200928593

發明專利說明書

PD1084584(3)

（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：97143984　　H03F 7/11 (2006.01)

※ 申請日期：97.11.14　　※IPC 分類：　7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

頂塗層組成物、使用組成物之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜及使用它之圖案形成方法

TOPCOAT COMPOSITION, ALKALI DEVELOPER-SOLUBLE TOPCOAT FILM USING THE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）（簽章） **ID ：**

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：（中文/英文）（簽章）

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）　　ID ：

漢那慎一

KANNA, SHINICHI

國　籍：（中文/英文）

日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本　　2007/11/14　　特願 2007-295328

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：（共1人）

姓　名：（中文/英文）　　ID ：

漢那慎一

KANNA, SHINICHI

國　籍：（中文/英文）

日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本　　2007/11/14　　特願 2007-295328

☐ 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】

本發明關於一種用於半導體（如 IC）之製程，液晶、加熱頭等用電路板之製造，及其他光製造微影術方法的頂塗層組成物；一種使用此組成物之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜；及一種使用此頂塗層薄膜之圖案形成方法。更特別地，本發明關於一種適合藉浸漬型投射曝光設備（其使用發射波長爲 300 奈米或更短之遠紫外光的光源）曝光之頂塗層組成物；一種使用此組成物之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜；及一種使用此頂塗層薄膜之圖案形成方法。

【先前技術】

隨著半導體裝置之更精細製造，曝光光源之波長更短及投射透鏡之數值孔徑更高（高 NA），而且目前已發展一種 NA 爲 0.84 之曝光機械，其使用波長爲 193 奈米之 ArF 準分子雷射作爲光源。眾所周知，這些特點可由下式表示：

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

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

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

爲了實現又更短之波長及更高之解析力，現正研究其中使用波長爲 157 奈米之 F_2 準分子雷射作爲光源的曝光機械。然而用於曝光設備以實現更短波長之透鏡材料及用於光阻之材料非常有限，因此穩定設備及材料之製造成本或

品質極爲困難。其導致無法供應在所需時間內各確保充分高性能與穩定性之曝光設備及光阻。

習知上已知所謂之浸漬法，其在投射透鏡與樣品之間充填高折射率液體（以下有時稱爲「浸漬液體」），作爲增加光學顯微鏡中解析力之技術。

至於「浸漬效果」，假設λ_0表示在空氣中之曝光波長，n表示浸漬液體對空氣之折射率，及θ表示光束之會聚半角且$NA_0=\sin\theta$，則在浸漬時上述解析力及焦點深度可由下式表示：

（解析力）$=k_1\cdot(\lambda_0/n)/NA_0$

（焦點深度）$=\pm k_2\cdot(\lambda_0/n)/NA_0^2$

即浸漬效果等於使用 1/n 之曝光波長。換言之，在 NA 相同之投射光學系統的情形，焦點深度因浸漬而可變成 n 倍大。

其對所有之圖案外形均有效，而且可組合目前正研究之超高解析技術，如相偏移法及修改照明法。

將此效果應用於半導體裝置之精細影像圖案轉移的設備之實例敘述於 JP-B-57-153433 號（在此使用之名詞"JP-B"表示「經審查日本專利公告」）及 JP-A-7-220990 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」）。

JP-A-10-303114 號專利表示控制浸漬液體之折射率爲重要的，因爲浸漬液體之折射率變化由於曝光機械之波前像差而發生投射影像之退化，而且揭示一種將折射率之溫

度係數控制於特定範圍的浸漬液體，或其中降低表面張力或加入增加表面活性之添加劑的水作爲合適之浸漬液體。然而其未揭示此添加劑或者未討論適合用於浸漬曝光技術之光阻。

浸漬曝光技術之近來進展報告於例如 SPIE Proc., 4688, 11 (2002)，及 J. Vac. Sci. Tecnol. B, 17 (1999)。在使用 ArF 準分子雷射作爲光源之情形，關於處理安全性及在 193 奈米處之穿透率與折射率，純水（在 193 奈米處之折射率：1.44）被視爲最有前景之浸漬液體。

在使用 F_2 準分子雷射作爲光源之情形，關於在 157 奈米處之穿透率與折射率間平衡，其正研究含氟溶液，但是尚未發現環境安全性或折射率方面令人滿意者。關於浸漬效果之程度及光阻成熟度，其預期浸漬曝光技術將最快安裝在 ArF 曝光機械。

由於 KrF 準分子雷射（248 奈米）用光阻之問世，其使用一種稱爲化學放大之影像形成方法作爲光阻之影像形成方法，以補償由於光吸收造成之敏感度降低。以使用正型化學放大之影像形成方法爲例而說明，曝光區域中之產酸劑在曝光時分解而產生酸，將產生之酸在曝光後烘烤(PEB)中作爲反應觸媒以將鹼不溶性基轉化成鹼溶性基，及藉鹼顯影劑去除曝光區域。

在浸漬曝光中，光阻膜係以將浸漬液體充填於光阻膜與光學透鏡間之狀態通過光罩曝光，而且光罩之圖案因而轉移至光阻膜。此時有由於浸漬液體滲透至光阻膜內部而

不形成影像之情形（Nikkei Micro-Device，2004年4月）。又其有由於有機物質等自光阻膜溶入浸漬液體中，使雜質混合浸漬液體且污染透鏡或曝光設備而阻礙曝光之虞。

爲了避免此問題，已知一種在光阻膜與透鏡之間提供頂塗層薄膜以防止光阻直接接觸水之方法（參見例如Nikkei Micro-Device，2004年4月）。

適合頂塗層之材料尚不確知，但是本發明人之研究顯示依頂塗層之材料而定，其可能在光阻膜上發生不良之塗層均勻性或在老化或儲存後產生粒子。此方面需要改良。又底下光阻膜之敏感度有改良之空間。

【發明內容】

本發明之一個目的爲提供一種可形成頂塗層薄膜之頂塗層組成物，其可藉浸漬曝光在精細圖案形成方法之顯影步驟中分離，而且確保浸漬液體（例如水）之大後傾接觸角及浸漬液體之優良流動力，一種使用此組成物之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，及一種使用此頂塗層薄膜之圖案形成方法。

本發明包括以下構成，而且上述本發明目的可藉這些構成達成。

(1) 一種欲塗布於光阻膜上形成頂塗層薄膜之頂塗層組成物，其包含：

(A) 一種鹼溶性樹脂；

(B) 一種含Si原子與F原子至少之一且增加頂塗層薄膜表面上接觸角的化合物；及

(C) 一種溶劑。

(2) 如以上(1)所述之頂塗層組成物，

其中在藉由加入按 100 質量份之頂塗層薄膜的總固體量計爲 1 質量份之量的化合物(B)而形成頂塗層薄膜時，相較於藉相同頂塗層組成物（除了不含化合物(B)）形成之頂塗層薄膜的後傾接觸角，化合物(B)將頂塗層薄膜之後傾接觸角增加 5.0%或更大。

(3) 如以上(1)或(2)所述之頂塗層組成物，

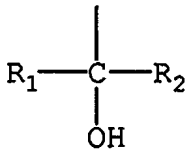
其中化合物(B)中極性基之含量（極性基之數量/分子量）爲樹脂(A)中之 80%或更小。

(4) 如以上(1)至(3)中任一所述之頂塗層組成物，

其中化合物(B)不溶於鹼顯影劑中。

(5) 如以上(1)至(4)中任一所述之頂塗層組成物，

其中樹脂(A)具有由式(1)表示之極性基：



(1)

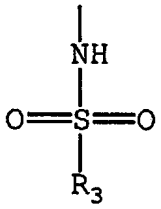
其中 R_1 與 R_2 爲相同或不同，而且各獨立地表示氫原子或烷基，及 R_1 與 R_2 可彼此組合形成環。

(6) 如以上(1)至(5)中任一所述之頂塗層組成物，

其中溶劑(C)含醇溶劑。

(7) 如以上(1)至(4)及(6)中任一所述之頂塗層組成物，

其中樹脂(A)具有由式(2)表示之極性基：



(2)

其中 R_3 表示烷基或環烷基。

(8) 如以上(1)至(7)中任一所述之頂塗層組成物，

其中化合物(B)之加入量按頂塗層組成物之固體含量總量計爲 10 質量%或更小。

(9) 如以上(1)至(8)中任一所述之頂塗層組成物，

其中化合物(B)在常溫爲固體。

(10)如以上(1)至(9)中任一所述之頂塗層組成物，

其中頂塗層薄膜可溶於鹼顯影劑。

(11)一種鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，其包含：

(B) 一種含 Si 原子與 F 原子至少之一且增加頂塗層薄膜表面上接觸角的化合物，化合物(B)部分地或全部覆蓋頂塗層薄膜之表面，

其中頂塗層薄膜具有 70° 或更大之水後傾接觸角。

(12)如以上(11)所述之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，其具有 30%或更大之化合物(B)對頂塗層薄膜表面的覆蓋率。

(13)一種圖案形成方法，其包含：

將以上(1)至(10)中任一所述之頂塗層組成物塗布在光阻膜上形成頂塗層薄膜；及

將光阻膜曝光及顯影。

(14)如以上(13)所述之圖案形成方法，

其中將光阻膜在作爲曝光液體之水中曝光。

【實施方式】

在本發明中，在指示基（原子基）而未指定經取代或

未取代時，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），亦爲具有取代基之烷基（經取代烷基）。

(A) 鹼溶性樹脂

本發明之頂塗層組成物含鹼溶性樹脂（以下有時稱爲樹脂(A)）。

樹脂(A)較佳爲水不溶性。

樹脂(A)爲鹼溶性，使得未特別地提供分離頂塗層薄膜之步驟，頂塗層可藉鹼顯影容易地溶解及去除。

又含水不溶性樹脂(A)之頂塗層薄膜介於光阻膜與浸漬液體之間，而且不僅防止浸漬液體滲透至光阻膜內部，亦防止光阻成分溶出至液態乳液中，使得在藉浸漬液之圖案形成中可得到合適之圖案。

在此使用之名詞「水不溶性」表示在將樹脂溶於溶劑而得之溶液塗覆在矽晶圓上且乾燥，及將所形成薄膜浸漬於 23℃純水中經 10 分鐘且乾燥後測量厚度時，薄膜厚度不減小之性質。

又名詞「鹼溶性」表示在使用光阻之圖案形成中溶於用於顯影之鹼顯影劑，而且表示在將樹脂溶於溶劑而得之溶液塗覆在矽晶圓上且乾燥，及在 23℃使用 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液將所形成薄膜以顯影劑處理時，薄膜以 1 奈米/秒或更大之溶解速率溶解且薄膜厚度變零的性質。(在本說明書中，質量比例等於重量比例。)

組成樹脂(A)之單體單元並未特別地限制，但是由增強

鹼溶解度之觀點，其較佳爲含至少一種具有 pKa 小於 14，較佳爲 0 至 13，最佳爲 4 至 11 之酸基的單體（以下有時稱爲「酸性單體」）作爲組成樹脂(A)之單體。

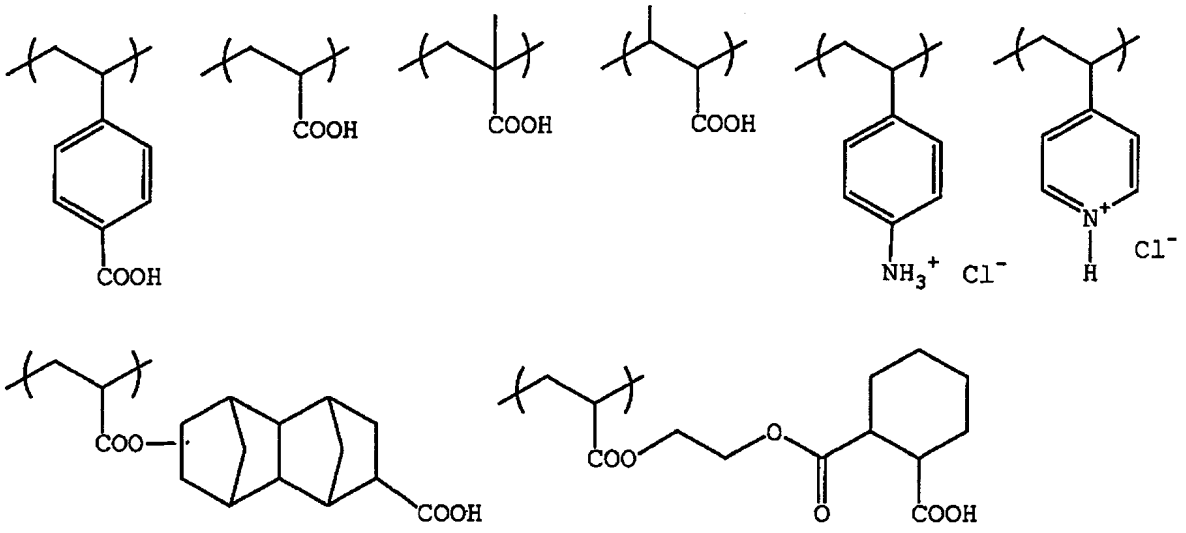
酸解離常數 pKa 爲 Kagaku Binran II (Chemical Handbook II)，第 4 版（更新版），Nippon Kagaku-kai, Maruzen Co. (1993)編著所述之值，而且單體之 pKa 值爲在 25℃使用無限溶解溶液測量之值。

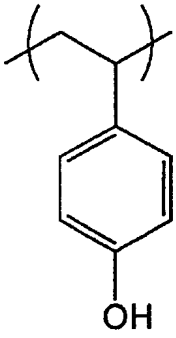
含於酸性單體中之酸基並未特別地限制，而且其較佳實例包括羧酸基、銨鹽、酚系羥基、磺醯胺基、活性亞甲基、與氟醇基。

這些酸基中特佳爲含氟醇基之單體，因爲在使用純水作爲浸漬液體時對純水之斥水力、及在浸漬曝光中以高速掃描晶圓時之良好浸漬液體之跟隨力易於得到。氟醇基爲經至少一個羥基取代之氟烷基，及碳數較佳爲 1 至 10，更佳爲 1 至 5。氟醇基之指定實例包括 $-CF_2OH$、$-CH_2CF_2OH$、$-CH_2CF_2CF_2OH$、$-C(CF_3)_2OH$、$-CF_2CF(CF_3)OH$、與 $-CH_2C(CF_3)_2OH$。特別地，氟醇基較佳爲六氟異丙醇基。

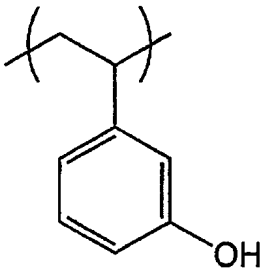
酸性單體可僅含一個酸基或二或更多個酸基。衍生自此單體之重複單元較佳爲每個重複單元具有 2 或更多個酸基，更佳爲 2 至 5 個酸基，仍更佳爲 2 至 3 個酸基。

以下敘述含於樹脂(A)之衍生自酸性單體的重複單元之指定較佳實例，但是本發明不受其限制。

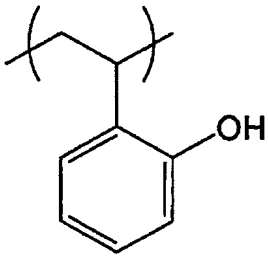

COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
NH3+ Cl-
N+
H
Cl-
COO
COOH
COO
O
O
COOH



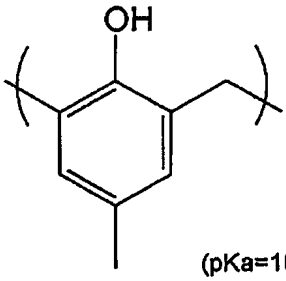
(pKa=10)



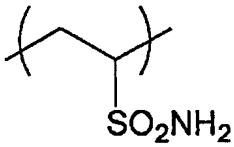
(pKa=10)



