



(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 I491992 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：102142347

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 20 日

(51) Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2012/11/21 日本

2012-255157

(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)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

JP H03-87838A

KR 10-2009-0038521A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 86 頁

(54) 名稱

顯影液及利用此之圖案形成方法

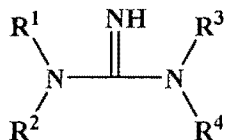
DEVELOPER AND PATTERNING PROCESS

(57) 摘要

一種感光性光阻材料用顯影液，係由含有胍類之 1 種或 2 種以上 0.1~10 質量%的水溶液構成。

藉由使用本發明之顯影液進行顯影，可抑制顯影中之膨潤而抑制圖案崩塌或橋接缺陷發生，並獲得邊緣粗糙度小的圖案。

An aqueous solution containing 0.1-10 wt% of a guanidine is a useful developer for photosensitive resist materials. A resist pattern is formed by applying a chemically amplified positive resist composition onto a substrate to form a coating, baking, exposing the coating to high-energy radiation, and developing the exposed coating in a guanidine-containing aqueous solution.



(1)

# 公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：102142347

※ 申請日：102.11.20

※IPC 分類：

G03F 7/03P (2006.01)

7/32 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

顯影液及利用此之圖案形成方法

DEVELOPER AND PATTERNING PROCESS

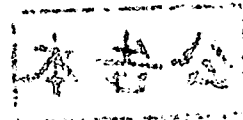
### 【中文】

一種感光性光阻材料用顯影液，係由含有胍類之1種或2種以上0.1~10質量%的水溶液構成。

藉由使用本發明之顯影液進行顯影，可抑制顯影中之膨潤而抑制圖案崩塌或橋接缺陷發生，並獲得邊緣粗糙度小的圖案。

### 【英文】

An aqueous solution containing 0.1-10 wt% of a guanidine is a useful developer for photosensitive resist materials. A resist pattern is formed by applying a chemically amplified positive resist composition onto a substrate to form a coating, baking, exposing the coating to high-energy radiation, and developing the exposed coating in a guanidine-containing aqueous solution.

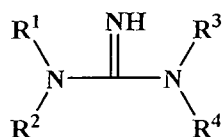


## 【代表圖】

(10.0000) 【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】：



(1)

# 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)

顯影液及利用此之圖案形成方法

DEVELOPER AND PATTERNING PROCESS

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明係關於含有胍類 0.1~10 質量%之水溶液顯影液、及利用此之圖案形成方法

## 【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微影法之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鹼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、SiO<sub>2</sub>)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)的茛共聚合、揭示於日本特開2006-169302號公報(專利文獻2)的茛烯共聚合，不僅顯示碳密度爲高，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爲問題。爲了確保尺寸大小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, 酸擴散之控制亦爲重要。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鎢鹽之酸產生劑。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鎢鹽、鈦鹽。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】**

於 EUV 光微影, 圖案崩塌已成爲嚴重的問題。可認爲係顯影液中之膨潤引起圖案崩塌, 爲了減低於氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中的膨潤已有人探討氫氧化四丁基銨(TBAH)水溶液之顯影液, 但對於 16nm 以後之圖案形成還不足夠, 更進一步的能夠防止顯影液所致之膨潤的顯影液之開發係受到期待。

**【先前技術文獻】**

[專利文獻]

【0011】

- [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】

【0012】

本發明係鑑於如此問題點而成者，目的在於提供：以使用胍類之水溶液的顯影液進行顯影，藉此可防止顯影後之圖案崩塌或圖案間相連接的橋接缺陷(bridge defect)發生、並可獲得邊緣粗糙度小的光阻圖案的顯影液；及使用此之圖案形成方法。

【解決課題之手段】

【0013】

本發明，為解決上述課題，提案：用於將鹼溶解性會藉由酸而提升的成爲基礎樹脂的高分子化合物作爲基礎樹脂的化學增幅正型光阻材料之顯影之下述顯影液；及使用此之圖案形成方法。

【0014】

〔1〕

一種感光性光阻材料用顯影液，係由含有胍類之1種或2種以上0.1~10質量%的水溶液構成。

〔2〕

如〔1〕之顯影液，其中，該胍類係以下列通式(1)表示。



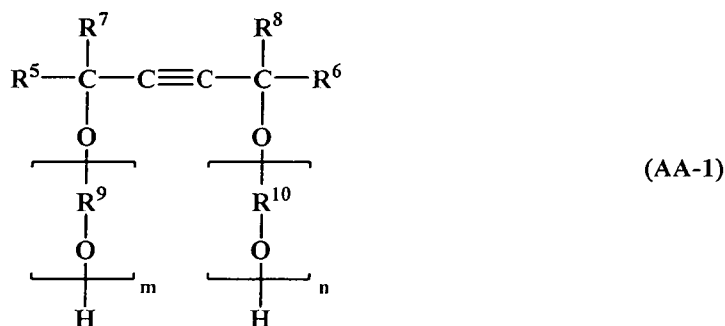
(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 為氫原子、碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、或經取代或未經取代之苯基。)

[3]

如〔1〕之顯影液，其中，該胍類為1,1,3,3-四甲基胍。

[4]

如〔1〕~〔3〕中任一項之顯影液，其中，除了含有胍類0.1~10質量%之水溶液以外，亦含有下列通式(AA-1)表示之乙炔醇0.0001~5質量%。



(式中， $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 彼此可相同或不同而表示碳數1~20之烷基， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 彼此可相同或不同而表示碳數1~10之伸烷基， $m$ 及 $n$ 各為滿足 $m+n=0 \sim 60$ 的整數。)

[5]

一種圖案形成方法，其特徵為：感光性光阻材料為鹼溶解速率會藉由酸而提升的化學增幅正型光阻材料，並將此以如〔1〕~〔4〕中任一項之含有胍類之水溶液進行顯影。

[6]

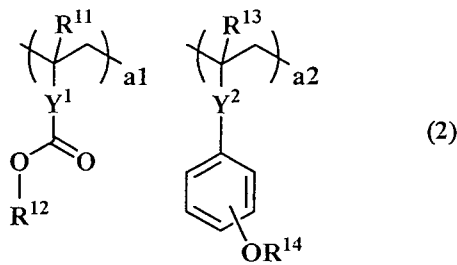
如〔5〕之圖案形成方法，其中，作為該化學增幅正型光阻材料之基礎樹脂之高分子化合物，包含具有酸不安定基之重複單元、及具有羥基及/或內酯環之密合性基之重複單元。

[7]

如〔6〕之圖案形成方法，其中，作為該化學增幅正型光阻材料之基礎樹脂之高分子化合物中，含有酸不安定基之重複單元係選自於羧基及/或酚基之羥基之氫原子為酸不安定基所取代之下列通式(2)表示之重複單元 $a_1$ 、 $a_2$ 的1種以上之重複單元，高分子化合物之重量平均分子量為1,000~500,000



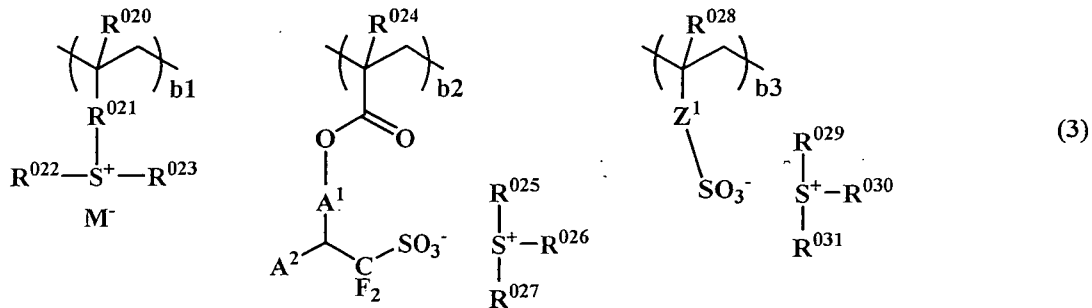
之範圍。



(式中， $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 各自獨立而表示氫原子或甲基， $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 表示酸不安定基。 $Y^1$ 為單鍵、含有酯基、內酯環、伸苯基或伸萘基中的任1種或2種以上的碳數1~12的2價連結基、伸苯基、或伸萘基。 $Y^2$ 為單鍵、酯基、或醯胺基。係 $0 \leq a_1 \leq 0.9$ ， $0 \leq a_2 \leq 0.9$ ， $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 之範圍。)

[ 8 ]

如〔7〕之圖案形成方法，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，具有羧基及/或酚基之羥基之氫原子為酸不安定基所取代之上述通式(2)表示之重複單元 $a_1$ 或 $a_2$ ，此外亦具有選自於下列通式(3)表示之銻鹽 $b_1 \sim b_3$ 的1種以上的重複單元，重量平均分子量為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。 $A^1$ 為單鍵、 $-A^0-C(=O)-O-$ 、 $-A^0-O-$ 或 $-A^0-O-C(=O)-$ ， $A^0$ 為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可含有羰基、酯基或醚基。 $A^2$ 為氫原子或 $CF_3$ 基或羰基。 $Z^1$ 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、伸苯基、經氟化的伸苯基、以三氟甲基取代的伸苯基、或伸烯基，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 $0 \leq b_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_3 \leq 0.3$ 、 $0 < b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3$ 之範圍。)

[9]

如〔5〕~〔8〕中任一項之圖案形成方法，其中，更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑中的任1者以上。

[10]

如〔5〕~〔9〕中任一項之圖案形成方法，其包含：將化學增幅正型光阻材料塗佈於基板上之步驟；與加熱處理後以高能射線曝光之步驟；與使用如〔1〕~〔4〕中任一項之顯影液而進行顯影之步驟。

[11]

如〔10〕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】**

**【0015】**

藉由使用本發明之顯影液進行顯影，可抑制顯影中之膨潤而抑制圖案崩塌或橋接缺陷發生，並獲得邊緣粗糙度小的圖案。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

**【0016】**

以下，就本發明之實施形態進行說明，但本發明不限於該等。

本案發明人提案：藉由對於含有鹼溶解性會藉由酸而提升的基礎聚合物的正型光阻材料應用含有胍類之1種或2種以上0.1~10質量%之水溶液顯影液而能抑制圖案崩塌或橋接缺陷發生的顯影液；及利用此之圖案形成方法。

**【0017】**

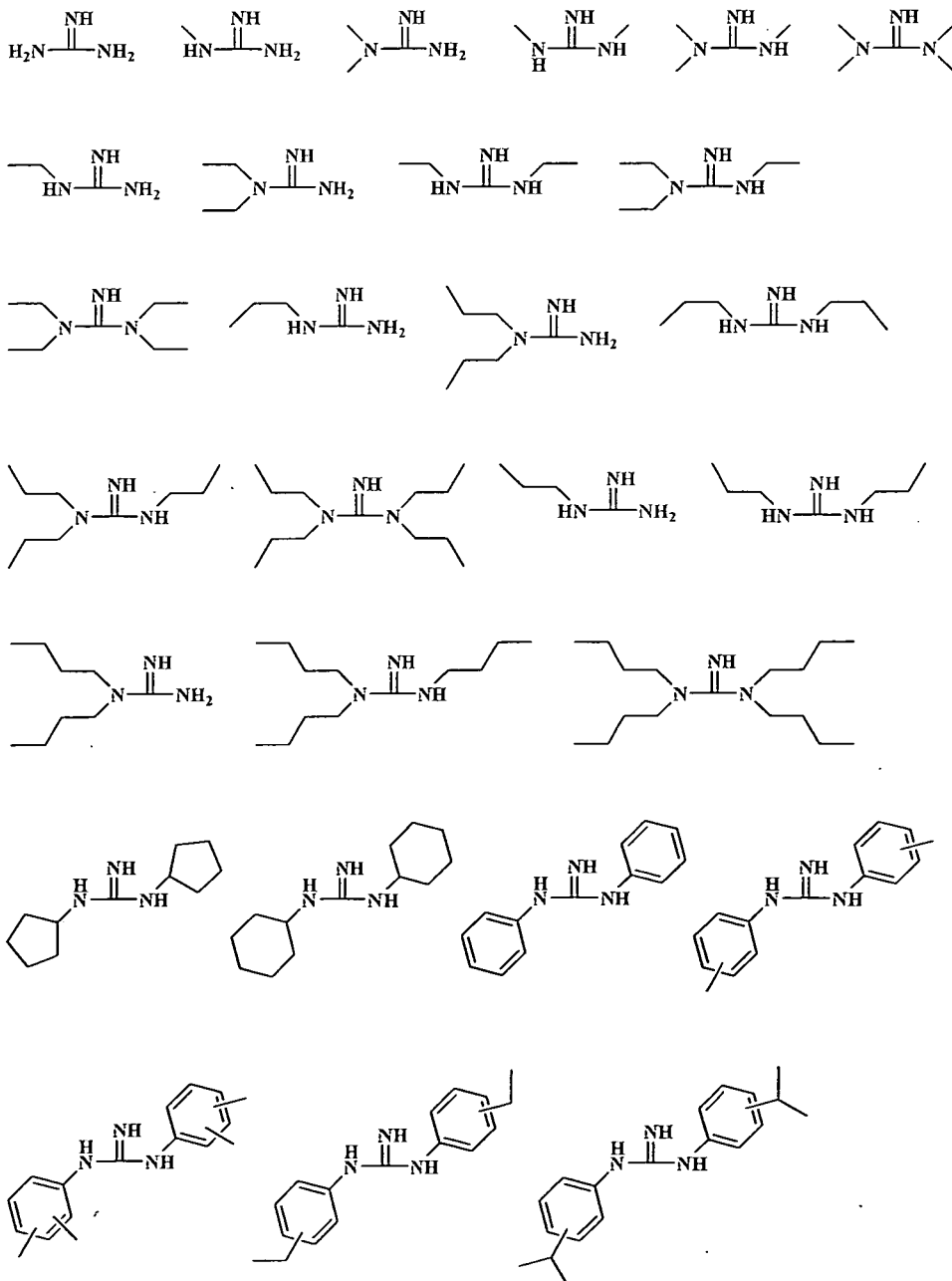
即，本發明，尤其對於將鹼溶解性會藉由酸而提升的成爲基礎樹脂之高分子化合物作爲基礎樹脂的化學增幅正型光阻材料，應用含有下列通式(1)表示之胍類之1種或2種以上0.1~10質量%的水溶液顯影液。



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 爲氫原子；碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基；或經取代、較佳係經烷基取代或未經取代之苯基。)

### 【0018】

上述通式(1)表示之胍類，具體而言可例示於下。



## 【0019】

該等之中，最佳可使用1,1,3,3-四甲基胍。

## 【0020】

於此，利用鹼水之顯影液一般係使用氫氧化四甲基銨(TMAH)。以前氫氧化鉀也曾被使用，但已明瞭鹼金屬對於裝置運作會給予不良的影響，而使用氫氧化4級銨鹽。4級銨鹽，除了前述TMAH以外，尚可舉例：氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化三丁基甲基銨、氫氧化三甲基羥基乙基銨(以下稱為膽鹼)、氫氧化四乙醇銨、氫氧化甲基三乙醇銨等。

## 【0021】

氫氧化4級銨鹽展現強鹼性。胍化合物亦展現與此同等之鹼性，藉此可提高光阻膜之溶解對比度。氫氧化4級銨鹽藉由與利用脫保護而產生的羧基進行鹽交換而溶解於顯影液。胍化合物並無與羧基間的鹽交換而溶解於顯影液。這是胍化合物之顯影液溶解速率快的原因。再者，胍顯影液具有如使用TMAH顯影液的情況一般顯影中之膨潤量少的特徵。藉此可抑制顯影後之圖案崩塌或橋接缺陷發生，並提高極限解析度。

3級烷基胺類亦展現強鹼性。然而，使用該等之水溶液顯影液時曝光部之溶解速率慢，無法形成圖案。

## 【0022】

正型光阻材料用之基礎樹脂，雖使用將羧基或酚基之羥基之氫原子以酸不安定基取代的聚合物，但尤其當使用羧基之氫原子為酸不安定基所取代的樹脂並以TMAH顯影液進行顯影時，會發生顯影液中之膨潤，光阻圖案會膨脹而與相鄰圖案黏在一起而產生顯影後之圖案崩塌、橋接缺陷發生之問題。

## 【0023】

若使用本發明之含有胍類之水溶液顯影液，可藉由減低顯影液中之膨潤而抑制圖案崩塌或橋接缺陷。胍類之水溶液中之比例，為0.1~10質量%，較佳為0.5~8質量%，更佳為1.0~6質量%。

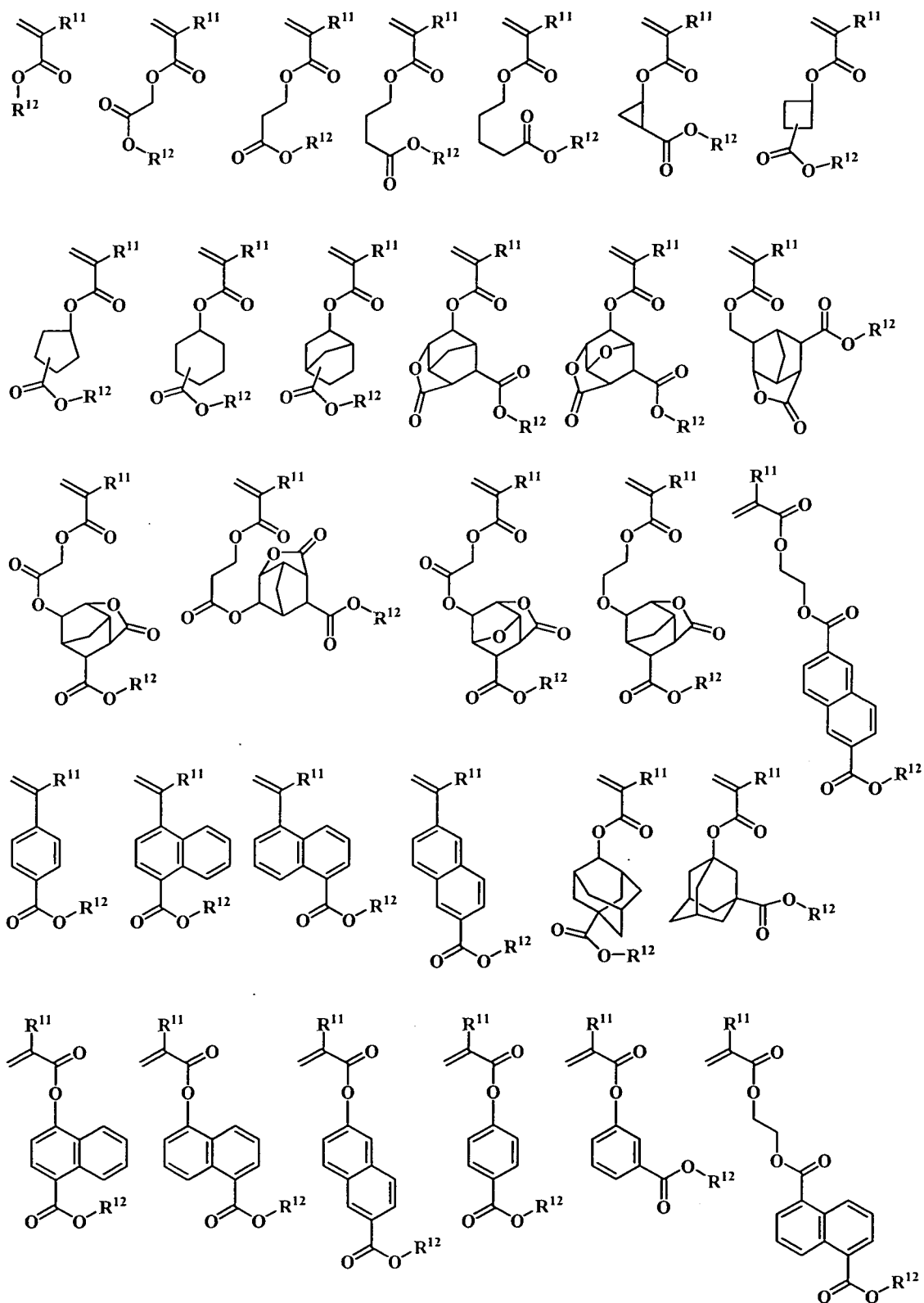
## 【0024】

除了本發明之含有胍類之水溶液以外，亦可含有下列通式(AA-1)表示



本發明之該高分子化合物所含之重複單元中，上述通式(2)中的重複單元a1表示之具有酸不安定基的重複單元，係將羧基、尤其(甲基)丙烯酸酯之羥基之氫原子取代而成者，爲了獲得此重複單元而使用的單體，具體而言，可例示於下。

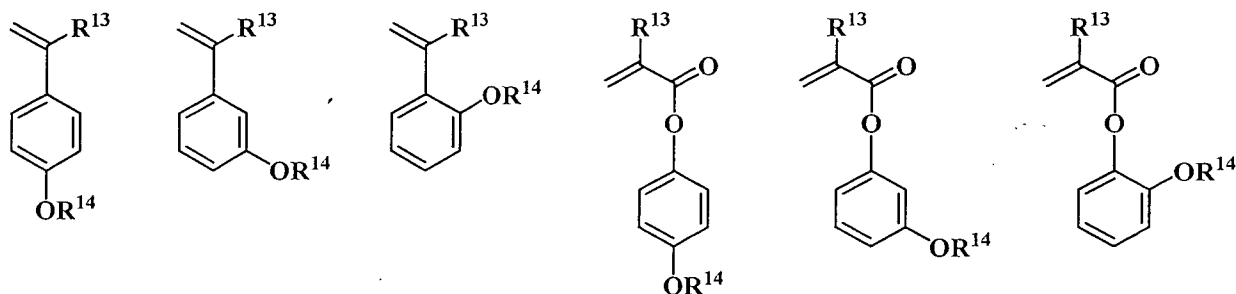
## 【0028】



(式中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基， $R^{12}$ 表示酸不安定基。)

【0029】

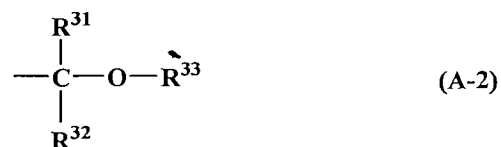
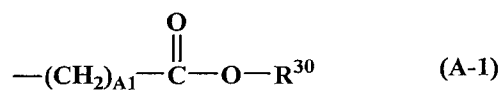
上述通式(2)中的重複單元a2表示之具有酸不安定基的重複單元，係將酚性羥基、較佳為羥基苯乙烯、羥基苯基(甲基)丙烯酸酯之羥基之氫原子取代而成者，為了獲得此重複單元而使用的單體，具體而言，可例示於下。



(式中， $R^{13}$ 表示氫原子或甲基， $R^{14}$ 表示酸不安定基。)

【0030】

$R^{12}$ 、 $R^{14}$ 表示之酸不安定基可有多種選擇，可為相同或不同，尤其可舉例以下列通式(A-1)~(A-3)取代之基所表示者。



【0031】

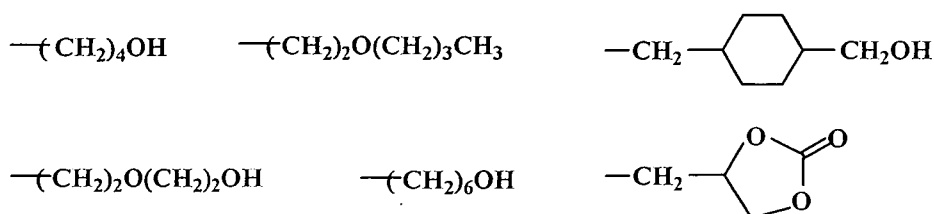
式(A-1)中， $R^{30}$ 表示碳數4~20，較佳為4~15之3級烷基，各烷基各為碳數1~6之三烷基矽基、碳數4~20之側氧基烷基或式(A-3)表示之基；3級烷基，具體而言，可舉例：三級丁基、三級戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等；三烷基矽基，具體而言，可舉例：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-三級丁基矽基等；側氧基烷基，具體而言，

可舉例: 3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基哌烷-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。

【0032】

式(A-2)中， $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 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。 $R^{33}$ 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。

【0033】



【0034】

$R^{31}$ 與 $R^{32}$ 、 $R^{31}$ 與 $R^{33}$ 、 $R^{32}$ 與 $R^{33}$ 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 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 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。

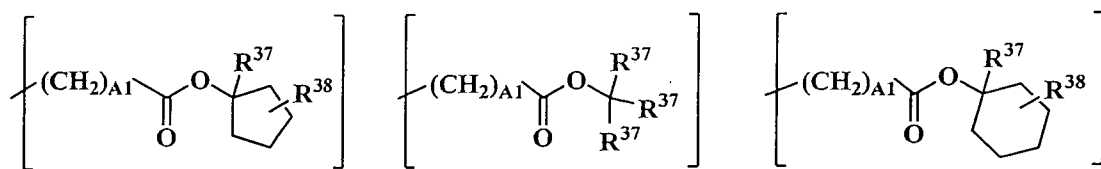
【0035】

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。

【0036】

再者，也可舉例下式(A-1)-1~(A-1)-10表示之取代基。

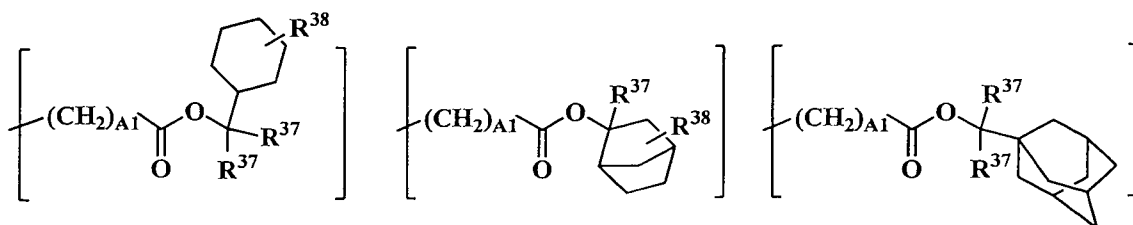




(A-1)-1

(A-1)-2

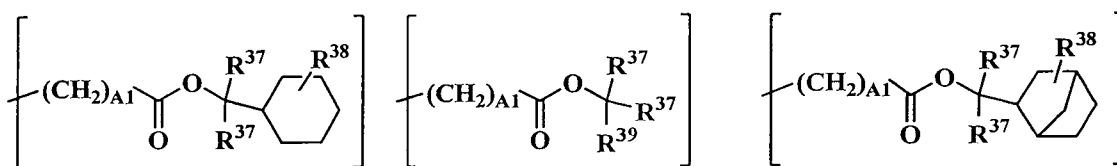
(A-1)-3



(A-1)-4

(A-1)-5

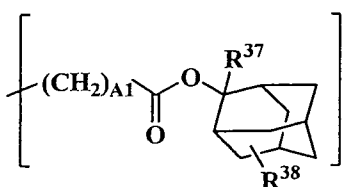
(A-1)-6



(A-1)-7

(A-1)-8

(A-1)-9



(A-1)-10

**【0037】**

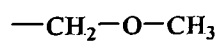
於此， $R^{37}$ 彼此可相同或不同而為碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、或碳數6~20之芳基， $R^{38}$ 為氫原子、或碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。

又， $R^{39}$ 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。

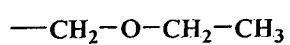
A1如同上述。

**【0038】**

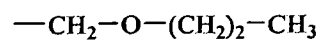
上式(A-2)表示之酸不安定基當中，直鏈狀或分支狀者，可例示下式(A-2)-1~(A-2)-69者。



