



(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 I506370 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101100828

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : G03F7/038 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

G03F7/032 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/14 日本

2011-005442

2011/08/30 日本

2011-186781

(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：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；提箸正義 SAGEHASHI, MASAYOSHI (JP)；

渡邊武 WATANABE, TAKERU (JP)；片山和弘 KATAYAMA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 2008-39467A

US 2010/0151388A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：20 共 105 頁

(54)名稱

圖案形成方法及使用於該方法之光阻組成物

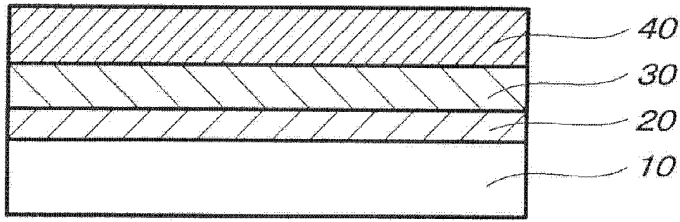
PATTERNING PROCESS AND RESIST COMPOSITION

(57)摘要

本發明提供一種圖案形成方法，其係將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、酸發生劑、與有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，加熱處理後以高能量射線將上述光阻膜進行曝光，加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案。本發明之包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、與酸發生劑的光阻膜，具有以下特徵：在利用有機溶劑進行之顯影形成正負反轉的圖像時，未曝光部分之溶解性高、曝光部分之溶解性低，亦即溶解對比度高，抑制酸擴散的效果非常高。使用該光阻膜並採用網點圖案或格子狀圖案之遮罩進行曝光並進行有機溶劑顯影，可以在良好地控制尺寸的狀態形成微細的孔洞圖案。

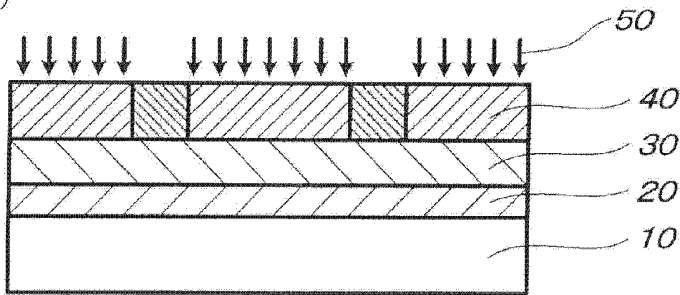
A pattern is formed by applying a resist composition comprising a polymer comprising recurring units having a nitrogen atom bonded to an acid labile group, an acid generator, and an organic solvent onto a substrate, prebaking to form a resist film, exposing the resist film to high-energy radiation, baking, and developing the exposed film with an organic solvent developer to form a negative pattern wherein the unexposed region of film is dissolved and the exposed region of film is not dissolved.

(A)



- 10 . . . 基板
- 20 . . . 被加工基板
- 30 . . . 中間插入層
- 40 . . . 光阻膜(負圖案)
- 50 . . . 曝光

(B)



(C)

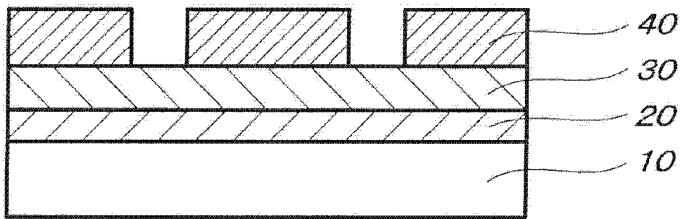


圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於一種圖案形成方法，其係用於將以包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元的高分子化合物當作基礎樹脂之光阻組成物的光阻膜進行曝光後，利用酸與熱實施脫保護反應，並利用特定有機溶劑進行顯影將未曝光部分溶解，而形成曝光部分未溶解之負調(negative tone)。本發明並關於使用於該方法之光阻組成物。

【先前技術】

【0002】

近年來伴隨 LSI 之高密集化及高速化，對於圖案規則之微細化有要求，目前泛用技術的光曝光，逐漸逼近由光源之波長而來的固有解像度的極限。光阻圖案形成時使用之曝光光，在 1980 年代係廣泛使用以水銀燈之 g 線(436nm)或 i 線(365nm)作為光源之光曝光。就更為微細化之方式而言，以將曝光波長短波長化之方法為有效，於 1990 年代之 64M 位元(加工尺寸 0.25 μ m 以下)之 DRAM(動態隨機存取記憶體)以後的量產處理中，就曝光光源而言係利用短波長之 KrF 準分子雷射(248nm)來替代 i 線(365nm)。但於需要更為微細之加工技術(加工尺寸 0.2 μ m 以下)的密集度 256M 及 1G 以上之 DRAM 之製造中，需要更短波長之光源，約莫從 10 年前開始已有人認真探討使用 ArF 準分子雷射(193nm)之光微影。原本 ArF 微影應從 180nm 節點之裝置起開始應用，但是 KrF 微影繼續使用直到 130nm 節點裝置的量產，ArF 微影之真正適用是從 90nm 節點開始。再者，也已有組合 NA 達到 0.9 之高的透鏡而實施 65nm 節點裝置的量產。以後的 45nm 節點裝置，曝光波長之短波長化繼續推進，可列舉的候選者有波長 157nm 之 F₂ 微影。但是，投影透鏡由於使用大量昂貴的 CaF₂ 單晶，會造成掃描器的成本提高、由於軟性防護膠膜的耐久性極低而導入硬式防護膠膜造

成光學系改變、光阻膜之蝕刻耐性低落等各種問題，所以 F₂ 微影開發中止，並導入了 ArF 浸潤式微影。

【0003】

ArF 浸潤式微影中，係在投影透鏡與晶圓之間以部分填入 (partial fill) 方式插入折射率 1.44 之水，並藉此可以高速掃描，以 NA1.3 級之透鏡實施 45nm 節點裝置之量產。

【0004】

32nm 節點之微影技術，可舉例如波長 13.5nm 之真空紫外光 (EUV) 微影為候選者。EUV 微影的問題例如有：雷射之高輸出化、光阻膜之高感度化、高解像度化、低線邊緣粗糙度 (LWR) 化、無缺陷 MoSi 疊層遮罩、反射鏡之低色差化等，待克服的問題堆積如山。

【0005】

32nm 節點的又一候選者的高折射率浸潤式微影，由於高折射率透鏡候選者 LUAG 的穿透率低、及液體之折射率達不到目標的 1.8，所以已中止開發。

【0006】

在此，最近受注目者為雙重圖案化處理，其係以第 1 次曝光與顯影形成圖案，並以第 2 次曝光在與 1 次圖案的恰巧是間隔範圍形成圖案。雙重圖案化的方法已有許多處理被提出。例如以下方法：以第 1 次曝光與顯影形成線與間隔為 1:3 之間隔之光阻圖案，並以乾式蝕刻將下層硬遮罩加工，於其上再塗敷一層硬遮罩，而在第 1 次曝光之間隔部分利用光阻膜之曝光與顯影形成線圖案，將硬遮罩以乾式蝕刻進行加工，並形成原先圖案之一半節距之線與間隔圖案。又，以第 1 次曝光與顯影形成間隔與線為 1:3 之間隔之光阻圖案，以乾式蝕刻將下層硬遮罩進行加工，並於其上塗佈光阻膜而在殘留硬遮罩的部分進行第 2 次的間隔圖案，將硬遮罩以乾式蝕刻加工。以上均係以 2 次乾式蝕刻將硬遮罩進行加工。

【0007】

孔洞圖案比起線圖案，微細化更為困難。習知方法為了要形

成微細孔洞，組合正型光阻膜與孔洞圖案遮罩欲以不足曝光(under exposure)形成孔洞時，曝光餘裕會變得極為狹窄。而，有人提出形成大尺寸之孔洞，並且以熱流(thermal flow)或 RELACSTM 法等使顯影後之孔洞收縮之方法。但是顯影後之圖案尺寸與收縮後之尺寸差異大，會有收縮量愈大，控制精度愈低的問題。又，孔洞收縮法，雖可縮小孔洞尺寸，但無法使節距變窄。

【0008】

有人提出以下方法:使用正型光阻膜利用雙極照明形成 X 方向之線圖案，並使光阻圖案硬化，再在其上再次塗佈光阻組成物，以雙極照明將 Y 方向之線圖案進行曝光，利用格子狀線圖案之間隙形成孔洞圖案(非專利文獻 1:Proc. SPIE Vol. 5377, p.255 (2004))。利用高對比度的雙極照明將 X、Y 線組合雖能以寬廣的餘裕形成孔洞圖案，但是難以高尺寸精度將上下組合成的線圖案進行蝕刻。也有人提出以下方法:組合 X 方向線之 Levenson 型位相偏移遮罩與 Y 方向線之 Levenson 型位相偏移遮罩而將負型光阻膜進行曝光以形成孔洞圖案(非專利文獻 2:IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996))。惟，交聯型負型光阻膜的超微細孔洞的極限解像度係取決於橋接餘裕(bridge margin)，故會有解像力比正型光阻低的缺點。

【0009】

組合 X 方向之線與 Y 方向之線的 2 次曝光進行曝光，並將其利用圖像反轉製作為負型圖案而藉此形成之孔洞圖案，可利用高對比度之線圖案之光形成，故能比起習知方法以較窄節距且能開出微細之孔洞之開口。但是於此情形，由於需要邊更換遮罩邊進行 2 次曝光，所以會有產量降低以及 2 次曝光之位置偏離的問題。

【0010】

非專利文獻 3(Proc. SPIE Vol. 7274, p.72740N (2009))中，報告利用以下 3 種方法以圖像反轉製作孔洞圖案。

亦即，如以下方法:利用正型光阻組成物之 X、Y 線之雙重雙極之 2 次曝光製作網點圖案，並於其上以 LPCVD 形成 SiO₂ 膜，

以 O_2 -RIE 使網點反轉為孔洞之方法;使用具利用加熱成為對鹼可溶且不溶於溶劑之特性的光阻組成物以相同方法形成網點圖案，並於其上塗佈苯酚系之覆蓋膜，以鹼性顯影使圖像反轉而形成孔洞圖案之方法;使用正型光阻組成物進行雙重雙極曝光，利用有機溶劑顯影使圖像反轉藉此形成孔洞之方法。以上均有如前所述的 2 次曝光的問題。

【0011】

在此，利用有機溶劑顯影製作負型圖案乃自古以來使用的方法。環化橡膠系之光阻組成物係使用二甲苯等烯類當作顯影液，聚第三丁氧基羰氧基苯乙烯系之起始化學增幅型光阻組成物係使用苯甲醚當作顯影液而獲得負型圖案。

【0012】

近年來，有機溶劑顯影再度受到重視。為了以負調曝光達成正調(positive tone)所無法達成之非常微細孔洞圖案的解像，而利用使用高解像性之正型光阻組成物以有機溶劑顯影形成負型圖案。再者，也有人正在探討藉由組合鹼性顯影與有機溶劑顯影的 2 次顯影而獲得 2 倍解像力。

利用有機溶劑之負調顯影用之 ArF 光阻組成物，可以使用習知型之正型 ArF 光阻組成物，日本專利第 4554665 號公報(專利文獻 1)已揭示圖案形成方法。

【0013】

該等申請案中，提出以下方法:含有內酯當作密合性基，並將由於酸成為對鹼可溶之光阻膜利用有機溶劑顯影而獲得負調。

有機溶劑顯影處理中，就在光阻膜上適用保護膜之圖案形成方法而言，在日本特開 2008-309878 號公報(專利文獻 2)已有公開。

有機溶劑顯影處理中，使用旋塗光阻組成物後在光阻膜表面配向並且使撥水性提高之添加劑而不使用面塗之圖案形成方法，已揭示於日本特開 2008-309879 號公報(專利文獻 3)。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0014】

【專利文獻 1】日本專利第 4554665 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2008-309878 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2008-309879 號公報

【非專利文獻】

【0015】

【非專利文獻 1】Proc. SPIE Vol. 5377, p.255 (2004)

【非專利文獻 2】IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

【非專利文獻 3】Proc. SPIE Vol. 7274, p.72740N (2009)

【發明內容】

【發明欲解決之問題】

【0016】

比起利用脫保護反應生成酸性之羧基等並且溶於鹼性顯影液之正型光阻系統，有機溶劑顯影之溶解對比度較低。為鹼性顯影液之情形，未曝光部與曝光部之鹼溶解速度之比例雖有 1,000 倍以上的差異，但有機溶劑顯影的情形僅有約 20 倍的差異。前述專利文獻 1~3 中，記載了習知型之鹼水溶液顯影型之光阻組成物，但是仍希望開發用以使有機溶劑顯影中的溶解對比度差異增大的新穎材料。

欲以負顯影形成孔洞時，孔洞外側會受光，而產生過量的酸。酸若往孔洞之內側擴散，孔洞會變得不開口，是以酸擴散之控制係為重要。

PEB(曝光後烘烤)中，若曝光部之酸蒸發並附著在未曝光部，鹼性顯影後之正型圖案其頂部形狀會變圓，或發生膜變薄。利用有機溶劑進行負顯影時，與上述相反，據認為會有孔洞不開口，或孔洞上部之開口尺寸會變小的情形。

在光阻膜之上塗敷保護膜對於防止 PEB 中之酸蒸發並且防止負顯影後之孔洞開口不良雖有效果，但是僅是如此仍為不足。而且，關於未使用保護膜之光阻膜，比起使用保護膜時其負顯影後

之孔洞之開口不良問題更為嚴重。

【0017】

本發明之目的在於提供一種光阻組成物，其能增大有機溶劑顯影之溶解對比度並且能控制酸擴散，並且提供一種圖案形成方法，尤其是使用為了以 1 次曝光與顯影形成孔洞圖案之配置有格子狀之圖案的遮罩，利用正負反轉形成孔洞圖案。

【解決問題之方式】

【0018】

為了解決上述問題，本案發明人等進行了各種探討，結果發現：藉由使用將具有經酸不穩定基取代之胺基的重複單元，較佳為將其與具羧基或羥基之重複單元予以共聚合而得之聚合物，能夠提高有機溶劑顯影之溶解對比度，且同時藉由控制酸擴散能使得以正負反轉獲得之孔洞圖案之感度、解像性與聚焦餘裕(focus margin)及尺寸均一性提高。

【0019】

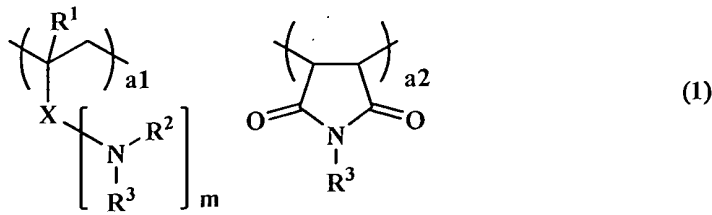
因此本發明提供下列圖案形成方法及光阻組成物。

[1] 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元的高分子化合物、酸發生劑、以及有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，進行加熱處理後以高能量射線將該光阻膜曝光，進行加熱處理後使用有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案。

[2] 如[1]之圖案形成方法，其中，與酸不穩定基鍵結之氮原子為胺甲酸酯基。

[3] 如[1]或[2]之圖案形成方法，其中，含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元的高分子化合物，係具有下列通式(1)所示之重複單元 a1 及/或 a2 者；

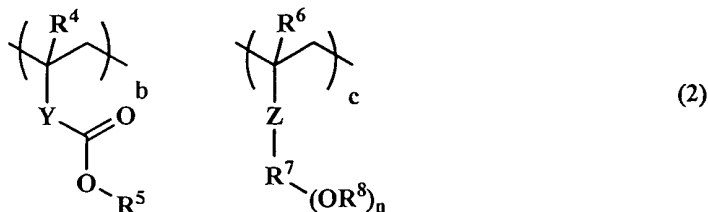


(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可與 X 鍵結而形成非芳香環，環之中也可具有羰基， R^3 為酸不穩定基；X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ ，或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而成的三價之基，也可具有醚基、酯基、 $-\text{N}=\text{}$ 或 $-\text{S}-$ ，或 R^4 為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基； m 為 1 或 2， a_1 、 a_2 為 $0 \leq a_1 < 1.0$ 、 $0 \leq a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1.0$ 之範圍)。

[4] 如[1]至[3]中任一項之圖案形成方法，其中，高分子化合物含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元，此外，含有具有經酸不穩定基取代之羧基及/或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元。

[5] 如[1]至[4]中任一項之圖案形成方法，其中，併用如下的高分子化合物：含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物，與含有具經酸不穩定基取代之羧基及/或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元的高分子化合物。

[6] 如[4]或[5]之圖案形成方法，其中，具有經酸不穩定基取代之羧基或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元，係以下列通式(2)表示之重複單元 b 或 c；



(式中， R^4 、 R^6 表示氫原子或甲基； R^5 、 R^8 為酸不穩定基；Y 為單鍵或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^9-$ ； R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基。Z 為單鍵或 $-\text{C}(=$

O)-O-, R^7 為碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基，也可具有醚基或酯基，或伸萘基或伸萘基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基。 n 為 1 或 2， b 為 $0 \leq b < 1.0$ ， c 為 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 < b+c < 1.0$ 之範圍)。

[7] 如[1]至[6]中任一項之圖案形成方法，其中，顯影液係選自於 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苜酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苜酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苜酯、苯基乙酸乙酯、乙酸 2-苯基乙酯中之 1 種以上。

[8] 如[1]至[7]中任一項之圖案形成方法，其中，利用高能量射線所為之曝光，係波長 193nm 之 ArF 準分子雷射微影、或波長 13.5nm 之 EUV 微影。

[9] 如[1]至[8]中任一項之圖案形成方法，其中，係於顯影後形成溝槽圖案。

[10] 如[1]至[8]中任一項之圖案形成方法，其中，在波長 193nm 之 ArF 準分子雷射微影中，係使用配置有網點之遮光圖案的遮罩在網點部分形成顯影後之孔洞圖案。

[11] 如[1]至[8]中任一項之圖案形成方法，其中，在波長 193nm 之 ArF 準分子雷射微影中，係使用配置有格子狀遮光圖案之遮罩，於該圖案之格子之交點形成顯影後之孔洞圖案。

[12] 如[10]或[11]之圖案形成方法，其中，網點或格子狀圖案係穿透率 3~15% 之半階調位相偏移遮罩。

[13] 如[11]或[12]之圖案形成方法，其中，係使用排列有半節距以下之線寬所成之格子狀之第 1 移相器(Shifter)以及第 1 移相器上比起第 1 移相器之線寬以晶圓上之尺寸計粗 2~30nm 之第 2 移相器而成的位相偏移遮罩，在排列有粗的移相器處形成孔洞圖

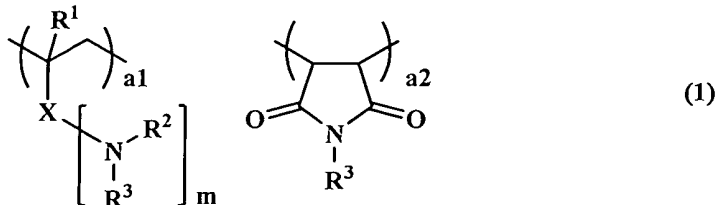
案。

[14] 如[10]或[12]之圖案形成方法，其中，係使用排列有半節距以下之線寬所成之格子狀之第 1 移相器以及在第 1 移相器上比起第 1 移相器之線寬以晶圓上之尺寸計粗 2~100nm 的網點圖案的第 2 移相器而成的位相偏移遮罩，在排列有粗的移相器處形成孔洞圖案。

[15] 如[1]至[14]中任一項之圖案形成方法，其中，係將光阻組成物塗佈於基板上而形成光阻膜，加熱處理後在光阻膜形成保護膜，之後以高能量射線將該光阻膜曝光，加熱處理後使用由有機溶劑而得之顯影液使保護膜與未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案。

[16] 一種光阻組成物，係將光阻膜進行曝光後，以選自於 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸 2-苯基乙酯中之 1 種以上之顯影液進行顯影之光阻組成物，其特徵為：

包含含有以下列通式(1)表示之具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元 a1 及/或 a2 的高分子化合物、酸發生劑、及有機溶劑；



(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可與 X 鍵結而形成非芳香環、環之中也可具有羰基， R^3 為酸不穩定基；X 為單鍵、伸

苯基、伸萘基、 $-C(=O)-$ ，或 $-C(=O)-O-R^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基，也可具有醚基、酯基、 $-N=$ 或 $-S-$ ，或 R^4 為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基； m 為 1 或 2， a_1 、 a_2 為 $0 \leq a_1 < 1.0$ 、 $0 \leq a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1.0$ 之範圍)。

【發明之效果】

【0020】

本發明之包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物與酸發生劑的光阻膜，在利用有機溶劑顯影時以正負反轉形成圖像時，未曝光部分之溶解性高、曝光部分之溶解性低，亦即具有溶解對比度高，抑制酸擴散之效果非常高的特徵。使用該光阻膜並使用網點圖案或格子狀圖案之遮罩進行曝光，並進行有機溶劑顯影，能夠在良好的尺寸控制之狀態形成微細的孔洞圖案。

【實施方式】

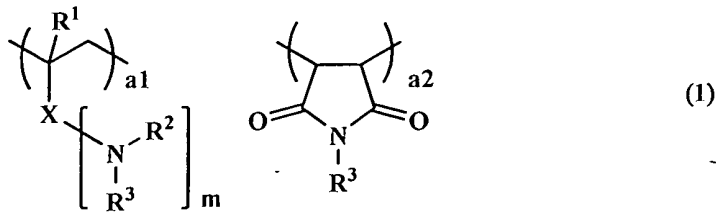
【實施發明之形態】

【0022】

本發明如上述，提出一種使用正負反轉之圖案形成方法，其係將以含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元，例如含有胺基之氮原子經酸不穩定基取代之重複單元的高分子化合物當作基礎樹脂的光阻組成物進行塗佈，以預烘去除不要的溶劑而形成光阻膜，並以高能量射線使用格子狀之遮罩圖案進行曝光，並進行曝光後加熱，以有機溶劑顯影液顯影而獲得負型圖案。

【0023】

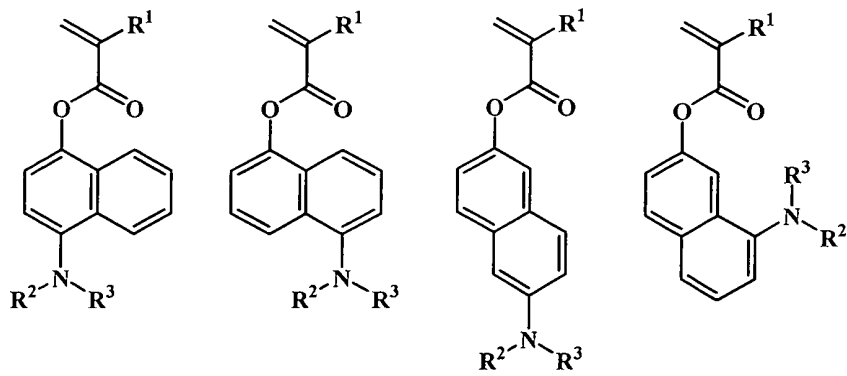
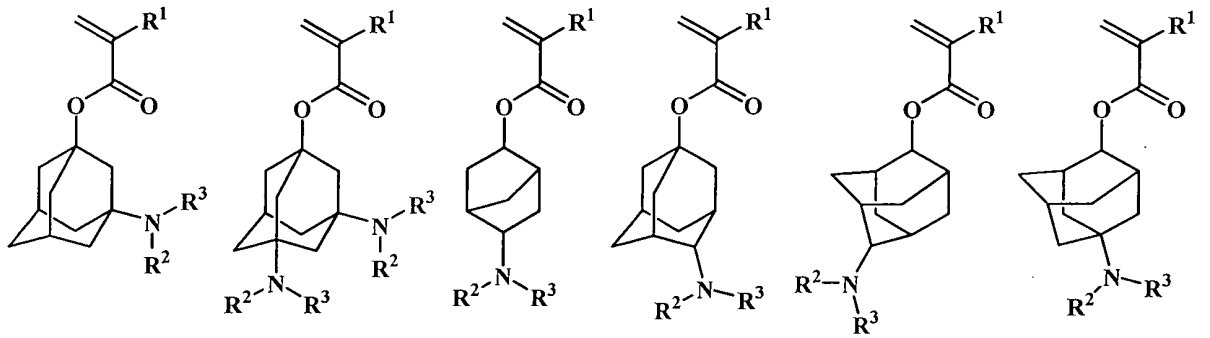
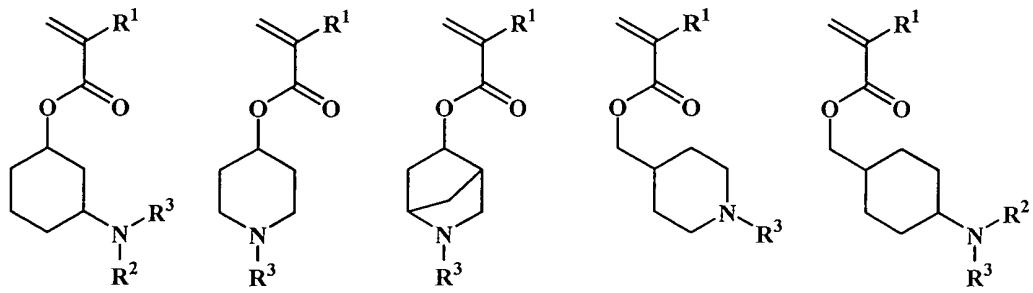
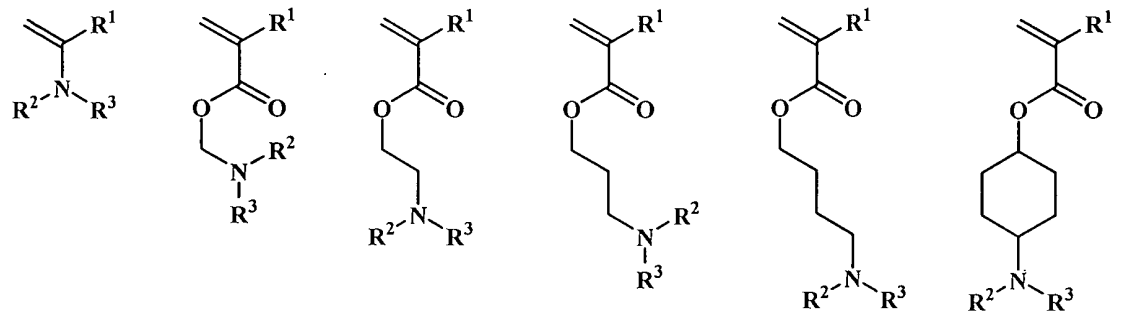
在此，具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元，較佳為下列通式(1)表示之重複單元 a_1 及/或 a_2 。



