



(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 201739842 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：106103679

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/08 (2006.01)

C08G77/26 (2006.01)

C08J7/04 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/04 日本

JP2016-020151

(71)申請人：A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：王曉偉 WANG, XIAOWEI (CN)；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

表面處理用組成物及使用其之光阻圖案之表面處理方法

SURFACE TREATMENT COMPOSITION AND SURFACE TREATMENT METHOD OF RESIST
PATTERN USING THE SAME

(57)摘要

本發明之課題是提供一種塗布性優良的表面處理用組成物，其能夠使光阻圖案的耐熱性提升，並且降低對溶劑的溶解性。又，提供一種光阻圖案的表面處理方法，其使用該表面處理用組成物，以及提供一種光阻圖案的形成方法，其使用該表面處理用組成物。本發明之解決手段是一種光阻圖案的表面處理用組成物，其特徵為其包含溶媒、與可溶於前述溶媒的聚矽氧烷化合物而成，且構成前述聚矽氧烷化合物的矽原子係與經氮取代之烴基鍵結，且前述烴基中之與矽原子直接鍵結的原子為碳原子。又，一種使用該組成物的表面處理方法，以及光阻圖案的形成方法。

發明摘要

※ 申請案號：106103679

※ 申請日：106/02/03

※IPC 分類：G08L 83/08 (2006.01)

G08G 77/26 (2006.01)

G08I 7/04 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

表面處理用組成物及使用其之光阻圖案之表面處理方法
SURFACE TREATMENT COMPOSITION AND SURFACE
TREATMENT METHOD OF RESIST PATTERN USING THE SAME

【中文】

本發明之課題是提供一種塗布性優良的表面處理用組成物，其能夠使光阻圖案的耐熱性提升，並且降低對溶劑的溶解性。又，提供一種光阻圖案的表面處理方法，其使用該表面處理用組成物，以及提供一種光阻圖案的形成方法，其使用該表面處理用組成物。

本發明之解決手段是一種光阻圖案的表面處理用組成物，其特徵為其包含溶媒、與可溶於前述溶媒的聚矽氧烷化合物而成，且構成前述聚矽氧烷化合物的矽原子係與經氮取代之烴基鍵結，且前述烴基中之與矽原子直接鍵結的原子為碳原子。又，一種使用該組成物的表面處理方法，以及光阻圖案的形成方法。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

表面處理用組成物及使用其之光阻圖案之表面處理方法
SURFACE TREATMENT COMPOSITION AND SURFACE
TREATMENT METHOD OF RESIST PATTERN USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明關於表面處理用組成物及使用其之光阻圖案之表面處理方法。

【先前技術】

[背景技術]

【0002】於以LSI等半導體積體電路，及FPD之顯示面的製造、濾色器、熱感頭(thermal head)等電路基板的製造等爲首的廣泛領域中，爲了細微元件的形成或爲了進行細微加工，迄今利用著光微影技術。一般藉由光微影所形成的光阻圖案被利用來作爲蝕刻遮罩等。

【0003】近年，謀求進一步提升光阻圖案的蝕刻耐性。又，雙圖案化(Double Patterning)之際，謀求降低第一次的光阻圖案對用於第二次的光阻圖案之光阻組成物所含之有機溶劑的溶解性。

【0004】該等的解決方法之一有：對所形成的光阻圖案，進行化學性或物理性處理，藉此而將光阻圖案的表面予以改質的方法(冷凍(freezing)處理)。就冷凍處理的具體方法而言，有提案各種各樣的方法。例如，在專利文獻1及專利文獻2有揭示使用含矽聚合物的冷凍處理方

法。惟，並未揭示具體的聚合物構造等細節，且不清楚關於何種的含矽聚合物是有效的。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]美國專利申請案公開第2006/0281030號說明書

[專利文獻2]美國專利申請案公開第2007/0048675號說明書

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】本發明之目的為提供一種塗布性優良的表面處理用組成物，其能夠使光阻圖案的耐熱性提升，並且降低對溶劑的溶解性。又，目的為提供一種使用該表面處理用組成物之光阻圖案的表面處理方法，以及一種使用該表面處理用組成物之光阻圖案的形成方法。

[解決課題之手段]

【0007】本發明之光阻圖案的表面處理用組成物，係特徵為包含溶媒、可溶於前述溶媒的聚矽氧烷化合物而成，而其中構成前述聚矽氧烷化合物的矽原子與經氮取代之烴基鍵結，且前述烴基中之與矽原子直接鍵結的原子為碳原子。

【0008】又，本發明之光阻圖案之表面處理方法，係特徵為其包含使前述表面處理用組成物接觸於顯影完畢的光阻圖案表面而成。

【0009】又，本發明之光阻圖案的形成方法，係特徵為其包含下述而成：

將光阻組成物塗布於基板而使光阻組成物層形成，
曝光前述光阻組成物層，

藉由顯影液將曝光完畢的光阻組成物層顯影而使光阻圖案形成，

使前述表面處理用組成物接觸於前述光阻圖案表面而形成被覆層，

藉由清洗處理除去剩餘的前述組成物。

[發明效果]

