



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I491990 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100139759

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

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

H01L21/027 (2006.01)

H01L21/265 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/02 日本

2010-246185

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；船津顯之 FUNATSU, KENJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 2003-01846

TW 2010-39073A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：10 共 97 頁

(54)名稱

圖型之形成方法

PATTERN FORMING PROCESS

(57)摘要

本發明的解決手段在於一種圖型之形成方法，其含有：將含有以重複單位的 20 ~ 100 莫耳%之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的高分子化合物之第 1 正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜之步驟；於第 1 光阻膜上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3 ~ 8 的烷醇為溶劑的第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜之步驟；及，藉由高能量線進行曝光，烘烤後，使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像而形成光阻圖型之步驟。

效果為若藉由本發明的圖型之形成方法，則可在顯像後使基板面開口。

於本發明中，與第 2 層光阻膜單獨的情況比較下，以顯像後的光阻圖型為光罩，可更提高將基板蝕刻加工，或打入離子時的耐性。

A resist pattern is formed by coating a first positive resist composition comprising a polymer comprising 20-100 mol% of aromatic group-containing recurring units and adapted to turn alkali soluble under the action of an acid onto a substrate to form a first resist film, coating a second positive resist composition comprising a C₃-C₈ alkyl alcohol solvent which does not dissolve the first resist film on the first resist film to form a second resist film, exposing, baking, and developing the first and second resist films simultaneously with a developer.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於圖型之形成方法，其係在基板上形成對曝光波長具有高吸收的第 1 光阻膜，在其上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3~8 的烷醇為溶劑的第 2 光阻材料，以形成第 2 光阻膜，藉由曝光、顯像，同時形成第 1 與第 2 光阻圖型。

【先前技術】

近年來，有以形成 CMOS 裝置的 p 井與 n 井用之 KrF 光阻膜為光罩，將離子打入而形成之情況，但隨著光阻圖型的微細化之進行，檢討 ArF 光阻膜，為了更微細化，亦提唱 ArF 液浸微影術。為了離子的植入，必須出現光阻膜的基礎部分之基板面。於光阻膜之下，若防反射膜（BARC）層存在，則離子會被 BARC 層所捕捉。然而，若無 BARC 層而將光阻膜圖型化，則因基板反射而發生駐波，在顯像後的光阻圖型之側壁會產生強的凹凸。為了藉由平滑化而使駐波所造成的凹凸成為光滑，採用能產生用於增大酸之擴散的酸容易擴散之分子量小的酸之酸產生劑（PAG）或高溫 PEB 係被認為有效果。於 KrF 曝光的離子植入光阻膜所解析的 200~300nm 之尺寸中，雖然不會因酸擴散之增大而解析性變差，但於 ArF 曝光的離子植入光阻膜所解析的 200nm 以下之尺寸中，由於因酸的擴散而解析性變差，或近接偏壓變大而不宜。

藉由使光阻膜本身具有吸收而防止駐波的發生之加有染料的光阻材料，係最古典的方法，可由 i 線或 g 線的酚醛清漆光阻材料來檢討。作為 ArF 曝光所用的吸收成分，進行將苯環導入基礎聚合物中，或具有苯環的添加劑之檢討。然而，無法藉由吸收成分而完全防止駐波，若增大吸收，則雖然駐波減低，但發生光阻圖型的截面成為梯形的錐形形狀之問題。

亦檢討在光阻膜的上層設置防反射膜（TARC）。TARC 雖然在駐波的減低有效果，但沒有防止基板的凹凸所致的光暈之效果。TARC 的折射率理想的為光阻膜的折射率之平方根，但由於 ArF 光阻膜所用的甲基丙烯酸酯在波長 193nm 的折射率為比較低之 1.7，有可達成其平方根的 1.30 之低折射率材料少等之缺點。

因此，對溶解於顯像液的 BARC 進行檢討（非專利文獻 1，2）。最初，檢討非等向性地溶解於顯像液的 BARC，若溶解過度進行，則在光阻圖型的下方引入下切，若溶解不足，則在間隔部分殘留殘渣，於尺寸控制性會困難。其次檢討者為感光性的 BARC。為了具有作為 BARC 的機能，必須有防反射效果，與在其上塗佈光阻材料時不溶解於光阻溶液中，不與光阻膜發生互混。塗佈後的烘烤時將 BARC 溶液交聯，以防止在光阻溶液中的溶解與互混。當在 BARC 具有作為正型的感光性機能時，已曝光的區域與光阻膜同樣地必須溶解於顯像液中。已交聯的 BARC 膜係藉由酸不穩定基的脫保護而亦難溶於顯像液中，在間隔部

分發生殘渣殘留的問題。

當為習知型的交聯型 BARC 時，在光阻顯像後，藉由乾蝕刻而使光阻圖型成為光罩，將基板加工，但由於打開 BARC 膜而有光阻圖型發生膜減少之問題。因此，要求蝕刻速度快的 BARC。BARC 膜由於幾乎無法期待耐蝕刻性，故對光阻膜要求提高基板加工用的耐蝕刻性，由於光阻膜的薄膜化而耐蝕刻性降低。若使 BARC 具有基板加工用的耐蝕刻性，則當打開 BARC 膜時，發生光阻圖型的損傷變大之進退兩難。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] Proc. SPIE Vol. 5039 p129 (2003)

[非專利文獻 2] Proc. SPIE Vol. 6153 p51532P (2006)

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

作為離子植入步驟中所用的光阻膜，為了將離子打入開口區域，在顯像後曝光部分的基板面必須開口。此時，由於使用矽基板當作基板，故來自基板的反射大。TARC 雖然具有抑制駐波的效果，但由於完全抑制駐波的最合適之低折射材料係不存在，故若發生駐波，則沒有抑制基板上凹凸存在時的漫反射（光暈）之效果。加有吸收成分的光阻膜，雖然若吸收強則抑制基板反射的效果高，但成為

錐形形狀，當為不發生錐形形狀的程度之少吸收時，抑制基板反射的效果小，而發生駐波所致的凹凸。BARC 若因吸收劑而光吸收，則由於藉由最合適的膜厚設定所致的入射光與反射光的相抵之 2 個效果而抑制反射，故防反射效果非常高，但在顯像後出現 BARC 面，無法將離子打入基板內部。感光性的 BARC，為了防止與光阻膜的混合，藉由旋塗後的烘烤時之交聯，而使曝光部分在鹼顯像液中的溶解性降低，浮渣（殘渣）殘留在曝光部分的基板面。希望開發出浮渣不殘留在基板面之感光性 BARC。

本發明係鑒於如此的問題點而完成者，目的為提供一種圖型之形成方法，其使用浮渣不殘留在曝光部分的基板面之尺寸控制性優異的作為感光性之防反射膜的效果高之第 1 光阻膜、與在其上組合的第 2 光阻膜。

[解決問題的手段]

本發明係為了解決上述問題而完成者，其提供下述圖型之形成方法。

申請專利範圍第 1 項：

一種圖型之形成方法，其特徵為含有：將含有以重複單位的 20 莫耳%以上 100 莫耳%以下之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的高分子化合物之第 1 正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜之步驟；於第 1 光阻膜上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3~8 的烷醇為溶劑

的第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜之步驟；及，藉由高能量線進行曝光，烘烤（PEB）後，使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像而形成光阻圖型之步驟。

申請專利範圍 2：

如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻膜對曝光波長的消光係數（ k 值）為 $0.1 \sim 1.1$ 的範圍。

申請專利範圍 3：

如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖型之形成方法，其中曝光波長係 ArF 準分子雷射的 193nm 。

申請專利範圍 4：

如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料的芳香族基係苯環。

申請專利範圍 5：

如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料的溶劑係選自酮類、具有醚基或酯基的醇類、醚類、酯類、內酯類中的 1 種或 2 種以上之混合溶劑。

申請專利範圍 6：

如申請專利範圍第 5 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料的溶劑係選自環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯中的單獨 1 種或混合 2 種以上者。

申請專利範圍 7：

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之圖型之形成方法，其中作為第 2 光阻材料的碳數 3~8 的烷醇溶劑，係選自正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇中的單獨 1 種或混合 2 種以上。

申請專利範圍 8：

如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之圖型之形成方法，其中以碳數 3~8 的烷醇為溶劑的第 2 正型光阻材料所用的基礎聚合物係具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基。

申請專利範圍 9：

如申請專利範圍第 8 項之圖型之形成方法，其中基礎聚合物係以下述通式 (1) 所示者作為具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位，

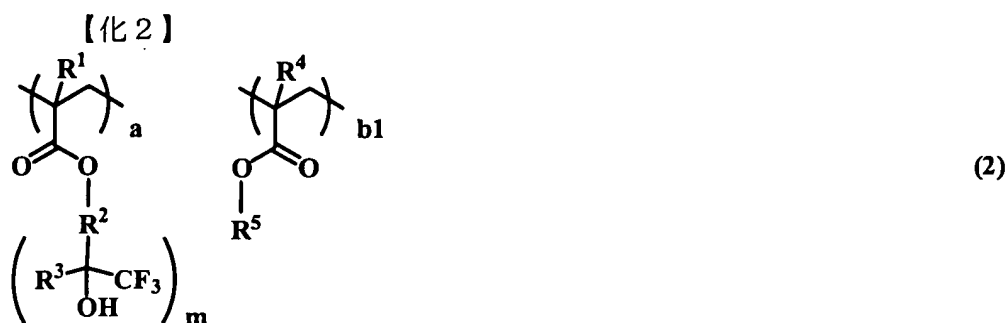


(式中， R^1 係氫原子或甲基； m 為 1 或 2，當 m 為 1 時， R^2 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基，亦可具有酯基、醚基、羥基或氟原子，當 m 為 2 時，係自上述伸烷基中脫離 1 個氫原子後之基；又， R^2 係可與 R^3 鍵結而形成環； R^3 係氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基)。

申請專利範圍 10：

如申請專利範圍第 8 或 9 項之圖型之形成方法，其中以將具有下述通式 (2) 所示的具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位 a、與具有酸不穩定基的重複單位 b1 共聚合而

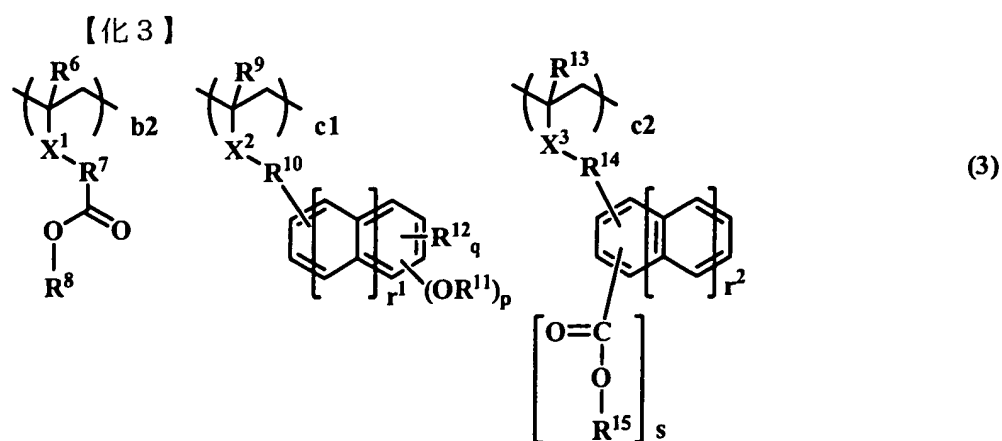
成的高分子化合物當作基礎聚合物，



(式中， $R^1 \sim R^3$ 、 m 係與前述相同， R^4 係氫原子或甲基， R^5 係酸不穩定基，在 $0 < a < 1.0$ ， $0 < b1 < 1.0$ ， $0 < a + b1 \leq 1.0$ 的範圍)。

申請專利範圍 11：

如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之圖型之形成方法，其中以重複單位的 20 莫耳 % 以上 100 莫耳 % 以下之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的第 1 光阻材料所用的高分子化合物，係下述通式 (3) 所示者，



(式中， R^6 、 R^9 、 R^{13} 係氫原子或甲基， X^1 、 X^2 、 X^3 係單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 係單鍵、或碳數 1~6 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 亦可具有醚基、酯基或內酯環， X^2 也可為 $-C(=O)-NH-$ ； R^8 、 R^{11} 、 R^{15} 係酸不

穩定基； R^{12} 係氫原子、氟原子、或碳數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基， p 、 s 為 1 或 2， q 為 0~4 之整數， r^1 、 r^2 為 0~2 之整數， $0 \leq b2 < 1.0$ ， $0 \leq c1 < 1.0$ ， $0 \leq c2 < 1.0$ ， $0 < b2 + c1 + c2 \leq 1.0$ 的範圍）。

申請專利範圍 12：

如申請專利範圍第 11 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料所用的高分子化合物除了含有上述通式（3）所示的重複單位 $b2$ 、 $c1$ 、 $c2$ ，還含有具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ （ Y 係硫原子或 NH ）中的密接性基之重複單位 d 。

申請專利範圍 13：

如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之圖型之形成方法，其中使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像，以形成光阻圖型後，藉由乾蝕刻來加工基板。

申請專利範圍 14：

如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之圖型之形成方法，其中使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像，以形成光阻圖型後，將離子打入基板。

藉由採用如此的圖型之形成方法，則由於抑制來自基板的反射而防止顯像後的光阻圖型截面之駐波所致的凹凸

之發生，可在沒有浮渣的發生下，以尺寸控制性使顯像後的曝光部之基板面開口。

[發明的效果]

依照本發明，藉由將至少含有以重複單位的 20 莫耳 % 以上 100 莫耳 % 以下之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的高分子化合物之第 1 層的正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜，於第 1 光阻膜上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3~8 的烷醇為溶劑的第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜，而消除曝光中所產生來自基板之反射所造成的駐波或光暈的影響，進行曝光，在烘烤（PEB）後，藉由使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像，可在顯像後使基板面開口。

本發明的第 1 層光阻膜由於具有許多的芳香族基，故耐蝕刻性係比第 2 層的光阻膜還高。藉由組合第 2 層光阻膜與第 1 層光阻膜，與第 2 層光阻膜單獨的情況比較下，以顯像後的光阻圖型為光罩，可更提高將基板蝕刻加工，或打入離子的耐性。

【實施方式】

[實施發明的形態]

本發明者們係對於在 Si 等的高反射基板進行圖型化的離子植入用之微影術中，為了防止來自基板的反射而且使曝光部開口，不發生如使用 DBARC 時的開口部分之殘

渣的圖型化方法及使用於其的光阻材料，進行專心致力的檢討。

本發明者們係使用對曝光波長具有強吸收的正型光阻材料當作第 1 正型光阻材料，在其上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3~8 的烷醇為溶劑之第 2 正型光阻材料，藉由曝光與顯像而同時形成第 1 與第 2 光阻的圖型。此時，發現可抑制由於來自基板的反射與駐波之發生而在光阻圖型側壁產生凹凸者，可在沒有殘渣的發生下，將已曝光的部分之基板面開口，而完成本發明。

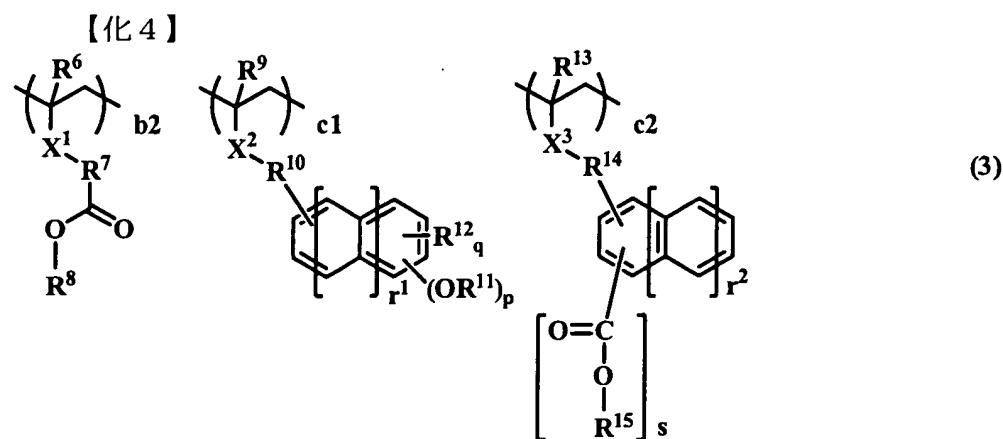
即，第 1 層光阻膜由於不需要如 DBARC 地進行交聯，故在曝光部分不產生浮渣。第 1 層光阻膜雖然具有與 BARC 相同程度的吸收，但可僅使未交聯的部分提高對比，可防止錐形形狀，防止浮渣的發生。

前述第 1 及第 2 正型光阻材料係化學增幅正型光阻材料，至少第 1 正型光阻膜必須為不溶解於第 2 正型光阻材料的溶劑中者。作為第 1 正型光阻材料的基礎聚合物，當具有內酯作為主要的密接性基時，變難溶於醇系的溶劑中。另一方面，作為第 2 光阻材料，為了不溶解於醇系的溶劑中，基礎聚合物必須有弱酸性的羥基存在。所謂弱酸性的羥基，就是以 2,2,2-三氟-1-羥乙基所表示的六氟醇基、或苯酚基。苯酚基由於在波長 193nm 具有苯環的強吸收，而無法使用作為第 2 光阻材料用的基礎聚合物，但若為萘酚基，則由於吸收最大波長係位移至長波長側而可適用。

作為第 1 光阻材料，不僅具有光阻材料的機能，而且

必須具有防反射膜的機能。當曝光波長為波長 193nm 的 ArF 準分子雷射時，作為吸收基，最好使用苯環。苯環係可作為酸不穩定基含有，也可作為密接性基含有，亦可作為直接連結於聚合性基的苯乙烯類含有。相對於全部聚合單位 100 莫耳%而言，具有苯環的重複單位之莫耳數為 20 ~ 100 莫耳%的範圍。

關於苯環的導入方法，可作為酸不穩定基導入，也可作為如具有酚基的羥基苯乙烯之密接性基，亦可作為如苯乙烯或茚之無極性的重複單位、如香豆素或色酮之提高剛直性的密接性基導入。再者，亦可作為如下述通式 (3) 中的重複單位 c1 或 c2 之具有經酸不穩定基所取代的酚性羥基或羧基之重複單位導入。

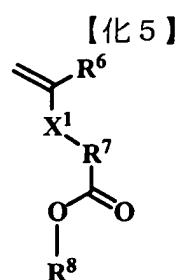


(式中， R^6 、 R^9 、 R^{13} 係氫原子或甲基， X^1 、 X^2 、 X^3 係單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 係單鍵、或碳數 1~6 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 除了如前述，還可具有醚基、酯基或內酯環， X^2 除了如前述，還可為 $-C(=O)-NH-$ ； R^8 、 R^{11} 、 R^{15} 係酸不穩定基； R^{12} 係氫原子、氟原子、或碳數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基， p

、s 爲 1 或 2，q 爲 0~4 之整數， r^1 、 r^2 爲 0~2 之整數，
 $0 \leq b2 < 1.0$ ， $0 \leq c1 < 1.0$ ， $0 \leq c2 < 1.0$ ， $0 < b2+c1+c2 \leq 1.0$
 的範圍）。

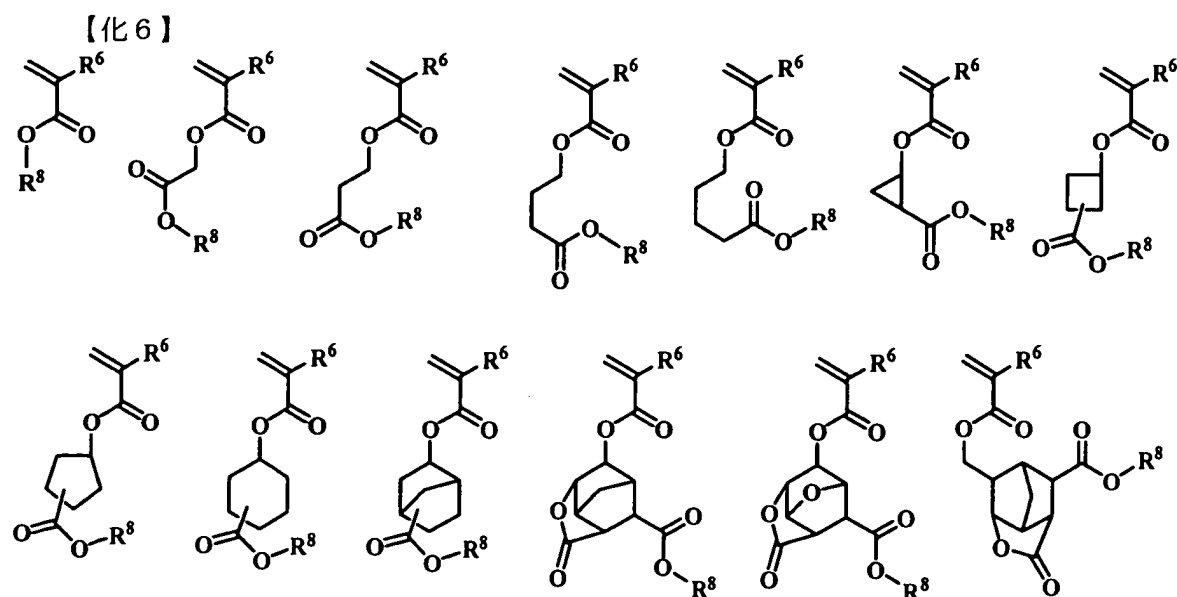
於第 1 光阻材料中，爲了具有作爲正型光阻材料的機能，必須具有選自上述通式（3）所示之具有經酸不穩定基取代的羧基及酚性羥基之重複單位 b2、c1、c2 中的 1 者以上之重複單位。

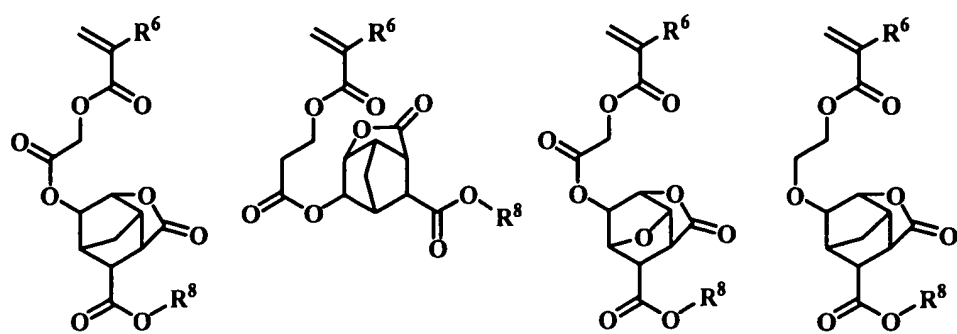
作爲得到重複單位 b2 用的單體，是下述所示的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯單體。



（式中， $R^6 \sim R^8$ 、 X^1 係如前述）。

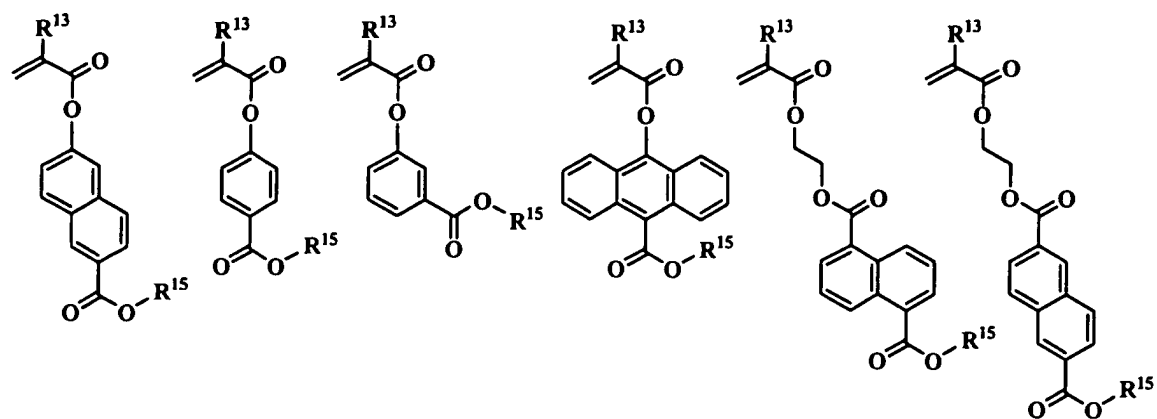
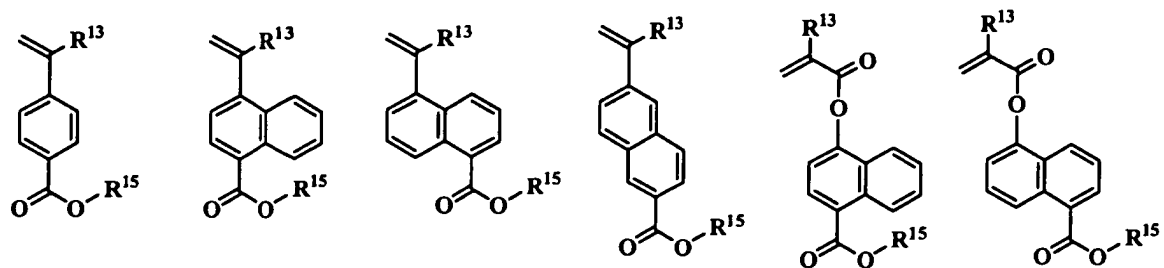
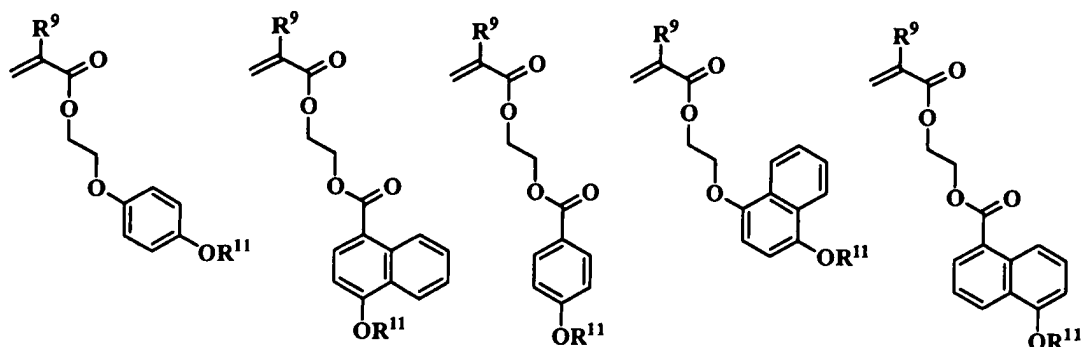
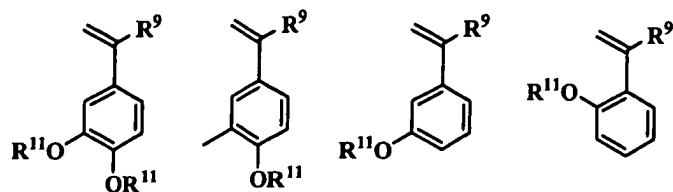
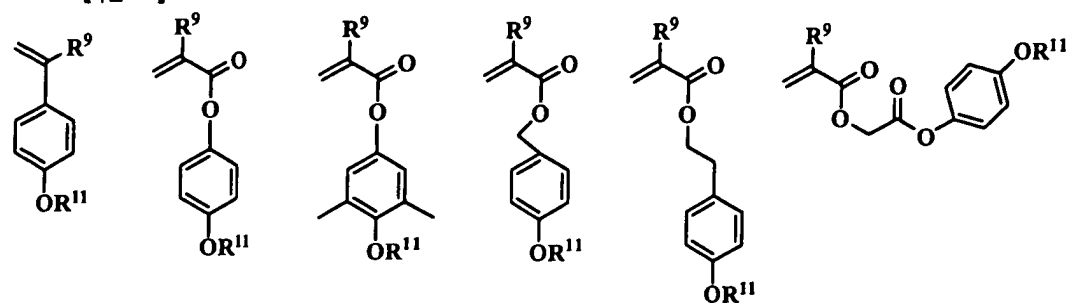
作爲得到重複單位 b2 用的單體，具體地如下述所顯示。



