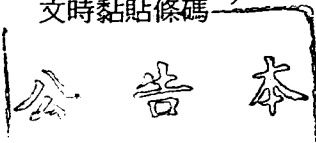


(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)



# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94111341

※申請日期：94年04月08日

※IPC分類：G03F7/11, C08L79/04,

C09D163/00, 179/04,

H01L21/027

## 一、發明名稱：

(中) 具有縮合系聚合物之半導體用防反射膜

(英) Condensed polymer-containing anti-reflective coating for semiconductor

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日產化學工業股份有限公司  
(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中) 1. 藤本修一郎  
(英) 1. FUJIMOTO, NOBUICHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一  
(英) 7-1, Kandanishiki-cho 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中) 岸岡高廣  
(英) KISHIOKA, TAKAHIRO

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 坂本力丸  
(英) SAKAMOTO, RIKIMARU

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 廣井佳臣  
(英) HIROI, YOSHIOMI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 丸山大輔

國 籍： (英) MARUYAMA, DAISUKE  
(中) 日本  
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/04/09 ; 2004-115385  有主張優先權

### 五、中文發明摘要

發明名稱：具有縮合系聚合物之半導體用防反射膜

本發明提供一種具有高防反射效果，不與光阻引起互混，可使用於採用 ArF 準分子雷射及 F<sub>2</sub> 準分子雷射等照射光之微影製程的防反射膜，及形成防反射膜之組成物。

該形成防反射膜組成物，其特徵為含有具有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構、咪唑啉三酮結構或三嗪三酮結構之聚合物及溶劑。

### 六、英文發明摘要

發明名稱：Condensed polymer-containing anti-reflective coating for semiconductor

There is provided an anti-reflective coating forming composition comprising a polymer having a pyrimidinetrione structure, imidazolidinedione structure, imidazolidinetrione structure or triazinetrione structure and a solvent. The anti-reflective coating obtained from the composition has a high preventive effect for reflected light, causes no intermixing with photoresists, and can use in lithography process by use of a light having a short wavelength such as ArF excimer laser beam (wavelength 193 nm) or F<sub>2</sub> excimer laser beam (wavelength 157 nm), etc.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關形成防反射膜之組成物者。詳細而言係有關在製造半導體裝置之微影製程中，減少來自半導體基板之曝光照射光對塗佈於半導體基板上的光阻層之反射的防反射膜、及形成其防反射膜之組成物者。更詳細而言，係有關在使用波長 248 nm 及波長 193 nm 等之曝光照射光進行製造半導體裝置的微影製程中，所使用之防反射膜、及形成其防反射膜之組成物者。又，係有關形成使用該防反射膜之光阻圖型的方法者。

### 【先前技術】

自早期以來，半導體裝置之製造中使用光阻組成物，藉由微影法施行精細加工。該精細加工係在矽晶圓上形成光阻組成物之薄膜，於其上介入描繪有半導體裝置之圖型的光罩圖型，照射紫外線等活性光線，經顯像，以所得之光阻圖型做為保護膜使矽晶圓進行蝕刻處理的加工方法。不過，近年來由於半導體裝置之高集成化的發展，所使用之活性光線亦有由 i 線（波長 365 nm）、KrF 準分子雷射（波長 248 nm）短波長化而為 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）的傾向。隨此，來自活性光線之基板的散射及駐波之影響成為大問題。因此，在光阻與基板之間設置防反射膜的方法，廣為檢討研究。

防反射膜，有鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、

(2)

$\alpha$  - 矽等無機防反射膜，及由吸光性物質與高分子化合物所成之有機防反射膜。對前者之形成膜時必要真空蒸著裝置、CVD裝置、濺射裝置等設備，後者具有不需特別之設備的優點，因而進行為數甚多之檢討。例如美國專利5919599號說明書中有在同分子內具有交聯形成取代基之羥基與吸光基的丙烯酸樹脂型防反射膜之記載。又，美國專利第5693691號說明書上有，在同分子內具有交聯形成取代基之羥基與吸光基的酚醛樹脂型防反射膜之記載。

有機防反射膜所期望之物性有，對光及放射線具有大吸光度、不與光阻層起互混（不溶於光阻溶劑）、塗佈或加熱乾燥時沒有自防反射膜材料至上塗之光阻中的低分子擴散物、與光阻比較具有較大之乾式蝕刻速度等等。

近年來，在使用KrF準分子雷射、ArF準分子雷射之微影製程中加工尺寸的精細化，即形成之光阻圖型尺寸的精細化，不斷發展。進行光阻圖型之精細化時，隨其，亦期望防止光阻圖型倒塌之光阻的薄膜化。又，使用光阻薄膜時，在藉由蝕刻去除同時使用之有機防反射膜的步驟中，為抑制光阻層之膜厚減少，期望能以更短時間藉由蝕刻去除之有機防反射膜。即，為使蝕刻去除步驟短時間化，要求以比目前更薄之薄膜可使用的有機防反射膜、或具有較大之與光阻蝕刻速度的選擇比之有機防反射膜。

不過，有以芳香族化合物或脂環式化合物取代之三（羥基烷基）三聚異氰酸酯使用於廣闊區域紫外線吸收劑之方法（例如參照專利文獻1）、及含有三聚氰酸做為聚合

(3)

性有機化合物之硬化組成物（例如參照專利文獻2）。又，有含有三聚氰酸衍生物之防反射膜組成物（例如參照專利文獻3）。又，有將藉由1, 3, 5-三（2-羥基乙基）三聚氰酸合成之聚酯使用於防反射膜的揭示（例如參照專利文獻4、專利文獻5）。

專利文獻1：特開平11-279523號公報

專利文獻2：特開平10-204110號公報

專利文獻3：國際公開第02/086624號說明書

專利文獻4：歐洲專利申請公開第1298492號說明書

專利文獻5：歐洲專利申請公開第1298493號說明書

### 【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明提供對短波長之光，尤其是ArF準分子雷射（波長193 nm）具有強大吸收之防反射膜，及形成該防反射膜之防反射膜形成組成物。又，本發明提供在微影製程之精細加工中使用ArF準分子雷射（波長193 nm）的照射光之際，有效吸收來自半導體基板之反射光，又，與光阻層不起互混之防反射膜、及形成該防反射膜之防反射膜形成組成物。又，本發明提供使用該防反射膜形成組成物，以形成光阻圖型之方法。

〔課題之解決手段〕

本發明的工作同仁鑑於如此之現狀，經深入討探不斷

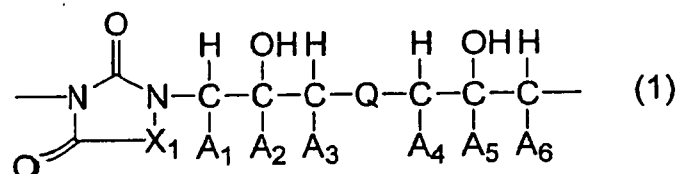
(4)

研究之結果發現，藉由含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構、咪唑啉三酮結構或三嗪三酮結構之聚合物的防反射膜形成組成物，可形成使用短波長之光的微影製程之優異防反射膜，完成本發明。

即，本發明係

(第1觀點) 一種形成防反射膜組成物，其特徵為含有具有式(1)表示之結構的聚合物及溶劑。

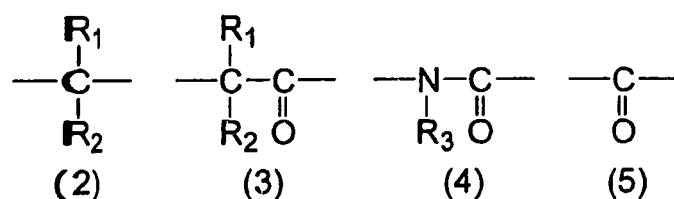
[化1]



{ 式中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 分別為氫原子、甲基或乙基； $X_1$ 為式(2)、式(3)、式(4)或式(5)

；

[化2]



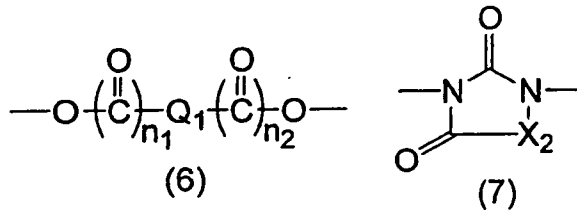
{ 式中， $R_1$ 及 $R_2$ 分別為氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基；又，該苯基可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所成群之基所取代，或 $R_1$ 與 $R_2$ 可互相連結形成碳原子數3~6之環； $R_3$ 為碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基；又，該苯基可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素



(5)

原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數 1~6 之烷硫基所成群之基所取代}；Q 爲式 (6) 或式 (7) 所示，

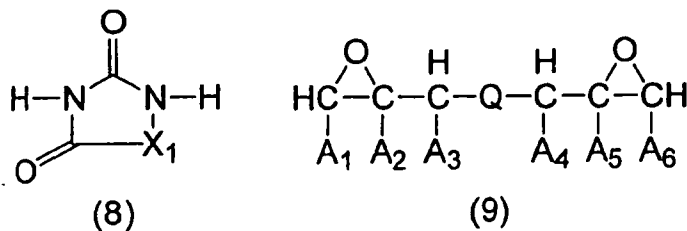
〔化 3〕



〔式中，Q<sub>1</sub> 爲碳原子數 1~10 之伸烷基、伸苯基、伸萘基或伸蒽基；又，該伸苯基、伸萘基、及伸蒽基分別可被選自碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數 1~6 之烷硫基所成群之基所取代；n<sub>1</sub> 及 n<sub>2</sub> 分別爲 0 或 1 之數；X<sub>2</sub> 爲式 (2)、式 (3) 或式 (5)〕。

(第 2 觀點) 如 (第 1 觀點) 記載之形成防反射膜組成物，其中具有該式 (1) 所示之結構的聚合物，係藉由式 (8) 表示之化合物與式 (9) 表示之化合物反應製造的聚合物。

〔化 4〕



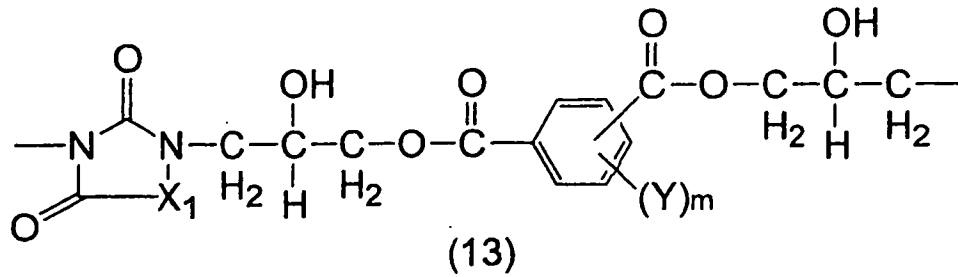
(式中，A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、X<sub>1</sub>、Q 爲與第 1 觀點之定義相同者)。

(第 3 觀點) 如 (第 1 觀點) 記載之形成防反射膜組成



(7)

〔化7〕



(式中， $X_1$ 為與第1觀點之定義相同者； $Y$ 為碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、或碳原子數1~6之烷硫基； $m$ 為0~4之整數；又， $m$ 為2~4時，該 $Y$ 可為相同或相異)。

(第6觀點)如(第1觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構的聚合物，係藉由式(8)表示之化合物與式(9)表示之化合物反應而製造的實質上有僅由式(1)所示之結構為構成聚合物的重覆單位結構之聚合物。

(第7觀點)如(第1觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構的聚合物，係藉由式(10)表示之化合物與式(11)表示之化合物反應而製造的實質上有僅由式(1)所示之結構為構成聚合物的重覆單位結構之聚合物。

(第8觀點)如(第2觀點)或(第6觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該式(8)所示之化合物為三聚異氰酸化合物或巴比土酸化合物。

(第9觀點)如(第2觀點)或(第6觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該式(9)所示之化合物為苯二

(8)

甲酸二環氧丙基酯化合物、對苯二甲酸二環氧丙基酯化合物、或異苯二甲酸二環氧丙基酯化合物。

(第10觀點)如(第3觀點)或(第7觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該式(10)所示之化合物為二環氧丙基三聚異氰酸化合物二環氧丙基巴比土酸化合物。

(第11觀點)如(第3觀點)或(第7觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該式(11)所示之化合物為巴比土酸化合物、苯二甲酸化合物、對苯二甲酸化合物、或異苯二甲酸化合物。

(第12觀點)如(第1觀點)記載之形成防反射膜組成物，其尚含有交聯性化合物。

(第13觀點)如(第12觀點)記載之形成防反射膜組成物，其尚含有酸化合物。

(第14觀點)如(第12觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該交聯性化合物為含有2~4個被羥甲基或烷氧基甲基取代之氮原子的含氮化合物。

(第15觀點)如(第13觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該酸化合物為磺酸化合物、碘鎂鹽系酸產生劑、或鎳鹽系酸產生劑。

(第16觀點)如(第13觀點)記載之形成防反射膜組成物，其中該酸化合物為碘鎂鹽系酸產生劑或鎳鹽系酸產生劑、與磺酸化合物之組合。

(第17觀點)一種防反射膜，其特徵為以(第1觀點)、(第16觀點)項中任一項記載之形成防反射膜組成物

(9)

塗佈於半導體基板上，並藉由燒成而得。

(第18觀點) 一種半導體裝置製造用之光阻圖型的形成方法，其特徵為包含以(第1觀點)～(第16觀點)項中任一項記載之形成防反射膜組成物塗佈於半導體基板上經燒成形成防反射膜的步驟，在該防反射膜上形成光阻層之步驟，將以該防反射膜與該光阻層被覆之半導體基板曝光的步驟，及在該曝光後使光阻層顯像之步驟。

(第19觀點) 如(第18觀點)記載之光阻圖型的形成方法，其中該曝光係藉ArF準分子雷射(193 nm)施行。

[發明之實施型態]