【0010】若依據本發明，則能夠使光阻圖案的耐熱性提升，並且降低對溶劑的溶解性。又，本發明為塗布性優良的表面處理用組成物，能夠藉由簡易的方法而形成耐熱性及耐溶劑性優良的光阻圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0011】表面處理用組成物

本發明之表面處理用組成物(以下有簡單地稱為「組成物」之情形)，係含有溶媒、與可溶於前述溶媒的聚矽氧烷化合物而成者。以下，針對本發明之組成物所含的各成分，詳細地進行說明。

【0012】(A)聚矽氧烷化合物

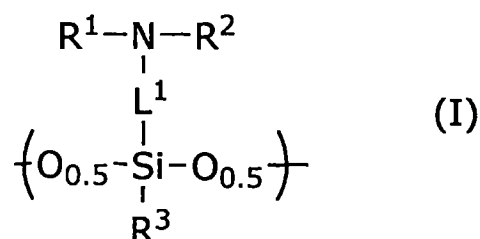
本發明之聚矽氧烷化合物，係特徵為構成化合物的

矽原子與經氮取代之烴基鍵結，且前述烴基中之與矽原子直接鍵結的原子為碳原子。

【0013】聚矽氧烷係指包含 Si-O-Si 鍵結的聚合物。在本發明中所使用的聚矽氧烷，係具有前述特定有機取代基的有機聚矽氧烷。這樣的聚矽氧烷除經氮取代之烴基之外，一般是具有矽烷醇基或烷氧基矽基者。這樣的矽烷醇基及烷氧基矽基是意味直接鍵結於形成矽氧烷骨架之矽的烴基及烷氧基。

【0014】於本發明中所使用的聚矽氧烷的主鏈構造並未被特別特限制，可因應目的而選自任意者。聚矽氧烷的骨架構造，係因應鍵結在矽原子的氧數量，而可分類為矽酮骨架(鍵結於矽原子的氧原子數為2)、倍半矽氧烷骨架(鍵結於矽原子的氧原子數為3)，以及氧化矽骨架(鍵結於矽原子的氧原子數為4)。在本發明中，主要較佳為矽酮骨架或倍半矽氧烷骨架。聚矽氧烷分子可為包含該等骨架構造的複數之組合者，亦可為具有複數之構造之聚矽氧烷分子的混合物。

【0015】本發明之聚矽氧烷化合物，係較佳為具有以下通式(I)或(II)所示之重複單元：

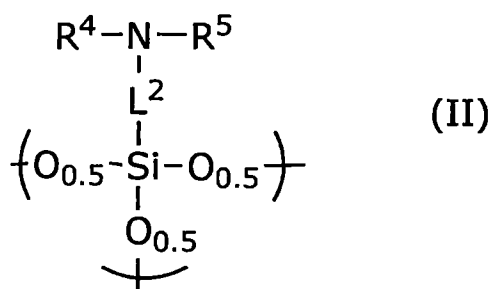


式中，

L^1 為碳數 1～20 的伸烷基、或碳數 6～20 的伸芳基，

R^1 及 R^2 分別獨立為氫原子、可經含氮基取代之碳數1～12的烷基、或可經含氮基取代之碳數6～12的芳基，

R^3 為氫原子、羥基、可經含氮基取代之碳數1～12的烷基、碳數6～12的芳基、或可經含氮基取代之碳數1～12的烷氧基；



式中，

L^2 為碳數1～20的伸烷基、或碳數6～20的伸芳基，

R^4 及 R^5 分別獨立為氫原子、可經含氮基取代之碳數1～12的烷基、或可經含氮基取代之碳數6～12的芳基。

再者，在本發明中，含氮基係指胺基、醯胺基、硝基、含有醯亞胺鍵之基、含有醯胺鍵之基等在構造中包含氮原子的基。含氮基亦可為具有與式(I)中之 $-L^1-NR^1R^2$ 相同構造之基。在本發明中，含氮基在該等之中，較佳為胺基、單烷基取代胺基、或二烷基取代胺基。

【0016】在通式(I)中， L^1 係可舉出例如亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸苯基、萘二基(naphthalenediyl)、以及蒽二基等。尤其 L^1 為三亞甲基的化合物，係因為為其原料之單體容易取得，且保存穩定性良好而為較佳。

【0017】在通式(I)中，就 R^1 及 R^2 而言，可舉出例如氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、三級丁基、苯基

、胺基乙基、1,3-二甲基-亞丁基及乙烯基苺基等。尤其 R^1 及 R^2 同時為氫原子的化合物，係因為為其原料之單體容易取得，且無需煩雜的步驟即可製造而為較佳。

【0018】在通式(I)中，就 R^3 而言，可舉出例如氫原子、羥基、甲基、乙基、丙基、苯基以及胺基烷基等。尤其 R^3 為羥基的化合物，係因為為其原料之單體會藉著烷氧基的水解產生而為較佳。

