



(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 I484300 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：102131667 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 03 日

(51) Int. Cl. : *G03F7/039 (2006.01)* *C08L33/16 (2006.01)*
C08L25/18 (2006.01) *C08L47/00 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2012/09/05 日本 2012-194741

(71) 申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；船津顯之 FUNATSU, KENJI (JP)；片山和弘
KATAYAMA, KAZUHIRO (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

TW	201004985A	US	2006/0147836A1
US	2012/0202150A1		

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 76 頁

(54) 名稱

光阻材料及使用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

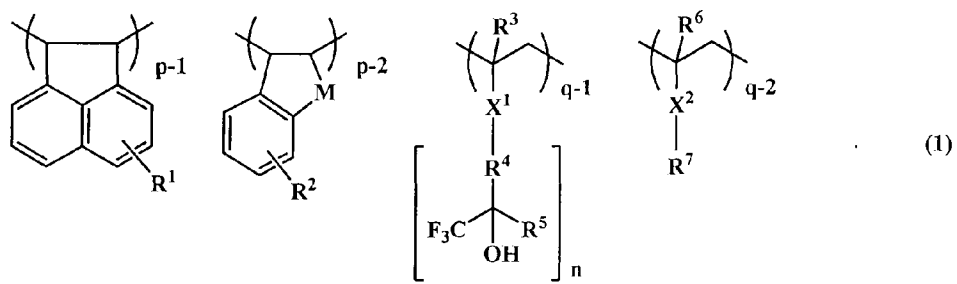
(57) 摘要

本發明提供一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成為基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑之將來自於從茈烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之 1 者以上之單體之重複單元與具有至少 1 個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物。

使用本發明之光阻材料而形成的光阻膜，可減低 EUV 曝光中來自光阻膜之釋出氣體的發生，藉由將光阻膜表面親水性化，可防止顯影後光阻膜上之斑點缺陷之發生。

A polymer capable of increasing alkali solubility under the action of acid, as a base resin is blended with a copolymer comprising recurring units derived from acenaphthylene, indene, benzofuran or benzothiophene and fluorine-containing recurring units, as a polymeric additive to formulate a resist composition. The photoresist film formed using the resist composition is effective for minimizing outgassing therefrom during the EUV lithography.

The resist film has a hydrophilic surface and is effective for suppressing formation of blob defects after development.



公告本

發明摘要

※ 申請案號：102131667

※ 申請日：102.9.3

※ IPC 分類：

E03F 7/03P	(2006.01)
C08L 33/16	(2006.01)
H01L 21/60	(2006.01)
H01L 21/60	(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻材料及使用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明提供一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成爲基礎樹脂之高分子化合物，與作爲高分子添加劑之將來自於從茱烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物。

使用本發明之光阻材料而形成的光阻膜，可減低EUV曝光中來自光阻膜之釋出氣體之發生，藉由將光阻膜表面親水性化，可防止顯影後光阻膜上之斑點缺陷之發生。

【英文】

A polymer capable of increasing alkali solubility under the action of acid, as a base resin is blended with a copolymer comprising recurring units derived from acenaphthylene, indene, benzofuran or benzothiophene and fluorine-containing recurring units, as a polymeric additive to formulate a resist composition. The photoresist film formed using the resist composition is effective for minimizing outgassing therefrom during the EUV lithography.

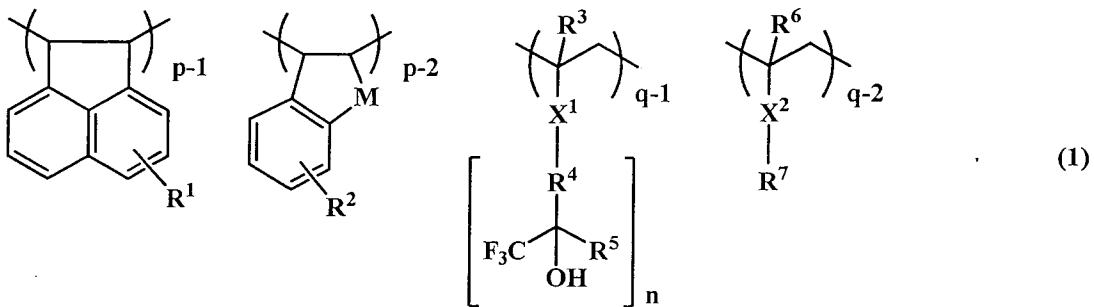
The resist film has a hydrophilic surface and is effective for suppressing formation of blob defects after development.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻材料及使用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種光阻材料、尤其化學增幅正型光阻材料，該光阻材料係添加了混摻以下高分子化合物而成之樹脂：將來自於從茈烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之 1 者以上之單體之重複單元與具有至少 1 個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物，與含有具酸不安定基之重複單元之高分子化合物；及關於一種圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高積體化與高速度化，圖案規則之微細化急速地進展著。尤其快閃記憶體市場之擴大與記憶體容量之增大化持續帶動著微細化。作為最先進之微細化技術，利用ArF微影法的65nm節點之裝置已進行量產，次世代之利用ArF浸潤微影法之45nm節點則為準備量產當中。以次世代之32nm節點而言，有利用將折射率比水高的液體與高折射率透鏡、高折射率光阻膜予以組合而得之超高NA透鏡的浸潤微影法，波長13.5nm之真空紫外光(EUV)微影法、ArF微影法之雙重曝光(雙重圖案化微影法)等候選技術，並持續進行研究中。

【0003】

電子束(EB)或X射線等非常短波長的高能射線中，已用於光阻材料之如烴之輕元素幾乎無吸收，有人正在探討聚羥基苯乙烯系的光阻材料。

EB用光阻材料，實用方面已經開始用在遮罩描繪用途。近年來，遮罩製作技術逐漸被視為課題。從曝光使用之光為g線之時代開始，已使用縮小投影曝光裝置，其縮小倍率為1/5，但隨著晶片尺寸擴大、與投影透鏡的大

口徑化而逐漸開始使用1/4倍率，因此遮罩之尺寸偏離對於晶圓上之圖案之尺寸變化造成的影響已成為問題。有人指出：隨著圖案微細化，晶圓上之尺寸偏離會比起遮罩之尺寸偏離的值更大。有人求取以遮罩尺寸變化為分母、晶圓上之尺寸變化為分子而計算之Mask Error Enhancement Factor(MEEF)。45nm級之圖案中，MEEF超過4的情形亦不算少。若縮小倍率為1/4且MEEF為4，則可說遮罩製作時需要與實質等倍遮罩為同等精度。

【0004】

爲了提高遮罩製作用曝光裝置之線寬的精度，已開始從利用雷射束之曝光裝置進展到使用電子束(EB)之曝光裝置。再者，藉由提高EB之電子鎗中的加速電壓，可使更爲微細化，因此從10keV進展到30keV，最近50keV爲主流，100keV也有人在探討當中。

【0005】

於此，隨著加速電壓的上升，光阻膜之低感度化逐漸成爲問題。若提升加速電壓，光阻膜內前向散射的影響會變小，因此電子描繪能量之對比度提升而解析度或尺寸控制性提升，但由於電子在(光阻膜)未經處理的狀態下通過光阻膜內，故光阻膜之感度低。由於遮罩曝光機係以一筆畫直描的方式進行曝光，因此光阻膜之低感度會導致生產性低落而不理想。基於高感光度化之要求，有人持續研究化學增幅型光阻材料。

【0006】

隨著遮罩製作用EB微影法的圖案微細化，爲了防止高深寬比(aspect ratio)導致之顯影時的圖案崩塌，光阻膜之薄膜化持續進展著。光微影法的情況，光阻膜之薄膜化對於解析力提升有很大的貢獻。這是因爲藉由CMP等之導入使裝置之平坦化有了進展。遮罩製作時，基板爲平坦，且待加工的基板(例如，Cr、MoSi、SiO₂)之膜厚係由遮光率或相位差控制決定。爲了薄膜化，有必要提升光阻膜之乾蝕刻耐性。

【0007】

在此，一般認爲：針對光阻膜的碳之密度與乾蝕刻耐性之間係有相關。在不受吸收之影響的EB描繪方面，將蝕刻耐性優異的酚醛清漆樹脂聚合物作爲基礎的光阻材料已有人在開發當中。

揭示於日本專利第3865048號公報(專利文獻1)的茚共聚合、揭示於日本

特開2006-169302號公報(專利文獻2)的茈烯共聚合，不僅顯示碳密度為高，也顯示藉由環烯烴結構所致之剛直的主鏈結構使蝕刻耐性有所提升。

【0008】

已有人報導：於波長5~20nm之軟X光(EUV)曝光中，碳原子之吸收少。提高碳密度不僅可提升乾蝕刻耐性，對於在軟X光波長範圍之透射率提升也有效果。

隨著微細化之進展，由於酸之擴散導致之像模糊已成為問題。為了確保尺寸大小45nm以後之微細圖案之解析性，有人提出：不僅以往提出的溶解對比之提升，酸擴散之控制亦為重要。然而，化學增幅型光阻材料，係藉由酸之擴散提升感度與對比度，因此欲縮短曝光後烘烤(PEB)溫度或時間而抑制酸擴散直到極限的話，感度與對比會顯著地下降。酸不安定基之種類與酸擴散距離有密切的關係，人們希望開發一種以極短的酸擴散距離進行脫保護反應的酸不安定基。

【0009】

有人報導：感度與邊緣粗糙度與解析度呈現妥協之關係。若提高感度，邊緣粗糙度與解析度會劣化，若抑制酸擴散，解析度會提升，但邊緣粗糙度與感度會下降。

添加產生體積大的酸之酸產生劑來抑制酸擴散係有效，但如前述，邊緣粗糙度與感度會下降。因此，有人提出：於聚合物中共聚合具有聚合性烯烴之鎰鹽之酸產生劑。於日本特開平4-230645號公報(專利文獻3)、日本特開2005-84365號公報(專利文獻4)、日本特開2006-45311號公報(專利文獻5)，有人提出：會產生特定磺酸之具有聚合性烯烴的鎰鹽、鎂鹽。使用將聚合性之酸產生劑共聚合的基礎聚合物之光阻，由於酸擴散小且酸產生劑均勻地分散於聚合物內，故邊緣粗糙度也小，可同時提升解析度與邊緣粗糙度之雙方的特性。

【0010】

EUV微影法中，發生自曝光中之光阻膜的釋出氣體成分會吸附於曝光裝置內之反射鏡或遮罩之表面而使反射率下降已成為問題。為了減低釋出氣體，有人提案於光阻膜上方設置保護膜。此時，需要保護膜塗佈用之塗佈器杯(coater cup)。於浸潤微影法之初期階段，為了防止酸產生劑由光阻膜

溶出至水而應用了保護膜。然而，因設置保護膜導致處理量下降與材料成本增加成爲問題，已逐漸不使用保護膜。當考量如此背景時，一種即使於EUV微影中不使用保護膜仍可減低釋出氣體之光阻材料之開發正爲人們所尋求。

【0011】

於日本專利第4771974號公報(專利文獻6)、日本專利第4900603號公報(專利文獻7)，分別有人提案：添加苯乙烯衍生物與具有氟原子之重複單元的共聚合聚合物的光阻材料、添加乙烯基萘與具有氟原子之重複單元的共聚合聚合物的光阻材料。此等具有苯乙烯單元或乙烯基萘單元之聚合物會配向於旋轉塗佈後之表層，可獲得撥水性與抗反射效果之雙方面的特性。又，針對可抑制EUV曝光中的釋出氣體之發生亦有提及。然而，苯乙烯或乙烯基萘單元係無法充分抑制釋出氣體之發生，一種可更有效果地隔斷釋出氣體之光阻表面改質材料之開發正爲人所期待

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0012】

【專利文獻1】日本專利第3865048號公報

【專利文獻2】日本特開2006-169302號公報

【專利文獻3】日本特開平4-230645號公報

【專利文獻4】日本特開2005-84365號公報

【專利文獻5】日本特開2006-45311號公報

【專利文獻6】日本專利第4771974號公報

【專利文獻7】日本專利第4900603號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之課題】

【0013】

本發明係鑑於上述情事而成者，目的在於提供可減低EUV曝光中來自於光阻膜之釋出氣體之發生、且可防止斑點(blob)缺陷之發生的光阻材料及圖案形成方法。

【解決課題之手段】**【0014】**

本發明係為解決上述課題而成者，提出一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成為基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑之將來自於從茈烯、茚、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物；及提出一種圖案形成方法。

【0015】

即，本發明人等發現：依本發明，藉由添加具有來自於茈烯等的重複單元之聚合物型之氟系界面活性劑，可在塗佈後之光阻表面形成來自於茈烯等的重複單元之層，該來自於茈烯等的重複單元之層之膜密度高，有防止發生自光阻膜內部的釋出氣體成分排出至膜外的效果；又，具有來自於茈烯等的重複單元之聚合物型之氟系界面活性劑會溶解於鹼顯影液，因此，藉由提高曝光顯影後之光阻表面之親水性可抑制斑點缺陷或橋接缺陷(bridge defect)之發生；尤其，可提供塗佈後之長期安定性與真空中之曝光安定性優異之遮罩基板(mask blanks)光阻材料、減低真空中之釋出氣體之發生的EUV光阻材料及使用如此材料的圖案形成方法，終至完成本發明。

【0016】

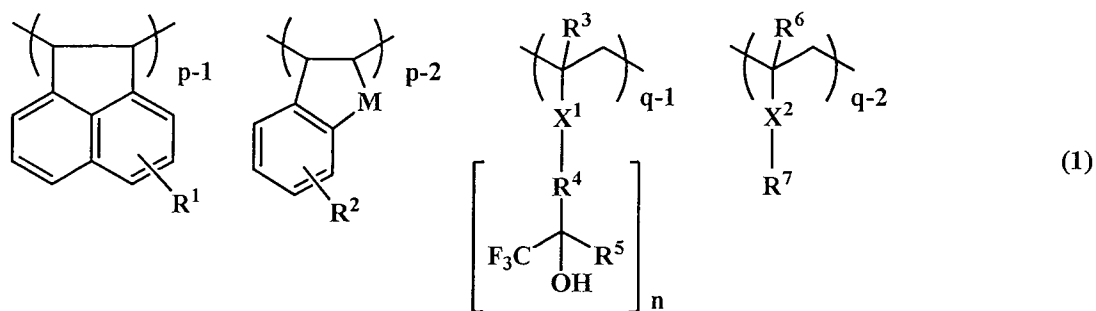
即，本發明提供下述光阻材料及使用該材料之圖案形成方法。

〔1〕

一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成為基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑將來自於從茈烯、茚、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物。

〔2〕

如〔1〕之光阻材料，其中，將來自於從茈烯、茚、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物，係以下列通式(1)表示。



(式中， R^1 、 R^2 為氫原子、碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、醯氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、或-OC(=O)R基(R為碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基或氟化烷基)。 R^3 、 R^6 表示氫原子或甲基。 X^2 為單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 為單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可具有酯基或醚基。 n 為1或2，當 $n=1$ 時， X^1 為單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -、或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 為單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。當 $n=2$ 時， X^1 為-C(=O)-O- R^9 =或-C(=O)-NH- R^9 =， R^9 係由碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基脫去1個氫原子而得之3價基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。 R^4 為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、或該伸烷基與伸苯基鍵結而得之基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。 R^5 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或亦可與 R^4 鍵結而形成環，亦可於環之中具有醚基、經氟取代之伸烷基或三氟甲基。 R^7 為碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，且係經至少1個氟原子取代，也可具有醚基、酯基或磺醯胺基。 M 為亞甲基、氧原子或硫原子。係 $0 \leq (p-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (p-2) < 1.0$ 、 $0 < (p-1) + (p-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-2) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) + (q-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-1) + (p-2) + (q-1) + (q-2) \leq 1.0$ 。)

{ 3 }

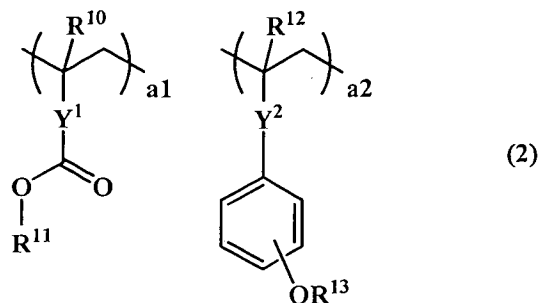
如 { 1 } 或 { 2 } 之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

{ 4 }

如 { 3 } 之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物係包含：具有酸不安定基之重複單元、及具有羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元。

{ 5 }

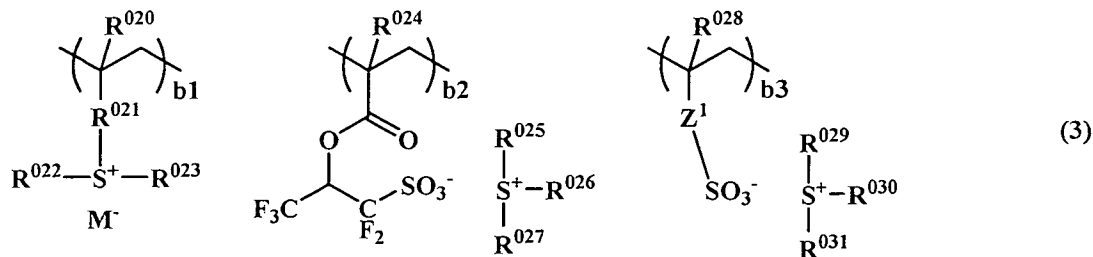
如〔1〕~〔3〕中任一項之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，係包含：選自於羧基及/或酚基之羥基之氫原子經酸不安定基取代的下列通式(2)表示之重複單元a1、a2中的1者以上之重複單元，與具有酚性羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元，且重量平均分子量係在1,000~500,000之範圍。



(式中， R^{10} 、 R^{12} 各自獨立而表示氫原子或甲基， R^{11} 、 R^{13} 表示酸不安定基。 Y^1 為單鍵、具有酯基、內酯環、伸苯基或伸萘基中任1種或2種以上之碳數1~12之連結基、伸苯基、或伸萘基。 Y^2 為單鍵、酯基、或醯胺基。係 $0 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 之範圍。)

〔6〕

如〔5〕之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，除了共聚合羧基及/或酚基之羥基之氫原子經酸不安定基取代的上述通式(2)表示之重複單元a1、a2以外，亦共聚合了選自於下列通式(3)表示之銻鹽b1~b3中的1者以上之重複單元，且重量平均分子量係在1,000~500,000之範圍。



(式中， R^{020} 、 R^{024} 、 R^{028} 為氫原子或甲基， R^{021} 為單鍵、伸苯基、 $-O-R^{033}$ 、或 $-C(=O)-Y-R^{033}$ 。Y為氧原子或NH， R^{033} 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基(-CO-)、酯基(-COO-)、醚基(-O-)或羥基。 R^{022} 、 R^{023} 、 R^{025} 、 R^{026} 、 R^{027} 、 R^{029} 、 R^{030} 、 R^{031} 可相同或不同而為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可含

有羰基、酯基或醚基，或表示碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基或苯硫基。 Z^1 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-O-R^{032}-$ 、或 $-C(=O)-Z^2-R^{032}-$ 。 Z^2 為氧原子或NH， R^{032} 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基、酯基、醚基或羥基。 M 表示非親核性相對離子。係 $0 \leq b1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b3 \leq 0.3$ 、 $0 < b1+b2+b3 \leq 0.3$ 之範圍。)

[7]

如〔1〕~〔6〕中任一項之光阻材料，係更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑中任1者以上。

[8]

一種圖案形成方法，其特徵係包含：將如〔1〕~〔7〕中任一項之光阻材料塗佈於基板上之步驟、加熱處理後以高能射線曝光的步驟、與使用顯影液進行顯影的步驟。

[9]

如〔8〕之圖案形成方法，其中，該高能射線為波長248nm之KrF準分子雷射、波長193nm之ArF準分子雷射、電子束、或波長3~15nm之範圍之軟X光。

【發明之效果】

【0017】

使用本發明之光阻材料而形成的光阻膜，可減低 EUV 曝光中來自光阻膜之釋出氣體的發生，藉由將光阻膜表面親水性化，可防止顯影後光阻膜上之斑點缺陷之發生。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0018】

以下、針對本發明之實施形態進行說明，但本發明不限於此等。

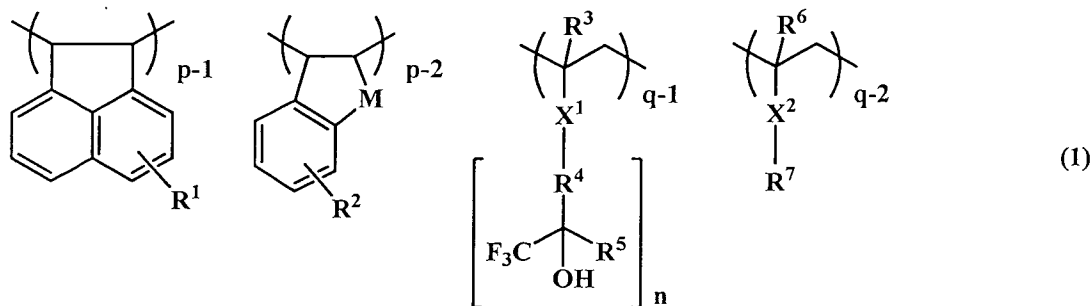
本案發明人等，為解決上述問題努力探討及研究的結果，完成了以下

發明：使用一種光阻材料以抑制於 EUV 曝光之真空中之曝光中來自光阻膜之釋出氣體之發生，該光阻材料，除了藉由酸以溶解於鹼的一般之基礎聚合物以外，亦混摻了將來自於從萘烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之 1 者以上之單體之重複單元、與具有 1 個以上的氟原子的重複單元予以共聚合而得之高分子化合物。由於萘烯或茛類係剛直且高密度，因此有隔斷來自光阻膜之釋出氣體之發生的效果。又，藉由與具有氟原子之重複單元共聚合，可使配向於旋轉塗佈後之光阻膜表面。

【0019】

即，本發明係一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸而使鹼溶解性提升的成為基礎樹脂的高分子化合物；作為高分子添加劑之將來自於從萘烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之 1 者以上之單體之重複單元、與具有至少 1 個氟原子之重複單元予以共聚合而得之高分子化合物，尤其是下述通式(1)表示之高分子化合物。

【0020】



(式中， R^1 、 R^2 為氫原子、碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、醯氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、或 $-OC(=O)R$ 基 (R 為碳數 1~6 之直鏈狀或分支狀之烷基或氟化烷基)。 R^3 、 R^6 表示氫原子或甲基。 X^2 為單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^8-$ 或 $-C(=O)-NH-R^8-$ ， R^8 為單鍵、或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可具有酯基或醚基。 n 為 1 或 2，當 $n=1$ 時， X^1 為單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^8-$ 、或 $-C(=O)-NH-R^8-$ ， R^8 為單鍵、或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。當 $n=2$ 時， X^1 為 $-C(=O)-O-R^9-$ 或 $-C(=O)-NH-R^9-$ ， R^9 係由碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基脫去 1 個氫原子而得之 3 價基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。 R^4 為碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、或

該伸烷基與伸苯基鍵結而得之基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基。R⁵為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或亦可與R⁴鍵結而形成環，亦可於環之中具有醚基、經氟取代之伸烷基或三氟甲基。R⁷為碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，且經至少1個氟原子取代，也可具有醚基、酯基或磺醯胺基。M為亞甲基、氧原子或硫原子。係 $0 \leq (p-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (p-2) < 1.0$ 、 $0 < (p-1) + (p-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-2) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) + (q-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-1) + (p-2) + (q-1) + (q-2) \leq 1.0$ 。)

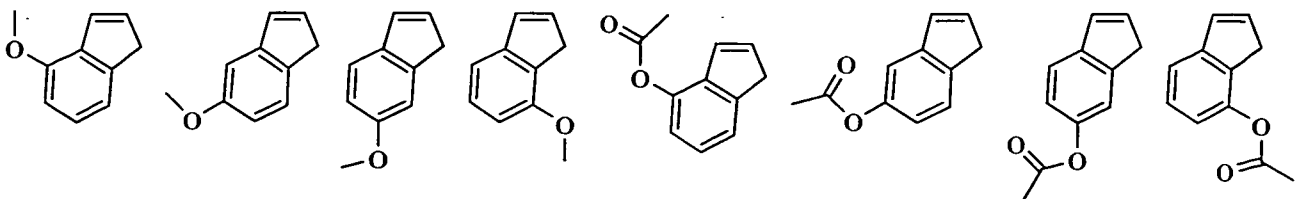
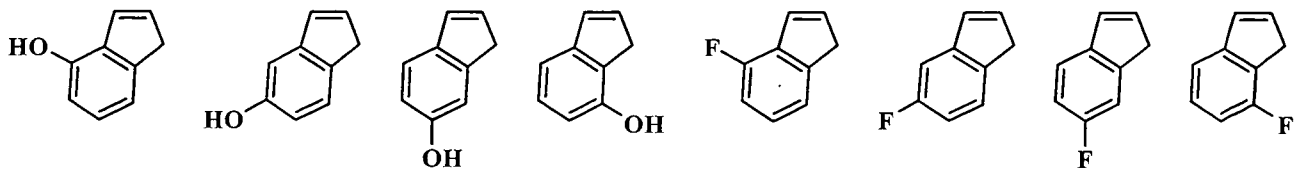
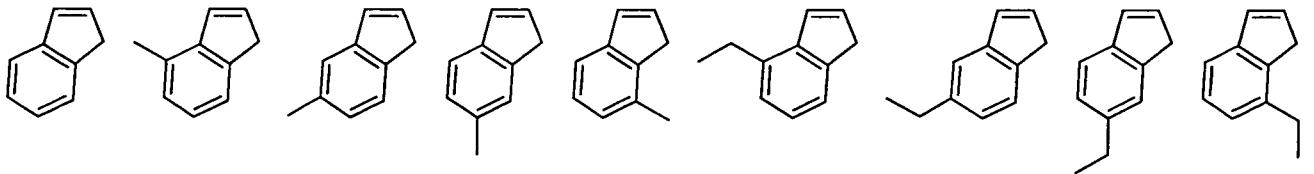
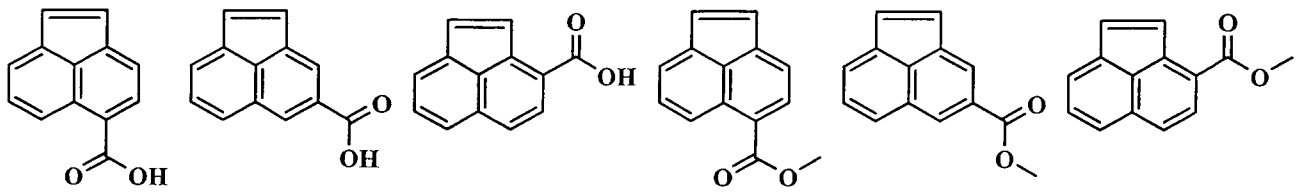
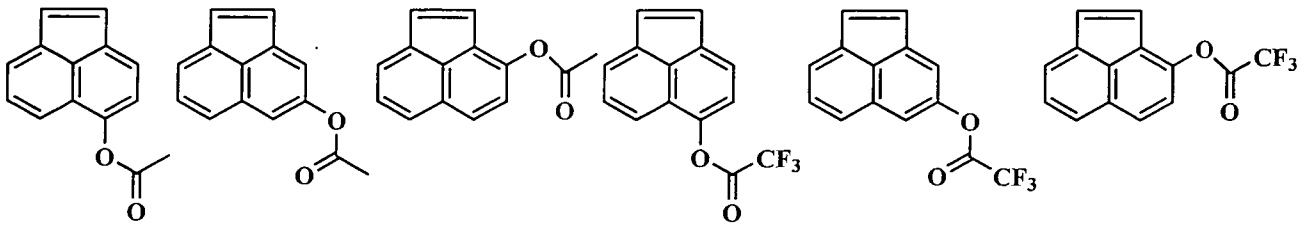
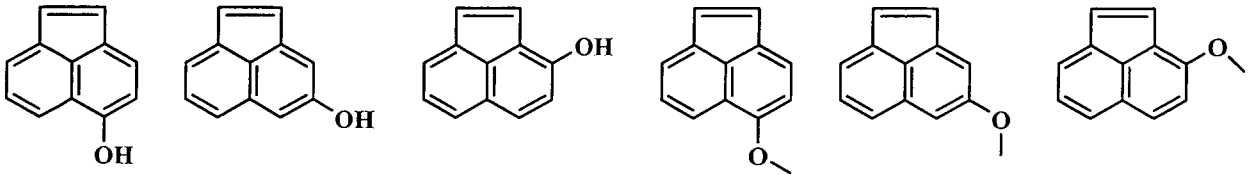
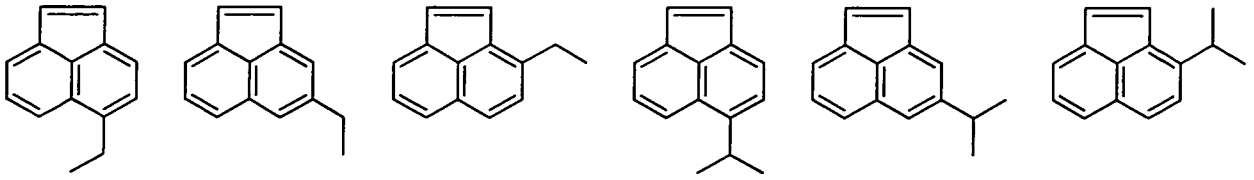
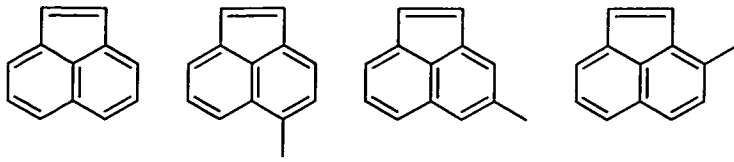
【0021】

