



(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 I470358 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：101133202

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/039 (2006.01)****C08F220/18 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2011/09/12 日本

2011-198478

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：前田和規 MAEDA, KAZUNORI (JP)；谷口良輔 TANIGUCHI, RYOSUKE (JP)；橘
誠一郎 TACHIBANA, SEIICHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200815484A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

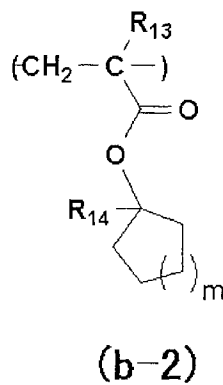
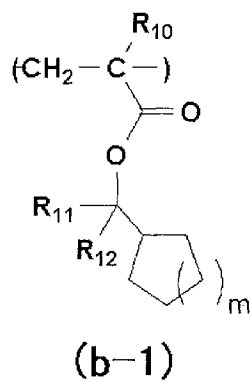
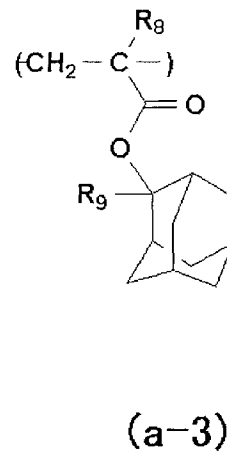
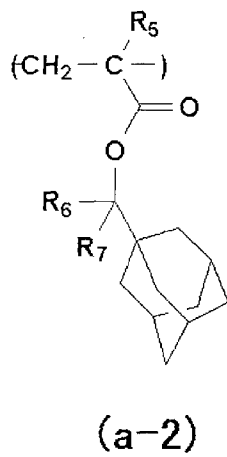
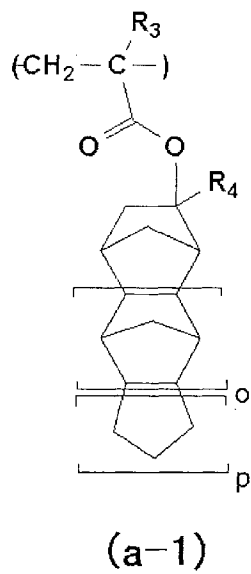
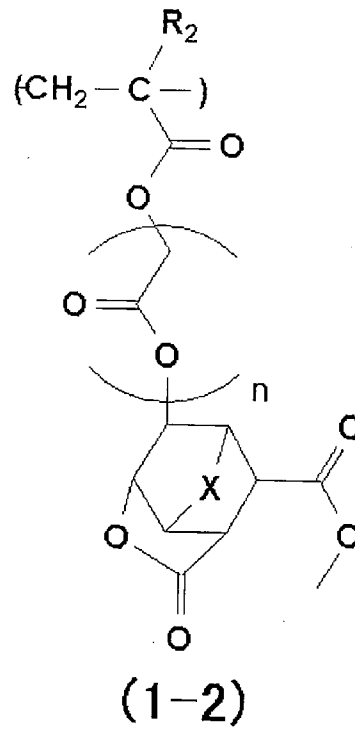
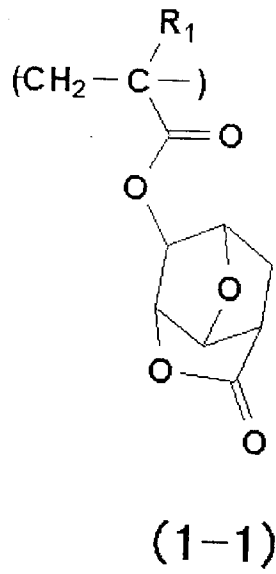
正型光阻組成物及圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

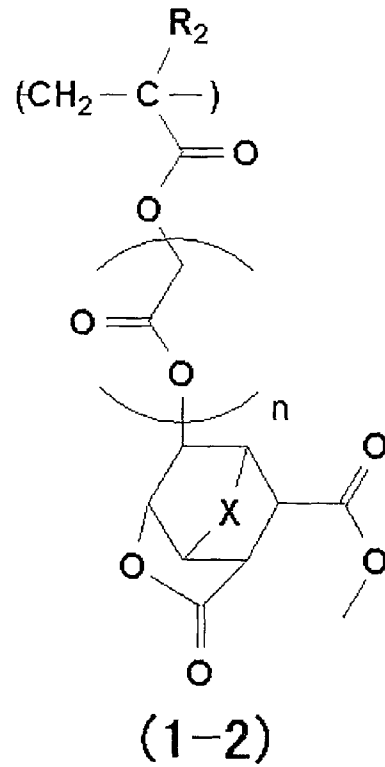
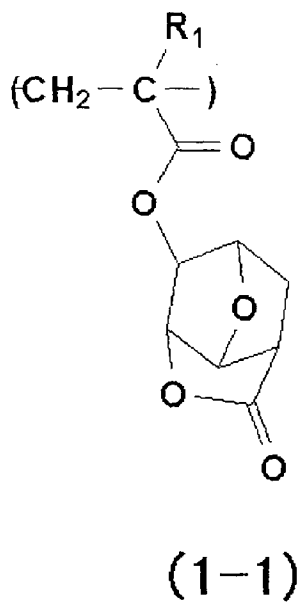
本發明可提供在以 ArF 準分子雷射光等的高能量射線作為光源之光微影中，可獲得解像性、尤其焦點深度(DOF)特性方面優異，特別是在接觸孔圖案形成中，可獲得真圓性優異之矩形性高的圖案的正型光阻組成物及使用該正型光阻組成物之圖案形成方法。

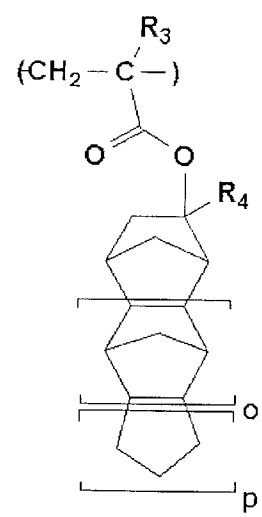
一種正型光阻組成物，其特徵為含有：(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，其包含：以下述通式(1-1)表示之重複單元與以下述通式(1-2)表示之重複單元、及作為具有酸不穩定基的重複單元之下述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種的重複單元及下述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種的重複單元；(B)光酸產生劑；(C)鹼性化合物；及(D)溶劑。



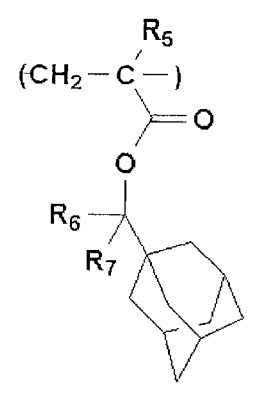
There is disclosed a positive resist composition comprising (A) a specific resin (B) a photo acid generator, (C) a basic compound, and (D) a solvent, There can be a positive resist composition having, in a

photolithography using a high energy beam such as an ArF excimer laser beam as a light source, an excellent resolution, especially excellent depth of focus (DOF) characteristics with an excellent pattern profile, and in addition, in formation of a contact hole pattern, giving a pattern having excellent circularity and high rectangularity; an patterning process using this positive resist composition.

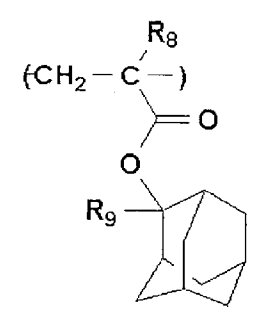




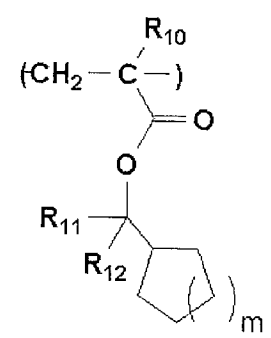
(a-1)



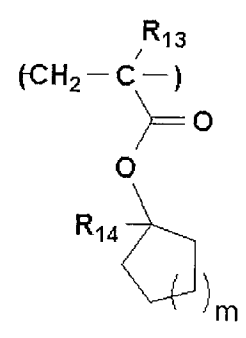
(a-2)



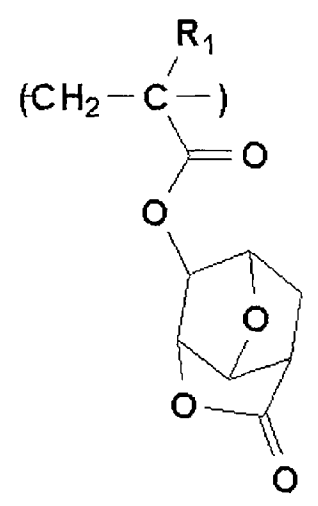
(a-3)



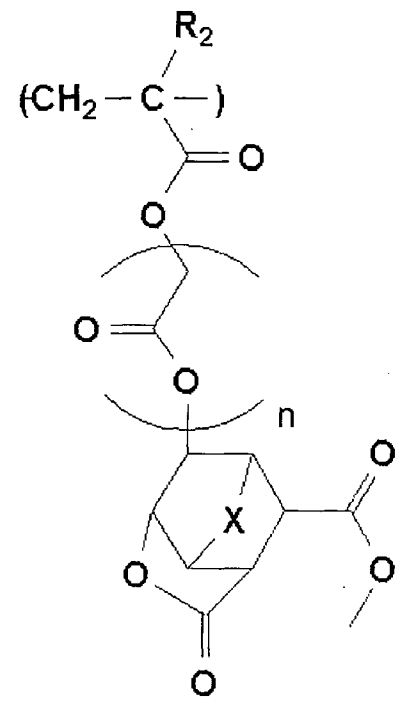
(b-1)



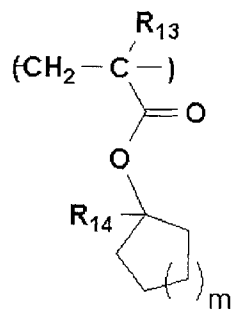
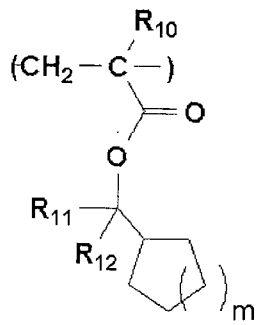
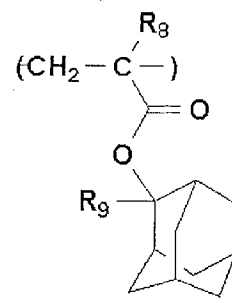
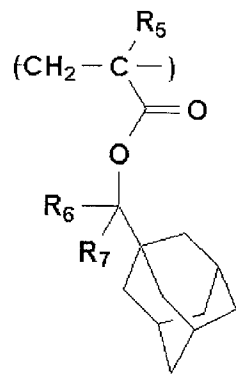
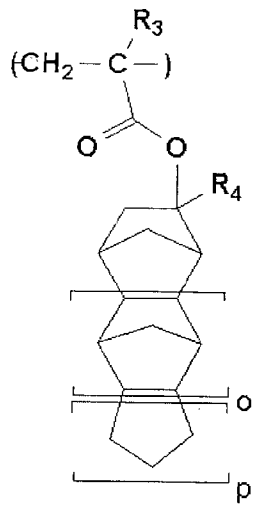
(b-2)



(1-1)



(1-2)



公告本

發明摘要

※ 申請案號：101133202

※ 申請日：101. 9. 11

※IPC 分類：

G03F7/39 (2006.01)
 G03F2201 (2006.01)
 H1C21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

正型光阻組成物及圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明可提供在以 ArF 準分子雷射光等的高能量射線作為光源之光微影中，可獲得解像性、尤其焦點深度(DOF)特性方面優異，特別是在接觸孔圖案形成中，可獲得真圓性優異之矩形性高的圖案的正型光阻組成物及使用該正型光阻組成物之圖案形成方法。

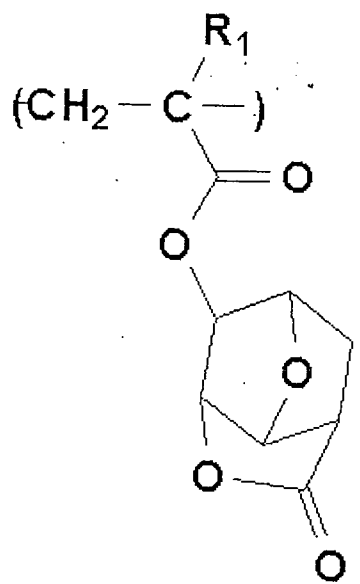
一種正型光阻組成物，其特徵為含有：

(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，其包含：以下述通式(1-1)表示之重複單元與以下述通式(1-2)表示之重複單元、及作為具有酸不穩定基的重複單元之下述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種的重複單元及下述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種的重複單元；

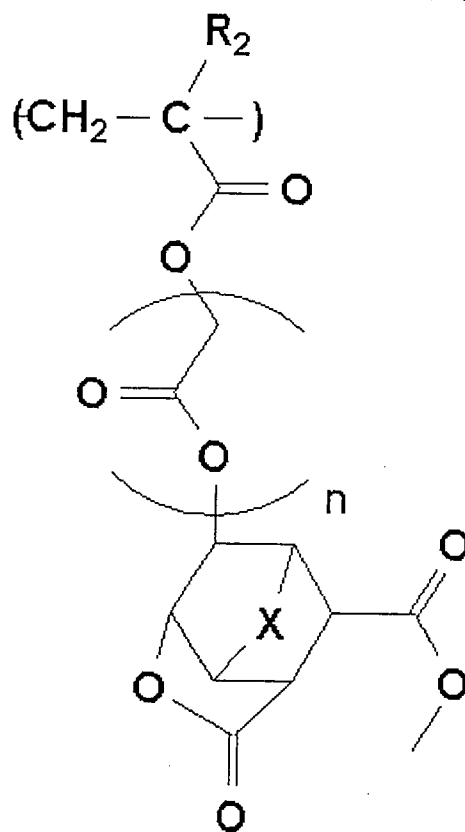
(B)光酸產生劑；

(C)鹼性化合物；及

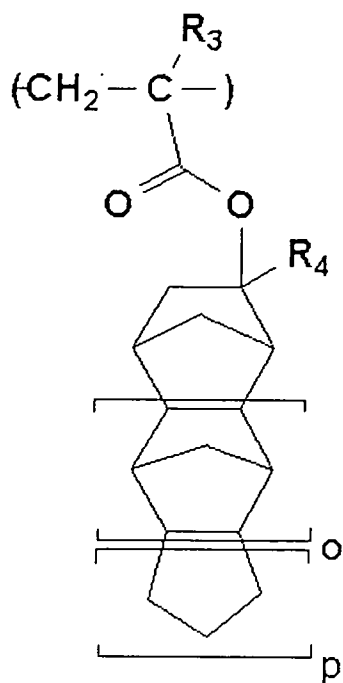
(D)溶劑。



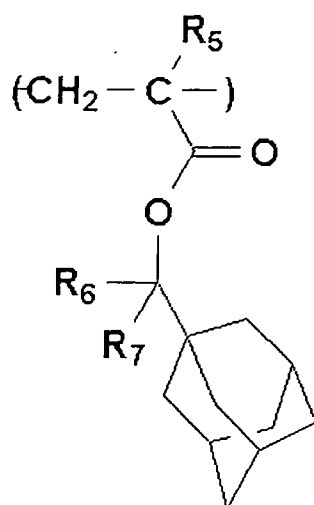
(1-1)



