

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於依據微影步驟，製造半導體元件時所使用之光阻材料中，設置於底層基材與光阻膜中間用之形成抗反射膜用組成物及其所使用之梯型聚矽氧烷共聚物。

### 【先前技術】

近年來，隨著半導體元件之微細化進行，該製造所使用之微影步驟，也逐漸要求更微細化。而且，雖然一般於製造半導體時，係進行於矽晶圓、矽氧化膜及層間絕緣膜等之基材上，使用微影技術，形成光阻圖型，以其為光罩，蝕刻基材，但關於微細化用之光阻，必須實現將微細圖型解像，而且控制高精密度之光阻圖型線幅。

然而，為將其實現時，對於形成圖型時之光阻所照射之放射線，光阻膜及底層基材之邊界所引起之反射具有重大的意義。亦即，光阻膜及底層基材間，若引起放射線反射時，光阻中之放射線強度發生變化時的結果，光阻圖型的線幅改變，不能得到正確的圖型。

雖然為抑制如此的障礙，光阻與底層基材之間，進行設置抗反射膜或保護膜等之被膜，但因為構成此等被膜材料之蝕刻速度係與光阻之蝕刻速度相近似，當轉印光阻圖型時，將成為障礙，並且除去此等被膜時，伴隨著發生光阻圖型之膜減少或形狀劣化等之困擾，基材之加工精密度降低之缺點。

(2)

為確保充份的耐蝕刻性，雖也進行增大光阻膜之膜厚度，但此膜厚度過大時，將發生光阻圖型之線幅及光阻膜厚度之深寬比變高，顯影步驟中之光阻圖型，尤其隔離圖型 (isolated pattern) 之圖型倒塌，或曝光步驟中光阻之解像力降低之缺點。

其他，亦進行於光阻膜與被膜即下層有機層之間，設置中間層之三層光阻之流程，關於此中間層，因為要求於其上可以良好型態形成再現性佳之光阻圖型，對於電漿蝕刻具有高耐性，並且與下層有機層之間具有高電漿蝕刻選擇性，以及對於鹼性顯影液具有耐性等之特性，為滿足此要求，至今亦提出幾種材料。

例如，提出設置無機系或有機系矽烷化合物之水解物及/或縮合物所形成之中間層 (參考專利文獻 1)，因為此中間層使用含矽烷化合物之塗佈液的關係，於成膜時，不能使用常用之旋轉塗佈法，非使用專用的光阻塗佈系統不可，並且為除去聚合反應時所發生的副產物，必須以 300 °C 以上之高溫鍛燒，另外，因為不能安定地導入對於放射線之發色團，而有難以賦予抗反射能力等之缺點。

另外，雖然亦提出於介電體層上，含有選自周期表 III a、IV a、V a、VI a、VII a、VIII、I b、II b、III b、IV b 或 V b 族之無機元素之有機抗反射硬式光罩 (參考專利文獻 2)，此物亦因為不能安定地導入對於放射線之發色團，而有對於某些個例不能調整所需之抗反射能力之缺點。

專利文獻 1

(3)

日本國特開 2002-40668 號公報 ( 專利申請範圍等 )  
專利文獻 2

日本國特開 2001-53068 號公報 ( 專利申請範圍等 )

### 【發明內容】

#### [發明之揭示]

本發明係以提供可溶於有機溶劑，依據常用之旋轉塗佈法而可簡單地塗佈，保存安定性佳，並且依據導入吸收放射線之發色團而可調整其抗反射能力之形成抗反射膜用組成物及其所使用之梯型聚矽氧烷共聚物為目的所實施者。

本發明者等對於依據設置於光阻膜與底層基材間，進行有效率地抗反射之中間層之所謂之三層光阻流程之硬式光罩材料，進行各種研究的結果，發現含有具有特定組成之梯型聚矽氧烷共聚物與酸發生劑與交聯劑之組成物，可溶於有機溶劑，依據常用之旋轉塗佈法而可簡單地塗佈，而且容易導入吸收放射線之發色團，可形成具有經適當調整之抗反射能力之安定的抗反射膜，基於此發現而完成本發明。

亦即，本發明係提供以將 (A) 由 10 至 90 莫耳%之 (a<sub>1</sub>) ( 羥基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷 ( Silsesquioxane ) 單位、0 至 50 莫耳%之 (a<sub>2</sub>) ( 烷氧基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷單位、及 10 至 90 莫耳%之 (a<sub>3</sub>) 烷基或苯基倍半矽氧烷單位所形成之梯型聚矽氧烷共聚物、(B) 依據熱或

(4)

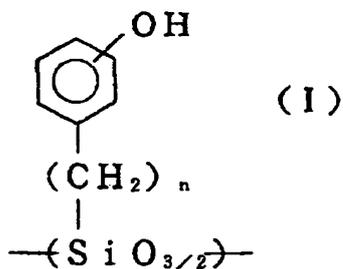
光而發生酸之酸發生劑以及 (C) 交聯劑，溶解於有機溶劑所形成，而且可形成對於 ArF 準分子雷射之光學參數 (k 值，消光係數) 為 0.002 至 0.95 之範圍之抗反射膜為特徵之形成抗反射膜用組成物者。

另外，本發明係提供如此之形成抗反射膜用組成物所使用之含有 ( 羥基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷單位及烷基倍半矽氧烷單位之嶄新的梯型聚矽氧烷共聚物者。

(用以實施發明之最佳型態)

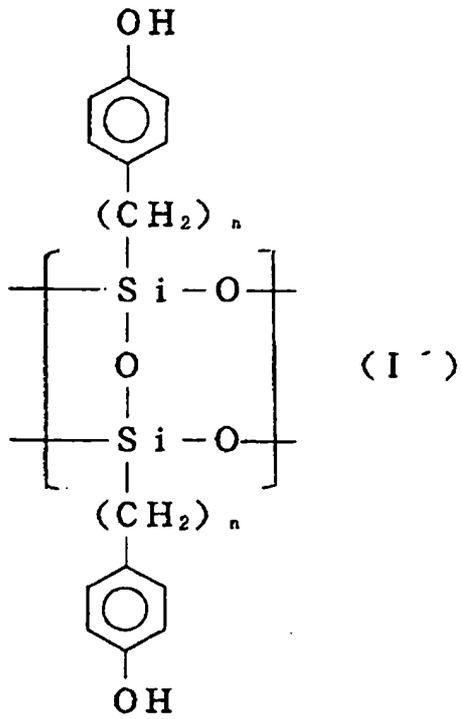
本發明之形成抗反射膜用組成物係含有 (A) 梯型聚矽氧烷共聚物、(B) 依據熱或光而發生酸之酸發生劑以及 (C) 交聯劑為必要成份。

