



(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 202511366 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：113124365 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G79/00 (2006.01) G03F7/11 (2006.01)
G03F7/26 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/30 日本 2023-108181

(71)申請人：學校法人關西大學 (日本) THE SCHOOL CORPORATION KANSAI UNIVERSITY
(JP)
日本
日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,
INC. (JP)
日本

(72)發明人：工藤宏人 KUDO, HIROTO (JP)；佐藤 SATO, TAKASHI (JP)；大松禎 OMATSU,
TADASHI (JP)；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱
微影膜形成組成物、微影下層膜及阻劑圖型形成方法

(57)摘要
本發明關於一種微影膜形成組成物，其含有多分支型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少 1 種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少 1 種碲化合物進行加成反應而得。且為含有對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

微影膜形成組成物、微影下層膜及阻劑圖型形成方法

【中文】

本發明關於一種微影膜形成組成物，其含有多分支型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得。且為含有對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物。

【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】

微影膜形成組成物、微影下層膜及阻劑圖型形成方法

【技術領域】

【0001】本發明為關於微影膜形成組成物、微影下層膜及阻劑圖型形成方法。

【先前技術】

【0002】半導體裝置之製造中，利用使用光阻材料之微影進行微細加工，近年來，隨著LSI(大規模集積電路)之高集積化與高速化，需要利用圖型規則之進一步微細化。

至今一般的阻劑材料為可能形成非晶薄膜之高分子系阻劑材料。作為這種材料，可列舉聚甲基丙烯酸甲酯、具有酸解離性基之聚羥基苯乙烯或聚甲基丙烯酸烷酯等之高分子系阻劑材料。因此，開發應對於圖型進一步微細化之微影用材料。

例如專利文獻1中，作為降低膜之缺陷、良好保存安定性、高靈敏度之阻劑材料，已揭示一種微影用材料，其包含：含有碲之化合物或含有碲之樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻1：國際公開第2017/033943號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】微影用材料中，開始需求同時滿足複數性能之物。例如，半導體製造製程中，在要求對於使用安全性高的溶劑之溶解性的同時，亦需要耐熱性。又，同時需要前述性質與成膜性。因此，需要可同時滿足該等性能之微影用材料。

因此，本發明的課題在於提供：含有對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物。

[用以解決課題之手段]

【0005】本發明人等發現含有使特定芳香族化合物與四氯化碲進行加成反應而得之多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物可解決前述課題，從而完成本發明。

【0006】亦即，本發明如以下所述。

<1>一種微影膜形成組成物，其含有多分支型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得。

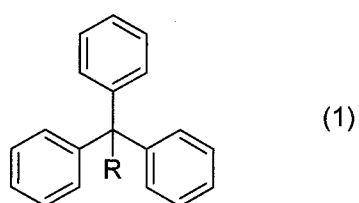
<2>如前述<1>之微影膜形成組成物，其含有：使選

自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進行加成反應而得之多分支型含碲樹脂。

<3>如前述<1>或<2>之微影膜形成組成物，其中前述芳香族化合物為選自由三苯基甲烷、四苯基甲烷、蔥、芘、菲及蔡所成群組中之至少1者。

<4>如前述<1>~<3>中任1者之微影膜形成組成物，其中前述芳香族化合物包含下述式(1)表示之化合物。

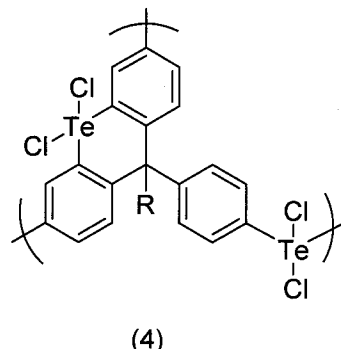
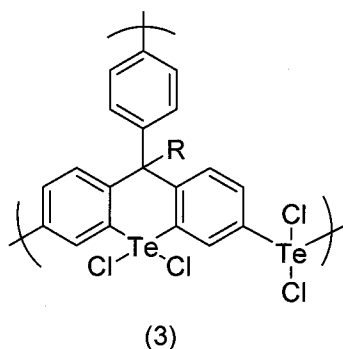
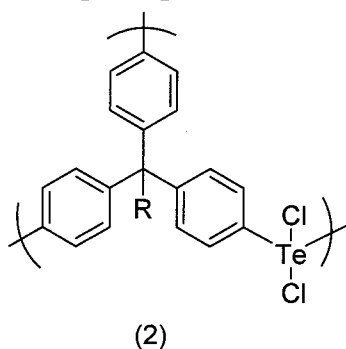
【化1】



(式中，R為氫原子、甲基或苯基。)

<5>如前述<1>~<4>中任1者之微影膜形成組成物，其中前述多分支型含碲樹脂含有選自由下述式(2)表示之構成單元、下述式(3)表示之構成單元及下述式(4)表示之構成單元所成群組中之至少1種構成單元。

【化2】



(式中，R為氫原子、甲基或苯基。)

<6>如前述<1>~<5>中任1者之微影膜形成組成物，其進而含有溶劑。

<7>如前述<1>~<6>中任1者之微影膜形成組成物，其進而含有選自由酸產生劑及酸交聯劑所成群組中之至少1者。

<8>如前述<1>~<7>中任1者之微影膜形成組成物，其係微影下層膜形成組成物。

<9>一種微影下層膜，其係由如前述<1>~<8>中任1者之微影膜形成組成物所形成。

<10>一種阻劑圖型形成方法，其使用如前述<1>~<8>中任1者之微影膜形成組成物。

[發明的效果]

【0007】根據本發明，可提供含有對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物。

【實施方式】

[微影膜形成組成物]

【0008】本發明之微影膜形成組成物，其含有多分支型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得，較佳含有多分支

型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進行加成反應而得。

亦即，本發明之微影膜形成組成物為含有多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物，前述多分支型含碲樹脂為使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得之樹脂，較佳為含有多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物，前述多分支型含碲樹脂為使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進行加成反應而得之樹脂。

【0009】

<多分支型含碲樹脂>

本發明之微影膜形成組成物所含有的多分支型含碲樹脂為使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得之多分支型含碲樹脂，較佳為使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進行加成反應而得之多分支型含碲樹脂。

這種多分支型含碲樹脂對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性，因此可適合作為微影膜形成組成

物之構成成分使用。多分支型含碲樹脂為核-殼構造，對於溶劑之溶解性等的特性，主要被殼構造影響，相對於此，例如作為先端微影技術之EUV曝光之靈敏度，則被包含殼部分之整體的元素組成影響，因此作為微影膜形成組成物之構成成分，可兼備所需的特性。

【0010】

(芳香族化合物)

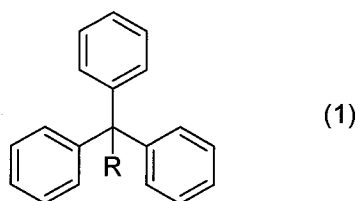
本發明中，作為前述多分支型含碲樹脂之原料使用之芳香族化合物為選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種。

芳香族化合物，較佳使用於1分子中包含3個以上芳香環之化合物之至少1種。亦即，前述芳香族化合物，較佳含有至少1種的於1分子中包含3個以上芳香環之化合物。前述芳香族化合物藉由含有於1分子中包含3個以上芳香環之化合物，而可獲得多分支型構造之含碲樹脂。

【0011】聚苯基化合物為於1分子中包含2個以上苯基之化合物，較佳為於1分子中包含3個以上苯基之化合物，更佳為於1分子中包含3個或4個苯基之化合物，進而佳為於1分子中包含3個苯基之化合物。藉由使用於1分子中包含3個以上苯基之化合物，可獲得多分支型構造之含碲樹脂，因此較佳。

前述聚苯基化合物，較佳包含下述式(1)表示之化合物。

【化3】



(式中，R為氫原子、甲基或苯基。)

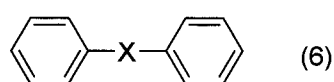
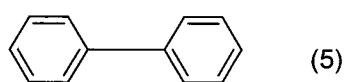
【0012】式(1)中，R為氫原子、甲基或苯基，較佳為氫原子。

