



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201627781 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：104133521

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/40 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)****B05D7/24 (2006.01)****B05D7/02 (2006.01)****B05D5/00 (2006.01)**

(30)優先權：2014/10/14 日本

JP2014-210049

(71)申請人：A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：山本和磨 YAMAMOTO, KAZUMA (JP)；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

光阻圖案處理用組成物及使用其之圖案形成方法

RESIST PATTERN-FORMING COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE
SAME

(57)摘要

本發明提供一種可改良光阻圖案之表面粗糙度的組成物及使用其之圖案形成方法。

一種包含特定含氮化合物、具有磺酸基之陰離子性界面活性劑及水的組成物，以及包含將其應用於顯影後之乾燥光阻圖案的步驟的圖案形成方法。

發明摘要

※ 申請案號：104133521

※ 申請日：104.10.13

※IPC 分類：

G03F7/40(2006.01)H01L21/027(2006.01)B05D7/24(2006.01)B05D7/02(2006.01)B05D5/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻圖案處理用組成物及使用其之圖案形成方法

RESIST PATTERN-FORMING COMPOSITION AND PATTERN
FORMING METHOD USING THE SAME

【中文】

本發明提供一種可改良光阻圖案之表面粗糙度的組成物及使用其之圖案形成方法。

一種包含特定含氮化合物、具有磺酸基之陰離子性界面活性劑及水的組成物，以及包含將其應用於顯影後之乾燥光阻圖案的步驟的圖案形成方法。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻圖案處理用組成物及使用其之圖案形成方法

RESIST PATTERN-FORMING COMPOSITION AND
PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種在半導體的製造製程中用於處理藉由顯影所得到之光阻圖案的光阻圖案處理用組成物。更詳細而言，本發明係關於一種光阻圖案處理用組成物，其在半導體裝置、液晶顯示元件等的平板顯示器(FPD；flat panel display)、彩色濾光片等的製造過程中，藉由將其應用於以光微影(photolithography)所形成的光阻圖案，可改善光阻圖案的形狀；並關於使用其之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】在以大型積體電路(LSI；large-scale integration)等的半導體積體電路、FPD之顯示面板的製造、彩色過濾器、熱位差(thermal head)等的電路基板的製造等為首的廣泛領域中，為了形成細微元件或進行細微加工，從以往就開始使用光微影技術。在光微影法中，為了形成光阻圖案，而使用正型或負型的感光性樹脂組成物。該等感光性樹脂組成物之中，作為正型光阻，廣泛使用例如包含鹼可溶性樹脂與為感光性物質之醌二疊氮化合物的感光性樹脂組成物。

【0003】但是，近幾年，LSI 之高積體化的需求高漲，而要求光阻圖案的細微化。爲了對應這種需求，使用 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、極紫外光(EUV; 13nm)、X 光、電子束等短波長的微影製程(lithography)正趨向實用化。爲了對應這種圖案的細微化，亦要求在細微加工時作爲光阻使用的感光性樹脂組成物具有高解析度。再者，感光性樹脂組成物，除了解析度，亦同時要求感度、圖案形狀、影像尺寸之正確性等的性能的提高。對此，作爲對短波長的放射線具有感光性的高解析度的感放射線性樹脂組成物，有人提出「化學放大型(chemically amplified)感光性樹脂組成物」。該化學放大型感光性樹脂組成物，包含藉由照射放射線而產生酸的化合物，並藉由照射放射線，而從該酸產生化合物產生酸，並藉由產生之酸所進行的觸媒式影像形成步驟，而在得到高感度的方面等較爲有利，因此取代以往的感光性樹脂組成物而逐漸普及。

【0004】然而，若如上述般邁向細微化，則具有引起圖案崩塌或圖案粗糙度(Line Width Roughness; LWR、Line Edge Roughness; LER)變差等問題的傾向。對於此問題，有人研究例如變更光阻組成物的成分等所進行的改良等(專利文獻 1 及 2)。雖根據該等文獻所記載的方法則 LER 獲得改善，但隨著細微化的要求提高，期望進一步的改良。

先前技術文獻

專利文獻

【 0005 】

專利文獻 1 日本特開 2013-080032 號公報

專利文獻 2 日本特開 2013-076946 號公報

專利文獻 3 日本特開 2013-015596 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【 0006 】本發明為了解決上述技術性課題，而提供一種更精細且準確的光阻圖案，其將以光微影所得到之光阻圖案的圖案粗糙度進行改良，而具有優異的形狀。

用於解決課題之手段

【 0007 】本發明之光阻圖案處理用組成物，其特徵為包含以下而成：

(A)含氮化合物，其溶解於水時呈鹼性，且沸點為 48℃ 以上；

(B)具有磺酸基或羧基的陰離子性界面活性劑；及

(C)水。

【 0008 】又，本發明之圖案形成方法，其特徵為包含以下而成：

(1)將感光性樹脂組成物塗布於基板以形成感光性樹脂組成物層；

(2)將該感光性樹脂組成物層進行曝光；

(3)藉由顯影液將已曝光之感光性樹脂組成物層進行顯影；及

(4)以上述光阻圖案處理用組成物處理光阻圖案的表面。

發明之效果

【0009】藉由使用本發明之光阻圖案處理用組成物，可改善細微化之光阻圖案，特別是由 ArF 用光阻組成物或極紫外光用光阻組成物所形成之光阻圖案的邊緣粗糙度(LWR 或 LER)，而形成更精細且準確的光阻圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0010】對本發明之實施形態進行詳細說明如下：
[光阻圖案處理用組成物]

【0011】本發明之光阻圖案處理用組成物係包含特定的含氮化合物、具有磺酸基或羧基的陰離子性界面活性劑及水而成。將該組成物應用於具有以光微影技術所形成之圖案的光阻，特別是乾燥後的光阻，可改良其表面粗糙度。針對該組成物所包含的各成分進行說明如下：

(A)含氮化合物

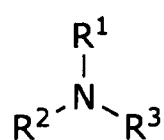
【0012】在本發明中所使用的含氮化合物，具有溶解於水時呈鹼性、且沸點為 48℃ 以上的特徵。

【0013】在本發明之含氮化合物中，其所包含的氮，大多構成鹼性基的胺基或銨基的一部分。因此，其化合物不含其他強酸基的情況下，含氮化合物大多成為鹼性化合物。因此，含氮化合物較佳為不含消除鹼性的強酸基，例如磺酸基等。此外，在本發明中，所謂「溶解於水時呈鹼性」，具體而言，係意指於 22℃ 中之水溶液的 pH 超過 7。

【0014】又，本發明中的含氮化合物，其沸點為 48℃ 以上。若沸點低，則在進行使用處理液之處理時，例如在塗布步驟等含氮化合物揮發，而無法充分發揮效果。含氮化合物的沸點，較佳為 50℃ 以上，更佳為 53℃ 以上。

【0015】在本發明中所使用的含氮化合物，只有其為鹼性以及具有一定以上的沸點即可，並無特別限定。其中，較佳為下列通式(1)~(3)中任一通式所表示者。

【0016】



(1)

