



(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 I555786 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101125082

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08L53/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/14 日本

2011-155822

(71)申請人：默克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：岡村聰也 OKAMURA, TOSHIYA (JP)；帕洛斯基 喬治 PAWLOWSKI, GEORG (DE)；石井雅弘 ISHII, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 5863879

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

微細圖案形成用組成物及使用其之微細化圖案形成方法

COMPOSITION FOR FORMING A SUPERFINE PATTERN AND PATTERN FORMATION METHOD USING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供：可形成具有高蝕刻抗性之光阻圖案之微細圖案形成用組成物，及使用其之光阻圖案形成方法。

微細圖案形成用組成物係含有於側鏈具有含芳香族之取代基的水溶性樹脂及純水。該組成物係含有鍵結於水溶性樹脂之酸基，或於組成物中含有遊離酸。

The present invention provides a composition for forming a superfine pattern and a pattern formation method using the same, wherein the composition is able to form photoresist pattern with high etch resistance.

The composition for forming superfine pattern comprises a water-soluble resin having substituent containing an aromatic at side chain and water. The composition contains an acid group bonding to water-soluble resin, or contains free acid.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：10115082

※申請日：101.7.12

※IPC 分類：

C08L53/60 (2006.01)
G03F7/004 (2006.01)
H01L21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

微細圖案形成用組成物及使用其之微細化圖案形成方法
COMPOSITION FOR FORMING A SUPERFINE PATTERN
AND PATTERN FORMATION METHOD USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供：可形成具有高蝕刻抗性之光阻圖案之微細圖案形成用組成物，及使用其之光阻圖案形成方法。

微細圖案形成用組成物係含有於側鏈具有含芳香族之取代基的水溶性樹脂及純水。該組成物係含有鍵結於水溶性樹脂之酸基，或於組成物中含有遊離酸。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a composition for forming a superfine pattern and a pattern formation method using the same, wherein the composition is able to form photoresist pattern with high etch resistance.

The composition for forming superfine pattern comprises a water-soluble resin having substituent containing an aromatic at side chain and water. The composition contains an acid group bonding to water-soluble resin, or contains free acid.

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】

本發明係關於微細圖案形成用組成物。更詳而言之，本發明係關於微細圖案形成用組成物，其係適用於半導體裝置、液晶顯示元件等之平板顯示器(FPD)、電荷耦合元件(CCD)、彩色濾光片、磁頭等製造用的感光性樹脂組成物之顯影步驟。又，本發明亦關於使用該微細圖案形成用組成物之光阻圖案形成方法。

【先前技術】

近年，伴隨著 LSI 之高積體化及高速度化，而要求半導體裝置之製造過程中光阻圖案的微細化。此微細化的設計規則係從半微米(half micron)至四分之一微米(quarter micron)，進而要求在其以下之更高度的微細化。為了因應此種高度微細化，而進行曝光光源及感光性樹脂的檢討。例如：作為曝光光源之以往所使用的可見光或近紫外線(波長 400~300nm)等係存在著微細化的極限，而有檢討更短波長之 KrF 準分子雷射(248nm)及 ArF 準分子雷射(193nm)等之遠紫外線、X 射線、電子束等之實用化。此外，雖然亦檢討各種感光性樹脂組成物，但取決於曝光光源及曝光方法的部分仍佔大部分，僅靠感光性樹脂組成物的改良並無法得到充分的效果。

因此，亦從一個完全不同的觀點來檢討微細化光阻圖案的方法。具體而言，根據以往的方法形成光阻圖案後，以均一厚度的被覆層被覆該表面，增大光阻圖案，其結果之圖案間的線寬及接觸孔徑變小的方法亦被檢討

(專利文獻 1 及 2)。然而，迄今所報告的方法對被覆層仍有改良的餘地。亦即，在形成被覆層後，以光阻圖案為基礎進行蝕刻處理，而此時被覆層亦被浸蝕，而有所謂結果轉印的實際線寬及接觸孔徑非全然微細化的問題產生。為了解決該問題，而期望該被覆層具有蝕刻抗性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開 2008-275995 號

[專利文獻 2] 特開 2008-102348 號

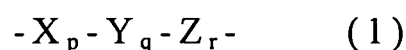
【發明內容】

[發明欲解決之課題]

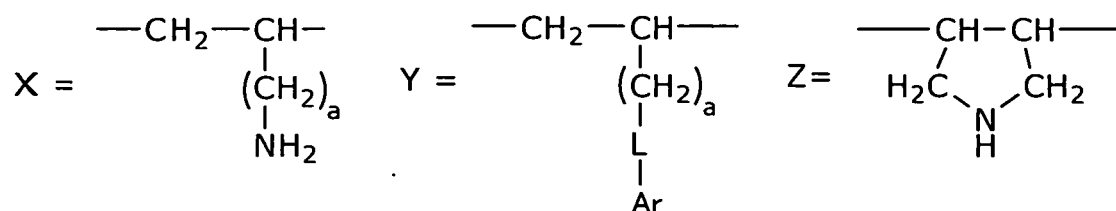
本發明鑑於如上述之課題，其係欲提供微細圖案形成用組成物、及使用其之光阻圖案形成方法，該微細圖案形成用組成物係可不損及製造成本及製造效率，而形成具有高蝕刻抗性之光阻圖案。

[用以解決課題之手段]

本發明之第一微細圖案形成用組成物，其特徵在於包含純水及以下述通式(1)表示之水溶性樹脂：



(式中，



p、q、及 r 分別為重複單元 X、Y、及 Z 之聚合比，

$$0.60 \leq p + r \leq 0.95, \text{ 且}$$

$$0.05 \leq q \leq 0.40$$

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a 為 0 或 1 之整數，

L 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

-N=CH-、

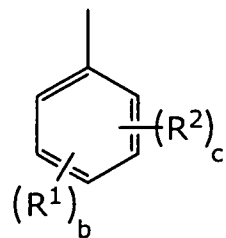
-NH-CHR⁰-、

-NH-CH₂-CHR⁰-、及

-NH-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰ 係選自包含 -H、-CH₃、-COOH、-CH₂COOH、
-CH(CH₃)₂、及 -COOC₂H₅ 之群組)

Ar 以下述通式表示：



(其中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

c 為 0 以上 5-b 以下之整數，

R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R¹ 亦可鍵結形成環狀構造，

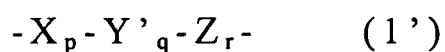
R² 係選自包含 -COOH、-CH₂COOH、-CH(CH₃)COOH、
-OCH₂COOH、-SO₃H、及 -OH 之群組的酸基)；

重複單元 Y 含有至少一個酸基，

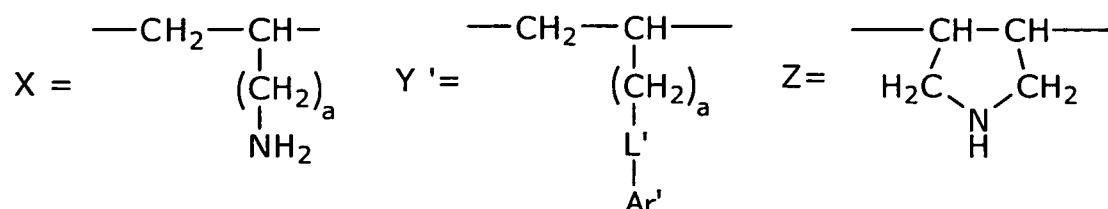
重複單元 X 及 Y 係可為各自構造相異之重複單元的組

合)。

本發明之第二微細圖案形成用組成物，其特徵在於包含純水、酸、及以下述通式(1')表示之水溶性樹脂：



(式中，



p、q、及 r 分別為重複單元 X、Y'、及 Z 之聚合比，

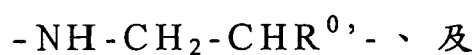
$$0.60 \leq p + r \leq 0.95, \text{ 且}$$

$$0.05 \leq q \leq 0.40$$

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

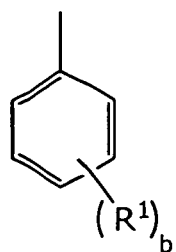
a 為 0 或 1 之整數，

L' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：



(其中，R^{0'} 係選自包含 -H、-CH₃、-CH(CH₃)₂、及 -COOC₂H₅ 之群組)

Ar' 係以下述通式表示：

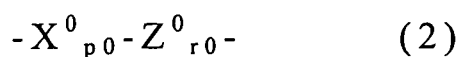


(其中，

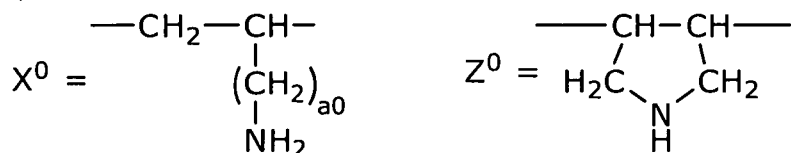
b 為 0 以上 5 以下之整數，

R^1 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造)，重複單元 X 及 Y' 係可為各自構造相異之重複單元的組合)。

本發明之第三微細圖案形成用組成物，其係包含純水及水溶性樹脂之微細圖案形成用組成物；其特徵在於該水溶性樹脂係使以下述通式(2)表示之主鏈聚合物與以下述通式(3A)或(3B)表示之至少一種形成側鏈的化合物反應而成者，且源自形成側鏈化合物之含芳香族之取代基係與 5~40% 的主鏈聚合物所含之氮原子鍵結，



(式中，



$p0$ 及 $r0$ 係分別為重複單元 X^0 及 Z^0 之聚合比，

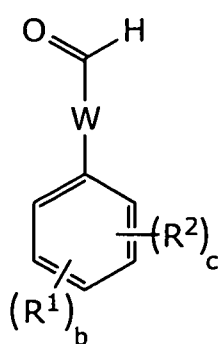
$0.05 \leq p0 \leq 1$ ，且

$0 \leq r0 \leq 0.95$

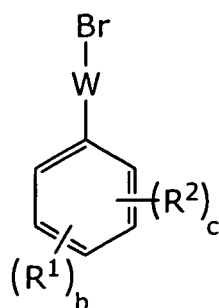
各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

$a0$ 為 0 或 1 之整數，

重複單元 X 可為具有 $a0$ 為相異之構造的組合)



(3A)



(3B)

(式中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

c 為 0 以上 5-b 以下之整數，

W 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

-CHR⁰-、及

-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰ 係選自包含 -H、-CH₃、-CH(CH₃)₂、-COOH、-CH₂COOH、及 -COOC₂H₅ 之群組)

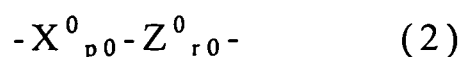
R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R¹ 亦可鍵結形成環狀構造，

R² 係選自包含 -COOH、-CH₂-COOH、-CH(CH₃)-COOH、-O-CH₂-COOH、-SO₃H、及 -OH 之群組的酸基，

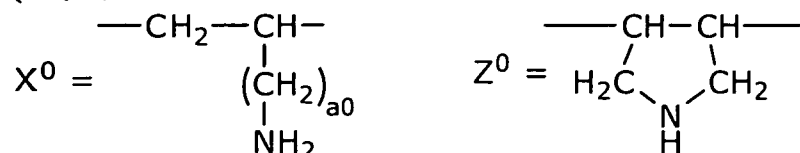
W 或 R¹ 含有至少一個酸基)。

本發明之第四微細圖案形成用組成物，其係包含純水、酸、及水溶性樹脂之微細圖案形成用組成物；其特徵在於該水溶性樹脂係使以下述通式(2)表示之主鏈聚合物與以下述通式(3A')或(3B')表示之至少一種形成側鏈的化合物反應而成者，且源自形成側鏈化合物之含芳

香族之取代基係與 5~40% 的主鏈聚合物所含之氮原子鍵結，



(式中，



p_0 及 r_0 分別為重複單元 X^0 及 Z^0 之聚合比，

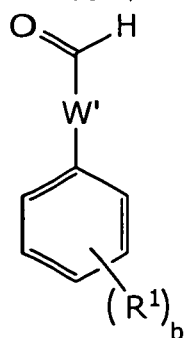
$0.05 \leq p_0 \leq 1$ ，且

$0 \leq r_0 \leq 0.95$

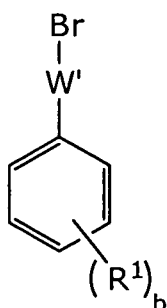
各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a_0 為 0 或 1 之整數，

重複單元 X^0 可為具有 a_0 為相異之構造的組合)



(3A')



(3B')

(式中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

W' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

$-\text{CHR}^{0'}-$ 、及

$-\text{CHR}^{0'}-\text{CH}_2-$

(其中， $R^{0'}$ 係選自包含 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、及 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之群組)

R^1 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基， b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造)。

此外，本發明之微細光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含：以如前述任一微細圖案形成用組成物處理顯影處理後之光阻圖案，藉以縮小該顯影處理後之光阻圖案的有效尺寸之步驟。

再者，本發明之微細光阻圖案，其特徵在於藉由顯影液將經成像曝光 (imagewise exposure) 之光阻基板顯影，進一步以如前述之任一之微細圖案形成用組成物處理而形成者。

[發明效果]

藉由使用本發明之微細圖案形成用組成物，係可不損及製造成本及製造效率的形成微細圖案。此微細圖案相較於以以往的方法所得之微細化光阻圖案之蝕刻抗性來的高，實用性更高。

【實施方式】

[用以實施發明之態樣]

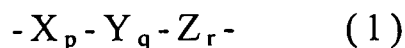
關於本發明之實施態樣詳細說明如下。

微細圖案形成用組成物

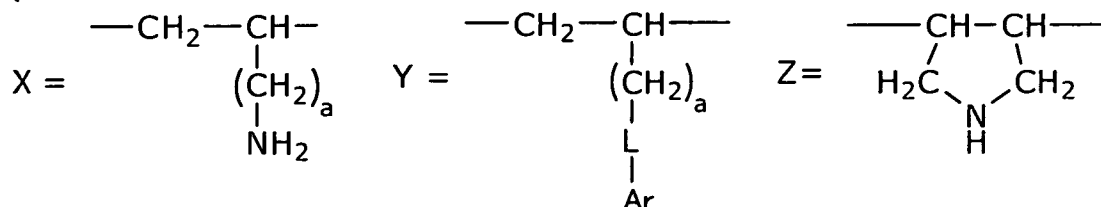
本發明之微細圖案形成用組成物係包含純水及特定的水溶性樹脂。而且，進一步於前述水溶性樹脂中含有特定之酸基、於組成物中含有酸作為其特徵之一。

(1) 第一微細圖案形成用組成物

本發明之第一微細圖案形成用組成物包含純水及以下述通式(1)表示之水溶性樹脂。



(式中，



p、q、及 r 分別為重複單元 X、Y、及 Z 之聚合比，

$0.60 \leq p + r \leq 0.95$ ，較佳為 $0.80 \leq p + r \leq 0.95$ ，且

$0.05 \leq q \leq 0.40$ ，較佳為 $0.05 \leq q \leq 0.20$ 、

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a 為 0 或 1 之整數，

L 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

-N=CH-、

-NH-CHR⁰-、

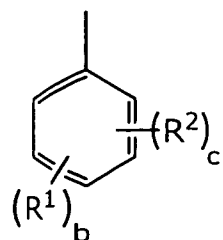
-NH-CH₂-CHR⁰-、及

-NH-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰ 係選自包含 -H、-CH₃、-COOH、-CH₂COOH、

-CH(CH₃)₂、及 -COOC₂H₅ 之群組)