本發明之形成防反射膜組成物，含有具有式(1)所示之結構的聚合物及溶劑。又，本發明之形成防反射膜組成物，含有具有式(1)所示之結構的聚合物、交聯性化合物及溶劑。又，本發明之形成防反射膜組成物，含有具有式(1)所示之結構的聚合物、交聯性化合物、酸化合物及溶劑。又，本發明之形成防反射膜組成物，可含有其他之聚合物、吸光性化合物及界面活性劑等等。

本發明之形成防反射膜組成物中，具有式(1)所示之結構的聚合物為必要成份。本發明之形成防反射膜組成物的固形份中，具有式(1)所示之結構的聚合物所佔的比例，從防反射效果之點而言為50重量%以上，較佳為60重量%以上，例如50～100重量%、或60～99重量%、或70～95重量%。又，本發明之形成防反射膜組成物中，固

(10)

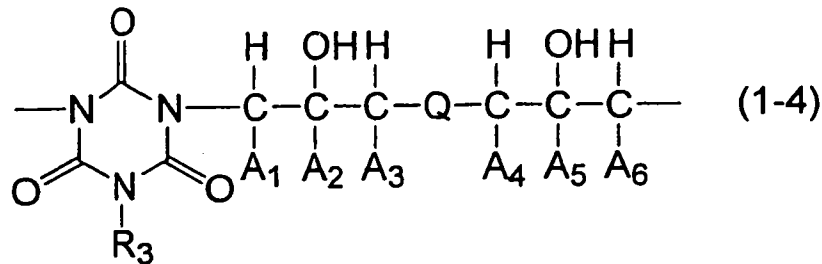
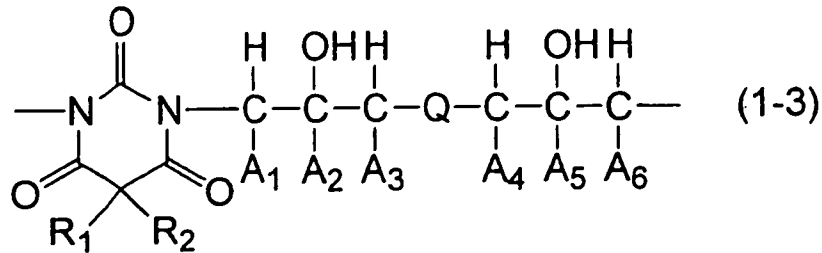
形份之比例只要各成份均勻溶解於溶劑，沒有特別的限制，例如 0.5 ~ 50 重量 %、或 1 ~ 30 重量 %、或 3 ~ 20 重量 %。於此，所謂固形份係指自形成防反射膜組成物之全成份減去溶劑成份者。

本發明之形成防反射膜組成物，含有具有式 (1) 所示之結構的聚合物。式 (1) 中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  及  $A_6$  分別為氫原子、甲基或乙基； $X_1$  為式 (2)、式 (3)、式 (4) 或式 (5)； $Q$  為式 (6) 或式 (7)；式 (2) 及式 (3) 中， $R_1$  及  $R_2$  分別為氫原子、碳原子數 1 ~ 6 之烷基、碳原子數 3 ~ 6 之烯基、苄基或苯基。烷基之具體例有甲基、乙基、異丙基、正丁基及環己基等。烯基之具體例有 2-丙烯基及 3-丁烯基等。又，該苯基可被選自碳原子數 1 ~ 6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1 ~ 6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數 1 ~ 6 之烷硫基所成群之基所取代。烷基之具體例為與上述相同之基。烷氧基之具體例有甲氧基、乙氧基、正戊氧基、異丙氧基及環己氧基等。烷硫基之具體例有甲硫基、乙硫基、正戊硫基、異丙硫基及環己硫基等。鹵素原子有氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。又， $R_1$  與  $R_2$  可互相連結形成包含  $R_1$  及  $R_2$  連結之碳原子數為碳原子數 3 ~ 6 之環。如此之環，有環丁烷環、環戊烷環及環己烷環等。

還有，式 (1) 中  $X_1$  為式 (3) 時，其結構為式 (1-3)； $X_1$  為式 (4) 時，其結構為式 (1-4)。

(11)

〔化8〕



式(4)中， $R_3$ 為碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基。又，該苯基可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所成群之基所取代。烷基、烯基、烷氧基及烷硫基之具體例為與上述相同之基。

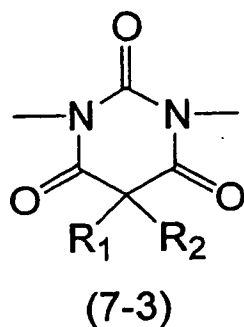
式(6)中， $Q_1$ 為碳原子數1~10之伸烷基、伸苯基、伸萘基、伸蔥基。又，該伸苯基、伸萘基、及伸蔥基分別可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所成群之基所取代。烷基、烷氧基、及烷硫基之具體例為與上述相同之基。烯基之具體例有伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸正戊基、伸環己基、及2-甲基伸丙基等。又， $Q_1$ 為伸苯基、伸萘基、或伸蔥基時，其連結之位置沒有特別的限制。即，例如，伸苯基有連結於1位與2位之情況、連結於1位與3位之情況、或連結於1位與4位之情況，伸萘基

(12)

有連結於1位與2位之情況、連結於1位與4位之情況、連結於1位與5位之情況、或連結於2位與3位之情況，伸蔥基有連結於1位與2位之情況、連結於1位與4位之情況、或連結於9位與10位之情況等，任一種均可。又， $n_1$ 及 $n_2$ 分別為0或1之數。

式(7)中， $X_2$ 為式(2)、式(3)或式(5)；又，式(7)中， $X_2$ 為式(3)時，其結構為式(7-3)。

〔化9〕

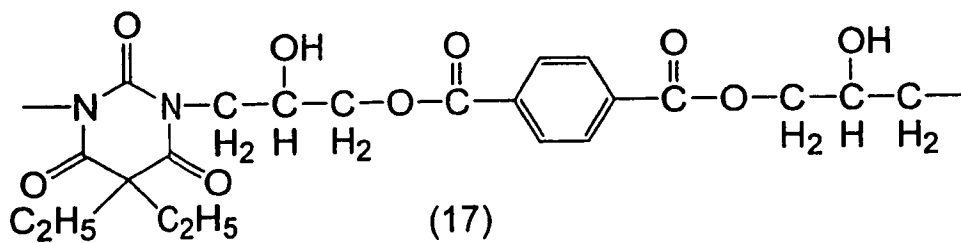
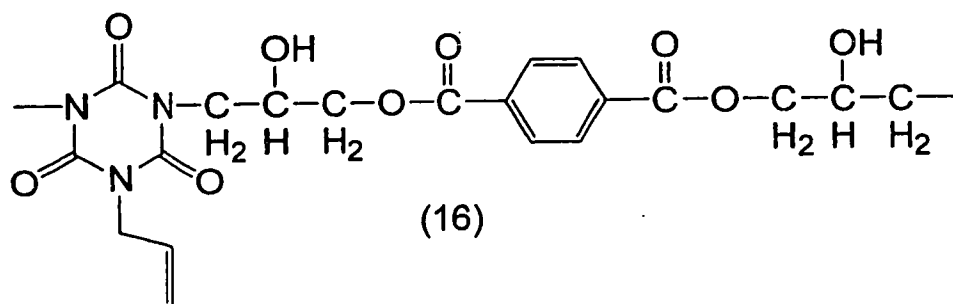
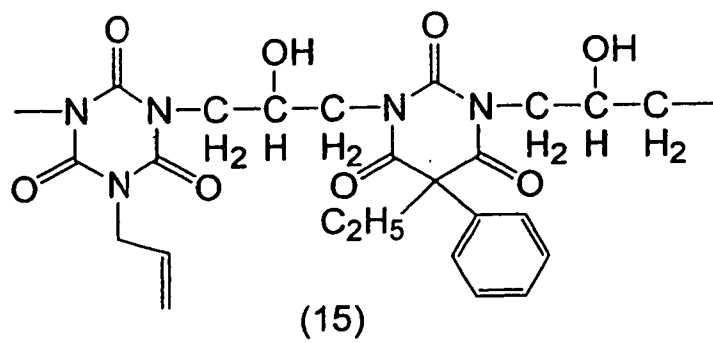
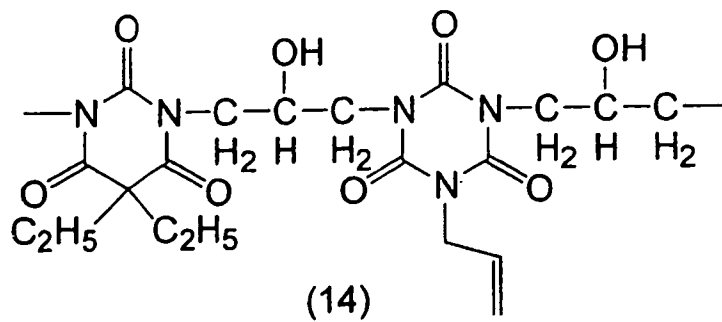


式(1)所示之結構有例如式(14)～式(32)等。



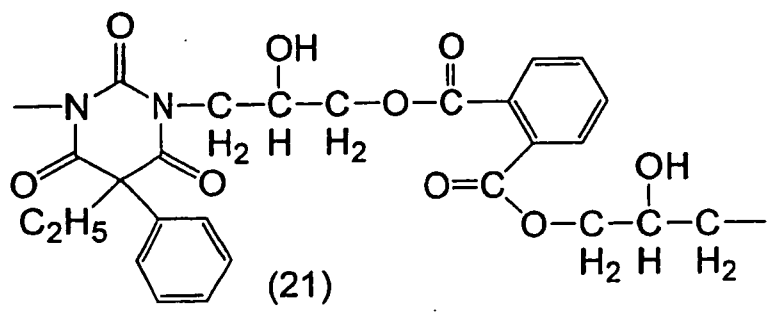
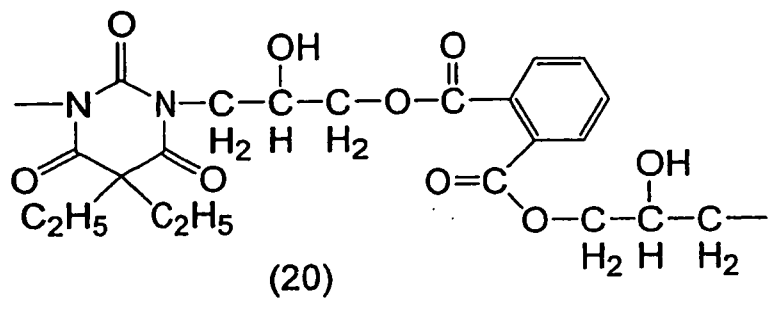
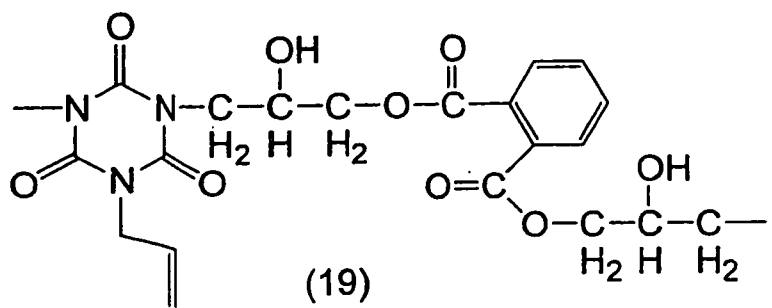
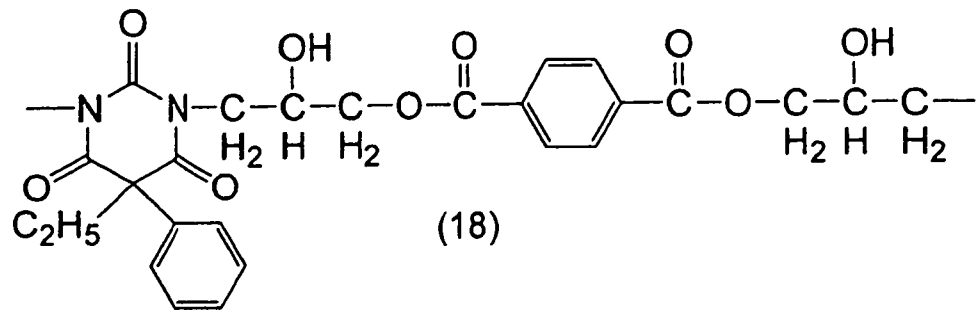
(13)