使用添加了上述通式(1)之具有重複單元之高分子化合物之光阻材料而形成的光阻膜之特徵，係於光阻膜表面添加通式(1)表示之將來自於從茈烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有氟烷基之重複單元予以共聚合而得之高分子型界面活性劑。將來自於從茈烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有氟烷基之重複單元予以共聚合而得之高分子型界面活性劑，會於光阻成膜後配向於光阻膜表面，可減低來自光阻膜之釋出氣體之發生，並減低顯影後之圖案缺陷。

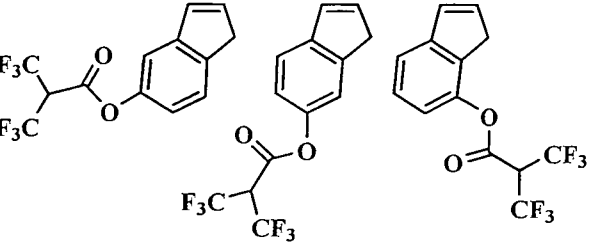
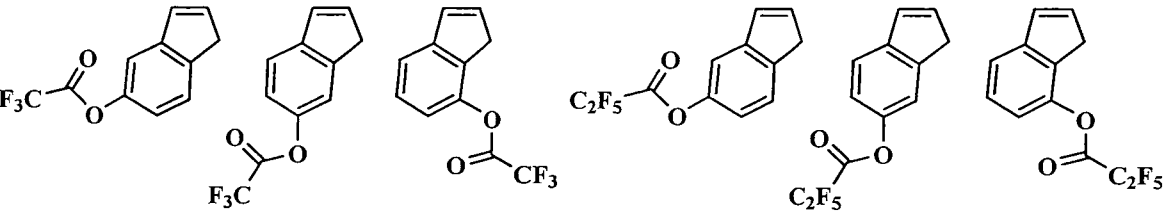
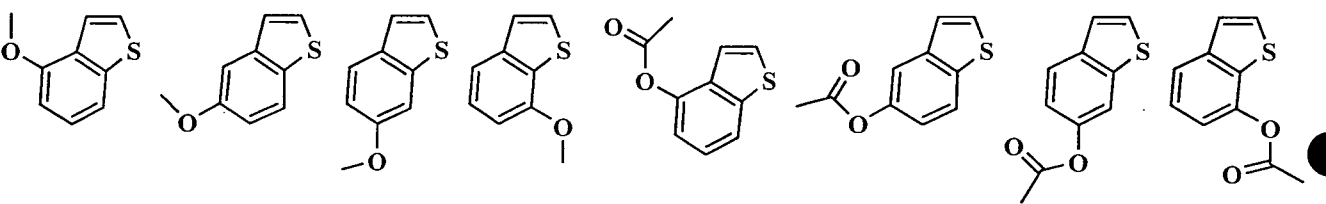
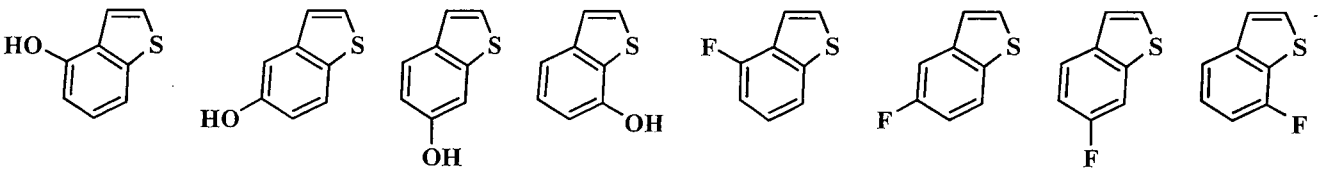
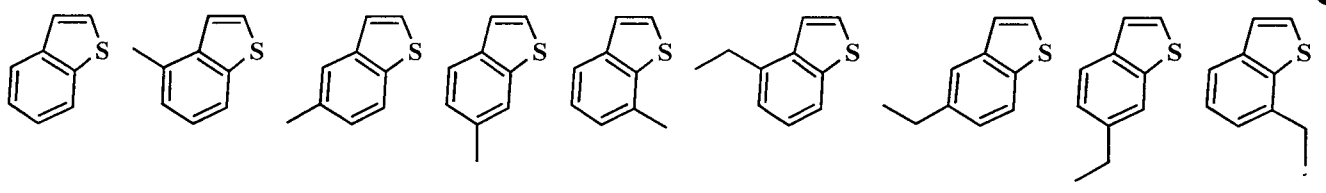
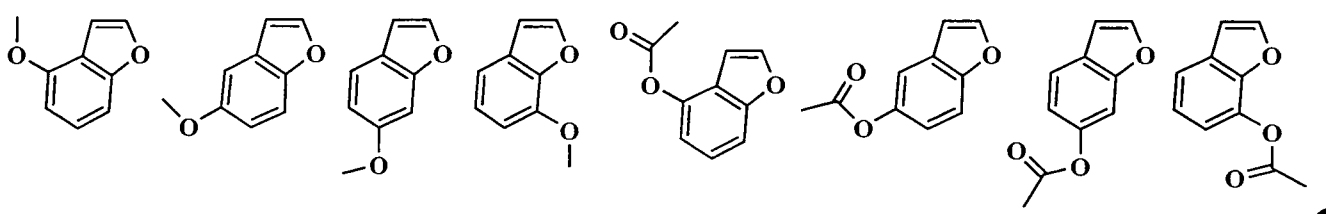
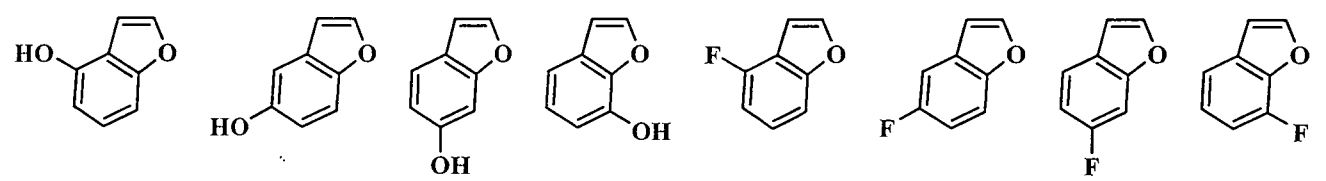
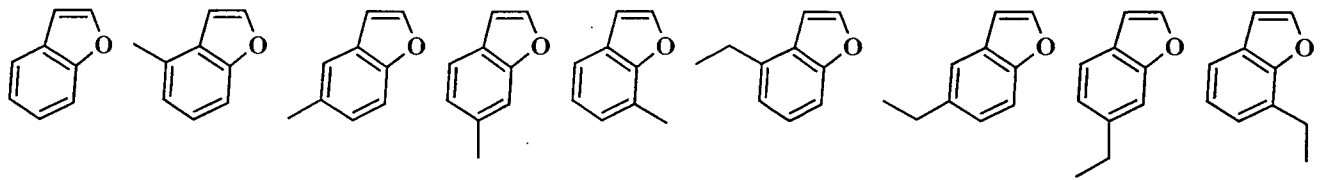
【0022】

爲了獲得上述通式(1)中(p-1)及(p-2)表示之來自於從茈烯、茛、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元(p-1)、(p-2)而使用的聚合性單體，具體而言，可例示於下。

【0023】



【0024】



【0025】

可於單體階段先將羥基以乙醯基或縮醛基等取代，於聚合後再藉由脫保護反應使成爲羥基。當羥基係以乙醯基取代時，於聚合後以鹼水解將乙醯基脫保護化而成爲羥基；又，當羥基係以縮醛等酸不安定基取代時，以利用酸觸媒之水解進行脫保護化而成爲羥基。

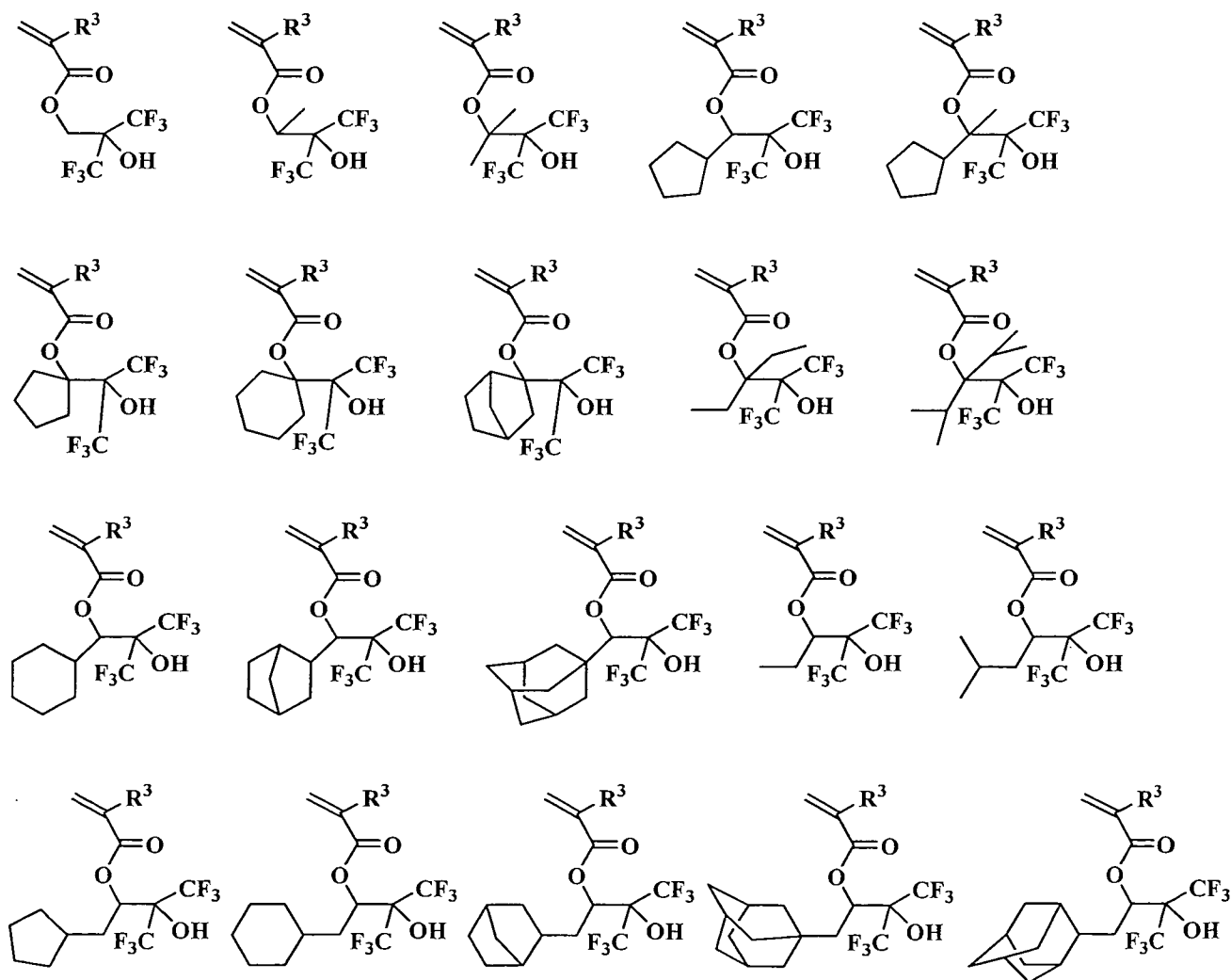
【0026】

具有氟原子之重複單元，可例示：(q-1)表示之具有 α 三氟甲基醇基的重複單元、與(q-2)表示的具有氟烷基之重複單元。

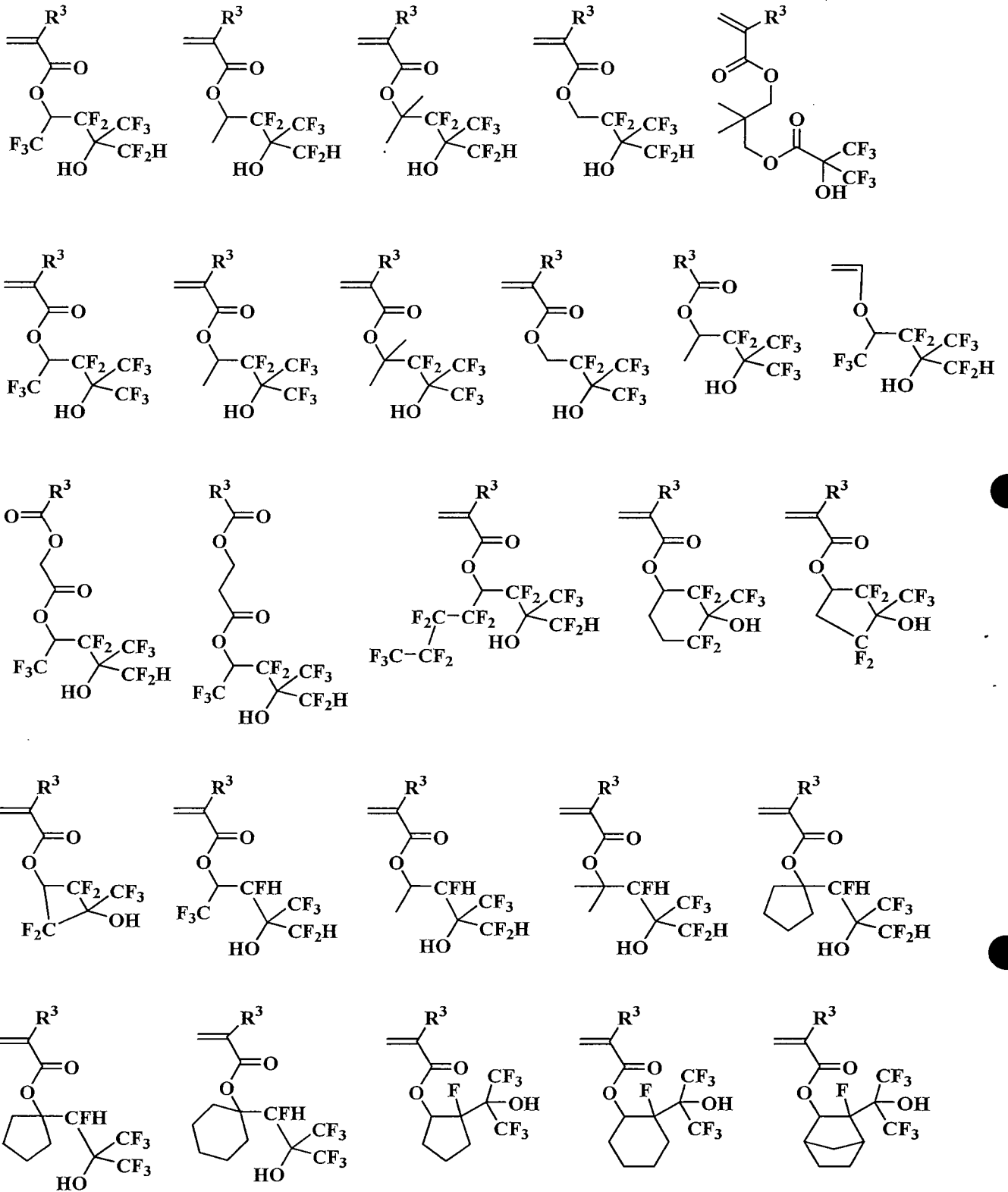
【0027】

爲了獲得上述通式(1)中(q-1)表示之具有 α 三氟甲基醇基的重複單元而使用的單體，可例示於下。

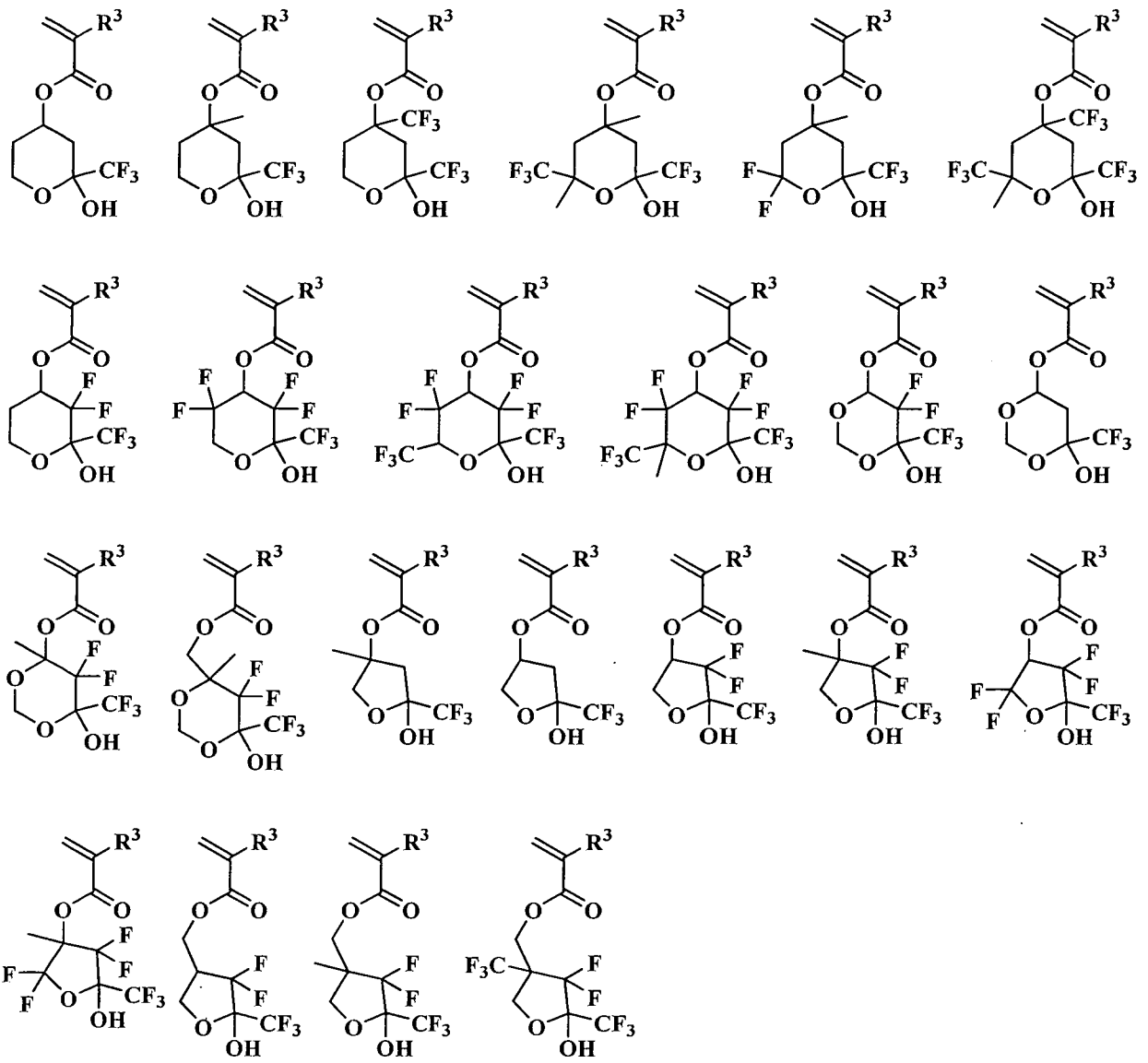
【0028】



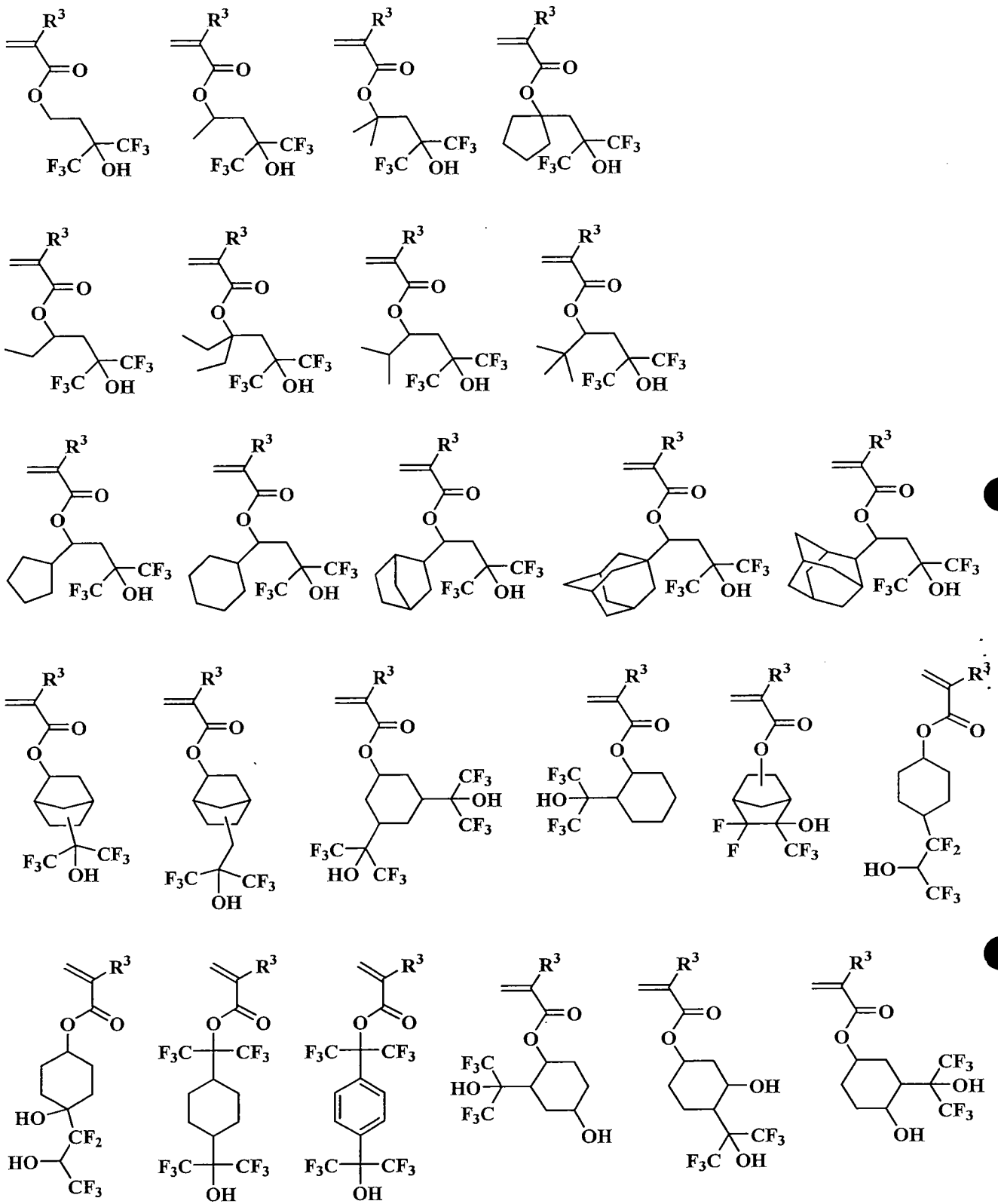
【0029】



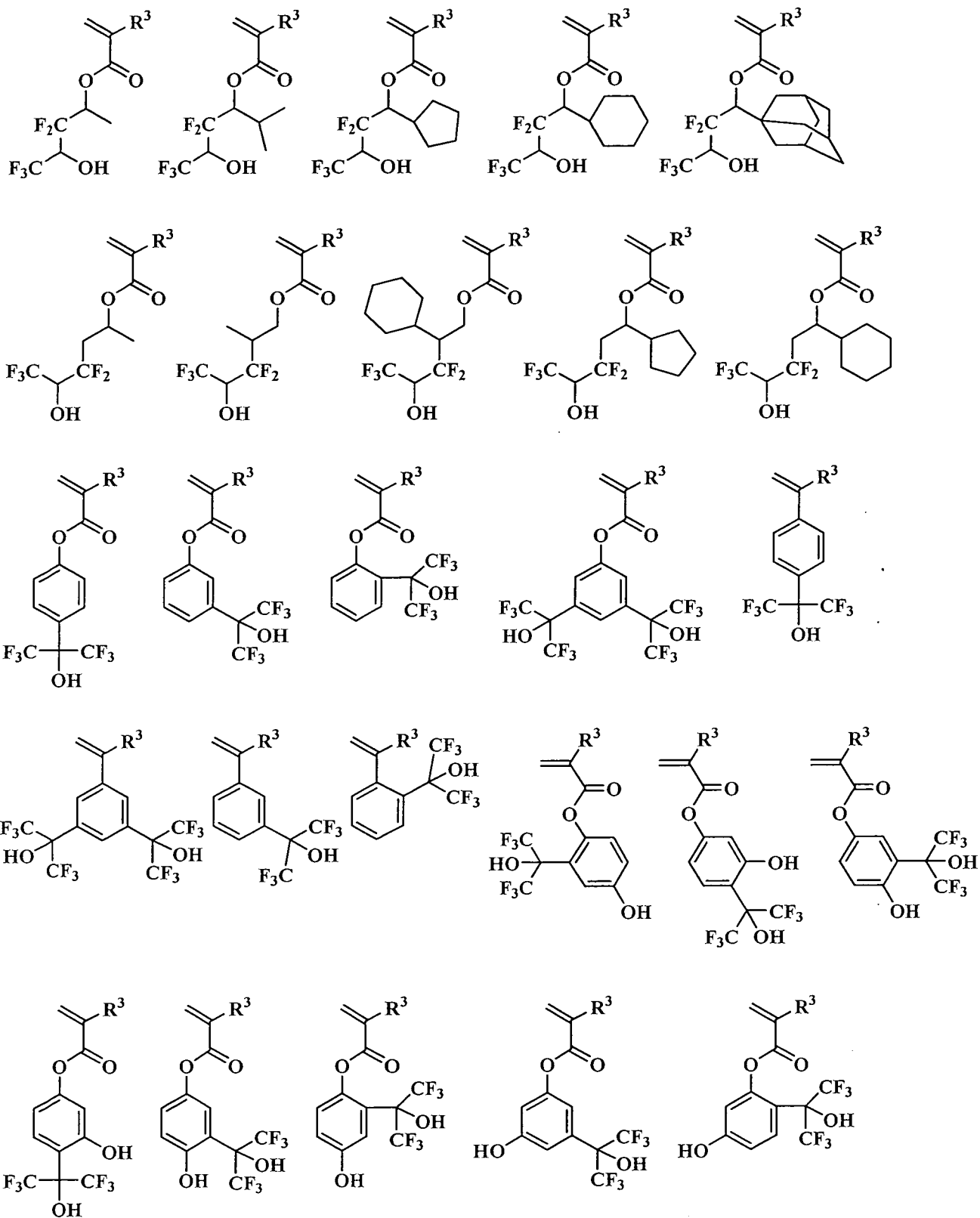
【0030】



【0031】



【0032】

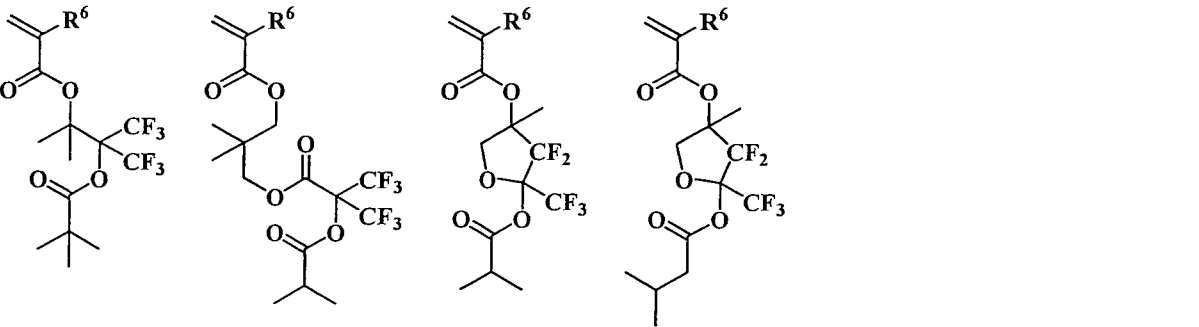
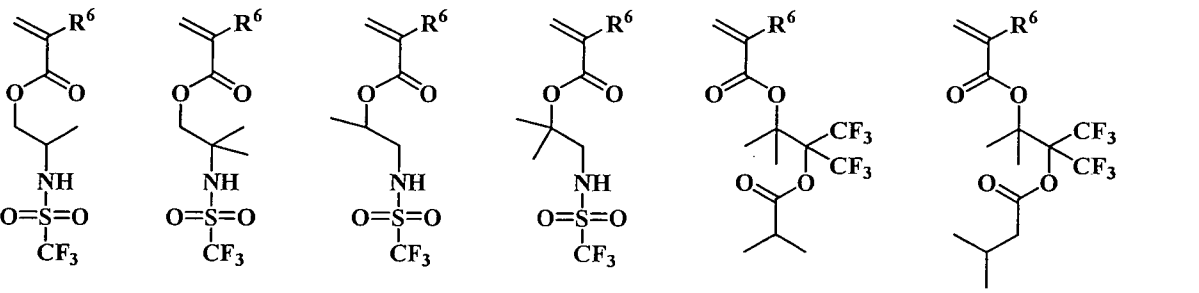
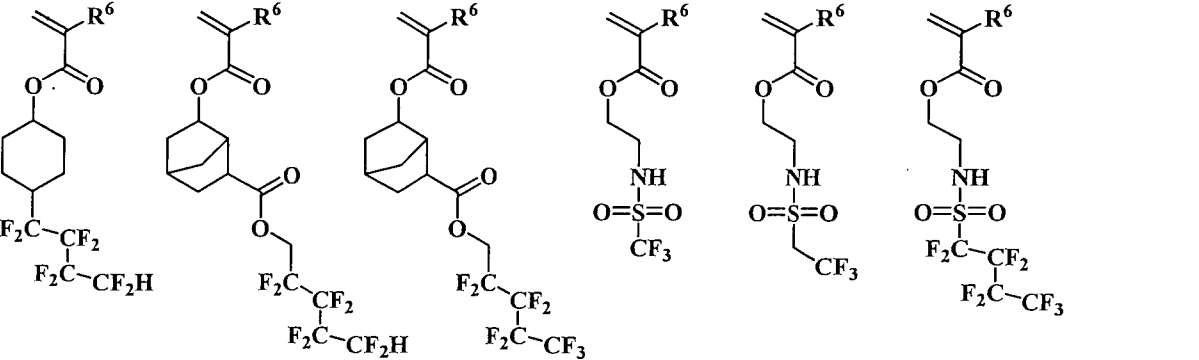
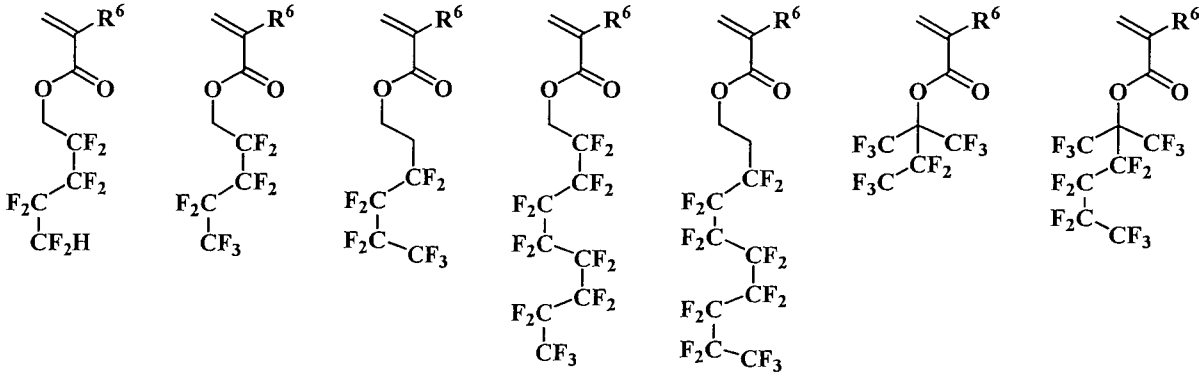
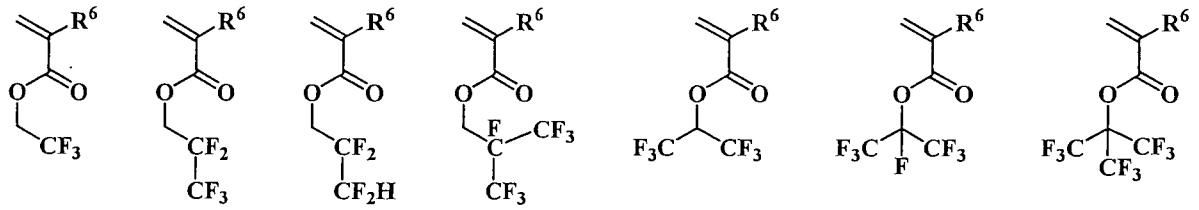