Ar 以下述通式表示：



(其中，

b 為 0 以上 5 以下，較佳為 0 以上 1 以下之整數，

c 為 0 以上 5-b 以下，較佳為 1 以上 2 以下之整數，

R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有

機基， b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造， R^2 係選自包含 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及 $-\text{OH}$ 之群組的酸基，較佳為 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$)

重複單元 Y 含有至少一個酸基，

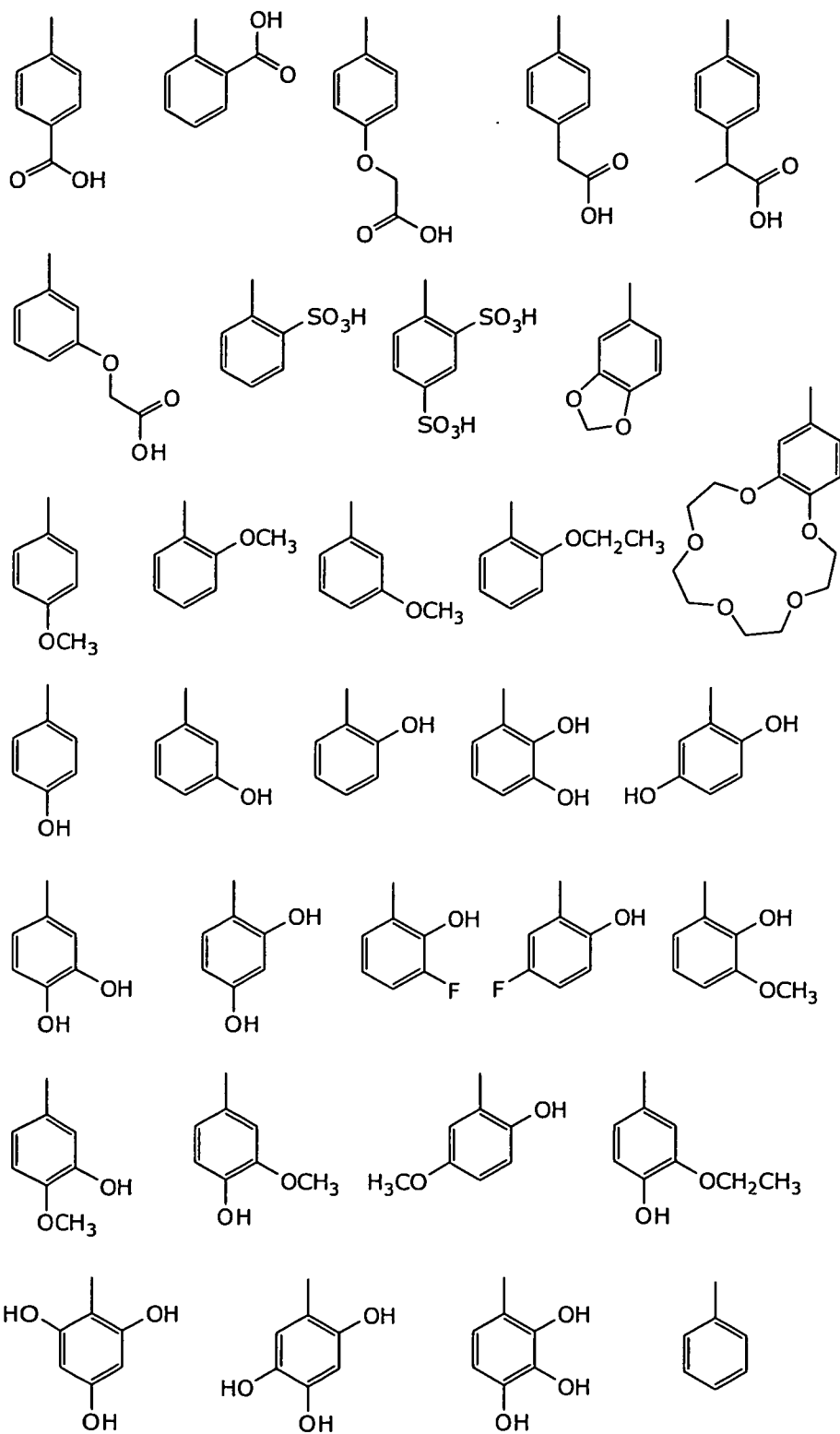
重複單元 X 及 Y 係可為各自構造相異之重複單元的組合)。

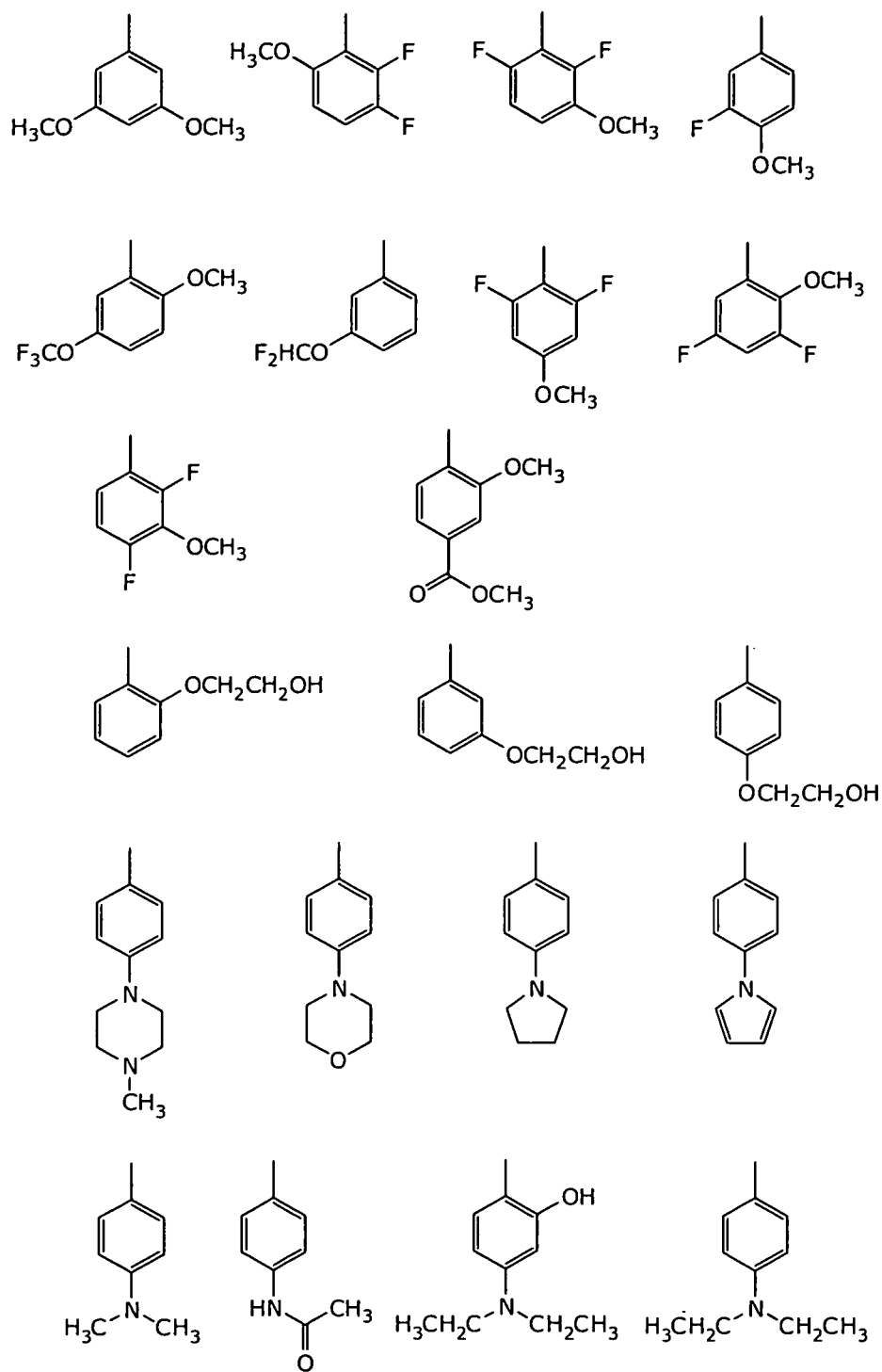
此第 1 微細圖案形成用組成物為於水溶性樹脂中含有酸基。即，重複單元 Y 中所含的連結基 L 或取代基 Ar 的至少一者中含有酸基，即 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、或酚性 $-\text{OH}$ 。

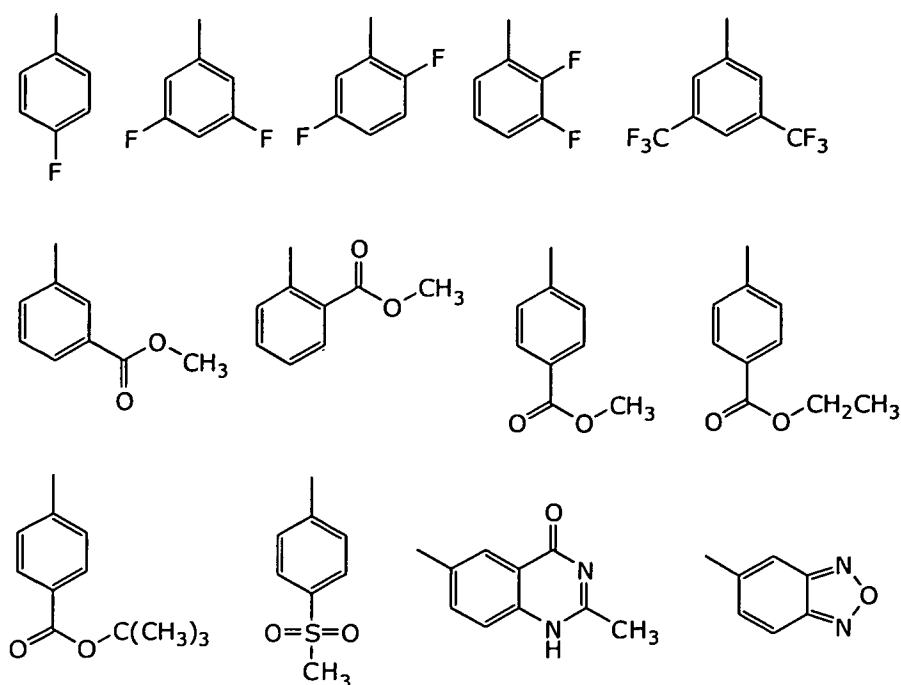
通式 (1) 中，重複單元 X 及 Y 可含有 2 種以上不同的 a 、 L 、或 Ar ， Y 為 2 種以上的組合時，其中至少一個含有酸基即可。又，通式 (1) 中，必須含有重複單元 Y ，但 X 及 Z 之任一者可不包含在內。亦即， p 或 r 之任一者可為 0。但， r 不為 0 時，有進一步改良蝕刻抗性的傾向，含有重複單元 Z 者較佳。

取代基 Ar 係可具有取代基之芳香族基。取代基 Ar 係可具有為酸基之 R^2 ，又，其可獨立地具有 R^2 以外的有機基 R^1 。 R^1 係為包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組的元素的有機基。 R^1 包含碳時，碳數較佳為 1~10。又，不含碳時，可為氟原子、胺基等，又亦可為僅包含氧和氮之基。具體而言， R^1 較佳係選自包含烷基、烷氧基、羥烷基、經取代之胺基、非經取代之胺基、烷基醚基、烷基酯基、烷基鹽胺基、氟原子、氟化烷氧基之群組，特佳為二甲基胺基。更具體而言，取代基 Ar 較佳為選自

下述者。







第一微細圖案形成用組成物中，水溶性樹脂係包含如前所述的重複單元 X，Y，及 Z，在不損害本發明之效果的範圍，亦可含有其他的重複單元。例如：相對於重複單元 Y，可含有不含酸基者(相對應於後述之 Y')作為重複單元。

此外，水溶性樹脂之分子量並沒有特別限定，一般而言，重量平均分子量係選自 3,000~100,000、更佳為 5,000~20,000 之範圍。又，本發明之重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法測定，稱為聚苯乙烯換算平均重量分子量。

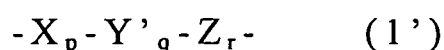
本發明之第一微細圖案形成用組成物係包含純水及以前述之通式(1)所表示之水溶性樹脂，而水溶性樹脂之濃度係可因應對象之光阻圖案的種類及大小，目標之圖案大小等而可任意地選擇。然而，水溶性樹脂之濃度以組成物之總重量為基準，一般而言為 0.1~10 重量%、更佳設為 1.0~7.0 重量%。

又，本發明之第一微細圖案形成用組成物，於水溶性樹脂中含有酸基，其亦可進一步含有別種酸。酸的種類只要不對光阻圖案產生不好的影響則無特別限定，較佳為選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及2,7-萘二磺酸之群組。此外，相對於該等化合物取代基之位置不同的異構物亦可同樣地處理。酸之添加量以組成物之總重量為基準，一般而言為40重量%以下，較佳設為20重量%以下。

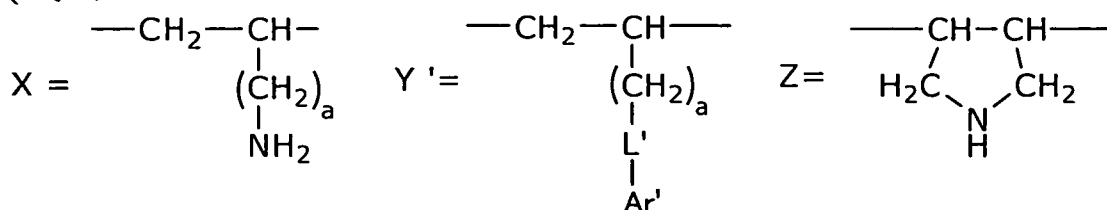
本發明之第一微細圖案形成用組成物因應需要可含有其他添加劑。此種添加劑係可列舉界面活性劑、有機溶劑、殺菌劑、抗菌劑、防腐劑、及抗真菌劑。此等添加劑係原則上不對微細圖案形成用組成物之性能產生影響者，以一般組成物之總重量為基準為1%以下，較佳為0.1%以下，又更佳設為0.001%以下之含量。

(2) 第二微細圖案形成用組成物

本發明之第二微細圖案形成用組成物，其係包含純水、酸、及以下述通式(1')表示之水溶性樹脂。



(式中，



p、q、及r分別為重複單元X、Y'、及Z之聚合比，
 $0.60 \leq p + r \leq 0.95$ ，較佳為 $0.80 \leq p + r \leq 0.95$ ，且

$0.05 \leq q \leq 0.40$ ，較佳為 $0.05 \leq q \leq 0.20$ ，

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a 為 0 或 1 之整數，

L' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

$-N=CH-$ 、

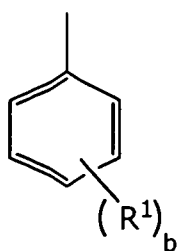
$-NH-CHR^{0'}-$ 、

$-NH-CH_2-CHR^{0'}-$ 、及

$-NH-CHR^{0'}-CH_2-$

(其中， $R^{0'}$ 係選自包含 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、及 $-COOC_2H_5$ 之群組)

