



(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 I857504 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：112107440

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/03 日本

2022-033006

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：郡大佑 KORI, DAISUKE (JP)；岩森頌平 IWAMORI, SHOHEI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

TW 202204298A

JP 2006-76995A

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 104 頁

(54)名稱

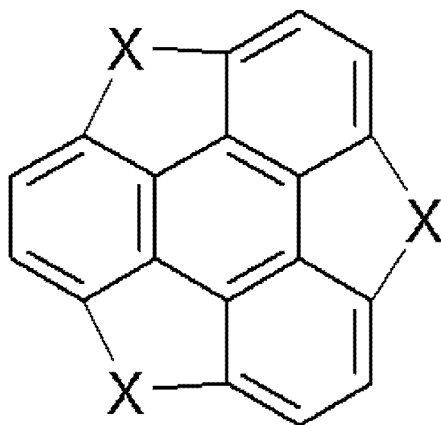
有機膜形成用組成物、圖案形成方法、及化合物

(57)摘要

本發明提供能展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性、成膜性，且成為散逸氣體之昇華物成分少之有機膜形成用組成物、使用了此組成物之圖案形成方法、及適合如此的有機膜形成用組成物的化合物。

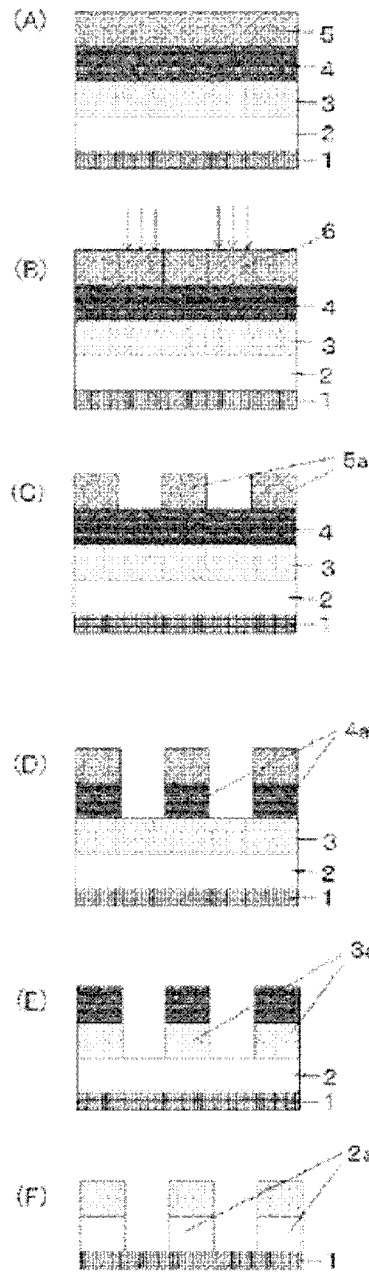
一種有機膜形成用組成物，含有下列通式(1)表示之化合物及有機溶劑。上述通式(1)中，X 為下列通式(2)、(3)、(5)表示之 X1~X3 中之任一基，亦可將 2 種以上之 X 予以組合使用。上述通式(3)中，W 表示碳原子或氮原子，n1 表示 0 或 1、n2 表示 1~3 之整數，R₁ 獨立地為下列通式(4)表示之任意之基。上述通式(5)中，R₂ 為氫原子或碳數 1~4 之烷基，R₃ 為下列之任意之基。

[化1]



(1)

[化2]



符號簡單說明：

1:基板

2:被加工體

2a:於基板形成之圖案

3:有機膜

3a:有機膜圖案

4:含矽之阻劑中間膜

4a:含矽之阻劑中間膜圖案

5:阻劑上層膜

5a:阻劑圖案

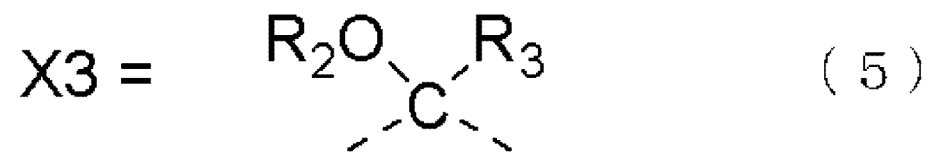
6:特定部分

圖 1

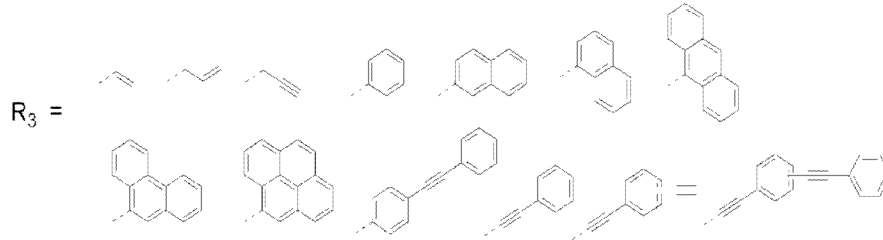
特徵化學式：

[化1]

[化5]



[化6]





I857504

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機膜形成用組成物、圖案形成方法、及化合物

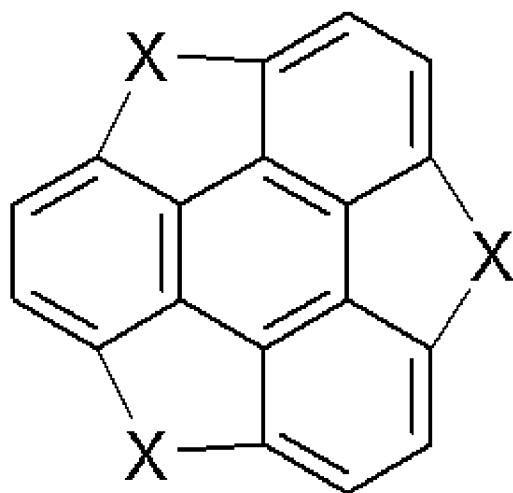
【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR FORMING ORGANIC FILM,
PATTERNING PROCESS, AND COMPOUND

【中文】

本發明提供能展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性、成膜性，且成為散逸氣體之昇華物成分少之有機膜形成用組成物、使用了此組成物之圖案形成方法、及適合如此的有機膜形成用組成物的化合物。

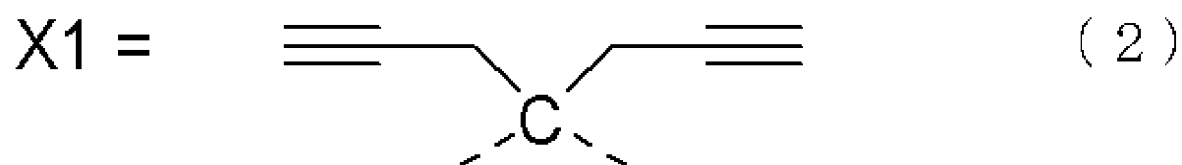
一種有機膜形成用組成物，含有下列通式(1)表示之化合物及有機溶劑。上述通式(1)中，X為下列通式(2)、(3)、(5)表示之X₁~X₃中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用。上述通式(3)中，W表示碳原子或氮原子，n₁表示0或1、n₂表示1~3之整數，R₁獨立地為下列通式(4)表示之任意之基。上述通式(5)中，R₂為氫原子或碳數1~4之烷基，R₃為下列之任意之基。

[化1]

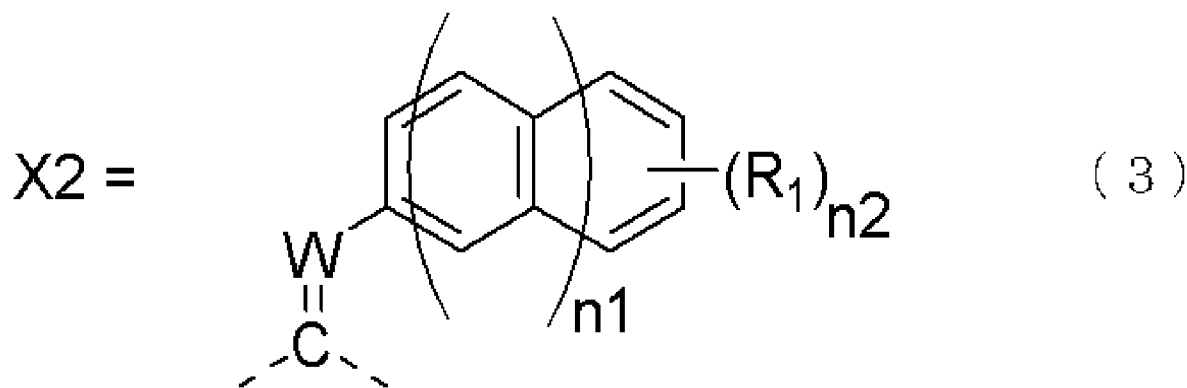


(1)

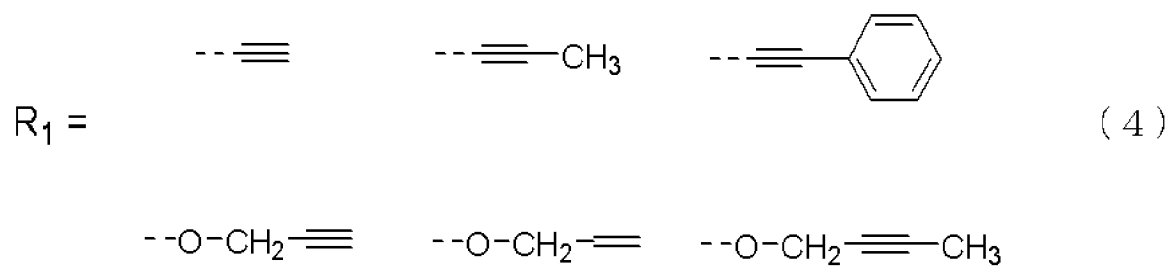
[化2]



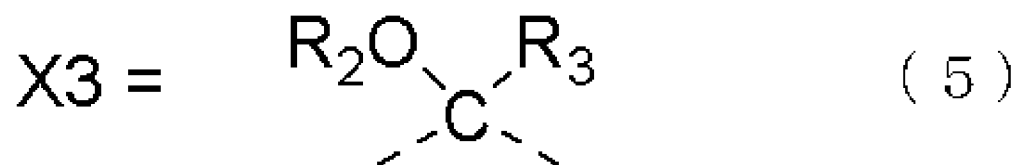
[化3]



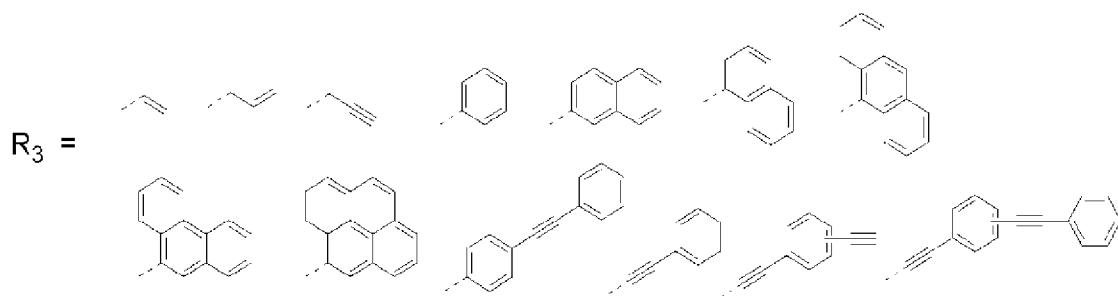
[化4]



[化5]



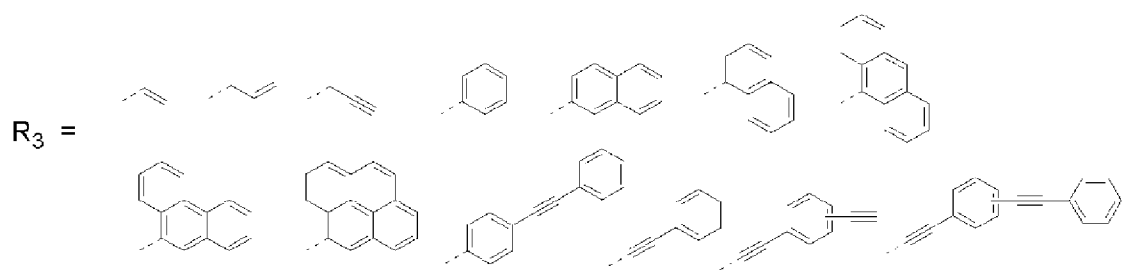
[化6]



【英文】

Provided are: a composition for forming an organic film that can exhibit high etching resistance and excellent twisting resistance, that has good film formability, and that causes reduced sublimate component to be an out gas; a patterning process using this composition; and a compound suitable for such a composition for forming an organic film.

A composition for forming an organic film, including: a compound represented by the following general formula (1); and an organic solvent, wherein in the general formula (1), X represents any one group of X1 to X3 represented by the following general formulae (2), (3), and (5), and two or more kinds of X are optionally used in combination, wherein in the general formula (3), W represents a carbon atom or a nitrogen atom; “n1” represents 0 or 1; “n2” represents an integer of 1 to 3; and R₁ independently represents any one of groups represented by the following general formula (4), and wherein in the general formula (5), R₂ represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms; and R₃ represents any one of the following groups.



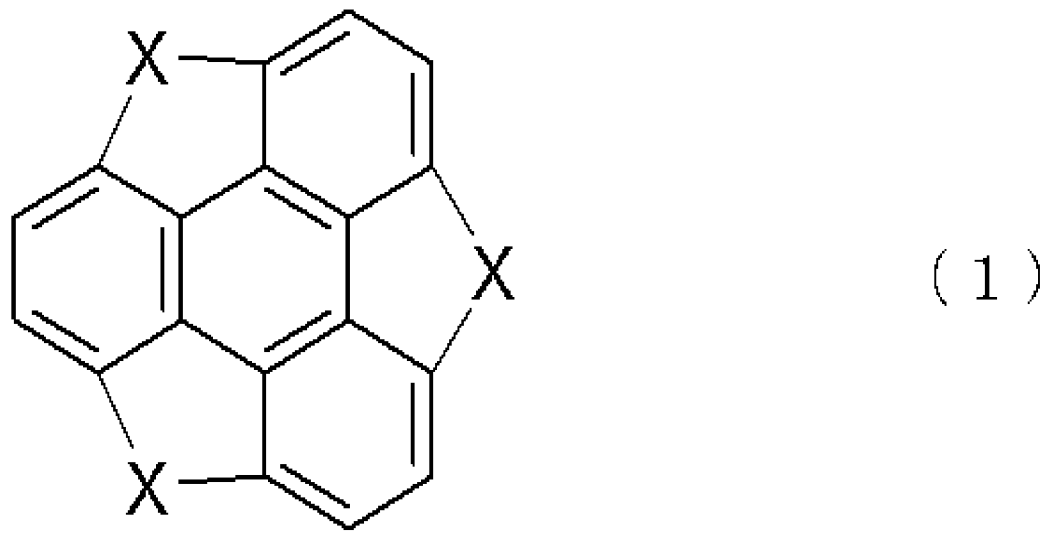
【指定代表圖】 圖1(A)~(F)

【代表圖之符號簡單說明】

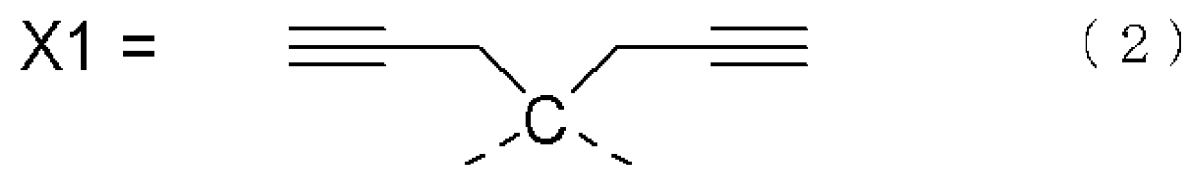
- 1:基板
- 2:被加工體
- 2a:於基板形成之圖案
- 3:有機膜
- 3a:有機膜圖案
- 4:含矽之阻劑中間膜
- 4a:含矽之阻劑中間膜圖案
- 5:阻劑上層膜
- 5a:阻劑圖案
- 6:特定部分

【特徵化學式】

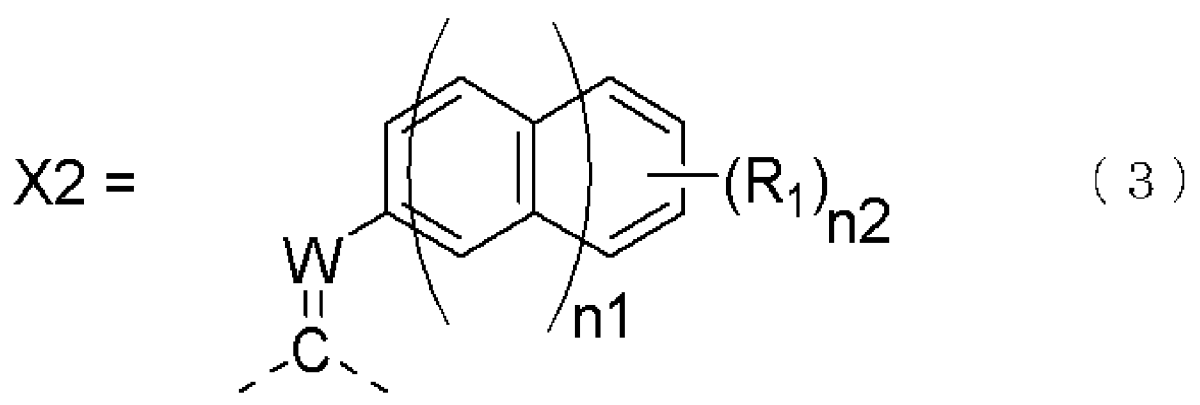
[化1]



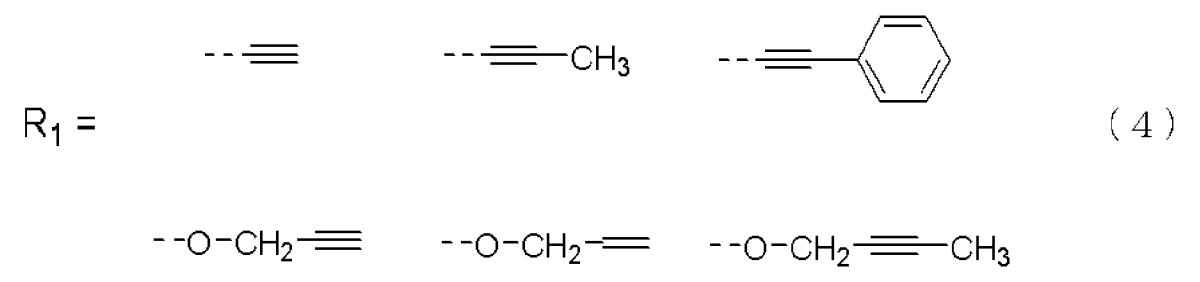
[化2]



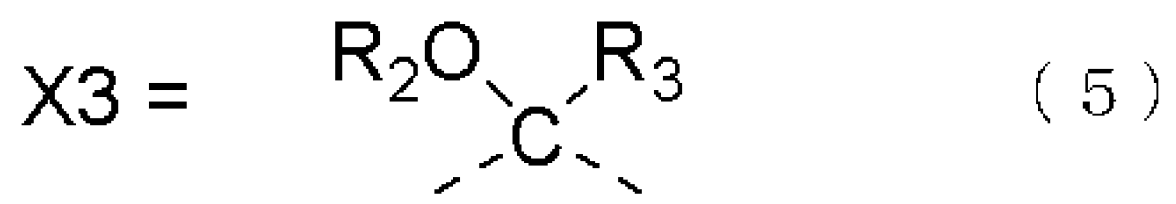
[化3]



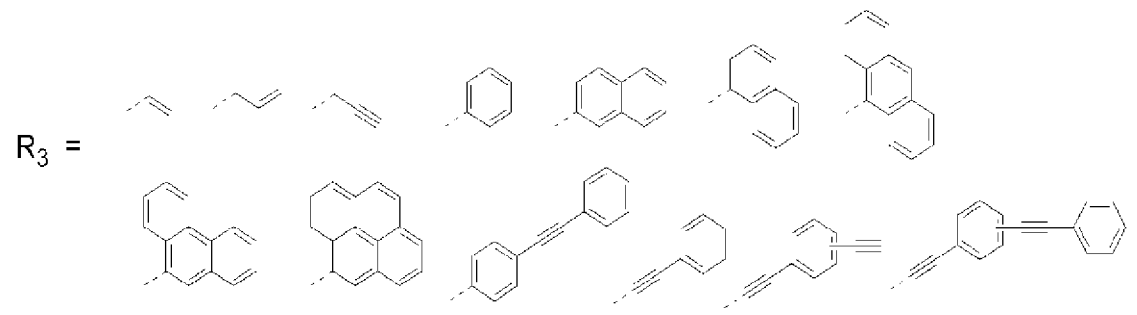
[化4]



[化5]



[化6]



【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機膜形成用組成物、圖案形成方法、及化合物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR FORMING ORGANIC FILM,
PATTERNING PROCESS, AND COMPOUND

【技術領域】

【0001】

本發明係關於有機膜形成用組成物、使用此組成物之圖案形成方法、及此組成物中含有的聚合物。

【先前技術】

【0002】

近年來，伴隨半導體元件之高整合化及高速度化，要求圖案規則之微細化，現在作為泛用技術使用之採用光曝光之微影，針對所使用之光源如何能進行更微細且高精度的圖案加工已進行各種技術開發。

【0003】

就阻劑圖案形成時使用之微影用之光源而言，在密集度較低之部分廣泛使用以水銀燈之g射線(436nm)或i射線(365nm)作為光源之光曝光。另一方面，在密集度較高而需要微細化之部分，則使用較短波長之KrF準分子雷射(248nm)、ArF準分子雷射(193nm)之微影已經實用化，在需更微細化之最先進世代，利用極紫外線(EUV、13.5nm)所為之微影也已趨近實用化。

【0004】

如上述般阻劑圖案之細線化持續進展的話，已知在作為典型的光阻劑圖案形成方法使用之單層阻劑法中，圖案之高度相對於圖案之線寬之比(縱橫比)會增

大，顯影時會因顯影液之表面張力導致發生圖案崩塌。而已知當在高低差基板上形成高縱橫比之圖案時，疊層乾蝕刻特性不同的膜而形成圖案之多層阻劑法係優異，已有人開發出組合了由含矽感光性聚合物製得之光阻劑層、以及由將碳、氫及氧作為主構成元素之有機系聚合物，例如酚醛清漆系聚合物製得之下層的2層阻劑法(專利文獻1等)、組合了由單層阻劑法中使用的有機系感光性聚合物製得之光阻劑層、以及由矽系聚合物或矽系CVD膜製得之中間層、由有機系聚合物製得之下層之3層阻劑法(專利文獻2等)。

【0005】

此3層阻劑法，首先係使用氟碳系之乾蝕刻氣體，將光阻劑上層膜之圖案進行圖案轉印到含矽之阻劑中間膜後，將此圖案作為遮罩，利用以含氧氣體進行乾蝕刻將圖案轉印到以碳及氫作為主構成元素之有機膜(有機下層膜)，然後以此作為遮罩，利用乾蝕刻在被加工體上形成圖案。但是於20nm世代以後之半導體元件製造處理，若將此有機膜之圖案作為硬遮罩，利用乾蝕刻將圖案轉印在被加工體，則該有機膜圖案會看到扭曲、彎曲的現象。

【0006】

於被加工體正上形成之碳硬遮罩，一般係以甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等作為原料並以CVD法作成的非晶質碳(以下稱為CVD-C)膜。此CVD-C膜，膜中之氫原子可為極少，已知針對如上述圖案之扭曲、彎曲非常有效，但是當基底之被加工體有高低差時，也已知因為CVD處理之特性，難以將如此的高低差平坦地填埋。所以若將有高低差之被加工體以CVD-C膜填埋後，以光阻劑予以圖案化，會因被加工基板之高低差之影響而於光阻劑之塗佈面發生高低差，因而光阻劑之膜厚變得不均勻，結果造成微影時之焦點餘裕度、圖案形狀劣化。

【0007】

另一方面，利用旋轉塗佈法來形成作為於被加工體正上形成之碳硬遮罩的有機膜時，已知會有能夠將高低差基板之高低差予以平坦地填埋的好處。若利用此有機膜材料將該基板予以平坦化，則可抑制於其上成膜之含矽之阻劑中間膜、光阻劑上層膜之膜厚變動，能夠擴大微影之焦點餘裕度並且能形成正常的圖案。

【0008】

故尋求進行被加工體之乾蝕刻加工時之蝕刻耐性高，能利用旋轉塗佈法來形成在被加工體上形成有高平坦性之膜之有機膜的有機膜材料，以及用以形成有機膜的方法。

【0009】

以往，就多層阻劑法用之有機膜形成用材料而言，已知有在如此的有機膜材料中對於苯酚系、萘酚系化合物使用了作為縮合劑之酮類、醛類等羰基化合物、芳香族醇類而得的縮合樹脂類。例如：專利文獻2記載之萘雙酚酚醛清漆樹脂、專利文獻3記載之雙酚化合物及其酚醛清漆樹脂、專利文獻4記載之金剛烷苯酚化合物之酚醛清漆樹脂、專利文獻5記載之雙萘酚化合物及其酚醛清漆樹脂等。如此的材料中使用的樹脂，係以碳密度高之萘、萘、金剛烷等作為主骨架而構成，但是無法避免因為構成單元中具有來自苯酚性羥基中的氧原子導致之蝕刻耐性劣化。

【0010】

又，就為了不損害蝕刻耐性而不含如氧之雜原子之有機膜材料用之樹脂而言，有人舉出專利文獻6記載之有萘結構之樹脂，但是樹脂本身對於熱硬化無貢獻，為了形成硬化膜，係藉由使用添加了羥甲基化合物等交聯劑之組成物，來形成硬化膜，所以，即使樹脂之碳含量提高，仍會有因為含有碳含量低的交聯劑而損及經高碳化之樹脂原本的蝕刻耐性之問題。

【0011】

作為不含有如交聯劑之成為蝕刻耐性之劣化要因之添加劑且為了提高蝕刻耐性而不含有如氧之雜原子之有機膜材料而言，可列舉專利文獻7記載之使用了單分子化合物之有機膜材料，但是因使用單分子化合物，會有對於帶有複雜形狀之基板上之塗佈性、烘烤時發生之由低分子引起之昇華物之問題等，於硬化後之有機膜之耐熱性、蝕刻耐性之各特性存在課題。

【0012】

為了儘可能提高碳密度，專利文獻8、9等探討了各種富勒烯衍生物，但是富勒烯本身沒有硬化性，因為溶劑溶解性之問題，成膜性有困難。所以，當採用富勒烯時，需要添加樹脂、交聯劑，因而為了改善溶劑溶解性，需要導入各種取代基等，由於碳密度下降、取代基導入所致之耐熱性之劣化，變成採用於有機膜材料之重大課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0013】

[專利文獻1]日本特開平6-118651號公報

[專利文獻2]日本特開2005-128509號公報

[專利文獻3]日本特開2006-293298號公報

[專利文獻4]日本特開2006-285095號公報

[專利文獻5]日本特開2010-122656號公報

[專利文獻6]國際公開第2013/047106號小冊

[專利文獻7]日本特開2008-164806號公報

[專利文獻8]國際公開第2008/126804號小冊

[專利文獻9]國際公開第2016/143436號小冊

第4頁，共89頁(發明說明書)

