202442715

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202442715 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：113111243 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C08F212/12 (2006.01)* *C08F212/14 (2006.01)*
C08F220/22 (2006.01) *C08F220/24 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/32 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/30 日本 2023-056615

(71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：川上晃也 KAWAUE, AKIYA (JP) ；梅田雅也 UMEDA, MASAYA (JP)

(74)代理人：許世正

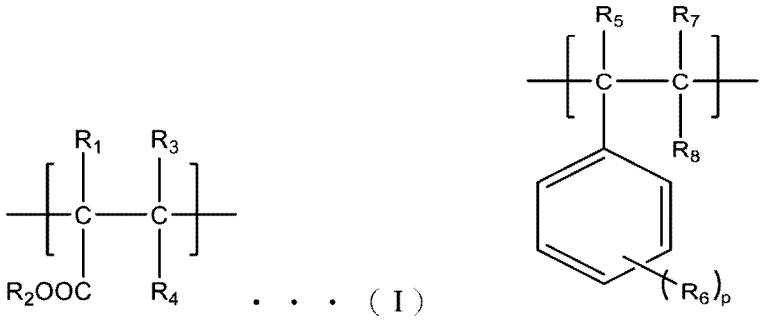
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

共聚物、正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

(57)摘要

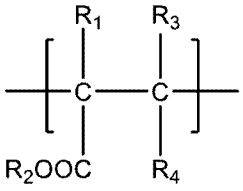
本發明之目的在於提供能夠形成曝光裕度（exposure margin）寬且具有良好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。本發明之共聚物的特徵在於包含由下述式（I）所示之單體單元（I）與由下述式（II）所示之單體單元（II）。此外，式中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8分別係指定之基，p 為 0 以上且 5 以下的整數。



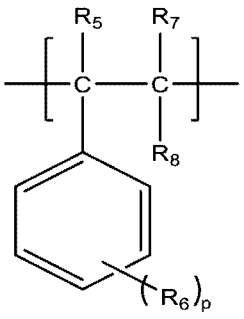
. . . （I）

. . . （II）

特徵化學式：



. . . （I）



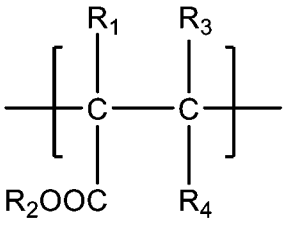
. . . （II）

【發明摘要】

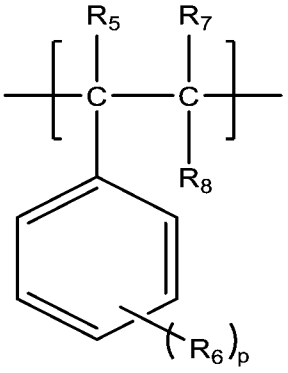
【中文發明名稱】　共聚物、正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

【中文】

本發明之目的在於提供能夠形成曝光裕度（exposure margin）寬且具有良好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。本發明之共聚物的特徵在於包含由下述式（I）所示之單體單元（I）與由下述式（II）所示之單體單元（II）。此外，式中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8分別係指定之基，p為0以上且5以下的整數。



．．．（I）



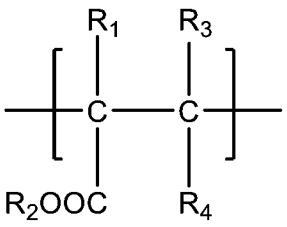
．．．（II）

【指定代表圖】　無。

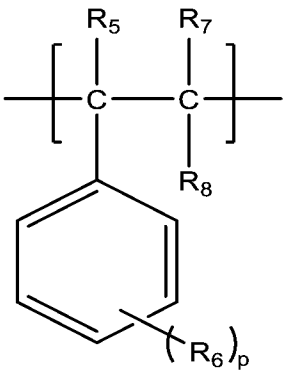
【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



．．．（I）



．．．（II）

【發明說明書】

【中文發明名稱】　共聚物、正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

【技術領域】

【0001】　本發明係關於共聚物、正型光阻組成物及光阻圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】　以往在半導體製造等領域中，會將透過電子束及極紫外線（Extreme Ultraviolet：EUV）等游離輻射或包含紫外線等短波長之光線的非游離輻射（以下有時合稱為「游離輻射等」。）的照射來切斷主鏈而對於顯影液之溶解性增大的聚合物使用作為主鏈切斷型的正型光阻。

【0003】　具體舉例而言，專利文獻 1 揭露了一種光阻作為可以高解析度有效率形成微細之光阻圖案之主鏈切斷型的正型光阻，其含有具有 α-氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元與 4-甲基-α-甲基苯乙烯單元或 α-甲基苯乙烯單元、重量平均分子量超過 100000 的共聚物。

【0004】　『專利文獻』

《專利文獻 1》：國際專利公開第 2022/070928 號

【發明內容】

【0005】　近年來，就對半導體積體電路之高積體化等的要求而言，主鏈切斷型的正型光阻要求曝光裕度（exposure margin）

寬（亦即，對於在曝光工序中之曝光量多寡的容許幅度高）。並且，對於主鏈切斷型的正型光阻亦要求經歷曝光工序及使用顯影液之顯影處理（顯影工序）而形成之光阻圖案的形狀優異。

【0006】 然而，上述以往技術之正型光阻在擴張曝光裕度的同時對光阻圖案賦予良好形狀這點上有改善的餘地。

【0007】 於是，本發明之目的在於提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。

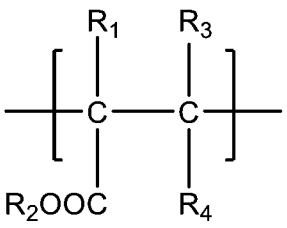
【0008】 並且，本發明之目的在於提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的光阻圖案形成方法。

【0009】 本發明人為了達成上述目的而潛心進行研究。然後，本發明人新發現若使用包含最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為指定之值以上的指定之單體單元的共聚物，則得形成在擴張光阻之曝光裕度的同時具有良好形狀的光阻圖案，進而完成本發明。

【0010】 亦即，此發明係以順利解決上述課題為目的者，本發明係〔1〕一種共聚物，其包含：

由下述式（I）：

『化 1』



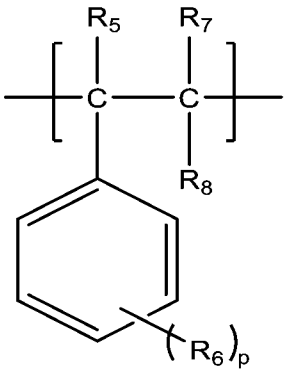
．．．（I）

（式（I）中，R_1係鹵原子或經鹵原子取代的烷基，R_2係亦可具有取代基的脂族基（惟在脂族基係交聯環飽和烴基的情況下具有取代基。），R_3及R_4係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異。）

所示之單體單元（I）與

由下述式（II）：

『化 2』



．．．（II）

（式（II）中，R_5、R_7及R_8係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異，R_6係鹵原子或有機基，p為0以上且5以下的整數。）

所示之單體單元（II），其中前述單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO之計算值為−0.70 eV以上。如此，若使用包含最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為指定之值以上的指定之單體單元（I）的共聚物，則得形成在擴張所獲得之光阻之曝光裕度的同時具有良好形狀的光阻圖案。

【0011】 此外，在本發明中，單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO之值可透過實施例所記載的方法來求出。

【0012】〔2〕在上述〔1〕之共聚物中，良佳為前述R_2係亦可具有取代基之碳數 1 以上且 20 以下的脂族基。如此，若在式（I）中之 R_2 係亦可具有取代基的碳數 1 以上且 20 以下的脂族基，則可形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案。

【0013】〔3〕在上述〔1〕或〔2〕之共聚物中，良佳為前述R_2係具有推電子基作為取代基的脂族基。如此，若在式（I）中之R_2係具有推電子基作為取代基的脂族基，則可形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案。

【0014】並且，此發明係以順利解決上述為目的者，本發明係〔4〕一種正型光阻組成物，其包含上述〔1〕～〔3〕之任一共聚物與溶劑。若為上述正型光阻組成物，則可形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案。

【0015】並且，此發明係以順利解決上述為目的者，本發明係〔5〕一種光阻圖案形成方法，其包含：使用上述〔4〕之正型光阻組成物來形成光阻膜的工序、將前述光阻膜曝光的工序，以及對經曝光之前述光阻膜進行顯影的工序。根據上述光阻圖案形成方法，可形成曝光裕度寬且具有良好形狀的光阻圖案。

【0016】〔6〕在上述〔5〕之光阻圖案形成方法中，良佳為前述顯影使用醇系溶劑來進行。若使用醇系溶劑來進行顯影，則可形成具有進一步良好之形狀的光阻圖案。

【0017】根據本發明，可提供能夠形成曝光裕度寬且具有良

好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。

【0018】 並且，根據本發明，可提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的光阻圖案形成方法。

【圖式簡單說明】

【0019】 無。

【實施方式】

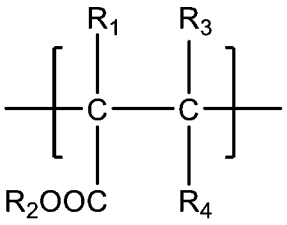
【0020】 以下詳細說明本發明之實施方式。

【0021】 於此，本發明之共聚物，舉例而言，可使用於透過游離輻射等來切斷主鏈而低分子量化的主鏈切斷型之正型光阻組成物的製造，可合適使用於本發明之正型光阻組成物的製造。本發明之正型光阻組成物係包含本發明之共聚物者，舉例而言，可合適使用於本發明之光阻圖案形成方法。而且，本發明之光阻圖案形成方法，舉例而言，可在增層基板等印刷基板、半導體、光罩、封裝等製程中合適使用於形成光阻圖案時。

