

發明專利說明書

PD1072750

(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：96135650

※申請日期：96.9.26

※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性組成物及使用它之圖案形成方法

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD
USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

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)

古森重隆/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)

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 2006/9/27 特願 2006-263216

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】

本發明關於一種感光性組成物，其用於半導體（如 IC）之製造、液晶用電路板、加熱頭等之製造、及其他光製造方法，及一種使用此感光性組成物之圖案形成方法。更具體來講，本發明關於一種適合用於其中使用短波長光能量射線（如遠紫外線、X-射線與電子束）之半導體裝置精密處理的感光性組成物，及一種使用此感光性組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

化學放大型光阻組成物為一種藉由在以光化射線或輻線（如遠紫外光）照射時在曝光區域中產生酸，及經由使用此酸作為觸媒之反應改變以光化射線或輻線照射之區域與未照射區域間之顯影溶液中溶解度，而可在基板上形成圖案之圖案形成材料。

在使用 KrF 準分子雷射作為曝光光源之情形，其主要使用在 248 奈米區域具有低吸收且具有聚（羥基苯乙烯）基本骨架之樹脂作為主成分，而且其相較於習知萘醌二疊氮化物/酚醛樹脂系統為可形成具有高敏感度及高解析度之良好圖案的優良系統。

在使用發射波長較短光之光源的情形，例如使用 ArF 準分子雷射（193 奈米）作為光源，即使是藉上述化學放大型系統仍無法形成令人滿意之圖案，因為具有芳族基之化合物在 193 奈米區域實質上具有高吸收。

爲了解決此問題，其已發展一種含具有脂環烴結構之樹脂光阻用於 ArF 準分子雷射。

此外已發現，其可藉由將界面活性劑併入上述具有脂環烴結構之樹脂而增強性能。例如藉由將含氟界面活性劑加入正型光阻組成物而防止徑向不均勻（條紋），如 JP-A-10-307385 號專利（在此使用之名詞”JP-A”表示「未審查公告日本專利申請案」）所述。

又至於鹼性化合物，其爲化學放大型光阻組成物之主組成成分，已發現各種化合物，而且含苯胺、咪唑、吡啶、或氨作爲鹼性化合物之感光性組成物揭示於例如 JP-A-5-127369 及 JP-A-6-266111 號專利。

然而關於作爲光阻之整合性能，所使用樹脂、光產酸劑、鹼性化合物、界面活性劑、溶劑等之適當組合實際上非常難以發現，此外其強烈地要求滿足解析度性能及顯影缺陷性能。

在此顯影缺陷表示在自正上方觀察顯影後光阻圖案時，例如藉 KLA-Tencor Corp.之表面缺陷檢視設備（例如 KLA-2360）一般偵測到之困擾，而且此困擾之實例包括顯影後浮渣、泡沫、灰塵、光阻圖案各段間之橋接、顏色不均勻性、及沉積。顯影缺陷可負面地影響精密半導體裝置之形成等。

【發明內容】

本發明之一個目的爲提供一種確保即使是在大約數十至數百奈米之精密圖案形成中，顯影缺陷減少且聚焦界限

寬（即由於聚焦位置波動造成之線寬變動小）之感光性組成物，及一種使用此感光性組成物之圖案形成方法。

各種研究之結果，本發明人已發現在組合使用由式(I-a)表示之化合物與由式(I-b)表示之化合物作為鹼性化合物，及使用由式(II)表示之界面活性劑時，其抑制光阻之薄膜損失且如此造成聚焦界限放大及顯影缺陷減少。

本發明具有以下構成且藉這些構成達成以上之本發明目的。

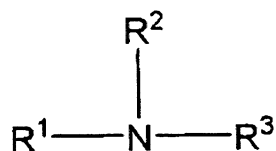
(1) 一種感光性組成物，其包括：

(A) 一種在以光化射線或輻線照射時可產生酸之化合物；

(B1) 一種由式(I-a)表示之鹼性化合物，

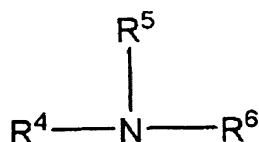
(B2) 一種由式(I-b)表示之鹼性化合物，及

(H) 一種由式(II)表示之界面活性劑：



(I-a)

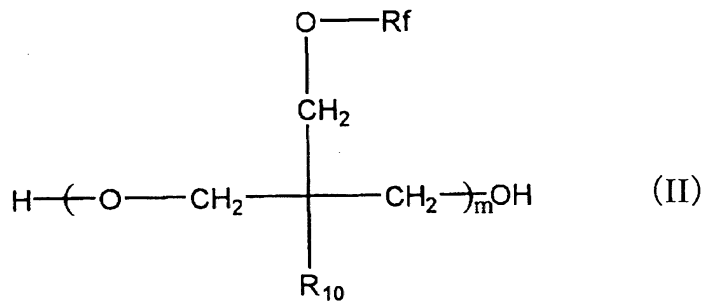
其中 R^1 、 R^2 與 R^3 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或雜芳基，及 R^1 、 R^2 與 R^3 至少之一具有極性基；



(I-b)

其中 R^4 、 R^5 與 R^6 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、

或芳基，及 R^4 、 R^5 與 R^6 均無極性基；



其中 R_{10} 表示氫原子或烷基，

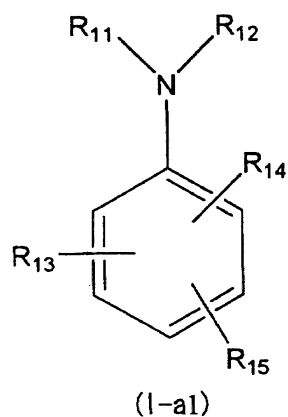
Rf 表示氟烷基或氟烷基羰基，及

m 表示 1 至 50 之整數。

(2) 如以上(1)所述之感光性組成物，其進一步包括(C)一種在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂。

(3) 如以上(1)所述之感光性組成物，其進一步包括(D)一種可溶於鹼顯影劑之樹脂，及一種在酸作用下可與(D)可溶於鹼顯影劑之樹脂交聯之酸交聯劑。

(4) 如以上(1)至(3)任一所述之感光性組成物，其中(B1)由式(I-a)表示之鹼性化合物為由式(I-a1)表示之化合物：



其中 R^{11} 與 R^{12} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基

、或雜芳基， R^{13} 、 R^{14} 與 R^{15} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、與 R^{15} 至少之一具有極性基。

此外本發明之較佳具體實施例如下。

(5) 如以上(2)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)具有一種羥基苯乙烯結構單元。

(6) 如以上(2)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)含一種具有單環或多環脂環烴結構之重複單元。

(7) 如以上(2)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)為一種含具有醇系羥基之重複單元且在酸作用下分解而增加在鹼顯影劑中溶解度的樹脂。

(8) 如以上(7)所述之感光性組成物，其中樹脂(C)所含具有醇系羥基之重複單元具有單羥基金剛烷結構、二羥基金剛烷結構或三羥基金剛烷結構。

(9) 如以上(2)所述之感光性組成物，其中樹脂(C)為一種含具有內酯結構之重複單元的樹脂。

(10) 如以上(2)所述之感光性組成物，其中樹脂(C)為一種含至少一種甲基丙烯酸酯為主重複單元及至少一種丙烯酸酯為主重複單元之樹脂。

(11) 如以上(2)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)在主鏈或側鏈中具有氟原子。

(12) 如以上(11)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)具有六氟-2-丙醇結構。

(13) 如以上(2)及(5)至(12)任一所述之正型感光性組

成物，其進一步包括(F)一種在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度且分子量為 3,000 或更小之溶解抑制化合物。

(14)如以上(1)至(3)及(5)至(13)任一所述之正型感光性組成物，其進一步包括(G)含氟界面活性劑與含矽界面活性劑中之至少一種界面活性劑。

(15)如以上(6)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)含至少一種選自包括(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金剛烷酯之重複單元與包括(甲基)丙烯酸二烷基(1-金剛烷基)甲酯之重複單元的重複單元、至少一種具有內酯結構之重複單元、及至少一種具有羥基之重複單元。

(16)如以上(15)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)進一步含具有羧基之重複單元。

(17)如以上(2)所述之正型感光性組成物，其中樹脂(C)含至少一種包括(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、及至少一種具有羥基苯乙烯結構之重複單元。

(18)一種圖案形成方法，其包括由(1)至(17)任一所述之感光性組成物形成感光膜，及將感光膜曝光且顯影之步驟。

本發明之感光性組成物即使是形成大約數十至數百奈米之精密圖案，亦確保減少之顯影缺陷及寬聚焦界限，使得可以高生產力製造良好之精密圖案。

【實施方式】

在本發明中，在未指定經取代或未取代而表示基（原子基）時，此基包括無取代基之基及具有取代基之基。例如「烷基」不僅包括無取代基之烷基（未取代烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代烷基）。

本發明之正型感光性組成物，較佳為正型光阻組成物，通常包括一種在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂，而且如果需要，則進一步包括在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度且分子量為 3,000 或更小之溶解抑制化合物。

本發明之負型感光性組成物，較佳為負型光阻組成物，通常包括一種可溶於鹼顯影劑之樹脂、及一種在酸作用下可與鹼顯影劑可溶性樹脂交聯之交聯劑。

[1] 在以光化射線或輻線照射時可產生酸之化合物(成分 A)

本發明之感光性組成物包括一種在以光化射線或輻線照射時可產生酸之化合物。關於此產酸劑，其可適當地選擇且使用光陽離子聚合用光引發劑、光自由基聚合用光引發劑、有色物質用光脫色劑、光變色劑、用於微光阻等之在光化射線或輻線照射時可產生酸之已知化合物、或其混合物。

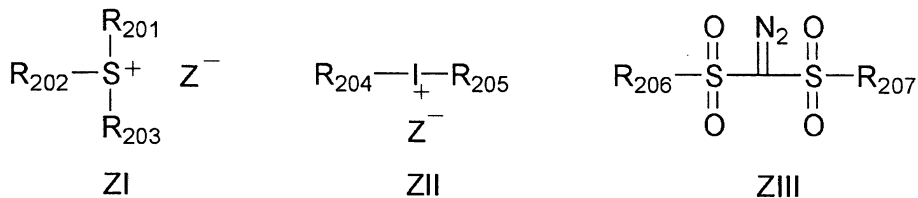
其實例包括重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銻鹽、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽。

亦可使用一種其中將上述在光化射線或輻線照射時可產生酸之基或化合物引入聚合物主鏈或側鏈中之化合物，如美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3,914,407 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、及 JP-A-63-146029 號專利所述之化合物。

此外，亦可使用一種敘述於例如美國專利第 3,779,778 號及歐洲專利第 126,712 號之因光之效果可產生酸之化合物。

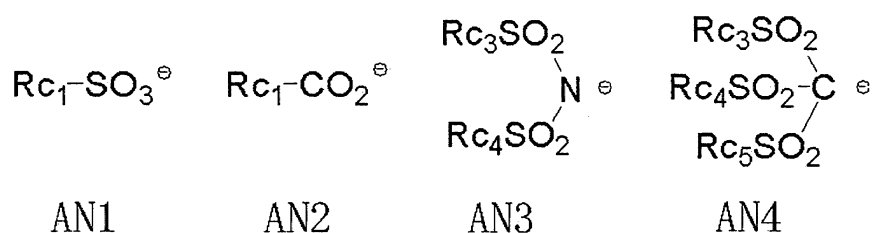
可組合使用之在以光化射線或輻線照射時可分解而產生酸之化合物中，較佳為由下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物。



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

Z^- 表示非親核性陰離子，而且其較佳實例包括磺酸陰離子、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^- 、與 SbF_6^- 。此陰離子較佳為含碳原子之有機陰離子。

較佳之有機陰離子包括由下式 AN1 至 AN4 表示之有機陰離子：



在式中， Rc_1 表示有機基。

Rc_1 之有機基包括碳數為 1 至 30 之有機基，而且較佳為可經取代之烷基或芳基、或其中多個這些基經單鍵或鍵聯基（如 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、與 $-SO_2N(Rd_1)-$ ）連接之基。

Rd_1 表示氫原子或烷基，而且可與 Rd_1 鍵結之烷基或芳基形成環結構。

Rc_1 之有機基更佳為在 1-位置處經氟原子或氟烷基取代之烷基、或經氟原子或氟烷基取代之苯基。具有氟原子或氟烷基則在以光照射時產生之酸的酸性增加，而且改良敏感度。在 Rc_1 具有 5 或更多個碳原子時，至少一個碳原子較佳為經氫原子取代，而且氫原子之數量較佳為大於氟原子之數量。無碳數為 5 或更大之全氟烷基可降低生態毒性。

Rc_1 之最佳具體實施例為由下式表示之基。



Rc_6 為碳數為 4 或更小，較佳為 2 至 4，更佳為 2 至 3 之全氟伸烷基，或經 3 至 5 個氟原子及 / 或 1 至 3 個全氟烷基取代之伸苯基。

Ax 為鍵聯基（較佳為單鍵、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、或 $-SO_2N(Rd_1)-$ ）。 Rd_1 表示氫原子或烷基，而且可與 Rc_7 組合形成環結構。

Rc_7 為原子、氟原子、線形或分枝烷基、可經取代之單環或多環烷基、或可經取代芳基。各可經取代之烷基與

芳基較佳為不含氟原子作為取代基。

R_{c3} 、 R_{c4} 與 R_{c5} 各表示有機基。

R_{c3} 、 R_{c4} 與 R_{c5} 之較佳有機基係與 R_{c1} 之較佳有機基相同。

R_{c3} 與 R_{c4} 可組合形成環。

R_{c3} 與 R_{c4} 組合後形成之環包括伸烷基與伸芳基，而且較佳為碳數為 2 至 4 之全氟伸烷基。在 R_{c3} 與 R_{c4} 組合形成環時，在以光照射時產生之酸的酸性增加且因為改良敏感度而較佳。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機酸的碳數通常為 1 至 30，較佳為 1 至 20。

R_{201} 至 R_{203} 之二員可組合形成環結構，而且此環可含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。

R_{201} 至 R_{203} 之二員組合後形成之基包括伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機基的指定實例包括後述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 中之對應基。

此化合物可為一種具有多個由式 (ZI) 表示之結構的化合物。例如化合物可為一種具有將由式 (ZI) 所表示化合物中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一鍵結另一個由式 (ZI) 所表示化合物中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一的結構之化合物。

成分 (ZI) 更佳為下述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 或 (ZI-3)。

化合物 (ZI-1) 為一種其中式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一為芳基之芳基銻化合物，即一種具有芳基銻作為陽離子

之化合物。

在芳基銻化合物中， R_{201} 至 R_{203} 均可為芳基，或者 R_{201} 至 R_{203} 之一部份可為芳基，其餘為烷基。

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與芳基二烷基銻化合物。

芳基銻化合物中之芳基較佳為芳基，如苯基與萘基，或雜芳基，如吡啶殘基與吡咯殘基，更佳為苯基或吡啶殘基。在芳基銻化合物含二或更多個芳基之情形，這些二或更多個芳基可為相同或不同。

如果需要，則存在於芳基銻化合物中之烷基較佳為碳數為 1 至 15 之線形、分枝或環形烷基，及其實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、與環己基。

R_{201} 至 R_{203} 之芳基與烷基各可具有以下作為取代基：烷基（例如碳數為 1 至 15 之烷基）、芳基（例如碳數為 6 至 14 之芳基）、烷氧基（例如碳數為 1 至 15 之烷氧基）、鹵素原子、羥基、或苯硫基。取代基較佳為碳數為 1 至 12 之線形、分枝或環形烷基、或碳數為 1 至 12 之線形、分枝或環形烷氧基，而且最佳為碳數為 1 至 4 之烷基或碳數為 1 至 4 之烷氧基。取代基可對 R_{201} 至 R_{203} 三員任一取代，或對三員全部取代。在 R_{201} 至 R_{203} 為芳基之情形，取代基較佳為在芳基之對位置處取代。

以下敘述化合物 (ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 為一種其中式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 各獨立

地表示無芳環有機基之化合物。在此使用之芳環包括含雜原子芳環。

作為 R_{201} 至 R_{203} 之無芳環有機基通常碳數為 1 至 30，較佳為 1 至 20。

R_{201} 至 R_{203} 各獨立地較佳為烷基、2-氧烷基、烷氧基羰基甲基、烯丙基、或乙烯基，更佳為線形、分枝或環形 2-氧烷基或烷氧基羰基甲基，而且最佳為線形或分枝 2-氧烷基。

作為 R_{201} 至 R_{203} 之烷基可為線形、分枝或環形，而且較佳為碳數為 1 至 10 之線形或分枝烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）或碳數為 3 至 10 之環烷基（例如環戊基、環己基、降莖烷基）。

作為 R_{201} 至 R_{203} 之 2-氧烷基可為線形、分枝或環形，而且較佳為在上述烷基之 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

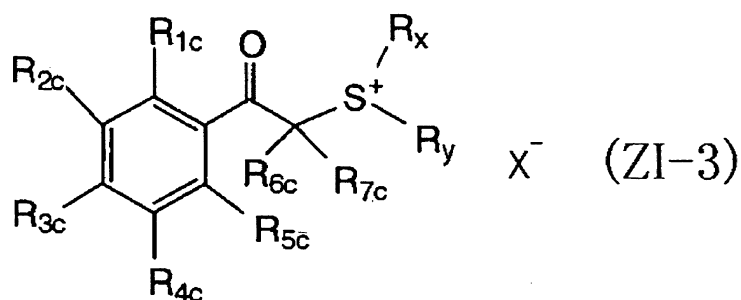
作為 R_{201} 至 R_{203} 之烷氧基羰基甲基中之烷氧基較佳為碳數為 1 至 5 之烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）。

R_{201} 至 R_{203} 各可進一步經鹵素原子、烷氧基（例如碳數為 1 至 5 之烷氧基）、羥基、氰基、或硝基取代。

R_{201} 至 R_{203} 中之二員可組合形成環結構，而且環可含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。在 R_{201} 至 R_{203} 之二員組合後形成之基包括伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。

化合物 (ZI-3) 為一種由下式 (ZI-3) 表示之化合物，而且

其為一種具有苯醯基鎂鹽結構之化合物。



R_{1c} 至 R_{5c} 各獨立地表示氫原子、烷基、烷氧基、或鹵素原子。

R_{6c} 與 R_{7c} 各表示氫原子或烷基。

R_x 與 R_y 各獨立地表示烷基、2-氧烷基、烷氧基羰基甲基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c} 至 R_{5c} 之任二或更多員、或 R_x 與 R_y 對可彼此組合形成環結構，而且此環結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。

作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷基可為線形、分枝或環形且包括例如碳數為 1 至 20 之烷基，較佳為碳數為 1 至 12 之線形或分枝烷基（例如甲基、乙基、線形或分枝丙基、線形或分枝丁基、線形或分枝戊基）及碳數為 3 至 8 之環形烷基（例如環戊基、環己基）。

作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷氧基可為線形、分枝或環形且包括例如碳數為 1 至 10 之烷氧基，較佳為碳數為 1 至 5 之線形或分枝烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、線形或分枝丙氧基、線形或分枝丁氧基、或線形或分枝戊氧基）、及碳數為 3 至 8 之環形烷氧基（例如環戊氧基、環己氧基）。

其較佳為一種其中 R_{1c} 至 R_{5c} 任一為線形、分枝或環形烷基、或線形、分枝或環形烷氧基之化合物，而且更佳為一種其中 R_{1c} 至 R_{5c} 之碳數和為 2 至 15 之化合物。藉此構成更為增強溶劑中溶解度，而且抑制儲存期間之粒子產生。

作為 R_x 與 R_y 之烷基的實例包括與作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷基相同者。

2-氧烷基之實例包括在作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷基的 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基中烷氧基之實例係與作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷氧基相同。

R_x 與 R_y 組合後形成之基的實例包括伸丁基與伸戊基。

R_x 與 R_y 各較佳為碳數為 4 或更大，更佳為 6 或更大，仍更佳為 8 或更大之烷基。

在式 (ZII) 及 (ZIII) 中， R_{204} 至 R_{207} 各獨立地表示可具有取代基之芳基、或可具有取代基之烷基。

R_{204} 至 R_{207} 之芳基較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

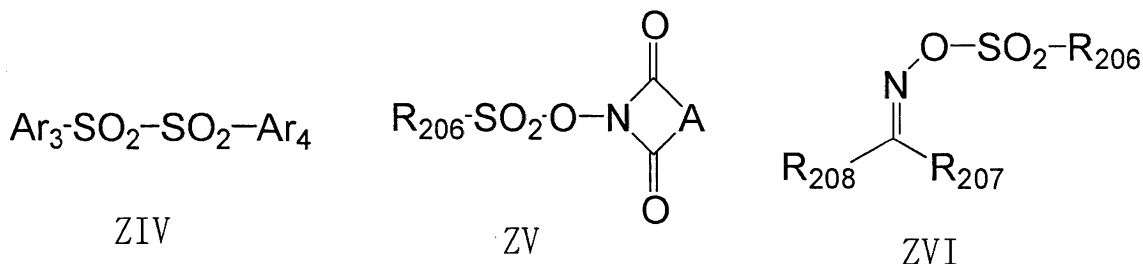
R_{204} 至 R_{207} 之烷基較佳為碳數為 1 至 10 之線形或分枝烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）或碳數為 3 至 10 之環烷基（例如環戊基、環己基、降莖烷基）。

R_{204} 至 R_{207} 各可具有之取代基的實例包括烷基（例如碳數為 1 至 15 之烷基）、芳基（例如碳數為 6 至 15 之芳基）、烷氧基（例如碳數為 1 至 15 之烷氧基）、鹵素原子

、 羥基、 與 苯 硫 基。

X⁻ 表 示 非 親 核 性 陰 離 子， 而 且 其 實 例 係 與 式 (ZI) 中 Z⁻ 之 非 親 核 性 陰 離 子 相 同。

可 組 合 使 用 之 在 以 光 化 射 線 或 輻 射 照 射 時 可 產 生 酸 之 化 合 物 中， 亦 較 佳 為 由 下 式 (ZIV)、 (ZV) 及 (ZVI) 表 示 之 化 合 物。



在 式 (ZIV) 至 (ZVI) 中， Ar₃ 與 Ar₄ 各 獨 立 地 表 示 經 取 代 或 未 取 代 芳 基。

R₂₀₆ 表 示 經 取 代 或 未 取 代 烷 基 或 經 取 代 或 未 取 代 芳 基。

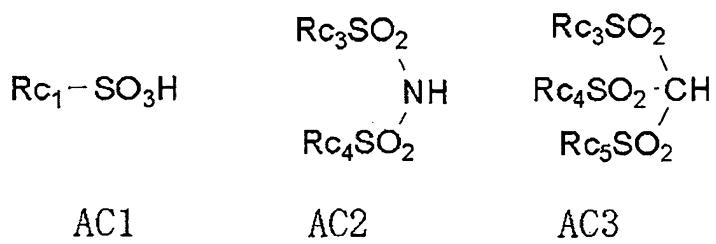
R₂₀₇ 與 R₂₀₈ 各 獨 立 地 表 示 經 取 代 或 未 取 代 烷 基、 經 取 代 或 未 取 代 芳 基、 或 拉 電 子 基。 R₂₀₇ 較 佳 為 經 取 代 或 未 取 代 芳 基。

R₂₀₈ 較 佳 為 拉 電 子 基， 更 佳 為 氰 基 或 氟 烷 基。

A 表 示 經 取 代 或 未 取 代 伸 烷 基、 經 取 代 或 未 取 代 伸 烯 基、 或 經 取 代 或 未 取 代 伸 芳 基。

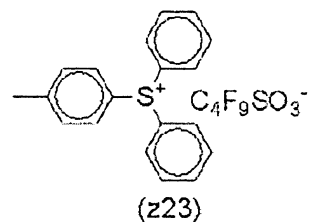
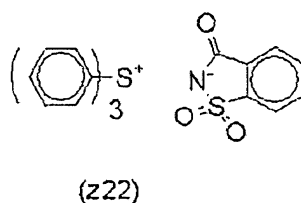
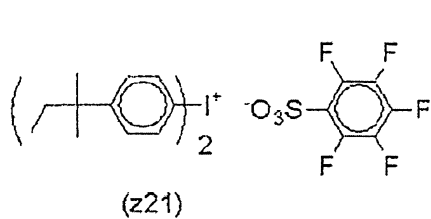
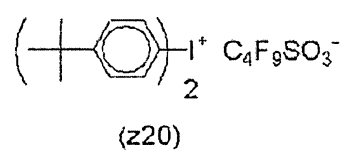
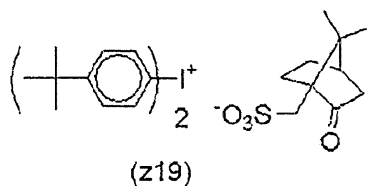
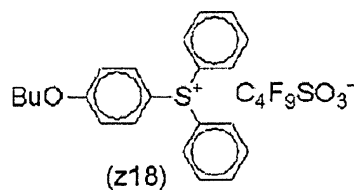
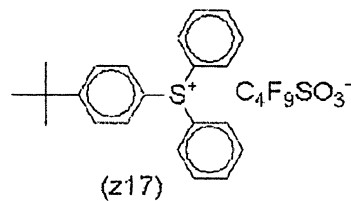
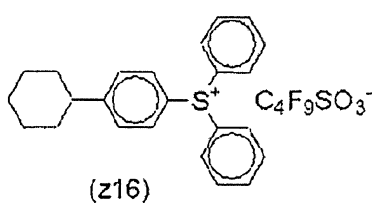
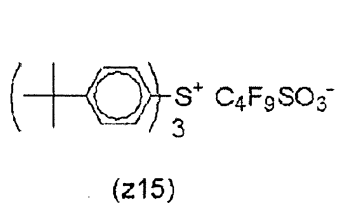
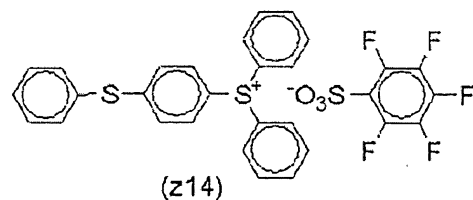
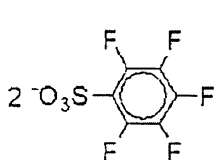
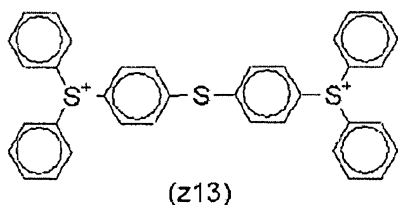
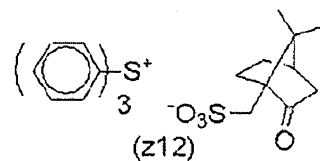
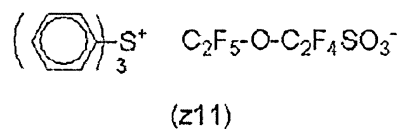
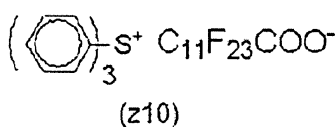
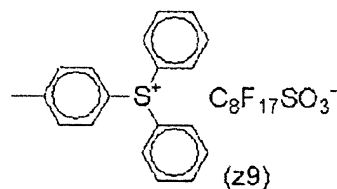
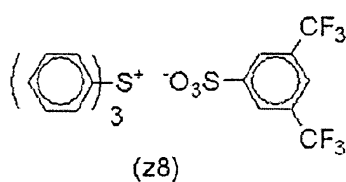
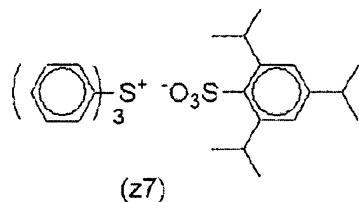
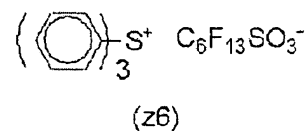
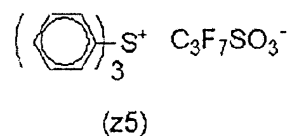
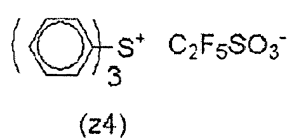
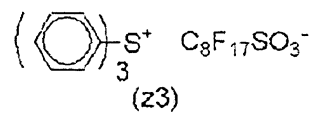
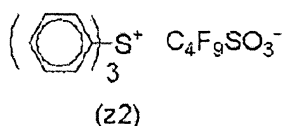
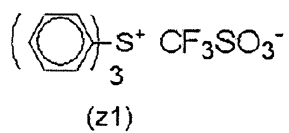
在 以 光 化 射 線 或 輻 射 照 射 時 可 產 生 酸 之 化 合 物 中， 較 佳 為 由 式 (ZI) 至 (ZIII) 表 示 之 化 合 物， 更 佳 為 由 式 (ZI) 表 示 之 化 合 物， 而 且 最 佳 為 由 式 (ZI-1) 至 (ZI-3) 表 示 之 化 合 物。