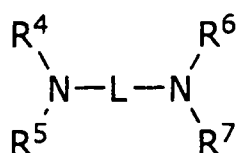
(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH- 或 -N=，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的一個的末端，可與碳數 20,000 以下的聚合物主鏈鍵結，

惟， R^1 、 R^2 及 R^3 所包含的碳數的合計為 3 以上)，

【0017】

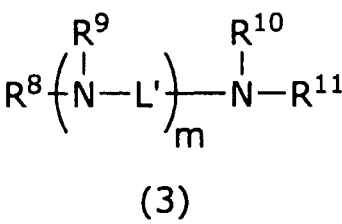


(2)

(式中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立為氫、碳數 1~10、較佳為 1~4 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH-或 -N=，

R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，
 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 較佳為不同時全為氫，更佳為 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之中 3 個以上為烴鏈，最佳為 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 全部為烴鏈，

L 為碳數 1~10，較佳為 1~6，特佳為 1~4 的烴鏈)，
及



(式中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該碳氫鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH-或 -N=，

R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

惟，全部的 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 不同時為氫，
L' 為碳數 1~10，較佳為 1~5 的烴鏈，
m 為表示 1~1000，較佳為 1~50 之重複數的數)。

【0018】又，在通式(1)~(3)各式中，一分子中所包含的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中任兩個可鍵結而形成環狀結構。亦即，可形成例如哌啶環、哌啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環或咪啶環等。

【0019】又，在通式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 之中的一個的末端，可與聚合物主鏈鍵結。此情況下，通式(1)的含氮化合物構成與聚合物主鏈鍵結的側鏈。聚合物主鏈的結構並未被特別限定，可使用乙烯基之加成聚合、酸酐胺鍵所致之縮合聚合、酸基之脫水縮合等一般方法進行聚合所得到的聚合物。此時，在聚合物主鏈過長、疏水性高的情況下，有水溶性拙劣而在圖案表面殘留殘留物的狀況，故聚合物主鏈的碳數較佳為 20,000 以下，更佳為 10,000 以下，最佳為 1,000 以下。

【0020】此外，在各式中，較佳為全部的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 不同時為氫。亦即，各式中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中，至少一個為上述烴鏈較佳，全部為烴鏈更佳。

【0021】該通式(1)所表示的含氮化合物之中，含氮化合物中，可列舉以下化合物作為較佳含氮化合物。

(i)單烷基胺，例如正丙胺、正丁胺、異丁胺、三級丁胺、正戊胺、異戊胺、2-甲基-正丁胺、2-甲基-異丁胺、2-甲基-三級丁胺、及正己胺；

(ii)二烷基胺，例如二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、甲基-正丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二乙基甲胺、二甲基-正丙胺、及二甲基-異丙胺；

(iii)三烷基胺，例如三乙胺、三正丙胺、及三異丙胺；

(iv)烷醇胺，例如單甲醇胺、單乙醇胺、單-正丙胺、單-異丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二正丁基乙醇胺、二異丁基乙醇胺、二-三級丁基乙醇胺、胺基乙基乙醇胺、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基乙醇胺、乙基二乙醇胺、正丁基乙醇胺、異丁基乙醇胺、三級丁基二乙醇胺、二乙基異丙醇胺、三甲醇胺、及三乙醇胺；及

(v)環狀烷基胺，例如環戊胺、環己胺、環庚胺、及環己基乙醇胺。

【0022】又，以通式(2)所表示的含氮化合物之中，可列舉以下化合物作為較佳含氮化合物。

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、

N,N,N',N'-四乙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四乙基-1,2-丙二胺、

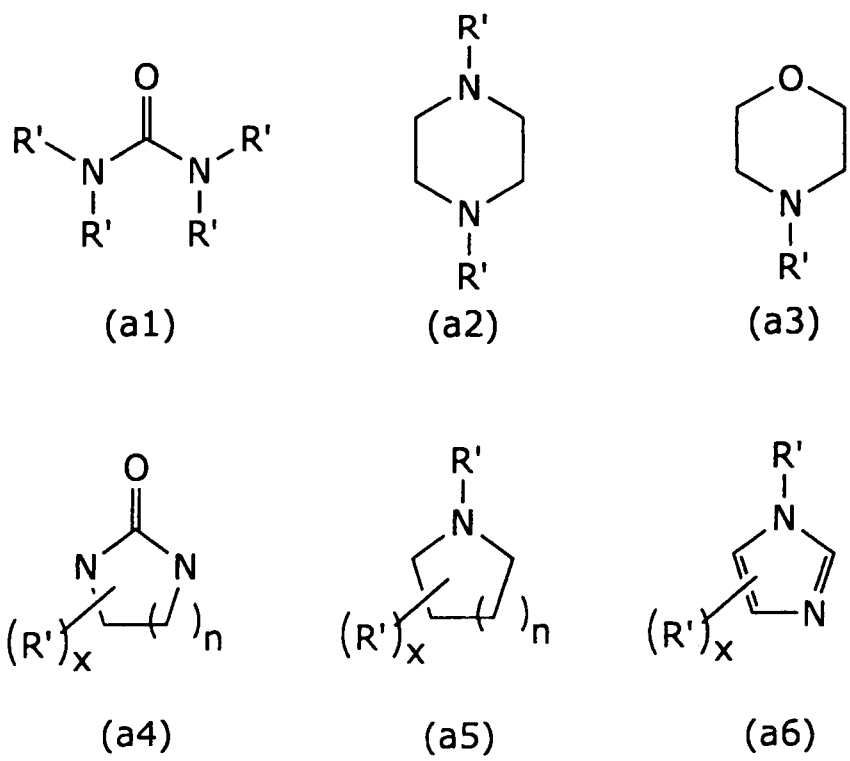
N,N,N',N'-四丙基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四丁基-1,2-丙二胺、
N,N,N',N'-四異丁基-1,2-丙二胺、
N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四乙基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四丙基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四異丙基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四丁基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四異丁基-1,3-丙二胺、
N,N,N',N'-四甲基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四乙基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四丙基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四異丙基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四丁基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四異丁基-1,2-丁二胺、
N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四乙基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四丙基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四異丙基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四丁基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四異丁基-1,3-丁二胺、
N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、
N,N,N',N'-四乙基-1,4-丁二胺、
N,N,N',N'-四丙基-1,4-丁二胺、
N,N,N',N'-四異丙基-1,4-丁二胺、
N,N,N',N'-四丁基-1,4-丁二胺、

N,N,N',N'-四異丁基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、及
 N,N,N',N'-四乙基-1,6-己二胺、
 N,N-二甲胺基乙胺、
 N,N-二乙胺基乙胺、
 N,N-二甲胺基丙胺、
 N,N-二乙胺基丙胺、
 N-甲胺基乙胺、
 N-乙胺基乙胺、
 1,2-二胺基丙烷、及
 1,3-二胺基丙烷。