【0022】 （共聚物）

【0023】 本發明之共聚物係包含由下述式（I）：

『化 3』



・・・（I）

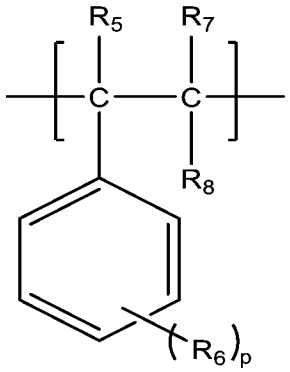
（式（I）中，R_1 係鹵原子或經鹵原子取代的烷基，R_2 係亦可具有取代基的脂族基（惟在脂族基係交聯環飽和烴基的情況下具

有取代基。），R_3及R_4係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異。）

所示之單體單元（I）與

由下述式（II）：

『化 4』



．．．（II）

（式（II）中，R_5、R_7及R_8係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異，R_6係鹵原子或有機基，p為0以上且5以下的整數。）

所示之單體單元（II）的共聚物，其特徵在於單體單元（I）的最低未占用分子軌域LUMO之計算值為−0.70 eV以上。

【0024】 本發明之共聚物亦可包含單體單元（I）及單體單元（II)以外之其他單體單元，但在構成共聚物之所有單體單元(100 mol%）中單體單元（I）及單體單元（II）所占之比例以合計為70 mol%以上為佳，以100 mol%（亦即共聚物由單體單元（I）及單體單元（II）而成）為較佳。

【0025】 並且，本發明之共聚物只要包含單體單元（I）及單體單元（II）即不特別受限，亦可為雜亂共聚物、嵌段共聚物等任

一者。

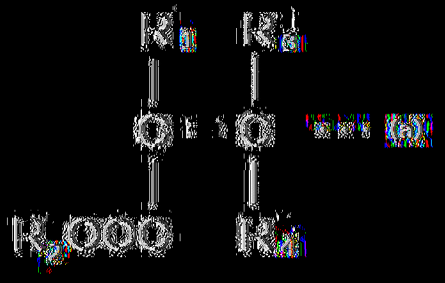
【0026】 本發明之共聚物藉由包含單體單元（I）及單體單元（II），若照射游離輻射等，則僅照射之部分之共聚物的主鏈會良好切斷而低分子量化。然後，低分子量化的成分會良好溶解於顯影液。於此，在本發明之共聚物中，藉由上述單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為−0.70 eV 以上，所獲得之光阻的曝光裕度會變寬且可對光阻圖案賦予良好形狀，其理由雖未定，但可推想係如同以下。亦即，可推想係因若單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為−0.70 eV 以上，則藉由用以接收游離輻射等高能量的容許值擴大，共聚物變得易於接收高能量，其結果，透過游離輻射等的照射共聚物的主鏈會良好切斷之故。

【0027】 此外，就形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案之觀點而言，單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值以−0.50 eV 以上為佳，以−0.20 eV 以上為較佳。

【0028】 〈單體單元（I）〉

【0029】 本發明之共聚物所包含之單體單元（I）係源自由下述式（a）：

『化 5』



（式（a）中，R_1～R_4與式（I）同義。）所示之單體（a）的單體單元。

[0030] 於此，作為得構成式（I）及式（a）中之 R_1、R_3、R_4 的鹵原子，只要單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值成為 -0.70 eV 以上即無特別受限，可列舉：氫原子、氟原子、溴原子、碘原子。並且，作為得構成式（I）及式（a）中之 R_1、R_3、R_4 之經鹵原子取代的烷基，只要單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值成為 -0.70 eV 以上即無特別受限，可舉出具有將烷基中之氫原子之一部分或全部以上述鹵原子取代之結構之基。

[0031] 並且，作為得構成式（I）及式（a）中之 R_3、R_4 之無取代的烷基，只要單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值成為 -0.70 eV 以上即無特別受限，可舉出無取代之碳數 1 以上且 10 以下的烷基。其中，作為得構成 R_3、R_4 之無取代的烷基，以甲基或乙基為佳。

[0032] 而且，就提升在照射曝光光線時之共聚物之主鏈的切斷性以提高光阻圖案之形成效率的觀點而言，式（I）及式（a）中之 R_1 以氫原子、氟原子或經氟原子取代之碳數 1 以上且 5 以下

的烷基為佳，以氫原子、氟原子或全氟甲基為較佳，以氫原子或氟原子為更佳，以氫原子為尤佳。此外，式（a）中之 R_1 係氫原子之單體（a）的聚合性優異，具有式（I）中之 R_1 係氫原子之單體單元（I）的共聚物，在製備容易這點上亦優異。

【0033】 再者，就提升照射曝光光線時之聚合物之主鏈的切斷性以提高光阻圖案之形成效率的觀點而言，式（I）及式（a）中之 R_3 及 R_4 分別以氫原子或無取代的烷基為佳，以氫原子或無取代之碳數 1 以上且 5 以下的烷基為較佳，以氫原子為更佳。

【0034】 作為得構成式（I）及式（a）中之 R_2 的「亦可具有取代基的脂族基（惟在脂族基係交聯環飽和烴基的情況下具有取代基。）」，只要單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值成為−0.70 eV 以上即不特別受限。就形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案的觀點而言，R_2 以亦可具有取代基之碳數 1 以上且 20 以下的脂族基為佳，以亦可具有取代基之碳數 1 以上且 12 以下的脂族基為較佳，以亦可具有取代基之碳數 1 以上且 10 以下的脂族基為更佳。此外，上述「碳數」意謂不包含取代基的碳數之脂族基的碳數。

【0035】 而且，作為脂族基，可列舉：鏈脂族基及環脂族基。

【0036】 作為鏈脂族基，並無特別受限，可列舉：烷基、烯基等。

【0037】 作為上述烷基，並無特別受限，可舉出例如：碳數 1 以上且 20 以下的烷基，具體可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙

基、正丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。其中，以異丙基、三級丁基為佳。

【0038】 作為上述烯基，並無特別受限，可舉出例如：碳數 1 以上且 20 以下的烯基，具體可列舉：乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、三級丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、異辛烯基、壬烯基等。

【0039】 作為環脂族基，可為單環或多環之任一者，作為單環之環脂族基，可列舉：環烷基、環烯基等。

【0040】 作為上述環烷基，並無特別受限，可舉出例如：碳數 3 以上且 20 以下的環烷基，具體可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基、環壬基、環癸基等。其中，以環己基為佳。

【0041】 作為上述環烯基，並無特別受限，可舉出例如：碳數 3 以上且 20 以下的環烯基，具體可列舉：1-環丙烯基、1-環丁烯基、1-環戊烯基、1-環己烯基、1-環庚烯基、1-環辛烯基等。

【0042】 作為多環的環脂族基，並無特別受限，可列舉例如：降萓基及金剛烷基等交聯環飽和烴基。其中，以金剛烷基為佳。此外，所謂交聯環飽和烴基，係謂具有 1 個以上之將飽和烴環之彼此不鄰接之 2 個以上的碳連接之交聯基（例如亞甲基等伸烷基等）的環結構之基。

【0043】 作為上述取代基，只要單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值成為−0.70 eV 以上即不特別受限，可列舉：氯原子、氟原子、溴原子、碘原子等鹵原子、羥基、烷基、

環烷基、烷基胺基、二烷基胺基、烷氧基等。此等烷基、環烷基、烷基胺基、二烷基胺基、烷氧基亦可進一步經上述鹵原子或羥基取代。在存在多個取代基的情況下，該多個取代基可相同亦可彼此相異。

【0044】 作為「作為上述取代基的烷基」，並無特別受限，可舉出於上已述者作為 R_2 的烷基。其中，以碳數 1 以上且 4 以下的烷基——具體為甲基、乙基、正丙基、異丙基、異丁基、三級丁基——為佳。

【0045】 作為「作為上述取代基的環烷基」，並無特別受限，可舉出於上已述者作為 R_2 的環烷基。其中，以碳數 3 以上且 10 以下的環烷基——例如環己基——為佳。

【0046】 作為「作為上述取代基的烷氧基」，可舉出碳數 1 以上且 12 以下的烷氧基，舉例而言，甲氧基、乙氧基、丁氧基。其中，以甲氧基為佳。

【0047】 作為「作為上述取代基的烷基胺基」，可舉出碳數 1 以上且 12 以下的烷基胺基，舉例而言，甲基胺基、乙基胺基、正丙基胺基、異丙基胺基、環丙基胺基、正丁基胺基、異丁基胺基、二級丁基胺基、三級丁基胺基、環丁基胺基等。

【0048】 作為「作為上述取代基的二烷基胺基」，可舉出碳數 2 以上且 12 以下的二烷基胺基，舉例而言，二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基等。

【0049】 此等之中，就形成在進一步擴張曝光裕度的同時具

有進一步良好之形狀的光阻圖案的觀點而言，作為上述取代基，以推電子基為佳。作為推電子基，以羥基以及於上已述之烷基、環烷基、烷氧基（於烯基等的烯丙位取代的情形）、烷基胺基及二烷基胺基為佳，以羥基或烷基為較佳。

【0050】 此外，如上所述，在脂族基係交聯環飽和烴基的情況下，以交聯環飽和烴基具有取代基為必要。藉由交聯環飽和烴基具有取代基，可擴張曝光裕度且形成具有良好形狀的光阻圖案。於此，作為交聯環飽和烴基所具有之取代基，在於上已述之取代基之中，以烷氧基、羥基為佳，以羥基為較佳。

