



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I813539 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106114125

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/11 (2006.01)**
H01L21/027 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**(30)優先權：2016/05/02 日本
2016/10/19 日本2016-092727
2016-205489(71)申請人：日商日產化學工業股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：大橋智也 OHASHI, TOMOYA (JP)；緒方裕斗 OGATA, HIROTO (JP)；橋本雄人
HASHIMOTO, YUTO (JP)；白井友輝 USUI, YUKI (JP)；境田康志 SAKAIDA,
YASUSHI (JP)；岸岡高広 KISHIOKA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1484094A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 59 頁

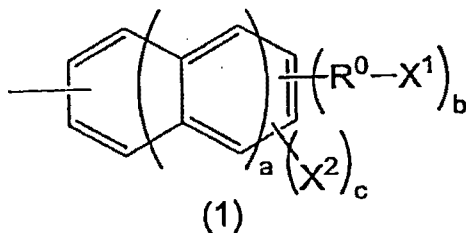
(54)名稱

含有特定交聯劑之保護膜形成組成物及使用其之圖型形成方法

(57)摘要

提供一種對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物。提供一種含有 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑、側鏈或末端具有以下述式(1)所表示之基且重量平均分子量為 800 以上的化合物、及有機溶劑的對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物。

【化 1】



(式中， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基， R^0 表示直接鍵結或碳原子數 1 或 2 的伸烷基， X^2 表示碳原子數 1 或 2 的烷基、碳原子數 1 或 2 的烷氧基、或氟基，a 表示 0~2 的整數，b 表示 1~3 的整數，c 表示 0~4 的整數，b 與 c 符合 $1 \leq (b+c) \leq 5$ 之關係式。)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有特定交聯劑之保護膜形成組成物及使用其之圖型形成方法

【英文發明名稱】

Specific crosslinking agent-containing protection film forming composition and pattern forming method using the same

【中文】

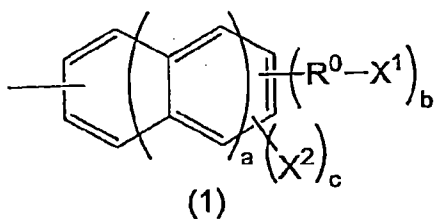
[課題]

提供一種對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物。

[解決手段]

提供一種含有 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑、側鏈或末端具有以下述式 (1) 所表示之基且重量平均分子量為 800 以上的化合物、及有機溶劑的對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物。

【化1】



(式中， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基， R^0 表示直接鍵結或碳原子數 1 或 2 的伸烷基， X^2 表示碳原子數 1 或 2 的烷基、碳原子數 1 或 2 的烷氧基、或氟基， a 表示 0~2 的整數， b 表示 1~3 的整數， c 表示 0~4 的整數， b 與 c 符合 $1 \leq (b + c) \leq 5$ 之關係式。)

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有特定交聯劑之保護膜形成組成物及使用其之圖型形成方法

【英文發明名稱】

Specific crosslinking agent-containing protection film forming composition and pattern forming method using the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於在微影術製程中，用以形成對鹼性過氧化氫水溶液耐性優異的保護膜的組成物。進而係關於使用前述保護膜來形成圖型之方法。

【先前技術】

[0002] 已知在基板與於其上形成的阻劑膜間設置阻劑下層膜，形成期望形狀的阻劑圖型之微影術製程。然而，以往阻劑下層膜，例如專利文獻 1 所記載的由含有胺基塑料系交聯劑的組成物形成的阻劑下層膜，對鹼性過氧化氫水溶液之耐性差。因此，無法將如此之阻劑下層膜用作為使用鹼性過氧化氫水溶液的蝕刻製程中之遮罩。

[0003] 在下述專利文獻 2 記載有含有具有被保護的羧基的化合物、具有可與羧基反應的基的化合物、及溶劑的微影術用下層膜形成組成物、或含有具有可與羧基反應

的基與被保護的羧基的化合物、及溶劑的微影術用下層膜形成組成物，該組成物作為必須成分不含胺基塑料系交聯劑。但是在專利文獻 2 並未記載或暗示由該組成物形成的阻劑下層膜對鹼性過氧化氫水溶液之耐性。

[0004] 在下述專利文獻 3，記載使用對鹼性過氧化氫水溶液具有耐性的阻劑下層膜的圖型形成方法。而用以形成該阻劑下層膜的組成物含有重量平均分子量 1000~100,000 之具有環氧基的聚合物、及溶劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]專利第 4145972 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2005/013601 號

[專利文獻 3]國際公開第 2015/030060 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

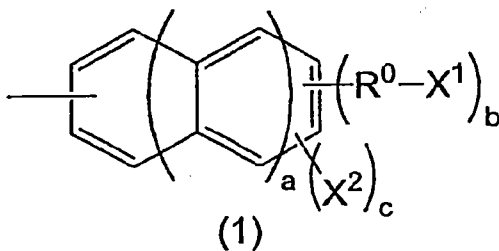
[0006] 近年日益要求比以往對鹼性過氧化氫水溶液之耐性更好的保護膜。本發明係以提供用以形成對鹼性過氧化氫水溶液具有耐性的保護膜的新穎的組成物、及使用該保護膜的圖型形成方法為目的。

[用以解決課題之手段]

[0007] 本發明之發明者發現不包含胺基塑料系交聯

劑的特定交聯劑與含有與該特定交聯劑反應之取代基的重量平均分子量為 800 以上的化合物的組合，可解決上述課題。即、本發明之第一態樣為含有 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑、側鏈或末端具有以下述式(1)所表示之基且重量平均分子量為 800 以上的化合物、及有機溶劑的對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物。

[化1]

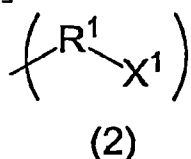


(式中， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基， R^0 表示直接鍵結或碳原子數 1 或 2 的伸烷基， X^2 表示碳原子數 1 或 2 的烷基、碳原子數 1 或 2 的烷氧基、或氟基， a 表示 0~2 的整數， b 表示 1~3 的整數， b 表示 2 或 3 時， $-R^0-X^1$ 所表示之基可互為相異， c 表示 0~4 的整數， c 表示 2、3 或 4 時， X^2 所表示之基可互為相異， b 與 c 符合 $1 \leq (b+c) \leq 5$ 之關係式。)

[0008] 前述保護膜形成組成物亦可為取代側鏈或末端具有以前述式(1)所表示之基且重量平均分子量為 800 以上的化合物而含有側鏈或末端具有以下述式(2)所表示

之基且重量平均分子量為 800 以上的化合物者。

[化2]

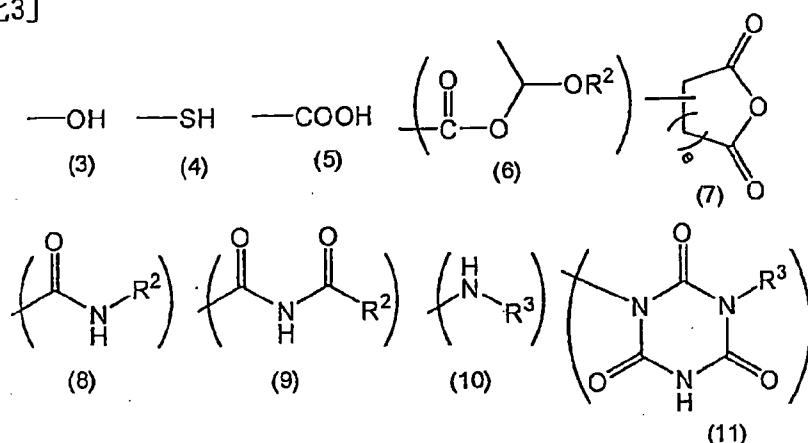


(式中， R^1 表示直接鏈結或碳原子數 1~8 之直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基。)

[0009] 與前述交聯劑反應之取代基 X^1 表示與交聯劑直接反應的基或含有與交聯劑直接反應的基的基。又，與交聯劑直接反應的基可包含具有保護基的基且藉由該保護基離去而與交聯劑反應的基。

與前述交聯劑反應之取代基 X^1 為例如下述式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)或式(11)所表示之基。

[化3]



(式中， R^2 表示碳原子數 1~8 之直鏈狀、分支鏈狀或

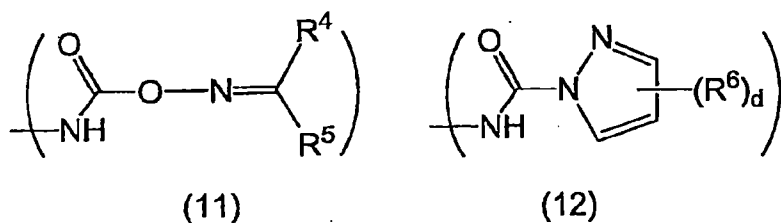
環狀的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數 1~8 之直鏈狀、分支鏈狀或者環狀的烴基， e 表示 0 或 1。)

[0010] 與前述交聯劑反應之取代基 X^1 較佳為前述式 (3)、式 (5) 或式 (6) 所表示之基。

[0011] 前述交聯劑的添加量為例如，以前述重量平均分子量為 800 以上的化合物中之與前述交聯劑反應之取代基 X^1 總量為 100 莫耳%時，可使該取代基 X^1 20 莫耳%~150 莫耳%密封的量。又，前述交聯劑較佳為 1 分子中具有 2 個以上的縮水甘油基、末端環氧基或環氧基環己基。

[0012] 前述封閉型異氰酸酯基為例如下述式 (11) 或式 (12) 所表示之基。

[化4]



(式中， R^4 及 R^5 各自獨立，表示碳原子數 1~5 的烷基， R^6 表示碳原子數 1~5 的烷基， d 表示 1~3 的整數， d 表示 2 或 3 時， R^6 所表示之碳原子數 1~5 的烷基可互為相異。)

[0013] 本發明之保護膜形成組成物可再含有交聯觸媒。又，本發明之保護膜形成組成物可再含有界面活性劑。

[0014] 本發明之第二態樣為在表面亦可形成無機膜的半導體基板上，使用本發明之第一態樣的對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，形成保護膜，在前述保護膜上形成阻劑圖型，以前述阻劑圖型作為遮罩將前述保護膜乾蝕刻，使前述無機膜或前述半導體基板之表面露出，以乾蝕刻後的前述保護膜作為遮罩，使用鹼性過氧化氫水溶液，將前述無機膜或前述半導體基板進行溼蝕刻及洗淨的圖型形成方法。