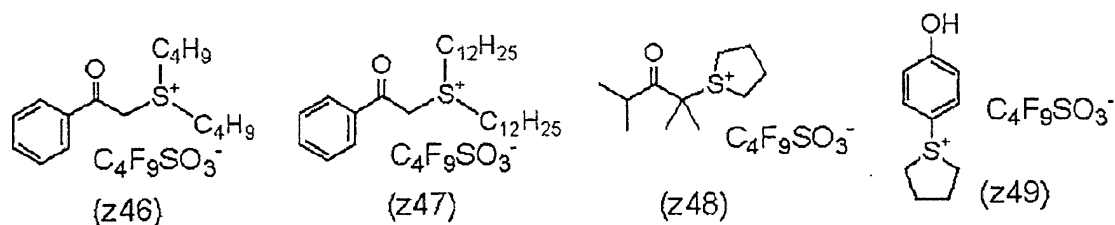
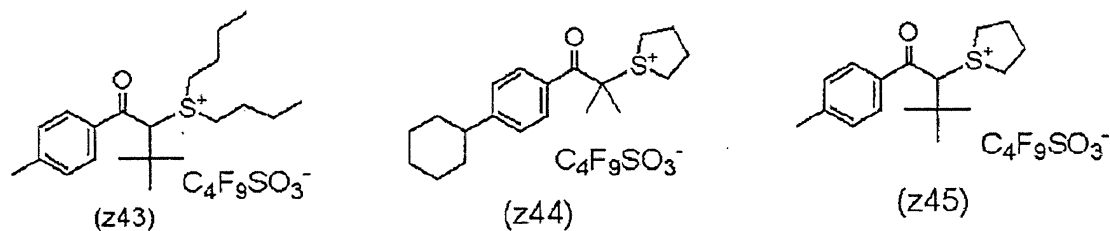
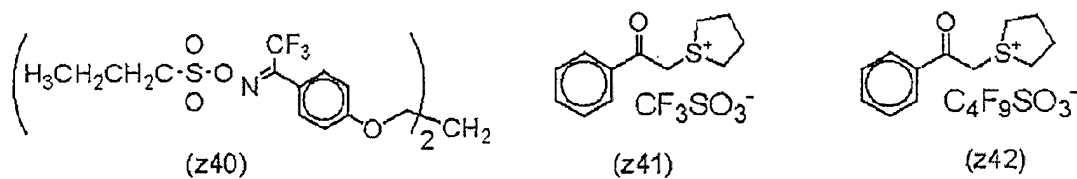
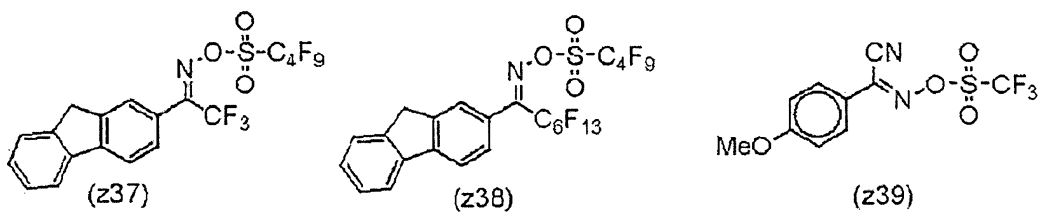
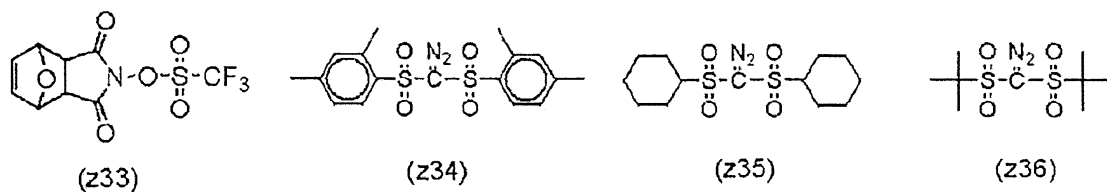
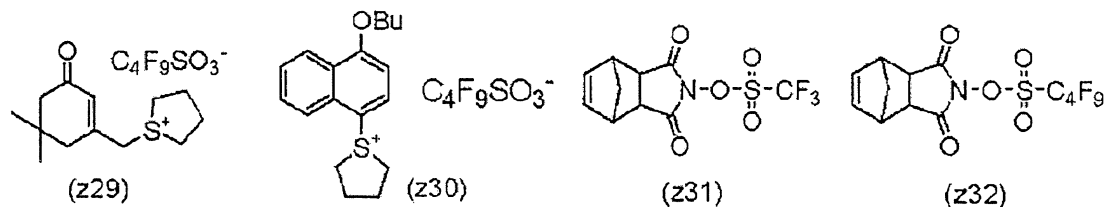
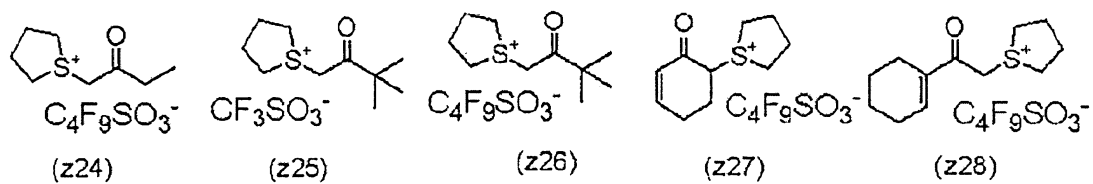
此 外 較 佳 為 由 下 式 AC1 至 AC3 任 一 所 表 示 在 以 光 化 射 線 或 輻 射 照 射 時 可 產 生 酸 之 化 合 物。

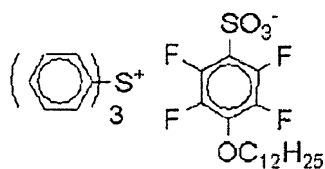


即成分(A)之最佳具體實施例為一種其中在式(ZI)之結構中，X⁻為選自AN1、AN3及AN4之陰離子的化合物。

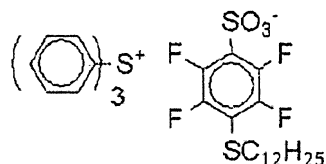
以下敘述在以光化射線或輻射照射時可分解之化合物的特佳實例。



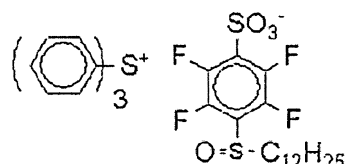




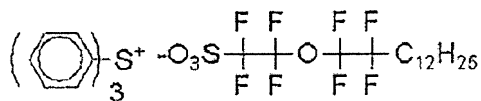
(z50)



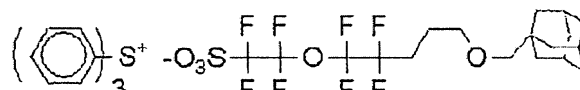
(z51)



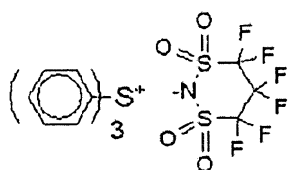
(z52)



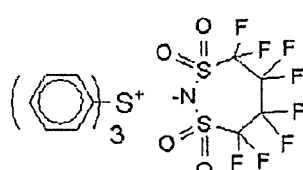
(z53)



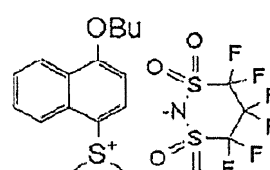
(z54)



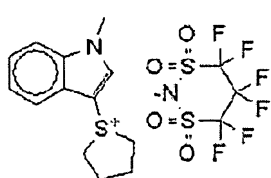
(z55)



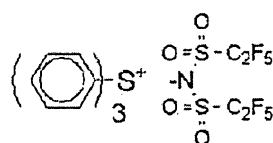
(z56)



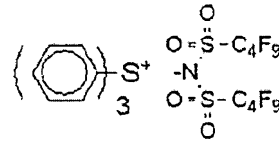
(z57)



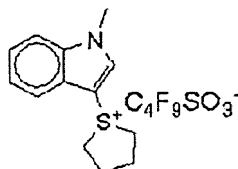
(z58)



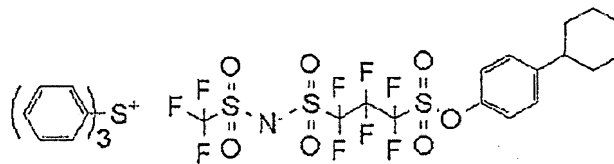
(z59)



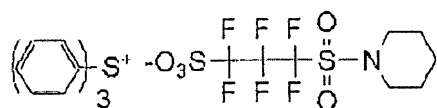
(z60)



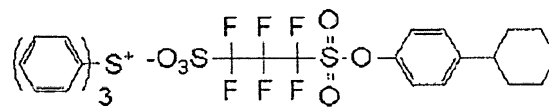
(z61)



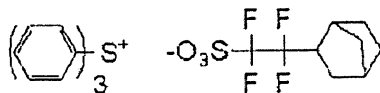
(z62)



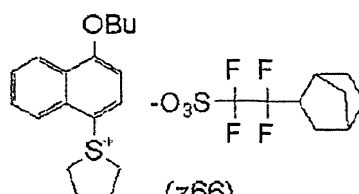
(z63)



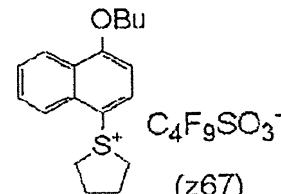
(z64)



(z65)



(z66)



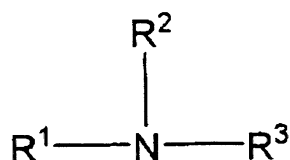
(z67)

一種產酸劑可單獨地使用，或者二或更多種產酸劑可組合使用。在組合使用二或更多種產酸劑之情形，其較佳為組合可產生二或更多種原子（氫原子以外）總數為 2 或更大之不同有機酸的化合物。

組成物中之產酸劑含量按感光性組成物之全部固體含量計較佳為 0.1 至 20 質量%，更佳為 0.5 至 10 質量%，仍更佳為 1 至 7 質量%。

[2] (B) 鹼性化合物

本發明之感光性組成物包括由式 (I-a) 表示之鹼性化合物 (B1) 及由式 (I-b) 表示之鹼性化合物 (B2)。



(I-a)

在式 (I-a) 中， R^1 、 R^2 與 R^3 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或雜芳基，而且 R^1 、 R^2 與 R^3 至少之一具有極性基。

式 (I-a) 中 R^1 、 R^2 與 R^3 之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之線形或分枝烷基、而且其實例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一碳基、正十二碳基、正十三碳基、正十四碳基、正十五碳基、正十六碳基、正十七碳基、正十八碳基、正十九碳基、正二十碳基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、與第四-十二碳基。

R^1 、 R^2 與 R^3 之環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基、而且其實例包括環丁基、環戊基與環己基。

R^1 、 R^2 與 R^3 之烷基與環烷基較佳為碳數為 1 至 10 之線形烷基及碳數為 4 至 8 之環烷基。

R^1 、 R^2 與 R^3 之芳基較佳為碳數為 6 至 15 之芳基、而且其實例包括苯基、甲苯基、苜基、甲基苜基、二甲苯基、萊基、萘基、與蔥基。

R^1 、 R^2 與 R^3 之雜芳基為一種在上述芳基中含一或多個雜原子（如硫原子、氧原子與氮原子）之基，而且其實例包括吡啶基、咪唑基、嗎啉基、哌啶基、與吡咯啶基。

R^1 、 R^2 與 R^3 之烷基、環烷基、芳基、與雜芳基各可經取代，而且 R^1 、 R^2 與 R^3 至少之一或多員含極性基。

在此使用之極性基表示一種具有雜原子及至少一個或多個鹵素原子之基，而且雜原子之實例包括氮原子、氧原子與硫原子。此極性基之較佳實例包括羥基、酯基、醚基、羰基、氰基、縮醛基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、胺基、與六氟異丙醇基。其中更佳為醚基、氰基與羥基。這些取代基至少之一或多個含於由式 (I-a) 表示之化合物中。由式 (I-a) 表示之化合物較佳為含 1 至 9 個極性基，更佳為 1 至 6 個極性基。

由式 (I-a) 表示之較佳鹼性化合物包括各具有極性基之脂族胺化合物及苯胺化合物。其中更佳為由式 (I-a1) 表示之苯胺化合物。在式中， R^{11} 與 R^{12} 具有如式 (I-a) 中 R^1 與 R^2 之相同意義。 R^{13} 、 R^{14} 與 R^{15} 各獨立地表示氫原子、碳數

爲 1 至 6 之線形、分枝或環形、經取代或未取代環烷基、或經取代或未取代芳基，及其實例包括氫原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、環戊基、環己基、與苯基。

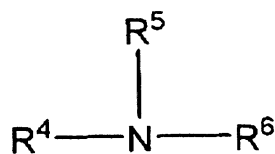
具有極性基之脂族胺化合物的指定較佳實例包括：

經羥基取代一級胺（如乙醇胺）、經羥基取代二級胺、經羥基取代三級胺（如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺與 N-辛基二乙醇胺）、鏈中含醚鍵之胺（如參（甲氧基乙基）胺與參（甲氧基乙氧基乙基）胺）、及經氰基取代三級胺（如參（氰基乙基）胺）。

由式 (I-a1) 表示之苯胺化合物的指定較佳實例包括：

N,N-二羥基烷基苯胺（例如 N-苯基二乙醇胺、N-（4-甲基苯基）二乙醇胺、N-苯基二丙醇胺、N-（4-甲基苯基）二丙醇胺）、氰基烷基苯胺（例如 N-氰基乙基苯胺、N,N-雙氰基乙基苯胺、N-甲基-N-氰基乙基苯胺）、烷氧基烷基苯胺（例如 N,N-雙（甲氧基乙基苯胺）、N,N-雙（乙氧基乙基）苯胺、N-苯基嗎啉）、及芳環上具有取代基之苯胺（例如 2,6-二硝基苯胺、2-胺基聯苯、五氟苯胺、2-羥基苯胺）。其中更佳爲 N,N-二羥基烷基苯胺。

由式 (I-b) 表示之鹼性化合物 (B2) 敘述於下。



(I-b)

在式 (I-b) 中， R^4 、 R^5 與 R^6 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及 R^4 、 R^5 與 R^6 均無極性基。

式 (I-b) 中 R^4 、 R^5 與 R^6 之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之線形或分枝烷基、而且其實例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一碳基、正十二碳基、正十三碳基、正十四碳基、正十五碳基、正十六碳基、正十七碳基、正十八碳基、正十九碳基、正二十碳基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、與第四-十二碳基。

R^4 、 R^5 與 R^6 之環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基、而且其實例包括環丁基、環戊基與環己基。

R^4 、 R^5 與 R^6 之烷基與環烷基較佳為碳數為 1 至 10 之線形烷基及碳數為 4 至 8 之環烷基。

R^4 、 R^5 與 R^6 之芳基較佳為碳數為 6 至 15 之芳基、而且其實例包括苯基、甲苯基、苄基、甲基苄基、二甲苯基、萊基、萘基、與蒽基。芳基可經取代，而且取代基較佳為碳數為 1 至 3 之烷基，更佳為甲基。

由式 (I-b) 表示之較佳鹼性化合物包括各無極性基之脂族胺化合物及苯胺化合物。

脂族胺化合物包括一級、二級與三級脂族胺化合物，而且較佳為其中 R^4 、 R^5 與 R^6 均為烷基或環烷基之三級脂族胺化合物。

在 R^4 、 R^5 與 R^6 為氫原子、烷基或環烷基之情形， R^4 、 R^5 與 R^6 之碳數和較佳為 6 或更大，更佳為 10 或更大，

仍更佳為 12 或更大。藉由調整碳數可得到良好之外形。

脂族胺化合物之指定較佳實例包括：

一級脂族胺，如己胺、辛胺、十二碳胺、環己胺、與金剛烷胺，二級脂族胺，如二異丙胺、二丁胺、二己胺、二環己胺、二辛胺、與二-十二碳胺，及三級脂族胺，如三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三辛胺、三-十二碳胺、二環己基甲胺、二環己基乙胺、二異丙基乙胺、與二辛基甲胺。

鹼性化合物(B1)及鹼性化合物(B2)可為藉已知方法合成之化合物，或者可為市售產物，例如得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.、Aldrich、Lancaster、與 Fluka。

本發明之鹼性化合物(B)的使用量(換算成鹼性化合物(B1)與鹼性化合物(B2)之總量)按感光性組成物之全部固體含量計通常為 0.001 至 10 質量%，較佳為 0.01 至 5 質量%，更佳為 0.05 至 1.0 質量%。在使用量為 0.001 至 10 質量%時，其可令人滿意地得到以上成分之加入效果，同時可成功地防止造成未曝光區域之敏感度降低或顯影力惡化的趨勢。

鹼性化合物(B1)與(B2)間之含量比例[(B1):(B2)]較佳為 1:99 至 99:1，更佳為 5:95 至 95:5，而且最佳為 20:80 至 80:20。

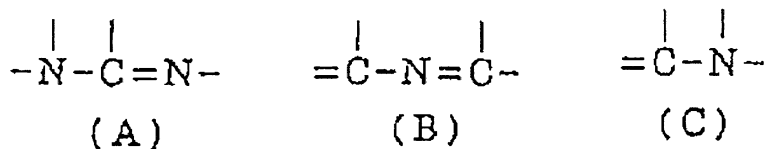
依照本發明，其視為藉由使用其中引入極性基之鹼性化合物(B1)與無極性基之鹼性化合物(B2)的摻合物，其可

調整薄膜中鹼性化合物之殘留性質（沸點）及控制薄膜厚度方向之豐富量分布與酸擴散的能力，進而可實現圖案形成所需 PAG 與樹脂中酸解離基之均勻反應且抑制圖案之薄膜損失，結果在其中摻合這些鹼性化合物之光阻中可得到良好顯影缺陷性能及寬聚焦界限。附帶地，在將極性基引入鹼性化合物時，其由於沸點增加而抑制鹼性化合物自薄膜揮發，或者由於極性基存在於接近作為酸陷阱位置之氮原子而增強抑制酸擴散之性能。

[3] (H) 組合使用之鹼性化合物

除了鹼性化合物 (B)，本發明之感光性組成物可進一步含其他鹼性化合物（以下稱為「組合之鹼性化合物」）。

組合之鹼性化合物的較佳結構包括由下式 (A) 至 (C) 表示之結構。



此化合物之較佳實例包括胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、嘧啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與嘧啶，其可含取代基。此化合物之更佳實例包括具有二氮雙環、氫氧化鎘鹽、羧酸鎘鹽、或吡啶結構之化合物、咪啶衍生物、吡咯衍生物、及噁啶衍生物。

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

包括氫氧化三芳基銻、氫氧化苯甲醯銻、與含 2-氧烷基氫氧化銻，特別是氫氧化三苯基銻、氫氧化參（第三丁基苯基）銻、氫氧化雙（第三丁基苯基）鏷、氫氧化苯甲醯基噻吩鹽、與氫氧化 2-氧丙基噻吩鹽。具有羧酸銻鹽結構之化合物的實例包括一種其中將具有氫氧化銻鹽結構之化合物的陰離子部份轉化成羧酸基（如乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基）之化合物。具有吡啶結構之化合物的實例包括吡啶與 2-苯基吡啶。咪唑衍生物之實例包括咪唑、4-甲基咪唑、苯基苯并咪唑、與 5,6-二甲基苯并咪唑。吡咯衍生物之實例包括吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、與 N-甲基吡咯。

一種組合之鹼性化合物可單獨地使用，或者二或更多種鹼性化合物可組合使用。

組合之鹼性化合物的使用量較佳為與鹼性化合物(B)等莫耳或更小。

組合之鹼性化合物的使用量按感光性組成物之固體含量計通常為 0.001 至 10 質量%，而且較佳為 0.01 至 5 質量%。

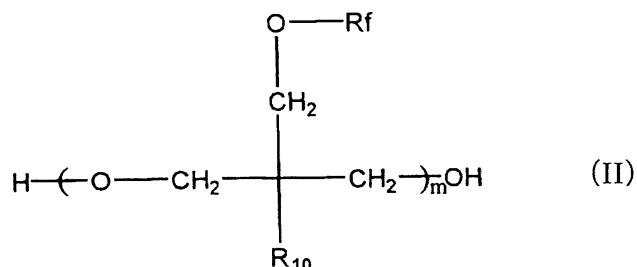
[4] (H)由式(II)表示之界面活性劑

本發明之感光性組成物包括由式(II)表示之界面活性劑（以下有時稱為「成分(H)之界面活性劑」或「界面活性劑(H)」）。

成分(H)之界面活性劑的市售產品之實例包括 PF636、PF656、PF6320、與 PF6520（均由 OMNIVA 製造）；及

FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218
、222D、720C、與740C（均由NEOS Co., Ltd.製造）。

成分(H)之界面活性劑的指定較佳實例敘述於下，但是
本發明不受其限制。



在式(II)中， R_{10} 表示氫原子或烷基，

Rf 表示氟烷基或氟烷基羰基，及

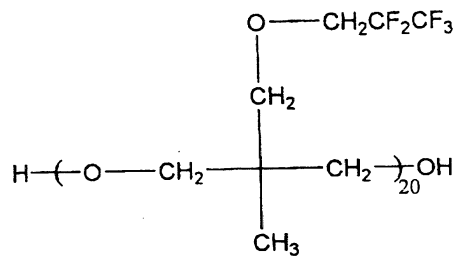
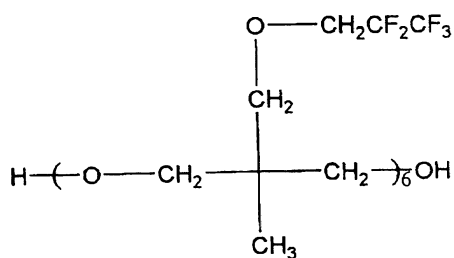
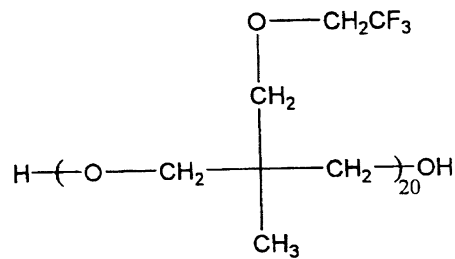
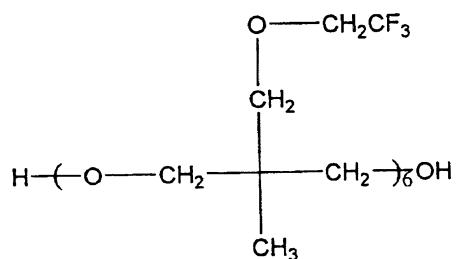
m 表示1至50之整數。

式(II)中 Rf 之氟烷基的實例包括 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$
、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$
、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、
 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、與
 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)_2$ 。

Rf 之氟烷基羰基的實例包括 $-\text{COCF}_3$ 、 $-\text{COC}_2\text{F}_5$ 、
 $-\text{COC}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{COC}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{COC}_6\text{F}_{13}$ 、與 $-\text{COC}_8\text{F}_{17}$ 。

作為 R_{10} 之烷基較佳為碳數為1至10，更佳為1至5
之烷基。

由式(II)表示之界面活性劑的指定實例敘述於下，但是
本發明不受其限制。



由式(II)表示之界面活性劑(H)的使用量按感光性組成物之總量(除了溶劑)計較佳為0.0001至0.7質量%,更佳為0.001至0.5質量%,仍更佳為0.01至0.3質量%。

在本發明中,其他界面活性劑可組合以上之界面活性劑(H)使用。

界面活性劑(H)對所使用其他界面活性劑之比例換算成質量比例(界面活性劑(H)/其他界面活性劑)較佳為60/40至99/1,更佳為70/30至99/1。

可組合使用之其他界面活性劑的實例包括敘述於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-2002-277862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、與 5,824,451 號之界面活性劑。其市售界面活性劑之實例包括含氟或含矽界面活性劑，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、F177、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 製造)；GF-300 與 GF-150 (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.製造)；Surflon S-393 (Seimi Chemical Co., Ltd.製造)；及 Efop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF 352、EF801、EF802、與 EF601 (JEMCO Inc.製造)。此外亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)。

至於界面活性劑，除了這些已知界面活性劑，其可使用具有衍生自氟脂族化合物之氟脂族基的聚合物，其係藉短鏈聚合法（亦稱為短鏈聚合物法）或寡聚合法（亦稱為寡聚物法）製造。氟脂族化合物可藉 JP-A-2002-90991 號專利所述之方法合成。

具有氟脂族基之聚合物較佳為一種含氟脂族基單體與（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，而且此聚合物可具有不規則分布或可為嵌段共聚物。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）。此基亦可為一

種具有在相同鏈內鏈長不同之伸烷基的單元，如經嵌段鍵聯聚（氧伸乙基、氧伸丙基與氧伸乙基）及經嵌段鍵聚（氧伸乙基與氧伸丙基）。此外含氟脂族基單體與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物不侷限於二元共聚物，亦可為藉由同時共聚合二或更多種不同含氟脂族基單體或二或更多種不同（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）而得之三元或更大共聚物。

其實例包括市售界面活性劑 Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、與 F-472(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)，而且其他實例包括含 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯（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、含 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）及（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物、含 C_8F_{17} 基之丙烯酸酯（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_8F_{17} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）及（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物。

亦可組合使用含氟及/或含矽界面活性劑以外之界面活性劑。其指定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）、聚氧伸乙基烷基烯丙基醚（例如聚氧伸乙基辛酚醚、聚氧伸乙

基壬酚醚)、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)。

[5] (C)在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂

用於本發明之感光性組成物的在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂為一種在樹脂之主鏈與側鏈之一或兩者具有在酸作用下可分解之基(以下有時稱為「酸可分解基」)的樹脂。其中較佳為一種在側鏈具有酸可分解基之樹脂。

在酸作用下可分解之基較佳為一種以因酸之效果脫附之基取代-COOH或-OH之氫原子而得之基。

因酸之效果脫附之基的實例包括 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 與 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 。

在式中， R_{36} 至 R_{39} 各獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基，而且 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。

在本發明中，酸可分解基為縮醛基或三芳基酯基。

在此在酸作用下可分解之基鍵結成爲側鏈之情形，母體樹脂爲一種在側鏈具有-OH或-COOH基之鹼溶性樹脂。其實例包括下述之鹼溶性樹脂。

此鹼溶性樹脂之鹼溶解速率較佳爲 170 埃/秒或更大，更佳爲 330 埃/秒或更大，如在 0.261N 氫氧化四甲鉍 (TMAH) 中所測量 (在 23°C)。

由此觀點，鹼溶性樹脂較佳爲一種具有羥基苯乙烯結構單元之鹼溶性樹脂，如鄰-、間-或對-聚(羥基苯乙烯)、其共聚物、氫化聚(羥基苯乙烯)、經鹵素或烷基取代聚(羥基苯乙烯)、部份 O-烷化或 O-醯化聚(羥基苯乙烯)、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、及氫化酚醛清漆樹脂。

用於本發明之具有酸可分解基的重複單元之較佳實例包括第三丁氧基羰氧基苯乙烯、1-烷氧基乙氧基苯乙烯與(甲基)丙烯酸第三烷酯。其中更佳爲(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金剛烷酯與(甲基)丙烯酸二烷基(1-金剛烷基)甲基。

用於本發明之樹脂(C)可藉由反應酸可分解基先質與鹼溶性樹脂，或共聚合經酸可分解基鍵結鹼溶性樹脂單體與各種單體而得，而且其揭示於歐洲專利第 254853 號、JP-A-2-25850、JP-A-3-223860、及 JP-A-4-251259 號專利。

用於本發明之樹脂(C)的指定實例敘述於下，但是本發明不受其限制：

對第三丁氧基苯乙烯/對羥基苯乙烯共聚物，

對(第三丁氧基羰氧基)苯乙烯/對羥基苯乙烯共聚物，

對(第三丁氧基羰基甲氧基)苯乙烯/對羥基苯乙烯共聚物

，

4-(第三丁氧基羰基甲氧基)-3-甲基苯乙烯/4-羥基-3-甲基
苯乙烯共聚物，

對(第三丁氧基羰基甲氧基)苯乙烯/對羥基苯乙烯(10%
氫化)共聚物，

間(第三丁氧基羰基甲氧基)苯乙烯/間羥基苯乙烯共聚物

，

鄰(第三丁氧基羰基甲氧基)苯乙烯/鄰羥基苯乙烯共聚物

，

對(異丙苯氧基羰基甲氧基)苯乙烯/對羥基苯乙烯共聚物

，

甲基丙烯酸異丙苯酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物，

4-第三丁氧基羰基苯乙烯/順丁烯二酸二甲酯共聚物，

甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸四氫吡喃酯共聚物，

對(第三丁氧基羰基甲氧基)苯乙烯/對羥基苯乙烯/苯乙
烯共聚物，

對第三丁氧基苯乙烯/對羥基苯乙烯/反丁烯二腈共聚物，

第三丁氧基苯乙烯/甲基丙烯酸羥基乙酯共聚物，

苯乙烯/N-(4-羥基苯基)順丁烯二醯亞胺/N-(4-第三丁氧
基羰氧基苯基)順丁烯二醯亞胺共聚物，

對羥基苯乙烯/甲基丙烯酸第三丁酯共聚物，

苯乙烯 / 對 羥 基 苯 乙 烯 / 甲 基 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 共 聚 物 ，

對 羥 基 苯 乙 烯 / 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 共 聚 物 ，

苯 乙 烯 / 對 羥 基 苯 乙 烯 / 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 共 聚 物 ，

對 (第 三 丁 氧 基 羰 基 甲 氧 基) 苯 乙 烯 / 對 羥 基 苯 乙 烯 / N-甲
基 順 丁 烯 二 醯 亞 胺 共 聚 物 ，

甲 基 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 / 甲 基 丙 烯 酸 -1-金 剛 烷 基 甲 酯 共 聚 物 ，