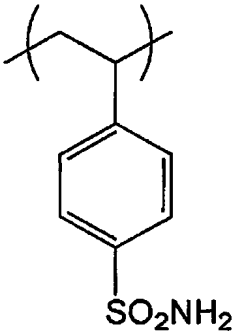
(pKa=10)



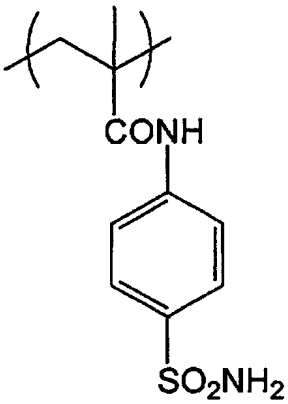
(pKa=10)



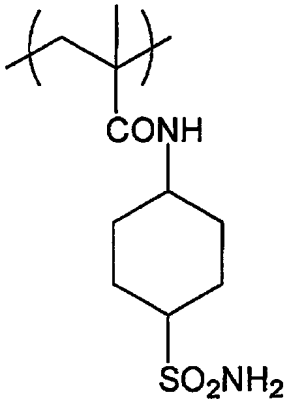
(pKa=10)



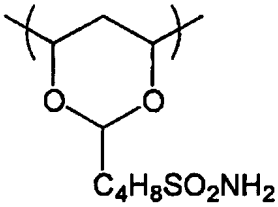
(pKa=10)



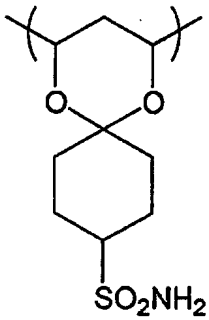
(pKa=10)



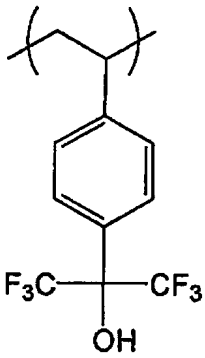
(pKa=10)



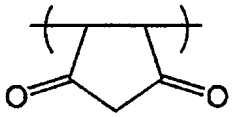
(pKa=10)



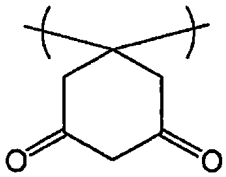
(pKa=10)



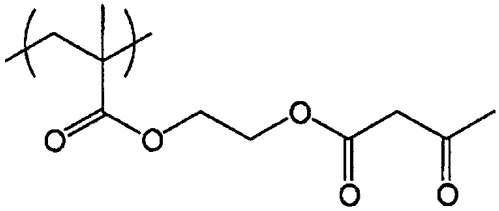
(pKa=9)



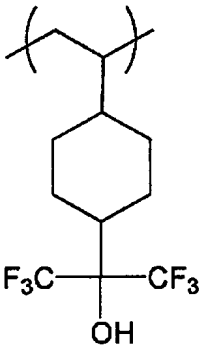
(pKa=9)



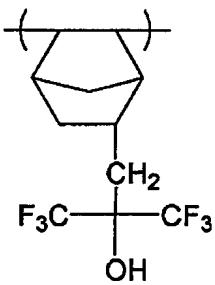
(pKa=9)



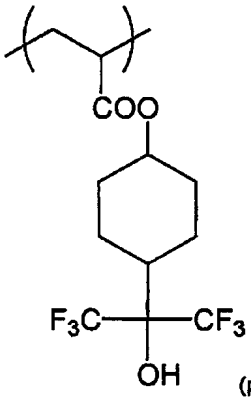
(pKa=9)



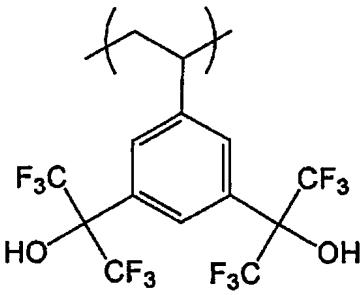
(pKa=9)



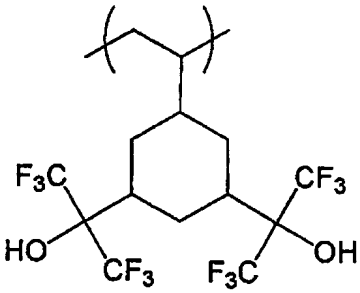
(pKa=9)



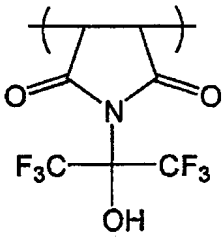
(pKa=9)



(pKa=9)

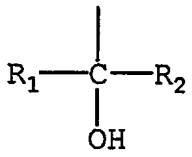


(pKa=9)

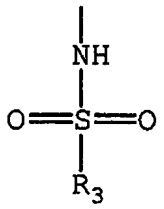


(pKa=9)

樹脂(A)較佳爲含一種具有由下式(1)或(2)表示之極性基的重複單元：



(1)



(2)

在式(1)及(2)中，R_1與R_2可爲相同或不同，而且各獨立地表示氫原子或烷基，及R_1與R_2可彼此組合形成環；及

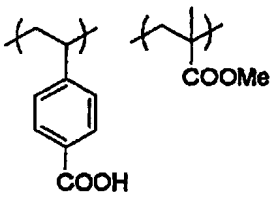
R_3表示烷基或環烷基。

在式(1)及(2)中，R_1至R_3之烷基較佳爲碳數爲1至5之烷基。R_1至R_3之烷基較佳爲經氟原子取代。

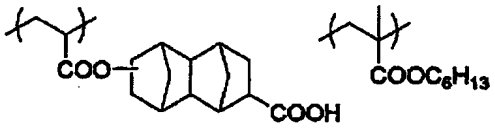
R_3之環烷基較佳爲碳數爲3至10之環烷基。R_3之環烷基較佳爲經氟原子取代。

R_1至R_3各更佳爲三氟甲基。

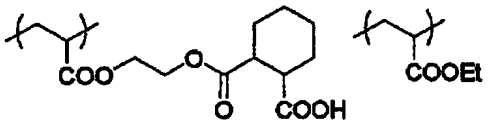
以下敘述樹脂(A)之指定較佳實例，但是本發明不受其限制。



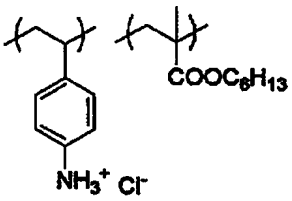
(A-1)



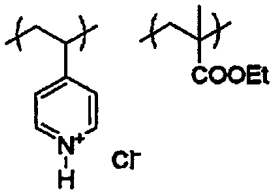
(A-2)



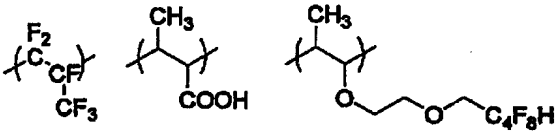
(A-3)



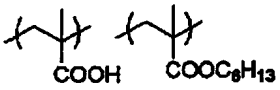
(A-4)



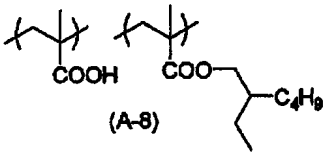
(A-5)



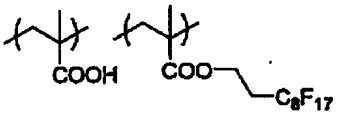
(A-6)



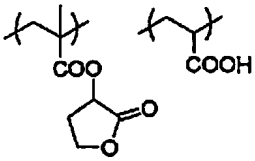
(A-7)



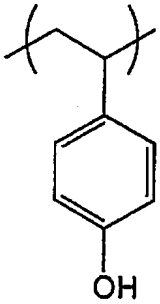
(A-8)



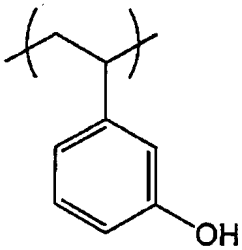
(A-9)



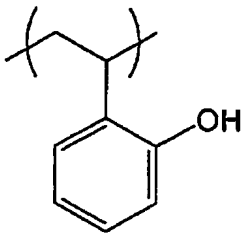
(A-10)



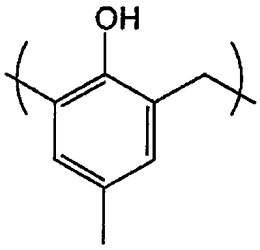
(A-11)



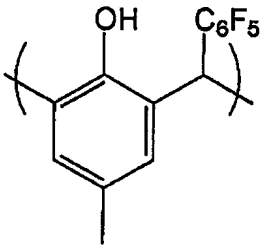
(A-12)



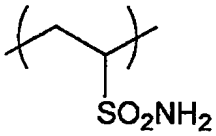
(A-13)



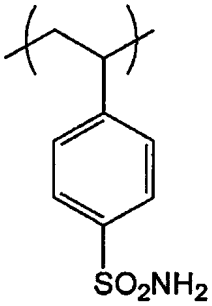
(A-14)



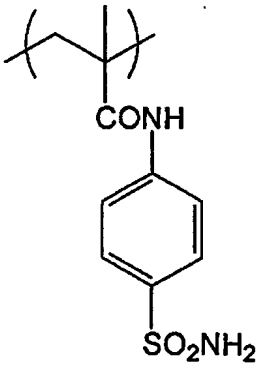
(A-15)



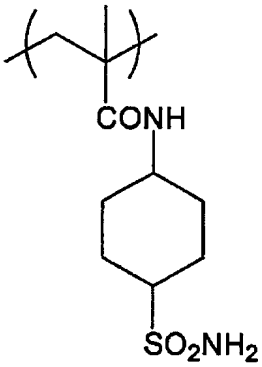
(A-16)



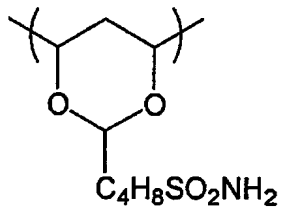
(A-17)



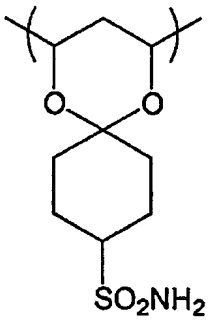
(A-18)



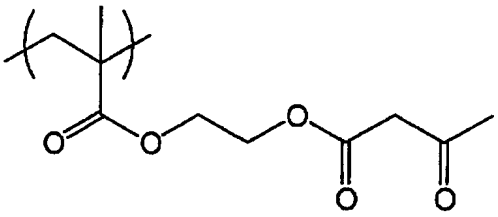
(A-19)



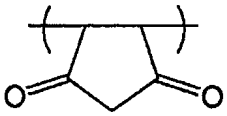
(A-20)



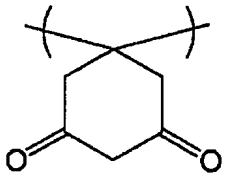
(A-21)



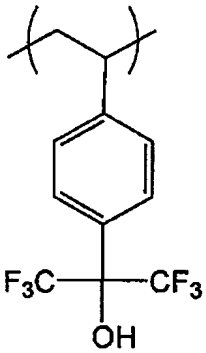
(A-22)



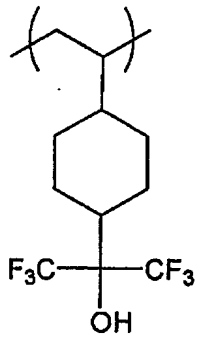
(A-23)



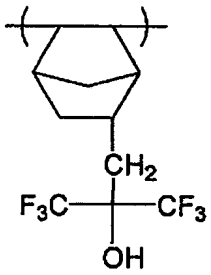
(A-24)



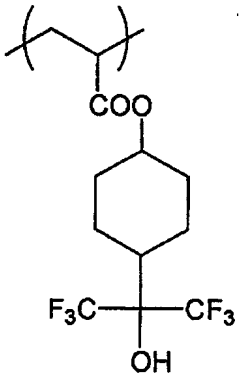
(A-25)



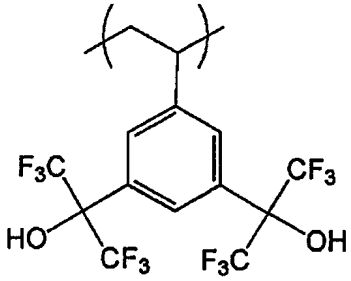
(A-26)



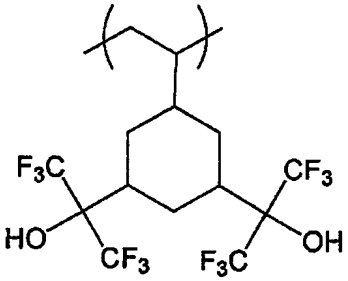
(A-27)



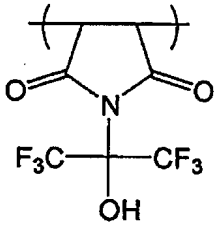
(A-28)



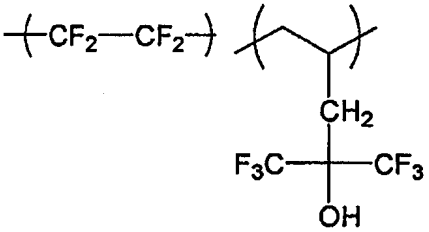
(A-29)



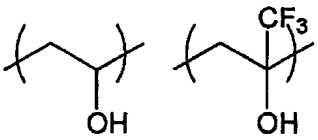
(A-30)



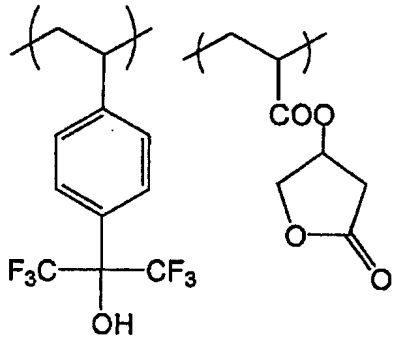
(A-31)



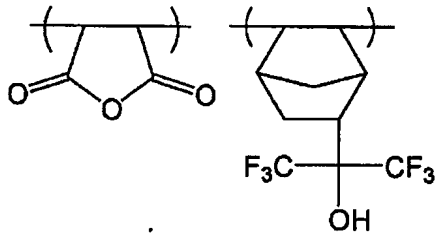
(A-32)



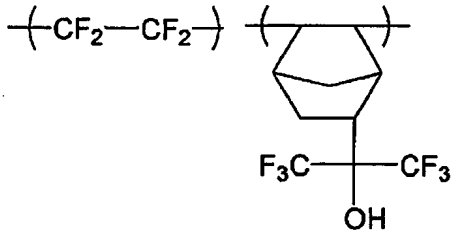
(A-33)



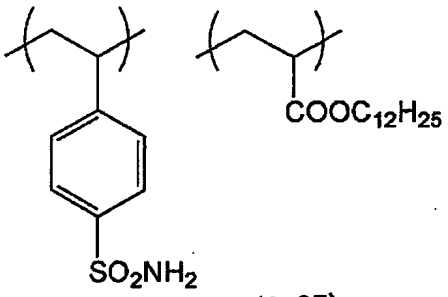
(A-34)



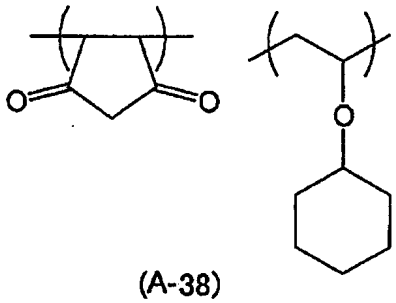
(A-35)



