



(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 I575322 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：104112426

(22) 申請日：中華民國 96 (2007) 年 12 月 24 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/039 (2006.01)****G03F7/32 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：	2006/12/25	日本	2006-347560
	2007/04/11	日本	2007-103901
	2007/04/26	日本	2007-117158
	2007/12/18	日本	2007-325915

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

(72) 發明人：椿英明 TSUBAKI, HIDEAKI (JP)；漢那慎一 KANNA, SHINICHI (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

(56) 參考文獻：

JP 2000-199953A

US 5738975

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：11 共 155 頁

(54) 名稱

圖案形成方法

PATTERN FORMING METHOD

(57) 摘要

一種圖案形成方法，其包括：(A) 使用正型光阻組成物塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；(B) 曝光此光阻薄膜；及(D) 以負型顯影劑顯影此光阻薄膜；使用在該方法中之多次顯影用正型光阻組成物；使用在該方法中的顯影劑；及使用在該方法中之負型顯影用洗液。

A pattern forming method, including: (A) coating a substrate with a positive resist composition of which solubility in a positive developer increases and solubility in a negative developer decreases upon irradiation with actinic rays or radiation, so as to form a resist film; (B) exposing the resist film; and (D) developing the resist film with a negative developer; a positive resist composition for multiple development used in the method; a developer for use in the method; and a rinsing solution for negative development used in the method.

## 發明摘要

※ 申請案號： 104112426 (由 101147423 分割)

※ 申請日： 96.12.24

※ IPC 分類： G03F 7/039 (2006.01)  
 G03F 7/32 (2006.01)  
 H01L 21/027 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法

PATTERN FORMING METHOD

## 【中文】

一種圖案形成方法，其包括：(A)使用正型光阻組成物塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；(B)曝光此光阻薄膜；及(D)以負型顯影劑顯影此光阻薄膜；使用在該方法中之多次顯影用正型光阻組成物；使用在該方法中的顯影劑；及使用在該方法中之負型顯影用洗液。

## 【英文】

A pattern forming method, including: (A) coating a substrate with a positive resist composition of which solubility in a positive developer increases and solubility in a negative developer decreases upon irradiation with actinic rays or radiation, so as to form a resist film; (B) exposing the resist film; and (D) developing the resist film with a negative developer; a positive resist composition for multiple development used in the method; a developer for use in the method; and a rinsing solution for negative development used in the method.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法

PATTERN FORMING METHOD

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於使用在製造半導體(諸如，IC)的製程中、在製造液晶用之電路板、熱感頭及其類似物中及在其它光應用之微影蝕刻製程中的圖案形成方法；使用在圖案形成方法之多次顯影用正型光阻組成物；使用在圖案形成方法之負型顯影用顯影劑；及使用在圖案形成方法之負型顯影用洗液。更特別的是，本發明係關於合適於使用發射出波長300奈米或較短的遠紫外光之光源的ArF曝光裝置或以沉浸式投射曝光裝置來曝光之圖案形成方法；使用在圖案形成方法之多次顯影用正型光阻組成物；使用在圖案形成方法之負型顯影用顯影劑；及使用在圖案形成方法之負型顯影用洗液。

## 【先前技術】

【0002】因為KrF準分子雷射(248奈米)用光阻的出現，現已使用稱為化學放大的影像形成方法作為光阻影像形成方法，以便補償因光吸收所招致之靈敏度減低。例如，使用正型化學放大的影像形成方法為一種藉由曝光讓酸產生劑在曝光區域中分解而產生酸之影像形成方法，其藉由在曝光後烘烤(PEB)中使用所產生的酸作為反應觸媒將鹼不溶基團轉換成鹼可溶基團及藉由鹼性顯影來

移除曝光區域而進行。

【0003】伴隨著製造更精細的半導體裝置，曝光光源波長已變得更短及投影鏡頭之數值孔徑變得更高(高NA)，且至此已經發展出使用具有波長193奈米的ArF準分子雷射作為光源之曝光機器。如通常熟知，這些特徵可由下式表示：

$$(\text{解象能力})=k_1 * (\lambda/NA)$$

$$(\text{焦深})=\pm k_2 * \lambda/NA^2$$

其中 $\lambda$ 為曝光光源波長，NA為投影鏡頭的數值孔徑及 $k_1$ 與 $k_2$ 為與製程相關之係數。

【0004】在投影鏡頭與樣品間裝填高折射率液體(於此之後有時稱為"沉浸液體")之所謂的沉浸方法已經習知地主張為增加解象能力的技術。

【0005】至於"沉浸效應"，假設 $NA_0=\sin\theta$ ，上述描述之在沉浸中的解象能力及焦深可由下式表示：

$$(\text{解象能力})=k_1 * (\lambda_0/n)/NA_0$$

$$(\text{焦深})=\pm k_2 * (\lambda_0/n)/NA_0^2$$

其中 $\lambda_0$ 為在空氣中的曝光波長， $n$ 為沉浸液體的折射率(以空氣為準)及 $\theta$ 為束之半會聚角。

【0006】也就是說，沉浸效應等於使用 $1/n$ 的曝光波長。換句話說，在具有相同NA的投射光學系統之實例中，可藉由沉浸將焦深製成 $n$ 倍大。此對全部圖案外形有效且可與在目前之研究下的超解析技術(諸如，相位移方法及經修改的照明方法)結合。

【0007】已主張雙曝光技術或雙圖形化技術為用來更

提高解象能力。此可將在上述描述的解象能力式中之 $k_1$ 變小而作為增加解象能力之技術。

【0008】在習知的電子裝置(諸如半導體裝置)圖案形成中，使用縮小投射曝光裝置將尺寸比意欲形成的圖案大4至5倍之遮罩或標線圖案縮小及轉印在曝光標的(諸如晶圓)上。

【0009】隨著較細微尺寸的發展，習知的曝光系統遇到照射在毗連圖案上之光彼此干涉而減低光學對比的問題。因此，在這些技術中，使用將曝光遮罩圖樣分割成二或更多部分及藉由各自獨立地曝光這些遮罩來合成影像之方法。在這些雙曝光系統中，需要分割曝光遮罩圖樣及再次在曝光標的(晶圓)上合成影像圖樣，且遮罩圖樣之分割需要經設計以便在標線上的圖案可準確地再現於曝光標的上。

【0010】應用這些雙曝光系統來轉印半導體裝置的細微影像圖案之效應的研究已例如在JP-A-2006-156422中採用(如於本文所使用之名稱"JP-A"意謂著"未審查已公告的日本專利申請案")。

【0011】同樣地，雙曝光技術的最近發展已報導在SPIE Proc 5754, 1508(2005); SPIE Proc 5377, 1315(2004); SPIE Proc 61531 K-1(2006)及其類似文章中。

【0012】但是，在這些雙曝光系統中，需要在光阻的解析度極限附近進行圖案形成，因此，若僅藉由將習知的光阻組成物應用至習知的光阻製程來進行圖案形成時，會發生無法獲得足夠的曝光極限或焦深之問題。

【0013】換句話說，當將正型光阻組成物塗布在基材上及讓光阻薄膜接受曝光且以鹼性顯影劑顯影的圖案形成方法(例如，描述在JP-A-2001-109154中)或將負型光阻組成物塗布在基材上及讓光阻薄膜接受曝光且以鹼性顯影劑顯影的圖案形成方法(例如，描述在JP-A-2003-76019中)應用至雙曝光方法時，將無法獲得足夠高的解析性能。

【0014】至於g-線、I-線、KrF、ArF、EB或EUV微影蝕刻用的顯影劑，目前已使用2.38質量%的TMAH(氫氧化四甲基銨)之水性鹼性顯影劑作為正型光阻顯影劑及負型光阻顯影劑。

【0015】除了上述描述的顯影劑外，例如JP-A-2001-215731描述出一種包含脂肪族線性醚系溶劑或芳香族醚系溶劑及具有碳數5或更多的酮系溶劑之正型光阻顯影劑，其使用來顯影包含苯乙烯系單體與丙烯酸醯基系單體之共聚物的光阻材料。同樣地，JP-A-2006-227174描述出一種具有至少二或更多個醋酸基團、酮基團、醚基團或苯基且具有分子量150或更大的正型光阻顯影劑，其使用在由於在以輻射照射後聚合物鏈斷裂讓分子量減低而能溶解在溶劑中之光阻材料。JP-A-6-194847描述出一種負型光阻顯影劑，其中使用具有碳數6至12的芳香族化合物或包含50質量%或更多具有碳數6至12的芳香族化合物之混合溶劑作為顯影劑來顯影主要包含感光性多羥基醚樹脂(其藉由多羥基醚樹脂與(甲基)丙烯酸二縮水甘油酯反應而獲得)的負型光阻。

【0016】再者，JP-T-2002-525683(如於本文中所未使用

的名稱"JP-T"意謂著"PCT專利申請案之已公告的日本翻譯")描述出一種顯影包含特定的含氟樹脂光阻組成物用正型光阻顯影劑，其中該正型光阻顯影劑包含一有機溶劑，特別是鹵化的有機溶劑；及JP-T-2006-518779描述出一種顯影包含特定的多環烯烴聚合物之負型光阻組成物用負型光阻顯影劑，其中該負型光阻顯影劑包含一或多種選自於由醋酸丙二醇甲基醚酯、環己酮、丁醯乳酸酯及乳酸乙酯所組成之群的溶劑。

● 【0017】 JP-A-2000-199953揭示出一種以普通正型光阻來改良解析度二倍的方法。

【0018】但是，上述描述的光阻組成物與顯影劑之組合僅藉由結合特定的光阻組成物與正型顯影劑或負型顯影劑來提供進行圖案形成的系統。

● 【0019】也就是說，如顯示在第1圖中，於正型系統(光阻組成物與正型顯影劑之組合)的實例中，僅提供一藉由選擇性溶解及移除具有得自光學空間像(光強度分佈)的強光照射強度之區域來進行圖案形成的材料系統。另一方面，關於負型系統之組合(光阻組成物與負型顯影劑)，僅提供一藉由選擇性溶解及移除具有弱光照射強度之區域來進行圖案形成的材料系統。

## 【發明內容】

### 發明概述

【0020】本發明之目標為解決那些問題及提供一種穩定形成高精確度的細微圖案以產生具有高精確度的高積體電子裝置之方法。



【0021】本發明具有下列架構且本發明之目標已經藉由這些架構獲得。

【0022】一種圖案形成方法，其包括：

使用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

曝光此光阻薄膜；及

以負型顯影劑來顯影此光阻薄膜。

【0023】如在上述(1)中所描述的圖案形成方法，其進一步包括：

(C)以正型顯影劑來顯影此光阻薄膜。

(3)一種圖案形成方法，其包含下列順序：

使用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

曝光此光阻薄膜；

以負型顯影劑來顯影此光阻薄膜；及

以正型顯影劑來顯影此光阻薄膜。

(4)如在上述(1)至(3)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其進一步包括：

(E)在(B)曝光此光阻薄膜後，加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜。

(5)如在上述(1)至(4)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其包括：

(B)曝光此光阻薄膜複數次。

(6)如在上述(4)或(5)中所描述的圖案形成方法，其包括：

(E)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜複數次。

(7)一種圖案形成方法，其包含下列順序：

使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)曝光此光阻薄膜；

(E-1)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜；

(C)以正型顯影劑來顯影此光阻薄膜，以便形成有圖案的光阻薄膜；

(B-2)曝光此有圖案的光阻薄膜；

(E-2)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此有圖案的光阻薄膜；及

(D)以負型顯影劑來顯影此有圖案的光阻薄膜。

(8)一種圖案形成方法，其包含下列順序：

使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)曝光此光阻薄膜；

(E-1)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄

膜；

(D)以負型顯影劑來顯影此光阻薄膜，以便形成有圖案的光阻薄膜；

(B-2)曝光此有圖案的光阻薄膜；

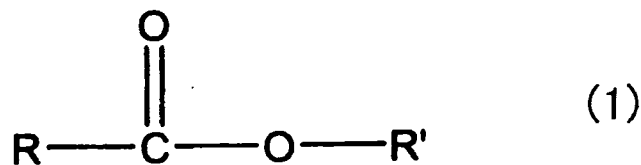
(E-2)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此有圖案的光阻薄膜；及

(C)以正型顯影劑來顯影此有圖案的光阻薄膜。

(9)如在上述(7)或(8)中所描述的圖案形成方法，其中該多次顯影用正型光阻組成物包含一具有脂環烴結構且能在酸作用下增加於鹼性顯影劑中的溶解度及減少於有機溶劑中之溶解度的樹脂。

(10)如在上述(1)至(9)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中(D)以負型顯影劑來顯影光阻薄膜使用一包含至少一種選自於由下列所組成之群的溶劑之顯影劑來進行顯影：酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑。

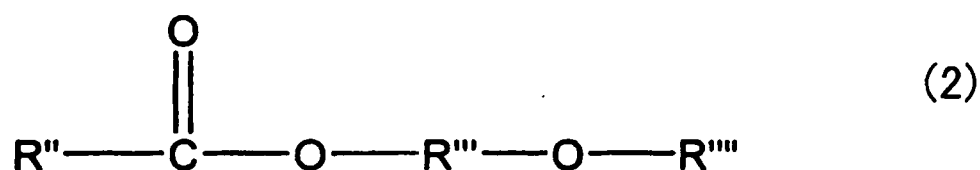
(11)如在上述(1)至(10)項之任何一項所描述的圖案形成方法，其中(D)以負型顯影劑來顯影光阻薄膜使用一包含由式(1)所表示的溶劑之顯影劑來進行顯影：



其中R及R'每個各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原

子；及 R 與 R' 可彼此結合以形成環。

(12) 如在上述 (1) 至 (11) 項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中 (D) 以負型顯影劑來顯影光阻薄膜使用一包含由式 (2) 所表示的溶劑之顯影劑來進行顯影：



其中 R'' 及 R''' 每個各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原子；及 R'' 與 R''' 可彼此結合以形成環；及

R'''' 代表伸烷基或伸環烷基。

(13) 如在上述 (1) 至 (11) 項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中 (D) 以負型顯影劑來顯影光阻薄膜，係使用一包含醋酸丁酯的顯影劑來進行顯影。

(14) 如在上述 (2) 至 (13) 項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中 (C) 以正型顯影劑來顯影光阻薄膜，選擇性溶解及移除一曝光劑量不小於閾值 (threshold value)(a) 的薄膜；及

(D) 以負型顯影劑來顯影光阻薄膜，選擇性溶解及移除一曝光劑量不大於閾值 (b) 的薄膜。

(15) 如在上述 (1) 至 (14) 項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其進一步包括：

(F) 在 (D) 以負型顯影劑來顯影光阻薄膜後，以包含有機溶劑之洗液來洗滌此光阻薄膜。

(16) 一種多次顯影用正型光阻組成物，其包含：

(a)一能藉由側鏈之分解來增加在鹼性顯影劑中的溶解度及減少在有機溶劑中的溶解度之樹脂；

(b)一光酸產生劑；及

(c)一溶劑。

(17)一種使用於正型光阻組成物之負型顯影用顯影劑，此顯影劑包含至少一種選自於由下列所組成之群的溶劑：酮系的溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑。

(18)一種使用於正型光阻組成物之負型顯影用洗液，此洗液包含至少一種選自於由下列所組成之群組的有機溶劑：烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑。

下列進一步提出本發明的較佳具體實施例。

(19)如在上述(14)項中所描述的圖案形成方法，其中閾值(a)>閾值(b)。

(20)如在上述(7)或(8)項中所描述的圖案形成方法，其中在(B-1)曝光此光阻薄膜中之曝光劑量( $E_{o1}$ [毫焦耳/平方公分])及在(B-2)曝光此有圖案的光阻薄膜中之曝光劑量( $E_{o2}$ [毫焦耳/平方公分])滿足下式：

$$E_{o1} < E_{o2} - 5。$$

(21)如在上述(15)項中所描述的圖案形成方法，其中該洗液包含至少一種選自於由下列所組成之群的有機溶劑：烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑。

(22)如在上述(1)至(15)及(19)至(21)項之任何一項

中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物包含：

(A)一在鹼性顯影劑中之溶解度於酸作用下增加的樹脂；

(B)一以醇為基礎的能在以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物；及

(C)一溶劑。

(23)如在上述(22)項中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物的組分(A)之樹脂具有脂環烴結構。

(24)如在上述(22)或(23)項中所描述的圖案形成方法，其中該正型組成物之組分(A)的樹脂具有重量平均分子量1,000至100,000。

(25)如在上述(22)至(24)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物之組分(A)的樹脂為一具有內酯結構之(甲基)丙烯酸樹脂；

(26)如在上述(22)至(25)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物更包含一鹼性化合物。

(27)如在上述(22)至(26)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物更包括含氟界面活性劑與含矽界面活性劑之至少一種。

(28)如在上述(22)至(27)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該正型光阻組成物進一步包括一具有氟原子與矽原子之至少一種的樹脂。

(29)如在上述(15)或(21)項中所描述的圖案形成方法，其中該包含有機溶劑的洗液包括至少一種選自於由

下列所組成之群組的有機溶劑：烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑。

(30)如在上述(15)、(21)或(29)項中所描述的圖案形成方法，其中該包含有機溶劑的洗液包括至少一種選自於由醇系溶劑及酯系溶劑所組成之群的有機溶劑。

(31)如在上述(15)、(21)、(29)及(30)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該包含有機溶劑之洗液包括具有碳數1至8的單羥醇。

(32)一種圖案形成方法，其包含下列順序：

(A)使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)曝光此光阻薄膜；

(E-1)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜；

(C)以正型顯影劑來顯影此光阻薄膜，以便形成有圖案的光阻薄膜；

(B-2)曝光此有圖案的光阻薄膜；

(E-2)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此有圖案的光阻薄膜；

(D)以負型顯影劑來顯影此有圖案的光阻薄膜；及

(F)以包含有機溶劑的洗液來洗滌此有圖案的光阻薄膜。

(33)一種圖案形成方法，其包含下列順序：

(A)使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材以便形成光阻薄膜，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)曝光此光阻薄膜；

(E-1)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜；

(D)以負型顯影劑來顯影此光阻薄膜；

(F)以包含有機溶劑的洗液來洗滌此光阻薄膜，以便形成有圖案的光阻薄膜；

(B-2)曝光此有圖案的光阻薄膜；

(E-2)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此有圖案的光阻薄膜；及

(C)以正型顯影劑來顯影此有圖案的光阻薄膜。

(34)如在上述(1)至(15)及(19)至(33)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中使用200奈米或更短之波長來進行曝光。

(35)如在上述(1)至(15)及(19)至(34)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中以波長193奈米進行曝光。

(36)如在上述(1)至(15)及(19)至(35)項之任何一項所描述的圖案形成方法，其中以波長193奈米進行沉浸曝光。

(37)如在上述(2)至(15)及(19)至(36)項之任何一項中所描述的圖案形成方法，其中該以正型顯影劑來顯影光阻薄膜使用鹼性顯影劑來進行顯影。



(38)如在上述(7)或(8)項中所描述的圖案形成方法，其中在(E-1)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))光阻薄膜中之溫度高於在(E-2)加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))有圖案的光阻薄膜中之溫度。

(39)如在上述(16)項中所描述的正型光阻組成物，其中該組分(a)的樹脂為一具有脂環烴結構之樹脂。

(40)如在上述(16)或(39)項中所描述的正型光阻組成物，其中該組分(a)之樹脂為丙烯酸樹脂與甲基丙烯酸樹脂之至少一種，每種皆具有脂環烴結構。

(41)如在上述(16)、(39)及(40)項之任何一項中所描述的多次顯影用正型光阻組成物，其中該組分(a)之樹脂具有重量平均分子量為1,000至100,000。

(42)如在上述(16)及(39)至(41)項之任何一項中所描述的多次顯影用正型光阻組成物，其中該組分(a)的樹脂為具有內酯結構之(甲基)丙烯酸樹脂。

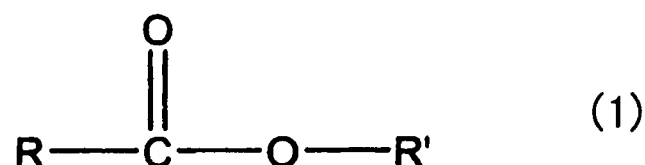
(43)如在上述(16)及(39)至(42)項之任何一項中所描述的多次顯影用正型光阻組成物，其更包括一鹼性化合物。

(44)如在上述(16)及(39)至(43)項之任何一項中所描述的多次顯影用正型光阻組成物，其進一步包括含氟界面活性劑與含矽界面活性劑之至少一種。

(45)如在上述(16)及(39)至(44)項之任何一項中所描述的多次顯影用正型光阻組成物，其更包括一具有氟原子與矽原子之至少一種的樹脂。

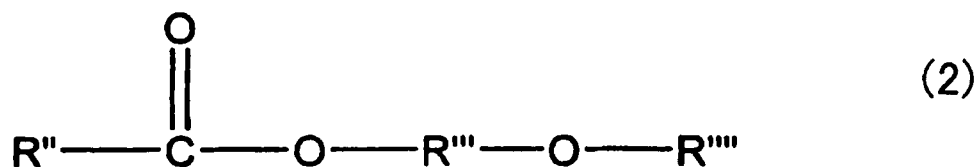
(46)如在上述(17)項中所描述的顯影劑，其包含一由

式(1)所表示的溶劑：



其中R及R'各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原子；及R與R'可彼此結合以形成環。

(47)如在上述(17)或(46)項中所描述的顯影劑，其包含一由式(2)所表示的溶劑：



其中R''及R'''各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原子；及R''與R'''可彼此結合以形成環；及

R''''代表伸烷基或伸環烷基。

(48)如在上述(17)或(46)項中所描述的顯影劑，其包含醋酸丁酯。

(49)如在上述(17)及(46)至(48)項之任何一項中所描述的負型顯影用顯影劑，其包含二或更多種溶劑。

(50)如在上述(18)項中所描述的洗液，其包含至少一種選自於由下列所組成之群的有機溶劑：烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑。

(51)如在上述(17)或(50)項中所描述的洗液，其包含

醇系溶劑或酯系溶劑。

(52)如在上述(17)、(50)及(51)項之任何一項中所描述的洗液，其包含具有碳數6至8的單羥醇。

(53)如在上述(17)及(50)至(52)項之任何一項中所描述的負型顯影用洗液，其包含二或更多種溶劑。

(54)如在上述(17)及(50)至(53)項之任何一項中所描述的負型顯影用洗液，其包含至少一種使用在進行負型顯影中的顯影劑組分。

### 【圖式簡單說明】

【0024】第1圖顯示出在習知方法中，於正型顯影、負型顯影及曝光劑量當中之關係圖式圖；

第2圖顯示出在本發明之方法中，於正型顯影、負型顯影及曝光劑量當中之關係圖式圖；

第3圖顯示出當使用正型顯影劑或負型顯影劑時，在曝光劑量與殘餘薄膜曲線間之關係曲線圖；

第4圖顯示出在本發明之方法中，於正型顯影、負型顯影及曝光劑量當中之關係圖式圖；

第5圖顯示出在本發明之方法中，於正型顯影、負型顯影及曝光劑量當中之關係圖式圖；

第6圖顯示出在本發明之方法中，於正型顯影、負型顯影及曝光劑量當中之關係圖式圖；

第7圖顯示出光學影像的空間強度分佈圖；

第8圖顯示出在正型顯影、閾值(a)及光強度當中之關係圖式圖；

第9圖顯示出光學影像的空間強度分佈圖式圖；

第 10 圖顯示出在負型顯影、閾值 (b) 及光強度當中之關係圖式圖；及

第 11 圖顯示出利用二個曝光製程形成圖案的狀態圖式圖。

### 【實施方式】

【0025】下列描述實行本發明的最佳模式。

附隨在本發明中的是，當指示出一基團(原子基團)而沒有具體指出是否經取代或未經取代時，此基團包括不具有取代基的基團及具有取代基的基團二者。例如，"烷基"不僅包括不具有取代基之烷基(未經取代的烷基)，而且亦包括具有取代基的烷基(經取代的烷基)。

【0026】本發明提供作為提高解象能力的技術，其提供一種使用一能選擇性溶解及移除不大於預定閾值 (b) 的曝光區域之顯影劑(負型顯影劑)與一能形成薄膜(其在以光化射線或輻射照射後於負型顯影劑(有機顯影劑較佳)中之溶解度減少)的正型光阻組成物之組合的新穎圖案形成方法。

【0027】本發明提供作為提高解象能力技術，其提供一種較佳使用一能選擇性溶解及移除不小於預定閾值 (a) 的曝光區域之顯影劑(正型顯影劑)、一能選擇性溶解及移除不大於預定閾值 (b) 的曝光區域之顯影劑(負型顯影劑)及一能形成薄膜的正型光阻組成物(其在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑(較佳為鹼性顯影劑)中之溶解度增加及於負型顯影劑(較佳為有機顯影劑)中的溶解度減少)之組合的新穎圖案形成方法。

【0028】也就是說，如顯示在第2圖中，當在曝光遮罩上的圖案元件藉由光照射投射在晶圓上時，使用正型顯影劑來溶解及移除具有強光照射強度(不小於預定閾值(a)的曝光區域)之區域，及使用負型顯影劑來溶解及移除具有弱光照射強度(不大於預定閾值(b)的曝光區域)之區域，藉此可獲得一具有解析度為光學空間像的頻率(光強度分佈)2倍高之圖案。同樣在本發明之方法中不需要分割曝光遮罩的圖樣。

【0029】實行本發明所需要之圖案形成方法包括下列步驟：

(A)一使用正型光阻組成物來塗布基材的步驟，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B)一曝光步驟；及

(D)一使用負型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟。

本發明之圖案形成方法較佳更包括(C)一使用正型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟。

【0030】本發明之圖案形成方法較佳在使用負型顯影劑來顯影光阻薄膜之步驟(D)後，進一步包括(F)一使用包含有機溶劑的洗液來洗滌此光阻薄膜之步驟。

【0031】本發明的圖案形成方法在曝光步驟(B)後包括(E)一加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))步驟較佳。

【0032】在本發明之圖案形成方法中，可進行曝光步驟(B)複數次。

【0033】在本發明之圖案形成方法中，可進行加熱(

烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))步驟(E)複數次。

【0034】在實行本發明時，需要(a)一在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少之正型光阻組成物，及(b)一負型顯影劑(較佳為有機顯影劑)。

【0035】在實行本發明時，較佳進一步使用(c)一正型顯影劑(較佳為鹼性顯影劑)。

【0036】在實行本發明時，較佳進一步使用(d)一包含有機溶劑的洗液。

【0037】此圖案形成系統包括正型型式及負型型式，雖然二種型式皆利用光阻薄膜在顯影劑中的溶解度透過藉由光照射所觸發之化學反應而改變的現象，但造成光照射部分溶解在顯影劑中之光阻稱為正型系統及造成非光照射部分溶解在顯影劑中的光阻稱為負型系統。正型光阻利用化學反應(諸如極性轉換)來提高在顯影劑中之溶解度，而負型光阻係利用在分子間形成鍵結(諸如，交聯反應或聚合反應)。

【0038】因為KrF準分子雷射(248奈米)用光阻出現，使用稱為化學放大的影像形成方法作為光阻之影像形成方法，以便補償因光吸收所造成的靈敏度減低。此影像形成方法(例如，使用正型化學放大)為一種在曝光後於曝光區域中之酸產生劑分解而產生酸的影像形成方法，使用所產生之酸作為在曝光後的烘烤(PEB:曝光後烘烤)中之反應觸媒，以將鹼不溶的基團轉換成鹼可溶的基團及藉由鹼性顯影來移除曝光區域。

【0039】在本發明中，正型光阻組成物(a)作用為正型顯影劑用正型光阻且作為負型顯影劑用負型光阻。

【0040】在本發明中，可使用鹼性顯影劑(水性)作為正型顯影劑及可使用包含有機溶劑之有機顯影劑作為負型顯影劑。

【0041】同樣地，正型光阻組成物(a)為一種"能形成薄膜的樹脂組成物，其由於曝露至照射而觸發之化學反應造成在鹼性顯影劑中的溶解度增加及在含有有機溶劑之顯影劑中的溶解度減少"。

【0042】在習知使用的負型影像形成系統(負型光阻+負型顯影劑)中，已經建議使用專門藉由在分子間之鍵結來增加分子量及減少在顯影劑中的溶解度之機制的材料系統。但是，對使用分子量改變來建立出對一種顯影劑來說係作為正型光阻，及對另一種顯影劑來說係作為負型光阻之光阻材料系統的影像形成機制為困難的。

【0043】在本發明中，正型光阻組成物(a)由於聚合物側鏈的極性轉換反應不僅減少在負型顯影劑中之溶解度，而且特別藉由特定的化學反應(聚合物側鏈之極性轉換反應)，亦引起在鹼性顯影劑中的溶解度增加，及在有機顯影劑中之溶解度減少二者。

【0044】在本發明中，藉由正型光阻組成物與負型顯影劑之組合或正型光阻組成物、負型顯影劑及正型顯影劑的組合可形成細微圖案而沒有產生光阻殘餘物。

【0045】在本發明的另一個較佳具體實施例中，進行使用負型顯影劑(有機顯影劑較佳)之第一顯影，然後進

行使用正型顯影劑(鹼性顯影劑較佳)的第二顯影，藉此可更抑制光阻圖案碎裂。當光阻圖案碎裂被抑制時，可減低轉印在基材上的電路圖案損壞。

【0046】如例如在 *Macromolecules* , vol.38 , 1882-1898(2005) 及 *J. Photopolymer Science and Technology* , vol.12 , 545-551(1999)中所揭示，重要的是獲得一具有好的解析度性能之圖案以使得在顯影步驟中顯影劑平順滲透進入光阻薄膜中。為何藉由在顯影步驟中使用負型顯影劑進行第一顯影然後使用正型顯影劑進行第二顯影可抑制光阻圖案碎裂的理由尚未明確知道，但是本發明之正型光阻組成物、正型顯影劑與負型顯影劑的組合視為扮演一重要角色。更特別的是，應考慮當使用負型顯影劑與正型顯影劑進行顯影兩次且以上述描述的順序進行這二種顯影製程時，顯影劑(正型顯影劑)在第二顯影步驟中更平順地滲透進入光阻薄膜中，結果，顯影的均勻性提高且可形成圖案而沒有造成光阻圖案碎裂。

【0047】在本發明中，為控制曝光劑量之"閾值"(在光照射區域中，薄膜增溶或不溶於顯影劑中的曝光劑量)為重要的事情。"閾值"為在獲得所期望的線寬之圖案形成時造成薄膜可溶於正型顯影劑中之最小曝光劑量，及造成薄膜不溶於負型顯影劑中的最小曝光劑量。

"閾值"可如下決定。

【0048】也就是說，"閾值"為在獲得所期望的線寬之圖案形成時造成薄膜可溶於正型顯影劑時的最小曝光劑



量及造成薄膜不溶於負型顯影劑的最小曝光劑量。

【0049】測量光阻薄膜對曝光劑量之殘餘薄膜比率，及在此時(如顯示在第3圖中)對負型顯影劑提供殘餘薄膜比率0%之曝光劑量標示為閾值(a)，及對負型顯影劑提供殘餘薄膜比率100%的曝光劑量標示為閾值(b)。

【0050】例如，如顯示在第4圖中，將造成薄膜可溶於正型顯影劑中的最小曝光劑量之閾值(a)設定成高於將造成薄膜不溶於負型顯影劑中的最小曝光劑量之閾值(b)，藉此可藉由一個曝光製程達成圖案形成。

【0051】控制閾值的方法包括控制正型光阻組成物(a)與顯影劑的材料相關參數或控制與製程相關之參數的方法。

【0052】至於材料相關的參數，控制與在顯影劑及有機溶劑中的正型光阻組成物(a)之溶解度相關的多種物理值(諸如SP值(溶解度參數)及LogP值)有效。對正型光阻組成物(a)來說，其特定實施例包括所包含之聚合物的平均分子量、分子量分散度、單體組成物比率、單體極性、單體順序、聚合物摻合物及加入低分子量添加劑；及對顯影劑來說的特定實施例包括顯影劑濃度、加入低分子量添加劑及加入界面活性劑。

【0053】同樣地，製程相關參數之特定實施例包括薄膜形成溫度、薄膜形成時間、在後曝光後之加熱溫度及時間、顯影時的溫度、顯影時間、顯影裝置之噴嘴系統(浸置方法)及在顯影後之沖洗方法。

【0054】在使用二種顯影劑(也就是，正型顯影劑及負

型顯影劑)的圖案形成方法中，可如上所述般進行一個曝光製程或可以下列方式進行二或更多個曝光製程。也就是說，在第一曝光後進行使用正型顯影劑或負型顯影劑的顯影，及在第二曝光後使用與在第一顯影中不同之顯影劑來進行負型或正型顯影。

【0055】一種圖案形成方法，其依序包含：

(A)一使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材的步驟，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後，於正型顯影劑中的溶解度增加，及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)一第一曝光步驟；

(E-1)一第一加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))步驟；

(C)一以正型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟；

(B-2)一第二曝光步驟；

(E-2)一第二加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))步驟；及

(D)一以負型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟。

一種顯示在第6圖中的圖案形成方法，其依序包含：

(A)一使用多次顯影用正型光阻組成物來塗布基材的步驟，其中該組成物在以光化射線或輻射照射後，於正型顯影劑中的溶解度增加，及於負型顯影劑中的溶解度減少；

(B-1)一第一曝光步驟；

(E-1)一第一加熱(烘烤，亦稱為PEB(後烘烤))步驟；

(D)一以負型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟；

(B-2)一第二曝光步驟；

(E-2)一第二加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))  
步驟；及

(C)一以正型顯影劑來顯影光阻薄膜的步驟。

【0056】至於多次顯影用正型光阻組成物，可使用之後描述的正型光阻組成物。

【0057】當進行曝光兩或更多次時，其優點為在第一曝光後之顯影中的閾值控制，及在第二曝光後之顯影中的閾值控制中之寬容度增加。在進行曝光兩或更多次之實例中，第二曝光劑量設定成比第一曝光劑量大較佳。因為，在第二顯影中，係根據第一及第二曝光劑量於歷程所加入的量來決定閾值，及當第二曝光劑量充分大於第一曝光劑量時，第一曝光劑量在其效應上減低且可依情況而忽略。

【0058】在進行第一曝光的步驟中之曝光劑量( $E_{o1}$ [毫焦耳/平方公分])比在進行第二曝光的步驟中之曝光劑量( $E_{o2}$ [毫焦耳/平方公分])較佳小5[毫焦耳/平方公分]或更多。於此實例中，可將第一曝光的歷程製成較少影響藉由第二曝光來進行圖案形成的製程。

【0059】在進行曝光兩次的實例中，第一顯影不限於正型顯影而可首先進行使用負型顯影劑的顯影。

【0060】對改變第一曝光劑量及第二曝光劑量來說，調整上述描述與材料及製程相關的多種參數之方法有效。特別是，控制在第一加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘

烤))步驟中的溫度及在第二加熱(烘烤,亦稱為PEB(曝光後烘烤))步驟中之溫度有效。也就是說,為了將第一曝光劑量製成小於第二曝光劑量,將在第一加熱步驟中之溫度設定成高於在第二加熱步驟中的溫度為有效的。

【0061】在實際的微影蝕刻製程中,於正型顯影中的閾值(a)如下。

【0062】在基材上形成包含正型光阻組成物(其在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少)之薄膜,且在所期望的照明條件下經由具有所期望的圖案尺寸之光罩曝光此光阻薄膜。此時,藉由步繼0.05[微米]來變動曝光焦距及步繼0.5[毫焦耳/平方公分]來變動曝光劑量進行曝光。在曝光後,於所期望的溫度下加熱光阻薄膜(烘烤,亦稱為PEB(曝光後烘烤))一段所期望的時間,然後使用所期望的濃度之鹼性顯影劑顯影一段所期望的時間。在顯影後,使用CD-SEM來測量圖案的線寬,且測量形成所期望的線寬之曝光劑量A[毫焦耳/平方公分]及焦距位置。隨後,計算當以特定的曝光劑量A[毫焦耳/平方公分]及特定的焦距位置來照射上述描述之光罩時的光學影像強度分佈。可使用模擬軟體(Prolith,版本9.2.0.15,由KLA製造)進行此計算。計算方法的細節描述在Chris. A.Mack之Inside PROLITH,第2章,"Aerial Image Formation"FINLE Technologies, Inc.中。

