



(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 I457708 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：098123528

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 10 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

C08F232/08 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/11 日本

2008-181787

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：武田隆信 TAKEDA, TAKANOBU (JP)；渡邊聰 WATANABE, SATOSHI (JP)；大
澤洋一 OHSAWA, YOUICHI (JP)；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；金生剛
KINSHO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200815921A

US 2008/0090179A1

審查人員：林孟薇

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

化學增幅型正型光阻組成物及圖型之形成方法

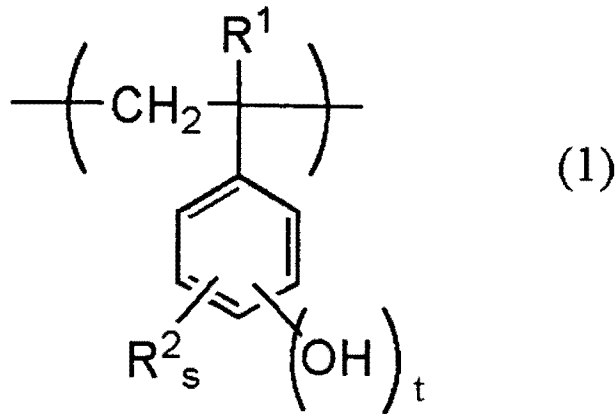
CHEMICALLY-AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS
THEREOF

(57)摘要

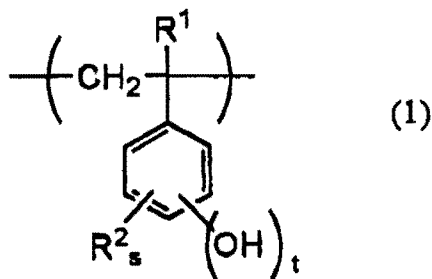
光阻之微影術技術需要非常高之經時安定性。另外，必須係可得到不依賴基板之良好圖型輪廓或高解像度者。本發明以提供可同時解決此等之課題之化學增幅型正型光阻組成物及使用其之光阻圖型之形成方法、進而光罩基板之製造方法為目的。

解決手段係提供一種化學增幅型正型光阻組成物，其係含有基質聚合物、含磺酸鹽陰離子之三芳基鎰鹽、鹼性成分、有機溶劑作為主要成分，其中基質聚合物係含 1 種或 2 種以上之下述一般式 (1) 等所表示之單體單元，且為聚合物的羥基的一部份被乙縮醛基所保護之鹼不溶性聚合物，經酸觸媒而脫保護時成為鹼可溶性。

【化 29】



There is disclosed a chemically-amplified positive resist composition comprising, as main components, (A) a base polymer, which contains one or more kinds of a monomer unit represented by the following general formula (1) and the like, and is an alkali-insoluble polymer whose hydroxyl group is partly protected by an acetal group while alkali-soluble when deprotected by an acid catalyst, (B) a sulfonium salt containing a sulfonate anion, (C) a basic component, and (D) an organic solvent. In a lithography technology by a photo resist, an extremely high temporal stability is necessary. In addition, it must give a good pattern profile not dependent on a substrate and have a high resolution power. There can be provided a chemically-amplified positive resist composition which can solve these problems simultaneously, a resist patterning process using the same, and a method for producing a photo mask blank.



774063

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98123528

G01F 7/39 (2006.01)

※申請日：98年07月10日

※IPC分類：

G01F 7/04 (2006.01)

G01F 7/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

G01F 7/08 (2006.01)

化學增幅型正型光阻組成物及圖型之形成方法

G01C 13/12 (2006.01)

Chemically-amplified positive resist composition and patterning process thereof

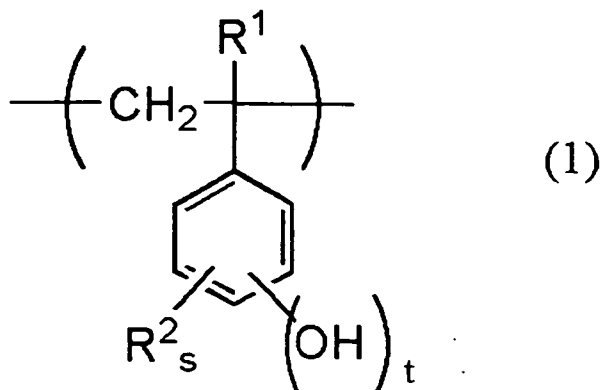
二、中文發明摘要：

H01L 21/27 (2006.01)

光阻之微影術技術需要非常高之經時安定性。另外，必須係可得到不依賴基板之良好圖型輪廓或高解像度者。本發明以提供可同時解決此等之課題之化學增幅型正型光阻組成物及使用其之光阻圖型之形成方法、進而光罩基板之製造方法為目的。

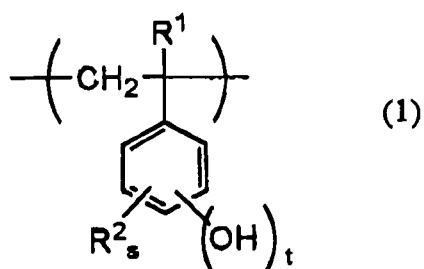
解決手段係提供一種化學增幅型正型光阻組成物，其係含有基質聚合物、含磺酸鹽陰離子之三芳基銻鹽、鹼性成分、有機溶劑作為主要成分，其中基質聚合物係含1種或2種以上之下述一般式(1)等所表示之單體單元，且為聚合物的羥基的一部份被乙縮醛基所保護之鹼不溶性聚合物，經酸觸媒而脫保護時成為鹼可溶性。

【化29】



三、英文發明摘要：

There is disclosed a chemically-amplified positive resist composition comprising, as main components, (A) a base polymer, which contains one or more kinds of a monomer unit represented by the following general formula (1) and the like, and is an alkali-insoluble polymer whose hydroxyl group is partly protected by an acetal group while alkali-soluble when deprotected by an acid catalyst, (B) a sulfonium salt containing a sulfonate anion, (C) a basic component, and (D) an organic solvent. In a lithography technology by a photo resist, an extremely high temporal stability is necessary. In addition, it must give a good pattern profile not dependent on a substrate and have a high resolution power. There can be provided a chemically-amplified positive resist composition which can solve these problems simultaneously, a resist patterning process using the same, and a method for producing a photo mask blank.



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於感應用於半導體或光罩等之加工的紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X線、準分子雷射、 γ 線、同步加速器放射線等之高能線之化學增幅型正型光阻，尤其關於經以電子線、遠紫外線為首之高能線束照射之曝光步驟使用之化學增幅型正型光阻組成物及使用其之光阻圖型之形成方法。

【先前技術】

近年、隨著積體電路高集積化追求微細之圖型形成，在 $0.2\mu\text{m}$ 以下的圖型之加工使用以酸為觸媒之化學增幅型光阻。另外，此時之曝光源雖可使用紫外線、遠紫外線、電子線等之高能線，尤其作為超微細加工技術而被利用之電子線微影術即使為製作半導體製造用之光罩時的光罩基板之加工方法上亦不可或缺。

一般電子線之描畫藉由電子線束進行，不使用遮罩，為正型時，採用使光阻膜欲殘留區域以外之部分以微細面積電子線束依序照射之方法。於此，因在加工面的區分為微細區域之全區域上進行掃描作業，比使用光罩之一括曝光（one shot exposure）花時間，為了不使生產量降低，追求光阻為高感度。

另外，因描畫時間長，在初期描畫部分與後期描畫部分易生誤差，曝光部分之真空中的經時安定性成為重要性

能要求項目。進一步，在尤其重要之用途的光罩基板加工，亦有以在光罩基板成膜之氧化鉻為首之鉻化合物膜等、具有易對化學增幅型光阻之圖型形狀造成影響之表面材料者，為了維持高解像性或蝕刻後之形狀，不依賴基板種類而能維持光阻圖型輪廓於矩形亦為重要性能之一。

然而，上述般光阻感度或圖型輪廓之控制經由光阻組成物使用之材料的選擇或組合、製程條件等而有種種之改善。例如，化學增幅型光阻膜中，使光阻聚合物的保護基脫離用之酸觸媒方面，開發時為了得到高感度與矩形輪廓，探討使用六氟銻酸般超強酸，使用三氟甲磺酸般較氟酸性度高之磺酸。

對於此，不經氟原子取代之大體積烷基磺酸之樟腦磺酸由比較早期即被使用，尤其專利文獻 1 中，企圖使用較弱酸在高溫下進行觸媒反應而使用。

另一方面，在專利文獻 2，揭示以 3 級烷基保護之丙烯酸系聚合物與含氟之具高酸性度的磺酸與酸性度較低之不含氟之烷基磺酸之組合可降低直線邊緣粗糙之技術，後述例揭示具有大立體構造之金剛烷基磺酸的利用。

又進而，適用於電子線微影術等之羥基苯乙烯系的光阻方面，本發明者們發表了專利文獻 3 般酸產生劑之具有特定銻與取代基之苯磺酸鹽的組合為較佳、或專利文獻 4、5 般使用羥基苯乙烯與茚之共聚物可使光阻薄膜化。

[專利文獻 1]特開平 6-266112 號公報

[專利文獻 2]特開 2007-304528 號公報

[專利文獻 3]特開 2005-326833 號公報

[專利文獻 4]特開 2008-95009 號公報

[專利文獻 5]特開 2007-132998 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

如上述般，經光阻之微影術技術改良光阻組成物所使用的材料可解決種種之課題，但在電子線微影術中，如上述爲了提高生產量，進而追求可利用能得到較高解像性之大的加速電壓之電子線的高感度。

另外，因該高感度係以圖型微細化爲目的者，故曝光製程中，初期曝光部分與後期曝光部分的線寬差必須極小。亦即，需獲得非常高之經時安定性。此外，爲使光罩基板適用微影術，而必須爲可得到不依賴基板之良好圖型輪廓者。進而大前提爲必須係可獲得高解像度者。

本發明以提供可將此等課題同時解決之光阻組成物及使用其之光阻圖型之形成方法、尤其於光罩基板形成圖型之方法爲目的。

[解決課題之手段]

本發明者們發現爲了滿足上述課題之高感度與經時安定性、更而高解像性，光阻組成物所使用的材料之設計係重要的。亦即，在專利文獻 1 設計爲：產生之酸造成觸媒反應時之製程溫度高，因此即使使用弱酸，觸媒反應亦可

充分進行。但，此時，製程溫度變高則為形成目前電子線微影術所追求的切為 $0.1\mu\text{m}$ 的微細圖型，觸媒反應時酸造成有效反應之擴散距離變得過大。

另外，在專利文獻 2，認為具較低反應性之保護基，強酸完全不失活且反應本身製作一定程度被抑制之區域而改善直線邊緣粗糙者，在如此之設計，無強的擴散抑制效果，另外，對上述般鎢化合物上之界面的光阻形狀變化之抑制效果不足。

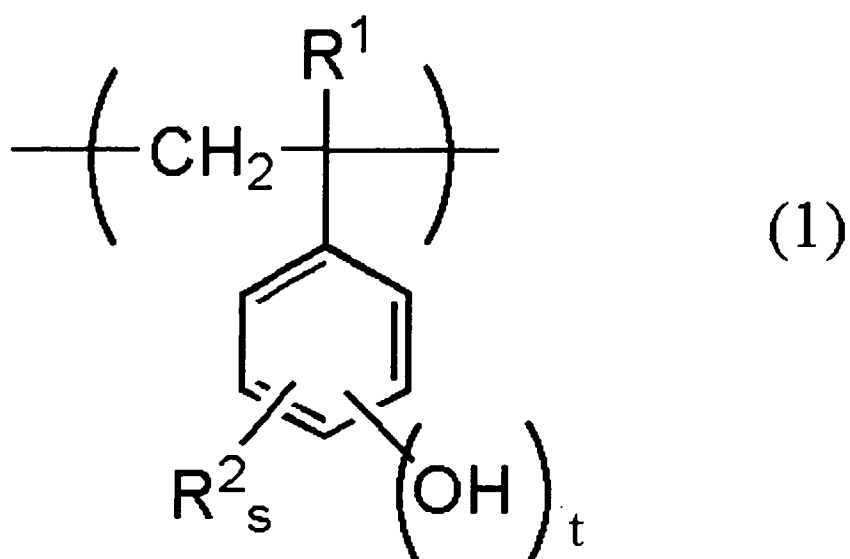
本發明者們，雖為經時安定性之要求可能落空之方法，仍然嘗試以使用更高感度之聚合物的方法組成光阻。

亦即，作為聚合物使用由反應性非常高之易產生溶解性變化的乙縮醛基保護的聚合物，進行使用反應性較弱酸系的探討。如此一來，下述一般式 (2) 或 (3) 般芳香族環烯烴與下述一般式 (1) 般苯乙烯系單體共聚合之聚合物與產生金剛烷基磺酸之酸產生劑組合的結果，驚人地發現，不加芳香族環烯烴之情況、或為使用習知較弱的酸且擴散性小的產生樟腦磺酸之酸產生劑之情況無法獲得的性能，較佳高感度、高經時安定性、高解像性及包含基板依存性的圖型形狀之全部皆被滿足，而完成本發明。

