



(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 I461852 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：101123072 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 27 日

(51) Int. Cl. : *G03F7/11 (2006.01)* *G03F7/075 (2006.01)*
G03F7/039 (2006.01) *G03F7/038 (2006.01)*
G03F7/26 (2006.01) *G03F1/80 (2012.01)*

(30) 優先權：2011/06/28 日本 2011-142657
 2011/10/05 日本 2011-220708

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

(72) 發明人：荻原勤 OGIHARA, TSUTOMU (JP)；上田貴史 UEDA, TAKAFUMI (JP)；矢野俊
 治 YANO, TOSHIHARU (JP)；八木橋不二夫 YAGIHASHI, FUJIO (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：
 TW 201030467A US 5691396

審查人員：林孟薇

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 70 頁

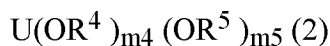
(54) 名稱

光阻下層膜形成用組成物及圖案形成方法

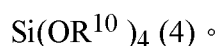
COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM AND PATTERNING PROCESS USING THE SAME

(57) 摘要

本發明提供一種光阻下層膜形成用組成物，其不僅可應用於負顯影獲得之光阻圖案也能應用於正顯影獲得之光阻圖案；並提供使用該光阻下層膜形成用組成物之圖案形成方法。提供一種含矽之光阻下層膜形成用組成物，包含(A)成分及(B)成分，(A)成分係將含有通式(1)表示之水解性矽化合物與通式(2)表示之水解性化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物； $R^1_{m1} R^2_{m2} R^3_{m3} Si(OR)_{(4-m1-m2-m3)}$ (1)



(B)成分係將含有通式(3)表示之水解性矽化合物與通式(4)表示之水解性矽化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物； $R^6_{m6} R^7_{m7} R^8_{m8} Si(OR^9)_{(4-m6-m7-m8)}$ (3)



The invention provides a composition for forming a silicon-containing resist underlayer film comprising: (A) a silicon-containing compound obtained by a hydrolysis-condensation reaction of a mixture containing, at least, one or more hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (1) and one or more hydrolysable compound shown by the following general formula (2), and (B) a silicon-containing compound obtained by a hydrolysis-condensation reaction of a mixture containing, at least, one or more

hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (3) and one or more hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (4).

There can be provided a composition for forming a resist underlayer film applicable not only to a resist pattern obtained in a negative development but also to a resist pattern obtained in a conventional positive development, and a patterning process using this composition.

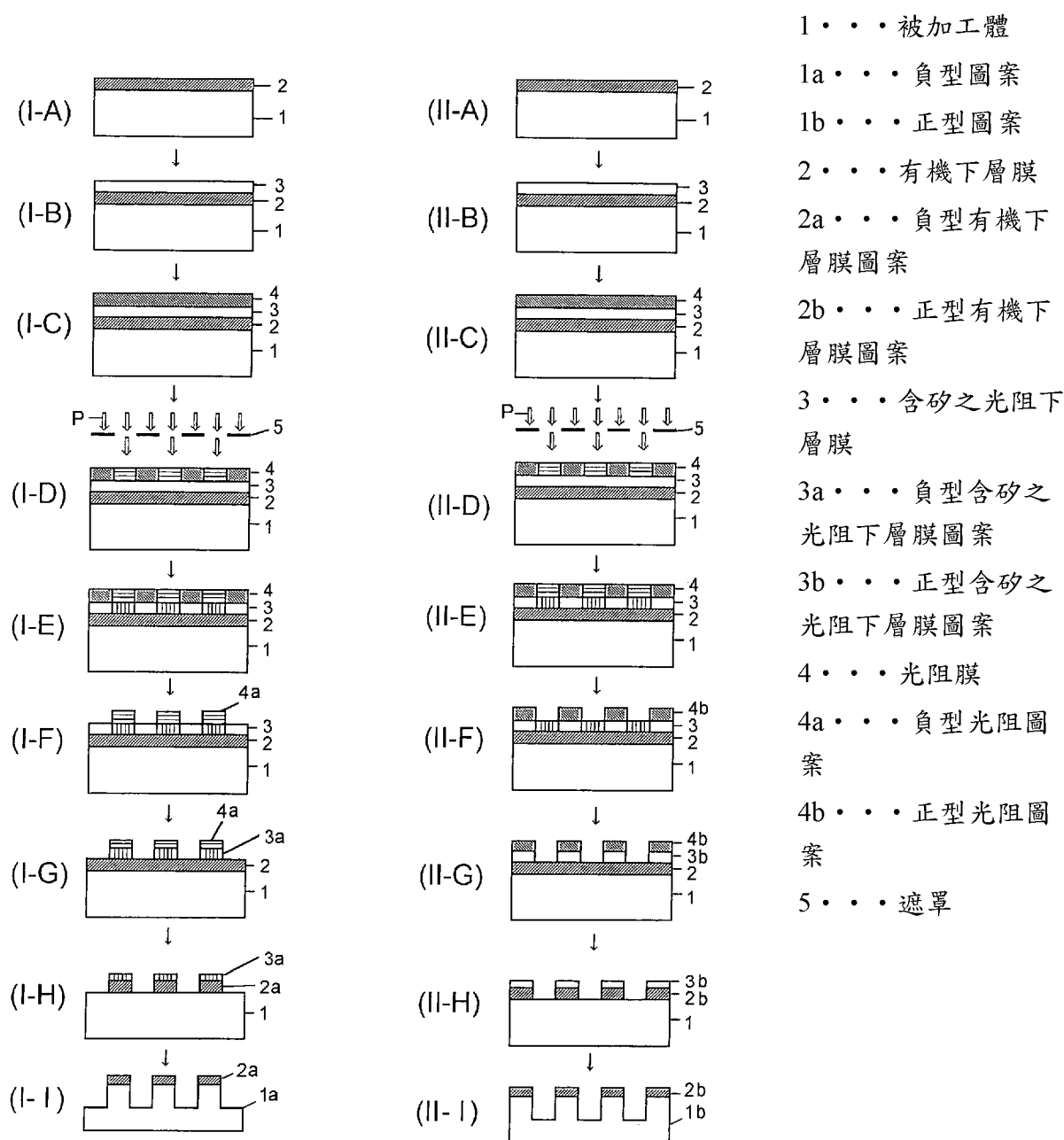
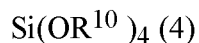
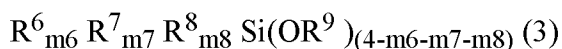
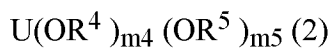
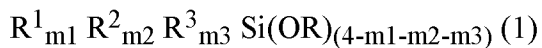


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101123072

G03F 7/11 (2006.01)

※申請日：101.6.27

※IPC 分類：

7/075 (2006.01)

7/039 (2006.01)

7/038 (2006.01)

7/26 (2006.01)

7/80 (2012.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻下層膜形成用組成物及圖案形成方法

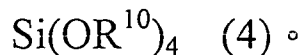
COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM
AND PATTERNING PROCESS USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種光阻下層膜形成用組成物，其不僅可應用於負顯影獲得之光阻圖案也能應用於正顯影獲得之光阻圖案；並提供使用該光阻下層膜形成用組成物之圖案形成方法。提供一種含矽之光阻下層膜形成用組成物，包含(A)成分及(B)成分，(A)成分係將含有通式(1)表示之水解性矽化合物與通式(2)表示之水解性化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；



(B)成分係將含有通式(3)表示之水解性矽化合物與通式(4)表示之水解性矽化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；

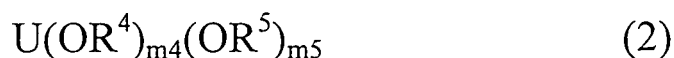


三、英文發明摘要：

The invention provides a composition for forming a silicon-containing resist underlayer film comprising:

(A) a silicon-containing compound obtained by a hydrolysis-condensation reaction of a mixture containing, at least, one or more hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (1) and one or more hydrolysable compound shown by the following general formula (2), and (B) a silicon-containing compound obtained by a hydrolysis-condensation reaction of a mixture containing, at least, one or more hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (3) and one or more hydrolysable silicon compound shown by the following general formula (4).

There can be provided a composition for forming a resist underlayer film applicable not only to a resist pattern obtained in a negative development but also to a resist pattern obtained in a conventional positive development, and a patterning process using this composition.



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1...被加工體
- 1a...負型圖案
- 1b...正型圖案
- 2...有機下層膜
- 2a...負型有機下層膜圖案
- 2b...正型有機下層膜圖案
- 3...含矽之光阻下層膜
- 3a...負型含矽之光阻下層膜圖案
- 3b...正型含矽之光阻下層膜圖案
- 4...光阻膜
- 4a...負型光阻圖案
- 4b...正型光阻圖案
- 5...遮罩

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於含矽之光阻下層膜形成用組成物、及使用該組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

光阻圖案形成時使用之曝光光，於 1980 年代廣為使用水銀燈之 g 線(436nm)或 i 線(365nm)為光源之光曝光。就更為微細化之方法，有人認為將曝光波長短波長化之方法有效，從 1990 年代之 64M 位元 (加工尺寸 0.25 μ m 以下)DRAM(動態隨機存取記憶體)以後的量產製程，曝光光源已利用短波長的 KrF 準分子雷射(248nm)代替 i 線(365nm)。但，於製造需要更微細加工技術(加工尺寸 0.2 μ m 以下)之密集度 256M 及 1G 以上的 DRAM 時，需要更短波長的光源，約莫 10 年前開始，已有人認真探討使用 ArF 準分子雷射(193nm)的光微影。起初 ArF 微影應從 180nm 節點的裝置製作開始適用，但因為 KrF 微影延用到 130nm 節點裝置量產，所以 ArF 微影的正式適用是從 90nm 節點開始。再者，已與 NA 提高到 0.9 之透鏡組合進行 65nm 節點裝置的量產。於以後的 45nm 節點裝置，曝光波長之短波長化更為推進，候選者例如波長 157nm 之 F₂ 微影。但是投影透鏡由於大量使用昂貴的 CaF₂ 單晶，會造成掃描器之成本提高、由於軟式防護膠膜的耐久性極低而會伴隨導入硬式防護膠膜而改變光學系、光阻膜之蝕刻耐性低落等各種問題，F₂ 微影開發已中止，並導入 ArF 浸潤微影。

【0003】

ArF 浸潤微影中，可在投影透鏡與晶圓之間將折射率 1.44 之水以部分填滿(partial fill)的方式插入，並藉此可進行高速掃描，並利用 NA1.3 級的透鏡進行 45nm 節點裝置的量產。

【0004】

32nm 節點之微影技術，可舉例如：波長 13.5nm 之真空紫外光 (EUV) 微影為候選者。EUV 微影的問題可舉例如雷射之高輸出化、光阻膜之高感度化、高解像度化、低線邊緣粗糙度(LER)化、無缺陷 MoSi 疊層遮罩、反射鏡之低色差化等，待克服的問題堆積如山。

【0005】

為 32nm 節點之另一候選者的高折射率浸潤微影，由於高折射率透鏡候選者的 LUAG 的穿透率低以及液體的折射率未能達到目標的 1.8，所以已中止開發。

【0006】

如上所述，現在當作泛用技術的光曝光，逐漸逼近來自於光源波長之固有解像度的極限。而近年來，以往以鹼顯影之正調 (positive tone) 所無法形成圖案之非常微細孔洞圖案的解像，利用使用有機溶劑顯影形成負型圖案的有機溶劑顯影而再度受到重視。此係使用高解像力之正型光阻組成物以有機溶劑顯影形成負圖案的處理。再者，也有人正在探討藉由組合鹼顯影與有機溶劑顯影的 2 次顯影而獲得 2 倍解像力。

【0007】

如此之利用有機溶劑之負調顯影用之 ArF 光阻組成物，可以使用習知型之正型 ArF 光阻組成物，例如專利文獻 1~3 揭示圖案形成方法。

【0008】

將以如此之方式形成之負調之圖案轉印於基板的方法之一，有多層光阻法。該方法係將光阻膜亦即與光阻上層膜的蝕刻選擇性為不同的中間膜，例如含矽之光阻下層膜插入於光阻上層膜與被加工體之間，於光阻上層膜獲得圖案後，以上層光阻圖案作為乾式蝕刻遮罩利用乾式蝕刻將圖案轉印於光阻下層膜，再以光阻下層膜作為乾式蝕刻遮罩，利用乾式蝕刻將圖案轉印於被加工體之方法。

【0009】

如此之多層光阻法所使用之含矽之光阻下層膜，就使用利用 CVD 所得之含矽之無機膜，例如 SiO_2 膜(例如:專利文獻 4 等)或 SiON 膜(例如:專利文獻 5 等)，利用旋轉塗佈獲得膜者而言，係使用 SOG(旋塗式玻璃)膜(例如:專利文獻 6 等)或交聯性倍半矽氧烷膜(例如:專利文獻 7 等)等。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0010】

【專利文獻 1】日本特開 2008-281974 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2008-281980 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2009-53657 號公報

【專利文獻 4】日本特開平 7-183194 號公報

【專利文獻 5】日本特開平 7-181688 號公報

【專利文獻 6】日本特開 2007-302873 號公報

【專利文獻 7】日本特表 2005-520354 號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0011】

與形成由不溶於鹼顯影液之疏水性化合物構成的光阻圖案的正顯影(鹼顯影)為不同，負顯影(有機溶劑顯影)係利用脫保護反應形成由以高濃度具有酸性羧基等之親水性有機化合物構成的光阻圖案，所以習知的鹼顯影用光阻下層膜未充分發揮光阻性能。

【0012】

另一方面，若負顯影使用之光阻下層膜與正顯影使用之光阻下層膜不同，需要分別使用專用的管線設備，故在經濟方面不合理。

【0013】

本發明係有鑑於上述問題而生，目的在於提供一種含矽之光

阻下層膜形成用組成物，其不僅能應用於以負顯影獲得之親水性有機化合物形成之光阻圖案，也能應用於由以習知的正顯影獲得之疏水性化合物構成之光阻圖案；本發明並提供使用該含矽之光阻下層膜形成用組成物之圖案形成方法。

【解決課題之方式】

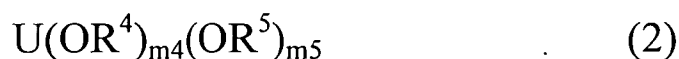
【0014】

亦即本發明提供一種含矽之光阻下層膜形成用組成物，其特徵為包含(A)成分及(B)成分：

(A)成分係將至少含有1種以上之下列通式(1)表示之水解性矽化合物與1種以上之下列通式(2)表示之水解性化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；



(式中，R為碳數1~6之烴基， R^1 、 R^2 、 R^3 至少其中之一為具有經酸不穩定基取代之羥基或羧基的有機基，其餘為氫原子或碳數1~30之1價有機基。又， $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 為0或1，且 $1 \leq m1 + m2 + m3 \leq 3$ 。)



(式中， R^4 、 R^5 為碳數1~30之有機基， $m4 + m5$ 與由U之種類而決定之價數為相同之數， $m4$ 、 $m5$ 為0以上之整數，U為周期表之III族、IV族、或V族之元素且排除碳及矽。);

(B)成分係將至少含有1種以上之下列通式(3)表示之水解性矽化合物與1種以上之下列通式(4)表示之水解性矽化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；



(式中， R^9 為碳數1~6之烷基， R^6 、 R^7 、 R^8 各自為氫原子、或碳數1~30之1價有機基， $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 為0或1， $1 \leq m6 + m7 + m8 \leq 3$ 。)



(式中， R^{10} 為碳數1~6之烷基。)