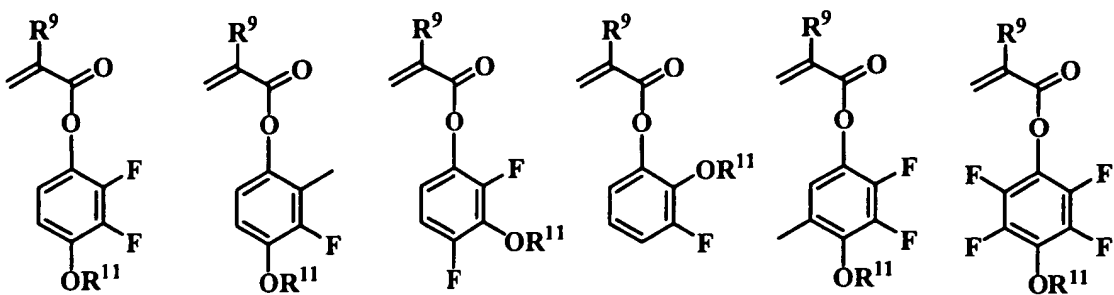
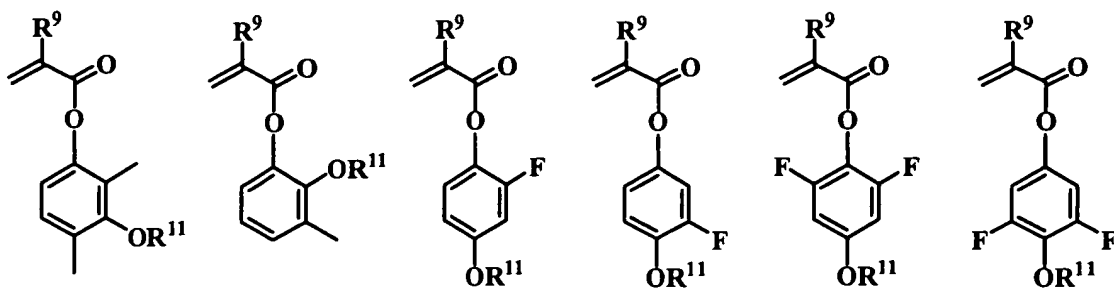
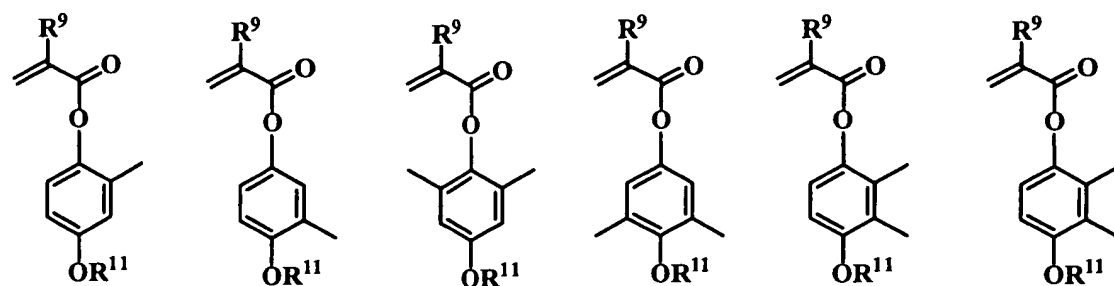
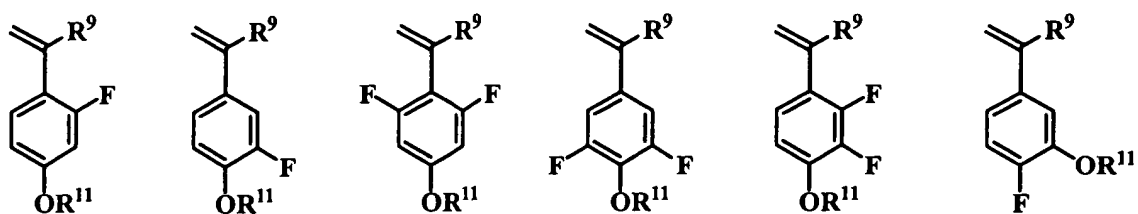
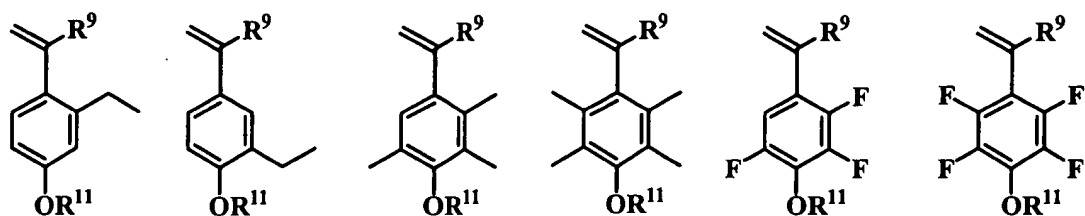
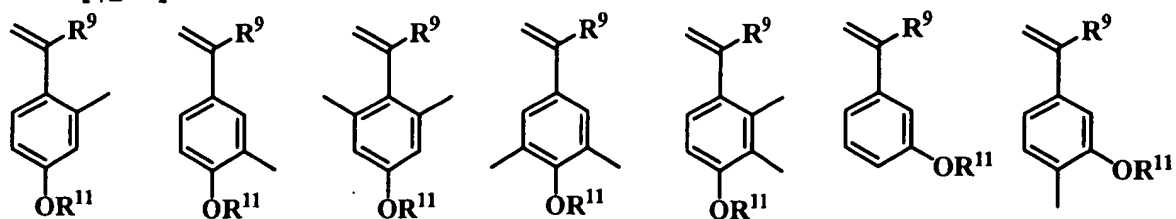


作為得到重複單位 c1、c2 用的單體，可舉出下述者

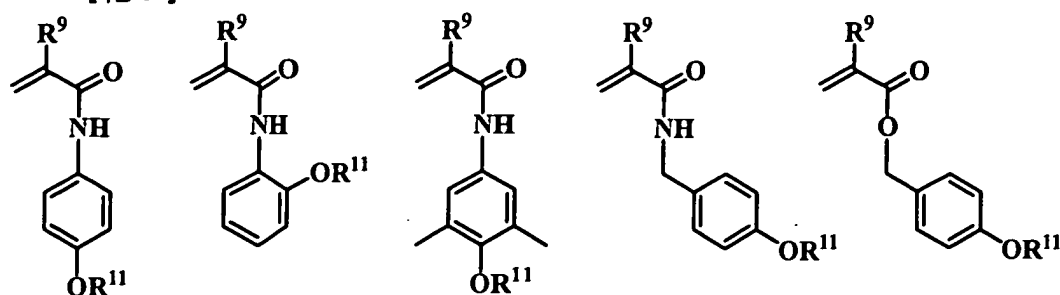
【化7】



【化8】



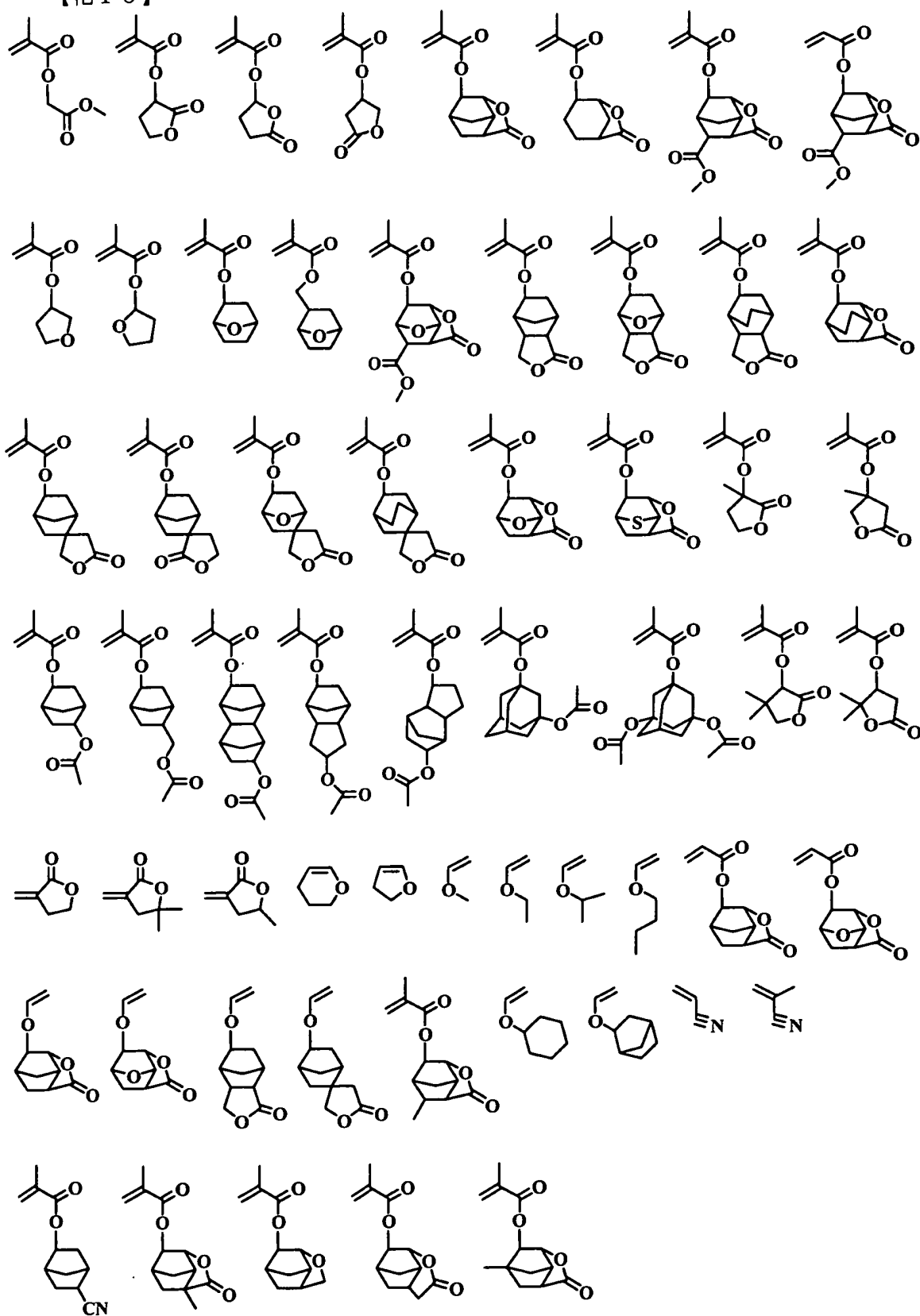
【化9】



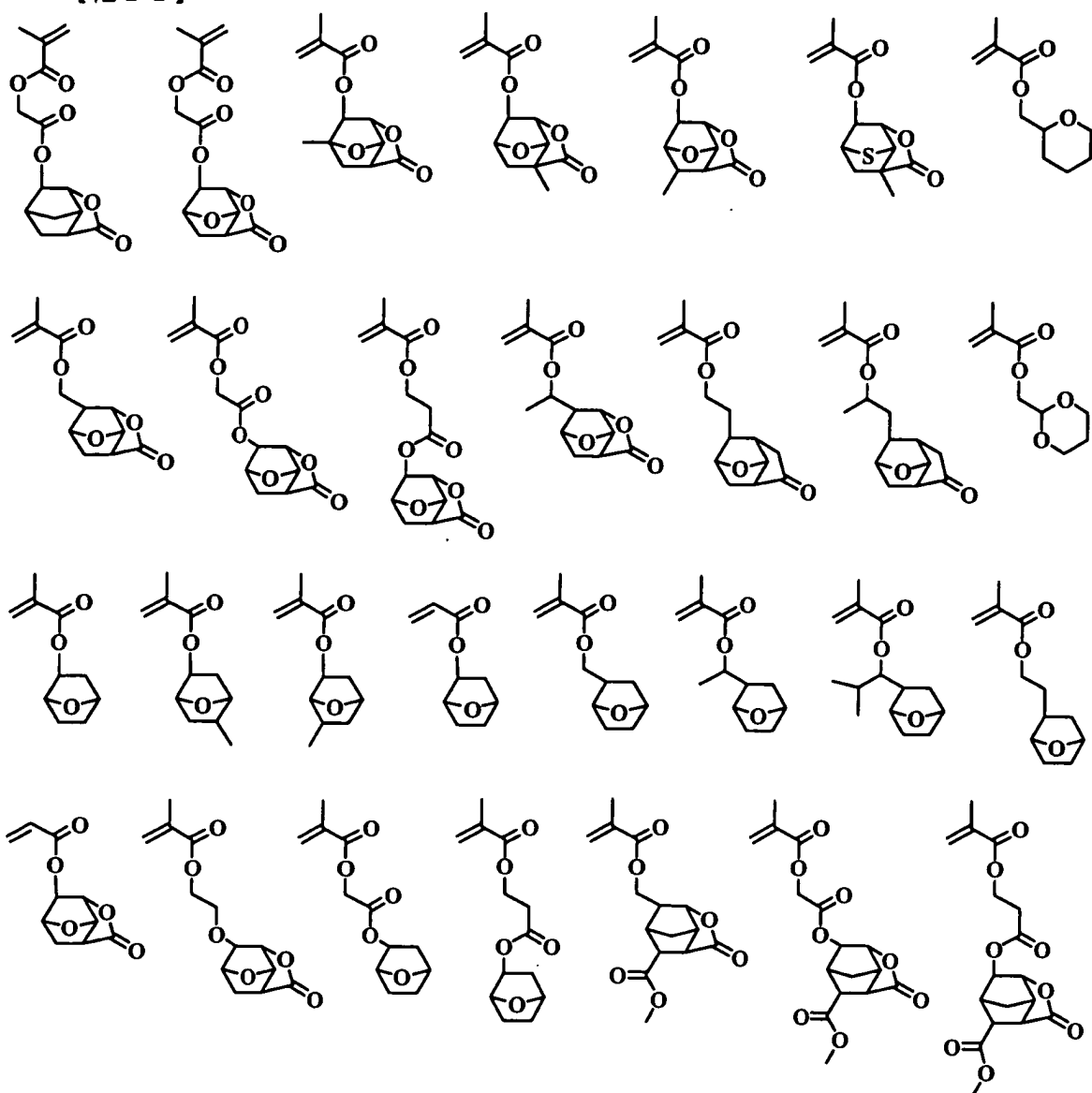
作為第 1 層光阻材料所用的高分子化合物，除了通式 (3) 所示的重複單位 b2、c1、c2，還有將具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ (Y 係硫原子或 NH) 中的密接性基之重複單位 d 共聚合。藉此，在第 2 層的光阻溶液之碳數 3~8 的烷醇溶劑，具體地在選自正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇的溶劑中，變幾乎沒有溶解性，當將第 2 光阻材料分配時，不會發生第 1 光阻膜的溶解，或與第 2 光阻膜的互混。

具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ (Y 係硫原子或 NH) 中的密接性基之重複單位 d，具體地如下述所顯示。

