



(21)申請案號：113105832 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08F212/14 (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：2023/02/28 日本 2023-030551

(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) ； 田口和典 TAGUCHI, KAZUNORI (JP)

(74)代理人：許世正

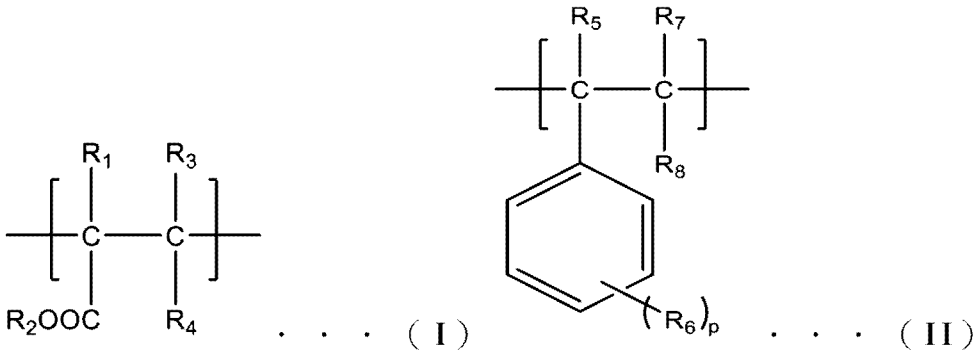
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱
共聚物、正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

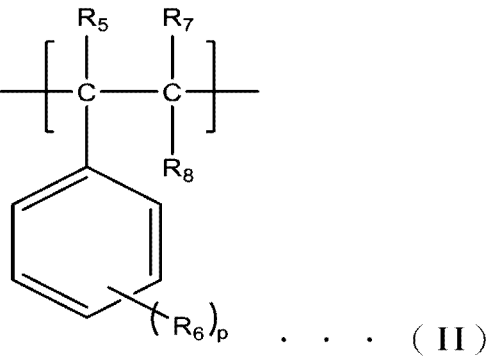
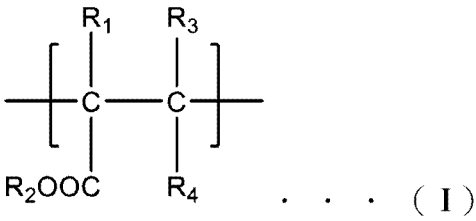
(57)摘要

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。本發明之共聚物之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，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 分別係指定之基，p 係 1 以上且 5 以下的整數。

『化 1』



特徵化學式：



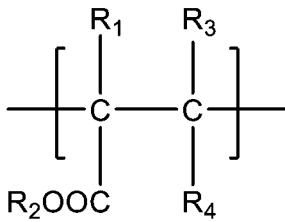
【發明摘要】

【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

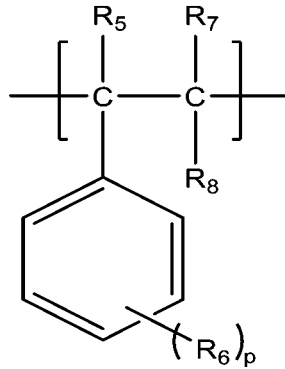
【中文】

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之共聚物及正型光阻組成物。本發明之共聚物之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 係 1 以上且 5 以下的整數。

『化 1』



• • • (I)



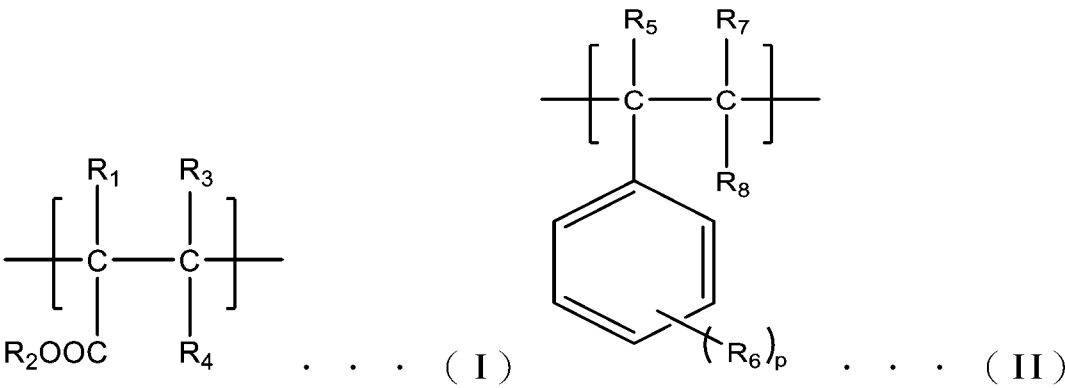
• • • (II)