【0015】

正顯影中，由經驗方面已知藉由在曝光後將獲得之光阻圖案之接觸角與光阻下層膜之接觸角相配(fit)，會有提高光阻圖案之密合性或減低粗糙度的效果。但是負顯影獲得之負型圖案，若比較曝光前之光阻膜與曝光後之光阻圖案之膜質，曝光後之光阻圖案由於曝光產生之酸會脫去酸不穩定基，羧基或苯酚羥基等親水性基的量增多，光阻圖案之接觸角會比起曝光前朝親水性側、亦即較低的方向變化。所以，解明：相配於曝光前之光阻膜之接觸角的習知的正型用光阻下層膜中，與負型圖案之接觸角會發生不相配，並發生圖案崩塌或影響粗糙度。亦即，若於相應於光阻膜之曝光部之光阻下層膜之部分與光阻之負型圖案的接觸角近似，且相應未曝光部之部分與光阻之正型圖案之接觸角近似，則可獲得於負、正任一顯影處理均能適用的光阻下層膜。所以，若為如上述含矽之光阻下層膜形成用組成物，則在任一處理中與光阻圖案之密合性均會提高，且會成為可提供即使是細線圖案也不發生圖案崩塌的光阻下層膜的含矽之光阻下層膜形成用組成物。

【0016】

又，前述(A)成分與前述(B)成分之質量比宜為 $(B)/(A) \geq 1$ 較佳。

【0017】

再者，前述(B)成分中之來自於通式(3)及通式(4)之構成單元之中，來自於通式(4)之構成單元之莫耳比為50莫耳%以上較佳。

【0018】

如上所述，針對本發明使用之(A)成分與(B)成分之含矽之化合物，藉由以適當質量比使用適當的化合物，可獲得不僅有良好保存安定性及良好密合性而且在負顯影、正顯影均可形成無圖案化性能變化的光阻下層膜的組成物。

【0019】

又，前述通式(2)之U為硼、鋁、鎳、鈮、鋳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、錫、磷、鈮、砷、銻、鈳、及鈳中任一者較佳。

【0020】

如上所述，藉由導入上述元素，可以將光阻與光阻下層膜之蝕刻選擇比予以最適化，能獲得可形成乾式蝕刻加工時之尺寸安定性優異之光阻下層膜的組成物。

【0021】

又，本發明中，提供一種圖案形成方法，其特徵為：係在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，並在該有機下層膜之上使用前述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將前述光阻膜予以曝光，並使用鹼顯影液使前述光阻膜之曝光部溶解，藉此形成正型圖案，以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之前述含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕刻轉印圖案於前述被加工體。

【0022】

再者，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為：係在被加工體上以 CVD 法形成以碳作為主成分的有機硬遮罩，在該有機硬遮罩之上使用上述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，並使用鹼顯影液使前述光阻膜之曝光部溶解，藉此形成正型圖案，以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，並以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機硬遮罩以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機硬遮罩作為遮罩，以乾式蝕刻轉印圖案於前述被加工體。

【0023】

若使用本發明之光阻下層膜形成用組成物以正顯影形成圖案，如上述，藉由將 CVD 膜或有機下層膜之組合予以最適化，可

不產生尺寸變換差異而在基板上形成以光阻形成的圖案。

【0024】

又，前述光阻膜之曝光中，前述經曝光之光阻膜之未曝光部所對應之前述含矽之光阻下層膜之部分之接觸角的變化，相較於曝光前宜為 10 度以下較佳。

【0025】

若為如此的接觸角的變化量，經曝光之光阻膜之未曝光部、和與其對應的含矽之光阻下層膜之部分的接觸角之差異會成為 10 度以下，於正顯影，密合性會變得良好，可形成微細圖案。

【0026】

再者，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為：在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，在該有機下層膜之上使用上述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，並使用有機溶劑之顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕刻轉印圖案於前述被加工體。

【0027】

又，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為：在被加工體上以 CVD 法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，在該有機硬遮罩之上使用上述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，使用有機溶劑之顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜

作為遮罩，將前述有機硬遮罩以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之前述有機硬遮罩作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於被加工體。

【0028】

若使用本發明之光阻下層膜形成用組成物形成負型圖案，如上述，藉由將CVD膜或有機下層膜之組合予以最適化，能不產生尺寸變換差異而在基板上形成以光阻形成之圖案。

【0029】

又，前述光阻膜之曝光中，前述經曝光之光阻膜之曝光部所對應之前述含矽之光阻下層膜之部分之接觸角的變化，相較於曝光前宜降低10度以下較佳。

【0030】

曝光後之光阻圖案由於接觸角比起曝光前往親水性側，亦即往較低方向變化，所以，經曝光之光阻膜之曝光部所對應的含矽之光阻下層膜之部分之接觸角比起曝光前若降低10度以上，與負顯影後之光阻圖案之接觸角之差會減小，密合性提高且可防止圖案崩塌，能形成微細圖案。

【0031】

又，前述負型及正型圖案形成方法中，前述被加工體為半導體裝置基板，或為在該半導體裝置基板成膜有作為被加工層之金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中任一者較佳。

【0032】

再者，前述負型及正型圖案形成方法中，構成前述被加工體之金屬為矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鍍、銅、鋁、鐵或該等合金較佳。

【0033】

若使用本發明之圖案形成方法，可將如上述被加工體加工並形成圖案。

【發明之效果】

【0034】

若使用以本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物形成之光阻下層膜，正顯影(鹼顯影)、負顯影(有機溶劑顯影)均與光阻下層膜之密合性為良好且不發生圖案崩塌，可形成表面粗糙度也良好的光阻圖案。再者，該光阻下層膜由於可在與有機材料之間獲得高蝕刻選擇性，故形成之光阻圖案可使用乾式蝕刻處理依序轉印於含矽之光阻下層膜、有機下層膜或 CVD 有機硬遮罩。尤其，於微細化進展的近年來的半導體裝置製造處理中，為了防止顯影後圖案崩塌，有使光阻膜之膜厚薄化的傾向，因此對於光阻下層膜進行圖案轉印變得困難起來。但是若使用本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物，即使將薄的光阻膜作為蝕刻遮罩，仍能抑制乾式蝕刻中之光阻圖案之變形，能以高精度將該圖案轉印於基板。

【0035】

又，實際半導體裝置製造步驟中，並非所有的圖案形成步驟從正顯影替換為負顯影，而是只有一部分超微細步驟被取代，據認為習知的正顯影步驟還是維持原狀保留。於此時，負型專用光阻下層膜、正型專用下層膜之專用化以及裝置方面、組成物品質管理方面也變得煩雜。而若為如本發明之正型、負型兩者之步驟均能適用之光阻下層膜材料，於裝置方面、品質管理方面均可合理的運用。

【實施方式】**【實施發明之形態】****【0037】**

以往正型光阻中，曝光前之光阻膜之膜質與曝光後之鹼顯影所形成之圖案(以下稱為正型圖案)之膜質為相同膜質。而為了提高正型圖案與光阻下層膜之密合性，藉由使光阻與光阻下層膜對於純水之接觸角(以下稱為接觸角)近似，有提高正型圖案與光阻下層膜之密合性或減低粗糙度的效果。

【0038】

但是負顯影獲得之圖案(以下稱為負型圖案),若比較曝光前之光阻膜與曝光後之負型圖案之膜質,由於負型圖案會由於曝光產生之酸而脫去酸不穩定基且羧基或苯酚性羥基等親水性基之量增多,因此接觸角會比起曝光前之光阻膜朝親水性側、亦即朝較低之方向變化。因此,解明:使用上述負顯影與正顯影兩者之圖案形成方法中,直接使用使接觸角相配於曝光前之光阻膜之接觸角的習知正型用光阻下層膜,將會發生與曝光後之負型圖案之接觸角不相配,造成負型圖案崩塌或影響粗糙度。

【0039】

本案發明人等發現:若利用正型圖案為未曝光部之光阻膜且負型圖案為曝光部之光阻膜而曝光前具有與未曝光部之光阻膜與純水間之接觸角近似之接觸角且於曝光部,具有與曝光後之光阻膜之接觸角近似之接觸角,則任意處理均能獲得成為最適表面狀態之光阻下層膜。而,針對僅於曝光部的接觸角減小的含矽之光阻下層膜材料努力探討,發現:藉由將具酸不穩定基之聚合物與不具酸不穩定基的聚合物以適當量比摻合,能獲得僅於曝光部的接觸角減小的含矽之光阻下層膜形成用組成物,乃完成本發明。

【0040】

再者,藉由控制成為光阻膜之曝光部所對應之光阻下層膜之部分之接觸角變化之原動力的含有機基之光阻下層膜中之構成元素,能使與光阻膜之蝕刻選擇比最適化,可兼具蝕刻性能與圖案化性能。

【0041】

本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物中,藉由將作為(A)成分之含經酸不穩定基取代之羥基或羧基之含矽之化合物及作為(B)成分之與光阻間之蝕刻選擇性優異之含矽之化合物予以混合,能使(A)成分不均存在於光阻下層膜表面,在正顯影時與負顯影時可分別展現最適表面接觸角。以下詳細說明。

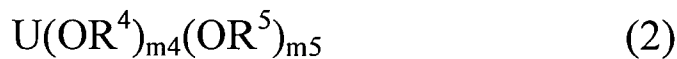
【0042】

[(A)成分]

本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物中，含有(A)成分，該(A)成分係至少將含有 1 種以上之下列通式(1)表示之水解性矽化合物與 1 種以上之下列通式(2)表示之水解性化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物。



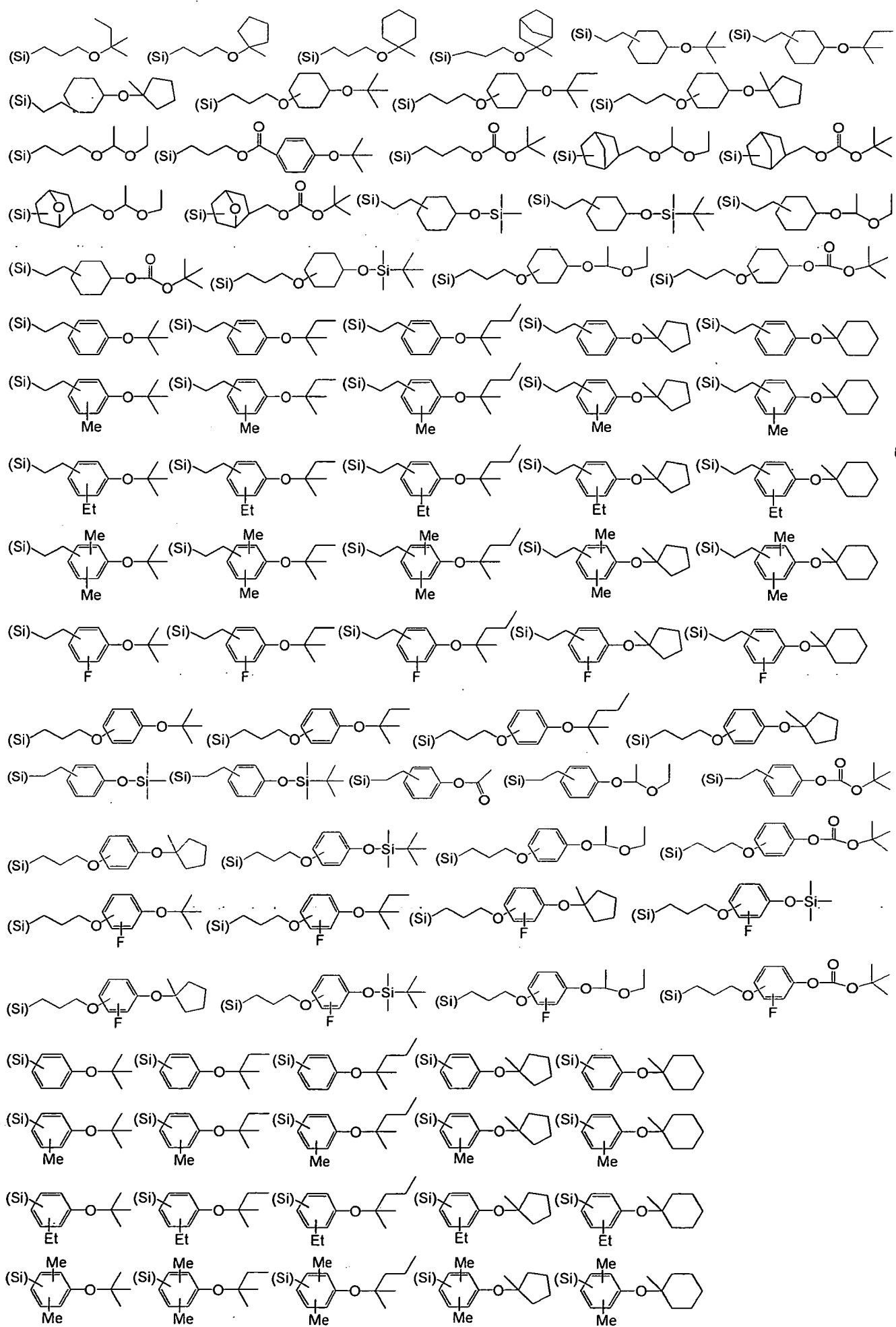
(式中，R 為碳數 1~6 之烴基， R^1 、 R^2 、 R^3 至少其中之一為具有經酸不穩定基取代之羥基或羧基之有機基，其餘為氫原子或碳數 1~30 之 1 價有機基。又， $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 為 0 或 1， $1 \leq m1 + m2 + m3 \leq 3$ 。)

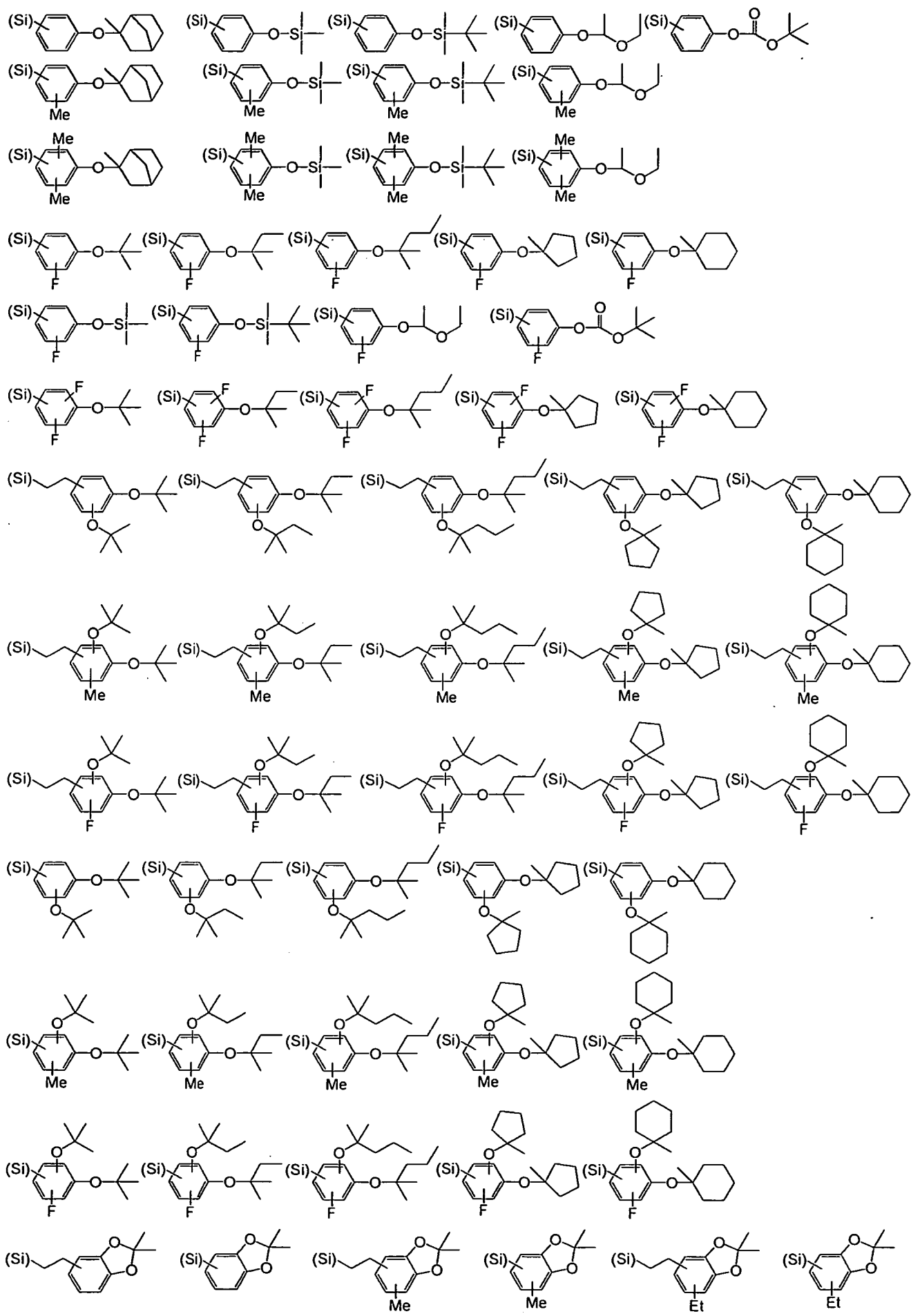


(式中， R^4 、 R^5 為碳數 1~30 之有機基， $m4 + m5$ 係與依 U 種類決定之價數為相同之數， $m4$ 、 $m5$ 為 0 以上之整數，U 為周期表之 III 族、IV 族、或 V 族元素且排除碳及矽。)