(式中， R^3 與前述相同。)

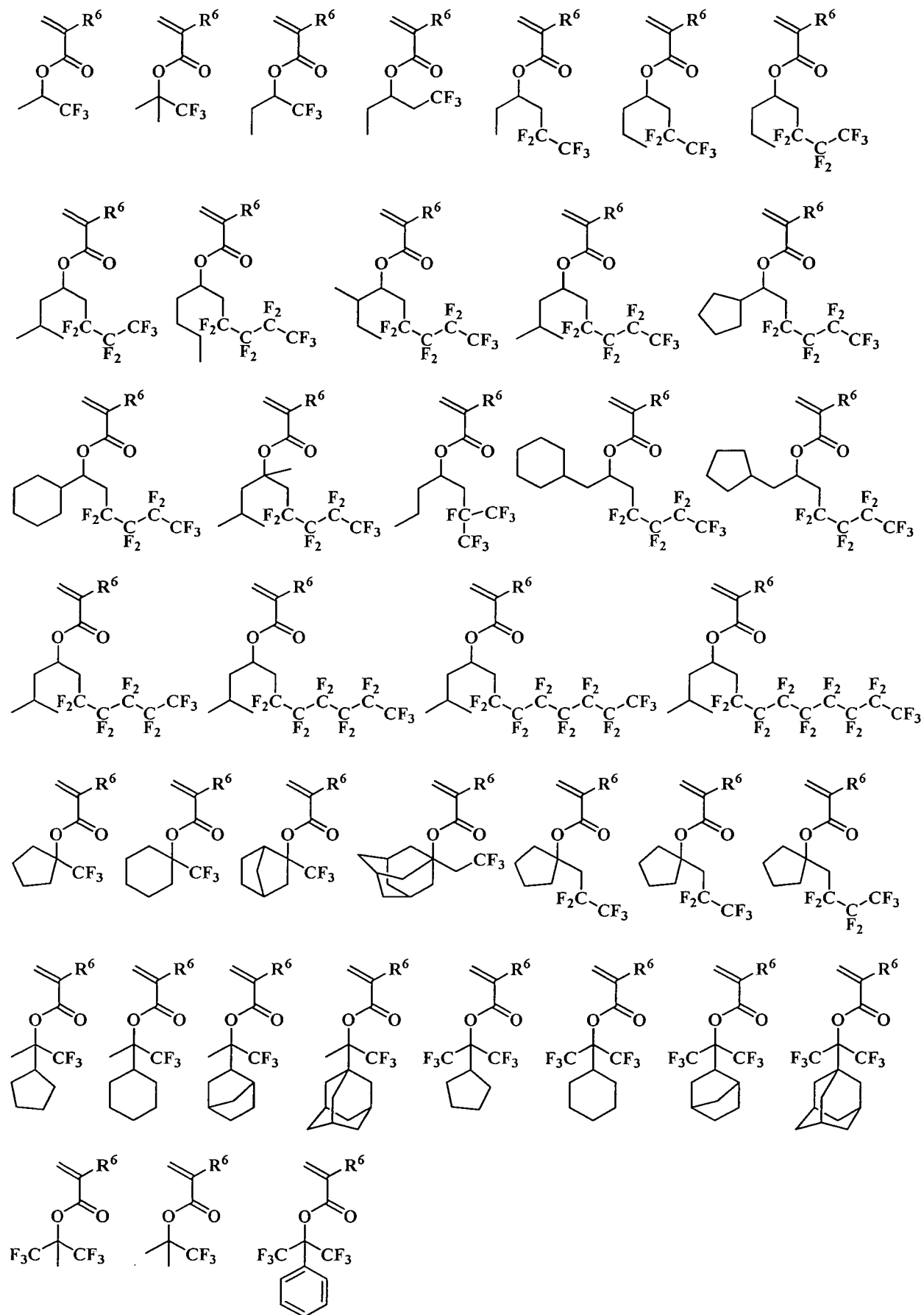
【0033】

再者，爲了獲得上述通式(1)中(q-2)表示之具有經氟取代之烷基的重複單元而使用的單體，可舉出下列具體例。

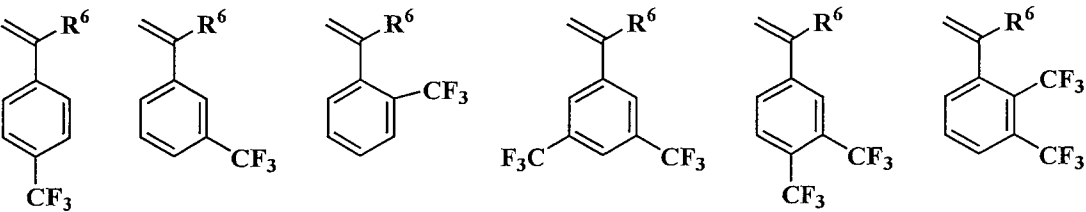
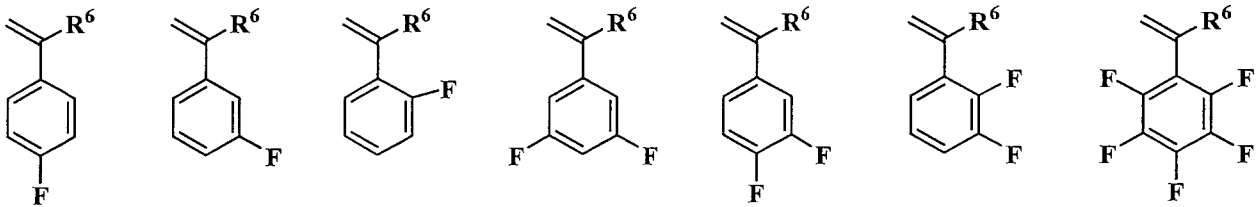
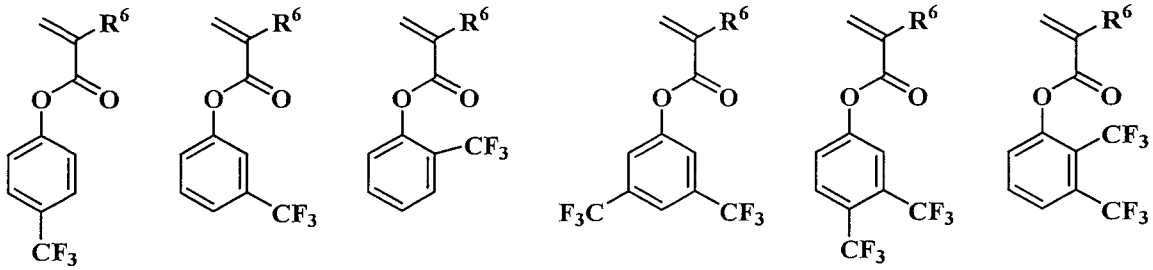
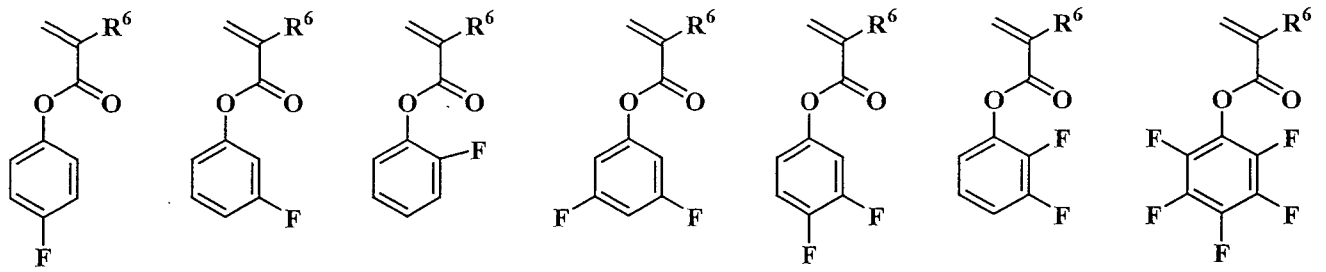
【0034】



【0035】



【0036】



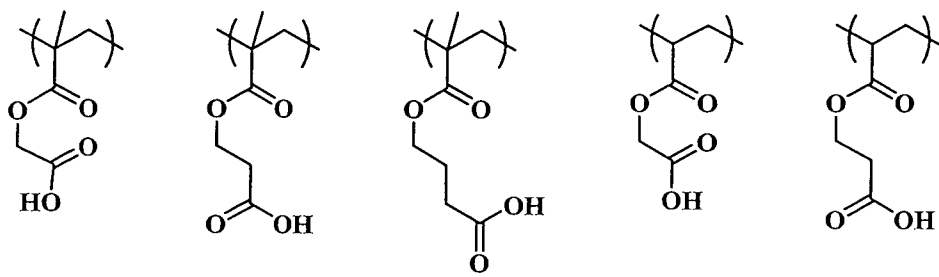
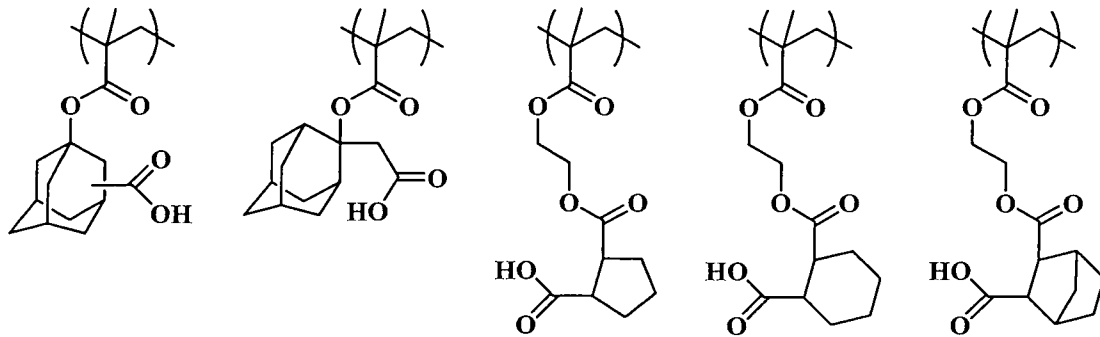
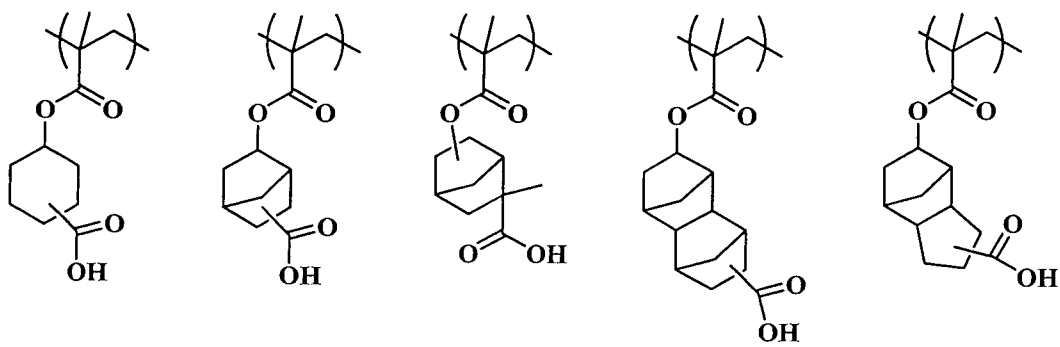
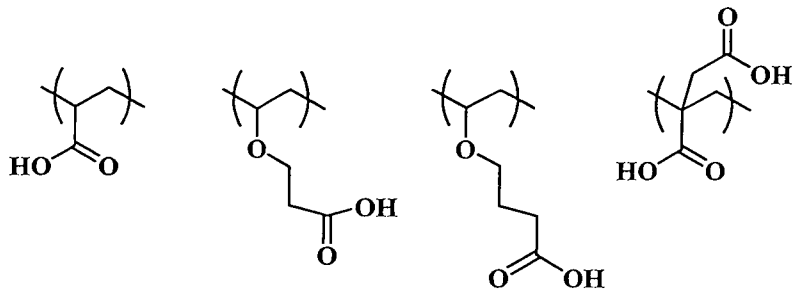
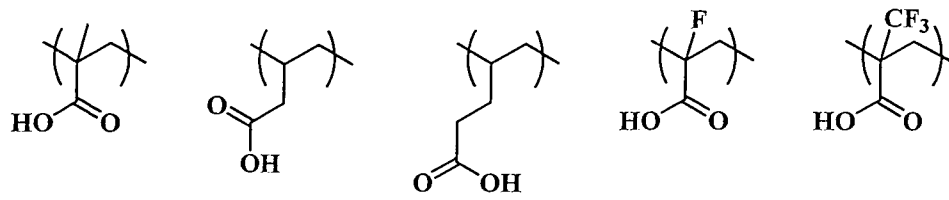
(式中， R^6 與前述相同。)

【0037】

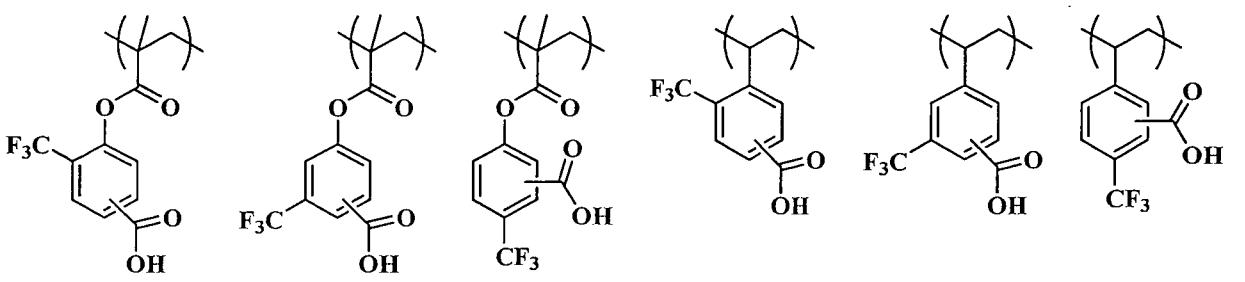
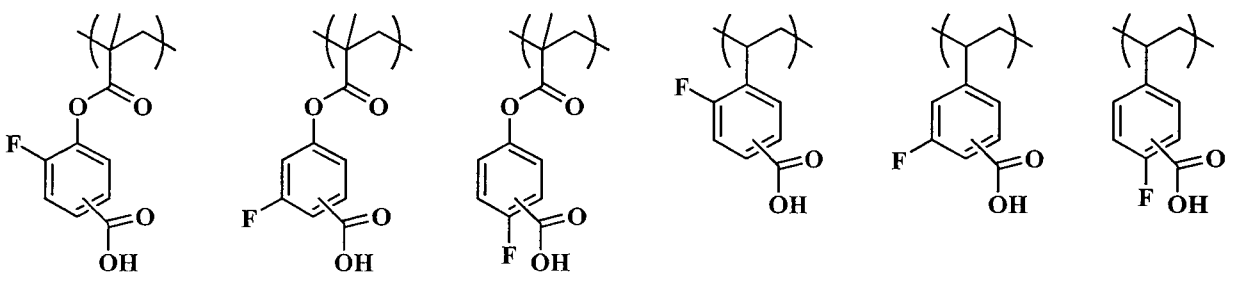
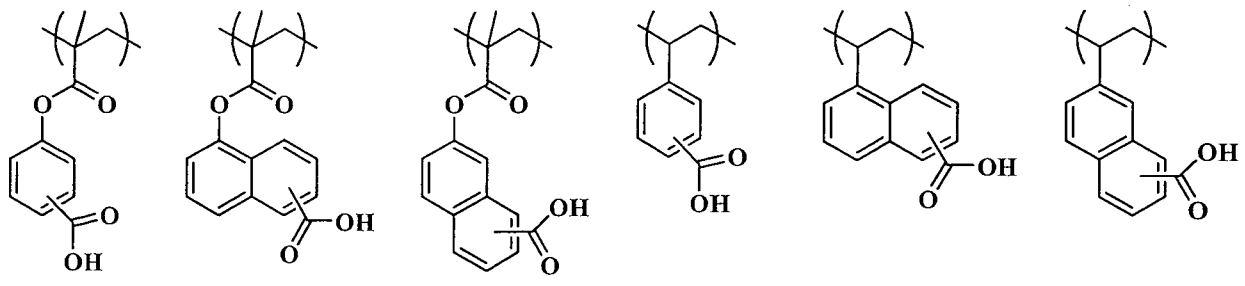
添加於本發明之光阻材料的高分子化合物，除了上述通式(1)中(p-1)、(p-2)、(q-1)、(q-2)表示之重複單元以外，基於提升鹼溶解性、或提升顯影後之光阻之親水性之目的，可再共聚合具有羧基之重複單元r。

具有羧基之重複單元r，具體而言，可例示於下。

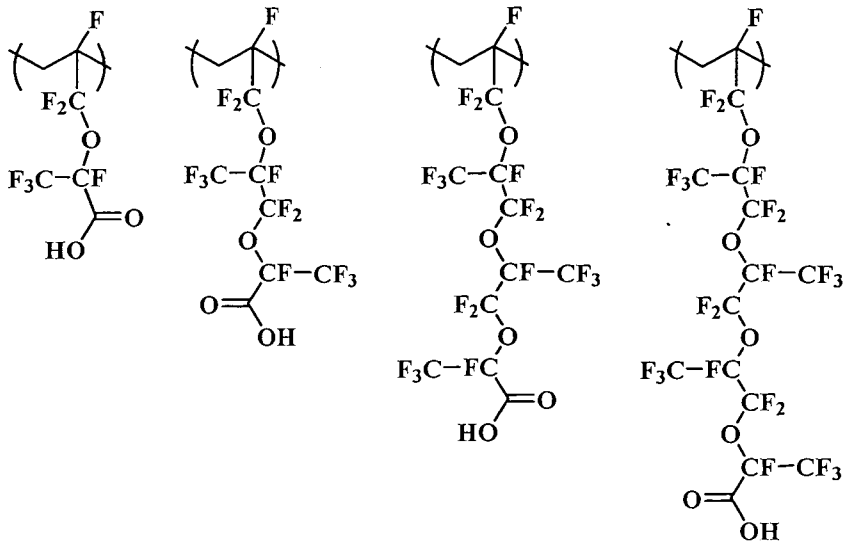
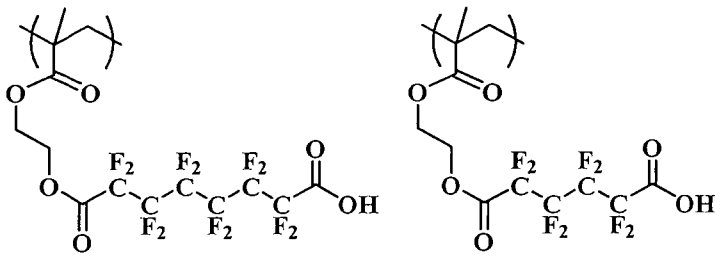
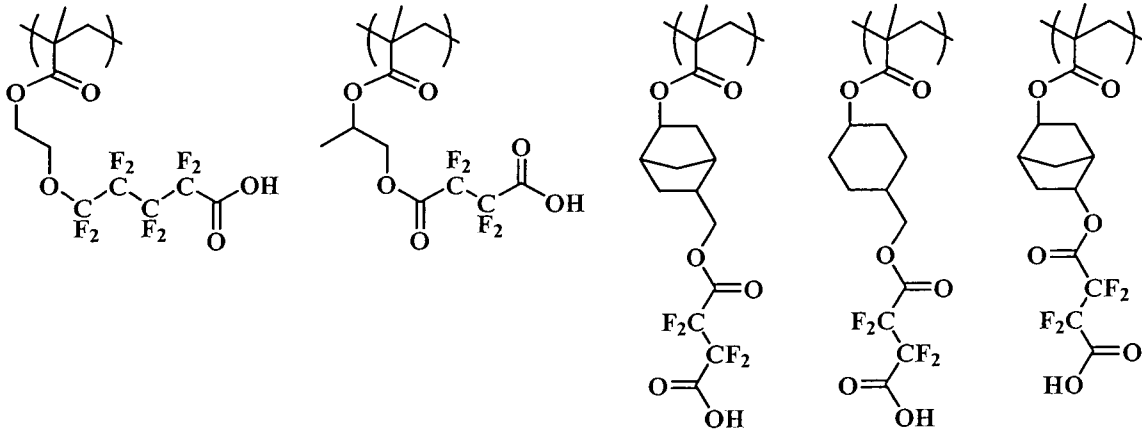
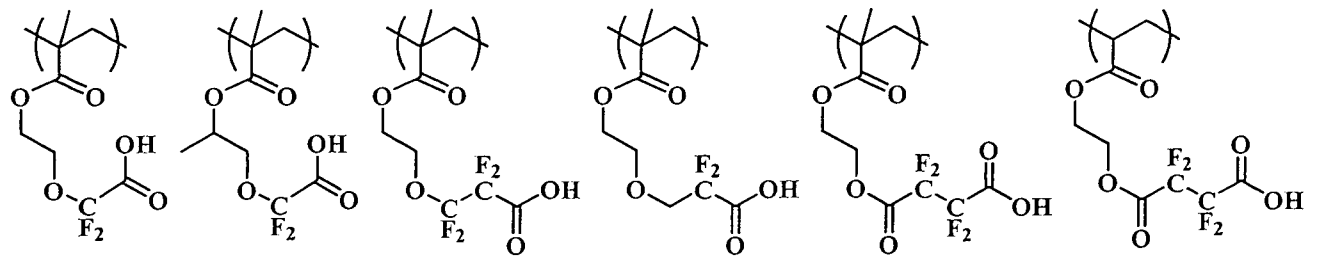
【0038】



【0039】



【0040】



【0041】

作為高分子添加劑而添加於本發明之光阻材料的高分子化合物，係以重複單元p-1、p-2、q-1、q-2、再者r為構成單元而獲得，此等重複單元之比例如同下述。

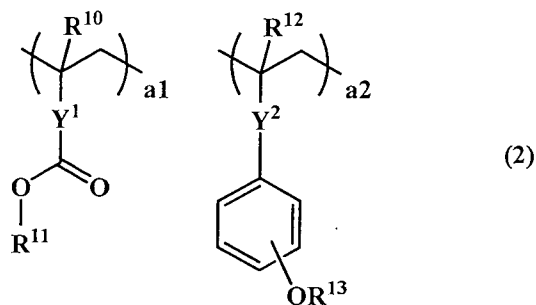
p 爲 $0 \leq (p-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (p-2) < 1.0$ 、 $0 < (p-1) + (p-2) < 1.0$ ，較佳爲 $0 \leq (p-1) \leq 0.9$ 、 $0 \leq (p-2) \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq (p-1) + (p-2) \leq 0.9$ ，更佳爲 $0 \leq (p-1) \leq 0.8$ 、 $0 \leq (p-2) \leq 0.8$ 、 $0.04 \leq (p-1) + (p-2) \leq 0.8$ 。

q 爲 $0 \leq (q-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-2) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) + (q-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-1) + (p-2) + (q-1) + (q-2) \leq 1.0$ 。

r 爲 $0 \leq r < 1.0$ ，較佳爲 $0 \leq r \leq 0.8$ ，更佳爲 $0 \leq r \leq 0.7$ 。又， $(p-1) + (p-2) + (q-1) + (q-2) + r = 1.0$ 。