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0014】

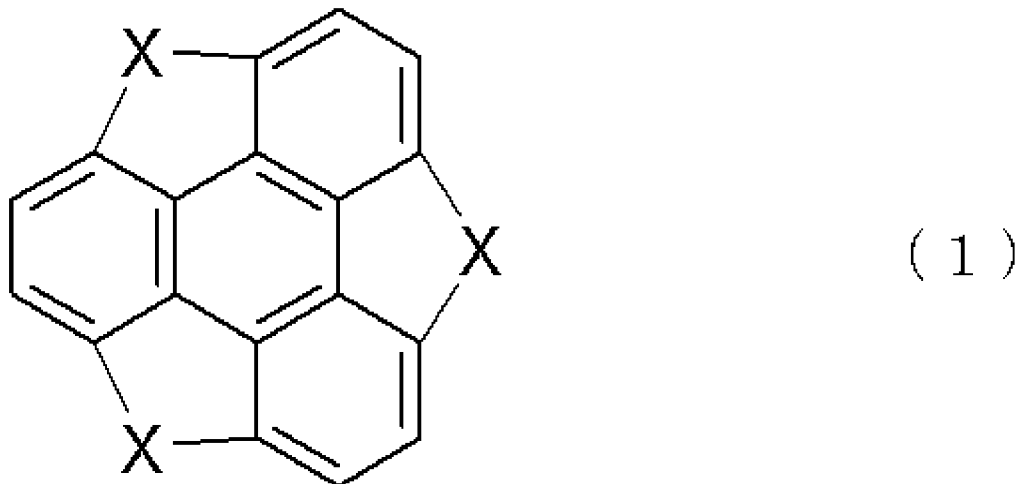
本發明為了解決上述問題，目的在於藉由使用碳含量高、具有熱硬化性之化合物，以提供無損於樹脂原本之碳含量而能展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性並有優良成膜性、成為散逸氣體之昇華物成分少之有機膜形成用組成物、使用了此組成物之圖案形成方法、及適合如此的有機膜形成用組成物的化合物。

(解決課題之方式)

【0015】

為了達成上述課題，本發明提供一種有機膜形成用組成物，其特徵為前述有機膜形成用組成物含有下列通式(1)表示之化合物及有機溶劑。

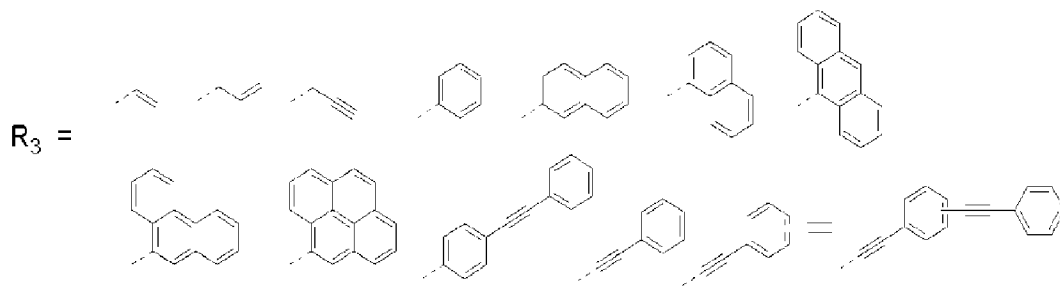
[化1]



上述通式(1)中，X為下列通式(2)、(3)、(5)表示之X1~X3中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用。

[化2]

[化6]



上述R₃中，虛線為原子鍵。

【0016】

若為如此的有機膜形成用組成物，則能提供一種有機膜形成用組成物，其碳含量高、能無損樹脂原本之碳含量而展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性，及優良的成膜性，成為散逸氣體之昇華物成分少。

【0017】

又，前述通式(1)表示之化合物，宜為利用凝膠滲透層析法得到之聚苯乙烯換算之重量平均分子量Mw與數量平均分子量Mn之比率Mw/Mn為 $1.00 \leq Mw/Mn \leq 1.15$ 者較佳。

【0018】

若為如此的有機膜形成用組成物，能形成填埋特性及平坦性優異之有機膜。

【0019】

又，前述有機溶劑，宜為1種以上之沸點未達180度之有機溶劑、與1種以上之沸點180度以上之有機溶劑之混合物較佳。

【0020】

若為如此的有機膜形成用組成物，則藉由在前述通式(1)表示之化合物添加高沸點有機溶劑而賦予有機膜之熱流動性，能使有機膜形成用組成物兼顧高程度的填埋/平坦化特性。

【0021】

又，前述有機膜形成用組成物宜更含有界面活性劑及塑化劑中之1種以上較佳。

【0022】

若為如此的有機膜形成用組成物，則塗佈性、填埋/平坦化特性更優良。

【0023】

又，本發明提供一種圖案形成方法，

係在被加工體上使用上述有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜，在該含矽之阻劑中間膜之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在前述含矽之阻劑中間膜，將該已轉印圖案之含矽之阻劑中間膜作為遮罩，而以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而以蝕刻在前述被加工體形成圖案。

【0024】

藉由利用如此的3層阻劑處理所為之圖案形成方法，能夠在被加工體以高精度形成微細的圖案。

【0025】

又，本發明提供一種圖案形成方法，

係在被加工體上使用上述有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜，在該含矽之阻劑中間膜之上形成有機抗反射膜(BARC)，在該BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜並成為4層膜結構，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在前述BARC膜及前述含矽之阻劑中間膜，將該已轉印圖案之前述含矽之阻劑中間膜作為遮罩，而以蝕刻將圖案轉

印在前述有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將前述被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【0026】

藉由利用如此的4層阻劑處理所為之圖案形成方法，能夠在被加工體以更高精度形成微細的圖案。

【0027】

又，本發明提供一種圖案形成方法，

係在被加工體上使用上述有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜中之無機硬遮罩，在該無機硬遮罩之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在前述無機硬遮罩，將該已轉印圖案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將前述被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【0028】

藉由利用如此的3層阻劑處理所為之圖案形成方法，能夠在被加工體以高精度形成微細的圖案。

【0029】

再者，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為

在被加工體上使用上述有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜中之無機硬遮罩，在該無機硬遮罩之上形成有機抗反射膜(BARC)，在該BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜並成為4層膜結構，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在前述BARC膜與前述無機硬遮罩，將

該已轉印圖案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜，再者，以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將前述被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【0030】

藉由利用如此的4層阻劑處理所為之圖案形成方法，能在被加工體以更高精度形成微細的圖案。

【0031】

又，前述無機硬遮罩宜利用CVD法或ALD法形成較佳。

【0032】

前述無機硬遮罩若利用CVD法或ALD法形成，則能夠在被加工體以更高精度形成微細的圖案。

【0033】

又，作為前述形成電路圖案之方法，宜使用波長10nm以上300nm以下之光微影、以電子束所為之直接描繪、奈米壓模或該等之組合較佳。

【0034】

若使用如此的電路圖案形成方法，則能夠在被加工體以更高精度形成微細的圖案。

【0035】

又，前述電路圖案之形成中，宜利用鹼顯影或以有機溶劑將電路圖案予以顯影較佳。

【0036】

若使用如此的圖案形成方法，則能夠在被加工體以更高精度形成微細的圖案。

【0037】

又，前述電路圖案之形成中，前述被加工體宜為半導體裝置基板、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較佳。

【0038】

若使用如此的被加工體，則能形成更良好的圖案。

【0039】

又，前述電路圖案之形成中，前述金屬宜為矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鍍、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、鎘、砷、鈹、鐵、鉭、銻、鉬或該等之合金較佳。

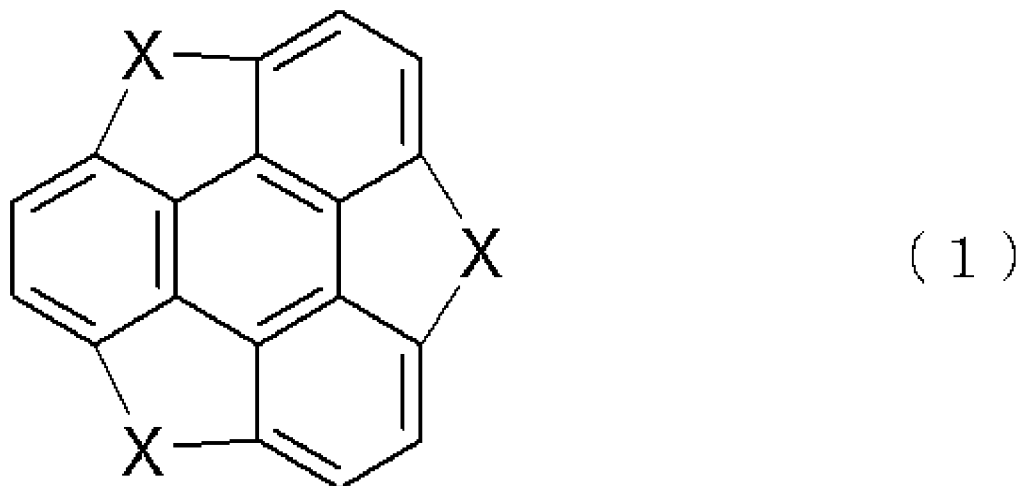
【0040】

若使用如此的金屬作為被加工體，能形成更良好的圖案。

【0041】

又，本發明提供下列通式(1)表示之化合物。

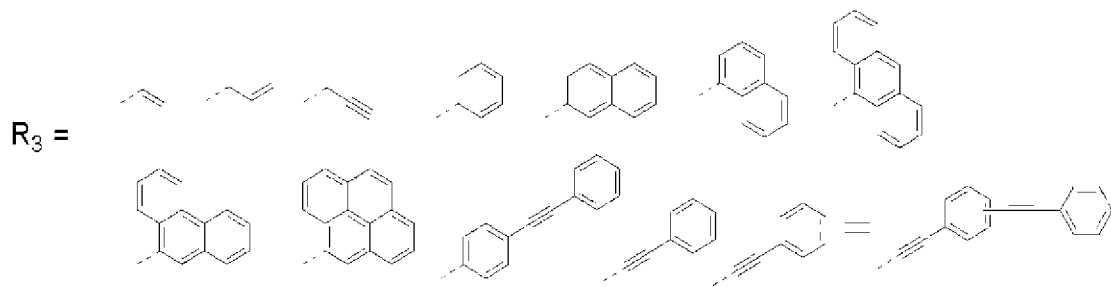
[化7]



上述通式(1)中，X為下列通式(2)、(3)、(5)表示之X1~X3中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用。

[化8]

[化12]



上述R₃中，虛線為原子鍵。

【0042】

若為如此的化合物，則能提供適合碳含量高、無損樹脂原本之碳含量而能展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性且成膜性優良、成為散逸氣體之昇華物成分少之有機膜形成用組成物的化合物。

(發明之效果)

【0043】

一般而言，蘇曼烯(sumanene)衍生物，相當於富勒烯類或奈米碳管之罩蓋結構，由於蘇曼烯結構擁有之彎曲結構，具有蘇曼烯分子彼此重疊易形成2維之分子集合體之特性。含有前述通式(1)表示之蘇曼烯衍生物之有機膜形成用組成物，由於此易形成分子集合體之特性、及利用X表示之取代基而賦予對於有機溶劑之溶解性、熱硬化性，能形成高密度且強韌的碳膜。所以，由本發明之有機膜形成用組成物形成之有機膜，當作為阻劑用之有機膜時，具有優良的乾蝕刻耐性、及扭轉耐性。

【0044】

本發明之蘇曼烯衍生物，具有熱硬化性，且係由相當於富勒烯之次結構之碳含量多的縮合芳香環結構構成，故會成為給予能形成兼顧高扭轉耐性及乾蝕刻耐性之有機膜之有機膜形成用組成物的成分。又，該等蘇曼烯衍生物不拘於

阻劑有機膜材料用之化合物之用途，也期待基於其易形成分子集合體之特性之在分子半導體等次世代材料的用途。

【0045】

如以上說明，本發明之化合物因為係以蘇曼烯結構作為主骨架而構成之高密度碳化合物，成為為了形成蝕刻耐性及扭轉耐性優異之有機膜之有用化合物。又，含有此化合物之本發明之有機膜形成用組成物，成為形成不只是優良的蝕刻耐性、扭轉耐性，更兼顧耐熱性、填埋/平坦化特性等諸多特性之有機膜之有用材料。所以，作為例如2層阻劑處理、使用了含矽之阻劑中間膜之3層阻劑處理、或使用了含矽之阻劑中間膜及有機抗反射膜(BARC)之4層阻劑處理這類多層阻劑處理之阻劑有機膜材料極有用。又，若為本發明之圖案形成方法，則在多層阻劑處理中，能於被加工基板以高精度形成微細的圖案。

【圖式簡單說明】

【0046】

圖1(A)~(F)係揭示本發明之圖案形成方法之一例之處理圖。

圖2係藉由將本發明之有機膜形成用組成物塗佈在具有溝渠圖案之SiO₂晶圓基板上而形成之有機膜之一例之剖面圖。

【實施方式】

【0047】

如上述，尋求開發出具有高蝕刻耐性及優良的扭轉耐性且基板之填埋特性、平坦化特性優異之有機膜形成用組成物、使用了此組成物之圖案形成方法、及適合如此的有機膜形成用組成物之化合物。

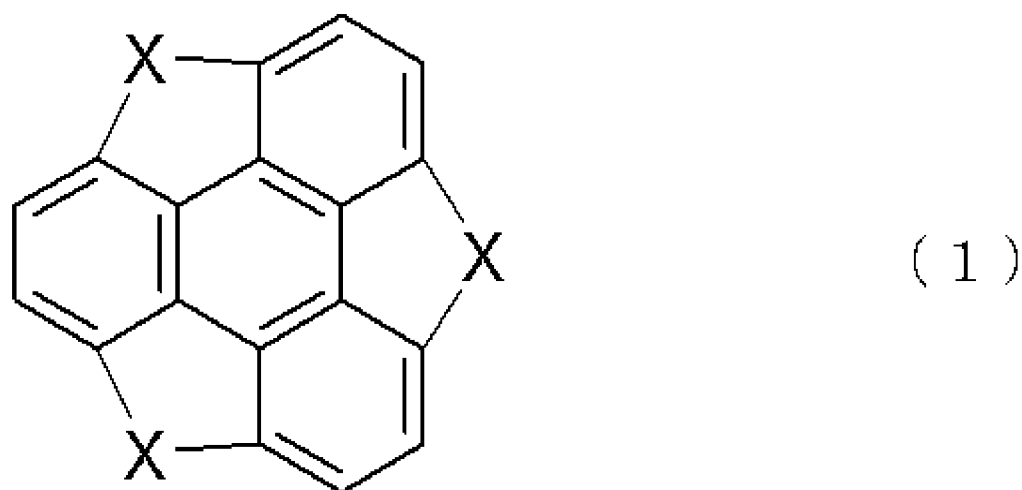
【0048】

本案發明人等針對上述課題努力探討，結果發現藉由在蘇曼烯導入特定之次結構，能賦予熱硬化性及對於有機溶劑之溶解性。又，發現含有前述化合物及有機溶劑之有機膜形成用組成物，可形成兼顧具有優良的蝕刻耐性、扭轉耐性及耐熱性、填埋/平坦化特性、成膜性、少昇華物成分等諸多特性之有機膜，乃完成本發明。

【0049】

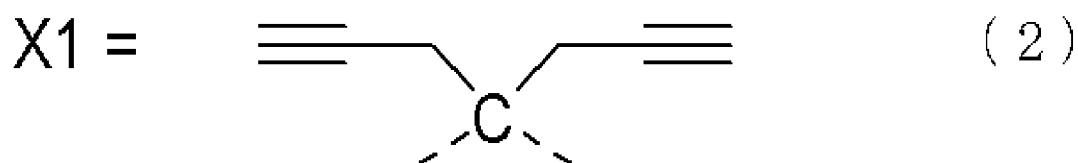
亦即本發明係一種有機膜形成用組成物，其特徵為
前述有機膜形成用組成物含有下列通式(1)表示之化合物及有機溶劑。

[化13]

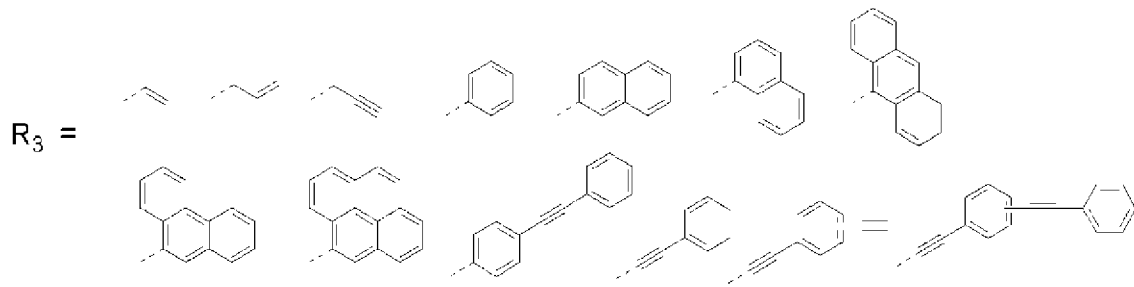


上述通式(1)中，X為下列通式(2)、(3)、(5)表示之X1~X3中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用。

[化14]



上述通式(2)中，虛線為原子鍵。



上述 R_3 中，虛線為原子鍵。

【0050】

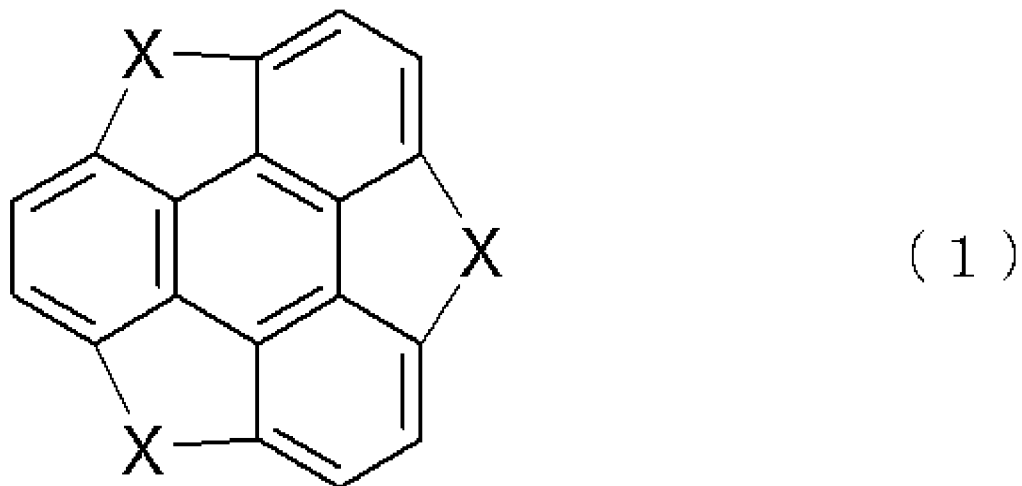
以下針對本發明詳細說明，但本發明不限於此等。

【0051】

[化合物]

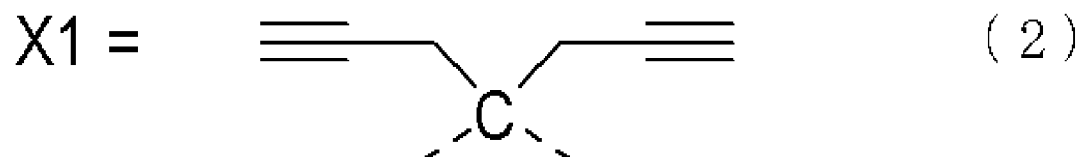
本發明之有機膜形成用組成物含有下列通式(1)表示之化合物。

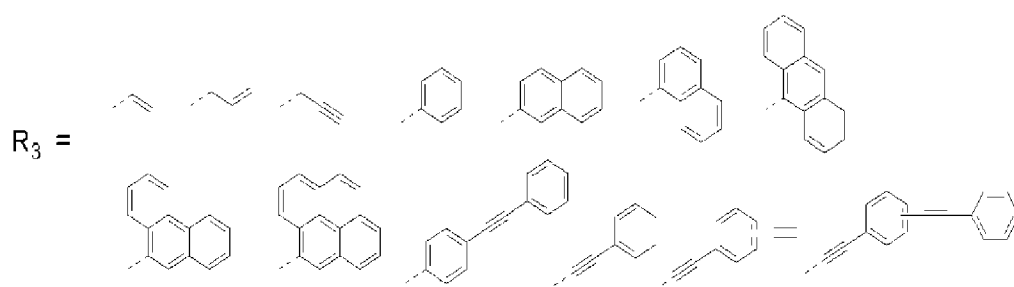
[化19]



上述通式(1)中，X為下列通式(2)、(3)、(5)表示之X1~X3中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用。

[化20]





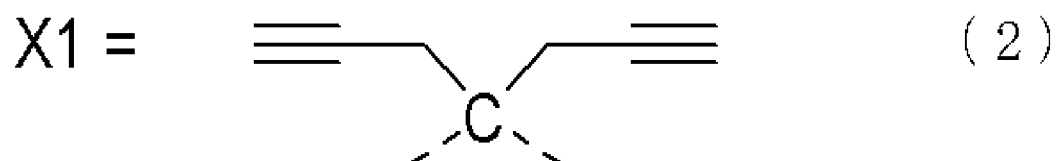
上述 R_3 中，虛線為原子鍵。

【0052】

前述通式(1)中之 X 表示之次結構為 $X1$ 時，係下式(2)表示之結構，考量賦予硬化性、溶劑溶解性、蝕刻耐性之觀點，較理想。

【0053】

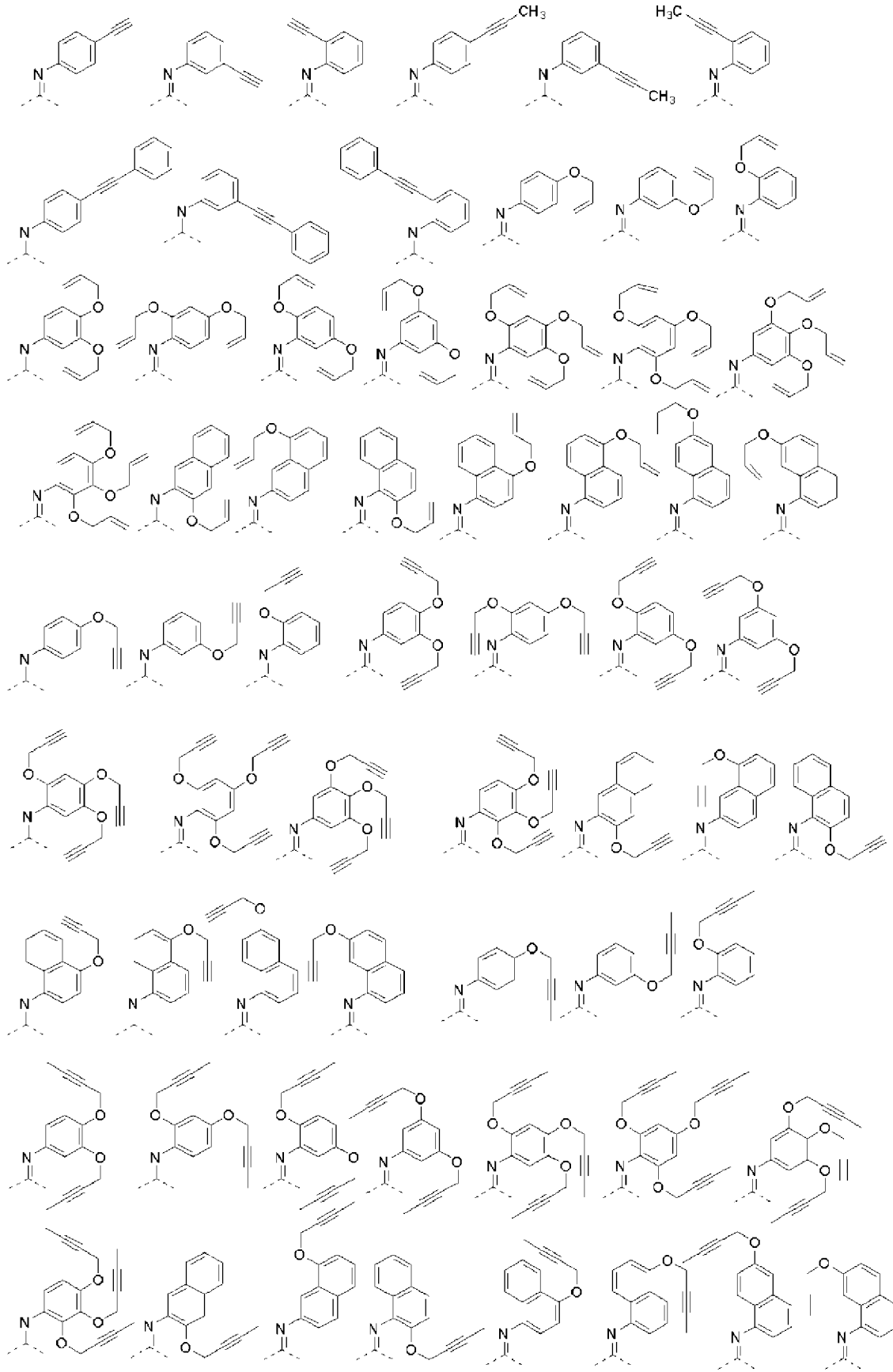
[化25]



【0054】

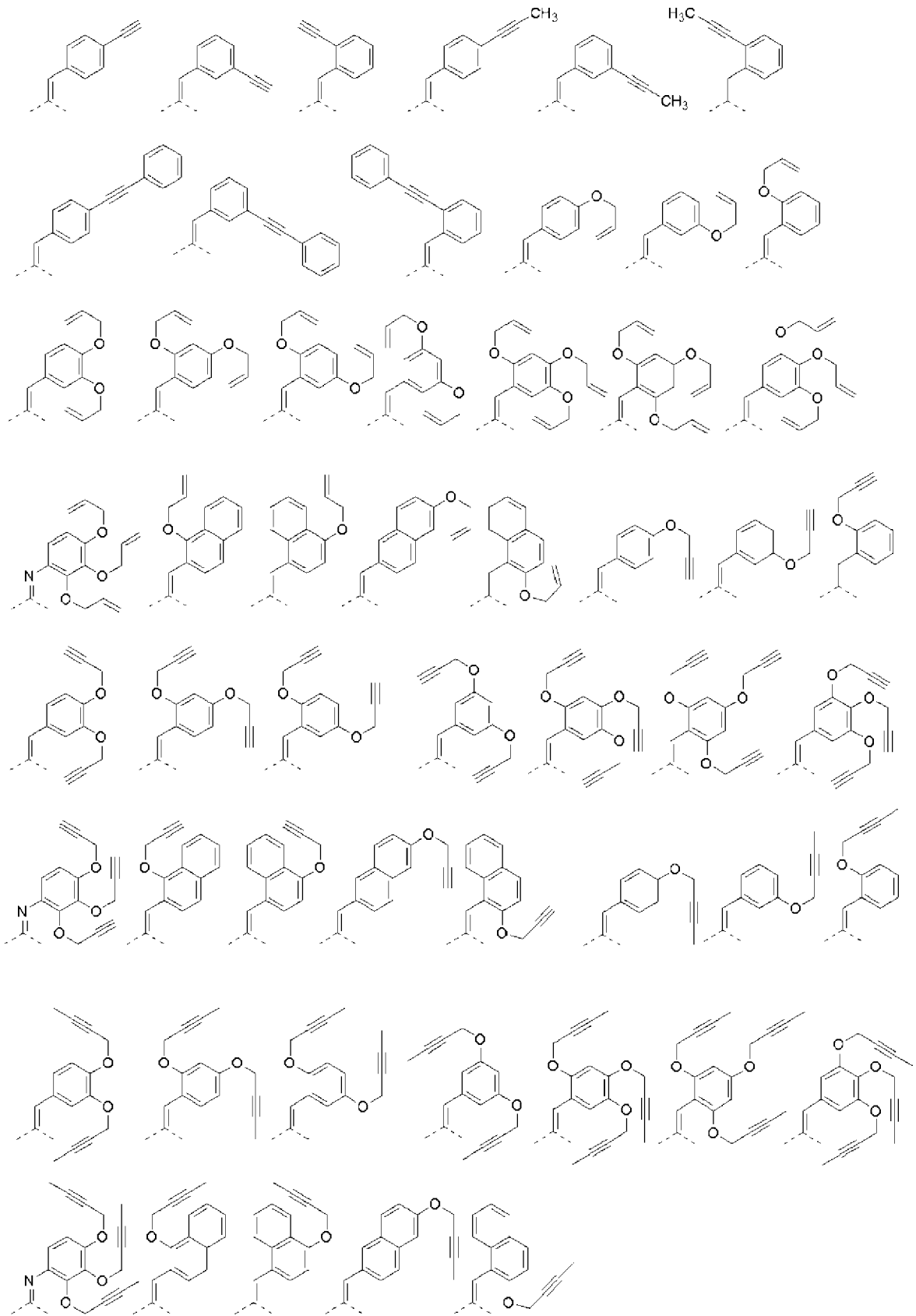
前述通式(1)中之 X 表示之次結構中， $X2$ 以上述通式(3)表示者，具體而言可列舉如下。在構成它們的芳香環上亦可具有取代基，可列舉羥基、甲基、甲氧基、硝基、鹵素基、三氟甲基等。下列 $X2$ 之中，考量蝕刻耐性之觀點，宜為符合 $n1=1$ 且 R_1 表示之取代基為帶有乙炔基、或乙炔基苯基者較佳。下列 $X2$ 中之虛線為原子鍵。