【0043】

作為(A)成分之原料使用之通式(1)表示之水解性矽化合物，就以下列結構表示之矽上的水解性基，可使用含有 2 個或 3 個甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基等者。





【0044】

又，作為(A)成分之原料使用之通式(2)表示之水解性化合物，可例示如下。U 為硼之情形、通式(2)表示之水解性化合物，可列舉：甲氧化硼、乙氧化硼、丙氧化硼、丁氧化硼、戊氧化硼、己氧化硼、環戊氧化硼、環己氧化硼、烯丙氧化硼、苯氧化硼、甲氧基乙氧化硼、硼酸、氧化硼等作為單體。

【0045】

U 為鋁之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲醇鋁、乙氧化鋁、丙氧化鋁、丁氧化鋁、戊氧化鋁、己氧化鋁、環戊氧化鋁、環己氧化鋁、烯丙氧化鋁、苯氧化鋁、甲氧基乙氧化鋁、乙氧基乙氧化鋁、二丙氧基乙基乙醯乙酸鋁、二丁氧基乙基乙醯乙酸鋁、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鋁、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鋁、2,4-戊烷二酮酸鋁、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸鋁等作為單體。

【0046】

U 為鎂之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧化鎂、乙氧化鎂、丙氧化鎂、丁氧化鎂、戊氧化鎂、己氧化鎂、環戊氧化鎂、環己氧化鎂、烯丙氧化鎂、苯氧化鎂、甲氧基乙氧化鎂、乙氧基乙氧化鎂、二丙氧基乙基乙醯乙酸鎂、二丁氧基乙基乙醯乙酸鎂、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鎂、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鎂、2,4-戊烷二酮酸鎂、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸鎂等作為單體。

【0047】

U 為鈣之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧化鈣、乙氧化鈣、丙氧化鈣、丁氧化鈣、戊氧化鈣、己氧化鈣、環戊氧化鈣、環己氧化鈣、烯丙氧化鈣、苯氧化鈣、甲氧基乙氧化鈣、乙氧基乙氧化鈣、二丙氧基乙基乙醯乙酸鈣、二丁氧基乙基乙醯乙酸鈣、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鈣、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鈣、2,4-戊烷二酮酸鈣、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸鈣等作為單體。

【0048】

U 為鋳之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧化鋳、乙氧化鋳、丙氧化鋳、丁氧化鋳、戊氧化鋳、己氧化鋳、環戊氧化鋳、環己氧化鋳、烯丙氧化鋳、苯氧化鋳、甲氧基乙氧化鋳、乙氧基乙氧化鋳等作為單體。

【0049】

U 為鈦之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧化鈦、乙氧化鈦、丙氧化鈦、丁氧化鈦、戊氧化鈦、己氧化鈦、環戊氧化鈦、環己氧化鈦、烯丙氧化鈦、苯氧化鈦、甲氧基乙氧化鈦、乙氧基乙氧化鈦、二丙氧基雙乙基乙醯乙酸鈦、二丁氧基雙乙基乙醯乙酸鈦、二丙氧基雙 2,4-戊烷二酮酸鈦、二丁氧基雙 2,4-戊烷二酮酸鈦等作為單體。

【0050】

U 為鉛之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧化鉛、乙氧化鉛、丙氧化鉛、丁氧化鉛、戊氧化鉛、己氧化鉛、環戊氧化鉛、環己氧化鉛、烯丙氧化鉛、苯氧化鉛、甲氧基乙氧化鉛、乙氧基乙氧化鉛、二丙氧基雙乙基乙醯乙酸鉛、二丁氧基雙乙基乙醯乙酸鉛、二丙氧基雙 2,4-戊烷二酮酸鉛、二丁氧基雙 2,4-戊烷二酮酸鉛等作為單體。

【0051】

U 為錫之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧基錫、乙氧基錫、丙氧基錫、丁氧基錫、苯氧基錫、甲氧基乙氧基錫、乙氧基乙氧基錫、錫 2,4-戊烷二酮酸、錫 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸等作為單體。

【0052】

U 為砷之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧基砷、乙氧基砷、丙氧基砷、丁氧基砷、苯氧基砷等作為單體。

【0053】

U 為銻之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：甲氧基銻、乙氧基銻、丙氧基銻、丁氧基銻、苯氧基銻、乙酸銻、丙酸銻等作為單體。

【0054】

U 為銢之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉甲氧基銢、乙氧基銢、丙氧基銢、丁氧基銢、苯氧基銢等作為單體。

【0055】

U 為鉍之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉甲氧基鉍、乙氧基鉍、丙氧基鉍、丁氧基鉍、苯氧基鉍等作為單體。

【0056】

U 為鈹之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉甲氧基鈹、乙氧基鈹、丙氧基鈹、丁氧基鈹、苯氧基鈹等作為單體。

【0057】

U 為磷之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉：亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三丙酯、五氧化二磷等作為單體。

【0058】

U 為釩之情形，通式(2)表示之水解性化合物，可列舉雙(2、4-戊烷二酮酸) 氧化釩、2、4-戊烷二酮酸釩、三丁氧化氧化釩、三丙氧化氧化釩等作為單體。

【0059】

U 為鋯之情形，通式(2)表示之水解性化合物可列舉甲氧基鋯、乙氧基鋯、丙氧基鋯、丁氧基鋯、苯氧基鋯、二丁氧化雙(2、4-戊烷二酮酸) 鋯、二丙氧化雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸)鋯等作為單體。

【0060】

本發明中，藉由導入上述元素作為通式(2)之 U，可將光阻膜與由本發明之組成物形成之光阻下層膜間的蝕刻選擇比予以最適化，可獲得能形成乾式蝕刻加工時之尺寸安定性優異之光阻下層膜的組成物。

【0061】

又，後述作為(B)成分之原料使用之通式(3)或通式(4)表示之化合物，也可作為(A)成分之原料之一部分使用。

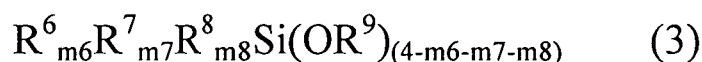
【0062】

(A)成分中之通式(1)之含量，宜為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，(A)成分中之通式(2)之含量，宜為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。又，(A)成分中之通式(1)及通式(2)之含量宜為 50 莫耳%以上，更佳為 55 莫耳%以上。

【0063】

[(B)成分]

本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物中，含有(B)成分，該(B)成分係將至少含有 1 種以上之下列通式(3)表示之水解性矽化合物與 1 種以上之下列通式(4)表示之水解性矽化合物之混合物予以水解縮合而獲得之含矽之化合物。(B)成分不特別限制，宜為不含經酸不穩定基取代之羥基或羧基者為較佳。



(式中， R^9 為碳數 1~6 之烷基， R^6 、 R^7 、 R^8 各為氫原子、或碳數 1~30 之 1 價有機基， $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 為 0 或 1， $1 \leq m6 + m7 + m8 \leq 3$ 。)



(式中， R^{10} 為碳數 1~6 之烷基。)

【0064】

其次，作為(B)成分之原料使用之通式(3)表示之化合物，可列舉以下者。

【0065】

三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、三異丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、丁基三丙氧基矽烷、丁基三異丙氧基矽烷、第二丁基三甲氧基矽烷、第二丁基三乙氧基

矽烷、第二丁基三丙氧基矽烷、第二丁基三異丙氧基矽烷、第三
 丁基三甲氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、第三丁基三丙氧基
 矽烷、第三丁基三異丙氧基矽烷、環丙基三甲氧基矽烷、環丙基
 三乙氧基矽烷、環丙基三丙氧基矽烷、環丙基三異丙氧基矽烷、
 環丁基三甲氧基矽烷、環丁基三乙氧基矽烷、環丁基三丙氧基矽
 烷、環丁基三異丙氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙
 氧基矽烷、環戊基三丙氧基矽烷、環戊基三異丙氧基矽烷、環己
 基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己基三丙氧基矽烷、
 環己基三異丙氧基矽烷、環己烯基三甲氧基矽烷、環己烯基三乙
 氧基矽烷、環己烯基三丙氧基矽烷、環己烯基三異丙氧基矽烷、
 環己烯基乙基三甲氧基矽烷、環己烯基乙基三乙氧基矽烷、環己
 烯基乙基三丙氧基矽烷、環己烯基乙基三異丙氧基矽烷、環辛基
 三甲氧基矽烷、環辛基三乙氧基矽烷、環辛基三丙氧基矽烷、環
 辛基三異丙氧基矽烷、環戊二烯基丙基三甲氧基矽烷、環戊二烯
 基丙基三乙氧基矽烷、環戊二烯基丙基三丙氧基矽烷、環戊二烯
 基丙基三異丙氧基矽烷、雙環庚烯基三甲氧基矽烷、雙環庚烯基
 三乙氧基矽烷、雙環庚烯基三丙氧基矽烷、雙環庚烯基三異丙氧
 基矽烷、雙環庚基三甲氧基矽烷、雙環庚基三乙氧基矽烷、雙環
 庚基三丙氧基矽烷、雙環庚基三異丙氧基矽烷、金剛烷基三甲氧
 基矽烷、金剛烷基三乙氧基矽烷、金剛烷基三丙氧基矽烷、金剛
 烷基三異丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、
 苯基三丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苜基三甲氧基矽烷、
 苜基三乙氧基矽烷、苜基三丙氧基矽烷、苜基三異丙氧基矽烷、
 茴香基三甲氧基矽烷、茴香基三乙氧基矽烷、茴香基三丙氧基矽
 烷、茴香基三異丙氧基矽烷、甲苯基三甲氧基矽烷、甲苯基三乙
 氧基矽烷、甲苯基三丙氧基矽烷、甲苯基三異丙氧基矽烷、苯乙
 基三甲氧基矽烷、苯乙基三乙氧基矽烷、苯乙基三丙氧基矽烷、
 苯乙基三異丙氧基矽烷、萘基三甲氧基矽烷、萘基三乙氧基矽烷、
 萘基三丙氧基矽烷、萘基三異丙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、
 二甲基二乙氧基矽烷、甲基乙基二甲氧基矽烷、甲基乙基二乙氧

基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、二乙基
 二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二丙氧基矽烷、二
 乙基二異丙氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丙基二乙氧基矽
 烷、二丙基二丙氧基矽烷、二丙基二異丙氧基矽烷、二異丙基二
 甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二丙氧基矽烷、
 二異丙基二異丙氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷、二丁基二乙氧
 基矽烷、二丁基二丙氧基矽烷、二丁基二異丙氧基矽烷、二第二
 丁基二甲氧基矽烷、二第二丁基二乙氧基矽烷、二第二丁基二丙
 氧基矽烷、二第二丁基二異丙氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽
 烷、二第三丁基二乙氧基矽烷、二第三丁基二丙氧基矽烷、二第
 三丁基二異丙氧基矽烷、二環丙基二甲氧基矽烷、二環丙基二乙
 氧基矽烷、二環丙基二丙氧基矽烷、二環丙基二異丙氧基矽烷、
 二環丁基二甲氧基矽烷、二環丁基二乙氧基矽烷、二環丁基二丙
 氧基矽烷、二環丁基二異丙氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、
 二環戊基二乙氧基矽烷、二環戊基二丙氧基矽烷、二環戊基二異
 丙氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、二環己基二乙氧基矽烷、
 二環己基二丙氧基矽烷、二環己基二異丙氧基矽烷、二環己烯基
 二甲氧基矽烷、二環己烯基二乙氧基矽烷、二環己烯基二丙氧基
 矽烷、二環己烯基二異丙氧基矽烷、二環己烯基乙基二甲氧基矽
 烷、二環己烯基乙基二乙氧基矽烷、二環己烯基乙基二丙氧基矽
 烷、二環己烯基乙基二異丙氧基矽烷、二環辛基二甲氧基矽烷、
 二環辛基二乙氧基矽烷、二環辛基二丙氧基矽烷、二環辛基二異
 丙氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二甲氧基矽烷、二環戊二烯基丙
 基二乙氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二丙氧基矽烷、二環戊二烯
 基丙基二異丙氧基矽烷、雙(雙環庚烯基)二甲氧基矽烷、雙(雙環
 庚烯基)二乙氧基矽烷、雙(雙環庚烯基)二丙氧基矽烷、雙(雙環
 庚烯基)二異丙氧基矽烷、雙(雙環庚基)二甲氧基矽烷、雙(雙環庚基)
 二乙氧基矽烷、雙(雙環庚基)二丙氧基矽烷、雙(雙環庚基)二異丙
 氧基矽烷、二金剛烷基二甲氧基矽烷、二金剛烷基二乙氧基矽烷、
 二金剛烷基二丙氧基矽烷、二金剛烷基二異丙氧基矽烷、二苯基

二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、二苯基二丙氧基矽烷、二苯基二異丙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基乙基甲氧基矽烷、二甲基乙基乙氧基矽烷、二甲基苯基甲氧基矽烷、二甲基苯基乙氧基矽烷、二甲基苄基甲氧基矽烷、二甲基苄基乙氧基矽烷、二甲基苄乙基甲氧基矽烷、二甲基苄乙基乙氧基矽烷等。

【0066】

作為(B)成分之原料使用之通式(4)表示之水解性矽化合物，可列舉四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷等。

【0067】

又，上述通式(3)、通式(4)之化合物，較佳為可列舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己烯基三甲氧基矽烷、環己烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苄基三甲氧基矽烷、苄基三乙氧基矽烷、甲苄基三甲氧基矽烷、甲苄基三乙氧基矽烷、茴香基三甲氧基矽烷、茴香基三乙氧基矽烷、苄乙基三甲氧基矽烷、苄乙基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、甲基乙基二甲氧基矽烷、甲基乙基二乙氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、二甲基乙基甲氧基矽烷、二甲基苯基甲氧基矽烷、二甲基苄基甲氧基矽烷、二甲基苄乙基甲氧基矽烷等。

【0068】

再者，前述(B)成分中之來自於通式(3)及通式(4)之構成單元中，來自於通式(4)之構成單元之莫耳比為 50 莫耳%以上較佳，55 莫耳%以上更佳。又，前述(A)成分與前述(B)成分之質量比為 (B)/(A) ≥ 1 較佳。如此，本發明使用之含矽之化合物藉由以適當的質量比使用適當的化合物，能獲得能形成不僅具有良好保存安定性與良好密合性，而且負顯影、正顯影均不會有圖案化性能變化之光阻下層膜的組成物。

【0069】

[含矽之化合物之合成方法]

選擇上述通式(1)~(4)表示之化合物(以下簡單稱為單體)1 種以上，於反應前或反應中混合可成為形成(A)成分及(B)成分之反應原料。以後將(A)成分及(B)成分合稱為含矽之化合物。

【0070】

(合成方法 1:酸觸媒)

本發明之含矽之化合物，可藉由將單體使用選自於無機酸、脂肪族磺酸及芳香族磺酸中之一種以上之化合物作為酸觸媒而進行水解縮合以製造。

【0071】

此時使用之酸觸媒，可列舉：氫氟酸、鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸、過氯酸、磷酸、甲烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸等。觸媒之使用量，相對於單體 1 莫耳為 $1 \times 10^{-6} \sim 10$ 莫耳，較佳為 $1 \times 10^{-5} \sim 5$ 莫耳，更佳為 $1 \times 10^{-4} \sim 1$ 莫耳。