Ar' 係以下述通式表示：



(其中，

b 為 0 以上 5 以下，較佳為 0 以上 1 以下之整數，

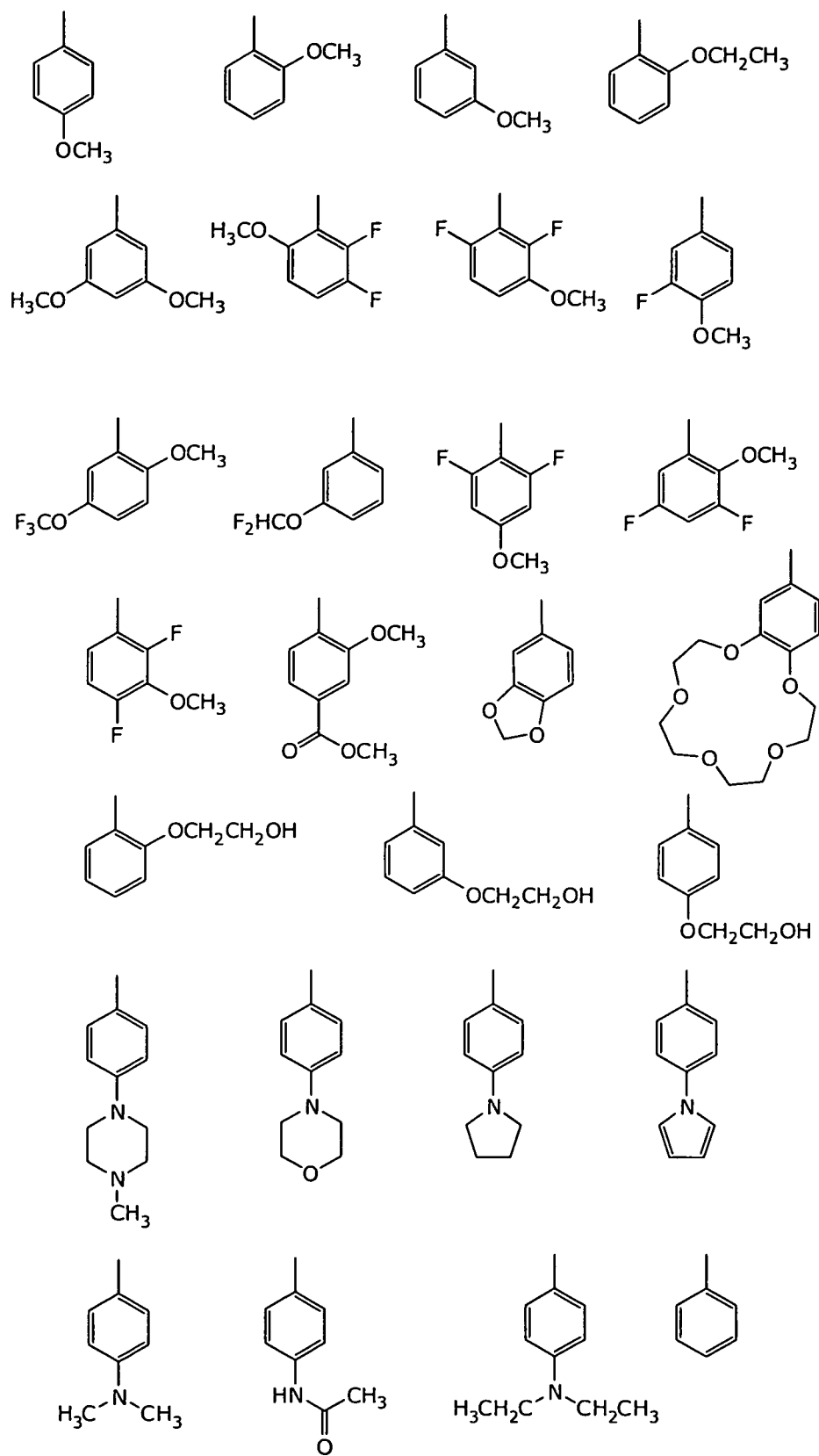
R^1 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基， b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造)

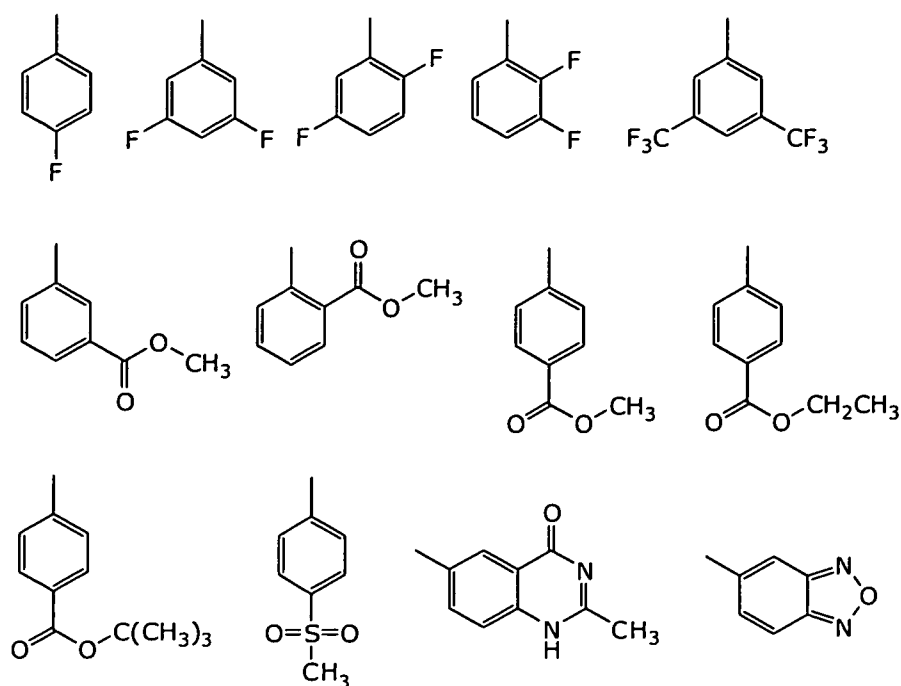
重複單元 X 及 Y' 係可為各自構造相異之重複單元的組合)。

通式(1') 中，重複單元 X 及 Y' 可含有 2 種以上不同的 a 、 L' 、或 Ar' 。此外，通式(1')中，必須含有重複單元 Y ，但 X 及 Z 之任一者可不包含在內。亦即， p 或 r 之任一者可為 0。但， r 不為 0 時，有進一步改良蝕刻抗

性的傾向，含有重複單元 Z 者較佳。

取代基 Ar' 係可具有取代基 R¹ 之芳香族基。R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組的元素的有機基。R¹ 包含碳時，碳數較佳為 1~10。又，不含碳時，可為氟原子、胺基等，又亦可為僅包含氧和氮之基。具體而言，R¹ 較佳係選自包含烷基、烷氧基、羥烷基、經取代之胺基、非經取代之胺基、烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、氟原子、氟化烷氧基之群組，特佳為二甲基胺基。更具體而言，取代基 Ar' 較佳為選自下述者。





此外，用於第二微細圖案形成用組成物的水溶性樹脂之分子量並沒有特別限定，一般而言，重量平均分子量係選自 3,000~100,000，較佳為 5,000~20,000 之範圍。

本發明之第二微細圖案形成用組成物係包含純水、酸、及以前述之通式(1')所表示之水溶性樹脂，而水溶性樹脂之濃度係可因應對象之光阻圖案的種類及大小，目標之圖案大小等而可任意地選擇。然而，水溶性樹脂之濃度以組成物之總重量為基準，一般而言為 0.1~10 重量%、更佳設為 1.0~7.0 重量%。

又，本發明之第二微細圖案形成用組成物係進一步包含酸作為必須成分。酸的種類只要不對光阻圖案產生不好的影響則無特別限定，較佳為選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。酸之添加量以組成物之總重量為基準，一般而言為 40 重量%以下，較佳設為 30 重量%以下。

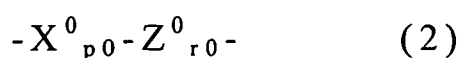
本發明之第二微細圖案形成用組成物因應需要可含有其他添加劑。可用的添加劑之種類及含量係與前述之第一微細圖案形成用組成物相同。

以上，就第二微細圖案形成用組成物說明，簡單來說，第二微細圖案形成用組成物，水溶性樹脂係不含酸基，又組成物中含酸的點係與第一微細圖案形成用組成物相異。

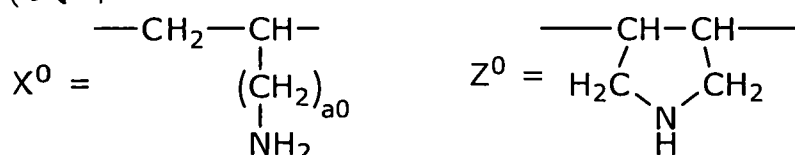
(3) 第三微細圖案形成用組成物

第三微細圖案形成用組成物係包含純水及特定的水溶性樹脂，該水溶性樹脂係使特定的主鏈聚合物與特定的形成側鏈的化合物反應而形成。

首先，主鏈聚合物係以下述通式(2)表示。



(式中，



$p0$ 及 $r0$ 係分別為重複單元 X^0 及 Z^0 之聚合比，

$0.05 \leq p0 \leq 1$ ，且

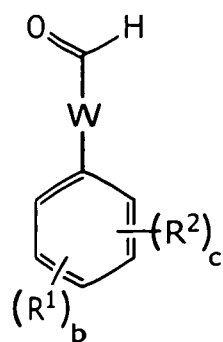
$0 \leq r0 \leq 0.95$

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

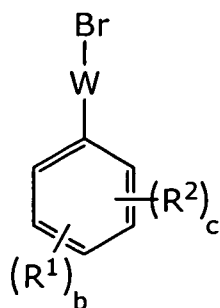
$a0$ 為 0 或 1 之整數，

重複單元 X^0 可為具有 $a0$ 為相異之構造的組合)

而且，使以下述通式(3A)或(3B)表示的形成側鏈的化合物與此主鏈聚合物的 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}-$ 基反應，形成於側鏈具有含芳香族之取代基的水溶性樹脂。



(3A)



(3B)

(式中，

b 為 0 以上 5 以下，較佳為 0 以上 1 以下之整數，

c 為 0 以上 5-b 以下，較佳為 1 以上 2 以下之整數，

W 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

-CHR⁰-、及

-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰ 係選自包含 -H、-CH₃、-CH(CH₃)₂、-COOH、-CH₂COOH、及 -COOC₂H₅ 之群組)

R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R¹ 亦可鍵結形成環狀構造，

R² 係選自包含 -COOH、-CH₂COOH、-CH(CH₃)COOH、-OCH₂COOH、-SO₃H、及 -OH 之群組的酸基，較佳為 -COOH 或 -SO₃H，

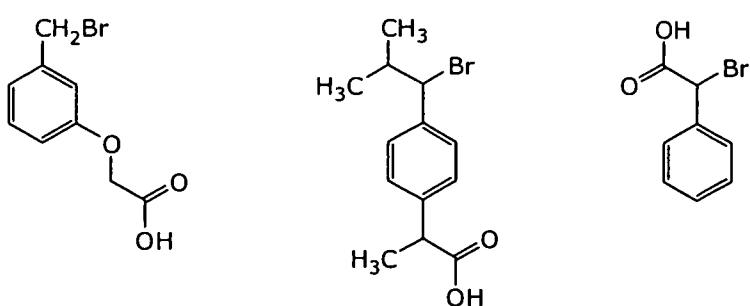
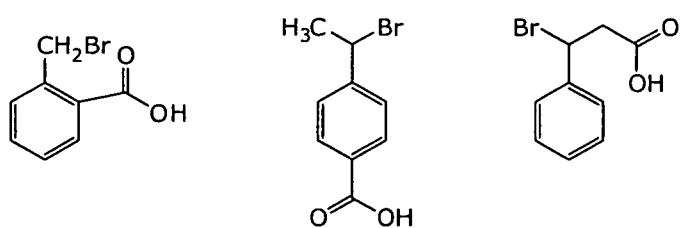
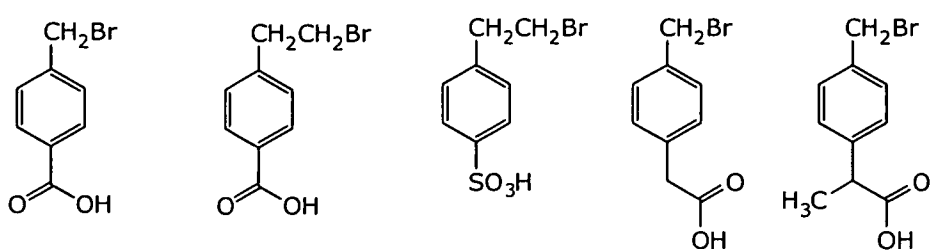
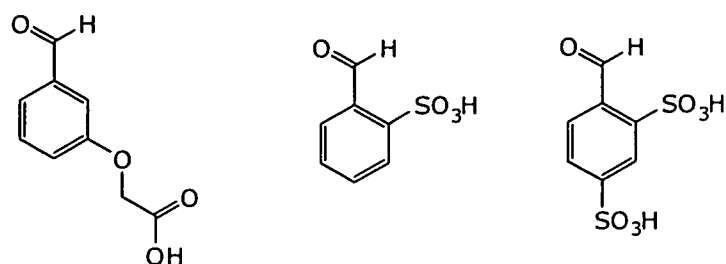
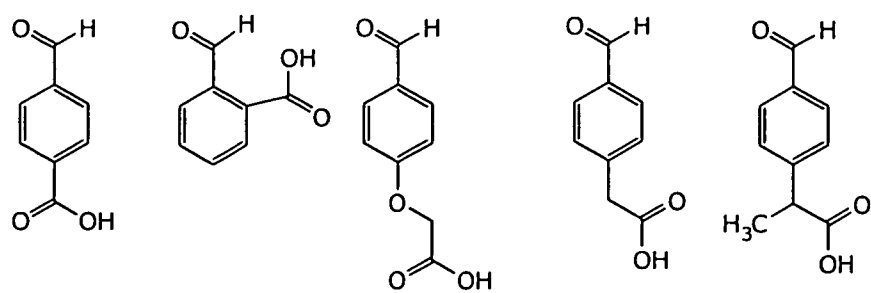
W 或 R¹ 含有至少一個酸基)。

此側鏈形成用化合物係可使用 2 種以上之組合。

於此，由於連結基 W 或 R² 中含有酸基，故可得到含有酸基之水溶性樹脂。其中，形成側鏈的化合物係對於在主鏈聚合物中所含之 -NH₂ 基或 -NH- 基產生取代反

應，含芳香族之取代基與氮原子鍵結。此時，相對於在主鏈聚合物中所含的全部氮原子，取代基的鍵結並非必須。本發明之第三微細圖案形成用組成物含有水溶性樹脂，於此主鏈聚合物所含的氮原子的 5~40%，較佳為 5~20% 與源自形成側鏈化合物之含芳香族之取代基鍵結。

可使用於形成此第三微細圖案形成用組成物中所含之水溶性樹脂之形成側鏈的化合物中，較佳為下述者。

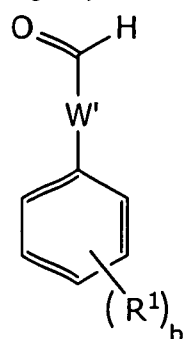


如此形成的水溶性樹脂，係亦可使用作為前述第一微細圖案形成用組成物中所含的水溶性樹脂。因此，水溶性樹脂之分子量、含量、可使用的添加劑及其含量等係與前述第一微細圖案形成用組成物相同。

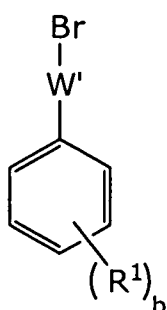
(4) 第四微細圖案形成用組成物

第四微細圖案形成用組成物包含純水、酸、及特定水溶性樹脂，該水溶性樹脂係使特定主鏈聚合物與特定形成側鏈的化合物反應而形成。

首先，主鏈聚合物係於第三微細圖案形成用組成物的部分所述，與以通式(2)所示者相同。然而，關於此所反應之形成側鏈的化合物係與第三微細圖案形成用組成物不同。第四微細圖案形成用組成物中所使用的形成側鏈的化合物係以下述通式(3A')或(3B')所示。