作為 (A) 成份之梯型聚矽氧烷共聚物，必須使用由 10 至 90 莫耳 % 之 (a<sub>1</sub>) ( 羥基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷單位，亦即以一般式



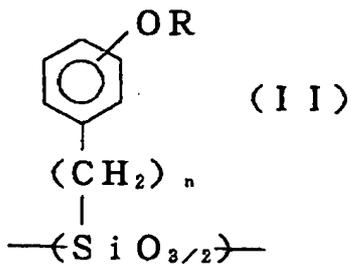
或

(5)



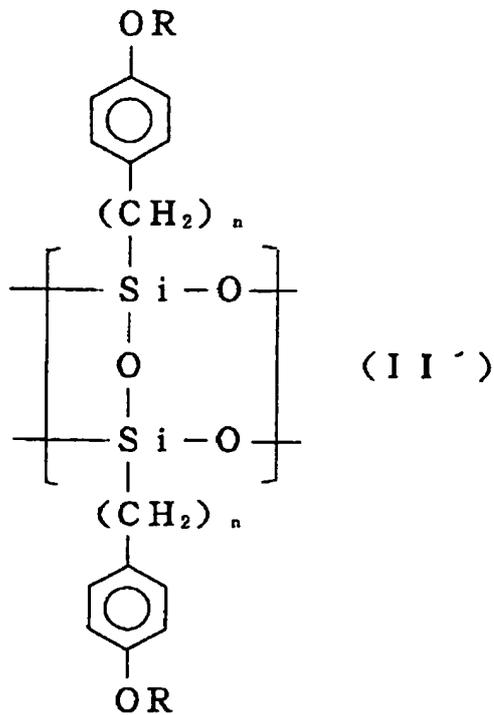
(式中之  $n$  係 1 至 3 之整數)

所表示之結構單位，及 0 至 50 莫耳%之 (a<sub>2</sub>) (烷氧基苯基烷基) 倍半矽氧烷單位，亦即以一般式



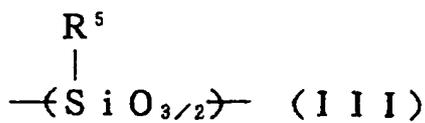
或

(6)

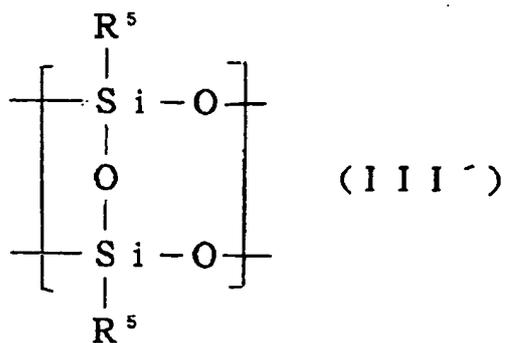


(式中之 R 係碳原子數為 1 至 4 個之直鏈狀或支鏈狀之低級烷基，n 係 1 至 3 之整數)

所表示之結構單位，以及 10 至 90 莫耳%之 (a<sub>3</sub>) 烷基或苯基倍半矽氧烷單位，亦即以一般式



或



(7)

(式中之  $R^5$  係碳原子數為 1 至 20 個之直鏈狀或碳原子數為 2 至 20 個之支鏈狀或碳原子數為 5 至 20 個之脂環狀或單環或多環式之烷基或苯基)

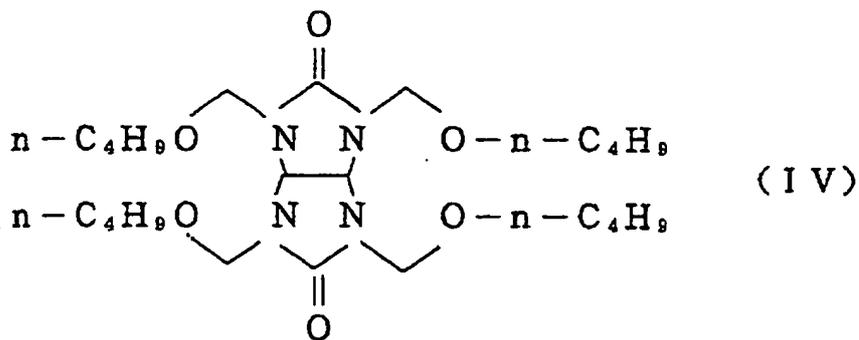
所表示之結構單位所形成之梯型聚矽氧烷共聚物。上述一般式 (II) 或 (II') 中之 R 係以甲基最好。作為此一般式 (III) 或 (III') 中之  $R^5$ ，因為碳原子數為 1 至 5 個之低級烷基、碳原子數為 5 至 6 個之環烷基或苯基容易調整被膜之光學參數 (k 值，消光係數)，所以適宜。另外，上述一般式 (I) 及 (II) 中之 -OH 基及 -OR 基係鍵結於任一種之鄰位、間位及對位之位置皆可，但於工業上係以對位鍵結為宜。另外，(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>) 及 (a<sub>3</sub>) 單位係通常以上述一般式 (I)、(II) 及 (III) 所表示，或表示為 (I')、(II') 及 (III')。

此梯型聚矽氧烷共聚物係以質量平均分子量 (聚苯乙烯換算) 為 1500 至 30000 之範圍者為宜，以 3000 至 20000 之範圍者最好。分子量之分散度係以 1.0 至 5.0 之範圍為宜，以 1.2 至 3.0 者最好。

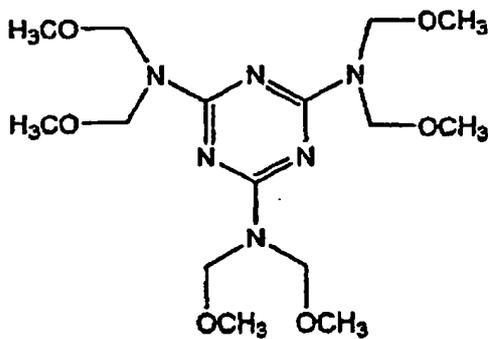
(B) 成份之依據熱或光而發生酸之酸發生劑係通常作為增強化學型光阻組成物成份所使用的物質，於本發明中，雖可由其中任意選擇使用，但以鎊鹽或重氮甲烷系化合物尤佳。

作為如此之酸發生劑，可舉例如二苯基碘鎊之三氟甲烷磺酸鹽或九氟丁烷磺酸鹽、雙(4-叔丁基苯基)碘鎊之三氟甲烷磺酸鹽或九氟丁烷磺酸鹽、三苯基鎊鹽之三氟

(9)



