

發明專利說明書

PD1083998(7)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97121644

※ 申請日期： 97. 6. 11

※IPC 分類： G03F 7/22 (2006.01)

G03F 7/58 (2006.01)

G03F 7/39 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

圖案形成方法

METHOD OF FORMING PATTERNS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

占森重隆

KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布 2 丁目 26 番 30 號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

椿英明

TSUBAKI, HIDEAKI

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

四、聲明事項：☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其

事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2007/6/12 特願 2007-155322

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

椿英明

TSUBAKI, HIDEAKI

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

四、聲明事項：☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其

事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2007/6/12 特願 2007-155322

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種圖案形成方法，其可用於半導體（如 IC）之製法、液晶顯示器或加熱頭用電路板之製造、及其他光製造微影術。更特別地，本發明關於一種在藉浸漬型投射曝光設備實行曝光之微影術中使用負型顯影用光阻組成物、用於保護由光阻組成物形成之膜的保護膜組成物、及負型顯影劑之圖案形成方法。

【先前技術】

隨著半導體裝置越來越精密，較短波長之曝光光源及具有較高數值孔徑（較高 NA）之投射透鏡已有進展。現已發展使用波長為 193 奈米且 NA 為 1.35 之 ArF 準分子雷射作為光源之步進器。如所周知，這些因素對解析度及焦點深度之關係可為下式：

$$(\text{解析度}) = k_1 \cdot (\lambda / \text{NA})$$

$$(\text{焦點深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / \text{NA}^2$$

其中 λ 為曝光光源之波長，NA 為投射透鏡之數值孔徑，及 k_1 與 k_2 為關於此方法之係數。

至於提高光學顯微鏡之解析度的技藝，迄今已知在投射透鏡與測試樣品之間充填高折射率液體（以下亦稱為浸漬液體或浸漬介質）的方法，或所謂之浸漬法。

此「浸漬效果」可解釋如下。在應用浸漬法時，以上之解析度及焦點深度可由下式表示：

$$(\text{解析度}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / \text{NA}_0$$

$$(\text{焦點深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / \text{NA}_0^2$$

其中 λ_0 為曝光光源在空氣中之波長， n 為浸漬液體相對空氣之折射率，及在將入射光之會聚半角以 θ 表示時， NA_0 等於 $\sin\theta$ 。即浸漬效果等於使用 $1/n$ 波長之曝光波長。換言之，對具有相同 NA 之投射光學系統應用浸漬法可將焦點深度變成 n 倍。

此技藝對所有圖案形狀均有效，此外其可組合目前正在研究之超高解析技術（如相偏移法及離軸照明法）使用。

利用此效果轉移半導體元件中之精密電路圖案的設備之實例揭示於專利文件 1（JP-A-57-153433 號專利）及專利文件 2（JP-A-7-220990 號專利），但是這些文件未敘述適合浸漬微影術之光阻。

浸漬微影術之近來進展報告於例如非專利文件 1（Proc. SPIE, 4688, 11 (2002)）、非專利文件 2（J. Vac. Sci. Technol., B 17 (1999)）、專利文件 3（WO 2004/077158 號專利）、及專利文件 4（WO 2004/068242 號專利）。在使用 ArF 準分子雷射作為光源之情形，關於不僅處理安全性，亦及在 193 奈米之穿透率與折射率，純水（在 193 奈米之折射率：1.44）為最有前景之浸漬液體且亦實質上應用於量產。另一方面，已知使用高折射率介質作為浸漬液體之浸漬曝光可提供較高解析度（非專利文件 3：Nikkei Microdevices, 2004 年 4 月）。

為了添補光阻敏感度（其因現有 KrF 準分子雷射（248

奈米)用光阻而降低)之目的,現已採用稱為化學放大技術之影像形成方法作為光阻圖案化方法。為了描述藉正型作業情形利用化學放大之方法,其在實行曝光以在曝光區域中造成產酸劑分解,因而產生酸,及藉曝光後烘烤(PEB:曝光後烘烤)利用產生之酸作為反應觸媒造成鹼不溶性基轉化成鹼溶性基,以藉鹼顯影去除曝光區域之方法中形成影像

由於對化學放大光阻應用浸漬微影術在曝光時使光阻層接觸浸漬液體,其指出光阻層降解且對浸漬液體有負面影響之成分自光阻層滲出。更特別地,專利文件4(WO 2004/068242號專利)敘述ArF曝光用光阻因在曝光前後浸漬於水中而改變光阻性能之情形,及表示此現象在浸漬微影術中成問題。

至於此問題之解答,已知一種藉由在光阻與透鏡之間提供保護膜(以下亦稱為面漆或外漆)而不使光阻直接接觸水之方法(例如專利文件5至7:WO 2004/074937號專利、WO 2005/019937號專利、及JP-A-2005-109146號專利)。

在此方法中,其須使面漆不溶於浸漬液體,對來自曝光光源之光具有透明性,及具有不造成與光阻層互混且確保在光阻層頂部之安定塗層的性質,由直接利用現有程序形成圖案之觀點,其較佳為面漆具有易於溶於作為顯影劑之鹼水溶液且可隨藉顯影去除光阻層同時去除的性質。

然而迄今已知之利用面漆的影像形成方法無法完全地

滿足浸漬微影術所需之性能能力。例如迄今已知之使用面漆的圖案形成方法造成在顯影後出現顯影缺陷及線緣粗度降低之問題，而且其需要改良。

目前已廣泛地使用含 2.38 質量 % 之 TMAH (氫氧化四甲銨) 的水性鹼顯影劑作為 g-線、i-線、KrF、ArF、EB、EUV 微影術用顯影劑。

至於水性鹼顯影劑以外之顯影劑，例如專利文件 8 (JP-A-2006-227174 號專利) 揭示藉由在以輻射曝光分解其聚合物鏈而溶解分子量減小之光阻材料的曝光區域而用於實行顯影，及特徵為具有至少兩種官能基，其超過一種選自乙酸基、酮基、醚基、或苯基，而且分子量為 150 或更大之顯影劑。此外藉由以含氟原子且選自超臨界流體、鹵化有機溶劑或非鹵化有機溶劑之指定光阻材料溶解曝光區域而用於實行顯影之顯影劑揭示於專利文件 9 (JP-T-2002-525683 號專利，在此使用之名詞 "JP-T" 表示 PCT 專利申請案之公告日文翻譯) 及專利文件 10 (JP-T-2005-533907 號專利) 。

然而半導體裝置越精密，則越極難以發現適當地形成具合成上良好品質圖案之例如光阻組成物、顯影劑與保護膜 (面漆) 組成物的組合，而且必須發現可達成例如在顯影後出現之顯影缺陷減少與令人滿意之線緣粗度，及可適當地應用於利用面漆之浸漬微影術的圖案形成方法。

【發明內容】

本發明目標為解決上述問題及提供一種不僅可減少在

顯影後出現之顯影缺陷亦降低線緣粗度，及確保用於製造高整合、高精確度電子裝置之一致之高準確度精密圖案形成的圖案形成方法。

以下為本發明之態樣，因而完成上述之本發明目標。

<1> 一種圖案形成方法，其包含：

- (a) 以負型顯影用光阻組成物塗覆基板形成光阻膜，其中光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，
- (b) 在形成光阻膜之後且在將光阻膜曝光之前，以保護膜組成物在光阻膜上形成保護膜，
- (c) 將光阻膜經浸漬介質曝光，及
- (d) 以負型顯影劑實行顯影。

<2> <1>之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(d)中的負型顯影劑含有機溶劑。

<3> <1>之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(d)包含同時去除保護膜組成物及光阻膜之可溶部分的程序。

<4> <1>之圖案形成方法，其進一步包含：

(e)以正型顯影劑實行顯影。

<5> <1>之圖案形成方法，其中

保護膜具有 1 奈米/秒至 300 奈米/秒之溶於負型顯影劑中之速率。

<6> <1>之圖案形成方法，其中

保護膜組成物含一種至少具有氟原子或矽原子之樹脂

。

<7> <1>之圖案形成方法，其中

保護膜組成物含與負型顯影劑不同之溶劑。

【實施方式】

以下敘述用於進行本發明之最佳模式。

附帶地，用於本說明書之名詞「基（原子基）」在未對其附加經取代之文字或未取代之文字時意圖包括未取代與經取代者。例如名詞「烷基」意圖包括不僅無取代基之烷基（未取代烷基），亦及具有取代基之烷基（經取代烷基）。

首先解釋用於本說明書之名詞。其有兩種圖案形成模式，正型模式與負型模式，而且兩種模式均利用因以光照射作為誘發劑之化學反應造成之光阻膜的顯影劑溶解度變化，而且更特別是將經照射部分溶於顯影劑之情形稱為正型模式，及將未曝光部分溶於顯影劑之情形稱為負型模式。至於在此使用之顯影劑，其有兩型顯影劑，正型模式劑與負型模式劑。名詞「正型顯影劑」係定義為一種可選擇性地溶解及去除賦與高於第 1 圖之實線所示特定底限值的曝光量（其在第 1 圖以虛線顯示）之部分的顯影劑，而名詞「負型顯影劑」係定義為一種可選擇性地溶解及去除賦與低於上述特定底限值之曝光量之部分的顯影劑。使用正型顯影劑之顯影程序稱為正型顯影（或正型顯影程序），及使用負型顯影劑之顯影程序稱為負型程序（或負型顯影程

序)。名詞多重顯影(或多重顯影程序)指利用使用正型顯影劑之顯影程序與使用負型顯影劑之顯影程序的程序之顯影模式。在本發明中,用於負型顯影之光阻組成物指負型顯影用光阻組成物,及用於多重顯影之光阻組成物稱為多重顯影用光阻組成物。以下使用之簡寫「光阻組成物」表示負型顯影用光阻組成物。「負型顯影用洗滌液」表示一種含有機溶劑且用於負型顯影程序後之清潔程序的洗滌液。名詞「保護膜組成物」(亦稱為面漆組成物)表示一種可形成不溶於水且可去除(較佳為使用負型顯影劑)之保護膜(亦稱為面漆)的樹脂組成物。

至於適合浸漬微影術中面漆程序之技藝,本發明提供一種利用以下組合之新穎圖案形成方法:(a)以負型顯影用光阻組成物(其含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性,及變成較溶於正型顯影劑(較佳為鹼顯影劑)且較不溶於負型顯影劑(較佳為有機顯影劑)的樹脂)塗覆基板形成光阻膜之程序,(b)在形成光阻膜之後且在將光阻膜曝光之前,以保護膜組成物在光阻膜上形成保護膜之程序,(c)實行經保護膜保護之光阻膜的浸漬曝光之程序,及(d)使用可選擇性地溶解且去除賦與低於第3圖所示之指定低限值(b)的曝光量之部分的顯影劑(負型顯影劑),實行顯影之負型顯影程序。

其較佳為本發明之圖案形成方法進一步具有(e)以正型顯影劑實行顯影之程序。

亦較佳為本發明之圖案形成方法進一步在浸漬曝光程

序(c)之後具有(f)加熱程序。

在本發明之圖案形成方法中，浸漬曝光程序(c)可重複二或更多次。

在本發明之圖案形成方法中，加熱程序(f)亦可重複二或更多次。

用於進行本發明之要求包括(i)一種含在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂之負型顯影用光阻組成物，(ii)一種負型顯影劑（較佳為有機顯影劑），及(iii)一種形成不溶於浸漬介質（較佳為水）之保護膜組成物。

對於實行本發明，其進一步使用(iv)一種正型顯影劑（較佳為鹼顯影劑）為有利的。

對於實行本發明，其進一步使用(v)一種含有機溶劑之負型顯影用洗滌液亦為有利的。

用於本發明之負型顯影用光阻組成物為一種含在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂之光阻組成物。因此負型顯影用光阻組成物可經利用可選擇性地溶解及去除賦與高於指定底限值(a)之曝光量的部分之顯影劑（正型顯影劑）、可選擇性地溶解及去除賦與低於不同之指定底限值(b)之曝光量的部分之顯影劑（負型顯影劑）、及負型顯影用光阻組成物之組合的多重顯影適當地用於圖案形成。

更特別地，在將曝光光罩上之圖案元件以光照射投射

至塗覆光阻膜之晶圓上時，如第 3 圖所示，其可經由使用正型顯影劑選擇性地溶解及去除以高強度光照射之區域（賦與高於指定底限值 (a) 之曝光量的光阻部分），及使用負型顯影劑選擇性地溶解及去除以高強度光照射之區域（賦與低於指定底限值 (b) 之曝光量的光阻部分），而形成解析度等於光學影像之空間頻率（光強度分布）的雙倍之圖案。

在進行使用兩型顯影劑（正型顯影劑與負型顯影劑）之圖案形成方法時，這些顯影之次序並無特殊限制，而且更特別地，在實行曝光後使用正型顯影劑或負型顯影劑之一進行顯影，然後使用與用於第一顯影之顯影劑不同之顯影劑進行負型或正型顯影為適當的。其較佳為在負型顯影後進行以含有機溶劑之負型顯影用洗滌液清潔。藉由在負型顯影後以含有機溶劑之洗滌液清潔，更令人滿意之圖案形成為可行的。

以下更詳細地敘述用於進行本發明之圖案形成方法。

<圖案形成方法>

本發明之圖案形成方法包括以下程序。其較佳為這些程序係按下述次序而包括。

更特別地，本發明之圖案形成方法特徵為循序包括：

- (a) 以負型顯影用光阻組成物塗覆基板形成光阻膜之程序，其中光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑

的樹脂，

- (b) 在形成光阻膜之後且在將光阻膜曝光之前，以保護膜組成物在光阻膜上形成保護膜，
- (c) 將光阻膜經浸漬介質曝光之程序，及
- (d) 以負型顯影劑實行顯影之程序。

其較佳為本發明之圖案形成方法進一步包括(e)以正型顯影劑實行顯影形成光阻圖案之程序。藉由包括此程序，其可形成解析度等於空間頻率之雙倍的圖案。

程序(a)以負型顯影用光阻組成物（其含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂）塗覆基板可使用任何方法實行，只要其可以光阻組成物塗覆基板。此方法之實例包括迄今已知之塗覆法，如旋塗法、噴灑法、輥塗法、及浸塗法。對於塗佈光阻組成物之塗層，旋塗法優於其他。在塗佈光阻組成物之塗層後，其如所需將基板加熱（前烘烤）。藉此加熱可均勻地形成塗層，如此排除不欲之殘餘溶劑。前烘烤溫度並無特殊限制，但是其較佳為50℃至160℃，更佳為60℃至140℃。

在本發明中，其上形成光阻膜之基板並無特殊限制，而且可使用任何由矽、SiN、SiO₂等製成之無機基板、塗覆型無機基板（包括SOG）、及通常用於半導體（如IC）、液晶顯示器、加熱頭等之電路板（如液晶或加熱頭）製造用微影術、及其他裝置之光製造的基板。

在形成光阻薄膜之前可事先將基板塗覆抗反射膜。

至於抗反射膜，其可使用任何各由鈦、氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、與非晶矽形成之無機型，及由例如光吸收劑與聚合物材料之組合形成之有機型。此外亦可使用市售有機抗反射膜，包括 Brewer Science Inc.製造之 DUV-30 系列與 DUV-40 系列、Shipley Company 製造之 AR-2、AR-3 與 AR-5、及 Nissan Chemical Industries, Ltd.製造之 ARC 系列，如 ARC29A。

對於可用於本發明之光阻組成物並無特殊限制，只要組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，但是其較佳為組成物可用於對波長 250 奈米或更短之光曝光，而且更佳為組成物可用於對波長 200 奈米或更短之光曝光。此組成物之實例包括含以下描述之具有脂環烴基的樹脂之組成物。

在光阻膜形成程序(a)之後，及在經浸漬介質實行之曝光程序(c)之前，其進行其中使用保護膜組成物在光阻膜上形成保護膜（以下亦稱為面漆）程序(b)。在程序(b)中，其將面漆提供於光阻膜與浸漬液體之間使得光阻膜不直接接觸浸漬液體。面漆功能所需性質包括用於塗覆光阻膜之適用性、對輻射（特別是 193 奈米輻射）之透明性、及在浸漬液體（較佳為水）中之不良溶解度。其較佳為面漆不與光阻混合，而且可對上光阻層均勻地塗佈。

為了對光阻膜之頂部均勻地塗佈保護膜而不溶解光阻膜，其較佳為保護膜組成物含不溶解光阻膜之溶劑。更佳

為使用與後述負型顯影劑之組成溶劑不同之溶劑作為不溶解光阻膜之溶劑。保護膜組成物對其塗覆法並無特殊限制。例如其可使用旋塗法塗佈。

由對 193 奈米之透明性的觀點，保護膜組成物無較佳為含無芳族基之樹脂，特別是後述至少含氟原子或矽原子之樹脂。然而對於樹脂並無特殊限制，只要其可溶於不溶解光阻膜之溶劑。

面漆之厚度並無特殊限制，但是由對所使用曝光光源之透明性的觀點，面漆係形成使得其厚度通常為 1 奈米至 300 奈米，較佳為 10 奈米至 150 奈米。

在形成面漆後如所需將基板加熱。

由解析度之觀點，其較佳為面漆具有接近光阻膜之折射率。

面漆較佳為不溶於浸漬液體，更佳為不溶於水。

至於面漆（保護膜）之後傾接觸角，由跟隨浸漬液體之能力的觀點，浸漬液體相對保護膜之後傾接觸角（在 23℃）為 50 度至 100 度為適當的，較佳為 60 度至 80 度。其較佳為水相對保護膜之後傾接觸角（在 23℃）為 50 度至 100 度為適當的，特別是 60 度至 80 度。

在浸漬曝光程序中，浸漬液體須在晶圓上隨高速掃描晶圓以形成曝光圖案之曝光頭移動而移動。因此動態浸漬液體相對面漆之接觸角變重要，而且為了達成較佳之光阻性能，後傾接觸角在以上指定範圍內為適當的。

為了剝除面漆，其可使用負型顯影劑，或者可分別地

使用剝除劑。至於剝除劑，光阻滲透力低之溶劑為適當的。由隨光阻顯影程序同時實行剝除程序之可行性的觀點，負型顯影劑（較佳為有機溶劑）能夠剝除面漆為有利的。用於剝除之負型顯影劑並無其他特殊限制，只要其可溶解及去除光阻之低曝光部分，而且其可選自含極性溶劑（如酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、醯胺溶劑、與醚溶劑）之顯影劑、或含烴溶劑之顯影劑。這些顯影劑中，含酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、或醚溶劑者優於其他，更佳為含酯溶劑之顯影劑，而且特佳為含乙酸丁酯之顯影劑。由以負型顯影劑剝除面漆之觀點，面漆溶於負型顯影劑中之速率較佳為 1 奈米/秒至 300 奈米/秒，更佳為 10 奈米/秒至 100 奈米/秒。

在此使用之名詞「面漆溶於負型顯影劑中之速率」指在形成面漆後對顯影劑曝光期間之面漆厚度降低速率，其係以面漆浸漬於 23℃ 乙酸丁酯期間之厚度減小速率表示。

在將面漆溶於負型顯影劑中之速率調整成 1 奈米/秒或更大，較佳為 10 奈米/秒或更大時，其產生在光阻顯影後減少顯影缺陷之效果。另一方面，將以上速率調整成 300 奈米/秒或更小，較佳為 100 奈米/秒或更小，大概在浸漬期間曝光不均勻性降低之影響下，產生改良經顯影光阻圖案之線緣粗度的效果。

面漆可使用其他之已知顯影劑去除，例如鹼水溶液。可用於去除之鹼水溶液的一個實例為氫氧化四甲銨之水溶液。

在經浸漬介質曝光之程序(c)中，光阻膜曝光可依照一般已知方法進行。經浸漬液體以通過特定光罩之光似射線或輻射實行光阻膜照射為適當的。雖然適當，曝光量之設定通常為 1 至 100 毫焦耳/平方公分。

可用於曝光設備之光源的波長並未特別地限制，但是較佳為自所使用光源發射之光的波長為 250 奈米或更短。此光之實例包括 KrF 準分子雷射光（248 奈米）、ArF 準分子雷射光（193 奈米）、F₂ 準分子雷射光（157 奈米）、EUV 光（13.5 奈米）、與電子束。其中使用 ArF 準分子雷射光（193 奈米）最有利。

在進行浸漬曝光時，以水性化學物清潔膜表面之程序可(1)在基板上形成膜之後且在曝光程序之前，及/或(2)在將膜經浸漬液體曝光之程序之後且在將膜加熱之程序之前進行。

作為浸漬液體之合適液體為在曝光波長為透明性之液體，而且具有最小可行之折射率溫度係數，使得投射至膜上之光學影像變形最小的液體。在曝光光源為 ArF 準分子雷射光（193 奈米）之特殊情形，除了以上觀點，關於可得性及處理容易性，其較佳為使用水作為浸漬液體。

在使用水時，其可加入低量之可降低水之表面張力且增強表面活性的添加劑（液體）。此添加劑較佳為其中不溶解晶圓上之光阻層，此外對提供於透鏡元件下側之光學塗層具有可忽略影響的液體。至於使用之水，蒸餾水為適當的。或者可使用經離子交換過濾器等進一步過濾蒸餾水而

得之純水。使用此水可防止投射至光阻上之光學影像因被雜質污染造成之變形。

由可進一步提高折射率，亦可使用折射率為 1.5 或更大之介質。此介質可為水溶液或有機溶劑。

在本發明之圖案形成方法中，曝光程序可進行二或更多次。在此情形，二或更多次曝光可藉相同光源或不同光源實行。第一曝光較佳為使用 ArF 準分子雷射光（193 奈米）實行。

在實行曝光程序後，其較佳為進行 (f) 加熱程序（亦稱為烘烤或 PEB），然後進行顯影及洗滌。藉這些程序可得到品質良好之圖案。PEB 溫度並無特殊限制，只要形成品質良好之光阻圖案，而且其通常在 40℃ 至 160℃ 之範圍內。

在本發明中，(d) 顯影係使用負型顯影劑進行，因而形成光阻圖案。其較佳為其中使用負型顯影劑進行顯影之程序 (d) 為同時去除光阻膜之可溶部分與面漆的程序。

在進行負型顯影時，其較佳為使用含有機溶劑之有機顯影劑。

可用於進行負型顯影之有機顯影劑為極性溶劑，如酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、醯胺溶劑或醚溶劑，或烴溶劑。其中可用酮溶劑之實例包括 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、與碳酸伸丙酯；及其中

可用酯溶劑之實例包括乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、與乳酸丙酯。

其中可用醇溶劑之實例包括醇化合物，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇。

其中可用醚溶劑之實例，除了上列二醇醚溶劑亦包括二噁烷與四氫呋喃。

其中可用醯胺溶劑之實例包括 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷三醯胺、與 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

其中可用烴溶劑之實例包括芳族烴溶劑，如甲苯與二甲苯，及脂族烴溶劑，如戊烷、己烷、辛烷、與癸烷。

上列溶劑可如二或更多種之混合物、或如具其他溶劑或水之混合物而使用。

至於顯影方法，其為一種藉表面張力在基板表面上堆積顯影劑且將顯影劑靜置固定時間而顯影之方法（漿法）、一種將顯影劑噴灑在基板表面上之方法（噴灑法）、及一

種在以固定速度掃描基板時以顯影劑分配噴嘴對以固定速度轉動之基板持續分配顯影劑之方法（動態分配法）。

負型顯影劑在 20℃ 之蒸氣壓較佳為 5 kPa 或更低，更佳為 3 kPa 或更低，特佳為 2 kPa 或更低之蒸氣壓。藉由將負型顯影劑之蒸氣壓調整成 5 kPa 或更低，其可控制基板上或顯影杯內部之顯影劑蒸發，因而改良晶圓之面內溫度均勻性，造成晶圓面內尺寸均勻性之改良。

在 20℃ 之蒸氣壓為 5 kPa 或更低之負型顯影劑的實例包括酮溶劑，如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、與甲基異丁基酮；酯溶劑，如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、與乳酸丙酯；醇溶劑，如正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇；醚溶劑，如四氫呋喃；醯胺溶劑，如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺與 N,N-二甲基甲醯胺；芳族烴溶劑，如甲苯與二甲苯；及脂族烴溶劑，如辛烷與癸烷。

其在 20℃ 之蒸氣壓為 2 kPa 或更低之特佳範圍的負型

顯影劑之實例包括酮溶劑，如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、與苯基丙酮；酯溶劑，如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、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、與乳酸丙酯；醇溶劑，如正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇；醯胺溶劑，如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺與 N,N-二甲基甲醯胺；芳族烴溶劑，如二甲苯；及脂族烴溶劑，如辛烷與癸烷。

如果必要，則可對在進行負型顯影時可使用之顯影劑加入適量之界面活性劑。

對其加入界面活性劑之顯影劑並無特殊限制，所以可以加入例如含至少一個氟原子及/或至少一個矽原子之離子性或非離子性界面活性劑。此離子性或非離子性界面活性劑之實例包括揭示於 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、及美國專利第 5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511、5,824,451 號之界面

活性劑。這些界面活性劑中，非離子性界面活性劑優於其他。雖然對此非離子性界面活性劑並無特殊限制，其更佳為使用含至少一個氟原子之界面活性劑或含至少一個矽原子之界面活性劑。

界面活性劑之使用量通常為加入界面活性劑之顯影劑總量的 0.001 至 5 質量%，較佳為 0.005 至 2 質量%，更佳為 0.01 至 0.5 質量%。

在此可應用之顯影方法的實例包括一種將基板浸泡於充填顯影劑之槽中經預定時間的方法（浸泡法）、一種藉表面張力在基板表面上堆積顯影劑且將顯影劑靜置固定時間而顯影之方法（漿法）、一種將顯影劑噴灑在基板表面上之方法（噴灑法）、及一種在以固定速度掃描基板時以顯影劑分配噴嘴對以固定速度轉動之基板持續分配顯影劑之方法（動態分配法）。

在負型顯影之程序後，其可進行以其他溶劑取代負型顯影劑而中止顯影之程序。

在負型顯影結束後，本發明方法較佳為包括一種使用含有機溶劑之負型顯影用洗滌液的清潔程序。

用於負型顯影後洗滌程序之洗滌液並無特殊限制，只要其不溶解光阻圖案，而且可使用含一般有機溶劑之溶液。更特別地，適當地作為洗滌液之溶液為含至少一種選自烴溶劑、酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、醯胺溶劑、或醚溶劑之有機溶劑的溶液。其較佳為在負型顯影後使用含至少一種選自酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、或醯胺溶劑之有機溶劑

的洗滌液進行清潔程序。更佳為在負型顯影後使用含醇溶劑或酯溶劑之洗滌液進行清潔程序，而且特佳為在負型顯影後使用含單羥基醇之洗滌液進行清潔程序。在此用於負型顯影後洗滌程序之單羥基醇可具有任何直鏈、分枝或環形形式，實例包括 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、與 4-辛醇。這些醇溶劑中，1-己醇、2-己醇、1-庚醇、與 3-甲基-1-丁醇優於其他。

上列成分可以其二或更多種之組合使用，或者可如上列以外有機溶劑之混合物而使用。

洗滌液中之水含量較佳為 10 質量%或更小，更佳為 5 質量%或更小，特佳為 3 質量%或更小。藉由將水含量控制成 10 質量%或更小，其可得到令人滿意之顯影性質。

負型顯影後使用之洗滌液的蒸氣壓，如在 20℃ 測量，較佳為 0.05 kPa 至 5 kPa，更佳為 0.1 kPa 至 5 kPa，特佳為 0.12 kPa 至 3 kPa。藉由將洗滌液之蒸氣壓調整成 0.05 kPa 至 5 kPa 之範圍，其增強晶圓之面內溫度均勻性，此外可控制因洗滌液滲透造成之晶圓膨脹；結果可改良晶圓之面內尺寸均勻性。

亦可使用加入適量界面活性劑之洗滌液。

在洗滌程序中，其使已進行負型顯影之晶圓接受含有機溶劑之洗滌液的清潔處理。對於清潔處理之方法並無特殊限制。例如其可應用一種以洗滌液保持塗覆在以固定速

度轉動之基板的方法（旋塗法）、一種將基板浸泡於充填洗滌液之槽中的方法（浸泡法）、及一種將洗滌液噴灑在基板表面上之方法（噴灑法）。然而其較佳為藉旋塗法實行清潔程序，然後將基板以範圍為 2,000 rpm 至 4,000 rpm 之轉速旋轉而自基板排除洗滌液。