[化26]



【0055】

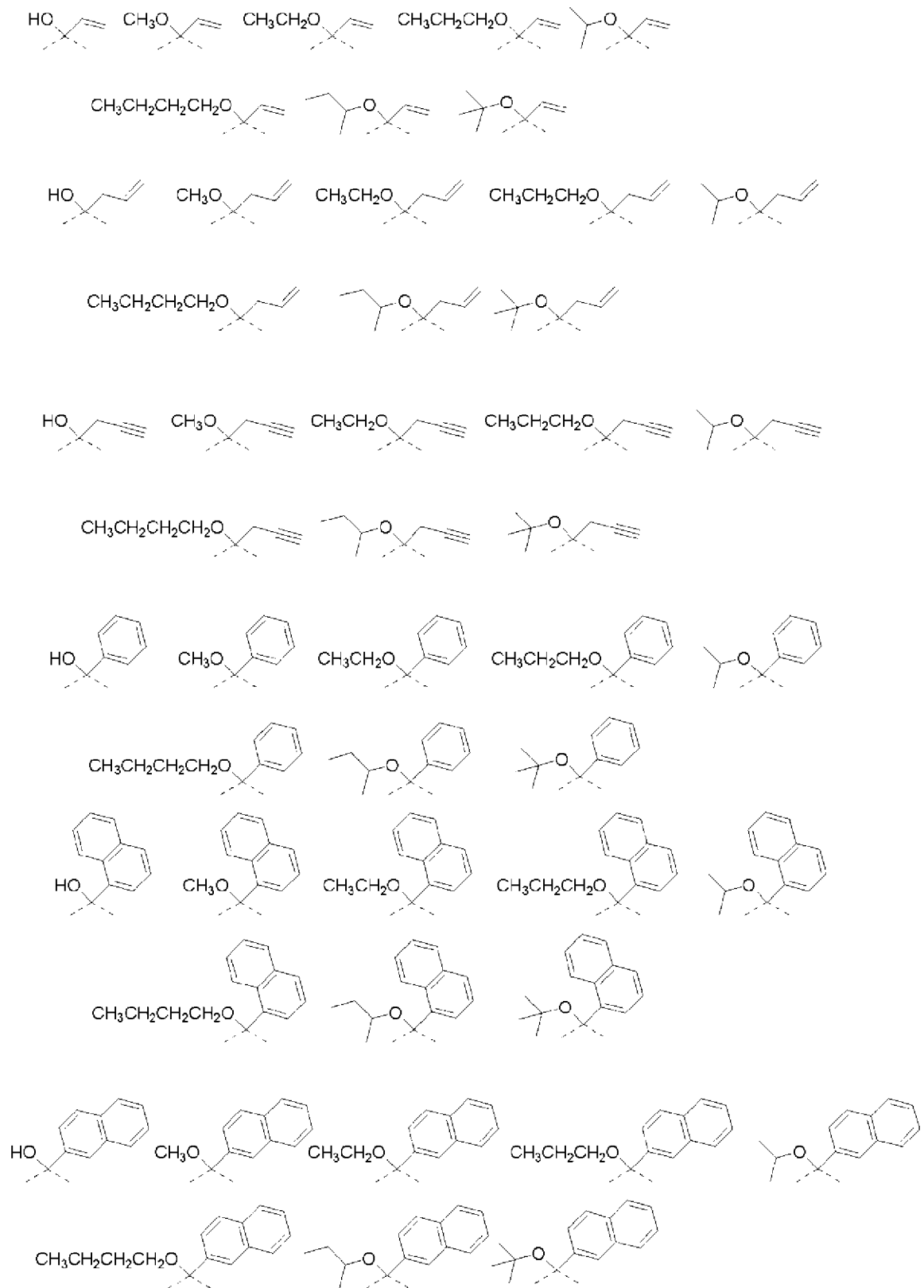
[化27]



【0056】

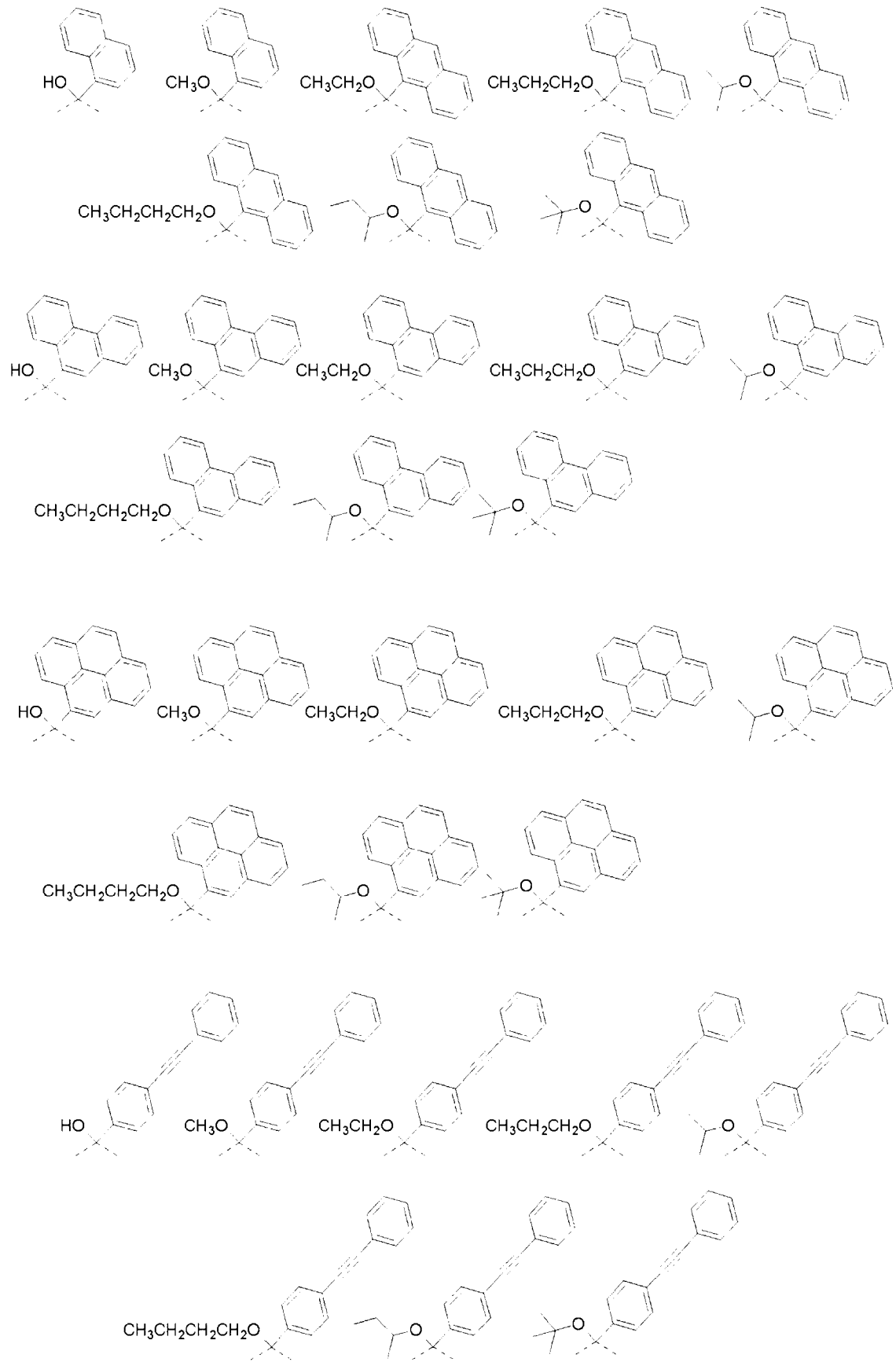
前述通式(1)中之X表示之次結構中，X3以上述通式(5)表示者具體而言可列舉如下。就構成它們之構成要素而言具有芳香環時，芳香環上亦可具有取代基，可列舉羥基、甲基、甲氧基、硝基、鹵素基、三氟甲基等。下列X3之中，考量熱硬化性之觀點，R₂為氫原子較理想，考量蝕刻耐性、熱硬化性之觀點，R₃為萘或二苯基乙炔較佳。下列X3中之虛線為原子鍵。

[化28]



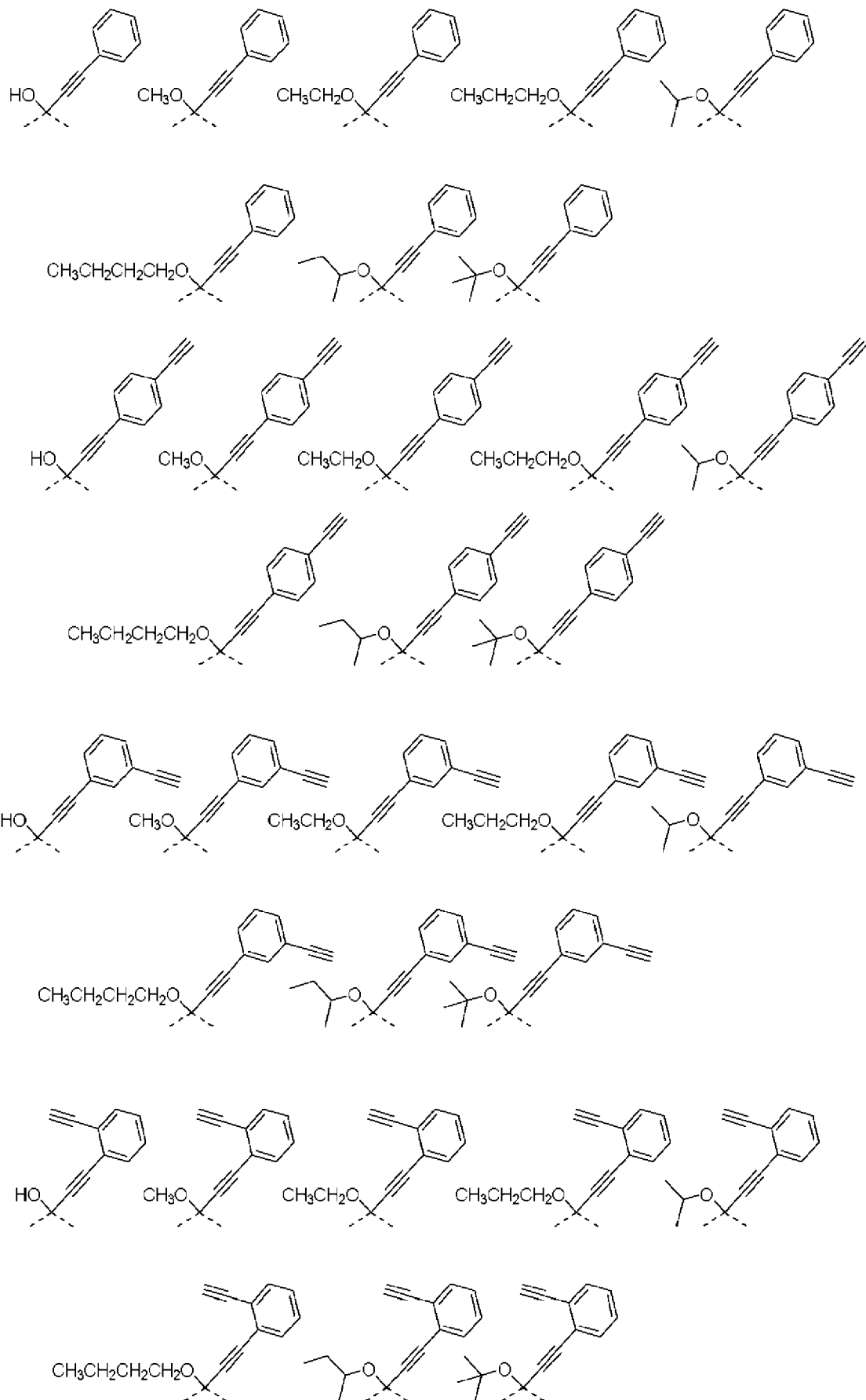
【0057】

[化29]



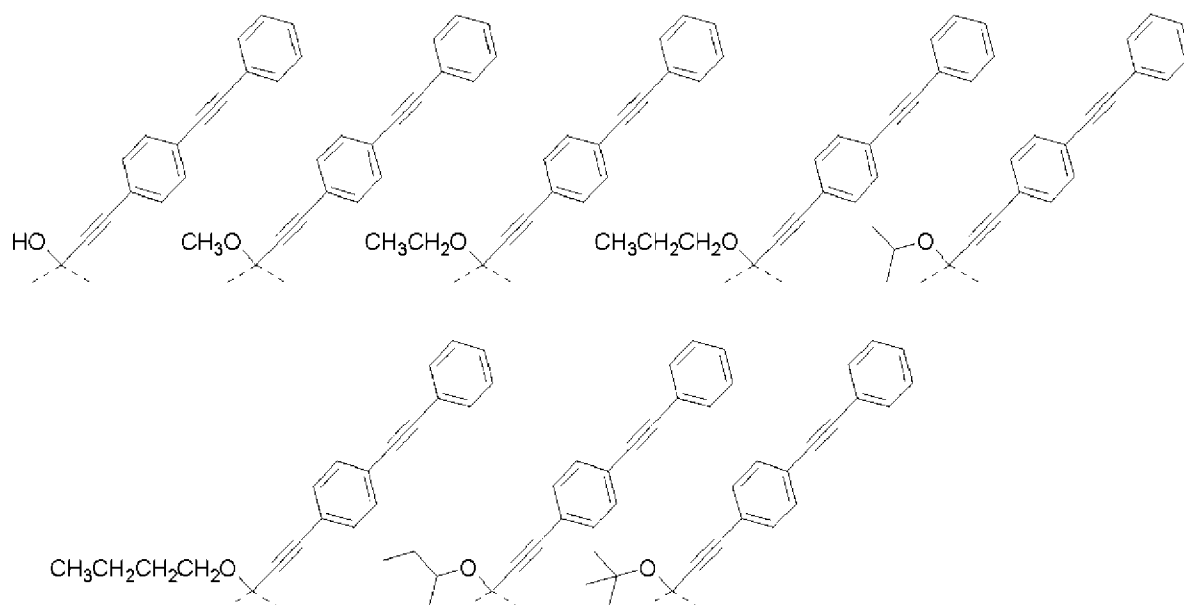
【0058】

[化30]



【0059】

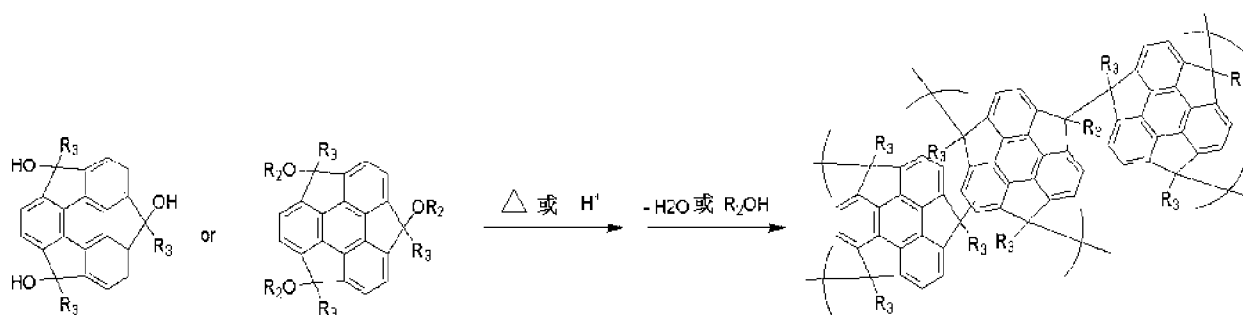
[化31]



【0060】

前述通式(1)中之X表示之次結構之中，X3之化合物不只是取代基R₃之作用之熱硬化性，尚能如下列所示，利用熱或酸之作用而引起分子間之脫水或伴隨脫醇之縮合反應並形成緻密的膜。

[化32]



【0061】

此外，通式(1)表示之化合物，利用凝膠滲透層析法得到之聚苯乙烯換算之重量平均分子量Mw與數量平均分子量Mn之比率Mw/Mn為 $1.00 \leq \text{Mw/Mn} \leq 1.15$ 較佳。定義上，若為單分子化合物，則Mw/Mn會成為1.00，但由於凝膠滲透層

析法之分離性的關係，有時測定值會超過1.00。一般而言，具有重複單元之聚合物若不使用特殊的聚合法則極難接近 $M_w/M_n=1.00$ ，會具有 M_w 之分布且 M_w/M_n 成為超過1之值。本發明中，為了區別單分子化合物與聚合物，定義 $1.00 \leq M_w/M_n \leq 1.15$ 作為顯示單分子性之指標。

【0062】

藉由上述有機膜形成組成物用化合物之 M_w/M_n 控制在如此的範圍內，有機膜形成組成物能形成填埋特性與平坦化特性優異之有機膜。

【0063】

又，通式(1)表示之上述有機膜形成組成物用化合物，相對於有機膜形成組成物100質量份宜添加1~20質量份較理想，添加5~15質量份更理想。

【0064】

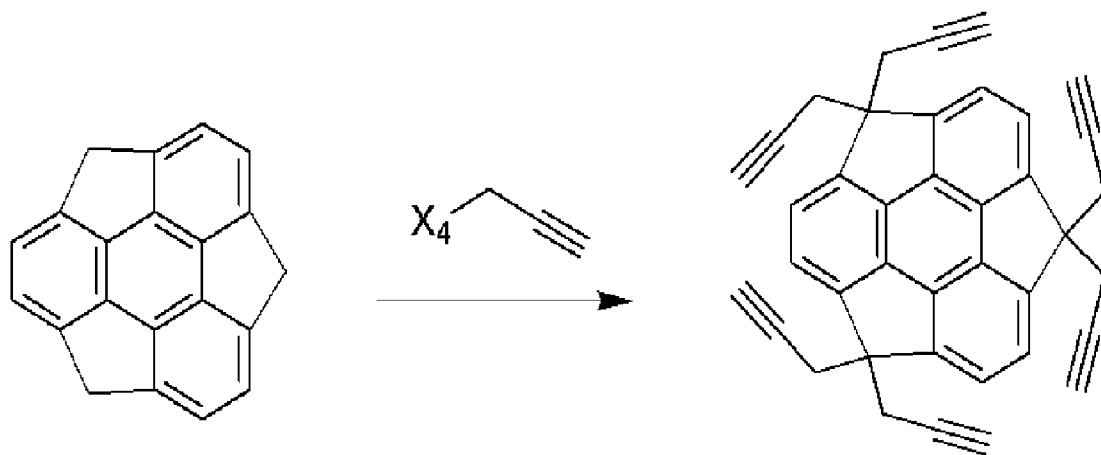
[化合物之製造方法]

本發明之通式(1)表示之化合物，可使用蘇曼烯或蘇曼烯之氧化物作為原料來合成。下列針對X為X1、X2、X3的情形分別揭示製造方法。

【0065】

X為X1的情形，例如使用了如下列蘇曼烯及炔丙基類之鹵化物、甲苯磺酸酯或甲磺酸酯、及鹼觸媒之取代反應等。下式中之X4為鹵素、甲苯磺醯基或甲磺醯基。

[化33]



【0066】

取代反應中使用的鹼觸媒，可列舉碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣、碳酸銫、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫化鈉、磷酸鉀等無機鹼化合物、三乙胺、吡啶、N-甲基咪啉等有機胺化合物等，它們可單獨使用亦可將2種以上予以組合使用。該等觸媒之使用量相對於原料之蘇曼烯之莫耳數為0.1~20莫耳，較佳為0.2~10莫耳之範圍。

【0067】

此時使用的溶劑只要是對於上述反應為鈍性之溶劑即可，無特殊限制，例如：二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑、乙腈、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、水等，可將它們單獨或混合使用。該等溶劑能在相對於反應原料100質量份於0~2000質量份之範圍使用，反應溫度宜為-50°C至溶劑之沸點左右，室溫~150°C更理想。反應時間可從0.1~100小時適當選擇。

【0068】

就反應方法而言，有下列方法：將蘇曼烯及炔丙基類之鹵化物、甲苯磺酸酯或甲磺酸酯、及觸媒酸觸媒以批次(batch)投入之方法、將蘇曼烯、鹵化物或甲苯磺酸酯、甲磺酸酯予以分散或溶解後，將觸媒以批次或分次方式添加之方法、

以溶劑稀釋並滴加之方法、將觸媒分散後或溶解後，將蘇曼烯、鹵化物或甲苯磺酸酯、甲磺酸酯分別以批次或分次方式添加之方法、以溶劑稀釋並滴加之方法。此時，雖取決於芳香族化合物類之反應性，但當使用蘇曼烯1莫耳時宜使用炔丙基類之鹵化物、甲苯磺酸酯或甲磺酸酯2莫耳以上較佳。反應結束後，為了去除反應使用之觸媒，能以有機溶劑稀釋後，進行分液洗淨，將目的物予以回收。

【0069】

反應時，除了上述炔丙基型之鹵化物、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯以外，尚可組合使用烷基型之鹵化物及甲苯磺酸酯、甲磺酸酯或烯丙基型之鹵化物、及甲苯磺酸酯、甲磺酸酯等。又，藉由控制取代反應之反應率，也能控制炔丙基之導入率。藉由將多數個取代基組合、或控制導入率，能夠控制成膜性、對於基板之密合力。

【0070】

分液洗淨時使用之有機溶劑，只要能溶解目的物，且即使和水混合仍能分離為2層者即無特殊限制，例如己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯等酯類、甲乙酮、甲基戊酮、環己酮、甲基異丁基酮等酮類、二乙醚、二異丙醚、甲基-第三丁醚、乙基環戊基甲醚等醚類、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烯等氯系溶劑類、及該等之混合物等。此時使用之洗淨水，通常使用稱為去離子水、超純水者即可。洗淨次數為1次以上即可，但因即使洗淨10次以上亦不一定會獲得相應洗淨次數的效果，故較佳為1~5次左右。

【0071】

分液洗淨時為了去除系內的酸性成分，亦能以鹼性水溶液實施洗淨。鹼具體而言可列舉鹼金屬之氫氧化物、鹼金屬之碳酸鹽、鹼土類金屬之氫氧化物、鹼土類金屬之碳酸鹽、氨、及有機銨等。

【0072】

又，分液洗淨時為了將系內之金屬雜質或鹼成分予以除去，也能以酸性水溶液實施洗淨。酸具體而言可列舉鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸、磷酸、雜多酸等無機酸類、草酸、富馬酸、馬來酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、三氟甲磺酸等有機酸類等。

【0073】

上述利用鹼性水溶液、酸性水溶液所為之分液洗淨可僅進行其中任一者，也可組合進行。分液洗淨按鹼性水溶液、酸性水溶液之順序進行的話，從金屬雜質除去之觀點較理想。

【0074】

上述利用鹼性水溶液、酸性水溶液所為之分液洗淨後，亦能接續以中性的水洗淨。洗淨次數為1次以上即可，較佳為1~5次左右。中性水使用上述去離子水、超純水等即可。洗淨次數為1次以上即可，但次數少有時無法將鹼成分、酸性成分予以除去。即使進行10次以上洗淨未必能獲得相應的洗淨效果，故較佳為1~5次左右。

【0075】

又，分液操作後之反應產物可於減壓或常壓將溶劑予以濃縮乾固或進行晶析操作，以粉體之形式回收，但為了改善製備有機膜形成用組成物時之操作性，亦可預先使成為適度濃度之溶液狀態。此時之濃度，宜為0.1~50質量%較理想，更佳為0.5~30質量%。若為如此的濃度，黏度不易變高，故可防止損及操作性，又，溶劑之量不會變得過大，故為經濟。

【0076】

此時之溶劑只要能溶解化合物即可，即無特殊限制，具體例例如環己酮、甲基-2-戊酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類，可將它們單獨使用或將2種以上混合使用。

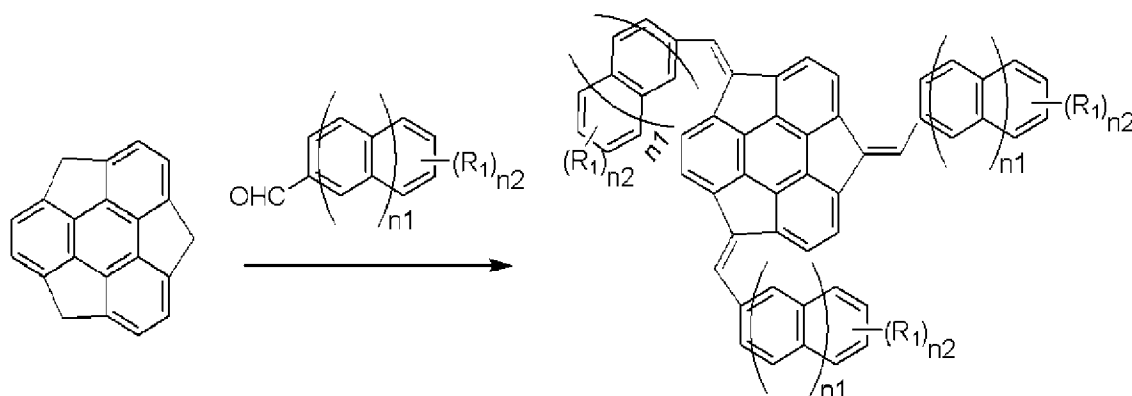
【0077】

X為X2時，取決於W為碳原子、氮原子的情形，製造方法不同。W為碳原子時，可利用蘇曼烯與芳香族醛類之縮合反應等獲得(反應方法1)。W為氮原子時，可利用蘇曼烯氧化物與芳香族胺類之縮合反應等獲得(反應方法2)。下式中之 n_1 、 n_2 、 R_1 同前述。