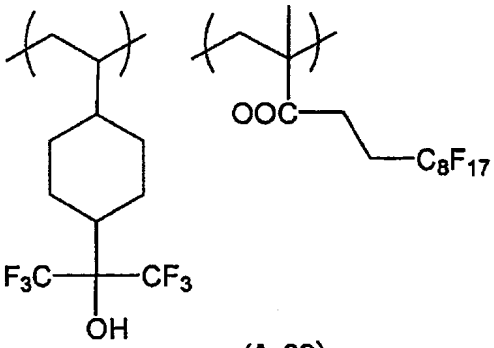
(A-36)



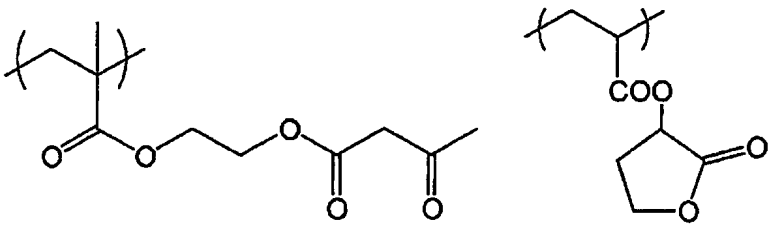
(A-37)



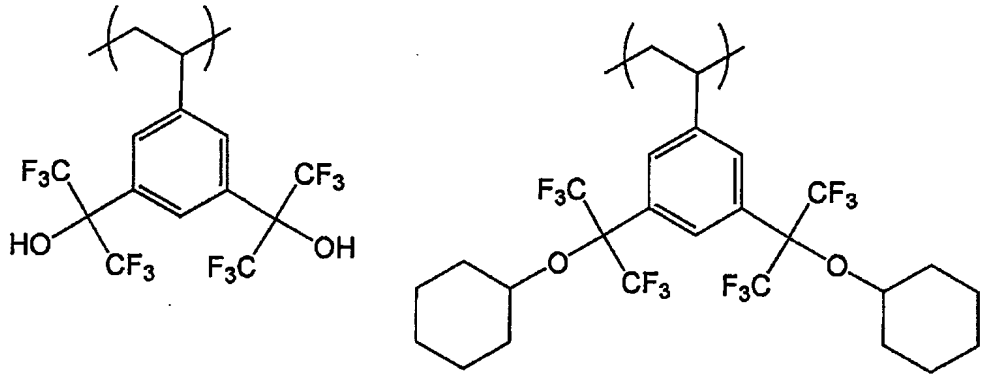
(A-38)



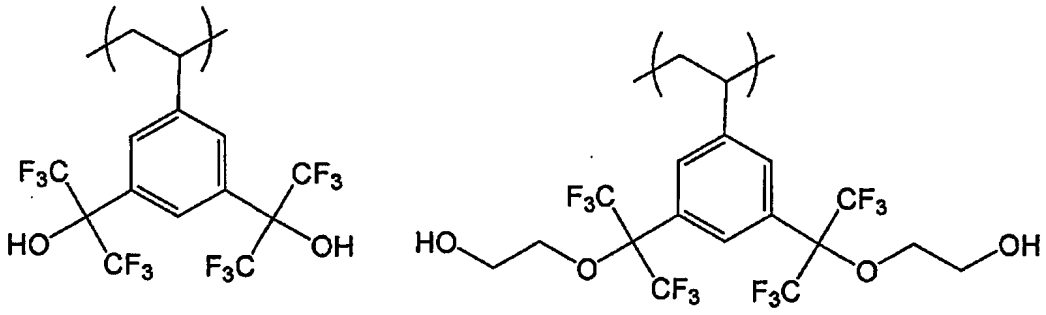
(A-39)



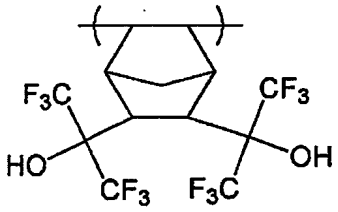
(A-40)



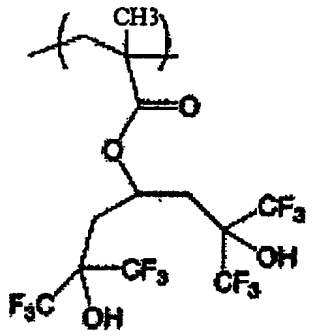
(A-41)



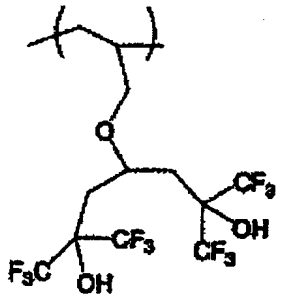
(A-42)



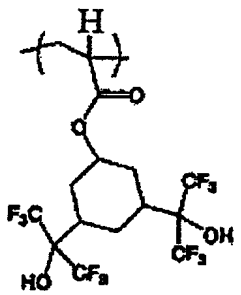
(A-43)



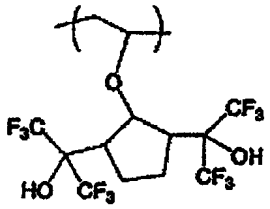
(A-44)



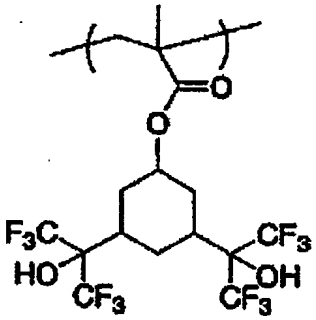
(A-45)



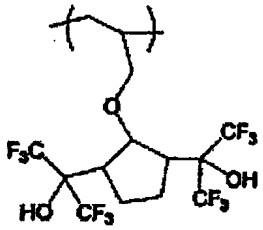
(A-46)



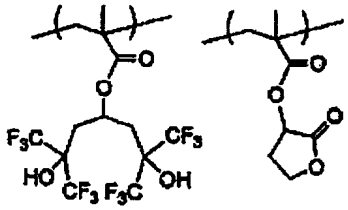
(A-47)



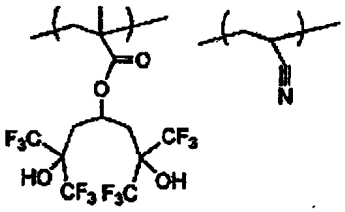
(A-48)



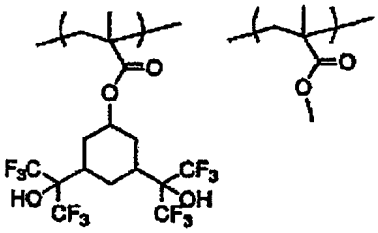
(A-49)



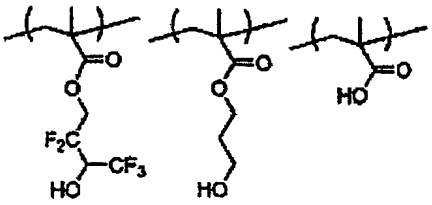
(A-50)



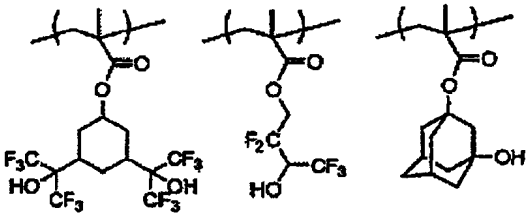
(A-51)



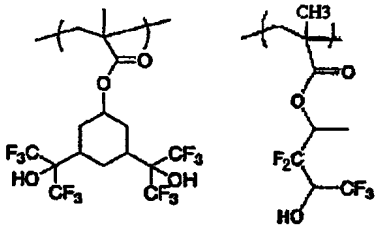
(A-52)



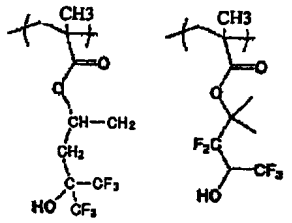
(A-53)



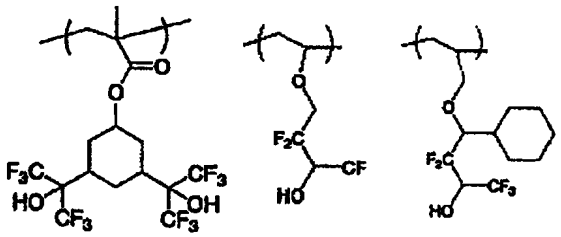
(A-54)



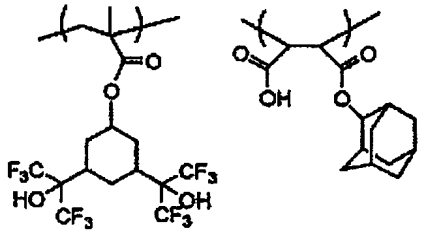
(A-55)



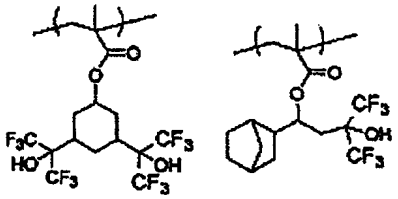
(A-56)



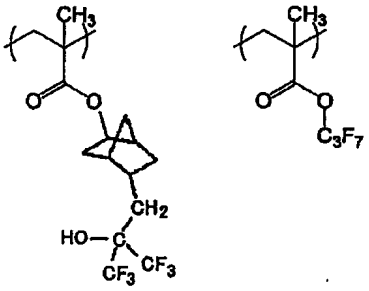
(A-57)



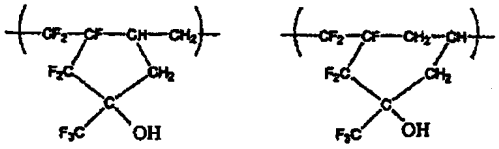
(A-58)



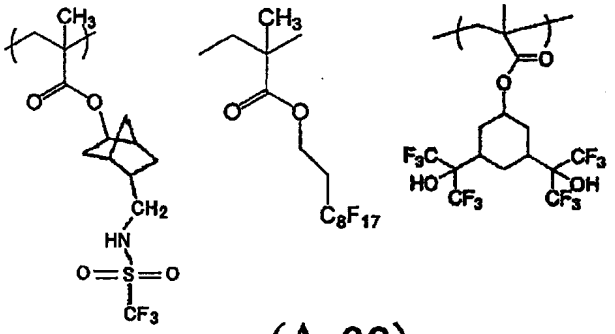
(A-59)



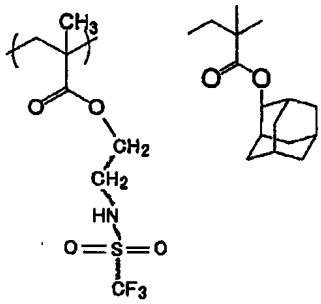
(A-60)



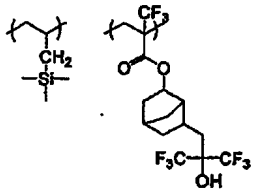
(A-61)



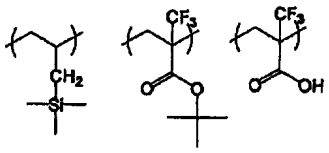
(A-62)



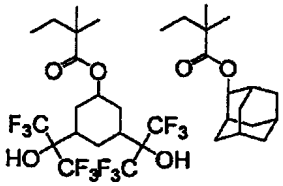
(A-63)



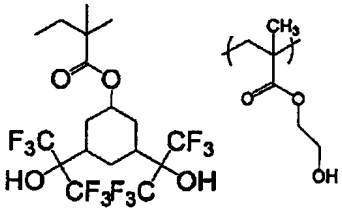
(A-64)



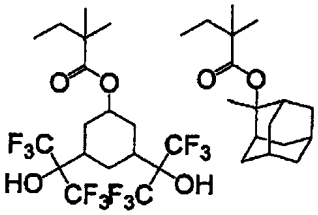
(A-65)



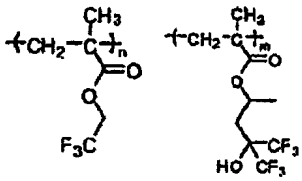
(A-66)



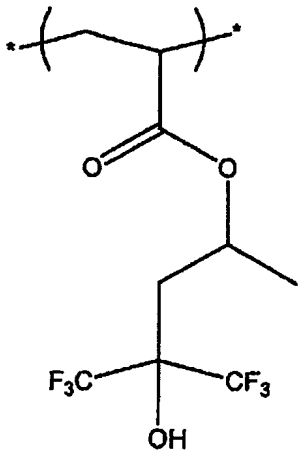
(A-67)



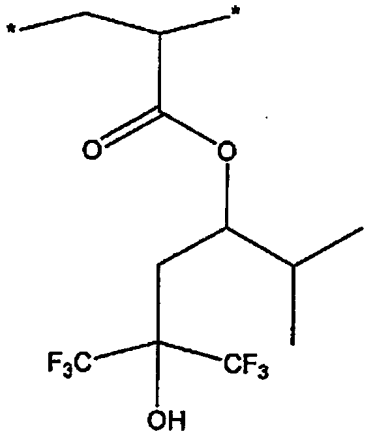
(A-68)



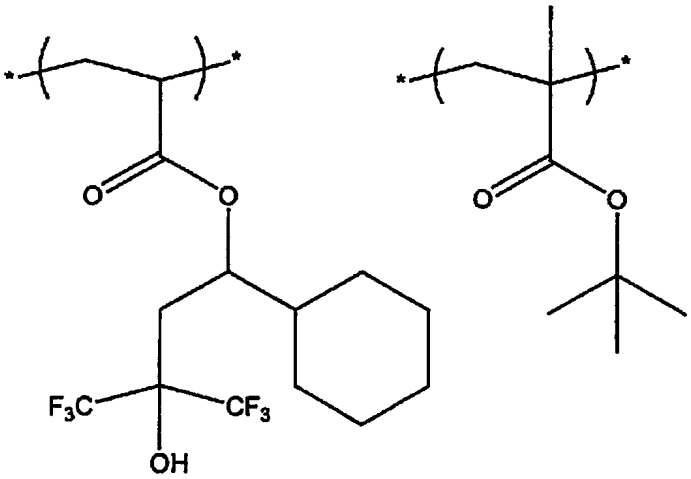
(A-69)



(A-70)



(A-71)



(A-72)

含於樹脂(A)之酸性單體的比例係適當地設定使得可滿足在水中之不溶性與在鹼顯影劑中之溶解度。

在含於樹脂(A)之酸性單體具有pKa小於8之相對強酸性的情形，其較佳爲含酸性單體使得樹脂(A)具有1.0至5.0，更佳爲2.0至4.5之酸值。

在含於樹脂(A)之酸性單體具有pKa爲8或更大之相對弱酸性的情形，其較佳爲含酸性單體使得樹脂(A)具有3.0至7.0，更佳爲3.5至5.5之酸值。

其可含pKa小於8之相對強酸性的單體與pKa爲8或更大之相對弱酸性的單體兩者作爲組成樹脂(A)之酸性單體單元。在此情形，比例較佳爲調整使得樹脂(A)具有2.0至5.0，更佳爲2.5至4.5之酸值。

除了衍生自上述酸性單體之重複結構單元，樹脂(A)可含其他重複結構單元。形成其他重複結構單元之單體的實例包括一種具有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。此外可共聚合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。

樹脂(A)較佳爲對來自所使用曝光光源之光透明，因爲光在曝光時通過頂塗層薄膜到達光阻膜。在用於ArF浸漬曝光時，關於對ArF光之透明性，樹脂(A)較佳爲無芳族。

樹脂(A)可藉一般方法（例如自由基聚合）合成。

例如在一般合成方法中，其將單體物種全體或隨反應

裝入反應容器中及（如果需要）在反應溶劑中溶解，例如醚（如四氫呋喃、1,4-二噁烷與二異丙醚）、酮（如甲乙酮與甲基異丁基酮）、酯溶劑（如乙酸乙酯）、或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），將所得溶液均化然後（如果需要）在如氮與氬之惰氣大氣中加熱，及使用市售自由基聚合引發劑（例如偶氮爲主引發劑或過氧化物）開始聚合。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產物裝入溶劑中，及將所需聚合物藉如粉末或固態回收之方法回收。反應濃度通常爲 20 質量%或更大，較佳爲 30 質量%或更大，仍更佳爲 40 質量%或更大，及反應溫度通常爲 10 至 150℃，較佳爲 30 至 120℃，更佳爲 50 至 100℃。

