



(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 I438583 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：099138811

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : G03F7/32 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

(30)優先權：2007/06/12 日本

2007-155323

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：椿英明 TSUBAKI, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

EP 0102450A2

EP 1764652A2

US 5738975

審查人員：李科

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

圖案形成方法

METHOD OF FORMING PATTERNS

(57)摘要

一種圖案形成方法包括(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為 70 度或更大之光阻膜，其中負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(b)將光阻膜經浸漬介質曝光，及(c)以負型顯影劑實行顯影。

A method of forming patterns includes (a) coating a substrate with a resist composition for negative development to form a resist film having a receding contact angle of 70 degrees or above with respect to water, wherein the resist composition for negative development contains a resin capable of increasing the polarity by the action of an acid and becomes more soluble in a positive developer and less soluble in a negative developer upon irradiation with an actinic ray or radiation, (b) exposing the resist film via an immersion medium, and (c) performing development with a negative developer.

發明專利說明書

PD1107107(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號： 99138811

※ 申請日期： 97.6.11

※IPC 分類： G03F 7/24 (2006.01)

原申請案號： 97121697

G03F 7/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(2006.01)

圖案形成方法

G03F 7/24

G03F 7/24 (2006.01)

METHOD OF FORMING PATTERNS

G03F 7/24

(2006.01)

二、中文發明摘要：

一種圖案形成方法包括(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為70度或更大之光阻膜，其中負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(b)將光阻膜經浸漬介質曝光，及(c)以負型顯影劑實行顯影。

三、英文發明摘要：

A method of forming patterns includes (a) coating a substrate with a resist composition for negative development to form a resist film having a receding contact angle of 70 degrees or above with respect to water, wherein the resist composition for negative development contains a resin capable of increasing the polarity by the action of an acid and becomes more soluble in a positive developer and less soluble in a negative developer upon irradiation with an actinic ray or radiation, (b) exposing the resist film via an immersion medium, and (c) performing development with a negative developer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種圖案形成方法，其可用於半導體（如 IC）之製法、液晶顯示器或加熱頭用電路板之製造、及其他光製造微影術方法。更特別地，本發明關於一種在較佳地用於藉浸漬型投射曝光設備實行曝光之微影術方法中使用負型顯影用光阻組成物及負型顯影劑之圖案形成方法。

【先前技術】

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

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

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

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

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

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

$$(\text{解析度}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

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

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

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

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

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

為了增補光阻敏感度（其因現有 KrF 準分子雷射（248 奈米）用光阻而降低）之目的，現已採用稱為化學放大技

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

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

此外有在使用掃描浸漬微影術機械進行浸漬曝光程序時發生曝光速度降低的看法，除非浸漬液體隨透鏡移動而移動，而且對生產力有負面影響。在浸漬液體為水時，其預期疏水性光阻膜之水跟隨力較佳。然而對光阻膜賦與疏水性產生不利之狀況，如光阻殘渣（亦稱為「浮渣」）量增加，及降低光阻之影像品質。因此希望彌補上述事項。

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

至於水性鹼顯影劑以外之顯影劑，例如專利文件 5（JP-A-2006-227174 號專利）揭示藉由對輻射曝光分解其聚合物鏈而溶解分子量減小之光阻材料的曝光區域而用於實

行顯影，及特徵為具有至少兩種官能基，其超過一種選自乙
酸基、酮基、醚基、或苯基，而且分子量為 150 或更大之顯
影劑。此外藉由以含氟原子且選自超臨界流體、鹵化有機溶
劑或非鹵化有機溶劑之指定光阻材料溶解曝光區域而用於
實行顯影之顯影劑揭示於專利文件 6(JP-T-2002-525683 號專
利，在此使用之名詞"JP-T"表示 PCT 專利申請案之公告日文
翻譯)及專利文件 7(JP-T-2005-533907 號專利)。

然而隨半導體裝置越精密，其越極難以發現用於形成
完全高品質圖案之光阻組成物、顯影劑等的合適組合。不
論有多困難，其必須發現可適當地應用於浸漬微影術之圖
案形成方法，其可確保例如在顯影後出現之浮渣減少，令
人滿意之線緣粗度，高線寬面內均勻性，及良好之浸漬液
體跟隨力。

【發明內容】

本發明目標為解決上述問題及提供一種可減少在顯影
後出現之浮渣，此外可確保降低之線緣粗度、增強之線寬
面內均勻性、及令人滿意之浸漬液體跟隨力的圖案形成方
法，因而達成用於製造高整合、高精確度電子裝置之一致
之高準確度精密圖案形成。

以下為本發明之態樣，藉此完成上述之本發明目標。

<1> 一種圖案形成方法，其包含：

- (a) 以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對
水之後傾接觸角為 70 度或更大之光阻膜，其中
負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或

輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，

(b) 將光阻膜經浸漬介質曝光，及

(c) 以負型顯影劑實行顯影。

<2> <1>之圖案形成方法，其中

負型顯影用光阻組成物包含：

(A) 該在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，

(B) 一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，

(C) 一種溶劑，及

(D) 一種具有氟原子或矽原子之樹脂。

<3> 一種圖案形成方法，其包含：

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

(b) 將光阻膜經浸漬介質曝光，及

(c) 以負型顯影劑實行顯影，

其中

負型顯影用光阻組成物包含：

(A) 該在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負

型顯影劑的樹脂，

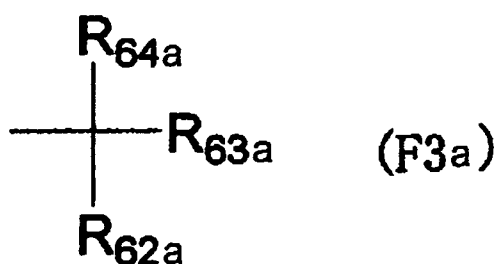
(B) 一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，

(C) 一種溶劑，及

(D) 一種具有氟原子或矽原子至少之一的樹脂。

<4> <2>或<3>之圖案形成方法，其中

樹脂(D)具有由下式(F3a)表示之基：



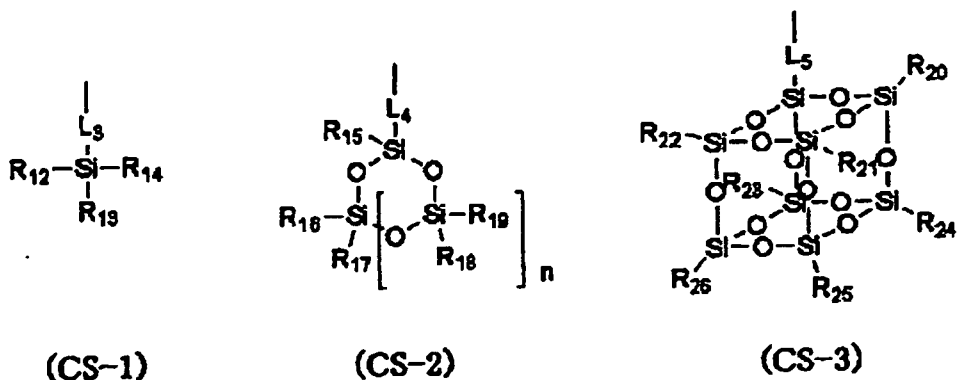
其中

各 R_{62a} 與 R_{63a} 獨立地表示其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基，而且 R_{62a} 與 R_{63a} 可彼此組合形成環，及

R_{64a} 表示氫原子、氟原子或烷基。

<5> <2>至<4>任一之圖案形成方法，其中

樹脂(D)具有由下式(CS-1)至(CS-3)任一表示之基：



其中

各 R_{12} 至 R_{26} 獨立地表示直鏈烷基、分枝烷基或環烷基，

各 L_3 至 L_5 表示單鍵或二價鍵聯基，及

n 表示 1 至 5 之整數。

<6> <1>至<5>任一之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(c)中的負型顯影劑含有機溶劑。

<7> <1>至<6>任一之圖案形成方法，其進一步包含：

(d) 以正型顯影劑實行顯影。

此外以下敘述本發明之較佳具體實施例。

<8> <1>至<7>任一之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(c)中的負型顯影劑含至少一種選自在 20℃ 蒸氣壓為 5 kPa 或更小之有機溶劑的溶劑。

<9> <8>之圖案形成方法，其中

在 20℃ 蒸氣壓為 5 kPa 或更小之有機溶劑為酮溶劑、酯溶劑或醚溶劑。

<10> <8>或<9>之圖案形成方法，其中

在 20℃ 蒸氣壓為 5 kPa 或更小之有機溶劑為酯溶劑。

<11> <8>至<10>任一之圖案形成方法，其中

在 20℃ 蒸氣壓為 5 kPa 或更小之有機溶劑為乙酸丁酯。

<12> <1>至<11>任一之圖案形成方法，其進一步包含：

(e) 在實行顯影之程序(c)之後以含有機溶劑之洗滌液實行清潔。

<13> <12>之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(e)中的洗滌液含至少一種選自烴溶劑、酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、鹽胺溶劑、或醚溶劑之有

機溶劑。

<14> <12>或<13>之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(e)中的洗滌液含至少一種選自酯溶劑或醇溶劑之有機溶劑。

<15> <12>至<14>任一之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(e)中的洗滌液含單羥基醇。

<16> <12>至<15>任一之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(e)中的洗滌液含至少一種實行顯影之程序(c)中的負型顯影劑之成分。

<17> <1>至<16>任一之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(c)包含一種在旋轉基板時將負型顯影劑進料至基板表面上之程序。

<18> <12>至<17>任一之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(e)包含一種在旋轉基板時將洗滌液進料至基板表面上之程序。

<19> <7>之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(d)中的正型顯影劑含至少一種選自一級胺化合物、二級胺化合物、三級胺化合物、或四級胺化合物之胺化合物的水溶液。

<20> <19>之圖案形成方法，其中

實行顯影之程序(d)中的正型顯影劑含氫氧化四甲銨之水溶液。

<21> <19>或<20>之圖案形成方法，其中

正型顯影劑含濃度範圍按正型顯影劑之總重量計為

0.01 至 20 重量 % 之胺化合物。

<22> <7>、<19>至<21>任一之圖案形成方法，其進一步包含：

(f) 在實行顯影之程序(d)之後以正型顯影劑實行洗滌。

<23> <22>之圖案形成方法，其中

實行洗滌之程序(f)中的洗滌液為純水。

<24> <1>至<23>任一之圖案形成方法，其中

將光阻膜曝光之程序(b)係以波長為200奈米或更短之光實行。

<25> <1>至<24>任一之圖案形成方法，其中

將光阻膜曝光之程序(b)的浸漬介質為水。

<26> <1>至<25>任一之圖案形成方法，其進一步包含：

(g) 在將光阻膜曝光之程序(b)之後實行加熱。

<27> <2>至<26>任一之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)為一種對酸安定且不溶於鹼顯影劑之樹脂。

<28> <27>之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)為一種溶於負型顯影劑之樹脂。

<29> <2>至<28>任一之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)含相對組成樹脂(D)之全部重複單元的總比例為20莫耳%或更小之具有鹼溶性基、或因酸或鹼之作用可增加對顯影劑溶解度之基的重複單元。

<30> <2>至<29>任一之圖案形成方法，其中

樹脂(D)含按光阻組成物中之全部固體計為0.1至5質量%之量。

<31> <2>至<30>任一之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)為一種選自以下樹脂(D-1)至(D-6)之樹脂：

(D-1) 一種具有(a)含氟烷基之重複單元的樹脂，

(D-2) 一種具有(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂，

(D-3) 一種具有(a)含氟烷基之重複單元、及(c)含分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基、或芳基之重複單元的樹脂，

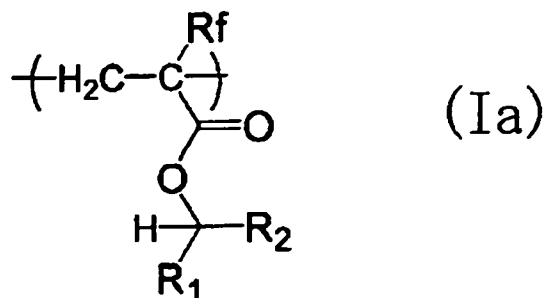
(D-4) 一種具有(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元、及(c)含分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基、或芳基之重複單元的樹脂，

(D-5) 一種具有(a)含氟烷基之重複單元、及(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂；

(D-6) 一種具有(a)含氟烷基之重複單元、(b)含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元、及(c)含分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基、或芳基之重複單元的樹脂。

<32> <2>至<31>任一之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)具有由下式(1a)表示之重複單元：



其中

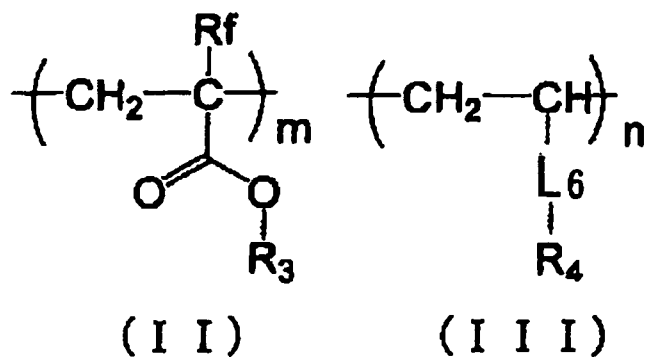
Rf 表示氫原子、氟原子、或其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基，

R₁ 表示烷基，及

R₂ 表示氫原子或烷基。

<33> <2>至<32>任一之圖案形成方法，其中

樹脂組成物之樹脂(D)具有由下式(II)表示之重複單元、及由下式(III)表示之重複單元：



其中 Rf 表示氫原子、氟原子、或其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基，

R₃ 表示烷基、環烷基、烯基、或環烯基，

R₄ 表示烷基、環烷基、烯基、環烯基、三烷基矽烷基、或具有環形矽氧烷結構之基，

L₆ 表示單鍵或鍵聯基，

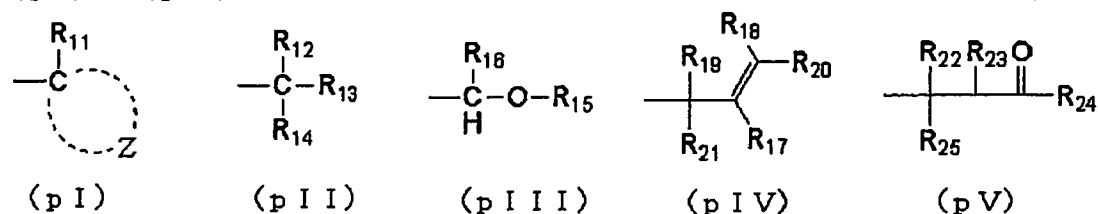
m 為 0 至 100 之數值，及 n 為 0 至 100 之數值。

<34> <2>至<33>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物之樹脂(A)為一種具有脂環烴結構之樹脂。

<35> <2>至<34>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物之樹脂(A)為一種在其側鏈中具有由下式(pI)至(pV)任一表示之含脂環烴部分結構的重複單元：



其中

R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第二丁基，

Z 表示與碳原子一起形成環烷基之原子，

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

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

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

<36> <2>至<35>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物之樹脂(A)具有 1,000 至 200,000 範圍之重量平均分子量。

<37> <34>至<36>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物之樹脂(A)為具有內酯結構之含脂環羧酸可分解樹脂。

<38> <1>至<37>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物進一步含一種鹼性化合物。

<39> <1>至<38>任一之圖案形成方法，其中

光阻組成物進一步含含氟界面活性劑與含矽界面活性劑至少之一。

<40> <2>至<39>任一之圖案形成方法，其中

溶劑(C)為二或更多種溶劑(包括丙二醇一甲醚乙酸酯)之混合物。

【實施方式】

以下敘述用於進行本發明之最佳模式。

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

首先解釋用於本說明書之名詞。其有兩種圖案形成模式，正型模式與負型模式，而且兩種模式均利用因以曝光作為誘發劑之化學反應造成之光阻膜的顯影劑溶解度變化，而且更特別是將曝光部分溶於顯影劑之情形稱為正型模式，及將未曝光部分溶於顯影劑之情形稱為負型模式。至於在此使用之顯影劑，其有兩型顯影劑，正型模式劑與負

型模式劑。名詞「正型顯影劑」係定義為一種可選擇性地溶解及去除賦與高於第 1 圖之實線所示特定底限值的曝光量（其在第 1 圖以虛線顯示）之部分的顯影劑，而名詞「負型顯影劑」係定義為一種可選擇性地溶解及去除賦與低於上述特定底限值之曝光量之部分的顯影劑。使用正型顯影劑之顯影程序稱為正型顯影（或正型顯影程序），及使用負型顯影劑之顯影程序稱為負型程序（或負型顯影程序）。名詞多重顯影（或多重顯影程序）指利用使用正型顯影劑之顯影程序與使用負型顯影劑之顯影程序的程序之顯影模式。在本發明中，用於負型顯影之光阻組成物指負型顯影用光阻組成物，及用於多重顯影之光阻組成物稱為多重顯影用光阻組成物。以下使用之簡寫「光阻組成物」表示負型顯影用光阻組成物。「負型顯影用洗滌液」表示一種含有機溶劑且用於負型顯影程序後之清潔程序的洗滌液。

至於適合利用浸漬微影術之圖案形成的技藝，本發明提供一種新穎之圖案形成方法，其包括以下組合：(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為 70 度或更大之光阻膜，其中負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(b)將光阻膜經浸漬介質曝光，及(c)以負型顯影劑實行顯影，其如第 2 圖所示，可溶解及去除以不高於指定底限值(b)之曝光量曝光的部分，或一種新穎之圖案形成方法，其包括以下組合：(a')以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，其中

光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(b)將光阻膜經浸漬介質曝光，及(c)以負型顯影劑實行顯影，負型顯影用光阻組成物含(A)一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(B)一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，(C)一種溶劑，及(D)一種具有氟原子或矽原子至少之一的樹脂。

爲了進行本發明，其需要(i)一種含在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂之負型顯影用光阻組成物，及(ii)一種負型顯影劑（較佳爲有機顯影劑）。負型顯影用光阻組成物(i)須爲形成相對水之後傾接觸角爲70度或更大之光阻膜的光阻組成物，或含(A)一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，(B)一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，(C)一種溶劑，及(D)一種具有氟原子或矽原子至少之一的樹脂之光阻組成物。

對於實行本發明，其進一步使用(iii)一種正型顯影劑（較佳爲鹼顯影劑）爲有利的。

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

用於本發明之負型顯影用光阻組成物爲一種含在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶

於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂之光阻組成物。因此負型顯影用光阻組成物可經利用可選擇性地溶解及去除賦與高於指定底限值(a)之曝光量的部分之顯影劑(正型顯影劑)、可選擇性地溶解及去除賦與低於不同之指定底限值(b)之曝光量的部分之顯影劑(負型顯影劑)、及負型顯影用光阻組成物之組合的多重顯影適當地用於圖案形成。

更特別地，在將曝光光罩上之圖案元件藉光照射投射至塗覆光阻膜之晶圓上時，如第3圖所示，其可經由使用正型顯影劑選擇性地溶解及去除高強度曝光之區域(賦與高於指定底限值(a)之曝光量的光阻部分)，及使用負型顯影劑選擇性地溶解及去除高強度曝光之區域(賦與低於指定底限值(b)之曝光量的光阻部分)，而形成解析度等於光學影像之空間頻率(光強度分布)的雙倍之圖案。

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

以下更詳細地敘述用於進行本發明之圖案形成方法。
<圖案形成方法>

本發明之圖案形成方法較佳為包括以下程序，但不限於這些程序。

包括於本發明圖案形成方法之程序可為：

- (a) 以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為 70 度或更大之光阻膜，其中負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，
- (b) 將光阻膜經浸漬介質曝光，及
- (c) 以負型顯影劑實行顯影。

或者包括於本發明圖案形成方法之程序可為：

- (a') 以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，其中光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，
- (b) 將光阻膜經浸漬介質曝光，及
- (c) 以負型顯影劑實行顯影，

其中

負型顯影用光阻組成物含：

- (A) 一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，
- (B) 一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，

(C) 一種溶劑，及

(D) 一種具有氟原子或矽原子至少之一的樹脂。

較佳為本發明之圖案形成方法進一步包括(d)以正型顯影劑實行顯影形成光阻圖案。藉由包括此程序，其可形成解析度等於光學影像之空間頻率（光強度分布）的雙倍之圖案。

程序(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為70度或更大之光阻膜，其中負型顯影用光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，或程序(a')以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，其中光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂，可使用任何方法實行，只要其可以光阻組成物塗覆基板。此方法之實例包括迄今已知之塗覆法，如旋塗法、噴灑法、輥塗法、及浸塗法。對於塗布光阻組成物之塗層，旋塗法優於其他。在塗布光阻組成物之塗層後，其如所需將基板加熱（前烘烤）。藉此加熱可均勻地形成塗層，如此排除不欲之殘餘溶劑。前烘烤溫度並無特殊限制，但是其較佳為50℃至160℃，更佳為60℃至140℃。

在本發明中，其上形成光阻膜之基板並無特殊限制，而且可使用任何由矽、SiN、SiO₂等製成之無機基板、塗覆型無機基板（包括SOG）、及通常用於半導體（如IC）、液

晶顯示器、加熱頭等之電路板（如液晶或加熱頭）製造用微影術方法、及其他裝置之光製造的基板。

在形成光阻薄膜之前，其可事先將基板塗覆抗反射膜。

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

經塗布本發明之負型顯影用光阻組成物而在基板上形成之膜可具有相對水之高後傾接觸角。

在此使用之名詞「後傾接觸角」指在液滴-基板界面處之接觸線後傾時測量之接觸角，而且此接觸角通常已知可用於模擬動態液滴之移動力。後傾接觸角係簡單地定義為在液滴已沉積於基板表面上之後，因造成自針尖排放之液滴回吸至針中而使在液滴界面後傾之條件下測量之接觸角，及可使用通常稱為擴張-收縮法之接觸角測量法測定。

在浸漬曝光程序中，浸漬液體須在晶圓上隨高速掃描晶圓及形成曝光圖案之狀態的曝光頭移動而移動。因此動態浸漬液體相對光阻膜之接觸角變重要，而且光阻膜須具有避免液滴殘留在表面上，及使浸漬液體跟隨曝光頭之高速掃描的性質。

更特定言之，在本發明中較佳為經塗布負型顯影用光阻組成物而在基板上形成之膜具有相對水為 70 度或更大之後傾接觸角。藉由增強後傾接觸角，其可在浸漬曝光中跟隨透鏡移動及以高輸出形成令人滿意之 LWR 圖案。此外亦可在顯影期間確保負型顯影劑與晶圓之均勻接觸，因而可防止因不良顯影造成之浮渣形成。

光阻膜相對水之後傾接觸角較佳為 70 度至 100 度，更佳為 70 度至 90 度，特佳為 75 度至 90 度。

為了形成具有高相對浸漬液體之後傾接觸角的光阻膜，其可使用下述之「負型顯影用光阻組成物」。此組成物中有利地使用「含樹脂(D)之負型顯影用光阻組成物」。

在負型顯影用光阻組成物無樹脂(D)時，其較佳為光阻組成物中之樹脂(A)為足以形成具有高相對浸漬液體之後傾接觸角之膜的高疏水性。更特別地，其較佳為使用無氟化醇基以外之鹼溶性基（如羧酸基或磺酸基）的樹脂。

本發明之方法需要(i)一種含可因酸之作用增加極性，及變成較溶於正型顯影劑且較不溶於負型顯影劑的樹脂之負型顯影用光阻組成物，及(ii)負型顯影劑（較佳為有機顯影劑）。此種光阻組成物中較佳為可用於對波長 250 奈米或更短之光曝光之組成物，而且更佳為可用於對波長 200 奈米或更短之光曝光者。此組成物之實例包括含以下<負型顯影用光阻組成物>段所述成分之組合者。

在程序(b)將光阻膜經浸漬介質曝光中，光阻膜曝光可依照任何已知方法進行。光阻膜較佳為經浸漬液體對通過

特定光罩之光似射線或輻射曝光。雖然可適當地選擇，其通常將曝光量調整成 1 至 100 毫焦耳/平方公分之範圍。

本發明方法對用於曝光設備之光源的波長並無特殊限制，但是使用波長為 250 奈米或更短，特別是 200 奈米或更短之光為有利的。適合用於本發明之光源的實例包括 KrF 準分子雷射（248 奈米）、ArF 雷射（193 奈米）、F₂ 準分子雷射（157 奈米）、EUV 來源（13.5 奈米）、與電子束。在這些光源中使用 ArF 準分子雷射（193 奈米）最有利。

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

在此使用之浸漬液體（浸漬介質）較佳為對曝光為透明性之液體，而且為了使投射至膜上之光學影像的變形最小，其折射率具有最小可行溫度係數。特別是在使用 ArF 準分子雷射（193 奈米）作為光源時，除了以上觀點，由獲得及處理之容易性的觀點，其較佳為使用水作為浸漬液體。

在使用水時，其可加入低比例之用於降低水之表面張力且增加水之表面活性的添加劑（液體）。添加劑較佳為其中不溶解晶圓上之光阻層，此外對塗布於透鏡元件底部之光學塗層具有可忽略影響的液體。使用之水較佳為蒸餾水。或者可使用經離子交換過濾器進一步過濾蒸餾水而得之。

純水。使用純水可防止投射至光阻上之光學影像因混合在水中之雜質而變形。

或者由進一步增加折射率之觀點，亦可使用折射率為 1.5 或更大之介質。此介質可為水溶液或有機溶劑。

為了不使光阻膜直接接觸浸漬液體，光阻膜與浸漬液體之間可提供在浸漬液體中具有不良溶解度之膜（以下亦稱為「面漆」）。面漆需要之特點為對上光阻層之塗布適用力、對輻射（特別是 193 奈米輻射）之透明性、及在浸漬液體中之不良溶解度。換言之，其較佳為面漆不與光阻混合，而可對上光阻層塗布成均勻塗層。