【0063】例如,藉由計算獲得顯示在第7圖中的光學影像之空間強度分佈。

【0064】於此，如顯示在第8圖中，當空間位置從在光學影像空間強度分佈中的最小值所獲得之圖案線寬位移 $1/2$ 時的位置之光強度與閾值(a)相應。

【0065】在實際的微影蝕刻製程中，於負型顯影中的閾值(b)如下。

【0066】在基材上形成包含正型光阻組成物(其在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加，及於負型顯影劑中的溶解度減少)之薄膜，及在所期望的照明條件下經由具有所期望的圖案尺寸之光罩曝光此光阻薄膜。此時，藉由步繼 $0.05$ [微米]來變動曝光焦距及步繼 $0.5$ [毫焦耳/平方公分]來變動曝光劑量進行曝光。在曝光後，於所期望的溫度下加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))此光阻薄膜一段所期望的時間，然後使用所期望的濃度之有機顯影劑顯影一段所期望的時間。在顯影後，使用CD-SEM來測量圖案的線寬及測量形成所期望的線寬之曝光劑量 $A$ [毫焦耳/平方公分]及焦距位置。隨後，計算當以特定的曝光劑量 $A$ [毫焦耳/平方公分]及特定的焦距位置來照射上述描述之光罩時的光學影像強度分佈。使用模擬軟體(Prolith，由KLA製造)來進行此計算。

【0067】例如，獲得顯示在第9圖的光學影像空間強度分佈。

【0068】於此，如顯示在第10圖中，當空間位置從在光學影像空間強度分佈中之最大值所獲得的圖案線寬位移 $1/2$ 時之位置的光強度定義為閾值(b)。

【0069】閾值(a)較佳為 $0.1$ 至 $100$ [毫焦耳/平方公分]

，更佳為0.5至50[毫焦耳/平方公分]，又更佳為1至30[毫焦耳/平方公分]。閾值(b)較佳為0.1至100[毫焦耳/平方公分]，更佳為0.5至50[毫焦耳/平方公分]，又更佳為1至30[毫焦耳/平方公分]。在閾值(a)與(b)間之差異較佳為0.1至80[毫焦耳/平方公分]，更佳為0.5至50[毫焦耳/平方公分]，又更佳為1至30[毫焦耳/平方公分]。

【0070】在本發明中，於基材上形成的薄膜為包含正型光阻組成物(其在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少)之薄膜。

【0071】下面描述可使用在本發明中的正型光阻組成物。

(A)在酸作用下於鹼性顯影劑中之溶解度增加，及於有機溶劑中的溶解度減少之樹脂。

在酸作用下於鹼性顯影劑中的溶解度增加，及於有機溶劑中的溶解度減少之樹脂為一在此樹脂的主鏈及側鏈之一或二者上具有能在酸作用下分解以產生可溶於鹼的基團之基團(於此之後有時指為"酸可分解的基團")之樹脂(有時指為"酸可分解的樹脂"、"酸可分解的樹脂(A)"或"樹脂(A) ")，且較佳為一具有單環或多環的脂環烴結構，及能在酸作用下增加於鹼性顯影劑中之溶解度及減少於有機溶劑中的溶解度之樹脂，因為此樹脂的極性在光化射線或輻射照射前後大大改變，且當此光阻薄膜使用正型顯影劑(鹼性顯影劑較佳)及負型顯影劑(有機溶劑較佳)顯影時，溶解對比提高。再者，具有單環或多環的

脂環烴結構之樹脂通常具有高疏水性，且在以負型顯影劑(有機顯影劑較佳)顯影光阻薄膜時，於弱光照射強度的區域中有利於高顯影速率，而在使用負型顯影劑時之顯影能力提高。

【0072】可溶於鹼的基團之實例包括具有酚羥基、羧酸基團、氟化的醇基團、磺酸基團、磺醯胺基團、砒基醯亞胺基團、(烷基砒基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基砒基)(烷基羰基)醯亞胺基團、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基團、雙(烷基砒基)亞甲基、雙(烷基砒基)醯亞胺基團、參(烷基羰基)亞甲基或參(烷基砒基)亞甲基之基團。

【0073】在這些可溶於鹼的基團當中，較佳為羧酸基團、氟化的醇基團(較佳為六氟異丙醇)及磺酸基團。

至於能在酸作用下分解之基團(酸可分解的基團)，藉由以一能在酸作用下脫附的基團來取代上述描述之可溶於鹼的基團之氫原子所獲得的基團較佳。

【0074】能在酸作用下脫附的酸之實施例包括  $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$  及  $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 。

在式中， $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 各自獨立地代表烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 $R_{36}$ 與 $R_{37}$ 可彼此鍵結以形成環。

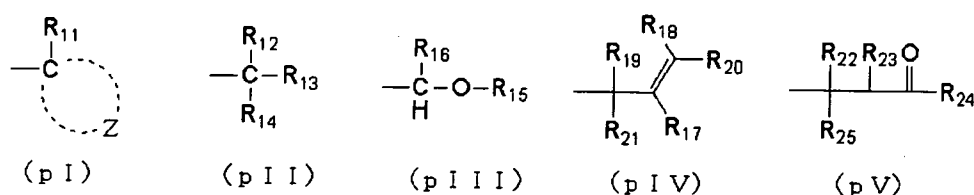
$R_{01}$ 及 $R_{02}$ 各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0075】酸可分解的基團較佳為茴香基酯基團、烯醇酯基團、乙縮醛酯基團、三級烷基酯基團或其類似基團

，更佳為三級烷基酯基團。

【0076】當照射 ArF 準分子雷射光時，可合適地使用包含具有單環或多環的脂環烴結構且能於酸作用下增加在鹼性顯影劑中之溶解度及減少在有機溶劑中的溶解度之樹脂的本發明之正型光阻組成物。

【0077】具有單環或多環的脂環烴結構且能在酸作用下增加於鹼性顯影劑中的溶解度及減少於有機溶劑中的溶解度之樹脂(於此之後有時指為"脂環烴系酸可分解的樹脂")較佳為一包含至少一種選自於由具有由下列式 (pI) 至 (pV) 之任何一種所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元及由下列式 (II-AB) 所表示的重覆單元所組成之群的成員之樹脂。



【0078】在式 (pI) 至 (pV) 中， $R_{11}$  代表甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或二級丁基。

Z 代表與碳原子一起形成環烷基所需要的原子基團。

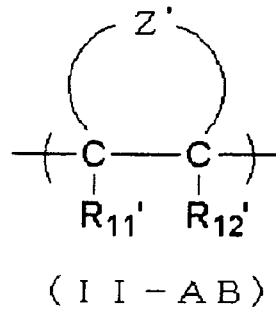
$R_{12}$  至  $R_{16}$  各自獨立地代表具有碳數 1 至 4 的線性或分枝烷基或環烷基，其限制條件為  $R_{12}$  至  $R_{14}$  之至少一個或  $R_{15}$  與  $R_{16}$  之任一個代表環烷基。

$R_{17}$  至  $R_{21}$  各自獨立地代表氫原子、具有碳數 1 至 4 的線性或分枝烷基或環烷基，其限制條件為  $R_{17}$  至  $R_{21}$  之至少一個代表環烷基及  $R_{19}$  與  $R_{21}$  之任一個代表具有碳數 1



至 4 的線性或分枝烷基或環烷基。

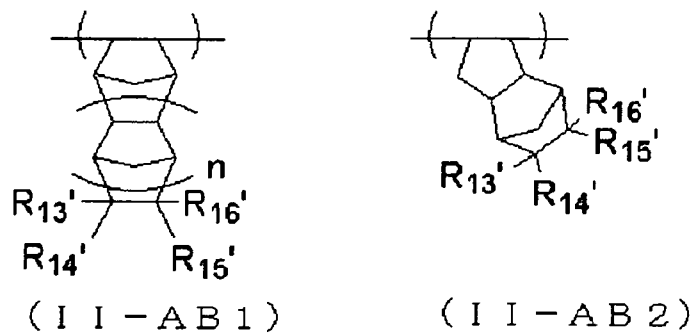
$R_{22}$  至  $R_{25}$  各自獨立地代表氫原子、線性或分枝具有碳數 1 至 4 的烷基或環烷基，其限制條件為  $R_{22}$  至  $R_{25}$  之至少一個代表環烷基。 $R_{23}$  與  $R_{24}$  可彼此結合以形成環。



【0079】在式 (II-AB) 中， $R_{11}'$  及  $R_{12}'$  各自獨立地代表氫原子、氰基、鹵素原子或烷基。

$Z'$  代表用來形成包含二個鍵結的碳原子 (C-C) 之脂環族結構的原子基團。

式 (II-AB) 為下式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 較佳：



【0080】在式 (II-AB1) 及 (II-AB2) 中， $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  各自獨立地代表氫原子、鹵素原子、氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、能在酸作用下分解之基團、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、烷基或環烷基；及從  $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  的至少二個成員可結合以形成環。

$R_5$  代表烷基、環烷基或具有內酯結構之基團。

$X$  代表氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$  或  $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$

A'代表單鍵或二價連結基團。

R<sub>17'</sub>代表 -COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、羥基、烷氧基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>或具有內酯結構之基團。

R<sub>6</sub>代表烷基或環烷基。

n代表0或1。

【0081】在式(pI)至(pV)中，R<sub>12</sub>至R<sub>25</sub>之烷基為具有碳數1至4的線性或分枝烷基。

【0082】R<sub>11</sub>至R<sub>25</sub>的環烷基及藉由Z與碳原子一起形成的環烷基可為單環或多環。其特定實施例包括具有碳數5或更多且具有單環、雙環、三環或四環結構或類似結構之基團。其碳數較佳為6至30，更佳為7至25。這些環烷基各可具有取代基。

【0083】較佳的環烷基實施例包括金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二烷基、降萘基、雪松醇基團、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸烷基及環十二烷基。在這些當中，更佳為金剛烷基、降萘基、環己基、環戊基、四環十二烷基及三環癸基。

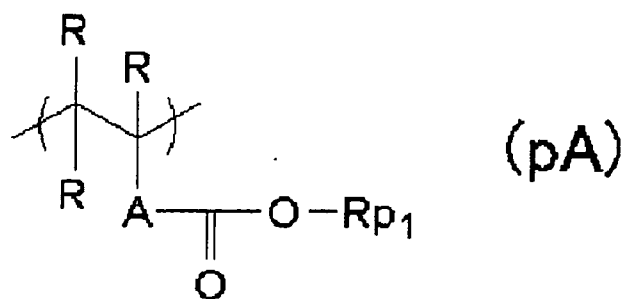
【0084】烷基及環烷基各可進一步具有的取代基之實施例包括烷基(具有碳數1至4)、鹵素原子、羥基、烷氧基(具有碳數1至4)、羧基及烷氧基羰基(具有碳數2至6)。這些烷基、烷氧基、烷氧基羰基及其類似基團每個可進一步具有的取代基之實施例包括羥基、鹵素原子及烷氧基。

【0085】由式(pI)至(pV)所表示的結構各可使用來保

護在樹脂中之可溶於鹼的基團。可溶於鹼的基團之實施例包括在此技術領域中已知的基團。

【0086】其特定實施例包括羧酸基團、磺酸基團、酚基團或硫醇基團之氫原子由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的結構置換之結構。在這些當中，羧酸基團或磺酸基團的氫原子由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的結構置換之結構較佳。

【0087】具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的結構所保護之可溶於鹼的基團之重覆單元為由下列式(pA)所表示的重覆單元較佳：



【0088】在式中，R代表氫原子、鹵素原子或具有碳數1至4的線性或分枝烷基，且複數個R可相同或不同。

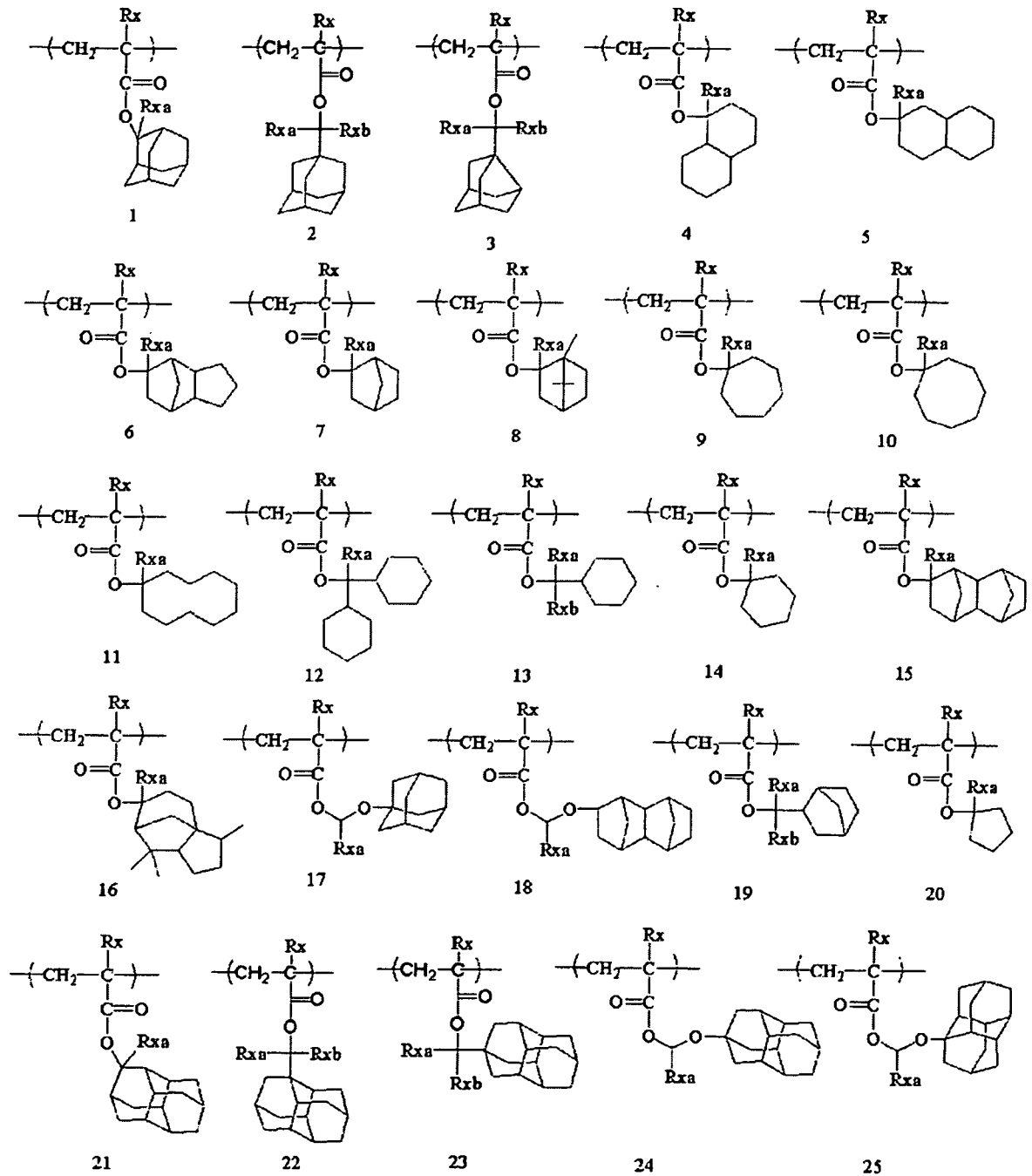
【0089】A代表單鍵、或單獨基團或二或更多個選自於由下列所組成之群的基團之組合：伸烷基、醚基團、硫醚基團、羰基、酯基團、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基團及尿素基團。單鍵較佳。

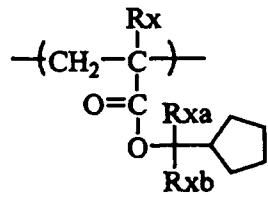
Rp<sub>1</sub>代表由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的基團。

由式(pA)所表示的重覆單元為包含(甲基)丙烯酸2-烷基-2-金剛烷酯或(甲基)丙烯酸二烷基(1-金剛烷基)甲酯之重覆單元更佳。

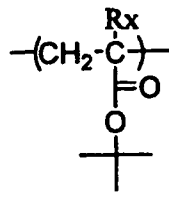
【0090】下列提出由式(pA)所表示的重覆單元之特定實施例，但是本發明不限於此。

【0091】(在式中，Rx代表H、CH<sub>3</sub>或CH<sub>2</sub>OH；及Rxa與Rxb各自獨立地代表具有碳數1至4的烷基。)

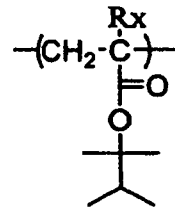




26



27



28

【0092】在式(II-AB)中的 $R_{11}'$ 及 $R_{12}'$ 之鹵素原子的實施例包括氯原子、溴原子、氟原子及碘原子。

【0093】 $R_{11}'$ 及 $R_{12}'$ 之烷基包括具有碳數1至10的線性或分枝烷基。

【0094】用來形成脂環族結構的Z'原子基團為在樹脂中用來形成包含脂環烴的重覆單元之原子基團，其可具有取代基。尤其是，用來形成交聯的脂環族結構以形成交聯的脂環烴重覆單元之原子基團較佳。

【0095】所形成的脂環烴骨架之實施例與在式(pI)至(pV)中的 $R_{12}$ 至 $R_{25}$ 之那些脂環烴基團相同。

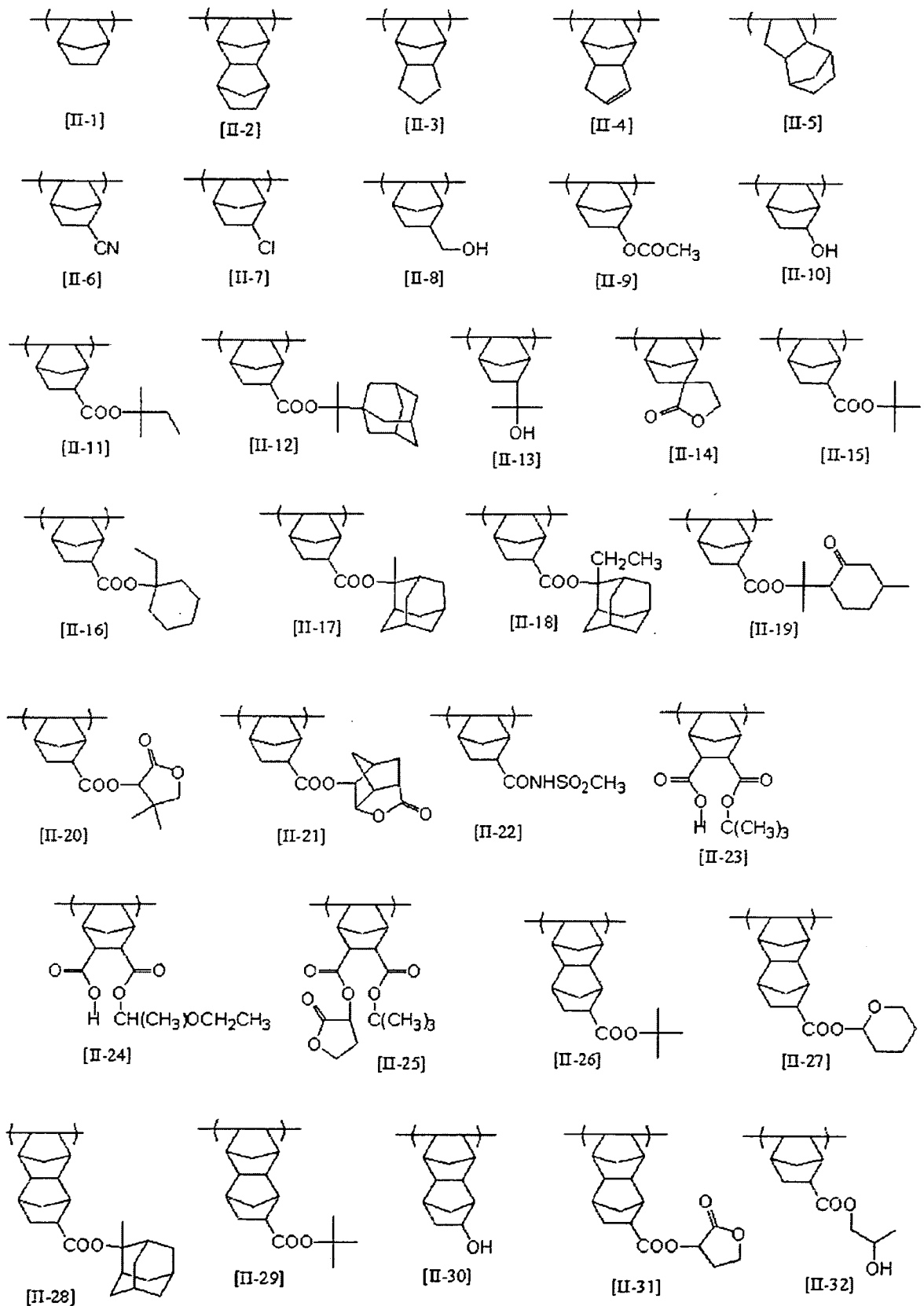
【0096】此脂環烴骨架可具有取代基且此取代基的實施例包括在式(II-AB1)及(II-AB2)中之 $R_{13}'$ 至 $R_{16}'$ 。

【0097】在使用於本發明之脂環烴系酸可分解的樹脂中，能在酸作用下分解之基團可包含來自下列的至少一種重覆單元：具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元、由式(II-AB)所表示之重覆單元及包含晚後描述的共聚合組分之重覆單元。能在酸作用下分解之基團較佳包含在具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元中。

【0098】在式(II-AB1)及(II-AB2)中的多個取代基 $R_{13}'$ 至 $R_{16}'$ 可成為在式(II-AB)中用來形成脂環烴結構之原子

基團或用來形成交聯的脂環烴結構之原子基團 Z 的取代基。

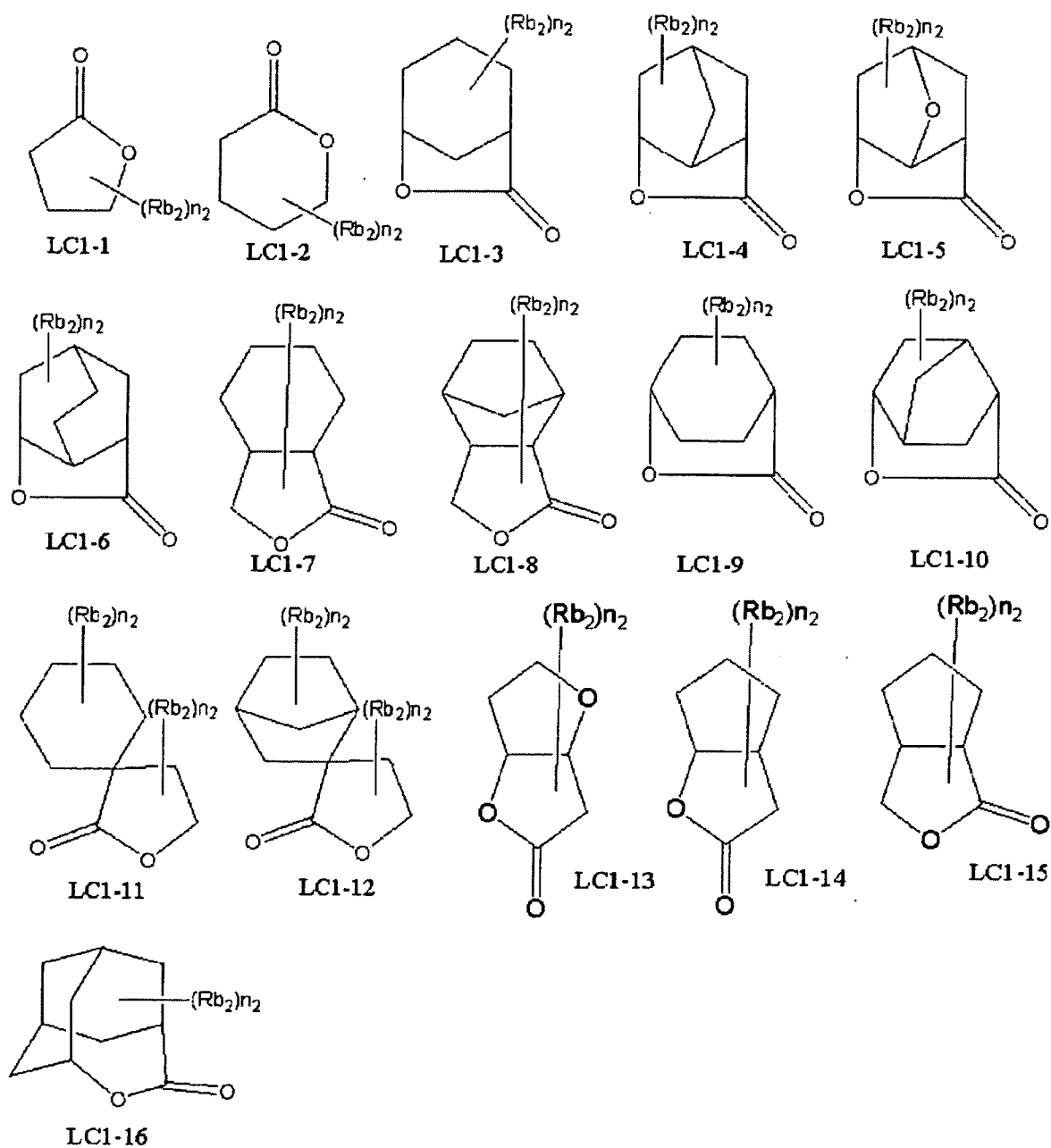
【0099】下列提出由式 (II-AB1) 及 (II-AB2) 所表示的重覆單元之特定實施例，但是本發明不限於這些特定實施例。



【0100】使用於本發明之脂環烴系酸可分解的樹脂具有內酯基團較佳。至於內酯基團，可使用任何基團只要

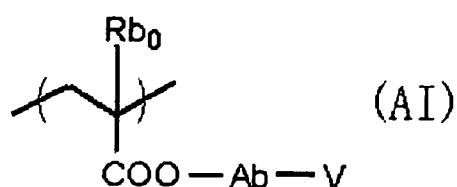
其具有內酯結構，但是具有5至7員環內酯結構之基團較佳。此5至7員環內酯結構較佳與另一個環結構縮合以形成雙環或螺結構的形式。此樹脂更佳包括一包含具有任何一個由下列式(LC1-1)至(LC1-16)之內酯結構之基團的重覆單元更佳。此具有內酯結構之基團可直接鍵結至主鏈。在這些內酯結構當中，由式(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)及(LC1-14)所表示的基團較佳。藉由使用特定的內酯結構改良線邊緣粗糙度及顯影缺陷。





【0101】此內酯結構部分可具有或不具有取代基  $(Rb_2)$ 。此取代基  $(Rb_2)$  的較佳實施例包括具有碳數 1 至 8 的烷基、具有碳數 4 至 7 的環烷基、具有碳數 1 至 8 的烷氧基、具有碳數 1 至 8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸可分解的基團。 $n_2$  代表整數 0 至 4。當  $n_2$  為整數 2 或更大時，複數個取代基  $(Rb_2)$  可相同或不同，同樣地，複數個取代基  $(Rb_2)$  可彼此結合以形成環。

【0102】包含具有由式(LC1-1)至(LC1-16)之任何一個所表示的內酯結構之基團的重覆單元之實施例包括在式(II-AB1)或(II-AB2)中的 $R_{13}'$ 至 $R_{16}'$ 之至少一個具有由式(LC1-1)至(LC1-16)之任何一個所表示的基團之重覆單元(例如， $-\text{COOR}_5$ 之 $R_5$ 為由式(LC1-1)至(LC1-16)之任何一個所表示的基團)，及由下列式(AI)所表示的重覆單元：



【0103】在式(AI)中， $\text{Rb}_0$ 代表氫原子、鹵素原子或具有碳數1至4的烷基。

$\text{Rb}_0$ 之烷基可具有的取代基之較佳實施例包括羥基及鹵素原子。

$\text{Rb}_0$ 的鹵素原子包括氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

$\text{Rb}_0$ 為氫原子或甲基較佳。

$\text{Ab}$ 代表單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構之二價連結基團、醚基團、酯基團、羰基、羧基或包含其組合的二價基團，且單鍵或由 $-\text{Ab}_1-\text{CO}_2-$ 所表示的連結基團較佳。 $\text{Ab}_1$ 代表線性或分枝的伸烷基或單環或多環的伸環烷基，且亞甲基、伸乙基、伸環己基、金剛烷基或降萘基較佳。

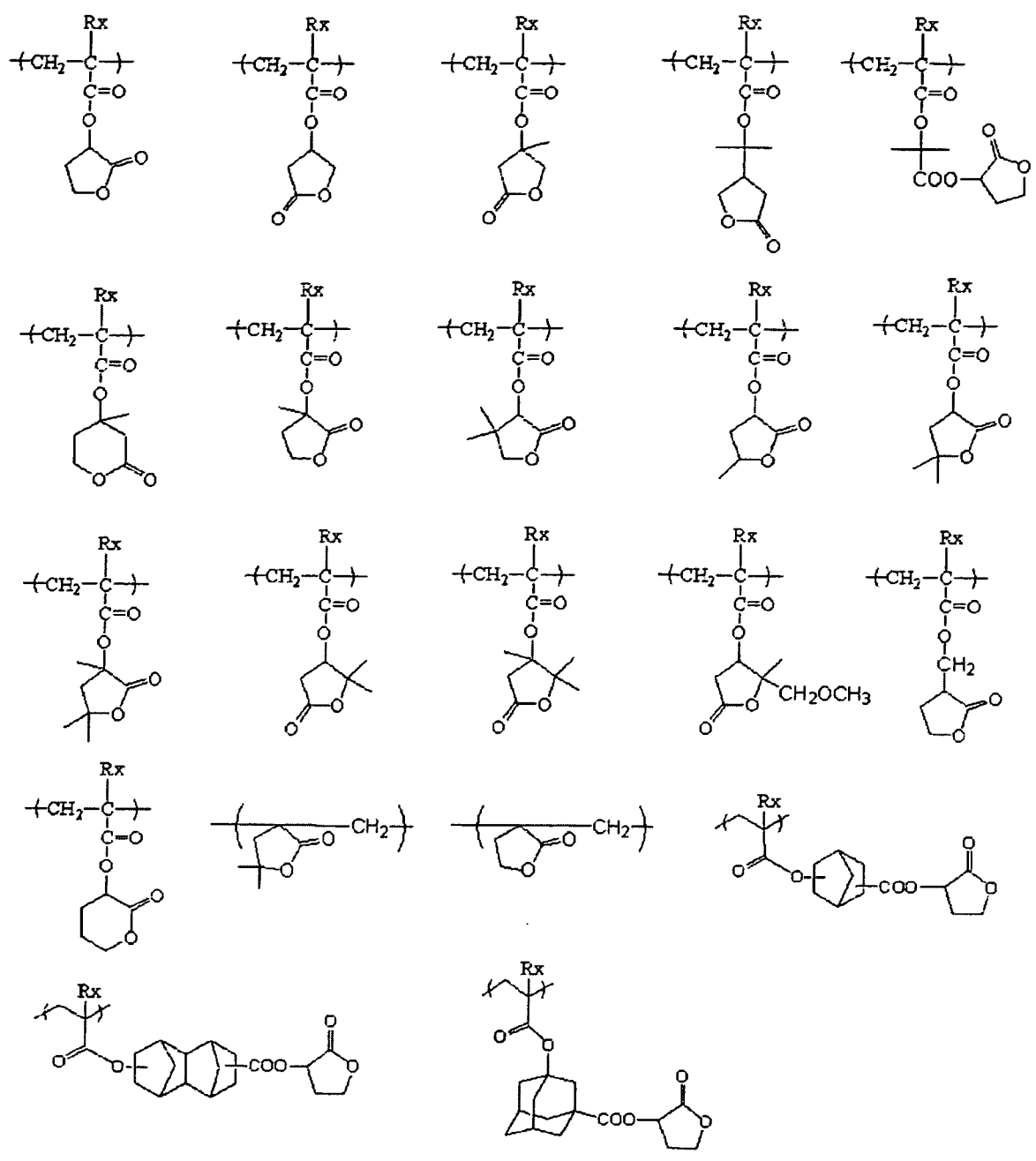
$\text{V}$ 代表由式(LC1-1)至(LC1-16)之任何一個所表示的

基團。

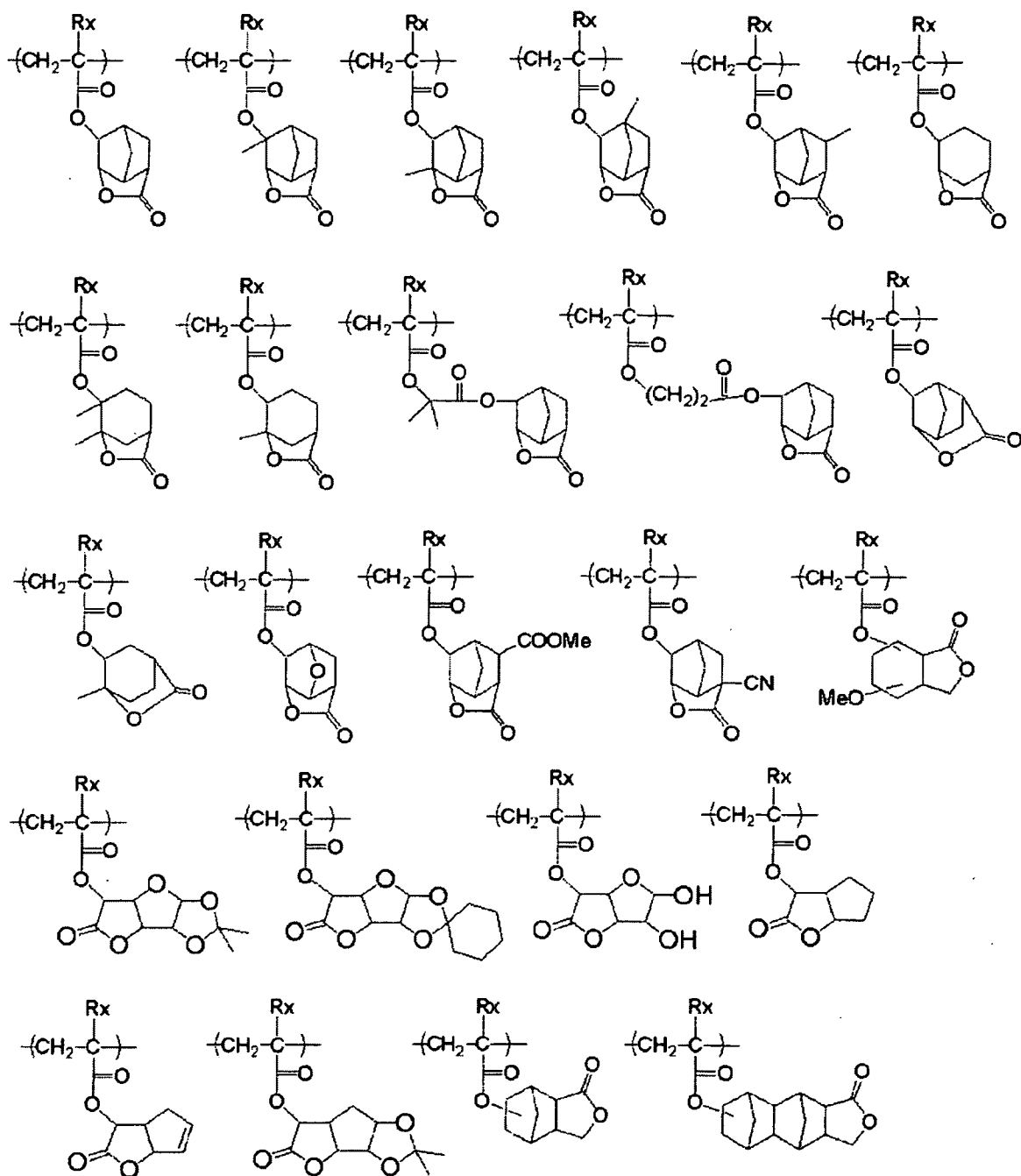
【0104】具有內酯結構之重覆單元通常具有光學異構物，但是可使用任何光學異構物。可單獨使用一種光學異構物或可使用複數種光學異構物之混合物。在主要使用一種光學異構物的實例中，其光學純度(ee)為90或更大較佳，95或更大更佳。

