

公告本**發明專利說明書** TP18878

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94104388

※申請日期：94.2.16

(2007年修正)
年 月 日
※IPC分類

日修正)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

液浸曝光用正型光阻組成物及使用它之圖案成形法

POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR IMMERSION EXPOSURE AND METHOD
FOR FORMING PATTERN USING THE SAME**二、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

古森重隆

KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布2丁目26番30號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 神田博美/KANDA, HIROMI
2. 漢那慎一/KANNA, SHINICHI
3. 稻部陽樹(稻部陽樹)/INABE, HARUKI

國 籍：(中文/英文)

1. ~3. 日本
Japan

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2004.02.17 特願 2004-039821

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種曝光範圍廣泛、顯像時間相關性小、適合液浸曝光之正型光阻組成物。

本發明係有關一種液浸曝光用正型光阻組成物，其特徵為含有(A)具有單環或多環之脂環烴構造、且 OH 價為 0.0001~0.005 毫當量、藉由酸作用增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂，及(B)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物，以及使用它之圖案形成方法。

六、英文發明摘要：

The purpose of the present invention relates to provide a positive resist composition for immersion exposure which has board range of exposure, small relation of the display time and are useful the immersion exposure.

The resolving method of the present invention relates to a positive resist composition for immersion exposure and a method for forming pattern using the same. The positive resist composition for immersion exposure is characterized in that comprises (A) a resin having aliphatic hydrocarbon structure with monocyclic ring or polycyclic ring, 1.0001~0.005 m equivalent of OH value and the solubility for the alkali solution could be enhanced by applying acid treatment; (B) a compound which the acid could be produced by irradiating active light or radioactive ray.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種於 IC 等之半導體製造製程、液晶、熱針頭等之電路基板製造、以及其他光阻應用之微影術製程中所使用的正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法。特別是適合以波長 300nm 以下之遠紫外線光作為光源的液浸式投影曝光裝置予以曝光之正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法。

【先前技術】

伴隨半導體元件微細化之曝光光源的短波長化與投影鏡之高開口數(高 NA)化，目前開發以具有 193nm 波長之 ArF 準分子雷射作為光源的 NA0.84 之曝光機。此等可以一般習知的下式表示。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / \text{NA})$$

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

其中， λ 為曝光光源之波長，NA 為投影鏡之開口數， k_1 及 k_2 為有關製程之係數。

另外，檢討有關藉由波長短波化予以高解像力化，以具有 157nm 波長之 F₂ 準分子雷射作為光源的曝光機，惟為短波長化時曝光裝置所使用的鏡片原料與光阻所使用的原料受到非常的限制，故對裝置或原料之製造成本或品質安定性極為困難，在所要求的期間內沒有同時具有充分性能與安定性之曝光裝置及光阻的可能性。

於光學顯微鏡中提高解像力的技術，以往係在投影鏡

與試料之間填滿高折射率液體(以下稱為「液浸液」)，所謂的液浸法，係為已知。

該「液浸效果」係 λ_0 為曝光光源在空氣中之波長， n 為對空氣而言液浸液的折射率， θ 為光線之收束半角， $NA_0 = \sin \theta$ 時，為液浸時上述解像力及焦點深度以下式表示。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0/n) NA_0$$

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

換言之，液浸效果與使用波長為 $1/n$ 之曝光波長相等。即相同 NA 之投影光學系時，藉由液浸可使焦點深度為 n 倍。此係對圖案形狀而言極為有效，另外，目前檢討可組合相位偏移法、變形照明法等之超解像技術。

使該效果應用於半導體元件之微細圖案轉印的裝置例，有專利文獻 1(日本特公昭 57-153433 號公報)、專利文獻 2(日本特開平 7-220990 號公報)等，惟沒有討論有關適合液浸曝光技術之光阻。

專利文獻 3(日本特開平 10-303114 號公報)中，指示由於液浸液之折射率變化致使曝光機波面收差，引起投影像惡化情形，故控制液浸液之折射率係極為重要，揭示使液浸液之折射率的溫度係數控制於一定範圍、或添加有降低表面張力、或增加界面活性度之添加劑的水作為適合的液浸液。然而，仍沒有揭示有關添加劑或討論使用於液浸曝光技術之光阻。

最近，非專利文獻 1(SPIE Proc 4688,11(2002))、非專利文獻 2(J. Vac. Sci. Technol. B 17(1999))等報告有關液浸曝光技術等。以 ArF 準分子雷射作為光源時，就處理安全性與 193nm 之透過率與折射率而言以純水(193nm 之折射率為 1.44)作為液浸液最佳。以 F₂ 準分子雷射作為光源時，由 157nm 之透過率與折射率的平衡性討論含氟之溶液，惟就環境安全性或折射率而言仍未發現充分者。最早考慮將由液浸效果的程度與光阻之完成度的液浸曝光技術搭載於 ArF 曝光機。

KrF 準分子雷射(248nm)用光阻以後，為彌補因光吸收致使感度降低情形時，係使用化學放大之畫像形成方法作為光阻之畫像形成方法。以正型化學放大型之畫像形成方法為例說明時，藉由曝光使曝光部之酸發生劑分解產生酸，曝光後之烘烤(PEB：後曝光烘烤)，利用該產生的酸作為反應觸媒，使鹼不溶性基變化成鹼可溶性基，藉由鹼顯像除去曝光部以形成畫像的方法。

於液浸曝光中，使光阻膜與光學鏡之間填滿浸漬液(亦稱為液浸液)的狀態下，通過光罩曝光，使光罩之圖案轉印於光阻膜上，惟預測浸漬液因浸透於光阻膜內部，會受到曝光中或曝光後之光阻內部引起的化學反應(酸觸媒型脫保護反應、顯像反應)影響。然而，該影響之程度或機構，仍不明確。

使化學放大型光阻使用於液浸曝光技術時，曝光時產

生的光阻表面之酸於液浸液中移動，使曝光部表面之酸濃度變化。此係與當初開發化學放大型正型光阻時最大問題之曝光-PEB間的後曝光滯留(PEB: Post Exposure time Delay)，就環境而言因數 ppb 水準的極微量鹼性污染引起的曝光表面之酸失活現象極為類似，惟液浸曝光受到光阻之影響或機構，仍不明確。

例如一般以曝光使於微影術中沒有問題的化學放大型光阻液浸曝光時，必須改善曝光範圍、顯像時間相關性之惡化情形。曝光範圍係指於形成所定圖案時，可容許曝光量變化的寬度。曝光範圍愈大，係指不易受到曝光量之變化影響，性能佳。顯像時間相關性係指藉由顯像時間變化之圖案尺寸的變化程度。顯像時間相關性愈大時，晶圓面內之尺寸均勻性惡化，製程之控制性困難。

[專利文獻 1] 日本特公昭 57-153433 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 7-220990 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 10-303114 號公報

[非專利文獻 1] 國際光工學會紀要(Proc, SPIE)，2002 年，第 4688 卷，第 11 頁

[非專利文獻 2] J. Vac. Sci. Technol. B 17(1999)

【發明內容】

本發明之目的係有鑑於上述習知技術的問題點，提供一種曝光範圍廣泛、顯像時間相關性小、適合於液浸曝光之正型光阻組成物。

本發明係為下述構成之液浸曝光用正型光阻組成物，藉此可達成本發明之上述目的。

(1)一種液浸曝光用正型光阻組成物，其特徵為含有(A)具有單環或多環之脂環烴構造、且OH價為0.0001~0.005毫當量、藉由酸作用增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂，及(B)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物。

(2)一種圖案形成方法，其特徵為藉由上述(1)記載的正型光阻組成物形成光阻膜，且使該光阻膜液浸曝光、顯像。

〔發明效果〕

藉由本發明可提供一種不易受到曝光量、顯像時間等曝光及顯像處理條件變化的影響，適合於液浸曝光之正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法。

〔為實施發明之最佳形態〕

於下述中詳細說明本發明。

而且，本發明書之基(原子團)的記載中，沒有記載經取代及未經取代時係包含不具取代基與具有取代基者。例如，「烷基」包含不具取代基之烷基(未經取代烷基)、具有取代的烷基(經取代烷基)。

[1] 藉由酸作用增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂

藉由本發明之液浸曝光用正型組成物含有的酸作用增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂(稱為酸分解性樹脂(A))，OH價為0.0001~0.005當量，具有單環或多環之脂環烴構造。

[酸分解性基]

而且，本發明液浸曝光用正型光阻組成物含有的樹脂，係為藉由酸作用增大鹼顯像液之溶解度的樹脂(酸分解性樹脂)，含有藉由酸作用分解、產生鹼可溶性基之基(酸分解性基)的重複單位。

鹼可溶性基例如羥基、羧基、磺酸基等。

酸分解性基可以存在樹脂之主鏈或側鏈，或主鏈及側鏈兩方。

酸分解性基中最佳的基，係為使-COOH基之氫原子以酸脫離的基取代之基。

酸分解性基例如枯酯基、烯醇酯基、縮醛酯基、三級烷酯基等。較佳者為三級烷酯基等。

酸分解性樹脂(A)可具有的酸分解性基，例如
 $\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、 $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $\text{O}-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$ 、 $\text{O}-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$

等。

式中， $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 係各表示獨立的烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 、 R_{36} 與 R_{39} 可互相鍵結形成環。

$\text{R}_{01} \sim \text{R}_{02}$ 係各表示獨立的氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

而且， $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 係指在碳原子上 $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 所示之各基以單鍵鍵結的基。於下述中相同。

酸分解性樹脂(A)中具有酸分解性基之重複單位的含量，係以在全部重複單位中10~70莫耳%較佳，更佳者為

20~65 莫耳%，最佳者為 25~50 莫耳%。

[OH 價]

本發明正型光阻組成物含有的酸分解性樹脂(A)之 OH 價為 0.0001~0.005 當量，以 0.0001~0.003 當量較佳，以 0.0001~0.002 當量更佳。

於本發明中，OH 價係表示 1g 酸分解性樹脂之 OH 的莫耳當量。換言之，OH 價可藉由 OH 基之個數/分子量求得。例如乙烯醇單位($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)之分子量為 44，由於具有一個 OH 基，OH 價為 1/44 當量。

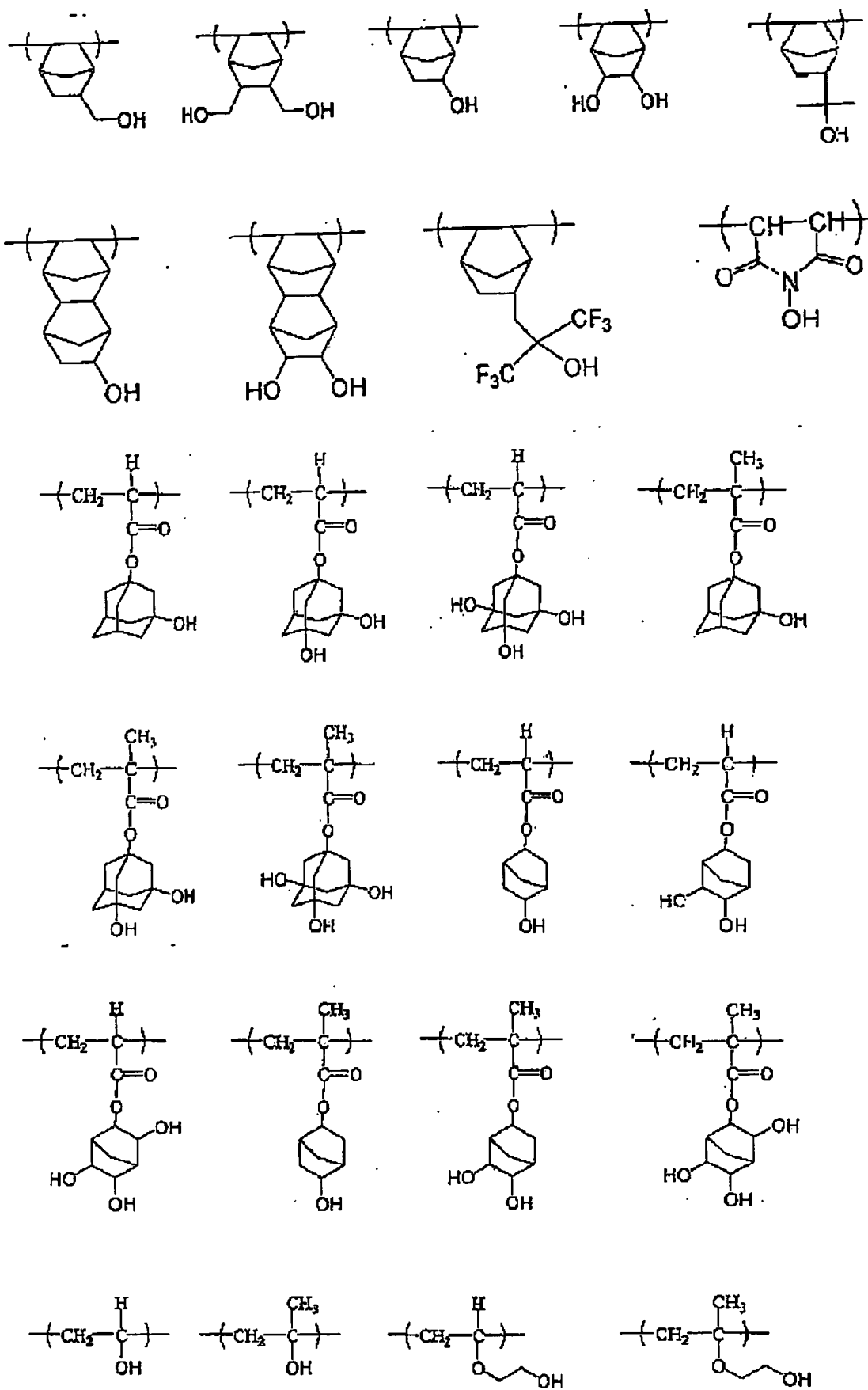
為製得 OH 價為 0.0001~0.005 毫當量之酸分解性樹脂(A)時，可在樹脂中導入含有 OH 基(羥基)之重複單位。

含有 OH 基之重複單位為具有一個以上 OH 基之重複單位即可。另外，酸分解性樹脂(A)亦可以含有 2 種以上具有一個以上 OH 基之重複單位。

含有 OH 基之重複單位係以具有 OH 基且具有單環或多環脂環烴構造之重複單位較佳，以 OH 基直接鍵結於脂環烴構造之重複單位更佳。

為使酸分解性樹脂(A)之 OH 價為 0.0001~0.005 毫當量時，視單體之分子量、重複單位中之 OH 數變化，以及全部重複單位中具有 OH 基之重複單位的比例為 1~70 莫耳%。

含有 OH 基之重複單位的具體例如下述所示者，惟不受此等之具體例所限制。

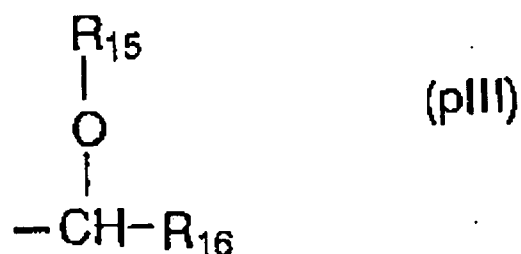
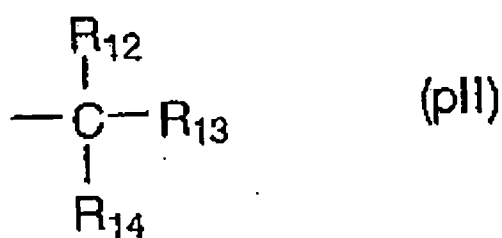
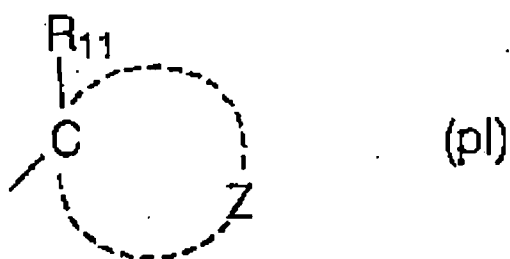


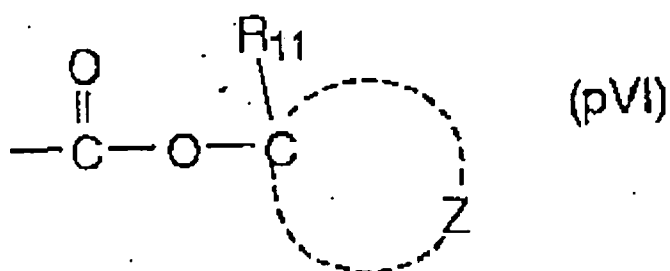
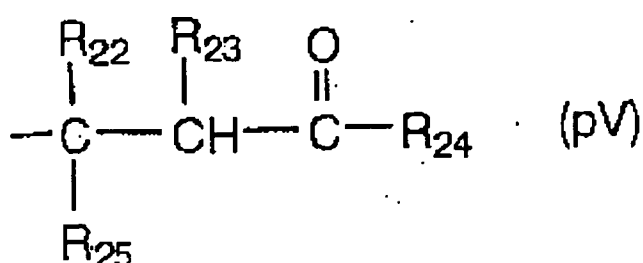
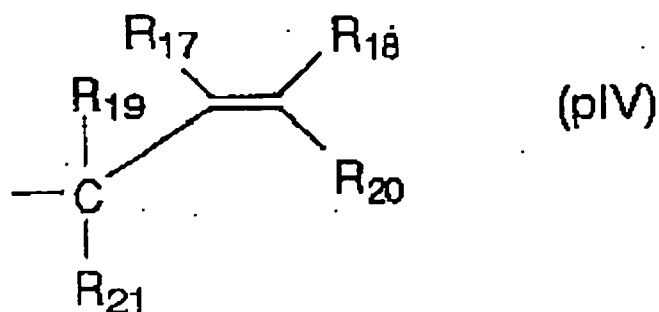
[單環或多環脂環烴構造]

而且，酸分解性樹脂(A)係為具有單環或多環脂環烴構造。

酸分解性樹脂(A)以至少含有一種選自具有含下述通式(pI)~通式(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複單位及以下述通式(II-AB)所示重複單位作為具有單環或多環脂環烴構造之重複單位較佳。

首先，說明有關含有以通式(pI)~通式(pVI)所示脂環式烴之部分構造。





式中， R_{11} 係表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第 2-丁基， Z 係表示碳原子與形成脂環式烴基時必要的原子團。

$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈烴基或脂環式烴基，惟 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ 中至少一個或 R_{15} 、 R_{16} 中任一個為脂環式烴基。

$\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基，惟 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ 中至少一個為脂環式烴基。另外， R_{19} 、 R_{21} 中任一個為碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基。

$R_{22} \sim R_{25}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基，惟 $R_{22} \sim R_{25}$ 中至少一個係表示脂環式烴基。而且， R_{23} 與 R_{24} 可互相鍵結形成環。

$R_{11} \sim R_{25}$ 之脂環式烴基或 Z 與碳原子形成的脂環式烴基，可以為單環式或多環式。具體例如具有碳數 5 以上之單環、二環、三環、四環構造等之基。該碳數以 6~30 個較佳，更佳者碳數為 7~25 個。此等之脂環式烴基可具有取代基。