所表示之 2,4,6,8-四正丁氧基甲基-二環[1.0.1]-  
2,4,6,8-四氮雜辛烷-3,7-二酮、或以式



所表示之六甲氧基甲基三聚氰胺為佳。

此等交聯劑係使用於每 100 質量份之 (A) 之 1 至 10  
質量份之範圍內為宜。

本發明之形成抗反射膜用組成物係將上述之 (A) 成份、(B) 成份以及 (C) 成份溶解於有機溶劑所得之溶液，作為此時所使用之有機溶劑，可任意選自可溶解此等 3 成份之所需量者。若考慮鍛燒條件時，以沸點為 150°C 以上者為宜。作為溶劑，可使用丙酮、甲基乙基甲酮、環己酮及甲基異戊基甲酮等之酮類、或乙二醇、乙二醇單乙酸酯、丙二醇或丙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯之單甲醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚、或單

(10)

苯基醚等之多元醇類及其衍生物、或如二噁烷之環狀醚類、或乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮酸甲酯及丙酮酸乙酯等之酯類。此等係可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

此有機溶劑係以基於固形物總質量之 1 至 20 倍量，以 2 至 10 倍量為宜之比率所使用。

本發明之形成抗反射膜用組成物係必須調整以形成對於 ArF 雷射，即波長為 193nm 的光之光學參數（k 值）為 0.002 至 0.95，以 0.1 至 0.7 為宜，以 0.15 至 0.4 尤佳之範圍內之抗反射膜。此調整係可依據增減如（A）成份中之（a<sub>2</sub>）成份之含有比率而進行。依據調整成如此的範圍，使抗反射膜之厚度為 40 至 200nm 時，顯示低的安定反射率。

其次，本發明之形成抗反射膜用組成物中，除了（A）成份、（B）成份及（C）成份以外，因應需要，可再含有（D）成份之線型聚合物。

其次，於本發明組成物中，作為（D）成份使用之線型聚合物係含有含羥基（甲基）丙烯酸酯單位為結構單位之聚合物，例如含羥基（甲基）丙烯酸酯之均聚物或含羥基（甲基）丙烯酸酯與其他可共聚之單體之共聚物為宜。

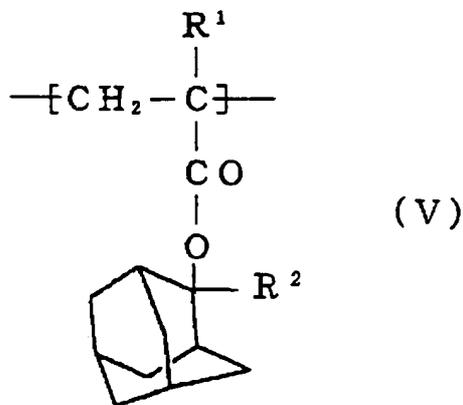
依據如此地使用含羥基聚合物為（D）成份，此羥基作為交聯助劑而幫助高分子量化，可達到明顯地提昇對於光阻溶劑或顯影液之安定性的效果。尤其使用具有支鏈為如金剛烷基（adamantyl）之脂肪族多環式基之含羥（甲

(11)

基) 丙烯酸酯時，增大此效果。

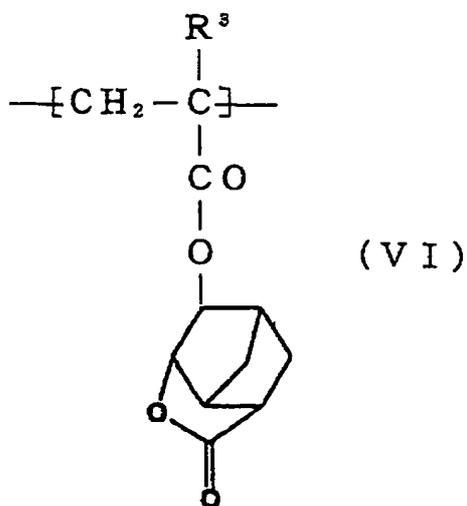
此線型聚合物為含羥基(甲基)丙烯酸酯之共聚物，與含羥基(甲基)丙烯酸酯共聚之單體成份並無特別的限制，可任意選自傳統上 ArF 光阻所使用之已知單體使用。

上述之含羥基(甲基)丙烯酸酯單位之線型聚合物中，尤其適合的是可舉例如由 10 至 60 莫耳%，以 20 至 40 莫耳% 為宜之 (d<sub>1</sub>)，以一般式



(式中之 R<sup>1</sup> 為氫原子或甲基，R<sup>2</sup> 為低級烷基)

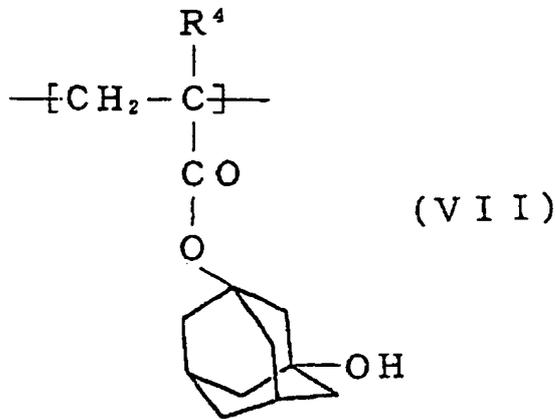
所表示之結構單位，及 30 至 80 莫耳%，以 20 至 50 莫耳% 為宜之 (d<sub>2</sub>)，以一般式



(式中之 R<sup>3</sup> 為氫原子或甲基)

(12)

所表示之結構單位，及 10 至 50 莫耳%，以 20 至 40 莫耳% 為宜之 (d<sub>3</sub>)，以一般式



(式中之 R<sup>4</sup> 為氫原子或甲基)

所表示之結構單位所形成之線型共聚物。

作為上述一般式 (V) 中之 R<sup>2</sup>，以碳原子數為 1 至 5 個之低級烷基，就工業上而言，以甲基或乙基尤佳。

此 (D) 成份之線型聚合物係以質量平均分子量為 5000 至 20000 之範圍者尤佳。

此 (D) 成份係以每 100 質量份之 (A) 成份之 10 至 100 質量份之比率配合。

其次，本發明之形成抗反射膜用組成物中，除了上述之 (A) 成份、(B) 成份及 (C) 成份，因應需要，再配合 (D) 成份，另外，為賦予其分散性及塗膜均勻性，可含有常用的離子性或非離子性界面活性劑。

此等界面活性劑係以相當於 100 質量份之固形物總質量之 0.05 至 1.0 質量份之比率添加。

本發明之形成抗反射膜用組成物係於如矽晶圓之基材

(13)

上，使用常用的旋轉塗佈法，可簡單地塗佈，可形成所需厚度之抗反射膜。若考慮於至今之光阻流程中，以蒸著形成氧化膜於基材上，於其上必須施以光阻膜時，可知係非常地簡便化。