(3A')



(3B')

(式中，

b 為 0 以上 5 以下，較佳為 0 以上 1 以下之整數，

W' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

-CHR^{0'}-、及

-CHR^{0'}-CH₂-

(其中，R^{0'}係選自包含 -H、-CH₃、及 -COOC₂H₅ 之群組)

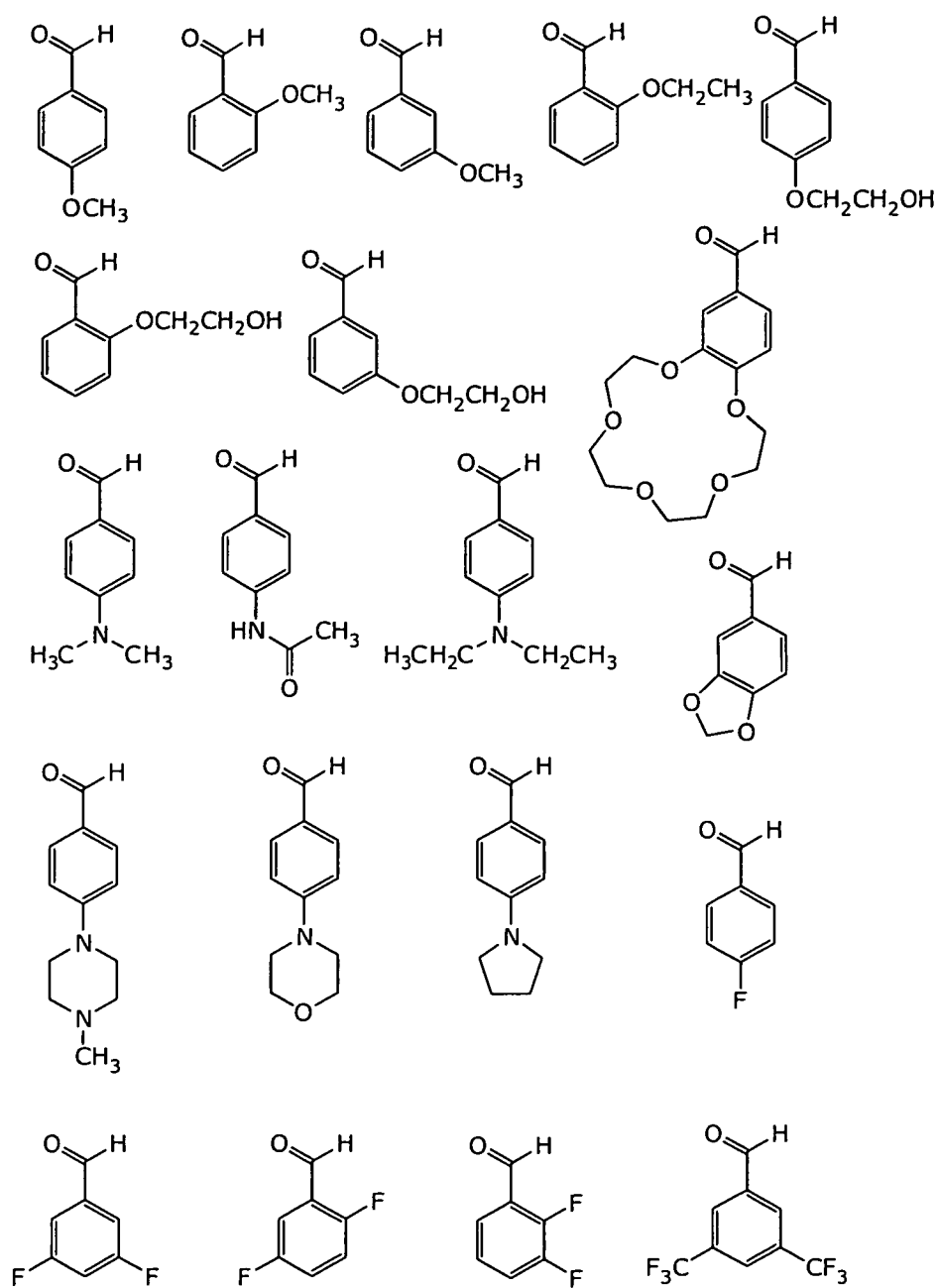
R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R¹ 亦可鍵結形成環狀構造)

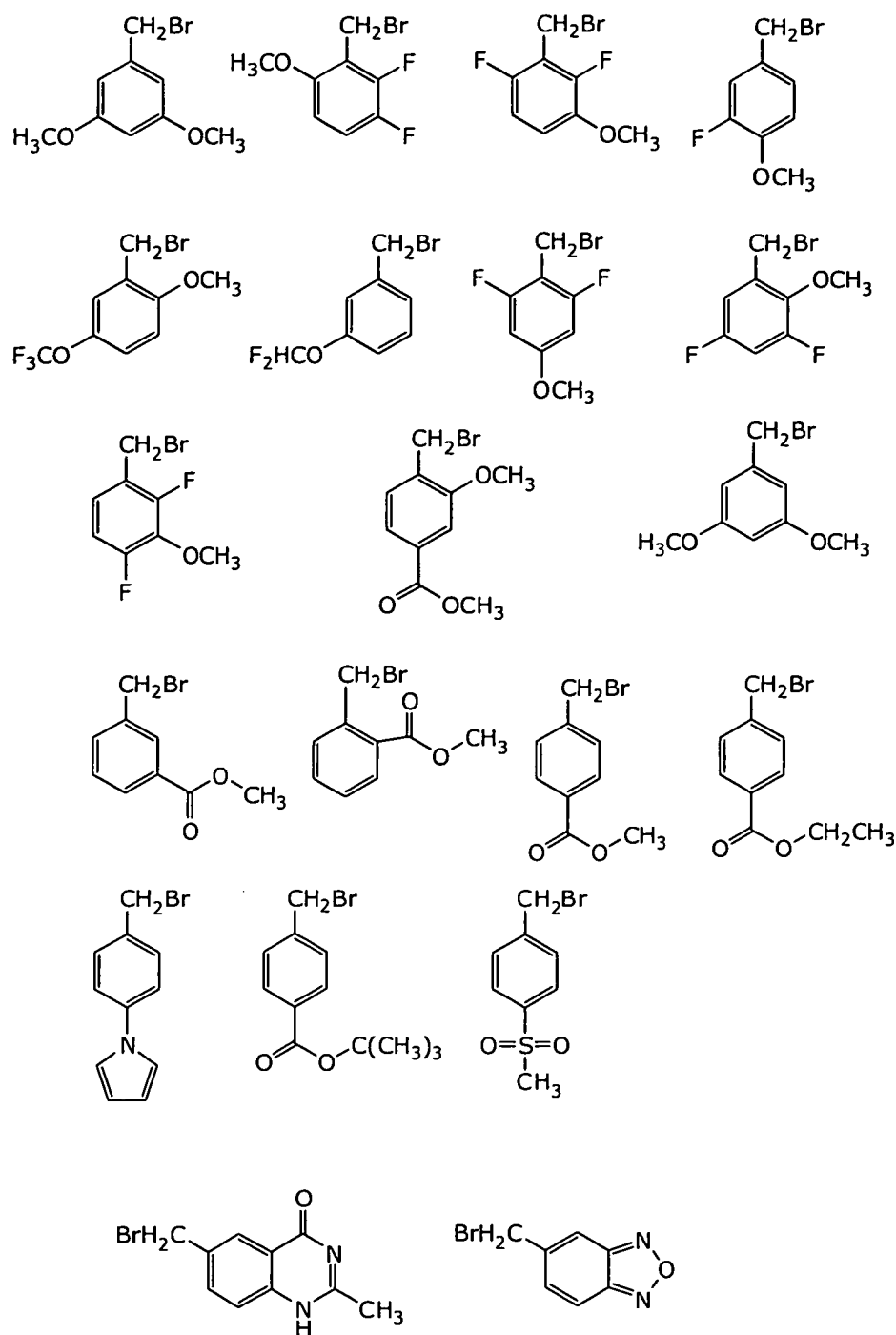
此側鏈形成用化合物(3A')及(3B')相對於前述側鏈形成用化合物(3A)及(3B)，差異為不含酸基的點。此側

鏈形成用化合物係可使用 2 種以上之組合。

其中，形成側鏈的化合物係對於在主鏈聚合物所含之 -NH_2 基或 -NH- 基產生取代反應，含芳香族之取代基與氮原子鍵結。此時，相對於在主鏈聚合物中所含的全部氮原子，取代基的鍵結並非必須。本發明之第四微細圖案形成用組成物含有水溶性樹脂，於此主鏈聚合物所含的氮原子的 5～40%，較佳為 5～15% 與源自形成側鏈化合物之含芳香族之取代基鍵結。

可使用於形成此第四微細圖案形成用組成物中所含之水溶性樹脂之形成側鏈的化合物中，較佳為下述者。





如此形成的水溶性樹脂，係亦可使用作為前述第二微細圖案形成用組成物中所含的水溶性樹脂。因此，水溶性樹脂之分子量、含量、可使用的添加劑及其含量等係與前述第二微細圖案形成用組成物相同。

圖案形成方法

其次，就本發明之微細光阻圖案形成方法說明。列

舉本發明之微細圖案形成用組成物所適用的代表圖案形成方法，係可列舉如下之方法。

首先，因應需要於經前處理的矽基板、玻璃基板等基板的表面上，以旋轉塗布法等以往周知的塗布法塗布感光性樹脂組成物，形成感光性樹脂組成物層。在感光性樹脂組成物塗布前，可於基板表面形成抗反射膜。藉由此種抗反射膜可改善剖面形狀及曝光餘裕(exposure margin)。

本發明之圖案形成方法亦可使用習知之任一感光性樹脂組成物。例示可用於本發明之圖案形成方法的感光性樹脂組成物之代表係可列舉：就正型而言係例如：由醌二疊氮系感光劑及鹼可溶性樹脂所構成，化學增幅型感光性樹脂組成物等；就負型而言係例如：含有聚桂皮酸乙烯酯等具有感光性基之高分子化合物、含有芳香族醯胺化合物或含有由環化橡膠及雙醯胺化合物構成之醯胺化合物、含有重氮樹脂、含有加成聚合性不飽和化合物之光聚合性組成物、化學增幅型負型感光性樹脂組成物等。

其中，包含醌二疊氮系感光劑及鹼可溶性樹脂的正型感光性樹脂組成物中，作為所使用的醌二疊氮系感光劑之例係可列舉 1,2-苯并醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘并醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘并醌二疊氮-5-磺酸、該等磺酸之酯或醯胺等，又作為鹼可溶性樹脂之例係可列舉酚醛清漆樹脂、聚乙烯苯酚、聚乙烯醇、丙烯酸或甲基丙烯酸之共聚物等。就酚醛清漆樹脂而言，係可列舉由苯酚、

o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、二甲苯酚等之苯酚類的 1 種或 2 種以上，及甲醛、多聚甲醛等醛類之 1 種以上製造而成者為佳。

又，化學增幅型之感光性樹脂組成物即使為正型及負型之任一者均可用於本發明之圖案形成方法。化學增幅型光阻係因紫外線照射而產生酸，藉由此酸之觸媒作用的化學變化而改變對紫外線照射部分之顯影液的溶解性，而形成圖案，可列舉例如：由藉由紫外線照射而產生酸之酸產生化合物、及於酸之存在下分解生成如酚性羥基或羧基的鹼可溶性基之含酸感應基樹脂所構成者、鹼可溶樹脂及交聯劑、酸產生劑所構成者。

形成於基板上之感光性樹脂組成物層係在例如加熱板上予以預焙，以去除感光性樹脂組成物中之溶劑，使厚度成為一般 0.1~2.5 微米左右的光阻膜。預焙溫度係依使用的溶劑或感光性樹脂組成物而異，一般在 20~200℃，較佳為 50~150℃左右的溫度下進行。

隨後，光阻膜係使用高壓水銀燈、金屬鹵素燈、超高壓水銀燈、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、軟 X 射線照射裝置、電子束描畫裝置等周知之照射裝置，按其所需透過遮罩進行曝光。

曝光後，因應需要進行烘烤後，以例如浸置顯影 (puddle developing) 等方法進行顯影，而形成光阻圖案。光阻之顯影通常使用鹼性顯影液來進行。就鹼性顯影液而言，係可使用例如氫氧化鈉、氫氧化四甲銨 (TMAH)、氫氧化四丁銨 (TBAH) 等水溶液或水性溶液。顯影處理

後，使用清洗液進行光阻圖案之清洗(洗淨)。此外，形成之光阻圖案係被用來作為蝕刻、鍍敷、離子擴散、染色處理等光阻，隨後按需要予以剝離。

本發明之圖案形成方法，特別即使是對於微細、縱橫比高之光阻圖案，仍可有效地使圖案微細化。其中，縱橫比係指與光阻圖案之寬相對之高度比。因此，本發明之圖案形成方法較佳為組合形成此種微細光阻圖案之微影步驟，即，包含使用 KrF 準分子雷射或 ArF 準分子雷射、還有 X 射線、電子束等作為曝光光源，且以 250nm 以下曝光波長之曝光的微影步驟。此外，以光阻圖案之圖案大小來看，較佳為包含形成線寬及間隔(line and space)・圖案的線寬、或接觸孔徑・圖案的孔徑為 300nm 以下、尤其是 50nm 以下的光阻圖案的微影步驟。

接著，塗布本發明之微細圖案形成用組成物以覆蓋光阻圖案，形成被覆層。再者，於微細圖案形成用組成物之塗布前，以純水等洗淨顯影後之光阻圖案者為佳。

藉由將形成被覆層的光阻加熱，使被覆層成分浸透光阻，使接近光阻樹脂層的被覆層產生反應，而被光阻圖案表面硬化而成之被覆層即不溶化層所覆蓋。而，最後未反應的微細圖案形成用組成物以水或溶劑清洗處理來除去，而可得到有效尺寸縮小之微細化之圖案。

即於光阻圖案表面，藉由在圖案內壁形成不溶化層，使光阻圖案間之寬度變窄，可使光阻圖案之間距大小或孔開口大小有效地微細化至極限解析以下。

本發明之圖案形成方法中，塗布微細圖案形成用組

成物之方法，例如塗布光阻樹脂組成物時可使用以往所使用之旋轉塗布法、狹縫塗布法、噴塗法、浸漬塗布法、輥塗法等任意方法。經塗布之被覆層可因應需要予以預焙，甚至加熱。

被覆層之加熱處理條件例如 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ 之溫度， $10\sim 300$ 秒，較佳為 $30\sim 120$ 秒左右。所形成之不溶化層之膜厚係可根據加熱處理之溫度及時間、使用的光阻樹脂組成物種類等適當地調整。因而，將光阻圖案微細化到何種程度為止，換言之將光阻圖案的寬度擴展到何種程度係可根據所需而設定該等條件。然而，不溶化層之厚度係自光阻圖案表面之厚度，通常來說設為 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 是一般的。

再者，作為用以使因加熱形成之不溶化層殘留並去除微細圖案形成用組成物層之洗淨處理的溶劑，其係選擇對於不溶化層之溶解性低，且對於微細圖案形成用組成物之溶解性高者。更佳為用於微細圖案形成用組成物之溶劑，特別是使用純水來洗淨處理為佳。