樹脂(A)之合成不限於自由基聚合，而是可使用各種合成方法。除了自由基聚合，樹脂可藉例如陽離子性聚合、陰離子性聚合、加成聚合、環化聚合、多加成、多縮合、或加成縮合合成。

此外亦可使用市售之各種樹脂。

至於以上各重複結構單元，其可使用一種或者可使用多種之混合物。又在本發明中，其可使用一種樹脂或者可組合使用多種樹脂。

樹脂(A)之重量平均分子量藉凝膠滲透層析術(GPC)測量按聚苯乙烯換算較佳爲 1,000 或更大，更佳爲 1,000 至 200,000，而且仍更佳爲 3,000 至 20,000。

在樹脂(A)中，由防止例如物質溶離之觀點，殘餘單體之含量較佳爲 5 質量%或更小。殘餘單體之含量更佳爲 3 質量%或更小。含於樹脂(A)之殘餘單體可藉凝膠滲透層析術(GPC)、高性能液態層析術(HPLC)、氣相層析術(GC)等定量地測定。

樹脂(A)中殘餘單體之量可藉由將合成樹脂(A)在可完全溶解殘餘單體之溶劑中再結晶，或藉由使樹脂通過矽膠管柱及/或鋁氧管柱，而設定成在以上範圍內。

分子量分布（Mw/Mn，亦稱爲分散性）通常爲 1 至 5，較佳爲 1 至 4，更佳爲 1 至 3。

在本發明之頂塗層組成物中，樹脂(A)之摻合量按頂塗層組成物之總固體含量計較佳爲 60 至 99.9 質量%，更佳爲 70 至 99.5 質量%。

本發明之頂塗層組成物進一步含一種具有 Si 原子及/或 F 原子且具有增加頂塗層薄膜表面上接觸角之功能的化合物。

又此組成物通常含溶劑且可（如果需要）進一步含界面活性劑與其他成分。這些成分敘述於下。

(B) 含 Si 原子及/或 F 原子且具有增加頂塗層薄膜表面上接觸角之功能的化合物

含 Si 原子及/或 F 原子且具有增加頂塗層薄膜表面上接觸角（後傾接觸角）之功能的化合物（以下有時稱爲「化合物(B)」）係在由含化合物(B)之頂塗層組成物形成薄膜時，經擴散或不均勻分布出現在薄膜表面上，而且施加

降低薄膜表面上自由能及增加水接觸角之功能。

關於將表面疏水化，化合物(B)較佳爲無極性基。

又化合物(B)較佳爲樹脂。

增加頂塗層薄膜表面上接觸角（後傾接觸角）之功能表示例如在藉由加入按 100 質量份之頂塗層薄膜的總固體量（但不包括化合物(B)之固體量）計爲 1 質量份之量的化合物(B)而形成頂塗層薄膜時，相較於藉相同頂塗層組成物（除了不含化合物(B)）形成之頂塗層薄膜的後傾接觸角，化合物(B)將頂塗層薄膜之後傾接觸角增加 5.0%或更大。後傾接觸角之測量方法敘述於後。

化合物(B)是否具有增加接觸角之功能不僅由化合物(B)之結構因素決定，亦由化合物(B)與樹脂(A)間之關係決定。通常化合物(B)具有較樹脂(A)大之量的氟原子或矽原子，及在化合物不具有極性基時（可促進表面自由能之降低）施加增加接觸角之功能。即爲了具有增加接觸角之功能，化合物(B)較佳爲(1)具有較樹脂(A)大之量的氟原子或矽原子，及(2)極性基之含量（極性基之數量/分子量）較樹脂(A)低。

頂塗層薄膜之接觸角（後傾接觸角）較佳爲調整成 65 至 90°，更佳爲 70°或更大，仍更佳爲 70 至 90°，又更佳爲 70 至 80°。

頂塗層薄膜之前進接觸角較佳爲調整成 70 至 120°，更佳爲 75 至 100°。

在此定義之前進接觸角與後傾接觸角爲藉膨脹收縮法

測量之前進後傾接觸角。更特別地，其在 23℃藉針筒於矽晶圓上製備之頂塗層組成物上產生 36 微升之水滴，而且以 6 微升/秒之速率排放或吸取，及以在排放或吸取期間接觸角穩定時之值作爲各接觸角之指標。

化合物(B)之加入量可適當地調整使得頂塗層薄膜之後傾接觸角可在以上範圍內，但是加入量按頂塗層組成物之總固體含量計較佳爲 0.1 至 10 質量%，更佳爲 0.1 至 5 質量%。

由於其較佳爲藉少量加入促進後傾接觸角之增加，化合物(B)之玻璃轉移點(Tg)較佳爲 50 至 200℃。

化合物(B)較佳爲在常溫(25℃)爲固體。

化合物(B)在許多情形係不均勻地分布於界面，但是不似界面活性劑，其不必始終在分子內具有親水性基且未必促進極性/分極性物質之均勻混合。

化合物(B)較佳爲一種具有氟原子與矽原子至少之一的樹脂。

在化合物(B)中，氟原子或矽原子可含於樹脂之主鏈中，或者可在側鏈中取代。

化合物(B)可不溶或可溶於鹼顯影劑，但是較佳爲不溶。

名詞「不溶於鹼顯影劑」表示化合物(B)之薄膜在 23℃溶於 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液之量在自顯影開始 30 秒內累積爲 10 奈米或更小。

爲了可溶於鹼顯影劑，化合物(B)之薄膜在顯影步驟中

必須具有鹼溶性基。化合物(B)可事先含鹼溶性基，或者可在自曝光至顯影之步驟中藉酸之作用、或藉與鹼顯影劑之反應產生鹼溶性基。

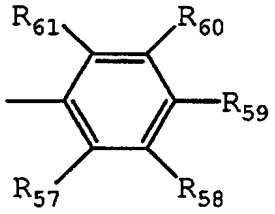
化合物(B)較佳爲一種具有含氟原子烷基、含氟原子環烷基或含氟原子芳基作爲含氟原子部分結構之樹脂。

含氟原子烷基（碳數較佳爲 1 至 10，更佳爲 1 至 4）爲一種至少一個氫原子經氟原子取代之線形或分支烷基，而且可進一步具有其他取代基。

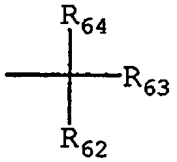
含氟原子環烷基爲一種至少一個氫原子經氟原子取代之單環或多環環烷基，而且可進一步具有其他取代基。

含氟原子芳基爲一種至少一個氫原子經氟原子取代之芳基（例如苯基、萘基），而且可進一步具有其他取代基。

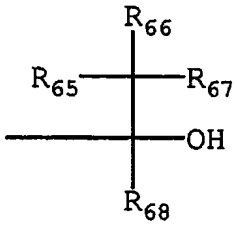
以下顯示含氟原子烷基、含氟原子環烷基與含氟原子芳基之實例，但是本發明不受其限制。



(F2)



(F3)



(F4)

在式(F2)至(F4)中，R_{57} 至 R_{68} 各獨立地表示氫原子、

氟原子或烷基，其條件爲 R_{57} 至 R_{61} 至少之一、R_{62} 至 R_{64} 至少之一、及 R_{65} 至 R_{68} 至少之一爲氟原子、或至少一個氫原子經氟原子取代之烷基（碳數較佳爲 1 至 4）。其較佳爲 R_{57} 至 R_{61} 全部及 R_{65} 至 R_{67} 全部均爲氟原子。R_{62}、R_{63} 與 R_{68} 各較佳爲至少一個氫原子經氟原子取代之烷基（碳數較佳爲 1 至 4），更佳爲碳數爲 1 至 4 之全氟烷基。R_{62} 與 R_{63} 可彼此組合形成環。

由式(F2)表示之基的指定實例包括對氟苯基、五氟苯基與 3,5-二（三氟甲基）苯基。

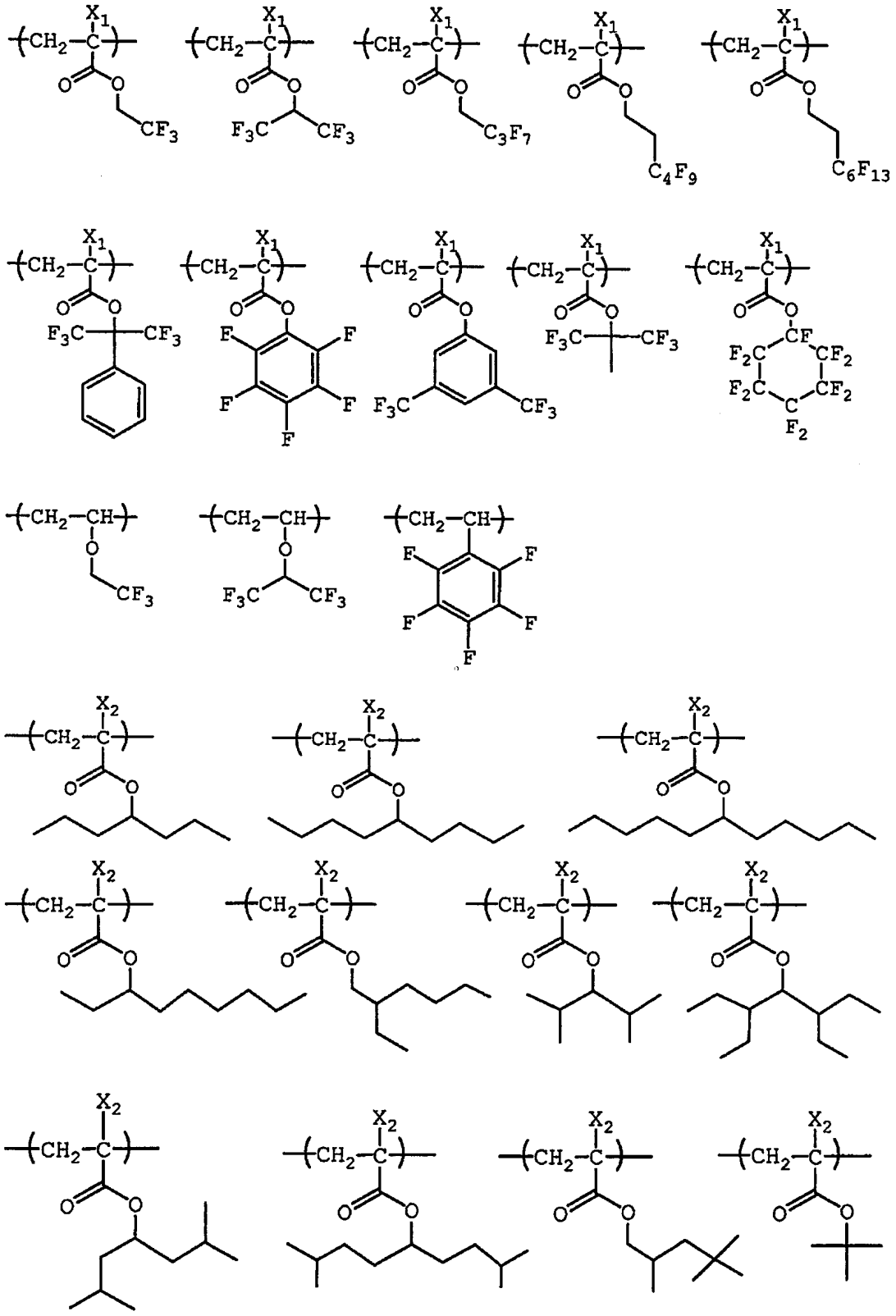
由式(F3)表示之基的指定實例包括三氟乙基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟異丙基、七氟異丙基、六氟（2-甲基）異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟（三甲基）己基、2,2,3,3-四氟環丁基、與全氟環己基。其中較佳爲六氟異丙基、七氟異丙基、六氟（2-甲基）異丙基、八氟異丁基、九氟第三丁基、與全氟異戊基，更佳爲六氟異丙基與七氟異丙基。

由式(F4)表示之基的指定實例包括 $-C(CF_3)_2OH$、$-C(C_2F_5)_2OH$、$-C(CF_3)(CH_3)OH$、與 $-CH(CF_3)OH$，較佳爲 $-C(CF_3)_2OH$。

以下敘述含由式(F2)至(F4)表示之基的重複單元之指定實例，但是本發明不受其限制。

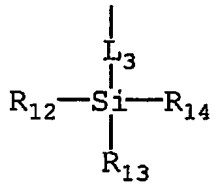
在指定實例中，X_1 表示氫原子、$-CH_3$、$-F$、或 $-CF_3$。

X_2 表示 $-F$ 或 $-CF_3$。

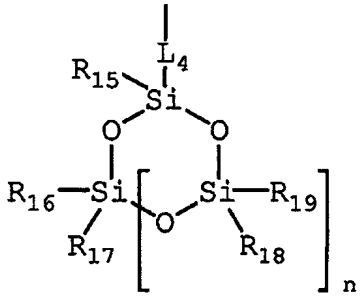


化合物(B)較佳爲一種具有烷基矽烷基結構(較佳爲三烷基矽烷基)或環形矽氧烷結構作爲含矽原子部分結構之樹脂。

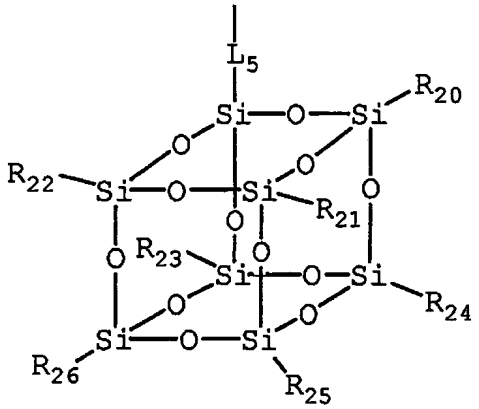
烷基矽烷基結構及環形矽氧烷結構之指定實例包括由下式(CS-1)至(CS-3)表示之基:



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

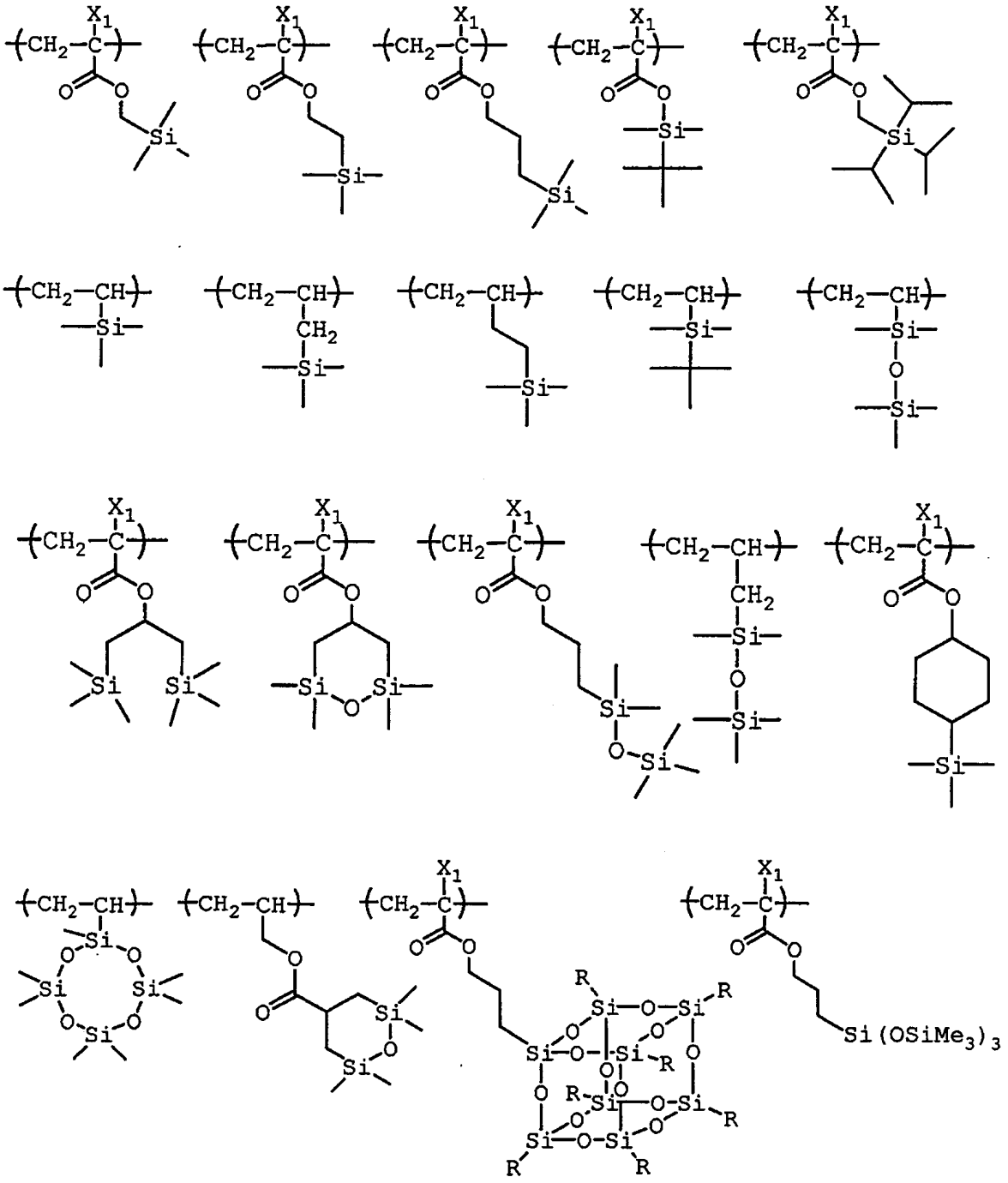
在式(CS-1)至(CS-3)中,R_{12}至R_{26}各獨立地表示線形或分支烷基(碳數較佳爲1至20)或環烷基(碳數較佳爲3至20)。

L_3至L_5各獨立地表示單鍵或二價鍵聯基。二價鍵聯基爲單基或二或更多種選自伸烷基、伸苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、與伸脲基之基的組合。

n 表示 1 至 5 之整數。

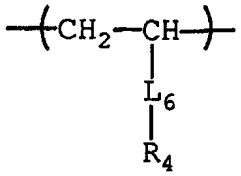
以下敘述具有矽原子之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。

在指定實例中，X_1 表示氫原子、$-CH_3$、$-F$、或 $-CF_3$。



R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7 或 C_4H_9

化合物(B)可進一步含由下式(III)表示之重複單元：



(III)

在式(III)中，R_4表示具有烷基、環烷基、烯基、或環烯基之基。

L_6表示單鍵或二價鍵聯基。

在式(III)中，R_4之烷基較佳爲碳數爲 3 至 20 之線形或分支烷基。

環烷基較佳爲碳數爲 3 至 20 之環烷基。

烯基較佳爲碳數爲 3 至 20 之烯基。

環烯基較佳爲碳數爲 3 至 20 之環烯基。

L_6之二價鍵聯基較佳爲伸烷基（碳數較佳爲 1 至 5）或氧基。

在化合物(B)爲一種具有氟原子之樹脂的情形，氟原子含量按化合物(B)之分子量計較佳爲 5 至 80 質量%，更佳爲 10 至 80 質量%。又含氟原子重複單元較佳爲佔化合物(B)之 10 至 100 質量%，更佳爲 30 至 100 質量%。

在化合物(B)爲一種具有矽原子之樹脂的情形，矽原子含量按化合物(B)之分子量計較佳爲 2 至 50 質量%，更佳爲 2 至 30 質量%。又含矽原子重複單元較佳爲佔化合物(B)之 10 至 100 質量%，更佳爲 20 至 100 質量%。

化合物中(B)極性基之含量（極性基之數量（一個分子中之極性基數量）/分子量（一個分子之分子量；在樹脂之情形爲重量平均分子量））較佳爲樹脂(A)中之 80%或更小。

在此使用之極性基表示羥基、羧基、胺基、亞胺基、硝基、偶氮基、環氧基、氧基、羰基、酯基、磺醯基、磺醯基醯胺基、縮醛基、或醯胺基。

樹脂(A)中極性基之含量（極性基之數量/分子量）較佳爲 3.0E-03 至 12.0E-03，更佳爲 5.0E-03 至 9.0E-03。

樹脂(B)中極性基之含量（極性基之數量/分子量）較佳爲 1.0E-03 至 7.0E-03，更佳爲 1.5E-03 至 5.0E-03。

在如光阻膜與頂塗層薄膜之有機聚合物材料中，在組成物之組分化合物於薄膜形成方法中具有移動力時，表面組成物係最適化使得薄膜表面自由能可最小。因而藉由將具有 Si 原子及/或 F 原子之化合物(B)（其係設計成促進表面自由能降低）引入組成物中且使化合物(B)在薄膜形成期間不均勻地分布於表面，其可將表面疏水化。爲了對化合物(B)賦與此性質，其特佳爲將化合物(B)設計成不含極性基。

化合物(B)按標準品聚苯乙烯換算之重量平均分子量較佳爲 1,000 至 100,000，更佳爲 1,000 至 50,000，仍更佳爲 2,000 至 15,000。

在化合物(B)中，如同低雜質（如金屬）含量，殘餘單體或寡聚物成分之含量較佳爲 0 至 10 質量%，更佳爲 0 至 5 質量%，仍更佳爲 0 至 1 質量%。在滿足這些條件時，其可得到液體中無外來物質或敏感性等之老化變化的光阻。又關於解析度、光阻外形、及光阻圖案之側壁、粗度等，分子量分布（Mw/Mn，亦稱爲「分散性」）較佳爲 1 至 5，

更佳爲 1 至 3，仍更佳爲 1 至 2。

至於化合物(B)，其可使用各種市售產品，或者化合物可藉一般方法（例如自由基聚合）合成。合成方法之實例通常包括一種將單體物種與引發劑溶於溶劑中且將溶液加熱，因而進行聚合之分批聚合法，及一種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之滴入聚合法。其較佳爲滴入聚合法。反應溶劑之實例包括醚（如四氫呋喃、1,4-二噁烷與二異丙醚）、酮（如甲乙酮與甲基異丁基酮）、酯溶劑（如乙酸乙酯）、醯胺溶劑（如二甲基甲醯胺與二乙基甲醯胺）、及後述可溶解本發明組成物之溶劑（如丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚與環己酮）。聚合更佳爲使用如用於本發明光阻組成物之溶劑的相同溶劑。使用此溶劑則可在儲存期間抑制顆粒產生。

聚合反應較佳爲在如氮或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（例如偶氮爲主引發劑、過氧化物）引發。自由基引發劑較佳爲偶氮爲主引發劑，而且較佳爲具有酯基、氰基或羧基之偶氮爲主引發劑。引發劑之較佳實例包括偶氮貳異丁腈、偶氮貳二甲基戊腈與二甲基 2,2'-偶氮貳（2-甲基丙酸酯）。反應濃度爲 5 至 50 質量%，較佳爲 30 至 50 質量%，及反應溫度通常爲 10 至 150℃，較佳爲 30 至 120℃，更佳爲 60 至 100℃。

在反應結束後，其將反應溶液冷卻至室溫及純化。純化可藉正常方法實行，例如一種應用水洗或組合合適溶劑

以去除殘餘單體或寡聚物成分之液-液萃取法；一種溶液狀態純化方法，如僅萃取分子量低於指定分子量之聚合物而去除的超過濾；一種將樹脂溶液逐滴加入不良溶劑以將樹脂在不良溶劑中固化，因而去除殘餘單體等之再沉澱法；及一種固態純化方法，如以不良溶劑清洗藉過濾分離之樹脂漿液。例如樹脂經由接觸其中樹脂難溶或不溶（不良溶劑）且其體積量爲反應溶液之 10 倍或更小，較佳爲 10 至 5 倍的溶劑而沉澱成固體。

用於自聚合物溶液沉澱或再沉澱之操作的溶劑（沉澱或再沉澱溶劑）只要爲聚合物之不良溶劑即可，而且可依照聚合物之種類適當地選自烴、鹵化烴、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水、及含此溶劑之混合溶劑等。其中沉澱或再沉澱溶劑較佳爲一種含至少一種醇（特別是甲醇等）或水之溶劑。

沉澱或再沉澱溶劑之使用量可考量效率、產率等而適當地選擇，但是通常每 100 質量份之聚合物溶液的使用量爲 100 至 10,000 質量份，較佳爲 200 至 2,000 質量份，更佳爲 300 至 1,000 質量份。

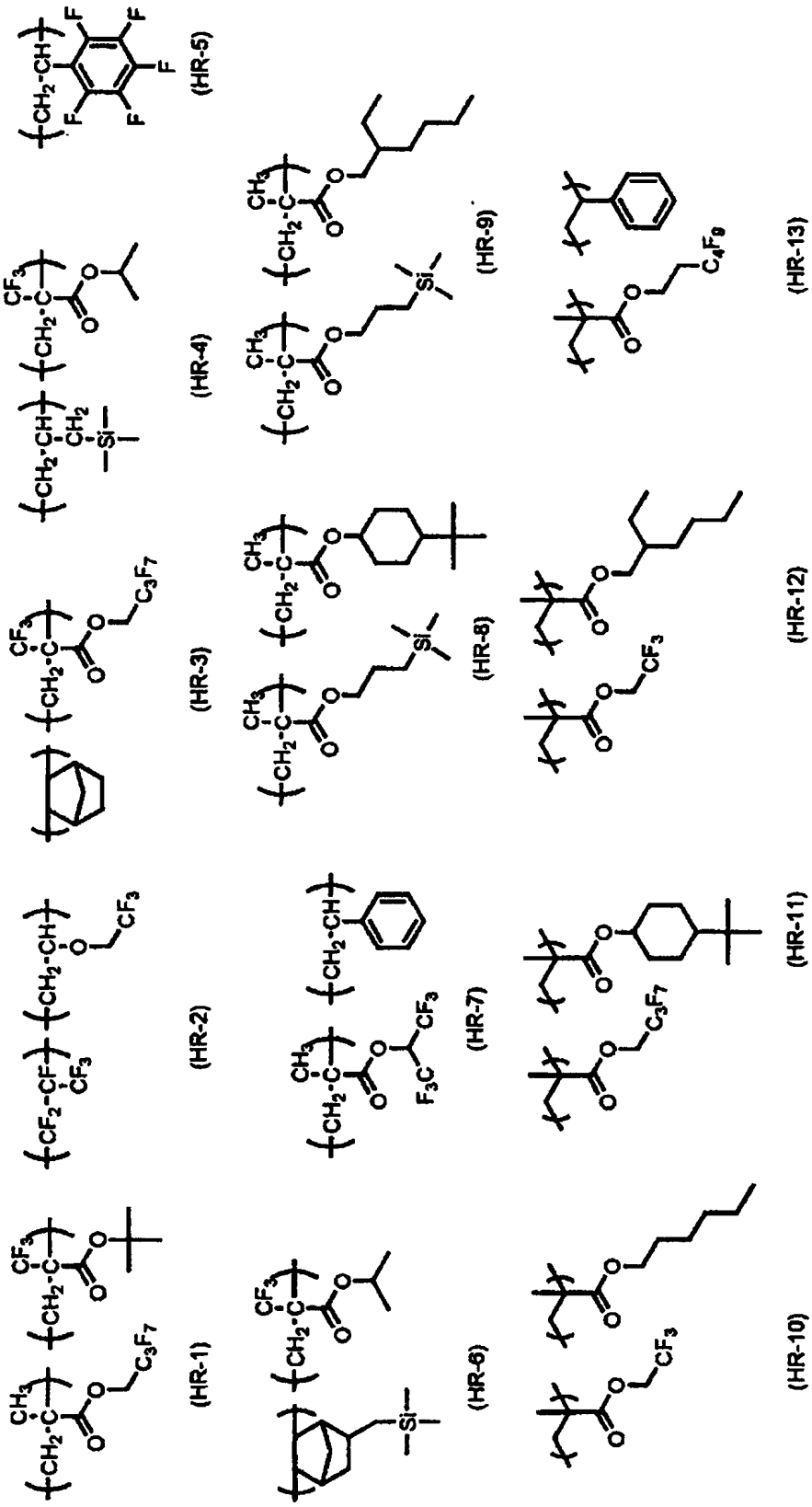
沉澱或再沉澱之溫度可考量效率或操作力而適當地選擇，但是溫度通常爲 0 至 50℃之級數，較佳爲室溫附近（例如大約 20 至 35℃）。沉澱或再沉澱操作可藉已知方法（如分批系統及連續系統）使用常用混合容器（如攪拌槽）實行。

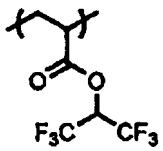
經沉澱或再沉澱聚合物通常接受常用固-液分離，如過

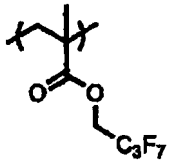
濾及離心，然後乾燥及使用。過濾係使用抗溶劑過濾元件，較佳爲在壓力下實行。乾燥係在正常壓力或低壓下（較佳爲在低壓下），在大約 30 至 100℃，較佳爲 30 至 50℃之級數的溫度實行。

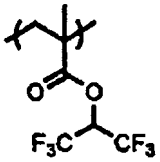
附帶地，在樹脂一旦沉澱及分離後即可再度將樹脂溶於溶劑中，然後接觸其中樹脂難溶或不溶之溶劑。更特別地，其可使用一種其中在自由基聚合反應結束後使聚合物接觸其中聚合物難溶或不溶之溶劑，因而沉澱樹脂（步驟 a），將樹脂自溶液分離（步驟 b），將樹脂重新溶於溶劑中以製備樹脂溶液 A（步驟 c），使樹脂溶液 A 接觸其中樹脂難溶或不溶且其體積量小於樹脂溶液 A 之 10 倍(較佳爲 5 倍或更小之體積量）的溶劑，因而沉澱樹脂固體（步驟 d），及分離沉澱樹脂（步驟 e）之方法。

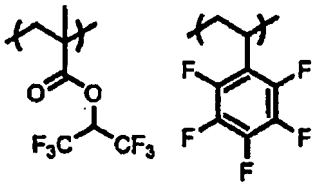
以下敘述化合物(B)之指定實例。又化合物(B)中重複單元之莫耳比例（循序對應左起之各重複單元）、重量平均分子量與分散性示於以下表 1。

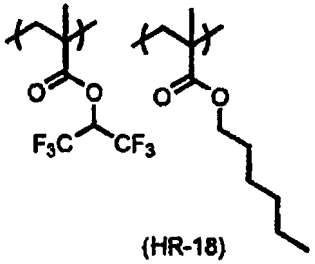

(HR-1)
(HR-2)
(HR-3)
(HR-4)
(HR-5)
(HR-6)
(HR-7)
(HR-8)
(HR-9)
(HR-10)
(HR-11)
(HR-12)
(HR-13)

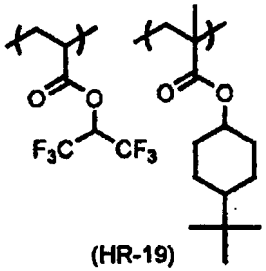

(HR-14)