作為式(1)表示之化合物，較佳例舉有三苯基甲烷及四苯基甲烷等，更佳為選自由三苯基甲烷及四苯基甲烷所成群組中之至少1者，進而佳為三苯基甲烷。

【0013】前述聚苯基化合物較佳為於1分子中包含3個以上苯基之化合物，但亦可包含於1分子中包含2個苯基之化合物。

作為於1分子中包含2個苯基之化合物，可列舉下述式(5)表示之化合物及下述式(6)表示之化合物等。

【化4】



(式中，X為氧原子或硫原子。)

【0014】式(6)中，X為氧原子或硫原子，較佳為氧原子。

【0015】縮合多環芳香族烴化合物為包含於1分子中縮合2個以上芳香環而成的構造之化合物，較佳為包含於1分子中縮合3個以上芳香環而成的構造之化合物，更佳為

包含於1分子中縮合3個或4個芳香環而成的構造之化合物。藉由使用包含縮合2個以上芳香環而成的構造之化合物，而可獲得多分支型構造之含碲樹脂，因此較佳，藉由使用包含縮合3個以上芳香環而成的構造之化合物，亦可獲得多分支型構造之含碲樹脂，因此更佳。

作為縮合多環芳香族烴化合物，較佳為例舉有蔥(包含縮合3個芳香環而成的構造之化合物)、茈(包含縮合5個芳香環而成的構造之化合物)、菲(包含縮合3個芳香環而成的構造之化合物)及蔡(包含縮合2個芳香環而成的構造之化合物)等，更佳為選自由蔥、茈、菲及蔡所成群組中之至少1者。

【0016】如上述，前述芳香族化合物較佳為選自由三苯基甲烷、四苯基甲烷、蔥、茈、菲及蔡所成群組中之至少1者，更佳為選自由三苯基甲烷及四苯基甲烷所成群組中之至少1者，進而佳為三苯基甲烷。

【0017】

(碲化合物)

本發明中，作為前述多分支型含碲樹脂之原料使用之碲化合物為選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物，較佳為四氯化碲。

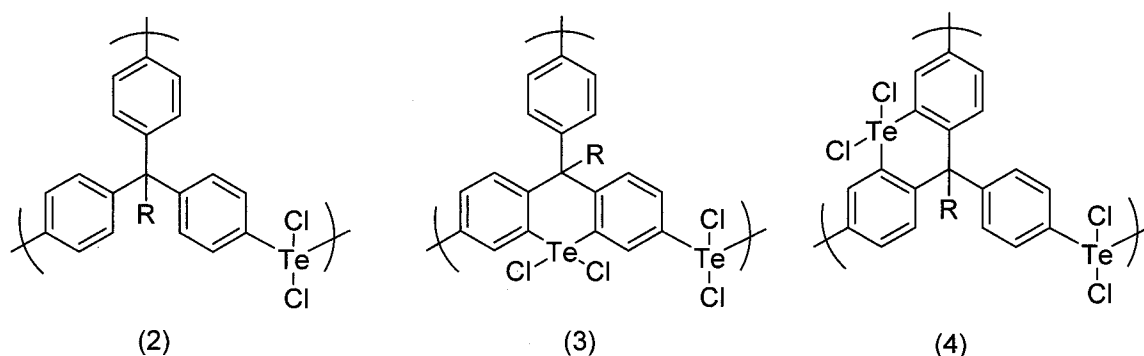
作為四烷氧基碲，例舉有四甲氧基碲、四乙氧基碲、四異丙氧基碲等，就獲得性的觀點而言，較佳為選自由四乙氧基碲及四異丙氧基碲所成群組中之至少1種，更佳為四乙氧基碲。

【0018】

<多分支型含碲樹脂之構造>

本發明之微影膜形成組成物所含有多分支型含碲樹脂，較佳含有選自由下述式(2)表示之構成單元、下述式(3)表示之構成單元及下述式(4)表示之構成單元所成群組中之至少1種構成單元。藉由多分支型含碲樹脂含有這樣的構成單元，對於溶劑之溶解性更高、成膜性亦更優異、具有更高的耐熱性，更適合作為微影膜形成組成物之構成成分使用。

【化5】



(式中，R為氫原子、甲基或苯基。)

【0019】式(2)中，R為氫原子、甲基或苯基，較佳為氫原子。

式(3)中，R為氫原子、甲基或苯基，較佳為氫原子。

式(4)中，R為氫原子、甲基或苯基，較佳為氫原子。

【0020】

<多分支型含碲樹脂之特性>

本發明之微影膜形成組成物所含有多分支型含碲樹脂之數平均分子量，較佳為1000~10000，更佳為1500~

8000，進而佳為1500~5000，進而更佳為2000~5000。藉由數平均分子量為上述範圍，而成為對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之物。

前述多分支型含碲樹脂之數平均分子量，尤其就耐熱性的觀點而言，更佳為2000~10000，進而佳為3000~9000，進而更佳為5000~9000。

前述多分支型含碲樹脂之分子量分佈(Mw/Mn)，較佳為1.5~10.0，更佳為1.5~7.0，進而佳為1.5~4.0，進而更佳為1.5~2.5。藉由分子量分佈為上述範圍，而成為對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之物。

【0021】又，前述多分支型含碲樹脂，於波長3~20nm之軟X射線、X射線之吸收能力高，因此前述波長範圍所包含的EUV光之吸收能力亦高。因此，前述多分支型含碲樹脂可合適地使用於例如使用於最先端之微細加工之將EUV作為曝光光源使用之微影膜形成組成物的用途。

【0022】

<多分支型含碲樹脂之製造方法>

本發明之微影膜形成組成物所含有的多分支型含碲樹脂，只要是為藉由使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而獲得者即可，並不限制其製造方法。又，較佳為藉由使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進

行加成反應而獲得者，並不限制其製造方法，但較佳利用下述方法。

【0023】具體而言，較佳在氯化鋁(AlCl_3)之類的酸觸媒存在下，使前述芳香族化合物與前述碲化合物進行加成反應而獲得。又，更佳在氯化鋁(AlCl_3)之類的酸觸媒存在下，使前述芳香族化合物與四氯化碲進行加成反應而獲得。以下表示使用四氯化碲之例。

前述芳香族化合物與四氯化碲之使用量，可依分子量等之樹脂所需特性來調整，但較佳基於前述芳香族化合物之芳香環與四氯化碲之碲原子之莫耳比來決定。

芳香族化合物之芳香環與四氯化碲之碲原子之莫耳比[芳香環/碲原子]，較佳為50/50~95/5，更佳為60/40~95/5，進而佳為70/30~95/5，就獲得高分子量體的觀點而言，進而更佳為80/20~92/8。

又，作為芳香族化合物使用聚苯基化合物的情況下，聚苯基化合物之苯基與四氯化碲之碲原子之莫耳比[苯基/碲原子]較佳為50/50~95/5，更佳為60/40~95/5，進而佳為70/30~95/5，就獲得高分子量體的觀點而言，進而更佳為80/20~92/8。

作為聚苯基化合物使用較佳之前述式(1)表示之化合物的情況下，式(1)表示之化合物與四氯化碲之莫耳比[式(1)/四氯化碲]較佳為30/70~80/20，更佳為40/60~80/20，進而佳為50/50~80/20，就獲得高分子量體的觀點而言，進而更佳為60/40~80/20。

作為聚苯基化合物使用較佳之三苯基甲烷的情況下，三苯基甲烷與四氯化碲之莫耳比[三苯基甲烷/四氯化碲]較佳為 30/70~80/20，更佳為 40/60~80/20，進而佳為 50/50~80/20，就獲得高分子量體的觀點而言，進而更佳為 60/40~80/20。