【0023】 作為可較佳地使用於本發明之組成物的含
 氮化合物，可列舉下列通式(a1)~(a6)所表示者。



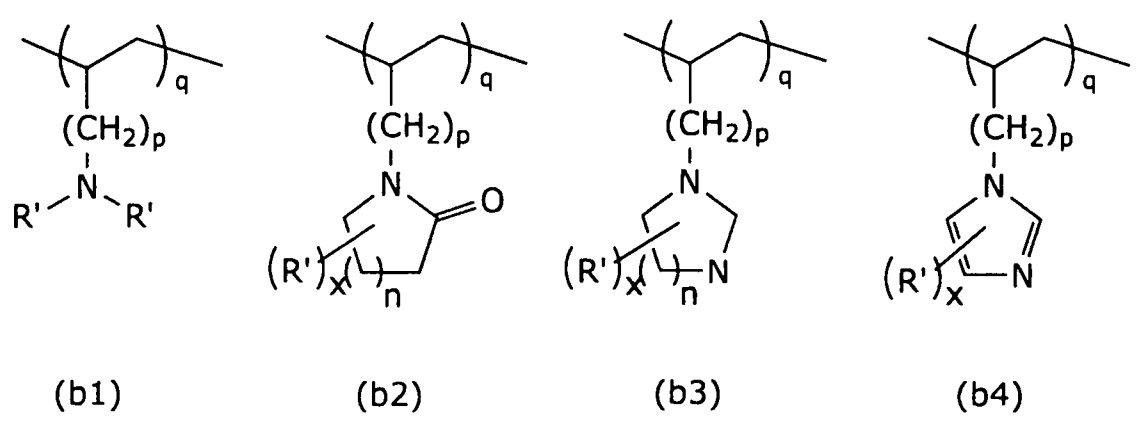
式中，各自的 R'係獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂。R'較佳為甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基等。

【0024】又，x 為與環鍵結的取代基的數，n 為 1 或 2。亦即，通式(a4)或(a5)所表示的環狀結構為 5 員環或 6 員環。又，x 的最小值為 0，最大值係取決於環的大小及其他取代基的數值。

【0025】以該等通式所表示的含氮化合物之中，可列舉下列較佳者：哌啶、羥乙基哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、乙基哌啶、咪唑、咪啉、甲基咪啉、乙基咪啉、胺基乙基咪啉、吡咯啉、胺基吡咯啉、胺基甲基吡咯啉、胺基乙基吡咯啉、胺基丙基吡咯啉、羥基吡咯啉、羥基甲基吡咯啉、哌啉、胺基甲基哌啉、胺基乙基哌啉、胺

基哌啶、羥基哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌啶甲醇及哌啶乙醇等。

【0026】又，作為其他較佳含氮化合物，亦可列舉下列通式(b1)~(b4)所表示者。



式中，R'、x 及 n 係如上所述，
p 為 0~2，
q 為 1~10,000，較佳為 1~1,000。

【0027】該等通式(b1)~(b4)所表示的含氮化合物，係具有該通式(1)所表示的含氮化合物作為碳鏈之側鏈的聚合物。該等之中，從取得容易性等的觀點而言，較佳為聚乙烯胺、聚乙烯咪唑、聚烯丙胺(polyallyl amine)、聚二烯丙胺及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)。

【0028】又，通式(3)所表示的含氮化合物之中，可列舉聚乙烯亞胺等作為較佳者。

【0029】該等含氮化合物，亦可因應需求組合兩種以上使用。

【0030】在本發明之組成物中，為了良好地維持圖案形狀，同時發揮改良光阻之表面粗糙度的最大效果，

以組成物的總質量為基準，含氮化合物的含有率較佳為 50~100,000ppm，更佳為 50~50,000ppm，最佳為 50~20,000ppm。又，藉由使含氮化合物的含量範圍在上述範圍內，光阻圖案增粗，結果亦可使光阻圖案細微化。

【0031】此外，該等含氮化合物，較佳為具有鹼性。亦即，使該等含氮化合物溶解於純水時，其溶液為鹼性較佳。溶解於純水時呈酸性的含氮化合物，其 LER 的改善效果可能變小，故使用於本發明之組成物的情況下必須注意。

(B)陰離子性界面活性劑

【0032】在本發明中所使用的陰離子性界面活性劑，具有磺酸基或羧基。該界面活性劑，只要具有磺酸基或羧基，則亦可具有其以外的陰離子性的親水性基。此外，在本發明中，所謂磺酸基，係指除了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基以外，亦包含磺酸根基 $-\text{SO}_3^-$ 基。又，所謂羧基，係指除了 $-\text{COOH}$ 基以外，亦包含羧酸酯基 $-\text{COO}^-$ 基。亦即，即使為界面活性劑所包含的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基或 $-\text{COOH}$ 基與金屬等的鹼進行反應的情況，該界面活性劑亦含有磺酸基或羧基。

【0033】各種具有磺酸基或羧基的陰離子性界面活性劑已為人所知，在本發明中，可使用其中任一種。具體而言，可列舉：烷基磺酸、烷基芳香基磺酸、烷基羧酸及烷基芳香基羧酸以及該等的鈉鹽、鉀鹽、銨鹽及胺鹽。該等界面活性劑，一分子中亦可包含二個以上磺酸基或羧基。又，只要該等界面活性劑所包含的烷基，發揮作為界面活性劑的疏水性基之功能，則亦可包含取代

基。例如，烷基所包含之亞甲基的一部分，可被取代為醚鍵，亦可具有包含乙烯基這種不飽和鍵的基團。又，烷基所包含之氫的一部分或全部，可被取代為氟等的鹵素原子。作為這種陰離子界面活性劑的具體例，可列舉：十六基磺酸、月桂基磺酸、十二烷基苯磺酸、聚氧乙烯月桂醚磺酸、月桂酸及該等的鈉鹽、鉀鹽或三乙醇胺鹽。該等之中，在使用具有磺酸基之活性劑的情況時，因具有明顯呈現本發明之效果的傾向，因而較佳。

【0034】該等界面活性劑，亦可因應需求組合兩種以上使用。市售的陰離子性界面活性劑中，亦有作為混合物而被販賣者，亦可直接使用該等。作為這種界面活性劑，可列舉：烷基磺酸的混合物、烷基苯磺酸的混合物、烷基萘磺酸鈉的混合物、二烷基磺基琥珀酸鈉的混合物、烷基二苯醚二磺酸鈉的混合物、烷烴磺酸鈉的混合物、 α 烯烴磺酸鈉的混合物等。

【0035】又，在本發明中所使用的界面活性劑，在不損及本發明之效果的範圍內，亦可進一步具有磺酸基以外的陰離子性基，例如磷酸酯基。

【0036】在本發明之組成物中，為了發揮改良光阻之表面粗糙度的最大效果，以組成物的總質量為基準，界面活性劑的含有率較佳為 50~100,000ppm，更佳為 50~50,000ppm，最佳為 50~20,000ppm。