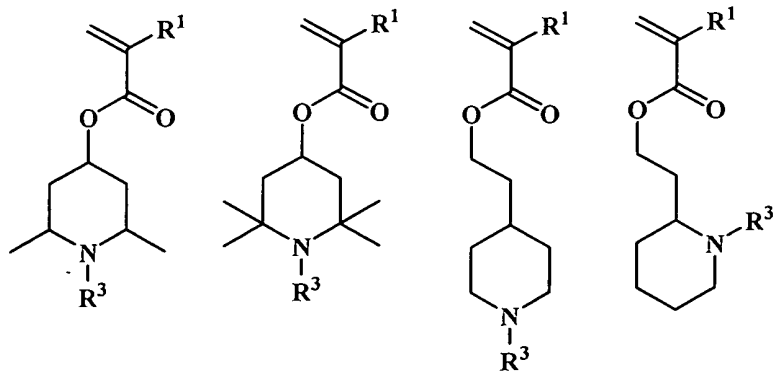
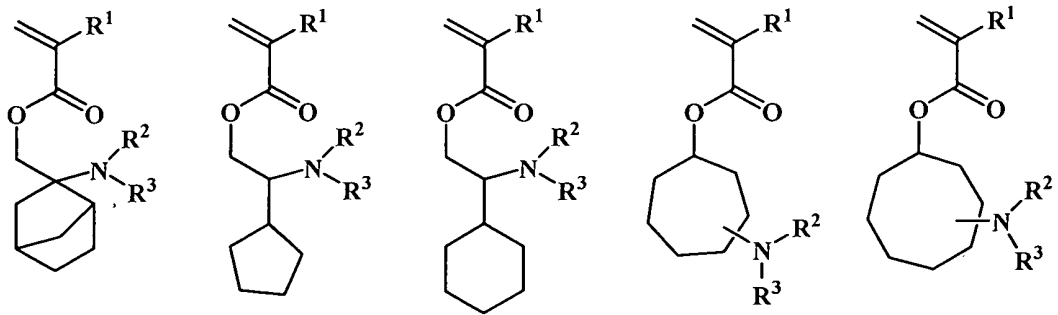
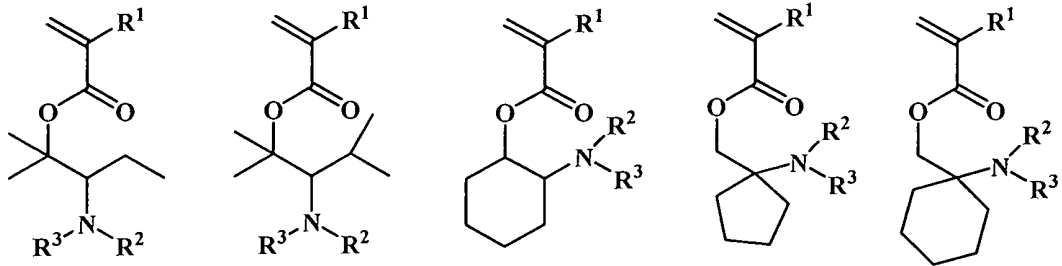
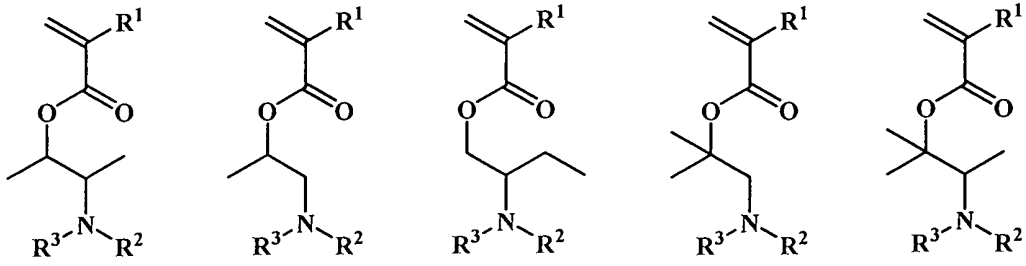
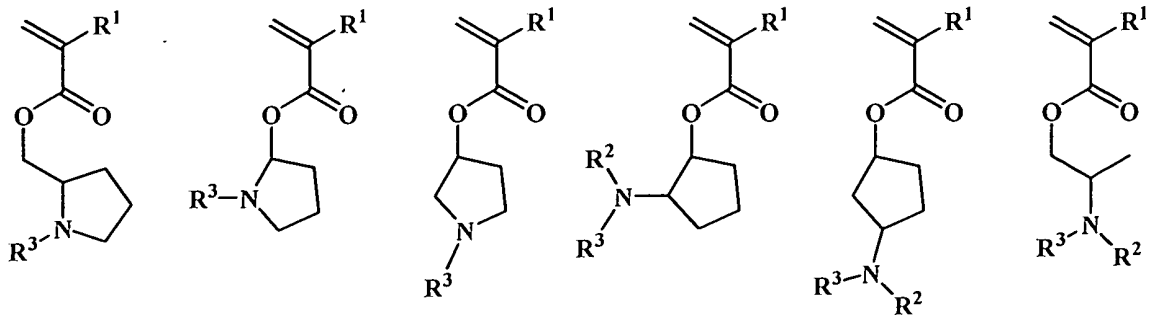
(式中， R^1 表示氫原子或甲基。 R^2 為氫原子、酸不穩定基，或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可與 X 鍵結而形成非芳香環，環之中也可具有羰基， R^3 為酸不穩定基；X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ ，或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基，也可具有醚基、酯基、 $-\text{N}=\text{}$ 或 $-\text{S}-$ ，或 R^4 為伸萘基或伸萘基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基。 m 為 1 或 2， a_1 、 a_2 為 $0 \leq a_1 < 1.0$ 、 $0 \leq a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1.0$ 之範圍)。

【0024】

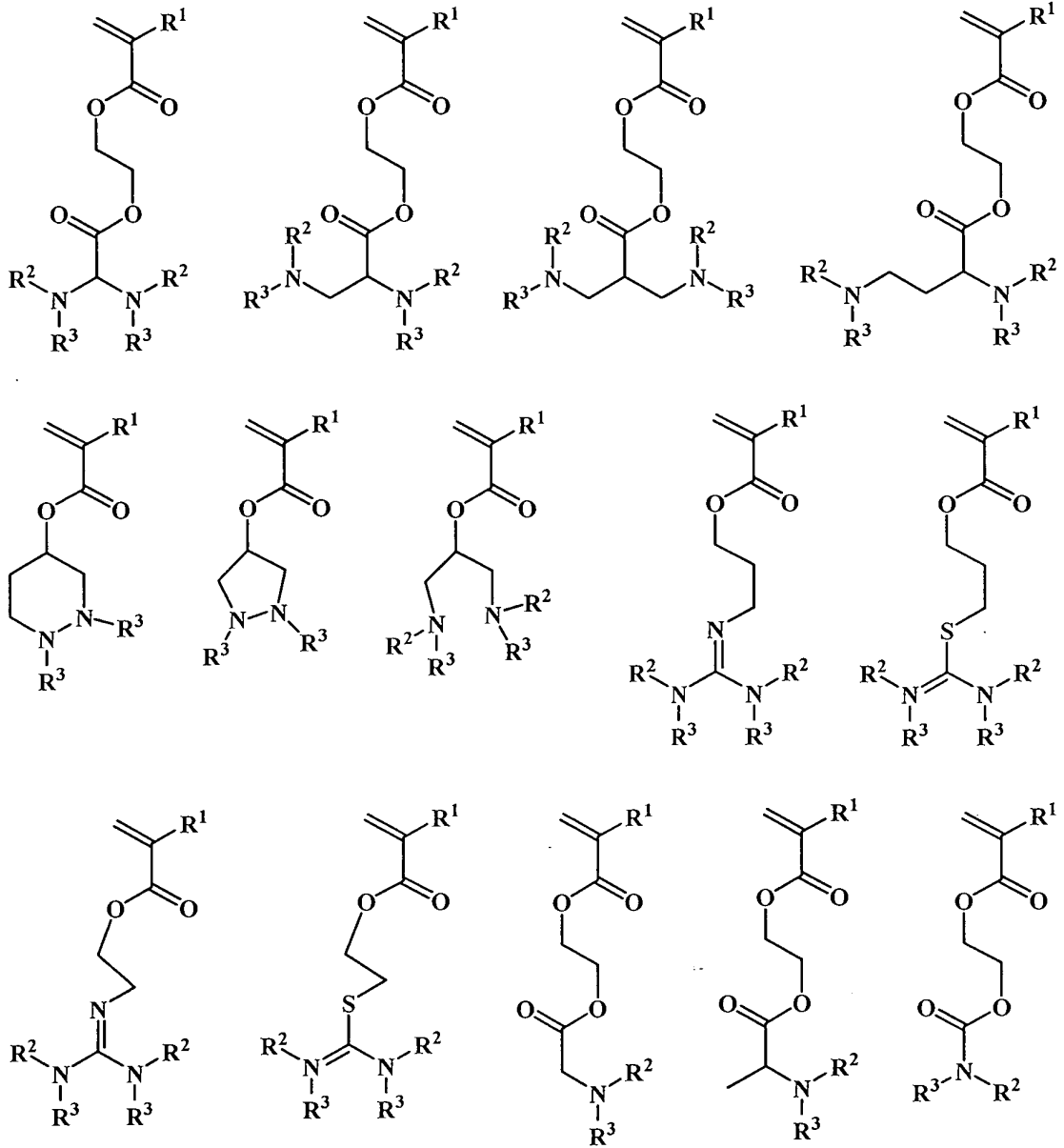
用於獲得重複單元 a_1 、 a_2 之單體，具體而言可列舉如下。又，下式中， R^1 、 R^2 、 R^3 如前述。



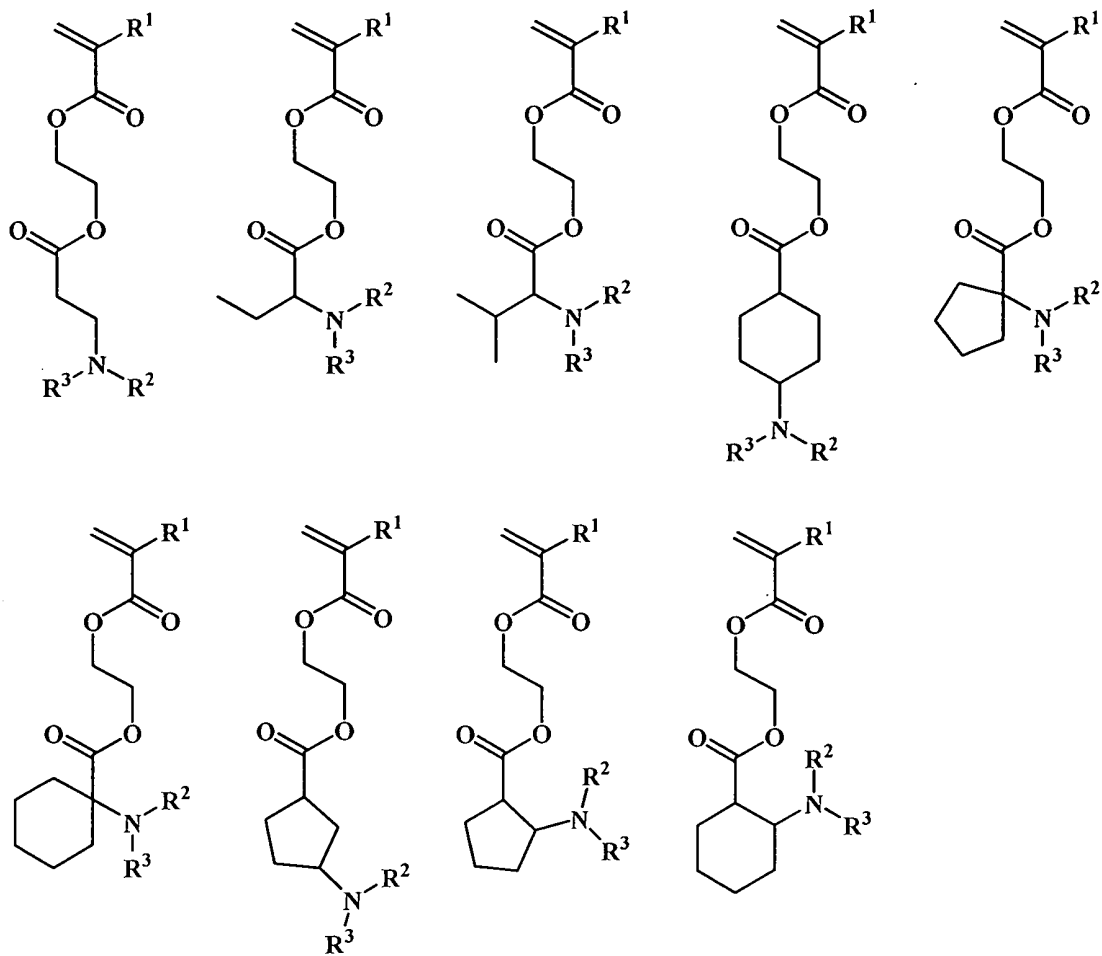
【0025】



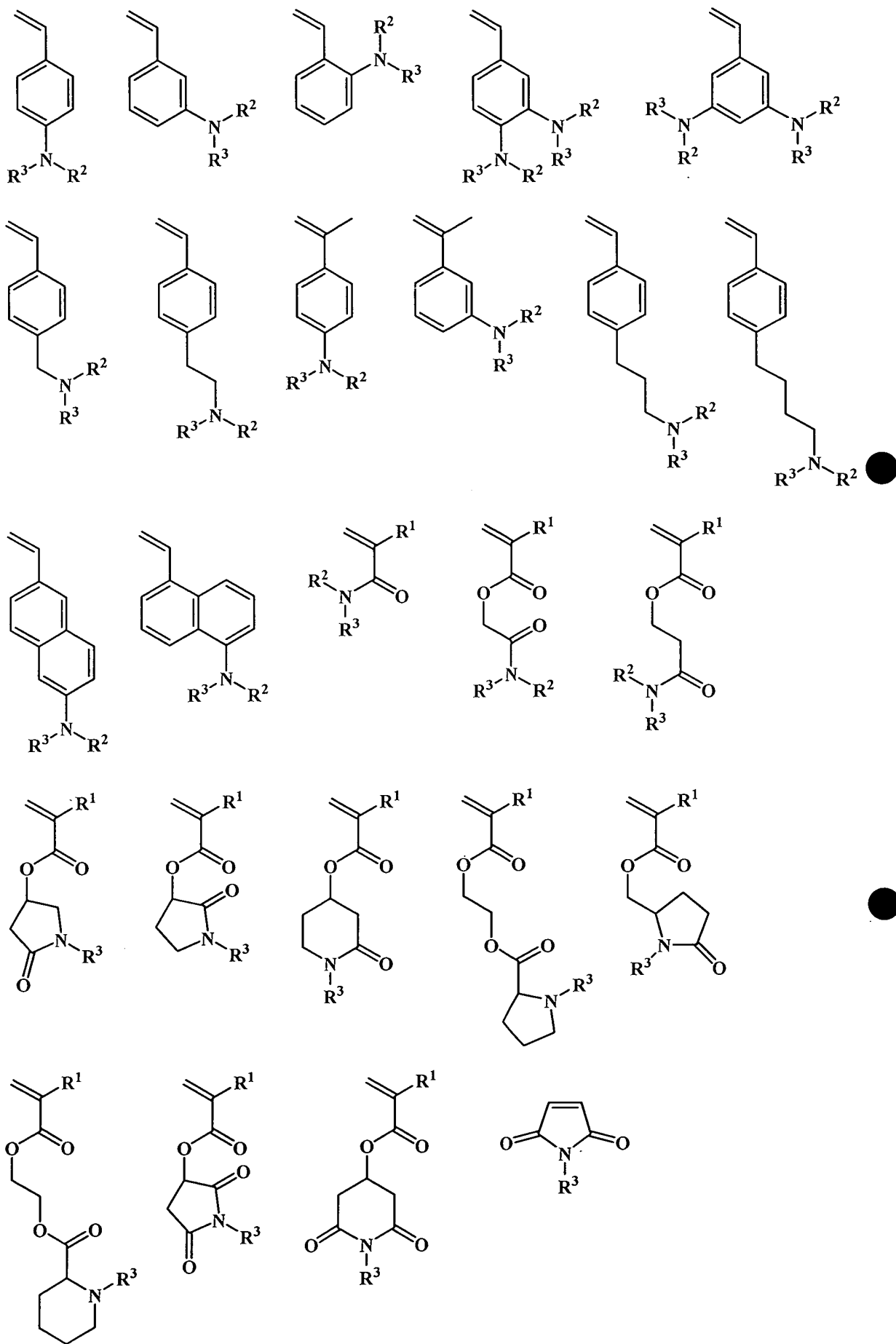
【0026】



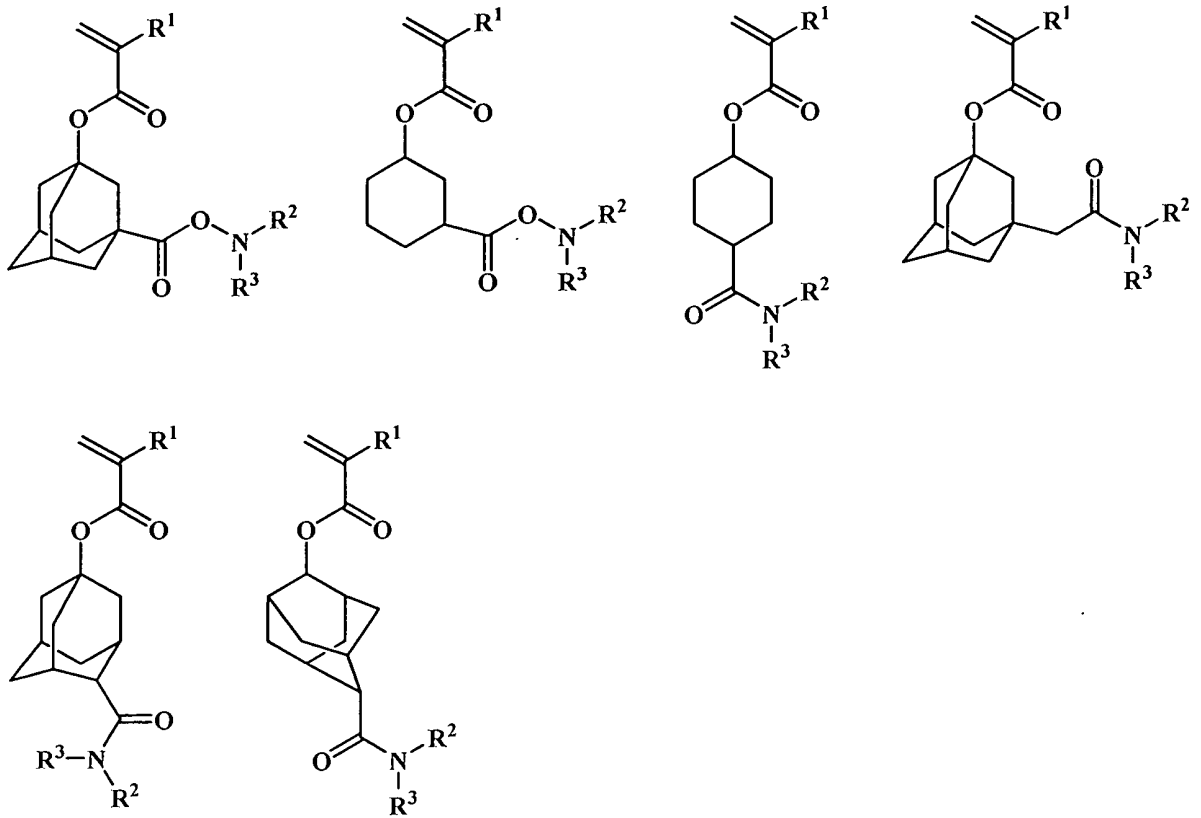
【0027】



【0028】

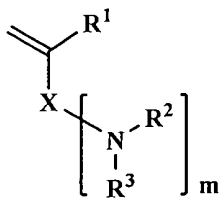


【0029】



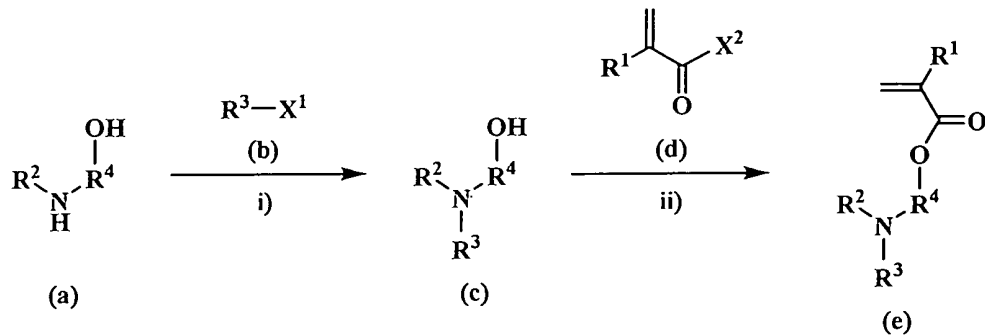
【0030】

又，獲得下列單體之方法，例如可利用下列反應式所示方法獲得，但不限於該等方法。



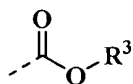
(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 X 及 m 與上述相同。)

以下，式中使用之虛線代表鍵結肢。



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 與上述相同。 X^1 表示鹵素原子或 $-\text{OR}'$ 。 R' 表

示下式



。X² 表示鹵素原子、羥基、烷氧基或醯氧基)。

【0031】

步驟 i)，係利用胺基醇(a)與烷氧基羰基化劑等式(b)表示之化合物的反應而衍生為羥基胺甲酸酯(c)之反應。

步驟 i)中的反應可利用公知方法輕易進行，但例如烷氧基羰基化劑 X¹COOR”(R”代表酸不穩定基)(b)使用二碳酸二酯 {式(b)中的 X¹ 為-OR’時}，或鹵碳酸酯 {式(b)中的 X¹ 為鹵素原子時} 為較佳。使用二碳酸二酯時，可在二氯甲烷、乙腈、二乙醚、四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、甲苯、己烷等溶劑中，依序或同時添加胺基醇(a)、二碳酸二苄酯、二碳酸二第三丁酯、二碳酸二第三戊酯等對應的二碳酸二酯、三乙胺、吡啶、2,6-二甲基吡啶、N,N-二甲基苯胺等鹼，並視需要進行冷卻或加熱等而進行。使用鹵碳酸酯時，可於無溶劑或二氯甲烷、乙腈、二乙醚、四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、甲苯、己烷等溶劑中，依序或同時添加胺基醇(a)、氯碳酸烯丙酯、氯碳酸苄酯等對應的鹵碳酸酯、三乙胺、吡啶、2,6-二甲基吡啶、N,N-二甲基苯胺等鹼，視需要進行冷卻或加熱等而進行。烷氧基羰基化劑(b)之使用量，視條件而有各種差異，例如：相對於原料胺基醇(a)1 莫耳，定為 1.0~5.0 莫耳，尤其 1.0~2.0 莫耳為理想。鹼之使用量視條件有各種差異，例如：相對於原料胺基醇(a)1 莫耳，定為 0~5.0 莫耳，尤其 0~2.0 莫耳為理想。反應時間，從產率的觀點，以氣體層析(GC)或二氧化矽凝膠薄層層析(TLC)追蹤反應使反應完結為理想，通常約 0.5~24 小時。可從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)獲得羥基胺甲酸酯(c)，若有需要，可依照蒸餾、層析、再結晶等常法進行精製。

【0032】

步驟 ii)，係利用羥基胺甲酸酯(c)與酯化劑(d)之反應而衍生為本發明之含氮單體(e)之反應。

步驟 ii) 之反應可利用公知方法輕易進行，酯化劑(d)，以醯氣 { 式(d)中之 X^2 為氯原子時 }、羧酸 { 式(d)中之 X^2 為羥基時 }，或酸酐 { 式(d)中之 X^2 為醯氧基時 } 尤佳。使用醯氣時，可於無溶劑或二氯甲烷、乙腈、甲苯、己烷等溶劑中，依序或同時添加羥基胺甲酸酯(c)、甲基丙烯醯氣等對應的醯氣、三乙胺、吡啶、4-二甲胺基吡啶等鹼，視需要進行冷卻或加熱等以進行。又，使用羧酸時，可於甲苯、己烷等溶劑中，將羥基胺甲酸酯(c)與甲基丙烯酸等對應的羧酸於酸觸媒存在下加熱，並視需要將生成的水排除到系外等以進行。使用之酸觸媒，例如：鹽酸、硫酸、硝酸、過氯酸等無機酸類、對甲苯磺酸、苯磺酸等有機酸類等。使用酸酐時，可於無溶劑或二氯甲烷、乙腈、甲苯、己烷等溶劑中，依序或同時添加羥基胺甲酸酯(c)、甲基丙烯酸酐等對應的酸酐、三乙胺、吡啶、4-二甲胺基吡啶等鹼，視需要進行冷卻或加熱等以進行。反應時間，從產率的觀點，以氣體層析(GC)或二氧化矽凝膠薄層層析(TLC)追蹤反應使反應完結為理想，通常為約 0.5~24 小時。可利用通常的水系處理(aqueous work-up)從反應混合物獲得含氮單體(e)，視需要可依照蒸餾、層析、再結晶等常法進行精製。X 為單鍵時，可利用具乙烯基之胺與 R^3-X^1 之反應而得到。m=2 時，可利用乙烯基與具 2 個胺基之胺與 R^3-X^1 之反應，或具有 2 個上式(a)所對應之胺基的化合物與 R^3-X^1 之反應而獲得。

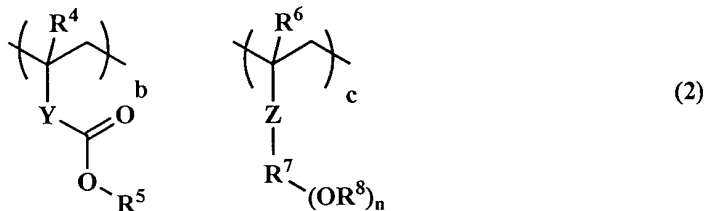
【0033】

本發明之圖案形成方法中，於用以進行正負反轉之有機溶劑顯影適用的光阻組成物中所用之基礎樹脂，必需是上述通式(1)之具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元，尤其具有經酸不穩定基取代之胺基的重複單元，但是也可為羥基或羧基經酸不穩定基取代之重複單元。若僅是具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元，尤其具有經酸不穩定基取代之胺基的重複單元，會由於脫保護而產生胺基或亞胺基並因此造成酸失活而未充分進行脫保護，有時無法獲得充分的溶解對比度。於如此的情形當中，可藉由將羥基或羧基經酸不穩定基取代之重複單元予以共聚合，或將

具有羥基或羧基經酸不穩定基取代之重複單元的高分子化合物進行混合而提高溶解對比度。

【0034】

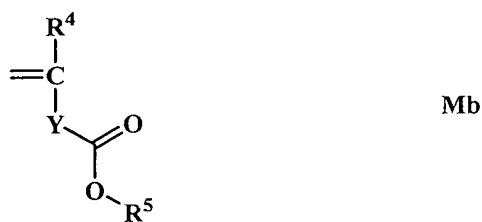
羧基經酸不穩定基取代之重複單元，為以下列通式(2)表示之 b，羥基經酸不穩定基取代之重複單元，為以下列通式(2)表示之 c。



(式中， R^4 、 R^6 表示氫原子或甲基。 R^5 、 R^8 為酸不穩定基。Y 為單鍵或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^9-$ ， R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基。Z 為單鍵或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ， R^7 為碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而成之三價之基，也可具有醚基或酯基，或伸萘基或伸萘基有 1 個氫原子脫離之三價之基。 n 為 1 或 2， b 為 $0 \leq b < 1.0$ ， c 為 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ 之範圍)。

【0035】

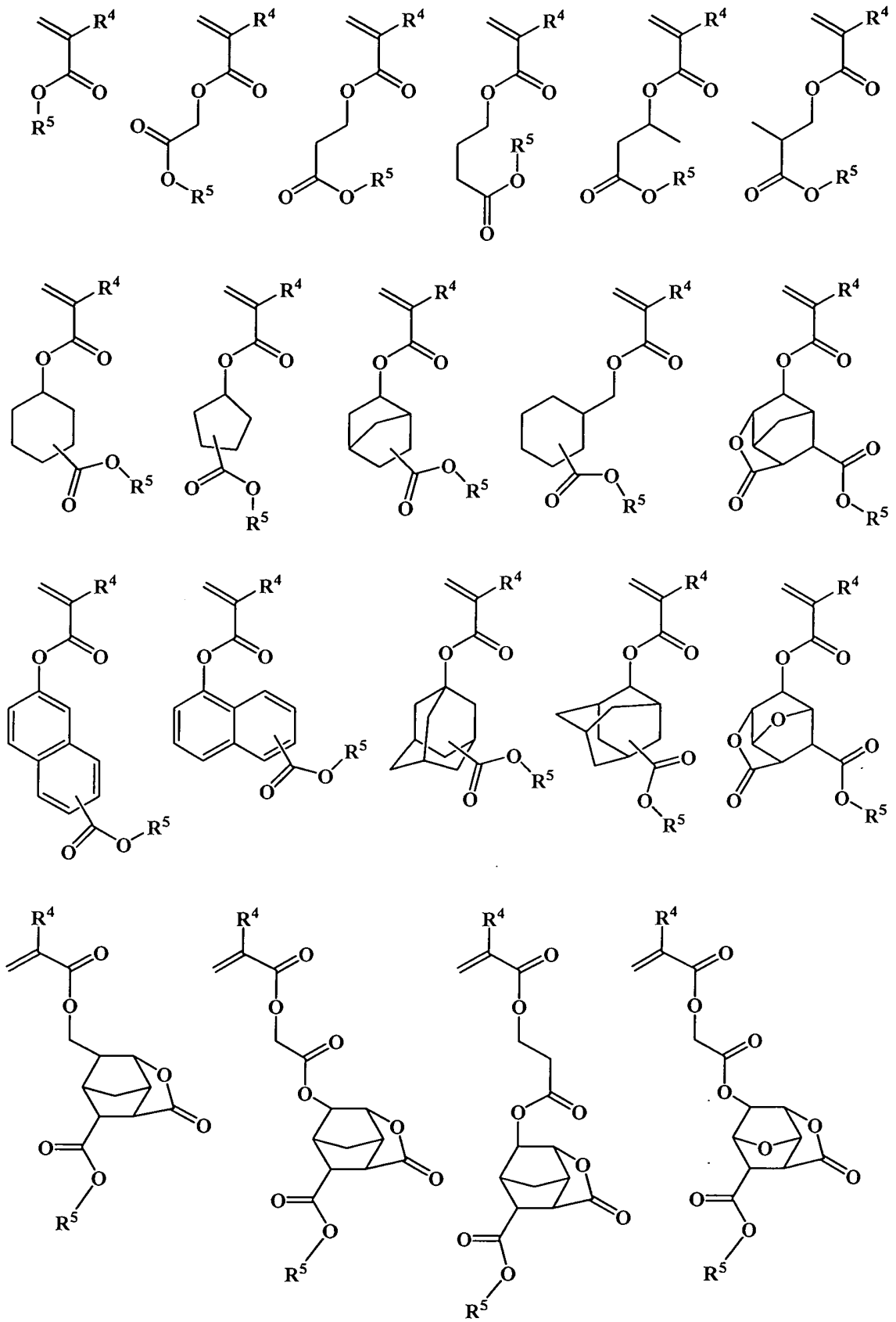
在此，用於獲得重複單元 b 之單體 Mb，以下式表示。



(式中， R^4 、 R^5 、Y 如上所述。)