【0024】反應溫度較佳為 0~100℃，更佳為 20~80℃，進而佳為 30~70℃。

反應時間依反應溫度、觸媒量、原料之反應性、目的之分子量等適當進行調整即可，但較佳為 1~72 小時，更佳為 5~60 小時，進而佳為 12~50 小時。

【0025】反應亦可於溶劑存在下進行。較佳之溶劑為溶解所獲得之多分支型含碲樹脂的溶劑，更佳為鹵素系有機溶劑，進而佳為鹵化烴，進而更佳為氯仿。

所獲得之多分支型含碲樹脂，較佳藉由通常的後處理而純化。具體而言，於不溶解多分支型含碲樹脂的有機溶劑投入反應混合物，作為沉澱物回收目的之多分支型含碲樹脂，藉此去除原料、副產物較佳。又，使其溶解於會溶解多分支型含碲樹脂的有機溶劑，以水等進行洗淨，去除觸媒等較佳。

於反應結束時，又於純化處理結束時，獲得多分支型含碲樹脂溶解於有機溶劑而成的溶液時，進行濃縮、乾燥，獲得固體之多分支型含碲樹脂較佳。

由以上方式所獲得之多分支型含碲樹脂，成為對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之物。

【 0026 】**<微影膜形成組成物之組成>**

本發明之微影膜形成組成物，在前述多分支型含碲樹脂以外，較佳進而含有溶劑。

又，本發明之微影膜形成組成物，較佳進而含有選自酸產生劑及酸交聯劑所成群組中之至少1者，更佳含有酸產生劑及酸交聯劑兩者。

本發明之微影膜形成組成物，作為其他任意成分，可進而包含酸或鹼化合物、酸擴散控制劑、有機聚合物化合物、界面活性劑、著色劑及硬化觸媒等。

本發明之微影膜形成組成物中之前述多分支型含碲樹脂之含量，就塗佈性及品質安定性的觀點而言，較佳為0.1~70質量%，更佳為0.5~50質量%，進而佳為3.0~40質量%。

【 0027 】**(溶劑)**

本發明之微影膜形成組成物，就提升成膜性的觀點而言，較佳進而含有溶劑。

作為溶劑，只要是可溶解前述多分支型含碲樹脂及任意包含之酸產生劑等成分者，並不特別限定，較佳為以下例舉之溶劑。

作為溶劑，可列舉乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單正丙基醚乙酸酯、乙二醇單正丁基醚乙酸酯等乙二醇單烷基醚乙酸酯類；乙二醇單甲基

醚、乙二醇單乙基醚等乙二醇單烷基醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單正丙基醚乙酸酯、丙二醇單正丁基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯類；丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單乙基醚等丙二醇單烷基醚類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯等乳酸酯類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯類；3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁酯、3-甲氧基-3-甲基丁酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲乙酮(MEK)、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環戊酮(CPN)、環己酮(CHN)等酮類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯啉酮等醯胺類； γ -內酯等內酯類；二甲基亞砷(DMSO)等亞砷類；氯仿等鹵化烴類；四氫呋喃(THF)等環狀醚類等。該等之溶劑可使用單獨1種或併用2種以上來使用。

本發明之微影膜形成組成物所包含的溶劑，較佳為安全的溶劑，更佳為選自PGMEA、PGME、CHN、CPN、2-庚酮、苯甲醚、乙酸丁酯、丙酸乙酯、乳酸乙酯、THF及DMF之至少一種，進而佳為選自PGMEA、PGME、CHN、

THF及DMF之至少一種。

本發明之微影膜形成組成物中溶劑之含量，就溶解性及製膜上的觀點而言，相對於微影膜形成組成物之全固體成分(將溶劑除外後的成分)100質量份，較佳為100~10,000質量份，更佳為200~8,000質量份，進而佳為200~5,000質量份。

【0028】

(酸產生劑)

本發明之微影膜形成組成物中，酸產生劑較佳為藉由選自由可見光線、紫外線、準分子雷射、電子束、極紫外線(EUV)、X射線及離子束之任一放射線的照射而直接或間接的產生酸之酸產生劑。

本發明之微影膜形成組成物中，酸產生劑之含量，相對於固體成分(將溶劑除外後的成分)之全質量，較佳為0.001~49質量%，更佳為1~40質量%，進而佳為3~30質量%，進而更佳為5~25質量%，又更佳為10~25質量%。藉由酸產生劑之含量在前述範圍內，獲得高靈敏度且低邊緣粗糙度之圖型輪廓。

本發明之微影膜形成組成物中，只要於系統內產生酸，則不限定酸之產生方法。作為放射線，若使用準分子雷射取代g線、i線等紫外線，更微細的加工為可能，又，作為高能量線，若使用電子束、極紫外線、X射線、離子束，則更進一步的微細加工為可能。

【0029】前述酸產生劑，並不特別限定，可列舉例如

國際公開第2017/033943號所揭示之化合物。

作為酸產生劑，較佳為具有芳香環之酸產生劑，更佳為具有含有芳基之磺酸離子之酸產生劑，進而佳為選自由二苯基三甲基苯基銻對甲苯磺酸鹽、三苯基銻對甲苯磺酸鹽、三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻九氟甲烷磺酸鹽、二第三丁基二苯基銻九氟丁烷磺酸鹽及吡啶鎘對甲苯磺酸所成群組中之至少1種。藉由使用前述酸產生劑，可降低線邊緣粗糙度。

【0030】本發明之微影膜形成組成物，較佳進而含有作為酸產生劑之重氮萘醌光活性化合物。重氮萘醌光活性化合物為包含聚合物性及非聚合物性重氮萘醌光活性化合物之重氮萘醌物質，一般而言，只要是正型阻劑組成物中作為感光性成分使用者，則不特別限定，可任意選擇1種或2種以上來使用。該等中，就低粗糙度及溶解性的觀點而言，較佳為非聚合物性重氮萘醌光活性化合物，更佳為低分子化合物，較佳分子量為1500以下，更佳為1200以下，進而佳為1000以下。作為這種非聚合物性重氮萘醌光活性化合物之較佳具體例，可列舉國際公開第2016/158881號所揭示之非聚合物性重氮萘醌光活性化合物。前述酸產生劑可使用單獨1種或併用2種以上來使用。

【0031】

(酸交聯劑)

本發明之微影膜形成組成物，在作為負型阻劑材料使用的情況下、在作為正型阻劑材料使用的情況下，為了增

加圖型之強度，較佳包含酸交聯劑。

酸交聯劑意指在自酸產生劑產生的酸存在下可使樹脂進行分子內或分子間交聯之化合物。這種酸交聯劑，並不特別限定，可列舉具有可交聯樹脂之1種以上交聯性基之化合物。

作為交聯性基之具體例，並不特別限定，可列舉(i)羥基(碳數1~6之烷基)、碳數1~6之烷氧基(碳數1~6之烷基)、乙醯氧基(碳數1~6之烷基)等羥基烷基或該等所衍生之基；(ii)甲醯基、羧基(碳數1~6之烷基)等羰基或該等所衍生之基；(iii)二甲基胺基甲基、二乙基胺基甲基、二羥甲基胺基甲基、二羥乙基胺基甲基、嗎啉基甲基等含有含氮基之基；(iv)縮水甘油醚基、縮水甘油酯基、縮水甘油胺基等含有縮水甘油基之基；(v)苄氧基甲基、苯甲醯氧基甲基等碳數1~6之烯丙氧基(碳數1~6之烷基)、碳數1~6之芳烷氧基(碳數1~6之烷基)等芳香族基所衍生之基；(vi)乙烯基、異丙烯基等含有聚合性多重鍵之基等。作為交聯性基，較佳為羥基烷基及烷氧基烷基等，更佳為烷氧基甲基。

【0032】作為酸交聯劑，並不特別限定，可列舉(i)含羥甲基之三聚氰胺化合物、含羥甲基之苯胍胺化合物、含羥甲基之脲化合物、含羥甲基之甘脲化合物、含羥甲基之酚化合物等含羥甲基之化合物；(ii)含烷氧基烷基之三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基之苯胍胺化合物、含烷氧基烷基之脲化合物、含烷氧基烷基之甘脲化合物、含烷氧基烷

基之酚化合物等含烷氧基烷基之化合物；(iii)含羧甲基之三聚氰胺化合物、含羧甲基之苯胍胺化合物、含羧甲基之脲化合物、含羧甲基之甘脲化合物、含羧甲基之酚化合物等含羧甲基之化合物；(iv)雙酚A系環氧化合物、雙酚F系環氧化合物、雙酚S系環氧化合物、酚醛清漆樹脂系環氧化合物、可溶酚醛樹脂(resole)樹脂系環氧化合物、聚(羥基苯乙烯)系環氧化合物等環氧化合物等。