【0105】下列提出具有內酯結構的重覆單元之特定實施例，但是本發明不限於此。

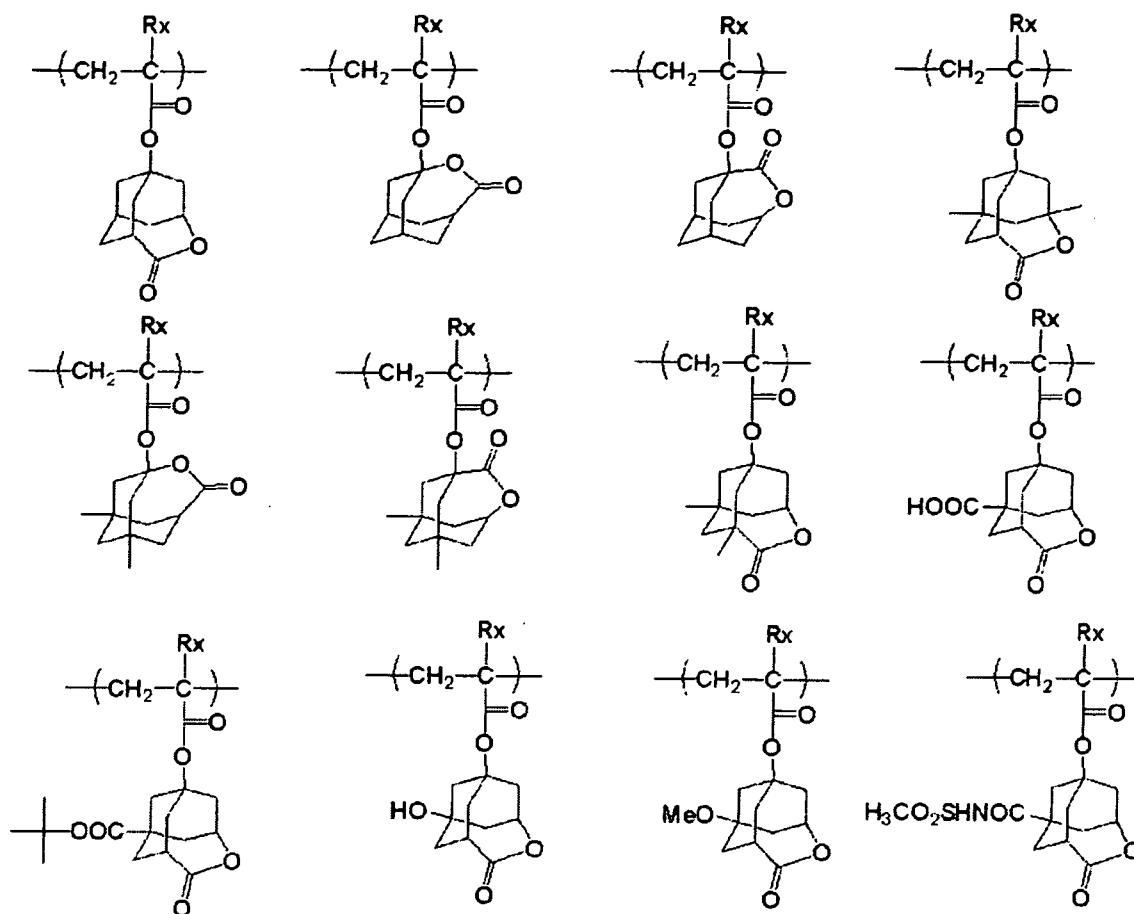
(在式中， $R_x$ 為H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 或 $CF_3$ 。)



(在式中，Rx為H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。)

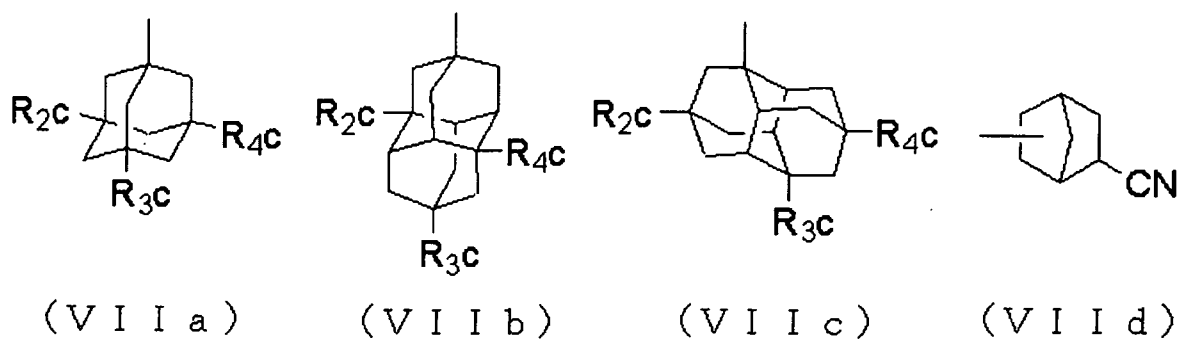


(在式中， $R_x$  為 H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$  或  $CF_3$ 。)



【0106】使用於本發明之脂環烴系酸可分解的樹脂較佳包括一包含具有極性基團的有機基團之重覆單元，更佳具有經由極性基團取代的脂環烴結構之重覆單元。藉由此重覆單元提高對基材的黏附力及對顯影劑之親和力。經極性基團取代的脂環烴結構之脂環烴結構為金剛烷基、雙金剛烷基或降萘基團較佳。此極性基團為羥基或氰基較佳。

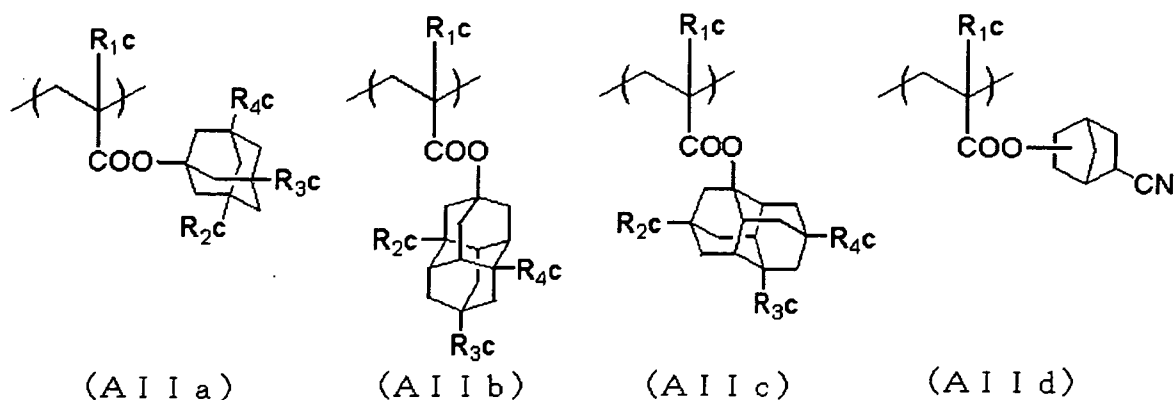
【0107】經極性基團取代的脂環烴結構較佳為由下列式(VIIa)至(VII d)之任何一個所表示的部分結構：



【0108】在式(VIIa)至(VIIc)中， $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 各自獨立地代表氫原子、羥基或氰基，其限制條件為 $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 之至少一個代表羥基或氰基。來自 $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 之一或二個成員為羥基且剩餘為氫原子之結構較佳。

【0109】在式(VIIa)中，來自 $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 的二個成員為羥基及剩餘為氫原子更佳。

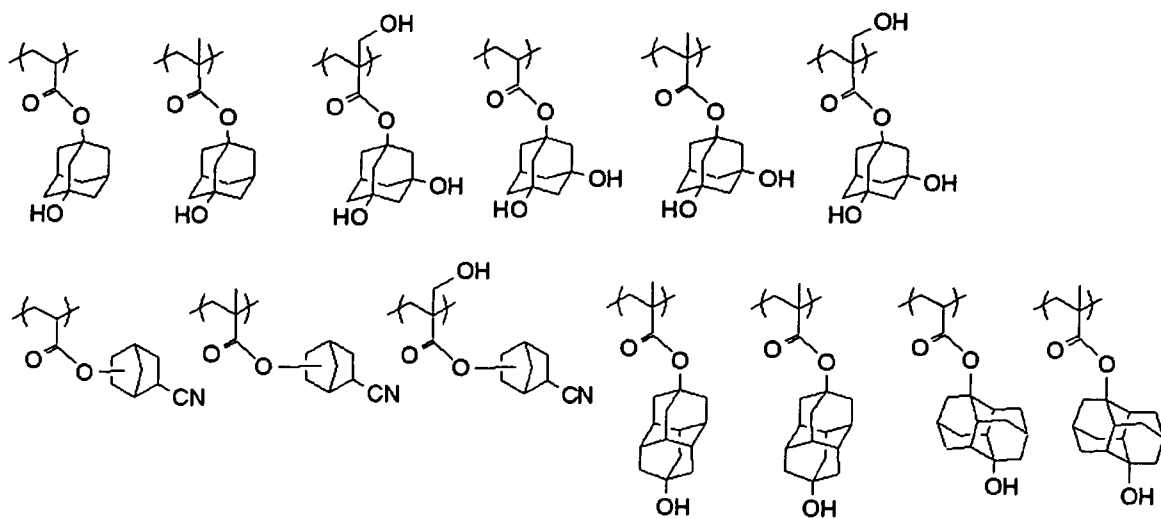
【0110】具有由式(VIIa)至(VII d)之任何一個所表示的基團之重覆單元，包括在式(II-AB1)或(II-AB2)中的 $R_{13'}$ 至 $R_{16'}$ 之至少一個具有由式(VII)所表示的基團(例如， $-\text{COOR}_5$ 的 $R_5$ 為由式(VIIa)至(VII d)之任何一個所表示的基團)之重覆單元，及由下列式(AIIa)至(AII d)所表示的重覆單元：



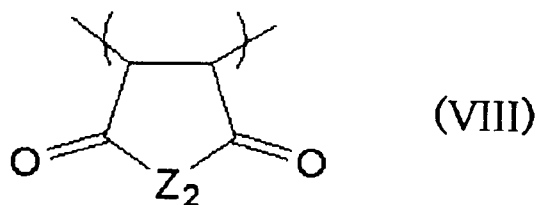
【0111】在式(AIIa)至(AII d)中， $R_{1c}$ 代表氫原子、甲基、三氟甲基或羥甲基。

【0112】R<sub>2c</sub>至R<sub>4c</sub>具有與在式(VIIa)至(VIIc)中之R<sub>2c</sub>至R<sub>4c</sub>相同的意義。

【0113】下列提出具有由式(AIIa)至(AIIId)之任何一個結構所表示的重覆單元之特定實施例，但是本發明不限於此。



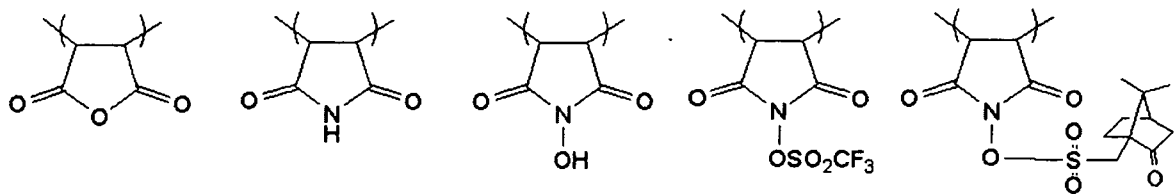
【0114】使用在本發明中的脂環烴系酸可分解的樹脂可包括由下列式(VIII)所表示之重覆單元：



在式(VIII)中，Z<sub>2</sub>代表-O-或-N(R<sub>41</sub>)-。R<sub>41</sub>代表氫原子、羥基、烷基或-OSO<sub>2</sub>-R<sub>42</sub>。R<sub>42</sub>代表烷基、環烷基或樟腦殘基。R<sub>41</sub>及R<sub>42</sub>之烷基可經由鹵素原子(較佳為氟原子)或其類似物取代。

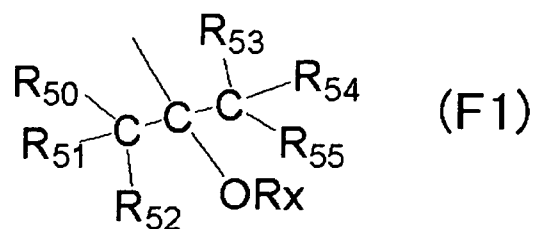
下列提出由式(VIII)所表示的重覆單元之特定實施例，但是本發明不限於此。





【0115】使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂包括具有可溶於鹼的基團之重覆單元較佳，具有羧基的重覆單元更佳。藉由包含此重覆單元，在形成接觸孔的處理時解析度增加。至於含有羧基的重覆單元，羧基直接鍵結至樹脂主鏈之重覆單元(諸如藉由丙烯酸或甲基丙烯酸的重覆單元)、羧基經由連結基團鍵結至樹脂主鏈之重覆單元、及在聚合反應時藉由使用具有可溶於鹼的基團之聚合起始劑或鏈轉移劑將羧基引進聚合物鏈末端的重覆單元全部較佳。連結基團可具有單環或多環的烴結構。藉由丙烯酸或甲基丙烯酸之重覆單元更佳。

【0116】使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂可進一步包括具有1至3個由式(F1)所表示的基團之重覆單元。藉由此重覆單元，就線邊緣粗糙度而論的性能提高。



【0117】在式(F1)中， $R_{50}$ 至 $R_{55}$ 各自獨立地代表氫原子、氟原子或烷基，其限制條件為 $R_{50}$ 至 $R_{55}$ 之至少一個為氟原子或至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基。

$R_x$ 代表氫原子或有機基團(較佳為酸可分解的保護

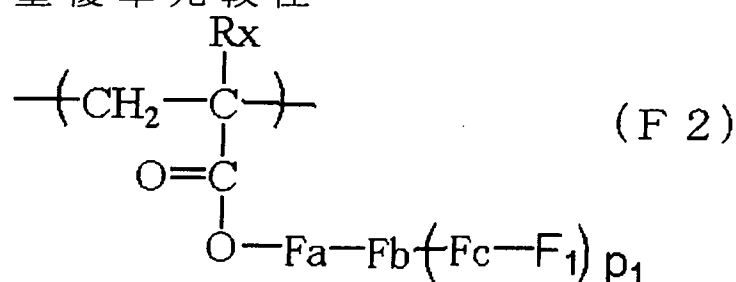
基團、烷基、環烷基、醯基或烷氧基羰基)。

R<sub>50</sub>至R<sub>55</sub>之烷基可經由鹵素原子(例如，氟)、氰基或其類似基團取代，及此烷基較佳為具有碳數1至3的烷基(諸如，甲基及三氟甲基)。

最好R<sub>50</sub>至R<sub>55</sub>全部為氟原子。

由R<sub>x</sub>表示之有機基團為酸可分解的保護基團或烷基、環烷基、醯基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷氧基羰基甲基、烷氧基甲基或1-烷氧基乙基(此些可具有取代基)較佳。

具有由式(F1)所表示的基團之重覆單元為由下列式(F2)所表示的重覆單元較佳：



在式(F2)中，R<sub>x</sub>代表氫原子、鹵素原子或具有碳數1至4的烷基。R<sub>x</sub>的烷基可具有之取代基的較佳實施例包括羥基及鹵素原子。

F<sub>a</sub>代表單鍵或線性或分枝的伸烷基，且單鍵較佳。

F<sub>b</sub>代表單環或多環的烴基團。

F<sub>c</sub>代表單鍵或線性或分枝的伸烷基，且單鍵或亞甲基較佳。

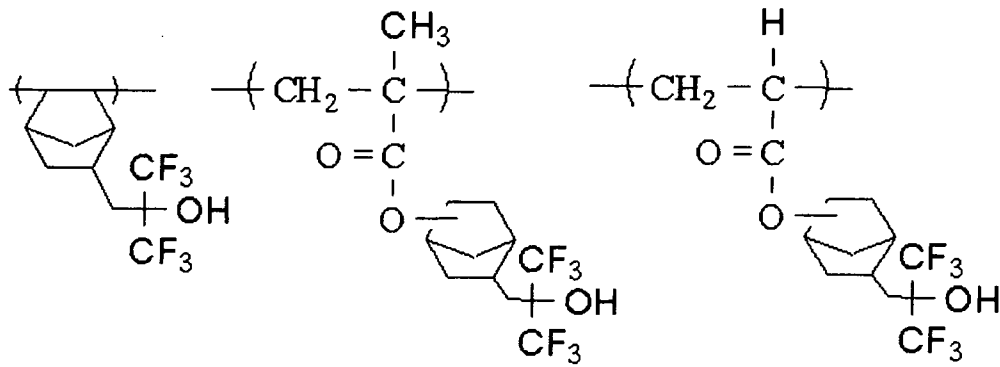
F<sub>1</sub>代表由式(F1)所表示的基團。

p<sub>1</sub>代表數字1至3。

在F<sub>b</sub>中的環狀烴基團為環戊基、環己基或降萘基較

佳。

【0118】下列提出具有由式(F1)所表示的基團之重覆單元的特定實施例，但是本發明不限於此。



【0119】使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂，可進一步包括具有脂環烴結構且不具有酸可分解性的重覆單元。藉由此重覆單元，可減低在沉浸曝光時從光阻薄膜溶解出低分子組分至沉浸液體。此重覆單元的實施例包括(甲基)丙烯酸-1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯及(甲基)丙烯酸環己酯。

【0120】對控制抗乾蝕刻性之目的、對標準顯影劑之適應性、對基材的黏附力、光阻外形及光阻通常需要的性質(諸如解象能力、耐熱性及靈敏度)來說，使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂除了上述描述的重覆單元外尚可包含多種重覆結構單元。

【0121】此重覆結構單元的實施例包括(但不限於)與下列描述之單體相應的重覆結構單元。

【0122】藉由此重覆結構單元，特別可巧妙地控制脂環烴系酸可分解的樹脂所需要之性能：

(1)在塗布溶劑中的溶解度；

- (2) 薄膜形成性質(玻璃轉移點)；
  - (3) 在正型或負型顯影劑中的溶解度；
  - (4) 薄膜損失(親水性、疏水性或可溶於鹼的基團之選擇)；
  - (5) 未曝光區域對基材之黏附力；
  - (6) 抗乾蝕刻性；
- 及其類似性質。

此單體之實施例包括具有一個可加成聚合的不飽和鍵結之化合物，其選自於丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類及乙烯酯類。

【0123】除了這些外，可共聚合一可與上述描述的多種重覆結構單元相應之單體共聚合的可加成聚合之不飽和化合物。

【0124】在脂環烴系酸可分解的樹脂中，合適地決定所包含的各別重覆結構單元之莫耳比率，以控制光阻的抗乾蝕刻性、對標準顯影劑之適應性、對基材的黏附力、光阻外形及光阻通常需要的性能(諸如解象能力、耐熱性及靈敏度)。

【0125】使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂之較佳具體實施例包括下列：

(1) 包括具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元的樹脂(側鏈型式)，較佳為包括具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的結構之(甲基)丙烯酸酯重覆單元的樹脂；及

(2)包括由式(II-AB)所表示的重覆單元之樹脂(主鏈型式)。

(2)之樹脂進一步包括：

(3)具有由式(II-AB)所表示的重覆單元、馬來酸酐衍生物及(甲基)丙烯酸酯結構之樹脂(混成型式)。

在脂環烴系酸可分解的樹脂中，具有酸可分解的基團之重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為10至60莫耳%較佳，20至50莫耳%更佳，25至40莫耳%又更佳。

【0126】在酸可分解的樹脂中，具有酸可分解的基團之重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為10至60莫耳%較佳，20至50莫耳%更佳，25至40莫耳%又更佳。

【0127】在脂環烴系酸可分解的樹脂中，具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為20至70莫耳%較佳，20至50莫耳%更佳，25至40莫耳%又更佳。

【0128】在脂環烴系酸可分解的樹脂中，由式(II-AB)所表示的重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為10至60莫耳%較佳，15至55莫耳%更佳，20至50莫耳%又更佳。

【0129】在酸可分解的樹脂中，具有內酯環之重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為10至70莫耳%較佳，20至60莫耳%更佳，25至40莫耳%又更佳。

【0130】在酸可分解的樹脂中，具有含極性基團的有

機基團之重覆單元含量，以全部的重覆結構單元為準，為1至40莫耳%較佳，5至30莫耳%更佳，5至20莫耳%又更佳。

【0131】亦可根據所期望的光阻性能適當地選擇在樹脂中之重覆結構單元的含量(以作為進一步共聚合組分的單體為準)，但是一般來說，其含量較佳為99莫耳或以下，更佳為90莫耳或以下，又更佳為80莫耳或以下，以具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆結構單元及由式(II-AB)所表示的重覆單元之總莫耳數為準。

【0132】在使用本發明之正型光阻組成物用於以ArF曝光的實例中，考慮到對ArF光之穿透度，此樹脂不具有芳香族基團較佳。

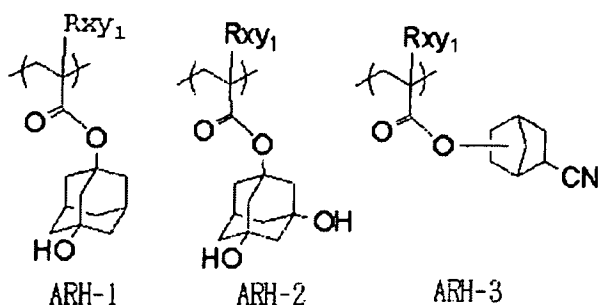
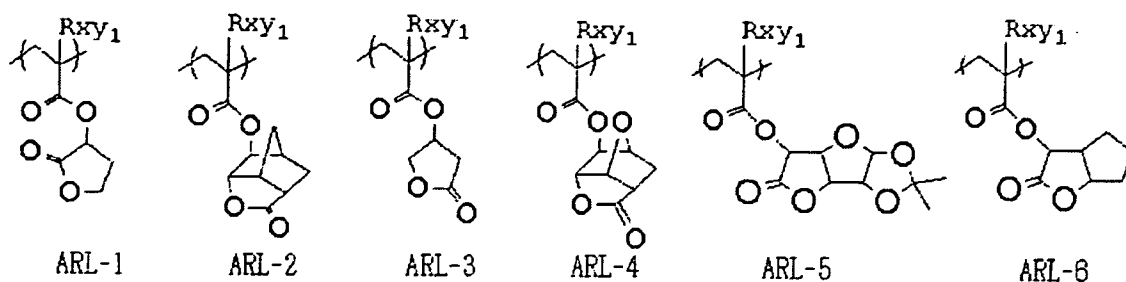
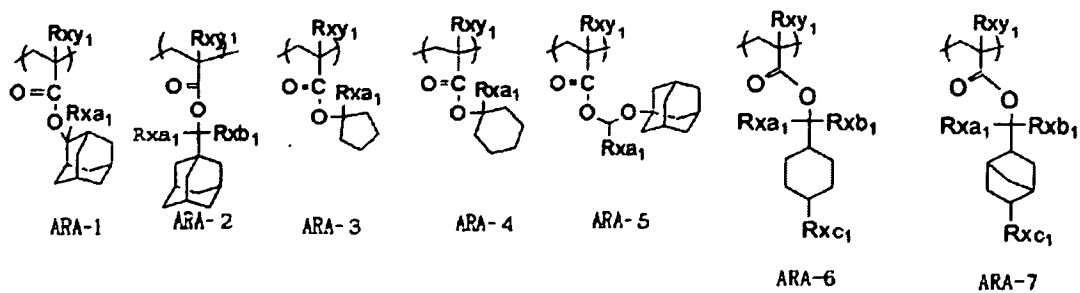
【0133】使用在本發明中之脂環烴系酸可分解的樹脂為全部重覆單元由(甲基)丙烯酸酯系重覆單元組成之樹脂較佳。於此實例中，此重覆單元可為全部甲基丙烯酸酯系重覆單元、全部丙烯酸酯系重覆單元、或全部甲基丙烯酸酯系重覆單元/丙烯酸酯系重覆單元之混合物，但是丙烯酸酯系重覆單元之含量為50莫耳%或以下較佳(以全部重覆單元為準)。

【0134】脂環烴系酸可分解的樹脂較佳為具有三種重覆單元之共聚物，也就是說，具有內酯環之(甲基)丙烯酸酯系重覆單元、具有經由羥基及氰基之任一種取代的有機基團之(甲基)丙烯酸酯系重覆單元、及具有酸可分解的基團之(甲基)丙烯酸酯系重覆單元。

【0135】此共聚物為三元共聚合聚合物較佳，其包含20至50莫耳%具有由式(pI)至(pV)之任何一個所表示的含脂環烴部分結構之重覆單元、20至50莫耳%具有內酯結構的重覆單元及5至30莫耳%具有經極性基團取代的脂環烴結構之重覆單元；或更包含0至20莫耳%的其它重覆單元之四級共聚合聚合物。

【0136】特別是，此樹脂為三元共聚合聚合物較佳，其包含20至50莫耳%由下列式(ARA-1)至(ARA-7)之任何一個所表示的含酸可分解的基團之重覆單元、20至50莫耳%由下列式(ARL-1)至(ARL-6)之任何一個所表示的含內酯基團的重覆單元、及5至30莫耳%具有由下列式(ARH-1)至(ARH-3)之任何一個所表示的經極性基團取代之脂環烴結構的重覆單元；或更包含5至20莫耳%包含羧基或由式(F1)所表示之結構的重覆單元及具有脂環烴結構且不具有酸可分解性之重覆單元的四級共聚合聚合物。

(在式中， $R_{xy_1}$ 代表氫原子或甲基； $R_{xa_1}$ 及 $R_{xb_1}$ 各自獨立地代表甲基或乙基；及 $R_{xc_1}$ 代表氫原子或甲基)。



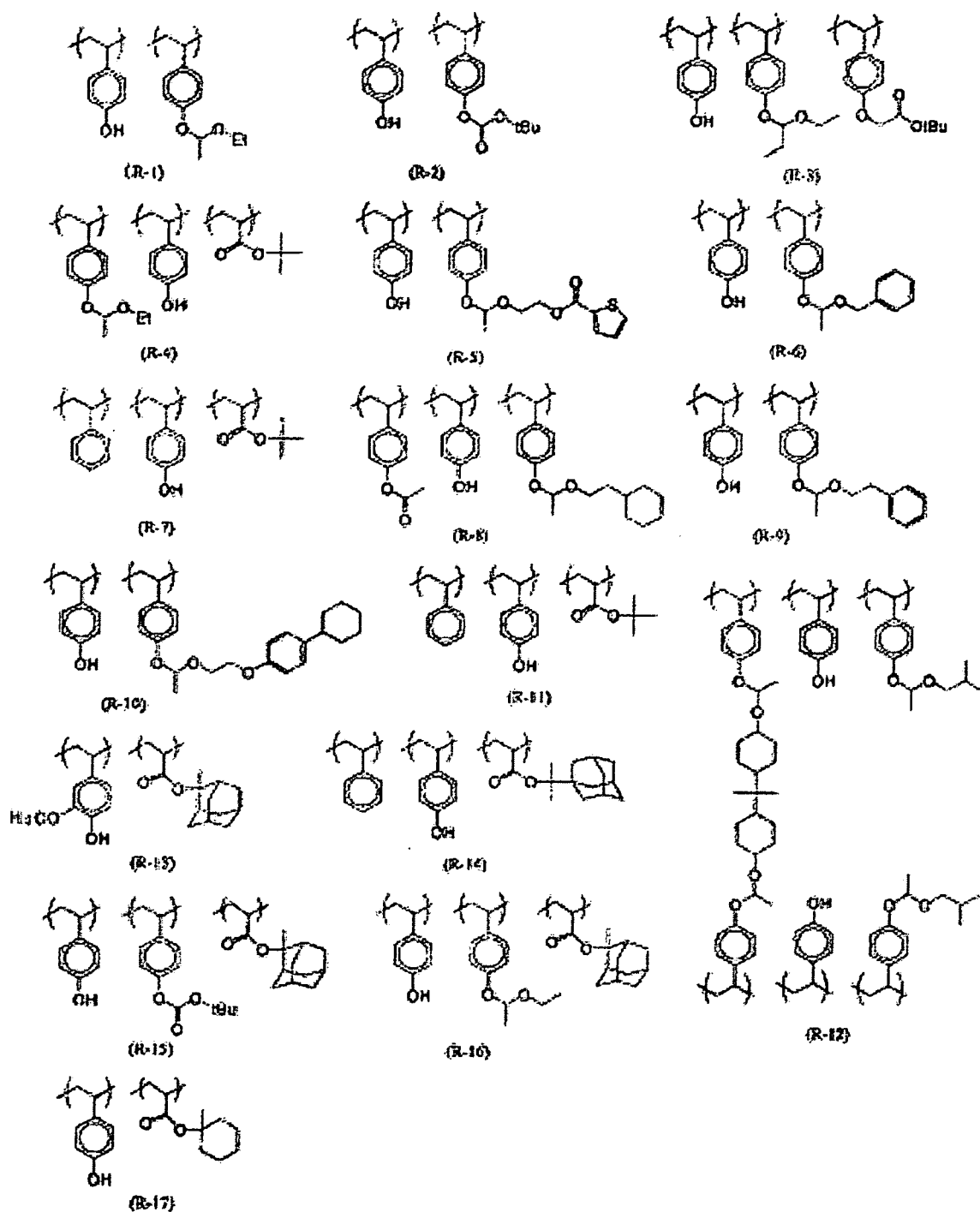
在以 KrF 準分子雷射光、電子束、X 射線或波長 50 奈米或以下之高能束(例如, EUV)來照射此酸可分解的樹脂(A)之實例中, 此酸可分解的樹脂較佳包括一羥基苯乙烯系重覆單元, 諸如包含羥基苯乙烯之重覆單元。此樹脂更佳為一包含羥基苯乙烯系重覆單元及具有酸可分解的基團之重覆單元的樹脂(於此之後有時指為"羥基苯乙烯系酸可分解的樹脂")。至於具有酸可分解的基團之重覆單元, 由酸可分解的基團保護之羥基苯乙烯系重覆單元及酸可分解的(甲基)丙烯酸三級烷酯系重覆單元較佳。

由酸可分解的基團保護之羥基苯乙烯系重覆單元較佳為包含 1-烷氧基乙氧基苯乙烯、三級丁基羰基氧基苯



乙烯或其類似物之重覆單元。在酸可分解的(甲基)丙烯酸三級烷酯系重覆單元中之烷基包括鏈烷基及單環或多環環烷基。此以酸可分解之(甲基)丙烯酸三級烷酯為基礎的重覆單元較佳為包含(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸-2-(1-金剛烷基)-2-丙酯、(甲基)丙烯酸-1-烷基-1-環己酯、(甲基)丙烯酸-1-烷基-1-環戊酯或其類似物的重覆單元。

【0137】下列提出此羥基苯乙烯系酸可分解的樹脂之特定實施例，但是本發明不限於此。



【0138】在這些特定的實施例中，tBu指為三級丁基。

【0139】此酸可分解的基團之含量由 $B/(B+S)$ 表示，其使用在羥基苯乙烯系酸可分解的樹脂中之酸可分解的基團數目(B)及不由會在酸作用下離開的基團保護之可溶於鹼的基團數目(S)。此含量以0.01至0.7較佳，0.05至0.50更佳，0.05至0.40又更佳。

【0140】使用在本發明中之酸可分解的樹脂(A)可利用普通方法(例如，自由基聚合法)合成。此合成方法之實施例通常包括將單體物種及起始劑溶解在溶劑中且加熱此溶液，因此達成聚合反應之批次聚合方法；及將包含單體物種及起始劑的溶液逐滴加入至已加熱的溶劑超過1至10小時之滴入聚合方法。滴入聚合方法較佳。反應溶劑的實施例包括四氫呋喃、1,4-二噁烷、醚類(諸如二異丙基醚)、酮類(諸如甲基乙基酮及甲基異丁基酮)、酯溶劑(諸如醋酸乙酯)、醯胺溶劑(諸如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺)、及後面描述之能溶解本發明的組成物之溶劑(諸如醋酸丙二醇單甲基醚酯、丙二醇單甲基醚及環己酮)。使用與在本發明之光阻組成物中所使用的溶劑相同之溶劑來進行聚合反應更佳。藉由使用此溶劑，可抑制在儲存期間顆粒的產生。

【0141】在惰性氣體環境(諸如氮及氬)中進行聚合反應較佳。至於聚合起始劑，使用市售可得的自由基起始劑(例如，偶氮系起始劑、過氧化物)起始聚合反應。此自由基起始劑為偶氮系起始劑較佳，且具有酯基團、氰基或羧基之偶氮系起始劑較佳。此起始劑的較佳實施例包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈及2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)。起始劑額外或若必要時逐部分加入。在反應完成後，將此反應物充入溶劑中及利用諸如粉末或固體回收方法來回收所期望的聚合物。反應濃度5至50質量%，且為10至30質量%較佳；及反應溫度通常為10至150°C，較佳為30至120°C，更佳為60至100°C。(在此

說明書中，質量比率等於重量比率。)

【0142】可藉由與之後描述的樹脂(C)相同之方法進行純化，且可應用正常方法，例如，施加水洗滌或結合適當的溶劑來移除殘餘單體或寡聚物組分之液體液體萃取方法、在溶液狀態中的純化方法(諸如藉由僅萃取具有分子量低於特定分子量的聚合物來移除之超微濾法)、將樹脂溶液逐滴加入不良溶劑中以在不良溶劑中固化樹脂因此移除殘餘單體或其類似物的再沉澱方法、或在固態中之純化方法(諸如在藉由過濾分離後以不良溶劑洗滌樹脂漿體)。

【0143】使用在本發明中之酸可分解的樹脂(A)之重量平均分子量以1,000至200,000較佳，3,000至20,000更佳及5,000至15,000最佳(使用GPC方法，以聚苯乙烯計)。當重量平均分子量為1,000至200,000時，可防止耐熱性、抗乾蝕刻性及顯影能力降低，同樣可防止由於高黏度的薄膜形成性質降低。

【0144】使用在本發明中之酸可分解的樹脂(A)之重量平均分子量的另一個較佳具體實施例為3,000至9,500(使用GPC方法，以聚苯乙烯計)。當重量平均分子量為3,000至9,500時，特別減低光阻殘餘物(於此之後有時指為"浮渣")及可形成較好的圖案。

【0145】分散度(分子量分佈)通常為1至5，較佳為1至3，更佳為1.2至3.0，又更佳為1.2至2.0。當分散度較小時，解析度及光阻外形更優良，光阻圖案的側壁較平滑及就粗糙度而論的性質更經改良。

【0146】在本發明的正型光阻組成物中，在整體組成物中所混合之使用於本發明中之全部酸可分解的樹脂(A)量，以全部的固體含量為準為50至99.9質量%較佳，60至99.0質量%更佳。

【0147】在本發明中，可使用一種樹脂或可組合著使用複數種樹脂。

【0148】考慮到與樹脂(D)的相容性，使用在本發明中之酸可分解的樹脂(A)不包含氟或矽原子較佳。

(B)能在以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物

本發明之正型光阻組成物包含能在以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物(有時指為"光酸產生劑"或"組分(B)")。

【0149】可使用的酸產生劑可適當地選自於光陽離子聚合反應用之光起始劑、光自由基聚合反應用之光起始劑、呈色物質用之光去色劑、光脫色劑、使用於微光阻或其類似物且能在以光化射線或輻射照射後產生酸的已知化合物、及其混合物。

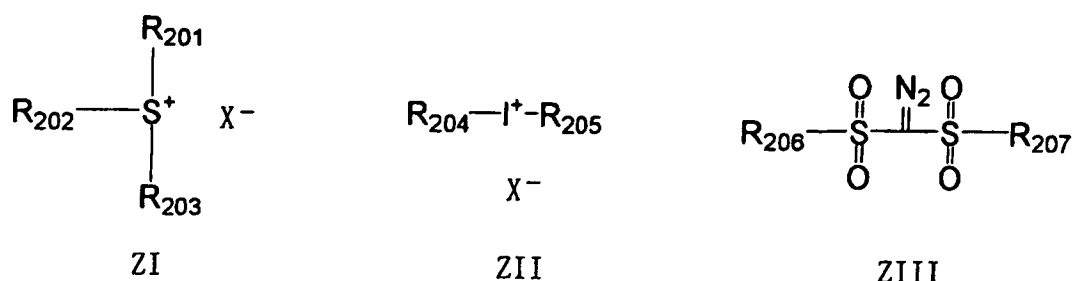
【0150】其實施例包括重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銻鹽、醯亞胺磺酸鹽、胍磺酸鹽、重氮二磺、二磺及鄰-硝基苄基磺酸鹽。

【0151】同樣地，可使用將能在以光化射線或輻射照射後產生酸的此基團或化合物引進聚合物之主或側鏈中的化合物，例如，描述在美國專利3,849,137、德國專利3,914,407、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、

JP-A-62-153853及JP-A-63-146029中之化合物。

【0152】再者，亦可使用能藉由光效應產生酸的化合物，例如，描述在美國專利3,779,778及歐洲專利126,712中。

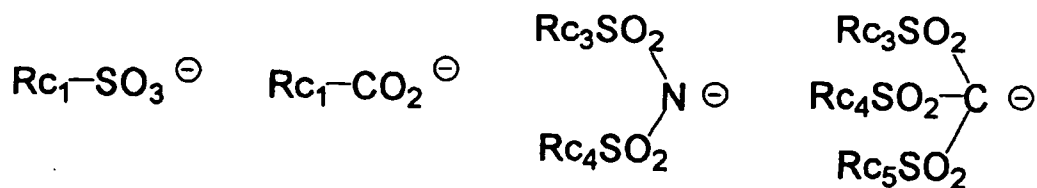
【0153】在能於以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物中，由下列式(ZI)、(ZII)及(ZIII)所表示的化合物較佳：