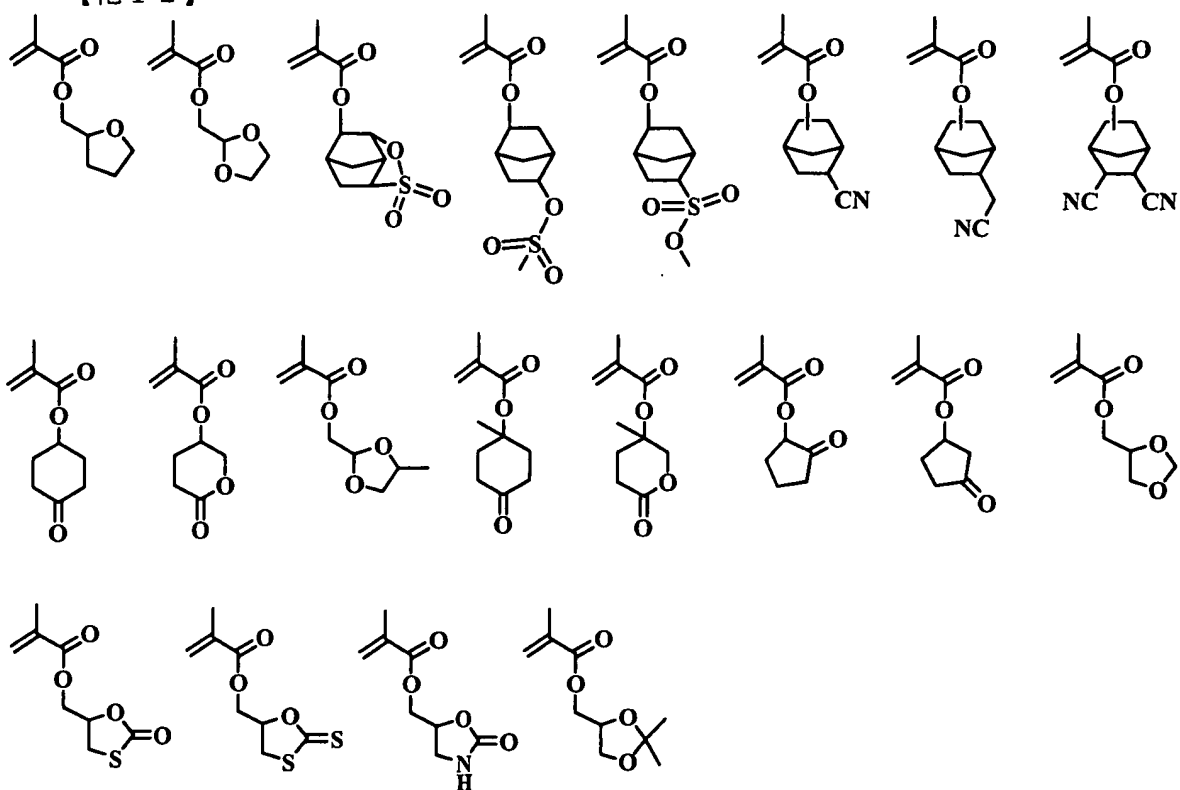
【化10】



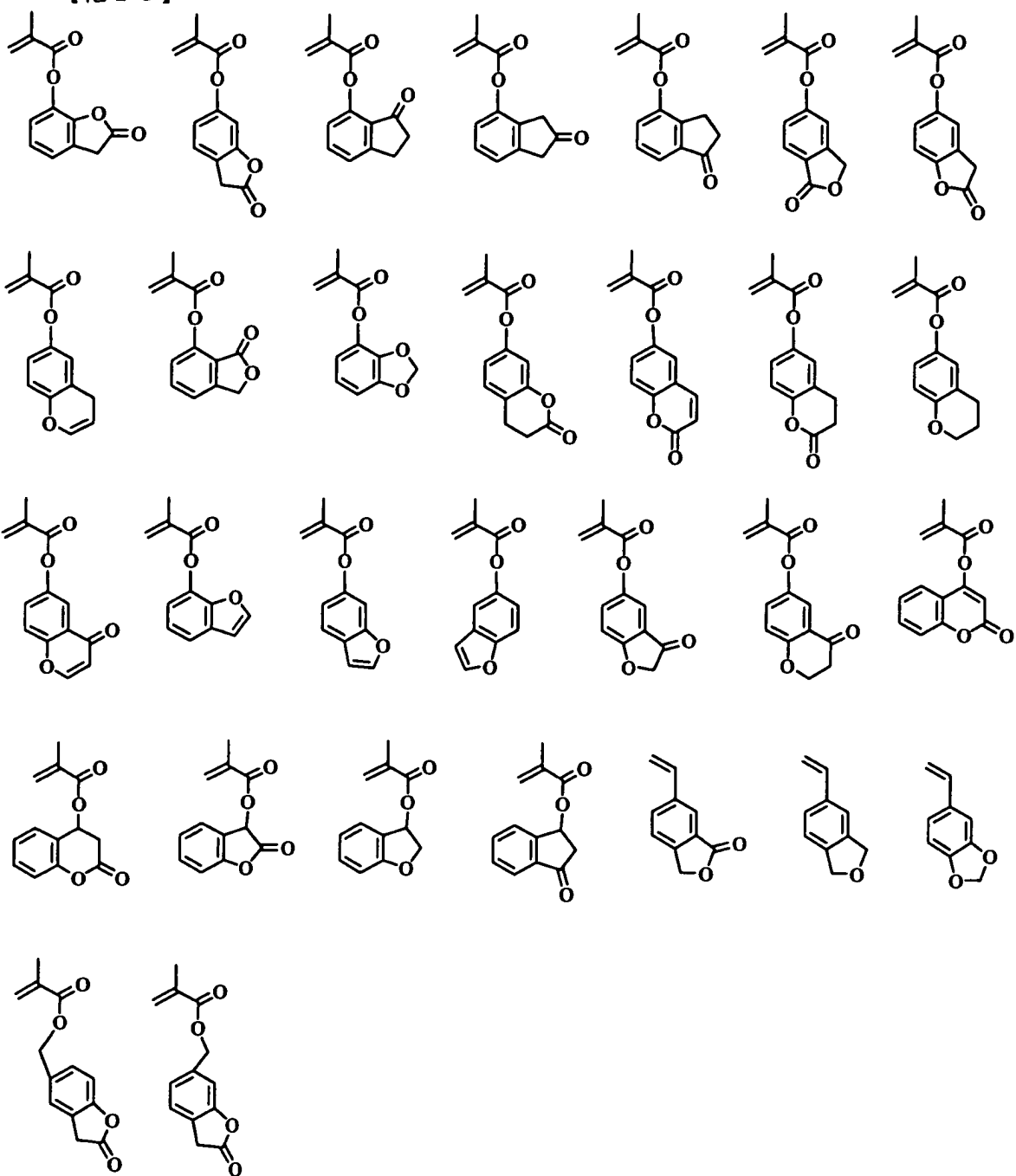
【化 11】



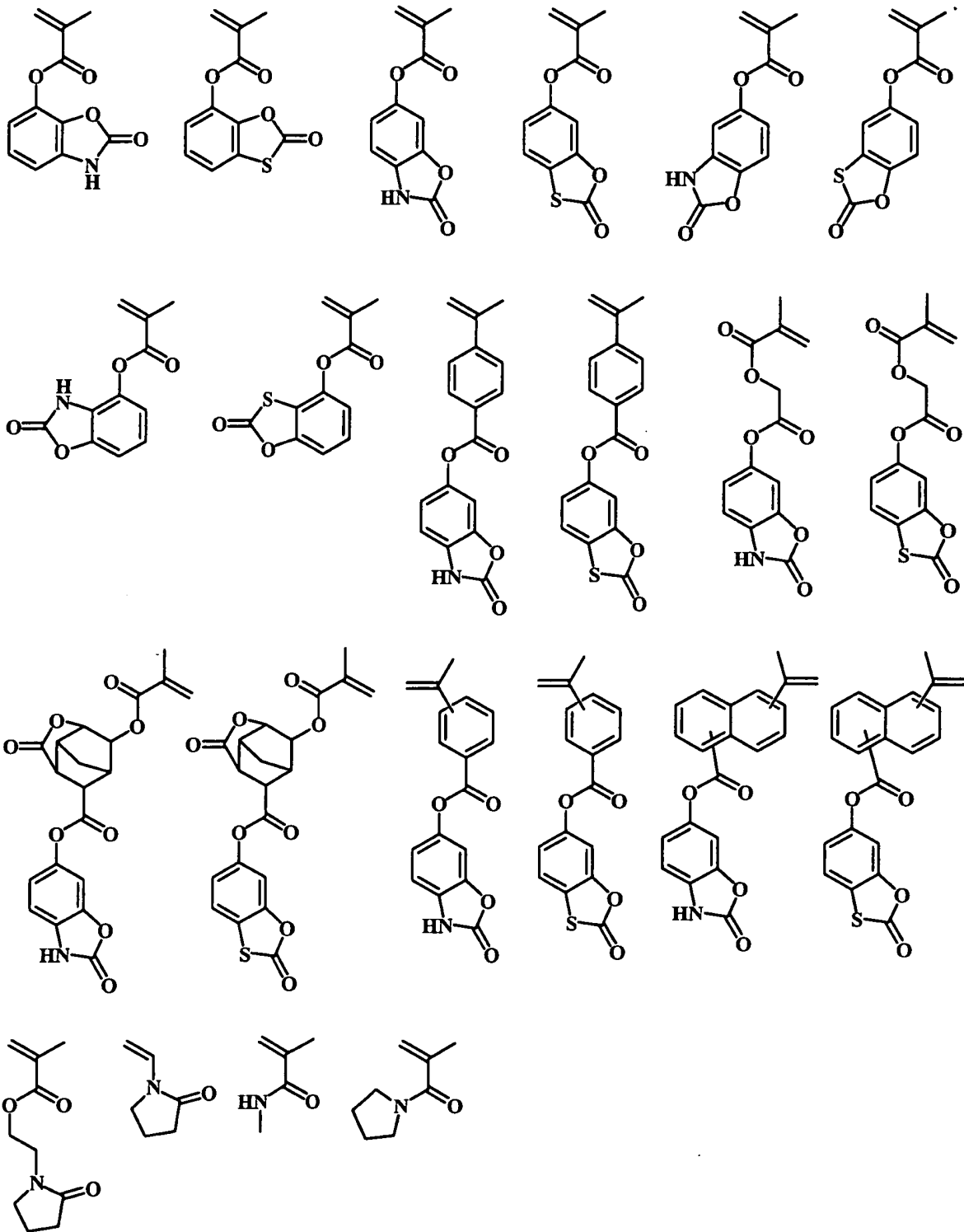
【化 1 2】



【化13】

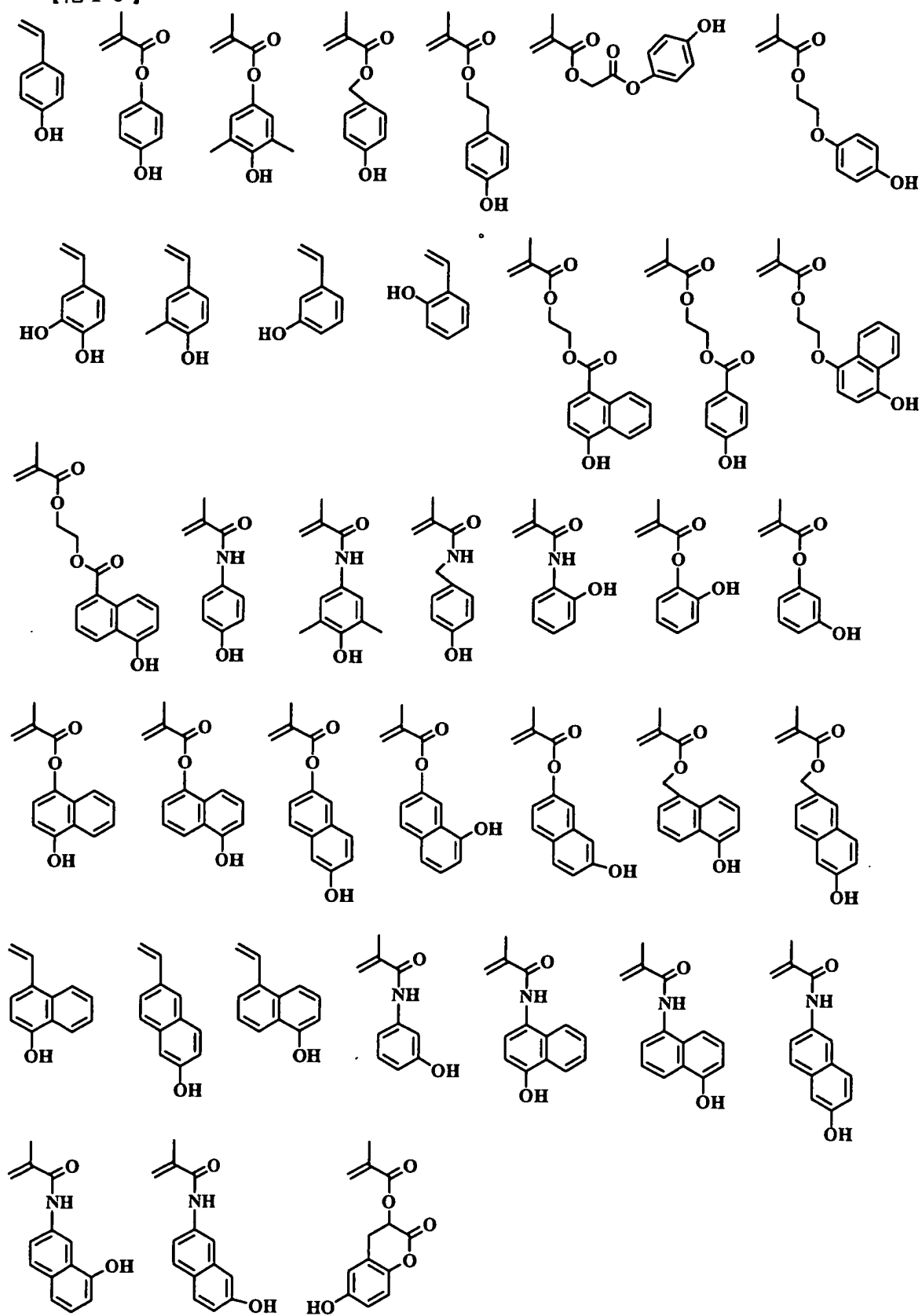


【化 14】

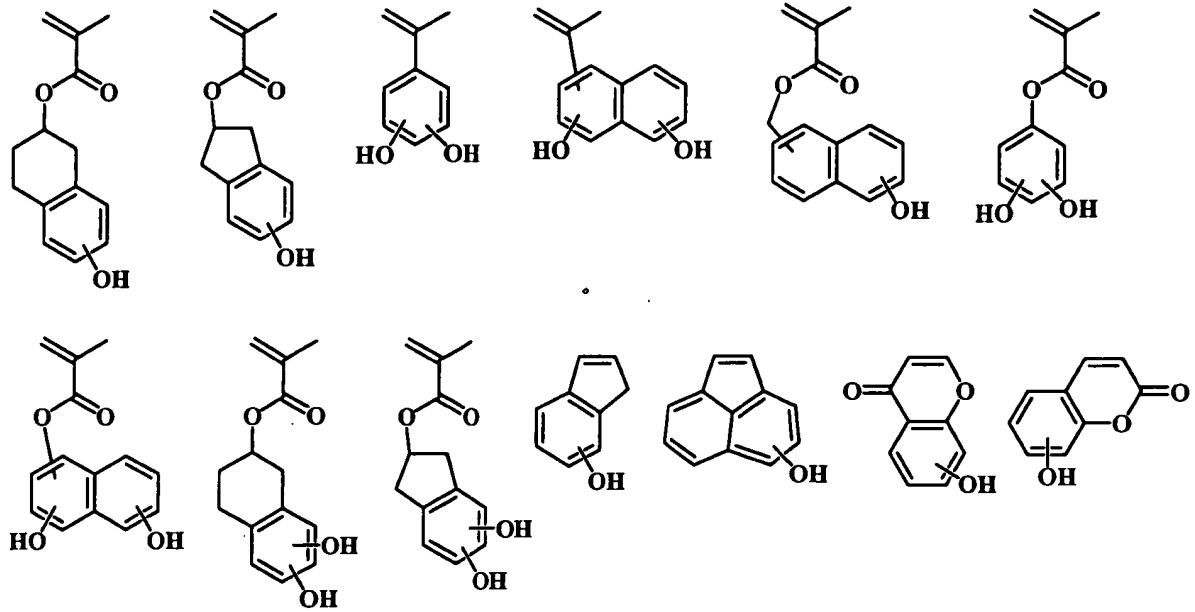


作為第 1 層的光阻材料所用的高分子化合物，可將下述所例示之具有酚性羥基的重複單位 e 共聚合。

【化 15】



【化 16】



酚性羟基亦可在單體的階段中預先被酸不穩定基或酯基保護，在聚合後藉由酸或鹼水溶液進行脫保護而成為羟基。

再者，爲了提高耐蝕刻性，亦可將苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘、乙烯基菲、乙烯基苯并菲、乙烯基稠四苯、乙烯基稠五苯、乙烯基萘、乙烯基芘、茚、茚烯、香豆素、色酮、馬來酸酐、馬來醯亞胺、乙烯基呋喃等的重複單位 f 共聚合。

作為以碳數 3~8 的烷醇爲溶劑之第 2 層的正型光阻材料所用之基礎聚合物，必須具有下述通式 (1) 的重複單位 a 所示之 2,2,2-三氟-1-羟乙基。

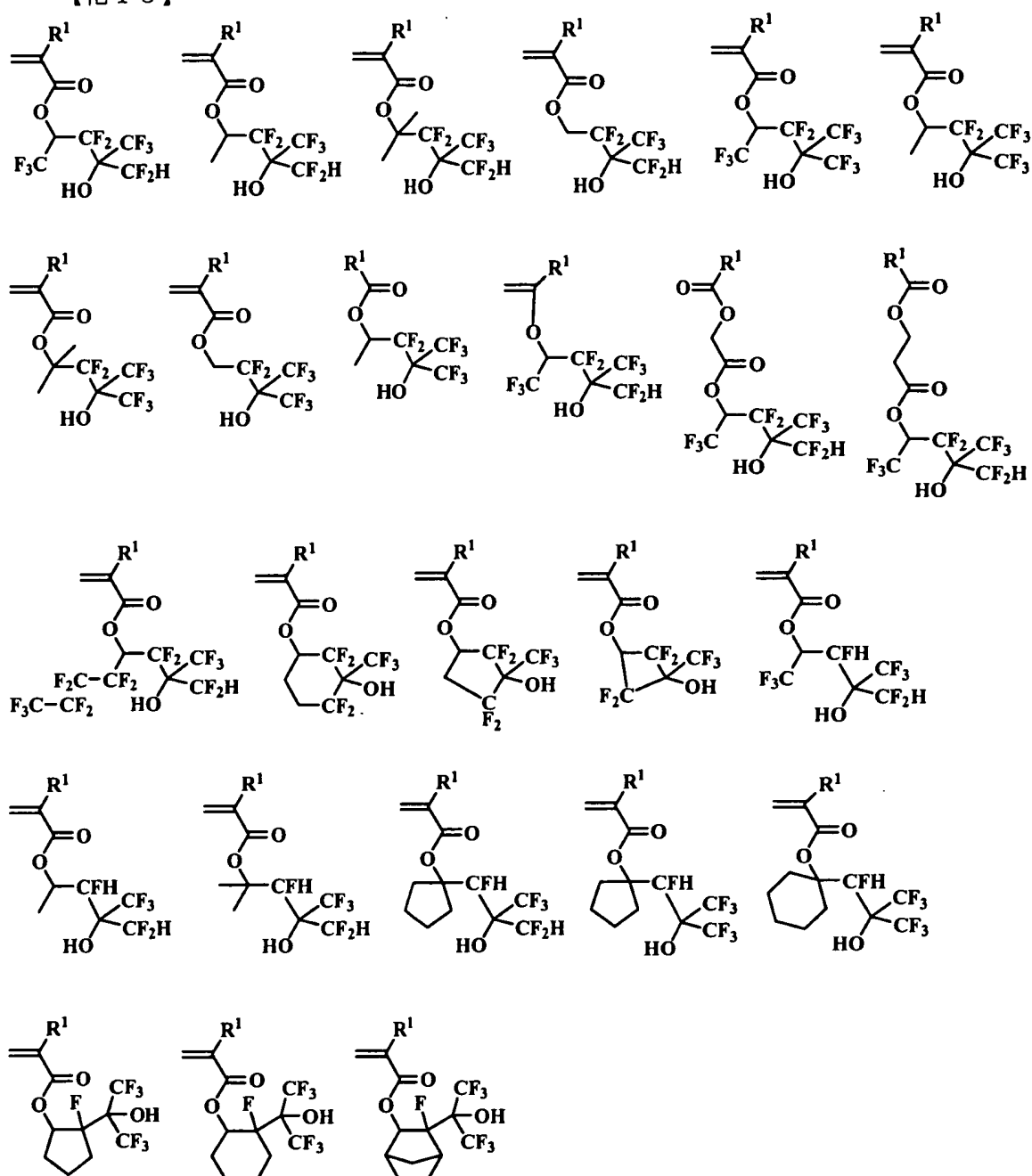
【化 17】



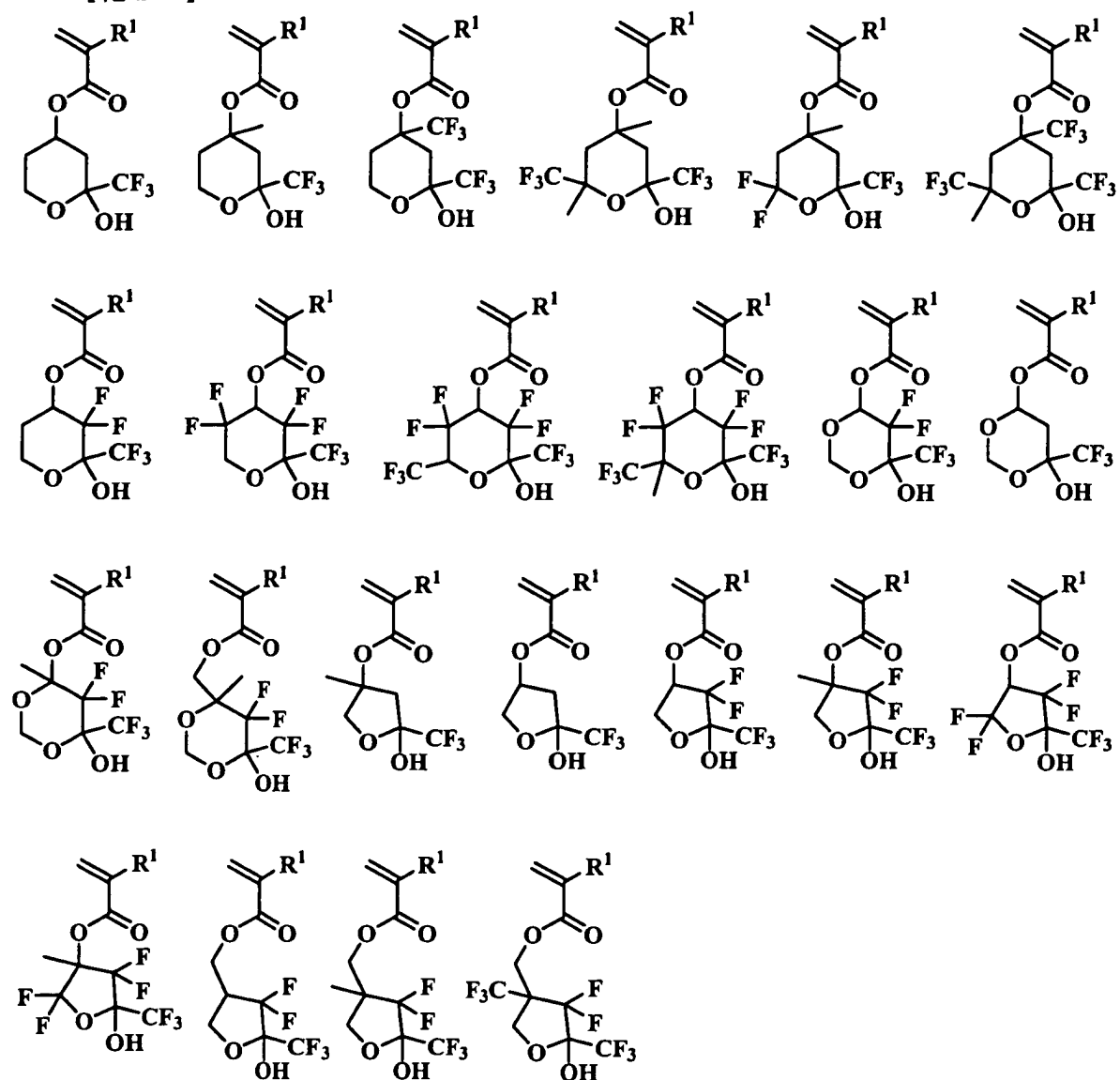
(式中， R^1 係氫原子或甲基； m 爲 1 或 2，當 m 爲 1 時， R^2 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基，亦可具有酯基、醚基、羥基或氟原子，當 m 爲 2 時，係自上述伸烷基中脫離 1 個氫原子後之基；又， R^2 係可與 R^3 鍵結並與該等所鍵結的碳原子一起形成碳數 3~10 之脂環； R^3 係氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基)。

作爲得到重複單位 a 用的單體，具體地如下述所顯示

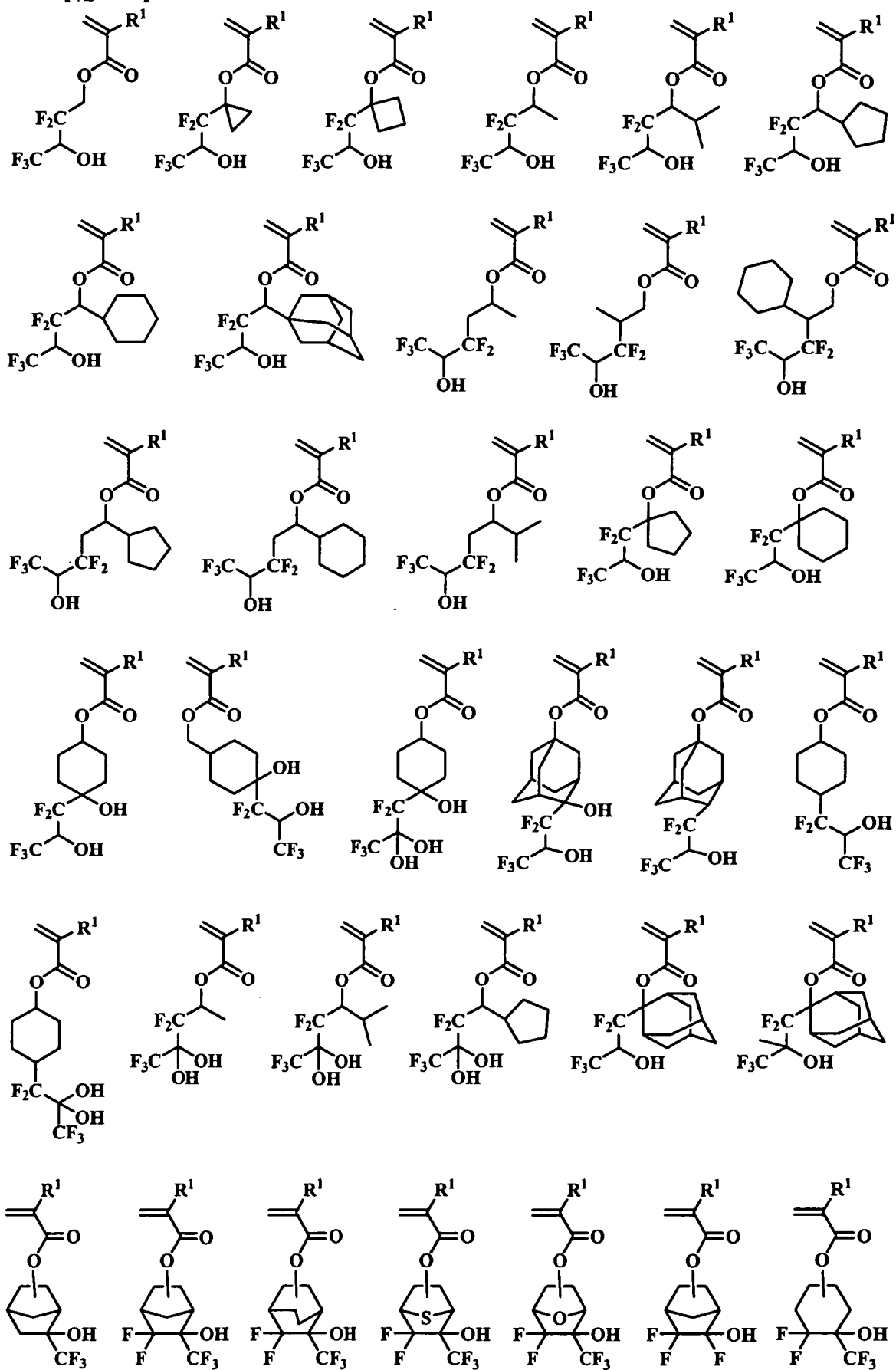
【化 18】



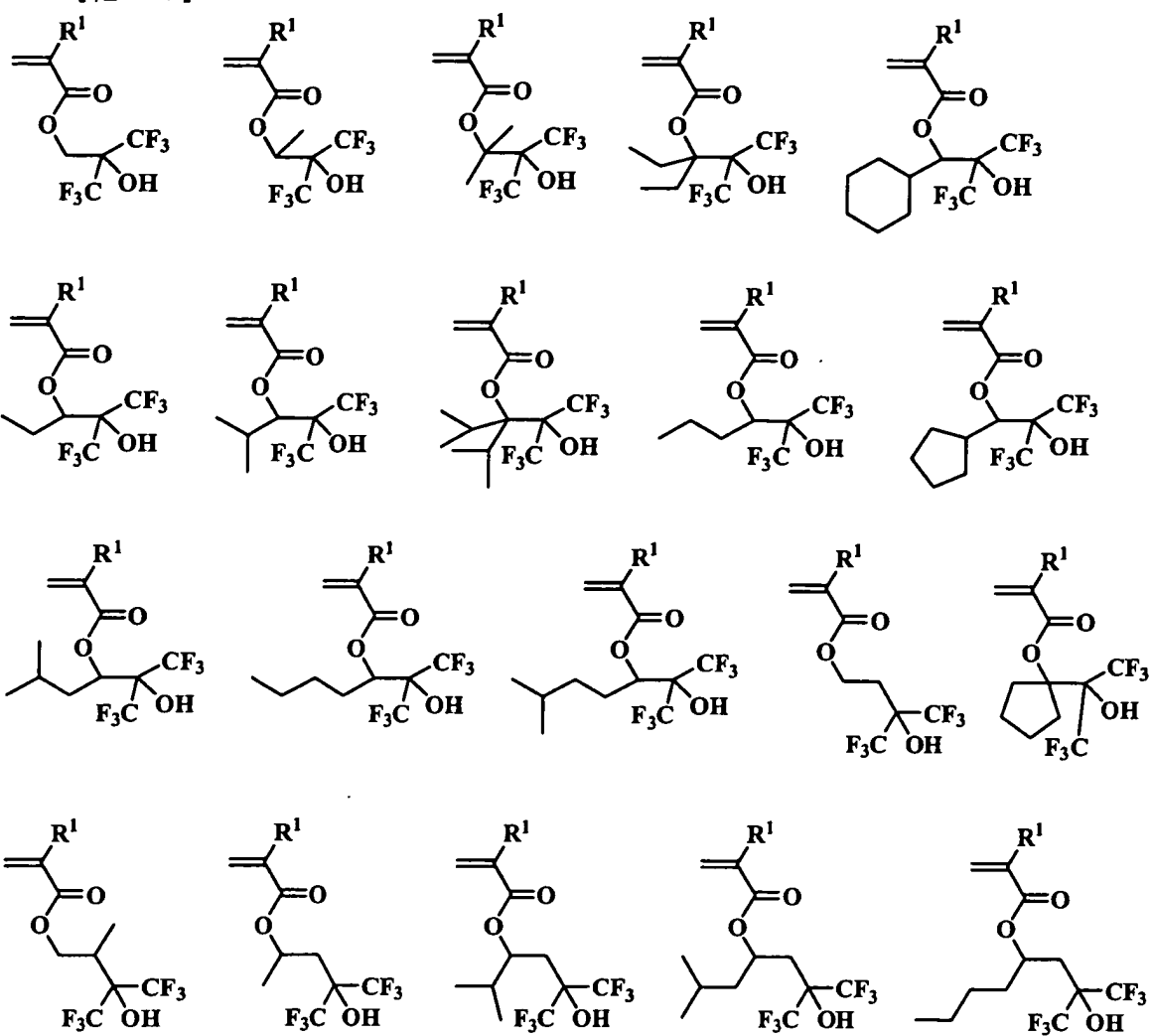
【化 19】



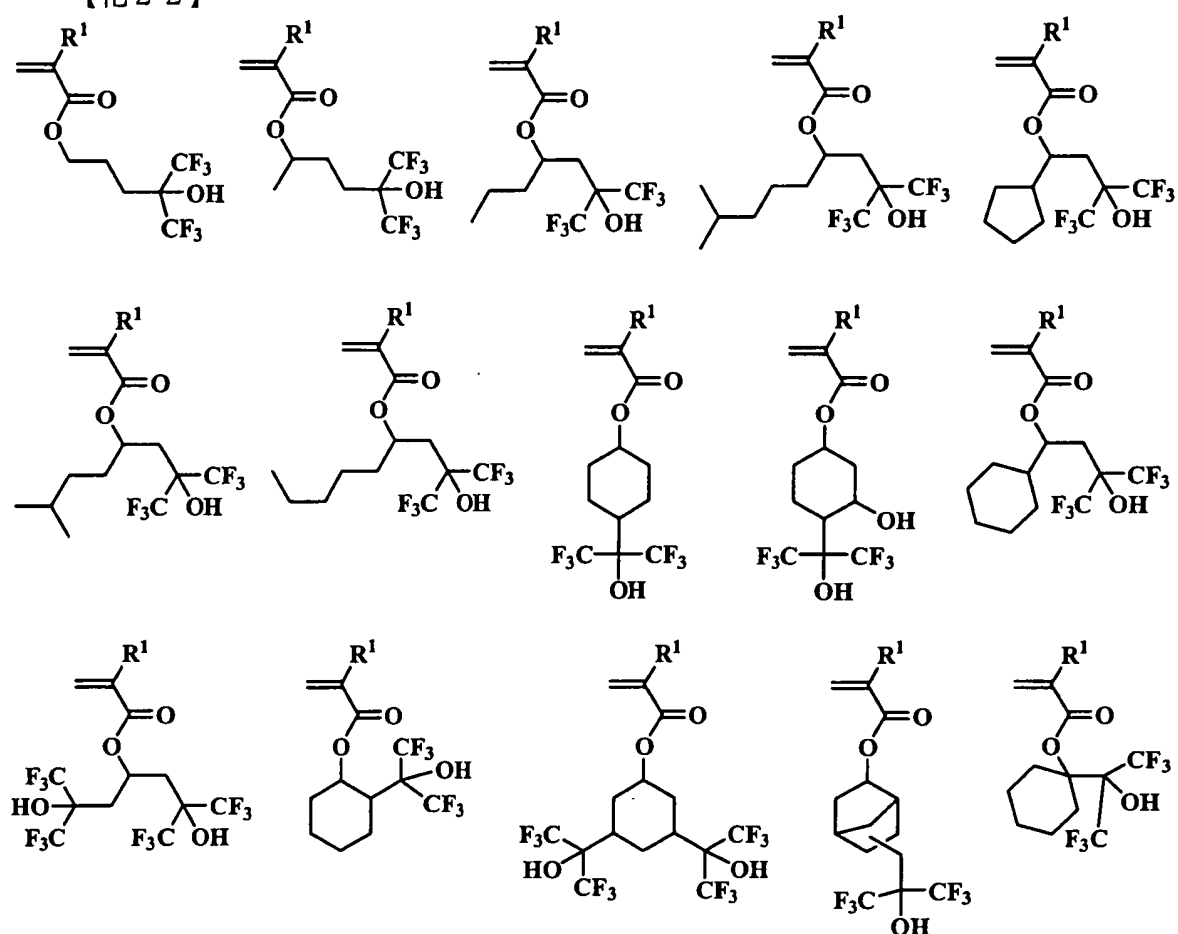
【化20】



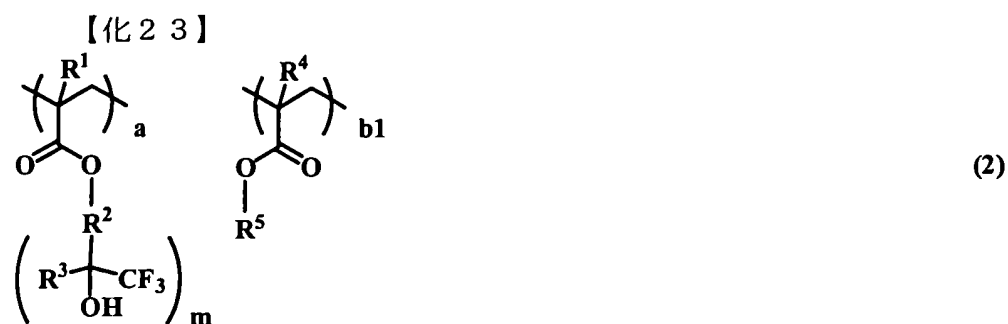
【化 2 1】



【化 2 2】



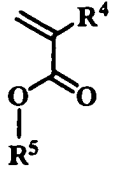
作為第 2 正型光阻材料中的基礎樹脂之高分子化合物，具有下述通式（2）所表示之具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位 a 與具有酸不穩定基的重複單位 b1。



