



(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 I843863 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109120323

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 17 日

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

C07D251/30 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/17 日本

2019-111915

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP) ; 遠藤勇樹 ENDO, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200408685A

TW 200728924A

TW 201009503A

TW 201111913A

TW 201239047A

TW 201623222A

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

含有具二氟基苯乙烯基之雜環化合物之可濕蝕刻之阻劑下層膜形成組成物、經圖案化的基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

(57)摘要

提供一種阻劑下層膜，其係對於阻劑溶劑或身為鹼性水溶液的阻劑顯影液要能呈現良好的耐性，同時只對濕蝕刻藥液呈現去除性，理想則是呈現溶解性。一種阻劑下層膜形成組成物，係含有：溶劑、及具二氟基苯乙烯基之雜環化合物，例如含醯胺基的環狀化合物、例如活性質子化合物與具環氧基之雜環化合物前驅物的反應生成物。

I843863

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

含有具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之可濕蝕刻之阻劑下層膜形成組成物、經圖案化的基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

### 【中文】

提供一種阻劑下層膜，其係對於阻劑溶劑或身為鹼性水溶液的阻劑顯影液要能呈現良好的耐性，同時只對濕蝕刻藥液呈現去除性，理想則是呈現溶解性。一種阻劑下層膜形成組成物，係含有：溶劑、及具二氰基苯乙烯基之雜環化合物，例如含醯胺基的環狀化合物、例如活性質子化合物與具環氧基之雜環化合物前驅物的反應生成物。

【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】

含有具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之可濕蝕刻之阻劑下層膜形成組成物、經圖案化的基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明係有關於阻劑下層膜形成組成物、從該阻劑下層膜形成組成物所得到的阻劑下層膜、使用該阻劑下層膜形成組成物的經圖案化的基板之製造方法及半導體裝置之製造方法、以及具二氰基苯乙烯基之雜環化合物、及其製造方法。

### 【先前技術】

【0002】於半導體製造時，在基板與被形成在其上的阻劑膜之間設有阻劑下層膜，並形成所望之形狀的阻劑圖案的光微影製程，係廣為人知。在阻劑圖案形成後會進行阻劑下層膜之去除與基板之加工，但其步驟方面主要是使用乾蝕刻。再者，在基板加工後去除多餘的阻劑圖案或基底的阻劑下層膜的步驟中也是使用乾蝕刻，但為了製程步驟的簡略化或降低對加工基板之損傷等目的，有的時候會採用藥液所致之濕蝕刻。

【0003】在專利文獻1中係揭露：

- a. 預選的苯酚-或羧酸-官能性染料、與具有大於2.0

且未滿 10 之環氧官能價的聚(環氧)樹脂的染料-接枝羥基-官能性寡聚物反應生成物；該生成物係具有對基底層之 ARC 塗布為有效的光-吸收特性；

b. 從三聚氰胺、尿素、苯並胍胺或甘脲所衍生的烷基化氨基樹脂交聯劑；

c. 質子酸硬化觸媒；及 d. 含低乃至於中沸點醇的溶媒系；在該溶媒系中，醇是佔總溶媒含量之至少二十(20)重量%及醇的莫耳比是氨基樹脂之每當量甲醇單位的至少 4 對 1(4:1)；

由以上所組成，且 e. 從聚(環氧)分子所衍生的具有醚或酯鍵結之經過改良的 ARC 組成物，其中；

該經過改良的 ARC，係不會因為 ARCs 之熱硬化作用而發生阻劑/ARC 成分之相互混合，於標的曝光及 ARC 層厚下提供經過改善的光學濃度，而且不需要呈現高溶解度差的高分子量熱可塑性 ARC 黏結劑的，前述經過改良的 ARC 組成物。

然而，並未揭露具有 10 以上之環氧官能價的聚(環氧)樹脂，也未揭露含有雜環化合物之環氧化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本特表平 11-511194 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】在阻劑下層膜上塗布阻劑，使用放射線(例如 ArF 準分子雷射光、KrF 準分子雷射光、i 線)進行曝光、顯影，為了藉此獲得所望之阻劑圖案，阻劑下層膜係被要求，不會因為阻劑溶劑而發生剝離或損傷的此種良好的阻劑溶劑耐性。進而還被要求，對於在阻劑顯影步驟中主要被使用的阻劑顯影液(鹼性水溶液)，不會發生剝離或損傷的此種良好的阻劑顯影液耐性。甚至，阻劑下層膜係為了獲得所望之阻劑圖案，而被要求對於光微影步驟中所被使用的放射線，可抑制來自基底基板之反射，並且能夠抑制駐波所致之阻劑圖案之惡化的此種反射防止性能。甚至，在將該阻劑下層膜以乾蝕刻進行去除的情況，為了不對基底基板造成損傷，而被要求能夠以乾蝕刻迅速去除的此種蝕刻速度快(高蝕刻速率)的阻劑下層膜。尤其是，在以藥液所致之濕蝕刻來將阻劑下層膜予以去除的情況下，阻劑下層膜係被要求對於濕蝕刻藥液能夠呈現足夠的溶解性，能夠容易從基板去除。

【0006】另一方面，用來去除阻劑及阻劑下層膜所需之濕蝕刻藥液方面，係為了降低對加工基板之損傷，而會使用有機溶劑。甚至，為了提升阻劑及阻劑下層膜的去除性，而會使用鹼性之有機溶劑。然而，阻劑下層膜方面，主要對於身為有機溶劑的阻劑溶劑或身為鹼性水溶液的阻劑顯影液要能呈現良好的耐性，同時只對濕蝕刻藥液呈現去除性，理想則是呈現溶解性的這件事情，就先前技術而言是有極限的。本發明的目的係在解決上述之課題。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明係包含以下。

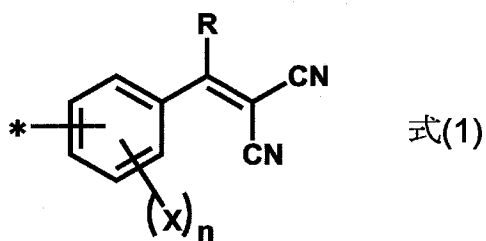
[1] 一種阻劑下層膜形成組成物，其係含有：具二氰基苯乙烯基之雜環化合物、以及溶劑。

[2] 如[1]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為含有醯胺基的環狀化合物。

[3] 如[1]或[2]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為活性質子化合物、與具環氧基之雜環化合物前驅物的反應生成物。

[4] 如[1]或[2]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述二氰基苯乙烯基係以下式(1)表示：

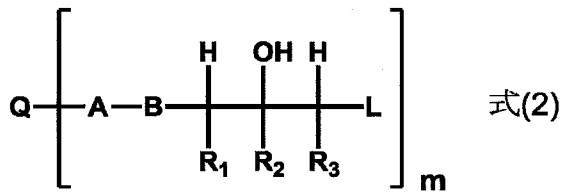
【化1】



(式(1)中，X係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基；R係表示氫原子、烷基或伸芳基；n係表示0至4之整數；\*係表示對雜環化合物之鏈結部分)。

[5] 如[1]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係以下式(2)表示：

【化2】



[式(2)中，

Q係為從雜環化合物摘除了m個末端原子之後的基；

m係為1至4之整數；

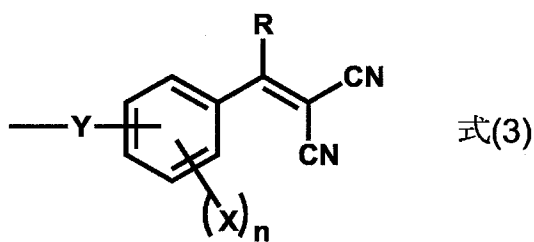
m個A各自獨立，係為直接鍵結、分枝或可被取代的碳原子數1至10之伸烷基，且伸烷基中亦可含有醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個B各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

m個L各自獨立，係以下式(3)表示：

【化3】



(式(3)中，Y係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R係表示氫原子、烷基或伸芳基；

n係表示0至4之整數；

n個X各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基)。

[6] 如[1]至[4]之任1項所記載之阻劑下層膜形成組成

物，其中，前述雜環係為三嗪三酮。

[7] 如[5]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(2)中的Q係為三嗪三酮。

[8] 如[4]或[5]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(1)及/或式(3)中的R係為氫原子。

[9] 如[5]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(3)中的Y係以醚鍵結或酯鍵結表示。

[10] 如[5]所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(2)中的A係以直接鍵結表示。

[11] 如[1]至[10]之任一項所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，還含有交聯劑及/或交聯觸媒。

[12] 如[1]至[11]之任一項所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，被使用於表面含銅之基板上。

[13] 一種阻劑下層膜，其特徵為，從[1]至[12]之任一項所記載之阻劑下層膜形成組成物所成之塗布膜去除溶劑所得。

[14] 如[13]所記載之阻劑下層膜，其中，係被形成在表面含銅之基板上。

[15] 一種經圖案化的基板之製造方法，其係包含：在表面含銅之基板上塗布[1]至[12]之任一項所記載之阻劑下層膜形成組成物並進行烘烤以形成阻劑下層膜的步驟；在前述阻劑下層膜上塗布阻劑並進行烘烤以形成阻劑膜的步驟；將已被前述阻劑下層膜與前述阻劑所覆蓋的半導體基板進行曝光的步驟；將曝光後的前述阻劑膜進行顯影，

進行圖案化的步驟。

[16] 一種半導體裝置之製造方法，其特徵為，包含：

在表面含銅之基板上，形成由[1]至[12]之任1項所記載之阻劑下層膜形成組成物所成之阻劑下層膜的步驟；和

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟；和

對阻劑膜照射光線或電子線與藉由其後之顯影而形成阻劑圖案的步驟，接著將阻劑圖案間露出之阻劑下層膜予以去除的步驟；和

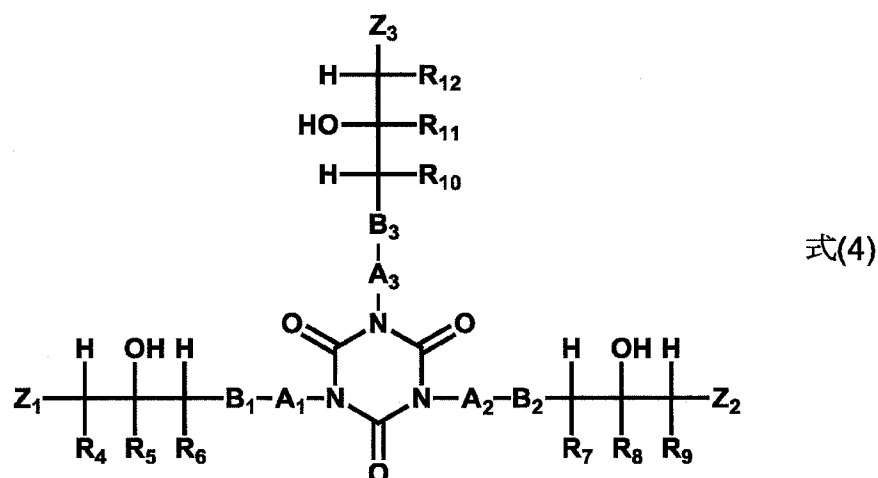
在已被形成的前述阻劑圖案間、理想為在阻劑下層膜已被去除的阻劑圖案間，進行鍍銅的步驟；和