【0072】

從該等單體利用水解縮合獲得含矽之化合物時之水之量，鍵結於單體之水解性取代基每 1 莫耳添加 0.01~100 莫耳，更佳為 0.05~50 莫耳，又更佳為 0.1~30 莫耳較佳。若為 100 莫耳以下，反應使用之裝置減小，有經濟性。

【0073】

操作方法，係於觸媒水溶液添加單體而開始水解縮合反應。此時可於觸媒水溶液加入有機溶劑，也可將單體以有機溶劑稀

釋，也可進行兩者。反應溫度為 0~100°C，較佳為 5~80°C。單體滴加時保持溫度為 5~80°C，之後於 20~80°C 熟成之方法為較佳。

【0074】

可加到觸媒水溶液或可將單體稀釋的有機溶劑，宜為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊酮、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯及該等之混合物等為較佳。

【0075】

該等溶劑之中較理想者為水溶性者。例如：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇類、乙二醇、丙二醇等多元醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物、丙酮、乙腈、四氫呋喃等。其中尤佳者為沸點 100°C 以下者。

【0076】

又，有機溶劑之使用量，相對於單體 1 莫耳宜為 0~1,000ml，尤其 0~500ml 較佳。有機溶劑之使用量較少者，反應容器減小，有經濟性。

【0077】

之後，視需要進行觸媒之中和反應，獲得反應混合物水溶液。此時，中和可使用之鹼性物質之量，相對於觸媒使用之酸為 0.1~2 當量為較佳。該鹼性物質只要是在水中呈鹼性者即可，可為任意物質。

【0078】

接著，從反應混合物將於水解縮合反應生成之醇等副生物以

減壓除去等去除較佳。此時，將反應混合物加熱的溫度，取決於添加之有機溶劑及於反應產生之醇等的種類而不同，較佳為 0~100°C，更佳為 10~90°C，又更佳為 15~80°C。又，此時之減壓度，視待除去之有機溶劑及醇等種類、排氣裝置、冷凝裝置及加熱溫度而異，較佳為大氣壓以下，更佳為絕對壓力 80kPa 以下，又更佳為絕對壓力 50kPa 以下。此時除去之醇量難以正確測知，但宜將生成之醇等的約 80 質量%以上去除較理想。

【0079】

其次，可從反應混合物將水解縮合使用之酸觸媒除去。去除酸觸媒之方法，係將水與含矽之化合物予以混合，並將含矽之化合物以有機溶劑萃取。此時使用之有機溶劑，宜為能溶解含矽之化合物且與水混合會分成 2 層者較佳。例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊酮、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等及該等之混合物。

【0080】

再者，也可使用水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑之混合物。例如甲醇-乙酸乙酯混合物、乙醇-乙酸乙酯混合物、1-丙醇-乙酸乙酯混合物、2-丙醇-乙酸乙酯混合物、丁二醇單甲醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單甲醚-乙酸乙酯混合物、乙二醇單甲醚-乙酸乙酯混合物、丁二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、丁二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、甲醇-甲基異丁基酮混合物、乙醇-甲基異丁基酮混合物、1-丙醇-甲基異丁基酮混合物、2-丙醇-甲基異丁基酮混合物、

丙二醇單甲醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單甲醚-甲基異丁基酮混合物、丙二醇單乙醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單乙醚-甲基異丁基酮混合物、丙二醇單丙醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單丙醚-甲基異丁基酮混合物、甲醇-環戊基甲醚混合物、乙醇-環戊基甲醚混合物、1-丙醇-環戊基甲醚混合物、2-丙醇-環戊基甲醚混合物、丙二醇單甲醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單甲醚-環戊基甲醚混合物、丙二醇單乙醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單乙醚-環戊基甲醚混合物、丙二醇單丙醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單丙醚-環戊基甲醚混合物、甲醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、1-丙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、2-丙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇單甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇單乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇單丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物等為較佳，但不限於該等組合。

【0081】

又，水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑之混合比例可適當選擇，相對於水難溶性有機溶劑 100 質量份，水溶性有機溶劑為 0.1~1,000 質量份，較佳為 1~500 質量份，又更佳為 2~100 質量份。

【0082】

接著，也可以用中性水洗滌。該水使用通常稱為去離子水或超純水者即可。該水之量，相對於含矽之化合物溶液 1L，為 0.01~100L，較佳為 0.05~50L，更佳為 0.1~5L。該洗滌之方法，可將兩者放入相同容器並擾動混合後靜置將水層分離即可。洗滌次數可為 1 次以上，但由於即使洗滌 10 次以上也無法獲得相應的洗滌次數的效果，故較佳為 1~5 次左右。

【0083】

此外，除去酸觸媒之方法，可列舉：利用離子交換樹脂之方法、或以環氧乙烷、環氧丙烷等環氧化合物予以中和後除去之方法。該等方法可配合反應使用之酸觸媒而適當選擇。

【0084】

利用此時之水洗操作，含矽之化合物會有一部分進入水層，實施上會有獲得與區分操作獲得同等效果的情形，故水洗次數或洗滌水的量可觀察觸媒除去效果與區分效果而適當選擇。

【0085】

有酸觸媒殘留的含矽之化合物及已去除酸觸媒之含矽之化合物溶液的情形，均係加入最終的溶劑並於減壓進行溶劑交換可獲得所望之含矽之化合物溶液。此時之溶劑交換之溫度，取決於待除去之反應溶劑或萃取溶劑之種類而異，較佳為 0~100°C，更佳為 10~90°C，又更佳為 15~80°C。又，此時之減壓度，取決於待除去之萃取溶劑之種類、排氣裝置、冷凝裝置及加熱溫度而異，較佳為大氣壓以下，更佳為絕對壓力 80kPa 以下，又更佳為絕對壓力 50kPa 以下。

【0086】

此時，有時會由於溶劑改變而造成含矽之化合物變得不安定。此現象係由於最終溶劑與含矽之化合物之相容性而發生，為防止此現象，也可添加作為安定劑之日本特開 2009-126940 號公報 (0181)~(0182) 段落記載之具有環狀醚作為取代基的 1 價或 2 價以上之醇。添加量相對於溶劑交換前之溶液中之含矽之化合物 100 質量份，為 0~25 質量份，較佳為 0~15 質量份，更佳為 0~5 質量份，但添加時宜為 0.5 質量份以上為較佳。視需要，也可對於溶劑交換前之溶液添加具有環狀醚作為取代基之 1 價或 2 價以上之醇而進行溶劑交換操作。

【0087】

含矽之化合物，若濃縮為某個濃度以上，會有縮合反應進一步進行並變化成對於有機溶劑無法再溶解之狀態之虞，故宜事先使成為適當濃度之溶液狀態較佳。又，若太稀，溶劑量變得過多，故事先使成為適當濃度之溶液狀態，係有經濟性為較佳得。此時之濃度為 0.1~20 質量%為較佳。

【0088】

加到含矽之化合物溶液之最終溶劑，理想者為醇系溶劑，尤佳為乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇等單烷醚衍生物。具體而言，丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚等為較佳。

【0089】

該等溶劑只要是主成分即可，也可添加作為輔助溶劑之非醇系溶劑。該輔助溶劑，可列舉丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊酮、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等。

【0090】

又，使用酸觸媒之其他反應操作，係對於單體或單體之有機溶液添加水或含水有機溶劑，使水解反應開始。此時，觸媒可添加到單體或單體之有機溶液，也可添加到水或含水有機溶劑。反應溫度為0~100°C，較佳為10~80°C。水滴加時加熱到10~50°C，之後升溫至20~80°C使熟成之方法為較佳。

【0091】

使用有機溶劑之情形，宜為水溶性者，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、乙腈、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物及該等之混合物等。

【0092】

有機溶劑之使用量，相對於單體 1 莫耳為 0~1,000ml，尤其 0~500ml 為較佳。有機溶劑之使用量少者，反應容器減小，有經

濟性。獲得之反應混合物之後處理，可與前述方法以同樣方式進行後處理，獲得含矽之化合物。

【0093】

(合成方法 2:鹼觸媒)

又，含矽之化合物，可藉由將單體於鹼觸媒存在下進行水解縮合而製造。此時使用之鹼觸媒，可列舉甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙二胺、六亞甲基二胺、二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、環己胺、二環己胺、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜雙環辛烷、二氮雜雙環壬烯、二氮雜雙環十一烯、六亞甲基四胺、苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N,N-二甲胺基吡啶、吡咯、哌啶、吡咯啶、哌啶、甲基吡啶、四甲基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氨、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣等。觸媒之使用量，相對於矽單體 1 莫耳，為 1×10^{-6} 莫耳~10 莫耳，較佳為 1×10^{-5} 莫耳~5 莫耳，更佳為 1×10^{-4} 莫耳~1 莫耳。

【0094】

從上述單體利用水解縮合獲得含矽之化合物時之水量為，鍵結於單體之水解性取代基每 1 莫耳添加 0.1~50 莫耳較佳。若為 50 莫耳以下，反應使用之裝置減小，有經濟性。

【0095】

操作方法，係於觸媒水溶液添加單體而開始水解縮合反應。此時觸媒水溶液中可加入有機溶劑，也可將單體以有機溶劑稀釋，也可進行兩者。反應溫度為 0~100°C，較佳為 5~80°C。單體滴加時保持溫度為 5~80°C，之後於 20~80°C 熟成之方法為較佳。

【0096】

可加到鹼觸媒水溶液或可將單體稀釋之有機溶劑，宜理想地使用與作為可加到酸觸媒水溶液所例示之有機溶劑為相同者。又，有機溶劑之使用量為了經濟地進行反應，相對於單體 1 莫耳為 0~1,000ml 為較佳。

【0097】

之後，視需要進行觸媒之中和反應，獲得反應混合物水溶液。此時中和可使用之酸性物質之量，相對於觸媒使用之鹼性物質為 0.1~2 當量為較佳。該酸性物質只要是在水中呈酸性者即可，可為任意物質。

【0098】

接著，宜從反應混合物將於水解縮合反應生成之醇等副生物以減壓除去等去除較佳。此時，將反應混合物加熱之溫度，取決於添加之有機溶劑及於反應產生之醇之種類，但較佳為 0~100°C，更佳為 10~90°C，又更佳為 15~80°C。又，此時之減壓度取決於待除去之有機溶劑及醇之種類、排氣裝置、冷凝裝置及加熱溫度而異，較佳為大氣壓以下，更佳為絕對壓力 80kPa 以下，又更佳為絕對壓力 50kPa 以下。此時難以正確測知除去之醇量，但宜將生成之醇之約 80 質量%以上去除較理想。

【0099】

其次，為了將水解縮合使用之觸媒除去，將含矽之化合物以有機溶劑萃取。此時使用之有機溶劑，宜為可溶解含矽之化合物且若與水混合會分離為 2 層者較佳。例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊酮、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等、及該等之混合物。

【0100】

其次為了將水解縮合使用之鹼觸媒除去，將含矽之化合物以有機溶劑萃取。此時使用之有機溶劑，宜為可溶解含矽之化合物且若與水混合會分離成 2 層者較佳。再者，也可使用水溶性有機

溶劑與水難溶性有機溶劑之混合物。

【0101】

去除鹼觸媒時使用之有機溶劑之具體例，可使用與去除酸觸媒時使用者所具體例示之上述有機溶劑、或水溶性有機溶劑與水難性有機溶劑之混合物為同樣者。

【0102】

又，水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑之混合比例可適當選擇，但相對於難溶性有機溶劑 100 質量份，水溶性有機溶劑為 0.1~1,000 質量份，較佳為 1~500 質量份，又更佳為 2~100 質量份。

【0103】

接著，以中性水洗滌。該水使用通常稱為去離子水或超純水者即可。該水之量，相對於含矽之化合物溶液 1L，為 0.01~100L，較佳為 0.05~50L，更佳為 0.1~5L。該洗滌之方法，可將兩者放入相同容器並擾動混合後靜置將水層分離即可。洗滌次數可為 1 次以上，但由於即使洗滌 10 次以上也無法獲得相應的洗滌次數的效果，故較佳為 1~5 次左右。

【0104】

於洗滌完畢的含矽之化合物溶液中加入最終的溶劑，於減壓進行溶劑交換，藉此獲得所望之含矽之化合物溶液。此時溶劑交換之溫度，取決於待除去之萃取溶劑之種類，但較佳為 0~100°C，更佳為 10~90°C，又更佳為 15~80°C。又，此時之減壓度，取決於待除去之萃取溶劑之種類、排氣裝置、冷凝裝置及加熱溫度而異，較佳為大氣壓以下，更佳為絕對壓力 80kPa 以下，又更佳為絕對壓力 50kPa 以下。

【0105】

添加到含矽之化合物溶液之最終的溶劑，理想者為醇系溶劑，尤佳者為乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等單烷醚、丙二醇、二丙二醇等單烷醚。具體而言，丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚等為較佳。

【0106】

又，使用鹼觸媒之另一反應操作，係於單體或單體之有機溶液添加水或含水有機溶劑並開始水解反應。此時，觸媒可添加到單體或單體之有機溶液，也可添加到水或含水有機溶劑。反應溫度為 0~100°C，較佳為 10~80°C。水滴加時，加熱到 10~50°C 之後升溫到 20~80°C 並使熟成之方法為較佳。

【0107】

可作為單體之有機溶液或含水有機溶劑使用之有機溶劑，宜為水溶性者，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、乙腈、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物及該等之混合物等。

【0108】

由上述合成方法 1 或 2 獲得之含矽之化合物之分子量，不僅可由單體選擇，也可由聚合時之反應條件控制調整，但若使用重量平均分子量超過 100,000 者，有時會發生異物或發生塗佈斑，宜使用 100,000 以下，更佳為 200~50,000，又更佳為 300~30,000 者較佳。又，上述重量平均分子量相關之數據，係檢測器使用 RI、溶離溶劑使用四氫呋喃，以凝膠滲透層析(GPC)，使用聚苯乙烯作為標準物質，以聚苯乙烯換算表示分子量者。

【0109】

[其他成分]

(熱交聯促進劑)

本發明中，也可將熱交聯促進劑摻合於含矽之光阻下層膜形成用組成物。可摻合的熱交聯促進劑，可列舉下列通式(5)或(6)表示之化合物。具體而言，可添加專利文獻 6 記載之材料。



(式中，L 為鋰、鈉、鉀、銣或銇，X 為羥基、或碳數 1~30 之

1 價或 2 價以上之有機酸基，a 為 1 以上之整數，b 為 0 或 1 以上之整數，a+b 為羥基或有機酸基之價數。)

MY (6)

(式中，M 為銻、鋁或銻，Y 為非親核性相對離子。)

【0110】

又，上述熱交聯促進劑可使用單獨 1 種或組合使用 2 種以上。熱交聯促進劑之添加量，相對於基礎聚合物(上述方法獲得之(A)成分及(B)成分之含矽之化合物)100 質量份，較佳為 0.01~50 質量份，更佳為 0.1~40 質量份。

【0111】

(有機酸)

為了提高本發明使用之含矽之光阻下層膜形成用組成物之安定性，宜添加碳數 1~30 之 1 價或 2 價以上之有機酸較佳。此時添加之酸，可列舉甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、次亞麻油酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸、三氯乙酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、丙基丙二酸、丁基丙二酸、二甲基丙二酸、二乙基丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、伊康酸、馬來酸、富馬酸、檸康酸、檸檬酸等。尤其，草酸、馬來酸、甲酸、乙酸、丙酸、檸檬酸等為較佳。又，為了保持安定性，也可混合使用 2 種以上之酸。添加量，相對於組成物所含之矽 100 質量份為 0.001~25 質量份，較佳為 0.01~15 質量份，更佳為 0.1~5 質量份。

【0112】

或，可摻合上述有機酸使其量換算使組成物之 pH 成為較佳為 $0 \leq \text{pH} \leq 7$ ，更佳為 $0.3 \leq \text{pH} \leq 6.5$ ，又更佳為 $0.5 \leq \text{pH} \leq 6$ 。

