

公告本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92103327

※IPC分類：G03F 7/11

※申請日期：92年02月18日

壹、發明名稱：

(中文) 形成反射防止膜之組成物

(英文) 反射防止膜形成組成物

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓名：(中文) 坂本力丸

(英文) 坂本力丸

住居所地址：(中文) 日本國富山縣婦負郡婦中町笹倉六三五

日產化學工業(株)富山研究開發中心內

(英文) 日本国富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5

日產化学工業(株)富山研究開発センター
內

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 日產化學工業股份有限公司

(英文) 日產化学工業株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番
地一

(或營業所) (英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 1. 藤本修一郎

(英文)

發明人 2

姓 名：(中文) 水澤賢一

(英文) 水沢賢一

住居所地址：(中文) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番
地一 日產化学工業株式会社內

(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

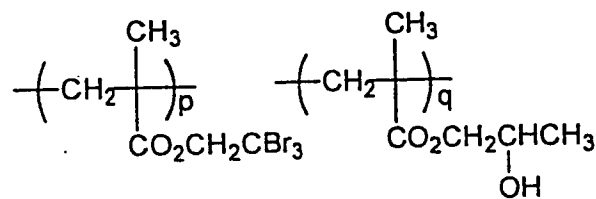
1.日本 ; 2002/02/19 ; 2002-041482

2.日本 ; 2002/06/07 ; 2002-167343

陸、(一)、本案指定代表圖爲：

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關反射防止膜材料用組成物，詳細而言係有關於製造半導體裝置之微影製程，使來自曝光照射光經予塗布基板上的光阻層之反射減輕的反射防止膜材料用組成物。於較詳細而言，係有關採用波長 157 nm 之曝光照射光而進行的半導體裝置製造之微影製程，含有有效的吸收來自基板之反射光的高分子化合物組成物之形成反射防止膜之組成物者。

【先前技術】

長久以來於半導體裝置之製造方面，由採用光阻組成物之微影而得的微細加工正進行著。前述微細加工係於矽晶圓之上形成光阻組成物之薄膜，於其上介經已描繪半導體裝置之圖案的光罩圖案並照射紫外線等的活性光線，顯影，以所得的光阻圖案為保護膜並蝕刻處理矽晶圓加工法。然而，近年，隨著半導體裝置之高積體度，所使用的活性光線亦有由 i 線波長（365 nm）、KrF 準分子雷射（波長 248 nm）朝向 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）之短波長化的傾向，來自伴隨此之活性光線的基板之散射或駐波之影響即成較大的問題。因此於光阻及基板之間設置反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating：BARC）的方法即成正予廣泛檢討著。又與採用較短波長的光源之 F2 準分子雷射（波長 157 nm）的微影而成之微細加工有關

的檢討亦正予進行著。

至於反射防止膜，有由鈦、二氧化鈦、氧化鈦、氧化鉻、碳、 α -矽等而成的無機反射防止膜，由吸光性物質及高分子化合物而成之有機反射防止膜係爲人所知的。前者係於膜形成時對需要真空蒸鍍裝置、CVD 裝置、濺鍍裝置等設備，後者在不需特別的設備之點上被指有利且多數的來檢討對正被進行著。例如可舉出於同一分子內具有交聯反應基之羥基及吸光基的丙烯酸酯系樹脂型反射防止膜或於同一分子內具有交聯反應基之羥基及吸收基的酚醛清漆樹脂型反射防止膜等（例如參考專利文獻 1、專利文獻 2）。

至於被期待用作有機反射防止膜用材料之物性，對光或放射線需具有較大的吸光度，需不引起與光阻層間之內部混合（需不溶於光阻溶劑），塗布時或加熱乾燥時由上塗層需無至光阻中的低分子擴散物，與光阻相比需具有較大的蝕刻速度等（例如參閱非專利文獻 1、非專利文獻 2、非專利文獻 3）。

然而，至目前爲止的反射防止膜之技術之檢討係主要關於已採用波長 365 nm、248 nm、193 nm 之照射光的微影製程予以進行。因此，在該種檢討之中可有效的吸收各波長之光的吸光成分、吸光基被開發出，成爲可被利用作有機系反射防止膜組成物之一成分。例如至於 365 nm 之照射光，由 4-羥基苯乙酮及 4-甲氧基苯醛之縮合生成的硫屬染料係已知較有效（例如參閱專利文獻 3），至於

248 nm 之照射光，顯示具有特定的構造之含萘基聚合物較大的吸光度係爲人所知（例如參閱專利文獻 4），於是至於 193 nm 之照射光，含苯基單位之樹脂黏合劑組成物係優越的則爲人所知的（例如參閱專利文獻 5）。

話說近年，採用較短波長源之 F2 準分子雷射（波長 157 nm）之照射光的微影製程係成爲可被掌握作已採用 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）之製程的下一世次技術。由該製程，可被視作可進行加工尺度 100 nm 以下的微細加工，目前由裝置，材料等方面開發研究正蓬勃發展著。然而至於材料之研究的大部分與光阻有關者，至於與有機系反射防止膜有關的研究幾乎未爲人所知的實情。至於此理由係可有效的吸收波長 157 nm 之光的成分，亦即具有能耐 157 nm 的吸收帶之吸光成分係幾乎未爲人所知的事。

在已採用 F2 準分子雷射（波長 157 nm）之照射光的微影製程，加工尺度可被視作成爲 100 nm 以下，因此由長徑比之要求，光阻與膜厚 100~300 nm 之習用者相比，可被視作以薄膜被使用著。與該種薄膜之光阻同時被使用的有機系反射防止膜內，以對薄膜可使用的光阻之乾蝕刻的選擇性被要求較高。因此，因有機系反射防止膜係以 30~80 nm 之薄膜可使用，故被視作反射防止膜之衰減係數 k 值需較大者。採用 PROLITH ver. 5（Litho Tech Japan 製造：且光阻之光學常數（折射率、衰減係數）係使用經予預想的理想值）之模擬，以底材基板爲矽的情形

98年1月20日修(更)正替換頁

，至於膜厚為 30 ~ 80 nm 之反射防止膜，雖可採用其膜厚為第二極小膜厚度（70 nm 程度）者，惟，此時衰減係數 k 值在 0.3 ~ 0.6 之範圍內，可得具有所謂來自基板之反射率 2% 以下的足夠的反射防止效果之結果。又，若依相同的模擬時，採用氧化矽為底材基板，使氧化矽膜厚由 100 nm 至 200 nm 變動的情形，可得反射防止膜之膜厚為 70 nm 之足夠的反射防止效果，成為以 0.4 ~ 0.6 之衰減係數 k 值係必要的結果。例如衰減係數 k 值為 0.2 時，來自基板之反射率由 5% 至 10% 之間變動，衰減係數 k 值在 0.4 時，在 0 ~ 5% 變動。如此，為得充分的反射防止效果，被視作以衰減係數 k 值較大的值，例如需在 0.3 以上，惟滿足該種衰減係數 k 值之有機系反射防止膜材料係幾乎未為人所知的。

由相關的事情，即使於採用波長 157 nm 之照射光的微影製程時，以具有可有效的吸收來自基板之反射光，具有優越的反射光防止效果之有機系反射防止膜之開發係被期待的。

又目前，關於已採用 F2 準分子雷射之照射光的微影製程用光阻的檢討正予蓬勃發展者，今後可被視作有多種類光阻經予開發的。因此，配合該種多數光阻之多多要求特性，使反射防止膜之特性變化的方法，例如使衰減係數 k 值變化的方法的事係被視作重要者。

然而，含有含氟之聚合物的反射防止膜組成物，被適用於 F2 準分子雷射為光源之微影技術係為人所知的（例

如：參閱專利文獻 6、專利文獻 7)。

專利文獻 1：美國專利第 5919599 號說明書

專利文獻 2：美國專利第 5693691 號說明書

專利文獻 3：日本特表平 11-511194 號說明書

專利文獻 4：日本特開平 10-186671 號說明書

專利文獻 5：日本特開 2000-187331 號說明書

專利文獻 6：日本特開 2002-236370 號說明書

專利文獻 7：日本特開 2002-198283 號說明書

非專利文獻 1：Tom Lynch 等 3 人，「近 UV 反射性控制層之性質及要求性能 (Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers) 」 (美國) 、 「 光阻技術及製程加工 XI 之進展 (In Advances in Resist Technology and Processing XI) 、Omkaram Nalamasn 編、SPIE 進展 (Proceedings of SPIE) 、1994 年，第 2195 卷 第 225-229 頁。

非專利文獻 2：G. Taylor 等 13 人，「193 nm 微影術用甲基丙烯酸酯光阻及抗反射塗料 (Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193 nm Lithography) 」 (美國) 、1999 年微影術方面光阻技術及製程加工之進展 XVI (In Microlithography 1999 : Advances in Resist Technology and Processing XVI) 、Will Conley 編、SPIE 進展 (Proceedings of SPIE) 、1999 年，第 3678 卷 (Vol. 3678) 、第 174-185 頁。

非專利文獻 3：Jim D. Meador 等 6 人，193 nm 抗反

射塗料之最近進展 (Recent Progress in 193 nm Antireflective Coatings)」、(美國)，1999 年微微影術方面：光阻技術及製程加工之進展 XVI (In Microlithography 1999 : Advances in Resist Technology and Processing XVI)、Will Conley 編，SPIE 進展 (Proceedings of SPIE)、1999 年，第 3678 卷 (Vol. 3678) 第 800-809 頁。

本發明係有關短波長之光，尤指具有能耐波長 157 nm 之光的吸收之形成反射防止膜組成物者。又，本發明係提供使用 F2 準分子雷射 (波長 157 nm) 之照射光而使用於製造半導體裝置之微影製程所用的形成反射防止膜組成物。又本發明係於使用 F2 準分子雷射 (波長 157 nm) 之照射光至微細加工之際，有效的吸收來自基板之反射光，提供不引起光阻層間之內部混合的微影用反射防止膜及因此而用的形成反射防止膜組成物。因此，提供已採用該形成反射防止膜組成物之微影用反射防止膜之形成方法及光阻圖案之形成方法。再者，本發明係提供反射防止膜之主要特性之一的衰減係數 k 值之調整方法。

【發明內容】

發明之揭示

本發明之第一形態，係以由固形分及溶劑而成，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量% ~ 60 質量% 為特徵之形成反射防止膜組成物、

98年1月20日(九)正替換頁

至於第二形態，係以前述固形分為含有具含鹵原子之重複單位構造的高分子化合物為特徵之第一形態所述的形成反射防止膜組成物、

至於第三形態，係以前述固形分為含有具含鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造的高分子化合物為特徵之第一形態所述的形成反射防止膜組成物、

至於第四形態，係以前述固形分為含有具含鹵原子及重複構造及含有交聯形成取代基之重複單位構造的高分子化合物為特徵之第一形態所述的形成反射防止膜組成物、

至於第五形態，係以含具有含鹵原子之重複單位構造的高分子化合物，成膜後對波長 157 nm 之光的衰減係數 k 值 0.20~0.50 為特徵之形成反射防止膜組成物、

至於第六形態，係以含具有鹵原子及含有交聯形成取代基之重複構造的高分子化合物，成膜後對波長 157 nm 之光的衰減係數 k 值 0.20~0.50 為特徵之形成反射防止膜組成物、

至於第七形態，係以含有具有含鹵原子之重複單位構造及具有含交聯形成取代基之重複單位構造的高分子化合物，成膜後對波長 157 nm 之光的衰減係數 k 值 0.20~0.50 為特徵之形成反射防止膜組成物、

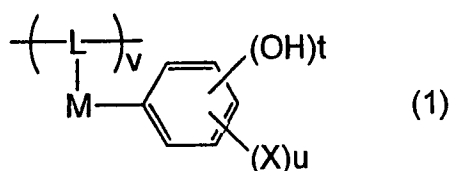
至於第八形態，係前述高分子化合物為含有由氯原子、溴原子及碘原子選出的至少一種鹵原子者之第二形態至第七形態之任一者記載的形成反射防止組成物、

至於第九形態，係前述高分子化合物為含有至少 10

質量 % 之鹵原子者之第二形態至第八形態之任一者記載的形成反射防止膜組成物、

至於第十形態，係前述高分子化合物之重量平均分子量為 700~1000000 之第二形態至第九形態之任一項記載的形成反射防止膜成物、

至於第十一形態，係前述含鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造係以下式 (1)



(式內 L 表示構成高分子化合物之主鏈的鍵結基、M 表示含有由 -C(=O)-、-CH₂-或 -O-選出的至少一種連結基或直接鍵結、X 表示溴原子或碘原子、t 表示 1 或 2 之數、u 表示 2、3 或 4 之數、v 表示高分子化合物所含的單位構造之數由 1 至 3000 之數) 表示者之第三形態或第六形態記載的形成反射防止膜組成物、

至於第十二形態，係再含有前述固形分為具有至少二個交聯形成取代基之交聯劑的第一形態至第十一形態之任一項記載的形成反射防止膜組成物、

至於第十三形態，係藉由塗布第一形態至第十二形態之任一項記載的形成反射防止膜組成物於基板上予以燒成而得的半導體裝置之製造時所用的反射防止膜之形成方法。

至於第十四形態，係採用藉由塗布第一形態至第十二

形態之任一項記載的形成反射防止膜組成物於基板上予以燒成而得的波長 157 nm 之光而進行的半導體裝置之製造時所用的反射防止膜之形成方法、

至於第十五形態，係將第一形態至第十二形態之任一項記載的形成反射防止膜組成物塗布於半導體基板上，對藉由燒成形成反射防止膜後的波長 157 nm 之光的各該反射防止膜之衰減係數 k 值 0.20~0.50 的反射防止膜、

至於第十六形態，係藉由使反射防止膜中的鹵原子之含有量變化可使衰減係數變化的半導體裝置之製造時所用的反射防止膜之形成方法、

至於第十七形態，係藉由使反射防止膜中的鹵原子之含有量變化使對波長 157 nm 之光的衰減係數 k 值變化之半導體裝置之製造時所用反射防止膜之形成方法、

至於第十八形態，係含有塗布第一形態至第十二形態中任一項記載的形成反射防止膜組成物至半導體基板上並予燒成而形成反射防止膜之步驟，於其反射防止膜上形成光阻層之步驟，藉由 F2 準分子雷射（波長 157 nm）曝光以反射防止膜及光阻層所被覆的半導體基板之步驟，曝光後顯影光阻層之步驟而成的半導體裝置之製造時所用的光阻圖案形成方法。

【實施方式】

實施發明而採的最佳形態

本發明係有關由含有鹵原子之成份的固形分成分及溶

劑而成的形成反射防止膜之組成物者。又本發明係有關以含有鹵原子之重複單位構造的高分子化合物作為含鹵原子之成分為特徵的形成反射防止膜組成物者。因此，係有關可使用於短波長照射光尤指使用 F2 準分子（波長 157 nm）之照射光並予進行的半導體裝置製造之微影術製程的形成反射防止膜之組成物者。