【0154】在式(ZI)中， $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及 $\text{R}_{203}$ 各自獨立地代表有機基團。

$\text{X}^-$ 代表非親核基的陰離子及其較佳實施例包括磺酸鹽陰離子、羧酸鹽陰離子、雙(烷基磺基)醯胺陰離子、三(烷基磺基)甲基陰離子、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 及 $\text{SbF}_6^-$ 。此陰離子為包含碳原子之有機陰離子較佳。

【0155】較佳的有機陰離子包括由下列式表示之有機陰離子：



在式中， $\text{Rc}_1$ 代表有機基團。

$\text{Rc}_1$ 的有機基團包括具有碳數1至30之有機基團，及其較佳的實施例包括可經取代的烷基、芳基、及複數個

這些基團經由單鍵或連結基團(諸如-O-、-CO<sub>2</sub>-、-S-、-SO<sub>3</sub>-及-SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-)連接之基團。Rd<sub>1</sub>代表氫原子或烷基。

【0156】Rc<sub>3</sub>、Rc<sub>4</sub>及Rc<sub>5</sub>各自獨立地代表有機基團。Rc<sub>3</sub>、Rc<sub>4</sub>及Rc<sub>5</sub>的較佳有機基團與在Rc<sub>1</sub>中之較佳有機基團相同。此有機基團為具有碳數1至4的全氟烷基最佳。

Rc<sub>3</sub>與Rc<sub>4</sub>可結合以形成環。在Rc<sub>3</sub>與Rc<sub>4</sub>結合後形成之基團包括伸烷基及伸芳基，且具有碳數2至4的伸全氟烷基較佳。

【0157】Rc<sub>1</sub>及Rc<sub>3</sub>至Rc<sub>5</sub>之有機基團為1位置經由氟原子或氟烷基取代的烷基、或經由氟原子或氟烷基取代之苯基特別佳。藉由具有氟原子或氟烷基，在以光照射後所產生的酸之酸性增加及靈敏度提高。同樣地，當Rc<sub>3</sub>與Rc<sub>4</sub>結合以形成環時，在以光照射後所產生的酸之酸性增加及靈敏度提高。

【0158】有機基團(如R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及R<sub>203</sub>)的碳數通常為1至30，較佳為1至20。

【0159】來自R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的二個成員可結合以形成環結構，且此環可包含氧原子、硫原子、酯鍵結、醯胺鍵結或羰基。在來自R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>之二個成員結合後所形成的基團之實施例包括伸烷基(例如，伸丁基、伸戊基)。

【0160】有機基團(如R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及R<sub>203</sub>)的特定實施例包括在之後描述之化合物(ZI-1)、(ZI-2)及(ZI-3)中的相應基團。

【0161】此化合物可為一具有複數個由式(ZI)所表示

的結構之化合物。例如，此化合物可為一具有在由式(ZI)所表示的化合物中之 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的至少一個鍵結至在另一個由式(ZI)所表示的化合物中之 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的至少一個之結構的化合物。

【0162】組分(ZI)為下列描述的化合物(ZI-1)、(ZI-2)或(ZI-3)更佳。

【0163】化合物(ZI-1)為一芳基銻化合物，其中在式(ZI)中的 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之至少一個為芳基，也就是說，具有芳基銻作為陽離子的化合物。

【0164】在芳基銻化合物中， $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 全部可為芳基或部分的 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 可為芳基而其它部分為烷基或環烷基。

【0165】此芳基銻化合物的實施例包括三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物及芳基二環烷基銻化合物。

【0166】在芳基銻化合物中之芳基較佳為芳基，諸如苯基及萘基；或雜芳基，諸如吡啶殘基及吡咯殘基；苯基或吡啶殘基更佳。在此芳基銻化合物具有二或更多個芳基之實例中，此二或更多個芳基可相同或不同。

【0167】若必要時，存在於芳基銻化合物中之烷基較佳為具有碳數1至15的線性或分枝烷基，及其實施例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、二級丁基及三級丁基。

【0168】若必要時，存在於芳基銻化合物中之環烷基較佳為具有碳數3至15的環烷基，及其實施例包括環丙基、環丁基及環己基。



【0169】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 各別之芳基、烷基及環烷基可具有烷基(例如,具有碳數1至15的烷基)、環烷基(例如,具有碳數3至15的環烷基)、芳基(例如,具有碳數6至14的芳基)、烷氧基(例如,具有碳數1至15的烷氧基)、鹵素原子、羥基或苯硫基作為取代基。此取代基較佳為具有碳數1至12之線性或分枝烷基、具有碳數3至12的環烷基、或具有碳數1至12之線性、分枝或環狀烷氧基,更佳為具有碳數1至4的烷基或具有碳數1至4的烷氧基。此取代基可對三個成員 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之任何一個取代或可對全部這三個成員取代。在 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 為芳基的實例中,此取代基在芳基的對位置處取代較佳。

【0170】下列描述化合物(ZI-2)。此化合物(ZI-2)為一在式(ZI)中的 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 每個各自獨立地代表無芳香環之有機基團的化合物。如於本文中所使用的芳香環包括含雜原子之芳香環。

【0171】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之無芳香環的有機基團通常具有碳數1至30,較佳為1至20。

【0172】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 各自獨立地為烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基較佳,線性、分枝或環狀2-側氧基烷基或烷氧基羰基甲基更佳,線性或分枝的2-側氧基烷基又更佳。

【0173】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之烷基可為線性或分枝及包括具有碳數1至10之線性或分枝烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)較佳。 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之烷基為線性或分枝的2-側氧基烷基或烷氧基羰基甲基較佳。

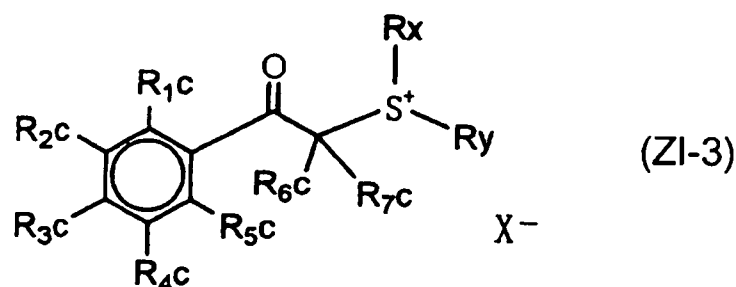
【0174】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之環烷基包括具有碳數3至10的環烷基(例如,環戊基、環己基、降萘基)較佳。 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之環烷基為環狀2-側氧基烷基較佳。

【0175】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 之線性、分枝或環狀2-側氧基烷基為在上述描述的烷基或環烷基之2位置處具有 $>C=O$ 的基團較佳。

【0176】在烷氧基羰基甲基(如 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ )中的烷氧基包括具有碳數1至5之烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基)較佳。

【0177】 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 各可進一步經由鹵素原子、烷氧基(例如,具有碳數1至5的烷氧基)、羥基、氰基或硝基取代。

【0178】化合物(ZI-3)為一由下列式(ZI-3)所表示的化合物,及此為一具有苯醯甲鎂鹽結構之化合物。



【0179】在式(ZI-3)中, $R_{1c}$ 至 $R_{5c}$ 各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基或鹵素原子。

$R_{6c}$ 及 $R_{7c}$ 各自獨立地代表氫原子、烷基或環烷基。

$R_x$ 及 $R_y$ 各自獨立地代表烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基。

來自 $R_{1c}$ 至 $R_{7c}$ 之任何二或更多個成員或 $R_x$ 與 $R_y$ 對可

彼此結合以形成環結構，及此環結構可包括氧原子、硫原子、酯鍵結或醯胺鍵結。在來自  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之任意二或更多個成員或  $R_x$  與  $R_y$  對結合後所形成的基團之實例包括伸丁基及伸戊基。

$X^-$  代表非親核基的陰離子，其實例與在式 (ZI) 中  $X^-$  的那些非親核基陰離子相同。

$R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之烷基可為線性或分枝及包括例如具有碳數 1 至 20 的線性或分枝烷基，較佳為具有碳數 1 至 12 的線性或分枝烷基 (例如，甲基、乙基、線性或分枝的丙基、線性或分枝的丁基及線性或分枝的戊基)。

$R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之環烷基包括具有碳數 3 至 8 之環烷基 (例如，環戊基、環己基) 較佳。

$R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之烷氧基可為線性、分枝或環狀及包括例如具有碳數 1 至 10 的烷氧基，較佳為具有碳數 1 至 5 的線性或分枝烷氧基 (例如，甲氧基、乙氧基、線性或分枝的丙氧基、線性或分枝的丁氧基及線性或分枝的戊氧基)、及具有碳數 3 至 8 之環狀烷氧基 (例如，環戊氧基、環己氧基)。

$R_{1c}$  至  $R_{5c}$  之任何一個為線性或分枝的烷基、環烷基或線性、分枝或環狀烷氧基的化合物較佳，且  $R_{1c}$  至  $R_{5c}$  的碳數總和為 2 至 15 之化合物更佳。藉由此架構，在溶劑中之溶解度更提高及抑制在儲存期間顆粒的產生。

$R_x$  及  $R_y$  之烷基與  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之烷基相同。 $R_x$  及  $R_y$  之烷基較佳為線性或分枝的 2-側氧基烷基或烷氧基羰基甲基。

$R_x$  及  $R_y$  之環烷基與  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  之環烷基相同。 $R_x$  及  $R_y$

之環烷基為環狀2-側氧基烷基較佳。

線性、分枝或環狀2-側氧基烷基包括在 $R_{1c}$ 至 $R_{7c}$ 之烷基或環烷基的2位置處具有 $>C=O$ 之基團。

【0180】在烷氧基羰基甲基中之烷氧基與 $R_{1c}$ 至 $R_{5c}$ 的烷氧基相同。

$R_x$ 及 $R_y$ 各較佳為具有碳數4或更多之烷基，更佳為6或更多，又更佳為8或更多。

【0181】在式(ZII)及(ZIII)中， $R_{204}$ 至 $R_{207}$ 各自獨立地代表芳基、烷基或環烷基。

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

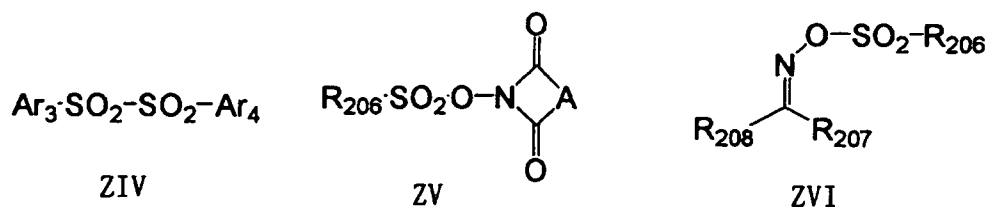
$R_{204}$ 至 $R_{207}$ 之烷基可為線性或分枝且包括具有碳數1至10的線性或分枝烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)較佳。

$R_{204}$ 至 $R_{207}$ 之環烷基包括具有碳數3至10的環烷基(例如，環戊基、環己基、降萘基)較佳。

$R_{204}$ 至 $R_{207}$ 每個可具有取代基。 $R_{204}$ 至 $R_{207}$ 每個可具有的取代基之實施例包括烷基(例如，具有碳數1至15的烷基)、環烷基(例如，具有碳數3至15的環烷基)、芳基(例如，具有碳數6至15的芳基)、烷氧基(例如，具有碳數1至15的烷氧基)、鹵素原子、羥基及苯硫基。

【0182】 $X^-$ 代表非親核基的陰離子及與在式(ZI)中之 $X^-$ 的非親核基陰離子相同。

【0183】在能於以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物中，較佳的化合物進一步包括由下列式(ZIV)、(ZV)及(ZVI)所表示的化合物：



【0184】在式(ZIV)至(ZVI)中，Ar<sub>3</sub>及Ar<sub>4</sub>各自獨立地代表芳基。

R<sub>206</sub>代表烷基或芳基。

R<sub>207</sub>及R<sub>208</sub>各自獨立地代表烷基、芳基或吸電子基團。  
R<sub>207</sub>為芳基較佳。

R<sub>208</sub>較佳為吸電子基團，更佳為氰基或氟烷基。

A代表伸烷基、伸烯基或伸芳基。

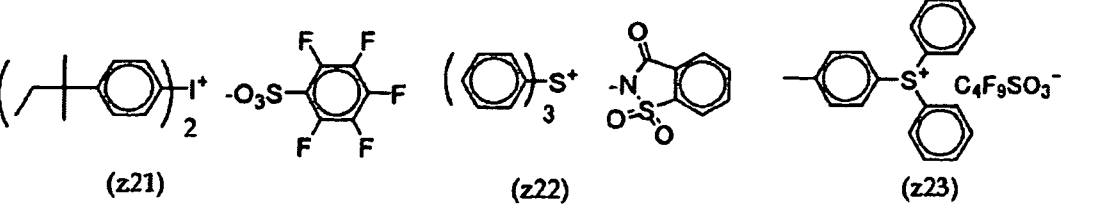
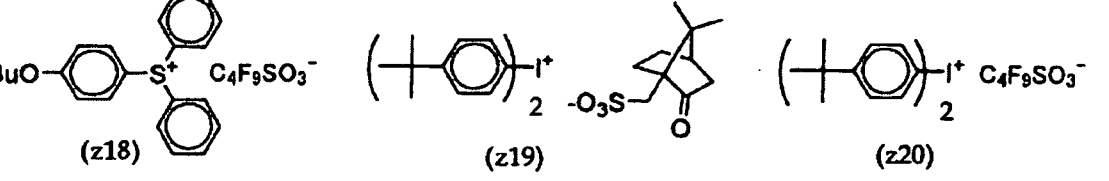
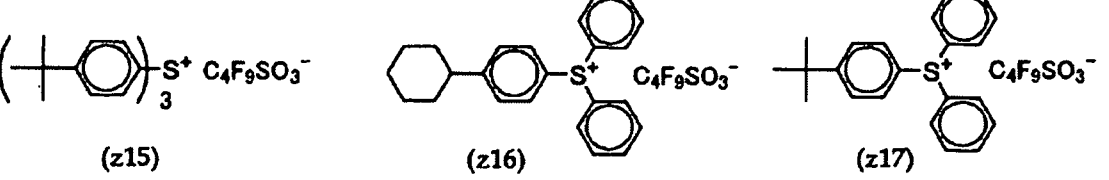
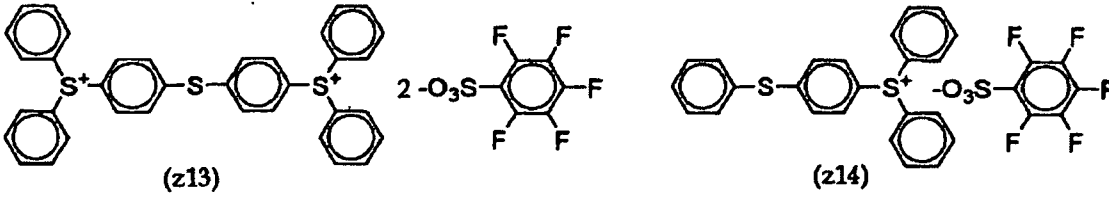
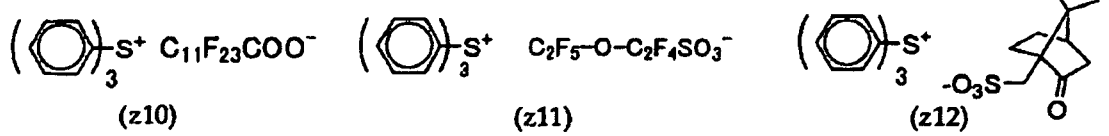
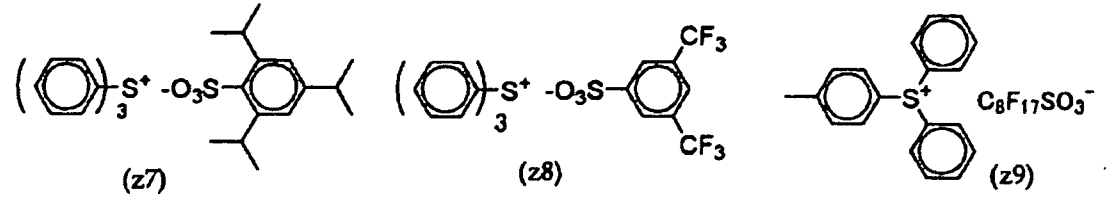
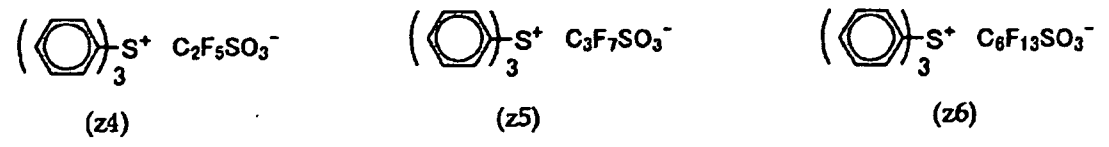
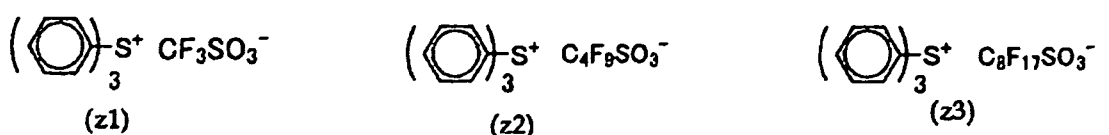
能在以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物為由式(ZI)至(ZIII)之任何一個表示的化合物較佳。

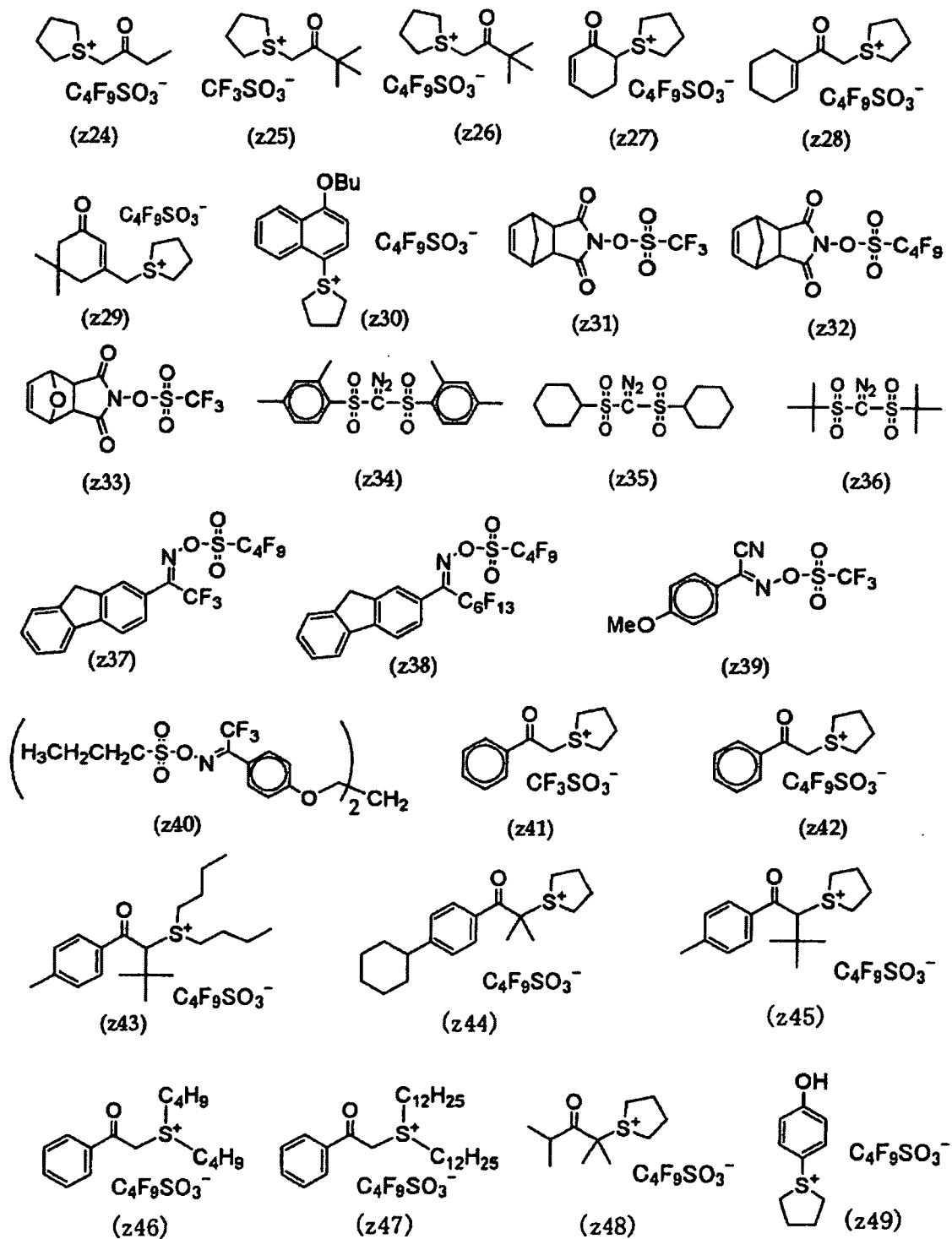
化合物(B)為一能在以光化射線或輻射照射後產生含氟原子的脂肪族磺酸或含氟原子的苯磺酸之化合物較佳。

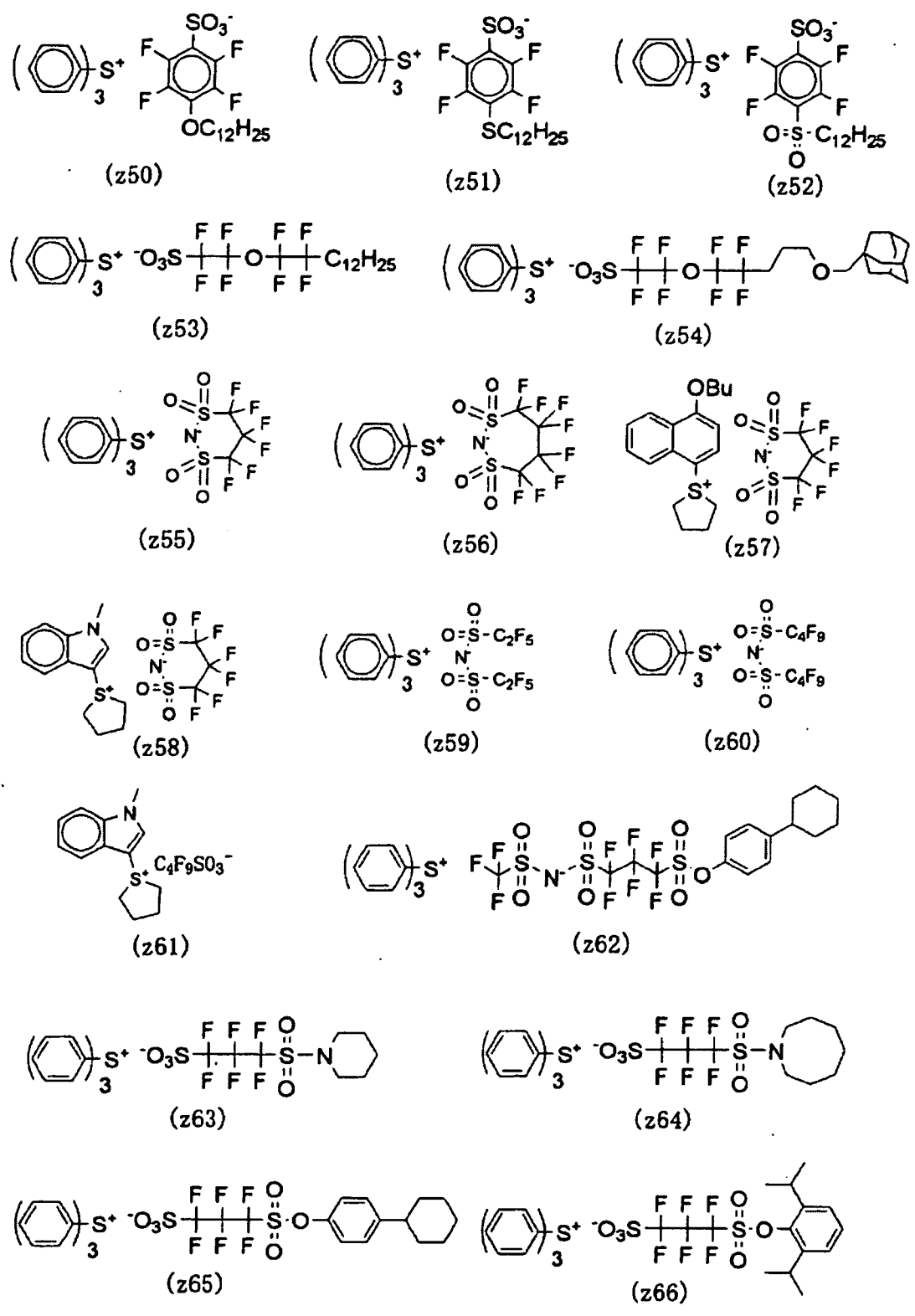
化合物(B)具有三苯基銻結構較佳。

化合物(B)為在陽離子部分中具有未經氟取代的烷基或環烷基之三苯基銻鹽化合物較佳。

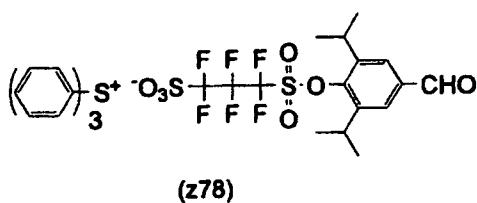
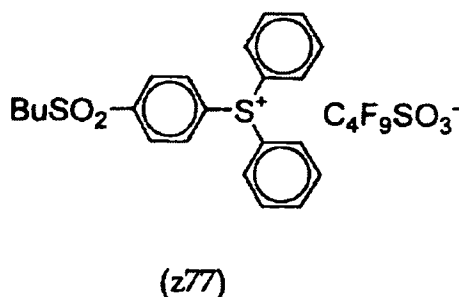
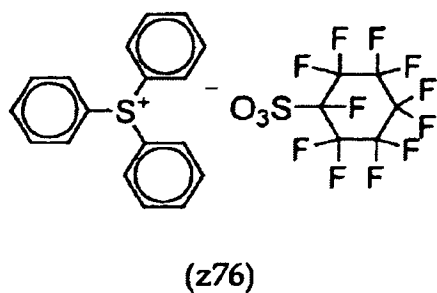
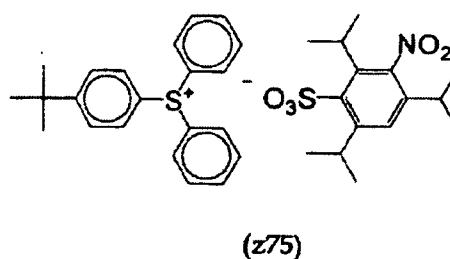
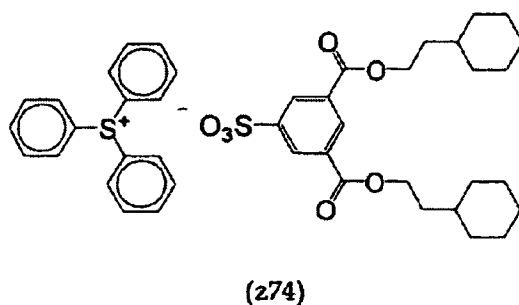
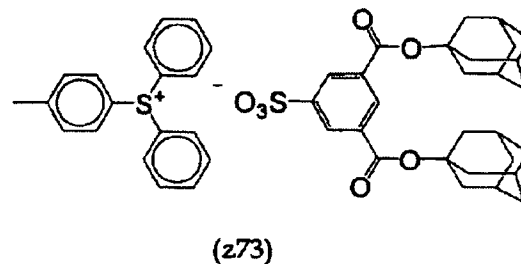
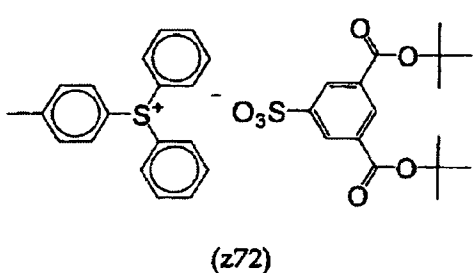
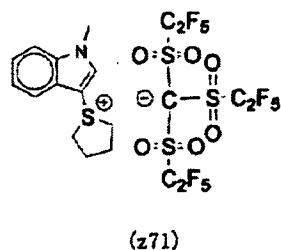
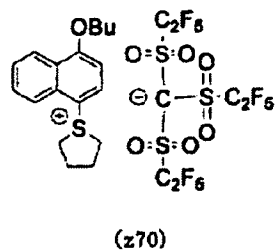
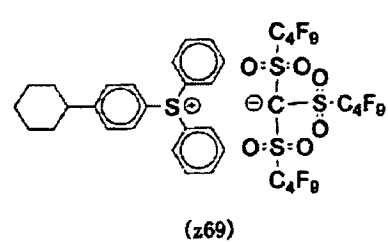
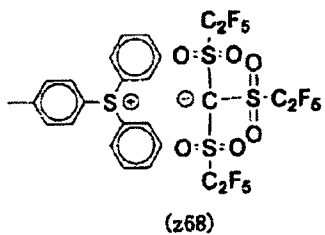
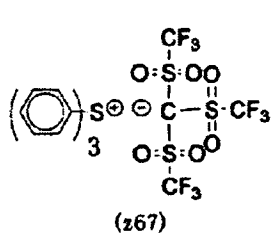
下列提出能在以光化射線或輻射照射後產生酸的化合物之特佳實例。











【0185】可單獨使用這些光酸產生劑之一種或可組合著使用二或更多種物種。在組合著使用二或更多種物種的情況中，結合能產生二種在除了氫原子外的總原子數，差異為2或更多之有機酸的化合物較佳。

【0186】光酸產生劑之含量，以正型光阻組成物的全部固體含量為準為0.1至20質量%較佳，0.5至10質量%更佳，1至7質量%又更佳。

### (C)溶劑

【0187】可使用來溶解上述描述的各別組分以製備一正型光阻組成物之溶劑的實施例包括有機溶劑，諸如羧酸烷烴二醇單烷基醚酯、烷烴二醇單烷基醚、乳酸烷酯、烷氧基丙酸烷酯、具有碳數4至10的環狀內酯、具有碳數4至10的單酮化合物(其可包括環)、碳酸伸烷酯、烷氧基醋酸烷酯及丙酮酸烷酯。

【0188】烷烴二醇單烷基醚羧酸酯的較佳實例包括丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單丙基醚醋酸酯、丙二醇單丁基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙酸丙二醇單乙基醚酯、乙二醇單甲基醚醋酸酯及乙二醇單乙基醚醋酸酯。

【0189】烷烴二醇單烷基醚的較佳實例包括丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚及乙二醇單乙基醚。

【0190】乳酸烷酯的較佳實例包括乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯及乳酸丁酯。

烷氧基丙酸烷酯的較佳實例包括3-乙氧基丙酸乙酯

、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯及3-甲氧基丙酸乙酯。

【0191】具有碳數4至10的環狀內酯之較佳實施例包括 $\beta$ -丙內酯、 $\beta$ -丁內酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\gamma$ -己內酯、 $\gamma$ -辛內酯及 $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯。

【0192】具有碳數4至10的單酮化合物(其可包括環)之較佳實例包括2-丁酮、3-甲基丁酮、三級丁基乙酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、環戊酮、2-甲基環戊酮、3-甲基環戊酮、2,2-二甲基環戊酮、2,4,4-三甲基環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、4-甲基環己酮、4-乙基環己酮、2,2-二甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、2,2,6-三甲基環己酮、環庚酮、2-甲基環庚酮及3-甲基環庚酮。

碳酸仲烷酯的較佳實例包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸乙炔酯及碳酸丁炔酯。

【0193】烷氧基醋酸烷酯的較佳實例包括醋酸2-甲氧基乙酯、醋酸2-乙氧基乙酯、醋酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、醋酸3-甲氧基-3-甲基丁酯及醋酸1-甲氧基-2-丙酯。

。

【0194】丙酮酸烷酯的較佳實施例包括丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯及丙酮酸丙酯。

【0195】可較佳使用的溶劑為在普通溫度處於大氣壓下具有沸點 130°C 或更高之溶劑，及其特定實施例包括環戊酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、乳酸乙酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、醋酸 2-乙氧基乙酯、醋酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯及碳酸丙烯酯。

● 【0196】在本發明中，可單獨使用這些溶劑之一或可組合著使用二或更多種物種。

【0197】在本發明中，可使用藉由混合在結構中包含羥基的溶劑與不包含羥基的溶劑所製備之混合溶劑作為有機溶劑。

● 【0198】包含羥基的溶劑之實施例包括乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚及乳酸乙酯。在這些當中，丙二醇單甲基醚及乳酸乙酯較佳。

【0199】不包含羥基的溶劑之實例包括丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、醋酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺及二甲基亞砷。在這些當中，丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮及醋酸丁酯較佳，且丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙氧基丙酸乙酯及 2-庚酮最佳。

【0200】包含羥基的溶劑與不包含羥基的溶劑之混合

比率(以質量計)為1/99至99/1，較佳為10/90至90/10，更佳為20/80至60/40。考慮到塗層均勻性，包括量為50質量%或更多之不包含羥基的溶劑之混合溶劑較佳。

**【0201】**此溶劑為二或更多種物種(包括丙二醇單甲醚醋酸酯)之混合溶劑較佳。

(D)具有至少氟原子或矽原子的任一種之樹脂

本發明的正型光阻組成物包含(D)具有至少氟原子或矽原子的任一種之樹脂較佳。

在樹脂(D)中，氟原子或矽原子可存在於樹脂的主鏈中或可取代至側鏈上。

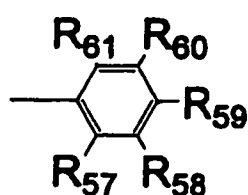
此樹脂(D)為一具有含氟原子烷基、含氟原子環烷基或含氟原子芳基作為含氟原子部分結構之樹脂較佳。

此含氟原子烷基(具有碳數1至10較佳，1至4更佳)為一具有至少一個氫原子經由氟原子取代及可進一步具有另一個取代基的線性或分枝烷基。

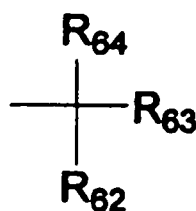
此含氟原子環烷基為具有至少一個氫原子經由氟原子取代且可進一步具有另一個取代基的單環或多環環烷基。

此含氟原子芳基為具有至少一個氫原子經由氟原子取代且可進一步具有另一個取代基之芳基(例如，苯基、萘基)。

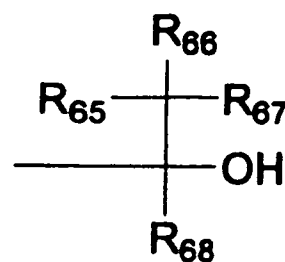
**【0202】**下列提出此含氟原子烷基、含氟原子環烷基及含氟原子芳基的特定實例，但是本發明不限於此。



(F2)



(F3)



(F4)

【0203】在式(F2)至(F4)中， $R_{57}$ 至 $R_{68}$ 各自獨立地代表氫原子、氟原子或烷基，其限制條件為 $R_{57}$ 至 $R_{61}$ 之至少一個、 $R_{62}$ 至 $R_{64}$ 之至少一個及 $R_{65}$ 至 $R_{68}$ 之至少一個為氟原子或具有至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基(具有碳數1至4較佳)。最好 $R_{57}$ 至 $R_{61}$ 及 $R_{65}$ 至 $R_{67}$ 全部為氟原子。 $R_{62}$ 、 $R_{63}$ 及 $R_{68}$ 每個較佳為具有至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基(具有碳數1至4較佳)，更佳為具有碳數1至4之全氟烷基。 $R_{62}$ 與 $R_{63}$ 可彼此結合以形成環。

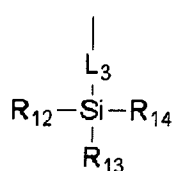
【0204】由式(F2)所表示的基團之特定實例包括對-氟苯基、五氟苯基及3,5-二(三氟甲基)苯基。

【0205】由式(F3)所表示的基團之特定實例包括三氟乙基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟三級丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟環丁基及全氟環己基。在這些當中，六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟三級丁基及全氟異戊基較佳，且六氟異丙基及七氟異丙基更佳。

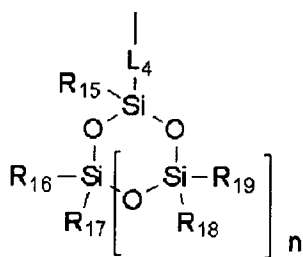
由式 (F4) 所表示的基團之特定實例包括  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$  及  $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ ，且  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  較佳。