【0113】

(水)

本發明中，也可於組成物中加水。若加水，含矽之化合物會

水合，所以微影性能提高。組成物之溶劑成分中，水之含有率超過0質量%、未達50質量%。尤佳為0.3~30質量%，又更佳為0.5~20質量%。各成分若添加量過多，含矽之光阻下層膜之均勻性會變差，有可能發生最壞情形的眼孔(eye hole)之虞。另一方面，添加量若少，有微影性能下降之虞。

【0114】

含水之全部溶劑之使用量，相對於(A)成分及(B)成分基礎聚合物100質量份為100~100,000質量份，尤其200~50,000質量份較理想。

【0115】

(光酸產生劑)

本發明中，在組成物中也可添加光酸產生劑。本發明使用之光酸產生劑，具體而言，可以添加日本特開2009-126940號公報(0160)~(0179)段落記載之材料。

【0116】

(安定劑)

又，本發明中，可在組成物中添加安定劑。安定劑可添加具有環狀醚作為取代基之1價或2價以上之醇。尤其，若添加日本特開2009-126940號公報(0181)~(0182)段落記載之安定劑，可提高含矽之光阻下層膜形成用組成物之安定性。

【0117】

(界面活性劑)

又，本發明中，視需要可在組成物中摻合界面活性劑。如此的界面活性劑，具體而言可添加日本特開2009-126940號公報(0185)段落記載之材料。

【0118】

[負型圖案形成方法]

(負型圖案形成方法1)

本發明提供一種圖案形成方法(所謂「多層光阻法」)，其特徵為：在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，在

該有機下層膜之上使用前述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，並使用有機溶劑之顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解藉此形成負型圖案，以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，對於前述含矽之光阻下層膜進行乾式蝕刻以轉印圖案，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩將前述有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕刻轉印圖案於前述被加工體。

【0119】

(負型圖案形成方法 2)

又，本發明提供一種圖案形成方法(所謂「多層光阻法」)，其特徵為：在被加工體上以 CVD 法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，在該有機硬遮罩之上使用前述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，使用有機溶劑之顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機硬遮罩以乾式蝕刻轉印圖案，再以轉印有該圖案之前述有機硬遮罩作為遮罩，對於被加工體以乾式蝕刻進行圖案轉印。

【0120】

若使用本發明之光阻下層膜形成負型圖案，如上述，藉由將 CVD 膜或有機下層膜之組合予以最適化，能不生尺寸變換差異而在基板上形成以光阻形成的圖案。

【0121】

再者，於前述光阻膜之曝光，前述經曝光之光阻膜之曝光部所對應的前述含矽之光阻下層膜之部分之曝光後之接觸角，相較於曝光前減少 10 度以上較佳。

【0122】

含矽之光阻下層膜之曝光部之接觸角比起曝光前若降低10度以上，與負顯影後之光阻圖案之接觸角之差減小，可提高密合性並防止圖案崩塌，能形成微細的圖案。

【0123】

本發明之圖案形成方法使用之含矽之光阻下層膜，可以由本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物與光阻膜同樣地以旋塗法等在被加工體上製作。旋塗後使溶劑蒸發，並且為了防止與光阻膜混合、促進交聯反應，進行烘烤為宜。烘烤溫度為50~500°C之範圍內，烘烤時間為10~300秒之範圍內較理想。尤佳之溫度範圍，取決於製造之裝置之結構，但為了減少對於裝置的熱損害，400°C以下為較佳。

【0124】

在此，被加工體可使用半導體裝置基板、或在半導體裝置基板成膜有作為被加工層(被加工部分)之金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中任一膜者。

【0125】

半導體裝置基板一般使用矽基板，但不特別限定，也可使用Si、非晶矽(α -Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等與被加工層為不同的材質。

【0126】

構成被加工體之金屬，可使用矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鍍、銅、鋁、及鐵中任一者，或該等之合金。如此的含金屬之被加工層可使用例如：Si、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、 α -Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等及各種低介電膜及其蝕刻阻擋膜，通常可形成50~10,000nm，尤其100~5,000nm之厚度。

【0127】

本發明之負型圖案形成方法中，光阻膜為化學增幅型且只要

是利用使用有機溶劑之顯影液之顯影可形成負型圖案者即可，不特別限定。

【0128】

例如：本發明中，曝光步驟係利用 ArF 準分子雷射光進行曝光處理之情形，通常之 ArF 準分子雷射光用光阻組成物任一者均可使用於作為光阻膜。

【0129】

如此的 ArF 準分子雷射光用光阻組成物已有許多候選者為公知，若將已公知之樹脂大致區分，有：聚(甲基)丙烯酸系、COMA(Cyclo Olefin Maleic Anhydride)系、COMA-(甲基)丙烯酸混成系、ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization)系、聚降莢烯系等，其中，使用了聚(甲基)丙烯酸系樹脂之光阻組成物，藉由在側鏈導入脂環骨架可確保蝕刻耐性，故解像性能比起其他樹脂系為優異。

【0130】

負型圖案形成方法，係於含矽之光阻下層膜形成後，在其上使用光阻組成物溶液形成光阻膜，但宜與含矽之光阻下層膜同樣使用旋塗法。光阻組成物旋塗後進行預烘，但溫度為 80~180°C 之範圍、時間為 10~300 秒之範圍為較佳。之後進行曝光，並進行有機溶劑顯影，獲得負型光阻圖案。又，曝光後宜進行曝光後烘烤(PEB)較佳。

【0131】

該有機溶劑之顯影液，可使用含有選自於 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯

酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯酯乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸-2-苯基乙酯中之 1 種以上作為成分之顯影液等，使用顯影液成分 1 種或 2 種以上之合計為 50 質量%以上之顯影液於圖案崩塌改善等觀點較理想。

【0132】

本發明之圖案形成方法中，當使用含矽之光阻下層膜作為蝕刻遮罩之情形，係使用以氟龍系氣體等含氟之氣體作為主成分之氣體進行蝕刻。為了減少光阻膜之膜厚變薄，含矽之光阻下層膜對於前述氣體之蝕刻速度快者較佳。

【0133】

如此之多層光阻法中，當在含矽之光阻下層膜與被加工體之間設置有機下層膜，並且將有機下層膜作為被加工體之蝕刻遮罩之情形，有機下層膜宜為具有芳香族骨架之有機膜較佳，但當有機下層膜為犧牲膜之情形等，矽含量若為 15 質量%以下即可，也可為含矽之有機下層膜。

【0134】

如此之有機下層膜，可使用已在 3 層光阻法用、或作為使用矽光阻組成物之 2 層光阻法用之下層膜為公知者、日本特開 2005-128509 號公報記載之 4,4'-(9-亞苄基)雙酚酚醛樹脂(分子量 11,000)，此外，酚醛樹脂等之多數樹脂且為作為 2 層光阻法或 3 層光阻法之光阻下層膜材料為公知者等。又，當欲使耐熱性比起通常之酚醛更提高之情形，也可導入如 6,6'-(9-亞苄基)-二(2-萘酚)酚醛樹脂之多環骨架，再者，也可選擇聚醯亞胺系樹脂(例如：日本特開 2004-153125 號公報)。

【0135】

上述有機下層膜，可使用組成物溶液，與光阻組成物同樣以旋塗法等形成於被加工體上。以旋塗法等形成有機下層膜後，為了將有機溶劑蒸發宜實施烘烤。烘烤溫度宜於 80~300°C 之範圍內，烘烤時間宜於 10~300 秒之範圍內較佳。

【0136】

又，雖不特別限定，雖取決於蝕刻加工條件而異，但是有機下層膜之厚度為 5nm 以上，尤佳為 20nm 以上、50,000nm 以下較佳，本發明之含矽之光阻下層膜之厚度宜為 1nm 以上 500nm 以下較佳，更佳為 300nm 以下，又更佳為 200nm 以下。又，光阻膜之厚度為 1nm 以上 200nm 以下較佳。

【0137】

[利用 3 層光阻法之本發明之圖案形成方法]

如以上之利用 3 層光阻法之本發明之負型圖案形成方法如下(參照圖 1)。於該處理，首先在被加工體 1 上以旋塗製作有機下層膜 2(圖 1(I-A))。該有機下層膜 2 由於係在蝕刻被加工體 1 時作用為遮罩，故以蝕刻耐性高較理想，因為需要不與上層之含矽之光阻下層膜混合，故於旋塗形成後宜以熱或酸予以交聯較理想。

【0138】

在其上使用本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物以旋塗法將含矽之光阻下層膜 3 成膜(圖 1(I-B))，並於其上以旋塗法將光阻膜 4 成膜(圖 1(I-C))。又，含矽之光阻下層膜 3，可使用於將光阻膜 4 曝光時，該曝光部所對應之前述含矽之光阻下層膜 3 於曝光後對純水之接觸角成為 40 度以上未達 70 度之組成物而形成。

【0139】

光阻膜 4，依定法使用遮罩 5，藉由使用因應於光阻膜 4 之光源 P，例如 KrF 準分子雷射光或 ArF 準分子雷射光、F₂ 雷射光、或 EUV 光之圖案曝光，較佳為波長 10nm 以上 300nm 以下之光微影、利用電子束直接描繪、及奈米壓印中任一者，或藉由將該等組合而形成圖案(圖 1(I-D))，以配合各個光阻膜之條件進行加熱處理後(圖 1(I-E))，進行利用有機顯影液之顯影操作(負顯影)，之後視需要進行淋洗，可獲得負型之光阻圖案 4a(圖 1(I-F))。

【0140】

其次將該負型光阻圖案 4a 作為蝕刻遮罩，對於光阻膜，以含矽之光阻下層膜 3 之蝕刻速度有優勢之乾式蝕刻條件，例如利用氟系氣體電漿以乾式蝕刻實施蝕刻。結果，可幾乎未受由於光阻

膜之側蝕刻造成之圖案變化之影響而獲得負型之含矽之光阻下層膜圖案 3a (圖 1(I-G))。

【0141】

其次，對於上述獲得之具有轉印有負型光阻圖案 4a 之負型含矽之光阻下層膜圖案 3a 的基板，以有機下層膜 2 之蝕刻速度有優勢的乾式蝕刻條件，例如利用含氧之氣體電漿進行反應性乾式蝕刻、或利用含有氫-氮之氣體電漿進行反應性乾式蝕刻，將有機下層膜 2 予以蝕刻加工。利用該蝕刻步驟可獲得負型之有機下層膜圖案 2a，但同時通常會失去最上層之光阻膜 (圖 1(I-H))。再者，以此獲得之負型有機下層膜圖案 2a 作為蝕刻遮罩，將被加工體 1 進行乾式蝕刻，例如：使用氟系乾式蝕刻或氯系乾式蝕刻將被加工體 1 以良好精度進行蝕刻加工，可於被加工體 1 轉印負型圖案 1a (圖 1(I-I))。

【0142】

又，於上述利用 3 層光阻法之處理，也可將有機下層膜 2 替換為使用以 CVD 法形成的有機硬遮罩。於此情形也能與上述以同樣步驟將被加工體加工。

【0143】

[正型圖案形成方法]

(正型圖案形成方法 1)

又，本發明可提供一種圖案形成方法(所謂「多層光阻法」)，其特徵為：在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，並在該有機下層膜之上使用前述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，並使用鹼顯影液使前述光阻膜之曝光部溶解，藉此形成正型圖案，以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，並以轉印有該圖案之前述含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕

刻將圖案轉印於前述被加工體。

【0144】

(正型圖案形成方法 2)

又，本發明可提供一種圖案形成方法(所謂「多層光阻法」)，其特徵為：在被加工體上以 CVD 法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，在該有機硬遮罩之上使用上述含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並於該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，加熱處理後以高能射線將前述光阻膜曝光，使用鹼顯影液使前述光阻膜之曝光部溶解，藉此形成正型圖案，以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將前述有機硬遮罩以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機硬遮罩作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於前述被加工體。

【0145】

若使用本發明之光阻下層膜以正顯影形成圖案，如上述，藉由將 CVD 膜或有機下層膜之組合予以最適化，可不生尺寸變換差異而在基板上形成以光阻形成之圖案。

【0146】

又，於前述光阻膜之曝光，前述經曝光之光阻膜之未曝光部所對應之前述含矽之光阻下層膜之部分之接觸角之變化，相較於曝光前為 10 度以下較佳。如此，光阻膜之未曝光部、以及與其對應的含矽之光阻下層膜之部分之接觸角間之差若為 10 度以下，於正顯影之密合性為良好，故能形成微細的圖案。

【0147】

本發明之正型圖案形成方法中，光阻膜為化學增幅型且只要是利用使用鹼顯影液之顯影可形成正型圖案即可，無特殊限定。針對其他成膜方法、被加工體、有機下層膜、有機硬遮罩，與負型圖案形成方法說明過者可為相同。

【0148】

正型圖案形成方法中，進行光阻膜形成、加熱處理後，進行曝光，使用鹼顯影液進行鹼顯影，獲得正型之光阻圖案。又，曝光後宜進行曝光後烘烤(PEB)較佳。

【0149】

該鹼顯影液可使用四甲基氫氧化銨(TMAH)等。

【0150】

[利用 3 層光阻法之本發明之圖案形成方法]

利用 3 層光阻法之本發明之正型圖案形成方法如下所示(參照圖 1)。於該處理，首先在被加工體 1 上以旋塗製作有機下層膜 2(圖 1(II-A))。該有機下層膜 2 由於係在蝕刻被加工體 1 時作用為遮罩，故蝕刻耐性高為理想，且需要不與上層之含矽之光阻下層膜混合，故以旋塗形成後希望以熱或酸予以交聯為理想。

【0151】

在其上使用本發明之含矽之光阻下層膜形成用組成物以旋塗法將含矽之光阻下層膜 3 予以成膜(圖 1(II-B))，以旋塗法將光阻膜 4 成膜(圖 1(II-C))。又，含矽之光阻下層膜 3，可使用於光阻膜 4 經曝光時該曝光部所對應之前述含矽之光阻下層膜 3 之於曝光後對純水之接觸角成為 40 度以上未達 70 度之組成物形成。

【0152】

光阻膜 4，依定法利用使用因應於光阻膜 4 之光源，例如 KrF 準分子雷射光、或 ArF 準分子雷射光、F₂ 雷射光、或 EUV 光之圖案曝光，較佳為波長 10nm 以上 300nm 以下之光微影、利用電子束直接描繪、及奈米壓印任一者，或該等之組合形成圖案(圖 1(II-D))，並依配合各個光阻膜之條件進行加熱處理後(圖 1(II-E))、利用鹼顯影液進行顯影操作，之後視需要淋洗可獲得正型之光阻圖案 4b(圖 1(II-F))。

【0153】

其次將該光阻圖案 4b 作為蝕刻遮罩，對於光阻膜以含矽之光阻下層膜 3 之蝕刻速度有優勢之乾式蝕刻條件，例如利用氟系氣體電漿以乾式蝕刻實施蝕刻。結果，可幾乎未受由於光阻膜之側

蝕刻造成之圖案變化之影響而獲得正型之含矽之光阻下層膜圖案 3b (圖 1(II-G))。

【0154】

其次，對於上述獲得之具有轉印有正型光阻圖案之正型含矽之光阻下層膜圖案 3b 的基板，以有機下層膜 2 之蝕刻速度有優勢的乾式蝕刻條件，例如利用含氧之氣體電漿進行反應性乾式蝕刻、或利用含有氫-氮之氣體電漿進行反應性乾式蝕刻，將有機下層膜 2 予以蝕刻加工。利用該蝕刻步驟可獲得正型之有機下層膜圖案 2b，但同時通常會失去最上層之光阻膜(圖 1(II-H))。再者，以此獲得之正型有機下層膜圖案 2b 作為蝕刻遮罩，將被加工體 1 進行乾式蝕刻，例如：使用氟系乾式蝕刻或氯系乾式蝕刻將被加工體以良好精度進行蝕刻加工，可轉印正型圖案 1b 於被加工體 1 (圖 1(II-I))。