如此所得到之光阻圖案，顯影後之光阻圖案係為不溶化之被覆層所覆蓋，而實質上地微細化。因而，本發明之光阻圖案係蝕刻抗性高，適合於半導體元件之製造，對於具有更微細之圖案的半導體元件等之製造上係為有用的。

如下使用各例子來說明本發明。

光阻圖案形成例 1

於矽基板上藉由旋轉塗布來塗布光阻組成物

AX2050P(商品名、AZ ELECTRONIC MATERIALS 股份有限公司製正型光阻)，在 120°C 下加熱 90 秒鐘，得到膜厚 $0.16\mu\text{m}$ 之光阻膜。對此光阻塗膜使用 ArF 曝光裝置(NIKON 股份有限公司製 NSR-S306C 型 STEPPER)，曝光 140nm 寬的 1:1 孔圖案。接著，在 110°C 下曝光後烘烤(post exposure bake)(PEB)90 秒後，以 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液浸置顯影 60 秒，以純水進行 15 秒鐘清洗處理。如此得到光阻圖案 1。

● 光阻圖案形成例 2

於矽基板上藉由旋轉塗布來塗布光阻組成物 AX1120P(商品名、AZ ELECTRONIC MATERIALS 股份有限公司製正型光阻)，在 100°C 下加熱 90 秒鐘，得到膜厚 $0.20\mu\text{m}$ 之光阻膜。對此光阻塗膜使用 ArF 曝光裝置(NIKON 股份有限公司製 NSR-S306C 型 STEPPER)，曝光 120nm 寬的 1:1 溝槽圖案。接著，在 120°C 下曝光後烘烤(PEB)90 秒後，以 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液浸置顯影 60 秒，以純水進行 15 秒鐘清洗處理。如此得到光阻圖案 2。

● 聚烯丙胺聚合物

作為基準的聚烯丙胺係準備重量平均分子量為 12,000、26,000、及 7,800 的聚烯丙胺。此等聚烯丙胺任一者皆由日東紡股份有限公司販售。以下，便稱該等為 PA100、PA200、及 PA300。

烯丙胺-二烯丙胺共聚物

於具備攪拌機、溫度計、戴氏冷凝管的 3 公升四口

圓底可分離式燒瓶(separable flask)中，裝入含有二烯丙胺類鹽酸鹽(3.0mol)及單烯丙胺鹽酸鹽(3.0mol)之單體濃度為50重量%的甲醇溶液，於恆溫槽中維持55℃。並且添加17.23g的2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烯酸)二甲酯(相對於單體為2.5mol%)。此外，從開始聚合，經過24小時、48小時、72小時後各添加等量的2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烯酸)二甲酯，合計120小時，進行聚合反應。

聚合完成後，將所得之混合物添加至異丙醇(2公升)中，過濾析出之結晶，以異丙醇洗淨後，藉由在50℃下真空乾燥24小時，得到無水之二烯丙胺類鹽酸鹽及單烯丙胺鹽酸鹽的共聚物。使用離子交換樹脂Amberlite IRA400J(商品名、由ORGANO股份有限公司購入)將該共聚物進行陰離子交換，得到源自單烯丙胺的單元與源自二烯丙胺的單元(吡咯啉環含有單元)之聚合比為50：50的共聚物(重量平均分子量7,000)。以下稱此共聚物為PAP400。

又，除變更單體之摻合比外同樣地進行，得到源自單烯丙胺的單元與源自二烯丙胺的單元(含吡咯啉環之單元)之聚合比為20：80的共聚物(重量平均分子量7,000)。以下稱此共聚物為PAP500。

聚乙酰胺聚合物

於具備攪拌機、冷卻管、溫度計、滴液漏斗及氮導入管之3公升具有外罩之可分離式燒瓶中加入1,592g去礦物質水，升溫至70℃。接著，於氮氣環境下加入50g偶氮系聚合起始劑V-50(商品名、和光純藥股份有限公司

製)之 10 重量% 水溶液，立即開始滴入 833g(7.03mol)60 重量% 之 N-乙烯甲醯胺水溶液。耗時 2 小時進行滴入，滴入開始 1 小時後追加 25g V-50 之 10% 重量水溶液。滴入結束後，在 70℃ 下熟成 3 小時後，降低溫度停止反應，得到 N-乙烯甲醯胺聚合物之 20% 水溶液(以下稱為聚合物水溶液 A)。

於具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮導入管的 200ml 具有外罩之可分離式燒瓶(separable flask with jacket)中，加入 100g 聚合物水溶液 A(聚合物純分 20g)、1.95g 氯化羥銨，於氮氣環境下 50℃ 反應 1 小時。加入 46.8g 35 重量% 氫氧化鈉水溶液(相對於聚合物中之甲醯胺基為 1.4 當量)後，升溫，並於 80℃ 下進行水解 5 小時。取所得之溶液的一部分，傾入過量的 10 重量% HCl(35%)/甲醇析出聚合物作為鹽酸鹽。隨後使用離子交換樹脂 Amberlite IRA400J(商品名、ORGANO 股份有限公司製)進行陰離子交換，得到目標之 $M_w = 76,391$ 的聚乙酰胺(以下稱為 PV600)。

4-羧基苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0g 之 PA100 的 15 重量% 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌並調溫至 24℃。將 0.98710g 4-羧基苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA101。此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol% 被以 4-羧基苯甲亞胺基取代。即，可得到式(1)中之重複單元 Y 或式(1')中之重複單元 Y'之聚合比 q(以

下為了簡化而簡稱聚合比 q) 為 5mol% 之聚合物 PA101。

又，僅改變 4-羧基苯甲醛之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10mol% 之聚合物 PA102。

再者，使用 PA200 代替 PA100，得到聚合比 q 為 5mol% 及 10mol% 之聚合物 PA201 及 PA202。

進一步使用 PA300 代替 PA100，得到聚合比 q 為 5mol% 及 10mol% 之聚合物 PA301 及 PA302。

2-羧基苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0g 之 PA100 的 15 重量% 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌並調溫至 24°C。將 0.98770g 2-羧基苯甲醛 (東京化成工業股份有限公司製) 投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA111。此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol% 被以 2-羧基苯甲亞胺基取代。

又，僅改變 2-羧基苯甲醛之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10mol%、及 15mol% 之聚合物 PA112 及 PA113。

再者，使用 PA200 代替 PA100，得到聚合比 q 為 5mol% 及 10mol% 之聚合物 PA211 及 PA212。

2-磺酸基苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

使用離子交換樹脂 15JWET (商品名、ORGANO 股份有限公司製) 將 2-甲醯苯磺酸鈉 (東京化成工業股份有限公司製) 進行離子交換，去除鈉離子，得到 2-甲醯苯磺酸。將 50.0g PA100 之 15 重量% 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌並調溫至 24°C。將 1.2241g 2-甲醯苯磺酸投

入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA121。此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol% 被以 2-磺酸基苯甲亞胺基取代。

又，僅改變 2-甲磺基苯磺酸之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10mol%、及 20mol% 之聚合物 PA122 及 PA123。

再者，使用 PA200 代替 PA100，得到聚合比 q 為 5mol%、10mol% 及 15mol% 之聚合物 PA221、PA222 及 PA223。

N-(4-羧苄基)胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0gPA100 之 15 重量%水溶液投入三口圓底燒瓶中，將 1.41226g 4-溴甲基安息香酸(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，於 95℃ 下邊攪拌邊使其反應 4 小時。反應完了後，使用離子交換樹脂 Amberlite IRA400J(商品名、ORGANO 股份有限公司製)進行陰離子交換，去除副產物之溴化氫，得到目標之聚合物 PA-131。

此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol% 被以 N-(4-羧苄基)胺基取代。又，僅改變 4-溴甲基安息香酸之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10mol% 之聚合物 PA132。

4-羥基苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0gPA100 之 15 重量%水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌調溫至 24℃。將 0.7980g 4-羥基苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA141。此聚合物以 NMR 分析時，可確

認相對於取代前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol % 被以 4-羥基苯甲亞胺基取代。

4-二甲基胺苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0gPA100 之 15 重量 % 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌調溫至 24℃。將 0.9798g4-二甲基胺苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA151。此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PA100 中所含的全部胺基，有 5mol % 被以 4-二甲基胺苯甲亞胺基取代。

又，僅改變 4-二甲基胺苯甲醛之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10mol % 之聚合物 PA152。

4-甲氧基苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0gPA100 之 15 重量 % 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌調溫至 24℃。將 0.8952g4-甲氧基苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA161。此聚合物以 NMR 分析時，可確認反應前之 PA100 中所含的全部胺基之 5mol % 被以 4-甲氧基苯甲亞胺基取代。

又，僅改變 4-甲氧基苯甲醛之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 10 % 之聚合物 PA162。

4-乙醯胺苯甲亞胺基取代之聚烯丙胺之合成

將 50.0gPA100 之 15 重量 % 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌調溫至 24℃。將 1.0728g 4-乙醯胺苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PA170。此聚合物以 NMR 分析時，可

確認反應前之 PAP100 中所含之全部胺基的 5mol% 被以 4-乙醯胺苯甲亞胺基取代。

取代烯丙胺-二烯丙胺共聚物之合成

將 50.0g PAP400 的 15 重量% 水溶液投入三口圓底燒瓶中，攪拌調溫至 24℃。將 0.8818g 4-羧基苯甲醛(東京化成工業股份有限公司製)投入至此，攪拌 12 小時，得到目標之聚合物 PAP411。此聚合物以 NMR 分析時，可確認相對於反應前之 PAP400 中所含的全部單體單元有 10mol% 被以 4-羧基苯甲亞胺基取代。

又，相對於 PAP411 之合成方法，僅改變 4-羧基苯甲醛之添加量，其他以相同方式進行，得到聚合比 q 為 15mol% 之聚合物 PAP412。

再者，相對於 PAP411 之合成方法，使用 PAP500 取代 PAP400，得到聚合比 q 為 5mol%、及 10mol% 之聚合物 PAP511 及 PAP512。

再者，相對於 PAP411 之合成方法，使用 4-二乙胺苯甲醛取代 4-羧基苯甲醛，得到聚合比 q 為 5mol% 之聚合物 PAP420。

再者，相對於 PAP411 之合成方法，使用 4-二甲胺苯甲醛取代 4-羧基苯甲醛，得到聚合比 q 為 5mol%、及 10mol% 之聚合物 PAP430 及 PAP440。

再者，相對於 PAP411 之合成方法，使用 4-乙醯胺苯甲醛取代 4-羧基苯甲醛，得到聚合比 q 為 5mol% 之聚合物 PAP450。

取代聚乙烯胺之合成

使用 PV600 及、4-羧基苯甲醛、2-羧基苯甲醛、或 4-甲
醯苯磺酸，藉由取代聚烯丙胺相同的方法，得到下述之
取代聚乙酰胺。

PV601： 4-羧基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
5mol%)

PV602： 4-羧基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
10mol%)

PV611： 2-羧基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
5mol%)

PV612： 2-羧基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
10mol%)

PV621： 4-磺酸基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
5mol%)

PV622： 4-磺酸基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
10mol%)

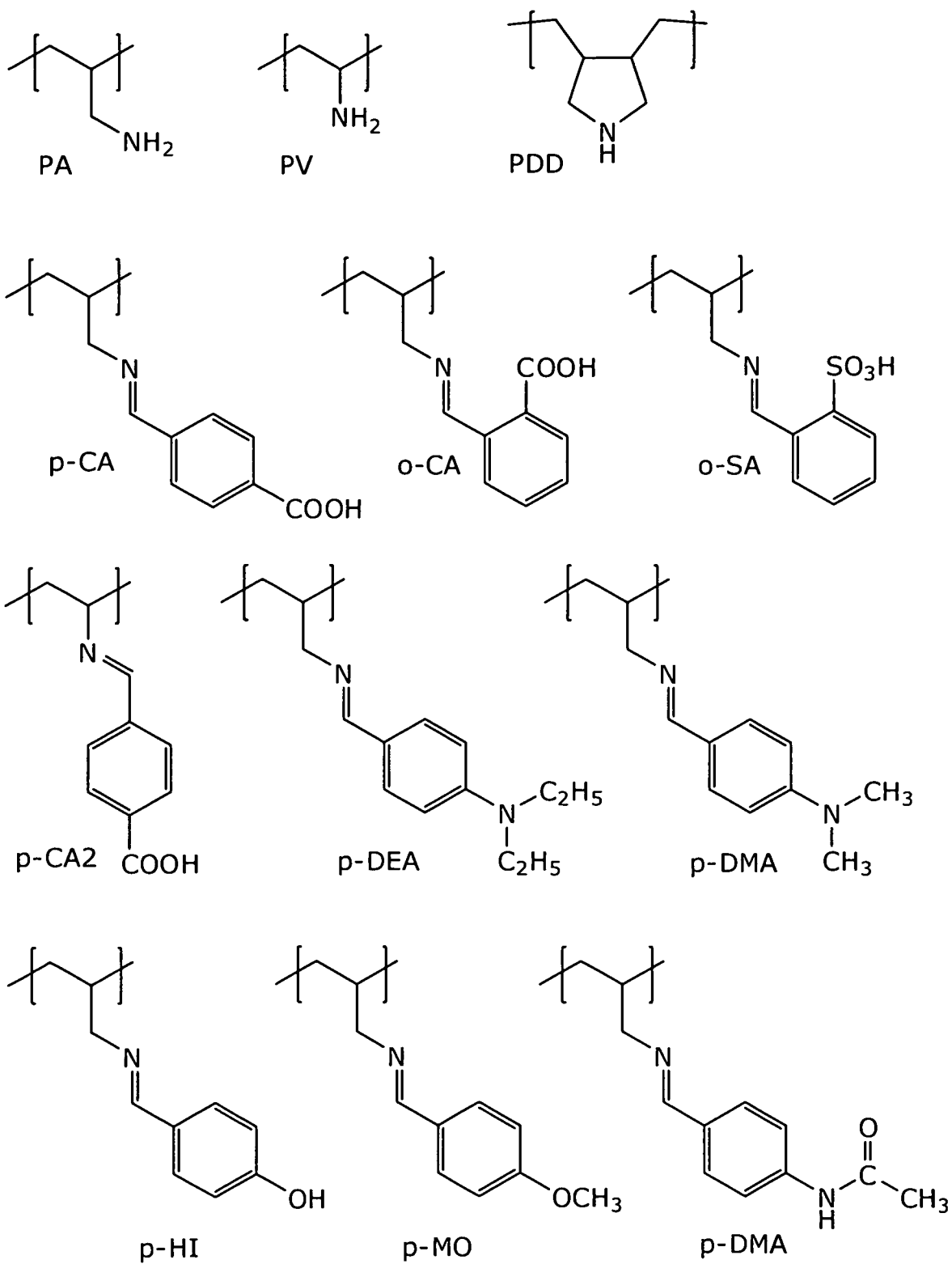
PV623： 4-磺酸基苯甲亞胺基取代之聚乙酰胺(聚合比 q
20mol%)