本發明較佳為光阻圖案係藉由進一步實行(e)以正型顯影劑顯影而形成。

至於正型顯影劑，其可有利地使用鹼顯影劑。此鹼顯影劑之實例包括無機鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、與氨水）、一級胺（如乙胺與正丙胺）、二級胺（如二乙胺與二正丁胺）、三級胺（如三乙胺與甲基二乙胺）、醇胺（如二甲基乙醇胺與三乙醇胺）、四級銨鹽（如氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨）、及環形胺（如吡咯與哌啶）之鹼性水溶液。這些鹼性水溶液中，氫氧化四甲銨之水溶液優於其他。

上列鹼顯影劑亦可在進一步加入適量之醇化合物與界面活性劑後使用。

鹼顯影劑之鹼濃度通常為 0.01 至 20 質量%。

鹼顯影劑之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

以鹼顯影劑實行顯影之時間通常為 10 至 300 秒。

鹼顯影劑之鹼濃度（及 pH）與顯影時間可回應欲形成之圖案而適當地調整。

至於用於在正型顯影後進行之洗滌程序的洗滌液，其使用純水。或者可使用加入適量界面活性劑之純水。

此外爲了排除黏附圖案之顯影劑或洗滌液之目的，在顯影處理或洗滌處理後可進行以超臨界流體處理。

此外爲了排除殘留在圖案中之水之目的，在以超臨界流體處理後可進行熱處理。

以下敘述可用於本發明之負型顯影用光阻組成物。

<負型顯影用光阻組成物>

(A)可因酸之作用增加極性之樹脂

可用於依照本發明之光阻組成物且因酸之作用可增加極性之樹脂爲一種在其主鏈或側鏈或兩者具有因酸之作用可分解產生鹼溶性基之基（以下稱爲「酸可分解基」）的樹脂（以下稱爲「酸可分解樹脂」、「酸可分解樹脂(A)」或「樹脂(A)」），而且較佳爲一種具有單核或多核脂環烴結構且因酸之作用可增加其極性、增加其在鹼顯影劑中之溶解度、及降低其在有機溶劑中之溶解度的樹脂（以下稱爲「含脂環烴酸可分解樹脂」）。這些變化之原因並不明確，但是原因之一據信爲樹脂因以光似射線或輻射進行照射造成極性之大變化，而在以正型顯影劑（較佳爲鹼顯影劑）顯影之情形及以負型顯影劑（較佳爲有機溶劑）顯影之情形均造成溶解度對比之增強。此外據信因爲具有單核或多核脂環烴結構之樹脂的高疏水性，其在以負型顯影劑（較佳爲有機溶劑）將照射強度低之樹脂膜區域顯影之情形造成顯影力增強。

含因酸之作用可增加其極性之樹脂的本發明光阻組成物可適當地用於以 ArF 準分子雷射光束照射之情形。

酸可分解樹脂包括具有酸可分解基之單元。

適合作爲因酸之作用可分解之基（酸可分解基）之基爲一種藉由以因酸之作用脫離之基取代鹼溶性基之氫原子而得之基。

鹼溶性基之實例包括各具有酚系羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、參（烷基羰基）亞甲基、與參（烷基磺醯基）亞甲基之基。

這些鹼溶性基中，羧酸基、氟化醇基（較佳爲六氟異丙醇基）與磺酸基優於其他。

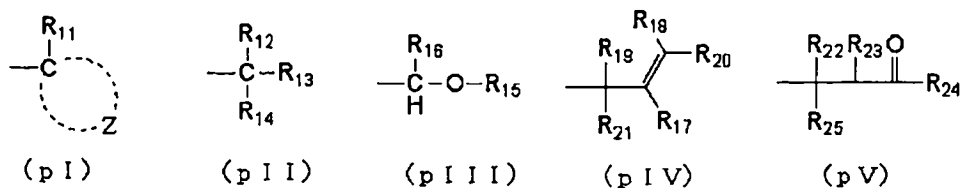
因酸之作用可脫離之基的實例包括式 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 之基、式 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 之基、及式 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 之基。

在這些式中， R_{36} 至 R_{39} 各獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可彼此組合形成環。 R_{01} 與 R_{02} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

適合作爲酸可分解基之基的實例包括異丙苯酯基、烯醇酯基、縮醛酯基、與三級烷酯基。這些基中，三級烷酯基優於其他。

含脂環烴酸可分解樹脂較佳爲一種具有至少一種選自

以下之重複單元的樹脂：具有由下式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部份結構的重複單元、或由下式 (II-AB) 表示之



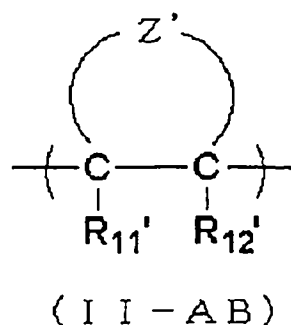
重複單元。

在式 (pI) 至 (pV) 中， R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或二級丁基，及 Z 表示與碳原子一起形成環烷基之原子。

R_{12} 至 R_{16} 各獨立地表示 1-4C 直鏈或分枝烷基、或環烷基，其條件為 R_{12} 至 R_{14} 至少之一、或 R_{15} 或 R_{16} 任一表示環烷基。

R_{17} 至 R_{21} 各獨立地表示氫原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或環烷基，其條件為 R_{17} 至 R_{21} 至少之一表示環烷基。此外 R_{19} 或 R_{21} 任一須表示 1-4C 直鏈或分枝烷基、或環烷基。

R_{22} 至 R_{25} 各獨立地表示氫原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或環烷基，其條件為 R_{22} 至 R_{25} 至少之一表示環烷基。或者 R_{23} 與 R_{24} 可彼此組合形成環。

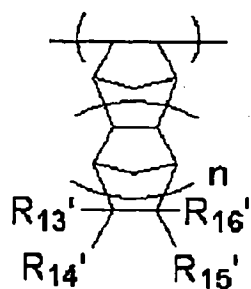


在式 (II-AB) 中， R_{11}' 與 R_{12}' 各獨立地表示氫原子、氫

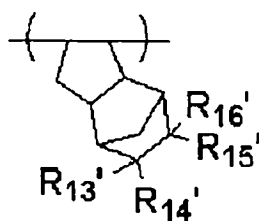
基、鹵素原子、或烷基。

Z'表示與兩個鍵結碳原子(C-C)一起形成脂環結構之原子。

式(II-AB)較佳為以下式(II-AB1)或式(II-AB2)。



(II-AB1)



(II-AB2)

在式(II-AB1)及(II-AB2)中， R_{13}' 至 R_{16}' 各獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、因酸之作用可分解之基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、烷基、或環烷基。 R_{13}' 至 R_{16}' 至少之二可彼此組合起形成環。

在此 R_5 表示烷基、環烷基、或具有內酯結構之基。

X表示氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ 。

A'表示單鍵或二價鍵聯基。

R_{17}' 表示 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、羥基、烷氧基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、或具有內酯結構之基。

R_6 表示烷基或環烷基。

n表示0或1。

式(pI)至(pV)中 R_{12} 至 R_{25} 各可表示之烷基較佳為1-4C直鏈或分枝烷基。

R_{11} 至 R_{25} 各可表示之環烷基、或可由Z與碳原子形成之環烷基可為單環或多環。此環烷基之實例包括各含至少

5 個碳原子且具有單環、雙環、三環、或四環結構之基。此結構中之碳原子數量較佳為 6 至 30 個，特佳為 7 至 25 個。這些環烷基可具有取代基。

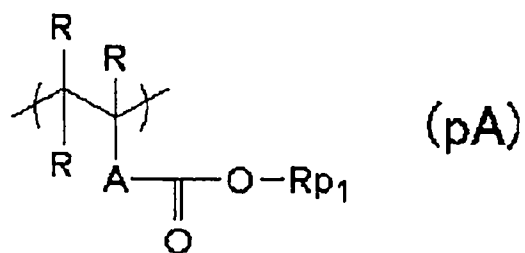
此環烷基之合適實例包括金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降蒎基、雪松醇基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。這些基中，金剛烷基、降蒎基、環己基、環戊基、四環十二碳基、與三環癸基優於其他。

這些烷基與環烷基各可進一步具有取代基。此取代基之實例包括烷基(1-4C)、鹵素原子、羥基、烷氧基(1-4C)、羧基、與烷氧基羰基(2-6C)。在此烷基、烷氧基與烷氧基羰基各可進一步具有取代基，如羥基、鹵素原子或烷氧基。

在樹脂中，由式(pI)至(pV)表示之結構可用於保護鹼溶性基。此鹼溶性基之實例包括此技術領域已知之各種基。

更特別地，此經保護鹼溶性基具有藉由將由式(pI)至(pV)任一表示之結構取代羧酸基、磺酸基、酚基、或硫醇基之氫原子而形成之結構。這些結構中，藉由將由式(pI)至(pV)表示之結構取代羧酸基或磺酸基之氫原子而形成之結構優於其他。

至於含經式(pI)至(pV)表示之結構保護之鹼溶性基的重複單元，由下式(pA)表示之重複單元為適合的。



在式 (pA) 中，各 R 表示氫原子、鹵素原子或 1-4C 直鏈或分枝烷基。二或更多個 R 可為相同或不同。

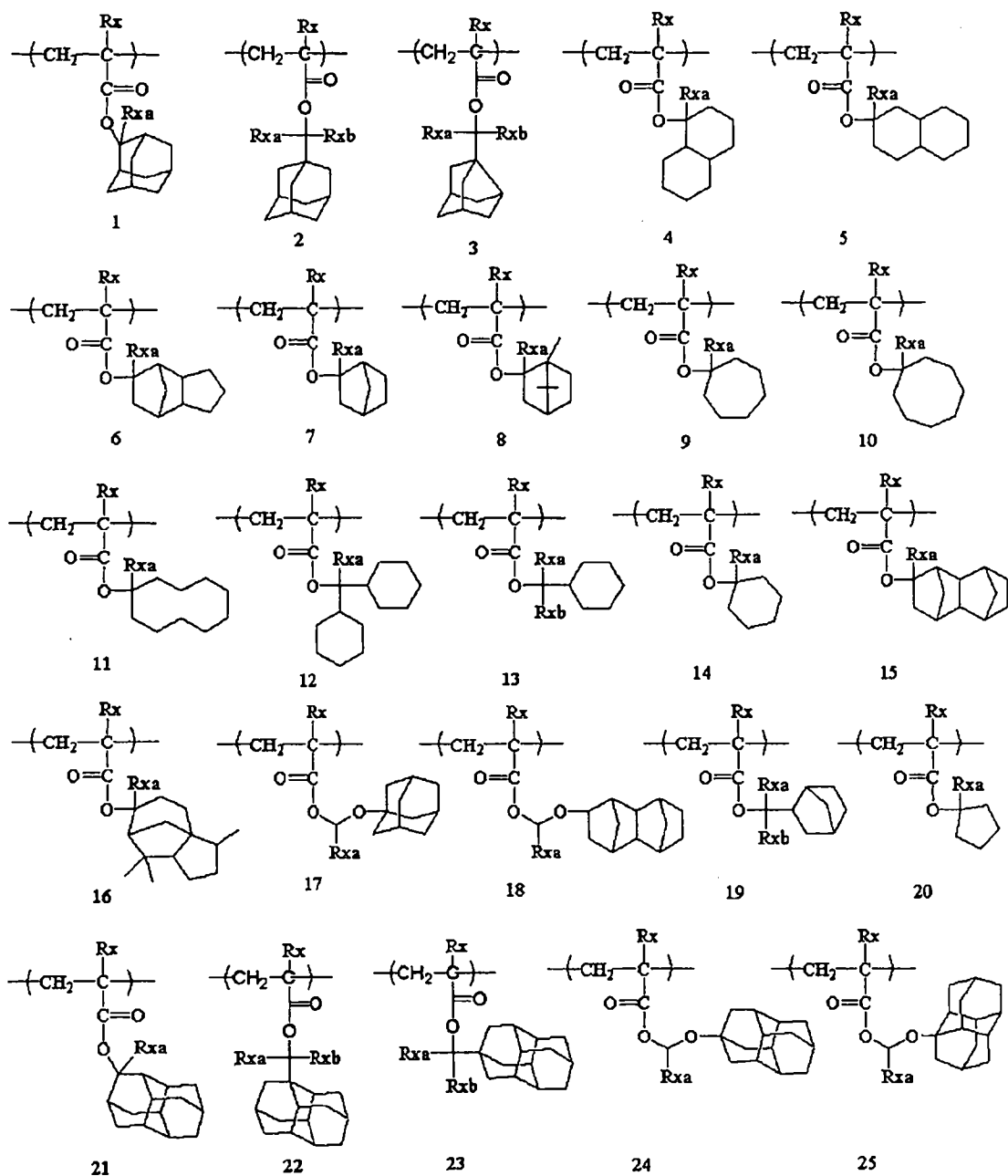
A 表示單鍵、伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、或二或更多個上列基之組合，較佳為單鍵。

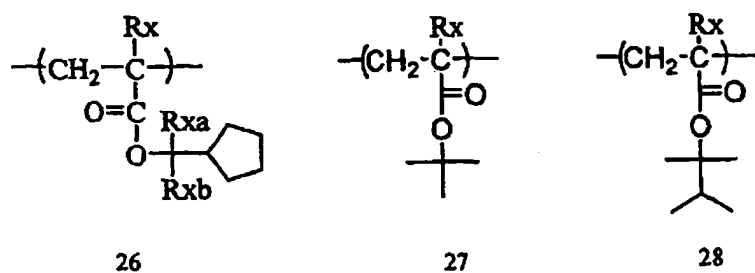
R_{p1} 表示任何式 (pI) 至 (pV)。

最適合之由式 (pA) 表示之重複單元為衍生自 (甲基) 丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 (甲基) 丙烯酸二烷基 (1-金剛烷基) 甲酯之重複單元。

以下描述具有酸可分解基之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

(在下式中， R_x 表示 H 、 CH_3 或 CH_2OH ，及 R_{xa} 與 R_{xb} 各表示 1-4C 烷基。)





式(II-AB)中 R_{11}' 與 R_{12}' 各可表示之鹵素原子的實例包括氯原子、溴原子、氟原子、與碘原子。

式(II-AB)中 R_{11}' 與 R_{12}' 各可表示之烷基的實例包括 1-10C 直鏈或分枝烷基。

用於形成脂環結構之原子 Z' 為形成未取代或經取代脂環烴作為樹脂之重複單元的原子，特佳為形成橋接脂環烴作為重複單元之原子。

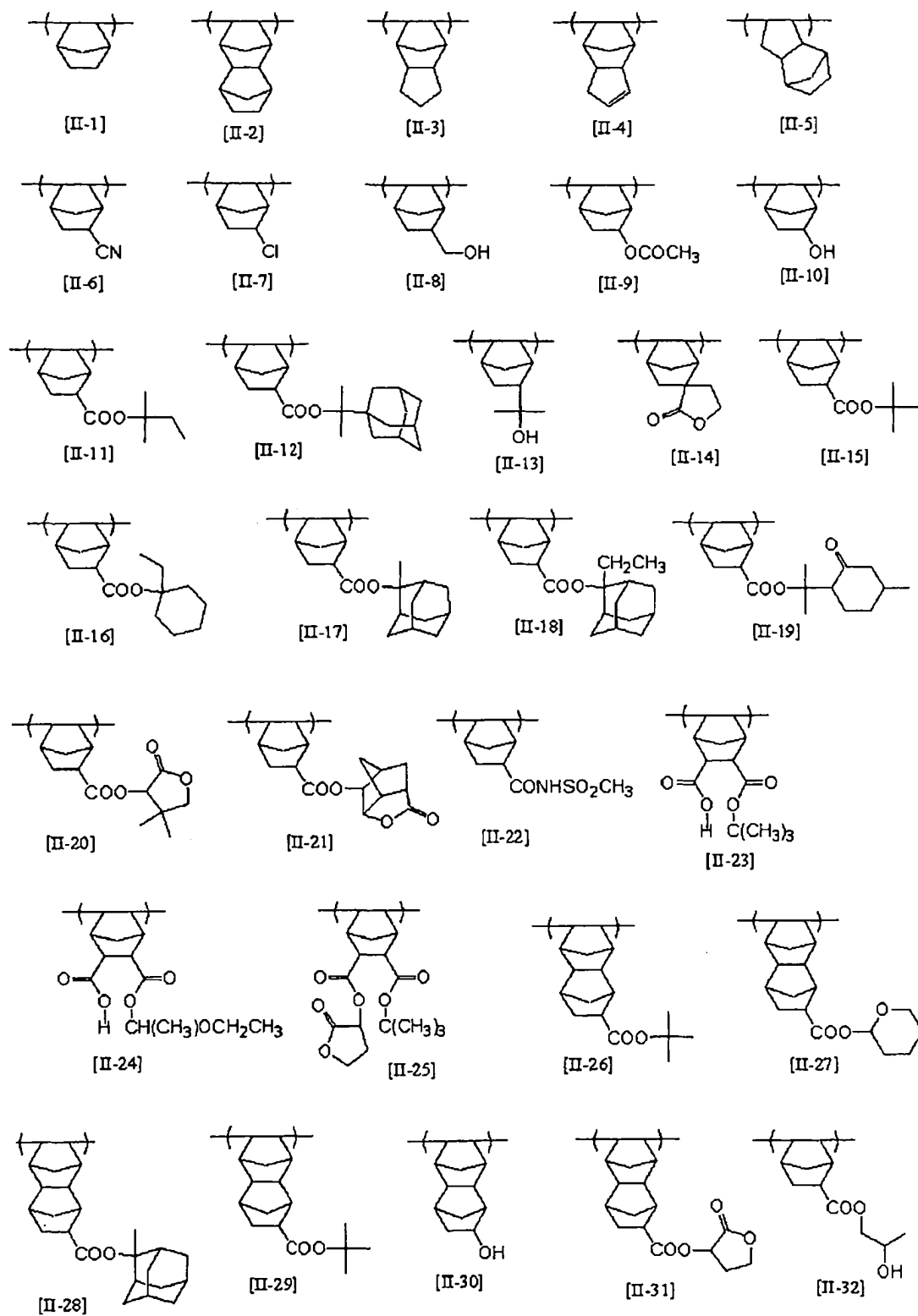
所形成脂環烴之骨架的實例包括如式(pI)至(pV)中 R_{12} 至 R_{25} 表示之脂環烴基的相同骨架。

脂環烴之骨架可具有取代基。此取代基之實例包括由式(II-AB1)或(II-AB2)中 R_{13}' 至 R_{16}' 表示之基。

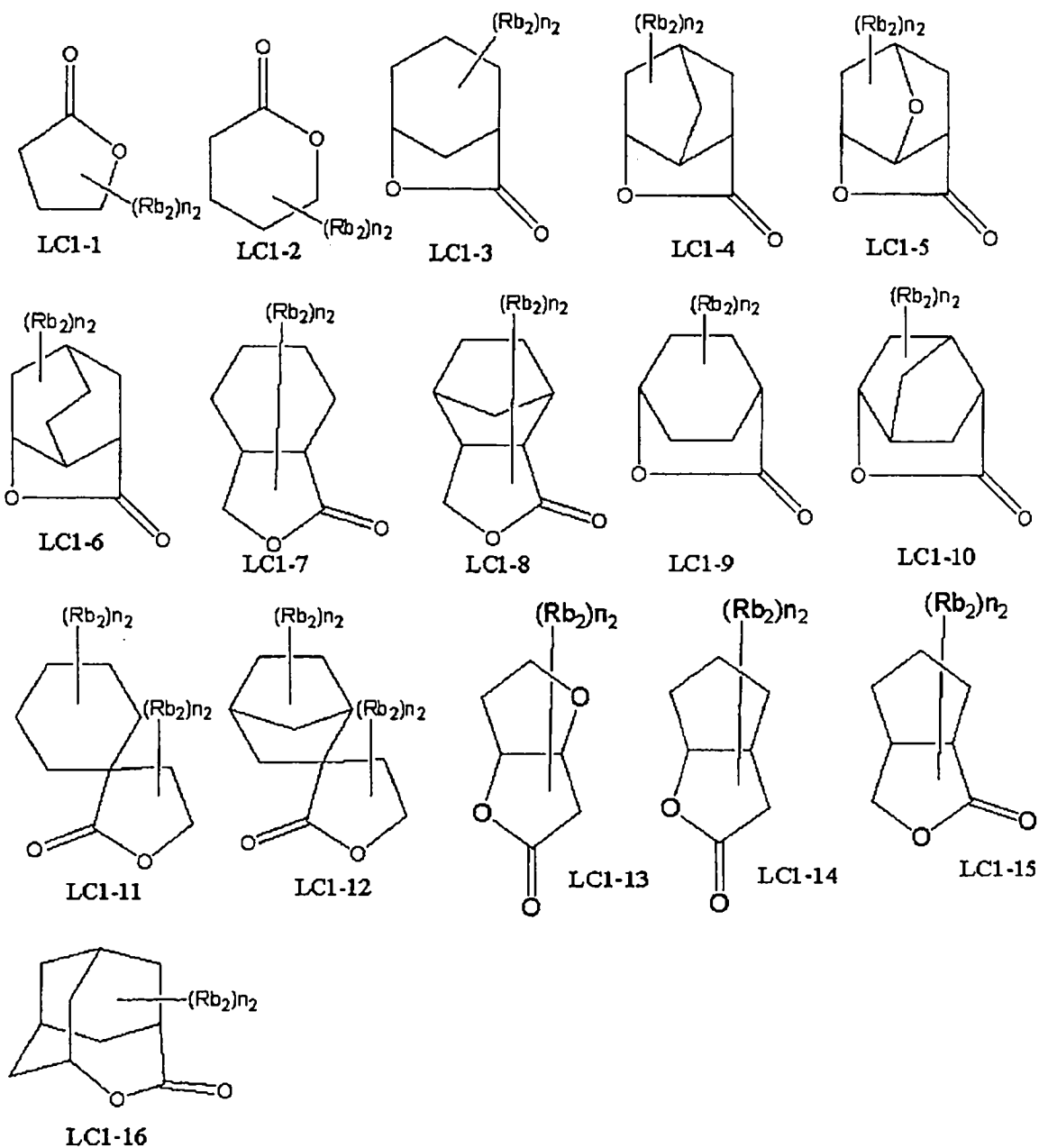
在關於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂中，其可將因酸之作用可分解之基併入至少一型選自以下之重複單元：具有由式(pI)至(pV)任一表示之含脂環烴部份結構的重複單元、由式(II-AB)表示之重複單元、或後述共聚合成分之重複單元。然而其較佳為將因酸之作用可分解之基併入具有由式(pI)至(pV)任一表示之含脂環烴部份結構的重複單元。

各種作為式(II-AB1)或(II-AB2)中 R_{13}' 至 R_{16}' 之取代基亦可變成用於形成式(II-AB)中脂環烴結構或橋接脂環烴結構之原子 Z' 的取代基。

以下描述由式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 表示之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。



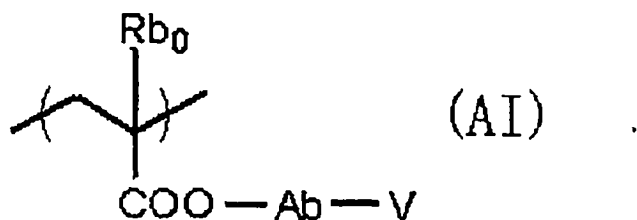
用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有內酯基。至於內酯基，其可使用任何基，只要其具有內酯結構。內酯基之合適實例包括 5-至 7-員環內酯結構，較佳為 5-至 7-員環內酯結構融合其他環結構形成雙環或螺形結構之狀態之基。更佳為用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂具有含具有由下式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之內酯結構之基的重複單元。或者具有內酯結構之基可直接鍵結主鏈。有利地使用之內酯結構為由式 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、及 (LC1-14) 表示之基，而且使用指定內酯結構促成線緣粗度及顯影缺陷之改良。



內酯結構部分各可或不具有取代基(Rb₂)。取代基(Rb₂)之合適實例包括 1-8C 烷基、4-7C 環烷基、1-8C 烷氧基、1-8C 烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、與酸可分解基。n₂ 表示 0 至 4 之整數。在 n₂ 為 2 或更大時，多個 Rb₂ 可為相同或不同，或者其可彼此組合形成環。

含具有由式(LC1-1)至(LC1-16)任一表示之內酯結構之基的重複單元之實例包括其中 R₁₃'至 R₁₆'至少之一為具有由式(LC1-1)至(LC1-16)之一表示之內酯結構之基(例如

-COOR₅ 中之 R₅ 表示具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之內酯結構之基) 的由式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 表示之重複單元、及由下式 (AI) 表示之重複單元。



在式 (AI) 中，Rb₀ 表示氫原子、鹵素原子或 1-4C 烷基。Rb₀ 之烷基可具有之合適取代基的實例包括羥基與鹵素原子。

由 Rb₀ 表示之鹵素原子的實例包括氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。

Rb₀ 較佳為氫原子、甲基、羥基甲基、或三氟甲基，而且更佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單核或多核脂環烴結構之二價鍵聯基、醚鍵聯、酯鍵聯、羰基鍵聯、或藉由組合二或更多種上列基而形成之二價基。較佳之 Ab 為單鍵或由 -Ab₁-CO₂- 表示之鍵聯基。Ab₁ 為直鏈或分枝伸烷基、或單核或多核環伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降莖基。

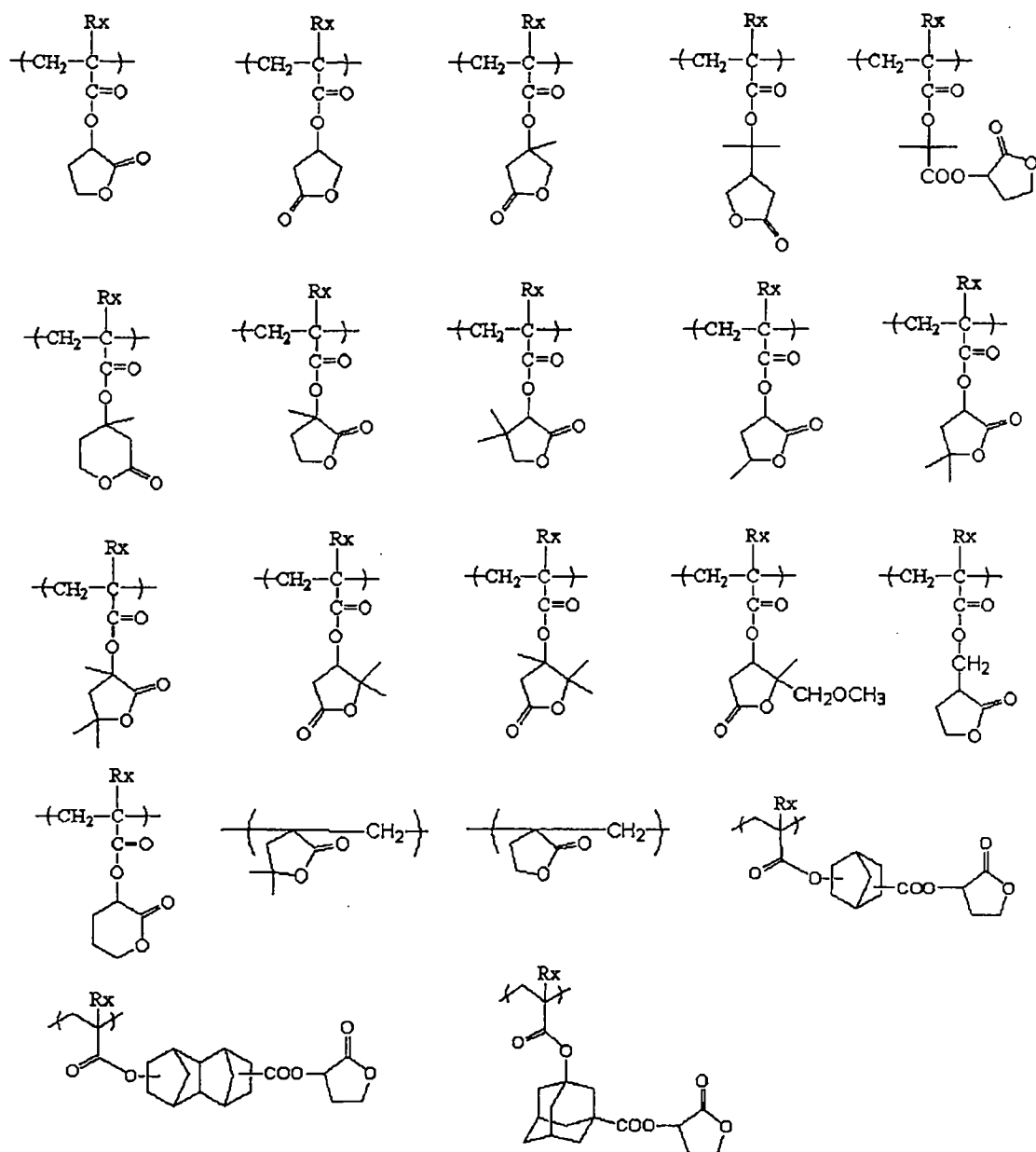
V 表示由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之基。