變化單體 Mb 之 Y 而成的結構，具體而言可列舉如下。又，下式中， R^4 、 R^5 如前所述。

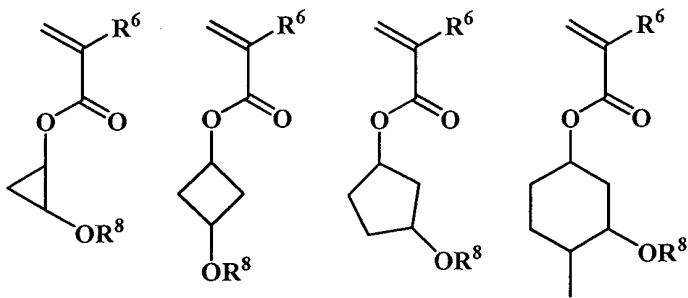
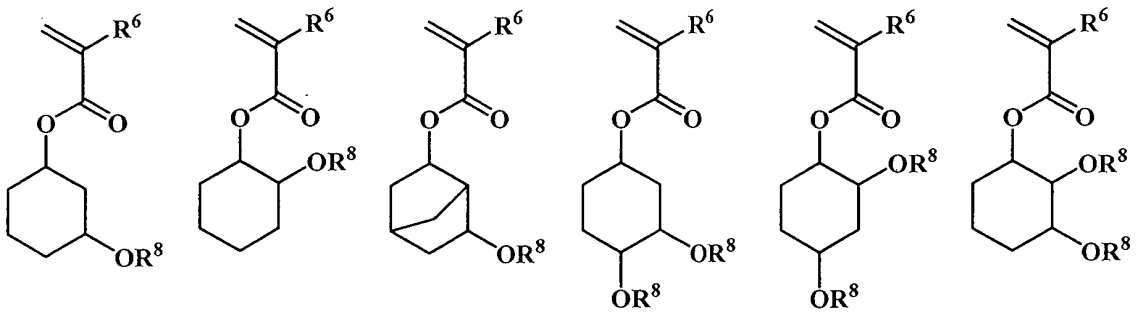
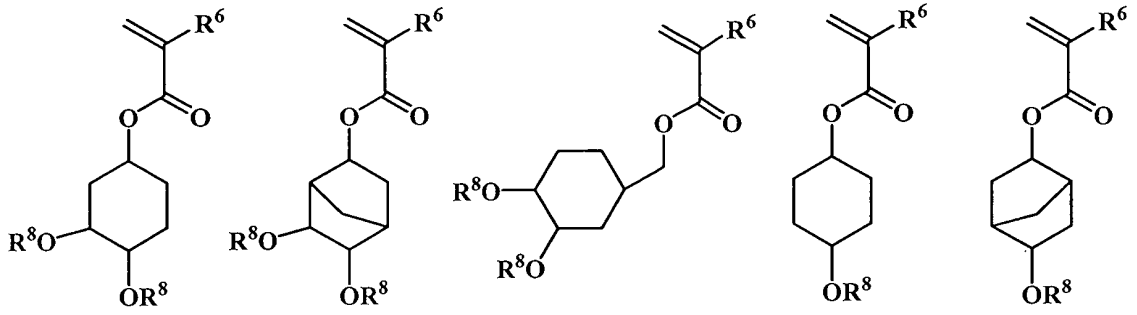
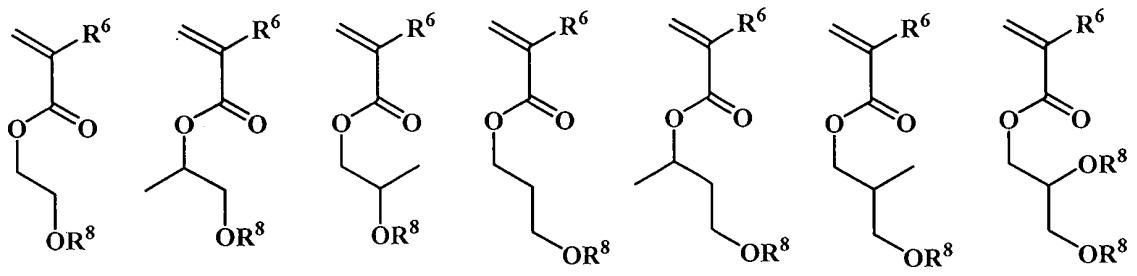
【0036】



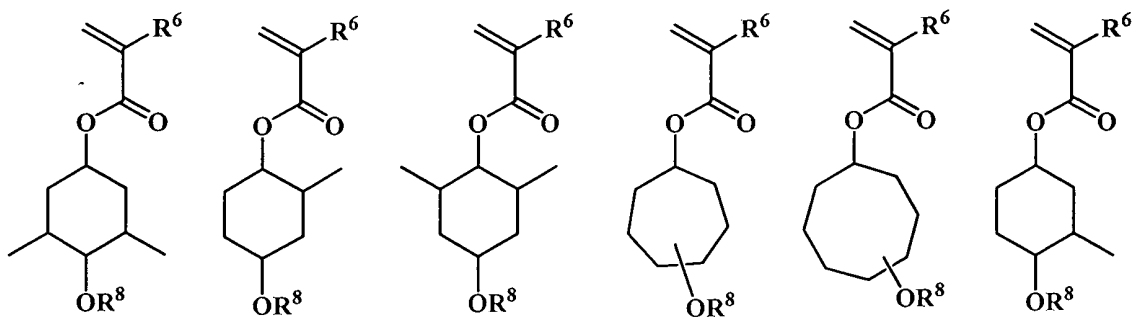
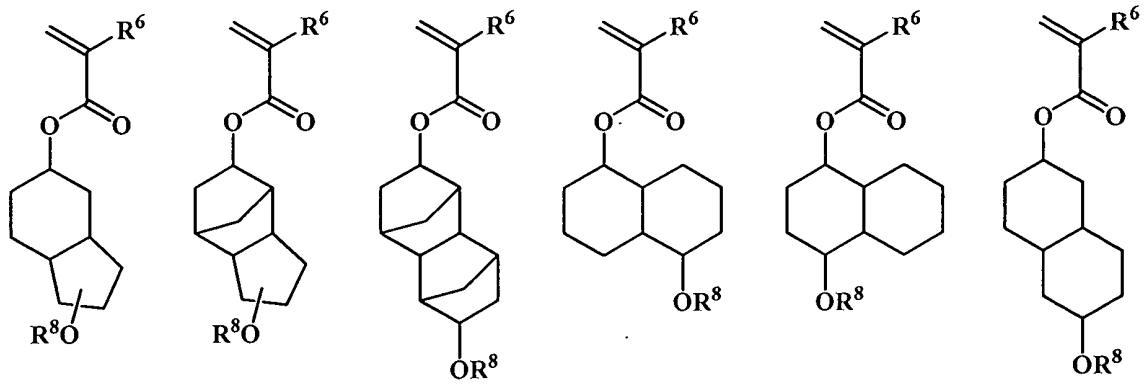
【0037】

用於獲得重複單元 c 之單體，具體而言可列舉如下。又，下

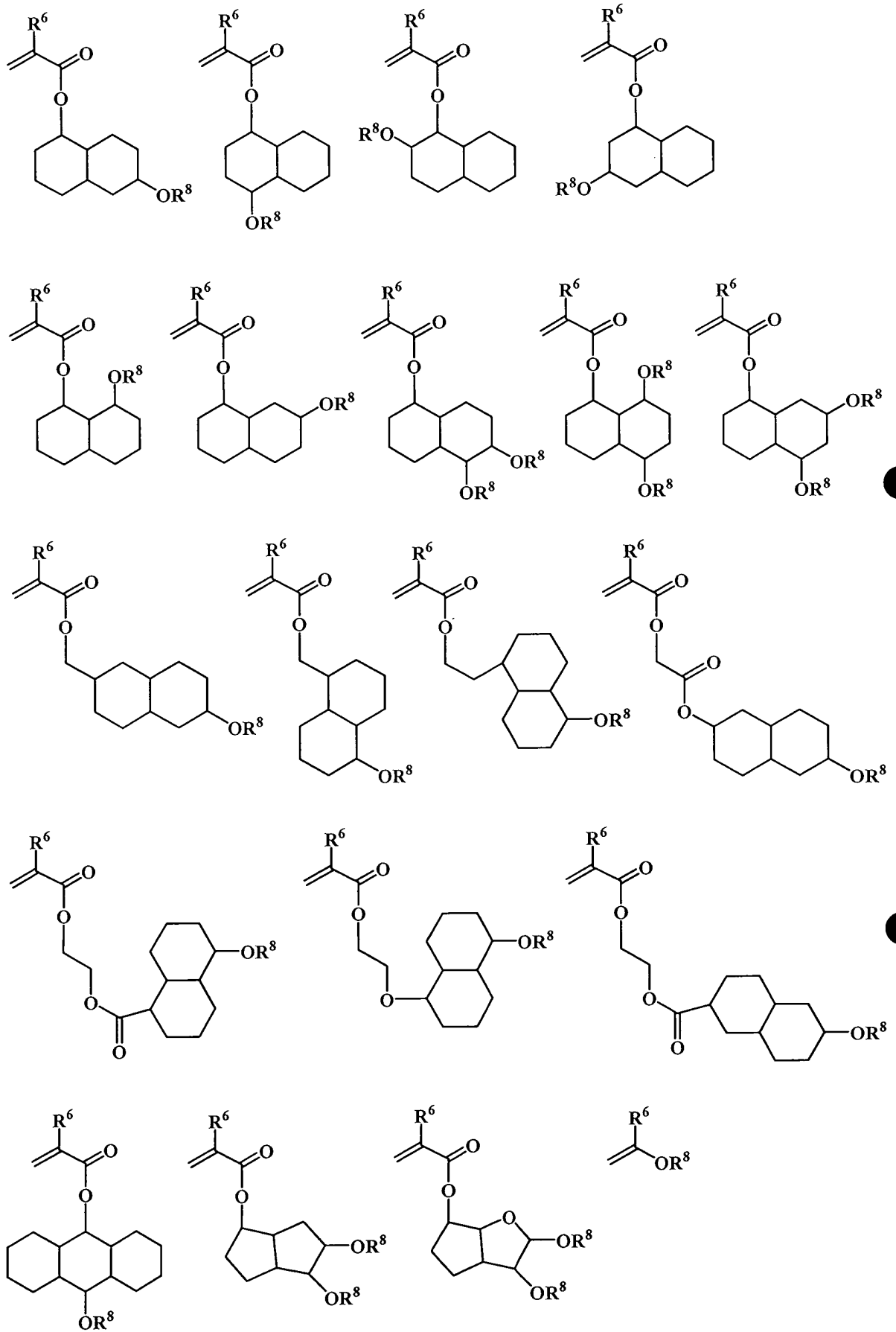
式中， R^6 、 R^8 如前所述。



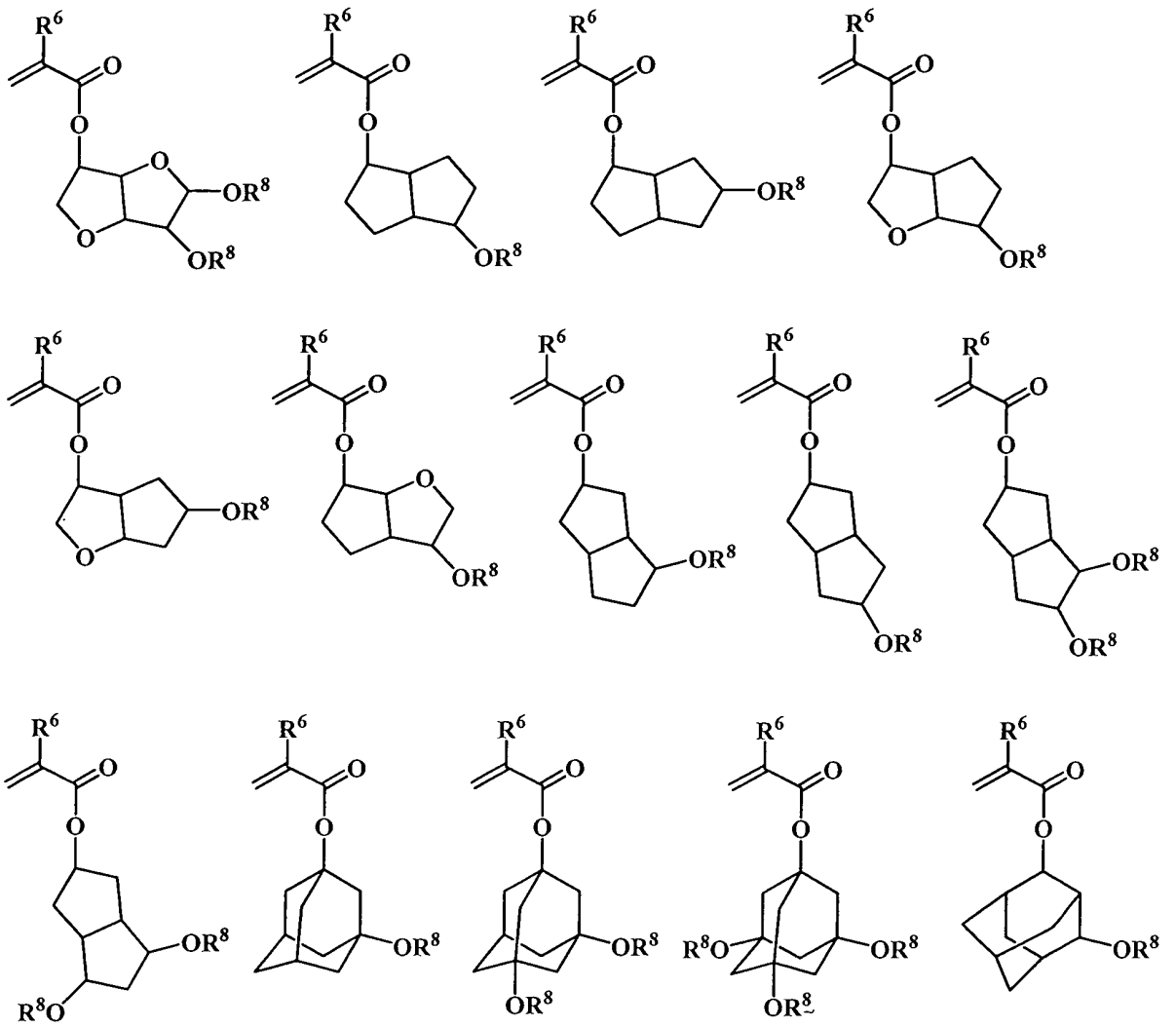
【0038】



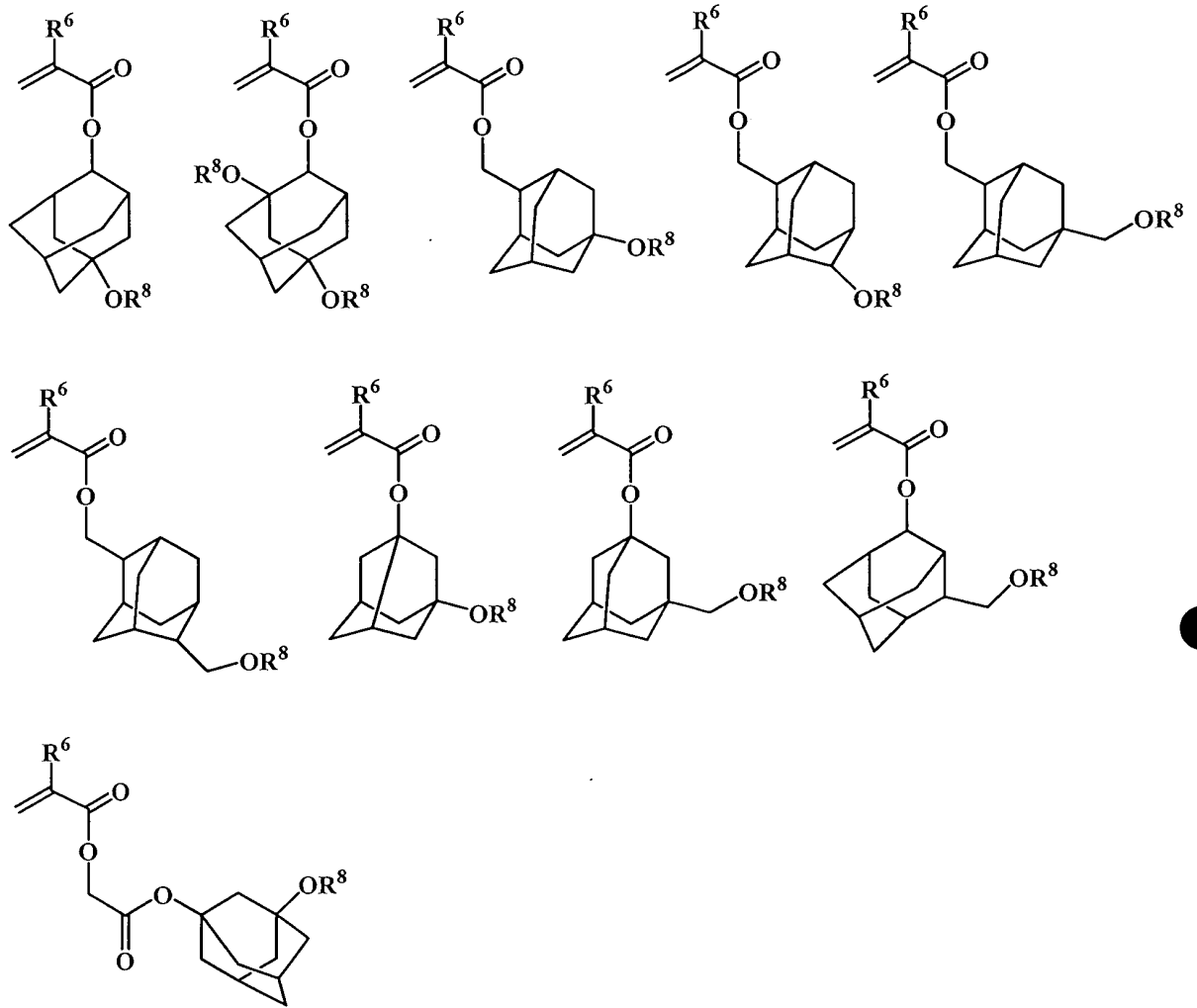
【0039】



【0040】



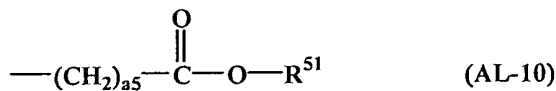
【0041】



【0042】

通式(1)中之 R³、通式(2)中之 R⁵、R⁸ 表示之酸不穩定基，可以有各種選擇，可相同也可不同，尤其例如下式(AL-10)、(AL-11) 表示之基、下式(AL-12)表示之三級烷基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。

【0043】



【0044】

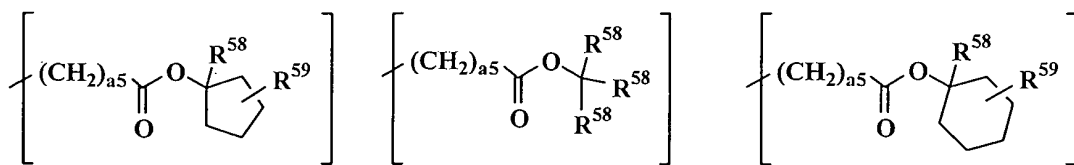
式(AL-10)、(AL-11)中， R^{51} 、 R^{54} 為碳數 1~40，尤其 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等一價烴基，也可含有氧、硫、氮、氟等雜原子。 R^{52} 、 R^{53} 為氫原子，或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等一價烴基，也可含有氧、硫、氮、氟等雜原子， a_5 為 0~10，尤其 1~5 之整數。 R^{52} 與 R^{53} 、 R^{52} 與 R^{54} ，或 R^{53} 與 R^{54} 也可各自鍵結並與該等所鍵結之碳原子或與碳原子及氧原子一起形成碳數 3~20，尤其 4~16 之環，尤其是脂環。

R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 各自為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等一價烴基，也可含有氧、硫、氮、氟等雜原子。或 R^{55} 與 R^{56} 、 R^{55} 與 R^{57} ，或 R^{56} 與 R^{57} 也可各自鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數 3~20 尤其 4~16 之環，尤其是脂環。

【0045】

式(AL-10)表示之基，具體例例如：第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰甲基、第三戊氧基羰基、第三戊氧基羰甲基、1-乙氧基乙氧基羰甲基、2-四氫吡喃氧基羰甲基、2-四氫呋喃氧基羰甲基等，及下列通式(AL-10)-1~(AL-10)-12 表示之取代基。

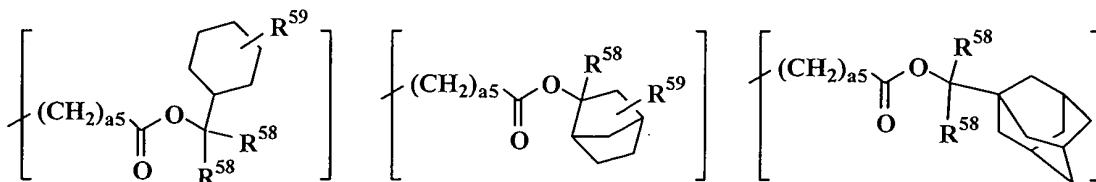
【0046】



(AL-10)-1

(AL-10)-2

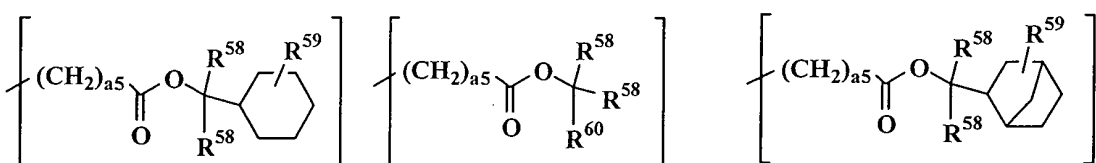
(AL-10)-3



(AL-10)-4

(AL-10)-5

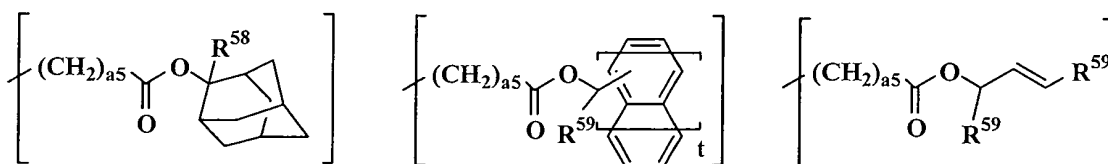
(AL-10)-6



(AL-10)-7

(AL-10)-8

(AL-10)-9



(AL-10)-10

(AL-10)-11

(AL-10)-12

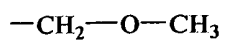
【0047】

式(AL-10)-1~(AL-10)-12中， R^{58} 表示相同或不同之碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數6~20之芳基，或碳數7~20之芳烷基。 R^{59} 表示氫原子，或碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。 R^{60} 表示碳數6~20之芳基，或碳數7~20之芳烷基。 t 為0~3之整數， $a5$ 如上所述。