(C)水

【0037】本發明之組成物，除了上述磺酸及界面活性劑以外，亦包含水作為溶劑。作為所使用的水，係藉

由蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等而去除有機雜質、金屬離子等的水，特佳為純水。

(D)其他添加劑

【0038】本發明之組成物，可因應需求進一步包含添加劑。作為這種添加劑，可列舉例如酸、鹼或有機溶劑等。

【0039】酸或鹼，係用於調整處理液的 pH 值，或改良各成分的溶解性。所使用之酸或鹼，在不損及本發明之效果的範圍內可任意選擇，但可列舉例如：羧酸、胺類、銨鹽。該等之中，包含脂肪酸、芳香族羧酸、一級胺、二級胺、三級胺、銨化物類，該等可由任意的取代基取代。更具體而言，可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、水楊酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、乙二酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、烏頭酸、戊二酸、己二酸、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、四甲基銨等。

【0040】又，亦可使用水以外的有機溶劑作為共同溶劑。有機溶劑具有調整組成物之表面張力的作用，又，具有可改善光阻表面之潤濕性的情況。能夠用於此情況的有機溶劑，可選自可溶於水的有機溶劑。具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇及三級丁醇等的醇類；乙二醇及二乙二醇等的二醇類；丙酮、甲乙酮等的酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等的酯類；二甲基甲醯胺、二甲亞砷、甲基賽路蘇、賽路蘇、丁基賽路蘇、乙酸賽路蘇、乙酸烷基賽路蘇、丙二醇烷基醚、丙二醇烷

基醚乙酸酯、丁基卡必醇、卡必醇乙酸酯、四氫呋喃等的溶劑。

【0041】然而，該等有機溶劑因有溶解構成圖案之光阻或使其改質的情況，故在使用時被限定為少量。具體而言，以組成物的總質量為基準，有機溶劑的含量一般為 50%以下，較佳為 5%以下，更佳為 0.1%以下。惟，為了防止光阻的溶解或改質，較佳為完全不使用有機溶劑。

【0042】本發明之組成物，可進一步包含殺菌劑、抗菌劑、防腐劑及/或防鏽劑。該等藥劑用於防止細菌或菌類隨著時間經過而在組成物中繁殖。該等例子中包含苯氧乙醇、異噻唑啉酮(isothiazolone)等的醇。日本曹達股份有限公司所販售的 BESTCIDE(商品名)為特別有效的防腐劑、防鏽劑及殺菌劑。典型而言，該等藥劑不對組成物的性能造成影響，以組成物的總質量為基準，其含量一般為 1%以下，較佳為 0.1%以下，更佳為 0.001%以下。

[圖案形成方法]

【0043】接著，對本發明之圖案的形成方法進行說明。本發明之圖案形成方法中的微影製程，可為作為使用周知的正型感光性樹脂組成物、負型感光性樹脂組成物形成光阻圖案的方法而為人所知的任何方法。若舉出應用本發明之組成物的代表性的圖案形成方法，則可列舉如下方法。

【0044】首先，可藉由旋轉塗布法等以往習知的塗布法，將感光性樹脂組成物塗布於因應需求已進行前處理的矽基板、玻璃基板等的基板表面，以形成感光性樹脂組成物層。在塗布感光性樹脂組成物之前，可在感光性樹脂組成物層的下層塗布形成抗反射膜。藉由這種抗反射膜，可改善剖面形狀及曝光裕度(exposure margin)。這種抗反射膜，亦可在形成感光性樹脂組成物層後，設於其上層。

【0045】本發明之圖案形成方法，亦可使用以往所知的任何感光性樹脂組成物。若舉例表示可用於本發明之圖案形成方法的代表性感光性樹脂組成物，則正型可列舉：包含醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂者、化學放大型感光性樹脂組成物等，而負型可列舉：包含具有聚肉桂酸乙烯酯等之感光性基的高分子化合物者、含有芳香族疊氮化合物者或含有包含環化橡膠與雙疊氮化合物這種的疊氮化合物者、包含重氮樹脂者、包含加成聚合性不飽和化合物的光聚合性組成物、化學放大型負型感光性樹脂組成物等。

【0046】此處，作為在包含醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂的正型感光性樹脂組成物中所使用的醌二疊氮系感光劑的例子，可列舉：1,2-苯醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸、該等磺酸之酯或鹽胺等，又，作為鹼可溶性樹脂的例子，可列舉：酚醛清漆樹脂、聚乙烯苯酚、聚乙烯醇、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物等。作為酚醛清漆樹脂，可列舉

由酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲酚等酚類的 1 種或 2 種以上與甲醛、三聚甲醛等醛類的 1 種以上所製造之樹脂作為較佳者。

【0047】又，化學放大型的感光性樹脂組成物，正型及負型的任一種皆可用於本發明之圖案形成方法。化學放大型光阻，係藉由放射線照射而產生酸，並藉由該酸的觸媒作用所產生的化學變化，使放射線照射部分對顯影液的溶解性發生變化而形成圖案，可列舉例如：包含藉由放射線照射而產生酸的酸產生化合物、與在酸的存在下分解而產生酚性羥基或羧基這種鹼可溶性基的含有酸敏感性基的樹脂者；包含鹼可溶樹脂與交聯劑、酸產生劑者。

【0048】形成於基板上的感光性樹脂組成物層，例如在加熱板上進行預焙去除感光性樹脂組成物中的溶劑，形成厚度一般為 0.03~1.0 微米左右的光阻膜。預焙溫度，因使用的溶劑或感光性樹脂組成物而異，但一般在 20~200℃，較佳在 50~150℃ 左右的溫度下進行。

【0049】之後，對光阻膜使用高壓汞燈、金屬鹵化物燈、超高壓汞燈、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、軟 X 射線照射裝置、電子束微影系統(electron beam lithography system)等習知的照射裝置，因應需求隔著遮罩進行曝光。

【0050】曝光後，因應需求進行烘烤後，以例如漿式顯影(paddle development)等方法進行顯影，形成光阻圖案。一般係使用鹼性顯影液進行光阻的顯影。作為鹼

性顯影液，可使用例如氫氧化鈉、四甲基氫氧化銨(TMAH)等的水溶液或水性溶液。顯影處理後，使用沖洗液進行光阻圖案的沖洗(清洗)。此外，所形成之光阻圖案，可用作蝕刻、鍍覆、離子擴散、染色處理等的光阻，之後因應需求進行剝離。

【0051】本發明之圖案形成方法，特別是對細微且高寬比高的光阻圖案，亦可有效地改善圖案崩塌及溶解。此處，所謂高寬比，係光阻圖案的高度相對寬度的比。因此，本發明之圖案形成方法，較佳為組合可形成這種細微光阻圖案的微影製程，亦即使用 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、甚至 X 射線、電子束等作為曝光光源，且包含在 250nm 以下之曝光波長的曝光的微影製程。再者，從光阻圖案的圖案尺寸來看，較佳為包含形成線間距圖案(line and space pattern)中的線寬、或接觸孔圖案中的孔徑為 300nm 以下，特別是 50nm 以下之光阻圖案的微影製程。