本發明之形成反射防止膜組成物，係由基本上具有含鹵原子之重複單位構造的高分子化合物及溶劑而成者，由具有含鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造的高分子化合物及溶劑而成者，或由具有含鹵原子之重複單位構造及交聯形成取代基之重複單位構造的高分子化合物及溶劑而成者，含有交聯觸媒，界面活性劑等者作為任意成分者。本發明之形成反射防止膜之組成物的固形分為 0.1～50 質量%，宜為 0.5～30 質量%。在此固形分係由形成反射防止膜組成物去除溶劑成分者。

含有前述鹵原子之高分子化合物的分子量，係依使用的塗布溶劑、溶液黏度、膜形狀等而變動，惟重量平均分子量為 700～1000000，宜為 700～500000，更宜為 900～300000。

本發明之前述高分子化合物，係於構成該化合物之主鏈及／或側鏈上含有由氯原子、溴原子及碘原子選出的至少一種鹵原子者。所含的鹵原子可為一種、二種或三種之任一種，因此鹵原子宜為溴原子或碘原子。前述高分子化合物宜為含有至少 10 質量%之鹵原子，較宜為含有 10～

98年1月20日第0151號

80 質量 % 之鹵原子，更宜為含有 20 ~ 70 質量 % 之鹵原子。因此此種高分子化合物之於本發明之形成反射防止膜組成物的含有量，在固形分中為 20 質量 % 以上例如 20 質量 % ~ 100 質量 %、或 30 質量 % ~ 100 質量 %，又 50 質量 % ~ 90 質量 %、或 60 質量 % ~ 80 質量 %。

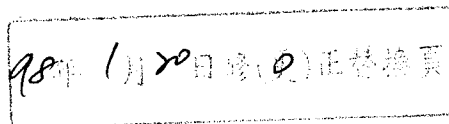
又前述的高分子化合物係可含有交聯形成取代基。至於該交聯形成取代基，可舉出胺基、羥基、羧基、硫醇基等，此等取代基係經予導入高分子化合物之主鏈及 / 或側鏈者。因此，經予導入的交聯形成取代基之種類可為同種亦可為不同種。此等的交聯形成取代基，係於本發明之形成反射防止膜組成物中含有交聯劑成分時，在加熱燒成時可引起與其交聯劑成分間之交聯形成反應者。因此，此交聯形成係具有防止藉由燒成所形成的反射防止膜及經予塗布於其上的光阻間之內部混合的效果者。

前述的含有鹵原子之高分子化合物，係藉由具鹵原子之單位單體的聚合反應，藉由具鹵原子之單位單體及不具有鹵原子之單體的聚合反應可合成，又藉由不具有鹵原子之單位單體的聚合反應而得的聚合物內使與具鹵原子之化合物反應亦可合成。再者，具有鹵原子之單位單體的聚合反應，由具鹵原子之單位單體及不具鹵原子之單位單體的聚合反應而得聚合物內使與具鹵原子之化合物或不具鹵原子之化合物反應亦可合成。於由此種聚合反應而得的聚合物內使與其或不具鹵原子之化合物反應，調整高分子化合物中內的鹵原子之含有量（質量 %）一事係有可能的。

聚合反應中所用的單位單體可為同種者，亦可使用二種以上的單位單體。由單位單體所形成的高分子化合物，係依游離基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合、縮合聚合等的方法可予合成，其形態係可以溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、塊狀聚合等各種方法。

至於具有鹵原子之單位單體，例如可舉出各自含有鹵原子之丙烯酸酯類、丙烯酸類、丙烯醯胺類、甲基丙烯酸類、丙烯醯胺類、甲基丙烯酸類、甲基丙烯酸酯類、甲基丙烯醯胺類、乙烯基酯類、乙烯基醇類、乙烯基酮類、苯乙烯類、乙烯基酚類、順丁烯二酐類、順丁烯二醯胺類等具有加成聚合性不飽和鍵結之化合物。又各自可舉出含有鹵原子之二羧酸化合物類、二羥基化合物類、二胺基化合物類、二環氧基化合物類、二異氰酸酯化合物類、酸二酐化合物類、二硫醇化合物類、酚化合物等可縮聚的化合物。

至於不具有鹵原子之單位單體，例如可舉出各自不含有鹵原子之丙烯酸類、丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯酸類、甲基丙烯酸酯類、甲基丙烯醯胺類、乙烯基醚類、乙烯基醇類、乙烯基酮類、苯乙烯類、乙烯基酚類、順丁烯二酐類、順丁烯二醯胺類等具有加成聚合性不飽和鍵結之化合物。又，亦可舉出各自的不含有鹵原子之二羧酸化合物類、二羥基化合物類、二胺基化合物類、二環氧基化合物類、二異氰酸酯化合物類、酸二酐化合物類、二硫醇化合物類、酚化合物類等可縮聚的化合物。



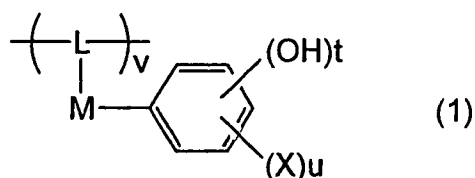
至於具有可使由不具有鹵原子之單位單體的聚合反應而得的聚合物反應的鹵原子之化合物，若為可與該聚合物反應者，則可使用。例如若為該聚合物中存在羥基時，則可舉出各自含有鹵原子之酸氯化物類、環氧基化合物類、異氰酸酯化合物等。於該聚合物中若為存在環氧基時，則可舉出各自含有鹵原子之羥基化合物類、羧酸化合物類、硫醇化合物類等，若於該聚合物中存在酸酐部分時，則可舉出各自含有鹵原子之羥基化合物類、胺基化合物類、硫醇化合物類等。又於該聚合物內若存在羧基時，則可舉出各自含有鹵原子之羥基化合物類、胺基化合物類、硫醇化合物類、環氧基化合物類等。

至於此種高分子化合物，例如可舉出各自含有鹵原子之聚丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯醯胺、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚乙烯醇、聚乙烯基酮、聚苯乙烯、聚乙烯酚等，此等可為均聚物，亦可為共聚物。又可舉出各自含有鹵原子之丙烯酸酯類及苯乙烯類之共聚物、丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類之共聚物、丙烯酸酯類及乙烯基醚類之共聚物、丙烯酸酯類及乙烯基酯類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及苯乙烯類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及乙烯基醚類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及乙烯基醇類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及乙烯基酯類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及乙烯基酚類之共聚物、乙烯基醚類及苯乙烯類之共聚物、乙烯基醇類及苯乙烯類之共聚物、甲基丙烯酸酯類及苯乙烯類及乙烯基醇類之三聚體、丙烯酸

98年1月20日(五)止替換頁

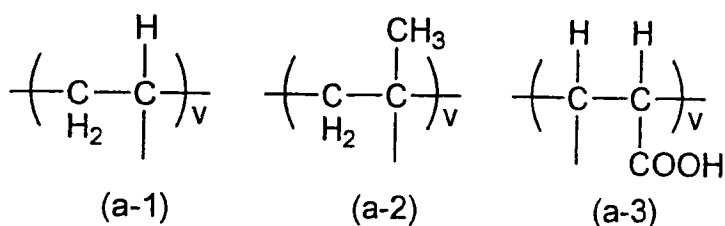
酯類及苯乙烯類與乙烯基酯類之三聚體、丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類與乙烯基酯類之三聚體、甲基丙烯酸酯類及乙烯基酯類與乙烯醇類之三聚體等。可舉出各自含有鹵原子之聚胺酯、聚酯、聚醚、聚脲、聚醯亞胺、酚醛清漆樹脂等。又可舉出順丁烯二酐、順丁烯醯胺、丙烯腈的單位單體之含有鹵原子的高分子化合物。

至於本發明之形成反射防止膜組成物中之高分子化合物所含的含有前述鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造，可舉出以下式(1)

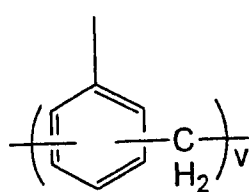


表示的單位構造。式中，L係表示構成高分子化合物之主鏈的鍵結基，M表示由 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ 選出的至少一種連接基的連接基或直接鍵結、X表示溴原子或碘原子、t表示1或2之數、u表示2、3或4之數、v、表示高分子化合物所含的單位構造之數，1至3000之數。

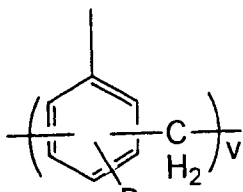
至於L者為構成高分子化合物之全鏈的鍵結基時，雖未予特別限制，惟例如可舉出以下式(a-1)~(a-6)表示的鍵結基。



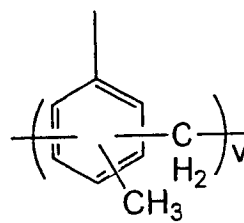
98年1月20日修(更)正替換頁



(a-4)

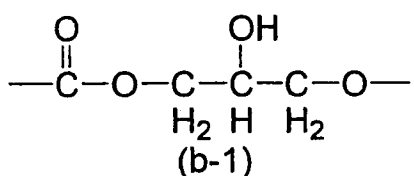


(a-5)

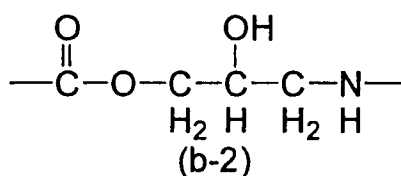


(a-6)

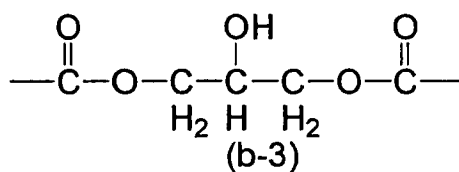
至於 M，可舉出直接鍵結或例如以 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)O=CH_2-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-CH_2-$ 、 $-OC(=O)-$ 或 $-OC(=O)=CH_2-$ 等的連結基，再者以下式 (b-1) ~ (b-8) 表示的連接基。



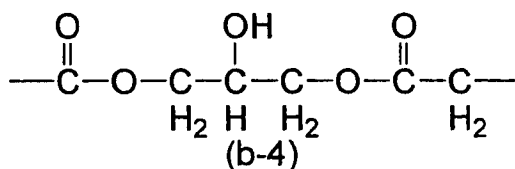
(b-1)



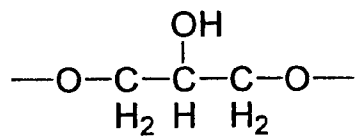
(b-2)



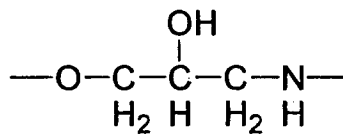
(b-3)



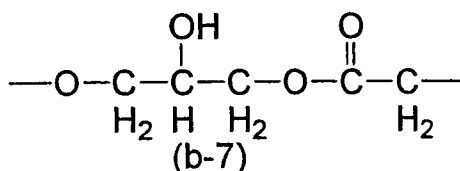
(b-4)



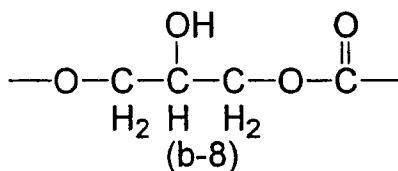
(b-5)



(b-6)



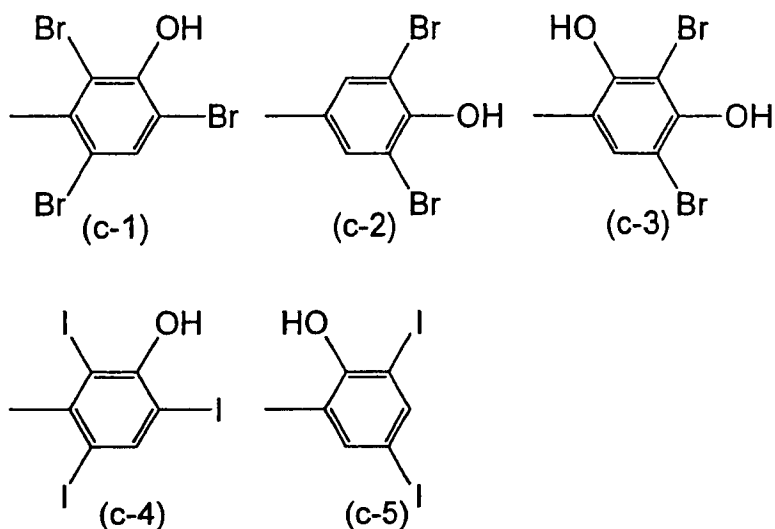
(b-7)



(b-8)