【0206】此樹脂 (D) 較佳為一具有烷基矽烷基結構 (較佳為三烷基矽烷基) 或環狀矽氧烷結構 (作為含矽原子部分結構) 的樹脂。

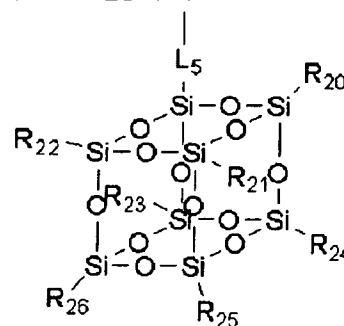
【0207】烷基矽烷基結構及環狀矽氧烷結構的特定實例包括由下列式 (CS-1) 至 (CS-3) 所表示之基團：



(CS-1)



(CS-2)

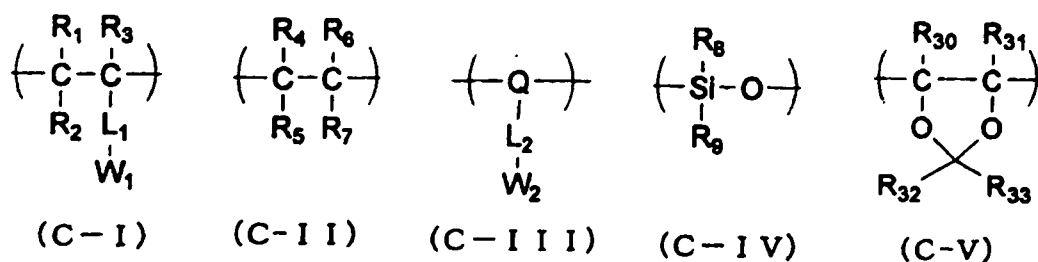


(CS-3)

【0208】在式 (CS-1) 至 (CS-3) 中， $\text{R}_{12}$  至  $\text{R}_{26}$  各自獨立地代表線性或分枝的烷基 (具有碳數 1 至 20 較佳) 或環烷基 (具有碳數 3 至 20 較佳)。

$\text{L}_3$  至  $\text{L}_5$  各自代表單鍵或二價連結基團。此二價連結基團為一單獨基團或二或更多個選自於由下列所組成之群的基團之組合：伸烷基、苯基、醚基團、硫醚基團、羰基、酯基團、醯胺基團、胺基甲酸酯基團及尿素基團。 $n$  代表 1 至 5 之整數。

【0209】此樹脂 (D) 為一包含至少一個選自於由下列式 (C-I) 至 (C-V) 所表示的重覆單元所組成之群的成員之樹脂較佳：



【0210】在式(C-I)至(C-V)中， $R_1$ 至 $R_3$ 各自獨立地代表氫原子、氟原子、具有碳數1至4的線性或分枝烷基、或具有碳數1至4之線性或分枝氟化烷基。

$W_1$ 及 $W_2$ 各自代表具有至少氟原子或矽原子的任一之有機基團。

$R_4$ 至 $R_7$ 各自獨立地代表氫原子、氟原子、具有碳數1至4的線性或分枝烷基、或具有碳數1至4之線性或分枝氟化烷基，其限制條件為 $R_4$ 至 $R_7$ 中至少一個代表氟原子。 $R_4$ 與 $R_5$ 或 $R_6$ 與 $R_7$ 可形成環。

$R_8$ 代表氫原子或具有碳數1至4的線性或分枝烷基。

$R_9$ 代表具有碳數1至4的線性或分枝烷基，或具有碳數1至4之線性或分枝氟化烷基。

$L_1$ 及 $L_2$ 各自代表單鍵或二價連結基團且與上述 $L_3$ 至 $L_5$ 相同。

$Q$ 代表單環或多環的脂肪族基團，也就是說，用來形成脂環族結構之原子基團(包括二個鍵結的碳原子(C-C))。

$R_{30}$ 及 $R_{31}$ 各自獨立地代表氫或氟原子。

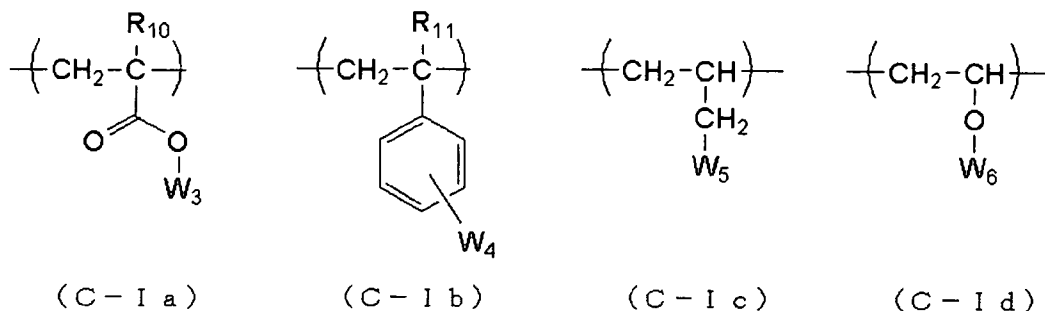
$R_{32}$ 及 $R_{33}$ 各自獨立地代表烷基、環烷基、氟化的烷基或氟化的環烷基。

【0211】於此，由式(C-V)所表示的重覆單元在 $R_{30}$ 、



$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 及 $R_{33}$ 的至少一個成員中具有至少一個氟原子。

此樹脂(D)具有一由式(C-I)所表示的重覆單元較佳，且由下列式(C-Ia)至(C-Id)之任何一個所表示的重覆單元更佳：



【0212】在式(C-Ia)至(C-Id)中， $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 各自代表氫原子、氟原子、具有碳數目1至4的線性或分枝烷基、或具有碳數1至4之線性或分枝氟化烷基。

$W_3$ 至 $W_6$ 各自代表具有一或多個至少氟原子或矽原子的任一種之有機基團。

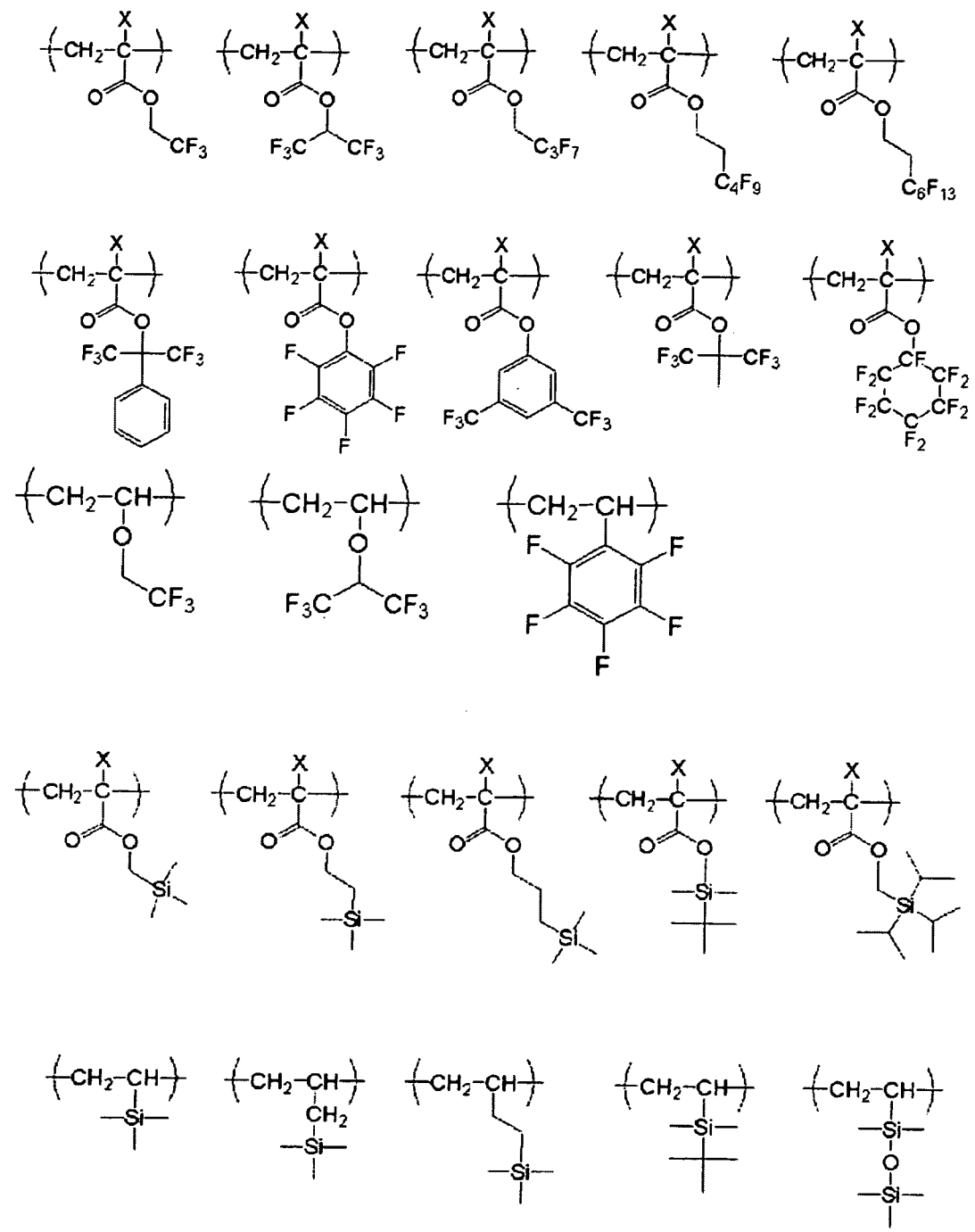
當 $W_1$ 至 $W_6$ 為具有氟原子的有機基團時，此有機基團為具有碳數1至20之線性或分枝的氟化烷基或環烷基，或具有碳數1至20之線性、分枝或環狀氟化烷基醚基團較佳。

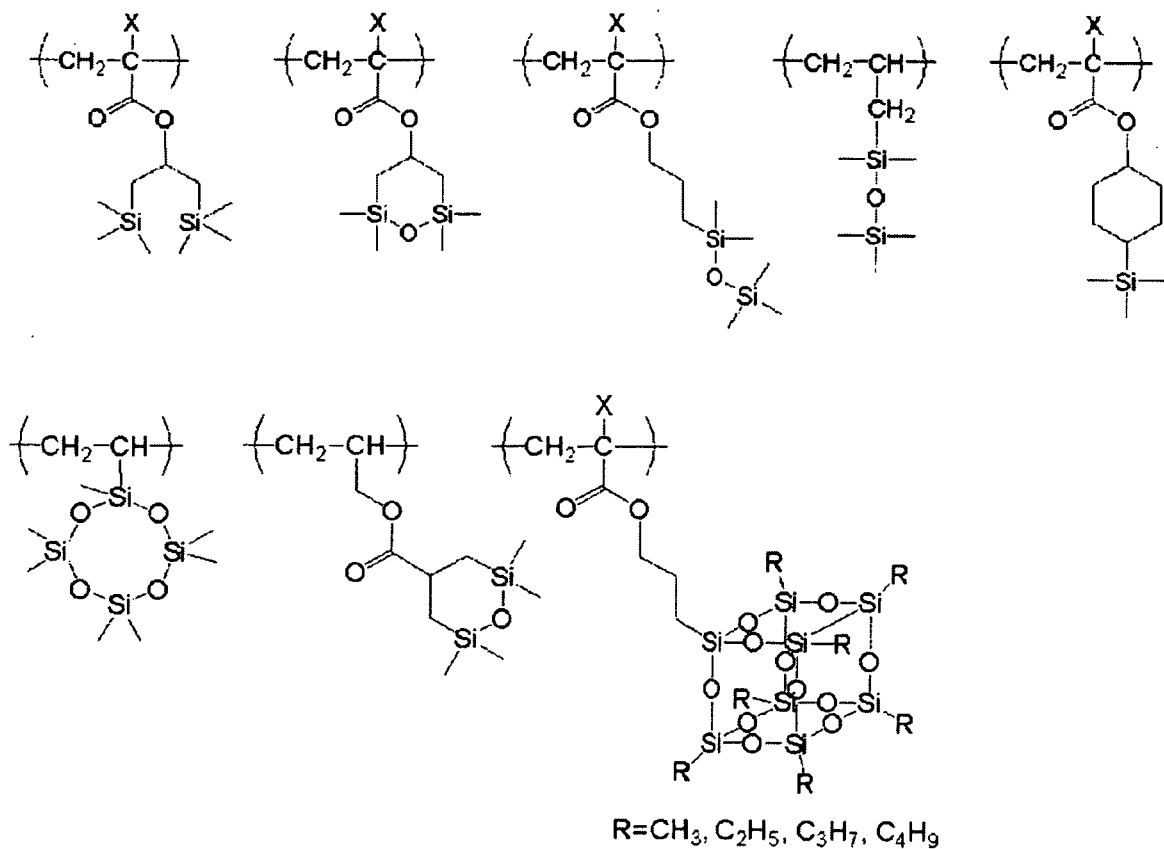
$W_1$ 至 $W_6$ 的氟化烷基之實施例包括三氟乙基、五氟丙基、六氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、七氟丁基、七氟異丙基、八氟異丁基、九氟己基、九氟三級丁基、全氟異戊基、全氟辛基及全氟(三甲基)己基。

當 $W_1$ 至 $W_6$ 為具有矽原子的有機基團時，此有機基團具有烷基矽烷基結構或環狀矽氧烷結構較佳。其特定實施例包括由式(CS-1)至(CS-3)所表示的基團。

下列提出由式 (C-I) 所表示的重覆單元之特定實施例

。 X 代表氫原子、-CH<sub>3</sub>、-F 或 -CF<sub>3</sub>。





此樹脂(D)較佳為選自於下列(D-1)至(D-6)的任何一種樹脂：

(D-1)一包含(a)具有氟烷基(具有碳數1至4較佳)的重覆單元之樹脂，僅包含重覆單元(a)更佳；

(D-2)一包含(b)具有三烷基矽烷基或環狀矽氧烷結構的重覆單元之樹脂，僅包含重覆單元(b)更佳；

(D-3)一包含(a)具有氟烷基(具有碳數1至4較佳)的重覆單元，與(c)具有分枝烷基(具有碳數4至20較佳)、環烷基(具有碳數4至20較佳)、分枝烯基(具有碳數4至20較佳)、環烯基(具有碳數4至20較佳)或芳基(具有碳數4至20較佳)之重覆單元的樹脂，且重覆單元(a)與重覆單元(c)之共聚合樹脂更佳；

(D-4)一包含(b)具有三烷基矽烷基或環狀矽氧烷結

構的重覆單元及(c)具有分枝烷基(具有碳數4至20較佳)、環烷基(具有碳數4至20較佳)、分枝烯基(具有碳數4至20較佳)、環烯基(具有碳數4至20較佳)或芳基(具有碳數4至20較佳)的重覆單元之樹脂，且重覆單元(b)與重覆單元(c)之共聚合樹脂更佳；

(D-5)一包含(a)具有氟烷基(具有碳數1至4較佳)的重覆單元及(b)具有三烷基矽烷基或環狀矽氧烷結構之重覆單元的樹脂，且重覆單元(a)與重覆單元(b)之共聚合樹脂更佳；及

(D-6)一包含(a)具有氟烷基(具有碳數1至4較佳)的重覆單元、(b)具有三烷基矽烷基或環狀矽氧烷結構之重覆單元及(c)具有分枝烷基(具有碳數4至20較佳)、環烷基(具有碳數4至20較佳)、分枝烯基(具有碳數4至20較佳)、環烯基(具有碳數4至20較佳)或芳基(具有碳數4至20較佳)的重覆單元之樹脂，且重覆單元(a)、重覆單元(b)與重覆單元(c)的共聚合樹脂更佳。

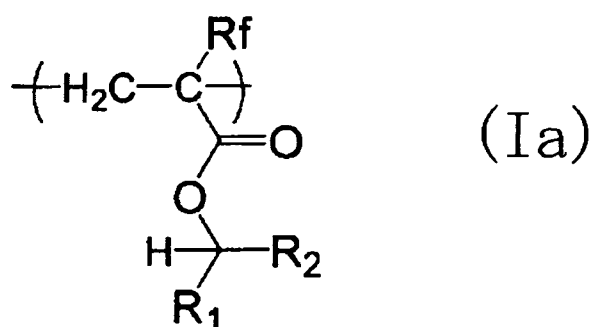
【0213】至於在樹脂(D-3)、(D-4)及(D-6)中具有分枝烷基、環烷基、分枝烯基、環烯基或芳基之重覆單元(c)，考慮到親水性/疏水性、交互作用及其類似性質，可引進適當的官能基；但是考慮到沉浸液體之跟隨性(followability)或後退接觸角，無極性基團的官能基較佳。

【0214】在樹脂(D-3)、(D-4)及(D-6)中，具有氟烷基的重覆單元(a)及/或具有三烷基矽烷基或環狀矽氧烷結構之重覆單元(b)的含量以20至99莫耳%較佳。

【0215】附帶一提的是，後退接觸角為一當接觸線在液滴基材界面上退縮時所測量的接觸角，且已知通常在模擬液滴的遷移率之動力學狀態上有用。以簡單的方式來說，後退接觸角可定義為當從針尖噴射出的液滴落在基材上然後將此液滴再次吸入針中時，由液滴界面在後退時所產生的接觸角。後退接觸角通常可藉由稱為膨脹/收縮方法之接觸角測量方法來測量。

【0216】在沉浸曝光步驟中，當以高速掃描晶圓及形成曝光圖案時，沉浸液體需要在曝光頭移動後於晶圓上移動。因此，沉浸液體於動力學狀態下與光阻薄膜之接觸角重要及光阻需要具有允許液滴追隨著高速掃描的曝光頭而不殘留之性能。

【0217】此樹脂(D)為一具有由下列式(Ia)所表示的重覆單元之樹脂較佳：



【0218】在式(Ia)中，Rf代表氟原子或具有至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基。

R<sub>1</sub>代表烷基。

R<sub>2</sub>代表氫原子或烷基。

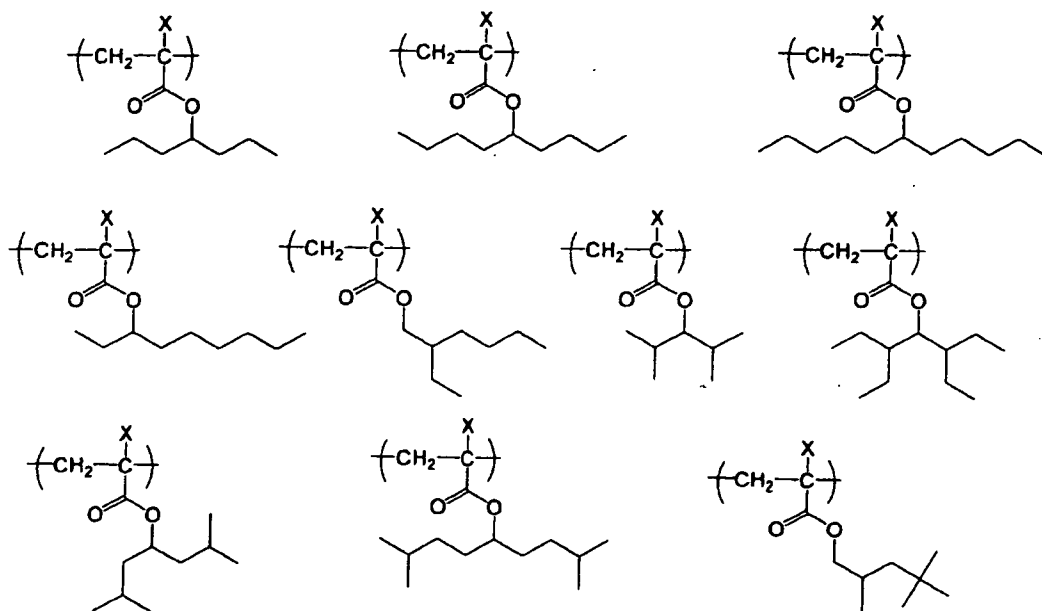
在式(Ia)中，Rf之具有至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基為具有碳數1至3之烷基較佳，更佳為三氟甲基

$R_1$ 之烷基較佳為具有碳數3至10的線性或分枝烷基，更佳為具有碳數3至10的分枝烷基。

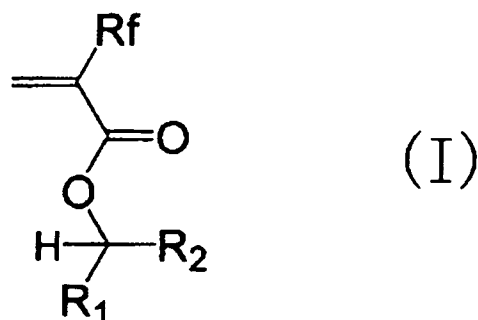
$R_2$ 較佳為具有碳數1至10的線性或分枝烷基，更佳為具有碳數3至10的線性或分枝烷基。

下列提出由式(Ia)所表示的重覆單元之特定實例，但是本發明不限於此。

$X = F$  或  $CF_3$



【0219】可藉由聚合由下式(I)所表示之化合物來形成由式(Ia)所表示的重覆單元：



在式(I)中， $R_f$ 代表氟原子或具有至少一個氫原子經

由氟原子取代之烷基。

$R_1$ 代表烷基。

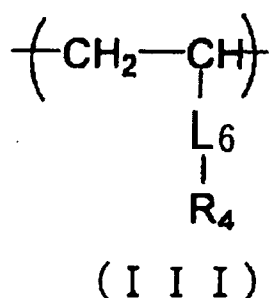
$R_2$ 代表氫原子或烷基。

在式(I)中的  $R_f$ 、 $R_1$ 及  $R_2$ 具有與在式(Ia)中之  $R_f$ 、 $R_1$ 及  $R_2$ 相同的意義。

由式(I)所表示的化合物為一種新穎的化合物。

至於由式(I)所表示的化合物，可使用市售可得的產物或合成的化合物。在合成此化合物之實例中，其可藉由將2-三氟甲基甲基丙烯酸轉換成醯氯然後酯化此醯氯獲得。

包含由式(Ia)所表示的重覆單元之此樹脂(D)進一步包括由下式(III)所表示的重覆單元較佳：



在式(III)中， $R_4$ 代表烷基、環烷基、烯基、環烯基、三烷基矽烷基或具有環狀矽氧烷結構之基團。

$L_6$ 代表單鍵或二價連結基團。

在式(III)中， $R_4$ 的烷基為具有碳數3至20的線性或分枝烷基較佳。

此環烷基為具有碳數3至20之環烷基較佳。

此烯基為具有碳數3至20的烯基較佳。

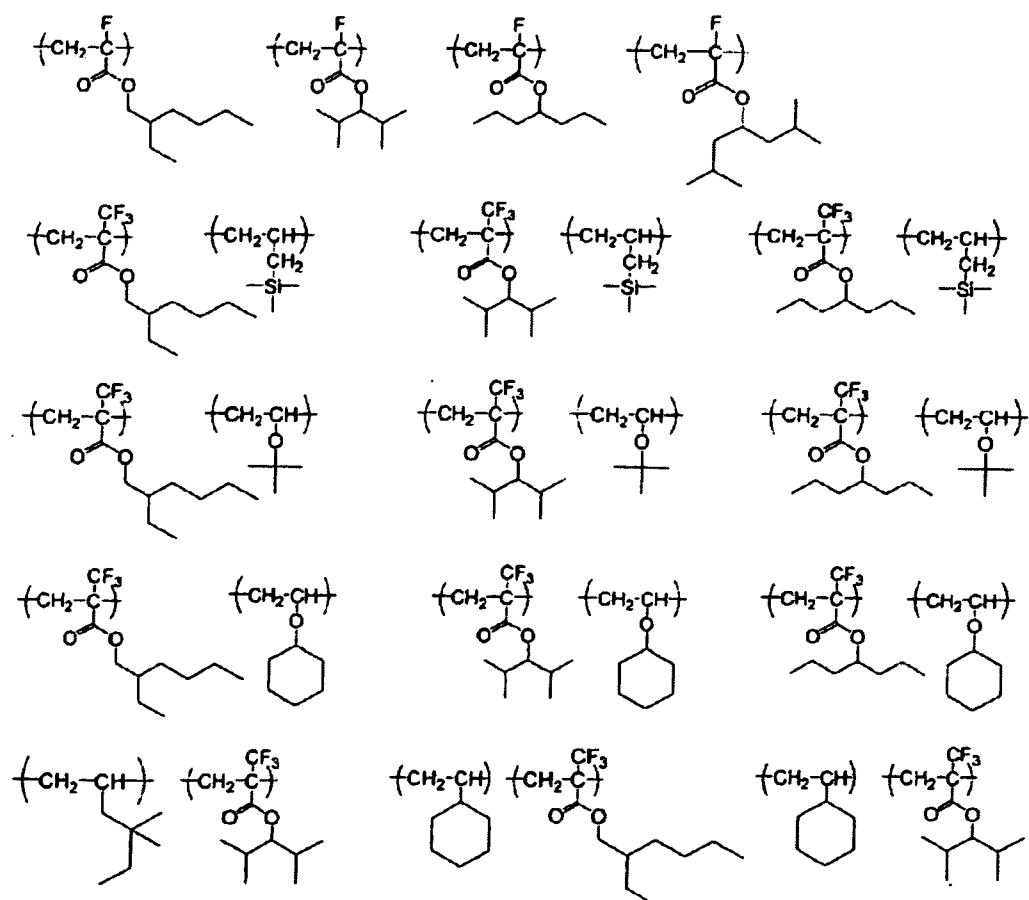
此環烯基為具有碳數3至20的環烯基較佳。

此三烷基矽烷基為具有碳數3至20之三烷基矽烷基較佳。

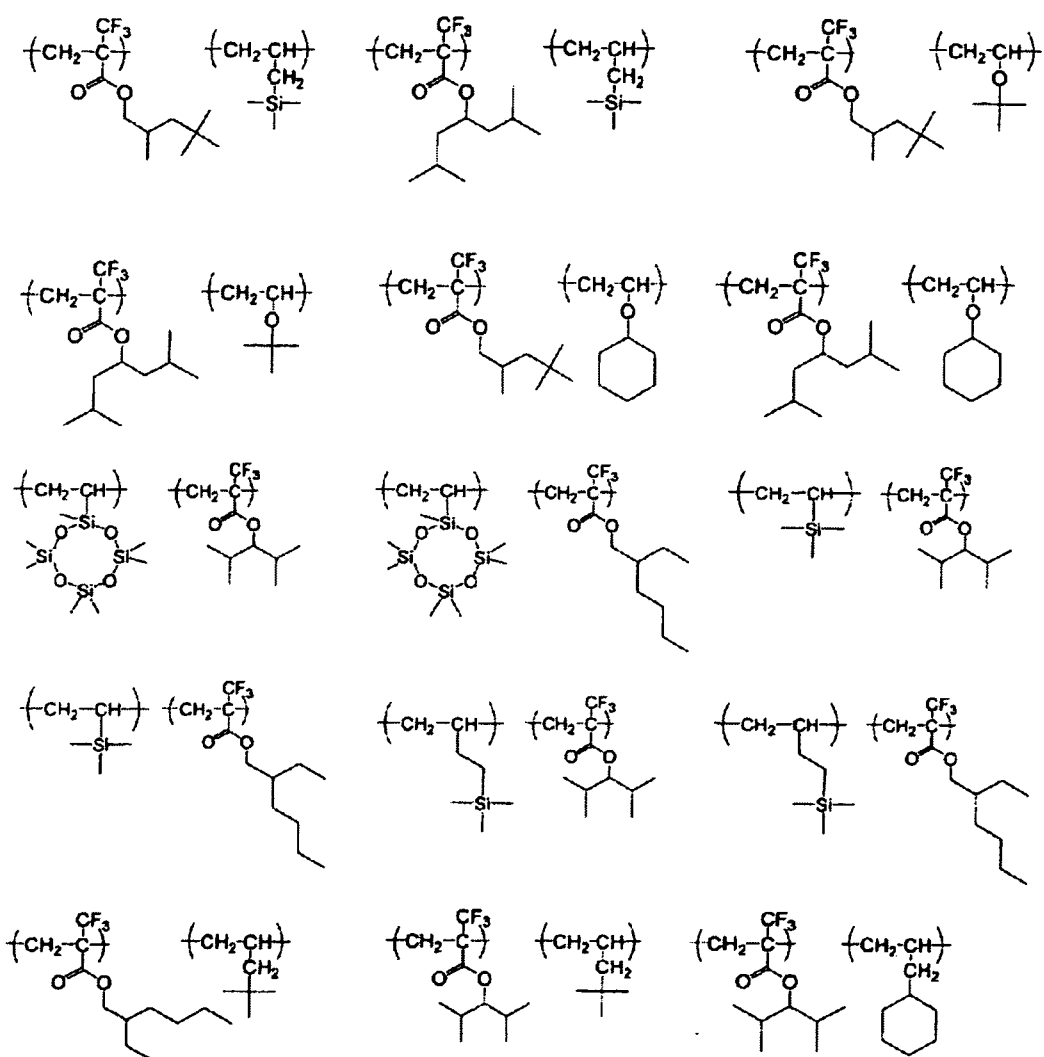
具有環狀矽氧烷結構之基團為具有碳數3至20之包含環狀矽氧烷結構的基團較佳。

L<sub>6</sub>之二價連結基團為伸烷基(具有碳數1至5較佳)或氧基團較佳。

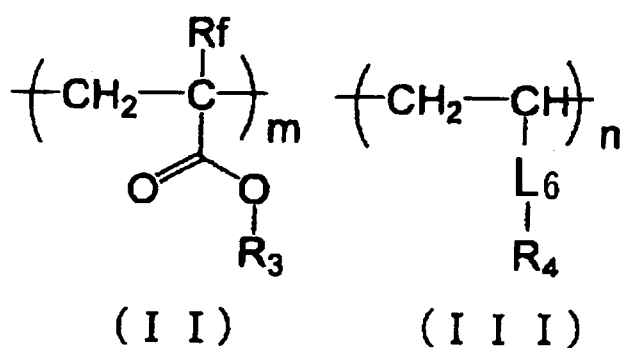
【0220】下列提出具有由式(Ia)所表示之重覆單元的樹脂(D)之特定實例，但是本發明不限於此。







【0221】此樹脂(D)為一包含由下式(II)所表示的重覆單元及由下式(III)所表示的重覆單元之樹脂較佳：



【0222】在式(II)及(III)中，Rf代表氟原子或具有至少一個氫原子經由氟原子取代的烷基。

R<sub>3</sub>代表烷基、環烷基、烯基、環烯基或在其二或更

多個成員結合後所形成之基團。

$R_4$ 代表烷基、環烷基、烯基、環烯基、三烷基矽烷基、具有環狀矽氧烷結構的基團或在其二或更多個成員結合後所形成之基團。

可在 $R_3$ 與 $R_4$ 之烷基、環烷基、烯基、環烯基及三烷基矽烷基中引進官能基，但是考慮到沉浸液體之跟隨性，此官能基不具有極性基團較佳且未經取代的官能基更佳。

●  $L_6$ 代表單鍵或二價連結基團。

$0 < m < 100$ 。

$0 < n < 100$ 。

在式(II)中， $R_f$ 具有與在式(Ia)中的 $R_f$ 相同意義。

$R_3$ 之烷基較佳為具有碳數3至20的線性或分枝烷基。

此環烷基為具有碳數3至20之環烷基較佳。

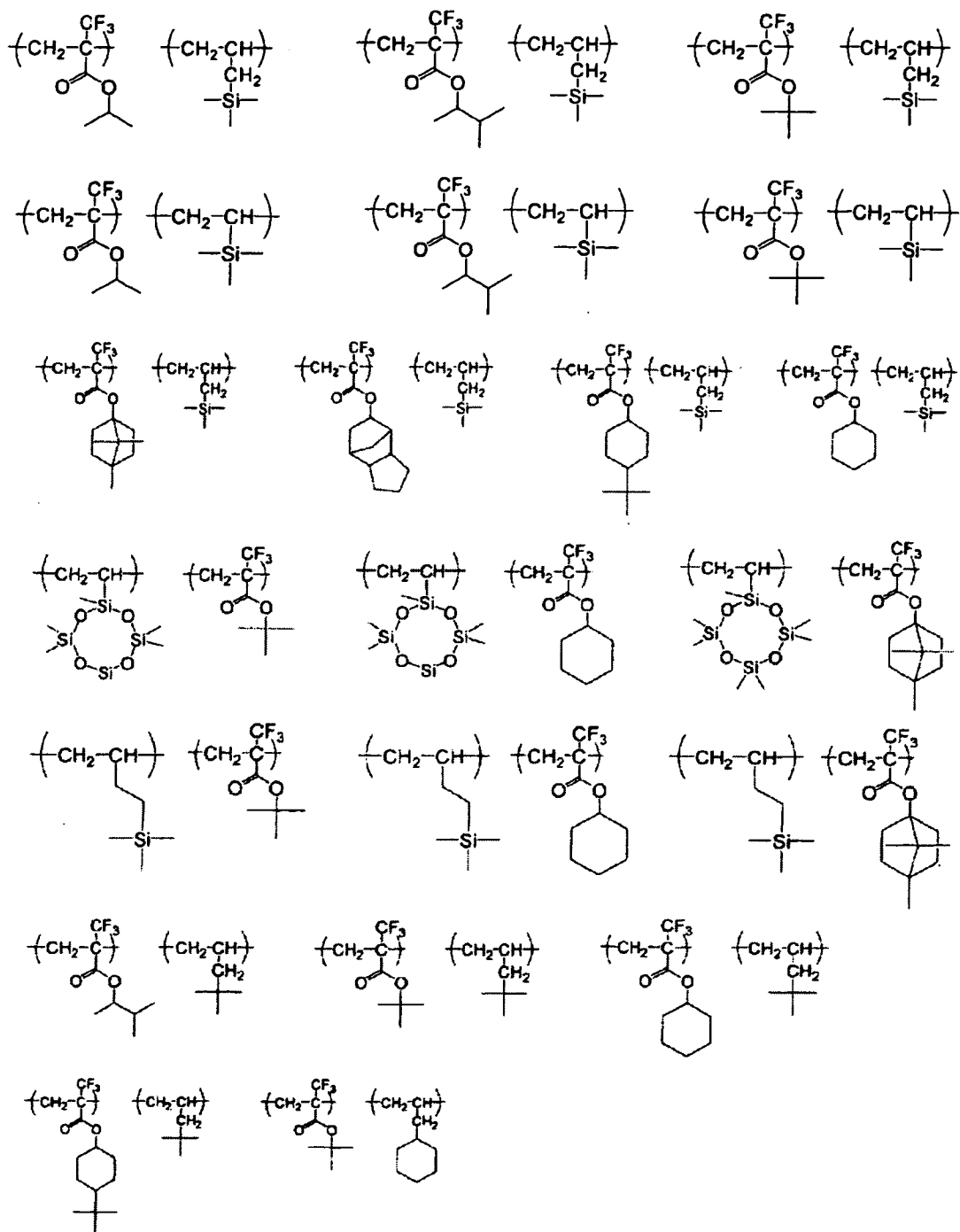
此烯基為具有碳數3至20的烯基較佳。

此環烯基為具有碳數3至20的環烯基較佳。

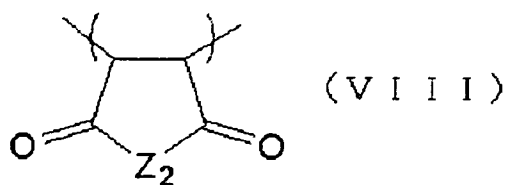
●  $L_6$ 為單鍵、亞甲基、伸乙基或醚基團較佳。

$m=30$ 至 $70$ 及 $n=30$ 至 $70$ 較佳，且 $m=40$ 至 $60$ 及 $n=40$ 至 $60$ 更佳。

【0223】下列提出包含由式(II)所表示的重覆單元及由式(III)所表示的重覆單元之樹脂(D)的特定實例，但是本發明不限於此。



【0224】此樹脂(D)可包括由下式(VIII)所表示的重覆單元：



【0225】在式(VIII)中，Z<sub>2</sub>代表-O-或-N(R<sub>41</sub>)-。R<sub>41</sub>代

表氫原子、烷基或  $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ 。  $\text{R}_{42}$  代表烷基、環烷基或樟腦殘基。  $\text{R}_{41}$  與  $\text{R}_{42}$  之烷基可經由鹵素原子(較佳為氟原子)或其類似物取代。

【0226】此樹脂(D)在一般溫度(25°C)下為固體較佳。再者，玻璃轉換溫度( $T_g$ )以50至200°C較佳，80至160°C更佳。

【0227】當此樹脂在25°C下為固體時，此意謂著熔點為25°C或更高。

【0228】可藉由掃描卡計(示差掃描卡計)來測量玻璃轉移溫度( $T_g$ )。例如，在一次提昇樣品溫度然後將其冷卻之後，當再次以5°C/分鐘提昇樣品溫度時分析比體積改變值，藉此可測量玻璃轉換溫度。

