



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201945848 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108109267

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/19 日本

2018-051617

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

(72)發明人：柴山亘 SHIBAYAMA, WATARU (JP)；武田諭 TAKEDA, SATOSHI (JP)；石橋謙 ISHIBASHI, KEN (JP)；中島誠 NAKAJIMA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 81 頁

(54)名稱

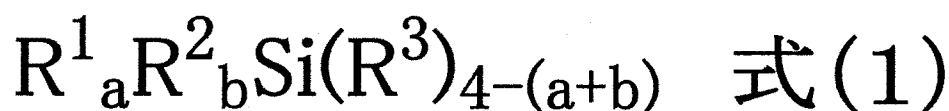
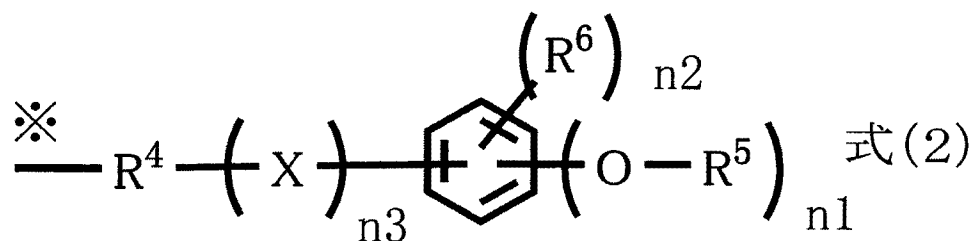
包含被保護酚基與硝酸之含矽阻劑下層膜形成組成物

(57)摘要

本發明提供可用於半導體裝置之製造之微影用阻劑下層膜形成組成物，形成可作為硬遮罩使用之阻劑下層膜用之微影用阻劑下層膜形成組成物。

一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含作為矽烷之水解性矽烷(a)之水解縮合物(c)、硝酸根離子及溶劑，其中該水解性矽烷(a)包含式(1)：

【化1】

[式(1)中，R¹ 為式(2)：

之有機基，且藉由 Si-C 鍵與矽原子鍵結者。]之水解性矽烷。進一步包含水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)。在阻劑下層膜形成組成物中，以 1ppm 至 1000ppm 之範圍含有硝酸根離子。水解縮合物(c)係式(1)之水解性矽烷中之式(2)的官能基以(氫原子)/(氫原子+R⁵ 基)之莫耳比為 1% 至 100%。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含被保護酚基與硝酸之含矽阻劑下層膜形成組成物

【英文發明名稱】

SILICON-CONTAINING RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING
COMPOSITION CONTAINING PROTECTED PHENOL GROUP AND
NITRIC ACID

【技術領域】

【0001】本發明係有關半導體裝置之製造所使用之在基板與阻劑(例如，光阻、電子束阻劑)之間形成下層膜用的組成物。詳細而言，有關半導體裝置製造之微影步驟中，形成光阻之下層所使用之下層膜用的微影用阻劑下層膜形成組成物。又，有關使用該下層膜形成組成物之阻劑圖型之形成方法。

【先前技術】

【0002】以往，半導體設備之製造，進行藉由使用光阻之微影所致之微細加工。前述微細加工係於矽晶圓等之半導體基板上形成光阻的薄膜，於其上介隔描繪有半導體裝置之圖型的遮罩圖型，照射紫外線等之活性光線，經顯影並以所得之光阻圖型作為保護膜，對基板進行蝕刻處理，在基板表面，形成與前述圖型對應之微細凹凸的加工

法。然而，近年來，半導體裝置之高積體化進展，所使用之活性光線亦有由 KrF 準分子雷射 (248nm) 朝向 ArF 準分子雷射 (193nm) 之短波長化的傾向。伴隨於此，活性光線之來自半導體基板之反射的影響成為大問題。

【0003】又，半導體基板與光阻之間的下層膜使用以包含矽或鈦等之金屬元素的硬遮罩為人知的膜。此時，阻劑與硬遮罩，因其構成成分有很大的差異，故彼等之乾蝕刻所除去的速度，非常依存於蝕刻所使用之氣體種類。而且，藉由適當地選擇氣體種類，不會伴隨光阻之膜厚大幅減少，而成為可藉由乾蝕刻除去硬遮罩。如此，近年之半導體裝置之製造，為了達成抗反射效果為首之各種效果，而變得在半導體基板與光阻之間配置阻劑下層膜。且，目前為止，也檢討阻劑下層膜用之組成物，但是由該要求之特性的多樣性等來看，期待開發阻劑下層膜用之新的材料。

【0004】例如，揭示將具有含苯基之發色團 (chromophore) 之含矽阻劑下層膜形成組成物，在微影步驟塗佈於半導體基板上，經燒成的阻劑下層膜 (參照專利文獻 1)。

【0005】例如，揭示將顯示酚醛塑料交聯反應性之聚矽氧烷作為基礎樹脂的輻射敏感性組成物 (參照專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0006】

[專利文獻1]國際公開2015/194555號小冊子

[專利文獻2]國際公開2016/199762號小冊子

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】極性高的聚矽氧烷溶液有含有許多離子性雜質的情形。有此等離子性雜質為多價金屬離子或、彼等金屬或金屬氧化物之荷電性膠體粒子即使以離子交換樹脂，亦難以除去的情形。這種的情形，有以含有極性基的過濾器進行過濾的情形。含有極性基的過濾器，有產生該極性基與聚矽氧烷成分反應，聚矽氧烷之分子量增大或凝膠化等之問題的情形。又，在包含聚矽氧烷溶液之加熱處理的溶劑取代步驟，鹽酸等之揮發性觸媒被除去，但是高分子量的酸，在過濾器過濾時以過濾器除去，過濾器通過時，聚矽氧烷有變成不安定的疑慮。

【0008】因此，本發明係有鑑於上述情形而完成者，本發明之目的係提供可用於半導體裝置之製造的微影用阻劑下層膜形成組成物。詳細而言，提供形成可作為硬遮罩使用之阻劑下層膜用的微影用阻劑下層膜形成組成物。

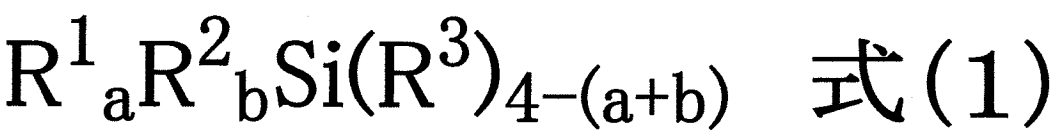
又，本發明之目的係提供包含即使經過經由過濾器之異物之過濾步驟後，也安定之聚矽氧烷的阻劑下層膜形成組成物。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明人等為了解決上述課題而精心檢討的結果，發現含有特定量之硝酸的聚矽氧烷溶液，通過除去離子性雜質之含有極性基之過濾器時，安定地進行過濾，遂完成本發明。

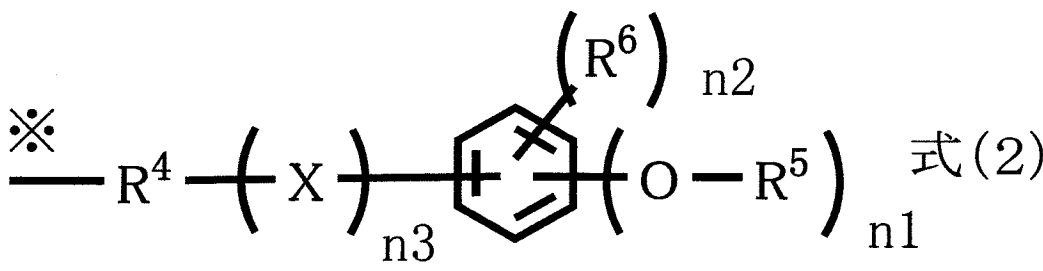
【0010】亦即，本發明之第1觀點為有關一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含作為矽烷之水解性矽烷(a)之水解縮合物(c)、硝酸根離子及溶劑，其中該水解性矽烷(a)包含式(1)：

【化1】



[式(1)中，R¹為式(2)：

【化2】



(式(2)中，X表示氧原子、硫原子、或氮原子，R⁴表示單鍵或碳原子數1至10之伸烷基，R⁵表示可含有碳原子數1至10之烷氧基之碳原子數1至10之烷基，R⁶表示碳原子數1至10之烷基，n1表示1 ≤ n1 ≤ 5，0 ≤ n2 ≤ (5-n1)，n3表

示0或1，※表示與矽原子之鍵結位置)之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者。 R^2 為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者。 R^3 表示烷氧基、醯氧基、或鹵基。 a 表示1之整數， b 表示0至2之整數， $a+b$ 表示1至3之整數]之水解性矽烷。

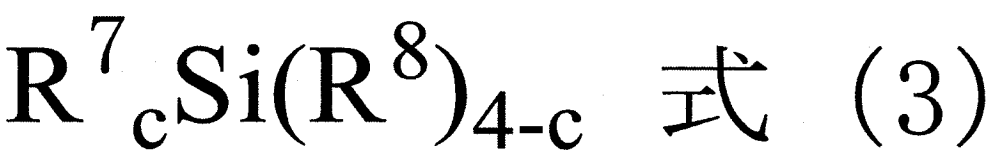
第2觀點為有關第1觀點之阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)。

第3觀點為有關第1觀點或第2觀點之阻劑下層膜形成組成物，其中在阻劑下層膜形成組成物中，以1ppm至1000ppm之範圍含有硝酸根離子。

第4觀點為有關第1觀點~第3觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物，其中水解縮合物(c)係式(1)之水解性矽烷中之式(2)的官能基以(氫原子)/(氫原子+ R^5 基)之莫耳比為1%至100%。

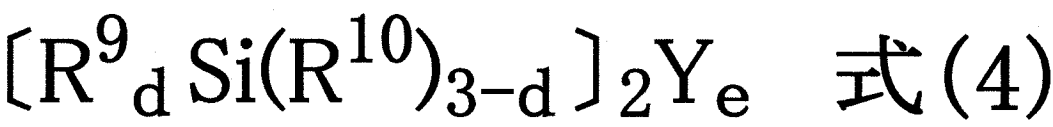
第5觀點為有關第1觀點~第4觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物，其中該水解性矽烷(a)為前述式(1)之水解性矽烷與其他之水解性矽烷之組合，其他之水解性矽烷為選自由式(3)：

【化3】



(式(3)中， R^7 為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巯基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^8 表示烷氧基、醯氧基、或鹵素原子， c 表示0至3之整數)、及式(4)：

【化4】



(式(4)中， R^9 為烷基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^{10} 表示烷氧基、醯氧基、或鹵基， Y 表示伸烷基或伸芳基， d 表示0或1之整數， e 為0或1之整數)所成群之至少1種的水解性矽烷。

第6觀點為第5觀點之阻劑下層膜形成組成物，其中以聚合物包含由如第1觀點之前述式(1)之水解性矽烷與如第5觀點之前述式(3)之水解性矽烷之組合所成之水解性矽烷之水解縮合物。

第7觀點為有關第1觀點~第6觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含由水、酸、光酸產生劑、界面活性劑、金屬氧化物、或彼等之組合所成的添加

劑。

第8觀點為一種如第1觀點~第7觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其係包含下述步驟(A)，

步驟(A)：將包含水解性矽烷之水解縮合物(c)、或水解性矽烷之水解縮合物(c)與水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)、硝酸根離子及溶劑的聚合物溶液，以包含含有極性基之過濾器的過濾器進行過濾。

第9觀點為有關第8觀點之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其中含有極性基之過濾器為尼龍製過濾器。

第10觀點為有關第8觀點或第9觀點之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其係進一步包含將在聚合物溶液中加入有如第7觀點之添加劑的溶液以過濾器進行過濾的步驟(B)。

第11觀點為有關一種半導體裝置之製造方法，其係包含以下步驟：

將如第1觀點~第7觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上，進行燒成形成阻劑下層膜的步驟；在前述下層膜之上塗佈阻劑用組成物，形成阻劑層的步驟；、將前述阻劑層進行曝光的步驟；曝光後，將阻劑進行顯影得到阻劑圖型的步驟；藉由阻劑圖型，蝕刻阻劑下層膜的步驟、及藉由經圖型化之阻劑層與阻劑下層膜，加工半導體基板的步驟。

第12觀點為有關一種半導體裝置之製造方法，其係包含以下步驟：

在半導體基板上形成有機下層膜的步驟；於其上塗佈如第1觀點~第7觀點中任一觀點之阻劑下層膜形成組成物，進行燒成形成阻劑下層膜的步驟；在前述下層膜之上塗佈阻劑用組成物，形成阻劑層的步驟；將前述阻劑層進行曝光的步驟；曝光後，將阻劑進行顯影得到阻劑圖型的步驟；藉由阻劑圖型，蝕刻阻劑下層膜的步驟、藉由經圖型化之阻劑下層膜蝕刻有機下層膜的步驟；及藉由經圖型化之有機下層膜，加工半導體基板的步驟。

[發明效果]

【0011】本發明中，在基板上藉由塗佈法形成阻劑下層膜，或經由基板上之有機下層膜，於其上藉由塗佈法形成阻劑下層膜，於該阻劑下層膜上形成阻劑膜(例如，光阻、電子束阻劑)。然後，藉由曝光與顯影形成阻劑圖型，使用形成有該阻劑圖型的阻劑膜，乾蝕刻阻劑下層膜，進行圖型之轉印，藉由該經圖型化之阻劑下層膜加工基板，或藉由蝕刻有機下層膜，進行圖型轉印，藉由該有機下層膜進行基板加工。

【0012】為了在阻劑膜上形成微細的圖型，且防止圖型倒塌，阻劑膜厚有變薄的傾向。因阻劑之薄膜化，將阻劑膜之圖型轉印至存在於該下層之膜用的乾蝕刻，係下層膜之蝕刻速度必須高於上層之膜，否則無法圖型轉印。本發明中，在基板上經由有機下層膜，或未經由有機下層膜，於其上被覆本發明之阻劑下層膜(含有無機系矽系化

合物)，再於其上被覆阻劑膜(有機阻劑膜)。有機系成分之膜與無機系成分之膜，因選擇蝕刻氣體，而乾蝕刻速度很大差異，有機系成分之膜，使用氧系氣體，乾蝕刻速度變高，無機系成分之膜，使用含鹵素氣體，乾蝕刻速度變高。

【0013】例如，在阻劑膜上形成阻劑圖型，將該存在於下層之本發明之阻劑下層膜以含鹵素氣體進行乾蝕刻，將圖型轉印於阻劑下層膜，使用該轉印有圖型之阻劑下層膜，以含鹵素氣體進行基板加工。或使用經圖型轉印之阻劑下層膜，以氧系氣體乾蝕刻該下層之有機下層膜，對有機下層膜進行圖型轉印，使用該經圖型轉印之有機下層膜，以含鹵素氣體進行基板加工。

【0014】近年，半導體最先端裝置中，阻劑之薄膜化顯著，在Tri-Layer步驟中，對含矽阻劑下層膜也要求提高微影特性，本發明中，酚性羥基或羥基烷基藉由提高與上層之阻劑之密著性，而展現良好的阻劑圖型，或發揮提高溶劑耐性、顯影液耐性。將上層阻劑以鹼顯影液顯影時，對於孔形成時之浮渣(scum)的降低發揮效果。又，將上層阻劑進行藉由有機溶劑進行顯影時，對於線形成時之倒塌抑制發揮效果。

【0015】本發明係包含作為水解性矽烷之具有被保護之酚基的水解性矽烷者。以未保護酚基之狀態，將水解性矽烷進行水解、縮合製造聚矽氧烷時，酚性羥基之脫水縮合同時進行，成為凝膠狀構造。為了避免此情形，而保護

酚基，進行水解與縮合。對於該水解觸媒，在本發明中可使用硝酸。

【0016】本發明之聚矽氧烷溶液，藉由含有硝酸，使通過尼龍過濾器等之含極性基之過濾器，除去離子性異物後，也發揮聚矽氧烷溶液安定地存在的效果。聚矽氧烷係將水解性矽烷之水解物進行縮合所得，水解觸媒為非揮發性的酸，且使用可通過尼龍過濾器的硝酸。

