



(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 I616480 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：103106175

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08L39/02 (2006.01)**C08F226/02 (2006.01)**C09D139/02 (2006.01)**B05D5/00 (2006.01)**B05D7/04 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2013/02/26 日本

2013-036029

(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：山本和磨 YAMAMOTO, KAZUMA (JP)；宮本義大 MIYAMOTO, YOSHIHIRO
(JP)；關藤高志 SEKITO, TAKASHI (JP)；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 2011/0242201A1

WO 2013/008912A1

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

微細化負型光阻圖案之形成方法

METHOD FOR FORMING REFINED NEGATIVE RESIST PATTERN

(57)摘要

本發明之課題係提供可形成沒有表面粗糙、橋式缺陷、或未解像等缺陷之微細負型光阻圖案之組成物，及使用其之圖案形成方法。本發明之解決手段係一種微細圖案形成用組成物，其應用於使用化學增幅型光阻組成物所形成之負型光阻圖案，係為了藉由加粗光阻圖案來將圖案微細化而使用者。此組成物係包含於重複單元中含有胺基之聚合物或聚合物混合物、與溶劑而成，並進一步包含特定量的酸，或顯示特定 pH。而聚合物混合物包含由漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter)所決定之 HSP 距離為 3 以上之複數的聚合物。藉由將該組成物塗布於以有機溶劑顯影液顯影所得之負型光阻圖案上，進行加熱來形成微細圖案。

(1)以能藉由酸而交聯之組成物覆蓋所形成之光阻圖案，藉由加熱讓存在於光阻圖案中的酸擴散，在與光阻之界面上形成交聯層作為光阻圖案之被覆層，藉由以顯影液除去非交聯部分來加粗光阻圖案，使光阻圖案的孔徑或分離寬度微細化之方法(參照專利文獻 1 及 2)。

(2)對所形成之光阻圖案，將包含(甲基)丙烯酸單體與水溶性乙烯單體之共聚物的水溶液塗布於光阻圖案上，藉由熱處理，將光阻圖案加以熱收縮並把圖案微細化之方法(參照專利文獻 3)。

(3)包含具有胺基，特別是一級胺之聚合物的用於被覆光阻圖案之水溶性被覆用組成物(參照專利文獻 4)。

先行技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1 日本特開平 10-73927 號公報

專利文獻 2 日本特開 2005-300853 號公報

專利文獻 3 日本特開 2003-84459 號公報

專利文獻 4 日本特開 2008-518260 號公報

非專利文獻

【0006】

非專利文獻 1 Emmanuel Stefanis and Costas Panayiotou, Int. J. Thermophys (2008) 29 : 568-585

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】但是，以過去已知的方法所形成之圖案上，有產生表面粗糙、橋式缺陷、或未解像等缺陷之情形，

故期望有能形成更穩定地具有優良特性之微細化圖案之組成物。

【0008】本發明有鑑於上述課題，目的係提供一種組成物及使用其之圖案形成方法，該組成物係藉由被覆以使用有機溶劑顯影液將化學增幅型正型光阻顯影所形成之負型光阻圖案，並加粗圖案，而能穩定地形成微細圖案。

[解決課題之手段]

【0009】本發明之第一微細圖案形成用組成物，係應用於使用化學增幅型光阻組成物形成之負型光阻圖案，爲了藉由加粗光阻圖案來將圖案微細化而使用之微細圖案形成用組成物，其特徵爲包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物；

溶劑；與

以前述聚合物的重量爲基準，大於 50 重量%之酸。

【0010】本發明之第二微細圖案形成用組成物，係應用於使用化學增幅型光阻組成物形成之負型光阻圖案，爲了藉由加粗光阻圖案來將圖案微細化而使用之微細圖案形成用組成物，其特徵爲包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；

溶劑；與

酸，其以前述組成物中所包含之於重複單元中含有胺基之聚合物的合計重量爲基準，係大於 10 重量%；

由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 的漢森溶解度參數 (Hansen solubility parameter) 所決定之 HSP 距離為 3 以上。

【0011】本發明之第三微細圖案形成用組成物，係應用於使用化學增幅型光阻組成物形成之負型光阻圖案，為了藉由加粗光阻圖案來將圖案微細化而使用之微細圖案形成用組成物，其特徵為包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；及

溶劑；

其中前述組成物之 pH 為 5~10，

由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 的漢森溶解度參數所決定之 HSP 距離為 3 以上。

【0012】又，本發明之第一負型光阻圖案之形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

在前述曝光後以有機溶劑顯影液顯影並形成光阻圖案之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案表面上之步驟，其中該微細圖案形成用組成物係包含：於重複單元中含有胺基之聚合物；以前述聚合物的重量為基準，大於 50 重量 % 之酸；與溶劑；

將塗布完成之光阻圖案加熱之步驟；及
將過量的微細圖案形成用組成物洗淨並除去之步驟。

【0013】本發明之第二負型光阻圖案之形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

在前述曝光後以有機溶劑顯影液加以顯影之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案的表面上之步驟；

將塗布完成之光阻圖案加熱之步驟；及

將過量的微細圖案形成用組成物予以洗淨並除去之步驟；

其中前述微細圖案形成用組成物係包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；

溶劑；及

酸，其以前述組成物中所包含之於重複單元中含有胺基之聚合物的合計重量為基準，係大於 10 重量%；

其中由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 之漢森溶解度參數所決定之 HSP 距離為 3 以上。

【0014】本發明之第三負型光阻圖案之形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

在前述曝光後以有機溶劑顯影液加以顯影之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案的表面上之步驟；

將塗布完成之光阻圖案加熱之步驟；及

將過量的微細圖案形成用組成物予以洗淨並除去之步驟；

其中前述微細圖案形成用組成物係包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；及

溶劑；

其中前述組成物之 pH 為 5~10，

由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 之漢森溶解度參數所決定之 HSP 距離為 3 以上。

[發明效果]

【0015】依據本發明，可得到沒有表面粗糙、橋式缺陷、未解像、或圖案增寬寬度不均勻等缺陷之微細負型光阻圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】**[實施發明之形態]**