將阻劑圖案及存在於其下的阻劑下層膜予以去除的步驟。

[17] 如[16]所記載之製造方法，其中，將前述阻劑下層膜予以去除的步驟之至少1者，是以濕式處理而被進行。

[18] 一種化合物，係以下式(4)表示：

【化 4】



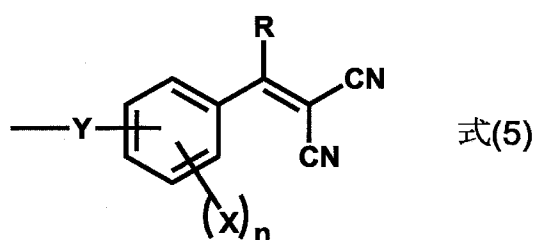
(式(4)中，A<sub>1</sub>至A<sub>3</sub>各自獨立，係為直接鍵結、可被取代的碳原子數1至6之伸烷基；

B<sub>1</sub>至B<sub>3</sub>各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R<sub>4</sub>至R<sub>12</sub>各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

Z<sub>1</sub>至Z<sub>3</sub>係為式(5)：

【化 5】



(式(5)中，

n個X各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基；

Y係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R係表示氫原子、烷基或伸芳基；

n係表示0至4之整數)。

[19] 一種具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之製造方法，其係包含：令具環氧基之雜環化合物前驅物、與具二氰基苯乙烯基之質子化合物進行反應的步驟。

[20] 一種具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之製造方法，其係包含：令具環氧基之雜環化合物前驅物、與具羰基之活性質子化合物進行反應而獲得中間體的步驟、以及將該中間體予以氰基化的步驟。

#### [發明效果]

**【0008】** 若依據本發明，則可提供一種阻劑下層膜，其係主要對於身為有機溶劑的阻劑溶劑或身為鹼性水溶液的阻劑顯影液要能呈現良好的耐性，同時只對濕蝕刻藥液呈現去除性，理想則是呈現溶解性。

#### **【實施方式】**

##### [阻劑下層膜形成組成物]

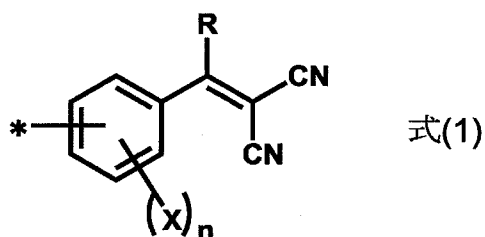
**【0009】** 本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物，係含有具二氰基苯乙烯基之雜環化合物、以及溶劑。

##### **【0010】**

##### [具二氰基苯乙烯基之雜環化合物]

本發明所謂的二氰基苯乙烯基，係指以下式表示的基。

【化6】



(式中，X係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基；R係表示氫原子、烷基或伸芳基；n係表示0至4之整數；\*係表示與雜環化合物之鍵結部分)。

【0011】本發明所謂的雜環化合物，係為在有機化學中被普通使用之用語的雜環化合物中所包含的意思，並沒有特別限定。可舉例如：呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯烷、哌啶、哌嗪、嗎福林、奎寧環、吲哚、嘌呤、喹啉、異喹啉、色烯、噻蒾、吩噻嗪、吩噁嗪、咕噸、吡啶、吩嗪、吡啶、乙內醯脲、三嗪、三聚氰酸等。

【0012】具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為含有醯胺基的環狀化合物為理想。又，具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為，具環氧基之雜環化合物前驅物與具二氰基苯乙烯基之活性質子化合物的反應生成物，或是將具環氧基之雜環化合物前驅物與具羰基之活性質子化合物的反應中間體予以氰基化所得的反應生成物為理想。

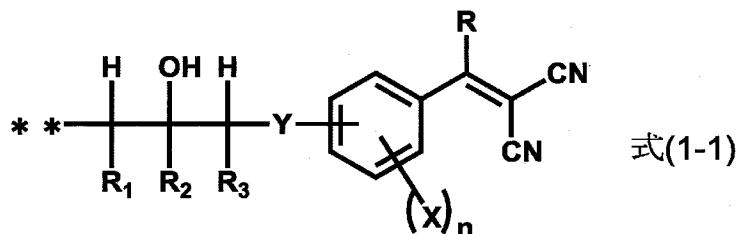
【0013】本發明所謂的活性質子化合物，係為在有機化學中被普通使用之用語的活性質子化合物中所包含的意思，並沒有特別限定。

上述活性質子化合物方面，可舉出具羥基之化合物、具羧基之化合物、具硫醇基之化合物、具胺基之化合物及具亞胺基之化合物，但具羥基或羧基之化合物為理想。

【0014】上述具羰基之活性質子化合物中的羰基方面，可舉出甲醯基(醛基)及酮基，但甲醯基為理想。

【0015】理想為，二氰基苯乙烯基係以下式(1-1)表示：

【化7】



(式(1-1)中， $R_1$ 至 $R_3$ ，係表示氫原子、甲基或乙基；

$X$ 係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、氰基或硝基；

$Y$ 係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

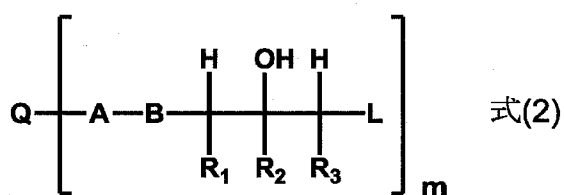
$R$ 係表示氫原子、烷基或伸芳基；

$n$ 係表示0至4之整數；\*\*係表示對雜環化合物前驅物之鍵結部分)。

【0016】理想為，雜環係為三嗪三酮。理想為，式(1-1)中的 $R$ 係為氫原子。理想為，式(1-1)中的 $Y$ 係以醚鍵結或酯鍵結表示。

【0017】理想為，具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係以下式(2)表示：

【化8】



[式(2)中，

Q係為從雜環化合物摘除了m個末端原子之後的基；

m係為1至4之整數；

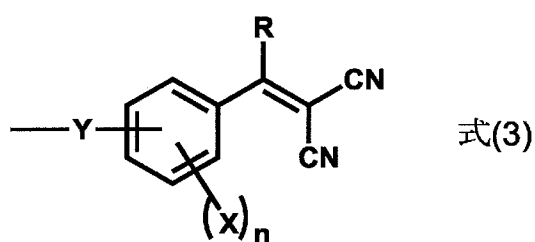
m個A各自獨立，係為直接鍵結、分枝或可被取代的碳原子數1至10之伸烷基，且伸烷基中亦可含有醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個B各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

m個L各自獨立，係以下式(3)表示：

【化9】



(式(3)中，Y係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R係表示氫原子、烷基或伸芳基；

n係表示0至4之整數；

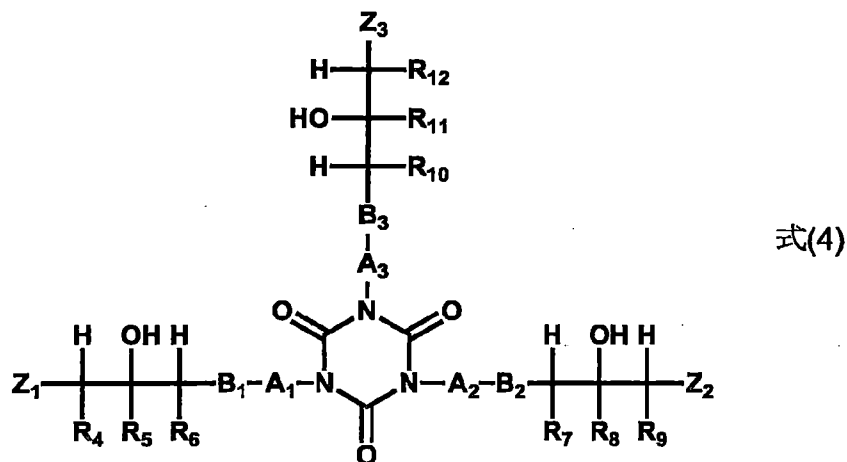
n個X各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基)。

【0018】理想為，式(3)中的Q係為三嗪三酮。理想

為，式(3)中的R係為氫原子。理想為，式(3)中的Y係以醚鍵結或酯鍵結表示。

【0019】理想為，具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係以下式(4)表示：

【化10】



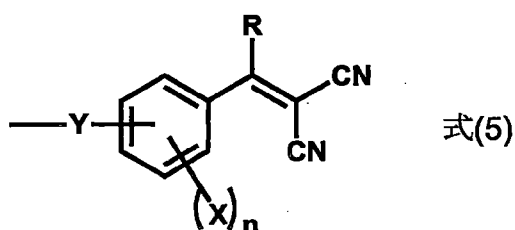
(式(4)中，A<sub>1</sub>至A<sub>3</sub>各自獨立，係為直接鍵結、可被取代的碳原子數1至6之伸烷基；

B<sub>1</sub>至B<sub>3</sub>各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R<sub>4</sub>至R<sub>12</sub>各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

Z<sub>1</sub>至Z<sub>3</sub>係為式(5)：

【化11】



(式(5)中，

n個X各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰

基、鹵素原子、氰基或硝基；

Y係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R係表示氫原子、烷基或伸芳基；

n係表示0至4之整數)。

【0020】上述烷基方面可舉出，取代基可有可無的直鏈或具分枝之烷基，可舉例如：甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、n-己基、異己基、n-庚基、n-辛基、環己基、2-乙基己基、n-壬基、異壬基、p-tert-丁基環己基、n-癸基、n-十二烷基壬基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基及二十烷基等。理想為碳原子數1至20之烷基，較理想為碳原子數1至12之烷基，更理想為碳原子數1至8之烷基，最理想為碳原子數1至4之烷基。

【0021】上述烷氧基方面，係可舉出對上述烷基鍵結了氧原子的基。例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

上述烷氧羰基方面，係可舉出對上述烷基鍵結了氧原子及羰基的基。例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基等。

上述伸烷基方面，係可舉出從上述烷基再摘除了氫原子之後的2價的基。例如伸甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基等。

上述伸芳基方面可舉出：伸苯基、o-甲基伸苯基、m-

甲基伸苯基、p-甲基伸苯基、 $\alpha$ -伸萘基、 $\beta$ -伸萘基、o-聯伸二苯基、m-聯伸二苯基、p-聯伸二苯基、1-伸蔥基、2-伸蔥基、9-伸蔥基、1-伸菲基、2-伸菲基、3-伸菲基、4-伸菲基及9-伸菲基。理想為碳原子數6至14之伸芳基，較理想為碳原子數6至10之伸芳基。

【0022】所謂鹵素原子係指通常的氟、氯、溴、碘之各原子。

【0023】本發明所謂的酯鍵結係包含-COO-及-OCO-。

【0024】

[具二氰基苯乙烯基之雜環化合物的調製]

上述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物，係亦可藉由下述2個方法而獲得。

【0025】

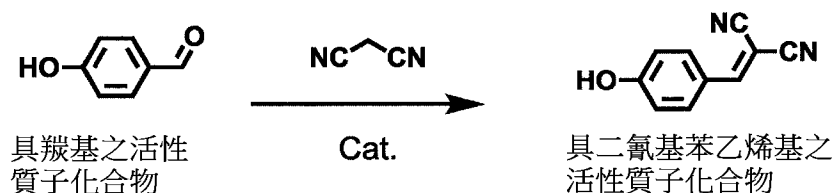
(具二氰基苯乙烯基之雜環化合物的合成法1)