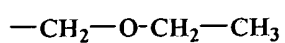
【0048】

前述式(AL-11)表示之縮醛(acetal)基，具體而言可舉例如：下式(AL-11)-1~(AL-11)-112所示者。

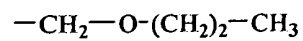
【0049】



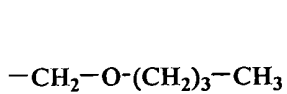
(AL-11)-1



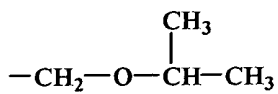
(AL-11)-2



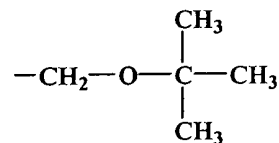
(AL-11)-3



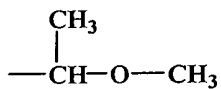
(AL-11)-4



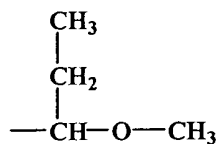
(AL-11)-5



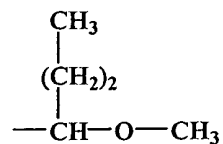
(AL-11)-6



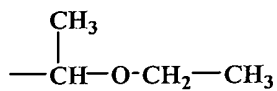
(AL-11)-7



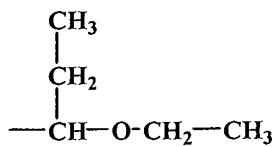
(AL-11)-8



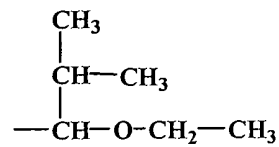
(AL-11)-9



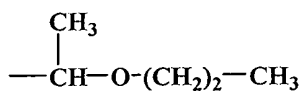
(AL-11)-10



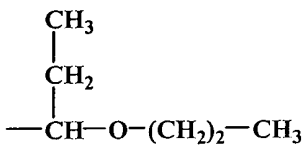
(AL-11)-11



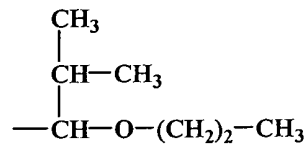
(AL-11)-12



(AL-11)-13

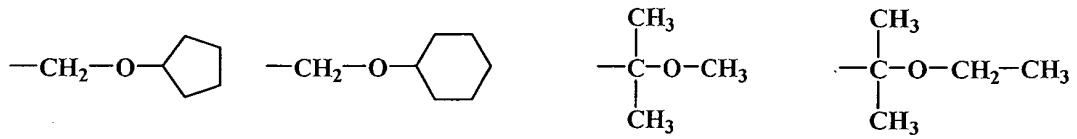


(AL-11)-14



(AL-11)-15

【0050】

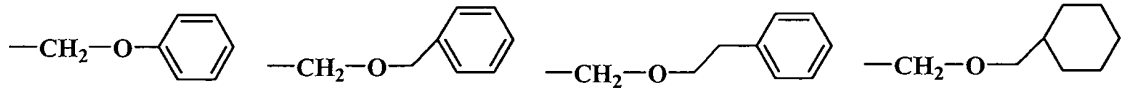


(AL-11)-16

(AL-11)-17

(AL-11)-18

(AL-11)-19

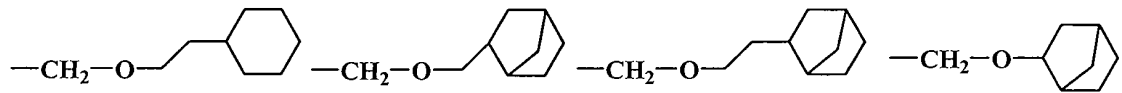


(AL-11)-20

(AL-11)-21

(AL-11)-22

(AL-11)-23

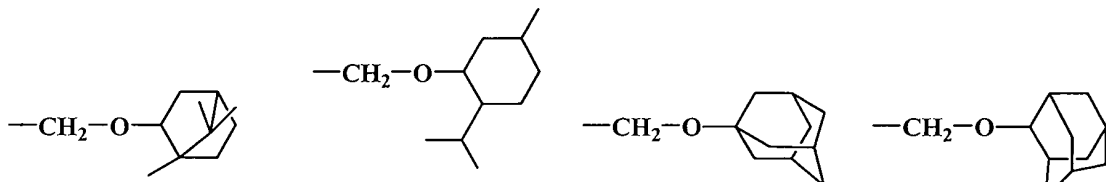


(AL-11)-24

(AL-11)-25

(AL-11)-26

(AL-11)-27

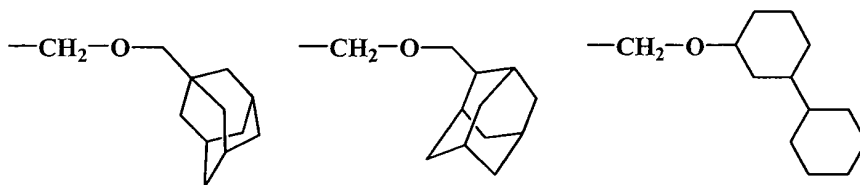


(AL-11)-28

(AL-11)-29

(AL-11)-30

(AL-11)-31

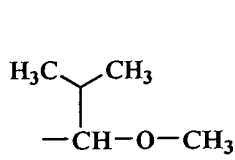


(AL-11)-32

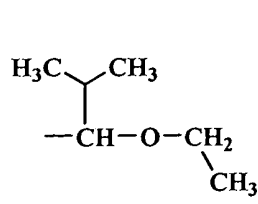
(AL-11)-33

(AL-11)-34

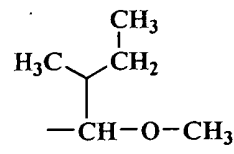
【0051】



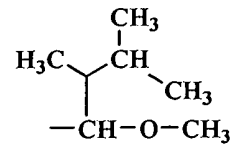
(AL-11)-35



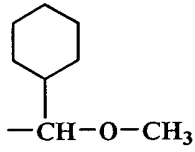
(AL-11)-36



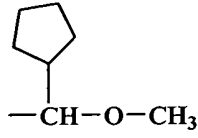
(AL-11)-37



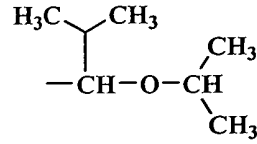
(AL-11)-38



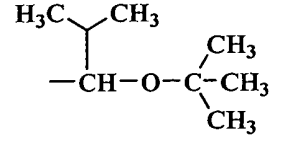
(AL-11)-39



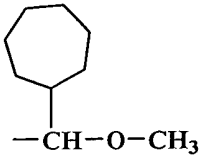
(AL-11)-40



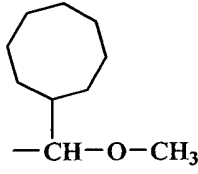
(AL-11)-41



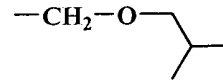
(AL-11)-42



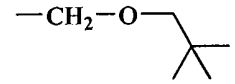
(AL-11)-43



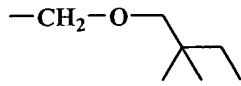
(AL-11)-44



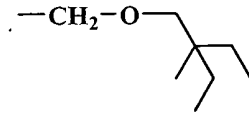
(AL-11)-45



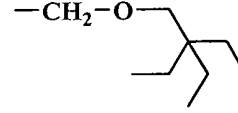
(AL-11)-46



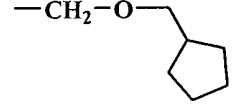
(AL-11)-47



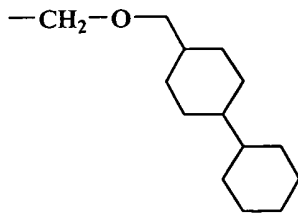
(AL-11)-48



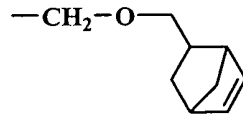
(AL-11)-49



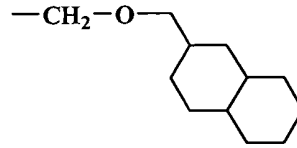
(AL-11)-50



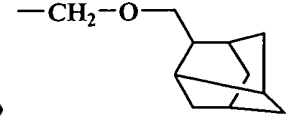
(AL-11)-51



(AL-11)-52

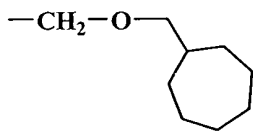


(AL-11)-53

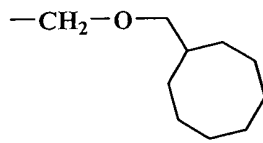


(AL-11)-54

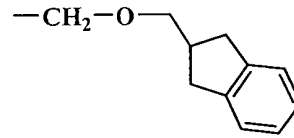
【0052】



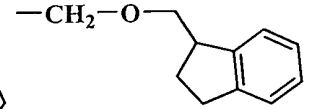
(AL-11)-55



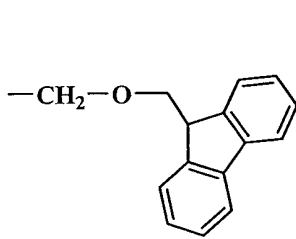
(AL-11)-56



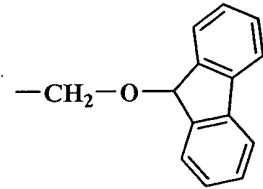
(AL-11)-57



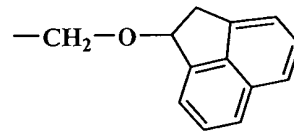
(AL-11)-58



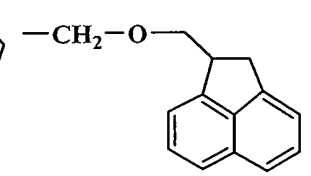
(AL-11)-59



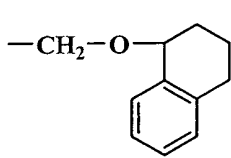
(AL-11)-60



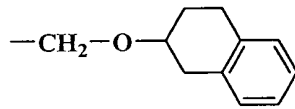
(AL-11)-61



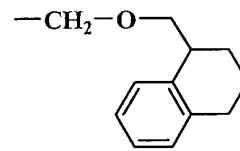
(AL-11)-62



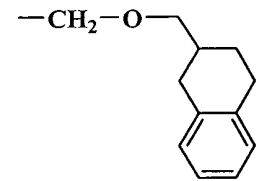
(AL-11)-63



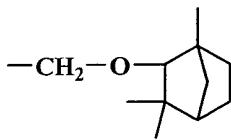
(AL-11)-64



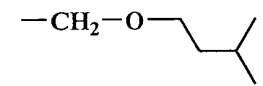
(AL-11)-65



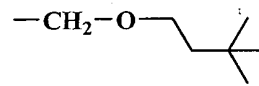
(AL-11)-66



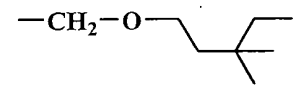
(AL-11)-67



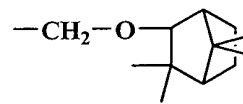
(AL-11)-68



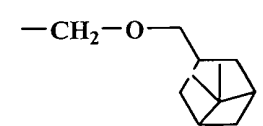
(AL-11)-69



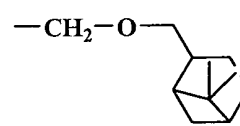
(AL-11)-70



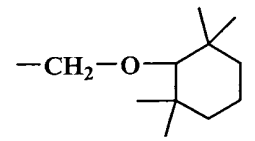
(AL-11)-71



(AL-11)-72

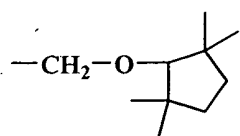


(AL-11)-73

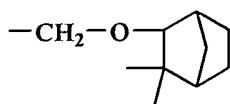


(AL-11)-74

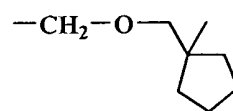
【0053】



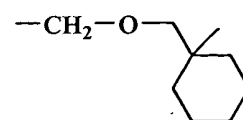
(AL-11)-75



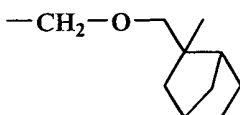
(AL-11)-76



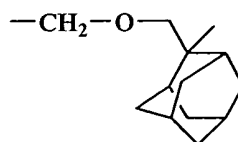
(AL-11)-77



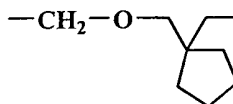
(AL-11)-78



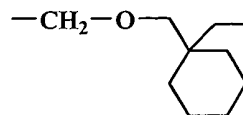
(AL-11)-79



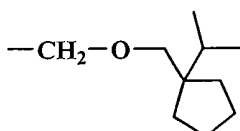
(AL-11)-80



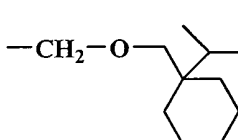
(AL-11)-81



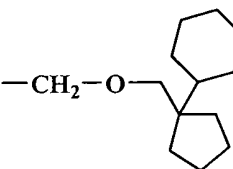
(AL-11)-82



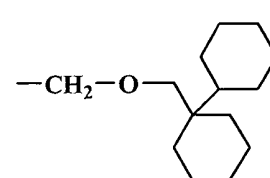
(AL-11)-83



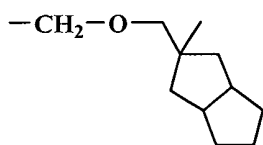
(AL-11)-84



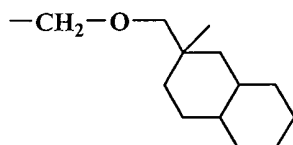
(AL-11)-85



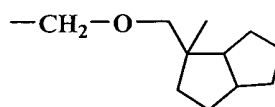
(AL-11)-86



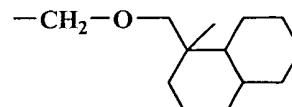
(AL-11)-87



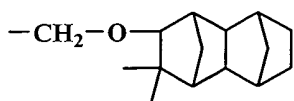
(AL-11)-88



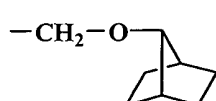
(AL-11)-89



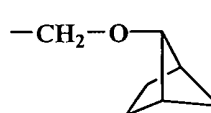
(AL-11)-90



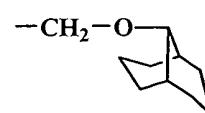
(AL-11)-91



(AL-11)-92

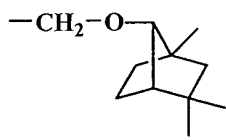


(AL-11)-93

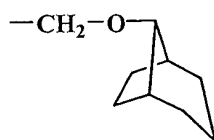


(AL-11)-94

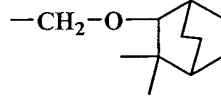
【0054】



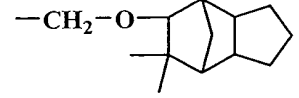
(AL-11)-95



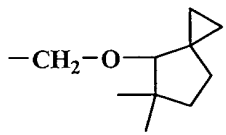
(AL-11)-96



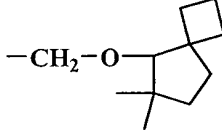
(AL-11)-97



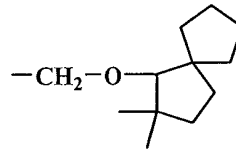
(AL-11)-98



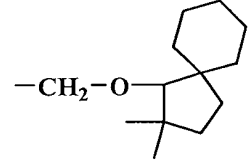
(AL-11)-99



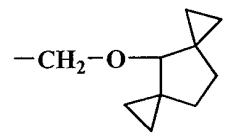
(AL-11)-100



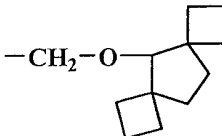
(AL-11)-101



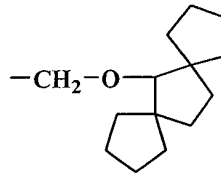
(AL-11)-102



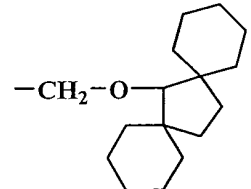
(AL-11)-103



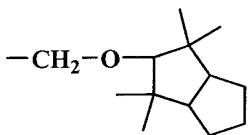
(AL-11)-104



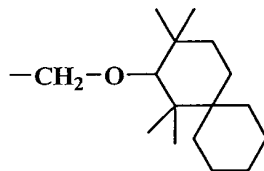
(AL-11)-105



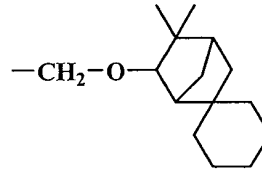
(AL-11)-106



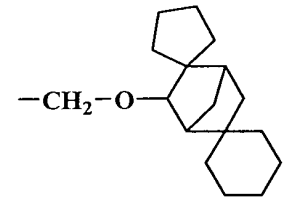
(AL-11)-107



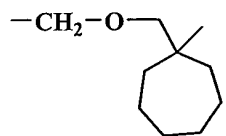
(AL-11)-108



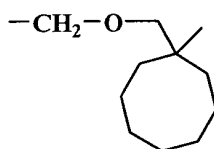
(AL-11)-109



(AL-11)-110



(AL-11)-111



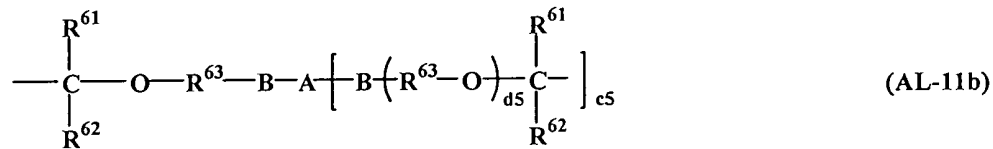
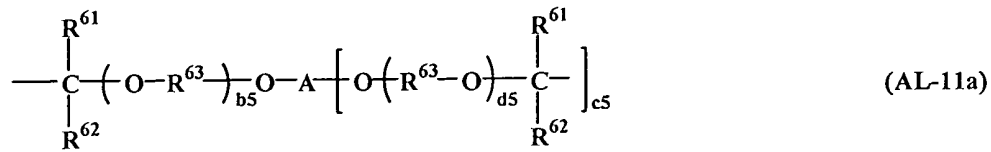
(AL-11)-112

【0055】

又，酸不穩定基，可舉例如下列通式(AL-11a)或(AL-11b)表示

之基，也可利用該酸不穩定基將基礎樹脂進行分子間或分子內交聯。

【0056】



【0057】

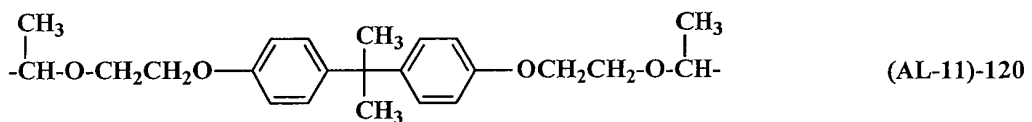
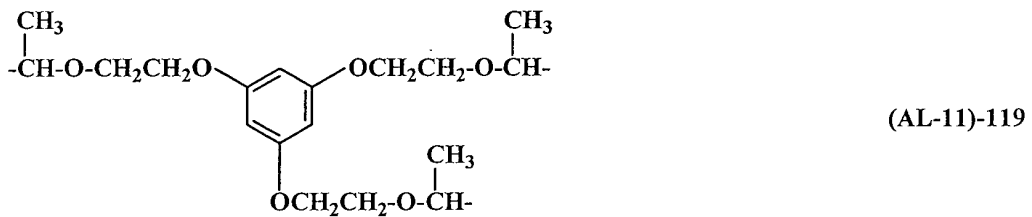
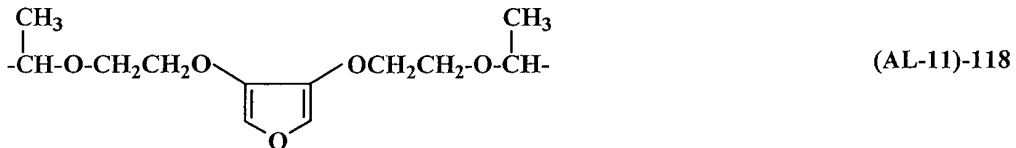
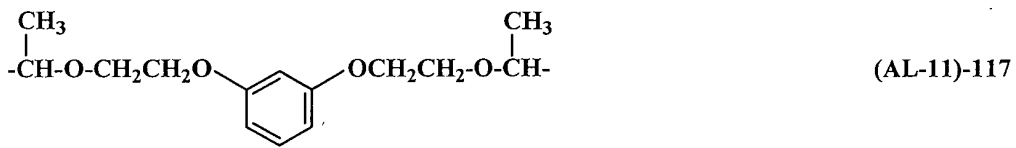
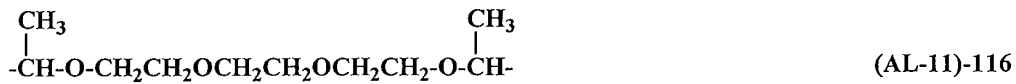
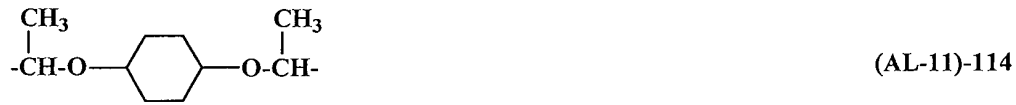
上式中， R^{61} 、 R^{62} 表示氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。或， R^{61} 與 R^{62} 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環，形成環時， R^{61} 、 R^{62} 表示碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。 R^{63} 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基， b_5 、 d_5 為 0 或 1~10 之整數，較佳為 0 或 1~5 之整數， c_5 為 1~7 之整數。A 表示 (c_5+1) 價之碳數 1~50 之脂肪族或脂環飽和烴基、芳香族烴基或雜環基，該等基也可插入有氧、硫、氮等雜原子，或者鍵結於該碳原子之一部分氫原子取代為羥基、羧基、羰基或氟原子亦可。B 表示 -CO-O- 、 -NHCO-O- 或 -NHCONH- 。

於此情形，A 較佳為二~四價之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、烷三基、烷四基，或碳數 6~30 之伸芳基，該等基也可插入有氧、硫、氮等雜原子，又，鍵結於該碳原子之一部分氫原子也可取代為羥基、羧基、醯基或鹵素原子。又， c_5 較佳為 1~3 之整數。

【0058】

通式(AL-11a)、(AL-11b)表示之交聯型縮醛基，具體而言可舉例如下式(AL-11)-113~(AL-11)-120 所示者。

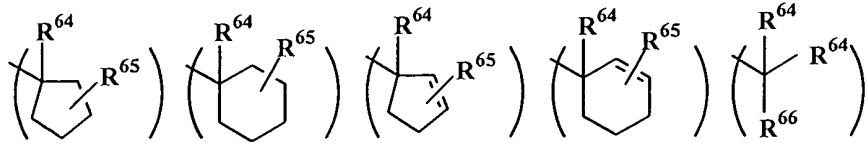
【0059】



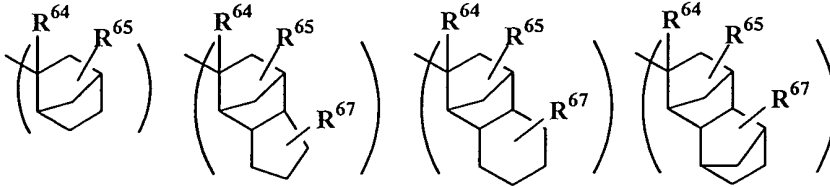
【0060】

其次，前述式(AL-12)表示之三級烷基，可舉例如：第三丁基、三乙基二價碳基(triethylcarbyl)、1-乙基降莖基、1-甲基環己基、1-乙基環戊基、第三戊基等，或下列通式(AL-12)-1~(AL-12)-16表示之基。

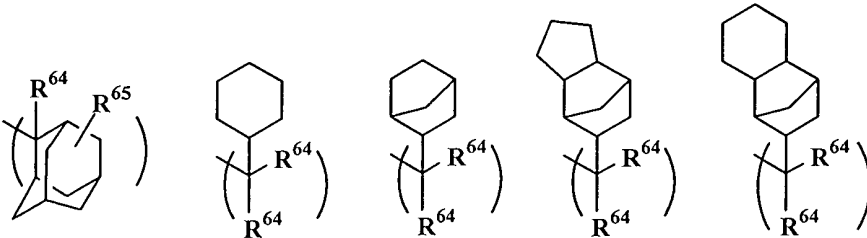
【0061】



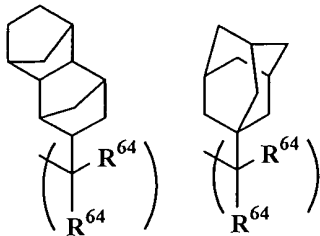
(AL-12)-1 (AL-12)-2 (AL-12)-3 (AL-12)-4 (AL-12)-5



(AL-12)-6 (AL-12)-7 (AL-12)-8 (AL-12)-9



(AL-12)-10 (AL-12)-11 (AL-12)-12 (AL-12)-13 (AL-12)-14



(AL-12)-15 (AL-12)-16

【0062】

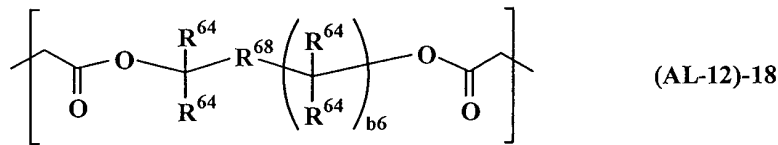
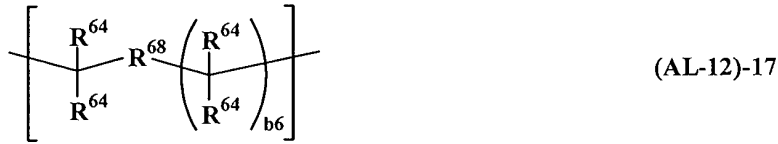
上式中， R^{64} 表示相同或不同之碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數 6~20 之芳基，或碳數 7~20 之芳烷基。 R^{65} 、 R^{67} 表示氫原子，或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。 R^{66} 表示碳數 6~20 之芳基，或碳數 7~20 之芳烷基。2 個 R^{64} 也可鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成脂環。

【0063】

再者，酸不穩定基可列舉下式(AL-12)-17、(AL-12)-18 所示之基，也可由含二價以上之伸烷基，或伸芳基 R^{68} 之該酸不穩定基將基礎樹脂進行分子內或分子間交聯。式(AL-12)-17、(AL-12)-18

之 R^{64} 與前述相同， R^{68} 表示單鍵、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，或伸芳基，也可含有氧原子或硫原子、氮原子等雜原子。b6 為 0~3 之整數。

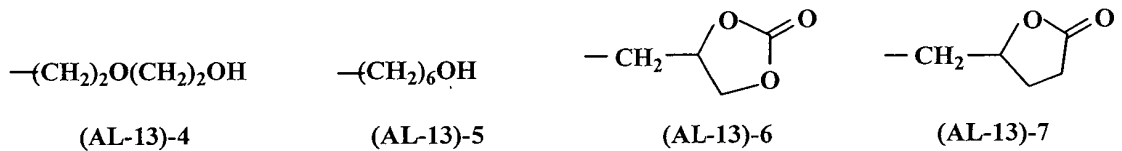
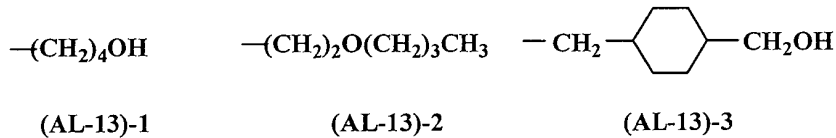
【0064】



【0065】

又，上述 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 也可含有氧、氮、硫等雜原子，具體而言，可舉例如下式(AL-13)-1~(AL-13)-7 所示者。

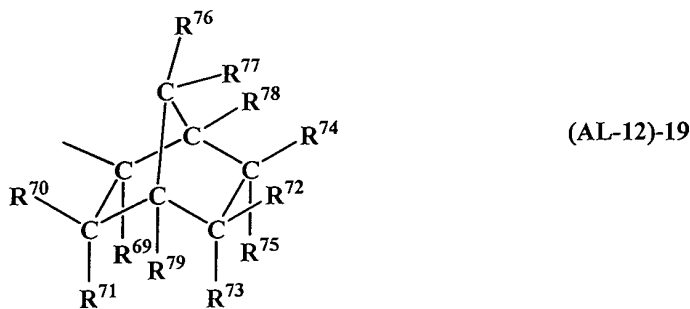
【0066】



【0067】

尤其，上式(AL-12)之酸不穩定基，較佳為具有下式(AL-12)-19 表示之外向(exo)體結構者。

【0068】

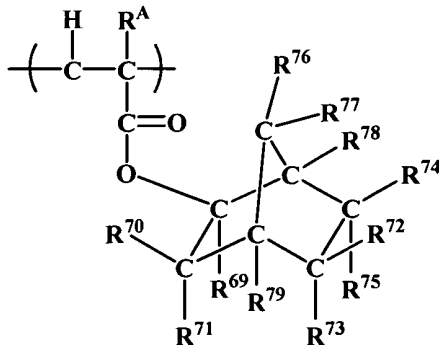


(式中， R^{69} 表示碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，

或碳數 6~20 之也可經取代之芳基。 $R^{70} \sim R^{75}$ 及 R^{78} 、 R^{79} 各自獨立，表示氫原子或碳數 1~15 之也可含雜原子之烷基等一價烴基， R^{76} 、 R^{77} 表示氫原子或碳數 1~15 之也可含雜原子之烷基等一價烴基。 R^{70} 與 R^{71} 、 R^{72} 與 R^{74} 、 R^{72} 與 R^{75} 、 R^{73} 與 R^{75} 、 R^{73} 與 R^{79} 、 R^{74} 與 R^{78} 、 R^{76} 與 R^{77} ，或 R^{77} 與 R^{78} 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環(尤其是脂環)，於此情形，參與環形成者，代表碳數 1~15 之也可含雜原子之伸烷基等二價烴基。又， R^{70} 與 R^{79} 、 R^{76} 與 R^{79} ，或 R^{72} 與 R^{74} 也可為相鄰之鍵結碳者彼此未隔著任何物質而鍵結並形成雙鍵。又，依本式，也代表鏡像體。)

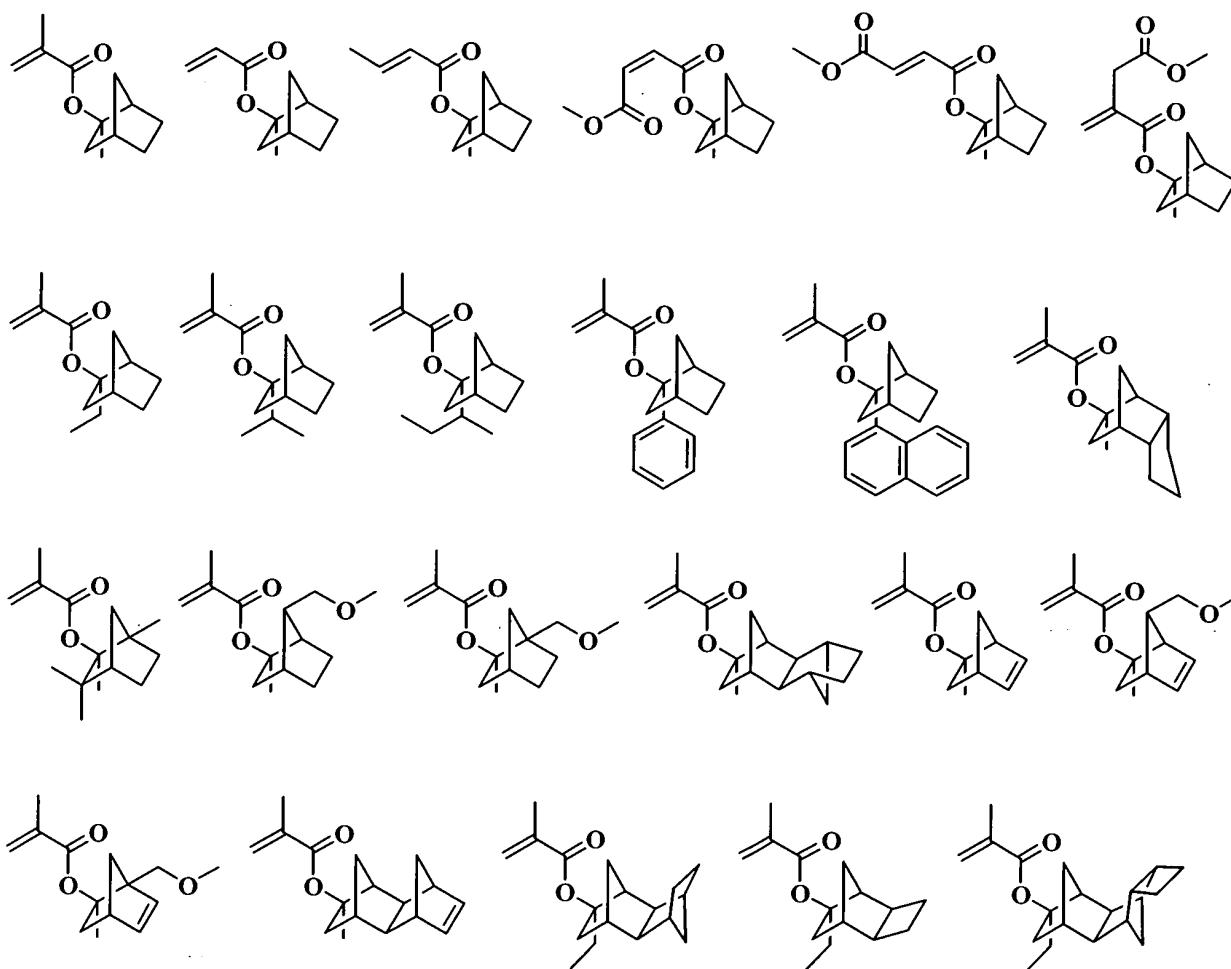
【0069】

在此，用於獲得具有通式(AL-12)-19 所示之外向體結構的下列重複單元用的酯體的單體，例如日本特開 2000-327633 號公報所揭示。



具體而言，可舉例如下列所示者，但不限於該等。又， R^A 為氫原子或甲基。

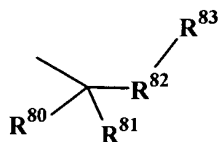
【0070】



【0071】

再者，上式(AL-12)之酸不穩定基，可舉例如下式(AL-12)-20表示之具呋喃二基(furandiyl)、四氫呋喃二基(tetrafurndiyl)或氧雜降莖烷二基(oxanorbornanediyl)之酸不穩定基。

【0072】

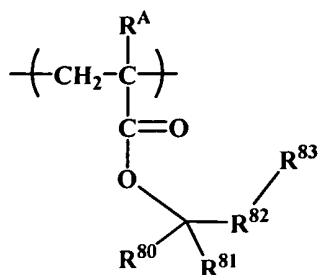


(AL-12)-20

(式中， R^{80} 、 R^{81} 各自獨立，表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等一價烴基。 R^{80} 、 R^{81} 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數 3~20 之脂肪族烴環。 R^{82} 表示選自於呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基中的二價基。 R^{83} 表示氫原子或也可含雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等一價烴基)。