【0052】在本發明之圖案形成方法中，將光阻圖案進行顯影後，可因應需求以微影用沖洗液進行處理。使沖洗液與光阻圖案接觸的時間，亦即處理時間，並無特別限制，但一般藉由將處理時間設為 1 秒鐘以上來呈現本發明之效果。使沖洗液與光阻圖案接觸的方法，亦為任意方法，例如，可將光阻圖案浸漬於沖洗液中，或藉由滴下、噴霧或噴塗，將沖洗液供給至旋轉中的光阻圖案表面來進行。

【0053】在本發明之圖案形成方法中，在顯影後，以沖洗液進行處理之前，及/或在進行沖洗液處理之後，可藉由純水進行清洗處理。前者係爲了清洗附著於光阻圖案的顯影液而進行的清洗處理，後者係爲了清洗沖洗液而進行的清洗處理。藉由純水之清洗處理的方法，可藉由任意方法進行，例如，可將光阻基板浸漬於純水中，或藉由滴下、噴霧或噴塗，將純水供給至旋轉中的光阻圖案表面來進行。該等藉由純水之清洗處理，可進行其中任一種或進行兩種。

【0054】顯影後，將因應需求而經沖洗液處理或純水清洗的光阻圖案進行乾燥。乾燥除了可藉由以旋轉塗布機使其高速旋轉來進行以外，亦可藉由利用加熱板等之加熱、放置於真空中或大氣中來進行。

【0055】接著，以本發明之光阻圖案處理用組成物處理經乾燥的光阻圖案表面。該處理，可藉由使上述組成物與光阻圖案表面接觸，並使其乾燥而進行。組成物的塗布方法，可藉由與上述沖洗液相同的方法進行。以組成物所處理的光阻圖案，可因應需求進行乾燥。

【0056】此處，本發明之光阻圖案處理用組成物，一般可適用於經乾燥的光阻圖案。因此，與適用於顯影處理後之濕潤狀態的光阻圖案的沖洗液不同。對於沖洗液，要求可在不引起光阻圖案崩塌等問題的情況下去除顯影液，但在光阻圖案處理用組成物中，一般用於經沖洗液處理或純水清洗、乾燥後的光阻圖案，故不易引起光阻圖案崩塌的問題。根據本發明之光阻圖案處理用組

成物及光阻圖案形成方法，可不損及圖案的形狀而改良處理後之光阻圖案的表面粗糙度，較佳亦可使圖案細微化。

【0057】使用各例對本發明進行說明如下。此外，本發明之態樣並不限定於該等例子。

[比較例 A01]

【0058】使用旋轉塗布機(Tokyo Electron 股份有限公司製)，將感極紫外光性樹脂組成物塗布於預先實施六亞甲基二矽胺烷(hexamethylene disilazane)處理的矽晶圓上，於 130℃ 下使其在加熱板上乾燥 60 秒鐘，得到膜厚 50nm 的光阻膜。使用極紫外光曝光裝置，在曝光波長 = 13.5nm、開口數 NA=0.3 的條件下，隔著曝光遮罩(線/間距 = 1/1)將該光阻膜進行曝光。曝光後，在加熱板上於 100℃ 下加熱 60 秒鐘後，使用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液，以覆液法(paddle method)進行顯影 30 秒鐘。顯影後，再以純水進行清洗，進行乾燥，得到線寬 30nm 的 1:1 線間距圖案的光阻圖案。將該光阻圖案作為比較例 A01。藉由高解析度測量裝置(CD-SEM CG4000(商品名)，Hitachi High-Technologies 股份有限公司製)觀察該比較例 A01 的圖案，評價 LER。此外，該例中，藉由處理所致之 LER 的改善量相對於處理前之 LER 的比例，亦即 LER 改善率進行評價。若該 LER 改善率為 5%以上，則可稱充分改善 KER。

【0059】又，藉由電場放射型操作電子顯微鏡(S-5500(商品名)，Hitachi High-Technologies 股份有限公

司製)觀察圖案的剖面，評價圖案形狀。圖案剖面的形狀因處理而大幅變化的情況下，判斷為圖案形狀不良。

[實施例 A01~A03]

【0060】使十六基磺酸與異丁胺以表 1 所記載的濃度溶解於純水，調製光阻圖案處理用組成物。使用旋轉塗布機將該組成物塗布於比較例 A01 的圖案表面，於 90℃ 下加熱 60 秒鐘。藉由上述高解析度測量裝置測量所得到之圖案的線寬，算出自比較例 A01 之圖案中的線尺寸的增加量。又，與比較例 A01 的情況相同地，評價 LER 及圖案形狀。所得到的結果如表 1 所示。

【 0061】 表 1

	組成物				評價				
	界面活性劑		胺		線尺寸增加量 (nm)	LER(nm)	LER 改善量(nm)	LER 改善率(%)	圖案 形狀
	種類	濃度(ppm)	種類	濃度(ppm)					
比較例 A01	-	-	-	-	-	7.4	-	-	良好
實施例 A01	HDS ^{*1}	200	異丁胺	200	1.5	6.7	0.7	9	良好
實施例 A02	HDS	500	異丁胺	500	1.9	6.2	1.2	16	良好
實施例 A03	HDS	1000	異丁胺	1000	2.8	6.5	0.9	12	良好

表中：
*1：十六基磺酸



[比較例 B01~B07 及實施例 B01~B04]

【0062】除了如表 2 所示地變更界面活性劑的種類以外，以與實施例 A02 相同的方式，進行比較例 B01~B07 及實施例 B01~B04。所得到的結果如表 2 所示。此外，比較例 B03~B07 的圖案形狀，被認為圖案上部缺陷。

