鍵結之鍵結鍵)。

【請求項5】如請求項1所述之保護膜形成用組成物，其中，係進一步含有交聯劑。

【請求項6】如請求項1所述之保護膜形成用組成物，其中，係進一步含有為由下述式(1a)表示之化合物及由式(1b)表示之化合物中至少任一種之化合物；

[化7]



(式(1a)及(1b)中，R₁表示單鍵、碳數1～4的伸烷基、或具有一個或兩個碳-碳雙鍵之碳數2～4的伸烯基，k表示0或1，m表示1～3的整數，n表示2～4的整數)。

【請求項7】一種針對半導體用濕蝕刻液之保護膜，其係由如請求項1至6中任一項所述之保護膜形成用組成物所成之塗布膜的燒成物。

【請求項8】一種附保護膜之基板之製造方法，其係包含將如請求項1至6中任一項所述之保護膜形成用組成物塗布於具高低差之半導體基板上並進行燒成從而形成保護膜之步驟。

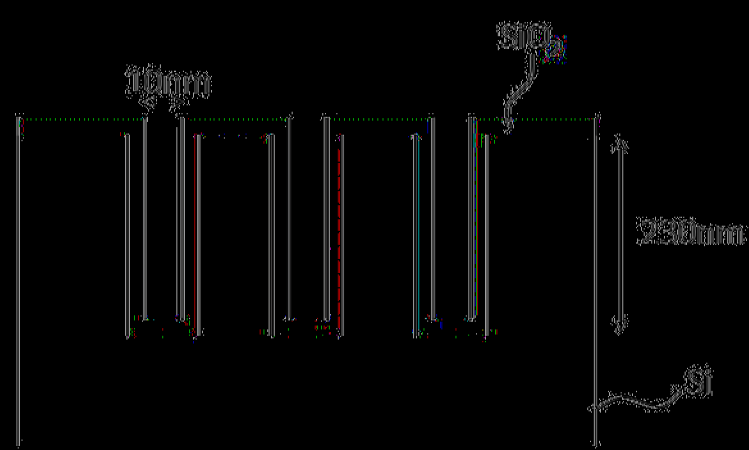
【請求項9】一種用於製造半導體的附光阻圖案之基板之製造方法，其係包含：

將如請求項1至6中任一項所述之保護膜形成用組成物塗布於半導體基板上並進行燒成從而形成作為光阻下層膜的保護膜之步驟、及

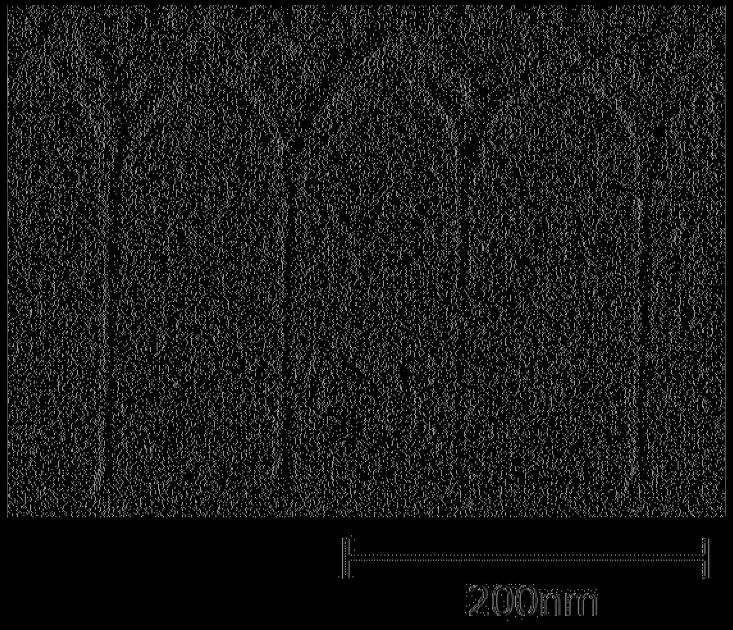
在該保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻膜，接著進行曝光及顯影，從而形成光阻圖案之步驟。

【請求項10】一種半導體裝置之製造方法，其係包含：在表面形成有無機膜之半導體基板上，使用如請求項1至6中任一項所述之保護膜形成用組成物來形成保護膜，在該保護膜上直接或是經由其他層來形成光阻圖案，以該光阻圖案作為遮罩來對該保護膜進行乾蝕刻，使得該無機膜的表面露出，再以乾蝕刻後的該保護膜作為遮罩並使用半導體用濕蝕刻液來對該無機膜進行濕蝕刻及洗淨之步驟。

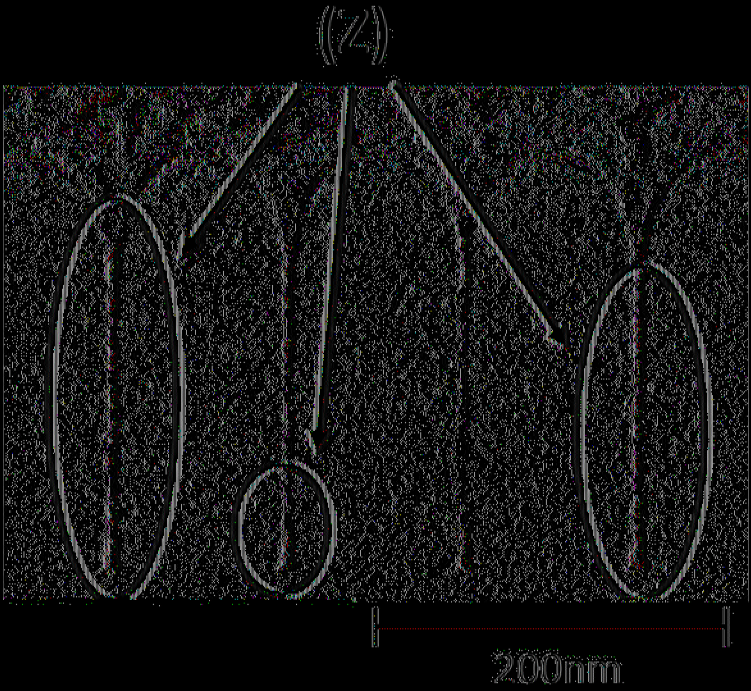
|(發明圖式)|



|(|圖| 1)|



|(|圖| 2)|



(圖 3)