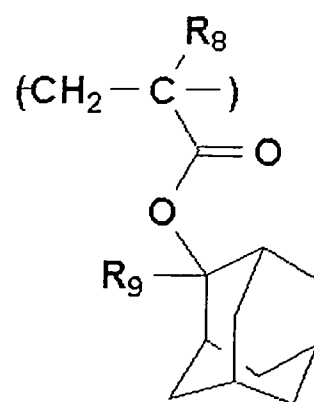
(1-2)



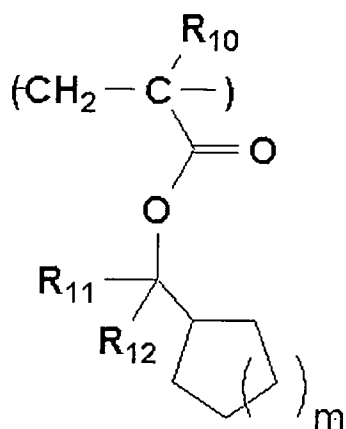
(a-1)



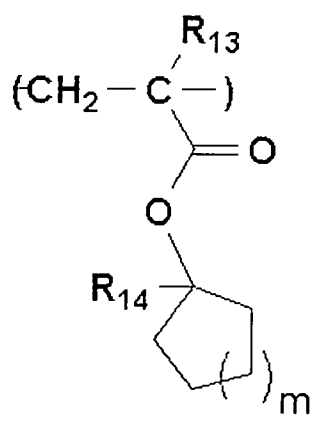
(a-2)



(a-3)



(b-1)

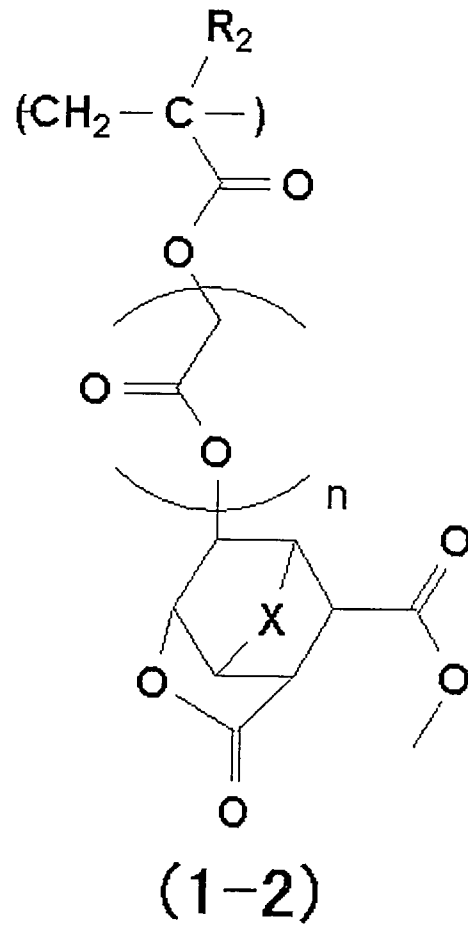
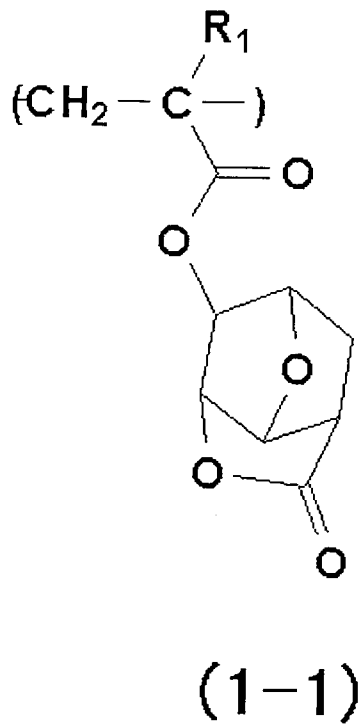


(b-2)

【英文】

There is disclosed a positive resist composition comprising (A) a specific resin (B) a photo acid generator, (C) a basic compound, and (D) a solvent, There can be a positive resist composition having, in a photolithography using a high energy beam such as an ArF excimer laser beam as a light source, an excellent resolution, especially excellent depth of focus (DOF) characteristics with an excellent pattern profile, and in addition, in formation of a contact hole pattern,

giving a pattern having excellent circularity and high rectangularity; an a patterning process using this positive resist composition.

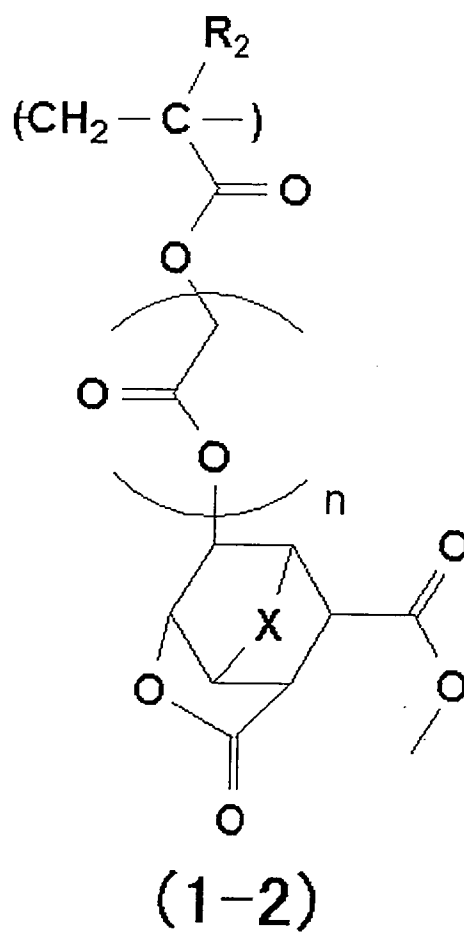
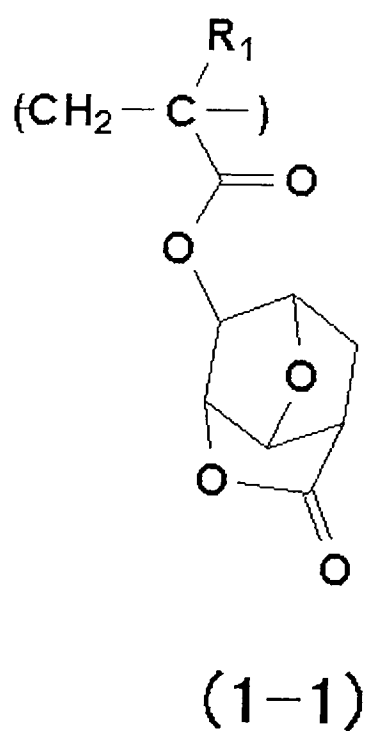


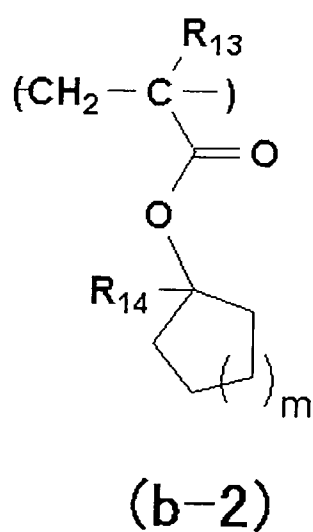
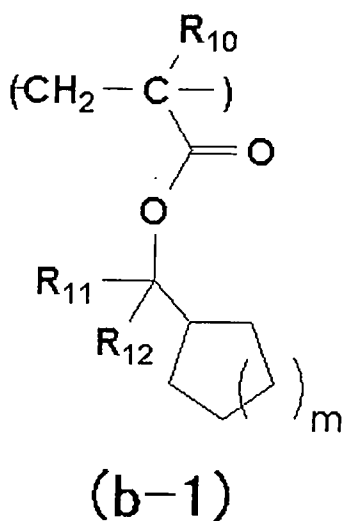
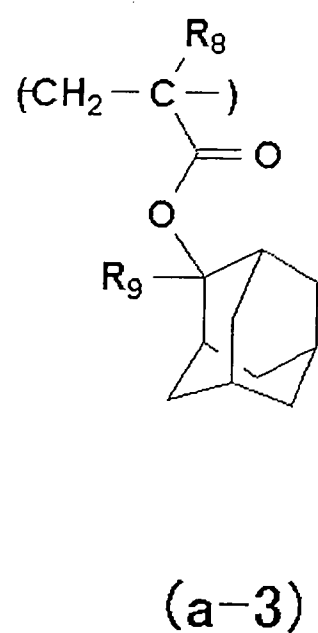
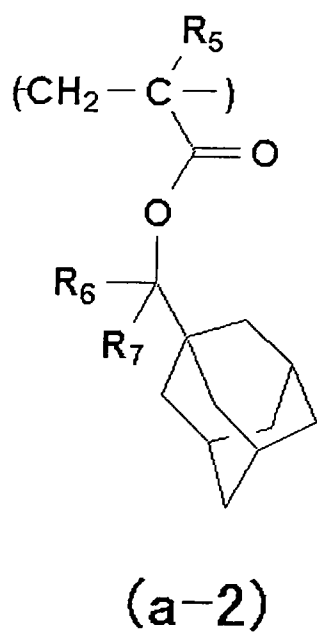
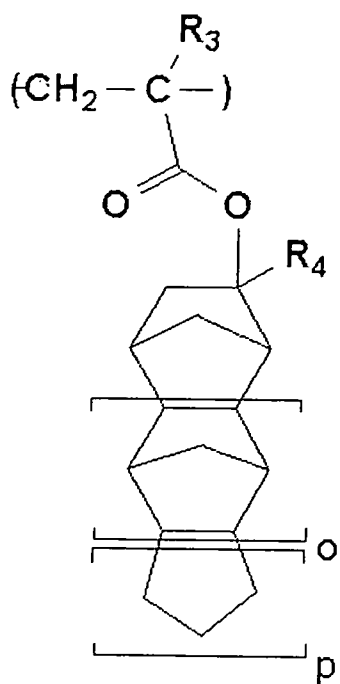
【代表圖】

【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】：





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)

正型光阻組成物及圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明係關於正型光阻組成物、及使用該正型光阻組成物的圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年，隨著 LSI 之高密集化與高速度化，尋求圖案規則之細微化中，使用遠紫外線微影及真空紫外線微影之細微加工技術的開發正積極進展中。以往以波長 248nm 之 KrF 準分子雷射光作為光源之光微影，在半導體元件之實際生產中扮演重要的角色，又，以波長 193nm 之 ArF 準分子雷射光作為光源之光微影在細微加工中也被用於實際生產。ArF 準分子雷射微影中，藉由使光阻塗佈膜與投影透鏡間隔著高折射率液體而達到解像性之提升的浸潤曝光製程的開發也漸漸發展起來。藉由具有超過開口數(NA)1.0 之投影透鏡的 ArF 浸潤曝光機，進行較低波長之圖案節距的加工，其需要相對應的光阻材料(非專利文獻 1)。

【0003】

KrF 光阻材料之基質樹脂，實際上的標準為具有酚性羥基作為鹼可溶性官能基之聚羥基苯乙烯樹脂。ArF 光阻材料用基質樹脂中，正在研究以羧基作為鹼可溶性基使用之聚(甲基)丙烯酸酯樹脂及以降莖烯等脂肪族環狀烯屬烴作為聚合單元使用的樹脂。此等中，聚(甲基)丙烯酸酯就聚合容易度而言被認為在實用方面有前景。然而，在將比酚性羥基酸性度高的該等羧基作為鹼可溶性官能基使用的光阻樹脂的情況，溶解的控制為其課題，容易發生起因於膨潤等的圖案崩壞。為了降低膨潤，基質樹脂方面降低脂溶性

具有其效果，使用經單環結構的酸不穩定基將為溶解性基的羧酸予以保護的單元，可降低脂溶性，改善 LWR。然而，使用脂溶性降低的基質樹脂時，因為溶解對比不足，會發生在細微圖案中無法得到充份矩形性的問題。

【0004】

又，該等材料在接觸孔(Contact Hole)圖案形成時很難兼顧解像性與真圓性。尤其在光阻膜較圖案尺寸厚的條件下(深寬比高的條件)，形成接觸孔圖案時，解像性非常重要。以往之聚(甲基)丙烯酸酯聚合物，當提高曝光後之熱處理的溫度可形成接觸孔圖案。然而，促使酸擴散的助長，造成真圓性劣化的問題。

【0005】

又，隨著對高解像性的要求變高，也追求各種微影特性之提升。其中，因為圖案形成時之製程餘裕(Process Margin)等的提升，而追求焦點深度(DOF)特性的提升。