製造的聚合物係如以下之表 1 所示。

表 1

聚合物	重量平均分子量 (取代前)	重複單元 1		重複單元 2			重複單元 3		
		X	p	Y	Y'	q	Z	r	
PA100	12000	PA	1.00						
PA101			p-CA		0.05				
PA102					0.10				
PA111			o-CA		0.05				
PA112					0.10				
PA113					0.15				
PA121			o-SA		0.05				
PA122					0.10				
PA123					0.20				
PA131			p-CA2		0.05				
PA132					0.10				
PA141			p-HI		0.05				
PA151				p-DEA	0.05				
PA152					0.10				
PA161				p-MO	0.05				
PA162					0.10				
PA170				p-AA	0.05				
PA200			26000	1.00					
PA201				p-CA		0.05			
PA202						0.10			
PA211	o-CA				0.05				
PA212					0.10				
PA221	o-SA				0.05				
PA222					0.10				
PA223					0.15				
PA300	7800		1.00						
PA301			p-CA		0.05				
PA302					0.10				
PAP400	7000		0.50				PDD	0.50	
PAP411			p-CA		0.10				
PAP412					0.15				
PAP420				p-DEA	0.05				
PAP430				p-DMA	0.05				
PAP440					0.10				
PAP450				p-AA	0.05				
PAP500			0.20						
PAP511			p-CA		0.10		0.80		
PAP512					0.15				
PV600	73291	PV	1.00						
PV601			p-CA		0.05				
PV602					0.10				
PV611			o-CA		0.05				
PV612					0.10				
PV621			o-SA		0.05				
PV622					0.10				
PV623					0.20				

表中，重複單元之代號係如下述所示。



實施例及比較例

使用調製之聚合物，調製微細化組成物，評估其特性。評估方法如下。

尺寸縮小量之評估

將前述之各聚合物溶解於純水中使成為 6.5 重量 % 之濃度，調製微細化組成物。再者，因應需要，添加酸類作為添加劑。將該等微細化組成物分別旋轉塗布於前述之光阻圖案 1 及 2 上，於 140℃ 下加熱 90 秒鐘。其後，以純水浸置顯影 60 秒鐘，進一步以純水清洗處理 15 秒鐘。

使用 S-9200 型掃描型電子顯微鏡(商品名、日立製作所股份有限公司製)觀察微細化處理後之光阻圖案，測定光阻圖案之大小。另外，關於微細化處理前之光阻圖案之大小亦同樣測定，透過比較該等以算出光阻之尺寸縮小量。所得到之結果顯示於表 2~4。

蝕刻抗性之評估

將與前述同樣地調製而成之微細化組成物分別旋轉塗布於平坦的基材上，於 140℃ 下加熱 90 秒鐘。其後，以純水浸置顯影 60 秒鐘，進一步以純水清洗處理 15 秒鐘形成被膜。

使用乾式蝕刻裝置 NE-5000N(商品名、ULVAC 股份有限公司製)，蝕刻被膜形成後之基板。蝕刻條件係使用 Ar(10cc/分鐘)、CH₃F(50cc/分鐘)作為蝕刻氣體，蝕刻時間設為 20 秒。測定蝕刻前後之膜厚，藉由下式評估蝕刻抗性。

蝕刻抗性($\text{\AA}/\text{分鐘}$) = (蝕刻前膜厚 - 蝕刻後膜厚) / 20

所得到之結果顯示於表 2~4。

表 2

	聚合物	硫酸濃度 (重量%)	尺寸縮小量		耐蝕刻性
			光阻圖案 1	光阻圖案 2	
比較例 100	PA100	0	25.7	4.1	41.3
實施例 101	PA101	0	25.0	10.9	36.5
實施例 102	PA102	0	24.8	17.6	37.4
實施例 111	PA111	0	25.2	10.2	36.2
實施例 112	PA112	0	26.8	16.0	35.2
實施例 113	PA113	0	25.5	15.0	33.9
實施例 121	PA121	0	25.1	10.5	35.6
實施例 122	PA122	0	24.0	17.6	35.7
實施例 123	PA123	0	43.1	18.5	35.6
實施例 131	PA131	0	24.8	11.2	36.3
實施例 132	PA132	0	24.8	18.2	37.1
比較例 200	PA200	0	26.1	6.3	39.5
實施例 201	PA201	0	27.2	12.9	37.4
實施例 202	PA202	0	27.3	19.6	33.4
實施例 211	PA211	0	27.1	12.2	36.9
實施例 212	PA212	0	28.8	18.0	32.9
實施例 221	PA221	0	27.1	10.5	35.6
實施例 222	PA222	0	26.0	17.6	35.7
實施例 223	PA223	0	35.5	20.5	33.6
比較例 300	PA300	0	21.6	2.5	45.6
實施例 301	PA301	0	24.0	9.9	41.4
實施例 302	PA302	0	23.8	16.6	37.0

表 3

	聚合物	酸		尺寸縮小量	耐蝕刻性
		種類	濃度(重量%)	光阻圖案 2	
比較例 100	PA100	SA	0	4.1	41.3
比較例 100A	PA100	SA	10	14.0	45.4
比較例 100B	PA100	SA	20	13.6	49.6
比較例 141	PA141	-	0	無法測定	31.1
實施例 141A	PA141	SA	10	4.3	34.6
實施例 141B	PA141	SA	20	6.2	38.1
比較例 151	PA151	-	0	8.2	36.4
比較例 152	PA152	-	0	8.3	35.5
實施例 152A	PA152	SA	10	16.5	38.9
比較例 161	PA161	-	0	5.1	36.5
比較例 162	PA162	-	0	10.6	35.1
實施例 162A	PA162	SA	10	9.3	38.9
實施例 170a	PA170	TSA	20	10.5	30.4
實施例 170b	PA170	BDSA	20	20.1	33.4
實施例 170c	PA170	NSA	20	12.7	15.6
實施例 170d	PA170	15NDSA	20	18.9	20.5
實施例 101A	PA101	AA	5	13.8	35.1
實施例 101B	PA101	AA	10	15.2	37.5
實施例 102A	PA102	AA	5	16.0	35.2
實施例 102B	PA102	AA	10	16.7	38.5
實施例 101C	PA101	TSA	5	14.4	35.2
實施例 101D	PA101	TSA	10	16.5	34.8
實施例 102C	PA102	TSA	5	16.0	35.2
實施例 102D	PA102	TSA	10	18.6	34.7
實施例 101E	PA101	27NDSA	5	16.5	34.2
比較例 400	PAP400	-	0	2.1	34.5
比較例 400A	PAP400	SA	10	8.1	36.2
比較例 400B	PAP400	SA	20	15.6	42.5
實施例 411	PAP411	-	0	14.7	32.5
實施例 412	PAP412	-	0	17.5	31.2
比較例 420	PAP420	-	0	無法測定	無法測定
實施例 420A	PAP420	SA	10	11.5	31.0
實施例 430A	PAP430	SA	10	15.4	33.2
實施例 440A	PAP440	SA	10	14.6	30.5
實施例 450a	PAP450	TSA	20	12.5	26.1
實施例 450b	PAP450	BDSA	20	22.1	31.0
實施例 450c	PAP450	NSA	20	14.1	15.6
實施例 450d	PAP450	15NDSA	20	19.9	19.1
比較例 500	PAP500	-	0	6.3	33.1
實施例 511	PAP511	-	0	16.7	31.2
實施例 512	PAP512	-	0	18.9	29.7

表中：

無法測定：圖案被埋入而無法測定

SA：硫酸

AA：乙酸

TSA：p-甲苯磺酸

BDSA：1,3-苯二磺酸

NSA：2-萘磺酸

15NDSA：1,5-萘二磺酸

27NDSA：2,7-萘二磺酸

表 4

	聚合物	硫酸濃度 (重量%)	尺寸縮小量		耐蝕刻性
			光阻圖案 1	光阻圖案 2	
比較例 600	PV600	0	37.4	無法測定	42.0
比較例 600A	PV600	10	37.1	24.4	46.1
比較例 600B	PV600	20	37.4	22.4	49.0
實施例 601	PV601	0	35.9	22.3	37.0
實施例 602	PV602	0	36.7	25.4	35.4
實施例 611	PV611	0	36.1	23.0	36.8
實施例 612	PV612	0	36.4	25.1	35.2
實施例 621	PV621	0	35.8	24.5	36.4
實施例 622	PV622	0	36.6	26.3	35.5
實施例 623	PV623	0	50.3	27.4	35.1

表中：

無法測定：圖案被埋入而無法測定

【圖式簡單說明】

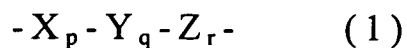
無。

【主要元件符號說明】

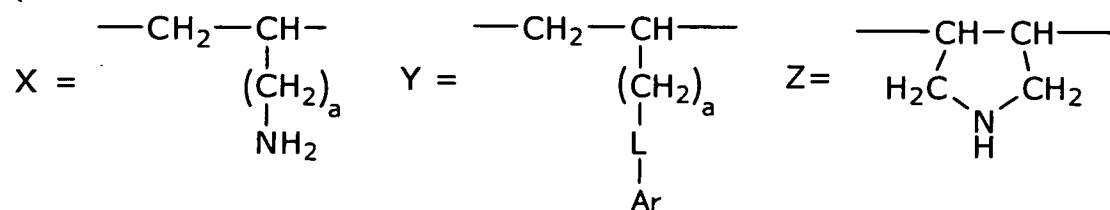
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種微細光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含：以微細圖案形成用組成物處理顯影處理後之光阻圖案，藉以縮小該顯影處理後之光阻圖案的有效尺寸之步驟，該微細圖案形成用組成物包含純水及以下述通式(1)表示之水溶性樹脂：



(式中，



p、q、及 r 分別為重複單元 X、Y、及 Z 之聚合比，

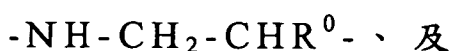
$$0.60 \leq p + r \leq 0.95, \text{ 且}$$

$$0.05 \leq q \leq 0.40$$

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

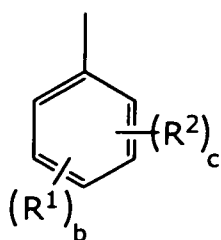
a 為 0 或 1 之整數，

L 係選自包含下述群組之 2 價連結基：



(其中， R^0 係選自包含 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、及 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之群組)

Ar 以下述通式表示：



(其中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

c 為 0 以上 5-b 以下之整數，

R^1 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造，

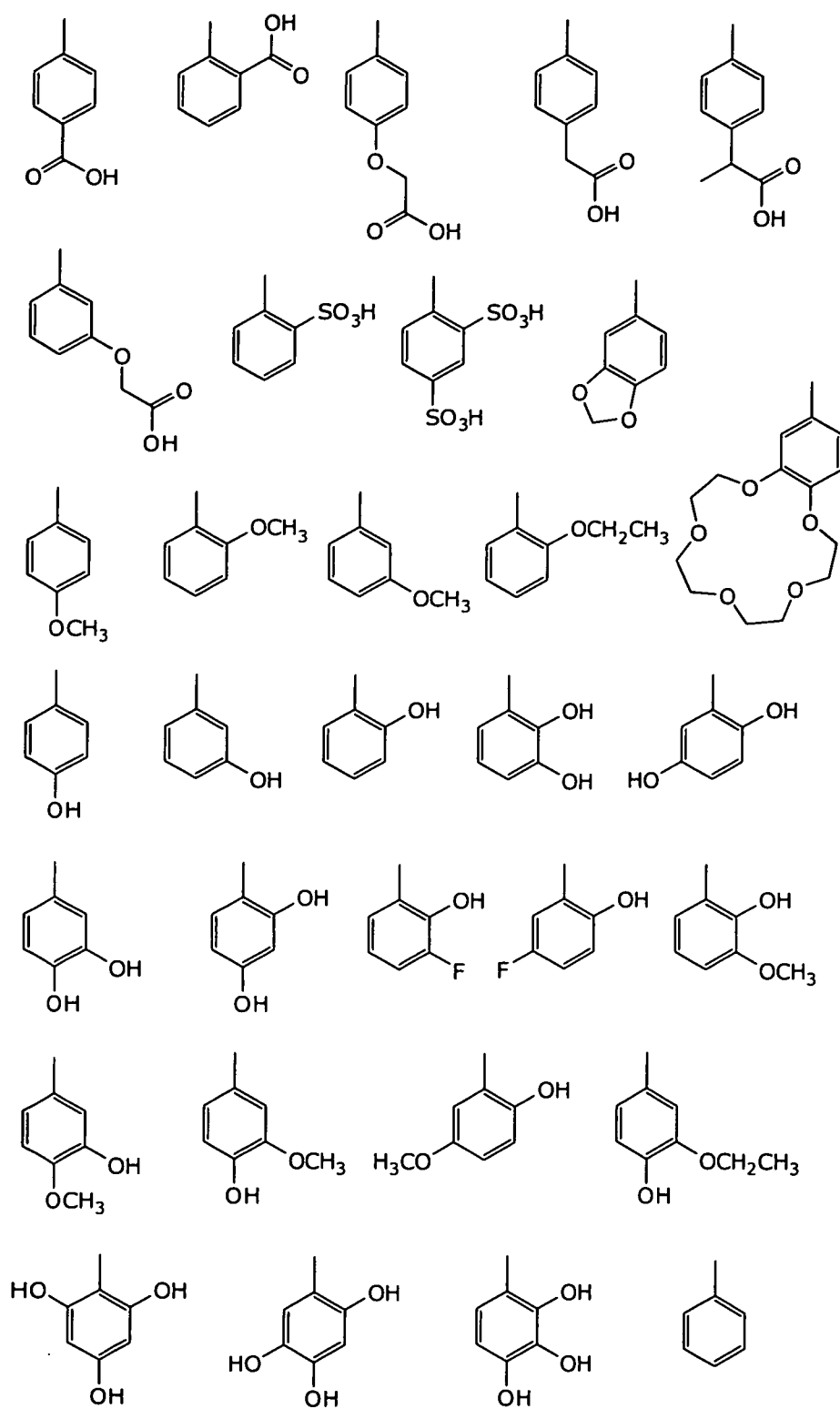
R^2 係選自包含 -COOH、-CH₂COOH、-CH(CH₃)COOH、-OCH₂COOH、-SO₃H、及 -OH 之群組的酸基)；