【0016】以下，如以下所述詳細說明本發明之實施形態。

第一微細圖案形成用組成物

【0017】本發明之微細圖案形成用組成物包含：於重複單元中含有胺基之聚合物、溶劑、與酸。本發明中所使用之聚合物包含胺基。此處胺基係指一級胺基(-NH₂)、二級胺基(-NHR)、及三級胺基(-NRR')。此處胺基亦包含如-N=之氮透過雙鍵與鄰接元素鍵結者。這些胺基可被包含於重複單元之側鏈，也可被包含於聚合物之主鏈結構中。

【0018】包含此種聚合物之微細圖案形成用組成物，若在圖案形成製程中接觸顯影後的圖案，會發生聚合物浸透(intermix)光阻圖案，或是包含聚合物之微細圖案形成用組成物附著於光阻圖案表面等，使光阻圖案變粗，讓圖案的間隙微細化。而該聚合物藉由含有胺基而顯示適度的鹼性，可認為會抑制與光阻圖案內的樹脂等所包含之羥基等之過度反應等，而改善表面缺陷與粗糙等問題。

【0019】此種包含具有胺基之重複單元的聚合物已知有各種物質。例如作為包含在側鏈具有一級胺基之重複單元之聚合物，可列舉出：聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、或聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)等。又，作為包含具有環狀結構之胺基之聚合物，可舉出聚乙烯吡咯啉酮等。

【0020】又，作為於聚合物主鏈包含胺基之聚合物可列舉出：聚乙烯亞胺(polyethyleneimine)、聚丙烯亞胺(polypropylenimine)等聚伸烷基亞胺。另外，也可使用於主鏈中包含醯胺鍵-NH-C(=O)-之聚合物。

【0021】又，本發明之組合物中亦可使用具有氮原子透過雙鍵與一個鄰接原子鍵結，透過單鍵與另一個鄰接原子鍵結之結構的聚合物。此種結構可被包含在聚合物的側鏈及主鏈中的任一者，但典型上作為雜環結構的一部包含在側鏈。作為包含此種結構之雜環，可列舉出：咪唑環、噁唑環、吡啶環、或聯吡啶環等。作為此種聚合物之範例可舉出聚乙烯咪唑。

【0022】本發明所使用之聚合物可從如上述之聚合物中由應用的光阻圖案之種類與聚合物之取得容易性等觀點來適當選擇。這些之中，聚乙烯胺、聚烯丙胺、或聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)因在塗布性及圖案縮小量上可得到有利結果而能較佳地使用。

【0023】又，相對於這些聚合物，在不損及本發明之範圍的範圍內，本發明之微細圖案形成用組成物中也可使用包含不含胺基之重複單元的共聚物。可列舉出例如：包含聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇等作為共聚單元之共聚物。

【0024】另外，不含胺基之重複單元的調配比若過多，則無法保持光阻中樹脂與聚合物適當的親和性，而有不展現本發明之效果的情形。

由此種觀點來看，不含胺基之重複單元較佳為構成聚合物之聚合物單元的 10 莫耳 % 以下，更佳為 5 莫耳 % 以下。

【0025】又，本發明中所使用之含有胺基之聚合物的分子量不特別限定，但重量平均分子量一般係選自 3,000~200,000，較佳係選自 5,000~150,000 之範圍。另外，本發明中的重量平均分子量係指使用凝膠滲透層析儀測定之以聚苯乙烯換算的平均重量分子量。

【0026】又，本發明之微細圖案形成用組成物，在不損及本發明之效果的範圍內，也可包含不含胺基之聚合物。

【0027】又，較佳使用水作為溶劑。作為所使用之水，係藉由蒸餾、離子交換處理、過濾處理、各種吸附處理等，除去有機雜質、金屬離子等者，特佳為純水。又，也可使用不使光阻圖案溶解或改質之有機溶劑。作為例子，可舉出也被使用於負型光阻之顯影液的正丁醇或 2-庚酮等。此外，亦可使用包含水與用於改良潤濕性等之少量有機溶劑作為共溶劑之混合溶劑。作為此種溶劑，可列舉出：甲醇、乙醇、丙二醇單甲醚等醇類，丙酮、甲乙酮等酮類，乳酸乙酯、乙酸乙酯等酯類等。

【0028】本發明之微細圖案形成用組成物，為包含具有如前述的特定結構之聚合物者，但聚合物的濃度能依對象的光阻圖案種類與大小、目標的圖案大小等來任意選擇。但是，含前述特定結構之聚合物的濃度，以組成物的總重量為基準，一般為 0.1~10 重量 %，較佳為 1.0~7.0 重量 %。

【0029】又，本發明之微細圖案形成用組成物進一步包含酸。酸的種類只要是不會對光阻圖案造成不良影響者即不特別限定，可選自無機酸及有機酸。具體來說，作為有機酸可較佳例示：乙酸、甲氧基乙酸、乙醇酸、戊二酸等羧酸，及甲磺酸、乙磺酸、2-胺基乙磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸、或 10-樟腦磺酸等磺酸。這些之中，甲磺酸、對甲苯磺酸因對水的溶解性高、沸點較高，在製造過程中的加熱等時，因不易從被膜中揮發而為特佳。又，作為無機酸可使用硫酸、硝酸、或鹽酸等。這些之中，硫酸或硝酸因不會帶來對電特性產生強影響之元素，對半導體製程的親和性優良而較佳。

【0030】依據本案發明人們之研究，過去的微細圖案形成用組成物中，藉由添加微量的酸來改良塗布性。然而，藉由添加非常大量的酸，會展現過去所不知道的效果。亦即，本發明之微細圖案形成用組成物係藉由含有非常大量的酸，而改善所得到的圖案表面之粗糙，且圖案的粗度藉由微細圖案形成用組成物被維持在處理前之粗度。但是，在酸的添加量比特定範圍還少之情形，圖案的粗度會變差，因此在製造半導體元件時會帶來防礙而產生缺陷。因此以組成物中包含胺基之聚合物的總重量為基準，必須大於 50 重量%，較佳為 60 重量%以上。但是，為了將塗布性維持在充分的水準，並充分發揮圖案微細化效果，以包含胺基之聚合物的總重量為基準，酸的含量較佳為 200 重量%。因為酸的含量若過高，則有無法展現將圖案微細化之效果的情形。