由對 193 奈米輻射之透明性的觀點，面漆無較佳為由無芳族基之聚合物形成，而且此聚合物之實例包括烴聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醚、含矽聚合物、與含氟聚合物。

面漆可分別地使用顯影劑或剝除劑剝除。至於剝除劑，對光阻之滲透力低的溶劑為適合的。由隨光阻顯影程序同時實行剝除程序之可行性的觀點，以鹼顯影劑剝除面漆為有利的。由以鹼顯影劑剝除面漆之觀點，面漆較佳為酸性，而由不與光阻互混之觀點，面漆可為中性或鹼性。

在本發明之圖案形成方法中，曝光程序可進行二或更多次。雖然各曝光程序係使用遠紫外光、極遠紫外光或電子束進行，每次可使用不同之光源，或者每次可使用相同之光源。然而較佳為在第一曝光程序中使用 ArF 準分子雷射（波長：193 奈米）。經浸漬介質實行曝光之程序亦可

重複二或更多次。

在曝光程序後較佳為進行(g)加熱程序（稱為烘烤，或PEB（曝光後烘烤）），繼而顯影及後續洗滌程序。經由這些程序可形成品質良好之圖案。PEB溫度並無特殊限制，只要得到品質良好之光阻圖案，但是其通常在40℃至160℃之範圍內。加熱程序可進行二或更多次。

在本發明中，(c)顯影係使用負型顯影劑進行，因而形成光阻圖案。

在進行負型顯影時，其較佳為使用含有機溶劑之有機顯影劑。

可用於進行負型顯影之有機顯影劑為極性溶劑，如酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、醯胺溶劑或醚溶劑，或烴溶劑。其中可用酮溶劑之實例包括1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、與碳酸伸丙酯；及其中可用酯溶劑之實例包括乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、與乳酸丙酯。

其中可用醇溶劑之實例包括醇化合物，如甲醇、乙醇

、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇。

其中可用醚溶劑之實例，除了上列二醇醚溶劑亦包括二噁烷與四氫呋喃。

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

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

上列溶劑可如其二或更多種之混合物、或如與其他溶劑或水之混合物而使用。

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

可用於在 20℃ 之蒸氣壓為 5 kPa 或更低之負型顯影劑的有機溶劑之實例包括酮溶劑，如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、與甲基異丁基酮；酯溶劑，如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯

、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、與乳酸丙酯；醇溶劑，如正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇；醚溶劑，如四氫呋喃；醯胺溶劑，如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺與 N,N-二甲基甲醯胺；芳族烴溶劑，如甲苯與二甲苯；及脂族烴溶劑，如辛烷與癸烷。

在 20℃ 之蒸氣壓為 2 kPa 或更小之有機溶劑的實例包括酮溶劑，如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、與苯基丙酮；酯溶劑，如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、二乙二醇一乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、與乳酸丙酯；醇溶劑，如正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、與正癸醇；二醇溶劑，如乙二醇、二乙二醇與三乙二醇；及二醇醚溶劑，如乙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、與甲氧基甲基丁醇；醯

胺溶劑，如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺與 N,N-二甲基甲醯胺；芳族烴溶劑，如二甲苯；及脂族烴溶劑，如辛烷與癸烷。

上列負型顯影劑中，其有利地使用含選自酮溶劑、酯溶劑或醚溶劑之有機溶劑的負型顯影劑，更有利地使用含選自酯溶劑之有機溶劑的負型顯影劑，而且最有利地使用含乙酸丁酯之負型顯影劑。

如果必要，則可對在進行負型顯影時可使用之顯影劑加入適量之界面活性劑。

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

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

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

實行顯影之程序較佳為在旋轉基板時將負型顯影劑進料至基板表面上之程序。

在負型顯影之程序後，其可進行以其他溶劑取代負型顯影劑而中止顯影之程序。

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

用於負型顯影後洗滌程序之洗滌液並無特殊限制，只要其不溶解光阻圖案，而且可使用含一般有機溶劑之溶液。更特別地，適當地作為洗滌液之溶液為含至少一種選自烴溶劑、酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、醯胺溶劑、或醚溶劑之有機溶劑的溶液。其較佳為在負型顯影後使用含至少一種選自酮溶劑、酯溶劑、醇溶劑、或醯胺溶劑之有機溶劑的洗滌液進行清潔程序。更佳為在負型顯影後使用含醇溶劑或酯溶劑之洗滌液進行清潔程序，而且特佳為在負型顯影後使用含單羥基醇之洗滌液進行清潔程序。在此用於負型顯影後洗滌程序之單羥基醇可具有任何直鏈、分枝或環形形式，實例包括 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、第三

丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、與4-辛醇。這些醇溶劑中，1-己醇、2-己醇、1-庚醇、與3-甲基-1-丁醇優於其他。

二或更多種上列成分可混合在一起，或者各成分可如與上列以外有機溶劑之混合物而使用。

以含有機溶劑之洗滌液清潔之程序亦可各使用二或更多種洗滌液而進行二或更多次。

用於以含有機溶劑之洗滌液清潔之程序(e)的洗滌液較佳為含至少一種用於以負型顯影劑實行顯影之程序(c)的顯影劑成分。

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

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

亦可使用加入適量界面活性劑之洗滌液。

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

度轉動之基板的方法（旋塗法）、一種將基板浸泡於充填洗滌液之槽中的方法（浸泡法）、及一種將洗滌液噴灑在基板表面上之方法（噴灑法）。

以含有機溶劑之洗滌液清潔的程序較佳為在旋轉基板時將洗滌液進料至基板表面上之程序。

其特佳為藉旋塗法實行清潔程序，然後將基板以範圍為 2,000 rpm 至 4,000 rpm 之轉速旋轉而自基板排除洗滌液。

本發明之圖案形成方法較佳為進一步包括 (d) 以正型顯影劑實行顯影之程序。

至於正型顯影劑，其可適當地使用鹼顯影劑。較佳地作為鹼顯影劑之顯影劑為含至少一種選自一級胺化合物、二級胺化合物、三級胺化合物、或四級胺化合物之胺化合物的水溶液。可用鹼顯影劑之實例包括無機鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、與氨水）、一級胺（如乙胺與正丙胺）、二級胺（如二乙胺與二正丁胺）、三級胺（如三乙胺與甲基二乙胺）、醇胺（如二甲基乙醇胺與三乙醇胺）、四級銨鹽（如氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨）、及環形胺（如吡咯與哌啶）之鹼性水溶液。這些鹼性水溶液中，氫氧化四甲銨之水溶液優於其他。

上列鹼顯影劑亦可在對其進一步加入適量之醇化合物與界面活性劑後使用。

鹼顯影劑之鹼濃度（顯影劑中之胺化合物濃度，相對顯影劑之總質量）通常為 0.01 至 20 質量%。

鹼顯影劑之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

以鹼顯影劑實行顯影之時間通常為 10 至 300 秒。

鹼顯影劑之鹼濃度（及 pH）與顯影時間可回應欲形成之圖案而適當地調整。

在以正型顯影劑實行顯影之程序(d)後，其較佳為進一步包括(f)洗滌程序。

其更佳為用於洗滌程序(f)之洗滌液為純水。

亦可使用加入適量界面活性劑之洗滌液。

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

此外為了排除殘留在圖案中之水之目的，在以超臨界流體處理後可進行熱處理。

以下敘述可用於本發明之負型顯影用光阻組成物。

<負型顯影用光阻組成物>

(A)可因酸之作用增加極性之樹脂

可用於依照本發明之光阻組成物且因酸之作用可增加極性之樹脂為一種在其主鏈或側鏈或兩者具有因酸之作用可分解產生鹼溶性基之基（以下稱為「酸可分解基」）的樹脂（以下稱為「酸可分解樹脂」、「酸可分解樹脂(A)」或「樹脂(A)」），而且較佳為一種具有單環或多環脂環烴結構且因酸之作用可增加其極性、增加其在鹼顯影劑中之溶解度、及降低其在有機溶劑中之溶解度的樹脂（以下稱為「含脂環烴酸可分解樹脂」）。這些變化之原因並不明確，但是原因之一據信為樹脂因以光似射線或輻射進行

照射造成極性之大變化，而在以正型顯影劑（較佳為鹼顯影劑）顯影之情形及以負型顯影劑（較佳為有機溶劑）顯影之情形均造成溶解度對比之增強。此外據信因為具有單核或多核脂環烴結構之樹脂的高疏水性，其在以負型顯影劑（較佳為有機溶劑）將照射強度低之樹脂膜區域顯影之情形造成顯影力增強。

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

酸可分解樹脂包括具有酸可分解基之單元。

適合作為因酸之作用可分解之基（酸可分解基）之基為一種藉由以因酸之作用脫離之基取代鹼溶性基之氫原子而得之基。

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

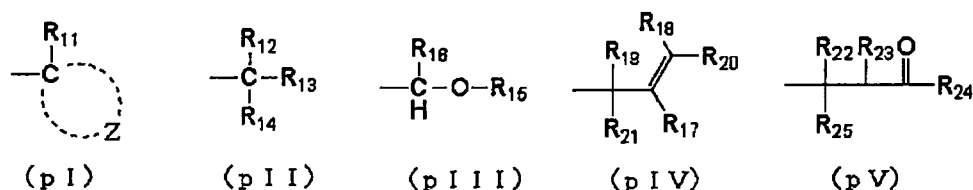
這些鹼溶性基中，羧酸基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）與磺酸基優於其他。

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

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

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

含脂環烴酸可分解樹脂較佳為一種具有至少一種選自以下之重複單元的樹脂：具有由下式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部分結構的重複單元、或由下式 (II-AB) 表示之重複單元。

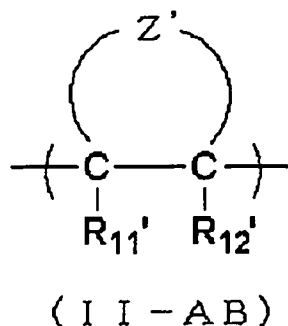


在式 (pI) 至 (pV) 中， R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或二級丁基，及 Z 表示與碳原子一起形成環烷基之原子。

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

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

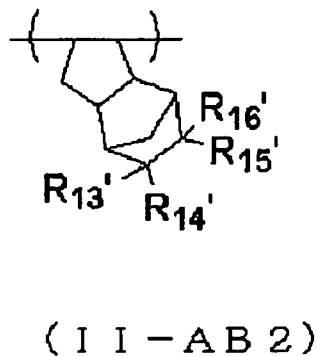
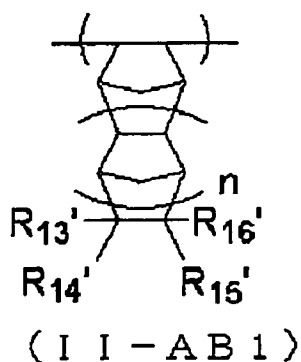
R_{22} 至 R_{25} 各獨立地表示氫原子、1-4C 直鏈或分枝烷基、或環烷基，其條件為 R_{22} 至 R_{25} 至少之一表示環烷基。或者 R_{23} 與 R_{24} 可彼此組合形成環。



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

Z' 表示與兩個鍵結碳原子 (C-C) 一起形成脂環結構之原子。

式 (II-AB) 較佳為以下式 (II-AB1) 或式 (II-AB2)。



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

在此 R_5 表示烷基、環烷基、或具有內酯結構之基。

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

A'表示單鍵或二價鍵聯基。

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

R_6 表示烷基或環烷基。

n 表示0或1。

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

R_{12} 至 R_{25} 各可表示之環烷基、或可由Z與碳原子形成之環烷基可為單環或多環。此環烷基之實例包括各含至少5個碳原子且具有單環、雙環、三環、或四環結構之基。此結構中之碳原子數量較佳為6至30個，特佳為7至25個。這些環烷基可具有取代基。

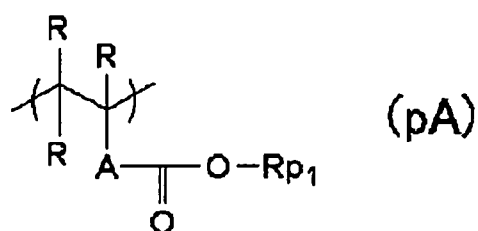
此環烷基之合適實例包括金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降蒎基、雪松醇基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。這些基中，金剛烷基、降蒎基、環己基、環戊基、四環十二碳基、與三環癸基優於其他。

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

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

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

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



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

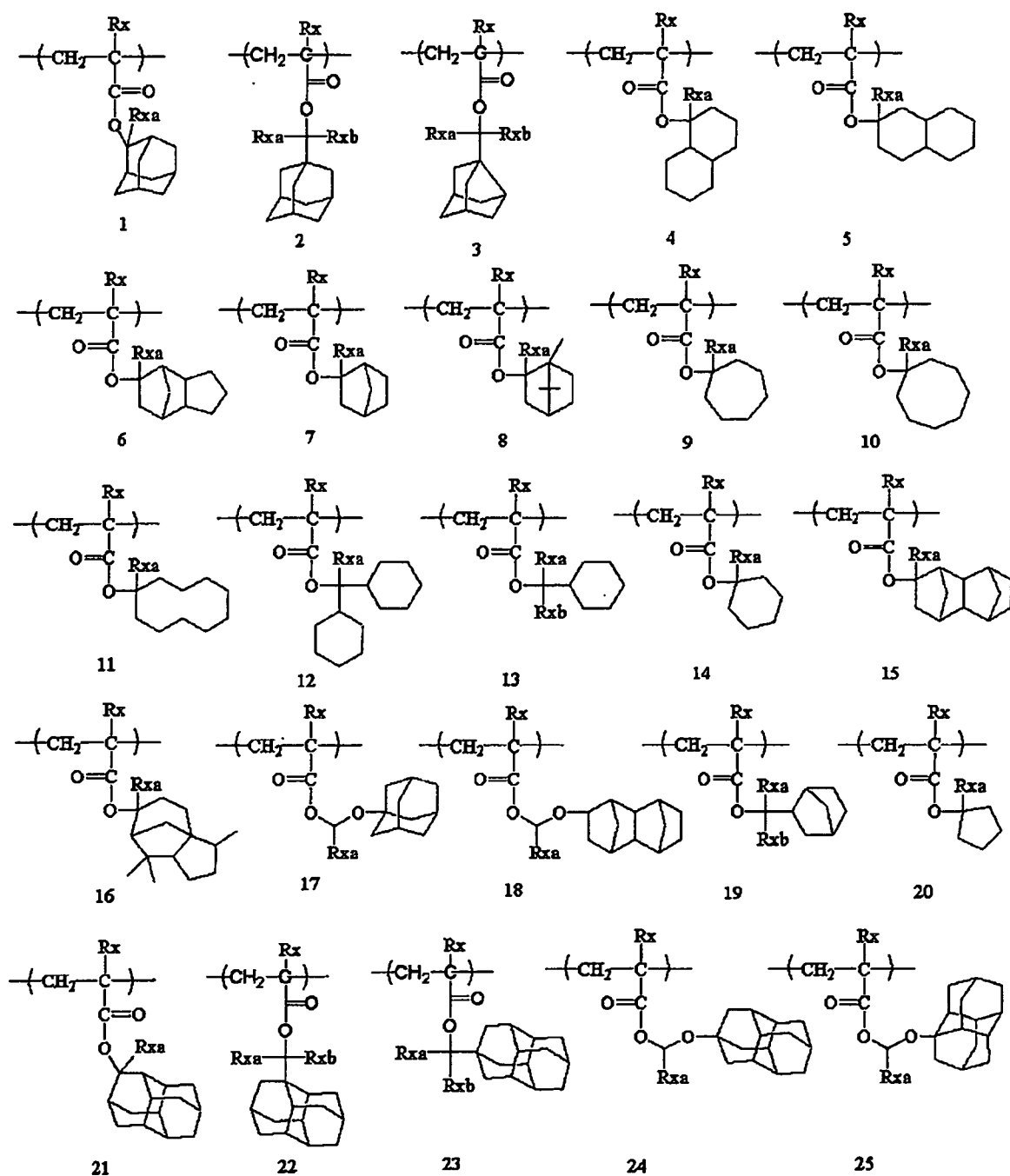
A 表示單鍵、伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、或二或更多個上列基之組合，較佳為單鍵。

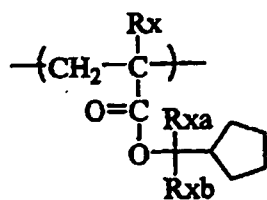
Rp₁ 表示任何式 (pI) 至 (pV)。

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

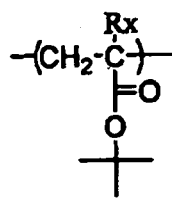
以下描述具有酸可分解基之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。

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

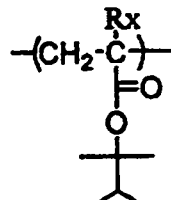




26



27



28

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

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

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

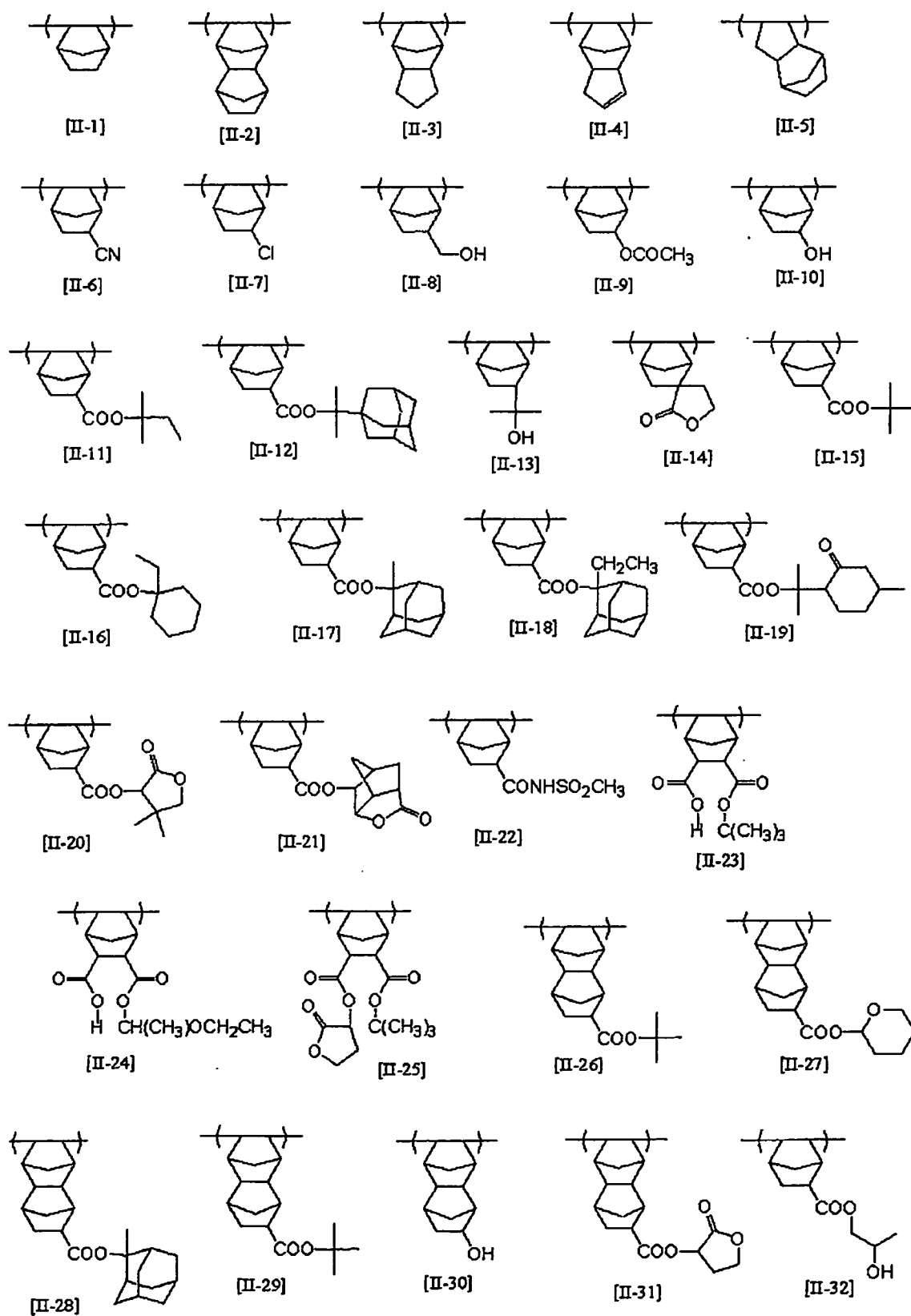
所形成脂環烴之骨架的實例包括如式 (pI) 至 (pV) 中 R_{12} 至 R_{25} 表示之脂環烴基的相同骨架。

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

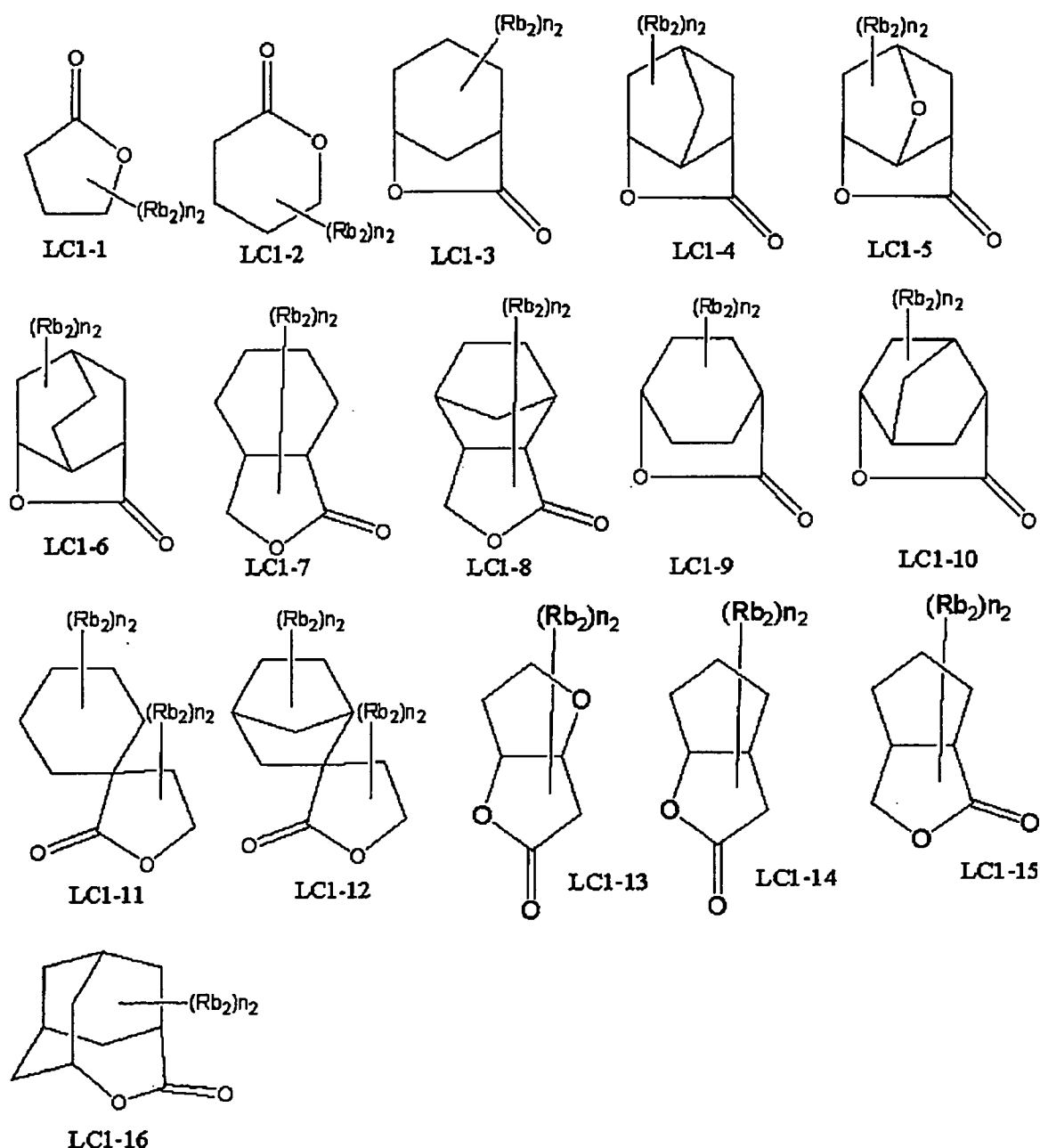
在關於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂中，其可將因酸之作用可分解之基併入至少一型選自以下之重複單元：具有由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部分結構的重複單元、由式 (II-AB) 表示之重複單元、或後述共聚成分之重複單元。然而其較佳為將因酸之作用可分解之基併入具有由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部分結構的重複單元。

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

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



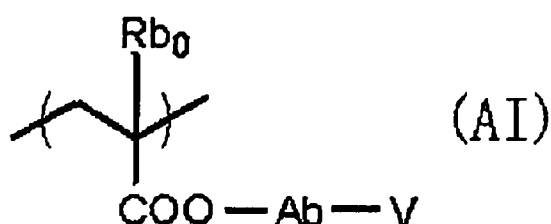
用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有內酯基。至於內酯基，其可使用任何基，只要其具有內酯結構。內酯基之合適實例包括 5-至 7-員環內酯結構，較佳為 5-至 7-員環內酯結構融合其他環結構形成雙環或螺形結構之狀態之基。更佳為用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂具有含具有由下式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之內酯結構之基的重複單元。或者具有內酯結構之基可直接鍵結主鏈。有利地使用之內酯結構為由式 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、及 (LC1-14) 表示之基，而且使用指定內酯結構促成線緣粗度及顯影缺陷之改良。