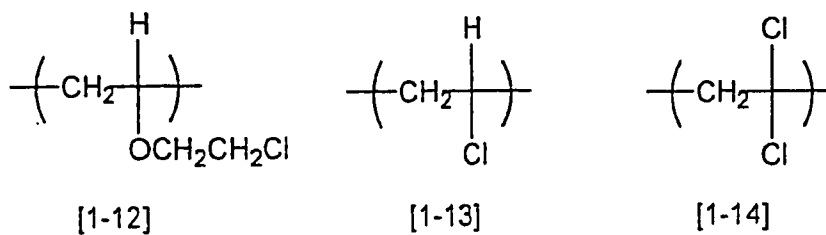
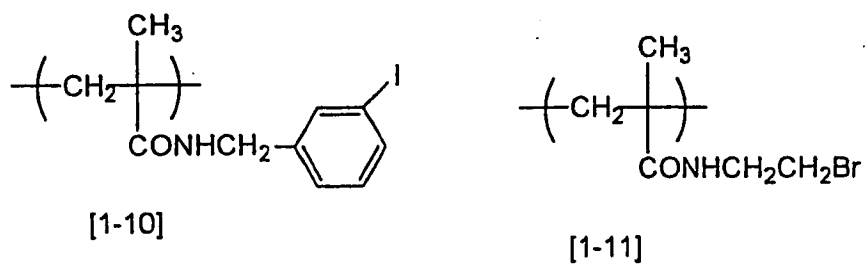
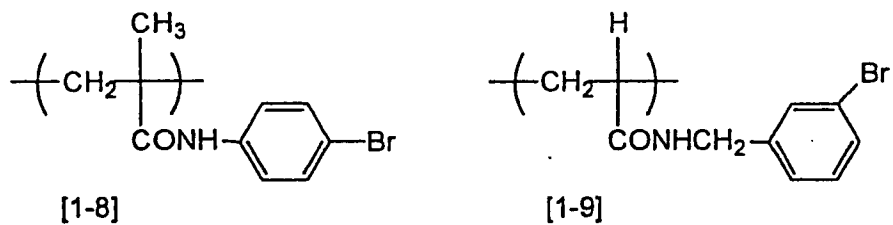
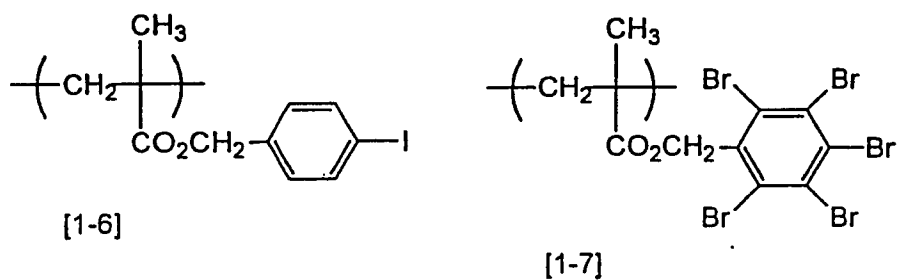
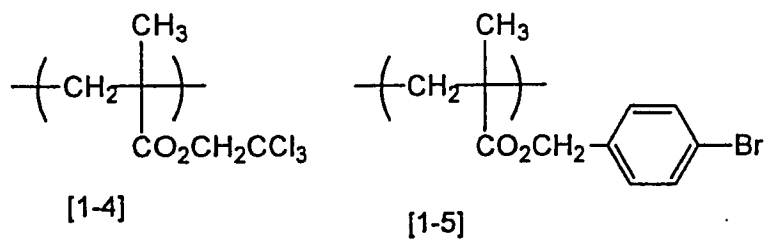
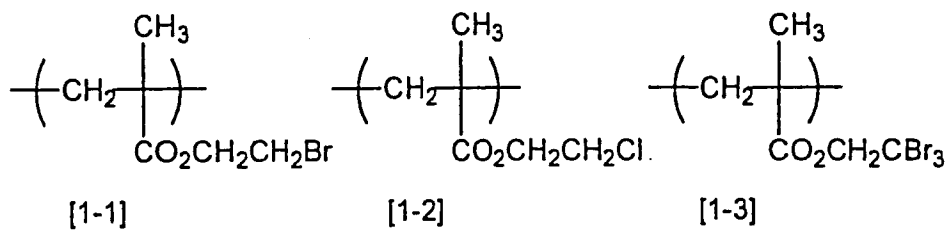
又，至於式 (1) 之苯環部分，可舉出以下式 (c-1) ~ (c-5) 表示的構造

98年1月20日修(正)訂

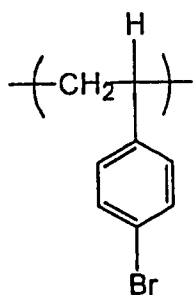


以下雖然表示含有本發明之高分子化合物所含的鹵原子之重複單位構造之具體例（下式〔1-1〕～〔1-34〕）、含有鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造之具體例（下式〔3-1〕～〔3-10〕），惟並非受此等所限定者。

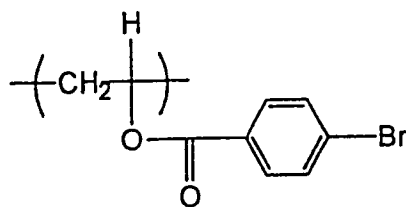
(17)



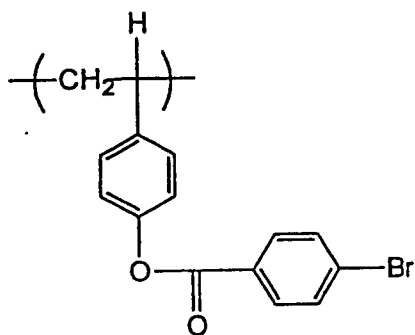
(18)



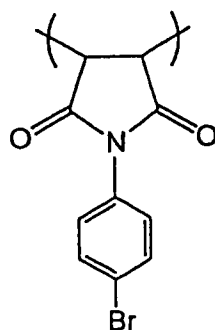
[1-15]



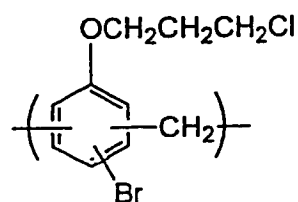
[1-16]



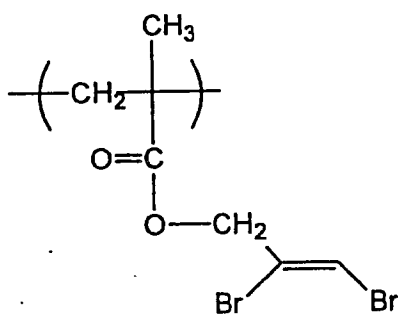
[1-17]



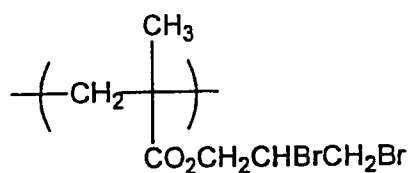
[1-18]



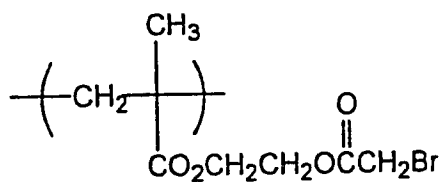
[1-19]



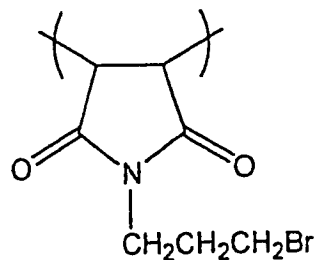
[1-20]



[1-21]

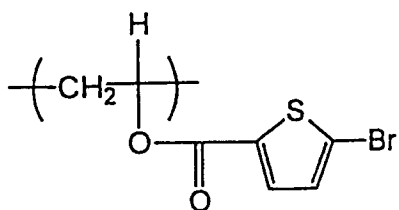


[1-22]

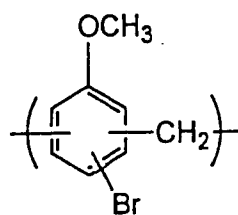


[1-23]

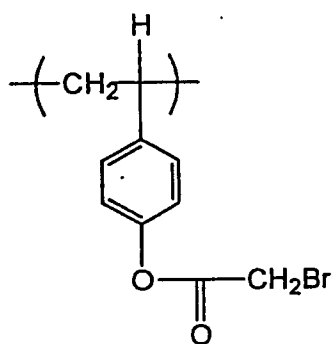
(19)



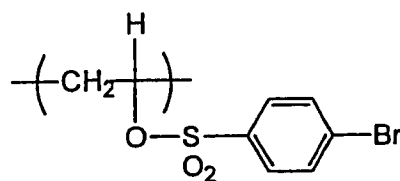
[1-24]



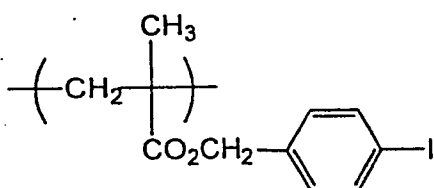
[1-25]



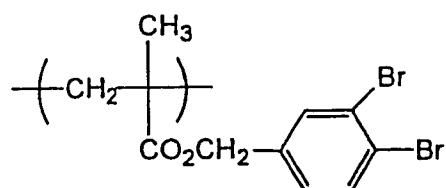
[1-26]



[1-27]

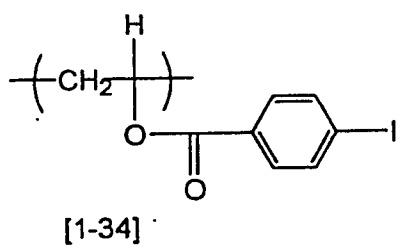
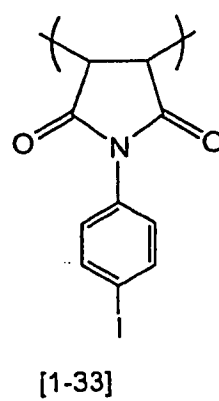
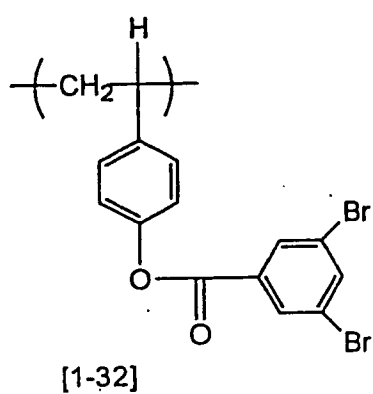
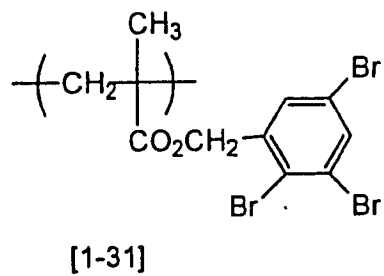
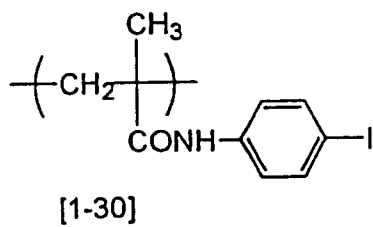


[1-28]

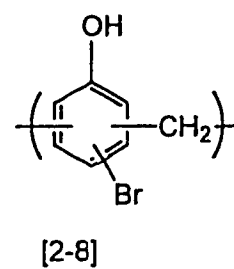
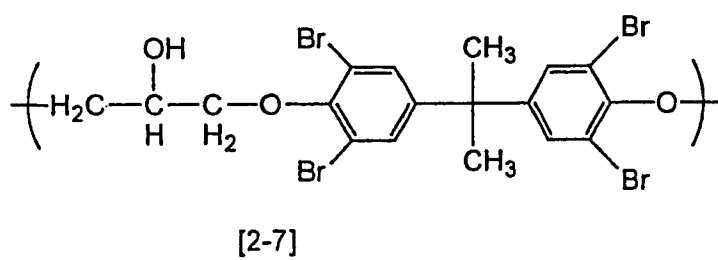
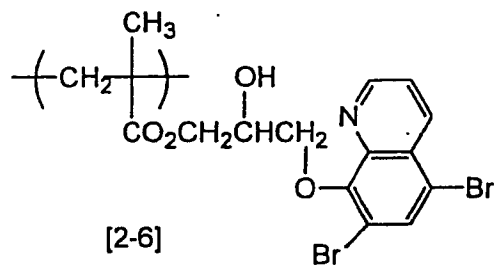
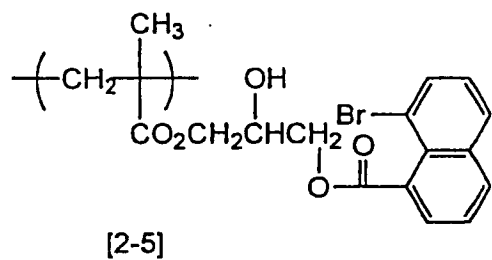
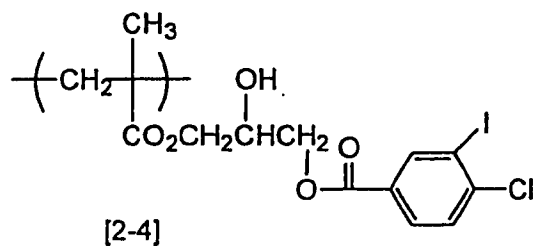
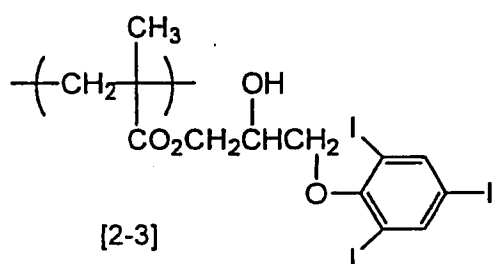
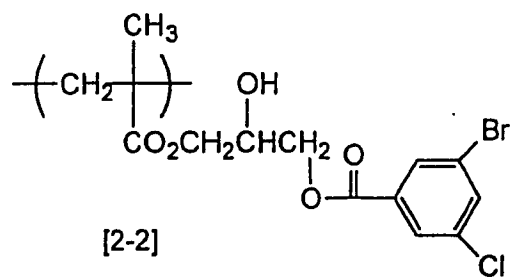
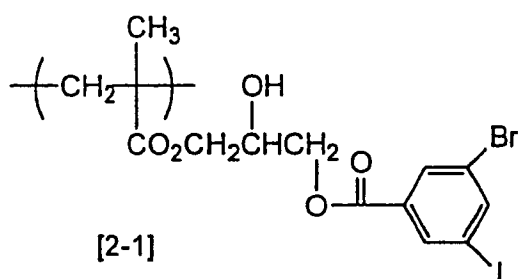


[1-29]

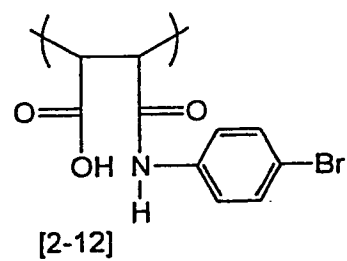
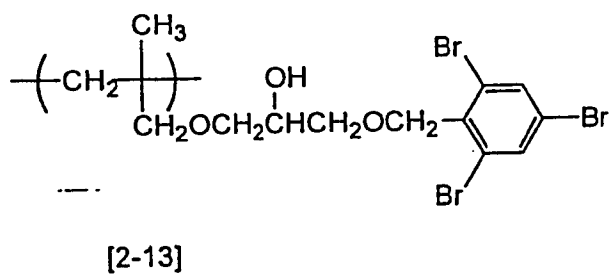
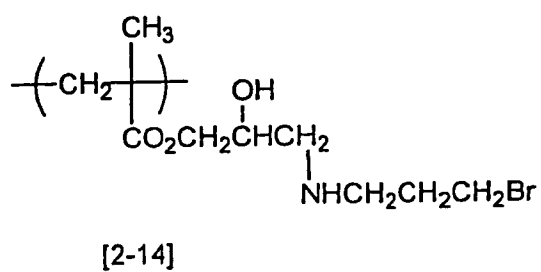
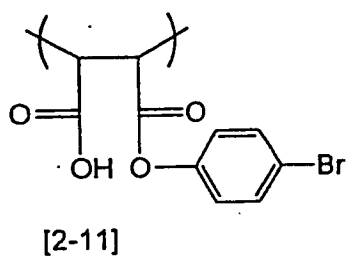
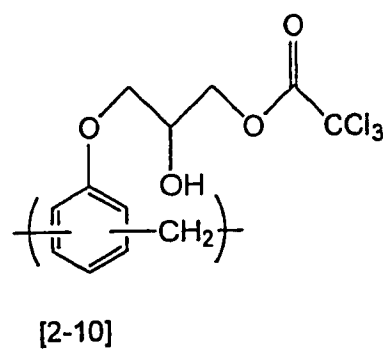
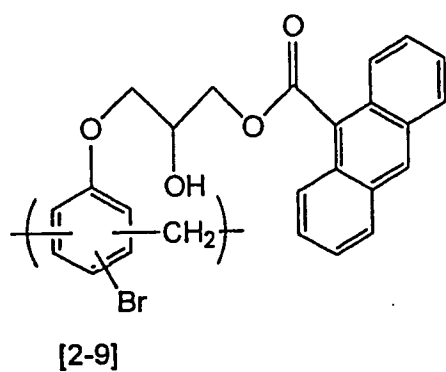
(20)