令具二氰基苯乙烯基之活性質子化合物、與具環氧基之雜環化合物前驅物，藉由公知的任意之方法進行反應即可獲得。

【0026】具二氰基苯乙烯基之活性質子化合物，係藉由將具羰基之活性質子化合物予以氰基化而獲得。若將合成方案予以例示則如下述。

## 【化12】

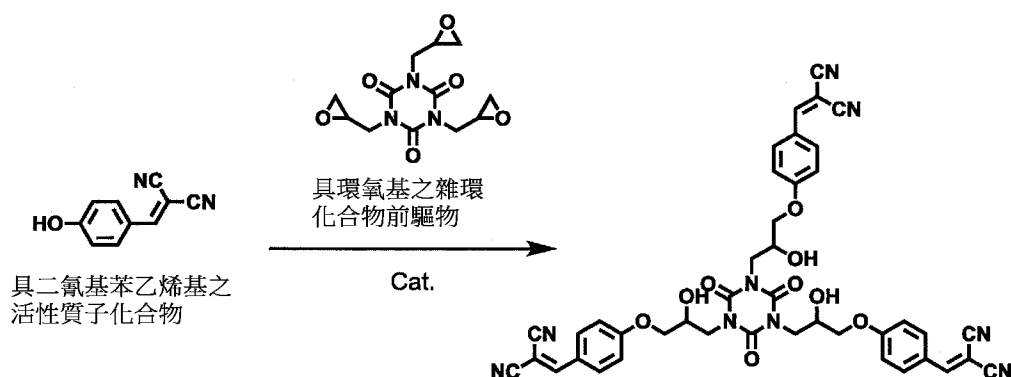
具二氰基苯乙烯基之質子化合物的合成法



【0027】若將令具二氰基苯乙烯基之活性質子化合物與具環氧基之雜環化合物前驅物進行反應的合成方案予以例示則如以下。

## 【化13】

具二氰基苯乙烯基之雜環化合物的合成法1



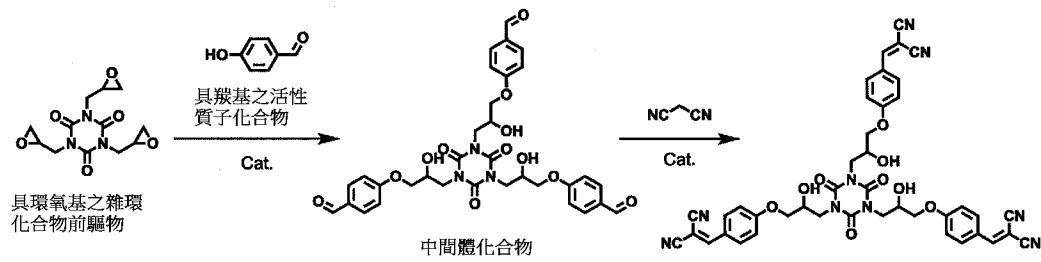
## 【0028】

(具二氰基苯乙烯基之雜環化合物的合成法2)

包含：令具環氧基之雜環化合物前驅物、與具羰基之活性質子化合物進行反應而獲得中間體化合物的步驟，以及將該中間體化合物，例如以上述所示的方法進行氰基化(二氰基化)的步驟。若將合成方案予以例示則如以下。

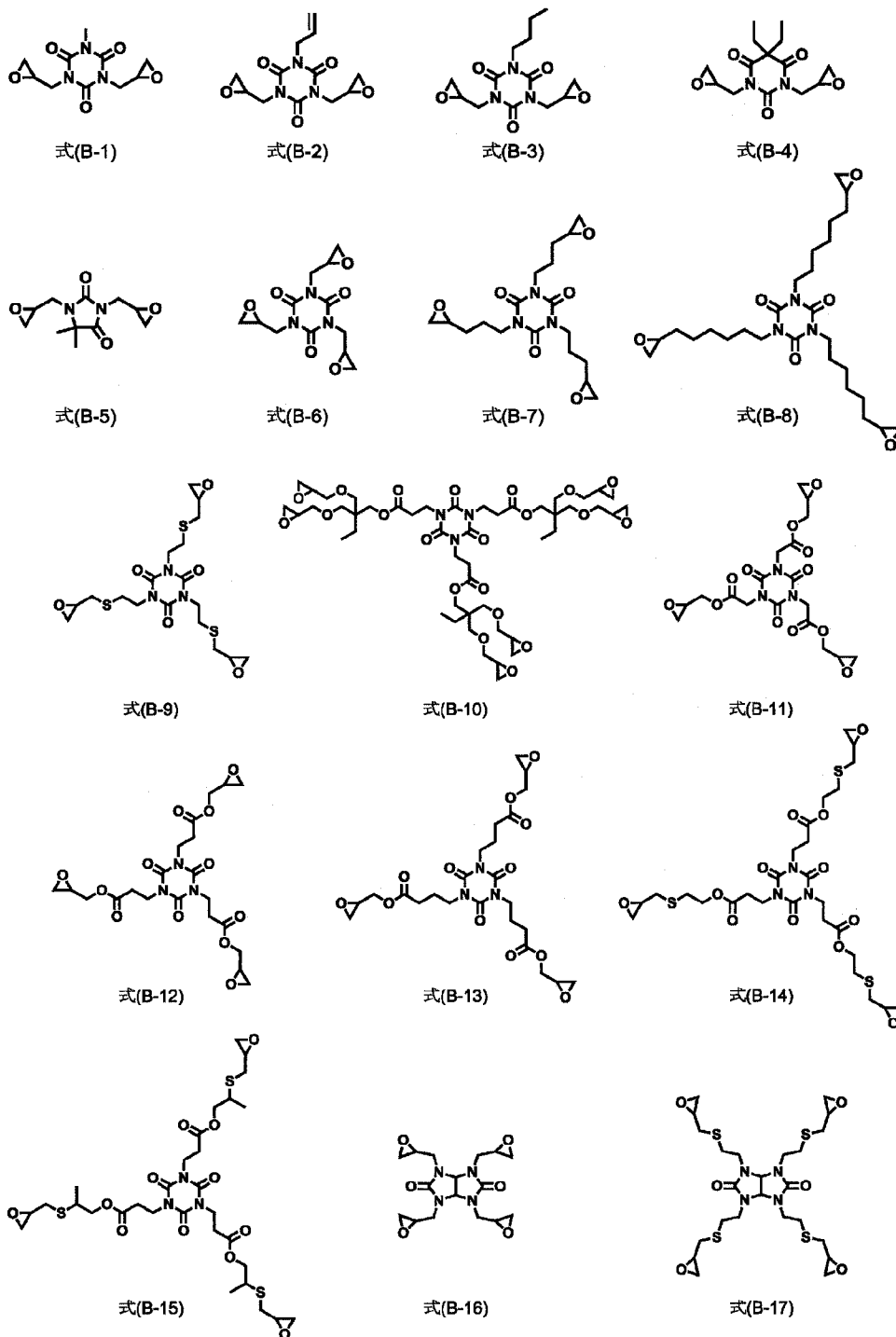
## 【化 1 4】

## 具二氰基苯乙烯基之雜環化合物的合成法2



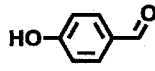
【0029】本案的具環氧基之雜環化合物前驅物方面雖然可以例示如下式(B-1)至(B-17)，但當然不限定於這些。

## 【化 1 5】

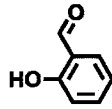


【0030】 本案中所謂的具羰基之活性質子化合物方面雖然可以例示例如下式(C-1)至(C-40)，但當然不限定於這些。

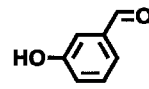
【化16-1】



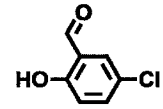
式(C-1)



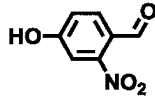
式(C-2)



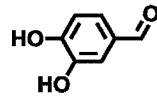
式(C-3)



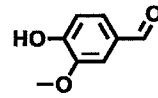
式(C-4)



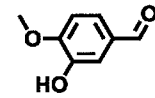
式(C-5)



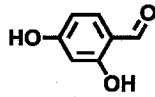
式(C-6)



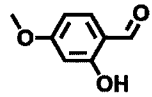
式(C-7)



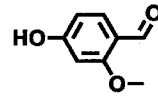
式(C-8)



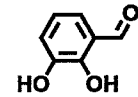
式(C-9)



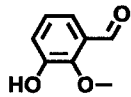
式(C-10)



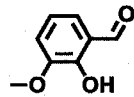
式(C-11)



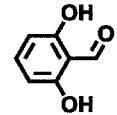
式(C-12)



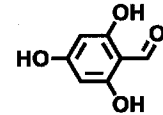
式(C-13)



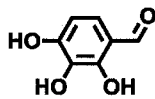
式(C-14)



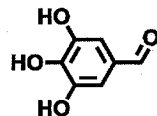
式(C-15)



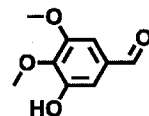
式(C-16)



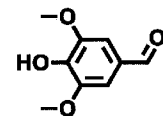
式(C-17)



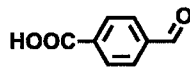
式(C-18)



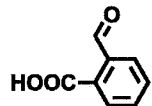
式(C-19)



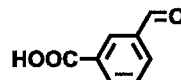
式(C-20)



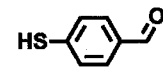
式(C-21)



式(C-22)

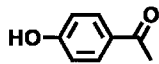


式(C-23)

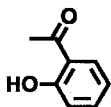


式(C-24)

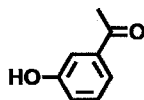
【化16-2】



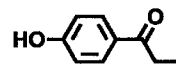
式(C-25)



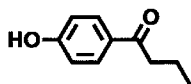
式(C-26)



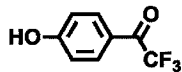
式(C-27)



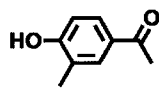
式(C-28)



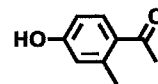
式(C-29)



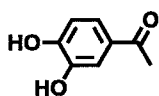
式(C-30)



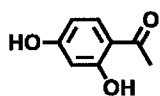
式(C-31)



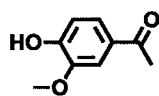
式(C-32)



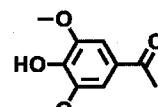
式(C-33)



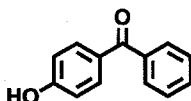
式(C-34)



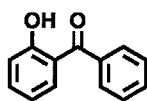
式(C-35)



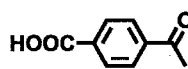
式(C-36)



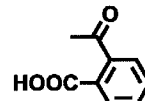
式(C-37)



式(C-38)



式(C-39)



式(C-40)

【0031】上述反應中所被使用的使環氧基活性化的觸媒方面係可舉例如：乙基三苯基溴化磷、溴化四丁磷這類第4級磷鹽、氯化三甲基苄基銨這類第4級銨鹽。其使用量通常是，對環氧基1當量，為0.001至1當量。