【0042】

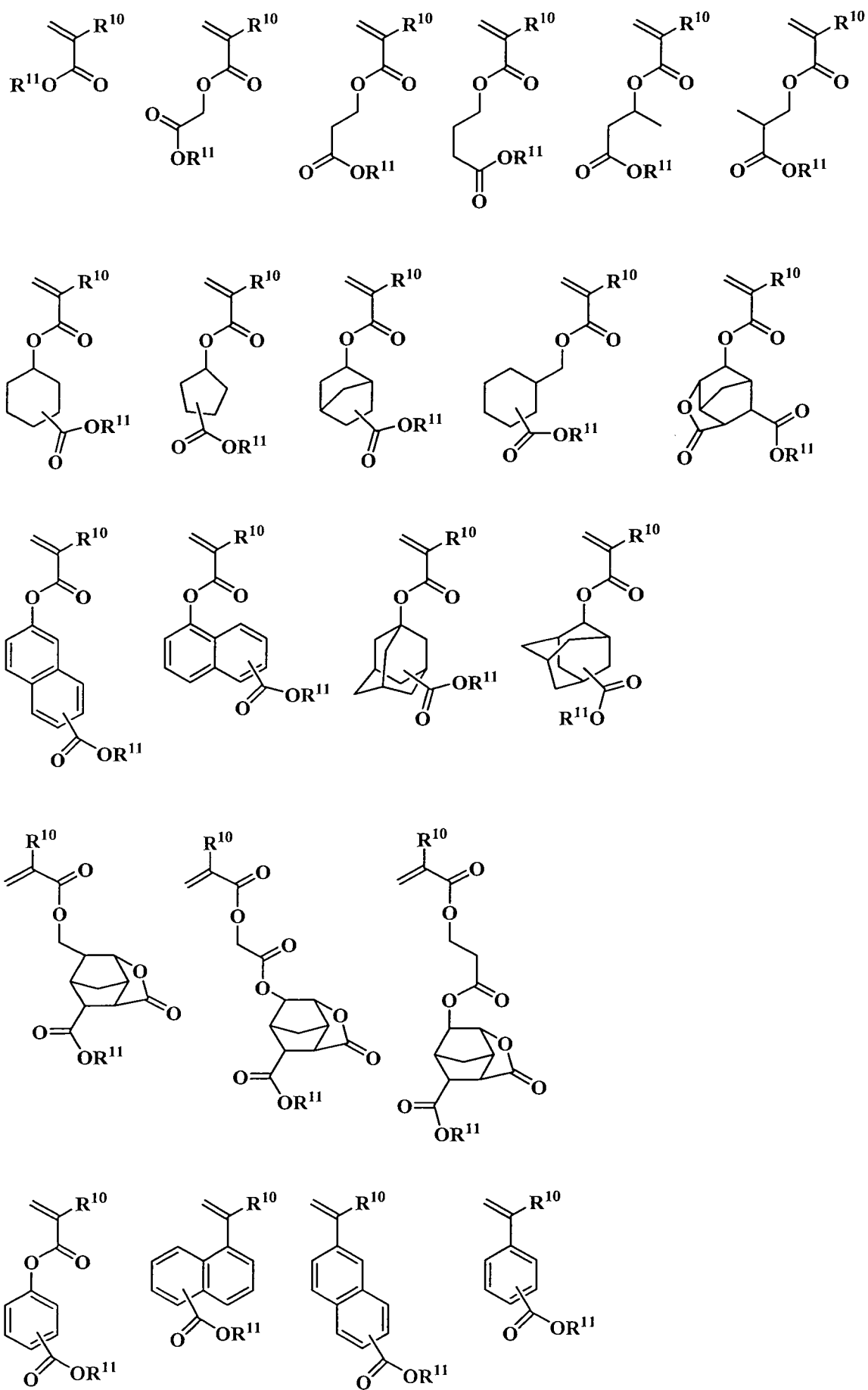
用於本發明之光阻材料的基礎樹脂，必須含有具酸不安定基之重複單元，而該重複單元，較佳爲下述通式(2)表示之經酸不安定基 R^{11} 取代之(甲基)丙烯酸酯之重複單元a1、或經酸不安定基 R^{13} 取代之經基苯乙烯之重複單元a2。



(式中， R^{10} 、 R^{12} 各自獨立而表示氫原子或甲基， R^{11} 、 R^{13} 表示酸不安定基。 Y^1 爲單鍵、具有酯基、內酯環、伸苯基或伸萘基中任1種或2種以上之碳數1~12之連結基、伸苯基、或伸萘基。 Y^2 爲單鍵、酯基、或醯胺基。係 $0 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 之範圍。)

【0043】

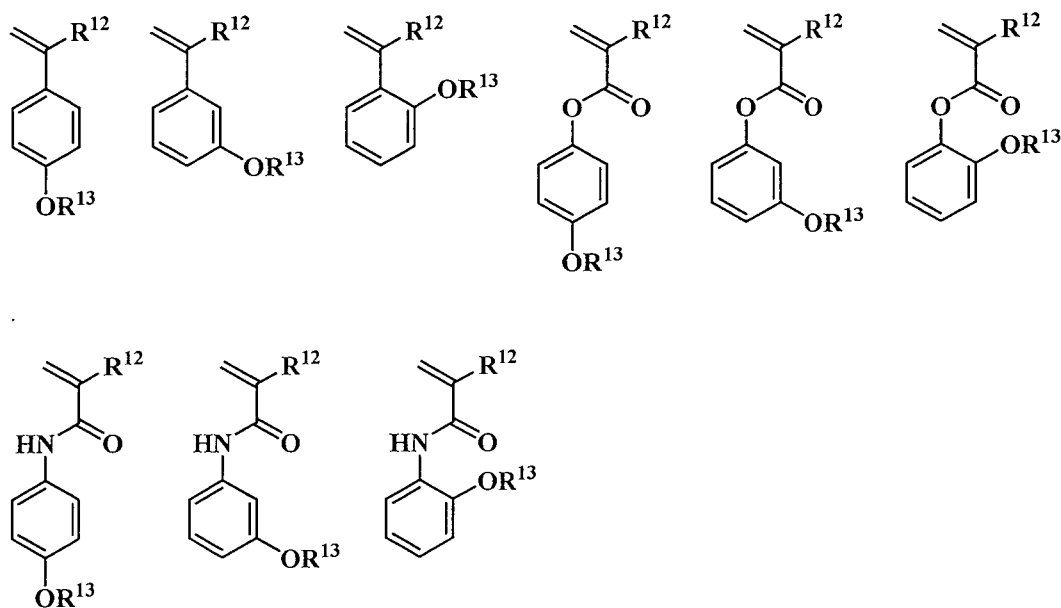
爲了獲得重複單元a1而使用之單體，具體而言，可例示於下。



(式中， R^{10} 、 R^{11} 與前述相同。)

【0044】

爲了獲得重複單元a2而使用之單體，具體而言，可例示於下。

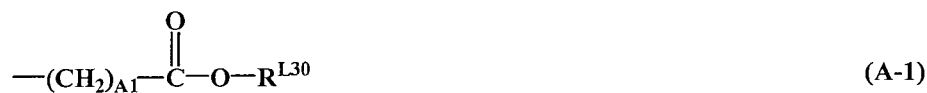


(式中， R^{12} 、 R^{13} 與前述相同。)

【0045】

酸不安定基(通式(2)之 R^{11} 、 R^{13} 之酸不安定基)，可有多種選擇，可爲相同或不同，尤其可舉例經下列通式(A-1)~(A-3)取代之基所表示者。

【0046】



【0047】

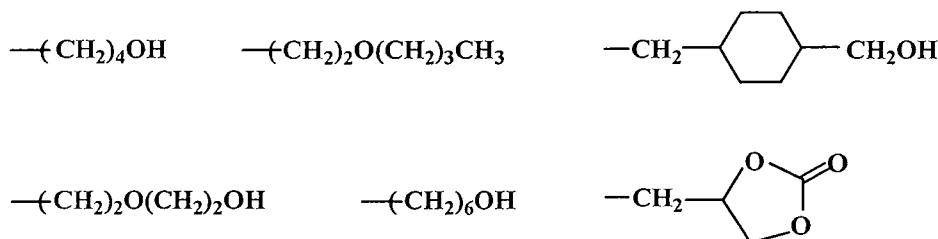
式(A-1)中， R^{L30} 表示碳數4~20，較佳爲4~15之3級烷基，各烷基各爲碳數1~6之三烷基矽基、碳數4~20之側氧基烷基或上述式(A-3)表示之基；3

級烷基，具體而言，可舉例：三級丁基、三級戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等；三烷基矽基，具體而言，可舉例：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-三級丁基矽基等；側氧基烷基，具體而言，可舉例：3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基哞烷-4-基、5-甲基-2-側氧基環氧丁烷-5-基(5-methyl-2-oxooxolan-5-yl)等。A1為0~6之整數。

【0048】

式(A-2)中， R^{L31} 、 R^{L32} 表示氫原子或碳數1~18，較佳為1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，具體而言，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基等。 R^{L33} 表示碳數1~18，較佳為1~10之也可具有氧原子等雜原子之1價烴基，可舉例：直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，該等之部分的氫原子被取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷胺基等者，具體而言，可例示下列取代烷基等。

【0049】



【0050】

R^{L31} 與 R^{L32} 、 R^{L31} 與 R^{L33} 、 R^{L32} 與 R^{L33} 也可鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環，形成環時，參與環形成之 R^{L31} 、 R^{L32} 、 R^{L33} 各表示碳數1~18，較佳為1~10之直鏈狀或分支狀之伸烷基，環之碳數較佳為3~10，尤其為4~10。

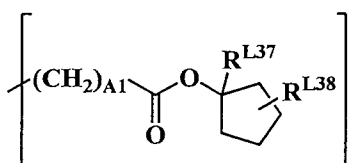
【0051】

上式(A-1)之酸不安定基，具體而言，可例示：三級丁氧基羰基、三級丁氧基羰基甲基、三級戊氧基羰基、三級戊氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙氧基羰基、1,1-二乙基丙氧基羰基甲基、1-乙基環戊氧基羰基、1-乙基環戊氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基

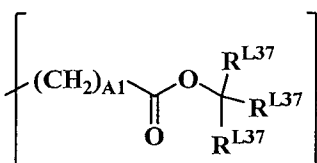
羰基甲基等。

【0052】

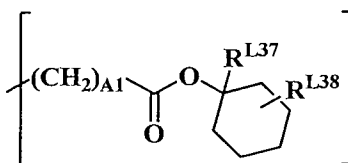
再者，也可舉例下式(A-1)-1~(A-1)-10表示之取代基。



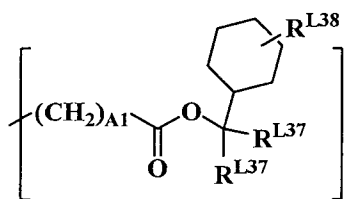
(A-1)-1



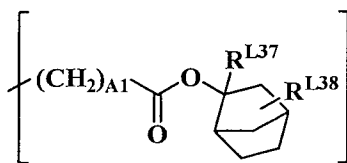
(A-1)-2



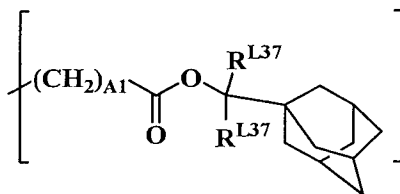
(A-1)-3



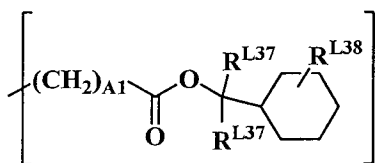
(A-1)-4



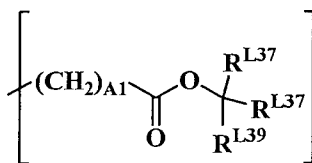
(A-1)-5



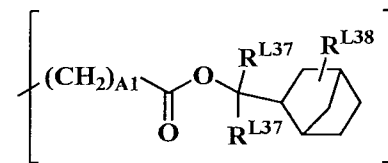
(A-1)-6



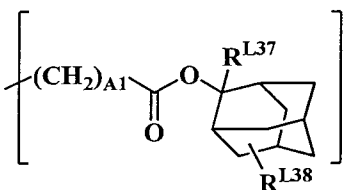
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

【0053】

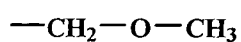
在此， R^{L37} 彼此可相同或不同而為碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、或碳數6~20之芳基， R^{L38} 為氫原子、或碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。

又， R^{L39} 彼此可相同或不同而為碳數2~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、或碳數6~20之芳基。

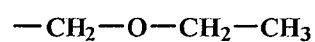
A1如同上述。

【0054】

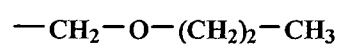
上式(A-2)表示之酸不安定基當中，作為直鏈狀或分支狀者，可例示：
下式(A-2)-1~(A-2)-35者。



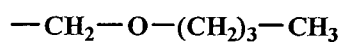
(A-2)-1



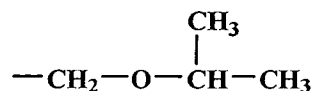
(A-2)-2



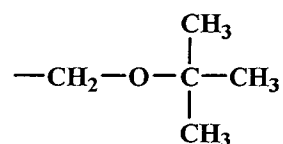
(A-2)-3



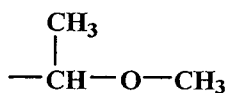
(A-2)-4



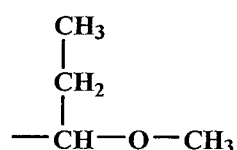
(A-2)-5



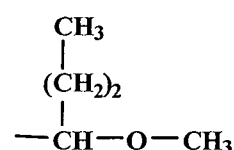
(A-2)-6



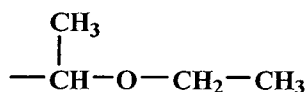
(A-2)-7



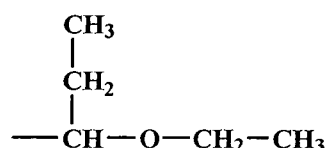
(A-2)-8



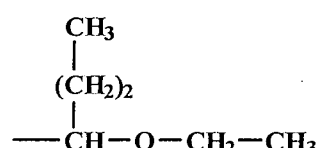
(A-2)-9



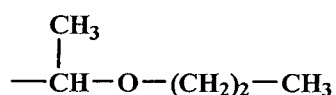
(A-2)-10



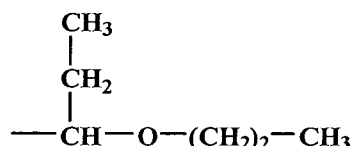
(A-2)-11



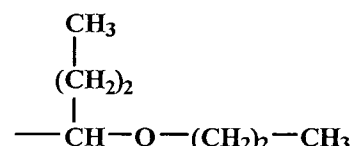
(A-2)-12



(A-2)-13

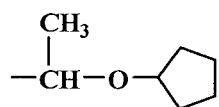


(A-2)-14

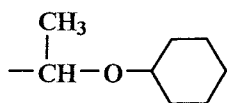


(A-2)-15

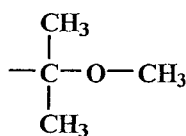
【0055】



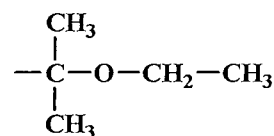
(A-2)-16



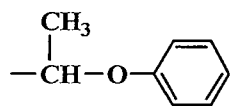
(A-2)-17



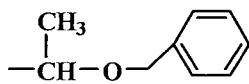
(A-2)-18



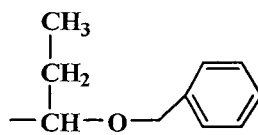
(A-2)-19



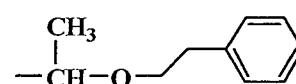
(A-2)-20



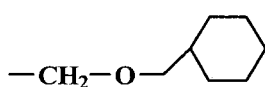
(A-2)-21



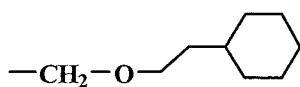
(A-2)-22



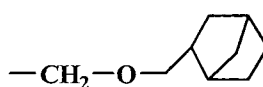
(A-2)-23



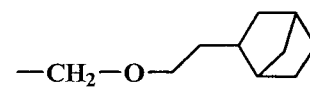
(A-2)-24



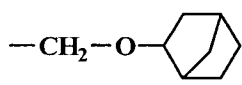
(A-2)-25



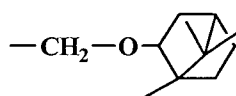
(A-2)-26



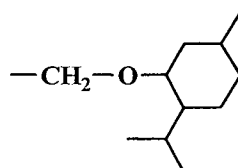
(A-2)-27



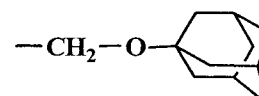
(A-2)-28



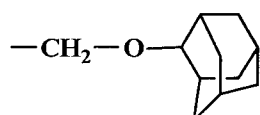
(A-2)-29



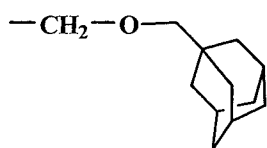
(A-2)-30



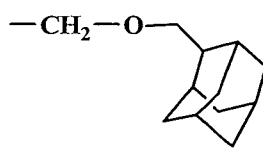
(A-2)-31



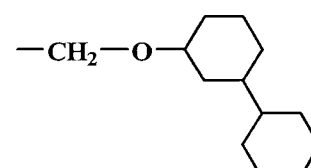
(A-2)-32



(A-2)-33



(A-2)-34



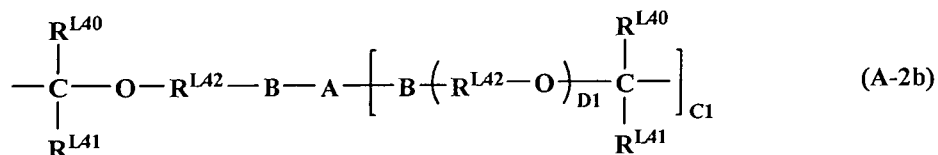
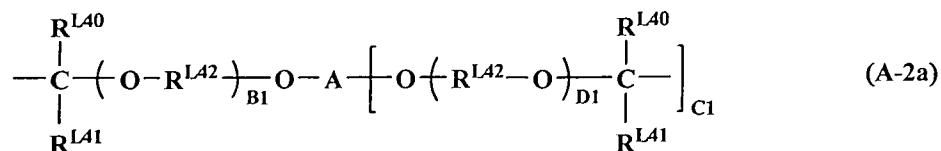
(A-2)-35

【0056】

上式(A-2)表示之酸不安定基當中，作為環狀者，可舉例：四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

【0057】

又，也可藉由下式(A-2a)或(A-2b)表示之酸不安定基使基礎樹脂於分子間或分子內交聯。



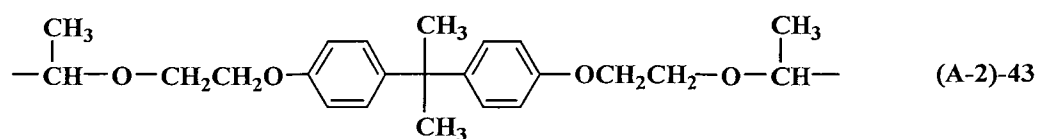
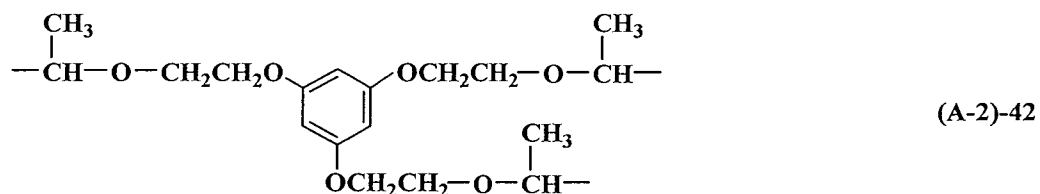
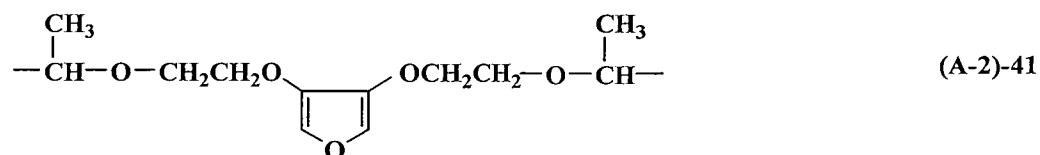
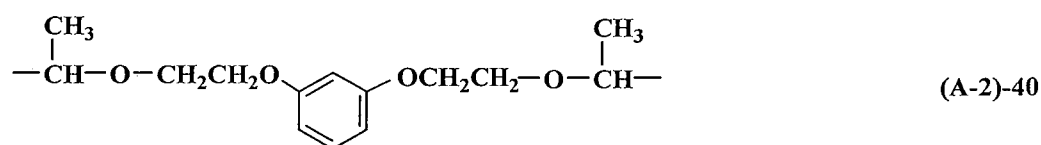
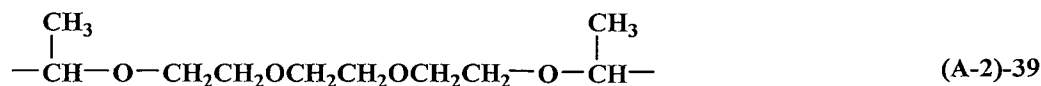
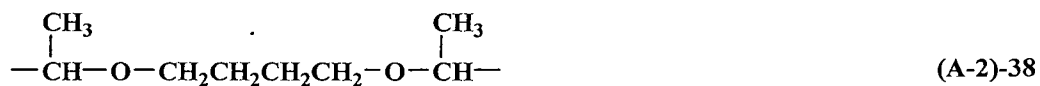
【0058】

式中， $\text{R}^{\text{L}40}$ 、 $\text{R}^{\text{L}41}$ 表示氫原子或碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。或， $\text{R}^{\text{L}40}$ 與 $\text{R}^{\text{L}41}$ 也可鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環，形成環時，參與環形成之 $\text{R}^{\text{L}40}$ 、 $\text{R}^{\text{L}41}$ 表示碳數1~8之直鏈狀或分支狀之伸烷基。 $\text{R}^{\text{L}42}$ 為碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基， $\text{B}1$ 、 $\text{D}1$ 為0或1~10，較佳為0或1~5之整數， $\text{C}1$ 為1~7之整數。 A 表示 $(\text{C}1+1)$ 價之碳數1~50之脂肪族或脂環飽和烴基、芳香族烴基或雜環基，該等基也可有雜原子插入，或者鍵結於其碳原子之氫原子的一部分也可以以羥基、羧基、羰基或氟原子取代。 B 表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ 。

於該情形，較佳為： A 為2~4價之碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、烷基三基、烷基四基、碳數6~30之伸芳基，該等基也可插入雜原子，又，鍵結於其碳原子之氫原子的一部分也可以以羥基、羧基、醯基或鹵素原子取代。又， $\text{C}1$ 較佳為1~3之整數。

【0059】

通式(A-2a)、(A-2b)表示之交聯型縮醛基，具體而言，可舉例：下式(A-2)-36~(A-2)-43者。



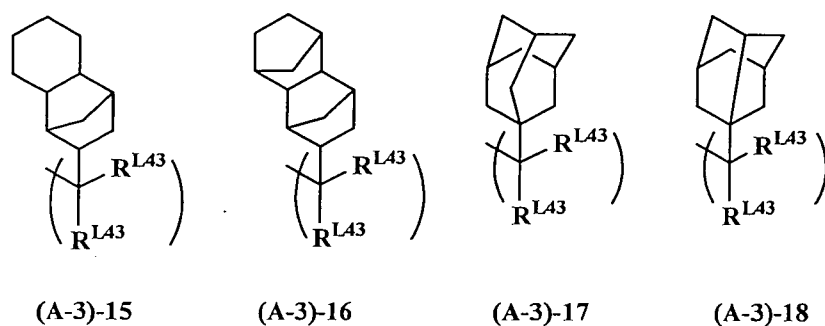
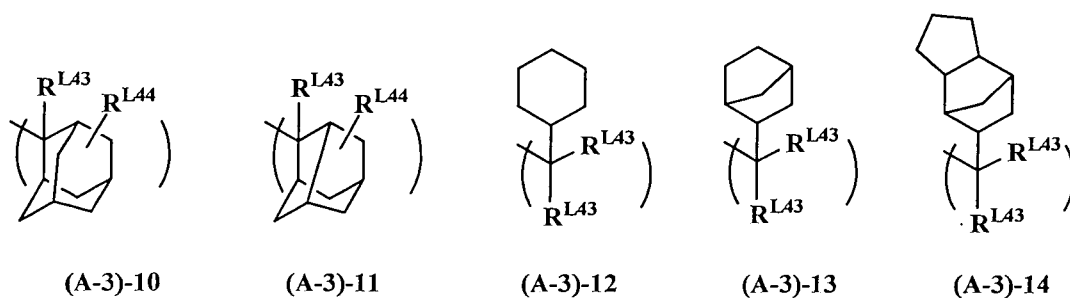
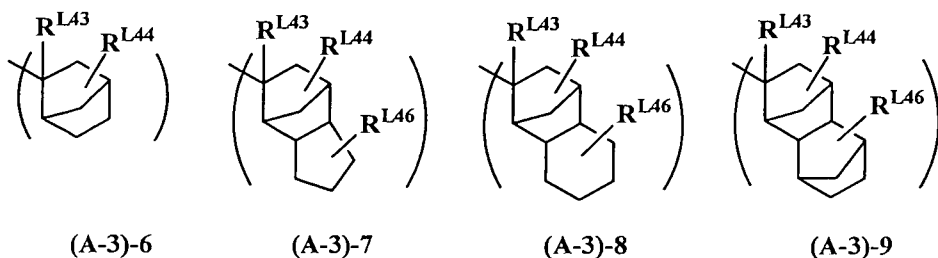
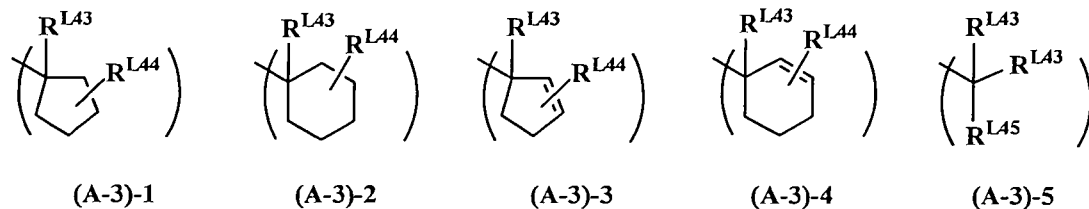
【0060】

其次，上式(A-3)中， R^{L34} 、 R^{L35} 、 R^{L36} 為碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等1價烴基，也可含有氧、硫、氮、氟等雜原子， R^{L34} 與 R^{L35} 、 R^{L34} 與 R^{L36} 、 R^{L35} 與 R^{L36} 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20之環。

式(A-3)表示之3級烷基，可舉例：三級丁基、三乙基香芹基(triethylcarvyl)、1-乙基降莖烷基、1-甲基環己基、1-乙基環戊基、2-(2-甲基)

金剛烷基、2-(2-乙基)金剛烷基、三級戊基等。

又，3級烷基，具體可舉例下列表示之式(A-3)-1~(A-3)-18。



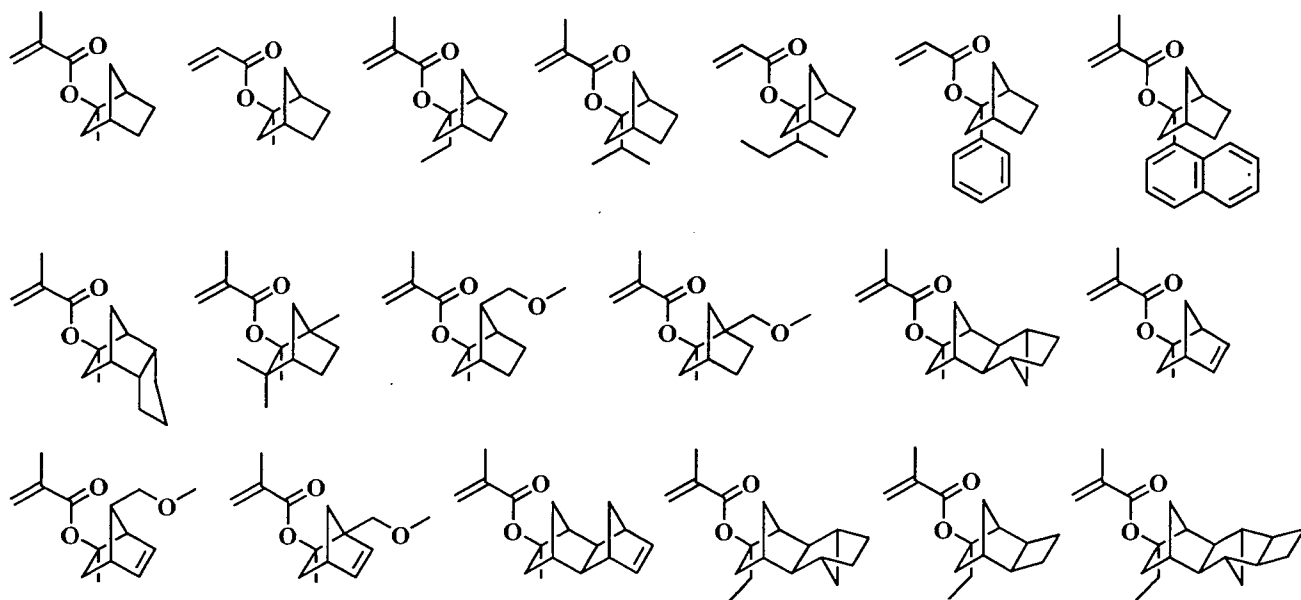
【0061】

上式(A-3)-1~(A-3)-18中， R^{L43} 可相同或不同而表示碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、或碳數6~20之苯基、萘基等芳基。 R^{L44} 、 R^{L46} 表示氫原子、或碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。 R^{L45} 表示碳數6~20之苯基等芳基。

成環，於該情形，表示碳數1~15之也可含有雜原子之2價烴基。又， R^{c4} 與 R^{c13} 、 R^{c10} 與 R^{c13} 或 R^{c6} 與 R^{c8} ，鍵結於相鄰之碳者彼此間可直接鍵結並形成雙鍵。又，依本式，亦表示鏡像體。)

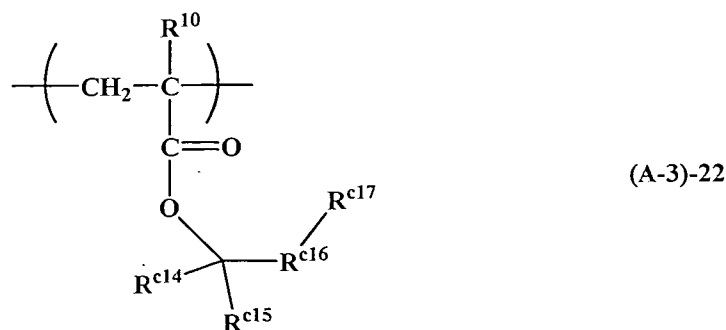
【0065】

在此，爲了獲得表示於式(A-3)-21之具有外向結構之重複單元而使用的酯體之單體，已揭示於日本特開2000-327633號公報。具體而言，可舉例於下，但不限於該等。