【0078】

反應方法1：W為碳原子的情形

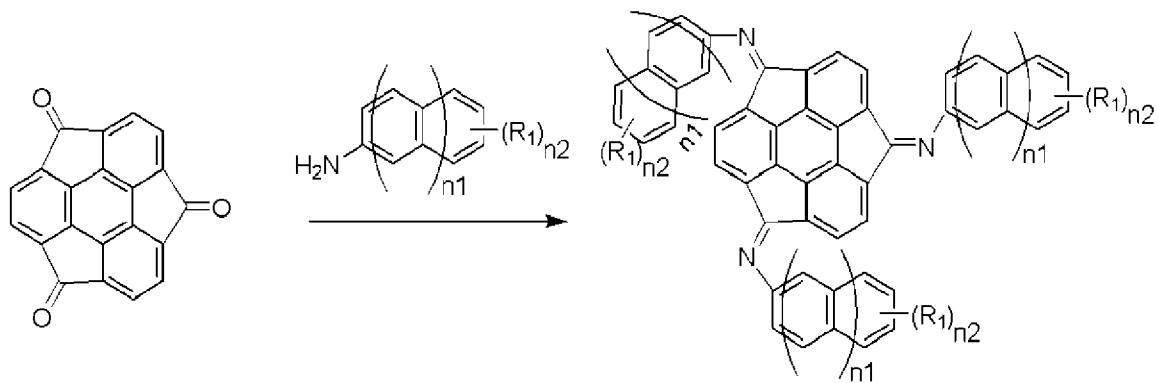
[化34]



【0079】

反應方法2：W為氮原子的情形

[化35]



【0080】

在反應方法1所示之蘇曼烯與芳香族醛類之縮合反應中使用的鹼觸媒，例如碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣、碳酸銻、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫化鈉、磷酸鉀等無機鹼化合物、三乙胺、吡啶、N-甲基咪啉等有機胺化合物等，它們可單獨使用也可將2種以上組合使用。該等觸媒之使用量，相對於原料之蘇曼烯之莫耳數為0.1~20莫耳，較佳為0.2~10莫耳之範圍。

【0081】

反應方法1使用之溶劑，只要是對於上述反應為鈍性之溶劑即可，無特殊限制，例如：二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑、乙腈、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、水等，可將它們單獨使用或混合使用。該等溶劑能於相對於反應原料100質量份為0~2000質量份之範圍使用，反應溫度宜為-50°C至溶劑之沸點左右，室溫~150°C更理想。反應時間可從0.1~100小時適當選擇。

【0082】

反應方法1之反應方法及回收方法，能使上述的方法作為在X1的情形中可使用的方法。

【0083】

反應方法1獲得之有機膜材料中使用的化合物之製備，可配合要求性能，將具有取代基為 R_1 以外之取代基之芳香族醛類單獨使用或將多數組合使用。例如能以任意比例組合具有貢獻於平坦化特性、成膜性提升之取代基、具有貢獻於蝕刻耐性、耐熱性之取代基之芳香族醛類。

【0084】

在反應方法2所示之蘇曼烯氧化物與芳香族胺類之縮合反應中使用的酸觸媒，可使用鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸、磷酸、雜多酸等無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、三氟甲磺酸等有機酸類、三氯化鋁、乙氧基鋁、異丙氧基鋁、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氯化錫、四溴化錫、二氯化二丁基錫、二甲氧基二丁基錫、二丁基氧化錫、四氯化鈦、四溴化鈦、甲氧基鈦(IV)、乙氧基鈦(IV)、異丙氧基鈦(IV)、氧化鈦(IV)等路易斯酸類。此觸媒之使用量相對於中間體之雙(吡啶-2,3-二酮)類之莫耳數為0.1~20莫耳，較佳為0.2~10莫耳之範圍。

【0085】

反應方法2中使用的溶劑無特殊限制，可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、甘油、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚等醇類、二乙醚、二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烯等氯系溶劑類、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等烴類、乙腈等腈類、丙酮、乙基甲基酮、異丁基甲基酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯等酯類、二甲基亞砜、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺等非質子性極性溶劑類，可將它們單獨使用或將2種以上混合使用。該等溶劑相對於反應原料100質量份能於0~2000質量份之範圍使用，反應溫度宜為-50°C至溶劑之沸點左右較佳，室溫~150°C更理想。反應時間可從0.1~100小時適當選擇。

【0086】

反應方法2之反應方法及回收方法，可使用上述的方法作為在X1的情形中能使用之方法。

【0087】

反應方法2獲得之有機膜形成用組成物中使用的化合物之製備，可配合要求性能，將具有取代基為R₁以外之取代基之芳香族胺類單獨使用或組合使用多數。例如能夠以任意之比例組合具有貢獻於平坦化特性、成膜性提升之取代基、具有貢獻於蝕刻耐性、耐熱性之取代基之芳香族胺類。

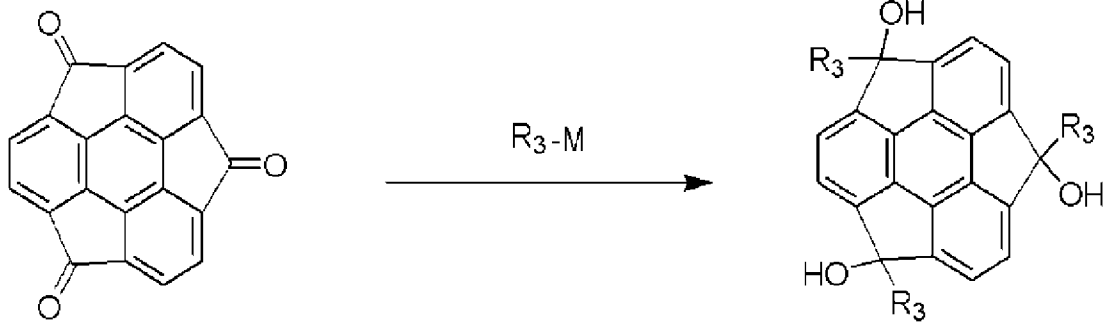
【0088】

X為X3時，取決於R₂為氫原子、烷基的情形，製造方法不同。R₂為氫原子時，可利用蘇曼烯氧化物與R₃-M表示之有機金屬試藥之反應等獲得(Step1)。R₂為烷基時，可藉由將Step1獲得之蘇曼烯衍生物作為中間體，利用和R₂-OH表示之醇之縮合反應等，以醇醇蘇曼烯氧化物與芳香族胺類之縮合反應等獲得(Step2)。下式中之R₂、R₃同前述，M為Li或MgX₅，X₅為鹵素原子。

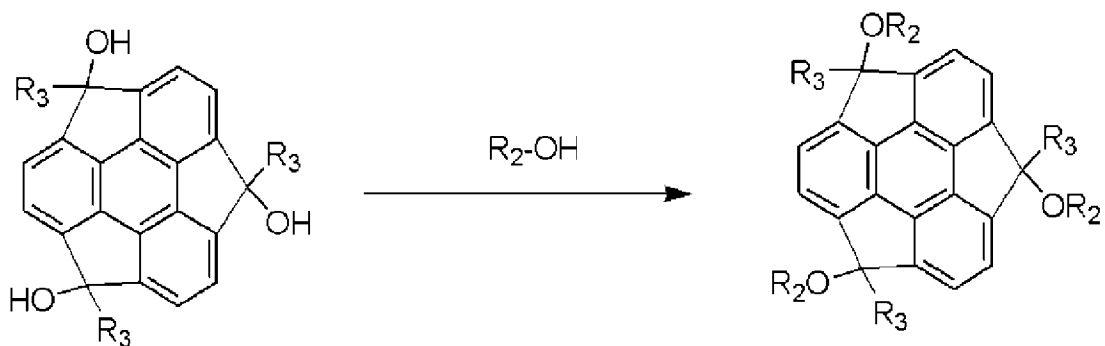
【0089】

[化36]

(S t e p 1)



(S t e p 2)



【0090】

Step1使用之有機金屬試藥可列舉格任亞試藥、有機鋰試藥、有機鋅試藥、有機鈦試藥等，格任亞試藥、有機鋰試藥尤佳。格任亞試藥及有機鋰試藥，可藉由對應之鹵化物與金屬鎂、金屬鋰之直接金屬化來製備，也可利用和鹵化異丙基鎂、甲基鋰、丁基鋰等脂肪族有機金屬化合物之金屬-鹵素交換反應來製備。

【0091】

又，有機鋅試藥、有機鈦試藥，可藉由從對應之格任亞試藥、有機鋰試藥和鹵化鋅、鹵化鈦(IV)、烷氧基鈦(IV)等之反應來製備。上述有機金屬試藥製備時，或上述有機金屬試藥與蘇曼烯氧化物反應時，也可使金屬鹽化合物共存。此時，利用鈮、鎳等過渡金屬觸媒，反應會進行。

【0092】

上述金屬鹽化合物，可列舉氰化物、鹵化物、過鹵素酸鹽，可列舉氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、過氯酸鋰等鋰鹽類、氰化銅(I)、氰化銅(II)、氯化銅(I)、氯化銅(II)、二鋰四氯銅等銅鹽類作為理想的金屬鹽化合物。

【0093】

上述金屬鹽化合物，藉由相對於有機金屬試藥加入0.01~5.0當量，較佳為加入0.2~2.0當量，能使有機金屬試藥之溶解性增加，使製備變得容易，或可調整試藥之親核性、路易士酸性。

【0094】

作為上述有機金屬試藥之製備及在和蘇曼烯氧化物之反應中使用的溶劑，可將二乙醚、二丁醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、環戊基甲醚等醚類、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷等烴類、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、六甲基磷醯三胺、N,N-二甲基甲醯胺等非質子性極性溶劑類單獨使用或混合使用。

【0095】

反應溫度，取決於蘇曼烯氧化物、有機金屬試藥之種類、反應條件，較佳為-70~150°C，例如有機金屬試藥為有機鋅試藥、格任亞試藥的情形，可為在室溫~溶劑之沸點回流下進行等，可取決於反應而有各種選擇。反應時間通常在30分鐘至48小時實施較佳。

【0096】

Step1之反應方法及以水等將和有機金屬試藥之反應予以淬滅後之回收方法，可使用上述之方法作為在X1的情形中能使用之方法。

【0097】

Step2之和R₂-OH表示之醇之縮合反應中使用的酸觸媒及溶劑，可使用和(反應方法2)使用之蘇曼烯氧化物與芳香族胺類之縮合反應中使用的酸觸媒及溶劑

同樣的酸觸媒及溶劑。又，反應方法及回收方法，可使用上述之方法作為在X1的情形中能使用的方法。

【0098】

如上，本發明之前述通式(1)表示之化合物，能給予可展現高蝕刻耐性、優良的扭轉耐性的有機膜形成用組成物。

【0099】

<有機膜形成用組成物>

又，本發明提供含有前述通式(1)表示之化合物及有機溶劑之有機膜形成用組成物。又，本發明之有機膜形成用組成物中，本發明之前述通式(1)表示之化合物可單獨使用或將多種組合使用。

【0100】

本發明之有機膜形成用組成物中，亦可更將摻混用化合物、其他聚合物等改質劑予以摻混。前述改質劑，係和本發明之有機膜形成用組成物混合，擔任使旋塗之成膜性、在具有高低差之基板之填埋特性提升之作用。

【0101】

如此的改質劑，可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、2-第三丁基苯酚、3-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2-苯基苯酚、3-苯基苯酚、4-苯基苯酚、3,5-二苯基苯酚、2-萘基苯酚、3-萘基苯酚、4-萘基苯酚、4-三苯甲基苯酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、兒茶酚、4-第三丁基兒茶酚、2-甲氧基苯酚、3-甲氧基苯酚、2-丙基苯酚、3-丙基苯酚、4-丙基苯酚、2-異丙基苯酚、3-異丙基苯酚、4-異丙基苯酚、2-甲氧基-5-甲基苯酚、2-第三丁基-5-甲基苯酚、五倍子酚、百里酚、異百里酚、4,4'-(9H-蒽-9-亞基)雙酚、2,2'二甲基-4,4'-(9H-

第 37 頁，共 89 頁(發明說明書)

萸-9-亞基)雙酚、2,2'二烯丙基-4,4'-(9H-萸-9-亞基)雙酚、2,2'二氟-4,4'-(9H-萸-9-亞基)雙酚、2,2'二苯基-4,4'-(9H-萸-9-亞基)雙酚、2,2'二甲氧基-4,4'-(9H-萸-9-亞基)雙酚、2,3,2',3'-四氫-(1,1')-螺聯萘-6,6'-二醇、3,3,3',3'-四甲基-2,3,2',3'-四氫-(1,1')-螺聯萘-6,6'-二醇、3,3,3',3',4,4'-六甲基-2,3,2',3'-四氫-(1,1')-螺聯萘-6,6'-二醇、2,3,2',3'-四氫-(1,1')-螺聯萘-5,5'-二醇、5,5'-二甲基-3,3,3',3'-四甲基-2,3,2',3'-四氫-(1,1')-螺聯萘-6,6'-二醇、1-萘酚、2-萘酚、2-甲基-1-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚、7-甲氧基-2-萘酚及1,5-二羥基萘、1,7-二羥基萘、2,6-二羥基萘等二羥基萘、3-羥基萘-2-羧酸甲基、萘、羥基萘、苯并呋喃、羥基蒽、乙烯合萘、聯苯、雙酚、參苯酚、二環戊二烯、四氫萘、4-乙烯基環己烯、降莖二烯、5-乙烯基降莖-2-烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、檸檬烯等酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙炔、聚苯乙炔、聚乙炔基萘、聚乙炔基蒽、聚乙炔基呋唑、聚萘、聚乙炔合萘、聚降莖烯、聚環癸烯、聚四環十二烯、聚三環[2.2.1.0(2,6)]庚烷(poly-nortricyclene)、聚(甲基)丙烯酸酯及該等之共聚物。

【0102】

又，亦可摻混日本特開2004-205685號公報記載之萘酚二環戊二烯共聚物、日本特開2005-128509號公報記載之萸雙酚酚醛清漆樹脂、日本特開2005-250434號公報記載之乙炔合萘共聚物、日本特開2006-227391號公報記載之具有苯酚基之富勒烯、日本特開2006-293298號公報記載之雙酚化合物及其酚醛清漆樹脂、日本特開2006-285095號公報記載之金剛烷苯酚化合物之酚醛清漆樹脂、日本特開2010-122656號公報記載之雙萘酚化合物及其酚醛清漆樹脂、日本特開2008-158002號公報記載之富勒烯樹脂化合物等。

【0103】

前述改質劑之摻含量相對於本發明之通式(1)表示之化合物100質量份為0~1,000質量份較理想，更佳為0~500質量份。

【0104】**[有機溶劑]**

本發明之有機膜形成用組成物能使用之有機溶劑，只要前述通式(1)表示之化合物、酸產生劑、交聯劑、其他添加劑等會溶解即可，無特殊限制。具體而言，可使用日本特開2007-199653號公報中之(0091)~(0092)段落記載之溶劑等沸點未達180°C之溶劑。

【0105】

其中，使用丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚、2-庚酮、環戊酮、環己酮(CyHO)及該等之中2種以上之混合物較理想。

【0106】

若為含有如上述有機溶劑之組成物，則能以旋轉塗佈進行塗佈，且含有如上述本發明之前述通式(1)表示之化合物，故會成為具有良好的乾蝕刻耐性且兼顧耐熱性及高程度的填埋/平坦化特性之有機膜形成用組成物。

【0107】

再者，本發明之有機膜形成用組成物中，亦可在沸點未達180°C之有機溶劑中添加沸點180°C以上之高沸點有機溶劑作為有機溶劑(沸點未達180°C之有機溶劑與沸點180°C以上之有機溶劑之混合物)。

【0108】

高沸點有機溶劑只要是能溶解通式(1)表示之化合物即可，不特別限於烴類、醇類、酮類、酯類、醚類、氯系溶劑等，具體例可列舉1,6-二乙醯氧基己烷、1-辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十一醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己烷二醇、2,4-庚烷二醇、2-乙基-1,3-己烷二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、甘油、乙酸正壬酯、乙二醇、單己醚、乙二醇單-2-乙基己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單苄醚、二乙

二醇單乙醚、二乙二醇單異丙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇單異丁醚、二乙二醇單己醚、二乙二醇單苯醚、二乙二醇單苄醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇正丁醚、三乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單正丙醚、二丙二醇單正丁醚、三丙二醇二甲醚、三丙二醇單甲醚、三丙二醇單正丙醚、三丙二醇單正丁醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、三乙酸甘油酯(triacetin)、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇甲基正丙醚、二丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己烷二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、 γ -丁內酯、丙二酸二己酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丙酯、琥珀酸二丁酯、琥珀酸二己酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯等，可將它們單獨或混合使用。

【0109】

前述高沸點有機溶劑之沸點，配合將有機膜形成用組成物進行熱處理之溫度而適當選擇即可，添加之高沸點有機溶劑之沸點為180°C~300°C較佳，200°C~300°C更佳。前述沸點若為180°C以上則無因沸點過低導致烘烤(熱處理)時之揮發過快之虞，可獲得充分的熱流動性。又，前述沸點若為300°C以下，則沸點不會過高，烘烤後亦不會有前述高沸點溶劑在有機膜中不揮發而殘存，故對於蝕刻耐性等有機膜物性不會造成不利影響。

【0110】

又，使用前述高沸點有機溶劑時，高沸點有機溶劑之摻含量相對於沸點未達180°C之溶劑100質量份為1~30質量份較佳。若為如此的摻含量，則烘烤時不會有無法賦予充分的熱流動性、或在有機膜中殘存且造成蝕刻耐性等膜物性劣化之虞。

【0111】

若為如此的有機膜形成用組成物，則藉由在前述通式(1)表示之化合物添加高沸點有機溶劑以賦予熱流動性，會成為兼顧高程度的填埋/平坦化特性之有機膜形成用組成物。

【0112】

又，有機溶劑全體之量為有機膜形成用組成物中之70~95質量%較理想，80~90質量%更理想。

【0113】

[其他之添加物]

本發明之有機膜形成用組成物中，為了更促進硬化反應，可添加酸產生劑。酸產生劑有因熱分解而產酸之酸產生劑、因光照射而產酸之酸產生劑，皆能夠添加。具體而言，可添加日本特開2007-199653號公報中之(0061)~(0085)段落記載之材料，但不限於此等。

【0114】

前述酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。添加酸產生劑時之添加量，相對於通式(1)表示之化合物100質量份，較佳為0.05~50質量份，更佳為0.1~10質量份。

【0115】

本發明之有機膜形成用組成物中，為了提升旋塗之塗佈性，可添加界面活性劑。界面活性劑，例如：可使用日本特開2009-269953號公報中之(0142)~(0147)記載之界面活性劑。

【0116】

添加界面活性劑時之添加量，相對於前述通式(1)表示之化合物100質量份，較佳為0.001~20質量份，更佳為0.01~10質量份。

【0117】

又，本發明之有機膜形成用組成物中，為了提高硬化性並更抑制和上層膜之交叉混合，亦可添加交聯劑。交聯劑無特殊限制，可廣泛使用公知之各種系統之交聯劑。舉一例可列舉三聚氰胺系交聯劑、甘脲系交聯劑、苯胍胺系交聯劑、脲系交聯劑、 β -羥基烷基醯胺系交聯劑、異氰尿酸酯系交聯劑、氮丙啶 (aziridine) 系交聯劑、嘔唑啉系交聯劑、環氧系交聯劑。

【0118】

添加交聯劑時之添加量，相對於前述通式(1)表示之化合物100質量份較佳為1~50質量份，更佳為10~40質量份。

【0119】

三聚氰胺系交聯劑，具體而言可列舉六甲氧基甲基化三聚氰胺、六丁氧基甲基化三聚氰胺、該等之烷氧基及/或羥基取代體、及該等之部分自縮合體。

【0120】

甘脲系交聯劑，具體而言可列舉四甲氧基甲基化甘脲、四丁氧基甲基化甘脲、該等之烷氧基及/或羥基取代體、及該等之部分自縮合體。

【0121】

苯胍胺系交聯劑，具體而言可列舉四甲氧基甲基化苯胍胺、四丁氧基甲基化苯胍胺、該等之烷氧基及/或羥基取代體、及該等之部分自縮合體。

【0122】

脲系交聯劑，具體而言，可列舉二甲氧基甲基化二甲氧基伸乙脲、其烷氧基及/或羥基取代體、及該等之部分自縮合體。

【0123】

β -羥基烷基醯胺系交聯劑，具體而言可列舉N,N,N',N'-四(2-羥基乙基)己二醯胺。

【0124】

異氰尿酸酯系交聯劑，具體而言，可列舉異氰尿酸三環氧丙酯、異氰尿酸三烯丙酯。

【0125】

氮丙啶(aziridine)系交聯劑，具體而言，可列舉4,4'-雙(仲乙基亞胺基羰胺基)二苯基甲烷、2,2-雙羥基甲基丁醇-參[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯]。

【0126】

噁唑啉系交聯劑，具體而言，可列舉2,2'-異亞丙基雙(4-苄基-2-噁唑啉)、2,2'-異亞丙基雙(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2'-亞甲基雙4,5-二苯基-2-噁唑啉、2,2'-亞甲基雙-4-苯基-2-噁唑啉、2,2'-亞甲基雙-4-第三丁基-2-噁唑啉、2,2'-雙(2-噁唑啉)、1,3-仲苯基雙(2-噁唑啉)、1,4-仲苯基雙(2-噁唑啉)、2-異丙烯基噁唑啉共聚物。

【0127】

環氧系交聯劑，具體而言，可列舉二環氧丙醚、乙二醇二環氧丙醚、1,4-丁二醇二環氧丙醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙醚、聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)、三羥甲基乙烷三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、新戊四醇四環氧丙醚。

【0128】

又，本發明之有機膜形成用組成物中，為了更提升平坦化/填埋特性，可添加塑化劑。塑化劑無特殊限制，可廣泛使用公知之各種系統之塑化劑。舉一例可列舉鄰苯二甲酸酯類、己二酸酯類、磷酸酯類、偏苯三甲酸酯類、檸檬酸酯類等低分子化合物、聚醚系、聚酯系、日本特開2013-253227記載之聚縮醛系聚合物等聚合物。

【0129】

添加塑化劑時之添加量，相對於前述通式(1)表示之化合物100質量份較佳為5~500質量份，更佳為10~200質量份。

【0130】

又，本發明之有機膜形成用組成物中，作為和塑化劑同樣賦予填埋/平坦化特性之添加劑，例如：使用具有聚乙二醇、聚丙二醇結構之液狀添加劑、或在30°C至250°C之間之重量減少率為40質量%以上且重量平均分子量為300~200,000之熱分解性聚合物較理想。此熱分解性聚合物宜含有具有下列通式(DP1)、(DP2)表示之縮醛結構之重複單元較佳。

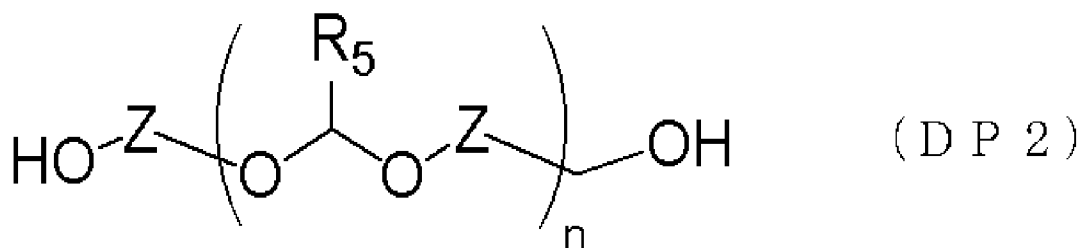
【0131】

[化37]



式中， R_4 為氫原子或亦可經取代之碳數1~30之飽和或不飽和之一價有機基。 Y 為碳數2~30之飽和或不飽和之二價有機基。

[化38]



式中， R_5 為碳數1~4之烷基。 Z 為碳數4~10之飽和或不飽和之二價烴基，亦可具有醚鍵。 n 表示平均重複單元數，為3~500。

【0132】

又，本發明之有機膜形成用組成物可單獨使用1種或將2種以上組合使用。該有機膜形成用組成物，可使用在阻劑有機膜材料或半導體裝置製造用平坦化材料之用途。

【0133】

又，本發明之有機膜形成用組成物，作為2層阻劑處理、使用了含矽之阻劑中間膜之3層阻劑處理、使用了含矽之阻劑中間膜、含矽之無機硬遮罩及有機抗反射膜(BARC)之4層阻劑處理等之多層阻劑處理用有機膜材料極有用。

【0134】**<有機膜形成方法>**

本發明可使用前述有機膜形成用組成物，形成作為微影使用之多層阻劑膜之有機下層膜或半導體製造用平坦化膜作用之有機膜。

【0135】

本發明中，係將前述有機膜形成用組成物以旋塗法等塗覆在被加工基板上。藉由使用旋塗法等，可獲得良好的填埋特性。旋塗後，將溶劑蒸發，為了防止和阻劑上層膜、含矽之阻劑中間膜之混合，為了促進交聯反應，進行烘烤(熱處理)。烘烤宜在100°C以上600°C以下、10~600秒之範圍內進行較佳，更佳為於200°C以上500°C以下、10~300秒之範圍內進行。若考量器件損傷、對於晶圓變形之影響，微影之晶圓處理中之加熱溫度之上限為600°C以下較佳，更佳為500°C以下。

【0136】

又，本發明中，也可在在被加工體上和上述同樣以旋塗法等塗覆本發明之有機膜形成用組成物，將該有機膜形成用組成物於氧濃度0.1%以上21%以下之氣體環境中進行煅燒，使其硬化以形成有機膜。

【0137】

本發明之有機膜形成用組成物藉由在如此的氧氣體環境中煅燒，可獲得經充分硬化之有機膜。烘烤中之氣體環境為空氣亦無妨，為了使氧減少，預先封入N₂、Ar、He等鈍性氣體對於防止有機膜氧化為較理想。為了防止氧化，需控制氧濃度，較佳為1000ppm以下，更佳為100ppm以下。若防止烘烤中之有機膜之氧化，則無吸收增大或蝕刻耐性降低之情形，故為理想。

【0138】

如此的本發明之有機膜形成用組成物，可藉由其優良的填埋/平坦化特性，無拘於被加工基板之凹凸而獲得平坦的有機膜，故當在具有高度30nm以上之結構體或高低差之被加工體上形成平坦的有機膜時極有用。

【0139】

又，此有機下層膜或半導體裝置製造用平坦化膜等有機膜之厚度可適當選擇，30~20,000nm較佳，50~15,000nm更佳。

【0140】

(圖案形成方法)

本發明能提供一種圖案形成方法，作為使用了如此的有機膜形成用組成物之利用3層阻劑處理所為之圖案形成方法而在被加工體形成圖案之方法，至少包括下列步驟：在被加工體上使用本發明之有機膜形成用組成物而形成有機膜；在前述有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜、在前述含矽之阻劑中間膜之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜、在前述阻劑上層膜形成電路圖案、將前述已形成電路圖案之阻劑上層膜作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述含矽之阻劑中間膜、將前述已轉印圖案之含矽之阻劑中間膜作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜、將前述已轉印圖案之有機膜作為遮罩，以蝕刻在前述被加工體形成圖案。

【0141】

前述3層阻劑處理之含矽之阻劑中間膜，對於氧氣或氫氣所為之蝕刻顯示耐性，故前述3層阻劑處理中，將含矽之阻劑中間膜作為遮罩而進行之有機膜之乾蝕刻，宜使用以氧氣或氫氣為主體之蝕刻氣體進行較佳。

【0142】

上述3層阻劑處理之含矽之阻劑中間膜也宜使用聚矽氧烷系之中間膜。藉由使含矽之阻劑中間膜帶有抗反射效果，能抑制反射。尤其193nm曝光用途，若使用含有多量芳香族基且和基板之蝕刻選擇性高的材料，則k值提高，基板反射提高，但藉由使其帶有會成為作為含矽之阻劑中間膜為適當的k值的吸收，能抑制反射，使基板反射成為0.5%以下。有抗反射效果之含矽之阻劑中間膜，就248nm、157nm曝光用途而言，宜使用懸吊蔥基且因酸或熱交聯之聚矽氧烷、193nm曝光用途宜使用懸吊苯基或具有矽-矽鍵之吸光基且因酸或熱交聯之聚矽氧烷較理想。