（式中， $R^1 \sim R^3$ 、 m 係與前述相同， R^4 係氫原子或甲基， R^5 係酸不穩定基，在 $0 < a < 1.0$ ， $0 < b1 < 1.0$ ， $0 < a + b1 \leq 1.0$ 的範圍）。

作為得到重複單位 b1 用的單體，是以下述所表示。

【化 2 4】

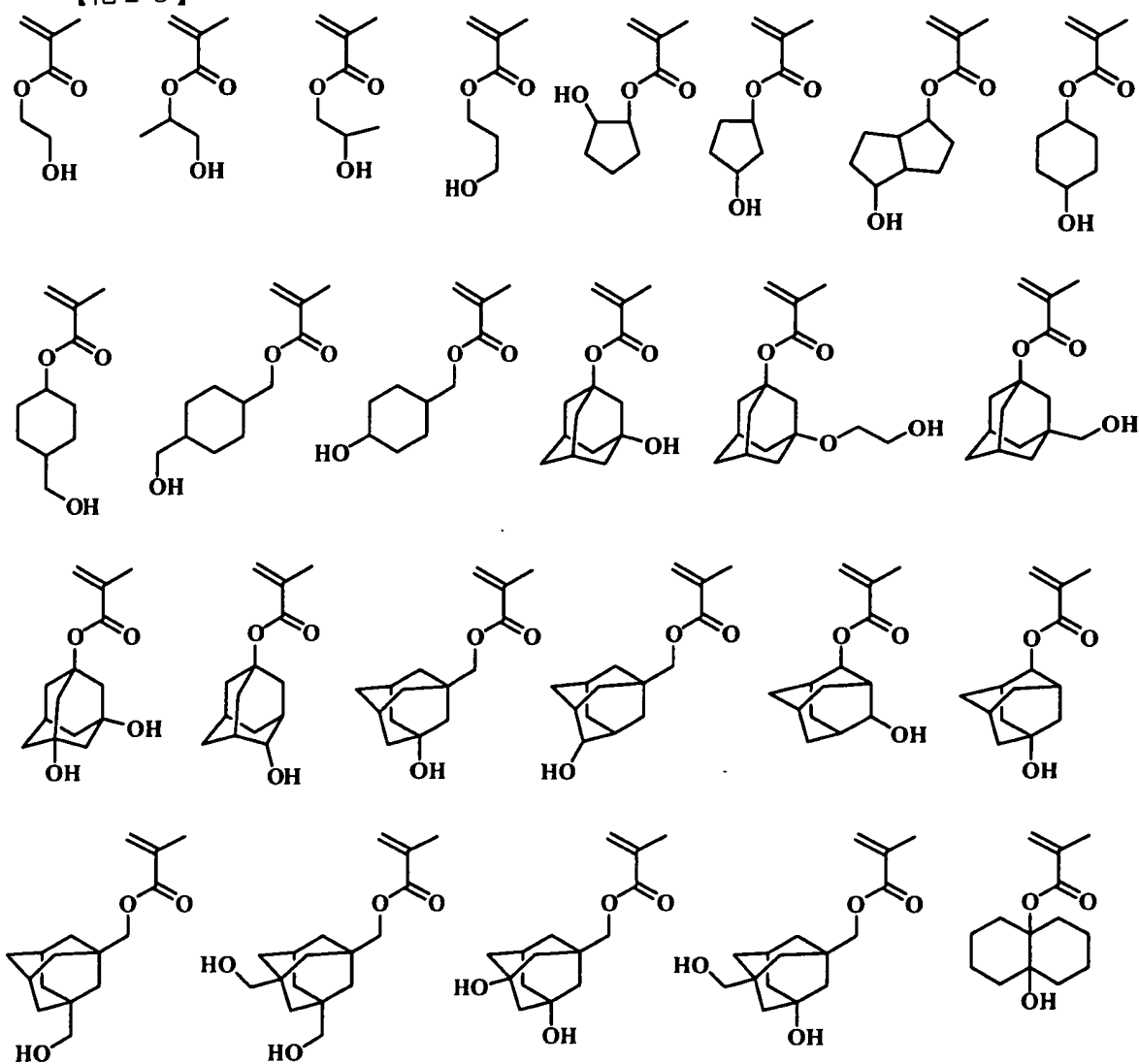


(式中， R^4 、 R^5 係與前述相同) 。

作為第 2 正型光阻材料中的基礎樹脂之高分子化合物，亦可將前述得到具有酚性羥基的重複單位 e 用之單體共聚合。

再者，也可將下述所例示之具有羥基的重複單位 g 共聚合。藉此，提高在醇溶劑中的溶解性。具有羥基的重複單位亦可導入第 1 層的光阻材料之聚合物中。藉由導入具有羥基的重複單位，而抑制酸擴散的效果變高，不僅在第 2 層的光阻材料，而且在第 1 層的光阻材料，也預料酸擴散控制所致的微影術性能之提高。

【化 25】

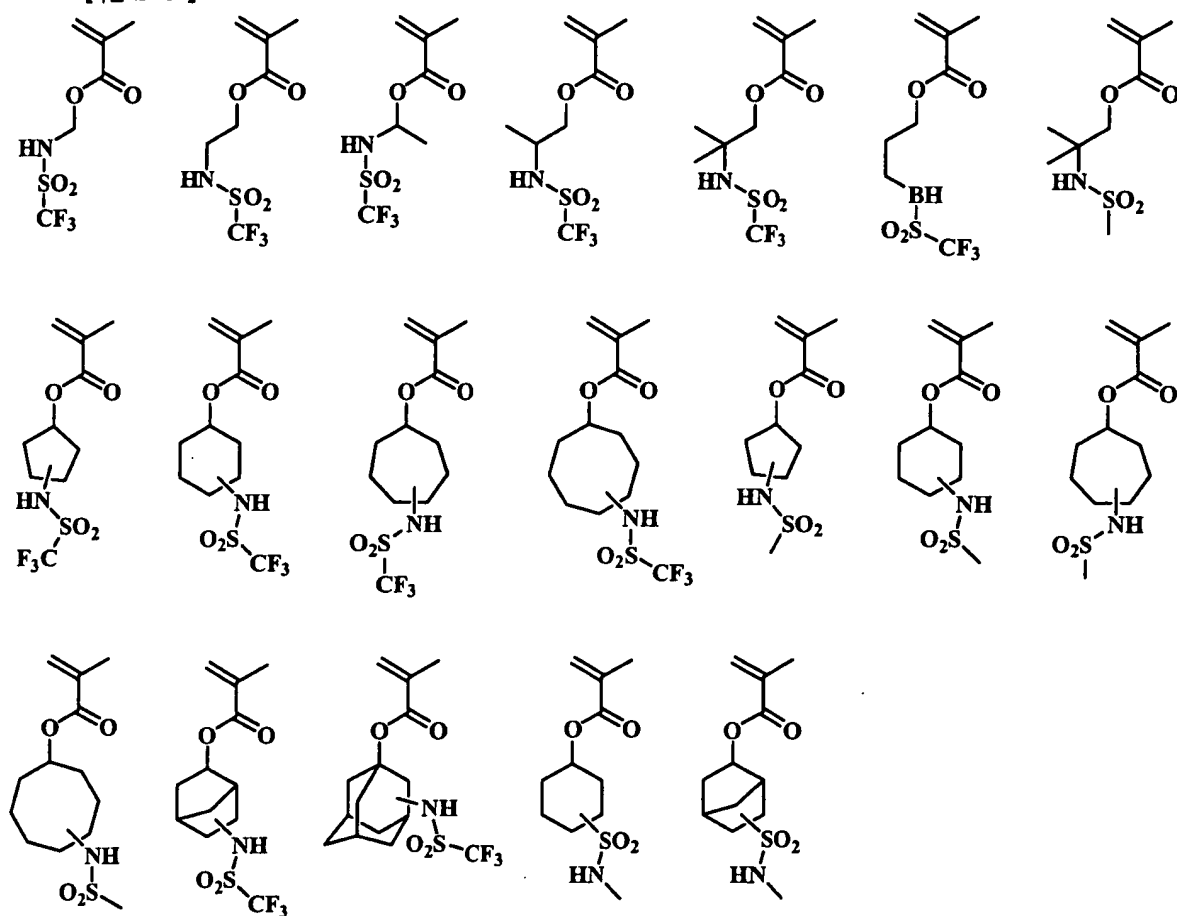


【化 2 7】



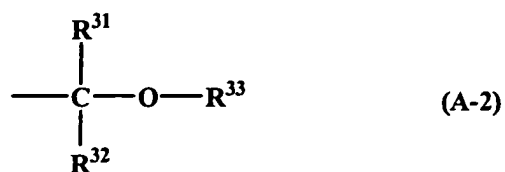
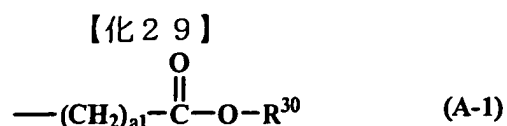
合。藉此，亦提高在醇溶劑中的溶解性。

【化 28】



作為第 2 正型光阻材料中的基礎樹脂之高分子化合物，除了前述通式 (2) 所示之重複單位 a 與具有酸不穩定基的重複單位 b1 以外，還可將前述具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ (Y 係硫原子或 NH) 中的密接性基之重複單位 d 共聚合。

通式 (2)、(3) 中， R^5 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{15} 所示的酸不穩定基係可選擇各種，特別可舉出下述式 (A-1)、(A-2) 所示的基、下述式 (A-3) 所示的三級烷基、碳數 4~20 的氧代烷基等。

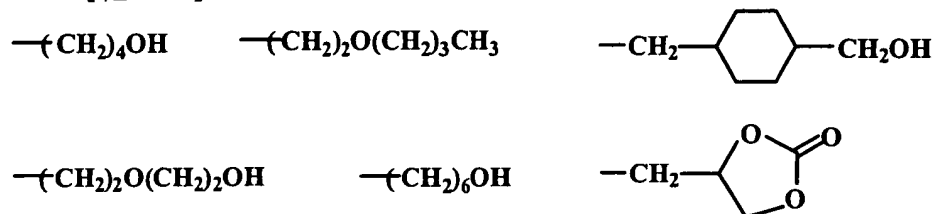


式 (A-1) 中， R^{30} 例如表示碳數 4~20、較佳 4~15 的三級烷基，各烷基各自表示碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基或上述通式 (A-3) 所示的基，作為三級烷基，具體地可舉出第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等，作為三烷基矽烷基，具體地可舉出三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基第三丁基矽烷基等，作為氧代烷基，具體地可舉出 3-氧代環己基、4-甲基-2-氧代吡喃-4-基、5-甲基-2-氧代氧雜環戊烷-5-基等。
 a_1 為 0~6 之整數。

式 (A-2) 中， R^{31} 、 R^{32} 表示氫原子或碳數 1~18，較佳為 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，具體地可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基等。 R^{33} 表示碳數 1~18、較佳為 1~10 的可具有氧原子等雜原子之 1 價烴基，可舉出直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，此等的

氫原子之一部分被取代成羥基、烷氧基、氧代基、胺基、
 烷胺基等者，具體地可例示下述的取代烷基等。

【化30】

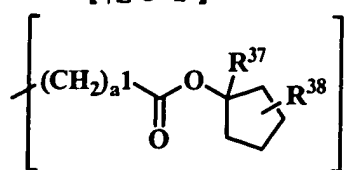


R^{31} 與 R^{32} 、 R^{31} 與 R^{33} 、 R^{32} 與 R^{33} 亦可鍵結而與此等
 所鍵結的碳原子一起形成環，當形成環時， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33}
 各自表示碳數 1~18、較佳 1~10 的直鏈狀或支鏈狀的伸
 烷基，環之碳數較佳為 3~10，特佳為 4~10。

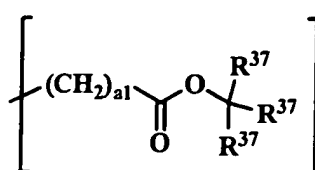
作為上述式 (A-1) 的酸不穩定基，具體地可例示第
 三丁氧羰基、第三丁氧羰基甲基、第三戊氧羰基、第三戊
 氧羰基甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰基
 甲基、1-乙基環戊氧羰基、1-乙基環戊氧羰基甲基、1-乙
 基-2-環戊烯氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基甲基、
 1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃氧基羰基甲基、2-
 四氫呋喃氧基羰基甲基等。

再者，亦可舉出下述式 (A-1) -1~(A-1) -10 所示
 的取代基。

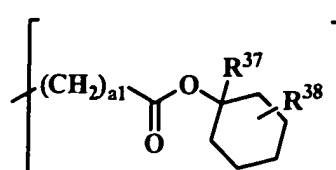
【化 3 1】



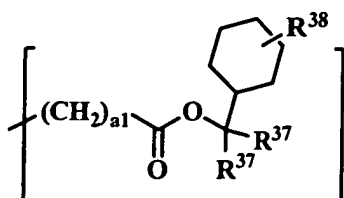
(A-1)-1



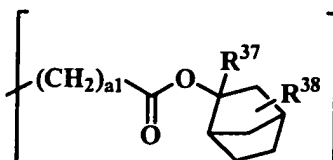
(A-1)-2



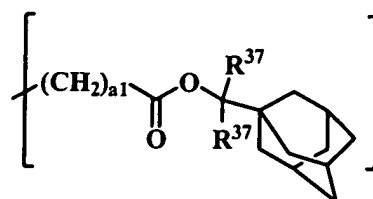
(A-1)-3



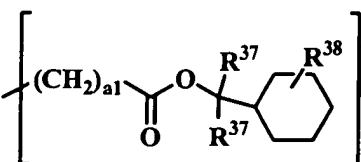
(A-1)-4



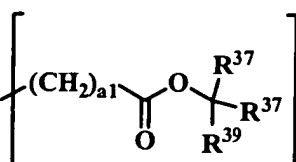
(A-1)-5



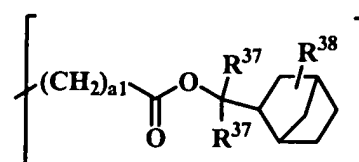
(A-1)-6



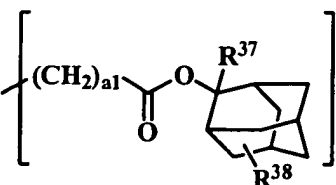
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



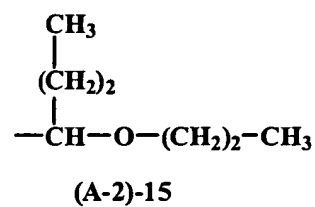
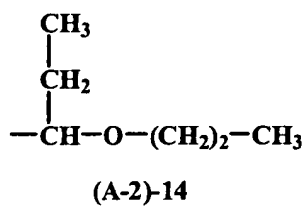
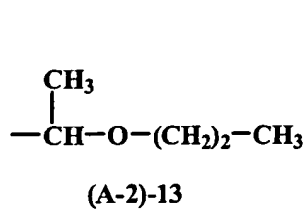
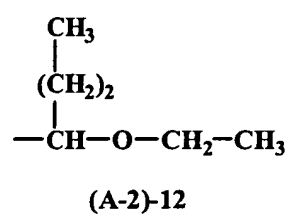
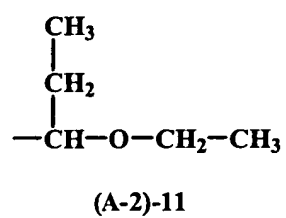
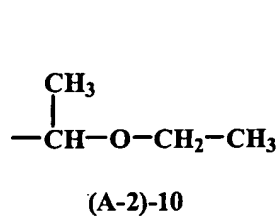
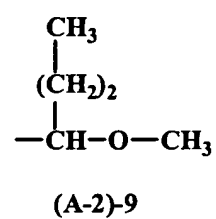
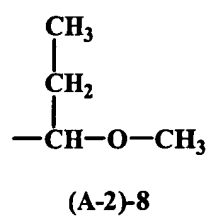
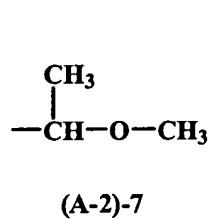
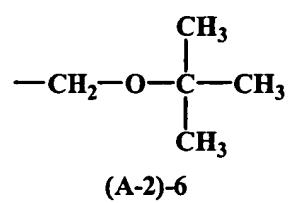
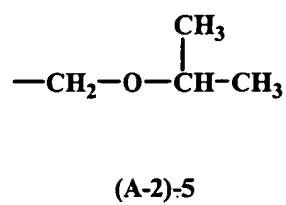
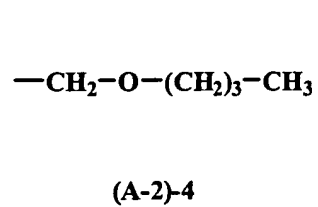
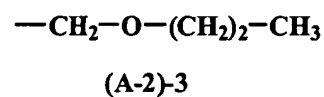
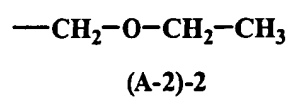
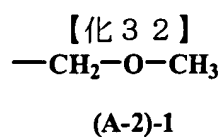
(A-1)-10

此處， R^{37} 係互相相同或異種之碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或碳數 6~20 的芳基， R^{38} 係氫原子、或碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。

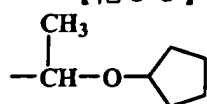
又， R^{39} 係互相相同或異種之碳數 2~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或碳數 6~20 的芳基。

$a1$ 係如上所述。

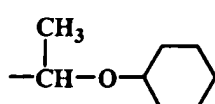
於上述式 (A-2) 所示的酸不穩定基之中，作為直鏈狀或支鏈狀者，可例示下述記式 (A-2)-1~(A-2)-69 者。



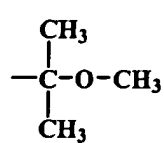
【化 3 3】



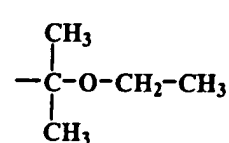
(A-2)-16



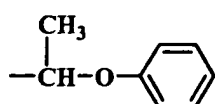
(A-2)-17



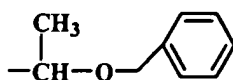
(A-2)-18



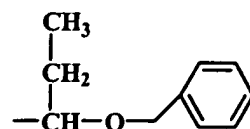
(A-2)-19



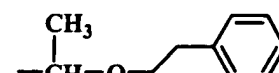
(A-2)-20



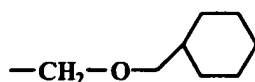
(A-2)-21



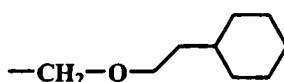
(A-2)-22



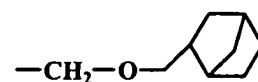
(A-2)-23



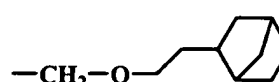
(A-2)-24



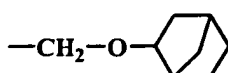
(A-2)-25



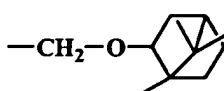
(A-2)-26



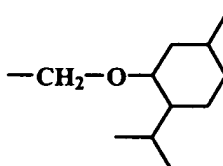
(A-2)-27



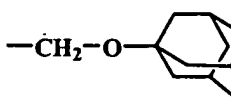
(A-2)-28



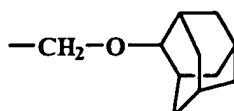
(A-2)-29



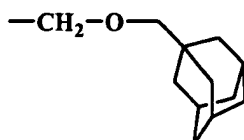
(A-2)-30



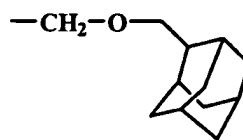
(A-2)-31



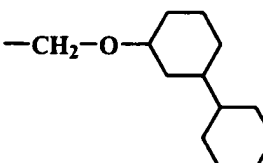
(A-2)-32



(A-2)-33

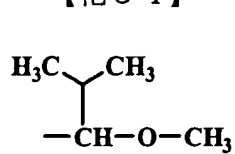


(A-2)-34

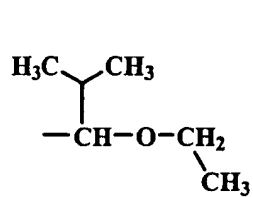


(A-2)-35

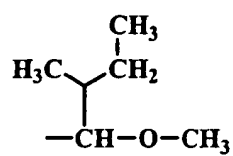
【化 3 4】



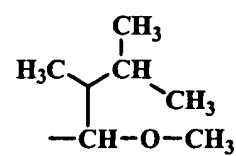
(A-2)-36



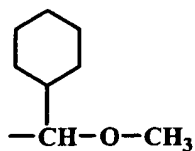
(A-2)-37



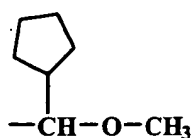
(A-2)-38



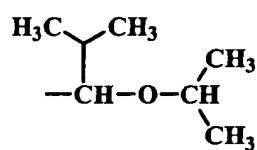
(A-2)-39



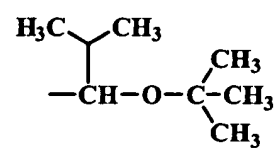
(A-2)-40



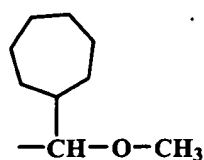
(A-2)-41



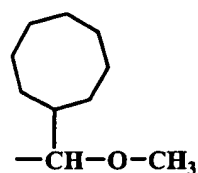
(A-2)-42



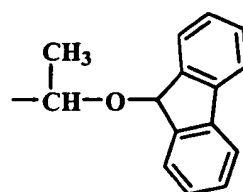
(A-2)-43



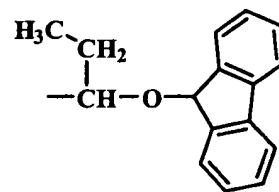
(A-2)-44



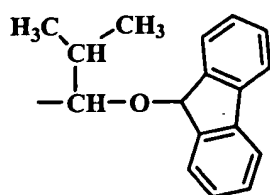
(A-2)-45



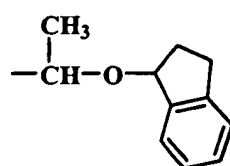
(A-2)-46



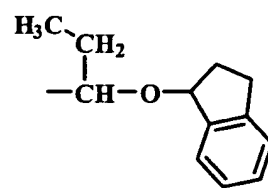
(A-2)-47



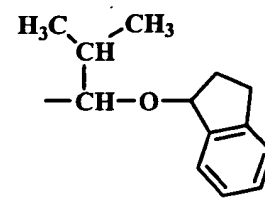
(A-2)-48



(A-2)-49

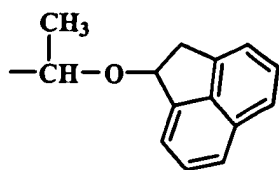


(A-2)-50

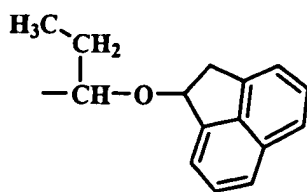


(A-2)-51

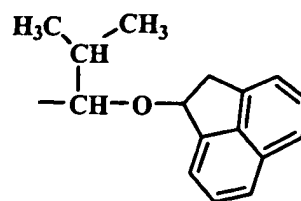
【化 3 5】



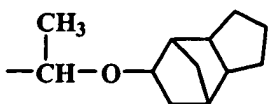
(A-2)-52



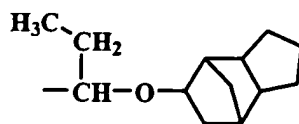
(A-2)-53



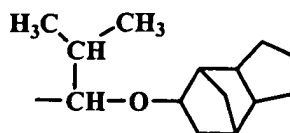
(A-2)-54



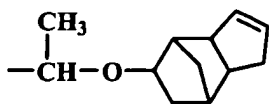
(A-2)-55



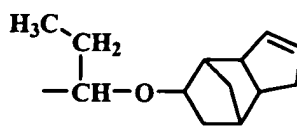
(A-2)-56



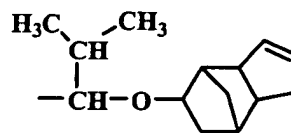
(A-2)-57



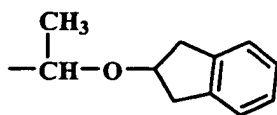
(A-2)-58



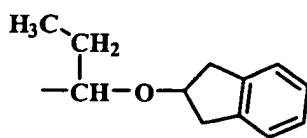
(A-2)-59



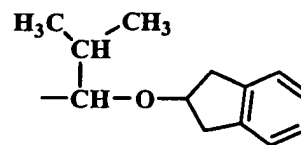
(A-2)-60



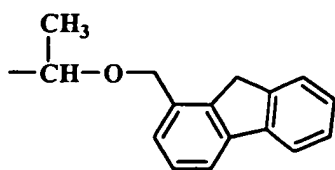
(A-2)-61



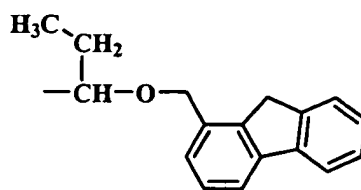
(A-2)-62



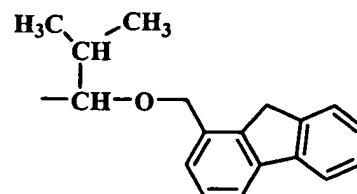
(A-2)-63



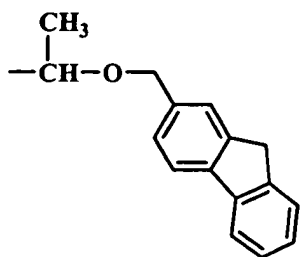
(A-2)-64



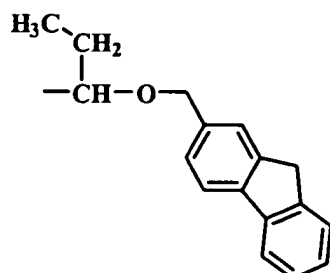
(A-2)-65



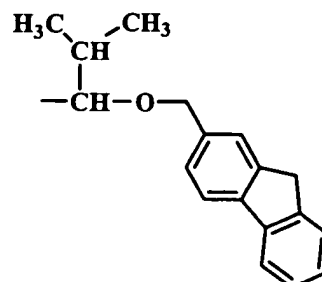
(A-2)-66



(A-2)-67



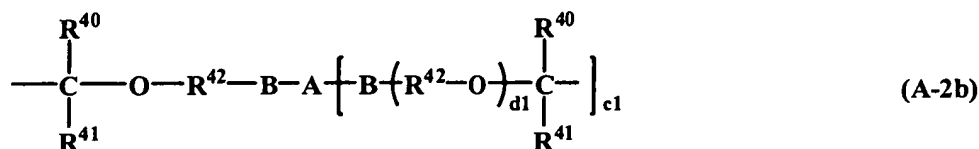
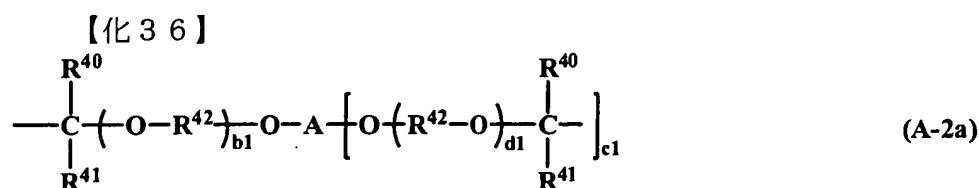
(A-2)-68