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【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】 以往於半導體製造等領域中，會將藉由電子束及極紫外線（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」。）之照射來切斷主鏈而對顯影液之溶解性增大的聚合物，使用作為主鏈切斷型之正型光阻。

【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的主鏈切斷型之正型光阻，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，主鏈切斷型之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，對於主鏈切斷型之正型光阻亦要求歷經曝光工序及使用顯影液之顯影處理（顯影工序）而形成的光阻圖案之形狀優異。

【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。

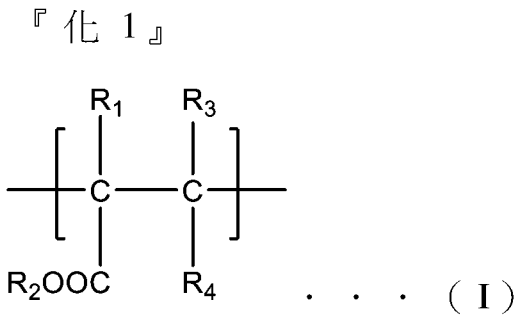
【0007】 於是，本發明之目的在於提供能夠形成曝光裕度寬且具有良好形狀之光阻圖案的共聚物及正型光阻組成物。

【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具有指定推電子基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。

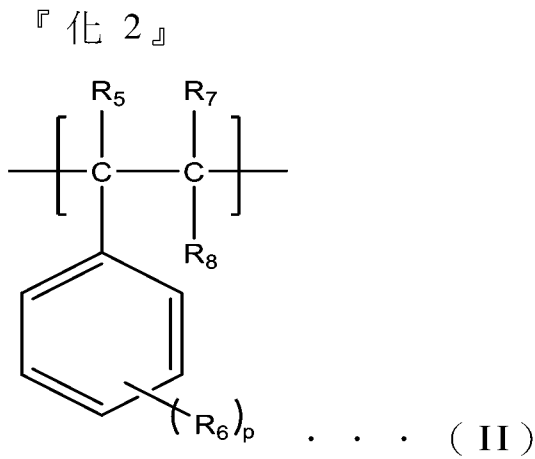
【0010】 亦即，此發明係以順利解決上述課題為目的者，本發明係〔1〕一種共聚物，其包含：

由下述式（I）：



(式(I)中， R_1 係鹵素原子或經鹵素原子取代之烷基， R_2 係有機基， R_3 及 R_4 係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異。)

所示之單體單元(I)與
由下述式(II)：

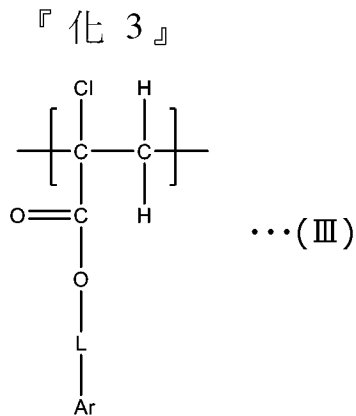


(式(II)中， R_5 、 R_7 及 R_8 係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異， R_6 係亦可具有取代基之具有雜原子的推電子基， p 係1以上且5以下的整數，在存在多個 R_6 的情況下，該多個 R_6 亦可鍵結形成具有推電子性的環。)

所示之單體單元(II)。

【0011】 如此，若使用包含具有推電子基之單體單元(II)的共聚物，所述推電子基具有雜原子，則得形成在提高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。

【0012】 [2]在上述[1]之共聚物中，良佳為前述單體單元(I)係由下述式(III)：



(式 (III) 中 , L 係具有氟原子的 2 價之連結基 , Ar 係亦可具有取代基的芳環基。)

所示之單體單元。

【0013】 如此，若單體單元 (I) 係由上述式 (III) 所示之單體單元，則可提升共聚物之對於游離輻射等的靈敏度。

【0014】 [3] 在上述 [1] 或 [2] 之共聚物中，良佳為前述 R₅ 係無取代之烷基、前述 R₇ 及前述 R₈ 係氫原子。如此，若 R₅ 係無取代之烷基、R₇ 及 R₈ 係氫原子，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】 [4] 在上述 [1] ~ [3] 之任一共聚物中，良佳為 R₆ 係烷氧基。如此，若 R₆ 係烷氧基，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。

【0016】 [5] 在上述 [1] ~ [4] 之任一共聚物中，良佳為前述單體單元 (II) 的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為 0.13 eV 以上。如此，若單體單元 (II) 的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為上述下限以上，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。