具有內酯結構之重複單元通常具有光學異構物，而且可使用任一光學異構物。此外可使用單一光學異構物本身，或者二或更多種光學異構物可如混合物而使用。在主要使用單一光學異構物時，其光學純度 (ee) 較佳為 90 或更大。

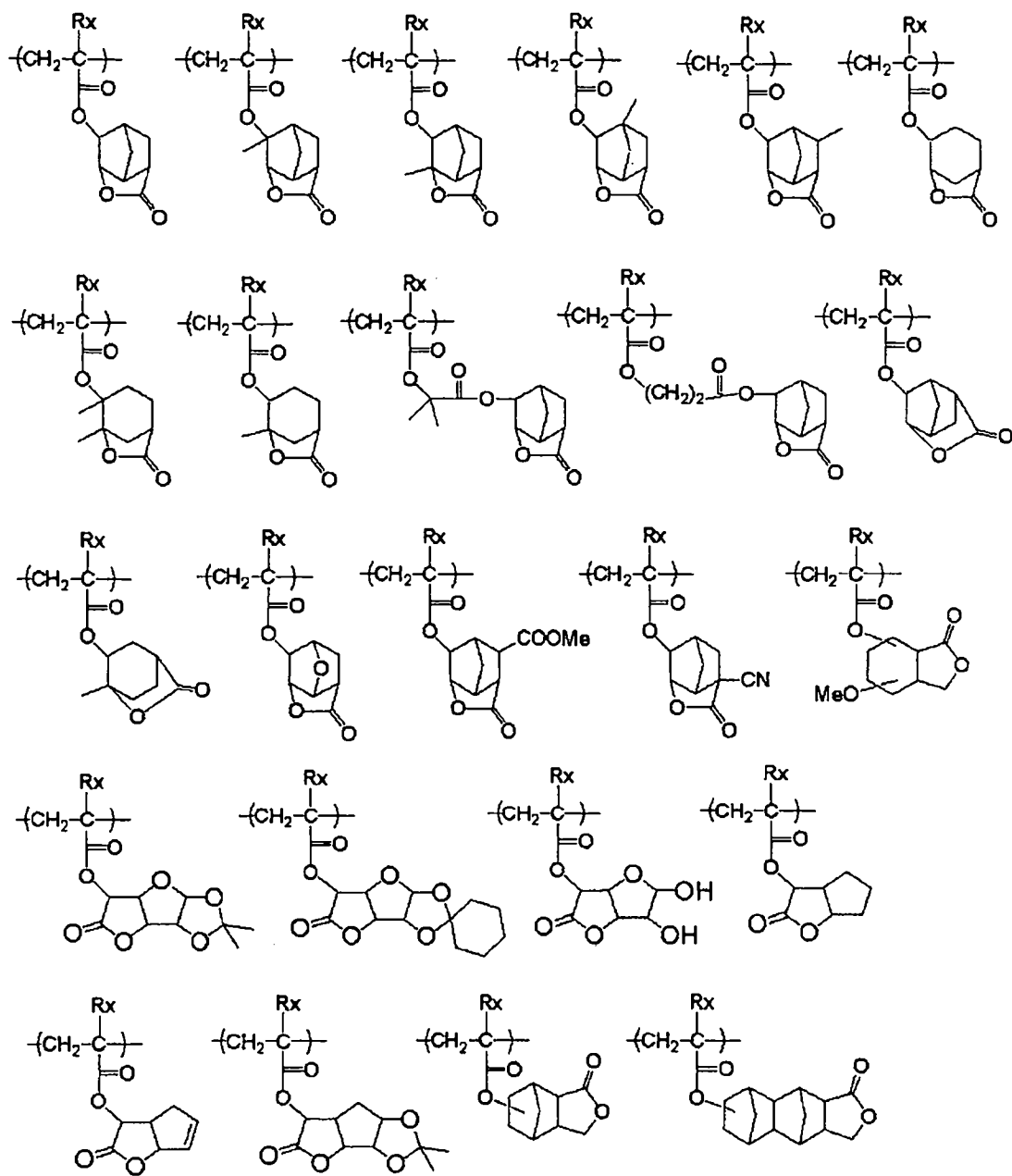
，更佳為 95 或更大。

以下描述含具有內酯結構之基的重複單元之實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

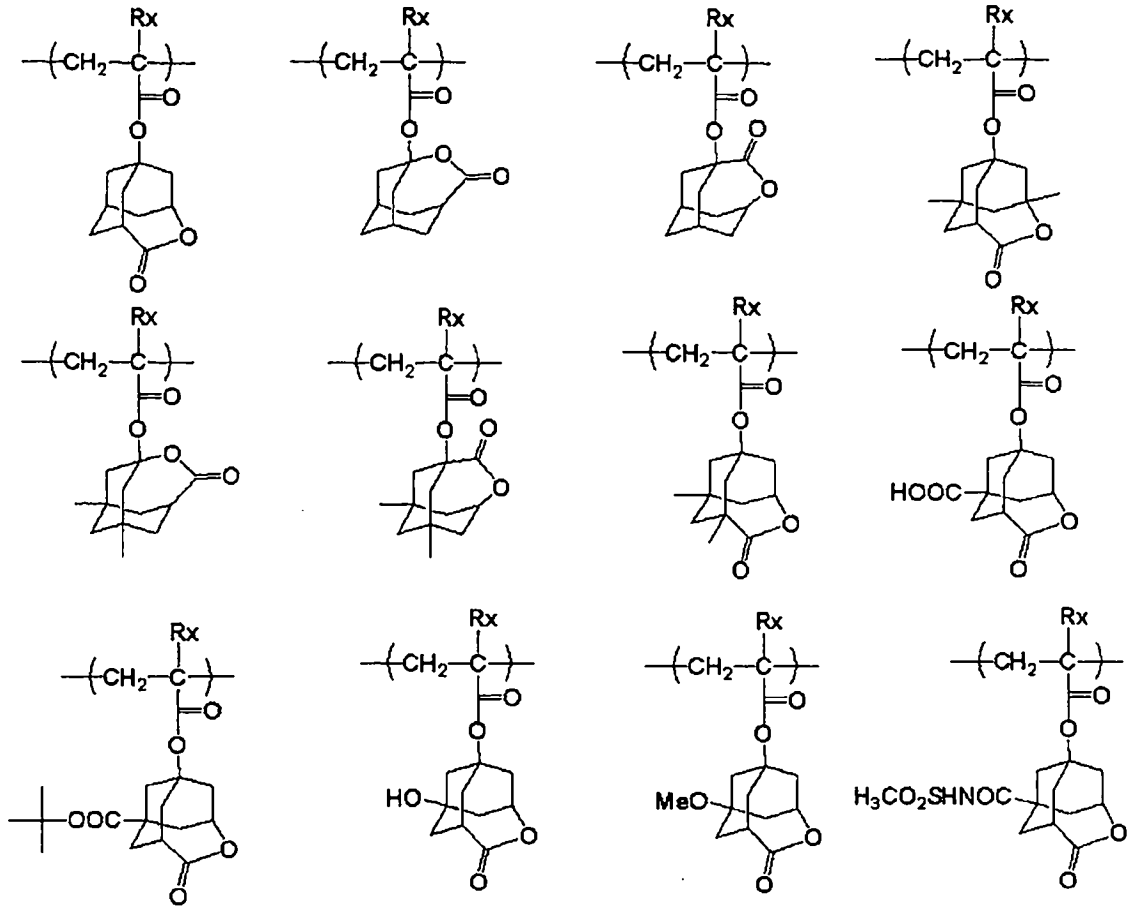
(在各下式中，Rx 爲 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



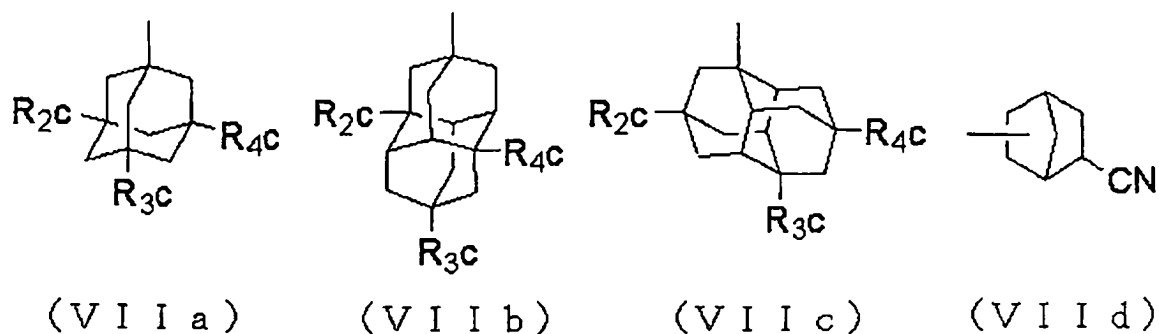
(在各下式中， R_x 爲 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



(在各下式中， R_x 為 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



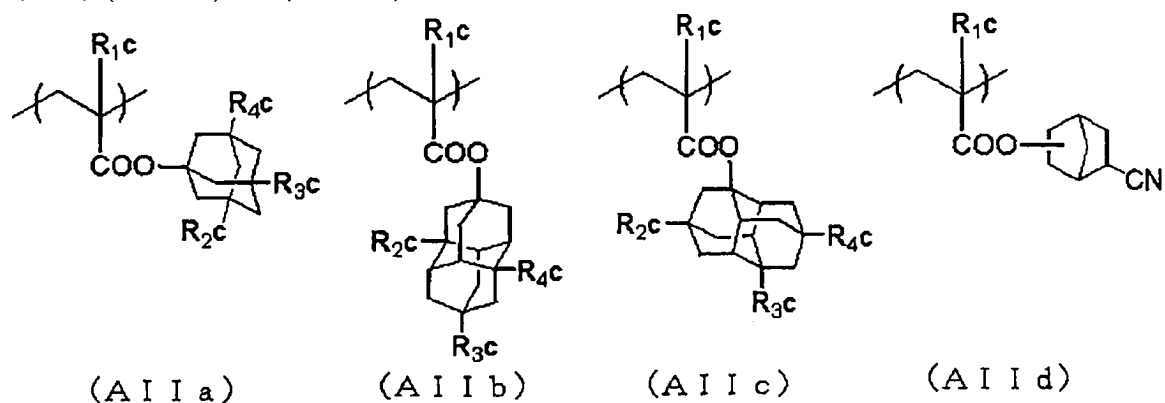
用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有含具有極性基之有機基的重複單元，特別是具有經極性基取代脂環烴結構之重複單元。具有此重複單元可促成樹脂增強對基板之黏著性及顯影劑親和力。至於經極性基取代脂環烴結構之脂環烴部分，金剛烷基、二金剛烷基或降莖烷基為適當的。至於此結構中之極性基，羟基或氰基為適當的。至於經極性基取代脂環烴結構，由下式(VIIa)至(VIIId)表示之部分結構為適合的。



在上式(VIIa)至(VIIc)中， R_{2c} 至 R_{4c} 各獨立地表示氫原子、羥基或氰基，其條件為其至少之一表示羧基或氰基。在此部分結構中，其較佳為 R_{2c} 至 R_{4c} 之一為羥基，其餘為氫原子，及 R_{2c} 至 R_{4c} 之二為羥基，其餘為氫原子。

在式(VIIa)之部分結構中，其更佳為 R_{2c} 至 R_{4c} 之二為氰基，其餘為氫原子之情形。

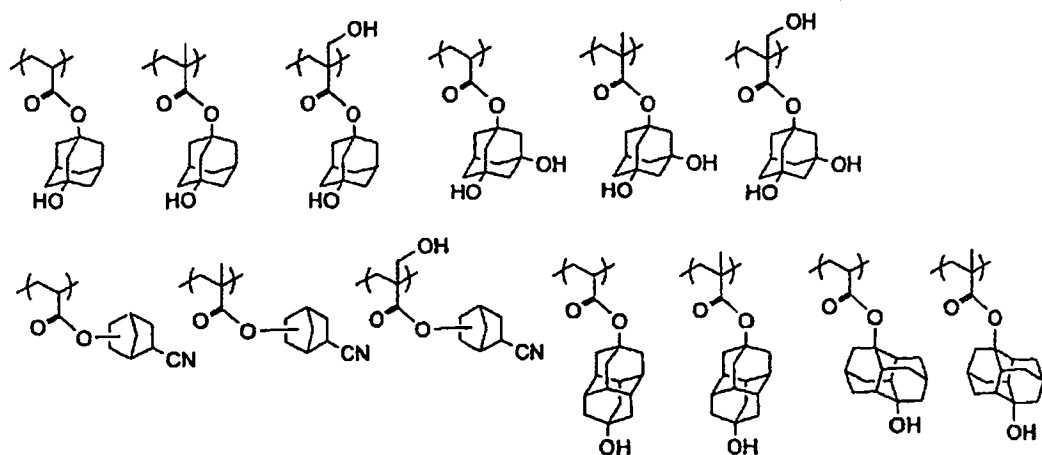
含由式(VIIa)至(VIId)表示之基的重複單元之實例包括其中 $R_{13'}$ 至 $R_{16'}$ 至少之一為由式(VIIa)至(VIId)任一表示之基（例如 $-COOR_5$ 中之 R_5 表示由式(VIIa)至(VIId)任一表示之基）的由式(II-AB1)或(II-AB2)表示之重複單元、及由下式(AIIa)至(AIIId)表示之重複單元。



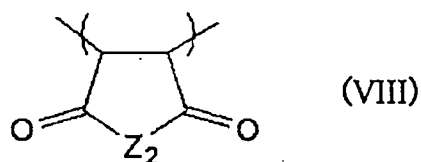
在式(AIIa)至(AIIId)中， R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基，及 R_{2c} 至 R_{4c} 具有如式(VIIa)至(VIId)中之相同意義。

以下描述由式(AIIa)至(AIIId)表示之重複單元的實例

，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

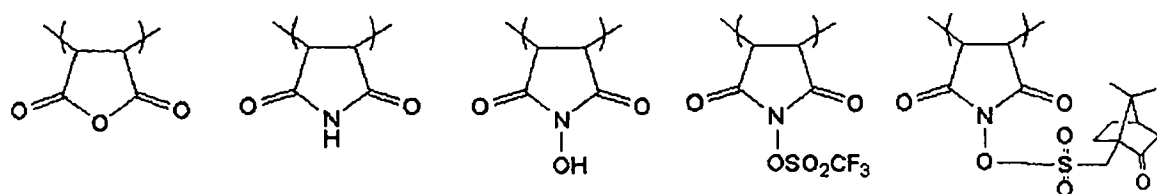


用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可具有由下式 (VIII) 表示之重複單元。



在式 (VIII) 中， Z_2 表示 -O- 或 -N(R_{41})-。 R_{41} 表示氫原子、羥基、烷基、或 -OSO₂- R_{42} 。 R_{42} 表示烷基、環烷基或樟腦殘基。 R_{41} 與 R_{42} 之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

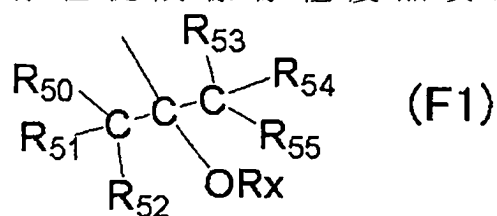
以下描述由式 (VIII) 表示之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。



用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有含鹼溶性基重複單元，而且更佳為具有含羧基重複單元。此基在重複單元之存在可增強用於接觸孔之解析度。含羧基重複單元之合適實例包括含直接鍵結樹脂主鏈之羧基的重複單元（如衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之主重複單元）、含

經鍵聯基附著樹脂主鏈之羧基的重複單元、及藉由在聚合期間使用具有鹼溶性基之聚合引發劑或鏈轉移劑而引入作為聚合物鏈終端之單元。其中鍵聯基可具有單核或多核脂環烴結構。這些重複單元中特佳為衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸者。

用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可進一步具有其各含 1 至 3 個由下式 (F1) 表示之基的重複單元。這些基之存在促成線緣粗度品質之改良。



在式 (F1) 中， R_{50} 至 R_{55} 各獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為 R_{50} 至 R_{55} 至少之一為氟原子、或其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。

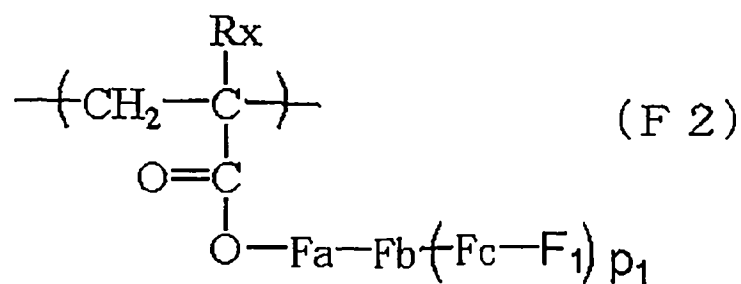
R_x 表示氫原子或有機基（較佳為酸可分解阻擋基、烷基、環烷基、醯基、或烷氧基羰基）。

由 R_{50} 至 R_{55} 表示之烷基各可經鹵素原子（如氟原子）、氰基等取代，而且其合適實例包括 1-3C 烷基，如甲基與三氟甲基。

其較佳為 R_{50} 至 R_{55} 均為氟原子。

由 R_x 表示之有機基的合適實例包括酸可分解阻擋基、及烷基、環烷基、醯基、烷氧基羰基、烷氧基羰基甲基、烷氧基甲基、與 1-烷氧基乙基（其各可具有取代基）。

含由式 (F1) 表示之基的重複單元較佳為由下式 (F2) 表示之重複單元。



在式 (F2) 中，Rx 表示氫原子、鹵素原子或 1-4C 烷基。
。 Rx 之烷基可具有之取代基較佳為羥基或鹵素原子。

Fa 表示單鍵、或直鏈或分枝伸烷基（較佳為單鍵）。

Fb 表示單核或多核環形烴基。

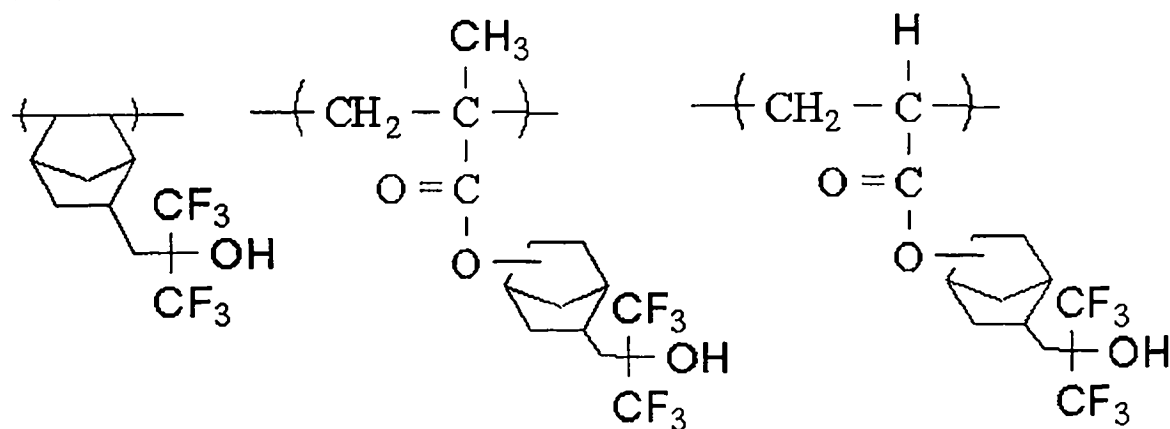
Fc 表示單鍵、或直鏈或分枝伸烷基（較佳為單鍵或亞甲基）。

F1 表示由式 (F1) 表示之基。

P1 表示 1、2 或 3。

Fb 之環形烴基較佳為伸環戊基、伸環己基或伸降莖基。

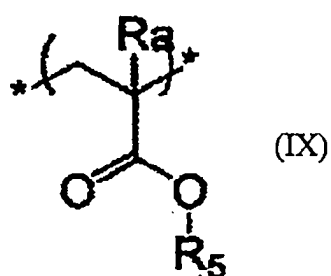
以下描述具有由式 (F1) 表示之基的重複單元之實例，
但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。



用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可進一步含具有
脂環烴結構且不顯示酸分解力之重複單元。藉此重複單元
之存在可減少低分子量成分在浸漬微影術實行期間自光阻

塗層溶離至浸漬液體中。此重複單元之實例包括衍生自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、與（甲基）丙烯酸環己酯者。

具有脂環烴結構且不顯示酸分解力之重複單元包括不含羥基或氰基之重複單元，而且較佳為由下式 (IX) 表示之重複單元。



在式 (IX) 中， R_5 表示具有至少一個環形結構且不含羥基或氰基之烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 。在此 R_{a2} 表示氫原子、烷基或鹽基。 R_a 較佳為氫原子、甲基、羥基甲基、或三氟甲基，而且更佳為氫原子或甲基。

含於 R_5 之環形結構可為單環烴基或多環烴基。單環烴基之實例包括 3-12C 環烷基，如環戊基、環己基、環庚基、與環辛基，及 3-12C 環烯基，如環己烯基。這些單環烴基中，3-7C 單環烴基（特別是環戊基與環己基）優於其他。

多環烴基可為組合環烴基或橋接環烴基。組合環烴基之實例包括二環己基與全氫萘基。橋接烴環之實例包括二環烴環，如蒾烷環、降蒾環與二環辛烷環（例如二環 [2.2.2] 辛環、二環 [3.2.1] 辛環）、三環烴環（如 homobredane 環、

金剛烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸環、與三環[4.3.1.1^{2,5}]十一碳環)、與四環烴環(如四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳環與全氫-1,4-亞甲基-5,8-亞甲基萘環)。橋接烴環之額外實例包括藉由將二或更多個5-至8-員環烷屬烴環(如全氫萘(十氫萘)、全氫蔥、全氫菲、全氫乙烷合萘、全氫茚、全氫茚、與全氫萘那烯環)融合在一起而形成之縮合烴環。

適合作為 R₅ 之環形結構的橋接環烴基之實例包括降莧基、金剛烷基、二環辛烷基、與三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基。這些基中，降莧基與金剛烷基優於其他。

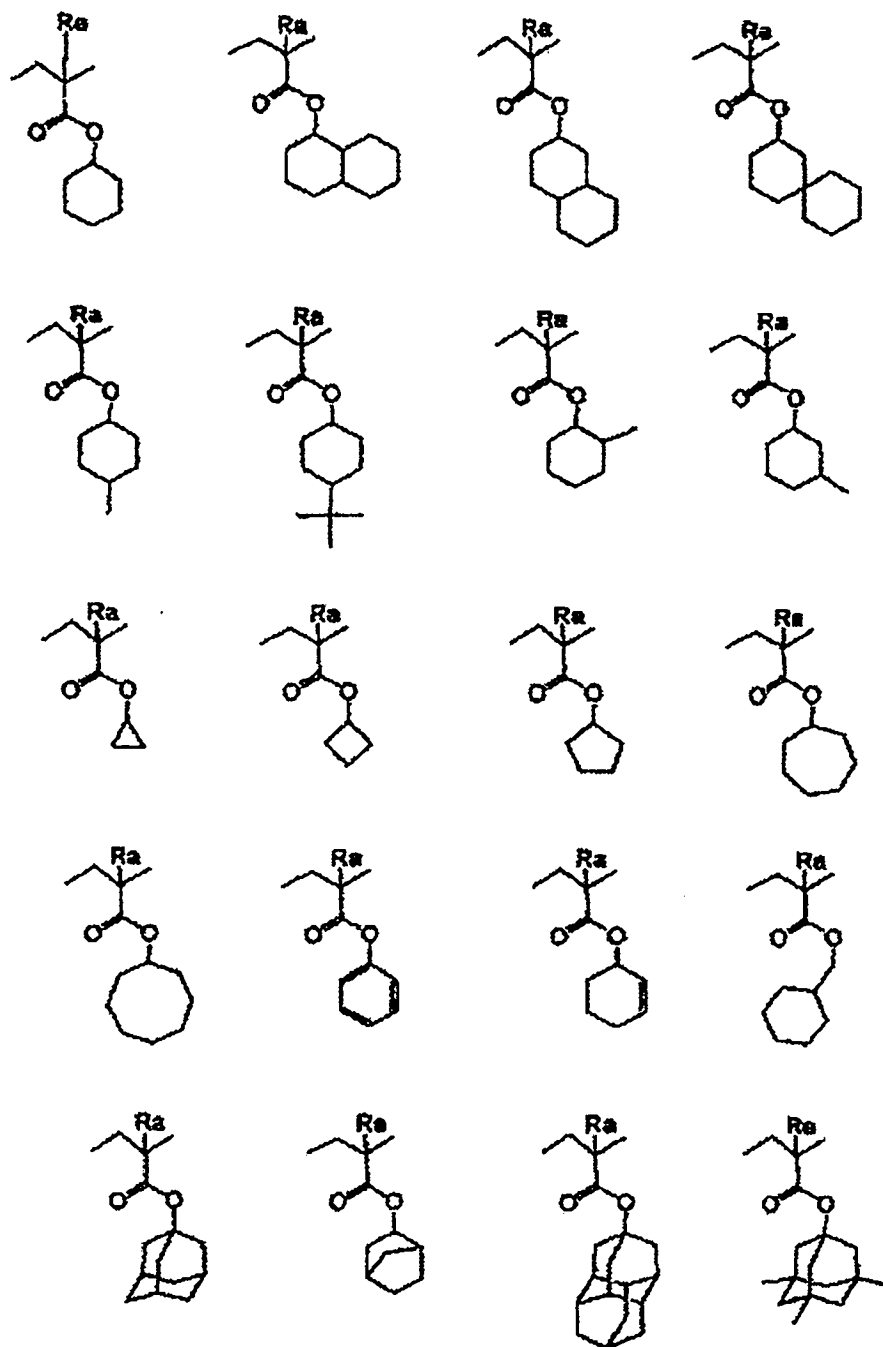
各上列脂環烴基可具有取代基。適合這些基之取代基的實例各包括鹵素原子、烷基、經保護基保護之羥基、及經保護基保護之胺基。鹵素原子之合適實例包括溴、氯與氟原子。烷基之合適實例包括甲基、乙基、丁基、與第三丁基。這些烷基各可進一步具有取代基。取代基之實例包括鹵素原子、烷基、經保護基保護之羥基、及經保護基保護之胺基。

此保護基之實例包括烷基、環烷基、芳烷基、經取代甲基、經取代乙基、醯基、烷氧基羰基、與芳烷氧基羰基。烷基之合適實例包括 1-4C 烷基，經取代甲基包括甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苄氧基甲基、第三丁基甲基、與 2-甲氧基乙氧基甲基，經取代乙基包括 1-乙氧基乙基與 1-甲基-1-甲氧基乙基，醯基包括 1-6C 脂族醯基，如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、與三甲基乙醯基，及烷氧基羰基包括 1-4C 烷氧基羰基。

由式(IX)表示之重複單元（無羥基或氰基）相對含脂環烴酸可分解樹脂之全部重複單元的比例較佳為 0 至 40 莫耳%，更佳為 0 至 20 莫耳%。

以下描述由式(IX)表示之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

在以下結構式中，Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃



除了上列重複結構單元，爲了控制乾燥蝕刻抗性、標準顯影劑適用力、基板黏著性、光阻外形、此外及光阻通常需要之特性（如解析度、耐熱性與敏感度），用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可含各種重複結構單元。

此重複結構單元之實例包括對應下列單體之重複結構單元，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

具有這些重複結構單元可精密地調整含脂環烴酸可分解樹脂所需之性質，特別是包括以下之性質：

- (1) 在塗料溶劑中之溶解度，
- (2) 膜形成力（玻璃轉溫度），
- (3) 在正型顯影劑中與在負型顯影劑中之溶解度，
- (4) 膜稀釋（親水性-疏水性平衡、鹼溶性基選擇），
- (5) 未曝光區域對基板之黏附性，及
- (6) 乾燥蝕刻抗性。

適合以上目的之單體的實例包括各具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，而且選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯醚、或乙烯酯。

除了這些單體，其可共聚合任何其他單體，只要其為可與對應上述各種重複結構單元之單體一起形成共聚物之可加成聚合不飽和化合物。

含脂環烴酸可分解樹脂中重複結構單元之莫耳含量比例可適當地選擇以調整乾燥蝕刻抗性、標準顯影劑適用力、光阻黏附性、光阻外形、及光阻通常需要之特性（如解析度、耐熱性與敏感度）。