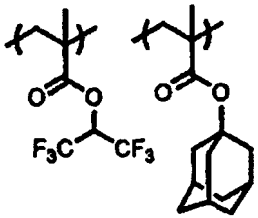

(HR-15)

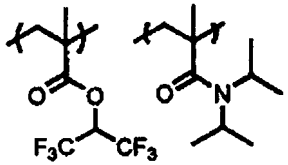

(HR-16)

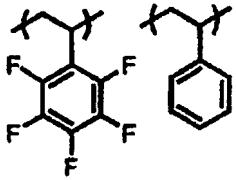

(HR-17)

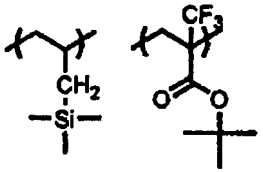

(HR-18)

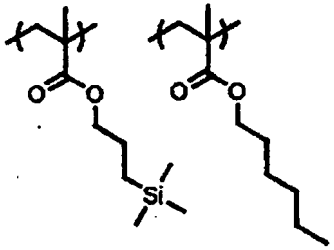

(HR-19)

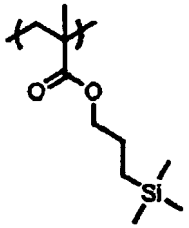

(HR-20)

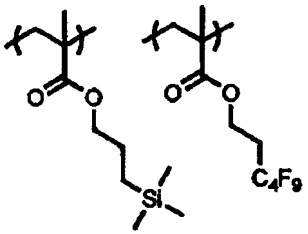

(HR-21)

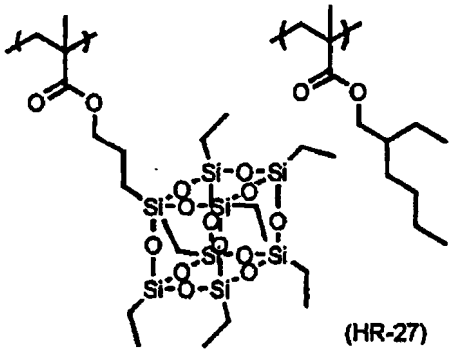

(HR-22)

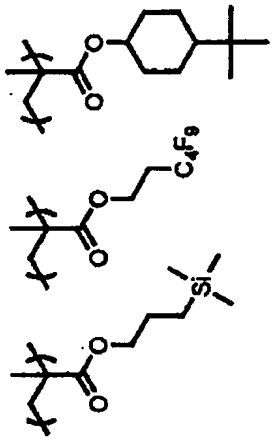

(HR-23)


(HR-24)

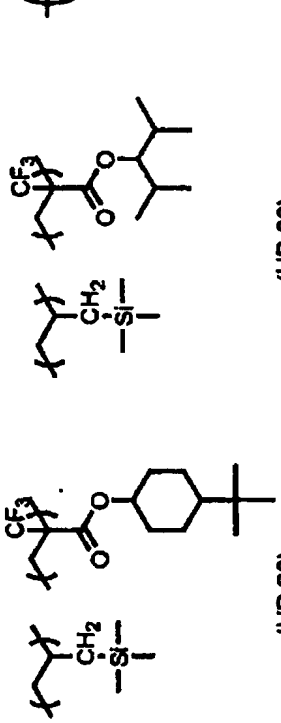

(HR-25)


(HR-26)


(HR-27)

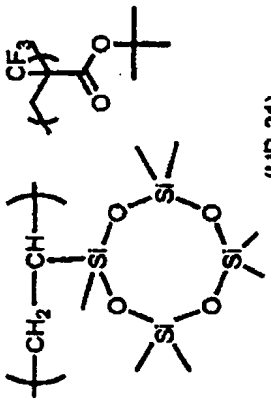


(HR-28)



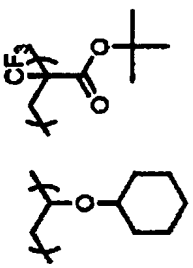
(HR-29)

(HR-30)

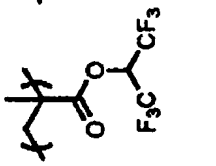


(HR-31)

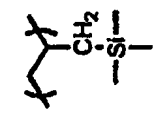
(HR-32)



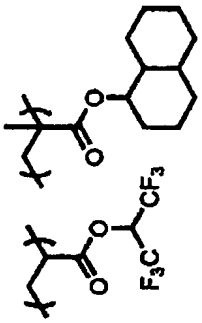
(HR-33)



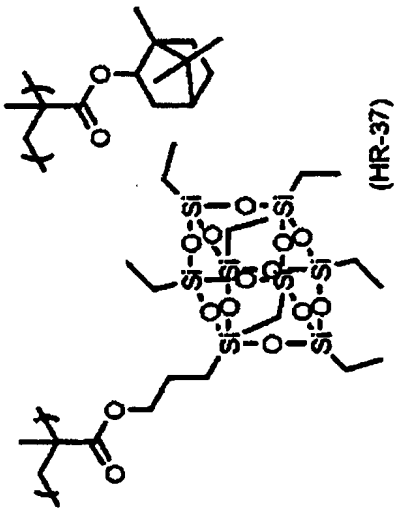
(HR-34)



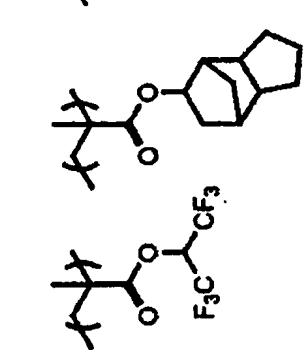
(HR-35)



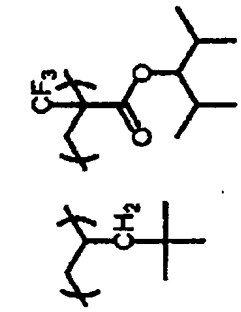
(HR-36)



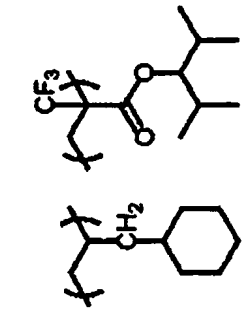
(HR-37)



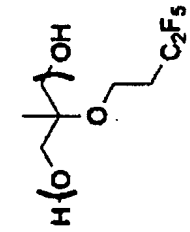
(HR-38)



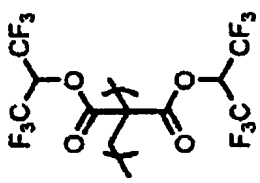
(HR-39)



(HR-40)



(HR-42)



(HR-41)

表 1

樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1
HR-2	50/50	5200	1.8
HR-3	50/50	4800	1.9
HR-4	50/50	6300	1.9
HR-5	100	5500	2.0
HR-6	50/50	7500	1.9
HR-7	70/30	10200	2.2
HR-8	40/60	15000	2.2
HR-9	80/20	11000	2.2
HR-10	50/50	8000	2.2
HR-11	50/50	7600	2.0
HR-12	50/50	12000	2.0
HR-13	20/80	6500	1.8
HR-14	100	6500	1.2
HR-15	100	6000	1.6
HR-16	100	2000	1.6
HR-17	50/50	6000	1.7
HR-18	50/50	8800	1.9
HR-19	50/50	7800	2.0
HR-20	80/20	8000	1.8
HR-21	30/70	7000	1.7
HR-22	50/50	6500	1.6
HR-23	50/50	6500	1.6
HR-24	50/50	9000	1.8
HR-25	100	10000	1.6
HR-26	70/30	8000	2.0
HR-27	10/90	8000	1.8
HR-28	30/30/40	9000	2.0
HR-29	50/50	6000	1.4
HR-30	50/50	5500	1.5
HR-31	50/50	4800	1.8
HR-32	50/50	10600	1.9
HR-33	50/50	8000	1.5
HR-34	20/80	7500	1.8
HR-35	50/50	6200	1.6
HR-36	60/40	16000	1.8
HR-37	80/20	10200	1.8
HR-38	50/50	12000	2.6
HR-39	50/50	6000	1.4
HR-40	50/50	4500	1.4
HR-41	100	2300	2.6
HR-42	100	15000	2.1

(C) 溶劑

本發明之頂塗層組成物通常藉由將以上成分溶於預定有機溶劑而製備。此溶劑較佳爲與用於光阻之有機溶劑不同，以避免與光阻混合。由防止溶入浸漬液體中之觀點，

此溶劑較佳爲非水溶性。其較佳爲沸點爲 100 至 200℃之溶劑。

可使用之溶劑的實例包括以下：

烴爲主溶劑，如苯、甲苯、乙苯、戊苯、異丙苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二碳烷、環己烷、甲基環己烷、對蓋、十氫萘、二甲苯、環己苯、環己烯、環戊烷、二戊烯、萘、二甲基萘、異丙基苯甲烷(cymene)、四氫萘、聯苯、與萊；

鹵化烴溶劑，如二氯甲烷、氯己烷、氯苯、與溴苯；

醇爲主溶劑，如戊醇、異戊醇、丁醇、己醇、3-庚醇、異丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、辛醇、壬醇、新戊醇、環己醇、四氫呋喃醇；

含氮溶劑，如乙腈、異丙醇胺、乙基己基胺、N-乙基嗎啉、二異丙胺、環己胺、二正丁胺、四甲伸乙二胺、與三丙胺；

羧酸爲主溶劑，如甲酸、乙酸、丁酸、異丁酸、伊康酸、與丙酸；

酸酐爲主溶劑，如乙酸酐、丙酸酐與伊康酸酐；

氟爲主溶劑，如 1,4-二氟苯、1,1,2,2-四氯二氟乙烷、四氟丙醇、三氟乙醯乙酸乙酯、全氟庚烷、六氟異丙醇、全氟丁基乙醇、五氟丙醇、六氟苯、全氟丁基四氫呋喃、全氟多醚、與氟酚；及

其他溶劑，如甲氧苯、二噁烷、二氧雜丁環、二丁醚、乙基正丁基酮、二丙酮醇、二異丁酮、甲基異丁基酮、

甲基正丁基酮、乙二醇、二環氧丙醚、二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、γ-丁內酯、甲乙酮、乙二醇、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、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、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、甲氧基丁醇、四氫呋喃、乙氧基丙酸乙酯、乙酸丁酯、與 N,N-二甲基乙醯胺。

在本發明中，所含溶劑較佳爲醇爲主溶劑，更佳爲 1-辛醇、2-辛醇或 4-甲基-2-戊醇。醇爲主溶劑表示一種在分子結構中具有醇系羥基之溶劑。

由更爲增強本發明效果之觀點，其較佳爲混合多種用於本發明頂塗層組成物之溶劑且如混合溶劑而使用。混合溶劑並未特別地限制，但是較佳爲藉由將極性溶劑（如醇爲主溶劑、醚爲主溶劑、含氮溶劑、羧酸爲主溶劑、酸酐溶劑、酯爲主溶劑、或酮爲主溶劑）加入非極性溶劑（如烴爲主溶劑、鹵化烴溶劑、或含氟非極性溶劑）而得之混合溶劑。

非極性溶劑之較佳實例包括以下：

烴爲主溶劑，如苯、甲苯、乙苯、戊苯、異丙苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二碳烷、環己烷、甲基環己烷、對蓋、十氫萘、二甲苯、環己苯、環己烯、環戊烷、二戊烯、萘、二甲基萘、異丙基苯甲烷、四氫萘、聯

苯、與萊；

鹵化烴溶劑，如氯仿、氯己烷、二氯乙烷、氯苯、溴苯、與碘苯；及

含氟非極性溶劑，如 1,4-二氟苯、1,1,2,2-四氯二氟乙烷、全氟庚烷、六氟苯、與全氟丁基四氫呋喃。

極性溶劑之較佳實例包括以下：

醇爲主溶劑，如戊醇、異戊醇、丁醇、己醇、3-庚醇、異丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、辛醇、壬醇、新戊醇、環己醇、四氫呋喃醇、乙二醇、丙二醇、四氟丙醇、六氟異丙醇、全氟丁基乙醇、五氟丙醇、與氟酚；

醚爲主溶劑，如甲氧苯、二噁烷、二氧雜丁環、二丁醚、與四氫呋喃；

含氮溶劑，如乙腈、異丙醇胺、乙基己基胺、N-乙基嗎啉、二異丙胺、環己胺、二正丁胺、四甲伸乙二胺、與三丙胺；

羧酸爲主溶劑，如甲酸、乙酸、丁酸、異丁酸、伊康酸、與丙酸；

酸酐爲主溶劑，如乙酸酐、丙酸酐與伊康酸酐；

酯爲主溶劑，如乙酸乙酯、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、與γ-丁內酯；

酮爲主溶劑，如乙基正丁基酮、二異丁基酮、甲基異丁基酮、甲基正丁基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、與甲乙酮；及

其他極性溶劑，如乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、甲氧基丁醇、乙氧基丙酸乙酯、與 N,N-二甲基乙醯胺。

極性溶劑與非極性溶劑之組合並未特別地限制，但是較佳爲使用上述烴爲主溶劑或含氟非極性溶劑作爲非極性溶劑，與使用上述醇爲主溶劑作爲極性溶劑之組合。

混合溶劑中之混合比例按非極性溶劑：極性溶劑之質量比例換算較佳爲 95:5 至 40:60，更佳爲 90:10 至 50:50，仍更佳爲 85:15 至 60:40。

界面活性劑：

本發明之頂塗層組成物可進一步含界面活性劑。至於界面活性劑，此組成物較佳爲含任何含氟及/或含矽界面活性劑（含氟界面活性劑、含矽界面活性劑、或含氟原子與矽原子之界面活性劑）、或其二或更多種。在使用 250 奈米或更短，特別是 220 奈米或更短之曝光光源時，所含界面活性劑促進如敏感度、解析度、黏附性、及顯影缺陷抑制之增強，特別是塗層均勻性。

含氟及/或含矽界面活性劑之實例包括敘述於 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。亦可直接使用以下各市售界面活性劑。

可使用之市售界面活性劑的實例包括含氟界面活性劑與含矽界面活性劑，如 EFtop EF301 與 EF303（Shin-Akita Kasei K.K.製造）；Florad FC430 與 431（Sumitomo 3M Inc.製造）；Megafac F171、F173、F176、F189、與 R08（Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造）；Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、與 106（Asahi Glass Co., Ltd.製造）；及 Troysol S-366（Troy Chemical 製造）。此外亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）作爲含矽界面活性劑。

除了這些已知界面活性劑，其可使用一種具有衍生自氟脂族化合物之聚合物（其係藉短鏈聚合法（亦稱爲短鏈聚合物法）或寡聚合法（亦稱爲寡聚物法）製造）的界面活性劑。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爲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者可爲嵌段共聚物。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）。此基亦可爲一種在相同鏈內具有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）及經嵌段鍵聯聚（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）之共聚物不限於二元共聚物，亦可爲藉由同時共聚合二或更多種不同之含氟脂族基單體、或二或更多種不同之（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）而得之三元或更高共聚物。

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），而且進一步包括含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物、含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（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。

本發明亦可使用含氟及/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（例如聚氧伸乙基辛基酚基醚、聚氧伸乙基壬基酚基醚）、聚氧伸乙基•聚氧伸丙基嵌段共聚物、山梨醇酐脂肪酸酯（例如山梨醇酐單月桂酸酯、山梨

醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯）、及聚氧伸乙基山梨醇酐脂肪酸酯（例如聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三油酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三硬脂酸酯）。