【0143】

在前述含矽之阻劑中間膜之上亦可形成有機抗反射膜(BARC)，於此情形，在被加工體上使用本發明之有機膜形成用組成物而形成有機膜、在前述有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜、在前述含矽之阻劑中間膜之上形成BARC、在前述BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜、在前述阻劑上層膜形成電路圖案、將前述已形成電路圖案之阻劑上層膜作為遮罩而按順序以蝕刻將圖案轉印在前述BARC與前述含矽之阻劑中間膜、將前述已轉印圖案之含矽之阻劑中間膜作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜、將前述已轉印圖案之有機膜作為遮罩，將前述被加工體蝕刻而在前述被加工體形成圖案，藉此等步驟可在前述被加工體形成圖案。

【0144】

又，亦可形成無機硬遮罩作為阻劑中間膜，此情形中，在被加工基板上使用本發明之有機膜形成用組成物而形成有機膜、在前述有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜中之無機硬遮罩、在前述無機硬遮罩之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜、在前述阻劑上層膜形成電路圖案、將前述已形成電路圖案之阻劑上層膜作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述無機硬遮罩、將前述已形成圖案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜、將前述已形成圖案之有機膜作為遮罩，將前述被加工體蝕刻而在前述被加工體形成圖案，藉此等步驟能夠在前述被加工體形成圖案。

【0145】

如前述，在有機膜之上形成無機硬遮罩時，能利用CVD法、ALD法等形成矽氧化膜、矽氮化膜、及矽氧化氮化膜(SiON膜)。例如就矽氮化膜之形成方法而言，記載於日本特開2002-334869號公報、國際公開第2004/066377號小冊。無機硬遮罩之膜厚為5~200nm較理想，更佳為10~100nm。又，無機硬遮罩使用作為抗反射膜之效果高之SiON膜最理想。形成SiON膜時之基板溫度成為300~500°C，故位在下層之有機膜需耐受300~500°C之溫度。本發明使用之有機膜形成用組成物，具有高耐熱性，能耐受300°C~500°C之高溫，故可為以CVD法或ALD法形成之無機硬遮罩、與以旋轉塗佈法形成之有機膜之組合。

【0146】

又，就使用了有機抗反射膜(BARC)之4層阻劑處理亦為理想，於此情形，在被加工體上使用本發明之有機膜形成用組成物而形成有機膜、在前述有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜之無機硬遮罩、在前述無機硬遮罩之上形成BARC、在前述BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜、在前述阻劑上層膜形成電路圖案、將前述已形成電路圖案之阻劑上層膜作為遮罩，按順序以蝕刻將圖案轉印在前述BARC及前述無機硬遮罩、將前述已轉印圖

案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在前述有機膜、將前述已轉印圖案之有機膜作為遮罩，將前述被加工體蝕刻而在前述被加工體形成圖案，藉此等步驟能夠在前述被加工體形成圖案。

【0147】

如前述，係在無機硬遮罩之上形成光阻劑膜作為阻劑上層膜，但亦可在無機硬遮罩之上以旋塗形成BARC，並於其上形成光阻劑膜。尤其使用SiON膜作為無機硬遮罩時，利用SiON膜與BARC之2層抗反射膜，即使在超過1.0之高NA之浸潤曝光亦能夠抑制反射。形成BARC之另一個好處，是具有使在SiON膜正上之光阻劑圖案之拖尾減小的效果。

【0148】

前述3層阻劑處理之阻劑上層膜，為正型、負型皆可，能使用和通常使用之光阻劑組成物同樣者。光阻劑組成物旋塗後，進行預烘，但於60~180°C、10~300秒之範圍為較佳。之後依常法進行曝光，再進行曝光後烘烤(PEB)、顯影，獲得阻劑圖案。又，阻劑上層膜之厚度無特殊限制，30~500nm較理想，50~400nm更理想。

【0149】

又，曝光光可列舉波長300nm以下之高能射線、具體而言例如248nm、193nm、157nm之準分子雷射、3~20nm之軟X射線、電子束、X射線等。

【0150】

本發明之圖案形成方法中，在前述阻劑上層膜形成電路圖案方法宜使用波長10nm以上300nm以下之光微影、以電子束所為之直接描繪、奈米壓模或該等之組合較佳。

【0151】

又，本發明之圖案形成方法中，顯影方法宜使用鹼顯影或利用有機溶劑所為之顯影較佳。

【0152】

然後將獲得之阻劑圖案作為遮罩，實施蝕刻。3層阻劑處理中之含矽之阻劑中間膜、無機硬遮罩之蝕刻，係使用氟碳系之氣體，將上層阻劑圖案作為遮罩而進行。藉此，形成含矽之阻劑中間膜圖案、無機硬遮罩圖案。

【0153】

其次，將獲得之含矽之阻劑中間膜圖案、無機硬遮罩圖案作為遮罩，進行有機膜之蝕刻加工。

【0154】

之後之被加工基板等被加工體之蝕刻，可利用常法進行，例如被加工體若為SiO₂、SiN、二氧化矽系低介電常數絕緣膜，則實施以氟龍系氣體為主體之蝕刻、p-Si、Al、W則進行以氯系、溴系氣體為主體之蝕刻。以氟龍系氣體蝕刻基板加工時，3層阻劑處理中之含矽之阻劑中間膜圖案會在基板加工的同時被剝離。氯系、以溴系氣體將基板蝕刻時，含矽之阻劑中間膜圖案之剝離，需在基板加工後另外進行利用氟龍系氣體所為之乾蝕刻剝離。

【0155】

利用本發明之有機膜形成用組成物獲得之有機膜，具有此等被加工體蝕刻時之蝕刻耐性優異之特徵。

【0156】

本發明之圖案形成方法中，前述被加工體宜使用半導體裝置基板、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較佳。

【0157】

再者，前述金屬宜使用矽、鈦、鎢、鉛、鋅、鉻、鍺、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、砷、鈮、鐵、鈮、銻、鉬或該等之合金較佳。

【0158】

又，被加工體無特殊限制，可使用Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等基板、在該基板上已成膜被加工層者等。被加工層係使用Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等各種Low-k膜及其阻擋膜，通常較佳為形成50~10,000nm，更佳為100~5,000nm之厚度。又，被加工層成膜時，基板及被加工層係使用不同材質品。

【0159】

又，被加工體宜使用具有高度30nm以上之結構體或高低差之被加工體較佳。

【0160】

針對3層阻劑處理之一例，使用圖1具體揭示的話，如下所示。

【0161】

3層阻劑處理時，如圖1(A)，在基板1之上疊層之被加工體2上使用本發明之有機膜形成用組成物形成有機膜3後，形成含矽之阻劑中間膜4，於其上形成阻劑上層膜5。

【0162】

然後，如圖1(B)所示，將阻劑上層膜之特定部分6曝光，進行PEB及顯影，形成阻劑圖案5a(圖1(C))。將此獲得之阻劑圖案5a作為遮罩，使用CF系氣體將含矽之阻劑中間膜4進行蝕刻加工，形成含矽之阻劑中間膜圖案4a(圖1(D))。阻劑圖案5a除去後，將此獲得之含矽之阻劑中間膜圖案4a作為遮罩，將有機膜3進行氧電漿蝕刻，形成有機膜圖案3a(圖1(E))。再將含矽之阻劑中間膜圖案4a除去後，將有機膜圖案3a作為遮罩，將被加工體2蝕刻加工，形成圖案2a(圖1(F))。

【0163】

使用無機硬遮罩時，含矽之阻劑中間膜4為無機硬遮罩，塗覆BARC時，在含矽之阻劑中間膜4或無機硬遮罩與阻劑上層膜5之間設置BARC層。BARC之蝕刻，有時會在含矽之阻劑中間膜4之蝕刻前連續進行，亦可僅進行BARC之蝕刻後，改變蝕刻裝置等，進行含矽之阻劑中間膜4之蝕刻。

【0164】

如此，若為本發明之圖案形成方法，能在多層阻劑處理中，於被加工基板以高精度形成微細的圖案。

[實施例]**【0165】**

以下舉合成例、比較合成例、實施例、及比較例對於本發明更具體說明，但本發明不受此等限定。又，利用以四氫呋喃(THF)作為溶離液之凝膠滲透層析(GPC)求得聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)，並算出分散度(Mw/Mn)。

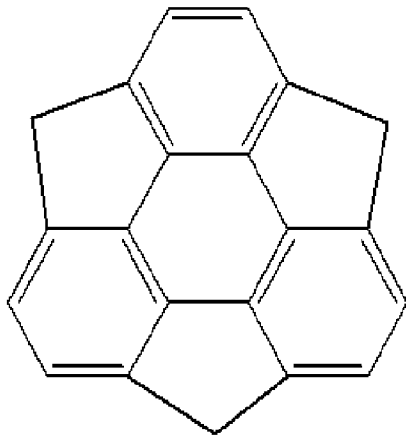
【0166】

有機膜形成用組成物含有之化合物(A1)~(A8)之合成，係使用下列所示之蘇曼烯類(B1)~(B2)、芳香族醛類(C1)~(C3)、炔丙溴(C4)、芳香族格任亞試藥(C5)~(C6)、芳香族胺(C7)。又，芳香族格任亞試藥(C6)及蘇曼烯氧化物(B2)，係分別以合成例1、合成例2記載的方法合成。

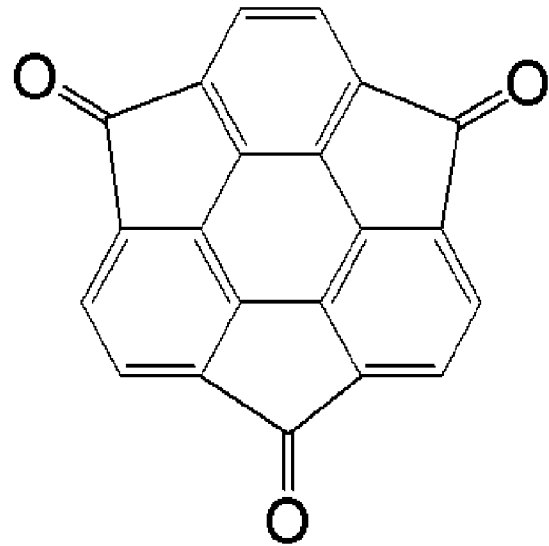
【0167】

蘇曼烯類：

[化39]



(B1)

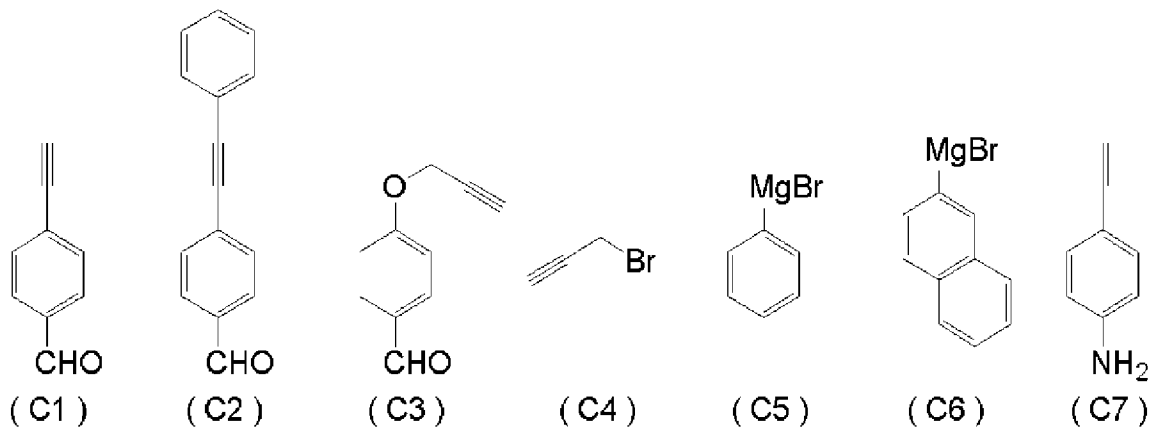


(B2)

【0168】

芳香族醛類(C1)~(C3)、炔丙溴(C4)、芳香族格任亞試藥(C5)~(C6)、芳香族胺(C7)

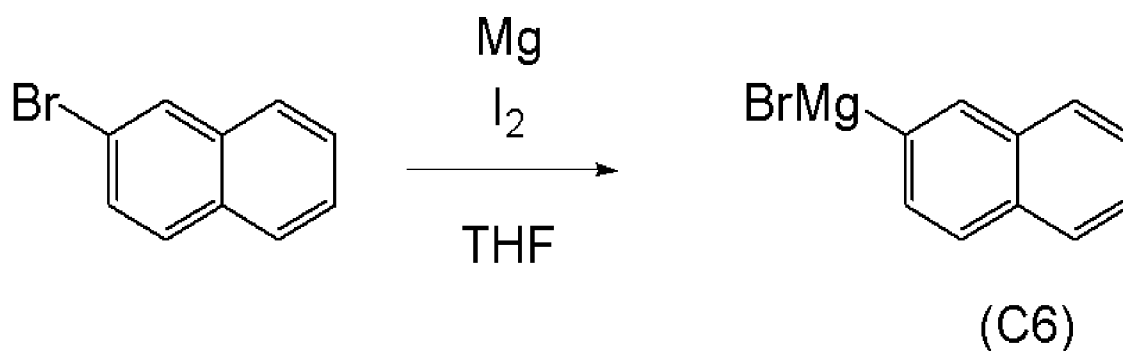
[化40]



【0169】

(合成例1)芳香族格任亞試藥(C6)之合成

[化41]

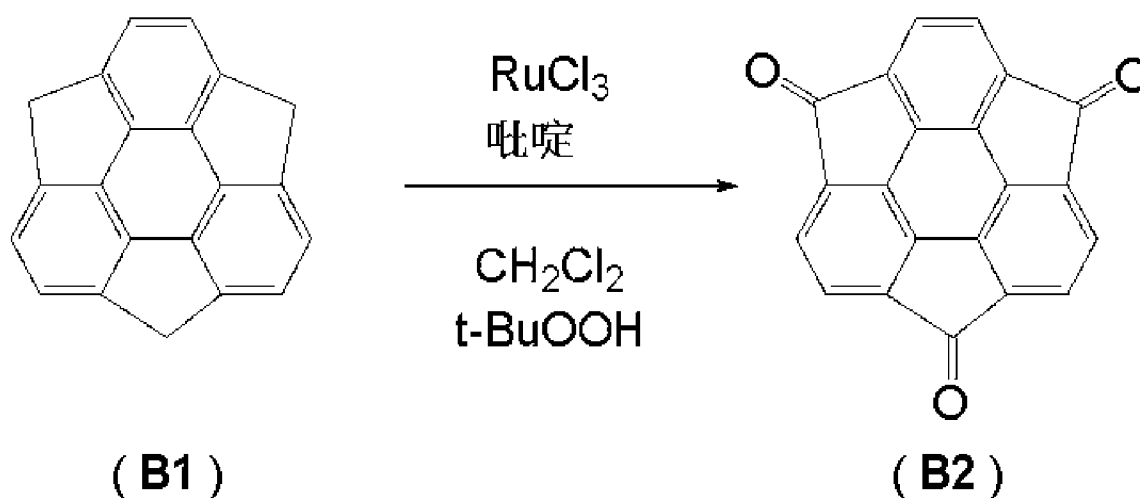


於燒瓶中裝入鎂1.2g，邊減壓邊以熱風槍加熱，進行脫氣、脫水。於氮氣環境下，加入脫水THF20g及碘2.0g並攪拌。加入2-溴喹5.0g溶在THF10g之溶液，於40°C攪拌3小時，獲得(C6)之THF溶液。

【0170】

(合成例2)蘇曼烯類(B2)之合成

[化42]



【0171】

加入蘇曼烯(B1)10.0g及二氯甲烷200ml、吡啶30.0g、氯化鈮(III)水合物17.0g、第三丁基過氧化氫70%水溶液100g，於40°C攪拌100小時。之後加入少量矽膠，以蒸發器進行減壓乾燥，以矽膠管柱層析去除雜質。使其溶於甲基異丁

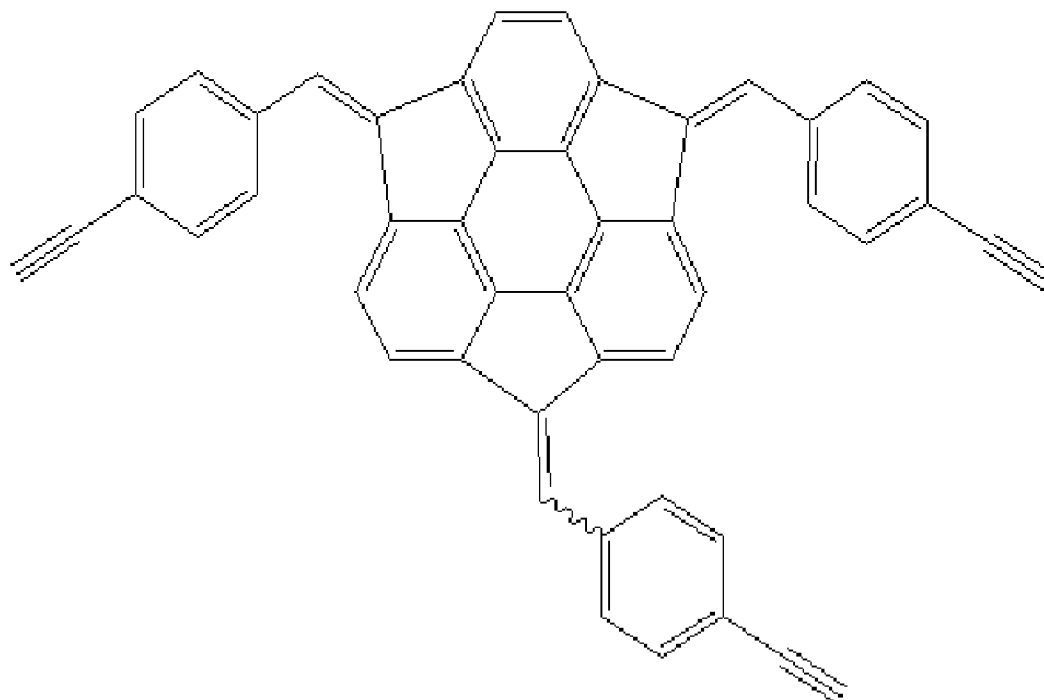
基酮(MIBK)，以己烷晶析後，回收並於70°C真空乾燥，以獲得(B2)8.1g(70%)。

以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0172】

(合成例3)化合物(A1)之合成

[化43]



(A1)

【0173】

於氮氣環境下加入蘇曼烯(B1)1.0g、正四丁基溴化銨5.5g、經利用氮氣鼓泡以脫氣之30wt%氫氧化鈉水溶液100ml、THF50ml。之後，加入4-乙炔基苯甲醛(C1)3.5g，於室溫攪拌15小時。加入MIBK150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。將獲得之有機層濃縮後，使其溶於MIBK，加入甲醇並晶析，過濾、洗淨後回收，於70°C進行真空乾燥，獲得(A1)1.7g(74%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0174】

IR(ATR法)：3443、3289、3036、2957、2870、2106、1698、1661、1505、1403、1367、1308、1224、1163、1110、1016、887、827、653、544 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, 於 CDCl_3)：7.89~7.80(6H、m)、7.64~7.50(7H、m)、7.43~7.16(8H、m)、3.24~3.20(3H、m)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, 於 CDCl_3)：162.512、147.825、147.458、147.368、145.807、145.511、145.339、141.318、141.219、141.092、132.853、132.757、132.559、132.500、130.751、129.725、129.663、128.223、127.869、127.631、127.571、127.329、125.727、125.622、123.884、123.751、123.662、123.511、122.454、121.162、121.060、120.964、120.964、115.423、115.323、115.216、76.496、56.092ppm

GPC：Mw/Mn=1.08

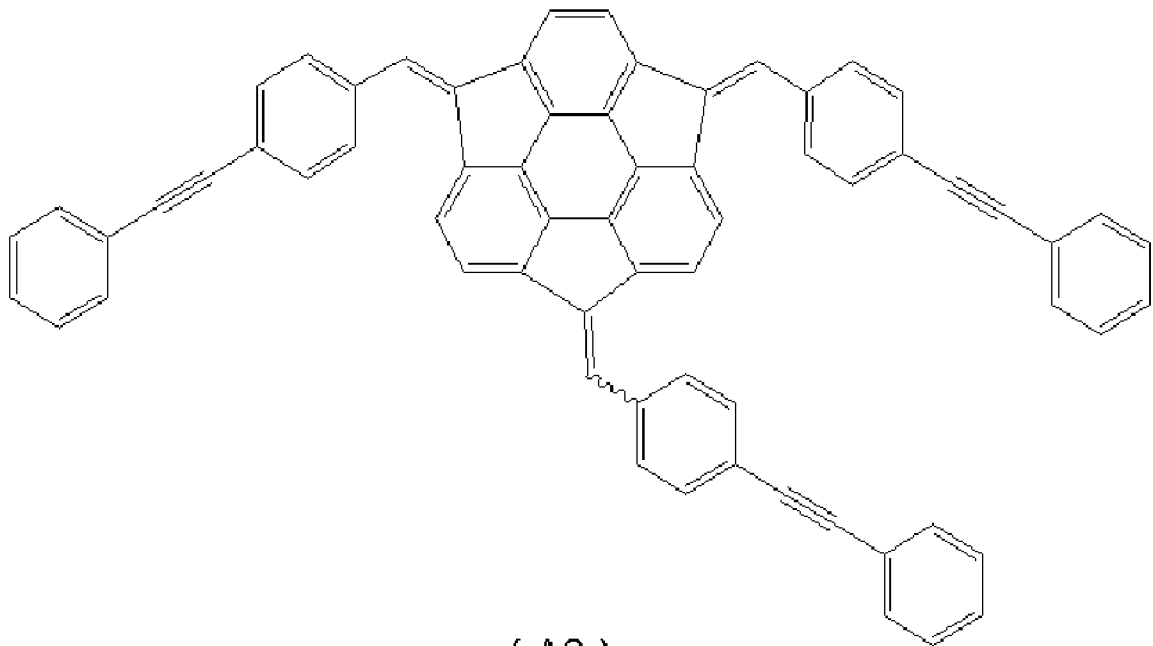
MS(就 $\text{C}_{48}\text{H}_{24}+\text{H}+$ 計算)：601.195

MS(LC-MS)：601.194

【0175】

(合成例4)化合物(A2)之合成

[化44]

**【0176】**

4-乙炔基苯甲醛(C1)改為使用4-乙炔基苯基苯甲醛(C2)，除此以外和化合物(A1)同樣進行，獲得化合物(A2)2.2g(69%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0177】

IR(ATR法)：3290、3054、2960、2873、2738、2213、2121、1693、1598、1507、1487、1442、1394、1311、1223、1180、1159、1107、1069、1018、910、887、824、754、689 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：7.90(2H、m)、7.83(2H、m)、7.66(3H、m)、7.57(10H、m)、7.47(2H、m)、7.38(15H、m)、7.24~7.16(2H、m)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz，於 CDCl_3)：162.513、147.535、147.453、147.403、146.084、145.787、145.733、145.495、143.406、143.159、141.578、141.125、141.008、136.370、136.288、136.218、136.132、132.213、132.134、132.047、132.014、131.914、131.827、131.751、130.755、130.207、129.989、129.837、129.775、128.573、128.531、128.334、128.058、127.815、127.757、127.516、126.978、

125.776、123.898、123.765、123.717、123.512、123.273、121.209、121.135、
121.010、120.924、115.325、91.22、89.57ppm。

GPC：Mw/Mn=1.02

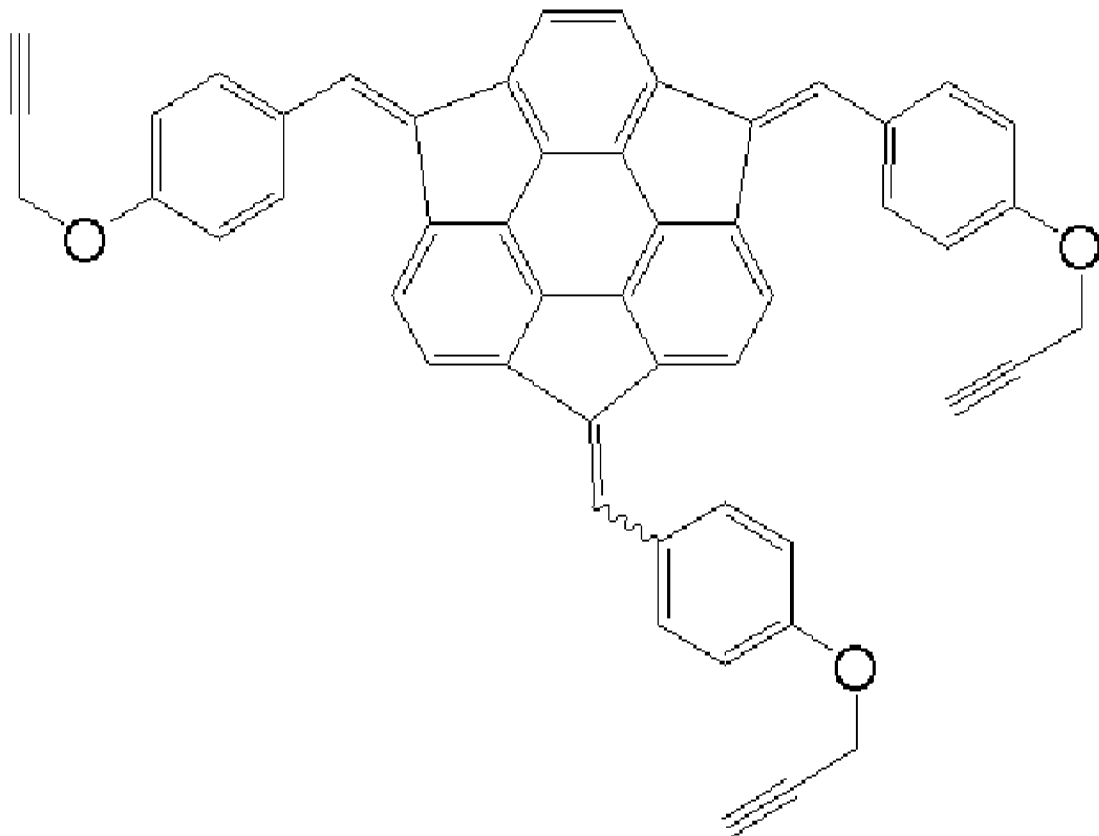
MS(就 $C_{66}H_{36}+H^+$ 計算)：829.289

MS(LC-MS)：829.288

【0178】

(合成例5)化合物(A3)之合成

[化45]



(A3)

【0179】

4-乙炔基苯甲醛(C1)改為使用4-(炔丙基氧基)苯甲醛(C3)，除此以外和化合物(A1)同樣進行，獲得化合物(A3)2.0g(75%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

IR(ATR法)：3287、3041、2923、2120、1686、1600、1507、1445、1394、1370、1304、1224、1173、1113、1020、978、826、681、630 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：7.92~7.83(8H、m)、7.49~7.27(5H、m)、7.19~7.05(8H、m)、4.83~4.77(6H、m)、2.63~2.59(3H、m)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz，於 CDCl_3)：158.139、147.871、147.547、146.013、145.667、145.517、145.237、145.074、143.373、143.321、139.383、139.296、132.048、132.045、131.347、131.324、131.298、131.275、130.171、129.887、129.847、129.728、128.270、128.119、127.902、127.822、127.608、123.491、123.343、120.801、120.707、120.628、120.506、115.330、115.171、115.126、78.85、76.006、56.052、29.844ppm