用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂的較佳狀態之實例包括以下。

- (1) 含各具有由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部份結

構的重複單元之狀態（側鏈型）。

在此所含之重複單元較佳為各具有含由式 (pI) 至 (pV) 任一之結構的（甲基）丙烯酸酯重複單元。

(2) 含由式 (II-AB) 表示之重複單元的狀態（主鏈型）。然狀態 (2) 進一步包括以下。

(3) 具有由式 (II-AB) 表示之重複單元、順丁烯二酸酐衍生物與（甲基）丙烯酸酯結構的狀態（混成型）。

含脂環烴酸可分解樹脂中具有酸可分解基之重複單元的含量較佳為全部重複結構單元之 10 至 60 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，進一步較佳為 25 至 40 莫耳%。

酸可分解樹脂中具有酸可分解基之重複單元的含量較佳為全部重複結構單元之 10 至 60 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，進一步較佳為 25 至 40 莫耳%。

含脂環烴酸可分解樹脂中具有由式 (pI) 至 (pV) 表示之含脂環烴部分結構的重複單元的含量較佳為全部重複結構單元之 20 至 70 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，進一步較佳為 25 至 40 莫耳%。

含脂環烴酸可分解樹脂中由式 (II-AB) 表示之重複單元的含量較佳為全部重複結構單元之 10 至 60 莫耳%，更佳為 15 至 55 莫耳%，進一步較佳為 20 至 50 莫耳%。

酸可分解樹脂中具有內酯環之重複單元的含量較佳為全部重複結構單元之 10 至 70 莫耳%，更佳為 20 至 60 莫耳%，進一步較佳為 25 至 40 莫耳%。

酸可分解樹脂中含具有極性基之有機基的重複單元之

含量較佳為全部重複結構單元之 1 至 40 莫耳%，更佳為 5 至 30 莫耳%，進一步較佳為 5 至 20 莫耳%。

在用於本發明之樹脂中，基於作為額外共聚成分之單體的重複結構單元之含量亦可依照意圖之光阻性能而選擇。通常此重複結構單元之比例按具有由式 (pI) 至 (pV) 表示之含脂環烴部份結構的重複結構單元、與由式 (II-AB) 表示之重複單元的總莫耳數計，較佳為 99 莫耳%或更小，更佳為 90 莫耳%或更小，進一步較佳為 80 莫耳%或更小。

在將本發明負型顯影用光阻組成物設計成 ArF 曝光用時，由對 ArF 光之透明性的觀點，其中使用之樹脂不具有芳族基為有利的。

至於用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂，其較佳為 (甲基) 丙烯酸酯重複單元組成樹脂之全部重複單元。在此全部重複單元均可為丙烯酸酯重複單元或甲基丙烯酸酯重複單元、或混合丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯重複單元。然而其較佳為丙烯酸酯重複單元最多為全部重複單元之 50 莫耳%。

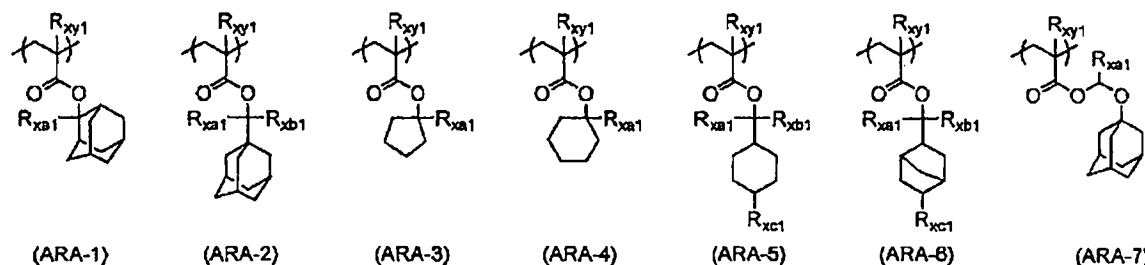
含脂環烴酸可分解樹脂較佳為一種具有三型 (甲基) 丙烯酸酯重複單元之共聚物：一型具有至少一個內酯環、一型具有至少經羥基或氰基取代之有機基、及一型具有酸可分解基。

含脂環烴酸可分解樹脂更佳為一種含 20-50 莫耳%之具有由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部份結構的重複單元、20-50 莫耳%之具有內酯結構的重複單元、及 5-30

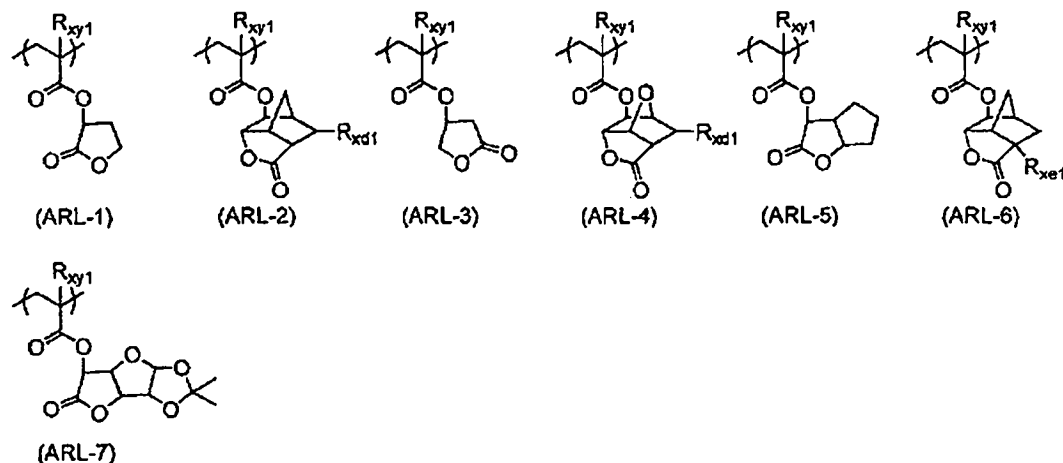
莫耳%之具有經極性基取代脂環烴結構的重複單元之三元共聚物，或一種進一步含 0-20 莫耳%之其他重複單元的四元共聚物。

特佳樹脂為一種含 20-50 莫耳%之含酸可分解基的重複單元（其由下式 (ARA-1) 至 (ARA-7) 任一表示）、20-50 莫耳%之含內酯基的重複單元（其由下式 (ARL-1) 至 (ARL-7) 任一表示）、及 5-30 莫耳%之具有經極性基取代脂環烴結構的重複單元（其由下式 (ARH-1) 至 (ARH-3) 任一表示）之三元共聚物，或一種進一步含 5-20 莫耳%之具有羧基或由式 (F1) 表示之結構的重複單元、及具有脂環烴結構但不顯示酸分解力之重複單元的四元共聚物。

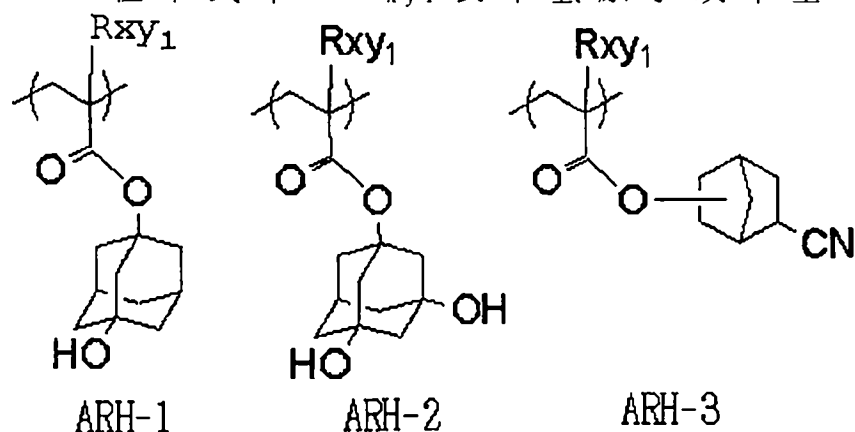
在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基， R_{xa1} 與 R_{xb1} 各獨立地表示甲基或乙基，及 R_{xc1} 表示氫原子或甲基。



在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基，及 R_{xe1} 表示三氟甲基、經基或氰基。



在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基。



用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可依照一般方法（例如自由基聚合）合成。至於一般合成方法之實例，其已知一種其中藉由將單體物種與引發劑溶於溶劑中且將其加熱而進行聚合之分批聚合法、及一種其中將含單體與引發劑之溶液經 1 至 10 小時滴入經加熱溶劑中的滴入聚合法。然而其較佳為使用滴入聚合法。可用於聚合反應之溶劑的實例包括醚，如四氫呋喃、1,4-二噁烷與二異丙醚；酮，如甲乙酮與甲基異丁基酮；酯溶劑，如乙酸乙酯；醯胺溶劑，如二甲基甲醯胺與二乙基甲醯胺；及後述可溶解本發明組成物之溶劑，如丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚與環己酮。其較佳為聚合係使用如用於本發明光阻組成物之相同溶劑。藉此可在儲存期間防止顆粒發生。

聚合反應較佳為在如氮與氫之惰氣大氣中進行。聚合係使用市售自由基引發劑（偶氮型引發劑、過氧化物等）作為自由基引發劑而引發。自由基引發劑較佳為偶氮型引發劑，而且更佳為具有酯基、氰基或羧基之偶氮型引發劑。此較佳偶氮型引發劑包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈與 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯。如果需要則可

在聚合期間加入此引發劑，或者可將引發劑分成數份加入。在反應結束後將反應溶液倒入溶劑中，及收集意圖聚合物成為粉末或固體。反應物種之濃度為 5 至 50 質量%，較佳為 10 至 30 質量%，及反應溫度通常為 10℃ 至 150℃，較佳為 30℃ 至 120℃，更佳為 60℃ 至 100℃。

如此合成之聚合物可藉如後述樹脂(X)之情形可應用之相同方法純化。對於純化，其可應用一般方法，而且其實例包括一種其中藉由水洗或藉由組合使用合適溶劑而排除殘餘單體與寡聚物成分之液-液萃取法、一種在溶液狀態實行超過濾之方法（如其中僅萃取且排除分子量小於指定值之成分的超過濾法）、一種其中將樹脂溶液滴入不良溶劑以造成樹脂凝聚且排除殘餘單體等之再沉澱法、及一種實行固態純化之方法（如以不良溶劑清洗經過濾樹脂漿液之方法）。

至於關於本發明之樹脂，其重量平均分子量較佳為 1,000 至 200,000，更佳為 1,000 至 20,000，特佳為 1,000 至 15,000，如藉 GPC 法測量且按聚苯乙烯換算。將重量平均分子量調整在 1,000 至 200,000 之範圍內可防止耐熱性及乾燥蝕刻抗性下降，此外可防止因黏度增加之顯影力降解及膜形成力退化。

使用之樹脂的多分散性（分子量分布）通常為 1 至 5，較佳為 1 至 3，更佳為 1.2 至 3.0，特佳為 1.2 至 2.0。多分散性越小則形成之光阻圖案的解析度與光阻外形越優良，此外其具有較光滑之側壁及較佳之粗度品質。

關於本發明之光阻混合本發明光阻組成物之總量為光阻組成物中全部固體之 50 至 99.9 質量%，較佳為 60 至 99.0 質量%。

本發明可使用一種樹脂，或者二或更多種樹脂可組合使用。

由於保護膜組成物之相容性的觀點，本發明之含脂環烴酸可分解樹脂，較佳為本發明之光阻組成物，不含氟原子或矽原子為適合的。

● (B) 在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物

依照本發明之光阻組成物含一種在以光似射線或輻射曝光時可產生酸之化合物（其亦稱為「光產酸劑」或「成分(B)」）。

可作為光產酸劑之化合物可適當地選自陽離子光聚合用光引發劑、自由基光聚合用光引發劑、染料用光脫色劑、光變色劑、用於微光阻且已知在對光似射線或輻射曝光時產生酸之已知化合物、或其二或更多種之混合物。

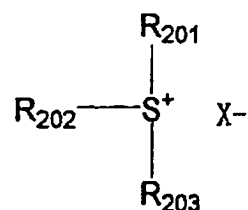
● 此化合物之實例包括重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銲鹽、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽。

此外亦可使用具有將在對光似射線或輻射曝光時產生酸之基或化合物引入其主鏈或側鏈中之狀態的聚合化合物。這些聚合化合物之實例包括美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3914407 號、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、

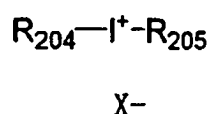
JP-A-62-153853、與 JP-A-63-146029 號專利揭示之化合物

此外亦可使用如美國專利第 3,779,778 號及歐洲專利第 126,712 號揭示之因光之作用可產生酸的化合物。

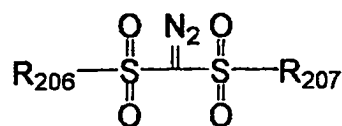
在以光似射線或輻射照射時可分解而產生酸之化合物中，其較佳為由下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物。



ZI



ZII

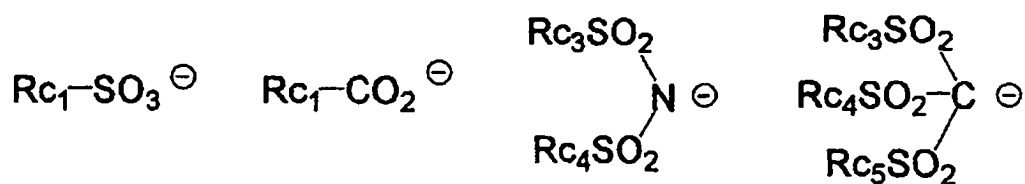


ZIII

在式 (ZI) 中， R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各獨立地表示有機基。

X^- 表示非親核性陰離子，較佳為磷酸陰離子、羧酸陰離子、雙（烷基磺醯基）醯胺陰離子、參（烷基磺醯基）次甲基陰離子、 BF_4^- 、 PF_6^- 、或 SbF_6^- ，更佳為含碳有機陰離子。

較佳地作為 X^- 之有機陰離子的實例包括由下式表示之有機陰離子。



在上式中， Rc_1 表示有機基。

作為 Rc_1 之有機基的實例包括含 1 至 30 個碳原子之基，較佳為烷基與芳基（其各可經取代）、及藉由經一或多個鍵聯基（如單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、與 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{d1})-$

) 連結二或更多個這些基而形成之基。 R_{d1} 表示氫原子或烷基。

R_{c3} 、 R_{c4} 與 R_{c5} 各獨立地表示有機基。較佳地作為 R_{c3} 、 R_{c4} 與 R_{c5} 之有機基的實例包括如較佳 R_{c1} 之相同有機基，特別是 1-4C 全氟烷基。

R_{c3} 與 R_{c4} 可彼此組合形成環。組合 R_{c3} 與 R_{c4} 而形成之基為伸烷基或伸芳基，較佳為 2-4C 全氟伸烷基。

特佳地作為 R_{c1} 、 R_{c3} 、 R_{c4} 、與 R_{c5} 之有機基各為在其 1-位置處經氟原子或氟烷基取代之烷基、及經氟原子或氟烷基取代之苯基。藉由含氟原子或氟烷基，以光照射產生之酸可具有造成敏感度增強之酸性。同樣地，組合 R_{c3} 與 R_{c4} 之環形成可增加以光照射產生之酸的酸性而增強敏感度。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機基中的碳原子數量各通常為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個。

R_{201} 至 R_{203} 之二可彼此組合形成環結構，而且形成之環可含氧原子、硫原子、酯鍵聯、醯胺鍵聯、或羰基。組合 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二形成之基的實例包括伸烷基（例如伸丁基與伸戊基）。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機基的實例包括以下描述之化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 中的對應基。

此外光產酸劑可為具有二或更多種由式 (ZI) 表示之結構的化合物。例如光產酸劑可為一種具有將由式 (ZI) 表示之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一結合另一個由式 (ZI)

表示之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一的結構之化合物。

化合物 (ZI) 之更佳實例包括以下解釋之化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3)。

化合物 (ZI-1) 為一種其中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一為芳基之由式 (ZI) 表示之芳基銻化合物，即一種具有芳基銻作為其陽離子之化合物。

在此芳基銻化合物中，全部 R_{201} 至 R_{203} 均可為芳基，或者 R_{201} 至 R_{203} 之一或二可為芳基，其餘為烷基或環烷基。

此芳基銻化合物之實例包括三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物、與芳基二環烷基銻化合物。

芳基銻化合物中之芳基較佳為芳基（如苯基或萘基）或雜芳基（如吡啶殘基或吡咯殘基），更佳為苯基或吡啶殘基。在芳基銻化合物具有二或更多個芳基時，二或更多個芳基可為相同或不同。

芳基銻化合物如所需具有之一或兩個烷基較佳為 1-15C 直鏈或分枝烷基，實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。

芳基銻化合物如所需具有之一或兩個環烷基較佳為 3-15C 環烷基，實例包括環丙基、環丁基與環己基。

由 R_{201} 至 R_{203} 任一表示之芳基、烷基或環烷基可具有烷基（含例如 1 至 15 個碳原子）、環烷基（含例如 3 至

15 個碳原子)、芳基(含例如 6 至 14 個碳原子)、烷氧基(含例如 1 至 15 個碳原子)、鹵素原子、羥基、或苯硫基，作為取代基。此取代基之合適實例包括 1-12C 直鏈或分枝烷基、3-12C 環烷基、及 1-12C 直鏈、分枝或環形烷氧基。這些取代基中，1-4C 烷基及 1-4C 烷氧基優於其他。 R_{201} 至 R_{203} 之一可具有此取代基，或者全部 R_{201} 至 R_{203} 均可具有此取代基。在 R_{201} 至 R_{203} 為芳基時，其較佳為此取代基位於各芳基之對位置。

以下解釋化合物(ZI-2)。

化合物(ZI-2)為一種其中 R_{201} 至 R_{203} 各獨立地表示無芳環之有機基的由式(ZI)表示之化合物。在此使用之名詞「芳環」意圖亦包括含雜原子之芳環。

作為各 R_{201} 至 R_{203} 之無芳環有機基中的碳原子數量通常為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個。

各 R_{201} 至 R_{203} 較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈、分枝或環形 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基，特佳為直鏈或分枝 2-氧烷基。

作為各 R_{201} 至 R_{203} 之烷基可具有直鏈或分枝形式，而且其較佳為 1-10C 直鏈或分枝基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基)。作為各 R_{201} 至 R_{203} 之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

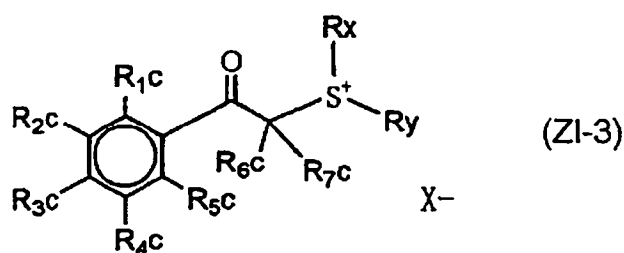
作為各 R_{201} 至 R_{203} 之環烷基較佳為 3-10C 環烷基(例如環戊基、環己基、降莖基)。作為各 R_{201} 至 R_{203} 之環烷基更佳為環形 2-氧烷基。

作為各 R_{201} 至 R_{203} 之直鏈、分枝與環形 2-氧烷基的實例包括在上列烷基與環烷基之 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

作為各 R_{201} 至 R_{203} 之烷氧基羰基甲基中的烷氧基較佳為 1-5C 烷氧基（如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、或戊氧基）。

由 R_{201} 至 R_{203} 表示之各基可進一步經鹵素原子、烷氧基（含例如 1 至 5 個碳原子）、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物 (ZI-3) 為一種由下式 (ZI-3) 表示之化合物，即一種具有苯醯基鎂鹽結構之化合物。



在式 (ZI-3) 中， R_{1c} 至 R_{5c} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、或鹵素原子。

R_{6c} 與 R_{7c} 各獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

R_x 與 R_y 各獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c} 至 R_{7c} 任二或更多個可彼此組合形成環結構，而且 R_x 與 R_y 亦可彼此組合形成環結構。此環結構可含氧原子、硫原子、酯鍵聯、或醯胺鍵聯。組合 R_{1c} 至 R_{7c} 任二或更多個或組合 R_x 與 R_y 而形成之基可為伸丁基或伸戊基。

X^- 表示非親核性陰離子，其實例包括如式 (ZI) 中 X^- 之

實例的相同非親核性陰離子。

作為各 R_{1c} 至 R_{7c} 之烷基可具有直鏈形式或分枝形式，而且其合適實例包括 1-20C 直鏈或分枝烷基，較佳為 1-12C 直鏈或分枝烷基（例如甲基、乙基、直鏈或分枝丙基、直鏈或分枝丁基、直鏈或分枝戊基）。

作為各 R_{1c} 至 R_{7c} 之環烷基的合適實例包括 3-8C 環烷基（例如環戊基、環己基）。

作為各 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷氧基可具有直鏈形式、分枝形式或環形形式，而且其實例包括 1-10C 烷氧基，較佳為 1-5C 直鏈與分枝烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、直鏈或分枝丙氧基、直鏈或分枝丁氧基、直鏈或分枝戊氧基）、及 3-8C 環烷氧基（例如環戊氧基、環己氧基）。

其較佳為 R_{1c} 至 R_{5c} 任一為直鏈或分枝烷基、環烷基、或直鏈、分枝或環形烷氧基，而且更佳為 R_{1c} 至 R_{5c} 中之全部碳原子數量為 2 至 15 個。符合這些要求可增強溶劑溶解度，而且可在儲存期間防止顆粒發生。

作為各 R_x 與 R_y 之烷基的實例包括如作為各 R_{1c} 至 R_{7c} 之烷基的實例之相同基，較佳為直鏈與分枝 2-氧烷基、及烷氧基羰基甲基。

作為各 R_x 與 R_y 之環烷基的實例包括如作為各 R_{1c} 至 R_{7c} 之環烷基的實例之相同基，較佳為環形 2-氧烷基。

直鏈、分枝與環形 2-氧烷基之實例包括在作為 R_{1c} 至 R_{7c} 之烷基或環烷基的 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基中烷氧基之實例包括如 R_{1c} 至 R_{5c} 各

可存在之相同烷氧基。

各 R_x 與 R_y 較佳為含至少 4 個碳原子之烷基，更佳為含至少 6 個碳原子之烷基，進一步較佳為含至少 8 個碳原子之烷基。

在式 (ZII) 及 (ZIII) 中， R_{204} 至 R_{207} 各獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

作為各 R_{204} 至 R_{207} 之芳基較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

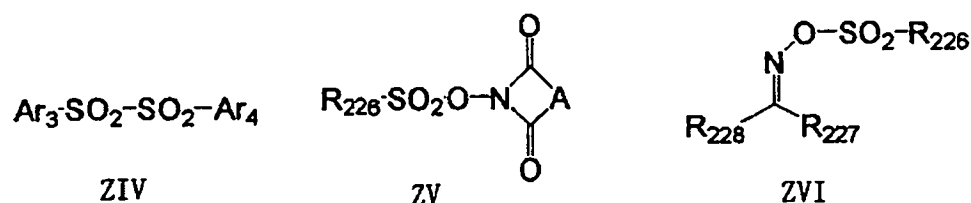
作為各 R_{204} 至 R_{207} 之烷基可具有直鏈形式或分枝形式，合適實例包括 1-10C 直鏈與分枝烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）。

作為各 R_{204} 至 R_{207} 之環烷基較佳為 3-10C 環烷基（例如環戊基、環己基、降莖基）。

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之基可具有取代基。此取代基之實例包括烷基（例如含 1 至 15 個碳原子者）、環烷基（例如含 3 至 15 個碳原子之者）、芳基（例如含 6 至 15 個碳原子者）、烷氧基（例如含 1 至 15 個碳原子者）、鹵素原子、羥基、與苯硫基。

X^- 表示非親核性陰離子，其實例包括如式 (ZI) 中 X^- 可存在之相同非親核性陰離子。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，由下式 (ZIV)、(ZV) 及 (ZVI) 表示之化合物可為較佳實例。



在式(ZIV)至(ZVI)中， Ar_3 與 Ar_4 各獨立地表示芳基。

R_{226} 表示烷基、環烷基或芳基。

R_{227} 與 R_{228} 各表示烷基、環烷基、芳基、或電子吸引基。 R_{227} 較佳為芳基。 R_{228} 較佳為電子吸引基，更佳為氰基或氟烷基。

A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

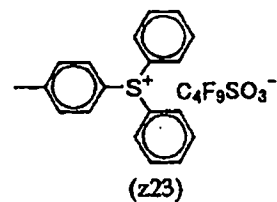
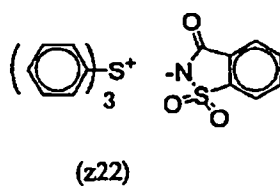
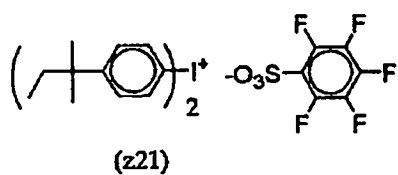
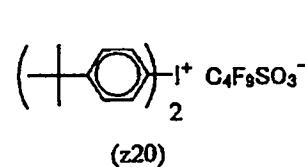
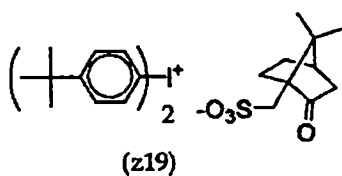
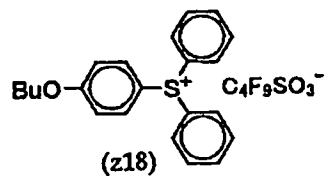
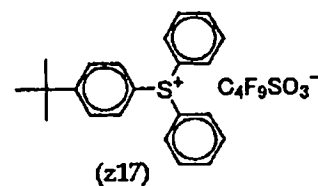
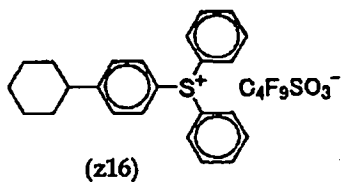
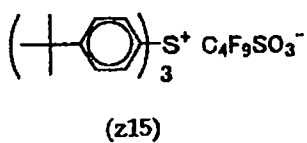
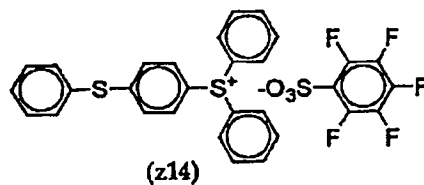
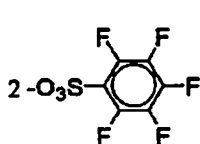
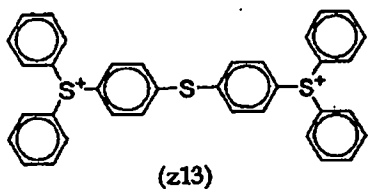
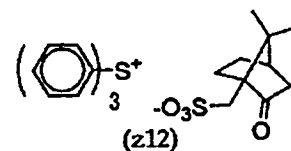
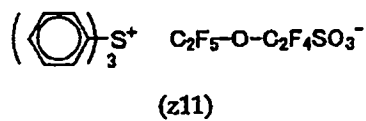
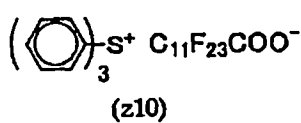
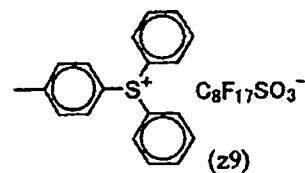
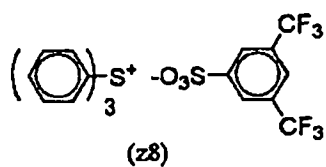
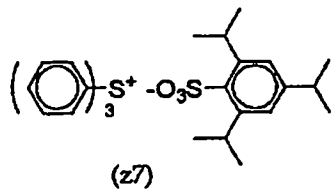
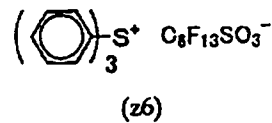
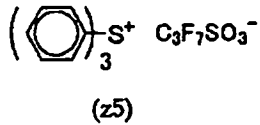
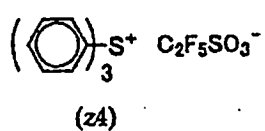
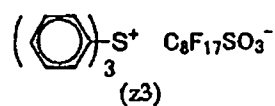
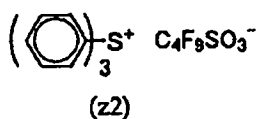
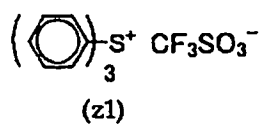
在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，由式(ZI)至(ZIII)表示之化合物優於其他。