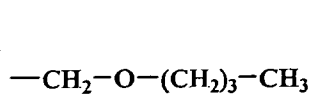
(A-2)-1



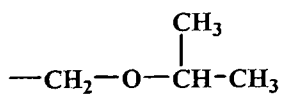
(A-2)-2



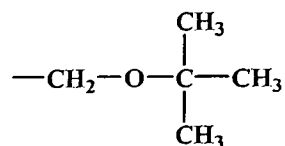
(A-2)-3



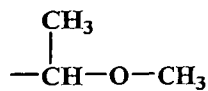
(A-2)-4



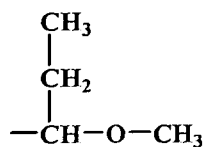
(A-2)-5



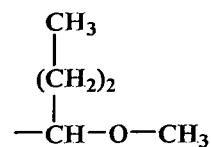
(A-2)-6



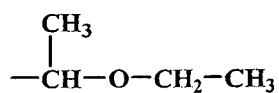
(A-2)-7



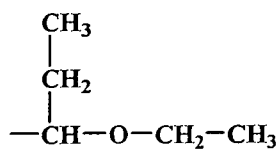
(A-2)-8



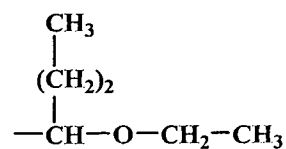
(A-2)-9



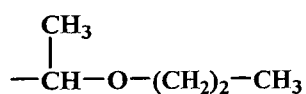
(A-2)-10



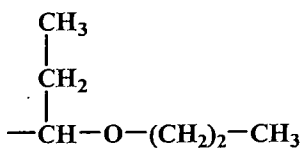
(A-2)-11



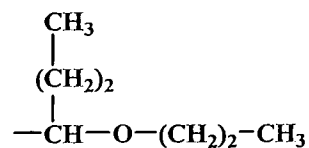
(A-2)-12



(A-2)-13

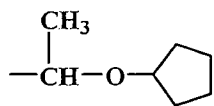


(A-2)-14

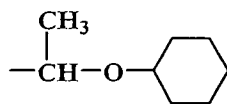


(A-2)-15

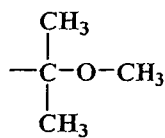
【0039】



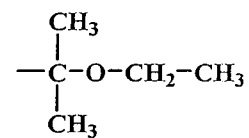
(A-2)-16



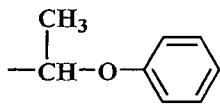
(A-2)-17



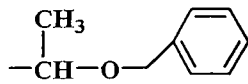
(A-2)-18



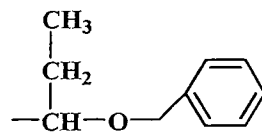
(A-2)-19



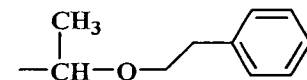
(A-2)-20



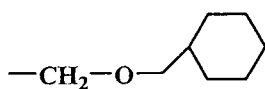
(A-2)-21



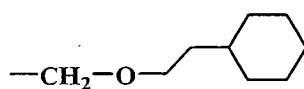
(A-2)-22



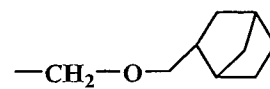
(A-2)-23



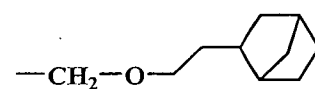
(A-2)-24



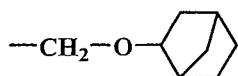
(A-2)-25



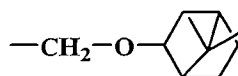
(A-2)-26



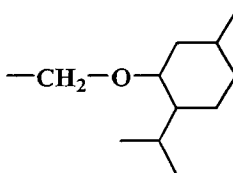
(A-2)-27



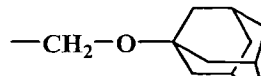
(A-2)-28



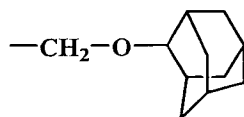
(A-2)-29



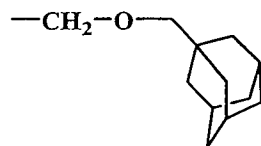
(A-2)-30



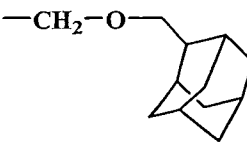
(A-2)-31



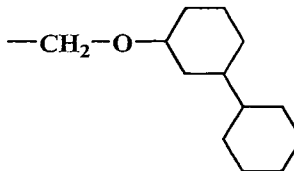
(A-2)-32



(A-2)-33

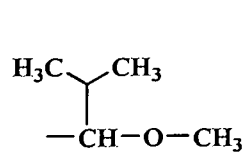


(A-2)-34

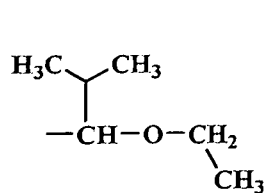


(A-2)-35

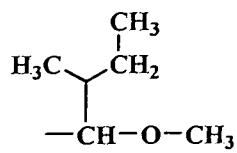
【0040】



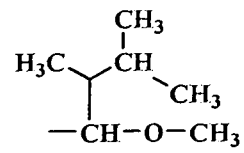
(A-2)-36



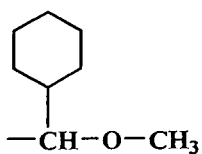
(A-2)-37



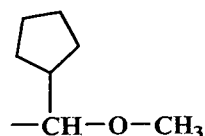
(A-2)-38



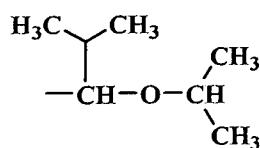
(A-2)-39



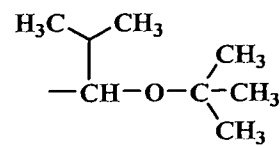
(A-2)-40



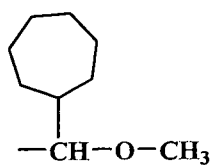
(A-2)-41



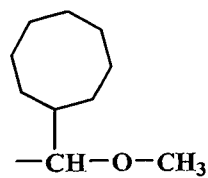
(A-2)-42



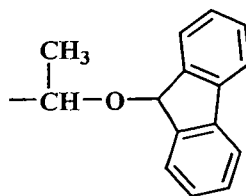
(A-2)-43



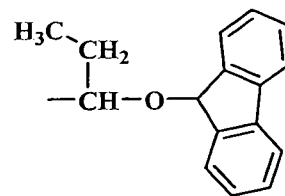
(A-2)-44



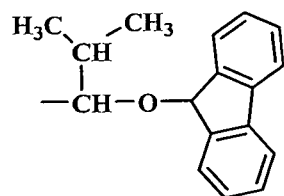
(A-2)-45



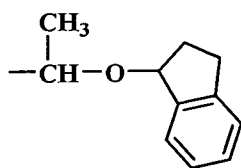
(A-2)-46



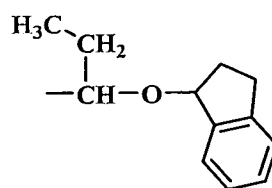
(A-2)-47



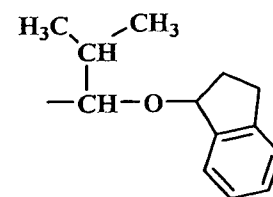
(A-2)-48



(A-2)-49

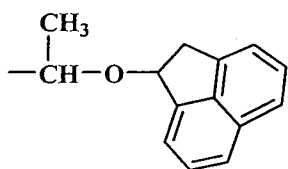


(A-2)-50

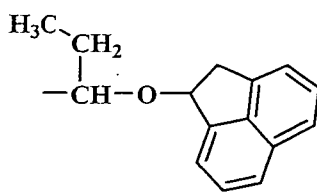


(A-2)-51

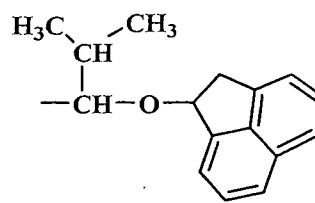
【0041】



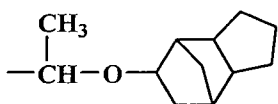
(A-2)-52



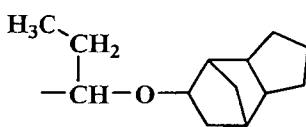
(A-2)-53



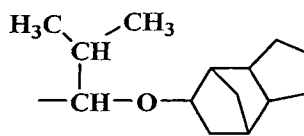
(A-2)-54



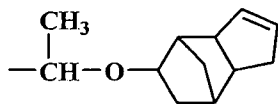
(A-2)-55



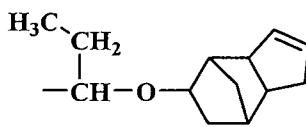
(A-2)-56



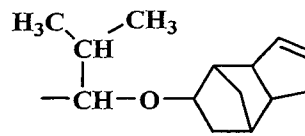
(A-2)-57



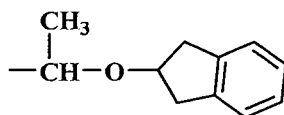
(A-2)-58



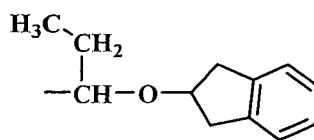
(A-2)-59



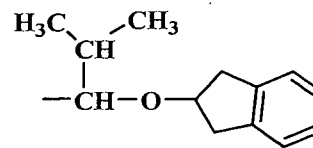
(A-2)-60



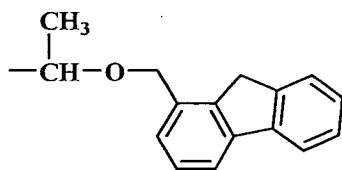
(A-2)-61



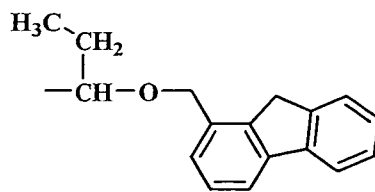
(A-2)-62



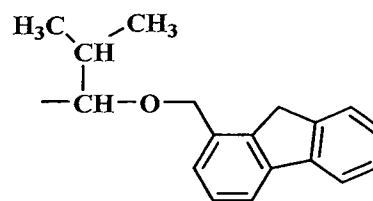
(A-2)-63



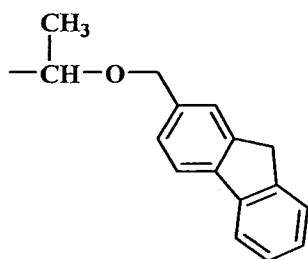
(A-2)-64



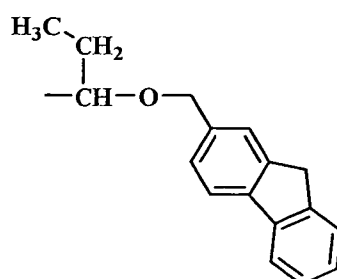
(A-2)-65



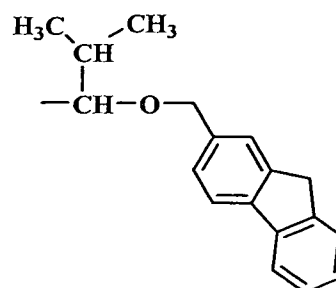
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



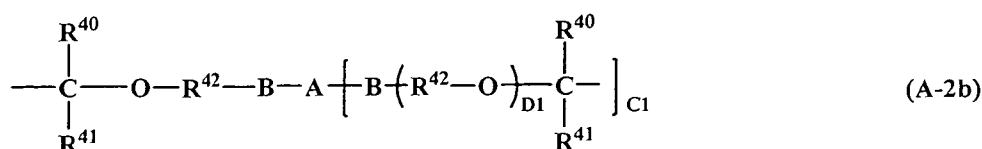
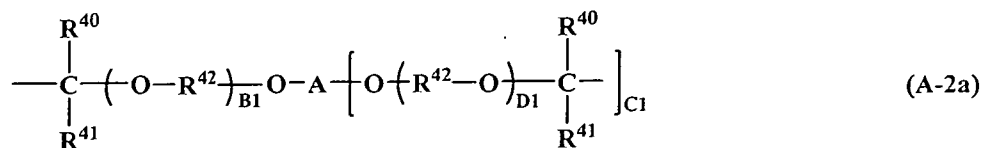
(A-2)-69

## 【0042】

上式(A-2)表示之酸不安定基當中，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。

## 【0043】

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。



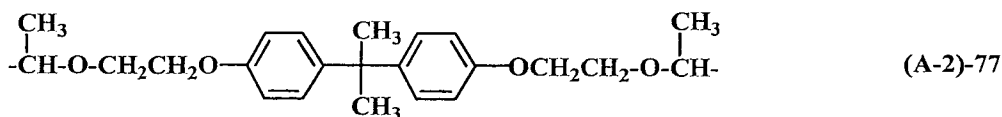
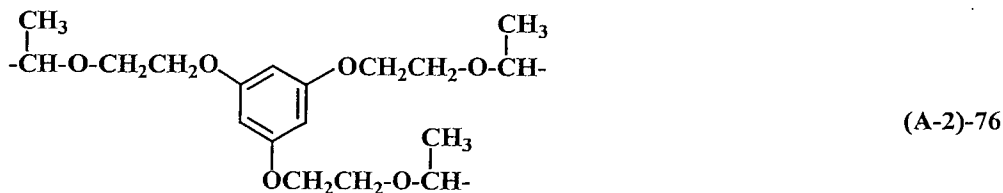
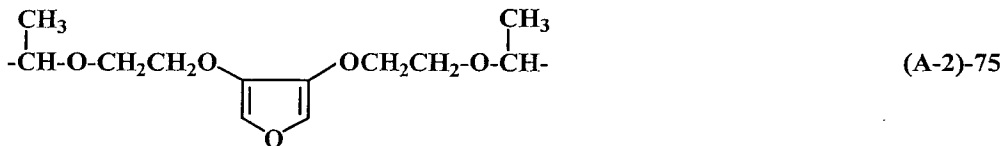
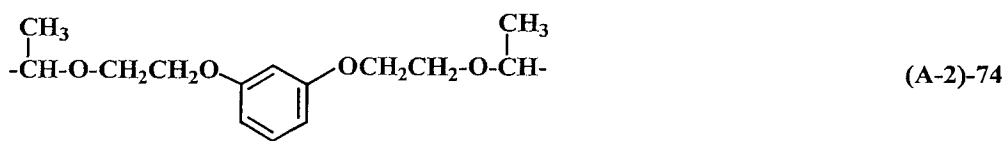
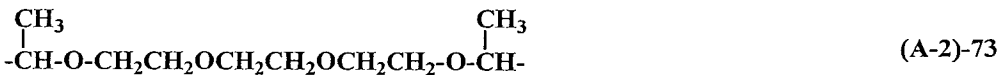
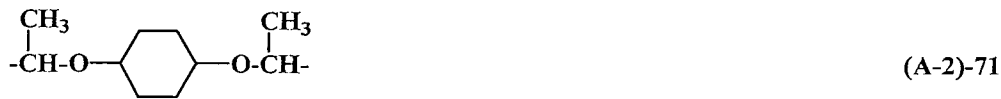
## 【0044】

式中， $\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 表示氫原子或碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。或， $\text{R}^{40}$ 與 $\text{R}^{41}$ 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 $\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 表示碳數1~8之直鏈狀或分支狀之伸烷基。 $\text{R}^{42}$ 為碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基， $\text{B1}$ 、 $\text{D1}$ 為0或1~10，較佳為0或1~5之整數， $\text{C1}$ 為1~7之整數。 $\text{A}$ 表示 $(\text{C1}+1)$ 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。 $\text{B}$ 表示 $\text{-CO-O-}$ 、 $\text{-NHCO-O-}$ 或 $\text{-NHCONH-}$ 。

於該情形，較佳為： $\text{A}$ 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， $\text{C1}$ 較佳為1~3之整數。

## 【0045】

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)-70~(A-2)-77者。



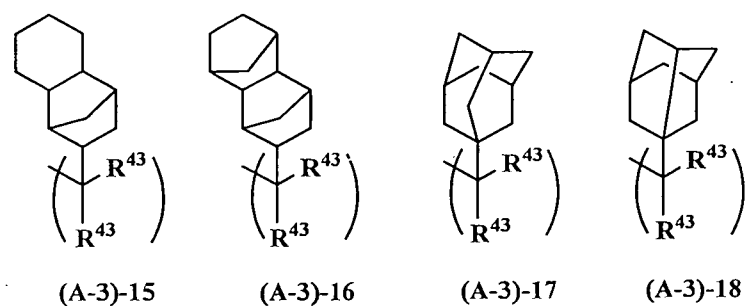
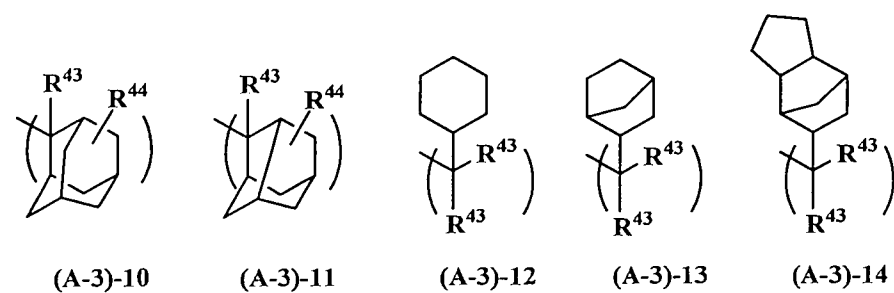
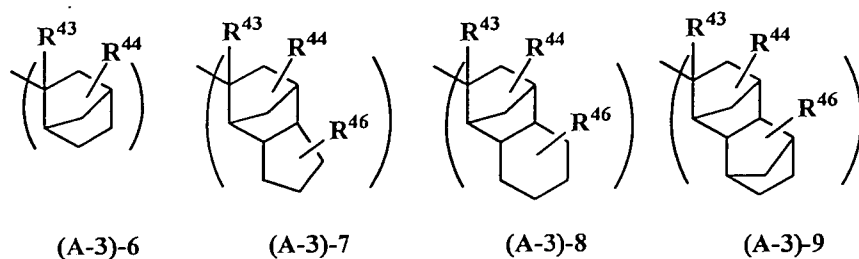
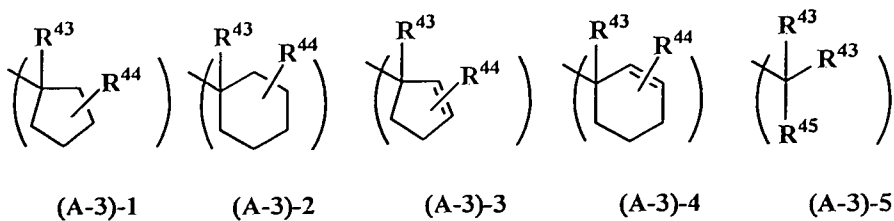
#### 【0046】

其次，上式(A-3)中， $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 為碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數2~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烯基、碳數6~20之芳基等1價烴基，也可含有氧、硫、氮、氟等雜原子， $R^{34}$ 與 $R^{35}$ 、 $R^{34}$ 與 $R^{36}$ 、 $R^{35}$ 與 $R^{36}$ 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20之脂環。

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。

#### 【0047】

又，3級烷基，具體可舉例表示於下之式(A-3)-1~(A-3)-18。



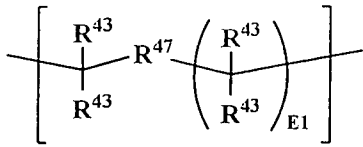
## 【0048】

式(A-3)-1~(A-3)-18中， $R^{43}$ 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之苯基等芳基。 $R^{44}$ 、 $R^{46}$ 表示氫原子、或碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。 $R^{45}$ 表示碳數6~20之苯基等芳基。

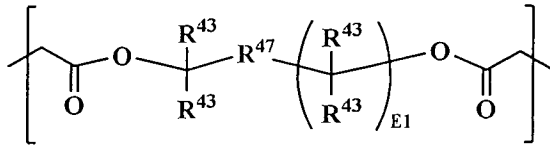
## 【0049】

再者，如下式(A-3)-19、(A-3)-20所示，也可含有為2價以上之伸烷基、伸芳基的 $R^{47}$ ，而使聚合物之分子內或分子間交聯。





(A-3)-19



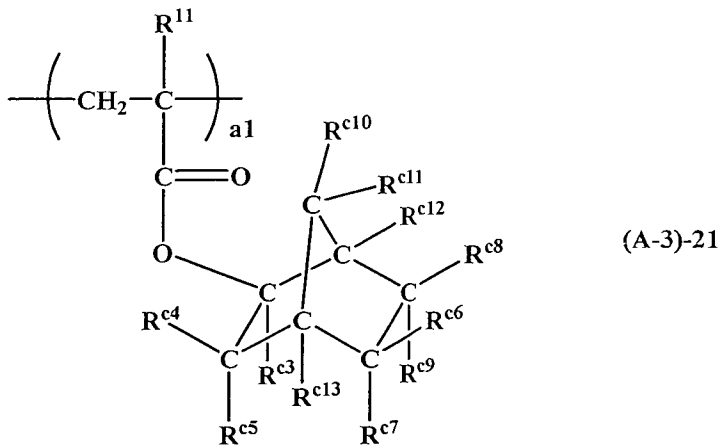
(A-3)-20

## 【0050】

上式(A-3)-19、(A-3)-20中， $R^{43}$ 與前述相同， $R^{47}$ 表示碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、或伸苯基等伸芳基，也可含有氧原子或硫原子、氮原子等雜原子。E1為1~3之整數。

## 【0051】

尤其，(A-3)之酸不安定基，較佳可舉例下式(A-3)-21表示之具外向體(exo form)結構之(甲基)丙烯酸酯的重複單元作為重複單元a1。



(A-3)-21

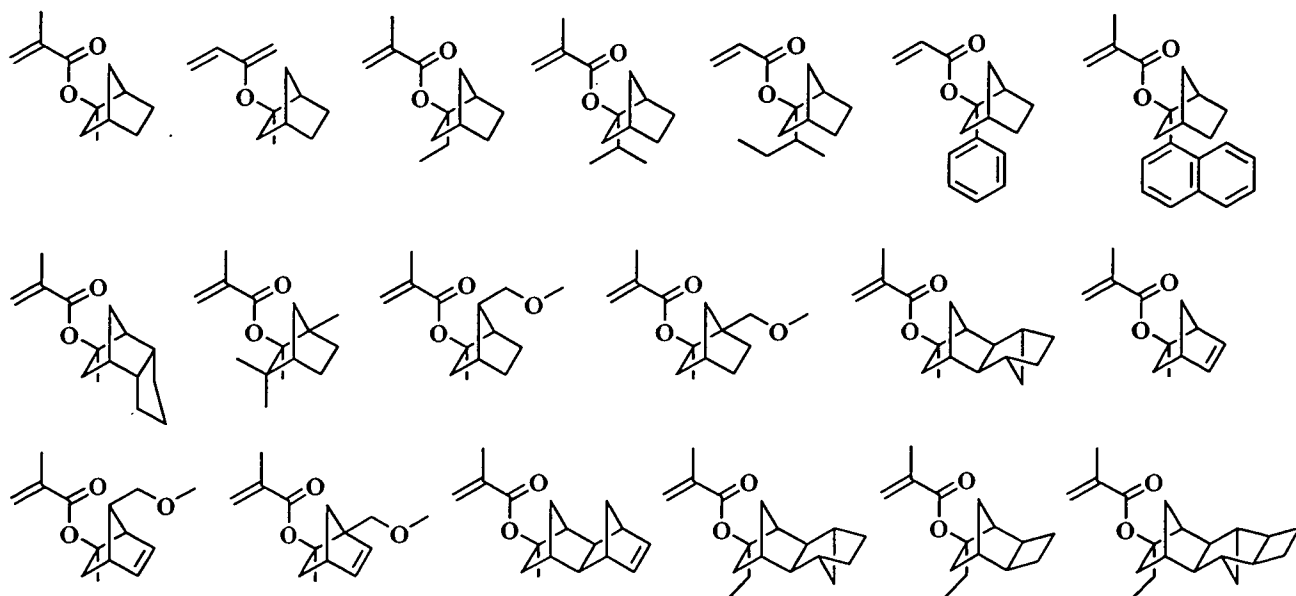
(式中， $R^{11}$ 、a1係同前述， $R^{c3}$ 表示碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數6~20之也可經取代之芳基。 $R^{c4}$ ~ $R^{c9}$ 及 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$ 各自獨立而表示氫原子或碳數1~15之也可含雜原子之1價烴基， $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 表示氫原子或碳數1~15之也可含有雜原子之1價烴基。 $R^{c4}$ 與 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 與 $R^{c8}$ 、 $R^{c6}$ 與 $R^{c9}$ 、 $R^{c7}$ 與 $R^{c9}$ 、 $R^{c7}$ 與 $R^{c13}$ 、 $R^{c8}$ 與 $R^{c12}$ 、 $R^{c10}$ 與 $R^{c11}$ 或 $R^{c11}$ 與 $R^{c12}$ 也可彼此形成環，於該情形，參與環形成之基表示碳數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。)

## 【0052】

於此，為了獲得表示於式(A-3)-21之具有外向結構之重複單元而使用的

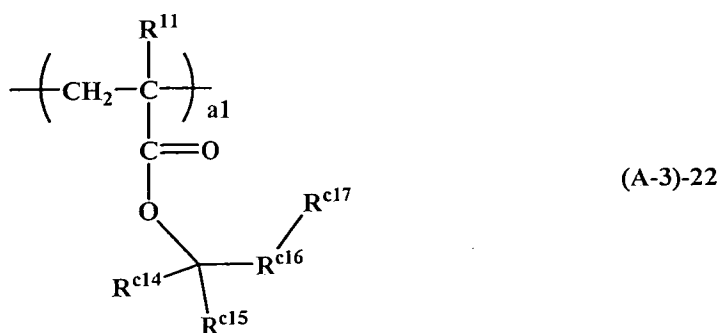
酯體之單體，已揭示於日本特開2000-327633號公報。具體而言，可舉例於下，但不限於該等。

## 【0053】



## 【0054】

其次，表示於式(A-3)之酸不安定基，以重複單元a1而言，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。



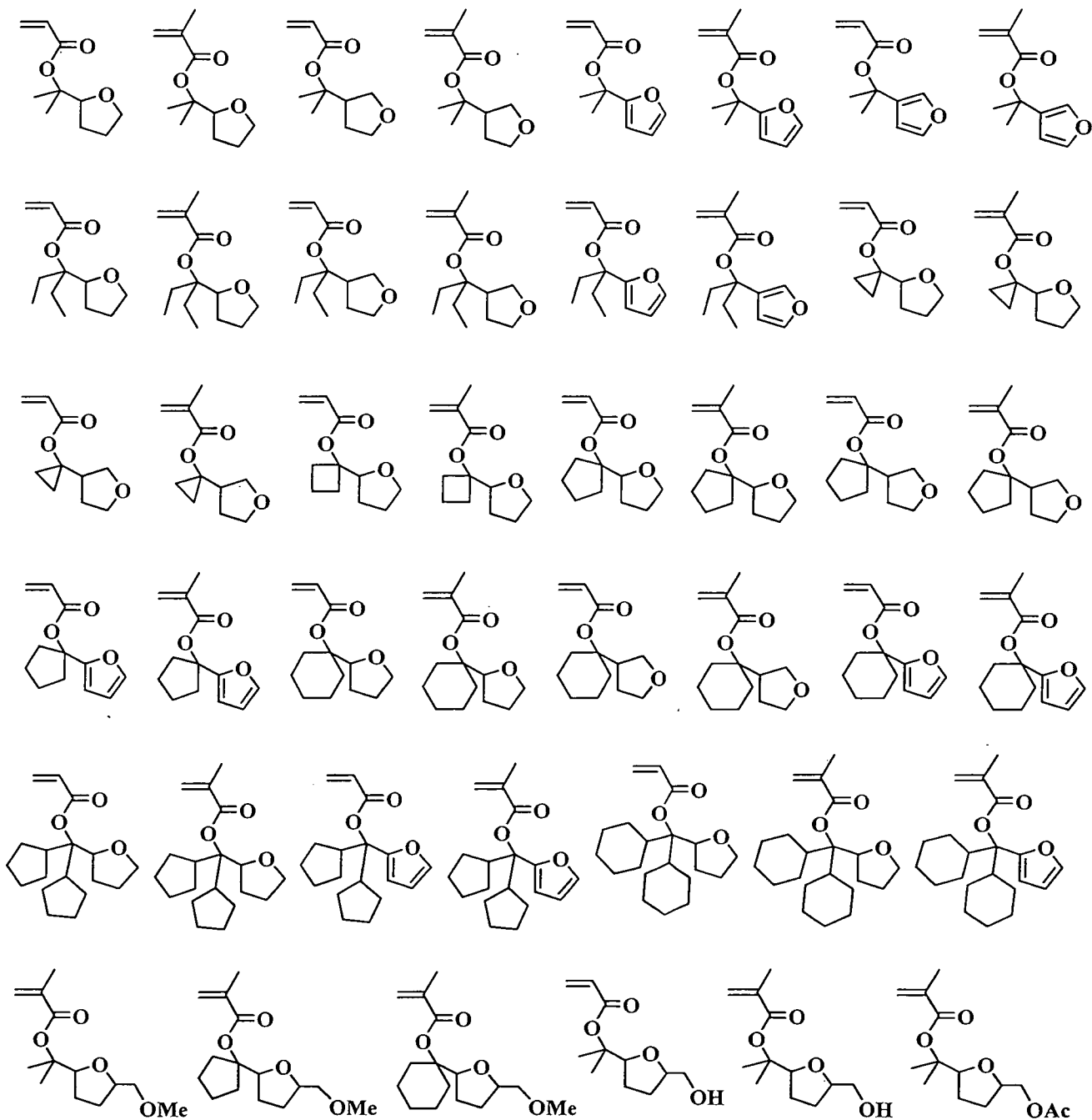
(式中， $\text{R}^{11}$ 、 $a1$ 係同前述。 $\text{R}^{c14}$ 、 $\text{R}^{c15}$ 各自獨立而表示碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之1價烴基。 $\text{R}^{c14}$ 、 $\text{R}^{c15}$ 也可彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成脂肪族烴環。 $\text{R}^{c16}$ 表示選自於呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之2價基。 $\text{R}^{c17}$ 表示氫原子或也可含有雜原子之碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之1價烴基。)

## 【0055】

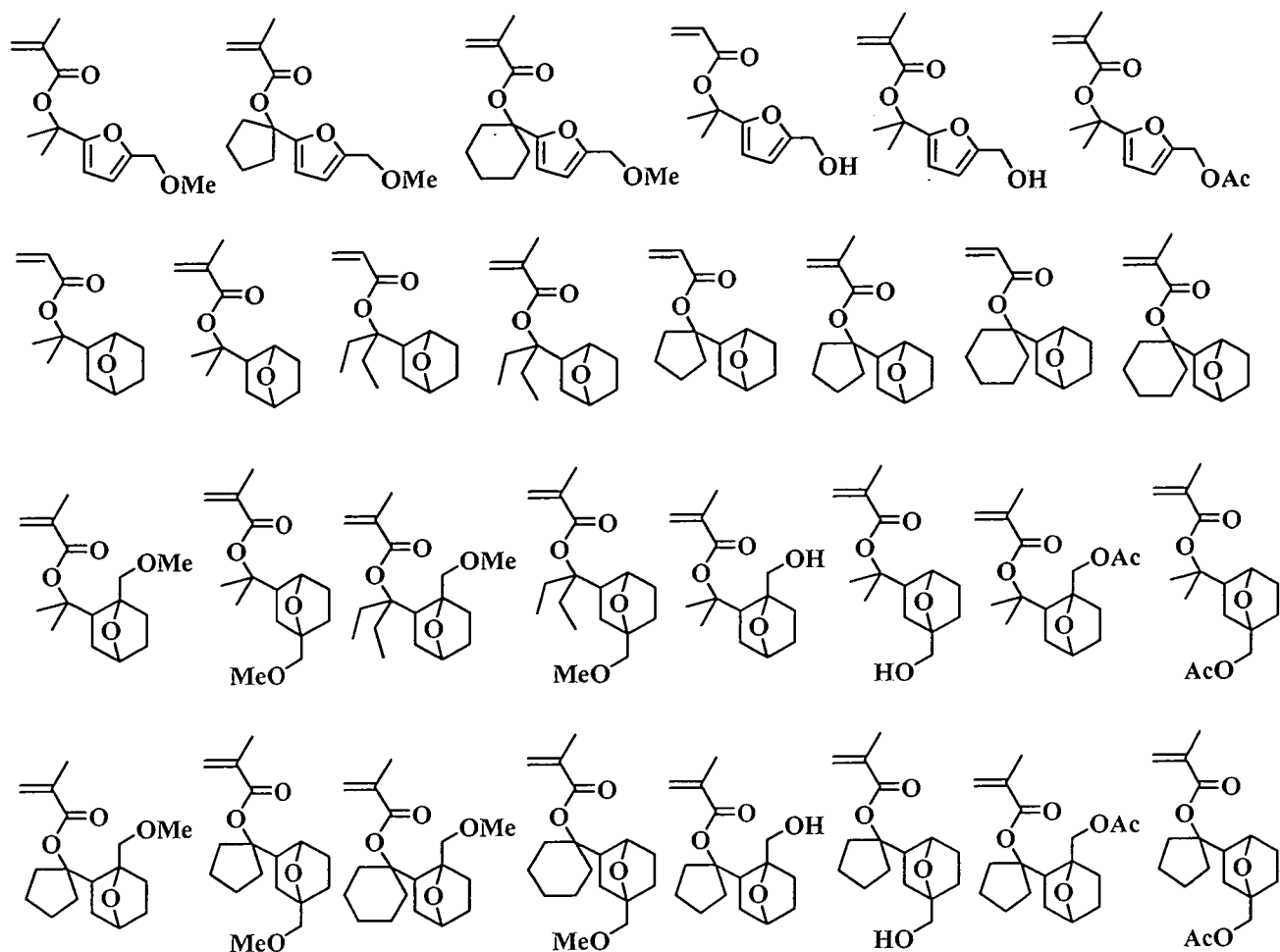
爲了獲得經具有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之酸不安

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。

【0056】

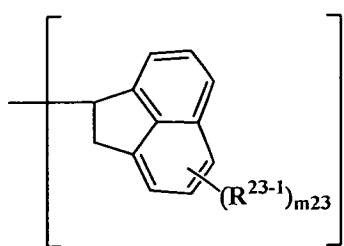


## 【0057】



## 【0058】

重複單元a1之酸不安定基 $R^{12}$ ，也可為下列通式(A-3)-23表示者。

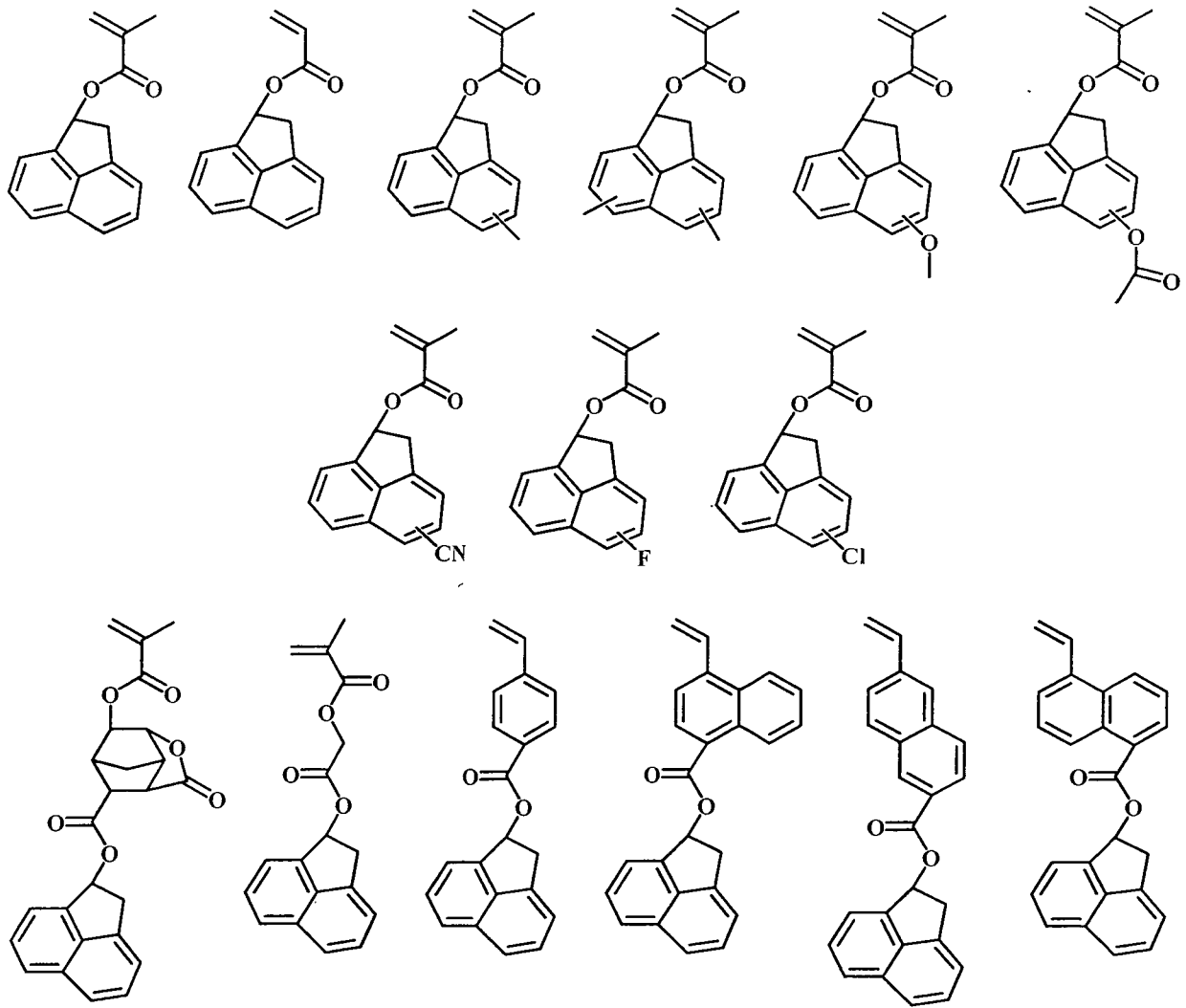


(A-3)-23

(式中， $R^{23-1}$ 為氫原子、碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基或烷氧羰基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。 $m23$ 為1~4之整數。)