形成此抗反射膜係於基材上旋轉塗佈，乾燥後，於溶劑沸點以下加熱，例如於 100 至 120℃ 下 60 至 120 秒，其次，於 200 至 250℃ 下 60 至 120 秒之多階段加熱法即可。如此之後，形成厚度為 40 至 200nm 之抗反射膜後，依據常法，於其上設置 100 至 300nm 厚度之光阻膜，製造光阻材料。此時，首先於基材上設置 200 至 600nm 厚度之有機膜，依據形成上述之抗反射膜作為該有機膜與光阻膜之中間層，而可形成三層光阻材料。

如此之形成抗反射膜用組成物所使用之 (A) 成份之梯型聚矽氧烷共聚物係形成抗反射膜用組成物之基材樹脂成份，尤其作為調整該組成物對於 ArF 雷射即波長為 193nm 之光之光學參數 (k 值) 為 0.002 至 0.95 時之成份係重要的，可有效地進行如此的調整。另外，該共聚物中之矽含有率高，耐氧電漿性高為宜。

該梯型聚矽氧烷共聚物係可以該自身已知的方法，例如日本國特許第 2567984 號公報之製造例 1 所記載之方法合成。

另外，(A) 成份之梯型聚矽氧烷共聚物中，含有組合 (羥基苯基烷基) 倍半矽氧烷單位及烷基倍半矽氧烷單位之共聚物係文獻未記載之嶄新的化合物。使用於本發明

(14)

之形成抗反射膜用組成物時，（經基苯基烷基）倍半矽氧烷單位及烷基倍半矽氧烷單位之含有比率係以莫耳比為 10：90 至 90：10 之範圍者為宜，另外，其中以質量平均分子量為 1500 至 30000，以 3000 至 20000 為宜，分散度為 1.0 至 5.0，以 1.2 至 3.0 之範圍者為宜。

依據本發明時，依據常用之使用光阻塗佈器之旋轉塗佈法，可簡單地塗佈，保存安定性及耐氧電漿蝕刻性佳，可賦予優良輪廓形狀之光罩圖型，而且因為調製成分散均勻溶解於有機溶劑之溶液，所以可容易導入吸收放射線之發色團，提供可調整抗反射能力的形成抗反射膜用組成物及其所使用之梯型聚矽氧烷共聚物。

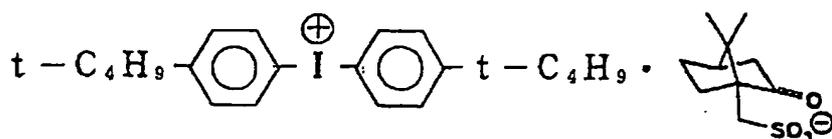
### 【實施方式】

其次，依據實施例，更加詳細地說明實施本發明用之最佳型態，但本發明並不局限於此等例者。

另外，於各實施例中，使用如下所示之化合物為酸發生劑（B）成份、交聯劑（C）成份及線型聚合物（D）成份。

（1）酸發生劑；

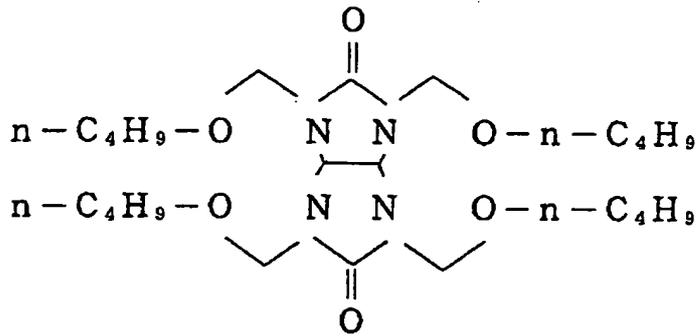
（B）成份



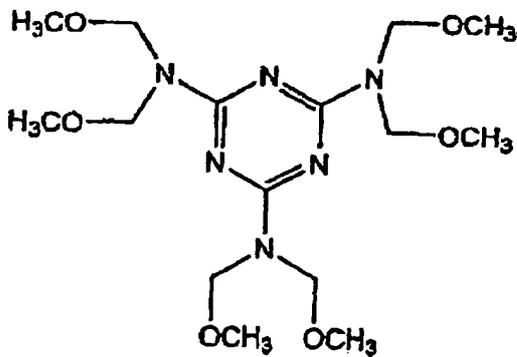
（2）交聯劑；

（C<sub>1</sub>）成份

(15)



或

(C<sub>2</sub>) 成份

(3) 線型聚合物；

(D) 成份

分別含有 30 莫耳%、40 莫耳% 及 30 莫耳% 之 2-乙基-2-金鋼烷基丙烯酸酯單位、一般式 (VI) 中之  $R^3$  為氫原子之單位、及 3-羥基-1-金鋼烷基丙烯酸酯單位之丙烯酸酯系聚合物

質量平均分子量為 10000

另外，各實施例中之光學參數 (k 值，消光係數) 係依據下述之方法所測定的數值。

亦即，將試樣塗佈於 8 吋矽晶圓上，形成膜厚度為 50nm 之塗膜，依據頻譜式橢偏儀 (Spectroscopic Ellipsometer) (J. A. WOOLLAM 社製，「VUV -

(16)

VASE」) 測定，依據同社製之解析軟體 (WVASE32) 解析。

## 參考例 1

安裝有攪拌機、回流冷卻器、滴定漏斗及溫度計之 500ml 之三口燒瓶中，投入 1.00 莫耳 (84.0g) 之碳酸氫鈉及 400ml 的水，其次，由滴定漏斗，以 2 小時，邊攪拌邊滴下溶解 0.36 莫耳 (92.0g) 之對甲氧基苄基三氯矽烷及 0.14 莫耳 (29.6g) 之苯基三氯矽烷於 100ml 之二乙醚所得之溶液後，回流加熱 1 小時。反應終了後，由反應混合物以二乙醚萃取反應生成物，於減壓下由萃取液餾去二乙醚，而收成水解生成物。

於如此所得之水解生成物中，加入 0.33g 之 10 質量 % 之氫氧化鉀水溶液，依據於 200°C 下，加熱 2 小時，製造由 72 莫耳 % 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>1</sub> (64.4g)。共聚物 A<sub>1</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70ppm(-CH<sub>2</sub>-)、3.50ppm(-OCH<sub>3</sub>)、6.00~7.50ppm(苯環)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 1178(-OCH<sub>3</sub>)、1244, 1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8。

其次，於溶解此共聚物 A<sub>1</sub> 於 150ml 之乙腈所得之溶

(17)