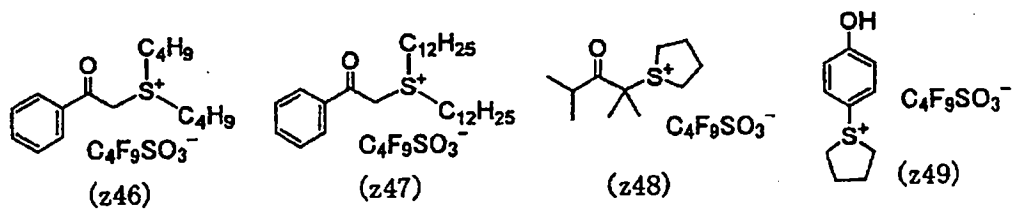
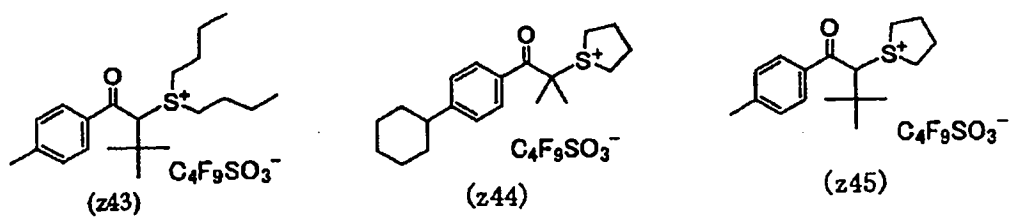
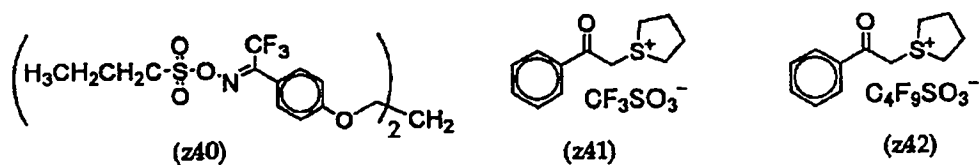
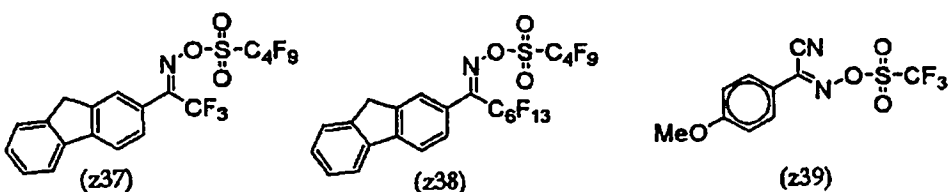
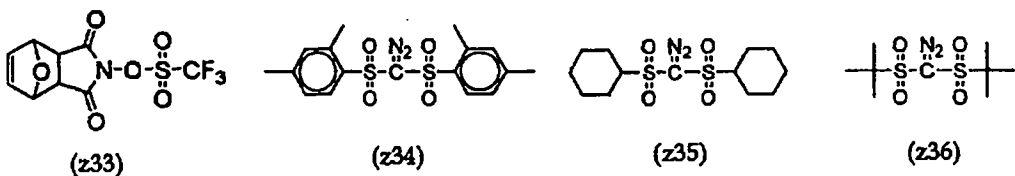
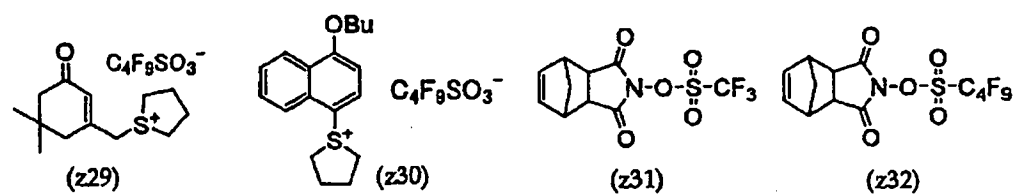
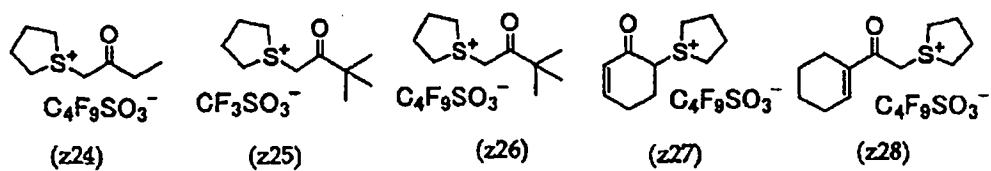
化合物(B)較佳為一種在以光似射線或輻射照射時可產生具有氟原子之脂族磺酸或具有氟原子之苯磺酸的化合物。

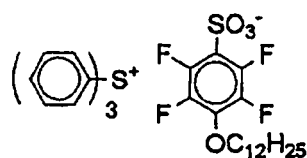
其較佳為化合物(B)具有三苯基銻結構。

更佳為化合物(B)為在其陽離子部份具有無氟取代基之烷基或環烷基的三苯基銻鹽化合物。

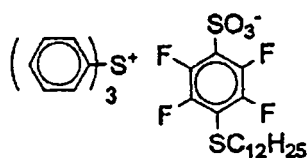
以下描述在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物的特佳實例。



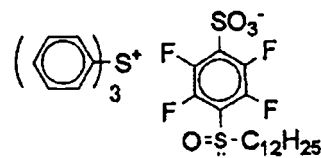




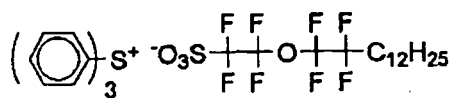
(z50)



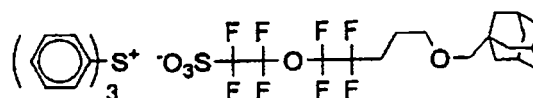
(z51)



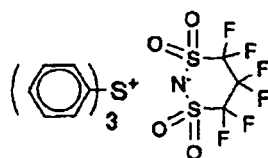
(z52)



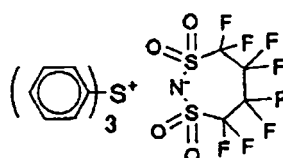
(z53)



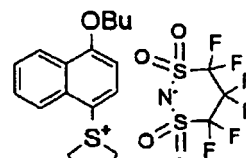
(z54)



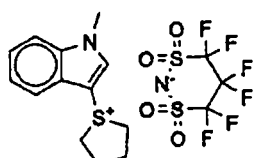
(z55)



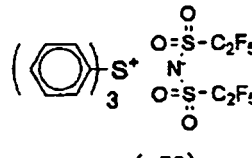
(z56)



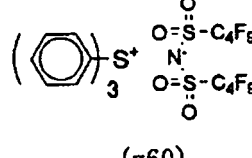
(z57)



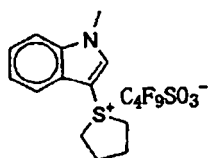
(z58)



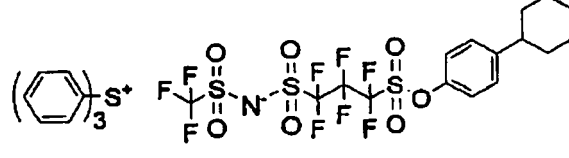
(z59)



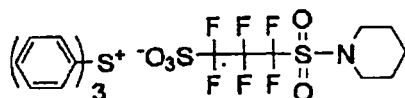
(z60)



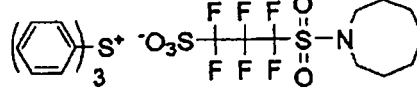
(z61)



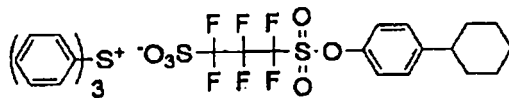
(z62)



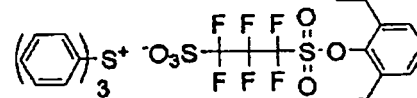
(z63)



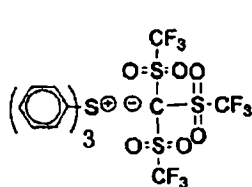
(z64)



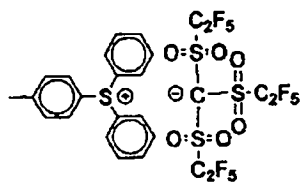
(z65)



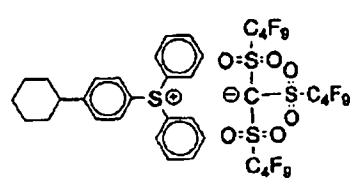
(z66)



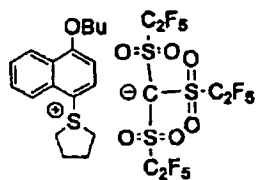
(z67)



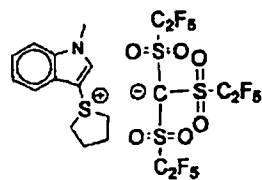
(z68)



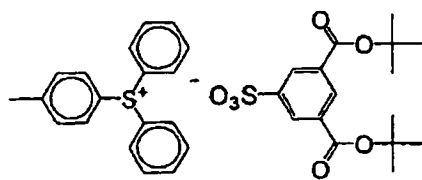
(z69)



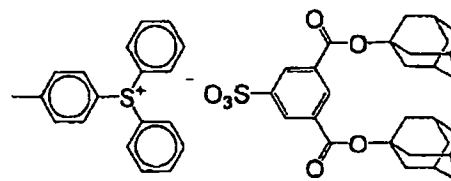
(z70)



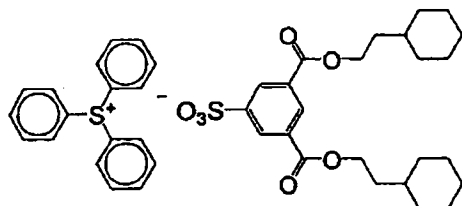
(z71)



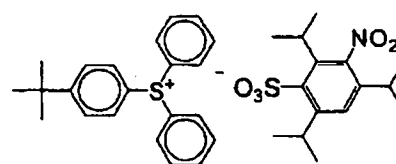
(z72)



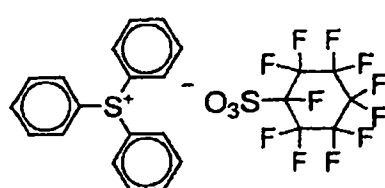
(z73)



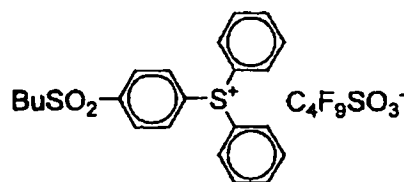
(z74)



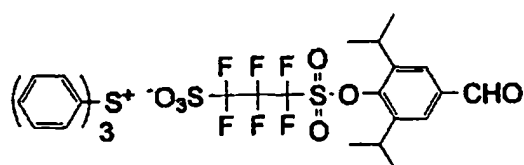
(z75)



(z76)



(z77)



(z78)

光產酸劑可單獨或以其二或更多種之組合使用。在組合使用二或更多型光產酸劑時，其較佳為組合可產生兩型氫原子以外之取代原子總數相差至少 2 之有機酸的化合物。

光產酸劑之含量按光阻組成物中之全部固體計較佳為 0.1 至 20 質量%，更佳為 0.5 至 10 質量%，進一步較佳為 1 至 7 質量%。藉由將光產酸劑之含量調整成在以上範圍內，其可改良形成光阻圖案時之曝光寬容度，而且可增加與用於形成交聯層之材料的交聯反應性。

(C) 溶劑

可用於溶解各成分以製備光阻組成物之溶劑的實例包括有機溶劑，如伸烷二醇一烷醚羧酸酯、伸烷二醇一烷醚、乳酸烷酯、烷氧基丙酸烷酯、4-10C 環形內酯、可含環之 4-10C 單酮化合物、碳酸伸烷酯、烷氧基乙酸烷酯、與丙酮酸烷酯。

伸烷二醇一烷醚羧酸酯之合適實例包括丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一丙醚乙酸酯、丙二醇一丁醚乙酸酯、丙二醇一甲醚丙酸酯、丙二醇一乙醚丙酸酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、與乙二醇一乙醚乙酸酯。

伸烷二醇一烷醚之合適實例包括丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一丙醚、丙二醇一丁醚、乙二醇一甲醚

、與乙二醇一乙醚。

乳酸烷酯之合適實例包括乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、與乳酸丁酯。

烷氧基丙酸烷酯之合適實例包括 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、與 3-甲氧基丙酸乙酯。

4-10C 環形內酯之合適實例包括 β -丙內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 β -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 γ -辛內酯、與 α -羥基- γ -丁內酯。

可含環之 4-10C 單酮化合物的合適實例包括 2-丁酮、3-甲基丁酮、三級丁基乙酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、環戊酮、2-甲基環戊酮、3-甲基環戊酮、2,2-二甲基環戊酮、2,4,4-三甲基環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、4-甲基環己酮、4-乙基環己酮、2,2-二甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、2,2,6-三甲基環己酮、環庚酮、2-甲基環庚酮、與 3-甲基環庚酮。

碳酸伸烷酯之合適實例包括碳酸伸丙酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸伸乙酯、與碳酸伸丁酯。

烷氧基乙酸烷酯之合適實例包括乙酯 2-甲氧基乙酯、

乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯、與乙酸 1-甲氧基-2-丙酯。

丙酮酸烷酯之合適實例包括丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯與丙酮酸丙酯。

有利地使用之溶劑的實例包括在常溫及在正常大氣壓力下具有 130°C 或更高之沸點的溶劑。更特別地，此溶劑包括環戊酮、 γ -丁內酯、環己酮、乳酸乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、與碳酸仲丙酯。

在本發明中，上列溶劑可單獨或以其二或更多種之組合使用。

用於本發明之溶劑亦可為其結構中具有羥基之溶劑與無羥基溶劑的混合物。

具有羥基之溶劑的實例包括乙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、與乳酸乙酯。這些溶劑中，丙二醇一甲醚與乳酸乙酯特優於其他。

無羥基溶劑之實例包括丙二醇一甲醚乙酸酯、丙酸乙氧基乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、與二甲基亞砷。這些溶劑中，丙二醇一甲醚乙酸酯、丙酸乙氧基乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、與乙酸丁酯更優於其他，而且特別有利地使用丙二醇一甲醚乙酸酯、丙酸乙氧基乙酯與 2-庚酮。

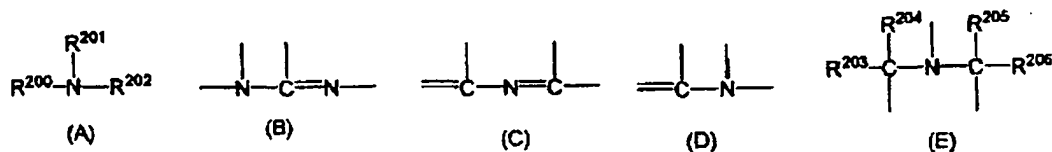
含羥基溶劑與無羥基溶劑間之混合比例（質量比）為 1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 90/10，更佳為 20/80 至 60/40。由塗層均勻性之觀點，其特佳為含 50 質量%或更高比例之無羥基溶劑的混合溶劑。

用於本發明之溶劑較佳為二或更多種溶劑（包括丙二醇一甲醚乙酸酯）之混合物。

(E) 鹼性化合物

為了降低自曝光至加熱隨時間經過發生之性能變化，用於本發明之光阻組成物含(E)鹼性化合物為適當的。

適合作為鹼性化合物之化合物的實例包括具有由以下(A)至(E)表示之結構的化合物。



在式(A)至(E)中， R^{200} 、 R^{201} 與 R^{202} 可為相同或不同，而且其各表示氫原子、烷基（較佳為 1-20C 烷基）、環烷基（較佳為 3-20C 環烷基）、或芳基（含 6 至 20 個碳原子）。在此 R^{201} 與 R^{202} 可彼此組合形成環。

在以上烷基具有取代基時，1-20C 胺基烷基、1-20C 羥基烷基或 1-20C 氰基烷基適當地作為經取代烷基。

在式(E)中， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、與 R^{206} 可為相同或不同，而且其各表示 1-20C 烷基。

式(A)至(E)中之烷基較佳為未取代烷基。

較佳鹼性化合物之實例包括胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與哌啶。更佳

化合物之實例包括具有咪唑結構、二氮雙環結構、氫氧化鎘鹽結構、羧酸鎘鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、與吡啶結構之化合物；具有羥基及/或醚鍵聯之烷基胺衍生物；及具有羥基及/或醚鍵聯之苯胺衍生物。

具有咪唑結構之化合物的實例包括咪唑、2,4,5-三苯基咪唑與苯并咪唑。具有二氮雙環結構之化合物的實例包括1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯與1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯。具有氫氧化鎘鹽結構之化合物的實例包括氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯醯基鎘、與具有2-氧烷基之氫氧化鎘，而且特別地，其包括氫氧化三苯鎘、氫氧化參（第三丁基苯基）鎘、氫氧化雙（第三丁基苯基）鎘、氫氧化苯醯基噻吩鹽、與氫氧化2-氧丙基噻吩鹽）。具有羧酸鎘鹽結構之化合物為一種具有對應以羧酸基取代具有氫氧化鎘鹽結構之化合物的陰離子部份之結構（實例包括乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基）的化合物。具有三烷基胺結構之化合物的實例包括三（正丁）胺與三（正辛）胺。苯胺化合物之實例包括2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、與N,N-二己基苯胺。具有羥基及/或醚鍵聯之烷基胺衍生物的實例包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、與參（甲氧基乙氧基乙基）胺。具有羥基及/或醚鍵聯之苯胺衍生物的實例為N,N-雙（羥基乙基）苯胺。

這些鹼性化合物可單獨或以其二或更多種之組合使用。

鹼性化合物之使用量按光阻組成物中之總固體計通常為 0.001 至 10 質量%，較佳為 0.01 至 5 質量%。

組成物中產酸劑之使用量與鹼性化合物之使用量間之比例，產酸劑/鹼性化合物比例（莫耳比），較佳為 2.5 至 300。更特別地，由敏感度與解析度之觀點將莫耳比例調整成至少 2.5，及由防止因自曝光結束至加熱處理隨時間經過之光阻圖案變厚造成之解析度降低的觀點，將其調整成最大 300 為適當的。產酸劑/鹼性化合物比例（莫耳比）較佳為 5.0 至 200，更佳為 7.0 至 150。

(F)界面活性劑

較佳為用於本發明之光阻組成物進一步含(F)界面活性劑，特別是一種含至少一個氟原子及/或至少一個矽原子之界面活性劑（含氟界面活性劑、或含矽界面活性劑、或含氟與矽原子界面活性劑）、或至少兩種這些界面活性劑之組合。

將此界面活性劑併入用於本發明之光阻組成物可在使用 250 奈米或更短，特別是 220 奈米或更短之曝光光源的情形，製造具有強烈黏附性及降低顯影缺陷之光阻圖案、同時確保組成物之令人滿意敏感度及高解析度。

含至少一個氟原子及/或至少一個矽原子之界面活性劑的實例包括揭示於 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2000-277862 號專利、及美國專利第 5,405,720、

5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511、5,824,451 號之界面活性劑。此外亦可直接使用以下之市售界面活性劑。

可使用之市售界面活性劑的實例包括含氟及/或矽界面活性劑，如 EFTOP EF301 與 EF303(Shin-Akita Kasei K.K. 製造)，Florad FC430、431 與 4430 (Sumitomo 3M, Inc. 製造)，Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F117、F120、與 R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)，Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製造)，Troysol S-366 (Troy Chemical Industries, Inc. 製造)，GF-300 與 GF-150 (Toagosei Co., Ltd. 製造)，Surflon S-393 (Seimi Chemical Co., Ltd. 製造)，EFTOP EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、與 EF601 (JEMCO Inc. 製造)，PF636、PF656、PF6320、與 PF6520 (OMNOVA Solutions Inc. 製造)，及 FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、與 222D (NEOS 製造)。此外可使用有機矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製造) 作為含矽界面活性劑。

除了上列之迄今已知界面活性劑，其可使用利用具有氟化脂族基之聚合物（其衍生自藉短鏈聚合法（亦稱為短鏈聚合物法）或寡聚合法（亦稱為寡聚物法）合成之氟化脂族化合物）的界面活性劑。這些氟化脂族化合物可依照 JP-A-2002-90991 號專利揭示之方法合成。

具有氟化脂族基之聚合物較佳為含氟化脂族基單體與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯及/或（聚（氧伸烷基））甲基丙烯酸酯之共聚物，其中含氟化脂族基單元可為無規分布或為嵌段。此聚（氧伸烷基）之實例包括聚（氧伸乙基）、聚（氧伸丙基）與聚（氧伸丁基）。此外聚（氧伸烷基）可為在其氧伸烷基鏈中含鏈長不同之伸烷基的單元，如聚（氧伸乙基嵌段/氧伸丙基嵌段/氧伸乙基嵌段組合）及聚（氧伸乙基嵌段/氧伸丙基嵌段組合）。此外含氟化脂族基單體與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物不僅可為二元共聚物，亦可為在各個別共聚合中使用至少兩種不同之含氟化脂族基單體及/或至少兩種不同之（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）而製備之三元或更高共聚物。

此型市售界面活性劑之實例包括 Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、與 F-472(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)。此型界面活性劑之額外實例包括含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與聚（氧伸烷基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物、及含 C_3F_7 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、聚（氧伸乙基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與聚（氧伸丙基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物。

或者亦可使用含氟及/或矽原子之界面活性劑以外之界面活性劑。此界面活性劑之實例包括非離子性界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚（例如聚氧伸乙基月桂基醚、聚

氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚、聚氧伸乙基油基醚)、聚氧伸乙基烷基芳基醚(例如聚氧伸乙基辛基酚醚、聚氧伸乙基壬基酚醚)、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物、山梨醇酐脂肪酸酯(例如山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯)、及聚氧伸乙基山梨醇酐脂肪酸酯(例如聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三油酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三硬脂酸酯)。

這些界面活性劑可單獨或以其二或更多種之組合使用。

界面活性劑(F)之使用量按光阻組成物中之全部成分(除了溶劑)計較佳為0.01至10質量%,較佳為0.1至5質量%。

(G)羧酸之鎘鹽

用於本發明之光阻組成物可進一步含(G)羧酸之鎘鹽。此羧酸之鎘鹽(G)的實例包括羧酸鎘鹽、羧酸碘鹽與羧酸鉍鹽。這些鎘鹽中特佳為碘鹽與鎘鹽。此外較佳為用於本發明之羧酸鎘鹽(G)的羧酸殘基中不存在芳族基或碳-碳雙鍵。至於(G)之陰離子部份,1-30C直鏈與分枝烷基羧酸陰離子、及單核或多核環烷基羧酸陰離子特別適合。這些陰離子中,其烷基經氟原子部份地或完全地取代之羧酸陰離子優於其他。此外烷鏈可含氧原子。將具有此羧酸陰離子

之鎢鹽併入光阻組成物可確保對 220 奈米或更短之光的透明度，而且可增加敏感度與解析度、及疏密偏差與曝光範圍之改良。

氟化羧酸陰離子之實例包括氟乙酸陰離子、二氟乙酸陰離子、三氟乙酸陰離子、五氟丙酸陰離子、七氟丁酸陰離子、九氟戊酸陰離子、全氟十二碳酸陰離子、全氟十三碳酸陰離子、全氟環己烷羧酸陰離子、與 2,2-雙三氟甲基丙酸陰離子。

上列羧酸鎢鹽(G)可藉由在合適溶劑中將氫氧化鎢鹽（如氫氧化銻、氫氧化銻或氫氧化鉍）及羧酸反應氧化銀而合成。

羧酸之鎢鹽(G)在組成物中之合適含量按組成物中之總固體計通常為 0.1 至 20 質量%，較佳為 0.5 至 10 質量%，更佳為 1 至 7 質量%。

(H)其他添加劑

用於本發明之光阻組成物可如所需進一步含染料、塑性劑、感光劑、光吸收劑、鹼溶性樹脂、溶解抑制劑、及可加速在顯影劑中溶解之化合物（例如分子量為 1,000 或更小之酚化合物、具有羧基之脂環或脂族化合物）。

分子量為 1,000 或更小之酚化合物可由熟悉此技藝者參考如 JP-A-4-122938、JP-A-2-28531 號專利、美國專利第 4,916,210 號、及歐洲專利第 219,294 號揭示之方法而容易地合成。

具有羧基之脂環或脂族化合物的實例包括具有類固醇

結構之羧酸衍生物（如膽酸、去氧膽酸與石膽酸）、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、與環己烷二羧酸，但是其不限於上列化合物。

以下解釋用於形成用於本發明圖案形成方法之保護膜的保護膜組成物。

<保護膜組成物>

在本發明圖案形成方法中，爲了防止浸漬液體與光阻膜間直接接觸之目的，其在浸漬曝光前在光阻膜頂部上形成保護膜組成物之膜，因而抑制由於浸漬液體滲透至光阻膜內部及成分自光阻膜溶離至浸漬液體中造成之光阻性能降低，及進一步避免透鏡被自樹脂膜滲出至浸漬液體中之成分污染。

爲了在光阻膜上形成保護膜組成物之均勻膜，將應用於本發明圖案形成方法之保護膜組成物的組成樹脂以溶於溶劑之狀態使用爲適當的。

爲了促成形成品質良好之圖案而不造成光阻膜溶解，用於本發明之保護膜組成物含不溶解光阻膜之溶劑爲適當的，而且用於組成物之溶劑與所使用負型顯影劑之組成溶劑不同更爲適當。由防止溶離至浸漬液體中之觀點，其較佳爲組成物之浸漬液體中溶解度低，而且更佳爲組成物之水中溶解度低。用於本說明書之名詞「浸漬液體中溶解度低」表示不溶於浸漬液體。同樣地，名詞「水中溶解度低」表示不溶於水。此外由揮發性及塗覆適用力之觀點，其較佳爲組成物中溶劑之沸點爲 90℃ 至 200℃。

取水溶解度為例，「浸漬液體中溶解度低」表示在將藉由將保護膜組成物塗佈至矽晶圓表面及將組成物乾燥而形成之膜浸於 23℃ 純水中經 10 分鐘然後乾燥時，膜厚度降低率在起初膜厚度（一般為 50 奈米）之 3% 內。

由塗佈均勻保護膜之觀點，溶劑係以將固體濃度調整成 0.01 至 20 質量%，較佳為 0.1 至 15 質量%，特佳為 1 至 10 質量%之範圍所需之量使用。

可用於保護膜組成物之溶劑並無特殊限制，只要其可溶解後述樹脂(X)，但是其無法溶解光阻膜。然而其可有利地使用醇溶劑、氟化溶劑與烴溶劑，而且可更有利地使用非氟化醇溶劑。在此溶劑中，光阻膜具有進一步降低之溶解度。所以將保護膜組成物塗佈於光阻膜不造成光阻膜溶解，而且可形成更均勻之保護膜。

由塗覆適用力之觀點，醇溶劑較佳為單羥基醇，更佳為單羥基 4-8C 醇。單羥基 4-8C 醇可為直鏈、分枝或環形式，較佳為直鏈或分枝形式。此醇溶劑之實例包括 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、與 4-辛醇。這些醇溶劑中，1-丁醇、1-己醇、1-戊醇、與 3-甲基-1-丁醇優於其他。

氟化醇之實例包括 2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇、2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-

己二醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-二醇、2-氟甲氧苯、2,3-二氟甲氧苯、全氟己烷、全氟庚烷、全氟-2-戊酮、全氟-2-丁基四氫呋喃、全氟三丁胺、與全氟四戊胺。這些溶劑中，其有利地使用氟化醇與氟化烴溶劑。

烴溶劑之實例包括芳族烴溶劑，如甲苯、二甲苯與甲氧苯，及脂族烴溶劑，如正庚烷、正壬烷、正辛烷、正十二碳烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷、與2,3,4-三甲基戊烷。

這些溶劑可單獨或以其二或更多種之組合使用。

在混合上列以外之溶劑時，混合溶劑之比例按保護膜組成物中之全部溶劑計通常為0至30質量%，較佳為0至20質量%，更佳為0至10質量%。混合上列以外之溶劑可適當地調整光阻膜之溶解度、樹脂在保護膜組成物中之溶解度、及自光阻膜溶離之特性。

爲了確保曝光經保護膜到達光阻膜，樹脂對所使用曝光光源爲透明性爲適當的。在採用ArF浸漬曝光時，由對ArF光之透明性的觀點，其較佳爲樹脂無芳族基。

樹脂較佳爲具有衍生自含至少一個氟原子或至少一個矽原子或兩者之單體的重複單元之樹脂(X)，更佳爲具有衍生自含至少一個氟原子或至少一個矽原子或兩者之單體的重複單元之水溶性樹脂(X')。藉由具有衍生自含至少一個氟原子或至少一個矽原子或兩者之單體的重複單元，樹脂可得到良好之負型顯影劑中溶解度，而且可完全地達成本發明之效果。