內酯結構部分各可或不具有取代基 (Rb_2) 。取代基 (Rb_2) 之合適實例包括 1-8C 烷基、4-7C 環烷基、1-8C 烷氧基、1-8C 烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、與酸可分解基。 n_2 表示 0 至 4 之整數。在 n_2 為 2 或更大時，多個 Rb_2 可為相同或不同，或者其可彼此組合形成環。

含具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之內酯結構之基的重複單元之實例包括其中 R_{13}' 至 R_{16}' 至少之一為具

有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 之一表示之內酯結構之基 (例如 $-\text{COOR}_5$ 中之 R_5 表示具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之內酯結構之基) 的由式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 表示之重複單元、及由下式 (AI) 表示之重複單元。



在式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子或 1-4C 烷基。 Rb_0 之烷基可具有之合適取代基的實例包括羥基與鹵素原子。

由 Rb_0 表示之鹵素原子的實例包括氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。

Rb_0 較佳為氫原子、甲基、羥基甲基、或三氟甲基，而且更佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單核或多核脂環烴結構之二價鍵聯基、醚鍵聯、酯鍵聯、羰基鍵聯、或藉由組合二或更多種上列基而形成之二價基。較佳之 Ab 為單鍵或由 $-\text{Ab}_1-\text{CO}_2-$ 表示之鍵聯基。 Ab_1 為直鏈或分枝伸烷基、或單核或多核環伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降莢基。

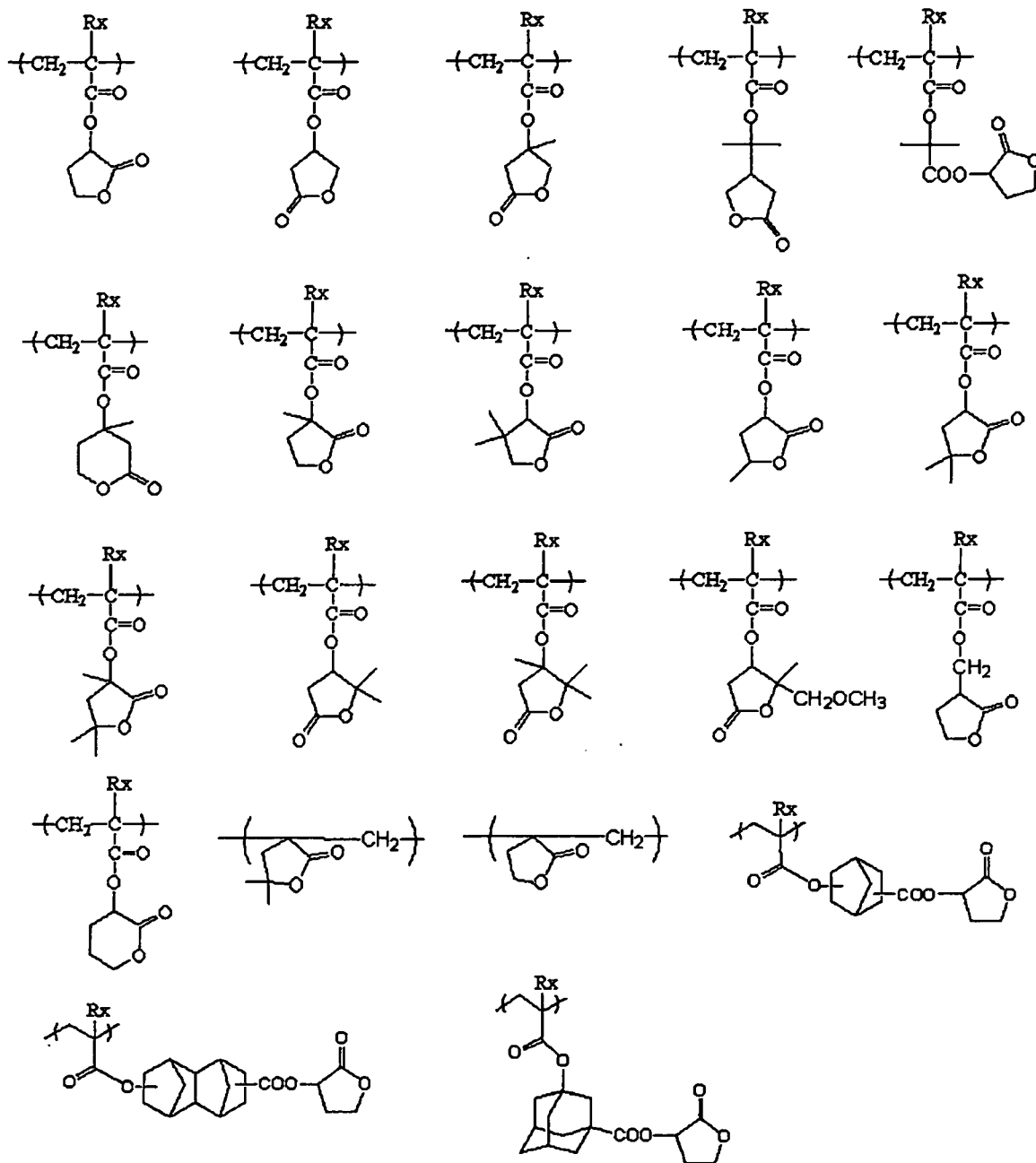
V 表示由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之基。

具有內酯結構之重複單元通常具有光學異構物，而且可使用任一光學異構物。此外可使用單一光學異構物本身

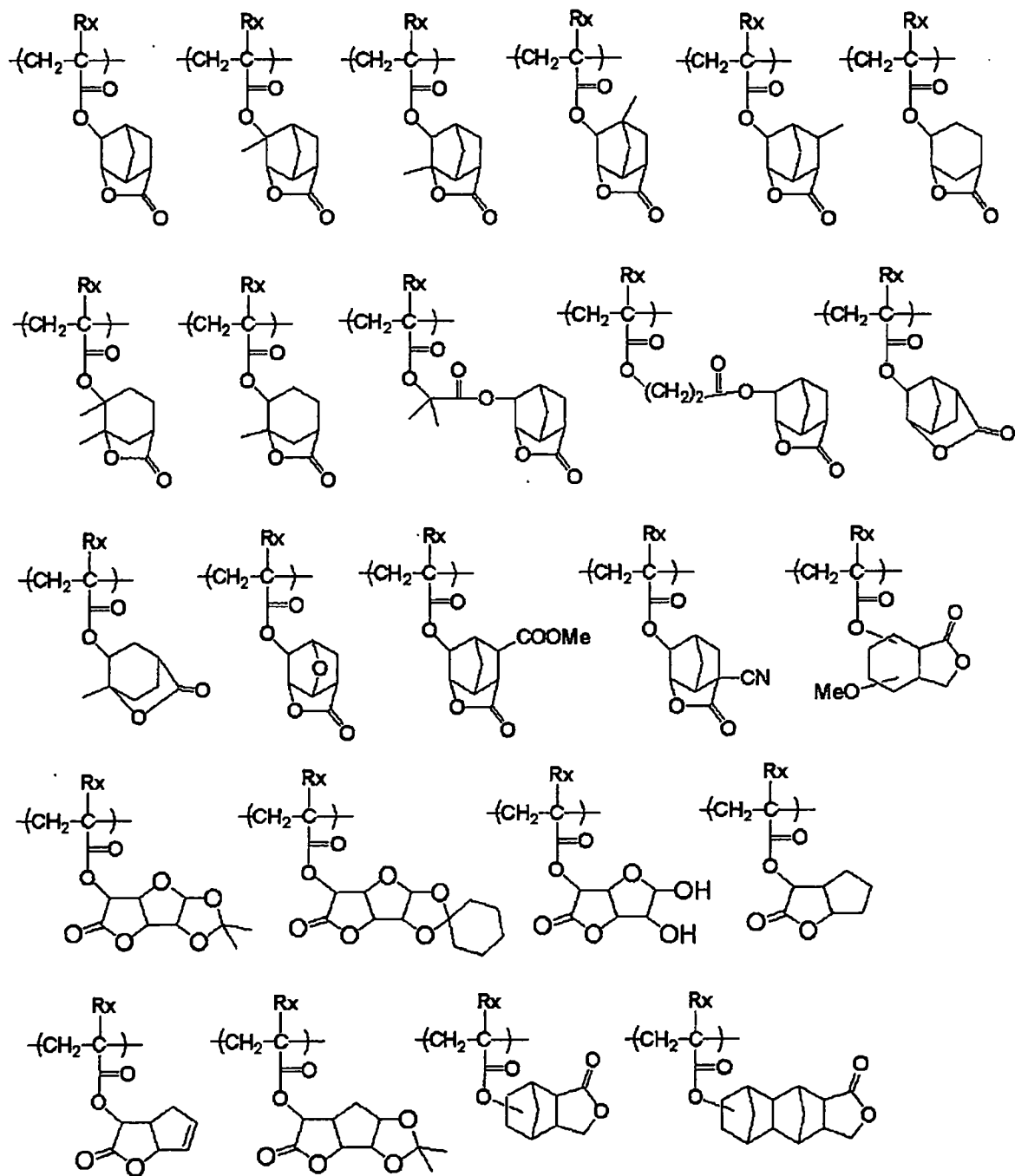
，或者二或更多種光學異構物可如混合物而使用。在主要使用單一光學異構物時，其光學純度(ee)較佳為 90 或更大，更佳為 95 或更大。

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

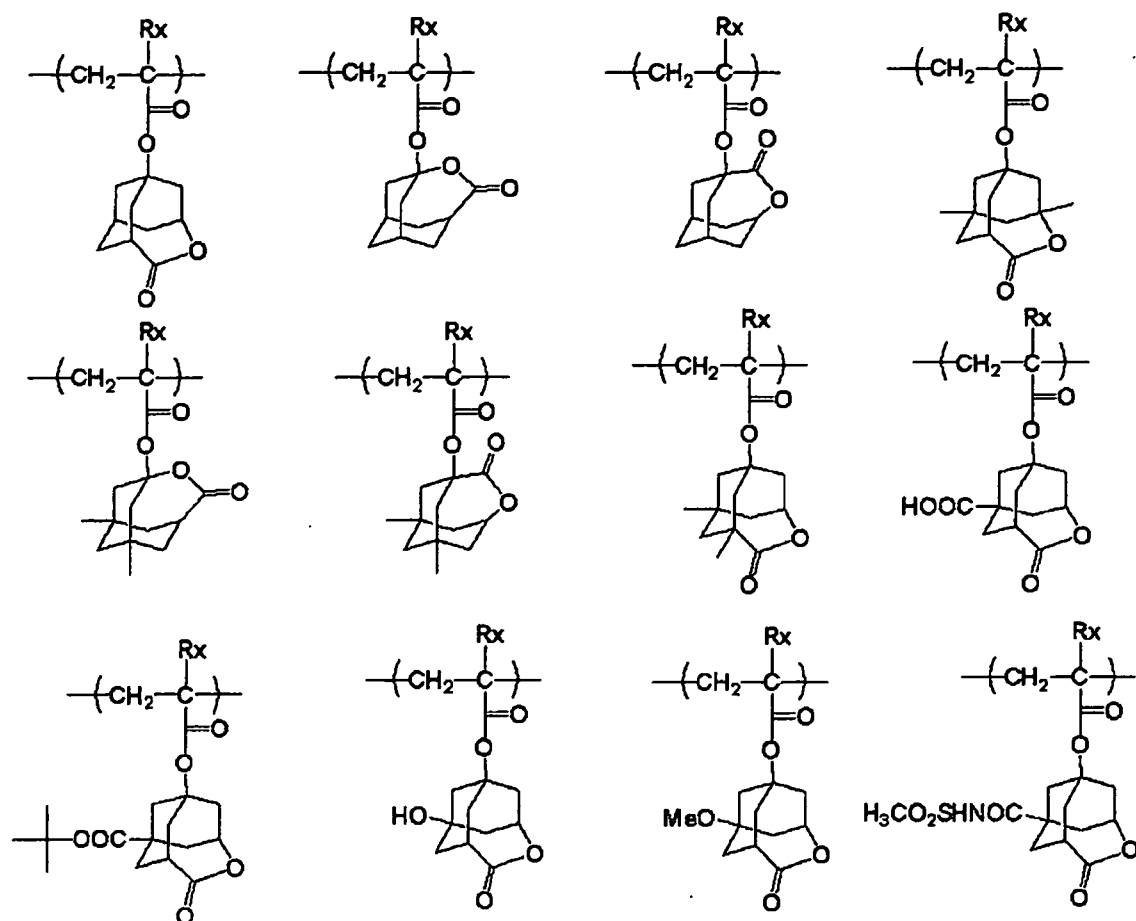
(在各下式中， R_x 爲 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



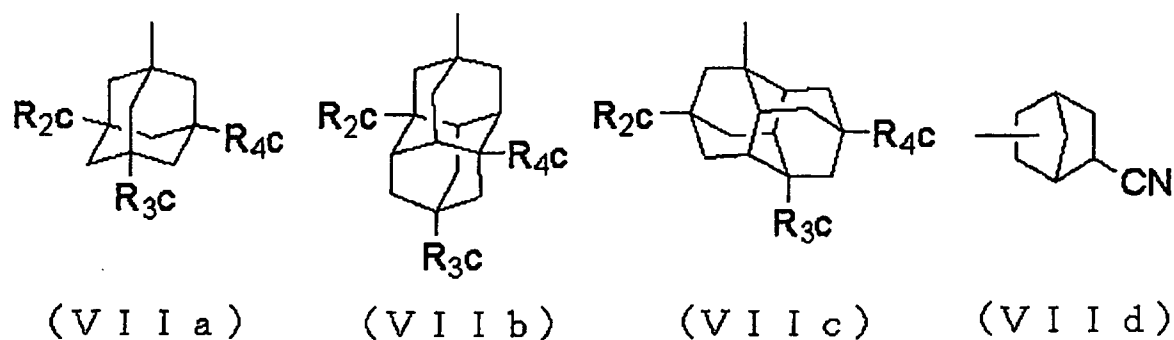
(在各下式中 , R_x 爲 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



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



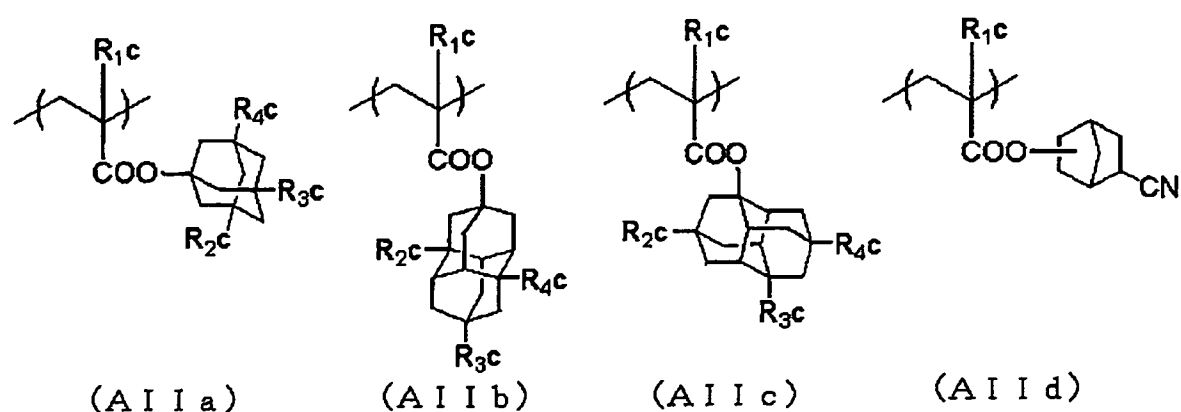
用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有含具有極性基之有機基的重複單元，特別是具有經極性基取代脂環烴結構之重複單元。具有此重複單元可促成樹脂增強對基板之黏著性及顯影劑親和力。至於經極性基取代脂環烴結構之脂環烴部分，金剛烷基、二金剛烷基或降莖烷基為適當的。至於此結構中之極性基，羥基或氰基為適當的。至於經極性基取代脂環烴結構，由下式(VIIa)至(VIIId)表示之部分結構為適當的。



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

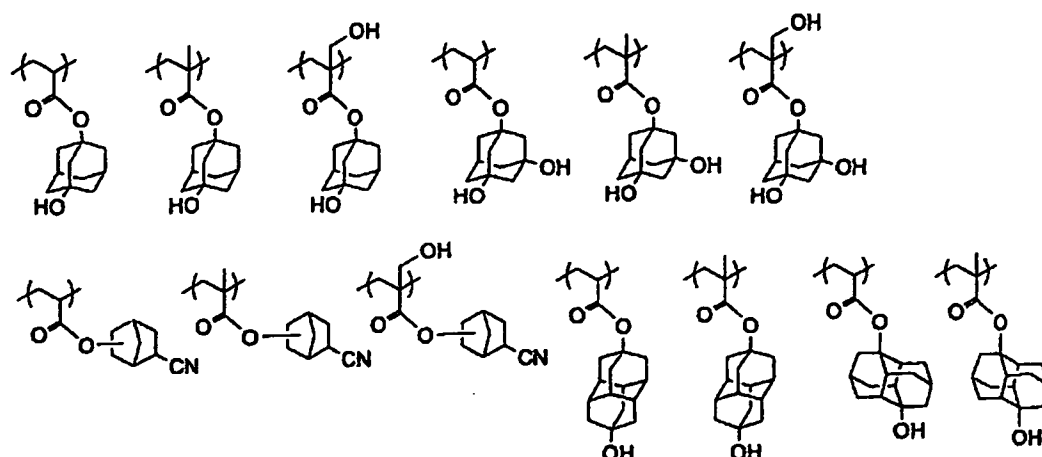
在式(VIIa)之部分結構中，其更佳為 R_{2c} 至 R_{4c} 之二為氰基，其餘為氫原子之情形。

含由式(VIIa)至(VIId)表示之基的重複單元之實例包括其中 R_{13}' 至 R_{16}' 至少之一為由式(VIIa)至(VIId)任一表示之基（例如 $-\text{COOR}_5$ 中之 R_5 表示由式(VIIa)至(VIId)任一表示之基）的由式(II-AB1)或(II-AB2)表示之重複單元、及由下式(AIIa)至(AIIId)表示之重複單元。

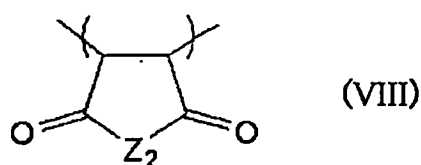


在式(AIIa)至(AIIId)中， R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基，及 R_{2c} 至 R_{4c} 具有如式(VIIa)至(VIIc)中之相同意義。

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

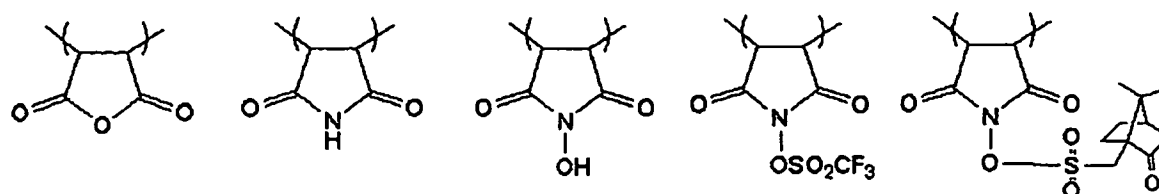


用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可具有由下式 (VIII) 表示之重複單元。



在式 (VIII) 中， Z_2 表示 $-O-$ 或 $-N(R_{41})-$ 。 R_{41} 表示氫原子、羥基、烷基、或 $-OSO_2-R_{42}$ 。 R_{42} 表示烷基、環烷基或樟腦殘基。 R_{41} 與 R_{42} 之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

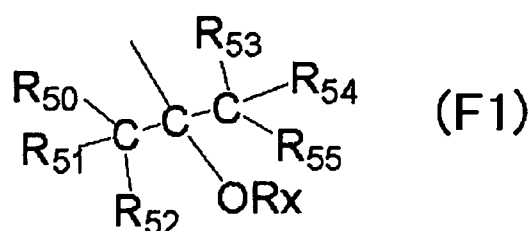
以下描述由式 (VIII) 表示之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。



用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂較佳為具有含鹼溶性基重複單元，而且更佳為具有含羧基重複單元。此基

在重複單元之存在可增強用於接觸孔之解析度。含羧基重複單元之合適實例包括含直接鍵結樹脂主鏈之羧基的重複單元（如衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之主重複單元）、含經鍵聯基附著樹脂主鏈之羧基的重複單元、及藉由在聚合期間使用具有鹼溶性基之聚合引發劑或鏈轉移劑而引入作為聚合物鏈終端之單元。其中鍵聯基可具有單核或多核脂環烴結構。這些重複單元中特佳為衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸者。

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



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

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

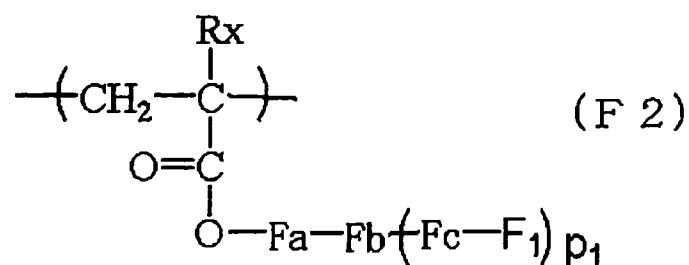
由 R_{50} 至 R_{55} 表示之烷基各可經鹵素原子（如氟原子）、氰基等取代，而且其合適實例包括 1-3C 烷基，如甲基與三氟甲基。

其較佳為 R_{50} 至 R_{55} 均為氟原子。

由 R_x 表示之有機基的合適實例包括酸可分解阻擋基

、及烷基、環烷基、醯基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷氧基羰基甲基、烷氧基甲基、與 1-烷氧基乙基（其各可具有取代基）。

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



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

Fa 表示單鍵、或直鏈或分枝伸烷基（較佳為單鍵）。

Fb 表示單核或多核環形烴基。

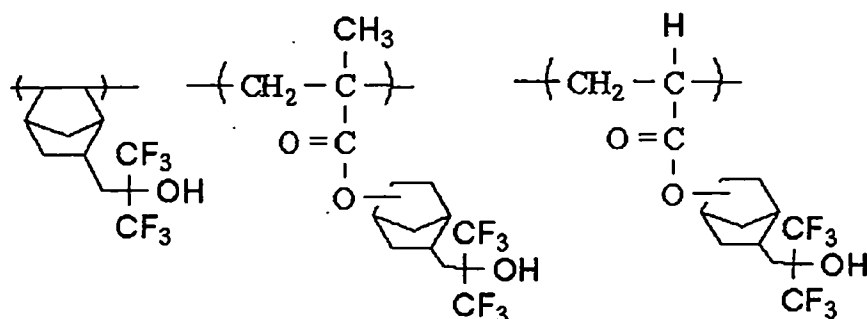
Fc 表示單鍵、或直鏈或分枝伸烷基（較佳為單鍵或亞甲基）。

F1 表示由式 (F1) 表示之基。

P1 表示 1、2 或 3。

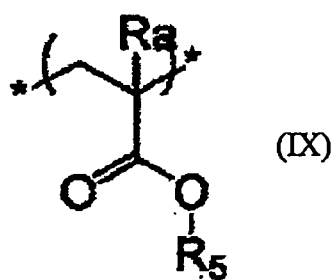
Fb 之環形烴基較佳為伸環戊基、伸環己基或伸降莖基。

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



用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂可進一步含具有脂環烴結構且不顯示酸分解力之重複單元。藉此重複單元之存在可減少低分子量成分在浸漬微影術實行期間自光阻塗層溶離至浸漬液體中。此重複單元之實例包括衍生自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、與（甲基）丙烯酸環己酯者。

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



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

R_a 表示氫原子、烷基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{a2}$ 。在此 R_{a2} 表示氫原子、烷基或鹽基。 R_a 較佳為氫原子、甲基、羥基甲基、或三氟甲基，而且更佳為氫原子或甲基。

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

多環烴基可為組合環烴基或橋接環烴基。組合環烴基

之實例包括二環己基與全氫萘基。橋接烴環之實例包括二環烴環，如蒽環、降蒽環與二環辛烷環（例如二環[2.2.2]辛環、二環[3.2.1]辛環）、三環烴環（如 homobredane 環、金剛烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸環、與三環[4.3.1.1^{2,5}]十一碳環）、與四環烴環（如四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳環與全氫-1,4-亞甲基-5,8-亞甲基萘環）。橋接烴環之額外實例包括藉由將二或更多個 5-至 8-員環烷屬烴環（如全氫萘（十氫萘）、全氫蒽、全氫菲、全氫乙烷合萘、全氫菲、全氫茚、與全氫蒽環）融合在一起而形成之縮合烴環。