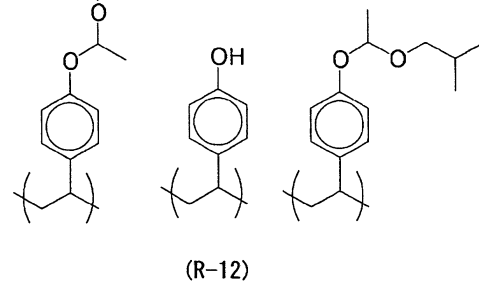
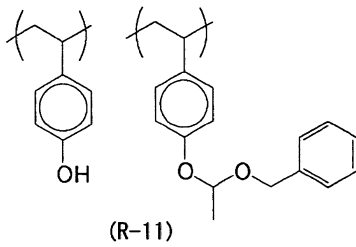
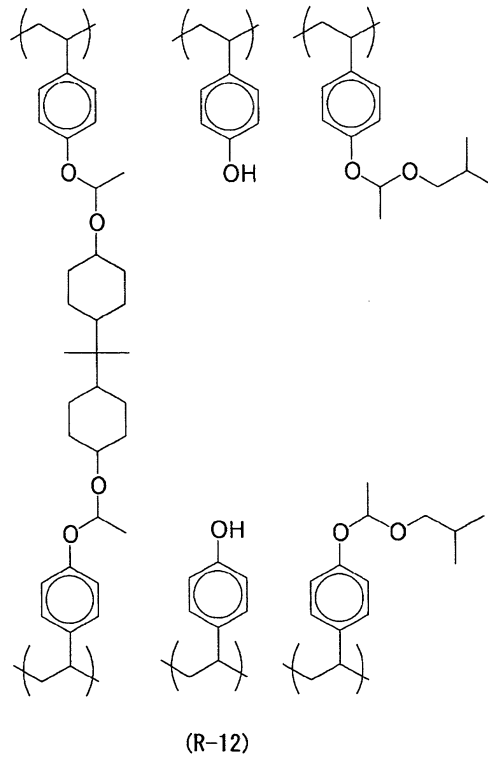
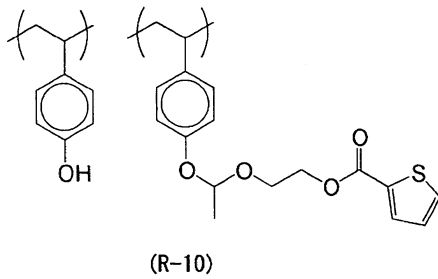
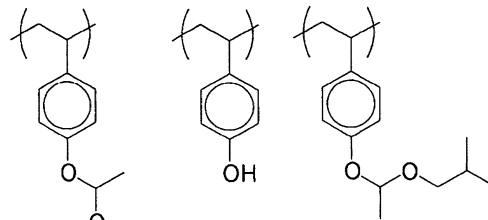
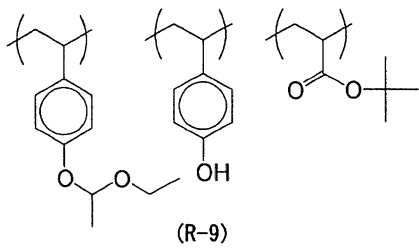
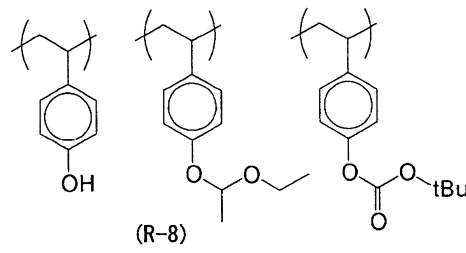
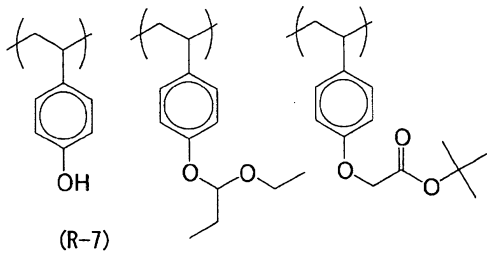
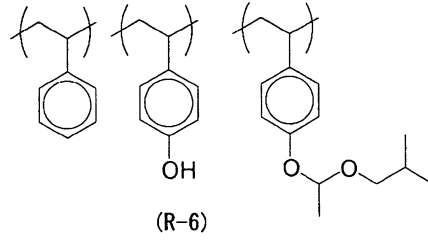
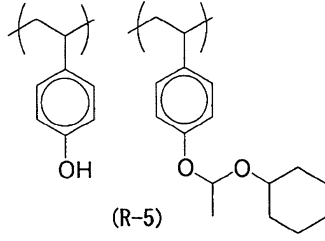
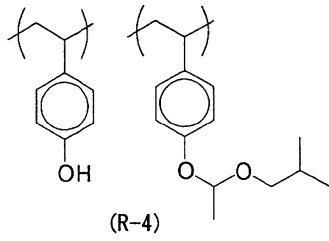
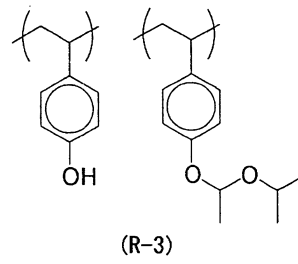
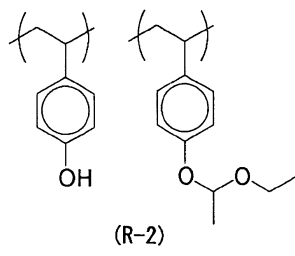
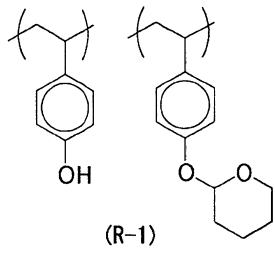
對 羥 基 苯 乙 烯 / 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 / 對 乙 醯 氧 基 苯 乙 烯 共 聚 物

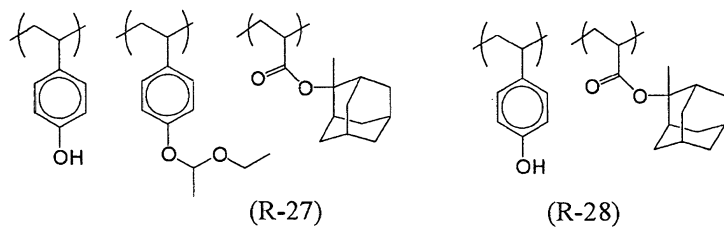
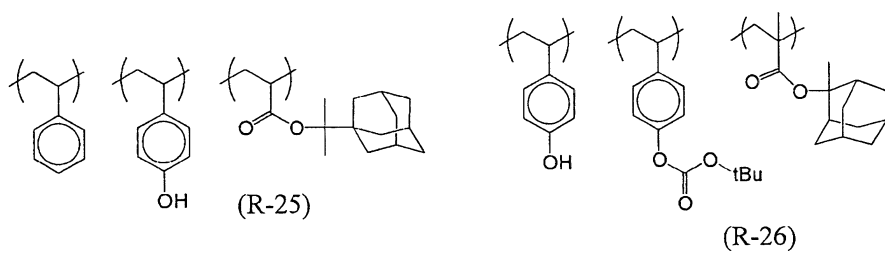
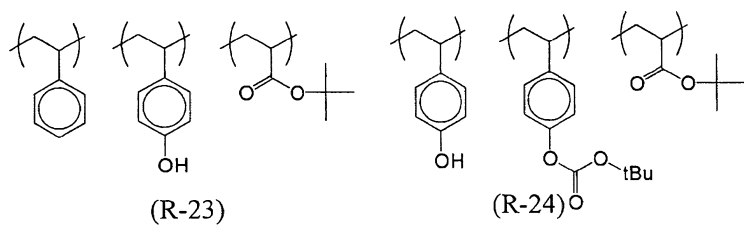
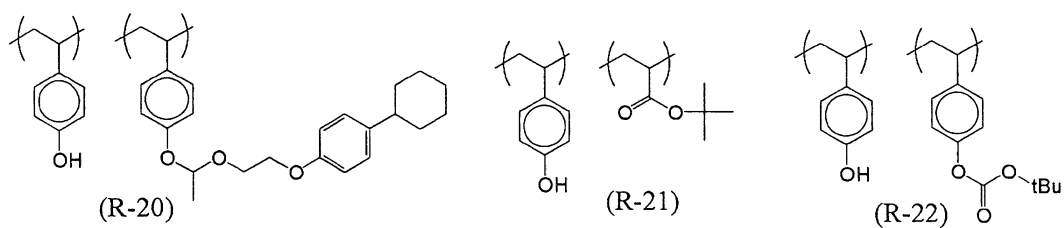
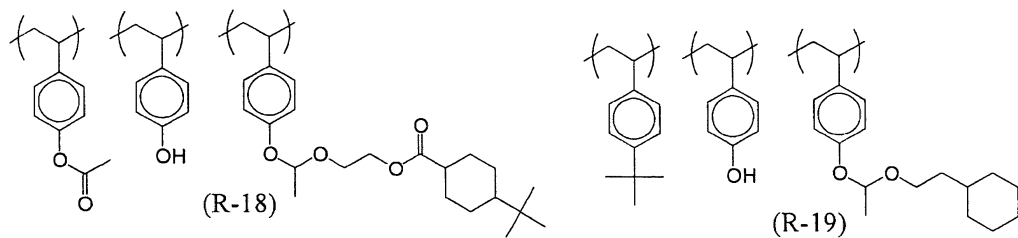
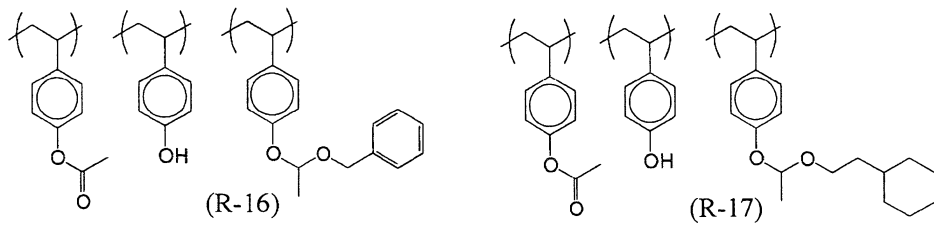
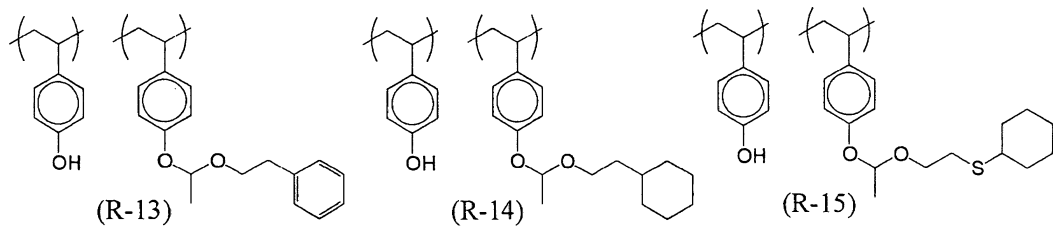
，

對 羥 基 苯 乙 烯 / 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 / 對 (第 三 丁 氧 基 羰 氧 基)

苯 乙 烯 共 聚 物 ， 及

對 羥 基 苯 乙 烯 / 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 / 對 (第 三 丁 氧 基 羰 基 甲 氧
基) 苯 乙 烯 共 聚 物 ，



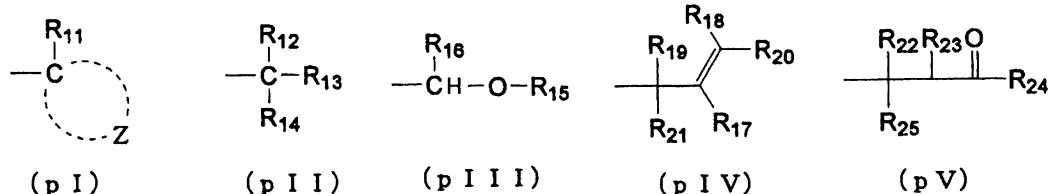


在這些指定實例中，"tBu"表示第三丁基。

在酸作用下可分解基之含量係以 $B/(B+S)$ 表示，其使用樹脂中酸可分解基之數量(B)及未以因酸之效果脫附之基保護的鹼溶性基之數量(S)。此含量較佳為 0.01 至 0.7，更佳為 0.05 至 0.50，仍更佳為 0.05 至 0.40。

在以 ArF 準分子雷射光照射本發明之正型感光性組成物之情形，樹脂(C)較佳為一種具有單環或多環脂環烴結構，而且因酸之作用進行分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂。

具有單環或多環脂環烴結構，而且因酸之效果進行分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂（以下有時稱為「脂環烴為主酸可分解樹脂」）較佳為一種含至少一種選自以下之重複單元的樹脂：具有由下式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之重複單元、及由下式 (II-AB) 表示之重複單元：



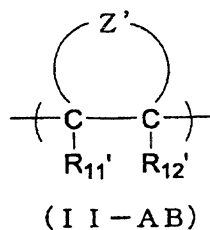
在式 (pI) 至 (pV) 中， R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第二丁基。Z 表示與碳原子一起形成環烷基所需之原子基。

R_{12} 至 R_{16} 各獨立地表示線形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} 與 R_{16} 任一表示環烷基。

R_{17} 至 R_{21} 各獨立地表示氫原子、線形或分枝烷基或環

烷基，其條件為 R_{17} 至 R_{21} 至少之一表示環烷基，及 R_{19} 與 R_{21} 任一表示線形或分枝烷基、或環烷基。

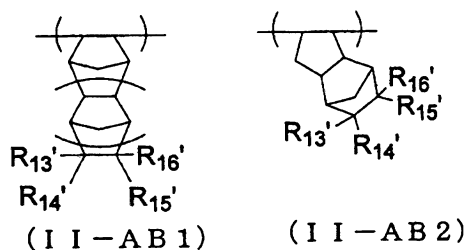
R_{22} 至 R_{25} 各獨立地表示氫原子、線形或分枝烷基、或環烷基，其條件為 R_{22} 至 R_{25} 至少之一表示環烷基。 R_{23} 與 R_{24} 可彼此組合形成環。



在式 (II-AB) 中， R_{11}' 與 R_{12}' 各獨立地表示氫原子、氟基、鹵素原子、或烷基。

Z' 表示用於形成含兩個鍵結碳原子 (C-C) 之脂環結構的原子基。

式 (II-AB) 較佳為下式 (II-AB1) 或 (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、氟基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、在酸作用下可分解之基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、烷基、或環烷基，而且 R_{13}' 至 R_{16}' 至少二員可組合形成環。

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、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、或 $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 。

A' 表示單鍵或二價鍵聯基。

R₁₇' 表示 -COOH、-COOR₅、-CN、羥基、烷氧基、
-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆、或具有內酯結構之基。

R₆ 表示烷基或環烷基。

n 表示 0 或 1。

在式 (pI) 至 (pV) 中，R₁₂ 至 R₂₅ 之烷基較佳為碳數為 1 至 4 之線形或分枝烷基，而且其實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、與第二丁基。

R₁₂ 至 R₂₅ 之環烷基及 Z 與碳原子一起形成之環烷基可為單環基或多環。其指定實例包括一種碳數為 5 或更大之具有單環、雙環、三環、或四環結構之基。其碳數較佳為 6 至 30，更佳為 7 至 25。

環烷基之較佳實例包括金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降莖烷基、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。其中更佳為金剛烷基、降莖烷基、環己基、環戊基、四環十二碳基、與三環癸基。

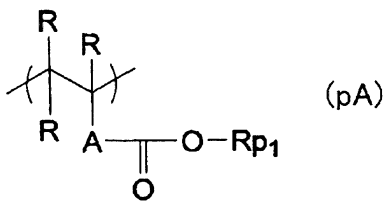
這些烷基與環烷基各可進一步具有取代基。烷基與環烷基可進一步具有之取代基的實例包括烷基（碳數為 1 至 4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數為 1 至 4）、羧基、與烷氧基羧基（碳數為 2 至 6）。這些烷基、烷氧基、烷氧基羧基等可進一步具有取代基的實例包括羥基、鹵素原子與烷氧基。

由式 (pI) 至 (pV) 表示之結構各可用於保護樹脂中之鹼

溶性基。鹼溶性基之實例包括此技術領域已知之各種基。

其指定實例包括一種其中羧酸基、磺酸基、酚基、或硫醇基之氫原子經由 (pI) 至 (pV) 任一所表示結構取代之結構。其中較佳為一種其中羧酸基或磺酸基之氫原子經由 (pI) 至 (pV) 任一所表示結構取代之結構。

具有經由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示結構保護之鹼溶性基的重複單元較佳為由下式 (pA) 表示之重複單元：



在式 (pA) 中，R 表示氫原子、鹵素原子、或碳數為 1 至 4 之線形或分枝烷基，而且多個 R 可為相同或不同。

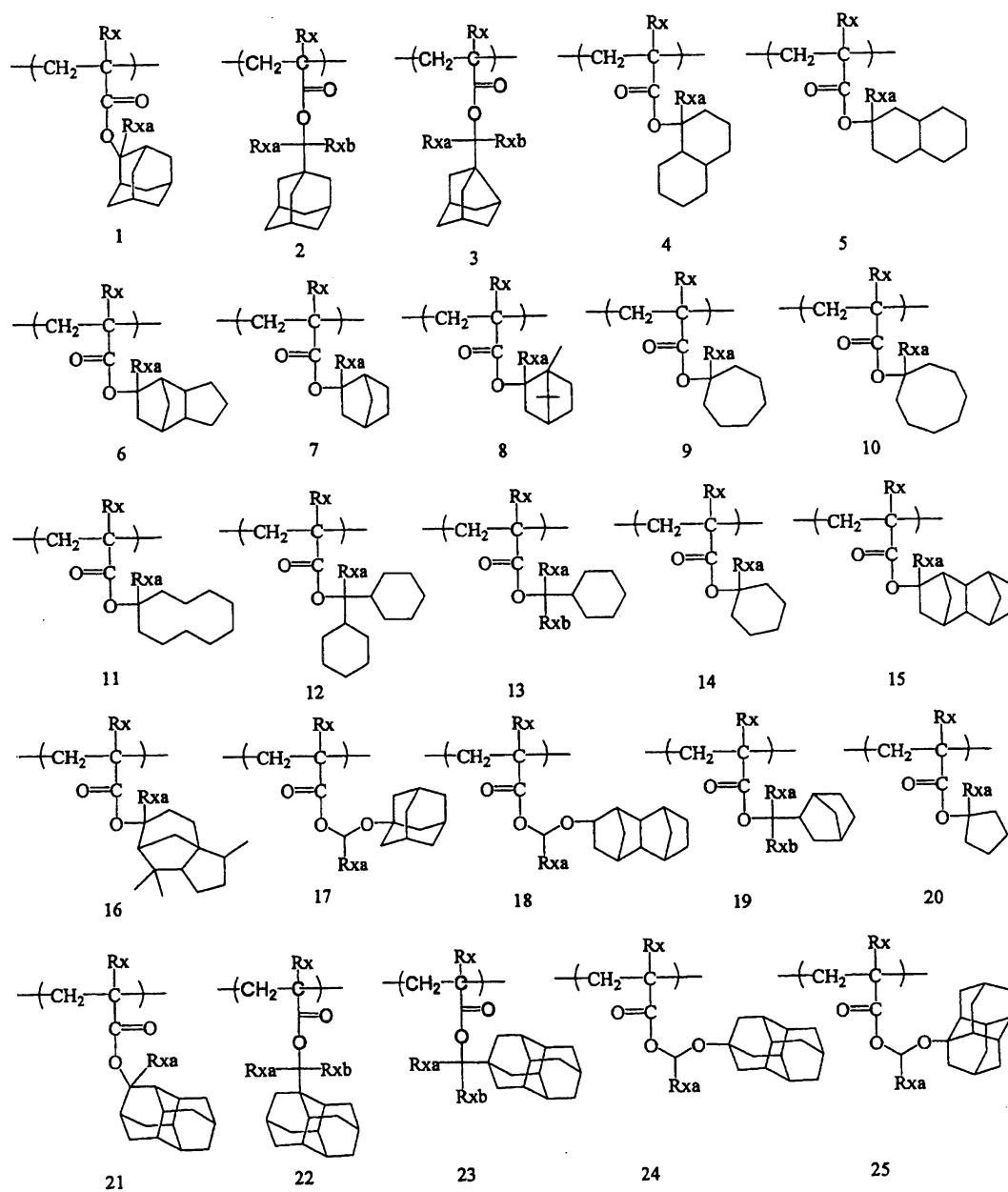
A 表示單鍵，或選自伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、與脲基之單基或二或更多個基之組合。A 較佳為單鍵。

Rp₁ 表示式 (pI) 至 (pV) 任一之基。

由式 (pA) 表示之重複單元最佳為一種包括 (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。

以下敘述由式 (pA) 表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。

(在式中， R_x 表示 H 、 CH_3 、 CF_3 、或 CH_2OH ，及 R_{xa} 與 R_{xb} 各獨立地表示碳數為 1 至 4 之烷基。)



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

R_{11}' 與 R_{12}' 之烷基包括碳數為 1 至 10 之線形或分枝烷基。

用於形成脂環結構之 Z' 原子基為一種用於形成具有脂環烴結構之重複單元（其可具有取代基）的原子基。特別地，其較佳為一種用於形成具有交聯脂環結構之重複單元的原子基。

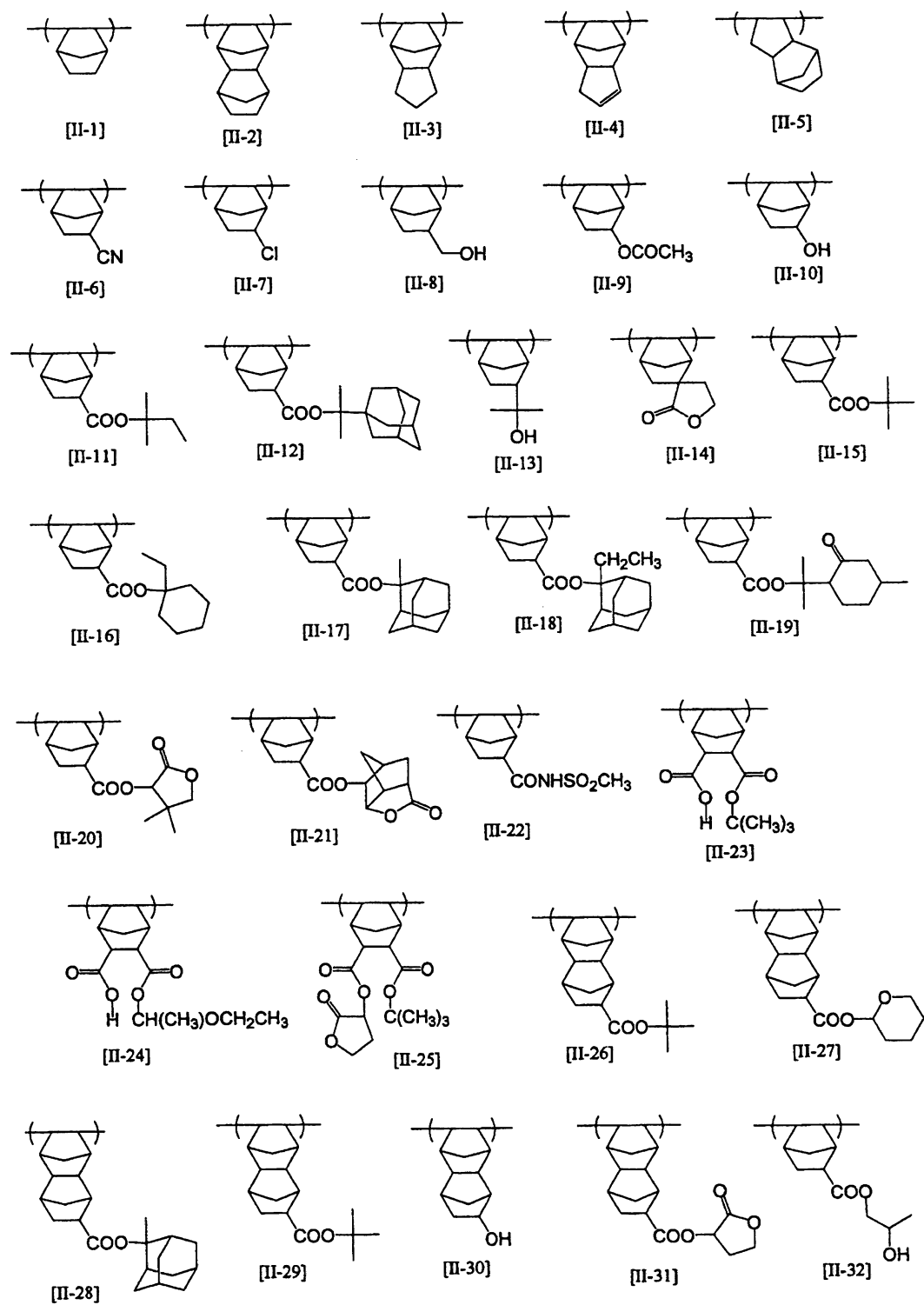
所形成脂環烴之骨架的實例係與式(pI)至(pV)中 R_{12} 至 R_{25} 之環烷基相同。

脂環烴結構之骨架可具有取代基，而且取代基之實例包括式(II-AB1)及(II-AB2)中之 R_{13}' 至 R_{16}' 。

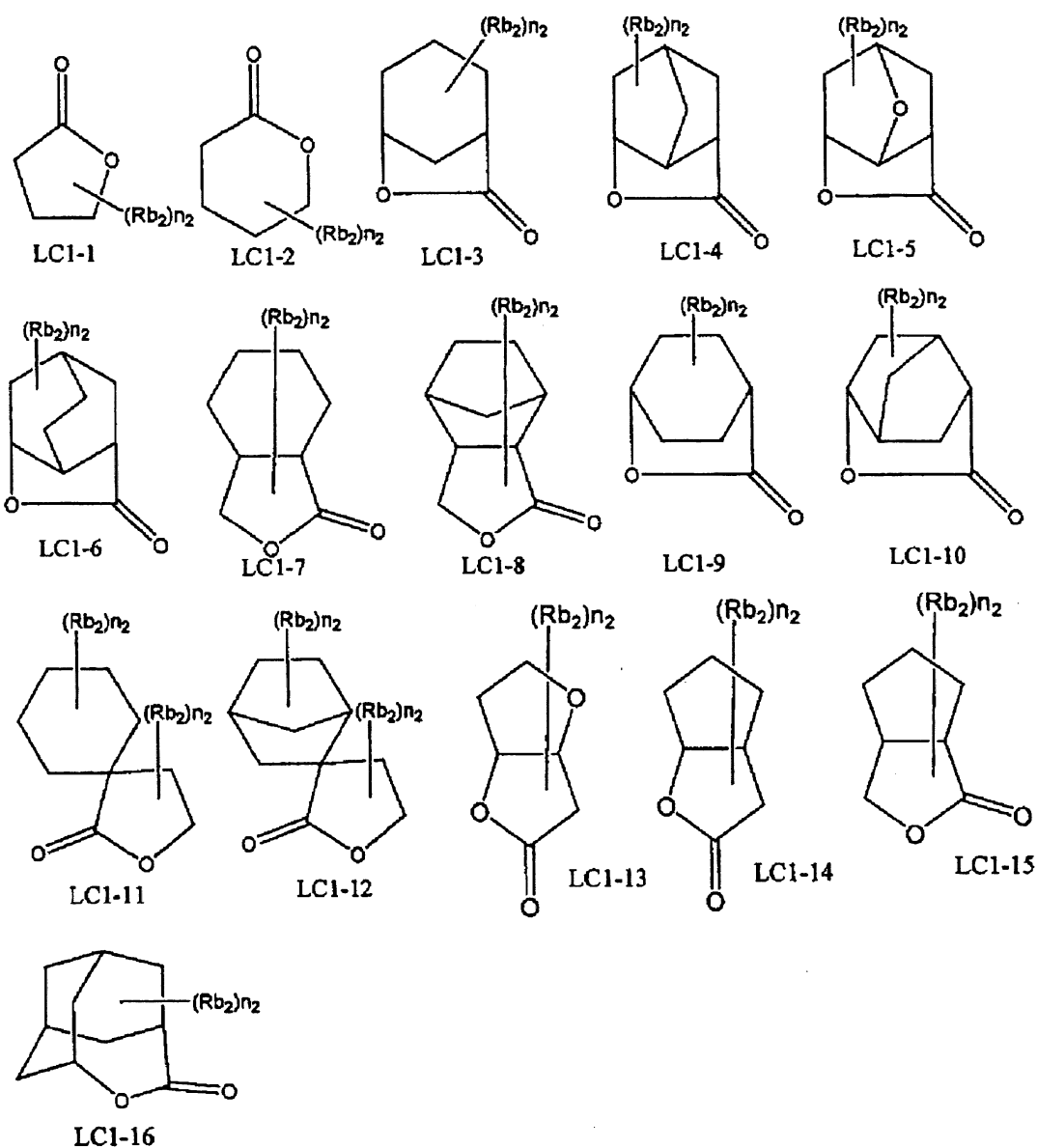
在用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂中，在酸作用下可分解之基可含於具有由式(pI)至(pV)任一所表示含脂環烴部份結構之重複單元、由式(II-AB)表示之重複單元、及後述包括共聚成分之重複單元的至少一個重複單元中。

式(II-AB1)及(II-AB2)中各取代基 R_{13}' 至 R_{16}' 可變成用於形成式(II-AB)中脂環結構之原子基或用於形成交聯脂環結構之原子基 Z 的取代基。

以下敘述由式(II-AB1)及(II-AB2)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受這些指定實例限制。



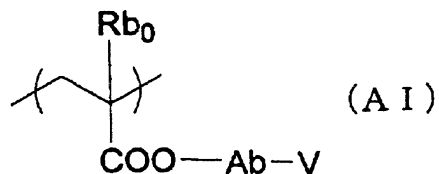
用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂較佳為具有一種含具有內酯結構之基的重複單元。至於具有內酯結構之基，其可使用任何基，只要其具有內酯結構，但是較佳為一種具有 5-至 7-員環內酯結構之基。此 5-至 7-員環內酯結構較佳為以形成雙環結構或螺結構之形式與其他環結構縮合。具有內酯結構之基更佳為一種具有由下式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基。具有內酯結構之基可直接鍵結至主鏈。這些內酯結構中較佳為 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、及 (LC1-14)。藉由使用指定之內酯結構，其改良線邊緣粗度及顯影缺陷。



內酯結構部份可具有或不具有取代基 (Rb_2) 。取代基 (Rb_2) 之較佳實例包括碳數為 1 至 8 之烷基、碳數為 3 至 7 之環烷基、碳數為 1 至 8 之烷氧基、碳數為 1 至 8 之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、與酸可分解基。 n_2 表示 0 至 4 之整數。在 n_2 為 2 或更大之整數時，多個 Rb_2 可為相同或不同，而且多個 Rb_2 亦可彼此組合形成環。

含由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基的重複單元包括一種其中式 (II-AB1) 或式 (II-AB2) 中 R_{13}'

至 R_{16} ，至少之一為具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基（例如 $-\text{COOR}_5$ 之 R_5 為一種具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基）的重複單元、及一種由下式 (AI) 表示之重複單元：



在式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數為 1 至 4 之烷基。 Rb_0 之烷基可具有之取代基的實例包括羥基與鹵素原子。

Rb_0 之鹵素原子包括氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。

Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環脂環烴結構之二價鍵聯基、醚基、酯基、羰基、羧基、或包括其組合之二價基。

Ab 較佳為單鍵或由 $-\text{Ab}_1-\text{CO}_2-$ 表示之鍵聯基。 Ab_1 為線形或分枝伸烷基、或單環或多環伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、環伸己基、金剛烷基基、或降莖烷基。

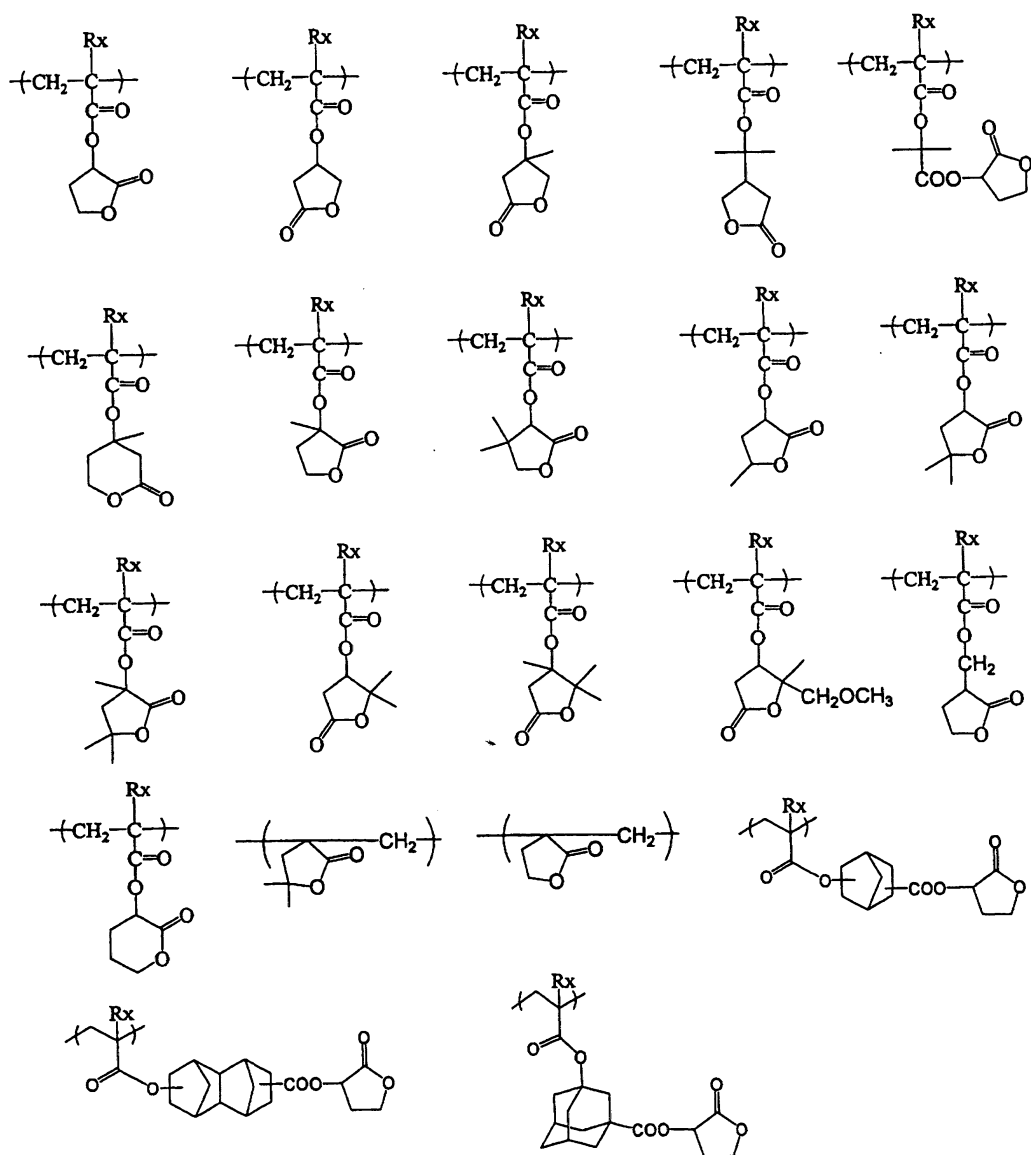
V 表示一種具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基。