[實施發明之形態]

【0017】本發明包含作為矽烷之水解性矽烷(a)之水解縮合物(c)、硝酸根離子及溶劑，該水解性矽烷(a)包含式(1)之水解性矽烷的微影用阻劑下層膜形成組成物。

【0018】式(1)中， R^1 為式(2)之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者。 R^2 為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巯基、胺基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者。 R^3 表示烷氧基、醯氧基、或鹵基。 a 表示1之整數， b 表示0至2之整數， $a+b$ 表示1至3之整數。

【0019】式(2)中， X 表示氧原子、硫原子、或氮原子， R^4 表示單鍵或碳原子數1至10之伸烷基， R^5 表示可含有碳原子數1至10之烷氧基之碳原子數1至10之烷基， R^6 表示碳原子數1至10之烷基， $n1$ 表示 $1 \leq n1 \leq 5$ 、 $n2$ 表示 $0 \leq n2 \leq (5-n1)$ ， $n3$ 表示0或1，※表示與矽原子之鍵結位置。

【0020】本發明中，可進一步包含水解性矽烷(a)及/

或其水解物(b)。

【0021】全矽烷中，式(1)之矽烷可在50莫耳%以下、或1至50莫耳%、3至50莫耳%、5至50莫耳%、7至50莫耳%、或7至40莫耳%、或7至35莫耳%、或7至30莫耳%、或7至20莫耳%、或10至50莫耳%、或10至45莫耳%、或10至40莫耳%、或10至35莫耳%、或10至30莫耳%、或7至20莫耳%之範圍內使用。

【0022】本發明之阻劑下層膜形成組成物包含式(1)之水解性矽烷、或式(1)之水解性矽烷與其他之水解性矽烷(例如式(3)之水解性矽烷)、其水解物、或其水解縮合物及溶劑。且，也可包含作為任意成分之酸、水、醇、硬化觸媒、酸產生劑、其他之有機聚合物、吸光性化合物、金屬氧化物、及界面活性劑等。

【0023】本發明之阻劑下層膜形成組成物中之固體成分，例如0.1質量%至50質量%、或0.1質量%至30質量%、0.1質量%至25質量%。在此，固體成分係指自阻劑下層膜形成組成物之全成分除去溶劑成分後者。

【0024】固體成分中佔有之水解性矽烷、其水解物、及其水解縮合物之比例為20質量%以上，例如50質量%至100質量%、60質量%至99質量%、70質量%至99質量%。

【0025】上述烷基為直鏈或具有分枝之碳原子數1至10之烷基，可列舉例如甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-

二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基及1-乙基-2-甲基-n-丙基等。

【0026】又，可使用環狀烷基，例如碳原子數1至10之環狀烷基，可列舉環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基及2-乙基-3-甲基-環丙基等。

【0027】伸烷基可列舉來自上述烷基之伸烷基。例如若為甲基可列舉亞甲基，若為乙基可列舉伸乙基，若為丙基可列舉伸丙基。

【0028】烯基例如碳原子數2至10之烯基，可列舉乙
 烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯
 基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙
 烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯
 基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-n-丙
 基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-
 3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-
 2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-
 2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-i-
 丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯
 基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-己烯基、
 2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊
 烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊
 烯基、1-n-丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯
 基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-n-丙基-2-丙
 烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊
 烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊
 烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊
 烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-
 二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁
 烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-s-丁基乙烯基、1,3-二
 甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯
 基、1-i-丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-
 1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、

2-i-丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-n-丙基-1-丙烯基、1-n-丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-t-丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-i-丙基-1-丙烯基、1-i-丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基及3-環己烯基等。

【0029】芳基可列舉碳數6至20之芳基，可列舉例如苯基、o-甲基苯基、m-甲基苯基、p-甲基苯基、o-氯苯基、m-氯苯基、p-氯苯基、o-氟苯基、p-巯基苯基、o-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、p-胺基苯基、p-氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、o-聯苯基、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基。

【0030】具有環氧基之有機基，可列舉環氧丙氧基甲基、環氧丙氧基乙基、環氧丙氧基丙基、環氧丙氧基丁基、環氧基環己基等。

【0031】具有丙烯醯基之有機基，可列舉丙烯醯基甲

基、丙烯醯基乙基、丙烯醯基丙基等。

【0032】具有甲基丙烯醯基之有機基，可列舉甲基丙烯醯基甲基、甲基丙烯醯基乙基、甲基丙烯醯基丙基等。

【0033】具有巯基之有機基，可列舉乙基巯基、丁基巯基、己基巯基、辛基巯基等。

【0034】具有氰基之有機基，可列舉氰基乙基、氰基丙基等。

【0035】上述碳原子數1至10之烷氧基，可列舉碳原子數1至10之直鏈、分枝、環狀之具有烷基部分之烷氧基，可列舉例如甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧烷基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基及1-乙基-2-甲基-n-丙氧基等，又，環狀之烷氧基，可列舉環丙氧基、環丁氧基、1-甲基-環丙氧基、2-甲基-環丙氧基、環戊氧基、1-甲基-環丁氧基、2-甲基-環丁氧基、3-甲基-環丁氧基、1,2-二甲基-環丙氧基、2,3-二甲基-環丙氧基、1-乙基-環丙氧基、2-乙基

-環丙氧基、環己氧基、1-甲基-環戊氧基、2-甲基-環戊氧基、3-甲基-環戊氧基、1-乙基-環丁氧基、2-乙基-環丁氧基、3-乙基-環丁氧基、1,2-二甲基-環丁氧基、1,3-二甲基-環丁氧基、2,2-二甲基-環丁氧基、2,3-二甲基-環丁氧基、2,4-二甲基-環丁氧基、3,3-二甲基-環丁氧基、1-n-丙基-環丙氧基、2-n-丙基-環丙氧基、1-i-丙基-環丙氧基、2-i-丙基-環丙氧基、1,2,2-三甲基-環丙氧基、1,2,3-三甲基-環丙氧基、2,2,3-三甲基-環丙氧基、1-乙基-2-甲基-環丙氧基、2-乙基-1-甲基-環丙氧基、2-乙基-2-甲基-環丙氧基及2-乙基-3-甲基-環丙氧基等。

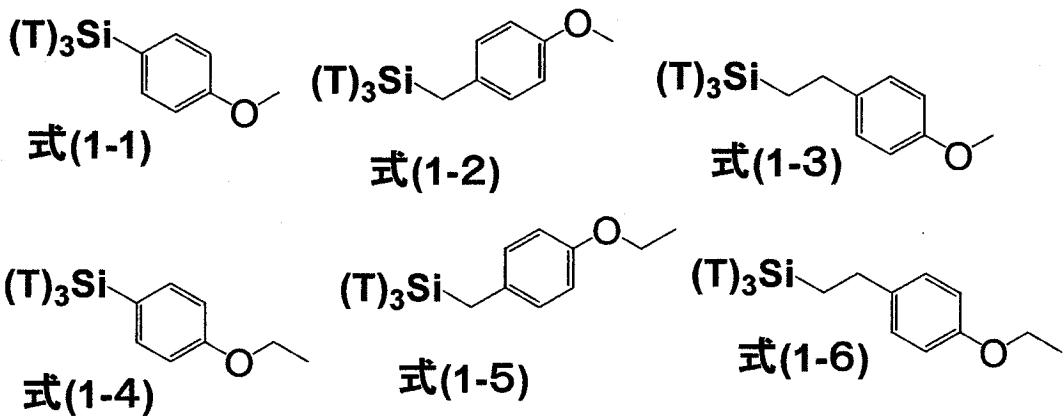
【0036】上述碳原子數2至20之醯氧基(acyloxy group)，可列舉例如甲基甲醯氧基(carbonyloxy)、乙基甲醯氧基、n-丙基甲醯氧基、i-丙基甲醯氧基、n-丁基甲醯氧基、i-丁基甲醯氧基、s-丁基甲醯氧基、t-丁基甲醯氧基、n-戊基甲醯氧基、1-甲基-n-丁基甲醯氧基、2-甲基-n-丁基甲醯氧基、3-甲基-n-丁基甲醯氧基、1,1-二甲基-n-丙基甲醯氧基、1,2-二甲基-n-丙基甲醯氧基、2,2-二甲基-n-丙基甲醯氧基、1-乙基-n-丙基甲醯氧基、n-己基甲醯氧基、1-甲基-n-戊基甲醯氧基、2-甲基-n-戊基甲醯氧基、3-甲基-n-戊基甲醯氧基、4-甲基-n-戊基甲醯氧基、1,1-二甲基-n-丁基甲醯氧基、1,2-二甲基-n-丁基甲醯氧基、1,3-二甲基-n-丁基甲醯氧基、2,2-二甲基-n-丁基甲醯氧基、2,3-二甲基-n-丁基甲醯氧基、3,3-二甲基-n-丁基甲醯氧基、1-乙基-n-丁基甲醯氧基、2-乙基-n-丁基甲醯氧基、1,1,2-三

甲基-n-丙基甲醯氧基、1,2,2-三甲基-n-丙基甲醯氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙基甲醯氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙基甲醯氧基、苯基甲醯氧基、及甲苯磺醯基(tosyl)甲醯氧基等。

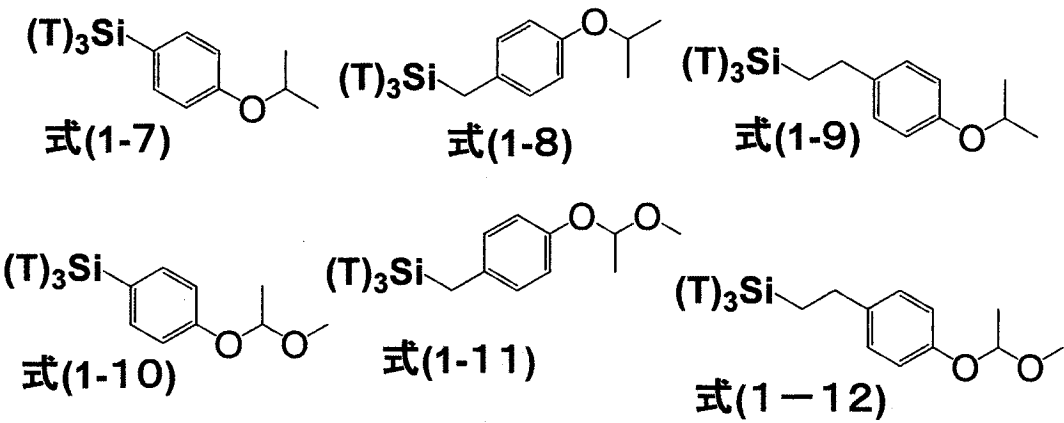
【0037】上述鹵素原子可列舉氟、氯、溴、碘等。

【0038】式(1)之水解性矽烷，有以下所例示者。

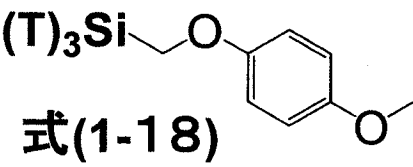
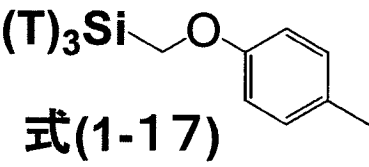
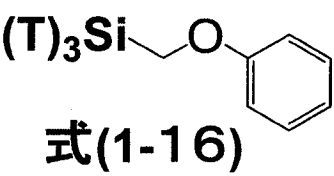
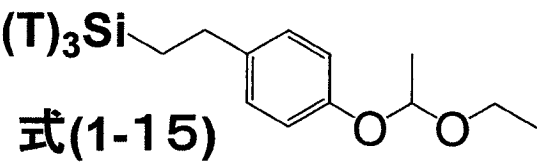
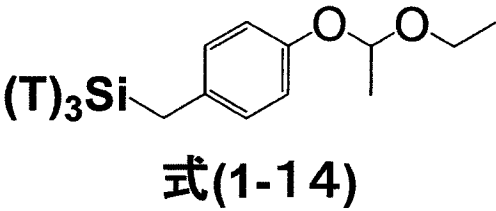
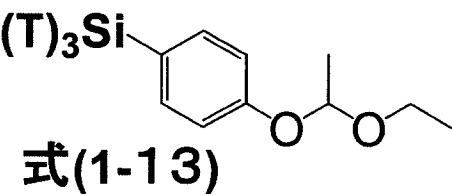
【化5】



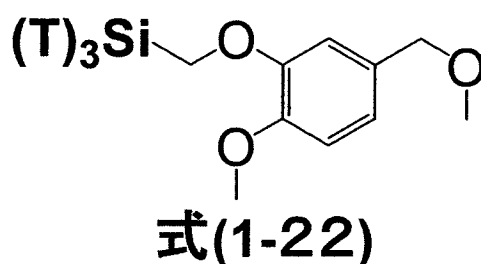
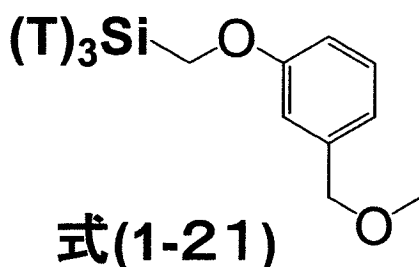
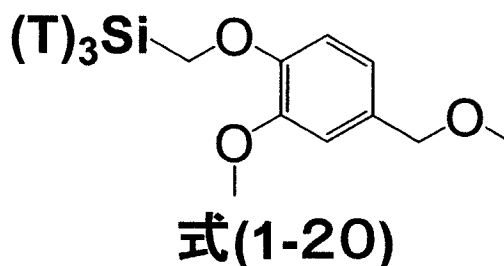
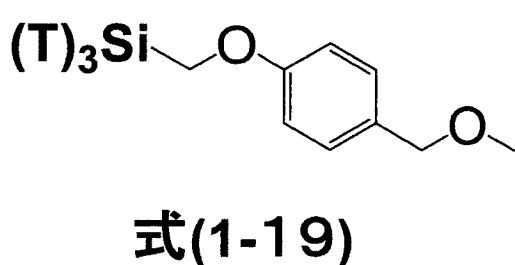
【化6】



【化 7】



【化8】



【0039】上述T為由烷氧基、鹼氧基、或鹵素原子所成之水解性基，例如可適合使用甲氧基、乙氧基。

【0040】本發明中，該水解性矽烷(a)為前述式(1)之水解性矽烷與其他之水解性矽烷之組合，其他之水解性矽烷可使用選自由前述式(3)及前述式(4)所成群之至少1種的水解性矽烷。

【0041】式(3)中， R^7 為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^8 表示烷氧基、鹼氧基、或鹵基，c表示0至3之整數。

【0042】式(4)中， R^9 為烷基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^{10} 表示烷氧基、鹼氧基、或鹵基，Y表示伸烷基

或伸芳基， d 表示0或1之整數， e 為0或1之整數。

【0043】上述烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、或氰基之有機基、烷氧基、醯氧基、鹵基可使用上述之例。

【0044】式(3)表示之含矽化合物，可列舉例如，四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四- n -丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四- n -丁氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三氯矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三戊氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、甲基三苄氧基矽烷、甲基三苯乙氧基矽烷、環氧丙氧基甲基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基三乙氧基矽烷、 α -環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、 β -環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、 β -環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三丙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三丁氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三苯氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丁基三甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丁基三乙氧基矽烷、 β -環氧丙氧基丁基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丁基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丁基三乙氧基矽烷、 δ -環氧丙氧基丁基三甲氧基矽烷、 δ -環氧丙氧基丁基三乙

氧基矽烷、(3,4-環氧基環己基)甲基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧基環己基)甲基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三丙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三丁氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三苯氧基矽烷、 γ -(3,4-環氧基環己基)丙基三甲氧基矽烷、 γ -(3,4-環氧基環己基)丙基三乙氧基矽烷、 δ -(3,4-環氧基環己基)丁基三甲氧基矽烷、 δ -(3,4-環氧基環己基)丁基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基甲基二乙氧基矽烷、 α -環氧丙氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基乙基甲基二乙氧基矽烷、 β -環氧丙氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、 β -環氧丙氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 α -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -環氧丙氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二丁氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二苯氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、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、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、