較佳的脂環式烴基有金剛烷基、降金剛烷基、萘烷殘基、三環癸基、四環十二烷基、降蒎烯基、雪松烯醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。更佳者為金剛烷基、萘烷殘基、降蒎烯基、雪松烯醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。

此等之脂環式烴基之取代基例如烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基。烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等之低碳烷基較佳，以選自甲基、乙基、丙基、異丙基更佳。上述烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。上述烷基、烷氧基、烷氧基羰基等另可具之取代基，例如羥基、鹵素原子、烷氧基。

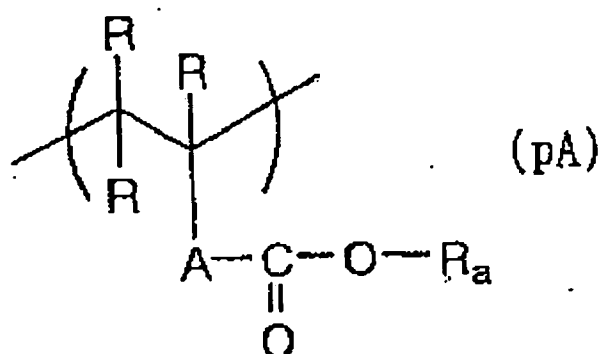
上述樹脂之通式 (pI)~(pVI) 所示構造，可使用於保護鹼可溶性基。鹼可溶性基例如在該技術領域中習知的各種基。

具體例如羧酸基、磺酸基、苯酚基、硫醇等，以羧酸

基、磺酸基較佳。

以上述樹脂之通式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的鹼可溶性基，以羧基之氫原子以通式 (pI) ~ (pVI) 所示構造取代的構造較佳。

例如以下述通式 (pA) 所示之重複單位較佳。



其中，R 係表示氫原子、鹵素原子或具有 1 ~ 4 個碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基 (取代烷基特別是氟取代烷基)。數個 R 可各相同或不相同。

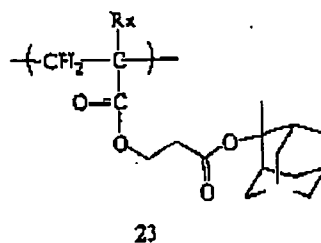
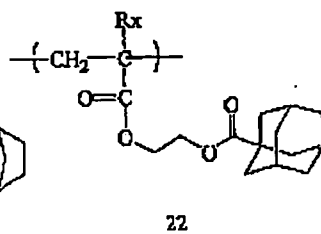
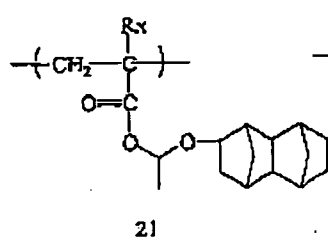
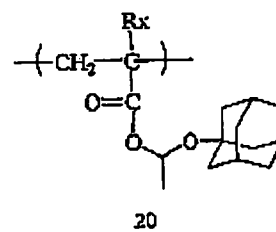
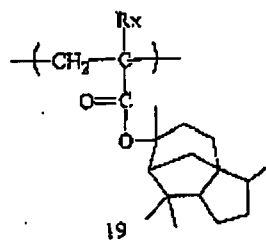
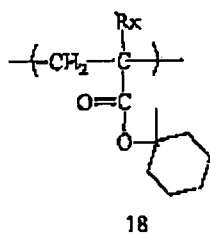
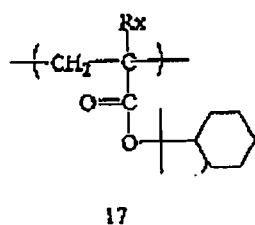
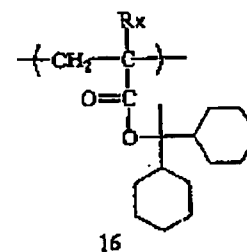
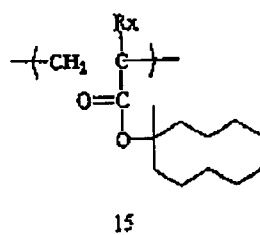
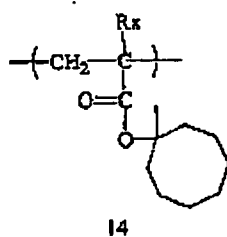
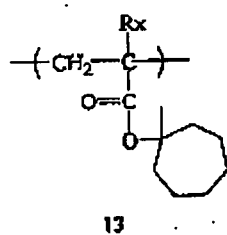
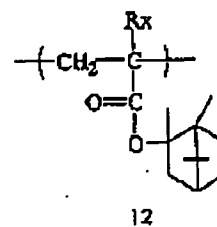
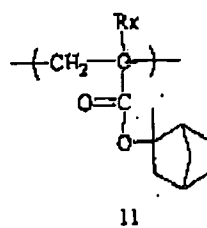
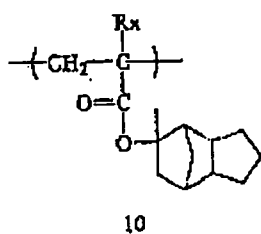
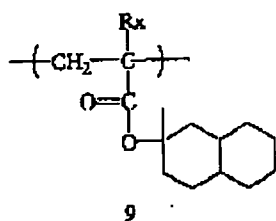
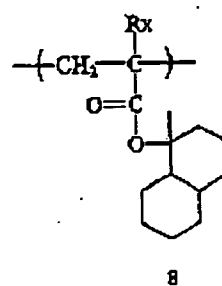
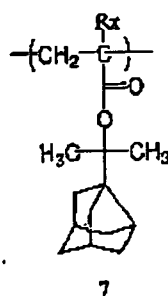
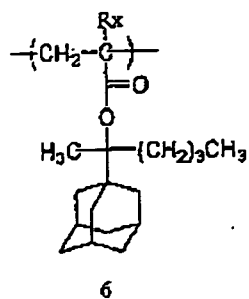
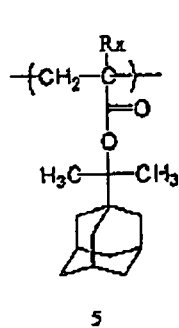
A 係表示單鍵、單獨或 2 種以上選自於伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基組合之基。

Ra 係表示上述式 (pI) ~ (pVI) 中任何一個基。

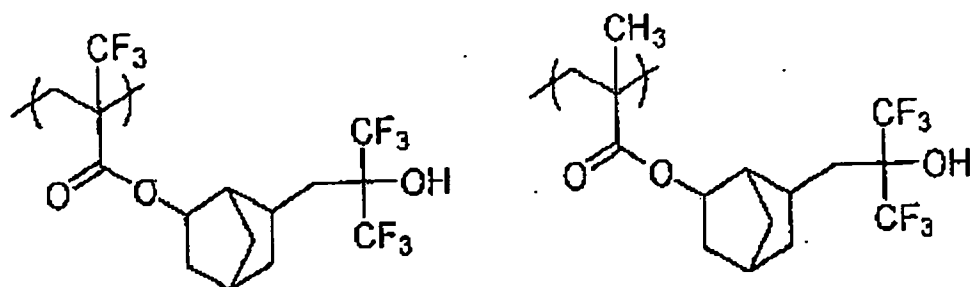
通式 (pA) 所示重複單位以 2-烷基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷基(1-金剛烷基)甲基(甲基)丙烯酸酯之重複單位最佳。

下述係為通式 (pA) 所示重複單位之具體例。

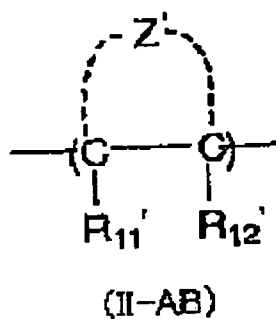
(其中 R_x 係表示 H 、 CH_3 或 CF_3)



另外，具有脂環烴構造之單位例如下述的重複單位。



其次，說明有關具有通式(II-AB)所示脂環式構造之重複單位。

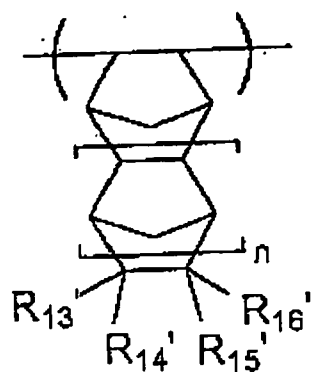


於式(II-AB)中：

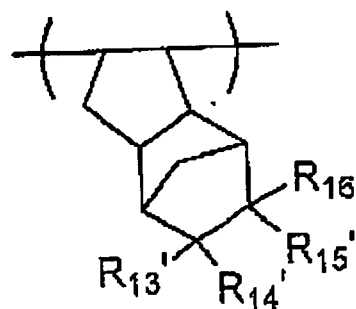
R_{11}' 及 R_{12}' 係各表示獨立的氫原子、氰基、鹵素原子或烷基。

Z' 係包含鍵結的2個碳原子(C-C)，表示為形成脂環式構造時之原子團。

此外，以上述通式(II-AB)所示重複單位，係以下述通式(II-A)或通式(II-B)所示重複單位較佳。



(II-A)



(II-B)

式 (II-A) 及 (II-B) 中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ 係各表示獨立的氫原子、鹵素原子、羥基、
 氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、藉由酸作用分解的基、
 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、烷基或環狀烴基。

其中， R_5 係表示烷基、環狀烴基、或下述之 $-\text{Y}$ 基。

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

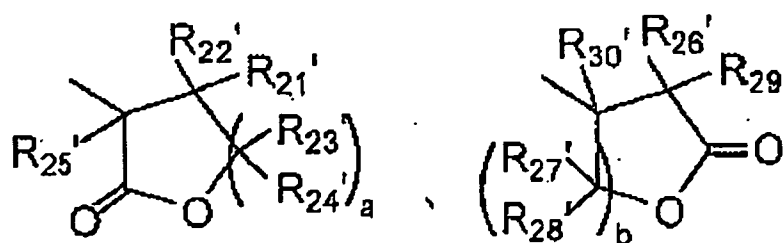
A' 係表示單鍵或 2 價鍵結基。

而且， $R_{13}' \sim R_{16}'$ 中至少 2 個可鍵結形成環。 n 係表示 0
 或 1。

R_{17}' 係表示 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、羥基、烷氧基、
 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 或下述之 $-\text{Y}$ 基。

R_6 係表示烷基或環狀烴基。

$-\text{Y}$ 基：



-Y 基中， $R_{21}' \sim R_{30}'$ 係各表示獨立的氫原子或烷基。a 及 b 係表示 1 或 2。

於通式 (pI) ~ (pVI) 中， $R_{12} \sim R_{25}$ 之烷基係表示具有 1 ~ 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基。該烷基例如有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基等。

另外，上述各烷基可具有的取代基，例如有碳數 1 ~ 4 個烷氧基、鹵素原子 (氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、硝基等。

於上述通式 (II-AB) 中， R_{11}' 及 R_{12}' 係各表示獨立的氫原子、氰基、鹵素原子、或烷基。

Z' 係包含鍵結的 2 個碳原子 (C-C)，表示為形成脂環式構造時之原子團。

上述 R_{11}' 及 R_{12}' 之鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

上述 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ 之烷基，以碳數 1 ~ 10 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳，更佳者為碳數 1 ~ 6 個直鏈狀或支鏈狀烷基，最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

上述烷基之另外的取代基，例如羥基、鹵素原子、羧

基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等，烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數 1~4 個者，醯基例如有甲醯基、乙醯基等，醯氧基例如有乙醯氧基。

為形成上述 Z' 之脂環式構造之原子團，係為在樹脂中形成可具有取代基之脂環式烴的重複單位之原子團，其中以為形成有橋式之脂環式烴的重複單位之有橋式脂環式構造之原子團較佳。

所形成的脂環式烴之架構，例如與通式 (pI)~(pVI) 中 $R_{11} \sim R_{25}$ 之脂環式烴基相同者。

上述脂環式烴之架構中亦可具有取代基。該取代基例如上述通式 (II-A) 或 (II-B) 中之 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 。

於上述具有有橋式之脂環式烴的重複單位中，以上述通式 (II-A) 或 (II-B) 所示重複單位更佳。

以通式 (II-AB) 所示重複單位中，酸分解性基亦包含於上述 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 中，且包含形成 Z' 之脂環式構造具有的取代基。

酸分解性基之構造係以 $-C(=O)-X_1-R_0$ 表示。

式中， R_0 例如有第 3-丁基、第 3-戊基等之 3 級烷基、異冰片基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己氧基乙基等之 1-烷氧基乙基、1-甲氧基甲基、1-乙氧基甲基等之烷氧基甲基、3-羰基烷基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、三烷基甲矽烷酯基、3-羰基環己酯基、2-甲基-2-

金剛烷基、甲羥戊內酯殘基等。X₁係與上述 X 同義。

上述 R₁₃'~R₁₆'之鹵素原子，例如有氟原子、溴原子、氯原子、碘原子等。

上述 R₅、R₆、R₁₃'~R₁₆'之烷基，以碳數 1~10 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳，更佳者為碳數 1~6 個直鏈狀或支鏈狀烷基，最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

上述 R₅、R₆、R₁₃'~R₁₆'之環狀烴基，例如有環狀烷基、有橋式烴，例如環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基、正冰片基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊基、降莖烷基環氧基、薄荷基、異薄荷基，新薄荷基、四環十二烷基等。

上述 R₁₃'~R₁₆'中至少 2 個鍵結形成環，例如環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之碳數 5~12 之環。

上述 R₁₇'之烷氧基，例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數 1~4 個者。

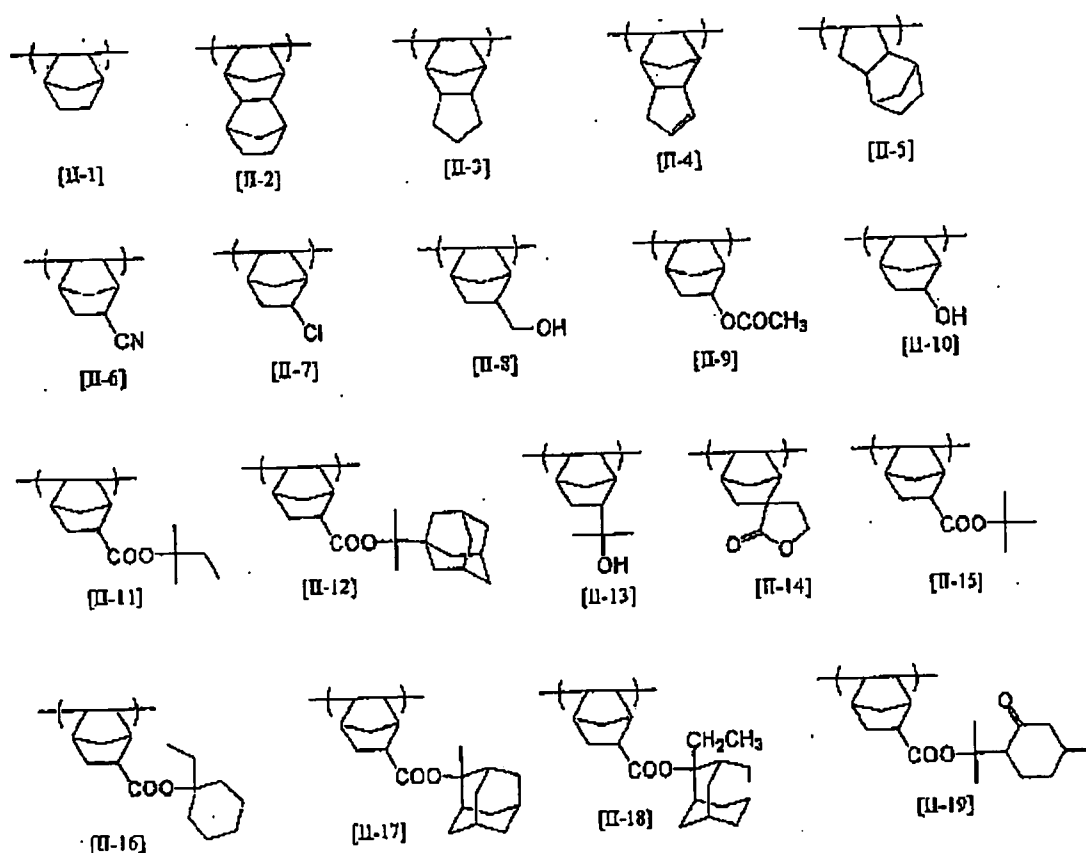
上述烷基、環狀烴基、烷氧基中另外的取代基，例如有烴基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基、烷基、環狀烴基等。鹵素原子例如有氟原子、溴原子、氯原子、碘原子等。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數 1~4 個者。醯基例如有甲醯基、乙醯基等。醯氧基例如有乙醯氧基等。

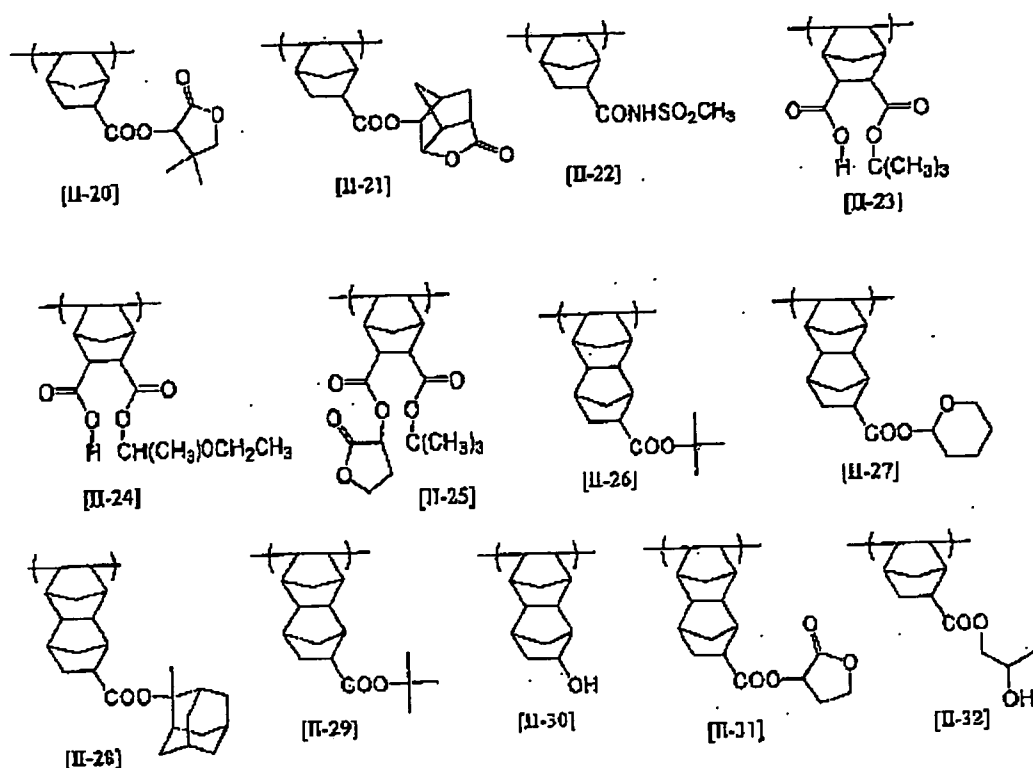
另外，環狀烴基例如上述所例舉者。

上述 A' 之 2 價鍵結基，例如單獨或 2 個以上組合選自伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、鹽胺基、磺鹽胺基、胺基甲酸酯基、脲基之基。