樹脂(X)可在其主鏈中，或以這些原子取代其側鏈中之氫原子的狀態含氟原子或矽原子。

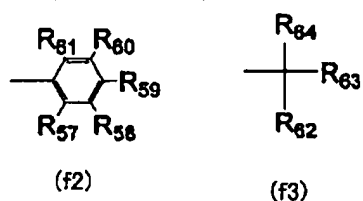
樹脂(X)較佳為一種具有氟化烷基、氟化環烷基或氟化芳基作為其部分結構之樹脂。

氟化烷基（較佳為含 1 至 10 個碳原子，更佳為 1 至 4 個碳原子）為其各具有至少一個氟原子取代氫原子之直鏈或分枝烷基，其可進一步具有其他取代基。

氟化環烷基為其各具有至少一個氟原子取代氫原子之單核或多核環烷基，其可進一步具有其他取代基。

氟化芳基為其各具有氟原子取代至少一個氫原子之芳基（如苯基與萘基），其可進一步具有其他取代基。

以下描述氟化烷基、氟化環烷基或氟化芳基之實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。



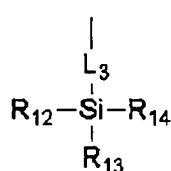
在上式(f2)及(f3)中， R_{57} 至 R_{64} 各獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為 R_{57} 至 R_{61} 至少之一、及 R_{62} 至 R_{64} 至少之一為氟原子、或各具有氟原子取代至少一個氫原子之烷基。 R_{57} 至 R_{61} （較佳為含 1 至 4 個碳原子）均較佳為各具有氟原子取代至少一個氫原子之烷基（較佳為含 1 至 4 個碳原子），更佳為具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基。 R_{62} 與 R_{63} 可彼此組合形成環。

由式(f2)表示之基的實例包括對氟苯基、五氟苯基與 3,5-二（三氟甲基）苯基。

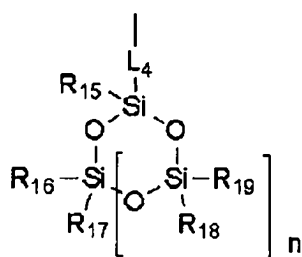
由式(f3)表示之基的實例包括三氟乙基、五氟丙基、五氟乙基、五氟丁基、六氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟環丁基、與全氟環己基。這些基中，六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟第三丁基、與全氟異戊基優於其他，而且更佳為六氟異丙基或七氟異丙基。

在其部分結構中含矽原子之樹脂(X)較佳為一種具有烷基矽烷基結構(較佳為三烷基矽烷基)或環形矽氧烷結構作為其部分結構之樹脂。

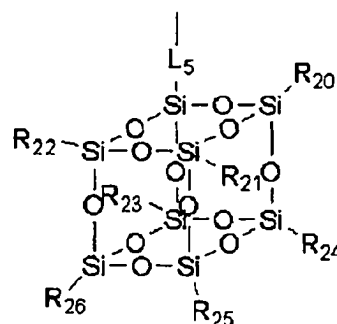
烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之實例包括由下式(CS-1)、(CS-2)或(CS-3)表示之基。



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

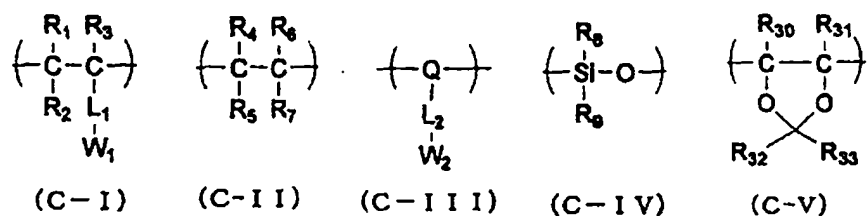
在式(CS-1)至(CS-3)中， R_{12} 至 R_{26} 彼此獨立地各表示直鏈或分枝烷基(較佳為含1至20個碳原子)、或環烷基(較佳為含3至20個碳原子)。

L_3 至 L_5 各表示單鍵或二價鍵聯基。此二價鍵聯基之實例包括伸烷基、伸苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基之單基、及二或更多種上述基

之組合。

n 表示 1 至 5 之整數。

樹脂 (X) 之一個實例為一種具有至少一種選自由下式 (C-I) 至 (C-V) 表示之重複單元的樹脂。



在式 (C-I) 至 (C-V) 中， R_1 至 R_3 彼此獨立地各表示氫原子、氟原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或 1-4C 直鏈或分枝氟烷基。

W_1 與 W_2 各表示至少具有氟原子或矽原子之有機基。

R_4 至 R_7 彼此獨立地各表示氫原子、氟原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或 1-4C 直鏈或分枝氟烷基；然而取代基 R_4 至 R_7 至少之一須為氟原子。或者 R_4 與 R_5 、或 R_6 與 R_7 可彼此組合形成環。

R_8 表示氫原子、或 1-4C 直鏈或分枝烷基。

R_9 表示 1-4C 直鏈或分枝烷基、或 1-4C 直鏈或分枝氟烷基。

L_1 與 L_2 各表示單鍵或二價鍵聯基，其各具有如以上 L_3 至 L_5 各具有之相同意義。

Q 表示單核或多核環形脂族基。更特別地，其表示包括兩個鍵結在一起之碳原子 (C-C) 且形成脂環結構之原子。

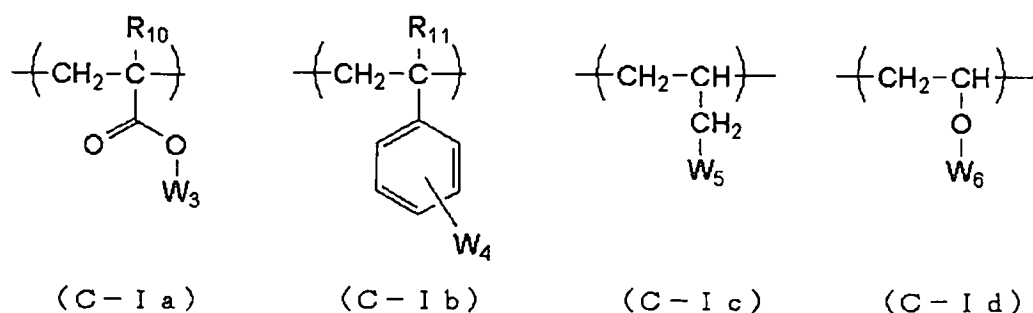
R_{30} 與 R_{31} 各獨立地表示氫原子或氟原子。

R_{32} 與 R_{33} 各獨立地表示烷基、環烷基、氟化烷基、或

氟化環烷基。

然而由式 (C-V) 表示之重複單元須在取代基 R_{30} 至 R_{33} 至少之一具有至少一個氟原子。

其較佳為樹脂 (X) 具有由式 (C-I) 表示之重複單元，而且更佳為樹脂 (X) 具有由任何下式 (C-Ia) 至 (C-Id) 表示之重複單元。



在式 (C-Ia) 至 (C-Id) 中， R_{10} 與 R_{11} 各表示氫原子、氟原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或 1-4C 直鏈或分枝氟烷基。

W_3 至 W_6 各表示至少具有一或多個氟原子、或一或多個矽原子之有機基。

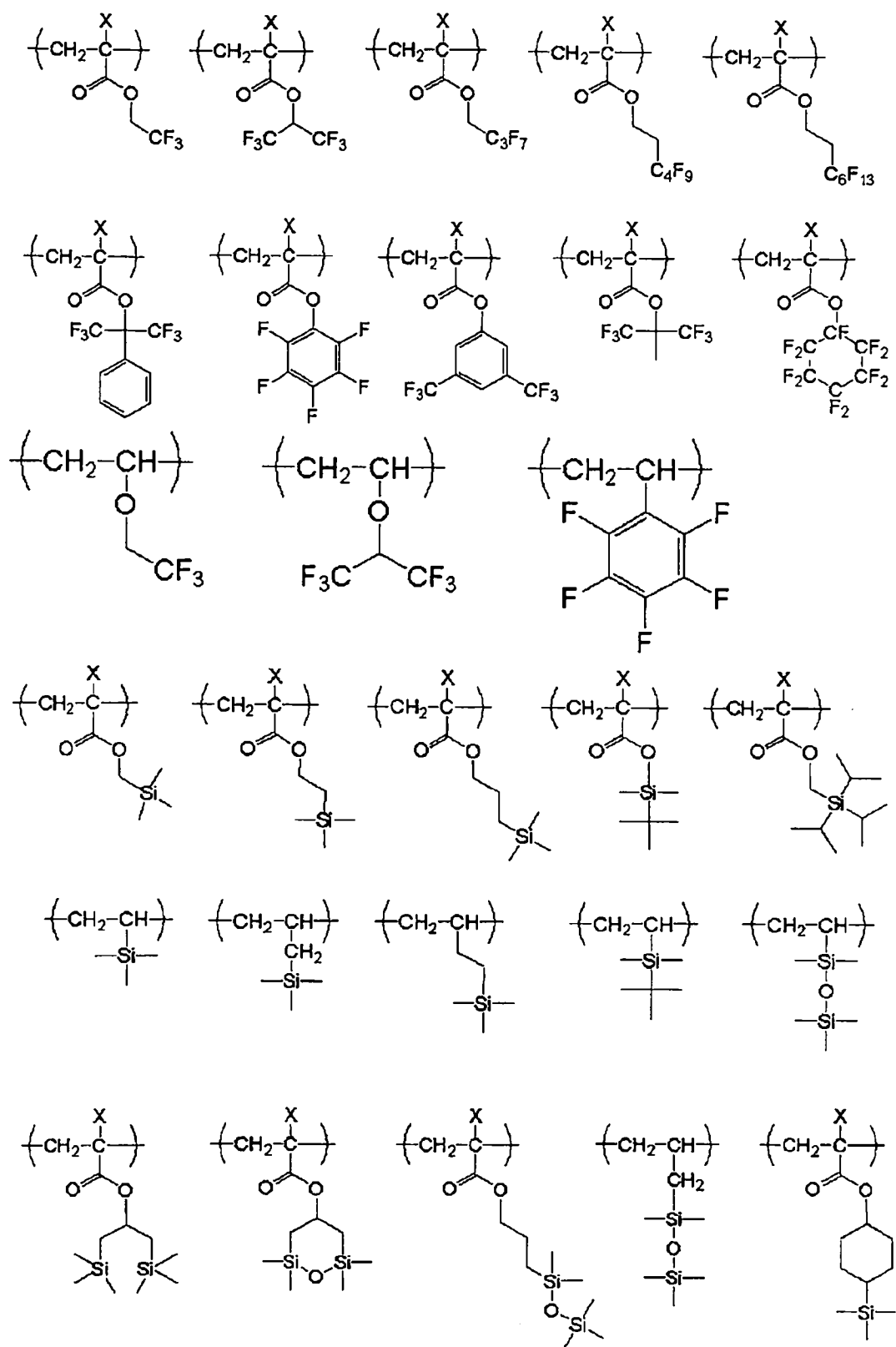
在 W_1 至 W_6 為含氟原子有機基時，各有機基較佳為 1-20C 直鏈、分枝或環形氟化烷基、或 1-20C 直鏈、分枝或環形氟化烷氧基。

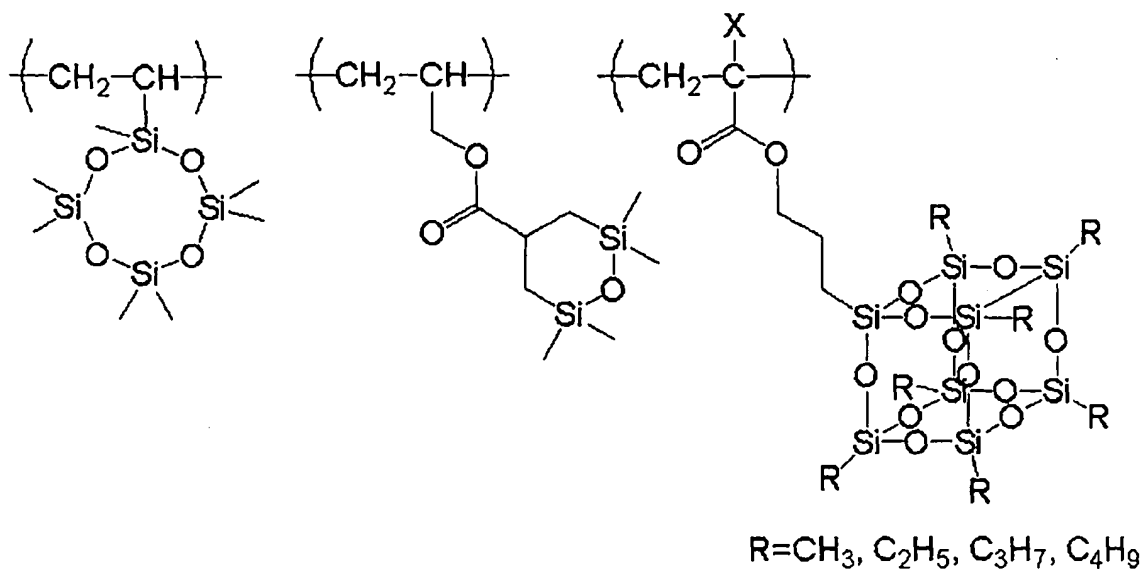
W_1 至 W_6 之氟化烷基的實例各包括三氟乙基、五氟丙基、六氟異丙基、六氟 (2-甲基) 異丙基、七氟丁基、七氟異丙基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、與全氟 (三甲基) 己基。

在 W_1 至 W_6 為含矽原子有機基時，各有機基較佳為具有烷基矽烷基或環形矽氧烷結構。此基之實例包括由式

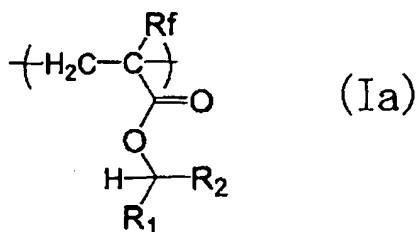
(CS-1)、(CS-2)與(CS-3)表示之基。

以下描述由式(C-I)表示之重複單元的實例。在以下結構式中，X表示氫原子、-CH₃、-F、或-CF₃。





爲了調整其在負型顯影劑中溶解度之目的，樹脂(X)可進一步具有由下式(Ia)表示之重複單元。



在式(Ia)中，Rf表示氟原子、或其中至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。R₁表示烷基。R₂表示氫原子或烷基。

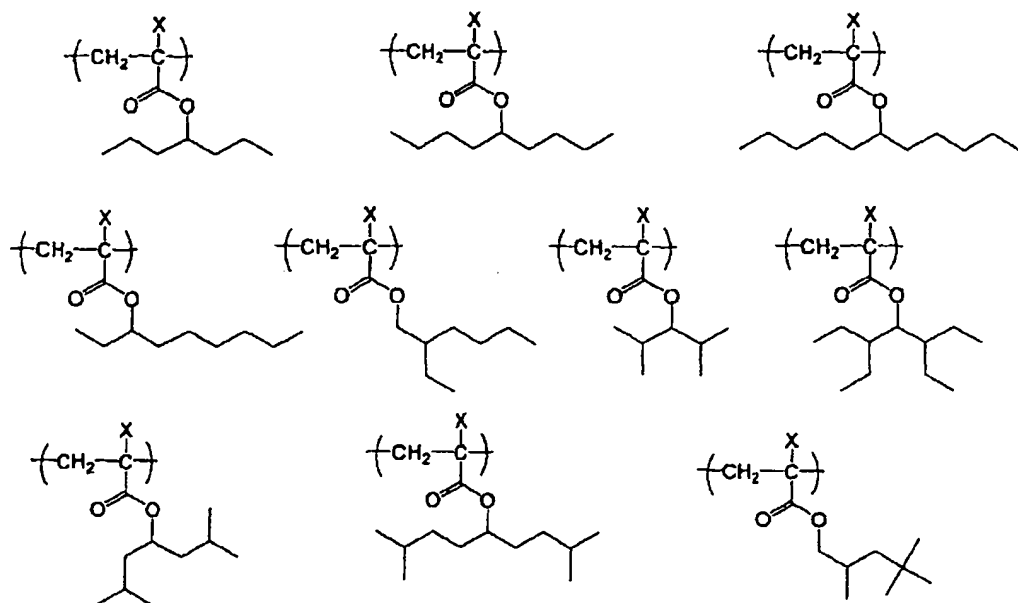
由式(Ia)中 Rf表示之氟化烷基較佳爲含 1 至 3 個碳原子之基，更佳爲三氟甲基。

R₁之烷基較佳爲 3-10C 直鏈或分枝烷基，更佳爲 3-10C 分枝烷基。

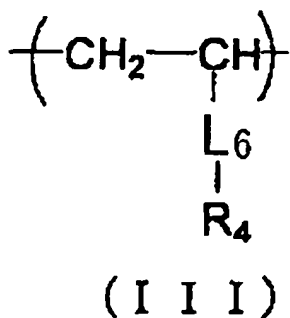
R₂之烷基較佳爲 1-10C 直鏈或分枝烷基，更佳爲 3-10C 直鏈或分枝烷基。

以下描述由式(Ia)表示之重複單元的實例，但是本發明不應視爲受這些實例限制。

X = F 或 CF₃



此外樹脂(X)亦可具有由下式(III)表示之重複單元。



在式(III)中， R_4 表示烷基、環烷基、烯基、環烯基、三烷基矽烷基、或具有環形矽氧烷結構之基，及 L_6 表示單鍵或二價鍵聯基。

式(III)中 R_4 之烷基較佳為3-20C直鏈或分枝烷基。

環烷基較佳為3-20C環烷基。

烯基較佳為3-20C烯基。

環烯基較佳為3-20C環烯基。

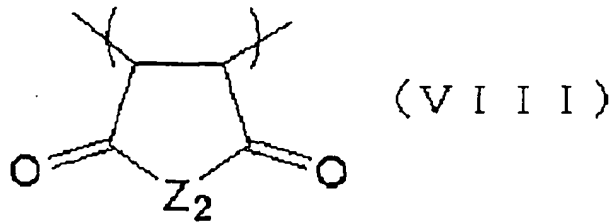
三烷基矽烷基較佳為3-20C三烷基矽烷基。

具有環形矽氧烷結構之基較佳為具有3-20C環形矽氧烷結構之基。

L_6 之二價鍵聯基較佳為伸烷基（較佳為含1至5個碳

原子) 或氧基 (-O-)。

樹脂 (X) 可具有內酯基、酯基、酸酐基、及類似樹脂 (A) 中酸可分解基之基。樹脂 (X) 可進一步具有由下式 (VIII) 表示之重複單元。



在式 (VIII) 中， Z_2 表示 -O- 或 -N(R₄₁)-。R₄₁ 表示氫原子、羥基、烷基或 -OSO₂-R₄₂。R₄₂ 表示烷基、環烷基或樟腦殘基。R₄₁ 與 R₄₂ 之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

較佳為樹脂 (X) 具有衍生自含鹼溶性基之單體的重複單元 (d)。引入此重複單元可控制樹脂 (X) 之浸漬液體溶解度及塗料溶劑溶解度。鹼溶性基之實例包括酚系羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、參（烷基羰基）亞甲基、與參（烷基磺醯基）亞甲基。

含鹼溶性基單體較佳為其酸解離指數 pK_a 為 4 或更大之單體，更佳為其 pK_a 為 4 至 13 之單體，而且特佳為其 pK_a 為 8 至 13 之單體。在樹脂 (X) 具有衍生自其 pK_a 為 4 或更大之單體的重複單元時，其限制負型顯影與正型顯影

期間之保護膜膨脹，而且不僅在使用負型顯影劑之情形，亦及在使用弱鹼性鹼顯影劑作為正型顯影劑之情形得到良好之顯影力。

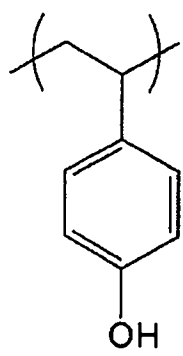
酸解離常數 pK_a 之資料可發現於 Kagaku Binran (II) (Handbook of Chemistry)，更新第 4 版，The Chemical Society of Japan 編著，Maruzen Co., Ltd. 於 1993 年出版，及含鹼溶性基單體之 pK_a 值可在 25°C ，例如使用無限溶解溶劑測量。

pK_a 為 4 或更大之單體不限於特定者，而且其可包括具有酸基(鹼溶性基)(如酚系羥基、磺醯胺基、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 基、氟醇基、與羧酸基)之單體。這些單體中，具有氟醇基之單體特優於其他。氟醇基為經至少一個羥基取代之氟烷基，其含較佳為 1 至 10 個碳原子，更佳為 1 至 5 個碳原子。此氟醇基之實例包括 $-\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 、與 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 。這些氟醇基中特佳為六氟異丙醇基。

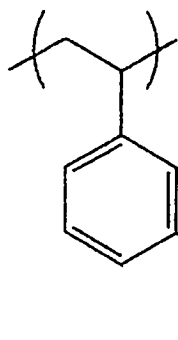
衍生自含鹼溶性基單體之重複單元在樹脂(X)中之總比例相對組成樹脂(X)之全部重複單元較佳為 0 至 90 莫耳%，更佳為 0 至 80 莫耳%，進一步較佳為 0 至 70 莫耳%。

具有鹼溶性基之單體可含一個酸基或超過一個酸基。含於各衍生自此單體之重複單元的酸基之數量較佳為 2 或更多個，更佳為 2 至 5 個，特佳為 2 或 3 個。

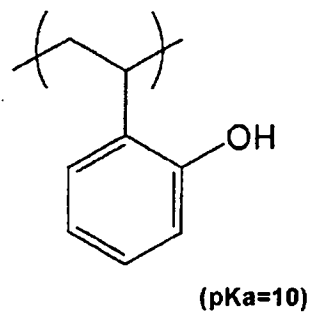
衍生自具有鹼溶性基之單體的重複單元之合適實例包括但不限於以下描述之重複單元。



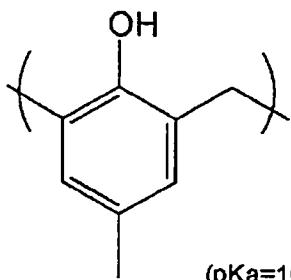
(pKa=10)



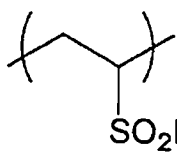
(pKa=10)



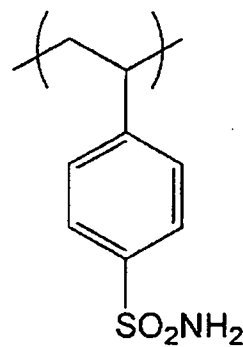
(pKa=10)



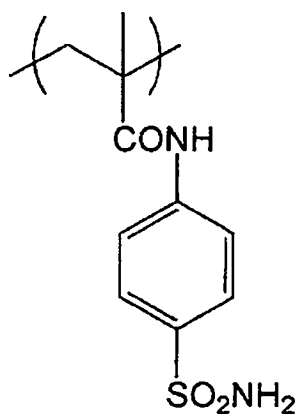
(pKa=10)



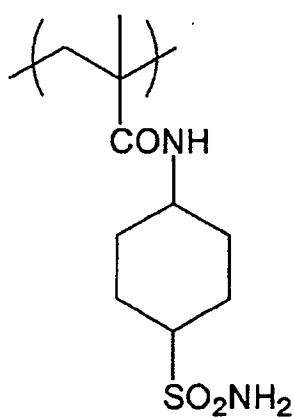
(pKa=10)



(pKa=10)



(pKa=10)



(pKa=10)

(pKa=10)

(pKa=10)

(pKa=9)

(pKa=9)

(pKa=9)

(pKa=9)

(pKa=9)

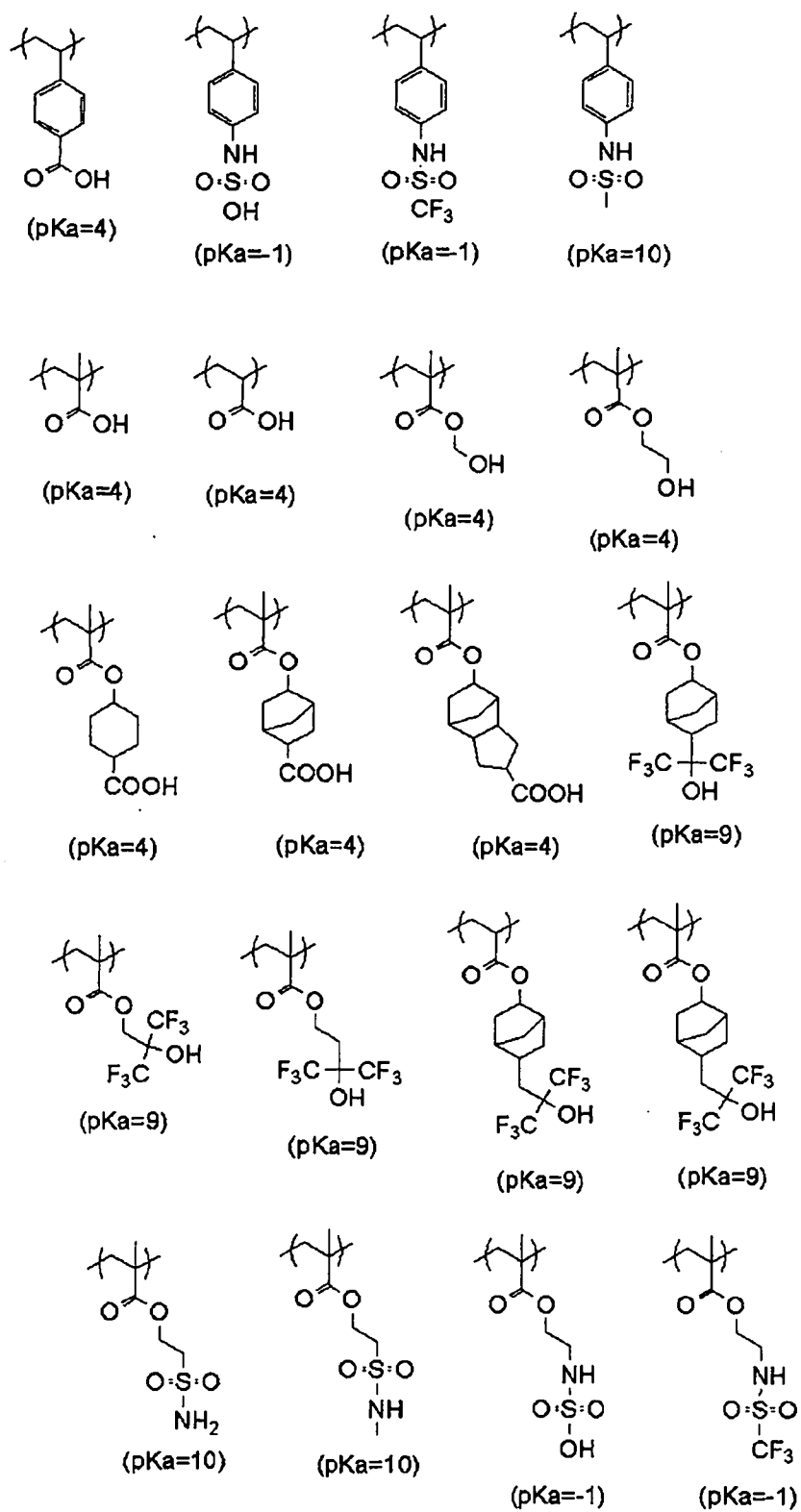
(pKa=9)

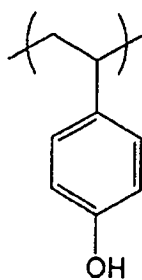
(pKa=9)

(pKa=9)

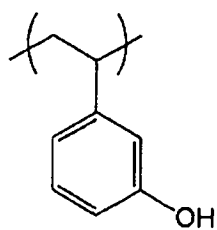
(pKa=9)

(pKa=9)

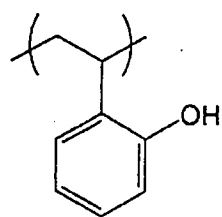




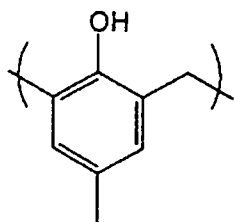
(A-1)



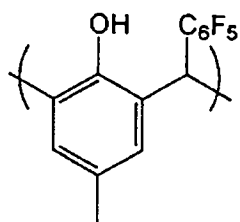
(A-2)