【0019】就具有通式(I)所示之重複單元之聚矽氧烷化合物的具體例而言，可舉出例如 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基矽氧烷、3-胺基丙基矽氧烷、N-(1,3-二甲基-亞丁基丙基矽氧烷、N-苯基-3-胺基丙基矽氧烷以及 3-脲基丙基甲基矽氧烷等，其中又因為 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基矽氧烷、胺基丙基矽氧烷容易取得而為較佳。

【0020】在通式(II)中， L^2 係可舉出例如亞甲基、伸乙基、三亞甲基、環己基及伸苯基等。尤其 L^2 為三亞甲基的化合物，係因為為其原料之單體容易取得，且保存穩定性佳而為較佳。

【0021】在通式(II)中，就 R^4 及 R^5 而言，可舉出例如氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、三級丁基、苯基、胺基乙基、1,3-二甲基-亞丁基及乙烯基苺基等。尤其 R^4 及 R^5 同時為氫原子的化合物，係因為為其原料之單體容易取得，且無需煩雜的步驟即可製造而為較佳。

【0022】就具有通式(II)所示之重複單元的聚矽氧烷化合物之具體例而言，可舉出例如 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基倍半矽氧烷、N-(1,3-二甲基-亞丁基丙基倍半矽氧

烷、N-苯基-3-胺基丙基倍半矽氧烷、及胺基丙基倍半矽氧烷等，其中又以胺基丙基倍半矽氧烷，係因為原料的單體容易取得而為較佳。

【0023】具有通式(II)所示之重複單元的聚矽氧烷化合物，係較佳為Si原子被配置在6面體頂點的位置，且為鄰接的Si原子彼此透過氧原子鍵結之 Si_8O_{12} 的構造。惟，亦可於本發明的組成物使用6面體構造的一部分開裂，而於通式(II)所示之重複單元鍵結有通式(I)所示之重複單元的構造之聚矽氧烷化合物。

【0024】本發明之聚矽氧烷化合物的質量平均分子量，係通常為200～100,000。較佳為300～10,000，更佳為300～5,000。於此處，質量平均分子量係指根據凝膠滲透層析法之苯乙烯換算質量平均分子量。

【0025】(B)溶媒

本發明的組成物係包含溶媒而成。本發明的組成物，一般來說是直接塗布於光阻圖案上。因此，期望組成物為不會引起對光阻膜造成影響、圖案形狀的惡化等者。因此，較佳為對光阻膜的影響少之水含有率高的水性溶媒。典型而言係使用水作為溶媒。作為可使用於這樣的水性溶媒的水而言，較佳為藉由蒸餾、離子交換處理、過濾處理、各種吸附處理等將有機雜質、金屬離子等除去者。

【0026】又，於組成物所含之溶媒的含有率，係因應目的而調整，但一般以組成物的總質量為基準而為0.1～30質量%，較佳為1～10質量%。若聚矽氧烷化合物的含

有率被形成得過度地高，則會有極紫外光的吸收變大的情況，因此需要注意。

【0027】再者，以改良組成物之成分的溶解性等爲目的，前述水性溶媒亦可爲以其總重量爲基準而少量包含30重量%以下的有機溶媒者。就那樣的混合溶媒所使用的有機溶媒而言，可自下述等因應目的來使用任意者：(a)烴，例如正己烷、正辛烷、環己烷等；(b)醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇等；(c)酮，例如丙酮、甲乙酮等；以及(d)酯，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等；(e)醚，例如二乙基醚、二丁基醚等；(f)其它的極性溶媒，例如二甲基甲醯胺、二甲亞砷、甲基賽路蘇、賽路蘇(cellosolve)、丁基賽路蘇、賽路蘇乙酸酯(cellosolve acetate)、烷基賽路蘇乙酸酯(alkyl cellosolve acetate)、丁基卡必醇、卡必醇乙酸酯(carbitol acetate)等。該等之中，碳數爲1~20的醇，尤其是甲醇、乙醇或異丙醇，係因爲對光阻的影響少而爲較佳者。

【0028】本發明的組成物，係需要前述(A)及(B)者，但可因應需要而組合進一步的添加劑。若針對該等能夠組合的材料進行說明，則如以下。再者，相對於整體的重量，(A)及(B)以外的成分佔組成物整體，係較佳爲10%以下，更佳爲5%以下。

【0029】作爲進一步的添加劑之例，可舉出例如界面活性劑、酸、鹼等。該等成分應在不損及本發明效果的種類及添加量的範圍內來使用。

【0030】界面活性劑係以組成物之均勻性的維持、塗

布性的改良等爲目的而使用。爲了使光阻表面粗糙度的改良效果最大地發揮，組成物中之界面活性劑的含有率，係較佳爲以組成物的全質量爲基準而設爲50～100,000ppm，更佳爲50～50,000ppm，最佳爲50～20,000ppm。若界面活性劑的含量過多，則會有顯影不良等問題發生的情況，因此需要注意。