【0066】

其次，表示於式(A-3)之酸不安定基，可舉例：表示於下式(A-3)-22之具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之(甲基)丙烯酸酯之酸不安定基。

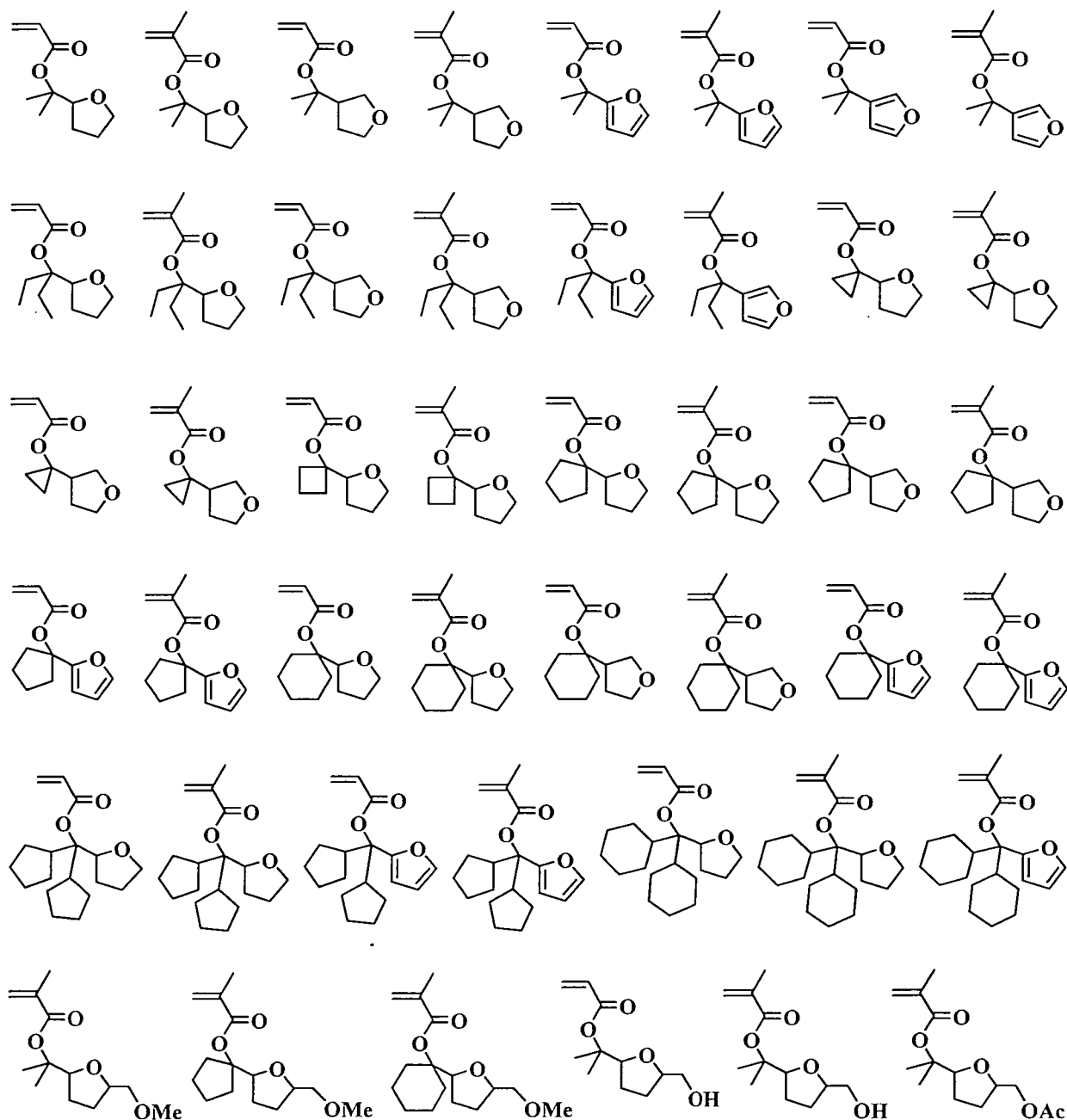


(式中， R^{10} 係同前述。 R^{c14} 、 R^{c15} 各自獨立而表示碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之1價烴基。 R^{c14} 、 R^{c15} 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原

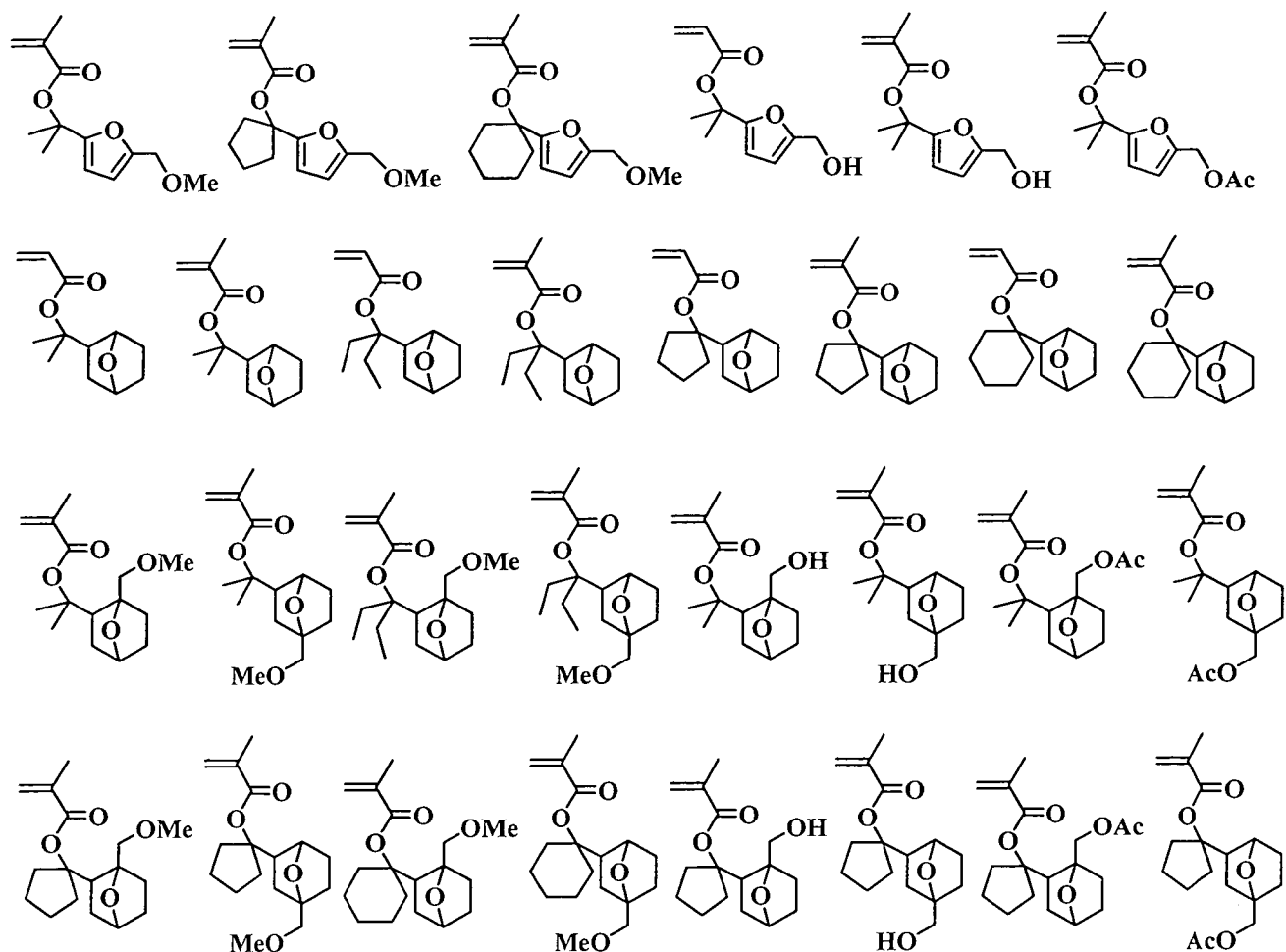
子一起形成脂肪族烴環。 R^{c16} 表示選自於呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之2價基。 R^{c17} 表示氫原子或也可含有雜原子之碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之1價烴基。)

【0067】

爲了獲得經具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之酸不安定基取代之重複單元而使用的單體，可例示於下。又，Ac表示乙醯基，Me表示甲基。



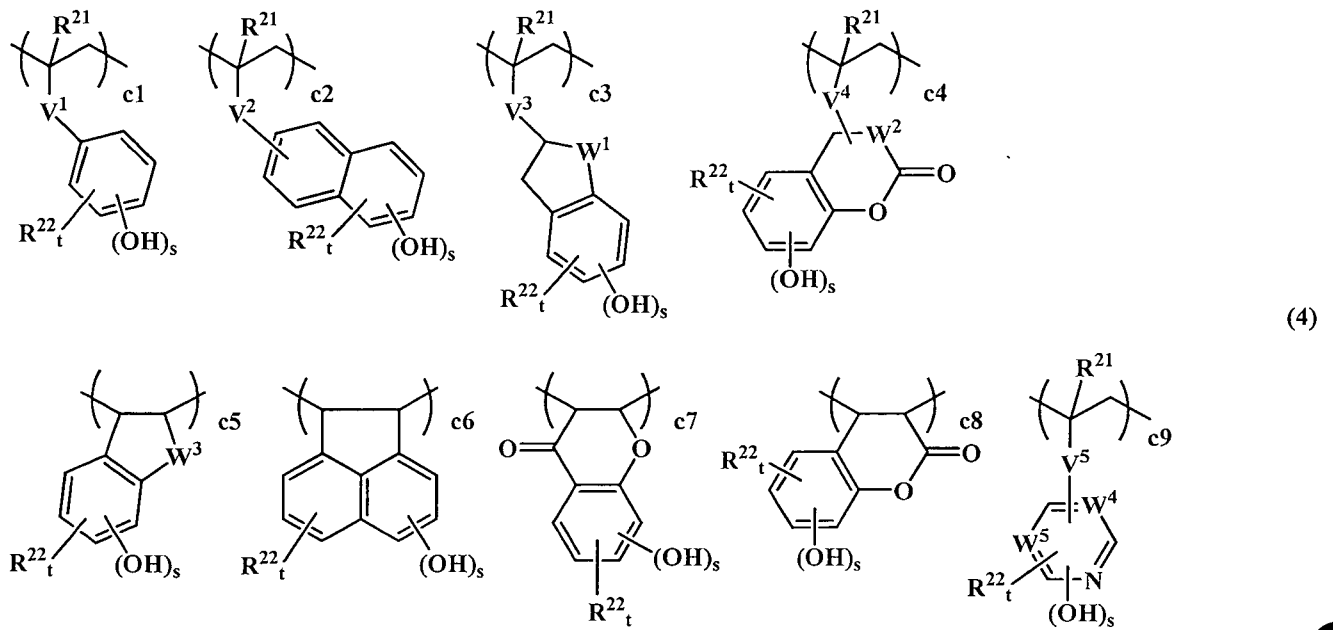
【0068】



【0069】

作為本發明之光阻材料之基礎樹脂的高分子化合物，除了上述通式(2)中a1、a2表示之具有酸不安定基的重複單元以外，為了提升與其他成分之互溶性、抑制光阻表面之膜損失等目的，較佳係再共聚合具有羥基、羧基、內酯環、羰基、碳酸酯基、酯基、醚基、醯胺基、磺醯胺基、氰基、磺酸酯基、內醯胺等密合性基之重複單元c。此時，該重複單元c，較佳為以電子束及EUV曝光而有增感效果的具有酚性羥基者，具有酚性羥基的重複單元，較佳係選自於下列通式(4)表示之c1~c9。

【0070】

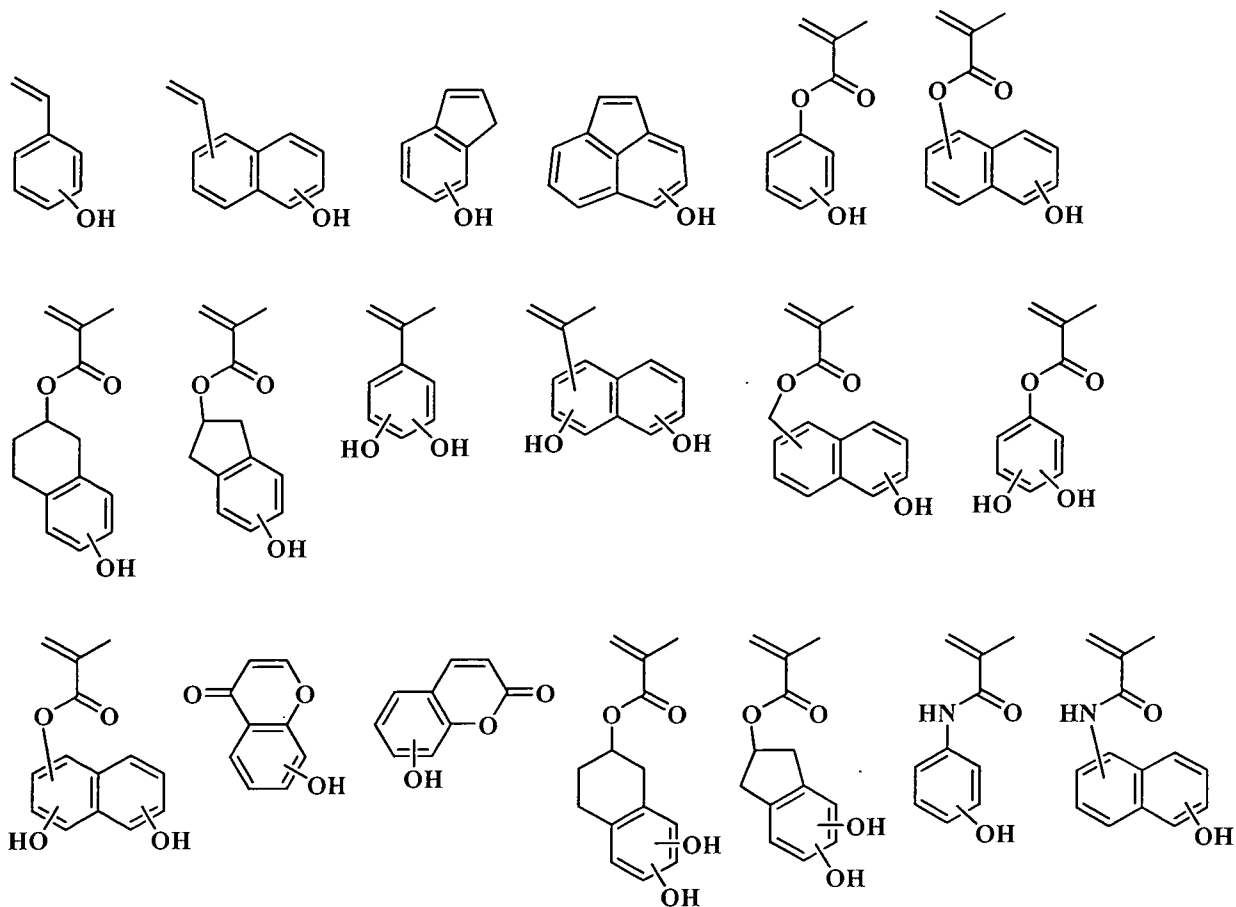


(式中， V^1 、 V^2 、 V^5 為單鍵、或 $-C(=O)-O-R^{23}-$ ， V^3 、 V^4 為 $-C(=O)-O-R^{24}-$ ， R^{23} 、 R^{24} 為單鍵、或碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有醚基或酯基。 R^{22} 為氫原子、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、氰基、烷氧羰基、醯氧基或醯基， R^{21} 可相同或不同而為氫原子或甲基。 W^1 、 W^2 為亞甲基或伸乙基， W^3 為亞甲基、氧原子或硫原子， W^4 、 W^5 為CH或氮原子。 s 、 t 為1或2。)

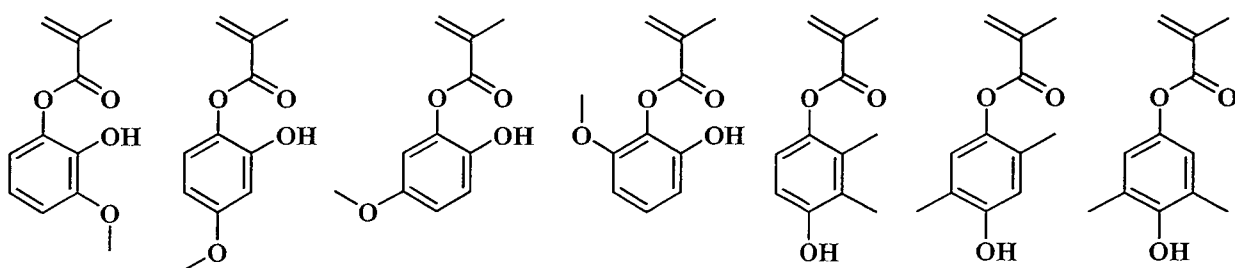
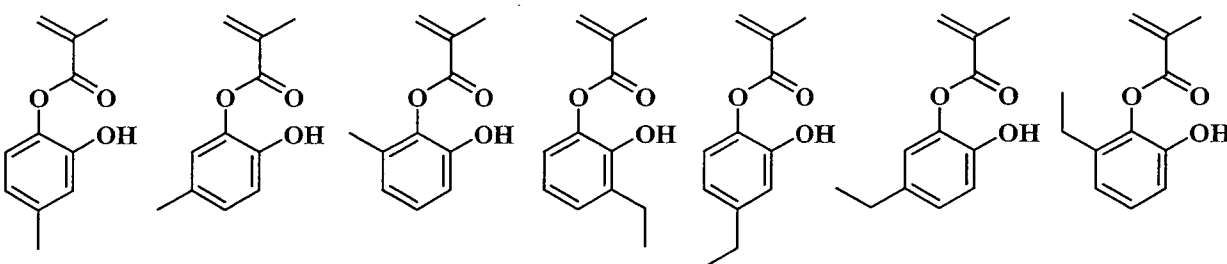
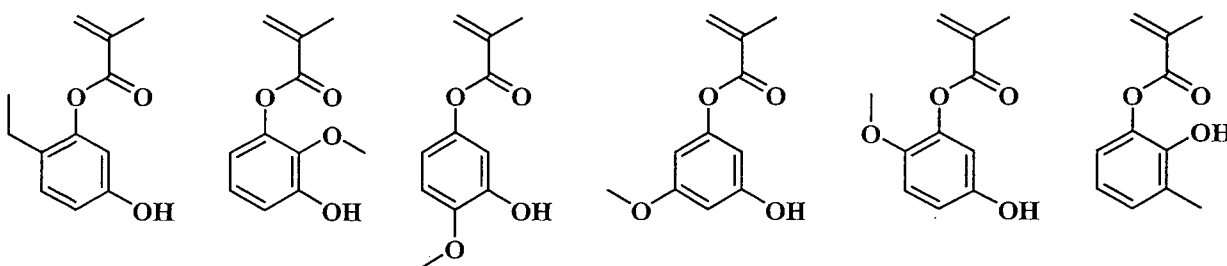
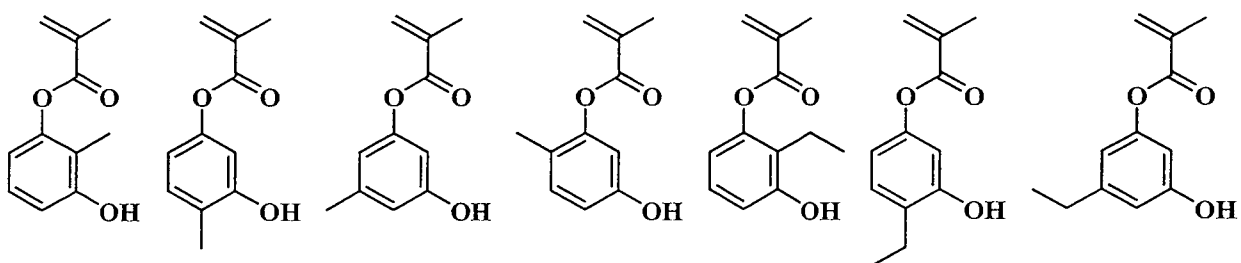
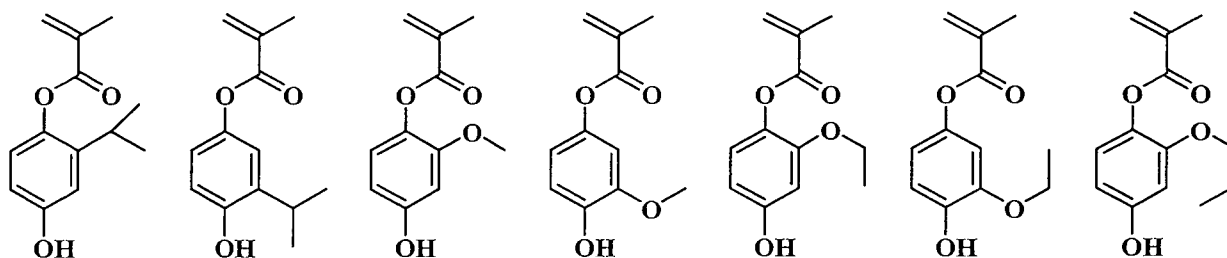
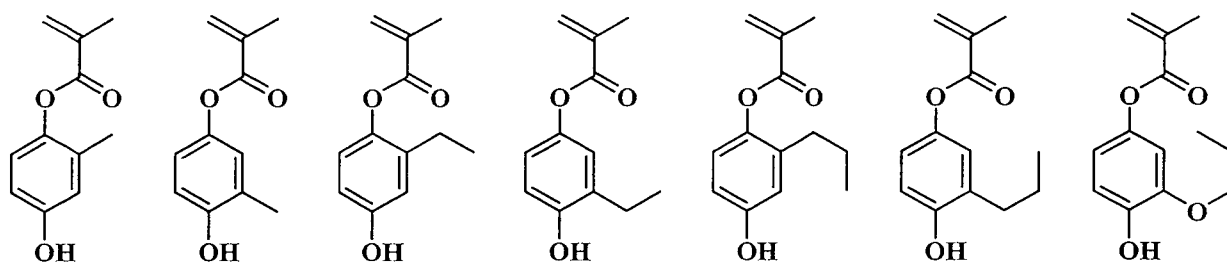
【0071】