〔化10〕



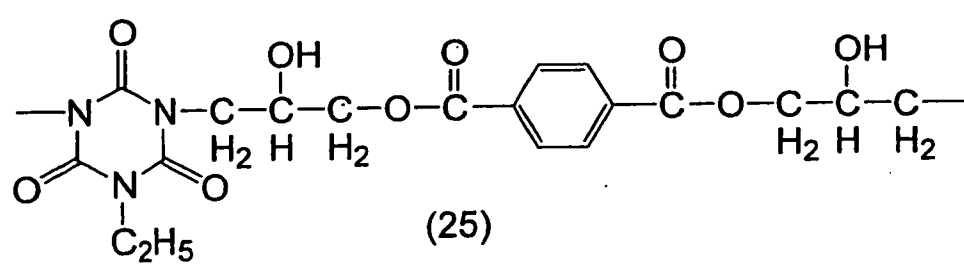
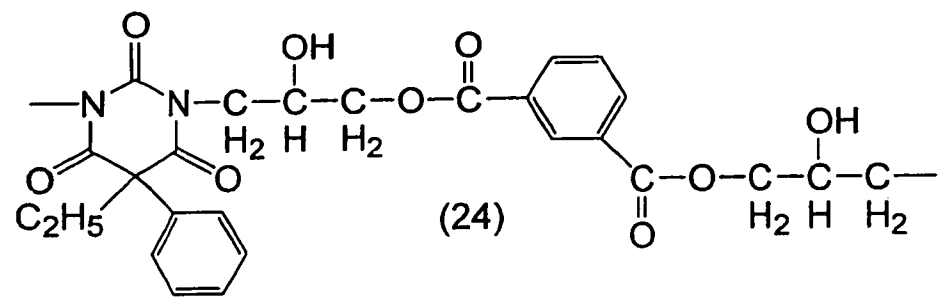
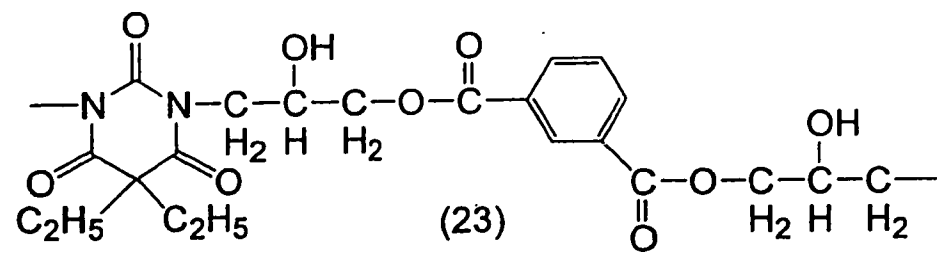
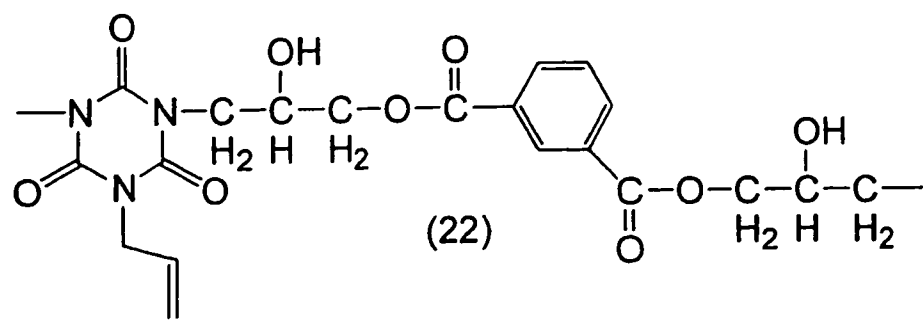
(14)

{ 化 11 }



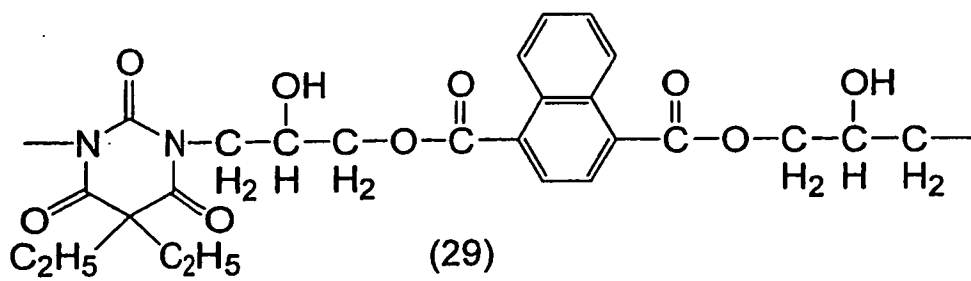
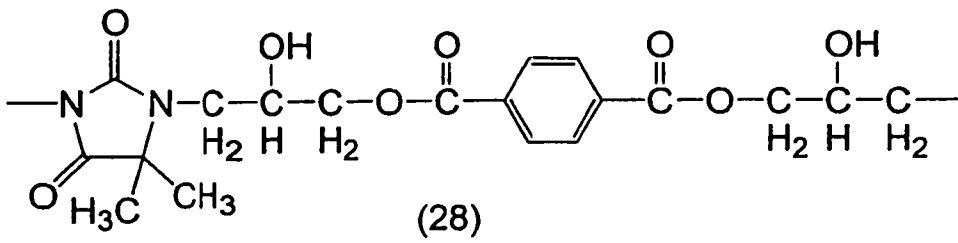
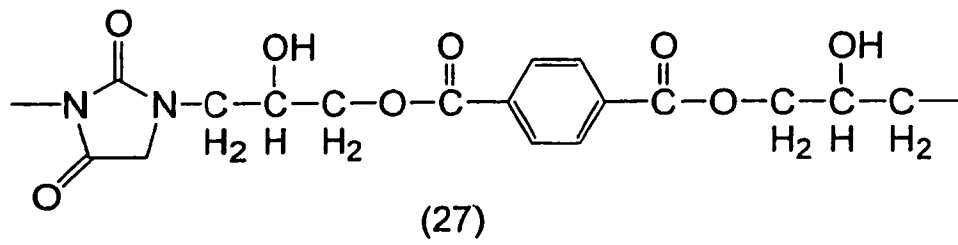
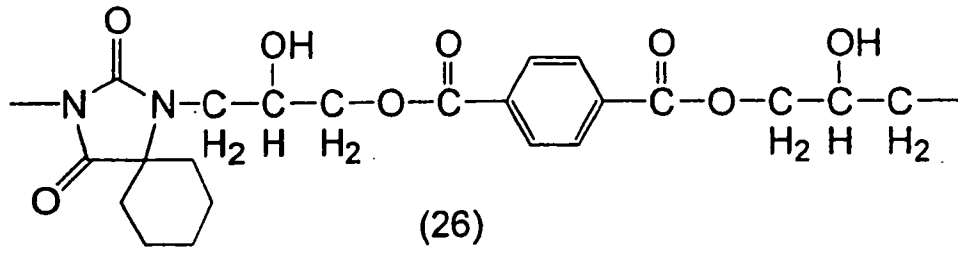
(15)

[ 化 12 ]



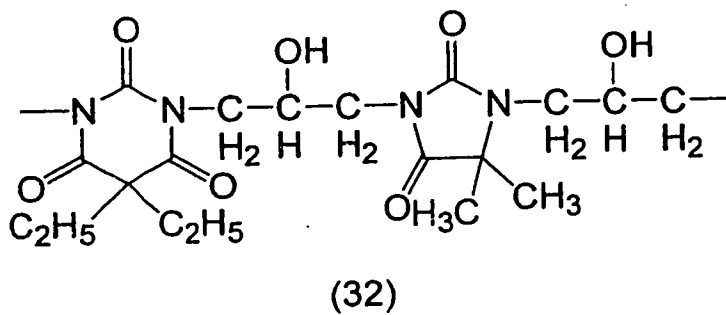
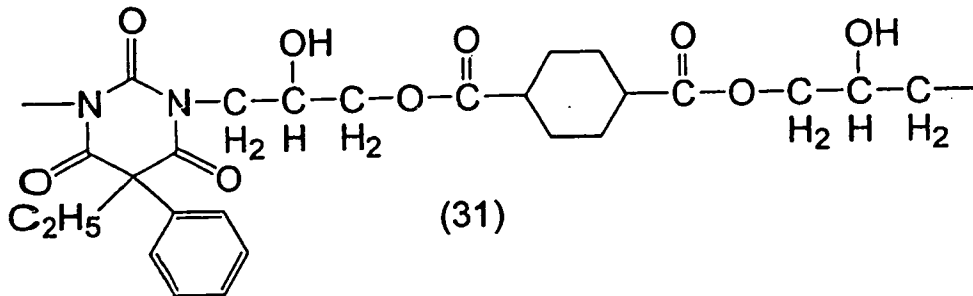
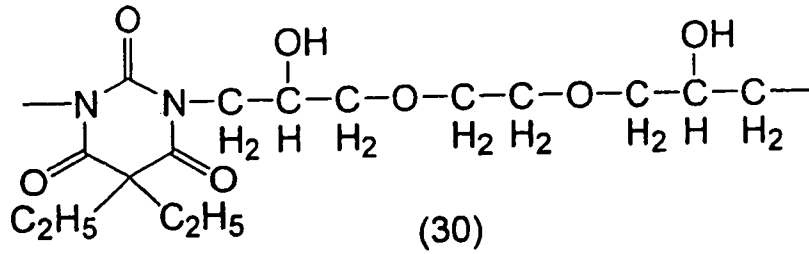
(16)

〔化13〕



(17)

〔化14〕



本發明之形成防反射膜組成物中所含的具有式(1)所示之結構的聚合物，例如可藉由式(8)所示之化合物與式(9)所示之化合物反應，製造而得。

式(8)所示之化合物與式(9)所示之化合物的反應，以在溶解於苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮及N-甲基吡咯烷酮等有機溶劑之溶液狀態下進行為佳。又，此反應中，可使用苄基三乙基銨氯化物、四丁基銨氯化物、及四乙基銨溴化物等季銨鹽做為催化劑。本反應之反應溫度、

(18)

反應時間依使用之化合物、濃度等而異，可由反應時間 0.1 ~ 100 小時、反應溫度 20 ~ 200 °C 之範圍適當選擇。使用催化劑時，對有機溶劑除外之使用化合物的全重量，可於 0.001 ~ 30 重量 % 之範圍使用。

又，反應中使用之式 (8) 及式 (9) 所示的化合物之比例，莫耳比為式 (8) 所示之化合物：式 (9) 所示之化合物為 3 : 1 ~ 1 : 3，較佳為 3 : 2 ~ 2 : 3，或 5 : 4 ~ 4 : 5，或 1 : 1。

式 (8) 所示之化合物與式 (9) 所示之化合物的反應，例如可依下述進行。將式 (8) 所示之化合物與式 (9) 所示之化合物依莫耳比為 5 : 4 ~ 4 : 5、或 1 : 1，兩化合物之合計濃度可達 10 ~ 40 重量 % 或 15 ~ 35 重量 % 之量溶解於適當的有機溶劑。接著，以對有機溶劑除外之反應中所使用化合物的全重量為 0.1 ~ 5 重量 % 或 0.5 ~ 3 重量 % 之比例添加苄基三乙基銨氯化物等季胺鹽。其後可於反應溫度 80 ~ 150 °C、反應時間 3 ~ 30 小時反應。藉由改變反應溫度及反應時間等，可調整所得聚合物之重量平均分子量。

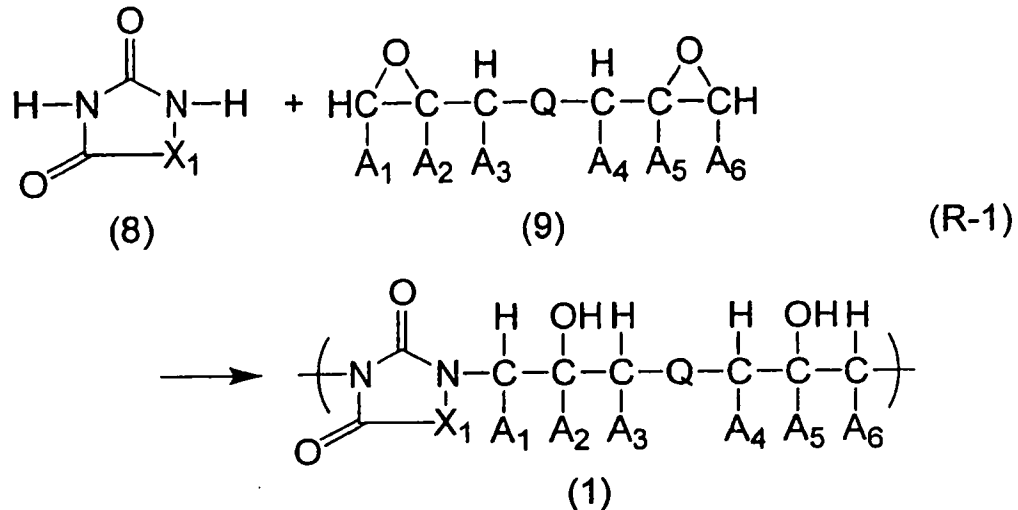
在式 (8) 與式 (9) 所示之化合物的反應中，式 (8) 之化合物的二個反應部位 (N-H 部份)，分別在與另外之式 (9) 的化合物之環氧部份之間引起環氧開環反應。其結果，引發式 (8) 與式 (9) 之化合物的加成聚合反應，生成具有式 (1) 所示之結構的聚合物。又，此聚合物推測係以式 (1) 所示之結構做為重覆的單位結構。

在製造具有式 (1) 所示之結構的聚合物中，僅使用

(19)

式 (8) 所示之化合物與式 (9) 所示之化合物時，所得聚合物如下述反應式 (R-1) 所示，推測係去除聚合物的兩端部份，具有實質上僅由式 (1) 所示之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

〔化 15〕



在製造具有式 (1) 所示之結構的聚合物中所使用之式 (8) 所示的化合物，有例如海因、5,5-二苯基海因、5,5-二甲基海因、5-乙基海因、5,5-伸丁基海因、5,5-伸戊基海因、5-(4-羥基苄基)海因、5-苯基海因、5-羥基甲基海因、及5-(2-氰基乙基)海因等海因化合物。

又，式 (8) 所示之化合物，有例如5,5-二乙基巴比土酸、5,5-二烯丙基巴比土酸、5-乙基-5-異戊基巴比土酸、5-烯丙基-5-異丁基巴比土酸、5-烯丙基-5-異丙基巴比土酸、5-β-溴烯丙基-5-伸丁基巴比土酸、5-乙基-5-(1-甲基-1-丁烯基)巴比土酸、5-異丙基-5-β-溴烯丙基巴比土酸、5-(1-環己

(20)

基) - 5-乙基巴比土酸、5-乙基-5-(1-甲基丁基)巴比土酸、5,5-二溴巴比土酸、5-苯基-5-乙基巴比土酸、及5-乙基-5-正丁基巴比土酸等巴比土酸化合物。