作為酸交聯劑，可使用具有苯酚性羥基之化合物、以及於鹼可溶性樹脂中之酸性官能基導入前述交聯性基而賦予交聯性的化合物及樹脂。此時交聯性基之導入率，並不特別限定，相對於具有苯酚性羥基之化合物及鹼可溶性樹脂中之全酸性官能基，較佳為5~100莫耳%，更佳為10~60莫耳%，進而佳為15~40莫耳%。若為前述範圍，則充分引起交聯反應，避免殘膜率降低、圖型的膨潤現象或蛇行等，故較佳。

【0033】本發明之微影膜形成組成物中，酸交聯劑較佳為選自由烷氧基烷基化脲化合物或其樹脂、或者烷氧基烷基化甘脲化合物或其樹脂(酸交聯劑(1))、於分子內具有1~6個苯環、於分子內整體具有2個以上羥基烷基或烷氧基烷基，且該羥基烷基或烷氧基烷基鍵結於前述任意苯環之苯酚衍生物(酸交聯劑(2))、具有至少一個 α -羥基異丙基之化合物(酸交聯劑(3))之至少1種。可列舉例如國際公開第2017/033943號所揭示之化合物。

本發明之微影膜形成組成物中，酸交聯劑之含量，相

對於固體成分(將溶劑除外後的成分)之全質量，較佳為0.5~49質量%，更佳為0.5~40質量%，進而佳為1~30質量%，進而更佳為2~20質量%。若酸交聯劑之含量為0.5質量%以上，則提升對於阻劑膜之鹼顯影液之溶解性之抑制效果，可抑制殘膜率降低、產生圖型膨潤或蛇行，故較佳。又，若為49質量%以下，則可抑制作為阻劑之耐熱性降低，故較佳。

又，酸交聯劑中之酸交聯劑(1)、酸交聯劑(2)、酸交聯劑(3)之各含量亦不特別限定，可依形成阻劑圖型時所使用之基板之種類等來選擇。

【0034】

(酸擴散控制劑)

本發明之微影膜形成組成物，可進而含有酸擴散控制劑，較佳進而含有酸擴散控制劑。

本發明之微影膜形成組成物中可任意含有之酸擴散控制劑，控制藉由放射線照射而自酸產生劑產生的酸在阻劑膜中的擴散，具有阻止未曝光區域中不好的化學反應的作用。因此，可提升微影膜形成組成物之儲藏安定性，並提升解析度。又，可抑制放射線照射前之擱置時間、放射線照射後之擱置時間之變動所致之阻劑圖型之線寬度變化，製程安定性變得極為優異。

【0035】酸擴散控制劑，可列舉含氮原子之鹼性化合物、鹼性銻化合物、鹼性鎢化合物等放射線分解性鹼性化合物。酸擴散控制劑可列舉國際公開第2017/033943號所

揭示之化合物。酸擴散控制劑可使用單獨1種或併用2種以上來使用。

【0036】本發明之微影膜形成組成物中，酸擴散控制劑之含量，相對於固體成分(將溶劑除外後的成分)之全質量，較佳為0.001~49質量%，就預防靈敏度、未曝光部之顯影性等降低的觀點而言，更佳為0.01~10質量%，進而佳為0.01~5質量%，進而更佳為0.01~3質量%。若為前述範圍，則可抑制解析度降低、阻劑圖型之形狀、尺寸忠實度之劣化。進而，電子束照射至放射線照射後加熱為止的擱置時間長的情況下之阻劑圖型上層部之形狀不劣化。

【0037】

<微影下層膜形成組成物>

本發明之微影膜形成組成物為可形成阻劑上層膜、阻劑下層膜等的組成物，但較佳為微影下層膜形成組成物。

本發明之微影膜形成組成物，由於前述微影膜形成組成物所含有的多分支型含碲樹脂，對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性，因此前述微影膜形成組成物較佳作為微影下層膜形成組成物使用。亦即，前述微影下層膜形成組成物為含有前述多分支型含碲樹脂之微影膜形成組成物。

前述微影下層膜形成組成物可形成阻劑下層膜等微影用下層膜，其耐熱性高，對於溶劑之溶解性優異。因此，圖型之矩形性優異。又，成膜性優異，因此可賦予較佳之阻劑圖型形狀。又，前述微影下層膜形成組成物可形成平

坦性高的微影下層膜。

【0038】前述微影下層膜形成組成物可適合使用於例如於上層阻劑層(光阻等)與硬遮罩、有機下層膜等之間進而具備阻劑下層膜之多層阻劑層法。這種多層阻劑層法中，例如：介隔基板上之有機下層膜或硬遮罩而於其上藉由塗佈法等形成阻劑下層膜，於該阻劑下層膜上形成上層阻劑層(例如，光阻、電子束阻劑、EUV阻劑)。接著，藉由曝光與顯影形成阻劑圖型，使用該阻劑圖型乾蝕刻阻劑下層膜進行圖型之轉印，藉由蝕刻有機下層膜，轉印圖型藉由該有機下層膜進行基板的加工。

亦即，使用本發明之微影膜形成組成物而形成之微影下層膜(阻劑下層膜)，難以引起與上層阻劑層之互混，又，可獲得具有耐熱性，矩形且良好的圖型。另外，本發明之微影膜形成組成物，亦可使用積層複數阻劑下層膜而成的態樣。此時，使用本發明之微影膜形成組成物而形成之阻劑下層膜之位置(積層於第幾層)並不特別限定，可為與上層阻劑層相接的下一層，可為位於最靠基板側的層，亦可為被阻劑下層膜包夾的態樣。

【0039】形成微細圖型的條件下，為了預防圖型倒塌存在阻劑膜厚變薄的傾向。由於阻劑之薄膜化，用來將圖型轉印至存在於其下層的膜之乾蝕刻，若蝕刻速度不比上層之膜快，則無法轉印圖型。可於基板上介隔有機下層膜並以本發明之阻劑下層膜被覆於其上，進一步於其上被覆阻劑膜(有機阻劑膜)。

例如，可使用轉印有圖型的阻劑下層膜，以氧系氣體乾蝕刻其下層之有機下層膜對有機下層膜轉印圖型，於進行了該圖型轉印的有機下層膜，使用含鹵素之氣體進行基板加工。

又，由本發明之微影膜形成組成物所得之阻劑下層膜，具有高耐熱性，故亦可使用於高溫烘烤條件。進而，為相對低分子量且為低黏度，因此即使為具有段差之基板(尤其，微細間隙、孔圖型等)，亦容易均勻填充至各個角落，其結果存在平坦化性、埋入特性更有利地提高的傾向。

【0040】

[微影下層膜]

本發明之微影膜形成組成物所含有的多分支型含碲樹脂，對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱，因此較佳使用作為微影下層膜形成組成物之前述微影膜形成組成物，形成微影下層膜。

亦即，本發明之微影下層膜為由前述微影膜形成組成物所形成之微影下層膜。本發明之微影下層膜可適合作為使用於多層阻劑層法之光阻(上層)之下層(阻劑下層膜)使用。

本發明之微影下層膜，只要是由本發明之微影膜形成組成物所形成者，其形成方法並不特別限定，可應用習知的手法。例如，以旋轉塗佈、網版印刷等習知的塗佈法或印刷法等將前述微影膜形成組成物應用於基板後，去除有

機溶劑，藉此可形成微影下層膜。其中，較佳藉由後述圖型形成方法中「形成下層膜的步驟」所記載的方法，形成微影下層膜。

【0041】本發明之微影下層膜，可作為 EUV 阻劑之下層膜合適地使用。由前述微影膜形成組成物所形成之膜，由於 EUV 之吸收能力優異，可能展現上層阻劑組成物之增敏作用，有助於提升靈敏度。將本發明之微影下層膜作為 EUV 阻劑之下層膜使用時之製程，亦能夠以習知方法進行。

【0042】

[阻劑圖型形成方法]