【0229】此樹脂(D)對酸安定且不溶於鹼性顯影劑中較佳。

【0230】考慮到沉浸液體之跟隨性，此樹脂(D)不包含(x)可溶於鹼的基團、(y)在鹼(鹼性顯影劑)作用下分解以增加於鹼性顯影劑中之溶解度的基團及(z)在酸作用下分解以增加在顯影劑中之溶解度的基團較佳。

【0231】在樹脂(D)中，具有可溶於鹼的基團或在酸或鹼作用下於顯影劑中之溶解度增加的基團之重覆單元總量，以構成樹脂(D)的全部重覆單元為準，為20莫耳%或以下較佳，0至10莫耳%更佳，0至5莫耳%又更佳。

【0232】同樣地，不像一般使用於光阻之界面活性劑，此樹脂(D)不具有離子鍵或親水性基團(諸如(聚(氧化烯))基團)。若樹脂(D)包含親水性極性基團時，沉浸水的跟

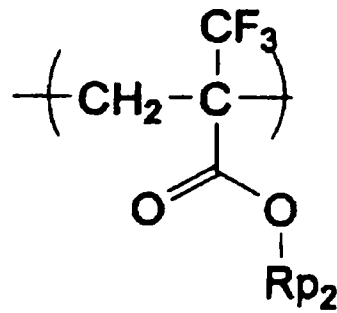
隨性趨向於減低。因此，其不包含選自於羥基、烷烴二醇及砒基團的極性基團更佳。再者，不包含透過連結基團鍵結至主鏈碳原子的醚基團較佳，因為其會讓親水性增加及沉浸液體之跟隨性降低。另一方面，直接鍵結至主鏈碳原子的醚基團(如在式(III)中般)有時表示出如疏水基團的活性而較佳。

【0233】可溶於鹼的基團(x)之實例包括具有下列之基團：酚羥基、羧酸基團、氟化的醇基團、磺酸基團、磺醯胺基團、砒基醯亞胺基團、(烷基砒基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基砒基)(烷基羰基)醯亞胺基團、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基團、雙(烷基砒基)亞甲基、雙(烷基砒基)醯亞胺基團、參(烷基羰基)亞甲基或參(烷基砒基)亞甲基。

【0234】在鹼(鹼性顯影劑)作用下分解以增加於鹼性顯影劑中之溶解度的基團(y)之實例包括內酯基團、酯基團、磺醯胺基團、酸酐及酸醯亞胺基團。

【0235】在酸作用下分解以增加於顯影劑中之溶解度的基團(z)之實例包括與在酸可分解的樹脂(A)中之那些酸可分解的基團相同之基團。

【0236】但是，由下式(pA-C)表示的重覆單元不或幾乎不在酸作用下分解(如與樹脂(A)之酸可分解的基團比較)而視為實質上酸不可分解。



(pA-c)

【0237】在式(pA-c)中，Rp<sub>2</sub>代表鍵結至在式中的氧原子且具有三級碳原子之烴基團。

在樹脂(D)包含矽原子的情形中，矽原子含量，以樹脂(D)之分子量為準，以2至50質量%較佳，2至30質量%更佳。同樣地，含矽原子之重覆單元在樹脂(D)中佔據10至100質量%較佳，20至100質量%更佳。

【0238】在樹脂(D)包含氟原子的實例中，氟原子含量，以樹脂(D)的分子量為準，以5至80質量%較佳，10至80質量%更佳。同樣地，含氟原子之重覆單元在樹脂(D)中佔據10至100質量%較佳，30至100質量%更佳。

【0239】樹脂(D)之標準聚苯乙烯還原的重量平均分子量以1,000至100,000較佳，1,000至50,000更佳，2,000至15,000又更佳，而3,000至15,000又更佳。

【0240】在樹脂(D)中的殘餘單體量以0至10質量%較佳，0至5質量%更佳，0至1質量%又更佳。同樣地，考慮到光阻圖案之解析度、光阻外形及側壁粗糙度或其類似性質，分子量分佈(Mw/Mn，亦稱為分散度)以1至5較佳，1至3更佳，1至1.5又更佳。

【0241】在正型光阻組成物中加入的樹脂(D)量，以光

阻組成物的全部固體含量為準，以0.1至20質量%較佳，0.1至10質量%更佳，0.1至5質量%還要更佳，0.2至3.0質量%還要甚至更佳，而0.3至2.0質量%仍然還要甚至更佳。

【0242】類似於酸可分解的樹脂(A)，最好(取決於程序)樹脂(D)含有較少雜質(諸如金屬)，同樣地，殘餘單體或寡聚物組分的含量不多於特定值，例如0.1質量%(藉由HPLC)。當滿足這些條件時，不僅可改良光阻的靈敏度、解析度、製程穩定性、圖案外形及其類似性質，而且可獲得一隨著時間流逝在液體中亦無外來物質或靈敏度及其類似性質改變之光阻。

【0243】至於樹脂(D)，可使用多種市售可得的產物或此樹脂可藉由普通方法(例如，自由基聚合反應)合成。合成方法的實例通常包括批次聚合方法，其將單體物種及起始劑溶解在溶劑中及加熱此溶液，因此達成聚合反應；及滴入聚合方法，其將一包含單體物種及起始劑的溶液以1至10小時逐滴加入至經加熱的溶劑。滴入聚合方法較佳。此反應溶劑的實例包括四氫呋喃、1,4-二噁吡、醚類(諸如二異丙基醚)、酮類(諸如甲基乙基酮及甲基異丁基酮)、酯溶劑(諸如醋酸乙酯)、醯胺溶劑(諸如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺)及之後描述能溶解本發明之組成物的溶劑(諸如丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚及環己酮)。使用與在本發明之光阻組成物中所使用的溶劑相同之溶劑進行聚合反應更佳。藉由使用此溶劑，可抑制在儲存期間顆粒的產生。

【0244】聚合反應在惰性氣體環境(諸如氮及氬)中進行較佳。至於聚合起始劑，使用市售可購得的自由基起始劑(例如，偶氮系起始劑、過氧化物)來起始聚合反應。此自由基起始劑較佳為偶氮系起始劑，且具有酯基團、氰基或羧基之偶氮系起始劑較佳。此起始劑的較佳實例包括偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈及2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)。若必要時，亦可使用鏈轉移劑。反應濃度通常為5至50質量%，較佳為20至50質量%，更佳為30至50質量%；及反應溫度通常為10至150℃，較佳為30至120℃，更佳為60至100℃。

【0245】在反應完成後，讓反應物冷卻至室溫及純化。可利用正常方法進行純化，例如，施加水洗滌或結合適當的溶劑來移除殘餘單體或寡聚物組分之液-液萃取方法；在溶液狀態中的純化方法，諸如僅藉由萃取具有分子量低於特定分子量的聚合物來移除之超微濾法；將樹脂溶液逐滴加入不良溶劑中以在不良溶劑中固化樹脂，因此移除殘餘單體或其類似物之再沉澱方法；及在固態中的純化方法，諸如在利用過濾分離後以不良溶劑洗滌樹脂漿體。例如，此樹脂透過與樹脂略微可溶或不溶(不良溶劑)的溶劑接觸而析出如為固體，其中該溶劑之體積量為反應溶液的10倍或以下，以10至5倍較佳。

【0246】使用於從聚合物溶液沉澱或再沉澱操作的溶劑(沉澱或再沉澱溶劑)若其對聚合物為不良溶劑時可足夠，且可根據聚合物種類從下列中適當地選擇出所使用的溶劑：例如，烴(例如脂肪烴，諸如戊烷、己烷、庚烷



及辛烷；脂環烴，諸如環己烷及甲基環己烷；芳香烴，諸如苯、甲苯及二甲苯)、鹵化烴(例如，經鹵化的脂肪烴，諸如二氯甲烷、氯仿及四氯化碳；經鹵化的芳香烴，諸如氯苯及二氯苯)、硝基化合物(例如，硝基甲烷、硝基乙烷)、腈(例如，乙腈、苯甲腈)、醚(例如，鏈醚，諸如二乙基醚、二異丙基醚及二甲氧基乙烷；環狀醚，諸如四氫呋喃及二噁烷)、酮(例如，丙酮、甲基乙基酮、二異丁基酮)、酯(例如，醋酸乙酯、醋酸丁酯)、碳酸酯(例如，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯)、醇(例如，甲醇、乙醇、丙醇、異丙基醇、丁醇)、羧酸(例如，醋酸)、水及包含此溶劑的混合溶劑。在這些當中，沉澱或再沉澱溶劑以至少包含醇(特別是甲醇或其類似物)或水的溶劑較佳。在此包含至少烴的溶劑中，醇(特別是甲醇或其類似物)與其它溶劑(例如酯，諸如醋酸乙酯；及醚類，諸如四氫呋喃)之比率大約為例如前者/後者(體積比率，在25°C下)=10/90至99/1，較佳為前者/後者(體積比率，在25°C下)=30/70至98/2，更佳為前者/後者(體積比率，在25°C下)=50/50至97/3。

【0247】可考慮到效率、產率及其類似性質，適當地選擇所使用的沉澱或再沉澱溶劑之量，但是通常來說，所使用的量為每100質量份之聚合物溶液為100至10,000質量份，較佳為200至2,000質量份，更佳為300至1,000質量份。

【0248】在將聚合物溶液進料至沉澱或再沉澱溶劑(不良溶劑)中那時的噴嘴口徑直徑較佳為4毫米 $\Phi$ 或以下(

例如，從 0.2 至 4 毫米  $\Phi$ )，及將聚合物溶液進料至不良溶劑中的速率(滴入速率)例如(就線性速度來說)從 0.1 至 10 公尺/秒，較佳為 0.3 至 5 公尺/秒。

【0249】在攪拌下進行沉澱或再沉澱操作較佳。可使用用於攪拌之攪拌葉片的實例包括圓盤式渦輪機、扇式渦輪機(包括槳式)、彎曲葉片式渦輪機、羽狀式渦輪機、法德爾(Pfaudler)型式、大號邊緣(bull margin)型式、有角度的葉扇式渦輪機、螺旋槳、多段型式、錨狀型式(或馬蹄鐵型式)、閘型式、雙螺帶型式及螺柱型式。在完成聚合物溶液之進料後，進一步進行攪拌 10 分鐘或以上較佳，20 分鐘或以上更佳。若攪拌時間短，在聚合物顆粒中的單體含量會無法充分地減低。亦可使用線混合器取代攪拌葉片來進行聚合物溶液與不良溶劑之混合及攪拌。

【0250】可考慮到效率或可操作性適當地選擇在沉澱或再沉澱處之溫度，但是溫度級數通常在 0 至 50°C，在室溫附近(例如，大約從 20 至 35°C)較佳。可使用通常使用的混合容器(諸如攪拌槽)，根據已知的方法(諸如批次系統及連續系統)進行沉澱或再沉澱操作。

【0251】通常讓已沉澱或再沉澱的微粒聚合物接受通常使用的固體液體分離法(諸如過濾及離心)，然後乾燥及使用。使用耐溶劑過濾器元件在壓力下進行過濾較佳。在大氣壓或減壓下(較佳在減壓下)，於溫度大約從 30 至 100°C (較佳在 30 至 50°C 之程度)處進行乾燥。

【0252】附帶一提的是，在樹脂一旦沉澱及分離後，

此樹脂可再次溶解於溶劑中然後讓其與樹脂略微可溶或不溶的溶劑接觸。

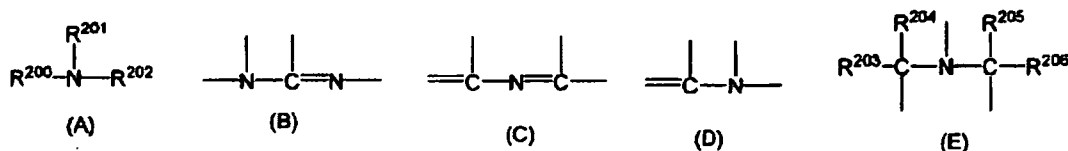
【0253】更特別的是，在自由基聚合反應完成後，於此可使用的�方法包括沉澱樹脂，此藉由將聚合物帶至與聚合物略微可溶或不溶的溶劑接觸(步驟 a)；將樹脂與溶液分離(步驟 b)；再一次將樹脂溶解在溶劑中以製備樹脂溶液 A(步驟 c)；沉澱樹脂固體，此藉由將樹脂溶液 A 帶至與樹脂略微可溶或不溶的溶劑接觸，其中溶劑之體積量少於樹脂溶液 A 的 10 倍(較佳為體積量 5 倍或較少)(步驟 d)；及分離沉澱的樹脂(步驟 e)。

【0254】至於在製備樹脂溶液 A 時所使用的溶劑，可使用與在聚合反應時用來溶解單體的溶劑相同之溶劑，且此溶劑可與在聚合反應時所使用的溶劑相同或不同。

#### (E) 鹼性化合物

【0255】本發明之正型光阻組成物包含 (E) 一鹼性化合物來減低從曝光直到加熱間老化的性能改變較佳。

【0256】此鹼性化合物的較佳實例包括具有由下式 (A) 至 (E) 之任何一個所表示的結構之化合物：



【0257】在式 (A) 至 (E) 中， $\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$  及  $\text{R}^{202}$  可相同或不同，各代表氫原子、烷基(具有碳數 1 至 20 較佳)、環烷基(具有碳數 3 至 20 較佳)或芳基(具有碳數 6 至 20)；且  $\text{R}^{201}$  與  $\text{R}^{202}$  可彼此結合以形成環。

【0258】至於烷基，此具有取代基的烷基為具有碳數 1 至 20 之胺基烷基、具有碳數 1 至 20 的羥烷基或具有碳數 1 至 20 之氰烷基較佳。

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  及  $R^{206}$  可相同或不同且，各代表具有碳數 1 至 20 的烷基。

【0259】在這些式 (A) 至 (E) 中的烷基未經取代更佳。

【0260】此化合物的較佳實例包括胍、胺基吡咯烷、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基嗎福啉、胺基烷基嗎福啉及哌啶。此化合物的更佳實例包括具有咪啶結構、二吡雙環結構、氫氧化鎘結構、羧酸鎘結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物；具有羥基及/或醚鍵結的烷基胺衍生物；及具有羥基及/或醚鍵結之苯胺衍生物。

【0261】具有咪啶結構的化合物之實例包括咪啶、2,4,5-三苯基咪啶及苯并咪啶。具有二吡雙環結構的化合物之實例包括 1,4-二吡雙環 [2,2,2] 辛烷、1,5-二吡雙環 [4,3,0] 壬-5-烯及 1,8-二吡雙環 [5,4,0] 十一碳-7-烯。具有氫氧化鎘結構的化合物之實例包括氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯醯甲鎘及具有 2-側氧基烷基的氫氧化鎘 (特別是，氫氧化三苯基鎘、氫氧化參(三級丁基苯基)鎘)、氫氧化雙(三級丁基苯基)鎘、氫氧化苯醯甲基噻吩鎘及氫氧化 2-側氧丙基噻吩鎘。具有羧酸鎘結構的化合物之實例包括具有氫氧化鎘結構的化合物之陰離子部分轉換成羧酸酯的化合物，諸如醋酸酯、金剛烷-1-羧酸酯及羧酸全氟烷酯。具有三烷基胺結構的化合物之實例包括三(正丁基)胺及三(正辛基)胺。苯胺化合物的實例包括 2,6-二異

丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺及N,N-二己基苯胺。具有羥基及/或醚鍵結的烷基胺衍生物之實例包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及參(甲氧基乙氧基乙基)胺。具有羥基及/或醚鍵結的苯胺衍生物之實例包括N,N-雙(羥乙基)苯胺。

【0262】其它實例包括具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基之銨鹽化合物。

【0263】至於此胺化合物，可較佳地使用一級、二級或三級胺化合物及至少一個烷基鍵結至氮原子的胺化合物。此胺化合物為三級胺化合物較佳。在胺化合物中，只要至少一個烷基(具有碳數1至20較佳)鍵結至氮原子，除了烷基外，環烷基(具有碳數3至20較佳)或芳基(具有碳數6至12較佳)可鍵結至氮原子。

【0264】此胺化合物在烷基鏈中具有氧原子以形成氧化烯基團較佳。在分子內的氧化烯基團數目為1或以上，以3至9較佳，4至6更佳。在氧化烯基團當中，氧乙烯基團(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)及氧丙烯基團(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O- 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)較佳，且氧乙烯基團更佳。

【0265】至於銨鹽化合物，可較佳地使用一級、二級、三級或四級銨鹽化合物及至少一個烷基鍵結至氮原子的銨鹽化合物。在此銨鹽化合物中，只要至少一個烷基(具有碳數1至20較佳)鍵結至氮原子，除了烷基外，環烷基(具有碳數3至20較佳)或芳基(具有碳數6至12較佳)可鍵結至氮原子。

【0266】此銨鹽化合物在烷基鏈中具有氧原子以形成

氧化烯基團較佳。在分子內的氧化烯基團數目為1或以上，以3至9較佳，4至6更佳。在氧化烯基團當中，氧乙烯基團(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)及氧丙烯基團(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)較佳，且氧乙烯基團更佳。

【0267】此銨鹽化合物的陰離子之實例包括鹵素原子、磺酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽，且鹵素原子及磺酸鹽較佳。鹵素原子為氯化物、溴化物或碘化物較佳，而磺酸鹽為具有碳數1至20之有機磺酸鹽較佳。有機磺酸鹽的實例包括具有碳數1至20的磺酸烷酯及磺酸芳酯。磺酸烷酯之烷基可具有取代基及此取代基的實例包括氟、氯、溴、烷氧基、醯基及芳基。磺酸烷酯的特定實例包括甲磺酸酯、乙磺酸酯、丁磺酸酯、己磺酸酯、辛磺酸酯、苄基磺酸酯、三氟甲磺酸酯、五氟乙磺酸酯及九氟丁磺酸酯。磺酸芳酯之芳基包括苯環、萘環及蔥環。苯環、萘環及蔥環可具有取代基，至於此取代基，具有碳數1至6的線性或分枝烷基及具有碳數3至6之環烷基較佳。此線性或分枝烷基及環烷基的特定實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正己基及環己基。此取代基的其它實例包括具有碳數1至6之烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基及醯氧基。

【0268】具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物為一胺化合物或銨鹽化合物之烷基在相對於氮原子的末端處具有苯氧基之化合物。此苯氧基可具有取代基。此苯氧基的取代基之實例包括烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基團、磺酸酯基團、

芳基、芳烷基、醯氧基及芳氧基。取代基的取代位置可為2至6位置之任何一個及取代基數目可為在範圍1至5內的任何一個。

【0269】此化合物在苯氧基與氮原子間具有至少一個氧化烯基團較佳。在分子內的氧化烯基團數目為1或以上，以3至9較佳，4至6更佳。在氧化烯基團當中，氧乙炔基團(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)及氧丙炔基團(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)較佳，以氧乙炔基團更佳。

【0270】具有苯氧基的胺化合物可藉由下列方式獲得：在加熱下讓具有苯氧基的一級或二級胺與鹵烷基醚反應，加入強鹼(諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨)水溶液，及以有機溶劑(諸如醋酸乙酯及氯仿)進行萃取；或藉由在加熱下讓一級或二級胺與在末端處具有苯氧基之鹵烷基醚反應，加入強鹼(諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨)水溶液，及以有機溶劑(諸如醋酸乙酯及氯仿)進行萃取。

【0271】單獨使用這些鹼性化合物之一或組合著使用其二或更多種物種。

【0272】所使用的鹼性化合物量，以正型光阻組成物的固體含量為準，通常為0.001至10質量%，較佳為0.01至5質量%。

【0273】在此組成物中所使用的酸產生劑與鹼性化合物之比率為酸產生劑/鹼性化合物(以莫耳計)=2.5至300較佳。也就是說，考慮到靈敏度及解析度，莫耳比率較佳為2.5或以上；及從抑制由於光阻圖案在曝光後直到加

熱處理的老化變厚而減低解析度的觀點來看，300或以下較佳。酸產生劑/鹼性化合物(以莫耳計)以5.0至200更佳，7.0至150又更佳。

#### (F)界面活性劑

【0274】本發明之正型光阻組成物進一步包括(F)一界面活性劑較佳，任何一種含氟及/或含矽界面活性劑(含氟界面活性劑、含矽界面活性劑或包含氟原子及矽原子二者的界面活性劑)或其二或更多種物種更佳。

【0275】當本發明之正型光阻組成物包含界面活性劑(F)時，使用250奈米或以下(特別是220奈米或以下)的曝光光源，可獲得具有好的靈敏度、解析度及黏附力和較少顯影缺陷之光阻圖案。

【0276】含氟及/或含矽界面活性劑的實例包括描述在 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2002-277862及美國專利5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511及5,824,451中之界面活性劑。亦可使用下列市售可得之各種界面活性劑(如其所是般)。

【0277】可使用之市售可得之界面活性劑之實例包括含氟界面活性劑及含矽界面活性劑，諸如愛夫脫普(EFtop)EF301及EF303(由新秋田化成(Shin-Akita Kasei)K.K.製造)；浮羅雷德(Florad)FC430、431及4430(由住友3M公司(Sumitomo 3M Inc.)製造)；美加費克特



(Megafac)F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120及R08(由大日本油墨及化學公司(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)製造)；蛇浮隆(Surflon)S-382、SC101、102、103、104、105及106(由朝日玻璃有限公司(Asahi Glass Co., Ltd.)製造)；錯伊梭(Troysol)S-366(由錯伊化學(Troy Chemical)製造)；GF-300及GF-150(由東亞合成化學工業有限公司(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.)製造)；蛇浮隆S-393(由清美化學有限公司(Seimi Chemical Co., Ltd.)製造)；愛夫脫普EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802及EF601(由傑姆柯有限公司(JEMCO Inc.)製造)；PF636、PF656、PF6320及PF6520(由歐諾瓦(OMNOVA)製造)；及FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218及222D(由尼歐斯有限公司(NEOS Co., Ltd.)製造)。此外，亦可使用聚矽氧烷聚合物KP-341(由信越化學有限公司(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)製造)作為含矽界面活性劑。

【0278】除了那些已知的界面活性劑外，可使用一使用具有氟脂肪族基團的聚合物(其衍生自藉由調節聚合方法(亦稱為調聚物方法)或寡聚方法(亦稱為寡聚物方法)所製造的氟脂肪族化合物)之界面活性劑。此氟脂肪族化合物可藉由描述在JP-A-2002-90991中的方法合成。

【0279】具有氟脂肪族基團之聚合物為含氟脂肪族基團的單體與丙烯酸(聚(氧化烯))酯及/或甲基丙烯酸(聚(氧化烯))酯之共聚物較佳，且此聚合物可具有不規則分

佈或可為嵌段共聚物。此聚(氧化烯)基團的實例包括聚(氧乙烯)基團、聚(氧丙烯)基團及聚(氧丁烯)基團。此基團亦可為一在相同鏈內具有鏈長不同的亞烷基之單元，諸如嵌段連結的聚(氧乙烯、氧丙烯及氧乙炔)及嵌段連結的聚(氧乙炔及氧丙烯)。再者，此含氟脂肪族基團的單體與丙烯酸(或甲基丙烯酸)(聚(氧化烯))酯之共聚物不唯一限制為二元共聚物，而是亦可為藉由同步共聚合二或更多種不同含氟脂肪族基團的單體或二或更多種不同丙烯酸(或甲基丙烯酸)(聚(氧化烯))酯所獲得的三元或較多元共聚物。

【0280】其實例包括(如為市售可得的界面活性劑)美加費克特 F178、F-470、F-473、F-475、F-476及 F-472(由大日本油墨及化學公司製造)，更包括含  $C_6F_{13}$  基團的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與丙烯酸(或甲基丙烯酸)(聚(氧化烯))酯之共聚物，及含  $C_3F_7$  基團的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與丙烯酸(或甲基丙烯酸)(聚(氧乙炔))酯及丙烯酸(或甲基丙烯酸)(聚(氧丙烯))酯之共聚物。

【0281】在本發明中，亦可使用除了含氟及/或含矽界面活性劑外的界面活性劑。其特定實例包括非離子界面活性劑，諸如聚氧乙炔烷基醚類(例如，聚氧乙炔月桂基醚、聚氧乙炔硬脂基醚、聚氧乙炔鯨蠟基醚、聚氧乙炔油烯基醚)、聚氧乙炔烷基烯丙基醚類(例如，聚氧乙炔辛基酚醚、聚氧乙炔壬基酚醚)、聚氧乙炔·聚氧丙烯嵌段共聚物、脫水山梨糖醇脂肪酸酯類(例如，單月桂酸脫水山梨糖醇酯、單棕櫚酸脫水山梨糖醇酯、單硬脂酸脫

水山梨糖醇酯、單油酸脫水山梨糖醇酯、三油酸脫水山梨糖醇酯、三硬脂酸脫水山梨糖醇酯)及聚氧乙烯脫水山梨糖醇酯脂肪酸酯類(例如，聚氧乙烯單月桂酸脫水山梨糖醇酯、聚氧乙烯單棕櫚酸脫水山梨糖醇酯、聚氧乙烯單硬脂酸脫水山梨糖醇酯、聚氧乙烯三油酸脫水山梨糖醇酯、聚氧乙烯三硬脂酸脫水山梨糖醇酯)。

【0282】可單獨使用這些界面活性劑之一或可組合著使用其數種物種。

【0283】所使用的界面活性劑(F)量從0.01至10質量%較佳，從0.1至5質量%更佳，以全部的正型光阻組成物量(排除溶劑)為準。

#### (G)羧酸鎊

【0284】本發明之正型光阻組成物可包含(G)一羧酸鎊。此羧酸鎊的實例包括羧酸銻、羧酸鏷及羧酸鉍。特別是，此羧酸鎊(G)為鏷鹽或銻鹽較佳。再者，使用在本發明中的羧酸鎊(G)之羧酸鹽殘基不含芳香族基團及無碳碳雙鍵較佳。陰離子部分為具有碳數1至30之線性、分枝、單環或多環的烷基羧酸鹽陰離子較佳，更佳為烷基部分或完全經氟取代的羧酸之陰離子。烷基鏈可包含氧原子。藉由此架構可保證對220奈米或以下的光之穿透度、提高靈敏度及解析度、改良與線間距及曝光極限相依的散焦寬容度。

【0285】經氟取代的羧酸之陰離子的實例包括下列之陰離子：氟醋酸、二氟醋酸、三氟醋酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二碳烷酸、全氟十三碳烷酸

、全氟環己烷羧酸及2,2-雙三氟甲基丙酸。

這些羧酸鎊(G)可藉由在適當的溶劑中讓氫氧化銻、鏷或鉍及羧酸與氧化銀反應來合成。

【0286】羧酸鎊(G)在組成物中的含量，以組成物全部的固體含量為準，通常從0.1至20質量%，較佳為0.5至10質量%，更佳為1至7質量%。

(H)其它添加劑

【0287】若必要時，本發明之正型光阻組成物可進一步包括例如染料、塑化劑、光敏劑、光吸收劑、可溶於鹼的樹脂、溶解抑制劑及加速溶解在顯影劑中用之化合物(例如，具有分子量1,000或以下的酚化合物，或含羧基脂環族或脂肪族化合物)。

【0288】此具有分子量1,000或以下的酚化合物可由熟知技藝之人士，藉由參考描述例如在JP-A-4-122938、JP-A-2-28531、美國專利4,916,210及歐洲專利219294中的方法輕易地合成。

此含羧基脂環族或脂肪族化合物的特定實例包括(但不限於)具有類固醇結構的羧酸衍生物(諸如膽酸、去氧基膽酸及石膽酸)、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸及環己烷二羧酸。

【0289】在本發明之圖案形成方法中，可藉由一般已知的方法來進行使用樹脂組成物(其在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少)在基材上形成薄膜的步驟、曝光薄膜的步驟、加熱(烘烤，亦稱為PEB(曝光後烘烤))薄膜的步驟

及達成薄膜正型顯影的步驟。

【0290】使用在本發明中的曝光裝置不限制光源波長，但是例如可施加KrF準分子雷射波長(248奈米)、ArF準分子雷射波長(193奈米)、F<sub>2</sub>準分子雷射波長(157奈米)及EUV光(13.5奈米)。

【0291】在進行本發明之曝光步驟時，可施加沉浸曝光方法。

【0292】沉浸曝光方法為提高解象能力的技術，且根據此技術，藉由在投影鏡頭與樣品間裝填高折射率液體(於此之後有時指為"沉浸液體")進行曝光。

【0293】至於"沉浸效應"，假設 $NA_0 = \sin\theta$ ，當沉浸時的解象能力及焦深可由下式表示：

$$(\text{解象能力}) = k_1 * (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦深}) = \pm k_2 * (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

【0294】其中 $\lambda_0$ 為在空氣中的曝光波長， $n$ 為沉浸液體以空氣為準的折射率及 $\theta$ 為半會聚角。

【0295】也就是說，沉浸效應等於使用 $1/n$ 的曝光波長。換句話說，當投射光學系統具有相同NA時，焦深可藉由沉浸製成 $n$ 倍大。此對全部圖案外形有效且可在目前研究下與超解析技術(諸如，相位移方法及經修改的照明方法)結合。

【0296】在進行沉浸曝光的實例中，可(1)在於基材上形成薄膜及曝光後及/或(2)在透過沉浸液體曝光薄膜之步驟後，但在加熱薄膜之步驟前來，進行以水性化學溶液洗滌薄膜表面之步驟。

【0297】此沉浸液體為可在曝光波長處對光透明且具有折射率溫度係數儘可能小以便減少投射在薄膜上的光學影像變形之液體較佳。特別是，當曝光光源為ArF準分子雷射(波長：193奈米)時，除了上述描述的觀點外，考慮到容易可用度及容易運用性，使用水較佳。

【0298】在使用水的情況中，可以小比率加入能減少水之表面張力及增加表面活性的添加劑(液體)。此添加劑為一不溶解在晶圓上的光阻層，同時，僅在鏡片元件的下表面處在光學塗層上提供可忽略的影響之添加劑較佳。

【0299】此添加劑為例如具有折射率幾乎等於水之脂肪族醇較佳，及其特定實例包括甲醇、乙醇及異丙醇。藉由加入具有折射率幾乎等於水的醇，甚至當在水中的醇組分蒸發及其成分濃度改變時，整體液體之折射率改變可有利地製成非常小。

【0300】另一方面，若混合對在193奈米處的光不透明之物質，或折射率與水大大不同的雜質時，此會帶來投射在光阻上的光學影像變形。因此，所使用的水為蒸餾水較佳。亦可使用藉由離子交換過濾器或其類似物進一步過濾過後之純水。

【0301】在本發明中，上面形成薄膜的基材不特別限制且可使用無機基材(諸如矽、SiN、SiO<sub>2</sub>及SiN)、塗層型式無機基材(諸如SOG)或通常使用在製造半導體(諸如IC)或製造液晶電路板、熱感頭或其類似物的製程中或在其它光應用之微影蝕刻製程中的基材。若必要時，可在

光阻薄膜與基材間形成有機抗反射薄膜。

【0302】至於有機抗反射薄膜，可使用包含光吸收劑及聚合物材料全部的有機薄膜。例如，可使用市售可得的有機抗反射薄膜，諸如DUV-30系列及DUV-40系列(由布魯爾科學公司(Brewer Science, Inc.)製造)、AR-2、AR-3及AR-5(由施普莉有限公司(Shipley Co., Ltd.)製造)及ARC系列(例如，ARC29A，由日產化學工業有限公司(Nissan Chemical Industries, Ltd.)製造)。再者，亦可使用無機抗反射薄膜作為抗反射薄膜。例如，可使用諸如鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳及非晶矽之抗反射薄膜。

【0303】在進行正型顯影時，較佳使用鹼性顯影劑。

【0304】當進行正型顯影時可使用的鹼性顯影劑有，例如無機鹼金屬的鹼性水溶液，諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉及氨水溶液；一級胺，諸如乙胺及正丙胺；二級胺，諸如二乙胺及二正丁胺；三級胺，諸如三乙基胺及甲基二乙基胺；醇胺，諸如二甲基乙醇胺及三乙醇胺；四級銨鹽，諸如氫氧化四甲基銨及氫氧化四乙基銨；及環胺，諸如吡咯及哌啶。

【0305】再者，可在向其加入醇類及界面活性劑(各以適當的量)後使用此鹼性水溶液。

鹼性顯影劑的鹼濃度通常為0.1至20質量%。

鹼性顯影劑的pH通常為10.0至15.0。

特別是，2.38%的氫氧化四甲基銨水溶液較佳。

【0306】至於在正型顯影後所進行之沖洗處理中的洗

液，係使用純水，且純水可在向其加入適當量的界面活性劑後使用。

【0307】在進行負型顯影時，使用包含有機溶劑的有機顯影劑較佳。

【0308】至於當進行負型顯影時可使用的有機顯影劑，可使用極性溶劑，諸如酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑及烴系溶劑。

【0309】在本發明中，酮系溶劑係指為一在分子內具有酮基團的溶劑，酯系溶劑係指一在分子內具有酯基團的溶劑，醇系溶劑係指一在分子內具有醇式羥基的溶劑，醯胺系溶劑係指一在分子內具有醯胺基團的溶劑及醚系溶劑係指一在分子內具有醚鍵結的溶劑。部分的此等溶劑在一個分子內具有複數個上述描述的官能基，且於此情況中，此溶劑包括與包含在溶劑中之官能基相應的全部溶劑物種。例如，二甘醇單甲基醚包括在上述分類中醇系溶劑及醚系溶劑二者。烴系溶劑指為一不具有取代基之烴溶劑。

【0310】酮系溶劑之實例包括1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫香酮、二丙酮基醇、乙醯甲醇、乙醯苯、甲基萘基酮、異佛爾酮、碳酸伸丙酯及 $\gamma$ -丁內酯。

【0311】酯系溶劑之實例包括醋酸甲酯、醋酸丁酯、醋酸乙酯、醋酸異丙酯、醋酸戊酯、醋酸異戊酯、甲氧



基醋酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、乙二醇單丙基醚醋酸酯、乙二醇單丁基醚醋酸酯、乙二醇單苯基醚醋酸酯、二甘醇單甲基醚醋酸酯、二甘醇單丙基醚醋酸酯、二甘醇單乙基醚醋酸酯、二甘醇單苯基醚醋酸酯、二甘醇單丁基醚醋酸酯、二甘醇單乙基醚醋酸酯、醋酸2-甲氧基丁酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸4-甲氧基丁酯、醋酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、醋酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單丙基醚醋酸酯、醋酸2-乙氧基丁酯、醋酸4-乙氧基丁酯、醋酸4-丙氧基丁酯、醋酸2-甲氧基戊酯、醋酸3-甲氧基戊酯、醋酸4-甲氧基戊酯、醋酸2-甲基-3-甲氧基戊酯、醋酸3-甲基-3-甲氧基戊酯、醋酸3-甲基-4-甲氧基戊酯、醋酸4-甲基-4-甲氧基戊酯、二醋酸丙二醇酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯及丙基-3-甲氧基丙酸酯。

【0312】至於酯系溶劑，由之後描述的式(1)所表示之溶劑或由之後描述之式(2)所表示的溶劑較佳，由式(1)所表示的溶劑更佳，醋酸烷酯還要更佳及醋酸丁酯最佳。

【0313】醇系溶劑之實例包括醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、三級丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇及3-甲氧基-1-丁醇；二醇系溶劑，諸如乙二醇、二甘醇及三甘醇；及以含羥基二醇醚為基礎的溶劑，諸如乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇、二甘醇單甲基醚、三甘醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚及丙二醇單苯基醚。在這些當中，以二醇醚為基礎的溶劑較佳。

【0314】醚系溶劑之實例包括(除了上述以含羥基二醇醚為基礎的溶劑外)無羥基二醇醚系溶劑，諸如丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、二甘醇二甲基醚及二甘醇二乙基醚；二噁烷；四氫呋喃；茴香醚；全氟-2-丁基四氫呋喃；及1,4-二噁烷。使用以二醇醚為基礎的溶劑較佳。

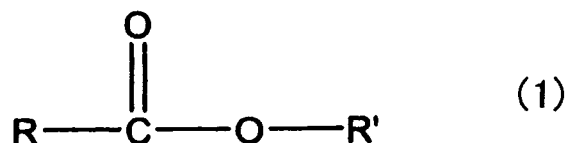
【0315】可使用之醯胺系溶劑之實例包括N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷酸三醯胺及1,3-二甲基-2-四氫咪唑啉酮。

【0316】烴系溶劑之實例包括芳香烴系溶劑，諸如甲苯及二甲苯；脂肪烴系溶劑，諸如戊烷、己烷、辛烷、癸烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基己烷、全氟己烷及全氟丁烷；及芳香烴系溶劑，諸如甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、1-甲基丙基苯、2-甲基丙基苯、二甲基苯、二乙基苯、乙基甲基苯、三甲基苯、乙基二甲基苯