又，式(8)所示之化合物，有例如單烯丙基三聚異氰酸、單甲基三聚異氰酸、單丙基三聚異氰酸、單異丙基三聚異氰酸、單苯基三聚異氰酸、單苄基三聚異氰酸、一氯三聚異氰酸、及單乙基三聚異氰酸等三聚異氰酸化合物。

又，式(8)所示之化合物的具體例有乙二醯脲等。

在製造具有式(1)所示之結構的聚合物中所使用之式(9)所示的化合物，有例如對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,5-二甲基對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,5-二乙基對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四氯對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四溴對苯二甲酸二環氧丙基酯、2-硝基對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四氟對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,5-二羥基對苯二甲酸二環氧丙基酯、2,6-二甲基對苯二甲酸二環氧丙基酯、及2,5-二氯對苯二甲酸二環氧丙基酯等對苯二甲酸二環氧丙基酯化合物。又，異苯二甲酸二環氧丙基酯、2,3-二氯異苯二甲酸二環氧丙基酯、3-硝基異苯二甲酸二環氧丙基酯、2-溴異苯二甲酸二環氧丙基酯、2-羥基異苯二甲酸二環氧丙基酯、3-羥基異苯二甲酸二環氧丙基酯、2-甲氧基異苯二甲酸二環氧丙基酯、及5-苯基異苯二甲



(21)

酸二環氧丙基酯等異苯二甲酸二環氧丙基酯化合物。又，  
 苯二甲酸二環氧丙基酯、3-硝基苯二甲酸二環氧丙基酯  
 、3,4,5,6-四氯苯二甲酸二環氧丙基酯、4,5-二氯  
 苯二甲酸二環氧丙基酯、4-羥基苯二甲酸二環氧丙基酯  
 、4-硝基苯二甲酸二環氧丙基酯、4-甲基苯二甲酸二環  
 氧丙基酯、及3,4,5,6-四氟苯二甲酸二環氧丙基酯等  
 苯二甲酸二環氧丙基酯化合物。

又，式(9)所示之化合物有例如，2,6-萘二羧酸  
 二環氧丙基酯、1,2-萘二羧酸二環氧丙基酯、1,4-萘  
 二羧酸二環氧丙基酯、1,8-萘二羧酸二環氧丙基酯、1  
 ,2-環己烷二羧酸二環氧丙基酯、1,3-環己烷二羧酸  
 二環氧丙基酯、1,4-環己烷二羧酸二環氧丙基酯、及蒽  
 -9,10-二羧酸二環氧丙基酯等二環氧丙基酯化合物。

又，式(9)所示之化合物有例如，1,5-萘二醇二  
 環氧丙基醚、2,6-萘二醇二環氧丙基醚、1,2-萘二醇  
 二環氧丙基醚、1,4-萘二醇二環氧丙基醚、1,8-萘二  
 醇二環氧丙基醚、蒽-9,10-二醇二環氧丙基醚、二環  
 氧丙基間苯二酚、二環氧丙基鄰苯二、1,4-苯二醇二環  
 氧丙基醚、1,4-丁烷二醇二環氧丙基醚、1,6-己烷二  
 醇二環氧丙基醚、1,3-丙烷二醇二環氧丙基醚、1,5-  
 戊烷二醇二環氧丙基醚、及乙二醇二環氧丙基醚等二環氧  
 丙基醚化合物。

又，式(9)所示之化合物有例如，1,3-二環氧丙  
 基海因、1,3-二環氧丙基-5,5-二苯基海因、1,3-

(22)

二環氧丙基 - 5, 5 - 二甲基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 甲基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 乙基 - 5 - 苯基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 苄基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 海因乙酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 乙基 - 5 - 甲基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5, 5 - 伸丁烷基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5, 5 - 伸戊烷基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - (4 - 羥基苄基) 海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 苯基海因、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 羥基甲基海因、及 1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - (2 - 氰基乙基) 海因等二環氧丙基海因化合物。

又，式 (9) 所示之化合物有，例如 1, 3 - 二環氧丙基 - 5, 5 - 二乙基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 苯基 - 5 - 乙基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 乙基 - 5 - 異戊基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 烯丙基 - 5 - 異丁基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 烯丙基 - 5 - 異丙基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 -  $\beta$  - 溴烯丙基 - 5 - 伸丁基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 乙基 - 5 - (1 - 甲基 - 1 - 丁烯基) 巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 異丙基 - 5 -  $\beta$  - 溴烯丙基乙基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - (1 - 環己基) - 5 - 乙基巴比土酸、1, 3 - 二環氧丙基 - 5, 5 - 二烯丙基巴比土酸、及 1, 3 - 二環氧丙基 - 5 - 乙基 - 5 - 正丁基巴比土酸等二環氧丙基巴比土酸化合物。

在具有式 (1) 所示之結構的聚合物之製造中，式 (8

(23)

)及式(9)所示之化合物，可分別使用單獨一種亦可兩種以上組合使用。又，例如使用式(8)之化合物的單烯丙基三聚異氰酸、式(9)之化合物的對苯二甲酸二環氧丙基酯時，所得聚物料必成爲具有以式(16)所示之結構做爲重覆的單位結構之聚合物。又，例如使用式(8)之化合物的5,5-二乙基巴比土酸、式(9)之化合物的對苯二甲酸二環氧丙基酯與乙二醇二環氧丙基醚之兩種時，所得聚物料必成爲具有以式(17)與式(30)所示之結構做爲重覆的單位結構之聚合物。

本發明之形成防反射膜組成物中所含有的具有式(1)所示之結構的聚合物，可藉由式(10)所示之化合物與式(11)所示之化合物反應，製造而得。

式(10)與式(11)所示之化合物的反應，能以與該式(8)及式(9)所示之化合物的反應相同之條件進行。

又，反應中所使用之式(10)與式(11)所示的化合物之比例，莫耳比爲式(10)：式(11)爲3：1~1：3，較佳爲3：2~2：3，或5：4~4：5，或1：1。

式(10)所示之化合物與式(11)所示之化合物的反應，例如可依下述進行。將式(10)所示之化合物與式(11)所示之化合物依莫耳比爲5：4~4：5、或1：1，兩化合物之合計濃度可達10~40重量%或15~35重量%之量溶解於適當的有機溶劑。接著，以對有機溶劑除外之反應中所使用化合物的全重量爲0.1~5重量%或0.5~3重量%之比例，添加苄基三乙基胺氯化物季銨鹽。其後可於反應溫

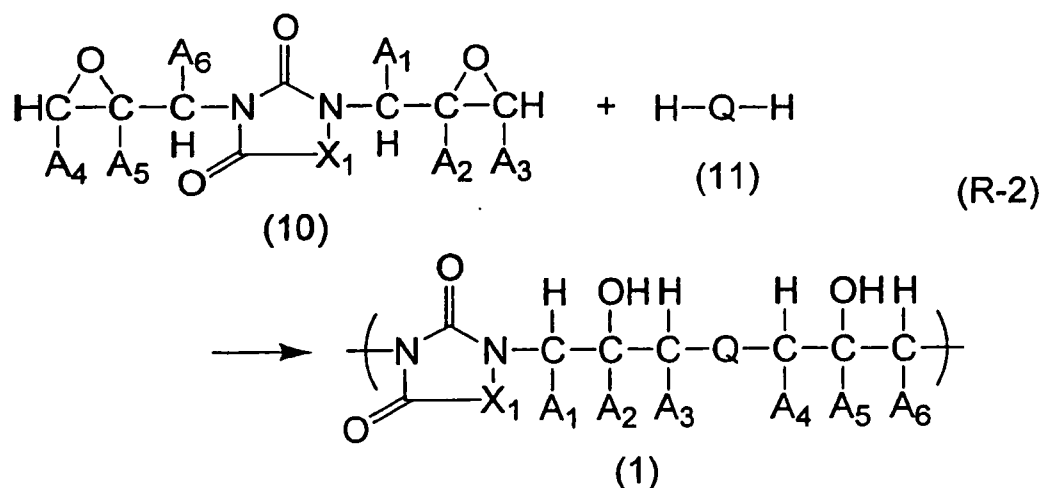
(24)

度 80 ~ 150°C、反應時間 3 ~ 30 小時反應。藉由改變反應溫度及反應時間等，可調整所得聚合物之重量平均分子量。

在式 (10) 與式 (11) 所示之化合物的反應中，式 (11) 之化合物的二個反應部位 (N-H 部份或 O-H 部份)，分別在與另外之式 (10) 的化合物之環氧環部份之間引起環氧開環反應。其結果，引發式 (10) 與式 (11) 之化合物的加成聚合反應，生成具有式 (1) 所示之結構的聚合物。又，此聚合物推測係藉由式 (1) 所示之結構的重覆而成。

在製造具有式 (1) 所示之結構的聚合物中，僅使用式 (10) 所示之化合物與式 (11) 所示之化合物時，所得聚合物如下述反應式 (R-2) 所示，推測係去除聚合物的兩端部份，具有實質上僅由式 (1) 所示之結構做為重覆的單位結之聚合物。

〔化 16〕



在製造具有式 (1) 所示之結構的聚合物中所使用之式 (10) 所示之化合物之具有例有，上述式 (9) 之具體例中的二環氧丙基海因化合物、及二環氧丙基巴比土酸化

(25)

合物等。又，進而有單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸、單乙基二環氧丙基三聚異氰酸、單丙基二環氧丙基三聚異氰酸、單異丙基二環氧丙基三聚異氰酸、單苯基二環氧丙基三聚異氰酸、一溴二環氧丙基三聚異氰酸、及單甲基二環氧丙基三聚異氰酸等二環氧丙基三聚異氰酸化合物。

在製造具有式(1)所示之結構的聚合物中所使用之式(11)所示的化合物之具體例有，上述式(8)之具體例中的乙二醯脲、海因化合物、及巴比土酸化合物等。

又，式(11)所示之化合物有，例如對苯二甲酸、2,5-二甲基對苯二甲酸、2,5-二乙基對苯二甲酸、2,3,5,6-四氟對苯二甲酸、2,3,5,6-四溴對苯二甲酸、2-硝基對苯二甲酸、2,3,5,6-四氟對苯二甲酸、2,5-二羥基對苯二甲酸、2,6-二甲基對苯二甲酸、及2,5-二氯對苯二甲酸等對苯二甲酸化合物。又，異苯二甲酸、2,3-二氯異苯二甲酸、3-硝基異苯二甲酸、2-溴異苯二甲酸、2-羥基異苯二甲酸、3-羥基異苯二甲酸、2-甲氧基異苯二甲酸、及5-苯基異苯二甲酸等異苯二甲酸化合物。又，苯二甲酸、3-硝基苯二甲酸、3,4,5,6-四氟苯二甲酸、4,5-二氯苯二甲酸、4-羥基苯二甲酸、4-硝基苯二甲酸、4-甲基苯二甲酸、及3,4,5,6-四氟苯二甲酸等苯二甲酸化合物。

又，式(11)所示之化合物有例如，2,6-萘二羧酸、1,2-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸、蒽-9,10-二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己

(26)

烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-丙烷二羧酸、及4-羥基安息香酸等羧酸化合物。又,1,5-萘二醇、2,6-萘二醇、1,2-萘二醇、1,4-萘二醇、1,8-萘二醇、間苯二酚、鄰苯二酚、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-苯二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,5-戊烷二醇、及乙二醇等羥基化合物。

在具有式(1)所示之結構的聚合物之製造中,式(10)及式(11)所示之化合物,可分別單獨一種使用亦可兩種以上組合使用。又,例如使用式(10)之化合物的單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸、式(11)之化合物的5,5-二乙基巴比土酸時,所得聚合物料必成爲具有以式(14)之結構做爲重覆的單位結構之聚合物。又,例如使用式(10)之化合物的單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸、式(11)之化合物的對苯二甲酸與5,5-二乙基巴比土酸之兩種時,所得聚合物料必成爲具有以式(14)與式(16)所示之結構做爲重覆的單位結構的聚合物。

本發明之形成防反射膜組成物中所含有的具有式(1)所示之結構的聚合物有,具有式(12)所示之結構的聚合物、及具有式(13)所示之結構的聚合物等。

式(13)中,Y爲碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基或碳原子數1~6之烷硫基;m爲0~4之整數;又,m爲2~4時,該Y可爲相同或相異。還有,m爲0~3時,(4-m)個其他之位

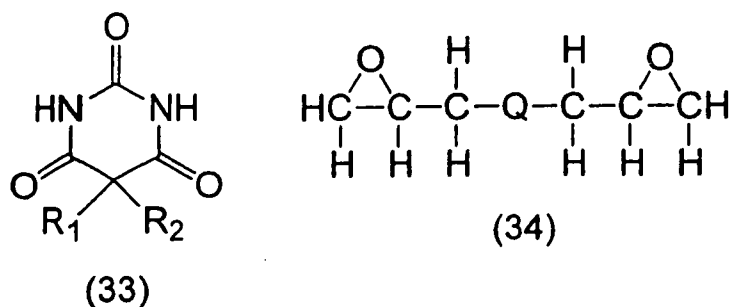
(27)

置為氫原子。

烷基之具體例有甲基、乙基、異丙基、正丁基及環己基等。烷氧基之具體例有甲氧基、乙氧基、正戊氧基、異丙氧基及環己氧基等。烷硫基之具體例有甲硫基、乙硫基、正戊硫基、異丙硫基及環己硫基等。鹵素原子有氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。

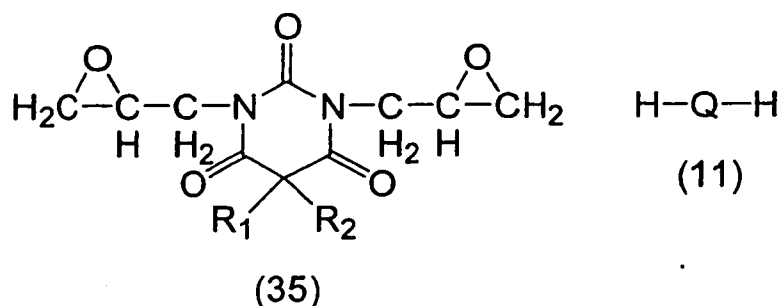
具有式(12)所示之結構的聚合物，例如可藉由式(33)所示之化合物與式(34)所示之化合物的反應製造而得。