亦即本發明為一種化學增幅型光阻組成物，至少含有：

(A) 含有下述一般式 (1)

【化8】

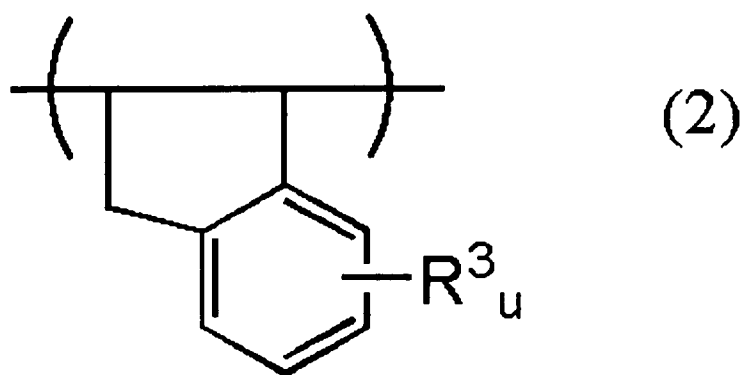


(式中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為碳數 1~6 之烷基或烷氧基。另外， t 為 0~2 之整數、 s 為 0~4 之整數。)

所表示之單體單元 1 種或 2 種以上（但，一定包含 t 係 1 以上之單體單元。）

進而含有下述一般式 (2)

【化9】

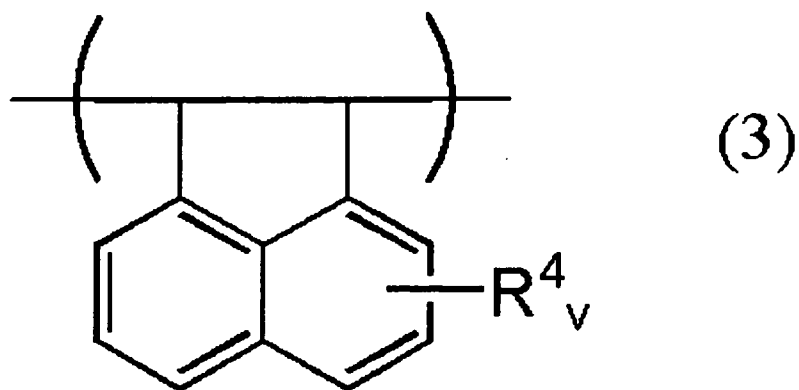


(式中， R^3 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， u 為 0~4 之整數。)

所表示之單體單元 1 種或 2 種以上，

及/或下述一般式 (3)

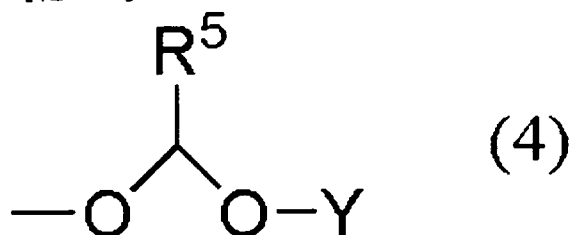
【化10】



(式中， R^4 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， v 為 0~4 之整數。)

所表示之單體單元 1 種或 2 種以上，聚合物的羥基的一部份係經下述一般式 (4)

【化11】

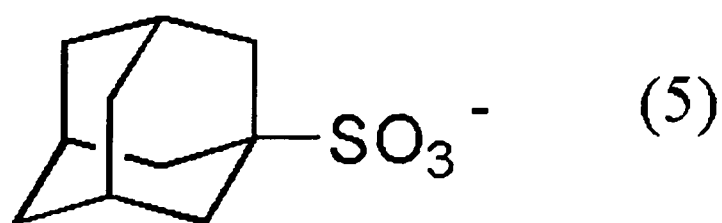


(式中， R^5 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基。進一步， Y 為碳數 1~30 之直鏈、分支、環狀 (含多環式者) 之烷基。)

所表示之乙縮醛基所保護之鹼不溶性或難溶性的聚合物，且經酸觸媒而脫保護時成為鹼可溶性之基質聚合物、

(B) 下述一般式 (5)

【化 1 2】



所表示之含磺酸鹽陰離子之銻鹽、

(C) 鹼性成分、

(D) 有機溶劑、

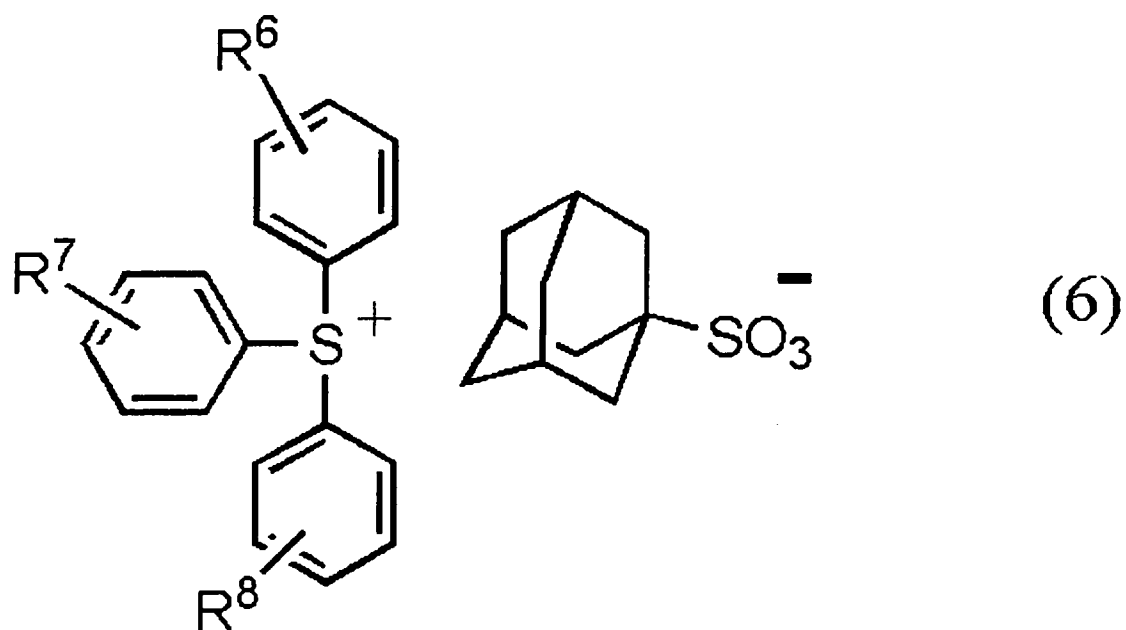
為主要成分為特徵之化學增幅型正型光阻組成物（請求項 1）。

上述 (A) 成分之聚合物雖為藉由上述一般式 (4) 之保護基經酸脫離而成為鹼性顯像液可溶性者，該一般式 (4) 之保護對酸感度高，且對溶解性變化極敏銳。另外，該聚合物因具有上述一般式 (2) 及 / 或 (3) 之單體單元、以及具含有上述一般式 (5) 之抗衡陰離子的酸產生劑，除可確保高經時安定性，可維持高感度、高解像度，進而包含得到圖型之基板依存性，可得到良好形狀之光阻圖型。

出乎意料地，上述一般式 (5) 具有過去以同樣目的所使用的樟腦磺酸或以取代苯磺酸無法改善的基板依存性問題上明顯地改善之優異特性。

上述 (B) 成分之光酸產生劑之較佳一態樣，如以含有下述一般式 (6)

【化 13】

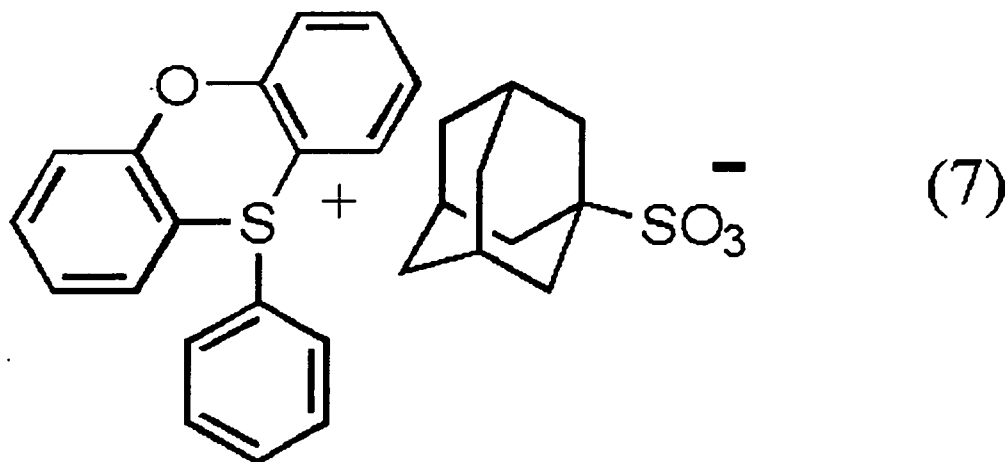


(式中， R^6 ， R^7 ， R^8 可為相同或相異，氫原子、氟原子、氯原子、硝基、或碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之取代或非取代之烷基、烷氧基之任一，或 $R^6 \sim R^8$ 之中 2 個 1 組之連結鏈，在為該連結鏈時，連結鏈為單鍵、或醚鍵結。)

所表示之三芳基鎢鹽為特徵之化學增幅型正型光阻組成物 (請求項 2) 。

進而上述鎢鹽的具體的態樣，如鎢鹽為下述一般式 (7)

【化 14】



所表示之三芳基銑鹽之化學增幅型正型光阻組成物（請求項 3）。

另外本發明為電子線微影術用途所用之上述的化學增幅型正型光阻組成物（請求項 4）。

在電子線光阻變得需要長曝光時間，即使因本發明之光阻而曝光時間長之情況，亦可形成線寬變動小之精密光阻圖型。

進而本發明為使用上述的化學增幅型光阻組成物，於被加工基板上形成光阻圖型的光阻圖型之形成方法（請求項 5）。

尤其適宜使用之被加工基板為光罩基板（請求項 6）。

光罩基板之遮光性膜藉由反應性濺鍍而成膜，尤其於鉻系材料、或矽系材料加入氮之材料為最表面時，於光阻圖型易生拖尾形狀，但藉由使用本發明之光阻組成物於圖型形成，可得較佳圖型形狀。

進而適宜使用之被加工基板，可舉例如最表面的材料為鉻化合物之光罩基板（請求項 7）。上述圖型形狀變化

尤其在鉻化合物膜上成為問題，可使用本發明之圖型形成方法。

[發明之效果]

根據本發明，光酸產生劑方面搭配經曝光產生上述式（5）所示之 1-金剛烷磺酸的銻鹽化合物、具體上以上述式（6）所示之銻鹽化合物搭配化學增幅型光阻材料可獲得溶解性優異、PED 即使長時間，線寬變動、形狀劣化少，顯像後之圖型輪廓形狀優異、適合微細加工的具有高解像性之光阻圖型。

進而尤其在使用上述式（7）所示之者時，可獲得高解像性與低線寬變動之平衡良好者。又，藉由使用本發明之光阻組成物，可得到高解像、優異圖型輪廓、線寬變動小之高精密度的光阻圖型，藉以電子線微影術為首的波束曝光之微影術，超 LSI 製造、或超 LSI 製造用光罩之高精度加工成為可能。

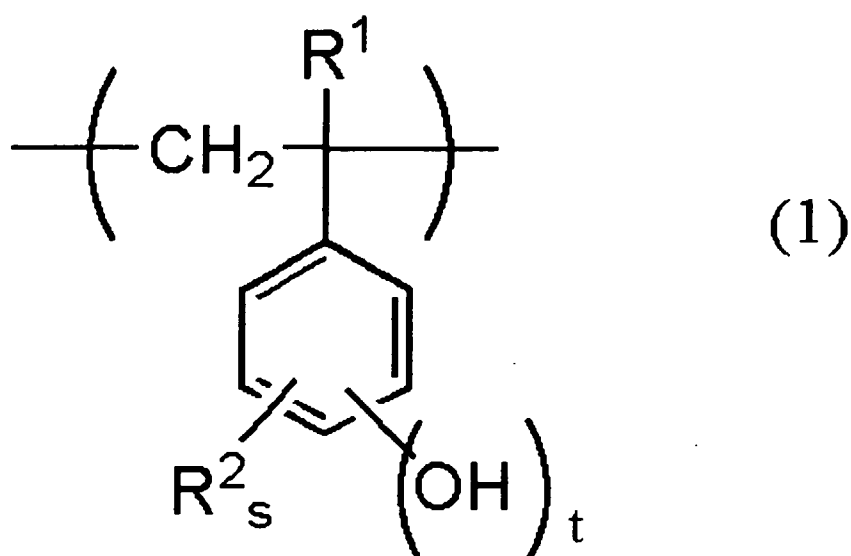
[實施發明之最佳形態]