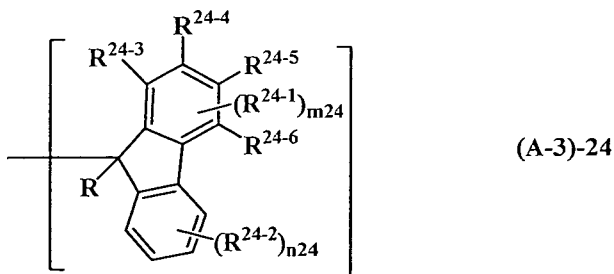
## 【0059】

為了獲得經式(A-3)-23表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0060】

重複單元a1之酸不安定基 $R^{12}$ ，也可為下列通式(A-3)-24表示之酸不安定基。

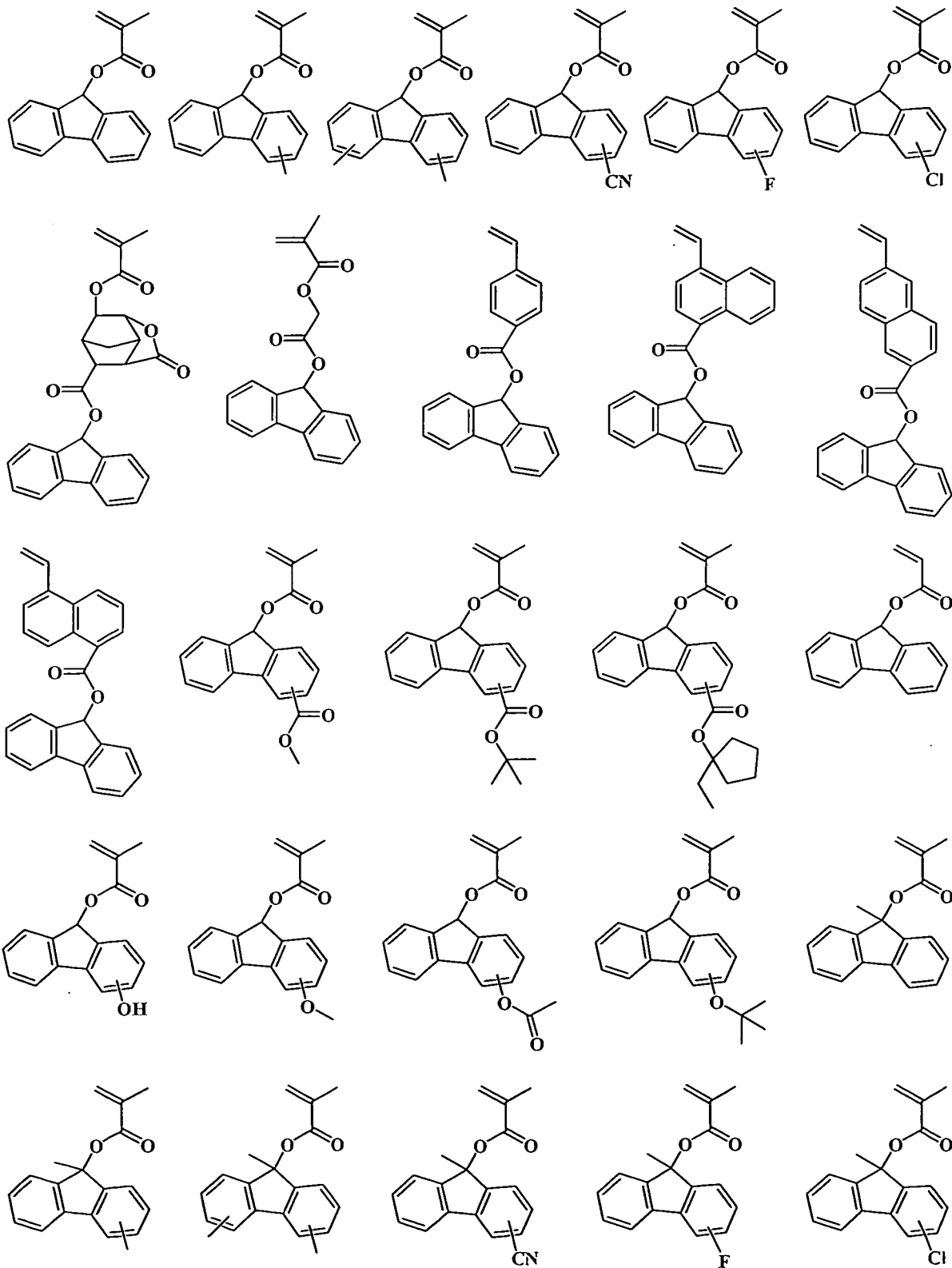


(式中， $R^{24-1}$ 、 $R^{24-2}$ 為氫原子、碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基、烷氧羰基、羥基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。 $R$ 為氫原子、也可含有氧原子或硫原子之碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數2~12之烯基、碳數2~12之炔基、或碳數6~10之芳基。 $R^{24-3}$ 、 $R^{24-4}$ 、 $R^{24-5}$ 、 $R^{24-6}$ 為氫原子，或也可 $R^{24-3}$ 與 $R^{24-4}$ 、 $R^{24-4}$ 與 $R^{24-5}$ 、 $R^{24-5}$ 與 $R^{24-6}$ 鍵結而形成苯環。 $m_{24}$ 、

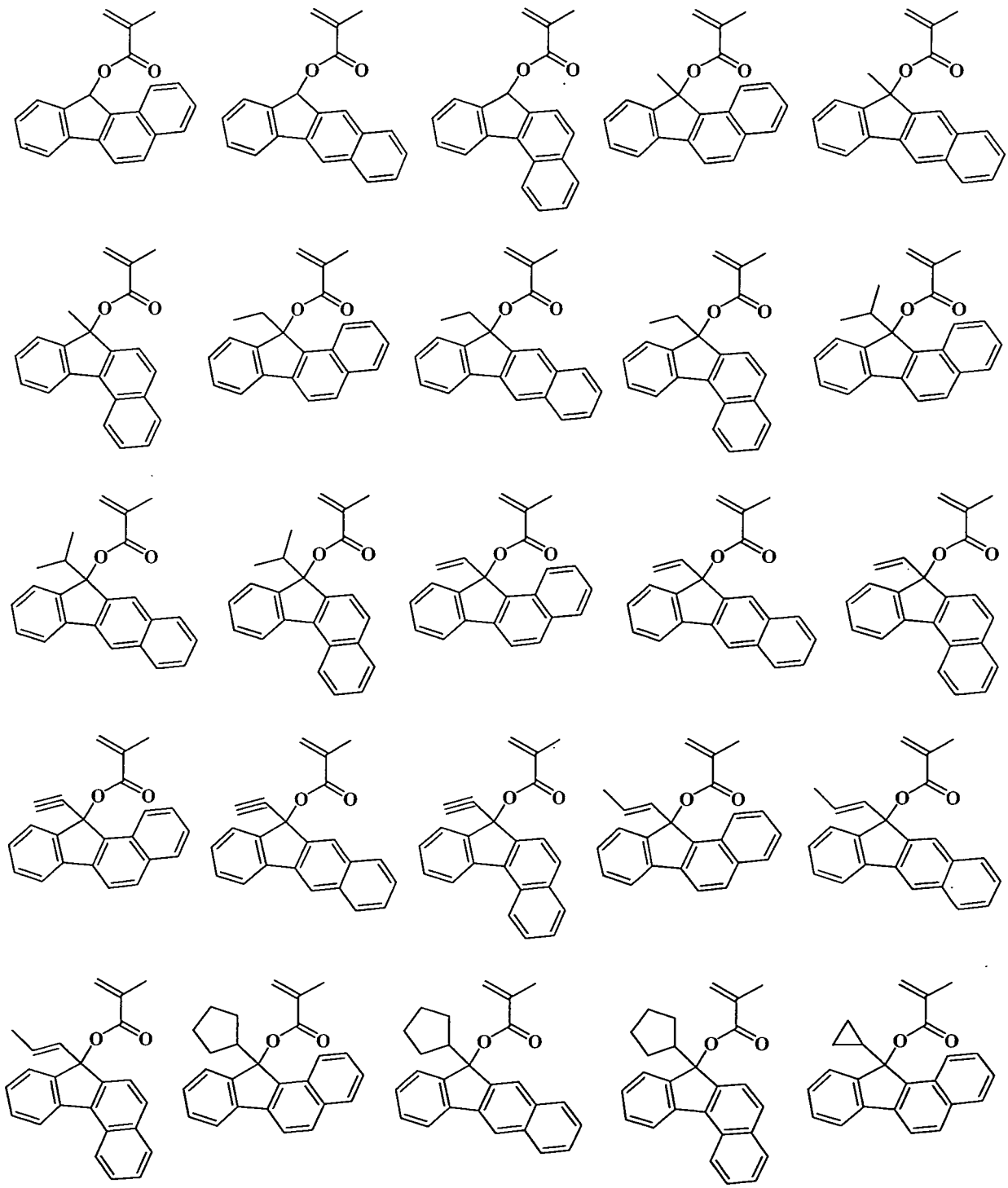
n<sub>24</sub>為1~4之整數。)

【0061】

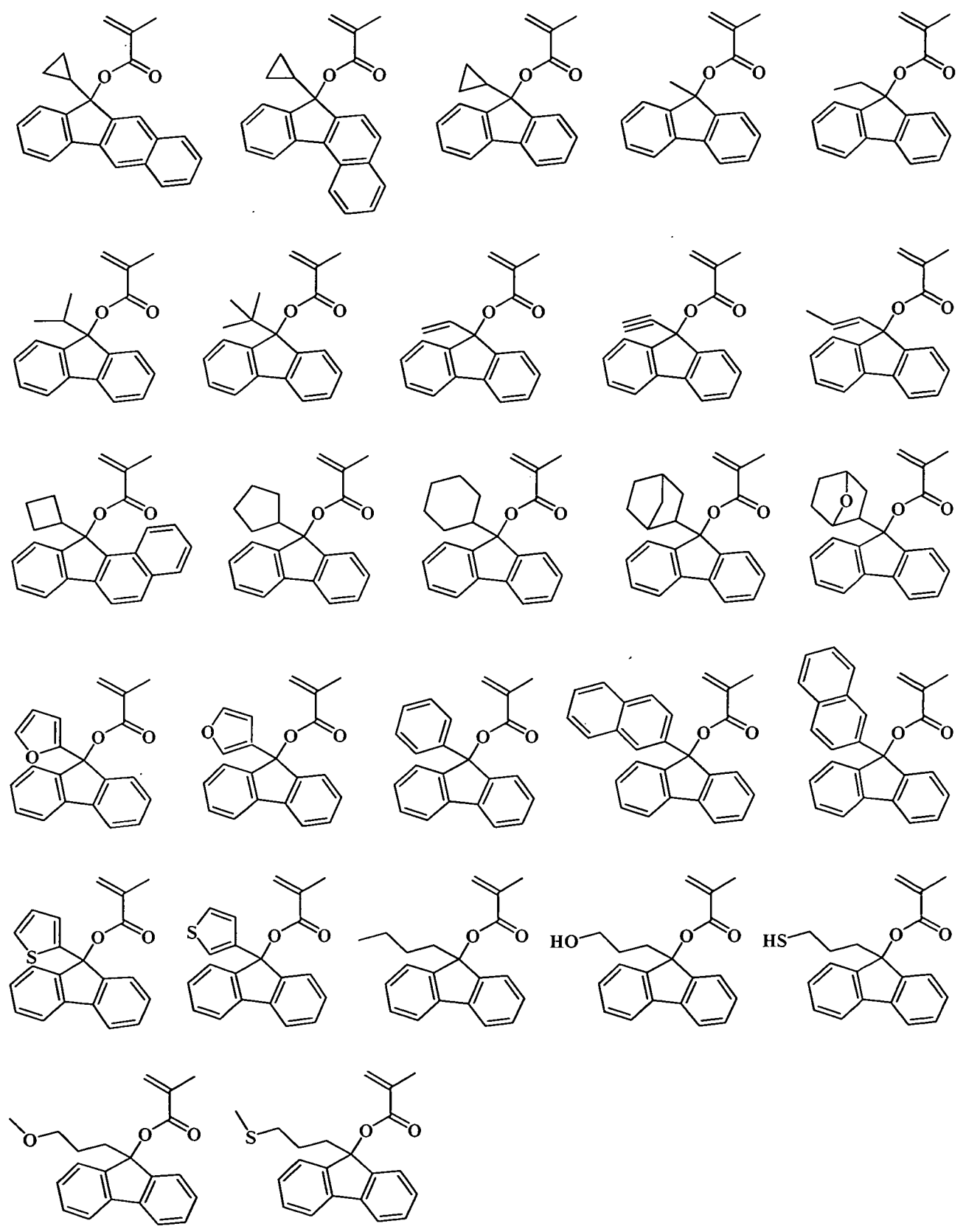
爲了獲得經式(A-3)-24表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0062】



【0063】

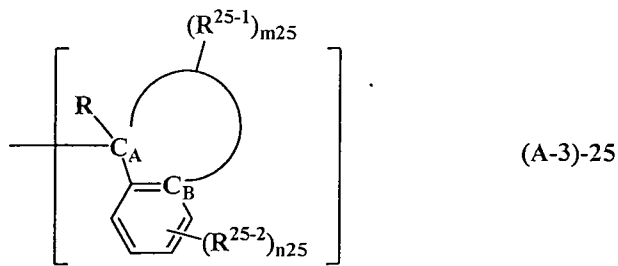


【0064】

重複單元a1之酸不安定基R<sup>12</sup>，也可為下列通式(A-3)-25表示之酸不安定



基。



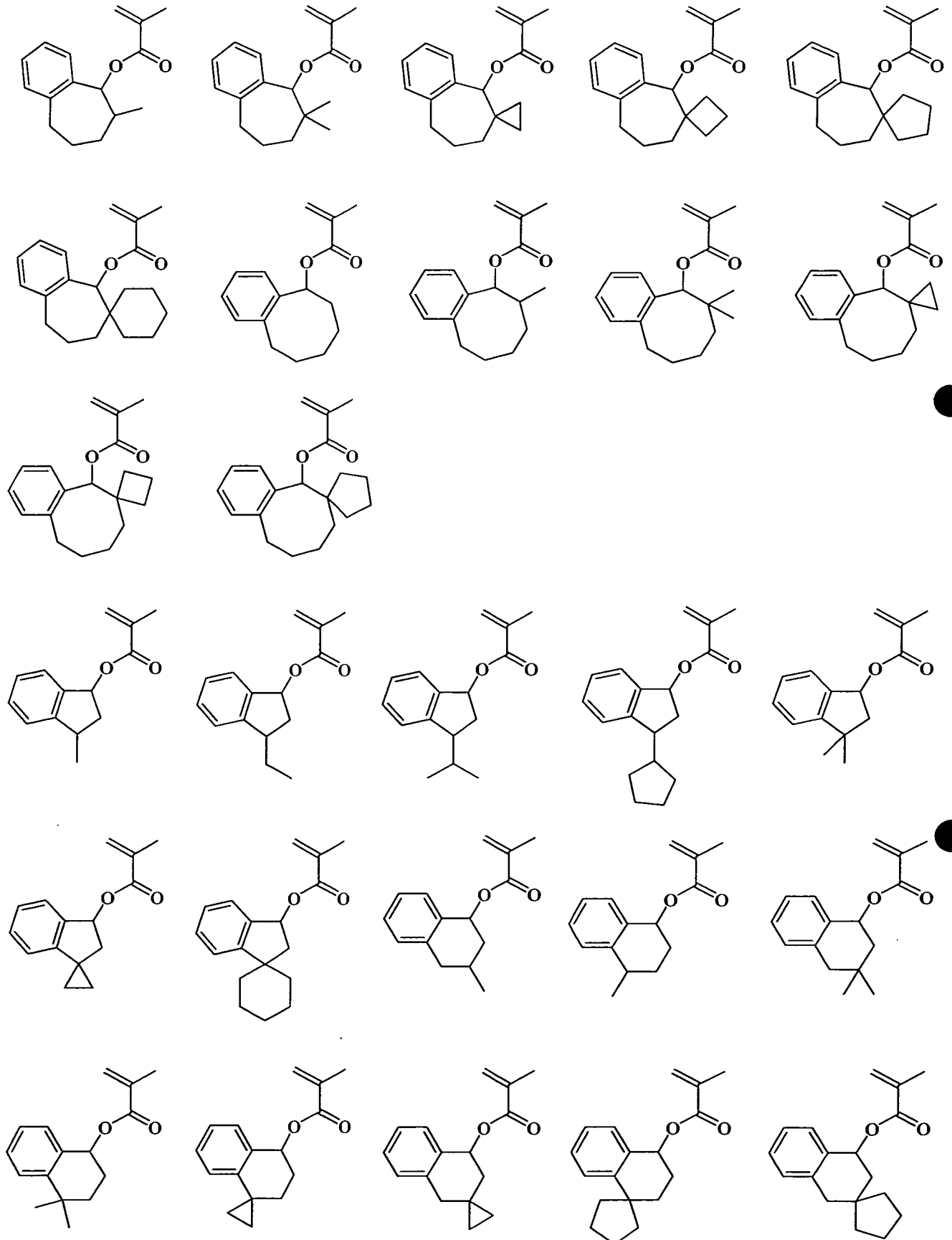
(式中， $R^{25-1}$ 可相同或不同而為氫原子、或碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，當 $m_{25}$ 為2以上時， $R^{25-1}$ 也可彼此鍵結而形成碳數2~8之非芳香環，圓表示碳 $C_A$ 與 $C_B$ 間的選自伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基的鍵結， $R^{25-2}$ 為碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基、烷氧羰基、羥基、硝基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。R表示與式(A-3)-24之R同樣定義。當圓為伸乙基、伸丙基時， $R^{25-1}$ 不會為氫原子。 $m_{25}$ 、 $n_{25}$ 為1~4之整數。)

**【0065】**

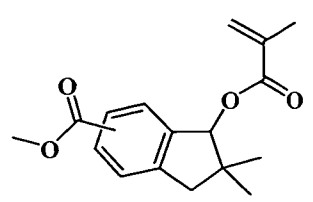
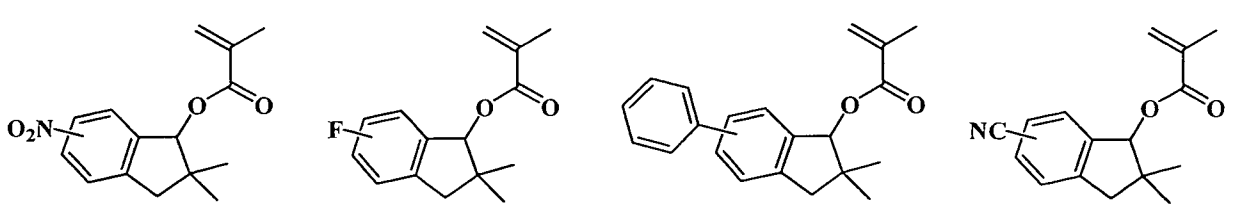
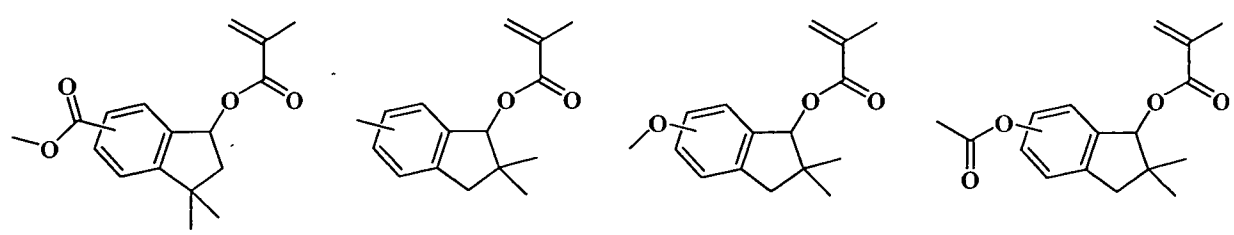
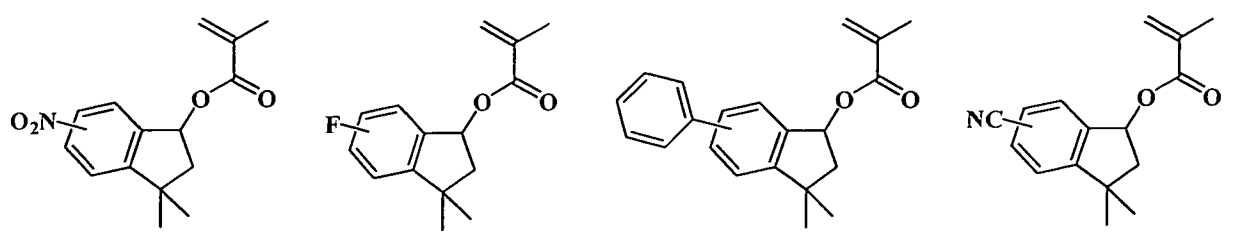
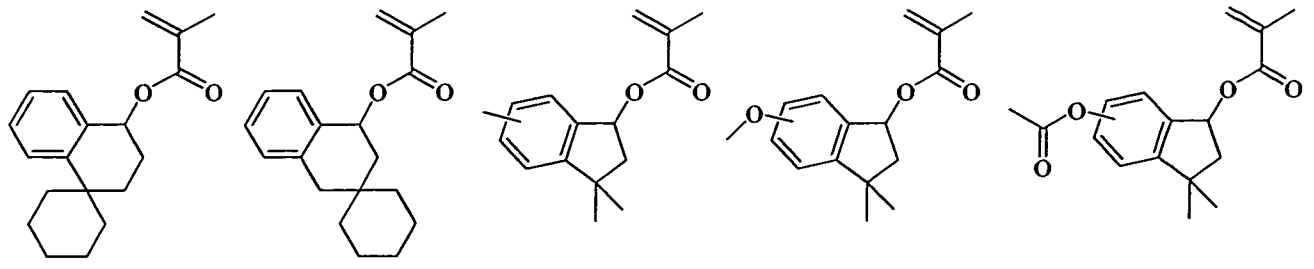
為了獲得經式(A-3)-25表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。



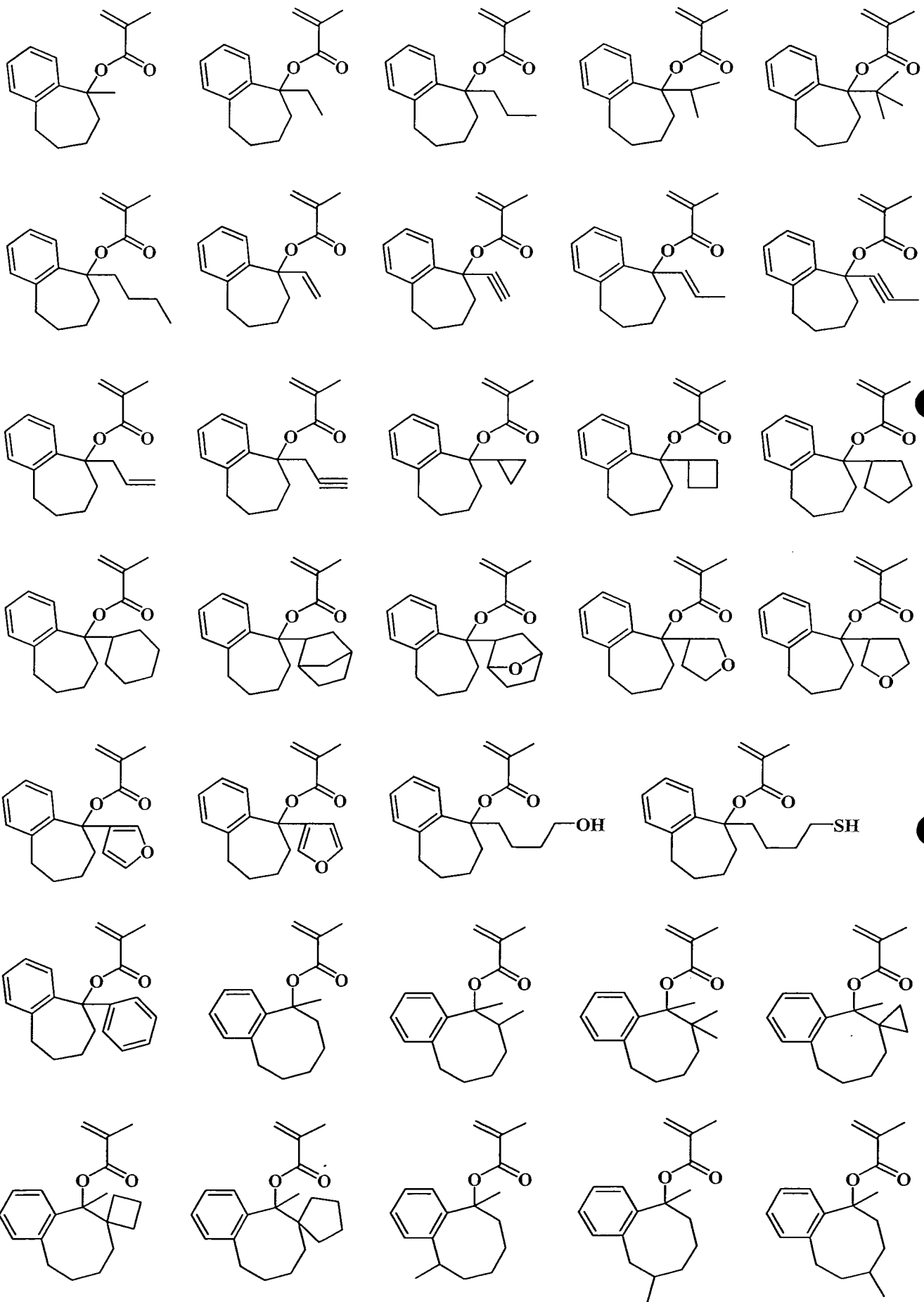
【0066】



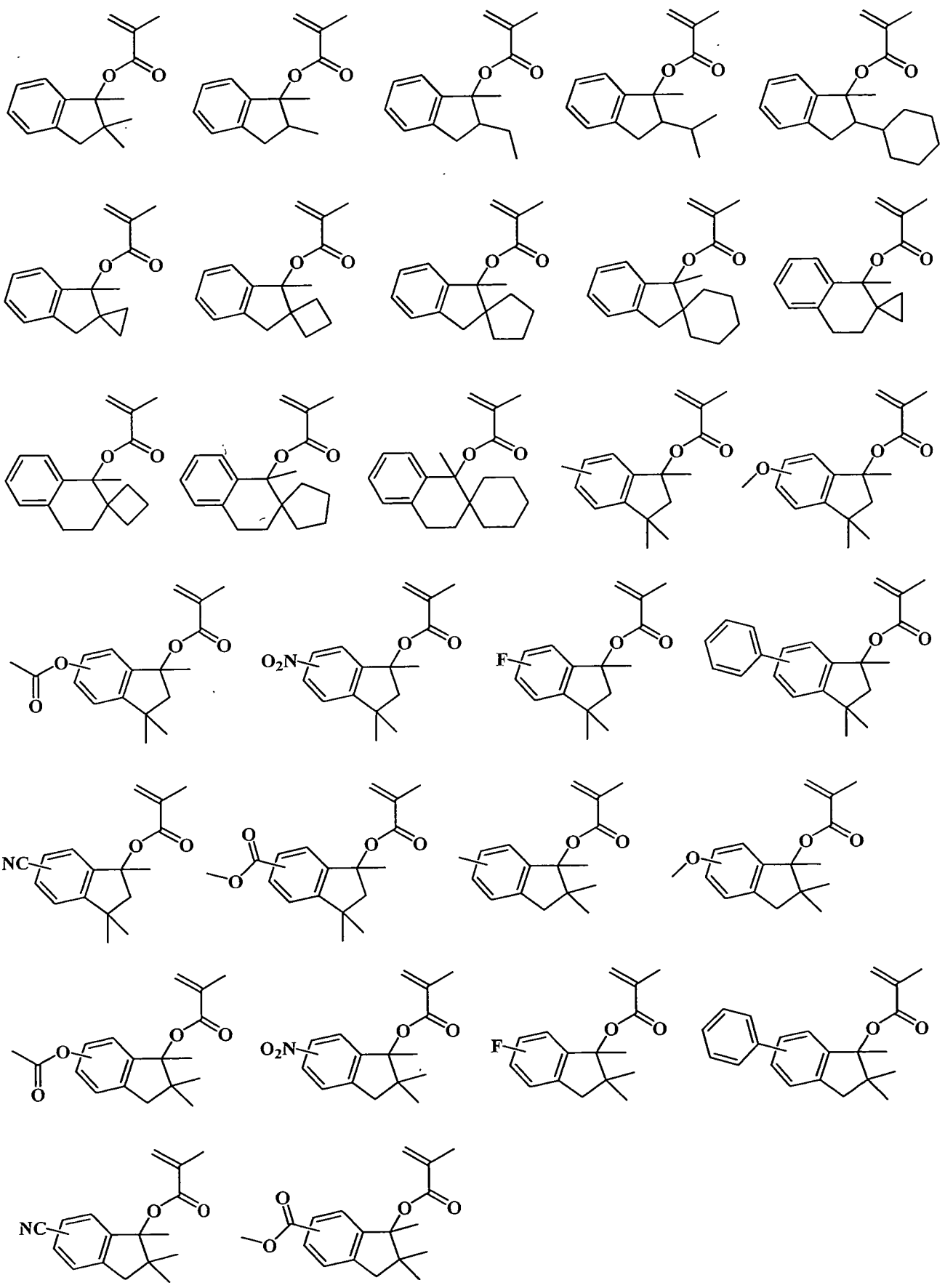
【0067】



【0068】

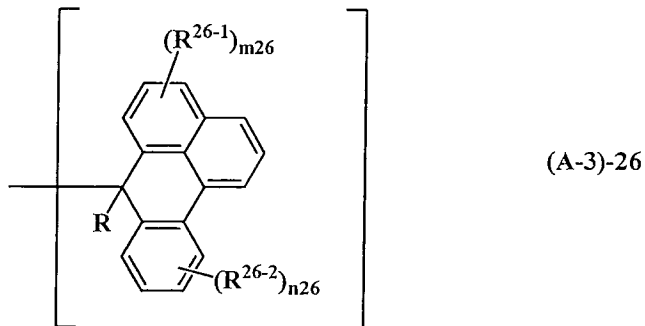


【0069】



## 【0070】

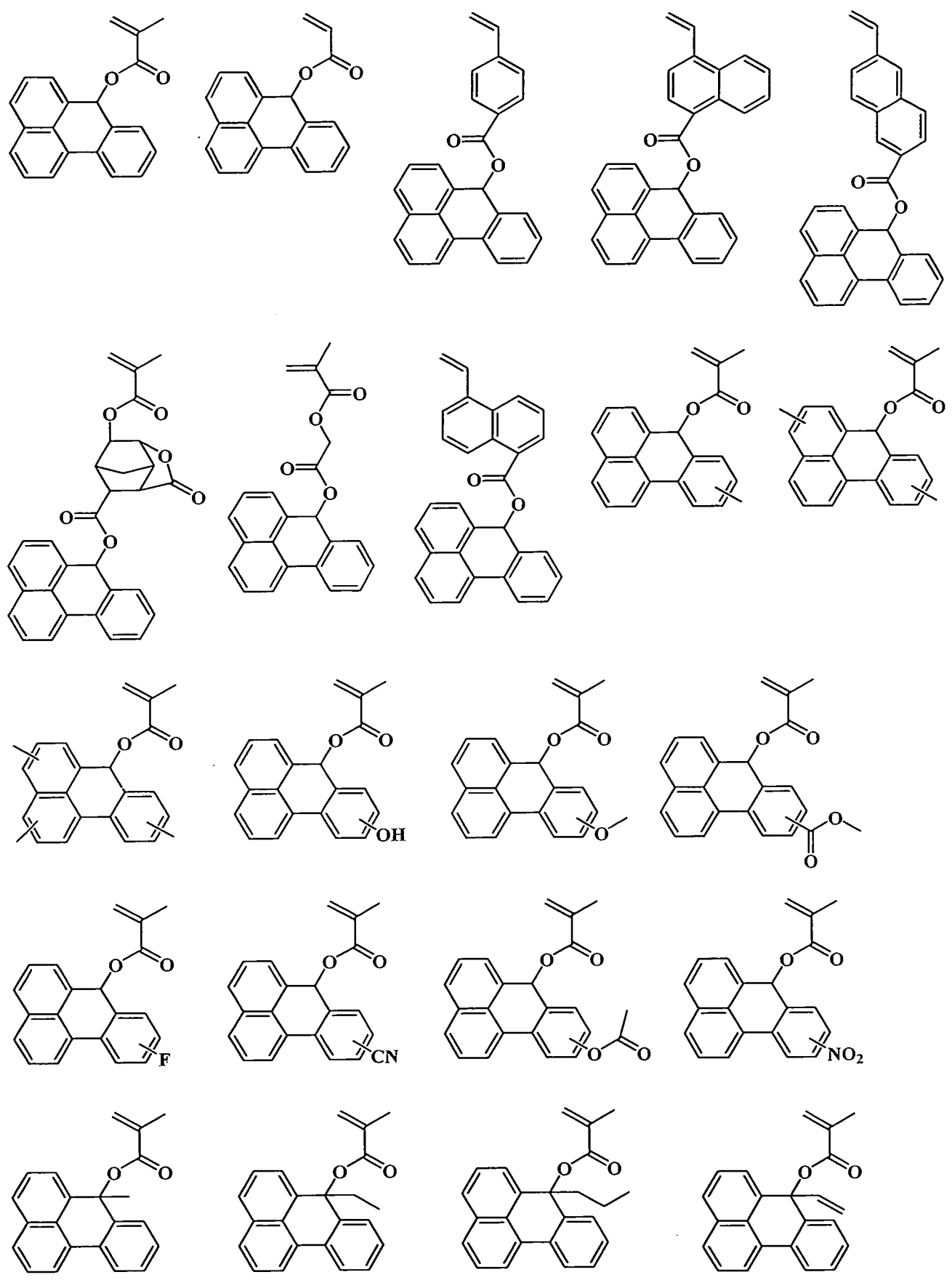
重複單元a1之酸不安定基 $R^{12}$ ，也可為下列通式(A-3)-26表示之酸不安定基。