[0015] 前述鹼性過氧化氫水溶液含有例如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氰化鈉、氰化鉀、三乙醇胺或尿素。前述鹼性過氧化氫水溶液含有氨時，該鹼性過氧化氫水溶液，例如為 25 質量%~30 質量%的氨水溶液(A)、30 質量%~36 質量%的過氧化氫水溶液(B)及水(C)之混合物，相對於前述氨水溶液(A)的前述過氧化氫水溶液(B)之體積比： $(B)/(A)$ ，例如為 0.1~20.0、及相對於前述氨水溶液(A)的前述水(C)之體積比： $(C)/(A)$ ，例如為 1.0~50.0。

[發明之效果]

[0016] 本發明之保護膜形成組成物所形成的保護膜，對鹼性過氧化氫水溶液具有耐性。尤其，由使用 1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、或環氧基環己基的交聯劑的保護膜形成組成物所形成的保護膜，對鹼性過氧化氫水溶液具有優異的耐性。因此，由本發明之保護膜形成組成物所形成的保護膜，可用作為使用鹼性過

氧化氫水溶液的蝕刻製程及洗淨製程中之遮罩。

[實施發明之最佳形態]

[0017] 本發明之保護膜形成組成物所含有的成分，在以下詳細說明。

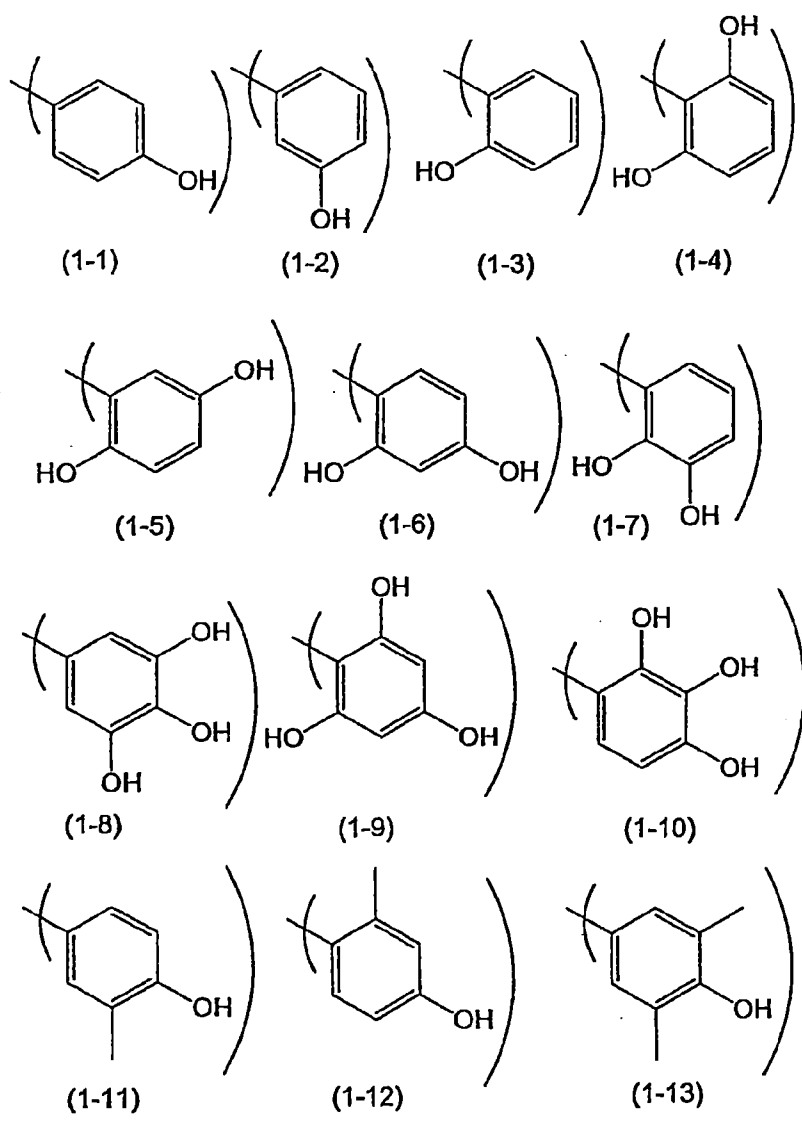
[0018]

[重量平均分子量為 800 以上的化合物]

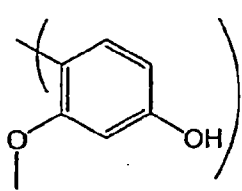
本發明之保護膜形成組成物包含側鏈或末端具有以前述式(1)所表示之基或前述式(2)所表示之基，且重量平均分子量為 800 以上的化合物。前述化合物的重量平均分子量為由膠體滲透層析法(GPC)，使用聚苯乙烯作為標準試料所得到的值。前述重量平均分子量的上限值，例如為 500,000。前述重量平均分子量為 800 以上的化合物不限於聚合物，可為由單聚物、二聚物、三聚物及寡聚物所構成群組中選出的 1 種、或 2 種以上之混合物。該聚合物可為共聚物(Copolymer)、同聚物(Homopolymer)任一。

[0019] 前述式(1)所表示之基，可舉例如下述式(1-1)~式(1-111)所表示之基。

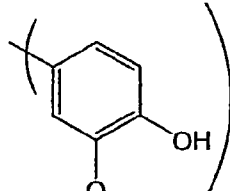
[化5]



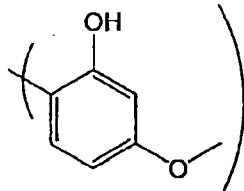
[化6]



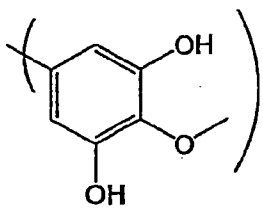
(1-14)



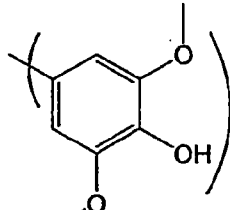
(1-15)



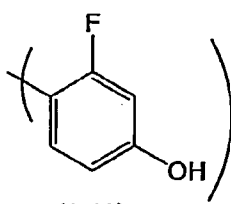
(1-16)



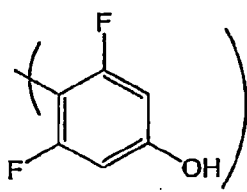
(1-17)



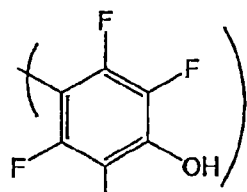
(1-18)



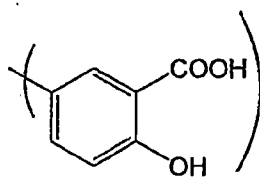
(1-19)



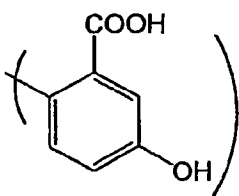
(1-20)



(1-21)

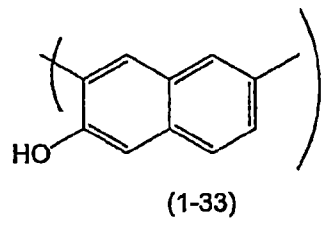
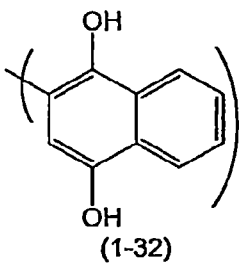
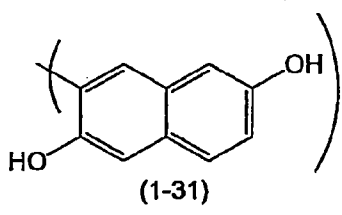
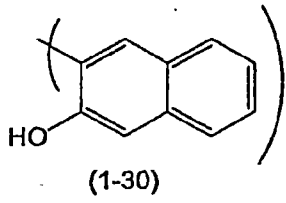
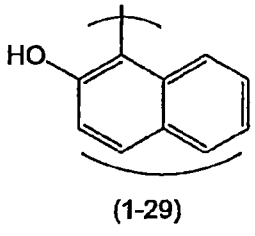
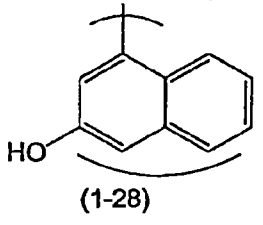
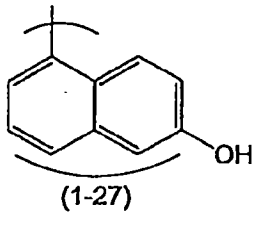
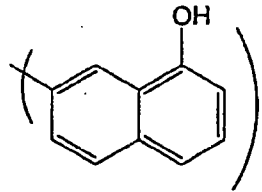
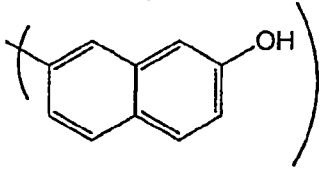
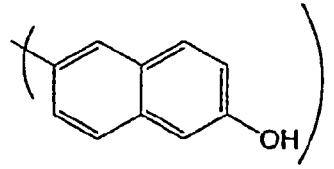


(1-22)

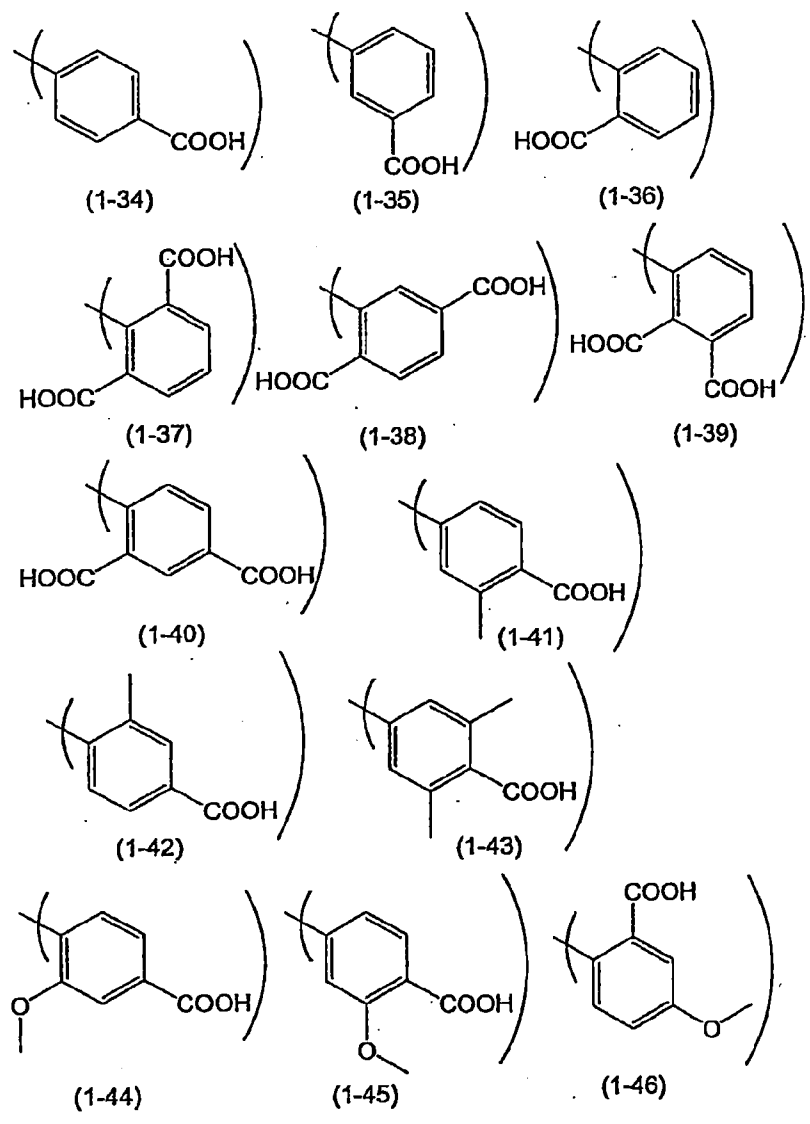


(1-23)