這些界面活性劑之一可單獨使用，或者其數種可組合使用。

界面活性劑之使用量按頂塗層組成物之總量（溶劑除外）計較佳爲 0.0001 至 2 質量%，更佳爲 0.001 至 1 質量%。

頂塗層薄膜：

本發明之頂塗層組成物係例如塗覆在光阻膜上以防止浸漬液體滲透至光阻膜內部，及防止光阻膜成分溶出至浸漬液體中。

在本發明之頂塗層組成物中，組成物所含金屬雜質之含量較佳爲 100 ppb 或更小。易含於頂塗層組成物中之金屬雜質的實例包括 Na、K、Ca、Fe、Mg、Mn、Pd、Ni、Zn、Pt、Ag、與 Cu。以上之中更佳爲將鐵(Fe)之含量抑制成 20 ppb 或更小。

在降低頂塗層組成物所含金屬雜質之含量時，其改良塗層均勻性，及推論乃因防止頂塗層組成物中金屬雜質變成產生塗層不均勻之核心（如旋塗之條紋）而造成。在降低頂塗層組成物中金屬雜質的含量時，其可減少所產生粒

子之數量，及推論乃因抑制樹脂於溶劑中凝集而隨暫時變化不在金屬雜質附近發生而造成。

又在降低頂塗層組成物中金屬雜質的含量時降低發生底下光阻之敏感度增強的原因並不明確，但是金屬雜質含量之降低被視爲提供在高能量光子照射時，防止將光阻轉化成負型光阻之反應經由一些存在於頂塗層組成物中之金屬雜質（包括鐵）與底下光阻表面間的相互作用而加速之效果。

將含於頂塗層組成物之金屬雜質的含量降低至 100 ppb 或更小之方法的實例包括一種將樹脂(A)溶於溶劑而製備溶液，及將溶液經離子交換過濾器過濾之方法。其他已知實例包括增加使用材料之純度、液體分離-清洗、及以酸性離子交換樹脂或鉗合劑樹脂處理。因而本發明頂塗層組成物之製造方法包括例如一種頂塗層組成物之製法，其包括將含樹脂(A)之溶液經離子交換過濾器過濾之步驟，（如果需要）將界面活性劑等加入溶液以製備混合溶液之步驟，及將混合溶液經過濾器過濾以去除不溶性膠體之步驟。

用於本發明之離子交換過濾器較佳爲陽離子交換型過濾器，其中將離子交換基固定於聚乙烯製多孔性薄膜或聚丙烯製多孔性薄膜上，而且其實例包括 Ion Clean（Nihon Pall Ltd.製造）及 Ion Clean AQ（Nihon Pall Ltd.製造），但是本發明不受其限制。

通過離子交換過濾器之過濾速度較佳爲 500 至 10,000 cc/分鐘/平方米。

可用於本發明之用於去除不溶性膠體的過濾器較佳爲一種合成樹脂製過濾器，而且其實例包括 Mykrolis Optimizer DEV-16/40（聚乙烯過濾器，Mykrolis Corp.製造）、Mykroguard Minichem（聚乙烯過濾器，Mykrolis Corp.）、Emflon（聚四氟乙烯過濾器，Nihon Pall Ltd.製造）、Ultipor N66（耐綸 66 過濾器，Nihon Pall Ltd.製造）、Zeta Plus（纖維素過濾器，CUNO K.K.製造）、Electropor II（耐綸 66 過濾器，CUNO K.K.製造），但是本發明不受其限制。在加入離子性化合物（如光產酸劑）實行過濾步驟之情形，用於去除不溶性膠體之過濾器較佳爲無離子交換能力。

在離子交換型過濾器及用於去除不溶性膠體之過濾器中，孔度較佳爲 0.01 至 0.5 微米，更佳爲 0.01 至 0.1 微米。

將本發明之頂塗層組成物塗布在光阻上之方法係依照應用之方法而適當地選擇，而且並未特別地限制，及可使用如旋塗之方法。

由頂塗層薄膜較佳爲對曝光光源爲透明性之觀點，薄膜越薄越佳，而且頂塗層薄膜通常形成 1 至 300 奈米，較佳爲 10 至 150 奈米之厚度。更具體而言，薄膜較佳爲形成使得曝光光源之穿透率變成 50 至 80%，更佳爲 60 至 70% 的厚度。曝光光源之穿透率可藉由調整樹脂之聚合成分而調整。例如 ArF 光之穿透率可藉由降低含於樹脂中之芳環量而增加。

亦爲了防止浸漬液體或透鏡被自頂塗層薄膜溶出之物質污染，其較佳爲不存在自頂塗層薄膜溶出之物質。關於防止物質溶出，低分子量化合物（例如分子量爲 1,000 或更小之化合物）在頂塗層薄膜中之含量越小越佳。

關於頂塗層薄膜對浸漬液體之親和力，浸漬液體對頂塗層薄膜之接觸角（在 23℃）較佳爲 50 至 80°，更佳爲 60 至 80°。接觸角可藉由調整酸基量或藉由控制共聚物成分之親水力或疏水力而調整成以上範圍。

關於解析度，頂塗層薄膜之折射率較佳爲接近光阻膜之折射率。折射率可藉由控制頂塗層組成物之成分（特別是樹脂組成物）、與重複單元比例而調整。

在形成頂塗層薄膜時，頂塗層組成物較佳爲可均勻塗覆。塗覆力（塗層均勻性）可藉由適當地選擇溶劑、界面活性劑與其他添加劑之種類及調整其添加量而改良。

頂塗層組成物係塗覆於光阻膜上形成薄膜，因此較佳爲不與光阻膜混合。

化合物(B)對頂塗層薄膜表面之覆蓋率較佳爲 30%或更大。

化合物(B)對頂塗層薄膜表面之覆蓋率係定義如下。

首先製備僅包含樹脂(A)與溶劑(C)之頂塗層組成物，及藉以下步驟測量薄膜形成時之接觸角。將所製備頂塗層組成物塗覆在藉由在矽晶圓上形成 250 奈米厚光阻膜（GAR-8101G1，Fujifilm Electronics Materials Co., Ltd.製造）而得之基板上，及在 100℃烘烤 60 秒而形成厚約 50 奈

米之頂塗層薄膜。使用靜態接觸角計（Kyowa Interface Science Co., Ltd.製造），使用針筒滴落滴度爲 10 微升之水滴，及在 23℃在滴落後 10 秒測量接觸角（此值以 CA0 表示）。

其次製備包含樹脂(A)與溶劑(C)之頂塗層組成物，其中加入按樹脂(A)之固體含量計爲 0.1 質量%之量的化合物(B)，而且藉相同方法測量接觸角。

此外製備包含樹脂(A)與溶劑(C)之頂塗層組成物，其中加入按樹脂(A)之固體含量計爲 0.2 質量%之量的化合物(B)，而且藉相同方法測量接觸角。

類似地循序測量其中化合物(B)之量按樹脂(A)之固體含量計以 0.1 質量%分段增加的頂塗層組成物之接觸角。

使用所得結果，將接觸角相對化合物(B)之加入量而繪製，及在化合物(B)具有擴散且不均勻地分布至表面之趨勢時，得到第 1 圖所示之圖表。

假設在加入任意量之化合物(B)時，頂塗層組成物之薄膜形成時的靜態接觸角爲 CAt (CAmax≥CAt≥CA0)，則在此化合物(B)對頂塗層薄膜表面之覆蓋率定義如下。

覆蓋率(%)=(CAt-CA0)/(CAmax-CA0)

附帶地，在即使是在加入化合物(B)仍無法得到接觸角增強之情形(CAmax≤CA0)，覆蓋率爲 0 (%)。

圖案形成方法：

本發明之頂塗層組成物通常藉由將以上成分溶於溶劑及將溶液塗布於基板上之光阻膜上而使用。

更具體而言，其藉合適之塗覆方法，如旋塗器或塗覆器，將浸漬曝光用頂塗層組成物以任意厚度（通常爲 50 至 500 奈米）塗覆在用於精密積體電路裝置製造之基板上。此時亦較佳爲在基板上提供合適之抗反射膜，然後在其上形成光阻膜。在塗覆後，將塗膜藉旋轉或烘烤乾燥，藉此形成光阻膜。

此外類似光阻組成物，使用旋塗器、塗覆器等將頂塗層組成物塗覆在光阻膜上，及藉旋轉或烘烤乾燥形成頂塗層薄膜。

然後使光阻膜通過圖案形成用光罩介入之浸漬液體而接受曝光（浸漬曝光）。曝光劑量可適當地設定，但是通常爲 1 至 100 毫焦/平方公分。在曝光後較佳爲應用旋轉及/或烘烤，然後使光阻膜接受顯影及清洗而得到圖案。在本發明中，其在顯影步驟中將頂塗層薄膜以顯影劑溶解及分離，因此不必特別地提供分別之步驟。

在曝光後較佳爲實行烘烤，而且烘烤溫度通常爲 30 至 300℃。關於由於自曝光至顯影之曝光後延遲(PED)的波動造成之光阻圖案的線寬變化，曝光至烘烤步驟之時間越短越好。

曝光較佳爲 250 奈米或更短，更佳爲 220 奈米或更短之遠紫外線。其指定實例包括 KrF 準分子雷射光（248 奈米）、ArF 準分子雷射光（193 奈米）、F_2 準分子雷射光（157 奈米）、與 X-射線。

可使用之基板的實例包括正常裸 Si 基板、SOG 基板、

及具抗反射膜之基板。

可使用之抗反射膜包括無機薄膜型，如鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、與α-矽，及包含光吸收劑與聚合物材料之有機薄膜型。前者需要薄膜形成用設備，如真空蒸氣沉積裝置、CVD裝置及濺射裝置。有機抗反射膜之實例包括敘述於JP-B-7-69611號專利之包含二苯基胺衍生物與經甲醛修改三聚氰胺樹脂縮合物、鹼溶性樹脂、與光吸收劑的薄膜，敘述於美國專利第5,294,680號之順丁烯二酸酐共聚物與二胺型光吸收劑的反應產物，敘述於JP-A-6-118631號專利之含樹脂黏合劑與羥甲基三聚氰胺爲主熱交聯劑的薄膜，敘述於JP-A-6-118656號專利之在相同分子內含羧酸基、環氧基與光吸收基的丙烯樹脂型抗反射膜，敘述於JP-A-8-87115號專利之包含羥甲基三聚氰胺與二苯基酮爲主光吸收劑的薄膜，及敘述於JP-A-8-179509號專利之藉由將低分子光吸收劑加入聚乙烯醇樹脂而得之薄膜。

又有機抗反射膜可爲市售有機抗反射膜，如Brewer Science, Inc.製造之DUV30系列、DUV-40系列、與ARC25，及Shipley Co., Ltd.製造之AC-2、AC-3、AR19、與AR20。

以下敘述用於浸漬曝光之浸漬液體。

浸漬液體（水）較佳爲一種對曝光波長之曝光波長爲透明性，而且折射率之溫度係數儘可能小以使投射在光阻上之光學影像的變形最小之液體。特別地，在曝光光源爲

ArF準分子雷射（波長：193奈米）時，除了上述方面，關於易得性及易處理力，其較佳爲使用水。

在使用水作爲浸漬液體之情形，爲了降低水之表面張力及增加表面活性之目的，其可加入低比例之不溶解晶圓上光阻膜，同時對透鏡元件下表面處光學塗層僅有可忽略影響之添加劑（液體）。此添加劑較佳爲折射率幾乎等於水之脂族醇，而且其指定實例包括甲醇、乙醇與異丙醇。添加折射率幾乎等於水之醇，則即使是水中之醇成分蒸發且其濃度改變時，液體整體之折射率變化仍可有利地非常小。另一方面，如果混雜對193奈米之光爲不透明性之物質、或折射率與水大不相同之雜質，則其招致投射在光阻上之光學影像的變形。因此使用之水較佳爲蒸餾水。亦可使用經離子交換過濾器等進一步過濾後之純水。

水之電阻較佳爲18.3 MΩ•公分或更大，而且TOC（有機材料濃度）較佳爲20 ppb或更小。又水較佳爲接受脫氣處理。

可用於顯影步驟之鹼顯影劑爲無機鹼（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等）、三級胺（如三乙胺與甲基二乙胺）、醇胺（如二甲基乙醇胺與三乙醇胺）、四級銨鹽（如氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨）、及環形胺（如吡咯與哌啶）之鹼性水溶液。

此外此鹼水溶液可在對其加入適量之醇或界面活性劑

後使用。

鹼顯影劑之鹼濃度通常爲 0.1 至 20 質量%。

鹼顯影劑之 pH 通常爲 10.0 至 15.0。

至於清洗溶液，其可使用純水，而且亦可使用在對其加入適量界面活性劑後之純水。

在顯影或清洗後，其可藉超臨界液體去除黏附於圖案上之顯影劑或清洗溶液。

在使用本發明頂塗層薄膜之浸漬曝光中，光阻並未特別地限制且可任意地選自通常使用者，及光阻可爲正型光阻或負型光阻。

至於光阻，其可較佳地使用充分地具有可應用於近來超精細處理之各種必要性質的正型或負型光阻。本發明尤其可使用化學放大型光阻，而且更佳爲正型光阻。

化學放大型光阻例示爲使用所謂之產酸劑（可因活性能量射線（如光）之作用而產生酸）的光阻。例如至於負型化學放大型光阻，其使用由基本聚合物、光產酸劑與交聯劑組成之三成分系統，其中在將光阻曝光時，在以光照射時於曝光區域產生之酸發生交聯反應且用以降低顯影劑中溶解度。另一方面，正型化學放大型光阻通常包括由基本聚合物（其具有以具溶解抑制功能之保護基封阻的位置）光與產酸劑組成之二成分系統、及由基本聚合物、產酸劑與溶解抑制劑組成之三成分系統，其中在將光阻曝光時，在以光照射時於曝光區域產生之酸用以去除聚合物之保護基且增加顯影劑中溶解度。

在曝光光源爲 ArF 準分子雷射（波長：193 奈米）之情形，其較佳爲由因酸之作用可溶於鹼顯影劑中之樹脂與光產酸劑組成之二成分系統。特別地，因酸之作用可溶於鹼顯影劑中之樹脂較佳爲具有單環或多環脂環烴結構之丙烯酸或甲基丙烯酸樹脂，而且更佳爲具有內酯殘基或金剛烷殘基之樹脂。

附帶地，形成之光阻圖案較佳爲無導電性，因此光阻較佳爲無金屬。所含金屬之量較佳爲 100 ppb 或更小，更佳爲 50 ppb 或更小。金屬量可藉如增加所用材料之純度或過濾之正常純化而抑制。

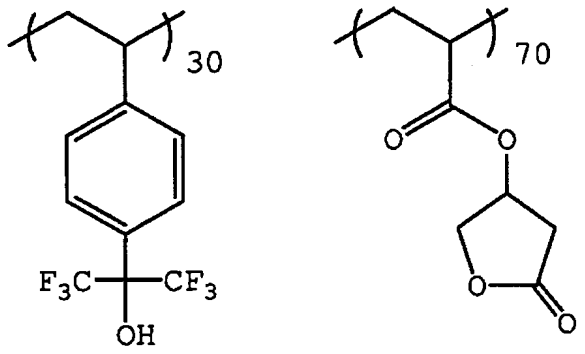
[實例]

本發明在以下參考實例而更詳細地說明，但是本發明不應視爲受其限制。

合成例 1（樹脂(A-73)之合成）：

將 4-[貳（三氟甲基）羥基甲基]苯乙烯（8.11 克（0.03 莫耳））與 10.93 克（0.07 莫耳）之四氫-5-氧基呋喃-3-基丙烯酸酯溶於 250 毫升之丙二醇一甲醚，而且對其加入 0.25 克之 2,2'-偶氮貳（2,4-二甲基戊腈）（V-65，商標名，Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造）作爲聚合引發劑。在氮流中將所得溶液在 70℃ 攪拌 4 小時。然後將反應溶液倒入 1 公升之己烷同時劇烈攪拌，及將沉澱樹脂以離子交換水清洗，藉過濾分離及真空乾燥而得 15 克之白色樹脂。藉 GPC 測量證實重量平均分子量（聚苯乙烯）爲 4,800。