液中，加入 0.4 莫耳 (80.0g) 之三甲基甲矽烷基碘，於回流下攪拌 24 小時後，加入 50ml 的水，再度於回流下攪拌 12 小時，使其反應。冷卻後，以亞硫酸氫鈉水溶液，還原游離碘後，分離有機層，餾去溶媒。將殘留物以丙酮及正己烷再次沈澱，依據減壓加熱乾燥，製造由 72 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>2</sub> (39.0g)。共聚物 A<sub>2</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm(-CH<sub>2</sub>-) 、 6.00 ~ 7.50 ppm(苯環) 、 8.90 ppm(-OH)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 3300(-OH) 、 1244 , 1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000 、 分散度(Mw/Mn): 1.8。

## 參考例 2

溶解參考例 1 所得之共聚物 A<sub>1</sub> 於 150ml 之乙腈所得之溶液中，加入 0.250 莫耳 (50.0g) 之三甲基甲矽烷基碘，於回流下攪拌 24 小時後，加入 50ml 的水，再度於回流下攪拌 12 小時，使其反應。冷卻後，以亞硫酸氫鈉水溶液，還原游離碘後，分離有機層，餾去溶媒。將殘留物以丙酮及正己烷再次沈澱，依據減壓加熱乾燥，製造由 36 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 36 莫耳 % 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>3</sub> (40.3g)。共聚物 A<sub>2</sub> 之質子

(18)

NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ :  $\delta = 2.70\text{ppm}(-\text{CH}_2-)$ 、 $3.50\text{ppm}(-\text{OCH}_3)$ 、 $6.00 \sim 7.50\text{ppm}(\text{苯環})$ 、 $8.90\text{ppm}(-\text{OH})$

$\text{IR}(\text{cm}^{-1})$ :  $\nu = 3300(-\text{OH})$ 、 $1178(-\text{OCH}_3)$ 、 $1244$ 、 $1047(-\text{SiO}-)$

質量平均分子量 (Mw): 7000、分散度 (Mw/Mn): 1.8。

### 參考例 3

溶解參考例 1 所得之共聚物 A<sub>1</sub> 於 150ml 之乙腈所得之溶液中，加入 0.347 莫耳 (69.4g) 之三甲基甲矽烷基碘，於回流下攪拌 24 小時後，加入 50ml 的水，再度於回流下攪拌 12 小時，使其反應。冷卻後，以亞硫酸氫鈉水溶液，還原游離碘後，分離有機層，餾去溶媒。將殘留物以丙酮及正己烷再次沈澱，依據減壓加熱乾燥，製造由 50 莫耳% 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 22 莫耳% 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳% 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>4</sub> (39.8g)。共聚物 A<sub>4</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ :  $\delta = 2.70\text{ppm}(-\text{CH}_2-)$ 、 $3.50\text{ppm}(-\text{OCH}_3)$ 、 $6.00 \sim 7.50\text{ppm}(\text{苯環})$ 、 $8.90\text{ppm}(-\text{OH})$

$\text{IR}(\text{cm}^{-1})$ :  $\nu = 3300(-\text{OH})$ 、 $1178(-\text{OCH}_3)$ 、 $1244$ 、 $1047(-\text{SiO}-)$

(19)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8。

### 實施例 1

安裝有攪拌機、回流冷卻器、滴定漏斗及溫度計之 500ml 之三口燒瓶中，投入 1.00 莫耳 (84.0g) 之碳酸氫鈉及 400ml 的水，其次，由滴定漏斗，以 2 小時，邊攪拌邊滴下溶解 0.36 莫耳 (92.0g) 之對甲氧基苄基三氯矽烷及 0.14 莫耳 (24.9g) 之正丙基三氯矽烷於 100ml 之二乙醚所得之溶液後，回流加熱 1 小時。反應終了後，以二乙醚萃取反應生成物，於減壓下由萃取液餾去二乙醚。

於如此所得之水解生成物中，加入 0.33g 之 10 質量 % 之氫氧化鉀水溶液，依據於 200°C 下，加熱 2 小時，製造由 72 莫耳 % 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之正丙基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>5</sub> (60.6g)。共聚物 A<sub>5</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.00~2.00ppm(正丙基)、2.70ppm(-CH<sub>2</sub>-)、3.50ppm(-OCH<sub>3</sub>)、6.00~7.50ppm(苯環)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 1178(-OCH<sub>3</sub>)、1244, 1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8。

其次，於溶解此共聚物 A<sub>5</sub> 於 150ml 之乙腈所得之溶液中，加入 0.4 莫耳 (80.0g) 之三甲基甲矽烷基碘，於回流下攪拌 24 小時後，加入 50ml 的水，再度於回流下攪

(20)

拌 12 小時，使其反應。冷卻後，以亞硫酸氫鈉水溶液，還原游離碘後，分離有機層，餾去溶媒。將殘留物以丙酮及正己烷再次沈澱，依據減壓加熱乾燥，製造由 72 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之正丙基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>6</sub> (36.6g)。共聚物 A<sub>6</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.00~2.00ppm(正丙基)、2.70ppm(-CH<sub>2</sub>-)、6.00~7.50ppm(苯環)、8.90ppm(-OH)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 3300(-OH)、1244, 1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8。

#### 參考例 4

安裝有攪拌機、回流冷卻器、滴定漏斗及溫度計之 500ml 之三口燒瓶中，投入 1.00 莫耳 (84.0g) 之碳酸氫鈉及 400ml 的水，其次，由滴定漏斗，以 2 小時，邊攪拌邊滴下溶解 0.32 莫耳 (81.8g) 之對甲氧基苄基三氯矽烷及 0.18 莫耳 (38.1g) 之苯基三氯矽烷於 100ml 之二乙醚所得之溶液後，回流加熱 1 小時。反應終了後，以二乙醚萃取反應生成物，於減壓下由萃取液餾去二乙醚。

於如此所得之水解生成物中，加入 0.33g 之 10 質量 % 之氫氧化鉀水溶液，依據於 200℃ 下，加熱 2 小時，製造由 64 莫耳 % 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 36 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>7</sub> (62.9g)。

(21)

共聚物 A<sub>7</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm(-CH<sub>2</sub>-) 、 3.50 ppm(-OCH<sub>3</sub>)、 6.00 ~7.50 ppm(苯環)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 1178(-OCH<sub>3</sub>)、 1244, 1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8。

其次，於溶解此共聚物 A<sub>7</sub> 於 150ml 之乙腈所得之溶液中，加入 0.4 莫耳 (80.0g) 之三甲基甲矽烷基碘，於回流下攪拌 24 小時後，加入 50ml 的水，再度於回流下攪拌 12 小時，使其反應。冷卻後，以亞硫酸氫鈉水溶液，還原游離碘後，分離有機層，餾去溶媒。將殘留物以丙酮及正己烷再次沈澱，依據減壓加熱乾燥，製造由 64 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 36 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之共聚物 A<sub>8</sub> (38.4g)。共聚物 A<sub>8</sub> 之質子 NMR、紅外線吸收光譜及 GPC (凝膠滲透色譜) 之分析結果如以下所示。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm(-CH<sub>2</sub>-) 、 6.00 ~7.50 ppm(苯環)、 8.90 ppm(-OH)