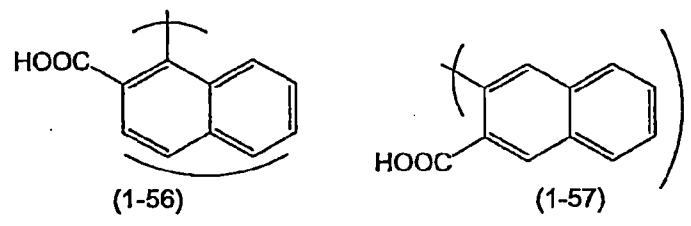
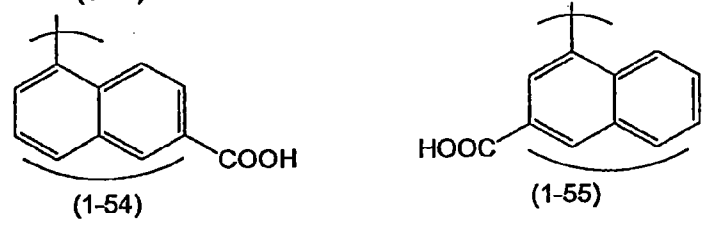
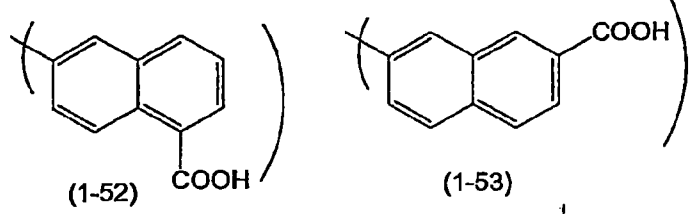
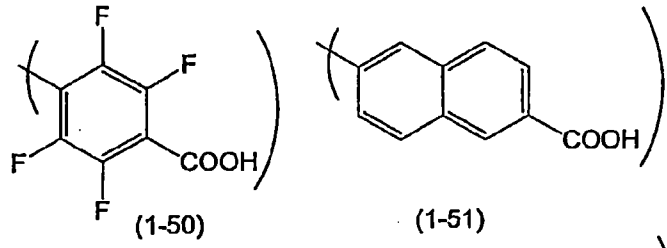
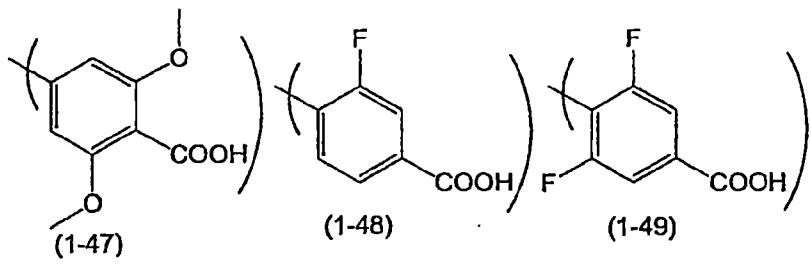
[化7]



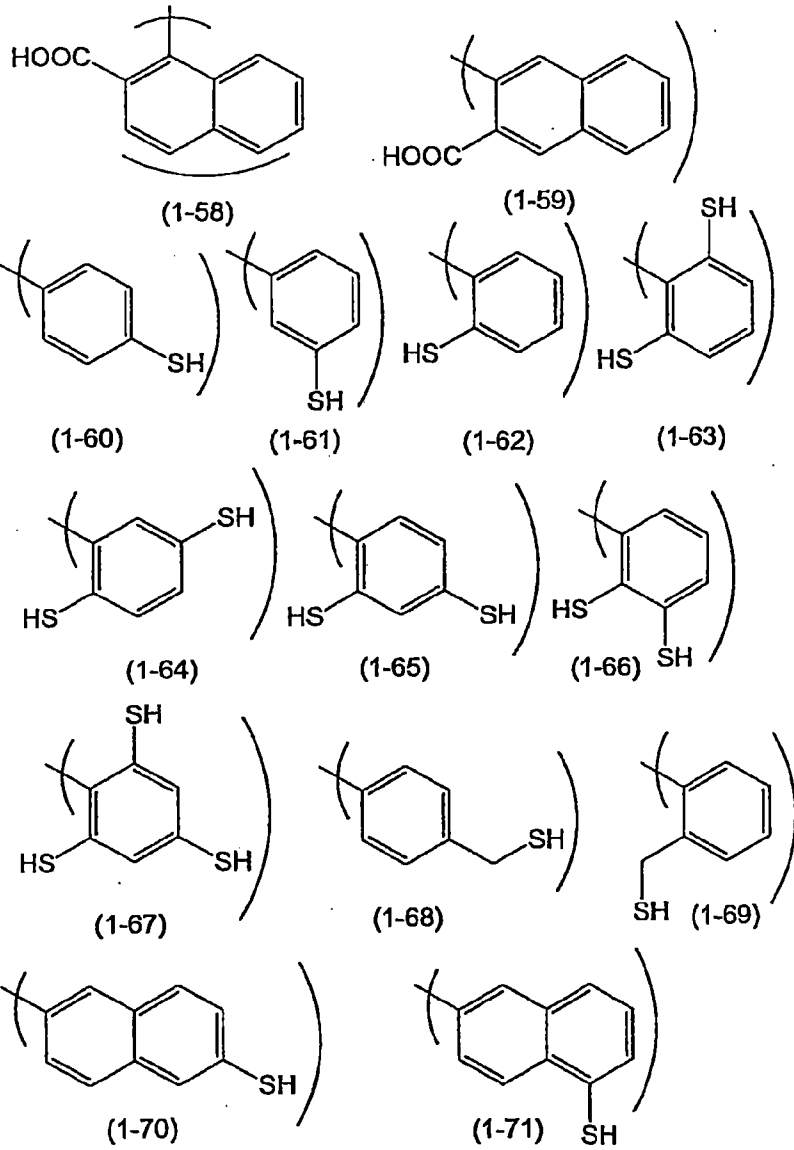
[化8]



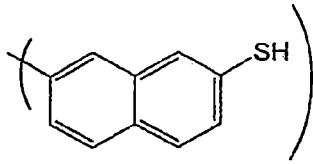
[化9]



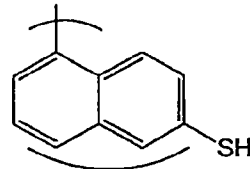
[化10]



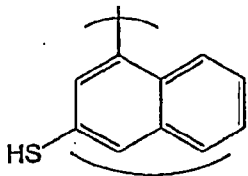
[化11]



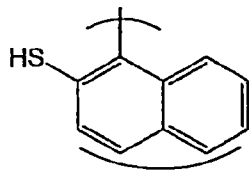
(1-72)



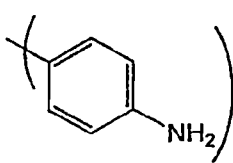
(1-73)



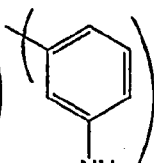
(1-74)



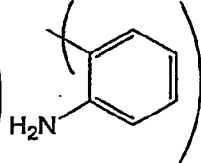
(1-75)



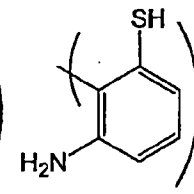
(1-76)



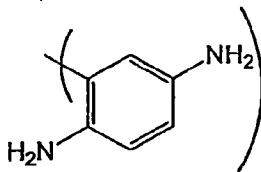
(1-77)



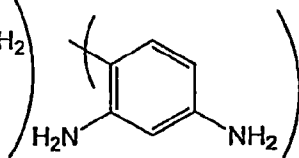
(1-78)



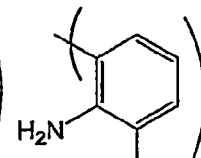
(1-79)



(1-80)

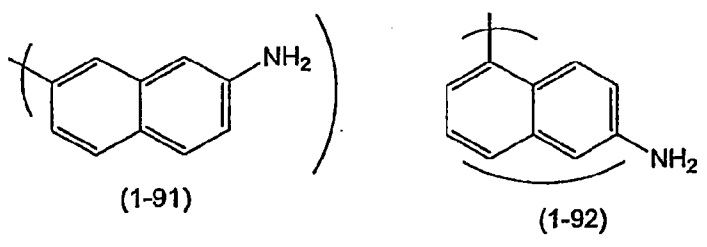
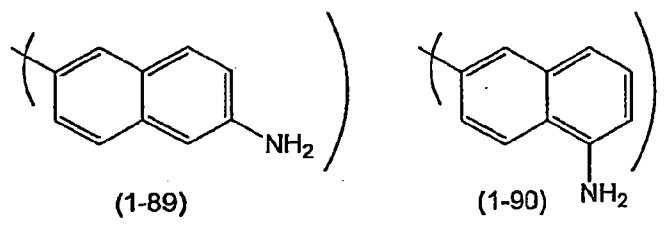
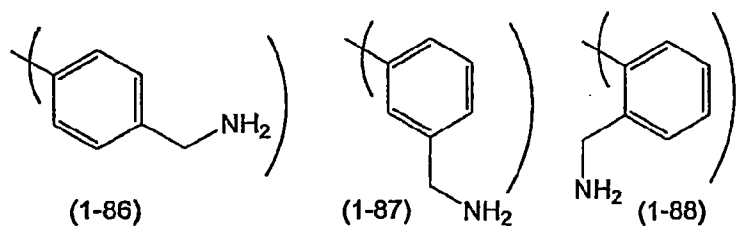
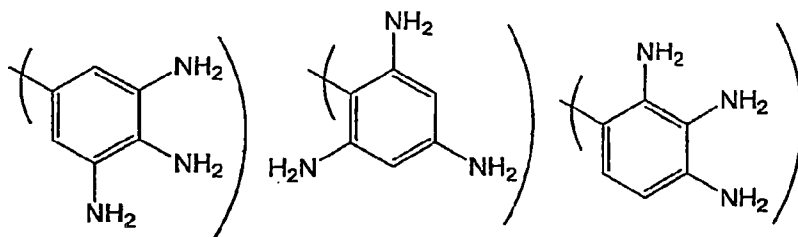