【0031】酸或鹼係爲了調整組成物的pH、或改良各成分的溶解性而使用。又，鹼係能夠添加來用以控制因曝光產生的酸的擴散距離。藉由控制該擴散距離，而解析度提升，或能夠抑制曝光後的靈敏度變化、或能夠減少基板及環境依賴性。所使用之酸或鹼能夠在不損及本發明效果的範圍任意地選擇，但可舉出例如羧酸、胺類、銨鹽。該等包含：脂肪酸、芳香族羧酸、一級胺、二級胺、三級胺，銨化合物類，該等亦可藉由任意的取代基所取代。更具體而言，可舉出甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、苯二甲酸、水楊酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、延胡索酸、馬來酸、烏頭酸、戊二酸、己二酸、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、四甲銨等。

【0032】本發明的組成物，此外亦可進一步包含殺菌劑、抗菌劑、防腐劑、及/或防黴劑。該等藥劑係爲了防範細菌或菌類在時間經過後的組成物中繁殖而使用。該等之例中包含苯氧基乙醇、異噻唑啉酮等醇。由日本曹達股份有限公司所市售之Bestside(商品名)是特別有效的防腐劑、防黴劑、及殺菌劑。典型而言，該等藥劑是

不會對組成物的性能造成影響者，通常，以組成物的全質量為基準而作成1%以下，較佳為0.1%以下，又較佳為0.001%以下的含量。

【0033】圖案形成方法

其次，針對本發明之光阻圖案的形成方法進行說明。若要舉出應用本發明表面處理用組成物之代表性的圖案形成方法，則可舉出下面的方法。

【0034】首先，藉由旋塗法等迄今公知的塗布法而於因應需要行有前處理之矽基板、玻璃基板等基板的表面塗布感光性樹脂組成物，使感光性樹脂組成物層形成。亦可在感光性樹脂組成物的塗布之前，使抗反射膜形成在基板表面。可藉由這樣的抗反射膜，而改善截面形狀及曝光裕度(exposure margin)

【0035】本發明之圖案形成方法中，也能夠使用以往已知的任一個的感光性樹脂組成物。若例示能夠使用於本發明圖案形成方法的感光性樹脂組成物的代表性之物，則在正型可舉出例如包含醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂者、化學增幅型感光性樹脂組成物等；在負型可舉出例如包含聚桂皮酸乙烯酯等具有感光性基的高分子化合物者、含有芳香族疊氮化合物者或者含有如包含環化橡膠與雙疊氮化合物般的疊氮化合物者、包含重氮樹脂者、包含加成聚合性不飽和化合物的光聚合性組成物、化學增幅型負型感光性樹脂組成物等。

【0036】於此，作為在包含醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂的正型感光性樹脂組成物中所使用的醌二疊氮

系感光劑之例而言，可舉出1,2-苯醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸，該等磺酸的酯或者鹽胺等；又作為鹼可溶性樹脂之例而言，可舉出酚醛清漆樹脂、聚乙炔基酚、聚乙炔醇、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物等。就酚醛清漆樹脂而言，作為較佳者可舉出由酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲酚等酚類的1種或2種以上，與甲醛、多聚甲醛等醛類的1種以上所製造者。

【0037】又，化學增幅型感光性樹脂組成物即使為正型、負型，及負型有機顯影光阻之任一者都可使用於本發明的圖案形成方法。化學增幅型光阻，係藉由照射紫外線而使酸產生，且藉由該酸的觸媒作用所致的化學變化而使紫外線照射部分對於顯影液的溶解性變化，而形成圖案者，可舉出例如：包含藉由照射紫外線而使酸產生的產生酸之化合物、與在酸的存在下分解並生成如酚性羥基或羧基般的鹼可溶性基之含有酸敏感性基(acid-sensitive group)的樹脂者；包含鹼可溶樹脂與交聯劑、酸產生劑者。

【0038】在基板上所形成之感光性樹脂組成物層，係例如在熱板上被預烘烤而感光性樹脂組成物中的溶劑被除去，作成厚度通常為0.03～10 μm 左右的光阻膜。預烘烤溫度依使用的溶劑或感光性樹脂組成物而不同，但通常以20～200℃，較佳以50～150℃左右的溫度進行。

【0039】光阻膜係於之後使用高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、超高壓水銀燈、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射

、軟 X 射線照射裝置、電子束微影 (electron beam lithography) 裝置等公知的照射裝置，因應需要隔著遮罩而進行曝光。

【0040】曝光後，因應需要進行了曝光後烘烤 (PEB) 之後，以例如混拌顯影 (paddle development) 等方法進行顯影，形成光阻圖案。光阻的顯影通常使用鹼性顯影液來進行。就鹼性顯影液而言，係使用例如氫氧化鈉、氫氧化四甲銨 (TMAH)、氫氧化四丁銨 (TBAH) 等的水溶液或者水性溶液。在負型有機顯影光阻之情形，係使用有機溶劑作為顯影液，係使用例如乙酸正丁酯 (nBA)、甲基正戊基酮 (MAK) 等。顯影處理後，使用沖洗液來進行光阻圖案的沖洗 (清洗)。再者，使用所形成的光阻圖案作為蝕刻、鍍敷、離子擴散、染色處理等的光阻，其後因應需要予以剝離。