本發明發現作為光酸產生劑之磺酸使用產生酸性度較弱的 1-金剛烷磺酸之銻鹽化合物，反應性高、經脫離而溶解性大幅變化的乙縮醛保護基所保護之羥基苯乙烯系單體與茚或茚烯般芳香族環烯烴共聚合的聚合物的組合所成的光阻組成物，曝光後，至後處理的放置時間（PED：Post Exposure Delay）即使為長時間，可得到線寬變動、

形狀劣化少，對基板依存性小的較佳形狀之圖型形狀，具有適合微細加工的高解像性，尤其電子線描畫微影術中可發揮巨大威力。

本發明之光阻組成物所用之基質聚合物（A）含有下述一般式（1）所表示之單體單元之 1 種或 2 種以上（但，一定包含 t 係 1 以上之單體單元。），

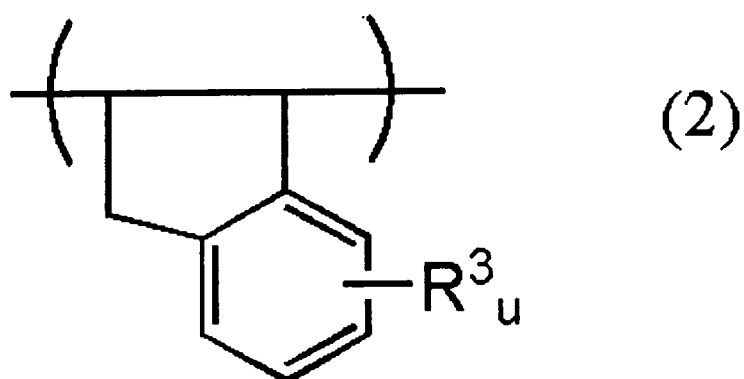
【化 15】



（式中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為碳數 1~6 之烷基或烷氧基。另外，t 為 0~2 之整數、s 為 0~4 之整數。）

進而含有下述一般式（2）所表示之單體單元之 1 種或 2 種以上，

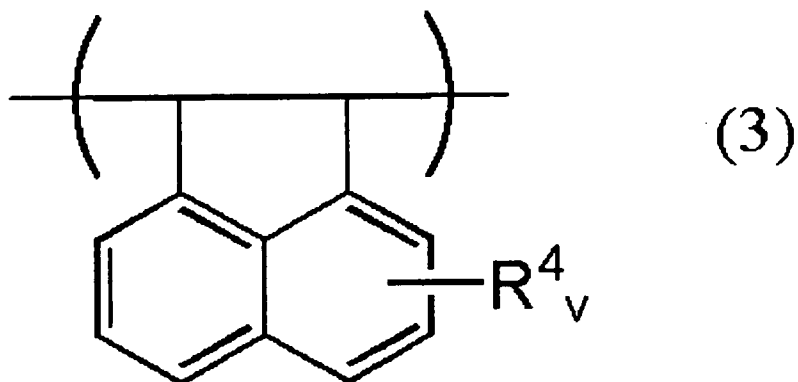
【化16】



(式中， R^3 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， u 為 0~4 之整數。)

及/或下述一般式 (3) 所表示之單體單元之 1 種或 2 種以上，

【化17】



(式中， R^4 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， v 為 0~4 之整數。) 的聚合物。

一般式 (1) ~ (3) 之單元之合計以佔構成聚合物全單體單元的 95 莫耳%以上為佳，進而較佳為 98 莫耳%以上、更佳為 100%。另外，含 1 種或 2 種以上的上述一般式 (1) 所表示之單體單元中，必須包含 t 為 1 以上者，且上述一般式 (1) 所表示之單體單元含 2 種以上時， t 為 1 以上者占有比例對上述一般式 (1) 全體而言為 70 莫耳

%以上，較佳為 85 莫耳 % 以上，進而較佳為 100 莫耳 %。

上述基質聚合物的基本骨架為苯乙烯單元（上述一般式（1））與茛單元（上述一般式（2））、苯乙烯單元與茛烯單元（上述一般式（3））、或苯乙烯單元與茛單元與茛烯單元為主的構成單元之任一，因情況可加入其他、3 級烷基般以酸不安定基保護、或以酸安定基保護的（甲基）丙烯酸酯單元等。

苯乙烯單元為 α -位（ R^1 ）係氫或甲基，羥基或以酸不安定基保護的羥基經取代者，但以佔全苯乙烯單元中 70 莫耳 % 以上為佳，進而較佳為 80 莫耳 % 以上、更佳為 100 莫耳 %。另外，以酸不安定基所保護狀態的聚合物中，具未被保護之羥基的單元相對於聚合物的全構成單體單元而言在 5 莫耳 % 以上 80 莫耳 % 以下，較佳為 30 莫耳 % 以上 80 莫耳 % 以下。另外，具以上述酸不安定基保護的羥基之單元相對於聚合物的全構成單體單元為大於 0，且在 50 莫耳 % 以下，更佳為 10 莫耳 % 以上 30 莫耳 % 以下。

作為可取代於苯乙烯單元的其他的取代基，如碳數 1 ~ 6 之烷基或烷氧基。烷基方面，如甲基、乙基、或含各異構物之丙基、丁基、戊基、環戊基、己基、環己基，同樣地烷氧基可舉例如甲氧基、乙氧基、或含各異構物之丙氧基、丁氧基、戊氧基、環戊氧基、己氧基、環己氧基。

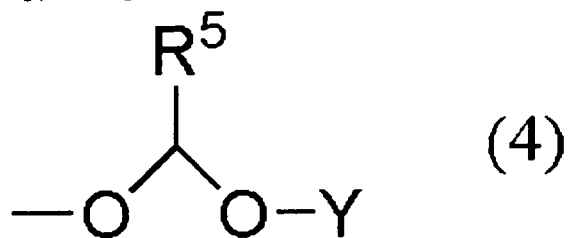
茛單元與茛烯單元，羥基或碳數 1 ~ 6 之羥基或烷氧基羥基可被取代。羥基方面，如甲基、乙基、或含各異構物的丙基、丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、苯基等

。此等之單元如專利文獻 3 揭示，由光阻組成物得到的光阻膜為具高蝕刻耐性之膜，但由本發明者們所得結果，與後述之酸產生劑之組合中，亦認為係賦予高解像性或較佳圖型形狀作用者。此等之單元以聚合物的全構成單體單元中 5~30 莫耳%為佳，更佳為 5~20 莫耳%。在 5 莫耳%以下時，蝕刻耐性高之特徵並不明顯，若為 30 莫耳%以上時，難以獲得分子量控制或聚合再現性。

上述基質聚合物的重量平均分子量，一般方法以聚苯乙烯為標準樣本，藉由膠體滲透層析法：GPC 測定時，使用重量平均分子量 3,000~20,000 之範圍內者，分子量分佈（ M_w/M_n ）在 1.0~2.0、尤其以 1.0~1.8 之狹分散為佳。分子量分佈廣時，顯像後有圖型上產生異物、圖型之形狀惡化之疑慮。

保護上述一般式（1）的羥基之經酸而分解的酸不安定基方面，可使用下述一般式（4）所表示之乙縮醛基。

【化 18】

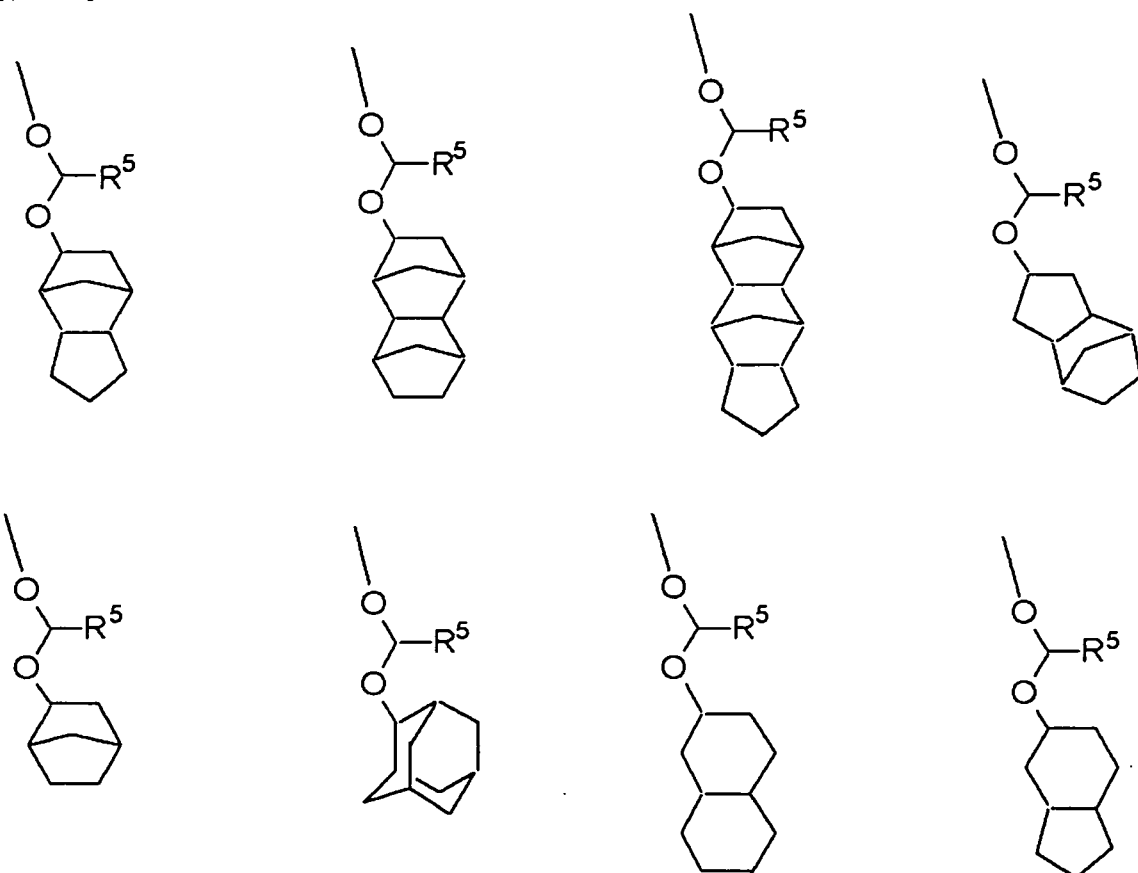


式中， R^5 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基。一般式（4）中的 Y 為碳數 1~30 之直鏈、分支、環狀（含多環式者）之烷基，但為了獲得更高解像性以含碳數 7~30 之多環式烷基為佳。又 Y 含多環式烷基時，以構成該多環式環構造的 2 級碳與乙縮醛氧之間

形成鍵結為佳。此因，鍵結於環構造之 3 級碳上時，高分子化合物成為不安定之化合物，作為光阻材料欠缺保存安定性，解像力亦有劣化之情形。反之 Y 鍵結在介著碳數 1 以上之直鏈之烷基的 1 級碳上時，高分子化合物的玻璃轉移溫度（ T_g ）降低，顯像後之光阻圖型有因烘烤而造成形狀不良之情形。

較佳一般式（4）之例方面，如下述者。

【化 19】



又， R^5 為氫、或碳數 1~10 之直鏈、分支狀或環狀之烷基，但可因應對酸之分解性基的感度設計而適宜選擇。例如在確保較高安定性下，若為以強酸分解之設計則選擇氫，若為使用較高反應性且對 pH 變化為高感度化之設

計，則選擇直鏈烷基。雖因光阻組成物搭配之酸產生劑或與鹼性化合物之組合而異，於上述般末端取代有較大的烷基，因分解而溶解性變化大的設計時， R^5 以具與乙縮醛碳之鍵結的碳為2級碳者為佳。經2級碳與乙縮醛碳鍵結之 R^5 的例方面，如異丙基、sec-丁基、環戊基、環己基等。

上述聚合物的製造可藉由多數已知聚合方法、亦即自由基聚合或陽離子聚合來進行。經自由基聚合製造聚合物時，如以酸分解性保護基保護之（甲基）丙烯酸衍生物類的聚合（例如，特開2002-62652號公報）般使用預先導入酸分解性基的單體（此時，於酚性OH加入酸分解性保護基者），至於具自由酚性羥基的單元亦有以乙醯氧基化狀態進行聚合，之後脫乙醯氧基化的方法。但，進行陽離子聚合時、或進行以敏感乙縮醛基保護時，以將未保護狀態的聚合物經聚合製造再進行保護之方法為佳。

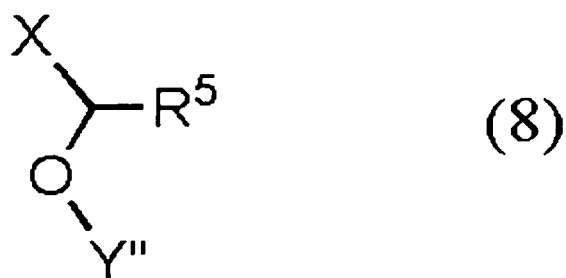
又，上述自由基聚合法或脫乙醯氧基化反應廣被人知，在專利文獻4或專利文獻5中亦有揭示。鹼水解時之鹼方面，可使用氨水、三乙基胺等。另外反應溫度為20～100℃、較佳為0～60℃，反應時間為0.2～100小時、較佳為0.5～30小時。