上述通式 (II-A) 或通式 (II-B) 中 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 之各種取代基，係為形成上述通式 (II-AB) 之脂環式構造時的原子團或為形成有橋式脂環式構造之原子團 Z 的取代基。

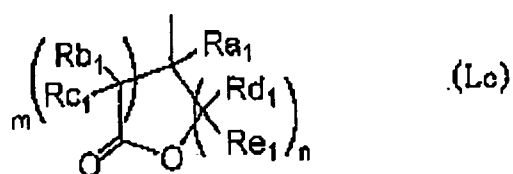
上述通式 (II-A) 或通式 (II-B) 所示重複單位之具體例如下述者，惟本發明不受此等具體例所限制。

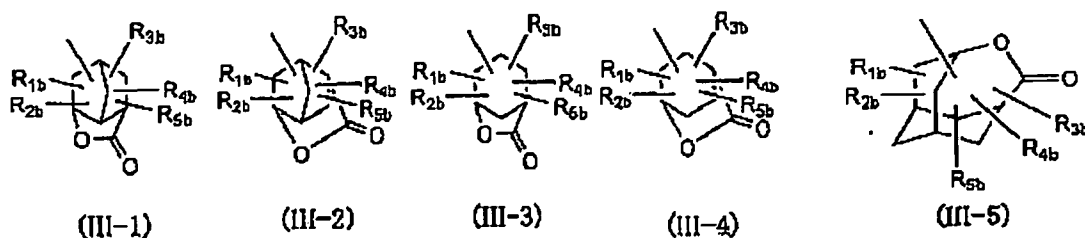




於具有單環或多環之脂環式烴構造的酸分解性樹脂(A)中，酸分解性基可以為具有含上述通式(pI)~通式(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複單位、通式(II-AB)所示重複單位、及下述其他共聚成份之重複單位。

此外，酸分解性樹脂(A)以具有內酯基較佳、更佳者為具有下述通式(Lc)或具下述通式(III-1)~(III-5)中任一個所示內酯構造之基的重複單位，具有內酯構造之基可以直接鍵結於主鏈上。





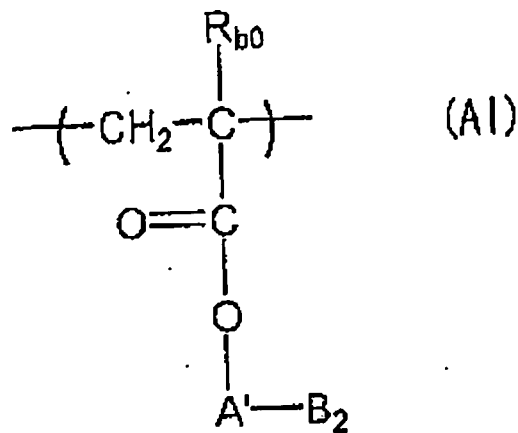
通式 (Lc) 中， R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、 R_{e1} 係各表示獨立的氫原子或烷基。m、n 係各表示獨立的 0~3 之整數， $m+n$ 為 2~6。

通式 (III-1)~(III-5) 中， R_{1b} ~ R_{5b} 係各表示獨立的氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基或烯基。 R_{1b} ~ R_{5b} 中有 2 個可以鍵結形成環。

通式 (Lc) 中 R_{a1} ~ R_{e1} 之烷基及通式 (III-1)~(III-5) 之 R_{1b} ~ R_{5b} 的烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基中之烷基，例如有直鏈狀、支鏈狀烷基，亦可具有取代基。

較佳的取代基例如有碳數 1~4 個之烷氧基、鹵素原子 (氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、碳數 2~5 之醯基、碳數 2~5 之醯氧基、氰基、羥基、羧基、碳數 2~5 之烷氧基羰基、硝基等。

具有通式 (Lc) 或通式 (III-1)~(III-5) 中任一個所示之具有具內酯構造的基之重複單位，例如有上述通式 (II-A) 或 (II-B) 中 $R_{13'}$ ~ $R_{16'}$ 中至少一個為具有通式 (Lc) 或通式 (III-1)~(III-5) 所示之基者 (例如 $-COOR_5$ 之 R_5 係表示通式 (Lc) 或通式 (III-1)~(III-5) 所示之基)、或下述通式 (AI) 所示之重複單位等。



於通式 (AI) 中， R_{b0} 係表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1 ~ 4 之烷基。 R_{b0} 之烷基中可具有的較佳取代基，例如有上述通式 (III-1) ~ (III-5) 中 R_{1b} 中烷基具有的較佳取代基所例示者。

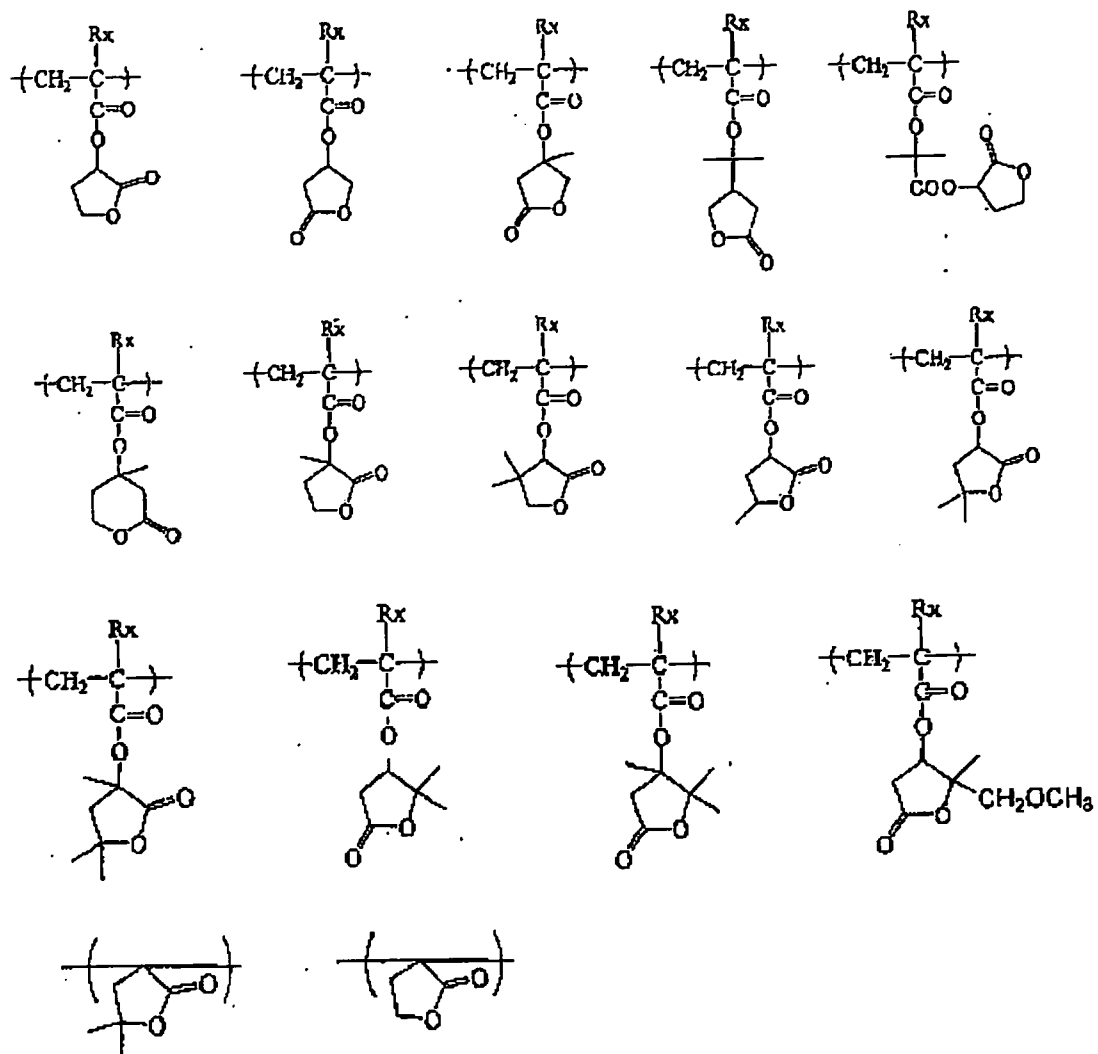
R_{b0} 之鹵素原子例如有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。 R_{b0} 以氫原子較佳。

A' 係表示單鍵、醚基、酯基、羰基、伸烷基、或組合此等之 2 價基。

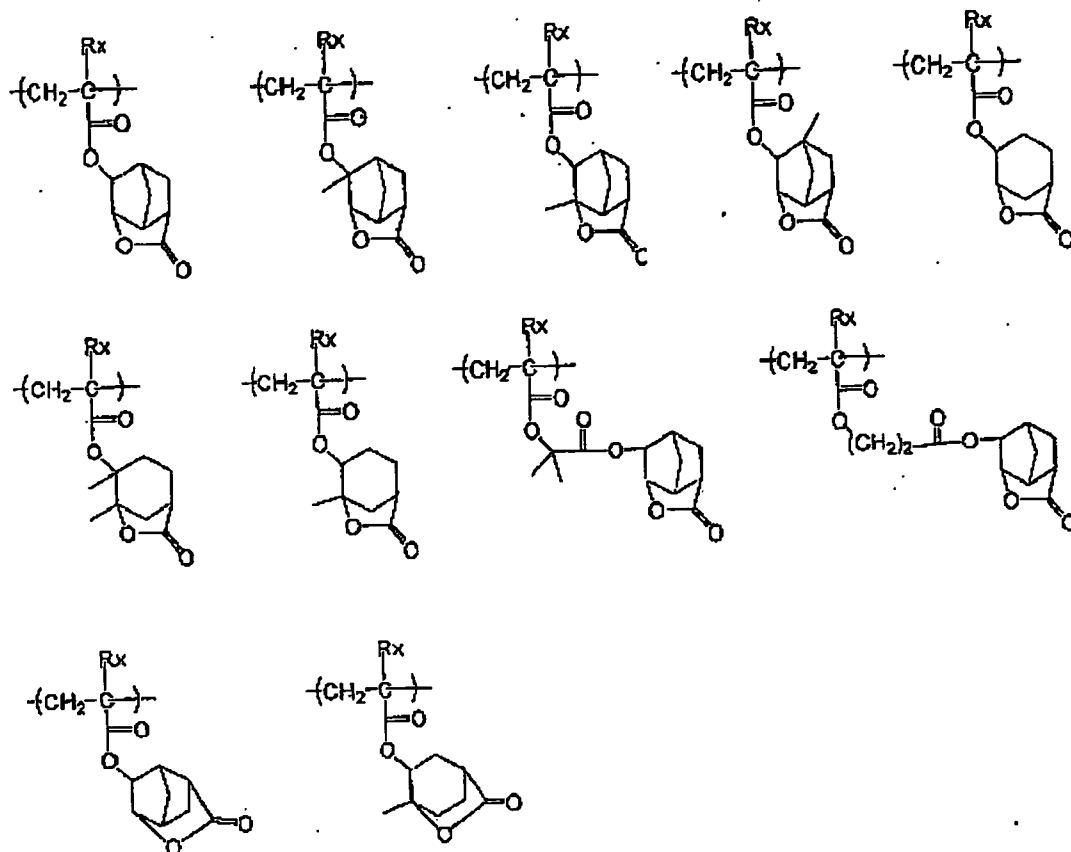
B_2 係表示通式 (Lc) 或通式 (III-1) ~ (III-5) 中任何一個所示之基。

下述係為具有具內酯構造之基的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限制。

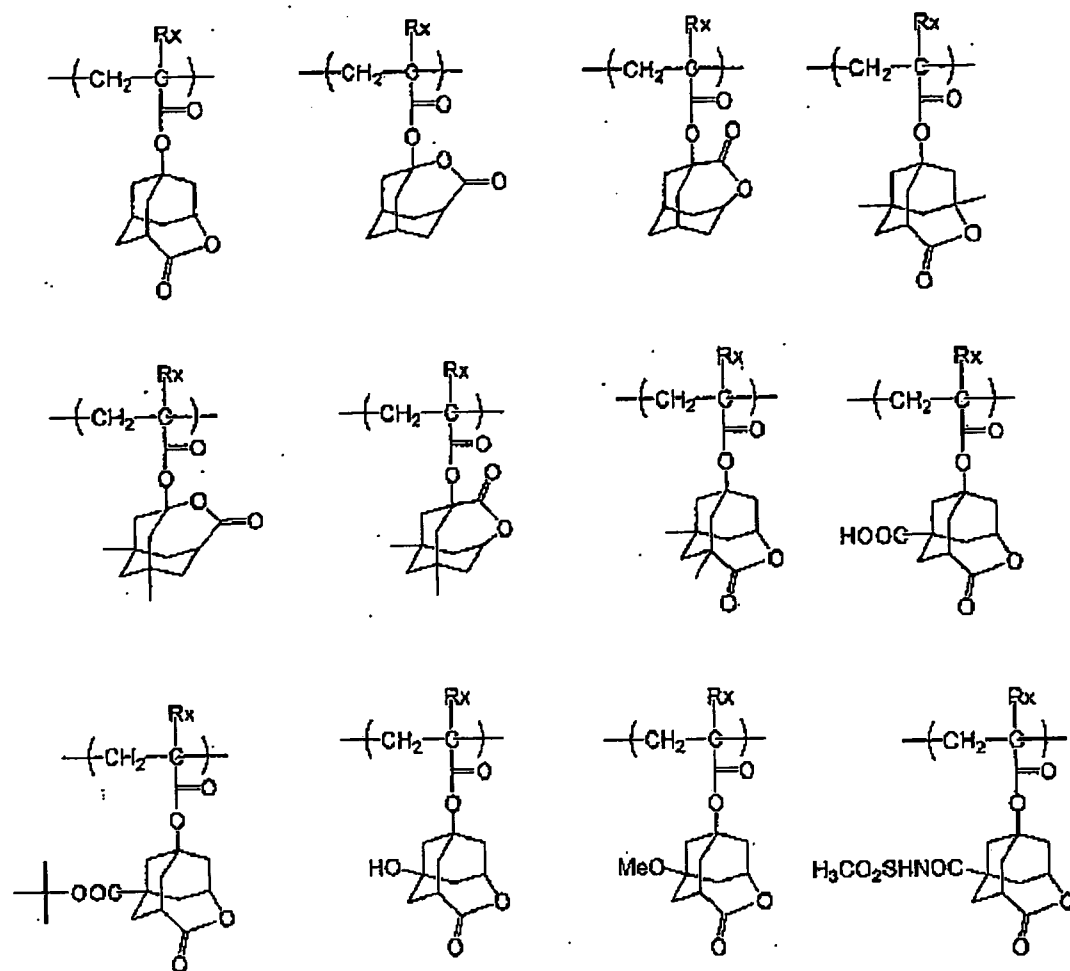
(式中 R_x 係表示 H、 CH_3 或 CF_3)

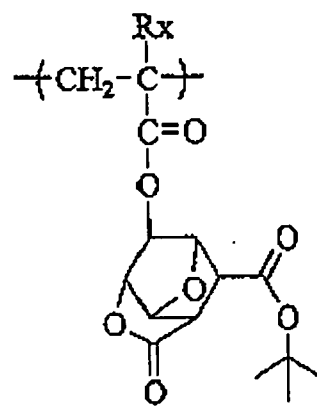
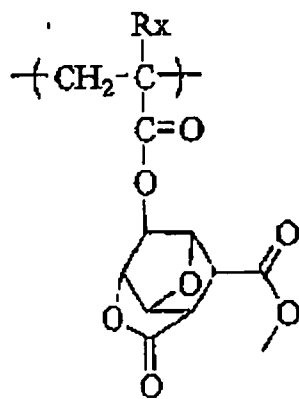
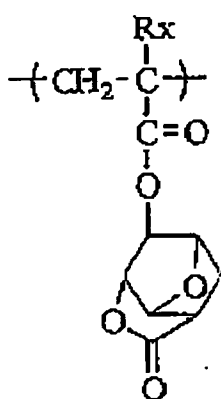
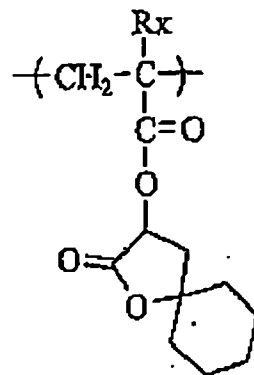
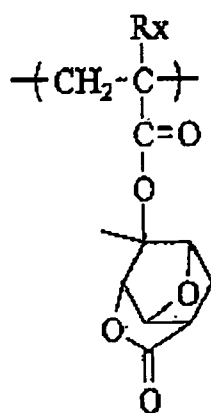
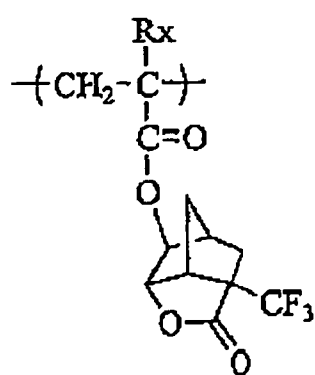


(其中 R_x 係表示 H、 CH_3 或 CF_3)

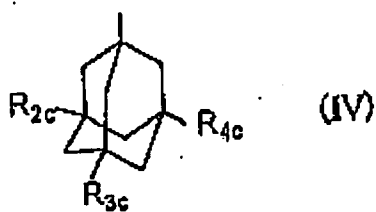


(其中 R_x 係表示 H、 CH_3 或 CF_3)





酸分解性樹脂(A)亦可含有具下述通式(IV)所示之基的重複單位。

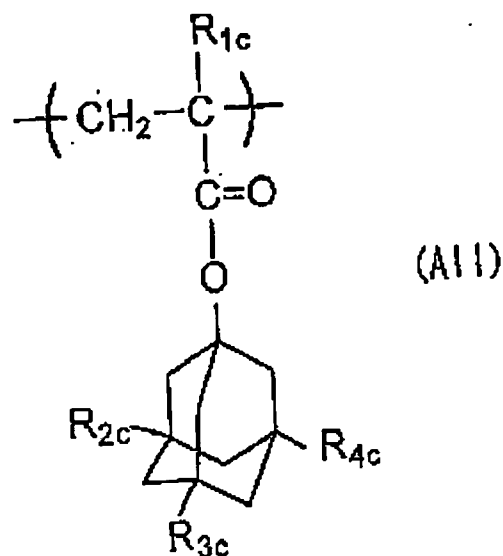


通式(IV)中， $R_{2c} \sim R_{4c}$ 係各表示獨立的氫原子或羥基。惟 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中至少一個表示羥基。

通式(IV)所示之基以二羥基體、單羥基體較佳，更佳者為二羥基體。

具有通式(IV)所示之基的重複單位，例如有上述通式

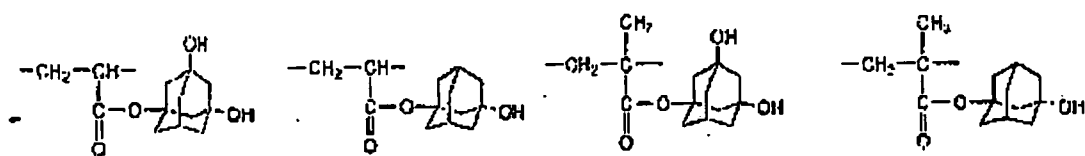
(II-A)或(II-B)中 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 中至少一個為具有上述通式(IV)所示之基(例如 $-\text{COOR}_5$ 之 R_5 係表示通式(IV)所示基)、或下述通式(AII)所示之重複單位等。