【0041】接著，以覆蓋該光阻圖案的方式，藉由塗布等使本發明的組成物接觸，並使被覆層形成在光阻圖案的表面上。再者，較佳為在表面處理用組成物的塗布之前，藉由純水等清洗顯影後的光阻圖案。塗布組成物之前的光阻圖案，可為藉由進行乾燥處理而除去使光阻圖案表面或光阻圖案膨潤的水分或溶媒者，亦可為顯影後或清洗後的未乾燥的狀態。於進行乾燥處理之情形，可在顯影或清洗之後接著進行乾燥處理，且進一步接著進行組成物的塗布 (被覆層的形成)。此時，乾燥處理係指積極地除去光阻圖案的水分或溶媒的處理，可舉出例如加熱、乾燥氣體之吹附等。加熱，於例如能夠藉由保持

在 $30 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的環境 $10 \sim 300$ 秒鐘而進行之吹附乾燥氣體的情形，就氣體而言，除空氣之外，可使用氮、氬等惰性氣體。又，於以未乾燥的狀態來塗布組成物的情形，係能夠在顯影或清洗之後連續地進行組成物的塗布。此時，一般來說顯影或清洗之後，不進行積極的乾燥處理。再者，亦可在使顯影或清洗後的光阻圖案乾燥之後，進行保存或搬運，在另外獨立的步驟中進行本發明之組成物的塗布。

【0042】藉由將形成有被覆層的光阻進行烘烤(混合烘烤)，而被覆層成分往光阻的滲透，在光阻樹脂層與被覆層的界面近旁的反應發生，光阻圖案表面的酸因矽氧烷聚合物的胺基與氫鍵而固定，而產生層，光阻表面被改質為矽材。然後，在最後可藉由水或溶劑進行沖洗處理而除去未反應的表面處理用組成物，而獲得光阻表面已被改質的圖案。

【0043】在本發明之圖案形成方法中，塗布組成物的方法係能夠使用，例如在塗布光阻樹脂組成物之際迄今所使用之旋塗法、狹縫塗布(slit coat)法、噴塗(spray coat)法、浸漬塗布法、滾筒塗布法等任意的的方法。所塗布之被覆層係因應需要而被烘烤。

【0044】被覆層的加熱處理(混合烘烤)條件是因應需要而進行者，但需要之情況的條件，係例如為 $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的溫度，且為 $10 \sim 300$ 秒，較佳為 $30 \sim 120$ 秒左右。所形成之被覆層的膜厚能夠因應加熱處理的溫度與時間、使用之光阻樹脂組成物的種類等來適宜

調整。一般來說，組成物剛塗布後之被覆層的厚度是起自光阻圖案之表面的厚度，一般來說作成 $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 是一般的。

【0045】其後，較佳為藉由清洗處理液來清洗處理剩餘的表面處理用組成物，且進一步進行乾燥。就清洗處理液而言，較佳可使用與組成物中的溶媒相同者，例如純水。其後，因應需要，而所形成的圖案被後烘烤。

【0046】如此地進行而獲得之光阻圖案，係在表面近旁的聚矽氮烷化合物大部分被改質為矽。因而，本發明的光阻圖案係蝕刻耐性高，且對於溶劑的溶解性低者。

【0047】若使用諸例來說明本發明，則如以下。

【0048】聚矽氧烷化合物1的合成：胺基丙基矽氧烷的製備

取100ml之3-胺基丙基三乙氧基矽烷至500ml的燒瓶。然後，一邊將該燒瓶進行冰水浴，一邊使用滴液漏斗來將100ml純水經過10分鐘滴下至該燒瓶。將燒瓶中的產物攪拌了30分鐘之後，從冰水浴取出燒瓶，在室溫下攪拌了1小時。為副產物的乙醇是在 60°C 減壓條件下(30 Torr, 1小時)下自產物去除，獲得了聚矽氧烷化合物1。產物的濃度是利用烘箱使水分蒸發後藉由質量減少法(Weight reduction method)進行測量。產率為54%。產物的分子量是藉由GPC進行測量，且以聚苯乙烯換算，數量平均分子量為1178，質量平均分子量為1470。

【0049】聚矽氧烷化合物2的合成：N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基矽氧烷的製備

取 100ml 的 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷至 500ml 的燒瓶。然後，一邊將該燒瓶進行冰水浴，一邊使用滴液漏斗來將 100ml 純水經過 10 分鐘滴下至該燒瓶。將燒瓶中的產物攪拌了 30 分鐘之後，從冰水浴取出燒瓶，並在室溫下攪拌了 1 小時。為副產物的乙醇是在 60°C 減壓條件下 (30 Torr, 1 小時) 下自產物去除，獲得了聚矽氧烷化合物 2。產物的濃度是利用烘箱使水分蒸發後，藉由質量減少法進行測量。產率為 47%。產物的分子量是藉由 GPC 所進行測量，且以聚苯乙烯換算，數量平均分子量為 1530，質量平均分子量為 1968。