GPC：Mw/Mn=1.06

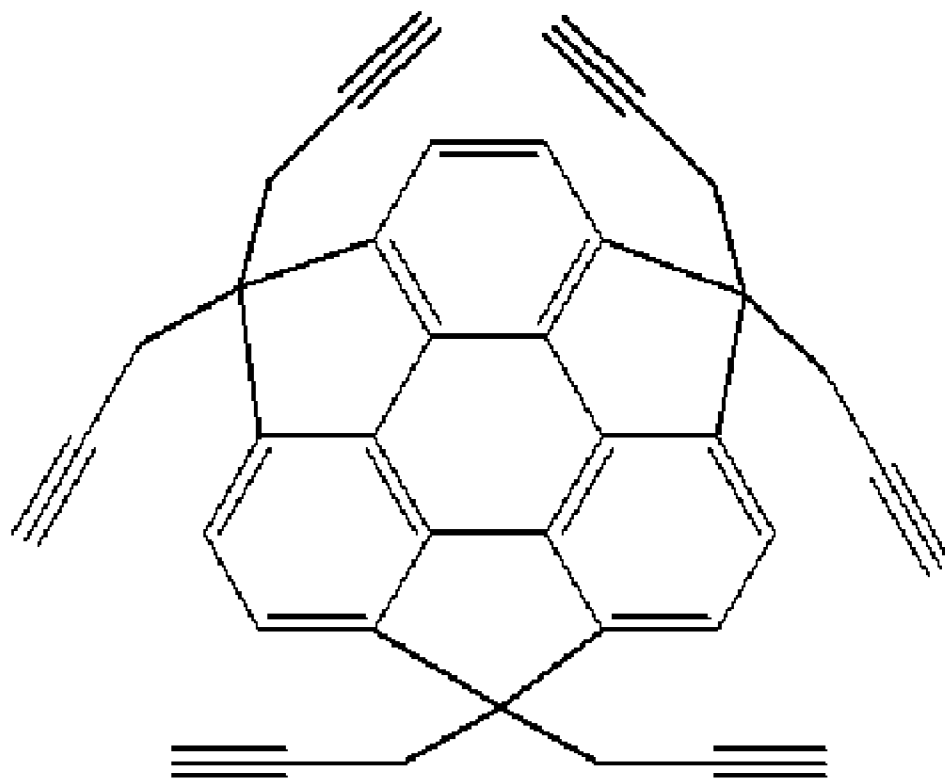
MS(就 $\text{C}_{51}\text{H}_{30}\text{O}_3+\text{H}^+$ 計算)：691.227

MS(LC-MS)：691.226

【0180】

(合成例6)化合物(A4)之合成

[化46]



(A4)

【0181】

於氮氣環境下加入蘇曼烯(B1)1.0g、正四丁基溴化銨5.5g、經利用氮氣鼓泡以脫氣之30wt%氫氧化鈉水溶液100ml、THF50ml。之後，加入炔丙溴80wt%甲苯溶液(C4)10.0g，於室溫攪拌100小時。加入MIBK150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。獲得之有機層濃縮後，使其溶於MIBK，加入己烷並晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(A4)1.5g(80%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0182】

IR(ATR法)：3433、3296、2929、2118、1723、1426、1366、1257、1086、825、643 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, 於 CDCl_3): 7.34(6H、s)、3.47(6H、d)、2.53(6H、d)、2.26(3H、t)、2.09(3H、t)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, 於 CDCl_3): 154.911、146.056、122.961、81.228、71.604、
59.549、24.629ppm

GPC: $M_w/M_n=1.07$

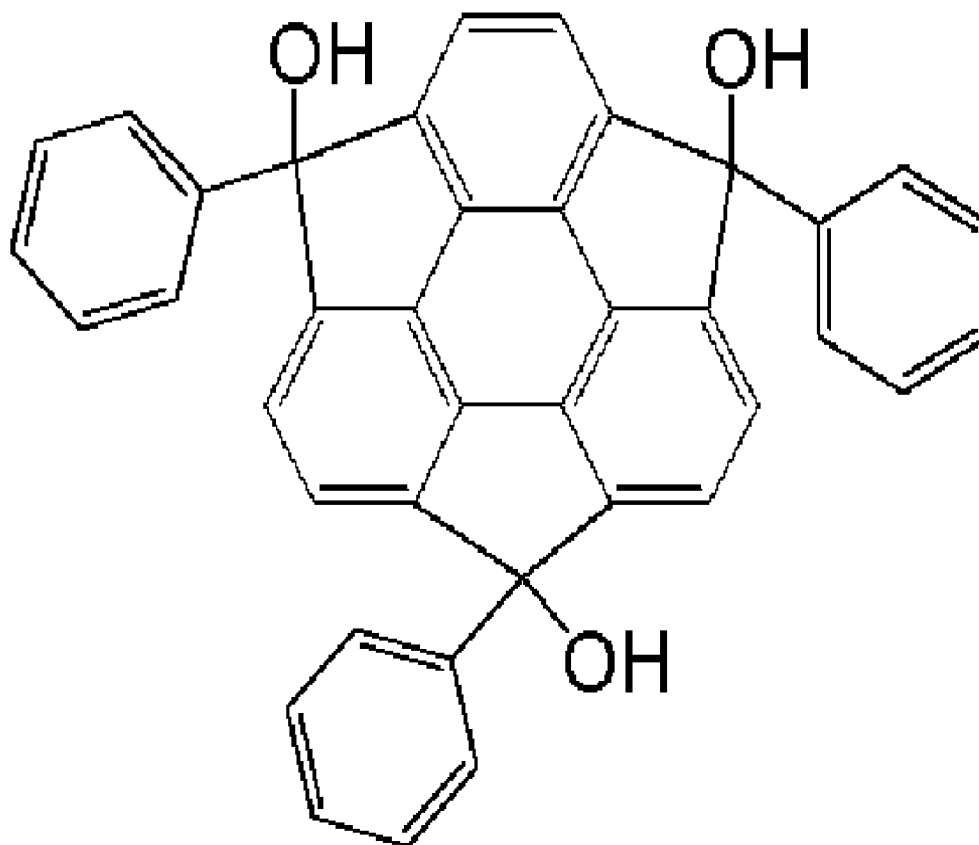
MS(就 $\text{C}_{39}\text{H}_{24}+\text{H}^+$ 計算): 493.195

MS(LC-MS): 493.195

【0183】

(合成例7)化合物(A5)之合成

[化47]



(A5)

【0184】

於氮氣環境下加入三側氧基蘇曼烯(B2)1.0g、THF30ml。邊於室溫攪拌邊加入苯基溴化鎂(C5)之1M THF溶液30ml，攪拌整夜。加入氯化銨水溶液50g，停止反應，以MIBK150ml進行萃取。之後，將有機層以去離子水洗淨直到成為中性。利用蒸發器進行減壓乾燥，以矽膠管柱層析去除雜質。使其溶於MIBK，以己烷晶析並過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(A5)1.4g(80%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0185】

IR(ATR法)：3533、3381、3051、3001、1611、1510、1476、1451、1359 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：7.28(15H、m)、7.02(6H、s)、5.72(3H、s)ppm

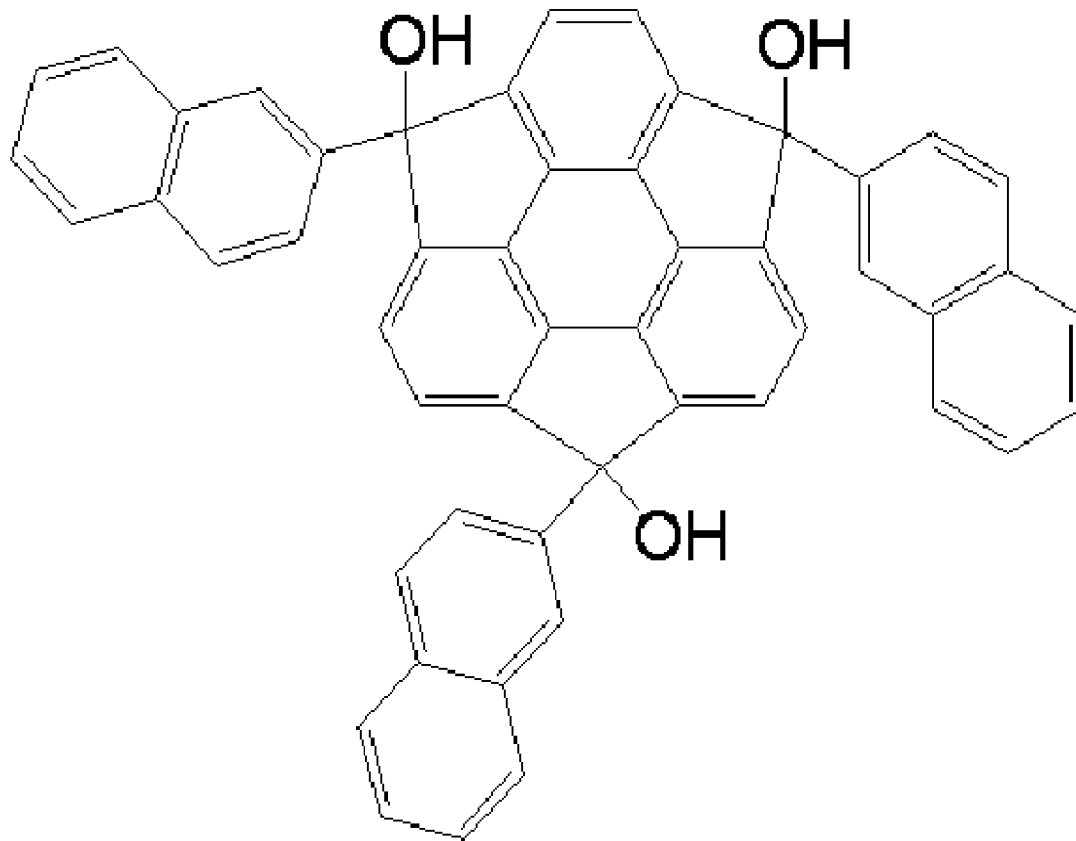
$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz，於 CDCl_3)：160.321、158.2、146.223、130.211、122.415、122.511、116.283、83.728ppm

GPC：Mw/Mn=1.03

【0186】

(合成例8)化合物(A6)之合成

[化48]



(A6)

【0187】

苯基溴化鎂(C5)改為使用合成例1製備之2-萘基溴化鎂(C6)，除此以外和化合物(A5)同樣進行，獲得(A6)2.4g(71%)。以下揭示此化合物之產率及設備分析數據。

【0188】

IR(ATR法)：3531、3394、3053、3019、1601、1505、1474、1448、1357 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：8.03~7.09(21H、m)、7.04(6H、s)、5.78(3H、s)ppm

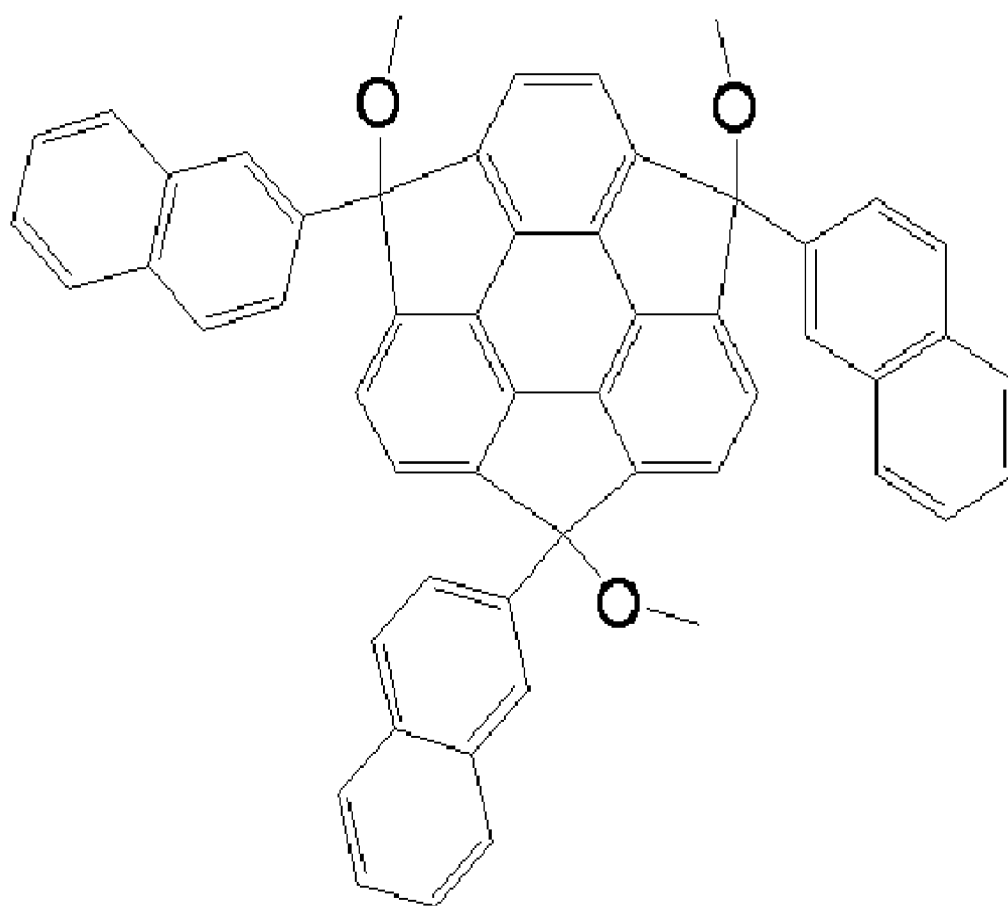
^{13}C -NMR(150MHz, 於 CDCl_3): 161.312、150.343、146.273、140.442、139.686、
133.223、132.639、128.148、127.497、126.004、125.774、124.146、121.122、
83.712ppm

GPC : $M_w/M_n=1.05$

【0189】

(合成例9)化合物(A7)之合成

[化49]



(A7)

【0190】

於氮氣環境下，加入合成例8合成之化合物(A6)1.0g、甲醇20.0g。滴加甲磺酸2.0g，於回流下攪拌3小時。加入甲苯150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。

將獲得之有機層濃縮，使其溶於MIBK，加入己烷並晶析，過濾、洗淨，獲得(A7)0.93g(88%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0191】

IR(ATR法)：3051、2927、2826、1603、1446、1160、1082 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：8.03~7.09(21H、m)、7.04(6H、s)、3.06(9H、s)

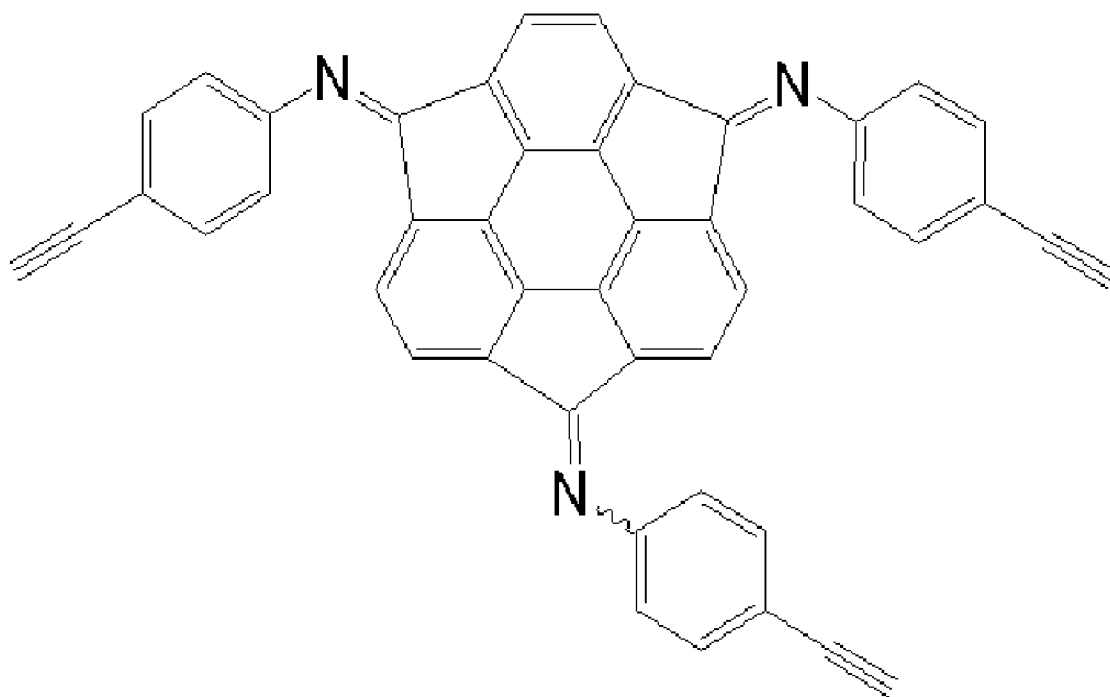
$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz，於 CDCl_3)：161.293、146.877、146.221、141.017、140.778、133.271、132.649、127.727、126.384、125.659、124.357、123.945、120.913、89.189、51.445ppm

GPC：Mw/Mn=1.04

【0192】

(合成例10)化合物(A8)之合成

[化50]



(A8)

【0193】

於氮氣環境下加入三側氧基蘇曼烯(B2)1.5g、4-乙炔基苯胺(C7)5.3g、活化分子篩(MS4A)5.0g、脫水甲苯20ml，於120°C反應6小時。追加加入4-乙炔基苯胺(C7)5.3g、活化分子篩(MS4A)5.0g，再持續進行24小時反應。將反應溶液以蒸發器減壓乾燥，以矽膠管柱層析去除雜質。使其溶於MIBK，以己烷晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(A8)1.3g(39%)。以下揭示此化合物之設備分析數據。

【0194】

IR(ATR法)：3339、3021、2911、2850、1888、1717、1651、1611、1553、1499、1388 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz，於 CDCl_3)：6.08(2H、d)、6.50(2H、d)、6.92~7.30(12H、m)7.61(2H、d)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz，於 CDCl_3)：163.186、162.893、148.965、148.800、148.466、148.399、148.365、148.300、148.286、148.211、148.191、148.139、147.941、147.851、136.213、136.279、136.173、136.122、130.235、130.220、130.099、130.077、126.801、126.635、126.603、126.516、124.900、124.813、124.644、124.625、120.961、120.922、120.744、76.496、56.092ppm。

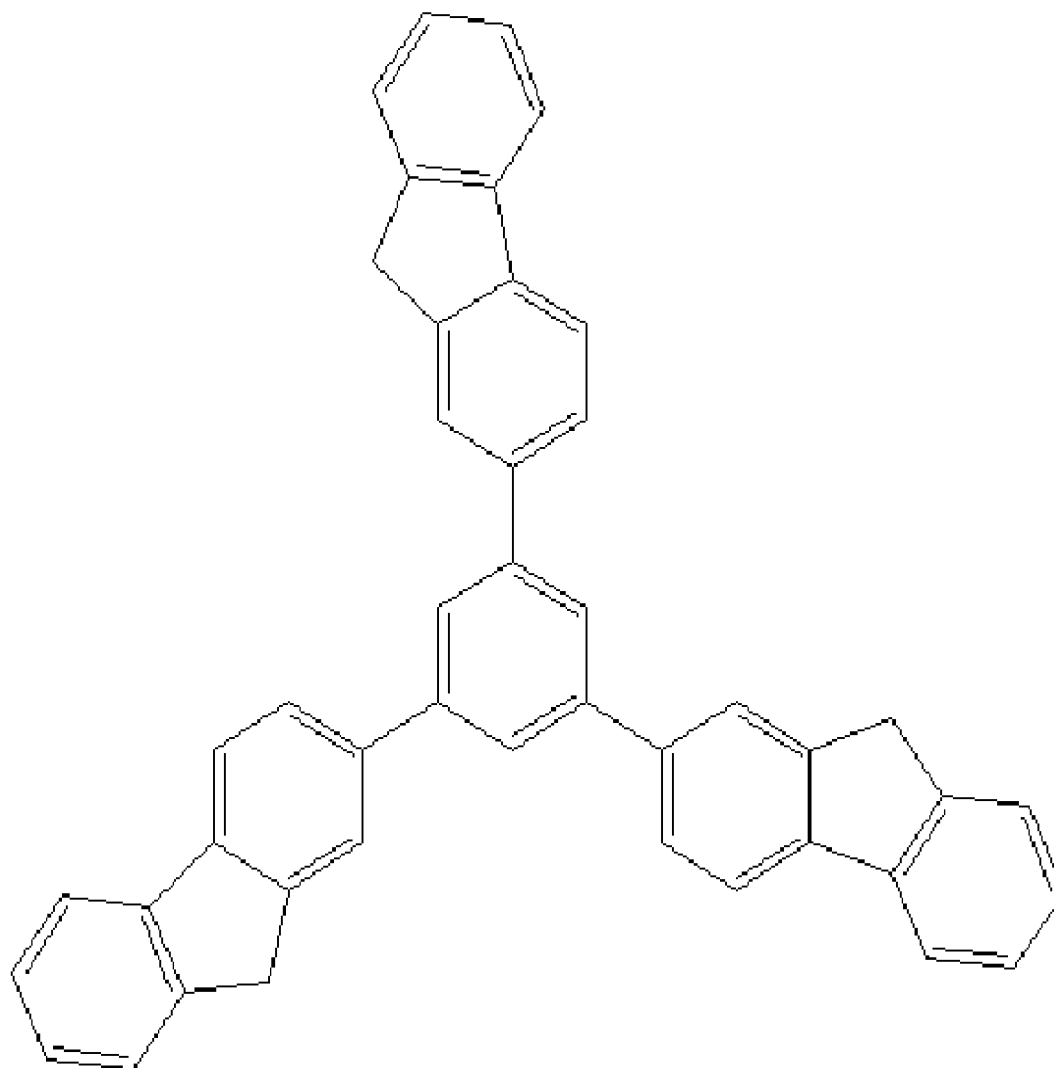
GPC：Mw/Mn=1.08

【0195】

(比較合成例)

(比較合成例1)化合物(R1)之合成

[化51]



(R1)

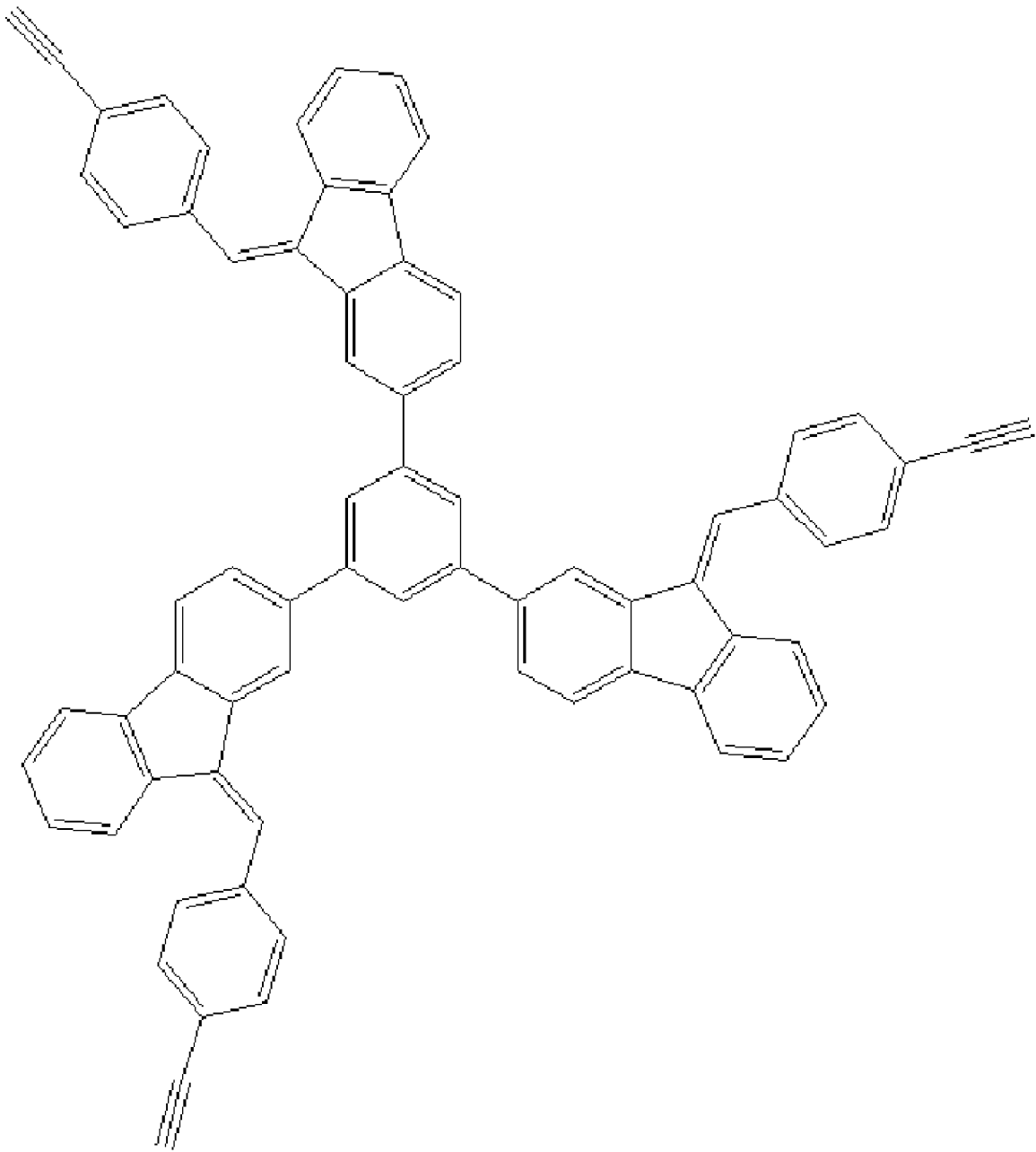
【0196】

於氮氣環境下加入2-乙醯基萘120g、間二甲苯120g，升溫到110°C，製成均勻溶液。加入十二基苯磺酸21.0g，升溫到140°C，進行16小時反應。將反應液加到甲醇並晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(R1)。利用GPC，求重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)，結果為Mw=620、Mw/Mn=1.03。

【0197】

(比較合成例2)化合物(R2)之合成

[化52]



(R2)