IR(cm<sup>-1</sup>): ν = 3300(-OH)、 1244, 1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8。

## 實施例 2

作為梯型聚矽氧烷共聚物，亦即 (A) 成份，係使用

(22)

7.2 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之參考例 1 之共聚物 A<sub>2</sub> (質量平均分子量為 7000)，將加入 83 質量份之 (A) 成份、3 質量份之上述作為酸發生劑之 (B) 成份及 5 質量份之作為交聯劑之 (C<sub>1</sub>) 成份，再加入 17 質量份之作為 (D) 成份之上述丙烯酸酯系聚合物所得之混合物，溶解於 300 質量份之丙二醇單丙醚，調製形成抗反射膜用組成物。

其次，於矽晶圓上，使用常用的旋轉塗佈器塗佈上述之組成物，依據於 100℃ 下 90 秒，接著於 250℃ 下 90 秒之條件下，進行 2 階段之加熱處理，形成厚度為 55nm 之抗反射膜。

此抗反射膜之光學參數 (k 值) 為 0.67。

如此地形成厚度相異之塗膜，測定對於此等厚度之反射率值，以圖形表示於圖 1。

由此圖可知，k 值為 0.67 時，於使用膜厚度範圍為 40 至 150nm 時，顯示安定的低反射率。

### 實施例 3

作為 (A) 成份，係使用 36 莫耳 % 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位、36 莫耳 % 之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳 % 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之參考例 2 之共聚物 A<sub>3</sub> (質量平均分子量為 7000)，將 100 質量份之此 (A) 成份、3 質量份之作為酸發生劑之上述 (B) 成份及 5 質量份之作為交聯劑之上述 (C<sub>1</sub>) 成份，溶解於

(23)

300 質量份之丙二醇單甲醚單乙酸酯與丙二醇單甲醚之混合物（質量比為 40/60），調製形成抗反射膜用組成物。

於矽晶圓上，使用常用的旋轉塗佈器塗佈上述之組成物，依據於 100°C 下 90 秒，接著於 250°C 下 90 秒之條件下，進行 2 階段之加熱處理，形成厚度為 50nm 之抗反射膜。

此抗反射膜之光學參數（k 值）為 0.67。

#### 實施例 4

作為（A）成份，係使用 50 莫耳%之對羥基苄基倍半矽氧烷單位、22 莫耳%之對甲氧基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳%之苯基倍半矽氧烷單位所形成之參考例 3 之共聚物 A<sub>4</sub>（質量平均分子量為 7000），將 100 質量份之此（A）成份、3 質量份之作為酸發生劑之上述（B）成份及 5 質量份之作為交聯劑之上述（C<sub>1</sub>）成份，溶解於 300 質量份之丙二醇單甲醚單乙酸酯，調製形成抗反射膜用組成物。

與實施例 2 同樣地於矽晶圓上塗佈此組成物，依據於 100°C 加熱 90 秒，接著於 230°C 加熱 90 秒，形成厚度為 70nm 之抗反射膜。此抗反射膜之光學參數（k 值）為 0.90。

#### 實施例 5

除了將 2 階段之加熱處理改為於 250°C 下 90 秒之 1

(24)

階段加熱處理以外，與實施例 4 完全相同地實施，形成厚度為 70nm 之抗反射膜。

此抗反射膜之光學參數 (k 值) 為 0.90。

#### 實施例 6

作為 (A) 成份，係使用 72 莫耳% 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 28 莫耳% 之正丙基倍半矽氧烷單位所形成之實施例 1 之共聚物 A<sub>6</sub> (質量平均分子量為 7000)，將加入 83 質量份之此 (A) 成份、3 質量份之作為酸發生劑之上述 (B) 成份及 5 質量份之作為交聯劑之上述 (C<sub>1</sub>) 成份，再加入 17 質量份之作為線型聚合物之上述 (D) 成份所得之混合物，溶解於 300 質量份之丙二醇單丙醚，調製形成抗反射膜用組成物。其次，於矽晶圓上，使用常用的旋轉塗佈器塗佈上述之組成物，依據於 100℃ 下 90 秒，接著於 250℃ 下 90 秒之條件下，進行 2 階段之加熱處理，形成厚度為 55nm 之抗反射膜。

此抗反射膜之光學參數 (k 值) 為 0.55。

#### 實施例 7

作為 (A) 成份，係使用 64 莫耳% 之對羥基苄基倍半矽氧烷單位及 36 莫耳% 之苯基倍半矽氧烷單位所形成之參考例 4 之共聚物 A<sub>8</sub> (質量平均分子量為 7000)，將加入 83 質量份之此 (A) 成份、3 質量份之作為酸發生劑之上述 (B) 成份及 5 質量份之作為交聯劑之 (C<sub>2</sub>) 成

(25)

份，再加入 17 質量份之作為線型聚合物之上述 (D) 成份所得之混合物，溶解於 300 質量份之丙二醇單丙醚，調製形成抗反射膜用組成物。其次，於矽晶圓上，使用常用的旋轉塗佈器塗佈上述之組成物，依據於 100℃ 下 90 秒，接著於 250℃ 下 90 秒之條件下，進行 2 階段之加熱處理，形成厚度為 75nm 之抗反射膜。

此抗反射膜之光學參數 (k 值) 為 0.49。

比較例

作為形成抗反射膜用組成物，係使用市售之四烷氧基矽烷與甲基三烷氧基矽烷之水解物與縮合物之混合物為主體之塗佈液 (東京應化工業社製，商品名「OCD T-7ML02」)，將其依據 SOG (Spin On Glass，旋轉式塗佈玻璃膜) 專用塗佈器塗佈於矽晶圓上，依據於 80℃ 下 90 秒，其次於 150℃ 下 90 秒，最後於 250℃ 下 90 秒之條件下之 3 階段加熱處理，形成厚度為 50nm 之抗反射膜。

上述之塗佈液隨著溶液的乾燥，立即發生粉狀的析出物，因為其成為塗佈噴嘴、塗杯及晶圓等之沾污，以常用的光阻塗佈器係不能塗佈的。

(應用例)

關於上述之各實施例及比較例中之形成抗反射膜用組成物，依據下述方法，試驗保存安定性，依據光阻塗佈器之可塗佈性及抗氧電漿蝕刻性，其結果如表 1 所示。

(26)

(1) 保存安定性 (膜厚度的變化) ;