(A-2)-69

於上述式 (A-2) 所示的酸不穩定基之中，作為環狀者，可舉出四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

又，亦可藉由下述通式 (A-2a) 或 (A-2b) 所示的酸不穩定基來分子間或分子內交聯基礎樹脂。



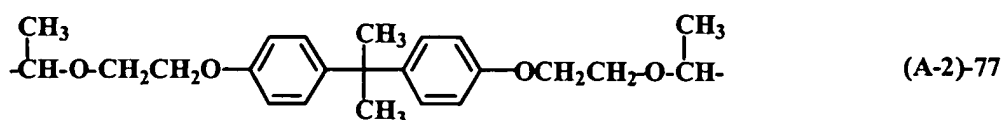
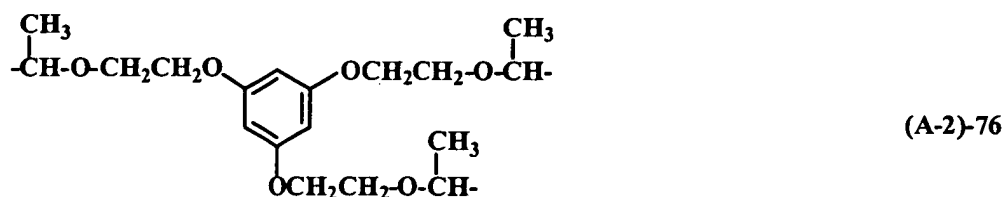
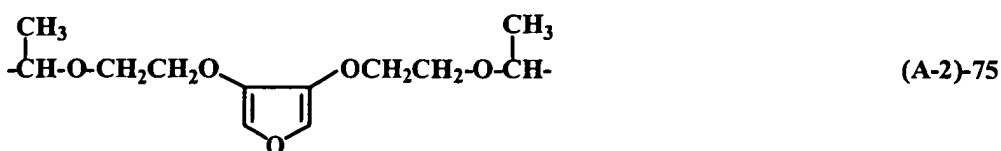
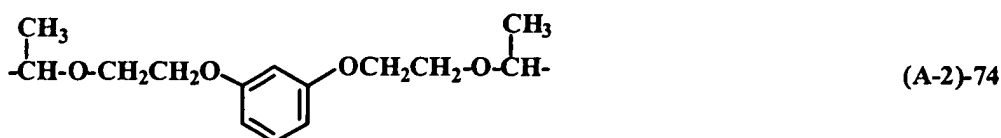
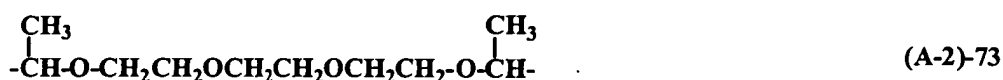
式中， R^{40} 、 R^{41} 表示氫原子或碳數 1~8 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。或者， R^{40} 與 R^{41} 亦可鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成環，當形成環時， R^{40} 、 R^{41} 表示碳數 1~8 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。 R^{42} 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基， $b1$ 、 $d1$ 為 0 或 1~10，更佳為 0 或 1~5 之整數， $c1$ 為 1~7 之整數。A 表示 $(c1+1)$ 價之碳數 1~50 的脂肪族或脂環式飽和烴基、芳香族烴基或雜環基，此等的基亦可有雜原子介於之間存在，或鍵結於其碳原子的氫原子之一部分亦可被羥基、羧基、羰基或氟原子所取代。B 表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ 。

此時，較佳為 A 係 2~4 價之碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、烷基三基、烷基四基、碳數 6~30 的伸芳基，此等的基亦可有雜原子介於之間存在，而且

鍵結於其碳原子的氫原子之一部分亦可被羥基、羧基、鹽基或鹵素原子所取代。又， c_1 較佳為 1~3 之整數。

通式 (A-2a)、(A-2b) 所示的交聯型縮醛基，具體地可舉出下述式 (A-2)-70~(A-2)-77 者。

【化 37】



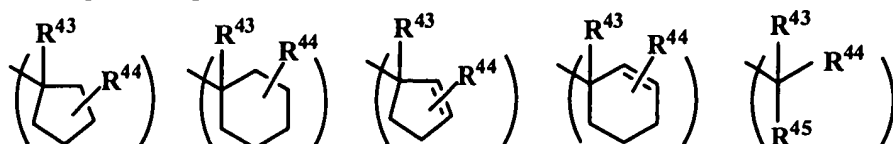
其次，式 (A-3) 中， R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 係碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基等之 1 價烴基，亦可含有氧、硫、氮、氟等的雜原子， R^{34} 與 R^{35} 、 R^{34} 與 R^{36} 、 R^{35} 與

R^{36} 亦可互相鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成碳數 3 ~ 20 的脂環。

作為式 (A-3) 所示的三級烷基，可舉出第三丁基、三乙基香芹基、1-乙基降冰片基、1-甲基環己基、1-乙基環戊基、2-(2-甲基)金剛烷基、2-(2-乙基)金剛烷基、第三戊基等。

又，作為三級烷基，具體地亦可舉出下述所示的式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18。

【化 38】



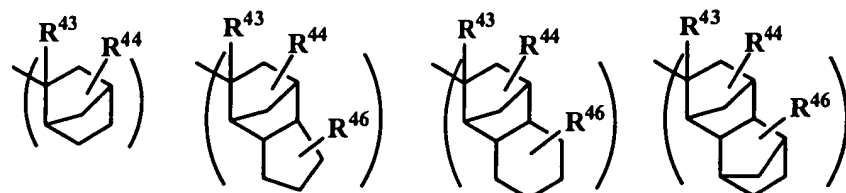
(A-3)-1

(A-3)-2

(A-3)-3

(A-3)-4

(A-3)-5

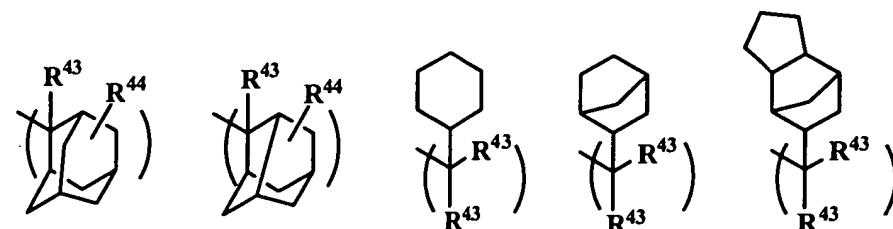


(A-3)-6

(A-3)-7

(A-3)-8

(A-3)-9



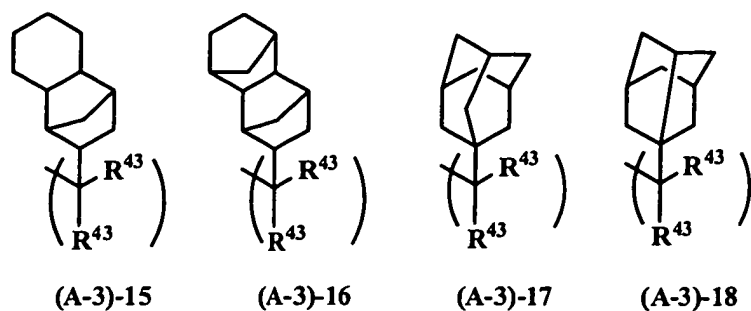
(A-3)-10

(A-3)-11

(A-3)-12

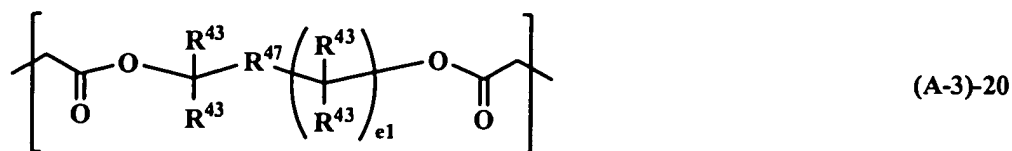
(A-3)-13

(A-3)-14



式 (A-3) -1 ~ (A-3) -18 中， R^{43} 表示相同或異種之碳數 1~8 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或碳數 6~20 的苯基等芳基。 R^{44} 、 R^{46} 表示氫原子、或碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。 R^{45} 表示碳數 1~8 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、碳數 6~20 的苯基等芳基、碳數 2~20 的烯基。

再者，如下述式 (A-3) -19、(A-3) -20 所示，亦可含有 2 價以上的伸烷基、伸芳基之 R^{47} ，而將聚合物的分子內或分子間交聯。

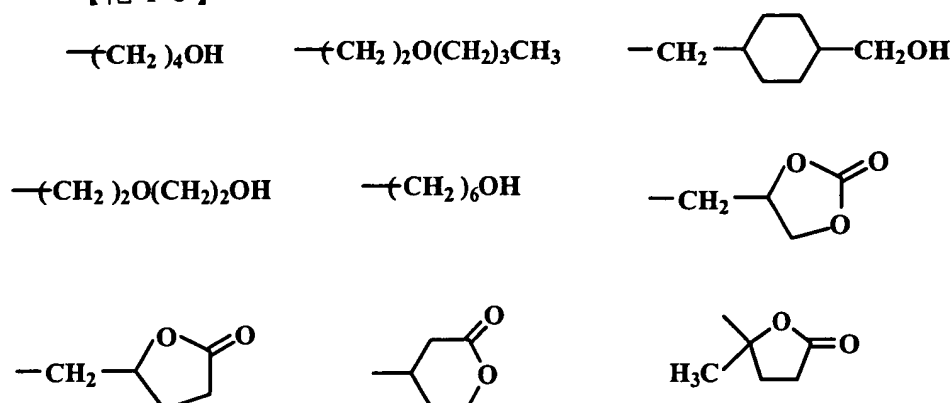


式 (A-3) -19、(A-3) -20 中， R^{43} 係與前述相同， R^{47} 表示碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、或伸苯基等的伸芳基，亦可含有氧原子或硫原子、氮原子等的雜原子。 $e1$ 為 1~3 之整數。

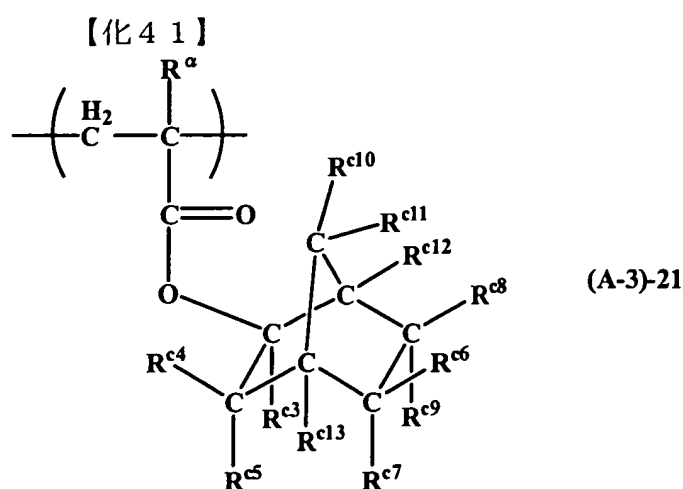
式 (A-1)、(A-2)、(A-3) 中的 R^{30} 、 R^{33} 、 R^{36} ，

例如是苯基、對甲基苯基、對乙基苯基、對甲氧基苯基等的烷氧基取代苯基等之非取代或取代芳基、苄基、苯乙基等的芳烷基等，或在此等的基具有氧原子，或鍵結於碳原子的氫原子係被取代成羟基，或 2 個氫原子被氧原子取代而形成羰基的如下述式所示之烷基、或氧代烷基。

【化 4 0】



特別地，作為式 (A-3) 的酸不穩定基，較佳可舉出下述式 (A-3)-21 所示的具有外掛 (exo) 體構造之 (甲基) 丙烯酸酯的重複單位。

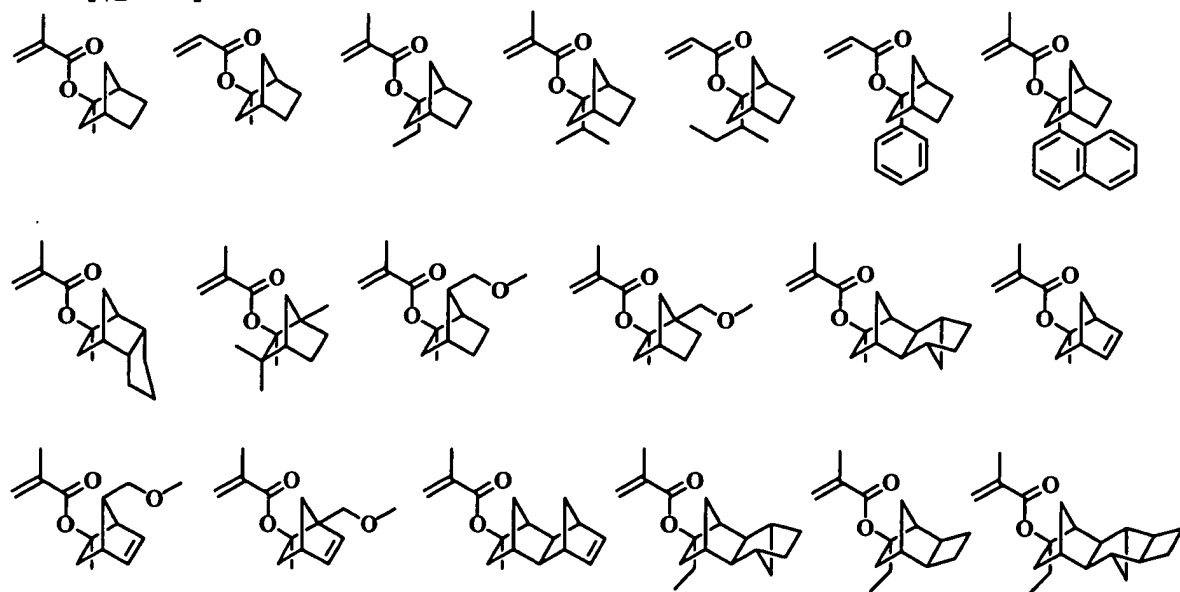


(式中， R^a 表示氫原子或甲基， R^{c^3} 表示碳數 1~8 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或碳數 6~20 的可被取代之芳基。 $R^{c^4} \sim R^{c^9}$ 及 $R^{c^{12}}$ 、 $R^{c^{13}}$ 各自獨立地表示氫原子或碳數 1

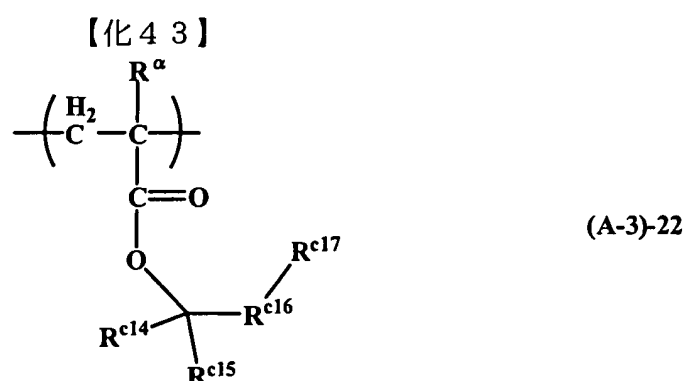
~ 15 的可含有雜原子之 1 價烴基， R^{c10} 、 R^{c11} 表示氫原子。或者， R^{c4} 與 R^{c5} 、 R^{c6} 與 R^{c8} 、 R^{c6} 與 R^{c9} 、 R^{c7} 與 R^{c9} 、 R^{c7} 與 R^{c13} 、 R^{c8} 與 R^{c12} 、 R^{c10} 與 R^{c11} 或 R^{c11} 與 R^{c12} 可互相形成環，於該情況下，表示碳數 1~15 的可含有雜原子之 2 價烴基。又， R^{c4} 與 R^{c13} 、 R^{c10} 與 R^{c13} 或 R^{c6} 與 R^{c8} 亦可不經由任何者而藉由鍵結於鄰接的碳者彼此來鍵結而形成雙鍵。另外，依照本式，亦表示鏡像體）。

此處，作為得到通式 (A-3) -21 所示之具有外掛構造的重複單位用之酯體的單體，在特開 2000-327633 號公報中有顯示。具體地可舉出下述者，惟不受此等所限定。

【化 4 2】



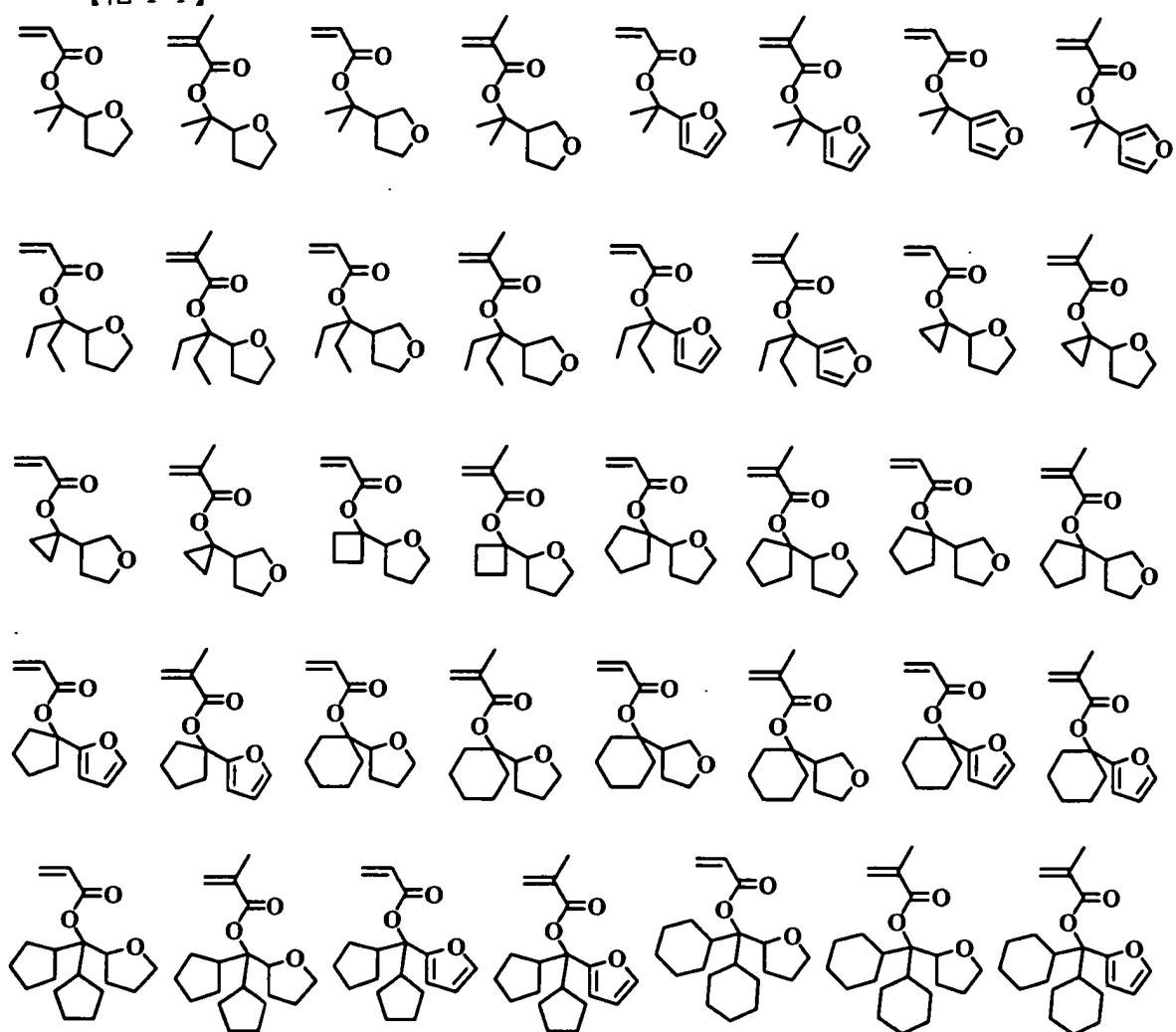
再者，作為式 (A-3) 所示的酸不穩定基，可舉出下述式 (A-3) -22 所示之具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降冰片烷二基的 (甲基) 丙烯酸酯之酸不穩定基。



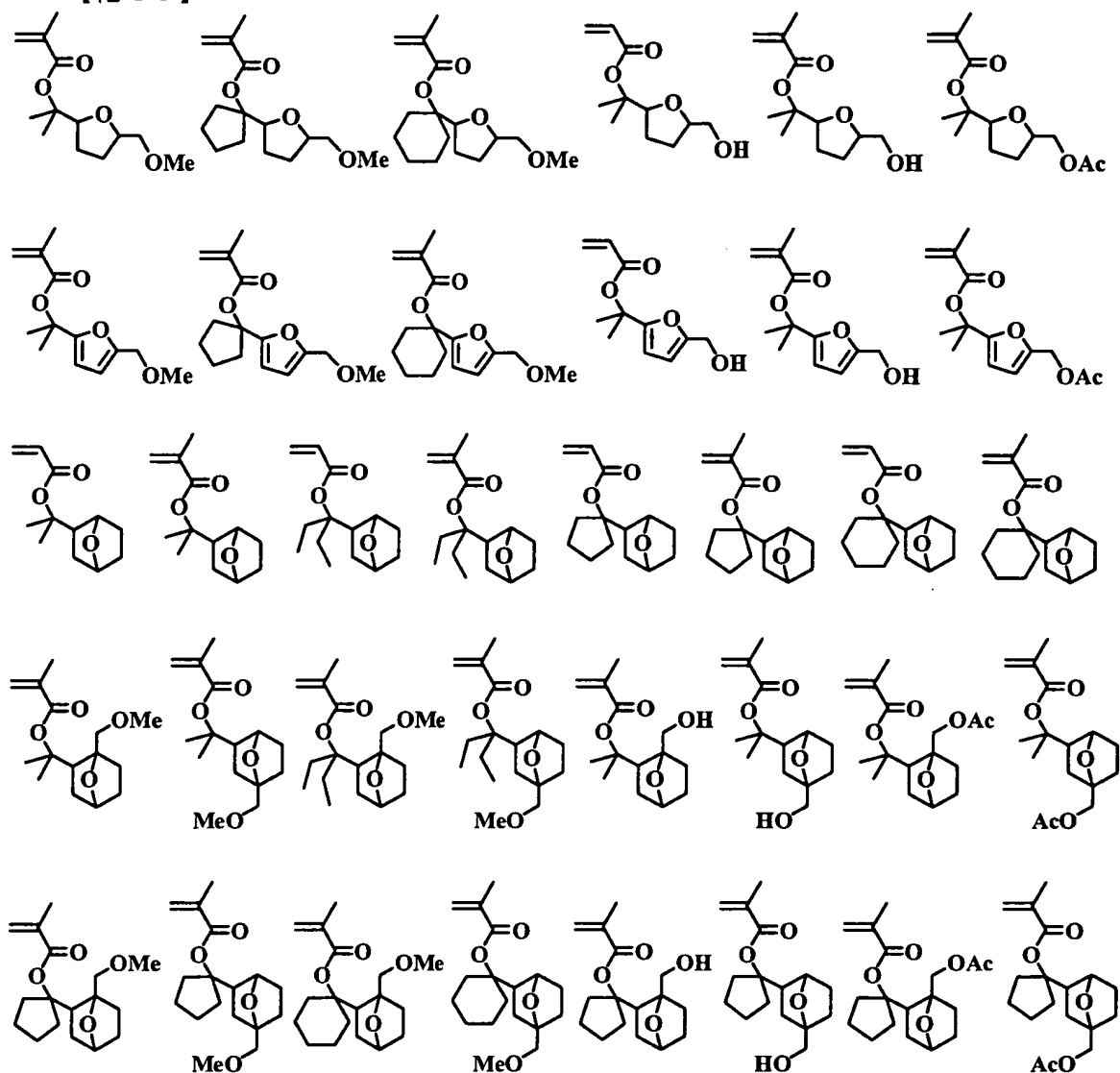
(式中， R^{α} 係如前述， $\text{R}^{\text{c}14}$ 、 $\text{R}^{\text{c}15}$ 各自獨立地表示碳數 1 ~ 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基。或者， $\text{R}^{\text{c}14}$ 、 $\text{R}^{\text{c}15}$ 亦可互相鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。 $\text{R}^{\text{c}16}$ 表示選自呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降冰片烷二基中的 2 價基。 $\text{R}^{\text{c}17}$ 表示氫原子或可含有雜原子的碳數 1 ~ 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基) 。