【0050】聚矽氧烷化合物 3 的合成：胺基丙基倍半矽氧烷的製備

取 0.25 莫耳的 3-胺基丙基三乙氧基矽烷、0.77 莫耳的 Me_4NOH 及作為溶媒的 500ml 甲醇至 1000ml 的燒瓶，在氮氣體環境下進行合成，獲得了八胺基丙基倍半矽氧烷。彼時，在室溫下使反應 24 小時，接著在 60°C 下使反應 24 小時。接著去除過剩的 Me_4NOH 及水，將殘留物保持在 110°C 下 24 小時。在最後，利用 100ml 正己烷及 100ml 甲苯來純化殘留物，獲得了聚矽氧烷化合物 3。此時，莫耳產率為 92.7%。再者，純化物的分子量是藉由 GPC 進行測量，且以聚苯乙烯換算，數量平均分子量為 817，質量平均分子量為 817。

【0051】使 5 克之藉由前述方法所獲得的聚矽氧烷化合物，溶解於 100ml 溶媒，在室溫條件下攪拌 3 小時，獲得被覆形成用組成物，作為實施例 101。除使成為以下表

1的組成以外，係同樣地進行，而獲得被覆形成用組成物，且分別作為實施例102、103、比較例101、102。

【0052】[表 1]

	組成物	組成	
		聚矽氧烷化合物	溶媒
實施例101	組成物1	聚矽氧烷化合物1	水
實施例102	組成物2	聚矽氧烷化合物2	水
實施例103	組成物3	聚矽氧烷化合物3	水
比較例101	組成物4	甲基矽氧烷 質量平均分子量1500	水
比較例102	組成物5	苯基矽氧烷 質量平均分子量700	正丁醇

【0053】塗布性評價

準備以下3種類的基板，在該基板上塗布組成物1，以60℃ 60秒進行烘烤，作為實施例201。藉由目視進行塗布性評價，評價結果係如表2。除了將組成物變更為如表2以外，係以相同條件同樣地進行了實施例202、203、比較例201、202。

基板1：矽基板

基板2：利用旋塗機以2000rpm的條件將ArF光阻組成物(Merck Performance Materials有限公司製AX1120P(商品名))塗布於矽基板上，以100℃ /110秒的條件進行烘烤處理，將具有膜厚為0.12μm之光阻膜的基板當成基板2。

基板3：使用ArF曝光裝置(nikon股份有限公司製NSR-S306C型(商品名))，以26mJ對基板2進行曝光，在100℃加熱了110秒鐘。接著以23℃的2.38%TMAH水溶液進行顯影120秒鐘，且以去離子水進行沖洗處理，藉此而製作具有具0.12μm之寬度的1：1的線及間隔圖案之顯影完畢的光阻基板，當成基板3。

【0054】[表 2]

	組成物	基板1	基板2	基板3
實施例201	組成物1	A	A	A
實施例202	組成物2	A	A	A
實施例203	組成物3	A	A	A
比較例201	組成物4	A	B	B
比較例202	組成物5	C	B	B

再者，評價基準係如以下。

A：成為了均勻的膜

B：在膜確認到不均勻

C：未形成膜

【0055】蝕刻耐性評價

將組成物1塗布至基板2上，以60℃60秒進行烘烤，形成被覆層，作成實施例301。使用ULVAC製NE5000N乾蝕刻裝置在由O₂氣體及N₂氣體的混合氣體(流量比：O₂/N₂=30/70)所致的氧電漿蝕刻處理(壓力：0.67Pa)；RF：100W；溫度：25℃；處理時間：15秒)條件下進行蝕刻，並測定了蝕刻速率。與實施例301同樣地如表3般塗布組成物，形成被覆層，並測定了蝕刻速率。結果係如表3所示。

【0056】[表 3]

	被覆層形成用組成物	蝕刻速率(nm/s)
實施例301	組成物1	0.6
實施例302	組成物2	0.6
實施例303	組成物3	0.5
比較例301	組成物4	0.6
比較例302	組成物5	0.9
比較例303	無(僅光阻)	7.2
比較例304	無(僅下層膜)	4.1

再者，下層膜是使用Merck Performance Materials

有限公司製AZ U98-85(商品名)，而使碳底層形成者。

【0057】正光阻圖案上的被覆層形成評價

利用旋塗機來塗布下層抗反射膜形成用組成物(Merck Performance Materials有限公司製AZ ArF 1C5D(商品名))，以200℃ 60秒的條件進行烘烤處理，使膜厚為37nm。利用旋塗機以2000rpm的條件，將光阻組成物(Merck Performance Materials有限公司製AX1120P(商品名))塗布於其上，並以100℃ 110秒的條件進行烘烤處理，獲得了膜厚為120nm的光阻膜。其後，使用ArF曝光裝置(Nikon股份有限公司製NSR-S306C型(商品名))而以26mJ的條件進行曝光，進行了100℃加熱110秒鐘。接著以23℃的2.38%TMAH水溶液進行顯影120秒鐘，且以去離子水進行沖洗處理，藉此而製作了具有具120nm之寬度的1：1的線及間隔圖案之顯影完畢的光阻基板。