【0198】

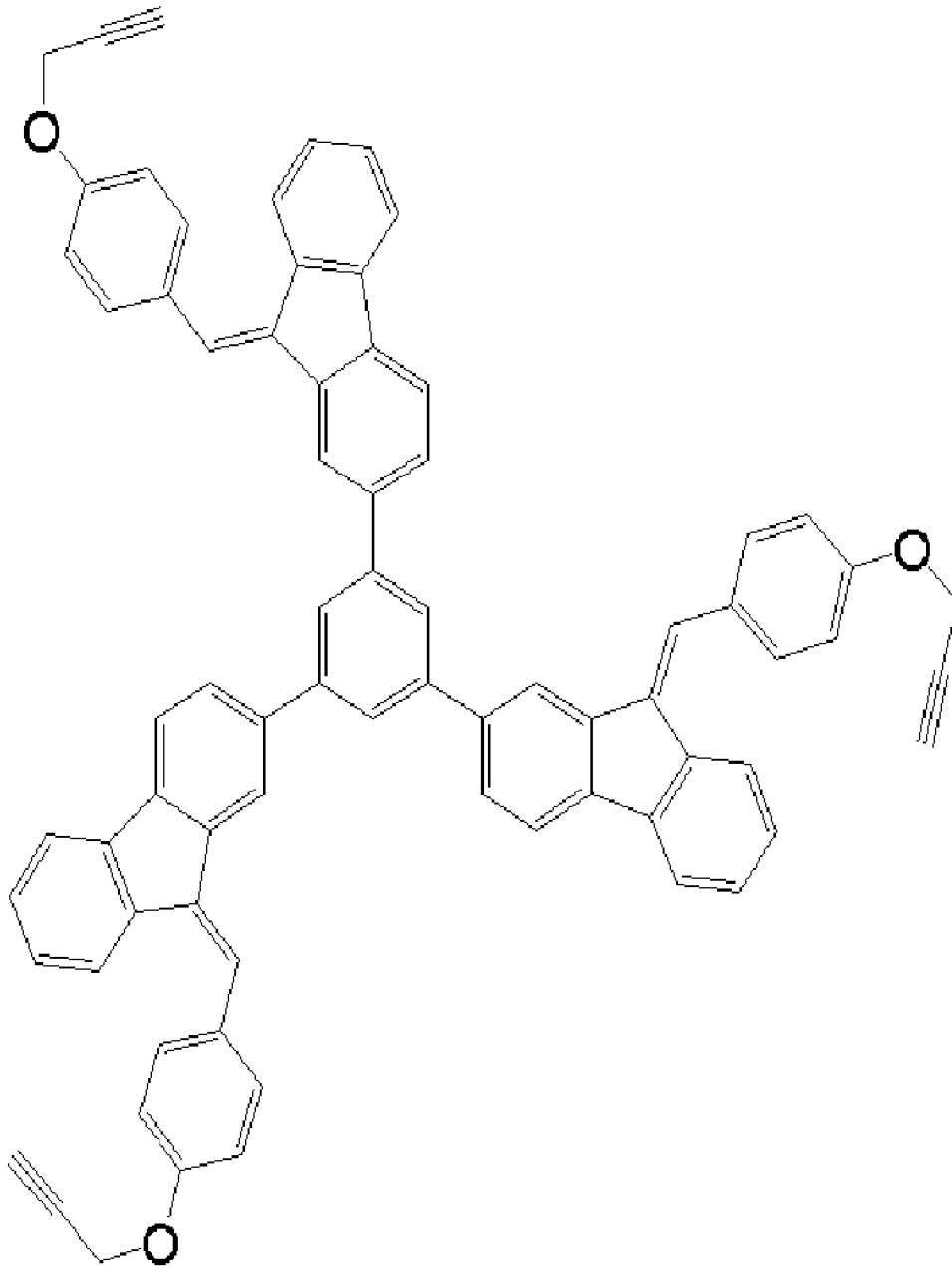
於氮氣環境下，加入比較合成例1合成之化合物(R1)10.0g、正四丁基溴化銨 25.0g、經利用氮氣鼓泡以脫氣之30wt%氫氧化鈉水溶液300ml、THF100ml。之後，加入4-乙炔基苯甲醛(C1)14.0g，於室溫攪拌15小時。加入MIBK150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。獲得之有機層濃縮後，使其溶於MIBK，加入甲醇

並晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(R2)。利用GPC求重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)，結果為Mw=960、Mw/Mn=1.04。

【0199】

(比較合成例3)化合物(R3)之合成

[化53]



(R3)

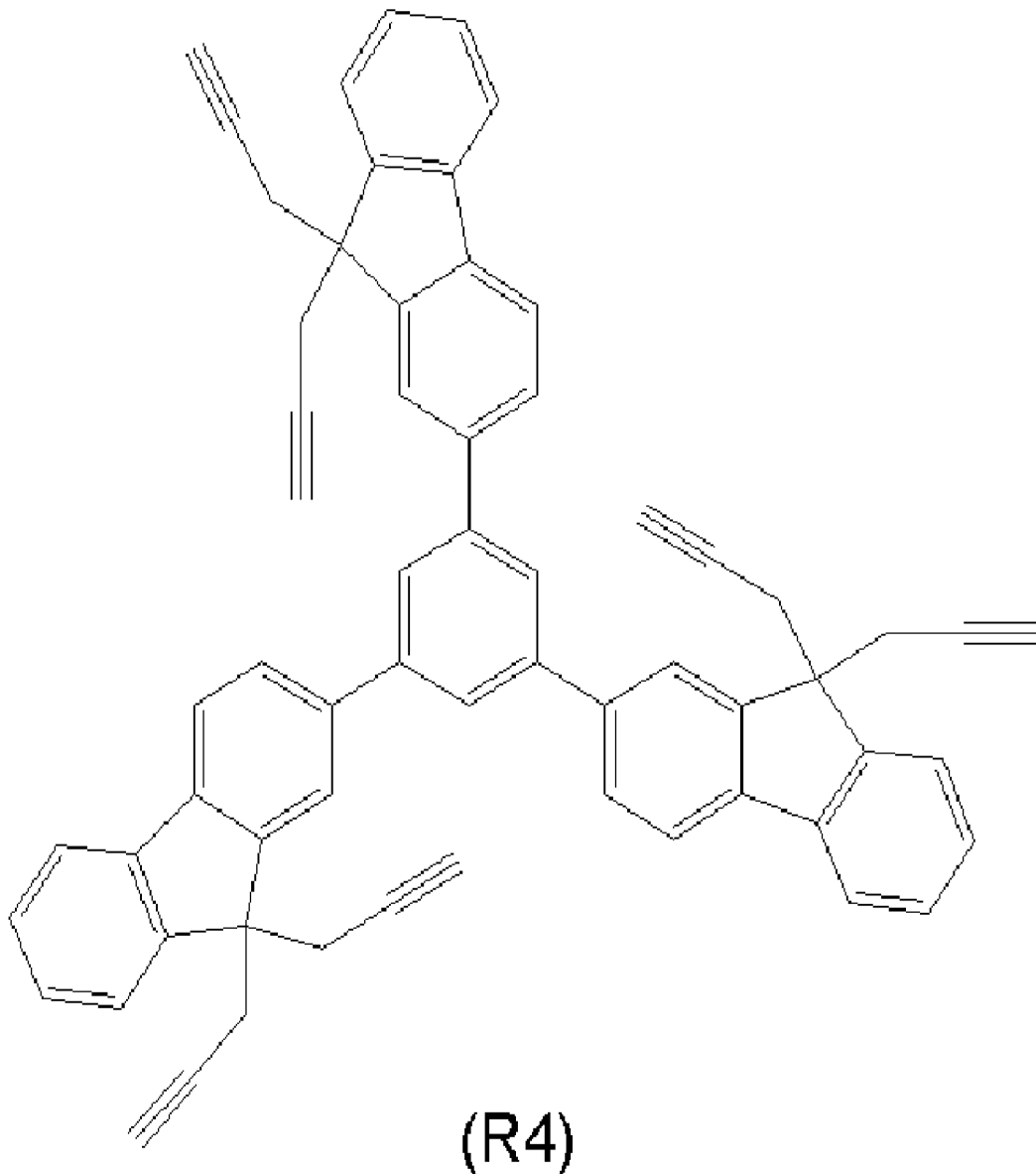
【0200】

4-乙炔基苯甲醛(C1)改為使用4-(炔丙基氧基)苯甲醛(C3)，除此以外和化合物(R2)同樣進行，獲得化合物(R3)。利用GPC求重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)，結果為Mw=960、Mw/Mn=1.04。

【0201】

(比較合成例4)化合物(R4)之合成

[化54]

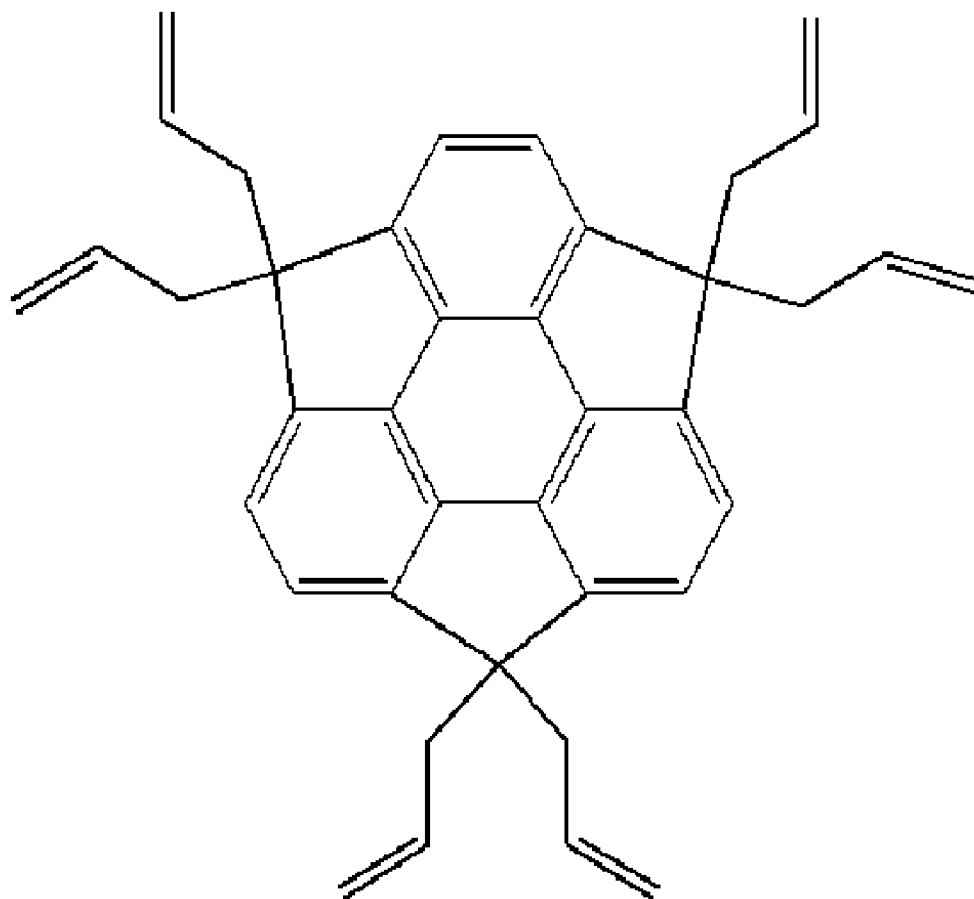
**【0202】**

於氮氣環境下加入比較合成例1合成之化合物(R1)10.0g、正四丁基溴化銨25.0g、經利用氮氣鼓泡以脫氣之30wt%氫氧化鈉水溶液300ml、THF100ml。之後，加入炔丙溴80wt%甲苯溶液(C4)100g，於90°C攪拌48小時。加入MIBK150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。獲得之有機層濃縮後，使其溶於MIBK，加入己烷並晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(R4)。利用GPC求重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)，結果為Mw=820、Mw/Mn=1.05。

【0203】

(比較合成例5)化合物(R5)之合成

[化55]



(R5)

【0204】

於氮氣環境下，加入蘇曼烯(B1)1.0g、正四丁基溴化銨5.5g、經利用氮氣鼓泡以脫氣之30wt%氫氧化鈉水溶液100ml、THF50ml。之後，加入烯丙溴10.0g，於室溫攪拌45小時。加入MIBK150ml，以去離子水洗淨直到成為中性。獲得之有機層濃縮後，使其溶於MIBK，加入己烷並晶析，過濾、洗淨，於70°C真空乾燥以獲得(R5)。利用GPC求重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)，結果為Mw=520、Mw/Mn=1.05。

【0205】

有機膜形成用組成物(UDL-1~15、比較UDL1~5)之製備

使用前述化合物(A1)~(A8)及比較例用之化合物(R1)~(R5)、作為高沸點有機溶劑之(S1)1,6-二乙醯氧基己烷(沸點260°C)及(S2)三丙二醇單甲醚(沸點242°C)，並使用含有0.1質量%之FC-4430(住友3M(股)製)之丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)及環己酮(CyHO)，以表1所示比例使其溶解，並以0.1 μ m之氟樹脂製之濾器過濾，分別製備有機膜形成用組成物(UDL-1~15、比較UDL-1~5)。又，UDL-6、8、10使用下式表示之熱酸產生劑(TAG)。

【0206】

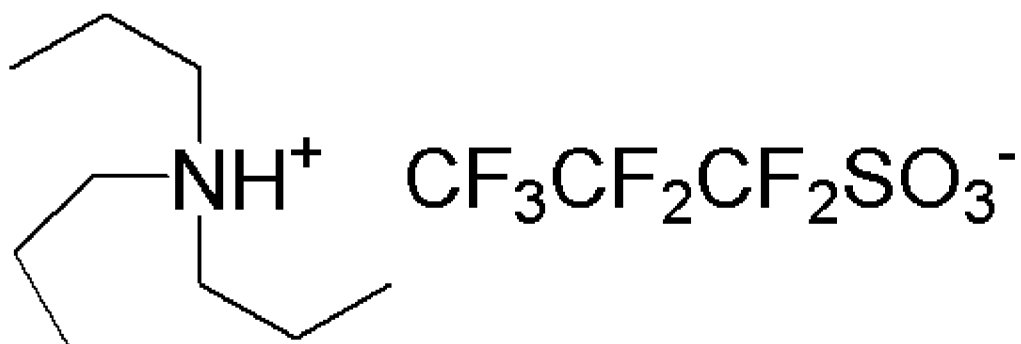
[表1]

有機膜形成用組成物	化合物(質量份)	添加劑(質量份)	高沸點有機溶劑(質量份)	有機溶劑(質量份)
UDL-1	A1(10)	—	—	PGMEA(90)
UDL-2	A2(10)	—	—	PGMEA(90)
UDL-3	A3(10)	—	—	PGMEA(90)
UDL-4	A4(10)	—	—	PGMEA(90)
UDL-5	A5(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
UDL-6	A5(10)	TAG (0.5)	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
UDL-7	A6(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)

UDL-8	A6(10)	TAG (0.5)	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
UDL-9	A7(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
UDL-10	A7(10)	TAG (0.5)	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
UDL-11	A8(10)	—	—	PGMEA(90)
UDL-12	A1(10)	—	S1(10)	PGMEA(80)
UDL-13	A4(10)	—	S1(10)	PGMEA(80)
UDL-14	A1(10)	—	S2(10)	PGMEA(80)
UDL-15	A4(10)	—	S2(10)	PGMEA(80)
比較UDL-1	R1(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
比較UDL-2	R2(10)	—	—	PGMEA(90)
比較UDL-3	R3(10)	—	—	PGMEA(90)
比較UDL-4	R4(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)
比較UDL-5	R5(10)	—	—	PGMEA/CyHO =70/30(90)

【0207】

[化56]



TAG

【0208】

實施例1-1~1-15、比較例1-1~1-5(溶劑耐性測定)

將前述UDL-1~15、比較UDL-1~5塗佈在矽基板上，於大氣中、350°C進行60秒烘烤後，測定膜厚，於其上點膠PGMEA溶劑，放置30秒放並旋乾，於100°C烘烤60秒，使PGMEA蒸發，測定PGMEA處理前後之膜厚。使用成膜後之膜厚及PGMEA處理後之膜厚，求殘膜率。其結果示於表2。

【0209】

[表2]

	有機膜形成用組成物	成膜後膜厚： a(埃)	PGMEA處理後膜厚： b(埃)	b/a×100 (%)
實施例1-1	UDL-1	998	997	99.9
實施例1-2	UDL-2	1001	999	99.8
實施例1-3	UDL-3	1003	1001	99.8
實施例1-4	UDL-4	995	994	99.9
實施例1-5	UDL-5	1002	993	99.1
實施例1-6	UDL-6	1006	1004	99.8
實施例1-7	UDL-7	998	991	99.3
實施例1-8	UDL-8	999	996	99.7
實施例1-9	UDL-9	996	989	99.3
實施例1-10	UDL-10	1003	1002	99.9
實施例1-11	UDL-11	1000	997	99.7
實施例1-12	UDL-12	995	992	99.7
實施例1-13	UDL-13	998	997	99.9
實施例1-14	UDL-14	1003	1001	99.8
實施例1-15	UDL-15	1000	998	99.8
比較例1-1	比較UDL-1	999	928	92.9
比較例1-2	比較UDL-2	998	997	99.9
比較例1-3	比較UDL-3	997	996	99.9
比較例1-4	比較UDL-4	996	993	99.7
比較例1-5	比較UDL-5	1003	990	98.7

【0210】

如表2所示，使用了本發明之化合物之有機膜(實施例1-1~1-15)，PGMEA處理後之殘膜率有99%以上，可知由於熱處理引起交聯反應，展現充分的溶劑耐

性。由該等結果可知，具有本發明之特定次結構之化合物具有熱硬化性。若將實施例1-5、1-7、1-9和1-6、1-8、1-10比較，可知相較於單獨化合物，藉由添加熱酸產生劑，殘膜率約升高0.4~0.7%，由於酸觸媒之作用，形成較緻密的膜。確認了使用了具有同樣的次結構之化合物之有機膜(比較例1-2~1-4)及使用了具有蘇曼烯骨架之化合物之有機膜(比較例1-5)，亦會展現溶劑耐性。

【0211】

實施例2-1~2-15、比較例2-1~2-5(硬度測定)

將前述UDL-1~15、比較UDL-1~5塗佈在矽基板上，於大氣中、350°C進行60秒烘烤，形成膜厚200nm之有機膜。將該等有機膜以TOYO TECHNICA公司製奈米壓痕機SA2型裝置進行奈米壓痕(nanoindentation)試驗，測定前述有機膜之硬度。其結果示於表3。

【0212】

[表3]

	有機膜形成用組成物	硬度(GPa)
實施例2-1	UDL-1	0.80
實施例2-2	UDL-2	0.78
實施例2-3	UDL-3	0.75
實施例2-4	UDL-4	0.73
實施例2-5	UDL-5	0.71
實施例2-6	UDL-6	0.75
實施例2-7	UDL-7	0.72
實施例2-8	UDL-8	0.76
實施例2-9	UDL-9	0.70
實施例2-10	UDL-10	0.77
實施例2-11	UDL-11	0.75
實施例2-12	UDL-12	0.79
實施例2-13	UDL-13	0.72
實施例2-14	UDL-14	0.80
實施例2-15	UDL-15	0.72

比較例2-1	比較UDL-1	0.63
比較例2-2	比較UDL-2	0.66
比較例2-3	比較UDL-3	0.64
比較例2-4	比較UDL-4	0.65
比較例2-5	比較UDL-5	0.69

【0213】

如表3所示，若比較實施例2-1~2-15、比較例2-1~2-4，可知具有蘇曼烯結構之化合物，膜硬度較優良。又，若比較實施例2-5~2-10中之實施例2-5、2-7、2-9、及實施例2-6、2-8、2-10，可知實施例2-6、2-8、2-10之硬度較高，故和實施例1同樣藉由添加熱酸產生劑，硬度提高且形成了緻密的膜。若比較具有同樣取代基結構之實施例2-1及比較例2-2、實施例2-3及比較例2-3、實施例2-4及比較例2-4，可知導入了本發明之含蘇曼烯之結構之化合物，硬度較高。推測是由於因蘇曼烯結構所獲致之膜之緻密化，蘇曼烯本身帶有易形成集合體之特性所致。進而若將具有蘇曼烯結構之實施例2-4與比較例2-5比較，確認相較於導入了烯丙基之化合物，導入了炔丙基之化合物之硬度較高，能形成更緻密的膜，如實施例1之溶劑耐性試驗之結果，炔丙基取代有更佳溶劑耐性，同樣地能推測可形成緻密的膜。

【0214】

實施例3-1~3-15、比較例3-1~3-5(蝕刻試驗)

[以CF₄/CHF₃系氣體之蝕刻試驗]

將前述UDL-1~15、比較UDL-1~5塗佈在矽基板上，於大氣中、350°C進行60秒烘烤，形成有機膜，使膜厚成為200nm，之後，按下列條件實施以CF₄/CHF₃系氣體之蝕刻試驗，求蝕刻前後之有機膜之膜厚差。其結果示於表4。又，蝕刻使用東京威力科創(股)公司製乾蝕刻裝置TE-8500。

【0215】

蝕刻條件如下列所示。

腔室壓力	40.0Pa
RF功率	1,000W
CHF ₃ 氣體流量	10ml/min
CF ₄ 氣體流量	100ml/min
He氣體流量	200ml/min
時間	20sec

【0216】

[表4]

	有機膜 形成用 組成物	利用CF ₄ /CHF ₃ 系氣體所為之 蝕刻試驗		利用O ₂ 系氣體所為之 蝕刻試驗	
		膜厚 減少量 (埃)	設比較UDL-1為 100%時之 膜之減少量	膜厚 減少量 (埃)	設比較例 UDL-1為 100%時之 膜之減少量
實施例3-1	UDL-1	798	89%	1276	90%
實施例3-2	UDL-2	809	90%	1289	91%
實施例3-3	UDL-3	839	93%	1334	94%
實施例3-4	UDL-4	821	91%	1301	92%
實施例3-5	UDL-5	821	91%	1340	95%
實施例3-6	UDL-6	811	90%	1311	93%
實施例3-7	UDL-7	815	91%	1313	93%
實施例3-8	UDL-8	805	90%	1299	92%
實施例3-9	UDL-9	814	91%	1310	93%
實施例3-10	UDL-10	807	90%	1301	92%
實施例3-11	UDL-11	843	94%	1336	95%
實施例3-12	UDL-12	801	89%	1277	90%
實施例3-13	UDL-13	820	91%	1301	92%
實施例3-14	UDL-14	799	89%	1280	91%
實施例3-15	UDL-15	819	91%	1301	92%
比較例3-1	比較UDL-1	898	100%	1413	100%
比較例3-2	比較UDL-2	850	95%	1343	95%
比較例3-3	比較UDL-3	891	99%	1396	99%

比較例3-4	比較UDL-4	872	97%	1356	96%
比較例3-5	比較UDL-5	854	95%	1332	94%

【0217】

表4係將比較UDL-1之因CF₄/CHF₃系氣體之蝕刻減少之膜厚設為100%時之實施例、比較例各自之膜減少就比率加以表示。此比率越小則蝕刻耐性越優異。

【0218】

[以O₂系氣體之蝕刻試驗]

將前述UDL-1~15、比較UDL-1~5塗佈在矽基板上，於大氣中、350°C進行60秒烘烤，形成有機膜，使膜厚成為200nm，以下列條件實施以O₂系氣體之蝕刻試驗，求蝕刻前後之有機膜之膜厚差。其結果一併示於表4。又，蝕刻係使用東京威力科創(股)公司製乾蝕刻裝置TE-8500。

【0219】

蝕刻條件如下列所示。

腔室壓力	40.0Pa
RF功率	100W
O ₂ 氣體流量	30ml/min
N ₂ 氣體流量	70ml/min
時間	60sec

【0220】

和以CF₄/CHF₃系氣體之蝕刻試驗同樣，表4將比較UDL-1之因以O₂系氣體之蝕刻減少之膜厚設為100%之實施例、比較例各自之膜減少就比率表示。此比率越小則蝕刻耐性越優異。

【0221】

如表4所示，若將實施例3-1~3-15與比較例3-1~3-4予以比較，在CF₄/CHF₃系氣體、O₂系氣體之蝕刻試驗皆為實施例之膜蝕刻後之減少量和比較例為同等或是較少，可知形成了蝕刻耐性優異之有機膜。尤其不含雜原子結構之實施例3-1、3-2、3-4及因硬化而變得無雜原子之實施例3-5~3-10之蝕刻耐性，成為良好的結果。又，若分別將和實施例2同樣具有相同取代基結構之實施例3-1與比較例3-2、實施例3-3與比較例3-3、實施例3-4與比較例3-4予以比較，可知取代基結構相同，若比較蝕刻耐性，則使用具有蘇曼烯結構之化合物，會形成蝕刻耐性較優異之有機膜。同樣，若將具有蘇曼烯骨架之實施例3-4與比較例3-5予以比較，則實施例3-4的蝕刻耐性較良好，能確認炔丙基比起烯丙基在蝕刻耐性方面會較有效。據認為它們如實施例1、實施例2所示，因溶劑耐性、硬度優異，故形成了更緻密的膜。

【0222】

實施例4-1~4-15、比較例4-1~4-5(圖案蝕刻試驗)

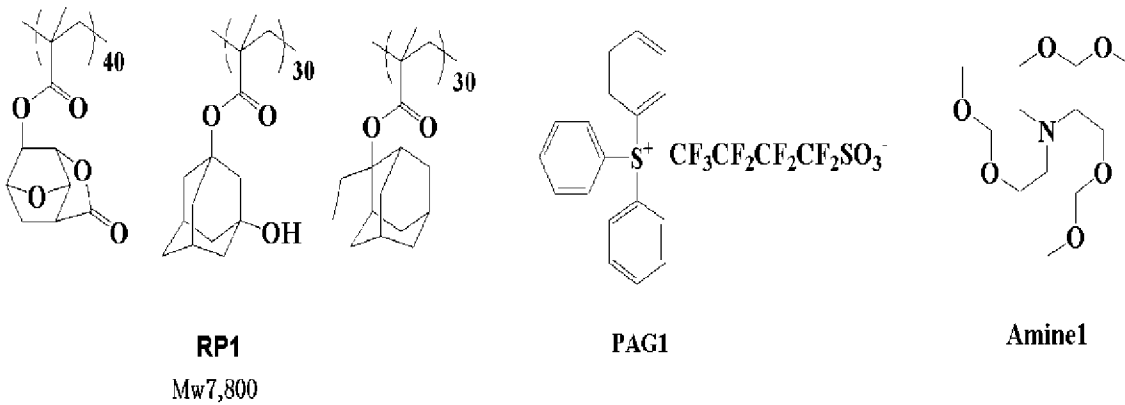
將前述UDL-1~15、比較UDL-1~5塗佈在已形成膜厚200nm之SiO₂膜之直徑300mm之Si晶圓基板上，於大氣中、350°C形成有機膜，使烘烤60秒後之膜厚成為200nm。於其上塗佈含矽之阻劑中間膜材料(SOG-1)，於220°C進行60秒烘烤，形成膜厚35nm之阻劑中間膜，並塗佈阻劑上層膜材料(ArF用SL阻劑)，於105°C進行60秒烘烤，形成膜厚100nm之阻劑上層膜。在阻劑上層膜塗佈浸潤保護膜(TC-1)，於90°C進行60秒烘烤，形成膜厚50nm之保護膜。

【0223】

阻劑上層膜材料(ArF用SL阻劑)係藉由使下式表示之聚合物(RP1)100質量份、下式表示之酸產生劑(PAG1)6.6質量份、下式表示之鹼性化合物(Amine1)0.8質量份溶於含有0.1質量%之FC-430(住友3M(股)製)之PGMEA2500質量份中，以0.1μm之氟樹脂製之濾器過濾以製備。

【0224】

[化57]

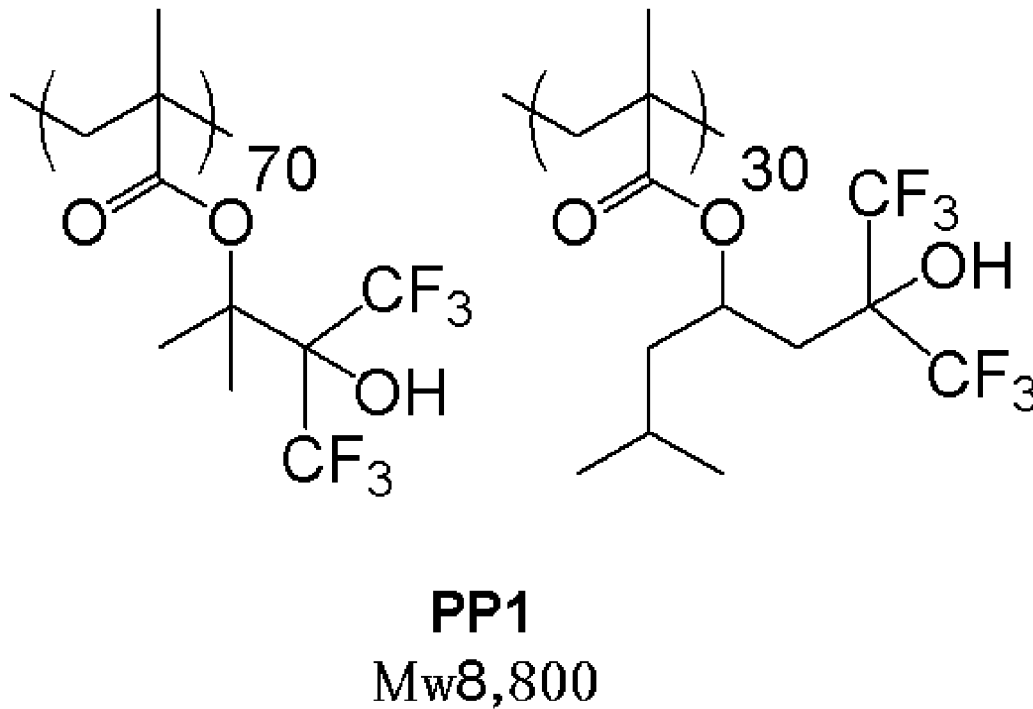


【0225】

浸潤保護膜材料(TC-1)係藉由使下式表示之保護膜聚合物(PP1)100質量份溶於由二異戊醚2700質量份及2-甲基-1-丁醇270質量份構成之有機溶劑中，以0.1 μm 之氟樹脂製之濾器過濾以製備。