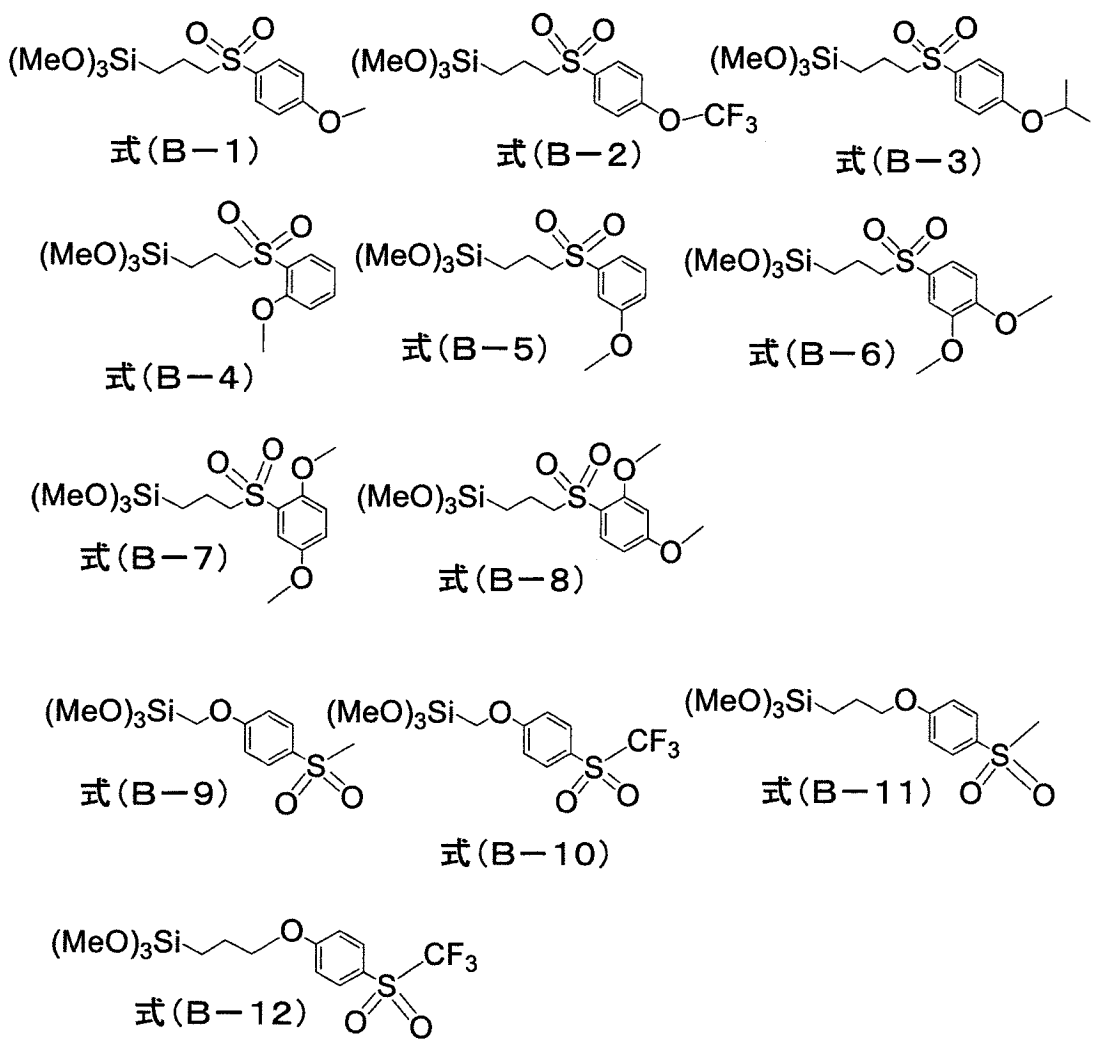
甲氧基苯基三甲氧基矽烷、甲氧基苯基三乙氧基矽烷、甲氧基苯基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯基三氯矽烷、甲氧基苄基三甲氧基矽烷、甲氧基苄基三乙氧基矽烷、甲氧基苄基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苄基三氯矽烷、甲氧基苯乙基三甲氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯乙基三氯矽烷、乙氧基苯基三甲氧基矽烷、乙氧基苯基三乙氧基矽烷、乙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苯基三氯矽烷、乙氧基苄基三甲氧基矽烷、乙氧基苄基三乙氧基矽烷、乙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苄基三氯矽烷、異丙氧基苯基三甲氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苯基三氯矽烷、異丙氧基苄基三甲氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苄基三氯矽烷、t-丁氧基苯基三甲氧基矽烷、t-丁氧基苯基三乙氧基矽烷、t-丁氧基苯基三乙醯氧基矽烷、t-丁氧基苯基三氯矽烷、t-丁氧基苄基三甲氧基矽烷、t-丁氧基苄基三乙氧基矽烷、t-丁氧基苄基三乙醯氧基矽烷、t-丁氧基苄基三氯矽烷、甲氧基萘基三甲氧基矽烷、甲氧基萘基三乙氧基矽烷、甲氧基萘基三乙醯氧基矽烷、甲氧基萘基三氯矽烷、乙氧基萘基三甲氧基矽烷、乙氧基萘基三乙氧基矽烷、乙氧基萘基三乙醯氧基矽烷、乙氧基萘基三氯矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙醯氧基矽烷、3、3、3-三氟丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基

矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 β -氰基乙基三乙氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、氯甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基甲基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷等。

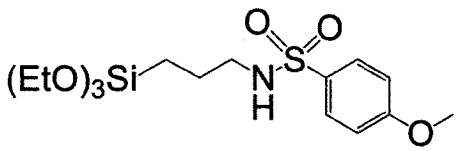
【0045】式(4)表示之含矽化合物，可列舉例如亞甲基雙三甲氧基矽烷、亞甲基雙三氯矽烷、亞甲基雙三乙醯氧基矽烷、伸乙基雙三乙氧基矽烷、伸乙基雙三氯矽烷、伸乙基雙三乙醯氧基矽烷、伸丙基雙三乙氧基矽烷、伸丁基雙三甲氧基矽烷、伸苯基雙三甲氧基矽烷、伸苯基雙三乙氧基矽烷、伸苯基雙甲基二乙氧基矽烷、伸苯基雙甲基二甲氧基矽烷、伸萘基雙三甲氧基矽烷、雙三甲氧基二矽烷、雙三乙氧基二矽烷、雙乙基二乙氧基二矽烷、雙甲基二甲氧基二矽烷等。

【0046】本發明中，作為水解性矽烷(a)可使用具有磺基(Sulfone group)之矽烷或、具有磺醯胺基之矽烷，彼等例如可為以下所例示。

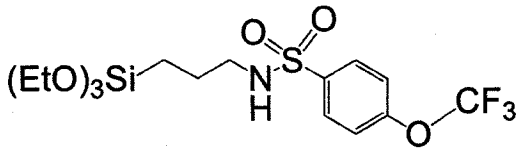
【化 9】



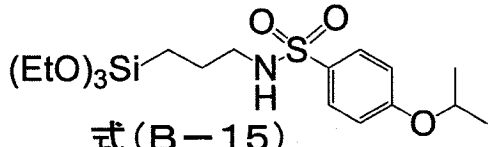
【化10】



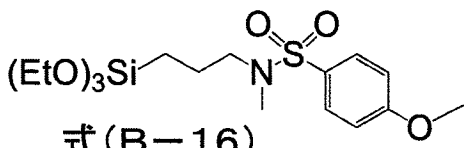
式(B-13)



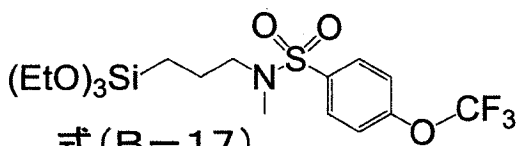
式(B-14)



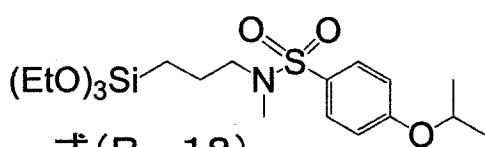
式(B-15)



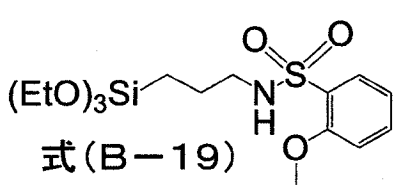
式(B-16)



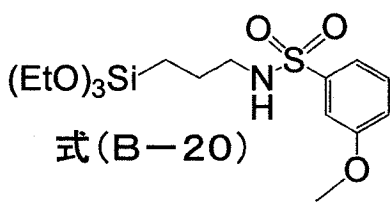
式(B-17)



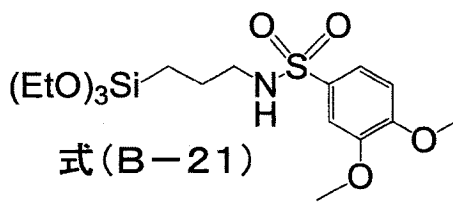
式(B-18)



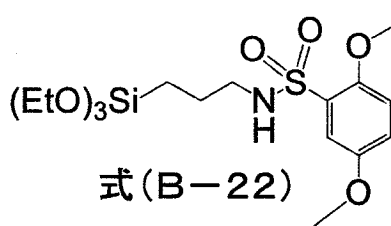
式(B-19)



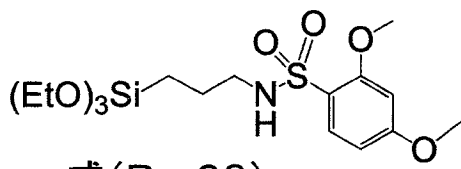
式(B-20)



式(B-21)

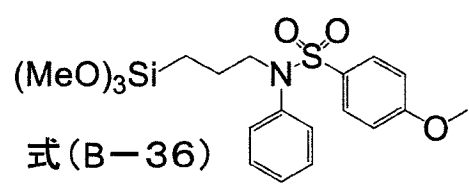
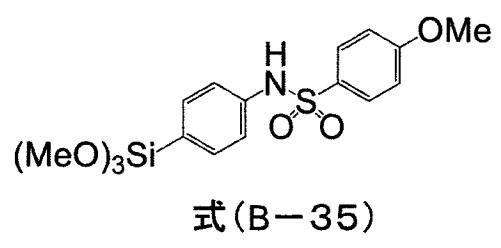
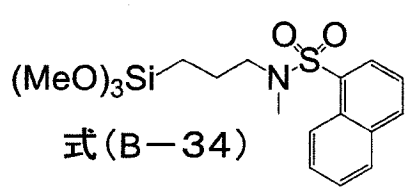
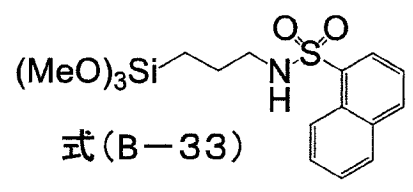
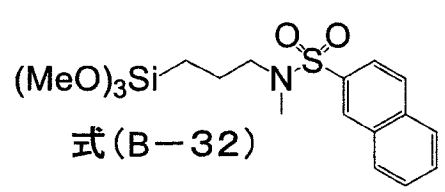
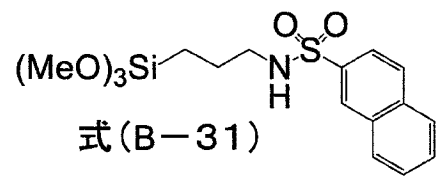
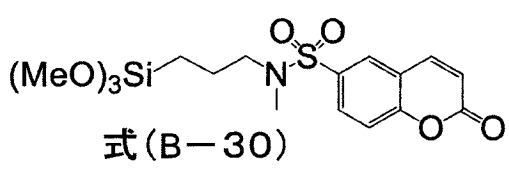
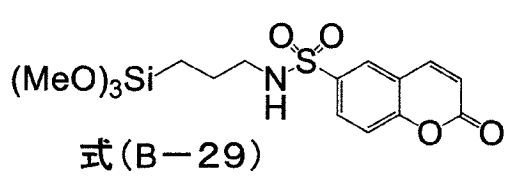
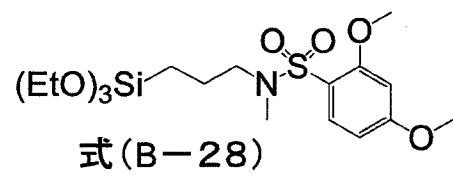
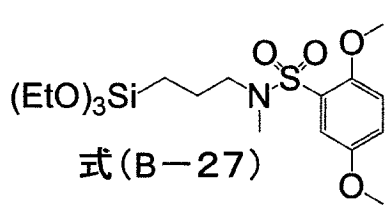
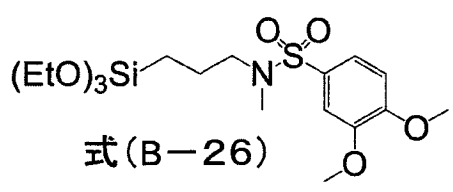
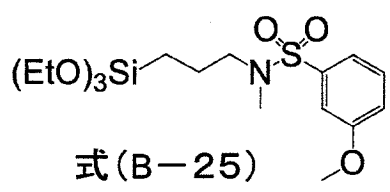
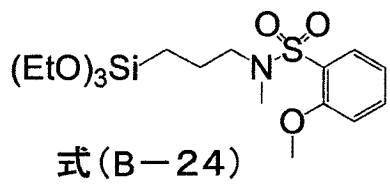


式(B-22)



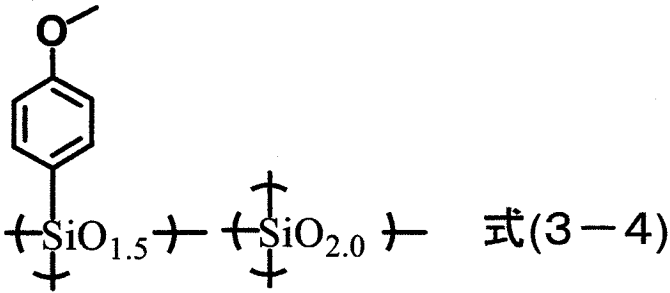
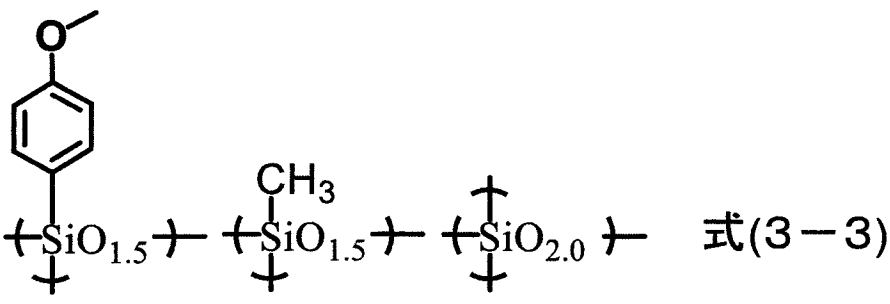
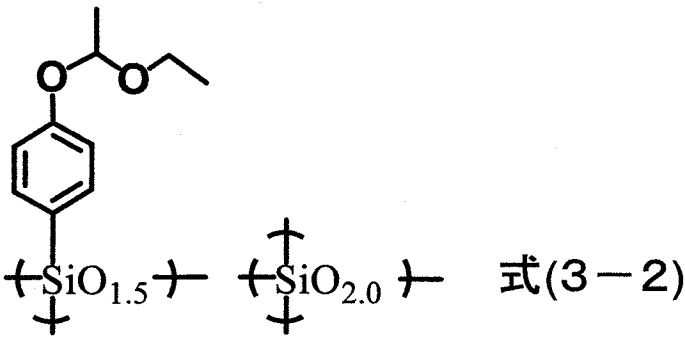
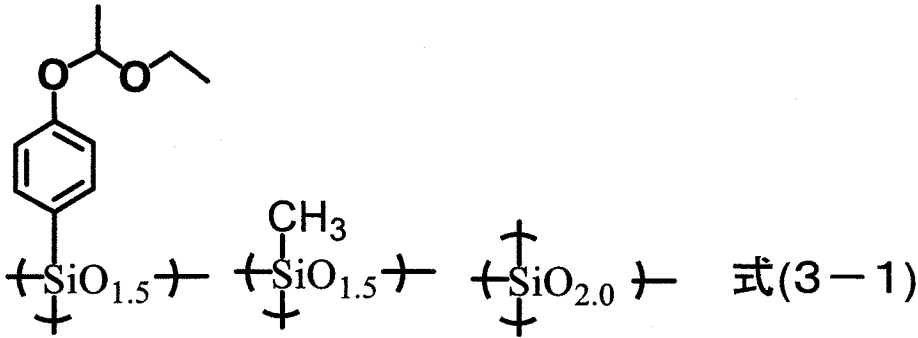
式(B-23)