【先行技術文獻】

【非專利文獻】

【0006】

【非專利文獻 1】 Proc. SPIE Vol. 5040 p724

【發明內容】

【發明欲解決之問題】

【0007】

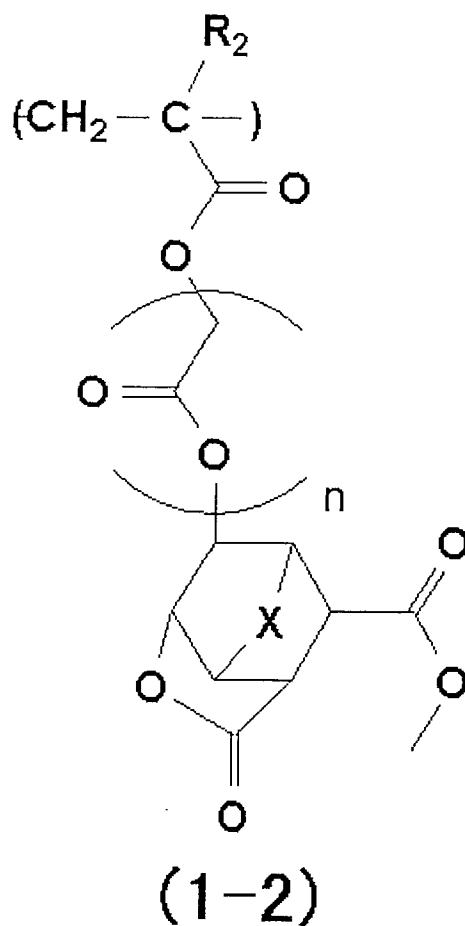
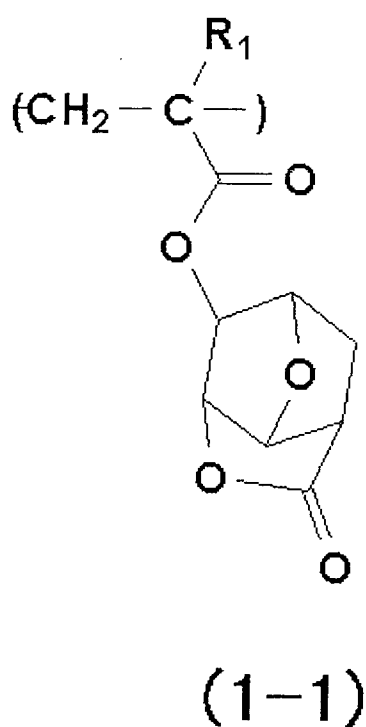
本發明係有鑒於上述情事而得者，其目的在於提供一種正型光阻組成物、及利用該正型光阻組成物之圖案形成方法，其中，該正型光阻組成物在以 ArF 準分子雷射光等的高能量射線作為光源之光微影中，解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異，可獲得良好的圖案形狀，在接觸孔圖案形成中也可得到真圓性優異之矩形性高的圖案。

【解決問題之方法】

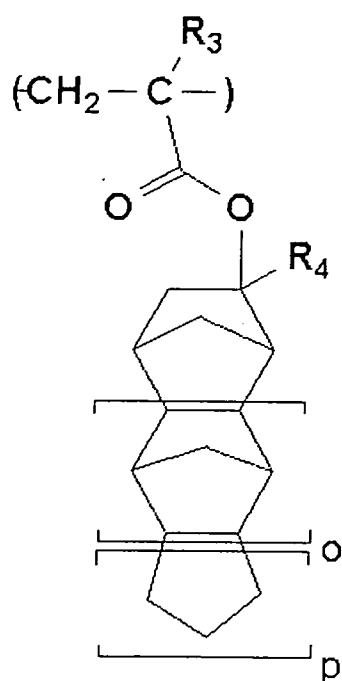
【0008】

為解決上述課題，依本發明提供一種正型光阻組成物，其特徵為含有:(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，其包含:以下述通式(1-1)表示之重複單元、

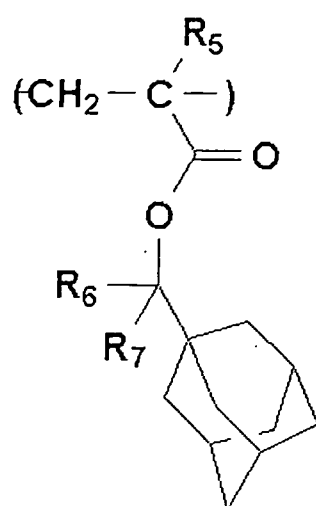
以下述通式(1-2)表示之重複單元、及作為具有酸不穩定基的重複單元之下述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種的重複單元及下述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種的重複單元；(B)光酸產生劑；(C)鹼性化合物；及(D)溶劑。



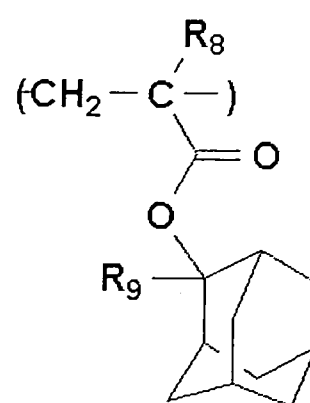
(式中，R₁、R₂表示甲基或氫原子，X表示氧原子、硫原子、亞甲基、及伸乙基中的任一者。n為0或1。)



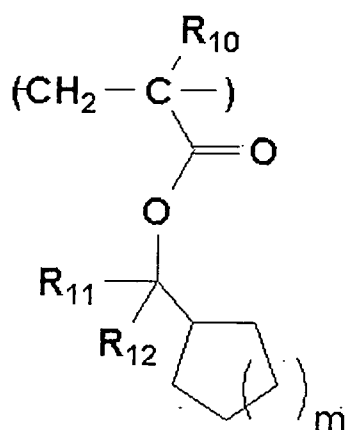
(a-1)



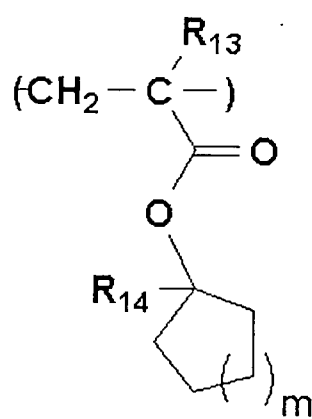
(a-2)



(a-3)



(b-1)



(b-2)

(式中， R_3 、 R_5 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{13} 表示甲基或氫原子， R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 表示碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀之烷基； o ， p 為 $o=1$ ， $p=0$ 或 $o=0$ ， $p=1$ ； m 為 1~4 的整數)。

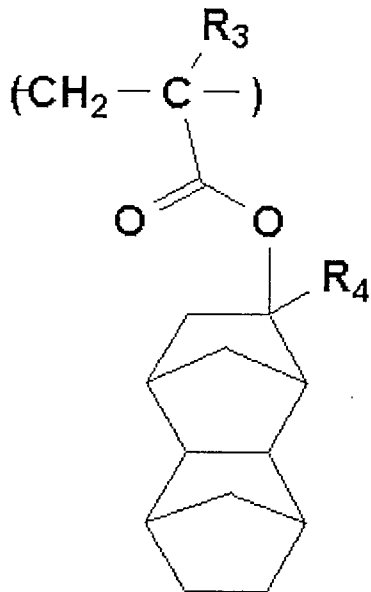
【0009】

若是含有如此之(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂(以下也稱(A)成分)的正型光阻組成物，可成為解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異、能獲得良好的圖案形狀，此外，在接觸孔圖案形成中可得到真圓性優異之矩形性

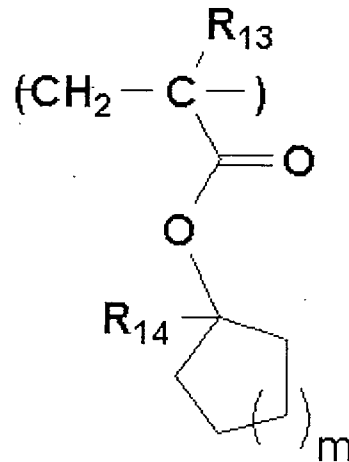
高的圖案的正型光阻組成物。

【0010】

又，前述(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中之該具有酸不穩定基的重複單元，宜為以下述通式(a-1)'表示之重複單元，及以下述通式(b-2)表示之重複單元。



(a-1)'



(b-2)

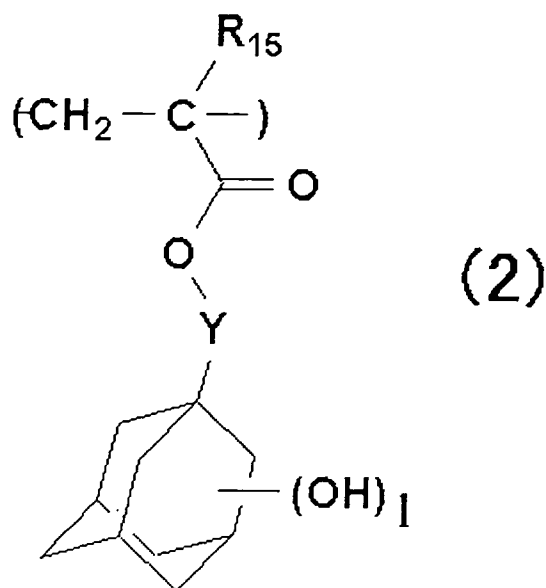
(式中， R_3 、 R_{13} 、 R_4 、 R_{14} 、 m 如前述。)

【0011】

如此，上述通式(a-1)~(a-3)中至少1種之重複單元與上述通式(b-1)·(b-2)中至少1種之重複單元的組合中，尤佳為以上述通式(a-1)'表示之重複單元與以上述通式(b-2)表示之重複單元之組合。

【0012】

又，前述(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，更佳為包含以下述通式(2)表示之重複單元。



(式中， R_{15} 表示甲基或氫原子， Y 表示單鍵或也可具有酯鍵及醚鍵中至少一者的二價的有機基。 1 為 1 或 2 。)

【0013】

如此，前述(A)成分之樹脂若為更具有羥基之包含以上述通式(2)表示之重複單元者，可抑制酸擴散，得到更良好的解像性。

【0014】

又，前述(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中之含酸不穩定基的重複單元的含量，相對於(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中所含之全部重複單元，較佳為 $50\sim 70\text{mol}\%$ 。

【0015】

使用如此組成的樹脂，可更確實地成為解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異、可獲得良好的圖案形狀，在接觸孔圖案形成中可提供真圓性優異之矩形性高的圖案的正型光阻組成物。

【0016】

又，本發明中提供一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：將前述正型光阻組成物塗佈至基板上；加熱處理後，以高能量射線進行曝光；利用鹼顯影液進行顯影。

【0017】

若是如此的圖案形成方法，則解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異的圖案，在接觸孔圖案形成中可得到真圓性優異之矩形性高的圖案。

【0018】

又，較佳為將前述高能量射線定為波長 180~250nm 之範圍者。又，曝光步驟較佳為隔著水藉由前述高能量射線進行浸潤曝光。

【0019】

如此，本發明之圖案形成方法，最適用於利用波長 180~250nm 之範圍的高能量射線的細微圖案化，此外，也可適用於浸潤微影。

【發明之效果】**【0020】**

藉由本發明之正型光阻組成物及圖案形成方法，在以 ArF 準分子雷射光等的高能量射線作為光源之光微影中，解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異，可獲得良好的圖案形狀，在接觸孔圖案形成時可提供真圓性優異之矩形性高的圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】**【實施發明之最佳形態】****【0021】**

如上述，本發明尋求一種正型光阻組成物，其在以 ArF 準分子雷射光等的高能量射線作為光源之光微影中，解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異，在接觸孔圖案形成中可提供真圓性優異之矩形性高的圖案。

【0022】

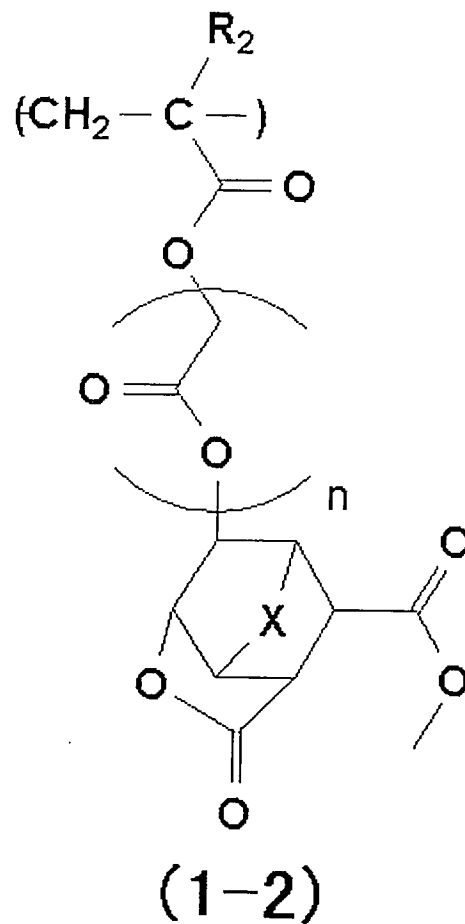
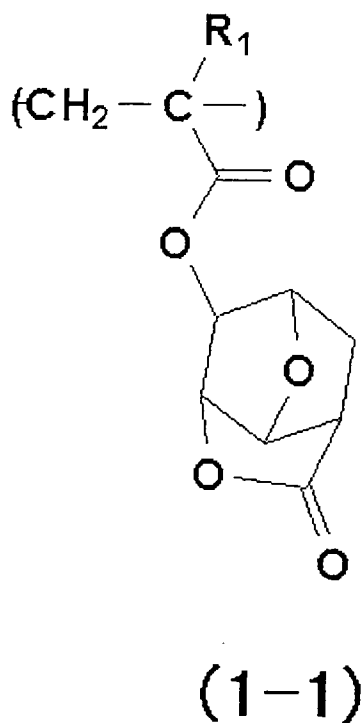
本案發明人等為達上述目的努力研究的結果發現一種正型光阻組成物，其解像性及圖案形狀之矩形性優異，故可作為光阻材料有效應用於精密的細微加工，其中，該正型光阻組成物含有:(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，其包含:如下述通式(a-1)~(a-3)及下述通式(b-1)~(b-2)之具有特定酸不穩定基的重複單元的組合，更包含如下述通式(1-1)及(1-2)之具有內酯基之特定重複單元的組合。尤其，發現使用本發明之正型光阻組成物形成接觸孔圖案時，可提供真圓性優異之矩形性高的圖案，而完成本發明。