【0017】 此外，在本發明中，單體單元（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之值可透過實施例所記載之方法求出。

【0018】 [6] 在上述 [1] ~ [5] 之任一共聚物中，良佳為單體單元（II）的分配係數 LogP 之計算值為 3.4 以上。如此，若單體單元（II）的分配係數 LogP 之計算值為上述下限以上，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。

【0019】 此外，在本發明中，單體單元（II）的分配係數 LogP 之值可透過實施例所記載之方法求出。

【0020】 並且，此發明係以順利解決上述課題為目的者，本發明係 [7] 一種正型光阻組成物，其包含上述 [1] ~ [6] 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。

【0021】 並且，此發明係以順利解決上述課題為目的者，本發明係 [8] 一種光阻圖案形成方法，其包含：

使用上述 [7] 之正型光阻組成物來形成光阻膜之工序、

將前述光阻膜曝光之工序，以及

對經曝光的前述光阻膜進行顯影之工序。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。

【0022】 [9] 在上述 [8] 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。

第 5 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

【0023】 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之共聚物及正型光阻組成物。

【0024】 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之光阻圖案形成方法。

【圖式簡單說明】

【0025】 無。

【實施方式】

【0026】 以下詳細說明本發明之實施形態。

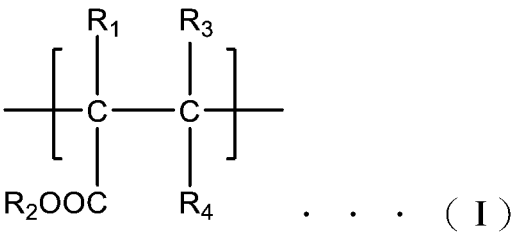
【0027】 於此，本發明之共聚物，舉例而言，可使用於藉由游離輻射等來切斷主鏈而低分子量化的主鏈切斷型之正型光阻組成物的製造，可合宜使用於本發明之正型光阻組成物的製造。本發明之正型光阻組成物係包含本發明之共聚物者，舉例而言，可合宜使用於本發明之光阻圖案形成方法。而且，本發明之光阻圖案形成方法，舉例而言，可在增層基板等印刷基板、半導體、光罩、封裝等製程中合宜使用於形成光阻圖案時。

【0028】 （共聚物）

【0029】 本發明之共聚物係包含：

由下述式（I）：

『化 4』

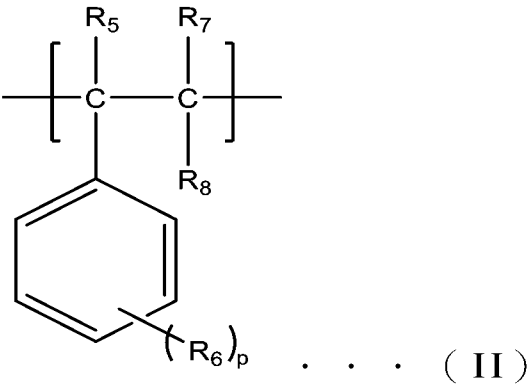


(式 (I) 中， R_1 係鹵素原子或經鹵素原子取代之烷基， R_2 係有機基， R_3 及 R_4 係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異。)

所示之單體單元 (I) 與

由下述式 (II)：

『 化 5 』



(式 (II) 中， R_5 、 R_7 及 R_8 係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異， R_6 係亦可具有取代基之具有雜原子的推電子基， p 係 1 以上且 5 以下的整數，在存在多個 R_6 的情況下，該多個 R_6 亦可鍵結形成具有推電子性的環。)

所示之單體單元 (II) 的共聚物。

【0030】 本發明之共聚物亦可包含單體單元 (I) 及單體單元 (II) 以外的其他單體單元，但在構成共聚物的所有單體單元 (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。

【0031】 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、嵌段共聚物等之任一者。

【0032】 本發明之共聚物由於包含單體單元 (I) 及單體單元 (II)，故若照射游離輻射等，則僅照射之部分的共聚物之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，藉由單體單元 (II) 具有具雜原子的推電子基，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，但可推想如同以下。亦即，藉由單體單元 (II) 具有具雜原子的推電子基，共聚物在能量上變得更加穩定，變得能夠接收游離輻射等大的能量。藉此，可推想係藉由游離輻射等的照射來良好切斷共聚物之主鏈者。