(式中， $R^{26-1}$ 、 $R^{26-2}$ 為氫原子、碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基、烷氧羰基、羥基、硝基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。R表示與式(A-3)-24之R同樣定義。m26、n26為1~4之整數。)

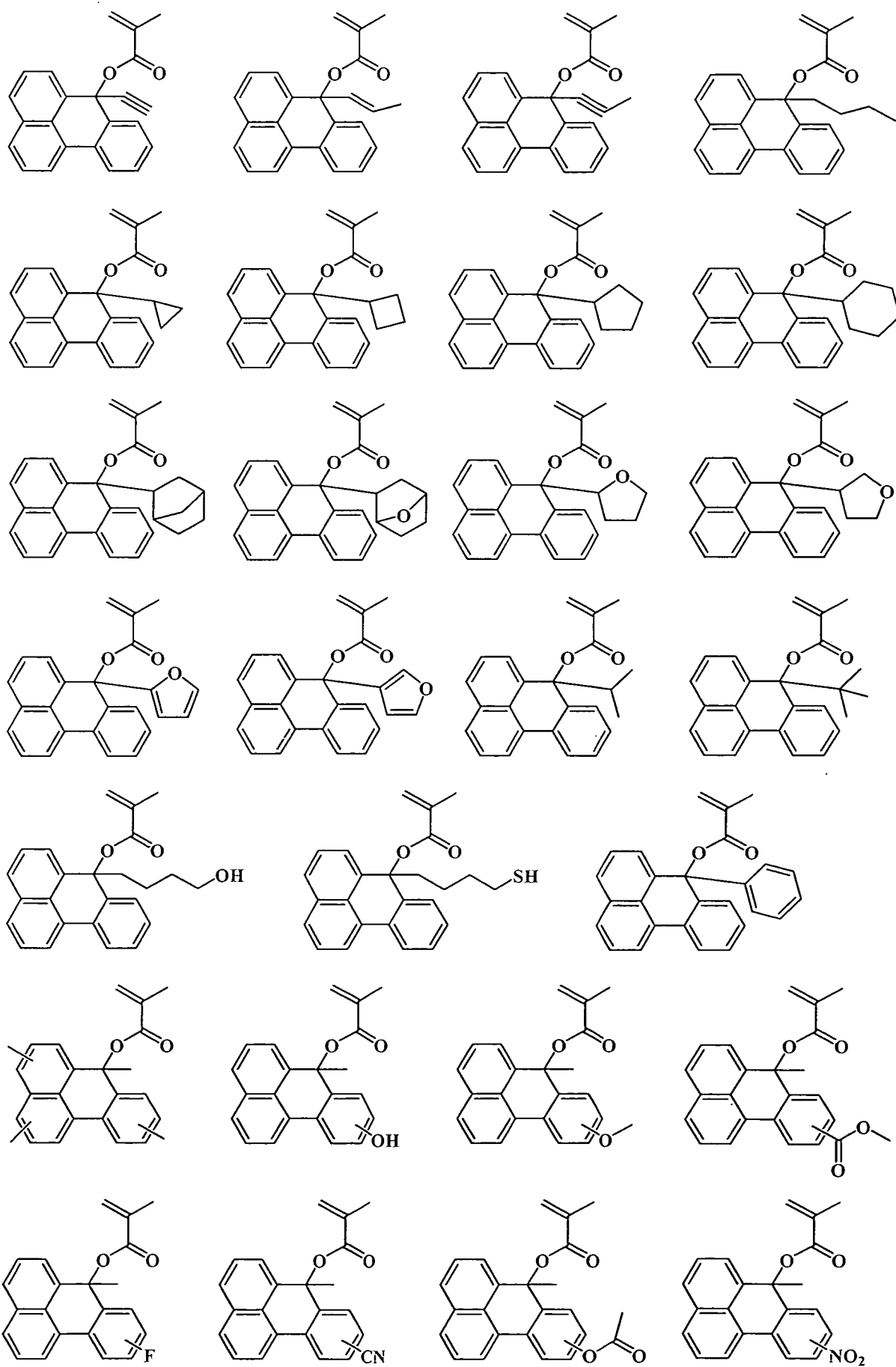
## 【0071】

為了獲得經式(A-3)-26表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。



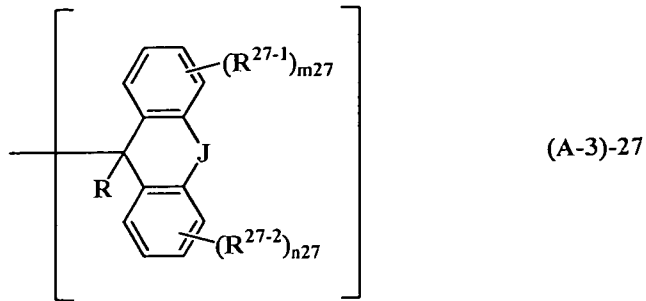


【0072】



## 【0073】

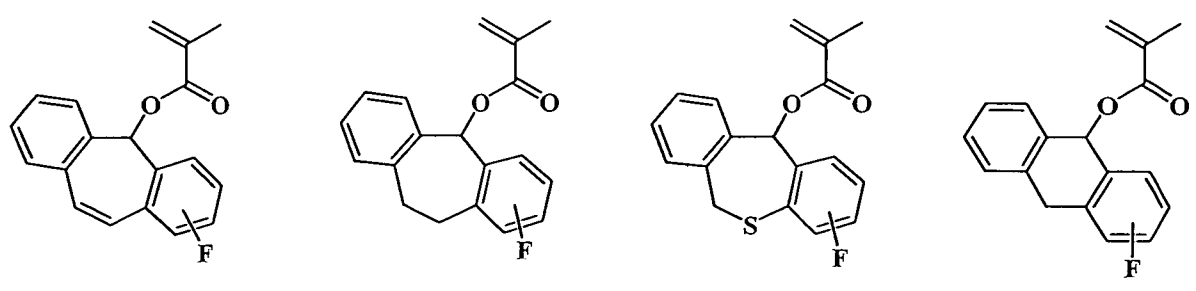
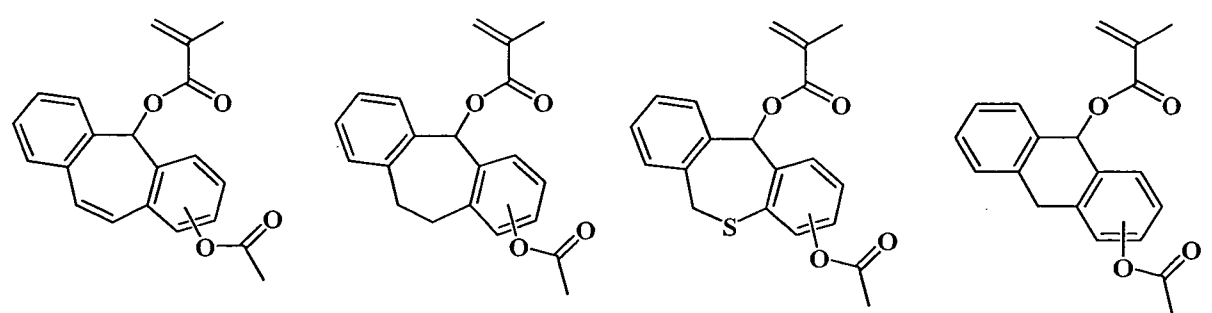
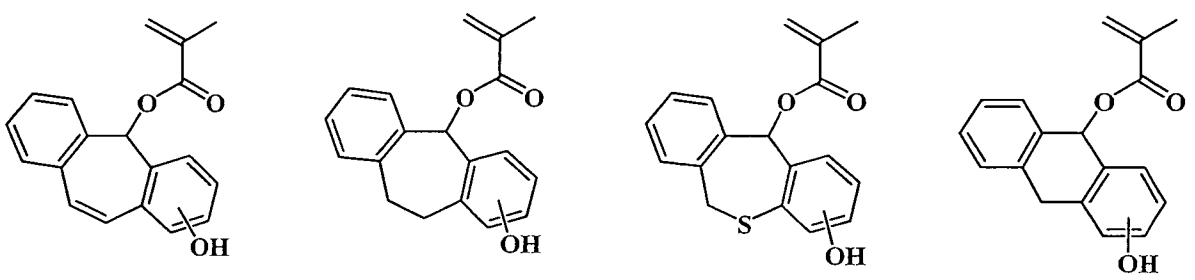
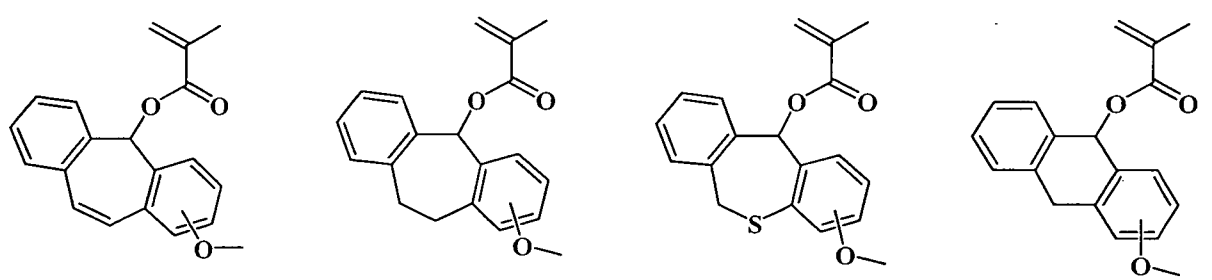
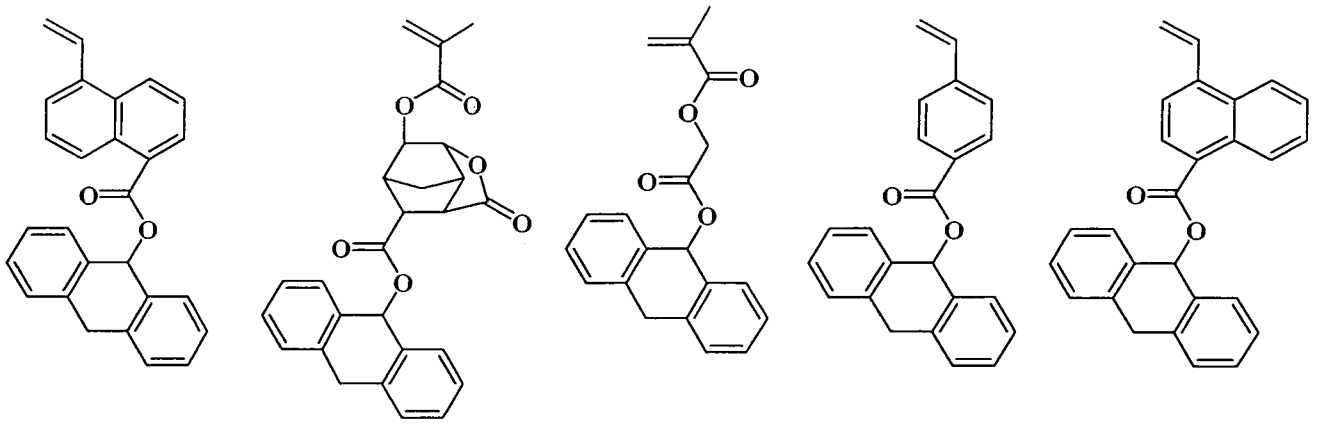
重複單元a1之酸不安定基 $R^{12}$ ，也可為下列通式(A-3)-27表示之酸不安定基。



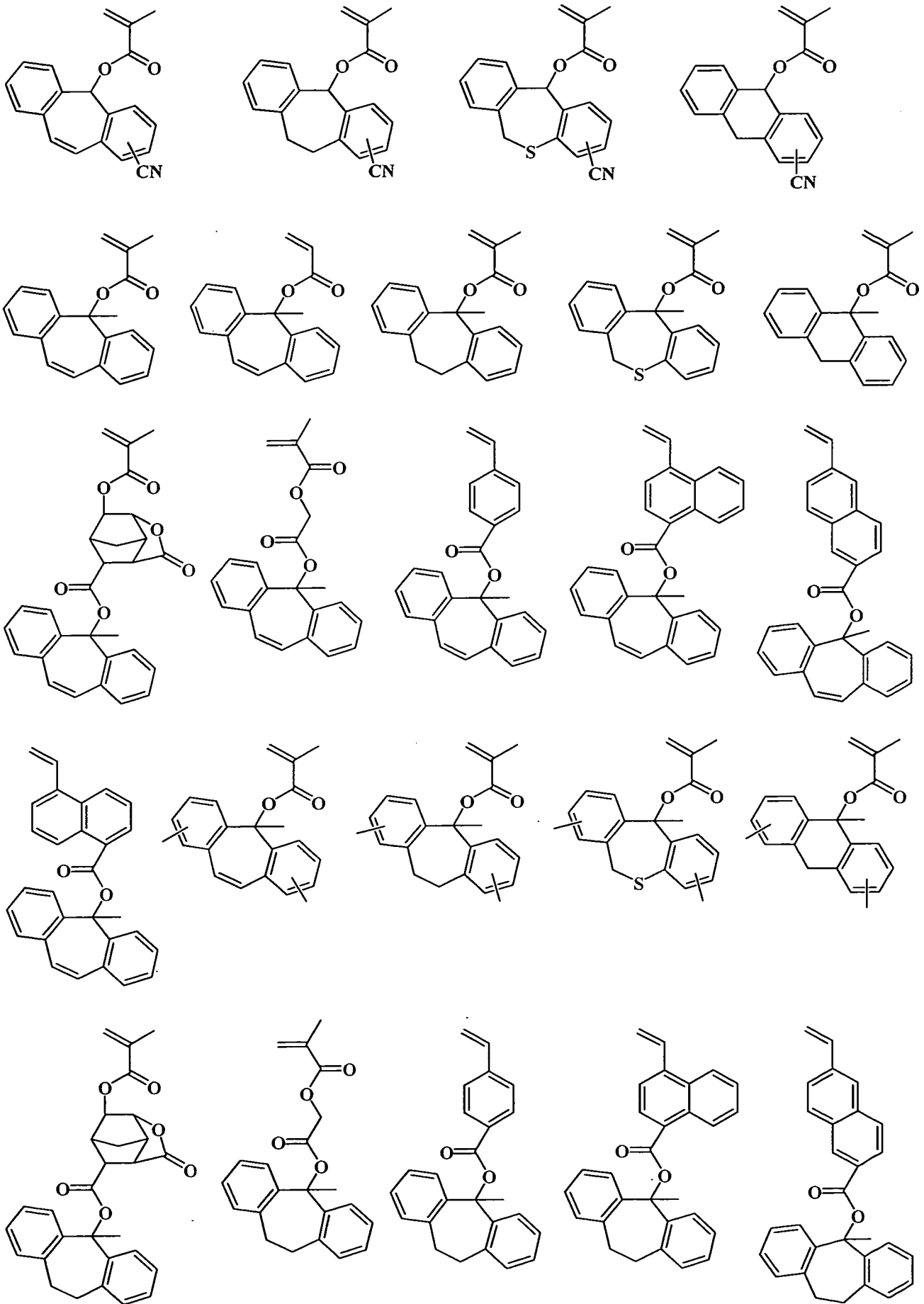
(式中， $R^{27-1}$ 、 $R^{27-2}$ 為氫原子、碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基、烷氧羰基、羥基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。R表示與式(A-3)-24之R同樣定義。m27、n27為1~4之整數。J為亞甲基、伸乙基、伸乙烯基、或-CH<sub>2</sub>-S-。)

## 【0074】

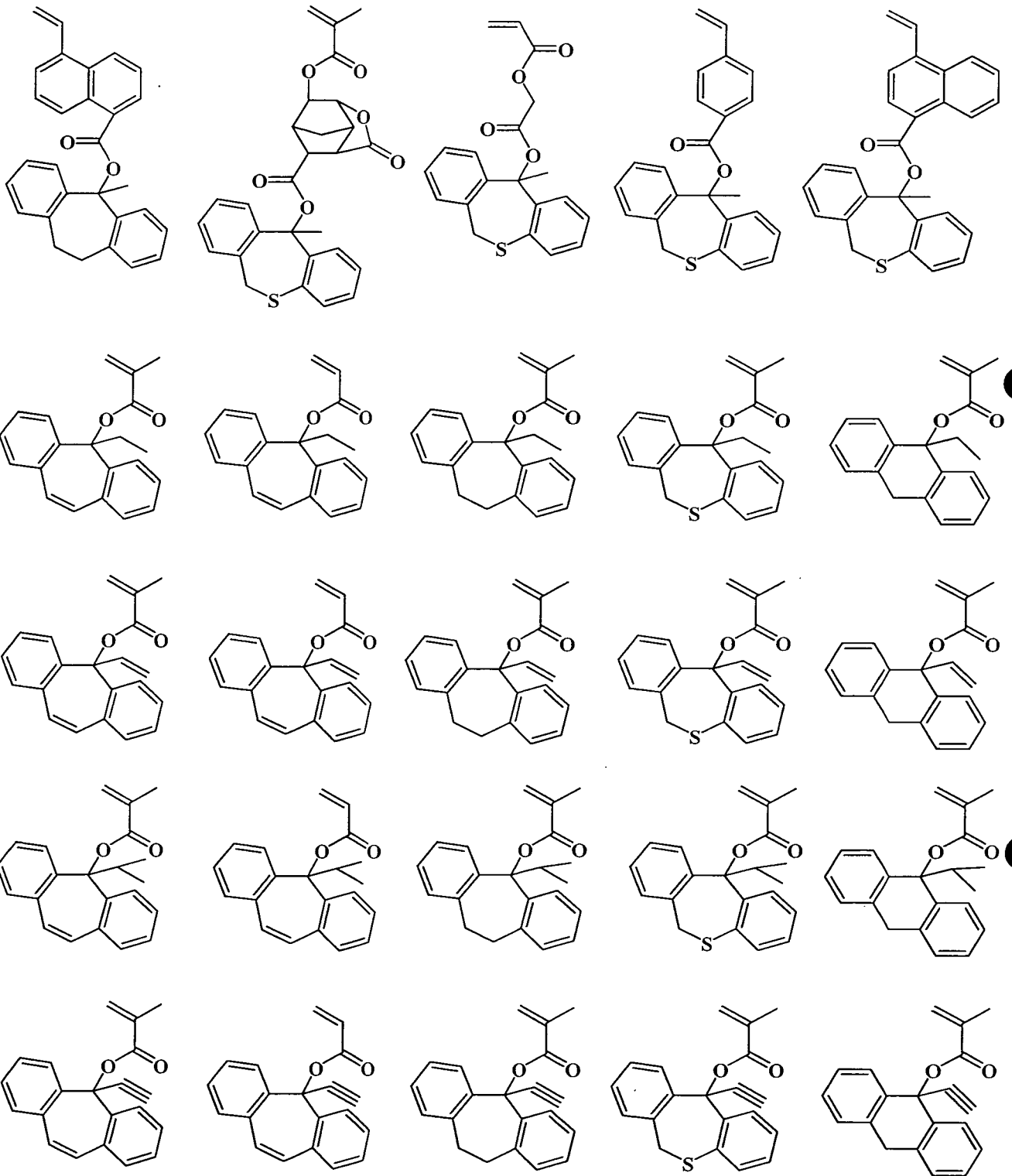
為了獲得經式(A-3)-27表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0075】

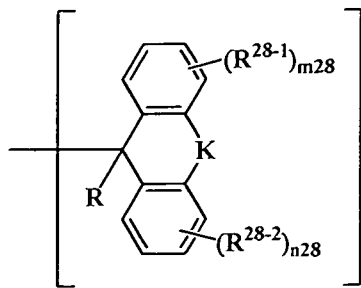


【0076】



【0077】

重複單元a1之酸不安定基 $R^{12}$ ，也可為下列通式(A-3)-28表示之酸不安定基。

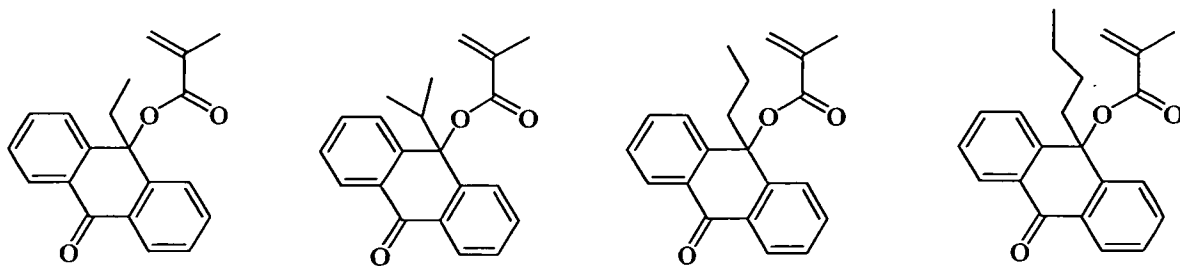
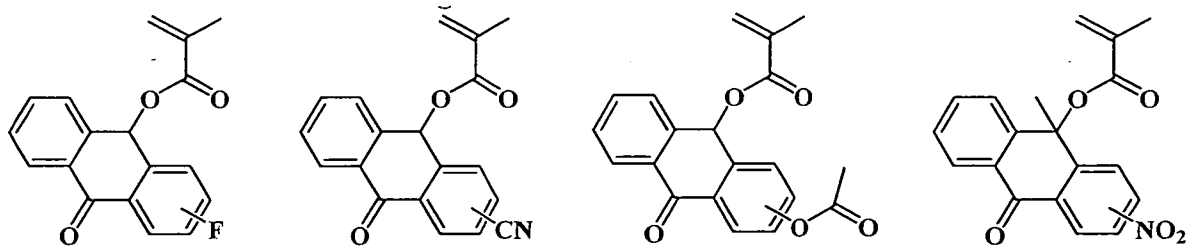
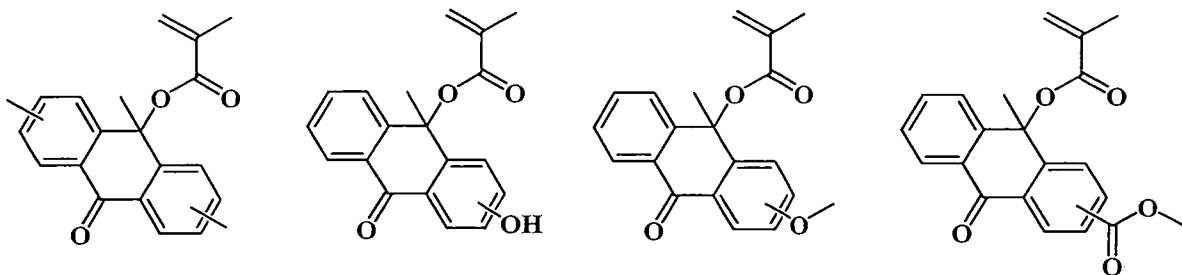
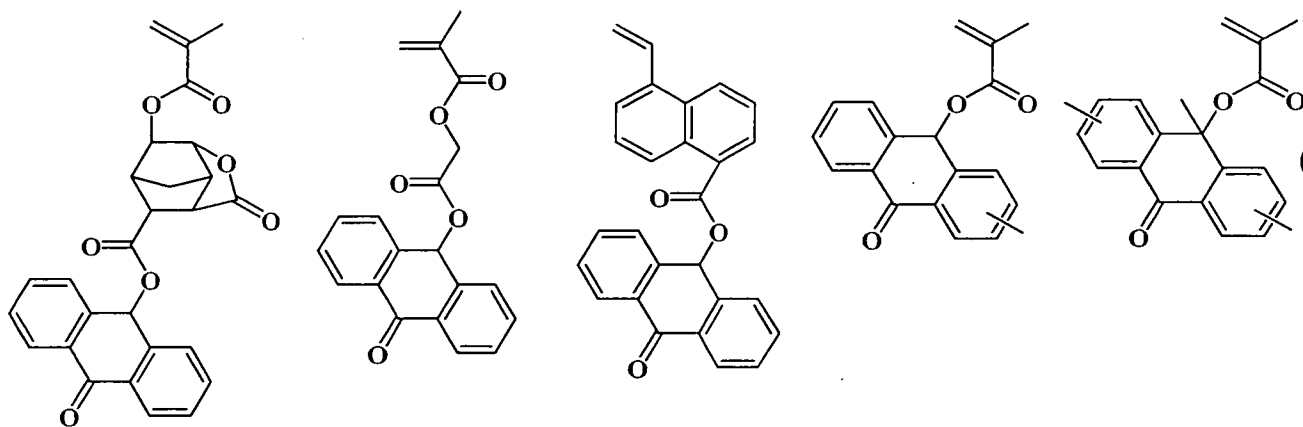
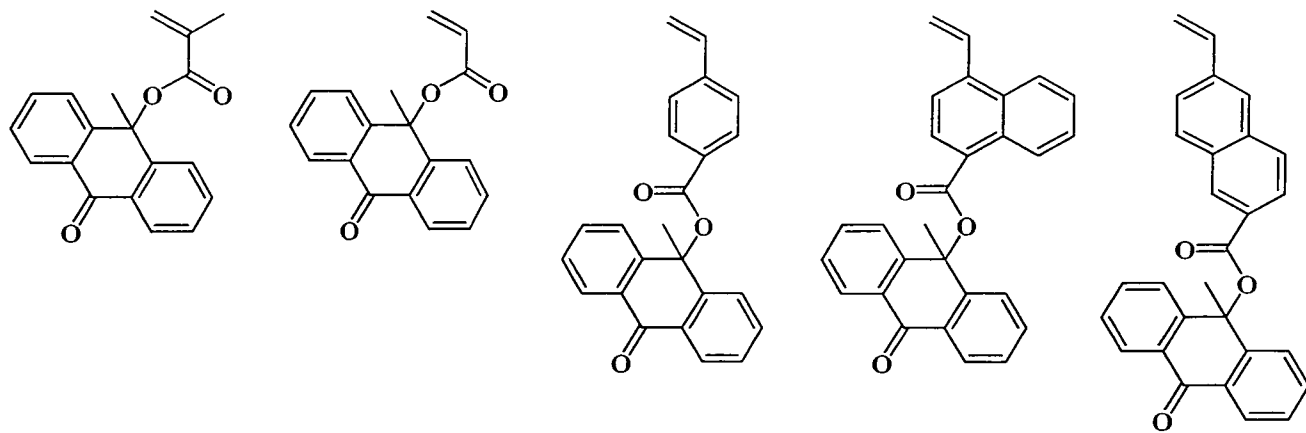


(A-3)-28

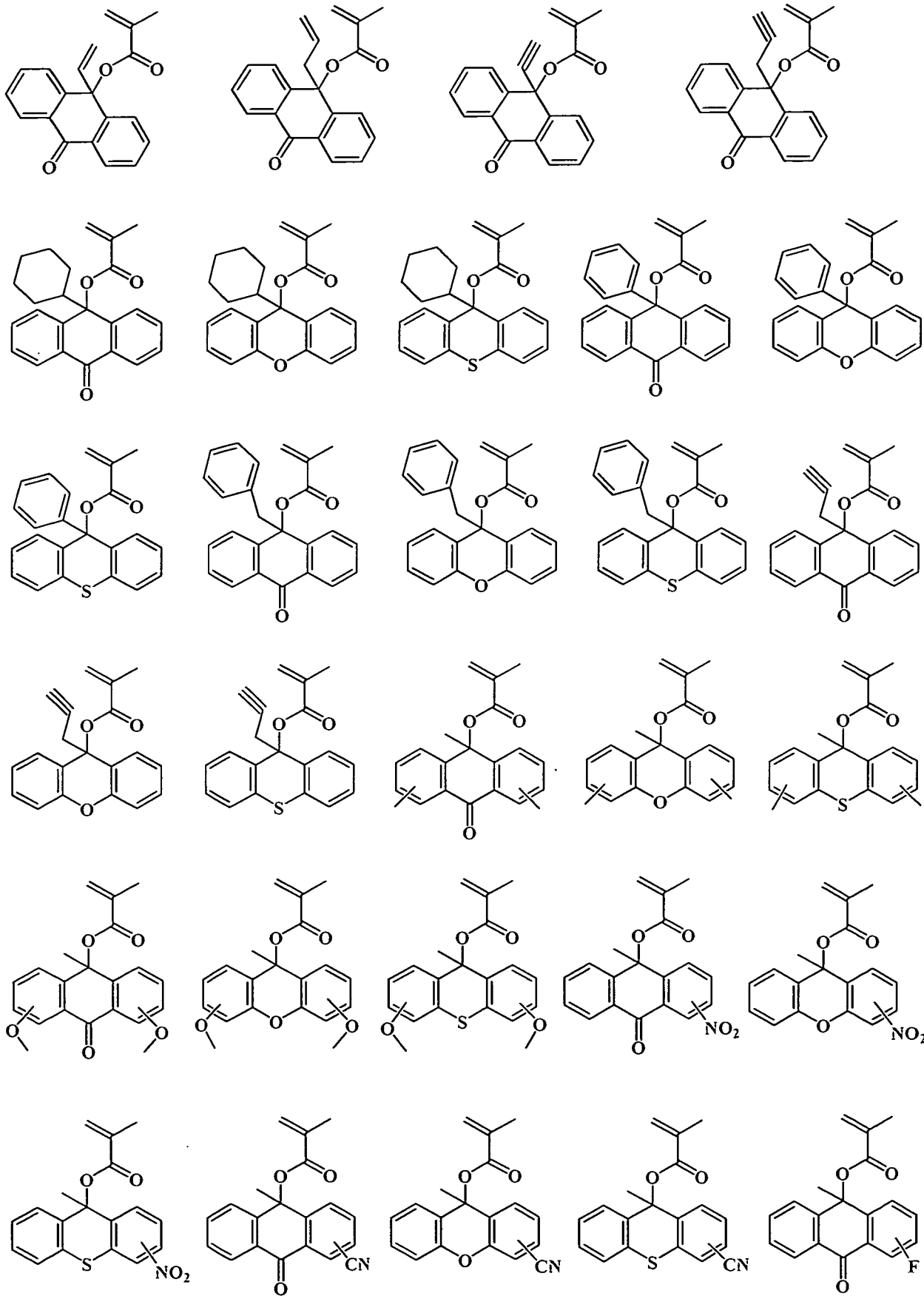
(式中， $R^{28-1}$ 、 $R^{28-2}$ 為氫原子、碳數1~4之烷基、烷氧基、烷醯基、烷氧羰基、羥基、碳數6~10之芳基、鹵素原子、或氰基。R表示與式(A-3)-24之R同樣定義。m28、n28為1~4之整數。K為羰基、醚基、硫醚基、 $-S(=O)-$ 、或 $-S(=O)_2-$ 。)