【0031】又，微細圖案形成用組成物之 pH，一般 pH 較佳為 2 以上 11 以下，更佳為 3 以上 10 以下。若 pH 小於 2 或大於 11，則有引起光阻圖案溶解等的情形，且有造成光阻圖案之表面粗糙的情形，故較佳為適當調整 pH。為了調整 pH，能藉由變更前述含有胺基之樹脂的種類、選擇其它成分來調整，但藉由添加酸來調整係簡便的，且可減少處理後的晶圓上之缺陷數。

【0032】本發明之微細圖案形成用組成物也可視需要包含其它添加劑。作為此種添加劑可列舉出：界面活性劑、殺菌劑、抗菌劑、防腐劑、及防霉劑。這些之中，從組成物的塗布性之觀點來看，組成物較佳包含界面活性劑。這些添加劑原則上對於微細圖案形成用組成物之性能不會造成影響，通常其含量以組成物的總重量為基準係 1 重量%以下，較佳為 0.1 重量%以下，更佳為 0.06 重量%以下。

第二微細圖案形成用組成物

【0033】本發明之第二微細圖案形成用組成物包含：聚合物 A、與聚合物 A 不同之聚合物 B、溶劑、與酸。此處聚合物 A 係前述第一微細圖案形成用組成物之項目中所說明之含有胺基之聚合物。而聚合物 B 係與聚合物 A 不同者，聚合物 A 與聚合物 B 在極性上有差異。另外，聚合物 B 在結構上必須與聚合物 A 不同，但可含有或不含有胺基。

【0034】此處聚合物的極性差可藉由漢森溶解度參數來算出。亦即，使用聚合物 A 的漢森空間座標

$(\delta D_A, \delta P_A, \delta H_A)$ 與 聚 合 物 B 的 漢 森 空 間 座 標 $(\delta D_B, \delta P_B, \delta H_B)$ ，藉由下式：

$$\text{HSP 距離} = [(\delta D_A - \delta D_B)^2 + (\delta P_A - \delta P_B)^2 + (\delta H_A - \delta H_B)^2]^{1/2}$$

可決定極性差。本發明之第二微細圖案形成用組成物中的聚合物 A 與聚合物 B 之 HSP 距離係 3 以上，較佳為 4 以上。

【0035】藉由如此極性差大的 2 種聚合物，而能得到本發明之效果的理由尚未完全清楚，但推測為以下理由所致。

【0036】光阻圖案的微細化處理中，在作為基底的光阻膜之圖案密度有疏有密時，藉由微細圖案形成用組成物之處理所得之圖案的增寬寬度會有不規則的情形。其理由可認為係因在圖案中的光阻聚合物之去保護率上產生差異。亦即，在使用負型光阻之圖案形成中，藉由紫外光或 EUV 之曝光而脫去光阻聚合物保護基之處，變得不溶於顯影液而作為圖案殘留。此去保護量係依圖案大小與疏密度而不同。而被去保護之聚合物末端因成為羧酸基，而顯示酸性。

【0037】另一方面，在微細圖案形成用組成物中使用含有胺基之聚合物之情形，因胺基多顯示鹼性，故在去保護量多的情形有促進與光阻混合之傾向。然而如先前所述，因取決於光阻圖案的大小與疏密度，圖案部的去保護量不同，有微細圖案形成用組成物對光阻的浸透與附著變不均勻的情形。其結果，有線增寬寬度也變不均勻的情形，在半導體元件之製造步驟中必須要有調整它之步驟。

【0038】而此線增寬寬度之不均勻，被發現藉由組合使用極性適當相異的聚合物而能加以改善。亦即，微細圖案形成用組成物藉由包含極性不同之 2 種以上聚合物，對於光阻聚合物之去保護多的圖案，極性高的聚合物會以優勢附著，而對於去保護少的圖案，極性低的聚合物會附著。可認為此結果改善線增寬寬度的不均勻。

【0039】由於以上理由，聚合物 B 相對於聚合物 A 極性必須不同，但對其結構無特別限制。因此，是否含有胺基都沒關係。

【0040】漢森溶解度參數能使用 Stefanis-Panayiotou 式來算出(非專利文獻 1)。若要舉一些聚合物之漢森溶解度參數則如下所述。

δD ：源自分子間分散力之能量

δP ：源自分子間極性力之能量

δH ：源自分子間氫鍵之能量

物質名 (δD 、 δP 、 δH)

聚乙烯胺 (14.3, 7.8, 13.4)

聚烯丙胺 (14.8, 6.4, 11.2)

聚乙烯咪唑 (20.1, 16.1, 10.8)

聚甲基丙烯酸 (16.7, 6.0, 12.4)

聚乙烯亞胺 (16.6, 6.0, 8.6)

聚醯胺-胺 (19.9, 9.8, 10.6)

聚丙烯酸乙酯 (16.3, 3.3, 6.8)

聚丙烯酸丙酯 (16.3, 2.6, 6.3)

聚丙烯醯基咪啉 (18.5, 8.8, 10.0)

聚乙炔噁唑啉 (17.9, 8.4, 0.0)

聚乙炔吡咯啉酮 (16.9, 10.3, 7.3)

【0041】而在例如選擇聚乙炔胺作為聚合物 A 之情形，選擇上述聚合物作為聚合物 B 時的 HSP 距離係如下所述。

聚烯丙胺 2.66

聚乙炔咪唑 10.45

聚甲基丙烯酸 3.16

聚乙炔亞胺 5.62

聚醯胺-胺 6.57

聚丙烯酸乙酯 8.23

聚丙烯酸丙酯 9.02

聚丙烯酸醯基咪唑 5.50

聚乙炔噁唑啉 13.89

聚乙炔吡咯啉酮 7.09

【0042】其中，於本發明也可進一步包含上述聚合物 A 及聚合物 B 以外之另外的聚合物。此時，另外的聚合物與聚合物 A 之 HSP 距離，及另外的聚合物與聚合物 B 之 HSP 距離係無特別限定。又，該另外的聚合物可含有或不含有胺基。亦即，只要包含 HSP 距離為 3 以上之聚合物 A 及聚合物 B，可混合其以外之任意聚合物。又，聚合物的混合比不特別限定，在不損及本發明之效果的範圍內，能以任意比例混合。