【0032】上述的反應雖然在無溶媒也可進行，但通常是使用溶媒來進行。溶媒方面只要是不會阻礙反應者，則全都可使用。可舉例如：1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯、四氫呋喃、二噁烷等之醚類。

【0033】反應溫度係通常為40℃至200℃。反應時間係隨著反應溫度而有種種選擇，但通常為30分鐘至50小時左右。

【0034】如上所得的化合物的重量平均分子量 $M_w$ 通

常是 200 至 3,000、或 500 至 2000。

**【0035】**

[溶劑]

本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物的溶劑方面，只要是能夠溶解上述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物及其他成分的溶劑都可使用，並無特別限制。尤其是，由於本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物是在均勻的溶液狀態下被使用，因此若考慮到其塗布性能，推薦併用在光微影步驟所被一般使用的溶劑。

**【0036】** 這類溶劑方面係可舉例如：乙酸甲基溶纖劑、乙酸乙酯溶纖劑、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、甲基異丁基甲醇、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚醋酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚醋酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚、二甘醇二丁醚丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁

酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸異丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、羥乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙醯乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、4-甲基-2-戊醇及 $\gamma$ -丁內酯等。這些溶劑係可單獨，或以二種以上之組合來做使用。

【0037】丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、環己酮等為理想。丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯為尤其理想。

### 【0038】

[交聯劑成分]

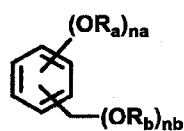
本發明的阻劑下層膜形成組成物可含有交聯劑成分。該交聯劑方面係可舉出三聚氰胺類、取代尿素類、或這些的聚合物類等。理想係為，具有至少2個交聯形成取代基

的交聯劑，如：甲氧基甲基化甘脲(例如四甲氧基甲基甘脲)、丁氧基甲基化甘脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯並胍胺、丁氧基甲基化苯並胍胺、甲氧基甲基化尿素、丁氧基甲基化尿素、或甲氧基甲基化硫脲等之化合物。又，亦可使用這些化合物的縮合體。

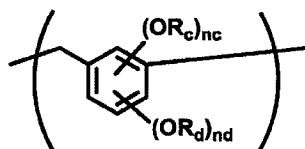
【0039】又，上述交聯劑方面係可使用在分子內含有具芳香族環(例如苯環、萘環)之交聯形成取代基的化合物。

【0040】該化合物係可舉出具有下式(6)之部分結構的化合物、或具有下式(7)之重複單位的聚合物或寡聚物。

【化17】



式(6)

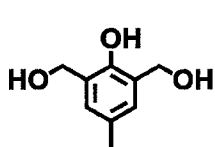


式(7)

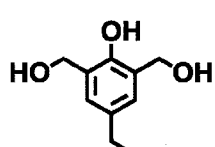
上述  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、及  $R_d$  係為氫原子或碳數 1 至 10 之烷基， $na$ 、 $nb$ 、 $nc$  及  $nd$  係分別表示 0 至 3 之整數。上述烷基係可使用上述的例示。

【0041】式(6)及式(7)的化合物、聚合物、寡聚物例示如下。

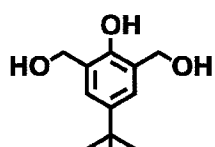
【化 1 8】



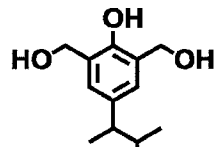
式(D-1)



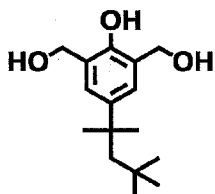
式(D-2)



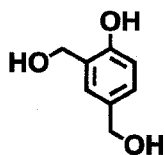
式(D-3)



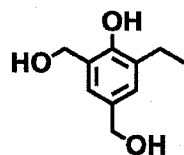
式(D-4)



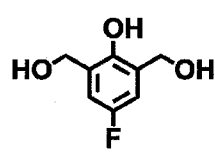
式(D-5)



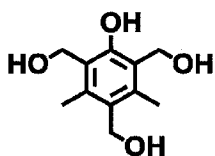
式(D-6)



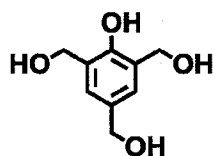
式(D-7)



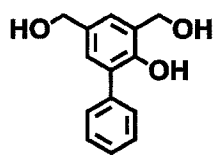
式(D-8)



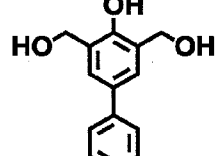
式(D-9)



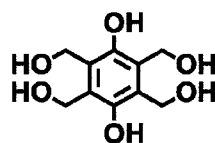
式(D-10)



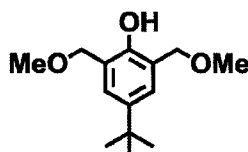
式(D-11)



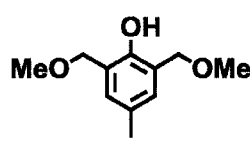
式(D-12)



式(D-13)

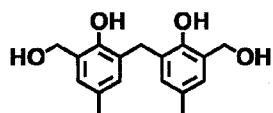


式(D-14)

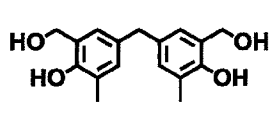


式(D-15)

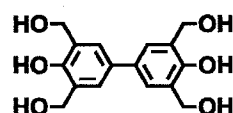
【化 1 9】



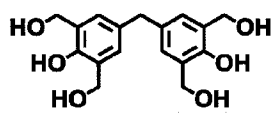
式(D-16)



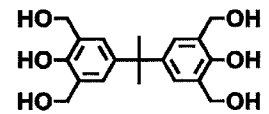
式(D-17)



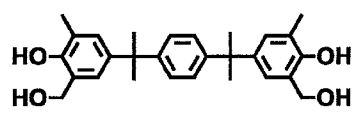
式(D-18)



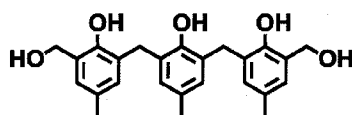
式(D-19)



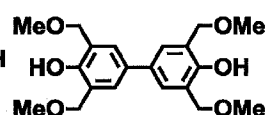
式(D-20)



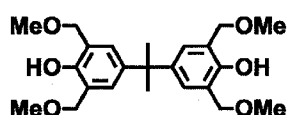
式(D-21)



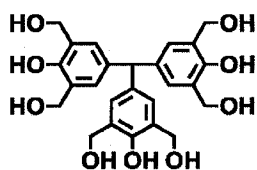
式(D-22)



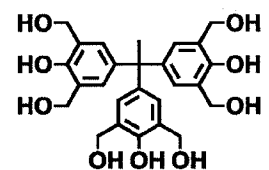
式(D-23)



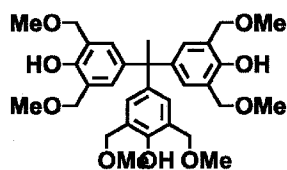
式(D-24)



式(D-25)



式(D-26)



式(D-27)

【0042】上述化合物係可作為旭有機材工業股份有限公司、本州化學工業股份有限公司的產品而取得。例如上述交聯劑之中式(D-24)的化合物是可作為旭有機材工業股份有限公司、商品名TM-BIP-A而取得。

交聯劑的添加量，係隨著所使用的塗布溶媒、所使用的基底基板、所被要求的溶液黏度、所被要求的膜形狀等而變動，但相對於全固形分而為0.001至80質量%、理想為0.01至50質量%、更理想為0.05至40質量%。雖然這些交聯劑也會發生自我縮合所致之交聯反應，但本發明的上述反應生成物中存在有交聯性取代基的情況下，則可引發與這些交聯性取代基的交聯反應。

#### 【0043】

[酸及/或酸產生劑]

本發明的阻劑下層膜形成組成物係可含有酸及/或酸產生劑。

酸方面可舉例如：p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎂三氟甲磺酸、吡啶鎂-p-甲苯磺酸、吡啶鎂苯酚磺酸、水楊酸、5-磺基水楊酸、4-苯酚磺酸、樟腦磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸、萘甲酸等。

酸係可只使用一種，或可組合二種以上來做使用。摻含量係相對於全固形分，通常為0.0001至20質量%、理想為0.0005至10質量%、更理想為0.01至3質量%。

【0044】酸產生劑方面，係可舉出熱酸產生劑或光酸

產生劑。

熱酸產生劑方面係可舉出：吡啶鎊三氟甲磺酸、吡啶鎊-p-甲苯磺酸、吡啶鎊苯酚磺酸、2,4,4,6-四溴環己二烯酮、安息香甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯、其他有機磺酸烷基酯等。

【0045】光酸產生劑，係在阻劑的曝光時，會產生酸。因此，可調整下層膜的酸性度。這是用來調整下層膜之酸性度使其配合上層之阻劑之酸性度所需的方法之一。又，藉由下層膜的酸性度之調整，可調整被形成在上層的阻劑的圖案形狀。

本發明的阻劑下層膜形成組成物中所含之光酸產生劑方面係可舉出：鎊鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0046】鎊鹽化合物方面係可舉出：二苯基鎊六氟磷酸鹽、二苯基鎊三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎊九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎊全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎊樟腦磺酸鹽、雙(4-tert-丁基苯基)鎊樟腦磺酸鹽及雙(4-tert-丁基苯基)鎊三氟甲烷磺酸鹽等之鎊鹽化合物、及三苯基鎊六氟銻酸鹽、三苯基鎊九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基鎊樟腦磺酸鹽及三苯基鎊三氟甲烷磺酸鹽等之鎊鹽化合物等。

【0047】磺醯亞胺化合物方面係可舉例如：N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲烷磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等。

【0048】二磺醯基重氮甲烷化合物方面可舉例如：雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、及甲基磺醯基-p-甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0049】酸產生劑係可只使用一種，或可組合二種以上來做使用。

酸產生劑被使用的情況下，其比率方面係為，相對於阻劑下層膜形成組成物的固形分100質量份，通常為0.0001至20質量%，理想為0.0005至10質量%，更理想為0.01至3質量%。

#### 【0050】

[其他成分]

在本發明的阻劑下層膜形成組成物中，為了不發生針孔或條紋等，進一步提升對於表面不均的塗布性，而可摻合界面活性劑。界面活性劑方面可舉例如：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂醯醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯油醚等之聚氧乙烷醚類、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烷壬基酚醚等之聚氧乙烷基烯丙基醚類、聚氧乙烷/聚氧丙烷嵌段共聚物類、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單油酸酯、去水山梨醇三油酸酯、去水山梨醇三硬脂酸酯等之去水山梨醇脂肪酸酯類、聚氧乙烷去水山梨醇單月桂酸酯、聚氧乙烷去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烷去水山梨醇單

硬脂酸酯、聚氧乙炔去水山梨醇三油酸酯、聚氧乙炔去水山梨醇三硬脂酸酯等之聚氧乙炔去水山梨醇脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、F TOP EF301、EF303、EF352 (Tochem Products股份有限公司製，商品名)、MEGAFAC F171、F173、R-40、R-40N、R-40LM(DIC股份有限公司製，商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M股份有限公司製，商品名)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子股份有限公司製，商品名)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業股份有限公司製)等。這些界面活性劑的摻含量，係相對於阻劑下層膜材料之全固形分，通常為2.0質量%以下，理想為1.0質量%以下。這些界面活性劑係可單獨使用，也可以二種以上之組合來做使用。界面活性劑被使用的情況下，其比率方面係為，相對於阻劑下層膜形成組成物的固形分100質量份，而為0.0001至5質量份、或0.001至1質量份、或0.01至0.5質量份。