## 【0078】

為了獲得經式(A-3)-28表示之酸不安定基取代的重複單元a1而使用的單體，具體而言，可例示於下。

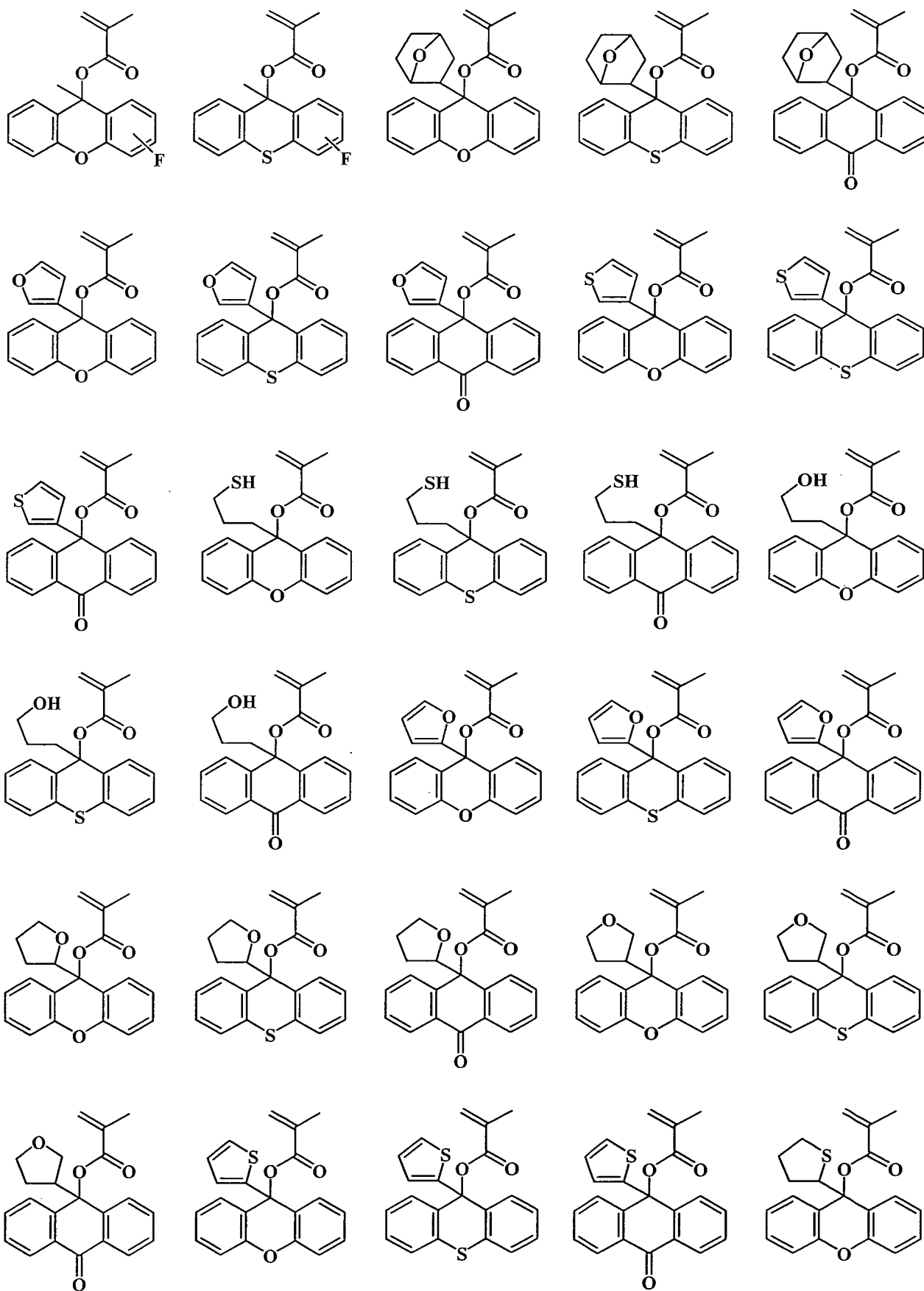


【0079】

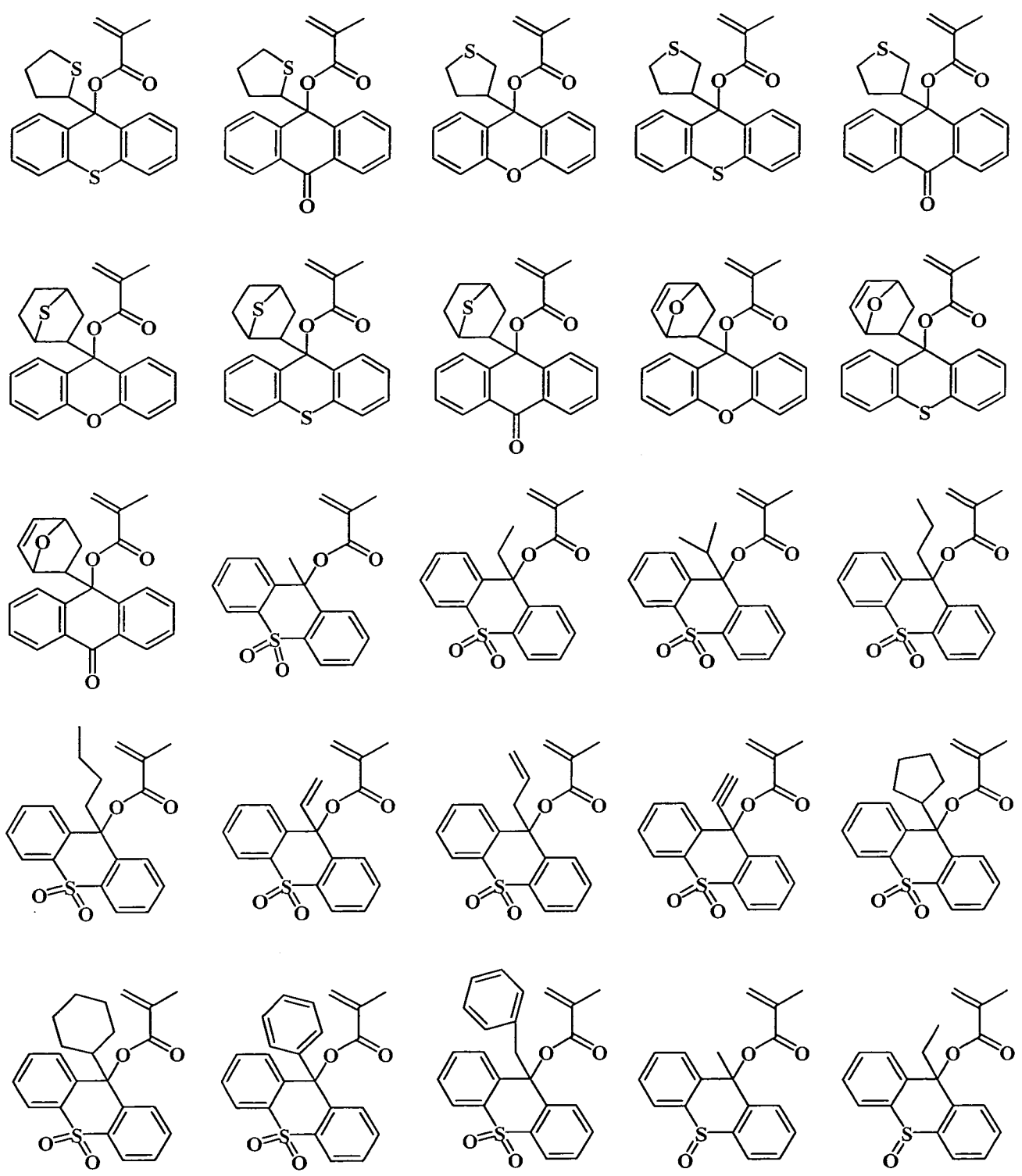




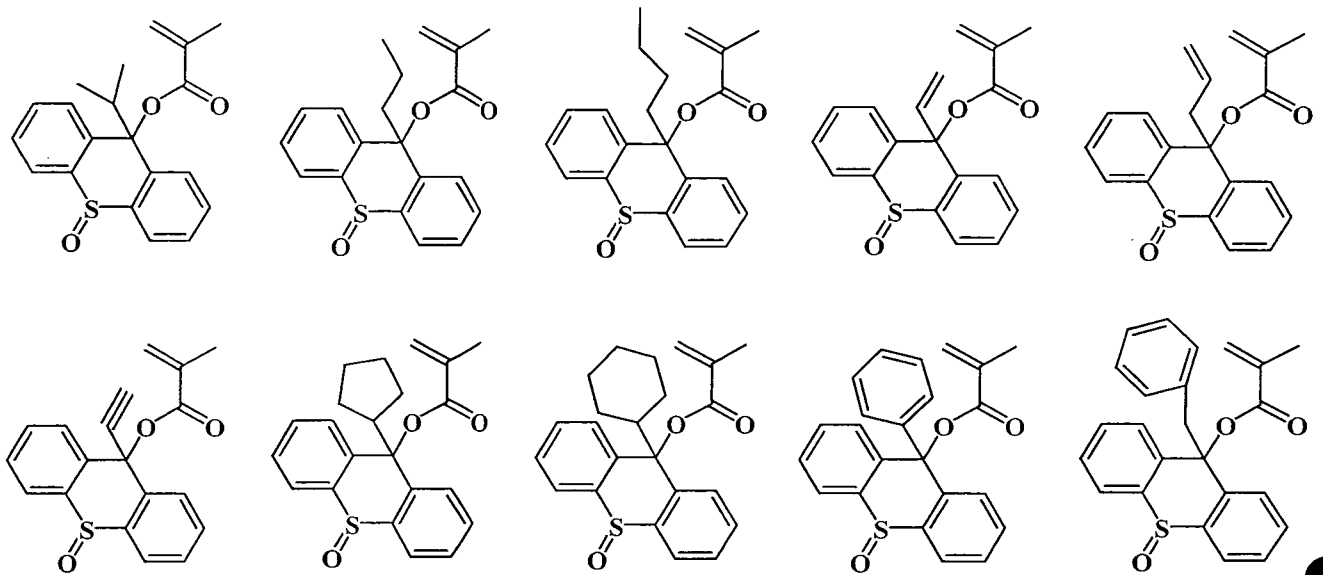
【0080】



【0081】



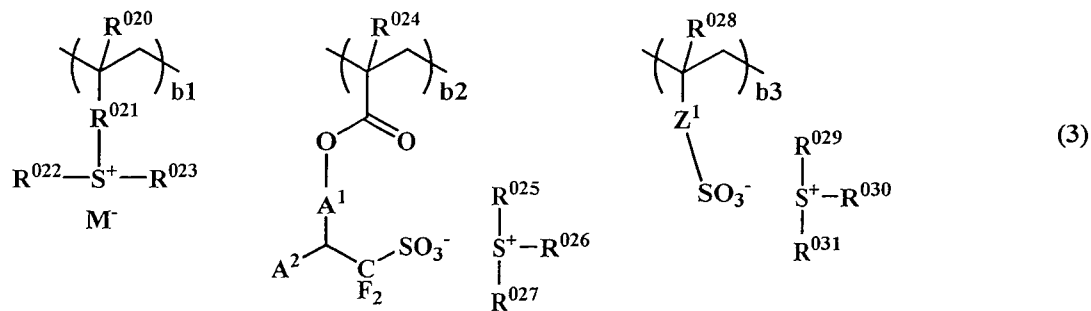
## 【0082】



## 【0083】

再者，較佳係將下列通式(3)表示之具有銨鹽的任一重複單元b1~b3共聚合作為酸產生劑。將於聚合物主鏈鍵結有如此之酸產生劑之聚合物作為基礎樹脂的光阻材料，有顯影後圖案之邊緣粗糙度(LWR)小之優點。

## 【0084】

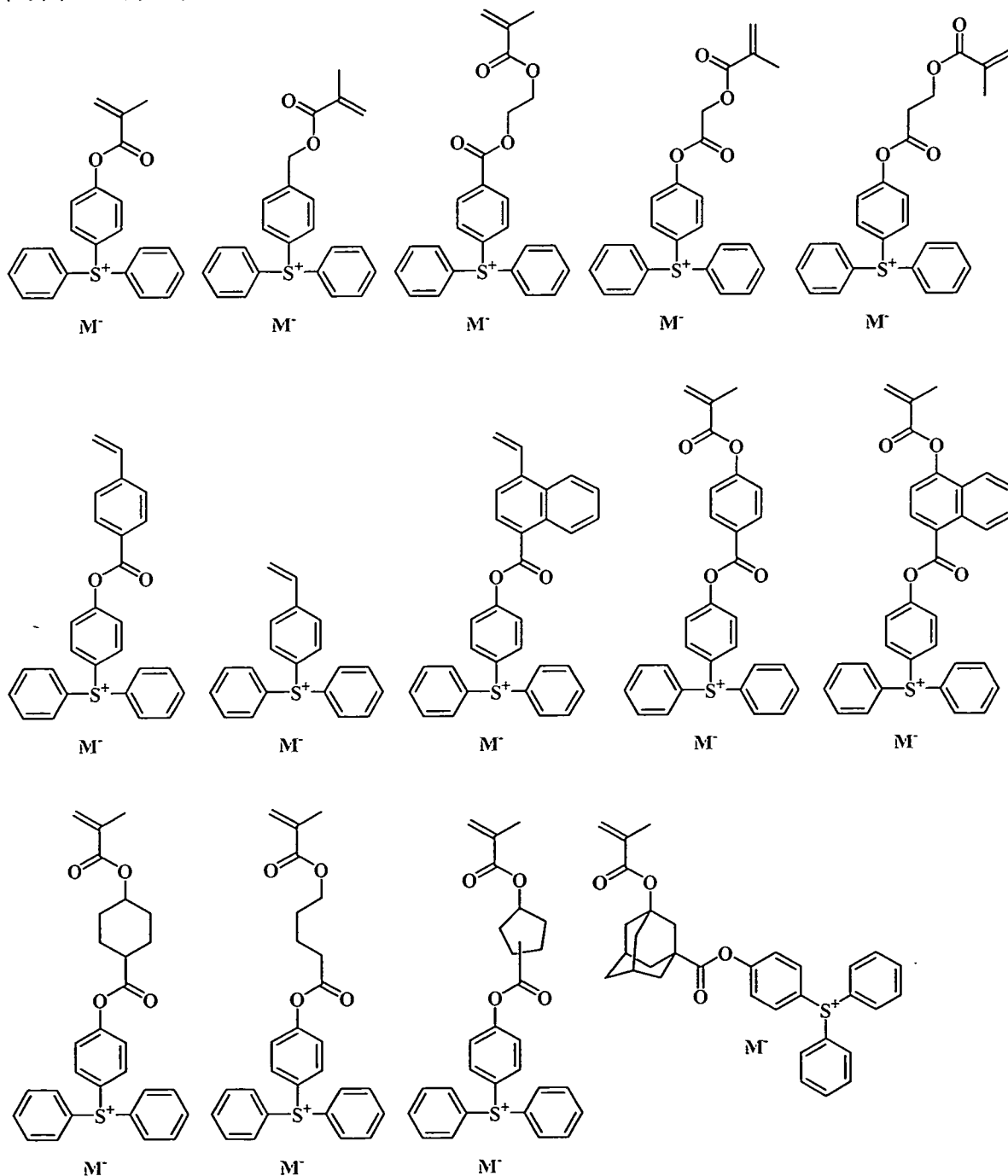


(式中，R<sup>020</sup>、R<sup>024</sup>、R<sup>028</sup>為氫原子或甲基，R<sup>021</sup>為單鍵、伸苯基、-O-R<sup>033</sup>-、或-C(=O)-Y-R<sup>033</sup>-。Y為氧原子或NH，R<sup>033</sup>為碳數1~6之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基或伸苯基，也可含有羰基(-CO-)、酯基(-COO-)、醚基(-O-)或羥基。R<sup>022</sup>、R<sup>023</sup>、R<sup>025</sup>、R<sup>026</sup>、R<sup>027</sup>、R<sup>029</sup>、R<sup>030</sup>、R<sup>031</sup>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。A<sup>1</sup>為單鍵、-A<sup>0</sup>-C(=O)-O-、-A<sup>0</sup>-O-或-A<sup>0</sup>-O-C(=O)-，A<sup>0</sup>為碳數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可含有羰基、酯基或醚基。A<sup>2</sup>為氫原子或CF<sub>3</sub>基或羰基。Z<sup>1</sup>為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化的伸苯基、-O-R<sup>032</sup>-、或

$-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^2-\text{R}^{032}-$ 。  $\text{Z}^2$  為氧原子或  $\text{NH}$ ，  $\text{R}^{032}$  為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基、伸苯基、經氟化的伸苯基、以三氟甲基取代的伸苯基、或伸烯基，也可含有羰基、酯基、醚基或羥基。  $\text{M}^-$  表示非親核性相對離子。係  $0 \leq b_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3$  之範圍。)

## 【0085】

為了獲得上述通式(3)中的具有銻鹽之重複單元  $b_1$  而使用的單體，具體而言，可例示於下。



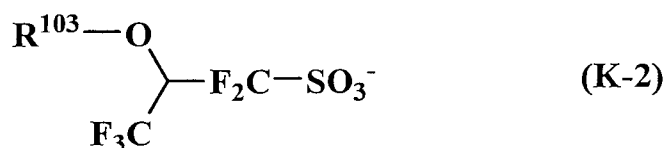
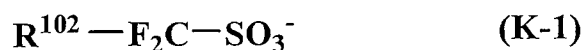
(式中， $\text{M}^-$  表示非親核性相對離子。)

## 【0086】

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。

## 【0087】

再者，可舉例：下列通式(K-1)表示之 $\alpha$ 位經氟取代的磺酸根、下列通式(K-2)表示之 $\alpha$ 、 $\beta$ 位經氟取代的磺酸根。



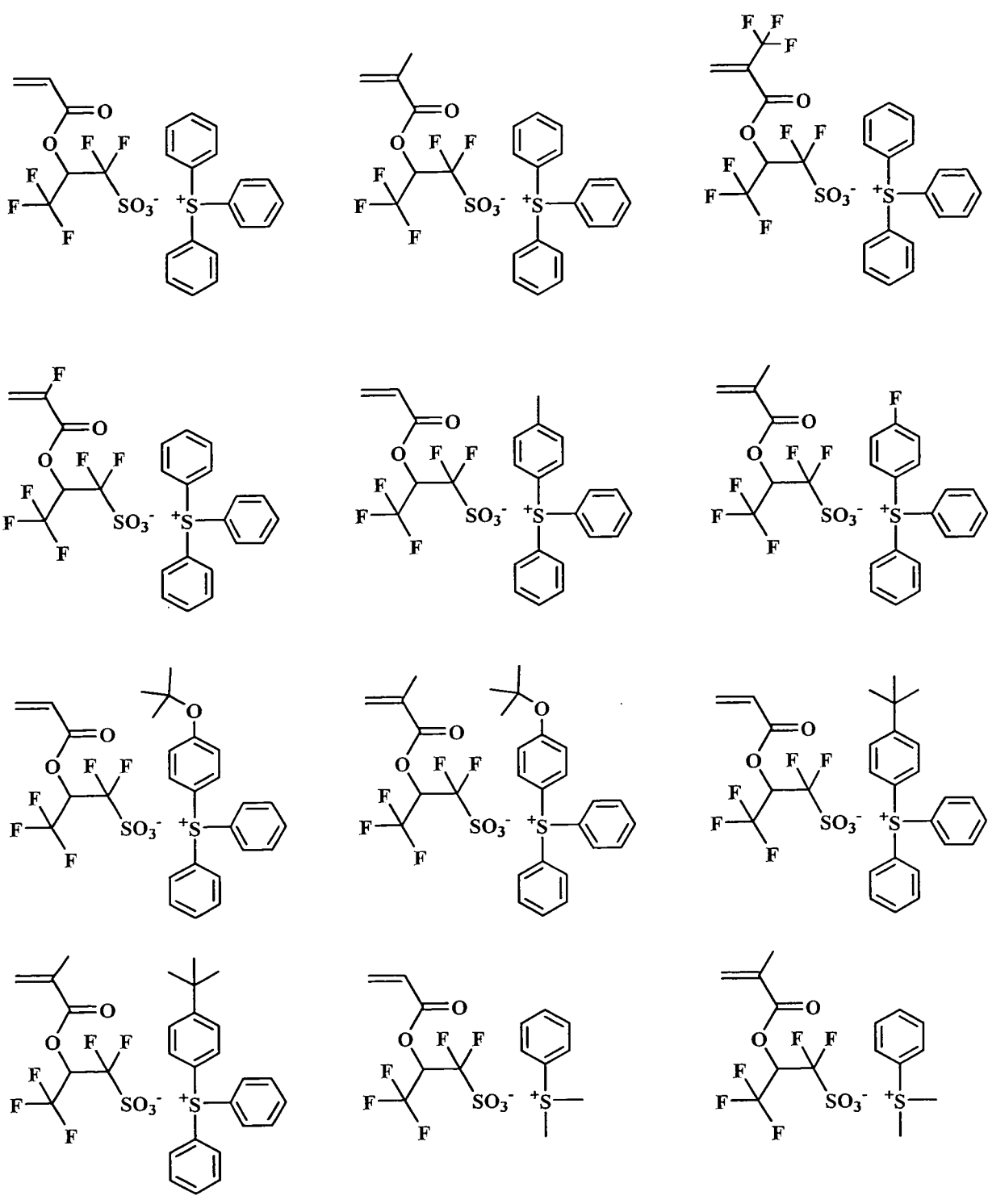
## 【0088】

通式(K-1)中， $\text{R}^{102}$ 為氫原子、碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數2~20之烯基、或碳數6~20之芳基，也可含有醚基、酯基、羰基、內酯環、或氟原子。

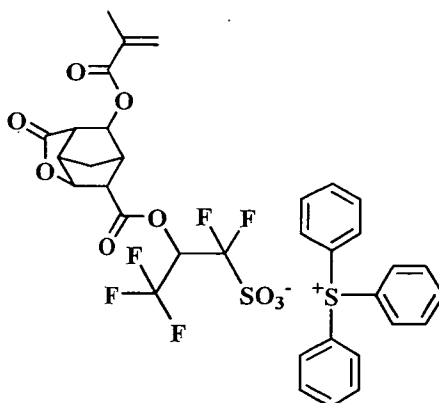
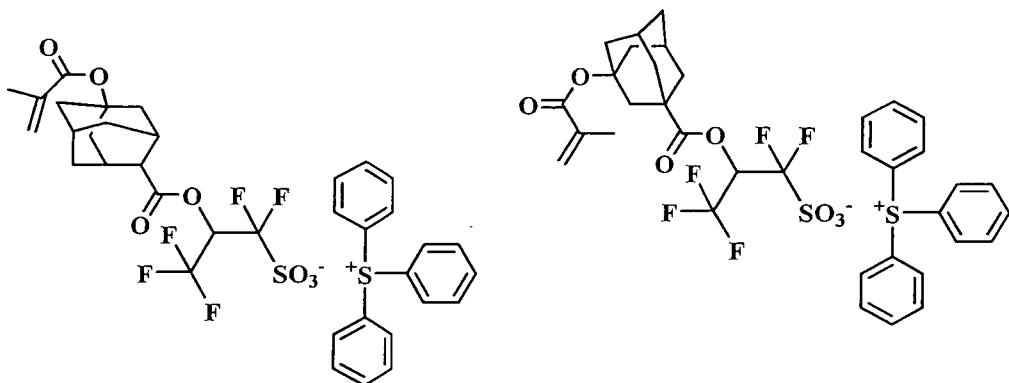
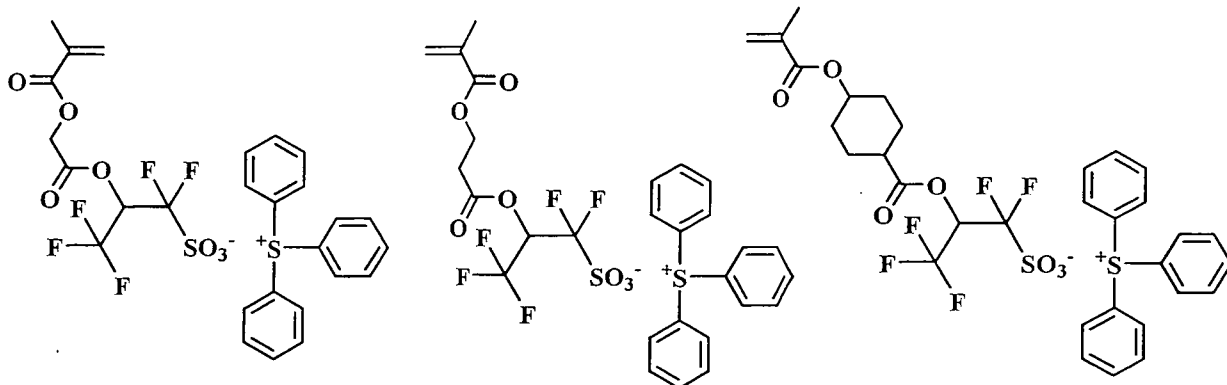
通式(K-2)中， $\text{R}^{103}$ 為氫原子、碳數1~30之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、醯基、碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基、或芳氧基，也可含有醚基、酯基、羰基、或內酯環。

## 【0089】

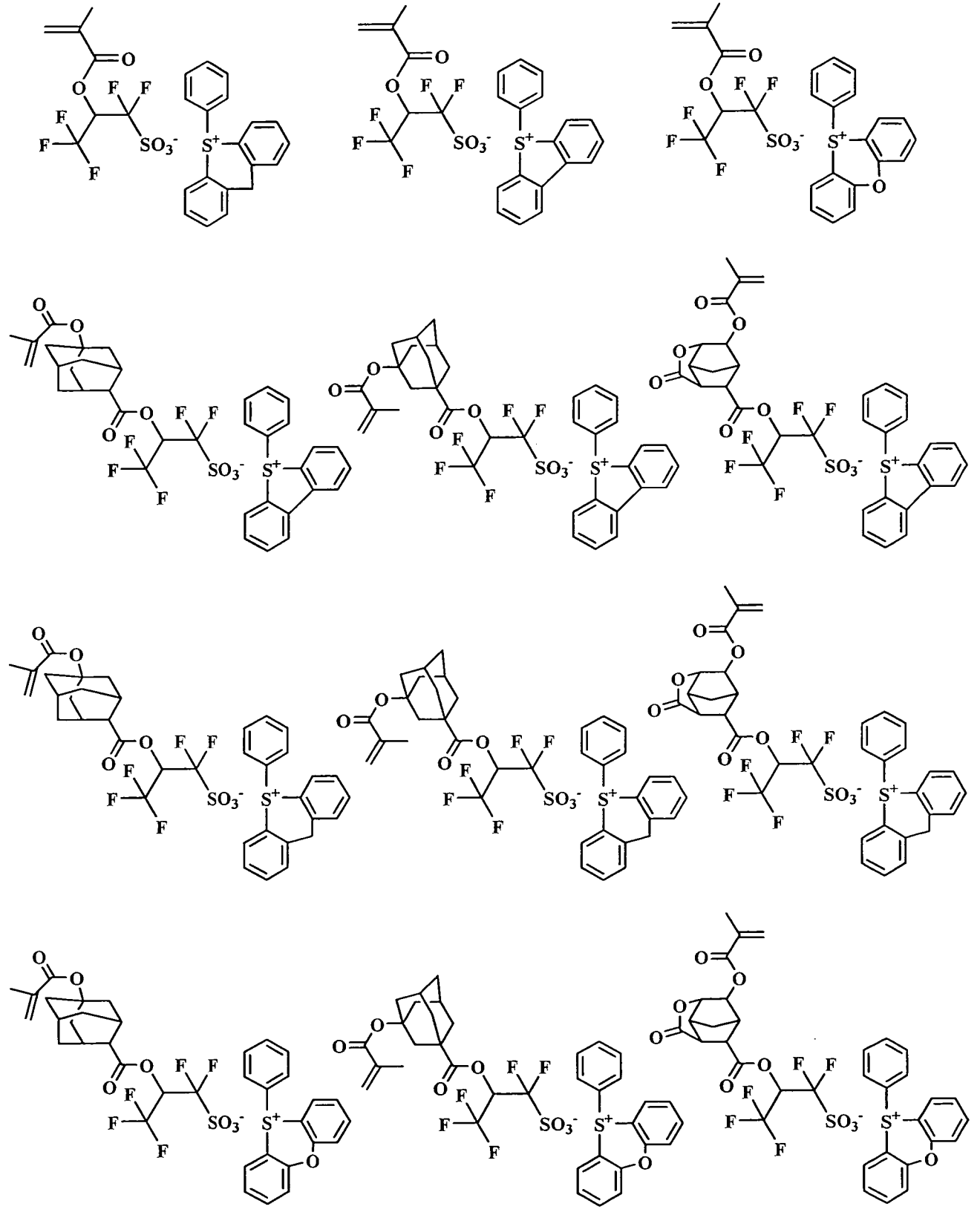
為了獲得上述通式(3)中的具有銻鹽之重複單元b2而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0090】

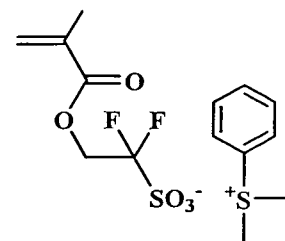
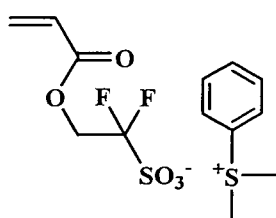
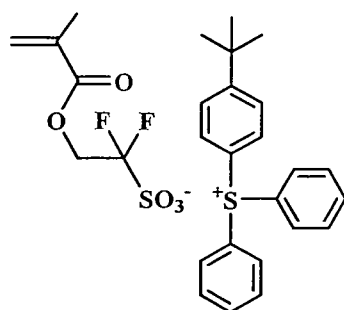
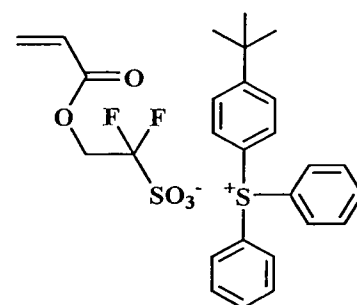
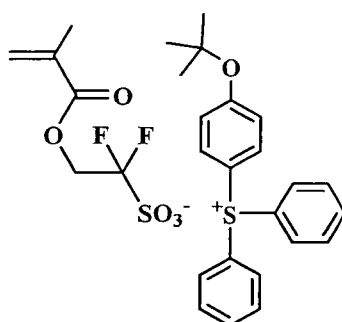
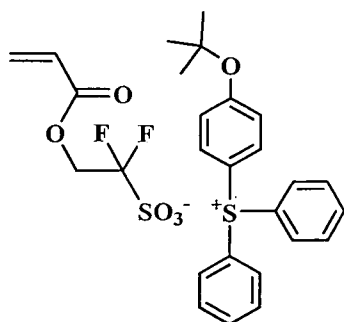
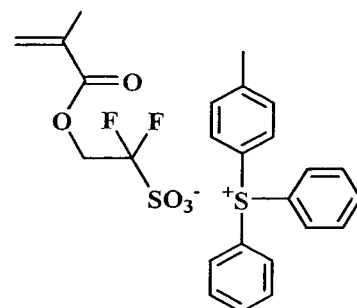
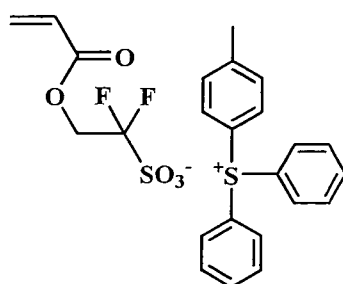
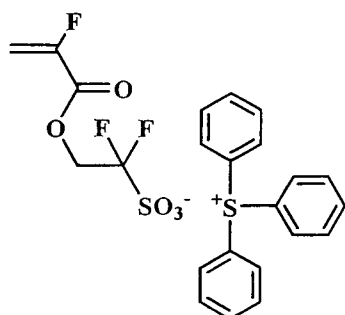
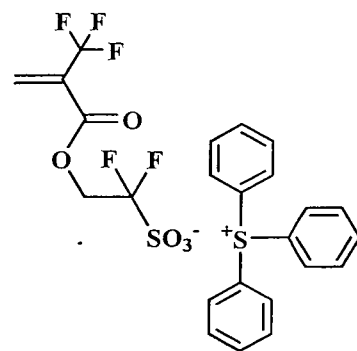
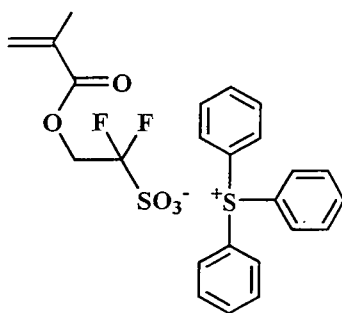
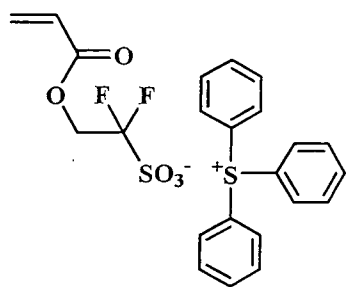