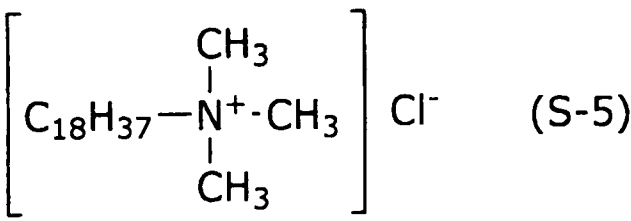
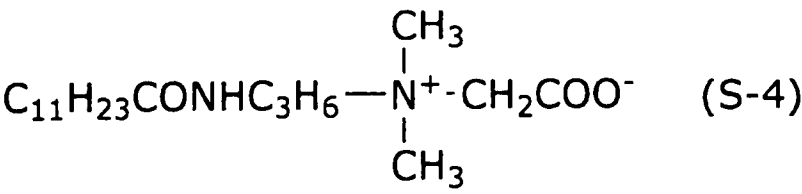
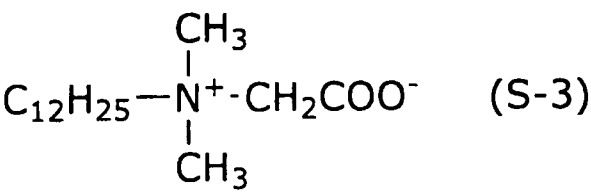
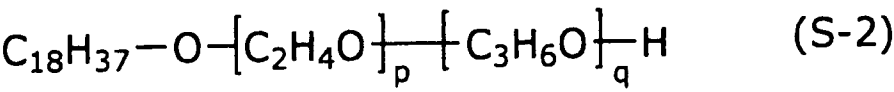
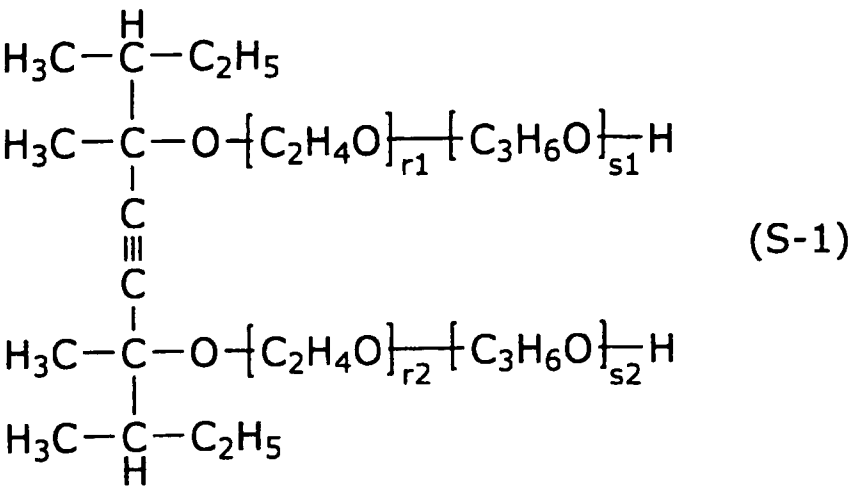
【 0063】 表 2

	組成物			評價				
	界面活性劑		胺	線尺寸增加量 (nm)	LER (nm)	LER 改善量 (nm)	LER 改善率 (%)	圖案形狀
	種類	濃度(ppm)						
比較例 B01	-	-	-	-	7.4	-	-	良好
比較例 B02	-	-	異丁胺	-2.6	7.2	0.2	3	良好
比較例 B03	S-1 ^{*2}	500	異丁胺	1.5	6.7	0.7	9	不良
比較例 B04	S-2 ^{*2}	500	異丁胺	1.2	7.0	0.4	5	不良
比較例 B05	S-3 ^{*2}	500	異丁胺	2.1	6.7	0.7	9	不良
比較例 B06	S-4 ^{*2}	500	異丁胺	2.6	6.8	0.6	8	不良
比較例 B07	S-5 ^{*2}	500	異丁胺	0.6	7.2	0.2	3	不良
實施例 B01	ASM ^{*3}	500	異丁胺	2.4	6.1	1.3	18	良好
實施例 B02	DBS ^{*4}	500	異丁胺	2.1	6.1	1.3	18	良好
實施例 B03	ABSM ^{*5}	500	異丁胺	1.9	6.4	1.0	14	良好
實施例 B04	LATEA ^{*6}	500	異丁胺	1.2	6.9	0.5	7	良好

表中：

^{*2}：下式所表示的非離子性界面活性劑





式中，r1、s1、r2、及 s2 為分別滿足 r1+r2=5、s1+s2=2 的整數。

*3：碳數 12~18 之飽和脂肪族磺酸的混合物、即烷基磺酸混合物。

*4：十二烷基苯磺酸

*⁵：碳數 12~18 之烷基苯磺酸的混合物，亦即烷基苯磺酸混合物。

*⁶：月桂酸三乙醇胺鹽

[比較例 C01~C03 及實施例 C01~C15]

【0064】除了如表 2 所示地變更胺的種類以外，以與實施例 A01 相同的方式，進行比較例 C01~C03 及實施例 C01~C15。所得到的結果如表 3 所示。

【 0065】 表 3

	組成物				評價				
	界面活性劑		胺		線尺寸增加量 (nm)	LER(nm)	LER 改善量 (nm)	LER 改善率(%)	圖案 形狀
	種類	濃度(ppm)	種類	濃度(ppm)					
比較例 C01	-	-	-	-	-	7.4	-	-	良好
比較例 C02	HDS	200	-	-	-1.0	7.2	0.2	3	良好
比較例 C03	HDS	200	2-胺乙磺酸(酸性)	200	-0.9	7.0	0.4	5	良好
實施例 C01	HDS	200	三乙胺	200	2.1	6.1	1.3	18	良好
實施例 C02	HDS	200	三正丙胺	200	1.8	6.3	1.1	15	良好
實施例 C03	HDS	200	二異丁胺	200	1.5	6.0	1.4	19	良好
實施例 C04	HDS	200	環己胺	200	0.7	6.2	1.2	16	良好
實施例 C05	HDS	200	N,N,N',N'-四甲基乙二胺	200	0.5	5.9	1.5	20	良好
實施例 C06	HDS	200	乙二胺	200	0.8	6.0	1.4	19	良好
實施例 C07	HDS	200	哌啶	200	1.2	6.1	1.3	18	良好
實施例 C08	HDS	200	單乙醇胺	200	1.8	6.2	1.2	16	良好
實施例 C09	HDS	200	正丙胺	200	1.2	6.2	1.2	16	良好
實施例 C10	HDS	200	正戊胺	200	2.0	6.4	1.0	14	良好
實施例 C11	HDS	200	哌啶	200	0.9	6.3	1.1	15	良好
實施例 C12	HDS	200	二乙醇胺	200	1.5	6.4	1.0	14	良好
實施例 C13	HDS	200	三乙醇胺	200	1.7	6.1	1.3	18	良好
實施例 C14	HDS	200	N,N'-二胺基乙胺	200	1.2	6.0	1.4	19	良好
實施例 C15	HDS	200	N,N,N',N'-四乙基乙二胺	200	0.7	5.9	1.5	20	良好



[比較例 D01 及實施例 D01~D02]

【0066】相對於實施例 A01，如表 4 所示地變更胺的種類及添加量以調製光阻圖案處理用組成物。使用旋轉塗布機將該組成物塗布於圖案表面，於 110℃ 下加熱 60 秒鐘，以純水進行清洗後使其乾燥。對於所得到的圖案，與實施例 A01 相同地進行評價。所得到的結果如表 4 所示。

【 0067】 表 4

	組成物				評價				
	界面活性劑		胺		線尺寸增加量	LER(nm)	LER改善量(nm)	LER改善率(%)	圖案形狀
	種類	濃度(ppm)	種類	濃度(ppm)					
比較例 D01	-	-	-	-	-	7.4	-	-	良好
實施例 D01	HDS	200	聚烯丙胺	2000	5.5	6.3	1.1	15	良好
實施例 D02	HDS	200	聚乙烯咪唑	2000	6.3	6.6	0.8	11	良好



【 符 號 說 明 】

無 。

申請專利範圍

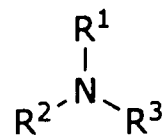
1.一種光阻圖案處理用組成物，其特徵為包含以下而成：

(A)含氮化合物，其溶解於水時呈鹼性，且沸點為 48℃ 以上；

(B)陰離子性界面活性劑，其具有磺酸基或羧基；
及

(C)水。

2.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物係選自下列通式(1)~(3)者：



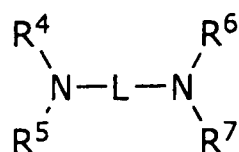
(1)