為了獲得上述具有酚性羥基的重複單元c1~c9而使用的單體，可表示於下。

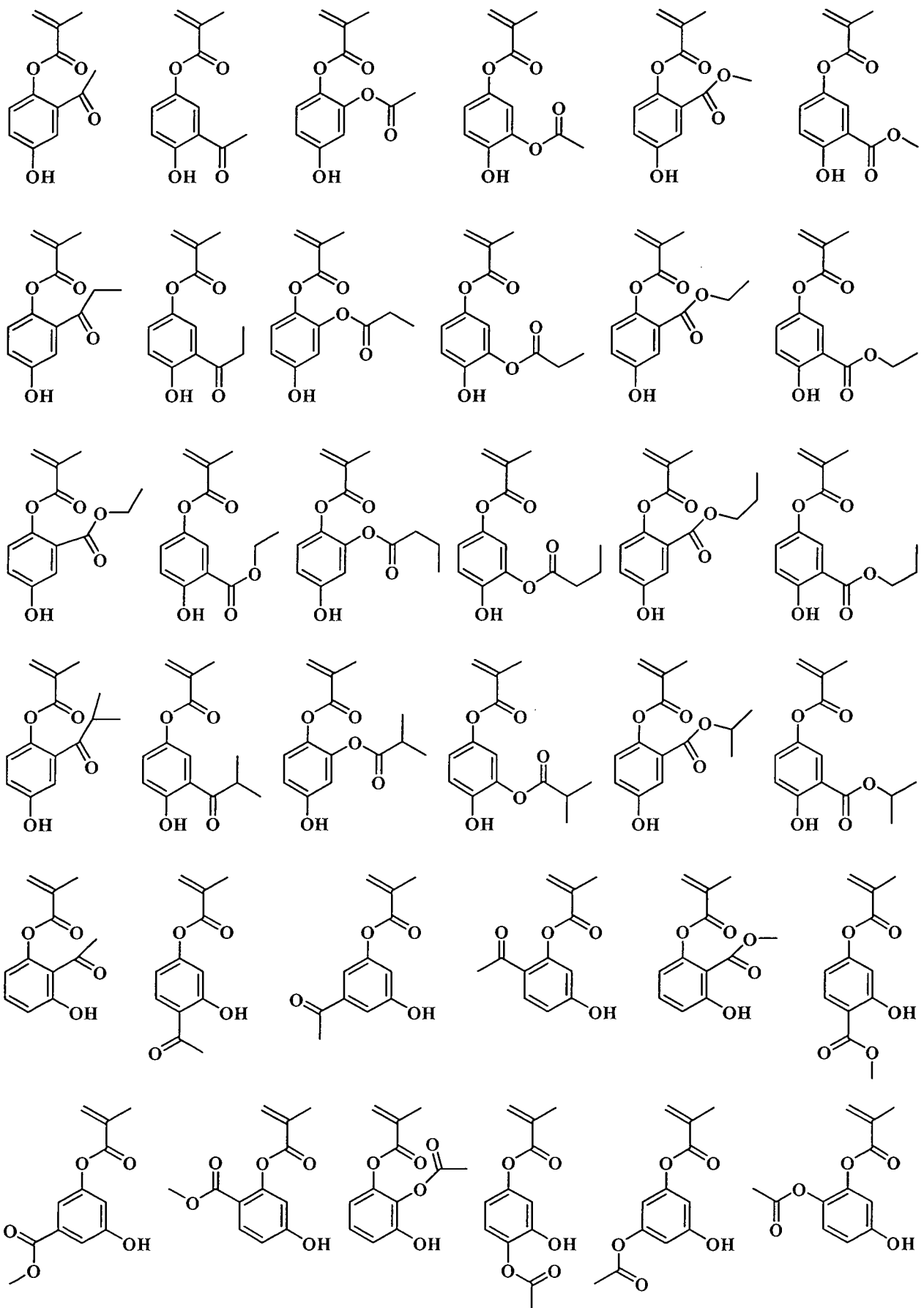
【0072】



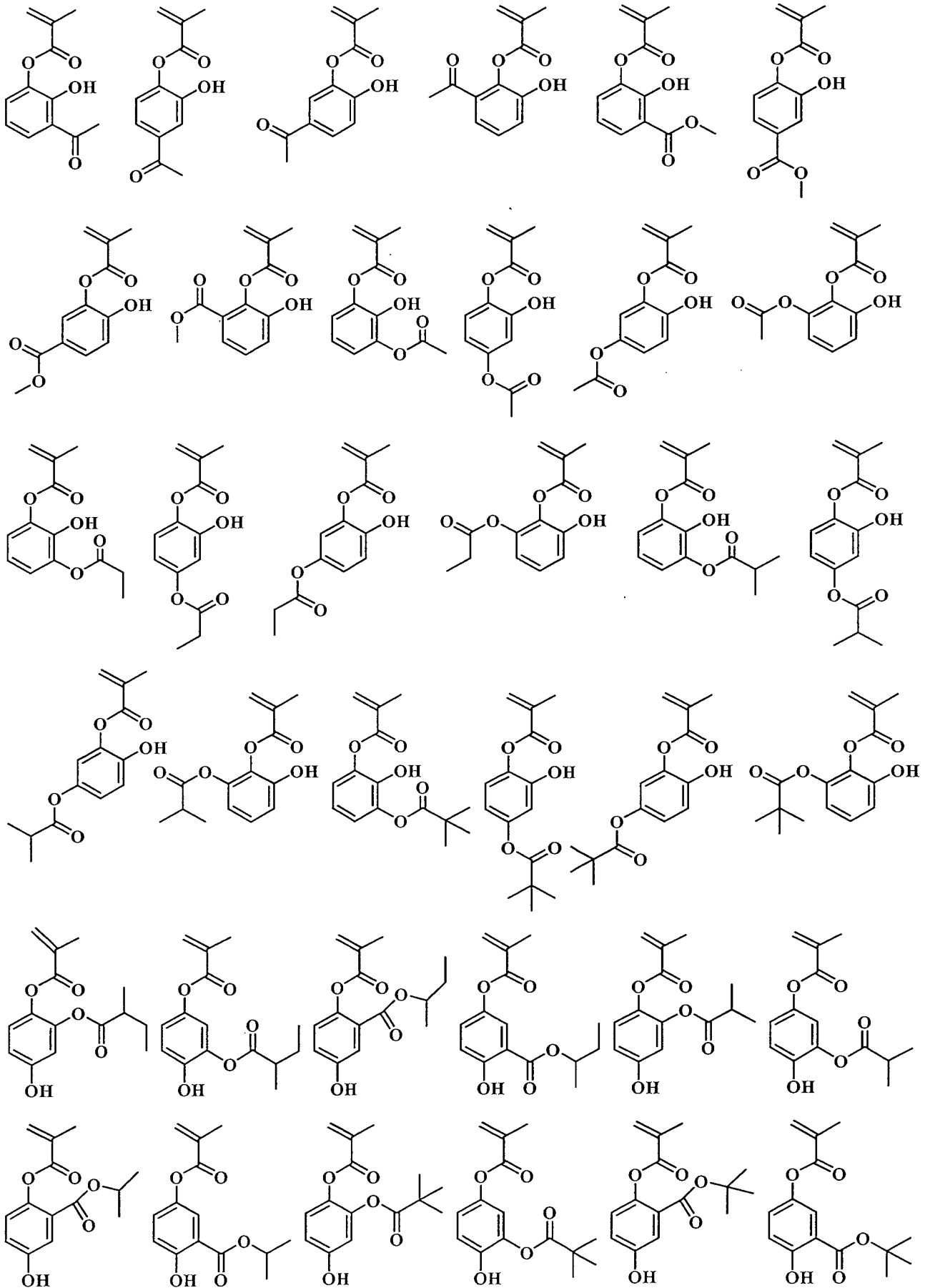
【0073】



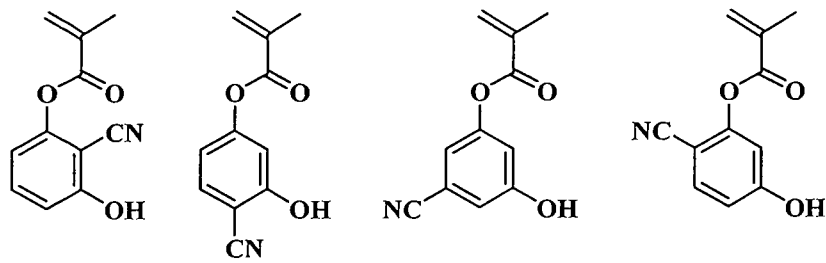
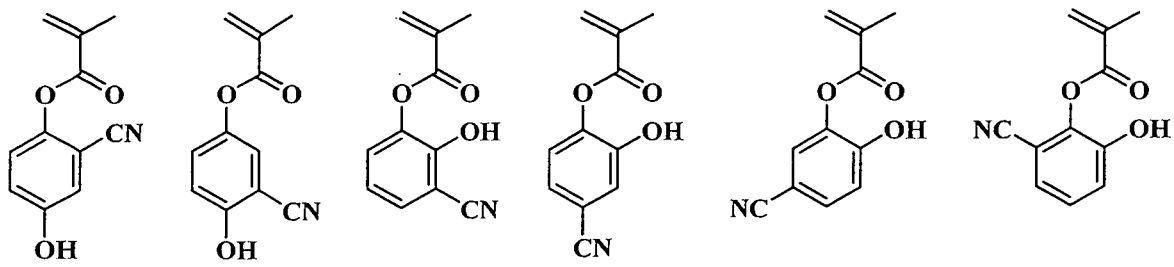
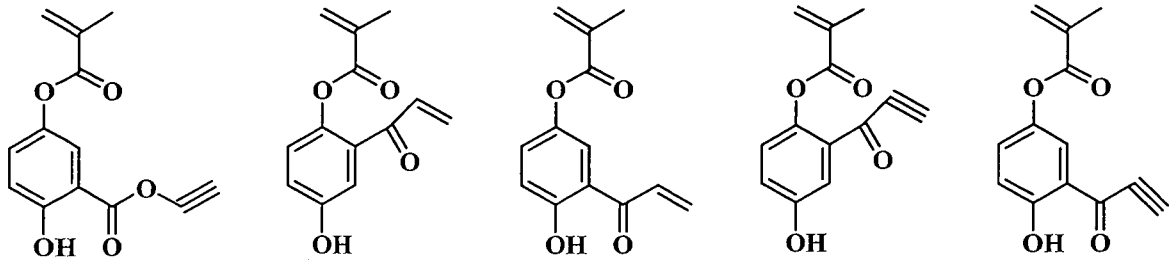
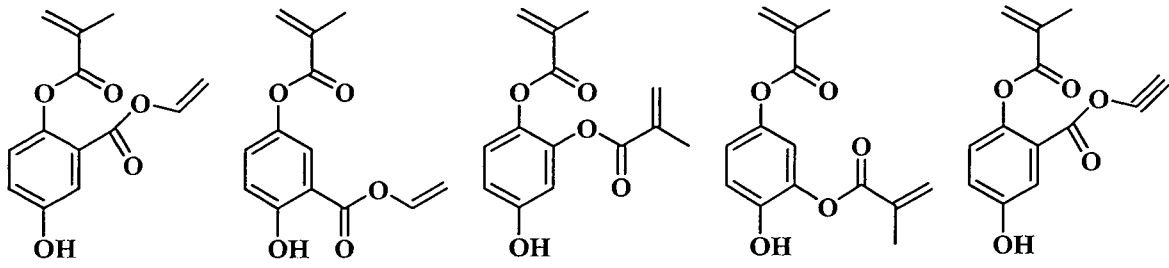
【0074】



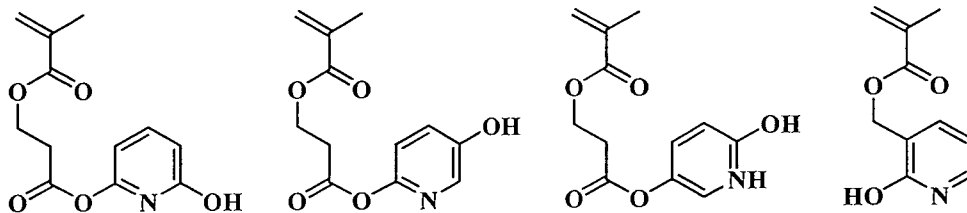
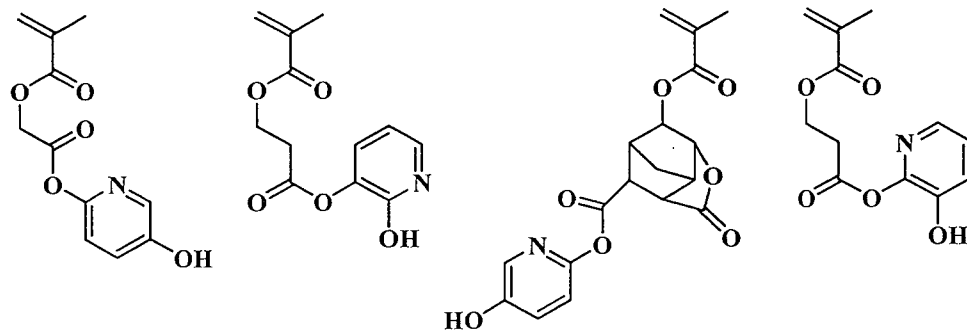
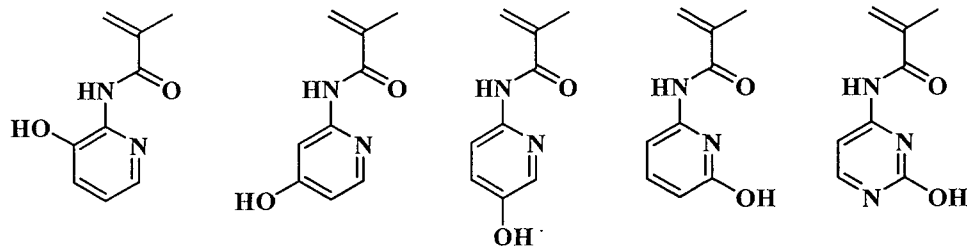
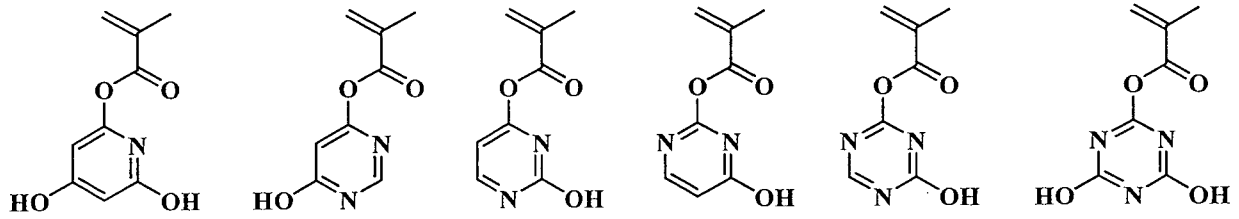
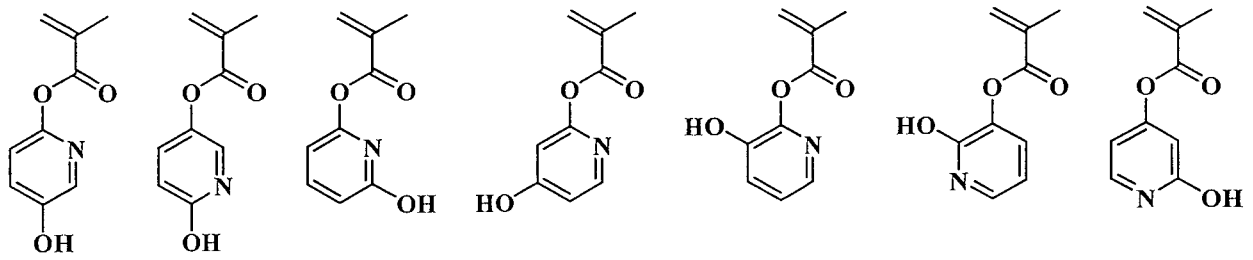
【0075】



【0076】



【0077】

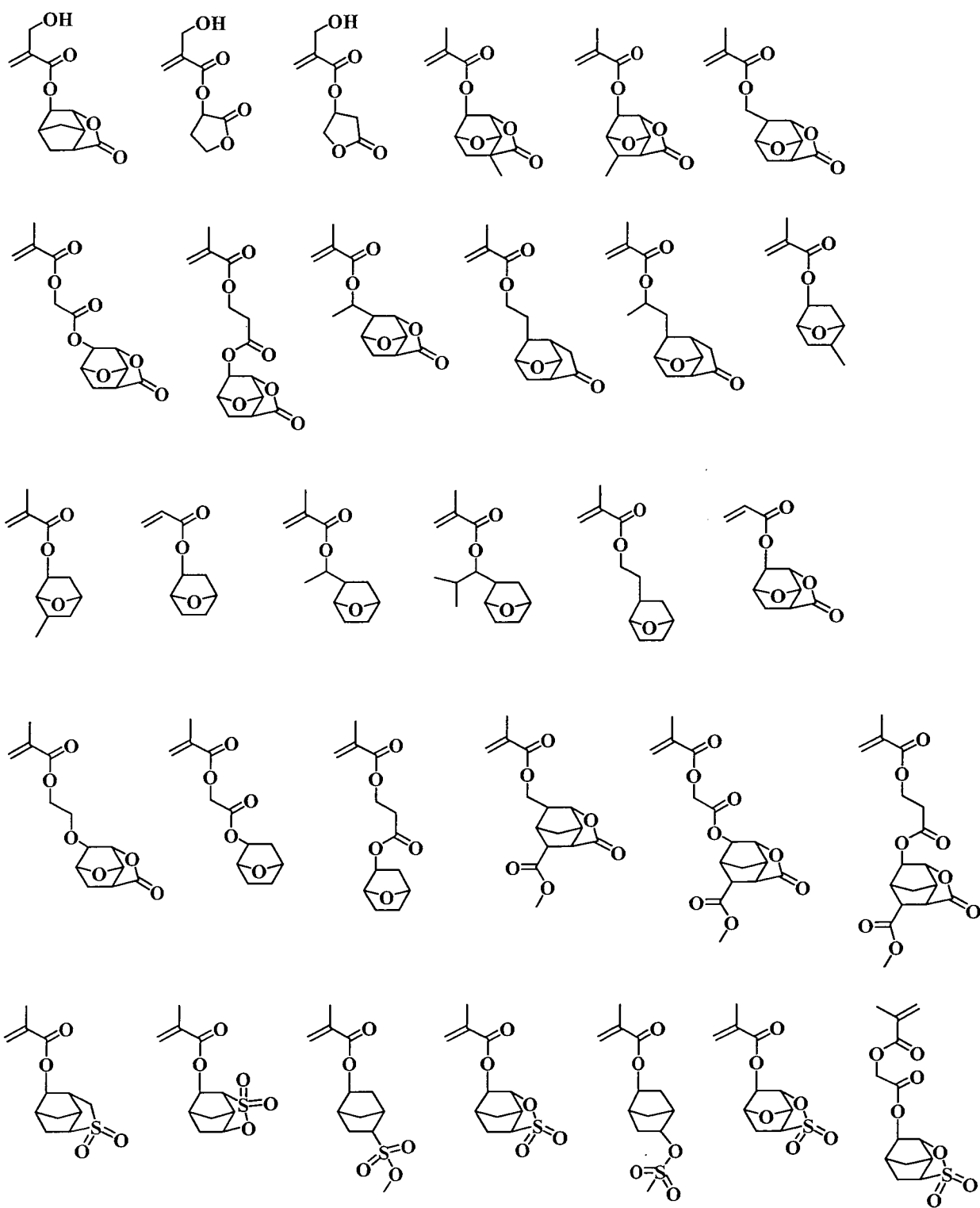


【0078】

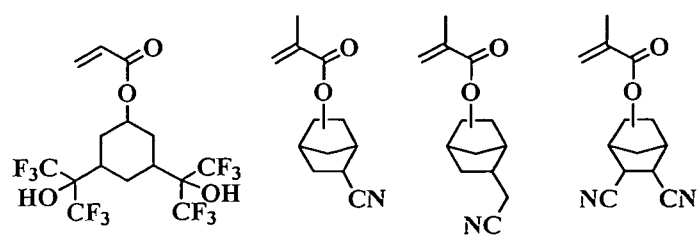
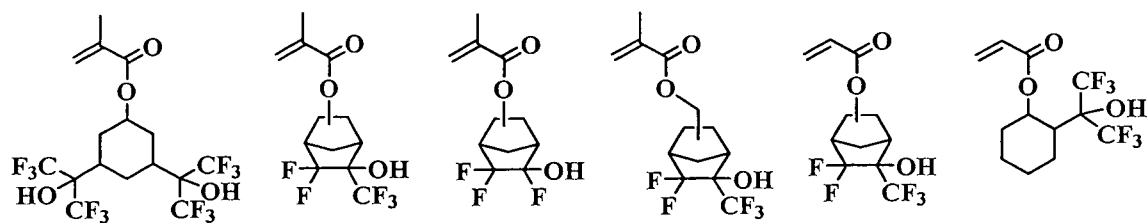
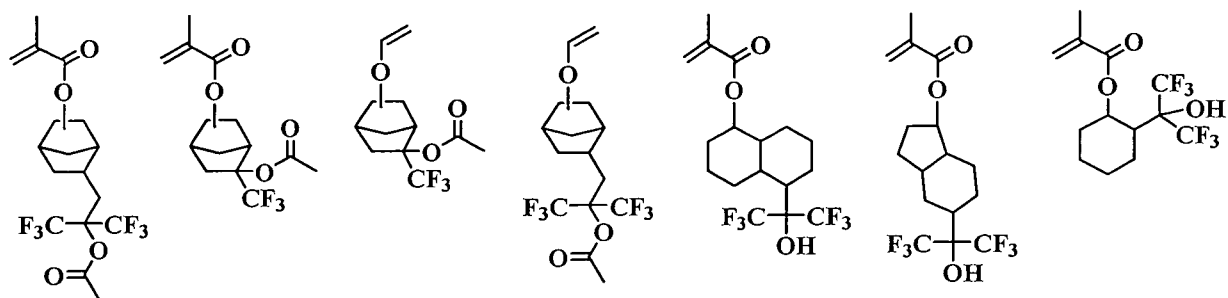
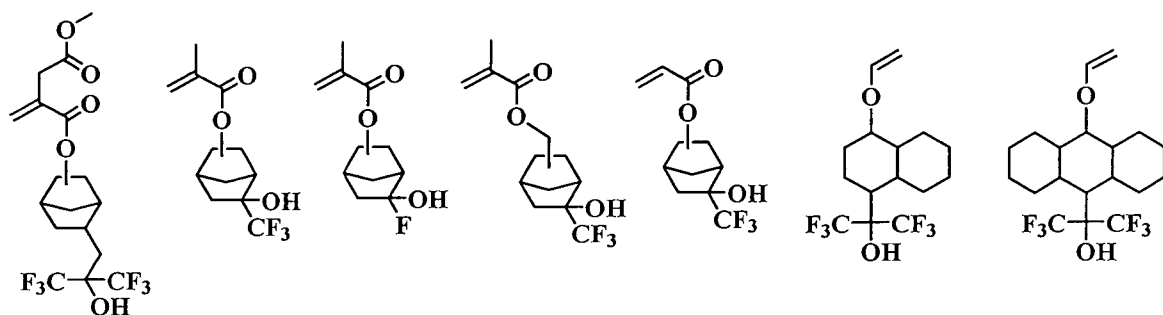
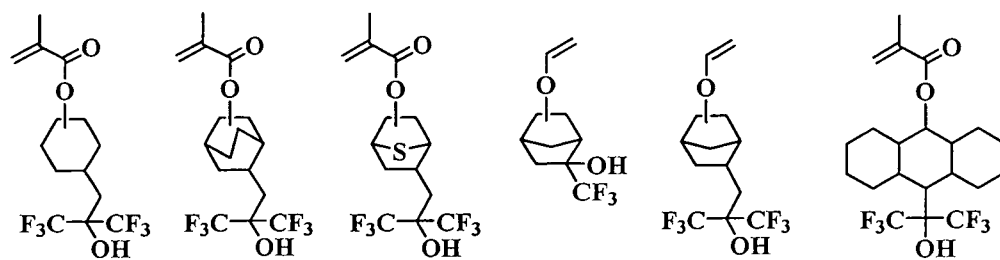
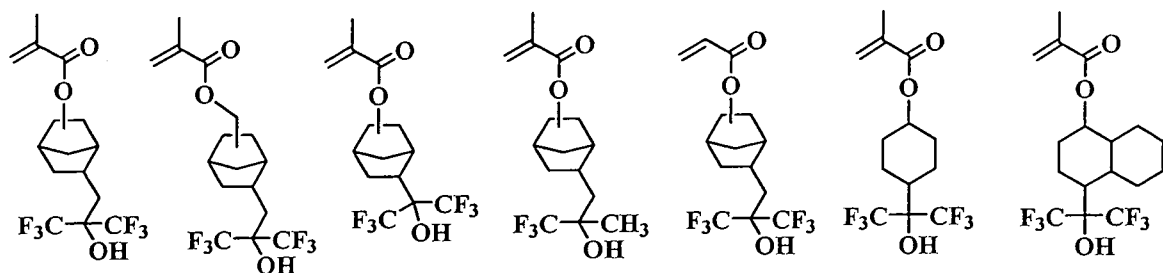
又，爲了獲得具有酚性羥基以外之選自於羥基、內酯環、醚基、酯基、羰基、氰基、磺酸酯基、磺醯胺基、環狀之-O-C(=O)-S-或-O-C(=O)-NH-之密合性基之重複單元c而使用的單體，具體而言，可例示於下。