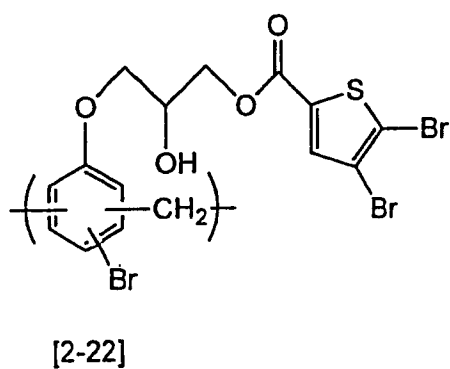
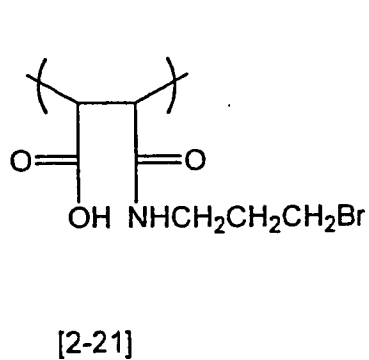
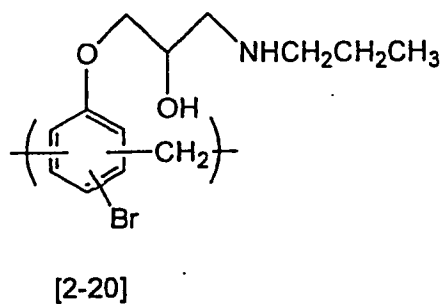
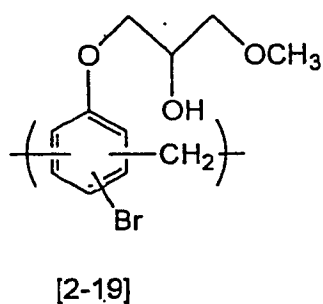
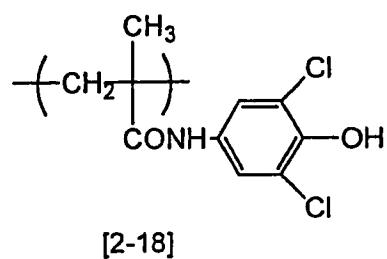
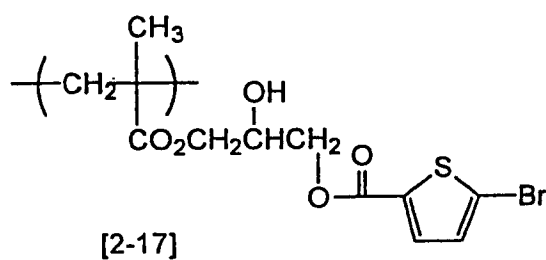
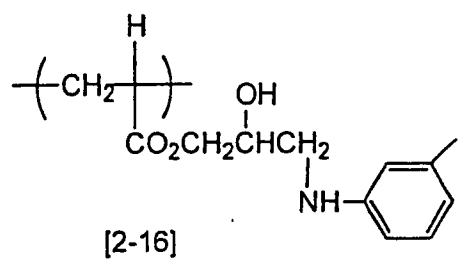
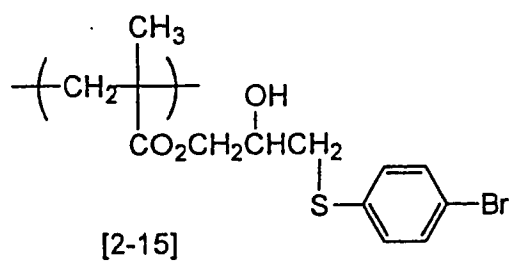
(21)



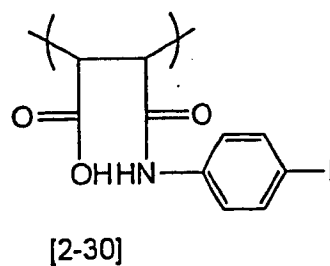
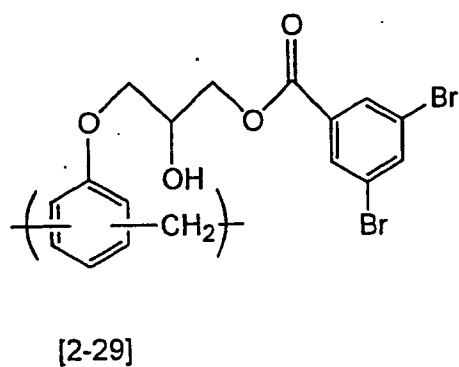
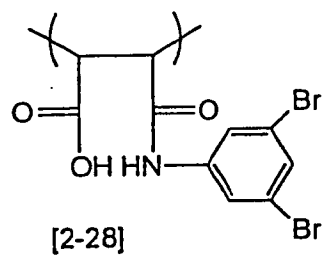
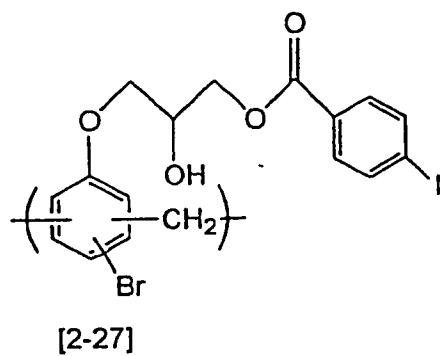
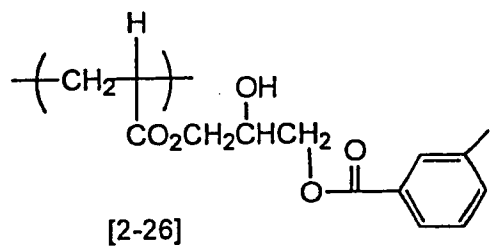
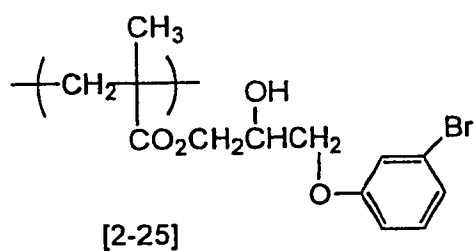
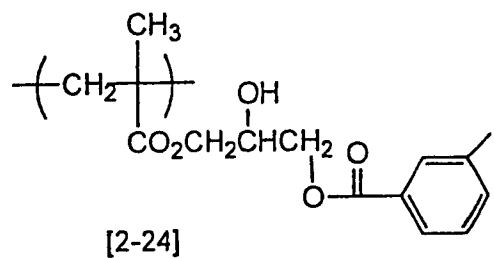
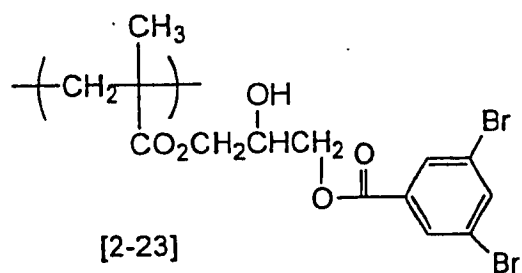
(22)



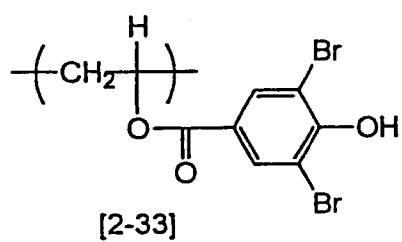
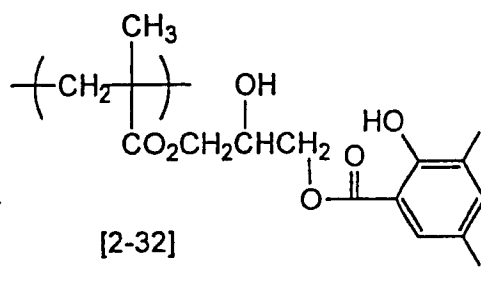
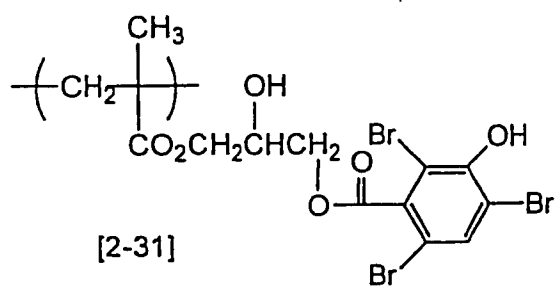
(23)



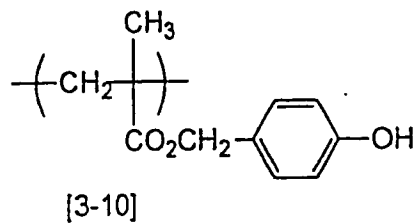
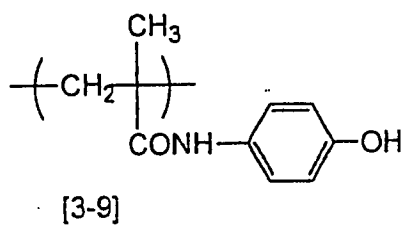
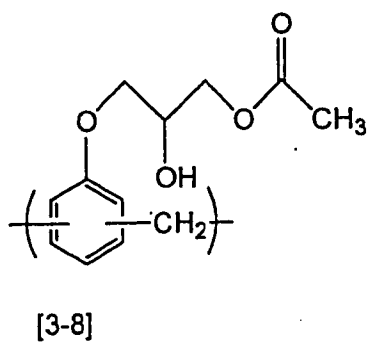
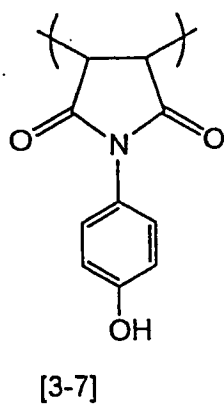
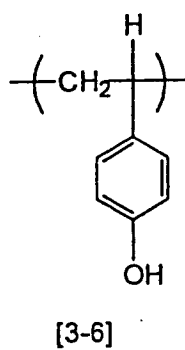
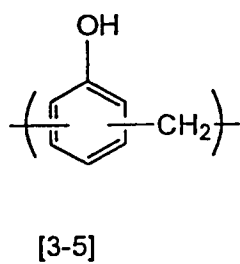
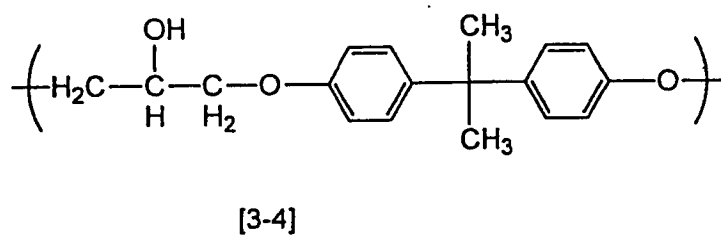
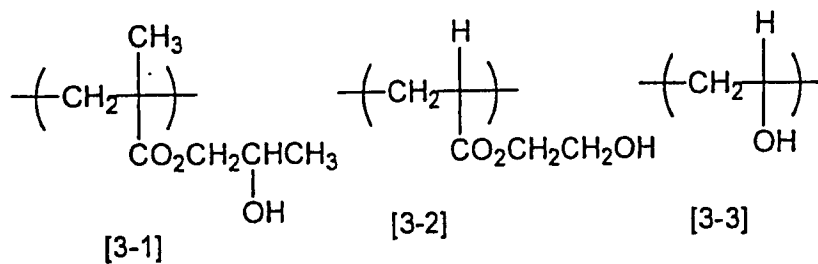
(24)



(25)

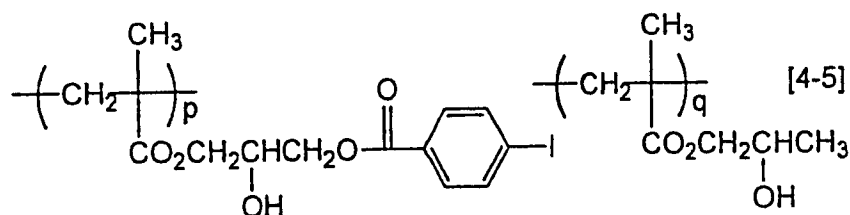
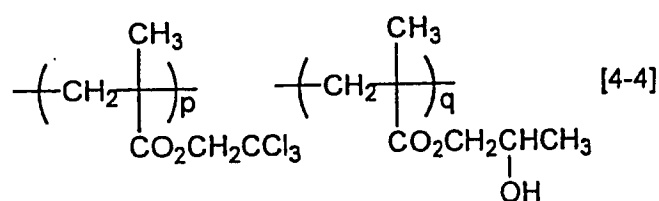
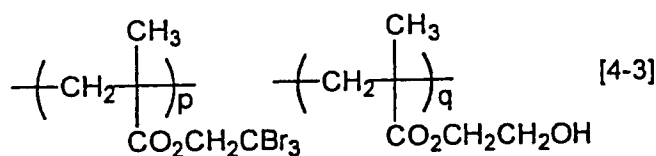
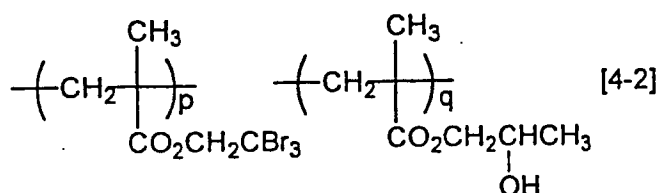
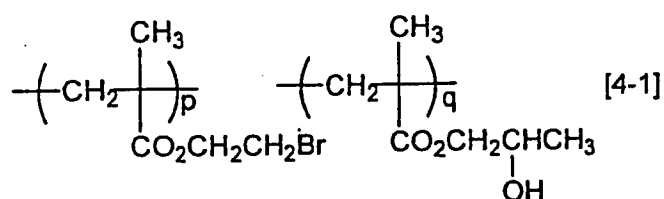


(26)