**【0051】** 本發明的阻劑下層膜形成組成物中係可添加吸光劑、流變調整劑、接著輔助劑等。流變調整劑，係對於提升下層膜形成組成物之流動性而言，是有效的。接著輔助劑，係對於提升半導體基板或阻劑與下層膜之密接性而言，是有效的。

**【0052】** 吸光劑方面則可合適地使用例如「工業用色素之技術與市場」(CMC出版)或「染料便覽」(有機合成化

學協會編)所記載之市售的吸光劑，例如：C.I.Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 及 124；C.I.Disperse Orange1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及73；C.I.Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及210；C.I.Disperse Violet 43；C.I.Disperse Blue 96；C.I.Fluorescent Brightening Agent 112, 135 及 163；C.I.Solvent Orange2及45；C.I.Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及49；C.I.Pigment Green 10；C.I.Pigment Brown 2等。上述吸光劑通常是以相對於阻劑下層膜形成組成物之全固形分而為10質量%以下，理想為5質量%以下之比率被摻合。

【0053】流變調整劑主要用來提高阻劑下層膜形成組成物之流動性，尤其是在烘烤步驟中，為了提升阻劑下層膜的膜厚均勻性或提高之阻劑下層膜形成組成物往孔內部之充填性的目的，而被添加。具體例方面可舉出：鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁基異癸基酯等之鄰苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己二酸辛基癸基酯等之己二酸衍生物、馬來酸二正丁酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二壬酯等之馬來酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫呋喃甲酯等之油酸衍生物或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等之硬脂酸衍生物。這些流變調整劑通常是以相對於阻劑下層膜形成組成物之

全固形分而為未滿30質量%之比率被摻合。

【0054】接著輔助劑主要是為了提升基板或阻劑與阻劑下層膜形成組成物之密接性，尤其是在顯影時為了使阻劑不會剝離之目的，而被添加。具體例方面可舉出：三甲基氯矽烷、二羥甲基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等之氯矽烷類、三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二羥甲基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等之烷氧矽烷類、六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽基)脲、二甲基三甲基矽胺、三甲基矽咪唑等之矽氮烷類、羥甲基三氯矽烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油醚基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷類、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、脲唑、硫脲嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等之雜環式化合物、或1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等之尿素、或硫脲化合物。這些接著輔助劑通常是以相對於阻劑下層膜形成組成物之全固形分而為未滿5質量%，理想為未滿2質量%之比率被摻合。

【0055】本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物之固形分通常是設成0.1至70質量%，理想為0.1至60質量%。固形分係為從阻劑下層膜形成組成物去除了溶劑之後的全成分之含有比率。固形分中的上述反應生成物之比率，係按照1至100質量%、1至99.9質量%、50至99.9質量%、50至95質量%、50至90質量%之順序而越來越理想。

【0056】阻劑下層膜形成組成物是否為均勻的溶液狀態的評價尺度之一，係為觀察特定之微濾網的通過性，但本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物係可通過孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 的微濾網，呈現均勻的溶液狀態。

【0057】上述微濾網材質方面可舉出：PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物)等之氟系樹脂、PE(聚乙烯)、UPE(超高分子量聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PSF(聚砜)、PES(聚醚砜)、尼龍，但以PTFE(聚四氟乙烯)製為理想。

#### 【0058】

[基板]

於本發明中，半導體裝置之製造時所被使用的基板係包含有例如：矽晶圓基板、矽/二氧化矽被覆基板、氮化矽基板、玻璃基板、ITO基板、聚醯亞胺基板、及低介電常數材料(low-k材料)被覆基板等。

此外，最近在半導體製造步驟的三維構裝領域中，以半導體晶片間的配線長度縮短化所致之高速回應性、省電化為目的，而開始適用FOWLP製程。在作成將半導體晶片間之配線的RDL(重新配線)步驟中，配線構件方面會使用銅(Cu)，而隨著銅配線的細微化，必須適用反射防止膜(阻劑下層膜形成組成物)。本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物，係對表面含銅之基板仍可合適地適用。

#### 【0059】

[阻劑下層膜及半導體裝置之製造方法]

以下說明，使用了本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物的阻劑下層膜及半導體裝置之製造方法。

**【0060】** 在上述的半導體裝置之製造時所被使用的基板(例如表面含銅之基板)之上，藉由旋轉塗布機、塗布器等之適當的塗布方法，塗布本發明的阻劑下層膜形成組成物，其後，藉由燒成而形成阻劑下層膜。

燒成的條件方面，係從燒成溫度80℃至400℃、燒成時間0.3至60分鐘之中，適宜地選擇。理想為，燒成溫度150℃至350℃，燒成時間0.5至2分鐘。此處，所被形成的下層膜的膜厚方面係為例如10至1000nm、或20至500nm、或30至400nm、或50至300nm。

**【0061】** 又，在本發明所涉及之有機阻劑下層膜上亦可形成無機阻劑下層膜(硬遮罩)。例如，除了將WO2009/104552A1中所記載的含矽阻劑下層膜(無機阻劑下層膜)形成組成物以旋轉塗布加以形成的方法以外，還可將Si系的無機材料膜以CVD法等來加以形成。

**【0062】** 接下來在該阻劑下層膜之上，形成阻劑膜，例如光阻的層。光阻的層之形成，係可藉由從阻劑下層膜形成組成物所成之塗布膜去除溶劑的公知的方法，亦即對光阻組成物溶液的下層膜上藉由塗布及燒成，即可進行。光阻的膜厚方面係為例如50至10000nm、或100至2000nm。

**【0063】** 被形成在阻劑下層膜之上的光阻方面，係只要對於曝光所使用的光能夠感光者即可，並無特別限定。

負型光阻及正型光阻皆可使用。係有：由酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所成之正型光阻、由具會因酸分解而提高鹼溶解速度之基的黏結劑與光酸產生劑所成之化學增強型光阻、由會因酸分解而提高光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑所成之化學增強型光阻、及由具會因酸分解而提高鹼溶解速度之基的黏結劑與會因酸分解而提高光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增強型光阻等。可舉例如：Chypre公司製商品名APEX-E、住友化學工業股份有限公司製商品名PAR710、及信越化學工業股份有限公司製商品名SEPR430等。又，可舉出例如：如Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334(2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364(2000)、或Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374(2000)中所記載的，含氟原子聚合物系光阻。

【0064】接著，藉由光或電子線之照射與顯影，而形成阻劑圖案。首先，通過所定之遮罩而進行曝光。曝光係可使用近紫外線、遠紫外線、或極紫外線(例如EUV(波長13.5nm))等。具體而言，可使用i線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)及F<sub>2</sub>準分子雷射(波長157nm)等。這些之中又以i線(波長365nm)為理想。曝光後，亦可因應需要而進行曝光後加熱(post exposure bake)。曝光後加熱，係從加熱溫度70℃至150℃、加熱時間0.3至10分鐘，以適宜選擇的條件而進行。

【0065】又，本發明中，作為阻劑可取代光阻而使用

電子束微影用阻劑。電子束阻劑，可使用負型、正型之任一者。係有：由酸產生劑與具會因酸分解而改變鹼溶解速度之基的黏結劑所成之化學增強型阻劑、由鹼可溶性黏結劑與酸產生劑與會因酸分解而改變阻劑之鹼溶解速度之低分子化合物所成之化學增強型阻劑、由酸產生劑與具會因酸分解而改變鹼溶解速度之基的黏結劑與會因酸分解而改變阻劑之鹼溶解速度之低分子化合物所成之化學增強型阻劑、由具會因電子線而分解而改變鹼溶解速度之基的黏結劑所成之非化學增強型阻劑、由具會因電子線而被切斷而改變鹼溶解速度之部位的黏結劑所成之非化學增強型阻劑等。使用這些電子束阻劑時，也是與把照射源設成電子束而使用光阻的情況同樣地，可形成阻劑圖案。

**【0066】** 接著，以顯影液進行顯影。藉此，例如使用正型光阻時，曝光後之部分的光阻被除去，形成光阻圖案。

顯影液方面可舉例如氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼金屬氫氧化物之水溶液、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等之氫氧化四級銨之水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等之胺水溶液等之鹼性水溶液。此外，也可在這些顯影液中添加界面活性劑等。顯影的條件方面可從溫度5至50℃、時間10至600秒中做適宜選擇。

**【0067】** 在本發明中係可在基板上將有機下層膜(下層)進行了成膜之後，在其上將無機下層膜(中間層)進行成膜，然後在其上被覆光阻(上層)。藉此可使光阻的圖案寬

度變得較窄，即使為了防止圖案倒毀而將光阻予以薄薄地被覆的情況下，仍可藉由選擇適切的蝕刻氣體來進行基板的加工。例如，可拿對光阻蝕刻速度非常快的氟系氣體作為蝕刻氣體來對阻劑下層膜進行加工，也可拿對無機下層膜蝕刻速度非常快的氟系氣體作為蝕刻氣體來進行基板的加工，甚至也可拿對有機下層膜蝕刻速度非常快的氧系氣體作為蝕刻氣體來進行基板的加工。

【0068】然後，把如此形成之光阻的圖案當作保護膜，進行無機下層膜的去除，接下來把經圖案化之光阻及無機下層膜所成之膜當作保護膜，進行有機下層膜的去除。最後，把經圖案化之無機下層膜及有機下層膜當作保護膜，進行半導體基板的加工。

【0069】首先，將光阻已被去除之部分的無機下層膜藉由乾蝕刻予以去除，使半導體基板露出。無機下層膜之乾蝕刻，可使用四氟甲烷( $\text{CF}_4$ )、全氟環丁烷( $\text{C}_4\text{F}_8$ )、全氟丙烷( $\text{C}_3\text{F}_8$ )、三氟甲烷、一氧化碳、氫、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮及三氟化氯、氯、三氯硼烷及二氯硼烷等之氣體。無機下層膜之乾蝕刻係使用鹵素系氣體為理想，藉由氟系氣體來進行是較為理想。氟系氣體方面可舉例如四氟甲烷( $\text{CF}_4$ )、全氟環丁烷( $\text{C}_4\text{F}_8$ )、全氟丙烷( $\text{C}_3\text{F}_8$ )、三氟甲烷、及二氟甲烷( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )等。

【0070】其後，把由經圖案化之光阻及無機下層膜所成之膜當作保護膜而進行有機下層膜之去除。

含矽原子較多的無機下層膜，由於在氧系氣體所致之

乾蝕刻中難以去除，因此有機下層膜之去除經常會藉由氧系氣體所致之乾蝕刻而進行。

【0071】最後進行半導體基板的加工。半導體基板的加工係藉由氟系氣體所致之乾蝕刻而被進行為理想。

氟系氣體方面可舉例如四氟甲烷(CF<sub>4</sub>)、全氟環丁烷(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)、全氟丙烷(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)、三氟甲烷、及二氟甲烷(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)等。