【0155】

又，於上述利用 3 層光阻法之處理，也可將有機下層膜 2 替換為使用以 CVD 法形成的有機硬遮罩。於此情形也能與上述以同樣步驟將被加工體 1 加工。

【實施例】

【0156】

以下舉合成例及實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於該等記載。又，下例中，%表示質量%，分子量測定以 GPC 進行。

【0157】

成分(A)之合成

[合成例 A-1]

於甲醇 120g、甲烷磺酸 1g 及去離子水 60g 之混合物中加入 4-第三丁氧基苯基三甲氧基矽烷[單體 120]33.8g、甲基三甲氧基矽烷[單體 101]17.0g、及硼酸三異丙酯[單體 110]47.0g 之混合物，於 40°C 保持 12 小時，進行水解縮合。反應結束後，加入丙二醇乙醚 (PGEE)100g，將副生醇於減壓餾去。於其中加入乙酸乙酯 1000ml

及 PGEE300g，將水層分液。於殘留的有機層加入離子交換水 100ml 並攪拌、靜置、分液。重複 3 次。將殘留的有機層以減壓濃縮，獲得含矽之化合物 A-1 之 PGEE 溶液 300g(聚合物濃度 15%)。將獲得之溶液以離子層析分析甲烷磺酸離子，但未檢測到。測定其聚苯乙烯換算分子量，結果為 $M_w=3,700$ 。

【0158】

與合成例 A-1 以同樣條件，使用表 1 所示之單體由[合成例 A-2]合成[合成例 A-20]，並由[合成例 A-24]合成[合成例 A-25]，各獲得目的物。又，[合成例 A-22]及[合成例 A-23]由於不含有來自於通式(2)之構成單元，故非本發明之組成物之(A)成分。

【0159】

[合成例 A-21]

於乙醇 240g、25%氫氧化四甲基銨 6g 及去離子水 120g 之混合物中加入 4-第三丁氧基苯基三甲氧基矽烷[單體 120]67.6g、甲基三甲氧基矽烷[單體 101]17.0g、苯基三甲氧基矽烷[單體 100]5.0g、及硼酸三異丙酯[單體 110]18.8g 之混合物，於 40°C 保持 4 小時，進行水解縮合。反應結束後，加入乙酸 10g 並中和，將副生醇於減壓餾去。於其中加入乙酸乙酯 1000ml 及 PGEE300g，將水層分液。於殘留的有機層加入離子交換水 100ml 並攪拌、靜置、分液。將其重複 3 次。將殘留的有機層以減壓濃縮，獲得含矽之化合物 A-21 之 PGEE 溶液 300g(聚合物濃度 15%)。測定其之聚苯乙烯換算分子量，結果為 $M_w=9,700$ 。

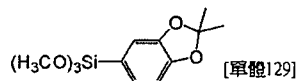
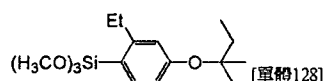
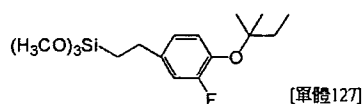
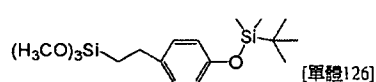
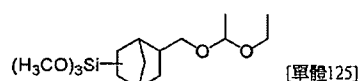
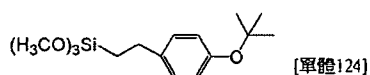
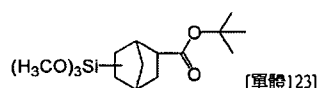
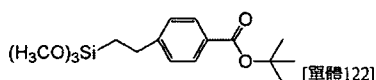
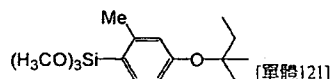
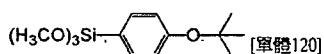
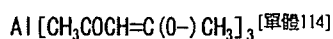
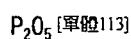
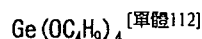
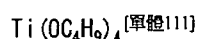
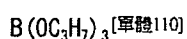
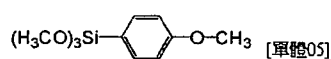
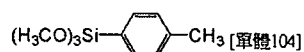
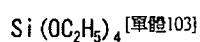
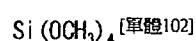
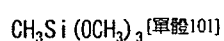
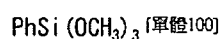
【0160】

與合成例 A-21 以同樣條件使用表 1 所示之單體進行[合成例 A-22]至[合成例 A-23]，各獲得目的物。

【0161】

【表 1】

合成例	反應原料	Mw
A-1	[單體 101]:17.0g、[單體 110]:47.0g、[單體 120]:33.8g	3700
A-2	[單體 101]:17.0g、[單體 111]:85.1g、[單體 120]:33.8g	3100
A-3	[單體 101]:17.0g、[單體 112]:91.3g、[單體 120]:33.8g	2300
A-4	[單體 101]:17.0g、[單體 113]:71.0g、[單體 121]:35.6g	2500
A-5	[單體 101]:17.0g、[單體 114]:81.1g、[單體 121]:35.6g	2100
A-6	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:6.8g、[單體 102]:22.8g [單體 110]:18.8g、[單體 122]:57.1g	3000
A-7	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:6.8g、[單體 102]:22.8g [單體 111]:34.0g、[單體 122]:57.1g	2400
A-8	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:6.8g、[單體 102]:22.8g [單體 112]:36.5g、[單體 122]:57.1g	2300
A-9	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:6.8g、[單體 103]:31.3g [單體 113]:28.4g、[單體 123]:55.4g	2900
A-10	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:6.8g、[單體 102]:22.8g [單體 114]:32.4g、[單體 123]:55.4g	3700
A-11	[單體 101]:13.6g、[單體 110]:28.2g、[單體 124]:74.6g	3300
A-12	[單體 101]:13.6g、[單體 111]:51.1g、[單體 124]:74.6g	2200
A-13	[單體 101]:13.6g、[單體 112]:54.8g、[單體 124]:74.6g	3200
A-14	[單體 100]:29.7g、[單體 101]:6.8g、[單體 113]:14.2g [單體 127]:82.6g	3700
A-15	[單體 100]:29.7g、[單體 101]:6.8g、[單體 114]:16.2g [單體 127]:82.6g	3500
A-16	[單體 101]:23.8g、[單體 110]:37.6g、[單體 126]:44.6g	2500
A-17	[單體 101]:23.8g、[單體 111]:68.1g、[單體 127]:44.6g	2800
A-18	[單體 101]:23.8g、[單體 114]:73.0g、[單體 127]:44.6g	3600
A-19	[單體 101]:23.8g、[單體 110]:37.6g、[單體 128]:39.1g	2800
A-20	[單體 101]:23.8g、[單體 110]:37.6g、[單體 129]:33.8g	3500
A-21	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:17.0g、[單體 110]:18.8g [單體 120]:67.6g	9700
A-22	[單體 101]:20.4g、[單體 113]:14.2g、[單體 125]:95.5g	7200
A-23	[單體 101]:20.4g、[單體 114]:16.2g、[單體 125]:95.5g	9600
A-24	[單體 101]:17.0g、[單體 102]:38.1g、[單體 120]:33.8g	3700
A-25	[單體 101]:34.1g、[單體 105]:82.6g	3600



【0162】

成分(B)之合成

[合成例 B-1]

於甲醇 120g、70%硝酸 1g 及去離子水 60g 之混合物中加入苯基三甲氧基矽烷[單體 100]5.0g、甲基三甲氧基矽烷[單體 101]3.4g、及四甲氧基矽烷[單體 102]68.5g 之混合物，於 40°C 保持 12 小時，進行水解縮合。反應結束後加入 PGEE300g，將副生醇及過量的水以減壓餾去，獲得含矽之化合物 B-1 之 PGEE 溶液 300g(聚合物濃度 10%)。將獲得之溶液以離子層析分析硝酸離子但未檢測到。測定其之聚苯乙烯換算分子量，結果為 $M_w=2,400$ 。

【0163】

與合成例 B-1 以同樣條件，使用表 2 所示之單體進行[合成例 B-2]至[合成例 B-8]，獲得各目的物。又，(B-4)及(B-8)中，(B)成分中之來自於通式(4)之構成單元之量為 40 莫耳%。

【0164】

【表 2】

合成例	反應原料	Mw
B-1	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:3.4g、[單體 102]:68.5g	2400
B-2	[單體 105]:5.7g、[單體 101]:10.2g、[單體 102]:60.9g	2800
B-3	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:30.6g、[單體 102]:38.1g	1700
B-4	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:37.5g、[單體 102]:30.4g	2300
B-5	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:3.4g、[單體 103]:94.0g	1900
B-6	[單體 104]:5.3g、[單體 101]:10.2g、[單體 103]:83.5g	3300
B-7	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:30.6g、[單體 103]:52.2g	2600
B-8	[單體 100]:5.0g、[單體 101]:37.5g、[單體 103]:41.8g	3000

【0165】

[實施例、比較例]

將上述合成例獲得之作為(A)成分之含矽之化合物(A-1)~(A-25)、作為(B)成分之含矽之化合物(B-1)~(B-8)、熱交聯促進劑、光酸產生劑、酸、溶劑、及水，以表 3 所示比例混合，以 0.1 μ m 之氟樹脂製濾器過濾，而各別製備含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液，各命為 Sol.1~44。Sol.1~42 成為本發明之實施例，不含本發明之(A)成分之 Sol.43~44 成為比較例。又，由 Sol.43~44 製作之 Film43~44 也作為比較例。

【0166】

【表 3】

No.	含矽化合物: A 成分 (質量份)	含矽化合物: B 成分 (質量份)	熱交聯促進劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	酸 (質量份)	溶劑 (質量份)	水 (質量份)
Sol.1	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSOH(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.2	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSHCO ₃ (0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.3	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSO ₂ (0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.4	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSTFA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.5	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSOCOPhNO ₃ (0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.6	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSH ₂ PO ₄ (0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.7	A-1(0.1)	B-1(3.9)	QMAMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.8	A-1(0.1)	B-1(3.9)	QBANO ₃ (0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.9	A-1(0.1)	B-1(3.9)	QMATFA(0.04)	TPSNf(0.04)	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.10	A-1(0.1)	B-1(3.9)	Ph ₂ ICI(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.11	A-1(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.12	A-2(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.13	A-3(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.14	A-4(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.15	A-5(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.16	A-6(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	草酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.17	A-7(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.18	A-8(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.19	A-9(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.20	A-10(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	TPSNf(0.04)	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.21	A-11(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.22	A-12(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.23	A-13(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.24	A-14(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.25	A-15(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.26	A-16(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.27	A-17(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.28	A-18(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.29	A-19(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.30	A-20(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	TPSNf(0.04)	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.31	A-21(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.32	A-22(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.33	A-23(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.34	A-1(0.1)	B-2(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.35	A-1(0.1)	B-3(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.36	A-1(0.1)	B-5(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.37	A-1(0.1)	B-6(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.38	A-1(0.1)	B-7(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.39	A-1(1.5)	B-1(2.5)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.40	A-1(2.0)	B-1(2.0)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.41	A-1(0.1)	B-4(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.42	A-1(0.1)	B-8(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.43	A-24(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)
Sol.44	A-25(0.1)	B-1(3.9)	TPSMA(0.04)	無	馬來酸(0.04)	PGEE(150)	水(15)

【0167】

TPSOH

:氫氧化三苯基銻

TPSHCO₃

:碳酸單(三苯基銻)

TPSOx	:草酸單(三苯基銻)
TPSTFA	:三氟乙酸三苯基銻
TPSOCOPhNO ₃	:苯甲酸三苯基銻
TPSH ₂ PO ₄	:磷酸單(三苯基銻)
TPSMA	:馬來酸單(三苯基銻)
TPSNf	:九氟丁烷磺酸三苯基銻
QMAMA	:馬來酸單(四甲基銻)
QMATFA	:三氟乙酸四甲基銻
QBANO ₃	:硝酸四丁基銻
Ph ₂ ICl	:氯化二苯基銻

【0168】

[接觸角之測定]

(含矽之光阻下層膜之接觸角(CA1))

將含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液 Sol.1~44 塗佈於基板上，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film1~44，測定與純水之接觸角(CA1)(表 4)。

【0169】

(正顯影用光阻塗佈、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA2))

在矽晶圓上塗佈含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液 Sol.1~44，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film1~44。再於其上塗佈表 9 記載之 ArF 光阻溶液(PR-1)，於 100°C 烘烤 60 秒，而形成膜厚 100nm 之光阻膜。其次，將光阻膜全部以丙二醇單甲醚(PGME)淋洗除去，獲得與含矽之光阻下層膜之未曝光部為同等之膜。針對該等，測定與純水之接觸角(CA2)(表 5)。

【0170】

(負顯影用光阻塗佈、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA3))

在矽晶圓上塗佈含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液

Sol.1~44，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film1~44。在其上塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液 (PR-3)，於 100°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻層。再於光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)，於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜。其次，將液浸保護膜及上層光阻膜全部以丙二醇單甲醚(PGME)淋洗除去，獲得與含矽之光阻下層膜之未曝光部為同等之膜。針對該等，測定與純水之接觸角(CA3)(表 6)。

【0171】

(負顯影用光阻塗佈、曝光、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA4))

在矽晶圓上塗佈含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液 Sol.1~44，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film1~44。在其上塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液 (PR-3)，於 100°C 烘烤 60 秒而形成膜厚 100nm 之光阻膜。再者，在光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)，於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜。其次，以 ArF 液浸曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S610C 進行整面曝光，於 100°C 進行 60 秒烘烤(PEB)，邊以 30rpm 旋轉邊從顯影噴嘴吐出作為顯影液之乙酸丁酯 3 秒，之後停止旋轉，進行浸置顯影 27 秒，以二異戊醚淋洗後進行旋轉乾燥，於 100°C 進行 20 秒烘烤，使淋洗溶劑蒸發。將殘留的光阻膜全部以 PGME 淋洗除去後，獲得含矽之光阻下層膜之曝光部之膜。針對該等，測定與純水之接觸角(CA4)(表 7)。

【0172】

(曝光前後之負顯影用光阻膜之接觸角)

塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液(PR-3、PR-4)，於 100°C 烘烤 60 秒，製作膜厚 100nm 之光阻膜，測定與純水之接觸角。其次，同樣將光阻膜以 ArF 曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S307E)進行整面曝光，於 100°C 烘烤 60 秒(PEB)，以二異戊醚淋洗後進行旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使淋洗溶劑蒸發，製作相當於酸脫離基脫離的負顯影時之圖案部分的 ArF 光阻膜，測定與純水之

接觸角(表 8)。

【0173】

【表 4】

No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角
Film1	73 度	Film12	73 度	Film23	72 度	Film34	71 度
Film2	71 度	Film13	71 度	Film24	72 度	Film35	73 度
Film3	74 度	Film14	71 度	Film25	73 度	Film36	73 度
Film4	72 度	Film15	69 度	Film26	69 度	Film37	74 度
Film5	71 度	Film16	71 度	Film27	76 度	Film38	69 度
Film6	73 度	Film17	73 度	Film28	77 度	Film39	72 度
Film7	70 度	Film18	70 度	Film29	71 度	Film40	73 度
Film8	74 度	Film19	73 度	Film30	70 度	Film41	71 度
Film9	72 度	Film20	71 度	Film31	70 度	Film42	75 度
Film10	70 度	Film21	73 度	Film32	72 度	Film43	70 度
Film11	70 度	Film22	71 度	Film33	74 度	Film44	77 度

【表 5】

No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角
Film1	65 度	Film12	66 度	Film23	64 度	Film34	65 度
Film2	63 度	Film13	65 度	Film24	65 度	Film35	66 度
Film3	65 度	Film14	65 度	Film25	64 度	Film36	64 度
Film4	66 度	Film15	65 度	Film26	61 度	Film37	64 度
Film5	64 度	Film16	65 度	Film27	67 度	Film38	64 度
Film6	64 度	Film17	64 度	Film28	69 度	Film39	64 度
Film7	64 度	Film18	64 度	Film29	63 度	Film40	65 度
Film8	64 度	Film19	65 度	Film30	65 度	Film41	63 度
Film9	65 度	Film20	65 度	Film31	64 度	Film42	68 度
Film10	66 度	Film21	64 度	Film32	66 度	Film43	61 度
Film11	64 度	Film22	66 度	Film33	67 度	Film44	64 度