具有內酯結構之重複單元通常具有光學異構物，但是其可使用任何光學異構物。一種光學異構物可單獨使用或可使用多種光學異構物之混合物。在主要使用一種光學異

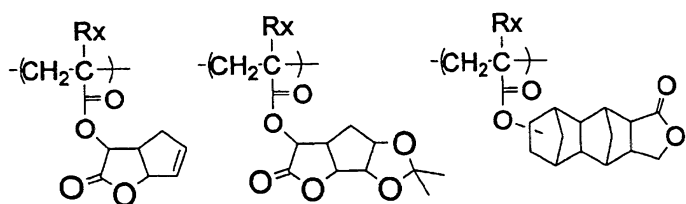
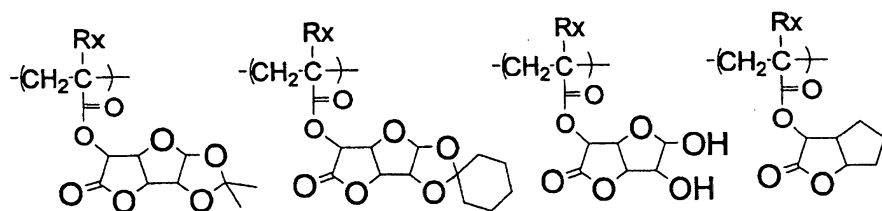
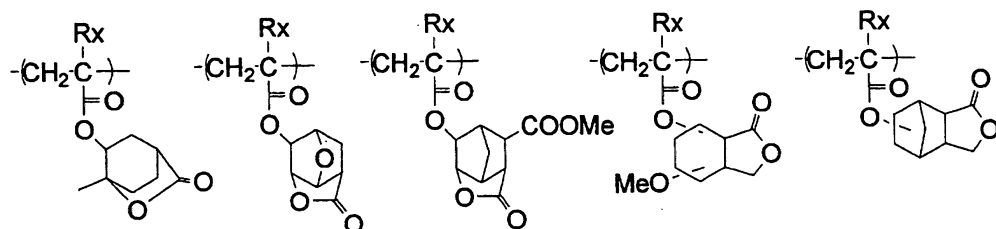
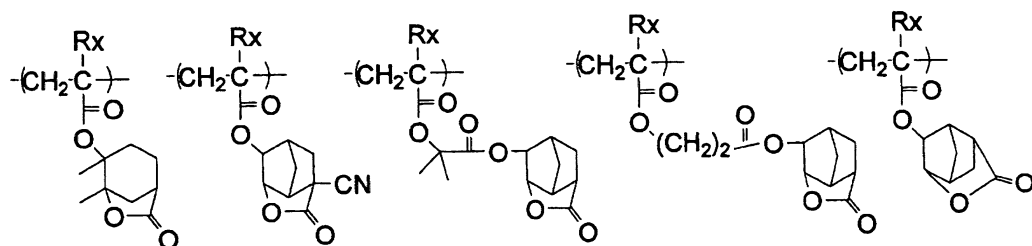
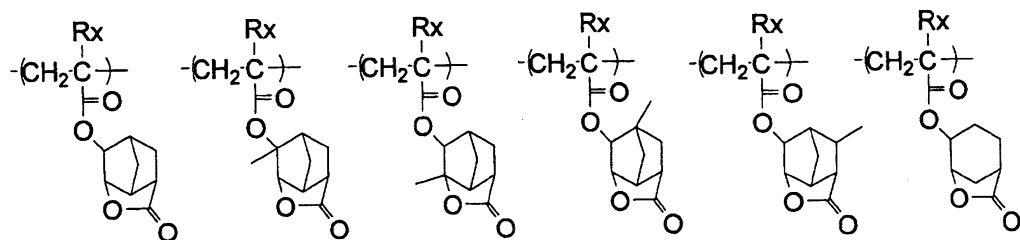
構物之情形，其光學純度(ee)較佳為 90 或更大，更佳為 95 或更大。

以下敘述含具有內酯結構之基的重複單元之指定實例，但是本發明不受其限制。

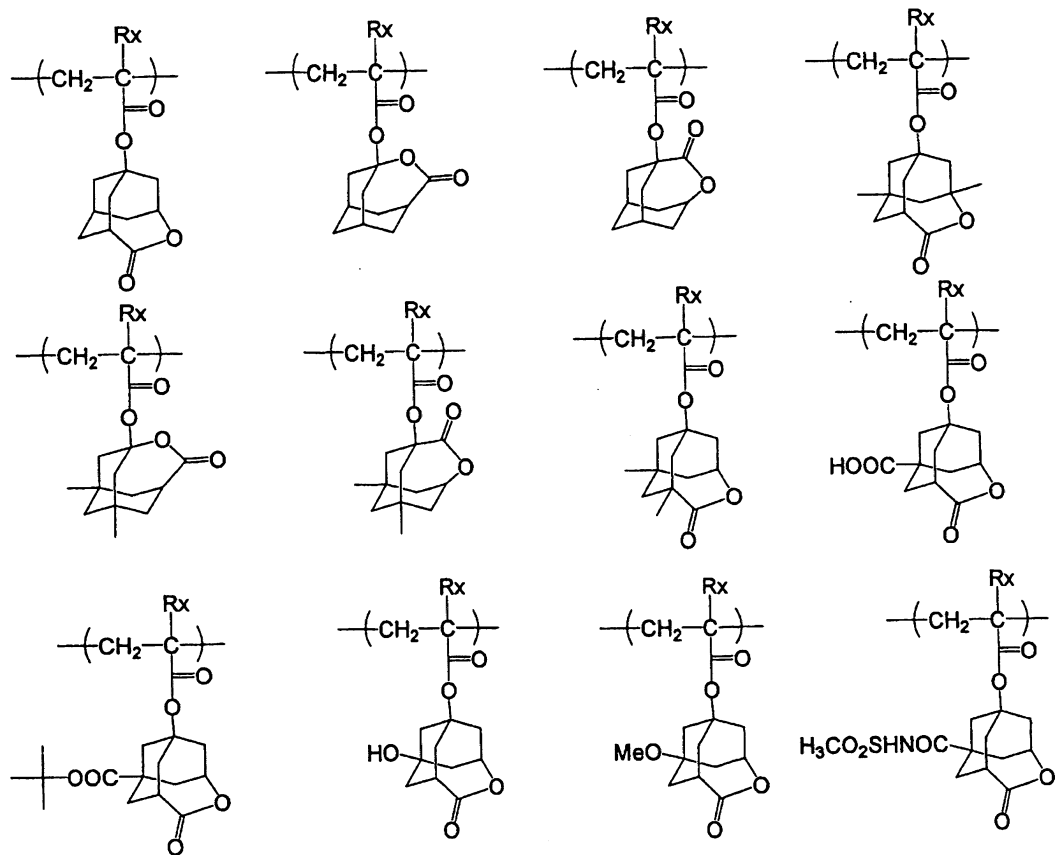
(在式中， R_x 為 H、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3 。)



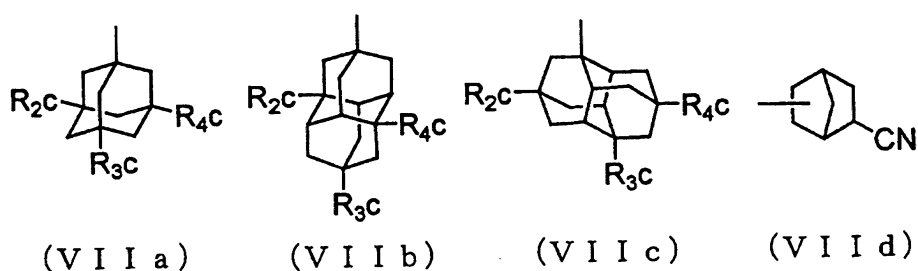
(在式中，Rx 爲 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃。)



(在式中，Rx 爲 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃。)

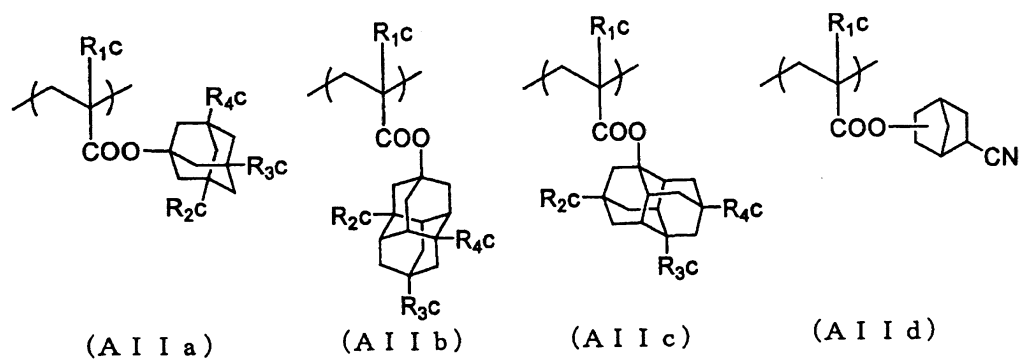


用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂較佳為具有一種含具有經極性基取代脂環烴結構之基的重複單元。藉此重複單元可增強對基板之黏附性及顯影劑親和力。經極性基取代之脂環烴結構的脂環烴結構較佳為金剛烷基、二金剛烷基或降莖烷基。極性基較佳為羥基或氰基。具有經極性基取代脂環烴結構之基較佳為由下式(VIIa)至(VII d)任一表示之基：



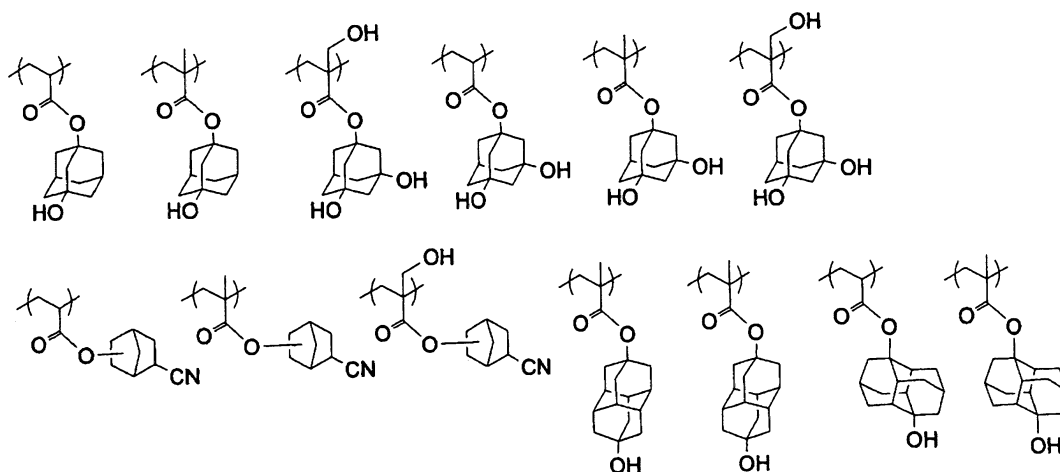
在式(VIIa)至(VIIc)中， R_{2c} 至 R_{4c} 各獨立地表示氫原子、羥基或氰基，其條件為 R_{2c} 至 R_{4c} 至少之一表示羥基或氰基。其較佳為一種其中 R_{2c} 至 R_{4c} 之一或二員為羥基，其餘為氫原子之結構。在式(VIIa)中更佳為 R_{2c} 至 R_{4c} 之二員為羥基，其餘為氫原子。

具有由式(VIIa)至(VII d)任一表示之基的重複單元包括一種其中式(II-AB1)或式(II-AB2)中 R_{13}' 至 R_{16}' 至少之一為具有由式(VIIa)至(VII d)任一表示之基(例如 $-COOR_5$ 之 R_5 為一種具有由式(VIIa)至(VII d)任一表示之基)的重複單元、及由下式(AIIa)至(AII d)表示之重複單元：

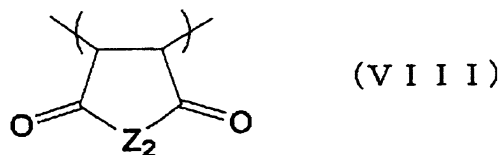


在式(AIIa)至(AIIId)中， R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

以下敘述由式(AIIa)至(AIIId)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



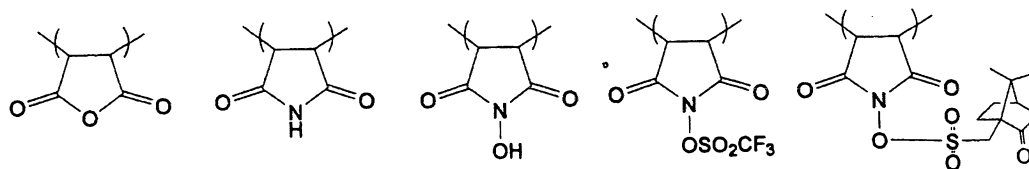
用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂可含由下式(VIII)表示之重複單元：



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

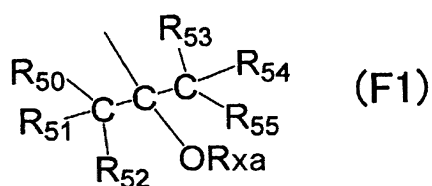
腦殘基。R₄₁ 與 R₄₂ 之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

以下敘述由式 (VIII) 表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂較佳為含一種具有鹼溶性基之重複單元，更佳為一種具有羧基之重複單元。藉由含此重複單元，其在用於形成接觸孔時解析度增加。至於具有羧基之重複單元，一種其中將羧基直接鍵結至樹脂主鏈之重複單元（如丙烯酸或甲基丙烯酸重複單元）、一種其中將羧基經鍵聯基鍵結至樹脂主鏈之重複單元、及一種其中在聚合時使用具有鹼溶性基之聚合引發劑或鏈轉移劑將羧基引入聚合物鏈內部之重複單元均較佳。鍵聯基可具有單環或多環烴結構。其特佳為丙烯酸或甲基丙烯酸重複單元。

用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂可進一步含一種具有 1 至 3 個由下式 (F1) 表示之基的重複單元。藉此重複單元可增強線邊緣粗度。



在式 (F1) 中，R₅₀ 至 R₅₅ 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、或至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。

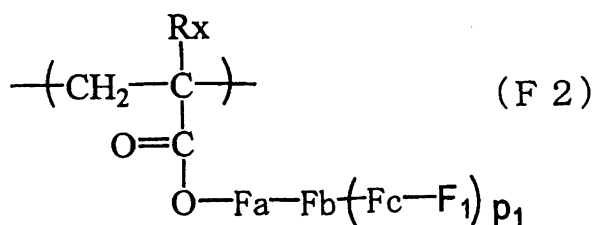
R_{xa} 表示氫原子或有機基（較佳為酸可分解保護基、烷基、環烷基、醯基、或烷氧基羰基）。

R_{50} 至 R_{55} 之烷基可經鹵素原子（例如氟）、氰基等取代，而且烷基較佳為碳數為 1 至 3 之烷基，如甲基與三氟甲基。

其較佳為 R_{50} 至 R_{55} 均為氟原子。

由 R_{xa} 表示之有機基較佳為酸可分解基或烷基、環烷基、醯基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷氧基羰基甲基、烷氧基甲基、或 1-烷氧基乙基，其可具有取代基。

具有由式 (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， R_x 表示氫原子、鹵素原子或碳數為 1 至 4 之烷基。 R_x 之烷基可具有之取代基的較佳實例包括羥基與鹵素原子。

F_a 表示單鍵或線形或分枝伸烷基，較佳為單鍵。

F_b 表示單環或多環烴基。

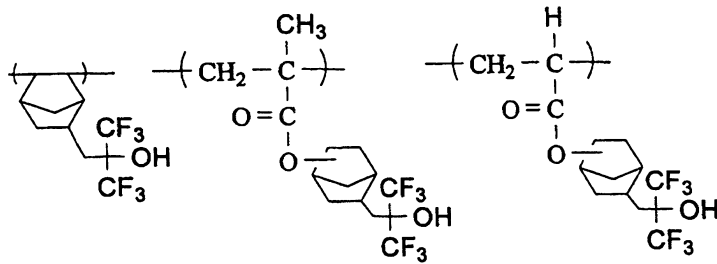
F_c 表示單鍵或線形或分枝伸烷基，較佳為單鍵或亞甲基。

F₁ 表示由式 (F1) 表示之基。

p₁ 表示 1 至 3 之數目。

F_b 中之環形烴基較佳為環戊基、環己基或降莖烷基。

以下敘述具有由式 (F1) 表示之基的重複單元之指定實例，但是本發明不受其限制。



用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂可進一步含一種具有脂環烴結構且不呈現酸分解力之重複單元。藉由含此重複單元，其在浸漬曝光可減少低分子量成分自感光性薄膜溶出至浸漬液體。此重複單元之實例包括（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。

除了上述重複單元，為了控制乾燥蝕刻抗性、標準顯影劑適用力、基板黏附性、光阻外形、及光阻通常需要之性質（如解析力、耐熱性與敏感度）之目的，用於本發明之脂環烴為主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但不限於對應下述單體之重複結構單元。

藉由含此重複結構單元，其可精密地控制脂環烴為主酸可分解樹脂需要之性能，特別是，

(1) 在塗料溶劑中之溶解度，

- (2) 薄膜形成性質（玻璃轉移點），
- (3) 鹼顯影力，
- (4) 薄膜損失（親水性、疏水性或鹼溶性基之選擇）
- ，
- (5) 未曝光區域對基板之黏附性，
- (6) 乾燥蝕刻抗性等。

此單體之實例包括一種具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，其選自丙烯酸酯、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、與乙烯酯。

此外，其可共聚合一種可與對應上述各種重複結構單元之單體共聚合之可加成聚合不飽和化合物。

在脂環烴為主酸可分解樹脂中，為了控制光阻之乾燥蝕刻抗性、標準顯影劑適用力、基板黏附性、光阻外形、及光阻一般需要之性質（如解析力、耐熱性與敏感度）之目的，其適當地決定所含各重複結構單元之莫耳比例。

用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂的較佳具體實施例包括以下：

- (1) 一種含具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之重複單元的樹脂（側鏈型），較佳為一種含具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示結構之（甲基）丙烯酸酯重複單元的樹脂，及
- (2) 一種含由式 (II-AB) 表示之重複單元的樹脂（主鏈型）。

(2) 之樹脂進一步包括：

(3) 一種具有由式 (II-AB) 表示之重複單元、順丁烯二酸酐衍生物、與 (甲基) 丙烯酸酯結構的樹脂 (混合型) 。

在脂環烴為主酸可分解樹脂中，具有酸可分解基之重複單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 10 至 60 莫耳 %，更佳為 20 至 50 莫耳 %，仍更佳為 25 至 40 莫耳 %。

在脂環烴為主酸可分解樹脂中，具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之重複單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 20 至 70 莫耳 %，更佳為 20 至 50 莫耳 %，仍更佳為 25 至 40 莫耳 %。

在脂環烴為主酸可分解樹脂中，以全部重複結構單元計，由式 (II-AB) 表示之重複單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 10 至 60 莫耳 %，更佳為 15 至 55 莫耳 %，仍更佳為 20 至 50 莫耳 %。

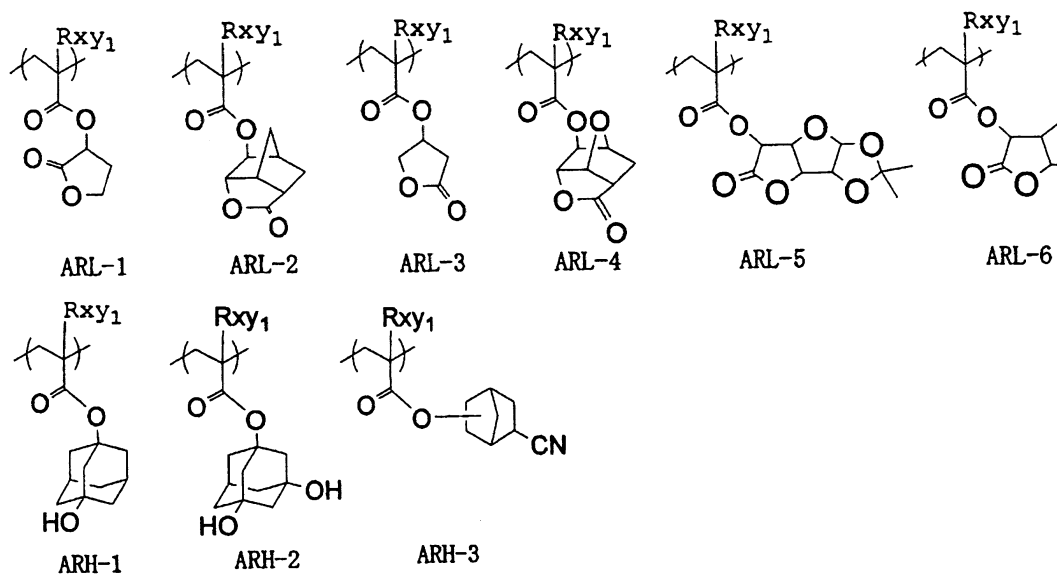
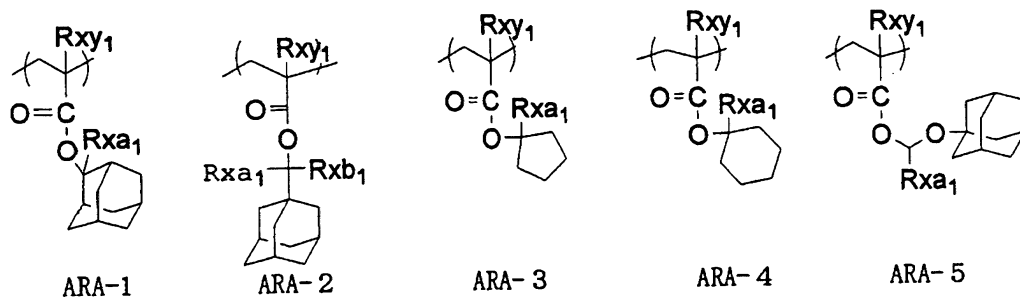
重複結構單元按樹脂中作為進一步共聚成分之單體計之含量亦可依照所需光阻性能而適當地選擇，但是其含量通常按具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之重複結構單元、與由式 (II-AB) 表示之重複單元的總莫耳數計，較佳為 99 莫耳 % 或更小，更佳為 90 莫耳 % 或更小，仍更佳為 80 莫耳 % 或更小。

在將本發明之組成物用於以 ArF 曝光之情形，關於對 ArF 光之透明性，此樹脂較佳為無芳族基。

用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂較佳為一種其中所有重複單元係由 (甲基) 丙烯酸酯重複單元組成之樹

脂。在此情形，重複單元可均為甲基丙烯酸酯、均為丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯混合物，但是丙烯酸酯重複單元之含量按所有重複單元計較佳為 50 莫耳%或更小。脂環烴為主酸可分解樹脂更佳為一種三元共聚合聚合物，其包括 20 至 50 莫耳%之具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構的重複單元、20 至 50 莫耳%之具有內酯結構的重複單元、及 5 至 30 莫耳%之具有經極性基取代脂環烴結構的重複單元，或一種另外包括 0 至 20 莫耳%之其他重複單元的四元共聚合聚合物。

特別地，此樹脂較佳為一種三元共聚合聚合物，其包括 20 至 50 莫耳%之具有由下式 (ARA-1) 至 (ARA-5) 任一所表示酸可分解基的重複單元、20 至 50 莫耳%之具有由下式 (ARL-1) 至 (ARL-6) 任一所表示內酯基的重複單元、及 5 至 30 莫耳%之具有由下式 (ARH-1) 至 (ARH-3) 任一所表示經極性基取代脂環烴結構的重複單元，或一種進一步包括 5 至 20 莫耳%之含羧基或由式 (F1) 所表示結構的重複單元之四元共聚合聚合物，而且此重複單元具有脂環烴結構且不呈現酸分解力。



在式中，

R_{xy_1} 表示氫原子或甲基，及

R_{xa_1} 與 R_{xb_1} 各獨立地表示甲基或乙基。

用於本發明之脂族烴為主酸可分解樹脂可藉一般方法（例如自由基聚合）合成。一般合成方法之實例通常包括一種分批聚合法，其將單體物種與引發劑溶於溶劑中且將溶液加熱，因而進行聚合，及一種滴入聚合法，其將含單體物種與引發劑之溶液經 1 至 10 小時逐滴加入經加熱溶劑中。較佳為滴入聚合法。反應溶劑之實例包括四氫呋喃、

1,4-二噁烷、醚（如二異丙醚）、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甲基乙醯胺）、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）。聚合更佳為使用如用於本發明感光性組成物之溶劑的相同溶劑實行。藉由使用此溶劑，可抑制儲存期間之粒子產生。

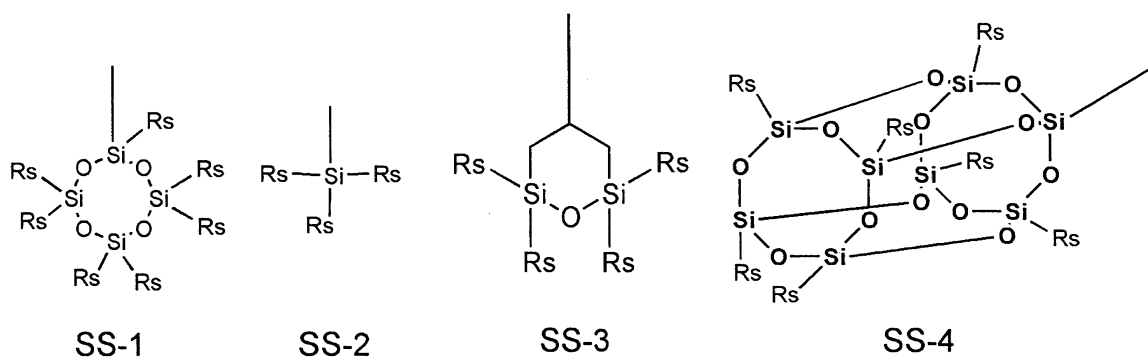
聚合反應較佳為在如氮與氬之惰氣大氣中實行。至於聚合引發劑，聚合係使用市售自由基引發劑（例如偶氮為主引發劑、過氧化物）啟動。自由基引發劑較佳為偶氮為主引發劑，而且較佳為具有酯基、氰基或羧基之偶氮為主引發劑。引發劑之較佳實例包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈與 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯。如果需要則將引發劑另外或分批加入。在反應結束後，將反應物裝入溶劑中，及藉如粉末或固體回收之方法回收所需聚合物。反應濃度為 5 至 50 質量%，較佳為 10 至 30 質量%，而且反應溫度通常為 10 至 150°C，較佳為 30 至 120°C，而且更佳為 60 至 100°C。

在使用本發明之組成物作為多層光阻之上光阻的情形，樹脂(C)較佳為具有矽原子。

至於具有矽原子且在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂，其可使用一種至少在主鏈或側鏈具有矽原子之樹脂。在樹脂之側鏈具有矽氧烷結構之樹脂的實例包括一種在側鏈具有矽原子之烯烴為主單體、及在側鏈

具有順丁烯二酸酐與酸可分解基之（甲基）丙烯酸爲主單體的共聚物。

具有矽原子之樹脂較佳爲一種具有三烷基矽烷基結構或單環或多環矽氧烷結構之樹脂，更佳爲一種含具有由下式(SS-1)至(SS-4)任一所表示結構之重複單元的樹脂，仍更佳爲一種含具有由下式(SS-1)至(SS-4)任一所表示結構之（甲基）丙烯酸酯爲主、乙烯基爲主或丙烯酸爲主重複單元的樹脂。



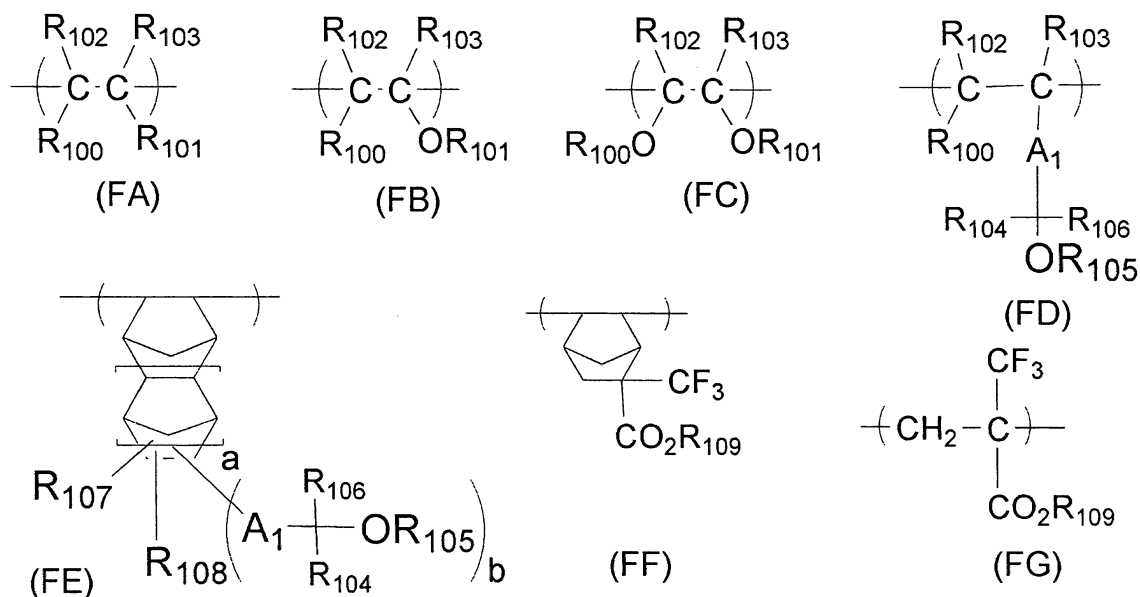
在式(SS-1)至(SS-4)中，Rs表示碳數爲1至5之烷基，較佳爲甲基或乙基。