【化 1 1】

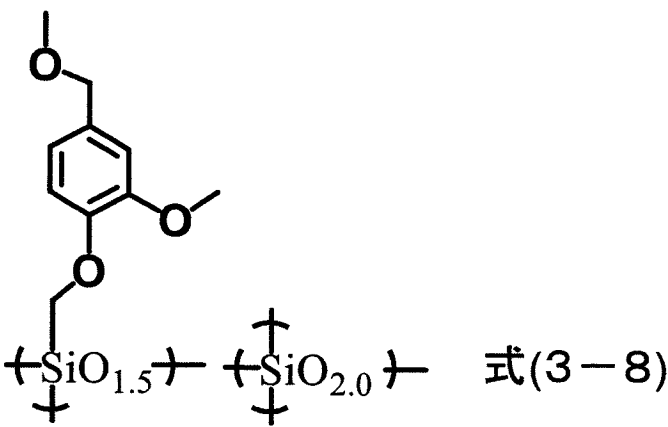
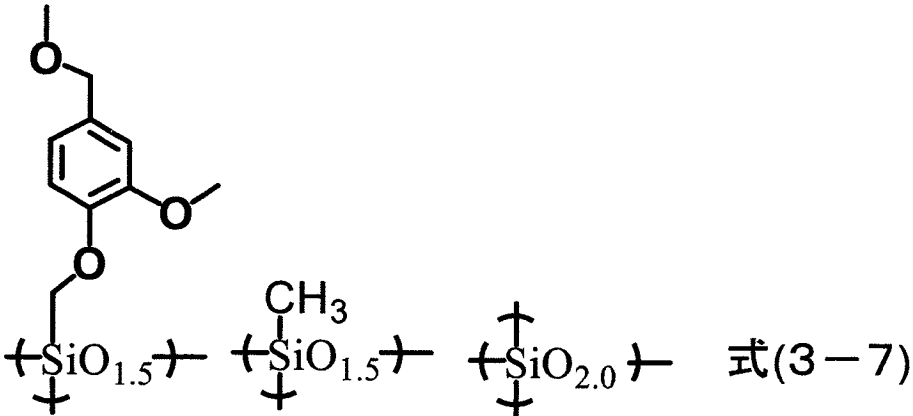
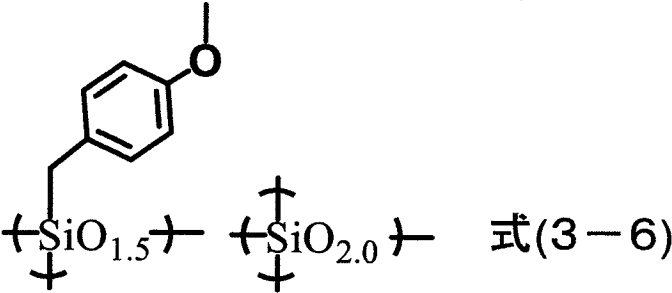
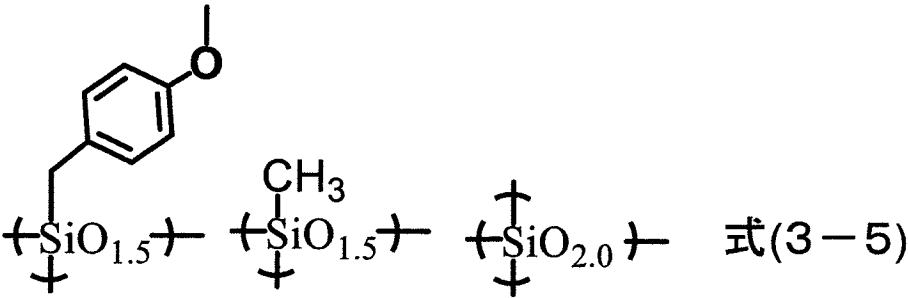


【0047】 本發明所使用之水解縮合物(聚矽氧烷)(c)之具體例，如以下所例示。

【化 1 2】



【化 1 3】

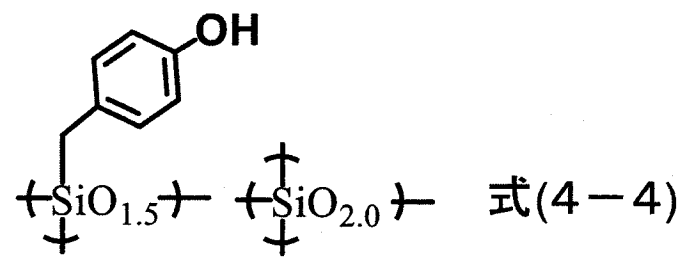
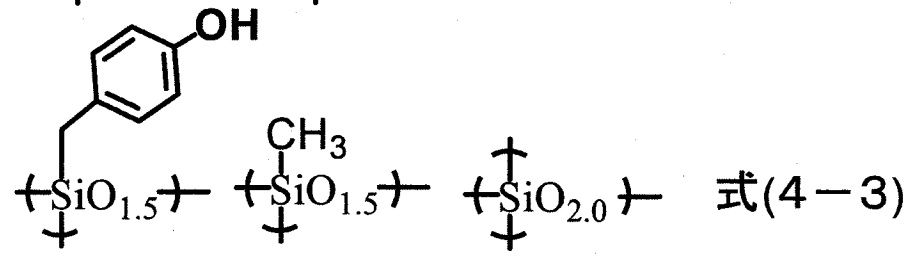
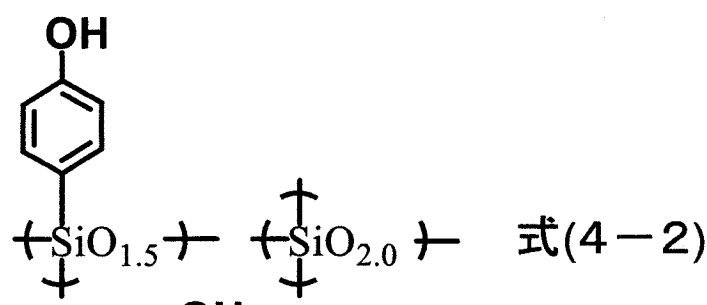
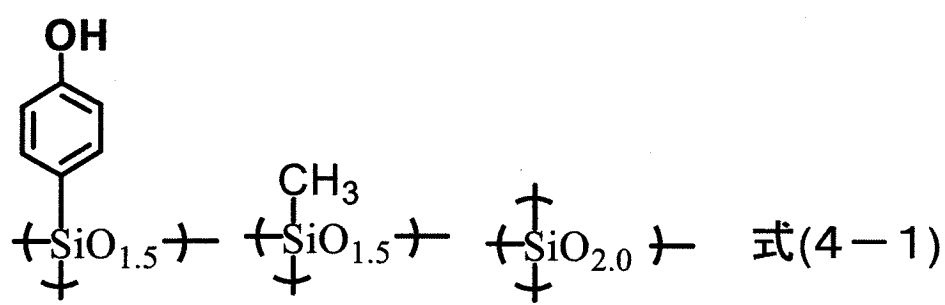


【 0048 】 本發明所使用之水解縮合物(聚矽氧烷)係使用硝酸作為水解觸媒，將水解性矽烷進行水解所製造，進

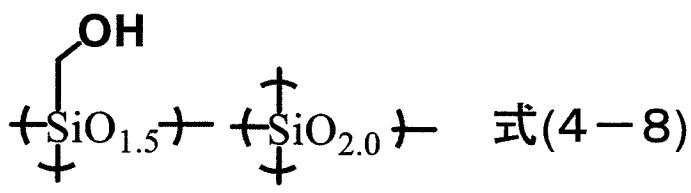
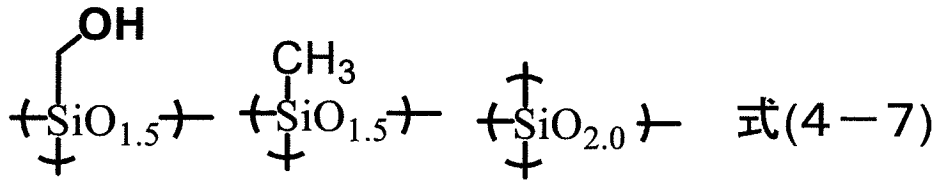
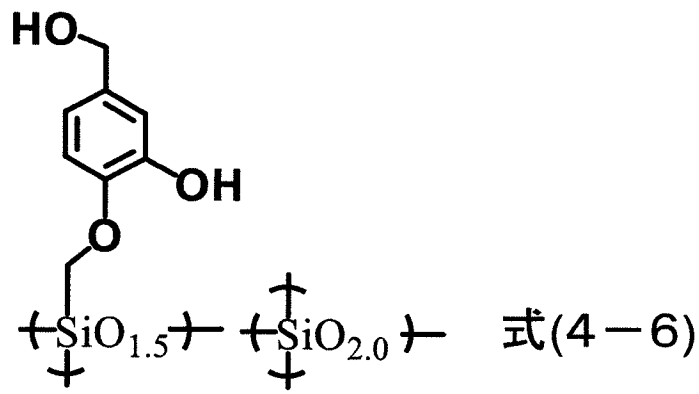
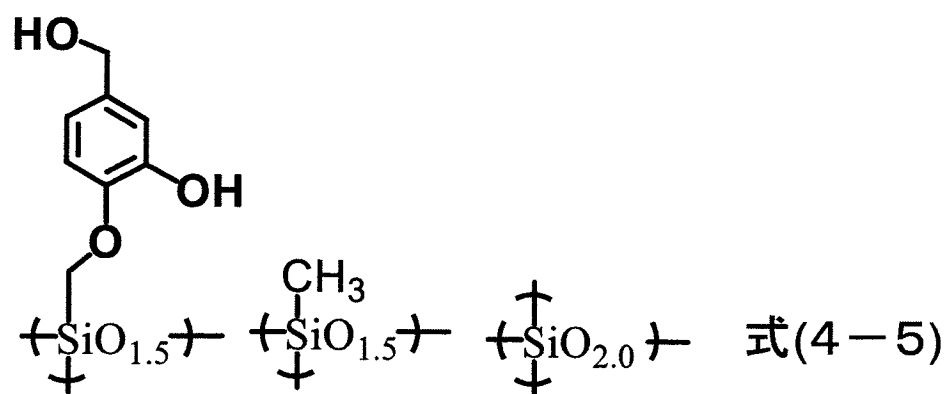
行水解與縮合後，進行迴流，在該過程，苯酚之保護基大約以1%至100%之比例脫離，變成苯酚。水解縮合物(c)係式(1)之水解性矽烷中之式(2)的官能基以(氫原子)/(氫原子+R⁵基)之莫耳比為1%至100%。

【0049】在阻劑下層膜形成組成物中，以1ppm至1000ppm之範圍含有來自硝酸之硝酸根離子。苯酚之保護基脫離後的水解縮合物(聚矽氧烷)變化成以下的結構。

【化14】



【化15】



【0050】上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)，可作為重量平均分子量(M_w)1000至1000000、或1000至100000之縮合物得到。此等之重量平均分子量(M_w)係藉由GPC分析所測得之以聚苯乙烯換算所得的分子量。

【0051】GPC之測量條件，例如GPC裝置(商品名HLC-8220GPC、東曹股份有限公司製)、GPC管柱(商品名ShodexKF803L、KF802、KF801、昭和電工製)、管柱溫度為40℃、溶離液(溶出溶劑)使用四氫呋喃、流量(流速)為1.0ml/min、標準試料使用聚苯乙烯(昭和電工股份有限公司製)來進行測量。

【0052】烷氧基矽基、醯氧基矽基、或鹵化矽基之水解時，水解性基之1莫耳，使用0.5莫耳至100莫耳，較佳為1莫耳至10莫耳的水。

【0053】又，水解性基之1莫耳，可使用0.001莫耳至10莫耳，較佳為0.001莫耳至1莫耳之水解觸媒。

【0054】進行水解與縮合時之反應溫度，通常為20℃至80℃。

【0055】水解可完全地進行水解，也可進行部分水解。亦即，水解縮合物中也可殘存水解物或單體。

【0056】水解縮合時，可使用觸媒。水解觸媒可使用硝酸。除了硝酸，也可併用金屬螯合物化合物、有機酸、無機酸、有機鹼、或無機鹼。

【0057】水解所使用之有機溶劑，可列舉例如n-戊烷、i-戊烷、n-己烷、i-己烷、n-庚烷、i-庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、n-辛烷、i-辛烷、環己烷、甲基環己烷等之脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、n-丙基苯、i-丙基苯、二乙基苯、i-丁基苯、三乙基苯、二-i-丙基苯、n-戊基苯、三甲基苯等之芳

香族烴系溶劑；甲醇、乙醇、*n*-丙醇、*i*-丙醇、*n*-丁醇、*i*-丁醇、*sec*-丁醇、*t*-丁醇、*n*-戊醇、*i*-戊醇、2-甲基丁醇、*sec*-戊醇、*t*-戊醇、3-甲氧基丁醇、*n*-己醇、2-甲基戊醇、*sec*-己醇、2-乙基丁醇、*sec*-庚醇、庚醇-3、*n*-辛醇、2-乙基己醇、*sec*-辛醇、*n*-壬基醇、2,6-二甲基庚醇-4、*n*-癸醇、*sec*-十一烷基醇、三甲基壬基醇、*sec*-十四烷基醇、*sec*-十七烷基醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苧醇、苯基甲基甲醇(carbinol)、二丙酮醇、甲酚等之單醇系溶劑；乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、己二醇-2,5、庚二醇-2,4、2-乙基己二醇-1,3、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、丙三醇等之多元醇系溶劑；丙酮、甲基乙酮、甲基-*n*-丙酮、甲基-*n*-丁酮、二乙酮、甲基-*i*-丁酮、甲基-*n*-戊酮、乙基-*n*-丁酮、甲基-*n*-己酮、二-*i*-丁酮、三甲基壬酮、環己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、葑酮(fenchanone)等之酮系溶劑；乙醚、*i*-丙醚、*n*-丁醚、*n*-己醚、2-乙基己醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧雜環戊烷、4-甲基二氧雜環戊烷、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單-*n*-丁醚、乙二醇單-*n*-己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單-*n*-丁醚、二乙二醇二-*n*-丁醚、二乙二醇單-*n*-己醚、乙氧基三乙二醇、四乙二醇二-*n*-丁醚、丙二醇單甲醚、