【0023】

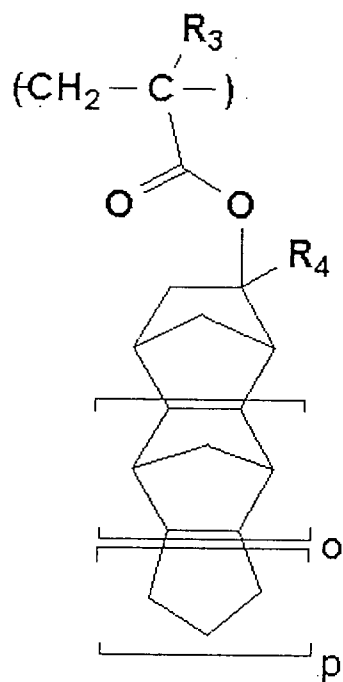
此外，「DOF」係指，在同一曝光量將焦點上下移動進行曝光時，在相對於目標尺寸之偏離為在特定範圍內之尺寸的情況可形成光阻圖案之聚焦深度的範圍，亦即可獲得對遮罩圖案為忠實的光阻圖案的範圍，DOF 越大越好。

【0024】

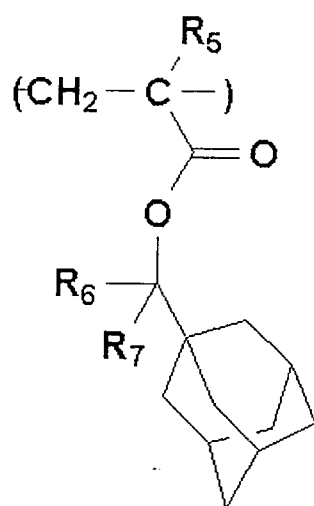
本發明的正型光阻組成物，含有(A)成分，該(A)成份包含如下所述之樹脂：具有以下述通式(1-1)表示之重複單元、以下述通式(1-2)表示之重複單元、及作為具有酸不穩定基的重複單元之下述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種的重複單元及下述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種的重複單元。



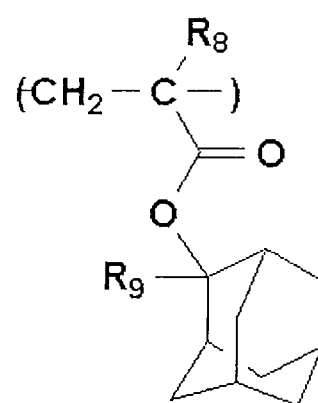
(式中， R_1 、 R_2 表示甲基或氫原子， X 表示氧原子、硫原子、亞甲基、及伸乙基的任一者。 n 為 0 或 1。)



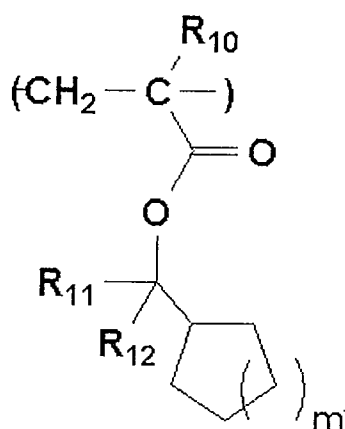
(a-1)



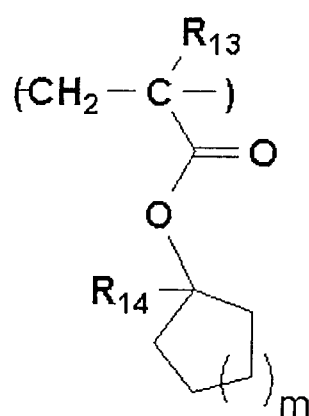
(a-2)



(a-3)



(b-1)



(b-2)

(式中， R_3 、 R_5 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{13} 表示甲基或氫原子， R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 表示碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀之烷基； o 、 p 為 $o=1$ ， $p=0$ 或 $o=0$ ， $p=1$ ； m 為 1~4 的整數)。

【0025】

R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 之碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等。

【0026】

本發明之正型光阻組成物中之(A)成分，包含上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重複單元作為具有酸不穩定基的重複單元，且同時更含有具有內酯基之以上述通式(1-1)表示之重複單元與上述通式(1-2)表示之重複單元。

【0027】

以上述通式(1-1)表示之重複單元，可抑制酸擴散並改善解像性，但過份抑制酸擴散則在僅利用以上述通式(1-1)表示之重複單元的情況，真圓性劣化。在此，利用以上述通式(1-2)表示之重複單元，產生控制酸擴散的效果，藉由將以上述通式(1-1)表示之重複單元與以上述通式(1-2)表示之重複單元併用，除了改善解像性也可發揮真圓性優異的性能。上述通式(a-1)~(a-3)，提高溶解對比且在形狀方面可提高矩形性，但頂部過度伸展而發生真圓性劣化。上述通式(b-1)、(b-2)，真圓性雖然優異但形狀發生圓頭的情況。作為酸不穩定基方面，藉由將上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重複單元併用，除了可使形狀保持矩形，也可在真圓性方面發揮優異功能。

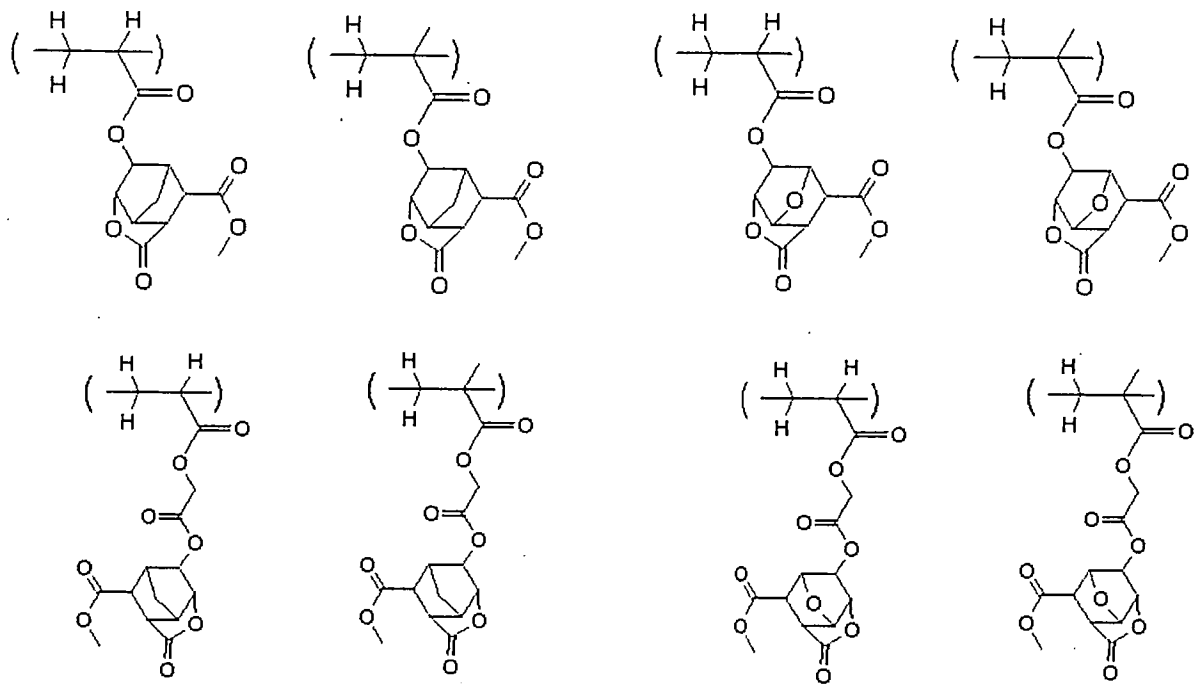
【0028】

若為如此之正型光阻組成物，則解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異，可獲得良好的圖案形狀，在接觸孔圖案形成中可提供真圓性優異之矩形性高的圖案。

相反的，為不含上述之重複單元中任一種的正型光阻組成物的情況，在圖案形狀會發生圓頭及頂部伸展等問題點，又，DOF 特性及接觸孔圖案形成之真圓性劣化。

【0029】

以上述通式(1-2)表示之重複單元之較佳例如以下所示。

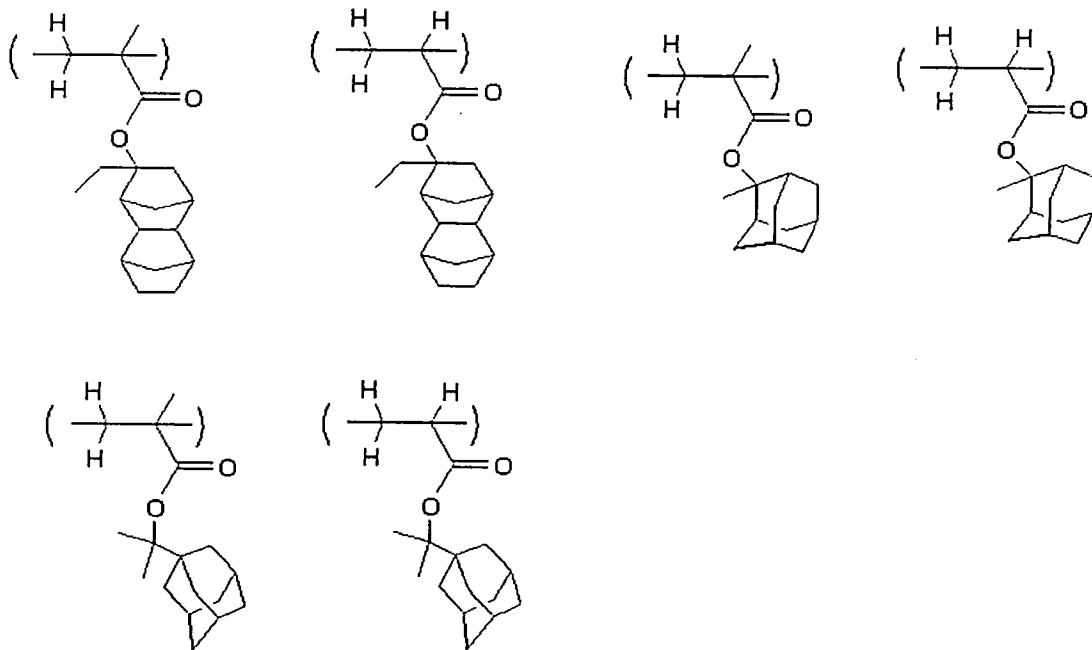


【0030】

(A)成分中之以上述通式(a-1)~(a-3)，(b-1)，(b-2)表示之重複單元，係以具有特定之多環及單環之脂環烴結構之酸不穩定基保護係鹼溶解性基之羧基的重複單元(具有酸不穩定基的重複單元)。

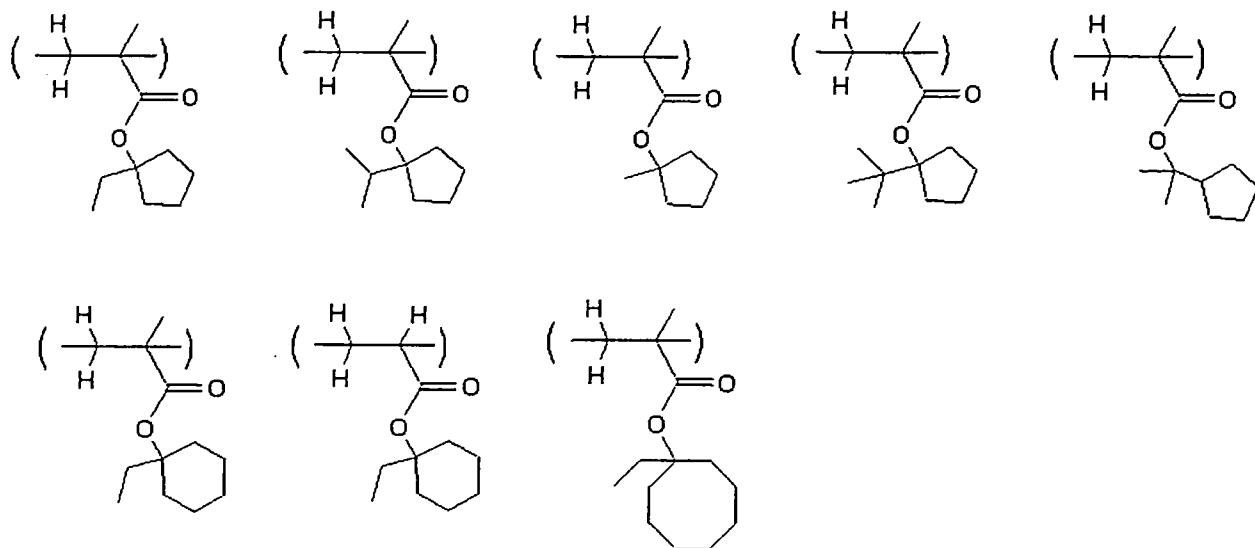
【0031】

以上述通式(a-1)~(a-3)表示之重複單元，例如以下之重複單元。



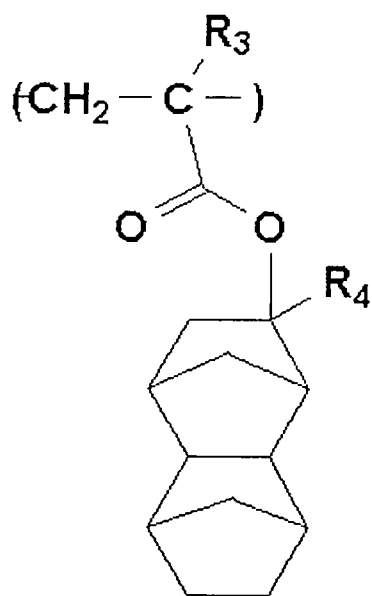
【0032】

以上述通式(b-1)~(b-2)表示之重複單元，例如以下之重複單元。

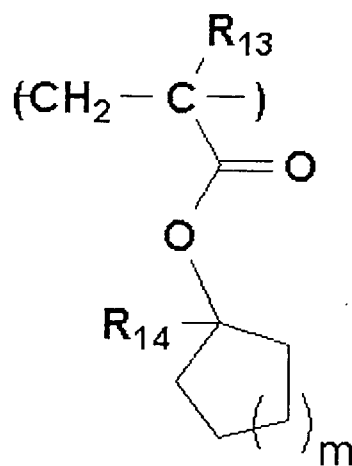


【0033】

以上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元、及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重複單元的組合中，尤佳組合為以下述通式(a-1)'表示之重複單元與以下述通式(b-2)表示之重複單元的組合。