[化17]



又，具有式(12)所示之結構的聚合物，例如可藉由式(35)所示之化合物與式(11)所示之化合物的反應製得。

[化18]



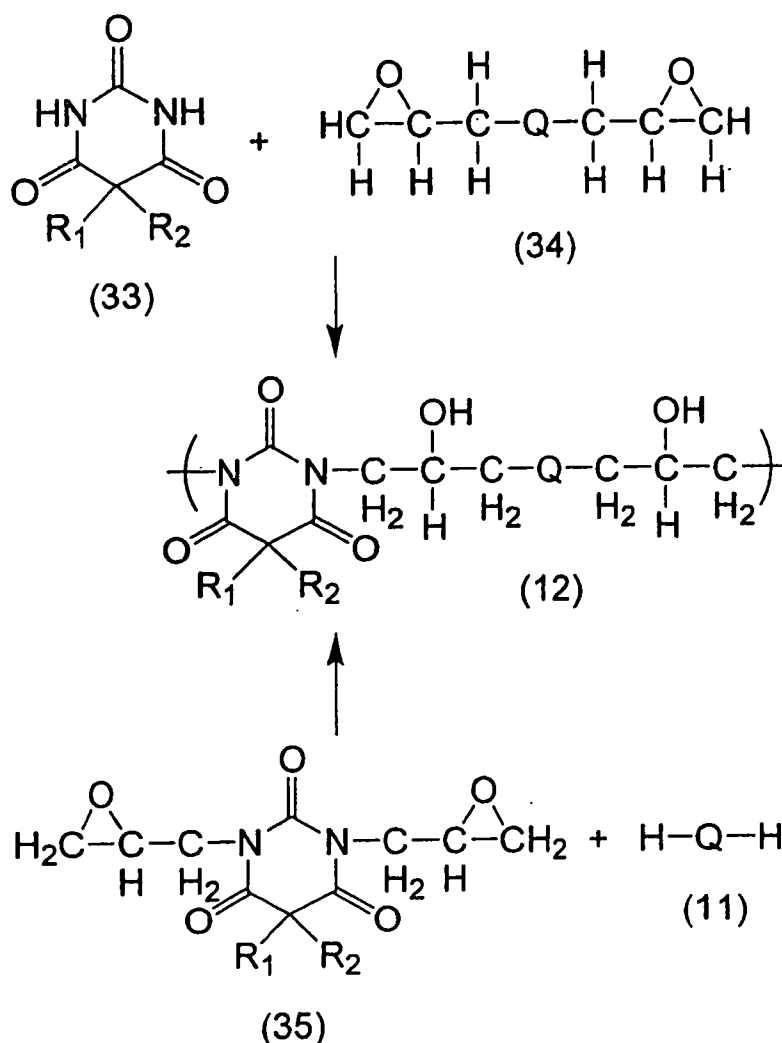
式(33)所示之化合物的具體例有上述之巴比土酸化合物。式(35)所示之化合物的具體例有上述之二環氧丙

(28)

基巴比土酸化合物。式(34)之具體例有，在式(9)所示之化合物的例示化合物中，式(9)中之 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 全部均為氫原子的化合物。

在具有式(12)所示之結構的聚合物之製造中，僅使用式(33)所示之化合物與式(34)所示之化合物時、或僅使用式(35)所示之化合物與式(11)所示之化合物時，所得聚合物與上述之反應式(R-1)及反應式(R-2)相同，推測係去除聚合物的兩端部份，具有實質上僅由式(12)所示之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

〔化19〕

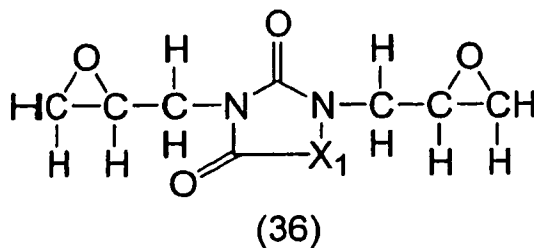




(29)

具有式 (13) 所示之結構的聚合物，例如可藉由式 (8) 所示之化合物與式 (37) 所示之化合物的反應製造而得。又，具有式 (13) 所示之結構的聚合物。例如可藉由式 (36) 所示之化合物與式 (38) 所示之化合物的反應製造而得。式 (36) 之具體例有，在式 (10) 所示之化合物的例示化合物中，式 (10) 中之  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  及  $A_6$  全部均為氫原子的化合物。式 (37) 所示之化合物的具體例有上述之對苯二甲酸二環氧丙基酯化合物、異苯二甲酸二環氧丙基酯化合物、及苯二甲酸二環氧丙基酯化合物等。式 (38) 所示之化合物的具體例有上述之對苯二甲酸化合物、異對苯二甲酸化合物、及苯二甲酸化合物等。

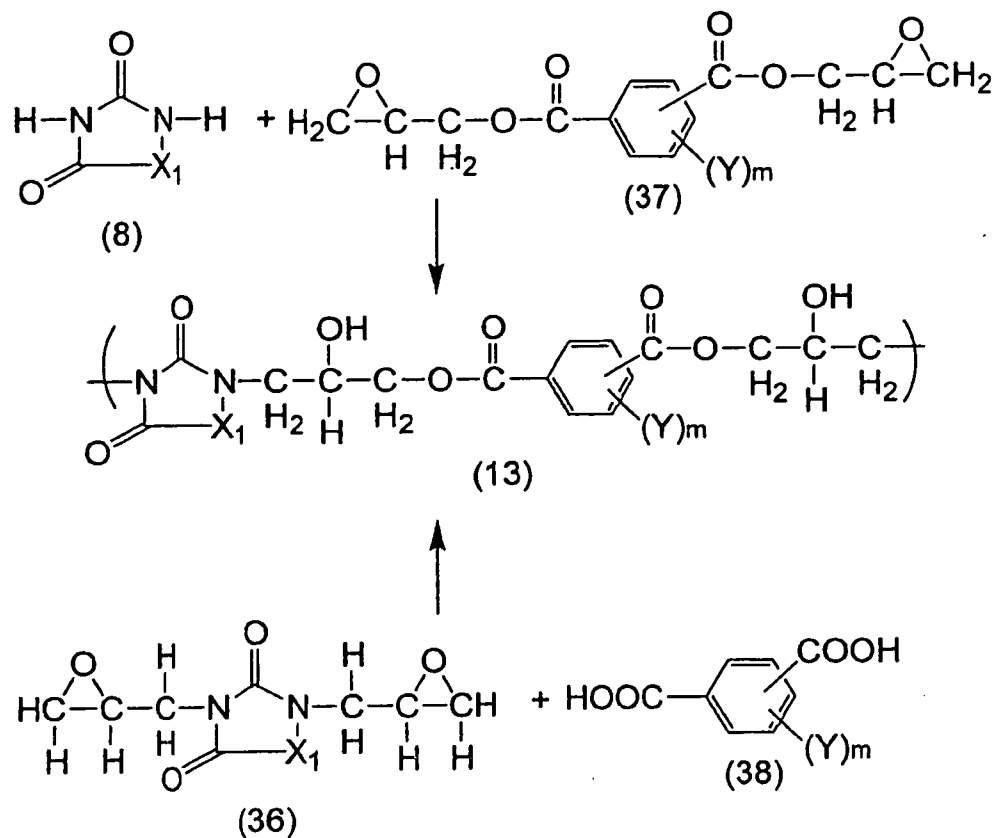
〔化 20〕



在具有式 (13) 所示之結構的聚合物之製造中，僅使用式 (8) 所示之化合物與式 (37) 所示之化合物時、或僅使用式 (36) 所示之化合物與式 (38) 所示之化合物時，所得聚合物與上述之反應式 (R-1) 及反應式 (R-2) 相同，推測係去除聚合物的兩端部份，具有實質上僅由式 (13) 所示之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

(30)

〔化 21〕



本發明之形成防反射膜組成物中所含有的具有式(1)所示之結構的聚合物，如上所述，可藉由式(8)所示之化合物與式(9)所示之化合物的反應、或式(10)所示之化合物與式(11)所示之化合物的反應製造而得。又，此等之反應中除式(8)~式(11)之化合物以外，因應需求可併用具有1~4個可與羥基、硫醇基、羧基及胺基等環氧基反應之基的化合物、及具有1~4個環氧基之化合物等其他的化合物。使用此等其他之化合物時，其使用量，對反應中所使用之式(8)與式(9)所示的化合物之合計量100重量份、或式(10)與式(11)所示之化合物的合計量100重量份，例如可使用1~100重量份、或5~50重量份、或10~25重量份。

(31)

具有1~4個可與羥基、硫醇基、羧基及胺基等環氧基反應之基的化合物有，例如乙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,4-萘二硫醇、2-二甲基胺基-1,3,5-三嗪-4,6-二硫醇、三-2-羧基乙基三聚異氰酸、三-3-羧基丙基三聚異氰酸、伸乙二胺、伸苯二胺、丙三醇、三乙醇胺、胺基苯酚及4,4'-二羥基二苯基砒等。

具有1~4個環氧基之化合物有，例如三(2,3-環氧丙基)三聚異氰酸、四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、雙酚A-二環氧丙基醚、及雙酚S-二環氧丙基醚等等。

本發明之形成防反射膜組成物中，具有式(1)所示之結構的聚合物，可使用一種聚合物，亦可使用兩種以上之聚合物的組合。

本發明之形成防反射膜組成物中所含的具有式(1)所示之結構的聚合物之分子量，重量平均分子量為例如1000~200000，或3000~100000，或4000~30000，或5000~20000。

本發明之形成防反射膜組成物可含有交聯性化合物。交聯性化合物沒有特別的限制，以使用至少具有二個交聯形成取代基之交聯性化合物為佳。例如可使用具有二個以上，例如2~6個、三異氰酸酯、環氧基、羧基甲基胺基、及烷氧基甲基胺基等可進行交聯反應之基的化合物。

交聯性化合物有，例如具有1~6個或2~4個之被羥甲基、或甲氧基甲基、乙氧基甲基、丁氧基甲基、及己氧基甲基等烷氧基甲基取代之氮原子的含氮化合物等。具體的

(32)

有，六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯并鳥糞胺、1, 3, 4, 6-四(甲氧基甲基)甘脲、1, 3, 4, 6-四(丁氧基甲基)甘脲、1, 3, 4, 6-四(羥基甲基)甘脲、1, 3-雙(羥基甲基)尿素、1, 1, 3, 3-四(丁氧基甲基)尿素、1, 1, 3, 3-四(甲氧基甲基)尿素、1, 3-雙(羥基甲基)-4, 5-二羥基-2-咪唑烷酮、及1, 3-雙(甲氧基甲基)-4, 5-二甲氧基-2-咪唑烷酮等含氮化合物等。又，三井薩依鐵庫股份有限公司製之甲氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名薩依梅魯300、301、303、305)、丁氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名馬依口多506、508)、甘脲化合物(商品名薩依梅魯1170、帕烏達林庫1174)、甲基化尿素樹脂(商品名UFR 65)、丁基化尿素樹脂(商品名UFR 300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VNA11HV)、大日本油墨化學工業股份有限公司製之尿素/甲醛系樹脂(商品名貝卡命丁-300S、P-955、N)等市售之含氮化合物等。又，交聯性化合物，可使用採用N-羥基甲基丙烯醯胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯醯基、N-乙氧基甲基丙烯醯胺、及N-丁氧基甲基甲基丙烯醯胺等被羥基甲基或烷氧基甲基取代之丙烯醯胺化合物或甲基丙烯醯胺化合物製造的聚合物。如此之聚合物有，例如聚(N-丁氧基甲基丙烯醯胺)、N-丁氧基甲基丙烯醯胺與苯乙烯之共聚物、N-羥基甲基甲基丙烯醯胺與甲基丙烯酸甲酯之共聚物、N-乙氧基甲基甲基丙烯醯胺與甲基丙烯酸苄基酯之共聚物、及N-丁氧基

(33)

甲基丙烯酸醯胺與甲基丙烯酸苄基酯及甲基丙烯酸2-羥基丙基酯之共聚物等。

此等交聯性化合物可藉由自縮合而引發交聯反應。又，可與具有式(1)所示之結構的聚合物中之羥基起交聯反應。藉由如此之交聯反應，使形成之防反射膜堅固。進而成爲對有機溶劑之溶解性低的防反射膜。交聯性化合物可單獨一種使用、或兩種以上組合使用。

本發明之形成防反射膜組成物可含有酸化合物。酸化合物有，例如對-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、吡啶鎊-對-甲苯磺酸酯、水楊酸、茨磺酸、磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、及吡啶鎊-1-萘磺酸等磺酸化合物，以及水楊酸、磺基水楊酸、檸檬酸、安息香酸及羥基安息香酸等羧酸化合物。又，酸化合物有，例如2,4,4,6-四溴環己二烯酮、苯偶因甲磺酸酯、2-硝基苄基甲磺酸酯、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、對-三氟甲基苯磺酸-2,4-二硝基苄基、苯基-雙(三氯甲基)-s-三嗪、及N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯等藉由光或熱產生酸之酸產生劑。又，酸化合物有，二苯基碘鎊六氟磷、二苯基碘鎊三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎊九氟正丁烷磺酸酯、二苯基碘鎊全氟正辛烷磺酸酯、二苯基碘鎊茨磺酸酯、雙(4-叔丁基苯基)碘鎊茨磺酸酯、及雙(4-叔丁基苯基)碘鎊三氟甲烷磺酸酯碘鎊鹽系酸產生劑，三苯基鎊六氟鎘酸酯、三苯基鎊氟正丁烷磺酸酯、三苯基鎊茨磺酸酯、及三苯基鎊二氟甲烷