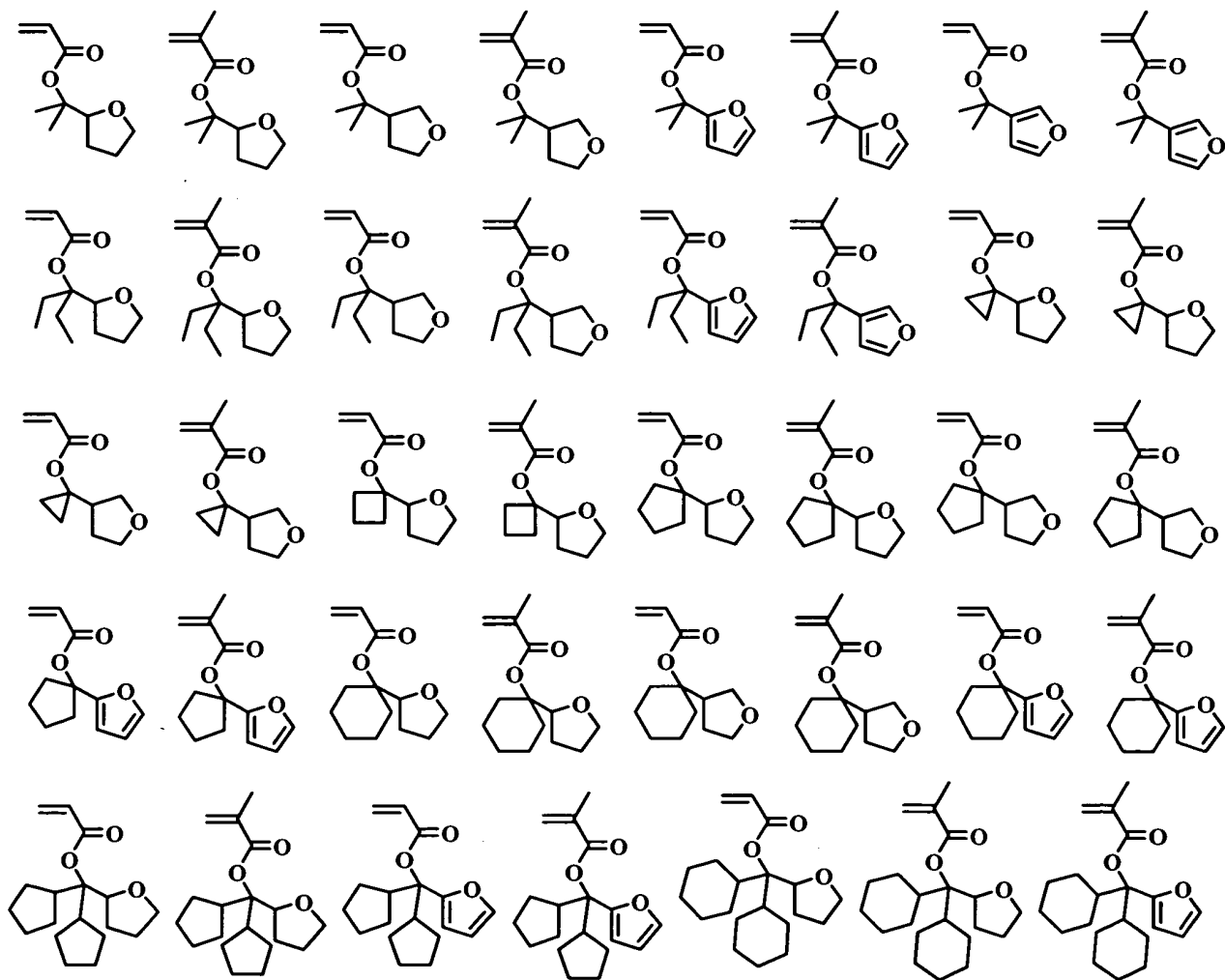
【0073】

用於獲得經具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之酸不穩定基取代之重複單元

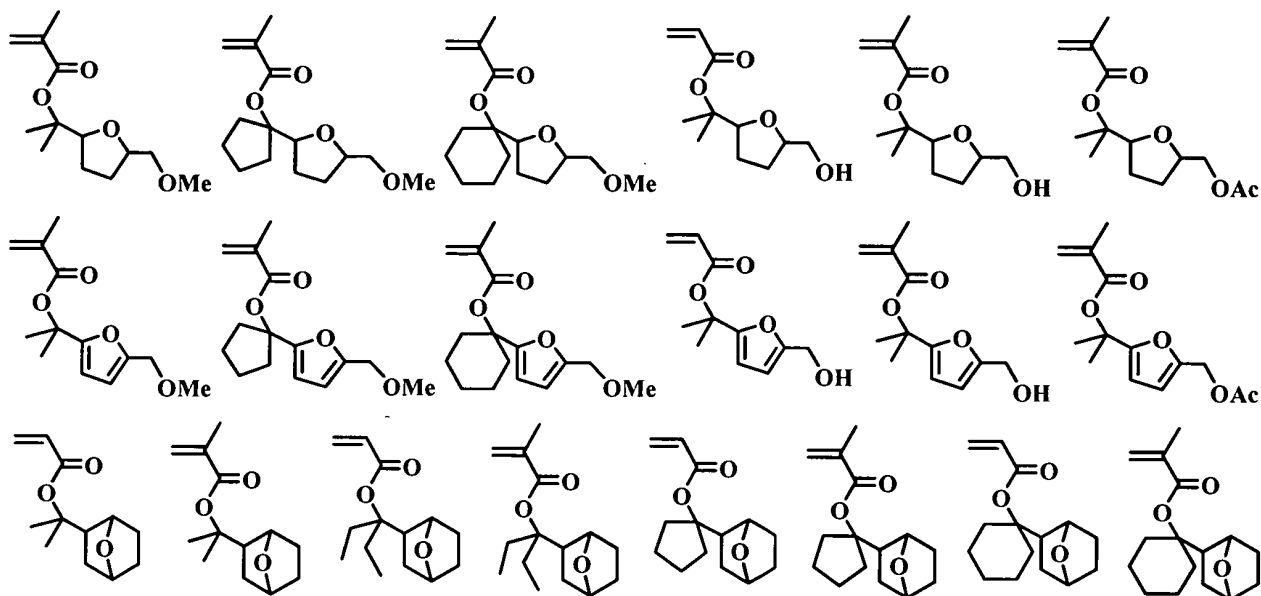


的單體，例示如下。又， R^{A} 如上所述。又，下式中 Me 表示甲基，Ac 表示乙醯基。

【0074】



【0075】



【0076】

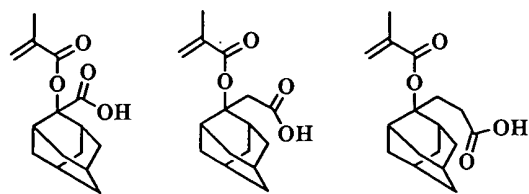
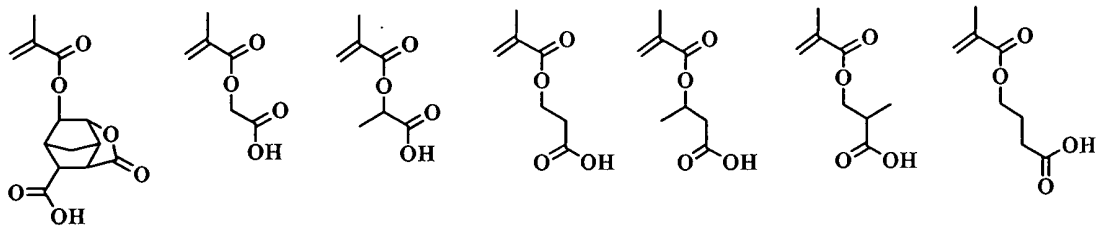
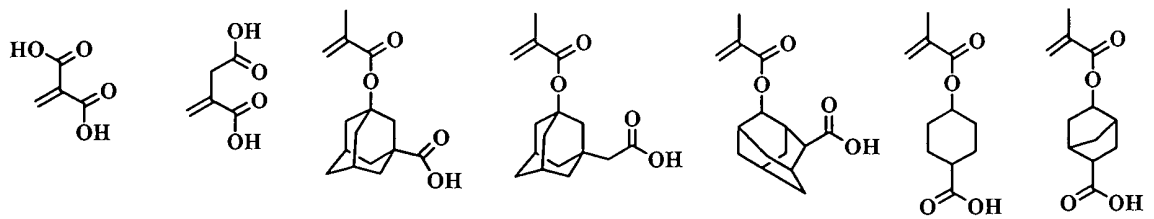
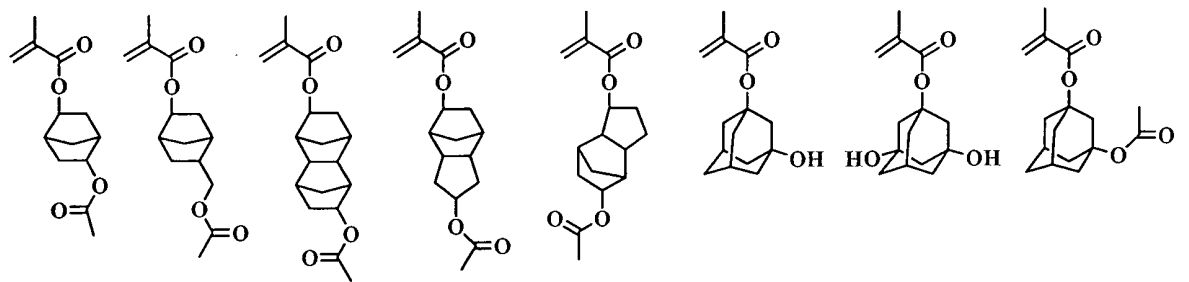
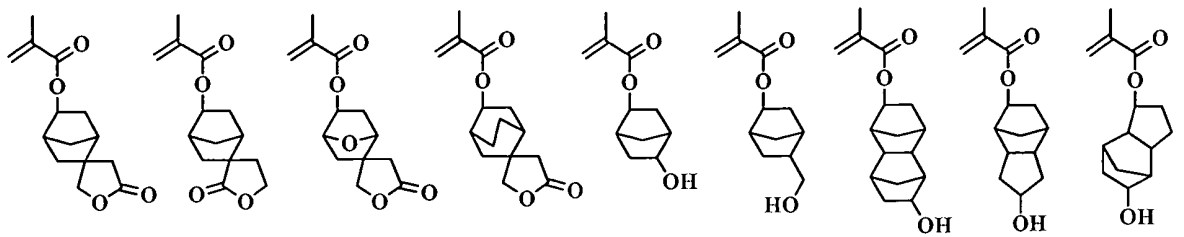
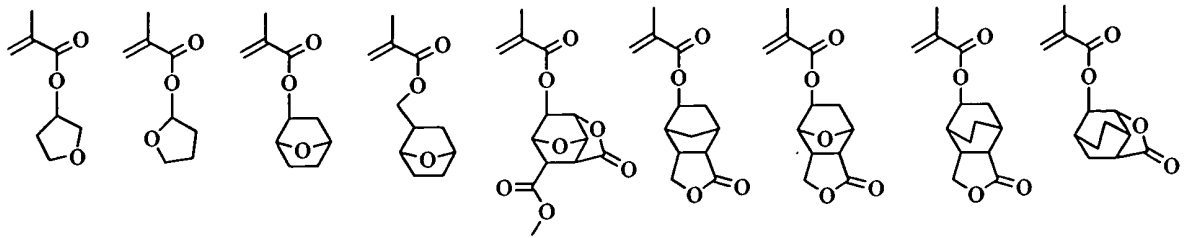
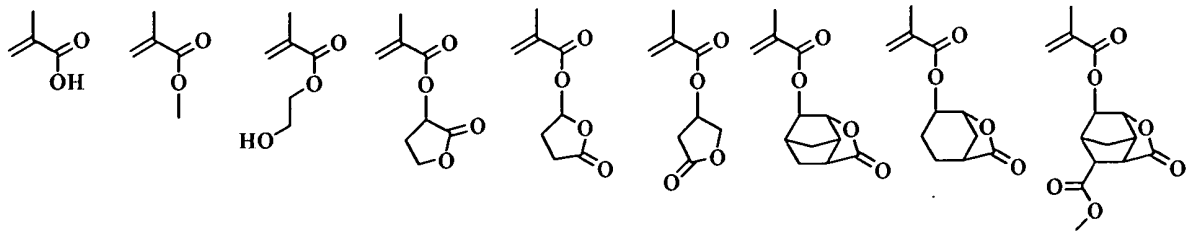
通式(1)表示之重複單元 a1、a2 之氮原子所鍵結之酸不穩定基 R^3 、通式(2)中之重複單元 c 之羥基經取代而成的酸不穩定基 R^8 ，較佳為使用式(AL-11)表示之縮醛或式(AL-10)表示之碳酸酯型。通式(2)中之重複單元 b 之羧基經取代而得之酸不穩定基 R^5 ，較佳為使用式(AL-12)表示之三級酯型，尤佳為使用具環狀結構之三級酯。最佳之三級酯，以式(AL-12)-1~(AL-12)-16、(AL-12)-19 表示。

【0077】

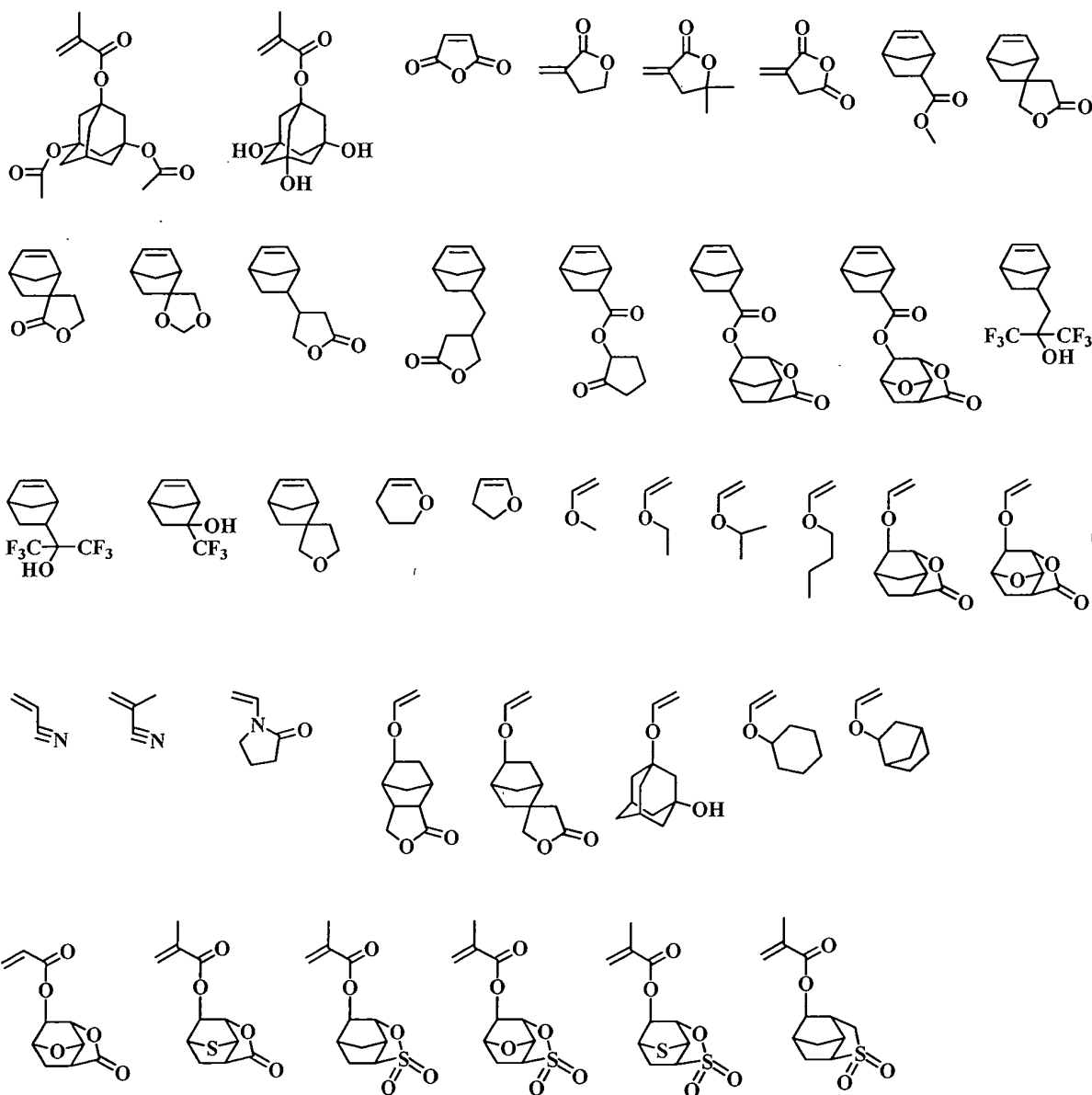
成為本發明之圖案形成方法使用之光阻組成物之基礎的高分子化合物，必須具通式(1)表示之重複單元 a，但也可將來自於具羥基、氰基、羰基、酯基、醚基、內酯環、羧基、羧酸酐基、磺酸酯基、醯胺基等密合性基之單體的重複單元 d 予以共聚合。該等密合性基之中，較佳為使用具內酯環之密合性基。

用以獲得重複單元 d 之單體，具體而言可列舉如下。

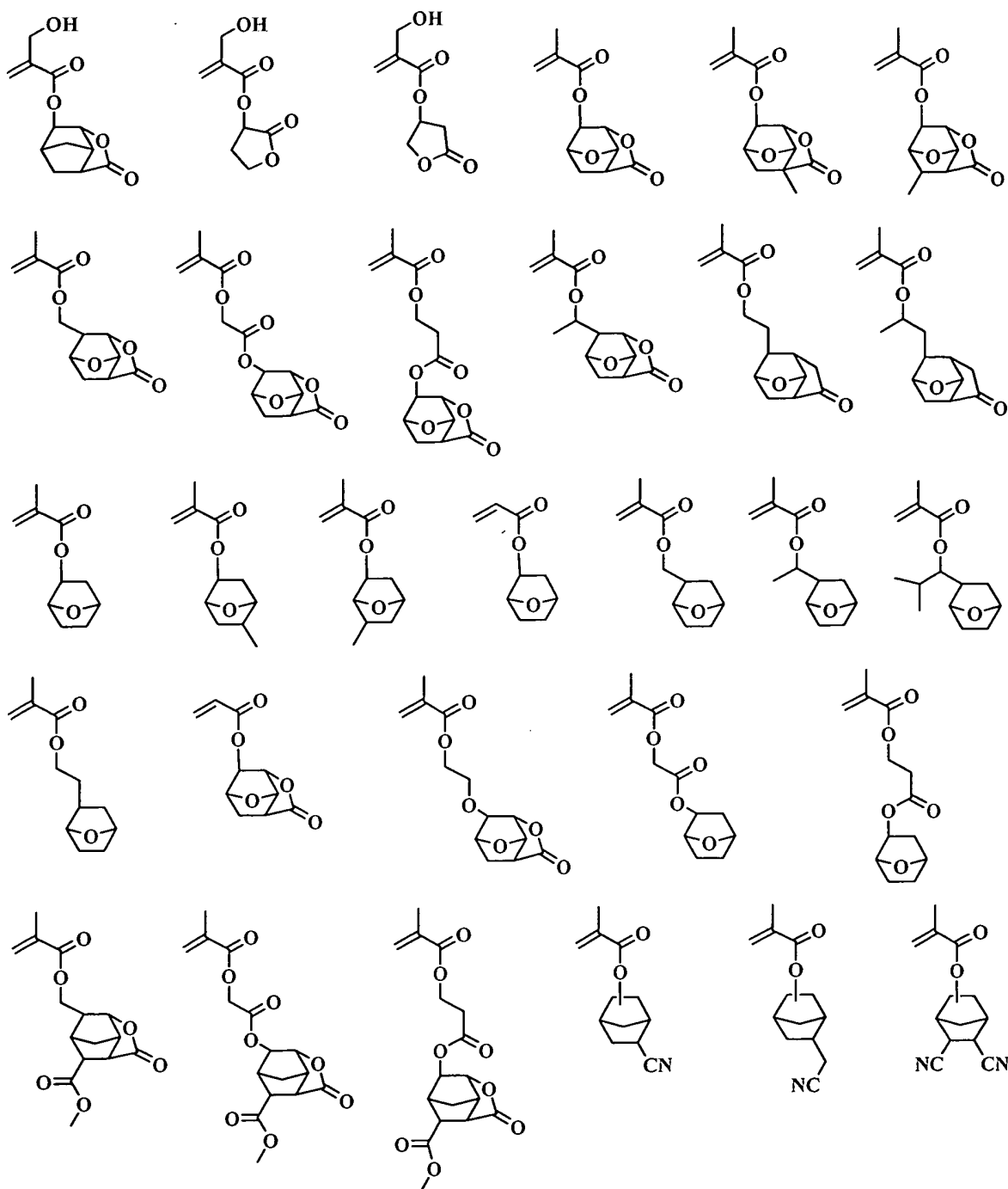
【0078】



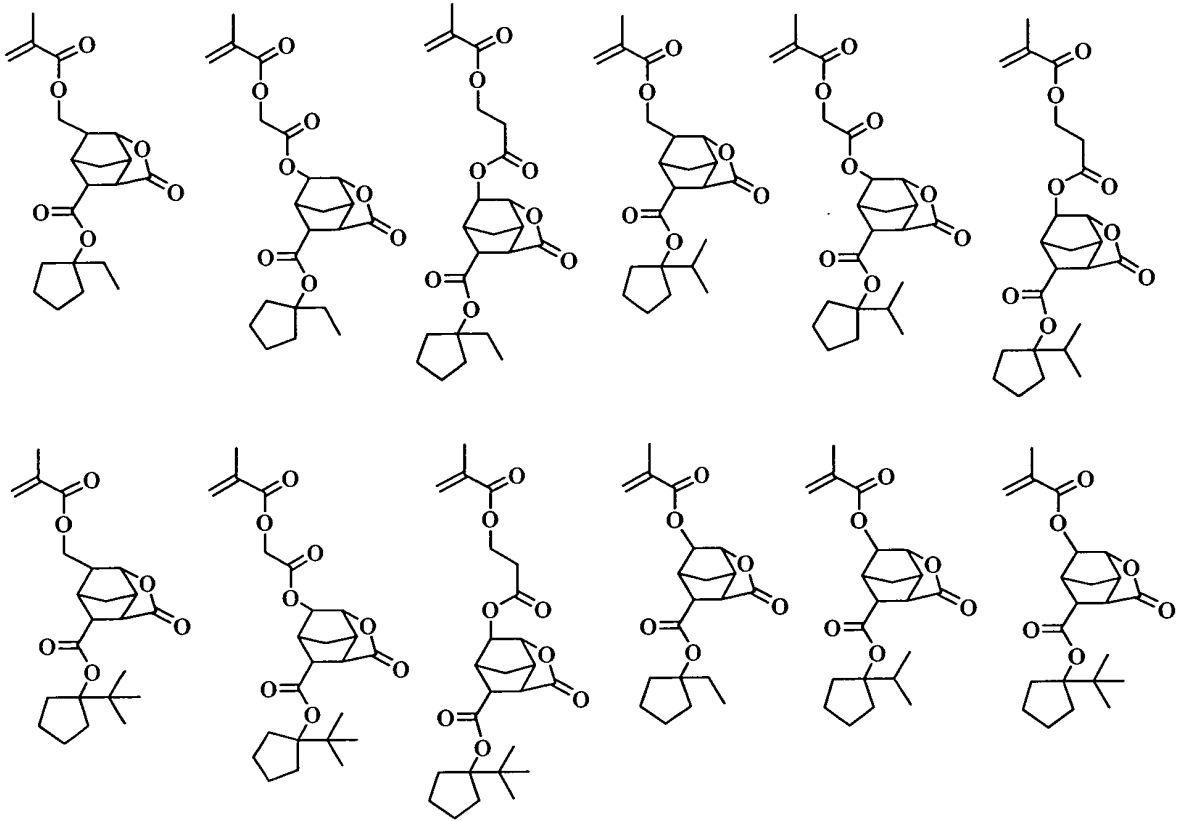
【0079】



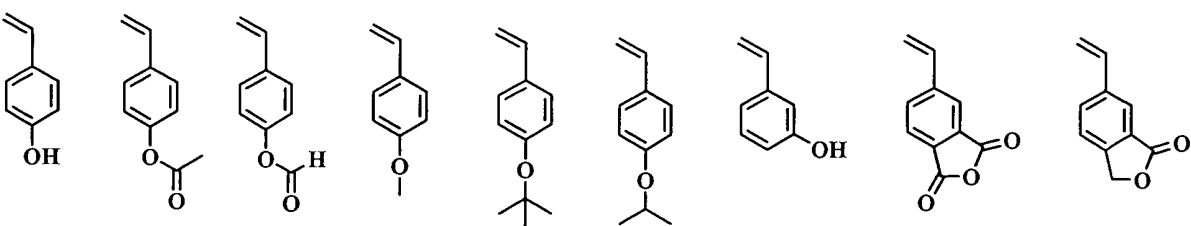
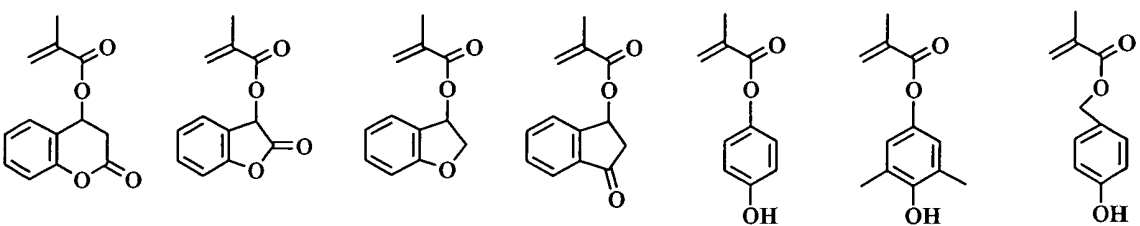
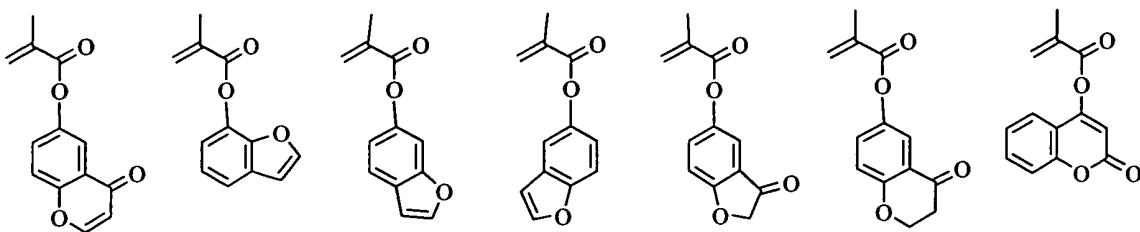
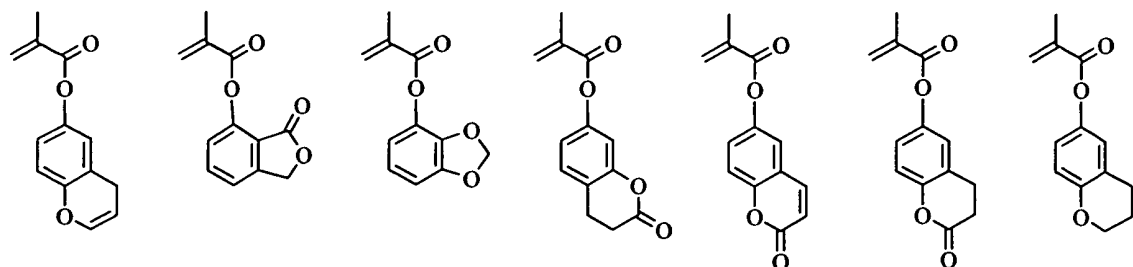
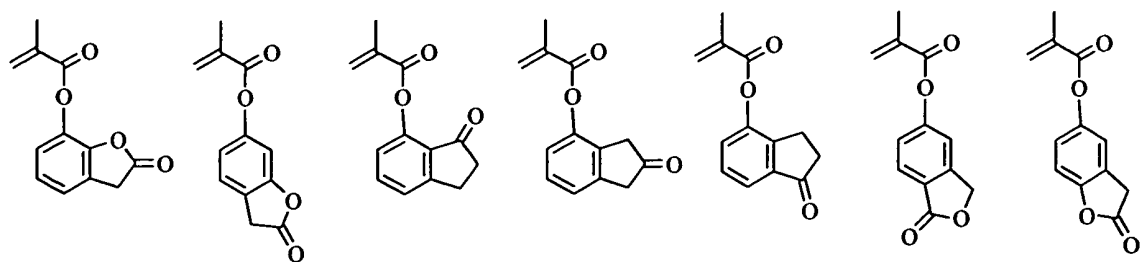
【0080】