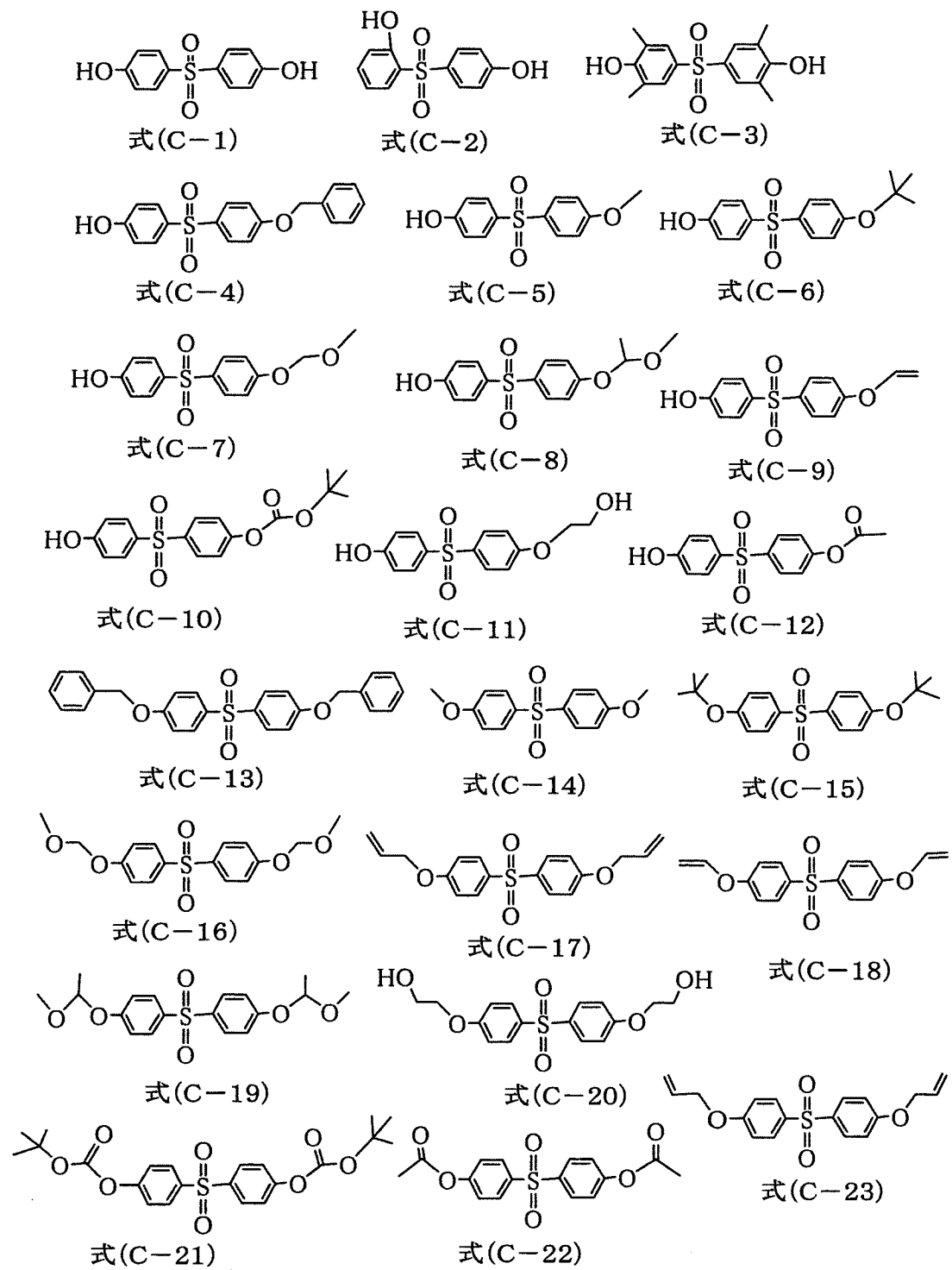
丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之醚系溶劑；碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、乙酸n-丙酯、乙酸i-丙酯、乙酸n-丁酯、乙酸i-丁酯、乙酸sec-丁酯、乙酸n-戊酯、乙酸sec-戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲酯戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲酯環己酯、乙酸n-壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙酸乙二醇單甲醚、乙酸乙二醇單乙醚、乙酸二乙二醇單甲醚、乙酸二乙二醇單乙醚、乙酸二乙二醇單-n-丁醚、乙酸丙二醇單甲醚、乙酸丙二醇單乙醚、乙酸丙二醇單丙醚、乙酸丙二醇單丁醚、乙酸二丙二醇單甲醚、乙酸二丙二醇單乙醚、二乙酸乙二醇、乙酸甲氧基三乙二醇、丙酸乙酯、丙酸n-丁酯、丙酸i-戊酯、草酸二乙酯、草酸二-n-丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸n-丁酯、乳酸n-戊酯、丙二酸二乙酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯等之酯系溶劑；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等之含氮系溶劑；二甲硫醚(dimethyl sulfide)、二乙硫醚、噻吩、四氫噻吩、二甲基亞碲、環丁碲、1,3-丙烷磺內酯等之含硫系溶劑等。此等之溶劑可1種或2種以上之組合使用。

【0058】特別是就溶液之保存安定性的觀點，較佳為丙酮、甲基乙酮、甲基-n-丙酮、甲基-n-丁酮、二乙酮、甲基-i-丁酮、甲基-n-戊酮、乙基-n-丁酮、甲基-n-己酮、二-i-丁酮、三甲基壬酮、環己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、葑酮等之酮系溶劑。

【0059】又，作為添加劑，可添加雙酚S、或雙酚S衍生物。相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，雙酚S、或雙酚S衍生物為0.01質量份至20質量份、或0.01質量份至10質量份、或0.01質量份至5質量份。

【0060】較佳之雙酚S、或雙酚S衍生物如以下所例示。

【化16】



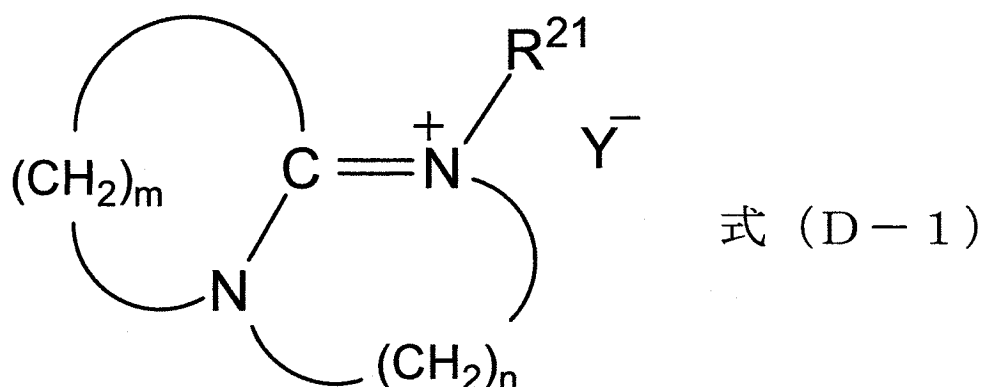
【0061】 本發明之阻劑下層膜形成組成物可含有硬化觸媒。硬化觸媒在將含有由水解縮合物所成之聚有機矽氧

烷(c)之塗佈膜進行加熱使硬化時，具有硬化觸媒的作用。

【0062】硬化觸媒可使用銨鹽、磷類、磷鹽、銻鹽。

【0063】銨鹽可列舉具有式(D-1)：

【化17】



(但是 m 表示 2 至 11、n 表示 2 至 3 之整數， R^{21} 表示烷基或芳基， Y^- 表示陰離子) 表示之結構的四級銨鹽、

式(D-2)：

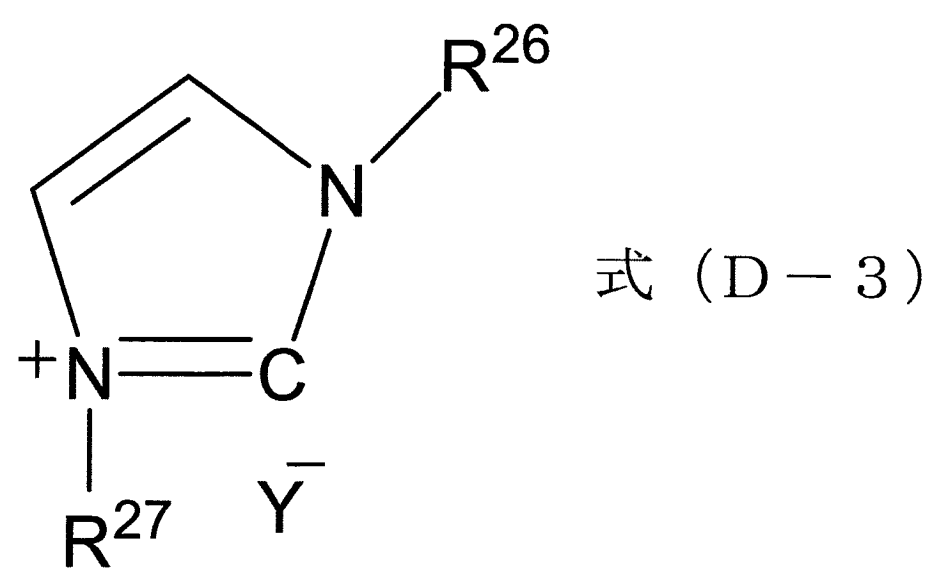
【化18】



(但是 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 表示烷基或芳基，N 表示氮原子， Y^- 表示陰離子，且 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、及 R^{25} 為各自藉由 C-N 鍵與氮原子鍵結者) 表示之結構的四級銨鹽、

具有式(D-3)：

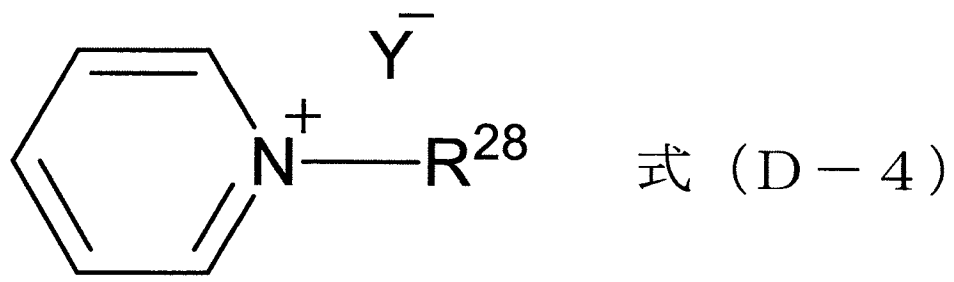
【化 1 9】



(但是 R^{26} 及 R^{27} 表示烷基或芳基， Y^- 表示陰離子) 之結構的四級銨鹽，

具有式 (D-4)：

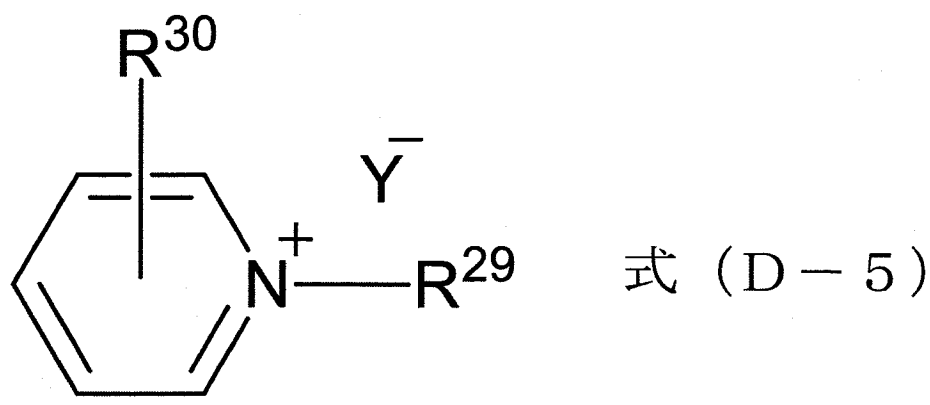
【化 2 0】



(但是 R^{28} 表示烷基或芳基， Y^- 表示陰離子) 之結構的四級銨鹽，

具有式 (D-5)：

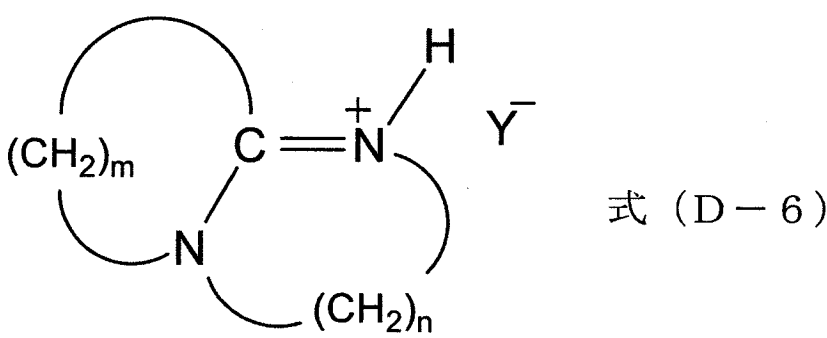
【化 2 1】



(但是 R^{29} 及 R^{30} 表示烷基或芳基， Y^- 表示陰離子) 之結構的四級銨鹽，

具有式 (D-6)：

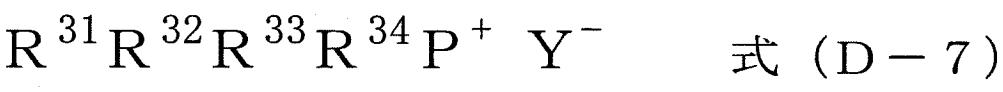
【化 2 2】



(但是 m 表示 2 至 11、 n 表示 2 至 3 之整數， H 表示氫原子， Y^- 表示陰離子) 之結構的三級銨鹽。

【0064】又，磷鹽可列舉式 (D-7)：

【化 2 3】



(但是 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及 R^{34} 表示烷基或芳基， P 表示磷原子， Y^- 表示陰離子，且 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及 R^{34} 為各自

藉由C-P鍵與磷原子鍵結者)表示之四級磷鹽。

【0065】又，銻鹽可列舉式(D-8)：

【化24】



(但是 R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 表示烷基或芳基，S表示硫原子， Y^- 表示陰離子，且 R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 為各自藉由C-S鍵與硫原子鍵結者)表示之三級銻鹽。

【0066】上述式(D-1)表示之化合物係由胺所衍生之四級銨鹽，m表示2至11，n表示2至3之整數。此四級銨鹽之 R^{21} 表示碳原子數1至18，較佳為2至10之烷基或芳基，可列舉例如乙基、丙基、丁基等之直鏈烷基或、苄基、環己基、環己基甲基、二環戊二烯基等。又，陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子(alcoholate ion)($-O^-$)等之酸基。

【0067】上述式(D-2)表示之化合物係以 $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y^-$ 表示之四級銨鹽。此四級銨鹽之 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 為碳原子數1至18之烷基或芳基、或藉由Si-C鍵與矽原子鍵結的矽烷化合物。陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。此四級銨鹽可以市售品取得，可列舉例如四甲銨乙酸酯、四丁銨

乙酸酯、氯化三乙基苄基銨、溴化三乙基苄基銨、氯化三辛基甲基銨、氯化三丁基苄基銨、氯化三甲基苄基銨等。

【0068】上述式(D-3)表示之化合物係由1-取代咪唑所衍生之四級銨鹽， R^{26} 及 R^{27} 為碳原子數1至18， R^{26} 及 R^{27} 之碳數之總和為7以上較佳。例如 R^{26} 可列舉甲基、乙基、丙基、苯基、苄基， R^{27} 可列舉苄基、辛基、十八烷基。陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。此化合物可以市售品取得，例如可使1-甲基咪唑、1-苄基咪唑等之咪唑系化合物與、溴化苄基(benzyl bromide)、溴化甲烷(methyl bromide)等之鹵化烷或鹵化芳基反應來製造。

【0069】上述式(D-4)表示之化合物係由吡啶所衍生之四級銨鹽， R^{28} 為碳原子數1至18，較佳為碳原子數4至18之烷基或芳基，可列舉例如丁基、辛基、苄基、月桂基。陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。此化合物可以市售品取得，例如可使吡啶與、氯化月桂烷(lauryl chloride)、氯化苄基、溴化苄基、溴化甲烷、溴化辛烷等之鹵化烷、或鹵化芳基反應來製造。此化合物可列舉例如氯化N-月桂基吡啶、溴化N-苄基吡啶等。

【0070】上述式(D-5)表示之化合物為甲基吡啶等所代表之由取代吡啶所衍生之四級銨鹽， R^{29} 為碳原子數1至

18，較佳為4至18之烷基或芳基，可列舉例如甲基、辛基、月桂基、苄基等。 R^{30} 為碳原子數1至18之烷基或芳基，例如由甲基吡啶所衍生之四級銨時， R^{30} 為甲基。陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。此化合物可以市售品取得，例如可使甲基吡啶等之取代吡啶與、溴化甲烷、溴化辛烷、氯化月桂烷、氯化苄基、溴化苄基等之鹵化烷、或鹵化芳基反應來製造。此化合物可列舉例如氯化N-苄基吡啶(picolinium)、溴化N-苄基吡啶、氯化N-月桂基吡啶等。