【0091】

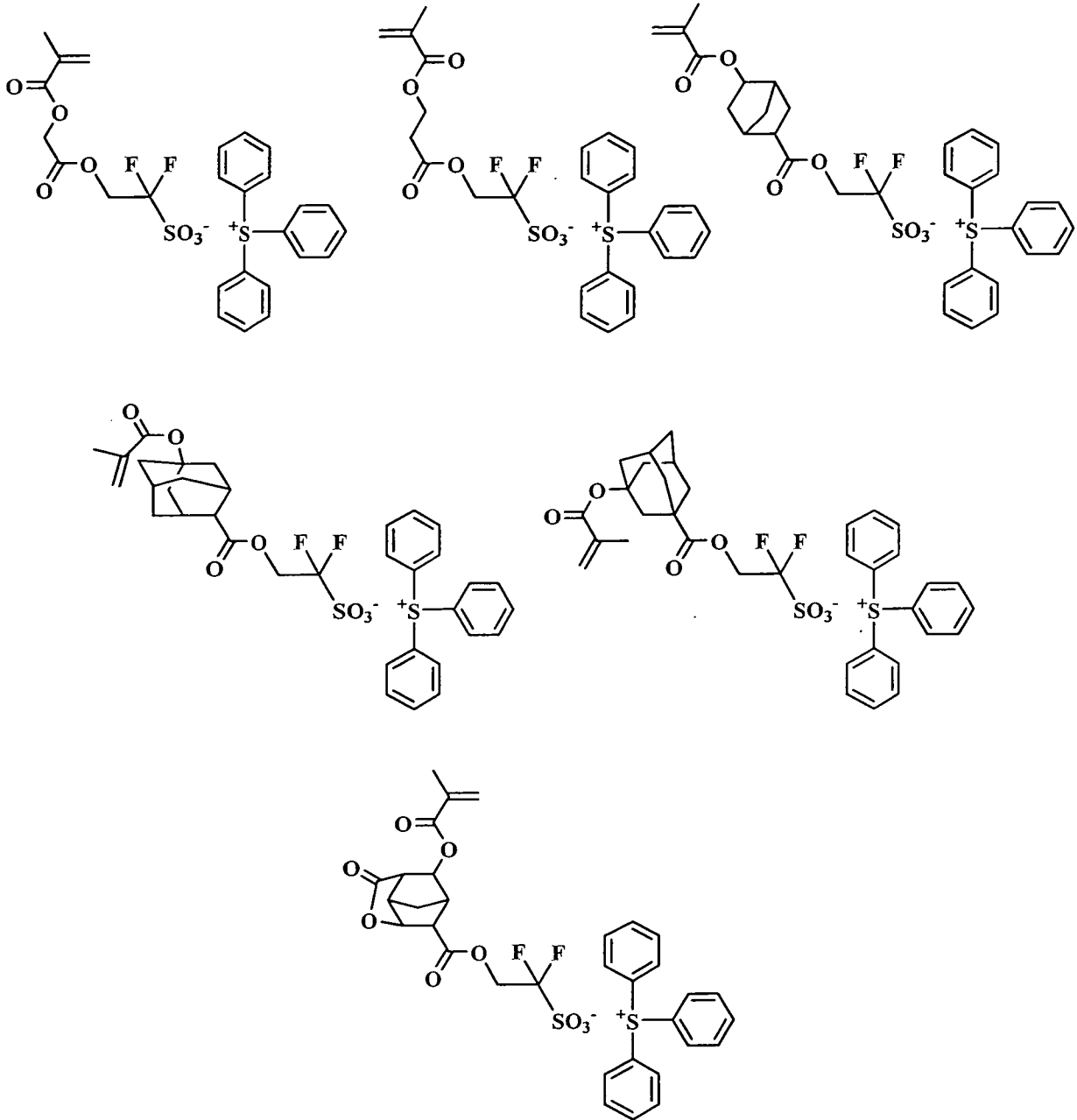




【0092】

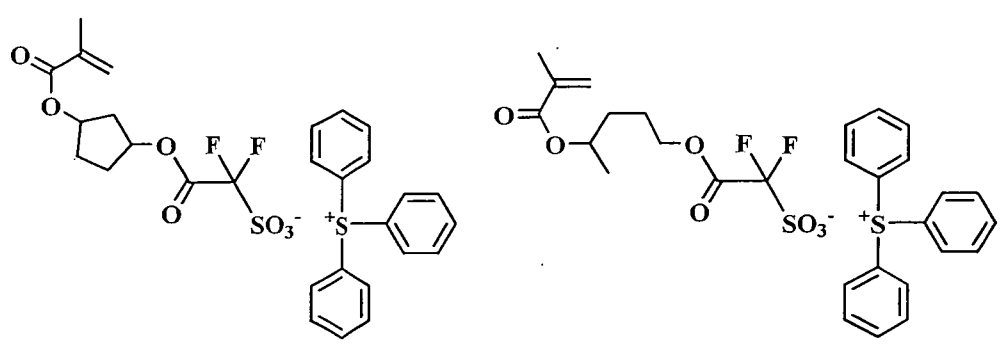
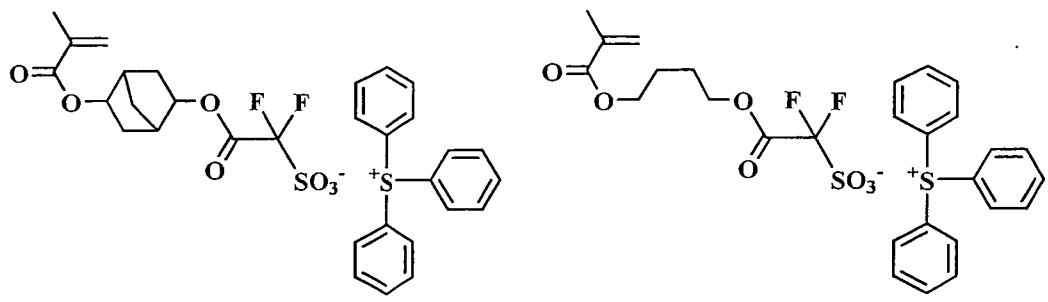
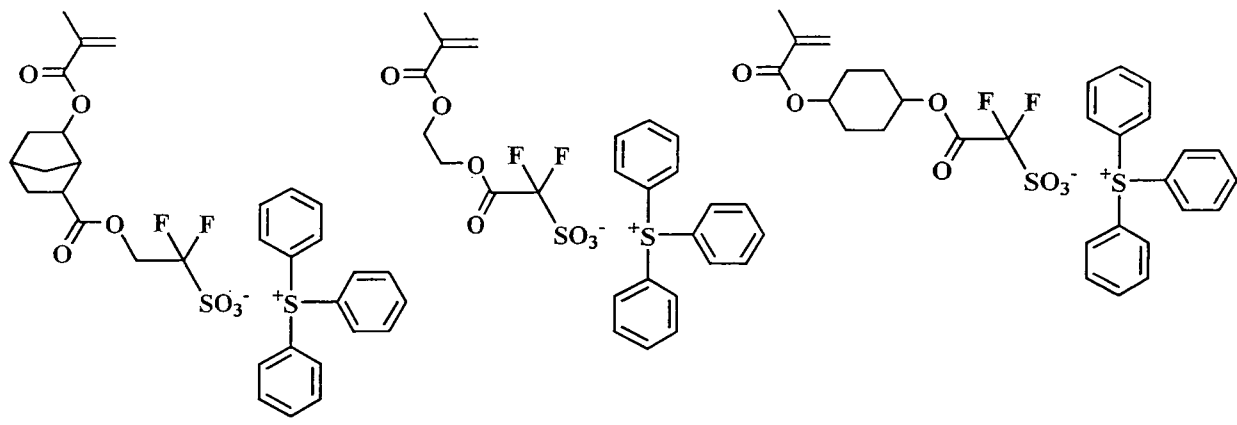


## 【0093】

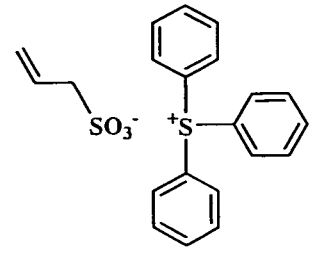
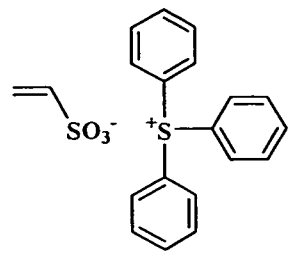
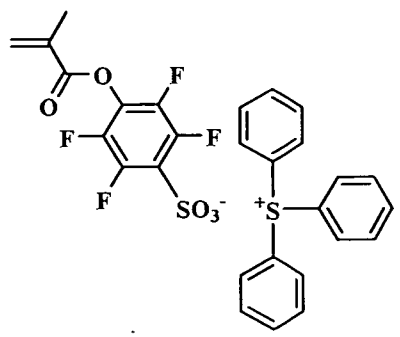
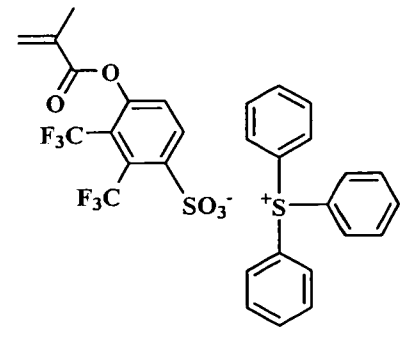
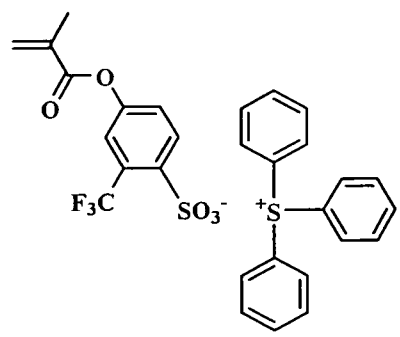
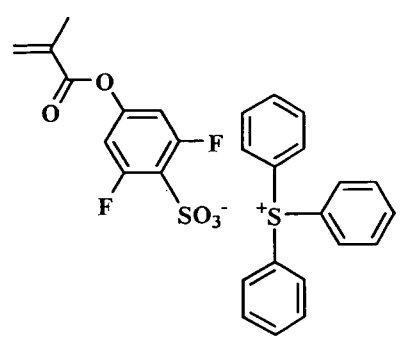
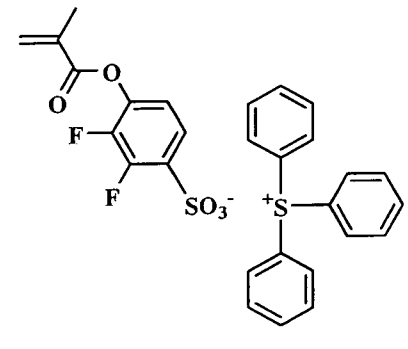
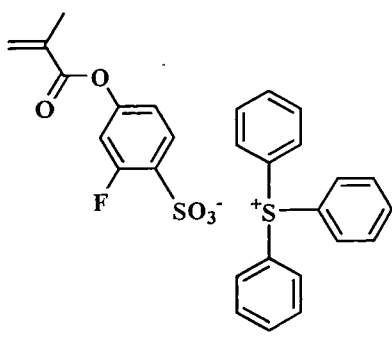
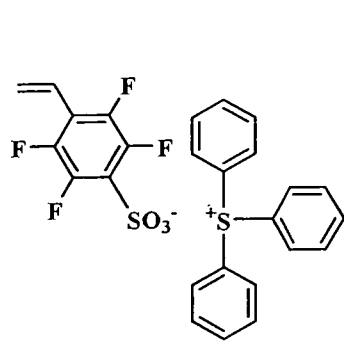
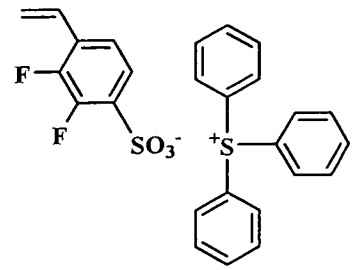
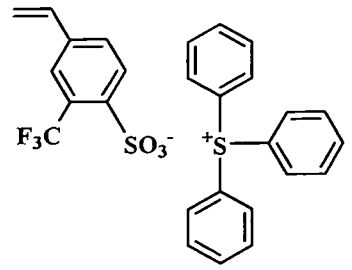
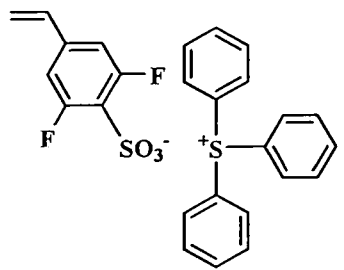
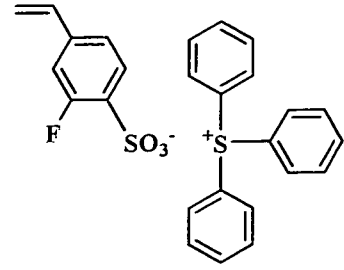
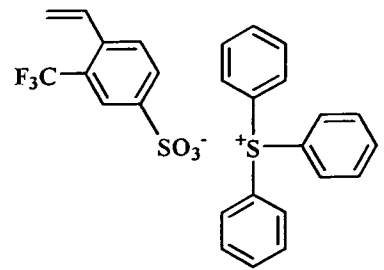
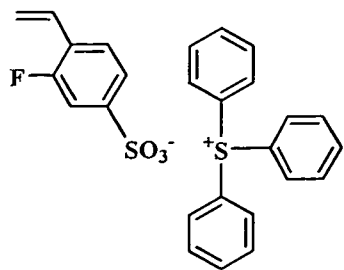


## 【0094】

爲了獲得上述通式(3)中的具有銻鹽之重複單元b3而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0095】

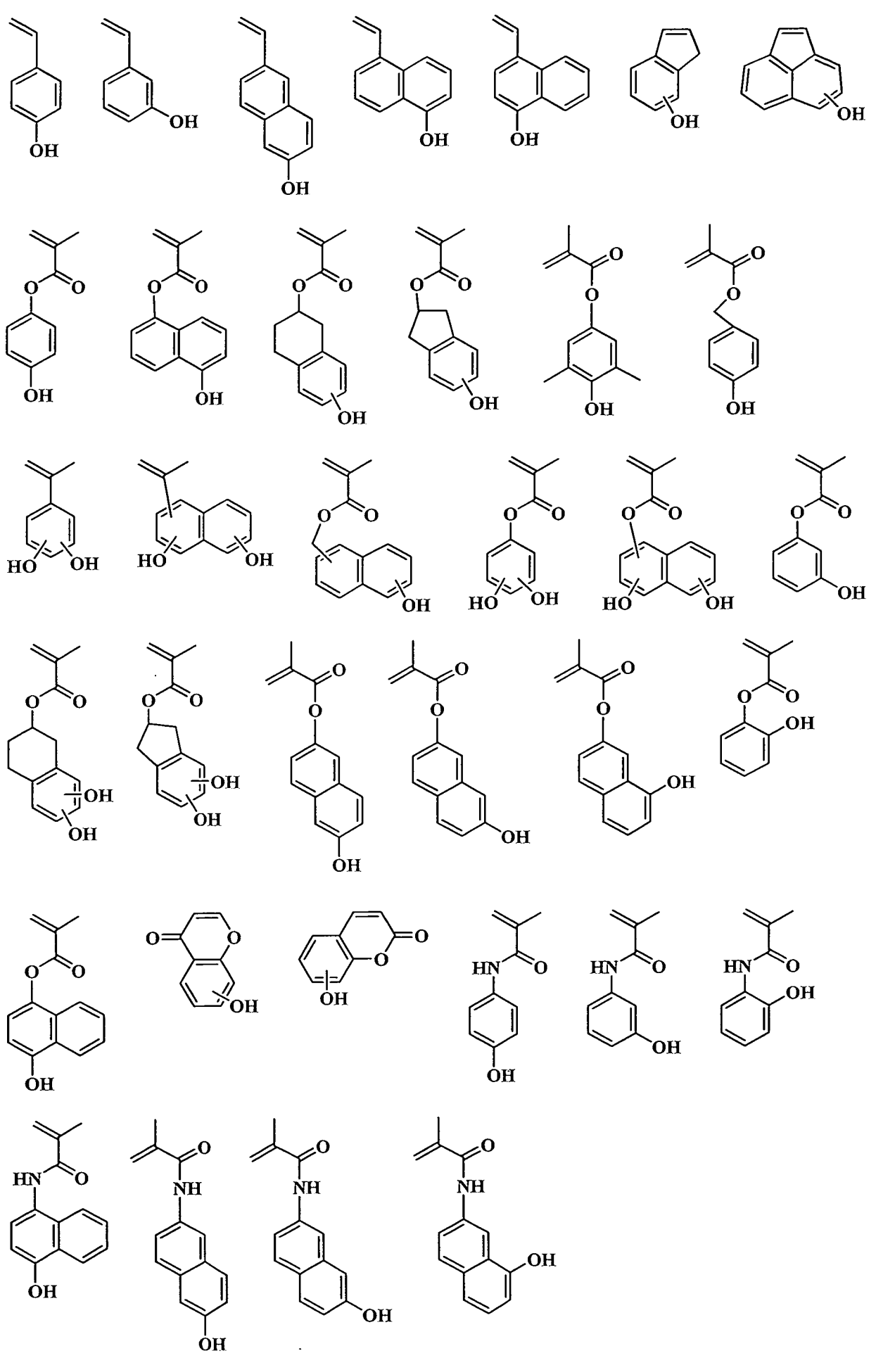


## 【0096】

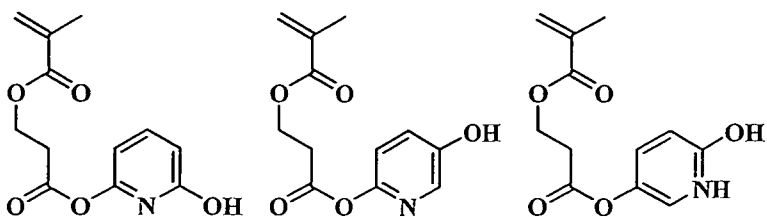
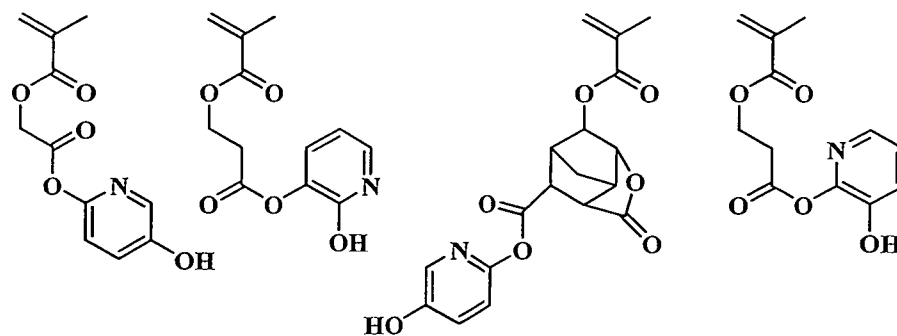
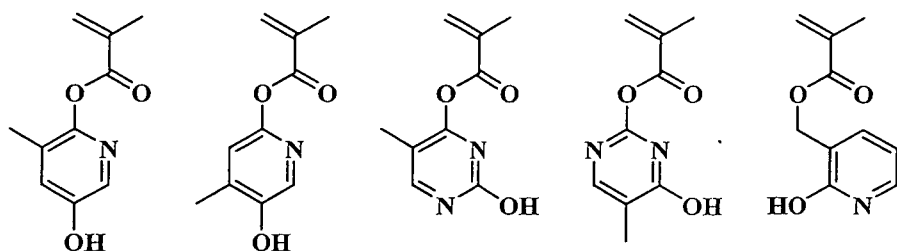
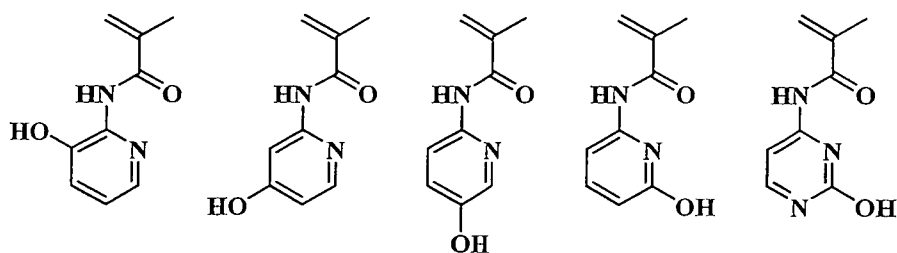
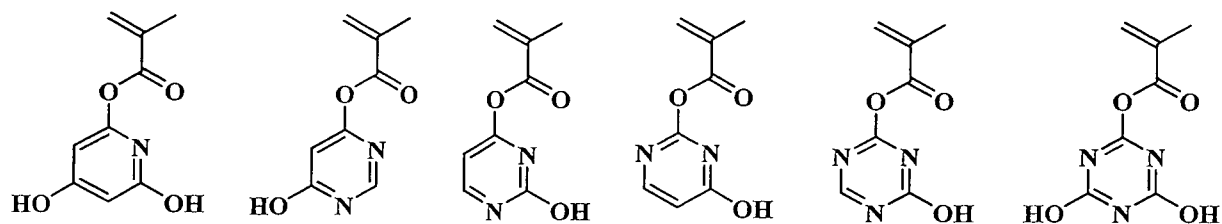
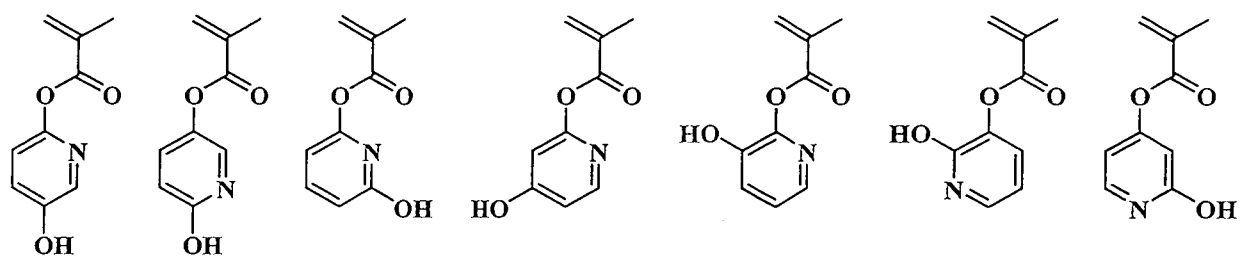
用於本發明之圖案形成方法的光阻材料之高分子化合物之基礎樹脂，其特徵為：混摻以具有經酸不安定基取代之羧基的重複單元a1及/或具有經酸不安定基取代之酚性羥基的重複單元a2為必須、並視情況將含有鍵結於主鏈之磺酸銻鹽之酸產生劑的重複單元b1~b3中的任一者共聚合而得之聚合物，再者，除了具有酸不安定基之重複單元a1及/或a2以外，也可共聚合具有酚性羥基作為密合性基之重複單元c。

## 【0097】

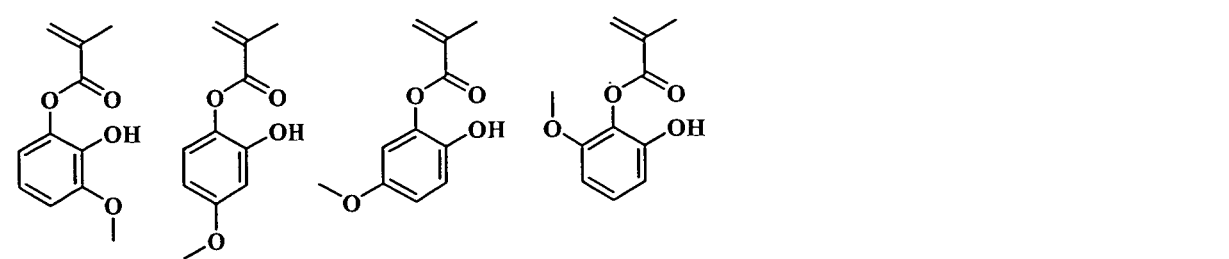
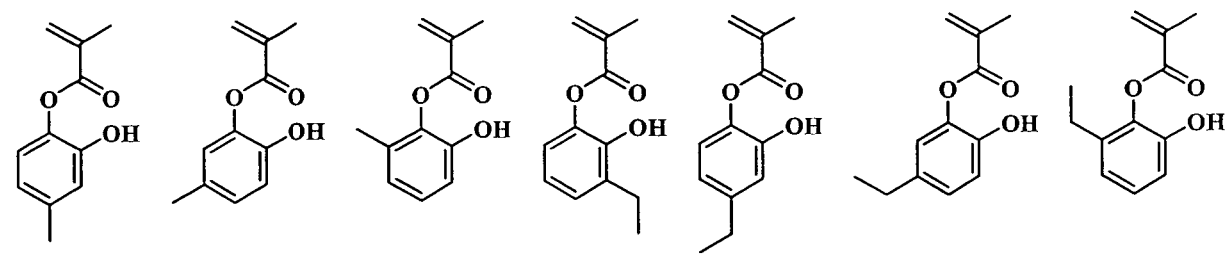
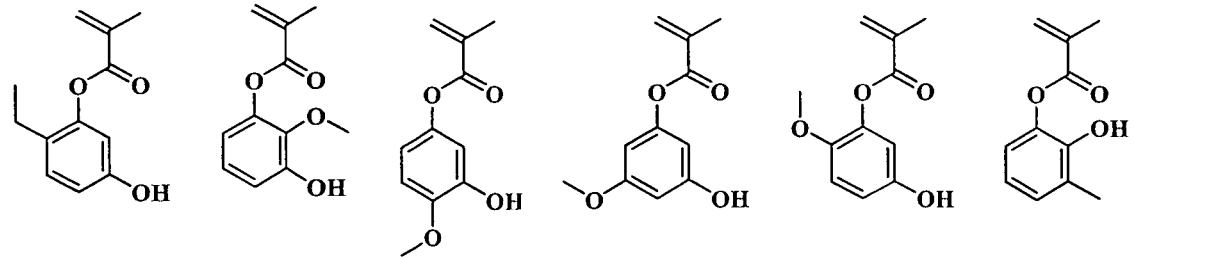
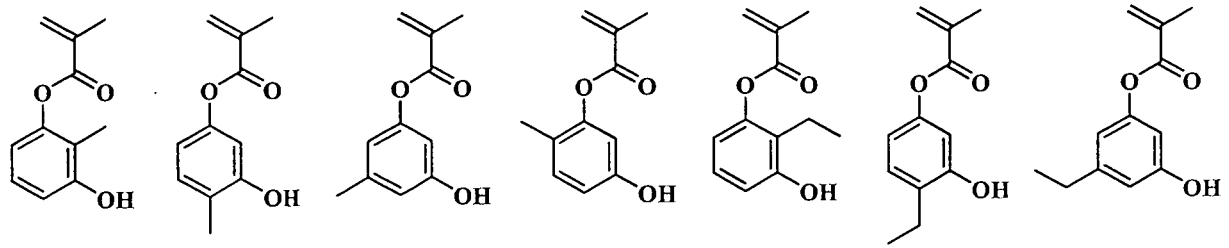
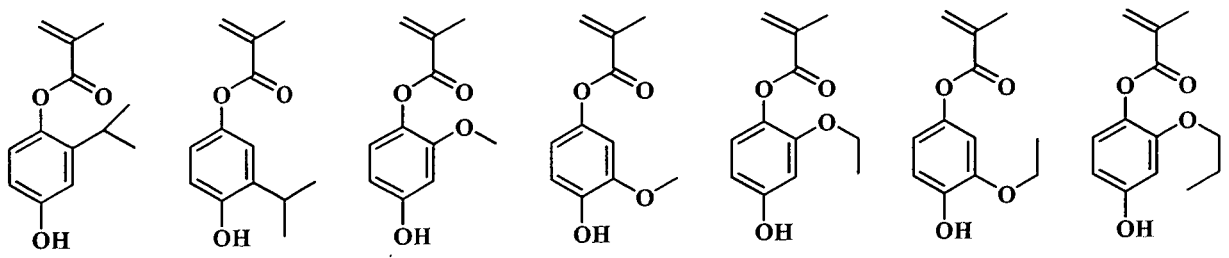
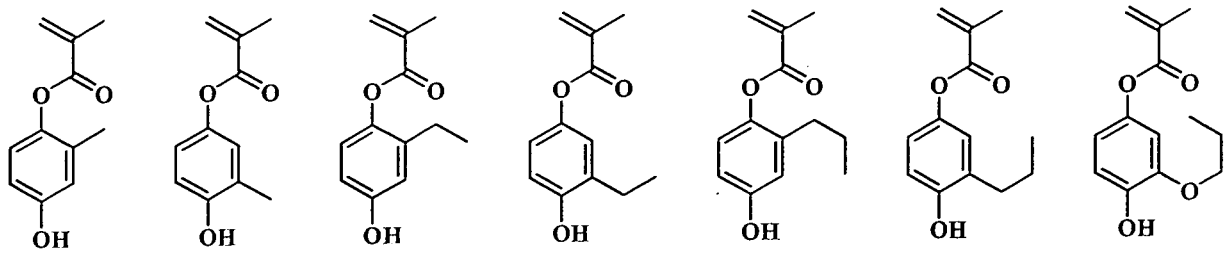
為了獲得具有酚性羥基之重複單元c而使用的單體，具體而言，可例示於下。