及二丙基苯。在這些當中，芳香烴系溶劑較佳。

【0317】可混合複數種此等溶劑，或此等溶劑可與上述描述的溶劑以外之溶劑或水混合及使用。

【0318】至於進行負型顯影時可使用的顯影劑，使用由下式(1)所表示的溶劑較佳。



【0319】在式(1)中，R及R'各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原子；及R與R'可彼此結合以形成環。R及R'各為氫原子或烷基較佳且R與R'之烷基可經由羥基、羰基、氰基或其類似基團取代。

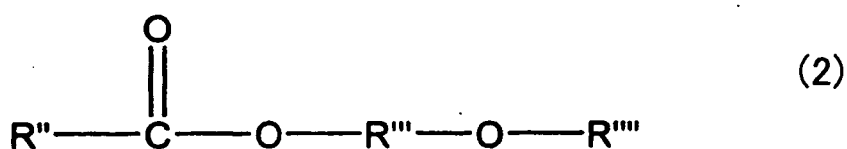
【0320】由式(1)所表示的溶劑之實例包括醋酸甲酯、醋酸丁酯、醋酸乙酯、醋酸異丙酯、醋酸戊酯、醋酸異戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯及2-羥基丙酸乙酯。

【0321】尤其是，在由式(1)所表示的溶劑中，R及R'分別為未經取代的烷基較佳，醋酸烷酯更佳，醋酸丁酯又更佳。

【0322】由式(1)所表示的溶劑可與一或多種其它溶

劑組合著使用。於此實例中，組合著使用的溶劑無特別限制，只要其可與由式(1)所表示的溶劑混合而不會發生分離，且由式(1)所表示的溶劑可彼此組合著使用，或由式(1)所表示的溶劑可藉由將其與選自於其它酯系、酮系、醇系、醯胺系、醚系及烴系溶劑之溶劑混合來使用。至於組合著使用的溶劑，可使用一或多種物種，但是從獲得穩定性能的觀點來看，使用一種物種較佳。在混合組合著使用的一種溶劑物種且使用之實例中，在由式(1)所表示的溶劑與組合著使用的溶劑間之混合比率通常為20：80至99：1，較佳為50：50至97：3，更佳為60：40至95：5及最佳為60：40至90：10。

【0323】至於當進行負型顯影時可使用的顯影劑，使用由下式(2)所表示的溶劑較佳。



【0324】在式(2)中，R''及R'''各自獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、羧基、羥基、氰基或鹵素原子；且R''與R'''可彼此結合以形成環。R''及R'''分別為氫原子或烷基較佳。

R''代表伸烷基或伸環烷基。R'''為氫原子或烷基較佳。

R''、R'''及R''''之烷基可經由羥基、羰基、氰基或其類似基團取代。

在式(2)中，R'''之伸烷基可在伸烷基鏈中具有醚鍵

結。

由式(2)所表示的溶劑之實例包括丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、乙二醇單丙基醚醋酸酯、乙二醇單丁基醚醋酸酯、乙二醇單苯基醚醋酸酯、二甘醇單甲基醚醋酸酯、二甘醇單丙基醚醋酸酯、二甘醇單苯基醚醋酸酯、二甘醇單丁基醚醋酸酯、二甘醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單丙基醚醋酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯、甲氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、醋酸2-甲氧基丁酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸4-甲氧基丁酯、醋酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、醋酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、醋酸2-乙氧基丁酯、醋酸4-乙氧基丁酯、醋酸4-丙氧基丁酯、醋酸2-甲氧基戊酯、醋酸3-甲氧基戊酯、醋酸4-甲氧基戊酯、醋酸2-甲基-3-甲氧基戊酯、醋酸3-甲基-3-甲氧基戊酯、醋酸3-甲基-4-甲氧基戊酯及醋酸4-甲基-4-甲氧基戊酯。

【0325】由式(2)所表示的溶劑可與一或多種其它溶劑組合著使用。於此情況中，組合著使用的溶劑無特別限制，只要其可與由式(2)所表示的溶劑混合而不會發生分離，且由式(2)所表示的溶劑可彼此組合著使用或由式(2)所表示的溶劑可藉由將其與選自於其它酯系、酮系、醇系、醯胺系、醚系及烴系溶劑之溶劑混合使用。至於此組合著使用的溶劑，可使用一或多種物種，但是從獲得穩定性能的觀點來看，使用一種物種較佳。在混合組

合著使用的一種溶劑物種及使用之情況中，在由式(2)所表示的溶劑與組合著使用的溶劑間之混合比率通常為20：80至99：1，較佳為50：50至97：3，更佳為60：40至95：5及最佳為60：40至90：10。

【0326】考慮到節省使用來顯影的溶劑之成本，在負型顯影時所使用的溶劑為不含鹵素原子之有機溶劑較佳。無鹵素原子溶劑在負型顯影時所使用的全部溶劑之總重量中所佔有的含量通常為60質量%或更多，較佳為80質量%或更多，更佳為90質量%或更多，還要更佳為97質量%或更多。

在負型顯影時所使用的溶劑之沸點從50℃至少於250℃較佳。

在負型顯影時所使用的溶劑之燃點為200℃或更高較佳。

若必要時，在可使用於負型顯影的顯影劑中可加入適當量的界面活性劑。

【0327】此界面活性劑無特別限制，但是，可使用例如離子或非離子含氟及/或含矽界面活性劑。此含氟及/或含矽界面活性劑之實例包括描述在JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988及美國專利5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511及5,824,451中的界面活性劑。此界面活性劑為非離子界面活性劑較佳。此非離子界面活性劑無特別

限制，但是含氟界面活性劑或含矽界面活性劑更佳。

【0328】所使用的界面活性劑量，以顯影劑的全部量為準，通常為0.001至5質量%，較佳為0.005至2質量%，更佳為0.01至0.5質量%。

【0329】至於負型顯影方法，例如，可使用將基材浸泡在填充顯影劑的槽中一段固定時間之方法(浸泡方法)；將顯影劑藉由表面張力效應集結在基材表面上及讓其保持一段固定時間，如此進行顯影的方法(浸置方法)；將顯影劑噴灑在基材表面上的方法(噴灑方法)；及將顯影劑連續噴射在以固定速度旋轉的基材上同時以固定速率掃描顯影劑噴射噴嘴的方法(動態給料方法)。

在進行負型顯影之步驟後，可藉由以另一種溶劑置換來終止顯影的步驟。

【0330】在進行負型顯影步驟後提供一以包含有機溶劑的洗液來洗滌光阻薄膜的步驟較佳。

在負型顯影後之洗滌步驟中，通常可使用一包含至少一種選自於烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑之溶劑作為洗液。

【0331】在本發明中，此烴系溶劑指為一不具有取代基的烴溶劑，此酮系溶劑指為一在分子內具有酮基團的溶劑，此酯系溶劑指為一在分子內具有酯基團的溶劑，醇系溶劑指為一在分子內具有醇式羥基的溶劑，醯胺系溶劑指為一在分子內具有醯胺基團的溶劑及醚系溶劑指為一在分子內具有醚鍵結的溶劑。部分之此等溶劑在一個分子內具有複數種上述描述的官能基，且於此實例中

，此溶劑包含與包含在溶劑中的官能基相應之全部溶劑物種。例如，二甘醇單甲基醚在上述分類中包括醇系溶劑及醚系溶劑二者。

例如，於此可使用酮系溶劑，諸如1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫香酮、二丙酮基醇、乙醯甲醇、乙醯苯、甲基萘基酮、異佛爾酮及碳酸伸丙酯；及酯系溶劑，諸如醋酸甲酯、醋酸丁酯、醋酸乙酯、醋酸異丙酯、醋酸戊酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、二甘醇單丁基醚醋酸酯、二甘醇單乙基醚醋酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及乳酸丙酯。

【0332】醇系溶劑之實例包括醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、三級丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇及正癸醇；二醇系溶劑，諸如乙二醇、二甘醇及三甘醇；及二醇醚系的溶劑，諸如乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇、丙二醇、二甘醇單甲基醚、三甘醇單乙基醚及甲氧基甲基丁醇。

【0333】醚系溶劑之實例包括(除了上述二醇醚系的溶劑外)二噁烷及四氫呋喃。

可使用之醯胺系溶劑之實例包括N-甲基-2-吡咯啉



酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷酸三醯胺及1,3-二甲基-2-四氫咪唑啉酮。

【0334】烴系溶劑之實例包括芳香烴系溶劑，諸如甲苯及二甲苯；及脂肪烴系溶劑，諸如戊烷、己烷、辛烷及癸烷。

【0335】包含有機溶劑的洗液較佳使用至少一種選自於烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑之溶劑。更佳的是，此洗液可使用至少一種選自於醇系溶劑及酯系溶劑之溶劑。此洗液為一包含具有碳數6至8的單烴醇之洗液最佳。具有碳數6至8的單烴醇(其包含在使用於負型顯影後的洗滌步驟中之洗液中)包括線性、分枝或環狀單烴醇，及可使用的單烴醇之特定實例包括1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇及苜醇，而1-己醇、2-庚醇及2-己醇較佳且1-己醇及2-己醇更佳。

【0336】可混合複數種此等溶劑，或溶劑可與上述描述的溶劑以外之有機溶劑混合及使用。

【0337】此溶劑可與水混合及在洗液中的水含量通常為30質量%或以下，較佳為10質量%或以下，更佳為5質量%或以下及最佳為3質量%或以下。藉由將水含量設定成30質量%或以下可獲得好的顯影特徵。

【0338】若期望時，在洗液中可加入適當量的界面活性劑。

【0339】此界面活性劑無特別限制，但是例如可使用離子或非離子含氟及/或含矽界面活性劑。

所使用的界面活性劑量，以全部的顯影劑量為準，通常為0.001至5質量%，為0.005至2質量%較佳，為0.01至0.5質量%更佳。

【0340】在以洗液洗滌光阻薄膜之步驟中，於負型顯影後，使用上述描述的含有機溶劑洗液來清洗光阻。洗滌處理方法無特別限制，但是例如可應用將洗液連續噴射在以固定速度轉動的基材上之方法(旋轉塗布方法)、將基材浸泡在填充洗液的槽中一段固定時間之方法(浸泡方法)及將洗液噴灑至基材表面的方法(噴灑方法)。

【0341】同樣地，可在顯影或沖洗處理後進行使用超臨界流體來移除黏附在圖案上的顯影劑或洗液之處理。

【0342】再者，在顯影、沖洗或以超臨界流體處理後，可進行加熱處理來移除殘餘在圖案中之溶劑。加熱溫度無特別限制只要能獲得好的光阻圖案，且加熱溫度通常為40至160℃。可進行加熱處理複數次。

#### [實施例]

【0343】本發明藉由參照實例更詳細描述在下列，但是本發明應該不推斷為限制於此。

#### 實施例1：

藉由旋轉塗布機將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上，在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米的抗反射薄膜，在上面塗布一市售可得的產品FAiRS-9101A12(ArF正型光阻組成物，由富士薄膜電子材料有限公司(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.)製造)且在100℃下烘烤60秒以形成

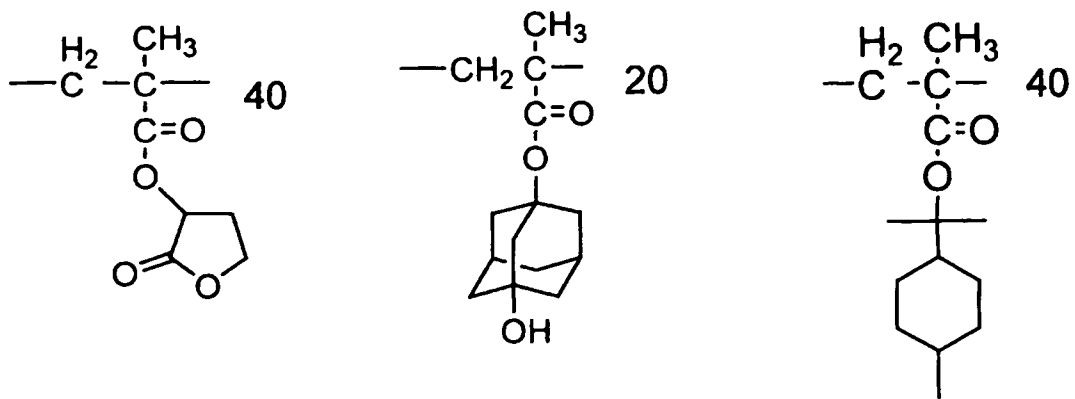
— 150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA: 0.75)讓所獲得的晶圓接受25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在120°C下加熱此光阻薄膜60秒，以醋酸丁酯(負型顯影劑)顯影30秒(負型顯影)及以癸烷沖洗30秒，以獲得一具有間距200奈米及線寬100奈米之光阻圖案。

合成實例1(樹脂(A1)之合成)：

在氮氣流下，將8.4克的甲基異丁基酮倒入三頸燒瓶中且在80°C下加熱。於此，逐滴加入一藉由將9.4克的甲基丙烯酸2-環己基丙-2-基酯、4.7克的甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯、6.8克的β-甲基丙烯酸醯氧基-γ-丁內酯及與6莫耳%相應之偶氮二異丁腈(以全部的單體量為準)溶解在75.3克的甲基異丁基酮中所獲得的溶液超過6小時。在逐滴加入完成後，進一步讓反應在80°C下進行2小時。讓所產生的反應溶液保持靜置至冷卻，然後注入720毫升庚烷/80毫升醋酸乙酯中及利用過濾收集沉澱的粉末及乾燥，結果獲得18.3克的樹脂(A1)。所獲得的樹脂之重量平均分子量為9,300及分散度(Mw/Mn)為1.98。

(樹脂A1)

Mw=9300 Mw/Mn=1.98



正型光阻組成物(A)：

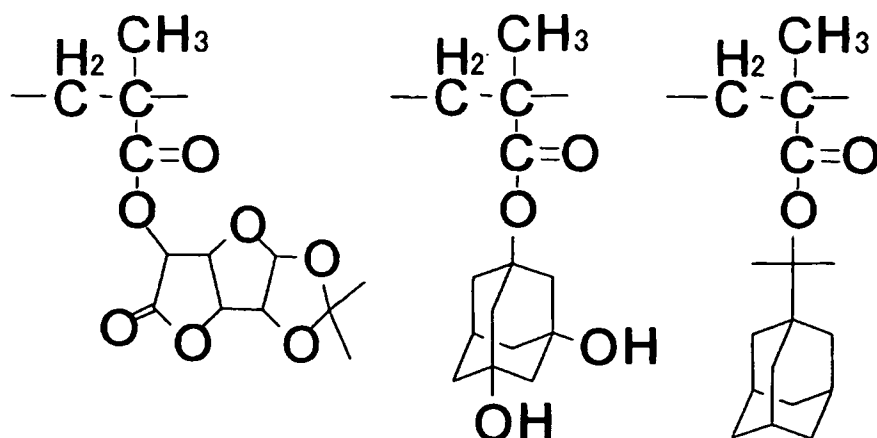
【0344】將一具有固體含量濃度5.8質量%之藉由將顯示於下列的組分溶解在聚乙二醇單甲基醚醋酸酯/聚乙二醇單甲基醚(60：40)之混合溶劑中所獲得的溶液，以0.1微米之聚乙烯過濾網加以過濾，以製備正型光阻組成物(A)。

樹脂(A1)：1.83克；九氟丁基磺酸三苯基銻：69.6毫克；二苯基苯胺：8.7毫克；及PF6320(由歐諾瓦製造的含氟界面活性劑)：1.7毫克

正型光阻組成物(B)：

使用顯示在下列的樹脂(A2)取代樹脂(A1)來製備正型光阻組成物(B)。

(樹脂A2)



重量平均分子量：8,000

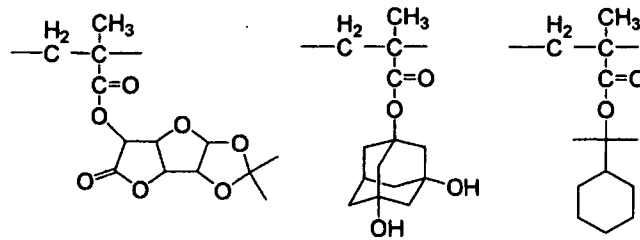
分散度：1.81

莫耳比率：40/20/40

正型光阻組成物(C)：

使用顯示在下列的樹脂(B)取代樹脂(A1)來製備正型光阻組成物(C)。

(樹脂B)



重量平均分子量：9,500

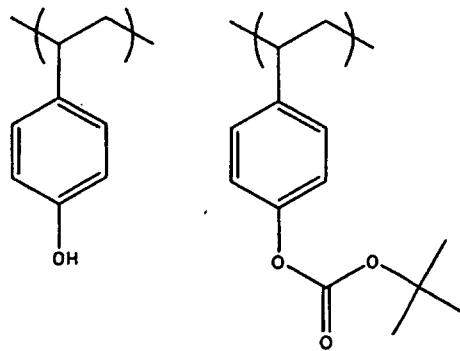
分散度：1.85

莫耳比率：40/20/40

正型光阻組成物(D)：

使用顯示在下列的樹脂(C)取代樹脂(A1)來製備正型光阻組成物(D)。

(樹脂C)



重量平均分子量：8,000

分散度：1.80

莫耳比率：50/50

實施例 2：

【0345】將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上，在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物 (B) 塗布在上面並在 100°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器 (NA：0.75) 讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，將光阻薄膜在 120°C 下加熱 60 秒，以氫氧化四甲基銨水溶液 (2.38 質量%) (正型顯影劑) 顯影 30 秒 (正型顯影) 且以純水沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 1,000 奈米及線寬 750 奈米之圖案。再者，以 2：3 (以質量計) 的醋酸丁酯 / 2-己醇溶液 (負型顯影劑) 顯影光阻薄膜 30 秒 (負型顯影)，以獲得一 250 奈米 (1：1) 的光阻圖案。

【0346】實施例 3：

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上且在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，並藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物 (A) 塗布在上面及在 100°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。藉由使用 ArF 準分子雷射掃描器 (NA：0.75)，讓所獲得的晶圓接受 20 [毫焦耳 / 平方公分] 之圖案曝光。其後，在 130°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以氫氧化四甲基銨水溶液 (2.38 質量%) (正型顯影劑) 顯影 30 秒 (正型顯影) 及以純水沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 600 奈米及線寬 450 奈米的圖案 (如顯示在第 11 圖中)。再者，

透過與在第一曝光中所使用之相同的圖案形成用遮罩讓光阻薄膜接受56[毫焦耳/平方公分]的第二曝光，在120℃下加熱60秒及以1：2(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液(負型顯影劑)顯影30秒(負型顯影)，以獲得一150奈米(1：1)光阻圖案。

**【0347】實施例4：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備之正型光阻組成物(B)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA：0.75)讓所獲得的晶圓接受18[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，讓光阻薄膜在135℃下加熱60秒，以2：3(以質量計)的醋酸丁酯/2-己醇溶液(負型顯影劑)顯影30秒(負型顯影)，以獲得一具有間距600奈米及線寬450奈米之圖案。再者，透過與在第一曝光中所使用之相同圖案形成用的遮罩讓光阻薄膜接受45[毫焦耳/平方公分]之第二曝光，在90℃下加熱60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)(正型顯影劑)顯影30秒(正型顯影)及以純水沖洗30秒，以獲得一150奈米(1：1)光阻圖案。

**【0348】實施例5：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(B)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以

形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一具有間距920奈米及線寬690奈米的圖案。再者，以2:3(以質量計)的醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影光阻薄膜30秒，然後以2-己醇沖洗30秒，以獲得一230奈米(1:1)之光阻圖案。

**【0349】實施例6：**

● 將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(C)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一具有間距880奈米及線寬660奈米的圖案。再者，以2:3(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影光阻薄膜30秒，然後以2-己醇沖洗30秒，以獲得一220奈米(1:1)的光阻圖案。

**【0350】實施例7：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(A)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA



：0.75)讓所獲得的晶圓接受20[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在130°C下加熱光阻薄膜60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一具有間距560奈米及線寬420奈米的圖案。再者，透過與在第一曝光中所使用之相同圖案形成用的遮罩讓光阻薄膜接受56[毫焦耳/平方公分]之第二曝光，在120°C下加熱60秒，以醋酸丁酯顯影30秒然後以1-己醇沖洗30秒，以獲得一140奈米(1：1)光阻圖案。

**【0351】實施例8：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205°C下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(B)塗布在上面及在100°C下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA：0.75)讓所獲得的晶圓接受18[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在135°C下加熱光阻薄膜60秒，以2：3(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影30秒及以2-己醇沖洗30秒，以獲得一具有間距560奈米及線寬420奈米的圖案。再者，透過與在第一曝光中所使用之相同圖案形成用的遮罩讓光阻薄膜接受45[毫焦耳/平方公分]之第二曝光，在90°C下加熱60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一140奈米(1：1)的光阻圖案。

**【0352】實施例9：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限

公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(B)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒及以2:3(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影30秒以獲得一具有間距1,000奈米及線寬750奈米的圖案。再者，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影光阻薄膜30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一250奈米(1:1)之光阻圖案。

**【0353】實施例10：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(B)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一具有間距1,200奈米及線寬900奈米的圖案。再者，以2:3(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影光阻薄膜30秒以獲得一300奈米(1:1)的光阻圖案。

**【0354】實施例11：**

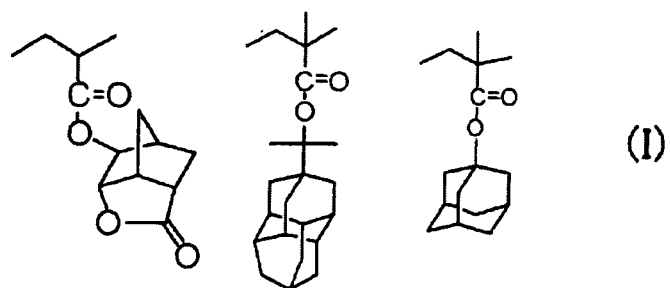
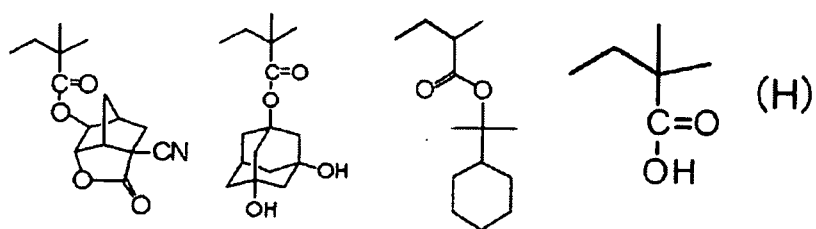
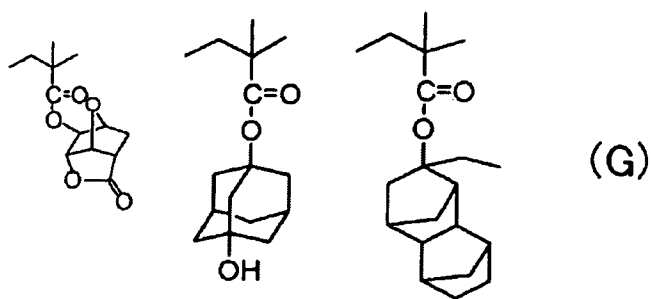
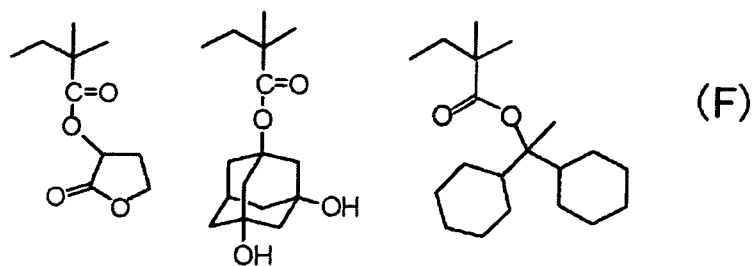
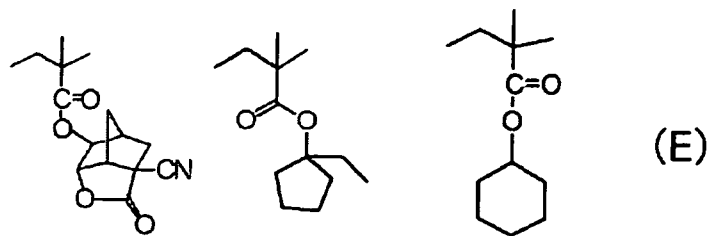
將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成

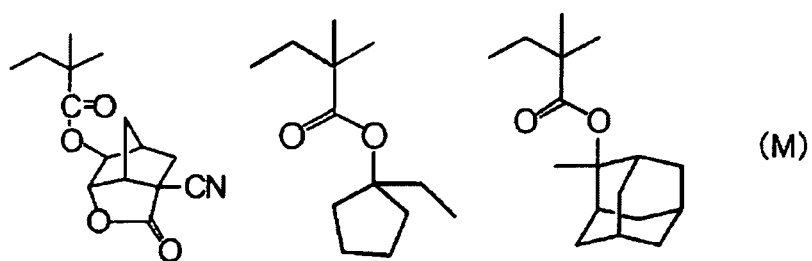
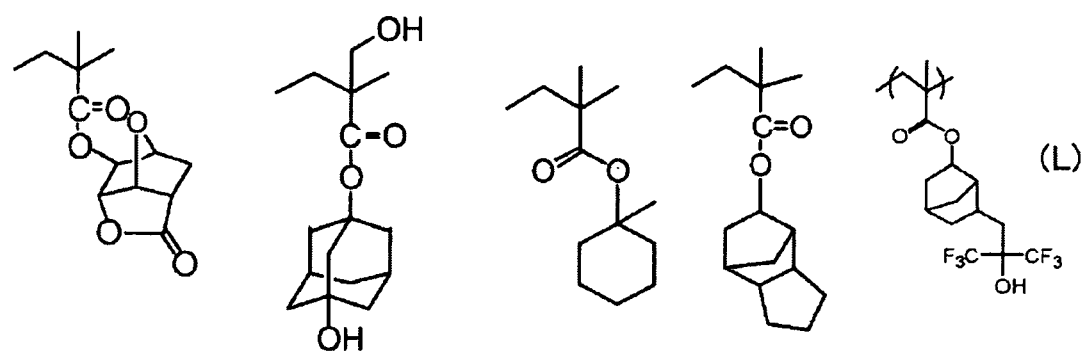
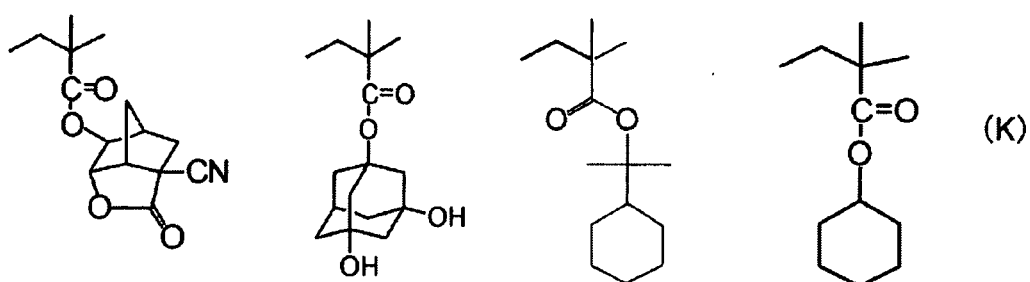
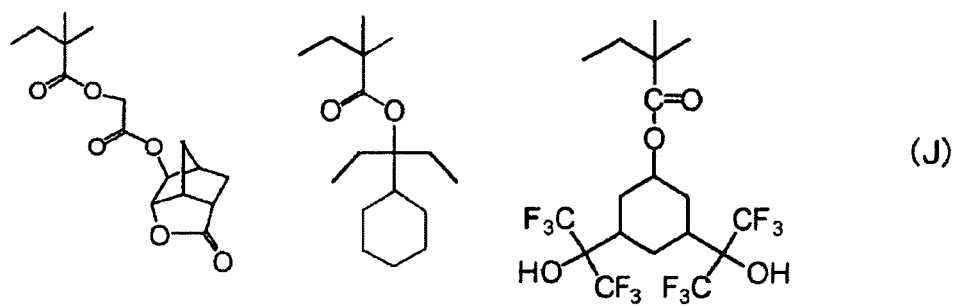
一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將上述製備的正型光阻組成物(D)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒及以純水沖洗30秒，以獲得一具有間距1,280奈米及線寬960奈米的圖案。再者，以2:3(以質量計)之醋酸丁酯/2-己醇溶液顯影光阻薄膜30秒，以獲得一320奈米(1:1)的光阻圖案。

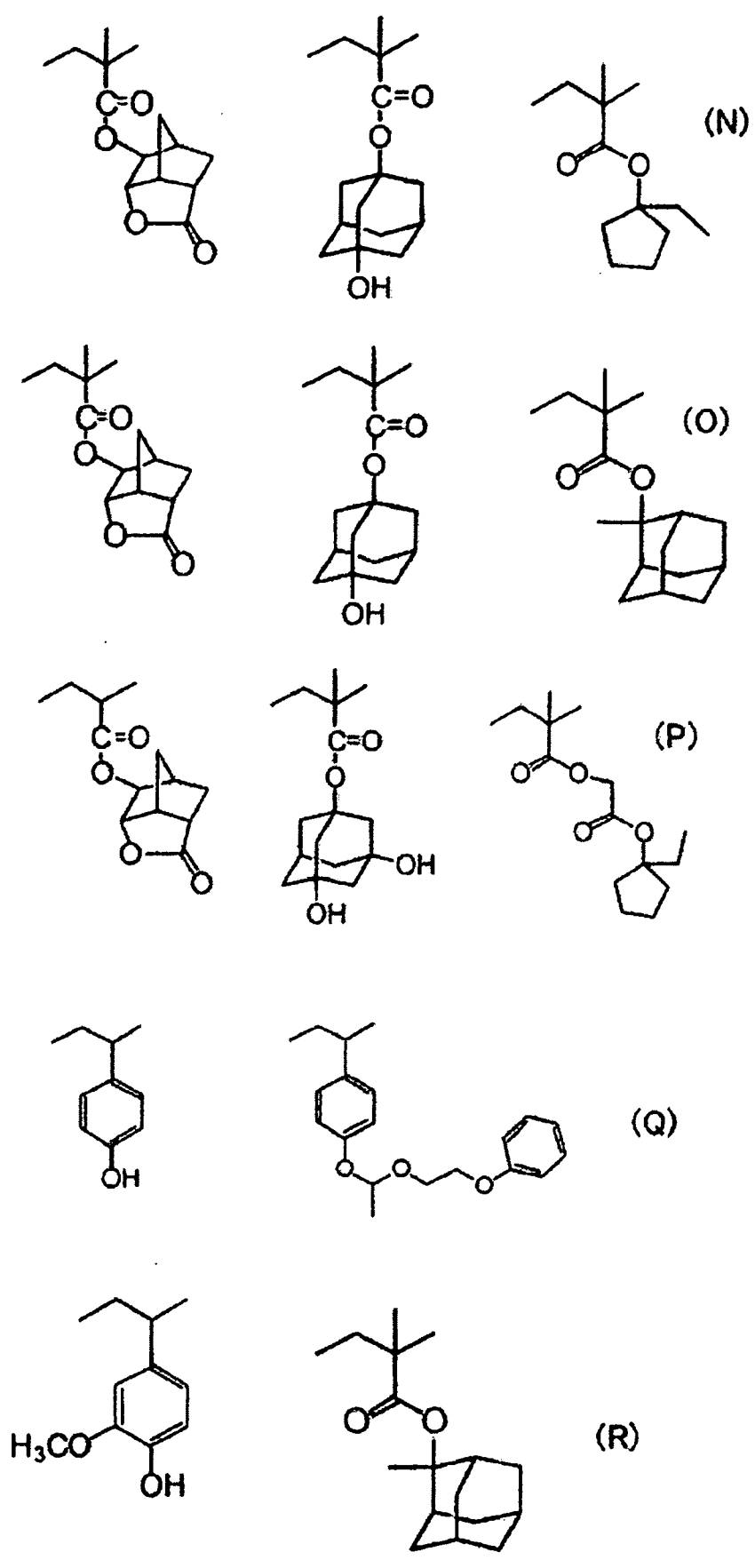
**【0355】實施例12：**

將一有機抗反射薄膜ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在205℃下烘烤60秒以形成一78奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將市售可得的產品FAiRS-9101A12(ArF正型光阻組成物，由富士薄膜電子材料有限公司製造)塗布在上面及在100℃下烘烤60秒以形成一150奈米光阻薄膜。使用ArF準分子雷射掃描器(NA:0.75)讓所獲得的晶圓接受25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在120℃下加熱光阻薄膜60秒，以醋酸丁酯(負型顯影劑)顯影30秒(負型顯影)及以1-己醇沖洗30秒，以獲得一具有間距180奈米及線寬90奈米的圖案。

下列顯示出在實例13至26中所使用的樹脂(E)至(R)之結構。







【0356】樹脂(E)至(R)每種的組成物比率(莫耳比率，與從左算起的重覆單元相應)、重量平均分子量及分散度顯示在下列表1中。

表 1

樹脂	組成物比率	重量平均分子量	分散度
E	50 : 40 : 10	10,000	1.52
F	30 : 20 : 50	12,500	1.61
G	40 : 10 : 50	14,300	1.75
H	40 : 15 : 35 : 10	11,100	1.64
I	60 : 30 : 10	9,200	1.58
J	30 : 50 : 20	7,600	1.44
K	40 : 10 : 40 : 10	8,300	1.82
L	40 : 15 : 35 : 5 : 5	7,200	1.77
M	60 : 20 : 20	6,000	1.71
N	40 : 15 : 45	5,000	1.69
O	30 : 30 : 40	18,000	2.23
P	40 : 5 : 55	9,000	1.7
Q	50 : 50	8,000	1.22
R	50 : 50	5,500	1.41

正型光阻組成物(E)至(R)：

【0357】藉由將根據顯示在下列表2中的調配物之各別溶液過濾過0.1微米聚乙烯過濾器等來製備正型光阻組成物(E)至(R)。

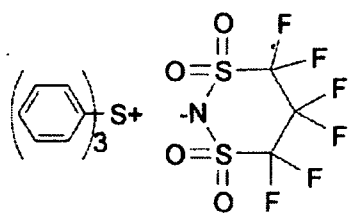
表 2

正型光阻 組成物	樹脂 (1.83克)	酸產生劑	加入的量	鹼性化合物	加入的量	溶劑	比率，以 質量計	固體含量濃度	界面 活性劑	加入的量
E	E	PAG-1	130毫克	N,N-二丁基苯胺	10.5毫克	PGMEA/PGME	60/40	3.0重量%	W-1	1.7毫克
F	F	z61/PAG-2	70.0毫克/52.0毫克	二吡雙環-[4.3.0]壬烯	4.3毫克	PGMEA/PGME	60/40	4.3重量%	W-2	3.4毫克
G	G	z2	80毫克	參(甲氧基乙氧基)乙胺	6.3毫克	PGMEA/環己酮	40/60	4.0重量%	W-3	5.1毫克
H	H	z63	52.1毫克	E-1	13.5毫克	PGMEA/PGME	60/40	8.0重量%	W-4	0.8毫克
I	I	PAG-3/z2	32.5毫克/41.2毫克	三乙醇胺	3.5毫克	PGMEA/PGME	80/20	6.2重量%	W-4	0.07毫克
J	J	z20/PAG-4	31.5毫克/51.3毫克	N-苯基二乙醇胺/N,N- 二丁基苯胺	4.2毫克/ 4.2毫克	PGMEA/PGME	20/80	5.5重量%	W-1	17毫克
K	K	PAG-5	65.0毫克	N-氬乙基苯胺	5.5毫克	PGME	-	5.2重量%	W-2	1.7毫克
L	L	z8/z42	89.5毫克/11毫克	4-二甲基氨基吡啶	6.3毫克	γ-丁內酯	-	6.6重量%	W-3	1.7毫克
M	M	PAG-6	118.2毫克	N-(2-氬乙基)-N- 乙基苯胺	10.1毫克	環己酮	-	5.8重量%	W-4	8.2毫克
N	N	PAG-7/z2	50.3毫克/30.3毫克	2-苯基苯并咪唑	8.3毫克	PGMEA/環己酮	80/20	5.8重量%	W-4	1.2毫克
O	O	PAG-8	130毫克	二環己基甲基胺/2,6- 二異丙基苯胺	2.1毫克/ 6.5毫克	乳酸乙酯	-	5.8重量%	W-4	3.2毫克
P	P	PAG-9	100.2毫克	氬氧化四丁基銨	12.0毫克	PGMEA/碳酸伸丙酯	95/5	5.8重量%	W-4	0.8毫克
Q	Q	PAG-10	145毫克	2,6-二異丙基苯胺	6.1毫克	PGMEA/PGME	60/40	3.7重量%	W-4	1.2毫克
R	R	z7	300毫克	三辛胺	11.5毫克	PGMEA/PGME	80/20	2.5重量%	W-1	1.2毫克