【0033】 〈單體單元 (I)〉

【0034】 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 6』



(式(a)中， $R_1 \sim R_4$ 與式(I)同義。)所示之單體(a)的單體單元。

[0035] 於此，作為得構成式(I)及式(a)中之 R_1 、 R_3 、 R_4 的鹵素原子，並無特別受限，可列舉：氟原子、氯原子、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 的經鹵素原子取代之烷基，並無特別受限，可舉出具有烷基中之氟原子之一部分或全部經上述鹵素原子取代之結構之基。

[0036] 並且，作為得構成式(I)及式(a)中之 R_3 、 R_4 的無取代之烷基，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。其中，作為得構成 R_3 、 R_4 的無取代之烷基，以甲基或乙基為佳。

[0037] 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的形成效率之觀點而言，式(I)及式(a)中之 R_1 以氟原子、氯原子或經氯原子取代之碳數1以上且5以下的烷基為佳，以氟原子、氯原子或全氟甲基為較佳，以氟原子或氯原子為更佳，以氟原子為尤佳。此外，式(a)中之 R_1 係氟原子的單體(a)之聚合性優異，具有式(I)中之 R_1 係氟原子之單體單元(I)的共聚物，在製備容易這點上亦優異。

【0038】 再者，就提升在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的形成效率之觀點而言，式（I）及式（a）中之 R_3 及 R_4 分別以氫原子或無取代之烷基為佳，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。

【0039】 作為得構成式（I）及式（a）中之 R_2 的「有機基」，良佳為亦可具有取代基的烷基、亦可具有取代基的烷氧烷基、亦可具有取代基的烷氧烯基或由 $L-Ar$ 所示之基（式中， L 係單鍵或 2 價之連結基， Ar 係亦可具有取代基的芳環基。）。作為上述取代基，並不特別受限，可列舉：氯原子、氟原子、溴原子、碘原子等鹵素原子。

【0040】 就提升在照射游離輻射等時之共聚物之主鏈的切斷性以提高光阻圖案的形成效率之觀點而言， R_2 之氟原子的數量以 0 以上且 11 以下為佳。 R_2 之氟原子的數量以 3 以上為較佳，以 4 以上為更佳，且以 9 以下為較佳。此外， R_2 的碳數通常為 1 以上且 12 以下。

【0041】 其中，式（I）及式（a）中之 R_2 較佳為烷基、烷氧烷基、烷氧烯基、氟烷基、氟烷氧烷基、氟烷氧烯基或由 $L-Ar$ 所示之基。

【0042】 作為構成 R_2 的烷基，良佳為甲基、乙基、丙基、丁基。

【0043】 作為構成 R_2 的烷氧烷基，良佳為甲氧甲基、乙氧甲基、乙氧乙基。

【0044】 作為構成 R_2 的烷氧烯基，良佳為甲氧乙烯基、乙氧乙烯基。

【0045】 作為構成 R_2 的氟烷基，良佳為一氟甲基（氟原子數為 1，碳數為 1）、一氟乙基（氟原子數為 1，碳數為 2）、2,2-二氟乙基（氟原子的數量為 2，碳數為 2）、三氟甲基（氟原子的數量為 3，碳數為 1）、2,2,2-三氟乙基（氟原子的數量為 3，碳數為 2）、2,2,3,3,3-五氟丙基（氟原子的數量為 5，碳數為 3）、3,3,4,4,4-五氟丁基（氟原子的數量為 5，碳數為 4）、2-(全氟丁基)乙基（氟原子的數量為 9，碳數為 6）、1H,1H,3H-四氟丙基（氟原子的數量為 4，碳數為 3）、1H,1H,5H-八氟戊基（氟原子的數量為 8，碳數為 5）、1H-1-(三氟甲基)三氟乙基（氟原子的數量為 6，碳數為 3）、1H,1H,3H-六氟丁基（氟原子的數量為 6，碳數為 4）、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基（氟原子的數量為 7，碳數為 4）或 1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基（氟原子的數量為 7，碳數為 3），較佳為 2,2,3,3,3-五氟丙基、1H-1-(三氟甲基)三氟乙基、1H,1H,3H-六氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基或 1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基。

【0046】 作為構成 R_2 的氟烷氧烷基，舉例而言，良佳為五氟甲氧甲基（氟原子的數量為 5，碳數為 2）、五氟乙氧甲基（氟原子的數量為 5，碳數為 3）或五氟乙氧乙基（氟原子的數量為 5，碳數為 4）。