(34)

磺酸酯等鑿鹽系酸產生劑，以及N-（三氟甲烷磺醯基）琥珀醯亞胺、N-（九氟正丁烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（茨磺醯氧基）琥珀醯亞胺、及N-（三氟甲烷磺醯氧基）萘二甲醯亞胺等磺醯亞胺化合物系酸產生劑等。酸化合物，以使用磺酸化合物、碘鎘鹽系酸產生劑、鑿鹽系酸產生劑、或磺醯亞胺化合物系酸產生劑為佳。

酸化合物可單獨一種使用、或兩種以上組合使用。例如，可單獨使用酸化合物之磺酸化合物。又，可使用酸化合物之磺酸化合物與碘鎘鹽系酸產生劑的組合、或磺酸化合物與鑿鹽系酸產生劑之組合、或磺酸化合物與磺醯亞胺化合物系酸產生劑之組合。

本發明之形成防反射膜組成物含有具有式（1）所示之結構的聚合物與交聯性化合物時，在固形份中，具有式（1）所示之結構的聚合物之含量為例如50~99重量%、或60~90重量%。在固形份中，交聯性化合物之含量為例如1~50重量%、或10~40重量%。

本發明之形成防反射膜組成物含有具有式（1）所示之結構的聚合物與交聯性化合物及酸化合物時，在固形份中，具有式（1）所示之結構的聚合物之含量為例如50~99重量%、或60~90重量%。又，在固形份中，交聯性化合物之含量為例如0.5~40重量%、或0.5~35重量%。又，在固形份中，酸化合物之含量為例如0.1~10重量%、或0.1~5重量%。

本發明之形成防反射膜組成物，因應需求而可含有其

(35)

他之聚合物、吸光性化合物、流變性調整劑、及界面活性劑等隨意成份。

其他之聚合物，有藉由加成聚合性之化合物製造而得的聚合物。例如藉由丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯醯胺化合物、甲基丙烯醯胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、馬來酸酐縮亞胺、馬來酸酐、及丙烯腈等加成聚合性化合物製造之加成聚合聚合物等。又，其他有例如聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺酸、聚碳酸酯、聚醚、苯酚酚醛、甲酚酚醛、及萘酚酚醛等。使用其他之聚合物時，在固形份中，其使用量為例如0.1~40重量%。

吸光性化合物，只要為在設置於防反射膜上之光阻層中的感光成份之感光特性波長區域，對光具有高吸收能者，沒有特別的限制均可使用。吸光性化合物例如可使用二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、偶氮化合物、萘化合物、蔥化合物、蔥醌化合物、三嗪化合物、三嗪三酮化合物、喹啉化合物等。以使用萘化合物、蔥化合物、三嗪化合物、三嗪三酮化合物較佳。具體例有，例如1-萘羧酸、2-萘羧酸、1-萘酚、2-萘酚、萘基乙酸、1-羥基-2-萘羧酸、3-羥基-2-萘羧酸、3,7-二羥基-2-萘羧酸、6-溴-2-羥基萘、2,6-萘二羧酸、9-蔥羧酸、10-溴-9-蔥羧酸、蔥-9,10-二羧酸、1-蔥羧酸、1-羥基蔥、1,2,3-蔥三醇、9-羥基甲基蔥、2,7,9-蔥三醇、安息香酸、4-羥基安息香酸、4-溴安息

(36)

香酸、3-碘安息香酸、2,4,6-三溴苯酚、2,4,6-三溴間苯二酚、3,4,5-三碘安息香酸、2,4,6-三碘-3-胺基安息香酸、2,4,6-三碘-3-羥基安息香酸、及2,4,6-三溴-3-羥基安息香酸等。使用吸光性化合物時，在固形份中，其使用量為例如0.1~40重量%。

流變性調整劑有，例如苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯甲酸二異丁酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸丁基異癸基酯等苯二甲酸化合物；己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己二酸辛基癸基酯等己二酸化合物；馬來酸二正丁酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二壬酯等馬來酸化合物；油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫糠基酯等油酸化合物；及硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸化合物等等。使用流變性調整劑時，在固形份中，其使用量為例如0.001~10重量%。

界面活性劑有，例如聚環氧乙烷十二烷基醚、聚環氧乙烷十八烷基醚、聚環氧乙烷十六烷基醚、聚環氧乙烷油烯基醚等聚環氧乙烷烷基醚類；聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷壬基苯酚醚等聚環氧乙烷烷基芳基醚類；聚環氧乙烷·聚環氧丙烷嵌段共聚物類；山梨糖醇單十二酸酯、山梨糖醇單十六酸酯、山梨糖醇單十八酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三十八酸酯等山梨糖醇脂肪酯類；聚環氧乙烷山梨糖醇單十二酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單十六醇酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單十八酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖



(37)

醇三硬脂酸酯等聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑。商品名耶夫多普 EF 301、EF-303、EF-352（多凱姆產品股份有限公司製），商品名美加華庫 F 171、F 173、R-08、R-30（大日本油墨化學工業股份有限公司製，夫洛拉多 FC 403、FC 431（住友 3M 股份有限公司製），商品名阿薩喜加多 AG 710、薩夫龍 S-382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、SC 106（旭硝子股份有限公司製）等氟系界面活性劑，及有機矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業股份有限公司製）等等。此等界面活性劑可單獨使用或兩種以上組合使用。使用界面活性劑時，在固形份中，其使用量為例如 0.0001~5 重量%。

本發明之形成防反射膜組成物中所使用的溶劑，只要為能溶解上述之固形份的溶劑，沒有特別的限制，均可使用。如此之溶劑有，例如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、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、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、及乳酸丁酯等等。此等溶劑可單獨使用或兩種以上組合使用。

(38)

進而，可混合使用丙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚乙酸酯等高沸點溶劑。

就本發明之之形成防反射膜組成物的使用，說明如下

藉由旋轉器、塗佈器等適當之方法，使本發明之形成防反射膜組成物塗佈於半導體基板上（例如矽／二氧化矽被覆基板、氮化矽基板、玻璃基板、及ITO基板等），其後藉由施行燒成形成防反射膜。施行燒成的條件可自燒成溫度 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、燒成時間 $0.3\sim 60$ 分鐘之間適當選擇。較佳為燒成溫度 $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、燒成時間 $0.5\sim 5$ 分鐘。於此，形成之防反射膜的膜厚為例如 $0.01\sim 3.0\ \mu\text{m}$ ，較佳為例如 $0.03\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、或 $0.03\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、或 $0.05\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 。

接著，在防反射膜上形成光阻層。光阻層之形成可藉由眾所周知的方法進行；即，在防反射膜上塗佈光阻組成物溶液及施行燒成。

塗佈於本發明之防反射膜上所形成的光阻，只要為能於曝光光感光者沒有特別的限制。負型光阻及正型光阻均可使用。由酚醛樹脂與1,2-萘醌二迭氮基磺酸酯所成之正型光阻有，由具有藉由酸分解使鹼溶解速度上升之基的黏合劑、與光酸產生劑所成之化學增強型光阻；由藉由酸分解使光阻之鹼溶解速度上升的低分子化合物、與鹼可溶性黏合劑、及光酸產生劑所成之化學增強型光阻；及由具有藉由酸分解使鹼溶解速度上升之基的黏合劑、與藉由酸分解使光阻之鹼溶解速度上升的低分子化合物、及光酸產

(39)

生劑所成之化學增強型光阻等等。又，例如，Proc. SPIE，第3999卷，330～334頁（2000年）；Proc. SPIE，第3999卷，357～364頁（2000年）；Proc. SPIE，第3999卷，365～374頁（2000年）上記載之含氟原子聚合物系光阻。

其次，透過所定之光罩施行曝光。曝光時可使用KrF準分子雷射（波長248 nm）、ArF準分子雷射（波長193 nm）、及F<sub>2</sub>準分子雷射（波長157 nm）等。曝光後，因應需求可施行曝光後加熱（PEB）。曝光後加熱，可由加熱溫度70～150℃、加熱時間0.3～10分鐘適當選擇。

接著，以顯像液進行顯像。藉此，例如使用正型光阻時，去除曝光之部份的光阻，形成光阻圖型。

顯像液有，氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物之水溶液，氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等氫氧化季銨之水溶液，乙醇胺、丙胺、乙烯二胺等胺之水溶液等鹼性水溶液。進而，此等顯像液中可添加界面活性劑等。顯像之條件可由溫度5～50℃、時間10～300秒之中適當選擇。

然後，以如此形成之光阻圖型做為保護膜，施行防反射膜之去除及半導體基板之加工。防反射膜之去除，係使用四氟甲烷、全氟環丁烷（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>）、全氟丙烷（C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>）、三氟甲烷、一氧化碳、氫氣、氧氣、氮氣、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮、及三氟化氮等氣體而施行。

在半導體基板上形成本發明的防反射膜之前，可形成

(40)

平坦化膜或填縫材料層。在使用具有大段差或孔洞之半導體基板時，以形成平坦化膜及填縫材料層為佳。

又，塗佈本發明之形成防反射膜組成物的半導體基板，可於其表面以CVD法等形成無機系之防反射膜，再於其上形成本發明之防反射膜。

進而，本發明之防反射膜係防止基板與光阻的相互作用之層；為具有防止光阻中所使用之材料、或光阻曝光時生成的物質對基板之不良作用的功能之層，亦為具有防止加熱燒成時由基板生成的物質擴散至上層之光阻的功能之層，及可使用為減少由於半導體基板電介質層造成之光阻層的平衡效果之障壁層。

又，藉由形成防反射膜組成物形成之防反射膜，使用於採用雙鑲嵌製程之形成通孔的基板，可填充通孔之間隙做為埋填材料使用。又，亦可使用為將具有凹凸之半導體基板表面平坦化的平坦化材料。

#### 【實施方式】

以實施例更具體的說明本發明如下。本發明並不限定於此等例。

#### 〔實施例〕

##### <合成例1>

將單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸（四國化成工業股份有限公司製）100 g、5，5-二乙基巴比土酸66.4 g、及

(41)

苄基三乙基銨氯化物 4.1 g，溶解於丙二醇單甲醚 682 g 後，於 130℃ 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6800。還有，所得聚合物推定係以式 (14) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

&lt; 合成例 2 &gt;

將單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸 6.9 g、5-苯基-5-乙基巴比土酸 5.8 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.3 g，溶解於丙二醇單甲醚 52.1 g 後，於 130℃ 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6900。還有，所得聚合物推定係以式 (15) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

&lt; 合成例 3 &gt;

將苯二甲酸二環氧丙基酯（長瀨化學科技股份有限公司製，商品名 EX 711）50.0 g、單烯丙基三聚異氰酸（四國化成工業股份有限公司製）30.4 g，及苄基三乙基銨氯化物 2.0 g，溶解於丙二醇單甲醚 330 g 後，於 130℃ 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2000。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

(42)

## &lt; 合成例 4 &gt;

將對苯二甲酸二環氧丙基酯 50.0 g、5,5-二乙基巴比土酸 33.1 g、及苄基三乙基銨氯化物 2.0 g，溶解於丙二醇單甲醚 340 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 11100。還有，所得聚合物推定係以式 (17) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 5 &gt;

將對苯二甲酸二環氧丙基酯 7.0 g、5-苯基-5-乙基巴比土酸 5.8 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.3 g，溶解於丙二醇單甲醚 52.2 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 12700。還有，所得聚合物推定係以式 (18) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 6 &gt;

將苯二甲酸二環氧丙基酯（長瀨化學科技股份有限公司製，商品名 EX 721）10.0 g、單烯丙基三聚異氰酸 6.4 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.4 g，溶解於丙二醇單甲醚 67.2 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物

(43)

進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 4700。還有，所得聚合物推定係以式 (19) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

#### < 合成例 7 >

將苯二甲酸二環氧丙基酯 50.0 g、5,5-二乙基巴比土酸 29.8 g、及苄基三乙基銨氯化物 1.8 g，溶解於丙二醇單甲醚 326.3 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6600。還有，所得聚合物推定係以式 (20) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

#### < 合成例 8 >

將苯二甲酸二環氧丙基酯 7.7 g、5-苯基-5-乙基巴比土酸 5.8 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.3 g，溶解於丙二醇單甲醚 55.3 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6600。還有，所得聚合物推定係以式 (21) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

#### < 合成例 9 >

將異苯二甲酸二環氧丙基酯 (長瀨化學科技股份有限公司製，商品名 FCA 016) 10.0 g、單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸 4.9 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.33 g，溶解於

(44)

丙二醇單甲醚 76.2 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 5700。還有，所得聚合物推定係以式 (22) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 10 &gt;

將異苯二甲酸二環氧丙基酯 10.0 g、5,5-二乙基巴比土酸 5.4 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.3 g，溶解於丙二醇單甲醚 61.0 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 5300。還有，所得聚合物推定係以式 (23) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 11 &gt;

將異苯二甲酸二環氧丙基酯 8.6 g、5-苄基-5-乙基巴比土酸 5.8 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.3 g，溶解於丙二醇單甲醚 58.8 g 後，於 130°C 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 4000。還有，所得聚合物推定係以式 (24) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 12 &gt;

將單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸 7.0 g、5,5-二乙基巴比土酸 7.1 g、乙二醇二環氧丙基醚 3.3 g、及苄基



(45)

三乙基銨氫化物 0.4 g，溶解於丙二醇單甲醚 71.4 g 後，於 130℃ 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 3900。還有，所得聚合物推定係以式 (14) 之結構與式 (30) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

&lt; 合成例 13 &gt;