【0071】上述式(D-6)表示之化合物係由胺所衍生之三級銨鹽， m 表示2至11， n 表示2至3之整數。又，陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。可藉由胺與羧酸或苯酚等之弱酸之反應來製造。羧酸可列舉甲酸或乙酸，使用甲酸時，陰離子(Y^-)為($HCOO^-$)，使用乙酸時，陰離子(Y^-)為(CH_3COO^-)。又，使用苯酚時，陰離子(Y^-)為($C_6H_5O^-$)。

【0072】上述式(D-7)表示之化合物為具有 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y^-$ 之結構的四級磷鹽。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及 R^{34} 為碳原子數1至18之烷基、或芳基，或藉由Si-C鍵與矽原子鍵結之矽烷化合物，較佳為 R^{31} 至 R^{34} 之4個取代基之中，3個為苯基或經取代之苯基，可列舉例如苯基或甲苯基，又，剩餘之1個為碳原子數1至18之烷基、芳基、或藉

由 Si-C 鍵與矽原子鍵結之矽烷化合物。又，陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)等之酸基。此化合物可作為市售品取得，可列舉例如鹵化四 n-丁基磷、鹵化四 n-丙基磷等之鹵化四烷基磷、鹵化三乙基苳基磷等之鹵化三烷基苳基磷、鹵化三苯基甲基磷、鹵化三苯基乙基磷等之鹵化三苯基單烷基磷、鹵化三苯基苳基磷、鹵化四苯基磷、鹵化三甲苯基單芳基磷、或鹵化三甲苯基單烷基磷(鹵素原子為氯原子或溴原子)。特別是以鹵化三苯基甲基磷、鹵化三苯基乙基磷等之鹵化三苯基單烷基磷、鹵化三苯基苳基磷等之鹵化三苯基單芳基磷、鹵化三甲苯基單苳基磷等之鹵化三甲苯基單芳基磷或、鹵化三甲苯基單甲基磷等之鹵化三甲苯基單烷基磷(鹵素原子為氯原子或溴原子)為佳。

【0073】又，磷類可列舉甲基磷、乙基磷、丙基磷、異丙基磷、異丁基磷、苯基磷等之一級磷(primary phosphine)、二甲基磷、二乙基磷、二異丙基磷、二異戊基磷、二苯基磷等之二級磷、三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、甲基二苯基磷、二甲基苯基磷等之三級磷。

【0074】上述式(D-8)表示之化合物為具有 $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y^-$ 之結構的三級鎢鹽。 R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 為碳原子數 1 至 18 之烷基或芳基、或藉由 Si-C 鍵與矽原子鍵結之矽烷化合物，較佳為 R^{35} 至 R^{37} 之 3 個取代基之中，2 個為苯基或經取代之苯基，可列舉例如苯基或甲苯基，又，剩餘

之1個為碳原子數1至18之烷基、或芳基。又，陰離子(Y^-)可列舉氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等之鹵離子或、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、烷氧離子($-O^-$)、馬來酸根陰離子、硝酸根陰離子等之酸基。此化合物可作為市售品取得，例如鹵化三n-丁基銻、鹵化三n-丙基銻等之鹵化三烷基銻、鹵化二乙基苳基銻等之鹵化三烷基苳基銻、鹵化二苯基甲基銻、鹵化二苯基乙基銻等之鹵化二苯基單烷基銻、鹵化三苯基銻(鹵素原子為氯原子或溴原子)、三n-丁基銻羧酸鹽、三n-丙基銻羧酸鹽等之三烷基銻羧酸鹽、二乙基苳基銻羧酸鹽等之三烷基苳基銻羧酸鹽、二苯基甲基銻羧酸鹽、二苯基乙基銻羧酸鹽等之二苯基單烷基銻羧酸鹽、三苯基銻羧酸鹽。又，鹵化三苯基銻、三苯基銻羧酸鹽較適合使用。

【0075】又，本發明中，可添加含氮矽烷化合物作為硬化觸媒。含氮矽烷化合物，可列舉N-(3-三乙氧基矽丙基)-4,5-二氫咪唑等之含有咪唑環之矽烷化合物。

【0076】相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，硬化觸媒為0.01質量份至10質量份、或0.01質量份至5質量份、或0.01質量份至3質量份。

【0077】將水解性矽烷在溶劑中使用觸媒，進行水解、縮合，所得之水解縮合物(聚合物)藉由減壓蒸餾等，可同時除去副產物之醇或水。此外，本發明之微影用阻劑下層膜形成組成物中，包含該水解縮合物之阻劑下層膜形成組成物，為了安定化，可添加有機酸、水、醇、或彼等

之組合。

【0078】上述有機酸，可列舉例如草酸、丙二酸、甲基丙二酸、琥珀酸、馬來酸、蘋果酸、酒石酸、苯二甲酸、檸檬酸、戊二酸、檸檬酸、乳酸、水楊酸等。其中，較佳為草酸、馬來酸等。相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，添加的有機酸為0.1質量份至5.0質量份。又，添加的水可使用純水、超純水、離子交換水等，相對於阻劑下層膜形成組成物100質量份，水的添加量為1質量份至20質量份。

【0079】又，添加的醇較佳為因塗佈後之加熱而容易飛散者，可列舉例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等。相對於阻劑下層膜形成組成物100質量份，添加的醇可為1質量份至20質量份。

【0080】本發明之微影用下層膜形成組成物，除上述成分外，必要時可包含有機聚合物化合物、光酸產生劑及界面活性劑等。

【0081】藉由使用有機聚合物化合物，可調整由本發明之微影用下層膜形成組成物所形成之阻劑下層膜之乾蝕刻速度(每單位時間之膜厚之減少量)、減衰係數及折射率等。

【0082】有機聚合物化合物無特別限制，可使用各種的有機聚合物。可使用縮聚合聚合物及加成聚合聚合物等。可使用聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯醚、苯酚酚醛清漆、萘酚酚醛

清漆、聚醚、聚醯胺、聚碳酸酯等之加成聚合聚合物及縮聚合聚合物。較佳為使用作為吸光部位產生功能之苯環、萘環、蔥環、三嗪環、喹啉環、及喹喔啉環等之具有芳香環結構之有機聚合物。

【0083】有機聚合物化合物可使用重量平均分子量(Mw)為例如1000至1000000，或3000至300000，或5000至200000，或10000至100000的聚合物化合物。

【0084】使用有機聚合物化合物時，相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，有機聚合物化合物的比例為1質量份至200質量份、或5質量份至100質量份、或10質量份至50質量份、或20質量份至30質量份。

【0085】本發明之阻劑下層膜形成組成物中，可含有酸產生劑。

酸產生劑可列舉熱酸產生劑或光酸產生劑。

光酸產生劑係在阻劑之曝光時產生酸。因此，可調整下層膜之酸性度。此乃將下層膜之酸性度配合上層之阻劑之酸性度用的一種方法。又，藉由下層膜之酸性度之調整，可調整形成於上層之阻劑之圖型形狀。

【0086】本發明之阻劑下層膜形成組成物所含之光酸產生劑，可列舉鎢鹽化合物、碲鹽亞胺化合物、及二碲鹽基重氮甲烷化合物等。

【0087】鎢鹽化合物可列舉二苯基鎢六氟磷酸鹽、二苯基鎢三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎢九氟正丁烷磺酸鹽、二

苯基銦全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基銦樟腦磺酸鹽、雙(4-tert-丁基苯基)銦樟腦磺酸鹽及雙(4-tert-丁基苯基)銦三氟甲烷磺酸鹽等之銦氯化合物、及三苯基銻六氟銻酸鹽、三苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基銻樟腦磺酸鹽及三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽等之銻鹽化合物等。

【0088】磺醯亞胺化合物，可列舉例如N-(三氟甲烷磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)丁二醯亞胺及N-(三氟甲烷磺醯氧基)萘醯亞胺等。

【0089】二磺醯基重氮甲烷化合物，可列舉例如雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、及甲基磺醯基-p-甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0090】光酸產生劑可僅使用一種，也可組合二種以上使用。

使用光酸產生劑時，相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，光酸產生劑之比例為0.01質量份至5質量份、或0.1質量份至3質量份、或0.5質量份至1質量份。

【0091】如上述段落[0022]所記載，本發明之阻劑下層膜形成組成物可包含作為任意成分之酸、水、醇、硬化觸媒、酸產生劑、其他之有機聚合物、吸光性化合物、金屬氧化物、及界面活性劑等。

相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，添加的金屬氧化物可為0.001質量份至100質量份。

【0092】添加的金屬氧化物或部分金屬氧化物，可列舉包含 TiO_x (氧化鈦、 $x=1$ 至2)之水解縮合物、包含 WO_x (氧化鎢、 $x=1$ 至3)之水解縮合物、包含 HfO_x (氧化鈺、 $x=1$ 至2)之水解縮合物、包含 ZrO_x (氧化鋯、 $x=1$ 至2)之水解縮合物、包含 AlO_x (氧化鋁、 $x=1$ 至1.5)之水解縮合物、偏鎢酸、偏鎢酸銨鹽、矽鎢酸、矽鎢酸銨鹽、鉬酸、鉬酸銨鹽、磷鉬酸、磷鉬酸銨鹽等。相對於被塗佈於阻劑圖型的組成物100質量份，添加的金屬氧化物可為0.001質量份至100質量份。金屬氧化物或部分金屬氧化物可以金屬烷氧化物之水解縮合物得到，部分金屬氧化物也可包含烷氧基(alkoxide group)。

【0093】界面活性劑係將本案發明之微影用阻劑下層膜形成組成物塗佈於基板時，可有效抑制針孔及條紋(striation)等之發生。

【0094】本發明之阻劑下層膜形成組成物所含有之界面活性劑，可列舉例如聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等之聚氧乙烷醚類、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烷基烯丙醚類、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸

酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、商品名 EFTOPEF301、EF303、EF352((股)TOHKEM PRODUCTS製)、商品名 MegafaceF171、F173、R-08、R-30、R-30N、R-40LM(DIC(股)製)、FluoradFC430、FC431(住友 3M(股)製)、商品名 AsahiguardAG710, SurflonS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(股)製)等之氟系界面活性劑、及有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)製)等。此等之界面活性劑可單獨使用，也可以兩種以上之組合使用。使用界面活性劑時，其比例係相對於上述水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)(c)100質量份，為0.0001質量份至5質量份、或0.001質量份至1質量份、或0.01質量份至1質量份。

【0095】又，本發明之阻劑下層膜形成組成物中，可添加流變調整劑及接著補助劑等。流變調整劑係對於提高下層膜形成組成物之流動性有效果。接著補助劑係對於提高半導體基板或阻劑與下層膜之密著性有效果。

【0096】本發明之阻劑下層膜形成組成物所使用之溶劑，只要是可溶解前述固體成分的溶劑時，即無特別限制可使用。這種溶劑可列舉例如甲基溶纖維素乙酸酯、乙基溶纖維素乙酸酯、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、甲

基異丁基甲醇(carbinol)、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、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、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸異丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸

酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙醯乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙酮、甲基丙酮、甲基丁酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮、N、N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、4-甲基-2-戊醇、及 γ -丁內酯等。此等之溶劑可單獨使用或以二種以上之組合使用。

【0097】以下，針對本發明之阻劑下層膜形成組成物之使用來說明。

在此，在半導體裝置之製造所使用之基板(例如，矽晶圓基板、矽/二氧化矽被覆基板、氮化矽基板、玻璃基板、ITO基板、聚醯亞胺基板、及低介電常數材料(low-k材料)被覆基板等)之上，藉由旋轉塗佈機、塗佈器等之適當的塗佈方法，塗佈本發明之阻劑下層膜形成組成物後，進行燒成藉此形成阻劑下層膜。燒成的條件係自燒成溫度80℃至250℃、燒成時間0.3分鐘至60分鐘之中適宜選擇。較佳為燒成溫度150℃至250℃、燒成時間0.5分鐘至2分鐘。在此，形成之下層膜的膜厚，例如10nm至1000nm，或20nm至500nm，或50nm至300nm，或100nm至200nm。

【0098】其次，在該阻劑下層膜之上，例如形成光阻之層。光阻之層之形成可藉由周知的方法，亦即，藉由將光阻組成物溶液塗佈於下層膜上，進行燒成。光阻之膜厚，例如50nm至10000nm，或100nm至2000nm，或200nm至1000nm。

【0099】本發明中，在基板上形成有機下層膜後，可

於其上形成本發明之阻劑下層膜，再於其上被覆光阻。藉此，光阻之圖型寬變窄，為了防止圖型倒塌，即使較薄被覆光阻時，藉由選擇適當的蝕刻氣體，可加工基板。例如，以對於光阻，以非常快之蝕刻速度的氟系氣體作為蝕刻氣體，可對本案發明之阻劑下層膜加工，又，以對於本案發明之阻劑下層膜，以非常快之蝕刻速度的氧系氣體作為蝕刻氣體，可加工有機下層膜，此外，以對於有機下層膜，以非常快之蝕刻速度的氟系氣體作為蝕刻氣體，可進行基板加工。

【0100】形成在本發明之阻劑下層膜之上的光阻，只要是對曝光所使用之光進行感光者，即無特別限定。可使用負型光阻及正型光阻之任一。有由酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所成之正型光阻、由具有藉由酸產生分解，提高鹼溶解速度之基的黏結劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻，由藉由酸產生分解，提高光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、及由具有藉由酸產生分解，提高鹼溶解速度之基的黏結劑與藉由酸產生分解，提高光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻等。可列舉例如 Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學工業(股)製商品名PAR710、及信越化學工業(股)製商品名SEPR430等。又，可列舉例如 Proc.SPIE，Vol.3999，330-334(2000)、Proc.SPIE，Vol.3999，357-364(2000)、或 Proc.SPIE，Vol.3999，365-374(2000)所記載之含氟原子聚

合物系光阻。

【0101】其次，通過特定遮罩進行曝光。曝光時，可使用KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)及F2準分子雷射(波長157nm)等。曝光後，必要時也可進行曝光後加熱(post exposure bake(PEB))。曝光後加熱係自加熱溫度70℃至150℃、加熱時間0.3分鐘至10分鐘適宜選擇的條件下進行。

【0102】又，本發明中，作為阻劑，替代光阻可使用電子束微影用阻劑、或EUV微影用阻劑。電子束阻劑可使用負型、正型之任一者。有由酸產生劑與具有藉由酸產生分解，改變鹼溶解速度之基的黏結劑所成之化學增強型阻劑、由鹼可溶性黏結劑與酸產生劑與藉由酸產生分解，改變阻劑之鹼溶解速度之低分子化合物所成之化學增強型阻劑、由酸產生劑與具有藉由酸產生分解，改變鹼溶解速度之基的黏結劑與藉由酸產生分解，改變鹼溶解速度之低分子化合物所成之化學增強型阻劑、由具有藉由電子束產生分解，改變鹼溶解速度之基的黏結劑所成之非化學增強型阻劑、由具有藉由電子束被切斷，改變鹼溶解速度之部位的黏結劑所成之非化學增強型阻劑等。使用此等之電子束阻劑時，亦與將照射源作為電子束，使用光阻的情形同樣地可形成阻劑圖型。

【0103】又，EUV阻劑可使用甲基丙烯酸酯樹脂系阻劑。

【0104】接著，藉由顯影液(例如鹼顯影液)進行顯

影。藉此，例如使用正型光阻時，被曝光之部分的光阻被除去，形成光阻的圖型。

【0105】顯影液可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼金屬氫氧化物之水溶液、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等之氫氧化四級銨之水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等之胺水溶液等的鹼性水溶液。進而，此等之顯影液中也可加入界面活性劑等。顯影之條件可自溫度5℃至50℃、時間10秒至600秒適宜選擇。