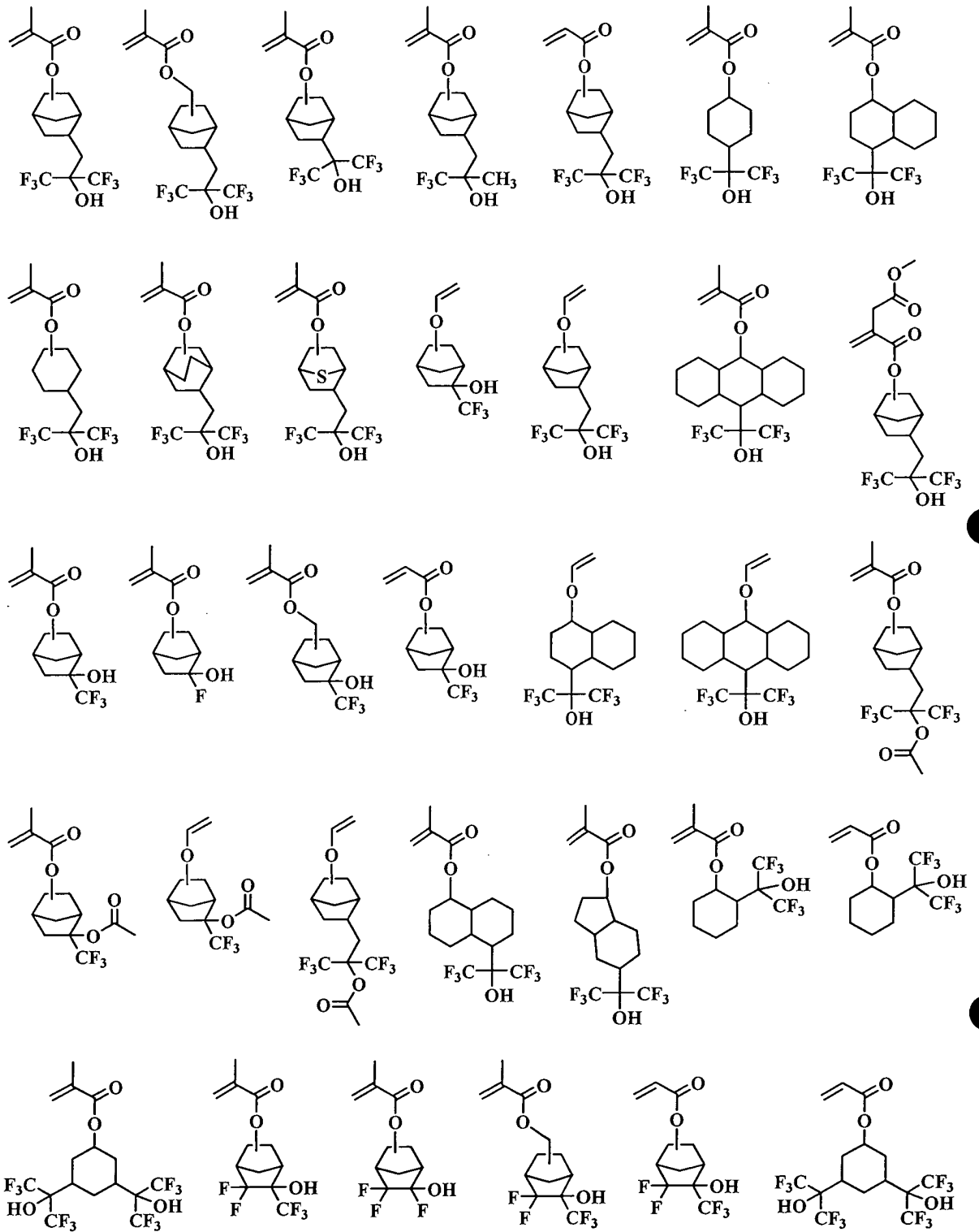
【0081】



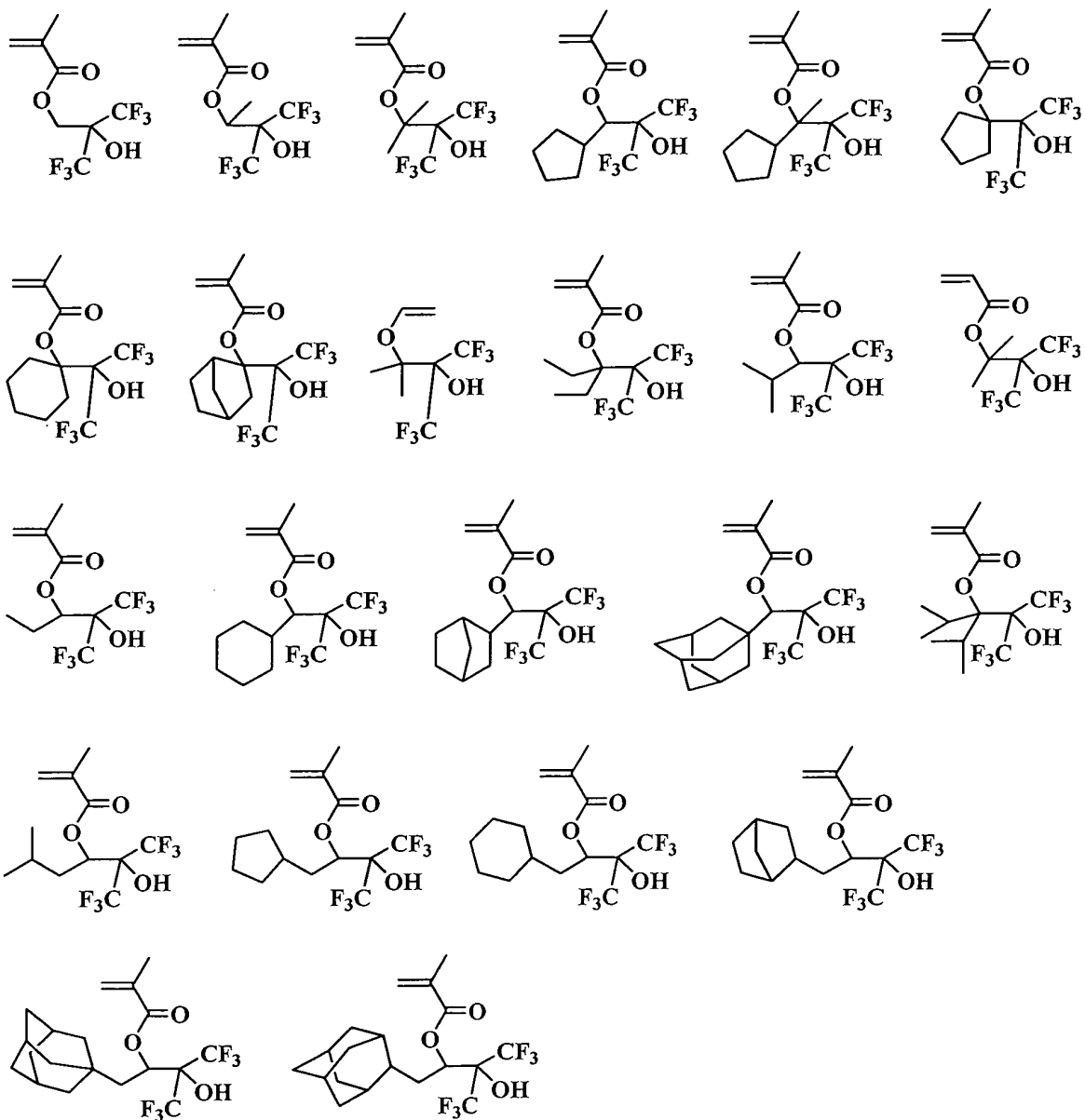
【0082】



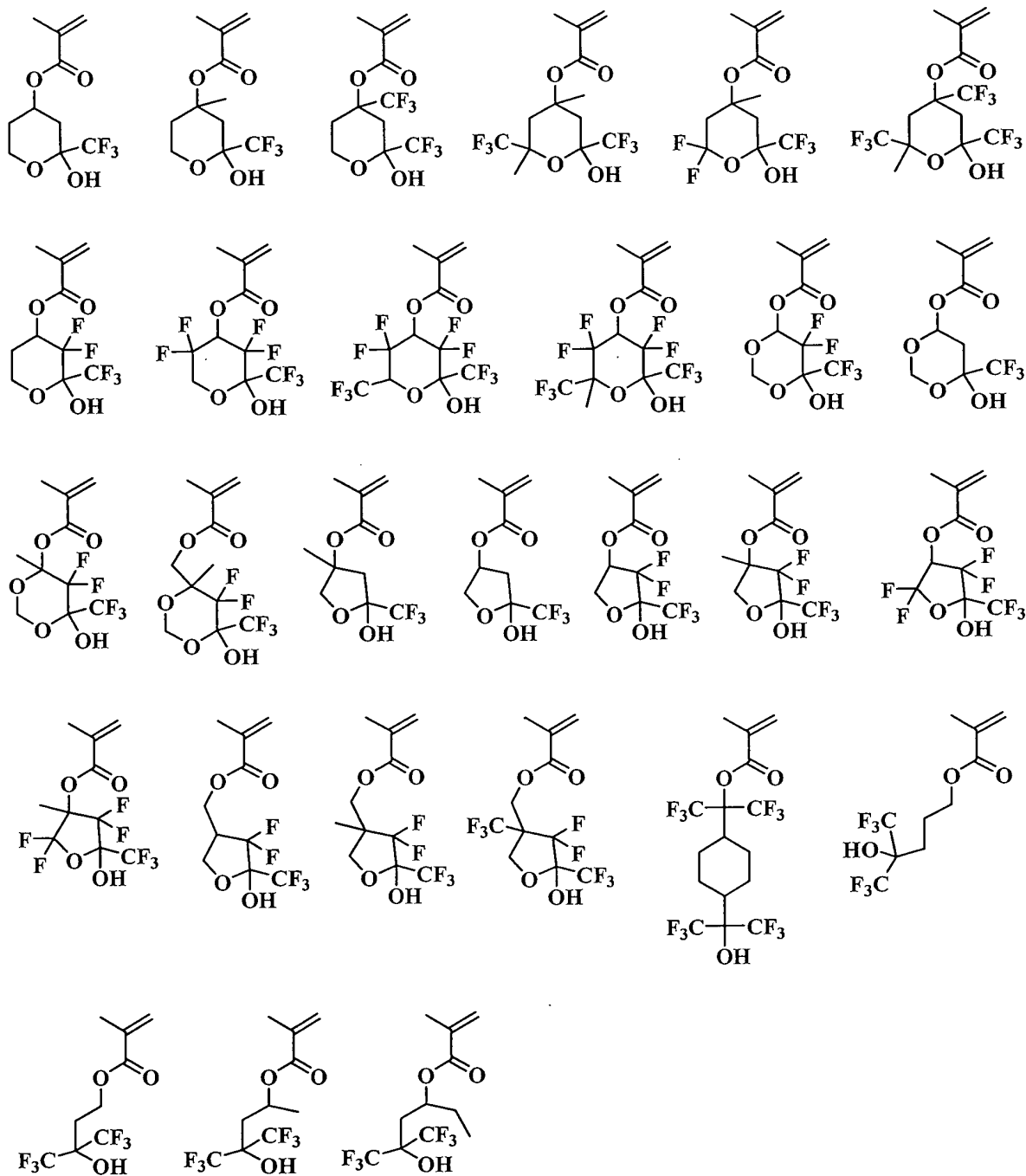
【0083】



【0084】



【0085】



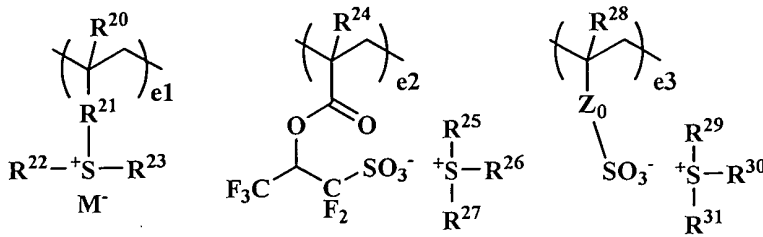
【0086】

本發明之特徵在於：將包含含有具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元，尤其含有具經酸不穩定基取代之胺基的重複單元的高分子化合物、與酸發生劑、與有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，加熱處理後以高能量射線將上述光阻膜進行曝光，於加熱處理後使用有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，並獲得曝光部未溶解之負型圖案；但於此情形，酸發生劑也可以與含有具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元、尤其含有具經酸不穩定

基取代之胺基的重複單元的高分子化合物混合藉以添加，也可以在含有具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元，尤其含有具經酸不穩定基取代之胺基的重複單元的高分子化合物中利用共聚合導入含有酸發生劑之重複單元以藉此導入。

【0087】

含有共聚合之酸發生劑的重複單元，可舉例如下列通式表示之銻鹽 e1~e3，可將該等 1 種以上之銻鹽進行共聚合。



(式中， R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} 為氫原子或甲基、 R^{21} 代表單鍵、伸苯基、 $-O-R^{33}-$ ，或 $-C(=O)-Y-R^{33}-$ 。Y 為氧原子或 NH， R^{33} 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基(-CO-)、酯基(-COO-)、醚基(-O-)或羥基。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 為相同或不同之碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可含有羰基、酯基或醚基，或表示碳數 6~12 之芳基、碳數 7~20 之芳烷基或噻吩基。 Z_0 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-O-R^{32}-$ ，或 $-C(=O)-Z_1-R^{32}-$ 。 Z_1 為氧原子或 NH， R^{32} 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含羰基、酯基、醚基或羥基。 M 表示非親核性相對離子。滿足 $0 \leq e1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e1 + e2 + e3 \leq 0.3$ 之範圍。)

【0088】

上述重複單元 a1、a2 滿足： $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 \leq 1.0$ 。在此，若令 $a1 + a2 = a$ ，重複單元 a、b、c、d、e1、e2、e3 中，重複單元之比率滿足 $0 < a \leq 1.0$ 、 $0 \leq b < 1.0$ 、 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 \leq d < 1.0$ 、 $0 \leq e1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e1 + e2 + e3 \leq 0.3$ ，較佳為 $0.01 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a + b + c \leq 1.0$ 、

$0 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e_1 \leq 0.15$ 、 $0 \leq e_2 \leq 0.15$ 、 $0 \leq e_3 \leq 0.15$ 之範圍。又， $a + b + c + d + e_1 + e_2 + e_3 = 1$ 。

於此情形，當併用具重複單元 a 之高分子化合物、以及不具重複單元 a 而具重複單元 b 及/或 c 之高分子化合物時，後者之高分子化合物之比率滿足 $a = 0$ 、 $0 \leq b < 1.0$ 、 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq e_2 \leq 1.0$ 、 $0 \leq e_3 \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq b + c \leq 1.0$ 較佳。又， $b + c + d + e_1 + e_2 + e_3 = 1$ 。

【0089】

成為本發明之圖案形成方法可使用之光阻組成物之基礎樹脂的高分子化合物，利用使用四氫呋喃當作溶劑之凝膠滲透層析(GPC)所得到之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1,000~500,000 較佳，尤佳為 2,000~30,000。重量平均分子量若過小，有機溶劑顯影時容易發生膜變薄，若過大，對於有機溶劑之溶解性會降低，於圖案形成後容易發生拖尾(tailing)現象。

【0090】

再者，於成為本發明之圖案形成方法可使用之光阻組成物之基礎樹脂的高分子化合物，由於分子量分布(Mw/Mn)寬廣時會存在低分子量或高分子量聚合物，所以在曝光後會在圖案上觀察到異物，或是有圖案形狀惡化之虞。是以，隨著圖案規格微細化，如此的分子量、分子量分布之影響容易變大，所以為了獲得適於微細圖案尺寸使用的光阻組成物，使用之多成分共聚物之分子量分布為 1.0~2.0，尤其 1.0~1.5 之窄分散為較佳。

【0091】

又，也可將組成比率或分子量分布或分子量不同的 2 種以上聚合物混合，或與不含具有與酸不穩定基鍵結之氮原子之重複單元的聚合物混合。

【0092】

合成該等高分子化合物時，有一種方法為：將用於獲得重複單元 a、b、c、d、e₁、e₂、e₃ 之具不飽和鍵之單體在有機溶劑中，添加自由基起始劑並進行加熱聚合之方法，可藉此獲得高分子化

合物。聚合時使用之有機溶劑，可列舉：甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑，可列舉 2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等，較佳為能於 50~80°C 加熱並聚合。反應時間為 2~100 小時，較佳為 5~20 小時。酸不穩定基可以直接使用已導入於單體者，也可利用酸觸媒將酸不穩定基先脫離之後再進行保護化或部分保護化。

【0093】

上述正型光阻組成物，如上述，係塗佈在基板上形成光阻膜，並且於加熱處理後對於該光阻膜所用的部分照射高能量射線並曝光，加熱處理後使用有機溶劑之顯影液使上述光阻膜之未曝光部分溶解，將曝光部分以膜的形式保留，並形成孔洞或溝槽等負調之光阻圖案。

【0094】

本發明之圖案形成方法可使用之光阻組成物，可含有有機溶劑、對於高能量射線感應而產生酸之化合物(酸發生劑)，及視需要含有溶解控制劑、鹼性化合物、界面活性劑、乙炔醇類、其他成分 1 種或 2 種以上。

【0095】

本發明之圖案形成方法可使用之光阻組成物，為了當作化學增幅正型光阻組成物的功能，也可含有酸發生劑，例如：可含有對於活性光線或放射線感應而產生酸的化合物(光酸發生劑)。於此情形，光酸發生劑之摻含量相對於基礎樹脂 100 質量份定為 0.5~30 質量份，尤其 1~20 質量份較佳。光酸發生劑之成分，只要是由於高能量射線照射產生酸之化合物均無妨。理想的光酸發生劑，有：銻鹽、銨鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、脞-O-磺醯酯型酸發生劑等。該等可以單獨使用或混合使用 2 種以上。

【0096】

酸發生劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之段落[0122]~[0142]。將選自於重複單元 e1、e2、e3 之聚合性酸發生

劑共聚合時，不一定要添加酸發生劑。

【0097】

有機溶劑之具體例，可舉例如：日本特開 2008-111103 號公報之段落[0144]~[0145]記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、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、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯等酯類、 γ -丁內酯等內酯類及其混合溶劑。

【0098】

鹼性化合物，可舉例如：日本特開 2008-111103 號公報之段落[0146]~[0164]記載之一級、二級、三級胺化合物，尤其具羥基、醚基、酯基、內酯環、氰基、磺酸酯基之胺化合物或專利第 3790649 號公報記載之具胺甲酸酯基之化合物。

【0099】

又，日本特開 2008-158339 號公報記載之 α 位未經氟化之磺酸、及羧酸之銻鹽、銻鹽、銻鹽等鎘鹽也可當作淬滅劑使用。 α 位經氟化之磺酸、醯亞胺酸、甲基化物(methide)酸對於將羧酸酯之酸不穩定基脫保護為必要，但是藉由與 α 位未經氟化之鎘鹽進行鹽交換，可以釋出 α 位未經氟化之磺酸、及羧酸。 α 位未經氟化之磺酸、及羧酸由於不會發生脫保護反應，故功能為當作淬滅劑。尤其， α 位未經氟化之磺酸、及羧酸之銻鹽、銻鹽由於有光分解性，所以在光強度強之部分的淬滅能力降低，且同時 α 位經氟化之磺酸、醯亞胺酸、甲基化物(methide)酸之濃度增加。藉此，曝光部分之對比度提高。利用有機溶劑形成負調時，若曝光部之對比度提高則負圖案之矩形性會提高。 α 位未經氟化之磺酸、及羧酸之銻鹽、銻鹽、銻鹽等鎘鹽，抑制 α 位經氟化之磺酸、醯亞胺酸、甲基化物(methide)酸之擴散的效果高。其原因為：由於交換後之鎘鹽

之分子量大，因此不易移動。以負顯影形成孔洞圖案時，由於酸之發生區域非常多，所以控制酸從曝光部分往未曝光部分擴散非常重要。所以，添加 α 位未氟化之磺酸、及羧酸之銹鹽、銹鹽、銹鹽等銹鹽，或由於酸產生胺化合物之胺甲酸酯化合物，從控制酸擴散之觀點為重要。

【0100】

界面活性劑可使用日本特開 2008-111103 號公報之段落 [0165]~[0166]、溶解控制劑可使用日本特開 2008-122932 號公報之段落 [0155]~[0178]、乙炔醇類可使用段落 [0179]~[0182] 記載者。

【0101】

本發明之光阻組成物中，也可添加日本特開 2000-330270 號公報之鹼增殖劑。藉由將本發明之由於酸產生胺基之重複單元進行脫保護，會從鹼增殖劑產生胺化合物，抑制酸擴散的效果更為提高。

【0102】

為了提高旋塗後之光阻表面之撥水性，也可添加高分子化合物。該撥水性提升劑，可用在未使用面塗的浸潤式微影。如此的撥水性提升劑具有特定結構之 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基，例示於日本特開 2007-297590 號公報、日本特開 2008-111103 號公報、日本特開 2008-122932 號公報。添加於光阻組成物之撥水性提升劑，必需溶於顯影液之有機溶劑。前述具特定之 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的撥水性提升劑，對於顯影液之溶解性良好。撥水性提升劑為將胺基或胺鹽當作重複單元並共聚合成的高分子化合物時，防止 PEB 中之酸蒸發並防止顯影後之孔洞圖案之開口不良的效果高。撥水性提升劑之添加量，相對於基礎樹脂 100 質量份為 0.1~20 質量份，較佳為 0.5~10 質量份。

【0103】

又，有機溶劑之摻含量，相對於基礎樹脂 100 質量份，為 100~10,000 質量份較佳，尤佳為 300~8,000 質量份。又，鹼性化合物之摻含量，相對於基礎樹脂 100 質量份為 0.0001~30 質量份較

佳，尤佳為 0.001~20 質量份。

【0104】

本發明之圖案化方法，如圖 1。於此情形，如圖 1(A)所示，在本發明中，係在基板 10 上所形成之被加工基板 20 直接或隔著中間插入層 30 而將負型光阻組成物塗佈在基板上，並形成光阻膜 40。光阻膜之厚度較佳為 10~1,000nm，尤佳為 20~500nm。該光阻膜係於曝光前進行加熱(預烘)，條件較佳為於 60~180°C、尤其於 70~150°C 進行 10~300 秒，尤其進行 15~200 秒較佳。

又，基板 10 一般使用矽基板。被加工基板 20，可列舉 SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、α-Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、低介電膜及其蝕刻阻擋膜。中間插入層 30，可舉例如：SiO₂、SiN、SiON、p-Si 等硬遮罩、碳膜製得之下層膜與含矽之中間膜、有機抗反射膜等。

【0105】

其次，如圖 1(B)所示進行曝光 50。在此，曝光可列舉波長 140~250nm 之高能量射線、波長 13.5nm 之 EUV，但其中最佳為使用利用 ArF 準分子雷射於 193nm 進行曝光。曝光可為大氣中或氬氣流中之乾式氣體氛圍，也可為水中之浸潤式曝光。ArF 浸潤式微影，係使用純水，或烷等折射率為 1 以上且在曝光波長為高透明的液體當作浸潤式溶劑。浸潤式微影，係在預烘後之光阻膜與投影透鏡之間插入純水或其他液體。藉此，可以設計 NA 為 1.0 以上之透鏡，能夠形成更微細的圖案。浸潤式微影係使 ArF 微影延用到 45nm 節點的重要技術。浸潤式曝光時，為了將光阻膜上殘留的水滴去除，可在曝光後以純水沖洗(postsoak)，為了防止來自於光阻膜之溶出物並提高膜表面之滑水性，也可在預烘後之光阻膜上形成保護膜。浸潤式微影可使用之形成光阻保護膜之材料，例如：以對水不溶且溶於鹼性顯影液之具 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物為基礎，且溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑，或該等之混合溶劑的材料為較佳。於此情形，保護膜形成用組成物可舉例如由具 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之

重複單元等的單體獲得者。保護膜必需溶解於有機溶劑之顯影液，但是由具 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之重複單元構成的高分子化合物會溶於前述有機溶劑顯影液。尤其日本特開 2008-81716 號公報、日本特開 2008-111089 號公報例示之具 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之保護膜材料對於有機溶劑顯影液之溶解性高。

【0106】

保護膜形成用組成物中摻合胺化合物或胺鹽，或使用將具胺化合物或胺鹽之重複單元予以共聚合成的高分子化合物時，可以控制從光阻膜之曝光部產生之酸擴散到未曝光部分並且防止孔洞之開口不良的效果高。添加有胺化合物之保護膜材料，可以使用日本特開 2008-3569 號公報記載的材料。胺化合物可以從就上述光阻組成物添加用之鹼性化合物詳述過者當中選用。

胺化合物之摻含量，相對於基礎樹脂 100 質量份為 0.01~10 質量份較佳，尤佳為 0.02~8 質量份。

【0107】

光阻膜形成後，可以藉由進行純水沖洗(postsoak)以萃取來自於光阻膜表面之酸發生劑等，或實施微粒之流洗，也可進行為了將曝光後殘留在膜上之水去除的沖洗(postsoak)。PEB 中，若從曝光部蒸發之酸附著在未曝光部且使得未曝光部分之表面之保護基脫保護，有時顯影後之孔洞之表面會橋接而堵塞。尤其，負顯影時在孔洞外側會受光照射而產生酸。PEB 中若孔洞外側的酸蒸發並且附著在孔洞內側，會造成孔洞不開口。為了防止酸蒸發並且防止孔洞開口不良，使用保護膜係屬有效。又，添加了胺化合物的保護膜能夠有效防止酸蒸發。另一方面，當使用添加羧基或磺基等的酸化合物，或使用以將具羧基或磺基之單體共聚合成的聚合物為基礎之保護膜時，有時會發生孔洞未開口的現象，使用如此的保護膜並不理想。

【0108】

曝光時的曝光量，宜進行曝光使得約 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳為約 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。其次，在熱板上於 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 進行 1~5 分鐘，較

佳為 80~120°C 進行 1~3 分鐘曝光後烘烤(PEB)。

【0109】

又，如圖 1(C)表示，使用有機溶劑之顯影液，依照常法以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法進行顯影 0.1~3 分鐘，較佳為 0.5~2 分鐘，藉此在基板上形成未曝光部分溶解的負圖案 40。此時之顯影液，宜使用 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮等酮類、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯等酯類、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸 2-苯基乙酯等芳香族酯類較佳。

【0110】

顯影液中可添加界面活性劑。界面活性劑，可使用在前述光阻組成物的部分已揭示者。尤其藉由添加氟系界面活性劑，能使在分配顯影液時的擴開速度提高。

【0111】

顯影結束時，進行沖洗。沖洗液宜為與顯影液混溶，並且不會使光阻膜溶解之溶劑較佳。如此的溶劑，較佳為使用碳數 3~10 之醇、碳數 8~12 之醚化合物、碳數 6~12 之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑。

【0112】

具體而言，碳數 6~12 之烷，可舉例如：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷等。碳數 6~12 之烯，可舉例如：己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、環庚烯、環辛烯等，碳數 6~12 之炔，可舉例如：己炔、庚炔、辛炔等，碳數 3~10 之醇，可舉例如：正丙醇、異

丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

碳數 8~12 之醚化合物，可舉例如從二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚選出之 1 種以上之溶劑。

使用前述溶劑以外，也可使用甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、第三丁基苯、茱等芳香族系之溶劑。

【0113】

將利用負調顯影形成孔洞圖案時，於 X、Y 方向之 2 次線圖案利用雙極照明進行曝光能使用對比度最高之光。若與雙極照明一併使用 s 偏光照明，能夠更為提高對比度。

【0114】

圖 2 顯示使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射之 NA1.3 透鏡、雙極照明、6%半階調位相偏移遮罩、於 s 偏光之節距 90nm、線尺寸 45nm 之 X 方向線之光學影像。

圖 3 顯示使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射之 NA1.3 透鏡、雙極照明、6%半階調位相偏移遮罩、於 s 偏光之節距 90nm、線尺寸 45nm 之 Y 方向線之光學影像。顏色較深處為遮光部分、較淡處為光強的區域，白與黑之對比度差明顯，並顯示存在遮光特別強的部分。

圖 4 顯示對 Y 方向線重疊 X 方向線之光學影像而得之對比度圖像。雖然會認為 X 與 Y 之線的組合會產生格子狀之圖像，但是並非如此，光弱的黑色部分的圖案為圓形。當圓形尺寸大時，為菱形形狀，容易與相鄰圖案相連，但是圓尺寸愈小，圓形的程度會愈高，顯示存在強遮光之小圓。

【0115】

將 X、Y 方向之線以 2 次雙極照明與偏光照明的組合曝光，係形成最高對比度之光之方法，但是若進行 2 次曝光，在其之間由於遮罩更換會有產量大幅降低的缺點，故不能稱得上是實用的方法。因而有人提出以下方法：使用格子狀圖案的遮罩，於 X、Y 方向各以雙極照明進行 2 次曝光之方法(前述非專利文獻 1)。前述非專利文獻 1 中，係使用格子狀圖案之遮罩利用 X 方向之雙極照明形成 X 方向之線，並利用照光使 X 方向之線不溶化，再於其上再度塗佈光阻，利用 Y 方向之雙極照明形成 Y 方向之線，而在 X 方向之線與 Y 方向之線的間隙形成孔洞圖案。該方法中，遮罩只要有 1 片即可，但是為了要在 2 次曝光之間插入第 1 次光阻圖案之不溶化處理與第 2 次光阻之塗佈與顯影處理，會在 2 次曝光之間使晶圓離開台座，此時在位置對準誤差會是一大問題。為了使在 2 次曝光之間的對準誤差成為最小，需要使晶圓不離開曝光台座而連續進行 2 次曝光。用以使用格子狀圖案之遮罩形成 X 方向(水平方向)之線的雙極的口孔形狀，如圖 18 所示，用以形成 Y 方向(垂直方向)之線的雙極的口孔形狀，如圖 19 所示。在雙極照明之外更加上 s 偏光照明，會使對比度更為提高，故為較佳。若重疊進行使用格子狀之遮罩形成 X 方向之線與 Y 方向之線的 2 次曝光，而進行負調顯影，會形成孔洞圖案。

當使用格子狀遮罩以 1 次曝光形成孔洞圖案時，係使用圖 20 表示之口孔形狀之 4 極照明(交叉極照明)。對於其組合使用 X-Y 偏光照明或圓形偏光之 Azimuthally 偏光照明，會使對比度提高。其比起利用 X 方向與 Y 方向之 2 次雙極照明而進行的曝光，光學對比度雖有若干降低，但是有只要 1 次曝光便可完成的好處。

本發明之孔洞圖案之形成方法，當進行 2 次曝光時，係改變第 1 次曝光與第 2 次曝光的照明而進行連續曝光，所以能使對準誤差成為最小。當然，1 次的曝光會比起 2 次連續曝光的對準誤差小。