本發明之微影膜形成組成物，如上述，作為形成微影下層膜的材料優異，因此藉由具有使用前述微影膜形成組成物於基板上形成微影下層膜的步驟之阻劑圖型形成方法，形成阻劑圖型較佳。

亦即，本發明之阻劑圖型形成方法為使用本發明之微影膜形成組成物之阻劑圖型形成方法。

本發明之較佳之圖型形成方法，更具體而言為一種阻劑圖型形成方法，其包含：使用前述微影膜形成組成物於基板上形成下層膜前驅物，將前述下層膜前驅物加熱至 300℃ 以上形成下層膜的步驟、於前述下層膜上形成至少 1 層之光阻層的步驟、及於前述光阻層照射放射線進行顯影的步驟。

【0043】

<形成下層膜的步驟>

形成下層膜的步驟為使用前述微影膜形成組成物於基板上形成下層膜前驅物，將前述下層膜前驅物加熱至 300℃ 以上形成下層膜的步驟。

【0044】作為本步驟所使用之基板，可使用半導體基板。作為前述半導體基板，一般而言可使用矽基板(矽晶圓)，但不特別限定，可使用 Si、非晶矽(α -Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al 等與被加工層材質相異者。

使用半導體基板時，可使用於半導體基板上成膜作為被加工層(被加工部分)之金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜或金屬氧化氮化膜之任一者而成者等。作為包含這種金屬之被加工層，例如使用 Si、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、 α -Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si 等以及各種低介電膜及其蝕刻停止膜，通常可形成為 50~10,000nm，尤其 100~5,000nm 之厚度。

【0045】本步驟為使用前述微影膜形成組成物於基板上形成下層膜的步驟，但使用前述微影膜形成組成物形成下層膜之前，可於基板上形成有機下層膜或有機硬遮罩。其中，有機下層膜可使用旋轉塗佈法等由塗佈型有機下層膜材料形成，有機硬遮罩可使用 CVD 法由將碳作為主成分之有機硬遮罩之材料形成。這種有機下層膜及有機硬遮罩之種類等，並不特別限定，但較佳為上層阻劑膜藉由曝光

進行圖型形成時，展現充分的抗反射膜功能者。藉由形成這種有機下層膜或有機硬遮罩，可不產生尺寸轉換差地將形成於上層阻劑膜之圖型轉印至基材(被加工體)上。另外，「將碳作為主成分」之硬遮罩意指固體成分之50質量%以上為由亦稱為非晶碳以a-C:H表示之非晶氫化碳等碳系材料所構成之硬遮罩。a-C:H膜可藉由各種技術而沉積，但由於費用效率及膜質調整可能性而廣泛使用電漿化學氣相沉積(PECVD)。作為前述硬遮罩之例，可參照日本特表2013-526783號公報所記載者。

於基板上形成有機下層膜時，本步驟於基板上形成有機下層膜，使用前述微影膜形成組成物於前述有機下層膜上形成下層膜前驅物，將前述下層膜前驅物加熱至300℃以上而形成下層膜的步驟。

又，於基板上形成有機硬遮罩時，於基板上形成有機硬遮罩，使用前述微影膜形成組成物於前述有機硬遮罩上形成下層膜前驅物，將前述下層膜前驅物加熱至300℃以上而形成下層膜的步驟。

【0046】作為使用前述微影膜形成組成物形成下層膜前驅物的方法，較佳為以旋轉塗佈法等形成於基板上或設置有有機下層膜等的被加工體上。

使用旋轉塗佈法於基板上或被加工體上形成前述微影膜形成組成物時，首先，於基板上或被加工體上塗佈前述微影膜形成組成物。此時之前述微影膜形成組成物所含有的前述多分支型含碲樹脂之含量，可考量旋轉塗佈之旋轉

數、旋轉時間、組成物之黏性及溶劑之蒸發速度而適當調整。前述微影膜形成組成物所含有的前述多分支型含碲樹脂之含量，相對於前述微影膜形成組成物所含有的溶劑 100mL，較佳為 0.001~10g。

接著藉由使有機溶劑並去除，而形成下層膜前驅物。下層膜前驅物之膜厚較佳藉由上述多分支型含碲樹脂之含量、旋轉塗佈之旋轉數、旋轉時間等而調整為 1~200nm。

進而，下層膜之形成時，較佳為了在抑制產生與上層阻劑之混合現象的同時促進交聯反應，而實施加熱至 300℃ 以上的烘烤處理。此時，烘烤溫度較佳為 300℃ 以上，更佳為 300~450℃，進而佳為 300~400℃。烘烤時間並不特別限定，但較佳為 10~300 秒鐘。由以上方式，於基板上形成下層膜。下層膜之厚度，可因應所要求的性能而適當選擇，並不特別限定，較佳為 30~20,000nm，更佳為 50~15,000nm。

【0047】

<形成光阻層的步驟>

接著進行形成光阻層的步驟。

形成光阻層的步驟為於前述下層膜上形成至少 1 層光阻層的步驟。

【0048】本步驟為於下層膜上形成光阻層的步驟，作為光阻層所使用之光阻材料，可例示：形成光阻膜進行曝光之後，使用鹼顯影液溶解曝光部，藉此形成正型圖型者、或使用由有機溶劑所構成的顯影液溶解未曝光部，藉

此形成負型圖型者。

藉由光阻材料形成光阻層時，較佳使用旋轉塗佈法、網版印刷等之濕式製程。又，以旋轉塗佈法等塗佈光阻材料後，通常進行預烘烤，但該預烘烤較佳以烘烤溫度 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間 $10\sim 300$ 秒鐘之條件進行。另外，光阻層之厚度並無特別限制，但一般而言較佳為 $30\sim 500\text{nm}$ ，更佳為 $50\sim 400\text{nm}$ 。

【0049】

<進行顯影的步驟>

接著進行進行顯影的步驟。

進行顯影的步驟為於前述光阻層照射放射線進行顯影的步驟，於本步驟中進行如上述之曝光並進行顯影，藉此可獲得阻劑圖型。

【0050】於光阻層照射之放射線(曝光光源)，可因應所使用之光阻材料而適當選擇使用。一般而言，波長 300nm 以下的高能量線，具體而言可列舉 248nm 、 193nm 、 157nm 之準分子雷射、 $3\sim 20\text{nm}$ 之軟X射線、電子束、X射線等。

作為形成圖型的方法，可合適地使用：使用波長為 300nm 以下的光或EUV光之微影法；電子束直接描繪法及定向自組裝法之任一方法。藉由使用這種方法，可形成微細圖型。

顯影方法由成為所使用之光阻層之原料的光阻材料適當選擇即可，形成正型圖型時，使用鹼顯影液溶解曝光

部，藉此形成正型圖型較佳，形成負型圖型時，使用由有機溶劑所構成的顯影液溶解未曝光部，藉此形成負型圖型較佳。

可由以上方式獲得阻劑圖型。

【0051】又，就靈敏度提升的觀點而言，前述曝光光源為波長3~20nm之軟X射線、X射線時，尤其可適合地使用於使用微影下層膜之製程，前述微影下層膜係使用前述微影膜形成組成物而獲得者。這是因為如前述之使用本發明之微影膜形成組成物而獲得之微影下層膜的曝光光源之吸收能力優異，而可能展現上層阻劑組成物之增敏作用。

又，作為曝光光源，亦可適合地使用EUV光。認為這是因為前述微影下層膜所包含的碲原子有助於EUV光之吸收。

【0052】進而，本發明之圖型形成方法較佳包含：如前述，將形成於上層之阻劑圖型作為遮罩以蝕刻將圖型轉印至下層膜，將圖型轉印後的前述阻劑下層膜作為遮罩以蝕刻將圖型轉印至前述有機下層膜，進而將圖型轉印後的前述有機下層膜作為遮罩以蝕刻將圖型轉印至前述基板(被加工體)的步驟。

進而作為本發明之圖型形成方法之其他態樣，本發明之圖型形成方法較佳包含：如前述，將形成於上層之阻劑圖型作為遮罩以蝕刻將圖型轉印至前述下層膜，將圖型轉印後的前述下層膜作為遮罩以蝕刻將圖型轉印至前述有機硬遮罩，進而將圖型轉印後的前述有機硬遮罩作為遮罩以