(1-81)

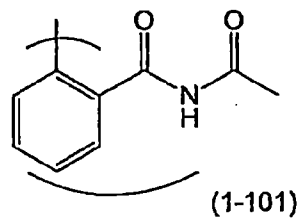
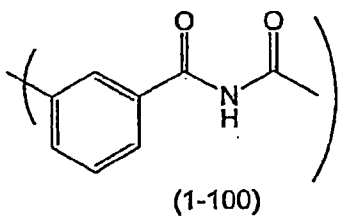
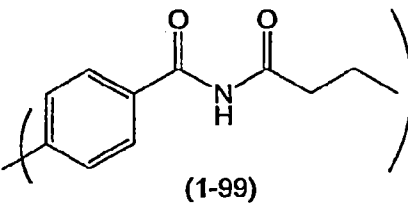
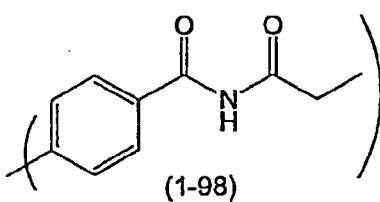
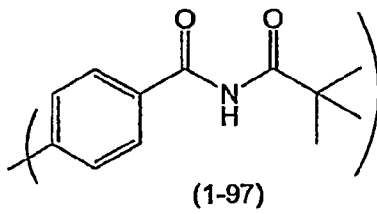
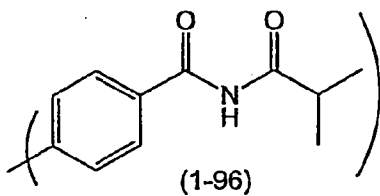
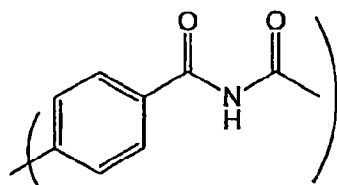
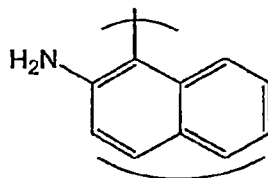
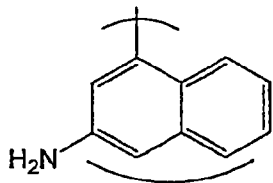


(1-82)

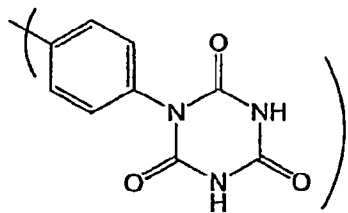
[化12]



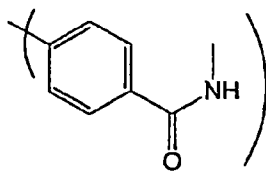
[化13]



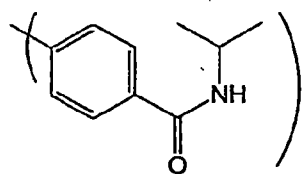
[化14]



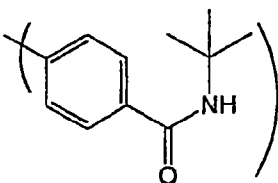
(1-102)



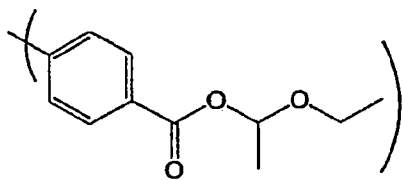
(1-103)



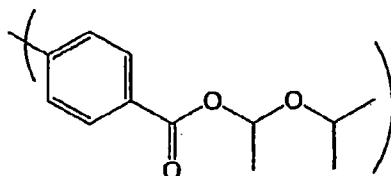
(1-104)



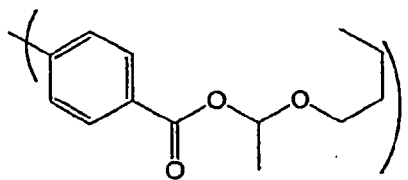
(1-105)



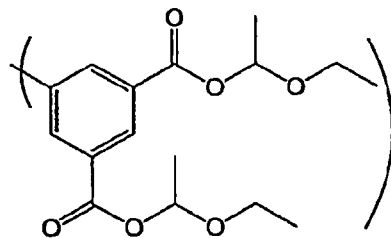
(1-106)



(1-107)

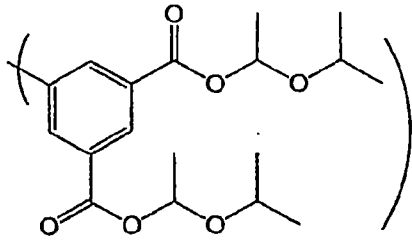


(1-108)

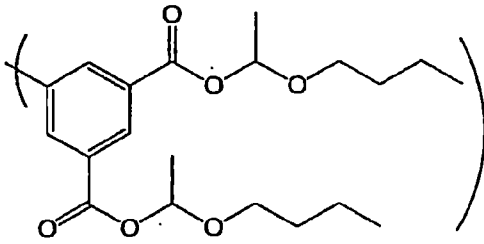


(1-109)

[化15]



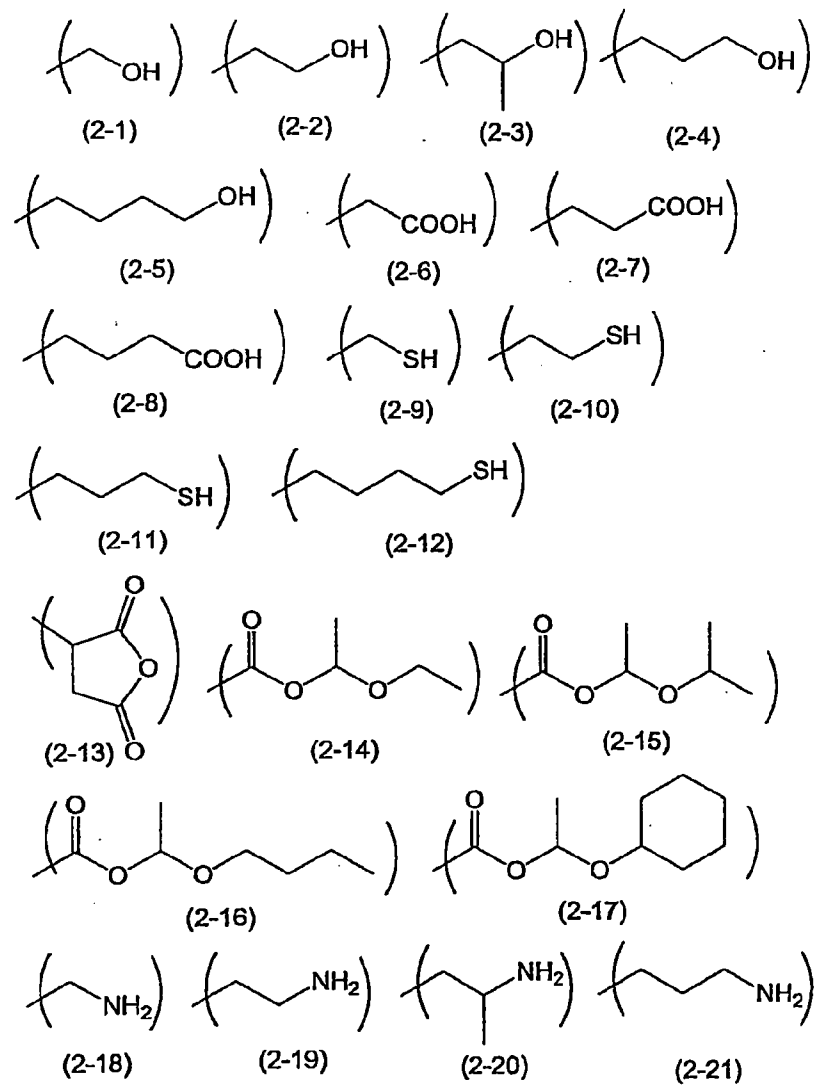
(1-110)



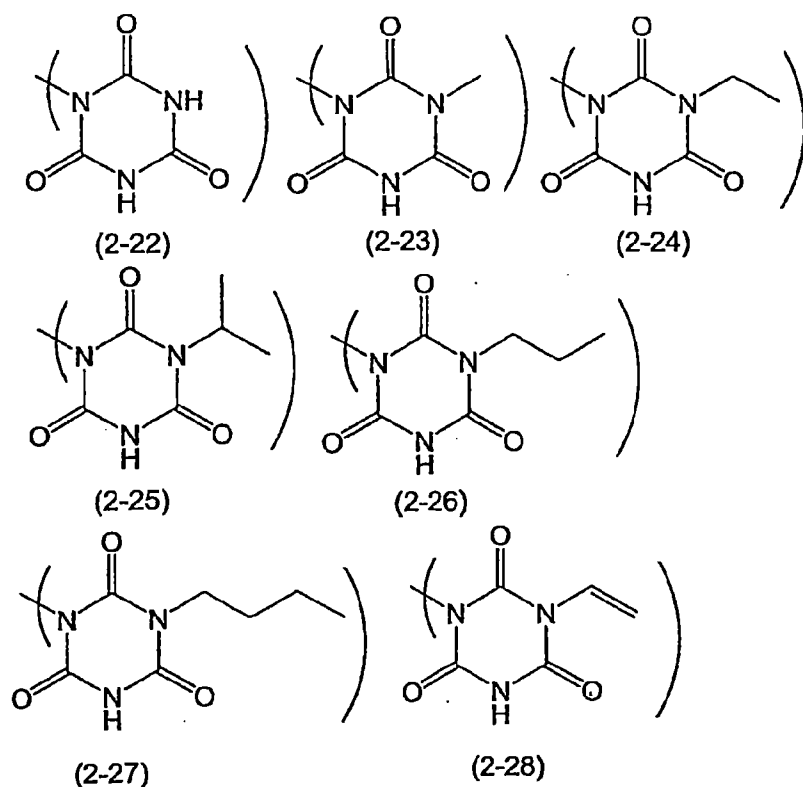
(1-111)

[0020] 前述式(2)所表示之基，可舉例如下述式(2-1)~式(2-28)所表示之基。

[化16]



[化17]