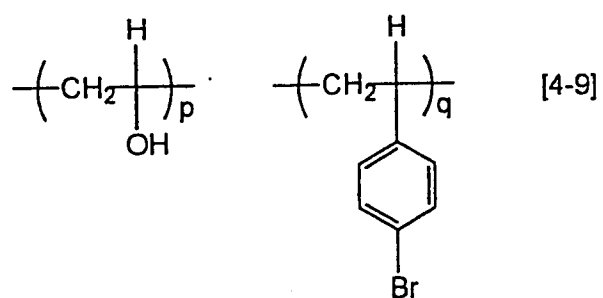
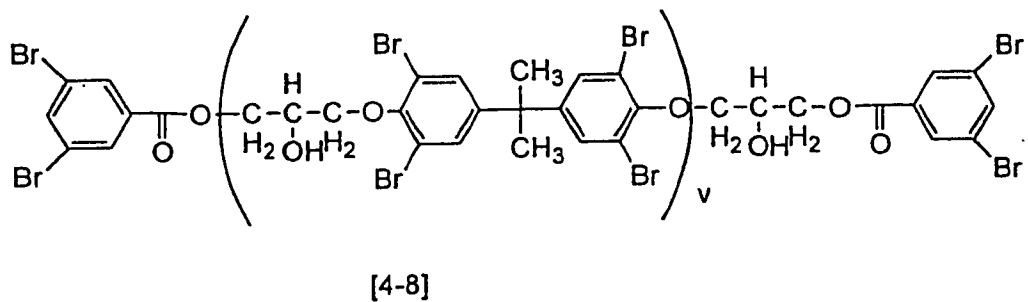
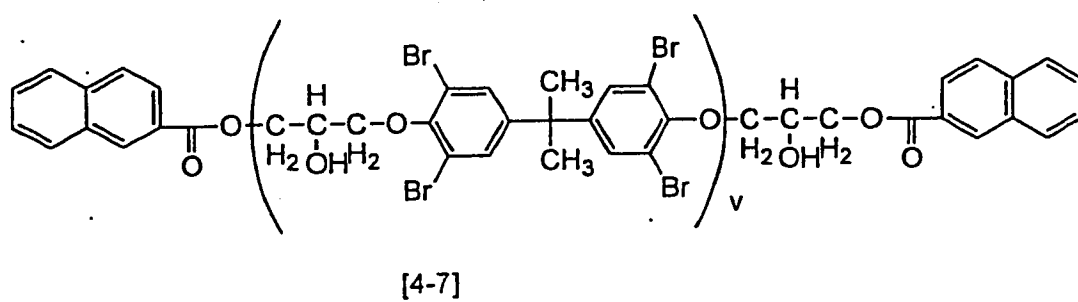
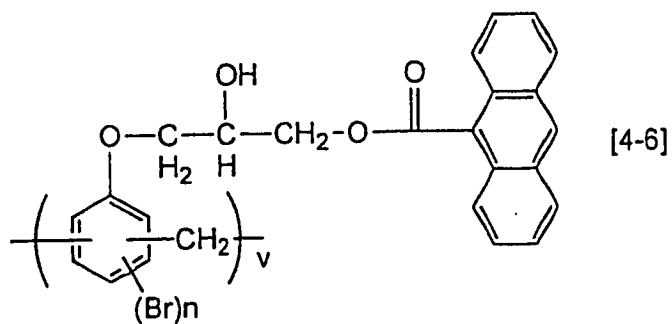


(27)

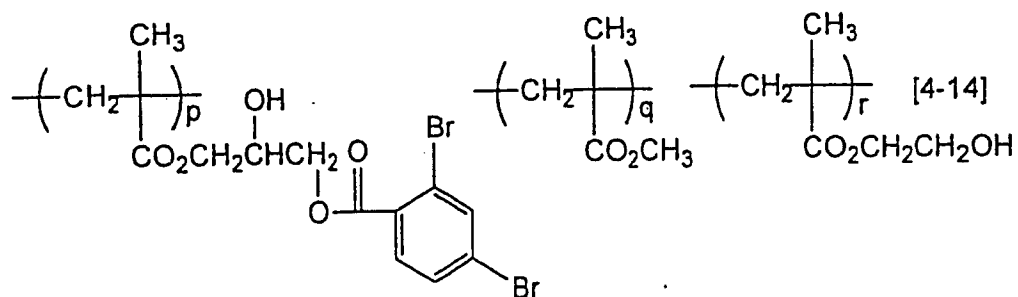
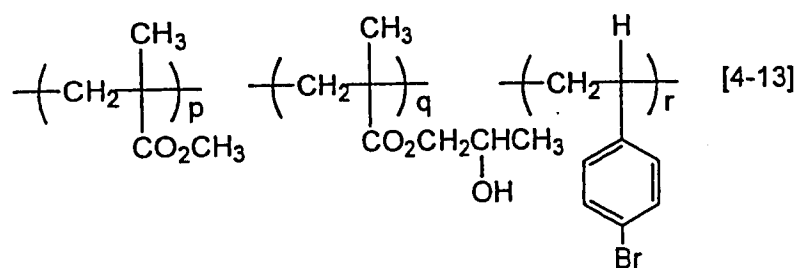
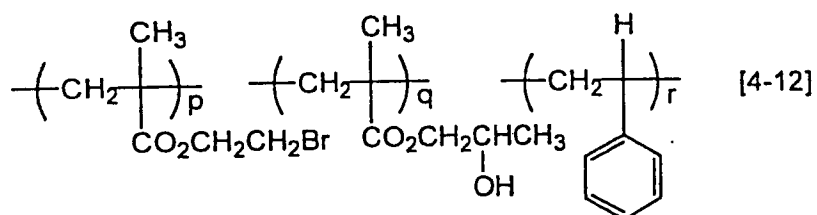
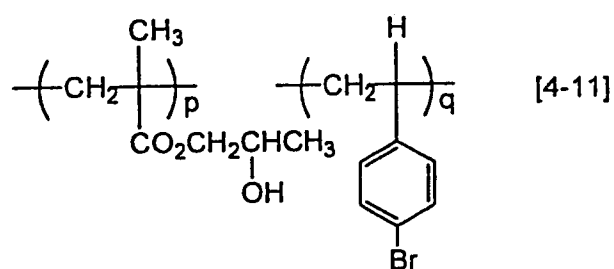
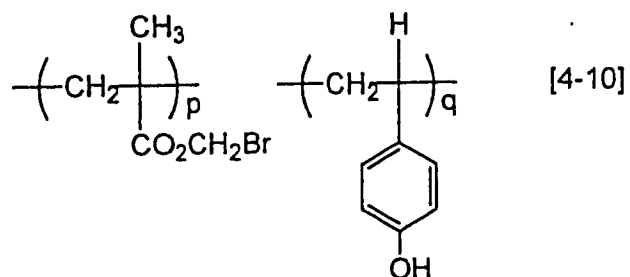
又，以下雖表示本發明之高分子化合物的具體例（下式〔4-1〕～〔4-47〕，惟本發明之內容並非受此等所限定者（式內 p.q.r.s 係表示高分子化合物中的該構成單位單體之莫耳比，V 係表示該構成單位單體之重複數）。



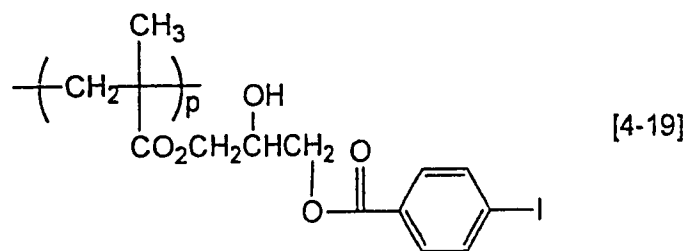
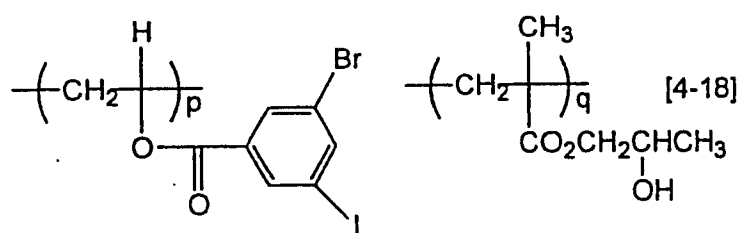
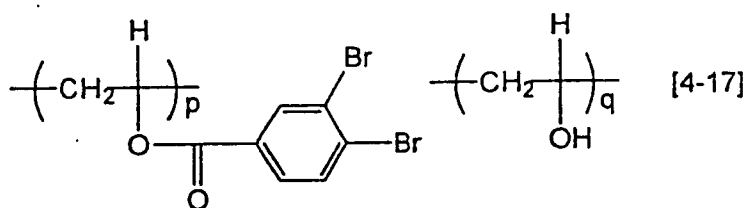
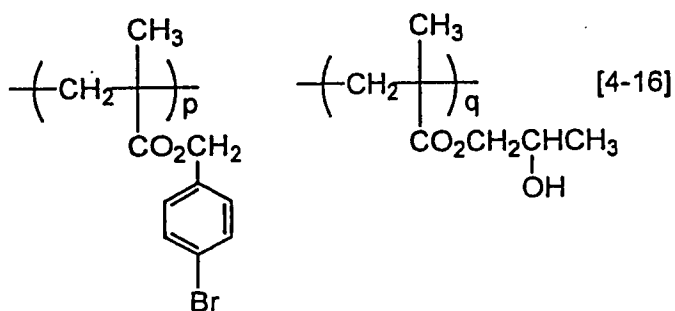
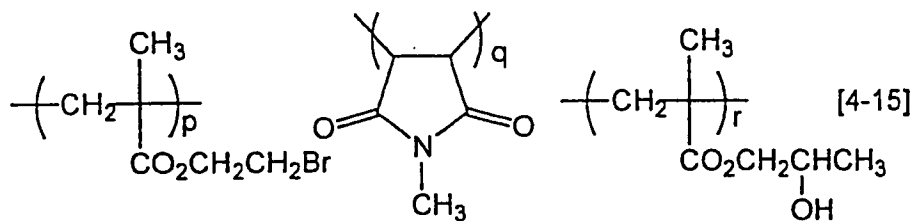
(28)



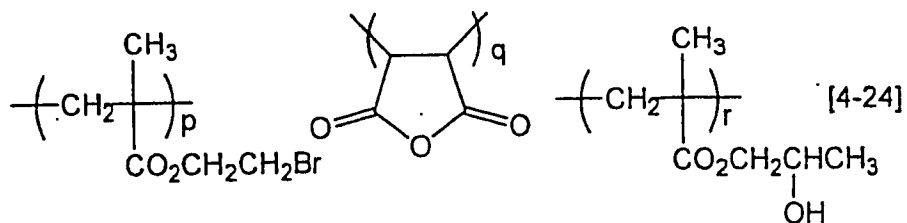
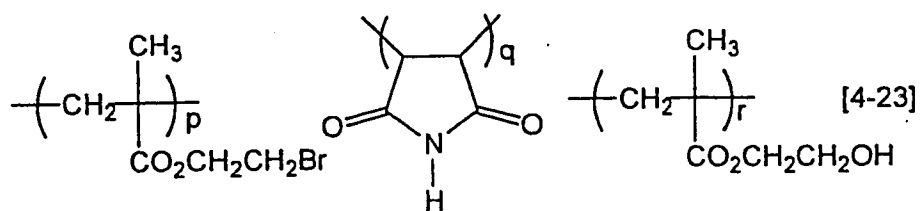
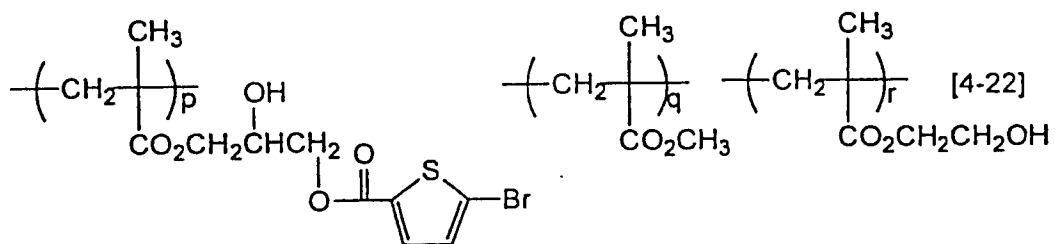
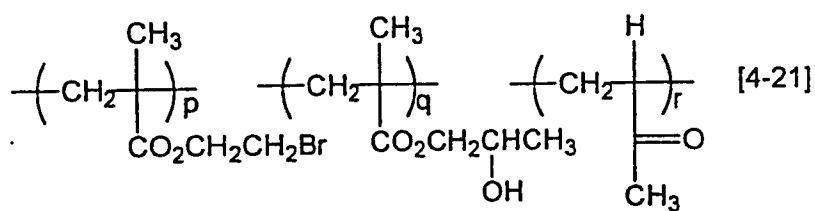
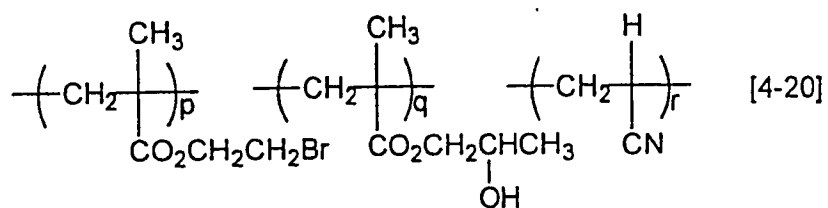
(29)