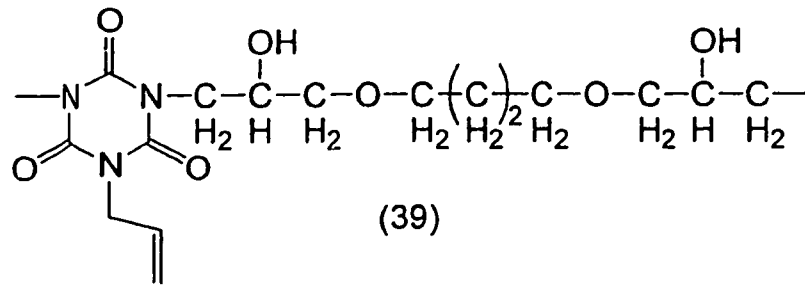
將對苯二甲酸 3.0 g、單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸 5.0 g、及苄基三乙基銨氫化物 0.2 g，溶解於丙二醇單甲醚 32.8 g 後，於 130℃ 反應 24 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 17800。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

&lt; 合成例 14 &gt;

將對苯二甲酸二環氧丙基酯 630.0 g、1,4-丁二醇二環氧丙基醚 427.35 g、單烯丙基三聚異氰酸 737.49 g、及苄基三乙基銨氫化物 49.60 g，溶解於丙二醇單甲醚 7377.74 g 後，於 130℃ 反應 4 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 9600。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構與式 (39) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

(46)

〔化 22〕



## &lt; 合成例 15 &gt;

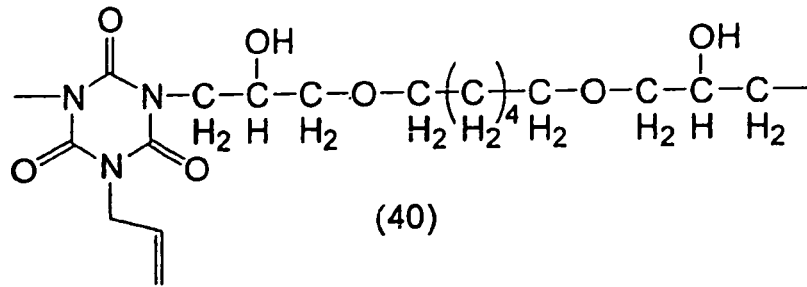
將對苯二甲酸二環氧丙基酯 2.00 g、1,4-丁二醇二環氧丙基醚 5.43 g、單烯丙基三聚異氰酸 5.85 g、及苄基三乙基銨氫化物 0.39 g，溶解於丙二醇單甲醚 54.69 g 後，於 130℃ 反應 4 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 5600。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構與式 (39) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 16 &gt;

將對苯二甲酸二環氧丙基酯 3.00 g、1,6-己二醇二環氧丙基醚 2.34 g、單烯丙基三聚異氰酸 3.51 g、及苄基三乙基銨氫化物 0.24 g，溶解於丙二醇單甲醚 36.36 g 後，於 130℃ 反應 4 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 8800。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構與式 (40) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

(47)

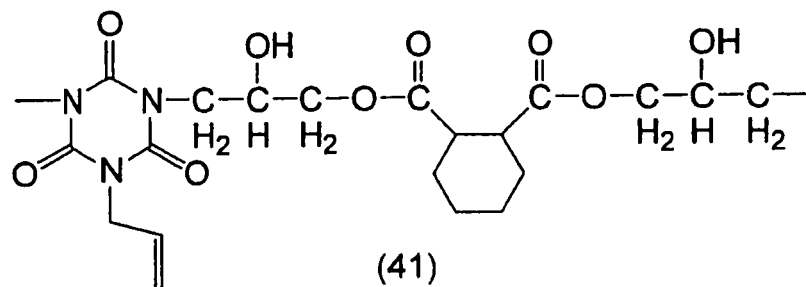
〔化 23〕



&lt; 合成例 17 &gt;

將對苯二甲酸二環氧丙基酯 3.00 g、1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 5.47 g、單烯丙基三聚異氰酸 5.85 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.39 g，溶解於丙二醇單甲醚 58.84 g 後，於 130℃ 反應 4 小時即得含聚合物溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6600。還有，所得聚合物推定係以式 (16) 之結構與式 (41) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

〔化 24〕



&lt; 合成例 18 &gt;

將 1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 15.70 g、對苯二甲酸二環氧丙基酯 15.00 g、單烯丙基三聚異氰酸 17.56 g、及苄基三乙基銨氯化物 1.18 g，溶解於丙二醇單甲醚

(48)

197.78 g後，於130℃反應24小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行GPC分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為12800。還有，所得聚合物推定係以式(16)之結構與式(41)之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

< 合成例 19 >

將1,2-環己烷二羧酸環氧丙基酯24.92 g、對苯二甲酸二環氧丙基酯6.98 g、單烯丙基三聚異氰酸18.03 g、及苄基三乙基銨氯化物1.21 g，溶解於丙二醇單甲醚204.63 g後，於130℃反應24小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行GPC分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為9600。還有，所得聚合物推定係以式(16)之結構與式(41)之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

< 合成例 20 >

將1,2-環己烷二羧酸環氧丙基酯7.70 g、對苯二甲酸二環氧丙基酯25.01 g、單烯丙基三聚異氰酸18.91 g、及苄基三乙基銨氯化物1.27 g，溶解於丙二醇單甲醚211.64 g後，於130℃反應24小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行GPC分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為18450。還有，所得聚合物推定係以式(16)之結構與式(41)之結構做為重覆的單位結構之聚合

(49)

物。

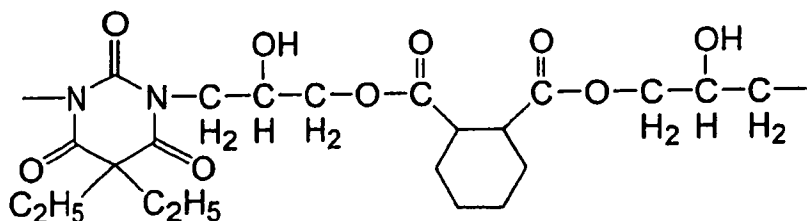
## &lt; 合成例 21 &gt;

將 1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 4.00 g、單烯丙基三聚異氰酸 2.34 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.16 g，溶解於環己酮 26.00 g 後，於 140°C 反應 24 小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 7000。還有，所得聚合物推定係以式 (41) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

## &lt; 合成例 22 &gt;

將 1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 4.00 g、5, 5-二乙基巴比土酸 2.55 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.16 g，溶解於環己酮 26.00 g 後，於 140°C 反應 24 小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 5500。還有，所得聚合物推定係以式 (42) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

〔化 25〕



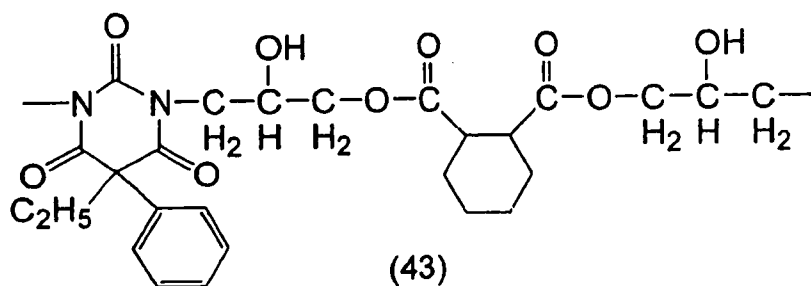
(42)

## &lt; 合成例 23 &gt;

(50)

將 1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 4.00 g、5-苯基-5-乙基巴比土酸 3.22 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.16 g，溶解於環己酮 29.51 g 後，於 140°C 反應 24 小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 5200。還有，所得聚合物推定係以式 (43) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

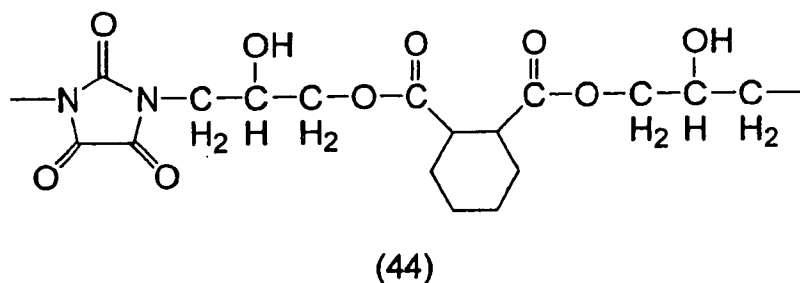
〔化 26〕



&lt; 合成例 24 &gt;

將 1, 2-環己烷二羧酸環氧丙基酯 4.00 g、乙二醯脲 1.58 g、及苄基三乙基銨氯化物 0.16 g，溶解於環己酮 22.95 g 後，於 140°C 反應 24 小時即得含聚合物之溶液。所得聚合物進行 GPC 分析之結果，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量為 4800。還有，所得聚合物推定係以式 (44) 之結構做為重覆的單位結構之聚合物。

〔化 27〕



(51)

## 〔實施例 1〕

在含有合成例 1 所得之聚合物 2 g 的溶液 10 g 中，加入四甲氧基甲基甘脲（三井薩依鐵庫股份有限公司製，商品名帕烏達林庫 1174）0.5 g、吡啶鎊一對一甲苯磺酸酯 0.05 g、丙二醇單甲醚 23 g、及乳酸乙酯 31 g，調成溶液。其後使用孔徑  $0.10 \mu\text{m}$  之聚乙烯製的微濾網過濾，再使用孔徑  $0.05 \mu\text{m}$  之聚乙烯製的微濾網過濾，即調製成形成防反射膜組成物之溶液。

## 〔實施例 2 ~ 24〕

與實施例 1 同樣的，在含有合成例 2 ~ 24 所得之聚合物 2 g 的溶液 10 g 中，分別加入四甲氧基甲基甘脲（三井薩依鐵庫股份有限公司製，商品名帕烏達林庫 1174）0.5 g、吡啶鎊一對一甲苯磺酸酯 0.05 g、丙二醇單甲醚 23 g、及乳酸乙酯 31 g，調成溶液。其後使用孔徑  $0.10 \mu\text{m}$  之聚乙烯製的微濾網過濾，再使用孔徑  $0.05 \mu\text{m}$  之聚乙烯製的微濾網過濾，即調製成形成防反射膜組成物之溶液。

## 〔實施例 25〕

在含有合成例 1 所得之聚合物 4.7 g 的溶液 23.3 g 中，加入三苯基鑿六氟銻酸酯 0.11 g、四甲氧基甲基甘脲 1.2 g、吡啶鎊一對一甲苯磺酸酯 0.06 g、丙二醇單甲醚 9.6 g、及乳酸乙酯 65.8 g，調成溶液。其後使用孔徑  $0.10 \mu\text{m}$  之

(52)

聚乙烯製的微濾網過濾，再使用孔徑  $0.05 \mu\text{m}$  之聚乙烯製的微濾網過濾，即調製成形成防反射膜組成物之溶液。

[ 實施例 26 ~ 33 ]

除分別使用下述之化合物替代三苯基鎔六氟鎢酸酯以外，與實施例 25 同樣的進行，調製成形成防反射膜組成物之溶液。三苯基鎔三氟甲烷磺酸酯（實施例 26）、三苯基鎔九氟正丁烷磺酸酯（實施例 27）、N-（三氟甲烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺（實施例 28）、二苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯（實施例 29）、雙（苯基磺醯基）重氮甲烷（實施例 30）、苯基-雙（三氟甲基）-s-三嗪（實施例 31）、N-（三氟甲烷磺醯氧基）萘二甲醯亞胺（實施例 32）、及雙（4-叔丁基苯基）碘鎗三氟甲烷磺酸酯（實施例 33）。

< 對光阻溶劑之洗提試驗 >

藉由旋轉器將實施例 1 ~ 33 調製的形成防反射膜組成物之溶液塗佈於半導體基板（矽晶圓）上。在加熱板上於  $205^\circ\text{C}$  施行燒成 1 分鐘，形成防反射膜（膜厚  $0.10 \mu\text{m}$ ）。將此防反射膜浸漬於光阻中所使用之溶劑，例如乳酸乙酯、及丙二醇單甲醚，確認不溶於其溶劑。

< 與光阻互混試驗 >

在藉由實施例 1 ~ 33 調製的形成防反射膜組成物之溶



(53)

液所形成的防反射膜（膜厚  $0.23 \mu\text{m}$ ）之上層，藉由旋轉器塗佈市售之光阻溶液（住友化學工業股份有限公司製，商品名 PAR 710）。在加熱板上於  $90^\circ\text{C}$  加熱 1 分鐘。使光阻曝光後，施行  $90^\circ\text{C}$  1.5 分鐘之曝光後加熱（PEB）。在使光阻顯像後，測定防反射膜之膜厚，確認由實施例 1～33 調製之形成防反射膜組成物溶液所得的防反射膜，不與光阻層產生互混。

#### < 光學參變數之試驗 >

藉由旋轉器將實施例 1～33 調製之形成防反射膜組成物溶液塗佈於矽晶圓上。在加熱板上於  $205^\circ\text{C}$  施行燒成 1 分鐘，形成防反射膜（膜厚  $0.06 \mu\text{m}$ ）。接著，使用分光橢圓對稱器（J. A. 烏魯蘭公司製、VUV-VASE、VU-302），測定此等防反射膜在波長  $193 \text{ nm}$  之折射率（n 值）、及衰減係數（k 值）。評估結果如表 1 所示。

#### < 乾式蝕刻速度之測定 >

藉由旋轉器將實施例 1～33 調製之形成防反射膜組成物溶液塗佈於矽晶圓上。在加熱板上於  $205^\circ\text{C}$  施行燒成 1 分鐘，形成防反射膜。然後，使用日本薩依遠鐵飛庫公司製之 RIE 系統 ES 401，測定在使用  $\text{CF}_4$  為乾式蝕刻氣體之條件下的乾式蝕刻速度（每一單位時間之膜厚的減少量）。