遮罩圖案，有使用：圖 5 表示之格子狀之圖案、圖 7 表示之網

點圖案、圖 9 表示之格子的粗胖度經改變的圖案、圖 11 表示之組合網點圖案與格子狀圖案的情形。

使用格子狀圖案最能提高光之對比度，但是由於光強度降低，故會有光阻感度降低的缺點。另一方面，使用網點圖案之方法，雖然光對比度降低，但是有光阻感度提高的好處。

孔洞圖案排列在水平與垂直方向時，係使用前述照明與遮罩圖案，但排列在其他角度例如 45 度之方向時，係組合排列在 45 度的圖案之遮罩與雙極照明或交叉極照明。

進行 2 次曝光時，進行組合提高 X 方向線之對比度的雙極照明與偏光照明進行曝光，及組合提高 Y 方向線之對比度之雙極照明與偏光照明之 2 次曝光。使用 1 片遮罩連續進行 2 次強調 X 方向與 Y 方向之對比度的曝光，可以利用目前市售的掃描器進行。

使用格子狀圖案之遮罩，組合 X、Y 之偏光照明與交叉極照明之方法，比起 2 次雙極照明之曝光，雖然光的對比度有一些降低，但是能以 1 次曝光形成孔洞圖案，能夠預期產量有相當的提高，能夠避免由於 2 次曝光造成的對準偏離。若使用如此的遮罩與照明，能夠以實用的成本形成半節距 40nm 級的孔洞圖案。

【0116】

圖 5 表示之配置有格子狀圖案之遮罩，在格子之交點受強力遮光，如圖 6 所示，會出現遮光性非常高的黑點。圖 6 係 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明時的節距 90nm、寬 30nm 之格子狀線圖案之光學圖像。使用如此的圖案的遮罩進行曝光，並進行伴隨正負反轉之利用有機溶劑的顯影，能形成微細的孔洞圖案。

【0117】

圖 7 表示之 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明時的配置有節距 90nm、一邊的寬度為 60nm 之正四角形之網點圖案的遮罩中的光學像對比度，如圖 8。於此情形，比起圖 6，強遮光部分的圓面積減小，比起格子狀圖案之遮罩的對比度降低，但是由於存在黑色遮光部分，故可形成孔

洞圖案。

【0118】

遮罩之形式，可舉例如二元遮罩與位相偏移遮罩。本發明之圖案形成方法，兩者均可使用，但是位相偏移遮罩由於其光之對比度較高出一些，為較佳。位相偏移遮罩之形式，可舉例如：半階調型位相偏移遮罩與 shibuya -Levenson 型位相偏移遮罩，從製作容易度或無圖案佈局上的限制的觀點，半階調位相偏移遮罩較佳。半階調之穿透率宜使用 3~15%。

【0119】

形成節距或位置隨機排列的微細孔洞圖案係有困難。密集圖案，雖可藉由對於雙極、交叉極等斜入射照明組合位相偏移遮罩與偏光的超解像技術而提高對比度，但是孤立圖案之對比度並沒有提高如此程度。

【0120】

當對於密集的重複圖案使用超解像技術時，與孤立圖案之間的疏密(接近性(proximity))偏差會成為問題。若使用強力超解像技術，雖可因應地提高密集圖案之解像力，但由於孤立圖案之解像力並未改變，因此疏密偏差會擴大。伴隨微細化在孔洞圖案的疏密偏差(bias)的增加是一嚴重的問題。為了抑制疏密偏差，一般係對於遮罩圖案之尺寸附加偏差。疏密偏差也會受光阻組成物之特性，亦即溶解對比度或酸擴散而變化，故光阻組成物之每種種類的遮罩的疏密偏差會有所變化。當要使因應光阻組成物之每種種類使用疏密偏差經改變的遮罩，會造成遮罩製作之負擔增加。而，有人提出：以超解像照明僅使密集孔洞圖案解像，並在圖案之上塗佈不溶於第 1 次的正型光阻圖案之醇溶劑之負型光阻膜，將不要的孔洞部分進行曝光、顯影使予以堵塞以製作密集圖案與孤立圖案兩者之方法(Pack and unpack; PAU 法)(Proc. SPIE Vol. 5753 p171 (2005))。該方法之問題在於：例如第 1 次曝光與第 2 次曝光的位置偏離，也有文獻的作者指出此點。又，第 2 次顯影未堵塞的孔洞圖案要經過 2 次顯影，因此也會有例如造成尺寸變化的問題。

【0121】

為了以正負反轉之有機溶劑顯影形成隨機節距之孔洞圖案，係使用在整面排列格子狀圖案，並只在形成孔洞之處使格子之寬度加大的遮罩。

在節距 90nm 且線寬 20nm 的格子狀圖案上，於如圖 9 所示形成有網點的部分配置十字的粗胖交叉線。顏色黑的部分為半階調的移相器部分。在孤立性之位置範圍配置粗胖的線(圖 9 中的寬度為 40nm)、於密集部分配置寬度 30nm 的線。因為孤立圖案比起密集圖案的光強度較弱，故使用粗胖的線。由於在密集圖案的端部分的光強度也會稍降低，故配置比起密集部分之中心的寬度稍寬的 32nm 的線。

圖 9 之遮罩之光學圖像之對比度影像如圖 10 所示。在黑色遮光部分利用正負反轉形成了孔洞。雖在應形成孔洞的位置以外也觀察到黑點，但由於黑點的尺寸小，故實際上幾乎不會轉印。藉由將不必要的部分的格子線的寬度縮窄等進一步最適化，可以防止不必要的孔洞的轉印。

【0122】

也可使用在整面同樣排列格子狀之圖案，僅在形成孔洞之位置配置粗胖網點的遮罩。於節距 90nm、線寬 15nm 之格子狀圖案上，如圖 11 所示在欲形成網點之部分配置粗胖網點。顏色黑的部分為半階調之移相器部分。在孤立性的位置範圍配置大的網點(圖 11 中的一邊為 90nm)、在密集部分配置一邊為 55nm 之四角狀之網點。網點形狀可為正四角形，也可為長方形、菱形、5 角形、6 角形、7 角形、8 角形以上之多角形、圓形。圖 11 之遮罩中，光學圖像之對比度影像，如圖 12 所示。比起圖 10，存在大致同等的黑色遮光部分，顯示由於正負反轉形成了孔洞。

【0123】

使用如圖 13 表示之未排列格子狀圖案之遮罩時，如圖 14 所示，不會出現黑色遮光部分。於此情形難以形成孔洞，或即使形成仍會由於光學圖像之對比度低，而會有遮罩尺寸之變異很明顯

地反應在孔洞尺寸之變異的結果。

【實施例】

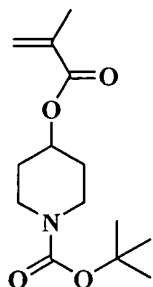
【0124】

以下顯示合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於下列實施例等。又，重量平均分子量(Mw)，係代表使用四氫呋喃當作溶劑，以 GPC 得到之聚苯乙烯換算重量平均分子量。

【0125】

[參考例]

參考例舉下列光阻聚合物 9 之製造使用之含氮單體之製造法。
 甲基丙烯酸=1-第三丁氧基羰基哌啶-4-酯之合成



於氮氣氛圍下，於 1-第三丁氧基羰基哌啶-4-醇 50g、三乙胺 26.8g、4-二甲氨基吡啶 2.9g、甲苯 200g 之混合溶液中，於冰冷下於 40°C 以下滴加甲基丙烯酸酐 40g。於室溫攪拌 4 小時後，於 20°C 以下滴加水 100g，停止反應。於通常之水系後處理後，進行減壓蒸餾，獲得甲基丙烯酸=1-第三丁氧基羰基哌啶-4-酯 48.9g(產率 90%)。

IR(D-ATR): $\nu=2953, 1721, 1699, 1638, 1429, 1366, 1327, 1294, 1274, 1239, 1168, 1030, 990, 944, 863, 815, 752\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{於 DMSO-d}_6\text{)}:\delta=6.04(1\text{H},\text{m}), 5.67(1\text{H},\text{m}), 4.91(1\text{H},\text{m}), 3.53(2\text{H},\text{m}), 3.25(2\text{H},\text{m}), 1.87(1\text{H},\text{s}), 1.79(2\text{H},\text{m}), 1.50(1\text{H},\text{m}), 1.39(9\text{H},\text{s})\text{ppm}$ 。

又，也同樣製造其他含氮單體。

【0126】

[合成例]

就光阻使用之高分子化合物而言，將各單體組合並於四氫呋

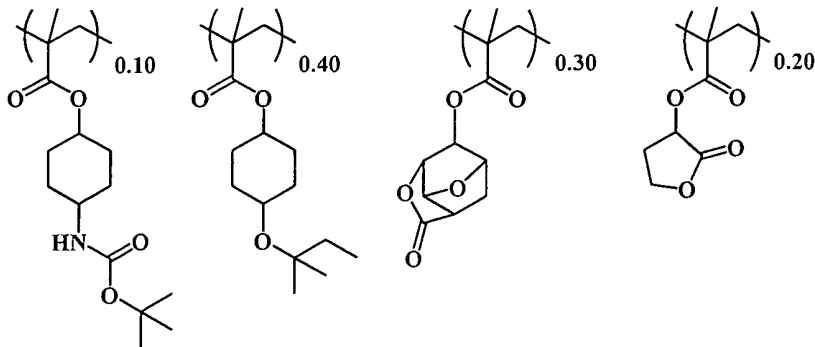
喃溶劑下進行共聚合反應，使結晶析出於甲醇，再以己烷反復洗滌後予以單離、乾燥，獲得以下所示組成之高分子化合物(聚合物 1~23、比較聚合物 1~3)。獲得之高分子化合物之組成，以 $^1\text{H-NMR}$ 確認，分子量及分散度以凝膠滲透層析確認。

【0127】

光阻聚合物 1

分子量(M_w)=8,310

分散度(M_w/M_n)=1.73



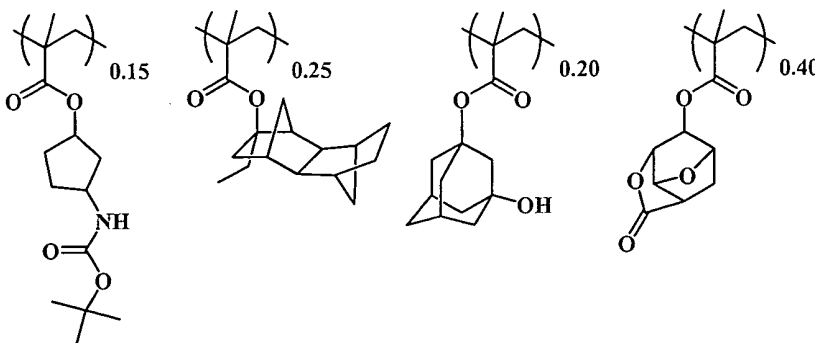
聚合物 1

【0128】

光阻聚合物 2

分子量(M_w)=8,900

分散度(M_w/M_n)=1.89



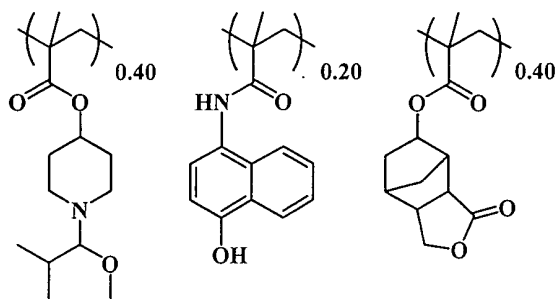
聚合物 2

【0129】

光阻聚合物 3

分子量(M_w)=8,200

分散度(M_w/M_n)=1.84



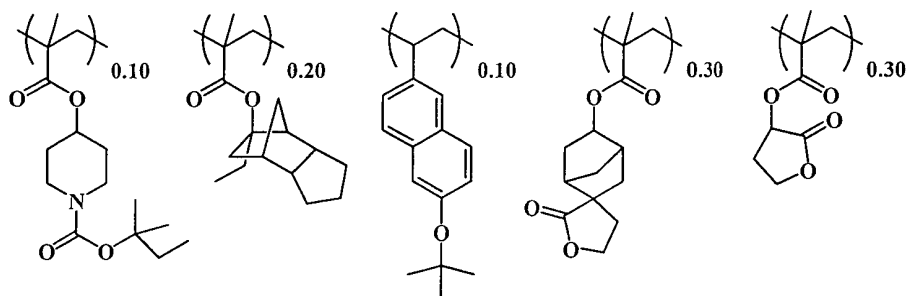
聚合物 3

【0130】

光阻聚合物 4

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.89



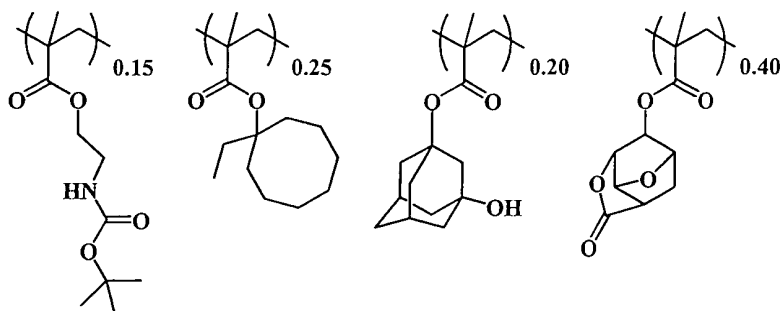
聚合物 4

【0131】

光阻聚合物 5

分子量(Mw)=6,500

分散度(Mw/Mn)=1.79



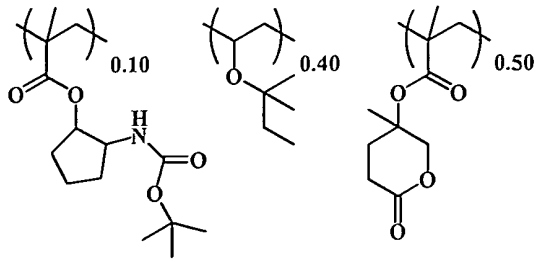
聚合物 5

【0132】

光阻聚合物 6

分子量(Mw)=8,770

分散度(Mw/Mn)=1.77



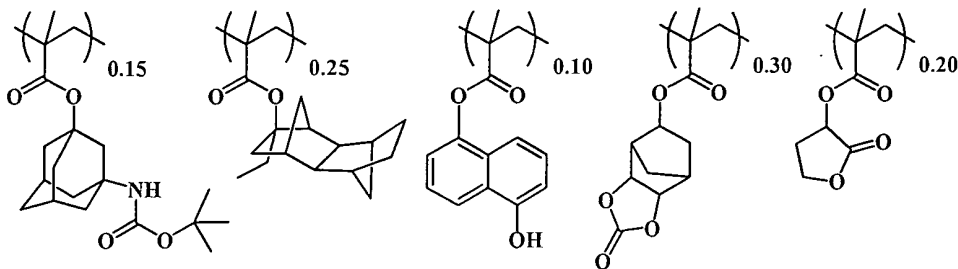
聚合物 6

【0133】

光阻聚合物 7

分子量(Mw)=8,900

分散度(Mw/Mn)=1.71



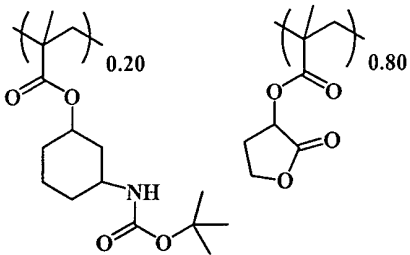
聚合物 7

【0134】

光阻聚合物 8

分子量(Mw)=9,900

分散度(Mw/Mn)=1.98



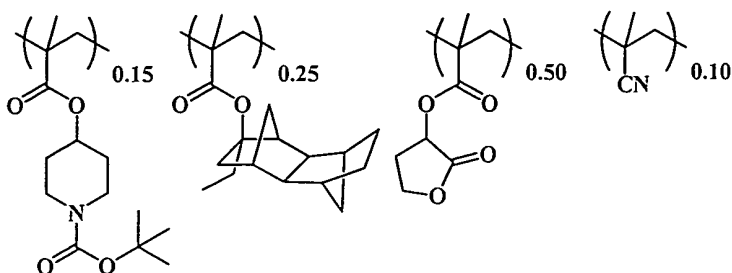
聚合物 8

【0135】

光阻聚合物 9

分子量(Mw)=8,900

分散度(Mw/Mn)=1.71



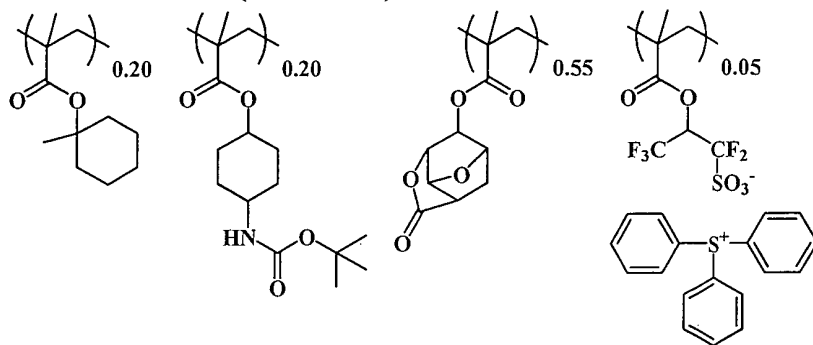
聚合物 9

【0136】

光阻聚合物 10

分子量(Mw)=8,900

分散度(Mw/Mn)=1.99



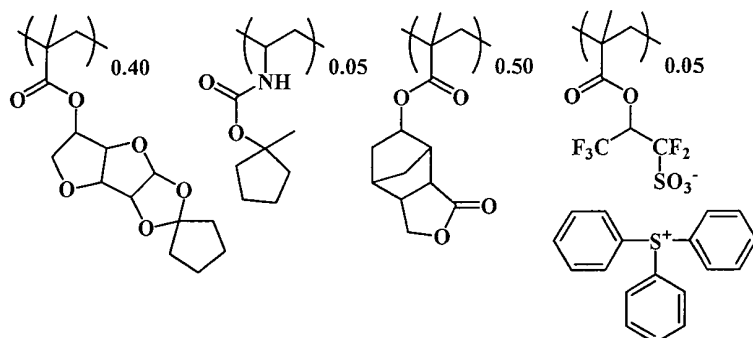
聚合物 10

【0137】

光阻聚合物 11

分子量(Mw)=8,500

分散度(Mw/Mn)=1.83



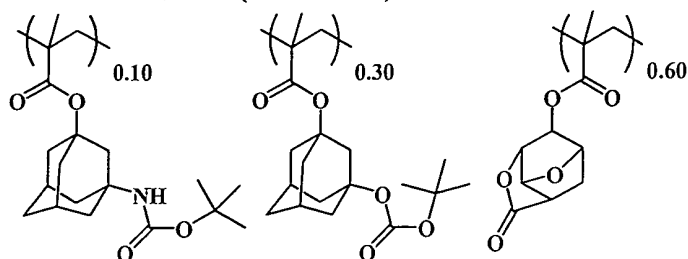
聚合物 11

【0138】

光阻聚合物 12

分子量(Mw)=8,200

分散度(Mw/Mn)=1.72



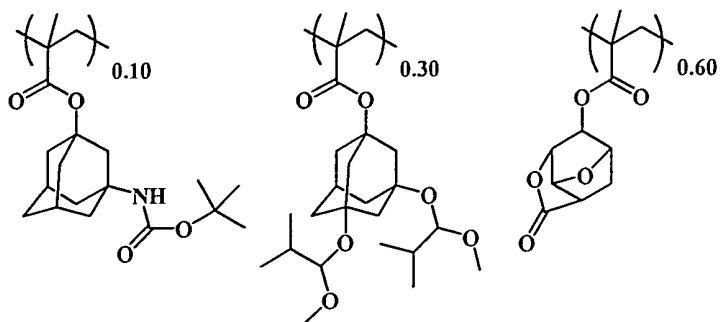
聚合物 12

【0139】

光阻聚合物 13

分子量(Mw)=8,900

分散度(Mw/Mn)=1.89



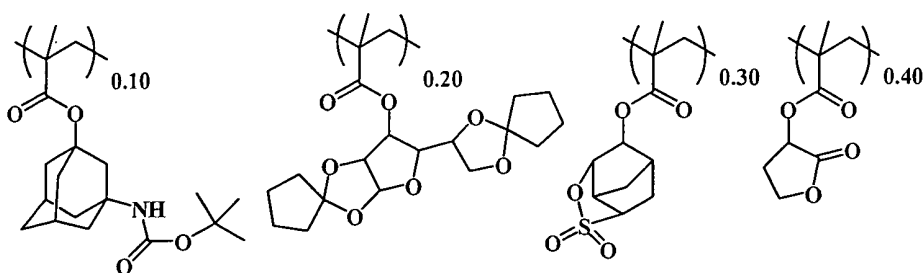
聚合物 13

【0140】

光阻聚合物 14

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.82



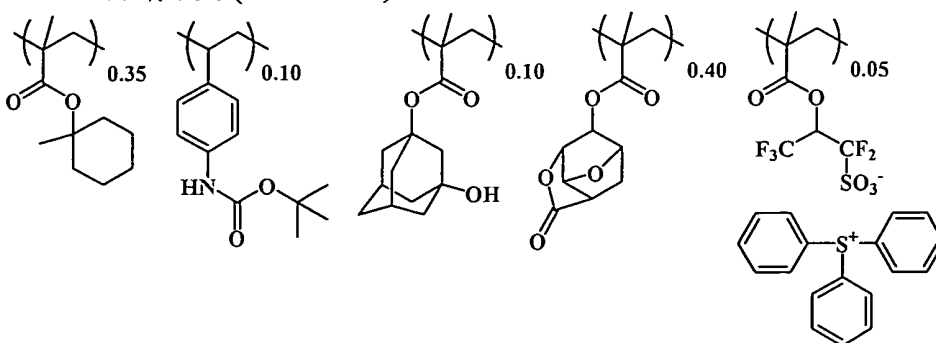
聚合物 14

【0141】

光阻聚合物 15

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.93



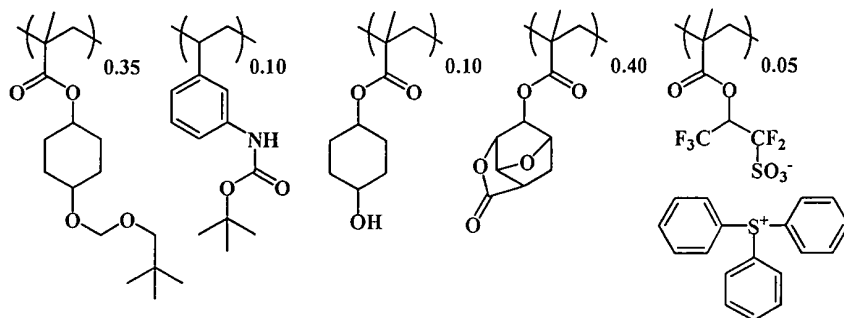
聚合物 15

【0142】

光阻聚合物 16

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.93



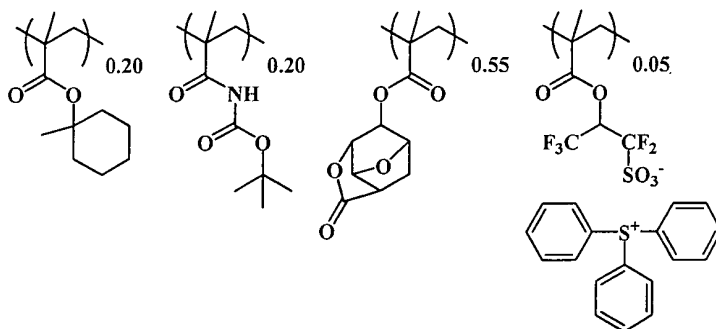
聚合物 16

【0143】

光阻聚合物 17

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.99



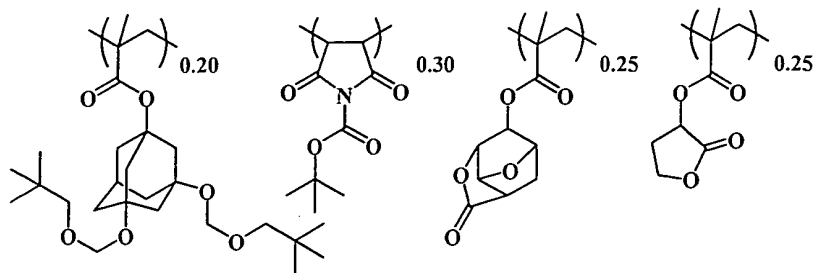
聚合物 17

【0144】

光阻聚合物 18

分子量(Mw)=6,300

分散度(Mw/Mn)=1.91



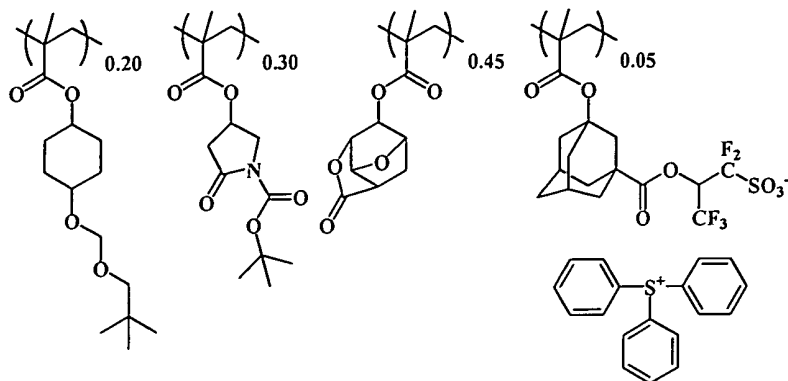
聚合物 18

【0145】

光阻聚合物 19

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.99



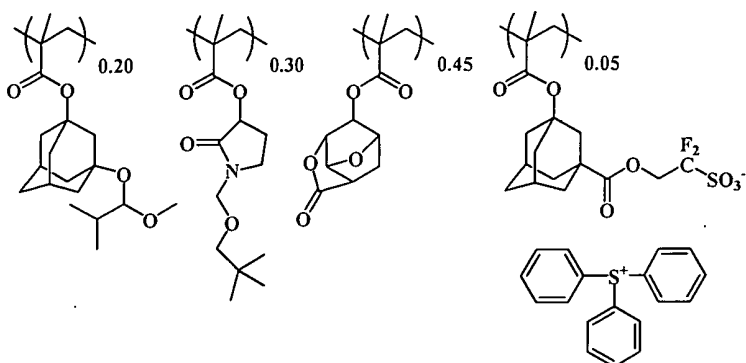
聚合物 19

【0146】

光阻聚合物 20

分子量(Mw)=8,600

分散度(Mw/Mn)=1.66



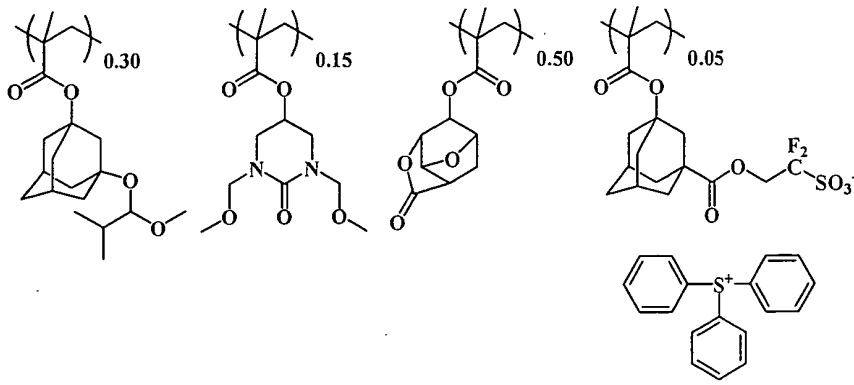
聚合物 20

【0147】

光阻聚合物 21

分子量(Mw)=8,100

分散度(Mw/Mn)=1.72



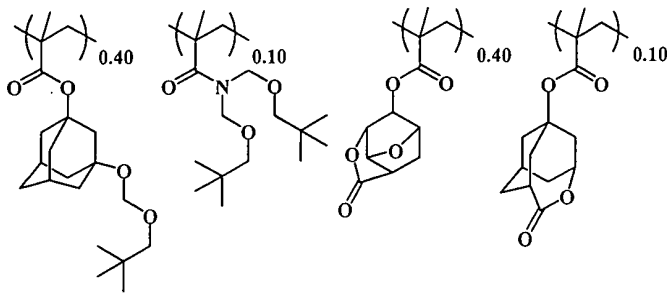
聚合物 21

【0148】

光阻聚合物 22

分子量(Mw)=8,700

分散度(Mw/Mn)=1.87



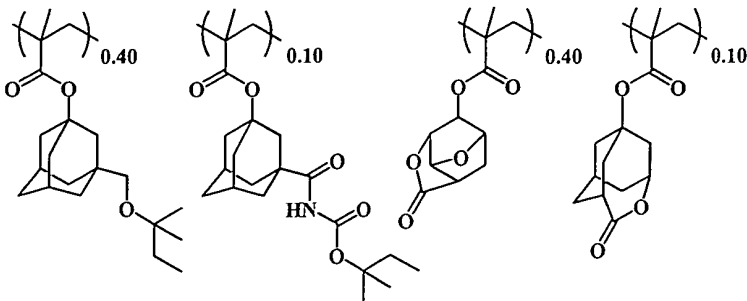
聚合物 22

【0149】

光阻聚合物 23

分子量(Mw)=8,700

分散度(Mw/Mn)=1.87



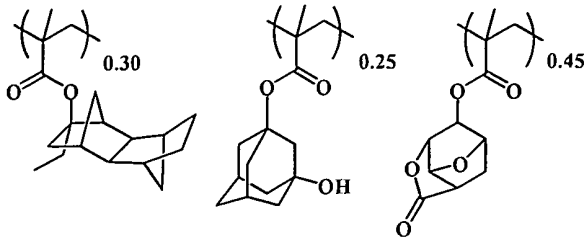
聚合物 23

【0150】

比較光阻聚合物 1

分子量(Mw)=8,100

分散度(Mw/Mn)=1.88



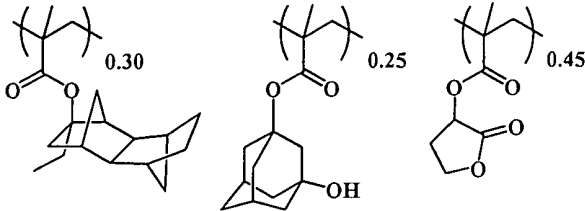
比較聚合物 1

【0151】

比較光阻聚合物 2

分子量(Mw)=7,900

分散度(Mw/Mn)=1.93



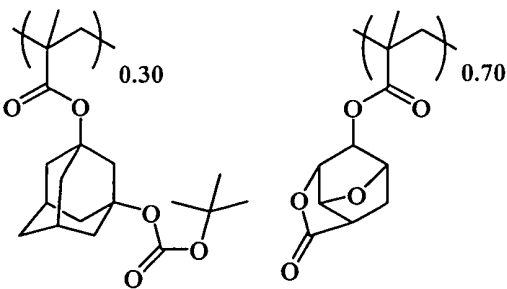
比較聚合物 2

【0152】

比較光阻聚合物 3

分子量(Mw)=8,800

分散度(Mw/Mn)=1.76

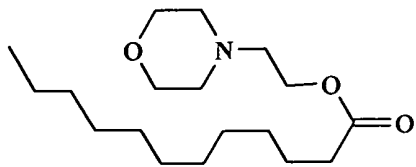


比較聚合物 3

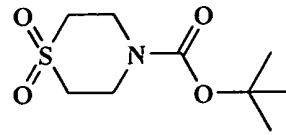
【0153】

<正型光阻組成物、鹼可溶性保護膜形成用組成物之製備>

將使用上述高分子化合物(聚合物 1~23、比較聚合物 1~3)以下列表 1 所示之組成溶解而得之溶液及使用下列保護膜聚合物 1 以下列表 2 所示組成之保護膜形成用組成物溶液，各以 0.2 μ m 的特