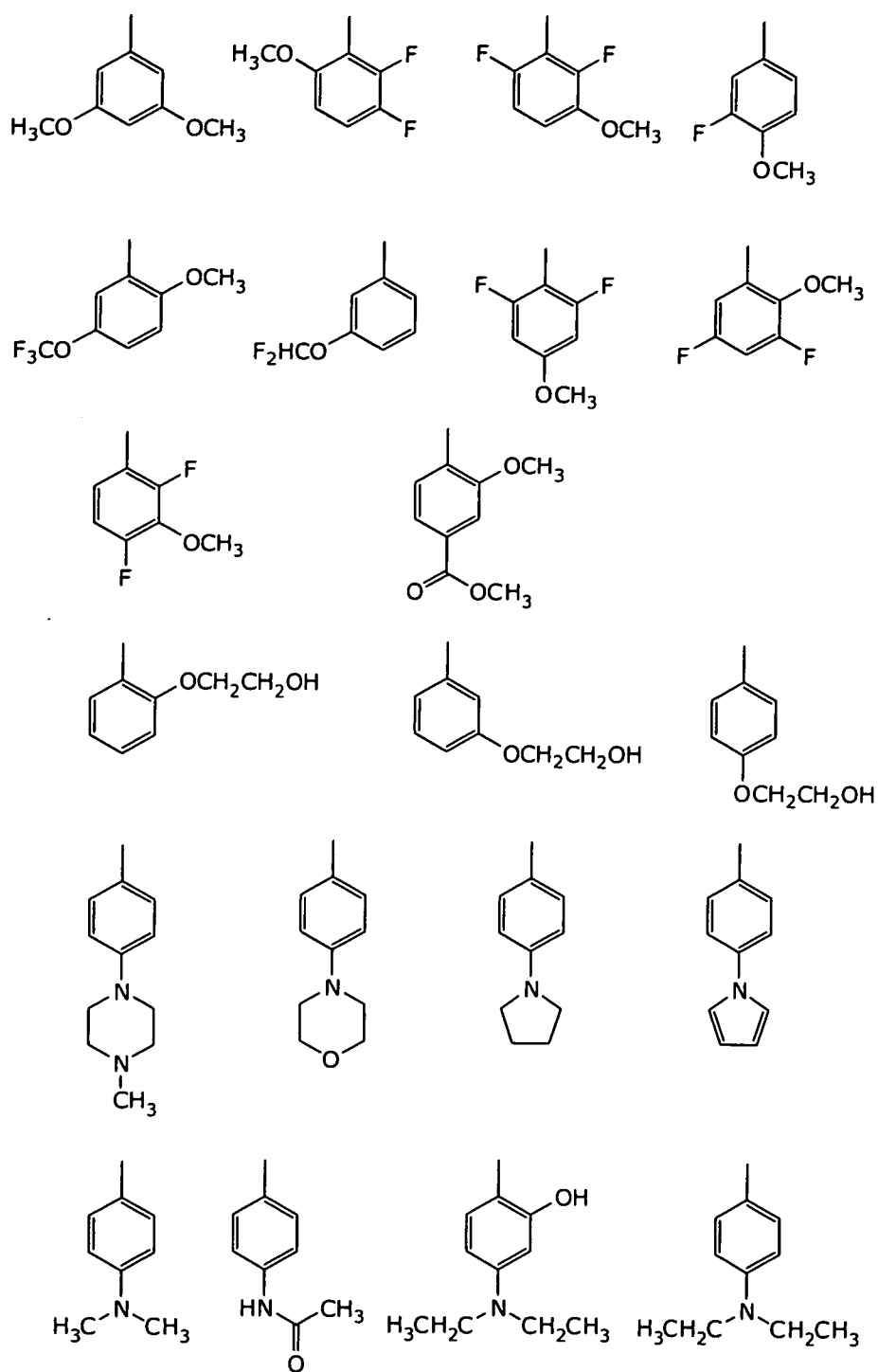
重複單元 Y 含有至少一個酸基，

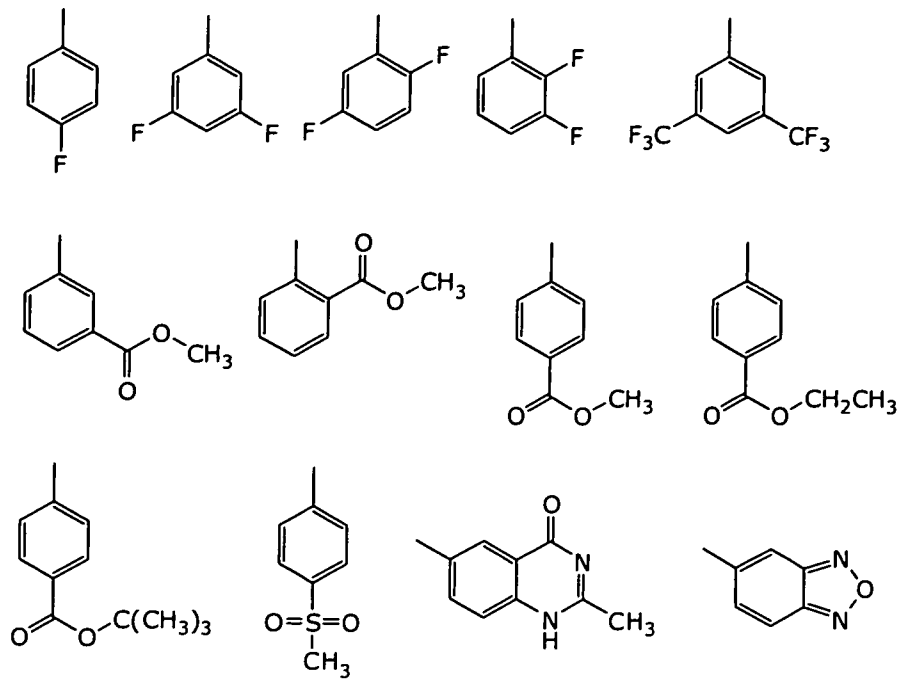
重複單元 X 及 Y 係可為各自構造相異之重複單元的組合)。

2. 如請求項 1 之微細光阻圖案之形成方法，其中 R^1 係選自包含烷基、烷氧基、羥烷基、經取代之胺基、非經取代之胺基、烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、氟原子、氟化烷氧基之群組。

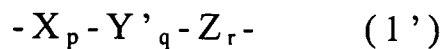
3. 如請求項 1 之微細光阻圖案之形成方法，其中 Ar 係選自下述者：



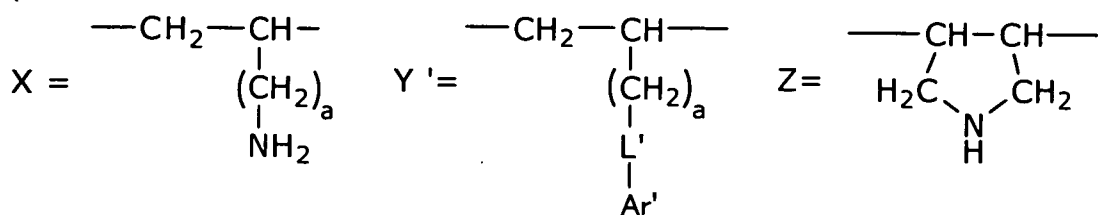




4. 一種微細光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含：以微細圖案形成用組成物處理顯影處理後之光阻圖案，藉以縮小該顯影處理後之光阻圖案的有效尺寸之步驟，該微細圖案形成用組成物包含純水、酸、及以下述通式(1')表示之水溶性樹脂：



(式中，



p、q、及 r 分別為重複單元 X、Y'、及 Z 之聚合比，

$0.60 \leq p + r \leq 0.95$ ，且

$0.05 \leq q \leq 0.40$

各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a 為 0 或 1 之整數，

L' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

-N=CH-、

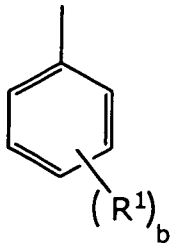
-NH-CHR⁰、-

-NH-CH₂-CHR⁰、及

-NH-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰係選自包含 -H、-CH₃、-CH(CH₃)₂、及 -COOC₂H₅ 之群組)

Ar' 係以下述通式表示：



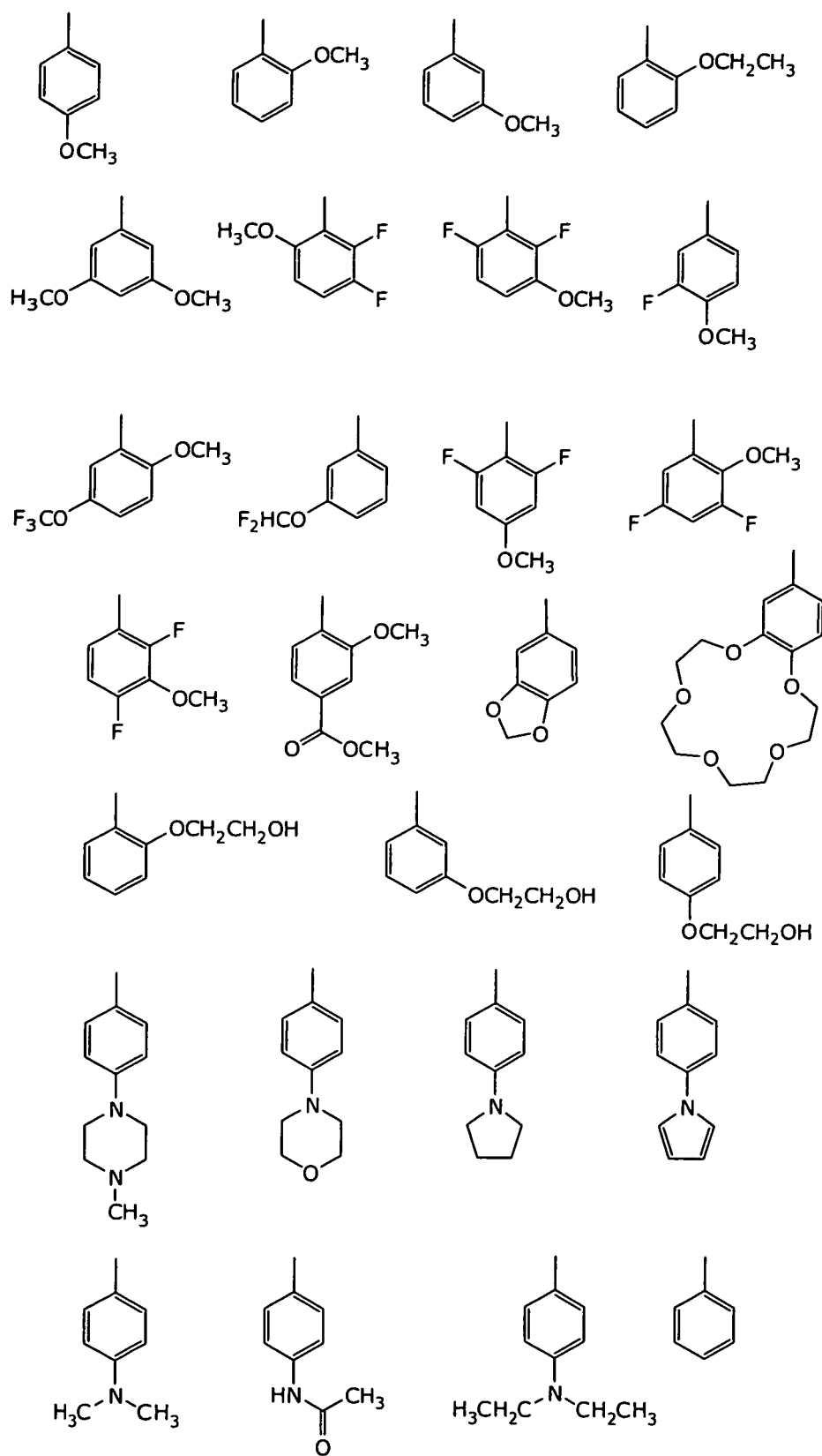
(其中，

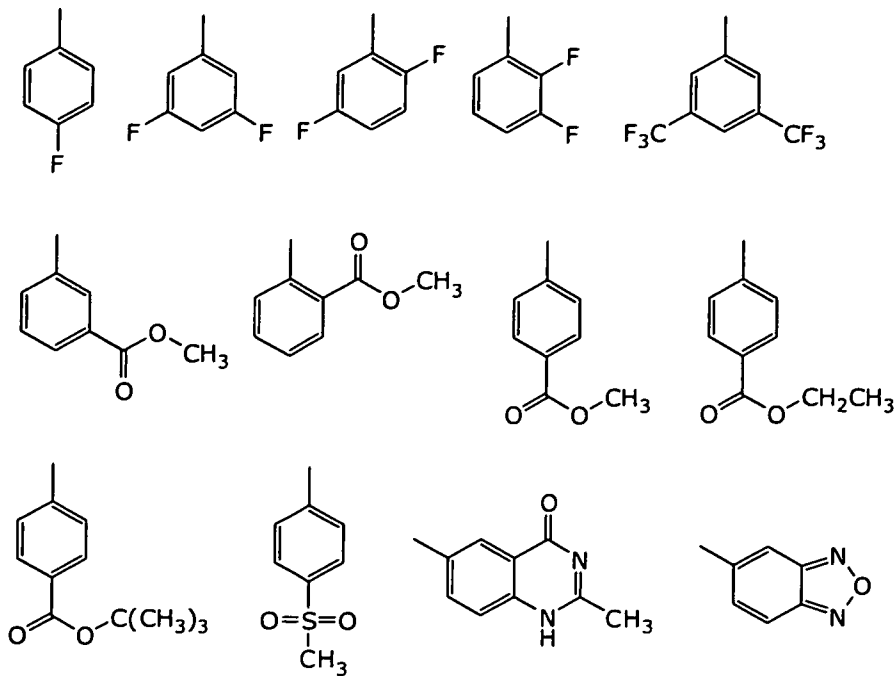
b 為 0 以上 5 以下之整數，

R¹ 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基，b 為 2 以上時二個 R¹ 亦可鍵結形成環狀構造)，重複單元 X 及 Y' 係可為各自構造相異之重複單元的組合)。

5. 如請求項 4 之微細光阻圖案之形成方法，其中 R¹ 係選自包含烷基、烷氧基、羥烷基、經取代之胺基、非經取代之胺基、烷基醚基、烷基酯基、烷基醯胺基、氟原子、氟化烷氧基之群組。

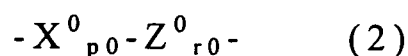
6. 如請求項 4 之微細光阻圖案之形成方法，其中 Ar' 係選自下述者：



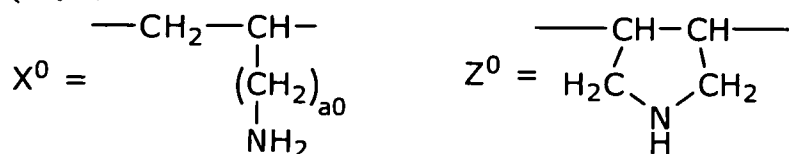


- 7.如請求項 6 之微細光阻圖案之形成方法，其中該酸係選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。
- 8.如請求項 5 之微細光阻圖案之形成方法，其中該酸係選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。
- 9.如請求項 4 之微細光阻圖案之形成方法，其中該酸係選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。
- 10.一種微細光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含：以微細圖案形成用組成物處理顯影處理後之光阻圖案，藉以縮小該顯影處理後之光阻圖案的有效尺寸之步驟，該微細圖案形成用組成物係包含純水及水溶性樹

脂之微細圖案形成用組成物，該水溶性樹脂係使以下述通式(2)表示之主鏈聚合物與以下述通式(3A)或(3B)表示之至少一種形成側鏈的化合物反應而成者，且源自形成側鏈化合物之含芳香族之取代基係與5~40%的主鏈聚合物所含之氮原子鍵結，



(式中，



p_0 及 r_0 係分別為重複單元 X^0 及 Z^0 之聚合比，

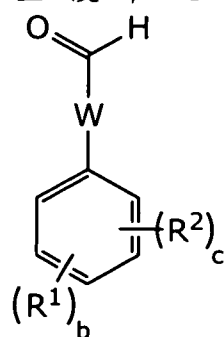
$0.05 \leq p_0 \leq 1$ ，且

$0 \leq r_0 \leq 0.95$

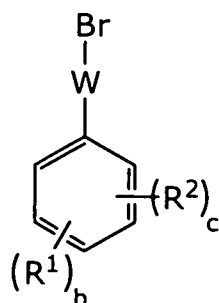
各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

a_0 為 0 或 1 之整數，

重複單元 X^0 可為具有 a_0 為相異之構造的組合)



(3A)



(3B)