具有矽原子之樹脂較佳爲一種含二或更多種不同含矽原子重複單元之樹脂，更佳爲一種含(Sa)具有1至4個矽原子之重複單元及(Sb)具有5至10個矽原子之重複單元的樹脂，仍更佳爲一種含至少一種具有由式(SS-1)至(SS-3)任一所表示結構之重複單元、及具有由式(SS-4)所表示結構之重複單元的樹脂。

在以F₂準分子雷射照射本發明之正型感光性組成物之情形，樹脂(C)較佳爲一種具有將氟原子對聚合物骨架之主鏈及/或側鏈取代之結構，而且在酸作用下可分解而增加

在鹼顯影劑中溶解度的樹脂（以下有時稱為「含氟基樹脂」），更佳為一種含 1-位置羥基經氟原子或氟烷基取代、或含一種其中將欲經氟原子或氟烷基取代之 1-位置羥基以酸可分解基保護之基的樹脂，而且最佳為一種具有六氟-2-丙醇結構、或一種其中將六氟-2-丙醇之羥基以酸可分解基保護之結構的樹脂。藉由引入氟原子可增強對遠紫外光，特別是 F_2 （157 奈米）光之透明性。

含氟基樹脂之較佳實例包括一種具有至少一種由下式 (FA) 至 (FG) 所表示重複單元之樹脂：



在這些式中， R_{100} 至 R_{103} 各表示氫原子、氟原子、烷基、或芳基。

R_{104} 與 R_{106} 各為氫原子、氟原子或烷基，而且 R_{104} 與 R_{106} 至少之一為氟原子或氟烷基。 R_{104} 與 R_{106} 較佳為均為三氟甲基。

R_{105} 為氫原子、烷基、環烷基、醯基、烷氧基羰基、或在酸作用下可分解之基。

A_1 為單鍵、二價鍵聯基（如線形、分枝或環形伸烷基、伸烯基、伸芳基、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、與 $-CON(R_{24})-$ 、或包括這些基之多員的鍵聯基。 R_{24} 為氫原子或烷基。

R_{107} 與 R_{108} 各為氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、或在酸作用下可分解之基。

R_{109} 為氫原子、烷基、環烷基、或在酸作用下可分解之基。

b 為 0、1 或 2。

在式 (FA) 及 (FC) 中， R_{100} 與 R_{101} 可藉由伸烷基（碳數為 1 至 5）形成環，其可經氟取代。

由式 (FA) 至 (FG) 表示之重複單元每個重複單元各含至少一個氟原子，較佳為 3 或更多個氟原子。

在式 (FA) 至 (FG) 中，烷基為例如碳數為 1 至 8 之烷基，而且其指定較佳實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、與辛基。

環烷基可為單環或多環。單環型較佳為碳數為 3 至 8 之環烷基，而且其較佳實例包括環丙基、環戊基、環己基、環庚基、與環辛基。多環型為碳數為 6 至 20 之環烷基，而且其較佳實例包括金剛烷基、降莖烷基、異莖烷基、莖基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸基、四環十二碳基、與雄甾烷基。在這些單環或多環環烷基中，碳原子可經如氧原子之雜原子取代。

氟烷基為例如碳數為 1 至 12 之氟烷基，而且其指定較佳實例包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、

全氟己基、全氟辛基、全氟辛基乙基、與全氟十二碳基。

芳基爲例如碳數爲 6 至 15 之芳基，而且其指定較佳實例包括苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒽基、與 9,10-二甲氧基蒽基。

烷氧基爲例如碳數爲 1 至 8 之烷氧基，而且其指定較佳實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、烯丙氧基、與辛氧基。

醯基爲例如碳數爲 1 至 10 之醯基，而且其指定較佳實例包括甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基、辛醯基、與苯甲醯基。

烷氧基羰基較佳爲二級烷氧基羰基，更佳爲三級烷氧基羰基，如異丙氧基羰基、第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、與 1-甲基-1-環己基羰基。

鹵素原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。

伸烷基較佳爲碳數爲 1 至 8 之伸烷基，如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、與伸辛基。

伸烯基較佳爲碳數爲 2 至 6 之伸烯基，如伸乙烯基、伸丙烯基與伸丁烯基。

環伸烷基較佳爲碳數爲 5 至 8 之環伸烷基，如環伸戊基與環伸己基。

伸芳基較佳爲碳數爲 6 至 15 之伸芳基，如伸苯基、甲伸苯基與伸萘基。

這些基各可具有取代基，而且取代基之實例包括具有

活性氫者（如烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、與羧基）、鹵素原子（例如氟、氯、溴、碘）、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基）、硫醚基、醯基（例如乙醯基、丙醯基、苯甲醯基）、醯氧基（例如乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基）、烷氧基羰基（例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基）、氰基、及硝基。

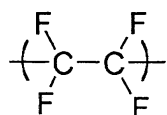
烷基、環烷基與芳基在此包括上述者，而且烷基可進一步經氟原子或環烷基取代。

含於本發明含氟基樹脂之在酸作用下可分解而顯示鹼溶解性之基的實例包括 $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、與 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 。

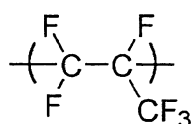
R_{36} 至 R_{39} 各表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基，而且 R_{01} 與 R_{02} 各表示氫原子、烷基、環烷基、烯基（例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、環己烯基）、芳烷基（例如苄基、苯乙基、萘基甲基）、或芳基。

指定較佳實例包括三級烷基（如第三丁基、第三戊基、1-烷基-1-環己基、2-烷基-2-金剛烷基、2-金剛烷基-2-丙基、與 2-（4-甲基環己基）-2-丙基）之醚基或酯基；縮醛或縮醛酯基，如 1-烷氧基-1-乙氧基與四氫吡喃基；三級烷基碳酸基；及三級烷基羰基甲氧基。

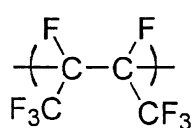
以下敘述由式 (FA) 至 (FG) 表示之重複結構單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



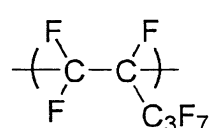
(F-1)



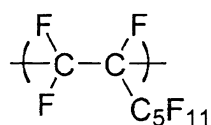
(F-2)



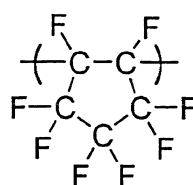
(F-3)



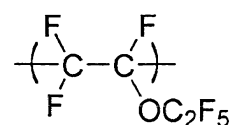
(F-4)



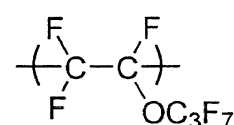
(F-5)



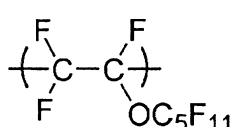
(F-6)



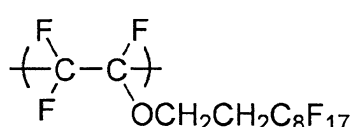
(F-7)



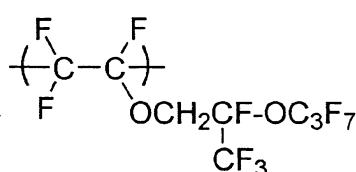
(F-8)



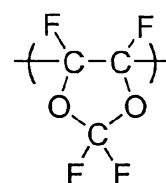
(F-9)



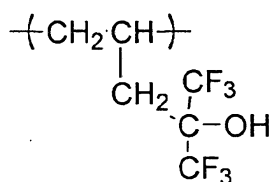
(F-10)



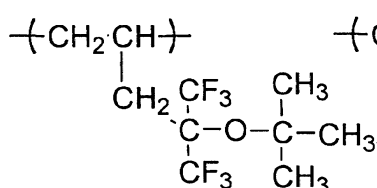
(F-11)



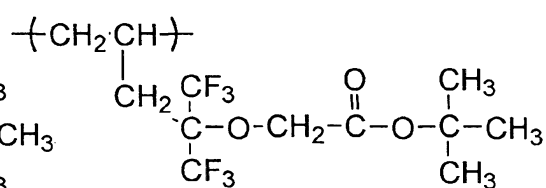
(F-12)



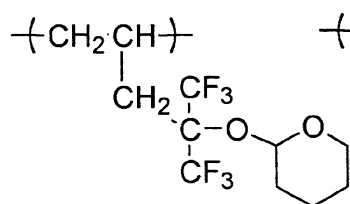
(F-13)



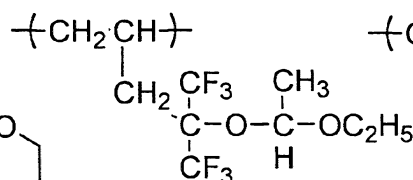
(F-14)



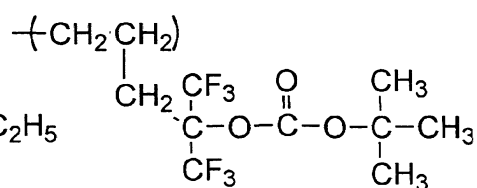
(F-15)



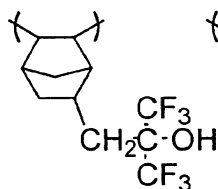
(F-16)



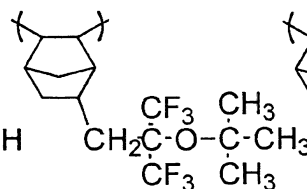
(F-17)



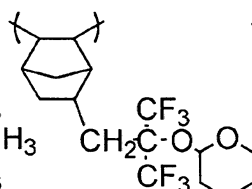
(F-18)



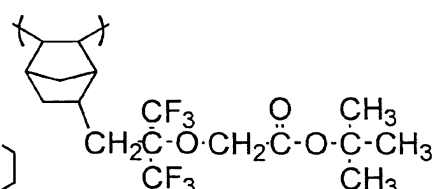
(F-19)



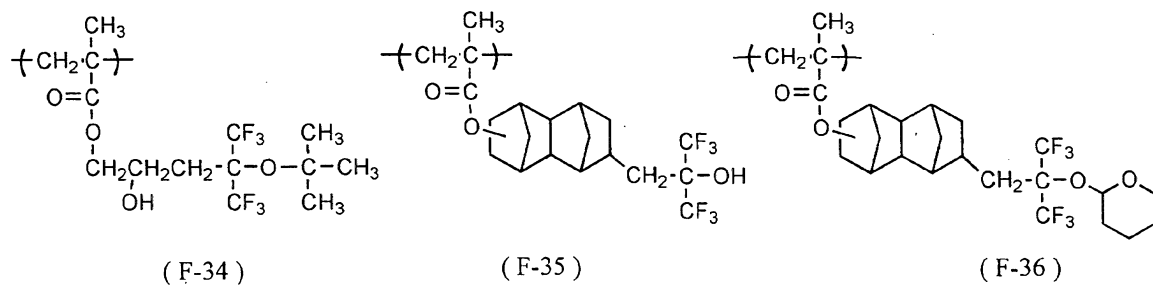
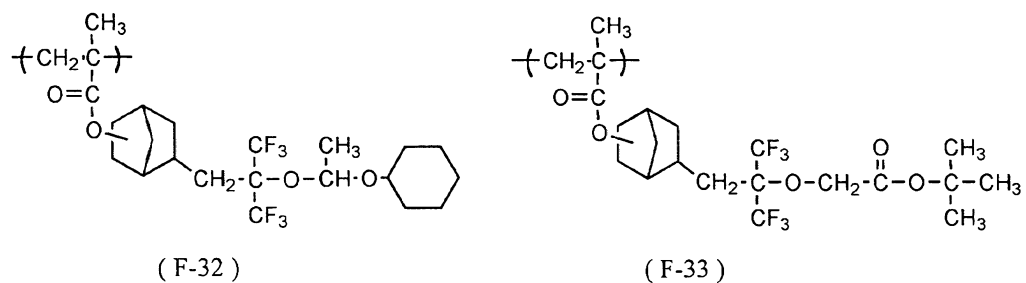
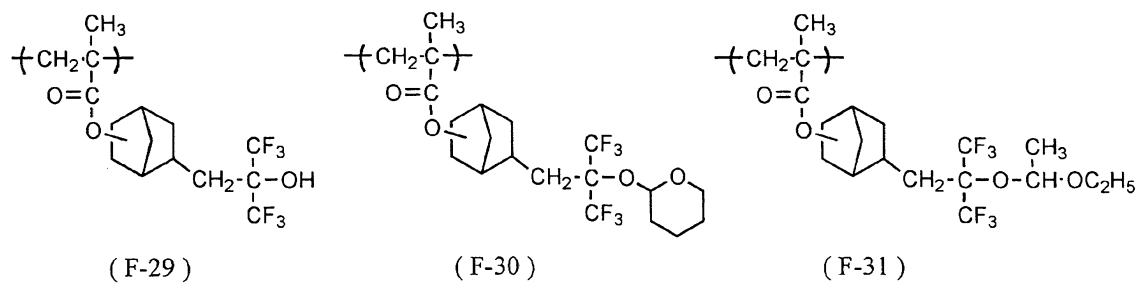
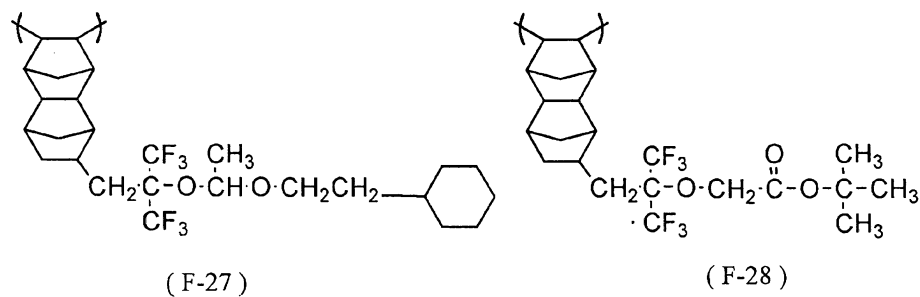
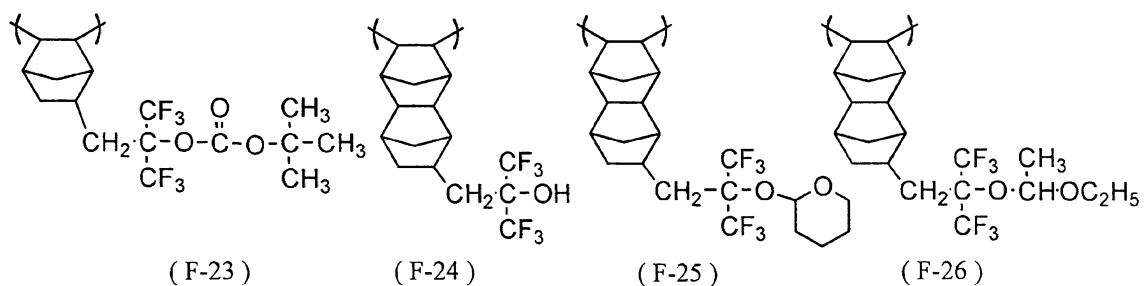
(F-20)

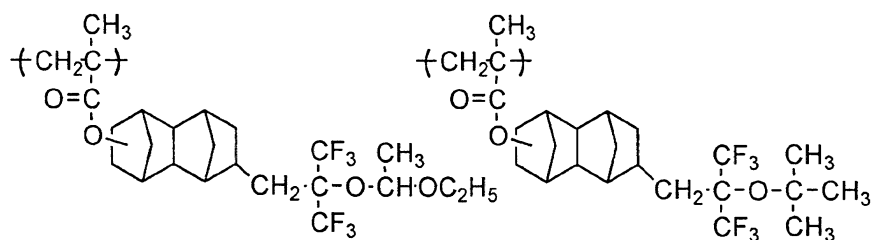


(F-21)

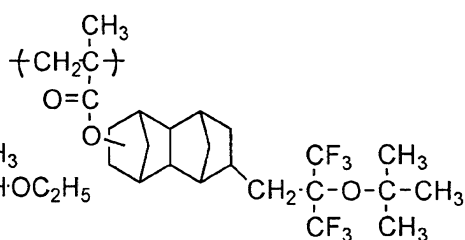


(F-22)

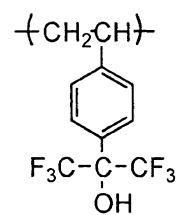




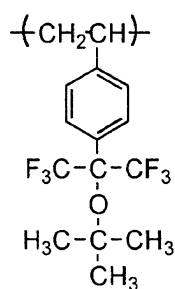
(F-37)



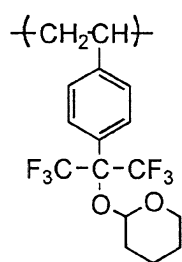
(F-38)



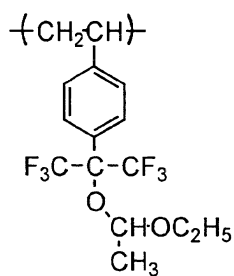
(F-39)



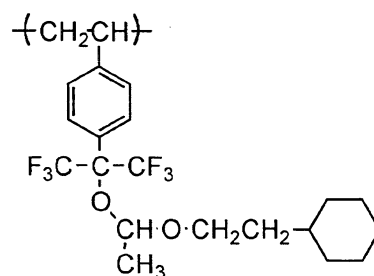
(F-40)



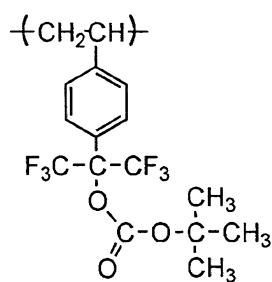
(F-41)



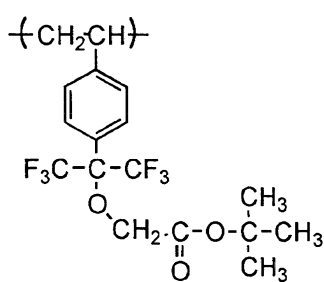
(F-42)



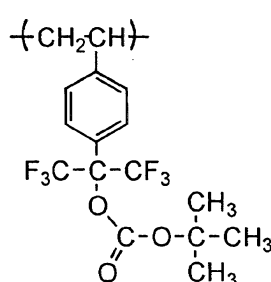
(F-43)



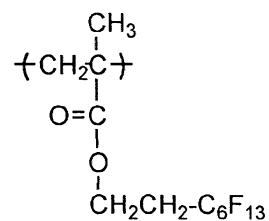
(F-44)



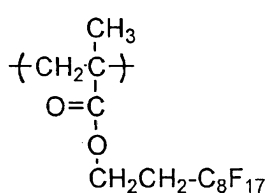
(F-45)



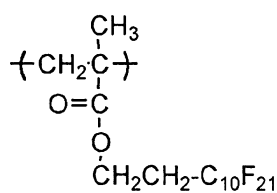
(F-46)



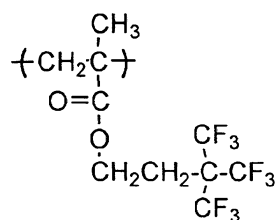
(F-47)



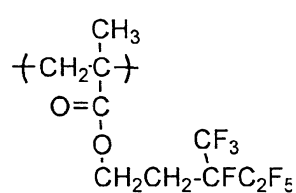
(F-48)



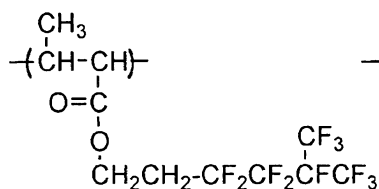
(F-49)



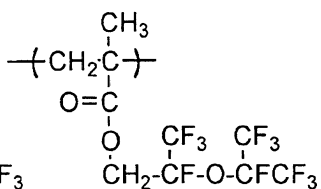
(F-50)



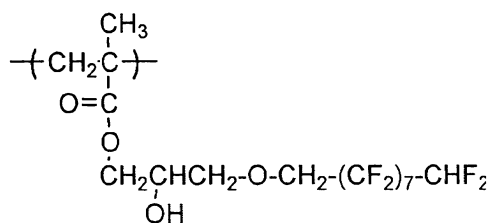
(F-51)



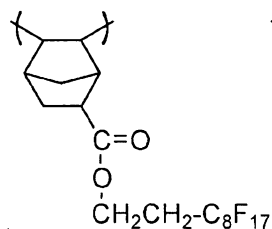
(F-52)



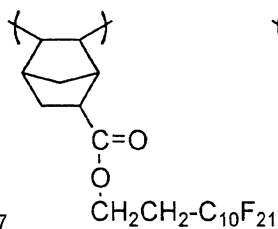
(F-53)



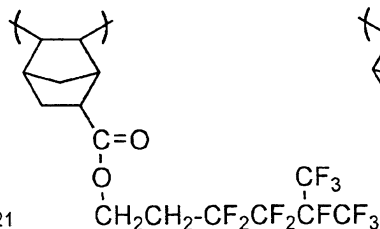
(F-54)



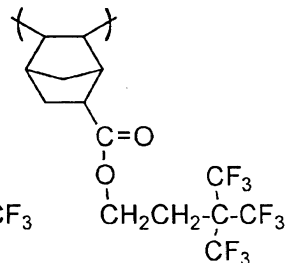
(F-55)



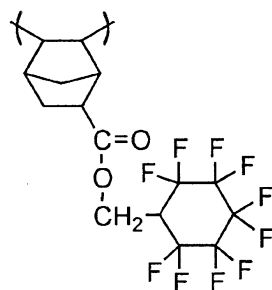
(F-56)



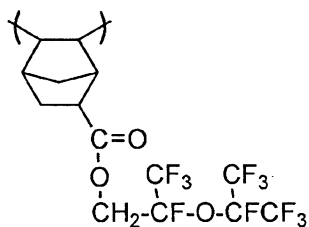
(F-57)



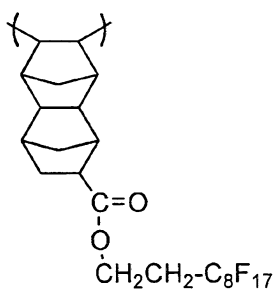
(F-58)



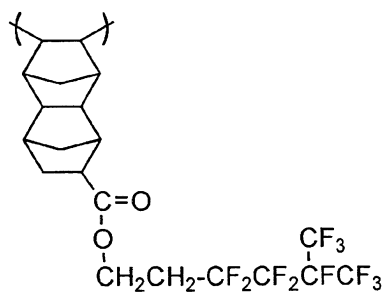
(F-59)



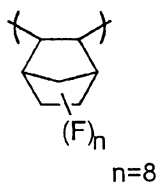
(F-60)



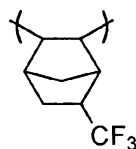
(F-61)



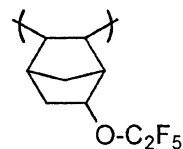
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

由式 (FA) 至 (FG) 表示之重複單元的總含量按組成樹脂之全部重複單元計通常為 10 至 80 莫耳%，較佳為 30 至 70 莫耳%，更佳為 35 至 65 莫耳%。

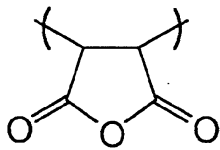
除了上述重複結構單元，為了增強本發明樹脂之性能之目的，在用於本發明之含氟基樹脂中可共聚合其他之可聚合單體。

可使用之共聚合單體的實例包括一種具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，其選自上述以外之丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯醚、乙烯酯、苯乙烯、與巴豆酸酯。

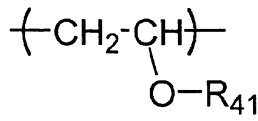
由增加乾燥蝕刻抗性、控制鹼溶解性、及增強基板黏附性之觀點，除了以上之含氟原子重複單元，含氟基樹脂較佳為含其他重複單元作為共聚成分。其他重複單元之較佳實例包括：

- 1) 一種具有由式 (pI) 至 (pV) 及 (II-AB) 任一所表示脂環烴結構之重複單元，特別是重複單元 1 至 23 及重複單元 [II-1] 至 [II-32]，較佳為其中 R_x 為 CF_3 之重複單元 1 至 23；
- 2) 一種具有由式 (Lc) 及 (V-1) 至 (V-5) 任一所表示內酯結構之重複單元，特別是上示重複單元，特別是具有由式 (Lc) 及 (V-1) 至 (V-4) 任一所表示基之重複單元；及
- 3) 一種由下式 (XV)、(XVI) 或 (XVII) 所表示之衍生自順丁烯二酸酐、乙烯醚、或具有氰基之乙烯基化

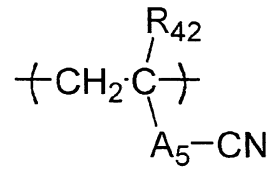
合物的重複單元，特別是重複單元(C-1)至(C-15)
。這些重複單元可或不含氟原子。



(XV)



(XVI)



(XVII)

在這些式中， R_{41} 表示烷基、環烷基、芳烷基、或芳基，而且 R_{41} 之烷基可經芳基取代。

R_{42} 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或烷基。

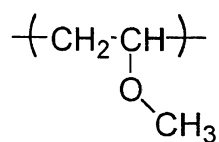
A_5 表示單鍵、二價伸烷基、伸烯基、環伸烯基、或伸芳基、 $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、或 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ 。

R_{22} 、 R_{23} 與 R_{25} 可為相同或不同，各表示單鍵或二價伸烷基、伸烯基、環伸烯基、或伸芳基，其可具有醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基。

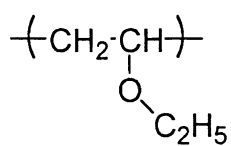
R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳烷基、或芳基。

各取代基之實例係與上述式(FA)至(FG)之取代基相同。

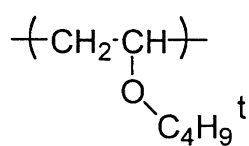
以下敘述由式(XV)至(XVII)表示之重複結構單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



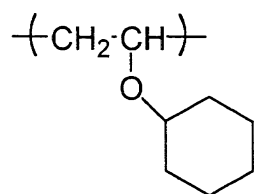
(C-1)



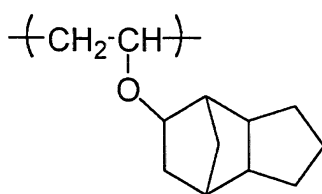
(C-2)



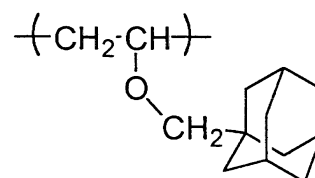
(C-3)



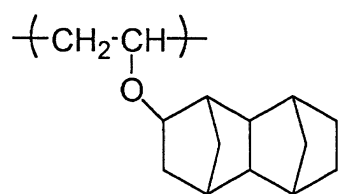
(C-4)



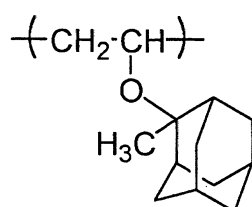
(C-5)



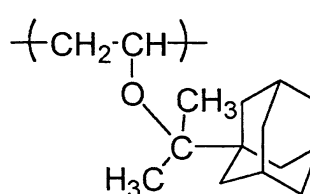
(C-6)



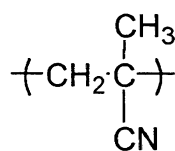
(C-7)



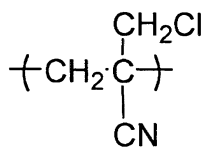
(C-8)



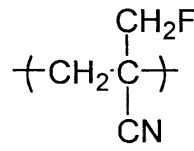
(C-9)



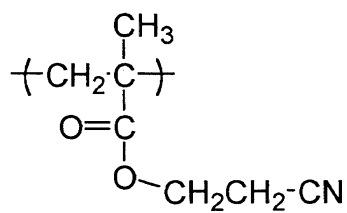
(C-10)



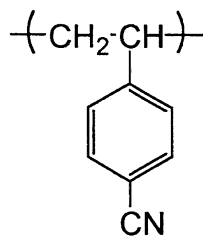
(C-11)



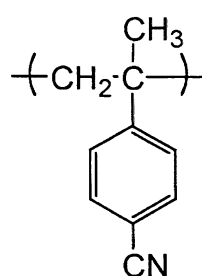
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

由式 (XV) 至 (XVII) 任一表示之重複單元與其他重複單元之總量按組成樹脂之全部重複單元計通常為 0 至 70 莫耳%，較佳為 10 至 60 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%。

含氟基樹脂可在任何重複單元含酸可分解基。

具有酸可分解基之重複單元的含量按全部重複單元計較佳為 10 至 70 莫耳%，更佳為 20 至 60 莫耳%，仍更佳為 30 至 60 莫耳%。

含氟基樹脂可以幾乎如脂環烴為主酸可分解樹脂之相同方式，藉自由基聚合合成。

藉 GPC 法測量按聚苯乙烯換算，用於本發明之樹脂 (C) 的重量平均分子量較佳為 1,000 至 200,000。在重量平均分子量為 1,000 或更大時，其可提高耐熱性與乾燥蝕刻抗性，及在重量平均分子量為 200,000 或更小時，其可增強顯影力，同時因非常低之黏度而可增強薄膜形成性質。

在本發明之感光性組成物中，樹脂 (C) 在全部組成物之摻合量按全部固體含量計較佳為 40 至 99.99 質量%，更佳為 50 至 99.9 質量%。

[6] (D) 可溶於鹼顯影劑之樹脂（以下有時稱為「成分 (D)」或「鹼溶性樹脂」）

鹼溶性樹脂之鹼溶解速率，如在 0.261N 氫氧化四甲銨 (TMAH) 中測量（在 23°C），較佳為 20 埃/秒或更大，更佳為 200 埃/秒或更大。

用於本發明之鹼溶性樹脂的實例包括但不限於酚醛清漆樹脂、氫化酚醛清漆樹脂、丙酮-五倍子酚樹脂、鄰多羥

基苯乙烯、間多羥基苯乙烯、對多羥基苯乙烯、氫化多羥基苯乙烯、經鹵素或烷基取代多羥基苯乙烯、經羥基苯乙烯-N-取代順丁烯二醯亞胺共聚物、鄰/對或間/對羥基苯乙烯共聚物、羥基經部份O-烷化（例如5至30莫耳%經O-甲基化、O-（1-甲氧基）乙基化、O-（1-乙氧基）乙基化、O-2-四氫吡喃化、或O-（第三丁氧基羰基）甲基化）或O-醯化（例如5至30莫耳%經O-醯化或O-（第三丁氧基）羰化）之多羥基苯乙烯、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、含羧基甲基丙烯酸樹脂（包括其衍生物）、及聚乙炔醇衍生物。