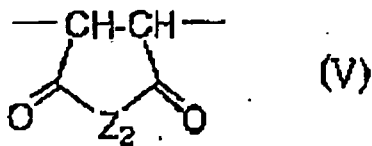
通式(AII)中， R_{1c} 係表示氫原子或甲基。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 係各表示獨立的氫原子或羥基。惟 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中至少一個為羥基。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中以至少二個為羥基較佳。

於下述中係為具有通式(AII)所示構造之重複單位的具體例，惟不受此等所限制。

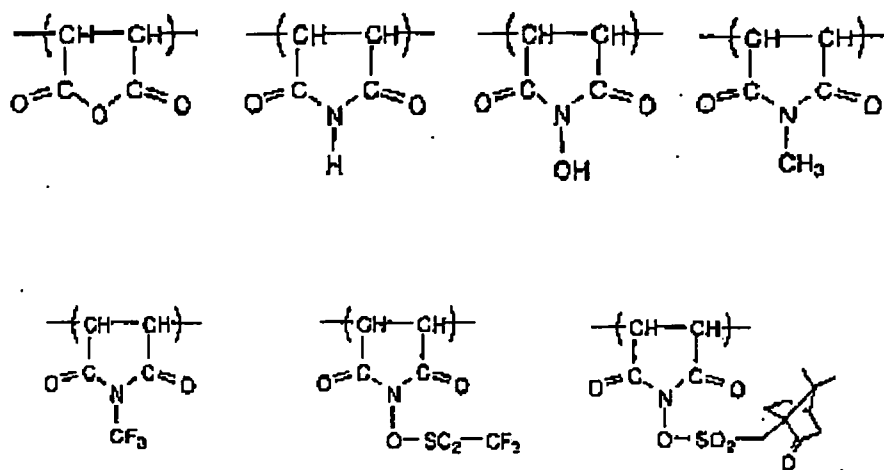


酸分解性樹脂(A)亦可含有下述通式(V)所示之重複單位。



上述通式(V)中，Z₂係表示-O-或-N(R₄₁)。R₄₁係表示氫原子、羥基、烷基或-OSO₂-R₄₂。R₄₂係表示烷基、環烷基或樟腦殘基。R₄₁、R₄₂之烷基、環烷基、樟腦殘基可以鹵素原子(較佳者為氟原子)等取代。

上述通式(V)所示之重複單位，例如下述之具體例，惟不受此等所限制。



酸分解性樹脂(A)以僅由(甲基)丙烯酸系重複單位所成較佳。

酸分解性樹脂(A)除上述重複構造單位以外，可含有以調整乾式蝕刻耐性或標準顯像液適性、基板密接性、光阻外型、以及光阻之一般必要特性的解像力、耐熱性、感度等為目的之各種重複構造單位。

該重複構造單位例如有下述單體之重複構造單位，惟不受此等所限制。

藉此可微調酸分解性樹脂所要求的性能，特別是

- (1) 對塗覆溶劑之溶解性
- (2) 製膜性(玻璃轉移點)
- (3) 鹼顯像性
- (4) 膜邊(親疏水性、鹼可溶性基選擇)
- (5) 未曝光部對基板之密接性
- (6) 乾式蝕刻耐性

等。

該單體例如有具有一個選自丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙烯酯類等之加成聚合性不飽和鍵的化合物等。

另外，為可與上述各種重複構造單位之單體共聚合的加成聚合性不飽和化合物即可，亦可以共聚合。

於酸分解性樹脂(A)中，各重複構造單位之含有莫耳比，為調整光阻之乾式蝕刻耐性或標準顯像液適性、基板密接性、光阻外型、及光阻的一般必要性能之解像力、耐熱性、感度等時予以適當設定。

本發明之酸分解性樹脂(A)的較佳形態，如下所述。

(1)含具有含上述通式(pI)~(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複單位者(側鏈型)

(2)含有通式(II-AB)所示重複單位者(主鏈型)

惟(2)中例如另有下述所示者。

(3)具有通式(II-AB)所示重複單位、馬來酸酐衍生物及(甲基)丙烯酸酯構造者(混合型)

酸分解性樹脂(A)中具有含通式(pI)~(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複單位之含有量，以全部重複構造單位中20~70莫耳%較佳，更佳者為24~65莫耳%，最佳者為28~60莫耳%。

酸分解性樹脂(A)中，通式(II-AB)所示重複單位之含有量，以全部重複構造單位中10~60莫耳%較佳，更佳者為15~55莫耳%，最佳者為20~50莫耳%。

此外，以上述另外的共聚合成份之單體為基準，一般而言重複構造單位在樹脂中之含有量對具有含上述通式(pI)~(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複構造單位與上述通式(II-AB)所示重複單位之合計總莫耳數而言以99莫耳%以下較佳，更佳者為90莫耳%以下，最佳者為80莫耳%以下。

而且，特別是上述具有具內酯構造之基的重複單位及具有通式(IV)所示之基(羥基金剛烷構造)的含有量，如下所述。

對具有含上述通式(pI)~(pVI)所示脂環式烴之部分構造的重複構造單位與上述通式(II-AB)所示重複單位之合計總莫耳數而言，具有具內酯構造之基的重複單位之含有量以1~70莫耳%較佳，更佳者為10~70莫耳%。

具有通式(IV)所示基之重複單位的含有量，以 1~70 莫耳 % 較佳、更佳者為 1~50 莫耳 %。

本發明之組成物為 ArF 曝光用時，就對 ArF 光之透明性而言樹脂以不具芳香族基較佳。

酸分解性樹脂(A)可藉由常法(例如游離基聚合)合成。

例如一般的合成方法係使單體一次加入或在反應途中加入反應容器中，視其所需使該物溶解於反應溶劑中，(例如四氫呋喃、1,4-二噁烷、二異丙醚等之醚類或如甲基乙酮、甲基異丁酮等之酮類、如醋酸乙酯之酯溶劑、以及如下述的丙二醇單甲醚乙酸酯)，使本發明組成物溶解的溶劑，形成均勻相後，在氮氣或氬氣等之惰性氣體氣氛下，視其所需予以加熱，使用市售的游離基聚合起始劑(偶氮系起始劑、過氧化物等)開始聚合。視其所需，可追加起始劑、或分批添加，反應完成後投入溶劑中以粉體或固體回收等之方法回收企求的聚合物。反應濃度通常為 20 質量 % 以上，較佳者為 30 質量 % 以上，更佳者為 40 質量 % 以上。反應溫度通常為 10℃~150℃，較佳者為 30℃~120℃，更佳者為 50℃~100℃。

上述重複構造單位可各以 1 種使用，或數種混合使用。此外，於本發明中樹脂可以 1 種使用，或數種併用。

酸分解性樹脂(A)之重量平均分子量，藉由 GPC 法以聚苯乙烯換算值時，以 1,000~200,000 較佳，更佳者為 3000~20000。藉由使重量平均分子量為 1,000 以上，可提高耐

熱性、乾式蝕刻耐性，另外，藉由使重量平均分子量為 200,000 以下，可提高顯像性且可降低粘度、提高製膜性。

分子量分布 (M_w/M_n 、亦稱為分散度) 通常為 1~5，較佳者為 1~4，最佳者為 1~3。就解像度、光阻形狀、光阻圖案之側壁、粗糙性等而言，分子量分布以 5 以下較佳。

於本發明之正型光阻組成物中，酸分解性樹脂之配合量於光阻全部固體成分中以 40~99.99 質量%較佳，更佳者為 50~99.97 質量%。

[2] (B) 藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物

有關本發明之液浸曝光用正型光阻組成物所使用的藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物(以下稱為「酸發生劑」)如下述說明。

本發明中使用的酸發生劑，可選自一般作為酸發生劑所使用的化合物。

換言之，可適當選自光陽離子聚合之光起始劑、光游離基聚合之光起始劑、色素類之光消色劑、光變色劑、或微光阻等所使用的藉由活性光線或放射線照射產生酸之習知化合物及此等之混合物。

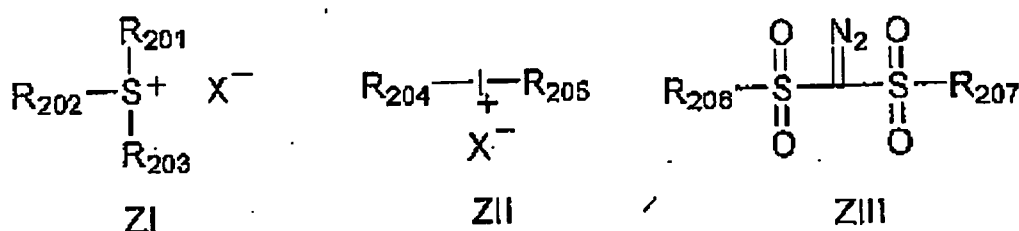
例如有二偶氮鎘鹽、鎘鹽、銻鹽、碘鎘鹽、鹽亞胺磺酸鹽、胍磺酸鹽、二偶氮二磺、二磺、o-硝基苯甲基磺酸鹽。

另外，使此等藉由活性光線或放射線照射產生酸之基、或化合物導入聚合物主鏈或側鏈之化合物，例如可使

用美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3914407 號、日本特開昭 63-26653 號、特開昭 55-164824 號、特開昭 62-69263 號、特開昭 63-146038 號、特開昭 63-163452 號、特開昭 62-153853 號、特開昭 63-146029 號等記載之化合物。

此外，亦可使用美國專利第 3,779,778 號、歐洲專利第 126,712 號等記載的藉由光產生酸之化合物。

於酸發生劑中較佳的化合物，例如有下述通式 (ZI)、(ZII)、(ZIII) 所示之化合物。



於上述通式 (ZI) 中， R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 係各表示獨立的有機基。

X^- 係表示非求核性陰離子。

一般而言， R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 之有機基的碳數為 1~30，較佳者為 1~20。

而且， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中至少 2 個可鍵結形成環構造，在環內亦可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、羰基。

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中至少 2 個鍵結形成的基，例如有伸烷基(如伸丁基、伸戊基)。

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 之有機基的具體例，如對應於下述化合物 (Z1-1)、(Z1-2)、(Z1-3) 之基。

而且，可以為具有數個通式(ZI)所示構造之化合物。例如具有至少一個通式(ZI)所示化合物之 $R_{201} \sim R_{203}$ ，與至少一個通式(ZI)所示化合物的另一個 $R_{201} \sim R_{203}$ 鍵結的構造之化合物。

更佳的(ZI)成份例如下述說明的化合物(Z1-1)、(Z1-2)、及(Z1-3)。

化合物(Z1-1)係至少一個上述通式(ZI)之 $R_{201} \sim R_{203}$ 為芳基之芳基銻鹽化合物，即以芳基銻鹽作為陽離子之化合物。

芳基銻鹽化合物可以全部 $R_{201} \sim R_{203}$ 為芳基，亦可以部分 $R_{201} \sim R_{203}$ 為芳基、其餘為烷基、環烷基。

芳基銻鹽化合物例如有三芳基銻鹽化合物、二芳基烷基銻鹽化合物、芳基二烷基銻鹽化合物、二芳基環烷基銻鹽化合物、芳基二環烷基銻鹽化合物等。

芳基銻鹽化合物之芳基以苯基、萘基較佳，更佳者為苯基。芳基銻鹽化合物具有2個以上芳基時，2個以上芳基可以相同或不同。

芳基銻鹽化合物視其所需具有的烷基，以碳數1~15之直鏈或支鏈狀烷基較佳，例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第2-丁基、第3-丁基等。

芳基銻鹽化合物視其所需具有的環烷基，以碳數3~15之環烷基較佳，例如環丙基、環丁基、環己基等。

$R_{201} \sim R_{203}$ 之芳基、烷基、環烷基，可以具有烷基(例如

碳數 1~15)、環烷基(例如碳數 3~15)、芳基(例如碳數 6~14)、烷氧基(例如碳數 1~15)、鹵素原子、羥基、苯硫基等作為取代基。較佳的取代基有碳數 1~12 之直鏈或支鏈狀烷基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 1~12 之烷氧基，最佳者為碳數 1~4 之烷基、碳數 1~4 之烷氧基。取代基可以取代 3 個 $R_{201} \sim R_{203}$ 中之任何一個，亦可以 3 個全部被取代。而且， $R_{201} \sim R_{203}$ 為芳基時取代基以在芳基之 p-位上取代較佳。

X 之非求核性陰離子例如有磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、參(烷基磺醯基)甲基陰離子等。

非求核性陰離子係為引起求核反應之能力極低的陰離子，藉由分子內求核反應可抑制經時分解的陰離子。藉此可提高光阻之經時安定性。

磺酸陰離子例如有脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、樟腦磺酸陰離子等。

羧酸陰離子例如有脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、芳烷基羧酸陰離子等。

脂肪族磺酸陰離子之脂肪族基，例如有碳數 1~30 之烷基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基，

及碳數 3~30 之環烷基，具體例有環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖烷基、冰片基等。

芳香族磺酸陰離子之芳香族基，以碳數 6~14 之芳基較佳，例如有苯基、甲苯基、萘基等。

上述脂肪族磺酸陰離子及芳香族磺酸陰離子之烷基、環烷基及芳基，亦可具有取代基。

該取代基例如硝基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳者為碳數 1~5)、環烷基(較佳者為碳數 3~15)、芳基(較佳者為碳數 6~14)、烷氧基羰基(較佳者為碳數 2~7)、醯基(較佳者為碳數 2~12)、烷氧基羰氧基(較佳者為碳數 2~7)、烷硫基(較佳者為碳數 1~15)等。有關各基具有的芳基及環構造例如可另以烷基(較佳者為碳數 1~15)作為取代基。

脂肪族羧酸陰離子之脂肪族基，例如可與脂肪族磺酸陰離子之脂肪族基相同者。

芳香族羧酸陰離子之芳香族基，例如可與芳香族磺酸陰離子之芳香族基相同者。

芳烷基羧酸陰離子之芳烷基，以碳數 6~12 之芳烷基較佳，例如有苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基等。

上述脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子之脂肪族基、芳香族基及芳烷基亦可具有取代基，取代基例如可與脂肪族磺酸陰離子相同的鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷硫基等。

磺醯基醯亞胺陰離子例如糖精陰離子。

雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、參(烷基磺醯基)甲基陰離子之烷基，以碳數 1~5 之烷基較佳，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、戊基、新戊基等。此等烷基亦可具有取代基，取代基例如鹵素原子、以鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基等，以鹵素原子取代的烷基較佳。

其他的非求核性陰離子例如氟化磷、氟化硼、氟化銻等。

X⁻之非求核性陰離子以磺酸之 α 位以氟原子取代的脂肪族磺酸陰離子、以氟原子或具有氟原子之基取代的芳香族磺酸陰離子、烷基以氟原子取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、烷基以氟原子取代的參(烷基磺醯基)甲基化物陰離子較佳。非求核性陰離子以碳數 4~8 之過氟化脂肪族磺酸陰離子、具有氟原子之芳香族磺酸陰離子更佳，以九氟化丁烷磺酸陰離子、過氟化辛烷磺酸陰離子、五氟化苯磺酸陰離子、3,5-雙(三氟化甲基)苯磺酸陰離子最佳。

其次，說明有關化合物(Z1-2)。

化合物(Z1-2)係為通式(ZI)中 $R_{201} \sim R_{203}$ 各表示獨立的不含芳香環之有機基時的化合物。其中，芳香環亦包含含雜原子之芳香族環。

$R_{201} \sim R_{203}$ 之不含芳香環的有機基，一般碳數為 1~30，較佳者為 1~20。

$R_{201} \sim R_{203}$ 係以各為獨立的烷基、環烷基、芳基、乙烯基較佳，更佳者為直鏈、支鏈、環狀 2-羰基烷基、烷氧基羰基甲基，最佳者為直鏈、支鏈 2-羰基烷基。

$R_{201} \sim R_{203}$ 之烷基可以為直鏈或支鏈狀，較佳者為碳數 1~10 之直鏈或支鏈烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等。烷基以 2-直鏈或支鏈狀羰基烷基、烷氧基羰基甲基更佳。

$R_{201} \sim R_{203}$ 之環烷基以碳數 3~10 之環烷基較佳，例如環戊基、環己基、降莖烷基等。環烷基以 2-羰基環烷基更佳。

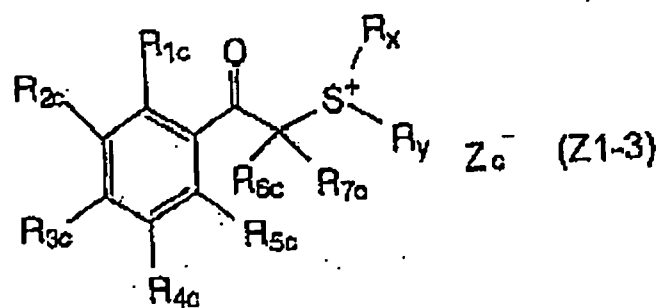
2-羰基烷基可以為直鏈、支鏈、環狀，較佳者為上述烷基、環烷基之 2 位上具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基之烷氧基係以碳數 1~5 之烷基較佳（甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）。

$R_{201} \sim R_{203}$ 另可藉由鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、氰基、硝基取代。

$R_{201} \sim R_{203}$ 中可以 2 個鍵結形成環構造，環內可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、羰基。 $R_{201} \sim R_{203}$ 中 2 個鍵結形成之基例如伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。

化合物 (Z1-3) 係為下述通式 (Z1-3) 所示之化合物，為具有苯甲醯基銻鹽構造之化合物。



$R_{1c} \sim R_{5c}$ 係各表示獨立的氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、或鹵素原子。

R_{6c} 及 R_{7c} 係表示氫原子、烷基或環烷基。

R_x 及 R_y 係各表示獨立的烷基、環烷基、芳基或乙烯基。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中任何二個以上、及 R_x 與 R_y 各鍵結形成環構造，該環構造亦可包含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵。

Zc^- 係表示非求核性陰離子、例如與通式 (ZI) 中 X^- 之非求核性陰離子相同者。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 之烷基以碳數 1~20 個直鏈或支鏈狀烷基較佳，例如甲基、乙基、直鏈或支鏈丙基、直鏈或支鏈丁基、直鏈或支鏈戊基等。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 之環烷基以碳數 3~8 個環烷基較佳，例如環戊基、環己基等。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 之烷氧基可以為直鏈、支鏈、環狀，例如碳數 1~10 之烷氧基，較佳者為碳數 1~5 之直鏈及支鏈烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、直鏈或支鏈丙氧基、直鏈或支鏈丁氧基、直鏈或支鏈戊氧基）、碳數 3~8 之環狀烷氧基（例如環戊氧基、環己氧基）。

較佳者為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中任何一個為直鏈或支鏈狀烷基、環烷基、或直鏈、支鏈、環狀烷氧基，更佳者係 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 之碳數和為 2~15。藉此可更為提高溶劑溶解性，且可抑制保存時產生顆粒情形。

R_x 及 R_y 之烷基、環烷基例如與 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 之烷基、環烷基相同者，以 2-羰基烷基、2-羰基環烷基、烷氧基羰基甲基更佳。