【0106】又，本發明中，顯影液可使用有機溶劑。曝光後，藉由顯影液(溶劑)進行顯影。藉此，例如使用正型光阻時，未曝光之部分的光阻被除去，形成光阻的圖型。

【0107】顯影液可列舉例如，乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊

基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯基乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙基、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。進而，此等之顯影液中可加入界面活性劑等。顯影之條件可自溫度5℃至50℃、時間10秒至600秒適宜選擇。

【0108】而且，將如此形成之光阻(上層)之圖型作為保護膜，進行除去本發明之阻劑下層膜(中間層)，接著，將由經圖型化之光阻及本發明之阻劑下層膜(中間層)所成之膜作為保護膜，進行除去有機下層膜(下層)。最後，將經圖型化之本發明之阻劑下層膜(中間層)及有機下層膜(下層)作為保護膜進行半導體基板之加工。

【0109】首先，將除去光阻後之部分之本發明之阻劑下層膜(中間層)藉由乾蝕刻除去，使半導體基板露出。本發明之阻劑下層膜之乾蝕刻，可使用四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氫、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮及三氟化氯、氯、三氯硼烷及二氯硼烷等的氣體。阻劑下層膜之乾蝕刻，使用鹵素系氣體較佳。藉由鹵素系氣體之乾蝕刻

中，基本上，由有機物質所成之光阻不易被除去。而包含許多矽原子之本發明之阻劑下層膜，藉由鹵素系氣體可快速地被除去。因此，可抑制伴隨阻劑下層膜之乾蝕刻之光阻之膜厚減少。而且，結果光阻可以薄膜狀態使用。阻劑下層膜之乾蝕刻係藉由氟系氣體進行乾蝕刻為佳，氟系氣體可列舉例如，四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、及二氟甲烷(CH_2F_2)等。

【0110】然後，以由經圖型化之光阻及本發明之阻劑下層膜所成之膜作為保護膜，進行除去有機下層膜。有機下層膜(下層)係藉由氧系氣體之乾蝕刻來進行較佳。此係包含許多矽原子之本發明之阻劑下層膜，在藉由氧系氣體之乾蝕刻中，不易被除去的緣故。

【0111】最後，進行半導體基板之加工。半導體基板之加工係藉由氟系氣體之乾蝕刻來進行較佳。

【0112】氟系氣體可列舉例如，四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、及二氟甲烷(CH_2F_2)等。

【0113】又，本發明之阻劑下層膜之上層，可在光阻之形成前，形成有機系之抗反射膜。在此使用的抗反射膜組成物無特別限制，可自目前為止在微影步驟中慣用者之中任意地選擇使用，又可藉由慣用的方法，例如藉由旋轉塗佈機、塗佈器之塗佈及燒成來進行形成抗反射膜。

【0114】又，被塗佈本發明之阻劑下層膜形成組成物的基板，也可為在其表面具有以CVD法等形式之有機系或

無機系之抗反射膜者，其上也可形成由本發明之阻劑下層膜形成組成物所形成的阻劑下層膜。

【0115】由本發明之阻劑下層膜形成組成物所形成的阻劑下層膜，又依照在微影步驟中使用之光之波長，有具有對該光之吸收的情形。此外，這種的情形，可作為具有防止來自基板之反射光之效果的抗反射膜產生功能。此外，由本發明之阻劑下層膜形成組成物所形成之阻劑下層膜，也可作為以下各層等使用，例如用以防止基板與光阻之相互作用的層、具有防止用於光阻之材料或對光阻之曝光時所生成之物質對基板之不良作用之功能的層、具有防止在加熱燒成時，由基板生成之物質擴散至上層光阻之功能的層、及用以減少因半導體基板介電體層所致之光阻層之毒性效果的阻隔層。

【0116】又，由本發明之阻劑下層膜形成組成物所形成之阻劑下層膜，使用於形成有在雙鑲嵌 (Dual Damascene) 步驟使用之導通孔的基板，可作為可無間隙填充之埋入材使用。又，也可作為使具有凹凸之半導體基板的表面平坦化用之平坦化材使用。

【0117】又，EUV阻劑之下層膜，除作為硬遮罩之功能以外，也可使用於以下目的。亦即，可使用上述阻劑下層膜形成組成物，作為不會與EUV阻劑互混，可防止EUV曝光(波長13.5nm)時，不佳的曝光光、例如上述UV或DUV(ArF光、KrF光)之來自基板或界面之反射之EUV阻劑之下層抗反射膜。可在EUV阻劑之下層，有效率地防止反

射。作為 EUV 阻劑下層膜使用時，可與光阻用下層膜同樣地進行步驟。

【實施方式】

[實施例]

【0118】其次，舉實施例具體地說明本發明之內容，但是本發明不限定於此等。

【0119】

(合成例 1)

將四乙氧基矽烷 25.2g(全水解性矽烷中為 70 莫耳%)、甲基三乙氧基矽烷 7.71g(全水解性矽烷中為 25 莫耳%)、乙氧基乙氧基苯基三甲氧基矽烷 2.48g(全水解性矽烷中為 5 莫耳%)、丙酮 53.1g 置入 300ml 之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下 0.01M 硝酸水溶液 11.5g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率(ratio)。所得之聚合物相當於式(3-1)，然後，成為相當於式(3-1)與式(4-1)之聚合物的混合物。藉由 GPC 所測得之重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為 3000。

【0120】

(合成例 2)

將四乙氧基矽烷 22.6g(全水解性矽烷中為 70 莫耳%)、乙氧基乙氧基苯基三甲氧基矽烷 13.3g(全水解性矽烷中為 30 莫耳%)、丙酮 53.8g 置入 300ml 之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下 0.01M 硝酸水溶液 10.3g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，進行濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率。所得之聚合物相當於式 (3-2)，然後，成為相當於式 (3-2) 與式 (4-2) 之聚合物的混合物。藉由 GPC 之重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為 2700。

【0121】

(合成例 3)

將四乙氧基矽烷 25.5g(全水解性矽烷中為 70 莫耳%)、甲基三乙氧基矽烷 7.80g(全水解性矽烷中為 25 莫耳%)、甲氧基苯基三甲氧基矽烷 2.00g(全水解性矽烷中為 5 莫耳%)、丙酮 53.0g 置入 300ml 之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下 0.1M 硝酸水溶液 11.7g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，進行濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100%

之溶劑比率。所得之聚合物相當於式(3-3)，然後，成為相當於式(3-3)與式(4-1)之聚合物的混合物。藉由GPC之重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為2800。

【0122】

(合成例4)

將四乙氧基矽烷24.2g(全水解性矽烷中為70莫耳%)、甲氧基苄基三甲氧基矽烷11.37g(全水解性矽烷中為30莫耳%)、丙酮53.4g置入300ml之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下0.01M硝酸水溶液11.1g。添加後，將燒瓶移至調整為85℃之油浴，使迴流240分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以140℃下之固形殘物換算調整成為20重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯100%之溶劑比率。所得之聚合物相當於式(3-4)，然後，成為相當於式(3-4)與式(4-2)之聚合物的混合物。藉由GPC之重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為2200。

【0123】

(合成例5)

將四乙氧基矽烷25.5g(全水解性矽烷中為70莫耳%)、甲基三乙氧基矽烷7.78g(全水解性矽烷中為25莫耳%)、甲氧基苄基三甲氧基矽烷2.11g(全水解性矽烷中為5莫耳%)、丙酮53.0g置入300ml之燒瓶中，混合溶液以磁力攪拌器邊攪拌，邊滴下0.01M硝酸水溶液11.6g。添加後，將燒

瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率。所得之聚合物相當於式 (3-5)，然後，成為相當於式 (3-5) 與式 (4-3) 之聚合物的混合物。藉由 GPC 之重量平均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯換算為 2400。

【 0124 】

(合成例 6)

將四乙氧基矽烷 23.8g (全水解性矽烷中為 70 莫耳 %)、甲氧基苄基三甲氧基矽烷 11.9g (全水解性矽烷中為 30 莫耳 %)、丙酮 53.5g 置入 300ml 之燒瓶中，混合溶液以磁力攪拌器邊攪拌，邊滴下 1M 硝酸水溶液 10.8g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率。所得之聚合物相當於式 (3-6)，然後，成為相當於式 (3-6) 與式 (4-4) 之聚合物的混合物。藉由 GPC 之重量平均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯換算為 3500。

【 0125 】

(合成例 7)

將四乙氧基矽烷 24.9g(全水解性矽烷中為 70 莫耳%)、甲基三乙氧基矽烷 7.61g(全水解性矽烷中為 25 莫耳%)、三乙氧基((2-甲氧基-4-(甲氧基甲基)苯氧基)甲基)矽烷 2.94g(全水解性矽烷中為 5 莫耳%)、丙酮 53.2g 置入 300ml 之燒瓶中，混合溶液以磁力攪拌器邊攪拌，邊滴下 0.01M 硝酸水溶液 11.4g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率。所得之聚合物相當於式 (3-7)，然後，成為相當於式 (3-7)、式 (4-5)、式 (4-7) 之聚合物的混合物。藉由 GPC 之重量平均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯換算為 2800。

【0126】

(合成例 8)

將四乙氧基矽烷 21.1g(全水解性矽烷中為 70 莫耳%)、三乙氧基((2-甲氧基-4-(甲氧基甲基)苯氧基)甲基)矽烷 14.99g(全水解性矽烷中為 30 莫耳%)、丙酮 54.2g 置入 300ml 之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下 0.01M 硝酸水溶液 9.67g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，進行濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙

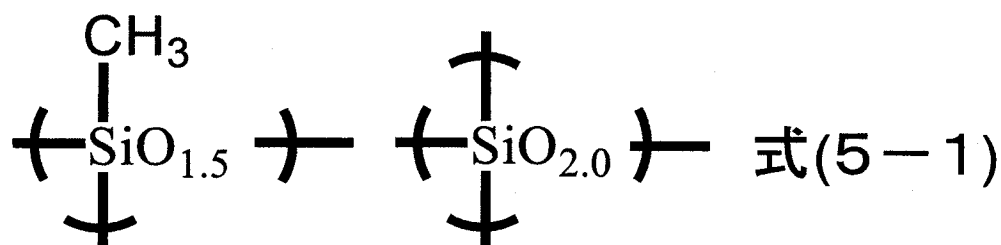
酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比，作為丙二醇單甲醚乙酸酯 100% 之溶劑比率。所得之聚合物相當於式 (3-8)，然後，成為相當於式 (3-8)、式 (4-6)、式 (4-8) 之聚合物的混合物。藉由 GPC 所測之重量平均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯換算為 2500。

【 0127 】

(比較合成例 1)

將四乙氧基矽烷 25.8g、三乙氧基甲基矽烷 9.5g、丙酮 52.9g 置入 300ml 之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊滴下 0.01M 硝酸水溶液 11.8g。添加後，將燒瓶移至調整為 85℃ 之油浴，使迴流 240 分鐘。然後，加入丙二醇單甲醚乙酸酯 70g，減壓餾除丙酮、甲醇、乙醇、水，進行濃縮得到水解縮合物(聚合物)水溶液。進一步加入丙二醇單甲醚乙酸酯，以 140℃ 下之固形殘物換算調整成為 20 重量百分比。所得之聚合物相當於式 (5-1)，藉由 GPC 所測得之重量平均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯換算為 1800。

【化 2 5】



【 0128 】

(比較合成例 2)

將四乙氧基矽烷 25.8g、三乙氧基甲基矽烷 9.5g、丙酮

52.9g置入300ml之燒瓶中，邊將混合溶液以磁力攪拌器攪拌，邊將11M硝酸水溶液11.8g滴下至混合溶液中。添加後，將燒瓶移至調整為85℃之油浴，然後加入丙酮進行濃度調整，使迴流240分鐘。然後，產生白色沉澱物，未能得到目的之聚合物。

聚合物溶液中，含有10000ppm之硝酸根離子。

【0129】

[合成後之聚合物之過濾後安定性]

將上述合成例所得之聚矽氧烷(聚合物)以孔徑10nm之尼龍製之過濾器過濾，使用GPC圖譜(GPC spectra)變化評價過濾前後之分子量變化。其結果，分子量變化為10%以下者作為良好，10%以上變化者作為不良。結果如表1所示。

【表1】

尼龍過濾器過濾前後之分子量變化	
實施例1	良好
實施例2	良好
實施例3	良好
實施例4	良好
實施例5	良好
實施例6	良好
實施例7	良好
實施例8	良好
比較例1	不良
比較例2	不良

【0130】

[阻劑下層膜形成組成物之調製]

將上述合成例所得之聚矽氧烷(聚合物)、酸、溶劑以表1所示之比例混合，以 $0.1\mu\text{m}$ 之聚乙烯製之過濾器過濾，藉此分別調製塗佈於阻劑圖型之組成物。表1中之聚合物之添加比例，並非表示聚合物溶液之添加量，而是表示聚合物本身的添加量。

表中，水為使用超純水。各添加量係以質量份表示。MA係指馬來酸，TPSNO₃係指三苯基銻硝酸鹽，TPSTFA係指三苯基銻三氟乙酸鹽，TPSML係指三苯基銻馬來酸鹽，TPSCl係指三苯基銻氯化物，BTEAC係指苄基三乙基銻氯化物，TMANO₃係指四甲銻硝酸鹽，TPSCS係指三苯基銻樟腦磺酸鹽，TPSAdTf係指三苯基銻金剛烷羧酸丁基三氟甲磺酸鹽，PGEE係指丙二醇單乙醚，PGMEA係指丙二醇單甲醚乙酸酯，PGME係指丙二醇單甲醚。

【0131】

【表 2】

組成物	Si聚合物溶液	添加劑 1	添加劑 2		溶劑			
實施例 1 (質量份)	合成例 1 1	MA 0.03	TPSN03 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 2 (質量份)	合成例 2 1	MA 0.03	TPSTFA 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 3 (質量份)	合成例 3 1	MA 0.03	TPSML 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 4 (質量份)	合成例 4 1	MA 0.03	TPSC1 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 5 (質量份)	合成例 5 1	MA 0.03	BTEAC 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 6 (質量份)	合成例 6 1	MA 0.03	TMANO3 0.03		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 7 (質量份)	合成例 7 1	MA 0.03	TPSN03 0.03	TPSCS 0.05	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
實施例 8 (質量份)	合成例 8 1	MA 0.03	TPSTFA 0.03	TPSAdTf 0.05	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
比較例 1 (質量份)	比較合成例 1 1	MA 0.03			PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
比較例 2 (質量份)	比較合成例 1 1	MA 0.03	TMANO3 0.05		PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12

【 0132】

【表 3】

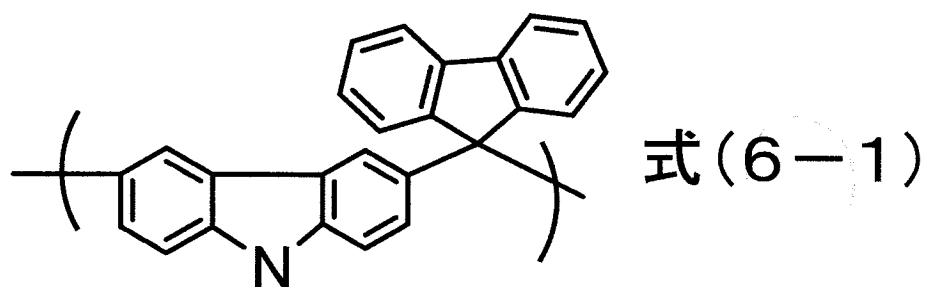
硝酸根離子含量 (p p m)	
實施例 1	5 p p m
實施例 2	5 p p m
實施例 3	5 0 p p m
實施例 4	5 p p m
實施例 5	5 p p m
實施例 6	5 0 0 p p m
實施例 7	5 p p m
實施例 8	5 p p m
比較例 1	0 p p m
比較例 2	0 p p m

【 0133】

[有機下層膜(A層)形成組成物之調製]