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

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

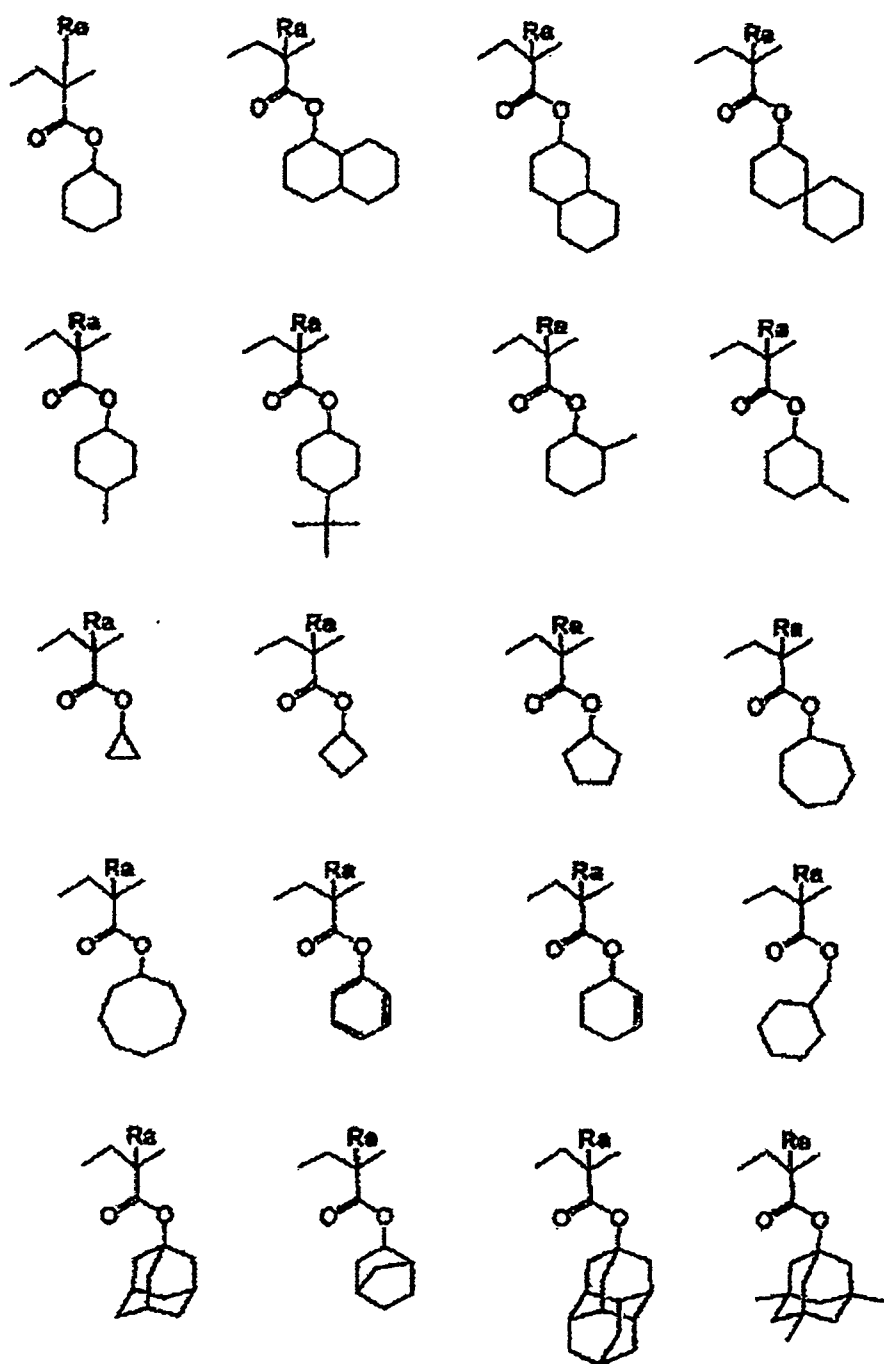
此保護基之實例包括烷基、環烷基、芳烷基、經取代甲基、經取代乙基、醯基、烷氧基羰基、與芳烷氧基羰基。烷基之合適實例包括 1-4C 烷基，經取代甲基包括甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苄氧基甲基、第三丁基甲基、與 2-甲氧基乙氧基甲基，經取代乙基包括 1-乙氧基乙基與 1-甲

基-1-甲氧基乙基，醯基包括 1-6C 脂族醯基，如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、與三甲基乙醯基，及烷氧基羰基包括 1-4C 烷氧基羰基。

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

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

在以下結構式中，Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃。



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

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

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

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

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

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

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

用於本發明之含脂環烴酸可分解樹脂的較佳狀態之實例包括以下。

- (1) 含各具有由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之含脂環烴部分結

構的重複單元之狀態（側鏈型）。

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

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

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

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

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

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

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

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

酸可分解樹脂中含具有極性基之有機基的重複單元之

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

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

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

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

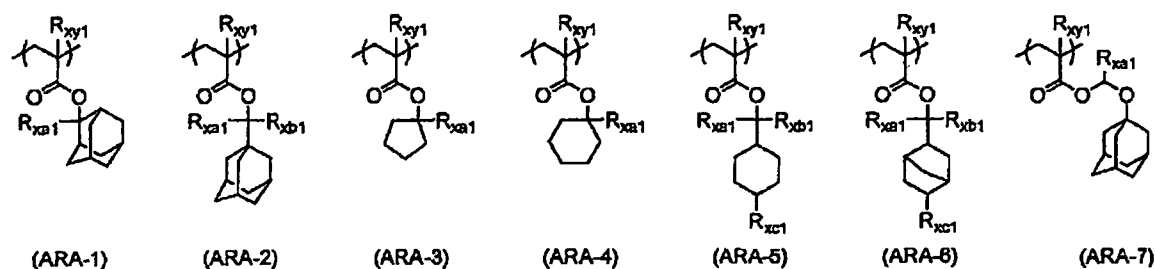
含脂環烴酸可分解樹脂較佳為一種具有三型（甲基）丙烯酸酯重複單元之共聚物：一型具有至少一個內酯環、一型具有至少經烴基或氰基取代之有機基、及一型具有酸可分解基。

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

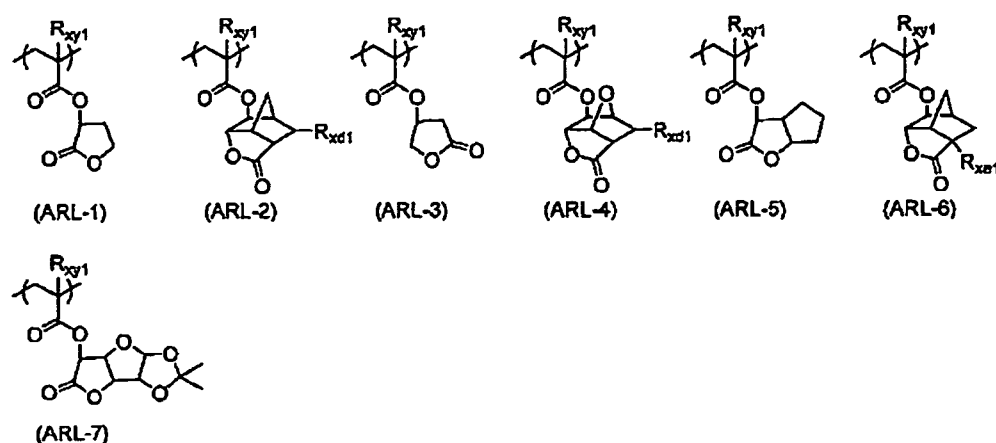
莫耳 % 之具有經極性基取代脂環烴結構的重複單元之三元共聚物，或一種進一步含 0-20 莫耳 % 之其他重複單元的四元共聚物。

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

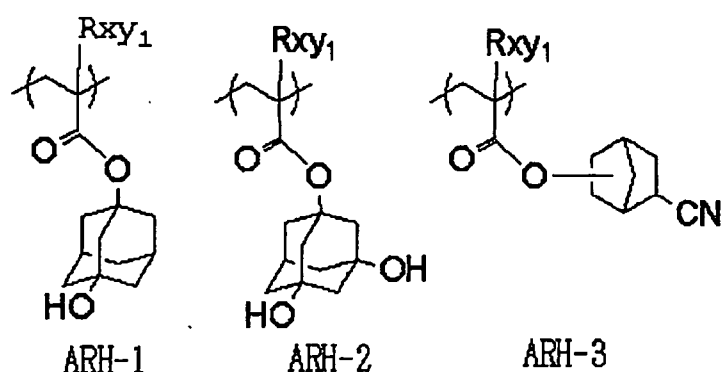
在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基， R_{xa1} 與 R_{xb1} 各獨立地表示甲基或乙基，及 R_{xc1} 表示氫原子或甲基。



在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基， R_{xd1} 表示氫原子或甲基，及 R_{xe1} 表示三氟甲基、羥基或氰基。



在下式中， R_{xy1} 表示氫原子或甲基。



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

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

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

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

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

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

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

本發明可使用一種樹脂，或者二或更多種樹脂可組合使用。

在依照本發明之負型顯影用光阻組成物含下述樹脂(D)時，由與樹脂(D)之相容性的觀點，其較佳為含脂環烴酸可分解樹脂(A)不含氟原子或矽原子。

(B)在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物

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

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

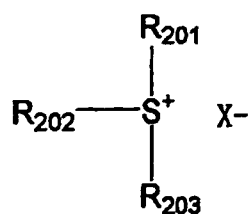
此化合物之實例包括重氮鹽、磷鹽、銻鹽、鎢鹽、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽。

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

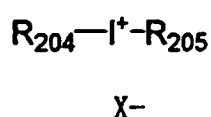
JP-A-62-153853、與 JP-A-63-146029 號專利揭示之化合物。

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

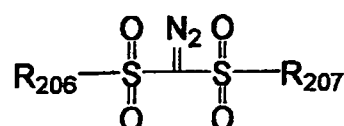
在以光似射線或輻射照射時可分解而產生酸之化合物中，其較佳為由下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物。



ZI



ZII

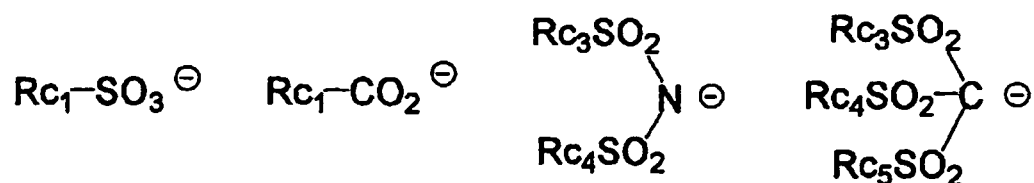


ZIII

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

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

較佳地作為 X^- 之有機陰離子的實例包括由下式表示之有機陰離子。



在上式中， Rc_1 表示有機基。

作為 Rc_1 之有機基的實例包括含 1 至 30 個碳原子之基，較佳為烷基與芳基（其各可經取代）、及藉由經一或多個

鍵聯基（如單鍵、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、與 $-SO_2N(R_{d1})-$ ）連結二或更多個這些基而形成之基。 R_{d1} 表示氫原子或烷基。

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

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

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

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

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

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

此外光產酸劑可為具有二或更多種由式 (ZI) 表示之結構的化合物。例如光產酸劑可為一種具有將由式 (ZI) 表示

之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一結合另一個由式 (ZI) 表示之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一的結構之化合物。

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

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

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

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

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

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

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

由 R_{201} 至 R_{203} 任一表示之芳基、烷基或環烷基可具有

烷基（含例如 1 至 15 個碳原子）、環烷基（含例如 3 至 15 個碳原子）、芳基（含例如 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（含例如 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、或苯硫基，作為取代基。此取代基之合適實例包括 1-12C 直鏈或分枝烷基、3-12C 環烷基、及 1-12C 直鏈、分枝或環形烷氧基。這些取代基中，1-4C 烷基及 1-4C 烷氧基優於其他。R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之一可具有此取代基，或者全部 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 均可具有此取代基。在 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 為芳基時，其較佳為此取代基位於各芳基之對位置。

然後解釋化合物 (ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 為一種其中 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 各獨立地表示無芳環之有機基的由式 (ZI) 表示之化合物。在此使用之名詞「芳環」意圖亦包括含雜原子之芳環。

作為各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之無芳環有機基中的碳原子數量通常為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個。

各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈、分枝或環形 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基，特佳為直鏈或分枝 2-氧烷基。

作為各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之烷基可具有直鏈或分枝形式，而且其較佳為 1-10C 直鏈或分枝基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基）。作為各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

作為各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之環烷基較佳為 3-10C 環烷基（例如環戊基、環己基、降莖基）。作為各 R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 之環烷

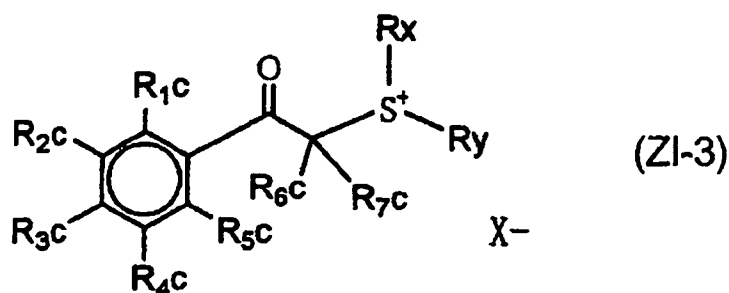
基更佳為環形 2-氧烷基。

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

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

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

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



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

R_{6c} 與 R_{7c} 各獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

R_x 與 R_y 各獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c} 至 R_{7c} 任二或更多個可彼此組合形成環結構，而且 R_x 與 R_y 亦可彼此組合形成環結構。此環結構可含氧原子、硫原子、酯鍵聯、或醯胺鍵聯。組合 R_{1c} 至 R_{7c} 任二或更多

個或組合 R_x 與 R_y 而形成之基可為伸丁基或伸戊基。

X^- 表示非親核性陰離子，其實例包括如式 (ZI) 中 X^- 之實例的相同非親核性陰離子。

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

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

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

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

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

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

直鏈、分枝與環形 2-氧烷基之實例包括在作為 R_{1c} 至

R_{7c} 之烷基或環烷基的 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基中烷氧基之實例包括如 R_{1c} 至 R_{5c} 各可存在之相同烷氧基。

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

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

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

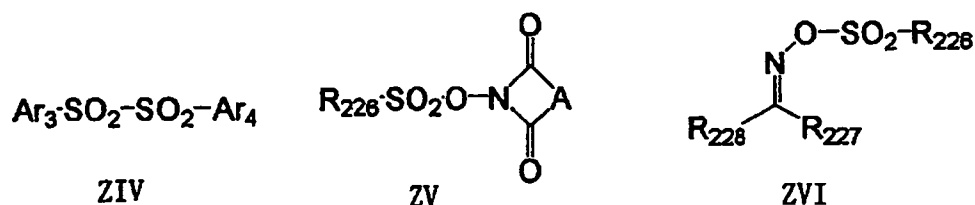
作為各 R_{204} 至 R_{207} 之烷基可具有直鏈形式或分枝形式，合適實例包括 1-10C 直鏈與分枝烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）。

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

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

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

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



在式 (ZIV) 至 (ZVI) 中， Ar_3 與 Ar_4 各獨立地表示芳基。

R_{226} 表示烷基、環烷基或芳基。

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

A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

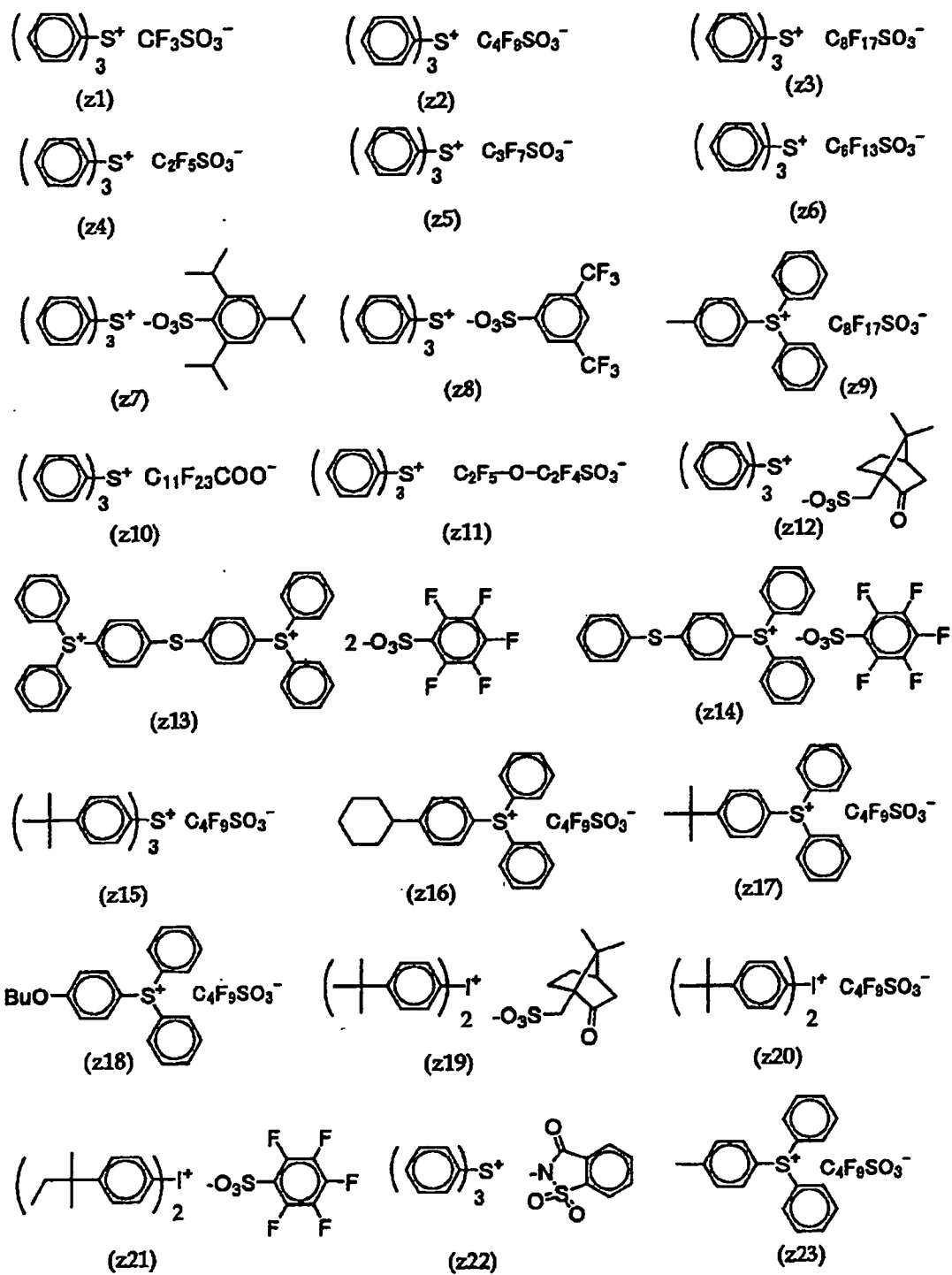
在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，由式 (ZI) 至 (ZIII) 表示之化合物優於其他。

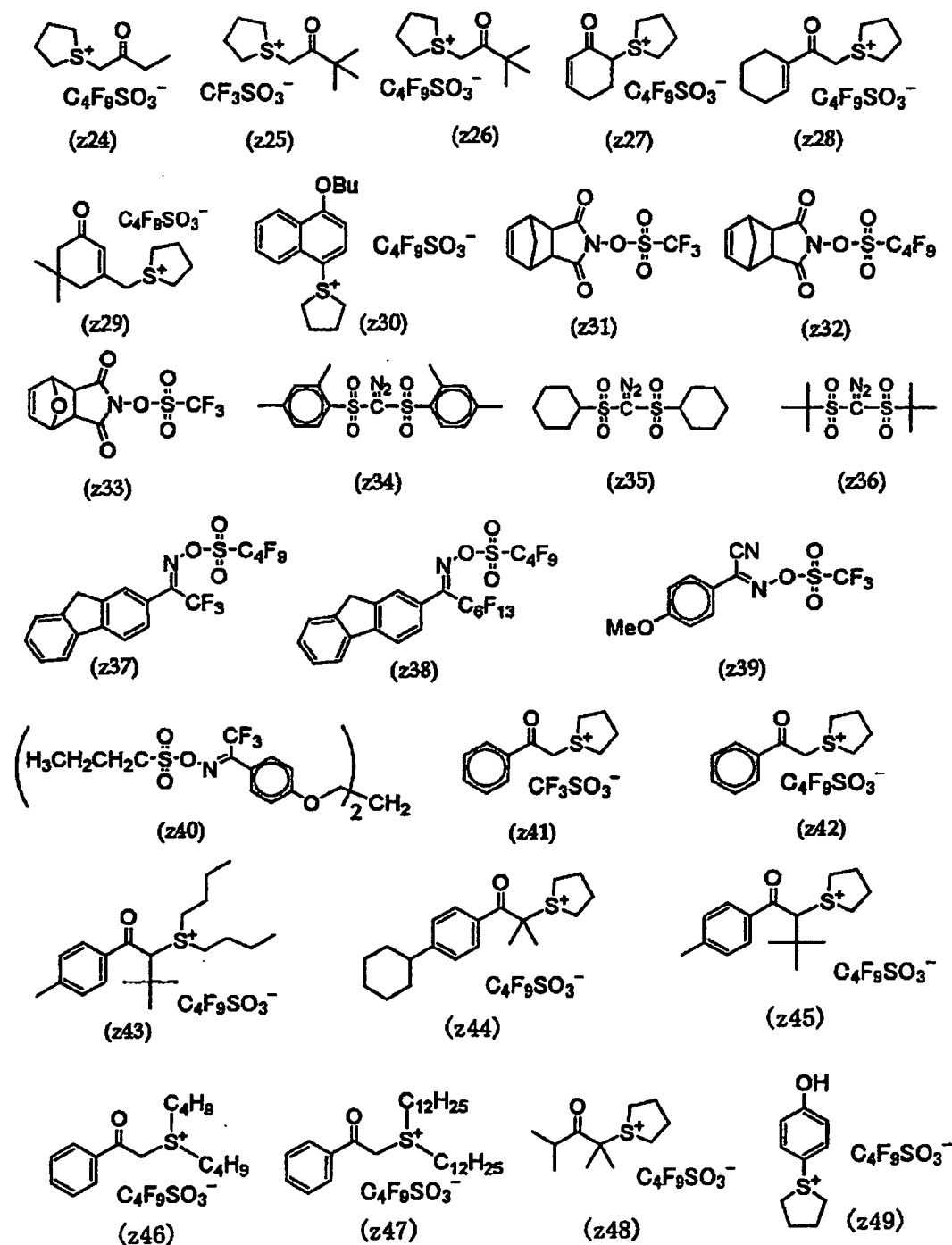
化合物 (B) 較佳為一種在以光似射線或輻射照射時可產生具有氟原子之脂族磺酸或具有氟原子之苯磺酸的化合物。

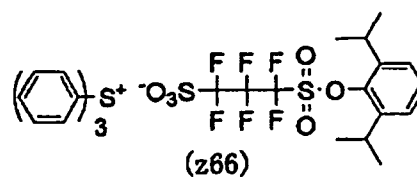
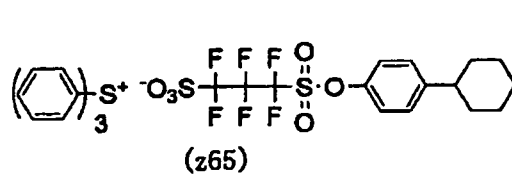
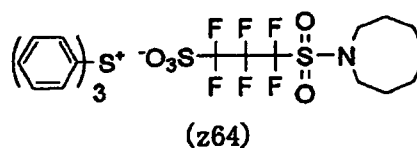
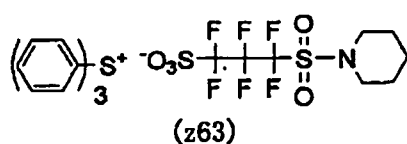
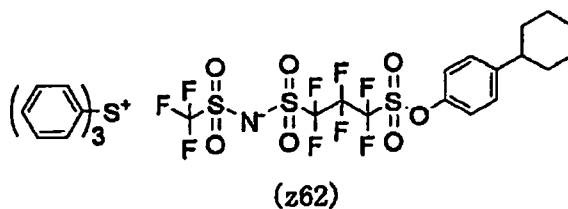
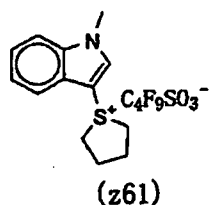
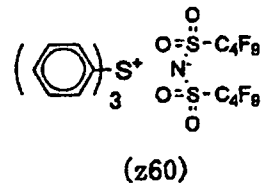
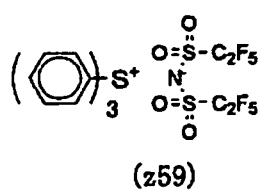
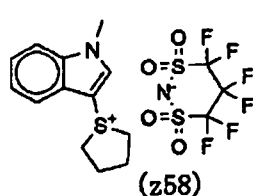
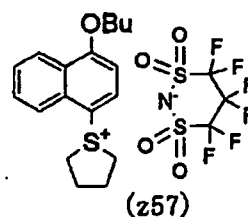
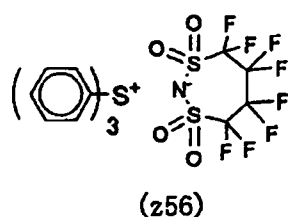
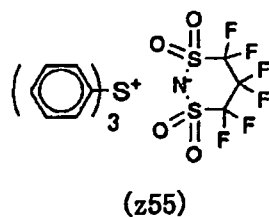
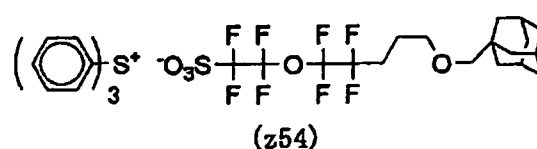
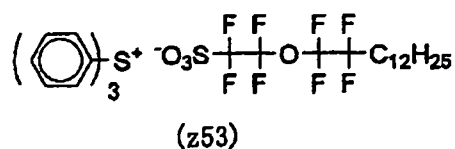
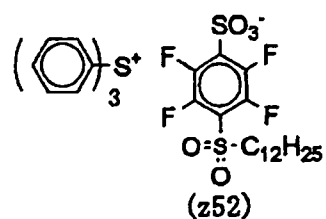
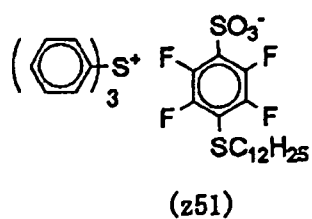
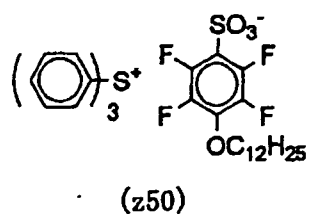
其較佳為化合物 (B) 具有三苯基鎂結構。