作為得到經具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降冰片烷二基的酸不穩定基取代之重複單位用的單體，係例示於下述中。再者，Ac 表示乙醯基，Me 表示甲基。

【化 4 4】

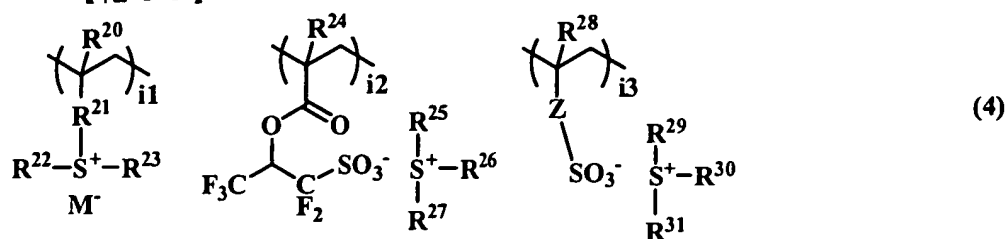


【化 4 5】



於本發明的圖型之形成方法中所用的第 1、第 2 層之光阻材料中，可將下述通式（4）所示之具有銻鹽的重複單位 i（i1、i2、i3）共聚合。

【化 4 6】

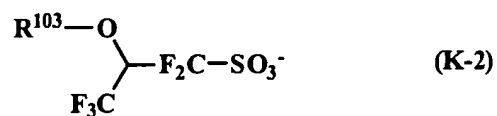
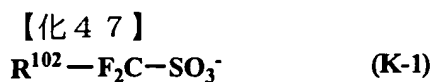


（式中， R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} 係氫原子或甲基， R^{21} 係伸苯基、 $-O-R-$ 、或 $-C(=O)-Y^0-R-$ 。 Y^0 係氧原子或 NH 、 R 係碳數

1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸苯基或伸烯基，亦可含有羰基（-CO-）、酯基（-COO-）、醚基（-O-）或羥基。R²²、R²³、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁹、R³⁰、R³¹ 係相同或異種之碳數 1~12 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，亦可含有羰基、酯基或醚基，或碳數 6~12 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基或硫苯基。Z 係單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化的伸苯基、-O-R³²-、或 -C(=O)-Z₁-R³²-。Z₁ 係氧原子或 NH，R³² 係碳數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸苯基或伸烯基，亦可含有羰基、酯基、醚基或羥基。M⁻ 表示非親核性相對離子。i₁ 係 $0 \leq i_1 \leq 0.3$ ，i₂ 係 $0 \leq i_2 \leq 0.3$ ，i₃ 係 $0 \leq i_3 \leq 0.3$ ， $0 \leq i_1 + i_2 + i_3 \leq 0.3$ ）。

作為 M⁻ 之非親核性相對離子，可舉出氯化物離子、溴化物離子等的鹵離子、三氟甲烷磺酸根、1,1,1-三氟乙烷磺酸根、九氟丁烷磺酸根等的氟烷基磺酸根等、甲苯磺酸根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根等的芳基磺酸根、甲磺酸根、丁磺酸根等的烷基磺酸根、雙（三氟甲基磺醯基）醯亞胺、雙（全氟乙基磺醯基）醯亞胺、雙（全氟丁基磺醯基）醯亞胺等的醯亞胺酸、三（三氟甲基磺醯基）甲基化物、三（全氟乙基磺醯基）甲基化物等的甲基化物酸。

再者，可舉出下述通式（K-1）所示之 α 位經氟取代的磺酸根、下述通式（K-2）所示之 α, β 位經氟取代的磺酸根。



通式 (K-1) 中， R^{102} 係氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、碳數 2~20 的烯基、或碳數 6~20 的芳基，亦可含有醚基、酯基、羰基、內酯環或氟原子。

通式 (K-2) 中， R^{103} 係氫原子、碳數 1~30 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、醚基、碳數 2~20 的烯基、碳數 6~20 的芳基、或芳氧基，亦可含有醚基、酯基、羰基或內酯環。

作為第 1 層的光阻材料之基礎聚合物，必須有不溶解於碳數 3~8 的醇溶劑中之特性。為了不溶解於此等的溶劑中，必須具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ (Y 係硫原子或 NH) 中的密接性基。另一方面，為了促進碳數 3~8 的醇溶劑之溶解性，重複單位 a 宜不導入第 1 層的光阻中，或即使導入也共聚合比為 20 莫耳%以下。為了藉由將重複單位 a 導入第 2 光阻材料中而提高在碳數 3~8 的醇溶劑中的溶解性，在第 2 光阻材料中亦可導入由內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ 中所選出的密接性基。當然，藉由導入此等的密接性基而提高第 2 光阻材料的密接性。

作為第 1 層的光阻材料之基礎聚合物，將選自重複單位 b2 所示之具有酸不穩定基的重複單位、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、鹽胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ （Y 係硫原子或 NH）中的 1 者以上之重複單位 d 共聚合。第 1 層的光阻膜亦具有作為防反射膜（BARC）的機能。因此，對於曝光波長必須強的吸收。必須 k 值為 $0.1 \sim 1.1$ 、較佳為 $0.2 \sim 1.0$ 的範圍之吸收。當曝光波長為 193nm 的 ArF 準分子雷射時，苯環在此波長帶且有強的吸收。於第 1 層的光阻之基礎聚合物中，必須導入重複單位的 30～100 莫耳 % 之苯環。

苯環係可作為酸不穩定基導入，也可作為具有酚性羥基或內酯的密接性基導入。

第 1 層的光阻膜由於含有許多的芳香族基，故耐蝕刻性高，離子打入時的遮斷性高，具有作為各自的光罩之高機能。第 2 層的光阻材料係僅與通常的 ArF 光阻材料同樣的耐蝕刻性，但藉由與第 1 層的光阻材料組合，可得到高的耐性。

於通常的 BARC 之情況，為了以光阻圖型為光罩，藉由乾蝕刻來加工 BARC 膜，蝕刻速度必須快。因此，在 BARC 膜幾乎沒有耐蝕刻性。本發明的第 1 層之光阻材料係具有與 BARC 相同的防反射效果，由於藉由顯像液形成圖型，沒有乾蝕刻加工所致之上層光阻的損傷之虞，而且耐蝕刻性高。

第 1 層光阻的共聚合比率係 $0 \leq b2 < 1.0$ 、 $0 \leq c1 < 1.0$

、 $0 \leq c_2 < 1.0$ 、 $0 < b_2 + c_1 + c_2 \leq 1.0$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0 \leq e < 1.0$ 、 $0 \leq f < 1.0$ 、 $0 \leq g < 1.0$ 、 $0 \leq h < 1.0$ 、 $0 \leq i < 1.0$ ，較佳爲 $0 \leq b_2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq c_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq c_2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq b_2 + c_1 + c_2 \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.6$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ 的範圍， $b_2 + c_1 + c_2 + d + e + f + g + h + i = 1$ 。

第 2 層的圖型化光阻用基礎聚合物之共聚合比率係 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b_1 < 1.0$ 、 $0 < a + b_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 \leq e < 1.0$ 、 $0 \leq f < 1.0$ 、 $0 \leq g < 1.0$ 、 $0 \leq h < 1.0$ 、 $0 \leq i < 1.0$ ，較佳爲 $0.1 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq b_1 \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq a + b_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.6$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ ， $a + b_1 + d + e + f + g + h + i = 1$ 。

此處，例如所謂的 $a + b + c + d = 1$ ，就是表示於含有重複單位 a 、 b 、 c 、 d 的高分子化合物中，重複單位 a 、 b 、 c 、 d 的合計量相對於全部重複單位的合計量而言表示 100 莫耳%，所謂的 $a + b + c + d < 1$ ，就是表示重複單位 a 、 b 、 c 、 d 的合計量相對於全部重複單位的合計量而言未滿 100 莫耳%，於 a 、 b 、 c 、 d 以外具有其他的重複單位 e 、 f 、 g 、 h 、 i 。

本發明的圖型之形成方法中所用的光阻之基礎聚合物的高分子化合物，藉由使用四氫呋喃（THF）或二甲基甲醯胺（DMF）當作溶劑的凝膠滲透層析術（GPC）的聚苯乙烯換算重量平均分子量爲 1,000～500,000，特佳爲 2,000～30,000。重量平均分子量若過小，則光阻材料顯像

後的熱交聯之交聯效率會降低，若過大則鹼溶解性降低，有圖型形成後容易發生下端拖尾的現象。

再者，作為本發明的圖型之形成方法中所用的光阻材料之基礎聚合物的高分子化合物，當分子量分布（ M_w/M_n ）廣時，由於低分子量或高分子量的聚合物存在，故有曝光後在圖型上看到異物，或圖型的形狀變差之虞。因此，隨著圖型規則微細化，如此的分子量、分子量分布之影響容易變大，故為了得到適用於微細圖型尺寸的光阻材料，所使用的多成分共聚物之分子量分布較佳為 1.0～2.0，特佳為 1.0～1.5 的窄分散。

又，亦可摻合組成比率或分子量分布或分子量不同的 2 種以上之聚合物。

為了合成此等的高分子化合物，作為 1 個方法，有將得到重複單位 a、b、c、d、e、f、g、h、i 用的具有不飽和鍵之單體加到有機溶劑中，添加自由基引發劑，進行加熱聚合之方法，藉此可得到高分子化合物。作為聚合時所使用的有機溶劑，可例示甲苯、苯、四氫呋喃、二乙基醚、二噁烷等。作為聚合引發劑，可例示 2,2'-偶氮雙異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）、二甲基 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸酯）、苯甲醯過氧化物、月桂醯過氧化物等，較佳可加熱至 50～80℃而聚合。反應時間為 2～100 小時，較佳為 5～20 小時。酸不穩定基係可直接使用導入單體者，也可藉由酸觸媒暫時脫離酸不穩定基，然後進行保護化或部分保護化。再者，構成上述基礎樹脂的高

分子化合物係不限於 1 種，亦可添加 2 種以上。藉由使用複數種的高分子化合物，可調整光阻材料的性能。

本發明的圖型之形成方法中所用的第 1 層及第 2 層之正型光阻材料，爲了作爲化學增幅正型光阻材料的機能，亦可含有酸產生劑，例如可含有感應活性光線或輻射線而產生酸的化合物（光酸產生劑）。作爲光酸產生劑的成分，只要藉由高能量線照射而產生酸的化合物，則可爲任何者。作爲合適的光酸產生劑，有銻鹽、碘鎘鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸鹽型酸產生劑等。以下詳述，但此等可爲單獨或混合 2 種以上使用。

作爲酸產生劑的具體例，在特開 2008-111103 號公報的段落 [0122]～[0142]中有記載。

本發明的光阻材料可更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑、炔醇類中的任一者以上。

作爲第 1 層的光阻用之有機溶劑的具體例，可使用特開 2008-111103 號公報的段落 [0144]～[0145]中記載之化合物，特佳爲使用選自環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮等的酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等的醇類、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等的醚類、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚

乙酸酯等的酯類、 γ -丁內酯等的內酯類中的單獨 1 種或混合 2 種以上。

作為第 2 層的光阻用之有機溶劑之碳數 3~8 的醇，具體地可舉出正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇。

再者，除了上述醇溶劑，還可添加碳數 6~12 的醚。作為碳數 6~12 的醚，可舉出甲基環戊基醚、甲基環己基醚、二異丙基醚、二異丁基醚、二異戊基醚、二正戊基醚、甲基環戊基醚、甲基環己基醚、二正丁基醚、二第二丁基醚、二第二戊基醚、二第三戊基醚、二正己基醚、茴香醚、2-甲基茴香醚、3-甲基茴香醚、4-甲基茴香醚、2,3-二甲基茴香醚、2,4-二甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚、2,5-二甲基茴香醚、2,6-二甲基茴香醚、3,5-二甲基茴香醚、3,6-二甲基茴香醚、2,3,4-三甲基茴香醚、2,3,6-三甲基茴香醚、2,4,6-三甲基茴香醚、2,4,5,6-四甲基茴香醚、2-乙基茴香醚、3-乙基茴香醚、4-乙基茴香醚、2-異丙基茴香醚、3-異丙基茴香醚、4-異丙基茴香醚、4-丙基茴香醚

、2-丁基茴香醚、3-丁基茴香醚、4-丁基茴香醚、2-第三丁基茴香醚、3-第三丁基茴香醚、4-第三丁基茴香醚、五甲基茴香醚、2-乙烯基茴香醚、3-乙烯基茴香醚、4-甲氧基苯乙烯、乙基苯基醚、丙基苯基醚、丁基苯基醚、乙基-3,5-二甲苯基醚、乙基-2,6-二甲苯基醚、乙基-2,4-二甲苯基醚、乙基-3,4-二甲苯基醚、乙基-2,5-二甲苯基醚、甲基苳基醚、乙基苳基醚、異丙基苳基醚、丙基苳基醚、甲基苯乙基醚、乙基苯乙基醚、異丙基苯乙基醚、丙基苯乙基醚、丁基苯乙基醚、乙烯基苯基醚、烯丙基苯基醚、乙烯基苳基醚、烯丙基苳基醚、乙烯基苯乙基醚、烯丙基苯乙基醚、4-乙基苯乙醚、第三丁基苯基醚。

作為第1層的光阻用與第2層的光阻用之鹼性化合物，可使用特開 2008-111103 號公報的段落[0146]～[0164]中記載的材料，作為界面活性劑，可使用段落[0165]～[0166]中記載的材料，作為溶解控制劑，可使用特開 2008-122932 號公報的段落[0155]～[0178]中記載的材料，作為炔醇類，可使用段落[0179]～[0182]中記載的材料。

再者，相對於基礎聚合物 100 質量份而言，酸產生劑的配合量較佳為 0.5～30 質量份，特佳為 1～20 質量份。相對於基礎聚合物 100 質量份而言，有機溶劑的配合量較佳為 100～10,000 質量份，特佳為 300～8,000 質量份。又，相對於基礎聚合物 100 質量份而言，鹼性化合物的配合量較佳為 0.0001～30 質量份，特佳為 0.001～20 質量份。

於此，說明本發明的圖型之形成方法。

於圖 1 所示的圖型化方法中，（A）在基板 10 上的被加工層 20 上塗佈、形成第 1 光阻膜 31。（B）在其上塗佈、形成第 2 光阻膜 32。於第 1、第 2 光阻材料的塗佈後，進行烘烤而使溶劑乾燥，以防止第 1 與第 2 光阻膜間之混合及塗佈第 2 光阻材料時的第 1 光阻膜之溶解。烘烤溫度係使用 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，特佳為使用 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的範圍。第 1 光阻膜的厚度為 $5\sim 100\text{nm}$ 的範圍，較佳為選擇防反射效果高的膜厚。然後，進行曝光（C）、顯像（D）及蝕刻（E）。

於以往所提案之使用 DBARC 的圖型之形成方法時，圖 1 中的第 1 光阻膜係相當於 DBARC 膜。使用 DBARC 時，在塗佈 DBARC 後，藉由 200°C 左右的高溫之烘烤所致的交聯反應，而防止在其上塗佈光阻溶液時之溶解或混合。然而，由於交聯反應，在顯像液中的溶解性顯著降低，有發生間隔部分的殘渣之問題點。

於使用 BARC 的圖型之形成方法中，由於 BARC 沒有感光性，故即使在光阻膜顯像後，曝光部也不溶解。由於為了打開曝光部的被加工基板面，而藉由乾蝕刻使顯像後的光阻圖型開口，故將被加工基板加工前的階段，光阻膜的膜厚減少了。

於圖 2 所示的圖型化方法中，於顯像之前係與圖 1 相同（但沒有形成被加工層），但其後將離子打入，在開口部的基板面注入離子（E）。使用 BARC 的圖型之形成方法，若藉由乾蝕刻使 BARC 開口，則基板面的表面會被氧

化，即使將離子打入，離子也會被氧化膜所停止。於離子打入用的圖型化中，必須在顯像後預先使基板面開口。

當為圖 1 的圖型之形成方法時，作為基板 10，一般使用矽基板。作為被加工層 20，可舉出 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SiOC 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 TiN 、 WSi 、 BPSG 、 SOG 、 Cr 、 CrO 、 CrON 、 MoSi 、低介質膜及其蝕刻停止膜、碳膜所成的下層膜與含矽的中間膜。

於本發明中，在上述被加工層上，直接或隔著含矽的中間層，形成第 1 正型光阻材料及其上的第 2 正型光阻材料所成的第 1 及第 2 光阻膜，第 1 光阻膜的厚度較佳為 $5 \sim 100\text{nm}$ ，更佳為 $10 \sim 100\text{nm}$ ，特佳為 $20 \sim 50\text{nm}$ ，宜選擇膜厚以使基板反射成為最低。第 2 光阻的膜厚較佳為 $20 \sim 300\text{nm}$ ，更佳為 $30 \sim 250\text{nm}$ 的範圍。第 1 及第 2 光阻膜係在旋塗後的曝光前進行加熱（預烘烤），此條件較佳為在 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ 、尤其在 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 進行 $10 \sim 300$ 秒，特佳為進行 $15 \sim 200$ 秒。

其次，進行曝光。於此，曝光最好使用波長 $140 \sim 250\text{nm}$ 的高能量線，尤其 ArF 準分子雷射的 193nm 之曝光。曝光係可在大氣中或氮氣流中的乾燥環境下，也可為水中的液浸曝光。於 ArF 液浸微影術中，作為液浸溶劑，使用純水、或烷類等之折射率為 1 以上且在曝光波長中為高透明的液體。於液浸微影術中，在預烘烤後的光阻膜與投影透鏡之間，插入純水或其它液體。藉此， NA 為 1.0 以上的透鏡設計係變可能，可形成更微細的圖型。液浸微影

術係使 ArF 微影術延長壽命至 45nm 節點為止用的重要技術。於液浸曝光時，可進行曝光後的純水沖洗（後浸泡）以便去除光阻膜上的水滴殘留，為了防止來自光阻膜的溶出物，提高膜表面的滑水性，亦可在預烘烤後的光阻膜上形成保護膜。作為液浸微影術所用的光阻保護膜，例如以不溶於水但溶解於鹼顯像液中的具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的高分子化合物為基礎，較佳為溶解於碳數 4 以上的醇系溶劑、碳數 8~12 的醚系溶劑、及此等的混合溶劑中之材料。於光阻膜形成後，藉由進行純水沖洗（後浸泡）以自膜表面抽出酸產生劑等或沖掉粒子，也可進行沖洗（後浸泡）以便去除曝光後殘留在膜上的水。

作為第 1 及第 2 層的光阻材料，亦可添加提高光阻表面的撥水性用之添加劑。其係具有氟醇基的高分子體，在旋塗後的光阻表面上配向而使表面能降低，提高滑水性。如此的材料係顯示於特開 2007-297590 號公報、特開 2008-122932 號公報中。

曝光的曝光量較佳為以 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 左右、更佳 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 左右進行曝光。其次，在熱板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 進行 1~5 分鐘、較佳以 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 進行 1~3 分鐘的後曝光烘烤（PEB）。

再者，使用 0.1~5 質量%、較佳 2~3 質量%氫氧化四甲銨（TMAH）等之鹼水溶液的顯像液，以 0.1~3 分鐘，較佳 0.5~2 分鐘，藉由浸漬（dip）法、浸液（puddle）法、噴霧（spray）法等之常用方法進行顯像，而在基板上

形成目的之圖型。

於此，使第 1 層光阻膜的 n 值以 $1.3 \sim 2.0$ 與 0.1 節距變化，圖 3～10 中顯示當使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方的反射之計算結果。曝光係波長 193nm 的 ArF 乾曝光之 NA0.85、 $2/3$ 環帶照明。

第 1 層的光阻膜對曝光波長的消光係數（ k 值）與膜厚之最合適值係在每各自的 n 值而不同。於反射率為 1% 以下（圖中的反射率 $0 \sim 0.01$ 之白部分）的最薄膜之區域， n 值愈高則愈成為薄膜，此時的 k 值變高。

第 1 層的光阻材料，由於含有大量之防反射用的吸光劑，故膜厚若變厚，則成為錐形形狀。因此，第 1 層的光阻之膜厚必須儘可能地成為薄膜。例如於圖 6 中，在膜厚 $30 \sim 50\text{nm}$ 或 $90 \sim 120\text{nm}$ 的範圍中，反射率成為 1% 以下的區域雖然存在，但此時較宜使用 $30 \sim 50\text{nm}$ 的區域之膜厚。於 $30 \sim 50\text{nm}$ 的範圍之中，較佳為儘可能薄膜側的設定。作為第 1 層的光阻之折射率 n ，高者係可更成為薄膜且反射率在 1% 以下。

[實施例]

以下，顯示合成例、實施例及比較例來具體說明本發明，惟本發明係不受下述實施例等所限制。再者，重量平均分子量（ M_w ）係顯示藉由使用四氫呋喃（惟，在聚合物 1-9 的情況係二甲基甲醯胺）的 GPC 所測定之聚苯乙烯換算重量平均分子量。

[合成例]

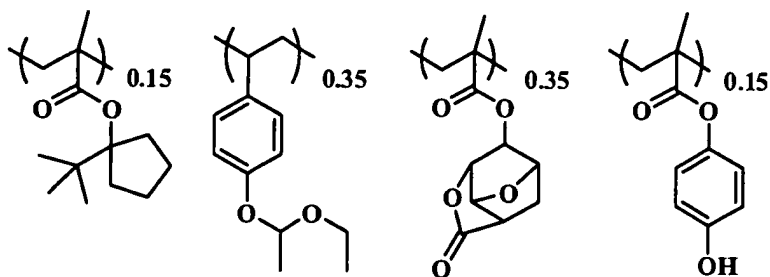
作為添加於光阻材料的高分子化合物，組合各自的單體，在四氫呋喃溶劑下進行共聚合反應，於甲醇中結晶出，再用己烷重複洗淨後，分離、乾燥，而得到以下所示組成之高分子化合物（聚合物 1-1～1-19、聚合物 2-1～2-8、比較聚合物 1-1）。所得之高分子化合物的組成係藉由¹H-NMR 確認，分子量及分散度係藉由凝膠滲透層析儀確認。