在氮氣下，在 100ml 之四口燒瓶中，加入咔唑 (6.69g、0.040mol、東京化成工業(股)製)、9-蒽酮(7.28g、0.040mol、東京化成工業(股)製)、對甲苯磺酸一水合物 (0.76g、0.0040mol、東京化成工業(股)製)，再投入 1,4-二噁烷 (6.69g、關東化學(股)製)後，進行攪拌、昇溫至 100℃，使溶解開始聚合。24小時後，放置冷卻至 60℃ 後，加入氯仿 (34g、關東化學(股)製)進行稀釋，於甲醇 (168g、關東化學(股)製)中使再沉澱。將所得之沉澱物進行過濾，以減壓乾燥機在 80℃ 下乾燥 24 小時，得到目的之聚合物 (式(3-1)，以下簡稱為 PCzFL)9.37g。

【化 26】



PCzFL之¹H-NMR之測量結果如下述。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) : δ7.03-7.55(br, 12H),
δ7.61-8.10(br, 4H), δ11.18(br, 1H)

PCzFL之以藉由GPC所測得之聚苯乙烯換算，所測量的重量平均分子量(Mw)為2800、多分散度：Mw(重量平均分子量)/Mn(數平均分子量)為1.77。

於所得之樹脂20g中，混合作為交聯劑之四甲氧基甲基甘脲(Mitsui Cytec(股)製、商品名Powderlink1174)3.0g、作為觸媒之吡啶鎢對甲苯磺酸鹽0.30g、作為界面活性劑之Megafacer-30(DIC(股)製、商品名)0.06g，使溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯88g作為溶液。然後，使用孔徑0.10μm之聚乙烯製微細過濾器過濾，再使用孔徑0.05μm之聚乙烯製微細過濾器過濾，調製使用於以多層膜所致之微影步驟之有機下層膜(A層)形成組成物的溶液。

【0134】

[溶劑耐性試驗]

將實施例1至實施例8、比較例1至比較例2調製之阻劑下層膜形成組成物使用旋轉塗佈機，塗佈於矽晶圓上。在

加熱板上，以 215℃ 加熱 1 分鐘，分別形成阻劑下層膜。然後，將丙二醇單甲醚/丙二醇單甲醚乙酸酯=7/3(質量比)之溶劑塗佈於阻劑下層膜上，進行旋轉式脫水 (spin-drying)，評價溶劑塗佈前後之膜厚之變化之有無。膜厚變化為 1% 以下者作為「良好」，膜厚變化為 1% 以上者作為「未硬化」。結果如表 4 所示。

【 0135】

[顯影液溶解性試驗]

將實施例 1 至實施例 8、比較例 1 至比較例 2 調製之阻劑下層膜形成組成物使用旋轉塗佈機，塗佈於矽晶圓上。在加熱板上，以 215℃ 加熱 1 分鐘，分別形成阻劑下層膜。然後，將鹼顯影液 (TMAH 2.38% 水溶液 (TMAH 係指氫氧化四甲銨)) 塗佈於阻劑下層膜上，進行旋轉式脫水，評價溶劑塗佈前後之膜厚之變化之有無。膜厚變化為 1% 以下者作為「良好」，膜厚變化為 1% 以上者作為「未硬化」。結果一併如表 4 所示。

【 0136】

【表 4】

	溶劑耐性	顯影液耐性
實施例 1	良好	良好
實施例 2	良好	良好
實施例 3	良好	良好
實施例 4	良好	良好
實施例 5	良好	良好
實施例 6	良好	良好
實施例 7	良好	良好
實施例 8	良好	良好
比較例 1	未硬化	未硬化
比較例 2	良好	良好

【 0137】

[藉由EUV曝光所致之形成阻劑圖型：正型鹼顯影]

將上述有機下層膜(A層)形成組成物塗佈於矽晶圓上，在加熱板上，以215℃烘烤60秒鐘，得到膜厚90nm之有機下層膜(A層)。於其上旋轉塗佈實施例1至實施例8、比較例2所調製之阻劑下層膜形成組成物溶液，以215℃加熱1分鐘，藉此形成阻劑下層膜(B)層(20nm)。在該阻劑下層膜(硬遮罩)上，旋轉塗佈EUV用阻劑溶液(甲基丙烯酸酯樹脂系阻劑)進行加熱，形成EUV阻劑層(C)層，使用ASML製EUV曝光裝置(NXE3300B)，以NA=0.33、 $\sigma=0.67/0.90$ 、cQuad之條件進行曝光。曝光後，進行PEB，在冷卻板上冷卻至室溫，使用鹼顯影液(2.38%TMAH水溶液)進行顯影60秒，進行清洗處理形成阻劑圖型。評價係評價在間距40nm，可否形成20nm之孔，

藉由圖型剖面觀察所得知之圖型形狀。結果如表5所示。

表5中，良好係表示由基腳至底切之間的形狀，且空間部無顯著殘渣的狀態，倒塌係表示阻劑圖型剝離倒壞之不良的狀態，橋接(Bridge)係表示阻劑圖型之上部或下部彼此接觸之不良的狀態。

【 0138】

【表 5】

圖型形狀	
實施例 1	良好
實施例 2	良好
實施例 3	良好
實施例 4	良好
實施例 5	良好
實施例 6	良好
實施例 7	良好
實施例 8	良好
比較例 2	不良 (橋接)

【 0139】

[藉由EUV曝光所致之形成阻劑圖型：負型溶劑顯影]

將上述有機下層膜(A層)形成組成物塗佈於矽晶圓上，在加熱板上，以215℃烘烤60秒鐘，得到膜厚90nm之有機下層膜(A層)。於其上旋轉塗佈實施例1至實施例8、比較例2所調製之阻劑下層膜形成組成物溶液，以215℃加熱1分鐘，藉此形成阻劑下層膜(B)層(20nm)。在該阻劑下層膜(硬遮罩)上，旋轉塗佈EUV用阻劑溶液(甲基丙烯酸酯

樹脂系阻劑)進行加熱，形成 EUV 阻劑層 (C)層，使用 ASML 製 EUV 曝光裝置 (NXE3300B)，以 $NA=0.33$ 、 $\sigma=0.67/0.90$ 、Dipole 之條件進行曝光。曝光後，進行 PEB，在冷卻板上冷卻至室溫，使用有機溶劑顯影液(乙酸丁酯)進行顯影 60 秒，進行清洗處理形成阻劑圖型。評價係評價可否形成 20nm 之線寬/間距，藉由圖型剖面觀察所得知之圖型形狀。結果如表 6 所示。

【 0140 】 表 6 中，良好係表示由基腳至底切之間的形狀，且空間部無顯著殘渣的狀態，倒塌係表示阻劑圖型剝離倒塌之不良的狀態，橋接係表示阻劑圖型之上部或下部彼此接觸之不良的狀態。

【 0141 】

【表 6】

圖型形狀	
實施例 1	良好
實施例 2	良好
實施例 3	良好
實施例 4	良好
實施例 5	良好
實施例 6	良好
實施例 7	良好
實施例 8	良好
比較例 2	不良 (倒塌)

[產業上之可利用性]

【 0142 】 本發明可提供可用於半導體裝置之製造之微

影用阻劑下層膜形成組成物，形成可作為硬遮罩使用之阻劑下層膜用的微影用阻劑下層膜形成組成物。



201945848

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含被保護酚基與硝酸之含矽阻劑下層膜形成組成物

【英文發明名稱】

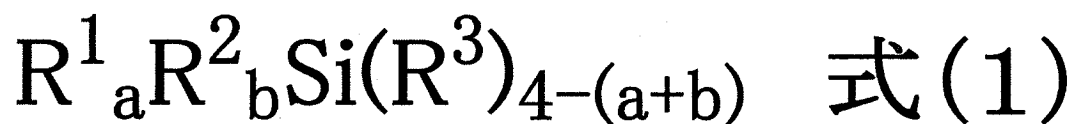
SILICON-CONTAINING RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING
COMPOSITION CONTAINING PROTECTED PHENOL GROUP AND
NITRIC ACID

【中文】

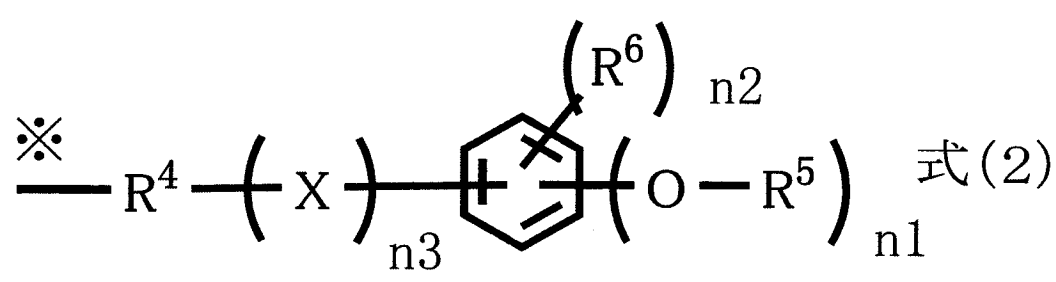
本發明提供可用於半導體裝置之製造之微影用阻劑下層膜形成組成物，形成可作為硬遮罩使用之阻劑下層膜用之微影用阻劑下層膜形成組成物。

一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含作為矽烷之水解性矽烷(a)之水解縮合物(c)、硝酸根離子及溶劑，其中該水解性矽烷(a)包含式(1)：

【化1】



[式(1)中， R^1 為式(2)：



之有機基，且藉由 Si-C 鍵與矽原子鍵結者。] 之水解性矽烷。進一步包含水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)。在阻劑下層膜形成組成物中，以 1ppm 至 1000ppm 之範圍含有硝酸根離子。水解縮合物(c)係式(1)之水解性矽烷中之式(2)的官能基以(氫原子)/(氫原子+R⁵基)之莫耳比為 1% 至 100%。

【指定代表圖】無

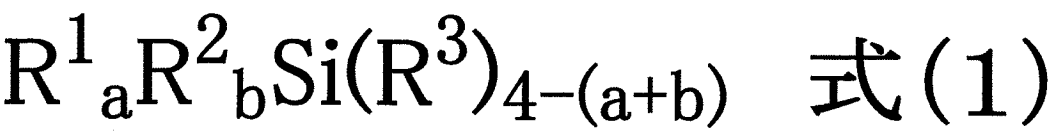
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

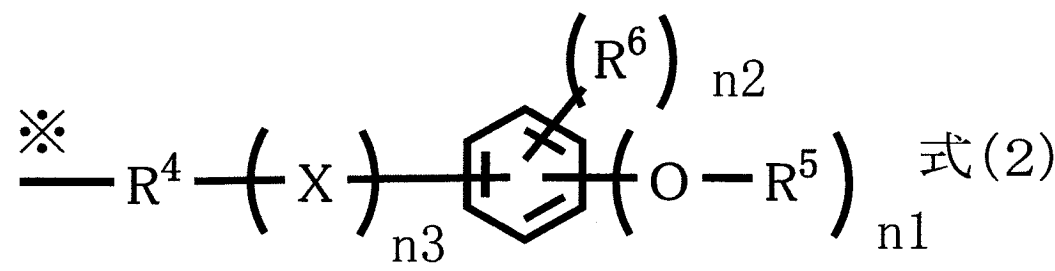
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種微影用阻劑下層膜形成組成物，其係包含作為矽烷之水解性矽烷(a)之水解縮合物(c)、硝酸根離子及溶劑，其中該水解性矽烷(a)包含式(1)：



[式(1)中，R¹為式(2)：



(式(2)中，X表示氧原子、硫原子、或氮原子，R⁴表示單鍵或碳原子數1至10之伸烷基，R⁵表示可含有碳原子數1至10之烷氧基之碳原子數1至10之烷基，R⁶表示碳原子數1至10之烷基，n₁表示1≤n₁≤5，0≤n₂≤(5-n₁)，n₃表示0或1，※表示與矽原子之鍵結位置)之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者，R²為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巯基、胺基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者，R³表示烷氧基、醯氧基、或鹵基，a表示1之整數，b表示0至2之整數，a+b表示1至3之整

數]之水解性矽烷。

【第2項】

如請求項1之阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)。

【第3項】

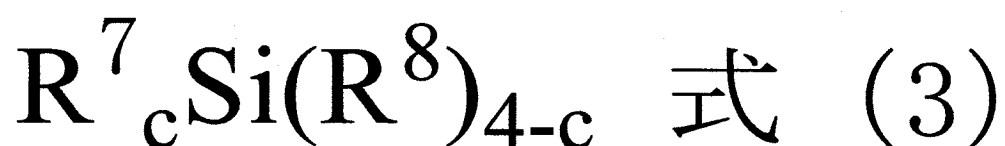
如請求項1或請求項2之阻劑下層膜形成組成物，其中在阻劑下層膜形成組成物中，以1ppm至1000ppm之範圍含有硝酸根離子。

【第4項】

如請求項1至請求項3中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中水解縮合物(c)係式(1)之水解性矽烷中之式(2)的官能基以(氫原子)/(氫原子+R⁵基)之莫耳比為1%至100%。

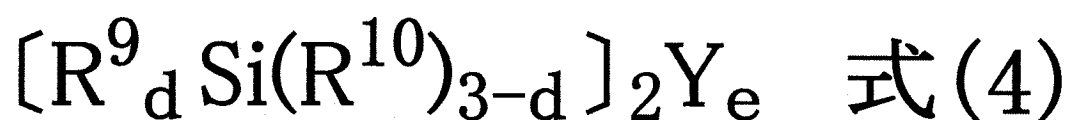
【第5項】

如請求項1至請求項4中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中該水解性矽烷(a)為前述式(1)之水解性矽烷與其他之水解性矽烷之組合，其他之水解性矽烷為選自由式(3)：



(式(3)中，R⁷為烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烷氧基芳基、烯基、或具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、或氰基之有機基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵

結者， R^8 表示烷氧基、鹼氧基、或鹵素原子， c 表示0至3之整數)、及式(4)：



(式(4)中， R^9 為烷基，且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^{10} 表示烷氧基、鹼氧基、或鹵基， Y 表示伸烷基或伸芳基， d 表示0或1之整數， e 為0或1之整數)所成群之至少1種的水解性矽烷。

【第6項】

如請求項5之阻劑下層膜形成組成物，其中以聚合物包含由如請求項1之前述式(1)之水解性矽烷與如請求項5之前述式(3)之水解性矽烷之組合所成之水解性矽烷之水解縮合物。

【第7項】

如請求項1至請求項6中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其係進一步包含由水、酸、光酸產生劑、界面活性劑、金屬氧化物、或彼等之組合所成的添加劑。

【第8項】

一種如請求項1至請求項7中任一項之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其係包含下述步驟(A)，

步驟(A)：將包含水解性矽烷之水解縮合物(c)、或水解性矽烷之水解縮合物(c)與水解性矽烷(a)及/或其水解物(b)、硝酸根離子及溶劑的聚合物溶液，以包含含有極性

基之過濾器的過濾器進行過濾。

【第9項】

如請求項8之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其中含有極性基之過濾器為尼龍製過濾器。

【第10項】

如請求項8或請求項9之阻劑下層膜形成組成物之製造方法，其係進一步包含將在聚合物溶液中加入有如請求項7之添加劑的溶液以過濾器進行過濾的步驟(B)。

【第11項】

一種半導體裝置之製造方法，其係包含以下步驟：

將如請求項1至請求項7中任一項之阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上，進行燒成形成阻劑下層膜的步驟；在前述下層膜之上塗佈阻劑用組成物，形成阻劑層的步驟；、將前述阻劑層進行曝光的步驟；曝光後，將阻劑進行顯影得到阻劑圖型的步驟；藉由阻劑圖型，蝕刻阻劑下層膜的步驟、及藉由經圖型化之阻劑層與阻劑下層膜，加工半導體基板的步驟。

【第12項】

一種半導體裝置之製造方法，其係包含以下步驟：

在半導體基板上形成有機下層膜的步驟；於其上塗佈如請求項1至請求項7中任一項之阻劑下層膜形成組成物，進行燒成形成阻劑下層膜的步驟；在前述下層膜之上塗佈阻劑用組成物，形成阻劑層的步驟；將前述阻劑層進行曝光的步驟；曝光後，將阻劑進行顯影得到阻劑圖型的步

驟；藉由阻劑圖型，蝕刻阻劑下層膜的步驟、藉由經圖型化之阻劑下層膜蝕刻有機下層膜的步驟；及藉由經圖型化之有機下層膜，加工半導體基板的步驟。