【0043】又，第二微細圖案形成用組成物可包含與前述第一微細圖案形成用組成物相同之酸及其它添加劑。

此等的添加量，除了酸以外，係與前述第一微細圖案形成用組成物相同。但是，酸的濃度可為低於前述第一微細圖案形成用組成物之濃度。這是因為藉由前述之聚合物混合，即使酸濃度低，也能均勻進行充分的圖案微細化。具體來說，第二微細圖案形成用組成物中酸的濃度，以組成物中所包含之於重複單元中含有胺基之聚合物的合計重量為基準，係 10 重量%以上，較佳為 20 重量%以上，更佳為 30 重量%以上。另外，第二微細圖案形成用組成物只要酸的含量在上述範圍，pH 即不特別限定，但 pH 較佳為 2 以上 11 以下，更佳為 5 以上 10 以下，特佳為 6 以上 9.5 以下。

第三微細圖案形成用組成物

【0044】本發明之第三微細圖案形成用組成物，係如本發明之第二微細圖案形成用組成物，包含：聚合物 A、聚合物 A 不同之聚合物 B、與溶劑。此處聚合物及溶劑係選自與第二微細圖案形成用組成物相同者，且含有率也選自相同範圍。但是，在酸的含量不受限、pH 受限的點上不同。亦即，第三微細圖案形成用組成物中，pH 必須為 5 以上 10 以下，較佳為 6 以上 9.5 以下。為了將 pH 調整至此範圍可使用酸，但此時所使用之酸的含量可低於第二微細圖案形成用組成物所必須之含量。亦即，酸的含量，以組成物中所包含之於重複單元中含有胺基之聚合物的合計重量為基準，較佳為 10 重量%以上，更佳為 20 重量%以上，特佳為 30 重量%以上，但即使酸的含量相對的低，藉由 pH 在特定範圍還是可得到本發明之效果。

圖案形成方法

【0045】接下來，說明本發明之微細光阻圖案之形成方法。若要舉應用本發明之微細圖案形成用組成物之代表性圖案形成方法，可舉出如下之方法。

【0046】首先，藉由旋塗法等過去以來眾所皆知的塗布法將化學增幅型光阻塗布在視需要經過前處理之矽基板等基板的表面上，形成化學增幅型光阻層。在塗布化學增幅型光阻前，也可於基板表面上形成抗反射膜。藉由此種抗反射膜可改善截面形狀及曝光極限。

【0047】本發明之圖案形成方法中，可使用過去已知的任何化學增幅型光阻。化學增幅型光阻係藉由紫外線等光之照射而產生酸，藉由此酸的催化作用產生之化學變化，提升光照射部分對鹼性顯影液之溶解性，形成圖案，可列舉出例如：藉由光照射產生酸之產酸化合物；包含在酸的存在下分解，生成如酚性羥基或羧基之鹼溶性基的含酸敏性基之樹脂者；包含鹼溶性樹脂與交聯劑、酸產生劑者。

【0048】於本發明中所使用之光阻圖案，係以使用有機溶劑顯影液將未生成鹼溶性基處加以除去之方法來形成。因此，在以通常的鹼性顯影液顯影之情形，使用作為正型作用之化學增幅型光阻，形成曝光部分作為圖案殘留之負型光阻圖案。

【0049】形成於基板上之化學增幅型光阻層，係視需要例如在加熱板上預烘烤，把化學增幅型光阻中的溶劑除去，製成厚度通常為 50nm~500nm 左右的光阻膜。預

烘烤溫度依使用之溶劑或化學增幅型光阻而不同，通常在 50~200℃，較佳在 70~180℃ 左右之溫度下進行。

【0050】光阻膜係在其後，使用高壓汞燈、金屬鹵化物燈、超高壓汞燈、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、軟 X 線照射裝置、電子束蝕刻裝置等眾所皆知的照射裝置，視需要透過光罩進行曝光。

【0051】曝光後，視需要進行烘焙後，以例如槳式顯影 (paddle development) 等方法進行顯影，形成光阻圖案。本發明中光阻之顯影係使用有機溶劑顯影液來進行。有機溶劑顯影液，只要是具有不使藉由曝光而可溶於鹼性水溶液之光阻膜部分溶解，且使未曝光的不溶於鹼性水溶液之光阻膜部分溶解之效果者，可使用任意者。一般而言，因不溶於鹼性水溶液之光阻膜部分容易溶解於有機溶劑，故能從比較廣的範圍來選擇有機溶劑顯影液。可使用作為有機溶劑顯影液之有機溶劑，可選自酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等極性溶劑及烴系溶劑。

【0052】作為酮系溶劑，可列舉出：1-辛酮、2-辛酮、2-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、苯乙酮等。

【0053】作為酯系溶劑，可列舉出：乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶劑。

【0054】作為醇系溶劑，可列舉出：乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、正己醇、正庚醇等醇類，乙二醇、丙二醇、二乙二醇等二醇系溶劑，乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚系溶劑等。

【0055】作為醚系溶劑，除了上述二醇醚系溶劑以外，可列舉出：二正丙基醚、二正丁基醚、二噁烷、四氫呋喃等。

作為醯胺系溶劑，可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等。

【0056】作為烴系溶劑可列舉出：甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

【0057】另外，這些有機溶劑能組合 2 種以上來使用，又在不損害本發明之效果的範圍內，也可組合水等無機溶劑來使用。

【0058】顯影處理後，較佳為使用淋洗液進行光阻圖案之淋洗(洗淨)。於本發明之淋洗步驟，較佳為使用包含至少 1 種選自烷烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑的有機溶劑之淋洗液來洗淨。