【表 6】

No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角
Film1	64 度	Film12	63 度	Film23	64 度	Film34	65 度
Film2	63 度	Film13	65 度	Film24	66 度	Film35	63 度
Film3	65 度	Film14	65 度	Film25	64 度	Film36	64 度
Film4	64 度	Film15	64 度	Film26	63 度	Film37	64 度
Film5	64 度	Film16	65 度	Film27	68 度	Film38	63 度
Film6	64 度	Film17	65 度	Film28	69 度	Film39	64 度
Film7	63 度	Film18	64 度	Film29	64 度	Film40	64 度
Film8	64 度	Film19	65 度	Film30	65 度	Film41	64 度
Film9	65 度	Film20	65 度	Film31	63 度	Film42	68 度
Film10	66 度	Film21	64 度	Film32	66 度	Film43	62 度
Film11	64 度	Film22	63 度	Film33	64 度	Film44	64 度

【表 7】

No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角	No.	接觸角
Film1	45 度	Film12	48 度	Film23	47 度	Film34	48 度
Film2	48 度	Film13	48 度	Film24	47 度	Film35	49 度
Film3	49 度	Film14	45 度	Film25	45 度	Film36	48 度
Film4	48 度	Film15	46 度	Film26	46 度	Film37	49 度
Film5	48 度	Film16	50 度	Film27	52 度	Film38	47 度
Film6	48 度	Film17	49 度	Film28	50 度	Film39	49 度
Film7	52 度	Film18	45 度	Film29	48 度	Film40	46 度
Film8	46 度	Film19	49 度	Film30	53 度	Film41	49 度
Film9	47 度	Film20	50 度	Film31	53 度	Film42	47 度
Film10	47 度	Film21	47 度	Film32	50 度	Film43	49 度
Film11	52 度	Film22	47 度	Film33	46 度	Film44	62 度

【表 8】

No.	接觸角	No.	接觸角
未曝光之 PR-3	71 度	曝光後之 PR-3	53 度
未曝光之 PR-4	73 度	曝光後之 PR-4	56 度

【0174】

[利用正型顯影之圖案化試驗]

在矽晶圓上以膜厚 200nm 形成信越化學工業(股)製旋塗式碳膜 ODL-50(碳含量 80 質量%)。在其上塗佈含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液 Sol.11~44，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film11~44。

【0175】

然後，在含矽之光阻下層膜上塗佈表 9 記載之正顯影用 ArF 光阻溶液(PR-1)，於 110°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻膜。再於光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)，於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜(實施例 1-1~32、比較例 1-1~2)。

【0176】

其次將其以 ArF 液浸曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S610C，NA1.30、 σ 0.98/0.65、35 度偶極偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩)曝光，於 100°C 烘烤 60 秒(PEB)，以 2.38 質量%四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液進行顯影 30 秒，獲得 43nm 1:1 之正型之線與間距圖案。

【0177】

以日立高科技(股)製電子顯微鏡(CG4000)測定其尺寸,以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-9380)測定圖案崩塌、及剖面形狀(表11)。

【表 9】

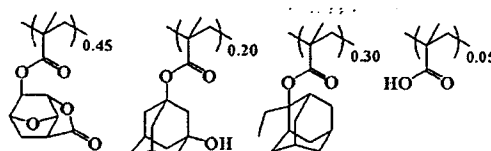
No.	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	撥水性聚合物 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-1	ArF 光阻聚合物 1 (100)	PAG1 (7.0)	淬滅劑 (1.0)	無	PGMEA (2,500)
PR-2	ArF 光阻聚合物 1 (100)	PAG1 (10.0)	淬滅劑 (2.0)	撥水性聚合物 1 (4.0)	PGMEA (2,500)

【0178】

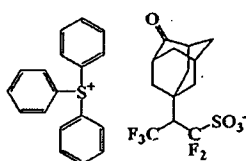
ArF光阻聚合物1:

分子量(Mw) = 7,800

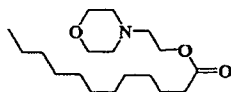
分散度(Mw/Mn) = 1.78



酸產生劑 : PAG 1



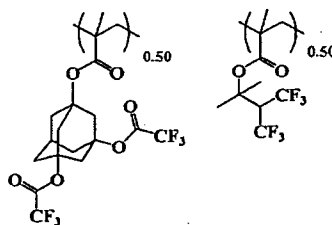
鹼:淬滅劑



撥水性聚合物1:

分子量(Mw) = 8,200

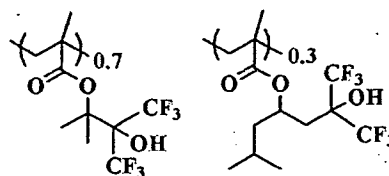
分散度(Mw/Mn) = 1.67



保護膜聚合物

分子量(Mw) = 8,800

分散度(Mw/Mn) = 1.69



【0179】

【表 10】

	聚合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
TC-1	保護膜聚合物(100)	二異戊醚(2700) 2-甲基-1-丁醇(270)

【0180】

【表 11】

例	含矽之光阻下層膜	ArF 光阻	顯影後圖案剖面形狀	圖案崩塌	CA1-CA2
實施例 1-1	Film11	PR-1	垂直形狀	無	4 度
實施例 1-2	Film12	PR-1	垂直形狀	無	7 度
實施例 1-3	Film13	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-4	Film14	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-5	Film15	PR-1	垂直形狀	無	4 度
實施例 1-6	Film16	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-7	Film17	PR-1	垂直形狀	無	9 度
實施例 1-8	Film18	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-9	Film19	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-10	Film20	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-11	Film21	PR-1	垂直形狀	無	9 度
實施例 1-12	Film22	PR-1	垂直形狀	無	5 度
實施例 1-13	Film23	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-14	Film24	PR-1	垂直形狀	無	7 度
實施例 1-15	Film25	PR-1	垂直形狀	無	9 度
實施例 1-16	Film26	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-17	Film27	PR-1	垂直形狀	無	9 度
實施例 1-18	Film28	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-19	Film29	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-20	Film30	PR-1	垂直形狀	無	5 度
實施例 1-21	Film31	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-22	Film32	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-23	Film33	PR-1	垂直形狀	無	7 度
實施例 1-24	Film34	PR-1	垂直形狀	無	6 度
實施例 1-25	Film35	PR-1	垂直形狀	無	7 度
實施例 1-26	Film36	PR-1	垂直形狀	無	9 度
實施例 1-27	Film37	PR-1	垂直形狀	無	10 度
實施例 1-28	Film38	PR-1	垂直形狀	無	5 度
實施例 1-29	Film39	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-30	Film40	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-31	Film41	PR-1	垂直形狀	無	8 度
實施例 1-32	Film42	PR-1	垂直形狀	無	7 度
比較例 1-1	Film43	PR-1	垂直形狀	無	8 度
比較例 1-2	Film44	PR-1	垂直形狀	無	7 度

【0181】

如表 11 所示，當使用含矽之光阻下層膜之接觸角(CA1)與正顯影用光阻塗佈、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA2)之間之變化量為 10 度以下的含矽之光阻下層膜作為光阻下層膜，於正顯影可獲得垂直形狀之光阻剖面。並且，未認有圖案崩塌。

【0182】

[利用負型顯影之圖案化試驗]

在矽晶圓上以膜厚 200nm 形成信越化學工業(股)製旋塗式碳膜 ODL-50(碳含量 80 質量%)。在其上塗佈含矽之光阻下層膜形成

用組成物溶液 Sol.11~44，於 240°C 加熱 60 秒，製作膜厚 35nm 之含矽之光阻下層膜 Film11~44。

【0183】

然後，於含矽之光阻下層膜上塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液(PR-3)，於 100°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻膜。在該光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)並於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜(實施例 2-1~32、比較例 2-1~2)。

【0184】

其次，以 ArF 液浸曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S610C，NA1.30、 σ 0.98/0.65、35 度偶極偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩)曝光，於 100°C 烘烤 60 秒(PEB)，邊以 30rpm 旋轉邊從顯影噴嘴吐出作為顯影液之乙酸丁酯 3 秒，之後停止旋轉，進行浸置顯影 27 秒，以二異戊醚淋洗後進行旋轉乾燥，於 100°C 進行 20 秒烘烤，使淋洗溶劑蒸發。

【0185】

依此圖案化，獲得 43nm 1:1 之負型之線與間距圖案。以日立高科技(股)製電子顯微鏡(CG4000)測定其尺寸，以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-4700)測定圖案崩塌、及剖面形狀(表 13)。

【0186】

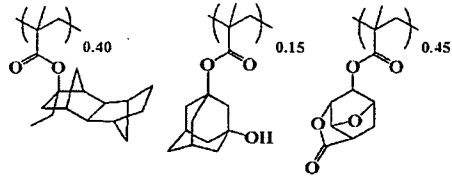
【表 12】

No.	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	撥水性聚合物 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-3	ArF 光阻聚合物 2 (100)	PAG2 (7.0)	淬滅劑 (1.0)	無	PGMEA (2,500)
PR-4	ArF 光阻聚合物 3 (100)	PAG2 (7.0)	淬滅劑 (1.0)	無	PGMEA (2,500)
PR-5	ArF 光阻聚合物 3 (100)	PAG2 (10.0)	淬滅劑 (2.0)	撥水性聚合物 1 (4.0)	PGMEA (2,500)

【0187】

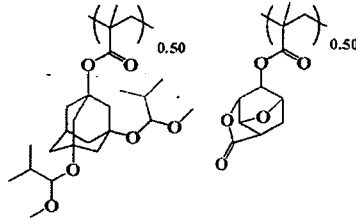
ArF光阻聚合物2:

分子量(Mw) = 8,600
分散度(Mw/Mn) = 1.88

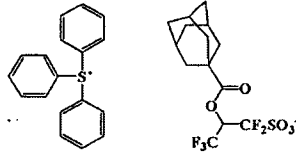


ArF光阻聚合物3:

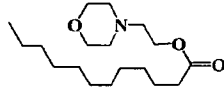
分子量(Mw) = 8,900
分散度(Mw/Mn) = 1.93



酸產生劑 : PAG 2



酸: 淬滅劑



【0188】

【表 13】

例	含矽之光阻 下層膜	ArF 光阻	顯影後圖案 剖面形狀	圖案崩塌	CA3-CA4
實施例 2-1	Film11	PR-3	垂直形狀	無	12 度
實施例 2-2	Film12	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-3	Film13	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-4	Film14	PR-3	垂直形狀	無	20 度
實施例 2-5	Film15	PR-3	垂直形狀	無	18 度
實施例 2-6	Film16	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-7	Film17	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-8	Film18	PR-3	垂直形狀	無	19 度
實施例 2-9	Film19	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-10	Film20	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-11	Film21	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-12	Film22	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-13	Film23	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-14	Film24	PR-3	垂直形狀	無	19 度
實施例 2-15	Film25	PR-3	垂直形狀	無	19 度
實施例 2-16	Film26	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-17	Film27	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-18	Film28	PR-3	垂直形狀	無	19 度
實施例 2-19	Film29	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-20	Film30	PR-3	垂直形狀	無	18 度
實施例 2-21	Film31	PR-3	垂直形狀	無	10 度
實施例 2-22	Film32	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-23	Film33	PR-3	垂直形狀	無	18 度
實施例 2-24	Film34	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-25	Film35	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-26	Film36	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-27	Film37	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-28	Film38	PR-3	垂直形狀	無	16 度
實施例 2-29	Film39	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-30	Film40	PR-3	垂直形狀	無	17 度
實施例 2-31	Film41	PR-3	垂直形狀	無	15 度
實施例 2-32	Film42	PR-3	垂直形狀	無	21 度
比較例 2-1	Film43	PR-3	垂直形狀	無	13 度
比較例 2-2	Film44	PR-3	垂直形狀	有崩塌	2 度

【0189】

如表 13 所示，當使用負顯影用光阻塗佈、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA3)與負顯影用光阻塗佈、曝光、剝離後之含矽之光阻下層膜之接觸角(CA4)之間之變化量為 10 度以上的含矽之光阻下層膜作為光阻下層膜，於負顯影可獲得垂直形狀之光阻剖面。並且，未認為有圖案崩塌。另一方面，不含經酸脫離基取代之有機基的比較例 2-2，於負顯影時，接觸角變化量小，發生圖案崩塌。

【0190】

[圖案化試驗:顯影液]

使用上述實施例 2 所示之顯影液(乙酸丁酯)替換為以下所示之顯影液並使用 ArF 光阻，與實施例 2 以相同程序使用含矽之光阻下層膜形成用組成物溶液 Sol.11，獲得 Film11 之 43nm 1:1 之負型之線與間距圖案。其結果如表 14。使用各種顯影液也可獲得剖面具有垂直形狀之光阻圖案(實施例 3-1~6)。

【0191】

【表 14】

	含矽之中間膜	ArF 光阻	顯影液	顯影後圖案剖面形狀	圖案崩塌
實施例 3-1	Film11	PR-3	2-庚酮	垂直形狀	無
實施例 3-2	Film11	PR-3	苯甲酸甲酯	垂直形狀	無
實施例 3-3	Film11	PR-4	苯甲酸乙酯	垂直形狀	無
實施例 3-4	Film11	PR-4	乙酸苯酯	垂直形狀	無
實施例 3-5	Film11	PR-5	乙酸苄酯	垂直形狀	無
實施例 3-6	Film11	PR-5	苯基乙酸甲酯	垂直形狀	無

【0192】

[圖案蝕刻試驗:正型圖案]

與實施例 1 同樣進行，製作含矽之光阻下層膜 Film11~40、43，在該含矽之光阻下層膜上塗佈表 9 記載之正顯影用 ArF 光阻溶液 (PR-1)，於 110°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻膜。再於光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)，於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜(實施例 4-1~10、21~30、比較例 4-1)。

【0193】

與上述分別地在含矽之光阻下層膜上塗佈表 9 記載之正顯影用 ArF 光阻溶液(PR-2)，於 110°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻膜(實施例 4-11~20)。

【0194】

將以上述方式製作之利用正型顯影之光阻圖案作為遮罩，將含矽之光阻下層膜之加工以下列條件(1)進行乾式蝕刻，其次以下列條件(2)進行乾式蝕刻，於旋塗式碳膜轉印圖案。以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-9380)比較獲得之圖案之剖面形狀，以日立高科技(股)製電子顯微鏡(CG4000)比較圖案粗糙度，分別比較形狀並

整理於表 15。

【0195】

(1)以 CHF_3/CF_4 系氣體之蝕刻條件

裝置:東京威力科創(股)製乾式蝕刻裝置 Telius SP

蝕刻條件(1):

腔室壓力	10Pa
上部/下部 RF 功率	500W/300W
CHF_3 氣體流量	50ml/min
CF_4 氣體流量	150ml/min
Ar 氣體流量	100ml/min
處理時間	40sec

【0196】

(2)以 O_2/N_2 系氣體之蝕刻條件

裝置:東京威力科創(股)製乾式蝕刻裝置 Telius SP

蝕刻條件(2):

腔室壓力	2Pa
上部/下部 RF 功率	1000W/300W
O_2 氣體流量	300ml/min
N_2 氣體流量	100ml/min
Ar 氣體流量	100ml/min
處理時間	30sec