又，同樣的藉由旋轉器將光阻溶液（住友化學工業股份有限公司製，商品名 PAR 710）塗佈於矽晶圓上，在加

(54)

熱板上於 90℃ 加熱 1 分鐘，形成光阻層。然後，使用日本薩依遠鐵飛庫公司製之 RIE 系統 ES 401，測定在使用 CF<sub>4</sub> 為乾式蝕刻氣體之條件下的乾式蝕刻速度。進行藉由實施例 1~33 形成之防反射膜、與住友化學工業股份有限公司製之光阻 PAR 710 的乾式蝕刻速度之比較。結果如表 1 所示。表 1 中，選擇比係以光阻 PAR 710 之乾蝕刻速度為 1 時，藉由各實施例形成之防反射膜的蝕刻速度。

(55)

〔表 1〕

	n 值	k 值	選擇比
實施例 1	1.83	0.31	1.78
實施例 2	1.86	0.50	1.52
實施例 3	1.83	0.43	1.56
實施例 4	1.62	0.40	1.55
實施例 5	1.68	0.55	1.29
實施例 6	1.78	0.44	1.56
實施例 7	1.57	0.36	1.54
實施例 8	1.64	0.46	1.41
實施例 9	1.72	0.35	1.52
實施例 10	1.51	0.28	1.56
實施例 11	1.62	0.42	1.42
實施例 12	1.78	0.26	1.96
實施例 13	1.74	0.41	1.57
實施例 14	1.84	0.38	1.65
實施例 15	1.87	0.33	1.73
實施例 16	1.84	0.37	1.52
實施例 17	1.85	0.34	1.61
實施例 18	1.83	0.33	1.57
實施例 19	1.85	0.25	1.54
實施例 20	1.81	0.40	1.59
實施例 21	1.86	0.20	1.52
實施例 22	1.65	0.14	1.50
實施例 23	1.71	0.34	1.32
實施例 24	1.64	0.07	1.55
實施例 25	1.82	0.32	1.78
實施例 26	1.82	0.32	1.78
實施例 27	1.82	0.32	1.78
實施例 28	1.82	0.32	1.78
實施例 29	1.82	0.32	1.78
實施例 30	1.82	0.32	1.78
實施例 31	1.82	0.32	1.78
實施例 32	1.82	0.32	1.78
實施例 33	1.82	0.32	1.78

(56)

由此可知，藉由本發明之形成防反射膜組成物所得的防反射膜，對193 nm之光具有充分有效的折射率與衰減係數。對光阻具有大的乾式蝕刻速度之選擇比。因此，可縮短藉由乾式蝕刻去除防反射膜之所需時間，又，能抑制隨藉由乾式蝕刻去除防反射膜所導致的光阻層之膜厚減少的不佳現象。

#### < 光阻圖型形狀之評估 >

藉由旋轉器將實施例4、5及7調製之形成防反射膜組成物溶液塗佈於矽晶圓上。在加熱板上於205℃施行燒成1分鐘，形成防反射膜（實施例4之膜厚為0.031  $\mu\text{m}$ 、實施例5之膜厚為0.094  $\mu\text{m}$ 、實施例7之膜厚為0.098  $\mu\text{m}$ ）。在此防反射膜之上，藉由旋轉器塗佈市售之光阻溶液（JSR股份有限公司製，商品名AR 1221J），在加熱板上於130℃加熱90秒鐘，形成光阻膜（膜厚0.25  $\mu\text{m}$ ）。接著，使用ASML公司製之PAS 5500/1100掃描器（波長193 nm、NA、 $\delta$ ：0.75、0.89/0.55（環狀）），於顯像後光阻之線寬及其線間之寬度均為0.09  $\mu\text{m}$ 。穿過設定如此之線9條所形成的光罩進行曝光。其後，在加熱板上於130℃施行90秒鐘之曝光後加熱。冷卻後，以工業規格之60秒單槳式攪動步驟，使用0.26規範之四甲基銨氫氧化物水溶液為顯像液，進行顯像。

以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察所得光阻圖型之剖面。結果觀察到所得光阻圖型之形狀均具有良好的直邊之

(57)

下端形狀。

又，依下述之方法決定焦點深度界限。即，上述曝光，以最適焦點位置為基準，將焦點之位置以 $0.1\ \mu\text{m}$ 上下移動，其後藉由顯像處理形成光阻圖型。然後，形成之9條光阻線中，形成5條以上之線時為合格，殘餘之線數為4條以下時為不合格。可獲得合格之結果的焦點位置之任一種的上下寬度，為焦點深度界限。結果，焦點深度界限，任一種均為0.5以上。

又，使用實施例1及實施例26所調製之形成防反射膜組成物，藉由與上述同樣的方法形成光阻圖型。以掃描式電子顯鏡（SEM）觀察所得光阻圖型之剖面的結果，實施例1之情況為略有拉尾形狀的光阻圖型；實施例26之情況為有良好的直邊之下端形狀的光阻圖型。

〔發明之功效〕

本發明係，為形成在短波長之光，尤其是ArF準分子雷射（波長193 nm）具有強吸收之防反射膜的組成物。所得防反射膜能有效吸收來自半導體基板之反射光。

藉由本發明能提供在使用ArF準分子雷射等之精細加工中，有效吸收來自半導體基板之反射光、不與光阻層造成互混的防反射膜。

藉由本發明能提供具有比光阻之蝕刻速度大的防反射膜。

又，藉由使用本發明之防反射膜，能在使用ArF準分

(58)

子雷射（波長193 nm）等之微影製程中，形成良好的形狀之光阻圖型。

第094111341號專利申請案中文申請專利範圍修正本

修正

民國 101 年

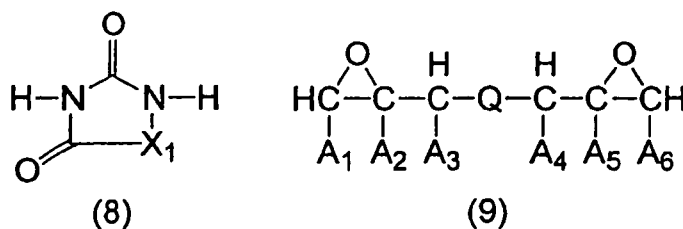
2 月 22 日

修正

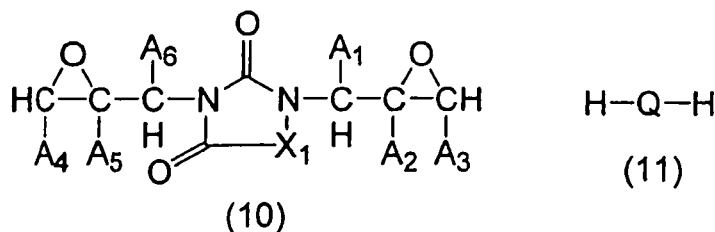
## 十、申請專利範圍

1. 一種使用於微影製程之形成防反射膜組成物，其特徵為含有藉由式(8)表示之化合物與式(9)表示之化合物反應所製造或藉由式(10)表示之化合物與式(11)表示之化合物反應所製造具有式(1)表示之結構的聚合物及溶劑，

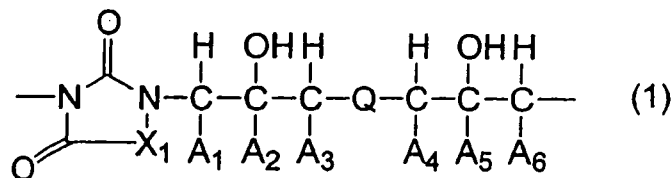
〔化1〕



〔化2〕

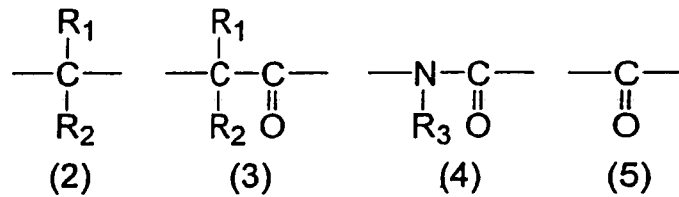


〔化3〕



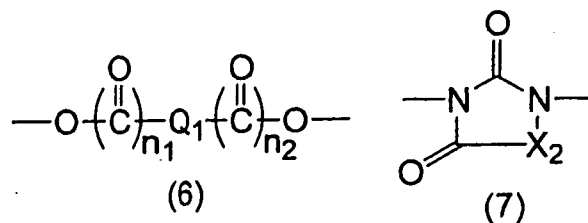
{ 式中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 分別為氫原子、甲基或乙基； $X_1$ 為式(2)、式(3)、式(4)或式(5)

〔化4〕



〔式中， $R_1$ 及 $R_2$ 分別為氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基；又，該苯基可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所取代，或 $R_1$ 與 $R_2$ 可互相連結形成碳原子數3~6之環； $R_3$ 為碳原子數1~6之烷基、碳原子數3~6之烯基、苄基或苯基；又，該苯基可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所成羣之基所取代〕； $Q$ 為式(6)或式(7)所示，

〔化5〕

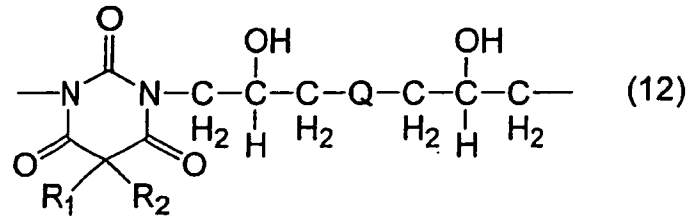


〔式中， $Q_1$ 為碳原子數1~10之伸烷基、伸苯基、伸萘基或伸蔥基；又，該伸苯基、伸萘基、及伸蔥基分別可被選自碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~6之烷硫基所成羣之基所取代； $n_1$ 及 $n_2$ 分別為0或1之數； $X_2$ 為式(2)、式(3)或式(5)〕。



2. 如申請專利範圍第1項之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構為式(12)表示之結構，

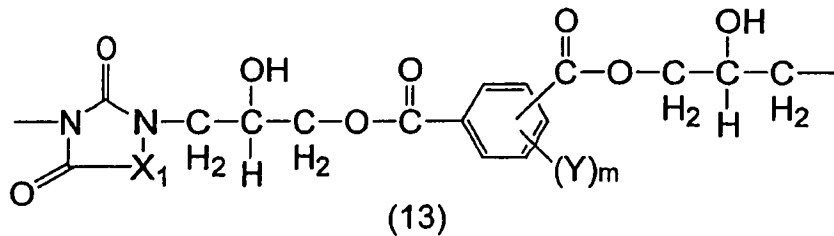
[化6]



(式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Q$ 為與申請專利範圍第1項之定義相同者)。

3. 如申請專利範圍第1項之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構式(13)表示之結構，

[化7]



(式中， $X_1$ 為與申請專利範圍第1項之定義相同者； $Y$ 為碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、或碳原子數1~6之烷硫基； $m$ 為0~4之整數；又， $m$ 為2~4時，該 $Y$ 可為相同或相異)。

4. 如申請專利範圍第1項之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構的聚合物，係藉由式(8)表示之化合物與式(9)表示的化合物反應而製造之實質上具有僅由式(1)所示之結構為構成聚合物的重覆單位結構之聚合物。

5. 如申請專利範圍第1項之形成防反射膜組成物，其中具有該式(1)所示之結構的聚合物，係藉由式(10)表示之化合物與式(11)表示的化合物反應而製造之實質上具有僅由式(1)所示之結構為構成聚合物的重覆單位結構之聚合物。

6. 如申請專利範圍第1或4項之形成防反射膜組成物，其中該式(8)所示之化合物為三聚異氰酸化合物或巴比土酸化合物。

7. 如申請專利範圍第1或4項之形成防反射膜組成物，其中該式(9)所示之化合物為苯二甲酸二環氧丙基酯化合物、對苯二甲酸二環氧丙基酯化合物、或異苯二甲酸二環氧丙基酯化合物。

8. 如申請專利範圍第1或5項之形成防反射膜組成物，其中該式(10)所示之化合物為二環氧丙基三聚異氰酸化合物或二環氧丙基巴比土酸化合物。

9. 如申請專利範圍第1或5項之形成防反射膜組成物，其中該式(11)所示之化合物為巴比土酸化合物、苯二甲酸化合物、對苯二甲酸化合物、或異苯二甲酸化合物。

10. 如申請專利範圍第1項之形成防反射膜組成物，其尚含有交聯性化合物。

11. 如申請專利範圍第10項之形成防反射膜組成物，其尚含有酸化合物。

12. 如申請專利範圍第10項之形成防反射膜組成物，其中該交聯性化合物為含有2~4個被羥甲基或烷氧基甲基

取代之氮原子的含氮化合物。

13. 如申請專利範圍第11項之形成防反射膜組成物，其中該酸化合物為磺酸化合物、碘鎘鹽系酸產生劑、或鑾鹽系酸產生劑。

14. 如申請專利範圍第11項之形成防反射膜組成物，其中該酸化合物為碘鎘鹽系酸產生劑或鑾鹽系酸產生劑、與磺酸化合物之組合。

15. 一種防反射膜，其特徵為以申請專利範圍第1~14項中任一項之形成防反射膜組成物塗佈於半導體基板上，並藉由燒成而得。

16. 一種半導體裝置製造用的光阻圖型之形成方法，其特徵為包含以申請專利範圍第1~14項中任一項之形成防反射膜組成物塗佈於半導體基板上經燒成形成防反射膜的步驟、在該防反射膜上形成光阻層之步驟，將以該防反射膜與該光阻層被覆之半導體基板曝光的步驟，及在該曝光後使光阻層顯像之步驟。

17. 如申請專利範圍第16項之光阻圖型的形成方法，其中該曝光係藉由ArF準分子雷射（波長193 nm）施行。