使聚合物聚合後以乙縮醛基保護的方法已知有乙烯基醚與酸觸媒的方法（例如，專利文獻4）、或將具鹵烷氧基的乙縮醛化劑與鹼共用之方法（例如，專利文獻5）等，在此亦可使用任一之方法。

例如，乙烯基醚與酸觸媒的方法，反應時使用之酸觸媒方面，如甲磺酸、三氟乙酸、草酸、甲磺酸吡啶鹽等。反應溫度較佳為 $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 $0.2 \sim 10$ 小時、較佳為 $0.5 \sim 5$ 小時。

另外，具鹵烷氧基之乙縮醛化劑與鹼共用之方法方面，為於聚合物溶液中將下述一般式 (8) 所示之乙縮醛化劑於三乙基胺等之鹼性化合物的存在下滴下之方法。此時之反應溫度為 $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反應時間為 $0.2 \sim 10$ 小時、較佳為 $0.5 \sim 5$ 小時，但並不一定要限制於此等製造方法。

【化20】



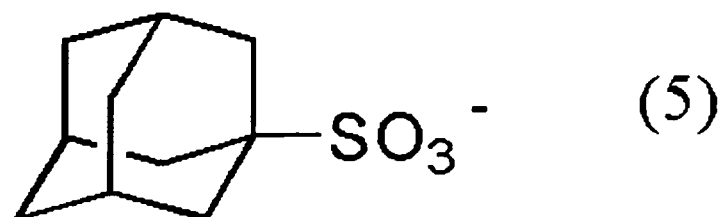
(X 為氯原子、溴原子、碘原子，Y'' 為碳數 $1 \sim 30$ 之烷基、或芳基。)

另外，基質聚合物外，亦可例外地加入其他的聚合物。例如，含有附近有氟取代而酸性度提升之羥基作為鹼可溶性基之聚合物，此已知 (甲基) 丙烯酸酯系 (特開 2007-297590 號公報) 或羥基苯乙烯系 (特開昭 62-240953 號公報) 者，但此等之材料具有改變光阻膜的表面狀態，提升圖型之面內均一性之效果。另外，常用之羥基苯乙烯 - (甲基) 丙烯酸酯同聚物系等之聚合物亦在不損及本發明之效果範圍可添加。但，此等之聚合物以不超

過聚合物全體之 30 質量%為佳，更佳為 10 質量%以下，但獲得本發明之效果本身並不需要添加。

本發明使用之光阻組成物所含有之 (B) 成分的光酸產生劑方面，可使用下述一般式 (5)

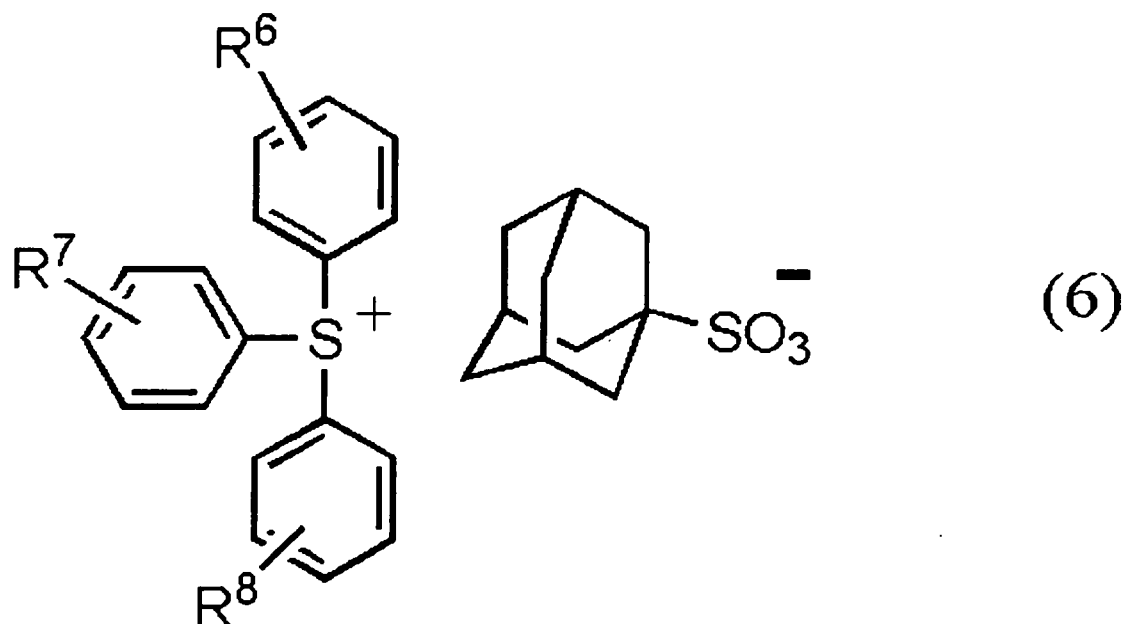
【化 2 1】



所表示之含磺酸鹽陰離子之鎢鹽。

陽離子側，具體上以下述一般式 (6)

【化 2 2】

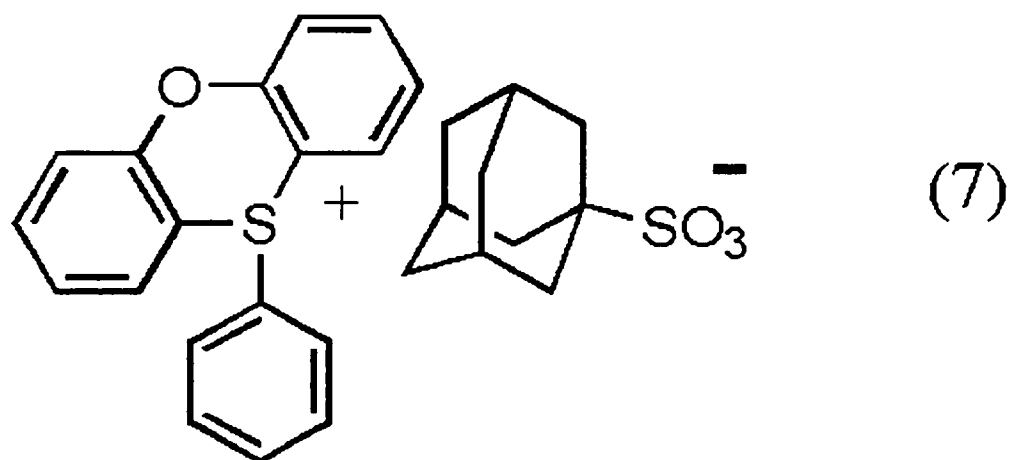


所表示之三芳基鎢鹽為佳，上述式 (6) 中， R^6 、 R^7 、 R^8 可為相同或相異，單獨之取代基方面，為氫原子、氟原子、氯原子、硝基、碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基，具體上如氫原子、甲基、

乙基、*n*-丙基、*sec*-丙基、環丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*iso*-丁基、*tert*-丁基、甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*sec*-丙氧基、*n*-丁氧基、*sec*-丁氧基、*iso*-丁氧基、*tert*-丁氧基、*n*-己基、*n*-己基氧基、*n*-辛基、*n*-辛基氧基、*n*-癸基、*n*-癸基氧基、*n*-十二烷基、*n*-十二烷基氧基等。其中，適用氫原子、甲基、乙基、*n*-己基氧基、*n*-辛基氧基，進而、氫原子、甲基更宜使用。苯磺醯基之取代位置任一皆可，並無限制，其中，較佳例以 4-位為佳。

另外，上述一般式 (6) 之 $R^6 \sim R^8$ 中，成為 2 個 1 組之連結鏈者亦佳，為連結鏈時，連結鏈較佳為單鍵、或醚鍵結。該具體例方面，如下述一般式 (7)

【化 23】



所表示之三芳基鎢鹽。

上述鎢鹽亦可 2 種以上混合使用，另外，亦可混合其他如下述般酸產生劑來使用，而作為酸產生劑者中，以 67 質量%以上、較佳為 80 質量%以上係上述一般式 (5) 所表示之含磺酸鹽陰離子之鎢鹽為佳。進而酸產生劑實質上全部為上述一般式 (5) 所表示之含磺酸鹽陰離子之鎢

鹽時，可獲得良好的本發明之光阻效果。另外，若為抗衡陰離子經氟化的磺酸時，添加量以 5 質量%以下為佳。

上述可混合使用之酸產生劑為專利文獻 4 或專利文獻 5 所揭示者，在上述範圍下基本上皆可使用，以下為簡單地說明。

首先、例舉上述以外之鎘鹽，鎘鹽可舉例如銻鹽、碘鎘鹽，取代基為芳香環，或取代於鍵結在吸電子基為硫原子或碘原子的碳之取代烴基，彼等之取代基可進而具有種種之取代基。另外，抗衡陰離子之磺酸鹽如上述，若為具有氟或吸電子基取代之取代基的磺酸以外，則可加至酸產生劑全體之質量 3 分之 1 左右，更佳為 20 質量%以下，不添加亦可。

磺醯基重氮甲烷或 N-磺醯基氧基二羧基醯亞胺型光酸產生劑亦同上述，為可混合使用之酸產生劑，因產生之磺酸而限定添加量如上述。另外，醯亞胺磺酸酯或肟磺酸酯般磺酸酯類亦同樣地為常用之酸產生劑，專利文獻 4、專利文獻 5 中有詳細記載。

本發明之化學增幅型光阻材料中光酸產生劑之添加量雖然並無特別限制，但相對於光阻材料中的基質樹脂 100 質量份為 0.1~15 質量份、較佳為 2.0~10.0 質量份。光酸產生劑之比例過多時，有造成解像性的劣化或顯像/光阻剝離時異物的問題之可能性。上述光酸產生劑可單獨或 2 種以上混合使用。進而使用曝光波長中透過率低的光酸產生劑，亦可以其添加量控制光阻膜中的透過率。

本發明所使用之光阻組成物中，進而添加（C）成分之鹼性化合物。鹼性化合物以可抑制光酸產生劑產生之酸擴散至光阻膜中時的擴散速度之化合物為佳，藉由搭配如此之鹼性化合物，光阻膜中酸的擴散速度被抑制而可提升解像度、抑制曝光後之感度變化、降低基板或環境依存性、提升曝光餘裕度或圖型輪廓等。

如此之鹼性化合物方面，如第一級、第二級、第三級的脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具羧基之含氮化合物、具磺醯基之含氮化合物、具羥基之含氮化合物、具羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體上，第一級的脂肪族胺類，可舉例如氨、甲基胺、乙基胺、*n*-丙基胺、異丙基胺、*n*-丁基胺、異丁基胺、*sec*-丁基胺、*tert*-丁基胺、戊基胺、*tert*-戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二烷基胺、十六基胺、甲撐基二胺、乙撐基二胺、四乙撐基五胺等，第二級的脂肪族胺類，可舉例如二甲基胺、二乙基胺、二-*n*-丙基胺、二異丙基胺、二-*n*-丁基胺、二異丁基胺、二-*sec*-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二（十二烷）基胺、二（十六基）胺、*N,N*-二甲基甲撐基二胺、*N,N*-二甲基乙撐基二胺、*N,N*-二甲基四乙撐基五胺等，第三級的脂肪族胺類，可舉例如三甲基胺、三乙基胺、三-*n*-丙基胺、三異丙基胺、三-*n*-丁基胺

、三異丁基胺、三-*sec*-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三（十二烷基）胺、三（十六基）胺、*N,N,N',N'*-四甲基甲撐基二胺、*N,N,N',N'*-四甲基乙撐基二胺、*N,N,N',N'*-四甲基四乙撐基五胺等。

另外，混成胺類方面，例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、苳基胺、苳基胺、苳基二甲基胺等。芳香族胺類及雜環胺類的具體例方面，如苳胺衍生物（例如，苳胺、*N*-甲基苳胺、*N*-乙基苳胺、*N*-丙基苳胺、*N,N*-二甲基苳胺、2-甲基苳胺、3-甲基苳胺、4-甲基苳胺、乙基苳胺、丙基苳胺、三甲基苳胺、2-硝基苳胺、3-硝基苳胺、4-硝基苳胺、2,4-二硝基苳胺、2,6-二硝基苳胺、3,5-二硝基苳胺、*N,N*-二甲基甲苳胺等）、二苳基（*p*-甲苳基）胺、甲基二苳基胺、三苳基胺、苳撐基二胺、蔡基胺、二胺基蔡、吡咯衍生物（例如，吡咯、2*H*-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、*N*-甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如，噁唑、異噁唑等）、噻唑衍生物（例如，噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如，咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苳基咪唑等）、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物（例如，吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯烷衍生物（例如，吡咯烷、*N*-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、*N*-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啶衍生物（例如，吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-（1-丁基戊基）吡啶、二甲基吡

進而，具羧基之含氮化合物方面，例如，胺基安息香酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物（例如，菸鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組氨酸、異白胺酸、甘氨酸、白胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙胺酸等）等，具磺基之含氮化合物，例如 3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶鎢等，具羥基之含氮化合物、具羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物方面，例如 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三