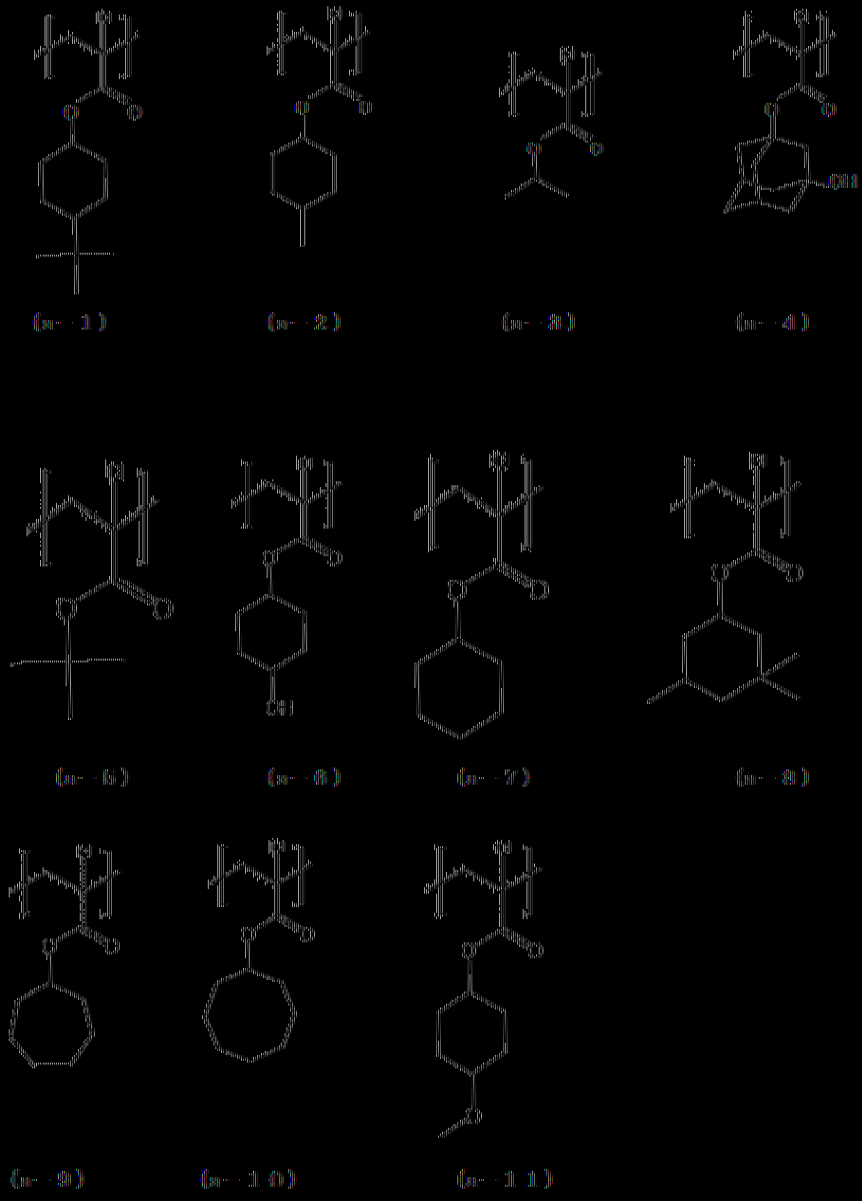
【0051】 而且，作為「得形成最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為−0.70 eV 以上的由於上已述之式（I）所示之單體單元（I）」的由於上已述之式（a）所示之單體（a），並無特別受限，可列舉例如：α-氯丙烯酸異丙酯、α-氯丙烯酸三級丁酯、α-氯丙烯酸環己酯、α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯、α-氯丙烯酸-4-甲基環己酯、α-氯丙烯酸-4-羥基環己酯、α-氯丙烯酸-3,4-二甲基環己酯、α-氯丙烯酸-3,3,5-三甲基環己酯、α-氯丙烯酸-4-甲氧基環己酯、α-氯丙烯酸-4-異丙基環己酯、α-氯丙烯酸-4-乙基環己酯、α-氯丙烯酸環庚酯、α-氯丙烯酸環辛酯、α-氯丙烯酸雙環己酯、α-氯丙烯酸-3-羥基金剛酯、α-氯丙烯酸-3,7-二羥基金剛酯、α-氯丙烯酸-3-甲氧基金剛酯等。此等可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

【0052】 此等之中，以 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯、α-氯丙烯酸-4-甲基環己酯、α-氯丙烯酸異丙酯、α-氯丙烯酸-3-羥基金

酯為佳，以α-氫丙烯酸-4-三級丁基環己酯為較佳。

[0053] 亦即，作為最低未占用分子軌域LUMO之計算值為0.70 eV以上的由於上述之式（I）所示之單體單元（I），可列舉由以下（a-1）～（a-19）所示之單體單元。

[化6]

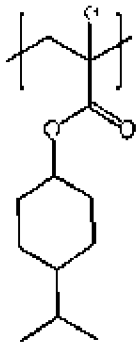


（a-1） （a-2） （a-3） （a-4）

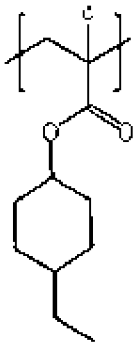
（a-5） （a-6） （a-7） （a-8）

（a-9） （a-10） （a-11）

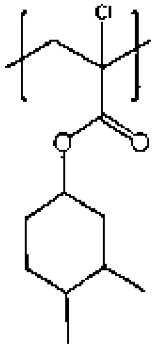
『化 7』



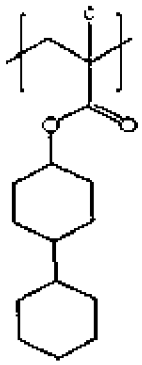
(a－1 2)



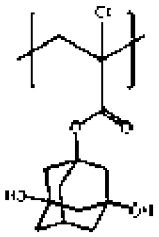
(a－1 3)



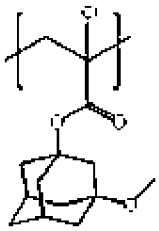
(a－1 4)



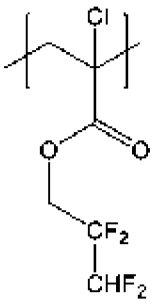
(a－1 5)



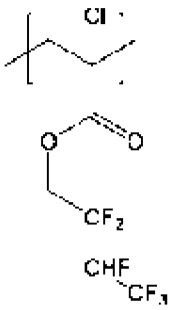
(a－1 6)



(a－1 7)



(a－1 8)



(a－1 9)

【0054】 而且，此等之中，作為單體單元（I），以由（a-1）所示之單體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係 4-三級丁基環己基的單體單元）、由（a-2）所示之單

體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係4-甲基環己基的單體單元）、由（a-3）所示之單體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係異丙基的單體單元）、由（a-4）所示之單體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係3-羥基金剛烷基的單體單元）、由（a-18）所示之單體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係2,2,3,3-四氟丙基的單體單元）及由（a-19）所示之單體單元（亦即在式（I）中，R_1係氯原子，R_3及R_4係氫原子，R_2係2,2,3,4,4,4-六氟丁基的單體單元）為佳，以由（a-1）所示之單體單元為較佳。

【0055】 此外，由上述（a-1）～（a-19）所示之單體單元（I）的最低未占用分子軌域LUMO之具體的計算值係如同下述表1。

【0056】 『表 1』

單體單元（I）	LUMO 值（eV）
（a-1）	0.171
（a-2）	−0.650
（a-3）	0.122
（a-4）	−0.681
（a-5）	0.138
（a-6）	−0.658
（a-7）	−0.645
（a-8）	−0.638
（a-9）	−0.634
（a-10）	−0.624
（a-11）	−0.695
（a-12）	−0.640
（a-13）	−0.629
（a-14）	−0.643
（a-15）	0.174
（a-16）	0.006
（a-17）	0.157
（a-18）	−0.475
（a-19）	−0.365

【0057】 而且，在共聚物中之單體單元（I）的比例在將共聚物中之所有單體單元定為 100 mol%的情況下，以 20 mol%以上為佳，以 30 mol%以上為較佳，以 40 mol%以上為更佳，且以 80 mol%以下為佳，以 75 mol%以下為較佳，以 70 mol%以下為更佳。

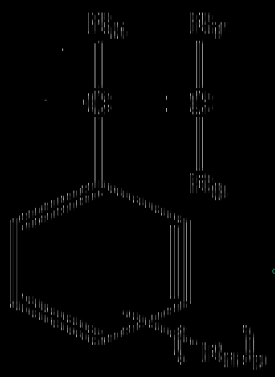
【0058】 若共聚物中之單體單元（I）的比例在將共聚物中之所有單體單元定為 100 mol%的情況下為上述範圍內，則可形成在進一步擴張曝光裕度的同時具有進一步良好之形狀的光阻圖案。

【0059】 〈單體單元（II）〉

【0060】 本發明之共聚物所包含之單體單元（II）係源自由下

述式（b）：

「化 8」



・・・（b）

（式（b）中，R_5～R_8與式（II）同義。）所示之單體（b）的結構單元。

〔0061〕　作為得構成式（II）及式（b）中之 R_5、R_7、R_8之鹵原子或經鹵原子取代的烷基，並無特別受限，可列舉：氯原子、氟原子、溴原子、碘原子等鹵原子；及具有將烷基中之氫原子之一部分或全部以上述鹵原子取代之結構之基。

〔0062〕　並且，作為得構成式（II）及式（b）中之 R_5、R_7、R_8之無取代的烷基，並無特別受限，可舉出無取代之碳數 1 以上且 5 以下的烷基。其中，作為得構成 R_5、R_7、R_8之無取代的烷基，以甲基或乙基為佳。

〔0063〕　作為得構成式（II）及式（b）中之 R_6之鹵原子，並無特別受限，可列舉：氯原子、氟原子、溴原子、碘原子等鹵原子。其中，以氟原子為佳。

〔0064〕　並且，作為得構成式（II）及式（b）中之 R_6之有機基，可列舉：無取代的烷基、經鹵原子取代的烷基、烷氧基、經

鹵原子取代的烷氧基等。

【0065】 作為得構成 R_6 之無取代的烷基，並無特別受限，可舉出無取代之碳數 1 以上且 10 以下的烷基。該烷基亦可為鏈狀及環狀之任一者。其中，以甲基、乙基、異丙基、環己基或金剛烷基為佳。