淬滅劑 1



淬滅劑 2

有機溶劑:PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

CyH(環己酮)

【0158】

<ArF 曝光圖案化評價(1)>

將以下列表 1 所示組成製備之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。實施例 1-16~1-26、比較例 1-4 未形成保護膜。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、交叉極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、晶圓上尺寸為節距 90nm、線寬 30nm 之圖 15 表示之布局的格子狀遮罩)，邊改變曝光量邊進行曝光，於曝光後以表 3 所示之溫度烘烤(PEB)60 秒，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之影像經反轉之孔洞圖案 50 處的尺寸，求出 3σ 之尺寸變異。結果如表 3。

【0159】

【表 1】

	聚合物 (質量份)	酸發生劑 (質量份)	鹼性化合物 (質量份)	添加劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
光阻 1	聚合物 1 (100)	PAG1 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 2	聚合物 2 (100)	PAG1 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 3	聚合物 3(50) 比較聚合物 1(50)	PAG1 (12.5)	淬滅劑 1 (1.20)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 4	聚合物 4 (100)	PAG1 (12.5)	淬滅劑 1 (1.20)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 5	聚合物 5 (100)	PAG1 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 6	聚合物 6 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 7	聚合物 7 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 8	聚合物 8 (50) 比較聚合物 1(50)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 9	聚合物 9 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 10	聚合物 10 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 11	聚合物 11 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 12	聚合物 12 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 13	聚合物 13 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 14	聚合物 13(80) 比較聚合物 1(20)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 15	聚合物 1(50) 聚合物 3(50)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 2 (0.82)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 16	聚合物 14 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 17	聚合物 15 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 18	聚合物 16 (100)	-	淬滅劑 1 (0.80)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 19	聚合物 17 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 20	聚合物 18 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 21	聚合物 19 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 22	聚合物 20 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)

光阻 23	聚合物 21 (100)	-	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 24	聚合物 22 (100)	PAG3 (9.5)	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
光阻 25	聚合物 23 (100)	PAG3 (9.5)	淬滅劑 1 (1.10)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較光阻 1	比較聚合物 1 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.50)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較光阻 2	比較聚合物 2 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.50)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較光阻 3	比較聚合物 3 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.50)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較光阻 4	比較聚合物 3 (100)	PAG2 (12.5)	淬滅劑 1 (1.50)	撥水性聚合物 1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)

【0160】

【表 2】

	聚合物 (質量份)	添加劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
TC-1	保護膜聚合物 1 (100)	三正辛胺 (0.5)	二異戊醚(2,700) 2-甲基-1-丁醇(270)

【0161】

【表 3】

	光阻	保護膜	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	孔洞尺寸變異 3σ(nm)
實施例 1-1	光阻 1	TC-1	95	45	2.5
實施例 1-2	光阻 2	TC-1	95	50	2.3
實施例 1-3	光阻 3	TC-1	95	52	2.2
實施例 1-4	光阻 4	TC-1	100	50	2.1
實施例 1-5	光阻 5	TC-1	90	55	2.5
實施例 1-6	光阻 6	TC-1	95	42	2.8
實施例 1-7	光阻 7	TC-1	105	58	2.6
實施例 1-8	光阻 8	TC-1	110	55	3.1
實施例 1-9	光阻 9	TC-1	105	44	2.8
實施例 1-10	光阻 10	TC-1	100	40	2.8
實施例 1-11	光阻 11	TC-1	105	46	2.8
實施例 1-12	光阻 12	TC-1	105	42	2.7
實施例 1-13	光阻 13	TC-1	100	40	2.6
實施例 1-14	光阻 14	TC-1	95	42	2.8
實施例 1-15	光阻 15	TC-1	95	42	2.6
實施例 1-16	光阻 14	-	95	43	3.0
實施例 1-17	光阻 15	-	95	43	2.9
實施例 1-18	光阻 16	-	95	36	3.1

實施例 1-19	光阻 17	-	95	45	2.8
實施例 1-20	光阻 18	-	95	39	3.3
實施例 1-21	光阻 19	-	95	44	2.7
實施例 1-22	光阻 20	-	100	42	3.0
實施例 1-23	光阻 21	-	90	44	2.8
實施例 1-24	光阻 22	-	90	33	2.6
實施例 1-25	光阻 23	-	90	33	2.5
實施例 1-26	光阻 24	-	90	31	2.1
實施例 1-27	光阻 25	-	95	33	2.4
比較例 1-1	比較光阻 1	TC-1	110	50	5.8
比較例 1-2	比較光阻 2	TC-1	105	56	5.2
比較例 1-3	比較光阻 3	TC-1	110	44	3.8
比較例 1-4	比較光阻 4	-	110	44	5.1

【0162】

<ArF 曝光圖案化評價(2)>

將表 4 之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、交叉極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、晶圓上尺寸為節距 90nm 且線寬 15nm 之圖 16 表示之佈局之格子狀之上配置有網點之圖案之遮罩)，邊改變曝光量與聚焦位置邊進行曝光，於曝光後，以表 4 所示溫度進行 60 秒烘烤(PEB)，並從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後進行旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之影像經反轉的孔洞圖案的尺寸，並求取成為 40nm±5nm 的聚焦餘裕(DoF)。測定相同曝光量、相同焦距(focus shot)內 50 處的孔洞的尺寸，求取 3 σ 之尺寸變異。結果如表 4。

【0163】

【表 4】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	孔洞尺寸變異 3σ(nm)
實施例 2-1	光阻 1	95	62	120	2.0
實施例 2-2	光阻 2	95	68	130	2.1
比較例 2-1	比較光阻 1	110	66	40	4.6
比較例 2-2	比較光阻 2	105	68	30	5.0
比較例 2-3	比較光阻 3	110	66	90	3.7

【0164】

<ArF 曝光圖案化評價(3)>

將表 5 所示之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製，NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、交叉極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、晶圓上尺寸為節距 90nm 之圖 17 表示之佈局的格子狀之上配置有粗胖格子的圖案的遮罩)邊改變曝光量邊進行曝光，於曝光後以表 5 所示之溫度烘烤(PEB)60 秒，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之像經反轉之孔洞圖案之遮罩上在 A 位置與 B 位置之孔洞尺寸。結果如表 5。

【0165】

【表 5】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	A 位置孔洞尺寸 (nm)	B 位置孔洞尺寸 (nm)
實施例 3-1	光阻 1	95	62	40	41
實施例 3-2	光阻 2	95	66	39	40
比較例 3-1	比較光阻 1	110	66	25	51
比較例 3-2	比較光阻 2	105	69	22	50
比較例 3-3	比較光阻 3	110	65	30	46

【0166】

<ArF 曝光圖案化評價(4)>

將表 6 所示之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、雙極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、晶圓上尺寸為節距 90nm、線寬 15nm 之圖 16 表示之佈局之格子狀之上配置有網點之圖案之遮罩)邊改變曝光量邊於相同位置進行 X 雙極與 Y 雙極之 2 次連續曝光，於曝光後，以表 6 所示溫度烘烤(PEB)60 秒，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之影像經反轉之孔洞圖案之尺寸，求取成為 40nm±5nm 之聚焦餘裕(DoF)。測定相同曝光量、相同焦距內 50 處的孔洞的尺寸，並求取 3 σ 之尺寸變異。結果如表 6。

【0167】

【表 6】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	孔洞尺寸變異 3 σ (nm)
實施例 4-1	光阻 1	95	22	140	1.8
實施例 4-2	光阻 2	95	24	140	1.9
比較例 4-1	比較光阻 1	110	33	30	3.6
比較例 4-2	比較光阻 2	105	35	20	3.0
比較例 4-3	比較光阻 3	110	38	80	2.9

【0168】

<ArF 曝光圖案化評價(5)>

將表 7 所示之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、交叉極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、配置有晶圓上尺寸為節距 90nm、寬 55nm 之圖 7 表示之網點之圖案之遮罩)，邊改變曝光量邊進行曝光，於曝光後，於表 7 所示溫度進行 60 秒烘烤(PEB)，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之影像經反轉之孔洞圖案之尺寸。求取成為 40nm \pm 5nm 之聚焦餘裕(DoF)。測定相同曝光量、相同焦距內 50 處的孔洞的尺寸，並求取 3 σ 之尺寸變異。結果如表 7。

【0169】

【表 7】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	孔洞尺寸變異 3 σ (nm)
實施例 5-1	光阻 1	95	48	100	2.9
實施例 5-2	光阻 2	95	52	95	2.9
比較例 5-1	比較光阻 1	110	59	15	5.6
比較例 5-2	比較光阻 2	105	62	10	5.0
比較例 5-3	比較光阻 3	110	65	60	4.9

【0170】

<ArF 曝光圖案化評價(6)>

將表 8 所示之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、雙極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、配置有晶圓上尺寸為節距 90nm、寬 55nm 之圖 7 表示之網點的圖案的遮罩)，邊改變曝光量邊將相同位置進行 X 雙極與 Y 雙極之 2 次連續曝光，曝光後以表 8 所示溫度烘烤 60(PEB)秒，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出乙酸丁酯 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之影像經反轉之孔洞圖案之尺寸。求取成為 40nm \pm 5nm 之聚焦餘裕(DoF)。測定相同曝光量、相同焦距內 50 處的孔洞的尺寸，並求取 3 σ 之尺寸變異。結果如表 8。

【0171】

【表 8】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	孔洞尺寸變異 3σ(nm)
實施例 6-1	光阻 1	95	21	105	2.0
實施例 6-2	光阻 2	95	23	100	2.0
比較例 6-1	比較光阻 1	110	28	20	3.4
比較例 6-2	比較光阻 2	105	30	15	2.9
比較例 6-3	比較光阻 3	110	31	70	2.8

【0172】

<ArF 曝光圖案化評價(7)>

將表 9 所示之光阻組成物，旋轉塗佈於已在矽晶圓成膜信越化學工業(股)製旋塗式(spin-on)碳膜 ODL-50(碳之含量為 80 質量%)200nm，並在其上成膜含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為 43 質量%)35nm 膜厚而得的三層處理用之基板上，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，使光阻膜之厚度為 100nm。在其上旋塗表 2 所示之保護膜形成用組成物 TC-1，於 90°C 烘烤 60 秒，使保護膜之厚度為 50nm。

將其使用 ArF 準分子雷射浸潤式掃描器(Nikon(股)製、NSR-610C、NA1.30、 σ 0.98/0.78、雙極開口 20 度、Azimuthally 偏光照明、6%半階調位相偏移遮罩、配置有晶圓上尺寸為節距 90nm、寬 55nm 之圖 7 表示之網點的圖案的遮罩)，邊改變曝光量邊將相同位置進行 X 雙極與 Y 雙極之 2 次連續曝光，曝光後以表 9 所示溫度烘烤 60(PEB)秒，從顯影噴嘴以轉速 30rpm 邊旋轉邊吐出表 9 所示之溶劑 3 秒，之後進行靜止浸置顯影 27 秒，以二異戊醚沖洗後旋轉乾燥，於 100°C 烘烤 20 秒，使沖洗溶劑蒸發。實施例 7-9 係使用添加有 200ppm 的住友 3M 公司製氟系界面活性劑之 FC-4430 的顯影液。

以日立 High technologies(股)製 TDSEM(S-9380)測定溶劑顯影之像經反轉之孔洞圖案之尺寸。求取成為 40nm±5nm 之聚焦餘裕(DoF)。測定相同曝光量、相同焦距內 50 處的孔洞的尺寸，並求取 3σ 之尺寸變異。結果如表 9。

【0173】

【表 9】

	光阻	PEB 溫度 (°C)	曝光量 (mJ/cm ²)	顯影液	DoF (nm)	孔洞尺寸 變異 3σ(nm)
實施例 7-1	光阻 1	95	22	2-庚酮	105	2.0
實施例 7-2	光阻 1	95	23	苯甲酸甲酯	110	1.9
實施例 7-3	光阻 1	95	21	苯甲酸乙酯	105	2.2
實施例 7-4	光阻 1	95	22	乙酸苯酯	100	2.1
實施例 7-5	光阻 1	95	23	乙酸苄酯	100	2.3
實施例 7-6	光阻 1	95	23	苯基乙酸甲酯	100	2.2
實施例 7-7	光阻 1	95	23	苯甲酸甲酯:乙酸丁酯 =6:4	100	2.3
實施例 7-8	光阻 1	95	23	苯甲酸甲酯:2-庚酮 =5:5	100	2.1
實施例 7-9	光阻 1	95	22	苯甲酸甲酯 (FC-4430 200ppm)	110	1.9

【0174】

又，本發明不限定於上述實施形態。上述實施形態係為例示，只要是具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想為實質上相同構成，且發揮同樣作用效果者均包含在本發明之技術範圍。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係說明本發明之圖案化方法，(A)為在基板上形成有光阻膜之狀態之剖面圖、(B)係顯示光阻膜經曝光之狀態之剖面圖、(C)顯示經有機溶劑顯影之狀態之剖面圖。

圖 2 顯示使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射以 NA1.3 透鏡、雙極照明、6%半階調位相偏移遮罩、s 偏光的節距 90nm、線尺寸 45nm 之 X 方向線之光學圖像。

圖 3 顯示其 Y 方向線之光學圖像。

圖 4 顯示重疊圖 3 之 Y 方向線與圖 2 之 X 方向線的光學圖像而得之對比度影像。

圖 5 顯示配置有格子狀之圖案之遮罩。

圖 6 顯示 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明之節距 90nm、寬 30nm 之格子狀線圖案之光學圖像。

圖 7 顯示配置有一邊之寬為 60nm 之正四角形之網點圖案的遮罩。

圖 8 顯示使用該遮罩於 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明之節距 90nm 的光學圖像對比度。

圖 9 顯示在節距 90nm、線寬 20nm 之格子狀圖案上，欲形成網點之部分配置十字的粗胖交叉線的 6%半階調位相偏移遮罩。

圖 10 顯示使用圖 9 之遮罩，於 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明之光學圖像之對比度影像。

圖 11 顯示在節距 90nm、線寬 15nm 之格子狀圖案上，欲形成網點之部分配置粗胖網點之 6%半階調位相偏移遮罩。

圖 12 顯示使用圖 11 之遮罩，於 NA1.3 透鏡、交叉極照明、6%半階調位相偏移遮罩、Azimuthally 偏光照明之光學圖像之對比度影像。

圖 13 顯示未排列格子狀圖案僅有網點圖案之 6%半階調位相偏移遮罩。

圖 14 顯示使用圖 13 之遮罩於 NA1.3 透鏡、交叉極照明、Azimuthally 偏光照明之光學圖像之對比度影像。

圖 15 顯示 ArF 曝光圖案化評價(1)使用之格子狀遮罩。

圖 16 顯示在 ArF 曝光圖案化評價(2)、(4)所使用的格子狀之上配置有網點之圖案之遮罩。

圖 17 顯示在 ArF 曝光圖案化評價(3)所使用的格子狀之上配置有粗胖格子之圖案之遮罩。

圖 18 顯示使 X 方向之線之對比度提高的雙極照明的曝光機之瞳孔形狀。

圖 19 顯示使 Y 方向之線之對比度提高的雙極照明的曝光機之
口孔形狀。

圖 20 顯示交叉極照明之曝光機之口孔形狀。

【主要元件符號說明】

【0175】

- 10 基板
- 20 被加工基板
- 30 中間插入層
- 40 光阻膜(負圖案)
- 50 曝光

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101100828

G03F 7/038 (2006.01)

※申請日：101.1.9

※IPC 分類：

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

圖案形成方法及使用於該方法之光阻組成物

PATTERNING PROCESS AND RESIST COMPOSITION

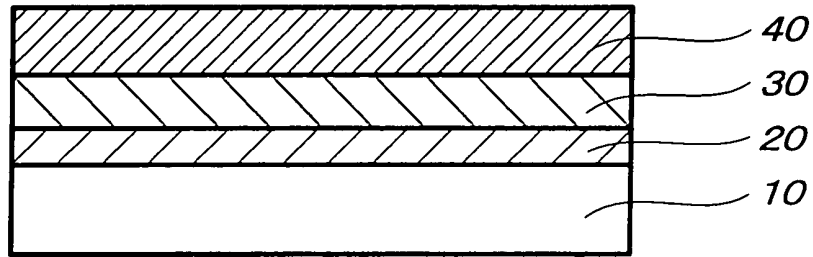
二、中文發明摘要：

本發明提供一種圖案形成方法，其係將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、酸發生劑、與有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，加熱處理後以高能量射線將上述光阻膜進行曝光，加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案。本發明之包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、與酸發生劑的光阻膜，具有以下特徵：在利用有機溶劑進行之顯影形成正負反轉的圖像時，未曝光部分之溶解性高、曝光部分之溶解性低，亦即溶解對比度高，抑制酸擴散的效果非常高。使用該光阻膜並採用網點圖案或格子狀圖案之遮罩進行曝光並進行有機溶劑顯影，可以在良好地控制尺寸的狀態形成微細的孔洞圖案。

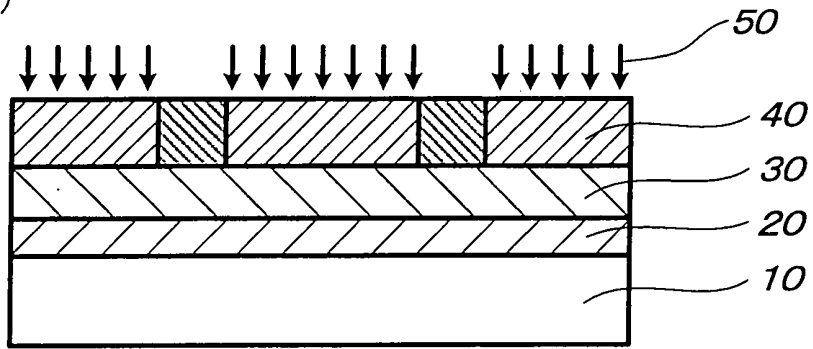
三、英文發明摘要：

A pattern is formed by applying a resist composition comprising a polymer comprising recurring units having a nitrogen atom bonded to an acid labile group, an acid generator, and an organic solvent onto a substrate, prebaking to form a resist film, exposing the resist film to high-energy radiation, baking, and developing the exposed film with an organic solvent developer to form a negative pattern wherein the unexposed region of film is dissolved and the exposed region of film is not dissolved.

(A)



(B)



(C)

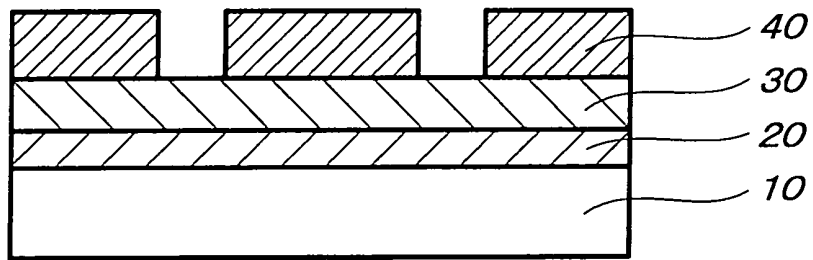


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 基板
- 20 被加工基板
- 30 中間插入層
- 40 光阻膜(負圖案)
- 50 曝光

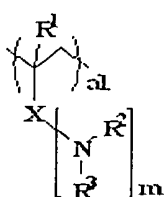
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種圖案形成方法，係包含以下步驟：

將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、酸發生劑、以及有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，進行加熱處理後以高能量射線將該光阻膜曝光，進行加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案，且該負型圖案為溝槽圖案；

且該高分子化合物含有下列通式(1)表示之重複單元 a1；



(1)

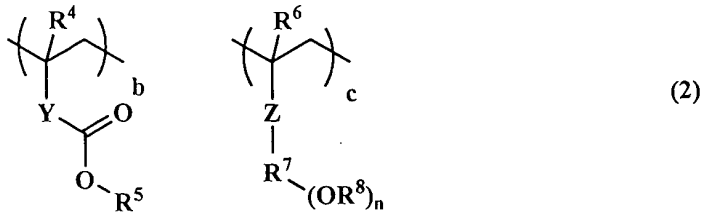
(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基， R^3 為酸不穩定基；X 為伸苯基、伸萘基、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之環狀之伸烷基，或 R^4 為伸萘基；m 為 1，a1 為 $0 < a1 \leq 1.0$ 之範圍)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之圖案形成方法，其中，該與酸不穩定基鍵結之氮原子為胺甲酸酯基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中，該高分子化合物含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元，此外，含有具有經酸不穩定基取代之羧基及/或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中，併用如下的高分子化合物：含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物，與含有具經酸不穩定基取代之羧基及/或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元的高分子化合物。

5. 如申請專利範圍第 3 項之圖案形成方法，其中，該具有經酸不穩定基取代之羧基或經酸不穩定基取代之羥基的重複單元，係以下列通式(2)表示之重複單元 b 或 c；



(式中， R^4 、 R^6 表示氫原子或甲基； R^5 、 R^8 為酸不穩定基； Y 為單鍵或 $-C(=O)-O-R^9-$ ， R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基； Z 為單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 為碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基； n 為 1 或 2， b 為 $0 \leq b < 1.0$ ， c 為 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ 之範圍)。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中，顯影液係選自於 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苜酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苜酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苜酯、苯基乙酸乙酯、乙酸 2-苯基乙酯中之 1 種以上。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中，利用高能射線所為之曝光，係波長 193nm 之 ArF 準分子雷射微影、或波長 13.5nm 之 EUV 微影。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中，係將光阻組成物塗佈於基板上而形成光阻膜，加熱處理後在光阻膜形成保護膜，之後以高能射線將該光阻膜曝光，加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使保護膜與未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案。

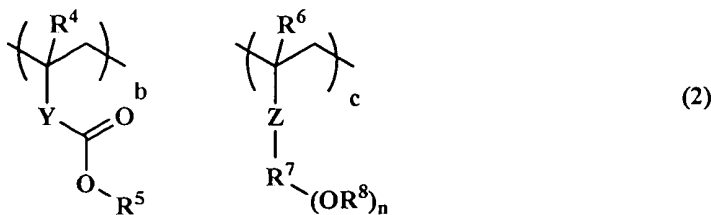
9.一種光阻組成物，係將光阻膜進行曝光後，以選自於 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁

酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苜酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苜酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苜酯、苯基乙酸乙酯、乙酸 2-苯基乙酯中之 1 種以上之顯影液進行顯影之光阻組成物，其特徵為：

包含含有下列通式(1)表示之具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元 a1 及下列通式(2)表示之重複單元 b 或 c 的高分子化合物、酸發生劑、及有機溶劑；



(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基， R^3 為酸不穩定基； X 為伸苯基、伸萘基、或 $-C(=O)-O-R^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之環狀之伸烷基，或 R^4 為伸萘基； m 為 1， $a1$ 為 $0 < a1 \leq 1.0$ 之範圍)；

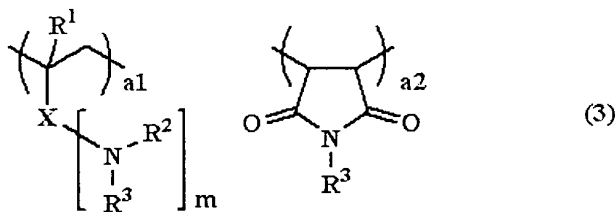


(式中， R^4 、 R^6 表示氫原子或甲基； R^5 、 R^8 為酸不穩定基； Y 為單鍵或 $-C(=O)-O-R^9-$ ， R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基； Z 為單鍵或 $-C(=O)-O-$ ， R^7 為碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基，也可具有醚基或酯基，或為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基； n 為 1 或 2， b 為 $0 \leq b < 1.0$ ， c 為 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ 之範圍)。

10.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分子化合物、酸發生劑、以及有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，進行加熱處理後以波長 193nm 之 ArF 準分子雷射並使用配置有網點之遮光圖案的遮罩將該光阻膜曝光，進行加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案，且該負型圖案係在該網點部分形成的顯影後之孔洞圖案；

且該高分子化合物含有下列通式(3)表示之重複單元 a1 及/或 a2；



(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可與 X 鍵結而形成非芳香環，環之中也可具有羰基， R^3 為酸不穩定基；X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-C(=O)-$ ，或 $-C(=O)-O-R^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基，也可具有醚基、酯基、 $-N=$ 或 $-S-$ ，或 R^4 為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基；m 為 1 或 2，a1、a2 為 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 \leq 1.0$ 之範圍)。

11.如申請專利範圍第 10 項之圖案形成方法，其中，該配置有網點之遮光圖案的遮罩係穿透率 3~15% 之半階調位相偏移遮罩。

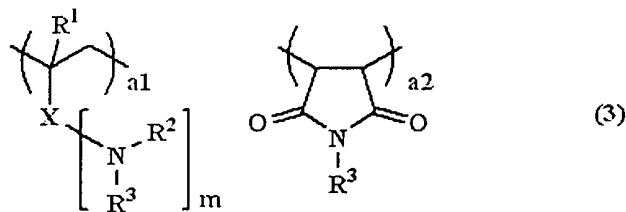
12.如申請專利範圍第 10 項之圖案形成方法，其中，係使用排列有半節距以下之線寬所成之格子狀之第 1 移相器以及在第 1 移相器上比起第 1 移相器之線寬以晶圓上之尺寸計粗 2~100nm 的網點圖案的第 2 移相器而成的位相偏移遮罩，在排列有粗的移相器處形成孔洞圖案。

13.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將包含含有具與酸不穩定基鍵結之氮原子的重複單元的高分

子化合物、酸發生劑、以及有機溶劑的光阻組成物塗佈在基板上，進行加熱處理後以波長 193nm 之 ArF 準分子雷射並使用配置有格子狀遮光圖案之遮罩將該光阻膜曝光，進行加熱處理後使用由有機溶劑製得之顯影液使未曝光部溶解，獲得曝光部未溶解之負型圖案，且該負型圖案係於該圖案之格子之交點形成的顯影後之孔洞圖案；

且該高分子化合物含有下列通式(3)表示之重複單元 a1 及/或 a2；



(式中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 為氫原子、酸不穩定基、或碳數 1~16 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可與 X 鍵結而形成非芳香環，環之中也可具有羰基， R^3 為酸不穩定基；X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-C(=O)-$ ，或 $-C(=O)-O-R^4-$ ， R^4 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或該伸烷基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基，也可具有醚基、酯基、 $-N=$ 或 $-S-$ ，或 R^4 為伸萘基或該伸萘基有 1 個氫原子脫離而得之三價之基；m 為 1 或 2， a_1 、 a_2 為 $0 \leq a_1 < 1.0$ 、 $0 \leq a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1.0$ 之範圍)。

14. 如申請專利範圍第 13 項之圖案形成方法，其中，該配置有格子狀遮光圖案之遮罩係穿透率 3~15% 之半階調位相偏移遮罩。

15. 如申請專利範圍第 13 項之圖案形成方法，其中，係使用排列有半節距以下之線寬所成之格子狀之第 1 移相器以及在第 1 移相器上比起第 1 移相器之線寬以晶圓上之尺寸計粗 2~30nm 之第 2 移相器而成的位相偏移遮罩，在排列有粗的移相器處形成孔洞圖案。

103年4月29日修正替換頁
101100828 (無劃線)

八、圖式：