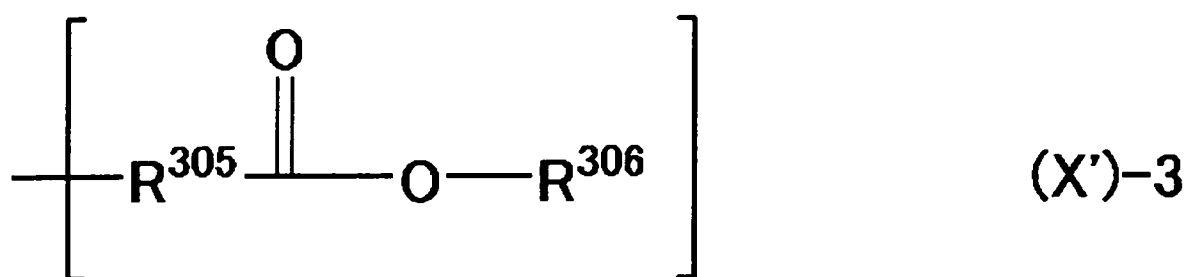
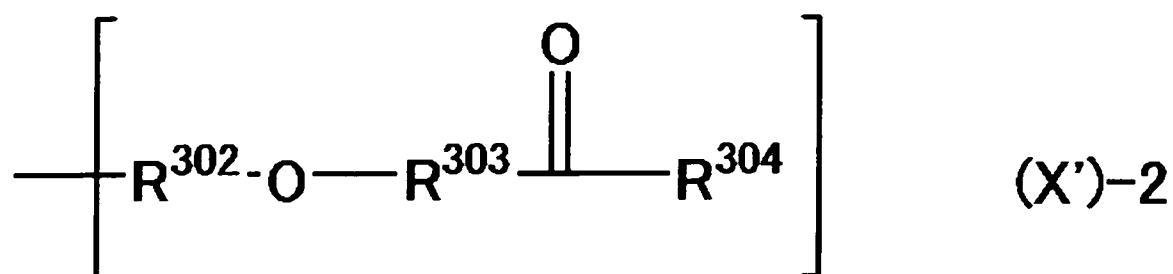
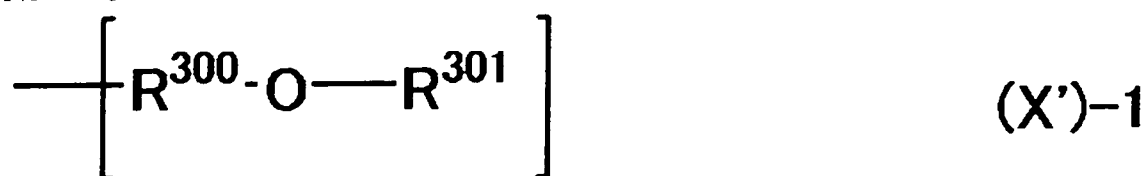
異丙醇胺、2,2'-亞胺二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯烷、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯烷酮、3-哌啶基-1,2-丙烷二醇、3-吡咯嗪-1,2-丙烷二醇、8-羥基久洛尼定、3-達弩課利基醇、3-脫品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羥基乙基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異尼古丁醯胺等。醯胺衍生物方面，例如甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯基醯胺、N-甲基乙醯基醯胺、N,N-二甲基乙醯基醯胺、丙醯胺、苯醯胺等。醯亞胺衍生物方面，例如鄰苯二甲醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。

進而亦可添加由下述一般式 (B) -1 所示之鹼性化合物所選出之 1 種或 2 種以上。



式中， $n=1、2、3$ 。側鏈 X' 可為相同或相異，可以下述一般式 $(X') - 1 \sim (X') - 3$

【化 2 4】



表示。側鏈 Y' 為相同或不同之氫原子或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1~20 之烷基，可含有醚基或羥基。另外，X' 彼此可鍵結形成環。在此 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} 為碳數 1~4 之直鏈狀、分支狀之烷撐基， R^{301} 、 R^{304} 為氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基，亦可含羥基、醚基、酯基、內酯環 1 個或複數個。 R^{303} 為單鍵、碳數 1~4 之直鏈狀、分支狀之烷撐基， R^{306} 為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基，亦可含羥基、醚、酯基、內酯環 1 個或複數個。

一般式 (B)-1 所表示之化合物具體上如下述所例示。例如，參 (2-甲氧基甲氧基乙基) 胺、參 { 2- (2-甲氧

基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、參[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-二氮雜雙環[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-crown-4、1-氮雜-15-crown-5、1-氮雜-18-crown-6、參(2-甲醯基氧基乙基)胺、參(2-甲醯基氧基乙基)胺、參(2-乙醯氧基乙基)胺、參(2-丙醯基氧基乙基)胺、參(2-丁醯基氧基乙基)胺、參(2-異丁醯基氧基乙基)胺、參(2-戊醯基氧基乙基)胺、參(2-新戊醯氧基乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙醯氧基乙醯氧基)乙基胺、參(2-甲氧基羰基氧基乙基)胺、參(2-tert-丁氧基羰基氧基乙基)胺、參[2-(2-側氧基丙氧基)乙基]胺、參[2-(甲氧基羰基甲基)氧基乙基]胺、參[2-(tert-丁氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、參[2-(環己基氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、參(2-甲氧基羰基乙基)胺、參(2-乙氧基羰基乙基)胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-

(2-甲氧基乙氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-羥基乙基)
 2- (2-羥基乙氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-乙醯氧基乙
 基) 2- (2-乙醯氧基乙氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-羥
 基乙基) 2- [(甲氧基羰基) 甲氧基羰基] 乙基胺、N,N-
 雙 (2-乙醯氧基乙基) 2- [(甲氧基羰基) 甲氧基羰基]
 乙基胺、N,N-雙 (2-羥基乙基) 2- (2-側氧基丙氧基羰基
) 乙基胺、N,N-雙 (2-乙醯氧基乙基) 2- (2-側氧基丙氧
 基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-羥基乙基) 2- (四氫糠基氧
 基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-乙醯氧基乙基) 2- (四氫糠
 基氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-羥基乙基) 2- [(2-側
 氧基四氫呋喃-3-基) 氧基羰基] 乙基胺、N,N-雙 (2-乙
 醯氧基乙基) 2- [(2-側氧基四氫呋喃-3-基) 氧基羰基]
 乙基胺、N,N-雙 (2-羥基乙基) 2- (4-羥基丁氧基羰基)
 乙基胺、N,N-雙 (2-甲醯基氧基乙基) 2- (4-甲醯基氧基
 丁氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-甲醯基氧基乙基) 2- (2-
 甲醯基氧基乙氧基羰基) 乙基胺、N,N-雙 (2-甲氧基乙
 基) 2- (甲氧基羰基) 乙基胺、N- (2-羥基乙基) 雙 [2-
 (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N- (2-乙醯氧基乙基) 雙 [2-
 (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N- (2-羥基乙基) 雙 [2- (乙
 氧基羰基) 乙基] 胺、N- (2-乙醯氧基乙基) 雙 [2- (乙
 氧基羰基) 乙基] 胺、N- (3-羥基-1-丙基) 雙 [2- (甲氧
 基羰基) 乙基] 胺、N- (3-乙醯氧基-1-丙基) 雙 [2- (甲
 氧基羰基) 乙基] 胺、N- (2-甲氧基乙基) 雙 [2- (甲氧
 基羰基) 乙基] 胺、N-丁基雙 [2- (甲氧基羰基) 乙基]

胺、N-丁基雙〔2-（2-甲氧基乙氧基羰基）乙基〕胺、N-甲基雙（2-乙醯氧基乙基）胺、N-乙基雙（2-乙醯氧基乙基）胺、N-甲基雙（2-新戊醯氧基乙基）胺、N-乙基雙〔2-（甲氧基羰基氧基）乙基〕胺、N-乙基雙〔2-（tert-丁氧基羰基氧基）乙基〕胺、參（甲氧基羰基甲基）胺、參（乙氧基羰基甲基）胺、N-丁基雙（甲氧基羰基甲基）胺、N-己基雙（甲氧基羰基甲基）胺、 β -（二乙基胺基）- δ -戊內酯，但不限於此等。

另外，鹼性成分，可使用上述例示之氮上具有經氧化之胺氧化物構造的鹼性化合物。具體上如參（2-（甲氧基甲氧基）乙基）胺氧化物、2,2',2''-三乙醇胺丙酸酯 N-氧化物、N-2-（（2-甲氧基乙氧基）甲氧基乙基嗎啉 N-氧化物等。

又，鹼性化合物可 1 種單獨或 2 種以上組合使用，該搭配量相對於光阻材料中的固形分 100 重量份，以 0~2 重量份、尤其以 0.01~2 重量份混合者為佳。搭配量超過 3 重量份則有敏感度過於降低之情形。

另外，可作為本發明之化學增幅型正型光阻組成物所搭配之（D）成分之溶劑成分的有機溶劑方面，如乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、環戊酮、3-乙氧基乙基丙酸酯、3-乙氧基甲基丙酸酯、3-甲氧基甲基丙酸酯、乙醯基乙酸甲酯、乙醯基乙酸乙酯、二丙酮醇、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇

單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞砜、 γ 丁內酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四甲撐基砜等，但不限於此。尤其佳者為丙二醇烷基醚乙酸酯、乳酸烷基酯。此等之溶劑可單獨或2種以上混合。較佳混合溶劑之例為丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷基酯。又，本發明中丙二醇烷基醚乙酸酯之烷基為碳數1~4者，例如，甲基、乙基、丙基等，但其中，以甲基、乙基為佳。另外，此丙二醇烷基醚乙酸酯中有1,2取代物與1,3取代物，取代位置之組合有3種之異構物，但為單獨或混合之情形皆可。

另外，上述乳酸烷基酯之烷基為碳數1~4者，例如，甲基、乙基、丙基等，其中，以甲基、乙基為佳。

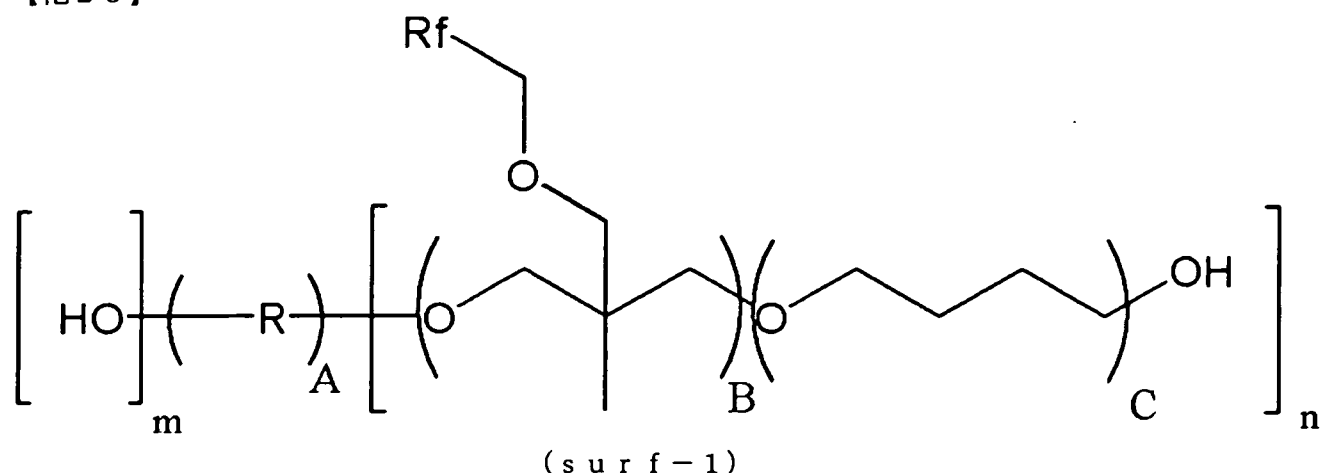
在添加作為溶劑之丙二醇烷基醚乙酸酯時，相對於全溶劑以50質量%以上為佳，添加乳酸烷基酯時，相對於全溶劑，以50質量%以上為佳。另外，使用丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷基酯之混合溶劑為溶劑時，其合計量相對於全溶劑，以50質量%以上為佳。此等溶劑之添加量相對於化學增幅光阻材料之固形分100重量份，為300~2,000重量份、較佳為400~1,000重量份，若為既存成膜方法可能之濃度則不限於此。

於本發明之光阻組成物為了於塗佈時獲得平滑性高之

光阻膜，亦可添加界面活性劑。界面活性劑之例方面，雖未特別限制，可舉例如聚氧化乙烯十二基醚、聚氧化乙烯硬酯基醚、聚氧化乙烯十六基醚、聚氧化乙烯油基醚等之聚氧化乙烯烷基醚類、聚氧化乙烯辛基酚醚、聚氧化乙烯壬基酚醚等之聚氧化乙烯烷基烯丙基醚類、聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段同聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬酯酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、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酯酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐參硬酯酸酯等之聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯之非離子系界面活性劑、EFTOPEF301，EF303，EF352（（股）JEMCO製）、MEGAFACEF171，F172，F173，R08，R30，R90，R94（大日本油墨化學工業（股）製）、FluoradFC-430，FC-431，FC-4430，FC-4432（住友3M（股）製）、AsahiGuardAG710，SurflonS-381，S-382，S-386，SC101，SC102，SC103，SC104，SC105，SC106，SurfynolE1004，KH-10，KH-20，KH-30，KH-40（旭硝子（股）製）等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341，X-70-092，X-70-093（信越化學工業（股）製）、丙烯酸系或甲基丙烯酸系 Polyflow No.75，No.95（共榮社油脂化學工業（股）製），另外，亦可使用下述構造之部分氟化氧雜環丁烷開環聚合物系的界面活性劑。