【0059】作為於顯影後的淋洗步驟使用之淋洗液，可列舉出例如：正己醇、正庚醇、苯甲醇等。這些溶劑可以多種混合來使用，也可與上述以外的溶劑或水混合來使用。

【0060】淋洗液中的含水率較佳為 10 質量 % 以下，更佳為 5 質量 % 以下，特佳為 3 質量 % 以下。藉由讓含水率為 10 質量 % 以下，能得到良好的顯影特性。也能在淋洗液中進一步添加適量界面活性劑而使用。

【0061】接下來，應用本發明之微細圖案形成用組成物中的任一者，進行圖案之微細化，但在此之前，可將不溶解光阻圖案、含界面活性劑之水性溶劑或有機溶劑塗布於光阻圖案的表面上。藉由此種處理，在改良組成物之塗布性、減少組成物的滴下量的同時，還能均勻地塗布。亦即，組成物中不使用界面活性劑等用於改良塗布性之添加劑即能改良塗布性。此種處理係稱為預濕 (prewet) 處理。

【0062】接下來，以覆蓋此光阻圖案之方式塗布本發明之第一、第二、或第三微細圖案形成用組成物，藉由光阻圖案與微細圖案形成用組成物之相互作用，加粗光阻圖案。此處產生的相互作用，可認為係聚合物浸透、附著於光阻，而藉此使光阻圖案變粗。

【0063】亦即光阻圖案的表面之中，本發明之微細圖案形成組成物浸透或附著在所形成的溝或孔的內壁上等，使圖案變粗，其結果使光阻圖案間寬度變窄，而能將光阻圖案的間隔大小或孔開口大小實際上有效地微細化至極限解析度以下。

【0064】本發明之圖案形成方法中，塗布微細圖案形成用組成物之方法，可使用例如在塗布光阻樹脂組成物時過去以來所使用之旋塗法等任意方法。

【0065】在塗布微細圖案形成用組成物後之光阻圖案，視需要予以預烘烤。預烘烤可藉由以一定溫度加熱來進行，也可藉由一邊階段性提升溫度一邊予以加熱來進行。塗布微細圖案形成用組成物後的加熱處理之條件係例如溫度 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，進行 $10\sim 300$ 秒，較佳為 $30\sim 120$ 秒左右。此種加熱會促進聚合物對光阻圖案之浸透與附著。

【0066】在微細圖案形成用組成物之塗布及加熱後，光阻圖案粗、光阻圖案的線寬變粗、孔圖案的孔徑變小。此種尺寸之改變量，能依加熱處理之溫度與時間、使用的光阻樹脂組成物之種類等來適當調整。因此，要將光阻圖案微細化至何種程度，或換言之要將光阻圖案的線寬加寬到何種程度、將孔圖案的孔徑縮小到何種程度，係視需求來設定這些各種條件即可。但是，光阻圖案的尺寸改變量在應用微細圖案形成用組成物前後的差，一般為 $5\sim 30\text{nm}$ 。

【0067】在將光阻圖案實質上微細化後，能對未對光阻作用之過量的微細圖案形成用組成物依需要以水或溶劑作淋洗處理並除去。作為為了此種淋洗處理而使用之水或溶劑，係選擇對於浸透或附著於光阻圖案之微細圖案形成組成物溶解性低，且對未浸透或未附著之過量組成物溶解性高者。更佳為將微細圖案形成用組成物中所使用的溶劑，特佳為純水，使用於淋洗處理。

【0068】如此進行所得到之光阻圖案，其在顯影剛完成後的光阻圖案藉由微細圖案形成用組成物之作用使圖案的尺寸改變，而實質上被微細化。

而使用本發明之微細化圖案形成用組成物所製造出的光阻圖案，在製造半導體元件時，對於製造具有更微細圖案之半導體元件等來說係有用的。

【0069】使用如以下之各例來說明本發明。

光阻圖案形成例 1

【0070】以旋塗機(TOKYO ELECTRON 股份有限公司製)將下層抗反射膜 AZ ArF-1C5D(商品名、安智電子材料股份有限公司製)塗布於 8 吋矽晶圓上，以 200℃ 進行 60 秒鐘烘烤，得到膜厚 37nm 之抗反射膜。於其上塗布感光性樹脂組成物 AZ AX2110P(商品名、安智電子材料股份有限公司製)，以 110℃ 進行 60 秒鐘烘烤，得到 120nm 之膜厚。對所得到之晶圓使用具有 ArF 線(193nm)之曝光波長的曝光裝置(尼康股份有限公司製)，使用光罩(線寬/線距=1/1)進行圖案曝光。然後以 110℃ 烘烤 60 秒鐘後，以 2-庚酮進行 30 秒鐘顯影處理(負型顯影)，得到間隔 160nm、線寬 80nm 之光阻圖案。

微細光阻圖案形成用組成物之調製(I)

【0071】準備下述聚合物。

聚乙烯胺(重量平均分子量 25,000)

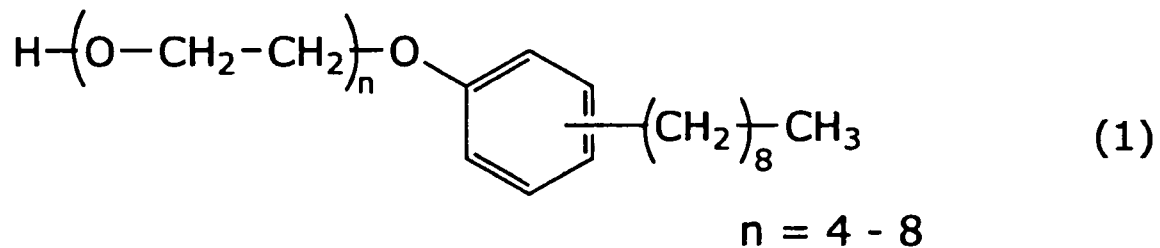
聚烯丙胺(重量平均分子量 25,000)

聚二烯丙胺(重量平均分子量 5,000)

聚乙烯亞胺(重量平均分子量 10,000、聚乙烯亞胺 10000(商品名、純正化學股份有限公司製))

聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)(重量平均分子量 30,000，烯丙胺與二烯丙胺的調配比為 1：1(莫耳比))