聚合物 1-1

分子量 (M_w) = 8,300

分散度 (M_w/M_n) = 1.76

【化 4 8】

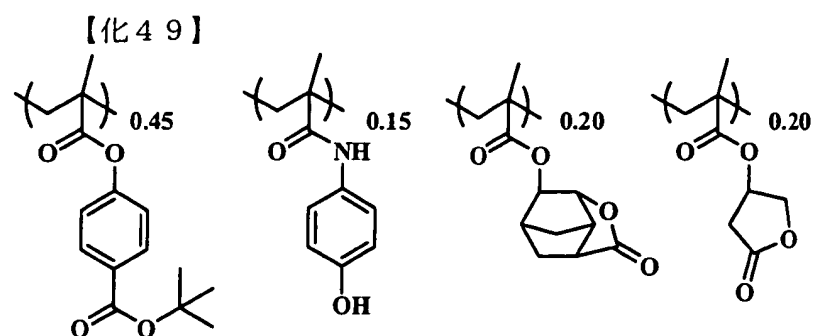


聚合物 1-1

聚合物 1-2

分子量 (M_w) = 8,800

分散度 (M_w/M_n) = 1.77

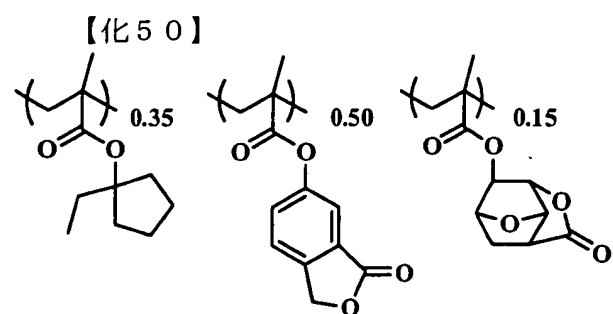


聚合物 1-2

聚合物 1-3

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

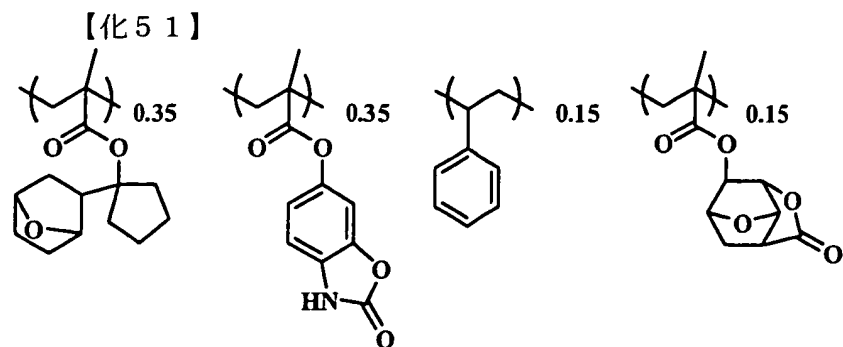


聚合物 1-3

聚合物 1-4

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.93



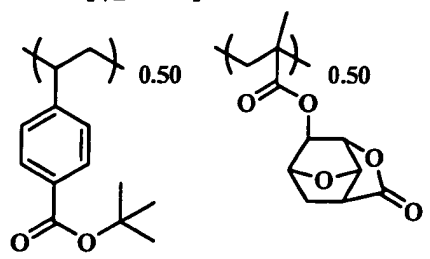
聚合物 1-4

聚合物 1-5

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.83

【化52】



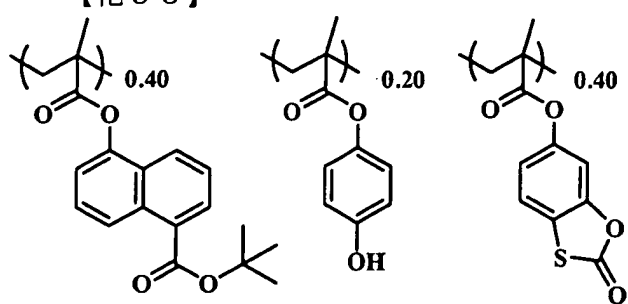
聚合物 1-5

聚合物 1-6

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

【化53】



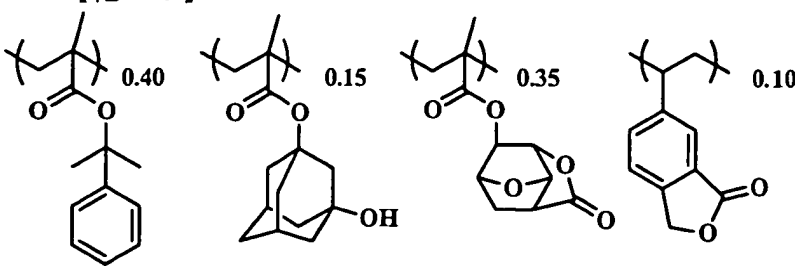
聚合物 1-6

聚合物 1-7

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化54】



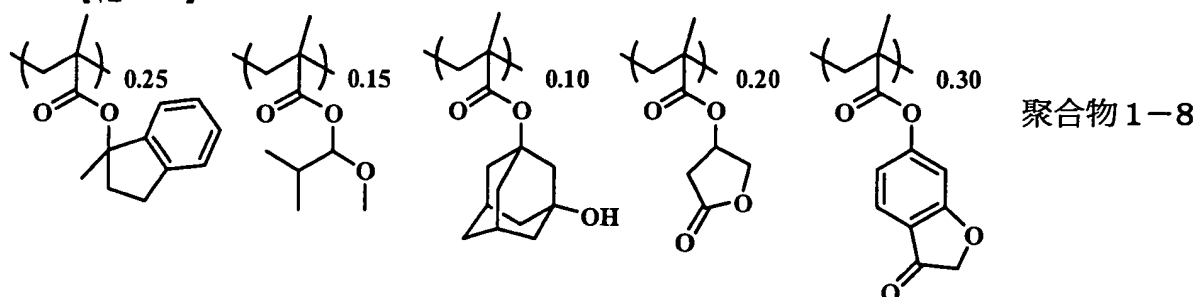
聚合物 1-7

聚合物 1-8

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化 5 5】

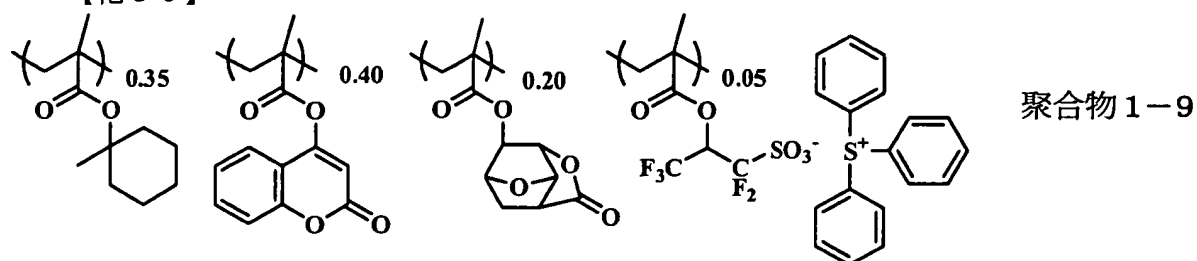


聚合物 1-9

分子量 (Mw) = 9,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

【化 5 6】

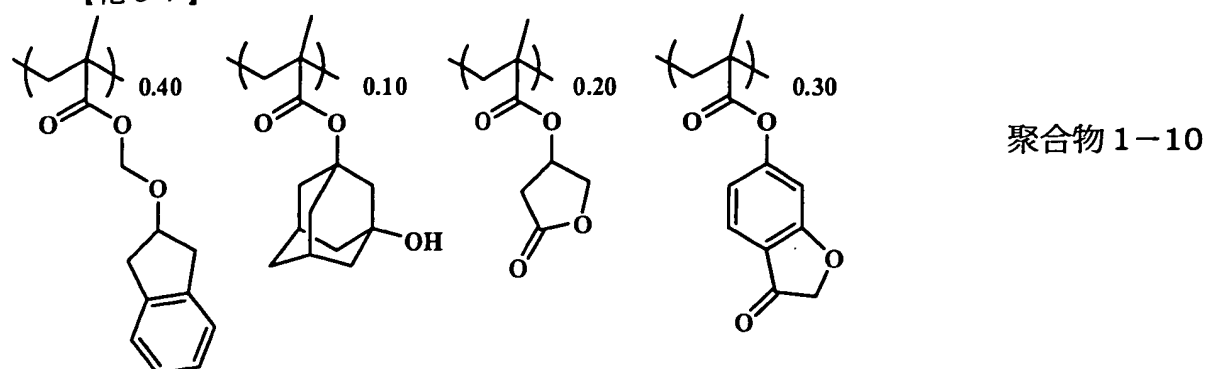


聚合物 1-10

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.83

【化 5 7】

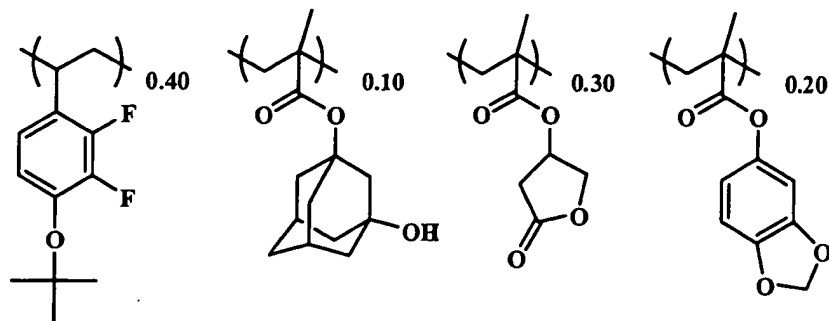


聚合物 1-11

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.85

【化58】



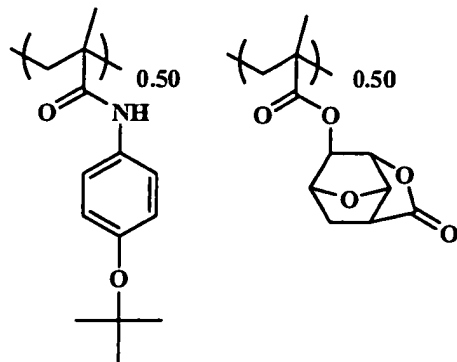
聚合物 1-11

聚合物 1-12

分子量 (Mw) = 8,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

【化59】

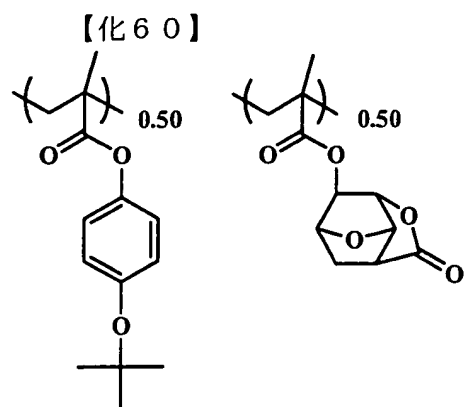


聚合物 1-12

聚合物 1-13

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.68

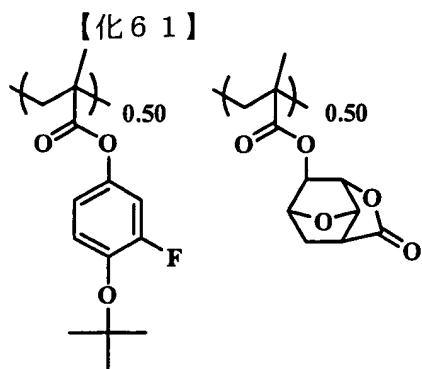


聚合物 1-13

聚 合 物 1-14

分 子 量 (M_w) = 9,900

分 散 度 (M_w/M_n) = 2.05

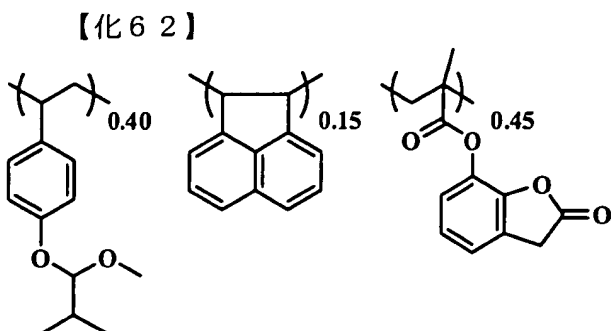


聚合物 1-14

聚 合 物 1-15

分 子 量 (M_w) = 9,900

分 散 度 (M_w/M_n) = 2.05

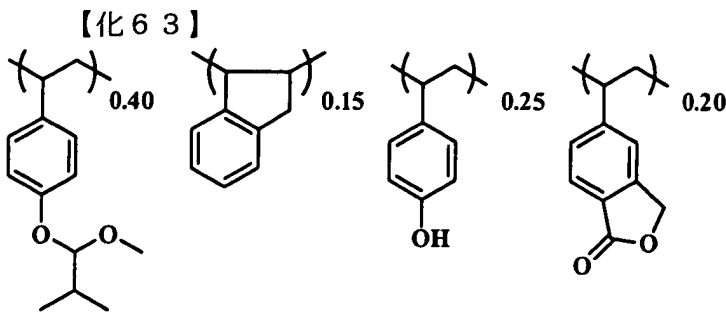


聚合物 1-15

聚 合 物 1-16

分 子 量 (Mw) = 6,500

分 散 度 (Mw/Mn) = 1.98

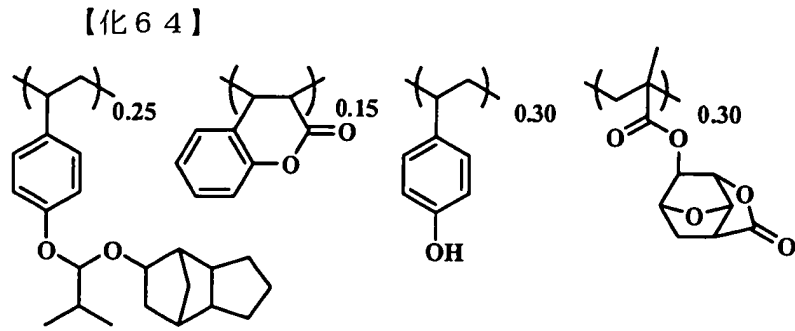


聚合物 1-16

聚 合 物 1-17

分 子 量 (Mw) = 7,500

分 散 度 (Mw/Mn) = 1.91

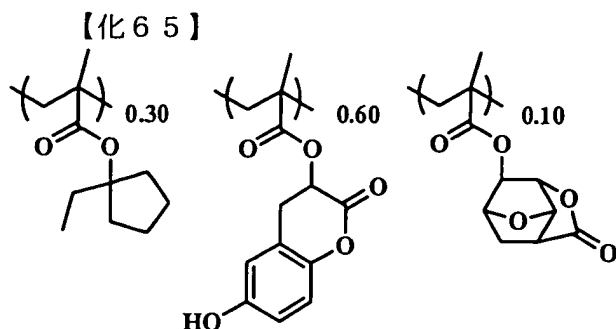


聚合物 1-17

聚 合 物 1-18

分 子 量 (Mw) = 7,600

分 散 度 (Mw/Mn) = 1.79



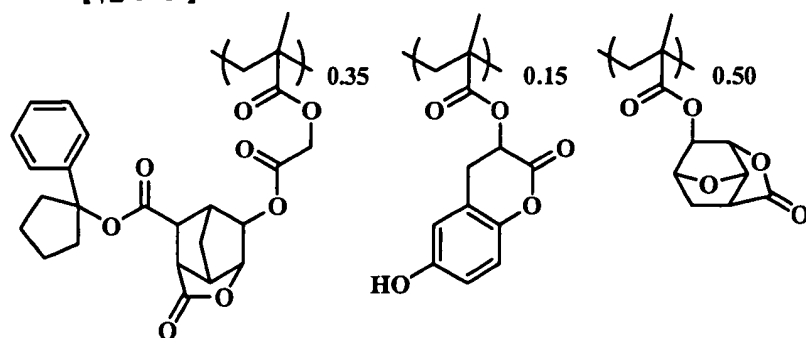
聚合物 1-18

聚合物 1-19

分子量 (Mw) = 9,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.99

【化 6 6】



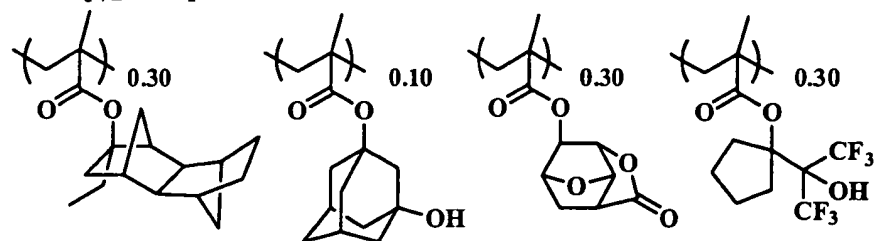
聚合物 1-19

聚合物 2-1

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.83

【化 6 7】

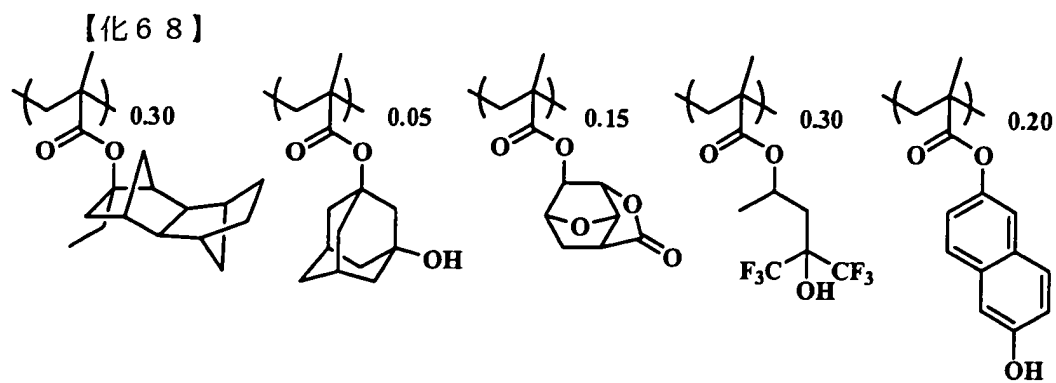


聚合物 2-1

聚合物 2-2

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

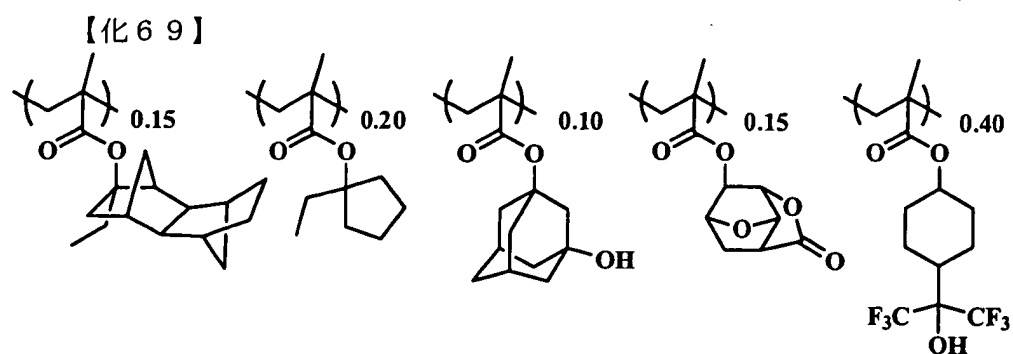


聚合物 2-2

● 聚 合 物 2-3

分子量 (Mw) = 9,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.92

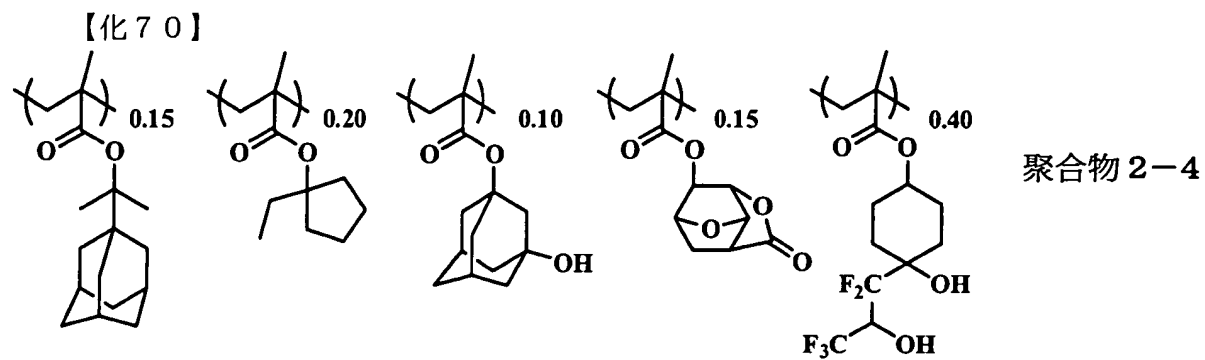


● 聚合物 2-3

聚 合 物 2-4

分子量 (Mw) = 9,100

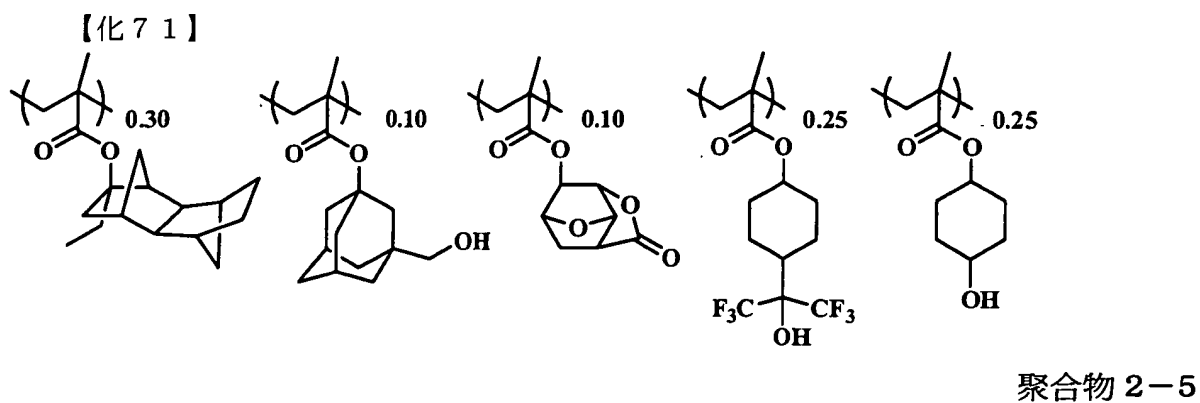
分散度 (Mw/Mn) = 1.92



聚 合 物 2-5

分 子 量 (M_w) = 8,800

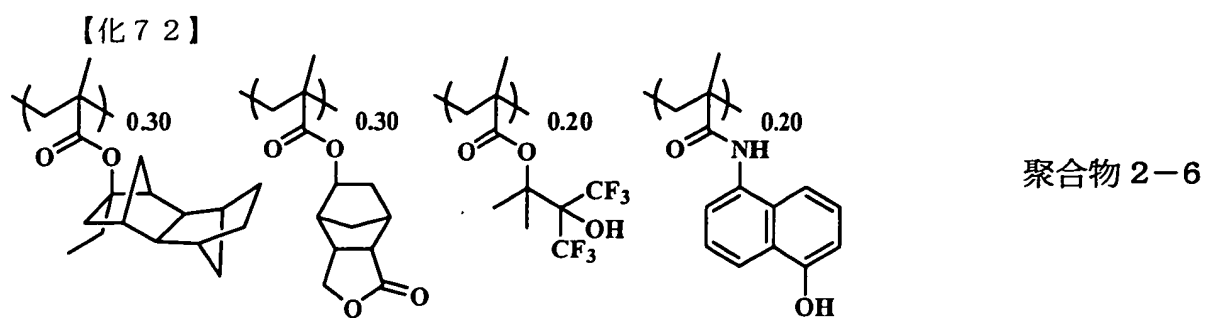
分 散 度 (M_w/M_n) = 1.88



聚 合 物 2-6

分 子 量 (M_w) = 8,700

分 散 度 (M_w/M_n) = 1.68

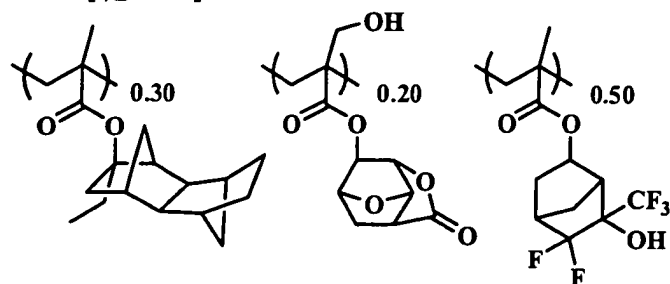


聚合物 2-7

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.87

【化 7 3】



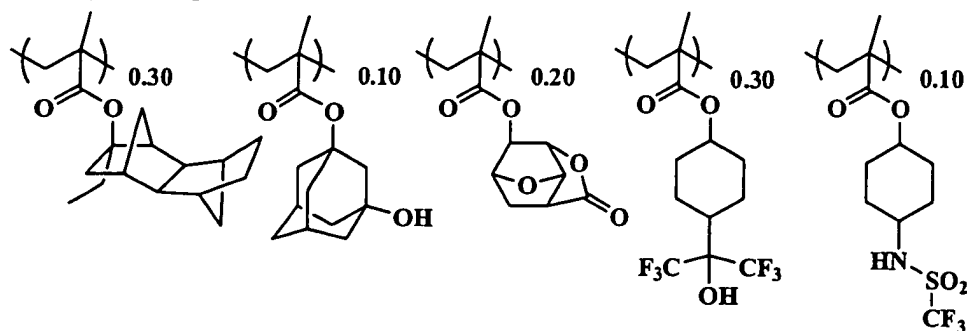
聚合物 2-7

聚合物 2-8

分子量 (Mw) = 9,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

【化 7 4】



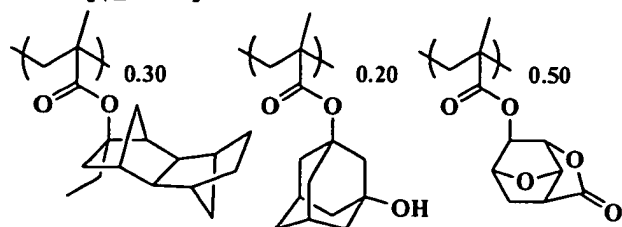
聚合物 2-8

比較聚合物 1-1

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

【化 7 5】



比較聚合物 1-1

[第 1 層光阻材料之組成]

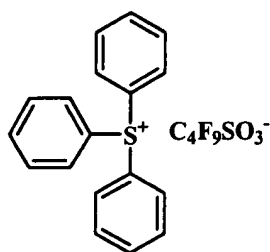
以表 1 的組成混合上述合成的高分子化合物（聚合物 1-1～1-19、聚合物 2-1、比較聚合物 1-1）、酸產生劑、胺猝滅劑、混合有 50ppm 的住友 3M（股）製界面活性劑 FC-4430 之溶劑，用 0.2 μ m 的 Teflon（註冊商標）過濾器過濾，以調製溶液。

此處，於比較光阻 1-3 中，聚合物 1-1 係不溶解於 2-甲基-1-丁醇中。

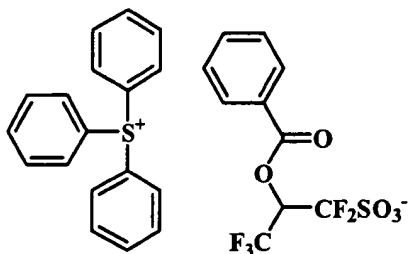
下述表中的各組成係如下。

酸產生劑：PAG（光酸產生劑）1～3

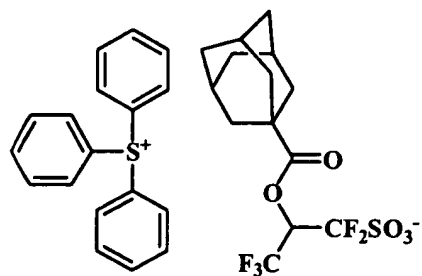
【化 7 6】



PAG 1



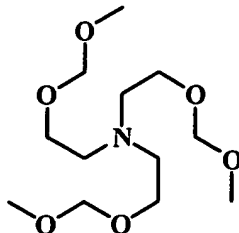
PAG 2



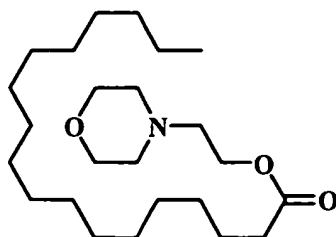
PAG 3

鹼性化合物（胺猝滅劑）：猝滅劑（quencher）1、2

【化 7 7】



猝滅劑 1



猝滅劑 2

有機溶劑：PGMEA（丙二醇單甲基醚乙酸酯）

CyH（環己酮）

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼性化合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
光阻1-1	聚合物1-1 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-2	聚合物1-2 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-3	聚合物1-3 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-4	聚合物1-4 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-5	聚合物1-5 (100)	PAG2 (8.0)	猝滅劑1 (1.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-6	聚合物1-6 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-7	聚合物1-7 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-8	聚合物1-8 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-9	聚合物1-9 (100)	—	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-10	聚合物1-10 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-11	聚合物1-11 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-12	聚合物1-12 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-13	聚合物1-13 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-14	聚合物1-14 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-15	聚合物1-15 (65) 比較聚合物1-1 (45)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-16	聚合物1-16 (60) 比較聚合物1-1 (40)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-17	聚合物1-17 (100)	PAG2 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-18	聚合物1-18 (100)	PAG2 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
光阻1-19	聚合物1-19 (100)	PAG2 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
比較光阻1-1	比較聚合物1-1 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
比較光阻1-2	聚合物2-1 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	PGMEA(4, 500) CyH(500)
比較光阻1-3	聚合物1-1 (100)	PAG1 (8.0)	猝滅劑1 (0.60)	2-甲基-1-丁醇 (5, 000)

[第 2 層光阻材料之組成]