[0021] 前述重量平均分子量為 800 以上的化合物可再具有在 193nm 之波長具有吸收的吸光部位或在 248nm 之波長具有吸收的吸光部位。在 193nm 之波長具有吸收的吸光部，可舉例如苯環、萘環、三嗪環、異氰脒環，在 248nm 之波長具有吸收的吸光部，可舉例如萘環、蒽環、三嗪環。

[0022]

[交聯劑]

本發明之保護膜形成組成物含有 1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異

氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。該交聯劑，可 1 分子中具有 2 個以上上述基之中 1 種，亦可 1 分子中具有各 1 個(合計 2 個)上述基之中之 2 種。

[0023] 1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基及環氧基環己基所成群組中選出的至少 1 種基的化合物，可舉例如參(2,3-環氧基丙基)異氰脲酸酯、1,4-丁二醇二縮水甘油基醚、甘油三縮水甘油基醚、二乙二醇二縮水甘油基醚、1,2-環己烷二羧酸二縮水甘油基酯、1,2-環氧基-4-(環氧基乙基)環己烷、4,4'-伸甲基雙[N,N-雙(環氧乙基甲基)苯胺]、三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、雙酚-A-二縮水甘油基醚、日產化學工業(股)製的 TEPIC〔註冊商標〕-L、TEPIC-SS、TEPIC-PAS B26L、TEPIC-PAS B22、TEPIC-VL、TEPIC-UC、(股)Daicel 製的 EPFD AT501、同 CT301、Celloxide〔註冊商標〕2021、同 2081、同 8000、Epolead〔註冊商標〕GT-401、同 PB3600、同 PB4700、EHPE3150、EHPE3150CE、三菱化學(股)製的 152、154、157S70、168V70、604、630、801N、801PN、802、806、807、811、813、816A、816C、819、825、827、828、828EL、828US、828XA、834X90、871、872、1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、1031S、1032H60、1256、4004P、4005P、4007P、4010P、4250、4275、5046B80、YL980、YL983U、YL6810、YL6121L、YX4000、YX4000H、YX8000、YX8034、YX8800、日本

化藥(股)製的 NC-3000、NC-3000—L、NC-3000—H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000—L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN201、BREN-S、BREN-105、GAN、GOT、RE-3035-L、RE-310S、Nagase ChemteX (股)製的 Denacol〔註冊商標〕EX-211、同 EX-212、同 EX-252、同 EX-810、同 EX-811、同 EX-850、同 EX-851、同 EX-821、同 EX-830、同 EX-832、同 EX-841、同 EX-861、同 EX-911、同 EX-941、同 EX-920、同 EX-931、同 EX-313、同 EX-314、同 EX-321、同 EX-411、同 EX-421、同 EX-512、同 EX-612、同 EX-614、BASF JAPAN(股)製的 CY175、CY177、CY179、CY182、CY184、CY192、DIC(股)製的 EPICLON840、同 804-S、同 850、同 850-S、同 850-CRP、同 850-LC、同 860、同 1050、同 1055、同 3050、同 4050、同 7050、同 AM-020-P、同 AM-040-P、同 HM-091、同 HM-101、同 830、同 830-S、同 EXA-830LVP、同 835、同 EXA-835LV、同 1051-75M、同 7070-40K、同 HM-091-40AX、同 152、同 153、同 153-60T、同 153-60M、同 1121N-80M、同 1123P-75M、同 N-660、同 N-665、同 N-670、同 N-673、同 N-680、同 N-695、同 N-655-EXP-S、同 N-662-EXP-S、同 N-665-EXP、同 N-672-EXP、同 N-670-EXP-S、同 N-685-EXP-S、同 N-673-80M、同 N-680-75M、同 N-690-

75M、同 N-740、同 N-770、同 N-775、同 N-865、同 HP-4032、同 HP-4032D、同 HP-4700、同 HP-4710、同 HP-4770、同 HP-5000、同 HP-7200、同 HP-7200H、同 HP-820、同 5500、同 5800、四國化成(股)製的 MA-DGIC、DAG-G、TG-G、新日鐵住金化學(股)製的 EpoTohto〔註冊商標〕YD-127、同 YD-128、同 YDF-170、同 YD-8125、同 YDF-8170C、同 ZX-1059、同 YD-825GS、同 YD-825GSH、同 YDF-870GS、同 YDPN-138、同 YDCN-700、同 YDC-1312、同 YSLV-80XY、同 YSLV-120TE、同 ST-3000、同 ST-4000D、同 YD-171、同 YH-434、同 YH-434L、同 FX-289BEK75、同 FX-305EK70、同 ERF-001M30。

[0024] 此外，1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基及環氧基環己基所成群組中選出的至少 1 種基的化合物，亦可使用聚合物。作為前述聚合物，若為 1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基及環氧基環己基所成群組中選出的至少 1 種基的聚合物，則不特別限制而可使用。如此之聚合物可藉由使用具有環氧基的加成聚合性單體的加成聚合來製造，或可藉由具有羥基的高分子化合物與表氯醇、對甲苯磺酸縮水甘油酯等之具有環氧基的化合物的反應來製造。可舉例如聚縮水甘油基丙烯酸酯、縮水甘油基甲基丙烯酸酯及乙基甲基丙烯酸酯的共聚物、縮水甘油基甲基丙烯酸酯與苯乙烯與 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯的共聚物等之

加成聚合聚合物、環氧基酚醛清漆等之縮聚合聚合物。該聚合物的重量平均分子量，例如為 1000~200,000。

[0025] 1 分子中具有 2 個以上之氧雜環丁基的化合物，可舉例如 7-氧雜雙環[4.1.0]庚烷-3-羧酸(7-氧雜雙環[4.1.0]庚烷)-3-基甲基酯、東亞合成(股)製的 ARON OXETANE〔註冊商標〕OXT-121、同 OXT-221。

[0026] 此外，1 分子中具有 2 個以上之氧雜環丁基的化合物，亦可使用聚合物。作為前述聚合物，若為 1 分子中具有 2 個以上之氧雜環丁基的聚合物，則不特別限制而可使用。如此之聚合物，可藉由使用具有氧雜環丁基的加成聚合性單體的加成聚合來製造。該聚合物的重量平均分子量，例如為 1000~200,000。

[0027] 1 分子中具有 2 個以上之乙烯基醚基的化合物，可舉例如 1,3,5-參(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯、雙(4-乙烯基氧基丁基)間苯二甲酸酯。

[0028] 此外，1 分子中具有 2 個以上之乙烯基醚基的化合物，亦可使用聚合物。作為前述聚合物，若為 1 分子中具有 2 個以上之乙烯基醚基的聚合物，則不特別限制而可使用。如此之聚合物，可藉由使用具有乙烯基醚基的加成聚合性單體的加成聚合來製造。該聚合物的重量平均分子量，例如為 1000~200,000。

[0029] 1 分子中具有 2 個以上之異氰酸酯基的化合物，可舉例如 DIC(股)製的 BURNOCK〔註冊商標〕D-750、同 D-800、同 DN-920、同 DN-950、同 DN-955、同

DN-980、同 DN-981、三井化學(股)製 TAKENATE〔註冊商標〕500、同 600、同 D-110N、同 D-120N、同 D-140N、同 D-165N、同 D-170N、同 D-177N。

[0030] 此外，1分子中具有2個以上之異氰酸酯基的化合物，亦可使用聚合物。作為前述聚合物，若為1分子中具有2個以上之異氰酸酯基的聚合物，則不特別限制而可使用。如此之聚合物可藉由使用具有異氰酸酯基的加成聚合性單體的加成聚合來製造。該聚合物的重量平均分子量，例如為1000~200,000。

[0031] 1分子中具有2個以上之封閉型異氰酸酯基的化合物，可舉例如三井化學(股)製 TAKENATE〔註冊商標〕B-815N、同 B-830、同 B-842N、同 B-870N、同 B-874N、同 B-882N、同 B-7005、同 B-7030、同 B-7075、同 B-5010、Evonik 公司製 VESTAGON〔註冊商標〕B1065、同 B1400、同 B1530、Evonik 公司製 VESTANAT〔註冊商標〕B1358/100、同 B1370、同 EP-DS1076、同 EP-DS1205。

[0032] 此外，1分子中具有2個以上之封閉型異氰酸酯基的化合物，亦可使用聚合物。作為前述聚合物，若為1分子中具有2個以上之封閉型異氰酸酯基的聚合物，則不特別限制而可使用。如此之聚合物，可藉由使用具有封閉型異氰酸酯基的加成聚合性單體的加成聚合來製造。該聚合物的重量平均分子量，例如為1000~200,000。

[0033] 前述交聯劑的添加量為例如，以前述重量平

均分子量為 800 以上的化合物中之與前述交聯劑反應之取代基 X¹ 總量為 100 莫耳%時，可使該取代基 X¹ 20 莫耳%~150 莫耳%、較佳為 40 莫耳%~140 莫耳%、更佳為 60 莫耳%~120 莫耳%密封的量。本發明之保護膜形成組成物中的前述交聯劑的含量過少時及過多時，有變得難以得到形成之保護膜對阻劑溶劑或鹼性過氧化氫水溶液之耐性之情形。

[0034]

[交聯觸媒]

本發明之保護膜形成組成物，作為任意成分，為了促進交聯反應，可含有交聯觸媒。作為該交聯觸媒，除酸性化合物、鹼性化合物外，可使用因熱而產生酸或鹼之化合物。作為酸性化合物，可使用磺酸化合物或羧酸化合物，作為因熱而產生酸之化合物，可使用熱酸產生劑。

磺酸化合物或羧酸化合物，可舉例如 p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓-p-甲苯磺酸酯、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、吡啶鎓-4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、4-硝基苯磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸。

作為熱酸產生劑，例如 K-PURE〔註冊商標〕CXC-1612、同 CXC-1614、同 TAG-2172、同 TAG-2179、同 TAG-2678、同 TAG2689(以上、King Industries 公司製)、及 SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上、三新化學工業(股)製)。

此等交聯觸媒可 1 種或 2 種以上組合使用。又，作為鹼性化合物，可使用胺化合物或氫氧化銨化合物，作為因熱而產生鹼的化合物，可使用尿素。

胺化合物，可舉例如三乙醇胺、三丁醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三異丙基胺、三正丁基胺、三-*tert*-丁基胺、三正辛基胺、三異丙醇胺、苯基二乙醇胺、硬脂醯基二乙醇胺、及二氮雜雙環辛烷等之第 3 級胺、吡啶及 4-二甲基胺基吡啶等之芳香族胺。又，苄基胺及正丁基胺等之第 1 級胺、二乙基胺及二正丁基胺等之第 2 級胺亦可列舉作為胺化合物。此等之胺化合物可單獨或二種以上組合使用。