(a-1)'



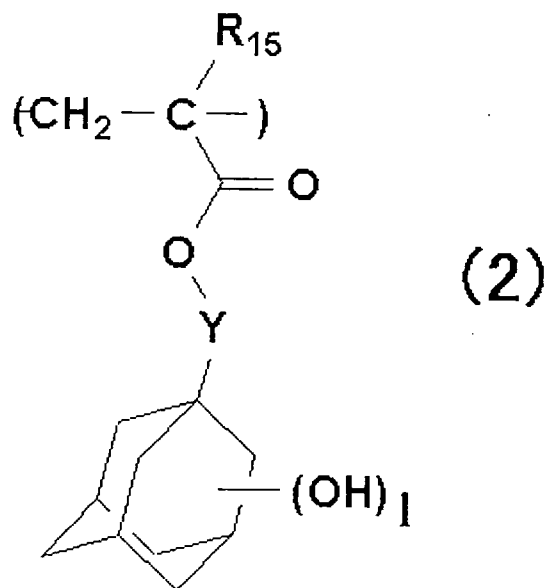
(b-2)

(式中， R^3 、 R^{13} 、 R^4 、 R^{14} 、 m 如前述。)

【0034】

又，(A)成分除了上述包含具有酸不穩定基的重複單元(上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元、及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重

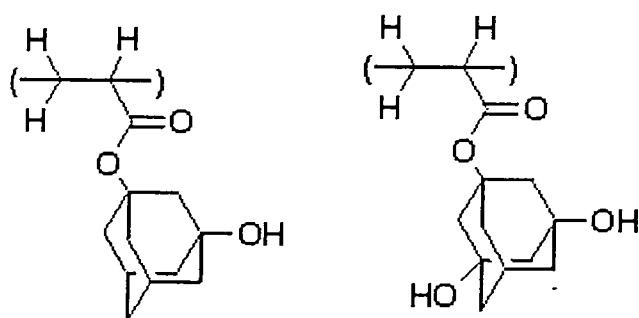
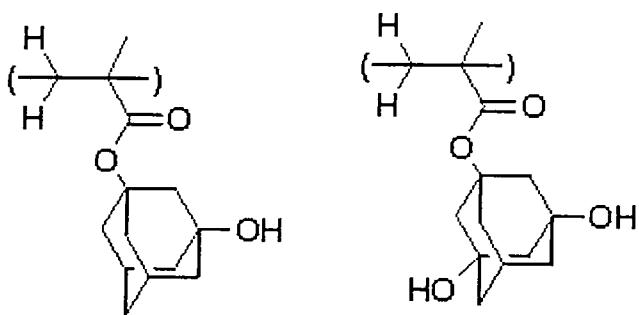
複單元)、以上述通式(1-1)表示之重複單元、及以上述通式(1-2)表示之重複單元以外，宜更包含以下述通式(2)表示之重複單元。



(式中， R_{15} 表示甲基或氫原子， Y 表示單鍵或也可具有酯鍵及醚鍵中至少一者的二價的有機基。1 為 1 或 2。)

【0035】

以上述通式(2)表示之重複單元例如下述。



【0036】

如此，前述(A)成分之樹脂若為更具有羥基且包含以上述通式(2)表示之

重複單元者，可抑制酸擴散，得到更良好的解像性。

【0037】

本發明之正型光阻組成物中之(A)樹脂的分子量，若重量平均分子量(Mw)過小，變得容易溶解於水，當重量平均分子量過大，則很可能成為鹼溶解性之降低及旋塗時之塗佈缺陷的原因。由此觀點，利用膠體滲透層析儀(GPC)之聚苯乙烯換算的重量平均分子量中較理想為 1,000~500,000、更佳為 2,000~30,000、尤佳為 4,500~7,000。

【0038】

前述(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中包含酸不穩定基的重複單元(上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元、及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重複單元)的含量，相對於(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中所含之全部重複單元，較佳為 50~70mol%。

如此，由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中之包含酸不穩定基的重複單元的含量為 50~70mol%，藉此，更確實地，解像性、尤其焦點深度(DOF)特性優異，可獲得良好的圖案形狀，在接觸孔圖案形成中也可得到真圓性優異之矩形性高的圖案。

【0039】

合成(A)成分之樹脂時，係將對應於必要重複單元與任意重複單元之聚合性單體混合，並添加起始劑及鏈移動劑而聚合；其中該必要重複單元為具有酸不穩定基的重複單元(上述通式(a-1)~(a-3)中至少 1 種之重複單元、及上述通式(b-1)、(b-2)中至少 1 種之重複單元)及以上述通式(1-1)及通式(1-2)表示之重複單元；任意重複單元為以上述通式(2)表示之重複單元。此外，各對應之聚合性單體的合成方法，可參考日本特開 2008-31298 號公報、日本特開 2008-129389 號公報等。

【0040】

此外，本發明之正型光阻組成物中之構成(A)樹脂之各重複單元的組成比，當將以上述通式(1-1)式表示之重複單元之合計的含有率定為 a 莫耳%、以上述(1-2)式表示之重複單元之合計的含有率定為 b 莫耳%、以(a-1)~(a-3)表示之重複單元之合計的含有率定為 c 莫耳%、以(b-1)及(b-2)表示之重複單元之合計的含有率定為 d 莫耳%、以(2)式表示之重複單元之合計的含有率

定為 e 莫耳%時，組合比較佳為滿足：

$$a+b+c+d+e=100$$

$$0 < a \leq 30$$

$$0 < b \leq 30$$

$$0 < c \leq 50$$

$$0 < d \leq 50$$

$$0 \leq e \leq 20$$

尤佳為滿足：

$$a+b+c+d+e=100$$

$$10 \leq a \leq 30$$

$$10 \leq b \leq 30$$

$$10 \leq c \leq 50$$

$$10 \leq d \leq 50$$

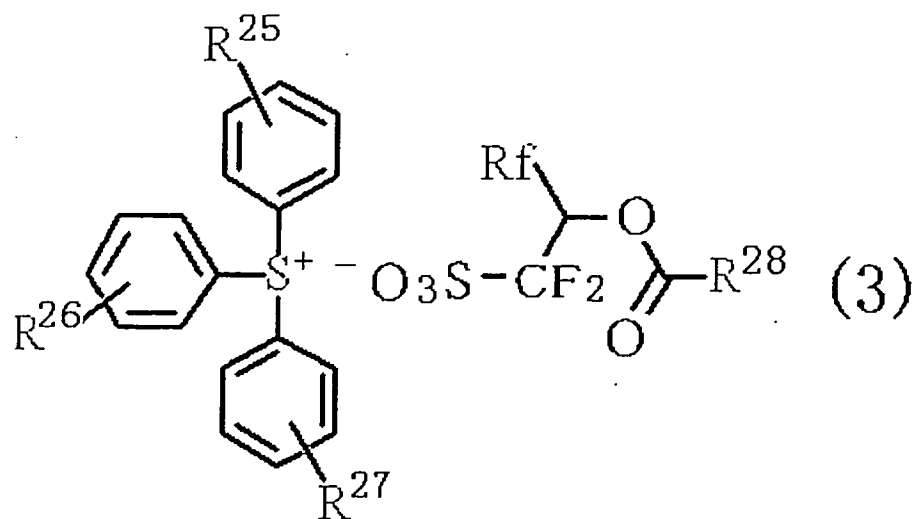
$$0 \leq e \leq 20。$$

【0041】

本發明之正型光阻組成物所含之(B)光產生劑，可為任何可藉由高能量射線照射產生酸之化合物，也可為習知用於光阻材料、尤其化學增幅光阻材料之公知的任何光酸產生劑。適當的光酸產生劑有銻鹽、鎂鹽、磺醯基重氮甲烷(sulfonyl diazomethane)、N-磺醯氧基亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等，此等可單獨使用或 2 種以上混合使用。

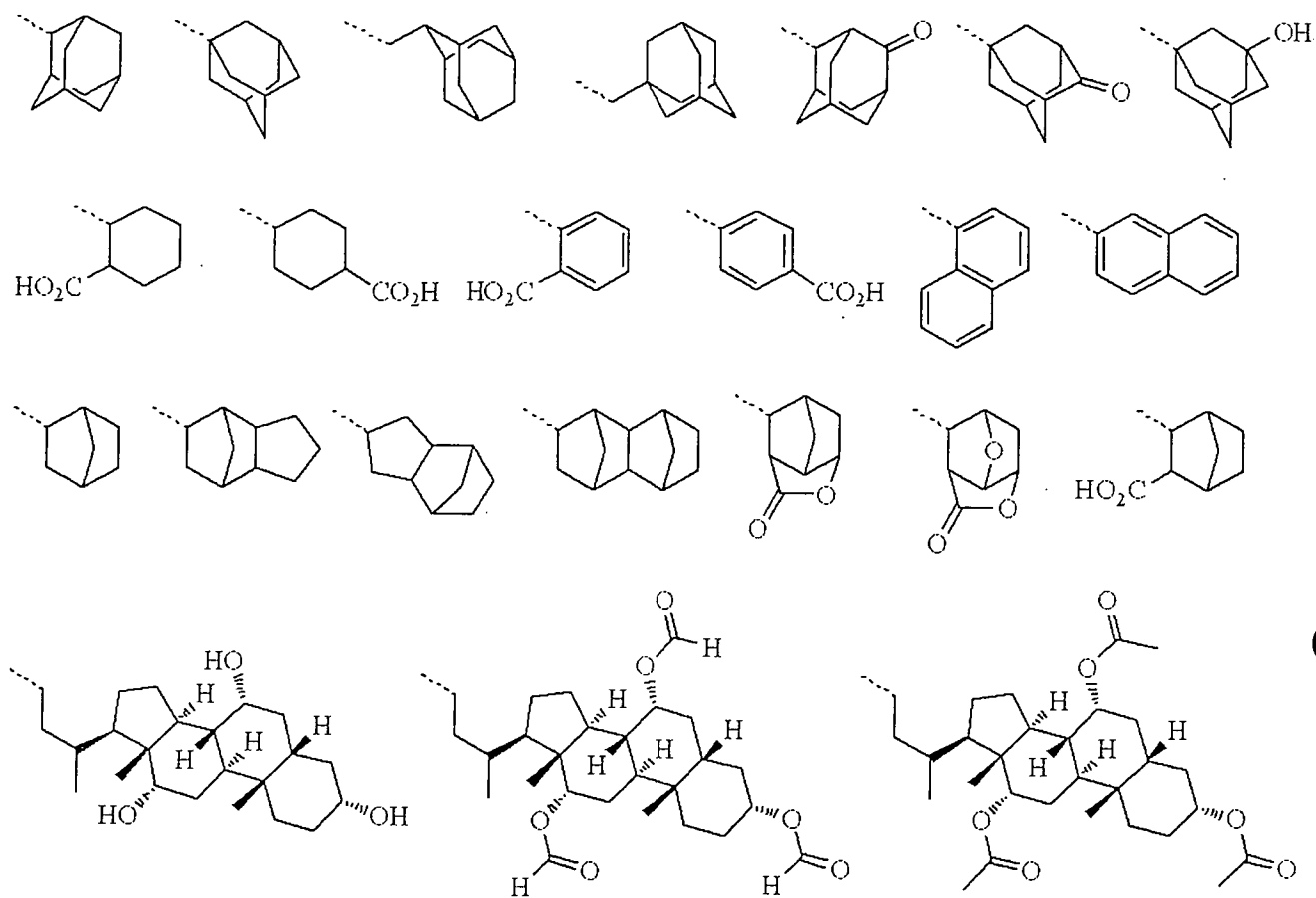
【0042】

尤佳為選自以下述通式(3)表示之銻鹽化合物中至少 1 種以上。



在此， R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 各別獨立地表示氫原子、或可含鹵素原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之 1 價的烴基，可含鹵素原子的烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛基、乙基金剛基、丁基金剛基及該等基之任意的碳-碳鍵間插入 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH- 等雜原子團的基、任意之氫原子被 -OH、-NH₂、-CHO、-CO₂H 等官能基取代的基。 Rf 表示氫原子、或三氟甲基。 R^{28} 表示可含鹵素原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基， R^{28} 具體而言例如下述，但不限於此等。