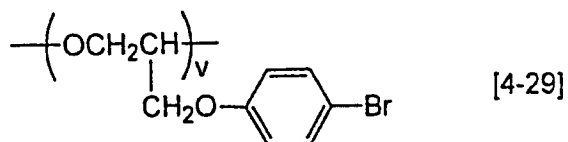
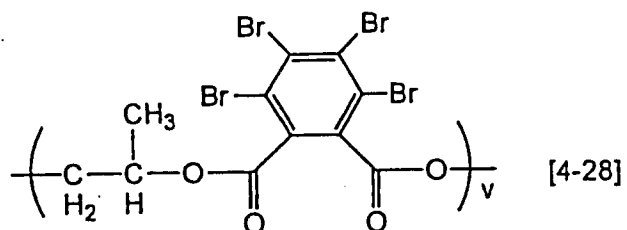
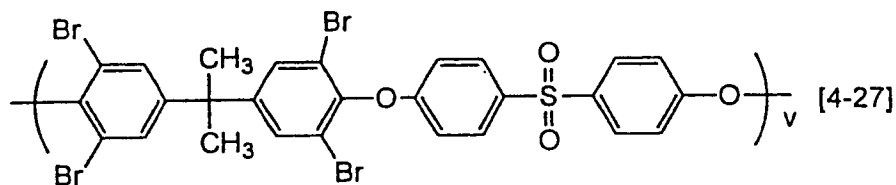
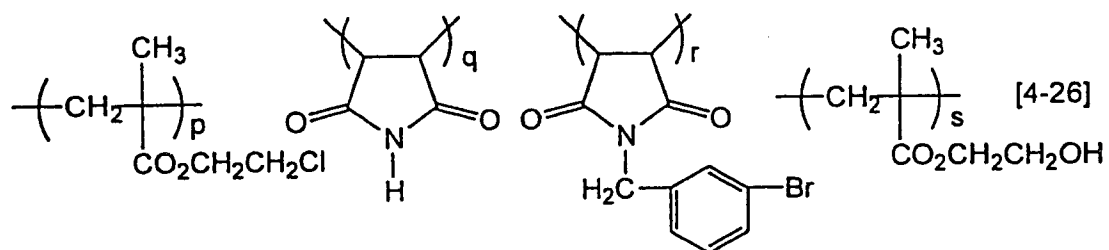
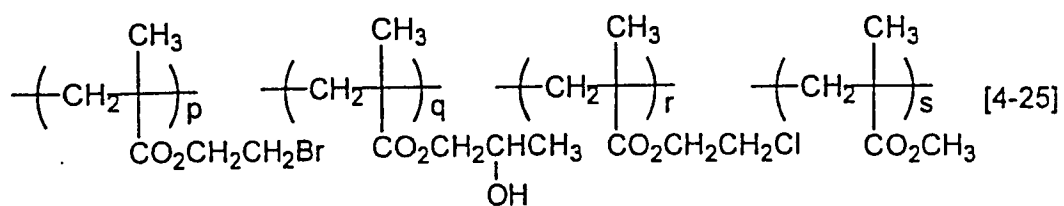
(30)



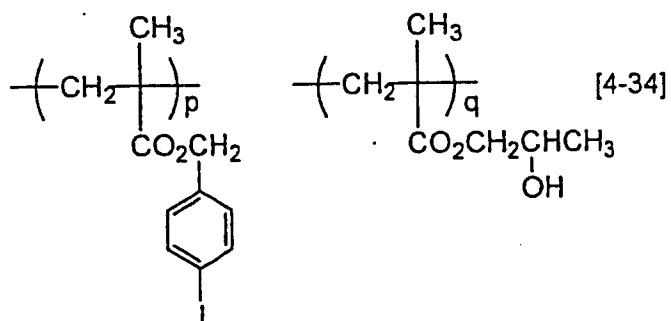
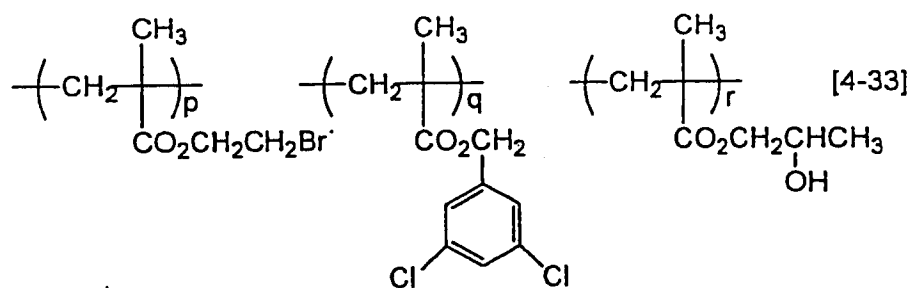
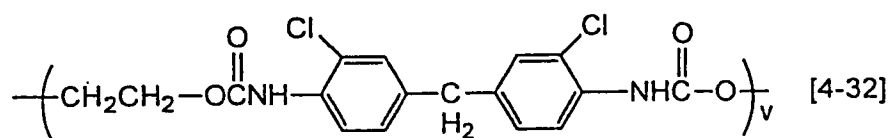
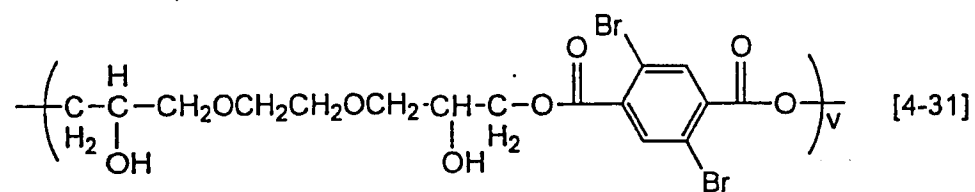
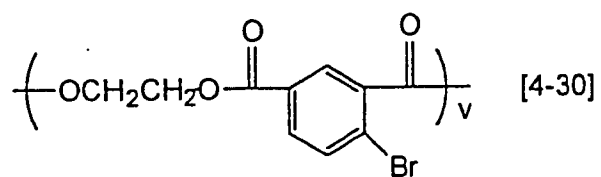
(31)



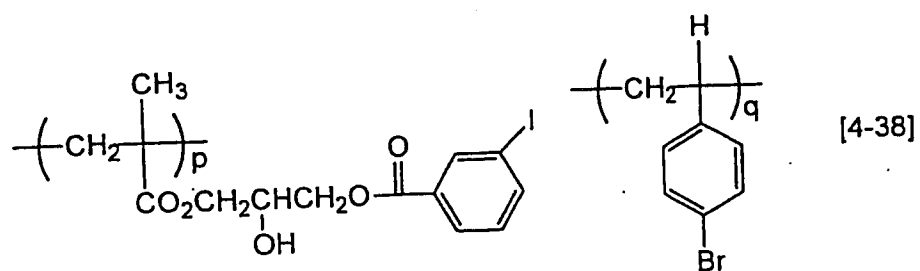
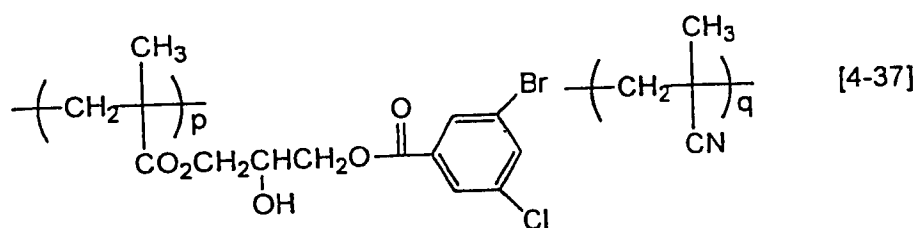
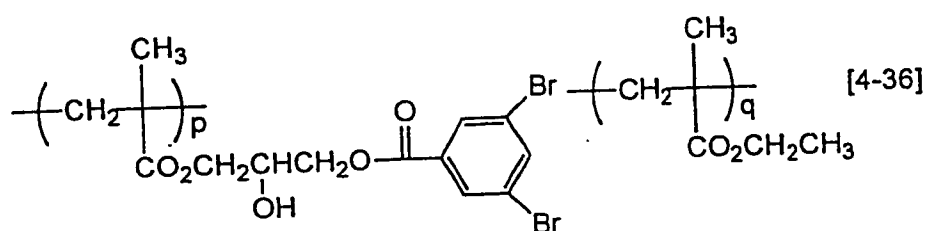
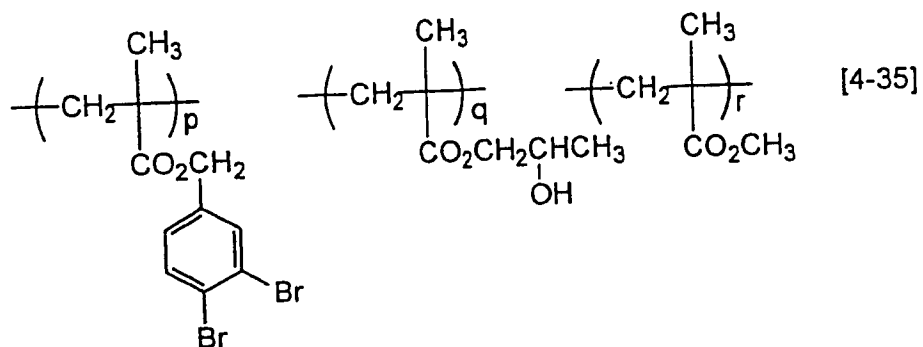
(32)



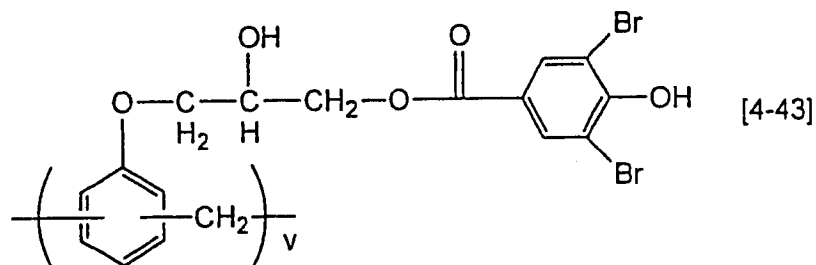
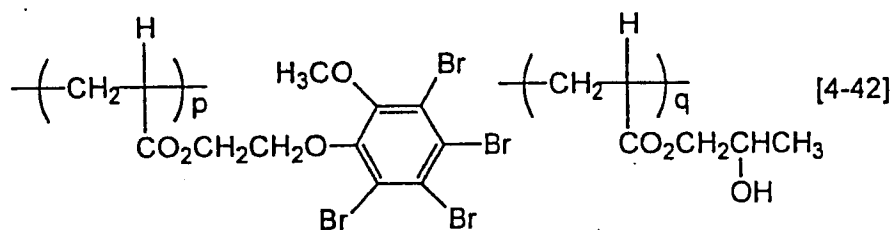
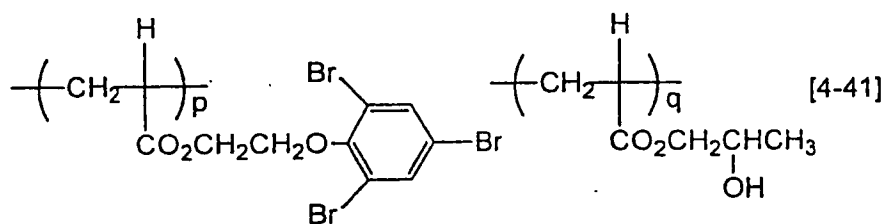
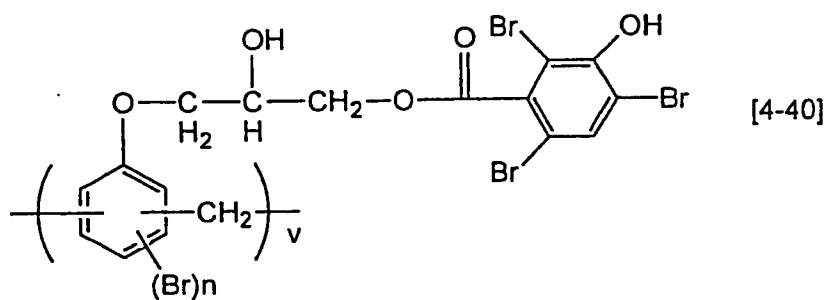
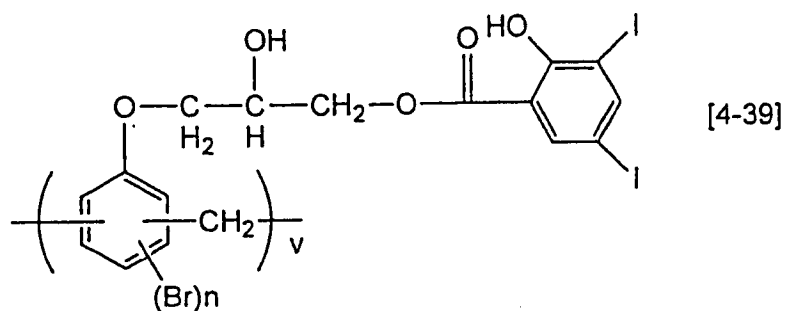
(33)



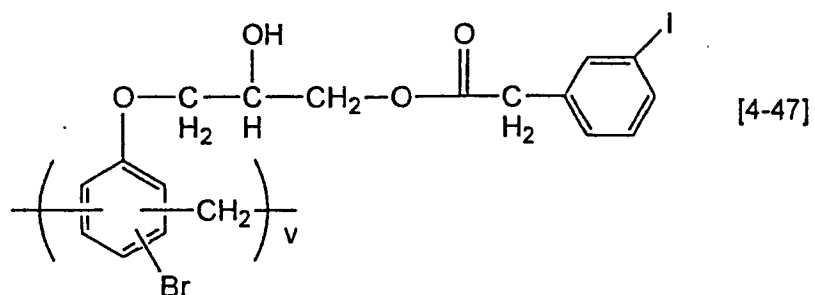
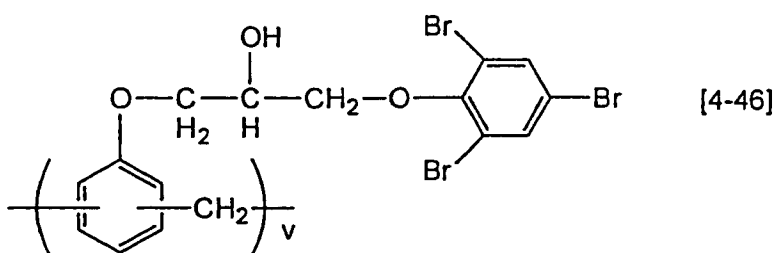
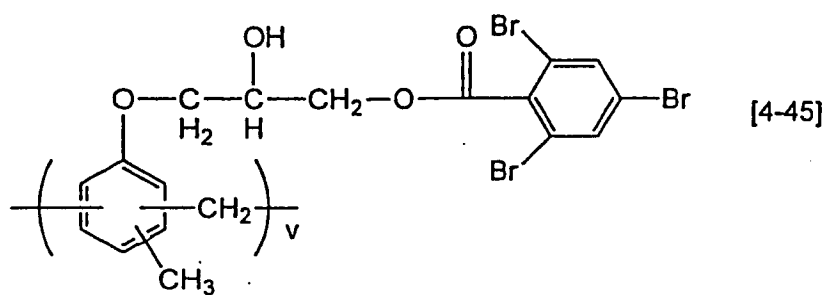
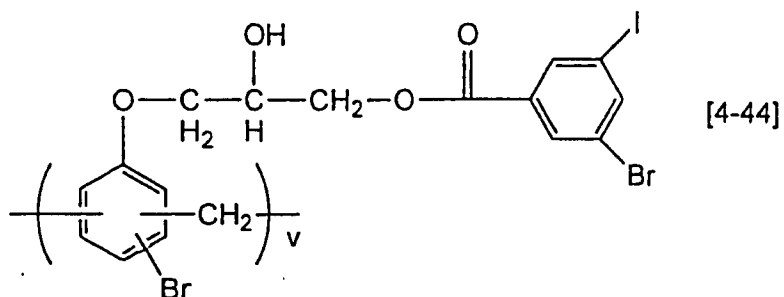
(34)



(35)



(36)