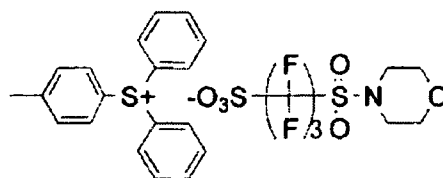


在表中的縮寫指為下列物質。

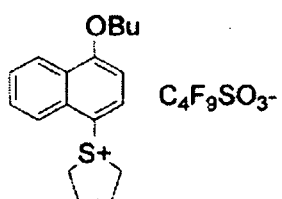
[酸產生劑]



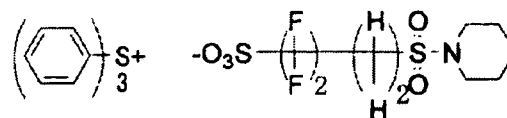
PAG-1



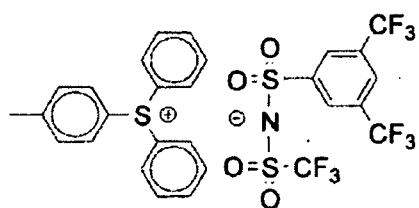
PAG-2



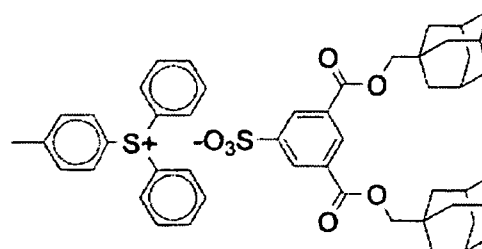
PAG-3



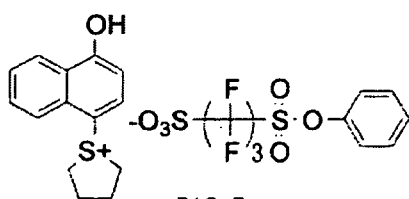
PAG-4



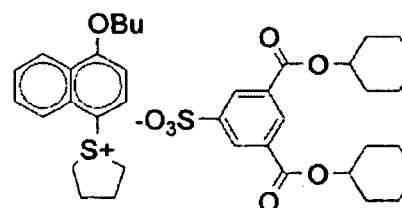
PAG-5



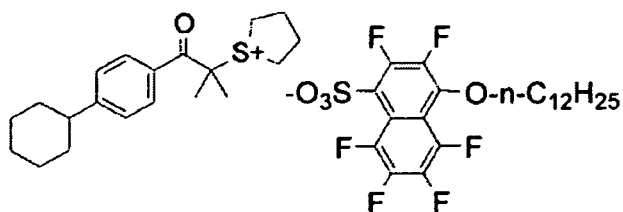
PAG-6



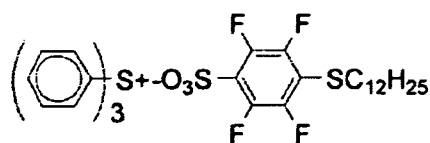
PAG-7



PAG-8

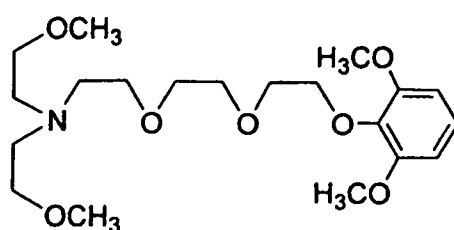


PAG-9



PAG-10

[鹼性化合物]



E-1

[溶劑]

PGMEA：丙二醇單甲基醚醋酸酯

PGME：丙二醇單甲基醚

[界面活性劑]

W-1：美加費克特 F-176(由大日本油墨及化學公司製造)(含氟界面活性劑)

W-2：美加費克特 R08(由大日本油墨及化學公司製造)(含氟及矽界面活性劑)

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341(由信越化學有限公司製造)(含矽界面活性劑)

W-4：PF6320(由歐諾瓦製造)(含氟界面活性劑)

【0358】實施例 13：

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205℃ 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(E)塗布在上面及在 90℃ 下烘烤 80 秒以形成一 80 奈米光阻薄膜。使用 PAS 5500/1250i(其配備有 NA=0.85 的鏡片，由 ASML 製造)作為 ArF 準分子雷射掃描器，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受

18[毫焦耳/平方公分]曝光。其後，在 120°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以醋酸丁酯(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 320 奈米及線寬 240 奈米的圖案。再者，以氫氧化四甲基銨水溶液(0.05 質量%)(正型顯影劑)顯影光阻薄膜 30 秒(正型顯影)，然後以純水沖洗 30 秒，藉此獲得一 80 奈米的光阻圖案(1 : 1)。

**【0359】實施例 14：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(F)塗布在上面及在 120°C 下烘烤 60 秒以形成一 120 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA : 0.75)，透過圖案形成用遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]的圖案曝光。其後，在 120°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以甲基異丁基酮(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 2-庚醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 200 奈米及線寬 120 奈米的圖案。

**【0360】實施例 15：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(G)塗布在上面及在 110°C 下烘烤 60 秒以形成一 100 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA : 0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓

接受 25[毫焦耳/平方公分]的圖案曝光。其後，在 100°C 下加熱光阻薄膜 80 秒，以乳酸乙酯(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 2-庚醇沖洗 60 秒，以獲得一具有間距 200 奈米及線寬 120 奈米的圖案。

**【0361】實施例 16：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(H)塗布在上面及在 105°C 下烘烤 60 秒以形成一 220 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 90°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 1：1(以質量計)之醋酸丁酯/2-己酮溶液(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以癸烷沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 200 奈米及線寬 100 奈米的圖案。

**【0362】實施例 17：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(I)塗布在上面及在 95°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 110°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 7：3(以質量計)的醋酸丁酯/二

己基醚溶液(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 240 奈米及線寬 100 奈米的圖案。

**【0363】實施例 18：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205℃ 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(J)塗布在上面及在 100℃ 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 105℃ 下加熱光阻薄膜 60 秒，以甲基乙基酮(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 260 奈米及線寬 130 奈米的圖案。

**【0364】實施例 19：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205℃ 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(K)塗布在上面及在 100℃ 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 120℃ 下加熱光阻薄膜 60 秒，以乙基-3-乙氧基丙酸酯(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 240 奈米及線寬 120 奈米的圖案。

**【0365】實施例 20：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(L)塗布在上面及在 100°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 17[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 120°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 95：5(以質量計)的醋酸異戊酯/癸烷溶液(負型顯影劑)顯影 60 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 15 秒，以獲得一具有間距 400 奈米及線寬 300 奈米的圖案。再者，在沒有圖案形成用之遮罩干預下讓光阻薄膜接受 3[毫焦耳/平方公分]的第二曝光，以氫氧化四甲基銨水溶液(0.238 質量%)(正型顯影劑)顯影 20 秒(正型顯影)及以純水沖洗 30 秒，以獲得一 100 奈米的光阻圖案(1：1)。

**【0366】實施例 21：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(M)塗布在上面及在 130°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 100°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 3：2(以質量計)之環己酮/1-

己醇溶液(負型顯影劑)顯影 15 秒(負型顯影)及以 1:1(以質量計)的 2-庚醇/癸烷溶液沖洗 40 秒，以獲得一具有間距 240 奈米及線寬 120 奈米的圖案。

**【0367】實施例 22：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(N)塗布在上面及在 105°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA: 0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 90°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 1:3(以質量計)之醋酸二甘醇單乙基醚酯/甲基異丁基酮溶液(負型顯影劑)顯影 10 秒(負型顯影)及以 1:1(以質量計)的 1-己醇/2-庚醇溶液沖洗 60 秒，以獲得一具有間距 240 奈米及線寬 120 奈米之圖案。

**【0368】實施例 23：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(O)塗布在上面及在 120°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA: 0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 25[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 110°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以 95:5(以質量計)的醋酸戊酯/

異丙醇溶液(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)及以 1-己醇沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 200 奈米及線寬 100 奈米的圖案。

**【0369】實施例 24：**

將一有機抗反射薄膜 ARC29A(由日產化學工業有限公司製造)塗布在矽晶圓上及在 205°C 下烘烤 60 秒以形成一 78 奈米抗反射薄膜，且藉由旋轉塗布機將所製備的正型光阻組成物(P)塗布在上面及在 90°C 下烘烤 60 秒以形成一 150 奈米光阻薄膜。使用 ArF 準分子雷射掃描器(NA：0.75)，透過圖案形成用之遮罩讓所獲得的晶圓接受 17[毫焦耳/平方公分]之圖案曝光。其後，在 120°C 下加熱光阻薄膜 60 秒，以氫氧化四甲基銨水溶液(0.238 質量%)(正型顯影劑)顯影 30 秒(正型顯影)及以純水沖洗 30 秒，以獲得一具有間距 480 奈米及線寬 360 奈米的圖案。再者，在沒有圖案形成用之遮罩干預下，讓光阻薄膜接受 3[毫焦耳/平方公分]的第二曝光，以醋酸丁酯(負型顯影劑)顯影 30 秒(負型顯影)，以 1-己醇沖洗 20 秒，然後在 90°C 下加熱 90 秒以獲得一 120 奈米的光阻圖案(1：1)。

在實例 1 至 24 中形成之圖案尺寸顯示在下列表 3 中。數值越小表示性能越好。

**【0370】**在圖案形成後，使用長度測量掃描式電子顯微鏡(S9380II，由日立有限公司(Hitachi, Ltd.)製造)觀察線圖案及間隔部分的上表面，且當根本無觀察到光阻殘餘物時圖案評估為 A，當幾乎未觀察到時評估為 B 及當稍



微觀察到時評估為C。結果顯示在表3中。

【0371】藉由掃描式電子顯微鏡來觀察光阻圖案外形，且當在每條可分辨的線寬處之光阻圖案部分遺失或從圖案中間或頂端有缺口時評估為B及當未觀察到碎裂時評估為A。結果顯示在表3中。

表 3

實例	圖案	殘餘物	碎裂
1	100 奈米 L/S	A	B
2	250 奈米 L/S	B	B
3	150 奈米 L/S	B	B
4	150 奈米 L/S	B	A
5	230 奈米 L/S	A	B
6	220 奈米 L/S	A	B
7	140 奈米 L/S	A	B
8	140 奈米 L/S	A	A
9	250 奈米 L/S	B	A
10	300 奈米 L/S	B	B
11	320 奈米 L/S	C	B
12	90 奈米 L/S	A	B
13	80 奈米 L/S	A	A
14	120 奈米 L/S	B	B
15	120 奈米 L/S	A	B
16	100 奈米 L/S	A	B
17	100 奈米 L/S	A	B
18	130 奈米 L/S	B	B
19	120 奈米 L/S	A	B
20	100 奈米 L/S	A	B
21	120 奈米 L/S	B	B
22	120 奈米 L/S	B	B
23	100 奈米 L/S	A	B
24	120 奈米 L/S	A	B

【0372】如從這些實施例可明瞭，藉由組合本發明之負型顯影及正型光阻組成物或組合本發明之正型顯影、負型顯影及正型光阻組成物，可獲得好的圖案解析度性能及克服光阻殘餘物問題。特別觀察到的是，當使用具有單環或多環的脂環烴結構之樹脂作為正型光阻組成物時，可獲得較高的圖案解析度性能及更抑制殘餘物產生。

【0373】再者，已顯露出當進行顯影兩次及二個顯影操作的順序為首先進行負型顯影及其次進行正型顯影時，可抑制光阻圖案碎裂。

【0374】實施例 25：

在以六甲基二矽氨烷處理的矽晶圓上，藉由旋轉塗布機塗布正型光阻組成物(Q)及在 90℃ 下烘烤 60 秒以形成一 100 奈米光阻薄膜。使用 EUV 光(波長：13.5 奈米)，藉由步繼 0.5 毫焦耳在範圍從 0 至 10.0 毫焦耳內改變曝光劑量讓所獲得的晶圓接受表面曝光，然後在 120℃ 下加熱 60 秒。其後，使用醋酸丁酯(負型顯影劑)測量在每種曝光劑量下的溶解速率，以獲得一靈敏度曲線。在此靈敏度曲線中，採用當光阻的溶解速率飽和時之曝光劑量作為靈敏度；同樣地，從靈敏度曲線的直線部分中之梯度計算溶解對比( $\gamma$  值)。當  $\gamma$  值較大時，溶解對比更優良。所獲得的結果顯示在下列表 4 中。

【0375】實施例 26：

在以六甲基二矽氨烷處理的矽晶圓上，藉由旋轉塗布機塗布正型光阻組成物(R)及在 100℃ 下烘烤 60 秒以

形成一 50 奈米光阻薄膜。使用 EUV 光(波長：13.5 奈米)，藉由步繼 0.5 毫焦耳在範圍從 0 至 10.0 毫焦耳內改變曝光劑量讓所獲得的晶圓接受表面曝光，然後在 100℃ 下加熱 60 秒。其後，使用醋酸丁酯(負型顯影劑)，測量在每種曝光劑量下的溶解速率，以獲得一靈敏度曲線。在此靈敏度曲線中，採用當光阻的溶解速率飽和時之曝光劑量作為靈敏度；同樣地，從靈敏度曲線的直線部分中之梯度計算溶解對比( $\gamma$  值)。當  $\gamma$  值較大時，溶解對比更優良。所獲得的結果顯示在下列表 4 中。

表 4

實例	靈敏度	$\gamma$ 值
25	5.4 毫焦耳/平方公分	7.1
26	2.5 毫焦耳/平方公分	10.3

【0376】如從在表 4 中的結果明瞭，藉由組合本發明之負型顯影及正型光阻組成物，即使在藉由以 EUV 光照射的特徵評估上，可獲得好的溶解對比及高靈敏度。

【0377】根據本發明，可提供一種穩定形成高精確度細微圖案的方法、使用在該方法之多次顯影用正型光阻組成物、使用在該方法之負型顯影用顯影劑及使用在該方法之負型顯影用洗液。

【0378】國外優先權的利益已經在本申請案中主張之每篇及全部的外來專利申請案之整體揭示如完整提出般以參考之方式併於本文。

#### 【符號說明】

無。

## 申請專利範圍

公告本

## 1. 一種圖案形成方法，其包括：

將樹脂組成物塗布於基材上以形成光阻薄膜，其中該樹脂組成物含有在酸作用下增加於作為鹼性顯影劑之正型顯影劑中之溶解度及減少於含有有機溶劑之負型顯影劑中的溶解度之樹脂，並且形成在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少之光阻薄膜；

曝光該光阻薄膜；及

顯影曝光後的光阻薄膜的步驟；

其中該顯影步驟係包含使用含有有機溶劑的負型顯影液來進行負型顯影的步驟；

該圖案形成方法係包含於使用該負型顯影液來顯影的步驟之後，使用含有有機溶劑之洗液來洗滌的步驟；

且該洗液中的有機溶劑為烴系溶劑(惟，n-己烷除外)。

## 2. 一種圖案形成方法，其包括：

將樹脂組成物塗布於基材上以形成光阻薄膜，其中該樹脂組成物含有在酸作用下增加於作為鹼性顯影劑之正型顯影劑中之溶解度及減少於含有有機溶劑之負型顯影劑中的溶解度之樹脂(惟，下述通式(I)之三元聚合物除外)，並且形成在以光化射線或輻射照射後於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少之光阻薄膜；

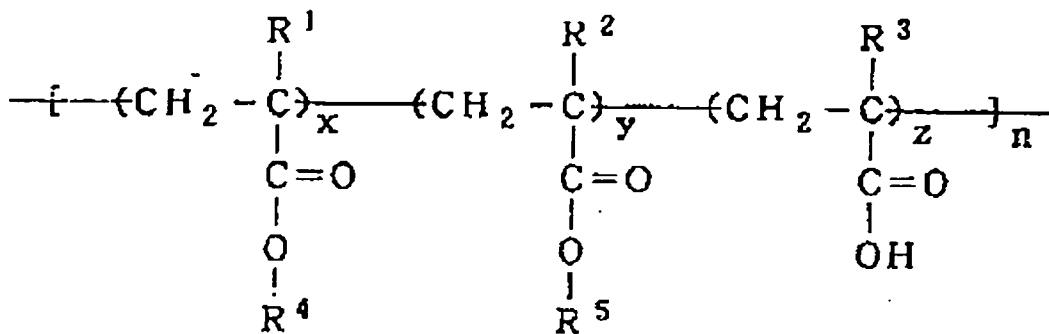
曝光該光阻薄膜；及

顯影曝光後的光阻薄膜的步驟；

其中該顯影步驟係包含使用含有有機溶劑的負型顯影液來進行負型顯影的步驟；

該圖案形成方法係包含於使用該負型顯影液來顯影的步驟之後，使用含有有機溶劑之洗液來洗滌的步驟

且該洗液中的有機溶劑為烴系溶劑；



(1)

於上式，n表示5至1000的正整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各自獨立表示氫原子或甲基，R<sup>4</sup>表示三環癸基等，R<sup>5</sup>表示四氫吡喃基等，x + y + z = 1，x表示0.1~0.9，y表示0.1~0.7，z表示0.01~0.7。

- 3.如請求項1或2之圖案形成方法，其中該樹脂組成物係藉由光化射線或輻射照射，及光化射線或輻射照射後之加熱，而形成於正型顯影劑中的溶解度增加及於負型顯影劑中的溶解度減少之光阻薄膜，

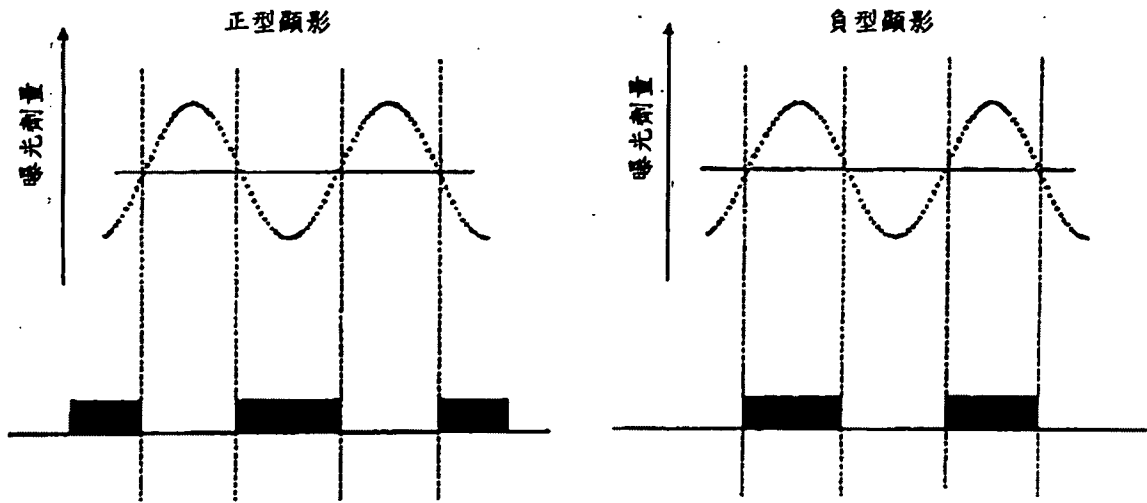
其於曝光後加熱該光阻薄膜，且於該顯影步驟，顯影加熱後之該光阻薄膜。

- 4.如請求項1或2之圖案形成方法，其中該顯影步驟係僅包含使用含有該有機溶劑的負型顯影液來負型顯影的

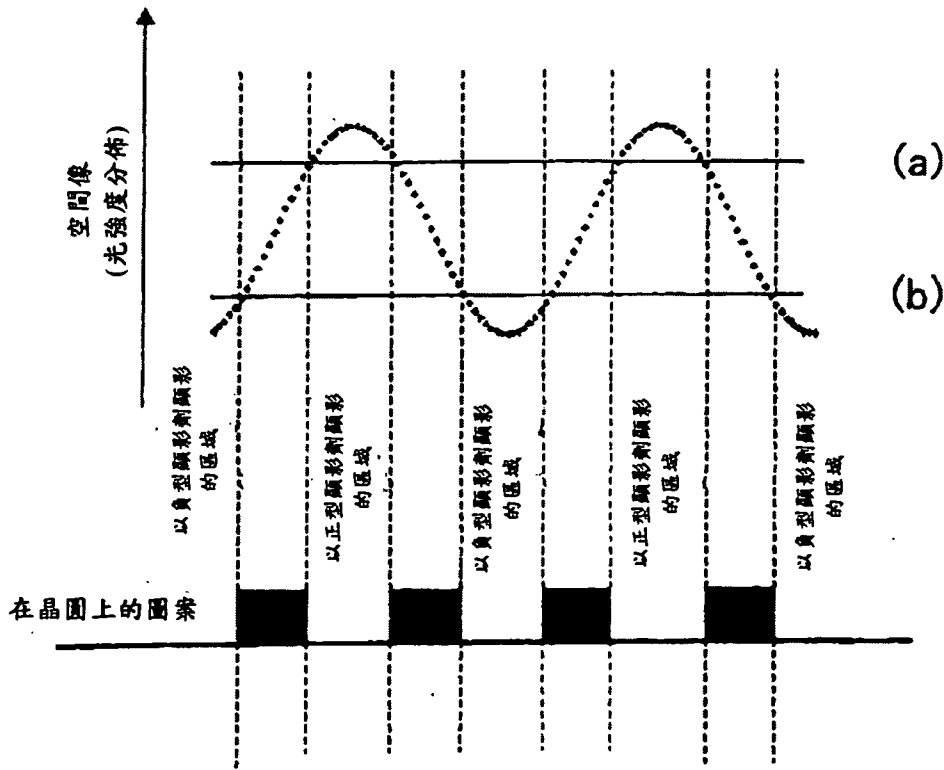
步驟。

5. 如請求項 1 或 2 之圖案形成方法，其藉由 EUV 光顯影該光阻薄膜。
6. 如請求項 1 或 2 之圖案形成方法，其中該負型顯影劑中的有機溶劑為酯系溶劑。

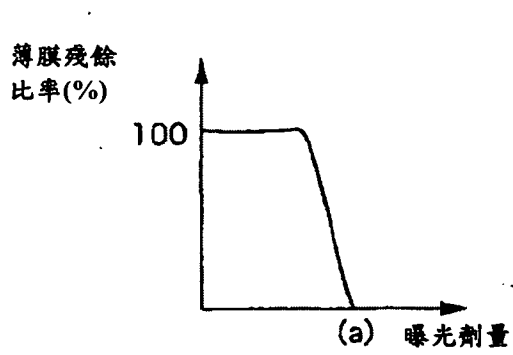
圖式



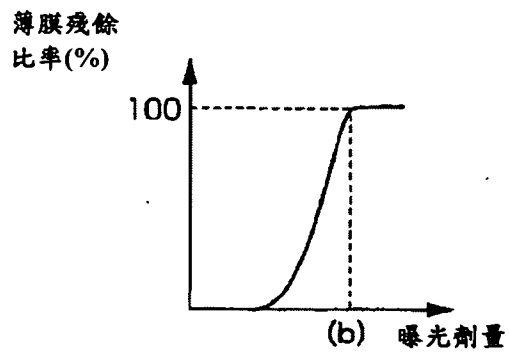
第 1 圖



第 2 圖

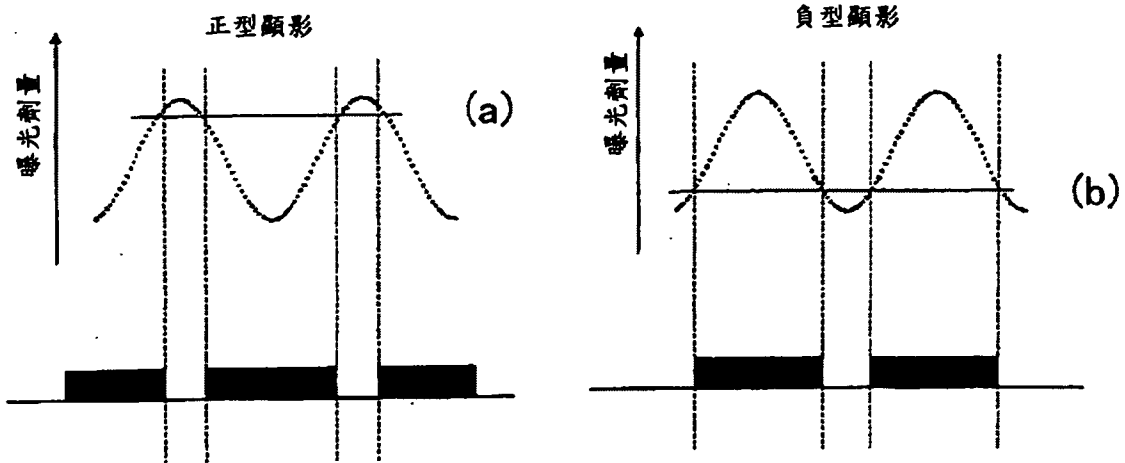


當使用正型顯影劑時的曝光劑量-殘餘薄膜曲線



當使用負型顯影劑時的曝光劑量-殘餘薄膜曲線

第 3 圖

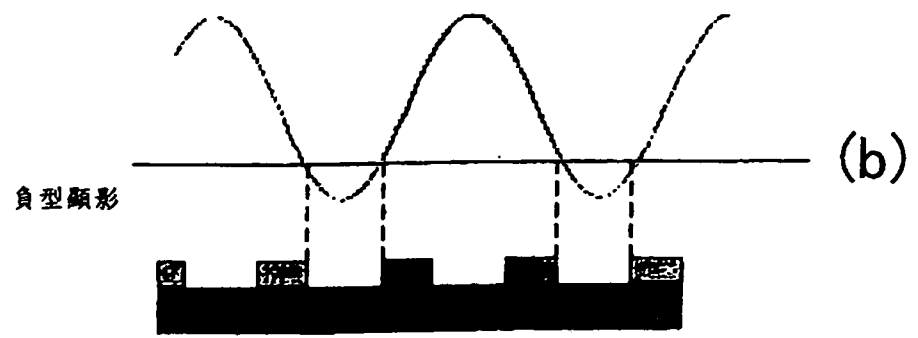
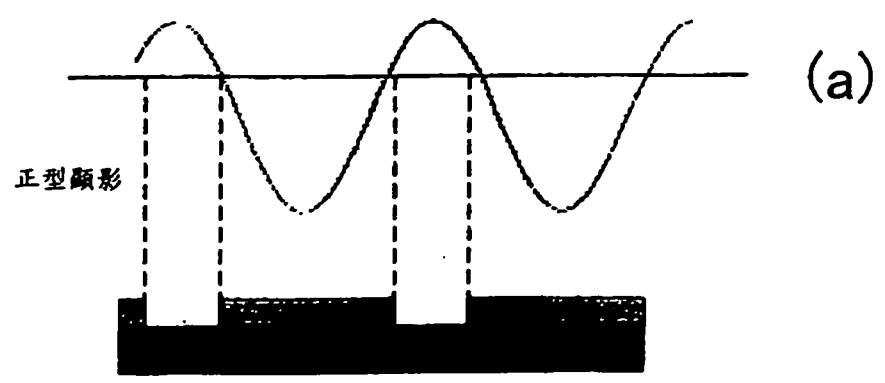


第 4 圖

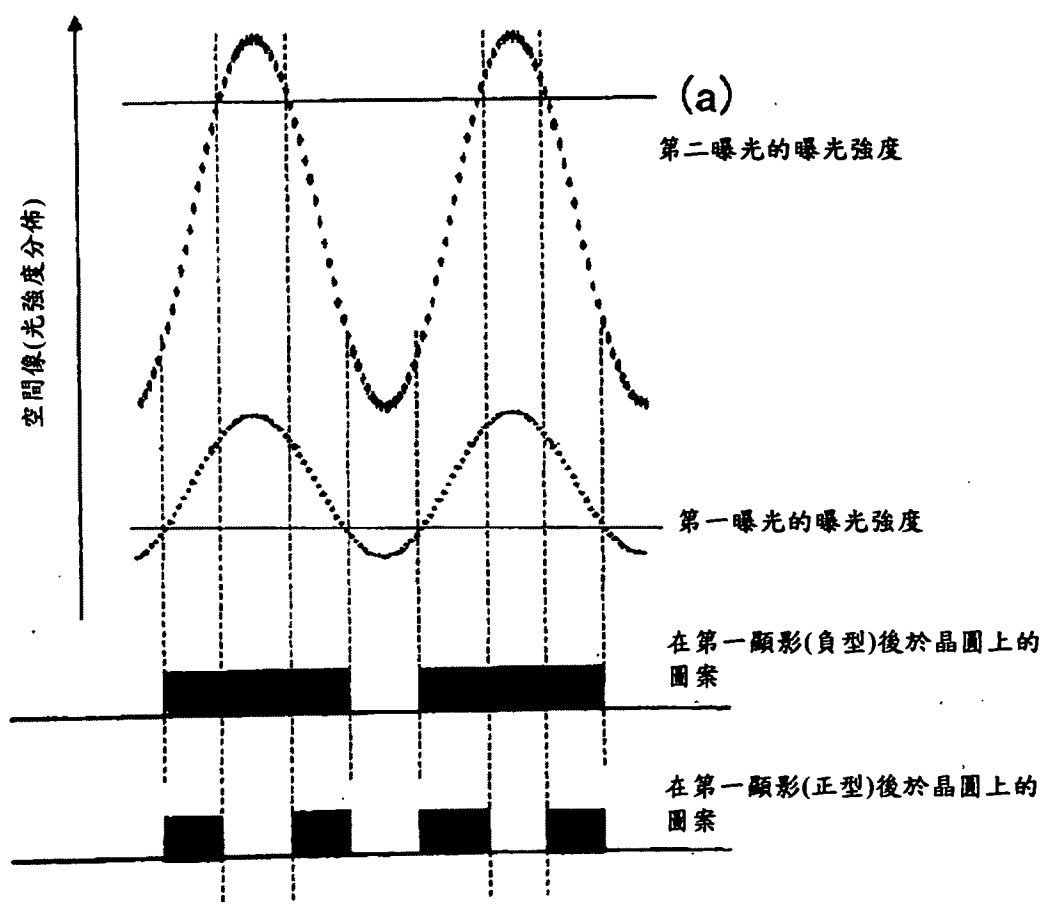




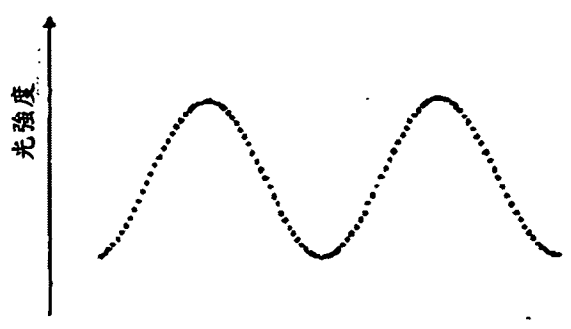
第 5 圖



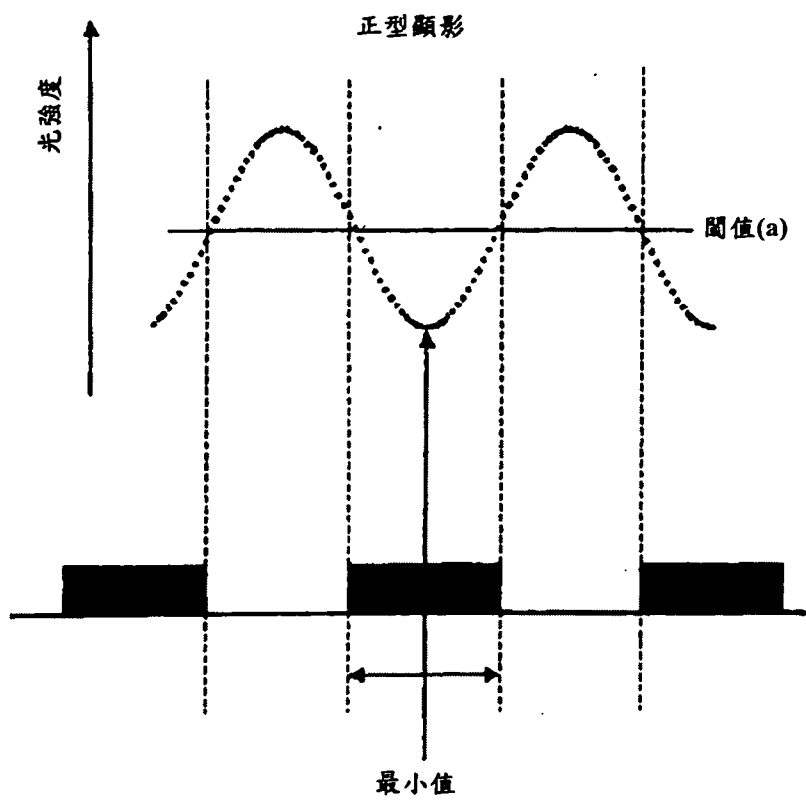
第 5 圖



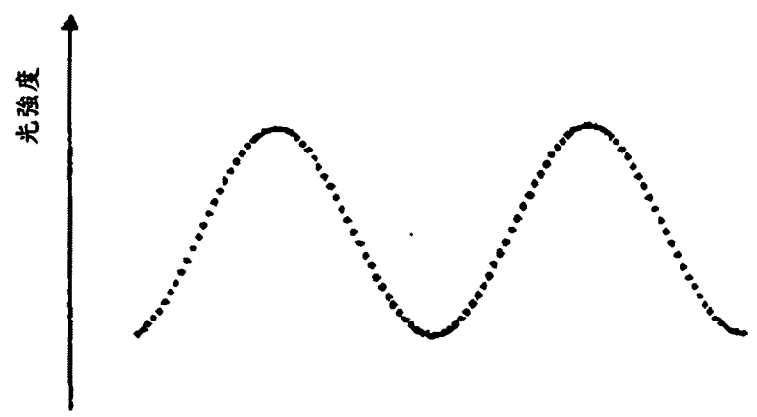
第 6 圖



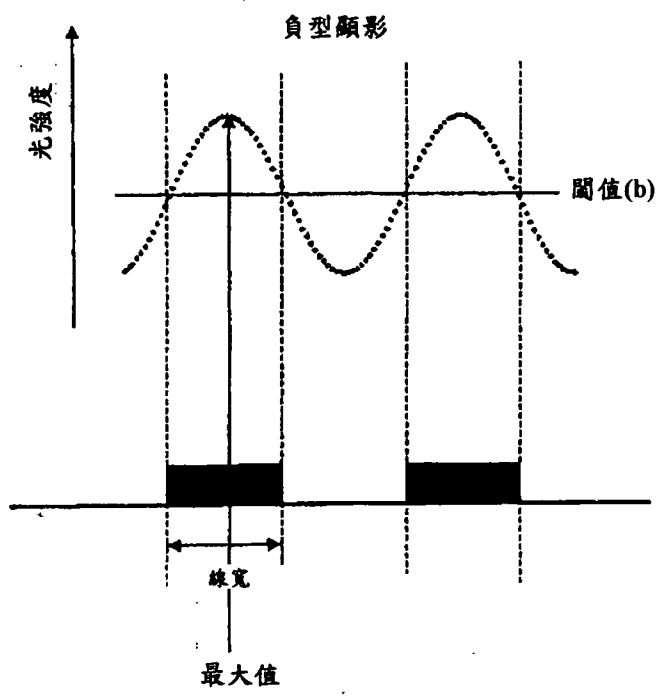
第 7 圖



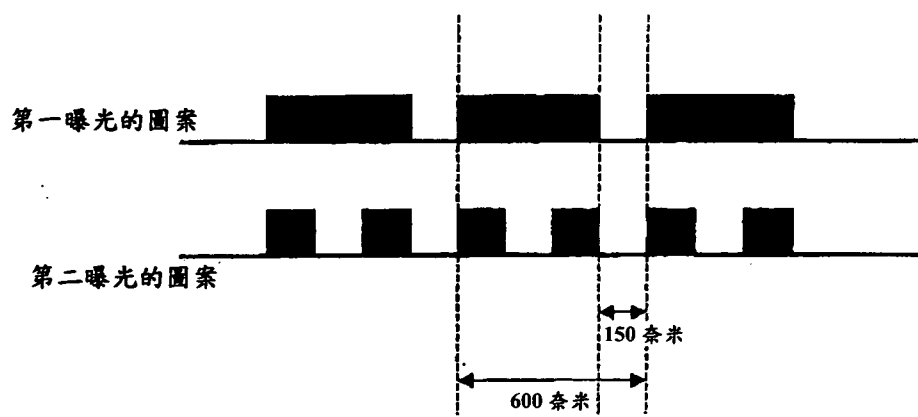
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