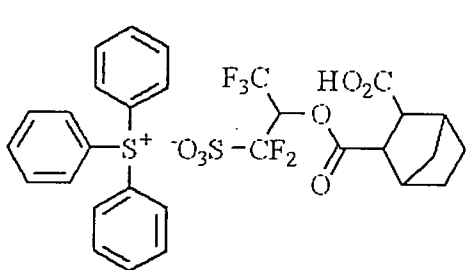
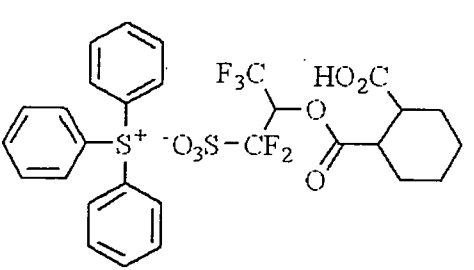
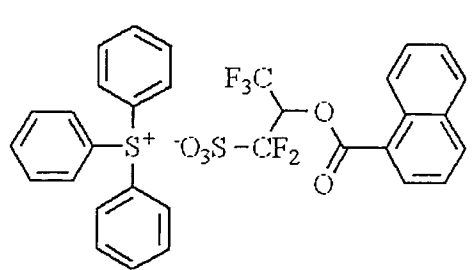
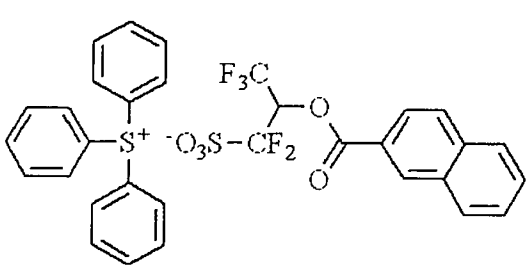
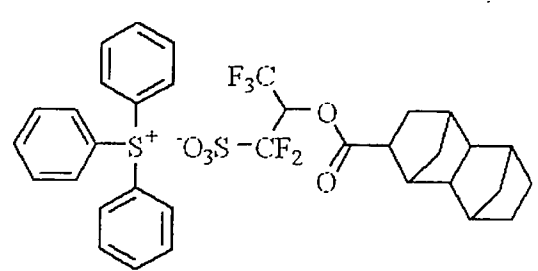
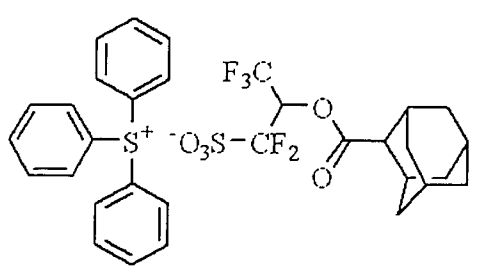
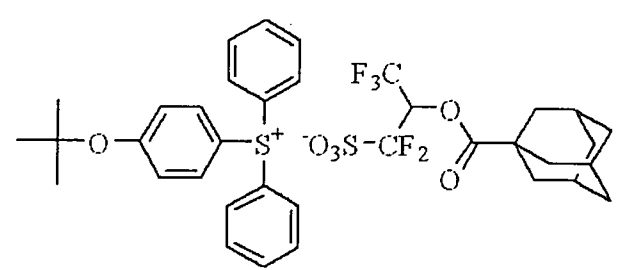
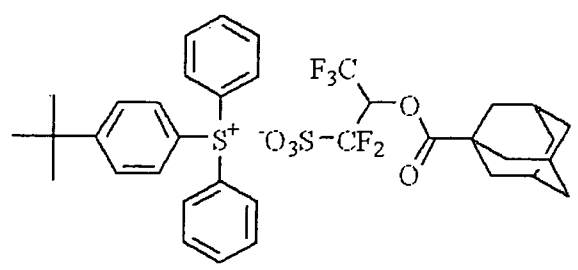
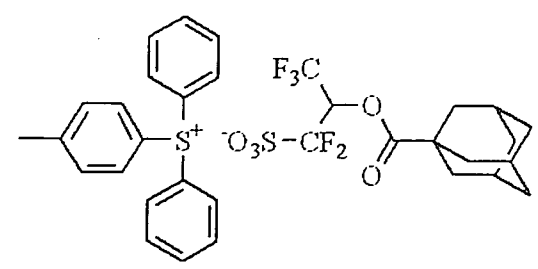
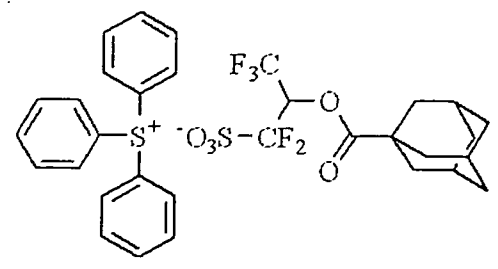
【0043】

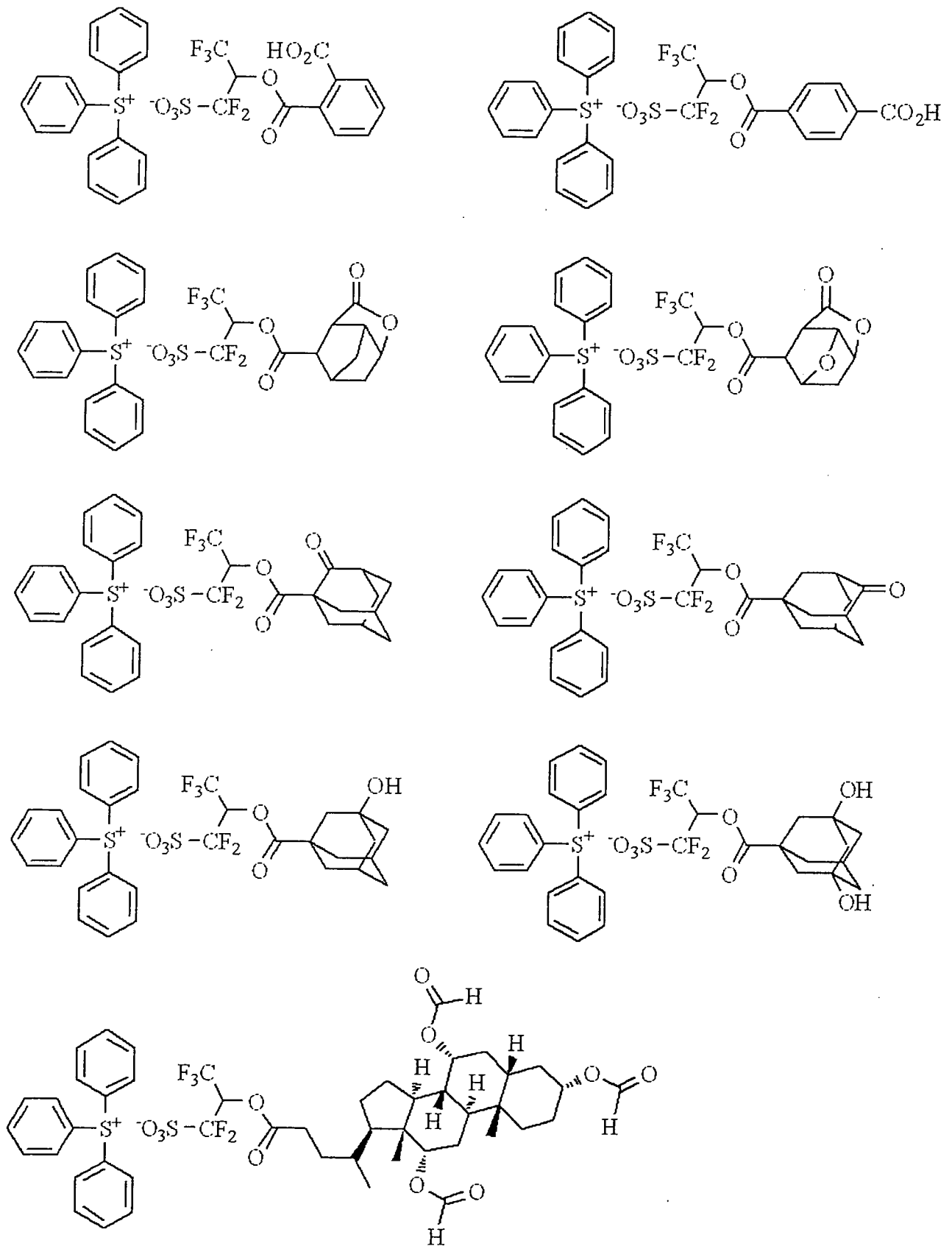


(式中，虛線表示結合鍵。)

【0044】

(B)光酸產生劑之更佳構成，具體而言如下例所示，但不限於此等。





【0045】

又，本發明之正型光阻組成物，含有鹼性化合物作為(C)成分。此鹼性化合物，宜為可抑制由於酸產生劑產生的酸在光阻膜中擴散時的擴散速度

的化合物。藉由摻合鹼性化合物，酸在光阻膜中的擴散速度被抑制而提升解像度，可抑制曝光後之感度變化，或基板及環境依存性變少，提升曝光餘裕度及圖案輪廓(pattern profile)等。

【0046】

如此之鹼性化合物，可為用於習知之光阻材料、尤其是用於化學增幅光阻材料之公知的任何鹼性化合物，特別是以含氮有機化合物較佳。含氮有機化合物，例如：一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、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、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類等。

【0047】

又，鹼性化合物之摻含量，相對於基質樹脂((A)成分)100 質量份為0.001~4 質量份、尤佳為0.01~2 質量份。摻含量若少於0.001 質量份則無摻合效果，若超過4 質量份，則有感度過份降低的情況。

【0048】

又，本發明之正型光阻組成物，含有(D)成分作為溶劑。

本發明所使用之(D)成分的溶劑，只要是可溶解基質樹脂、酸產生劑、鹼性化合物、其他添加劑等的有機溶劑皆可。如此之有機溶劑，例如：環己酮、甲基戊基酮等的酮類；3-甲氧丁醇、3-甲基-3-甲氧丁醇、1-甲氧-2-丙醇、1-乙氧-2-丙醇等的醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等的醚類；丙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇單乙醚醋酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧丙酸甲酯、3-乙氧丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚醋酸酯等的酯類； γ -丁內酯等的內酯類；此等可單獨使用1種或混合使用2種以上；但不限於此等。本發明中最佳為使用此等有機溶劑中光阻成分中之酸產生劑的溶解性最優異的環己酮、二乙二醇二甲醚、1-乙氧-2-丙醇、丙二醇甲醚醋酸酯及其混合溶劑。

【0049】

有機溶劑之使用量，可根據所形成之膜的厚度適當地調整，相對於基質樹脂100 質量份，宜為1,000~5,000 質量份。

【0050】

又，本發明之正型光阻組成物，可添加用以提升塗佈性之慣用的界面活性劑作為任意成分。此外，任意成分的添加量可定為通常量。

【0051】

又，也可於本發明之正型光阻組成物，添加可藉由酸分解而產生酸的化合物(酸增殖化合物)。如此之化合物，記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43-44, 45-46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30 (1996)中。

【0052】

酸增殖化合物之例，例如：第三丁基 2-甲基 2-甲苄磺醯基甲基乙醯乙酸酯、2-苄基 2-(2-甲苄磺醯基乙基)1,3-二氧戊環等，但不限於此等。

【0053】

使用本發明之正型光阻組成物的圖案形成方法，可利用公知之微影技術進行，經由以下各步驟而達成：塗佈、加熱處理(預烘烤)、曝光、並視需要進行加熱處理(曝光後烘烤(post exposure bake)、PEB)、及顯影。又，也可再追加多個步驟。

即，本發明中提供一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：將前述正型光阻組成物塗佈至基板上；加熱處理後、以高能量射線進行曝光；利用鹼顯影液進行顯影。

【0054】

圖案形成時，首先將本發明之正型光阻組成物藉由旋轉塗佈、輥塗佈、流動塗佈、浸漬塗佈、噴灑塗佈、刮刀塗佈等適當的塗佈方法旋塗至積體電路製造用基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜、Cr、CrO、CrON、MoSi 等)上使塗佈膜厚成為 0.01~2.0 μ m，在熱板上，以 60~150°C 預烘烤 1~10 分鐘，較佳為以 80~140°C 預烘烤 1~5 分鐘。

【0055】

在此，由於光阻的薄膜化與被加工基板之蝕刻選擇比的關係，加工變得困難，於光阻的下層疊層含矽中間膜、於其更下層疊層碳密度高、蝕刻耐性高的下層膜、於其更下層疊層被加工基板的 3 層製程正被研究中。使

用氧氣或氫氣、氮氣等的含矽中間膜與下層膜之蝕刻選擇比高，含矽中間膜薄膜化可行。單層光阻與含矽中間層的蝕刻選擇比也較高，單層光阻的薄膜化變得可能。

【0056】

本發明的正型光阻組成物，也適用如上述之多層光阻法。

上述 3 層製程的情況之下層膜的形成方法，例如：利用塗佈及烘烤的方法，與利用 CVD 的方法。在利用塗佈的方法時，使用酚醛樹脂或將具有縮合環等烯屬烴聚合而得之樹脂；利用 CVD 的方法時，使用丁烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔等氣體。含矽中間層的情況，例如塗佈型與 CVD 型；塗佈型，例如：矽倍半氧烷、籠狀寡聚矽倍半氧烷(POSS)等；CVD 型，例如以各種矽烷氣體作為原料。含矽中間層可為具擁有光吸收之抗反射防止機能、或也可為苯基等的吸光基或 SiON 膜。也可於含矽中間膜與光阻之間形成有機膜，在此情況之有機膜也可為有機抗反射膜。可於光阻膜形成後，進行純水沖洗(postsoak)，藉此萃取來自膜表面之酸產生劑等，或進行微粒的流洗，也可塗佈保護膜。

【0057】

其次，以選自於紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線、準分子雷射、 γ 射線、同步放射線等的高能量射線，透過用以形成目的圖案之遮罩進行曝光。曝光量較佳為 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、尤佳為 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。接著，於熱板上以 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 5$ 分鐘、較佳為以 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 3$ 分鐘進行曝光後烘烤(post exposure bake, PEB)。進一步，使用 $0.1\sim 5$ 質量%、較佳為 $2\sim 3$ 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等的鹼水溶液的顯影液，以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等通常方法進行 5 秒~360 秒、較佳為 10 秒~60 秒顯影，在基板上形成目的圖案。此外，本發明之正型光阻組成物最適於利用下述條件之細微圖案化：較佳為利用波長 $254\sim 193\text{nm}$ 之遠紫外線、波長 157nm 之真空紫外線、極端紫外線、電子束、軟 X 射線、X 射線、準分子雷射、 γ 線、同步放射線；更佳為利用波長 $180\sim 250\text{nm}$ 之範圍的高能量射線。

【0058】

又，本發明之正型光阻組成物也適用於浸潤微影。ArF 浸潤微影中，利

用純水等折射率 1 以上之曝光光吸收少的液體作為浸潤溶媒。浸潤微影中，在預烘烤後之光阻膜與投影透鏡之間插入純水或其他液體。藉此，NA 為 1.0 以上之透鏡設計變得可行，更細微的圖案形成變得可能。浸潤微影為用以將 ArF 微影延伸至 22nm 節點的重要技術，目前正在加速開發。浸潤曝光時，也可進行用以除去光阻膜上殘留水滴之曝光後的純水沖洗(postsoak)，為了防止來自光阻的溶出物，提升膜表面的滑水性，可於預烘烤後之光阻膜上形成保護膜。用於浸潤微影之光阻保護膜，例如較佳為：將不溶於水而溶解於鹼顯影液之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物為基質，溶解於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 醚系溶劑、及此等之混合溶媒的材料。