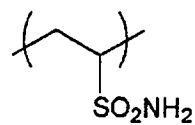
(A-3)



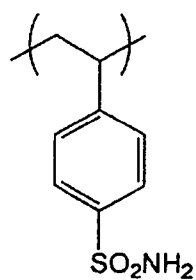
(A-4)



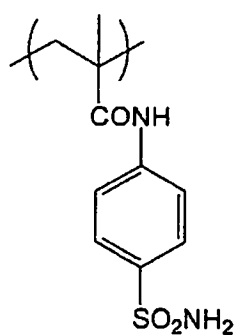
(A-5)



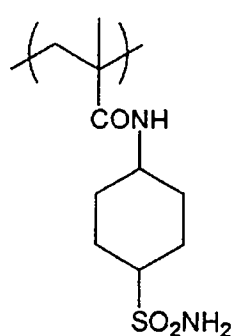
(A-6)



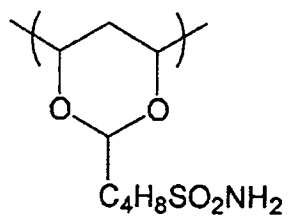
(A-7)



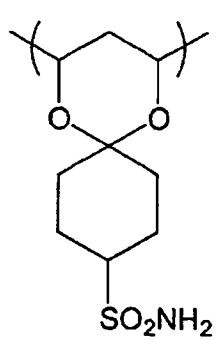
(A-8)



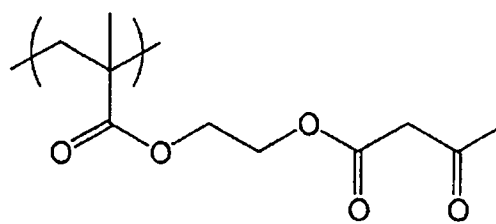
(A-9)



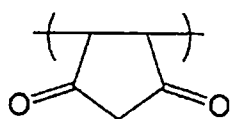
(A-10)



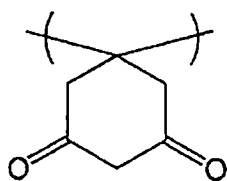
(A-11)



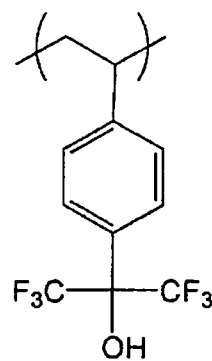
(A-12)



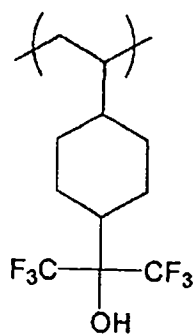
(A-13)



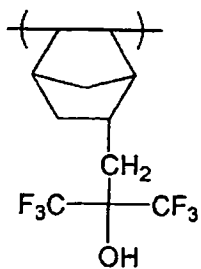
(A-14)



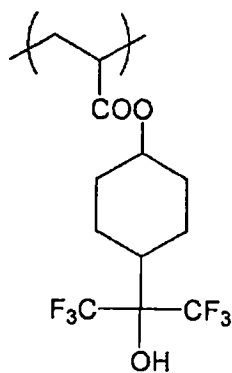
(A-15)



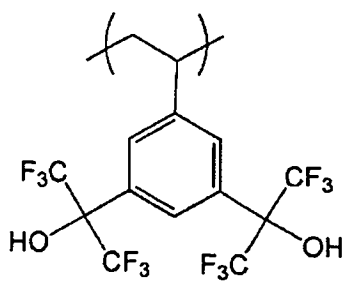
(A-16)



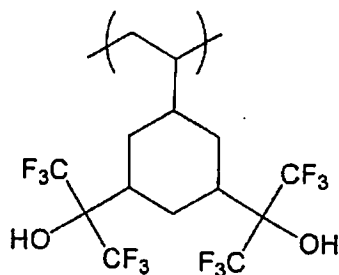
(A-17)



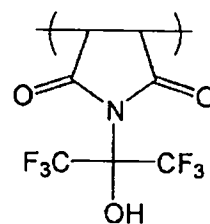
(A-18)



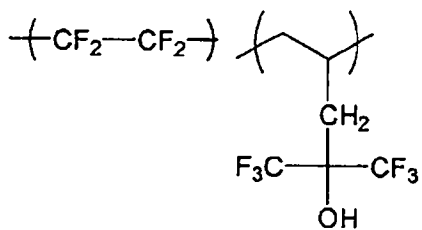
(A-19)



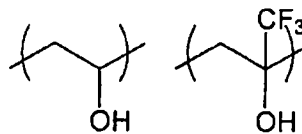
(A-20)



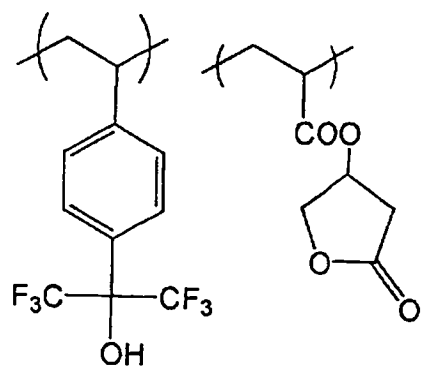
(A-21)



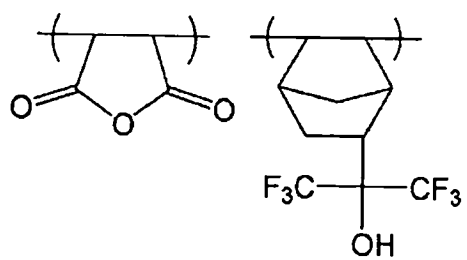
(A-22)



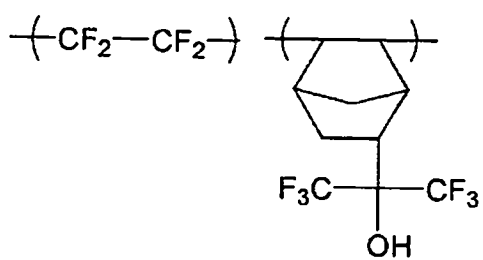
(A-23)



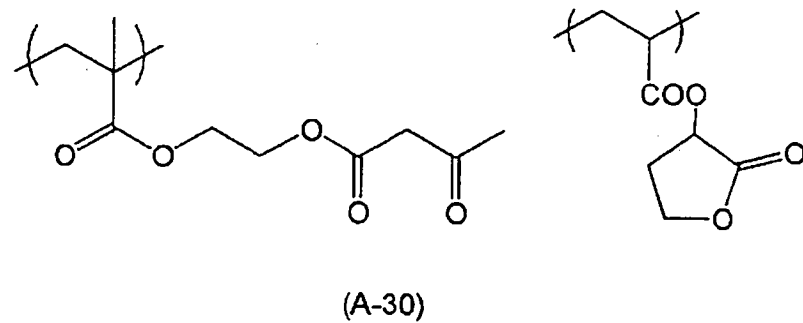
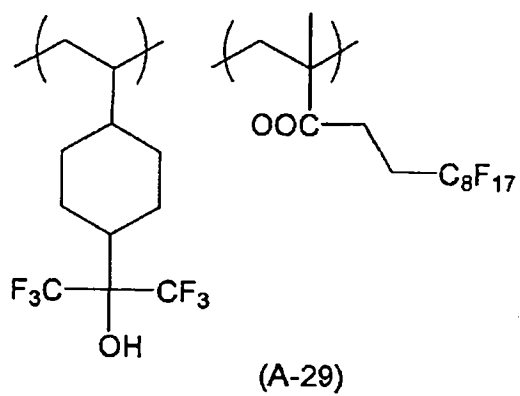
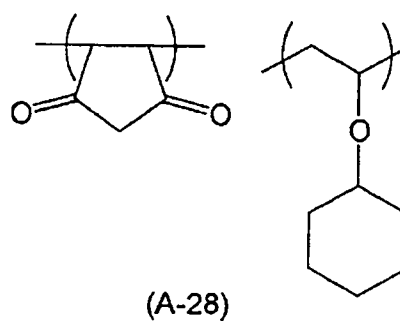
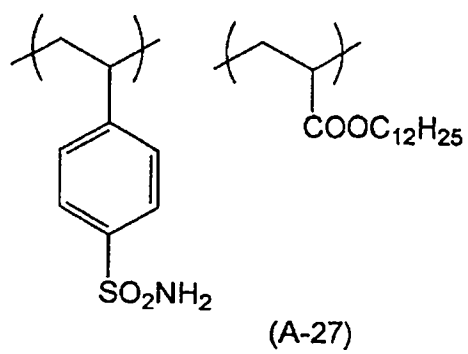
(A-24)

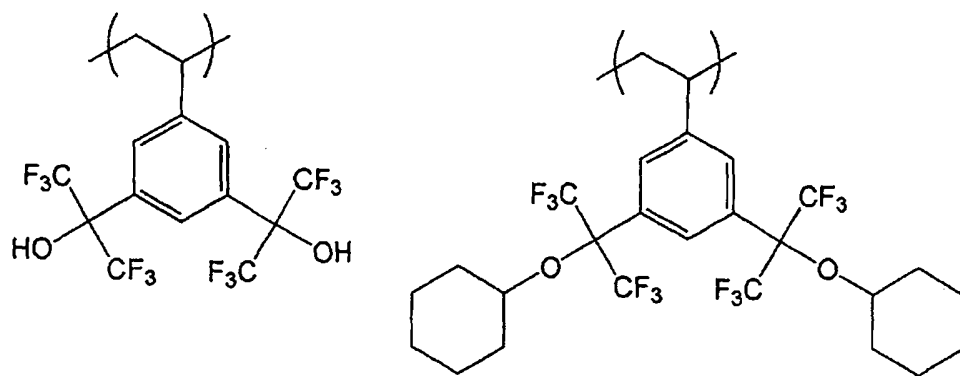


(A-25)

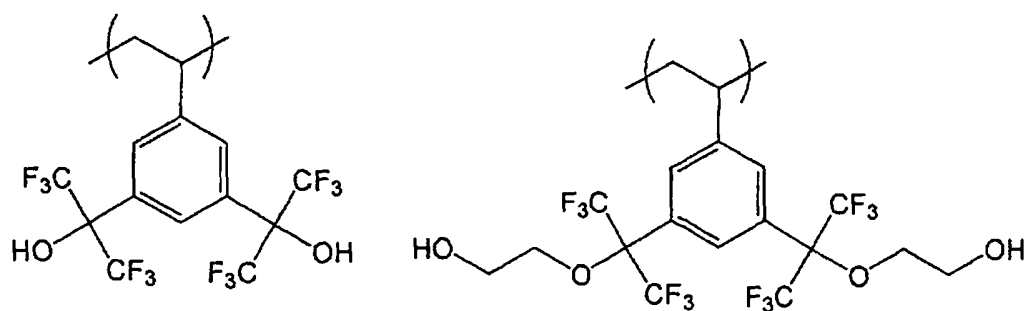


(A-26)

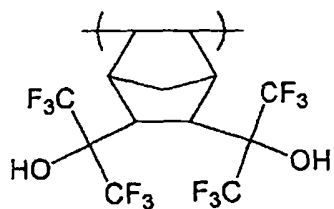




(A-31)



(A-32)



(A-33)

樹脂 (X) 較佳為選自以下樹脂 (X-1) 至 (X-8) 之樹脂。

(X-1): 一種具有 (a) 含氟烷基 (其各較佳為含 1 至 4 個碳原子) 之重複單元的樹脂, 較佳為一種由重複單元 (a) 單獨組成之樹脂。

(X-2): 一種具有 (b) 含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂, 較佳為一種僅具有重複單元 (b) 之樹脂。

(X-3): 一種具有(a)含氟烷基(其各較佳為含 1 至 4 個碳原子)之重複單元, 及(c)含分枝烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、分枝烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、或芳基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)之重複單元的樹脂, 較佳為一種由重複單元(a)與重複單元(c)組成之共聚物樹脂。

(X-4): 一種具有(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元, 及(c)含分枝烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、分枝烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、或芳基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)之重複單元的樹脂, 較佳為一種由重複單元(b)與重複單元(c)組成之共聚物樹脂。

(X-5): 一種具有(a)含氟烷基(其各較佳為含 1 至 4 個碳原子)之重複單元, 及(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂, 較佳為一種由重複單元(a)與重複單元(b)組成之共聚物樹脂。

(X-6): 一種具有(a)含氟烷基(其各較佳為含 1 至 4 個碳原子)之重複單元, (b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂, 及(c)含分枝烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烷基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、分枝烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、環烯基(其各較佳為含 4 至 20 個碳原子)、或芳基(其各較

佳為含 4 至 20 個碳原子)之重複單元的樹脂，較佳為一種由重複單元(a)、重複單元(b)與重複單元(c)組成之共聚物樹脂。

在含於各樹脂(X-3)、(X-4)與(X-6)且具有分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基、或芳基之重複單元(c)中，其可考量親水性與疏水性性質間之平衡及相互反應性而引入合適官能基。

(X-7): 一種除了組成各樹脂(X-1)至(X-6)之重複單元，亦具有(d)含鹼溶性基之重複單元(較佳為含其 pK_a 值為 4 或更大之鹼溶性基之重複單元)的樹脂。

(X-8): 一種僅具有其鹼溶性基包括氟化醇基之重複單元(d)的樹脂。

在樹脂(X-3)、(X-4)、(X-6)、與(X-7)中，(a)含氟烷基之重複單元的比例、或(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的比例、或重複單元(a)與重複單元(b)之總比例較佳為 10 至 99 莫耳%，更佳為 20 至 80 莫耳%。

藉由在樹脂(X-7)中具有含鹼溶性基重複單元(d)，不僅使用負型顯影劑，亦及其他液態去除劑(如使用鹼性水溶液作為液態去除劑之情形)剝除變容易。

樹脂(X)較佳為在室溫(25℃)為固態，而且其玻璃轉移溫度(T_g)較佳為 50℃至 200℃，更佳為 80℃至 160℃。

名詞「在 25℃為固態」意圖具有 25℃或更高之熔點。

玻璃轉移溫度(T_g)可以差式掃描熱度計測量，而且可例如藉由分析在將樣品溫度升高一次，然後將樣品冷卻，

及進一步以 5℃ /分鐘之速率進行溫度上升時發生之體積變動比而測定。

樹脂(X)不溶於浸漬液體(較佳為水)但可溶於負型顯影劑(較佳為含有機溶劑之顯影劑,更佳為含酯溶劑之顯影劑)為適當的。由以正型顯影劑顯影時之去除力的觀點,其較佳為樹脂(X)亦可溶於鹼顯影劑。

在樹脂(X)含矽原子時,其中矽含量相對樹脂(X)之分子量較佳為 2 至 50 質量%,更佳為 2 至 30 質量%。樹脂(X)中含矽重複單元之比例較佳為 10 至 100 質量%,更佳為 20 至 100 質量%。

將矽含量及樹脂(X)中含矽重複單元之比例調整在以上指定範圍內可使樹脂(X)各具有改良之浸漬液體(較佳為水)中不溶性,在使用負型顯影劑之情形較容易地剝除保護膜,及改良之光阻膜不容性。

在樹脂(X)含氟原子時,其中氟含量相對樹脂(X)之分子量較佳為 5 至 80 質量%,更佳為 10 至 80 質量%。樹脂(X)中含氟原子重複單元之比例較佳為 10 至 100 質量%,更佳為 30 至 100 質量%。

將氟含量及樹脂(X)中含氟重複單元之比例調整在以上指定範圍內可使樹脂(X)各具有改良之浸漬液體(較佳為水)中不溶性,在使用負型顯影劑之情形較容易地剝除保護膜,及改良之光阻膜不容性。

樹脂(X)之重量平均分子量按標準品聚苯乙烯換算而計算較佳為 1,000 至 100,000,更佳為 1,000 至 50,000,進

一步較佳為 2,000 至 15,000，特佳為 3,000 至 15,000。

由減少自保護膜溶離至浸漬液體中之觀點，樹脂(X)中雜質（如金屬）之含量當然為低，此外樹脂(X)中殘餘單體之含量係降至較佳為 10 質量%或更小，更佳為 5 質量%或更小；進一步較佳為 1 質量%或更小。此外樹脂(X)之分子量分布（ M_w/M_n ，亦稱為多分散性）較佳為調整成 1 至 5 之範圍，更佳為 1 至 3 之範圍，進一步較佳為 1 至 1.5 之範圍。

其可利用各種上市產品作為樹脂(X)，而且亦可依照一般方法（例如自由基聚合）合成樹脂(X)。至於一般合成方法之實例，其已知一種其中藉由將單體物種與引發劑溶於溶劑中且將其加熱而進行聚合之分批聚合法、及一種其中將含單體與引發劑之溶液經 1 至 10 小時滴入經加熱溶劑中的滴入聚合法。然而其較佳為使用滴入聚合法。可用於聚合反應之溶劑的實例包括醚，如四氫呋喃、1,4-二噁烷與二異丙醚；酮，如甲乙酮與甲基異丁基酮；酯溶劑，如乙酸乙酯；醯胺溶劑，如二甲基甲醯胺與二乙基甲醯胺；及後述可溶解本發明組成物之溶劑，如丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚與環己酮。

其較佳為在惰氣大氣（如氮或氬）下進行聚合。聚合係使用市售自由基引發劑（偶氮型引發劑、過氧化物等）作為自由基引發劑而引發。自由基引發劑較佳為偶氮型引發劑。較佳為具有酯基、氰基或羧基之偶氮型引發劑。引發劑之較佳實例包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、

與 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯。亦可如所需使用鏈轉移劑。反應物種之濃度通常為 5 至 50 質量%，較佳為 20 至 50 質量%，更佳為 30 至 50 質量%，及反應溫度通常為 10℃ 至 150℃，較佳為 30℃ 至 120℃，更佳為 60℃ 至 100℃。

在反應結束後，其可將反應產物靜置及冷卻至室溫，然後接受純化。對於純化，其可應用一般方法，而且其實例包括一種其中藉由水洗或藉由組合使用合適溶劑而排除殘餘單體與寡聚物成分之液-液萃取法、一種在溶液狀態實行超過濾之方法（如其中僅萃取且排除分子量小於指定值之成分的超過濾法）、一種其中將樹脂溶液滴入不良溶劑以造成樹脂凝聚且排除殘餘單體等之再沉澱法、及一種實行固態純化之方法（如以不良溶劑清洗經過濾樹脂漿液之方法）。例如使反應溶液接觸體積為最多 10 倍（較佳為 5 至 10 倍）之其中樹脂難溶或不溶的溶劑（不良溶劑），因而將意圖樹脂沉澱成固體。

至於用於自聚合物溶液沉澱或再沉澱操作之溶劑（沉澱或再沉澱溶劑），其可使用任何溶劑，只要其為聚合物之不良溶劑。用於此操作之溶劑可依照聚合物之種類適當地選自以下不良溶劑。特別地，不良溶劑包括烴（如脂族烴，包括戊烷、己烷、庚烷、與辛烷；脂環烴，包括環己烷與甲基環己烷；及芳族烴，包括苯、甲苯與二甲苯）；鹵化烴（如脂族鹵化烴，包括二氯甲烷、氯仿與四氯化碳；及鹵化芳族烴，包括氯苯與二氯苯）；硝基化合物（如

硝基甲烷與硝基乙烷)；腈(如乙腈與苯甲腈)；醚(如線形醚，包括二乙醚、二異丙醚與二甲氧基乙烷；及環形醚，包括四氫呋喃與二噁烷)；酮(如丙酮、甲乙酮與二異丁酮)；酯(如乙酸乙酯與乙酸丁酯)；碳酸酯(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、與碳酸仲丙酯)；醇(如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、與丁醇)；羧酸(如乙酸)；水；及含上列溶劑之混合溶劑。這些溶劑中，至少含醇(特別是甲醇)或水之溶劑為較佳之沉澱或再沉澱溶劑。在此至少含烴之混合溶劑中，醇(特別是甲醇)對其他溶劑(例如酯，如乙酸乙酯，醚，如四氫呋喃)在 25℃ 之體積比例，醇/其他溶劑比例，較佳為 10/90 至 99/1 之級數，更佳為 30/70 至 98/2 之級數，進一步較佳為 50/50 至 97/3 之級數。

沉澱或再沉澱溶劑之使用量可考量效率及產率而適當地選擇，及其通常為每 100 質量份之聚合物溶液為 100 至 10,000 質量份，較佳為 200 至 2,000 質量份，更佳為 300 至 1,000 質量份。

用於將聚合物溶液進料至沉澱或再沉澱溶劑(不良溶劑)中之噴嘴口較佳為 4 毫米 ϕ 或更小(例如 0.2 至 4 毫米 ϕ)。將聚合物溶液進料至(滴入)不良溶劑中之線性速度為例如 0.1 至 10 米/秒，較佳為 0.3 至 5 米/秒之級數。

沉澱或再沉澱較佳為攪拌進行。可用於攪拌之攪拌輪葉的實例包括桌渦輪、扇渦輪(包括槳)、彎曲輪葉渦輪、箭羽渦輪、Phaudler 型輪葉、Bullmargin 型輪葉、有角

度輪葉扇渦輪、推進器、多段型輪葉、錨型（馬蹄型）輪葉、閘型輪葉、雙帶型輪葉、及螺絲。其較佳為在聚合物溶液進料結束後將攪拌持續又 10 分鐘或更久，特別是 20 分鐘或更久。在攪拌時間不足時，其發生聚合物顆粒中之單體含量無法適當地降低之情形。除了使用攪拌輪葉，聚合物溶液與不良溶劑可使用線上混合器混合在一起。

沉澱或再沉澱溫度可考量效率及操作容易性而適當地選擇，而且其通常為 0°C 至 50°C ，較佳為室溫附近（例如 20°C 至 35°C ）。為了實行沉澱或再沉澱操作，其可利用常用混合容器（如攪拌槽）及迄今已知之方法（如分批法或連續法）。

經沉澱或再沉澱之聚合物顆粒通常接受固-液分離，如過濾或離心，然後乾燥。如此聚合物顆粒已可使用。過濾係使用抗溶劑過濾器材料，較佳為在加壓條件下進行。乾燥係在 30°C 至 100°C 之級數，較佳為 30°C 至 50°C 之級數的溫度，在常壓或低壓下，較佳為在低壓下實行。

此外樹脂一旦沉澱且自其溶液分離即可再度溶於溶劑中，及接觸其中樹脂難溶或不溶之溶劑。

更特別地，採用一種包括在自由基聚合反應結束後，使反應溶液接觸其中製造之聚合物難溶或不溶的溶劑，因而將聚合物沉澱成樹脂（方法步驟 a），將樹脂自溶液分離（方法步驟 b），藉由將樹脂再度溶於溶劑中而製備樹脂溶液 A（方法步驟 c），使樹脂溶液 A 接觸其中樹脂難溶或不溶之溶劑，其體積小於樹脂溶液 A 之體積的 10 倍，

較佳為不高於 5 倍，因而將樹脂成固體（方法步驟 d），及將沉澱樹脂自所得溶液分離（方法步驟 e）之方法為可接受的。

在製備樹脂溶液 A 時使用之溶劑可為類似用於溶解聚合反應用單體之溶劑的溶劑，而且其可與用於聚合反應之溶劑相同或不同。

用於本發明之保護膜組成物可進一步含一種界面活性劑。

使用之界面活性劑並無特殊限制，而且可使用任何陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑與非離子性界面活性劑，只要其可確保由保護膜組成物形成均勻膜，及可溶於保護膜組成物之溶劑。

界面活性劑之加入量較佳為 0.001 至 20 質量%，更佳為 0.01 至 10 質量%。

界面活性劑可單獨或以其二或更多種之組合使用。

適合用於保護膜組成物之界面活性劑可選自例如烷基陽離子性界面活性劑、醯胺型四級陽離子性界面活性劑、酯型四級陽離子性界面活性劑、胺氧化物界面活性劑、甜菜鹼界面活性劑、烷化物界面活性劑、脂肪酸酯界面活性劑、醯胺界面活性劑、醇界面活性劑、乙二胺界面活性劑、或含氟及/或矽界面活性劑（含氟界面活性劑、含矽界面活性劑、及含氟與矽原子界面活性劑）。

上列界面活性劑之實例包括聚氧伸乙基烷基醚，如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基鯨

蠟基醚、與聚氧伸乙基油基醚；聚氧伸乙基烷基芳基醚，如聚氧伸乙基辛基酚醚與聚氧伸乙基壬基酚醚；聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物；山梨醇酐脂肪酸酯，如山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、與山梨醇酐三硬脂酸酯；及聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三油酸酯、與聚氧伸乙基山梨醇酐三硬脂酸酯。此外亦可直接使用下列市售界面活性劑。

可使用之市售界面活性劑的實例包括含氟及/或矽界面活性劑，如 EFTOP EF301 與 EF303(Shin-Akita Kasei K.K. 製造)，Florad FC430、431 與 4430 (Sumitomo 3M, Inc. 製造)，Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F117、F120、與 R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)，Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製造)，Troysol S-366 (Troy Chemical Industries, Inc. 製造)，GF-300 與 GF-150 (Toagosei Co., Ltd. 製造)，Surflon S-393 (Seimi Chemical Co., Ltd. 製造)，EFTOP EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、與 EF601 (JEMCO Inc. 製造)，PF636、PF656、PF6320、與 PF6520 (OMNOVA Solutions Inc. 製造)，及 FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、與 222D (NEOS 製造)。此外可使用有機矽氧烷聚合物 KP-341 (

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)作為含矽界面活性劑。

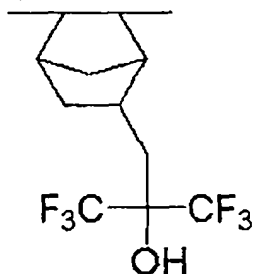
[實例]

以下參考以下實例而更詳細地描述本發明，但是這些實例絕不應視為限制本發明之範圍。

合成例 1 (樹脂(X1)之合成)

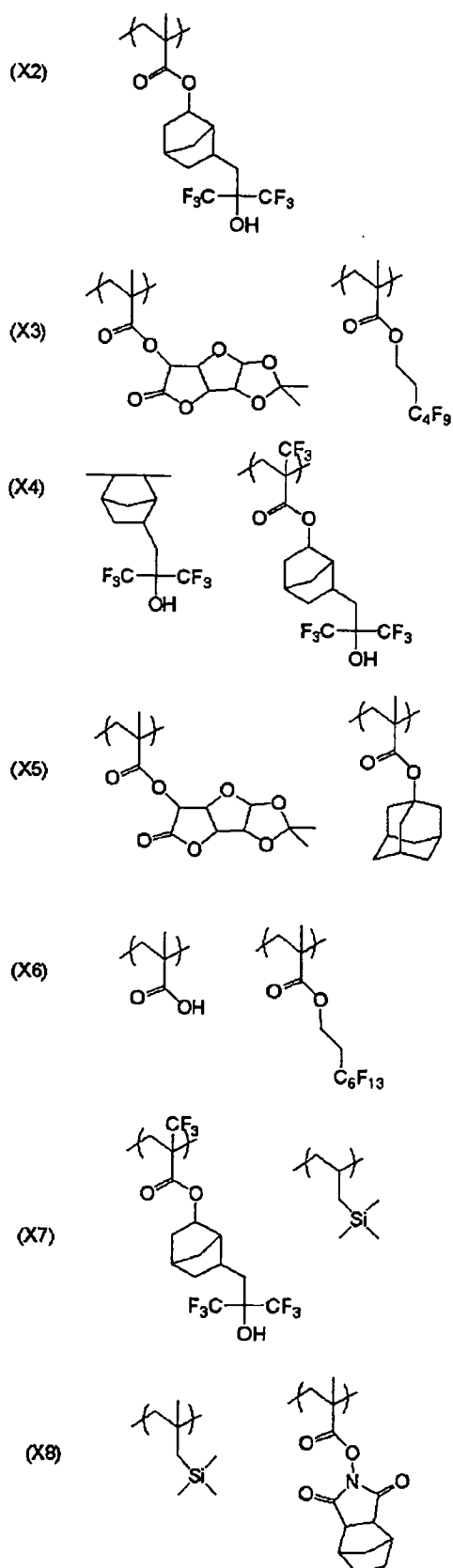
將 43.6 克 (0.1 莫耳) 之 4-[雙(三氟甲基)羥基甲基]苯乙烯溶於 250 毫升之丙二醇一甲醚。對所得溶液加入 0.2 克之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(V-65, 商標名, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之產品)作為聚合引發劑。在氮流中將此溶液在 70°C 攪拌 4 小時。然後將反應溶液以劇烈攪拌倒入 1 公升之己烷中。以離子交換水清洗如此沉澱之樹脂，過濾及真空乾燥。如此得到 39 克之白色樹脂。如此得到之樹脂(X1)的重量平均分子量及多分散性(M_w/M_n)各為 7,500 及 1.65。