本發明之形成反射防止膜組成物，係可使用組成物中的高分子化合物所含的鹵原子之含有量（質量％）變化。亦即，藉由高分子化合物之主鏈構造的選擇，高分子化合物合成時所用的單位單體之種類的選擇，由聚合反應而得之聚合物反應的化合物之種類之選擇，所使與含的鹵原子之數及種類之選擇，使高分子化合物所含的鹵原子之含有量（質量％）變化成可能。因此，藉由採用鹵原子之含有量（質量％）之不同的高分子化合物，可使形成反射防止膜組成物之固形分中的鹵原子含有量（質量％），亦即可使成膜後之高分子化合物中的鹵原子含有量（質量％）變化。因此，藉由使成膜後的反射防止膜中之鹵原子含有量（質量％）變化，可調整反射防止膜之衰減係數 k 值。又，成膜後的反射防止膜中之鹵原子含有量（質量％），亦藉由改變具有一定的鹵原子含有量之高分子化合物的固形分中的比率，亦可使改變，由此方法亦可調整反射防止膜之衰減係數 k 值。且，在此，反射防止膜組成物之固形分，係由該反射防止膜組成物去除溶劑成分之成分，成膜後的反射防止膜中的鹵原子含有量（質量％）係形成反射防止膜組成物之固形分中的鹵原子含有量（質量％）者。

在此，由本發明之形成反射防止膜組成物所形成的反射防止膜對 F2 準分子雷射（波長 157 nm）表示出足夠的吸收，於形成反射防止膜組成物之固形分中以至少 10 質量％之比例含有鹵原子係必要的。本發明之形成反射防止膜組成物之固形分所占的鹵原子之比例，為 10 質量％

～60 質量%，或 15 質量%～55 質量%、或 20 質量%～50 質量%。至於與本發明之形成反射防止膜組成物之固形分的鹵原子，係氯原子、溴原子或碘原子為宜。

占本發明之形成反射防止膜組成物之固形分的鹵原子，係依前述含有鹵原子之高分子化合物而訂者，惟又可於形成反射防止膜組成物添加含有鹵原子之化合物。

至於此種含鹵原子之化合物，例如可舉出 4-溴安息香酸、3-碘安息香酸、2,4,6-三溴酚、2,4,6-三溴間苯二酚、2,4,6-三碘間苯二酚、4-碘-2-甲基酚、5-碘水楊酸甲酯、3,4,5-三碘安息香酸、2,4,6-三碘-3-胺基安息香酸、5-胺基-2,4,6-三碘間苯二甲酸、5-羥基-2,4,6-三碘間苯二甲酸、2,4,6-三溴安息香酸、2-胺基-4,5-二溴-3,6-二甲基安息香酸、3,5-二溴-4-羥基安息香酸、3,5-二溴-2,4-二羥基安息香酸、3,5-二碘-2-羥基安息香酸、2,4,6-三碘-3-羥基安息香酸、2,4,6-三溴-3-羥基安息香酸等具有交聯形成取代基之化合物。

本發明之形成反射防止膜組成物，係為防止與上塗的光阻間之內部混合。塗布後使由加熱而交聯為宜，本發明之形成反射防止膜組成物係可再含有交聯劑成分。至於其交聯劑，可舉出：羥甲基、甲氧基甲基之所謂具有交聯形成取代基之三聚氰胺系化合物或取代脲系化合物、或含有環氧基之高分子化合物等。宜為具有至少二個交聯形成取代基之交聯劑、甲氧基甲基化醣脲基、或甲氧基甲基化三

聚氰胺等化合物，尤宜為四甲氧基甲基甘醇脲基、或六甲氧基甲基之聚氰胺。又四甲氧基甲基脲、四丁氧基甲基脲等的化合物。交聯劑之添加量係由使用的塗布溶劑，使用的基材基板，所要求的溶液黏度，所要求的膜形狀等而變動，惟於全部組成物為 0.001~20 質量%，宜為 0.01~15 質量%，更宜為 0.05~10 質量%。此等交聯劑係引起由自行縮合的交聯反應，惟於前述本發明之高分子化合物中存在交聯形成取代基時，可引起與此等交聯形成取代基間交聯反應。

至於在本發明供促進前述交聯反應而用的觸媒，可配合對甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎰、水楊酸、磺基水楊酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸等的酸性化合物或／及 2,4,4,6-四溴環己二酮、苯偶因對甲苯磺醯酯、2-硝基苄基對甲苯磺醯酯等熱酸發生劑。配合量係全固形分每 100 質量%，為 0.02~10 質量%，宜為 0.04~5 質量%。

本發明之形成反射防止膜組成物，係為使與在微影步驟經予被覆於光阻之酸性度一致，可添加光酸發生劑。至於較宜的光酸發生劑，例如可舉出雙（4-第三丁基苯基）三氟甲烷磺酸酯鎰鎰、三苯基三氟甲烷磺酸酯鎰鎰等鎰鹽系光酸發生劑類、苯基-雙（三氟甲基）-S-三吡等含鹵化合物系光酸發生劑類、苯偶因對甲苯磺醯酯、N-羥基琥珀醯胺三氟甲烷磺酸等磺酸系光酸發生劑類等。上述光酸發生劑之添加量對全固形分每 100 質量%，為 0.02

(40)

~ 3 質量 %，宜為 0.04~2 質量 %。

於本發明之形成反射防止膜組成物內，除上述以外因應必要時可再添加吸光劑、流變調整劑、接著補助劑、界面活性劑等。

至於吸光劑，例如可較合適採用「工業用色素之技術及市場」（CMC 出版）或「染料便覽」（有機合成化學協會編）記載的市售之吸光劑，例如 C. I. 分散黃 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. 分散橙 1，5，13，25，29，30，31，44，57，72 及 73；C. I. 分散紅 1，5，7，13，17，19，43，50，54，58，65，72，73，88，117，137，143，199 及 210；C. I. 分散紫 43；C. I. 分散藍 96；C. I. 螢光增亮劑 112，135 及 163；C. I. 溶劑橙 2 及 45；C. I. 溶劑紅 1，3，8，23，24，25，27 及 49；C. I. 顏料綠 10；C. I. 顏料褐等等。上述吸光劑通常，微影用反射防止膜材料對全部組成物 100 質量 %，以 10 質量 % 以下，宜為 5 質量 % 以下之比例予以配合。

流變調整劑係主要使形成反射防止膜組成物之流動性提高，尤其於烘烤步驟，以提高形成反射防止膜組成物對洞孔內部之填充性的目的予以添加。至於具體例，可舉出苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二異丁酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸丁異癸酯等苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己

(41)

二酸辛癸酯等的順丁烯二酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫呋喃基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸丙三醇酯等硬脂酸衍生物。此等流變調整劑，係微影用反射防止膜材料對全部組成物 100 質量%以通常未滿 30 質量%之比例以配合。

接著輔助劑係主要使基板或光阻與形成反射防止膜組成物之附著性提高，尤其於顯影時以不使光阻剝離的目的予以添加。至於具體例，可舉出三甲基氯矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等氯烷類、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、二甲基乙烯基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷類、六甲基二矽氮、N，N'-雙（三甲基甲矽基）脲、二甲基三甲基甲矽基胺、三甲基甲矽基咪唑等矽氮烷類、乙烯基三氯矽烷、 ν -氯丙基三甲氧基矽烷、 ν -胺基丙基三乙氧基矽烷、 ν -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷類、苯并三唑、苯並咪唑、咪唑、吡唑、2-巯基苯並咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯並噁唑、尿唑、硫代尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等雜環式化合物，1，1-二甲基脲、1，3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。此等接著補助劑，係微影用反射防止膜對全部組成物 100 質量%以通常未滿 5 質量%，宜為未滿 2 質量%之比例予以配合。

於本發明之形成反射防止膜組成物，為不發生針孔或生長條紋等，可再提高對表面不均的塗布性，可配合界面

(42)

活性劑。至於界面活性劑，可舉出例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂基醚、聚環氧乙烷十四烷基醚、聚環氧乙烷油基醚等聚環氧乙烷烷基醚類、聚環氧乙烷辛基酚醚、聚環氧乙烷壬基酚醚等聚環氧乙烷烷基丙基醚類、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酯、山梨糖醇酐單棕櫚酯、山梨糖醇酐單硬脂酯、山梨糖醇酐單油酯、山梨糖醇酐三油酯、山梨糖醇酐三硬脂酯等的山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單月桂酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單棕櫚酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三油酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三硬脂酯等聚環氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類等的非離子性系界面活性劑、EFTOP EF 301、EF 303、EF 352（（股）To Chem Product 公司製造）、Megafack、F 171、F 173（大日本油墨（股）製造）、Flowlard FC 430、FC 431（住友 3M（股）製造）、Asahiguard AG 710、Surflon S-382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、SC 106（旭玻璃（股）製造）等氟系界面活性劑、Organosiloxane Polymer KP 341（信越化學工業（股）製造）等。此等界面活性劑之配合量係本發明之微影用反射防止膜材料對全部組成物每 100 質量％通常 0.2 質量％以下，宜為 0.1 質量％以下。此等界面活性劑可單獨添加亦可組合 2 種以上添加。

在本發明，至於使上述高分子化合物等固形分溶解的溶劑，可採用乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲氧基乙醇

(43)

乙酸酯、乙氧基乙醇乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、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、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。此等有機溶劑係可單獨或組合二種以上使用。

再者可混合使用丙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚乙酸酯等高沸點溶劑。此等溶劑之中對均展性之提高宜為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及環己酮。

至於經予塗布於本發明之反射防止膜之上層的光阻，可使用負片型、正片型之任一者。由具有由酸分解並使鹼溶解速度上升的基之黏合劑及光酸發生劑而成的化學增幅型光阻、鹼可溶性黏合劑與由酸分解並使光阻之鹼溶解速度上升的低分子化合物及光酸發生劑而成的化學增幅型光阻，由具有由酸分解並使鹼溶解速度上升的基之黏合劑與由酸分解並使光阻之鹼溶解速度上升的低分子化合物及光酸發生劑而成的化學增幅型光阻等。亦可列舉出如 Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000), Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000), 或 Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000) 所述的含氟原子聚合物系光阻。

(44)

至於具有使用本發明之微影用反射防止膜材料並形成的反射防止膜之正片型光阻之顯影液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類、乙基胺、正丙基胺等第一胺類、二乙基胺、二正丁基胺等第二胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等第三胺類、二甲基乙醇胺三乙醇胺等醇胺類、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等第四級銨鹽、吡咯、哌啶等環狀胺類等鹼類水溶液。再者，於上述鹼類水溶液內亦可適當添加並使用異丙醇等醇類、非離子系等界面活性劑。此等之中較宜的顯影液係第四級銨鹽、更宜為氫氧化四甲基銨及膽鹼。

其次對本發明之光阻圖案形成法予以說明時，於精密積體電路元件之製造所使用的基板（例如矽／二氧化矽被覆基板、氮化矽基板、玻璃基板、ITO 基板等）上藉由旋塗器、塗布器等適當的塗布方法塗布形成反射防止膜組成物後，烘烤（燒成）並被硬化，製作反射防止膜。在此，至於反射防止膜之膜厚，宜為 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。又至於塗布後烘烤的條件，為 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ $0.5 \sim 120$ 分鐘。其後塗布光阻，通過指定的光罩並曝光，顯影、清洗、乾燥，可得良好的光阻圖案。視必要時亦可進行曝光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）。因此，光阻係藉由乾蝕刻去除由前述步驟經予顯影去除的部分之反射防止膜，於基板上可形成所待期的圖案。

由含有具有本發明之含鹵原子的重複單位構造之高分子化合物的形成反射防止膜組成物製作的反射防止膜，係

(45)

具有可有效的吸收波長 157 nm 之照射光的性質。因此，防止來自基板之反射光的效果較高，結果可良好的形成上層之光阻圖案者。又由於含有具有本發明之含鹵原子的重複單位構造之高分子化合物的形成反射防止膜組成物製作的反射防止膜，由於含有鹵原子，具有較大的乾蝕速度，又使鹵原子之含有量變化，可調整乾蝕刻速度者。

再者，由本發明之形成反射防止膜組成物製作的反射防止膜，由於製程條件之不同，作為具有防止反射光之功能，再者防止基板及光阻之相互作用，防止光阻所用的材料或光阻在曝光時生成的物質對基板之惡劣作用，或防止在曝光時或加熱時由基板發生的物質對光阻之惡劣影響等的功能之膜之使用係可能的。

以下，利用實施例、比較例更具體的說明本發明，惟本發明並非受此等所別者。

合成例 1（具體例〔4-1〕之合成）

使甲基丙烯酸 2-溴乙基酯 13.09g、甲基丙烯酸 2-羥丙基酯 2.44g 溶解於丙二醇單甲醚 54g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃，滴下已溶解偶氮雙異丁腈 0.47g 於丙二醇單甲醚 10g 的溶液。氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-1〕之高分子化合物的溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量（Mw）為 31,000。

(46)

合成例 2 (具體例 [4-2] 之合成)

使甲基丙烯酸 2, 2, 2-三溴乙酯 11.23g、甲基丙烯酸 2-羥丙基酯 4.3g 溶解於丙二醇單甲醚 54g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃，滴下已溶解偶氮雙異丁腈 0.47g 於丙二醇單甲醚 10g 的溶液。氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例 [4-2] 之高分子化合物的溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量為 22,000。

合成例 3 (具體例 [4-2] 之合成)

使甲基丙烯酸 2, 2, 2-三溴乙酯 17.72g、甲基丙烯酸 2-羥丙基酯 1.7g 溶解於丙二醇單甲醚 70g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃，滴下已溶解偶氮雙異丁腈 0.58g 於丙二醇單甲醚 10g 的溶液。氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例 [4-2] 之高分子化合物的溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量為 9,500。

合成例 4 (具體例 [4-7] 之合成)

使溴化雙酚 A 型環氧樹脂 (東都化成 (股) 製造，商品名 YDB-400，重量平均分子量 700) 10.00g 溶解於丙二醇單甲醚 21.33g 後，混合 2-萘羧酸 4.12g 及氯化苄基三乙基銻 0.10g，在 130℃ 氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例 [4-7] 之高分子化合物的溶液。對所得的高分

(47)

子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量為 900。

合成例 5 (具體例 [4-8] 之合成)

使溴化雙酚 A 型環氧樹脂 (東都化成 (股) 製造，商品名 YDB-400，重量平均分子量 700) 20.00g 溶解於丙二醇單甲醚 50.25g，混合 3,5-二溴安息香酸 13.50g 及氯化苄基三乙基銨 0.30g，在 130℃ 氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例 [4-8] 之高分子化合物的溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量為 1,000。

合成例 6 (具體例 [4-6] 之合成)