【0047】 作為構成 R_2 的氟烷氧烯基，舉例而言，良佳為五氟乙氧乙烯基（氟原子的數量為 5，碳數為 4）。

【0048】 作為在由式 L-Ar 所示之基中得構成 L 的 2 價之連結基，以具有氟原子的 2 價之連結基為佳。作為具有氟原子的 2 價之連結基，可舉出例如具有氟原子之碳數 1~5 的 2 價之鏈狀烷基等。具體而言，作為具有氟原子的 2 價之連結基，可列舉例如：三氟甲基亞甲基、五氟乙基亞甲基、雙(三氟甲基)亞甲基等。此等之中，以五氟乙基亞甲基、雙(三氟甲基)亞甲基為佳，以雙(三氟甲基)亞甲基為較佳。

【0049】 L 之氟原子的數量以 3 以上為佳，以 4 以上為較佳，以 5 以上為更佳，且以 11 以下為佳，以 7 以下為較佳。

【0050】 若 L 之氟原子的數量為上述下限以上，則可進一步提升對於曝光光線的靈敏度。

【0051】 另一方面，若 L 之氟原子的數量為上述上限以下，則可提升共聚物的製造效率。

【0052】 並且，作為由式 L-Ar 所示之基中的 Ar，可列舉：亦可具有取代基的芳烴環基及亦可具有取代基的芳雜環基。

【0053】 而且，作為芳烴環基，並無特別受限，可列舉例如：苯環基、聯苯環基、萘環基、蒽環基、蔥環基、菲環基、芘環基、蒽環基、稠四苯環基、聯伸三苯環基、鄰聯三苯環基、間聯三苯環基、對聯三苯環基、乙烷合萘環基、蒽環基、菲環基、丙二烯合菲環基、稠五苯環基、芘環基、異稠五苯環基、芘環基、苝環基等。

【0054】 並且，作為芳雜環基，並無特別受限，可列舉例如：

第 12 頁，共 49 頁（發明說明書）

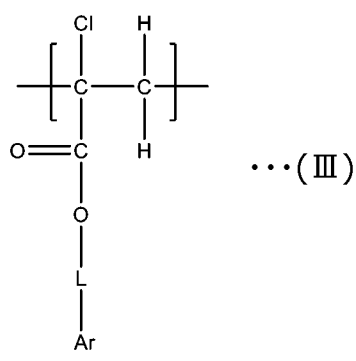
呋喃環基、噻吩環基、吡啶環基、嗒咭環基、嘧啶環基、吡咭環基、三咭環基、𠵼二唑環基、三唑環基、咪唑環基、吡唑環基、噻唑環基、𠵼咭環基、苯并咪唑環基、苯并噻唑環基、苯并𠵼唑環基、喹𠵼咭環基、喹唑咭環基、𠵼咭環基、苯并呋喃環基、二苯并呋喃環基、苯并噻吩環基、二苯并噻吩環基、𠵼唑環基等。

【0055】 再者，作為 Ar 得具有的取代基，並無特別受限，可列舉例如：烷基、氟原子及氟烷基。而且，作為「作為 Ar 得具有的取代基」的烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、正丁基、異丁基等碳數 1~6 的鏈狀烷基。並且，作為「Ar 得具有的取代基」的氟烷基，可列舉例如：三氟甲基、三氟乙基、五氟丙基等碳數 1~5 的氟烷基。

【0056】 其中，就提升對於曝光光線的靈敏度之觀點而言，作為 Ar，以亦可具有取代基的芳烴環基為佳，以無取代之芳烴環基為較佳，以苯環基（苯基）為更佳。

【0057】 而且，就提升對於曝光光線的靈敏度之觀點而言，良佳為在式（I）及式（a）中，R₁ 係氯原子，R₃ 及 R₄ 係氫原子，R₂ 係由 L-Ar 所示之基，且 L 係具有氟原子的 2 價之連結基。亦即，單體單元（I）以由下述式（III）所示之單體單元為佳。

【0058】 『化 7』



(式 (III) 中，L 係具有氟原子的 2 價之連結基，Ar 係亦可具有取代基的芳環基。)