【0197】

【表 15】

例	含矽之光阻下層膜	ArF 光阻	乾式蝕刻後之旋塗式碳膜 的圖案剖面形狀	圖案粗糙度
實施例 4-1	Film11	PR-1	垂直形狀	1.7nm
實施例 4-2	Film12	PR-1	垂直形狀	1.5 nm
實施例 4-3	Film13	PR-1	垂直形狀	2.0 nm
實施例 4-4	Film14	PR-1	垂直形狀	1.7 nm
實施例 4-5	Film15	PR-1	垂直形狀	1.6 nm
實施例 4-6	Film16	PR-1	垂直形狀	1.9 nm
實施例 4-7	Film17	PR-1	垂直形狀	1.6 nm
實施例 4-8	Film18	PR-1	垂直形狀	2.2 nm
實施例 4-9	Film19	PR-1	垂直形狀	1.8 nm
實施例 4-10	Film20	PR-1	垂直形狀	1.7 nm
實施例 4-11	Film21	PR-2	垂直形狀	1.8 nm
實施例 4-12	Film22	PR-2	垂直形狀	1.8 nm
實施例 4-13	Film23	PR-2	垂直形狀	1.6 nm
實施例 4-14	Film24	PR-2	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-15	Film25	PR-2	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-16	Film26	PR-2	垂直形狀	1.9 nm
實施例 4-17	Film27	PR-2	垂直形狀	2.0 nm
實施例 4-18	Film28	PR-2	垂直形狀	1.6 nm
實施例 4-19	Film29	PR-2	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-20	Film30	PR-2	垂直形狀	1.7 nm
實施例 4-21	Film31	PR-1	垂直形狀	1.5 nm
實施例 4-22	Film32	PR-1	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-23	Film33	PR-1	垂直形狀	2.0 nm
實施例 4-24	Film34	PR-1	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-25	Film35	PR-1	垂直形狀	1.9 nm
實施例 4-26	Film36	PR-1	垂直形狀	1.9 nm
實施例 4-27	Film37	PR-1	垂直形狀	1.6 nm
實施例 4-28	Film38	PR-1	垂直形狀	2.0 nm
實施例 4-29	Film39	PR-1	垂直形狀	2.1 nm
實施例 4-30	Film40	PR-1	垂直形狀	1.9 nm
比較例 4-1	Film43	PR-1	垂直形狀	4.1 nm

【0198】

本發明中，如表 15 所示，顯影後之光阻形狀、旋塗式碳膜加工後之剖面形狀及圖案粗糙度均認為係良好。另一方面，作為比較例之僅以矽化合物形成之含矽之膜(比較例 4-1)中，由於不均存在於表面附近之成分之蝕刻耐性較強，所以當以上層光阻圖案作為遮罩將光阻下層膜進行乾式蝕刻加工時，上層光阻受損，在最終的旋塗式碳膜加工後觀測到為圖案粗糙度。

【0199】

【圖案蝕刻試驗:負型圖案】

與實施例 2 同樣，製作含矽之光阻下層膜 Film11~40、43，在該含矽之光阻下層膜上塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液 (PR-3、PR-4)，於 100°C 進行 60 秒烘烤，形成膜厚 100nm 之光阻

膜。在該光阻膜上塗佈表 10 記載之液浸保護膜(TC-1)，於 90°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 之保護膜(實施例 5-1~20、29、30、比較例 5-1)。

【0200】

與上述分別地，在含矽之光阻下層膜上塗佈表 12 記載之負顯影用 ArF 光阻溶液(PR-5)，並於 110°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 100nm 之光阻膜(實施例 5-21~28)。

【0201】

以如上述方式製作之利用負型顯影之光阻圖案作為遮罩，將含矽之光阻下層膜之加工以上述條件(1)進行乾式蝕刻，其次以上述條件(2)進行乾式蝕刻，對於旋塗式碳膜轉印圖案。以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-9380)測定獲得之圖案之剖面形狀，以日立高科技(股)製電子顯微鏡(CG4000)測定圖案粗糙度，分別比較形狀，整理如表 16。

【0202】

【表 16】

例	含矽之光阻下層膜	ArF 光阻	乾式蝕刻後之旋塗式碳膜之圖案剖面形狀	圖案粗糙度
實施例 5-1	Film11	PR-3	垂直形狀	1.7nm
實施例 5-2	Film12	PR-3	垂直形狀	1.8 nm
實施例 5-3	Film13	PR-3	垂直形狀	1.8 nm
實施例 5-4	Film14	PR-3	垂直形狀	2.2 nm
實施例 5-5	Film15	PR-3	垂直形狀	1.7 nm
實施例 5-6	Film16	PR-3	垂直形狀	1.7 nm
實施例 5-7	Film17	PR-3	垂直形狀	1.5 nm
實施例 5-8	Film18	PR-3	垂直形狀	2.1 nm
實施例 5-9	Film19	PR-3	垂直形狀	1.5 nm
實施例 5-10	Film20	PR-3	垂直形狀	1.7 nm
實施例 5-11	Film21	PR-4	垂直形狀	1.7 nm
實施例 5-12	Film22	PR-4	垂直形狀	2.1 nm
實施例 5-13	Film23	PR-4	垂直形狀	1.7 nm
實施例 5-14	Film24	PR-4	垂直形狀	1.9 nm
實施例 5-15	Film25	PR-4	垂直形狀	1.9 nm
實施例 5-16	Film26	PR-4	垂直形狀	2.2 nm
實施例 5-17	Film27	PR-4	垂直形狀	1.6 nm
實施例 5-18	Film28	PR-4	垂直形狀	1.9 nm
實施例 5-19	Film29	PR-4	垂直形狀	1.6 nm
實施例 5-20	Film30	PR-4	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-21	Film31	PR-5	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-22	Film32	PR-5	垂直形狀	2.1 nm
實施例 5-23	Film33	PR-5	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-24	Film34	PR-5	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-25	Film35	PR-5	垂直形狀	1.8 nm
實施例 5-26	Film36	PR-5	垂直形狀	1.6 nm
實施例 5-27	Film37	PR-5	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-28	Film38	PR-5	垂直形狀	2.0 nm
實施例 5-29	Film39	PR-3	垂直形狀	2.2 nm
實施例 5-30	Film40	PR-3	垂直形狀	2.1 nm
比較例 5-1	Film43	PR-3	垂直形狀	4.5 nm

【0203】

本發明中，如表 16 所示，顯影後之光阻形狀、旋塗式碳膜加工後之剖面形狀及圖案粗糙度均認為係良好。另一方面，作為比較例之僅以矽化合物形成之含矽之膜(比較例 5-1)中，由於不均存在於表面附近之成分之蝕刻耐性較強，所以當以上層光阻圖案做為遮罩將光阻下層膜進行乾式蝕刻加工時，上層光阻會受損，於最終的旋塗式碳膜加工後觀測到圖案粗糙度。

【0204】

如以上說明，本發明中提供一種含矽之光阻下層膜形成用組成物、及使用其之圖案形成方法，該含矽之光阻下層膜形成用組成物不僅能應用於負顯影以獲得之親水性有機化合物形成之光阻圖案也能應用在習知正顯影獲得之由疏水性化合物構成之光阻圖

案。

【0205】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態係為例示，與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實施上有相同構成且發揮同樣作用效果者，均包含在本發明之技術的範圍。

【圖式簡單說明】

【0036】

圖 1(I-A)~(I-I)、(II-A)~(II-I)顯示本發明之圖案形成方法之流程圖。

【主要元件符號說明】

【0206】

- 1...被加工體
- 1a...負型圖案
- 1b...正型圖案
- 2...有機下層膜
- 2a...負型有機下層膜圖案
- 2b...正型有機下層膜圖案
- 3...含矽之光阻下層膜
- 3a...負型含矽之光阻下層膜圖案
- 3b...正型含矽之光阻下層膜圖案
- 4...光阻膜
- 4a...負型光阻圖案
- 4b...正型光阻圖案
- 5...遮罩

七、申請專利範圍：

1. 一種含矽之光阻下層膜形成用組成物，其特徵為包含(A)成分及(B)成分，且係形成曝光後之上層光阻剝離後之光阻下層膜表面對水的接觸角為40度~70度的含矽之下層膜；

(A)成分，係將至少含有1種以上之下列通式(1)表示之水解性矽化合物與1種以上之下列通式(2)表示之水解性化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；

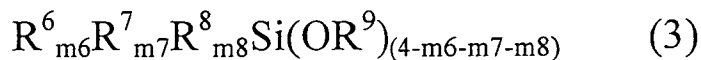


(式中，R為碳數1~6之烴基， R^1 、 R^2 、 R^3 至少其中之一為具有經酸不穩定基取代之烴基或羧基之有機基，其餘為氫原子或碳數1~30之1價有機基；又， $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 為0或1， $1 \leq m1 + m2 + m3 \leq 3$)



(式中， R^4 、 R^5 為碳數1~30之有機基， $m4 + m5$ 為與由U之種類而決定之價數為相同之數， $m4$ 、 $m5$ 為0以上之整數，U為周期表之III族、IV族、或V族之元素且排除碳及矽)

(B)成分，係將至少含有1種以上之下列通式(3)表示之水解性矽化合物與1種以上之下列通式(4)表示之水解性矽化合物之混合物予以水解縮合而得之含矽之化合物；



(式中， R^9 為碳數1~6之烷基， R^6 、 R^7 、 R^8 各為氫原子、或碳數1~30之1價有機基， $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 為0或1， $1 \leq m6 + m7 + m8 \leq 3$)



(式中， R^{10} 為碳數1~6之烷基)。

2. 如申請專利範圍第1項之含矽之光阻下層膜形成用組成物，其中，該(A)成分與該(B)成分之質量比為(B)/(A) ≥ 1 。
3. 如申請專利範圍第1或2項之含矽之光阻下層膜形成用組成物，其中，該(B)成分中之來自於該通式(3)及該通式(4)之構成單元當中，來自於該通式(4)之構成單元之莫耳比為50莫耳%以上。
4. 如申請專利範圍第1或2項之含矽之光阻下層膜形成用組成

物，其中，該通式(2)之U為硼、鋁、鎵、鈮、銻、鈦、銳、鉛、鈹、錫、磷、釩、砷、銻、銱、及鉭中之任一者。

5. 一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，並於該有機下層膜之上使用如申請專利範圍第1至4項中任一項之含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，並於加熱處理後以高能射線將該光阻膜曝光，使用鹼顯影液使該光阻膜之曝光部溶解藉此形成正型圖案，並以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩，而以乾式蝕刻將圖案轉印於該含矽之光阻下層膜，並以轉印有該圖案之該含矽之光阻下層膜作為遮罩，而將該有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕刻轉印圖案於該被加工體。

6. 一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上以CVD法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，並在該有機硬遮罩之上使用如申請專利範圍第1至4項中任一項之含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將該光阻膜曝光，並使用鹼顯影液使該光阻膜之曝光部溶解藉此形成正型圖案，以形成有該正型圖案之光阻膜作為遮罩，而以乾式蝕刻將圖案轉印於該含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，而將該有機硬遮罩以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機硬遮罩作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於該被加工體。

7. 如申請專利範圍第5或6項之圖案形成方法，其中，於該光阻膜之曝光，該經曝光之光阻膜之未曝光部所對應之該含矽之光阻下層膜之部分之接觸角之變化，相較於曝光前為10度以下。

8. 一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料形成有機下層膜，並於該有機下層膜之上使用如申請專利範圍第1至4項中任一項

之含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，在該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，並於加熱處理後以高能射線將該光阻膜曝光，使用有機溶劑之顯影液將該光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，並以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，而以乾式蝕刻將圖案轉印於該含矽之光阻下層膜，以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將該有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之有機下層膜作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於該被加工體。

9. 一種圖案形成方法，其特徵為：

在被加工體上以 CVD 法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，在該有機硬遮罩之上使用如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含矽之光阻下層膜形成用組成物形成含矽之光阻下層膜，並於該含矽之光阻下層膜上使用化學增幅型光阻組成物形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線將該光阻膜曝光，使用有機溶劑之顯影液使該光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以形成有該負型圖案之光阻膜作為遮罩，而以乾式蝕刻將圖案轉印於該含矽之光阻下層膜，並以轉印有該圖案之含矽之光阻下層膜作為遮罩，將該有機硬遮罩以乾式蝕刻進行圖案轉印，再以轉印有該圖案之該有機硬遮罩作為遮罩，以乾式蝕刻將圖案轉印於被加工體。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之圖案形成方法，其中，於該光阻膜之曝光，該經曝光之光阻膜之曝光部所對應之該含矽之光阻下層膜之部分之曝光後之接觸角，相較於曝光前降低 10 度以上。

11. 如申請專利範圍第 5、6、8、9 項中任一項之圖案形成方法，其中，該被加工體係半導體裝置基板，或於該半導體裝置基板成膜有作為被加工層之金屬膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中任一膜者。

12. 如申請專利範圍第 5、6、8、9 項中任一項之圖案形成方法，其中，構成該被加工體之金屬為矽、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鎳、銅、鋁、鐵或該等之合金。

八、圖式：

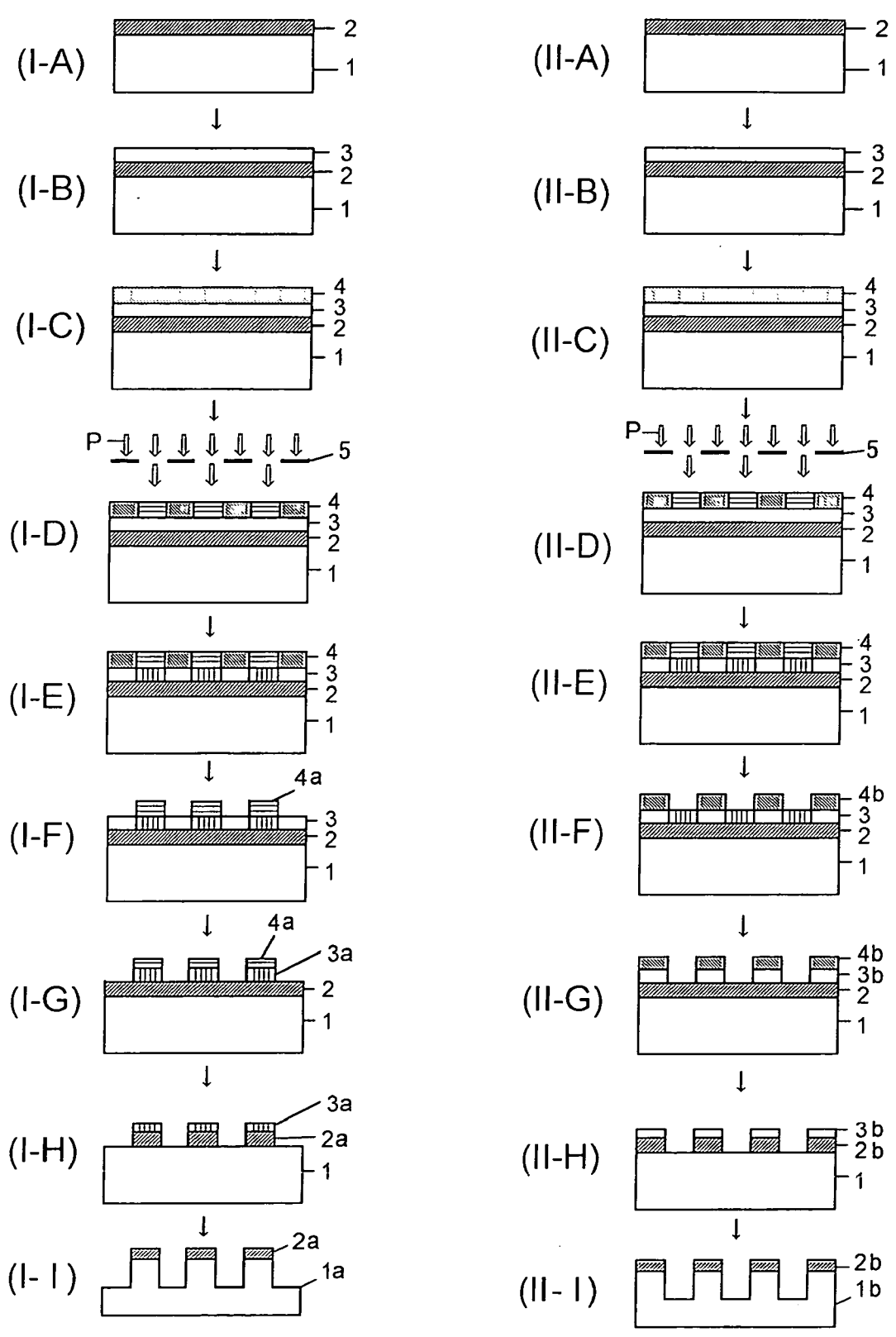


圖 1