作為氫氧化銨化合物，例如氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化苄基三乙基銨、氫氧化十六基三甲基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化苯基三乙基銨。

又，作為因熱而產生鹼的化合物，可使用例如具有醯胺基、胺基甲酸酯基或氮丙啶基般熱不安定性基，且藉由加熱生成胺的化合物。其他，尿素、苄基三甲基銨氯化物、苄基三乙基銨氯化物、苄基二甲基苯基銨氯化物、苄基十二基二甲基銨氯化物、苄基三丁基銨氯化物、膽鹼氯化物亦可列舉作為因熱而產生鹼的化合物。

前述保護膜形成組成物含有交聯觸媒時，其含量相對該保護膜形成組成物所含有的重量平均分子量為 800 以上的化合物的含量，例如為 0.2 質量%~20 質量%。

[0035]

[其他成分]

本發明之保護膜形成組成物，作為任意成分，為了使對半導體基板之塗佈性提升，可含有界面活性劑。作為前述界面活性劑，可舉例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂醯基醚、聚氧化乙烯十六基醚、聚氧化乙烯油烯基醚等之聚氧化乙烯烷基醚類、聚氧化乙烯辛基苯基醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚等之聚氧化乙烯烷基芳基醚類、聚氧化乙烯·聚氧化丙烯嵌段共聚物類、山梨糖單月桂酸酯、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、聚氧化乙烯山梨糖單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、EFTOP〔註冊商標〕EF301、同 EF303、同 EF352(三菱材料電子化學品(股)製)、MEGAFAC〔註冊商標〕F171、同 F173、同 R-30、同 R-30N、同 R-40、同 R-40-LM(DIC(股)製)、FluoradFC430、同 FC431(住友 3M(股)製)、Asahiguard〔註冊商標〕AG710、Surflon〔註冊商標〕S-382、同 SC101、同 SC102、同 SC103、同 SC104、同 SC105、同 SC106(旭硝子(股)製)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)製)。此等之界面活性劑可

單獨或二種以上組合使用。前述保護膜形成組成物含有界面活性劑時，其含量相對該保護膜形成組成物所含有的重量平均分子量為 800 以上的化合物的含量，例如為 0.01 質量%~10 質量%。

[0036] 本發明之保護膜形成組成物可藉由使上述各成分溶於有機溶劑來調製，且以均勻溶液狀態使用。作為前述有機溶劑，例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異酪酸甲基酯、2-羥基異酪酸乙基酯、乙氧基乙酸乙基酯、乙酸 2-羥基乙基酯、3-甲氧基丙酸甲基酯、3-甲氧基丙酸乙基酯、3-乙氧基丙酸乙基酯、3-乙氧基丙酸甲基酯、丙酮酸甲基酯、丙酮酸乙基酯、乙酸乙基酯、乙酸丁基酯、乳酸乙基酯、乳酸丁基酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、及 N,N-二甲基乙醯胺。此等之溶劑可單獨或 2 種以上組合使用。

[0037] 調製的保護膜形成組成物以使用孔徑為例如 0.2 μm 或 0.1 μm 的過濾器及/或 0.01 μm 的過濾器，進行過濾後使用為佳。

[0038] 使用本發明之保護膜形成組成物的圖型形成方法，說明如以下。

[0039] 作為塗佈本發明之保護膜形成組成物的半導體基板，可舉例如矽晶圓、鍺晶圓、及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

使用表面形成有無機膜的半導體基板時，該無機膜藉由例如 ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性濺鍍法、離子披覆法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(Spin-on-glass: SOG)形成。作為前述無機膜，例如聚矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜、及砷化鎵膜。

[0040] 在如此之半導體基板上以旋轉器、塗佈機等之適當的塗佈方法塗佈本發明之保護膜形成組成物。之後，藉由使用加熱板等之加熱手段進行烘烤，形成保護膜。作為烘烤條件，由烘烤溫度 100°C ~ 400°C、烘烤時間 0.3 分鐘 ~ 60 分鐘中適宜選擇。較佳為烘烤溫度 120°C ~ 350°C、烘烤時間 0.5 分鐘 ~ 30 分鐘、更佳為烘烤溫度 150°C ~ 300°C、烘烤時間 0.8 分鐘 ~ 10 分鐘。形成之保護膜的膜厚方面，例如 0.001 μm ~ 10 μm 、較佳為 0.002 μm ~ 1 μm 、更佳為 0.005 μm ~ 0.5 μm 。烘烤時的溫度比上述範圍低時，則交聯變得不足，有難以得到形成之保護膜的對阻劑溶劑或鹼性過氧化氫水溶液之耐性之情形。另一方面，烘烤時的溫度比上述範圍高時，有保護膜因熱而分解之情形。

[0041] 接著在前述保護膜上形成阻劑圖型。阻劑圖

型的形成，可藉由一般的方法、即，使光阻溶液塗佈在前述保護膜上，並進行預烤、曝光、簡稱 PEB 之曝光後烘烤(必要時)、顯影、及洗滌來進行。前述阻劑圖型的形成使用的光阻溶液，若為對曝光所使用的光感光者，則不特別限制，可使用正型光阻。可舉例如由具有因酸而分解使鹼溶解速度上昇的基的黏合劑與光產酸劑所構成的化學增幅型光阻、由因酸而分解使光阻的鹼溶解速度上昇之低分子化合物與鹼可溶性黏合劑與光產酸劑所構成的化學增幅型光阻、由具有因酸而分解使鹼溶解速度上昇的基的黏合劑與因酸而分解使光阻的鹼溶解速度上昇之低分子化合物與光產酸劑所構成的化學增幅型光阻、利用曝光部與未曝光部之鹼溶解速度差的 DNQ-酚醛清漆型的非化學增幅型光阻。可舉例如住友化學(股)製，商品名：PAR710、東京應化工業(股)製，商品名：TDUR-P3435LP、THMR-iP1800 及信越化學工業(股)製，商品名：SEPR430。取代正型光阻亦可使用負型光阻。

[0042] 前述曝光係透過用以形成指定圖型的遮罩(光罩)進行，可使用例如 i 線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV(極端紫外線)或 EB(電子線)。前述顯影可使用鹼顯影液，且由顯影溫度 5°C ~ 50°C、顯影時間 10 秒 ~ 300 秒適宜選擇。前述鹼顯影液方面，可舉例如氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼金屬氫氧化物的水溶液、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等之氫氧化四級銨的水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙烯二胺等之胺水溶液等之鹼性水

溶液。進一步，亦可於此等之顯影液加入界面活性劑等。亦可使用取代鹼顯影液，以乙酸丁基酯等之有機溶劑進行顯影，使光阻的鹼溶解速度未提升部分顯影之方法。

[0043] 接著以形成的阻劑圖型作為遮罩，將前述保護膜進行乾蝕刻。此時，在使用的半導體基板表面形成前述無機膜時，使該無機膜的表面露出，於使用的半導體基板表面未形成前述無機膜時，使該半導體基板的表面露出。

[0044] 進一步，藉由以乾蝕刻後的保護膜(於該保護膜上殘存阻劑圖型時，該阻劑圖型亦)作為遮罩，使用鹼性過氧化氫水溶液，進行溼蝕刻，形成期望的圖型。作為溼蝕刻的藥液，可舉例如將顯示鹼性的物質，例如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氰化鈉、氰化鉀、三乙醇胺等之有機胺與過氧化氫水混合，使 pH 成為鹼性的鹼性過氧化氫水。此外，可使 pH 成為鹼性者，例如使尿素與過氧化氫水混合，經加熱引發尿素之熱分解而產生氨，最後 pH 成為鹼性者，亦可用作為溼蝕刻的藥液。鹼性過氧化氫水溶液的使用溫度以 25℃ ~ 90℃ 為佳、40℃ ~ 80℃ 更佳。溼蝕刻時間以 0.5 分鐘 ~ 30 分鐘為佳、1 分鐘 ~ 20 分鐘更佳。

【實施方式】

[實施例]

[0045] 以下為下述合成例所得到的聚合物的重量平

均分子量的測定使用之裝置等。

裝置：東曹(股)製 HLC-8220GPC

GPC 管柱：Shodex [註冊商標] KF-803L、同 KF-802、同 KF-801

管柱溫度：40℃

流量：0.2mL/分鐘

溶離液：THF

標準試料：聚苯乙烯(東曹(股))

[0046] 以下將本發明以實施例更具體說明。但，本發明不限於下述實施例之記載。又，作為鹼性過氧化氫水溶液，雖使用以下的表 1 或表 3 所示之組成的藥液，但本發明適用的鹼性過氧化氫水溶液不限於該組成。

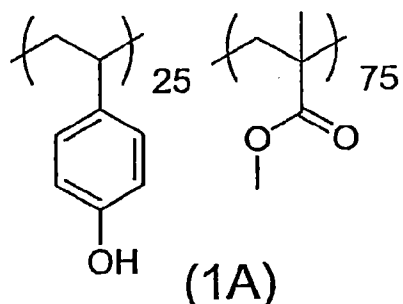
[0047]

<合成例 1>

丙二醇中，於溶解有 p-乙炔基酚單體的固形分濃度 10 質量%的溶液(LANCASTER 公司製)100g 加入丙二醇 40.60g，在該溶液溶解甲基丙烯酸甲酯(純正化學(股)製)25g 後，在反應液中流通氮 30 分鐘。反應液邊維持 70℃，邊添加溶於丙二醇 40g 的偶氮二異丁腈(純正化學(股)製)1.32g，在氮環境下進行攪拌。使反應物於蒸餾水 1 公升中再沈澱而得到的沈澱物過濾，進行乾燥，得到具有下述式(1A)所表示之構造單位的聚合物的粉體。進行得到的聚合物的 GPC 分析，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量約為 5000。又，得到的聚合物的構造為 p-乙炔基酚

與甲基丙烯酸甲酯以莫耳比計 25 : 75 之比例共聚合者。

[化18]

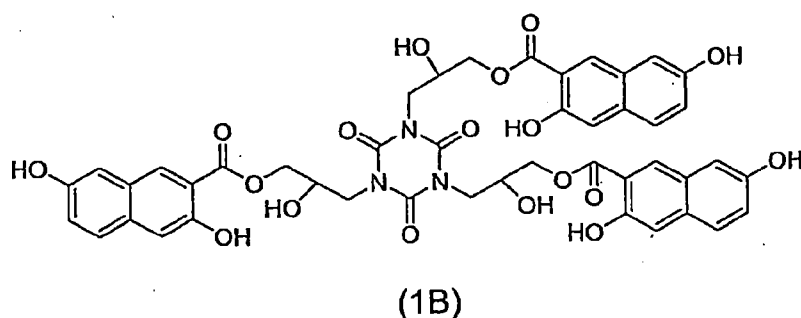


[0048]