準備將所定的組成物，於室溫下 (20℃) 或冷凍下 (-20℃) 保存 45 天後的試樣，分別以相同的塗佈條件旋轉塗佈於 8 吋矽晶圓上，乾燥而形成塗膜。分別測定膜厚度，室溫保存試樣的膜厚度對於冷凍保存試樣的膜厚度之差於 5% 以內時評估為 G，超過時評估為 NG。

(2) 保存安定性 (粒子的發生) ;

關於 (1) 之室溫保存試樣，將粒徑為  $0.22 \mu\text{m}$  以上之粒子發生數，以微粒子計數器 [Rion 社製，製品名「particle sensor-KS-41」] 測定，300 個以下時評估為 G，超過時評估為 NG。

(3) 光阻塗佈器之可塗佈性 ;

為可以光阻塗佈器塗佈，必須於清洗邊緣步驟及自動分配步驟中不發生粒子。因此，使溶解於作為清洗邊緣液所使用之丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚及乳酸乙酯，觀察有無粒子發生，未發生時評估為 G，發生時評估為 NG。

(4) 耐氧電漿蝕刻性 (蝕刻進度) ;

將試樣以下述條件蝕刻，求其蝕刻等級。此數值愈小，耐氧電漿蝕刻性愈佳。

(27)

蝕刻裝置；GP-12（東京應化工業社製，氧電漿蝕刻裝置）

蝕刻氣體；O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>（60/40sccm）

壓力；0.4Pa

輸出功率；1600W

偏壓功率（bias-power）；150W

平台溫度；-10℃

表 1

例		物性			
		保存安定性		光阻塗佈器	耐氧電漿蝕刻性 (nm/s)
		膜厚度的變化	粒子的發生		
實 施 例	2	G	G	G	0.15
	3	G	G	G	0.15
	4	G	G	G	0.15
	5	G	G	G	0.15
	6	G	G	G	0.14
	7	G	G	G	0.13
	比較例	NG	NG	NG	0.063

（產業上利用性）

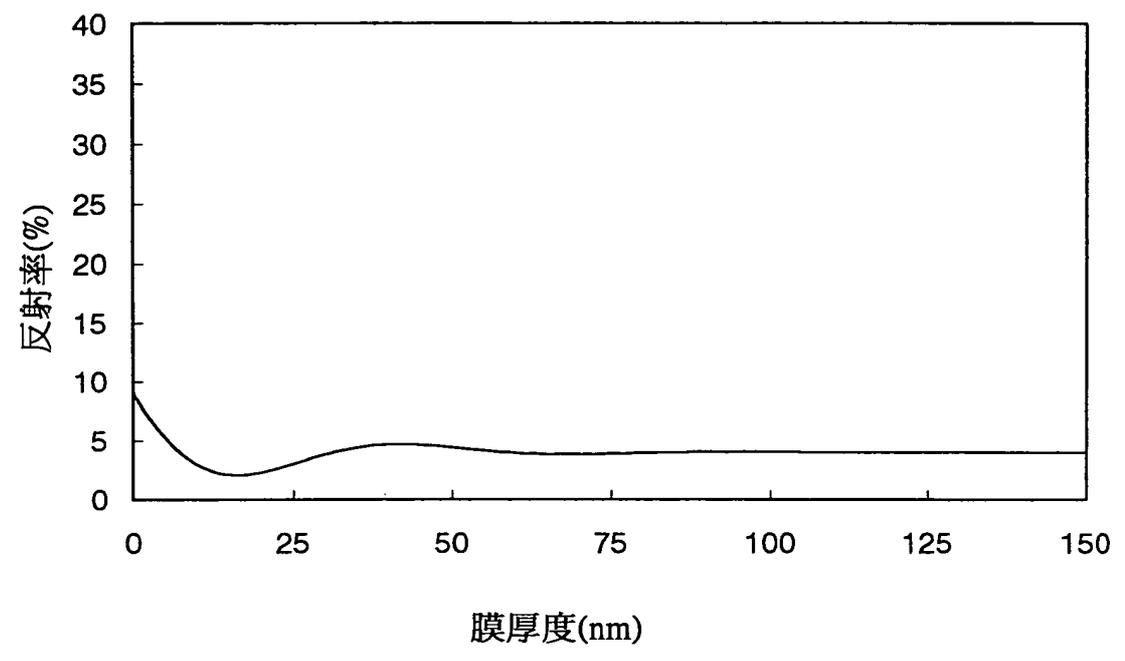
本發明之形成抗反射膜用組成物係保存安定性佳，而且依據導入吸收放射線之發色團而可調整其抗反射能力，因為可溶於有機溶劑，可依據常用的旋轉塗佈法而簡單地塗佈，所以適合於製造半導體元件用。

(28)

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示關於光學參數（ $k$  值）為 0.67 之本發明組成物之膜厚度與反射率之關係圖。

圖 1



附件：第 92133905 號專利申請案  
中文說明書修正頁

民國 99 年 2 月 2 日修正

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

公告本

# 發明專利說明書

年 月 日修(更)正替換頁  
199. 2. - 2

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133905

※申請日期：92 年 12 月 02 日

※IPC 分類：H01L 21/027

## 壹、發明名稱：

(中) 由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料  
(英)

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 東京應化工業股份有限公司  
(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 內田春彥

(英) 1. UCHIDA, HARUHIKO

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地

(英) 150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken,  
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 平山拓  
(英) HIRAYAMA, TAKU

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內

(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

2. 姓名：(中) 山田知孝  
(英) YAMADA, TOMOTAKA

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內

(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

3. 姓名：(中) 川名大助  
(英) KAWANA, DAISUKE

99. 2. 2 年 月 日 修(更)正 替換表

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

4. 姓 名：(中) 田村弘毅  
(英) TAMURA, KOUKI

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

5. 姓 名：(中) 佐藤和史  
(英) SATO, KAZUFUMI

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

#### 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/02 ; 2002-382898  有主張優先權
2. 日本 ; 2003/04/21 ; 2003-116164  有主張優先權

99. 2. 2 年 月 日 修(更)正 替換表

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

4. 姓 名：(中) 田村弘毅  
(英) TAMURA, KOUKI

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

5. 姓 名：(中) 佐藤和史  
(英) SATO, KAZUFUMI

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股  
份有限公司內  
(英) c/o Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 150, Nakamaruko, Nakahara-  
ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

#### 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/02 ; 2002-382898  有主張優先權
2. 日本 ; 2003/04/21 ; 2003-116164  有主張優先權

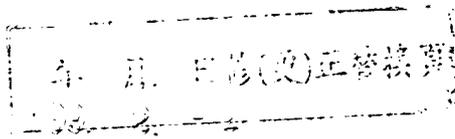
(8)