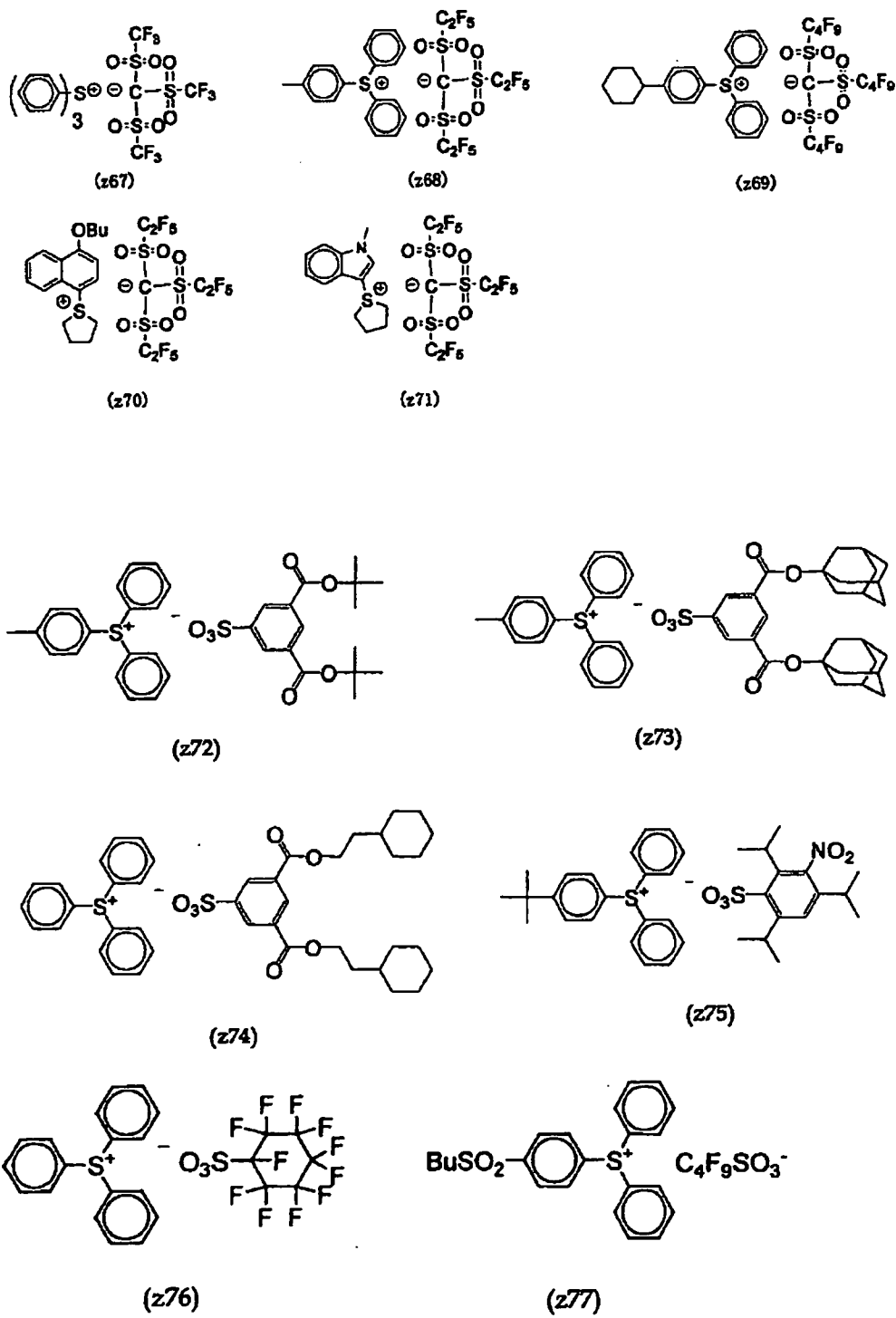
更佳為化合物 (B) 為在其陽離子部分具有無氟取代基之烷基或環烷基的三苯基鎂鹽化合物。

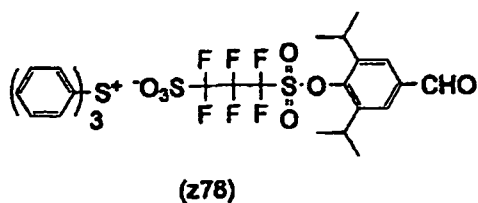
以下描述在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物的特佳實例。











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

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

(C) 溶劑

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

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

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

乳酸烷酯之合適實例包括乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、與乳酸丁酯。

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

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

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

碳酸伸烷酯之合適實例包括碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、與碳酸伸乙酯。

烷氧基乙酸烷酯之合適實例包括乙酸 2-甲氧基乙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙

酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯、與乙酸 1-甲氧基-2-丙酯。

丙酮酸烷酯之合適實例包括丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯與丙酮酸丙酯。

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

在本發明中，上列溶劑可單獨或如其二或更多種之組合使用。

用於本發明之溶劑亦可為其結構中具有羥基之溶劑、與無羥基溶劑的混合物。

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

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

含羥基溶劑與無羥基溶劑間之混合比例（質量比）為

1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 90/10，更佳為 20/80 至 60/40。由塗層均勻性之觀點，其特佳為含 50 質量 % 或更高比例之無羥基溶劑的混合溶劑。

溶劑較佳為二或更多種溶劑（包括丙二醇一甲醚乙酸酯）之溶劑混合物。

溶於溶劑狀態之本發明光阻組成物的固體濃度通常為 1.0 至 10 質量 %，較佳為 2.0 至 5.7 質量 %，更佳為 2.0 至 5.3 質量 %。用於本發明之名詞「固體濃度」指光阻組成物之淨重對全部光阻成分（除了溶劑）之總質量的質量百分比。

藉由將固體濃度調整成以上指定範圍，其可將光阻溶液均勻地塗布於基板表面，此外可形成線緣粗度為傑出條件之光阻圖案。產生此效果之原因並不明確，但是大概可接受為光阻溶液中之成分凝集因將固體濃度控制成 10 質量 % 或更低，較佳為 5.7 質量 % 或更低而抑制；結果形成均勻光阻膜。

(D) 至少具有氟原子或矽原子之樹脂

依照本發明之負型顯影用光阻組成物較佳為含 (D) 至少具有氟原子或矽原子之樹脂（樹脂 (D)）。

樹脂 (D) 中之氟原子或矽原子可存在於樹脂之主鏈中，或者其可組成側鏈之取代基。

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

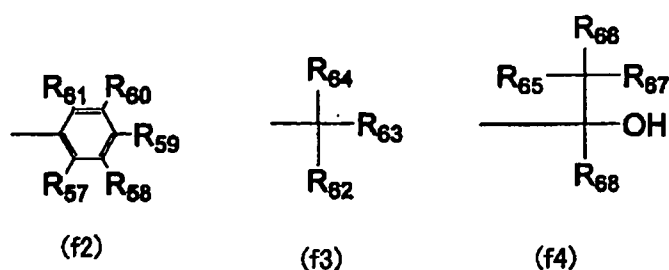
氟化烷基（較佳為含 1 至 10 個碳原子，更佳為含 1

至 4 個碳原子) 為一種其至少一個氫經氟原子取代之直鏈或分枝烷基，其可進一步具有其他取代基。

氟化環烷基為一種其至少一個氫經氟原子取代之單核或多核環烷基，其可進一步具有其他取代基。

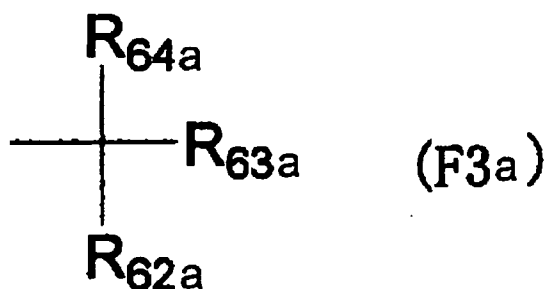
氟化芳基為一種其至少一個氫經氟原子取代之芳基（如苯基與萘基），其可進一步具有其他取代基。

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



在式 (f2) 至 (f4) 中， R_{57} 至 R_{68} 相互獨立地各表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為 R_{57} 至 R_{61} 至少之一、 R_{62} 至 R_{64} 至少之一、及 R_{65} 至 R_{68} 至少之一各為氟原子、或其至少一個氫經氟原子取代之烷基（較佳為含 1 至 4 個碳原子）。在此較佳為 R_{57} 至 R_{61} 全部及 R_{65} 至 R_{67} 全部均為氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 與 R_{68} 各較佳為其至少一個氫經氟原子取代之烷基（較佳為含 1 至 4 個碳原子），更佳為含 1 至 4 個碳原子之全氟烷基。 R_{62} 與 R_{63} 可彼此組合形成環。

樹脂 (D) 較佳為具有由下式 (F3a) 表示之基作為其部分結構。



在式 (F3a) 中， R_{62a} 與 R_{63a} 相互獨立地各表示其至少一個氫經氟原子取代之烷基。 R_{62a} 與 R_{63a} 可彼此組合形成環。

R_{64a} 表示氫原子、氟原子或烷基。

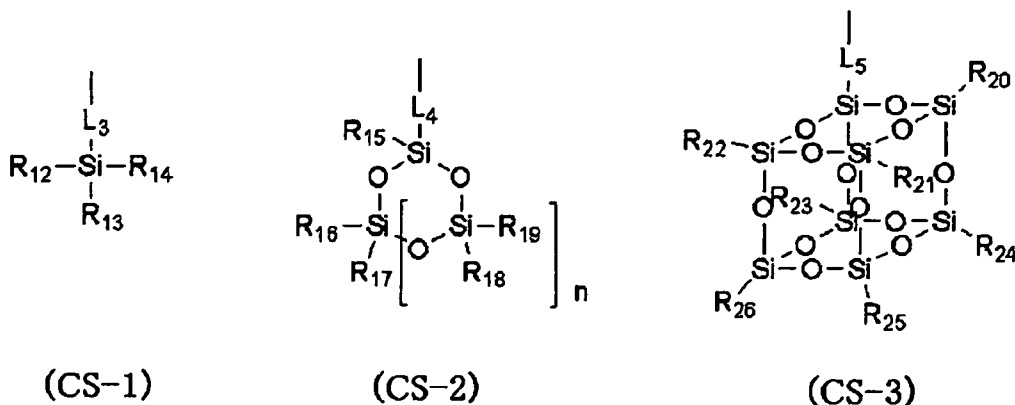
由式 (f2) 表示之基的實例包括對氟苯基、五氟苯基與 3,5-二(三氟甲基)苯基。

由式 (f3) 表示之基的實例包括三氟乙基、五氟丙基、五氟乙基、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。這些基中，六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟第三丁基、與全氟異戊基優於其他，而且六氟異丙基或七氟異丙基更優於其他。

由式 (f4) 表示之基的實例包括 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、與 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 。這些基中， $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 優於其他。

亦較佳為樹脂 (D) 為一種具有烷基矽烷基結構(較佳為三烷基矽烷基)或環形矽氧烷結構作為其含矽部分結構之樹脂。

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

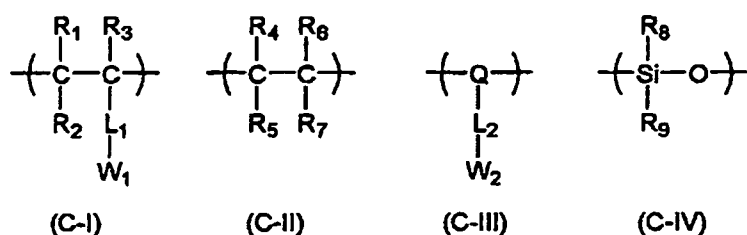


在式 (CS-1) 至 (CS-3) 中， R_{12} 至 R_{26} 相互獨立地各表示直鏈烷基（較佳為含 1 至 20 個碳原子）、或分枝烷基或環烷基（較佳為含 3 至 20 個碳原子）。

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

n 表示 1 至 5 之整數。

樹脂 (D) 較佳為一種具有至少一種選自由下式 (C-I) 至 (C-IV) 表示之重複單元的樹脂。



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

W_1 與 W_2 各表示至少具有氟原子或矽原子之有機基。

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

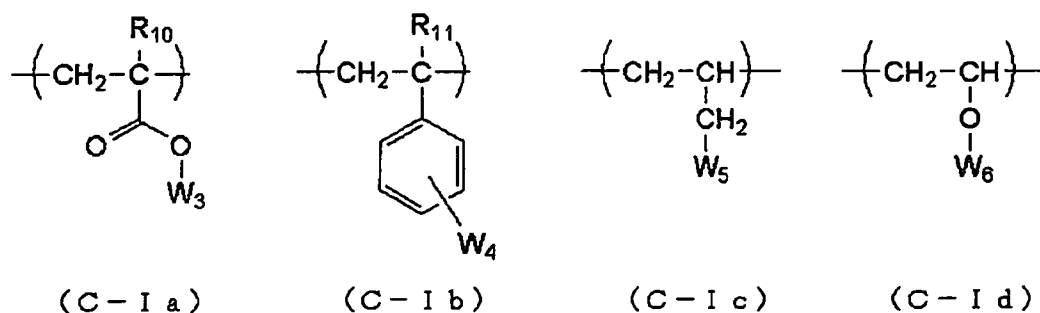
R_8 表示氫原子、或 1-4C 直鏈或分枝烷基。

R_9 表示 1-4C 直鏈或分枝烷基、或 1-4C 直鏈或分枝氟烷基。

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

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

式 (C-I) 更佳為任何下式 (C-Ia) 至 (C-Id)。



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

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

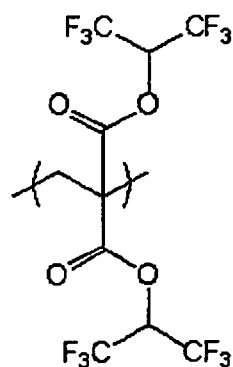
在 W_1 至 W_6 為含氟原子有機基時，各有機基較佳為 1-20C 直鏈、分枝或環形氟化烷基或環烷基、或 1-20C 直

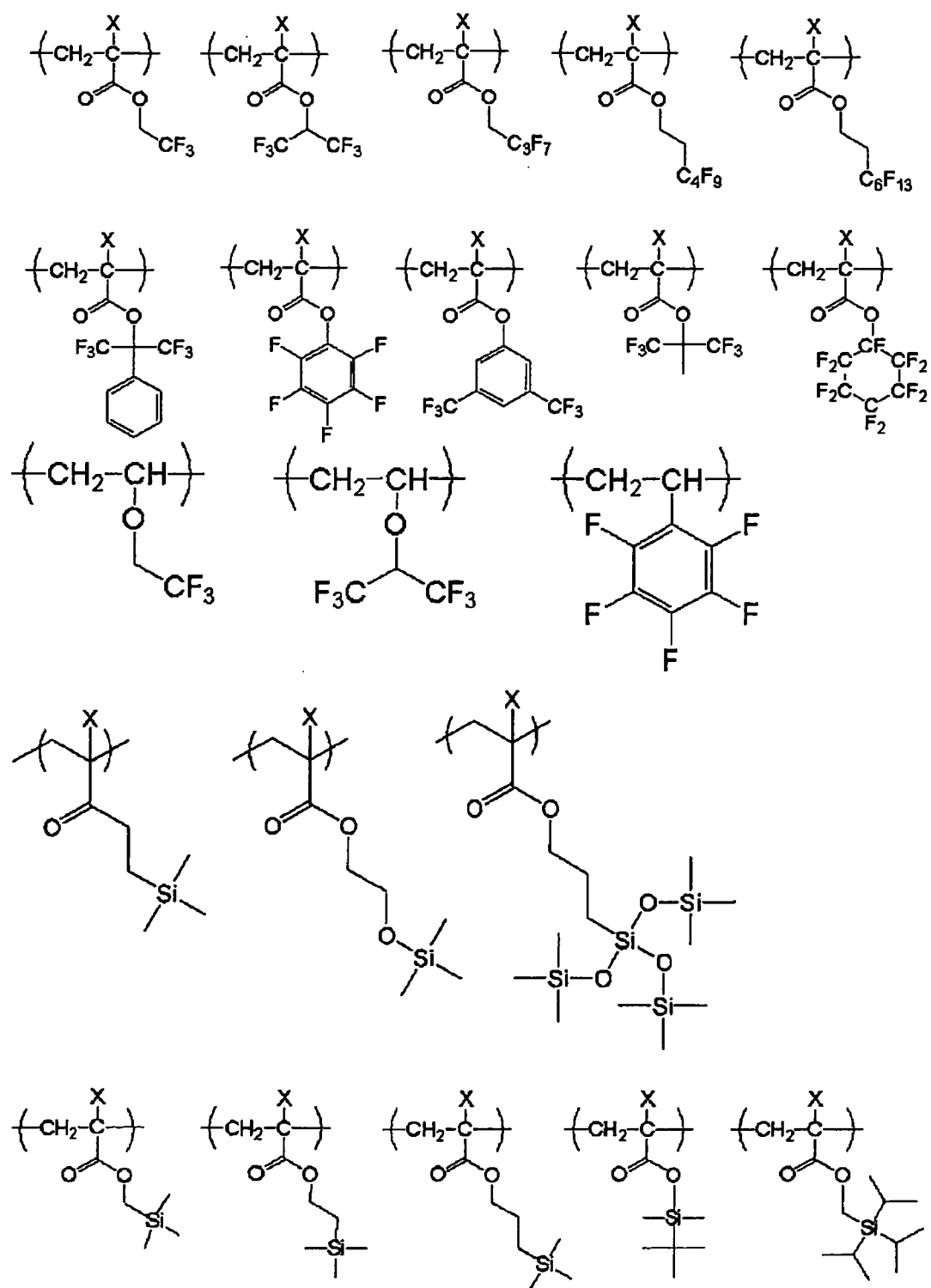
鏈、分枝或環形氟化烷醚基。

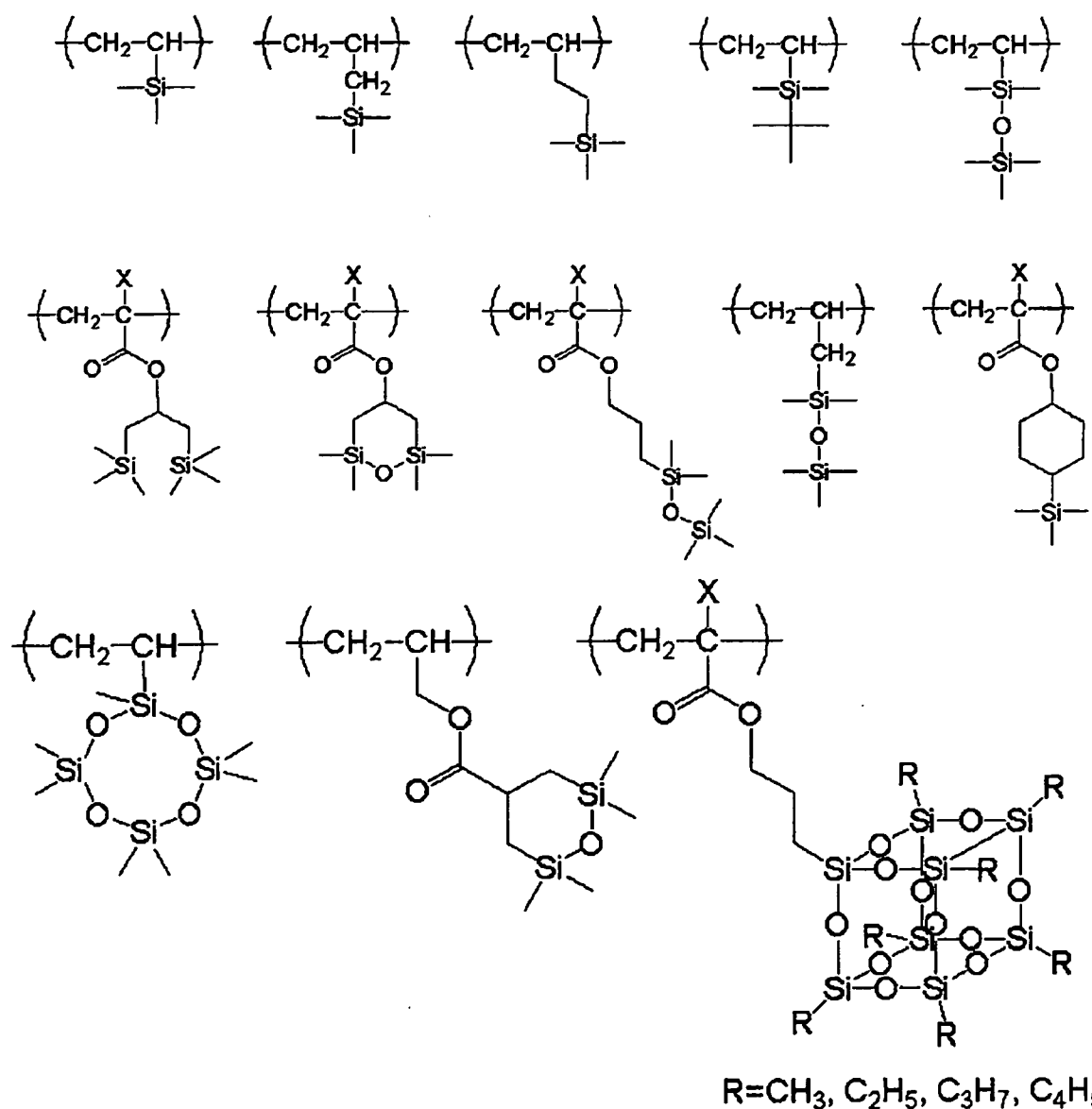
W_1 至 W_6 之氟化烷基的實例各包括三氟乙基、五氟丙基、六氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、七氟丁基、七氟異丙基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、與全氟(三甲基)己基。

在 W_1 至 W_6 為含矽原子有機基時，各有機基較佳為具有烷基矽烷基或環形矽氧烷結構。此基之實例包括由式(CS-1)、(CS-2)及(CS-3)表示之基。

以下描述由式(C-1)表示之重複單元的實例。在以下結構式中，X表示氫原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、或 $-\text{CF}_3$ 。







樹脂 (D) 較佳為一種選自以下 (D-1) 至 (D-6) 之樹脂。

(D-1): 一種具有 (a) 含氟烷基 (較佳為 1-4C 氟烷基) 之重複單元的樹脂, 更佳為一種僅具有重複單元 (a) 之樹脂。

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

(D-3): 一種具有 (a) 含氟烷基 (較佳為 1-4C 氟烷基) 之重複單元、及 (c) 含分枝烷基 (較佳為 4-20C 分枝烷基)

、環烷基（較佳為 4-20C 環烷基）、分枝烯基（較佳為 4-20C 分枝烯基）、環烯基（較佳為 4-20C 環烯基）、或芳基（較佳為 4-20C 芳基）之重複單元的樹脂，更佳為一種由重複單元 (a) 與重複單元 (c) 組成之共聚物樹脂。

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

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

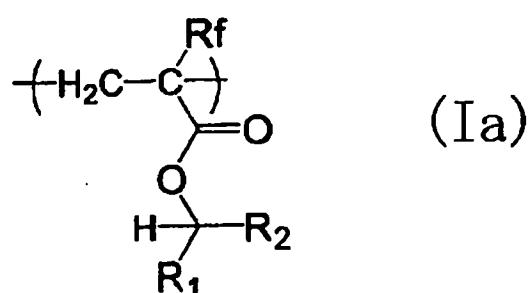
(D-6)：一種具有 (a) 含氟烷基（較佳為 1-4C 氟烷基）之重複單元、(b) 含三烷基矽烷基或環形矽氧烷結構之重複單元的樹脂，及 (c) 含分枝烷基（較佳為 4-20C 分枝烷基）、環烷基（較佳為 4-20C 環烷基）、分枝烯基（較佳為 4-20C 分枝烯基）、環烯基（較佳為 4-20C 環烯基）、或芳基（較佳為 4-20C 芳基）之重複單元的樹脂，更佳為一種由重複單元 (a)、重複單元 (b) 與重複單元 (c) 組成之共聚物樹脂。

考量親水性與疏水性性質間之平衡及相互交互作用，其在含分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基、或芳基，而且為各樹脂 (D-3)、(D-4) 及 (D-6) 之組分的重複單元 (c) 中

可引入合適之官能基。然而由後傾接觸角之觀點，其較佳為引入之官能基為無極性基之官能基。

在樹脂(D-3)、(D-4)及(D-6)中，含氟烷基重複單元(a)之比例、或含三烷基矽烷基或含環形矽氧烷重複單元(b)之比例、或重複單元(a)與重複單元(b)之總比例較佳為20至99莫耳%。