2-羰基烷基、2-羰基環烷基例如 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 之烷基、環烷基的 2 位上具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基之烷氧基例如與 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 之烷氧基相同者。

R_x 及 R_y 鍵結形成的基，例如有伸丁基、伸戊基等。

R_x 、 R_y 以碳數 4 個以上之烷基較佳，更佳者為 6 個以上，最佳者為 8 個以上之烷基。

通式 (ZII)、(ZIII) 中， $R_{204} \sim R_{207}$ 係各表示獨立的芳基、烷基或環烷基。

$R_{204} \sim R_{207}$ 之芳基以苯基、萘基較佳，更佳者為苯基。

$R_{204} \sim R_{207}$ 之烷基以碳數 1~10 之直鏈或支鏈烷基較佳，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等。

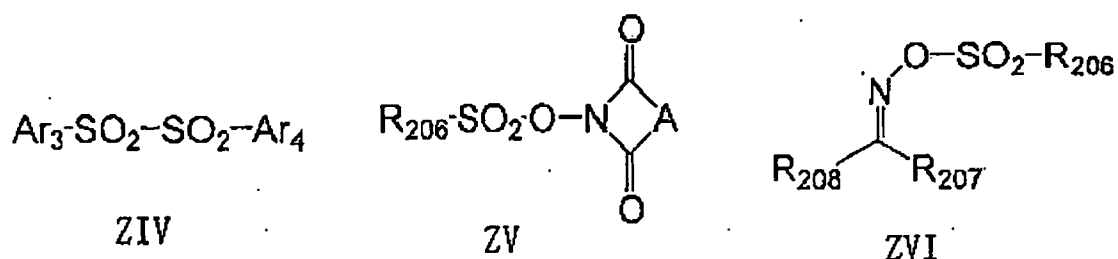
$R_{204} \sim R_{207}$ 之環烷基以碳數 3~10 之環烷基較佳，例如環戊基、環己基、降莖烷基等。

$R_{204} \sim R_{207}$ 可具有的取代基，例如烷基(如碳數 1~15)、環烷基(如碳數 3~15)、芳基(如碳數 6~15)、烷氧基(如碳

數 1 ~ 15)、鹵素原子、羥基、苯乙基等。

X-係表示非求核性陰離子，與通式(ZI)中 X-之非求核性陰離子相同者。

於酸發生劑中較佳的化合物，另外例如有下述通式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)所示之化合物。



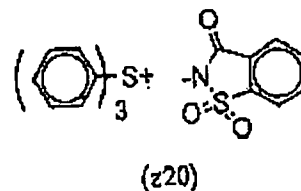
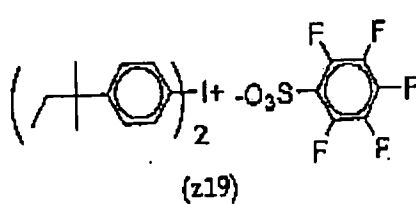
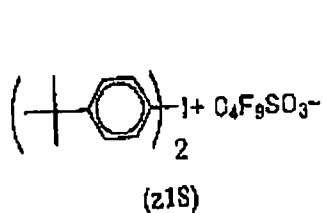
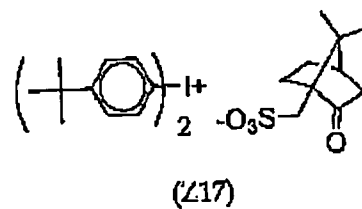
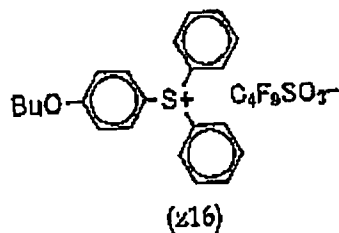
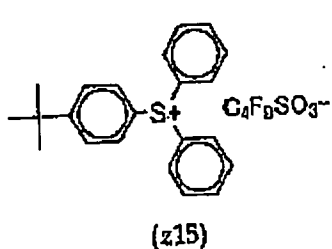
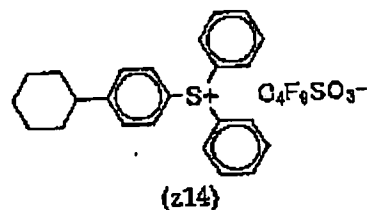
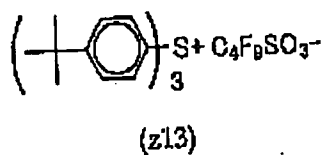
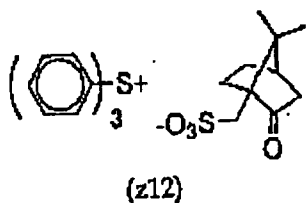
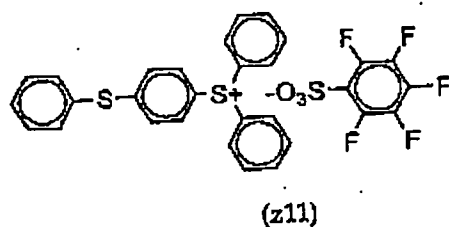
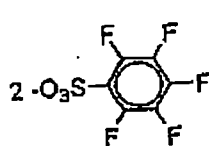
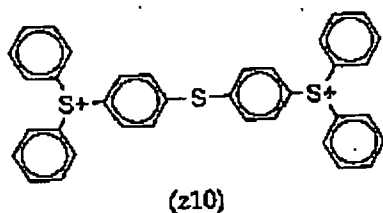
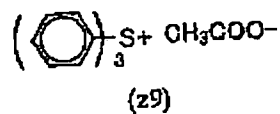
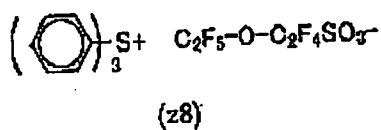
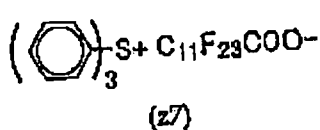
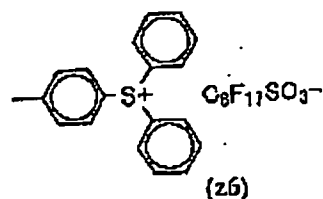
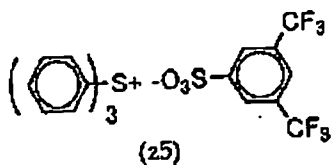
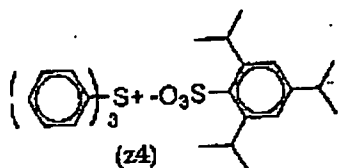
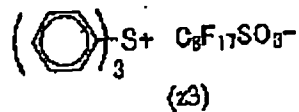
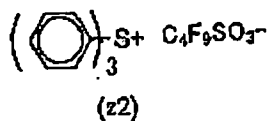
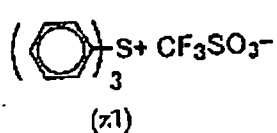
於通式(ZIV)~(ZVI)中，Ar₃及Ar₄係各表示獨立的芳基。

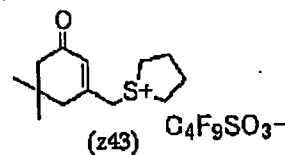
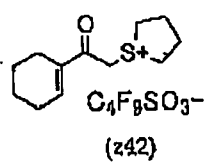
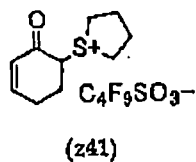
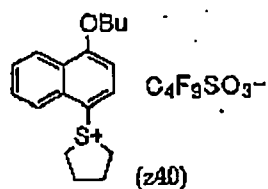
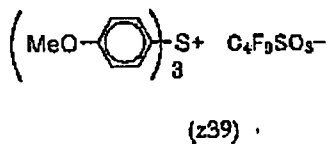
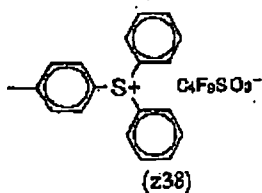
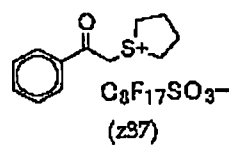
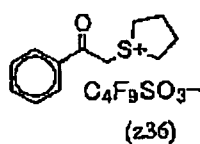
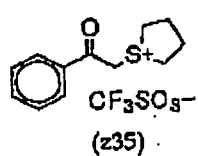
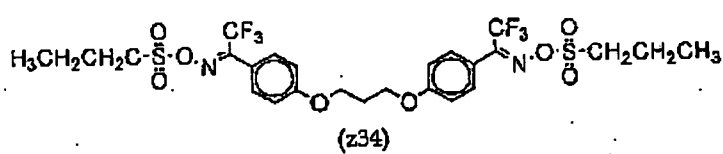
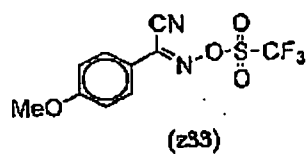
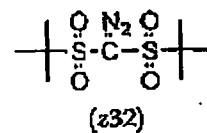
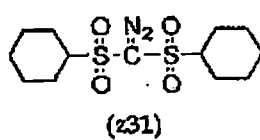
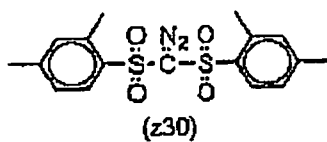
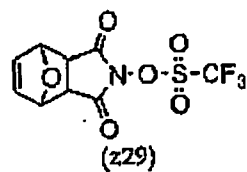
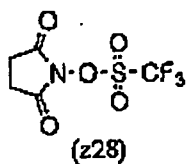
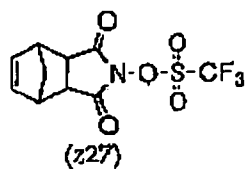
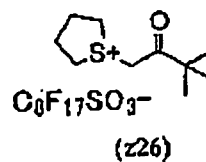
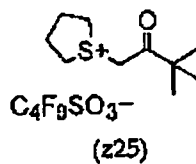
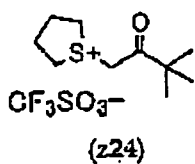
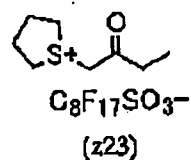
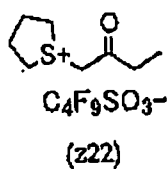
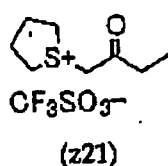
R₂₀₆、R₂₀₇及R₂₀₈係表示烷基、環烷基或芳基，此等可與R₂₀₄~R₂₀₇之烷基、環烷基或芳基相同者

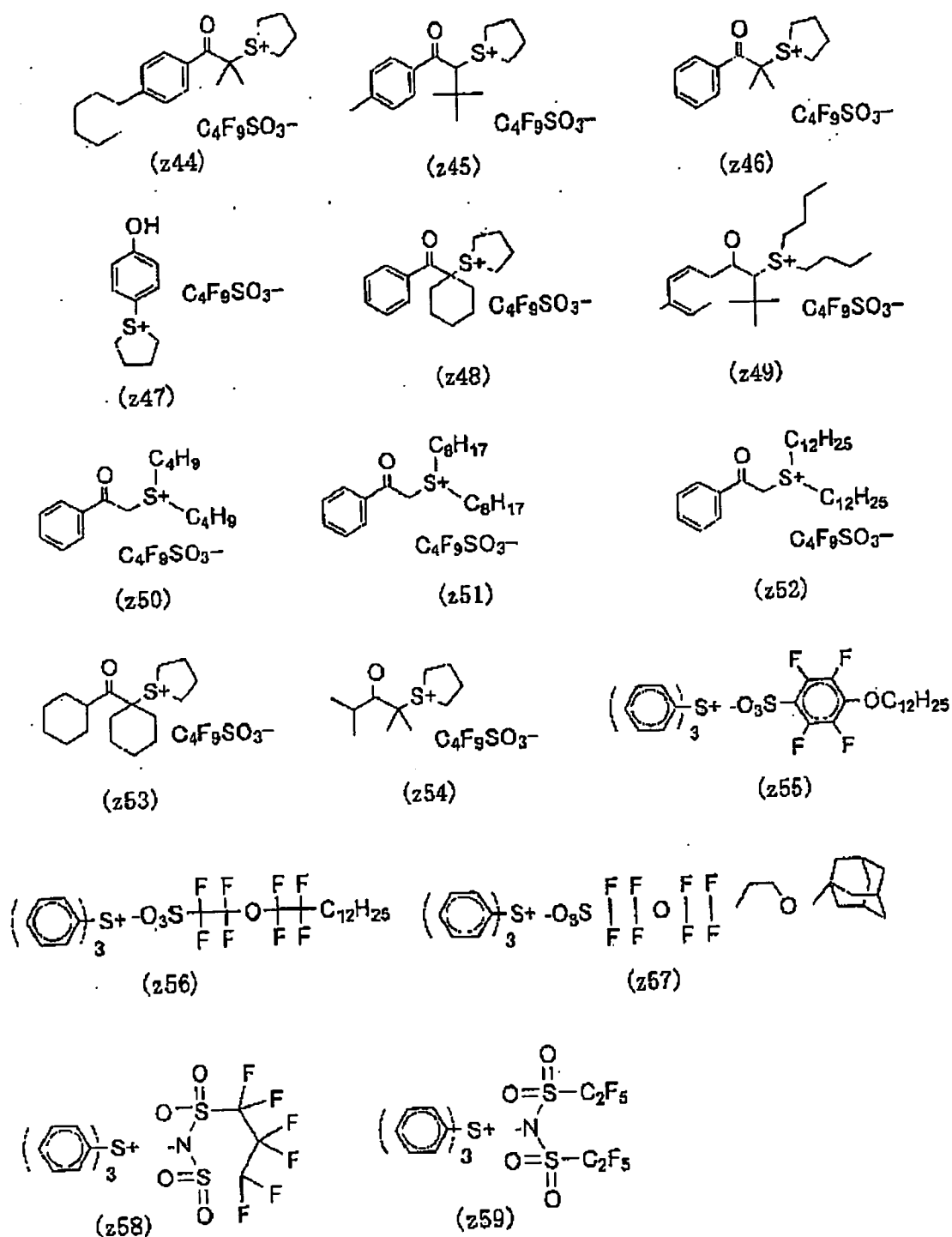
A係表示伸烷基、亞烯基、亞芳基。

於酸發生劑中更佳者為通式(ZI)~(ZIII)所示之化合物。

藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物中，更佳例如下所述。







酸發生劑可單獨 1 種使用或 2 種以上組合使用。

酸發生劑在液浸曝光用正型光阻組成物中之含量，以光阻組成物之全部固成份為基準以 0.1~20 質量%較佳，更

佳者為 0.5~10 質量%，最佳者為 1~7 質量%。

[3] (C)藉由酸作用分解增大於鹼顯像液中之溶解度，分子量 3000 以下之溶解阻止化合物

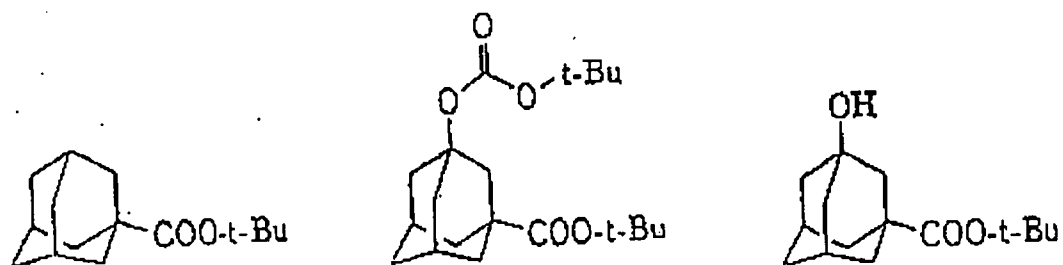
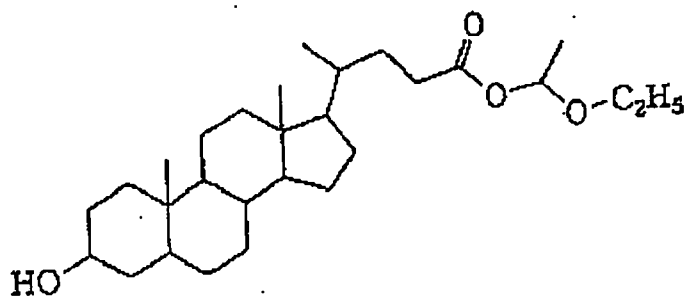
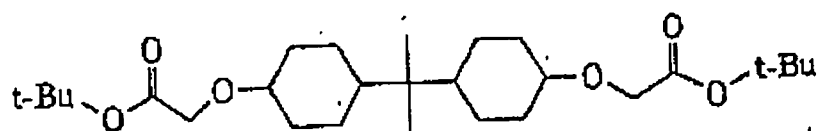
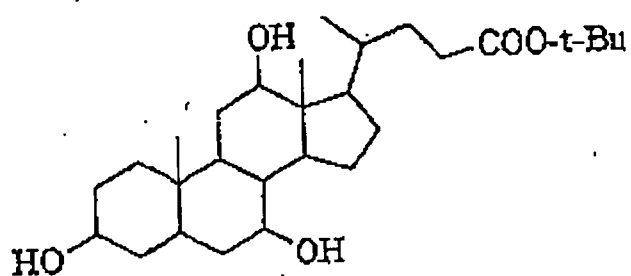
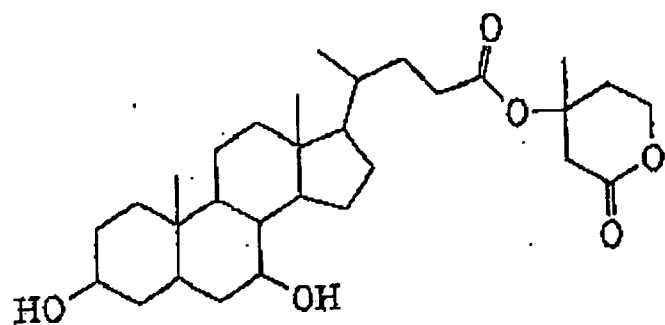
本發明之液浸曝光用正型光阻組成物，以含有藉由酸作用分解增大於鹼顯像液中之溶解度，分子量 3000 以下之溶解阻止化合物(以下稱為「溶解阻止化合物」)較佳。

溶解阻止化合物為不會降低 220nm 以下之透過性時，以如 Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)記載的含酸分解性基之醇酸衍生物的含酸分解性基之脂環族或脂肪族化合物較佳。酸分解性基、脂環式構造例如與上述酸分解性樹脂(A)說明者相同。

本發明之溶解阻止化合物的分子量為 3000 以下，較佳者為 300~3000，更佳者為 500~2500。

溶解阻止化合物之添加量，對液浸曝光用正型光阻組成物之全部固成份而言以 1~30 質量%較佳，更佳者為 2~20 質量%。

下述為溶解阻止化合物之具體例，惟不受此等所限制。



[4] (D)鹼性化合物

於本發明之液浸曝光用正型光阻組成物中，以另含有鹼性化合物較佳。鹼性化合物例如使用含氮鹼性化合物、鹼性銨鹽、鹼性銻鹽、鹼性碘鎘鹽等，不會使昇華或光阻性能降低者即可。