【0072】又，在阻劑下層膜之上層，係可在光阻的形成前，形成有機系的反射防止膜。這裡所被使用的反射防止膜組成物方面係無特別限制，可從目前為止於光微影製程中所被慣用者之中做任意選擇而使用，又，可藉由慣用的方法，例如旋轉機、塗布機所致之塗布及燒成來進行反射防止膜之形成。

【0073】以阻劑下層膜形成組成物而被形成的阻劑下層膜，係又隨著在光微影製程中所被使用的光的波長，有時會對該光具有吸收性。然後，在如此的情況下，就可作為具有防止來自基板之反射光之效果的反射防止膜而發揮機能。再者，以本發明的阻劑下層膜形成組成物所被形成的下層膜，係也可作為硬遮罩而發揮機能。本發明的下層膜也可作為：用來防止基板與光阻之相互作用所需的層、具有用來防止光阻中所使用之材料或對光阻之曝光時所產生之物質對基板的不良作用之機能的層、具有防止在加熱燒成時從基板所產生的物質往上層光阻擴散之機能的層、及用來減少半導體基板介電體層所致之對光阻層之毒害效

應所需之隔絕層等來使用。

【0074】又，以阻劑下層膜形成組成物而被形成的下層膜，係可適用於雙鑲嵌製程(Dual Damascene Process)中所被使用的已被形成有貫孔之基板，可作為能夠把孔洞無間隙地填滿的填充材來使用。又，亦可作為用來將具凹凸之半導體基板的表面予以平坦化所需之平坦化材來使用。

【0075】另一方面，為了製程步驟之簡略化或降低基板損傷、成本削減等目的，也考慮取代乾蝕刻去除，改為使用藥液的濕蝕刻去除所致之手法。然而，先前的來自於阻劑下層膜形成組成物的阻劑下層膜，原本是為了要抑制阻劑塗布時與阻劑的混合，而必須設成具有溶劑耐性的硬化膜。又，在阻劑圖案化時，為了使阻劑顯像而必須使用顯影液，而對該顯影液的耐性也是不可或缺的。因此，要讓硬化膜對於阻劑溶劑或顯影液具不溶性且只對濕蝕刻液具可溶性，這在先前技術中是有困難的。可是，若依據本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物，則可提供能此種以濕蝕刻液就能蝕刻(去除)的阻劑下層膜。

【0076】濕蝕刻液方面係例如，含有有機溶媒為理想，亦可含有酸性化合物或鹼性化合物。有機溶劑方面係可舉出：二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、二甘醇二甲醚等。酸性化合物方面係可舉出無機酸或有機酸，無機酸方面係可舉出鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等，有機酸方面係可舉出：p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、水楊酸、5-磺

基水楊酸、4-苯酚磺酸、樟腦磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、醋酸、丙酸、三氟乙酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸、萘甲酸等。又，鹼性化合物係可舉出無機鹼基或有機鹼基，無機鹼基方面係可舉出：氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等之氫氧化四級銨、乙醇胺、丙胺、二乙氨基乙醇、乙二胺等之胺類。再者，前述濕蝕刻液係可只使用一種有機溶媒，或可組合二種以上來做使用。又，酸性化合物或鹼性化合物係可只使用一種，或可組合二種以上來做使用。酸性化合物或鹼性化合物之摻含量係相對於濕蝕刻液而為0.01至20重量%，理想為0.1至5重量%，尤其理想係為0.2至1重量%。又，濕蝕刻液方面理想為含鹼性化合物的有機溶媒，尤其理想係為含有二甲基亞砷與氫氧化四甲銨的混合液。

【0077】此外，最近在半導體製造步驟的三維構裝領域中，FOWLP(Fan-Out Wafer Level Package)製程開始被適用，在形成銅配線的RDL(重新配線)步驟中，可適用阻劑下層膜。

在代表性的RDL步驟中，係不限於以下所說明。首先，在半導體晶片上令感光性絕緣膜進行成膜之後，藉由進行光照射(曝光)與顯影所致之圖案化，而使半導體晶片電極部被開口。接下來，作為配線構件的藉由鍍銅配線步驟而加以形成所需的銅薄片層，是藉由濺鍍而成膜。然後，將阻劑下層膜與光阻層依序成膜後，進行光照射與顯

影，進行阻劑的圖案化。多餘的阻劑下層膜係藉由乾蝕刻而被去除，在露出的阻劑圖案間的銅薄片層上進行電解鍍銅，形成作為第一配線層的銅配線。然後，將多餘的阻劑及阻劑下層膜及銅薄片層藉由乾蝕刻或濕蝕刻或其雙方而去除。然後，已形成的銅配線層再次以絕緣膜做了被覆之後，按照銅薄片層、阻劑下層膜、阻劑之順序進行成膜，並藉由進行阻劑圖案化、阻劑下層膜去除、鍍銅，而形成第二銅配線層。重複該步驟，在形成了目的之銅配線後，形成電極取出用的凸塊。

本發明所涉及之阻劑下層膜形成組成物，由於可將阻劑下層膜以濕蝕刻加以去除，因此作為此種RDL步驟中的阻劑下層膜，從製程步驟的簡略化或對加工基板的損傷降低之觀點來看，可特別合適地使用。

#### [實施例]

【0078】接著舉出實施例來具體說明本發明的內容，但本發明係不限定於此。

【0079】揭示下述合成例中所得的聚合物的重量平均分子量之測定時所使用的裝置等。

裝置：東曹股份有限公司製HLC-8320GPC

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

管柱溫度：40℃

流量：0.35mL/分鐘

溶離液：四氫呋喃(THF)

標準試料：聚苯乙烯(東曹股份有限公司)

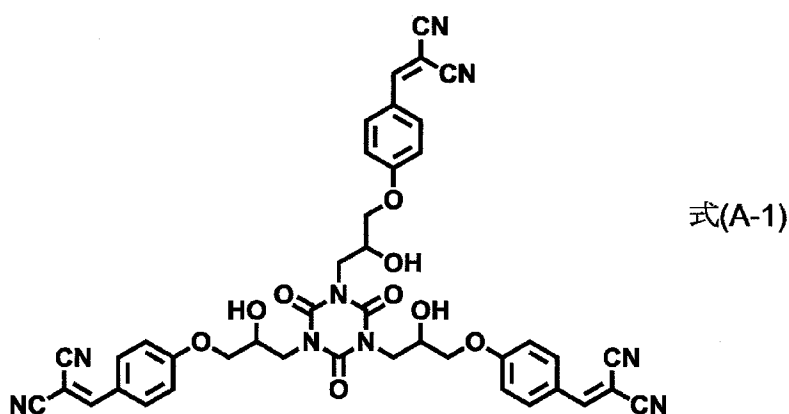
**【0080】**

<合成例 1>

將三嗪型環氧化合物(產品名：TEPIC，日產化學股份有限公司製，環氧官能價：10.03 eq./kg)10.00g、4-羥基苯甲醛12.25g、溴化四丁磷0.85g、丙二醇單甲醚53.90g加入至反應燒杯，在氮氛圍下，進行23小時加熱迴流。接下來，令丙二腈6.63g溶解於丙二醇單甲醚15.46g而成的溶液加入至系統內，然後再進行5小時加熱迴流。所得到的反應生成物係相當於式(A-1)，以GPC所致之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量Mw係為800。

**【0081】**

【化20】



**【0082】**

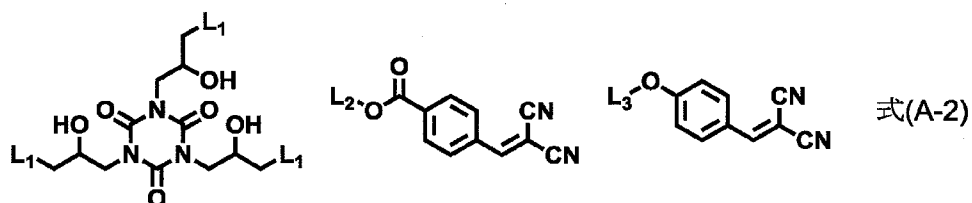
<合成例 2>

將三嗪型環氧化合物(產品名：TEPIC，日產化學股份有限公司製，環氧官能價：10.03 eq./kg)9.00g、4-羥基苯

甲醛 5.51g、對甲醛苯甲酸 6.78g、溴化四丁磷 1.53g、丙二醇單甲醚 34.23g 加入至反應燒杯，在氮氛圍下，進行 23 小時加熱迴流。接下來，令丙二腈 5.96g 溶解於丙二醇單甲醚 32.93g 而成的溶液加入至系統內，然後再進行 4 小時加熱迴流。所得到的反應生成物係相當於式 (A-2)，以 GPC 所致之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量  $M_w$  係為 900。

### 【0083】

【化 2 1】



( $L_1$  係表示與  $L_2$  及  $L_3$  的鍵結部分)

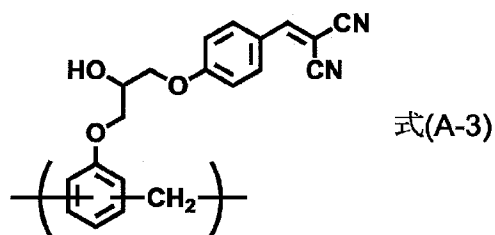
### 【0084】

<比較合成例 1>

將酚醛清漆型環氧樹脂(產品名：DEN，陶氏化學股份有限公司製，環氧官能價：5.55 eq./kg)15.00g、4-羥基苯甲醛 10.17g、溴化四丁磷 1.41g、丙二醇單甲醚 39.87g 加入至反應燒杯，在氮氛圍下，進行 24 小時加熱迴流。接下來，令丙二腈 5.50g 溶解於丙二醇單甲醚 34.99g 而成的溶液加入至系統內，然後再進行 4 小時加熱迴流。所得到的反應生成物係相當於式 (A-3)，以 GPC 所致之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量  $M_w$  係為 2100。

### 【0085】

【化 2 2】



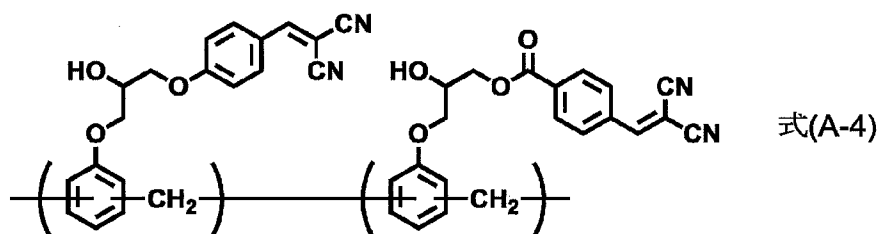
【 0086】

&lt;比較合成例 2&gt;

將酚醛清漆型環氧樹脂(產品名：DEN，陶氏化學股份有限公司製，環氧官能價：5.55 eq./kg)12.00g、4-羥基苯甲醛4.07g、對甲醯苯甲酸5.00g、溴化四丁鎂1.13g、丙二醇單甲醚33.30g加入至反應燒杯，在氮氛圍下，進行23小時加熱迴流。接下來，令丙二腈4.40g溶解於丙二醇單甲醚28.77g而成的溶液加入至系統內，然後再進行4小時加熱迴流。所得到的反應生成物係相當於式(A-4)，以GPC所致之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 $M_w$ 係為2400。