【0058】對所製作之附有圖案的光阻基板，分別將表4所示的組成物利用旋塗機以1500rpm的條件進行塗布，並以表4所示的條件進行了混合烘烤。其後，利用表4所示的清洗處理液進行清洗處理，以110℃ 60秒進行後烘烤，獲得了實施例401、402、比較例401、402。將所獲得之基板利用槳葉來浸於PGMEA中60秒，且藉由旋轉使乾燥，並藉由SEM(Hitachi High-Technologies股份有限公司製S-4700(商品名))來觀察截面。再者，於光阻圖案形成後、混合圖案形成後，係已確認到圖案存在。

【0059】評價基準係如以下。

A：確認到與混合圖案形成後大致同樣的圖案。

B：圖案の間隔寬度較混合圖案形成後的圖案間隔寬度縮小5%以上。

C：未確認到圖案。認為這是因為光阻圖案未被覆，溶解於PGMEA。

【0060】[表 4]

	組成物	混合烘烤條件	清洗處理液	評價結果
實施例401A	組成物1	無烘烤	純水	A
實施例401B	組成物1	60℃ 60秒	純水	A
實施例402A	組成物2	無烘烤	純水	A
實施例402B	組成物2	60℃ 60秒	純水	A
比較例401A	組成物4	無烘烤	正丁醇	C
比較例401B	組成物4	100℃ 60秒	正丁醇	C
比較例402A	組成物5	無烘烤	正丁醇	C
比較例402B	組成物5	100℃ 60秒	正丁醇	C

【0061】負光阻圖案上的被覆層形成評價

將下層抗反射膜形成用組成物(Merck Performance Materials有限公司製AZ ArF 1C5D(商品名))，利用旋塗機進行塗布，以200℃ 60秒的條件進行烘烤處理，使膜厚為37nm。於其上利用旋塗機以2000rpm的條件來塗布光阻組成物(Merck Performance Materials有限公司製AX1120P NTD(商品名))，以100℃ 110秒的條件進行預烘烤，而獲得了膜厚為120nm的光阻膜。其後，使用ArF曝光裝置(Nikon股份有限公司製NSR-S306C型(商品名))，而以20mJ的條件進行曝光，進行了120℃ 60秒鐘曝光後加熱。接著進行甲基正戊基酮(MAK)顯影100秒鐘，製作了具有具120nm之寬度的1：1的線及間隔圖案之顯影完畢的光阻基板。

【0062】對所製作的附有圖案的光阻基板，分別將表4所示的組成物利用旋塗機以1500rpm的條件進行塗布，並

以表 5 所示的條件進行了混合烘烤。其後，利用表 5 所示的清洗處理液進行清洗處理，以 110℃ 60 秒進行後烘烤，獲得了實施例 501、502、503、比較例 501、502。將所獲得之基板利用槳葉來浸於 PGMEA 中 60 秒，且藉由旋轉使乾燥，並藉由 SEM(Hitachi High-Technologies 股份有限公司製 S-4700(商品名))來觀察截面。再者，於光阻圖案形成後、與混合圖案形成後，係已確認到圖案存在。

【0063】[表 5]

	組成物	混合烘烤條件	清洗處理液	評價結果
實施例501A	組成物1	無烘烤	純水	A
實施例501B	組成物1	60℃ 60秒	純水	A
實施例502A	組成物2	無烘烤	純水	A
實施例502B	組成物2	60℃ 60秒	純水	A
實施例503	組成物3	80℃ 60秒	純水	A
比較例501A	組成物4	無烘烤	正丁醇	B
比較例501B	組成物4	100℃ 60秒	正丁醇	B
比較例502A	組成物5	無烘烤	正丁醇	B
比較例502B	組成物5	100℃ 60秒	正丁醇	B

再者，評價基準係與前述相同。

【0064】在光阻圖案上的蝕刻耐性評價

利用藉由旋塗機以 2000rpm 的條件，將光阻組成物 (Merck Performance Materials 有限公司製 AX1120P(商品名))塗布於矽基板，並以 100℃ 110 秒的條件進行烘烤處理，獲得了膜厚為 120nm 的光阻膜。其後，使用 ArF 曝光裝置 (Nikon 股份有限公司製 NSR-S306C 型(商品名))，而以 10mJ 的條件進行曝光，進行了 100℃ 加熱 110 秒鐘。接著以 23℃ 的 2.38%TMAH 水溶液進行顯影 100 秒鐘，且以去離子水進行沖洗處理，藉此而形成了 10mm×10mm 的半開口圖案。