【0072】將上述聚合物、下述式(1)所表示之界面活性劑與酸溶解於水中，調製出微細光阻圖案形成用組成物。界面活性劑係使用下述式(1)所表示之聚氧乙烯壬基苯基醚，以相對於組成物係 0.05 重量%的濃度調配。此外，聚合物、酸的種類及酸的調配量係以示於表 1~5 之量調配。



微細化光阻圖案之形成及評價(I)

【0073】使用旋塗機將所調製之組成物塗布於光阻圖案 1 上，以 140℃ 加熱 60 秒鐘加熱後，以純水洗淨、乾燥。測定所得到之線圖案的尺寸，測定微細圖案形成用組成物造成之線圖案的增加量。線圖案的增加量係意指由以微細化圖案形成用組成物處理後之圖案的線寬減去處理前的圖案的線寬。

【0074】以 KLA(KLA-TENCOR 公司製)觀察形成圖案之基板的缺陷之狀況，依下述評價基準進行評價。

- A)未看見缺陷產生，對半導體元件之製造無影響。
- B)看見缺陷產生。但對半導體元件之製造無影響。
- C)明顯看見缺陷產生，且在製造半導體元件時會帶來妨礙。

【0075】表 1

表 1 聚合物：聚乙烯胺 濃度 3.0 重量%

	酸		評價	
	酸的種類	含量 (wt%)	缺陷評價	線 圖案 增加量 (nm)
比較例 101	-	-	C	11
比較例 102	甲磺酸	20	C	11
比較例 103	甲磺酸	40	C	11
比較例 104	對甲苯磺酸	20	C	11
比較例 105	對甲苯磺酸	40	C	9
比較例 106	硝酸	20	C	11
比較例 107	硝酸	40	C	10
實施例 101	硫酸	50	A	9
實施例 102	甲磺酸	50	A	10
實施例 103	乙磺酸	50	A	8
實施例 104	2-胺基乙磺酸	50	A	9
實施例 105	三氟甲磺酸	50	A	10
實施例 106	對甲苯磺酸	50	A	10
實施例 107	10-樟腦磺酸	50	A	9
實施例 108	乙酸	50	B	9
實施例 109	甲氧基乙酸	50	B	8
實施例 110	乙醇酸	50	B	9
實施例 111	戊二酸	50	A	8
實施例 112	蘋果酸	50	A	8
實施例 113	硝酸	50	A	10
實施例 114	甲磺酸	60	A	10
實施例 115	對甲苯磺酸	60	A	10
實施例 116	乙酸	60	A	10
實施例 117	甲磺酸	150	A	9
實施例 118	甲磺酸	180	A	8

【0076】表 2

表 2 聚合物：聚烯丙胺 濃度 3.0 重量%

	酸		評價	
	酸的種類	含量 (wt%)	缺陷評價	線 圖案 增加量 (nm)
比較例 101	-	-	C	15
比較例 102	硫酸	20	C	14
比較例 103	硫酸	40	C	13
比較例 104	對甲苯磺酸	20	C	14
比較例 105	對甲苯磺酸	40	C	13
比較例 106	10-樟腦磺酸	20	C	14
比較例 107	10-樟腦磺酸	40	C	14
比較例 108	乙酸	20	C	14
比較例 109	乙酸	40	C	14
比較例 110	硝酸	20	C	13
比較例 111	硝酸	40	C	12
實施例 101	硫酸	50	A	12
實施例 102	甲磺酸	50	A	13
實施例 103	乙磺酸	50	A	13
實施例 104	2-胺基乙磺酸	50	A	10
實施例 105	三氟甲磺酸	50	A	12
實施例 106	對甲苯磺酸	50	A	13
實施例 107	10-樟腦磺酸	50	A	14
實施例 108	乙酸	50	B	14
實施例 109	甲氧基乙酸	50	B	10
實施例 110	乙醇酸	50	B	11
實施例 111	戊二酸	50	A	11
實施例 112	蘋果酸	50	A	10
實施例 113	硝酸	50	A	12
實施例 114	甲磺酸	60	A	13
實施例 115	對甲苯磺酸	60	A	13
實施例 116	乙酸	60	A	12
實施例 117	甲磺酸	150	A	11
實施例 118	甲磺酸	180	A	9

【0077】表 3

表 3 聚合物：聚二烯丙胺 濃度 3.0 重量%

	酸		評價	
	酸的種類	含量 (wt%)	缺陷評價	線 圖案 增加量 (nm)
比較例 101	-	-	C	7
比較例 102	甲磺酸	20	C	7
比較例 103	甲磺酸	40	C	6
比較例 104	對甲苯磺酸	20	C	9
比較例 105	對甲苯磺酸	40	C	8
比較例 106	硝酸	20	C	7
比較例 107	硝酸	40	C	7
實施例 101	硫酸	50	A	7
實施例 102	甲磺酸	50	A	5
實施例 103	乙磺酸	50	A	5
實施例 104	2-胺基乙磺酸	50	A	4
實施例 105	三氟甲磺酸	50	A	6
實施例 106	對甲苯磺酸	50	A	5
實施例 107	10-樟腦磺酸	50	B	7
實施例 108	乙酸	50	B	8
實施例 109	甲氧基乙酸	50	B	7
實施例 110	乙醇酸	50	B	7
實施例 111	戊二酸	50	B	7
實施例 112	蘋果酸	50	B	8
實施例 113	硝酸	50	A	8
實施例 114	甲磺酸	60	A	5
實施例 115	對甲苯磺酸	60	A	5
實施例 116	乙酸	60	A	7
實施例 117	甲磺酸	150	A	5
實施例 118	甲磺酸	180	A	5