【0059】 而且，作為得形成於上已述之由式 (I) 所示之單體單元 (I) 的於上已述之由式 (a) 所示之單體 (a)，並無特別受限，可列舉例如： α -氯丙烯酸甲酯、 α -氯丙烯酸乙酯、 α -氯丙烯酸丙酯、 α -氯丙烯酸丁酯等 α -氯丙烯酸烷酯； α -氟丙烯酸甲酯、 α -氟丙烯酸乙酯、 α -氟丙烯酸丙酯、 α -氟丙烯酸丁酯等 α -氟丙烯酸烷酯； α -氯丙烯酸甲氧甲酯、 α -氯丙烯酸乙氧甲酯、 α -氯丙烯酸乙氧乙酯等 α -氯丙烯酸烷氧烷酯； α -氟丙烯酸甲氧甲酯、 α -氟丙烯酸乙氧甲酯、 α -氟丙烯酸乙氧乙酯等 α -氟丙烯酸烷氧烷酯； α -氯丙烯酸甲氧乙烯酯、 α -氯丙烯酸乙氧乙烯酯等 α -氯丙烯酸烷氧烯酯； α -氟丙烯酸甲氧乙烯酯、 α -氟丙烯酸乙氧乙烯酯等 α -氟丙烯酸烷氧烯酯； α -氯丙烯酸一氟甲酯、 α -氯丙烯酸一氟乙酯、 α -氯丙烯酸-2,2-二氟乙酯、 α -氯丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、 α -氯丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯、 α -氯丙烯酸-3,3,4,4,4-五氟丁酯、 α -氯丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯、 α -氯丙烯酸-1H,1H,3H-四氟丙酯、 α -氯丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊酯、 α -氯丙烯酸-1H-1-(三氟甲基)三氟乙酯、 α -氯丙烯酸-1H,1H,3H-六氟丁酯、 α -氯丙烯酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁

酯、 α -氯丙烯酸-1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基等 α -氯丙烯酸氟烷酯； α -氟丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、 α -氟丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯、 α -氟丙烯酸-3,3,4,4,4-五氟丁酯、 α -氟丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯、 α -氟丙烯酸-1H,1H,3H-四氟丙酯、 α -氟丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊酯、 α -氟丙烯酸-1H-1-(三氟甲基)三氟乙酯、 α -氟丙烯酸-1H,1H,3H-六氟丁酯、 α -氟丙烯酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、 α -氟丙烯酸-1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙酯等 α -氟丙烯酸氟烷酯； α -氯丙烯酸五氟乙氧甲酯、 α -氯丙烯酸五氟乙氧乙酯等 α -氯丙烯酸氟烷氧烷酯； α -氟丙烯酸五氟乙氧甲酯、 α -氟丙烯酸五氟乙氧乙酯等 α -氟丙烯酸氟烷氧烷酯； α -氯丙烯酸五氟乙氧乙酯等 α -氯丙烯酸氟烷氧烷酯； α -氯丙烯酸五氟乙氧乙酯等 α -氯丙烯酸氟烷氧烷酯； α -氯丙烯酸苄酯； α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯（ACAFPh）；等。此等可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

【0060】 其中，以使用 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯（ACAFPh）為佳。

【0061】 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。

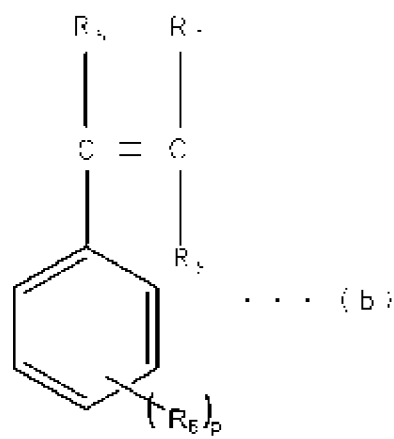
【0062】 若共聚物中之單體單元（I）的比例在將共聚物中之所有單體單元定為 100 mol%的情況下為上述範圍內，則可提高對

於游離輻射等的靈敏度。

【0063】 〈單體單元（II）〉

【0064】 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』



（式（b）中，R₅～R₈與式（II）同義。）所示之單體（b）的結構單元。

【0065】 於此，單體單元（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值以 0.13 eV 以上為佳，以 0.15 eV 以上為較佳。若單體單元（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為上述下限值以上，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。

【0066】 單體單元（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值的上限值並不受限，但單體單元（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值通常為 1.50 eV 以下，以 1.00 eV 以下為佳。

【0067】 並且，單體單元（II）的分配係數 LogP 之計算值以

3.4 以上為佳，以 3.45 以上為較佳。若單體單元 (II) 的分配係數 LogP 之計算值為上述下限值以上，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。

【0068】 單體單元 (II) 的分配係數 LogP 之計算值的上限值並不受限，但單體單元 (II) 的分配係數 LogP 之計算值通常為 10.0 以下，以 8.0 以下為佳。

【0069】 作為得構成式 (II) 及式 (b) 中之 R_5 、 R_7 、 R_8 的鹵素原子或經鹵素原子取代之烷基，並無特別受限，可列舉：氯原子、氟原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；及具有烷基中之氫原子之一部分或全部經上述鹵素原子取代之結構之基。

【0070】 並且，作為構成式 (II) 及式 (IV) 中之 R_5 、 R_7 、 R_8 的無取代之烷基，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 的無取代之烷基，以甲基或乙基為佳。