【0079】

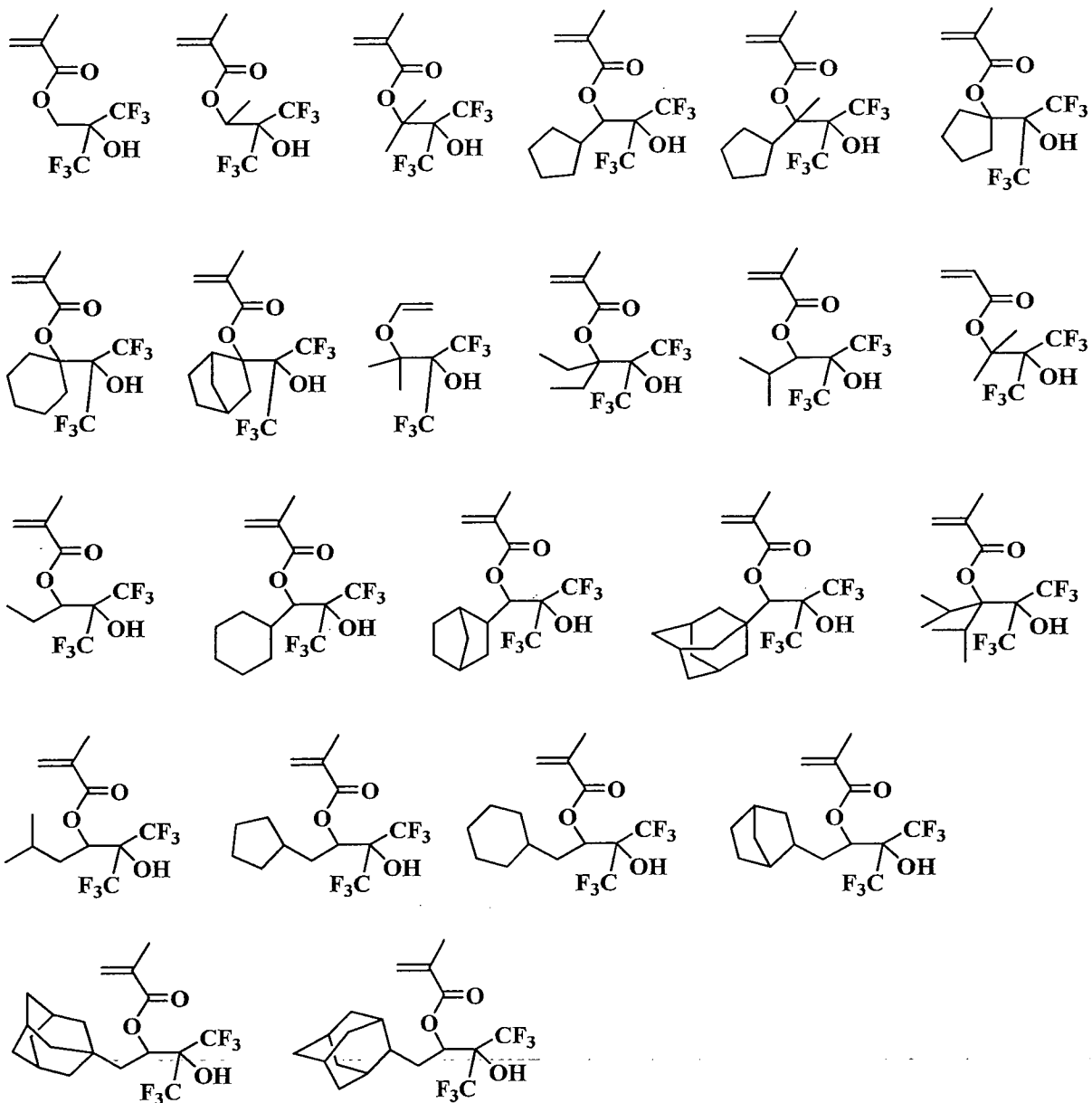
【0080】



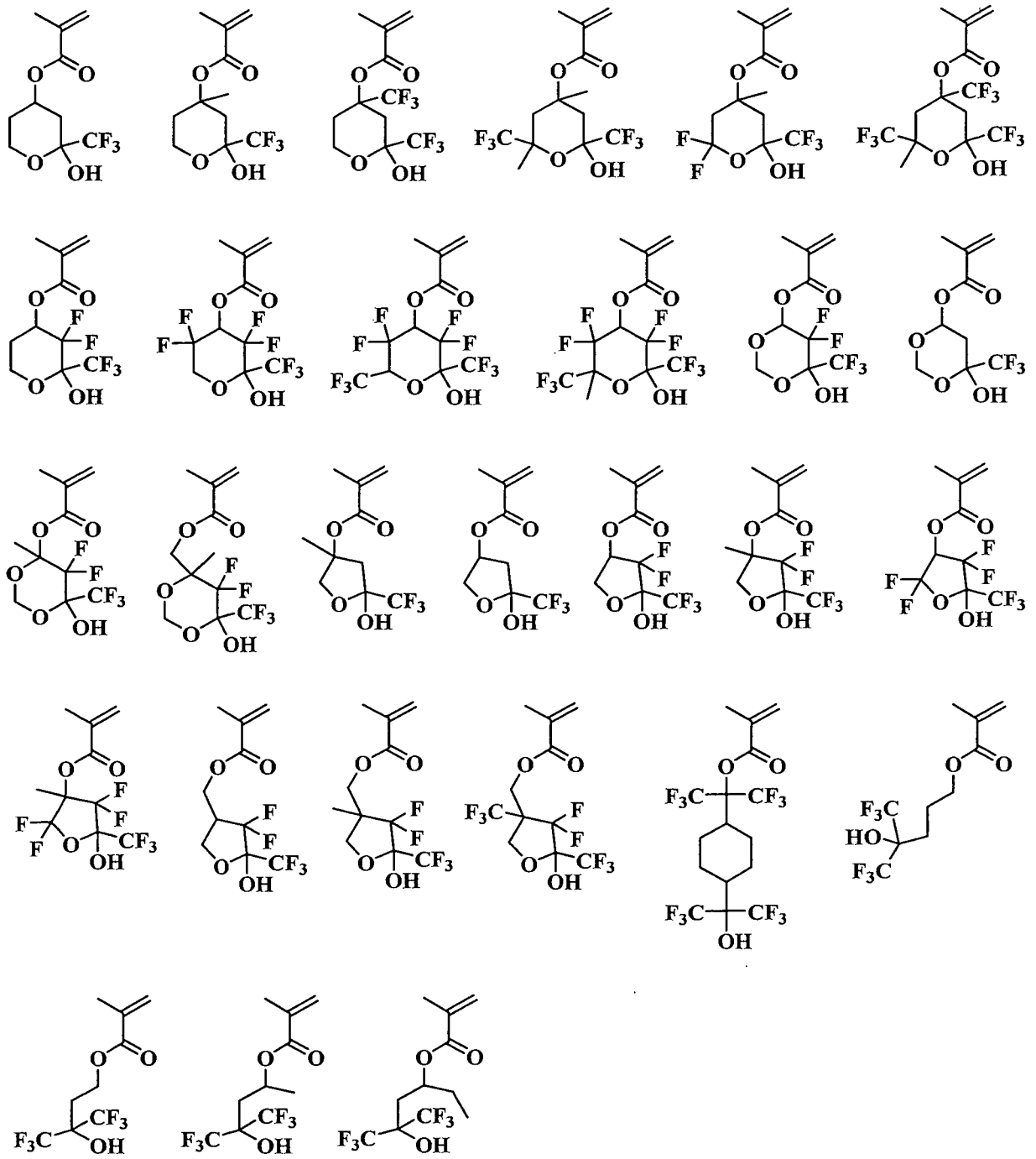
【0081】



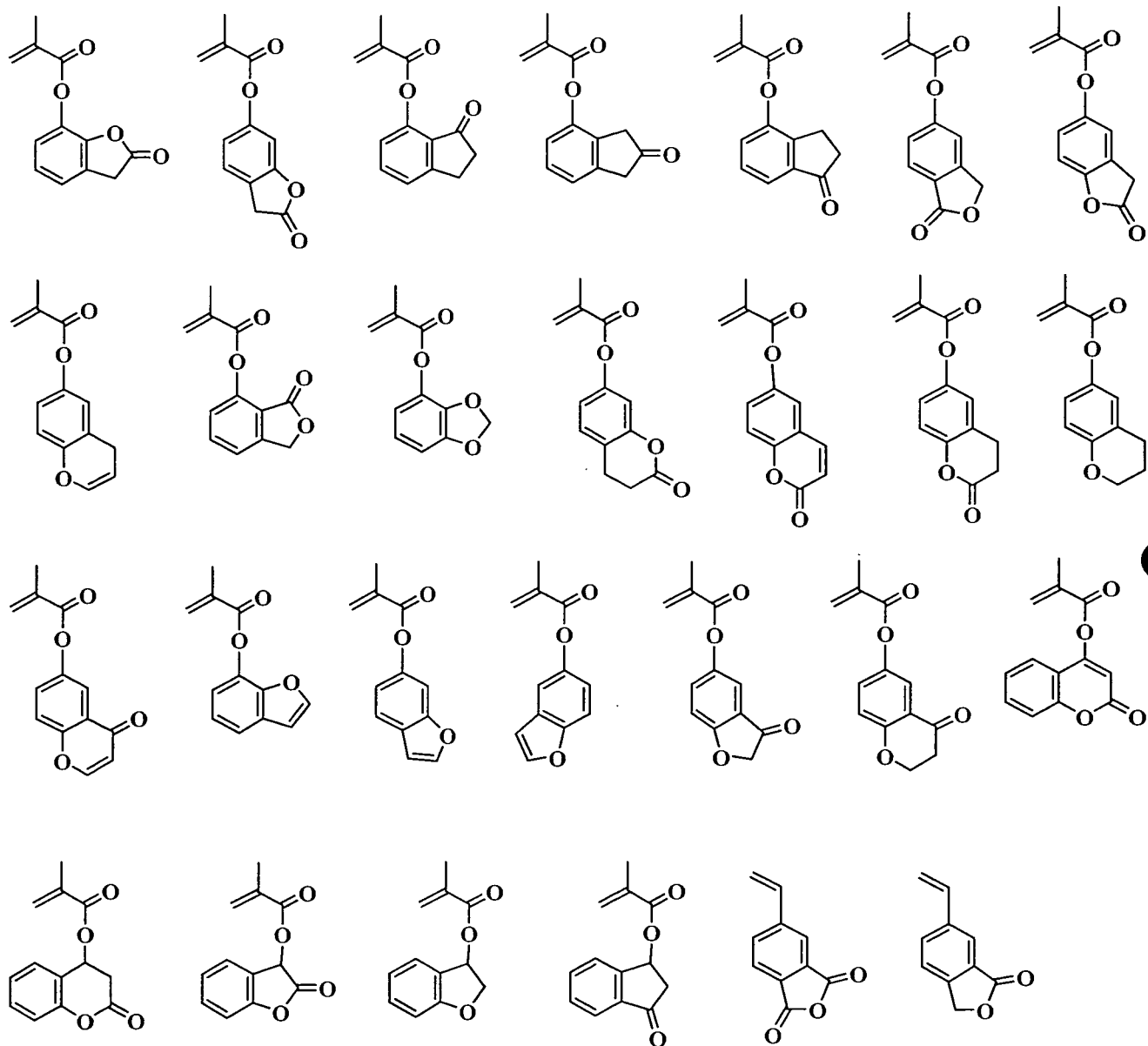
【0082】



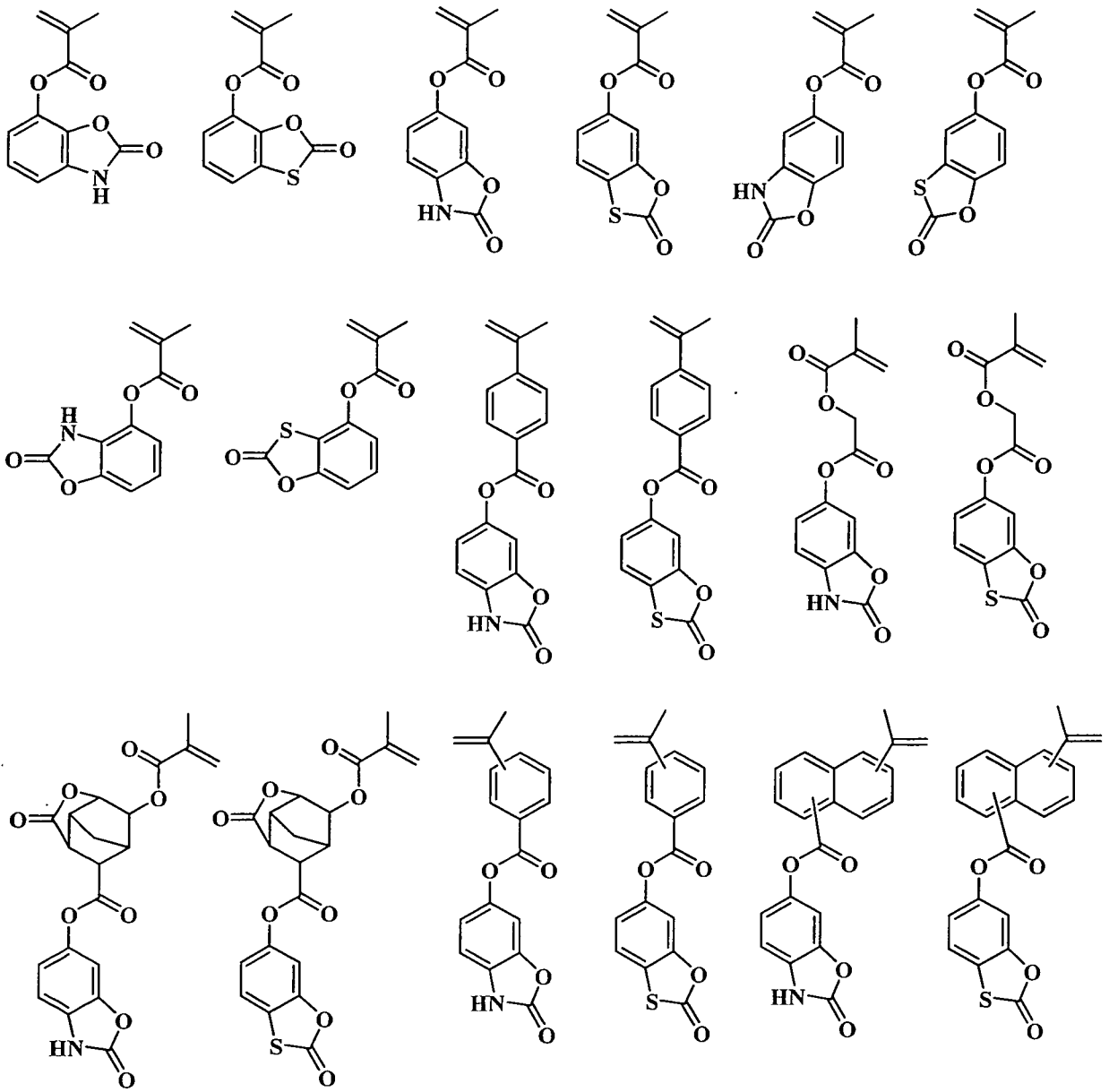
【0083】



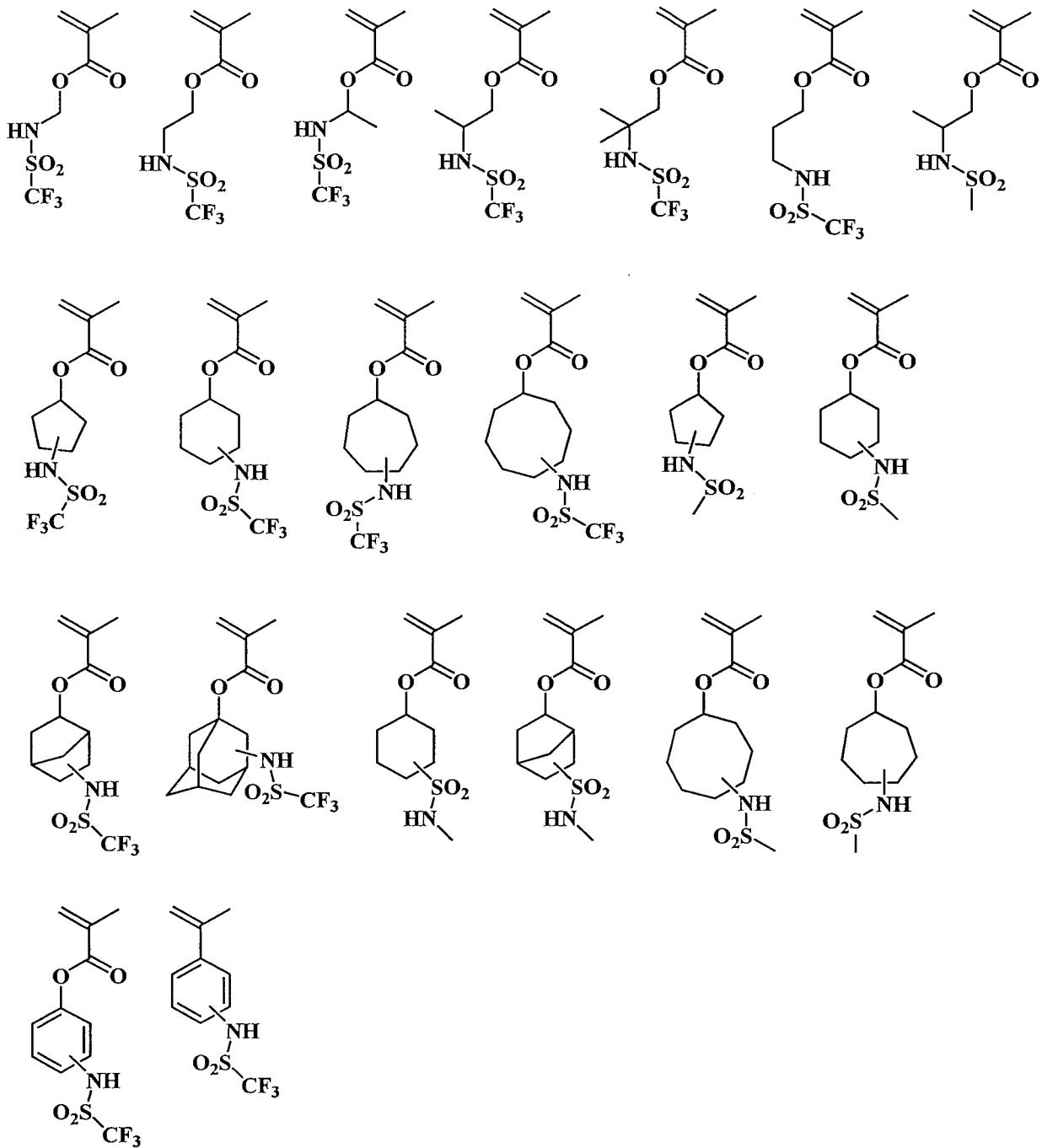
【0084】



【0085】



【0086】



【0087】

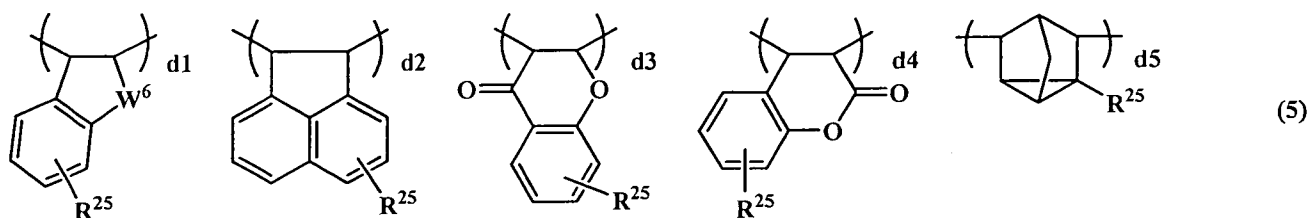
具有羥基之單體的情況，可於聚合時先將羥基以乙氧基乙氧基等容易以酸脫保護的縮醛基取代，並於聚合後以弱酸與水進行脫保護，也可先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等取代並於聚合後進行鹼水解。

【0088】

成爲本發明之基礎樹脂的高分子化合物，較佳係進一步共聚合選自於下述通式(5)表示之來自於茛、萘烯、色酮、香豆素、降莖烷二烯及該等之

衍生物的d1~d5的重複單元而成。

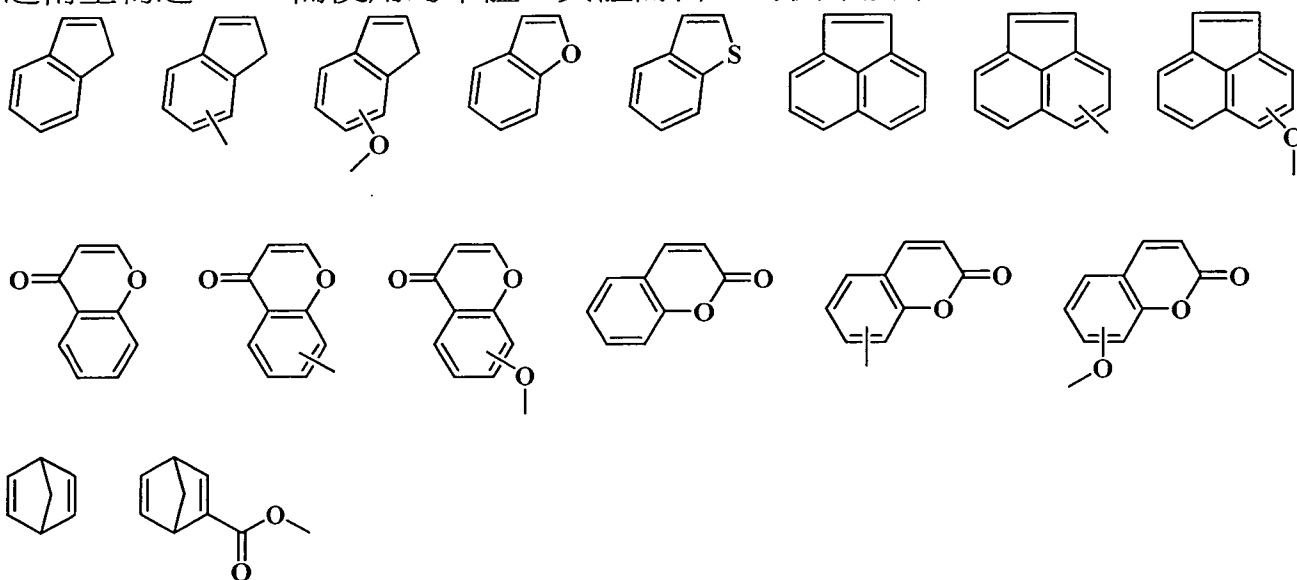
【0089】



(式中， R^{25} 可相同或不同而為氫原子、或各為碳數1~30之烷基、一部分或全部以鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷醯基或烷氧羰基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基。 W^6 為亞甲基、氧原子或硫原子。)

【0090】

此時，為了獲得來自於茚、茚烯、色酮、香豆素、降茚烷二烯及該等之衍生物之d1~d5而使用的單體，具體而言，可例示於下。



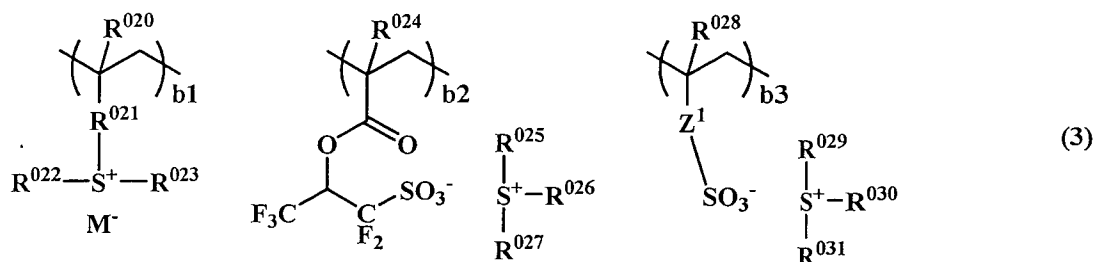
【0091】

再者，成為本發明之基礎樹脂的高分子化合物中，也可共聚合具有聚合性烯烴的鎊鹽之酸產生劑b。

於日本特開平4-230645號公報、日本特開2005-84365號公報、日本特開2006-45311號公報，有人提出會產生特定磺酸的具有聚合性烯烴的鎊鹽、鎂鹽。於日本特開2006-178317號公報，有人提出磺酸直接鍵結於主鏈的鎊鹽。

【0092】

本發明，可共聚合下列通式(3)表示之具有銻鹽之重複單元b1~b3。



(式中， R^{020} 、 R^{024} 、 R^{028} 為氫原子或甲基， R^{021} 為單鍵、伸苯基、 $-O-R^{033}-$ 、或 $-C(=O)-Y-R^{033}-$ 。Y 為氧原子或NH， R^{033} 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基(-CO-)、酯基(-COO-)、醚基(-O-)或羥基。 R^{022} 、 R^{023} 、 R^{025} 、 R^{026} 、 R^{027} 、 R^{029} 、 R^{030} 、 R^{031} 可相同或不同而為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可含有羰基、酯基或醚基，或表示碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基或苯硫基。 Z^1 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化的伸苯基、 $-O-R^{032}-$ 、或 $-C(=O)-Z^2-R^{032}-$ 。 Z^2 為氧原子或NH， R^{032} 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基、酯基、醚基或羥基。M 表示非親核性相對離子。係 $0 \leq b1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1+b2+b3 \leq 0.3$ 之範圍。)

【0093】

M 之非親核性相對離子，可舉例：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子、三氟甲磺酸根、1,1,1-三氟乙烷磺酸根、九氟丁烷磺酸根等氟烷基磺酸根、甲苯磺酸根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根等芳基磺酸根、甲磺酸根、丁烷磺酸根等烷基磺酸根、雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、雙(全氟乙基磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁基磺醯基)醯亞胺等醯亞胺酸、參(三氟甲基磺醯基)甲基化物、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物等甲基化酸。

【0094】

藉由將酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可使酸擴散為小並防止由於酸擴散之模糊導致的解析性下降。又、藉由使酸產生劑均勻分散可改善邊緣粗糙度(LER、LWR)。

【0095】

於此，重複單元a、b、c、d之比例係同下述。

a爲 $0 \leq a_1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a_2 \leq 0.9$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ ，較佳爲 $0 \leq a_1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a_2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.8$ ，更佳爲 $0 \leq a_1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a_2 \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq a_1 + a_2 \leq 0.7$ 之範圍。

b爲 $0 \leq b_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3$ 之範圍。

c爲 $0 \leq c < 1.0$ ，較佳爲 $0 \leq c \leq 0.9$ ，更佳爲 $0 \leq c \leq 0.8$ ；d爲： $0 \leq d \leq 0.5$ ，較佳爲 $0 \leq d \leq 0.4$ ，更佳爲 $0 \leq d \leq 0.3$ ； $0.5 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c \leq 1.0$ ，較佳爲 $0.6 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c \leq 1.0$ ，更佳爲 $0.7 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c \leq 1.0$ ； $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c + d = 1$ 。

又，例如， $a+b+c=1$ 係表示：包含重複單元a、b、c的高分子化合物中，重複單元a、b、c之總量相對於全部重複單元之總量爲100莫耳%； $a+b+c < 1$ 係表示：重複單元a、b、c之總量相對於全部重複單元之總量係低於100莫耳%，除了a、b、c以外還有其他重複單元。

【0096】

作爲用於合成通式(1)表示之光阻膜表面改質用添加聚合物及通式(2)表示之具有酸不安定基之基礎聚合物的1種方法，可將提供重複單元p、q、r、a~d的單體之中所希望的單體，於有機溶劑中添加自由基聚合起始劑的狀態下進行加熱聚合，而獲得共聚合物之高分子化合物。

【0097】

聚合時使用之有機溶劑，可例示：甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑，可例示：2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等，較佳可加熱至50~80°C並聚合。反應時間爲2~100小時，較佳爲5~20小時。

【0098】

共聚合羥基萘的情況，也有使用乙醯氧基萘以替換羥基萘，並於聚合後以上述鹼水解將乙醯氧基脫保護而形成聚羥基萘的方法。

【0099】

鹼水解時之鹼，可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度爲-20~100°C，較佳爲0~60°C，反應時間爲0.2~100小時，較佳爲0.5~20小時。

【0100】

本發明之光阻材料中作為高分子添加劑或基礎樹脂使用的高分子化合物，重量平均分子量各為1,000~500,000，較佳為2,000~30,000。重量平均分子量若過小，光阻材料的耐熱性會變差，若過大則鹼溶解性降低，變得容易於圖案形成後發生拖尾(tailing)現象。

又，重量平均分子量(Mw)係使用凝膠滲透層析(GPC)以聚苯乙烯換算而得之測定值。

【0101】

再者，用於本發明之光阻材料的高分子化合物中，當各多成分共聚物之分子量分布(Mw/Mn)為廣時，由於存在低分子量或高分子量的聚合物，於曝光後，於圖案上會觀察到異物，或是圖案之形狀惡化。是以，隨著圖案規則微細化，如此的分子量、分子量分布的影響容易增大，因此，為了獲得適用於微細圖案尺寸之光阻材料，使用之多成分共聚物之分子量分布為1.0~2.0，尤以1.0~1.5之窄分布為佳。

又，也可混摻光阻基礎聚合物之組成比例或分子量分布或分子量相異之2者以上之聚合物。

【0102】

本發明，係以混摻了具有p-1、p-2、q-1、q-2、r作為重複單元、藉由配向於塗佈後之光阻表面可減低來自光阻膜之釋出氣體之發生、且係為了防止橋接缺陷或斑點缺陷之發生並減低LWR而使用的鹼可溶性之添加劑，與具有a1、a2、b1、b2、b3、c、d作為重複單元之藉由酸變得可溶於鹼顯影液的聚合物而得之樹脂為基礎。表面配向之添加劑之混摻比例，係相對於含有酸不安定基之聚合物100質量份為0.1~50質量份，較佳為0.2~30質量份，更佳為0.2~20質量份。表面配向之添加劑之單獨的鹼溶解速率係在0.1~100,000nm/s，較佳係在1~50,000nm/s、更佳係在10~20,000nm/s之範圍。

【0103】

本發明之光阻材料中，為了使本發明之圖案形成方法中使用的化學增幅正型光阻材料發揮機能，也可含有酸產生劑，例如，也可含有對於活性光線或放射線感應而產生酸之化合物(光酸產生劑)。作為光酸產生劑之成分，只要是經高能射線照射會產生酸之化合物皆可。作為理想的光酸產生劑，有銻鹽、銨鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧醯亞胺、脲-O-磺酸鹽型酸

產生劑等。此等，可單獨使用或混合2種以上使用。

酸產生劑之具體例，已記載於日本特開2008-111103號公報之第[0122]段~第[0142]段。又，當使用共聚合了上述重複單元b之高分子化合物作為基礎樹脂時，可省略酸產生劑之摻合。

【0104】

本發明之光阻材料，可更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑、乙炔醇類中任一者以上。

有機溶劑之具體例，可舉例：記載於日本特開2008-111103號公報第[0144]段~第[0145]段之環己酮、甲基-2-正戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁基醚乙酸酯等酯類、 γ -丁內酯等內酯類及其混合溶劑；鹼性化合物，可舉例：記載於第[0146]段~第[0164]段之1級、2級、3級胺化合物，尤其具有羥基、醚基、酯基、內酯環、氰基、磺酸酯基之胺化合物；界面活性劑係記載於第[0165]段~第[0166]段；溶解控制劑係記載於日本特開2008-122932號公報之第[0155]段~第[0178]段；乙炔醇類係記載於第[0179]段~第[0182]段。也可添加記載於日本特開2008-239918號公報之聚合物型淬滅劑(quencher)。此者，藉由配向於塗佈後之光阻表面，可提高圖案化後之光阻之矩形性。聚合物型淬滅劑，也有防止應用了浸潤曝光用之保護膜時之圖案的膜損失或圖案頂部之圓化的效果。

【0105】

又，酸產生劑之摻合量，相對於基礎樹脂100質量份設為0.01~100質量份，尤其以0.1~80質量份為宜，有機溶劑之摻合量，相對於基礎樹脂100質量份為50~10,000質量份，尤其以100~5,000質量份為宜。又，相對於基礎樹脂100質量份，將溶解控制劑之摻合量設為0~50質量份，尤其以0~40質量份為宜，將鹼性化合物之摻合量設為0~100質量份，尤其以0.001~50質量份為宜，將界面活性劑之摻合量設為0~10質量份，尤其以0.0001~5質量份為宜。

【0106】

將本發明之光阻材料，例如包含有機溶劑、與通式(1)表示之高分子添加劑、通式(2)表示之高分子化合物、與酸產生劑、鹼性化合物的化學增幅正型光阻材料，使用於各種積體電路製造時，不特別限定，但可應用公知之微影技術。

【0107】

例如，將本發明之光阻材料，於積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi、SiO₂等)上，利用旋轉塗佈、滾筒式塗佈、流塗、浸塗、噴灑塗佈、刮刀式塗佈(doctor coating)等適當塗佈方法予以塗佈，使塗佈膜厚成爲0.1~2.0 μm 。將其在熱板上於60~150°C預烤10秒~30分鐘，較佳係於80~120°C預烤30秒~20分鐘。其次，以選自於紫外線、遠紫外線、電子束、X光、準分子雷射、 γ 射線、同步加速器放射線、真空紫外線(軟X光)等高能射線之光源，通過指定的遮罩或直接對目標圖案進行曝光。使曝光量成爲約1~200mJ/cm²，尤其爲10~100mJ/cm²，或成爲約0.1~100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，尤其爲0.5~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的方式進行曝光爲理想。其次，在熱板上於60~150°C進行10秒~30分鐘，較佳係於80~120°C進行30秒~20分鐘的曝光後烘烤(PEB)。

【0108】

再者，使用0.1~10質量%，較佳爲2~10質量%，尤其爲2~8質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)、氫氧化四乙基銨(TEAH)、氫氧化四丙基銨(TPAH)、氫氧化四丁基銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，並以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法進行3秒~3分鐘，較佳爲5秒~2分鐘的顯影，藉此已照光之部分會溶解於顯影液，未曝光之部分不溶解，而在基板上形成目標之正型圖案。又，本發明之光阻材料，特別適合於利用高能射線之中的電子束、真空紫外線(軟X光)、X光、 γ 射線、同步加速器放射線進行之微細圖案化。

【0109】

一般而言，比起廣爲使用的TMAH水溶液；加長了烷基鏈之TEAH、TPAH、TBAH更具有減少顯影中之膨潤而防止圖案崩塌之效果。於日本專

利第3429592號公報，已揭示：爲了共聚合如甲基丙烯酸金剛烷酯之具有脂環結構之重複單元、與如甲基丙烯酸三級丁酯之具有酸不安定基之重複單元，且無親水性基而撥水性高的聚合物之顯影，使用了TBAH水溶液之例子。

氫氧化四甲基銨(TMAH)顯影液係以2.38質量%之水溶液最廣爲使用。其相當於0.26N，TEAH、TPAH、TBAH水溶液也係以相同的當量爲宜。成爲0.26N之TEAH、TPAH、TBAH之質量，各爲3.84質量%、5.31質量%、6.78質量%。

以EB、EUV解析之32nm以下之圖案，已發生：線垂落、線彼此黏住、或黏住的線崩塌的現象。於顯影液中膨潤而膨大的線彼此黏住可認爲是其原因。膨潤的線，由於含有顯影液而如海綿般柔軟，故變得容易因沖洗的應力而崩塌。基於此理由，加長了烷基鏈的顯影液有防止膨潤並防止圖案崩塌的效果。

【0110】

也可利用有機溶劑顯影獲得負型之圖案。作爲顯影液，可舉例：選自於2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸2-苯基乙酯中之1種以上。

【0111】

顯影結束時，進行沖洗。作爲沖洗液，較佳係會與顯影液混溶且不溶解光阻膜之溶劑。如此的溶劑，宜使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑。

【0112】

具體而言，碳數6~12之烷，可舉例：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二

甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷等。碳數6~12之烯，可舉例：己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、環庚烯、環辛烯等。碳數6~12之炔，可舉例：己炔、庚炔、辛炔等。碳數3~10之醇，可舉例：正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

碳數8~12之醚化合物，可舉例：選自於二正丁醚、二異丁醚、二-二級丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二-二級戊醚、二-三級戊醚、二正己醚之1種以上之溶劑。

前述溶劑以外，也可使用甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、三級丁基苯、均三甲苯等芳香族系之溶劑。

【實施例】

【0113】

以下，展示實施例及比較例並具體地說明本發明，但本發明不限於此等之記載。

【0114】

(高分子化合物之製備)

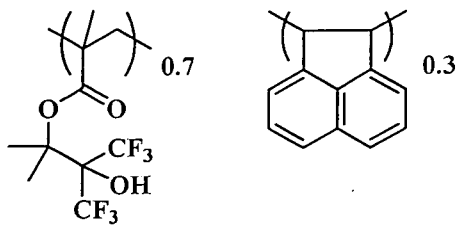
作為添加於光阻材料之高分子化合物(高分子添加劑)，係組合各個單體並於甲乙酮溶劑下進行共聚合反應，於己烷結晶析出，再以己烷反覆洗淨後予以單離，經乾燥而獲得以下所示之組成之高分子化合物。獲得之高分子化合物之組成係以¹H-NMR，分子量及分散度係以凝膠滲透層析進行確認。

【0115】

聚合物1(Polymer 1)

分子量(Mw)=8,300

分散度(Mw/Mn)=1.85



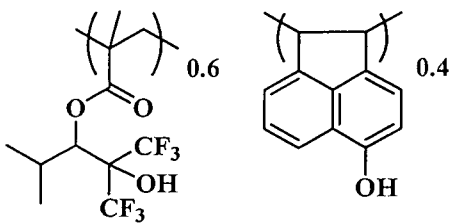
Polymer 1

【0116】

聚合物2(Polymer 2)

分子量(Mw)=8,100

分散度(Mw/Mn)=1.82



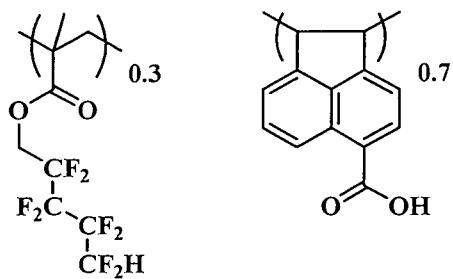
Polymer 2

【0117】

聚合物3(Polymer 3)

分子量(Mw)=7,200

分散度(Mw/Mn)=1.69



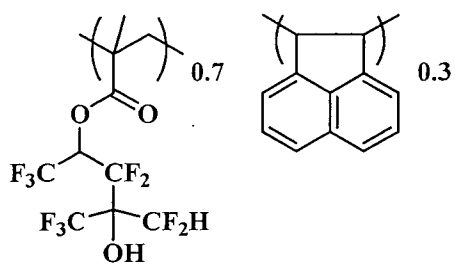
Polymer 3

【0118】

聚合物4(Polymer 4)