(X1)



以類似以上之方式合成樹脂(X2)至(X8)。

以下描述樹脂(X2)至(X8)之結構式。各樹脂之結構單元間比例(莫耳比)、重量平均分子量及多分散性歸納於表 1。



<保護膜組成物之製備>

將表 1 所示成分之各種組合以製備固體濃度為 2.5 質量 % 溶液之量溶於表 1 所示之其對應溶劑，及通過孔度為 0.05 微米之聚乙烯過濾器。因而製備保護膜組成物 Tx1 至 Tx8。

保護膜組成物在負型顯影劑中溶解度之評估：

在已以六甲基矽氮烷進行脫水處理之 4 吋晶圓上，藉旋塗器塗覆表 1 所示之各保護膜組成物，及藉由在 120℃ 加熱板上加熱 60 秒而將塗料溶劑乾燥。如此形成 100 奈米厚保護膜。將各如此形成之膜浸於 23℃ 乙酸丁酯溶液（負型顯影劑）經適當時間，及以光阻溶解速率分析儀（RDA790，Litho Tech Japan Co., Ltd. 製造）測量其溶解速率，而且計算各保護膜組成物在負型顯影劑中之溶解速率。所得結果示於表 1。

表 1

保護膜組成物	樹脂				溶劑 (重量比例)	界面活性劑 (100 ppm)	溶解速率 (奈米/秒)
	代碼	結構單元 間比例 (莫耳%)	重量平均 分子量 (Mw)	分子量 分散性 (Mw/Mn)			
Tx1	X1	100	7,500	1.65	SL-1	W-1	1
Tx2	X2	100	5,000	1.75	SL-1	W-1	2
Tx3	X3	50/50	5,200	1.82	SL-1/SL-2 (70/30)	W-2	90
Tx4	X4	50/50	10,000	1.65	SL-1	W-3	6
Tx5	X5	50/50	16,000	1.85	SL-3	未加入	1
Tx6	X6	35/65	6,000	1.65	SL-1	W-2	10
Tx7	X7	50/50	5,500	1.63	SL-1	W-1	15
Tx8	X8	70/30	4,200	1.71	SL-1	W-3	250

表 1 中之符號各表示以下化合物。

W-1：Megafac R08（含氟與矽原子之界面活性劑，

Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)

W-2: 有機矽氧烷聚合物 KP-341(矽界面活性劑, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)

W-3: PF6320 (氟化界面活性劑, OMNOVA Solutions Inc.製造)

SL-1: 1-丁醇

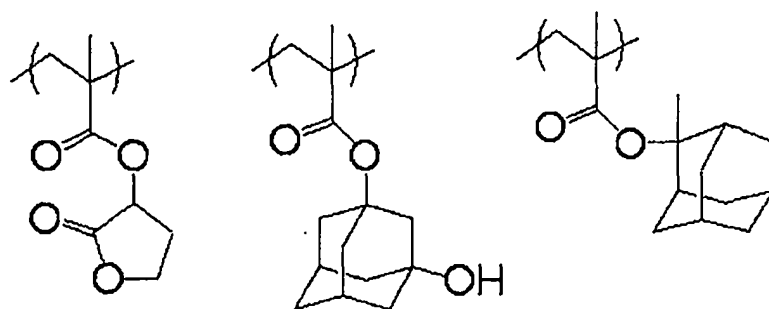
SL-2: 全氟-2-丁基四氫呋喃

SL-3: 丙二醇一甲醚

● 合成例 2 (樹脂(A1)之合成)

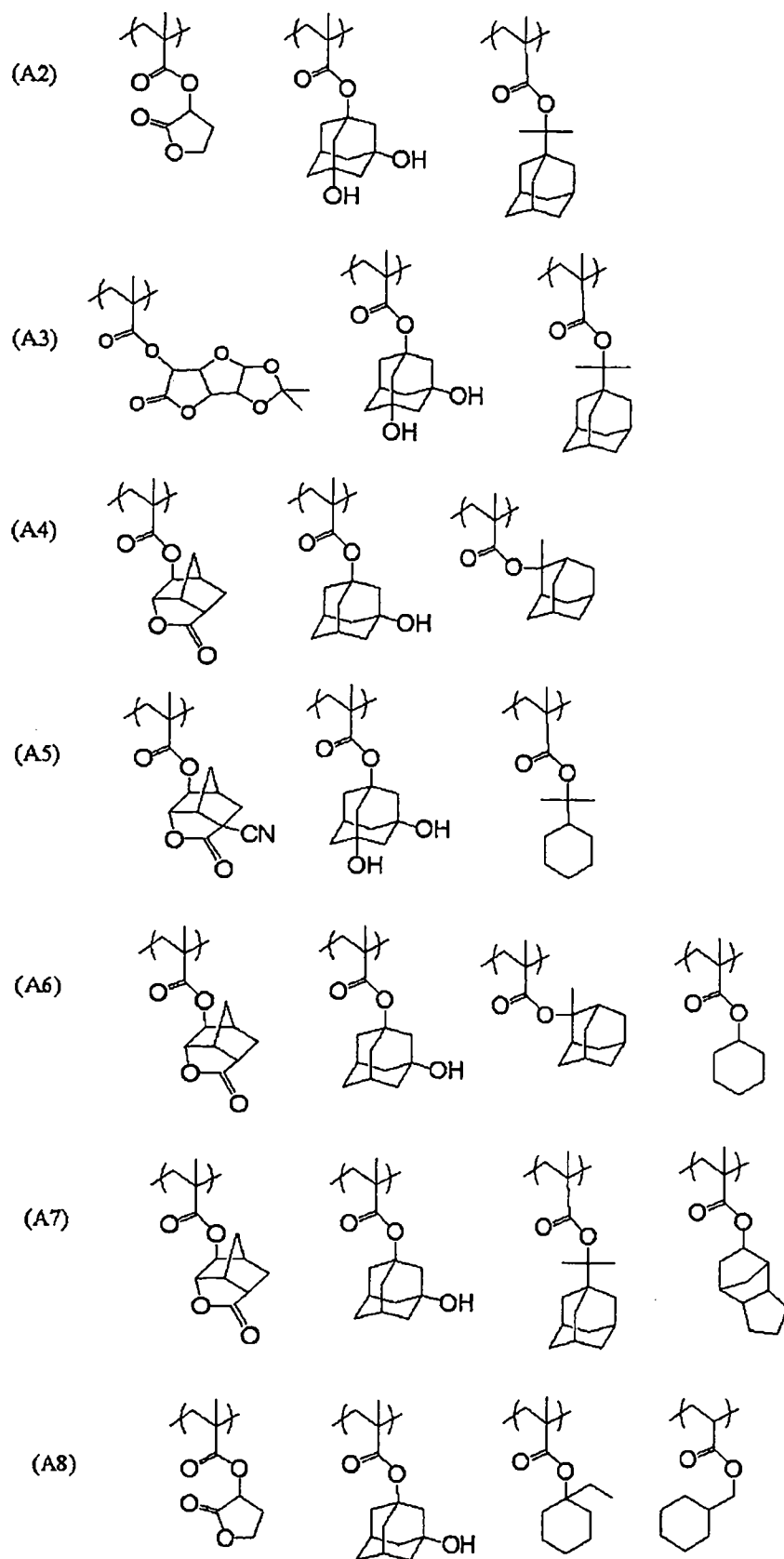
在氮流中將 20 克之丙二醇一甲醚乙酸酯與丙二醇一甲醚的 6:4 (質量比) 溶劑混合物置於三頸燒瓶中且加熱至 80℃ (溶劑 1)。將由甲基丙烯酸 γ -丁內酯、羥基金剛烷甲基丙烯酸酯與甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯以 40:25:35 質量比之比例組成之單體混合物加入丙二醇一甲醚乙酸酯與丙二醇一甲醚之 6:4 (質量比) 溶劑混合物, 因而製備 22 質量%之單體溶液(200 克)。此外將引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之產品) 以按全部單體計為 8 莫耳%之量加入且溶於單體溶液。將所得溶液經 6 小時逐滴加入溶劑 1。在逐滴加入結束後, 將反應在 80℃ 持續又 2 小時。將所得反應溶液靜置以冷卻。將反應溶液倒入 1,800 毫升之己烷與 200 毫升之乙酸乙酯的混合物中, 及將如此沉澱之粉末物質過濾且乾燥, 因而產生 37 克之樹脂(A1)。如此得到之樹脂(A1)的重量平均分子量及多分散性 (Mw/Mn) 各為 6,500 及 1.65。

(A1)



以類似以上之方式合成樹脂(A2)至(A8)。

以下描述樹脂(A2)至(A8)之結構式。各樹脂之結構單元間比例(莫耳比)、重量平均分子量及多分散性歸納於表2。



<光阻組成物之製備>

將表 2 所示成分之各種組合以製備固體濃度為 6 質量 % 溶液之量溶於表 2 所示之其對應溶劑，及通過孔度為 0.05 微米之聚乙烯過濾器。因而製備光阻組成物 Ra1 至 Ra8。

表 2

光阻組成物	產酸劑 (質量份)	樹脂			鹼性 化合物 (質量份)	界面 活性劑 (100 ppm)	溶劑 (質量比例)
		結構 (質量份)	Mw (Mw/Mn)	結構單元 間比例 (莫耳比)			
Ra1	z62 (5.0)	A1 (94.50)	5,500 (1.65)	40/25/35	N-1 (0.50)	W-4	SL-5/SL-6 (70/30)
Ra2	z57 (5.0)	A2 (94.45)	6,500 (1.65)	40/25/35	N-1 (0.55)	W-4	SL-5/SL-6 (70/30)
Ra3	z59 (3.2)	A3 (96.30)	5,500 (1.65)	55/5/40	N-1 (0.50)	W-4	SL-5/SL-6 (70/30)
Ra4	z74 (4.5)	A4 (95.00)	8,200 (1.68)	55/5/40	N-2 (0.50)	W-3	SL-5/SL-6 (60/40)
Ra5	z76 (6.5)	A5 (93.05)	4,000 (1.71)	35/20/45	N-2 (0.45)	W-2	SL-5/SL-6 (90/10)
Ra6	z16 (5.0)	A6 (94.50)	8,500 (1.85)	35/15/35/15	N-1 (0.50)	W-1	SL-5/SL-6 (80/20)
Ra7	z8 (6.3)	A7 (93.30)	13,500 (1.75)	40/5/45/10	N-3 (0.40)	W-4	SL-5/SL-6 (50/50)
Ra8	z63 (4.8)	A8 (94.70)	5,500 (1.65)	40/10/40/10	N-1 (0.50)	W-4	SL-5/SL-6 (70/30)

表 2 中之符號各表示以下化合物。

N-1: N,N-二苯基苯胺

N-2: 二氮二環[4.3.0]壬烯

N-3: 4-二甲胺基吡啶

W-1: Megafac F176 (氟化界面活性劑, Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)

W-2: Megafac R08 (含氟與矽原子之界面活性劑, Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)

W-3: 聚矽氧烷聚合物 KP-341 (矽界面活性劑, Shin-Etsu

Chemical Co., Ltd.製造)

W-4: PF6320 (氟化界面活性劑, OMNOVA Solutions Inc. 製造)

SL-5: 丙二醇一甲醚乙酸酯

SL-6: 丙二醇一甲醚

藉下述方法, 使用如此製備之保護膜組成物及光阻組成物進行評估。

實例 1

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品) 塗佈在矽晶圓表面上, 及在 205℃ 烘烤 60 秒, 因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物, 及在 120℃ 烘烤 60 秒, 因而形成 150 奈米厚光阻膜。

然後將保護膜組成物 Tx1 旋塗在光阻膜上, 及在 90℃ 烘烤 60 秒, 因而在光阻膜上形成 30 奈米厚保護膜。

使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光, 其中使用純水作為浸漬液體, 及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i(ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器。在曝光後將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉, 因而去除殘留在晶圓上之水。然後使晶圓連續地接受在 120℃ 加熱 60 秒、使用乙酸丁酯(負型顯影劑) 之顯影(負型顯影) 經 60 秒(因而進行保護膜組成物與光阻膜之可溶部分的同時去除)、以 1-己醇清洗、及以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此形成 150 奈米(1:1)線與間隙光阻圖案。

實例 2 至 8 及比較例 1

(改變光阻膜及保護膜之組成物)

以如實例 1 之相同方式形成 150 奈米(1:1)線與間隙圖案，除了將光阻與保護膜組成物之組合改成表 3 所示之各組合。

實例 9

(在正型顯影後進行負型顯影)

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品) 塗佈在矽晶圓表面上，及在 205℃ 烘烤 60 秒，因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物，及在 120℃ 烘烤 60 秒，因而形成 150 奈米厚光阻膜。

然後將保護膜組成物 Tx1 旋塗在光阻膜上，及在 90℃ 烘烤 60 秒，因而在光阻膜上形成 30 奈米厚保護膜。

使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光，其中使用純水作為浸漬液體，及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i(ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器。在曝光後，藉由將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉而去除殘留在晶圓上之水。此外將晶圓在 120℃ 加熱 60 秒。然後使晶圓接受使用氫氧化四甲銨水溶液(2.38 質量%)(正型顯影劑) 之顯影(正型顯影) 經 60 秒，因而進行保護膜組成物與光阻膜之可溶部分的同時去除，及進一步以純水洗滌。如此形成節距為 600 奈米及線寬為 450 奈米之圖案。其次使所得晶圓接受使用乙酸丁酯(負型顯影劑) 之顯影(負型顯影) 經 60 秒、進一步以 1-己醇清洗、然後以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此得到 150 奈米(1:1)線與

間隙光阻圖案。

實例 10

(在負型顯影後進行正型顯影)

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品)塗佈在矽晶圓表面上,及在 205℃ 烘烤 60 秒,因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物,及在 120℃ 烘烤 60 秒,因而形成 150 奈米厚光阻膜。

然後將保護膜組成物 Tx1 旋塗在光阻膜上,及在 90℃ 烘烤 60 秒,因而在光阻膜上形成 30 奈米厚保護膜。

使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光,其中使用純水作為浸漬液體,及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i(ASML 製造)作為 ArF 準分子雷射掃描器。在曝光後,藉由將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉而去除殘留在晶圓上之水。此外將晶圓在 120℃ 加熱 60 秒。然後使晶圓接受使用乙酸丁酯(負型顯影劑)之顯影(負型顯影)經 60 秒(因而進行保護膜組成物與光阻膜之可溶部分的同時去除)、進一步以 1-己醇清洗、然後以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此形成節距為 600 奈米及線寬為 450 奈米之圖案。其次使所得晶圓接受使用氫氧化四甲銨水溶液(2.38 質量%)(正型顯影劑)之顯影(正型顯影)經 60 秒、及進一步以純水洗滌。如此得到 150 奈米(1:1)線與間隙光阻圖案。

實例 11 至 20 及比較例 2 至 4

(改變顯影條件)

以如實例 1 之相同方式形成 150 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案，除了將保護膜組成物、光阻組成物、負型顯影劑、與負型顯影用洗滌液之組合改成表 3 所示之各組合。

另一方面，在比較例 2 至 4 中，其僅進行正型顯影代替負型顯影。更特別地，使各晶圓接受使用氫氧化四甲銨水溶液（2.38 質量%）（正型顯影劑）之顯影（正型顯影）經 60 秒（因而進行保護膜組成物與光阻膜之可溶部分的同時去除）、進一步以純水洗滌、然後以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。

線緣粗度 (LER) 之評估

在臨界尺寸掃描電子顯微鏡（S-9260，Hitachi Ltd. 製造）下觀察在各實例 1 至 20 及比較例 1 至 4 得到之 150 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案，而且在 2 微米邊緣段上之 50 個不同處，檢視 150 奈米線圖案沿邊緣應在之基線的長度方向距其邊緣之距離。由這些距離測量測定標準差，及進一步計算 3σ 。如此計算之值越小則性能越佳。所得結果示於表 3。

負型顯影後顯影缺陷之評估

各依照如實例 1 至 20 及比較例 1 至 4 之相同方法實行晶圓處理，其中進行曝光使得在各晶圓面之 78 處形成 150 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案。各晶圓之總曝光面積為 205 平方公分。以缺陷檢視系統 KLA2360（KLA-Tencor Corporation 製造）測量具圖案之各晶圓中的顯影缺陷數量，及將所測量數量除以曝光面積而得之值定義為顯影缺陷

數量（缺陷數量/平方公分）。所得結果示於表 3。

1 或更小之顯影缺陷數量（缺陷數量/平方公分）表示良好之性能。更特別地，其將範圍為小於 1 至 0.6 及範圍為 0.6 至 0.2 之數值評定為性能改良之升等。大於 1 之顯影缺陷數量表示不良之性能。

表 3

	保護膜 形成組成物	光阻 組成物	負型顯影劑 (質量比例)	負型顯影用洗滌液 (質量比例)	LER (奈米)	顯影缺陷 數量	
實例	1	Tx1	Ra1	乙酸丁酯	1-己醇	4.7	0.59
	2	Tx2	Ra2	乙酸丁酯	1-己醇	5.4	0.50
	3	Tx3	Ra3	乙酸丁酯	1-己醇	3.5	0.29
	4	Tx4	Ra4	乙酸丁酯	1-己醇	5.0	0.40
	5	Tx5	Ra5	乙酸丁酯	1-己醇	6.8	0.72
	6	Tx6	Ra6	乙酸丁酯	1-己醇	3.9	0.28
	7	Tx7	Ra7	乙酸丁酯	1-己醇	4.0	0.35
	8	Tx8	Ra8	乙酸丁酯	1-己醇	5.0	0.48
	9	Tx1	Ra1	乙酸丁酯	1-己醇	7.1	0.76
	10	Tx1	Ra1	乙酸丁酯	1-己醇	3.3	0.41
	11	Tx1	Ra1	乙酸丁酯	3-甲基-1-丁醇	4.6	0.27
	12	Tx2	Ra1	乙酸異戊酯	1-己醇	3.2	0.23
	13	Tx1	Ra1	甲基異丁基酮	1-己醇	6.9	0.50
	14	Tx2	Ra1	2-己酮	1-己醇	5.0	0.49
	15	Tx3	Ra1	正丁醚	1-己醇	4.3	0.32
	16	Tx4	Ra1	乙酸丁酯/2-己酮(80/20)	1-己醇	5.4	0.45
	17	Tx5	Ra1	乙酸異戊酯/正丁醚(70/30)	1-己醇	5.2	0.75
	18	Tx6	Ra1	乙酸異戊酯	2-庚醇	3.1	0.25
	19	Tx7	Ra1	乙酸異戊酯	癸醇	4.3	0.35
	20	Tx8	Ra1	乙酸異戊酯	2-庚醇/癸醇(50/50)	5.1	0.55
比較例	1	未使用	Ra1	乙酸丁酯	1-己醇	12.2	1.56
	2	Tx4	Ra1	-	-	10.8	1.66
	3	Tx5	Ra1	-	-	11.9	1.46
	4	Tx6	Ra1	-	-	無解析圖案	

用於表 3 中之名詞「質量比例」表示在組合使用兩種有機溶劑作為負型顯影劑或負型顯影用洗滌液之情形的混合物質量比例。在此，在僅單獨使用一種有機溶劑作為負型顯影劑或負型顯影用洗滌液之情形的質量比例為 100。

作為實例中顯影劑及負型顯影用洗滌液之溶劑的蒸氣壓及沸點列於表 4。

表 4

溶劑名稱	蒸氣壓 (kPa, 在 20°C 之值)	沸點(°C)
乙酸丁酯	1.2	126
乙酸異戊酯	0.53	142
甲基異丁基酮	2.1	117-118
2-己酮	0.36	126-128
甲乙酮	10.5	80
二丙醚	8.33	88-90
正丁醚	0.64	142
1-己醇	0.13	157
1-庚醇	0.015	175
2-庚醇	0.133	150-160
3-甲基-1-丁醇	0.4	132
癸烷	0.17	174
十二碳烷	0.04	216

由實例明顯可知，由依照本發明之負型光阻組成物可一致地形成線緣粗度減小且防止在顯影後造成顯影缺陷之高準確度精密圖案。

依照本發明可經由達到不僅降低在顯影後出現之顯影缺陷，亦及線緣粗度，而提供一種具有高準確度之圖案形成方法。

本申請案中已請求外國優先權益之各外國專利申請案的全部揭示在此併入作為參考，如同全部敘述。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示依照相關技藝方法，曝光量對正型顯影及負型顯影之關係的略示圖；

第 2 圖為描述其中利用正型顯影與負型顯影之組合的圖案形成方法之略示圖；及

第 3 圖為顯示曝光量對正型顯影及負型顯影之關係的略示圖。

【主要元件符號說明】

[第 1 圖]

- A 曝光量
- B 正型顯影
- C 曝光量
- D 負型顯影

[第 2 圖]

- A 曝光量
- B 以有機溶劑去除之部分
- C 以鹼水溶液去除之部分
- D 以有機溶劑去除之部分
- E 以鹼水溶液去除之部分
- F 以有機溶劑去除之部分
- G 晶圓上圖案

[第 3 圖]

- A 影像之空間頻率（光強度分布）
- B 以負型顯影劑去除之區域
- C 以正型顯影劑去除之區域

D 以負型顯影劑去除之區域

E 以正型顯影劑去除之區域

F 以負型顯影劑去除之區域

G 晶圓上圖案

五、中文發明摘要：

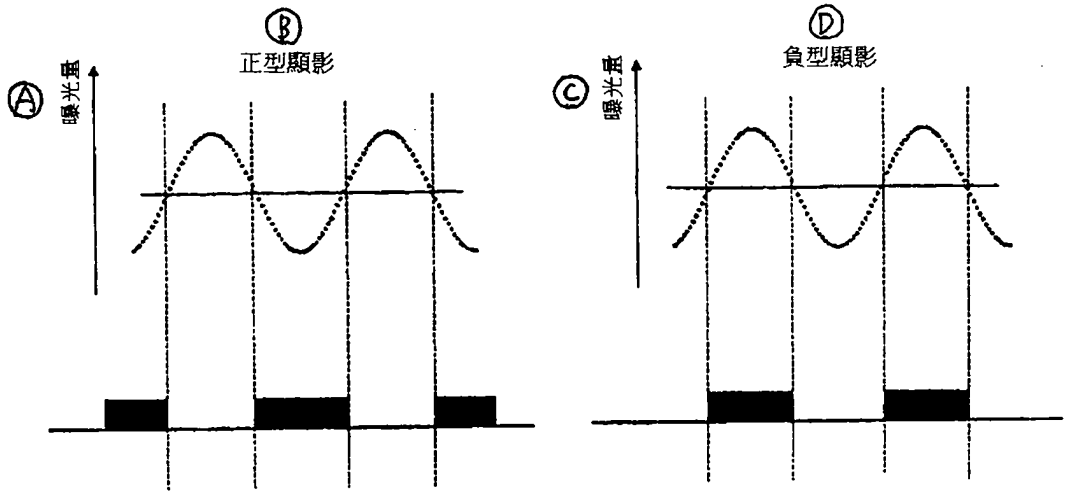
一種圖案形成方法包括(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板形成光阻膜，其中光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(b)在形成光阻膜之後且在將光阻膜曝光之前，以保護膜組成物在光阻膜上形成保護膜，(c)將光阻膜經浸漬介質曝光，及(d)以負型顯影劑實行顯影。

六、英文發明摘要：

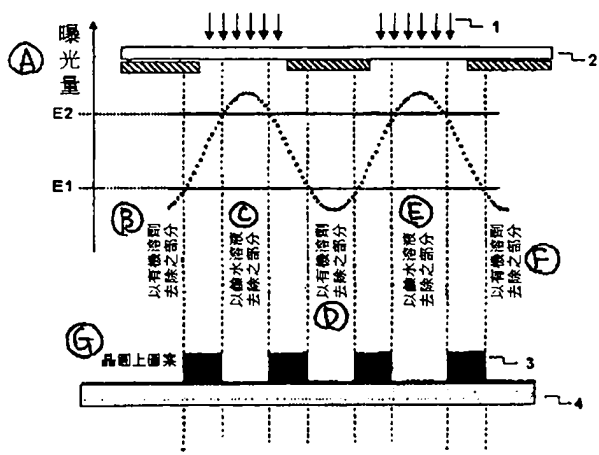
A method of forming patterns includes (a) coating a substrate with a resist composition for negative development to form a resist film, wherein the resist composition contains a resin capable of increasing the polarity by the action of the acid and becomes more soluble in a positive developer and less soluble in a negative developer upon irradiation with an actinic ray or radiation, (b) forming a protective film on the resist film with a protective film composition after forming the resist film and before exposing the resist film, (c) exposing the resist film via an immersion medium, and (d) performing development with a negative developer.

十一、圖式：

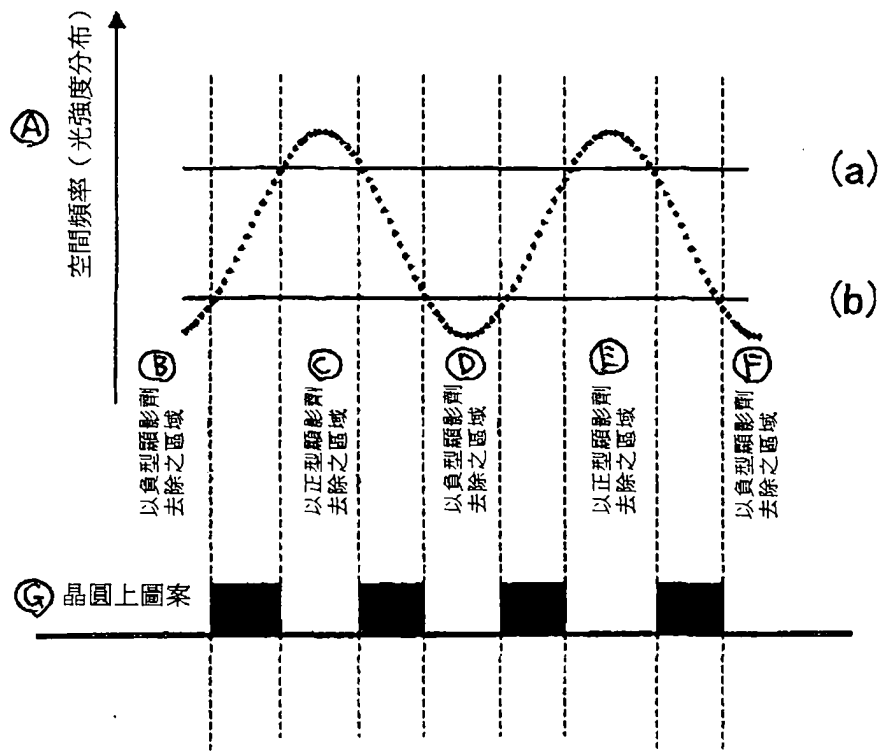
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 97121644 號「圖案形成方法」專利案

(2011 年 2 月 17 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種圖案形成方法，其包含：

以負型顯影用光阻組成物塗覆基板形成光阻膜，其中光阻組成物含一種可因酸之作用增加極性之樹脂，在以光似射線或輻射照射時，可增大對於為鹼性顯影劑之正型顯影劑的溶解度，且減少對於含有機溶劑之負型顯影劑之溶解度；

在形成該光阻膜之後且在將該光阻膜曝光之前，以保護膜組成物在該光阻膜上形成保護膜；

將具有該保護膜的該光阻膜經浸漬介質曝光；及

以負型顯影劑實行顯影。

2. 如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中藉由使用該負型顯影劑顯影，而同時去除該保護膜及光阻膜之可溶部分。

3. 如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中包含於以該負型顯影劑進行顯影前及後至少一個時後，將曝光後的光阻膜以該正型顯影劑實行顯影。

4. 如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中該保護膜組成物之對前述負型顯影劑的製膜後之溶解速度為 1 奈米/秒至 300 奈米/秒。

5. 如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中該保護膜組成物含一種至少具有氟原子或矽原子任一者之樹脂。

- 6.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中該保護膜組成物含有與該負型顯影劑不同成分之溶劑。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中該負型顯影劑含有的有機溶劑，係至少一種選自由酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑所構成之群組的有機溶劑。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中包含於使用該負型顯影液顯影後，使用含有有機溶劑之洗滌液進行清潔程序。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之圖案形成方法，該洗滌液所含之有機溶劑的醇系溶劑。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，該浸漬介質為水。
- 11.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中可因酸之作用而增加極性之樹脂，係為具有單環或多環的脂環烴構造的樹脂。
- 12.如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中可因酸之作用而增加極性之樹脂為不具有芳香族基的樹脂。