【0066】 作為得構成 R_6 之經鹵原子取代的烷基，並無特別受限，可舉出具有將烷基中之氫原子之一部分或全部以上述鹵原子取代的結構之基。

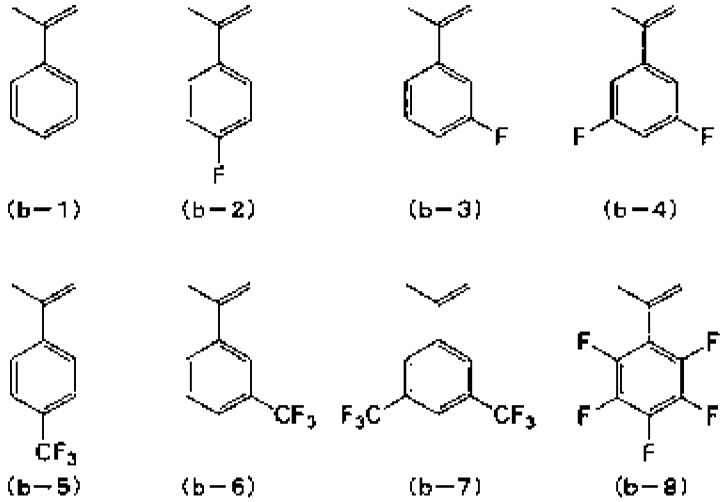
【0067】 作為得構成 R_6 之烷氧基，並無特別受限，可舉出碳數 1 以上且 5 以下的烷氧基。其中，以甲氧基或乙氧基為佳。

【0068】 作為得構成 R_6 之經鹵原子取代的烷氧基，並無特別受限，可舉出具有將烷氧基中之氫原子之一部分或全部以上述鹵原子取代的結構之基。

【0069】 此外，在存在多個 R_6 的情況（亦即 p 為 2 以上且 5 以下之整數的情況）下，該多個 R_6 可相同亦可彼此相異。

【0070】 作為得形成由於上已述之式（II）所示之單體單元（II）的由於上已述之式（b）所示之單體（b），可列舉例如：以下（b-1）～（b-20）等 α-甲基苯乙烯（AMS）及其衍生物。

『化 9』



【0071】 此外，就提升共聚物的製備之容易性的觀點而言，單

體單元（II）以不含有氟原子為佳，以源自 α-甲基苯乙烯的結構單元為較佳。亦即，在式（II）及式（b）中，良佳為 R_5 係甲基，$p=0$，R_7 及 R_8 係氫原子。

【0072】 而且，共聚物中之單體單元（II）的比例並無特別受限，在將共聚物中之所有單體單元定為 100 mol%的情況下，以 20 mol%以上為佳，以 30 mol%以上為較佳，以 40 mol%以上為更佳，並且，以 80 mol%以下為佳，以 75 mol%以下為較佳，以 70 mol%以下為更佳。

【0073】 〈共聚物的性狀〉

【0074】 〔重量平均分子量（Mw）〕

【0075】 共聚物的重量平均分子量(Mw)以 10000 以上為佳，以 20000 以上為較佳，以 30000 以上為更佳，且以 500000 以下為佳，以 400000 以下為較佳，以 350000 以下為更佳。

【0076】 若共聚物的重量平均分子量(Mw)為上述下限以上，則可抑制在低的照射量下光阻膜之對於顯影液之溶解性過度升高，可形成形狀更良好的光阻圖案。

【0077】 另一方面，若共聚物的重量平均分子量（Mw）為上述上限以下，則可輕易製備正型光阻組成物。

【0078】 此外，在本說明書中，「重量平均分子量」可透過實施例所記載的方法來量測。

【0079】 〔數量平均分子量（Mn）〕

【0080】 共聚物的數量平均分子量（Mn）以 5000 以上為佳，

以 10000 以上為較佳，以 12000 以上為更佳，且以 400000 以下為佳，以 350000 以下為較佳，以 300000 以下為更佳，以 250000 以下更為較佳。

【0081】 若共聚物的數量平均分子量為上述下限以上，則可更抑制在低的照射量下光阻膜之對於顯影液之溶解性過度升高，可形成形狀更良好的光阻圖案。

【0082】 另一方面，若共聚物的數量平均分子量為上述上限以下，則可更輕易製備正型光阻組成物。

【0083】 此外，在本說明書中，「數量平均分子量」可透過實施例所記載的方法來量測。

【0084】 〔分子量分布（Mw／Mn）〕

【0085】 共聚物的分子量分布（Mw／Mn）以 1.10 以上為佳，以 1.20 以上為較佳，以 1.50 以上為更佳，且以 2.20 以下為佳，以 2.00 以下為較佳，以 1.95 以下為更佳。

【0086】 若共聚物的分子量分布（Mw／Mn）為上述下限以上，則可提高共聚物的製造容易性。

【0087】 另一方面，若共聚物的分子量分布（Mw／Mn）為上述上限以下，則可使所獲得之光阻圖案的形狀進一步良好。

【0088】 此外，在本說明書中，「分子量分布」可計算重量平均分子量相對於數量平均分子量之比（重量平均分子量／數量平均分子量）來求出。

【0089】 〈共聚物的製備方法〉

【0090】 共聚物的製備方法並不特別受限。舉例而言，包含單體單元（I）與單體單元（II）的共聚物可透過下述來製備：使包含單體（a）、單體（b）與能夠和此等單體共聚合之任意單體的單體組成物聚合後，回收所獲得之共聚物並任意純化。

【0091】 此外，共聚物的組成、分子量分布、數量平均分子量及重量平均分子量可藉由變更聚合條件及純化條件來調整。具體舉例而言，若降低聚合溫度，則可增大數量平均分子量及重量平均分子量。並且，若縮短聚合時間，則可增大數量平均分子量及重量平均分子量。再者，若進行純化，則可縮小分子量分布。

【0092】 〔單體組成物的聚合〕

【0093】 作為使用於共聚物的製備之單體組成物，可使用例如「包含單體（a）、單體（b）與能夠和此等單體共聚合之任意單體的單體成分、任意之能夠使用的溶媒、任意之能夠使用的聚合起始劑以及任意添加的添加劑」的混合物。而且，單體組成物的聚合可使用已知的方法來進行。其中，作為溶媒，以使用環戊酮、水等為佳。並且，作為聚合起始劑，以使用例如偶氮雙異丁腈、2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯等為佳。

【0094】 將單體組成物聚合而獲得之聚合粗產物並無特別受限，可藉由於包含聚合粗產物的溶液添加四氫呋喃等良溶媒之後，將添加有良溶媒的溶液滴入至甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、己烷等不良溶媒中使聚合粗產物凝聚來回收。

【0095】 〔聚合粗產物的純化〕

【0096】 作為使用於將所獲得之聚合粗產物純化的情形中的純化方法，並無特別受限，可舉出再沉澱法或管柱層析法等已知的純化方法。其中，作為純化方法，以使用再沉澱法為佳。

【0097】 此外，聚合粗產物的純化亦可重複多次實施。

【0098】 以再沉澱法為手段之聚合粗產物的純化，舉例而言，以透過下述來進行為佳：將所獲得之聚合粗產物溶解於四氫呋喃等良溶媒之後，將所獲得之溶液滴入至四氫呋喃等良溶媒與甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、己烷等不良溶媒的混合溶媒，使聚合粗產物的一部分析出。如此，若將聚合粗產物的溶液滴入至良溶媒與不良溶媒的混合溶媒中來進行純化，則可藉由變更良溶媒及不良溶媒的種類或混合比率來輕易調整所獲得之共聚物的分子量分布、數量平均分子量及重量平均分子量。具體舉例而言，愈提高混合溶媒中之良溶媒的比例，愈可增大在混合溶媒中析出之共聚物的分子量。

【0099】 在透過再沉澱法來將聚合粗產物純化的情況下，作為共聚物，若滿足期望的性狀，則既可使用在良溶媒與不良溶媒的混合溶媒中析出之聚合粗產物，亦可使用未在混合溶媒中析出之聚合粗產物（亦即溶解於混合溶媒中的聚合粗產物）。於此，未在混合溶媒中析出之聚合粗產物可使用濃縮乾固等已知的手法自混合溶媒中回收。

【0100】 （正型光阻組成物）

【0101】 本發明之正型光阻組成物包含本發明之共聚物與溶

劑。本發明之正型光阻組成物由於包含於上已述之本發明之共聚物，故可形成在擴張所獲得之光阻之曝光裕度的同時具有良好形狀的光阻圖案。

【0102】 〈共聚物〉

【0103】 作為共聚物，可使用於上已述之本發明之共聚物。

【0104】 正型光阻組成物中之共聚物的含有比例在將正型光阻組成物之所有成分的總和定為 100 質量%的情況下，以 0.5 質量%以上為佳，以 1 質量%以上為較佳，以 1.5 質量%以上為更佳，且以 15 質量%以下為佳，以 10 質量%以下為較佳，以 5 質量%以下為更佳。

【0105】 〈溶劑〉

【0106】 作為溶劑，只要係能夠溶解本發明之共聚物的溶劑即無特別受限，可使用例如日本專利第 5938536 號公報所記載之溶劑等已知的溶劑。其中，就獲得適度之黏度的正型光阻組成物以提升正型光阻組成物之塗布性的觀點而言，作為溶劑，以使用甲氧苯、乙酸丙二醇一甲基醚酯（PGMEA）、環戊酮、環己酮或乙酸異戊酯為佳，以使用乙酸異戊酯為較佳。