【0078】表 4

表 4 聚合物：聚乙烯亞胺 濃度 3.0 重量%

	酸		評價	
	酸的種類	含量 (wt%)	缺陷評價	線 圖案 增加量 (nm)
比較例 101	-	-	C	10
比較例 102	甲磺酸	20	C	9
比較例 103	甲磺酸	40	C	9
比較例 104	對甲苯磺酸	20	C	8
比較例 105	對甲苯磺酸	40	C	7
比較例 106	硝酸	20	C	10
比較例 107	硝酸	40	C	9
比較例 108	硫酸	20	C	10
比較例 109	甲磺酸	40	C	9
比較例 110	乙磺酸	20	C	10
比較例 111	2-胺基乙磺酸	40	C	9
實施例 101	硫酸	50	A	9
實施例 102	甲磺酸	50	A	8
實施例 103	乙磺酸	50	A	8
實施例 104	2-胺基乙磺酸	50	A	9
實施例 105	三氟甲磺酸	50	A	7
實施例 106	對甲苯磺酸	50	A	7
實施例 107	10-樟腦磺酸	50	A	9
實施例 108	乙酸	50	B	9
實施例 109	甲氧基乙酸	50	B	8
實施例 110	乙醇酸	50	B	9
實施例 111	戊二酸	50	A	9
實施例 112	蘋果酸	50	A	9
實施例 113	硝酸	50	A	9
實施例 114	甲磺酸	60	A	8
實施例 115	對甲苯磺酸	60	A	7
實施例 116	乙酸	60	A	7
實施例 117	甲磺酸	150	A	6
實施例 118	甲磺酸	180	A	5

【0079】表 5

表 5 聚合物：聚(烯丙胺-共-二烯丙胺) 濃度 3.0 重量%

	酸		評價	
	酸的種類	含量 (wt%)	缺陷評價	線 圖案 增加量 (nm)
比較例 101	-	-	C	15
比較例 102	甲磺酸	20	C	13
比較例 103	甲磺酸	40	C	13
比較例 104	對甲苯磺酸	20	C	15
比較例 105	對甲苯磺酸	40	C	14
比較例 106	硝酸	20	C	14
比較例 107	硝酸	40	C	13
實施例 101	硫酸	50	A	12
實施例 102	甲磺酸	50	A	13
實施例 103	乙磺酸	50	A	13
實施例 104	2-胺基乙磺酸	50	A	10
實施例 105	三氟甲磺酸	50	A	13
實施例 106	對甲苯磺酸	50	A	13
實施例 107	10-樟腦磺酸	50	A	14
實施例 108	乙酸	50	B	14
實施例 109	甲氧基乙酸	50	B	12
實施例 110	乙醇酸	50	B	12
實施例 111	戊二酸	50	B	12
實施例 112	蘋果酸	50	A	13
實施例 113	硝酸	50	A	13
實施例 114	甲磺酸	60	A	13
實施例 115	對甲苯磺酸	60	A	13
實施例 116	乙酸	60	A	13
實施例 117	甲磺酸	150	A	11
實施例 118	甲磺酸	180	A	10

光阻圖案形成例 2

【0080】以旋塗機(TOKYO ELECTRON 股份有限公司製)將下層抗反射膜 AZ ArF-1C5D(商品名，安智電子材料股份有限公司製)塗布於 8 吋矽晶圓上，以 200℃ 進行 60 秒鐘烘烤，得到膜厚 37nm 之抗反射膜。在其上塗布感光性樹脂組成物 AZ AX2110P(商品名，安智電子材料股份有限公司製)，以 110℃ 進行 60 秒鐘烘烤，得到 120nm 之膜厚。對所得到之晶圓使用具有 ArF 線(193nm)之曝光波長的曝光裝置(尼康股份有限公司製)，使用具有有疏有密的圖案之光罩(線寬/線距=1/1 及 3/1)，然後以 110℃ 烘烤 60 秒鐘後，以 2-庚酮進行 30 秒鐘顯影處理(負型顯影)，得到密的圖案(間隔 160nm、線寬 80nm 之光阻圖案)及疏的圖案(間隔 320nm、線寬 240nm 之光阻圖案)。

微細光阻圖案形成用組成物之調製(II)

【0081】準備下述聚合物。

聚丙烯酸(重量平均分子量 38,000)

聚氧乙烯(重量平均分子量 95,000)

聚乙烯胺(重量平均分子量 25,000)

聚烯丙胺(重量平均分子量 25,000)

聚乙烯咪唑(重量平均分子量 70,000)

聚乙烯亞胺(重量平均分子量 10,000、聚乙烯亞胺 10000(商品名，純正化學股份有限公司製))

【0082】將上述聚合物、界面活性劑與甲磺酸溶解於水中，調製出以 3 重量%之濃度包含聚合物之微細光阻圖案形成用組成物。此外，聚合物之調配率、酸的含量、及 pH 係如表 6 所示。

微細化光阻圖案之形成及評價(II)

【0083】使用旋塗機將所調製之組成物塗布於有疏有密的光阻圖案上，以 140℃ 加熱 60 秒鐘後，以純水洗淨、乾燥。之後測定圖案縮小量，觀察圖案上的缺陷。所得之結果示於表 6。另外，表中的 X 係光阻圖案密的部分之線寬的增加量，Y 係光阻圖案疏的部分之線寬的增加量。

【0084】表 6

表 6

	組成物					線寬增加量(nm)			缺陷評價	綜合評價
	聚合物 A (調配率) (wt%)	聚合物 B (調配率) (wt%)	HSP 距離	酸 含量 (wt%)	pH	X	Y	X-Y 差		
比較例 201	PAA(80)	POE(20)	7.60	50	3.0	因圖案溶解故無法評價				不適合
比較例 202	PVAm(90)	PVI(10)	10.45	5	10.5	13	12	1	C	不適合
比較例 203	PVAm(50)	PAAm(50)	2.66	25	9.7	15	10	5	A	不適合
實施例 201	PVAm(50)	PVI(50)	10.45	10	9.5	12	11	1	A	良好
實施例 202	PVAm(20)	PVI(80)	10.45	20	9.2	11	11	0	A	良好
實施例 203	PVAm(80)	PEI(20)	5.62	50	8.9	10	11	1	A	良好
實施例 204	PVAm(20)	POE(80)	8.60	70	5.2	9	9	0	A	良好

PAA：聚丙烯酸(不含胺基)
POE：聚氧乙烯(不含胺基)
PVAm：聚乙烯胺
PAAm：聚烯丙胺
PVI：聚乙烯咪唑
PEI：聚乙烯亞胺

【符號說明】

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)