這些鹼溶性樹脂中較佳為酚醛清漆樹脂、鄰多羥基苯乙烯、間多羥基苯乙烯、對多羥基苯乙烯、其共聚物、經烷基取代多羥基苯乙烯、部份O-烷化或O-醯化多羥基苯乙烯、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、及 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物。

酚醛清漆樹脂可藉由在酸性觸媒存在下，使作為主成分之預定單體與醛加成縮合而得。

鹼溶性樹脂之重量平均分子量為2,000或更大，較佳為5,000至200,000，更佳為5,000至100,000。

重量平均分子量在此定義為藉凝膠穿透層析術測量而還原成聚苯乙烯之值。

本發明可組合使用二或更多種這些鹼溶性樹脂(D)。

鹼溶性樹脂之使用量按感光性組成物之全部固體含量

計為 40 至 97 質量%，較佳為 60 至 90 質量%。

[7] (E)在酸作用下可與以上鹼溶性樹脂交聯之酸交聯劑（以下有時稱為「成分(E)」或「交聯劑」）

本發明之負型感光性組成物可使用交聯劑。

交聯劑可為任何化合物，只要其在酸作用下造成溶於鹼顯影劑之樹脂交聯，但是較佳為以下化合物(1)至(3)：

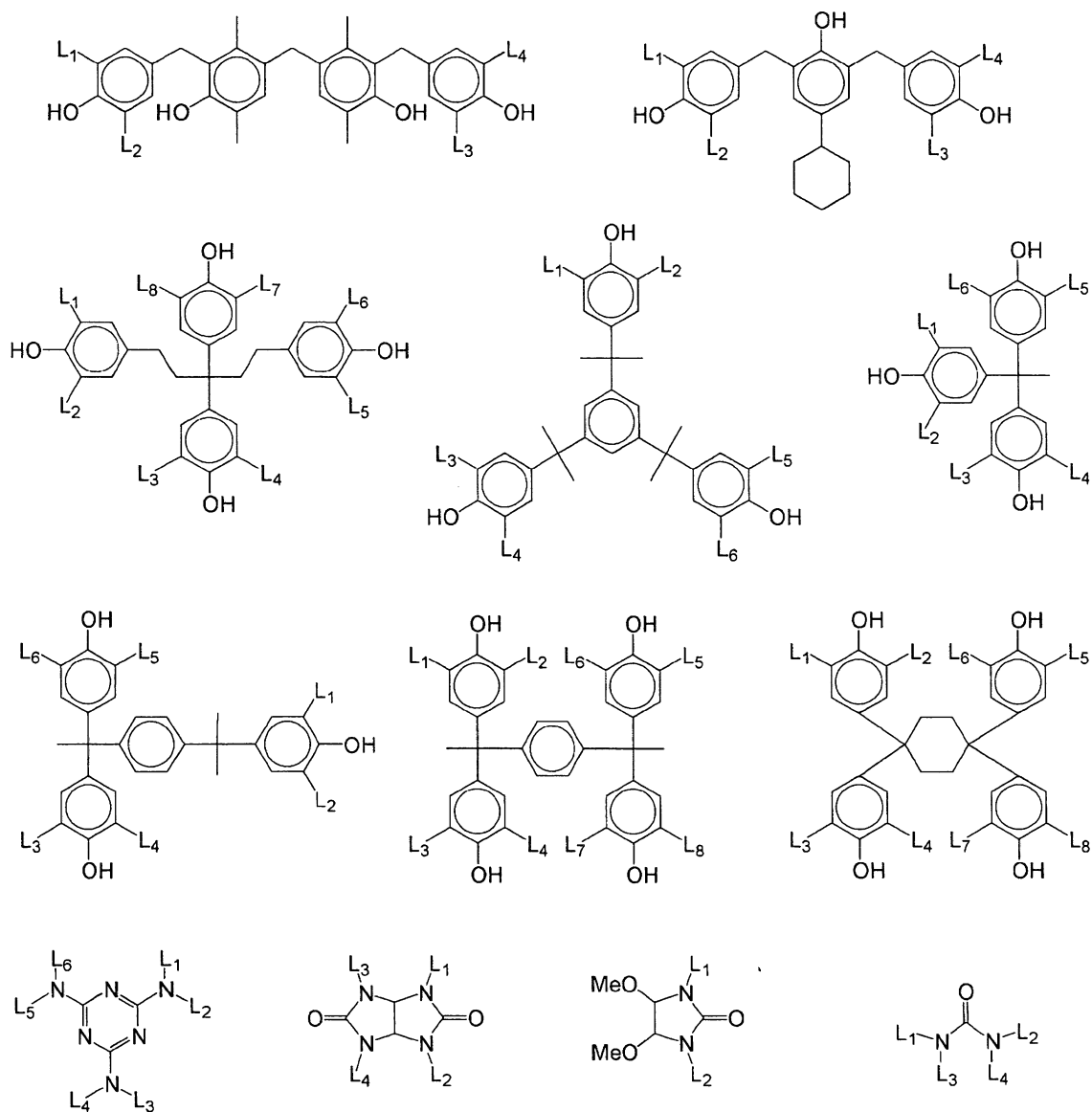
(1) 酚衍生物之羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基形式，

(2) 一種具有 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基或 N-醯氧基甲基之化合物，及

(3) 一種具有環氧基之化合物。

烷氧基甲基較佳為碳數為 6 或更小之烷氧基甲基，而且醯氧基甲基較佳為碳數為 6 或更小之醯氧基甲基。

這些交聯劑之特佳化合物敘述於下。



在式中，L₁ 至 L₈ 可為相同或不同，各表示氫原子、羥基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、或碳數為 1 至 6 之烷基。

交聯劑按負型感光性組成物之固體含量計通常以 3 至 70 質量%，較佳為 5 至 50 質量%之量使用。

[8] (F)在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度且分子量為 3,000 或更小之溶解抑制化合物（以下有時稱為「溶解抑制化合物」）

為了防止對 220 奈米或更小之光之透明性降低，溶解

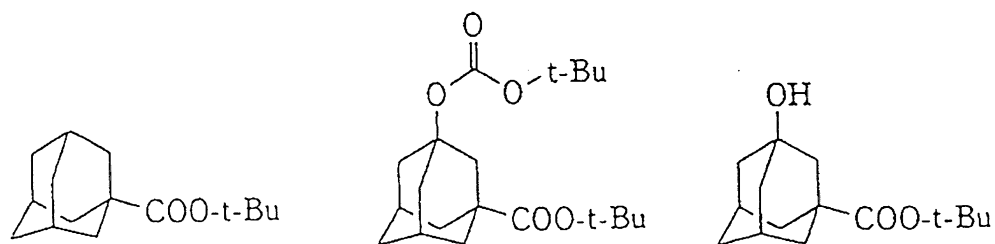
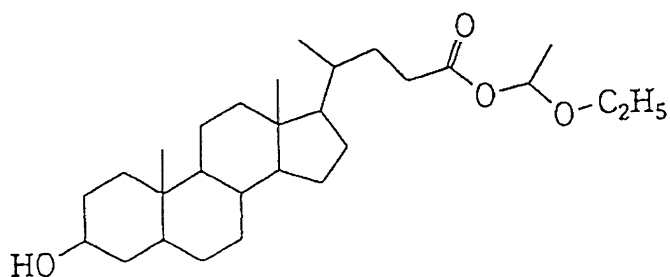
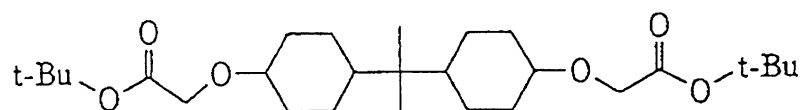
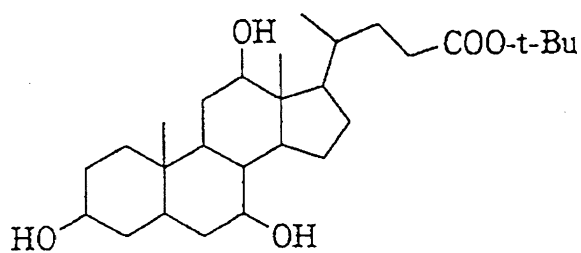
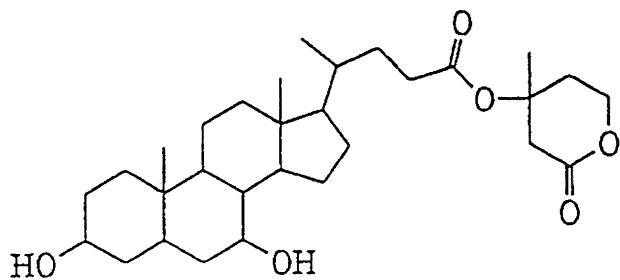
抑制化合物較佳為一種含酸可分解基之脂環或脂族化合物，如敘述於 Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)之含酸可分解基膽酸衍生物。酸可分解基及脂環結構之實例係與上述脂環烴為主酸可分解樹脂相同。

在將本發明之感光性組成物以 KrF 準分子雷射曝光或以電子束照射之情形，溶解抑制化合物較佳為一種含酚化合物之酚系羥基經酸可分解基取代之結構的化合物。酚化合物較佳為含 1 至 9 個酚骨架，更佳為 2 至 6 個酚骨架之酚化合物。

用於本發明之溶解抑制化合物的分子量為 3,000 或更小，較佳為 300 至 3,000，更佳為 500 至 2,500。

溶解抑制化合物之加入量按感光性組成物之固體含量計較佳為 3 至 50 質量%，更佳為 5 至 40 質量%。

以下敘述溶解抑制化合物之指定實例，但是本發明不受其限制。



[9] 溶劑

本發明之感光性組成物係藉由將各成分溶於預定有機溶劑而使用。

可使用之溶劑的實例包括有機溶劑，如二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲乙酮、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸-2-甲氧基乙酯、乙二醇一乙醚乙

酸酯、丙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、與四氫呋喃。

在本發明中，溶劑可為單獨溶劑或溶劑之混合物。其較佳為使用藉由混合二或更多種選自結構中具有羥基之溶劑、結構中具有酯或內酯結構之溶劑、及結構中具有酮結構之溶劑的溶劑而製備之混合溶劑。如此可減少光阻溶液在儲存期間之粒子產生。

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。其中特佳為丙二醇一甲醚與乳酸乙酯。

具有酯或內酯結構之溶劑的實例包括丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、 γ -丁內酯、與乙酸丁酯。其中較佳為丙二醇一甲醚乙酸酯與乙氧基丙酸乙酯，而且最佳為丙二醇一甲醚乙酸酯。

具有酮結構之溶劑的實例包括 2-庚酮與環己酮，較佳為環己酮。

混合溶劑之較佳組合為具有羥基之溶劑與具有酯結構之溶劑的組合、或具有酮結構之溶劑與具有酯結構之溶劑的組合。

具有羥基之溶劑與具有酯結構之溶劑的混合比例（質量比）通常為 1/99 至 99/1，較佳為 5/95 至 95/5，更佳為

20/80 至 80/20，仍更佳為 20/80 至 60/40。

具有酮結構之溶劑與具有酯結構之溶劑的混合比例（質量比）通常為 1/99 至 99/1，較佳為 5/95 至 95/5，更佳為 20/80 至 80/20，仍更佳為 20/80 至 60/40。

<其他添加劑>

如果需要，則本發明之感光性組成物可進一步含例如染料、塑性劑、以上成分以外之界面活性劑、感光劑、及可加速在顯影劑中溶解之化合物。

可用於本發明之可加速在顯影劑中溶解之化合物為一種含二或更多個酚系 OH 基或一或更多個羧基，而且分子量為 1,000 或更小之低分子化合物。在含羧基之情形，其較佳為脂環或脂族化合物。

溶解加速化合物之加入量按樹脂(C)計較佳為 2 至 50 質量%，更佳為 5 至 30 質量%。在加入量為 2 至 50 質量%時，其可防止在顯影時顯影殘渣或圖案變形惡化。

分子量為 1,000 或更小之酚化合物可由熟悉此技藝者參考敘述於例如 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 219294 號之方法而容易地合成。

具有羧基之脂環或脂族化合物的指定實例包括但不限於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、及環己烷二羧酸。

本發明亦可加入以上含氟及/或矽界面活性劑以外之

界面活性劑。其指定實例包括非離子界面活性劑，如聚氧伸乙基烷醚、聚氧伸乙基烷基烯丙基醚、聚氧伸乙基·聚氧伸丙基嵌段共聚物、山梨醇酐脂肪酸酯、及聚氧伸乙基山梨醇酐脂肪酸酯。

這些界面活性劑之一可單獨使用，或者其一些物種可組合使用。

[10] 圖案形成方法

本發明之感光性組成物係藉由將各成分溶於預定有機溶劑，較佳為以上之混合溶劑，及如下將所得溶液塗覆於預定撐體上而使用。

例如藉適當之塗覆方法，如旋塗器或塗覆器，將感光性組成物塗覆於用於製造精密積體電路裝置之基板（例如塗布了矽/二氧化矽之基板）上。

在塗覆後將感光膜經預定光罩以光化射線或輻線照射，烘烤及顯影，而可得到良好之圖案。光化射線之實例包括紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、X-射線、與電子束，但是光化射線較佳為波長為 250 奈米或更小，更佳為 220 奈米或更小之遠紫外光，特別是 KrF 準分子雷射（248 奈米）、ArF 準分子雷射（193 奈米）、F₂ 準分子雷射（157 奈米）、X-射線、或電子束，而且最佳為 ArF 準分子雷射或 F₂ 準分子雷射。在本發明中，X-射線與電子束亦包括於光化射線。

在顯影步驟中，鹼顯影劑係如下使用。可使用之鹼顯影劑為以下之鹼性水溶液：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。

此外此鹼顯影劑可在對其加入適量之醇與界面活性劑後使用。

鹼顯影劑之鹼濃度通常為 0.1 至 20 質量%。

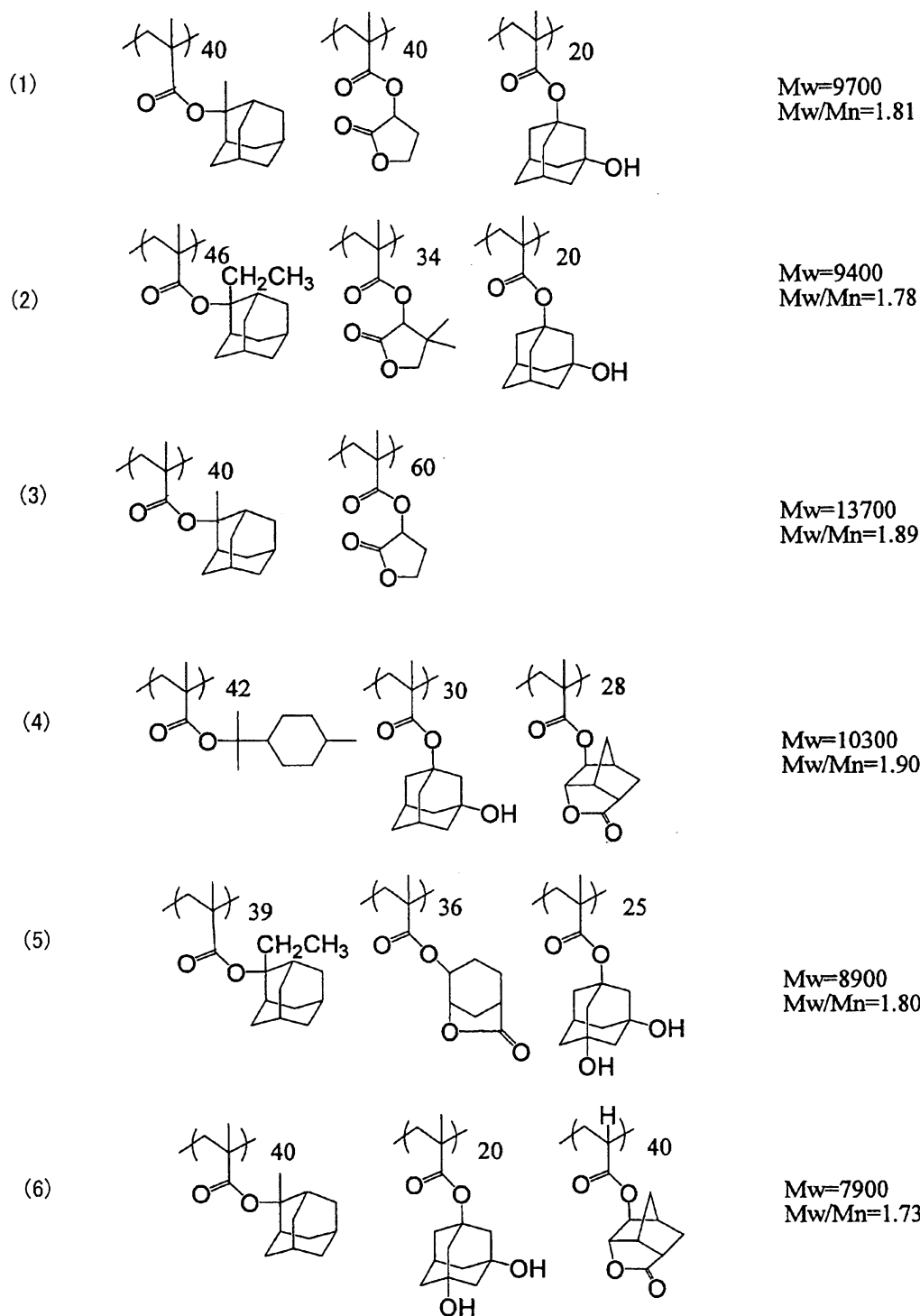
鹼顯影劑之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

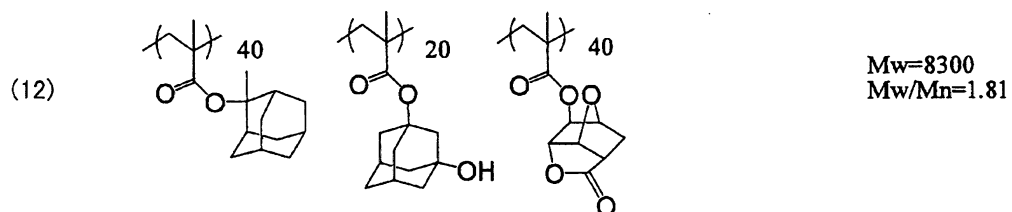
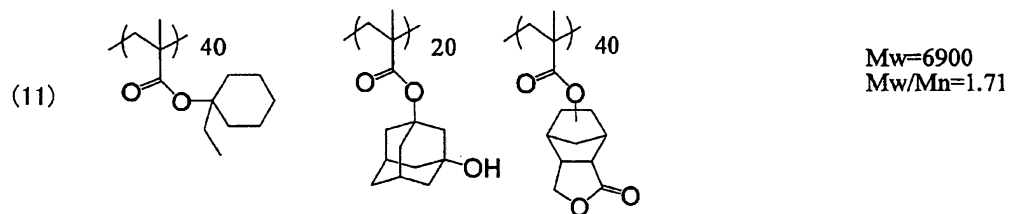
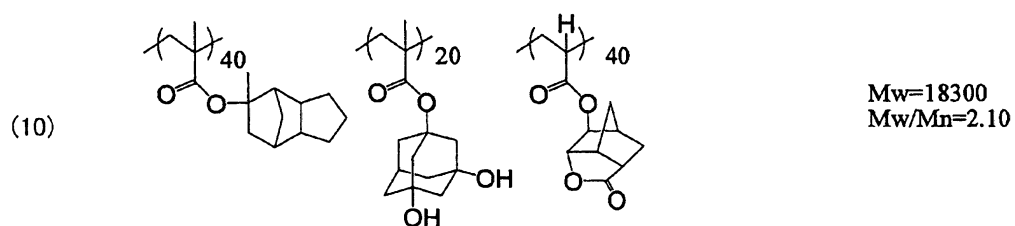
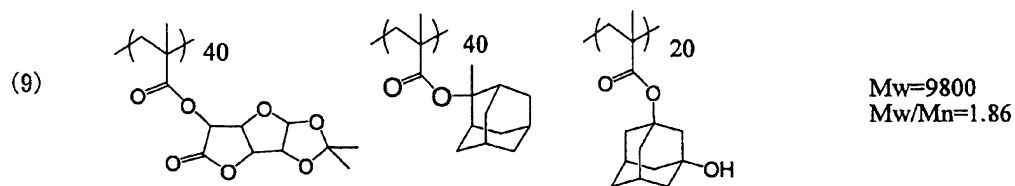
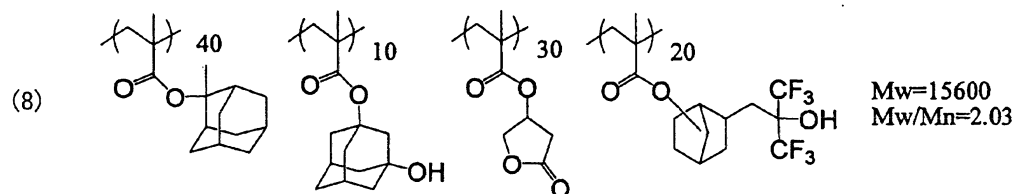
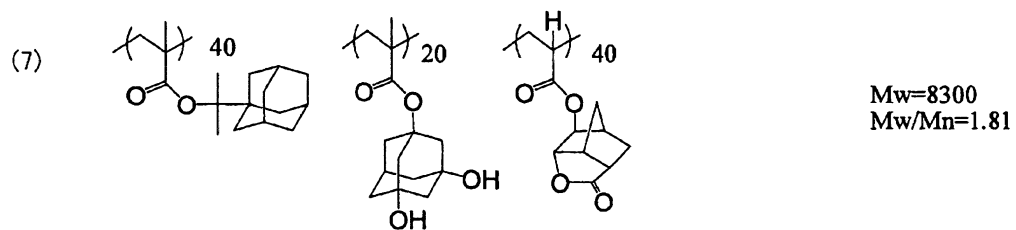
實例

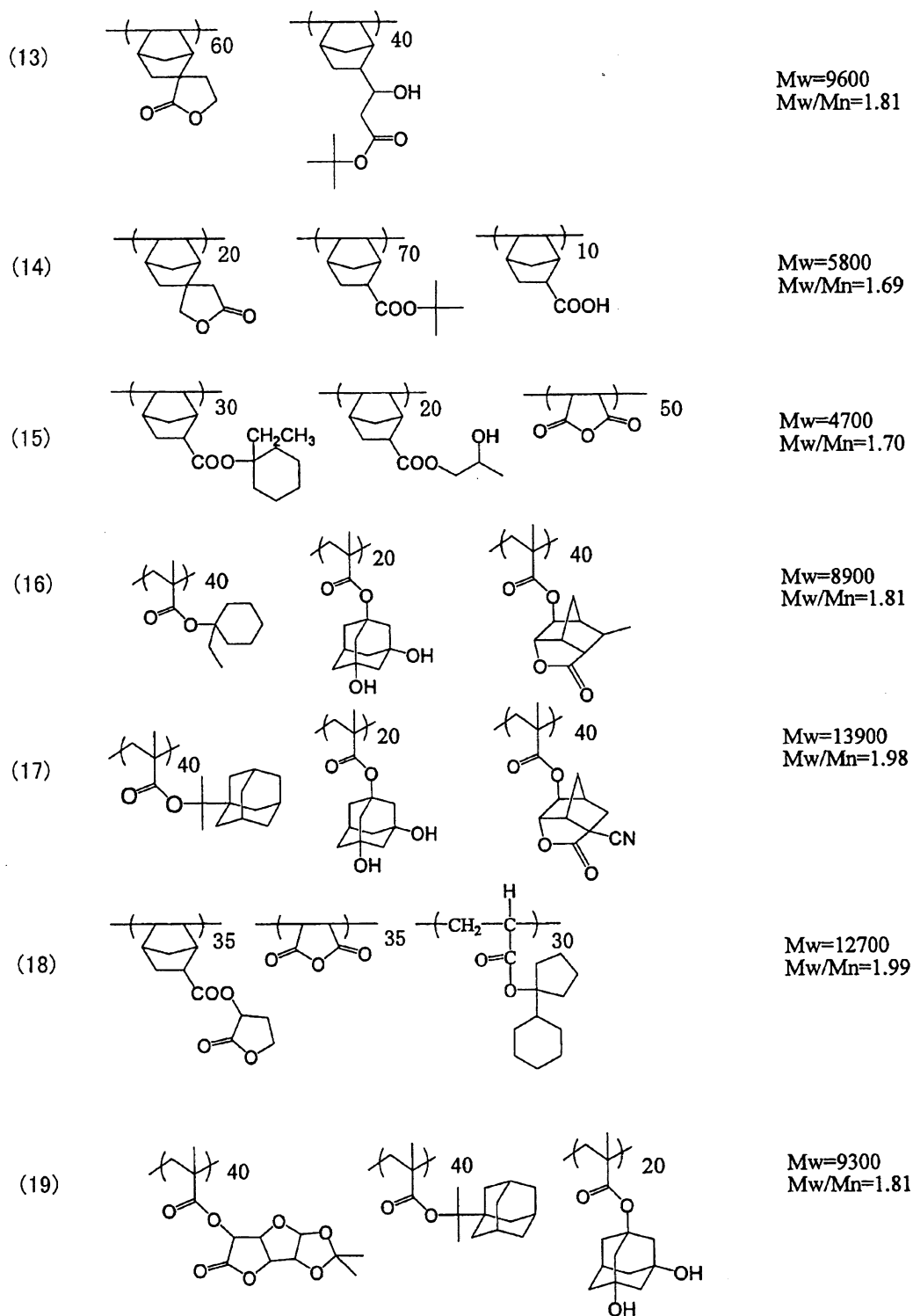
本發明在以下參考實例而更詳細地敘述，但是本發明不應視為受以下實例限制。

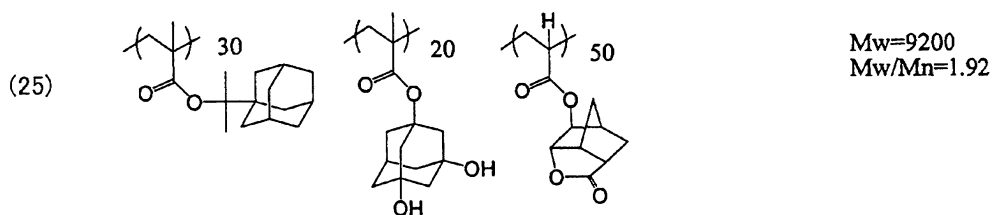
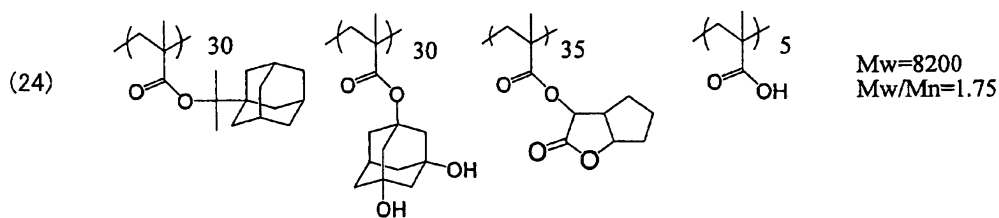
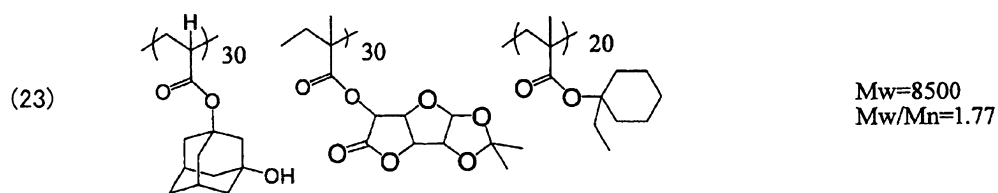
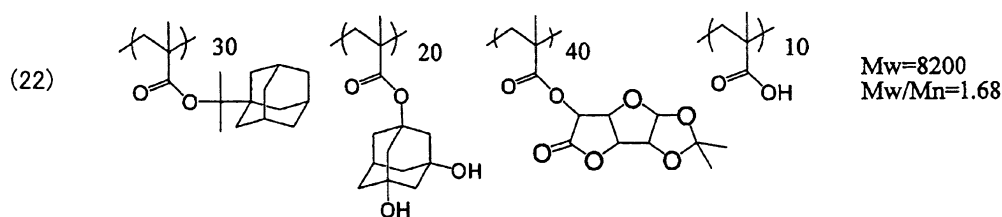
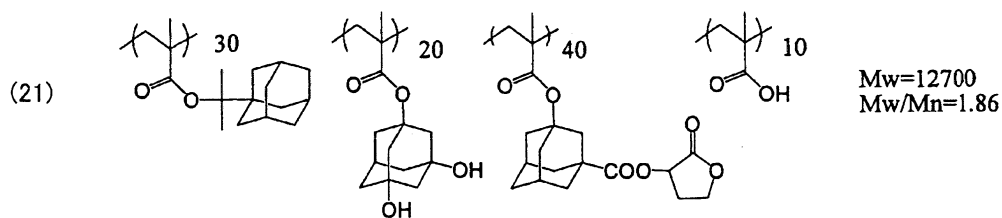
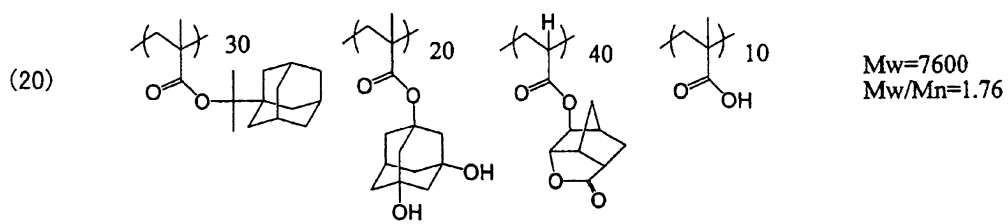
<樹脂(C)>