蝕刻將圖型轉印至前述基板(被加工體)的步驟。

[實施例]

【0053】以下基於所示之實施例具體說明本發明，但本發明不受該等實施例限制。

【0054】

[分析]

傅立葉轉換紅外分光(FT-IR)光譜係使用 JASCO FT/IR4200(日本分光股份有限公司製)進行測定。

$^1\text{H-NMR}$ 光譜使用 FTECS-400K(日本電子股份有限公司製)，以頻率 400MHz、將 DMSO- d_6 作為溶劑、將 $\text{Me}_4\text{Si(TMS)}$ 設為內部標準的條件進行測定。

樹脂之數平均分子量(Mn)與分子量分佈(Mw/Mn)係以下述條件藉由尺寸排除層析法(SEC)來測定。校準使用標準聚苯乙烯(狹分子量分佈)。

(測定條件，裝置：HLC-8220 SEC裝置，TOSOH股份有限公司製，管柱：TSKgel Super AW3000、AW2500×2，檢測：RI，UV，溶析液：DMF)

【0055】

[評價1(多分支型含碲樹脂及微影膜形成組成物之特性評價)]

<熱安定性(耐熱性)>

多分支型含碲樹脂之熱安定性使用熱重量測定裝置(TGA)TGA-50/50H(島津製作所股份有限公司製)，於氮環

境下以 10℃ /分鐘之加熱速度加熱，測定重量減少。若 90℃ 下之重量減少為 3% 以下，則熱安定性優異，若 90℃ 下之重量減少為 0% (熱分解開始溫度為高於 90℃ 的溫度)，則熱安定性更優異。另外，製造例 1~5 所獲得之多分支型含碲樹脂，如後述般熱安定性優異，因此作為微影膜形成組成物之原材料使用時，可耐受預烘烤、後烘烤 (PEB) 時之 100℃ 左右的高溫。關於熱安定性，將熱分解開始溫度超過 100℃ 者評價為「良好」。

【0056】

<溶解性>

多分支型含碲樹脂之溶解性係藉由於室溫 (25℃) 溶解於以下溶劑而確認。試驗之溶劑為 PGMEA、PGME、MEK、DMSO (二甲基亞砷)、DMF (N,N-二甲基甲醯胺)、THF (四氫呋喃)、氯仿。對於以上各溶劑，於溶劑 100mL 溶解樹脂 10g 以上時，評價為溶解性良好。表 1 中，對於上述全部溶劑溶解性皆評價為良好的情況下，溶解性顯示為「良好」。

【0057】

<成膜性>

將實施例所獲得之微影膜形成組成物 (含有多分支型含碲樹脂 (poly(Te-TMP)) 10mg 與於上述溶解性之評價所示之各種溶劑 (100mL) 之組成物)，藉由旋轉塗佈塗佈於經六甲基二矽氮烷 (HMDS) 處理之矽晶圓上，於 110℃ 下乾燥 1 分鐘，形成 10nm 厚度之阻劑膜。

針對成膜性，將可形成上述阻劑膜者評價為成膜性「良好」。

【0058】

[原料]

製造例所使用之原料如下述。

<聚苯基化合物>

TPM：三苯基甲烷

<其他原料>

TeCl₄：四氯化碲

AlCl₃：氯化鋁

CHCl₃：氯仿(使用前以P₂O₅乾燥。)

【0059】

[多分支型含碲樹脂之製造]

製造例1(poly(Te-TMP)之製造)

將 TeCl₄(0.174g，0.65mmol)、TPM(三苯基甲烷)(0.474g，1.94mmol)、AlCl₃(0.29g，2.2mmol)、CHCl₃(1.0mL)，於氬環境下加入反應容器並使其溶解。將前述溶液於60℃下攪拌48小時，以CHCl₃稀釋。將獲得之反應混合物投入大量的乙醚中使固體沉澱。回收固體，將所獲得之固體在減壓室溫下乾燥24小時，獲得多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))(產量0.302g)。於表1表示分析結果。

【0060】又，將製造例1所獲得之poly(Te-TMP)之熱

安定性以前述方法進行評價時，熱分解開始溫度為 270℃，450℃ 下之重量殘留份為 80% 以上。

【0061】

製造例 2(poly(Te-TMP)之製造)

將 TeCl_4 (0.404g, 1.5mmol)、TPM(三苯基甲烷)(0.244g, 1.0mmol)、 AlCl_3 (0.29g, 2.2mmol)、 CHCl_3 (1.0mL)，於氬環境下加入反應容器並使其溶解。將前述溶液於 60℃ 下攪拌 48 小時，以 CHCl_3 稀釋。將獲得之反應混合物投入大量的乙醚中使固體沉澱。回收固體，將所獲得之固體在減壓室溫下乾燥 24 小時，獲得多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))(產量 0.465g)。於表 1 與下述表示分析結果。

IR (film, cm^{-1}) : 1635, 810 (ν C=C aromatic)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) : 5.38(broad, >CH-), 7.03(broad, aromatic protons)

【0062】

[微影膜形成組成物之製造]

實施例 1 及 2

使製造例 1 及 2 所獲得之多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))10mg，溶解於上述溶解性之評價中所示之各種溶劑(100mL)，獲得微影膜形成組成物，藉由前述方法評價成膜性。

又，關於溶解性，使製造例 1 及 2 所獲得之多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))10g，溶解於上述溶解性之評價中所

示之各種溶劑(100mL)，獲得微影膜形成組成物，藉由前述方法評價溶解性。

將使用製造例1之多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))之實施例設為實施例1，將使用製造例2之多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))之實施例設為實施例2。

實施例1及2之微影膜形成組成物中，使用任一溶劑的情況下，溶解性及成膜性為良好。

【0063】由以上之結果，瞭解本發明之微影膜形成組成物所含有的多分支型含碲樹脂，對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性。因此，本發明之微影膜形成組成物作為用於形成微影膜之材料為優異，作為用於形成微影下層膜之材料特別優異。

【0064】

[多分支型含碲樹脂之製造]

製造例3~5(poly(Te-TMP)之製造)

除了將 TeCl_4 與TPM(三苯基甲烷)設為表1所示之莫耳比，以合計成為0.648g的方式使用之外，以與製造例1相同方式，獲得多分支型含碲樹脂(poly(Te-TMP))。將產量與分析結果示於表1。

【0065】

【表 1】

	聚苯基化合物與 四氯化碲之莫耳比 (TPM/TeCl4)	產量 (g)	Mn	Mw/Mn	熱安定性 (耐熱性)	溶解性
製造例1	3/1	0.302	7520	1.72	良好	良好
製造例2	2/3	0.465	2070	1.84	良好	良好
製造例3	2/1	0.321	6860	4.15	良好	良好
製造例4	1/1	0.374	3390	2.34	良好	良好
製造例5	1/2	0.314	3550	1.14	良好	良好

【 0066】

[微影膜形成組成物之製造及評價2(作為阻劑膜形成材料之評價)]

比較製造例1(改質二甲基萘甲醛樹脂CR-1之製造)

準備具備戴氏冷卻管、溫度計及攪拌翼且可去底之內容積10L之四口燒瓶。於該四口燒瓶在氮氣流下，饋入1,5-二甲基萘1.09kg(7mol，三菱瓦斯化學股份有限公司製)、40質量%福馬林水溶液2.1kg(以甲醛計28mol，三菱瓦斯化學股份有限公司製)及98質量%硫酸(關東化學股份有限公司製)0.97mL，在常壓(大氣壓)於100℃下使其迴流並反應7小時。之後，將作為稀釋溶劑之乙基苯(富士軟片和光純藥工業股份有限公司製，試藥特級)1.8kg加入反應液，靜置後，去除下層相之水相。進而，進行中和及水洗，將乙基苯及未反應之1,5-二甲基萘在減壓下餾除，藉此獲得淡褐色固體之二甲基萘甲醛樹脂1.25kg。所獲得之二甲基萘甲醛之分子量Mn為562。