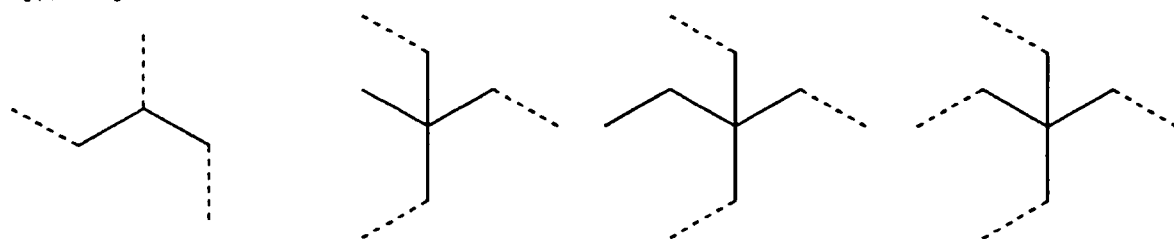


【化25】



在此，R、Rf、A、B、C、m、n 與上述的界面活性劑以外之記載無關，僅適用於上述 (surf-1) 式。R 為 2~4 價之碳數 2~5 之脂肪族基，具體上 2 價者例如乙撐基、1,4-丁撐基、1,2-丙撐基、2,2-二甲基-1,3-丙撐基、1,5-戊撐基，3~4 價者如下述式者。

【化26】



式中，虛線為鍵結鍵，分別為由丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇衍生的部分構造。此等之中較宜使用的為 1,4-丁撐基或 2,2-二甲基-1,3-丙撐基。Rf 為三氟甲基或五氟乙基，較佳為三氟甲基。m 為 0~3 之整數、n 為 1~4 之整數，n 與 m 的和為 R 之價數且為 2~4 之整數。A 為 1、B 為 2~25 之整數、C 為 0~10 之整數。較佳為 B 係 4~20、C 係 0~1。另外，上述構造之各構成單元並未規定為該順序，可為嵌段的或無規的鍵結。

關於部分氟化氧雜環丁烷開環聚合物系的界面活性劑之製造，詳如美國專利 5,650,483 號等。此等中，以 FC-4430、SurflonS-381、SurfynolE1004、KH-20、KH-30、及上述構造式所示氧雜環丁烷開環聚合物為佳。此等，可單獨或 2 種以上組合使用。

本發明之化學增幅型光阻材料中的界面活性劑之添加量方面，相對於光阻材料中的基質樹脂 100 份為 2 份以下、較佳為 1 份以下。

將本發明之酸化學增幅型正型光阻組成物用於種種之積體電路製造用之場合，並未特別規定可適用習知波束曝光之微影術步驟，但因對電子線反應性高且高感度，在真空中之經時安定性亦良好，故尤其適用於電子線微影術。例如，將本發明之化學增幅型正型光阻材料於積體電路製造用等之基板（Si，SiO₂，SiN，SiON，TiN，WSi，BPSG，SOG，有機防反射膜等）、或光罩用基板上藉由旋轉塗佈、輥塗佈、流塗法、浸漬塗佈法、噴霧塗佈法、刮刀塗佈法等之適當塗佈方法，以塗佈膜厚 0.1~2.0 μ m 進行塗佈，並在加熱板上進行 60~150℃、1~20 分鐘、較佳為 80~120℃、1~10 分鐘預烘烤。

接著，以遠紫外線、電子線等波束光使目的之圖型形成之方式進行曝光。曝光量若為光曝光則為 1~200mJ/cm² 左右、較佳為 10~100mJ/cm² 左右，另外，若為電子線曝光，以 0.1~20 μ C/cm² 左右、較佳為 3~10 μ C/cm² 左右進行曝光為佳。在加熱板上以 60~150℃、1

～20分鐘、較佳爲80～120℃、1～10分鐘曝光後烘烤（PEB）。

進而、使用0.1～5%、較佳爲2～3%之四甲基氫氧化銨（TMAH）等之鹼水溶液之顯像液，以0.1～3分鐘、較佳爲0.5～2分鐘，經浸漬（dip）法、攪煉（PUDDLE）法、噴霧（spray）法等之常法進行顯像。如此一來，光阻膜的經曝光部分因經酸而高分子聚合物之酸不安定基離開，而光阻溶解，未曝光部不溶而殘留，於基板上形成目的之正型之圖型。

在光罩基板上實施上述的光阻圖型形成、製造光罩之場合、尤其使用於具鉻系材料爲最表面的材料之光罩基板之加工，因光阻圖型不易受基板依存性的影響，適用本發明之光阻圖型之形成方法。另外，即使在以鉬-矽化合物爲首的矽中含氧或氮之材料上進行光阻圖型之形成時，因可得到高解像性、經時安定性，故可進行信賴性高之光罩之製造。

以上述的光阻圖型爲蝕刻遮罩之光罩基板的加工，可使用任何習知方法，但若最表面爲鉻系化合物時，一般使用含氧之氟系乾式蝕刻，若最表面爲過渡金屬—矽化合物時，一般使用氟系乾式蝕刻。

【實施方式】

[實施例]

以下爲合成例及實施例，將本發明具體說明，但本發

明不被下述限定。

〔合成例 1〕三苯基銻氯化物之合成

使二苯基亞砷 40g (0.2 莫耳) 溶於二氯甲烷 400g，在冰冷下進行攪拌。將三甲基矽烷基氯化物 65g (0.6 莫耳) 在不超過 20℃ 之溫度滴下，進而在此溫度進行 30 分鐘熟成。接著，將由金屬鎂 14.6g (0.6 莫耳) 與氯苯 67.5g (0.6 莫耳)、四氫呋喃 (THF) 168g 個別調製之 Grignard 試劑在不超過 20℃ 之溫度下滴下。進行 1 小時反應之熟成後，在不超過 20℃ 之溫度下加入水 50g，以使反應停止，進而添加水 150g 與 12 當量濃度鹽酸 10g 與二乙基醚 200g。取出水層，以二乙基醚 100g 洗淨，得到三苯基銻氯化物水溶液。此不進行另外的單離操作而直接以水溶液用於接下來的反應。

〔合成例 2〕4-tert-丁基苯基二苯基銻溴化物之合成

除取代合成例 1 之氯苯而使用 4-tert-丁基溴苯，增加萃取時的水量外，與合成例 1 同樣地而獲得目的物。

〔合成例 3〕4-tert-丁氧基苯基二苯基銻氯化物的合成

除取代合成例 1 之氯苯而使用 4-tert-丁氧基氯苯、溶劑中含三乙基胺 5 質量%之二氯甲烷溶劑、增加萃取時的水量外，與合成例 1 同樣地而獲得目的物。

〔合成例 4〕參（4-甲基苯基）銦氯化物之合成

除取代合成例 1 之二苯基亞砷而使用雙（4-甲基苯基）亞砷、取代氯苯而使用 4-氯甲苯、增加萃取時的水量外，與合成例 1 同樣地而獲得目的物。

〔合成例 5〕參（4-tert-丁基苯基）銦溴化物之合成

除取代合成例 1 之二苯基亞砷而使用雙（4-tert-丁基苯基）亞砷、取代氯苯而使用 4-tert-丁基溴苯、增加萃取時的水量外，與合成例 1 同樣地而獲得目的物。

〔合成例 6〕吩噁噻（Phenoxathiine）-S-氧化物之合成

將吩噁噻（Phenoxathiine）100g（0.5 莫耳）溶於乙酸 1600g，室溫下將 35%過氧化氫水 48.5g（0.5 莫耳）滴下。以此狀態在室溫進行 7 日攪拌，於反應液中加入水 3000g，濾取析出之白色結晶，藉由減壓乾燥，以合成目的之化合物。白色結晶為 90g、收率為 83%。

〔合成例 7〕10-苯基吩噁噻鎢（phenoxathiinium）碘化物之合成

取代合成例 1 所使用之二苯基亞砷，使用合成例 6 記載之吩噁噻（Phenoxathiine）-S-氧化物，獲得 10-苯基吩噁噻鎢氯化物水溶液。於該溶液中加入碘化鈉，使銦鹽結晶化。將結晶過濾乾燥而得到目的物。

〔合成例 8〕三苯基銻 1-金剛烷磺酸鹽之合成〔PAG A〕

混合合成例 1 記載之三苯基銻氯化物水溶液（0.0167 莫耳）與 1-金剛烷磺酸一水和物（0.0167 莫耳）、二氯甲烷 100g，將不溶成分過濾後，取出有機層。使有機層進而以水 20g 進行 4 次洗淨後，將溶劑減壓除去，於殘渣添加二乙基醚進行結晶化。收量 2.9g 收率 36%。

〔合成例 9〕10-苯基吩噻噻鎘 1-金剛烷磺酸鹽之合成〔PAG F〕

將合成例 7 之 10-苯基吩噻噻鎘碘化物 39.8g（0.098 莫耳）溶於甲醇 300g，加入碳酸鉛 13.1g（0.049mol）、1-金剛烷磺酸一水和物 25.6g（0.11mol）後，加溫至 70℃。放冷後，將沈澱過濾並使溶劑層減壓溜去。於所得殘渣中加入二氯甲烷 500g 後以水 100g 水洗後，再將溶劑層減壓溜去，於殘渣添加二異丙基醚進行結晶化。使結晶過濾，乾燥後進行分析，因陰離子為 9 成左右導入率，再度進行上述步驟，目的物以一水和物的形式得到。收量 27.3g 收率 57%。

如此所合成之生成物（PAG F）之紅外吸收譜（IR）之吸收位置如以下所示。

IR (cm⁻¹)

3444、3066、2937、2908、2848、1589、1579、1463、
1454、1438、1274、1226、1199、1186、1176、1160、
1124、1106、1083、1012、997、883、777、754、680、
626

另外，該生成物（PAG F）之核磁共振（¹H-NMR

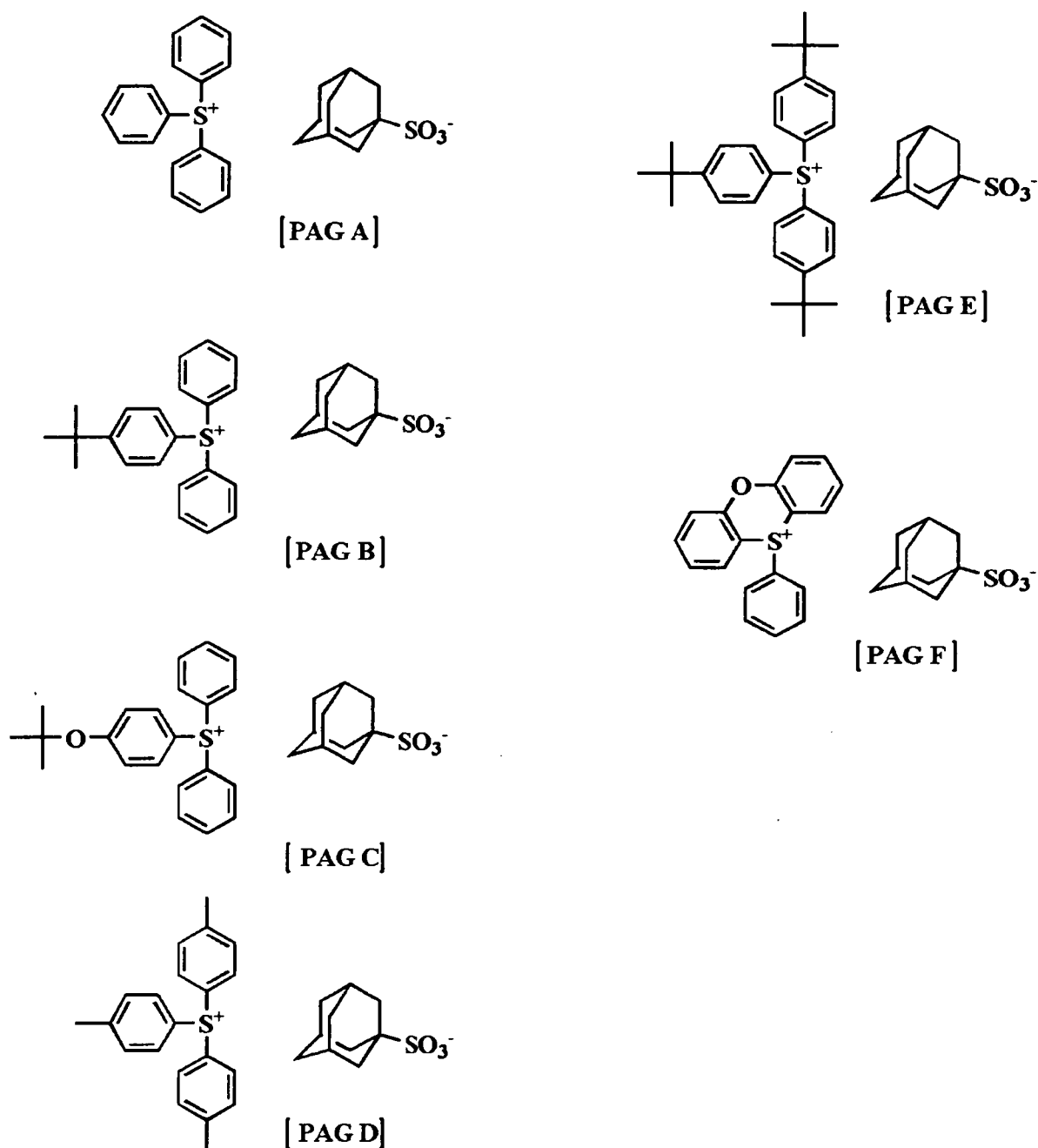


DMSO 溶劑) 譜如圖 1 所示。

[合成例 10 ~ 13] [PAG B、C、D、E]