【0098】

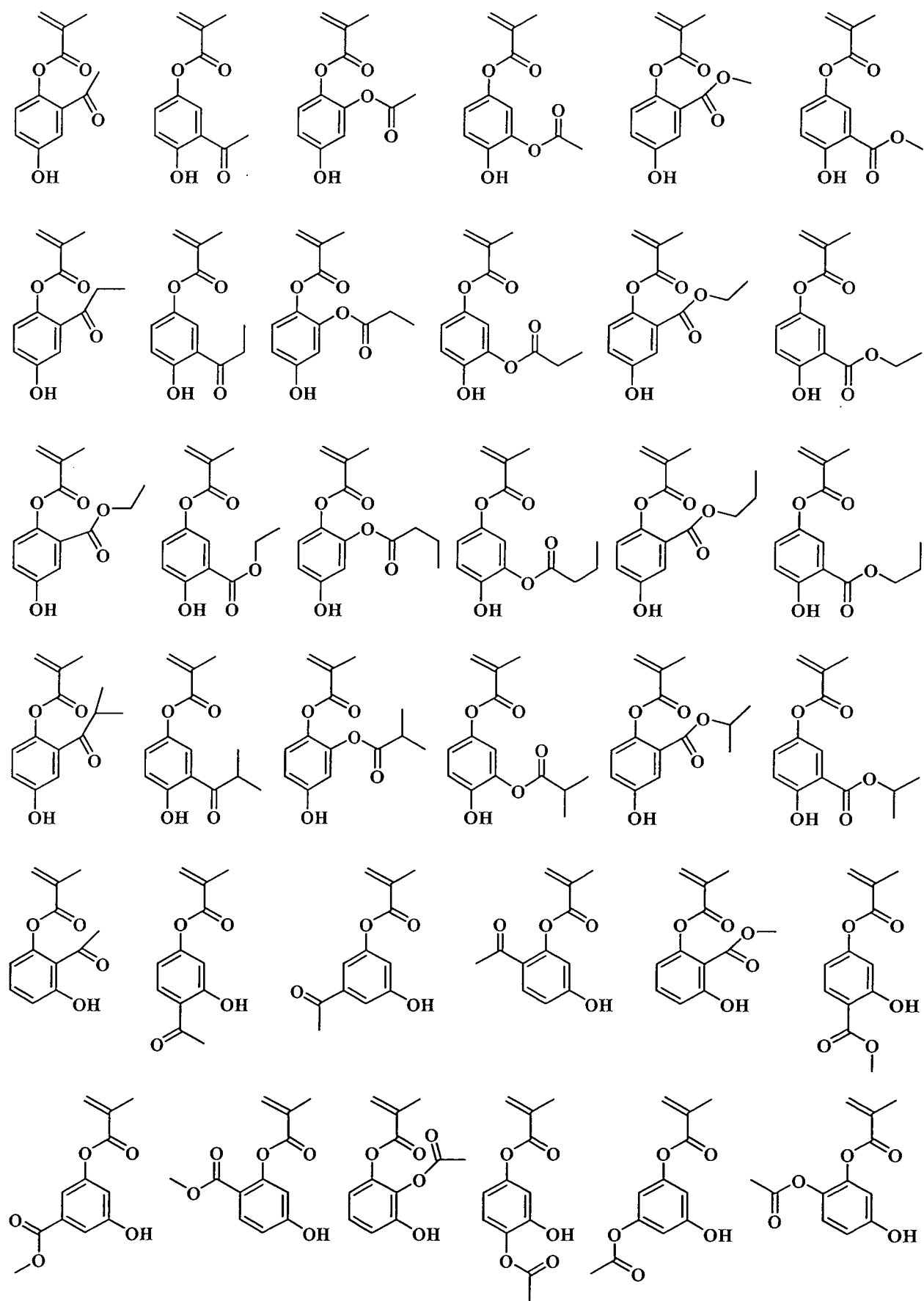


【0099】

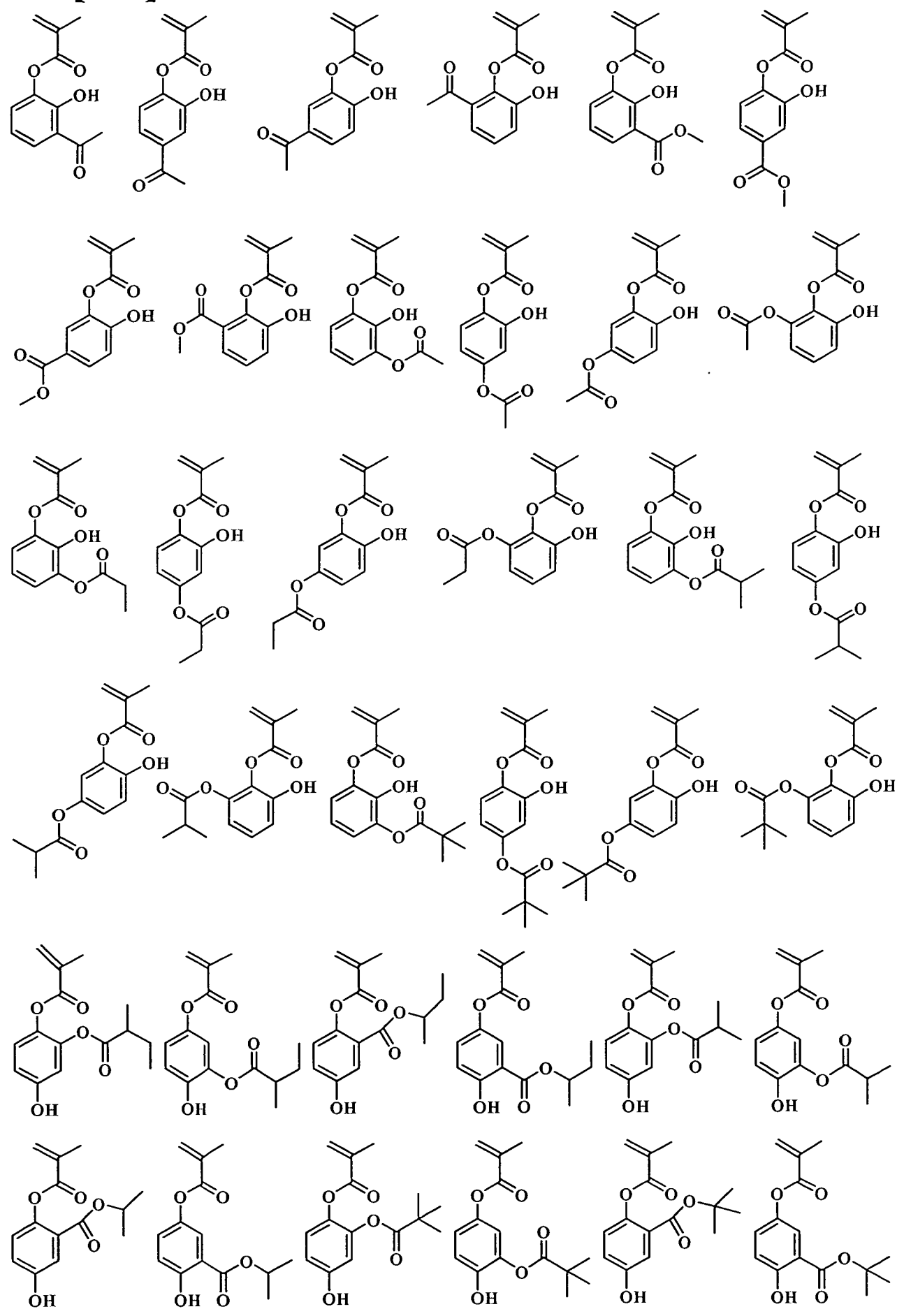




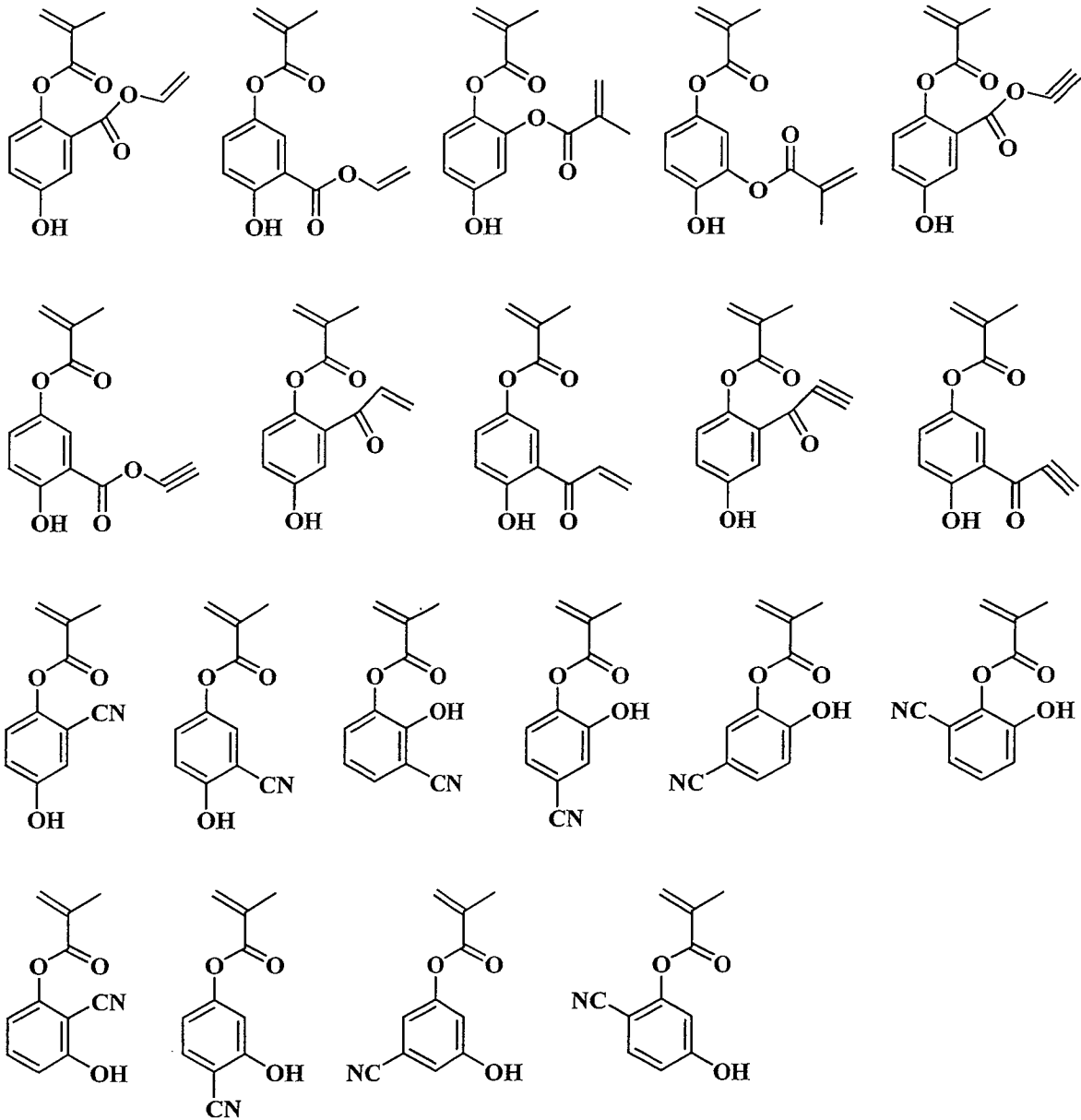
【0100】



【0101】



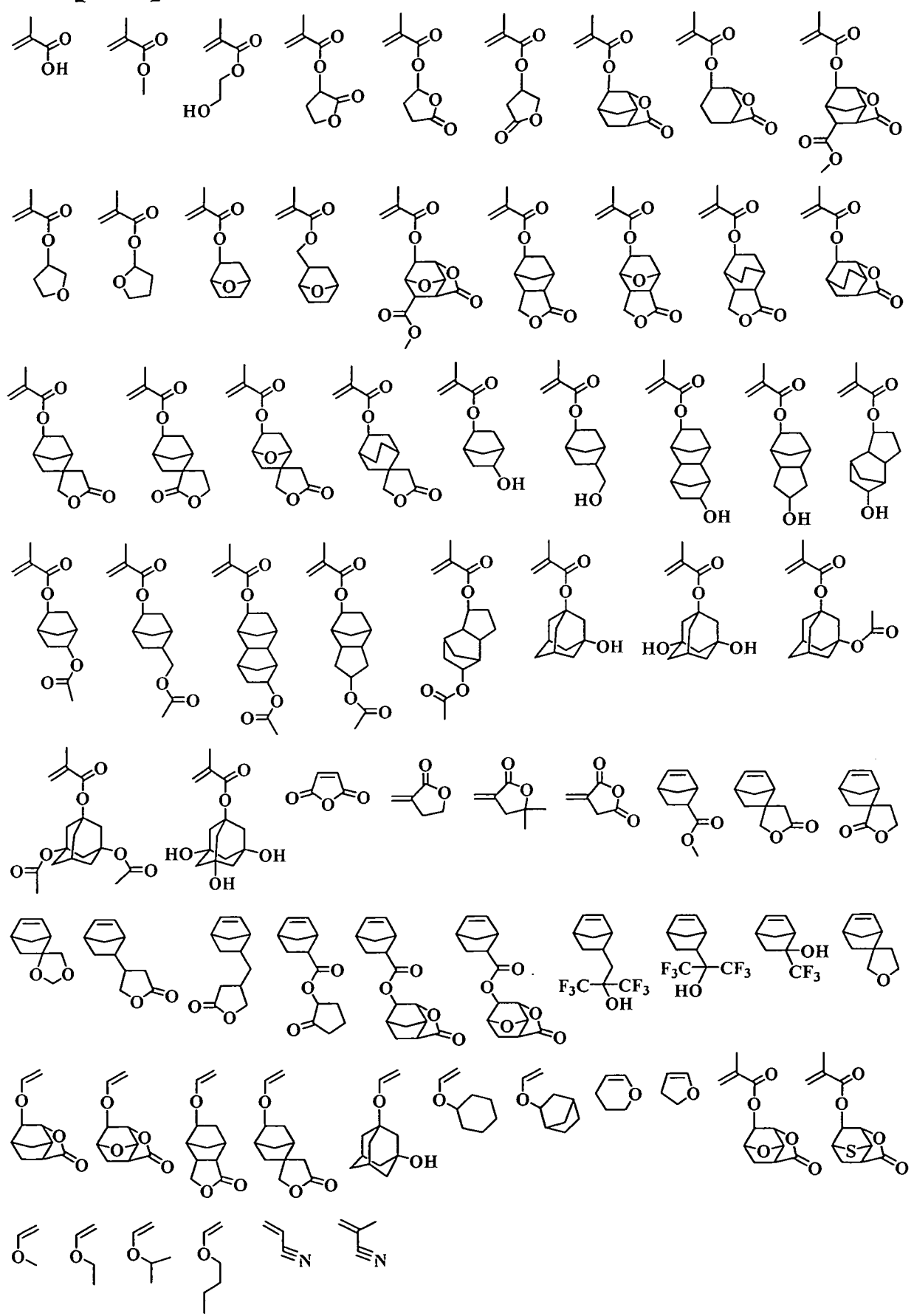
## 【0102】



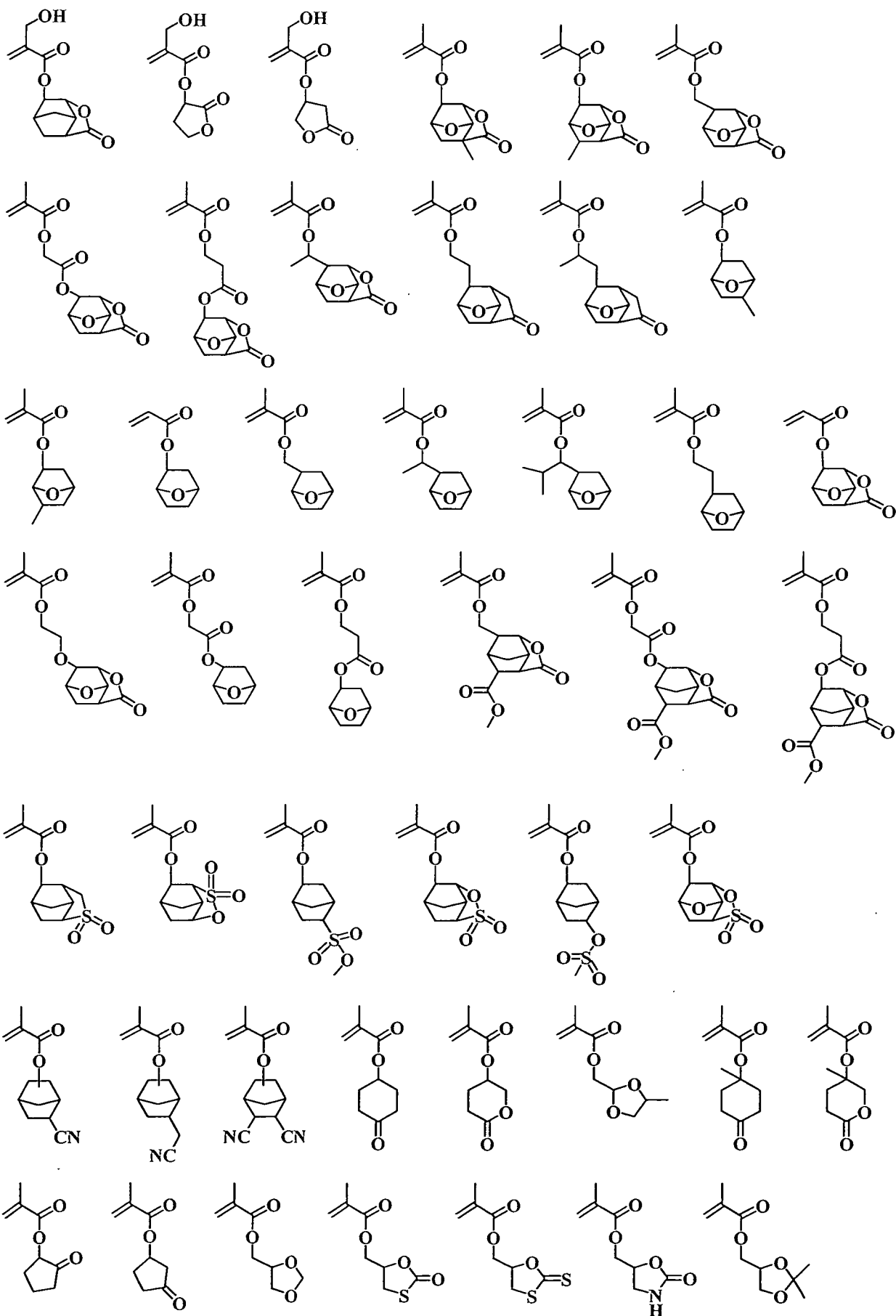
## 【0103】

再者，作為其他密合性基，可共聚合以羥基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚基、酯基、磺酸酯基、氰基、醯胺基、 $-O-C(=O)-G$  (G為硫原子或NH)作為密合性基的重複單元d。為了獲得d而使用的單體，具體而言，可例示於下。

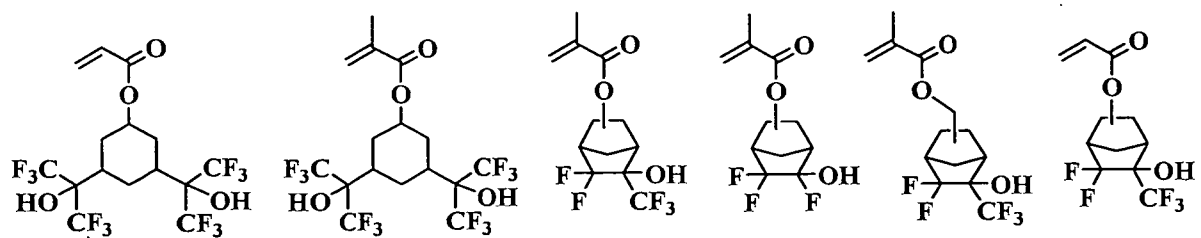
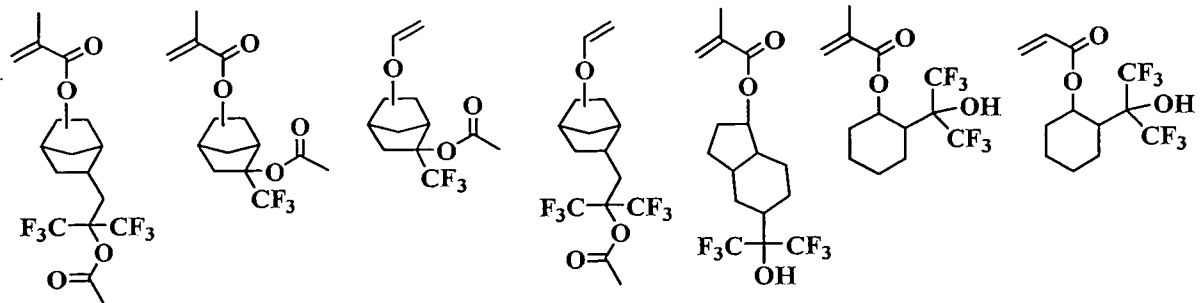
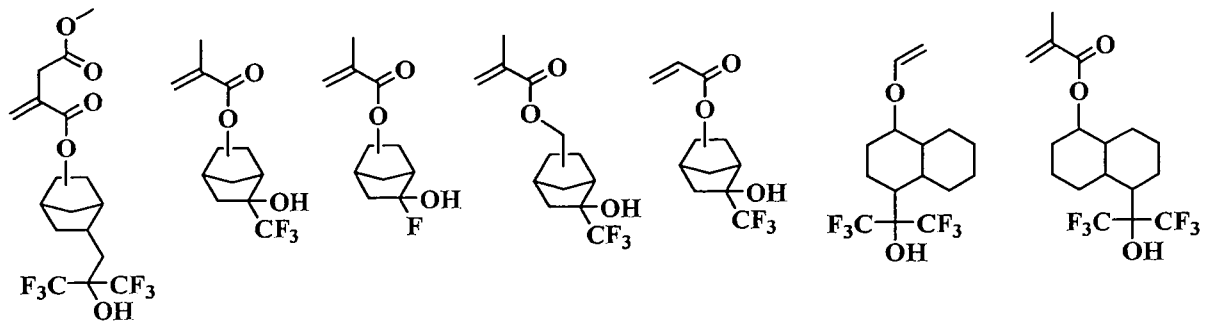
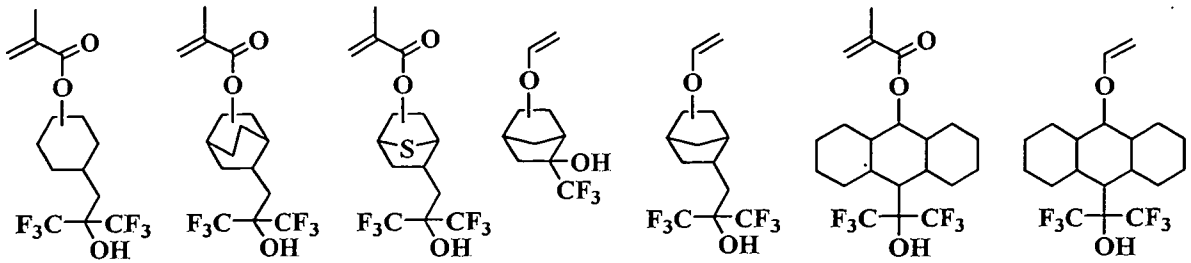
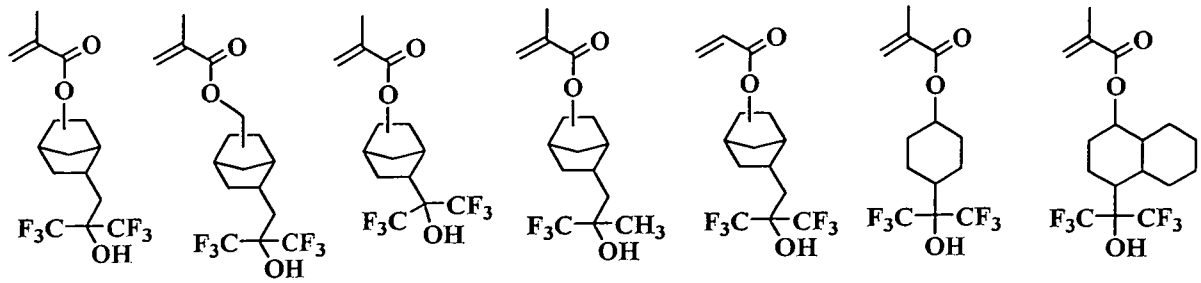
【0104】



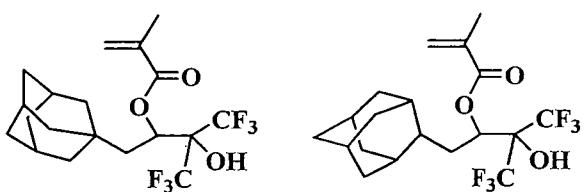
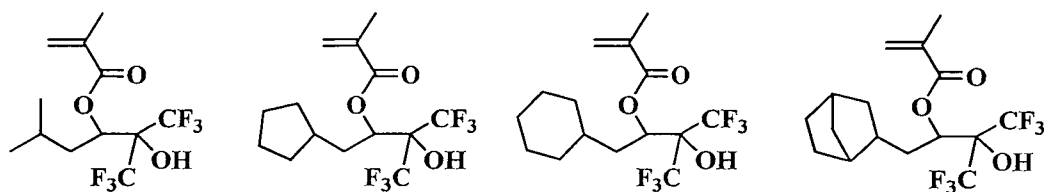
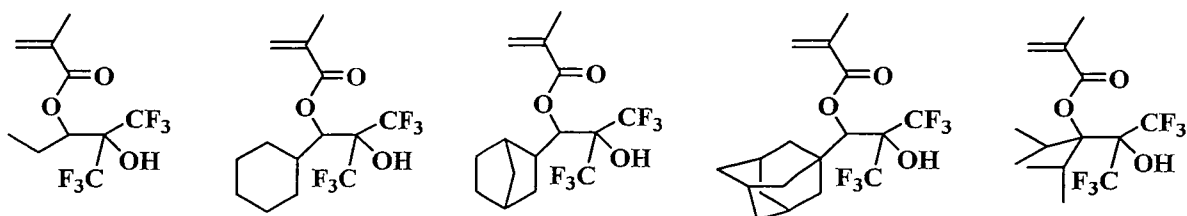
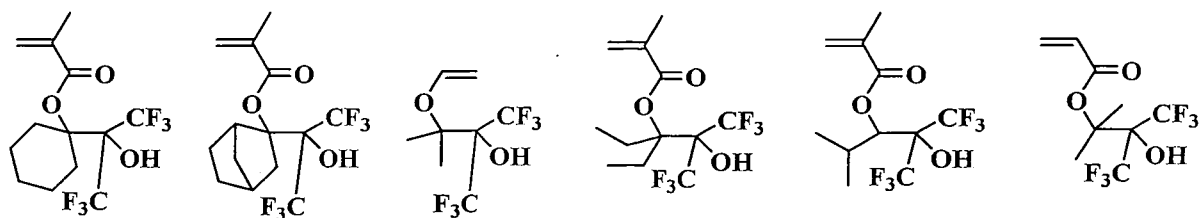
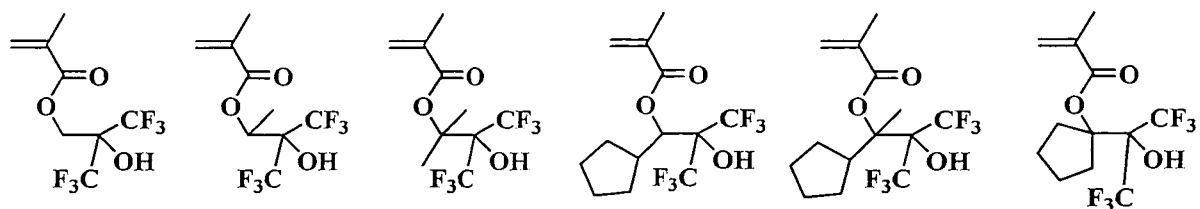
【0105】



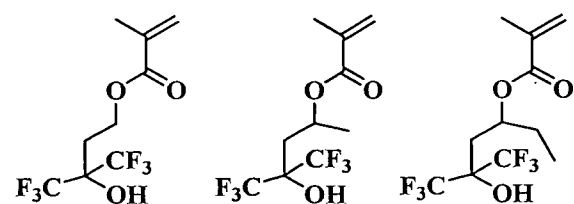
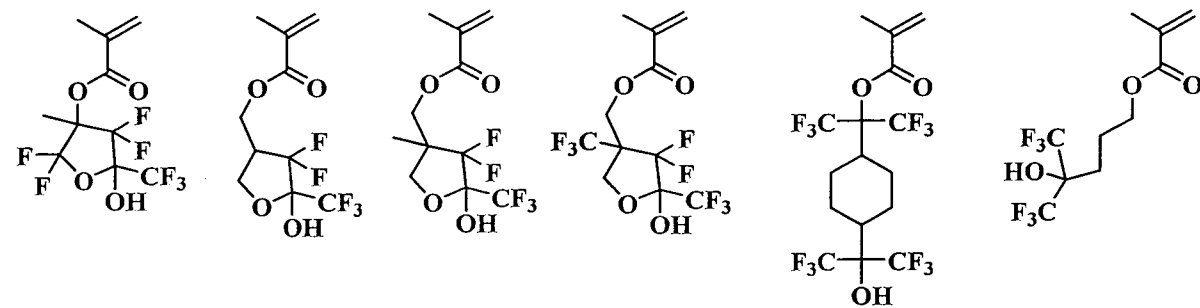
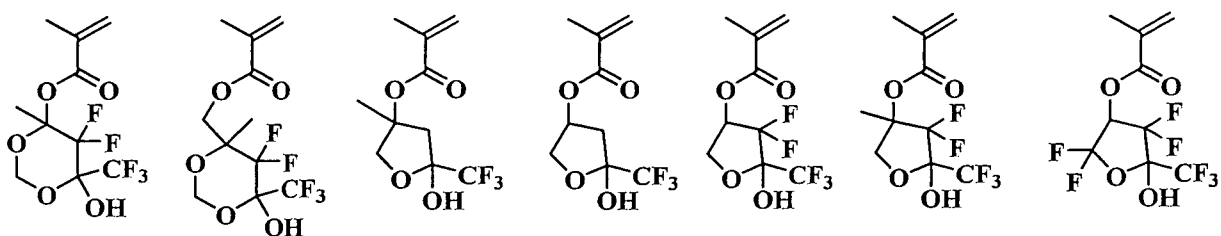
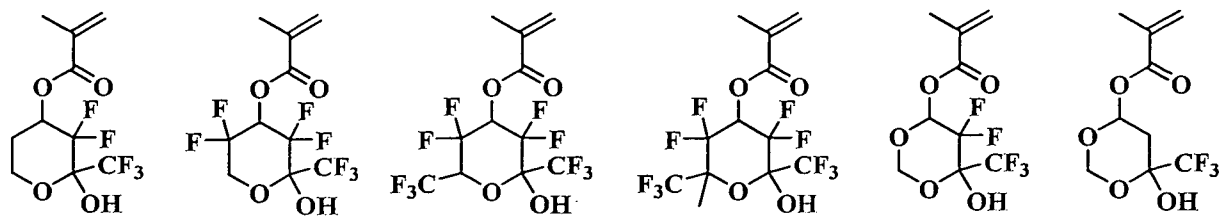
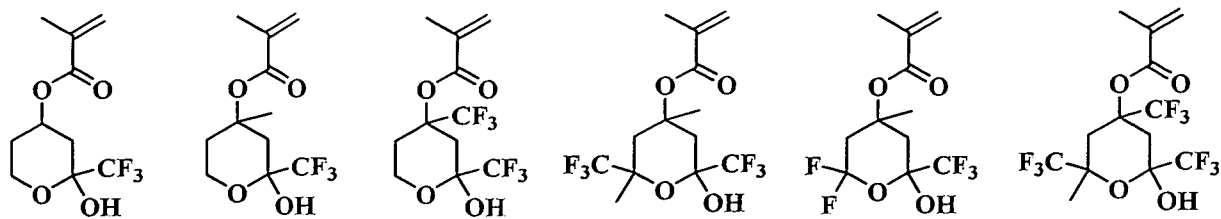
【0106】