【 0067】接著，準備具備戴氏冷卻管、溫度計及攪拌翼之內容積0.5L之四口燒瓶。於該四口燒瓶在氮氣流下，

饋入前述二甲基萘甲醛樹脂 100g(0.51mol)與對甲苯磺酸 0.05g，使其升溫至 190℃ 加熱 2 小時後，進行攪拌。之後，進而加入 1-萘酚 52.0g(0.36mol)，進一步升溫至 220℃ 使其反應 2 小時。溶劑稀釋後，進行中和及水洗，將溶劑在減壓下去除，藉此獲得黑褐色固體之改質樹脂 (CR-1) 126.1g。所獲得之樹脂 (CR-1) 為 M_n ：885， M_w ：2220， M_w/M_n ：4.17。樹脂 (CR-1) 之 M_n 、 M_w 及 M_w/M_n 藉由凝膠浸透層析法 (GPC) 分析，利用以下測定條件以聚苯乙烯換算而求出。

裝置：Shodex GPC-101 型 (昭和電工股份有限公司製品)

管柱：KF-80M×3

溶析液：THF 1mL/分鐘

溫度：40℃

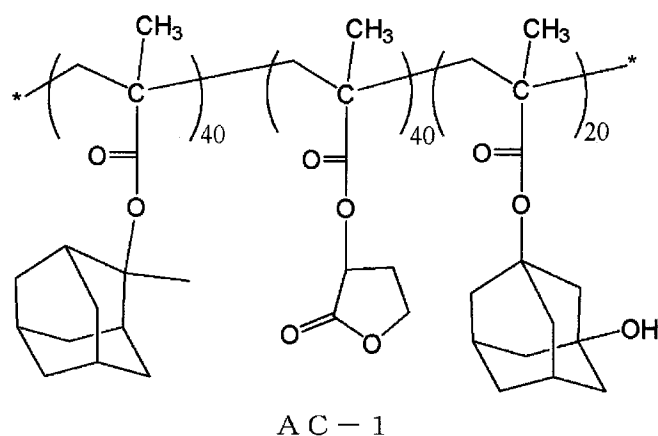
【0068】

合成例 1 (AC-1 之合成)

將 2-甲基-2-甲基丙烯醯氧基金剛烷 4.15g、甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯 3.00g、3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯 2.08g 及偶氮雙異丁腈 0.38g 溶解於四氫呋喃 80mL 調製反應溶液。在氮環境下，一面攪拌該反應溶液一面將溫度保持於 63℃，進行 22 小時聚合。之後，將反應溶液滴入 400mL 之正己烷中。將所獲得之樹脂凝固純化，過濾生成之白色粉末後，於減壓 40℃ 下乾燥一晚，獲得下述式所示之 AC-1。

【0069】

【化6】



【0070】AC-1之式中，「40」、「40」、「20」表示各構成單元之比率，非表示為嵌段共聚物。

【0071】

實施例A1~A9及比較例A1(微影膜形成組成物之製造)

使用於前述製造例1~5獲得之poly(Te-TMP)或於比較製造例1獲得之CR-1，依據表2所記載之組成，將各成分混合至均勻為止，製造表2所示組成之微影膜形成組成物。

又，除了取代製造例1所獲得之poly(Te-TMP)，使用酚醛清漆樹脂(PSM4357(型號)，群榮化學工業股份有限公司製)以外，以與實施例A1相同方式，獲得蝕刻速率評價基準用之組成物。

【0072】關於酸產生劑、酸擴散控制劑、酸交聯劑及有機溶劑，使用下述者。表2中，括弧內之數值為摻含量(質量份)。

<酸產生劑>

TPS-109：三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽，TPS-109(商品名)，Midori Kagaku Co., Ltd.製

DTDPI：二第三丁基二苯基鏷九氟丁烷磺酸鹽(DTDPI)，Midori Kagaku Co., Ltd.製

PPTS：吡啶鎘對甲苯磺酸，關東化學股份有限公司製

<酸擴散控制劑>

TOA：三正辛基胺，關東化學股份有限公司製

<酸交聯劑>

MW-100LM：Nikalac MW-100LM(商品名)，三和化學股份有限公司製

MX270：Nikalac MX270(商品名)，三和化學股份有限公司製

TMOM-BP：本州化學工業股份有限公司製

<有機溶劑>

四氫呋喃(THF)：關東化學股份有限公司製

丙二醇單甲基醚(PGME)：關東化學股份有限公司製

【0073】

(1)阻劑膜之形成

將表2所記載之微影膜形成組成物旋轉塗佈於經六甲基二矽氮烷(HMDS)處理之矽晶圓上。之後，於110℃之烘

箱中進行曝光前烘烤(PB)，形成厚度40nm之阻劑膜。

【0074】

(2)阻劑圖型之形成與圖型之評價

對於前述(1)所獲得之阻劑膜，使用電子束描繪裝置(ELS-7500，ELIONIX股份有限公司製，50keV)，以50nm間隔之1：1之線與間隙設定照射電子束。照射後將阻劑膜加熱110℃、90秒鐘，浸漬於顯影液60秒鐘進行顯影。之後，以超純水洗淨阻劑膜30秒鐘，進行乾燥，形成阻劑圖型。

另外，實施例A1~A9使用四氫呋喃(THF)作為顯影液，比較例A1使用丙二醇單甲基醚(PGME)作為顯影液。

【0075】使用電子顯微鏡(S-4800，商品名，日立製作所股份有限公司製)觀察所獲得之50nm間隔的L/S(1：1)之阻劑圖型之形狀。利用以下基準評價顯影後之阻劑圖型形狀。將評價結果示於表2。

A：無圖型倒塌，矩形性較比較例A1更為良好。

B：矩形性較比較例A1更良好，但1 μ m×1.5 μ m之範圍內觀察到1~3處圖型倒塌。

C：與比較例A1同等或較比較例A1差。

另外，比較例A1中，關於顯影後之阻劑圖型形狀，確認到圖型倒塌、矩形性不良。

【0076】

(3)蝕刻耐性

對於前述(1)所獲得之阻劑膜進行蝕刻試驗，測定此

時的蝕刻速率。蝕刻條件示於以下。

【0077】

(蝕刻條件)

蝕刻裝置：RIE-10NR(商品名)，莎姆克股份有限公司製

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2分鐘

蝕刻氣體：Ar氣體流量：CF₄氣體流量：O₂氣體流量
=50：5：5(sccm)

【0078】 將由使用酚醛清漆樹脂之評價基準用組成物所獲得之阻劑膜之蝕刻速率作為基準，以下述評價基準評價各阻劑膜之蝕刻耐性。將評價結果示於表2。

【0079】

(評價基準)

A：相較於由使用酚醛清漆樹脂之評價基準用組成物所獲得之阻劑膜，蝕刻速率為未滿-10%。

B：相較於由使用酚醛清漆樹脂之評價基準用組成物所獲得之阻劑膜，蝕刻速率為-10%以上且未滿0%。

C：相較於由使用酚醛清漆樹脂之評價基準用組成物所獲得之阻劑膜，蝕刻速率為0%以上。

【0080】

【表 2】

	微影膜形成組成物							評價	
	樹脂			酸產生劑 (質量份)	酸擴散 控制劑 (質量份)	酸交聯劑 (質量份)	有機 溶劑 (質量份)	阻劑 圖型	蝕刻 耐性
	樹脂種類 (質量份)	TPM/TeCl ₄ 之莫耳比	製造例 編號						
實施例 A1	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A2	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	DTDPI (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A3	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	PPTS (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A4	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MX270 (1)	THF (100)	A	A
實施例 A5	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	TMOM-BP (1)	THF (100)	A	A
實施例 A6	Poly(Te-TMP) (5)	2/3	製造例2	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A7	Poly(Te-TMP) (5)	2/1	製造例3	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A8	Poly(Te-TMP) (5)	1/1	製造例4	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
實施例 A9	Poly(Te-TMP) (5)	1/2	製造例5	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	A	A
比較例 A1	CR-1 (5)	-	比較 製造例1	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	PGME (100)	C	C
評價基準 用組成物	酚醛清漆樹脂 (5)	-	-	TPS-109 (1)	TOA (0.1)	MW-100LM (1)	THF (100)	-	-