【0107】 〈其他成分〉

【0108】 本發明之正型光阻組成物除了於上已述之成分之外，亦可還更任意含有得摻合於光阻組成物之已知的添加劑。添加劑的摻合量並不特別受限，可因應用途添加適量。

【0109】 〈正型光阻組成物的製備〉

【0110】 正型光阻組成物可藉由混合本發明之共聚物、溶劑及得任意使用之已知的添加劑來製備。混合方法並不特別受限，透過眾所周知的方法來混合即可。並且，亦可在將各成分混合後，將混合物過濾來製備。

【0111】 〔過濾〕

【0112】 於此，作為混合物的過濾方法，並不特別受限，可使用例如過濾器來過濾。作為過濾器，並不特別受限，可列舉例如：氟碳化物系、纖維素系、耐綸系、聚酯系、烴系等過濾膜。其中，就有效防止金屬等雜質自有時使用於本發明之共聚物的製備時之金屬配管等混入正型光阻組成物中的觀點而言，以聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、鐵氟龍（註冊商標）等聚氟碳化物、四氟乙烯／全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、耐綸及聚乙烯與耐綸的複合膜等作為構成過濾器的材料為佳。舉例而言，亦可使用美國專利第 6103122 號所揭露者作為過濾器。並且，亦可使用已作為 CUNO Incorporated 製之 Zeta Plus（註冊商標）40Q 等販售於市者作為過濾器。再者，過濾器亦可為包含強陽離子性或弱陽離子性的離子交換樹脂者。於此，離子交換樹脂的平均粒度並不特別受限，但以 2 μm 以上且 10 μm 以下為佳。作為陽離子交換樹脂，可列舉例如：經磺化之酚—甲醛縮合物、經磺化之酚—苯甲醛縮合物、經磺化之苯乙烯／二乙烯基苯共聚物、經磺化之甲基丙烯酸／二乙烯基苯共聚物及其他類型之含磺酸或羧酸基聚合物等。對陽離子交換樹脂供應 H^+ 相對離子、NH_4^+ 相對離子或鹼金屬相對離子

如 K^+及 Na^+相對離子。而且，陽離子交換樹脂以具有氫相對離子為佳。作為此種陽離子交換樹脂，可舉出具有 H^+相對離子之經磺化之苯乙烯／二乙烯基苯共聚物，Purolite 公司之 Microlite（註冊商標）PrCH。此種陽離子交換樹脂已作為 Rohm and Haas 公司之 AMBERLYST（註冊商標）販售於市。

【0113】 過濾器的孔徑以 0.001 μm 以上且 1 μm 以下為佳。若過濾器的孔徑為上述範圍內，則可充分防止金屬等雜質混入正型光阻組成物中。

【0114】 （光阻圖案形成方法）

【0115】 本發明之光阻圖案形成方法至少包含：使用於上已述之本發明之正型光阻組成物來形成光阻膜的工序（光阻膜形成工序）、將光阻膜曝光的工序（曝光工序）與對經曝光之光阻膜進行顯影的工序（顯影工序）。

【0116】 再者，本發明之光阻圖案形成方法亦可包含例如於光阻膜形成工序之前在形成有光阻膜的基板上形成下層膜的工序（下層膜形成工序）。並且，本發明之光阻圖案形成方法亦可更包含於曝光工序與顯影工序之間加熱光阻膜的工序（曝光後烘烤（PEB）工序）及／或於顯影工序之後去除顯影液的工序（顯影液去除工序）。而且，於透過光阻圖案形成方法形成光阻圖案之後，亦可更包含蝕刻下層膜及／或基板的工序（蝕刻工序）。

【0117】 在本發明之光阻圖案形成方法中，由於使用本發明之正型光阻組成物作為正型光阻組成物，故可形成曝光裕度寬且

形狀良好的光阻圖案。

【0118】〈下層膜形成工序〉

【0119】在於光阻膜形成工序之前得任意實施之下層膜形成工序中，在基板上形成下層膜。藉由在基板上設置下層膜來將基板的表面疏水化。藉此，提高基板與光阻膜的親和性，可提高基板與光阻膜的密合性。下層膜可為無機系的下層膜，亦可為有機系的下層膜。

【0120】無機系的下層膜可藉由在基板上塗布無機系材料並進行燒製等來形成。作為無機系材料，可舉出例如：矽系材料等。

【0121】有機系的下層膜可藉由在基板上塗布有機系材料而形成塗膜並使之乾燥來形成。作為有機系材料，並不受限於對光線或電子束具有敏感性者，可使用例如一般使用在半導體領域及液晶領域等的光阻材料或樹脂材料。其中，作為有機系材料，以能夠形成能蝕刻——尤其係乾蝕——之有機系之下層膜的材料為佳。若為此種有機系材料，則可藉由使用將光阻膜加工而形成之圖案來蝕刻有機系的下層膜，以將圖案轉印至下層膜，形成下層膜的圖案。其中，作為有機系材料，以可形成能夠進行氧電漿蝕刻等蝕刻之有機系之下層膜的材料為佳。作為使用於有機系的下層膜之形成的有機系材料，可舉出例如 Brewer Science 公司之 AL412 等。

【0122】於上已述之有機系材料的塗布可透過旋塗或使用旋轉器等之以往眾所周知的方法來進行。並且，作為使塗膜乾燥的

方法，只要係可使有機系材料所包含之溶媒揮發者即可，可舉出例如烘烤的方法等。此時，烘烤條件並不特別受限，但烘烤溫度以 80℃以上且 300℃以下為佳，以 200℃以上且 300℃以下為較佳。並且，烘烤時間以 30 秒以上為佳，以 60 秒以上為較佳，且以 500 秒以下為佳，以 400 秒以下為較佳，以 300 秒以下為更佳，以 180 秒以下為尤佳。而且，在塗膜的乾燥後之下層膜的厚度並不特別受限，但以 10 nm 以上且 100 nm 以下為佳。

【0123】 〔基板〕

【0124】 於此，作為在光阻圖案形成方法中得形成下層膜或光阻膜的基板，並無特別受限，可使用：使用於印刷基板的製造等之具有絕緣層與設置於絕緣層上之銅箔的基板，以及在基板上形成遮光層而成的空白光罩等。

【0125】 作為基板的材質，可列舉例如：金屬（矽、銅、鉻、鐵、鋁等）、玻璃、氧化鈦、二氧化矽（SiO_2）、矽石、雲母等無機物；SiN 等氮化物；SiON 等氧氮化物；壓克力、聚苯乙烯、纖維素、乙酸纖維素、酚樹脂等有機物等。其中，以金屬作為基板的材料為佳。藉由使用例如矽基板、二氧化矽基板或銅基板作為基板——以矽基板或二氧化矽基板為佳——可形成圓筒結構的結構體。

【0126】 基板的大小及形狀並非特別受限者。此外，基板的表面亦可為平滑，亦可具有曲面或凹凸形狀，亦可為薄片形狀等的基板。

【0127】 對基板的表面亦可視需求施加表面處理。舉例而言，若為在基板之表層具有羥基的基板，則可使用能夠與羥基反應的矽烷系耦合劑來進行基板的表面處理。藉此，使基板之表層自親水性變化為疏水性，可提高基板與下層膜或者基板與光阻層的密合性。此時，作為矽烷系耦合劑，並不特別受限，但以六甲基二矽氮烷為佳。

【0128】 〈光阻膜形成工序〉

【0129】 在光阻膜形成工序中，在利用光阻圖案來加工的基板等被加工物之上（在形成有下層膜的情況下為下層膜之上）塗布本發明之正型光阻組成物以獲得塗布層（塗布工序），隨後，自所獲得之塗布層去除溶劑以形成光阻膜（乾燥工序）。

【0130】 〔塗布工序〕

【0131】 作為在塗布工序中塗布本發明之正型光阻組成物的被加工物，並無特別受限，可使用：使用於半導體器件的製造等之半導體基板；使用於印刷基板的製造等之具有絕緣層與設置於絕緣層上之銅箔的基板；以及在基板上形成遮光層而成的空白光罩等。並且，作為本發明之正型光阻組成物的塗布方法，並不特別受限，可採用已知的方法。

【0132】 〔乾燥工序〕

【0133】 自塗布層去除溶劑的方法並無特別受限，可使用一般使用於光阻膜之形成的乾燥方法，但以將正型光阻組成物加熱（預烘烤）而形成光阻膜為佳。

【0134】 於此，將塗布層乾燥的溫度（乾燥溫度）就經歷乾燥工序而形成之光阻膜與被加工物之密合性的觀點而言，以 100℃以上為佳，以 110℃以上為較佳，並且，就減低對被加工物及光阻膜造成之熱影響的觀點而言，以 250℃以下為佳，以 200℃以下為較佳。而且，將塗布層乾燥的時間（乾燥時間）就充分提升在較低溫側之溫度範圍中實施乾燥工序而形成之光阻膜與被加工物之密合性的觀點而言，以超過 10 秒鐘為佳，以 30 秒鐘以上為較佳，以 1 分鐘以上為更佳，就減低在乾燥工序前後之光阻膜中之聚合物的分子量之變化的觀點而言，以 60 分鐘以下為佳，以 30 分鐘以下為較佳。

【0135】 〈曝光工序〉

【0136】 在曝光工序中，對在光阻膜形成工序中形成之光阻膜照射游離輻射等，描繪期望的圖案。此外，電子束的照射可使用電子束描繪裝置或 EUV 曝光裝置等已知的描繪裝置。

【0137】 於此，游離輻射係具有足以使原子或分子游離之能量的輻射。相對於此，非游離輻射係不具有足以使原子或分子游離之能量的輻射。

【0138】 作為游離輻射，可列舉例如：電子束、極紫外線、伽碼射線、X 射線、阿伐射線、重粒子束、質子束、貝他射線、離子束等。其中，作為游離輻射，以電子束或極紫外線為佳，以電子束為較佳。此外，極紫外線的波長並無特別受限，舉例而言，可做成 1 nm 以上且 30 nm 以下，良佳可做成 13.5 nm。