(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH- 或 -N=，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的一個的末端，可與碳數 20,000 以下的聚合物主鏈鍵結，

惟， R^1 、 R^2 及 R^3 所包含的碳數的合計為 3 以上)；

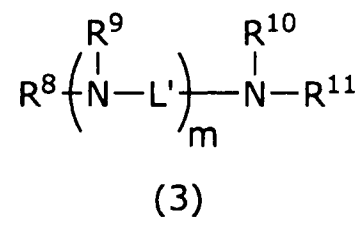


(2)

(式中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH-或 -N=，

R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

L 為碳數 1~10 的烴鏈)；及



(式中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH-或 -N=，

R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

惟，全部的 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 不同時為氫，

L' 為碳數 1~10 的烴鏈，

m 為表示 1~1000 之重複數的數)。

3.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，該含氮化合物選自包含以下的群組：

(i)單烷基胺，例如正丙胺、正丁胺、異丁胺、三級丁胺、正戊胺、異戊胺、2-甲基-正丁胺、2-甲基-異丁胺、2-甲基-三級丁胺、及正己胺；

(ii)二烷基胺，例如二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、甲基-正丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二乙基甲胺、二甲基-正丙胺、及二甲基-異丙胺；

(iii)三烷基胺、例如三乙胺、三正丙胺、及三異丙胺；

(iv)烷醇胺，例如單甲醇胺、單乙醇胺、單-正丙胺、單-異丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二正丁基乙醇胺、二異丁基乙醇胺、二-三級丁基乙醇胺、胺基乙基乙醇胺、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基乙醇胺、乙基二乙醇胺、正丁基乙醇胺、異丁基乙醇胺、三級丁基二乙醇胺、二乙基異丙醇胺、三甲醇胺、及三乙醇胺；及

(v)環狀烷基胺，例如環戊胺、環己胺、環庚胺、及環己基乙醇胺。

4.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含以下的群組：

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、

N,N,N',N'-四乙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四 甲 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 乙 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丙 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丙 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丁 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丁 基 -1,2-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 甲 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 乙 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丙 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丙 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丁 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丁 基 -1,3-丙 二 胺 、
N,N,N',N'-四 甲 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 乙 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丙 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丙 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丁 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丁 基 -1,2-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 甲 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 乙 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丙 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丙 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 丁 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 異 丁 基 -1,3-丁 二 胺 、
N,N,N',N'-四 甲 基 -1,4-丁 二 胺 、

N,N,N',N'-四乙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,6-己二胺、
 N,N-二甲胺基乙胺、
 N,N-二乙胺基乙胺、
 N,N-二甲胺基丙胺、
 N,N-二乙胺基丙胺、
 N-甲胺基乙胺、
 N-乙胺基乙胺、
 1,2-二胺基丙烷、及
 1,3-二胺基丙烷。

5.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含哌啶、羥乙基哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、乙基哌啶、咪唑、咪啉、甲基咪啉、乙基咪啉、胺基乙基咪啉、吡咯啉、胺基吡咯啉、胺基甲基吡咯啉、胺基乙基吡咯啉、胺基丙基吡咯啉、羥基吡咯啉、羥基甲基吡咯啉、哌啉、胺基甲基哌啉、胺基乙基哌啉、胺基哌啉、羥基哌啉、甲基哌啉、二甲基哌啉、哌啉甲醇、及哌啉乙醇的群組。

- 6.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含聚乙烯胺、聚乙烯咪唑、聚烯丙胺 (polyallyl amine)、聚二烯丙胺、及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)的群組。
- 7.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物為聚乙烯亞胺。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之組成物，其中，以組成物的總質量為基準，該含氮化合物的含有率為 50~100,000ppm。
- 9.如請求項 1 至 8 中任一項之組成物，其中，該陰離子性界面活性劑選自包含烷基磺酸、及烷基芳香基磺酸、以及該等之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽及胺鹽的群組。
- 10.如請求項 1 至 9 中任一項之組成物，其中，以組成物的總質量為基準，該界面活性劑的含有率為 50~100,000ppm。
- 11.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下而成：
 - (1)將感光性樹脂組成物塗布於基板以形成感光性樹脂組成物層；
 - (2)將該感光性樹脂組成物層進行曝光；
 - (3)藉由顯影液將已曝光的感光性樹脂組成物層進行顯影；
 - (4)以如請求項 1 至 10 中任一項之組成物處理光阻圖案的表面。

【0018】又，在通式(1)~(3)各式中，一分子中所包含的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中任兩個可鍵結而形成環狀結構。亦即，可形成例如哌啶環、哌啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環、吡啶環或咪啶環等。

【0019】又，在通式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 之中的一個的末端，可與聚合物主鏈鍵結。此情況下，通式(1)的含氮化合物構成與聚合物主鏈鍵結的側鏈。聚合物主鏈的結構並未被特別限定，可使用乙烯基之加成聚合、醯胺鍵所致之縮合聚合、酸基之脫水縮合等一般方法進行聚合所得到的聚合物。此時，在聚合物主鏈過長、疏水性高的情況下，有水溶性拙劣而在圖案表面殘留殘留物的狀況，故聚合物主鏈的碳數較佳為 20,000 以下，更佳為 10,000 以下，最佳為 1,000 以下。

【0020】此外，在各式中，較佳為全部的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 不同時為氫。亦即，各式中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中，至少一個為上述烴鏈較佳，全部為烴鏈更佳。

【0021】該通式(1)所表示的含氮化合物之中，可列舉以下化合物作為較佳含氮化合物。

(i)單烷基胺，例如正丙胺、正丁胺、異丁胺、三級丁胺、正戊胺、異戊胺、2-甲基-正丁胺、2-甲基-異丁胺、2-甲基-三級丁胺、及正己胺；

(ii)二烷基胺，例如二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、甲基-正丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二乙基甲胺、二甲基-正丙胺、及二甲基-異丙胺；

(iii)三烷基胺，例如三乙胺、三正丙胺、及三異丙胺；

(iv)烷醇胺，例如單甲醇胺、單乙醇胺、單-正丙醇胺、單-異丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二正丁基乙醇胺、二異丁基乙醇胺、二-三級丁基乙醇胺、胺基乙基乙醇胺、甲基乙基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基乙基乙醇胺、乙基二乙醇胺、正丁基乙醇胺、異丁基乙醇胺、三級丁基二乙醇胺、二乙基異丙醇胺、三甲醇胺、及三乙醇胺；及

(v)環狀烷基胺，例如環戊胺、環己胺、環庚胺、及環己基乙醇胺。

【0022】又，以通式(2)所表示的含氮化合物之中，可列舉以下化合物作為較佳含氮化合物。

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、

N,N,N',N'-四乙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四乙基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四丙基-1,2-丙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基-1,2-丙二胺、