【 0081】

[微影膜形成組成物之製造及評價3(作為微影下層膜形成材料之評價)]

實施例 B1~B9(微影膜形成組成物之製造)

使用於前述製造例 1~5 獲得之 poly(Te-TMP)，依據表 3 所記載之組成，將各成分混合至均勻為止，製造表 3 所示組成之微影膜形成組成物。

【 0082】關於酸產生劑、酸交聯劑及有機溶劑使用下述者。表 3 中，括弧內之數值為摻合量(質量份)。

<酸產生劑>

DTDPI：二第三丁基二苯基鎳九氟丁烷磺酸鹽
(DTDPI)，Midori Kagaku Co., Ltd.製

TPS-109：三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽，TPS-109(商品名)，Midori Kagaku Co., Ltd.製

PPTS：吡啶鎢對甲苯磺酸，關東化學股份有限公司製

<酸交聯劑>

MX270：Nikalac MX270(商品名)，三和化學股份有限公司製

MW-100LM：Nikalac MW-100LM(商品名)，三和化學股份有限公司製

TMOM-BP：本州化學工業股份有限公司製

<有機溶劑>

N,N-二甲基甲醯胺(DMF)：關東化學股份有限公司製

【0083】

(1)阻劑下層膜(微影下層膜)之形成

將表3所記載之微影膜形成組成物旋轉塗佈於經六甲基二矽氮烷(HMDS)處理之矽晶圓上，之後，於240℃進行60秒鐘，進一步於400℃進行120秒鐘烘烤，形成膜厚70nm之阻劑下層膜(微影下層膜)。

【0084】

(2)阻劑膜之形成與解析度之評價

於前述(1)所形成之阻劑下層膜上，塗佈ArF阻劑溶液，於130℃烘烤60秒鐘，藉此形成膜厚140nm之光阻膜。ArF阻劑溶液使用混合於前述合成例1獲得之樹脂(AC-1)5質量份、三苯基銻九氟甲烷磺酸鹽1質量份、三丁基胺2質量份及PGMEA 92質量份而製造者。

【0085】接著，使用電子束描繪裝置「ELS-7500」(製品名，ELIONIX股份有限公司製，50keV)曝光光阻膜。接著，於115℃下進行90秒鐘烘烤(PEB)，於2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液進行60秒鐘顯影，藉此獲得正型之阻劑圖型。

【0086】將觀察所獲得之55nmL/S(1：1)及80nmL/S(1：1)之阻劑圖型之缺陷的各結果示於表3。表中，「顯影後之阻劑圖型」之結果顯示「良好」表示於所形成之阻劑圖型未觀察到圖型之倒塌，「不良」表示於所形成之阻劑圖型觀察到圖型之倒塌。又，上述觀察之結果中，將無圖型倒塌、矩形性良好的最小之線寬度作為「解析度」評價的指標。將結果示於表3。

又，在不進行阻劑下層膜之形成以外，以與實施例B1相同方式，將光阻膜直接形成於矽晶圓上，獲得正型之阻劑圖型，對於所獲得之阻劑圖型進行與前述相同的評價。將其作為比較例B1。將結果示於表3。

【0087】

【表 3】

	微影膜形成組成物(阻劑下層膜(微影下層膜)形成材料)						評價	
	樹脂			酸產生劑 (質量份)	酸交聯劑 (質量份)	有機 溶劑 (質量份)	解析度 (nmL/S)	顯影後 之阻劑 圖型
	樹脂種類 (質量份)	TPM/TeCl ₄ 之莫耳比	製造例 編號					
實施例 B1	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	DTDPI (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B2	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	TPS-109 (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B3	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	PPTS (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B4	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	DTDPI (0.5)	MW-100LM (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B5	Poly(Te-TMP) (5)	3/1	製造例1	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B6	Poly(Te-TMP) (5)	2/3	製造例2	DTDPI (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B7	Poly(Te-TMP) (5)	2/1	製造例3	DTDPI (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B8	Poly(Te-TMP) (5)	1/1	製造例4	DTDPI (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
實施例 B9	Poly(Te-TMP) (5)	1/2	製造例5	DTDPI (0.5)	MX270 (0.5)	DMF (90)	55	良好
比較例 B1	無阻劑下層膜(微影下層膜)						80	不良

【0088】由實施例之結果，瞭解使用含有多分支型含碲樹脂之實施例之微影膜形成組成物形成之阻劑膜，可獲得圖型形狀優異之阻劑圖型，蝕刻耐性亦優異。

進而，瞭解使用含有多分支型含碲樹脂之實施例之微影膜形成組成物形成之阻劑下層膜(微影下層膜)，可形成具有優異之解析度之阻劑圖型。

因此，本發明之微影膜形成組成物，由於含有對於溶劑之溶解性高、成膜性亦優異、具有高耐熱性之多分支型含碲樹脂，有用於作為微影膜形成材料，特別有用於作為用來形成阻劑膜及阻劑下層膜(微影下層膜)之組成物。

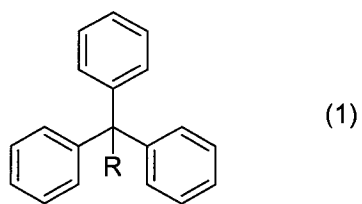
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種微影膜形成組成物，其含有多分支型含碲樹脂，前述多分支型含碲樹脂係使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與選自由四氯化碲及四烷氧基碲所成群組中之至少1種碲化合物進行加成反應而得。

【請求項2】如請求項1之微影膜形成組成物，其含有：使選自由聚苯基化合物及縮合多環芳香族烴化合物所成群組中之至少1種芳香族化合物、與四氯化碲進行加成反應而得之多分支型含碲樹脂。

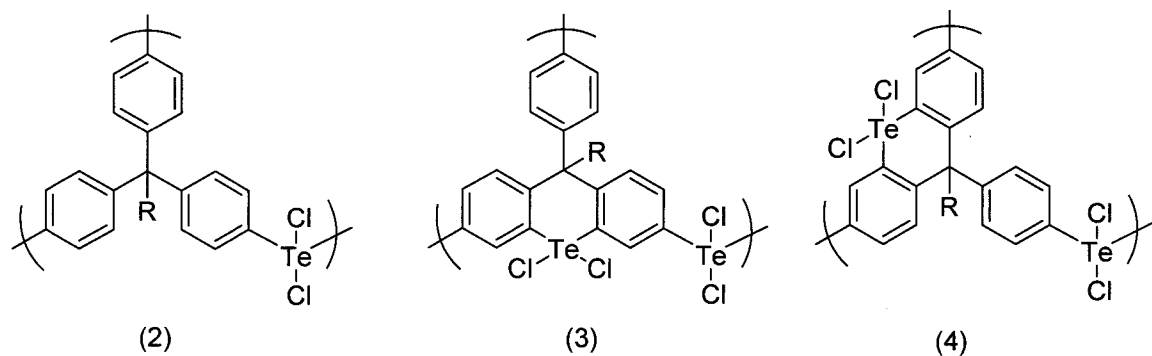
【請求項3】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其中前述芳香族化合物為選自由三苯基甲烷、四苯基甲烷、蔥、芘、菲及蒽所成群組中之至少1者。

【請求項4】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其中前述芳香族化合物包含下述式(1)表示之化合物，



(式中，R為氫原子、甲基或苯基)。

【請求項5】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其中前述多分支型含碲樹脂含有選自由下述式(2)表示之構成單元、下述式(3)表示之構成單元及下述式(4)表示之構成單元所成群組中之至少1種構成單元，



(式中，R為氫原子、甲基或苯基)。

【請求項6】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其進而含有溶劑。

【請求項7】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其進而含有選自由酸產生劑及酸交聯劑所成群組中之至少1者。

【請求項8】如請求項1或2之微影膜形成組成物，其係微影下層膜形成組成物。

【請求項9】一種微影下層膜，其係由如請求項1~8中任一項之微影膜形成組成物所形成。

【請求項10】一種阻劑圖型形成方法，其使用如請求項1~8中任一項之微影膜形成組成物。