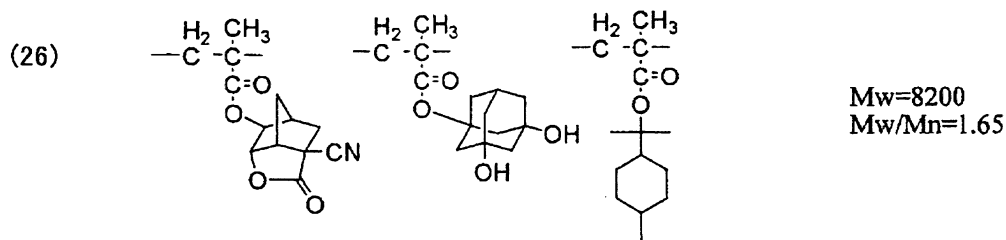
以下顯示樹脂(C)之結構及分子量。











<含氟基樹脂>

以下顯示用於實例之含氟基樹脂 (FII-1) 至 (FII-10) 的結構。

又各含氟基樹脂 (FII-1) 至 (FII-10) 之重量平均分子量示於以下表 1。

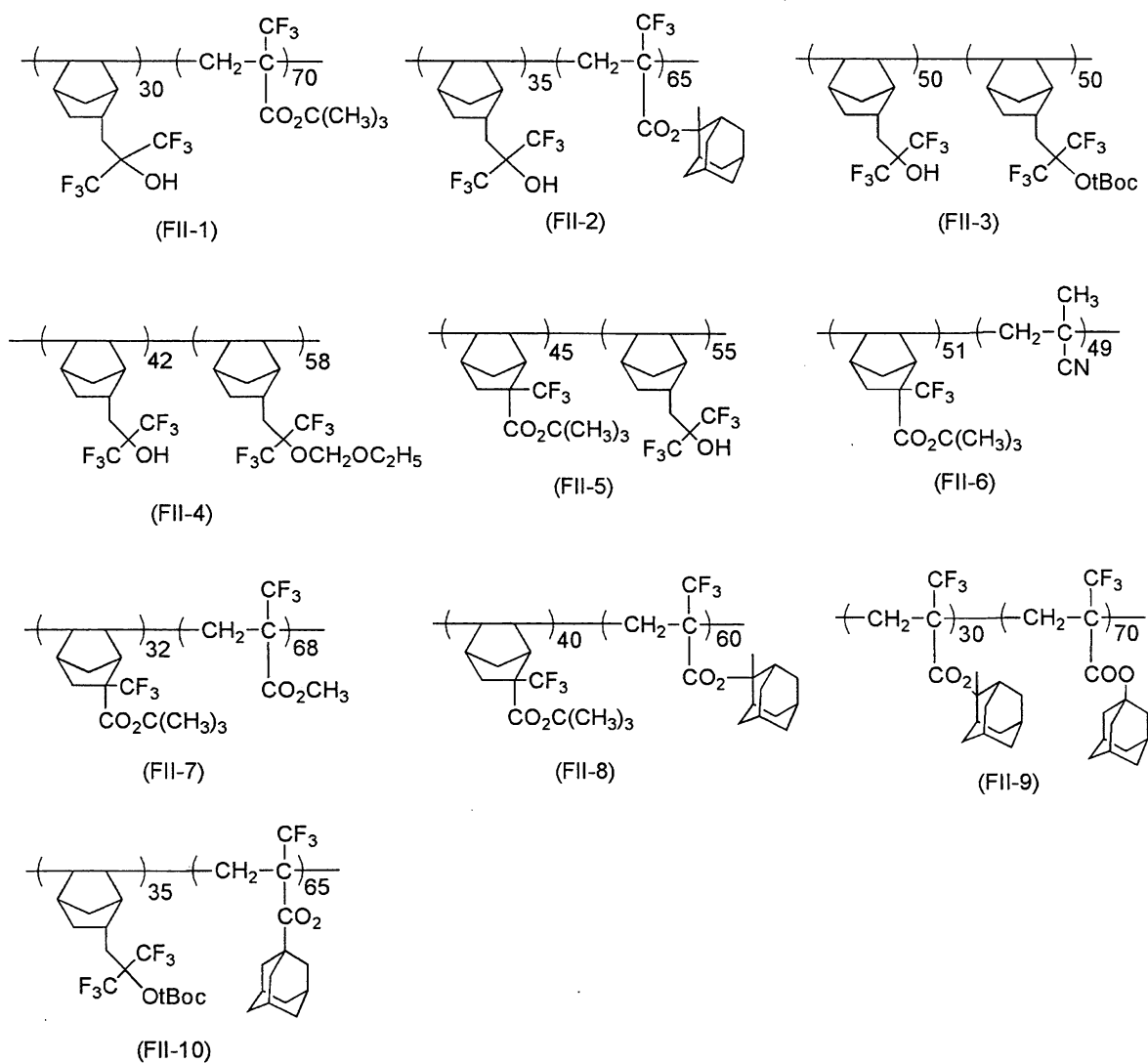


表 1

樹脂	重量平均分子量，Mw	分散性	分子量為 1,000 或更小之寡聚物的含量(%)
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8

[實例 AR-1 至 AR-30 及比較例 ar1 至 ar5]

<光阻之製備>

將表 2 所示之成分溶於溶劑而製備固體含量濃度為 6 質量%之溶液，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器或聚乙烯過濾器過濾而製備正型光阻溶液。以下方法評估製備之正型光阻溶液，及結果示於表 2。

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.製造)塗覆於矽晶圓上且在 205℃ 烘烤 60 秒而形成 78 奈米抗反射膜，及將以上製備之正型光阻溶液塗覆於其上且在 120℃ 烘烤 60 秒而形成 160 奈米光阻膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器 (PAS5500/1100, ASML 製造, NA: 0.75, σ_0/σ_i : 0.85/0.55) 將所得晶圓曝光，而且在曝光後立即

在 120℃ 加熱板上加熱 (PEB)60 秒。此外在 23℃ 將光阻膜以 2.38 質量 % 氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒，以純水清洗 30 秒，然後乾燥而得光阻圖案。

< 聚焦界限 (微米) >

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 90 奈米線與間隙比例的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量 (E_{opt}) 係藉 Hitachi, Ltd. 製造之長度測量 SEM (S-9260) 測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 $\pm 10\%$ 線寬之聚焦深度 (稱爲 "DOF")，而且使用其範圍作為 DOF 值 (微米)。亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度 (160 奈米) 降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 $\pm 10\%$ 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

< 顯影缺陷 >

藉如上之相同方法，以上述 E_{opt} 曝光量將 90 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp. 製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量 (片 / 平方公分)。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1 或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

表 2: ArF

	(A)產酸劑		(B)樹脂		(C)鹼性化合物 Ia		(C)鹼性化合物 Ib		
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	
實例	AR-1	Z-2	4.0	(1)	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	AR-1	Z-2	4.0	(1)	94.9	PEA	0.24	DIA	0.27
	AR-3	Z-2	4.0	(6)	95.5	TEA	0.26	TBA	0.27
	AR-4	Z-40	6.0	(6)	93.5	TMEA	0.20	DHA	0.24
	AR-5	Z-2	4.0	(16)	95.6	NCEA	0.23	DBA	0.20
	AR-6	Z-40	6.0	(7)	93.5	CEA	0.21	DCMA	0.29
	AR-7	Z-2	4.0	(15)	95.5	TEA	0.28	TPA	0.20
	AR-8	Z-40	6.0	(16)	93.4	TMEA	0.23	DIA	0.29
	AR-9	Z-2	4.0	(17)	95.5	PEA	0.40	TOA	0.10
	AR-10	Z-40	6.0	(24)	93.5	CEA	0.23	TBA	0.23
	AR-11	Z-2	4.0	(25)	95.5	TEA	0.25	DHA	0.24
	AR-12	Z-40	6.0	(23)	93.4	TMEA	0.10	DBA	0.40
	AR-13	Z-2	4.0	(22)	95.4	PEA	0.28	DCMA	0.26
	AR-14	Z-40	6.0	(20)	93.4	CEA	0.24	TPA	0.30
	AR-15	Z-2	4.0	(19)	95.5	TEA	0.23	DIA	0.22
	AR-16	Z-40	6.0	(6)	93.3	TMEA	0.29	TOA	0.29
	AR-17	Z-2	4.0	(8)	95.5	NCEA	0.24	TBA	0.26
	AR-18	Z-40	6.0	(18)	93.4	CEA	0.29	DHA	0.25
	AR-19	Z-2	4.0	(25)	95.5	TEA	0.28	DBA	0.22
	AR-20	Z-40	6.0	(20)	93.5	TMEA	0.20	DCMA	0.29
	AR-21	Z-2	4.0	(13)	95.4	PEA	0.24	TPA	0.26
	AR-22	Z-40	6.0	(7)	93.4	CEA	0.28	DIA	0.23
	AR-23	Z-2	4.0	(11)	95.4	TEA	0.27	TOA	0.29
	AR-24	Z-40	6.0	(7)	93.5	TMEA	0.28	TBA	0.22
	AR-25	Z-2	4.0	(24)	95.5	PEA	0.22	DHA	0.27
	AR-26	Z-40	6.0	(17)	93.4	CEA	0.30	DBA	0.22
	AR-27	Z-2	4.0	(4)	95.5	TEA	0.28	DCMA	0.22
	AR-28	Z-40	6.0	(17)	93.4	TMEA	0.30	TPA	0.26
	AR-29	Z-2	4.0	(2)	95.5	PEA	0.27	DCMA	0.22
	AR-30	Z-40	6.0	(3)	93.5	PEA	0.20	DIA	0.24
比較例	ar-1	Z-2	4.0	(1)	95.7	PEA	0.24		
	ar-2	Z-2	4.0	(1)	95.6			DIA	0.27
	ar-3	Z-2	4.0	(1)	95.5	PEA	0.24	DIA	0.27
	ar-4	Z-2	4.0	(1)	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	ar-5	Z-2	4.0	(1)	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27

(續)

	(D)界面活性劑		溶劑				評估結果	
	化合物號碼	(重量份)	溶劑 1	溶劑 2	(混合質量比例)	顯影缺陷 (片)	聚焦界限 (μm)	
實例	AR-1	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	0.27	0.60
	AR-1	W-2	0.55	SL-1	SL-4	70/30	0.75	0.55
	AR-3	W-2	0.02	SL-1	SL-3	60/40	0.26	0.50
	AR-4	W-2	0.07	SL-1	SL-4	70/30	0.46	0.50
	AR-5	W-2	0.02	SL-1	SL-5	60/40	0.39	0.60
	AR-6	W-2	0.05	SL-1	SL-6	90/10	0.58	0.60
	AR-7	W-2	0.05	SL-1	SL-5	70/30	0.27	0.55
	AR-8	W-2	0.03	SL-1	SL-5	70/30	0.58	0.50
	AR-9	W-2	0.03	SL-1	SL-5	70/30	0.58	0.65
	AR-10	W-2	0.03	SL-1	SL-5	70/30	0.24	0.65
	AR-11	W-2	0.03	SL-1	SL-4	70/30	0.45	0.45
	AR-12	W-2	0.06	SL-1	SL-2	60/40	0.38	0.45
	AR-13	W-2	0.04	SL-1	SL-4	60/40	0.81	0.55
	AR-14	W-2	0.03	SL-5	SL-4	60/40	0.40	0.50
	AR-15	W-4	0.06	SL-1	SL-3	90/10	0.44	0.45
	AR-16	W-1	0.06	SL-1	SL-4	70/30	0.53	0.50
	AR-17	W-4	0.05	SL-1	SL-5	70/30	0.35	0.65
	AR-18	W-3	0.05	SL-1	SL-6	60/40	0.39	0.65
	AR-19	W-3	0.02	SL-1	SL-5	60/40	0.24	0.45
	AR-20	W-1	0.04	SL-5	SL-4	90/10	0.58	0.45
	AR-21	W-2	0.06	SL-2	SL-4	60/40	0.38	0.60
	AR-22	W-3	0.07	SL-1	SL-5	70/30	0.78	0.50
	AR-23	W-1	0.03	SL-1	SL-6	60/40	0.90	0.50
	AR-24	W-1	0.03	SL-1	SL-4	60/40	0.64	0.50
	AR-25	W-4	0.03	SL-1	SL-5	70/30	0.68	0.65
	AR-26	W-2	0.04	SL-1	SL-6	60/40	0.62	0.65
	AR-27	W-1	0.02	SL-1	SL-4	60/40	0.85	0.50
	AR-28	W-3	0.06	SL-1	SL-4	60/40	0.76	0.55
	AR-29	W-4	0.05	SL-5	SL-4	90/10	0.26	0.55
	AR-30	W-1	0.02	SL-1	SL-5	70/30	0.87	0.65
比較例	ar-1	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.26	0.40
	ar-2	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.31	0.25
	ar-3			SL-1	SL-4	70/30	2.8	0.40
	ar-4	W-5	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.30	0.35
	ar-5	W-6	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.25	0.35

表中共用之簡寫在以下一起顯示。

胺：

<化合物 (B1)>

PEA： N-苯基二乙醇胺

CEA： N-氰基乙基苯胺

TEA： 三乙醇胺

TMEA： 參 (甲氧基乙氧基) 乙胺

NCEA： N- (2-氰基乙基) -N-乙基苯胺

<化合物 (B2)>

DBA： N,N-二丁基苯胺

DHA： N,N-二己基苯胺

DIA： 2,6-二異丙基苯胺

TBA： 三丁胺

TOA： 三辛胺

DCMA： 二環己基甲胺

TPA： 三戊胺

<界面活性劑>

W-1： PF636 (OMNOVA 製造)

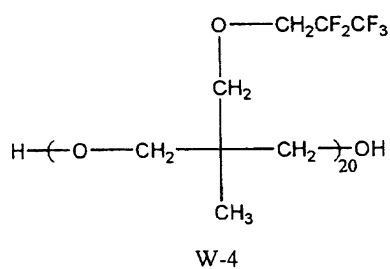
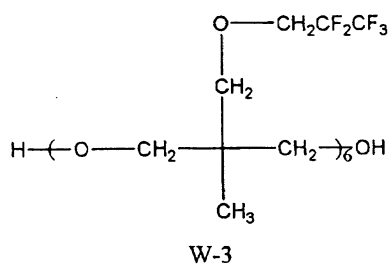
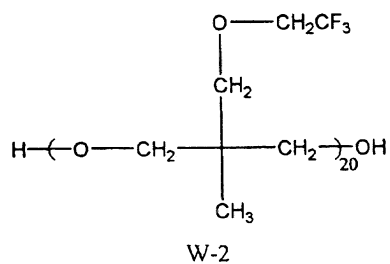
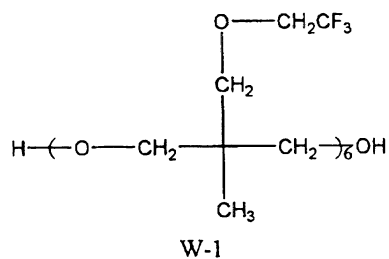
W-2： PF6320 (OMNOVA 製造)

W-3： PF656 (OMNOVA 製造)

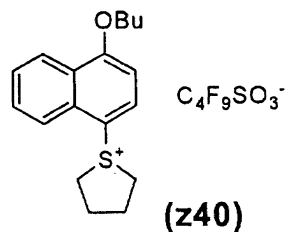
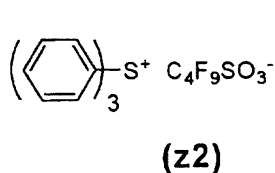
W-4： PF6520 (OMNOVA 製造)

W-5： Megafac F176 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)

W-6： Florad FC430 (Sumitomo 3M Inc. 製造)



PAG :



<溶劑>

SL-1: 丙二醇一甲醚乙酸酯

SL-2: 2-庚酮

SL-3: 乳酸乙酯

SL-4: 丙二醇一甲醚

SL-5: 環己酮

SL-6: γ -丁內酯

由表 2 之結果可知，本發明之感光性組成物在 ArF 曝光具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 SI-1 至 SI-7 及比較例 si-1 至 si-5]

(1) 下光阻層之形成

使用 Tokyo Electron Ltd. 製造之旋塗器 Mark 8，將

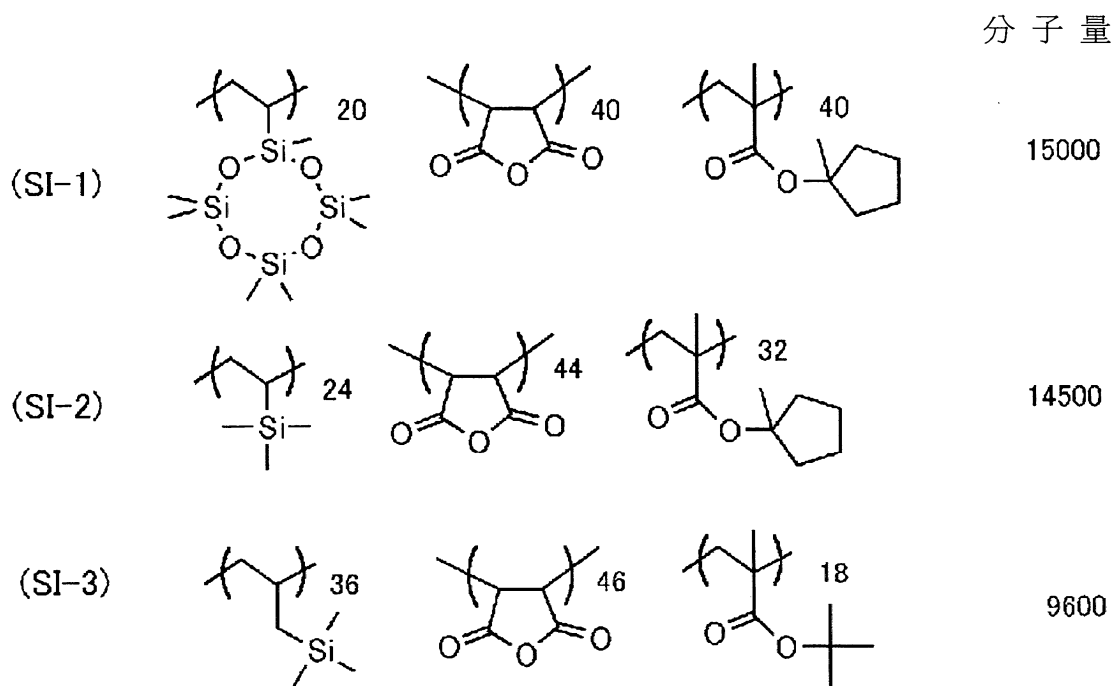
FHi-028DD 光阻 (i-射線用光阻 , Fujifilm Electronic Materials Co., Ltd.製造) 塗覆於 6 吋矽晶圓上 , 及在 90 °C 烘烤 90 秒而得厚 0.55 微米之均勻薄膜。將此薄膜進一步在 200 °C 加熱 3 分鐘而形成厚 0.40 微米之下光阻層。

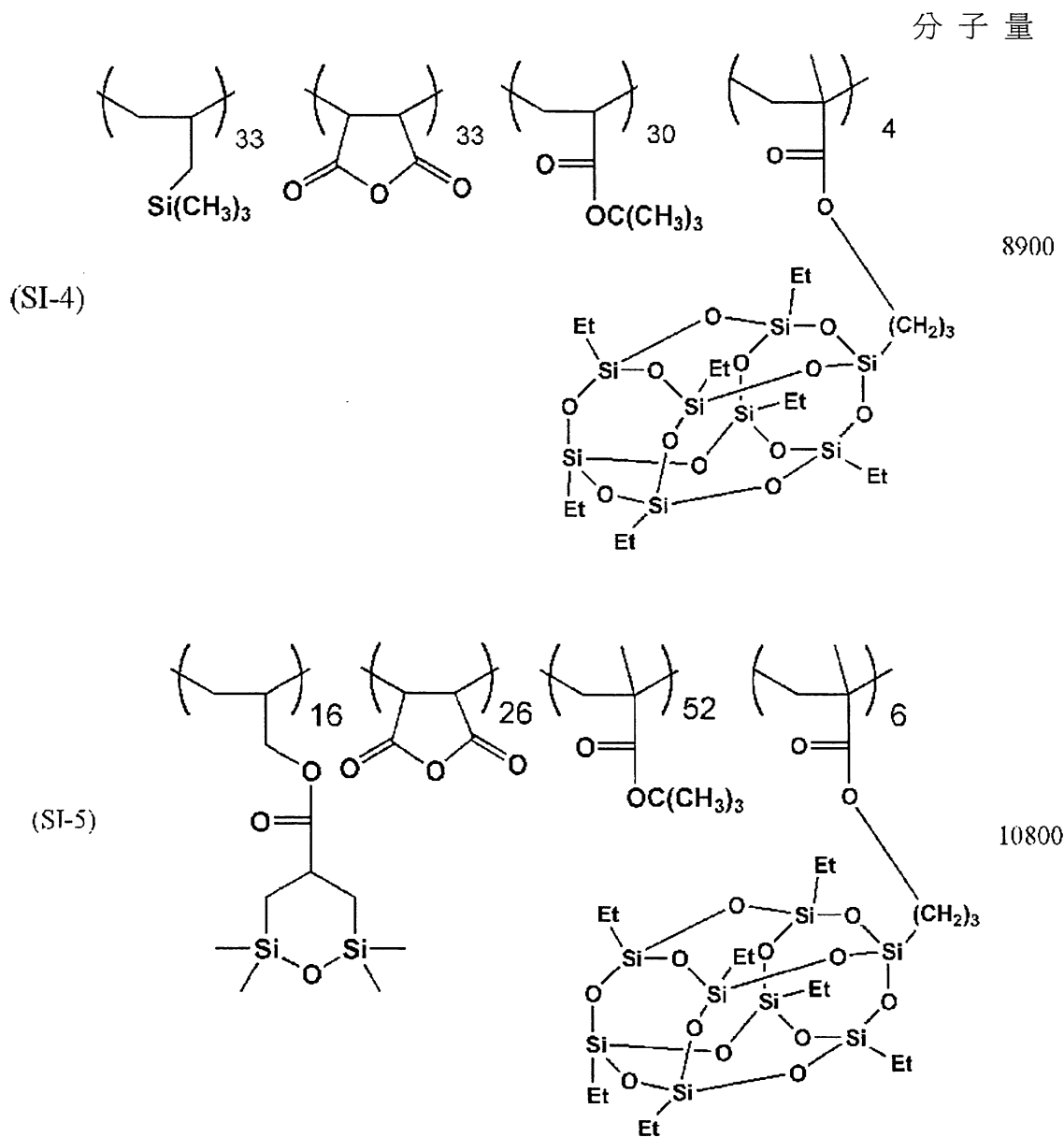
(2) 上光阻層之形成

將以下表 3 所示之成分溶於溶劑而製備固體含量濃度為 11 質量 % 之溶液 , 及將此溶液經孔度為 0.1 微米之薄膜過濾器微過濾而製備上光阻組成物。

將上光阻組成物以相同方式塗覆於下光阻層上 , 及在 130 °C 加熱 90 秒而形成厚 0.20 微米之上光阻層。

以下顯示表 3 中之樹脂 (SI-1) 至 (SI-5)。





(3) 光阻之評估

使用 ArF 準分子雷射掃描器 (PAS5500/1100, ASML 製造, NA: 0.75, σ_o/σ_i : 0.85/0.55) 將所得晶圓曝光。然後將光阻膜在 120°C 加熱 90 秒, 以氫氧化四甲銨顯影劑 (2.38 質量%) 顯影 60 秒, 以蒸餾水清洗及乾燥而形成上層圖案, 及如下評估形成之圖案。

< 聚焦界限 (微米) >

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 90 奈米線與間隙比例

的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量(E_{opt})係藉 Hitachi, Ltd.製造之長度測量 SEM (S-9260)測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 $\pm 10\%$ 線寬之聚焦深度（稱為”DOF”），而且使用其範圍作為 DOF 值（微米）。亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度（160 奈米）降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 $\pm 10\%$ 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

<顯影缺陷>

藉如上之相同方法，以上述 E_{opt} 曝光量將 90 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp.製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量（片/平方公分）。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1 或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

結果示於表 3。

表 3: ArF (含 Si)

	(A)產酸劑		(B)樹脂		(C)鹼性化合物 Ia		(C)鹼性化合物 Ib		
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	
實例	Si-1	Z-2	4.0	Si-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	Si-2	Z-2	4.0	Si-2	94.9	PEA	0.24	DIA	0.27
	Si-3	Z-2	4.0	Si-3	95.5	TEA	0.26	TBA	0.27
	Si-4	Z-2	4.0	Si-4	95.4	TMEA	0.40	DHA	0.10
	Si-5	Z-2	4.0	Si-5	95.6	PEA	0.23	DBA	0.20
	Si-1	Z-2	4.0	Si-1	95.4	NCEA	0.10	DBA	0.40
	Si-2	Z-2	4.0	Si-2	95.0	CEA	0.21	DCMA	0.29
比較例	si-1	Z-2	4.0	Si-1	95.7	PEA	0.24		
	si-2	Z-2	4.0	Si-1	95.6			DIA	0.27
	si-3	Z-2	4.0	Si-1	95.5	PEA	0.24	DIA	0.27
	si-4	Z-2	4.0	Si-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	si-5	Z-2	4.0	Si-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27

(續)

	(D)界面活性劑		溶劑		評估結果			
	化合物號碼	(重量份)	溶劑 1	溶劑 2	(混合質量比例)	顯影缺陷 (片)	聚焦界限 (μm)	
實例	Si-1	W-2	0.10	SL-4	SL-4	70/30	0.42	0.60
	Si-2	W-2	0.55	SL-4	SL-4	70/30	0.61	0.60
	Si-3	W-2	0.02	SL-3	SL-3	60/40	0.59	0.55
	Si-4	W-2	0.07	SL-4	SL-4	70/30	0.46	0.50
	Si-5	W-4	0.02	SL-5	SL-5	60/40	0.55	0.55
	Si-1	W-1	0.10	SL-4	SL-4	70/30	0.52	0.55
	Si-2	W-3	0.55	SL-4	SL-4	70/30	0.49	0.50
比較例	si-1	W-2	0.10	SL-4	SL-4	70/30	1.15	0.35
	si-2	W-2	0.10	SL-4	SL-4	70/30	1.30	0.30
	si-3			SL-4	SL-4	70/30	2.5	0.25
	si-4	W-5	0.10	SL-4	SL-4	70/30	1.35	0.30
	si-5	W-6	0.10	SL-4	SL-4	70/30	1.30	0.30

由表 3 之結果可知，本發明之感光性組成物在作為二層光阻時具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 F2-1 至 F2-13 及比較例 f2-1 至 f2-5]

<光阻之製備及評估>

將表 4 所示之成分溶於溶劑而製備固體含量濃度為 5 質量%之溶液，及將此溶液經 0.1 微米聚乙烯過濾器過濾而製備光阻溶液。將製備之光阻各藉旋塗器塗覆於經六甲基二矽氮處理之矽晶圓上，及在 120°C 真空接觸型加熱板上加熱下乾燥 90 秒後形成厚 120 奈米之光阻膜。使用 F₂ 準分子雷射步進器（157 奈米）將所得光阻膜按圖案曝光，而且在曝光後立即在 120°C 加熱板上加熱 90 秒。此外將光阻膜以 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒且以純水清洗 30 秒而形成線圖案，及如下評估形成之圖案。

<聚焦界限（微米）>

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 90 奈米線與間隙比例的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量 (E_{opt}) 係藉 Hitachi, Ltd. 製造之長度測量 SEM (S-9260) 測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 ±10% 線寬之聚焦深度（稱為 "DOF"），而且使用其範圍作為 DOF 值（微米）。亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度（160 奈米）降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 ±10% 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

<顯影缺陷>

藉如上之相同方法，以上述 Eopt 曝光量將 90 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp. 製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量（片/平方公分）。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1 或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

結果示於表 4。

表 4: F₂

	(A)產酸劑		(B)樹脂		(C)鹼性化合物 Ia		(C)鹼性化合物 Ib		
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	
實例	F2-1	Z-2	4.0	FII-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	F2-2	Z-2	4.0	FII-2	94.9	PEA	0.24	DIA	0.27
	F2-3	Z-2	4.0	FII-3	95.5	TEA	0.26	TBA	0.27
	F2-4	Z-40	6.0	FII-4	93.5	TMEA	0.20	DHA	0.24
	F2-5	Z-2	4.0	FII-5	95.6	PEA	0.23	DBA	0.20
	F2-6	Z-2	4.0	FII-6	95.4	NCEA	0.24	DIA	0.27
	F2-7	Z-2	4.0	FII-7	95.0	PEA	0.40	DIA	0.10
	F2-8	Z-40	6.0	FII-8	93.5	PEA	0.23	DBA	0.20
	F2-9	Z-2	4.0	FII-9	95.5	CEA	0.21	DCMA	0.29
	F2-10	Z-40	6.0	FII-10	93.4	TMEA	0.26	DBA	0.28
比較例	F2-1	Z-2	4.0	FII-1	95.4	NCEA	0.28	DCMA	0.26
	F2-2	Z-40	6.0	FII-2	93.5	TEA	0.28	DBA	0.22
	F2-3	Z-2	4.0	FII-3	95.0	TMEA	0.20	DCMA	0.29
	f2-1	Z-2	4.0	FII-1	95.7	PEA	0.24		
	f2-2	Z-2	4.0	FII-1	95.6			DIA	0.27
	f2-3	Z-2	4.0	FII-1	95.5	PEA	0.24	DIA	0.27
	f2-4	Z-2	4.0	FII-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27
	f2-5	Z-2	4.0	FII-1	95.4	PEA	0.24	DIA	0.27

(續)

	(D)界面活性劑		溶劑			評估結果	
	化合物號碼	(重量份)	溶劑 1	溶劑 2	(混合質量比例)	顯影缺陷 (片)	聚焦界限(μm)
實例	F2-1	0.10	SL-1	SL-4	70/30	0.34	0.55
	F2-2	0.55	SL-1	SL-4	70/30	0.27	0.50
	F2-3	0.02	SL-1	SL-3	60/40	0.30	0.55
	F2-4	0.07	SL-1	SL-4	70/30	0.49	0.50
	F2-5	0.02	SL-1	SL-5	60/40	0.54	0.55
	F2-6	0.10	SL-1	SL-4	70/30	0.54	0.55
	F2-7	0.55	SL-1	SL-4	70/30	0.39	0.50
	F2-8	0.04	SL-1	SL-2	60/40	0.29	0.50
	F2-9	0.03	SL-1	SL-4	60/40	0.22	0.55
	F2-10	0.06	SL-5	SL-4	60/40	0.51	0.55
比較例	f2-1	0.06	SL-1	SL-3	90/10	0.80	0.50
	f2-2	0.05	SL-1	SL-4	70/30	0.52	0.50
	f2-3	0.55	SL-1	SL-5	70/30	0.85	0.55
	f2-1	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.27	0.25
	f2-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.48	0.25
	f2-3		SL-1	SL-4	70/30	2.3	0.25
f2-4	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.29	0.20	
f2-5	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.15	0.20	

由表 4 之結果可知，本發明之感光性組成物在以 F₂ 準分子雷射曝光時亦具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 KrP-1 至 KrP-14 及比較例 krp-1 至 krp-5]

<光阻之製備>

將以下表 6 所示之成分溶於溶劑，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器過濾而製備固體內容物濃度為 14 質量%之正型光阻溶液。藉以下方法評估製備之正型光阻溶液，及結果示於表 6。