年 月 日修(更)正替換  
 99. 2. - 2

甲烷磺酸鹽或九氟丁烷磺酸鹽、三(4-甲基苯基)鎔鹽  
 之三氟甲烷磺酸鹽或九氟丁烷磺酸鹽等之鎔鹽、或雙(對  
 甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)  
 重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺  
 醯基)重氮甲烷及雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲  
 烷等之重氮甲烷系化合物。此等中尤其適宜的是分解點為  
 250°C以下之鎔鹽，例如三苯基鎔鹽三氟甲烷磺酸鹽、三  
 苯基鎔鹽九氟丁烷磺酸鹽、雙(對叔丁基苯基)碘鎔之  
 7,7-二甲基-二環-[2,2,1]-庚烷-2-酮-1-磺酸鹽  
 等。

此(B)成份之酸發生劑係可單獨使用，亦可組合2  
 種以上使用。其含量係相對於100質量份之上述(A)成  
 份，通常為0.5至20質量份，以選自1至10質量份之範  
 圍為宜。此酸發生劑若為0.5質量未滿時，難以形成抗反  
 射膜，若超過20質量份時，不能形成均勻溶液，保存安  
 定性降低。

另外，(C)成份之交聯劑係只要將本發明組成物加  
 熱或鍛燒時，交聯(A)成份，可形成作為硬式光罩之適  
 當被膜者即可，並無特別的限制，但具有2個以上的反應  
 性基之化合物，例如二乙烯基苯、二乙烯基砒、三丙烯基  
 甲縮醛、乙二醛或多元醇之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或  
 三聚氰胺、尿素、苯并鳥糞胺及甘脲之至少2個胺基為經  
 甲基或低級烷氧基甲基所取代者為宜。其中，尤其以式



### 伍、中文發明摘要

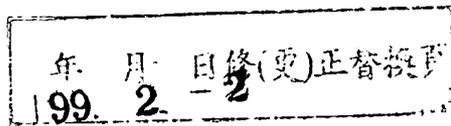
發明之名稱：由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料

本發明係提供可溶於有機溶劑，依據常用之旋轉塗佈法而可簡單地塗佈，保存安定性佳，並且依據導入吸收放射線之發色團而可調整其抗反射能力之形成抗反射膜用組成物。本發明所提供之形成抗反射膜用組成物係以將 (A) 由 10 至 90 莫耳% 之 (a<sub>1</sub>) (羥基苯基烷基) 倍半矽氧烷單位、0 至 50 莫耳% 之 (a<sub>2</sub>) (烷氧基苯基烷基) 倍半矽氧烷單位、及 10 至 90 莫耳% 之 (a<sub>3</sub>) 烷基或苯基倍半矽氧烷單位所形成之梯型聚矽氧烷共聚物、(B) 依據熱或光而發生酸之酸發生劑以及 (C) 交聯劑，溶解於有機溶劑所形成，而且可形成對於 ArF 準分子雷射之光學參數 (k 值，消光係數) 為 0.002 至 0.95 之範圍之抗反射膜為特徵。

### 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

## 拾、申請專利範圍



第 92133905 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 2 月 2 日修正

1. 一種由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料，其為於底層基材與光阻膜之間具有抗反射膜之光阻圖型形成用材料，其特徵為，抗反射膜為，由 (A) 由 10 至 90 莫耳 % 之 ( $a_1$ ) ( 羥基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷單位、0 至 50 莫耳 % 之 ( $a_2$ ) ( 烷氧基苯基烷基 ) 倍半矽氧烷單位，及 10 至 90 莫耳 % 之 ( $a_3$ ) 苯基倍半矽氧烷單位所形成之梯型聚矽氧烷共聚物、(B) 依據熱或光而發生酸之酸發生劑以及 (C) 交聯劑之有機溶劑溶液所形成之塗膜，且對於 ArF 準分子雷射之光學參數 ( $k$  值，消光係數) 為 0.002 至 0.95 之範圍。

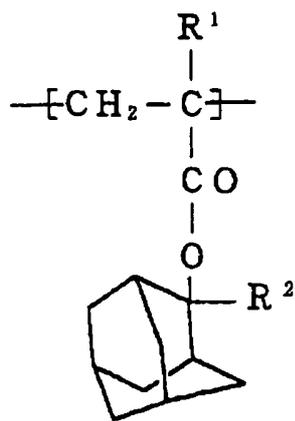
2. 如申請專利範圍第 1 項之由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料，其中除了 (A) 成份、(B) 成份及 (C) 成份以外，再含有 (D) 線型聚合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料，其中該 (D) 線型聚合物為至少含有含羥基 ( 甲基 ) 丙烯酸酯單位之聚合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料，其中該 (D) 線

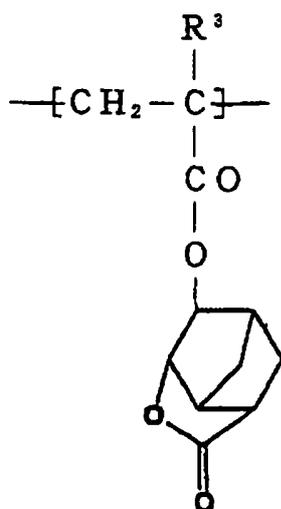
型聚合物為至少含有具有含羥基脂肪族多環式基之（甲基）丙烯酸酯單位之聚合物。

5. 如申請專利範圍第 3 項之由底層基材、抗反射膜與光阻膜所形成之光阻圖型形成用材料，其中該（D）線型聚合物為至少由 10 至 60 莫耳%之（d<sub>1</sub>），以一般式



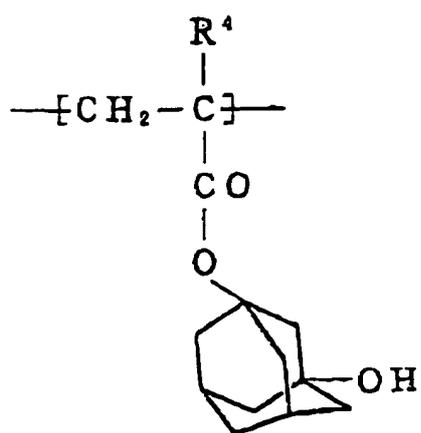
（式中之 R<sup>1</sup> 為氫原子或甲基，R<sup>2</sup> 為碳數 1~5 之烷基）

所表示之結構單位，及 30 至 80 莫耳%之（d<sub>2</sub>），以一般式



（式中之 R<sup>3</sup> 為氫原子或甲基）

所表示之結構單位，以及 10 至 50 莫耳%之（d<sub>3</sub>），以一般式



(式中之  $\text{R}^4$  為氫原子或甲基)

所表示之結構單位所形成之線型共聚物。

年 月 日修(更)正本 95 8 22
------------------------

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：