(式中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

c 為 0 以上 $5-b$ 以下之整數，

W 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

-CHR⁰-、及

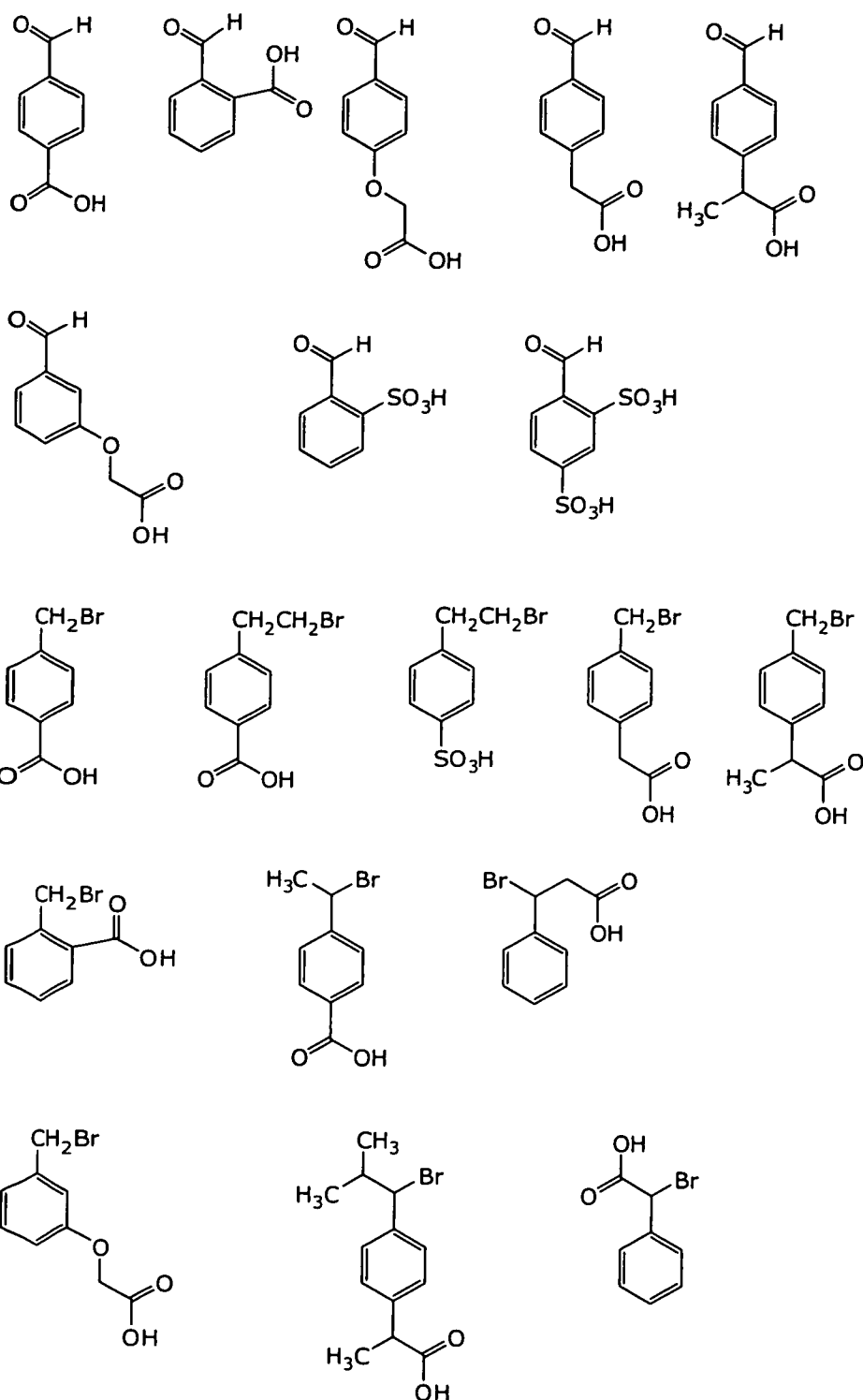
-CHR⁰-CH₂-

(其中，R⁰係選自包含-H、-CH₃、-CH(CH₃)₂、-COOH、
-CH₂COOH、及-COOC₂H₅之群組)

R¹係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的
有機基，b為2以上時二個R¹亦可鍵結形成環狀構造，
R²係選自包含-COOH、-CH₂COOH、-CH(CH₃)COOH、
-OCH₂COOH、-SO₃H、及-OH之群組的酸基，

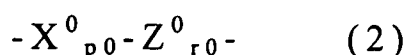
W或R¹含有至少一個酸基)。

11.如請求項10之微細光阻圖案之形成方法，其中該形
成側鏈的化合物係選自下述之群組：

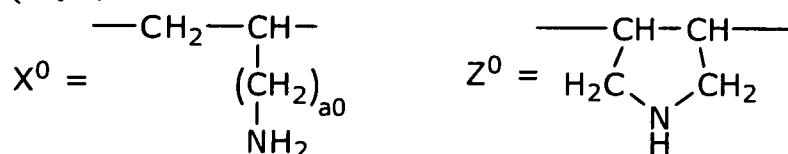


12. 一種微細光阻圖案之形成方法，其特徵在於包含：以微細圖案形成用組成物處理顯影處理後之光阻圖案，藉以縮小該顯影處理後之光阻圖案的有效尺寸之步驟，該微細圖案形成用組成物係包含純水、酸、及水溶性樹脂之微細圖案形成用組成物，該水溶性樹脂係

使以下述通式(2)表示之主鏈聚合物與以下述通式(3A')或(3B')表示之至少一種形成側鏈的化合物反應而成者，且源自形成側鏈化合物之含芳香族之取代基係與 5 ~ 40% 的主鏈聚合物所含之氮原子鍵結，



(式中，



$p0$ 及 $r0$ 分別為重複單元 X^0 及 Z^0 之聚合比，

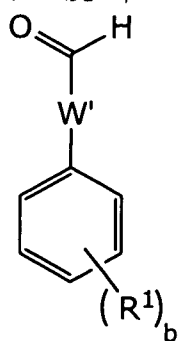
$0.05 \leq p0 \leq 1$ ，且

$0 \leq r0 \leq 0.95$

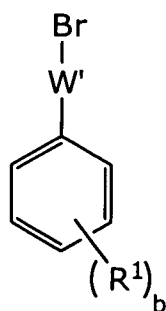
各重複單元係可構成嵌段，亦可無規鍵結，

$a0$ 為 0 或 1 之整數，

重複單元 X^0 可為具有 $a0$ 為相異之構造的組合)



(3A')



(3B')

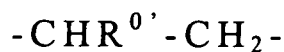
(式中，

b 為 0 以上 5 以下之整數，

W' 係選自包含下述群組之 2 價連結基：

單鍵、

$-\text{CHR}^{0'}$ 、及

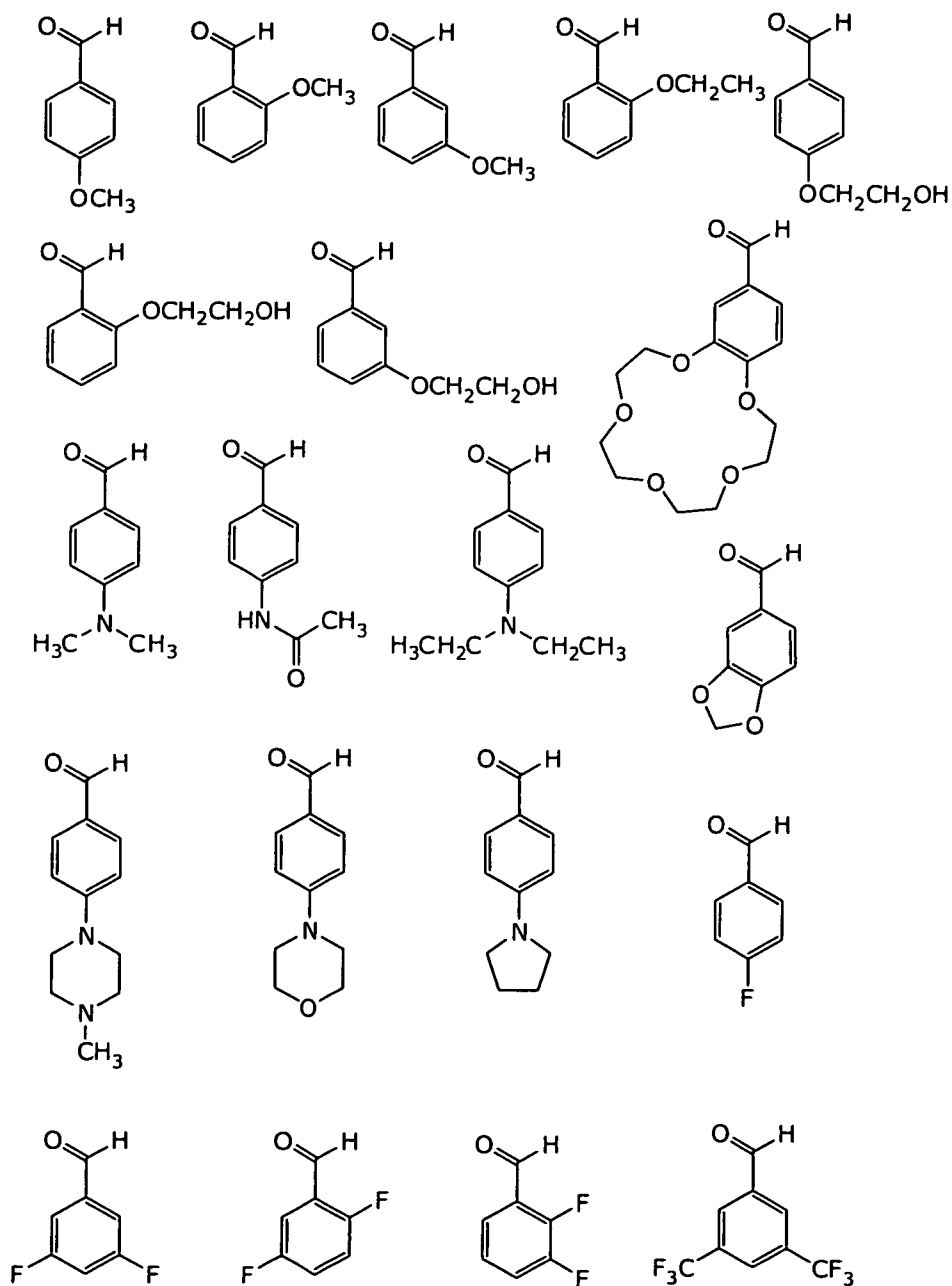


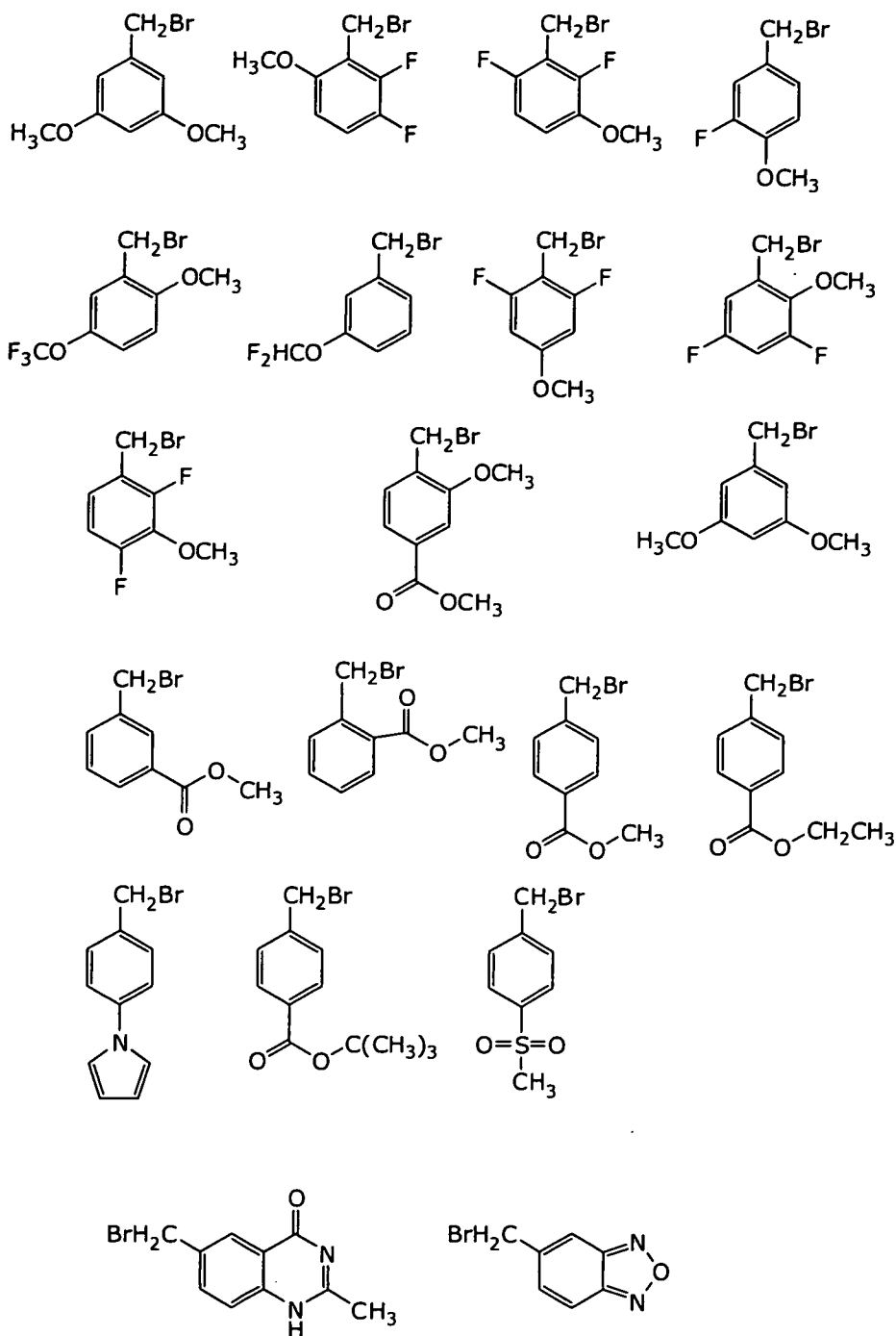
(其中， $\text{R}^{0'}$ 係選自包含 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、及 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之群組)

R^1 係包含選自包含碳、氮、氧、及氟之群組之元素的有機基， b 為 2 以上時二個 R^1 亦可鍵結形成環狀構造)。

13. 如請求項 12 之微細光阻圖案之形成方法，其中該形

成側鏈的化合物係選自下述之群組：





14.如請求項 13 之微細光阻圖案之形成方法，其中該酸係選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。

15.如請求項 12 之微細光阻圖案之形成方法，其中該酸係選自包含硝酸、硫酸、乙酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、

2-萘磺酸、1,3-苯二磺酸、1,5-萘二磺酸、及 2,7-萘二磺酸之群組。

16.如請求項 1 至 15 中任一項之微細光阻圖案之形成方法，其中該水溶性樹脂之重量平均分子量為 3,000～100,000。

17.如請求項 16 之微細光阻圖案之形成方法，其中以組成物之總重量為基準，該水溶性樹脂之含量為 0.1～10 重量％。

18.如請求項 1 至 15 中任一項之微細光阻圖案之形成方法，其中以組成物之總重量為基準，該水溶性樹脂之含量為 0.1～10 重量％。

19.如請求項 18 之微細光阻圖案之形成方法，其係進一步包含在即將以該微細圖案形成用組成物處理之前或隨後，藉由純水進行洗淨。

20.如請求項 17 之微細光阻圖案之形成方法，其係進一步包含在即將以該微細圖案形成用組成物處理之前或隨後，藉由純水進行洗淨。

21.如請求項 16 之微細光阻圖案之形成方法，其係進一步包含在即將以該微細圖案形成用組成物處理之前或隨後，藉由純水進行洗淨。

22.如請求項 1 至 15 中任一項之微細光阻圖案之形成方法，其係進一步包含在即將以該微細圖案形成用組成物處理之前或隨後，藉由純水進行洗淨。

23.一種微細光阻圖案，其特徵在於藉由顯影液將經成像曝光之光阻基板顯影，進一步以如請求項 1 至 22 中任一項之微細圖案形成用組成物處理而形成者。