A-73:



Mw=4800
Mw/Mn=2.53

實例 1 至 9 及比較例 1 至 7:

<頂塗層組成物之製備>

將以下表 2 所示成分溶於溶劑中而製備固體含量濃度爲 4 質量%之溶液，及將所得溶液經孔度爲 0.1 微米之聚乙烯過濾器過濾而製備頂塗層組成物。將製備之頂塗層組成物係藉以下方法評估，及將結果示於表 2。至於表中之各成分，在使用多種時，比例爲質量比例。

[後傾接觸角之評估]

將製備之頂塗層組成物塗覆在藉由在矽晶圓上形成 250 奈米厚光阻膜（GAR-8101G1，Fujifilm Electronics Materials Co., Ltd.製造）而得之基板上，及在 100℃乾燥 60 秒而形成厚約 50 奈米之頂塗層薄膜。使用動態接觸角計（Kyowa Interface Science Co., Ltd.製造）藉膨脹-收縮法實行後傾接觸角之測量。使用針筒在頂塗層薄膜上以 6 微升/秒之速率排放及吸取起初滴度爲 36 微升之滴經 8 秒，而且取在吸取期間動態接觸角安定時之值作爲後傾接觸角。

[水之跟隨力]

將製備之頂塗層組成物塗覆在藉由在矽晶圓上形成

250 奈米厚光阻膜（GAR-8101G1，Fujifilm Electronics Materials Co., Ltd.製造）而得之基板上，及在 100℃乾燥 60 秒而形成厚約 50 奈米之頂塗層薄膜。如第 2 圖所示，藉滴量管將 15 毫升之蒸餾水滴在其上形成頂塗層薄膜之晶圓 1 的中央部分，及將具風箏線 2 之 10 公分平方石英板 3 置於蒸餾水葉上，而產生使得晶圓 1 與石英板 3 間之全部空間充滿蒸餾水 4 之狀態。

繼而在將晶圓 1 固定之狀態使附著石英板 3 之風箏線 2 捲繞以 30 公分/秒之速度轉動之馬達 5 的轉動部分，及將馬達 5 開 0.5 秒以移動石英板 3。在石英板 3 移動後，藉以下標準判斷石英板 3 下之蒸餾水殘餘量，而且取其作爲水之跟隨力的指標。

第 3A 至 3D 圖爲略示地顯示在移動石英板後自上方觀察石英板 3 時各種圖案之圖。陰影部分 6 爲在石英板 3 下方殘留蒸餾水之區域，及空白區域 7 爲蒸餾水無法跟隨石英板 3 之移動而使空氣滲漏的區域。

在如第 3A 圖所示時將水之跟隨力評爲 A，在石英板移動後水殘留在全部基板表面上，在如第 3B 圖所示時評爲 B，空氣滲漏面積按全部基板面積計爲約 10%，在如第 3C 圖所示時評爲 C，空氣滲漏面積按全部基板面積計爲約 20%至小於 50%，及在如第 3D 圖所示時評爲 D，空氣滲漏面積按全部基板面積計爲 50%或更大。

表 2

	樹脂(A)（0.4 克）	樹脂(A)之極性基含量（極性基之數量/分子量）	溶劑(C)（質量比例）	化合物(B)（毫克）	化合物(B)之極性基含量（極性基之數量/分子量）	化合物(B)之覆蓋率(%)	後傾接觸角(°)	水之跟隨力
實例 1	A-73	8.0E-03	SL-4/SL-5 (30/70)	HR-23 (4)	2.2E-03	70	70	A
比較例 1	A-73	8.0E-03	SL-4/SL-5 (30/70)	-	-	-	56	D
實例 2	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	HR-23 (8)	2.2E-03	88	80	A
實例 3	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	HR-43 (8)	4.5E-03	38	71	B
實例 4	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	HR-23 (3.5)	2.2E-03	44	72	B
實例 5	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	HR-23 (3)	2.2E-03	27	69	C
比較例 2	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	HR-44 (10)	4.7E-03	<10	64	D
比較例 3	A-48	5.6E-03	SL-1/SL-2 (80/20)	-	-	-	64	D
實例 6	A-66	5.3E-03	SL-1/SL-3 (90/10)	HR-14 (6)	4.0E-03	68	75	A
比較例 4	A-66	5.3E-03	SL-1/SL-3 (90/10)	-	-	-	63	D
實例 7	A-54	6.3E-03	SL-4/SL-5 (30/70)	HR-2 (9)	1.7E-03	95	85	A
比較例 5	A-54	6.3E-03	SL-4/SL-5 (30/70)	-	-	-	60	D
實例 8	A-69	5.6E-03	SL-4/SL-5 (20/80)	HR-8 (5)	3.9E-03	56	71	A
實例 9	A-69	5.6E-03	SL-4/SL-5 (20/80)	HR-45 (5)	4.4E-03	31	67	B
比較例 6	A-69	5.6E-03	SL-4/SL-5 (20/80)	HR-46 (5)	4.7E-03	<10	62	D
比較例 7	A-69	5.6E-03	SL-4/SL-5 (20/80)	-	-	-	62	D

200928593

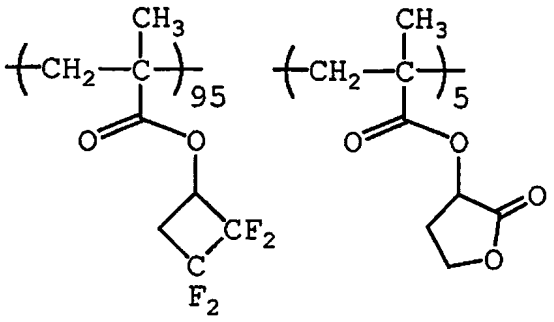
表 2 所示樹脂(A)具有表 3 所示之重量平均分子量(Mw)、分散性(Mw/Mn)、及組成比例（莫耳比）。組成比例爲左起重複單元之比例。

表 3

樹脂(A)	Mw	Mw/Mn	組成比例
A-48	9800	1.86	100
A-54	12000	2.25	60/30/10
A-66	16000	1.98	80/20
A-69	10000	2.02	50/50

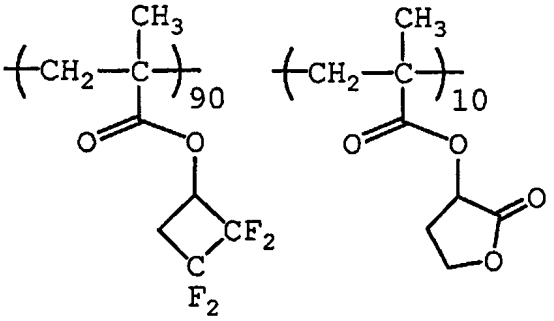
以下顯示表 2 中以上敘述者以外之鹼不溶性化合物(B)。

HR-43:



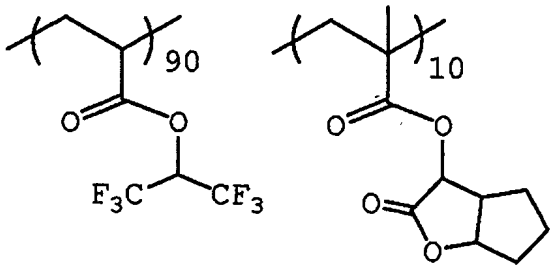
Mw: 8000
Mw/Mn: 1.91

HR-44:



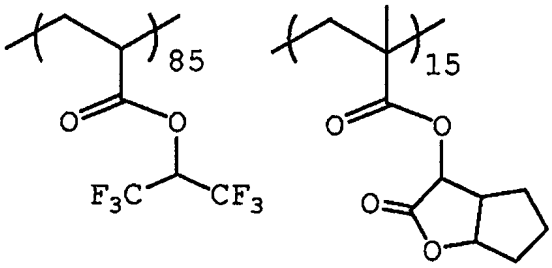
Mw: 8000
Mw/Mn 1.95

HR-45:



Mw: 6500
Mw/Mn 1.65

HR-46:



Mw: 6500
Mw/Mn 1.65

表 2 中之溶劑如下。

SL-1: 正癸烷

SL-2: 2-辛醇

SL-3: 1-辛醇

SL-4: 二異戊醚

SL-5: 4-甲基-2-戊醇

由表 2 明顯可知，本發明之頂塗層組成物可形成對浸漬液體具有大後傾接觸角且浸漬液體之跟隨力優良的頂塗層薄膜。

依照本發明可提供一種可形成頂塗層薄膜之頂塗層組成物，其可藉浸漬曝光在精細圖案形成方法之顯影步驟中分離，而且確保浸漬液體之大後傾接觸角及浸漬液體之優良流動力，一種使用此組成物之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，及一種使用此頂塗層薄膜之圖案形成方法。

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

【圖式簡單說明】

第 1 圖表示在本發明中用於界定頂塗層薄膜表面的化合物(B)之覆蓋率的圖表；

第 2 圖表示關於水之跟隨力評估的略示圖（側視圖）；及

第 3A 至 3D 圖表示關於水之跟隨力評估的略示圖（上視圖）。

【主要元件符號說明】

1	晶圓
2	風箏線
3	石英板
4	蒸餾水
5	馬達
6	陰影部分
7	空白區域

五、中文發明摘要：

本發明提供一種欲塗布在光阻膜上之頂塗層組成物，此頂塗層組成物包括：(A)一種鹼溶性樹脂；(B)一種含 Si 原子與 F 原子至少之一且增加頂塗層薄膜表面上接觸角的化合物；及(C)一種溶劑。

六、英文發明摘要：

A topcoat composition to be applied on a resist film is provided, the topcoat composition including: (A) an alkali-soluble resin; (B) a compound containing at least one of an Si atom and an F atom, and increasing a contact angle on a surface of the topcoat film; and (C) a solvent.

十、申請專利範圍：

1.一種欲塗布於光阻膜上形成頂塗層薄膜之頂塗層組成物，其包含：

(A) 一種鹼溶性樹脂；

(B) 一種含 Si 原子與 F 原子至少之一且增加頂塗層薄膜表面上接觸角的化合物；及

(C) 一種溶劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中在藉由加入按 100 質量份之頂塗層薄膜的總固體量計爲 1 質量份之量的化合物(B)而形成頂塗層薄膜時，相較於藉相同頂塗層組成物（除了不含化合物(B)）形成之頂塗層薄膜的後傾接觸角，化合物(B)將頂塗層薄膜之後傾接觸角增加 5.0%或更大。

3.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

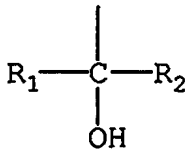
其中化合物(B)中極性基之含量（極性基之數量/分子量）爲樹脂(A)中之 80%或更小。

4.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中化合物(B)不溶於鹼顯影劑中。

5.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中樹脂(A)具有由式(1)表示之極性基：



(1)

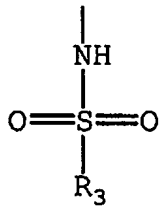
其中 R_1 與 R_2 爲相同或不同，而且各獨立地表示氫原子或烷基，及 R_1 與 R_2 可彼此組合形成環。

6.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中溶劑(C)含醇溶劑。

7.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中樹脂(A)具有由式(2)表示之極性基：



(2)

其中 R_3 表示烷基或環烷基。

8.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中化合物(B)之加入量按頂塗層組成物之固體含量總量計爲 10 質量%或更小。

9.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中化合物(B)在常溫爲固體。

10.如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物，

其中頂塗層薄膜可溶於鹼顯影劑。

11.一種鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，其包含：

(B) 一種含 Si 原子與 F 原子至少之一且增加頂塗層薄膜表面上接觸角的化合物，化合物(B)部分地或全部覆蓋頂塗層薄膜之表面，

其中頂塗層薄膜具有 70° 或更大之水後傾接觸角。

12.如申請專利範圍第 11 項之鹼顯影劑可溶性頂塗層薄膜，其具有 30%或更大之化合物(B)對頂塗層薄膜表面的覆蓋率。

13.一種圖案形成方法，其包含：

將如申請專利範圍第 1 項之頂塗層組成物塗布在光阻膜上形成頂塗層薄膜；及

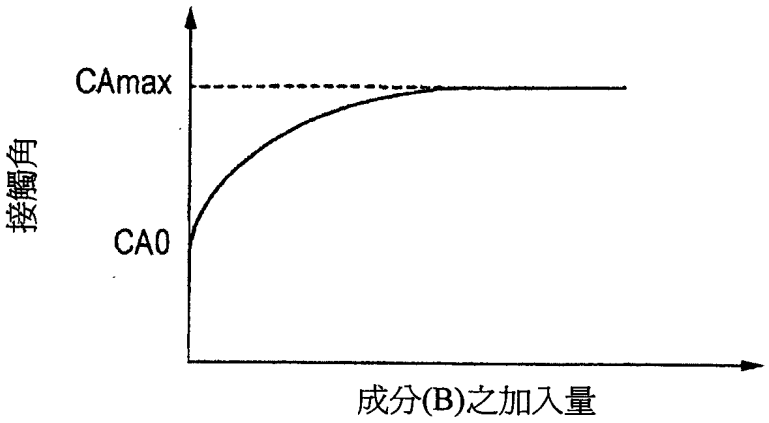
將光阻膜曝光及顯影。

14.如申請專利範圍第 13 項之圖案形成方法，

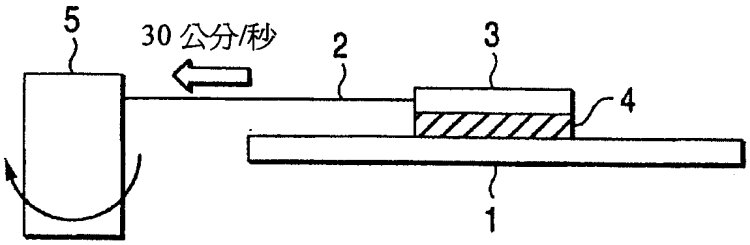
其中將光阻膜在作爲浸漬液體之水中曝光。

十一、圖式：

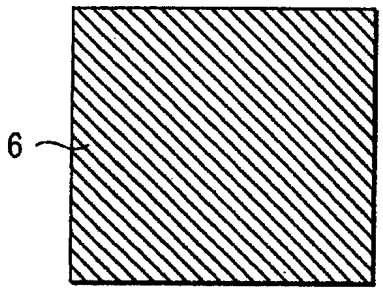
第 1 圖



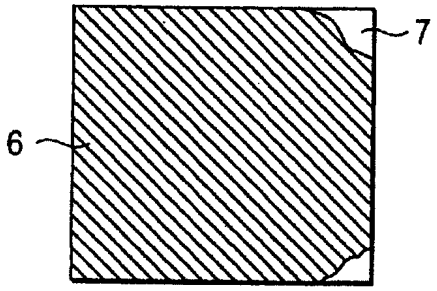
第 2 圖



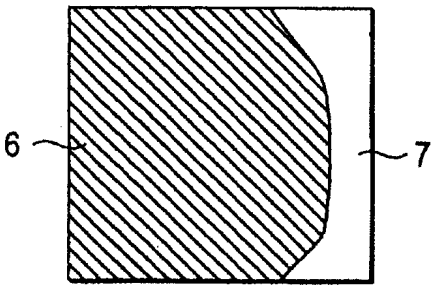
第 3A 圖



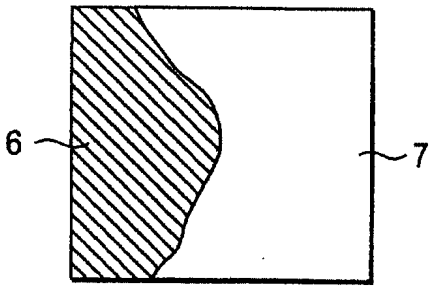
第 3B 圖



第 3C 圖



第 3D 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。