【實施例】

【0059】

以下，表示實施例及比較例以具體說明本發明，但本發明不限於此等記載。

【0060】

樹脂之組成及分子量

構成樹脂之重複單元的組成比(莫耳%)與分子量(Mw)如表 1 所示。此外，分子量(Mw)表示使用以聚苯乙烯換算之 GPC 測定的重量平均分子量。又，各重複單元之構造如表 2 及表 3 所示。

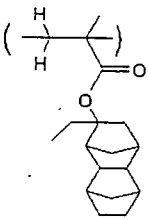
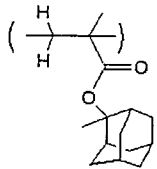
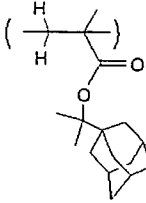
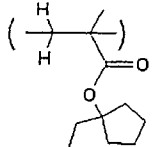
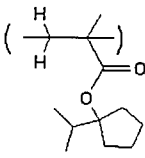
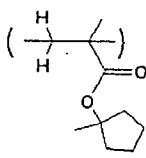
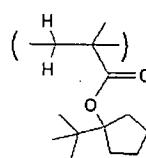
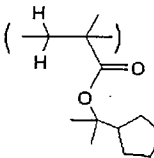
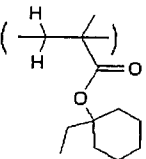
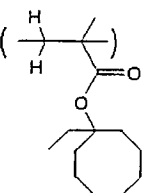
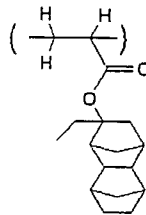
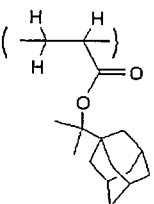
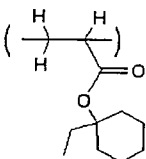
此外，polymer-17, 18 係不含上述通式(a-1)~(a-3)之重複單元之樹脂，polymer-26, 30 係不含上述通式(b-1)、(b-2)之重複單元與上述通式(1-2)之重複單元之樹脂，polymer-27 係不含上述通式(a-1)~(a-3)之重複單元與上述通式(1-1)之重複單元之樹脂，polymer-28 係不含上述通式(b-1)、(b-2)之重複單元與上述通式(1-1)之重複單元的樹脂，polymer-29 係不含上述通式(1-1)之重複單元之樹脂。

【表 1】

	單元 1		單元 2		單元 3		單元 4		單元 5		分子量
		組成比		組成比		組成比		組成比		組成比	
Polymer-1	ALU-1	20	ALU-4	35	Unit-1	20	Unit-3	20	Unit-4	5	4500
Polymer-2	ALU-1	30	ALU-4	30	Unit-1	20	Unit-2	20			5500
Polymer-3	ALU-1	35	ALU-5	25	Unit-1	20	Unit-3	10	Unit-4	10	5000
Polymer-4	ALU-1	15	ALU-6	35	Unit-1	20	Unit-2	15	Unit-4	15	6000
Polymer-5	ALU-1	40	ALU-7	30	Unit-1	10	Unit-3	10	Unit-5	10	5500
Polymer-6	ALU-11	30	ALU-8	30	Unit-1	15	Unit-3	15	Unit-4	10	6000
Polymer-7	ALU-1	40	ALU-9	15	Unit-1	25	Unit-2	20			6500
Polymer-8	ALU-1	35	ALU-10	30	Unit-1	10	Unit-3	10	Unit-4	15	7000
Polymer-9	ALU-2	40	ALU-4	20	Unit-1	15	Unit-3	15	Unit-4	10	7000
Polymer-10	ALU-2	10	ALU-5	40	Unit-1	15	Unit-2	20	Unit-4	15	6000
Polymer-11	ALU-2	25	ALU-6	40	Unit-1	10	Unit-3	15	Unit-5	10	7000
Polymer-12	ALU-2	30	ALU-7	30	Unit-1	25	Unit-3	15			6500
Polymer-13	ALU-2	25	ALU-8	30	Unit-1	20	Unit-2	15	Unit-4	10	5500
Polymer-14	ALU-2	30	ALU-9	40	Unit-1	10	Unit-3	10	Unit-5	10	4500
Polymer-15	ALU-2	10	ALU-13	50	Unit-1	20	Unit-2	20			5000
Polymer-16	ALU-2	30	ALU-10	20	Unit-1	15	Unit-3	15	Unit-4	20	5500
Polymer-17	ALU-10	60	Unit-1	15	Unit-3	10	Unit-5	15			6000
Polymer-18	ALU-4	65	Unit-1	10	Unit-2	15	Unit-4	10			6500
Polymer-19	ALU-12	35	ALU-4	35	Unit-1	15	Unit-3	15			6500
Polymer-20	ALU-3	40	ALU-5	25	Unit-1	15	Unit-3	20			5500
Polymer-21	ALU-3	10	ALU-6	50	Unit-1	10	Unit-2	15	Unit-5	15	7000
Polymer-22	ALU-3	30	ALU-7	25	Unit-1	10	Unit-3	20	Unit-4	15	5000
Polymer-23	ALU-3	30	ALU-8	35	Unit-1	25	Unit-3	10			4500
Polymer-24	ALU-3	15	ALU-9	35	Unit-1	25	Unit-3	15	Unit-4	10	6500
Polymer-25	ALU-3	45	ALU-10	15	Unit-1	15	Unit-2	15	Unit-5	10	5500
Polymer-26	ALU-1	40	Unit-1	35	Unit-4	25					6000
Polymer-27	ALU-4	40	Unit-3	35	Unit-4	25					5000
Polymer-28	ALU-2	30	Unit-2	40	Unit-5	30					5500
Polymer-29	ALU-3	30	ALU-9	30	Unit-3	20	Unit-6	20			6500
Polymer-30	ALU-1	80	Unit-1	20							6000

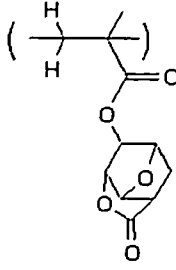
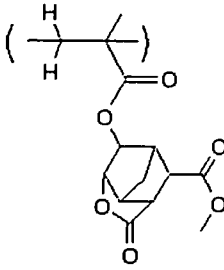
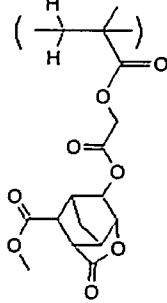
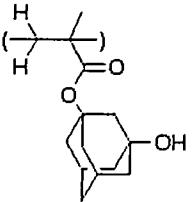
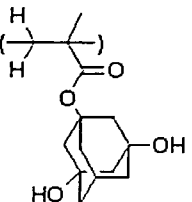
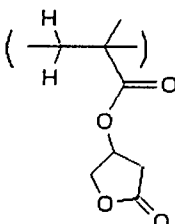
【0061】

【表 2】

<p>ALU-1</p> 	<p>ALU-2</p> 	<p>ALU-3</p> 	<p>ALU-4</p> 
<p>ALU-5</p> 	<p>ALU-6</p> 	<p>ALU-7</p> 	<p>ALU-8</p> 
<p>ALU-9</p> 	<p>ALU-10</p> 	<p>ALU-11</p> 	<p>ALU-12</p> 
<p>ALU-13</p> 			

【0062】

【表 3】

Unit-1	Unit-2	Unit-3
		
Unit-4	Unit-5	Unit-6
		

【0063】

正型光阻組成物之調製(PR01~PR30)

其次，上述樹脂(高分子化合物)以外，將各種光酸產生劑、各種鹼性化合物(含氮化合物)溶解於各種溶劑，溶解後利用鐵氟龍(註冊商標)製濾器(孔徑 0.2 μ m)過濾，調製下述表 4 所表示之本發明之正型光阻組成物(PR1~PR16，PR19-25)。

此外，調製光阻組成物作為比較試樣(PR17，18，PR26~PR30)。表 4 中之光酸產生劑之構造如表 5 所示，作為淬滅劑使用之鹼性化合物(含氮化合物)之結構如表 6 所示。

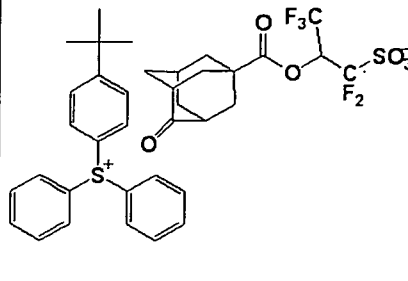
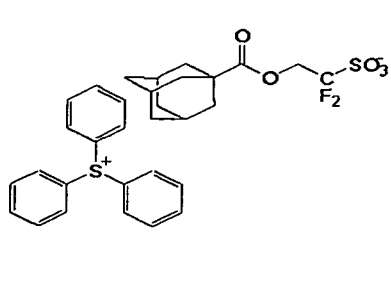
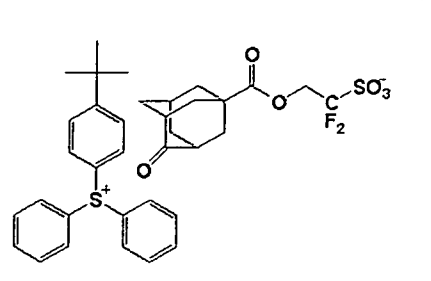
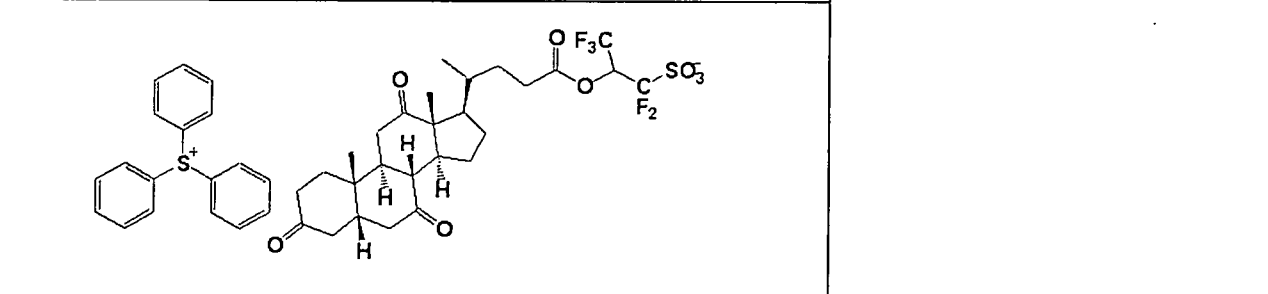
【0064】

【表 4】

光阻組成物	高分子化合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	含氮化合物 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-1	Polymer-1 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-2	Polymer-2 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-3	Polymer-3 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-4	Polymer-4 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-5	Polymer-5 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-6	Polymer-6 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-7	Polymer-7 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-8	Polymer-8 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-9	Polymer-9 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-10	Polymer-10 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-11	Polymer-11 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-12	Polymer-12 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-13	Polymer-13 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-14	Polymer-14 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-15	Polymer-15 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-16	Polymer-16 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-17	Polymer-17 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-18	Polymer-18 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-19	Polymer-19 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-20	Polymer-20 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-21	Polymer-21 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-22	Polymer-22 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-23	Polymer-23 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-24	Polymer-24 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-25	Polymer-25 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-26	Polymer-26 (80)	PAG-B2 (7.6)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-27	Polymer-27 (80)	PAG-B1 (6.8)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-28	Polymer-28 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C1 (0.4)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-29	Polymer-29 (80)	PAG-B3 (8.4)	Q-C2 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)
PR-30	Polymer-30 (80)	PAG-B4 (10.2)	Q-C3 (0.3)	PGMEA(1120) CyHO(480)

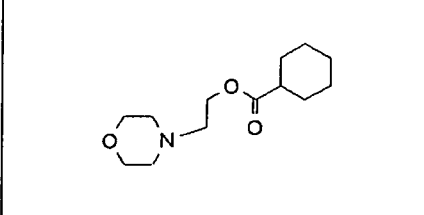
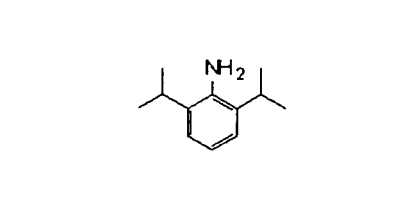
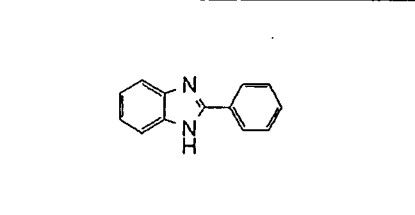
【0065】