【0139】 作為非游離輻射，並不特別受限，但以使用波長 300 nm 以下的非游離輻射為佳。作為波長 300 nm 以下的非游離輻射，可列舉例如：遠紫外線之中排除極紫外線者（波長＝40 nm 以上且 200 nm 以下）、近紫外線（波長＝超過 200 nm 且 300 nm 以下）等。其中，以 KrF 準分子雷射線（波長＝248 nm）、ArF 準分子雷射線（波長＝193 nm）為佳。

【0140】 〈曝光後烘烤工序〉

【0141】 在得任意實施的曝光後烘烤工序中，將已在曝光工序中曝光的光阻膜加熱。若實施曝光後烘烤工序，則可減低光阻圖案的表面粗糙度。

【0142】 於此，加熱溫度以 70℃以上為佳，以 80℃以上為較佳，以 90℃以上為更佳，且以 200℃以下為佳，以 170℃以下為較佳，以 150℃以下為更佳。若加熱溫度為上述範圍內，則可在提高光阻圖案之清晰度的同時良好減低光阻圖案的表面粗糙度。

【0143】 在曝光後烘烤工序中加熱光阻膜的時間（加熱時間）以 10 秒以上為佳，以 20 秒以上為較佳，以 30 秒以上為更佳。若加熱時間為 10 秒以上，則可在更提高光阻圖案之清晰度的同時充分減低光阻圖案的表面粗糙度。另一方面，就生產效率的觀點而言，舉例而言，加熱時間以 10 分鐘以下為佳，以 5 分鐘以下為較佳，以 3 分鐘以下為更佳。

【0144】 在曝光後烘烤工序中加熱光阻膜的方法並不特別受限，可列舉例如：將光阻膜以加熱板加熱的方法、將光阻膜在烘

箱中加熱的方法、對光阻膜吹拂熱風的方法。

【0145】 〈顯影工序〉

【0146】 在顯影工序中，對經曝光的光阻膜（在實施曝光後烘烤工序的情況下為經曝光及加熱的光阻膜）進行顯影，在被加工物上形成顯影膜。

【0147】 於此，光阻膜的顯影，舉例而言，可藉由使光阻膜接觸顯影液來進行。使光阻膜與顯影液接觸的方法並無特別受限，可使用將光阻膜浸漬於顯影液中或將顯影液塗布於光阻膜等已知的手法。

【0148】 〔顯影液〕

【0149】 顯影液可因應本發明之共聚物的性狀等適當選定。具體而言，在選定顯影液時，以選擇不會將實施曝光工序之前之光阻膜溶解但得將經歷曝光工序之光阻膜的曝光部溶解的顯影液為佳。並且，顯影液可單獨使用1種，亦可以任意比率混合2種以上使用。

【0150】 而且，作為顯影液，可使用例如：1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷（$CF_3CFHCFHCF_2CF_3$）、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟己烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟己烷等氫氟碳化物、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷（$CF_3CF_2CHCl_2$）、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷（$CClF_2CF_2CHClF$）等氫氯氟碳化物、甲基九氟丁基醚（$CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$）、甲基

九氟異丁基醚、乙基九氟丁基醚（$CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$）、乙基九氟異丁基醚、全氟己基甲基醚（$CF_3CF_2CF(OCH_3)C_3F_7$）等氫氟醚，以及 CF_4、C_2F_6、C_3F_8、C_4F_8、C_4F_{10}、C_5F_{12}、C_6F_{12}、C_6F_{14}、C_7F_{14}、C_7F_{16}、C_8F_{18}、C_9F_{20}等全氟碳化物等氟系溶劑；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇（異丙醇）、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇等醇系溶劑；乙酸戊酯、乙酸己酯等具有烷基的乙酸酯系溶劑；氟系溶劑與醇系溶劑的混合物；氟系溶劑與具有烷基之乙酸酯系溶劑的混合物；醇系溶劑與具有烷基之乙酸酯系溶劑的混合物；氟系溶劑、醇系溶劑與具有烷基之乙酸酯系溶劑的混合物；等。此等之中，就對光阻圖案賦予進一步良好之形狀的觀點而言，作為顯影液，以使用醇系溶劑為佳，以使用異丙醇為較佳。

【0151】 〈顯影液去除工序〉

【0152】 在光阻圖案形成方法任意包含的顯影液去除工序中，自經顯影之光阻膜去除顯影液，於被加工物形成光阻圖案。

【0153】 顯影液的去除可藉由使用氮等氣體的吹氣或使用潤洗液的潤洗處理來進行。

【0154】 於此，作為在潤洗處理中使經顯影之光阻膜與潤洗液接觸的方法，並無特別受限，可使用將光阻膜浸漬於潤洗液中或將潤洗液塗布於光阻膜等已知的手法。作為潤洗液的具體例，舉例而言，除了與已在「顯影工序」的項目中示例之顯影液相同者以外，還可列舉辛烷、庚烷等烴系溶媒或水。於此，潤洗液亦可包含界面活性劑。而且，在選定潤洗液時，以選擇較在顯影工

序中使用之顯影液還難以使實施曝光工序之前之光阻膜溶解且易於與顯影液混合的潤洗液為佳。

【0155】 〈蝕刻工序〉

【0156】 在得任意實施的蝕刻工序中，將於上已述之光阻圖案作為遮罩來蝕刻下層膜及／或基板，於下層膜及／或基板形成圖案。

【0157】 此時，蝕刻次數並不特別受限，可為 1 次亦可為多次。並且，蝕刻可為乾蝕亦可為溼蝕，但以乾蝕為佳。乾蝕可使用眾所周知的乾蝕裝置來進行。乾蝕所使用之蝕刻氣體可依所要蝕刻之下層膜或基板的元素組成等適當選擇。作為蝕刻氣體，可列舉例如：CHF_3、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、SF_6 等氟系氣體；Cl_2、BCl_3 等氯系氣體；O_2、O_3、H_2O 等氧系氣體；H_2、NH_3、CO、CO_2、CH_4、C_2H_2、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_4、C_3H_6、C_3H_8、HF、HI、HBr、HCl、NO、BCl_3 等還原性氣體；He、N_2、Ar 等惰性氣體（inert gas）；等。此等氣體可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。此外，無機系之下層膜的乾蝕通常使用氧系氣體。並且，基板的乾蝕通常使用氟系氣體，合宜使用將氟系氣體與惰性氣體混合者。

【0158】 再者，亦可視需求於蝕刻基板之前或蝕刻基板之後將殘存於基板上的下層膜去除。在於蝕刻基板之前去除下層膜的情況下，下層膜可為形成有圖案的下層膜，亦可為未形成圖案的下層膜。

【0159】 於此，作為去除下層膜的方法，可舉出例如於上已述

之乾蝕等。並且，在無機系之下層膜的情形中，亦可使鹼性液或酸性液等液體——以鹼性液體為佳——接觸下層膜來去除下層膜。於此，作為鹼性液，並不特別受限，可舉出例如鹼性過氧化氫水溶液等。作為使用鹼性過氧化氫水溶液並透過溼式剝離來去除下層膜的方法，只要係下層膜與鹼性過氧化氫水溶液可在加熱條件下接觸一定時間的方法即不特別受限，可列舉例如：將下層膜浸漬於已加熱之鹼性過氧化氫水溶液的方法、在加熱環境下對下層膜噴淋鹼性過氧化氫水溶液的方法、將已加熱之鹼性過氧化氫水溶液塗布於下層膜的方法等。在進行過此等之中之任一方法之後，水洗基板並使之乾燥，藉此可獲得下層膜經去除的基板。

【0160】 以下說明使用本發明之正型光阻組成物的光阻圖案形成方法及使用已形成之光阻圖案的下層膜及基板的蝕刻方法之一例。惟在下例中使用之基板及各工序中之條件等由於得定為與在於上已述之基板及各工序中之條件等相同，故下面省略說明。此外，光阻圖案形成方法並非受限於下例所揭示的方法者。

【0161】 光阻圖案形成方法之一例係使用電子束或EUV的光阻圖案形成方法，包含於上已述之下層膜形成工序、光阻膜形成工序、曝光工序、顯影工序與顯影液去除工序。並且，蝕刻方法之一例係使用透過光阻圖案形成方法形成之光阻圖案作為遮罩者，包含蝕刻工序。

【0162】 具體而言，在下層膜形成工序中，藉由於基板上塗布無機系材料並進行燒製來形成無機系的下層膜。

【0163】 其次，在光阻膜形成工序中，於在下層膜形成工序中形成之無機系的下層膜之上塗布本發明之正型光阻組成物並使之乾燥，形成光阻膜。

【0164】 之後，在曝光工序中，對在光阻膜形成工序中形成之光阻膜照射 EUV，描繪期望的圖案。

【0165】 再來，在顯影工序中，使已在曝光工序中曝光之光阻膜與顯影液接觸來對光阻膜進行顯影，在下層膜上形成光阻圖案。

【0166】 然後，在顯影液去除工序中，使已在顯影工序中顯影之光阻膜與潤洗液接觸，潤洗經顯影的光阻膜。

【0167】 之後，在蝕刻工序中，將上述光阻圖案作為遮罩來蝕刻下層膜，於下層膜形成圖案。

【0168】 隨後，將形成有圖案的下層膜作為遮罩來蝕刻基板，於基板形成圖案。

【0169】 『實施例』

【0170】 以下依據實施例以具體說明本發明，但本發明並非受限於此等實施例者。並且，在將多種單體共聚合而製造之共聚物中，將某單體聚合而形成之單體單元在前述共聚物中之比例，除非另有註記，否則通常與在使用於此共聚物的聚合之所有單體中該某單體所占之比率（置入比）一致。