【0071】 而且，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，良佳為在式 (II) 及式 (b) 中 R_5 係無取代之烷基且 R_7 及 R_8 係氫原子，較佳為 R_5 係甲基且 R_7 及 R_8 係氫原子。

【0072】 作為得構成式 (II) 及式 (b) 中之 R_6 的「亦可具有取代基之具有雜原子的推電子基」，只要係具有雜原子（氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子（例如氯原子、氟原子、溴原子、碘原子）等）的推電子性之基即不特別受限，可列舉例如：具有氧

原子或氮原子作為雜原子的推電子基、雜原子直接鍵結於苯環的推電子基等，具體可列舉：羥基、烷氧基、烷基胺基、二烷基胺基等。其中，以烷氧基為佳。

【0073】 作為烷氧基，可舉出碳數 1～12 的烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、丁氧基。其中，以甲氧基為佳。

【0074】 作為烷基胺基，可舉出碳數 1～12 的烷基胺基，例如：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。

【0075】 作為二烷基胺基，可舉出碳數 2～12 的二烷基胺基，例如：二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基等。

【0076】 並且，作為上述取代基，只要不會阻礙 R₆ 的推電子性即不受限，可列舉：羥基等。

【0077】 式（II）及式（b）中之 p 以 1 以上且 3 以下的整數為佳，以 1 或 2 為較佳，以 1 為更佳。

【0078】 於此，在 p 為 3 的情況下，3 個 R₆ 以分別取代苯環的 3 位、4 位、5 位為佳。在 p 為 2 的情況下，2 個 R₆ 以分別取代苯環的 3 位及 4 位為佳。在 p 為 1 的情況下，R₆ 以取代苯環的 3 位或 4 位為佳。

【0079】 於此，在上述 p 係 2 以上的整數情況（亦即存在多個 R₆ 的情況）下，作為該多個 R₆ 得鍵結形成之環，只要具有推電子性即不特別受限，可為單環、多環之任一者，可列舉例如：

二氧環、二氧環等包含氧原子的雜環；咪唑環等包含氮原子的雜環；四氫噻吩環等包含硫原子的雜環等。

【0080】 並且，在上述 p 係 2 以上的整數之情況下，多個 R_6 可相同亦可相異。再者，多個 R_6 之中，至少 1 個以烷氧基為佳，以甲氧基為較佳。

【0081】 而且，作為由式 (b) 所示之單體 (b)，具體可列舉：2-甲氧基- α -甲基苯乙烯、3-甲氧基- α -甲基苯乙烯、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯、2-乙氧基- α -甲基苯乙烯、3-乙氧基- α -甲基苯乙烯、4-乙氧基- α -甲基苯乙烯、2,3-二甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,5-二甲氧基- α -甲基苯乙烯、2,3-二乙氧基- α -甲基苯乙烯、3,4-二乙氧基- α -甲基苯乙烯、3,5-二乙氧基- α -甲基苯乙烯、3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4,5-三乙氧基- α -甲基苯乙烯、3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯、4-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯、3-甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯、3-甲氧基-5-羥基- α -甲基苯乙烯、3,5-二甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯、5-異丙烯基-1,3-苯并二氧呋等。此等可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

【0082】 其中，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之觀點而言，作為由式 (b) 所示之單體 (b)，良佳為 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯、3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯、4-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯、3-甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯、3,5-二甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯

第 19 頁，共 49 頁 (發明說明書)

PO233768-TW(2024TWP5108)

烯、5-異丙烯基-1,3-苯并二氧呋，較佳為 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯、3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯，更佳為 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯。

【0083】 亦即，共聚物良佳為包含選自由 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯單元、4-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯單元、3,5-二甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯單元及 3-異丙烯基-1,2-亞甲基二氧基苯單元而成之群組之至少 1 種單體單元作為單體單元（II），較佳為包含選自由 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯單元及 3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯單元而成之群組之至少 1 種單體單元作為單體單元（II），更佳為包含選自由 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、4-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元及 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元而成之群組之至少 1 種單體單元作為單體單元（II）。

【0084】 此外，上述各單體單元的 LUMO 值及 LogP 值如同下表 1 所示。

【0085】 『 表 1 』

單體單元（II）的種類	LUMO 值	LogP 值
3-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元	0.223	3.61
4-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元	0.132	3.61
3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元	0.437	3.49
3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯單元	0.342	3.36
3-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯單元	0.356	4.02
4-(二甲基胺基)- α -甲基苯乙烯單元	0.365	4.02
3,5-二甲氧基-4-羥基- α -甲基苯乙烯單元	0.588	3.10
5-異丙烯基-1,3-苯并二氧呋喃單元	0.185	3.52