鹼性化合物係為具有抑制藉由曝光自酸發生劑產生的酸於光阻被膜中之擴散現象，且可抑制非曝光範圍中不為企求的化學反應之作用的成分。藉由配合該鹼性化合物，可抑制藉由曝光自酸發生劑產生的酸於光阻被膜中之擴散現象，提高所得液浸曝光用正型光阻組成物之儲藏安定性，更可提高光阻之解像度，可抑制因自曝光至顯像處理之放置時間(PED)變化所產生的光阻圖案之線寬變化，可得製程安全性極為優異的組成物。

含氮鹼性化合物例如有一級、二級、三級脂肪族胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物、具有氰基之含氮化合物等。

脂肪族胺類例如有甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第2-丁胺、第3-丁胺、戊胺、第3-戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四伸乙基戊胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、

二第 2-丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二-十二烷胺、二-十六烷胺、N,N-二甲基甲二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四伸乙基戊胺、三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-第 2-丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三-十二烷胺、三-十六烷胺、N,N,N',N'-四甲基甲二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四伸乙基戊胺、，二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苯甲胺、苯乙胺、苯甲基二甲胺等。

芳香族胺類及雜環胺類，例如有苯胺衍生物(如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等)、二苯基(p-甲苯基)胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、蔡胺、二胺基蔡、吡咯衍生物(如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物(如噁唑、異噁唑等)、嚙唑衍生物(如嚙唑、異嚙唑等)、咪唑衍生物(如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、巴西脛衍生物、吡咯啉衍生物(如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯啉、N-甲基吡咯烷酮等)、

咪唑啉衍生物、咪唑吡啉衍生物、吡吡啉衍生物(如吡吡、甲基吡吡、丙基吡吡、丁基吡吡、4-(1-丁基戊基)吡吡、二甲基吡吡、三甲基吡吡、三乙基吡吡、苯基吡吡、3-甲基-2-苯基吡吡、4-第3-丁基吡吡、二苯基吡吡、苯甲基吡吡、甲氧基吡吡、丁氧基吡吡、二甲氧基吡吡、1-甲基-2-吡啶酮、4-吡咯烷基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噻吡啉衍生物、噻啶衍生物、吡吡啉衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、嘧啶衍生物、嘧吡啉衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶滿衍生物、喹啉衍生物(如喹啉、3-喹啉羰基甲苯基等)、異喹啉衍生物、噻啉衍生物、噻唑啉衍生物、噻啶衍生物、酞吡啉衍生物、嘧啶衍生物、蝶啶衍生物、咪唑衍生物、菲啶衍生物、吡啶衍生物、吩吡啉衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

具有羧基之含氮化合物，例如有胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物(如煙酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、谷胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、環氧丙基白胺酸、白胺酸、蛋胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、賴胺酸、3-胺基吡喃-2-羧酸、甲氧基丙胺酸)等。

具有磺基之含氮化合物例如有 3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶等。

具有羥基之含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二唑、3-吡啶氮化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌啶、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌啶、吡啶乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯烷、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯酮基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼定、3-快速菟麻醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥基乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異煙鹼醯胺等。

醯胺衍生物例如有甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯并醯胺等。

醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、角鯊烯醯亞胺、馬來醯亞胺等。

具有氰基之含氮化合物的具體例如 3-(二乙基胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺

基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-
 氰基乙基)-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-乙醯氧基乙
 基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲
 醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙
 基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙
 基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-羥基-1-丙基)-3-胺基
 丙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙
 腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)-3-胺基丙腈、
 N-(2-氰基乙基)-N-四氫呋喃基-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-氰基
 乙基)-3-胺基丙腈、二乙基胺基乙腈、N,N-雙(2-羥基乙基)
 胺基乙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-
 甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)胺基乙
 腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-氰基甲基
 -N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥
 基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-氰基甲基
 -3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥基乙基)胺基乙腈、
 N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基
 -N-(2-甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙
 基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基
 乙腈、N-(氰基甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-乙
 醯氧基-1-丙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(3-
 甲醯氧基-1-丙基)胺基乙腈、N,N-雙(氰基甲基)胺基乙腈、
 1-吡咯烷丙腈、1-哌啶丙腈、4-嗎啉丙腈、1-吡咯烷乙腈、

1-哌啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙基胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰基甲酯、3-二乙基胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、1-吡咯烷丙酸氰基甲酯、1-哌啶丙酸氰基甲酯、4-嗎啉丙酸氰基甲酯、1-吡咯烷丙酸(2-氰基乙酯)、1-哌啶丙酸(2-氰基乙酯)、4-嗎啉丙酸(2-氰基乙酯)。

含氮鹼性化合物以 1,5-二偶氮雙環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二偶氮雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二偶氮雙環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、1-蔡胺、吡啶類、六伸甲基四胺、咪唑類、羥基吡啶類、吡啶類、苯胺類、羥基烷基苯胺類、4,4'-二胺基二苯醚、吡啶 p-甲苯磺酸鹽、2,4,6-三甲基吡啶 p-甲苯磺酸鹽、四甲銨 p-甲苯磺酸鹽、四丁銨月桂酸鹽、三乙胺、三丁胺、三戊胺、三正辛胺、三異辛胺、參(乙基己基)胺、三癸胺、三-十二烷胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、環己基二甲胺、甲基二環己胺、乙二胺、

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四甲二胺、六甲二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、雙(2-二乙基胺基乙基)醚、N,N,N',N'-肆(2-羥基丙基)乙二胺、三環己胺等之三(環)烷胺類、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯胺、三苯胺、蔡胺、2,6-二異丙基苯胺等之芳香族胺類、聚乙二胺、聚烯丙胺、2-二甲基胺基乙基丙烯醯胺之聚合物、N-t-丁氧基羰基二-n-辛胺、N-t-丁氧基羰基二-n-壬胺、N-t-丁氧基羰基二-n-癸胺、N-t-丁氧基羰基環己胺、N-t-丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N,N-二-t-丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N,N-二-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N-t-丁氧基羰基-4,4'-二胺基苯基甲烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基六甲二胺、N,N,N',N'-四-t-丁氧基羰基六甲二胺、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,7-二胺基庚烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,8-二胺基辛烷、N,N'-二-t-1,9-二胺基壬烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,10-二胺基癸烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,12-二胺基十二烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N-t-丁氧基羰基苯并咪唑、N-t-丁氧基

具體例如氫氧化銨、三氟化銨、五氟化銨、七氟化銨、九氟化銨、十一氟化銨、十三氟化銨、十五氟化銨、甲基羧酸銨鹽、乙基羧酸銨鹽、丙基羧酸銨鹽、丁基羧酸銨鹽、戊基羧酸銨鹽、己基羧酸銨鹽、辛基羧酸銨鹽、壬基羧酸銨鹽、癸基羧酸銨鹽、十一烷基羧酸銨鹽、十二烷基羧酸銨鹽、十三烷基羧酸銨鹽、十四烷基羧酸銨鹽、十五烷基羧酸銨鹽、十六烷基羧酸銨鹽、十七烷基羧酸銨鹽、十八烷基羧酸銨鹽等。

上述氫氧化銨之具體例如四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四戊基氫氧化銨、四己基氫氧化銨、四庚基氫氧化銨、甲基三辛基氫氧化銨、四辛基氫氧化銨、二癸基二甲基氫氧化銨、肆癸基氫氧化銨、十二烷基三甲基氫氧化銨、十二烷基乙基二甲基氫氧化銨、二-十二烷基二甲基氫氧化銨、三-十二烷基甲基氫氧化銨、肉豆蔻基甲基氫氧化銨、二甲基二-十四烷基氫氧化銨、十六烷基三甲基氫氧化銨、十八烷基三甲基氫氧化銨、二甲基二-十八烷基氫氧化銨、四-十八烷基氫氧化銨、二烯丙基二甲基氫氧化銨、(2-氯化乙基)-三甲基氫氧化銨、(2-溴化乙基)三甲基氫氧化銨、(3-溴化丙基)三甲基氫氧化銨、(3-溴化丙基)三乙基氫氧化銨、環氧丙基三甲基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、(R)-(+)-(3-氯化-2-羥基丙基)三甲基氫氧化銨、(S)-(-)-(3-氯化-2-羥基丙基)-三甲基氫氧化銨、(3-氯化-2-羥基丙基)-三甲基氫氧化銨、(2-胺基

乙基)-三甲基氫氧化銨、氫氧化六甲銨、氫氧化十甲銨、1-偶氮鎘鹽螺槳烷氫氧化物、氫氧化石油、2-氯化-1,3-二甲基-2-氫氧化咪唑鎘鹽、3-乙基-2-甲基-氫氧化噻唑鎘鹽等。

鹼性化合物可以單獨或2種以上使用，以2種以上使用較佳。

鹼性化合物之使用量，以液浸曝光用正型光阻組成物之固成份為基準，通常使用0.001~10質量%、較佳者為0.01~5質量%作為總量。

[5] (E)界面活性劑

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物中，以另含有(E)界面活性劑較佳，以含有氟系及/或矽系界面活性劑(氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、同時具有氟原子與矽原子之界面活性劑)中任何一種、或2種以上較佳。

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物，藉由含有上述(E)界面活性劑，於250nm以下、特別是220nm以下之曝光光源使用時，可得良好的感度及解像度，可得密接性及顯像缺陷情形少的光阻圖案。

氟系及矽系界面活性劑例如有日本特開昭 62-36663 號公報、特開昭 61-226746 號公報、特開昭 61-226745 號公報、特開昭 62-170950 號公報、特開昭 63-34540 號公報、特開平 7-230165 號公報、特開平 8-62834 號公報、特開平 9-54432 號公報、特開平 9-5988 號公報、特開 2002-277862 號公報、

美國專利第 5405720 號說明書，同 5360692 號說明書、同 5529881 號說明書、同 5296330 號說明書、同 5436098 號說明書、同 5576143 號說明書、同 5294511 號說明書、同 5824451 號說明書記載的界面活性劑，亦可直接使用下述市售的界面活性劑。

可使用市售的界面活性劑例如有耶布頓普(譯音)EF301、EF303(新秋田化成(股)製)、布羅拉頓(譯音)FC430、431(住友斯里耶姆(譯音)(股)製)、梅卡法克(譯音)F171、F173、F176、F189、R08(大日本油墨化學工業(股)製)、撒布龍(譯音)S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭玻璃(股)製)、頓龍衣羅魯(譯音)S-366(頓龍衣(譯音)化學(股)製)等之氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。而且，亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)作為矽系界面活性劑。

此外，除上述所示之習知者外，可使用藉由調節聚合反應法(亦稱為調聚法)或寡聚合法(亦稱為寡聚法)製得的由氟系脂肪族化合物衍生的具有氟系脂肪族基之聚合物的界面活性劑作為界面活性劑。氟系脂肪族化合物可藉由特開 2002-90991 號公報記載的方法合成。

具有氟系脂肪族基之聚合物，以具有氟系脂肪族基之單體與(聚環氧烷基)丙烯酸酯及/或(聚環氧烷基)甲基丙烯酸酯之共聚物較佳，可以不規則分布或嵌段共聚合。另外，聚(環氧烷基)例如有聚環氧乙烷基、聚環氧丙烷基、聚環

氧丁烷基等，以及聚(環氧乙烷與環氧丙烷與環氧乙烷之嵌段鍵結物)、或聚(環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段鍵結物)等在相同鏈長內具有不同鏈長的環氧烷基之單位。此外，具有氟系脂肪族基之單體與(聚(環氧烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物，可以為 2 元共聚物、或具有 2 種以上不同的具氟系脂肪族基之單體、或同時使 2 種以上不同的(聚(環氧烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等共聚合的 3 元系以上之共聚物。

例如，市售的界面活性劑有梅卡法克 F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本油墨化學工業(股)製)。另外，例如具有 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物、具有 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯(甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧乙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧丙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯))之共聚物、具有 C_8F_{17} 基之丙烯酸酯(甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物、具有 C_8F_{17} 基之丙烯酸酯(甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧乙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(環氧丙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯))之共聚物等。

而且，本發明亦可使用除氟系及 / 或矽系界面活性劑外之界面活性劑。具體而言例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油醚等之聚環氧乙烷烷醚類、聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷

壬基苯酚醚等之聚環氧乙烷烷基烯丙醚類、聚環氧乙烷聚環氧丙烷嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚環氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑等。

此等之界面活性劑可以單獨使用或幾種組合使用。

(E)界面活性劑之使用量，對液浸曝光用正型光阻組成物全量(除溶劑外)而言以 0.0001~2 質量%較佳、更佳者為 0.001~1 質量%。

[6] (F)有機溶劑

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物係可使上述成份溶解於所定的有機溶劑中使用。

使用的有機溶劑例如有二氯化乙烷、二環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲基乙酮、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲苯、醋酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮、甲氧基丁醇、四氫呋

喃等。

於本發明中，亦可使用構造中具有羥基之溶劑、與不具羥基之溶劑所混合的混合溶劑作為有機溶劑。

具有羥基之溶劑例如有乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乳酸乙酯等，此等之中以丙二醇單甲醚、乳酸乙酯較佳。

不具羥基之溶劑例如有丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、醋酸丁酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙烯醯胺、二甲基亞砷等，於此等之中以丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、醋酸丁酯較佳，以丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮更佳。

具有羥基之溶劑與不具羥基之溶劑的混合比(質量)，以1/99~99/1較佳、更佳者為10/90~90/10、最佳者為20/80~60/40。就塗覆均勻性而言，以含有50質量%以上不具羥基之溶劑的混合溶劑更佳。

[7] (G)鹼可溶性樹脂

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物中，可另含有可溶於鹼顯像液之樹脂，藉此可提高感度。

於本發明中，可使用分子量約1000~20000之酚醛清漆樹脂類、分子量約3000~50000之聚羥基苯乙烯衍生物做為該樹脂，惟由於此等對250nm以下之光而言吸收大，故以部分加氫使用、或以全部樹脂量之30質量%以下之量

使用較佳。

而且，可使用具有作為鹼可溶性基之羧基的樹脂。於具有羧基之樹脂中，為提高乾式蝕刻耐性時以具有單環、或多環之脂環烴基較佳。具體例如具有不具酸分解性之脂環式烴構造之甲基丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸之共聚物或末端具有羧基之脂環烴基的(甲基)丙烯酸酯之樹脂等。

該鹼可溶性樹脂之添加量，對含有酸分解性樹脂之樹脂總量而言通常為 30 質量%以下。

[8] (H)羧酸鎔鹽

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物中亦可含有羧酸鎔鹽。

本發明之羧酸鎔鹽例如有羧酸銻鹽、羧酸碘鎔鹽、羧酸鉍鹽等。特別是(H)羧酸鎔鹽以碘鎔鹽、銻鹽較佳。另外，本發明之羧酸鎔鹽以羧酸鹽殘基為不含芳香族基、碳-碳雙鍵較佳。更佳的陰離子部分以碳數 1~30 之直鏈、支鏈、單環或多環狀烷基羧酸陰離子較佳。更佳者係為部分或全部此等烷基為經氟取代的羧酸之陰離子。烷基鏈中亦可含有氧原子。藉此可確保對 220nm 以下之光的透明性，提高感度、解像力，且可改善疏密相關性、曝光範圍。

經氟取代的羧酸之陰離子例如有氟化醋酸、二氟化醋酸、三氟化醋酸、五氟化丙酸、七氟化丁酸、九氟化戊酸、過氟化十二烷酸、過氟化十三烷酸、過氟化環己烷羧酸、2,2-雙三氟化甲基丙酸之陰離子等。

此等之羧酸鎘鹽可藉由使氫氧化鋇、氫氧化碘鎘鹽、氫氧化鉍與羧酸在適當的溶劑中與氧化銀反應合成。

羧酸鎘鹽在組成物中之含量，對組成物之全部固成分而言為 0.1~20 質量%，較佳者為 0.5~10 質量%，更佳者為 1~7 質量%。

[9] 其他添加劑

於本發明之液浸曝光用正型光阻組成物中，視其所需另可含有染料、可塑劑、光增感劑、及可促進對顯像液之溶解性的化合物(例如分子量 1000 以下之苯酚化合物、具有羧基之脂環族、脂肪族化合物)等。

該分子量 1000 以下之苯酚化合物，例如參考特開平 4-122938 號、特開平 2-28531 號、美國專利第 4,916,210、歐洲專利第 219294 等記載的方法，該業者可容易合成。

具有羧基之脂環族、或脂肪族化合物的具體例，如膽酸、脫氧膽酸、石膽酸等之具有類固醇構造之羧酸衍生物、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、環己烷二羧酸等，惟不受此等所限制。

[10] 圖案形成方法

本發明之液浸曝光用正型光阻組成物，係使上述成分溶解於所定的有機溶劑、較佳者為上述之混合溶劑中，然後塗覆於所定的載體上使用。

換言之，使液浸曝光用正型光阻組成物藉由旋轉器、塗覆器等之適當塗覆方法，以任意厚度(通常為 50~500nm)

塗覆於製造精密積體電路元件時所使用的基板(例如矽/二氧化矽被覆)上。

塗覆後，藉由旋轉或烘烤法使塗覆的光阻乾燥，形成光阻膜後，通過為形成圖案之光罩等，經由液浸液曝光(液浸曝光)。例如使光阻膜與光學鏡之間以液浸液填滿的狀態下曝光。曝光量可適當設定，通常為 $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 。曝光後，較佳者進行旋轉或/且烘烤，進行顯像、洗淨，製得良好的圖案。烘烤溫度通常為 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ 。就上述之 PED 而言，自曝光至烘烤製程之時間愈短愈佳。

此處，曝光光源以 250 nm 以下較佳，更佳者為 220 nm 以下之遠紫外線。具體而言例如 KrF 準分子雷射(248 nm)、ArF 準分子雷射(193 nm)、 F_2 準分子雷射(157 nm)、X 光線等，以 ArF 準分子雷射(193 nm)更佳。

而且，使光阻使用於液浸曝光時所見到的性能變化，係為光阻表面接觸液浸液之由來者。

有關液浸曝光時所使用的液浸液如下述說明。

液浸液以對曝光波長而言為透明，且使投影於光阻上的光學像變形止於最小極限，折射率之溫度係數儘可能小的液體較佳，特別是曝光光源為 ArF 準分子雷射(波長； 193 nm)時，除上述觀點外，就可容易取得、容易處理而言以使用水較佳。

使用水作為液浸液時，為減少水之表面張力且增大界面活性力時，可以僅使晶圓上之光阻層不會溶解，且對鏡

元件下方之光學塗覆影響可以被忽視的比例添加添加劑(液體)。該添加劑以幾乎與水具有相等折射率之脂肪族系醇較佳，具體例如甲醇、乙醇、異丙醇等。藉由添加與水具有相等折射率之醇，即使因水中之醇成分蒸發導致含有濃度變化時，仍具有液體全體之折射率變化極小的優點。另外，混入對 193nm 光而言不透明的物質或折射率與水大為不同的雜質時，導致投影於光阻上的光學像變形，故所使用的水以蒸餾水較佳。此外，可使用通過離子交換過濾器進行過濾的純水。

水之電阻以 18.3MQcm 以上較佳，以 TOC(有機物濃度)為 20ppb 以下較佳，以進行脫氣處理較佳。

另外，藉由提高液浸液之折射率，可提高微影術性能。就該點而言，可在水中添加為提高折射率之添加劑，且可使用重水(D₂O)取代水。

在藉由本發明之液浸曝光用正型光阻之光阻膜與液浸液間，為使光阻膜不會直接接觸液浸液時，可設置液浸液難溶性膜(以下稱為「表層塗覆」)。表層塗覆之必要功能係為對光阻上層部之塗覆適性、對放射線(特別是 193nm)之透明性、液浸液難溶性。表層塗覆以不會與光阻混合，且可均勻地塗覆於光阻上層較佳。