分子量(Mw)=8,000

分散度(Mw/Mn)=1.80



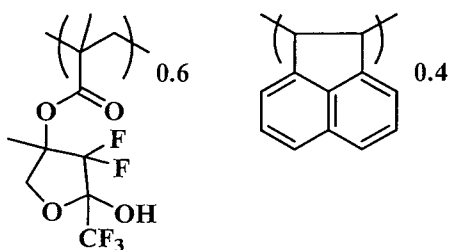
Polymer 4

【0119】

聚合物5(Polymer 5)

分子量(Mw)=8,100

分散度(Mw/Mn)=1.74



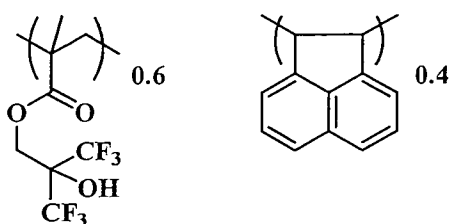
Polymer 5

【0120】

聚合物6(Polymer 6)

分子量(Mw)=9,200

分散度(Mw/Mn)=1.84



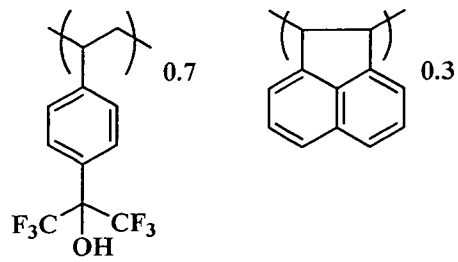
Polymer 6

【0121】

聚合物7(Polymer 7)

分子量(Mw)=6,800

分散度(Mw/Mn)=1.65



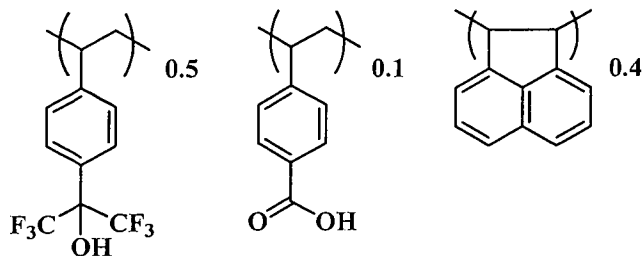
Polymer 7

【0122】

聚合物8(Polymer 8)

分子量(Mw)=6,300

分散度(Mw/Mn)=1.69



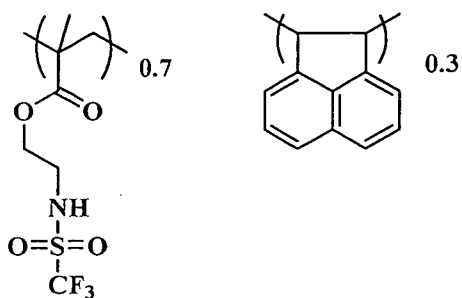
Polymer 8

【0123】

聚合物9(Polymer 9)

分子量(Mw)=6,800

分散度(Mw/Mn)=1.65



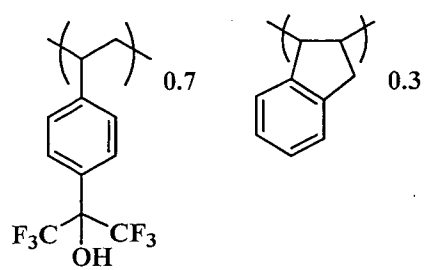
Polymer 9

【0124】

聚合物10(Polymer 10)

分子量(Mw)=6,100

分散度(Mw/Mn)=1.88



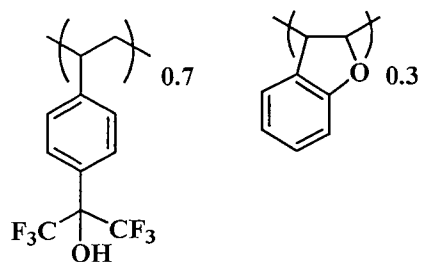
Polymer 10

【0125】

聚合物11(Polymer 11)

分子量(Mw)=6,600

分散度(Mw/Mn)=1.89



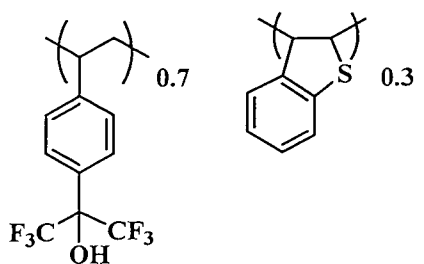
Polymer 11

【0126】

聚合物12(Polymer 12)

分子量(Mw)=6,300

分散度(Mw/Mn)=1.93



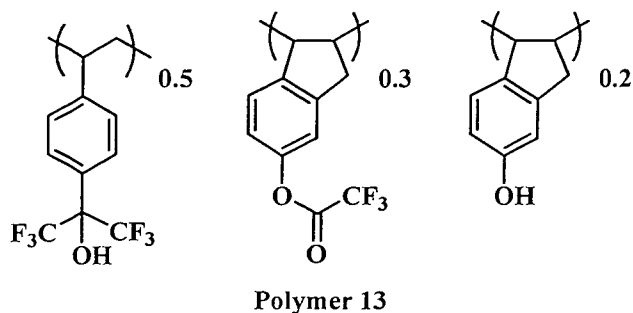
Polymer 12

【0127】

聚合物13(Polymer 13)

分子量(Mw)=6,300

分散度(Mw/Mn)=1.93



【0128】

[實施例及比較例]

(光阻材料之製備)

【EUV曝光圖案形成評價】

將使用以通常之自由基聚合獲得之上述光阻膜表面改質用高分子化合物、下述光阻用聚合物並以表1所示之組成予以溶解而得之溶液，以0.2 μm 尺寸之濾紙過濾而製備正型光阻材料。

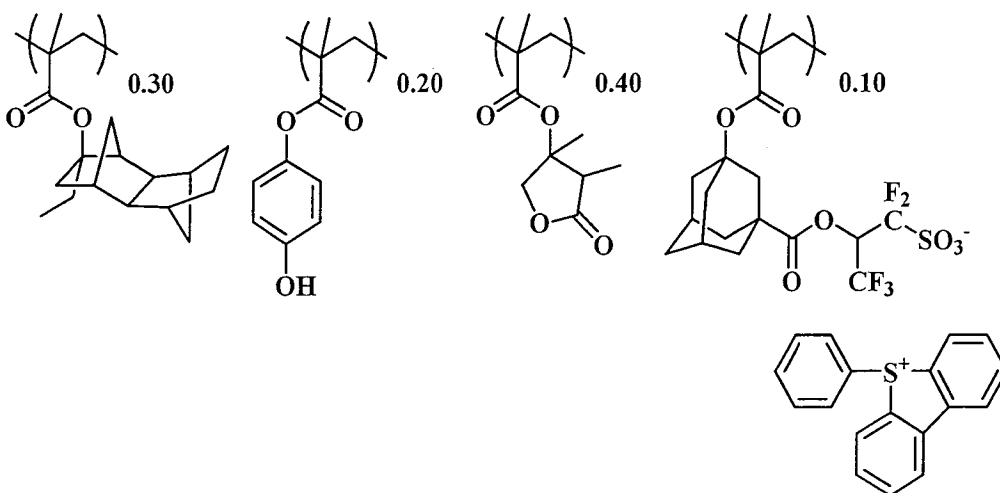
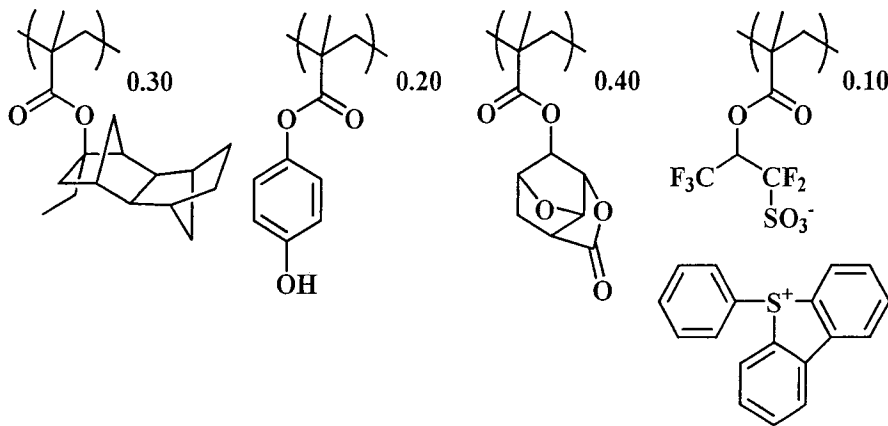
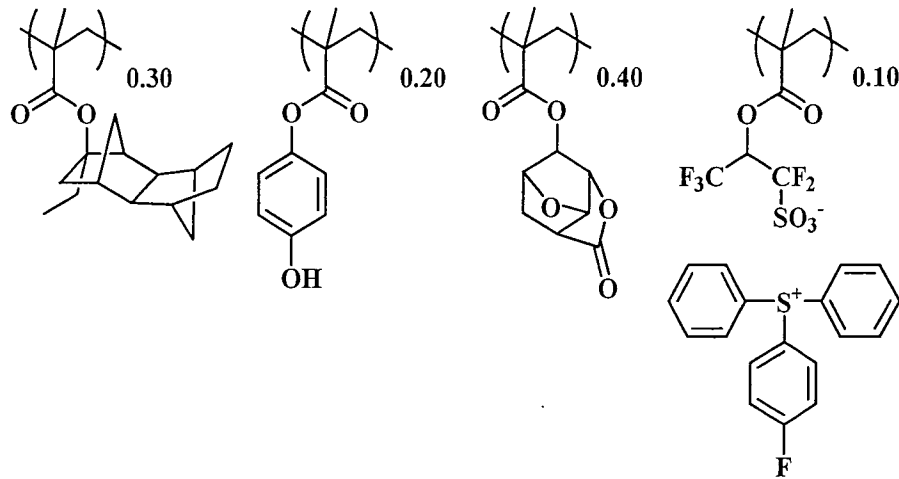
將獲得之正型光阻材料塗佈於以膜厚35nm疊層於直徑4吋之Si基板上之信越化學工業(股)公司製之含矽之SOG膜SHB-A940上，並於熱板上以110 $^{\circ}\text{C}$ 預烤60秒鐘而製作35nm之光阻膜。使用NA0.3、Pseudo PSM實施EUV曝光，以表2記載之溫度條件進行PEB，以0.20當量之氫氧化四丁基銨(TBAH)水溶液顯影30秒鐘，於純水沖洗後旋乾而形成光阻圖案。以SEM測定已形成20nm之線與間距之感度及此時已解析的最小尺寸之極限解析度、與邊緣粗糙度(LWR)。將結果示於表2。

【0129】

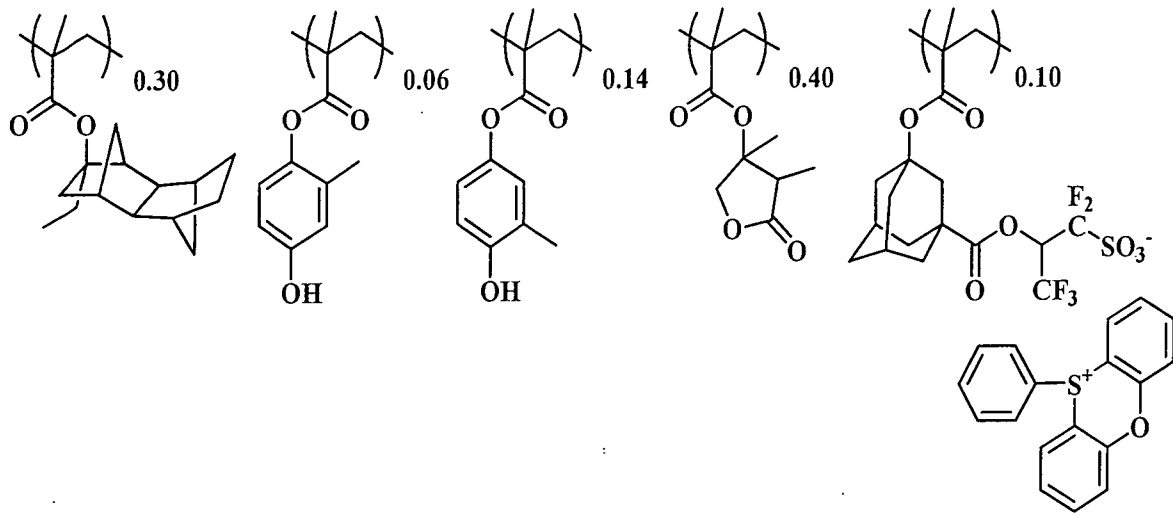
【假想EUV曝光之釋出氣體評價】

將下列光阻材料塗佈於經HMDS處理的12吋晶圓，製作60nm膜厚之光阻膜。使用EUV Technology(股)公司之釋出氣體測定裝置並改變曝光量而進行EB曝光，以表3記載之溫度進行PEB，以2.38質量%之TMAH鹼水之顯影液進行顯影，將膜厚成爲0nm之曝光量定爲E0，以E0之曝光量曝光晶圓整面，並以分光橢圓測厚儀(ellipsometry)測定附著於WitnessPlate之污染膜

(contamination film)厚。將結果示於表3。



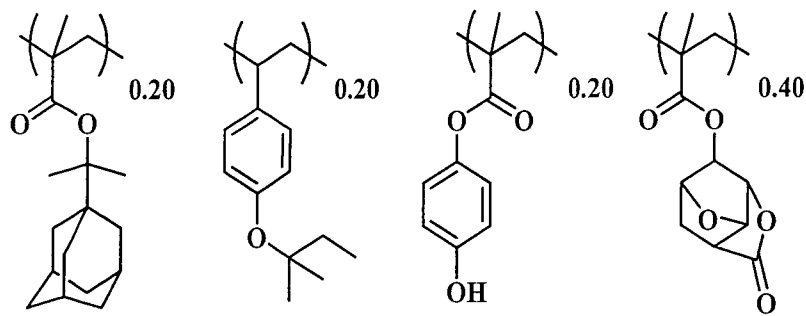
【0130】



光阻聚合物 4

Mw 7,200

Mw/Mn 1.52

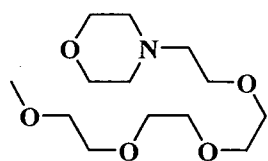


光阻聚合物 5

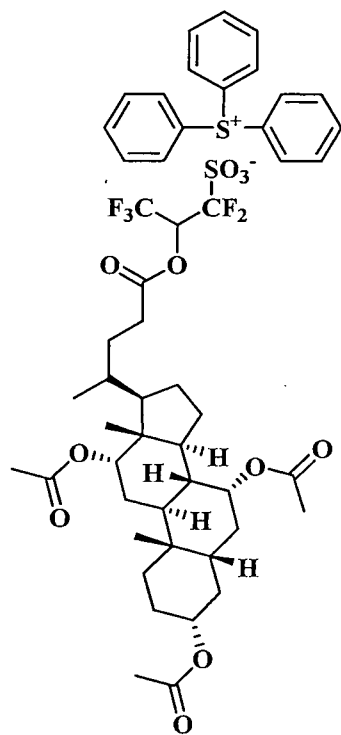
Mw 5,200

Mw/Mn 1.61

【0131】



淬滅劑



PAG 1

【0132】

[表1]

	聚合物 (質量份)	PAG (質量份)	淬滅劑 (質量份)	添加劑 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
光阻材料1	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 1 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料2	光阻聚合物2 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 1 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料3	光阻聚合物3 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 1 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料4	光阻聚合物4 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 1 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料5	光阻聚合物5 (100)	PAG 1 (25)	淬滅劑 (1.123)	Polymer 1 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(4,000) CyH(2,000)
光阻材料6	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 2 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料7	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 3 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料8	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 4 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料9	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 5 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料10	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 6 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料11	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 7 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料12	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 8 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料13	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 9 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料14	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 10 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料15	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 11 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料16	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 12 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
光阻材料17	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	Polymer 13 (5.0)	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)
比較光阻材料1	光阻聚合物1 (100)	—	淬滅劑 (1.123)	—	FC-4430 (0.001)	PGMEA(2,000) PGME(1,000) CyH(3,000)

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

PGME：丙二醇單甲醚

CyH：環己酮

FC-4430：氟系界面活性劑，住友3M(股)公司製

【0133】

[表2]

	PEB溫度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	極限解析度 (nm)	LWR (nm)
光阻材料1	90	15	17	4.0
光阻材料2	85	16	18	4.3
光阻材料3	85	17	17	3.9
光阻材料4	85	17	17	3.8
光阻材料5	85	15	16	5.0
光阻材料6	90	15	17	4.2
光阻材料7	90	15	17	4.3
光阻材料8	90	15	17	4.0
光阻材料9	90	15	17	4.0
光阻材料10	90	15	17	4.0
光阻材料11	90	15	17	4.1
光阻材料12	90	15	17	4.0
光阻材料13	90	15	17	4.1
光阻材料14	90	16	17	4.1
光阻材料15	90	17	17	4.2
光阻材料16	90	15	17	4.3
光阻材料17	90	15	17	4.6
比較光阻材料1	90	15	20	6.0

【0134】

[表3]

	PEB溫度 (°C)	污染膜厚 (nm)
光阻材料1	90	1.0
比較光阻材料1	90	2.5

【符號說明】

無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

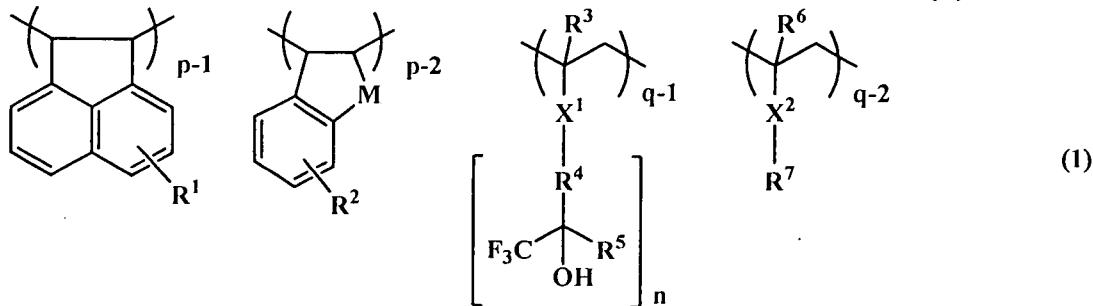
【序列表】(請換頁單獨記載)

無。

申請專利範圍

1. 一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成爲基礎樹脂之高分子化合物，與作爲高分子添加劑之將來自於從茚烯、茚、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物；

該作爲高分子添加劑之高分子化合物係以下列通式(1)表示；

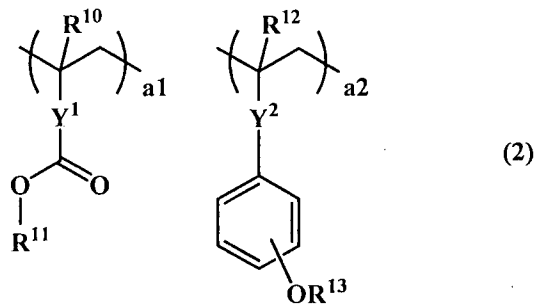


式中， R^1 、 R^2 爲氫原子、碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、醯氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、或-OC(=O)R基，R爲碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基或氟化烷基； R^3 、 R^6 表示氫原子或甲基； X^2 爲單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 爲單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可具有酯基或醚基； n 爲1或2，當 $n=1$ 時， X^1 爲單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -、或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 爲單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基；當 $n=2$ 時， X^1 爲-C(=O)-O- R^9 -或-C(=O)-NH- R^9 -， R^9 係由碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基脫去1個氫原子而得之3價基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基； R^4 爲碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、或該伸烷基與伸苯基鍵結而得之基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基； R^5 爲氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或亦可與 R^4 鍵結而形成環，亦可於環之中具有醚基、經氟取代之伸烷基或三氟甲基； R^7 爲碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，且係經至少1個氟原子取代，也可具有醚基、酯基或磺醯胺基；M爲亞甲基、氧原子或硫原子；係 $0 \leq (p-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (p-2) < 1.0$ 、 $0 < (p-1) + (p-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-2) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) + (q-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-1) + (p-2) + (q-1) + (q-2) \leq 1.0$ 。

2. 如申請專利範圍第1項之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

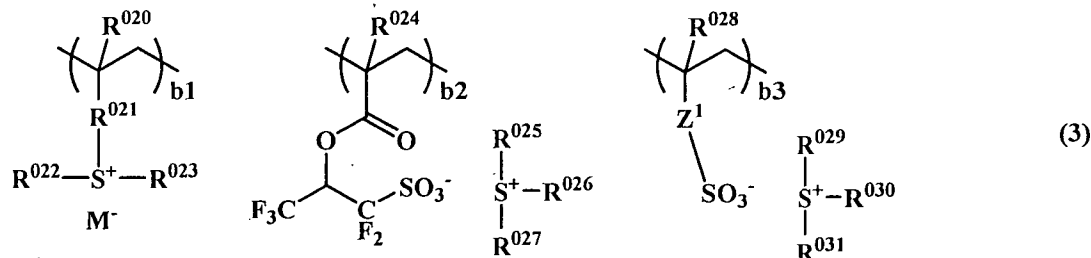
3. 如申請專利範圍第2項之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物係包含：具有酸不安定基之重複單元、及具有羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元。

4. 如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，係包含：選自於羧基及/或酚基之羥基之氫原子經酸不安定基取代的下列通式(2)表示之重複單元a1、a2中的1者以上之重複單元，與具有酚性羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元，且重量平均分子量係在1,000~500,000之範圍；



式中， R^{10} 、 R^{12} 各自獨立而表示氫原子或甲基， R^{11} 、 R^{13} 表示酸不安定基； Y^1 為單鍵、具有酯基、內酯環、伸苯基或伸萘基中任1種或2種以上之碳數1~12之連結基、伸苯基、或伸萘基。 Y^2 為單鍵、酯基、或醯胺基；係 $0 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 之範圍。

5. 如申請專利範圍第4項之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，除了共聚合羧基及/或酚基之羥基之氫原子經酸不安定基取代的上述通式(2)表示之重複單元a1、a2以外，亦共聚合了選自於下列通式(3)表示之銻鹽b1~b3中的1者以上之重複單元，且重量平均分子量係在1,000~500,000之範圍；



式中， R^{020} 、 R^{024} 、 R^{028} 為氫原子或甲基， R^{021} 為單鍵、伸苯基、 $-O-R^{033}-$ 、或 $-C(=O)-Y-R^{033}-$ ； Y 為氧原子或NH， R^{033} 為碳數1~6之直鏈狀、

分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基(-CO-)、酯基(-COO-)、醚基(-O-)或羥基； R^{022} 、 R^{023} 、 R^{025} 、 R^{026} 、 R^{027} 、 R^{029} 、 R^{030} 、 R^{031} 可相同或不同而為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，也可含有羰基、酯基或醚基，或表示碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基或苯硫基； Z^1 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-O-R^{032}-$ 、或 $-C(=O)-Z^2-R^{032}-$ ； Z^2 為氧原子或NH， R^{032} 為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基、酯基、醚基或羥基；M表示非親核性相對離子；係 $0 \leq b1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b3 \leq 0.3$ 、 $0 < b1+b2+b3 \leq 0.3$ 之範圍。

6. 如申請專利範圍第1項之光阻材料，係更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑中任1者以上。

7. 如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中，p-1、p-2、q-1、q-2之比例如下：

$$0 \leq (p-1) \leq 0.4, 0 \leq (p-2) \leq 0.5, 0 < (p-1)+(p-2) \leq 0.5,$$

$$0 \leq (q-1) < 1.0, 0 \leq (q-2) < 1.0, 0.5 \leq (q-1)+(q-2) < 1.0, \text{ 且}$$

$$0.5 < (p-1)+(p-2)+(q-1)+(q-2) \leq 1.0。$$

8. 一種圖案形成方法，其特徵係包含：將如申請專利範圍第1項之光阻材料塗佈於基板上之步驟、加熱處理後以波長3~15nm之範圍之軟X光曝光的步驟、與使用顯影液進行顯影的步驟。

9. 如申請專利範圍第8項之圖案形成方法，其中，p-1、p-2、q-1、q-2之比例如下：

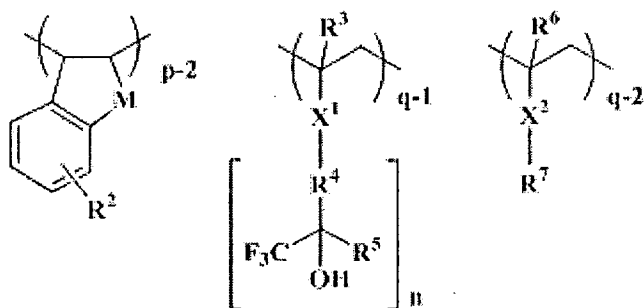
$$0 \leq (p-1) \leq 0.4, 0 \leq (p-2) \leq 0.5, 0 < (p-1)+(p-2) \leq 0.5,$$

$$0 \leq (q-1) < 1.0, 0 \leq (q-2) < 1.0, 0.5 \leq (q-1)+(q-2) < 1.0, \text{ 且}$$

$$0.5 < (p-1)+(p-2)+(q-1)+(q-2) \leq 1.0。$$

10. 一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成為基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑之將來自於從茚、苯并呋喃、苯并噻吩中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物；

該作為高分子添加劑之高分子化合物係以下列通式表示；



式中， R^2 為氫原子、碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、醯氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、或-OC(=O)R基，R為碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基或氟化烷基； R^3 、 R^6 表示氫原子或甲基； X^2 為單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 為單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可具有酯基或醚基； n 為1或2，當 $n=1$ 時， X^1 為單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -、或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 為單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基；當 $n=2$ 時， X^1 為-C(=O)-O- R^9 =或-C(=O)-NH- R^9 =， R^9 係由碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基脫去1個氫原子而得之3價基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基； R^4 為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、或該伸烷基與伸苯基鍵結而得之基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基； R^5 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或亦可與 R^4 鍵結而形成環，亦可於環之中具有醚基、經氟取代之伸烷基或三氟甲基； R^7 為碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，且係經至少1個氟原子取代，也可具有醚基、酯基或磺醯胺基； M 為亞甲基、氧原子或硫原子；係 $0 < (p-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (q-2) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) + (q-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-2) + (q-1) + (q-2) \leq 1.0$ 。

11. 如申請專利範圍第10項之光阻材料，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物係包含：具有酸不安定基之重複單元、及具有羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元。

12. 一種圖案形成方法，其特徵係包含：將如申請專利範圍第10項之光阻材料塗佈於基板上之步驟、加熱處理後以高能射線曝光的步驟、與使用顯影液進行顯影的步驟。

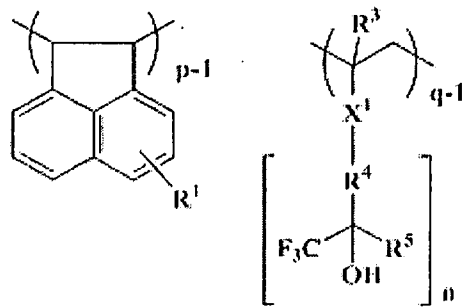
13. 如申請專利範圍第12項之圖案形成方法，其中，該高能射線為波

長248nm之KrF準分子雷射、波長193nm之ArF準分子雷射、電子束、或波長3~15nm之範圍之軟X光。

14. 如申請專利範圍第12項之圖案形成方法，其中，該高能射線為波長3~15nm之範圍之軟X光。

15. 一種光阻材料，其特徵係包含：藉由酸使鹼溶解性提高之成為基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑之將來自於從萘烯中選出之1者以上之單體之重複單元與具有至少1個氟原子之重複單元共聚合而得之高分子化合物；

該作為高分子添加劑之高分子化合物係以下列通式表示；



式中， R^1 為氫原子、碳數1~4之直鏈狀或分支狀之烷基、烷氧基、醯氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、或-OC(=O)R基， R 為碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基或氟化烷基； R^3 表示氫原子或甲基；

n 為1或2，

當 $n=1$ 時， X^1 為單鍵、-O-、-C(=O)-O- R^8 -、或-C(=O)-NH- R^8 -， R^8 為單鍵、或碳數1~4之直鏈狀或分支狀之伸烷基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基；

當 $n=2$ 時， X^1 為-C(=O)-O- R^9 =或-C(=O)-NH- R^9 =， R^9 係由碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基脫去1個氫原子而得之3價基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基；

R^4 為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、或該伸烷基與伸苯基鍵結而得之基，也可經氟原子取代，也可具有酯基或醚基；

R^5 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或亦可與 R^4 鍵結而形成環，亦可於環之中具有醚基、經氟取代之伸烷基或三氟甲基；

係 $0 < (p-1) < 1.0$ 、 $0 < (q-1) < 1.0$ 、 $0.5 \leq (p-1) + (q-1) \leq 1.0$ 。

16. 一種圖案形成方法，其特徵係包含：將如申請專利範圍第15項之光阻材料塗佈於基板上之步驟、加熱處理後以高能射線曝光的步驟、與使用顯影液進行顯影的步驟。

17. 如申請專利範圍第16項之圖案形成方法，其中，該高能射線為波長248nm之KrF準分子雷射、波長193nm之ArF準分子雷射、電子束、或波長3~15nm之範圍之軟X光。

18. 如申請專利範圍第16項之圖案形成方法，其中，該高能射線為波長3~15nm之範圍之軟X光。