以表 2 的組成混合上述合成的高分子化合物（聚合物 2-1～2-8、比較聚合物 1-1）、酸產生劑、胺猝滅劑、混合有 50ppm 的住友 3M（股）製界面活性劑 FC-4430 之溶劑，用 0.2 μ m 的 Teflon（註冊商標）過濾器過濾，以調製溶液。

此處，比較光阻 2-3 中，比較聚合物 1-1 係不溶解於 2-甲基-1-丁醇中。

[表2]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼性 化合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
光阻2-1	聚合物2-1 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)
光阻2-2	聚合物2-2 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	3-甲基-1-丁醇 (1,800)
光阻2-3	聚合物2-3 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,200) 異丁醇 (700)
光阻2-4	聚合物2-4 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	異丁醇 (1,000) 4-甲基-2-戊醇 (1,000)
光阻2-5	聚合物2-5 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)
光阻2-6	聚合物2-6 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)
光阻2-7	聚合物2-7 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)
光阻2-8	聚合物2-8 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)
比較光阻2-1	聚合物2-1 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	PGMEA (1,800)
比較光阻2-2	比較聚合物1-1 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	PGMEA (1,800)
比較光阻2-3	比較聚合物1-1 (100)	PAG3 (10.0)	猝滅劑2 (2.30)	2-甲基-1-丁醇 (1,800)

將表 1 中所示的第 1 層之光阻材料塗佈於 8 吋的矽晶圓上，在 110°C 烘烤 60 秒，以製作厚度 35nm 的第 1 光阻膜。藉由 J.A. Woolam 公司的入射角度可變之分光橢圓偏振計（VASE），求得在波長 193nm 的折射率（ n 、 k ）。表 3 中顯示其結果。

[表3]

	n	k
光阻1-1	1.65	0.48
光阻1-2	1.66	0.48
光阻1-3	1.67	0.40
光阻1-4	1.66	0.42
光阻1-5	1.65	0.46
光阻1-6	1.57	0.58
光阻1-7	1.65	0.41
光阻1-8	1.66	0.46
光阻1-9	1.66	0.40
光阻1-10	1.60	0.57
光阻1-11	1.77	0.46
光阻1-12	1.68	0.50
光阻1-13	1.62	0.50
光阻1-14	1.70	0.48
光阻1-15	1.60	0.47
光阻1-16	1.62	0.49
光阻1-17	1.63	0.48
光阻1-18	1.64	0.44
光阻1-19	1.66	0.40
比較光阻1-1	1.70	0
比較光阻1-2	1.65	0

將表 1 中所示的第 1 層之光阻材料塗佈於 8 吋的矽晶圓上，在 110°C 烘烤 60 秒，以製作厚度 35nm 的第 1 光阻膜。在其上靜止分配表 4 中所示的溶劑 20 秒，以

1,500rpm 甩脫後，在 100℃ 烘烤 60 秒，再度測定膜厚，求得分配所致的膜減少量。表 4 中顯示結果。

[表4]

	溶劑種	膜減少 (nm)
光阻1-1	2-甲基-1-丁醇	2
光阻1-2	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-3	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-4	2-甲基-1-丁醇	2
光阻1-5	2-甲基-1-丁醇	2
光阻1-6	2-甲基-1-丁醇	2
光阻1-7	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-8	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-9	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-10	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-11	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-12	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-13	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-14	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-15	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-16	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-17	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-18	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-19	2-甲基-1-丁醇	1
光阻1-1	3-甲基-1-丁醇	1
光阻1-1	4-甲基-2-戊醇	1
光阻1-1	異丁醇	1
光阻1-1	PGMEA	35
光阻1-1	CyH	35
比較光阻1-1	2-甲基-1-丁醇	1
比較光阻1-2	2-甲基-1-丁醇	35

[實施例及比較例]

曝光實驗

將表 1 中所示的第 1 層之光阻材料旋轉塗佈於經六甲基二矽氮烷 (HMDS) 蒸氣打底的 Si 基板上，使用熱板，在 110℃ 烘烤 60 秒，以使光阻膜的厚度成為 35nm。在其上旋轉塗佈表 2 中所示的第 2 層之光阻材料，使用熱板，在 100℃ 烘烤 60 秒，以使光阻膜的厚度成為 165nm。使用 ArF 準分子雷射掃描器（（股）NIKON 製，NSR-S307E, NA0.85, σ 0.93, 2/3 環帶照明，6% 半色調相移光罩），將其曝光成 90nm 線 180nm 間距的圖型，曝光後，立刻在 100℃ 烘烤 60 秒，用 2.38 質量%的氫氧化四甲銨之水溶液進行 30 秒顯像，而得到 90nm 線與間隔 (line and space) 圖型，用 SEM 觀察圖型的截面形狀。表 5 中顯示結果。

[表5]

	第1層光阻	第2層光阻	截面形狀
實施例1-1	光阻1-1	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-2	光阻1-2	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-3	光阻1-3	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-4	光阻1-4	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-5	光阻1-5	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-6	光阻1-6	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-7	光阻1-7	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-8	光阻1-8	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-9	光阻1-9	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-10	光阻1-10	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-11	光阻1-11	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-12	光阻1-12	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-13	光阻1-13	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-14	光阻1-14	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-15	光阻1-15	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-16	光阻1-16	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-17	光阻1-17	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-18	光阻1-18	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-19	光阻1-19	光阻2-1	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-20	光阻1-1	光阻2-2	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-21	光阻1-1	光阻2-3	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-22	光阻1-1	光阻2-4	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-23	光阻1-1	光阻2-5	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-24	光阻1-1	光阻2-6	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-25	光阻1-1	光阻2-7	矩形形狀、無側壁粗糙
實施例1-26	光阻1-1	光阻2-8	矩形形狀、無側壁粗糙
比較例1-1	比較光阻1-1	光阻2-1	駐波所致的側壁凹凸大
比較例1-2	比較光阻2-1	光阻1-1	圖型崩潰
比較例1-3	光阻1-1	比較光阻2-1	圖型崩潰
比較例1-4	光阻1-1	比較光阻2-2	圖型崩潰

於實施例 1-1 ~ 1-26 中，在顯像後形成第 1 層與第 2 層的光阻膜之圖型，由於第 1 層的光阻膜之防反射效果，

而在第 2 光阻圖型的側壁上看不到駐波所致的凹凸之發生。

另一方面，使用完全不含有吸收成分的僅含有比較光阻 1-1 材料之第 1 層的光阻膜時，在顯像後的第 2 層之光阻側壁上，發生基板反射的駐波所致的凹凸。

於第 1 層的光阻膜中使用醇溶劑可溶的聚合物時，在塗佈第 2 層的光阻材料之時間點，溶解第 1 層的光阻膜、由於第 1 層與第 2 層的光阻膜之混合，而不形成圖型。

於第 2 層的光阻材料中使用溶解第 1 層的光阻膜之 PGMEA 系溶劑時，亦由於第 1 層與第 2 層的光阻膜之混合，而不形成圖型。

再者，本發明係不受上述實施形態所限定。上述實施形態係例示，具有與本發明的申請專利範圍中記載的技術思想實質上相同的構成，達成同樣的作用效果的任何者，亦包含在本發明的技術的範圍中。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明的圖型之形成方法的截面圖，A 表示在基板上形成有被加工層、第 1 光阻膜的狀態，B 表示在其上形成有第 2 光阻膜的狀態，C 表示將此光阻膜曝光的狀態，D 表示已顯像的狀態，E 表示以光阻圖型為光罩，將被加工層蝕刻之狀態。

圖 2 係表示本發明的圖型之形成方法之截面圖，A 表示在基板上形成第 1 光阻膜的狀態，B 表示在其上形成有

第 2 光阻膜的狀態、C 表示將此光阻膜曝光的狀態、D 表示已顯像的狀態，E 表示以光阻圖型為光罩，將離子打入基板之狀態。

圖 3 係顯示以本發明的第 1 層光阻膜之 n 值為 1.3，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 4 係顯示以本發明的第 1 層光阻膜之 n 值為 1.4，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 5 係顯示以本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 1.5，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 6 係顯示以本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 1.6，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 7 係顯示本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 1.7，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 8 係顯示本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 1.8，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 9 係顯示本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 1.9，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

圖 10 係顯示本發明第 1 層光阻膜之 n 值為 2.0，使 k 值與膜厚變化時，來自光阻膜的下方之反射率的圖。

【主要元件符號說明】

10：基板

20：被加工層

31：第 1 光阻膜

32：第 2 光阻膜

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100139759

※申請日：100 年 11 月 01 日

※IPC 分類：

G03F7/39 (2006.01)
H01L21/02 (2006.01)
21/265 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

圖型之形成方法

Pattern forming process

二、中文發明摘要：

本發明的解決手段在於一種圖型之形成方法，其含有：

將含有以重複單位的 20～100 莫耳 % 之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的高分子化合物之第 1 正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜之步驟；於第 1 光阻膜上塗佈不溶解第 1 光阻膜且以碳數 3～8 的烷醇為溶劑的第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜之步驟；及，藉由高能量線進行曝光，烘烤後，使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像而形成光阻圖型之步驟。

效果為若藉由本發明的圖型之形成方法，則可在顯像後使基板面開口。

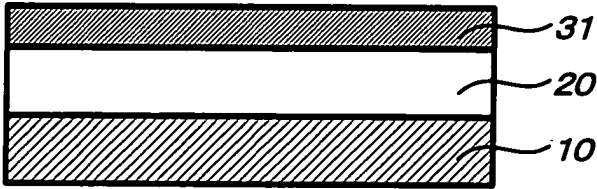
於本發明中，與第 2 層光阻膜單獨的情況比較下，以顯像後的光阻圖型為光罩，可更提高將基板蝕刻加工，或打入離子時的耐性。

三、英文發明摘要：

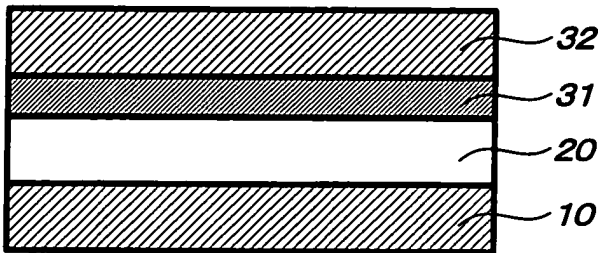
A resist pattern is formed by coating a first positive resist composition comprising a polymer comprising 20-100 mol% of aromatic group-containing recurring units and adapted to turn alkali soluble under the action of an acid onto a substrate to form a first resist film, coating a second positive resist composition comprising a C₃-C₈ alkyl alcohol solvent which does not dissolve the first resist film on the first resist film to form a second resist film, exposing, baking, and developing the first and second resist films simultaneously with a developer.

圖 1

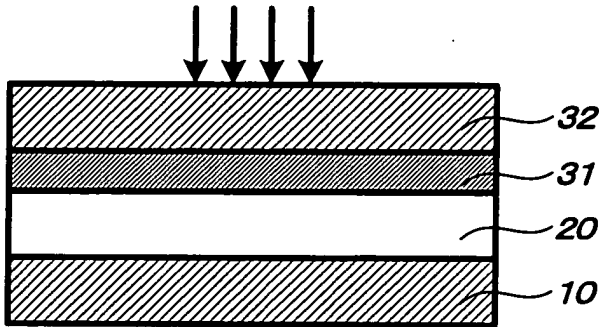
A 第1層光阻塗佈



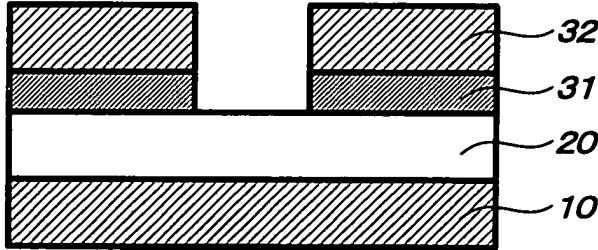
B 第2層光阻塗佈



C 曝光



D 顯像



E 蝕刻

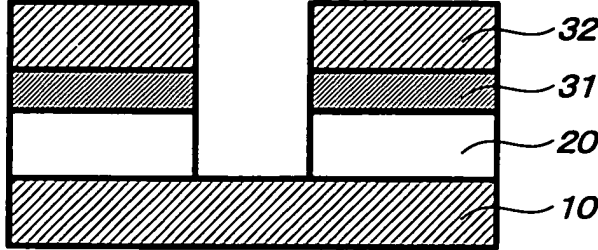
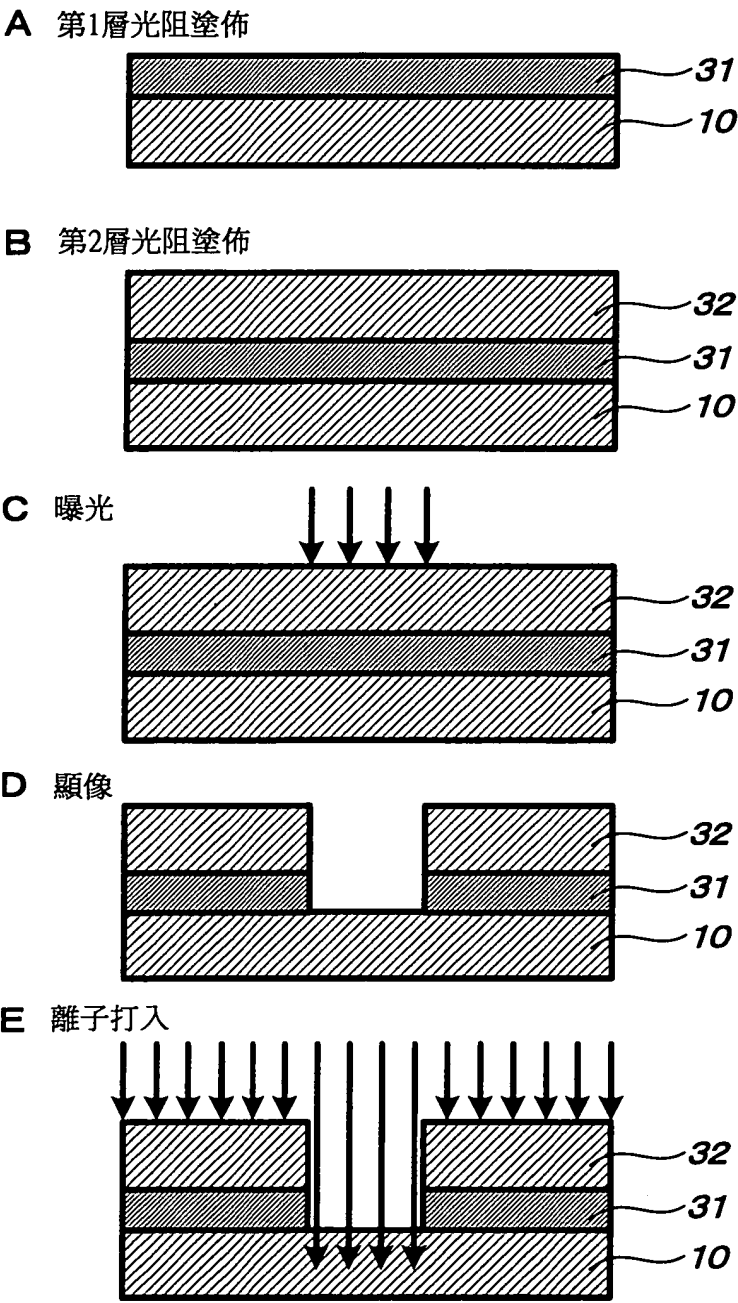


圖2



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

七、申請專利範圍：

1. 一種圖型之形成方法，其特徵為含有：將第 1 正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜之步驟；於第 1 光阻膜上塗佈第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜之步驟；及，藉由高能量線進行曝光，烘烤（PEB）後，使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像而形成光阻圖型之步驟；

該第 1 光阻材料含有以重複單位的 20 莫耳 % 以上 100 莫耳 % 以下之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的第 1 高分子化合物、與第 1 溶劑；且該第 1 溶劑係選自環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯中的單獨 1 種或混合至少 2 種以上者；

該第 2 正型光阻材料含有第 2 高分子化合物、與第 2 溶劑，該第 2 溶劑係不溶解第 1 光阻膜之碳數 3~8 的烷醇；且該烷醇係選自正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-

戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇中的單獨 1 種或混合 2 種以上者。

2.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻膜對曝光波長的消光係數（ k 值）為 0.1~1.1 的範圍。

3.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中曝光波長係 ArF 準分子雷射的 193nm。

4.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料的芳香族基係苯環。

5.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中第 2 光阻材料中的第 2 高分子化合物係具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基。

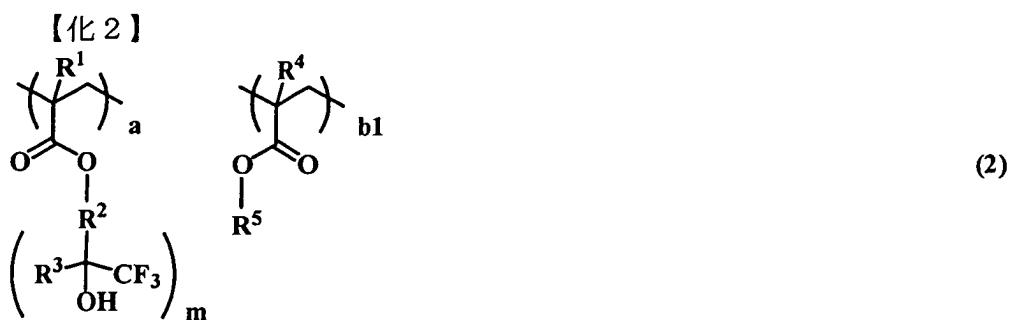
6.如申請專利範圍第 5 項之圖型之形成方法，其中第 2 高分子化合物係包含以下述通式（1）所示者作為具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位，



（式中， R^1 係氫原子或甲基； m 為 1 或 2，當 m 為 1 時，

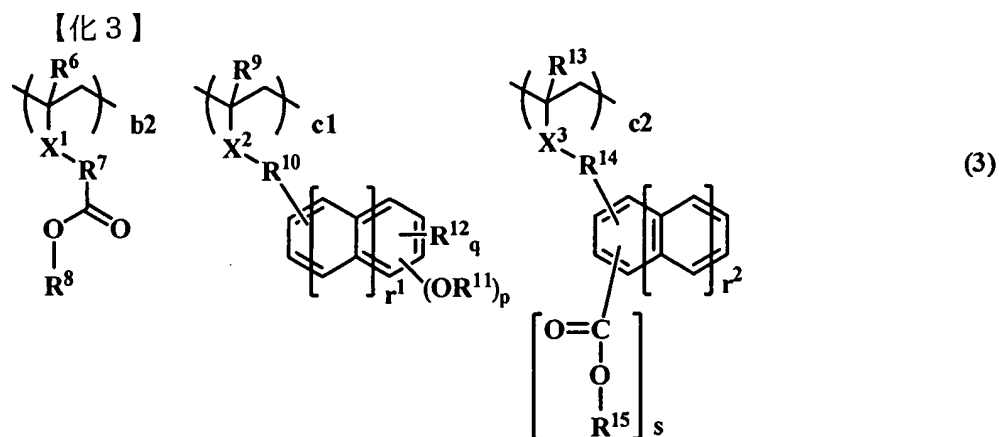
R^2 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基，亦可具有酯基、醚基、羥基或氟原子，當 m 為 2 時，係自上述伸烷基中脫離 1 個氫原子後之基；又， R^2 係可與 R^3 鍵結而形成環； R^3 係氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基）。

7.如申請專利範圍第 5 項之圖型之形成方法，其中第 2 高分子化合物係包含下述通式（2）所示的具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位 a、與具有酸不穩定基的重複單位 b1 之共聚物，



（式中， R^1 係氫原子或甲基； m 為 1 或 2，當 m 為 1 時， R^2 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基，亦可具有酯基、醚基、羥基或氟原子，當 m 為 2 時， R^2 係自上述伸烷基中脫離 1 個氫原子後之基；又， R^2 係可與 R^3 鍵結而形成環； R^3 係氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基， R^4 係氫原子或甲基， R^5 係酸不穩定基， $0 < a < 1.0$ ， $0 < b1 < 1.0$ ， $0 < a + b1 < 1.0$ ）。

8.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中第 1 光阻材料中的第 1 高分子化合物，係含有下述通式（3）所示之重複單位（b2）、（c1）、及（c2），



(式中， R^6 、 R^9 、 R^{13} 係氫原子或甲基， X^1 、 X^2 、 X^3 係單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 係單鍵、或碳數 1~6 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 亦可具有醚基、酯基或內酯環， X^2 也可為 $-C(=O)-NH-$ ； R^8 、 R^{11} 、 R^{15} 係酸不穩定基； R^{12} 係氫原子、氟原子、或碳數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基， p 、 s 為 1 或 2， q 為 0~4 之整數， r^1 、 r^2 為 0~2 之整數， $0 \leq b2 < 1.0$ ， $0 \leq c1 < 1.0$ ， $0 \leq c2 < 1.0$ ， $0.2 < b2+c1+c2 \leq 1.0$)。

9.如申請專利範圍第 8 項之圖型之形成方法，其中第 1 高分子化合物還含有具有選自內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-Y-$ （ Y 係硫原子或 NH ）中的密接性基之重複單位 d 。

10.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像，以形成光阻圖型後，藉由乾蝕刻光阻圖型來加工基板。

11.如申請專利範圍第 1 項之圖型之形成方法，其中使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像，以形成光

阻圖型後，將離子打入光阻圖型來加工基板。

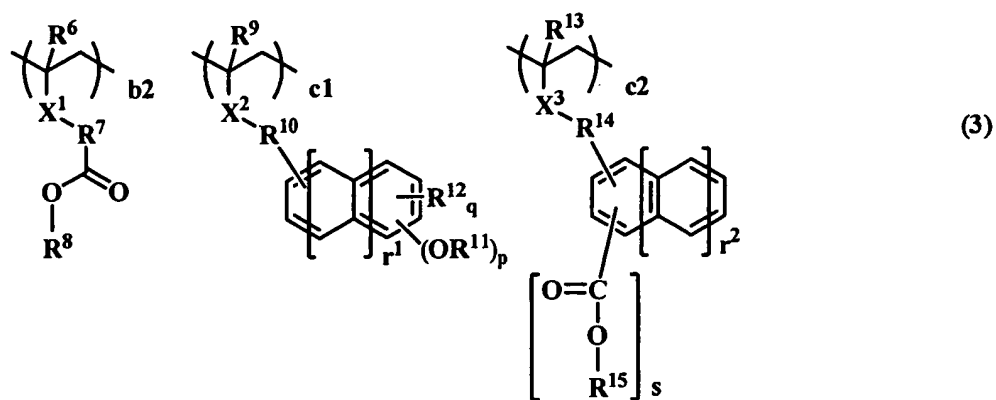
12.一種圖型之形成方法，其特徵為含有：將第 1 正型光阻材料塗佈於基板上，以形成第 1 光阻膜之步驟；於第 1 光阻膜上塗佈第 2 正型光阻材料，以形成第 2 光阻膜之步驟；及，藉由高能量線進行曝光，烘烤（PEB）後，使用顯像液將前述第 1 與第 2 光阻膜同時顯像而形成光阻圖型之步驟；

該第 1 光阻材料含有以重複單位的 20 莫耳 % 以上 100 莫耳 % 以下之範圍具有芳香族基且藉由酸而溶解在鹼中的第 1 高分子化合物、與第 1 溶劑；且第 1 溶劑係選自環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯、 γ -丁內酯中的單獨 1 種或混合至少 2 種以上者；

該第 2 正型光阻材料含有第 2 高分子化合物、與第 2 溶劑，該第 2 溶劑係不溶解第 1 光阻膜之碳數 3~8 的烷醇；且該烷醇係選自正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-

戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇中的單獨 1 種或混合 2 種以上者；

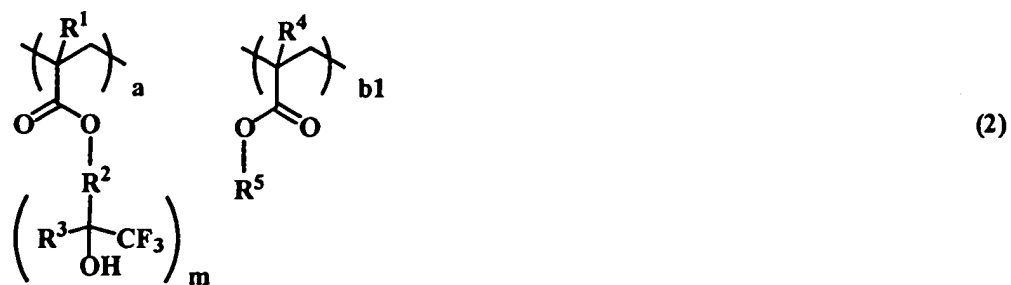
該第 1 光阻材料中的第 1 高分子化合物，係含有下述通式 (3) 所示之重複單位 (b2)、(c1)、及 (c2)



(式中， R^6 、 R^9 、 R^{13} 係氫原子或甲基， X^1 、 X^2 、 X^3 係單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 係單鍵、或碳數 1~6 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基， R^7 、 R^{10} 、 R^{14} 亦可具有醚基、酯基或內酯環， X^2 也可為 $-C(=O)-NH-$ ； R^8 、 R^{11} 、 R^{15} 係酸不穩定基； R^{12} 係氫原子、氟原子、或碳數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基， p 、 s 為 1 或 2， q 為 0~4 之整數， r^1 、 r^2 為 0~2 之整數， $0 \leq b2 < 1.0$ ， $0 \leq c1 < 1.0$ ， $0 \leq c2 < 1.0$ ， $0.2 < b2+c1+c2 < 1.0$)，且亦含有具有內酯環之密接性基之重複單位；

第 2 光阻材料中之第 2 高分子化合物係包含下述通式 (2) 所示的具有 2,2,2-三氟-1-羥乙基的重複單位 a、與具

有酸不穩定基的重複單位 b1 之共聚物，



(式中， R^1 係氫原子或甲基； m 為 1 或 2，當 m 為 1 時， R^2 係碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基，亦可具有酯基、醚基、羥基或氟原子，當 m 為 2 時， R^2 係自上述伸烷基中脫離 1 個氫原子後之基；又， R^2 係可與 R^3 鍵結而形成環； R^3 係氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基， R^4 係氫原子或甲基， R^5 係酸不穩定基， $0 < a < 1.0$ ， $0 < b1 < 1.0$ ， $0 < a + b1 < 1.0$)。