【0171】 而且，在實施例及比較例中，共聚物中之單體單元的比例、共聚物中之單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值，以及共聚物的數量平均分子量、重量平均分子量及分子

量分布利用下述方法量測或計算。並且，在實施例及比較例中，光阻的曝光裕度及光阻圖案的形狀利用下述方法予以評價。

【0172】〈最低未占用分子軌域 LUMO 的計算〉

【0173】對於源自單體（a）之單元（單體單元（I））的結構使用 Psi4（計算層次：b3lyp／6-31G＊）計算最低未占用分子軌域（LUMO）之值。最低未占用分子軌域 LUMO 係基於無聚合性基之單體單元之結構的計算值。

【0174】〈共聚物中之單體單元的比例〉

【0175】對於在製備例中獲得之共聚物，使用 ^{13}C-NMR 法計算共聚物中之單體單元的比例。

【0176】具體而言，使在實施例中獲得之共聚物以成為 10 質量%的方式溶解於氘代氯仿 99.8%（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製），對於此溶液使用核磁共振裝置（日本電子公司製 500 MHz）來量測 ^{13}C-NMR 光譜，自量測結果計算共聚物中之單體單元的比例。

【0177】〈數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分布〉

【0178】對於在實施例、比較例及製備例中獲得之共聚物使用凝膠滲透層析法量測數量平均分子量（Mn）及重量平均分子量（Mw），計算分子量分布（Mw／Mn）。

【0179】具體而言，使用凝膠滲透層析儀（東曹公司製，HLC-8420），使用四氫呋喃作為溶析液，以標準聚苯乙烯換算值之形式求出共聚物的數量平均分子量（Mn）及重量平均分子量（Mw）。

然後，計算分子量分布（Mw／Mn）。

【0180】 〈曝光裕度〉

【0181】 使用在實施例及比較例中獲得之正型光阻組成物來形成光阻圖案，評價曝光裕度。

【0182】 具體而言，首先，使用旋轉塗布機（MIKASA 公司製，MS-A150），將正型光阻組成物以成為厚度 50 nm 的方式塗布於直徑 4 吋的矽晶圓上。隨後，將已塗布之正型光阻組成物以溫度 170℃的加熱板加熱 1 分鐘，於矽晶圓上形成光阻膜（光阻膜形成工序）。光阻膜的厚度為 50 nm。然後，使用電子束描繪裝製（ELIONIX 公司製，ELS-S50）在 100 μC／cm^2 至 400 μC／cm^2 的範圍內使之各差 10 μC／cm^2 將光阻膜曝光，描繪圖案（曝光工序）。對於曝光工序後之光阻膜，使用異丙醇（IPA）作為顯影液在溫度 23℃下進行 1 分鐘的顯影處理（顯影工序）。之後，藉由吹氮氣將顯影液去除以形成光阻圖案（顯影液去除工序）。

【0183】 然後，觀察形成之光阻圖案的圖案分離與圖案崩塌的有無。並且，光阻圖案的線寬（未曝光區域）與線距（曝光區域）分別做成 30 nm。

【0184】 然後，依循以下基準評價曝光裕度。結果揭示於表 2。

A：圖案分離起始的曝光量與圖案崩塌的曝光量之差為 50 μC／cm^2 以上

B：圖案分離起始的曝光量與圖案崩塌的曝光量之差為 10 μC／cm^2 以上且未達 50 μC／cm^2

C：圖案分離起始的曝光量與圖案崩塌的曝光量之差未達 10 μC／cm^2

【0185】 〈光阻圖案形狀〉

【0186】 使用在實施例及比較例中獲得之正型光阻組成物來形成光阻圖案，評價光阻圖案形狀。

【0187】 具體而言，以掃描電子顯微鏡觀察在上述評價曝光裕度時之自圖案分離至圖案崩塌之曝光量範圍的中央值之曝光量下曝光之圖案的形狀。然後，依循以下基準評價光阻圖案的形狀。結果揭示於表 2。

A：光阻圖案的側壁形狀平滑

B：光阻圖案的側壁形狀粗糙

【0188】 （實施例 1）

【0189】 〈共聚物的製備〉

【0190】 將包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯（ACATBCH）3.46 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）1.64 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0051 g 與作為溶媒之環戊酮 3.26 g 的單體組成物 A1 置入玻璃容器，將玻璃容器密閉並氮氣置換，在氮氣環境下、78℃的恆溫槽內攪拌 6 小時。

【0191】 之後，回到室溫並將玻璃容器內開放至大氣之後，於所獲得之溶液加入四氫呋喃（THF）8.36 g。然後，將已加入 THF 的溶液滴入至作為溶媒之甲醇 200 g 中，使聚合粗產物析出。之

後，將包含析出之聚合粗產物的溶液透過桐山漏斗過濾，獲得白色的凝聚物（共聚物 A1）。使用 ^{13}C-NMR 法計算所獲得之共聚物 A1 之單體單元的比例，結果共聚物 A1 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯單元、49 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0192】 〈正型光阻組成物的製備〉

【0193】 使如上所述製備之 A1 溶解於作為溶劑之乙酸異戊酯，製備濃度 2 質量%之正型光阻組成物。

【0194】 使用所獲得之正型光阻組成物，評價曝光裕度及光阻圖案形狀。結果揭示於表 2。

【0195】 （實施例 2）

【0196】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯（ACATBCH）3.47 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）1.64 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0102 g 與作為溶媒之環戊酮 3.27 g 的單體組成物 A2 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A2 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0197】 此外，所獲得之共聚物 A2 係包含 52 mol%之 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯單元、48 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0198】 （實施例 3）

【0199】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之

α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯（ACATBCH）3.47 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）1.68 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0254 g 與作為溶媒之環戊酮 3.60 g 的單體組成物 A3 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A3 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0200】 此外，所獲得之共聚物 A3 係包含 50 mol%之 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯單元、50 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0201】 （實施例 4）

【0202】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸三級丁酯（ACATB）2.38 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）1.68 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0252 g 與作為溶媒之環戊酮 3.60 g 的單體組成物 A4 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A4 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0203】 此外，所獲得之共聚物 A4 係包含 47 mol%之 α-氯丙烯酸三級丁酯單元、53 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0204】 （實施例 5）

【0205】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）9.77 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）5.23 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.163 g 與作為溶媒之環戊酮 3.63 g

的單體組成物 A5 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A5 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0206】 此外，所獲得之共聚物 A5 係包含 48 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、52 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0207】 （實施例 6）

【0208】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）6.54 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）3.51 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.547 g 與作為溶媒之環戊酮 23.1 g 的單體組成物 A6 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A6 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0209】 此外，所獲得之共聚物 A6 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、49 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0210】 （實施例 7）

【0211】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）5.14 g、作為單體（b）之 3,4,5-三甲氧基-α-甲基苯乙烯（3,4,5-triMOAMS）5.17 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00861 g 與作為溶媒之環戊酮 6.97 g 的單體組成物 A7 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A7 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。

結果揭示於表 2。

【0212】 此外，所獲得之共聚物 A7 係包含 47 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、53 mol%之 3,4,5-三甲氧基-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0213】 （實施例 8）

【0214】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）5.79 g、作為單體（b）之 4-異丙基-α-甲基苯乙烯（4IPAMS）4.21 g、作為聚合起始劑之 V-70（2,2′-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)）0.0130 g 與作為溶媒之環戊酮 6.27 g 的單體組成物 A8 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A8 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0215】 此外，所獲得之共聚物 A8 係包含 48 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、52 mol%之 4-異丙基-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0216】 （實施例 9）

【0217】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）5.24 g、作為單體（b）之 4-環己基-α-甲基苯乙烯（4CHAMS）4.76 g、作為聚合起始劑之 V-70（2,2′-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)）0.0123 g 與作為溶媒之環戊酮 6.49 g 的單體組成物 A9 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A9 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。

結果揭示於表 2。

【0218】 此外，所獲得之共聚物 A9 係包含 52 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、48 mol%之 4-環己基-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0219】 （實施例 10）

【0220】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）1.04 g、作為單體（b）之 3-三氟甲基-4-氟-α-甲基苯乙烯（3TFM4FAMS）0.961 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00441 g 與作為溶媒之環戊酮 0.441 g 的單體組成物 A10 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A10 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0221】 此外，所獲得之共聚物 A10 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、49 mol%之 3-三氟甲基-4-氟-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0222】 （實施例 11）

【0223】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）1.09 g、作為單體（b）之 3-三氟甲基-α-甲基苯乙烯（3TFMAMS）0.916 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00449 g 與作為溶媒之環戊酮 0.386 g 的單體組成物 A11 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A11 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。

結果揭示於表 2。

【0224】 此外，所獲得之共聚物 A11 係包含 48 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、52 mol%之 3-三氟甲基-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0225】 （實施例 12）

【0226】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）1.18 g、作為單體（b）之 3,4-二氟-α-甲基苯乙烯（3,4-diFAMS）0.823 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00491 g 與作為溶媒之環戊酮 0.450 g 的單體組成物 A12 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A12 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0227】 此外，所獲得之共聚物 A12 係包含 49 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、51 mol%之 3,4-二氟-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0228】 （實施例 13）

【0229】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）1.24 g、作為單體（b）之 4-氟-α-甲基苯乙烯（4FAMS）0.764 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00519 g 與作為溶媒之環戊酮 0.482 g 的單體組成物 A13 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A13 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示

於表 2。

【0230】 此外，所獲得之共聚物 A13 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、49 mol%之 4-氟-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0231】 （實施例 14）

【0232】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）0.929 g、作為單體（b）之 3,5-雙(三氟甲基)-α-甲基苯乙烯（BisTFMAMS）1.08 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00772 g 與作為溶媒之環戊酮 0.361 g 的單體組成物 A14 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A14 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0233】 此外，所獲得之共聚物 A14 係包含 53 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、47 mol%之 3,5-雙(三氟甲基)-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0234】 （實施例 15）