【0065】對所獲得之附有圖案的光阻基板，分別將表 6 所示的組成物利用旋塗機以 1500rpm 的條件進行塗布，其後，以表 6 所示的清洗處理液進行清洗處理，獲得了實施例 601～603、比較例 601、602。使用 ULVAC 股份有限公司製 NE5000N 乾蝕刻裝置，在由 O₂ 氣體及 N₂ 氣體的混合氣體 (流量比：O₂/N₂=30/70) 所致之氧電漿蝕刻處理 (壓力：0.67Pa)；RF：100W；溫度：25℃；處理時間：15 秒) 條件下，進行蝕刻，所測定之蝕刻速率的結果係如表 6 所示。

【0066】[表 6]

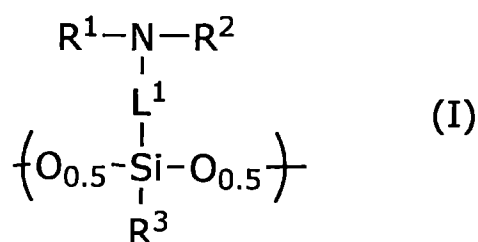
	組成物	清洗處理液	蝕刻速率(nm/s)
實施例601	組成物1	純水	1.5
實施例602	組成物2	純水	1.8
實施例603	組成物3	純水	1.2
比較例601	組成物4	正丁醇	3.8
比較例602	組成物5	正丁醇	4.4

【符號說明】

無。

申請專利範圍

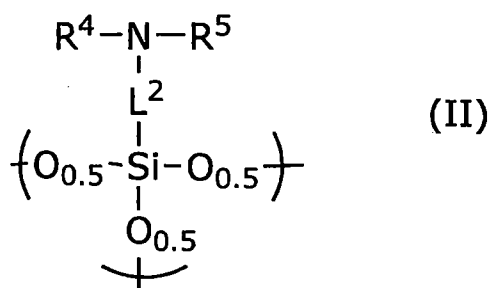
1. 一種光阻圖案的表面處理用組成物，其特徵為其包含溶媒、與可溶於該溶媒的聚矽氧烷化合物而成，且構成該聚矽氧烷化合物的矽原子是與經氮取代之烴基鍵結，且該烴基中之與矽原子直接鍵結的原子為碳原子。
2. 如請求項1之組成物，其中該聚矽氧烷化合物為具有以下通式(I)或(II)所示之重複單元者：



(式中， L^1 為碳數1~20的伸烷基、或碳數6~20的伸芳基，

R^1 及 R^2 分別獨立為氫原子、可經含氮基取代之碳數1~12的烷基、或可經含氮基取代之碳數6~12的芳基，

R^3 為氫原子、烴基、可經含氮基取代之碳數1~12的烷基、碳數6~12的芳基、或可經含氮基取代之碳數1~12的烷氧基)



(式中， L^2 為碳數1~20的伸烷基、或碳數6~20的伸芳基，

R^4 及 R^5 分別獨立為氫原子、可經含氮基取代之碳數1~12的烷基、或可經含氮基取代之碳數6~12的芳基)。

- 3.如請求項1或2之組成物，其中該 R^1 及 R^2 的雙方為氫原子，或 R^4 及 R^5 的雙方為氫原子。
- 4.如請求項1~3中任一項之組成物，其中該 L^1 或 L^2 為選自包含三亞甲基、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基及伸苯基的群組者。
- 5.如請求項1~4中任一項之組成物，其中具有通式(II)所示之重複單元的聚矽氧烷化合物，為Si原子被配置在6面體頂點的位置，且鄰接的Si原子彼此是透過氧原子所鍵結之 Si_8O_{12} 的構造。
- 6.如請求項1~4中任一項之組成物，其中該 R^3 為羥基。
- 7.一種如請求項1~6中任一項之方法，其中該溶媒為水。
- 8.如請求項1~7中任一項之組成物，其中該矽氧烷化合物的質量平均分子量為200~100,000。
- 9.一種顯影完畢之光阻圖案的表面處理方法，其特徵為其包含使如請求項1~8中任一項之組成物接觸於顯影完畢的光阻圖案表面而成。
- 10.一種圖案形成方法，其特徵為其包含下述而成：

將光阻組成物塗布於基板而使光阻組成物層形成，

曝光該光阻組成物層，

藉由顯影液來顯影曝光完畢的光阻組成物層而使光阻圖案形成，

使如請求項1~8中任一項之組成物接觸於該光阻

圖案表面而形成被覆層，

藉由清洗處理來除去剩餘的該組成物。

- 11.如請求項10之方法，其中在光阻圖案的形成後，使光阻圖案乾燥，然後使被覆層形成。
- 12.如請求項10之方法，其中在形成由顯影液所致之光阻圖案後，無使光阻圖案乾燥，而進行被覆層的形成。
- 13.如請求項10～12中任一項之方法，其係進一步包含形成該被覆層後，在該清洗處理之前進行加熱處理而成。
- 14.如請求項10～13中任一項之方法，其中該加熱處理中的加熱溫度為40～200℃。