將合成例 2 ~ 5 記載之銻鹽、或銻鹽經適宜陰離子交換後與合成例 8、9 同樣地合成具有 1-金剛烷磺酸鹽之鎘鹽。合成例 10、11、12、13 之生成物的鎘鹽各自為 PAG B、C、D、E。亦包括上述的 PAG A 及 PAG F 如下述所示。

【化 2 7】



調製下述表 1~3 所示之光阻材料。表中的值為以各自之重量比混合者。此時表 1~3 所例舉之光阻組成物如下。

高分子聚合物 1：羥基苯乙烯-茚-乙氧基乙氧基苯乙烯共聚物

(羥基苯乙烯 : 茛 : 乙氧基乙氧基苯乙烯 = 63.2 : 10.5 : 26.3

重量平均分子量 (M_w) = 14100 、分子量分佈 (M_w/M_n) = 1.73)

高分子聚合物 2 : 羥基苯乙烯 - 茛 - 甲氧基異丁氧基苯乙烯共聚物

(羥基苯乙烯 : 茛 : 甲氧基異丁氧基苯乙烯 = 66.1 : 10.5 : 23.4

重量平均分子量 (M_w) = 15200 、分子量分佈 (M_w/M_n) = 1.70)

高分子聚合物 3 : 羥基苯乙烯 - 茛 - 降冰片基氧基異丁氧基苯乙烯共聚物

(羥基苯乙烯 : 茛 : 降冰片基氧基異丁氧基苯乙烯 = 79.4 : 10.5 : 10.1 重量平均分子量 (M_w) = 16200 、分子量分佈 (M_w/M_n) = 1.77)

高分子聚合物 4 : 羥基苯乙烯 - 茛烯 - 甲氧基異丁氧基苯乙烯共聚物

(羥基苯乙烯 : 茛烯 : 甲氧基異丁氧基苯乙烯 = 65.7 : 10.2 : 24.1 重量平均分子量 (M_w) = 15500 、分子量分佈 (M_w/M_n) = 1.72)

高分子聚合物 5：羥基苯乙烯-苯乙烯-乙氧基乙氧基苯乙烯共聚物

(羥基苯乙烯：苯乙烯：乙氧基乙氧基苯乙烯 = 62.2 : 10.8 : 27.0

重量平均分子量 (Mw) = 15600、分子量分佈 (Mw/Mn) = 1.69)

高分子聚合物 6：羥基苯乙烯-苯乙烯-甲基丙烯酸 1-乙基環戊基酯共聚物

(羥基苯乙烯：苯乙烯：甲基丙烯酸 1-乙基環戊基酯 = 68.4 : 10.7 : 20.9、重量平均分子量 (Mw) = 13900、分子量分佈 (Mw/Mn) = 1.66)

酸產生劑

上述合成例記載之

PAG A, PAG B, PAG C, PAG D, PAG E, PAG F

PAG G：2,4,6-三異丙基苯磺酸三苯基鎂

PAG H：樟腦磺酸三苯基鎂

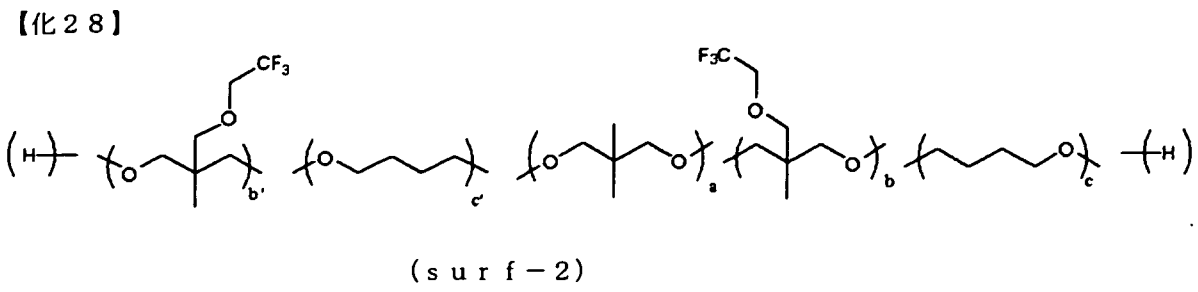
PAG I：10-苯基吩噻嗪鎂 2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽

鹼性化合物 1：參〔2-(甲氧基甲氧基)乙基〕胺

界面活性劑 1：FC-4430 (住友 3M 公司製)

界面活性劑 2：3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)氧雜環丁烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇共聚合物 (

奧姆諾巴公司製)構造式如下述(surf-2)所示。



但， $a : (b + b') : (c + c') = 1 : 4 \sim 7 : 0.01 \sim 1$ (莫耳比) 重量平均分子量 1500

溶劑 1：丙二醇甲基醚乙酸酯

溶劑 2：乳酸乙酯

[表1]

組成	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	實施例 8
聚合物 1	80	80						
聚合物 2			80	80	80	80	80	80
聚合物 3								
聚合物 4								
聚合物 5								
聚合物 6								
PAGA	8		8					
PAGB				8				
PAGC					8			
PAGD						8		
PAGE							8	
PAGF		8						8
PAGG								
PAGH								
PAGI								
鹼性化合物 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
界面活性劑 1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	
界面活性劑 2					0.1			0.1
溶劑 1	540	540	540	540	540	540	540	540
溶劑 2	1280	1280	1280	1280	1280	1280	1280	1280

[表2]

組成	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3
聚合物 1							
聚合物 2					80	80	80
聚合物 3	80		80				
聚合物 4		80		80			
聚合物 5							
聚合物 6							
PAG A	8	8					
PAG B							
PAG C							
PAG D							
PAG E							
PAG F			8	8			
PAG G					8		
PAG H						8	
PAG I							8
鹼性化合物 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
界面活性劑 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶劑 1	540	540	540	540	540	540	540
溶劑 2	1280	1280	1280	1280	1280	1280	1280

[表3]

組成	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
聚合物 1				
聚合物 2				
聚合物 3				
聚合物 4				
聚合物 5	80	80		
聚合物 6			80	80
PAG A	8		8	
PAG B				
PAG C				
PAG D				
PAG E				
PAG F		8		8
PAG G				
PAG H				
PAG I				
鹼性化合物 1	0.4	0.4	0.4	0.4
界面活性劑 1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶劑 1	540	540	540	540
溶劑 2	1280	1280	1280	1280

將上述各表所記載之光阻原料溶於記載之溶劑，使所得光阻材料以 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龍樹脂製過濾器過濾後，將該光阻旋轉塗佈於作為光罩基板模型之表面層合 Cr 的矽晶圓上，塗佈為厚度 $0.15\mu\text{m}$ 。

接著，將該矽晶圓在 110°C 加熱板上進行 4 分鐘烘烤

。進而使用電子線曝光裝置（股份公司 Hitachi High-Technologies 製、HL-800D 加速電壓 50keV）進行曝光，實施 110℃、4 分鐘烘烤（PEB:post exposure bake），並以 2.38% 之四甲基氫氧化銨的水溶液顯像，可獲得正型之圖型（實施例 1~12、比較例 1~7）。

使得到之光阻圖型進行下述評估。令 0.20 μ m 的直線 & 間隔之頂部與底部以 1:1 解像之曝光量為最適曝光量（感度：E_{op}），令於該曝光量中分離之直線 & 間隔的最小線寬為評估光阻之解像度。另外，解像光阻圖型之形狀使用掃描型電子顯微鏡進行光阻斷面觀察。真空中的 PED（Post Exposure Delay）評估，係經電子線曝光裝置曝光後，24 小時放置於吸真空的之裝置內，之後進行 PEB 及顯像。令得到之 0.20 μ m 的直線 & 間隔之 E_{op} 之線寬與曝光後立刻烘烤時的線寬比較，其差為 [nm]。

在層合 Cr 的矽晶圓上之形狀評估結果一併如下述表 4 所示。

[表4]

組成	Eop(μ C/cm ²)	界限解像度 (nm)	真空中之PED (nm)	圖型形狀
實施例 1	7.8	80	5.2	稍微頭圓形狀
實施例 2	8.5	75	2.6	矩形
實施例 3	9.1	70	4.4	矩形
實施例 4	8.8	75	2.3	矩形
實施例 5	9.2	80	1.7	矩形
實施例 6	9.3	75	1.6	矩形
實施例 7	10.1	80	1.5	稍微逆錐形狀
實施例 8	8.8	70	2.2	矩形
實施例 9	10.3	70	2.8	矩形
實施例 10	9.7	70	3.1	矩形
實施例 11	9.6	70	2.5	矩形
實施例 12	9.3	65	2.9	矩形
比較例 1	7.9	100	6	中凹形狀
比較例 2	8.7	90	4.6	拖曳形狀
比較例 3	9	90	3.9	中凹形狀
比較例 4	7.7	100	6.3	頭圓形狀
比較例 5	8.3	90	6.1	頭圓形狀
比較例 6	11.8	120	7.8	逆錐形狀(inverse tapered shape)
比較例 7	12.4	110	7.3	逆錐形狀(inverse tapered shape)

由以上，根據本發明，藉由將光酸產生劑之經曝光而產生上述式(5)所示之1-金剛烷磺酸的銻鹽化合物、具體上上述式(6)所示之銻鹽化合物與化學增幅型光阻材料搭配，可得到溶解性優異，即使在經長時間PED之情況，線寬變動、形狀劣化少，即使在Cr膜上亦可得到具有顯像後之圖型輪廓形狀優異、適合微細加工之高解像性的光阻圖型。因此，本發明之圖型形成方法適用於形成有鉻化合物膜之光罩基板。

進而尤其使用上述式(7)所示之者時，可得到難以兼具之高解像性與低線寬變動之平衡者。另外，藉由使用本發明之光阻組成物，可得到高解像、優異圖型輪廓、線寬變動小之高精密度光阻圖型，因以電子線微影術為首之波束曝光之微影術，而超LSI製造、或超LSI製造用光罩之高精密度加工成為可能。

又，本發明並不限於上述實施形態。上述實施形態僅爲例示，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實質相同構成，可達到同樣作用效果者，皆包含於本發明之技術範圍。

【圖式簡單說明】

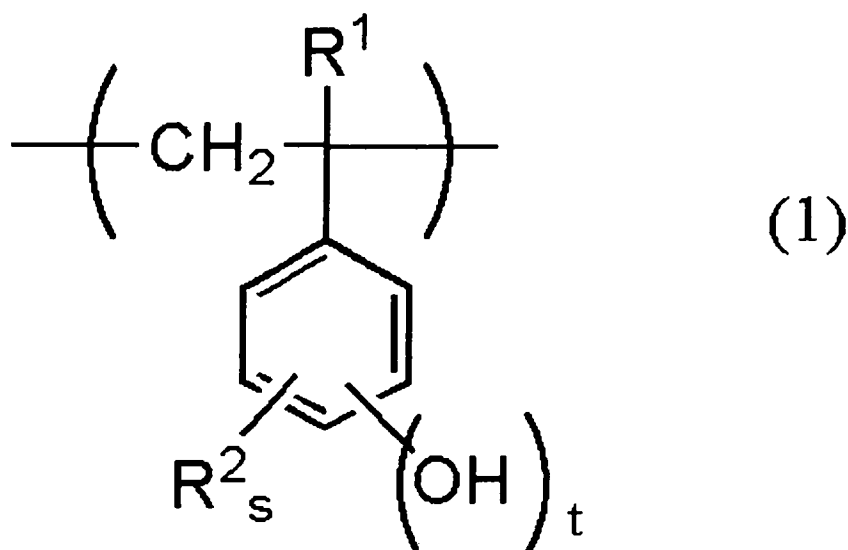
[圖 1]PAGF 之核磁共振譜。

七、申請專利範圍：

1. 一種化學增幅型正型光阻組成物，其係化學增幅型光阻組成物，其特徵係至少含有（A）、（B）、（C）、（D）作為主要成分：

（A）含有 1 種或 2 種以上之下述一般式（1）

【化 1】

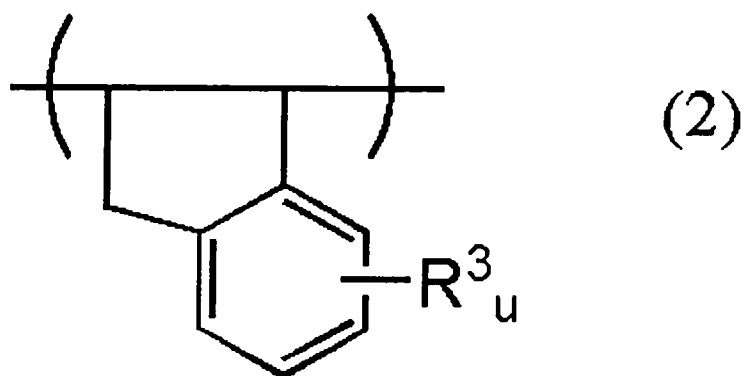


（式中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為碳數 1~6 之烷基或烷氧基，另外， t 為 0~2 之整數、 s 為 0~4 之整數）