【0107】

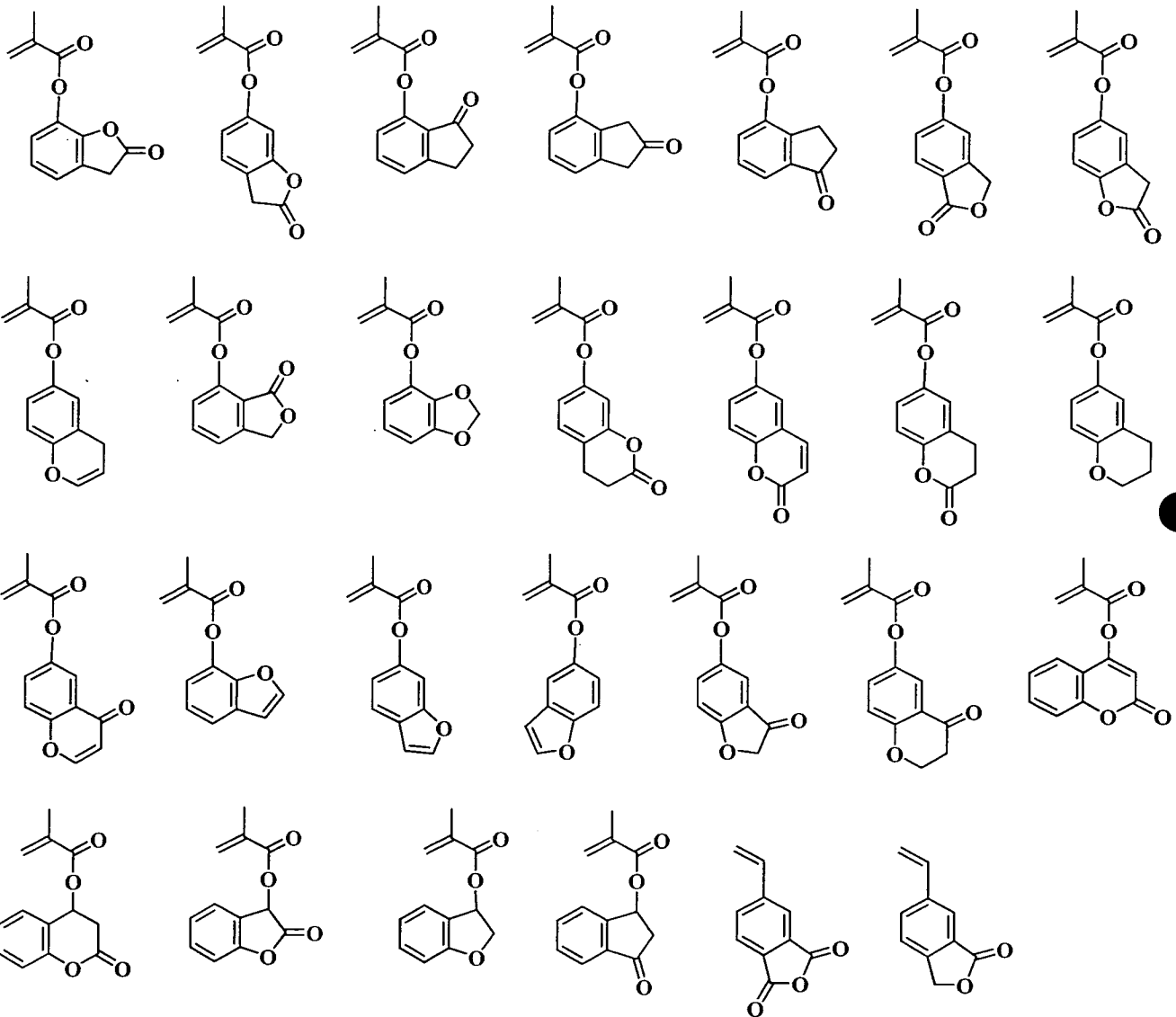


【0108】

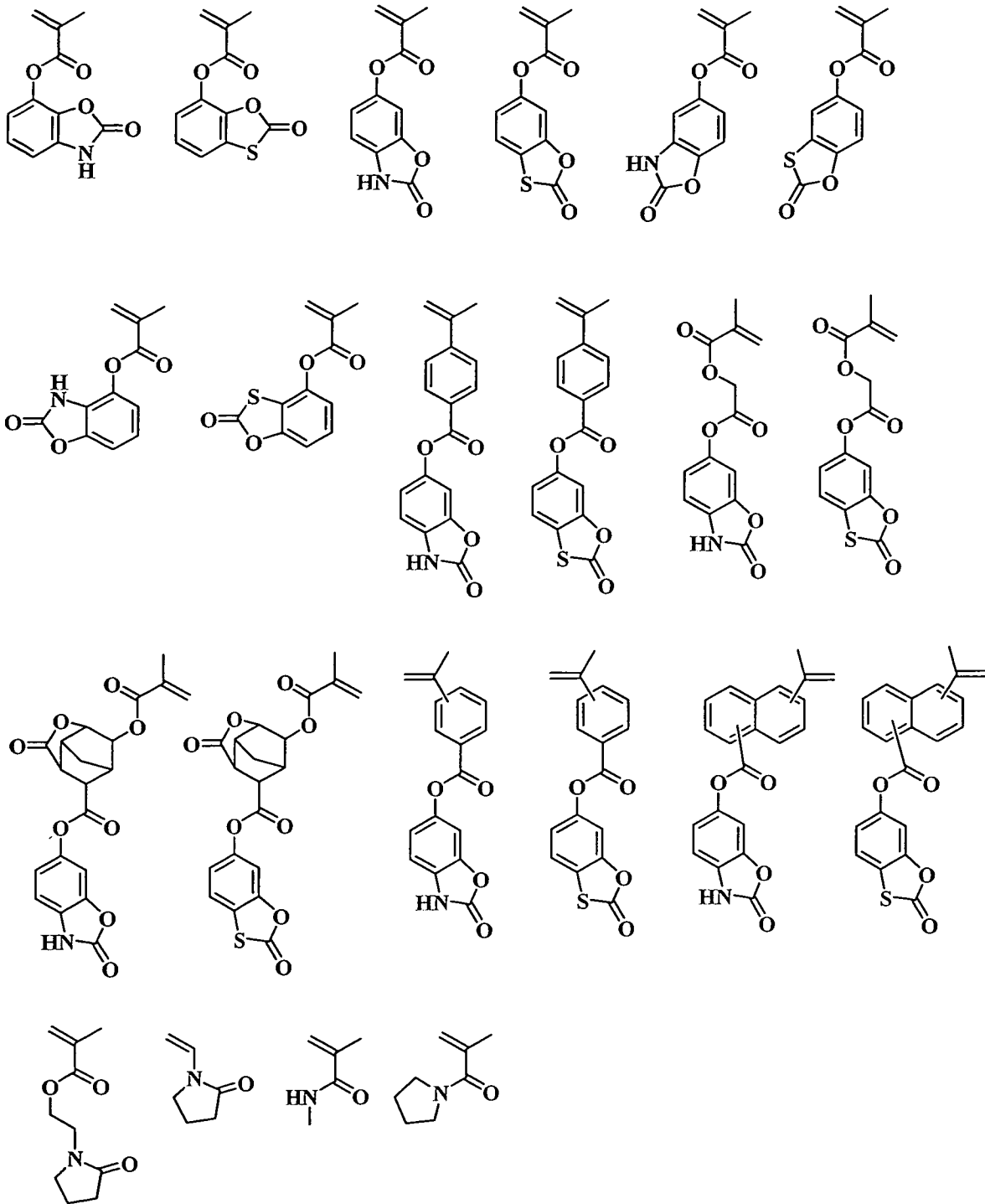




【0109】



## 【0110】



## 【0111】

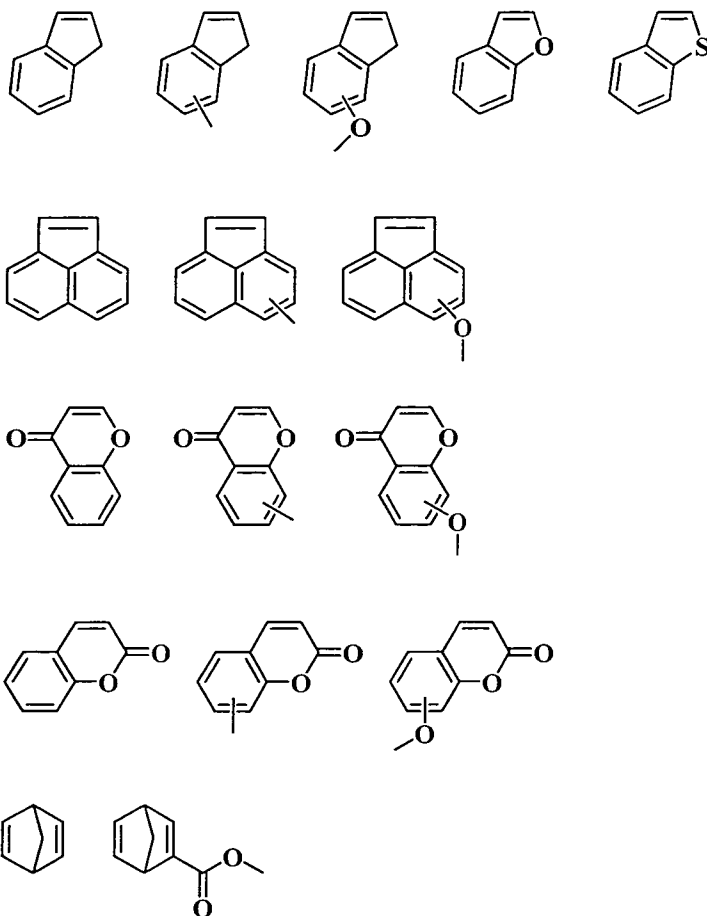
具有羥基之單體的情況，可於聚合時先將羥基以乙氧基乙氧基等容易以酸脫保護的縮醛基取代，並於聚合後以弱酸與水進行脫保護，也可先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等取代並於聚合後進行鹼水解。

## 【0112】

再者，也可共聚合茚、苯并呋喃、苯并噻吩、茚烯、色酮、香豆素、

降莖烷二烯及該等之衍生物e，具體而言，可例示於下。

【0113】



【0114】

除了上述重複單元以外可共聚合的重複單元f，可舉例：苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基蒽、亞甲基茚滿等。

【0115】

用於本發明之圖案形成方法的光阻聚合物所使用的a1、a2、b1、b2、b3、c、d、e、f之共聚合比例為：

$$0 \leq a_1 < 1.0, 0 \leq a_2 < 1.0, 0 < a_1 + a_2 < 1.0,$$

$$0 \leq b_1 \leq 0.3, 0 \leq b_2 \leq 0.3, 0 \leq b_3 \leq 0.3, 0 \leq b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3,$$

$$0 \leq c < 1.0, 0 \leq d < 1.0, 0 \leq e < 1.0, 0 \leq f < 1.0,$$

$$0.7 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c + d \leq 1.0;$$

較佳為：

$$0 \leq a_1 \leq 0.8, 0 \leq a_2 \leq 0.8, 0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.8,$$

$$0 \leq b_1 \leq 0.3, 0 \leq b_2 \leq 0.3, 0 \leq b_3 \leq 0.3, 0.02 \leq b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3,$$

$$0 \leq c \leq 0.8, 0 \leq d \leq 0.8, 0 \leq e \leq 0.5, 0 \leq f \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c + d \leq 1.0;$$

更佳爲:

$$0 \leq a_1 \leq 0.7, 0 \leq a_2 \leq 0.7, 0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.7,$$

$$0 \leq b_1 \leq 0.3, 0 \leq b_2 \leq 0.3, 0 \leq b_3 \leq 0.3, 0.02 \leq b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3,$$

$$0 \leq c \leq 0.7, 0 \leq d \leq 0.7, 0 \leq e \leq 0.4, 0 \leq f \leq 0.4,$$

$$0.85 \leq a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c + d \leq 1.0.$$

$$\text{又, } a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 + c + d + e + f = 1.0.$$

#### 【0116】

作為用以合成該等高分子化合物的1種方法，例如，可將重複單元 $a_1$ 、 $a_2$ 、及視需要 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 表示之單體，於有機溶劑中加入自由基聚合起始劑並進行加熱聚合，而獲得共聚合物之高分子化合物。

#### 【0117】

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。反應時間為2~100小時，較佳為5~20小時。

#### 【0118】

將羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘共聚合的情形，尚有以下方法：不用羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘而改用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘，於聚合後利用上述鹼水解將乙醯氧基脫保護並使成為聚羥基苯乙烯、聚羥基乙烯基萘。

#### 【0119】

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

#### 【0120】

用於光阻材料的高分子化合物，各利用凝膠滲透層析(GPC)測得之聚苯乙烯換算重量平均分子量以1,000~500,000、較佳2,000~30,000為理想。重量平均分子量若為1,000以上，光阻材料會成為耐熱性優異者；若為500,000以

下，也不會有鹼溶解性下降的情形，圖案形成後也不會發生拖尾現象。

#### 【0121】

再者，用於光阻材料的高分子化合物中，當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，故曝光後會於圖案上觀察到異物、或圖案之形狀惡化。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。

#### 【0122】

於此所示之高分子化合物，作為正型光阻材料之基礎樹脂尤為合適，藉由將如此之高分子化合物作為基礎樹脂，並於此依目的酌情組合並摻合有機溶劑、酸產生劑、溶解控制劑、鹼性化合物、界面活性劑、乙炔醇等而構成正型光阻材料，於曝光部，前述高分子化合物由於觸媒反應加速對於顯影液之溶解速率，所以能成為極高感度之正型光阻材料，光阻膜之溶解對比度及解像性高、有曝光寬容度，處理適應性優異、曝光後之圖案形狀良好，且同時展現更優異之蝕刻耐性，尤其能抑制酸擴散，故疏密尺寸差距小，由於該等，實用性高、作為超LSI用光阻材料非常有效。尤其，若製成含有酸產生劑且利用了酸觸媒反應之化學增幅正型光阻材料，能成為更高感度者，且同時成為各特性更優良者，會成為極有用者。

#### 【0123】

用於本發明之圖案形成方法的正型光阻材料中，為了使本發明之圖案形成方法中所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、銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。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b1~b3之高分子化合物作為基礎樹脂時，可省略酸產生劑之摻合。

## 【0124】

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、環戊酮、甲基-2-正戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁基醚乙酸酯等酯類、 $\gamma$ -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。

## 【0125】

又，酸產生劑之摻含量，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，有機溶劑之摻含量，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，將溶解控制劑之摻含量設為0~50質量份，尤其以0~40質量份為宜，將鹼性化合物之摻含量設為0~100質量份，尤其以0.001~50質量份為宜，將界面活性劑之摻含量設為0~10質量份，尤其以0.0001~5質量份為宜。

## 【0126】

對於本發明之圖案形成方法中所使用的正型光阻材料，例如將包含有機溶劑、通式(2)表示之具有酸脫離基之高分子化合物、酸產生劑、與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，並不特別限定，可應用公知之光微影技術。

## 【0127】

例如將本發明之正型光阻材料以旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗佈方法塗佈在積體電路製造用之基板(Si、SiO<sub>2</sub>、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、SiO<sub>2</sub>等)上，使膜厚成爲0.1~2.0 $\mu$ m。將其在熱板上於60~150 $^{\circ}$ C預烘10秒~30分鐘，較佳係於80~120 $^{\circ}$ C預烘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、 $\gamma$ 線、同步加速放射線、真空紫外線(軟X光)等高能射線之光源將目的圖案通過指定遮罩曝光或直接曝光。以曝光量爲約1~200mJ/cm<sup>2</sup>，較佳約10~100mJ/cm<sup>2</sup>、或約0.1~100 $\mu$ C，較佳約0.5~50 $\mu$ C的方式曝光爲宜。其次，在熱板上於60~150 $^{\circ}$ C進行10秒~30分鐘，較佳係於80~120 $^{\circ}$ C進行30秒~20分鐘的曝光後烘烤(PEB)。

#### 【0128】

接著，以本發明之含有胍類之水溶液進行顯影。顯影時間爲1~300秒，較佳爲3~100秒；溫度爲0~30 $^{\circ}$ C，較佳爲5~25 $^{\circ}$ C之範圍。

#### 【0129】

顯影後之沖洗，通常係用純水，之後藉由旋乾進行乾燥，但也可加入界面活性劑進行沖洗。藉由加入界面活性劑進行沖洗，會減低旋乾時之圖案之應力，並減低圖案崩塌。亦可將純水換成超臨界二酸化碳，而由固體之二酸化碳不經液體狀態將其蒸發。此時，由於係在完全無表面張力之狀態進行乾燥，故會變得幾乎不發生圖案崩塌。惟，用以形成高壓之超臨界狀態的特別的腔體係必要，處理量下降爲顯著。

#### 【實施例】

#### 【0130】

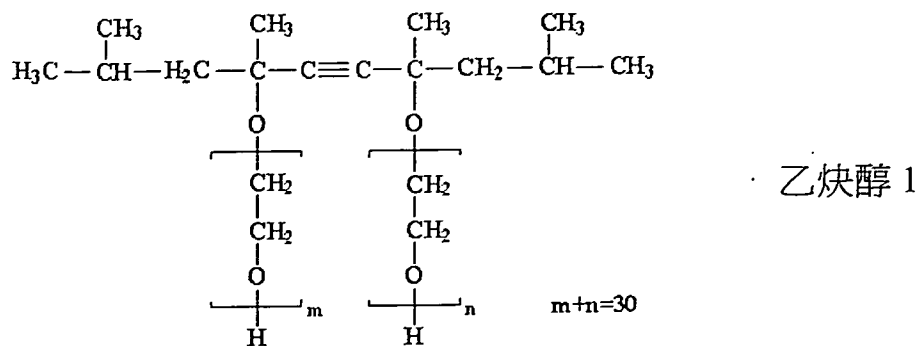
以下，展示實施例及比較例並具體說明本發明，但本發明不限於該等之記載。

#### 【0131】

[實施例及比較例]

(顯影液之製備)

以表1所示之組成製備顯影液1~4。



【0132】

[表1]

	胍化合物 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	水 (質量份)
顯影液1	1, 1, 3, 3-四甲基胍 (3)	—	(97)
顯影液2	1, 1, 3, 3-四甲基胍 (3)	乙炔醇1 (0.1)	(97)
顯影液3	1, 3-二苯基胍 (7)	乙炔醇1 (0.2)	(93)
顯影液4	1, 1, 3, 3-四甲基胍 (2)	—	(98)

【0133】

(光阻材料之製備)

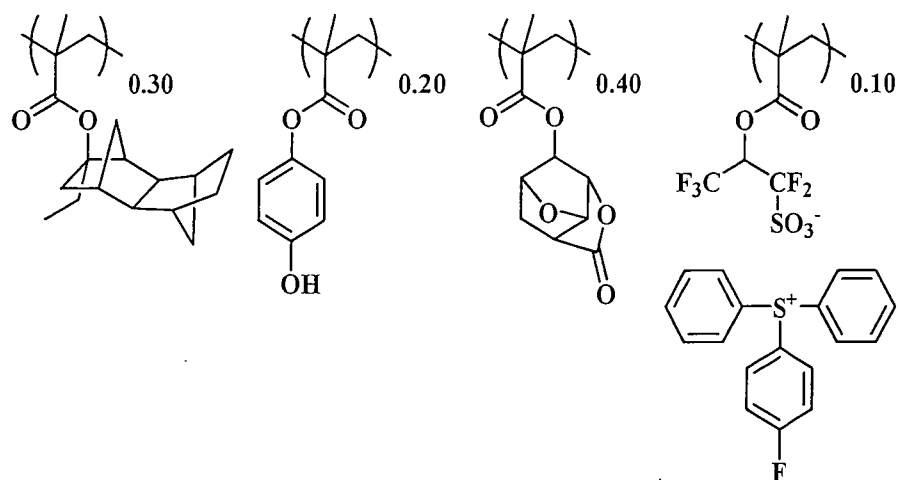
&lt;EUV評價&gt;

將使用以通常之自由基聚合獲得之下列光阻用聚合物並以表2所示之組成予以溶解而得之溶液，以0.2 $\mu\text{m}$ 尺寸之濾紙過濾而製備正型光阻材料。

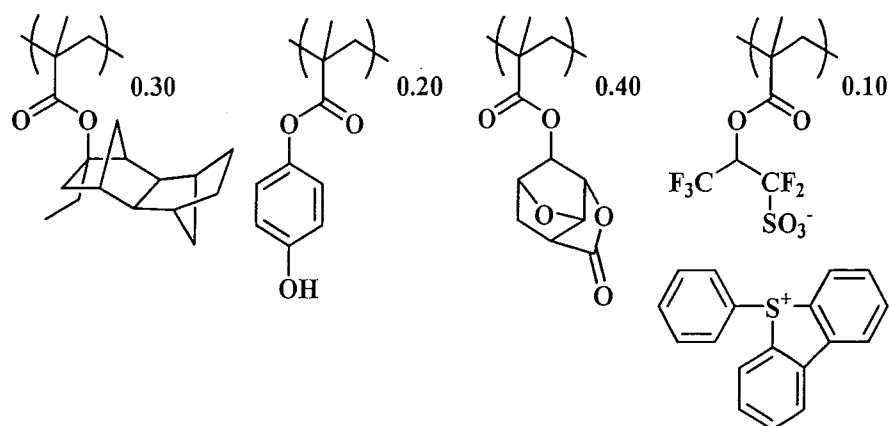
將獲得之正型光阻材料塗佈於位在直徑4吋 $\phi$ 之Si基板上之以膜厚35nm疊層的信越化學工業(股)公司製之含矽之SOG膜SHB-A940上，並於熱板上以110 $^{\circ}\text{C}$ 預烤60秒而製作35nm之光阻膜。使用NA0.3、Pseudo PSM實施EUV曝光，以表3記載之溫度條件進行PEB，以表1記載之顯影液烘烤30秒，沖洗後旋乾而形成光阻圖案。以SEM測定已形成20nm線與間距之感度及此時已解析的最小尺寸之極限解析度、與邊緣粗糙度(LWR)。沖洗液係使用純水或AZ Electronic Materials (股)公司之Extreme10。將結果表示於表3。於此，極限解析度係由圖案崩塌決定，極限解析度越高時，表示越不易發生圖案崩塌。



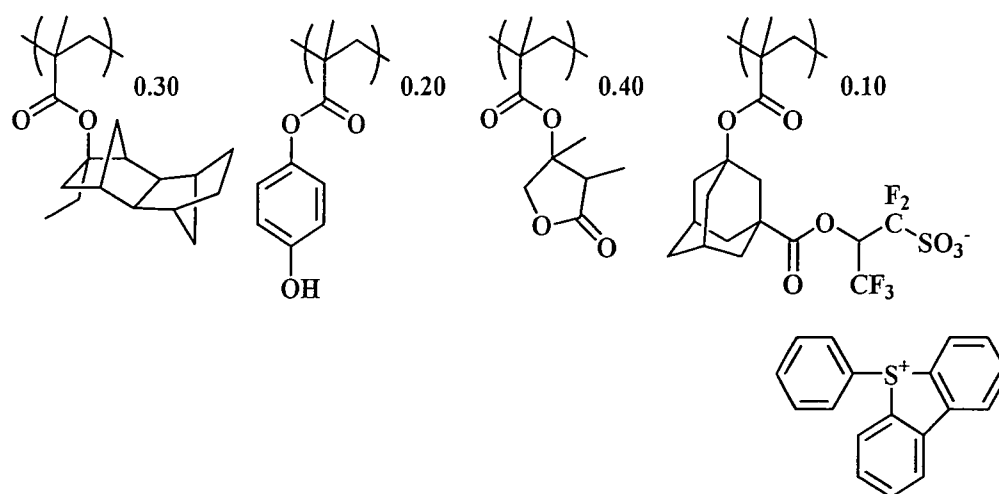
【0134】



光阻聚合物 1

Mw 6,700  
Mw/Mn 1.58

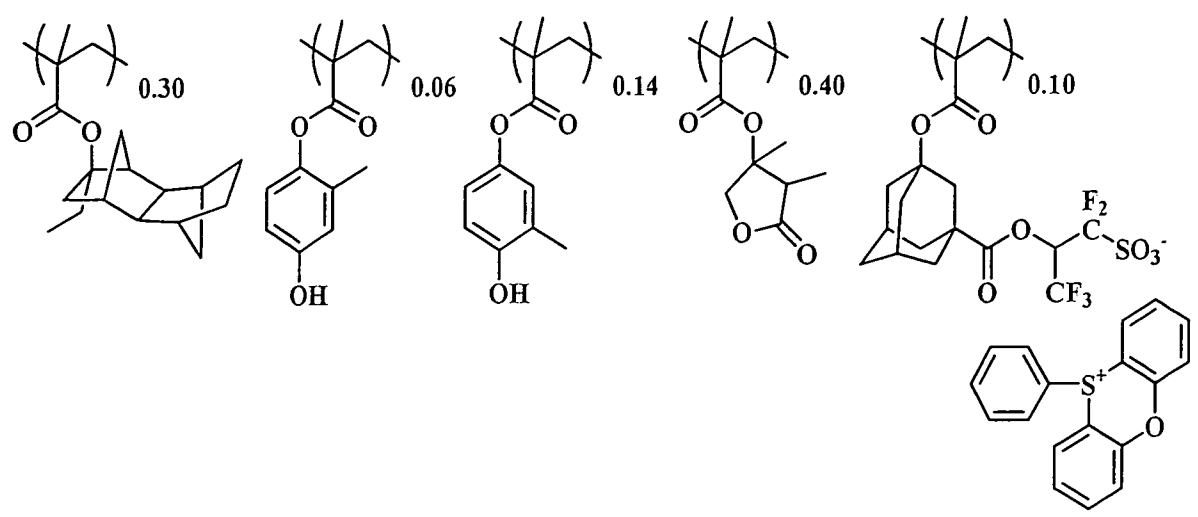
光阻聚合物 2

Mw 6,900  
Mw/Mn 1.68

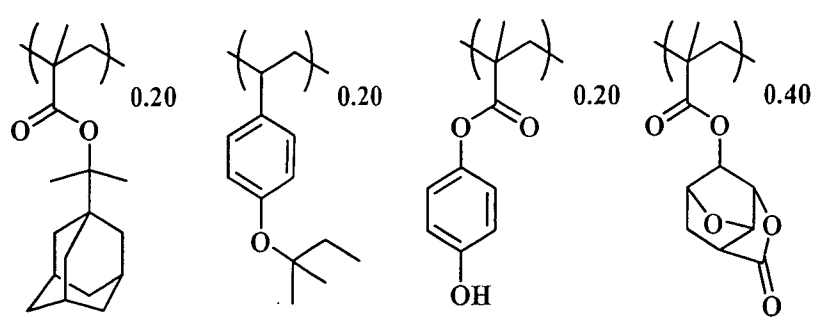
光阻聚合物 3

Mw 6,200  
Mw/Mn 1.81

【0135】

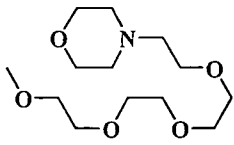


光阻聚合物 4  
 Mw 7,200  
 Mw/Mn 1.51

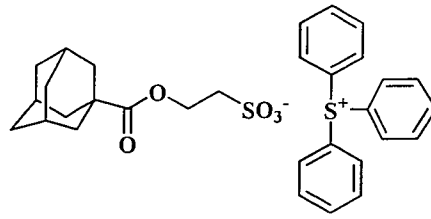


光阻聚合物 5  
 Mw 5,200  
 Mw/Mn 1.61

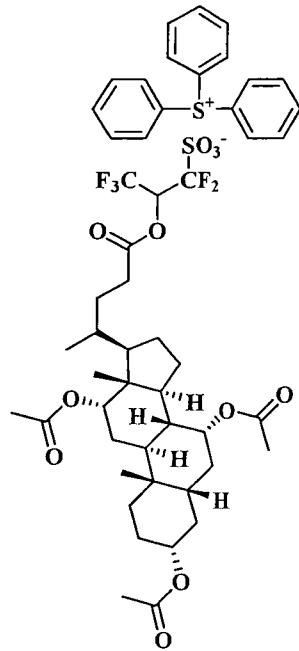
## 【0136】



淬滅劑 1



淬滅劑 2



PAG 1

## 【0137】

[表2]

	聚合物 (質量份)	PAG (質量份)	淬滅劑 (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 (1.123)	FC-4430 (0.001)	PGMEA (2,000) PGME (1,000) 環己酮 (3,000)
光阻材料2	光阻聚合物2 (100)	—	淬滅劑1 (1.123)	FC-4430 (0.001)	PGMEA (2,000) PGME (1,000) 環己酮 (3,000)
光阻材料3	光阻聚合物3 (100)	—	淬滅劑1 (1.123)	FC-4430 (0.001)	PGMEA (2,000) PGME (1,000) 環己酮 (3,000)
光阻材料4	光阻聚合物4 (100)	—	淬滅劑1 (1.123)	FC-4430 (0.001)	PGMEA (2,000) PGME (1,000) 環己酮 (3,000)
光阻材料5	光阻聚合物5 (100)	PAG1 (25)	淬滅劑2 (5.00)	FC-4430 (0.001)	PGMEA (4,000) 環己酮 (2,000)

PGMEA: 丙二醇單甲醚乙酸酯

PGME: 丙二醇單甲醚

FC-4430: 氟系界面活性劑，住友3M(股)公司製

[表3]

	光阻	PEB溫度 (°C)	顯影液	沖洗液	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	極限解析度 (nm)	LWR (nm)
實施例1	光阻材料1	90	顯影液1	純水	15	18	4.8
實施例2	光阻材料2	85	顯影液1	Extreme10	16	16	4.6
實施例3	光阻材料3	85	顯影液1	Extreme10	16	16	4.5
實施例4	光阻材料4	85	顯影液1	Extreme10	17	16	4.6
實施例5	光阻材料5	85	顯影液1	Extreme10	18	15	5.6
實施例6	光阻材料4	85	顯影液2	Extreme10	18	16	4.8
實施例7	光阻材料4	85	顯影液3	Extreme10	20	16	4.9
實施例8	光阻材料4	85	顯影液4	Extreme10	20	16	4.2
比較例1	光阻材料4	85	2.38質量% TMAH水溶液	純水	20	20	5.6
比較例2	光阻材料4	85	2.38質量% TMAH水溶液	Extreme10	20	19	5.2
比較例3	光阻材料4	85	6.77質量% TBAH水溶液	Extreme10	21	18	5.9

TMAH: 氫氧化四甲基銨

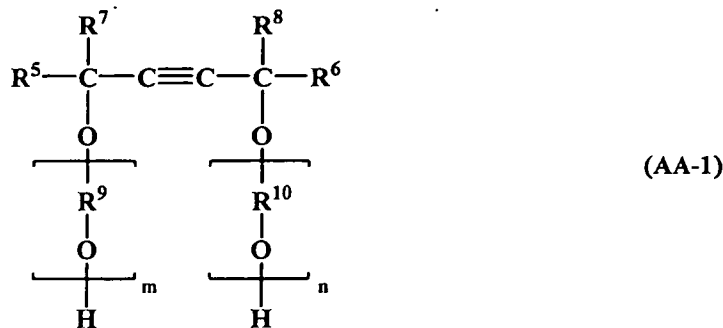
TBAH: 氫氧化四丁基銨

【符號說明】

無。

## 申請專利範圍

1. 一種感光性光阻材料用顯影液，含有含胍類之 1 種或 2 種以上 0.1~10 質量%的水溶液，以及下列通式(AA-1)表示之乙炔醇 0.0001~5 質量%；



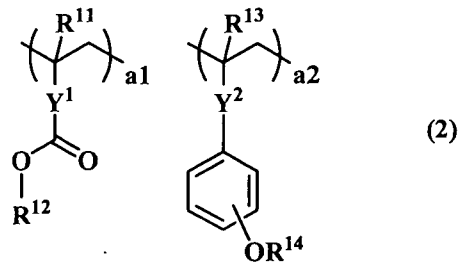
(式中， $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$  彼此可相同或不同而表示碳數 1~20 之烷基， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  彼此可相同或不同而表示碳數 1~10 之伸烷基， $m$  及  $n$  各為滿足  $m+n=0 \sim 60$  的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之顯影液，其中，該胍類係以下列通式(1)表示；



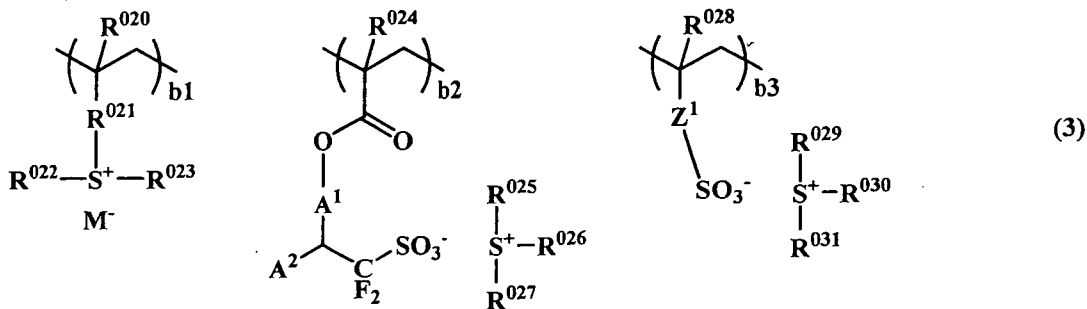
(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、或經取代或未經取代之苯基)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之顯影液，其中，該胍類為 1,1,3,3-四甲基胍。
4. 一種圖案形成方法，其特徵為：感光性光阻材料為鹼溶解速率會藉由酸而提升的化學增幅正型光阻材料，並將此以如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之含有胍類之水溶液進行顯影。
5. 如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，其中，作為該化學增幅正型光阻材料之基礎樹脂之高分子化合物，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。
6. 如申請專利範圍第 5 項之圖案形成方法，其中，作為該化學增幅正型光阻材料之基礎樹脂之高分子化合物中，含有酸不安定基之重複單元係選自於羧基及/或酚基之羥基之氫原子為酸不安定基所取代之下列通式(2)表示之重複單元 a1、a2 之 1 種以上之重複單元，高分子化合物之重量平均分子量為 1,000~500,000 之範圍；



(式中， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  各自獨立而表示氫原子或甲基， $R^{12}$ 、 $R^{14}$  表示酸不安定基； $Y^1$  為單鍵、含有酯基、內酯環、伸苯基或伸萘基中的任 1 種或 2 種以上的碳數 1~12 的 2 價連結基、伸苯基、或伸萘基； $Y^2$  為單鍵、酯基、或醯胺基；係  $0 \leq a_1 \leq 0.9$ ， $0 \leq a_2 \leq 0.9$ ， $0 < a_1 + a_2 < 1.0$  之範圍)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之圖案形成方法，其中，該作為基礎樹脂之高分子化合物，具有羧基及/或酚基之羥基之氫原子為酸不安定基所取代之上述通式(2)表示之重複單元  $a_1$  或  $a_2$ ，此外亦具有選自於下列通式(3)表示之銻鹽  $b_1 \sim b_3$  之 1 種以上之重複單元，重量平均分子量為 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； $A^1$  為單鍵、 $-A^0-C(=O)-O-$ 、 $-A^0-O-$ 或 $-A^0-O-C(=O)-$ ， $A^0$  為碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可含有羰基、酯基或醚基； $A^2$  為氫原子或  $CF_3$  基或羰基； $Z^1$  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、伸苯基、經氟化的伸苯基、以三氟甲基取代的伸苯基、或伸烯基，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  $0 \leq b_1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b_3 \leq 0.3$ 、 $0 < b_1 + b_2 + b_3 \leq 0.3$  之範圍)。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之圖案形成方法，其中，該化學增幅正型光阻材料更含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、界面活性劑中的任 1 者以上。
9. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之圖案形成方法，其包含：將化學增幅正型光阻材料塗佈於基板上之步驟；與加熱處理後以高能射線曝光之步驟；與使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之顯影液而進行顯影之步驟。
10. 如申請專利範圍第 9 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。