樹脂(D)較佳為具有由下式(Ia)表示之重複單元的樹脂。



在式(Ia)中，Rf表示氫原子、氟原子、或其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。

R₁表示烷基。

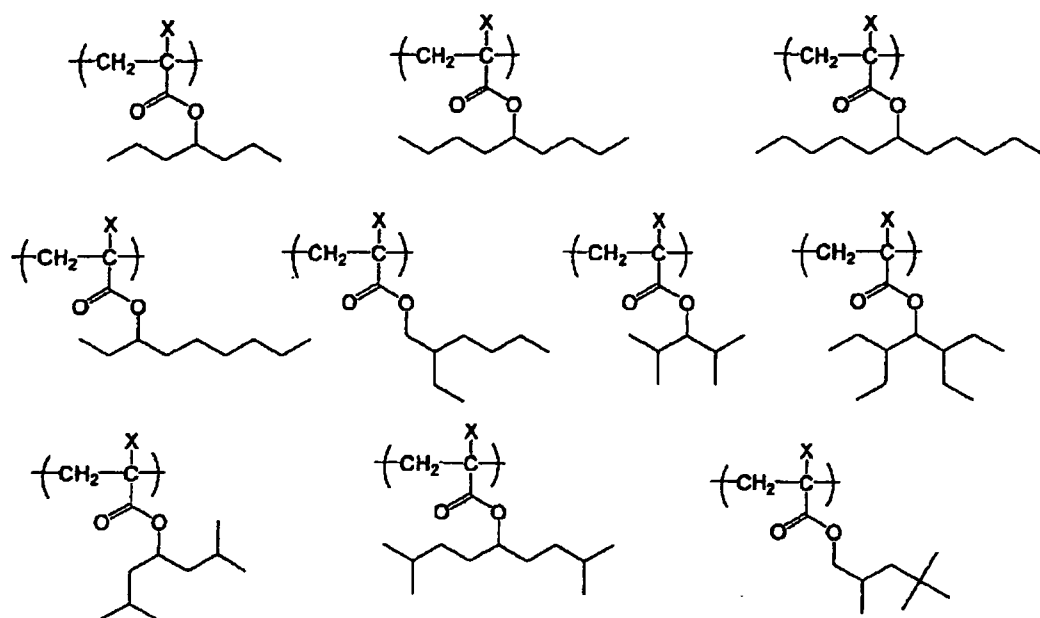
R₂表示氫原子或烷基。

由式(Ia)中Rf表示之其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基較佳為含1至3個碳原子，而且更佳為三氟甲基。

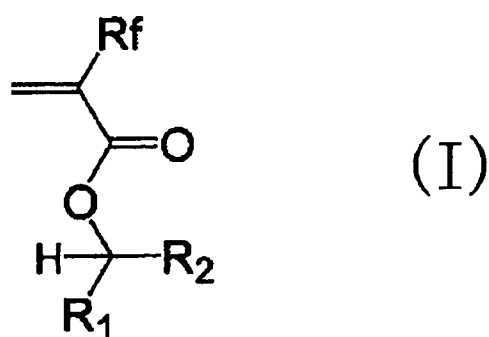
式(Ia)中R₁之烷基較佳為3-10C直鏈或分枝烷基，更佳為3-10C分枝烷基。

式(Ia)中R₂之烷基較佳為1-10C直鏈或分枝烷基。

以下描述由式(Ia)表示之重複單元的實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。以下結構式中之X各表示氫原子、氟原子或三氟甲基(-CF₃)。



由式 (Ia) 表示之重複單元可藉由聚合由下式 (I) 表示之化合物而形成。



在式 (I) 中， Rf 表示氫原子、氟原子、或其至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。

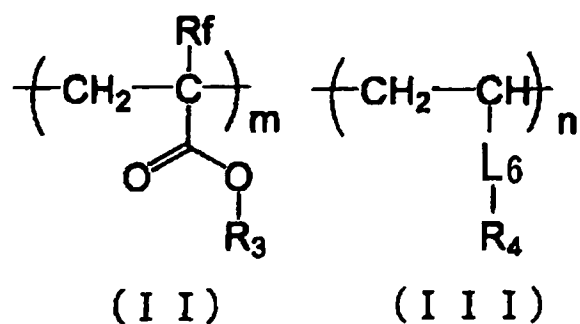
R_1 表示烷基。

R_2 表示氫原子或烷基。

式 (I) 中之 Rf 、 R_1 與 R_2 各具有如式 (Ia) 中 Rf 、 R_1 與 R_2 之相同意義。

至於由式 (I) 表示之化合物，其可使用市售產品，或者可使用藉合成製備之化合物。合成可藉由將 2-三氟甲基甲基丙烯酸轉化成其鹽，然後酯化鹽而達成。

樹脂 (D) 較佳為一種具有由下式 (II) 表示之重複單元及由下式 (III) 表示之重複單元的樹脂。



在式 (II) 及式 (III) 中，Rf 表示氫原子、氟原子、或至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。

R₃ 表示烷基、環烷基、烯基、或環烯基。

R₄ 表示烷基、環烷基、烯基、環烯基、三烷基矽烷基、或具有環形矽氧烷結構之基。

L₆ 表示單鍵或鍵聯基。

0 < m < 100，及 0 < n < 100。

式 (II) 中之 Rf 具有如式 (Ia) 中 Rf 之相同意義。

R₃ 之烷基較佳為 3-20C 直鏈或分枝烷基。

R₃ 之環烷基較佳為 3-20C 環烷基。

R₃ 之烯基較佳為 3-20C 烯基。

R₃ 之環烯基較佳為 3-20C 環烯基。

至於 m 與 n，其較佳為 m 為 30 至 70 及 n 為 30 至 70 之情形，而且更佳為 m 為 40 至 60 及 n 為 40 至 60 之情形。

式 (III) 中 R₄ 之烷基較佳為 3-20C 直鏈或分枝烷基。

R₄ 之環烷基較佳為 3-20C 環烷基。

R₄ 之烯基較佳為 3-20C 烯基。

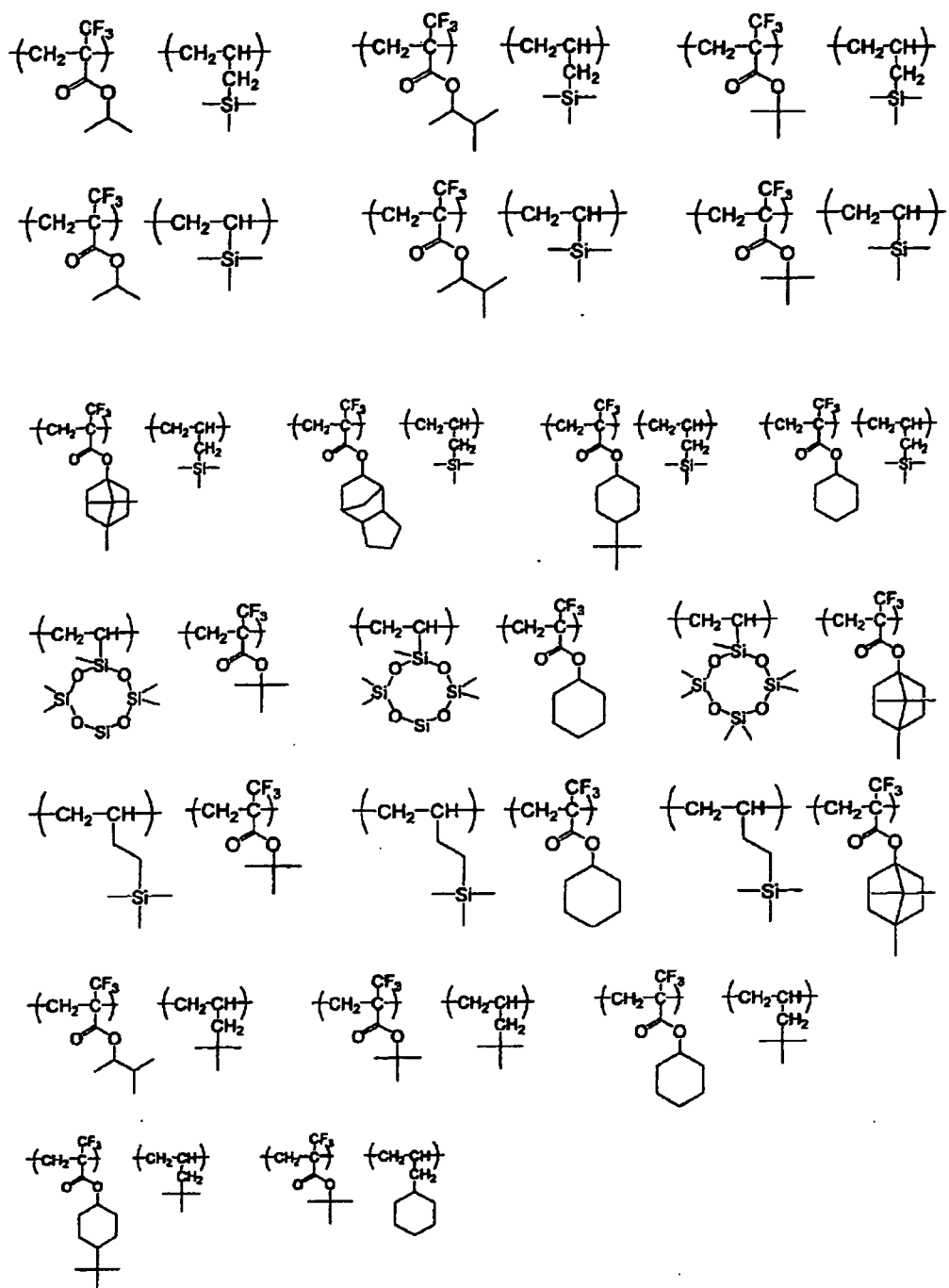
R₄ 之環烯基較佳為 3-20C 環烯基。

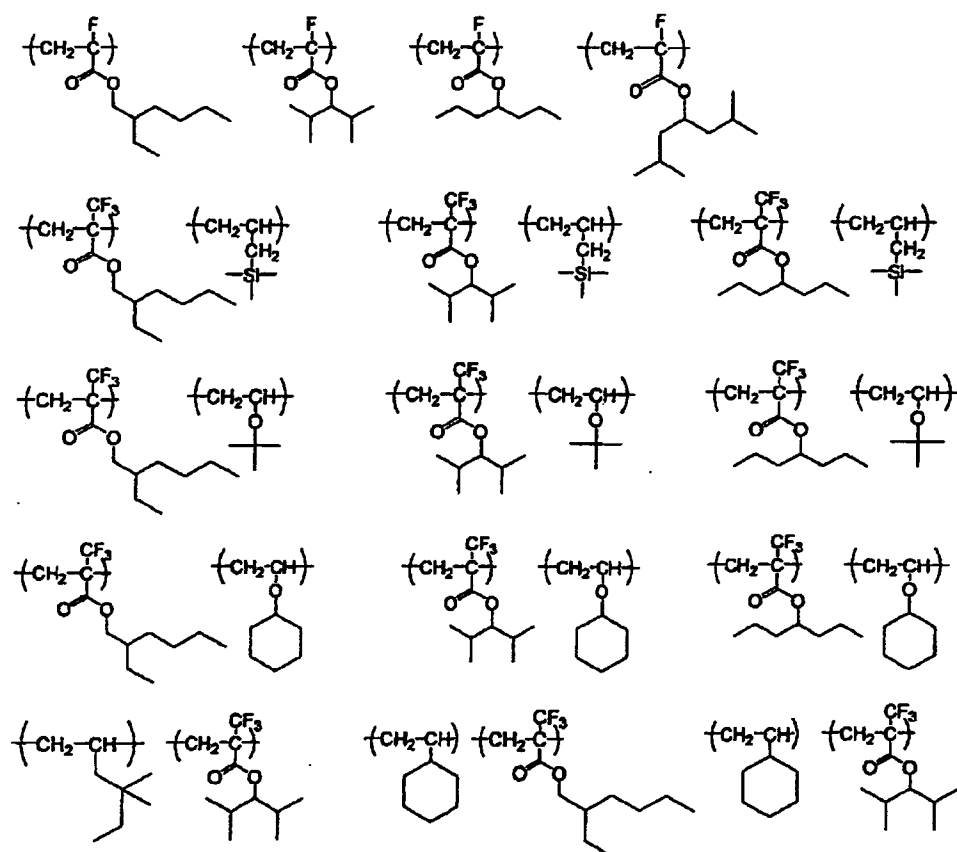
R₄ 之三烷基矽烷基較佳為 3-20C 三烷基矽烷基。

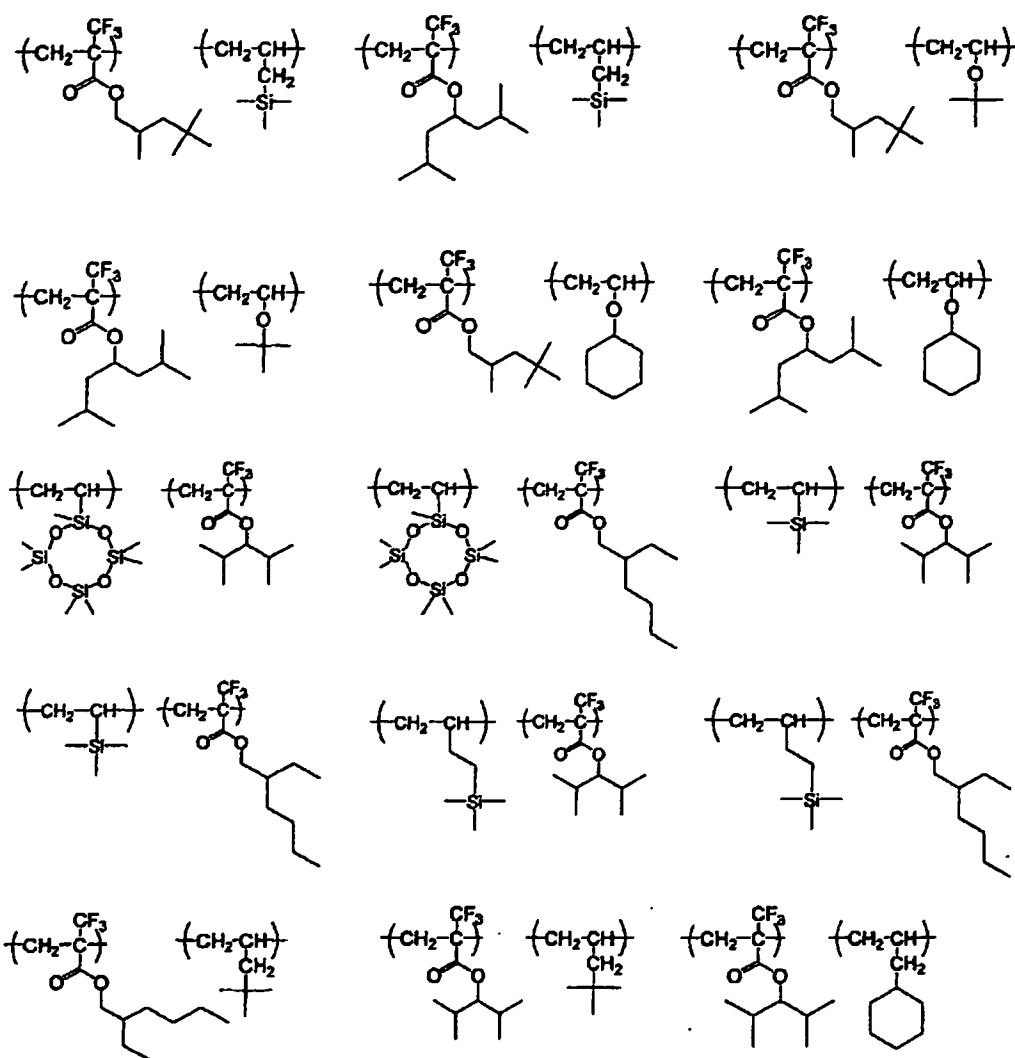
具有環形矽氧烷結構之 R₄ 基較佳為具有 3-20C 環形矽氧烷結構之基。

L₆ 之二價鍵聯基較佳為伸烷基（更佳為 1-5C 伸烷基）或氧基 (-O-)。

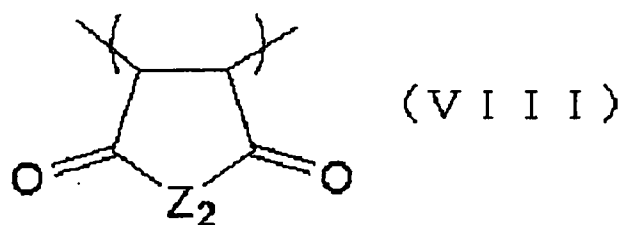
以下描述具有由式 (Ia) 表示之重複單元的樹脂 (D) 之實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。







樹脂 (D) 可進一步具有由下式 (VIII) 表示之重複單元。



在式 (VIII) 中， Z_2 表示 $-O-$ 或 $-N(R_{41})-$ 。 R_{41} 表示氫原子、烷基或 $-OSO_2-R_{42}$ 。 R_{42} 表示烷基、環烷基或樟腦殘基。 R_{41} 與 R_{42} 之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

其較佳為樹脂 (D) 對酸安定且不溶於鹼顯影劑。此外樹脂 (D) 較佳為一種可溶於負型顯影劑之樹脂。

特定言之，由不僅對酸之安定性與在鹼顯影劑中之不

溶性，亦及浸漬液體之跟隨力的觀點，其較佳為樹脂(D)不具有鹼溶性基、或因酸或鹼之作用可增加其在顯影劑中溶解度之基。

在樹脂(D)中，具有鹼溶性基之重複單元、與因酸與鹼之作用可增加在顯影劑中溶解度之基的重複單元之總和組成樹脂(D)之全部重複單元之不高於20莫耳%為適當的，較佳為0至10莫耳%，更佳為0至5莫耳%。

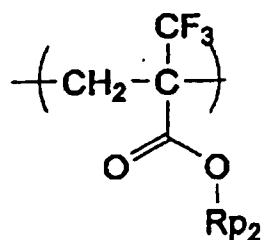
此外樹脂(D)中親水性極性基之存在趨於降低浸漬液體之跟隨力，所以較佳為樹脂(D)無選自羥基、烷二醇、醚、或砜基之極性基。

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

(y)因鹼(鹼顯影劑)之作用可分解及增加在鹼顯影劑中溶解度之基的實例包括內酯基、酯基、磺醯胺基、酸酐、與酸醯亞胺基。

(z)因酸之作用可分解及增加在顯影劑中溶解度之基的實例包括如酸可分解樹脂(A)之說明中所列酸可分解基之相同基。

另一方面，相較於樹脂(A)中之酸可分解基，由下式(pA-c)表示之重複單元因酸之作用不進行分解或進行極輕微之分解，所以將其分解力視為實質上等於零。



(pA-c)

在式 (pA-c) 中，Rp₂ 表示具有鍵結於式中氧原子之三級碳原子的烴基。

在樹脂 (D) 含矽原子時，矽含量較佳為樹脂 (D) 之分子量的 2 至 50 質量%，更佳為 2 至 30 質量%。含矽原子重複單元之比例相對組成樹脂 (D) 之全部重複單元較佳為 10 至 100 質量%，更佳為 20 至 100 質量%。

在樹脂 (D) 含氟原子時，氟含量較佳為樹脂 (D) 之分子量的 5 至 80 質量%，更佳為 10 至 80 質量%。含氟原子重複單元之比例相對組成樹脂 (D) 之全部重複單元較佳為 10 至 100 質量%，而且更佳為 30 至 100 質量%。

樹脂 (D) 之重量平均分子量按聚苯乙烯換算而計算較佳為 1,000 至 100,000，更佳為 1,000 至 50,000，進一步較佳為 2,000 至 15,000。

其通常使用多分散性（分子量分布）為 1 至 5 之樹脂 (D)，而且其多分散性較佳為 1 至 3，更佳為 1 至 2，特佳為 1 至 1.7。多分散性值越小則粗度品質越佳。

樹脂 (D) 中之殘餘單體含量較佳為 0 至 10 質量%，更佳為 0 至 5 質量%，進一步較佳為 0 至 1 質量%。由解析度、光阻外形及光阻側壁粗度之觀點，分子量分布（M_w/M_n

，亦稱為多分散性）較佳為 1 至 5 之範圍，更佳為 1 至 3 之範圍，進一步較佳為 1 至 1.5 之範圍。

樹脂 (D) 混合負型顯影用光阻組成物之量按光阻組成物中之總固體計較佳為 0.1 至 5 質量%，更佳為 0.2 至 3.0 質量%，進一步較佳為 0.3 至 2.0 質量%。

與酸可分解樹脂 (A) 相同，當然樹脂 (D) 之雜質（如金屬）含量最小，此外較佳為將樹脂 (D) 中單體殘渣與寡聚物成分之總含量降至指定值，例如藉 HPLC 測量為 0.1 質量% 或更小。藉此降低可進一步改良光阻之敏感度、解析度、方法一致性、及圖案形狀，此外可得到不帶有外來物質、隨時間經過敏感度退化之光阻。

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

聚合反應較佳為在惰氣大氣（如氮或氬）下進行。聚合係使用市售自由基引發劑（例如偶氮型引發劑或過氧化物）作為自由基引發劑而引發。自由基引發劑較佳為偶氮型引發劑，而且更特別是具有酯基、氰基或羧基之偶氮型引發劑。此較佳偶氮型引發劑之實例包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、與 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸）二甲酯。反應物種之濃度通常為 5 至 50 質量%，較佳為 30 至 50 質量%，及反應溫度通常為 10℃ 至 150℃，較佳為 30℃ 至 120℃，更佳為 60℃ 至 100℃。

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

至於用於自聚合物溶液沉澱或再沉澱操作之溶劑（沉澱或再沉澱溶劑），其可使用任何溶劑，只要其為聚合物之不良溶劑。用於此操作之溶劑可依照聚合物之種類適當地選自以下不良溶劑。特別地，不良溶劑包括烴（如脂族

烴，包括戊烷、己烷、庚烷、與辛烷；脂環烴，包括環己烷與甲基環己烷；及芳族烴，包括苯、甲苯與二甲苯）；鹵化烴（如脂族鹵化烴，包括二氯甲烷、氯仿與四氯化碳；及鹵化芳族烴，包括氯苯與二氯苯）；硝基化合物（如硝基甲烷與硝基乙烷）；腈（如乙腈與苯甲腈）；醚（如線形醚，包括二乙醚、二異丙醚與二甲氧基乙烷；及環形醚，包括四氫呋喃與二噁烷）；酮（如丙酮、甲乙酮與二異丁酮）；酯（如乙酸乙酯與乙酸丁酯）；碳酸酯（如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、與碳酸仲丙酯）；醇（如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、與丁醇）；羧酸（如乙酸）；水；及含上列溶劑之混合溶劑。這些溶劑中，至少含醇（特別是甲醇）或水之溶劑為較佳之沉澱或再沉澱溶劑。在此至少含烴之混合溶劑中，醇（特別是甲醇）對其他溶劑（例如酯，如乙酸乙酯，醚，如四氫呋喃）在 25℃ 之體積比例，醇/其他溶劑比例，較佳為 10/90 至 99/1 之級數，更佳為 30/70 至 98/2 之級數，進一步較佳為 50/50 至 97/3 之級數。

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

用於將聚合物溶液進料至沉澱或再沉澱溶劑（不良溶劑）中之噴嘴口較佳為 4 毫米 ϕ 或更小（例如 0.2 至 4 毫米 ϕ ）。將聚合物溶液進料至（滴入）不良溶劑中之線性速度

爲例如 0.1 至 10 米/秒，較佳爲 0.3 至 5 米/秒之級數。

沉澱或再沉澱較佳爲攪拌進行。可用於攪拌之攪拌輪葉的實例包括桌渦輪、扇渦輪（包括槳）、彎曲輪葉渦輪、箭羽渦輪、Phaudler 型輪葉、Bullmargin 型輪葉、有角度輪葉扇渦輪、推進器、多段型輪葉、錨型（馬蹄型）輪葉、閘型輪葉、雙帶型輪葉、及螺絲。其較佳爲在聚合物溶液進料結束後將攪拌持續又 10 分鐘或更久，特別是 20 分鐘或更久。在攪拌時間不足時，其發生聚合物顆粒中之單體含量無法適當地降低之情形。除了使用攪拌輪葉，聚合物溶液與不良溶劑可使用線上混合器混合在一起。