所表示之單體單元（但，一定包含 t 係 1 以上之單體單元），

進而含有 1 種或 2 種以上之下述一般式（2）

【化 2】

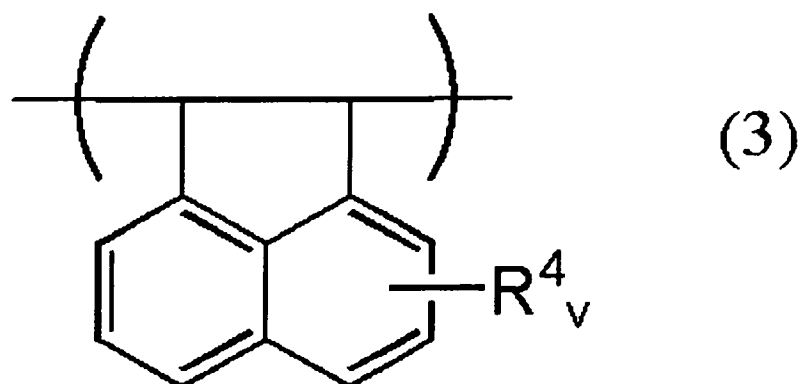


(式中， R^3 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， u 為 0~4 之整數)

所表示之單體單元、

及 / 或 1 種或 2 種以上之下述一般式 (3)

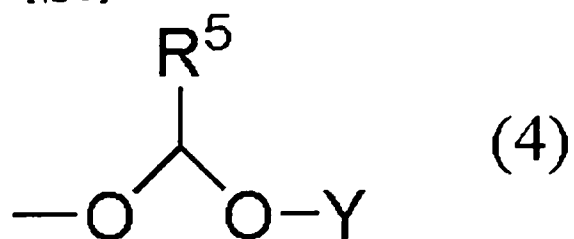
【化 3】



(式中， R^4 為羥基、碳數 1~6 之烷基、烷氧基之任一， v 為 0~4 之整數)

所表示之單體單元，聚合物的羥基的一部份係經下述一般式 (4)

【化 4】

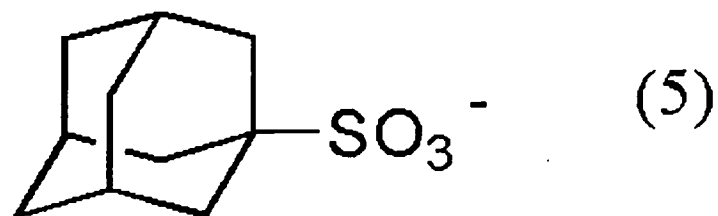


(式中， R^5 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基，進一步，Y 為碳數 1~30 之直鏈、分支、環狀(含多環式者)之烷基)

所表示之乙縮醛基所保護之鹼不溶性或難溶性的聚合物，
經酸觸媒而脫保護時成為鹼可溶性之基質聚合物、

(B) 下述一般式 (5)

【化 5】



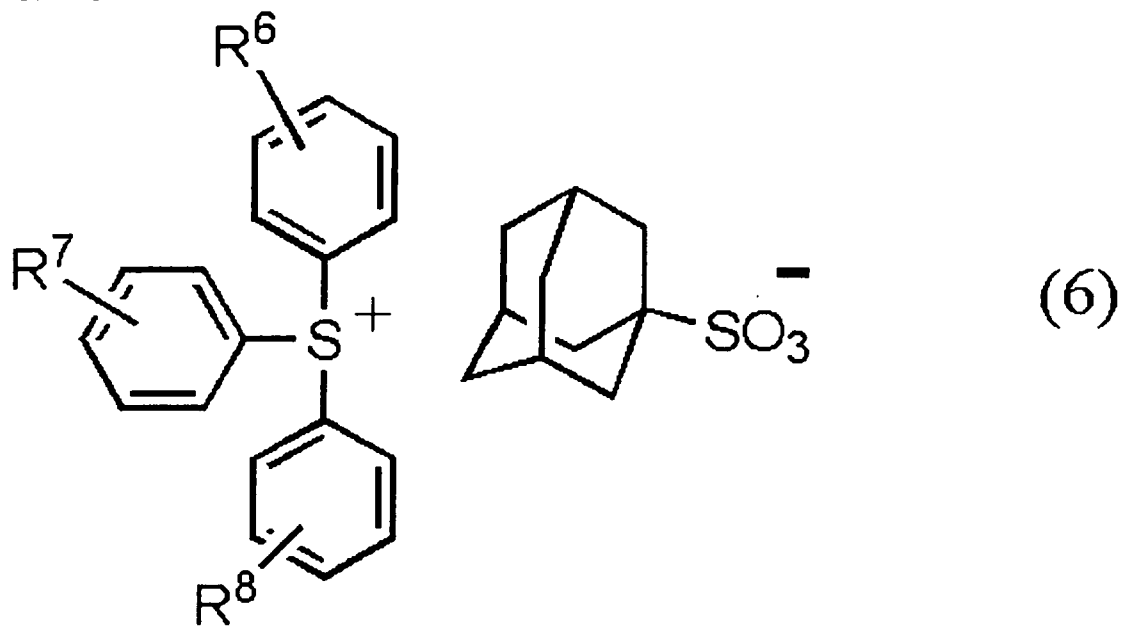
所表示之含磺酸鹽陰離子之鎗鹽、

(C) 鹼性成分、

(D) 有機溶劑。

2. 如請求項 1 記載之化學增幅型正型光阻組成物，其中上述 (B) 成分之光酸產生劑係下述一般式 (6)

【化 6】



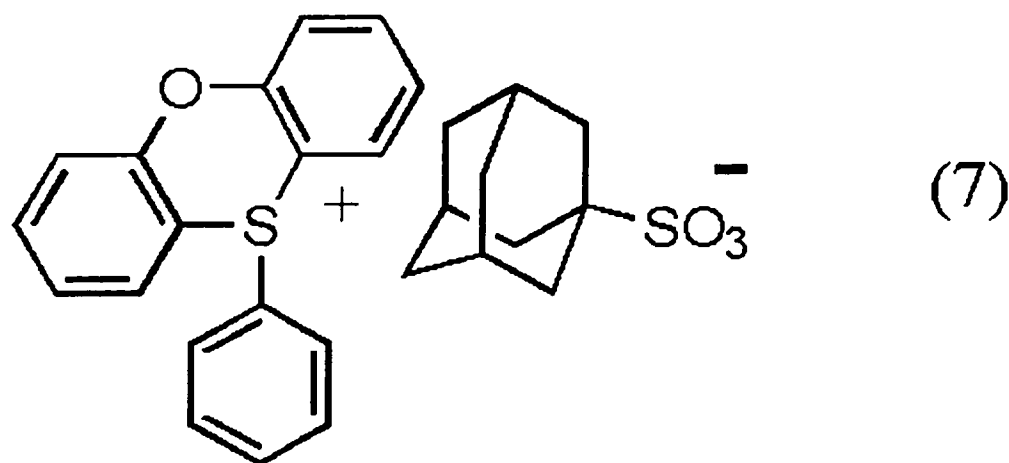
(式 中 ， R^6 ， R^7 ， R^8 可 爲 相 同 或 相 異 ， 氫 原 子 、 氟 原 子 、 氯 原 子 、 硝 基 、 或 碳 數 1 ~ 12 之 直 鏈 狀 、 分 支 狀 或 環 狀 之 取 代 或 非 取 代 之 烷 基 、 烷 氧 基 之 任 一 、 或 $R^6 \sim R^8$ 之 中 2 個 1 組 之 連 結 鏈 ， 在 爲 該 連 結 鏈 時 ， 連 結 鏈 爲 單 鍵 、 或 醚 鍵 結)

所 表 示 之 三 芳 基 鎢 鹽 。

3. 如 請 求 項 2 記 載 之 化 學 增 幅 型 正 型 光 阻 組 成 物 ， 其 中 ，

上 述 一 般 式 (6) 所 示 之 鎢 鹽 係 下 述 一 般 式 (7)

【化 7】



所表示之三芳基銻鹽。

4.一種化學增幅型正型光阻組成物，其係請求項 1～3 中任一項記載之化學增幅型正型光阻組成物，其特徵係該組成物為電子線微影術用。

5.一種光阻圖型之形成方法，其特徵係至少使用請求項 1～4 中任一項記載之化學增幅型正型光阻組成物，在被加工基板上形成光阻圖型。

6.如請求項 5 記載之光阻圖型之形成方法，其中，至少包含將請求項 1～4 中任一項記載之化學增幅型正型光阻組成物塗佈於光罩基板上，使殘留於塗佈膜之過量溶劑成分經加熱除去而得到光阻膜之步驟、與以高能量線進行圖型曝光之步驟、與因應需要在進行曝光後加熱處理後，使用顯像液進行顯像之步驟。

7.如請求項 6 記載之光阻圖型之形成方法，其係至少包含將請求項 1～4 中任一項記載之化學增幅型正型光阻組成物塗佈在形成有鉻化合物膜之光罩基板上之步驟、與加熱處理後，進行以高能量線介著光罩之圖型曝光、或以高能量線束之圖型曝光的步驟、與因應需要加熱處理後，

使用顯像液進行顯像之步驟。

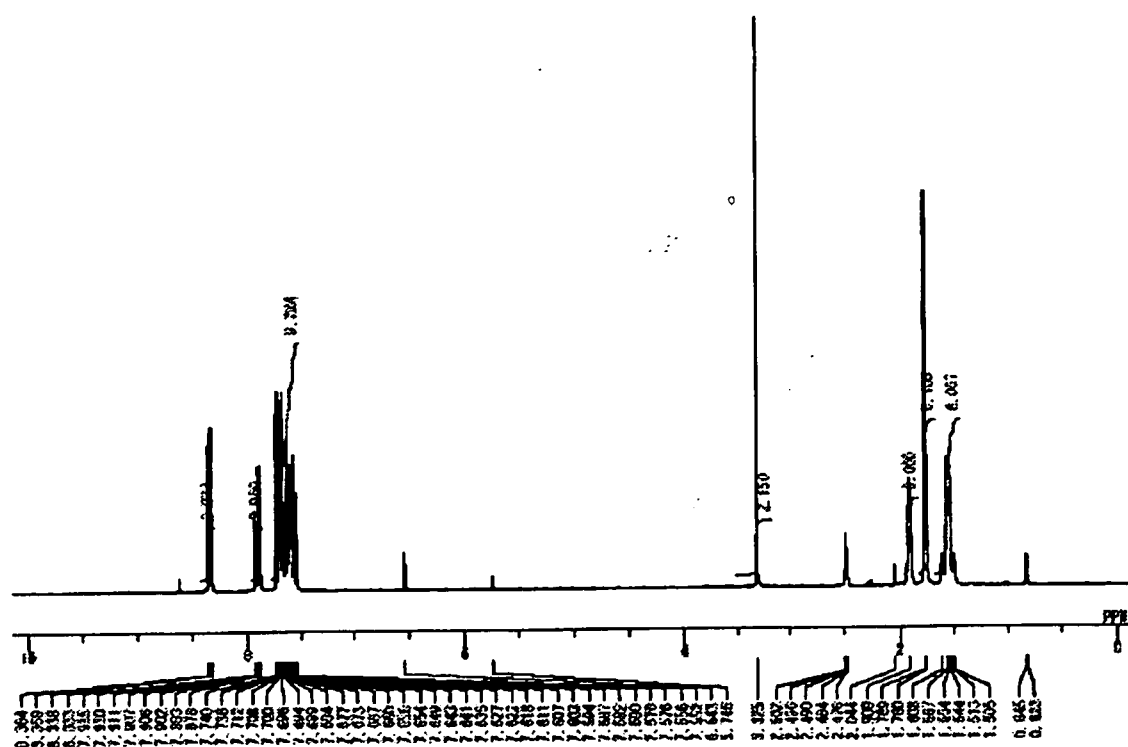


圖 1