【 0087】

【化 2 3】



【 0088】

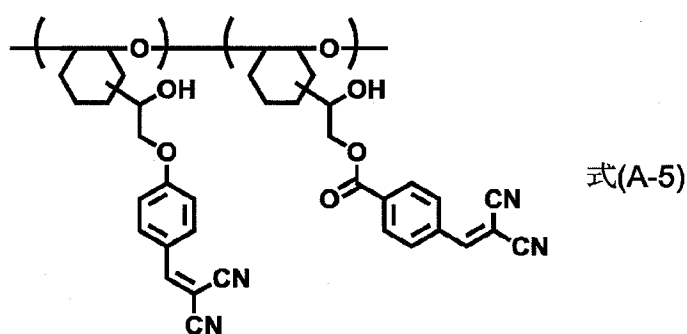
&lt;比較合成例 3&gt;

將環己烷型環氧樹脂(產品名：EHPE3150，DAICEL

股份有限公司製，環氧官能價：5.99 eq./kg)12.00g、4-羥基苯甲醛4.39g、對甲醯苯甲酸5.40g、溴化四丁磷1.22g、丙二醇單甲醚34.50g加入至反應燒杯，在氮氛圍下，進行23小時加熱迴流。然後，令丙二腈4.75g溶解於丙二醇單甲醚30.25g而成的溶液加入至系統內，接著再進行4小時加熱迴流。所得到的反應生成物係相當於式(A-5)，以GPC所致之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量Mw係為5400。

## 【0089】

【化24】



## 【0090】

## &lt;實施例1&gt;

對相當於前述式(A-1)的反應生成物之溶液(固形分為25.8重量%)6.72g，添加四甲氧基甲基甘脲0.35g作為交聯劑，添加p-甲苯磺酸吡啶鹽0.02g、丙二醇單甲醚14.54g、丙二醇單甲醚乙酸酯8.37g作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

## 【0091】

## &lt;實施例2&gt;

對相當於前述式(A-2)的反應生成物之溶液(固形分為23.9重量%)7.56g，添加四甲氧基甲基甘脲0.27g作為交聯劑，添加p-甲苯磺酸吡啶鹽0.02g、丙二醇單甲醚13.78g、丙二醇單甲醚乙酸酯8.37g作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0092】

##### <實施例3>

對相當於前述式(A-2)的反應生成物之溶液(固形分為23.9重量%)6.96g，添加3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯(產品名：TMOM-BP，本州化學工業股份有限公司製)0.42g作為交聯劑，添加p-甲苯磺酸吡啶鹽0.02g、丙二醇單甲醚14.23g、丙二醇單甲醚乙酸酯8.37g作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0093】

##### <實施例4>

對相當於前述式(A-2)的反應生成物之溶液(固形分為23.9重量%)8.20g，添加吡啶-三氟甲磺酸鹽0.14g、丙二醇單甲醚13.29g、丙二醇單甲醚乙酸酯8.37g作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0094】

##### <比較例1>

對相當於前述式(A-3)的反應生成物之溶液(固形分為22.9重量%)7.58g，添加四甲氧基甲基甘脲0.35g作為交聯劑，添加p-甲苯磺酸吡啶鹽0.02g、丙二醇單甲醚13.69g、

丙二醇單甲醚乙酸酯 8.37g 作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0095】

<比較例 2>

對相當於前述式(A-4)的反應生成物之溶液(固形分為 22.7 重量%) 7.98g，添加四甲氧基甲基甘脲 0.27g 作為交聯劑，添加 p-甲苯磺酸吡啶鹽 0.02g、丙二醇單甲醚 13.36g、丙二醇單甲醚乙酸酯 8.37g 作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0096】

<比較例 3>

對相當於前述式(A-4)的反應生成物之溶液(固形分為 22.7 重量%) 7.35g，添加 3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-4,4'-二羥基聯苯(產品名：TMOM-BP，本州化學工業股份有限公司製) 0.42g 作為交聯劑，添加 p-甲苯磺酸吡啶鹽 0.02g、丙二醇單甲醚 13.85g、丙二醇單甲醚乙酸酯 8.37g 作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0097】

<比較例 4>

對相當於前述式(A-4)的反應生成物之溶液(固形分為 22.7 重量%) 8.81g，添加吡啶-三氟甲磺酸鹽 0.10g、丙二醇單甲醚 12.72g、丙二醇單甲醚乙酸酯 8.37g 作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

#### 【0098】

## &lt;比較例 5&gt;

對相當於前述式(A-5)的反應生成物之溶液(固形分為22.3重量%)8.12g，添加四甲氧基甲基甘脲0.27g作為交聯劑，添加p-甲苯磺酸吡啶鹽0.02g、丙二醇單甲醚13.22g、丙二醇單甲醚乙酸酯8.37g作為交聯觸媒，調製阻劑下層膜形成組成物之溶液。

## 【0099】

## [光學常數的評價]

光學常數的評價方面，將實施例1至實施例4中所調製的光微影用阻劑下層膜形成組成物，以旋轉塗布機塗布在矽晶圓上以使其成為膜厚50nm左右，並在加熱板上進行200℃、90秒鐘的烘烤(燒成)。將所得到的阻劑下層膜使用分光橢圓偏光計(VUV-VASE，J.A.Woolam製)，測定在波長193nm(ArF準分子雷射光波長)、248nm(KrF準分子雷射光波長)及365nm(i線波長)下的n值(折射率)及k值(衰減係數)。其結果示於表1。

## 【0100】

[表1]

實施例	n/k (193nm)	n/k (248nm)	n/k (365nm)
實施例 1	1.83/0.38	1.64/0.16	1.91/0.47
實施例 2	1.78/0.41	1.61/0.11	1.83/0.23
實施例 3	1.71/0.44	1.63/0.12	1.83/0.21
實施例 4	1.78/0.44	1.61/0.12	1.83/0.23

【0101】在實施例1至實施例4中係在193nm、248nm及365nm下具有適度的n值及k值。根據上述的結果，來自於藉由實施例1至實施例4所得到之阻劑下層膜形成組成物所得到的塗布膜，係在使用ArF準分子雷射、KrF準分子雷射、i線等之放射線的光微影步驟中，具有反射防止機能，可以抑制造成不理想阻劑圖案之成因的來自於基底基板的反射(駐波)。因此，作為阻劑下層膜是有用的。

### 【0102】

[蝕刻選擇比的評價]

蝕刻選擇比的評價方面，將實施例1至實施例4及比較例1至比較例5中所調製的光微影用阻劑下層膜形成組成物，以旋轉塗布機塗布在矽晶圓上以使其成為膜厚170nm左右，並在加熱板上進行200℃、90秒鐘的烘烤(燒成)。將所得到的塗布膜，使用乾蝕刻裝置(產品名：RIE-10NR，SAMCO股份有限公司製)，進行CF<sub>4</sub>氣體所致之乾蝕刻，藉此以測定阻劑下層膜的乾蝕刻速度的比(乾蝕刻速度的選擇比)。蝕刻選擇比的測定結果示於表2。此外，蝕刻選擇比越大，可說其乾蝕刻速度越快。

### 【0103】

[表 2]

實施例	蝕刻選擇比
	(把比較例1的蝕刻選擇比視為1的情況)
實施例 1	1. 2 5
實施例 2	1. 2 4
實施例 3	1. 2 0
實施例 4	1. 1 9
比較例 1	1. 0 0
比較例 2	1. 0 1
比較例 3	0. 9 7
比較例 4	0. 9 3
比較例 5	1. 0 5

【0104】根據上述的結果，實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物，相較於比較例1及比較例5之阻劑下層膜組成物，蝕刻選擇比較高，可說是乾蝕刻速度較快。亦即，可以縮短阻劑下層膜的乾蝕刻時的蝕刻時間，在將阻劑下層膜以乾蝕刻進行去除之際，可抑制阻劑膜厚會減少的不理想之現象。再者，可以縮短乾蝕刻時間這件事情，係可以降低對阻劑下層膜之基底基板而言為不理想的蝕刻損傷，因此作為阻劑下層膜，是特別有用。

### 【0105】

[對阻劑溶劑的去除性試驗]

對阻劑溶劑(有機溶劑)的去除性評價方面，將實施例1至實施例4中所調製的阻劑下層膜形成組成物塗布在100nm膜厚的銅基板上，進行200℃、90秒鐘的加熱，使

其變成膜厚170nm而將阻劑下層膜予以成膜。接著，將塗布有前述阻劑下層膜組成物的銅基板，在一般的阻劑溶劑也就是丙二醇單甲醚(PGME)或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中在室溫下浸漬1分鐘，以目視觀察浸漬後的塗布膜的去除性。其結果示於表3。此外，塗布膜有被去除的情況則判斷成對阻劑溶劑(有機溶劑)不具耐性，未被去除的情況則判斷成具有耐性。

### 【0106】

[表3]

實施例	塗布膜對阻劑溶劑的去除性	
	PGME	PGMEA
實施例1	無剝離	無剝離
實施例2	無剝離	無剝離
實施例3	無剝離	無剝離
實施例4	無剝離	無剝離

【0107】根據上述的結果，在實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物中，銅基板上的塗布膜係對PGME及PGMEA不會被去除(剝離)，因此可以說，對於這些有機溶劑(阻劑溶劑)是有良好的藥液耐性。亦即，從實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物所得到的塗布膜，係能夠抑制阻劑溶劑所致之不理想的剝離現象，因此作為阻劑下層膜是有用的。

### 【0108】

[對阻劑顯影液的去除性試驗]

對阻劑顯影液(鹼性水溶液)的去除性評價方面，將實施例1至實施例6中所調製的阻劑下層膜形成組成物塗布在

100nm膜厚的銅基板上，進行200℃、90秒鐘的加熱，使其變成膜厚170nm而將阻劑下層膜予以成膜。接著，將塗布有前述阻劑下層膜組成物的銅基板，在鹼性水溶液也就是2.38重量%氫氧化四甲銨(四甲基氫氧化銨：TMAH)水溶液(產品名：NMD-3，東京應化工業股份有限公司製)中在室溫下浸漬1分鐘，以目視觀察浸漬後的塗布膜的去除了。其結果示於表4。此外，塗布膜有被去除的情況則判斷成對阻劑顯影液(鹼性水溶液)不具耐性，未被去除的情況則判斷成具有耐性。

#### 【0109】

[表4]

實施例	塗布膜對阻劑顯影液的去除了 (2.38重量%TMAH水溶液)
實施例1	無剝離
實施例2	無剝離
實施例3	無剝離
實施例4	無剝離

【0110】根據上述的結果，在實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物中，銅基板上的塗布膜係對TMAH水溶液不會被去除(剝離)，因此可以說，對於阻劑顯影液(鹼性水溶液)是有良好的藥液耐性。亦即，從實施例1至實施例6的阻劑下層膜組成物所得到的塗布膜，係不會因為阻劑顯影液而發生不理想的剝離現象，因此作為需要在鹼性水溶液中進行顯影步驟的阻劑下層膜，是有用的。

#### 【0111】

[對濕蝕刻藥液的去除了試驗]