就 193nm 透明性而言，表層塗覆以不含芳香族之聚合物較佳，具體例如烴聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醚、含矽之聚合物、含氟之聚合

物等。

剝離表層塗覆時，可使用顯像液，或可使用另外的剝離劑。剝離劑以對光阻之浸透小的溶劑較佳。剝離製程就可與光阻之顯像處理製程同時處理而言，以可藉由鹼顯像液剝離較佳。就以鹼顯像液剝離而言，表層塗覆以酸性較佳，惟就與光阻之非內部混合性而言可以為中性或鹼性。

表層塗覆與液浸液之間，折射率之差小者可提高解像力。曝光光源為 ArF 準分子雷射(波長：193nm)時，以使用水作為液浸液較佳，故 ArF 液浸曝光用表層塗覆以接近水之折射率(1.44)者較佳。而且，就透明性·折射率而言以薄者較佳。

顯像製程中使用下述之顯像液。液浸曝光用正型光阻組成物之顯像液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、甲基矽酸鈉、銨水等之無機鹼類、乙胺、正丙胺等之一級胺類、二乙胺、二正丁胺等之二級胺類、三乙胺、甲基二乙胺等之三級胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨等之四級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類等鹼性水溶液。

另外，在上述鹼性水溶液中可添加適量的醇類、界面活性劑使用。

洗淨液可使用純水、或添加適量界面活性劑使用。

鹼顯像液之鹼濃度，通常為 0.1～20 質量%。

鹼顯像液之 pH 值，通常為 10.0～15.0。

另外，於顯像處理或洗淨處理後，可進行使附著於圖案之顯像液或洗淨液藉由超臨界流體除去之處理。

【實施方式】

〔實施例〕

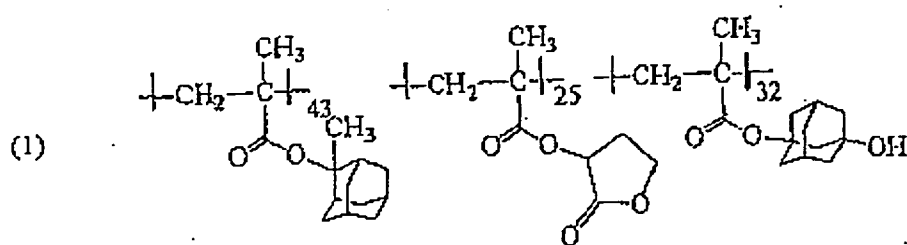
於下述中，藉由實施例更詳細地說明本發明，惟本發明之內容不受此等所限制。

合成例 1 (樹脂(24)之合成)

使降苡烷羧酸第 3-丁酯、降苡烷羧酸、降苡烷羧酸 2-羥基乙酯與馬來酸酐之混合物溶解於四氫呋喃中，調製固成分 50 質量 % 之溶液。使該物加入 3 口燒瓶中，在氮氣氣流、60℃ 下加熱。反應溫度安定時，加入 5mol% 和光純藥工業(股)製游離基起始劑 V-60 開始反應。加熱 6 小時後，使反應混合物以四氫呋喃稀釋成 2 倍後，投入反應液 5 倍量之己烷中以析出白色粉末。使該物再溶解於四氫呋喃中，投入溶液 5 倍量之己烷中以析出白色粉末。過濾取出析出的粉末予以乾燥，製得目的物之具有下述重複單位的樹脂(24)。

使所得樹脂(24)藉由 GPC 進行分子量分析(RI 分析)時，以聚苯乙烯換算為 7900(重量平均)。

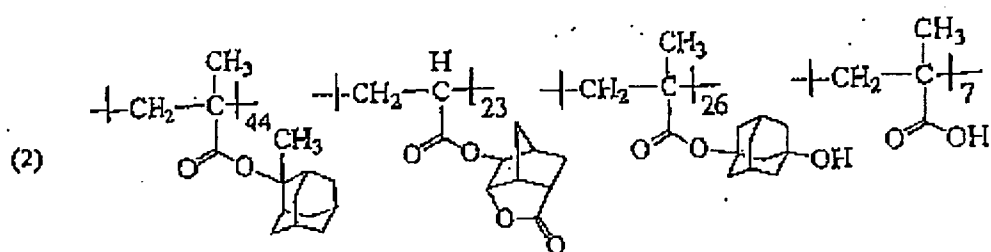
同樣地，製得下述樹脂(1)～(23)、(25)及(26)。



$M_w = 9900$

$M_w/M_n = 1.99$

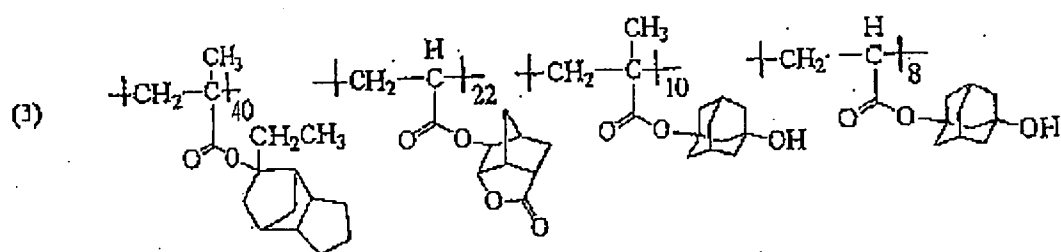
1.5×10^{-3} 當量



$M_w = 10200$

$M_w/M_n = 1.98$

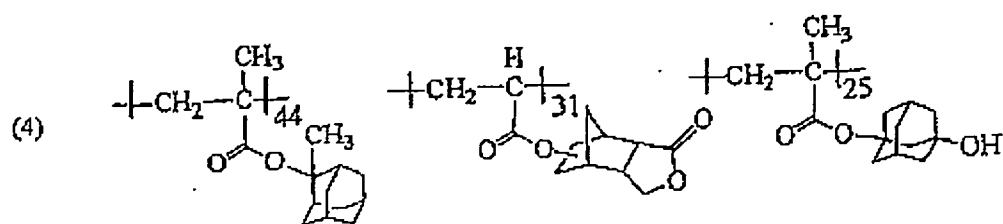
1.2×10^{-3} 當量



$M_w = 8900$

$M_w/M_n = 2.10$

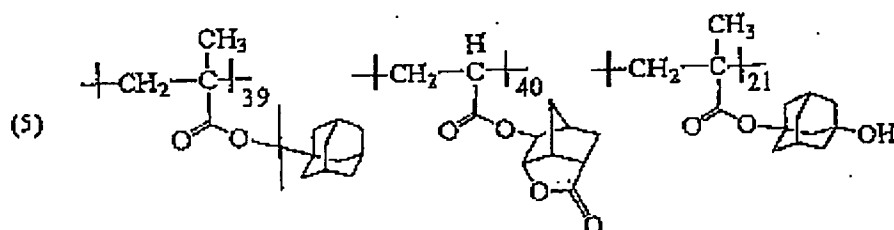
9.6×10^{-4} 當量



$M_w = 8300$

$M_w/M_n = 1.97$

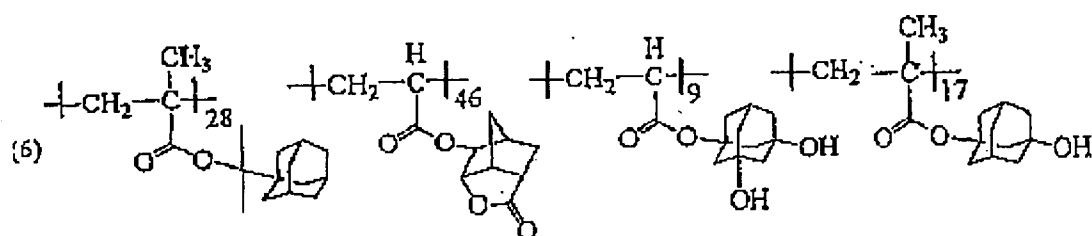
1.1×10^{-3} 當量



$M_w = 9700$

$M_w/M_n = 1.98$

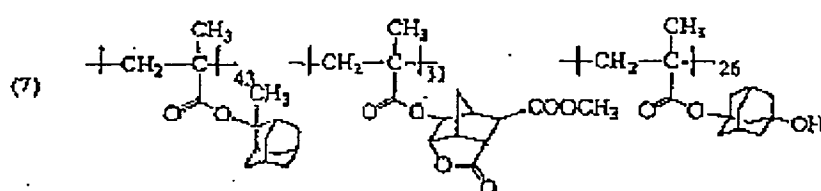
8.9×10^{-4} 當量



$M_w = 9700$

$M_w/M_n = 2.01$

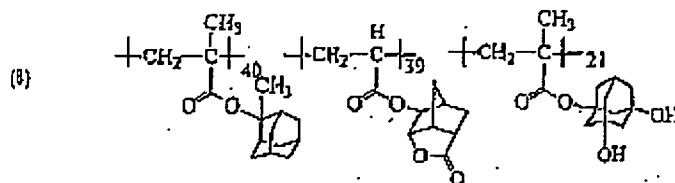
1.5×10^{-3} 當量



$M_w = 8200$

$M_w/M_n = 1.91$

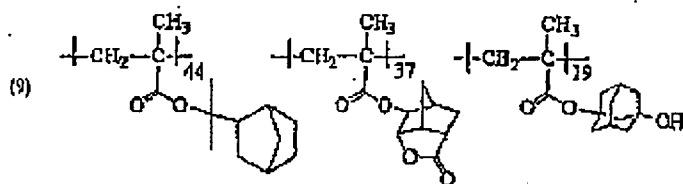
1.0×10^{-3} 當量



$M_w = 9500$

$M_w/M_n = 2.07$

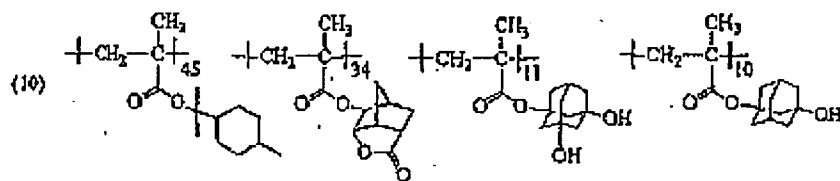
1.9×10^{-3} 當量



$M_w = 10300$

$M_w/M_n = 2.16$

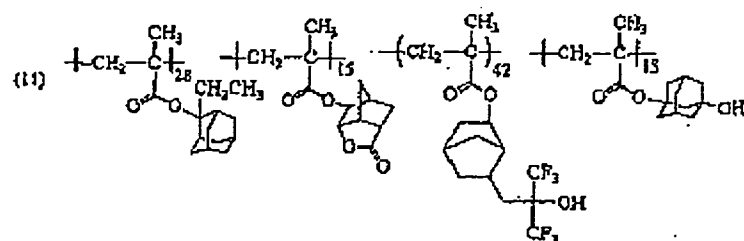
8.3×10^{-4} 當量



$M_w = 8700$

$M_w/M_n = 2.21$

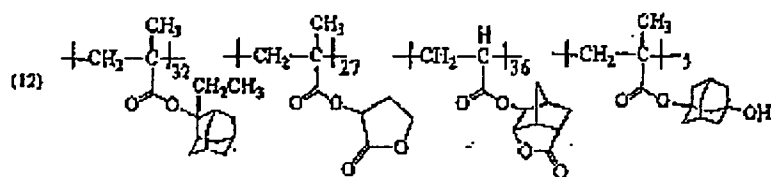
1.4×10^{-3} 當量



$M_w = 8700$

$M_w/M_n = 2.21$

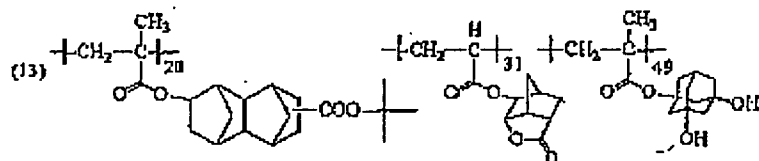
2.0×10^{-3} 當量



$M_w = 10200$

$M_w/M_n = 2.31$

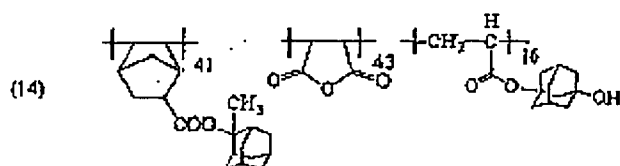
2.3×10^{-4} 當量



$M_w = 8700$

$M_w/M_n = 2.05$

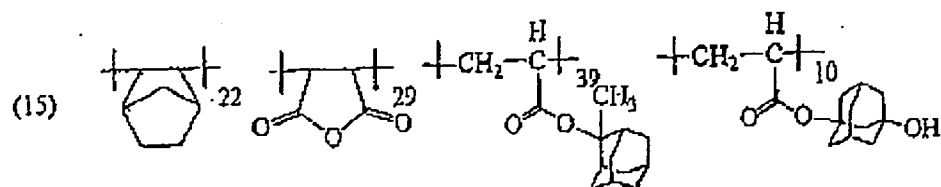
3.7×10^{-3} 當量



$M_w = 8900$

$M_w/M_n = 2.19$

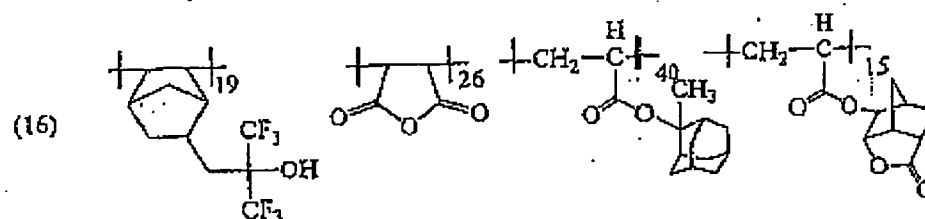
8.2×10^{-4} 當量



$M_w = 10400$

$M_w/M_n = 2.51$

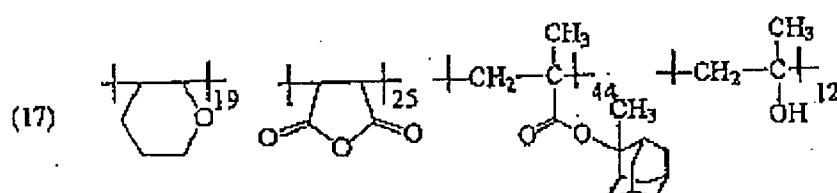
6.4×10^{-4} 當量



$M_w = 8100$

$M_w/M_n = 2.50$

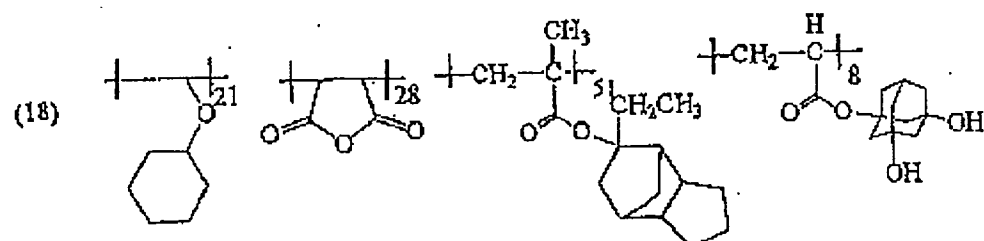
9.6×10^{-4} 當量



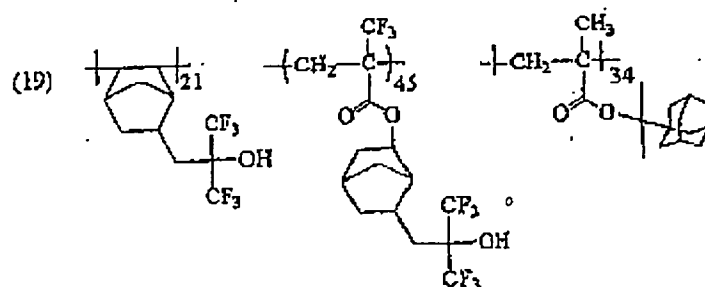
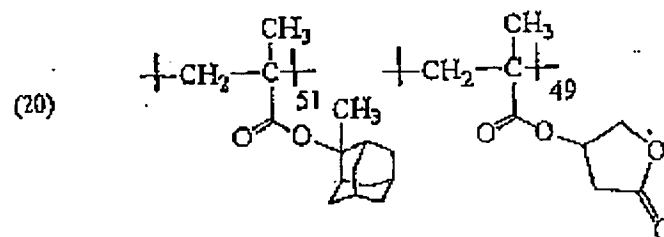
$M_w = 7900$

$M_w/M_n = 2.33$

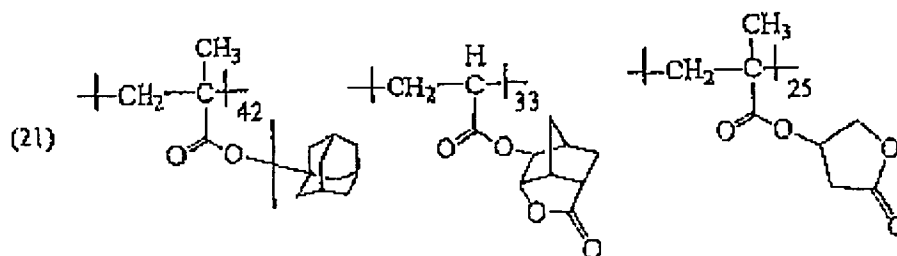
8.0×10^{-4} 當量



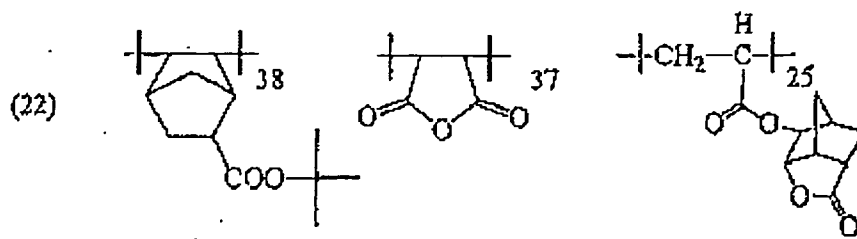
$M_w = 9200$

$M_w/M_n = 2.49$ 8.0×10^{-4} 當量 $M_w = 12100$ $M_w/M_n = 2.32$ 2.0×10^{-3} 當量 $M_w = 9700$ $M_w/M_n = 1.97$