表 6 中各樹脂 (R-2) 至 (R-27) 之莫耳比例及重量平均分子量示於以下表 5。組成各樹脂 (R-2) 至 (R-27) 之重複單元為以上例示者。

表 5

樹脂	重複單元之莫耳比例 (對應左起之次序)	重量平均分子量
R-2	60/40	12000
R-7	60/30/10	18000
R-8	60/20/20	12000
R-9	10/50/40	13000
R-14	75/25	12000
R-17	10/70/20	15000
R-19	10/70/20	11000
R-22	70/30	12000
R-23	10/60/30	8000
R-24	50/20/30	16000
R-25	10/70/20	13000
R-27	70/10/20	12000

<光阻之評估>

將製備之正型光阻溶液藉旋塗器均勻地塗覆於經六甲基二矽氮處理之矽基板上，及在 120°C 加熱板上加熱下乾燥 90 秒而形成厚 0.4 微米之光阻膜。使用 KrF 準分子雷射掃描器（PAS5500/850C，ASML 製造，波長：248 奈米，NA: 0.75， σ : 0.80）將此光阻膜經線與間隙光罩曝光，而且在曝光後立即在 110°C 加熱板上加熱 90 秒。此外在 23°C 將光阻膜以 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒，以純水清洗 30 秒，及乾燥而形成線圖案。

<聚焦界限（微米）>

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 200 奈米線與間隙比例的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量 (E_{opt}) 係藉 Hitachi, Ltd. 製造之長度測量 SEM (S-9260) 測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 $\pm 10\%$ 線寬之聚焦深度（稱為 "DOF"），而且使用其範圍作為 DOF 值（微米）。亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度（160 奈米）降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 $\pm 10\%$ 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

<顯影缺陷>

藉如上之相同方法，以上述 E_{opt} 曝光量將 200 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp. 製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量（片/平方公分）。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1 或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

結果示於表 6。

表 6: KrF

	(A)產酸劑		(B)樹脂		(C)鹼性化合物 Ia		(C)鹼性化合物 Ib			
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)		
實例	KrP-1	Z-2	4.0	R-7	95.4	0.24	PEA	0.24	DIA	0.27
	KrP-2	Z-2	4.0	R-8	94.9	0.24	PEA	0.24	DIA	0.27
	KrP-3	Z-2	4.0	R-9	95.5	0.26	TEA	0.26	TBA	0.27
	KrP-4	Z-40	6.0	R-14	93.5	0.20	TMEA	0.20	DHA	0.24
	KrP-5	Z-2	4.0	R-17	95.6	0.23	PEA	0.23	DBA	0.20
	KrP-6	Z-40	6.0	R-27	93.4	0.21	CEA	0.21	DCMA	0.29
	KrP-7	Z-2	4.0	R-23	95.0	0.28	TEA	0.28	TPA	0.20
	KrP-8	Z-40	6.0	R-24	93.4	0.23	TMEA	0.23	DIA	0.29
	KrP-9	Z-2	4.0	R-25	95.5	0.45	NCEA	0.45	TOA	0.05
	KrP-10	Z-40	6.0	R-22	93.5	0.23	CEA	0.23	TBA	0.23
	KrP-11	Z-2	4.0	R-7	95.5	0.25	TEA	0.25	DHA	0.24
	KrP-12	Z-40	6.0	R-8	93.4	0.26	TMEA	0.26	DBA	0.28
	KrP-13	Z-2	4.0	R-9	94.9	0.28	PEA	0.28	DCMA	0.26
	KrP-14	Z-40	6.0	R-7	93.4	0.24	CEA	0.24	TPA	0.30
比較例	krp-1	z-2	4.0	R-7	95.7	0.24	PEA	0.24		
	krp-2	Z-2	4.0	R-7	95.6				DIA	0.27
	krp-3	Z-2	4.0	R-7	95.5	0.24	PEA	0.24	DIA	0.27
	krp-4	Z-2	4.0	R-7	95.4	0.24	PEA	0.24	DIA	0.27
	krp-5	Z-2	4.0	R-7	95.4	0.24	PEA	0.24	DIA	0.27

(續)

	(D)界面活性劑		溶劑			評估結果		
	化合物號碼	(重量份)	溶劑 1	溶劑 2	(混合質量比例)	顯影缺陷 (片)	聚焦界限(μm)	
實例	KrP-1	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	0.24	0.65
	KrP-2	W-2	0.55	SL-1	SL-4	70/30	0.53	0.70
	KrP-3	W-2	0.02	SL-1	SL-3	60/40	0.69	0.65
	KrP-4	W-2	0.07	SL-1	SL-4	70/30	0.86	0.60
	KrP-5	W-4	0.02	SL-1	SL-5	60/40	0.76	0.60
	KrP-6	W-1	0.10	SL-1	SL-6	90/10	0.80	0.60
	KrP-7	W-3	0.55	SL-1	SL-5	70/30	0.72	0.65
	KrP-8	W-2	0.04	SL-1	SL-5	70/30	0.34	0.70
	KrP-9	W-2	0.03	SL-1	SL-5	70/30	0.56	0.65
	KrP-10	W-4	0.06	SL-1	SL-5	70/30	0.73	0.65
	KrP-11	W-1	0.06	SL-1	SL-4	70/30	0.95	0.60
	KrP-12	W-4	0.05	SL-1	SL-2	60/40	0.25	0.55
	KrP-13	W-3	0.55	SL-1	SL-4	60/40	0.48	0.70
	KrP-14	W-2	0.03	SL-5	SL-4	60/40	0.83	0.60
比較例	krp-1	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.56	0.40
	krp-2	W-2	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.45	0.35
	krp-3			SL-1	SL-4	70/30	2	0.35
	krp-4	W-5	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.27	0.35
	krp-5	W-6	0.10	SL-1	SL-4	70/30	1.69	0.40

由表 6 之結果可知，本發明之感光性組成物在作為 KrF 準分子雷射曝光之正形光阻組成物時亦具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 KrN-1 至 KrN-14 及比較例 krn-1 至 krn-5]

<光阻之製備>

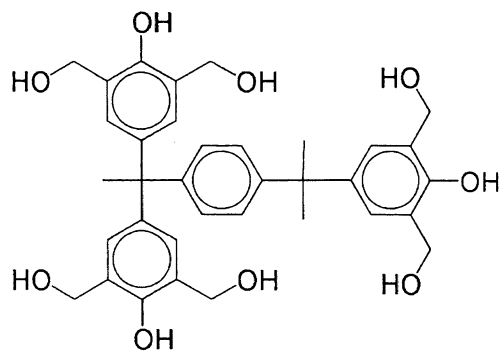
將表 7 所示之成分溶於溶劑，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器過濾而製備固體含量濃度為 14 質量%之負型光阻溶液。以如實例 KrP-1 之相同方式評估製備之負型光阻溶液，及結果示於表 7。

表 7 之各鹼溶性樹脂的結構、分子量及分子量分布示於以下。

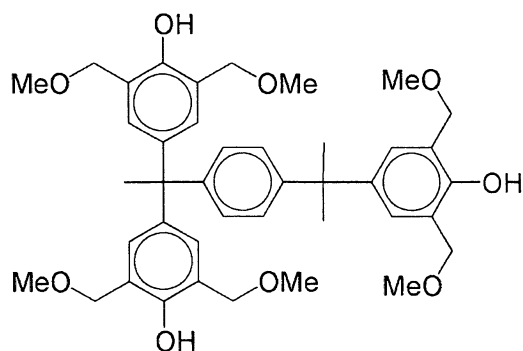
		Mw	Mw/Mn
P-1		17000	2.15
P-2		16000	2.30
P-3		19000	2.2
P-4		12000	1.2
P-5		21000	2.1
P-6		6000	1.2

Nippon Soda Co., Ltd.
製造之VP-5000

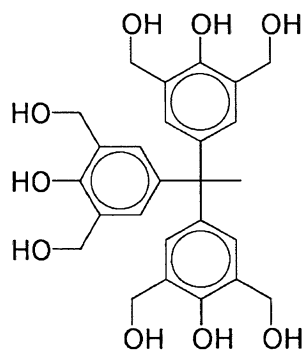
表 7 之交聯劑的結構示於以下。



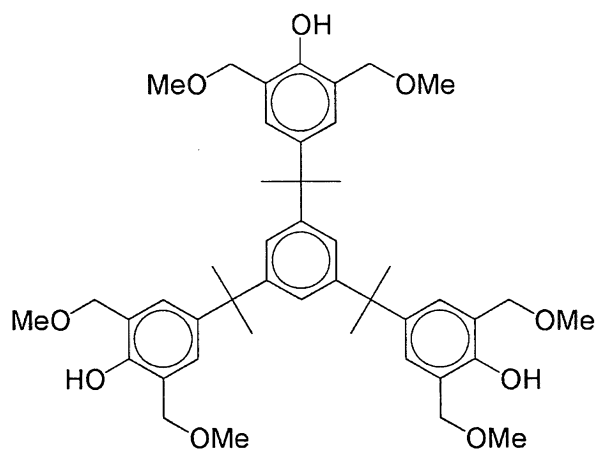
CL-1



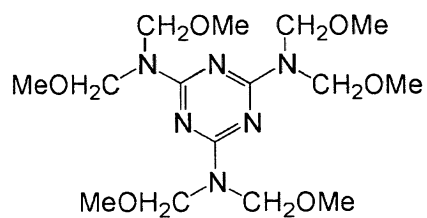
CL-2



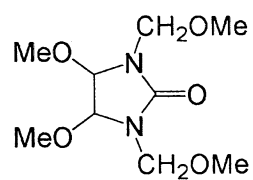
CL-3



CL-4



CL-5



CL-6

表 7: 負型 (K r F)

	(A)產酸劑		(B)樹脂		(C)鹼性化合物 Ia		(C)鹼性化合物 Ib		
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	
實例	KrN-1	Z-2	4.0	P-1	75.4	0.24	PEA	DIA	0.27
	KrN-2	Z-2	4.0	P-2	64.9	0.24	PEA	DIA	0.27
	KrN-3	Z-2	4.0	P-3	70.5	0.26	TEA	TBA	0.27
	KrN-4	Z-40	6.0	P-4	73.5	0.20	TMEA	DHA	0.24
	KrN-5	Z-2	4.0	P-5	72.6	0.23	PEA	DBA	0.20
	KrN-6	Z-40	6.0	P-6	61.4	0.35	CEA	DCMA	0.15
	KrN-7	Z-2	4.0	P-6	71.0	0.28	TEA	TPA	0.20
	KrN-8	Z-40	6.0	P-5	75.4	0.23	TMEA	DIA	0.29
	KrN-9	Z-2	4.0	P-6	80.4	0.28	NCEA	TOA	0.25
	KrN-10	Z-40	6.0	P-6	72.5	0.23	CEA	TBA	0.23
	KrN-11	Z-2	4.0	P-1	75.5	0.25	TEA	DHA	0.24
	KrN-12	Z-40	6.0	P-2	68.5	0.15	NCEA	DBA	0.35
	KrN-13	Z-2	4.0	P-3	70.9	0.28	PEA	DCMA	0.26
	KrN-14	Z-40	6.0	P-1	70.4	0.24	CEA	TPA	0.30
比較例	krn-1	z-2	4.0	P-1	75.7	0.24	PEA		
	krn-2	Z-2	4.0	P-1	74.6			DIA	0.27
	krn-3	Z-2	4.0	P-1	72.5	0.24	PEA	DIA	0.27
	krn-4	Z-2	4.0	P-1	71.4	0.24	PEA	DIA	0.27
	krn-5	Z-2	4.0	P-1	70.4	0.24	PEA	DIA	0.27

(續)

	(D)界面活性劑		交聯劑		溶劑			評估結果	
	化合物號碼	(重量份)	化合物號碼	(重量份)	溶劑 1	溶劑 2	(混合質量比例)	顯影缺陷 (片)	聚焦界限(μm)
實例	KrN-1	W-2	CL-1	20.0	SL-1	SL-4	70/30	0.30	0.65
	KrN-2	W-2	CL-2	30.0	SL-1	SL-4	70/30	0.36	0.65
	KrN-3	W-2	CL-3	25.0	SL-1	SL-3	60/40	0.77	0.60
	KrN-4	W-2	CL-4	20.0	SL-1	SL-4	70/30	0.41	0.55
	KrN-5	W-4	CL-5	23.0	SL-1	SL-5	60/40	0.36	0.60
	KrN-6	W-1	CL-6	32.0	SL-1	SL-6	90/10	0.35	0.55
	KrN-7	W-3	CL-1	24.0	SL-1	SL-5	70/30	0.32	0.70
	KrN-8	W-2	CL-2	18.0	SL-1	SL-5	70/30	0.56	0.70
	KrN-9	W-2	CL-2	15.0	SL-1	SL-5	70/30	0.72	0.65
	KrN-10	W-4	CL-4	21.0	SL-1	SL-5	70/30	0.45	0.60
	KrN-11	W-1	CL-4	20.0	SL-1	SL-4	70/30	0.58	0.55
	KrN-12	W-4	CL-1	25.0	SL-1	SL-2	60/40	0.48	0.60
	KrN-13	W-3	CL-1	24.0	SL-1	SL-4	60/40	0.76	0.55
	KrN-14	W-2	CL-5	23.0	SL-5	SL-4	60/40	0.69	0.60
比較例	krn-1	W-2	CL-1	20.0	SL-1	SL-4	70/30	1.80	0.35
	krn-2	W-2	CL-1	21.0	SL-1	SL-4	70/30	1.20	0.35
	krn-3		CL-1	23.0	SL-1	SL-4	70/30	2.5	0.40
	krn-4	W-5	CL-1	24.0	SL-1	SL-4	70/30	1.22	0.35
	krn-5	W-6	CL-1	25.0	SL-1	SL-4	70/30	1.30	0.40

由表 7 之結果可知，本發明之感光性組成物在作為 KrF 準分子雷射曝光之負型光阻組成物時亦具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 EBP-1 至 EBP-14 及比較例 ebp-1 至 ebp-5]

<光阻之製備>

將表 6 所示之成分溶於溶劑，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器過濾而製備固體含量濃度為 12 質量%之正型光阻溶液。藉以下方法評估製備之正型光阻溶液，及結果示於表 8。

<光阻之評估>

將製備之正型光阻溶液藉旋塗器均勻地塗覆在經六甲基二矽氮處理之矽基板上，及在 120°C 加熱板上加熱下乾燥 60 秒而形成厚 0.3 奈米之光阻膜。將此光阻膜以 Nikon Corp. 製造之電子束凸版微影術系統照射(加速電壓：100 keV)，而且在照射後立即在 110°C 加熱板上加熱 90 秒。此外將光阻膜在 23°C 以濃度為 2.38 質量%之氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒，以純水清洗 30 秒，然後乾燥而形成線與間隙圖案。

<聚焦界限(微米)>

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 100 奈米線與間隙比例的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量(E_{opt})係藉 Hitachi, Ltd. 製造之長度測量 SEM (S-9260) 測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 $\pm 10\%$ 線寬之聚焦深度(稱為"DOF")，而且使用其範圍作為 DOF 值(微米)。

亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度（160 奈米）降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 $\pm 10\%$ 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

<顯影缺陷>

藉如上之相同方法，以上述 Eopt 曝光量將 100 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp. 製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量（片/平方公分）。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1 或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

表 8：EB（正型）

		評估結果	
		顯影缺陷（片）	聚焦界限(μm)
實例	EBP-1	0.76	0.55
	EBP-2	0.76	0.60
	EBP-3	0.33	0.55
	EBP-4	0.38	0.70
	EBP-5	0.74	0.70
	EBP-6	0.63	0.60
	EBP-7	0.29	0.55
	EBP-8	0.56	0.60
	EBP-9	0.63	0.65
	EBP-10	0.68	0.60
	EBP-11	0.33	0.55
	EBP-12	0.54	0.60
	EBP-13	0.52	0.60
	EBP-14	0.66	0.60
比較例	ebp-1	1.2	0.40
	ebp-2	1.3	0.35
	ebp-3	1.4	0.40
	ebp-4	1.9	0.35
	ebp-5	1.2	0.3

由表 8 之結果可知，本發明之感光性組成物在作為電子束照射之正型光阻組成物時亦具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 EBN-1 至 EBN-14 及比較例 ebn-1 至 ebn-5]

<光阻之製備>

將表 7 所示之成分溶於溶劑，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器過濾而製備固體含量濃度為 12 質量%之負型光阻溶液。藉以下方法評估製備之負型光阻溶液，及結果示於表 9。

<光阻之評估>

將製備之負型光阻溶液藉旋塗器均勻地塗覆在經六甲基二矽氮處理之矽基板上，及在 120°C 加熱板上加熱下乾燥 60 秒而形成厚 0.3 奈米之光阻膜。將此光阻膜以 Nikon Corp. 製造之電子束凸版微影術系統照射（加速電壓：100 keV），而且在照射後立即在 110°C 加熱板上加熱 90 秒。此外將光阻膜在 23°C 以濃度為 2.38 質量%之氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒，以純水清洗 30 秒，然後乾燥而形成線與間隙圖案。

<聚焦界限（微米）>

用於評估之光阻圖案為具 1:1 之 100 奈米線與間隙比例的稠密圖案。用於再製以上光罩大小之曝光量 (E_{opt}) 係藉 Hitachi, Ltd. 製造之長度測量 SEM (S-9260) 測定，測量在聚焦波動藉以上 E_{opt} 可再製 90 奈米 $\pm 10\%$ 線寬之聚焦深度（稱為 "DOF"），而且使用其範圍作為 DOF 值（微米）。亦在圖案薄膜厚度自光阻塗覆時薄膜厚度（160 奈米）降低 5% 或更大時，將其判為薄膜損失，而且即使圖案線寬仍在 90 奈米 $\pm 10\%$ 內，將其定為未再製目標圖案線寬。

<顯影缺陷>

藉如上之相同方法，以上述 E_{opt} 曝光量將 100 奈米圖案在晶圓面之 78 處曝光。此時曝光面積總共 205 平方公分。藉 KLA Tencor Corp. 製造之 KLA-2360 測量所得具圖案晶圓之顯影缺陷數量，而且將測量之數值除以曝光面積所得之值定義為顯影缺陷之數量（片/平方公分）。

在顯影缺陷之數量為 1 或更大時，其為無用程度。1

或更小之值表示改良。1 或更小之改良程度顯示改良按 0.8 至小於 1 之值、0.6 至小於 0.8 之值、0.4 至小於 0.6 之值、及 0.2 至小於 0.4 之值的次序增加。

表 9：EB（負型）

		評估結果	
		顯影缺陷（片）	聚焦界限(μm)
實例	EBN-1	0.74	0.60
	EBN-2	0.56	0.55
	EBN-3	0.88	0.70
	EBN-4	0.63	0.70
	EBN-5	0.35	0.60
	EBN-6	0.23	0.70
	EBN-7	0.59	0.60
	EBN-8	0.89	0.55
	EBN-9	0.59	0.70
	EBN-10	0.23	0.70
	EBN-11	0.33	0.55
	EBN-12	0.38	0.60
	EBN-13	0.63	0.60
	EBN-14	0.24	0.60
比較例	ebn-1	1.6	0.40
	ebn-2	1.6	0.35
	ebn-3	1.2	0.35
	ebn-4	1.6	0.40
	ebn-5	1.3	0.35

由表 9 之結果可知，本發明之感光性組成物在作為電子束照射之負型光阻組成物時亦具有優良之性能而確保較少之顯影缺陷及寬聚焦界限。

[實例 EUVP-1 至 EUVP-14 及比較例 euvp-1 至 euvp-5]

<光阻之製備>

將表 6 所示之成分溶於溶劑，及將所得溶液經 0.1 微米聚四氟乙烯過濾器過濾而製備固體含量濃度為 8 質量%之正型光阻溶液。如下評估製備之正型光阻溶液。

<光阻之評估>

將製備之正型光阻溶液藉旋塗器均勻地塗覆在經六甲基二矽氮處理之矽基板上，及在 120℃ 加熱板上加熱下乾燥 60 秒而形成 0.15 奈米之光阻膜。使用 EUV 光（波長：13 奈米）使所得光阻膜接受表面曝光，其在 0 至 10.0 毫焦耳之範圍內以 0.5 毫焦耳分段改變曝光量，及在 110℃ 烘烤 90 秒。然後使用 2.38 質量%氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液測量在各曝光量之溶解速率而得到敏感度曲線。將在此敏感度曲線上光阻之溶解速率飽和時之曝光量定義為敏感度，亦由敏感度曲線之直線部份的梯度計算溶解對比（ γ 值）。 γ 值越大則溶解對比越優良。

評估結果示於以下表 10。

表 10：EUV

		評估結果	
		敏感度(mJ/cm ²)	γ 值
實例	EUVP-1	2.1	11.4
	EUVP-2	1.9	10.1
	EUVP-3	2.3	11.9
	EUVP-4	2.1	11.6
	EUVP-5	2.4	10.5
	EUVP-6	2.3	12.2
	EUVP-7	2.4	11.3
	EUVP-8	2.1	11.2
	EUVP-9	2.3	11.1
	EUVP-10	2.0	12.0
	EUVP-11	2.4	12.5
	EUVP-12	1.9	10.0
	EUVP-13	2.0	12.3
	EUVP-14	2.0	12.7
比較例	euvp-1	3.5	7.30
	euvp-2	3.6	7.00
	euvp-3	3.0	9.50
	euvp-4	3.0	9.50
	euvp-5	3.2	9.50

由表 10 之結果可知，相較於比較例之組成物，本發明之光阻組成物在 EUV 光照射之特性評估中呈現高敏感度及高對比且優良。

(浸漬曝光)

<光阻之製備>

將各實例 Ar-1 至 Ar-30 之光阻成分溶於溶劑而製備固體含量濃度為 7 質量%之溶液，及將此溶液經 0.1 微米聚乙烯過濾器過濾而製備正型光阻溶液。藉以下方法評估製備之正型光阻溶液。

<解析度之評估>

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.製造) 塗覆在矽晶圓上，及在 205℃ 烘烤 60 秒而形成 78 奈米抗反射塗層。將製備之光阻組成物塗覆在此薄膜上且在 115℃ 烘烤 60 秒而形成 130 奈米光阻膜。使用純水作為浸漬液而使如此得到之晶圓接受二光束干涉曝光 (濕曝光)。在圖式所示之二光束干涉曝光 (濕式) 中，使用雷射 1、光圈 2、快門 3、三個反射鏡 4、5 與 6、及聚光透鏡 7，將具抗反射膜與光阻膜之晶圓 10 經稜鏡 8 與浸漬液體 (純水) 曝光。所使用雷射 1 之波長為 193 奈米，而且使用形成 65 奈米線與間隙圖案之稜鏡 8。在曝光後立即將光阻膜在 115℃ 加熱 90 秒。此外將光阻膜以氫氧化四甲銨水溶液 (2.38 質量%) 顯影 60 秒，以純水沖洗並旋轉乾燥。藉掃描電子顯微鏡 (S-9260, Hitachi Ltd.製造) 觀察所得光阻圖案，結果解析 65 奈米線與間隙圖案。

明顯可知，本發明之感光性組成物亦在通過浸漬液體之曝光呈現良好之影像形成能力。

本申請案係基於 2006 年 9 月 27 日提出之日本專利申請案 JP 2006-263216 號，其全部內容在此併入作為參考，如同完全敘述。

雖然本發明已在以上關於較佳具體實施例及其修改而敘述，熟悉此技藝者應了解，這些較佳具體實施例可進行其他之變動及修改而不背離本發明之範圍及精神。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為二光束干涉曝光測試設備之略示圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---------|--------------|
| 1 | 雷射 |
| 2 | 光圈 |
| 3 | 快門 |
| 4, 5, 6 | 反射鏡 |
| 7 | 聚光透鏡 |
| 8 | 稜鏡 |
| 9 | 浸漬溶液 |
| 10 | 具抗反射膜及光阻膜之晶圓 |
| 11 | 晶圓台 |

五、中文發明摘要：

一種感光性組成物含：一種在以光化射線或輻線照射時可產生酸之化合物；一種由在此定義之式(I-a)表示之鹼性化合物；一種由在此定義之式(I-b)表示之鹼性化合物；及一種由在此定義之式(II)表示之界面活性劑。

六、英文發明摘要：

A photosensitive composition contains: a compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation; a basic compound represented by the formula (I-a) as defined herein; a basic compound represented by the formula (I-b) as defined herein; and a surfactant represented by the formula (II) as defined herein.

十、申請專利範圍：

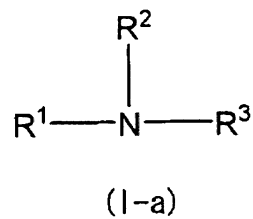
1. 一種感光性組成物，其包括：

在以光化射線或輻線照射時可產生酸之化合物；

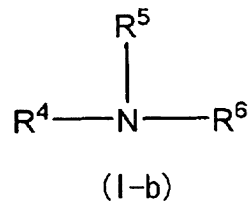
由下式 (I-a) 表示之鹼性化合物；

由下式 (I-b) 表示之鹼性化合物；及

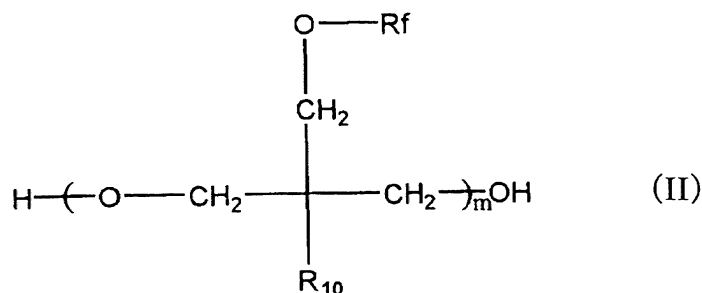
由下式 (II) 表示之界面活性劑：



其中 R^1 、 R^2 與 R^3 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或雜芳基，及 R^1 、 R^2 與 R^3 至少之一具有極性基；

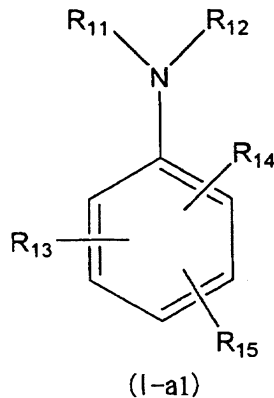


其中 R^4 、 R^5 與 R^6 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及 R^4 、 R^5 與 R^6 均無極性基；



其中 R_{10} 表示氫原子或烷基， Rf 表示氟烷基或氟烷基羰基，及 m 表示 1 至 50 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其進一步包括在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂。
3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其進一步包括可溶於鹼顯影劑之樹脂，及在酸作用下可與可溶於鹼顯影劑之樹脂交聯之酸交聯劑。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項任一項之感光性組成物，其中由式 (I-a) 表示之鹼性化合物為由下式 (I-a1) 表示之化合物：



其中 R^{11} 與 R^{12} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或雜芳基， R^{13} 、 R^{14} 與 R^{15} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、與 R^{15} 至少之一具有極性基。

5. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂具有經基苯乙烯結構單元。
6. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂含具有單環或多環脂環烴結構之重複單元。
7. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用

下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂含具有醇系羥基之重複單元。

8. 如申請專利範圍第 7 項之感光性組成物，其中具有醇系羥基之重複單元具有單羥基金剛烷結構、二羥基金剛烷結構或三羥基金剛烷結構。

9. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂含具有內酯結構之重複單元。

10. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂含至少一種甲基丙烯酸酯為主重複單元及至少一種丙烯酸酯為主重複單元。

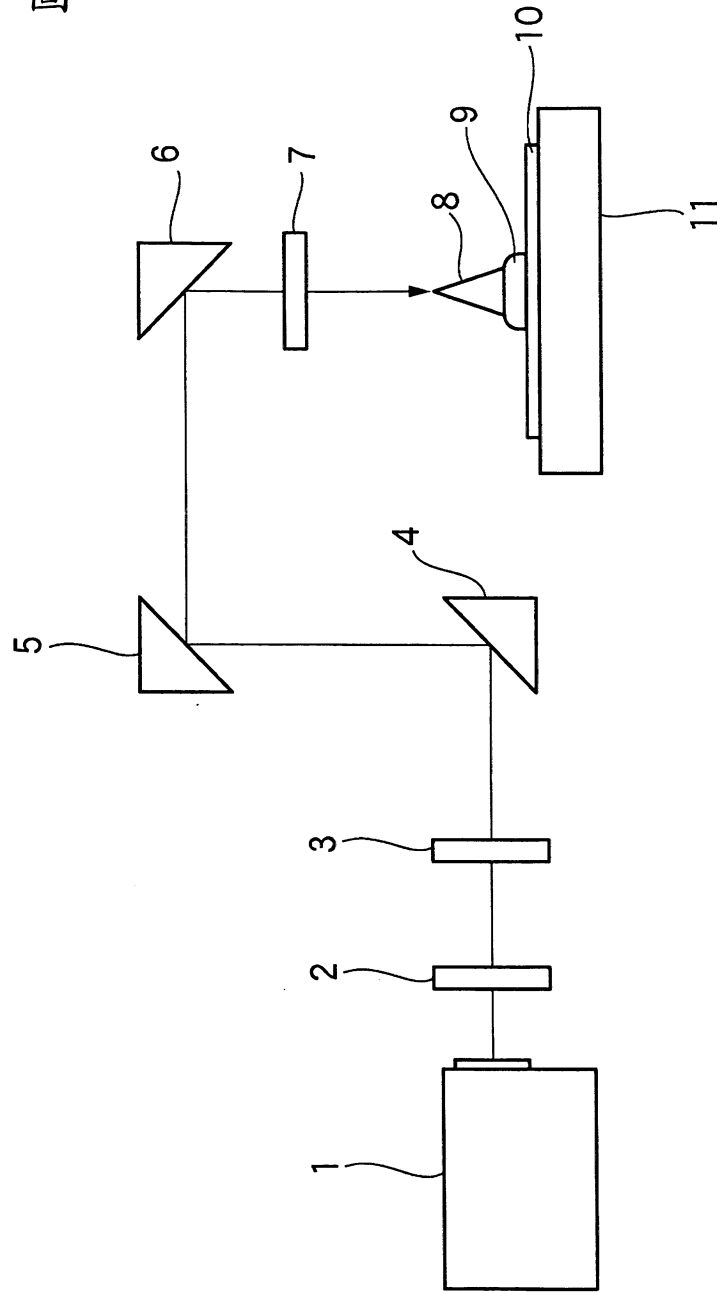
11. 如申請專利範圍第 2 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂在主鏈或側鏈中具有氟原子。

12. 如申請專利範圍第 11 項之感光性組成物，其中在酸作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂具有六氟-2-丙醇結構。

13. 一種圖案形成方法，其包括：由申請專利範圍第 1 至 3 及 5 至 12 項任一項之感光性組成物形成薄膜；及將薄膜曝光並顯影。

十一、圖式：

第 1 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：

無。