對濕蝕刻藥液(鹼性有機溶劑)的去除性評價方面，將實施例1至實施例4及比較例1、比較例3及比較例5中所調製的阻劑下層膜形成組成物塗布在100nm膜厚的銅基板上，進行200℃、90秒鐘的加熱，使其變成膜厚170nm而將阻劑下層膜予以成膜。接著，將塗布有前述阻劑下層膜組成物的銅基板，在鹼性有機溶劑也就是0.5重量%氫氧化四甲銨(TMAH)的二甲基亞砷溶液中在50℃下浸漬5分鐘，以目視觀察浸漬後的塗布膜的去除性。其結果示於表5。此外，塗布膜有被去除的情況則判斷成對鹼性有機溶劑具有良好的去除性(剝離性)，未被去除的情況則判斷成不具有良好的去除性(剝離性)。

**【0112】**

[表5]

實施例	塗布膜對濕蝕刻藥液的去除性 (0.5重量%TMAH的二甲基亞砷溶液)
實施例1	全部剝離
實施例2	全部剝離
實施例3	全部剝離
實施例4	全部剝離
比較例1	無剝離
比較例3	部份剝離
比較例5	部份剝離

**【0113】** 根據上述的結果，實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物，相較於比較例1、比較例3及比較例5的阻劑下層膜組成物，在銅基板上的塗布膜係對濕蝕刻藥液(鹼性有機溶劑)較能獲得足夠的去除性。亦即，從實施例1至實施例4之阻劑下層膜組成物所得到的塗布膜，係可對

於濕蝕刻藥液呈現良好的去除性(剝離性)，因此在將阻劑下層膜以濕蝕刻藥液進行去除的半導體製造步驟中，是有用的。

#### 【0114】

[對濕蝕刻藥液的溶解性試驗]

對濕蝕刻藥液(鹼性有機溶劑)的溶解性評價方面，將實施例1至實施例4及比較例1至比較例5中所調製的阻劑下層膜形成組成物塗布在矽晶圓基板上，進行200℃、90秒鐘的加熱，使其變成膜厚170nm而將阻劑下層膜予以成膜。接著，將已被成膜之前述阻劑下層膜從基板予以剝離，將所得到的塗布膜，在鹼性有機溶劑也就是0.5重量%氫氧化四甲銨(TMAH)的二甲基亞砷溶液中在50℃下浸漬5分鐘，以目視觀察浸漬後的塗布膜的溶解性。其結果示於表6。此外，塗布膜有溶解的情況則判斷成對濕蝕刻藥液具有良好的溶解性，未溶解的情況(不溶)則判斷成不具良好的溶解性。

#### 【0115】

[表 6]

實施例	塗布膜對濕蝕刻藥液的溶解性 (0.5重量%TMAH的二甲基亞砷溶液)
實施例1	溶解
實施例2	溶解
實施例3	溶解
實施例4	溶解
比較例1	不溶
比較例2	不溶
比較例3	不溶
比較例4	不溶
比較例5	不溶

【0116】根據上述的結果，實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物，相較於比較例1至比較例5的阻劑下層膜組成物，塗布膜係對濕蝕刻藥液(鹼性有機溶劑)較能獲得足夠的溶解性。亦即，從實施例1至實施例4之阻劑下層膜組成物所得到的塗布膜，係對於濕蝕刻藥液呈現良好的溶解性，因此在將阻劑下層膜以濕蝕刻藥液進行去除的半導體製造步驟中，是有用的。尤其是，從實施例1至實施例4的阻劑下層膜組成物所得到的塗布膜，係不只能夠用濕蝕刻藥液來加以去除，而且也呈現足夠的溶解性，因此可以防止造成異物(缺陷)的已被去除之膜(剝離膜)在藥液中不均勻分散所產生的不理想的藥液之污染，所以作為阻劑下層膜是更加有用的。

## [產業上利用之可能性]

【0117】若依據本發明，則可提供一種阻劑下層膜，

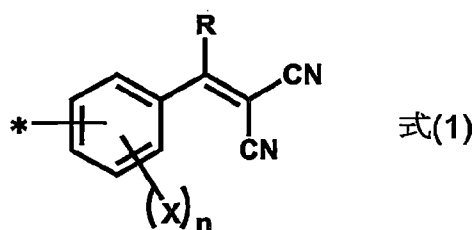
其係主要對於身為有機溶劑的阻劑溶劑或身為鹼性水溶液的阻劑顯影液要能呈現良好的耐性，同時只對濕蝕刻藥液呈現去除性，理想則是呈現溶解性。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種阻劑下層膜形成組成物，其係含有：具二氰基苯乙烯基之雜環化合物、以及溶劑，且前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為含有醯胺基的環狀化合物。

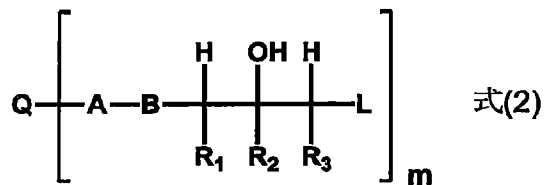
【請求項2】如請求項1所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係為活性質子化合物、與具環氧基之雜環化合物前驅物的反應生成物。

【請求項3】如請求項1所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述二氰基苯乙烯基係以下式(1)表示：



(式(1)中，X係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基；R係表示氫原子、烷基或伸芳基；n係表示0至4之整數；\*係表示對雜環化合物之鍵結部分)。

【請求項4】如請求項1所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述具二氰基苯乙烯基之雜環化合物係以下式(2)表示：



〔式(2)中，

Q係為從雜環化合物摘除了m個末端原子之後的基；

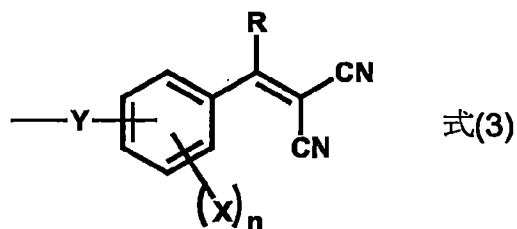
m係為1至4之整數；

m個A各自獨立，係為直接鍵結、分枝或可被取代的碳原子數1至10之伸烷基，且伸烷基中亦可含有醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個B各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

m個R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

m個L各自獨立，係以下式(3)表示：



(式(3)中，Y係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

R係表示氫原子、烷基或伸芳基；

n係表示0至4之整數；

n個X各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基)〕。

【請求項5】如請求項1所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述雜環係為三嗪三酮。

【請求項 6】如請求項 4 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(2)中的 Q 係為三嗪三酮。

【請求項 7】如請求項 3 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(1)中的 R 係為氫原子。

【請求項 8】如請求項 4 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(3)中的 R 係為氫原子。

【請求項 9】如請求項 4 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(3)中的 Y 係以醚鍵結或酯鍵結表示。

【請求項 10】如請求項 4 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，前述式(2)中的 A 係以直接鍵結表示。

【請求項 11】如請求項 1 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，還含有交聯劑及/或交聯觸媒。

【請求項 12】如請求項 1 所記載之阻劑下層膜形成組成物，其中，被使用於表面含銅之基板上。

【請求項 13】一種阻劑下層膜，其特徵為，從請求項 1 至請求項 12 之任 1 項所記載之阻劑下層膜形成組成物所成之塗布膜去除溶劑所得。

【請求項 14】如請求項 13 所記載之阻劑下層膜，其中，係被形成在表面含銅之基板上。

【請求項 15】一種經圖案化的基板之製造方法，其係包含：在表面含銅之基板上塗布請求項 1 至 12 之任 1 項所記載之阻劑下層膜形成組成物並進行烘烤以形成阻劑下層膜的步驟；在前述阻劑下層膜上塗布阻劑並進行烘烤以形成阻劑膜的步驟；將已被前述阻劑下層膜與前述阻劑所覆蓋

的半導體基板進行曝光的步驟；將曝光後的前述阻劑膜進行顯影，進行圖案化的步驟。

【請求項 16】一種半導體裝置之製造方法，其特徵為，包含：

在表面含銅之基板上，形成由請求項 1 至 12 之任 1 項所記載之阻劑下層膜形成組成物所成之阻劑下層膜的步驟；和

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟；和

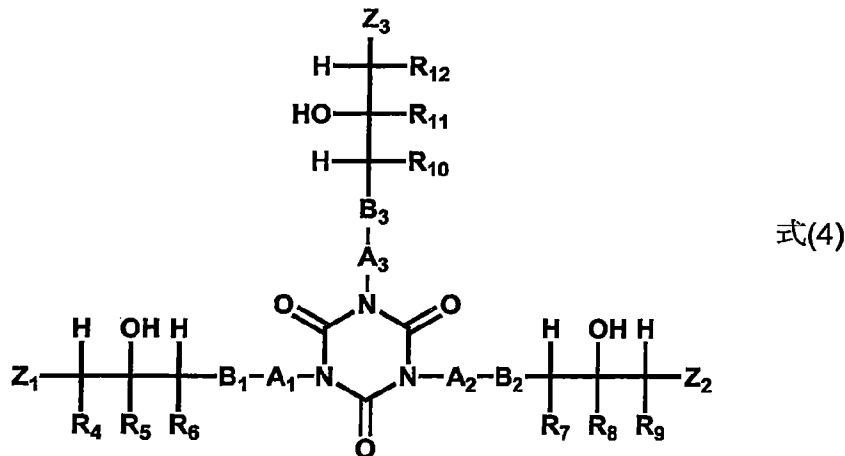
對阻劑膜照射光線或電子線與藉由其後之顯影而形成阻劑圖案的步驟，接著將阻劑圖案間所露出的阻劑下層膜予以去除的步驟；和

在已被形成的前述阻劑圖案間進行鍍銅的步驟；和

將阻劑圖案及存在於其下的阻劑下層膜予以去除的步驟。

【請求項 17】如請求項 16 所記載之製造方法，其中，將前述阻劑下層膜予以去除的步驟之至少 1 者，是以濕式處理而被進行。

【請求項 18】一種化合物，係以下式(4)表示：

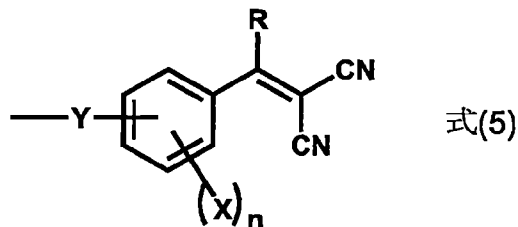


(式(4)中， $A_1$ 至 $A_3$ 各自獨立，係為直接鍵結、可被取代的碳原子數1至6之伸烷基；

$B_1$ 至 $B_3$ 各自獨立，係表示直接鍵結、醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

$R_4$ 至 $R_{12}$ 各自獨立，係表示氫原子、甲基或乙基；

$Z_1$ 至 $Z_3$ 係為式(5)：



(式(5)中，

$n$ 個 $X$ 各自獨立，係表示烷基、羥基、烷氧基、烷氧羰基、鹵素原子、氰基或硝基；

$R$ 係表示氫原子、烷基或伸芳基；

$Y$ 係表示醚鍵結、硫醚鍵結或酯鍵結；

$n$ 係表示0至4之整數)。

【請求項19】一種具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之製造方法，其係包含：令具環氧基之雜環化合物前驅物、

與具二氰基苯乙烯基之質子化合物進行反應的步驟。

【請求項 20】一種具二氰基苯乙烯基之雜環化合物之製造方法，其係包含：令具環氧基之雜環化合物前驅物、與具羰基之活性質子化合物進行反應而獲得中間體的步驟、以及將該中間體予以氰基化的步驟。