使溴化環氧基酚酚醛清漆樹脂 (日本化藥 (股) 製造，高品名 BREN-304，含溴原子量 42 質量%，以每苯環約 1.5 個溴原子取代) 50.00g 溶解於丙二醇單甲醚 146g 後，混合 9-蒽羧酸 33.78g 及氯化苄基三乙基銨 1.05g，在 130℃ 氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例 [4-6] (式內， $n=1.5$) 之高分子化合物之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 1,600。

合成例 7 (具體例 [4-4] 之合成)

使甲基丙烯酸 2,2,2-三氯乙酯 6.74g、甲基丙烯

(48)

酸 2-羥丙基酯 2.79g 溶解於丙二醇單甲醚 80g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃，滴下已溶解偶氮雙（4-甲氧基-2,4-二甲基戊腓）0.48g 於丙二醇單甲醚 10g 的溶液。氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-4〕之高分子化合物的溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算時，重量平均分子量為 12,000。

合成例 8（具體例〔4-5〕之合成）

混合甲基丙烯酸縮水甘油基酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙基酯之共聚物（莫耳比 50：50）之丙二醇單甲醚 20 質量%，溶液 30g，4-碘安息香酸 4.79g、氯化苄三乙基銨 0.12g、丙二醇單甲醚 19.64g，在氮氣圍下加熱迴流下使反應 24 小時，而得具體例〔4-5〕之高分子化合物之溶液。

合成例 9（具體例〔4-19〕之合成）

混合聚甲基丙烯酸縮水甘油基酯之丙二醇單甲醚 20 質量%，溶液 20g、4-碘安息香酸 6.21g、氯化苄三乙基銨 0.12g、丙二醇單甲醚 25.44g，在氮氣圍下加熱迴流下使反應 24 小時，而得具體例〔4-19〕之高分子化合物之溶液。

合成例 10

(49)

使甲基丙烯酸 2-羥丙基酯 60g 溶解於丙二醇單甲醚 242g 後，使升溫至 70℃。其後保持反應溶液於 70℃，同時添加偶氮雙異丁腈 0.6g，使在 70℃ 反應 24 小時，而得甲基丙烯酸 2-羥丙基酯之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 50,000。

合成例 11（具體例〔4-39〕之合成）

使溴化環氧基酚酚醛清漆樹脂（日本化藥（股）製造，商品名 BREN-304，含溴原子量 42 質量%，以每苯環約 1.5 個溴原子取代）10.00g 溶解於丙二醇單甲醚 32.88g 後，混合 3,5-二碘水楊酸 11.63g 及氯化苄基三乙基銨 0.29g，在 130℃ 氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-39〕（式內， $n=1.5$ ）之高分子化合物之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 2,000。

合成例 12（具體例〔4-40〕之合成）

使溴化環氧基酚酚醛清漆樹脂（日本化藥（股）製造，商品名 BREN-304，含溴原子量 42 質量%，以每苯環約 1.5 個溴原子取化）10.00g 溶解於丙二醇單甲醚 32.20g 後，混合 2,4,6-三溴-3-羥基安息香酸 11.18g 與氯化苄基三乙基銨 1.05g，在 130℃ 氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-40〕（式內， $n=1.5$ ）之高分子化合

物之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 3,800。

合成例 13（具體例〔4-41〕之合成）

使丙烯酸 2-（2，4，6-三溴苯氧基）乙基酯 3.04g、丙烯酸 2-羥丙基酯 0.92g 溶解於丙二醇單甲醚 10g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃ 並滴下已溶解偶氮雙異丁腈 0.040g 於丙二醇單甲醚 6g 之溶解。在氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-41〕之高分子化合物之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 12,000。

合成例 14（具體例〔4-42〕之合成）

使丙烯酸 2-（2，3，4，5-四溴-6-甲氧基苯氧基）乙基酯 1.20g、丙烯酸 2-羥丙基酯 0.29g 溶解於環己酮 5g 內，作成氮氣圍。升溫溶液至 70℃，並滴下已溶解偶氮雙異丁腈 0.015g 於環己酮 3.5g 內的溶液。在氮氣圍下使反應 24 小時，而得具體例〔4-42〕之高分子化合物之溶液。對所得的高分子化合物進行 GPC 分析時，以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 7,400。

實施例 1

於具有以上述合成例 1 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸

媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 2

於具有以上述合成例 2 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 3

於具有以上述合成例 3 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 4

於具有以上述合成例 4 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸

98年1月20日(第0)次替換頁

媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 5

於具有以上述合成例 5 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成高分子化合物組成物溶液。

實施例 6

於具有以上述合成例 6 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 7

於具有以市售的聚對乙烯基酚之溴化物（丸善石油化學（股），商品名 Marcalinken MB）2 g 之丙二醇單甲醚

溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 8

於有以上述合成例 7 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g 加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 9

於具有以上述合成例 8 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 10

於具有以上述合成例 9 而得的高分子化合物 2g 之溶

98年1月20日修(8)正替換頁

液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 11

於具有以上述合成例 11 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 12

於具有以上述合成例 12 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 13

於具有以上述合成例 13 而得的高分子化合物 2g 之溶

液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液。其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 14

於具有以上述合成例 14 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5 g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05 g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7 g 並使溶解，作為溶液，其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

實施例 15

於具有以上述合成例 12 而得的高分子化合物 2 g 之溶液 10 g 內，混合交聯劑之四丁氧基甲基二醇脲基（製品名（ymel 1170 三井 Cytex 製造）6.0 g，觸媒對甲苯磺酸吡啶鎘 0.6 g，加溶劑丙二醇單甲醚 103.7 g、丙二醇單甲醚乙酸酯 47.0 g 並使溶解作為溶液。其後孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

98年1月20日修(0)正替換頁

比較例 1

於具有以上述合成例 10 而得的高分子化合物 2g 之溶液 10g 內，混合交聯劑四甲氧基甲基二醇脲基 0.5g 及觸媒對甲苯磺酸 0.05g，加入溶劑丙二醇單甲醚 56.7g 並使溶解，作為溶液，其後採用孔徑 $0.10\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器過濾，再者採用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器並予過濾，製備形成反射防止膜組成物溶液。

光阻對溶劑之溶出試驗

採用旋塗器塗布以實施例 1~15 及比較例 1 製備的形成反射防止膜組成物溶液於矽晶圓上。在熱板上加熱 205°C 1 分鐘，形成反射防止膜（膜厚 $0.10\ \mu\text{m}$ ）。將此反射防止膜浸漬於光阻使所用的溶劑，乳酸乙酯及丙二醇單甲醚，確認出不溶於該溶劑內。

與光阻間之內部混合的試驗

採用旋塗器塗布以實施例 1~15 及比較例 1 製備的形成反射防止膜組成物溶液至矽晶圓上。在熱板上加熱 205°C 1 分鐘，形成反射防止膜（膜厚 $0.10\ \mu\text{m}$ ）。採用旋塗器塗布市售的光阻溶液（Shipley 公司製造，商品名 APEX-E 等）至此反射防止膜之上層。在熱板上 90°C 加熱 1 分鐘，曝光光阻後，在 90°C 進行曝光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）1.5 分鐘。使光阻顯影後，測定反射防止膜之膜厚，由該膜厚無變化，確認以實施例 1~15 及

(57)

比較例 1 製備的反射防止膜溶液而得的反射防止膜及光阻層間之不引起內部混合。

光學參數之試驗

採用旋塗器塗布以實施例 1~15 及比較例 1 製備的形成反射防止膜組成物溶液至矽晶圓上。在熱板上加熱 205℃ 1 分鐘，形成反射防止膜（膜厚 0.06 μm ）。因此，採用分光偏振光橢圓計（J. A. Wollam 公司製造，VUV-VASE VU-302），測定此等的反射防止膜在波長 157 nm 的折射率 n 值及衰減係數 k 值。評估結果示於表 1。又實施例組成物之固形分中的鹵原子之含有量（質量%）及衰減係數 k 值示於表 2。

表 1

	折 射 率 (n 值)	衰 減 係 數 (k 值)
實 施 例 1	1.79	0.31
實 施 例 2	1.79	0.40
實 施 例 3	1.78	0.48
實 施 例 4	1.68	0.30
實 施 例 5	1.73	0.36
實 施 例 6	1.64	0.29
實 施 例 7	1.80	0.39
實 施 例 8	1.82	0.25
實 施 例 9	1.72	0.25
實 施 例 10	1.69	0.32
實 施 例 11	1.70	0.46
實 施 例 12	1.74	0.39
實 施 例 13	1.81	0.30
實 施 例 14	1.78	0.32
實 施 例 15	1.65	0.36
比 較 例 1	1.75	0.19

表 2

	含有鹵原子量 (n 值)	衰減係數 (k 值)
實施例 1	27	0.31
實施例 2	38	0.40
實施例 3	49	0.48
實施例 8	27	0.25
實施例 9	19	0.25
實施例 10	25	0.32

由而本發明之反射防止膜材料，對波長 157 nm 之光具有足夠高的衰減係數 k 值，又藉由使鹵原子之種類，含有量變化，得知可將 k 值由 0.2 控制至 0.48 為止，由而可說可提供優越的底塗 (bottom) 型有機系反射防止膜。又由表 2 實施例 1~3 及實施例 9、10，在同種的鹵原子，隨著其含有量之增加可知衰減係數 k 值會增加。又，由含鹵原子量及衰減係數 k 值之觀點，由實施例 1、2、8 之比較，溴原子與氯原子相比對 k 值之效果較大，亦即與氯原子相比，可知溴原子一方係低含有量且可給與較大的衰減係數 k 值，由實施例 1、10 之比較，溴原子及碘原子之對 k 值的效果係相同程度者。

產業上之可利用性

本發明係為形成具有能耐波長 157 nm 之光的吸收之反射防止膜而用的組成物。所得的反射防止膜係可有效的

吸收來自基板之反射光者。

由本發明，係提供可有效的吸收使用 F2 準分子雷射物（波長 157 nm）之照射光於微細加工之際的來自基板之反射光，與光阻層間不引起內部混合的微影用形成反射防止膜組成物。

再者，由本發明，可提供調整反射防止膜之衰減係數 k 值的方法。衰減係數 k 值之調整係藉由使形成反射防止膜組成物之固形分中的含鹵原子量變化予以實行。由此調整方法為配合光阻之種類，要求特性，使反射防止膜之特性變化即成為可能。

98年1月20日修(更)正替換頁

肆、中文發明摘要

發明名稱：形成反射防止膜之組成物

提供於反射光防止效果高，不引起與光阻層間的內部混合，採用 F2 準分子雷射（波長 157 nm）之照射光的微影製程可使用的形成反射防止膜之組成物及反射防止膜，及該反射防止膜之衰減係數的調整方法。

具體而言，於含有含鹵原子之高分子化合物的半導體裝置製造時之微影製程可使用的反射防止膜組成物。前述高分子化合物係於主鏈及／或與主鏈連接的側鏈上經予導入鹵原子者。又藉由使該形成反射防止膜之組成物的固形分之鹵原子的含有量變化，可調整衰減係數。

伍、英文發明摘要

發明名稱：

98年1月20日修(更)正替換頁

拾、申請專利範圍

第 92103327 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 98 年 1 月 20 日 修正

1. 一種形成反射防止膜之組成物，其特徵在於由固形分及溶劑而成，該固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量 % ~ 60 質量 %，該高分子化合物含有雙酚 A 衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種者。

2. 一種形成反射防止膜之組成物，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量 % ~ 60 質量 %，該高分子化合物含有雙酚 A 衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種者。

3. 一種形成反射防止膜之組成物，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分係含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造及含有交聯形成取代基之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量 % ~ 60 質量 %，該高分子化合物含有雙酚 A 衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物

樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種者。

4. 如申請專利範圍第1項之形成反射防止膜之組成物，其在成膜後對波長157 nm之光的衰減係數k值為0.20～0.50。

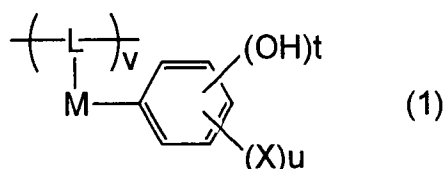
5. 如申請專利範圍第2項之形成反射防止膜之組成物，其於成膜後對波長157 nm之光的衰減係數k值為0.20～0.50。

6. 如申請專利範圍第3項之形成反射防止膜之組成物，其於成膜後對波長157 nm之光的衰減係數k值為0.20～0.50。

7. 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之形成反射防止膜之組成物，其中前述高分子化合物為含有20～70質量%之鹵原子者。

8. 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之形成反射防止膜之組成物，其中前述高分子化合物之重量平均分子量為700～300,000。

9. 一種形成反射防止膜之組成物，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為10質量%～60質量%，前述含鹵原子及交聯形成取代基之重複單位構造係以下式(1)



98年1月20日修(0)正替換頁

(式內，L表示構成高分子化合物之主鏈的鍵結基，M表示含有選自 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 或 $-O-$ 之至少一種連結基之連結基或直接鍵結，X表示溴原子或碘原子，t表示1或2之數，u表示2、3或4之數，v表示高分子化合物所含的單位構造之數，為1至3,000之數)所示者。

10. 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之形成反射防止膜之組成物，其中前述固形分為再含有具有至少二個交聯形成取代基之交聯劑。

11. 一種半導體裝置製造用的反射防止膜之形成方法，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分具有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為10質量%～60質量%，該高分子化合物含有雙酚A衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種，藉由塗布形成反射防止膜之組成物於基板上予以燒成而得。

12. 一種半導體裝置製造用的反射防止膜之形成方法，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為10質量%～60質量%，該高分子化合物含有雙酚A衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種，藉由塗布形成反射防止膜之組成物於

基板上使用波長 157 nm 光進行燒成而得的。

13. 一種反射防止膜，其特徵為，由固形分及溶劑而成，前述固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量%～60 質量%，該高分子化合物含有雙酚 A 衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種，藉由將形成反射防止膜之組成物塗布於半導體基板上，以燒成形成反射防止膜之組成物後，對波長 157 nm 之光的該反射防止膜之衰減係數 k 值為 0.20～0.50 者。

14. 一種半導體裝置製造用的光阻圖案之形成方法，其特徵為含有，由固形分及溶劑而成，前述固形分含有高分子化合物，該高分子化合物具有含有選自溴原子及碘原子之至少一種鹵原子之重複單位構造，鹵原子占該固形分之比率為 10 質量%～60 質量%，該高分子化合物含有雙酚 A 衍生物樹脂，苯酚酚醛清漆衍生物樹脂，聚對乙烯苯酚衍生物樹脂之任一種，將形成反射防止膜之組成物塗布至半導體基板上並予燒成而形成反射防止膜之步驟；於其反射防止膜上形成光阻層之步驟；於反射防止膜及光阻層所被覆的半導體基板上藉由 F2 準分子雷射（波長 157 nm）曝光之步驟；曝光後使光阻層顯影之步驟。