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

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

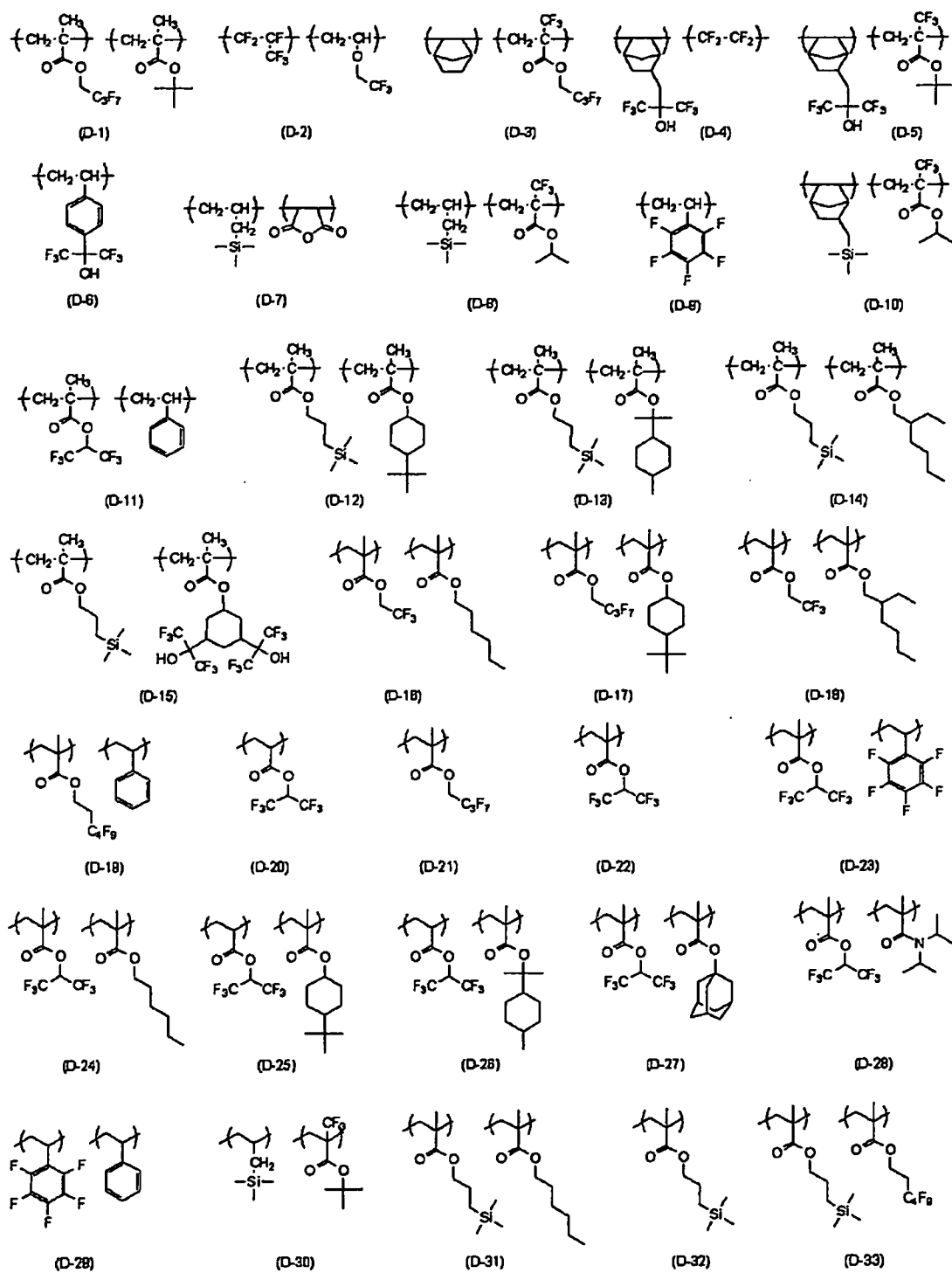
此外樹脂一旦沉澱且自其溶液分離即可再度溶於溶劑中，及接觸其中樹脂難溶或不溶之溶劑。

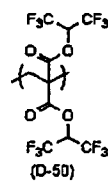
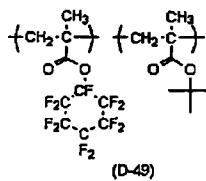
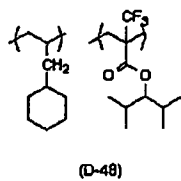
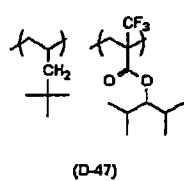
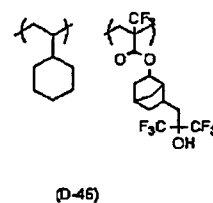
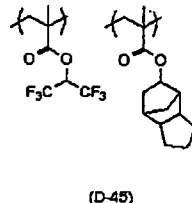
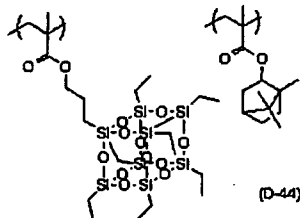
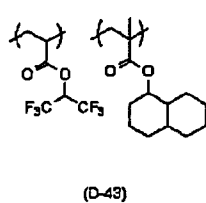
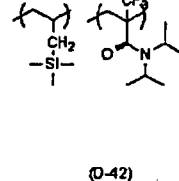
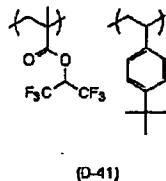
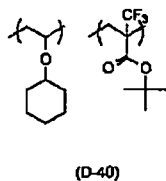
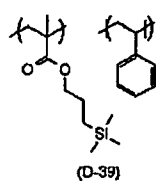
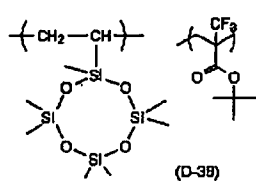
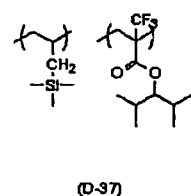
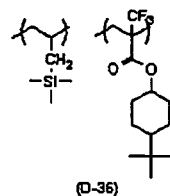
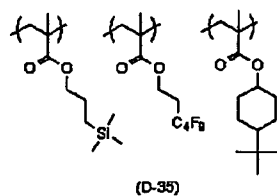
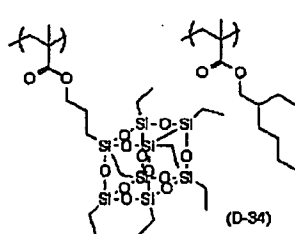
更特別地，採用一種包括在自由基聚合反應結束後，使反應溶液接觸其中製造之聚合物難溶或不溶的溶劑，因

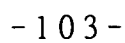
而將聚合物沉澱成樹脂（方法步驟 a），將樹脂自溶液分離（方法步驟 b），藉由將樹脂再度溶於溶劑中而製備樹脂溶液 A（方法步驟 c），使樹脂溶液 A 接觸其中樹脂難溶或不溶之溶劑，其體積小於樹脂溶液 A 之體積的 10 倍，較佳為不高於 5 倍，因而將樹脂成固體（方法步驟 d），及將沉澱樹脂自所得溶液分離（方法步驟 e）之方法，為可接受的。

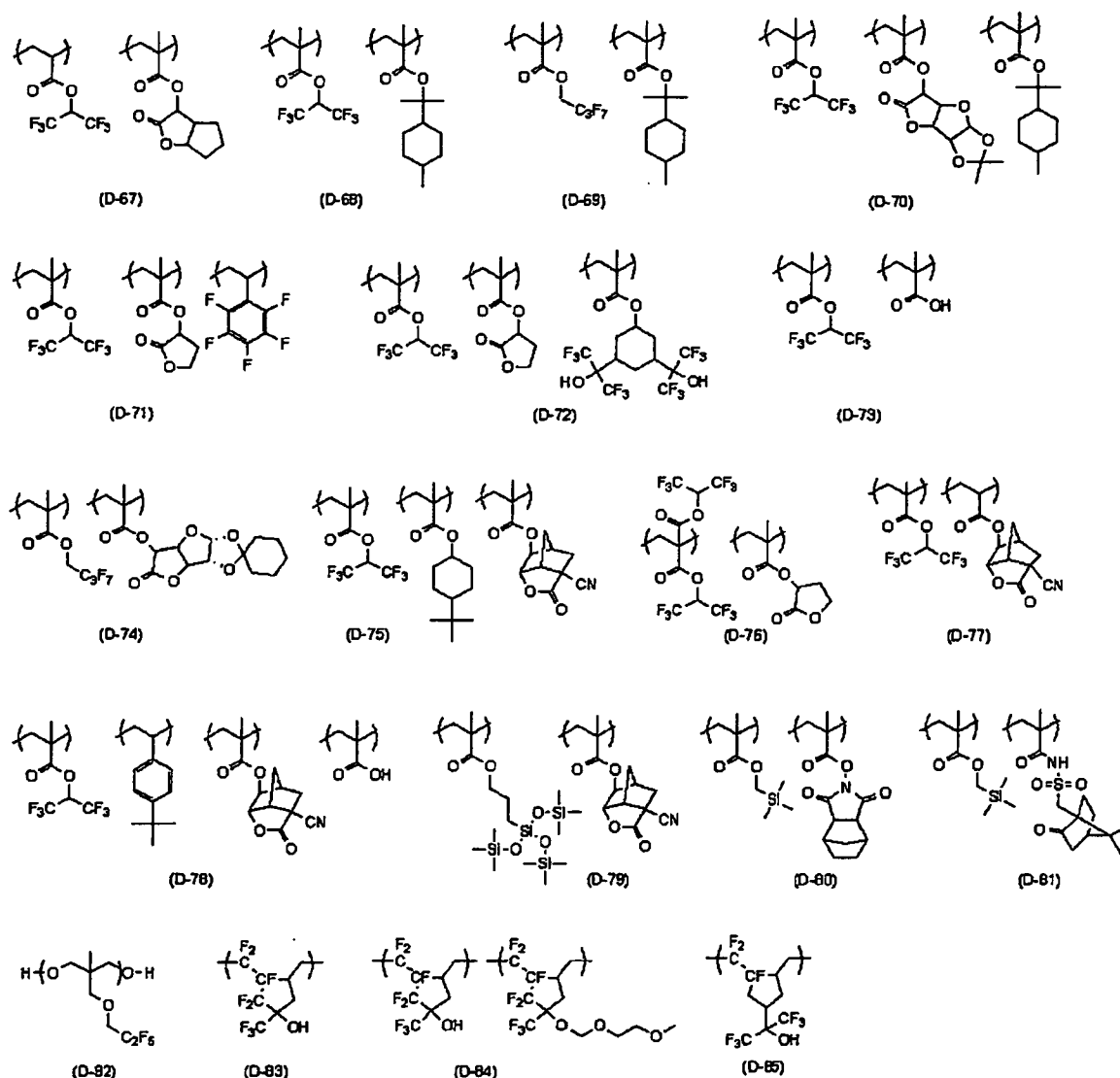
在製備樹脂溶液 A 時使用之溶劑可為類似用於溶解聚合反應用單體之溶劑的溶劑，而且其可與用於聚合反應之溶劑相同或不同。

以下描述樹脂 (D) 之實例，但是這些實例不應視為限制本發明之範圍。





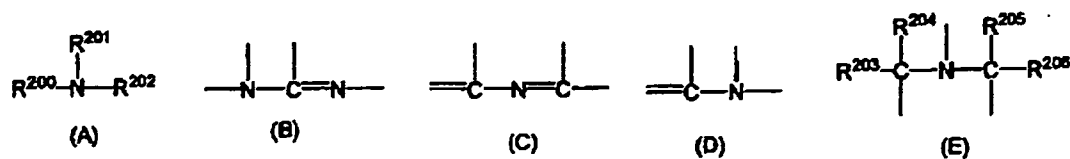




(E) 鹼性化合物

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

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



在式(A)至(E)中， R^{200} 、 R^{201} 與 R^{202} 可為相同或不同，而且其各表示氫原子、烷基（較佳為1-20C烷基）、環

烷基（較佳為 3-20C 環烷基）、或芳基（含 6 至 20 個碳原子）。在此 R^{201} 與 R^{202} 可彼此組合形成環。

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

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

式 (A) 至 (E) 中之烷基較佳為未取代烷基。

較佳鹼性化合物之實例包括胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與哌啶。更佳化合物之實例包括具有咪啶結構、二氮雙環結構、氫氧化鎢鹽結構、羧酸鎢鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、與吡啶結構之化合物；具有羥基及/或醚鍵聯之烷基胺衍生物；及具有羥基及/或醚鍵聯之苯胺衍生物。

具有咪啶結構之化合物的實例包括咪啶、2,4,5-三苯基咪啶與苯并咪啶。具有二氮雙環結構之化合物的實例包括 1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯與 1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯。具有氫氧化鎢鹽結構之化合物的實例包括氫氧化三芳基鎢、氫氧化苯醯基鎢、與具有 2-氧烷基之氫氧化鎢，而且特別地，其包括氫氧化三苯鎢、氫氧化參（第三丁基苯基）鎢、氫氧化雙（第三丁基苯基）鎢、氫氧化苯醯基噻吩鹽、與氫氧化 2-氧丙基噻吩鹽）。具有羧酸鎢鹽結構之化合物為一種具有對應以羧酸基取代具有氫氧化鎢鹽結構之化合物的陰離子部分之結構（實例包括乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基

）的化合物。具有三烷基胺結構之化合物的實例包括三（正丁）胺與三（正辛）胺。苯胺化合物之實例包括 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、與 N,N-二己基苯胺。具有羥基及/或醚鍵聯之烷基胺衍生物的實例包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、與參（甲氧基乙氧基乙基）胺。具有羥基及/或醚鍵聯之苯胺衍生物的實例為 N,N-雙（羥基乙基）苯胺。

這些鹼性化合物可單獨或如其二或更多種之組合使用。

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

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

(F)界面活性劑

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

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

含至少一個氟原子及/或至少一個矽原子之界面活性劑的實例包括揭示於 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2000-277862 號專利、及美國專利第 5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511、5,824,451 號之界面活性劑。此外亦可直接使用以下之市售界面活性劑。

可使用之市售界面活性劑的實例包括含氟及/或矽界面活性劑，如 EFTOP EF301 與 EF303(Shin-Akita Kasei K.K. 製造)，Florad FC430、431 與 4430 (Sumitomo 3M, Inc. 製造)，Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F117、F120、與 R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)，Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製造)，Troysol S-366 (Troy Chemical Industries, Inc. 製造)，GF-300 與 GF-150 (Toagosei Co., Ltd. 製造)，Surflon S-393 (Seimi Chemical Co., Ltd. 製造)，EFTOP EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、與 EF601 (JEMCO Inc. 製造)，PF636、PF656、PF6320、與

PF6520 (OMNOVA Solutions Inc.製造) , 及 FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、與 222D (NEOS 製造) 。此外可使用有機矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造) 作為含矽界面活性劑。

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

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

此型市售界面活性劑之實例包括 Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、與 F-472(Dainippon Ink & Chemicals,

Inc.製造)。此型界面活性劑之額外實例包括含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與聚（氧伸烷基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物、及含 C_3F_7 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、聚（氧伸乙基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與聚（氧伸丙基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物。

或者亦可使用含氟及/或矽原子之界面活性劑以外之界面活性劑。此界面活性劑之實例包括非離子性界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚（例如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚、聚氧伸乙基油基醚）、聚氧伸乙基烷基芳基醚（例如聚氧伸乙基辛基酚醚、聚氧伸乙基壬基酚醚）、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物、山梨醇酐脂肪酸酯（例如山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯）、及聚氧伸乙基山梨醇酐脂肪酸酯（例如聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三油酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三硬脂酸酯）。

這些界面活性劑可單獨或如其二或更多種之組合使用。

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

(G)羧酸之鎘鹽

用於本發明之光阻組成物可進一步含(G)羧酸之鎘鹽。此羧酸之鎘鹽(G)的實例包括羧酸鎘鹽、羧酸碘鹽與羧酸鉍鹽。這些鎘鹽中特佳為碘鹽與鎘鹽。此外較佳為用於本發明之羧酸鎘鹽(G)的羧酸殘基中不存在芳族基或碳-碳雙鍵。至於(G)之陰離子部分，1-30C直鏈與分枝烷基羧酸陰離子、及單核或多核環烷基羧酸陰離子特別適合。這些陰離子中，其烷基經氟原子部分地或完全地取代之羧酸陰離子優於其他。此外烷鏈可含氧原子。將具有此羧酸陰離子之鎘鹽併入光阻組成物可確保對220奈米或更短之光的透明度，而且可增加敏感度與解析度、及疏密偏差與曝光範圍之改良。

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

上列羧酸鎘鹽(G)可藉由在合適溶劑中將氫氧化鎘鹽(如氫氧化鎘、氫氧化銻或氫氧化鉍)及羧酸與氧化銀反應而合成。

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

(H)其他添加劑

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

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

具有羧基之脂環或脂族化合物的實例包括具有類固醇結構之羧酸衍生物（如膽酸、去氧膽酸與石膽酸）、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、與環己烷二羧酸，但是其不限於上列化合物。

[實例]

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

合成例 1（樹脂(D20)之合成）

將 47.2 克之丙烯酸六氟異丙酯（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之產品）溶於丙二醇一甲醚乙酸酯，因而製備 170 克固體濃度為 20%之溶液。對此溶液加入 8 莫耳%（3.68 克）之聚合引發劑 V-601（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之產品）。在氮大氣中將所得溶液經 4 小時逐滴加入 20.0 克加熱至 80℃ 之丙二醇一甲醚乙酸酯。在逐滴加入結束後將反應溶液攪拌 2 小時，因而得到反應溶液 (1)。在反應結束後將反應溶液 (1)冷卻至室溫，然後逐滴加

入大於 20 倍量之 8:1 甲醇-水溶劑混合物。藉傾析收集如此分離之油狀化合物而產生 24.1 克之意圖樹脂 (D20)。

樹脂 (D20) 藉 GPC 測量且按標準品聚苯乙烯換算而計算之重量平均分子量為 7,600，及樹脂 (D20) 之多分散性 (M_w/M_n) 為 1.6。

以如上之類似方式合成用於實例之成分 (D) 的其他樹脂。在此作為成分 (D) 而合成之樹脂的結構係與前示作為樹脂 (D) 之實例相同。用於各實例之樹脂 (D) 的結構單元間比例 (莫耳比)、重量平均分子量、及多分散性歸納於表 1。

表 1

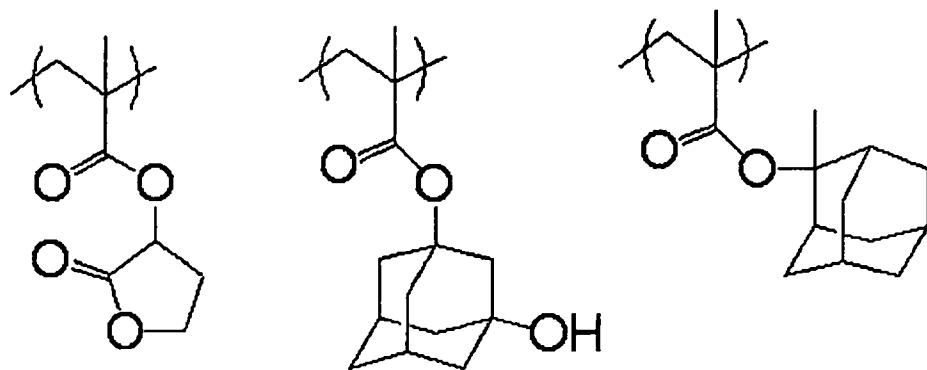
樹脂(D)			
化合物代碼	Mw	Mw/Mn	結構單元間比例 (莫耳比)
D-8	5,500	1.5	50/50
D-11	7,500	1.62	60/40
D-14	11,000	2	80/20
D-15	9,000	1.65	30/70
D-20	7,600	1.6	100
D-25	15,000	1.8	50/50
D-30	8,000	1.9	50/50
D-60	12,000	1.95	50/10/40
D-74	8,000	1.75	40/60

合成例 2 (樹脂 (A1) 之合成)

在氮流中將 20 克丙二醇一甲醚乙酸酯與丙二醇一甲醚之 6:4 (質量比) 溶劑混合物置於三頸燒瓶中且加熱至 80℃ (溶劑 1)。將由比例為 40:25:35 莫耳比之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯、羥基金剛烷甲基丙烯酸與甲基丙烯酸 2-甲基

-2-金剛烷酯組成之單體混合物加入丙二醇一甲醚乙酸酯與丙二醇一甲醚之 6:4 (質量比) 溶劑混合物，因而製備 22 質量%單體溶液 (200 克)。此外將引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之產品) 以按全部單體計為 8 莫耳%之量加入單體溶液且溶解。將所得溶液經 6 小時逐滴加入溶劑 1。在逐滴加入結束後，將反應在 80℃ 反應持續又 2 小時。將所得反應溶液靜置以冷卻。然後將反應溶液倒入 1,800 毫升之己烷與 200 毫升之乙酸乙酯的混合物中，及濾除如此沉澱之粉狀物質且乾燥，因而產生 37 克之樹脂 (A1)。如此得到之樹脂 (A1) 的重量平均分子量按標準品聚苯乙烯換算而計算為 5,500，及樹脂 (A1) 之多分散性 (M_w/M_n) 為 1.65。

(A1)



以類似以上之方式合成樹脂 (A2) 至 (A8)。

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

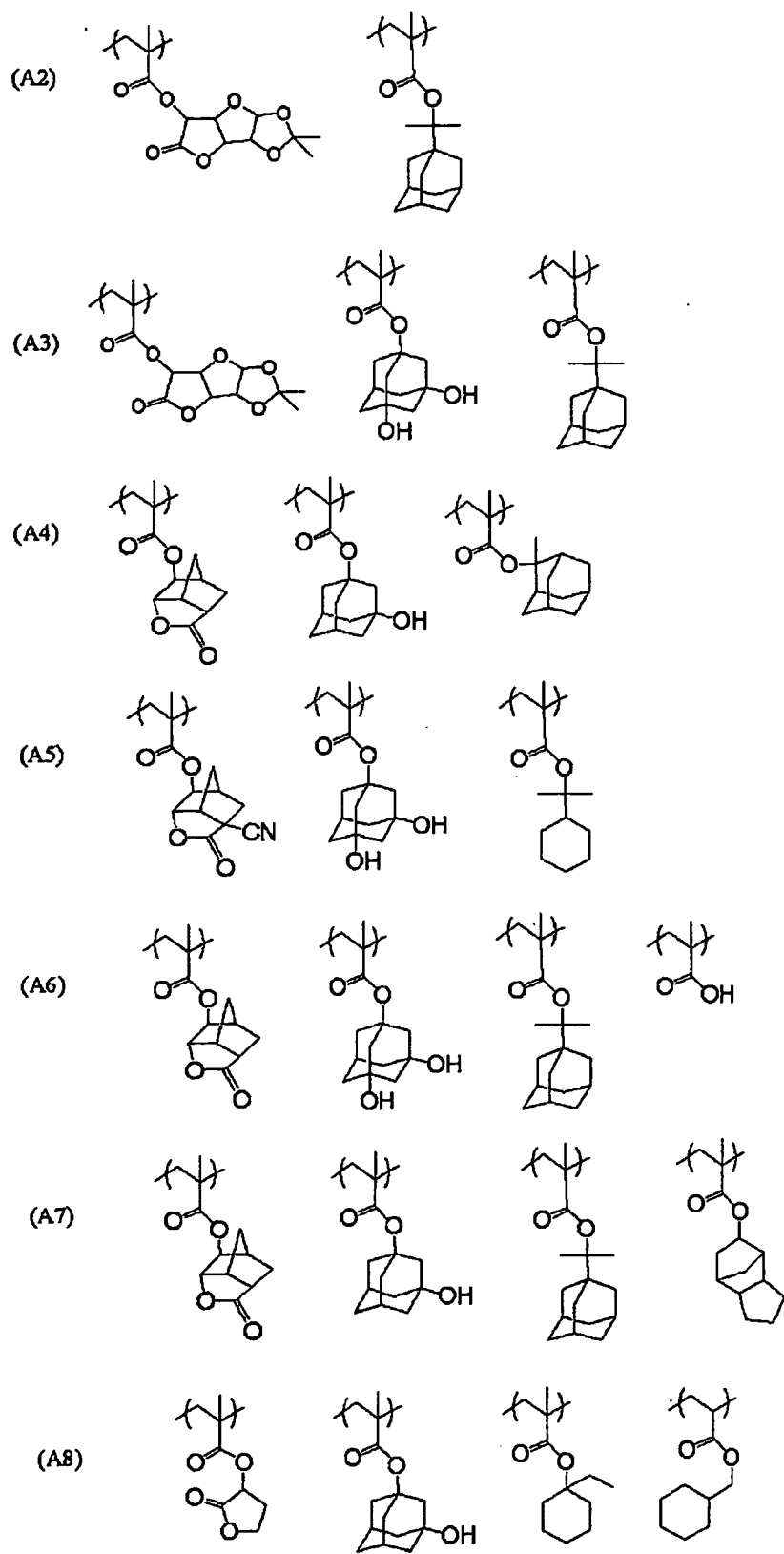


表 2

樹脂(A)			
化合物代碼	Mw	Mw/Mn	結構單元間比例（莫耳比）
A1	5,500	1.65	40/25/35
A2	9,500	1.65	45/55
A3	5,500	1.65	55/5/40
A4	8,200	1.68	55/5/40
A5	4,000	1.71	35/20/45
A6	8,500	1.85	40/20/30/10
A7	13,500	1.75	40/5/45/10
A8	5,500	1.65	40/10/40/10

<光阻組成物之製備>

光阻組成物 Ra1 至 Ra10、Ra1'、Ra6'、與 Rb1 係藉由將其各成分組合溶於其各溶劑，如以下表 3 所示，及使各所得溶液通過孔度為 0.05 微米之聚乙烯過濾器而製備。

表 3

光阻組成物	產酸劑 (質量份)	樹脂(A) (質量份)	樹脂(D) (質量份)	鹼性化合物 (質量份)	界面活性劑 (100 ppm)	溶劑 (重量比例)	固體濃度 (質量%)
Ra1	z62 (5)	A1 (93.10)	D-8 (1.40)	N-1 (0.50)	W-4	SL-1/SL-2 (70/30)	5.3
Ra2	z57 (5)	A2 (94.45)	未混合	N-1 (0.55)	W-4	SL-1/SL-2 (70/30)	5.3
Ra3	z59 (3.2)	A3 (90.20)	D-11 (4.30)	N-1 (0.50)	W-4	SL-1/SL-2 (70/30)	5.3
Ra4	z74 (4.5)	A4 (93.30)	D-14 (3.00)	N-2 (0.50)	W-3	SL-1/SL-2 (60/40)	7.5
Ra5	z76 (6.5)	A5 (93.35)	D-15 (1.70)	N-2 (0.45)	W-2	SL-1/SL-2 (90/10)	5.3
Ra6	z16 (5.0)	A6 (91.00)	D-20 (2.00)	N-1 (0.50)	W-1	SL-1/SL-2 (80/20)	5.3
Ra7	z17 (4.5)	A1 (89.65)	D-25 (5.00)	N-3 (0.35)	W-3	SL-1 (100)	5.3
Ra8	z53 (4.0)	A7 (94.42)	D-30 (0.80)	N-2 (0.28)	W-2	SL-2 (100)	5.7
Ra9	z8/z46 (6.3/0.8)	A7 (94.50)	D-60 (0.30)	N-3 (0.40)	W-4	SL-1/SL-2 (50/50)	5.7
Ra10	z63 (4.8)	A8 (92.70)	D-74 (0.50)	N-1 (0.50)	W-4	SL-1/SL-2 (70/30)	3.7
Ra1'	z62 (5)	A1 (93.10)	D-8 (1.40)	N-1 (0.50)	W-4	SL-1/SL-2 (70/30)	7.5
Ra6'	z16 (5.0)	A6 (91.00)	D-20 (2.00)	N-1 (0.50)	W-1	SL-1/SL-2 (80/20)	7.5
Rb1	z20 (5.0)	A6 (91.50)	未混合	N-1 (0.50)	W-1	SL-1/SL-2 (80/20)	7.5