微細化負型光阻圖案之形成方法

METHOD FOR FORMING REFINED NEGATIVE RESIST PATTERN

【技術領域】

【0001】本發明係關於在半導體等的製造過程中，於形成光阻圖案後，爲了藉由進一步將其加粗來得到更微細尺寸的光阻圖案之組成物，及使用其之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】伴隨著 LSI 的高積體化與高速度化，於半導體元件的製造過程中需要光阻圖案之微細化。一般光阻圖案係使用光蝕刻技術，例如使用經由曝光而對鹼性顯影液的溶解性變高之正型光阻，在將光阻曝光後使用鹼性顯影液，將曝光部分除去，形成正型圖案。但是，爲了穩定得到微細的光阻圖案，有很大部分要依靠曝光光源與曝光方法，必須要有能提供其光源與方式之昂貴且特別的裝置與周邊材料，而需要龐大的投資。

【0003】因此，正研究在使用過去的光阻圖案形成方法後，用於得到更微細之圖案的各種技術。其中實用的方法，係將包含水溶性樹脂及視需要的添加劑之組成物，覆蓋於以過去方法在能穩定得到的範圍內所形成之光阻圖案上，來加粗光阻圖案，使孔徑或分離寬度微細化。

【0004】作爲此種方法，例如已知有如以下之技術。

發明摘要

※ 申請案號：103106175

※ 申請日：103/02/25

※IPC 分類：

C08L 39/02 (2006.01)
C08F 226/02 (2006.01)
C09D 139/02 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/04 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

微細化負型光阻圖案之形成方法

METHOD FOR FORMING REFINED NEGATIVE RESIST PATTERN

【中文】

本發明之課題係提供可形成沒有表面粗糙、橋式缺陷、或未解像等缺陷之微細負型光阻圖案之組成物，及使用其之圖案形成方法。

本發明之解決手段係一種微細圖案形成用組成物，其應用於使用化學增幅型光阻組成物所形成之負型光阻圖案，係爲了藉由加粗光阻圖案來將圖案微細化而使用者。此組成物係包含於重複單元中含有胺基之聚合物或聚合物混合物、與溶劑而成，並進一步包含特定量的酸，或顯示特定 pH。而聚合物混合物包含由漢森溶解度參數 (Hansen solubility parameter) 所決定之 HSP 距離爲 3 以上之複數的聚合物。藉由將該組成物塗布於以有機溶劑顯影液顯影所得到之負型光阻圖案上，進行加熱來形成微細圖案。

【英文】

無。

申請專利範圍

- 1.一種微細化負型光阻圖案之形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

在前述曝光後以包含有機溶劑的顯影液加以顯影而形成光阻圖案之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案的表面上之步驟，該微細圖案形成用組成物包含：於重複單元中含有胺基之聚合物；以前述聚合物的重量為基準，大於 50 重量%且為 200 重量%以下之酸；與溶劑；其中前述聚合物係選自由聚乙炔胺、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、聚乙炔亞胺(polyethyleneimine)、及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)所組成之群組的至少一種；

將塗布完成的光阻圖案加熱之步驟；及

將過量的微細圖案形成用組成物予以洗淨並除去之步驟。

- 2.一種微細化負型光阻圖案之形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

於前述曝光後以包含有機溶劑的顯影液加以顯影而形成光阻圖案之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案的表面上之步驟；

將塗布完成之光阻圖案加熱之步驟；及

將過量的微細圖案形成用組成物予以洗淨並除去之步驟；

其中前述微細圖案形成用組成物包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；

溶劑；與

以前述組成物中所包含之於重複單元中含有胺基之聚合物的合計重量為基準，大於 10 重量%且為 200 重量%以下之酸；

前述聚合物 A 係選自由聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、聚乙烯亞胺(polyethyleneimine)、及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)所組成之群組的至少一種，

且由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 的漢森溶解度參數所決定之 HSP 距離為 3 以上。

- 3.如請求項 1 或 2 之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述微細圖案形成用組成物中的酸為磺酸、羧酸、硫酸、硝酸、或此等之混合物。
- 4.如請求項 3 之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述磺酸係選自由甲磺酸、乙磺酸、2-胺基甲磺酸、三

氟甲磺酸、對甲苯磺酸、及 10-樟腦磺酸所組成之群組的至少一種。

5.如請求項 3 之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述羧酸係選自由乙酸、甲氧基乙酸、乙醇酸、戊二酸、蘋果酸所組成之群組的至少一種。

6.一種微細化負型光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含以下步驟：

將化學增幅型光阻組成物塗布於半導體基板上而形成光阻層之步驟；

將被覆前述光阻層之前述半導體基板加以曝光之步驟；

在前述曝光後以包含有機溶劑的顯影液加以顯影而形成光阻圖案之步驟；

將微細圖案形成用組成物塗布於前述光阻圖案的表面上之步驟；

將塗布完成之光阻圖案加熱之步驟；及

將過量的微細圖案形成用組成物予以洗淨並除去之步驟；

其中前述微細圖案形成用組成物包含：

於重複單元中含有胺基之聚合物 A；

聚合物 B，其係與前述聚合物 A 不同之聚合物，於重複單元中可含有或不含有胺基；與

溶劑；

前述組成物的 pH 為 5~10，

前述聚合物 A 係選自由聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚二烯

丙胺、聚乙烯亞胺(polyethyleneimine)、及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)所組成之群組的至少一種，

且由前述聚合物 A 及前述聚合物 B 的漢森溶解度參數所決定之 HSP 距離為 3 以上。

- 7.如請求項 1、2 及 6 中任一項之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述光阻組成物係進一步包含光酸產生劑。
- 8.如請求項 1、2 及 6 中任一項之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述微細圖案形成用組成物中的溶劑包含水。
- 9.如請求項 1、2 及 6 中任一項之微細化負型光阻圖案之形成方法，其中前述微細圖案形成用組成物進一步包含以組成物的總重量為基準係超過 0 重量%且為 1 重量%以下的界面活性劑。