<合成例 2>

將混合有參-(2,3-環氧基丙基)-異氰脲酸酯(日產化學工業(股)製、製品名：TEPIC-SS)10g、3,7-二羥基-2-萘甲酸酯(東京化成工業(股)製)20.50g、乙基三苯基磷溴化物(ACROSS 公司製)0.90g、及丙二醇單甲基醚 73.27g 的溶液加溫至 120℃，並在氮環境下進行 24 小時反應，得到含有下述式(1B)所表示之化合物的溶液。進行含有得到的化合物的溶液的 GPC 分析，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量約為 1000。

[化19]

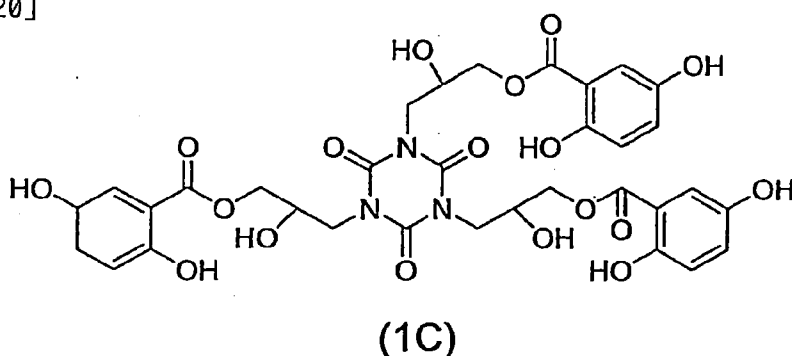


[0049]

<合成例 3>

將混合有參-(2,3-環氧基丙基)-異氰脲酸酯(日產化學工業(股)製、製品名：TEPIC-SS)10g、2,5-二羥基安息香酸(東京化成工業(股)製)15.63g、乙基三苯基磷溴化物(ACROSS 公司製)0.902g、及丙二醇單甲基醚 61.90g 的溶液加溫至 120°C，並在氮環境下進行 24 小時反應，得到含有下述式(1C)所表示之化合物的溶液。進行含有得到的化合物的溶液的 GPC 分析，以標準聚苯乙烯換算重量平均分子量約為 1000。

[化20]



[0050]

<實施例 1>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.50g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、及封閉型異氰酸酯樹脂(Evonik JAPAN(股)製，商品名：VESTANAT〔註冊商標〕B1358/100)0.30g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μm 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。進行前述聚對羥基苯乙烯之 GPC 分析，以標準

聚苯乙烯換算重量平均分子量約為 11,000。

[0051]

<實施例 2>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.50g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、及 1,3,5-參(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯 0.30g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0052]

<實施例 3>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.49g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、丁烷四羧酸四(3,4-環氧基環己基甲基)修飾 ϵ -己內酯((股)Daicel 製，商品名：Epolead [註冊商標] GT-401)0.29g、及吡啶鎂 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0053]

<實施例 4>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.60g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、參(4,5-環氧基戊基)異氰脲酸酯(日產化學工業(股)製，商品名：TEPIC [註冊商標] -VL)0.18g、及吡啶鎂 p-甲苯磺酸酯 0.02g，作成溶液。藉

由使該溶液以孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0054]

<實施例 5>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.33g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、及 1,3,5-參(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯 0.47g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0055]

<實施例 6>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.43g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L0.37g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0056]

<實施例 7>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.45g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、及四國化成(股)製 TG-G 0.35g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0057]

<實施例 8>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.40g 中，加入丙二醇單甲基醚 5.76g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L 0.40g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0058]

<實施例 9>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.36g 中，加入丙二醇單甲基醚 5.76g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L 0.44g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0059]

<實施例 10>

於含有合成例 1 所得之聚合物 0.64g 的丙二醇單甲基醚溶液 3.20g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.20g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L 0.16g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0060]

<實施例 11>

於含有合成例 1 所得之聚合物 0.62g 的丙二醇單甲基醚溶液 3.08g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.30g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L 0.18g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0061]

<實施例 12>

於含有合成例 1 所得之聚合物 0.64g 的丙二醇單甲基醚溶液 3.20g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.20g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.16g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0062]

<實施例 13>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.44g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.22g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.99g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及新日鐵住金化學(股)製 EpoTohto〔註冊商標〕YH-434L 0.36g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0063]

<實施例 14>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.62g 的丙二醇單甲基醚溶液 3.08g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.30g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.18g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0064]

<實施例 15>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.50g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.50g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.76g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.30g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0065]

<實施例 16>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.47g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.35g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.88g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.33g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0066]

<實施例 17>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.44g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.22g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.98g、丙二醇單

甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.36g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0067]

<實施例 18>

於含有合成例 3 所得之化合物 0.47g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.33g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.90g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、及四國化成(股)製 TG-G 0.33g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製保護膜形成組成物。

[0068]

<比較例 1>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.60g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.18g、及吡啶鎘 p-甲苯磺酸酯 0.02g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0069]

<比較例 2>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-

8000)0.49g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.29g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μm 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0070]

<比較例 3>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.60g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二醇(本州化學工業(股)製，商品名：TMOM-BP)0.18g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.02g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μm 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0071]

<比較例 4>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-

8000)0.49g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二醇(本州化學工業(股)製，商品名：TMOM-BP)0.29g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0072]

<比較例 5>

於聚對羥基苯乙烯(日本曹達(股)製，商品名：VP-8000)0.34g 中，加入丙二醇單甲基醚 11.52g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 7.68g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.45g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0073]

<比較例 6>

於含有合成例 1 所得之聚合物 0.57g 的丙二醇單甲基

醚溶液 2.84g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.49g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.22g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.02g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0074]

<比較例 7>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.56g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.81g 中，加入丙二醇單甲基醚 3.51g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.22g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.02g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μ m 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0075]

<比較例 8>

於含有合成例 2 所得之化合物 0.44g 的丙二醇單甲基

醚溶液 2.20g 中，加入丙二醇單甲基醚 4.00g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.35g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μm 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0076]

<比較例 9>

於含有合成例 3 所得之化合物 0.41g 的丙二醇單甲基醚溶液 2.03g 中，加入丙二醇單甲基醚 4.14g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 13.44g、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)甘脲 0.38g、及吡啶鎊 p-甲苯磺酸酯 0.01g，作成溶液。藉由使該溶液以孔徑 0.02 μm 的聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製膜形成組成物。本比較例的膜形成組成物不含 1 分子中具有 2 個以上之由縮水甘油基、末端環氧基、環氧基環戊基、環氧基環己基、氧雜環丁基、乙烯基醚基、異氰酸酯基及封閉型異氰酸酯基所成群組中選出的至少 1 種基的交聯劑。

[0077]

(於矽基板上形成塗膜)

藉由於矽基板上，使實施例 1~實施例 7 所調製的保

護膜形成組成物及比較例 1~比較例 5 所調製的膜形成組成物以旋轉塗佈進行塗佈，在 220℃ 進行 60 秒烘烤，以製作 100nm 膜厚的塗膜。

[0078]

(於成膜在矽基板上的氮化鈦膜上形成塗膜)

在形成於矽基板表面的 50nm 厚度的氮化鈦膜上，使實施例 8~實施例 18 所調製的保護膜形成組成物及比較例 5~比較例 9 所調製的膜形成組成物以旋轉塗佈進行塗佈，並在 260℃ 進行 60 秒烘烤以製作 100nm 膜厚的塗膜。

[0079]

(對光阻溶劑之溶出試驗)

將使用實施例 1~實施例 7 所調製的保護膜形成組成物，並在 220℃ 進行 60 秒烘烤，於矽基板上製作的塗膜、及使用實施例 8~實施例 18 所調製的保護膜形成組成物，並在 260℃ 進行 60 秒烘烤，於氮化鈦膜上製作的塗膜，浸漬於光阻塗佈時使用的溶劑之 OK73 Thinner(東京應化工業(股)製、丙二醇單甲基醚及丙二醇單甲基醚乙酸酯的混合物)1 分鐘，確認在浸漬前後的塗膜的膜厚變化在 5%以下。結果顯示實施例 1~實施例 18 所調製的塗膜，可於上層層合阻劑。

[0080]

(對阻劑顯影液之溶出試驗)

將藉由使用實施例 1~實施例 7 所調製的保護膜形成

組成物，在 220℃ 進行 60 秒烘烤，於矽基板上製作的塗膜、及使用實施例 8～實施例 18 所調製的保護膜形成組成物，在 260℃ 進行 60 秒烘烤，於氮化鈦膜上製作的塗膜，浸漬於光阻顯影時所使用的顯影液之 NMD-3(東京應化工業(股)製)1 分鐘，確認在浸漬前後的塗膜的膜厚變化在 5% 以下。

[0081]

(在矽基板上的塗膜對鹼性過氧化氫水溶液之耐性試驗)

將使用實施例 1～實施例 7 所調製的保護膜形成組成物及比較例 1～比較例 5 所調製的膜形成組成物所製作的塗膜，於下述表 1 所示組成的鹼性過氧化氫水溶液，以同表所示之溫度下、規定的時間(4 分鐘、8 分鐘、12 分鐘)浸漬，之後以目視觀察經水洗、乾燥後的塗膜狀態。結果如下述表 2 所示。表 2 中的“□”為即使經 4 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“○”為即使經 8 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“◎”為即使經 12 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“×”為經 4 分鐘處理後在塗膜的一部份或全部，觀察到剝離的狀態。

[表1] 鹼性過氧化氫水溶液的組成及處理溫度

28 質量% 氨 水溶液	33 質量% 過氧化氫 水溶液	水	溫度
25mL	100mL	500mL	65℃

[表2]

對鹼性過氧化氫水溶液之耐性

	耐性試驗的結果
實施例 1	□
實施例 2	○
實施例 3	◎
實施例 4	◎
實施例 5	◎
實施例 6	◎
實施例 7	◎
比較例 1	×
比較例 2	×
比較例 3	×
比較例 4	×
比較例 5	×

[0082] 由上述表 2 之結果，顯示使用實施例 1~實施例 7 所調製的保護膜形成組成物製作的塗膜，對鹼性過氧化氫水溶液，具有充分的耐性。即可知此等之塗膜可成為對鹼性過氧化氫水溶液的保護膜。尤其，使用實施例 3~實施例 7 所調製的保護膜形成組成物所製作的塗膜，對鹼性過氧化氫水溶液，具有優異的耐性。另一方面，使用比較例 1~比較例 5 所調製的膜形成組成物所製作的塗膜，顯示不具有對鹼性過氧化氫水溶液之耐性，此等之塗膜顯然無法成為對鹼性過氧化氫水溶液之保護膜。

[0083]