表 3 中之符號各表示以下化合物。

N-1: N,N-二苯基苯胺

N-2: 二氮二環[4.3.0]壬烯

N-3: 4-二甲胺基吡啶

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

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

W-3: 聚矽氧烷聚合物 KP-341 (矽界面活性劑, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)

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

SL-1: 丙二醇一甲醚乙酸酯

SL-2: 丙二醇一甲醚

依照下述方法, 使用如此製備之光阻組成物進行評估

實例 1 (負型顯影)

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品) 塗布在矽晶圓表面上, 及在 205℃ 烘烤 60 秒, 因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物 Ra1, 及在 120℃ 烘烤 60 秒, 因而形成 150 奈米厚光阻膜。使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光, 其中使用純水作為浸漬液體, 及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i (ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器

。在曝光後將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉，因而去除殘留在晶圓上之水。然後使晶圓連續地接受在 120℃ 加熱 60 秒、使用乙酸丁酯（負型顯影劑）之顯影（負型顯影）經 60 秒、以 1-己醇洗滌、及以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此形成 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案。

實例 2 至 10 及比較例 1（負型顯影及改變光阻組成物）

以如實例 1 之相同方式形成 80 奈米 (1:1) 線與間隙圖案，除了將光阻組成物各改成 Ra2 至 Ra10 與 Rb1。然而在實例 10 中，光阻膜厚度為 100 奈米。

比較例 2（僅正型顯影）

將有機抗反射膜 ARC29A (Nissan Chemical Industries, Ltd. 之產品) 塗布在矽晶圓表面上，及在 205℃ 烘烤 60 秒，因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物 Ra1，及在 120℃ 烘烤 60 秒，因而形成 150 奈米厚光阻膜。使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光，其中使用純水作為浸漬液體，及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i (ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器。在曝光後將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉，因而去除殘留在晶圓上之水。然後使晶圓連續地接受在 120℃ 加熱 60 秒、使用 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液（正型顯影劑）之顯影（正型顯影）經 60 秒、以純水洗滌、及以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此形成 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案。

實例 11（組合使用負型顯影與正型顯影）

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品)塗布在矽晶圓表面上，及在 205℃ 烘烤 60 秒，因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物 Ra1，及在 120℃ 烘烤 60 秒，因而形成 150 奈米厚光阻膜。使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光，其中使用純水作為浸漬液體，及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i (ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器。在曝光後將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉，因而去除殘留在其上之水，及進一步在 120℃ 加熱 60 秒。然後使晶圓接受使用 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液 (正型顯影劑) 之顯影 (正型顯影) 經 60 秒、及進一步以純水洗滌。如此形成節距為 320 奈米及線寬為 240 奈米之圖案。其次使所得晶圓接受使用乙酸丁酯 (負型顯影劑) 之顯影 (負型顯影) 經 60 秒、進一步以 1-己醇洗滌、然後以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此得到 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案。

實例 12 (組合使用負型顯影與正型顯影)

將有機抗反射膜 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd.之產品)塗布在矽晶圓表面上，及在 205℃ 烘烤 60 秒，因而形成 78 奈米厚抗反射膜。在此膜上旋塗光阻組成物 Ra1，及在 120℃ 烘烤 60 秒，因而形成 150 奈米厚光阻膜。使如此得到之晶圓經圖案形成用光罩接受浸漬曝光，其中使用純水作為浸漬液體，及使用裝有 NA=0.85 之透鏡的 PAS5500/1250i (ASML 製造) 作為 ArF 準分子雷射掃描器

。在曝光後將晶圓以 2,000 rpm 之轉速旋轉，因而去除殘留在其上之水，及進一步在 120℃ 加熱 60 秒。然後使晶圓接受使用乙酸丁酯（負型顯影劑）之顯影（負型顯影）經 60 秒、進一步以 1-己醇洗滌、然後以 4,000 rpm 之轉速旋轉 30 秒。如此形成節距為 320 奈米及線寬為 240 奈米之圖案。其次使所得晶圓接受使用 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液（正型顯影劑）之顯影（正型顯影）經 60 秒、及進一步以純水洗滌。如此得到 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案。實例 13 至 23（負型顯影及改變光阻組成物）

以如實例 1 之相同方式形成 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案，除了將光阻組成物、負型顯影劑與負型顯影用洗滌液之組合改成表 4 所示之各組合。

浮渣之評估

對於在各實例 1 至 23 及比較例 1 與 2 得到之 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案，在臨界尺寸掃描電子顯微鏡（S-9260，Hitachi Ltd. 製造）下觀察線圖案與間隙區域之上表面。將完全未觀察到光阻殘渣之情形評為 A，將幾乎未觀察到光阻殘渣之情形評為 B，將觀察到少量光阻殘渣之情形評為 C，及將觀察到大量光阻殘渣之情形評為 D。所得結果示於表 4。

線緣粗度 (LER) 之評估

在臨界尺寸掃描電子顯微鏡（S-9260，Hitachi Ltd. 製造）下觀察在各實例 1 至 23 及比較例 1 與 2 得到之 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案，而且在 2 微米邊緣段上之 50

個不同處，檢視 80 奈米線圖案沿邊緣應在之基線的長度方向距其邊緣之距離。由這些距離測量測定標準差，及進一步計算 3σ 。如此計算之值越小則性能越佳。所得結果示於表 4。

線寬面內均勻性之評估

藉臨界尺寸掃描電子顯微鏡 (S-9260, Hitachi Ltd. 製造)，在間隔 2 毫米之 50 處測量在各實例 1 至 23 及比較例 1 與 2 得到之 80 奈米 (1:1) 線與間隙光阻圖案之線寬。由這些測量值測定標準差，及進一步計算 3σ 。如此計算之值越小則性能越佳。所得結果示於表 4。

相對水之後傾接觸角之評估

將表 3 所示之各光阻組成物藉旋塗器塗布至矽晶圓表面，及藉由在 120℃ 加熱板上加熱 60 秒而乾燥其中使用之塗料溶劑。如此形成厚 150 奈米之光阻膜。以 Kyowa Interface Science Co., Ltd. 製造之接觸角計 DM500 測量各光阻膜相對純水之接觸角。測量係在溫度為 25℃ 及濕度為 50% 之條件下進行。

水之跟隨力之評估

將製備之負型光阻組成物塗布於矽晶圓表面上，及在 120℃ 烘烤 60 秒，因而形成厚 150 奈米之光阻膜。然後如第 4 圖所示，將塗光阻膜晶圓 1 與石英玻璃基板 3 間之空間充填純水 2。在此條件，將石英玻璃基板 3 平行塗光阻膜晶圓 1 之表面移動（掃描），及以肉眼觀察純水跟隨平行移動之狀態。逐漸增加石英玻璃基板 3 之掃描速度直到純

水 2 無法跟隨石英玻璃基板 3 之掃描速度，及其水滴殘留在凹限側。藉由測定此限制掃描速度（單位：毫米/秒）而進行水之跟隨力之評估。此可能限制掃描速度越大則水可跟隨之掃描速度越高，其表示水在光阻膜上具有較佳跟隨力。

表 4

	光阻組成物	負型顯影劑 (重量比例)	負型顯影用洗滌液 (重量比例)	正型顯影	後傾接觸角 (度)	浮渣	LER (奈米)	線寬面內均勻性 (奈米)	水之跟隨力 (毫米/秒)
實例 1	Ra1	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	3.6	5.0	500
實例 2	Ra2	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	70	C	7.2	7.5	300
實例 3	Ra3	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	94	C	6.0	5.9	500
實例 4	Ra4	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	82	A	7.6	4.3	450
實例 5	Ra5	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	72	B	3.8	3.0	300
實例 6	Ra6	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	77	A	3.7	4.7	400
實例 7	Ra7	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	6.1	6.5	500
實例 8	Ra8	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	80	A	3.6	4.6	450
實例 9	Ra9	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	70	B	3.2	3.5	300
實例 10	Ra10	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	71	B	3.1	3.5	300
實例 11	Ra1	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	實行	90	A	4.3	3.9	500
實例 12	Ra1	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	實行	90	A	4.3	4.3	500
實例 13	Ra1	乙酸異戊酯(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	3.3	5.1	500
實例 14	Ra1	甲基異丁基酮(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	4.4	4.3	500
實例 15	Ra1	2-己酮(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	4.2	3.5	500
實例 16	Ra1	正丁醚(100)	1-己醇(100)	未實行	90	A	3.9	4.9	500
實例 17	Ra1'	甲乙酮(100)	癸烷(100)	未實行	90	A	7.7	6.7	500
實例 18	Ra1'	二異丙醚(100)	癸烷(100)	未實行	90	A	7.6	7.4	500
實例 19	Ra1	乙酸丁酯/2-己酮 (80/20)	1-己醇(100)	未實行	90	A	4.2	4.3	500
實例 20	Ra1	乙酸異戊酯/正丁醚 (70/30)	1-己醇(100)	未實行	90	A	4.3	5.1	500
實例 21	Ra1	乙酸異戊酯(100)	2-庚醇(100)	未實行	90	A	3.2	3.8	500
實例 22	Ra1	乙酸異戊酯(100)	癸烷(100)	未實行	90	A	3.3	4.4	500
實例 23	Ra1	乙酸異戊酯(100)	2-庚醇/癸烷 (50/50)	未實行	90	A	3.1	5.1	500
比較例 1	Rb1	乙酸丁酯(100)	1-己醇(100)	未實行	35	D	11.5	11.2	100
比較例 2	Ra6'	未使用	未使用	實行	77	D	10.0	10.1	400

表 4 中之名詞「重量比例」表示以混合狀態使用之兩種有機溶劑（作為負型顯影劑或負型顯影用洗滌液）之間的重量比例。在此僅使用一種有機溶劑作為負型顯影劑或負型顯影用洗滌液之情形的重量比例為 100。另一方面，在比較例 2 中，在負型顯影後不進行負型顯影程序或洗滌程序，但是使用氫氧化四甲銨之水溶液（2.38 質量%）進行正型顯影程序，及在正型顯影後進行使用純水之洗滌程序。

組成用於實例之負型顯影用負型顯影劑及洗滌液之溶劑的蒸氣壓及沸點示於表 5。

表 5

	溶劑名稱	在 20°C 之蒸氣壓(kPa)	沸點(°C)
負型顯影劑	乙酸丁酯	1.2	126
	乙酸異戊酯	0.53	142
	甲基異丁基酮	2.1	117-118
	2-己酮	0.36	126-128
	甲乙酮	10.5	80
	二丙醚	8.33	88-90
	正丁醚	0.64	142
負型顯影用洗滌液	1-己醇	0.13	157
	2-庚醇	0.133	150-160
	癸烷	0.17	174.2

由實例所得結果明顯可知，依照本發明用於負型顯影之光阻組成物可一致地形成高準確度精密圖案，其防止遭受浮渣，降低線緣粗度，及令人滿意之線寬面內均勻性。此外依照本發明用於負型顯影之光阻組成物在浸漬曝光中確保浸漬液體之良好跟隨力亦明顯可知。

依照本發明之圖案形成方法，其可以高精確度形成在顯影後出現之浮渣減少且線緣粗度與線寬面內均勻性改良的圖案。

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

【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示依照目前使用方法，曝光量各對正型顯影及負型顯影之關係的略示圖。

第 2 圖為描述其中使用正型顯影與負型顯影之組合的圖案形成方法之略示圖。

第 3 圖為顯示曝光量對正型顯影及負型顯影之關係的略示圖。

第 4 圖為用於評估水跟隨力之方法的略示圖。

【主要元件符號說明】

[第 1 圖]

- Ⓐ 曝光量
- Ⓑ 正型顯影
- Ⓒ 曝光量
- Ⓓ 負型顯影

[第 2 圖]

- Ⓐ 曝光量
- Ⓑ 以有機溶劑去除之部分
- Ⓒ 以鹼水溶液去除之部分
- Ⓓ 以有機溶劑去除之部分

- ⑤ 以鹼水溶液去除之部分
- ⑥ 以有機溶劑去除之部分
- ⑦ 晶圓上圖案

[第 3 圖]

- ① 影像之空間頻率（光強度分布）
- ② 以負型顯影劑去除之區域
- ③ 以正型顯影劑去除之區域
- ④ 以負型顯影劑去除之區域
- ⑤ 以正型顯影劑去除之區域
- ⑥ 以負型顯影劑去除之區域
- ⑦ 晶圓上圖案

[第 4 圖]

- 1 塗光阻膜晶圓
- 2 純水
- 3 石英玻璃基板

七、申請專利範圍：

1. 一種圖案形成方法，其包含：

(a)以負型顯影用光阻組成物塗覆基板，以形成相對水之後傾接觸角為70度以上之光阻膜之步驟，其中負型顯影用光阻組成物含一種可因酸之作用增加極性的樹脂，及在以光似射線或輻射照射時變成對於為鹼顯影劑之正型顯影劑的溶解度增大且對於含有機溶劑之負型顯影劑的溶解度減少；

(b)將該光阻膜經浸漬介質曝光之步驟；及

(c)以該負型顯影劑實行顯影之步驟，

其中，係使用波長200奈米以下的波長進行曝光。

2. 如申請專利範圍第1項之圖案形成方法，其中

負型顯影用光阻組成物包含：

(A)可因酸之作用增加極性、對於正型顯影劑溶解度增大且對於負型顯影劑溶解度減少的樹脂，

(B)以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，

(C)溶劑，及

(D)具有氟原子或矽原子之至少一者之樹脂。

3. 一種圖案形成方法，其包含：

(a')以負型顯影用光阻組成物塗覆基板以形成光阻膜之步驟，其中光阻組成物含可因酸之作用增加極性的樹脂，及在以光似射線或輻射照射時變成對於為鹼顯影劑之正型顯影劑的溶解度增大且對於含有機溶劑之

負型顯影劑的溶解度減少，

(b)將該光阻膜經浸漬介質曝光之步驟；及

(c)以該負型顯影劑實行顯影之步驟，

其中，係使用波長 200 奈米以下的波長進行曝光，且

該負型顯影用光阻組成物包含：

(A)可因酸之作用增加極性、對於正型顯影劑的溶解度增

大且對於負型顯影劑的溶解度減少的樹脂，

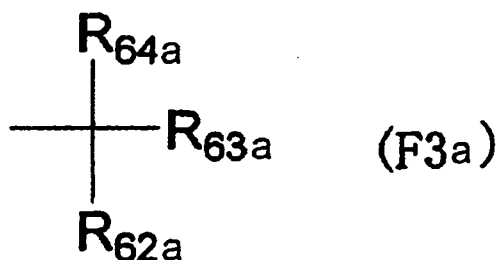
(B)以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，

(C)溶劑，及

(D)具有氟原子或矽原子之至少一者之樹脂。

4.如申請專利範圍第 2 或 3 項之圖案形成方法，其中

樹脂(D)具有由下式(F3a)表示之基：



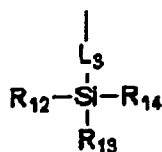
式(F3a)中

R_{62a} 與 R_{63a} 各自獨立地表示至少一個氫原子經氟原子取代之烷基，而且 R_{62a} 與 R_{63a} 可彼此組合形成環，及

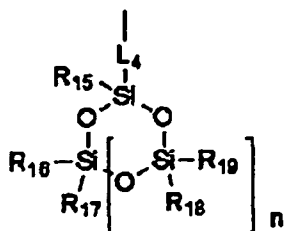
R_{64a} 表示氫原子、氟原子或烷基。

5.如申請專利範圍第 2 或 3 項之圖案形成方法，其中

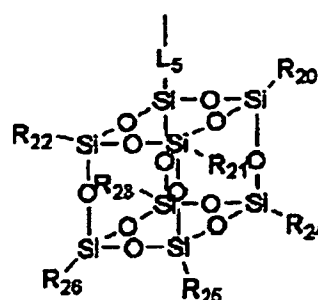
樹脂(D)具有由下式(CS-1)至(CS-3)表示之基：



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

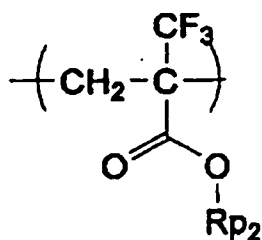
式 (CS-1) 至 (CS-3) 中

R_{12} 至 R_{26} 各自獨立地表示直鏈或分枝烷基或環烷基，

L_3 至 L_5 表示單鍵或二價鍵聯基，及

n 表示 1 至 5 之整數。

6. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之圖案形成方法，其中
使用負型顯影劑實行顯影之步驟 (c) 係使用含有機溶劑的
顯影劑進行顯影的步驟。
7. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之圖案形成方法，其進一步
包含：
(d) 使用正型顯影劑實行顯影的步驟。
8. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之圖案形成方法，其中 (D) 成
份係具有 (x) 鹼溶性基、(y) 因鹼顯影劑的作用而分解且增
大在鹼顯影劑中之溶解度之基、(z) 因酸的作用而分解且
增大相對於鹼顯影劑的溶解度之基及以通式 (pA-c) 表示
之重複單元中之任一者之樹脂，



(pA-c)

式 (pA-c) 中， Rp_2 表示具有鍵結於式中氧原子之三級碳原子的烴基。

9. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之圖案形成方法，其中光阻組成物的 (A) 成份係具有單環或多環之脂環烴結構的樹脂。

10. 如申請專利範圍第 9 項之圖案形成方法，其中光阻組成物的 (A) 成份係進一步具有內酯基。

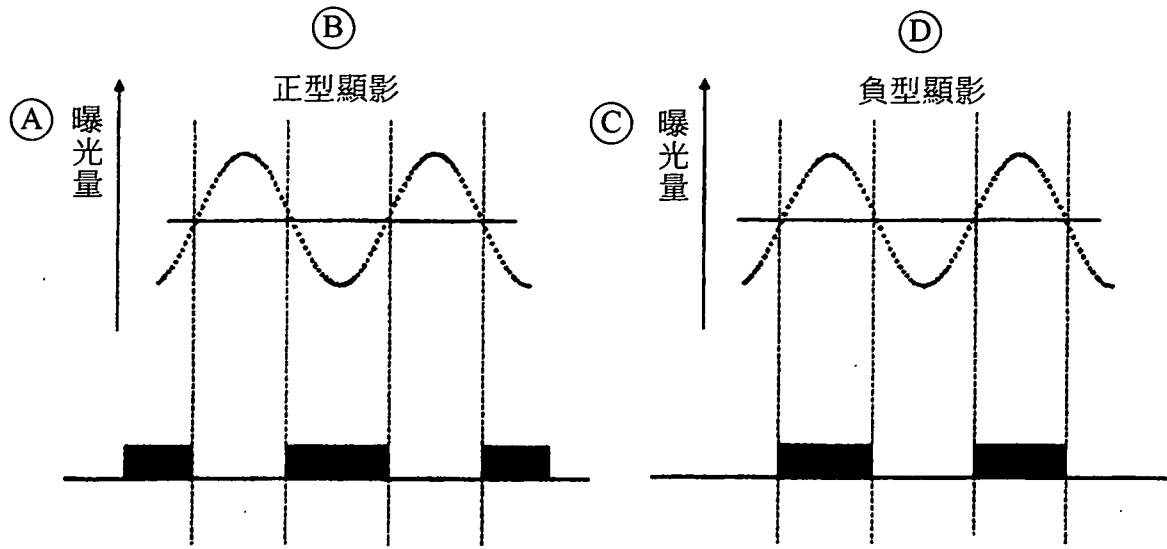
11. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之圖案形成方法，其中負型顯影劑所含有之有機溶劑係選自酮溶劑、酯溶劑或醚溶劑構成群組中之至少一種有機溶劑。

12. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之圖案形成方法，其中負型顯影劑所含有之有機溶劑係乙酸丁酯。

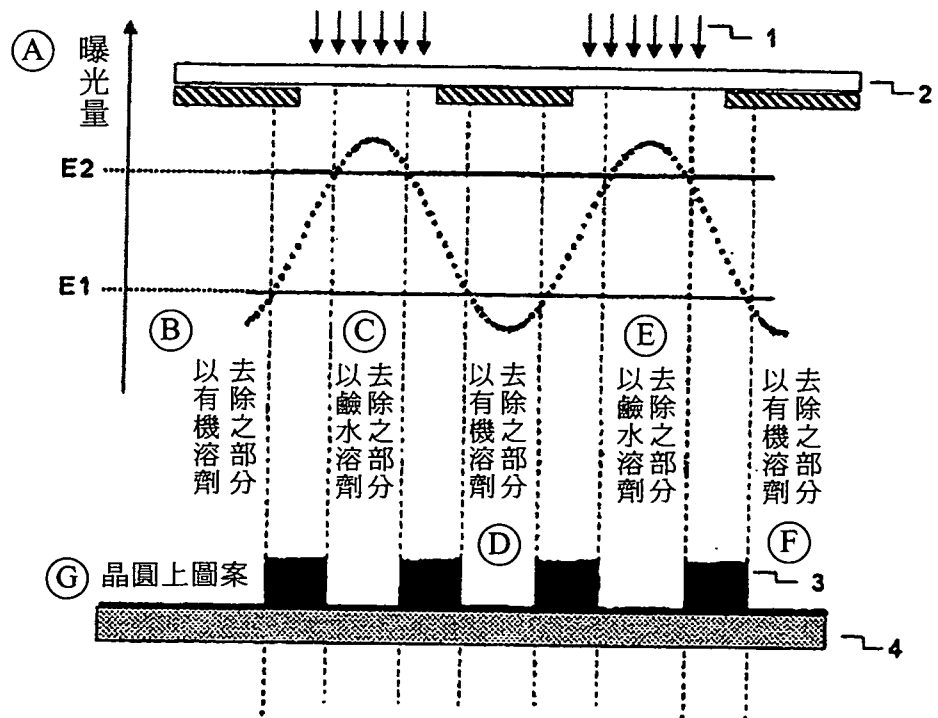
13. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之圖案形成方法，其中浸漬介質為水。

八、圖式：

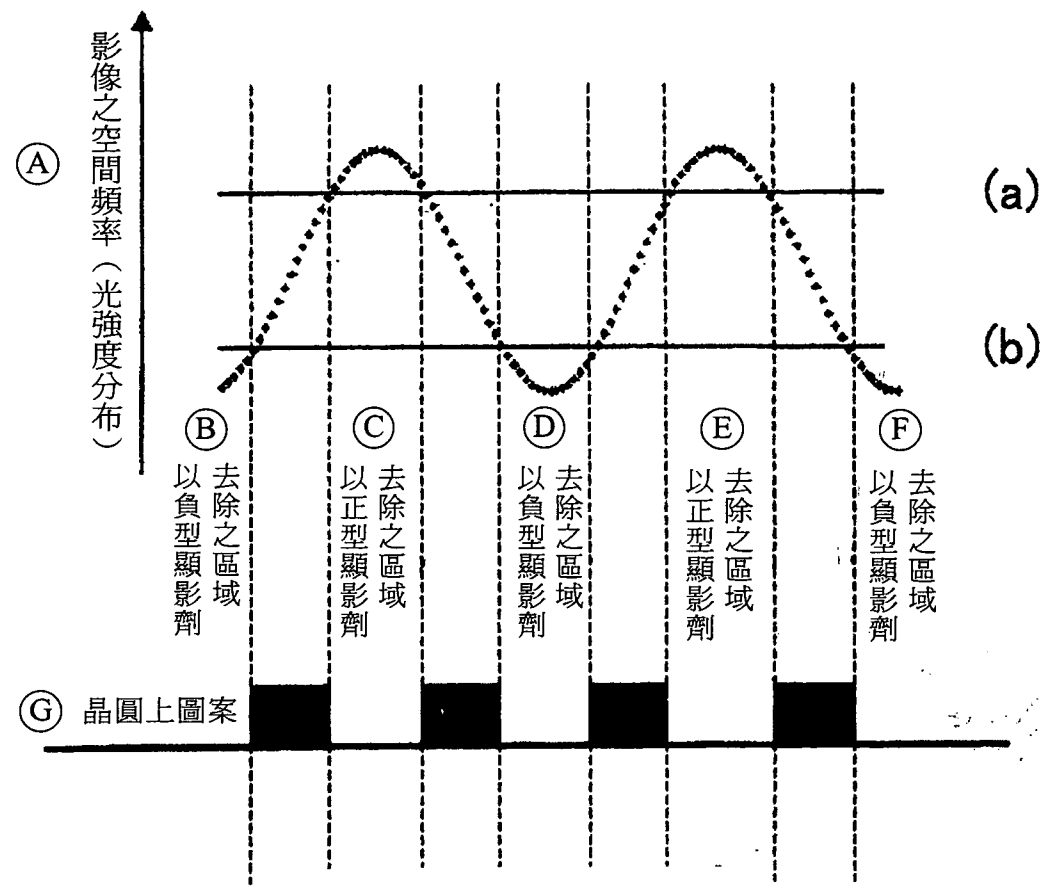
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