0 當量

 $M_w = 11500$ $M_w/M_n = 2.00$

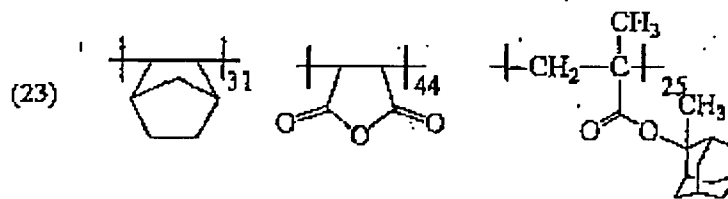
0 當量



$M_w = 8400$

$M_w / M_n = 2.12$

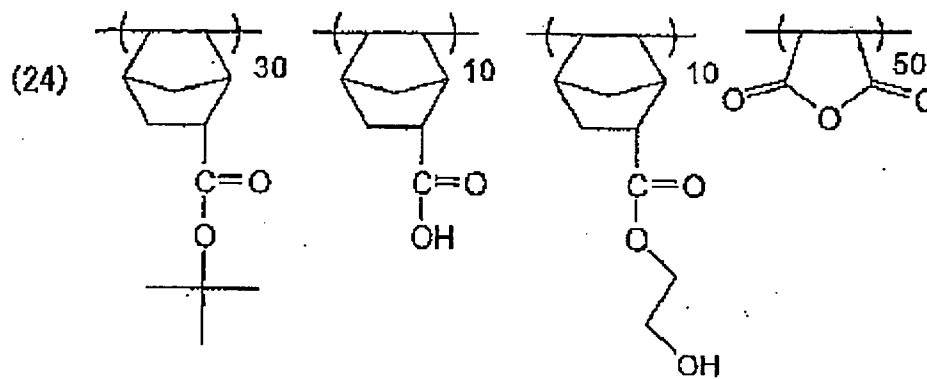
0 當量



$M_w = 9900$

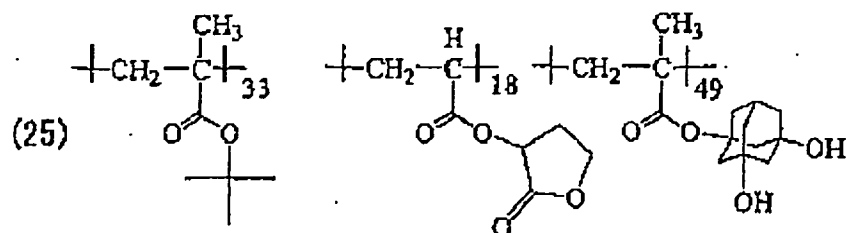
$M_w / M_n = 1.77$

0 當量



$M_w = 7900$

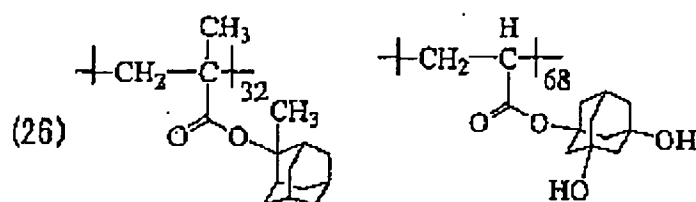
1.4×10^{-3} 當量



$$M_w = 9900$$

$$M_w/M_n = 1.99$$

$$5.1 \times 10^{-3} \text{ 當量}$$



$$M_w = 10200$$

$$M_w/M_n = 1.98$$

$$5.8 \times 10^{-3} \text{ 當量}$$

[實施例 1 ~ 20 及比較例 1 ~ 4]

<光阻調整>

使下述表 1 所示成分溶解於溶劑中，調整為固成分濃度為 10 質量 % 之溶液，使該物以 $0.1\mu\text{m}$ 之聚乙烯過濾器過濾，調整正型光阻溶液。使調製的正型光阻溶液以下述方法評估，結果如表 1 所示。而且，有關表 1 之各成份，使用數種時之比例為質量比。

於下述中，表 1 之代號如下所述。

酸發生劑為對應於上述例示者。

N-1：N,N-二丁基苯胺

N-2 : N,N-二丙基苯胺

N-3 : N,N-二羥基乙基苯胺

N-4 : 2,4,5-三苯基咪唑

N-5 : 羥基氫化安替比林

W-1 : 梅卡法克 F176(大日本油墨化學工業(股)製)
(氟系)

W-2 : 梅卡法克 R08(大日本油墨化學工業(股)製)
(氟系及矽系)

W-3 : 聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)
(矽系)

W-4 : 頓龍衣羅魯 S-366(頓龍衣肯米卡魯(股)製)

SL-1 : 環戊酮

SL-2 : 環己酮

SL-3 : 2-甲基環己酮

SL-4 : 丙二醇單甲醚乙酸酯

SL-5 : 丙二醇單甲醚

SL-6 : 2-庚酮

SL-7 : γ -丁內酯

SL-8 : 碳酸丙二酯

I-1 : 石膽酸第 3-丁酯

I-2 : 金剛烷羧酸第 3-丁酯

[曝光範圍]

在矽晶圓上塗覆有機防止反射膜 ARC29A(日產化學公

司製)，在 205℃下進行烘烤 60 秒以形成 78nm 之防止反射膜。於其上塗覆經調製的光阻組成物，在 115℃下烘烤 60 秒形成 250nm 之光阻膜。在所得的晶圓上形成膠土且純水處理 60 秒後，使用 ArF 準分子雷射掃描器(ASLM 公司製 PAS5500/1100、NA0.75)予以圖案曝光。另外，於曝光後進行純水處理 60 秒(濕式曝光)。然後，在 150℃下加熱 90 秒後，以四甲基氫氧化銨水溶液(2.38 質量%)顯像 60 秒，且以純水洗淨後，旋轉乾燥以製得光阻圖案。

作為比較時，於曝光前與曝光後沒有進行純水處理下進行曝光(乾式曝光)，以與上述相同的條件製得光阻圖案。

以使線寬 110nm 之線與間隙的光罩圖案再現的曝光量作為最適曝光量，求取變化曝光量時容許圖案尺寸為 $110\text{nm} \pm 10\%$ 之曝光量寬度，使該值除以最適曝光量，以百分率表示。該值愈大時，藉由曝光量變化之性能愈小，曝光範圍良好。

[顯像時間相關性]

在矽晶圓上塗覆有機防止反射膜 ARC29A(日產化學公司製)，在 205℃下進行烘烤 60 秒形成 78nm 之防止反射膜。於其上塗覆經調製的光阻組成物，在 115℃下烘烤 60 秒形成 150nm 之光阻膜。

使所得的晶圓使用水作為浸漬液，以第 1 圖之裝置使用形成 110nm 之線與間隙的光罩圖案的菱鏡 8 進行 2 光束干涉曝光(濕式曝光)。雷射波長使用 193nm。在 120℃下加

熱 60 秒後，以四甲基氫氧化銨水溶液(2.38 質量%)顯像 60 秒，以純水洗淨後，旋轉乾燥以製得光阻圖案。

使顯像時間為 30 秒時 110nm 之線與間隙用光罩圖案尺寸再現的曝光量中，顯像時間為 90 秒時相同圖案之形成尺寸為側長時自 110nm 之尺寸差(nm)如表 1 所示。尺寸差愈小時，顯像時間相關性愈小、愈佳。

此外，作為比較時在沒有經由液浸液曝光(乾式曝光)下，進行與上述相同的評估。

而且，於第 1 圖所示的裝置中，1 係表示雷射，2 係表示扭轉，3 係表示快門，4、5、6 係表示各反射鏡，7 係表示集光鏡，8 係表示菱鏡，9 係表示液浸液，10 係表示設有防止反射膜、光阻膜之晶圓，11 係表示晶圓台。

表 1

	組成						曝光範圍(%)		顯像時間 相關性	
	樹脂 (2g)	光酸發 生劑	溶解阻止 化合物 (0.1g)	溶劑	鹼性化合物 (4mg)	界面活 性劑 (5mg)	乾式曝光	濕式曝光	乾式 曝光	濕式 曝光
實施例 1	1	Z1 20mg		SL-2/SL-4=50/50	N-1	W-1	13.2	13.0	3.3	4.2
2	2	Z2 24mg		SL-2/SL-4=40/60	N-2	W-1	13.5	13.1	3.2	3.2
3	3	Z2 32mg		SL-2/SL-4=40/60	N-2	W-1	12.5	13.4	3.4	3.2
4	4	Z14 20mg		SL-2/SL-4=40/60	無	W-4	11.8	11.7	3.3	3.6
5	5	Z2 20mg		SL-2/SL-4=40/60	N-2	無	12.4	13.5	3.5	3.1
6	6	Z24 20mg		SL-2/SL-4/SL-8= 40/59/1	N-1/N-3=1/1	W-4	13.0	12.8	3.4	4.0
7	7	Z2 20mg/ Z9 15mg		SL-2/SL-4=50/50	N-1	W-2	12.8	12.4	3.6	3.9
8	8	Z16 20mg		SL-2/SL-5=70/30	N-3/N-5=1/1	W-3	12.9	12.4	3.8	4.0
9	9	Z38 30mg		SL-2/SL-4/SL-8= 40/59/1	N-2	W-1	13.1	13.2	3.8	3.1
10	10	Z2 25mg		SL-2/SL-4=40/60	N-2	W-2	13.0	13.9	3.6	3.0
11	11	Z32 12mg/ Z1 25mg		SL-3/SL-4=40/60	N-3	W-3	14.0	13.2	3.6	3.1
12	12	Z31 10mg		SL-2/SL-4=40/60	N-1	W-4	14.1	14.1	3.1	3.2
13	13	Z15 30mg	I-1	SL-1/SL-6=40/60	N-5	W-4	12.9	11.1	3.6	3.2
14	14	Z15 32mg		SL-4/SL-5=60/40	N-1	W-1	13.4	13.0	3.8	4.0
15	15	Z38 40mg		SL-3/SL-6=60/40	N-4/N-5=1/1	W-3	13.6	13.1	4.0	4.2
16	16	Z27 33mg		SL-1/SL-4/SL-7= 40/58/2	N-1	W-2	12.7	12.6	3.5	3.8
17	17	Z36 50mg	I-2	SL-2/SL-6=60/40	N-2	W-2	13.0	12.8	3.8	4.0
18	18	Z24 27mg		SL-2/SL-6=60/40	N-4/N-5=1/1	W-1	13.2	13.0	4.1	3.8
19	19	Z13 29mg/ Z9 15mg		SL-4/SL-5=50/50	無	W-1	12.7	12.1	4.0	3.2
20	24	Z18 25mg		SL-2/SL-4=40/60	N-3	W-4	12.6	12.4	3.5	4.1
比較例 1	20	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	13.1	2.2	3.6	10.0
2	21	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	12.5	3.8	3.7	12.0
3	22	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	14.0	2.6	4.2	10.2
4	23	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	13.8	2.4	4.2	11.4
5	25	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	12.1	2.8	3.2	10.5
6	26	Z2 24mg		SL-4/SL-5=50/50	N-1	W-1	12.5	3.0	3.8	10.7

由上述結果可知，本發明之液浸曝光用正型光阻組成物，藉由液浸曝光形成圖案時，曝光範圍廣泛，顯像時間相關性小，具有良好的性能。

【圖面之簡單說明】

第 1 圖係為 2 光束干涉曝光實驗裝置之簡略圖。

【主要元件符號說明】

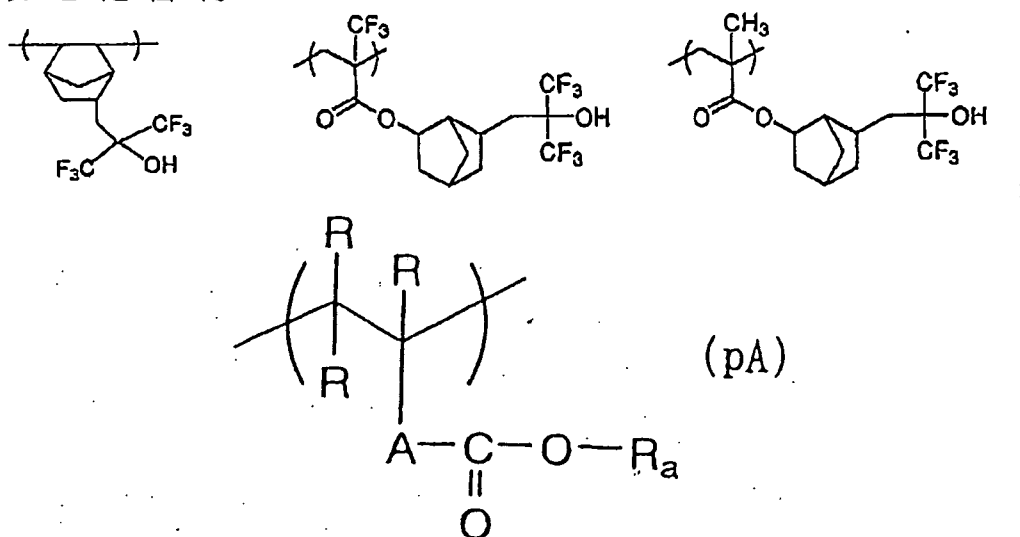
1	雷射
2	扭轉
3	快門
4,5,6	反射鏡
7	集光鏡
8	稜鏡
9	液浸液
10	晶圓
11	晶圓台

第 094104388 號「液浸曝光用正型光阻組成物及使用它之圖案成形法」專利案

(2012 年 10 月 9 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種液浸曝光用正型光阻組成物，其係含有 (A)OH 價為 0.0001～0.005 當量、且含有具有經 2-羥基-2,2-二(三氟甲基)乙基取代之降莖烷構造的下述 3 種重複單位及通式 (pA) 所示之重複單位、藉由酸作用增加對鹼顯像液之溶解度的樹脂，以及 (B) 藉由活性光線或放射線之作用產生酸之化合物；



其中，R 係表示氫原子、鹵素原子或具有 1～4 個碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基；數個 R 可各相同或不相同；

A 係表示單鍵、單獨或 2 種以上選自於伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基組合之基；

R_a 係表示式 (pI)～(pVI) 中任何一個基；



式中， R_{11} 係表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第 2-丁基， Z 係表示碳原子與形成脂環式烴基時必要的原子團；

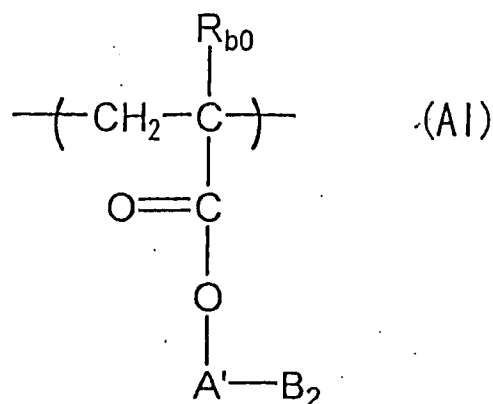
$R_{12} \sim R_{16}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈烷基或脂環式烴基，惟 $R_{12} \sim R_{14}$ 中至少一個或 R_{15} 、 R_{16} 中任一個為脂環式烴基；

$R_{17} \sim R_{21}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基，惟 $R_{17} \sim R_{21}$ 中至少一個為脂環式烴基；另外， R_{19} 、 R_{21} 中任一個為碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基；

$R_{22} \sim R_{25}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈狀或支鏈狀烷基或脂環式烴基，惟 $R_{22} \sim R_{25}$ 中至少一個係表示脂環式烴基；而且， R_{23} 與 R_{24} 可互相鍵結形成環；

$R_{11} \sim R_{25}$ 之脂環式烴基或 Z 與碳原子形成的脂環式烴基，可以為單環式或多環式；此等之脂環式烴基可具有取代基，該取代基為烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基。

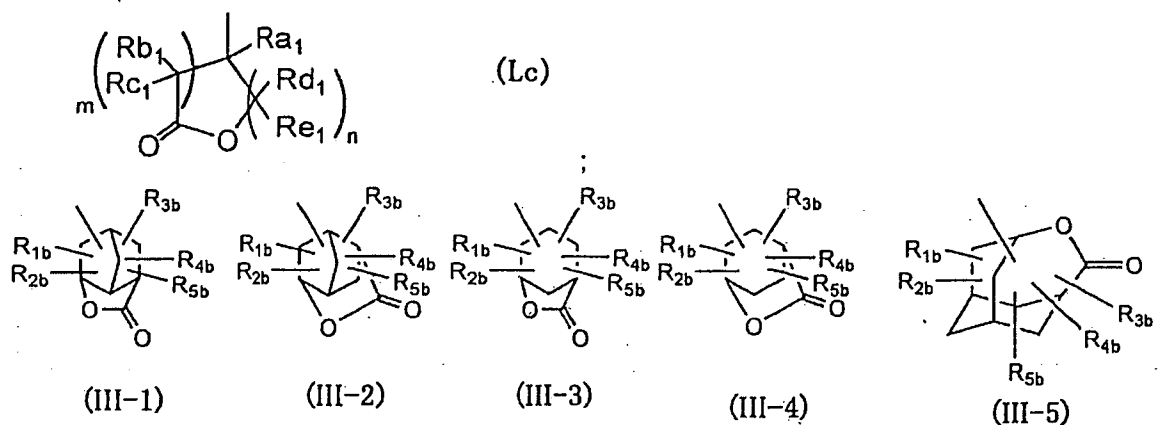
2. 如申請專利範圍第 1 項之液浸曝光用正型光阻組成物，其中酸分解性樹脂(A)含有具有通式(AI)所示之內酯基的重複單位；



於通式 (AI) 中， R_{b0} 係表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 之烷基；

A' 係表示單鍵、醚基、酯基、羰基、伸烷基、或組合此等之 2 價基；

B_2 係表示通式 (Lc) 或通式 (III-1)~(III-5) 中任何一個所示之基；



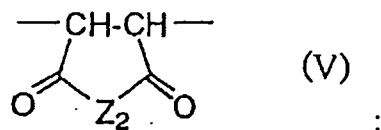
通式 (Lc) 中， R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、 R_{e1} 係各表示獨立的氫原子或烷基； m 、 n 係各表示獨立的 0~3 之整數， $m+n$ 為 2~6；

通式 (III-1)~(III-5) 中， R_{1b} ~ R_{5b} 係各表示獨立的氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基或烯基； R_{1b} ~ R_{5b} 中之 2 者可以鍵結形成環；

通式 (Lc) 中 R_{a1} ~ R_{e1} 之烷基及通式 (III-1)~(III-5) 之 R_{1b} ~ R_{5b} 的烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基中之烷基可為直鏈狀、支鏈狀烷基，亦可具有取代基；

該取代基為碳數 1~4 個之烷氧基、鹵素原子、碳數 2~5 之醯基、碳數 2~5 之醯氧基、氰基、羥基、羧基、碳數 2~5 之烷氧基羰基、硝基。

- 3.如申請專利範圍第 1 項之液浸曝光用正型光阻組成物，
其中酸分解性樹脂(A)含有通式(V)所示之重複單位；



通式(V)中，Z₂係表示-O-或-N(R₄₁)；R₄₁係表示氫原子、羥基、烷基或-OSO₂-R₄₂；R₄₂係表示烷基、環烷基或樟腦殘基；R₄₁、R₄₂之烷基、環烷基、樟腦殘基可以為鹵素原子取代。

- 4.如申請專利範圍第 1 項之液浸曝光用正型光阻組成物，
其中光阻組成物包含(D)含氮鹼性化合物。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之液浸曝光用正型光阻組成物，
其中光阻組成物包含(E)氟系及/或矽系界面活性劑。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之液浸曝光用正型光阻組成物，
其中光阻組成物包含構造中具有羥基之溶劑與不具有羥基之溶劑所混合的混合溶劑。
- 7.一種圖案形成方法，其為藉由如申請專利範圍第 1 項之
正型光阻組成物形成光阻膜，並使該光阻膜液浸曝光、
顯像。

十一、圖式：

第 1 圖