成物及光阻圖案形成方法，可不損及圖案的形狀而改良處理後之光阻圖案的表面粗糙度，較佳亦可使圖案細微化。

【0057】使用各例對本發明進行說明如下。此外，本發明之態樣並不限定於該等例子。

[比較例 A01]

● 【0058】使用旋轉塗布機(Tokyo Electron 股份有限公司製)，將感極紫外光性樹脂組成物塗布於預先實施六亞甲基二矽胺烷(hexamethylene disilazane)處理的矽晶圓上，於 130℃ 下使其在加熱板上乾燥 60 秒鐘，得到膜厚 50nm 的光阻膜。使用極紫外光曝光裝置，在曝光波長 = 13.5nm、開口數 NA=0.3 的條件下，隔著曝光遮罩(線/間距 = 1/1)將該光阻膜進行曝光。曝光後，在加熱板上於 100℃ 下加熱 60 秒鐘後，使用 2.38 質量%四甲基氫氧化鉍水溶液，以覆液法(paddle method)進行顯影 30 秒鐘。顯影後，再以純水進行清洗，進行乾燥，得到線寬 30nm 的 1:1 線間距圖案的光阻圖案。將該光阻圖案作為比較例 A01。藉由高解析度測量裝置(CD-SEM CG4000(商品名)，Hitachi High-Technologies 股份有限公司製)觀察該比較例 A01 的圖案，評價 LER。此外，該例中，藉由處理所致之 LER 的改善量相對於處理前之 LER 的比例，亦即 LER 改善率進行評價。若該 LER 改善率為 5%以上，則可稱充分改善 LER。

● 【0059】又，藉由電場放射型操作電子顯微鏡(S-5500(商品名)，Hitachi High-Technologies 股份有限公

申請專利範圍

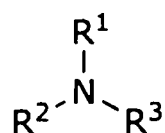
1. 一種光阻圖案處理用組成物，其特徵為包含以下而成：

(A) 含氮化合物，其溶解於水時呈鹼性，且沸點為 48°C 以上；

(B) 陰離子性界面活性劑，其具有磺酸基或羧基；
及

(C) 水。

2. 如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物係選自下列通式(1)~(3)者：



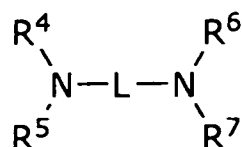
(1)

(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH- 或 -N=，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

R^1 、 R^2 及 R^3 之中的一個的末端，可與碳數 20,000 以下的聚合物主鏈鍵結，

惟， R^1 、 R^2 及 R^3 所包含的碳數的合計為 3 以上)；

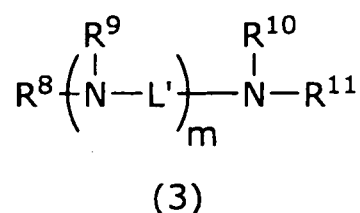


(2)

(式中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH- 或 -N=，

R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

L 為碳數 1~10 的烴鏈)；及



(式中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫、碳數 1~10 的飽和或不飽和烴鏈，此處，與構成該烴鏈之碳原子鍵結的氫，可被取代為 -OH、-F、=O 或 -NH₂，該烴鏈的中間部分可包含 -(CO)-、-(COO)-、-(CONH)-、-O-、-NH- 或 -N=，

R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之中的兩個可鍵結而形成環狀結構，

惟，全部的 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 不同時為氫，

L' 為碳數 1~10 的烴鏈，

m 為表示 1~1000 之重複數的數)。

3.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，該含氮化合物選自包含以下的群組：

(i)單烷基胺，例如正丙胺、正丁胺、異丁胺、三級丁胺、正戊胺、異戊胺、2-甲基-正丁胺、2-甲基-異丁胺、2-甲基-三級丁胺、及正己胺；

(ii)二烷基胺，例如二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、甲基-正丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二乙基甲胺、二甲基-正丙胺、及二甲基-異丙胺；

(iii)三烷基胺，例如三乙胺、三正丙胺、及三異丙胺；

(iv)烷醇胺，例如單甲醇胺、單乙醇胺、單-正丙醇胺、單-異丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二正丁基乙醇胺、二異丁基乙醇胺、二-三級丁基乙醇胺、胺基乙基乙醇胺、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、乙基乙醇胺、乙基二乙醇胺、正丁基乙醇胺、異丁基乙醇胺、三級丁基二乙醇胺、二乙基異丙醇胺、三甲醇胺、及三乙醇胺；及

(v)環狀烷基胺，例如環戊胺、環己胺、環庚胺、及環己基乙醇胺。

4.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含以下的群組：

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、

N,N,N',N'-四乙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丙基乙二胺、

N,N,N',N'-四丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四異丁基乙二胺、

N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,2-丙二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,3-丙二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,2-丁二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,3-丁二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、

N,N,N',N'-四乙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丙基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四丁基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四異丁基-1,4-丁二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,5-戊二胺、
 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、
 N,N,N',N'-四乙基-1,6-己二胺、
 N,N-二甲胺基乙胺、
 N,N-二乙胺基乙胺、
 N,N-二甲胺基丙胺、
 N,N-二乙胺基丙胺、
 N-甲胺基乙胺、
 N-乙胺基乙胺、
 1,2-二胺基丙烷、及
 1,3-二胺基丙烷。

5.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含哌啶、羥乙基哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、乙基哌啶、咪唑、咪啉、甲基咪啉、乙基咪啉、胺基乙基咪啉、吡咯啉、胺基吡咯啉、胺基甲基吡咯啉、胺基乙基吡咯啉、胺基丙基吡咯啉、羥基吡咯啉、羥基甲基吡咯啉、哌啉、胺基甲基哌啉、胺基乙基哌啉、胺基哌啉、羥基哌啉、甲基哌啉、二甲基哌啉、哌啉甲醇、及哌啉乙醇的群組。

- 6.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物選自包含聚乙炔胺、聚乙炔咪唑、聚烯丙胺 (polyallyl amine)、聚二烯丙胺、及聚(烯丙胺-共-二烯丙胺)的群組。
- 7.如請求項 1 之光阻圖案處理用組成物，其中，該含氮化合物為聚乙炔亞胺。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之組成物，其中，以組成物的總質量為基準，該含氮化合物的含有率為 50~100,000ppm。
- 9.如請求項 1 至 8 中任一項之組成物，其中，該陰離子性界面活性劑選自包含烷基磺酸、及烷基芳香基磺酸、以及該等之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽及胺鹽的群組。
- 10.如請求項 1 至 9 中任一項之組成物，其中，以組成物的總質量為基準，該界面活性劑的含有率為 50~100,000ppm。
- 11.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下而成：
 - (1)將感光性樹脂組成物塗布於基板以形成感光性樹脂組成物層；
 - (2)將該感光性樹脂組成物層進行曝光；
 - (3)藉由顯影液將已曝光的感光性樹脂組成物層進行顯影；
 - (4)以如請求項 1 至 10 中任一項之組成物處理光阻圖案的表面。