(在氮化鈦膜上之塗膜的對鹼性過氧化氫水溶液之耐性試驗)

將使用實施例 8~實施例 18 所調製的保護膜形成組成物及比較例 5~比較例 9 所調製的膜形成組成物所製作的塗膜，於下述表 3 所示組成的鹼性過氧化氫水溶液，以同表所示之溫度及規定的時間(1 分鐘、1.5 分鐘、2 分鐘)浸漬，之後以目視觀察經水洗、乾燥後的塗膜的狀態。結果如下述表 4 所示。表 4 中的“□”為即使經 1 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“○”為即使經 1.5 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“◎”為即使經 2 分鐘處理後塗膜未見到剝離的狀態，“×”為經 1 分鐘處理後在塗膜的一部份或全部，觀察到剝離的狀態。

[表3]

鹼性過氧化氫水溶液的組成及處理溫度

28 質量% 氨 水溶液	33 質量% 過氧化氫 水溶液	水	溫度
25mL	100mL	500mL	70°C

[表4]

對鹼性過氧化氫水溶液之耐性

	耐性試驗的結果
實施例 8	□
實施例 9	□
實施例 10	○
實施例 11	○
實施例 12	○
實施例 13	◎
實施例 14	□
實施例 15	○
實施例 16	◎
實施例 17	○
實施例 18	○
比較例 5	×
比較例 6	×
比較例 7	×
比較例 8	×
比較例 9	×

[0084] 由上述表 4 之結果，顯示使用實施例 8~實施例 18 所調製的保護膜形成組成物所製作的塗膜，對鹼性過氧化氫水溶液具有充分的耐性。即可知此等之塗膜可成為對鹼性過氧化氫水溶液的保護膜。尤其，使用實施例 13 及實施例 16 所調製的保護膜形成組成物所製作的塗膜，對鹼性過氧化氫水溶液，具有優異的耐性。另一方面，使用比較例 5~比較例 9 所調製的膜形成組成物所製作的塗膜，顯示不具有對鹼性過氧化氫水溶液之耐性，此

等之塗膜顯然無法成為對鹼性過氧化氫水溶液之保護膜。

[0085]

(交聯劑之重量平均分子量為 800 以上的化合物中的與該交聯劑反應之取代基的密封量)

在使用實施例 1~實施例 18 所調製的保護膜形成組成物所製作的塗膜中，交聯劑密封重量平均分子量為 800 以上的化合物中的與該交聯劑反應的取代基(以下稱取代基。)之量，化學構造係已知的交聯劑依據下述式(A)，化學構造係未知的交聯劑依據下述式(B)計算的結果如下述表 5。

式(A)：100×(相對重量平均分子量為 800 以上的化合物的交聯劑的添加量「質量%」)/

[{100/(重量平均分子量為 800 以上的化合物的 1 單位構造的分子量)×(重量平均分子量為 800 以上的化合物的 1 單位構造的取代基數)}/(交聯劑 1 分子的交聯點數)×(交聯劑的分子量)]

式(B)：100×(相對重量平均分子量為 800 以上的化合物的交聯劑的添加量「質量%」)/

[{100/(重量平均分子量為 800 以上的化合物的 1 單位構造的分子量)×(重量平均分子量為 800 以上的化合物的 1 單位構造的取代基數)}×(交聯劑的每 1 個交聯點的該交聯劑的分子量)]

[表5]

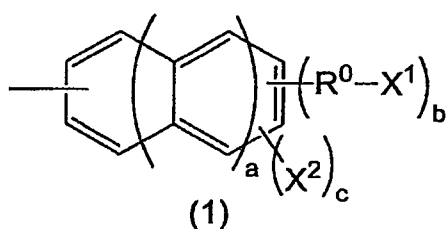
	重量平均分子量為800以上的 化合物中的取代基之密封量 「莫耳%」
實施例 1	2 1
實施例 2	4 3
實施例 3	3 6
實施例 4	2 8
實施例 5	1 0 0
實施例 6	1 0 0
實施例 7	1 0 0
實施例 8	1 1 4
實施例 9	1 3 7
實施例 10	1 0 0
實施例 11	1 1 9
實施例 12	1 1 5
實施例 13	1 1 6
實施例 14	5 0
實施例 15	1 0 0
實施例 16	1 1 6
實施例 17	1 3 2
實施例 18	1 0 0

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

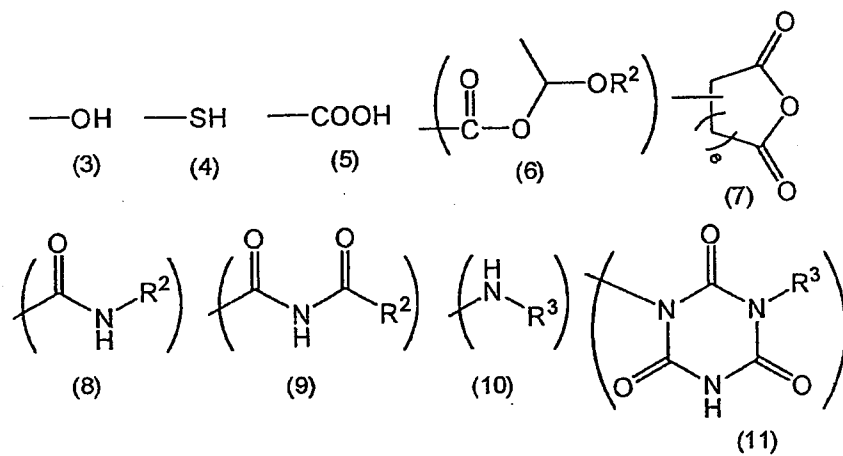
一種對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其特徵係含有

1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、或環氧基環己基的交聯劑、側鏈或末端具有鍵結於碳原子之以下述式(1)所表示之基且不含環氧基之重量平均分子量為 800 以上的化合物、及有機溶劑，



(式中， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基， R^0 表示直接鍵結或碳原子數 1 或 2 的伸烷基， X^2 表示碳原子數 1 或 2 的烷基、碳原子數 1 或 2 的烷氧基、或氟基， a 表示 0~2 的整數， b 表示 1~3 的整數， b 表示 2 或 3 時， $-R^0-X^1$ 所表示之基可互為相異， c 表示 0~4 的整數， c 表示 2、3 或 4 時， X^2 所表示之基可互為相異， b 與 c 符合 $1 \leq (b+c) \leq 5$ 之關係式)

與前述交聯劑反應之取代基 X^1 為下述式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)或式(11)所表示之基，

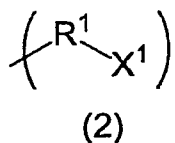


(式中， R^2 表示碳原子數 1~8 之直鏈狀、分支鏈狀或環狀的烷基， R^3 表示碳原子數 1~8 之直鏈狀、分支鏈狀或者環狀的烴基， e 表示 0 或 1)。

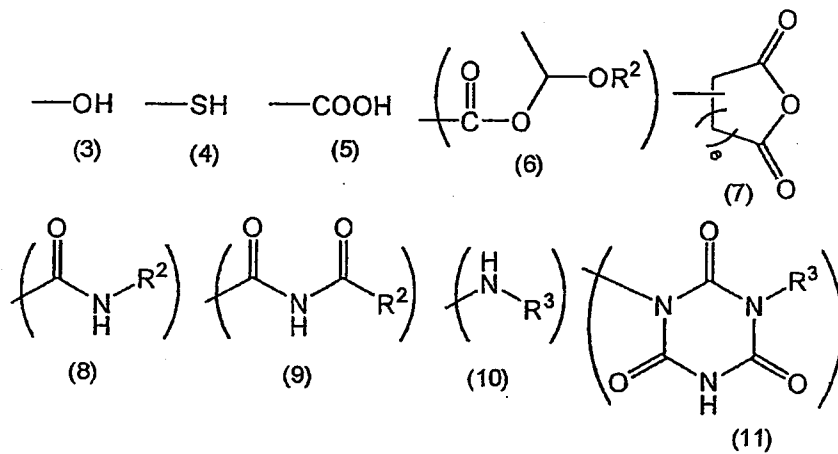
【第 2 項】

一種對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其特徵係含有

1 分子中具有 2 個以上之縮水甘油基、末端環氧基、或的交聯劑、側鏈或末端具有以下述式(2)所表示之基且不含環氧基之重量平均分子量為 800 以上的化合物、及有機溶劑，



(式中， R^1 表示直接鍵結或碳原子數 1~8 之直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基， X^1 表示與前述交聯劑反應之取代基) 與前述交聯劑反應之取代基 X^1 為下述式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)或式(11)所表示之基，



(式中， R^2 表示碳原子數 1~8 之直鏈狀、分支鏈狀或環狀的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數 1~8 之分支鏈狀或者環狀的烴基， e 表示 0 或 1)。

【第 3 項】

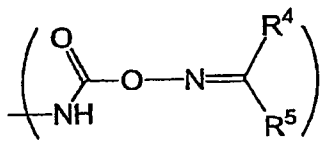
如請求項 2 記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其中，與前述交聯劑反應之取代基 X^1 為前述式(3)、式(5)或式(6)所表示之基。

【第 4 項】

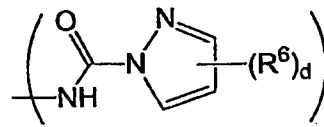
如請求項 1 或 2 記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其中，前述交聯劑的添加量為，以前述重量平均分子量為 800 以上的化合物中之與前述交聯劑反應之取代基 X^1 總量為 100 莫耳%時，可使該取代基 X^1 20 莫耳%~150 莫耳%密封的量。

【第 5 項】

如請求項 1 或 2 記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其中，前述封閉型異氰酸酯基為下述式(11)或式(12)所表示之基，



(11)



(12)

(式中， R^4 及 R^5 各自獨立，表示碳原子數 1~5 的烷基， R^6 表示碳原子數 1~5 的烷基， d 表示 1~3 的整數， d 表示 2 或 3 時， R^6 所表示之碳原子數 1~5 的烷基可互為相異)。

【第 6 項】

如請求項 1 或 2 記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其再含有交聯觸媒。

【第 7 項】

如請求項 1 或 2 記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物，其再含有界面活性劑。

【第 8 項】

一種圖型形成方法，其特徵係

在表面亦可形成無機膜的半導體基板上，使用如請求項 1~請求項 8 中任一項記載之對鹼性過氧化氫水溶液形成保護膜之組成物形成保護膜，在前述保護膜上形成阻劑圖型，以前述阻劑圖型作為遮罩將前述保護膜乾蝕刻，使前述無機膜或前述半導體基板之表面露出，以乾蝕刻後的前述保護膜作為遮罩，使用鹼性過氧化氫水溶液，將前述無機膜或前述半導體基板溼蝕刻及洗淨。