【表 5】

PAG-B1	PAG-B2	PAG-B3
		
PAG-B4		
		

【0066】

【表 6】

Q-C1	Q-C2	Q-C3
		

【0067】

又，表 4 中所示之溶劑如以下所示。

PGMEA：丙二醇單甲醚醋酸酯

CyHO：環己酮

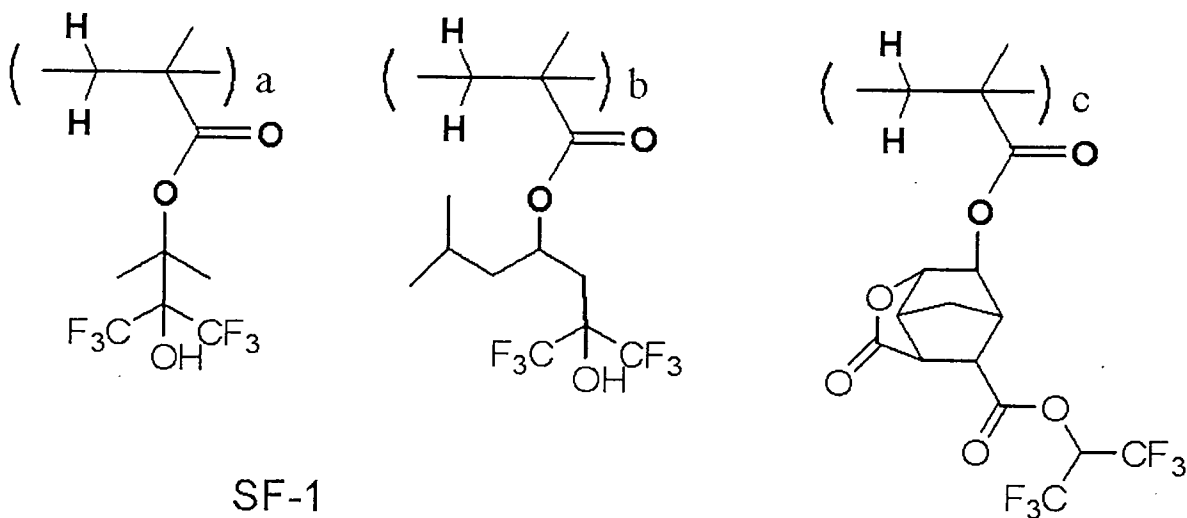
【0068】

也將鹼可溶型界面活性劑 SF-1(5.0 質量份) 與界面活性劑 A(0.1 質量份) 添加到表 4 中所示之任一光阻組成物中。鹼可溶型界面活性劑 SF-1

及界面活性劑 A 之結構如以下所示。

鹼可溶型界面活性劑 SF-1

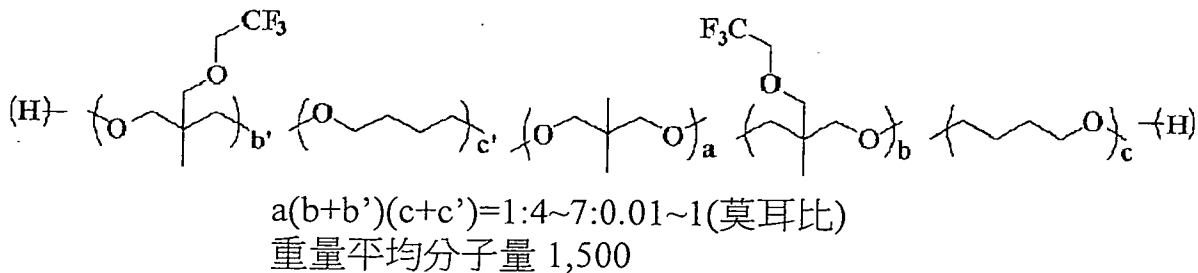
聚(甲基丙烯酸=3,3,3-三氟-2-羥基-1,1-二甲基-2-三氟甲基丙酯·甲基丙烯酸=1,1,1-三氟-2-羥基-6-甲基-2-三氟甲基庚-4-酯·甲基丙烯酸=7-(1,1,1,3,3,3-六氟異丙氧基羰基)-2-側氧基六氫-3,5-甲橋-2H-環戊并[b]呋喃-6-基)酯(下式)



SF-1

$a=0.2, b=0.2, c=0.6, M_w=11,000$

界面活性劑 A : 3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基)環氧丙烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚合物(Omnova 公司製)(下述式)



【0069】

評價方法：實施例 1~23、比較例 1~7

於矽基板上塗佈抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)並以 200°C 烘烤 60 秒製成的抗反射膜(膜厚為 100nm)基板上，旋塗所調製的光阻

溶液，使用熱板以 100°C 烘烤 60 秒，製作膜厚 150nm 的光阻膜。

【0070】

將其利用 ArF 準分子雷射掃描器(Nikon(股)製、NSR-S610C、NA = 1.30、 σ 0.94，4/5 輪帶照明、6%半階調相位偏移光罩)進行浸潤曝光，以任意溫度烘烤(PEB)60 秒，以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液顯影 60 秒形成孔圖案。

【0071】

光阻之評價，以 55nm 孔/110nm 節距之圖案作為對象，利用電子顯微鏡以最終孔平均直徑為 55nm 之曝光量定為最適曝光量(Eop、 mJ/cm^2)。

最適曝光量中，將焦點上下移動，求出上述之孔圖案以目標尺寸 $55\text{nm} \pm 10\%$ (即 49.5nm-60.5nm)之尺寸進行解像時焦點的範圍，定為焦點深度(DOF、nm)。

【0072】

求出在上述最適曝光量所形成之直徑為 55nm 之孔圖案之直徑的尺寸變異程度(variation)(20 點測定)，將 3σ 的值定為真圓性。值越小，越好。

上述表所示之本發明之光阻組成物的評價結果以下表 7 所示(實施例 1~23)。又，比較用光阻組成物之評價結果以下表 8 所示(比較例 1~7)。

【0073】

【表 7】

評價實施例	光阻組成物	PEB(°C)	EOP (mJ/cm^2)	形狀	DOF (nm)	真圓性(nm)
實施例-1	PR-1	90	28	矩形	160	3.1
實施例-2	PR-2	90	26	矩形	180	3.2
實施例-3	PR-3	90	28	矩形	180	3.2
實施例-4	PR-4	95	38	矩形	120	3.5
實施例-5	PR-5	90	25	矩形	190	3.5
實施例-6	PR-6	100	33	矩形	170	3.2
實施例-7	PR-7	90	37	矩形	150	3.7
實施例-8	PR-8	85	28	矩形	180	3.2
實施例-9	PR-9	90	34	矩形	150	3.4

實施例-10	PR-10	90	33	矩形	120	3.3
實施例-11	PR-11	95	31	矩形	180	3.2
實施例-12	PR-12	90	29	矩形	180	3.1
實施例-13	PR-13	100	30	矩形	160	3.4
實施例-14	PR-14	90	27	矩形	190	3.4
實施例-15	PR-15	90	31	矩形	160	3.5
實施例-16	PR-16	85	38	矩形	130	3.6
實施例-17	PR-19	90	30	矩形	180	3.3
實施例-18	PR-20	90	28	矩形	180	3.3
實施例-19	PR-21	95	31	矩形	180	3.2
實施例-20	PR-22	90	28	矩形	170	3.2
實施例-21	PR-23	100	27	矩形	180	3.4
實施例-22	PR-24	90	35	矩形	120	3.5
實施例-23	PR-25	85	29	矩形	180	3.1

【0074】

【表 8】

評價比較例	光阻組成物	PEB(°C)	EOP (mJ/cm ²)	形狀	DOF (nm)	真圓性(nm)
比較例-1	PR-26	90	48	圓頭	50.0	5.0
比較例-2	PR-27	95	50	圓頭	60.0	4.8
比較例-3	PR-28	100	55	圓頭	30.0	5.5
比較例-4	PR-29	90	27	稍微圓頭	90.0	4.6
比較例-5	PR-30	90	25	頂部伸展	80.0	4.9
比較例-6	PR-17	80	28	稍微圓頭	170	3.3
比較例-7	PR-18	95	26	稍微圓頭	180	3.1

【0075】

根據上述表 7 之實施例 1~23 與表 8 之比較例 1~7 所示的結果，顯示：

使用了具有上述通式(1-1)之重複單元、上述通式(1-2)之重複單元、上述通式(a-1)~(a-3)中至少1種之重複單元，上述通式(b-1)、(b-2)中至少1種之重複單元了 polymer1-16, 19-25 之本發明的正型光阻組成物(PR1-16、19-25)，相較於使用了 polymer17, 18, 26-30 作為比較試樣的光阻組成物(PR17, 18, 26-30)，接觸孔圖案中在形狀、真圓性、DOF 方面顯現出優異的性能。

【0076】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態為示例，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實質相同的構成且發揮相同效果者，皆涵蓋於本發明之技術範圍內。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

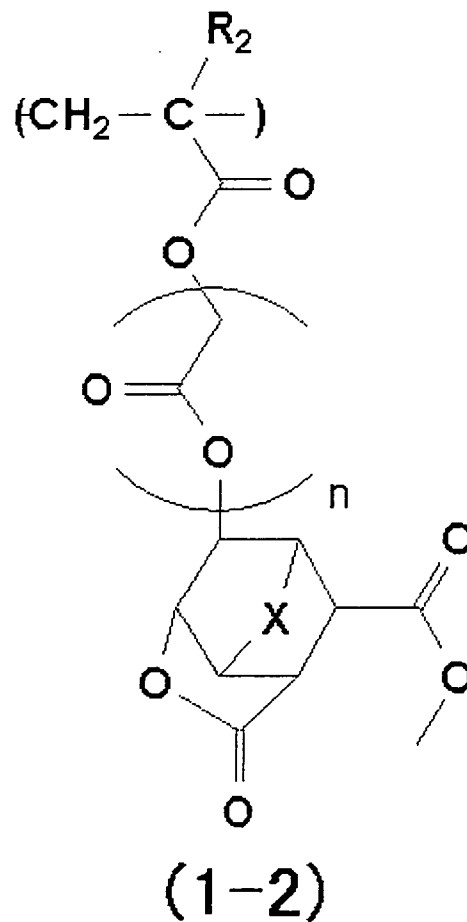
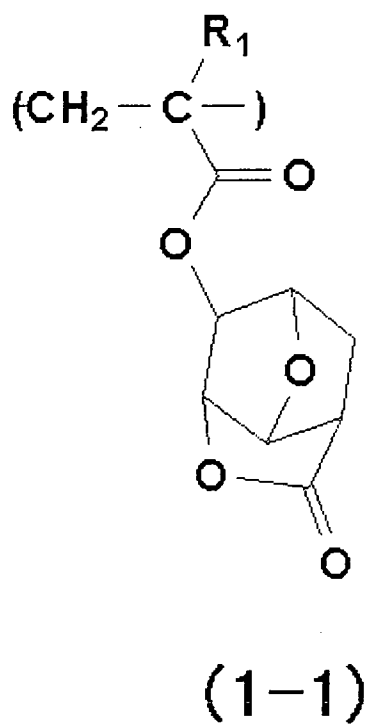
1. 一種正型光阻組成物，其特徵為含有：

(A) 由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，其包含：以下述通式(1-1)表示之重複單元、以下述通式(1-2)表示之重複單元、作為具有酸不穩定基的重複單元之下述通式(a-1)的重複單元及下述通式(b-1)的重複單元；

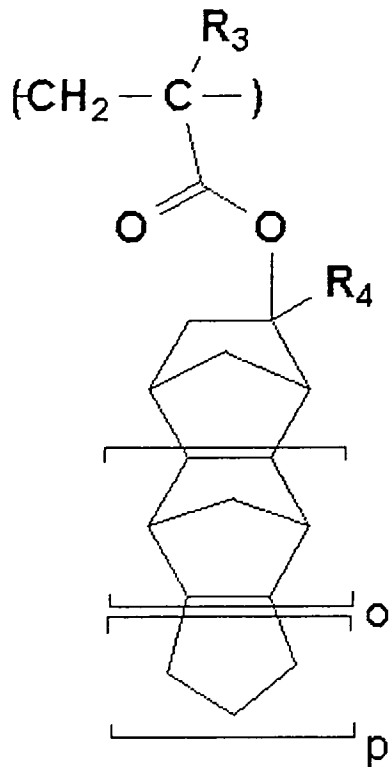
(B) 光酸產生劑；

(C) 鹼性化合物；及

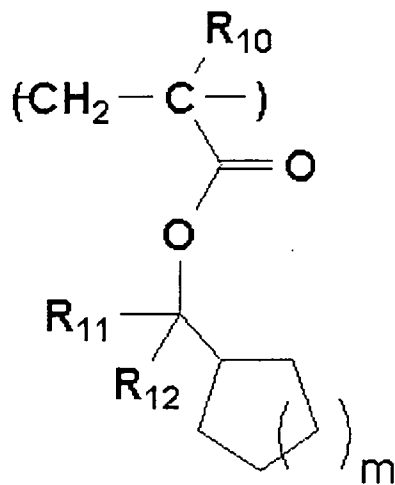
(D) 溶劑；



(式中， R_1 、 R_2 表示甲基或氫原子， X 表示氧原子、硫原子、亞甲基、及伸乙基的任一者； n 為 0 或 1)；



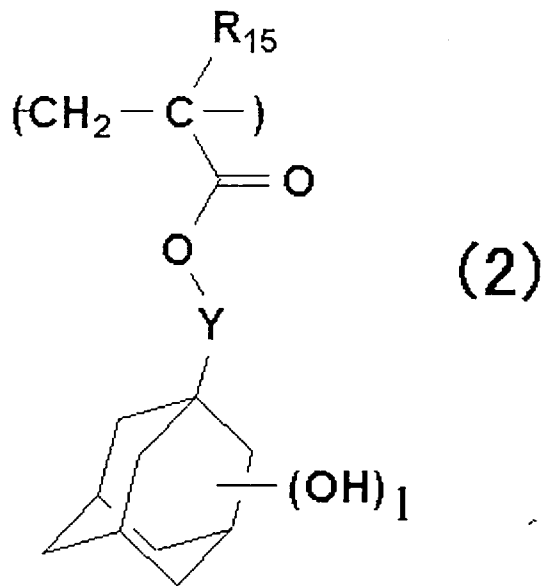
(a-1)



(b-1)

(式中， R_3 、 R_{10} 表示甲基或氫原子， R_4 、 R_{11} 、 R_{12} 表示碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀之烷基； o 、 p 為 $o=1$ ， $p=0$ 或 $o=0$ ， $p=1$ ； m 為 1~4 的整數)。

2.如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中，該(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂，更包含以下述通式(2)表示之重複單元；



(式中， R_{15} 表示甲基或氫原子，Y 表示單鍵或也可具有酯鍵及醚鍵中至少一者的二價的有機基；1 為 1 或 2)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中，該(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中之具有酸不穩定基的重複單元的含量，相對於(A)由於酸而提高鹼溶解性的樹脂中所含之全部重複單元，為 50~70mol%。

4. 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物塗佈至基板上；

加熱處理後，以高能量射線進行曝光；

利用鹼顯影液進行顯影。

5. 如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，其中，該高能量射線係波長 180~250nm 之範圍者。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之圖案形成方法，其中，該以高能量射線曝光之步驟，係隔著水浸潤曝光以進行。