【0226】

[化58]

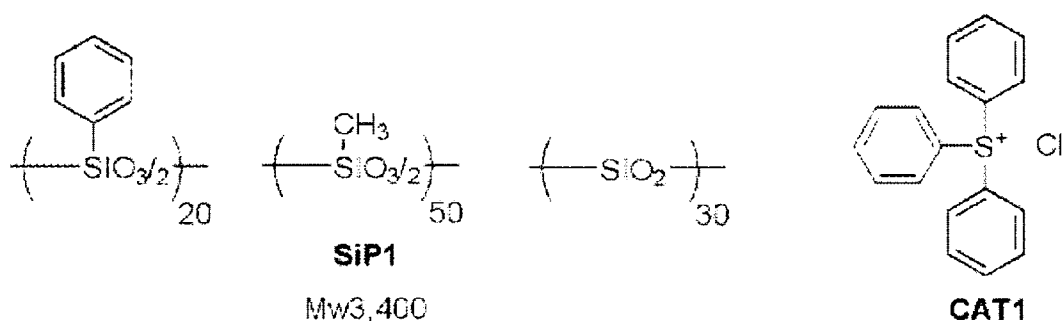


【0227】

含矽之阻劑中間膜材料(SOG-1)，係藉由使下式表示之ArF含矽之中間膜聚合物(SiP1)100質量份、及下式表示之交聯觸媒(CAT1)1質量份溶於含有0.1質量%之FC-4430(住友3M公司製)之PGMEA4000質量份中，以孔徑0.1 μm 之氟樹脂製之濾器過濾以製備。

【0228】

[化59]



【0229】

然後，以ArF浸潤曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S610C、NA1.30、 σ 0.98/0.65、35度偶極s偏光照明、6%半階調相位偏移遮罩)邊改變曝光量邊曝光，於100°C進行60秒烘烤(PEB)，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液進行30秒顯影，以節距100nm獲得阻劑線寬為50nm至30nm之正型之線與間距圖案。

【0230】

之後，使用東京威力科創製蝕刻裝置Telius，按順序以乾蝕刻實施以阻劑圖案為遮罩之含矽之阻劑中間膜之加工、以含矽之阻劑中間膜為遮罩之有機膜之加工、以有機膜為遮罩之SiO₂膜(被加工體)之加工。

【0231】

蝕刻條件如下列所示。

阻劑圖案之對於SOG膜(含矽之阻劑中間膜)之轉印條件：

腔室壓力 10.0Pa

RF功率	1,500W
CF ₄ 氣體流量	15sccm
O ₂ 氣體流量	75sccm
時間	15sec

【0232】

SOG膜(含矽之阻劑中間膜)之對於有機膜之轉印條件：

腔室壓力	2.0Pa
RF功率	500W
Ar氣體流量	75sccm
O ₂ 氣體流量	45sccm
時間	120sec

【0233】

對於SiO₂膜(被加工體)之轉印條件：

腔室壓力	2.0Pa
RF功率	2,200W
C ₅ F ₁₂ 氣體流量	20sccm
C ₂ F ₆ 氣體流量	10sccm
Ar氣體流量	300sccm
O ₂ 氣體流量	60sccm
時間	90sec

【0234】

以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-4700)觀察顯影後圖案形狀、含矽之阻劑中間膜轉印蝕刻後形狀、有機膜轉印蝕刻後形狀、被加工體轉印蝕刻後形狀之

各圖案剖面，又，分別測定被加工體轉印蝕刻後圖案之無扭轉極限尺寸(nm)，
匯整示於表5。

【0235】

[表5]

	有機膜 形成用 組成物	顯影後圖案 形狀	含矽阻劑中 間膜 轉印蝕刻後 形狀	有機膜轉印 蝕刻後形狀	被加工體轉 印蝕刻後形 狀	被加工體轉 印蝕刻後圖 案之無扭轉 極限尺寸 (nm)
實施例4-1	UDL-1	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	25.2
實施例4-2	UDL-2	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	26.0
實施例4-3	UDL-3	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	27.2
實施例4-4	UDL-4	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	28.1
實施例4-5	UDL-5	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	28.9
實施例4-6	UDL-6	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	27.2
實施例4-7	UDL-7	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	28.5
實施例4-8	UDL-8	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	26.8
實施例4-9	UDL-9	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	29.3
實施例4-10	UDL-10	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	26.4
實施例4-11	UDL-11	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	27.2
實施例4-12	UDL-12	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	25.6
實施例4-13	UDL-13	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	28.5
實施例4-14	UDL-14	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	25.2
實施例4-15	UDL-15	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	28.5
比較例4-1	比較UDL-1	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	32.2
比較例4-2	比較UDL-2	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	31.0
比較例4-3	比較UDL-3	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	31.8
比較例4-4	比較UDL-4	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	31.4
比較例4-5	比較UDL-5	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	垂直形狀	30.1

【0236】

依實施例4-1~4-15之結果，可知UDL-1~15作為浸潤微影用3層阻劑之有機膜
使用時，在圖案形狀評價中，顯影後之阻劑形狀良好，作為抗反射膜具有有用
的效果。又，比較例也獲得同樣的結果。

【0237】

針對蝕刻後之圖案形狀，實施例、比較例皆為顯影後之阻劑形狀、氧蝕刻後，基板加工蝕刻後之有機膜之形狀良好。而依以曝光製作之阻劑線寬，被加工體轉印蝕刻後之圖案之無扭轉極限尺寸會變化，比較例4-1於約33nm之線寬發生了圖案扭轉，但是使用了本發明之化合物之實施例4-1~4-15，直到圖案尺寸30nm以下仍無扭轉，可知有高扭轉耐性。若將和本發明有相同取代基結構之化合物、實施例4-1與比較例4-2、實施例4-3與比較例4-3、實施例4-4與比較例4-4予以比較，可知使用了具有蘇曼烯結構之本發明之化合物之有機膜，扭轉耐性較優異。

【0238】

實施例5-1~5-15、比較例5-1~5-5(填埋特性)

於在SiO₂基板上已以厚度500nm形成了直徑160nm之密集孔圖案之SiO₂高低差基板上，按利用於350°C進行60秒烘烤而於平坦的基板上成為80nm之膜厚之條件塗佈UDL-1~15，形成有機膜。將已形成有機膜之基板割斷，以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察是否有有機膜已填埋到孔洞底部。結果示於表6。

【0239】

[表6]

	有機膜形成用組成物	填埋特性
實施例5-1	UDL-1	直到孔洞良好地填埋
實施例5-2	UDL-2	直到孔洞良好地填埋
實施例5-3	UDL-3	直到孔洞良好地填埋
實施例5-4	UDL-4	直到孔洞良好地填埋
實施例5-5	UDL-5	直到孔洞良好地填埋
實施例5-6	UDL-6	直到孔洞良好地填埋
實施例5-7	UDL-7	直到孔洞良好地填埋
實施例5-8	UDL-8	直到孔洞良好地填埋
實施例5-9	UDL-9	直到孔洞良好地填埋
實施例5-10	UDL-10	直到孔洞良好地填埋

第 84 頁，共 89 頁(發明說明書)

實施例5-11	UDL-11	直到孔洞良好地填埋
實施例5-12	UDL-12	直到孔洞良好地填埋
實施例5-13	UDL-13	直到孔洞良好地填埋
實施例5-14	UDL-14	直到孔洞良好地填埋
實施例5-15	UDL-15	直到孔洞良好地填埋
比較例5-1	比較UDL-1	直到孔洞良好地填埋
比較例5-2	比較UDL-2	直到孔洞良好地填埋
比較例5-3	比較UDL-3	直到孔洞良好地填埋
比較例5-4	比較UDL-4	直到孔洞良好地填埋
比較例5-5	比較UDL-5	直到孔洞良好地填埋

【0240】

如表6所示，使用本發明之UDL-1~UDL-15形成了有機膜之實施例5-1~5-15，皆能良好地填埋直到孔洞底部，能期待即使被加工體有高低差亦有充分的填埋特性，可知具有作為多層處理用之有機膜材料為有用的特性。又，比較例亦獲得同樣的結果。

【0241】

實施例6-1~6-6(平坦化特性)

將有機膜形成用組成物(UDL-1、4、12~15)各塗佈在具有巨大孤立溝渠圖案(溝渠寬度 $10\mu\text{m}$ 、溝渠深度 $0.10\mu\text{m}$)之 SiO_2 晶圓基板上，於大氣中、 350°C 進行60秒煅燒後，使用Park Systems公司製NX10原子力顯微鏡(AFM)觀察溝渠部分與非溝渠部分之有機膜之高低差(圖2中之 δ)。結果示於表7。本評價中，高低差越小，可謂平坦化特性越良好。又，本評價中，深度 $0.10\mu\text{m}$ 之溝渠圖案通常使用膜厚約 $0.2\mu\text{m}$ 之有機膜形成用組成物予以平坦化，成為為了評價平坦化特性之優劣為嚴格的評價條件。

【0242】

[表7]

	有機膜形成用組成物	高低差(nm)
實施例6-1	UDL-1	80

實施例6-2	UDL-4	85
實施例6-3	UDL-12	75
實施例6-4	UDL-13	80
實施例6-5	UDL-14	75
實施例6-6	UDL-15	75

【0243】

如表7所示，添加了高沸點有機溶劑之實施例6-3~6-6與未添加高沸點有機溶劑之實施例6-1~6-2比較的話，實施例6-3~6-6的高低差為同程度、或減小，可知由於高沸點有機溶劑之添加使平坦性改善。亦能確認藉由調整本次發明化合物之有機溶劑組成，亦能改善平坦性。

【0244】

實施例7-1~7-15、比較例7-1~7-5(耐熱性試驗)

將有機膜形成用組成物(UDL-1~15、比較UDL-1~5)分別塗佈在Si基板上，於氮氣中於350°C烘烤60秒，測定膜厚。之後於450°C進行60秒烘烤後，再度測定膜厚。並且，依下式測定膜厚減少率(%)，定義此膜厚減少率為耐熱性之尺度。

$$ML = \{ (m1 - m2) / m1 \} \times 100$$

在此，上式中，ML 為膜厚減少率(%)，m1為350°C烘烤後之膜厚(nm)，m2為450°C烘烤後之膜厚(nm)。

耐熱性係膜厚減少率越小，則有機膜加熱時發生之昇華物、有機膜之分解物越少而良好。亦即，膜厚減少率越小，代表耐熱性越高。測定結果示於表8。

【0245】

[表8]

	有機膜形成用組成物	350°C烘烤後膜厚(nm)	450°C烘烤後膜厚(nm)	膜厚減少率(%)
實施例7-1	UDL-1	1938	1918	1.0
實施例7-2	UDL-2	1929	1915	0.7
實施例7-3	UDL-3	1942	1899	2.2
實施例7-4	UDL-4	1945	1903	2.2

實施例7-5	UDL-5	1856	1823	1.8
實施例7-6	UDL-6	1929	1910	1.0
實施例7-7	UDL-7	1847	1823	1.3
實施例7-8	UDL-8	1921	1905	0.8
實施例7-9	UDL-9	1882	1855	1.4
實施例7-10	UDL-10	1930	1912	0.9
實施例7-11	UDL-11	1940	1891	2.5
實施例7-12	UDL-12	1940	1917	1.2
實施例7-13	UDL-13	1944	1905	2.0
實施例7-14	UDL-14	1939	1918	1.1
實施例7-15	UDL-15	1944	1901	2.2
比較例7-1	比較UDL-1	1950	1764	9.5
比較例7-2	比較UDL-2	1920	1887	1.7
比較例7-3	比較UDL-3	1928	1865	3.3
比較例7-4	比較UDL-4	1932	1871	3.2
比較例7-5	比較UDL-5	1911	1849	3.2

【0246】

如表8所示，使用本發明之UDL-1~15形成了有機膜之實施例7-1~7-15，膜厚減少率壓抑在3%以下，可知耐熱性優異。又，若將具有相同取代基結構之實施例7-1與比較例7-2、實施例7-3與比較例7-3、實施例7-4與比較例7-4比較，可知取代基結構相同且進行蝕刻耐性之比較的話，具有蘇曼烯結構之化合物之耐熱性較優異。進而將蘇曼烯化合物彼此比較，實施例7-4與比較例7-5比較時，實施例7-4的耐熱性較優異，亦能確認本發明導入之炔丙基之有效性。

【0247】

實施例8-1~8-15、比較例8-1~8-5(塗佈性試驗)

將有機膜形成用組成物(UDL-1~15、比較UDL-1~5)分別塗佈在表9所示之Bare-Si基板、經六甲基二矽氮烷(HMDS)處理之基板、經SiON處理之基板上，於大氣中、350°C進行60秒烘烤，形成膜厚200nm之有機膜。使用光學顯微鏡(Nikon公司製ECLIPSE L200)觀察形成後之有機膜是否有塗佈異常。確認結果示於表9。

【0248】

[表9]

	有機膜形成用組成物	Bare-Si基板	HMDS處理基板	SiON基板
實施例8-1	UDL-1	無異常	無異常	無異常
實施例8-2	UDL-2	無異常	無異常	無異常
實施例8-3	UDL-3	無異常	無異常	無異常
實施例8-4	UDL-4	無異常	無異常	無異常
實施例8-5	UDL-5	無異常	無異常	無異常
實施例8-6	UDL-6	無異常	無異常	無異常
實施例8-7	UDL-7	無異常	無異常	無異常
實施例8-8	UDL-8	無異常	無異常	無異常
實施例8-9	UDL-9	無異常	無異常	無異常
實施例8-10	UDL-10	無異常	無異常	無異常
實施例8-11	UDL-11	無異常	無異常	無異常
實施例8-12	UDL-12	無異常	無異常	無異常
實施例8-13	UDL-13	無異常	無異常	無異常
實施例8-14	UDL-14	無異常	無異常	無異常
實施例8-15	UDL-15	無異常	無異常	無異常
比較例8-1	比較UDL-1	無異常	針孔缺陷	針孔缺陷
比較例8-2	比較UDL-2	無異常	針孔缺陷	針孔缺陷
比較例8-3	比較UDL-3	無異常	針孔缺陷	針孔缺陷
比較例8-4	比較UDL-4	無異常	針孔缺陷	針孔缺陷
比較例8-5	比較UDL-5	無異常	無異常	無異常

【0249】

如表9所示，使用本發明之UDL-1~UDL-15形成了有機膜之實施例8-1~8-15，無基板依存性，可形成無塗佈異常之均勻之有機膜。又，比較例8-1~8-4，除Bare-Si基板以外發生了針孔缺陷。比較例8-5能無基板依存性而成膜，確認了導入蘇曼烯結構所獲致之成膜性改善效果。

【0250】

如上，本發明之阻劑有機膜材料，具有高蝕刻耐性且蝕刻時之扭轉耐性優異，作為用於超微細且高精度之圖案加工之多層阻劑處理，尤其3層阻劑處理用有機膜極有用。

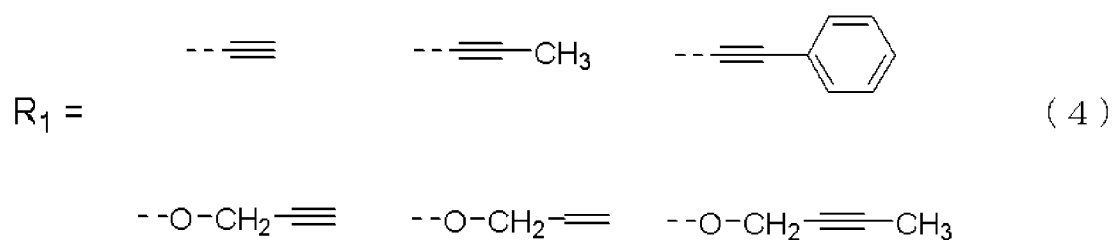
【0251】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態係例示，和本發明之申請專利範圍記載之技術思想有實質相同構成且發揮同樣作用效果者，皆包括在本發明之技術的範圍內。

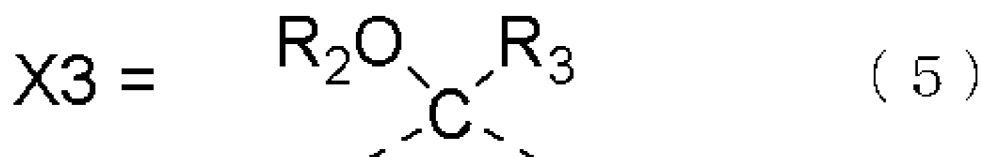
【符號說明】

【0252】

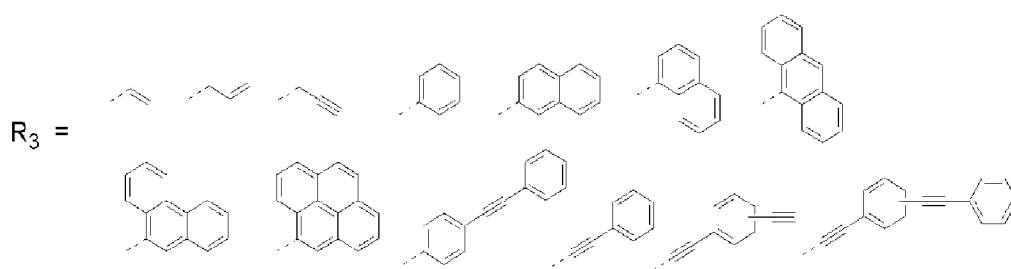
- 1:基板
- 2:被加工體
- 2a:於基板形成之圖案
- 3:有機膜
- 3a:有機膜圖案
- 4:含矽之阻劑中間膜
- 4a:含矽之阻劑中間膜圖案
- 5:阻劑上層膜
- 5a:阻劑圖案
- 6:特定部分



該通式(4)中，虛線為原子鍵，



該通式(5)中， R_2 為氫原子或碳數1~4之烷基， R_3 為下列之任意之基，虛線為原子鍵，



該 R_3 中，虛線為原子鍵。

【請求項2】

如請求項1之有機膜形成用組成物，其中，該通式(1)表示之化合物，利用凝膠滲透層析法得到之聚苯乙烯換算之重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_n 之比率 M_w/M_n 為 $1.00 \leq M_w/M_n \leq 1.15$ 。

【請求項3】

如請求項1或請求項2之有機膜形成用組成物，其中，該有機溶劑係1種以上之沸點未達180度之有機溶劑、與1種以上之沸點180度以上之有機溶劑之混合物。

【請求項4】

如請求項1或請求項2之有機膜形成用組成物，其中，該有機膜形成用組成物更含有界面活性劑及塑化劑中之1種以上。

【請求項5】

一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用如請求項1至請求項4中任一項之有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜，在該含矽之阻劑中間膜之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在該含矽之阻劑中間膜，將該已轉印圖案之含矽之阻劑中間膜作為遮罩，而以蝕刻將圖案轉印在該有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而以蝕刻在該被加工體形成圖案。

【請求項6】

一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用如請求項1至請求項4中任一項之有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上使用含矽之阻劑中間膜材料而形成含矽之阻劑中間膜，在該含矽之阻劑中間膜之上形成有機抗反射膜(BARC)，在該BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜並成為4層膜結構，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在該BARC膜及該含矽之阻劑中間膜，將該已轉印圖案之該含矽之阻劑中間膜作為遮罩，而以蝕刻將圖案轉印在該有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將該被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【請求項7】

一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用如請求項1至請求項4中任一項之有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜中之無機硬遮罩，在該無機硬遮罩之上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在該無機硬遮罩，將該已轉印圖案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在該有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將該被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【請求項8】

一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用如請求項1至請求項4中任一項之有機膜形成用組成物而形成有機膜，在該有機膜之上形成選自矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜中之無機硬遮罩，在該無機硬遮罩之上形成有機抗反射膜(BARC)，在該BARC上使用光阻劑組成物而形成阻劑上層膜並成為4層膜結構，在該阻劑上層膜形成電路圖案，將該已形成圖案之阻劑上層膜作為遮罩而以蝕刻將圖案轉印在該BARC膜與該無機硬遮罩，將該已轉印圖案之無機硬遮罩作為遮罩，以蝕刻將圖案轉印在該有機膜，再以該已轉印圖案之有機膜作為遮罩，而將該被加工體予以蝕刻並於該被加工體形成圖案。

【請求項9】

如請求項7或請求項8記載之圖案形成方法，其中，該無機硬遮罩以CVD法或ALD法形成。

【請求項10】

如請求項5至請求項8中任一項之圖案形成方法，其中，該電路圖案之形成係利用波長10nm以上300nm以下之光微影、以電子束所為之直接描繪、奈米壓模或該等之組合來形成電路圖案。

【請求項11】

如請求項5至請求項8中之任一項之圖案形成方法，其中，該電路圖案之形成係利用鹼顯影或有機溶劑來將電路圖案予以顯影。

【請求項12】

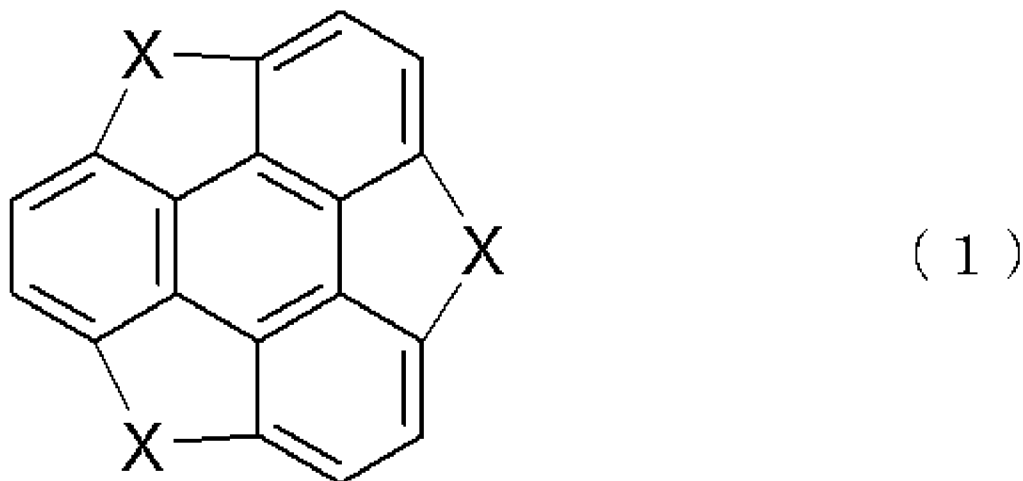
如請求項5至請求項8中任一項之圖案形成方法，其中，該被加工體係半導體裝置基板、金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜或金屬氧化氮化膜。

【請求項13】

如請求項12之圖案形成方法，其中，該金屬係矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鎳、銅、銀、金、鋁、銻、鎳、鎳、砷、鈮、鐵、鈹、鉍、鉬或該等之合金。

【請求項14】

一種化合物，係以下列通式(1)表示，



該通式(1)中，X為下列通式(3)、(5)表示之X₂~X₃中之任一基，亦可將2種以上之X予以組合使用，

【發明圖式】

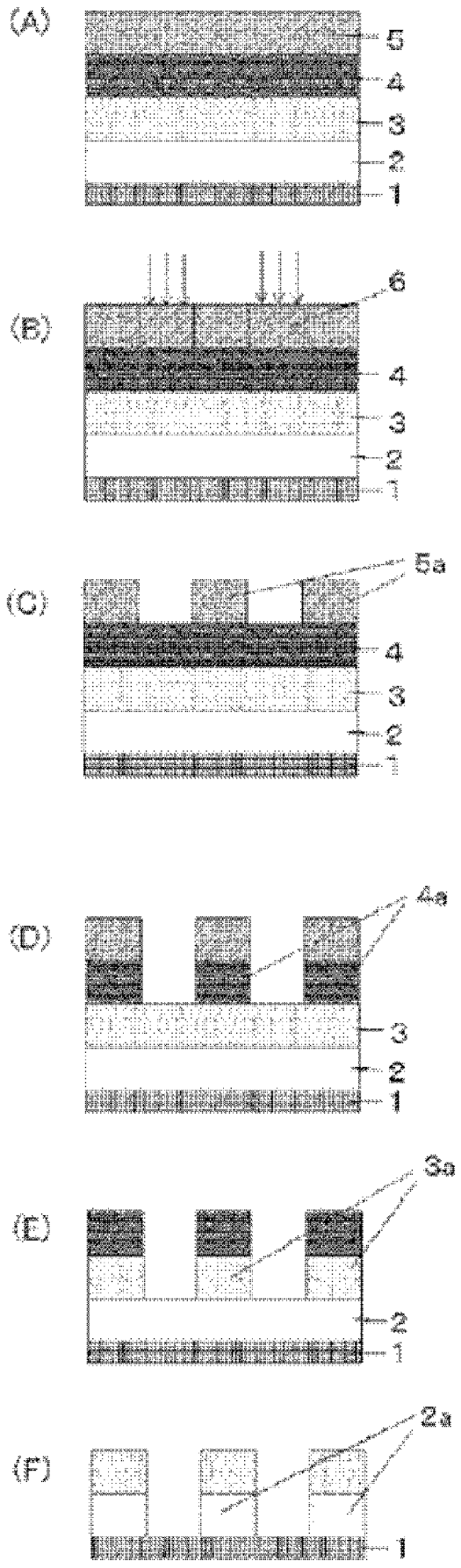


圖 1

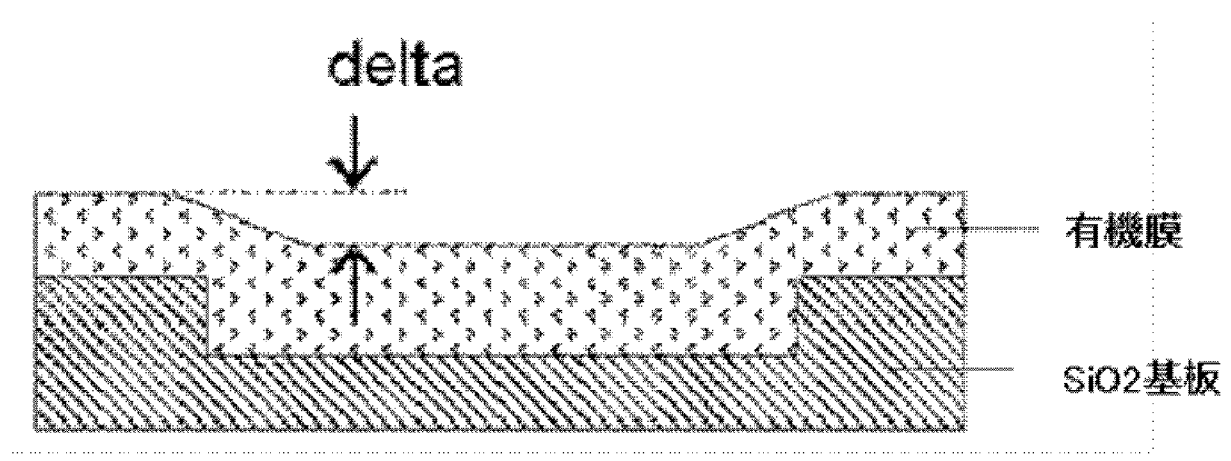


圖 2