【0235】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯（ACA4FP）1.04 g、作為單體（b）之 3-三氟甲基-4-氟-α-甲基苯乙烯（3TFM4FAMS）0.961 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0174 g 與作為溶媒之環戊酮 1.26 g 的單體組成物 A15 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A15 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及

評價。結果揭示於表 2。

【0236】 此外，所獲得之共聚物 A15 係包含 52 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元、48 mol%之 3-三氟甲基-4-氟-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0237】 （實施例 16）

【0238】 除了在共聚物的製備中，使用包含作為單體（a）之 α-氯丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯（ACA6FB）6.65 g、作為單體（b）之 4-氟-α-甲基苯乙烯（4FAMS）3.35 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.00911 g 與作為溶媒之環戊酮 2.49 g 的單體組成物 A16 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A16 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。

【0239】 此外，所獲得之共聚物 A16 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單元、49 mol%之 4-氟-α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0240】 （比較例 1）

【0241】 除了在共聚物的製備中，使用包含 α-氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯（ACAFPh）11.07 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯 3.93 g、作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.013 g 與作為溶媒之環戊酮 9.99 g 的單體組成物 A17 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A17 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。此外，所獲

得之共聚物 A17 係包含 52 mol%之 α-氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、48 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0242】 （比較例 2）

【0243】 除了在共聚物的製備中，使用包含 α-氯丙烯酸-2-金剛酯（ACA2Ad）2.70 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）5.30 g 與作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0019 g 的單體組成物 A18 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A18 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。使用共聚物 A18 形成的光阻無法進行顯影，未獲得光阻圖案。是故，無法進行曝光裕度及形狀圖案的評價。此外，所獲得之共聚物 A18 係包含 51 mol%之 α-氯丙烯酸-2-金剛酯單元、49 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0244】 （比較例 3）

【0245】 除了在共聚物的製備中，使用包含 α-氯丙烯酸甲酯（ACAM）7.58 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）7.41 g 與作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0232 g 的單體組成物 A19 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A19 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。使用共聚物 A19 形成的光阻無法進行顯影，未獲得光阻圖案。是故，無法進行曝光裕度及形狀圖案的評價。此外，所獲得之共聚物 A19 係包含 55 mol%之 α-氯丙烯酸甲酯單元、45 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0246】 （比較例 4）

【0247】 除了在共聚物的製備中，使用包含 α-氯丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯（ACAPFP）4.63 g、作為單體（b）之 α-甲基苯乙烯（AMS）5.37 g 與作為聚合起始劑之 V-601（2,2′-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯）0.0119 g 的單體組成物 A20 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A20 以外，比照實施例 1 進行各種操作、量測及評價。結果揭示於表 2。使用共聚物 A20 形成的光阻無法進行顯影，未獲得光阻圖案。無法進行曝光裕度及形狀圖案的評價。此外，所獲得之共聚物 A20 係包含 49 mol%之 α-氯丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯單元、51 mol%之 α-甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0248】 『表 2』

LUMO 值(eV)	預烘烤 條件	圖案曝光 種類	顯影 顯影液	顯影 條件	曝光裕度	光阻圖案形狀
0.171(ACATBCH)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
0.171(ACATBCH)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
0.171(ACATBCH)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	B	A
0.138(ACATB)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	B	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	B	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	B	A
−0.475(ACA4FP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	B	A
−0.365(ACA6FB)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	A	A
−0.728(ACAFPh)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	C	B
−0.672(ACA2Ad)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	無法評價	無法評價
−0.751(ACAM)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	無法評價	無法評價
−1.088(ACAPFP)	170℃ 1 min	EB 描繪	IPA	1 min	無法評價	無法評價

	共聚物				單體單元的比例(mol%)			Mw	Mw/Mn
	種類	單體單元(I)	單體單元(II)	左述以外的單體單元	單體單元(I)	單體單元(II)	左述以外的單體單元		
實施例 1	共聚物 A1	ACATBCH	AMS	—	51	49	—	89000	1.95
實施例 2	共聚物 A2	ACATBCH	AMS	—	52	48	—	70000	1.73
實施例 3	共聚物 A3	ACATBCH	AMS	—	50	50	—	46000	1.67
實施例 4	共聚物 A4	ACATB	AMS	—	47	53	—	58000	1.78
實施例 5	共聚物 A5	ACA4FP	AMS	—	48	52	—	32000	1.71
實施例 6	共聚物 A6	ACA4FP	AMS	—	51	49	—	8700	1.38
實施例 7	共聚物 A7	ACA4FP	3,4,5-triMOAMS	—	47	53	—	154000	1.51
實施例 8	共聚物 A8	ACA4FP	4IPAMS	—	48	52	—	145000	1.87
實施例 9	共聚物 A9	ACA4FP	4CHAMS	—	52	48	—	102000	1.60
實施例 10	共聚物 A10	ACA4FP	3TFM4FAMS	—	51	49	—	64000	1.50
實施例 11	共聚物 A11	ACA4FP	3TFMAMS	—	48	52	—	47000	1.42
實施例 12	共聚物 A12	ACA4FP	3,4-diFAMS	—	49	51	—	40000	1.42
實施例 13	共聚物 A13	ACA4FP	4FAMS	—	51	49	—	36000	1.56
實施例 14	共聚物 A14	ACA4FP	BisTFMAMS	—	53	47	—	33000	1.34
實施例 15	共聚物 A15	ACA4FP	3TFM4FAMS	—	52	48	—	37000	1.48
實施例 16	共聚物 A16	ACA6FB	4FAMS	—	51	49	—	68000	1.30
比較例 1	共聚物 A17	—	AMS	ACAFPh	—	48	52	60000	1.80
比較例 2	共聚物 A18	—	AMS	ACA2Ad	—	49	51	52000	1.63
比較例 3	共聚物 A19	—	AMS	ACAM	—	45	55	59200	1.58
比較例 4	共聚物 A20	—	AMS	ACAPFP	—	51	49	46900	1.55

【0249】 表 2 中，

「EB」表示電子束，

「ACATBCH」表示 α-氯丙烯酸-4-三級丁基環己酯單元，

「ACATB」表示 α-氯丙烯酸三級丁酯單元，

「ACA4FP」表示 α-氯丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯單元，

「ACA6FB」表示 α-氯丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單元，

「ACAFPh」表示 α-氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元，

「ACA2Ad」表示 α-氯丙烯酸-2-金剛酯單元，

「ACAM」表示 α-氯丙烯酸甲酯單元，

「ACAPFP」表示 α-氯丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯單元，

「AMS」表示 α-甲基苯乙烯單元，

「3,4,5-triMOAMS」表示 3,4,5-三甲氧基-α-甲基苯乙烯單元，

「4IPAMS」表示 4-異丙基-α-甲基苯乙烯單元，

「4CHAMS」表示 4-環己基-α-甲基苯乙烯單元，

「3TFM4FAMS」表示 3-三氟甲基-4-氟-α-甲基苯乙烯單元，

「3TFMAMS」表示 3-三氟甲基-α-甲基苯乙烯單元，

「3,4-diFAMS」表示 3,4-二氟-α-甲基苯乙烯單元，

「4FAMS」表示 4-氟-α-甲基苯乙烯單元，

「BisTFMAMS」表示 3,5-雙(三氟甲基)-α-甲基苯乙烯單元，

「IPA」表示異丙醇。

【0250】 由表 2 所示之結果可知，在使用包含最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為−0.70 eV 以上的指定之單體單元的共聚物之實施例 1～16 中，可形成在曝光裕度寬的同時具有良好形狀的光阻圖案。

【0251】 根據本發明，可提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。

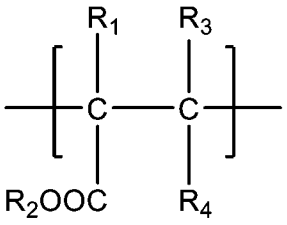
【0252】 並且，根據本發明，可提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的光阻圖案形成方法。

【符號說明】

【0253】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】　一種共聚物，其包含由下述式（I）：

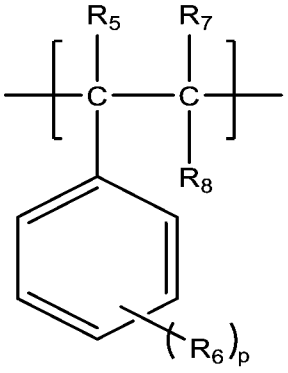


．．．（I）

（式（I）中，R_1係鹵原子或經鹵原子取代的烷基，R_2係亦可具有取代基的脂族基（惟在脂族基係交聯環飽和烴基的情況下具有取代基），R_3及R_4係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異）

所示之單體單元（I）與

由下述式（II）：



．．．（II）

（式（II）中，R_5、R_7及R_8係氫原子、鹵原子、無取代的烷基或經鹵原子取代的烷基，彼此可相同亦可相異，R_6係鹵原子或有機基，p為0以上且5以下的整數）

所示之單體單元（II），其中

前述單體單元（I）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為−0.70 eV 以上。

【請求項2】　如請求項 1 所述之共聚物，其中前述 R_2 係亦可具有取代基之碳數 1 以上且 20 以下的脂族基。

【請求項3】　如請求項 1 所述之共聚物，其中前述 R_2 係具有推電子基作為取代基的脂族基。

【請求項4】　一種正型光阻組成物，其包含：如請求項 1 至 3 之任一項所述之共聚物與溶劑。

【請求項5】　一種光阻圖案形成方法，其包含：

使用如請求項 4 所述之正型光阻組成物來形成光阻膜的工序、

將前述光阻膜曝光的工序，以及

對經曝光之前述光阻膜進行顯影的工序。

【請求項6】　如請求項 5 所述之光阻圖案形成方法，其中前述顯影使用醇系溶劑來進行。