【0086】 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 30 mol%以上為佳，以 35 mol%以上為較佳，以 40 mol%以上為更佳，並且，以 70 mol%以下為佳，以 60 mol%以下為較佳，以 55 mol%以下為更佳。

【0087】 〈 共聚物的性狀 〉

【0088】 [重量平均分子量（ Mw ）]

【0089】 共聚物的重量平均分子量（ Mw ）以 10000 以上為佳，以 17000 以上為較佳，以 25000 以上為更佳，且以 300000 以下為佳，以 250000 以下為較佳，以 200000 以下為更佳。

【0090】 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的溶解性過度升高，可形成形狀更良好之光阻圖案。

【0091】 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。

【0092】 此外，在本說明書中，「重量平均分子量」可透過實施例所記載之方法量測。

【0093】 [數量平均分子量 (M_n)]

【0094】 共聚物的數量平均分子量 (M_n) 以 7000 以上為佳，以 10000 以上為較佳，以 20000 以上為更佳，且以 200000 以下為佳，以 150000 以下為較佳，以 140000 以下為更佳，以 100000 以下更為較佳。

【0095】 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的溶解性過高，可形成形狀更良好之光阻圖案。

【0096】 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。

【0097】 此外，在本說明書中，「數量平均分子量」可透過實施例所記載之方法量測。

【0098】 [分子量分布 (M_w/M_n)]

【0099】 共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 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 1.90 以下為較佳，以 1.70 以下為更佳。

【0100】 若共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 為上述下限以上，則可提高共聚物的製造容易性。

【0101】 另一方面，若共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 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。

【0102】 此外，在本說明書中，「分子量分布」可算出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。

【0103】 〈共聚物的製備方法〉

【0104】 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，可藉由使包含單體（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之後，回收所獲得之共聚物並任意純化來製備。

【0105】 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，則可減小分子量分布。

【0106】 〔單體組成物的聚合〕

【0107】 作為使用於共聚物之製備的單體組成物，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之方法來進行。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。

【0108】 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。

【0109】 [聚合粗產物的純化]

【0110】 作為使用於將所獲得之聚合粗產物純化之情形中的純化方法，並無特別受限，可舉出再沉澱法或管柱層析法等已知之純化方法。其中，作為純化方法，以使用再沉澱法為佳。

【0111】 此外，聚合粗產物的純化亦可重複多次實施。

【0112】 以再沉澱法為手段之聚合粗產物的純化，舉例而言，以藉由下述來進行為佳：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，使聚合粗產物之一部分析出。若如此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，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。

【0113】 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，若滿足期望之性狀，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，

第 24 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

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之手法自混合溶媒中回收。

【0114】 〈正型光阻組成物〉

【0115】 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，故可形成在提高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。

【0116】 〈共聚物〉

【0117】 作為共聚物，可使用於上已述之本發明之共聚物。

【0118】 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。

【0119】 〈溶劑〉

【0120】 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之溶劑。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的塗布性之觀點而言，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。

【0121】 〈其他成分〉

第 25 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

【0122】 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的已知之添加劑。添加劑的摻合量並不特別受限，可因應用途添加適量。

【0123】 〈正型光阻組成物的製備〉

【0124】 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之添加劑來製備。混合方法並不特別受限，透過眾所周知之方法來混合即可。並且，亦可在將各成分混合後，將混合物過濾來製備。

【0125】 〔過濾〕

【0126】 於此，作為混合物的過濾方法，並不特別受限，舉例而言，可使用過濾器來過濾。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、烴系等的過濾膜。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之製備時的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之離子交換樹脂者。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的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。

【0127】 過濾器的孔徑以 $0.001\ \mu m$ 以上且 $1\ \mu m$ 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。

【0128】 （光阻圖案形成方法）

【0129】 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之工序（光阻膜形成工序）、將光阻膜曝光之工序（曝光工序），與將經曝光的光阻膜顯影之工序（顯影工序）。

【0130】 再者，本發明之光阻圖案形成方法亦可包含例如在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之工序（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在曝光工序與顯影工序之間將光阻膜加熱之工序（曝光後烘烤（PEB）工序）及／或在顯影工序之後將顯影液去除之工序（顯

第 27 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

影液去除工序)。而且,在透過光阻圖案形成方法形成光阻圖案之後,亦可更包含將下層膜及/或基板蝕刻之工序(蝕刻工序)。

【0131】 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。

【0132】 〈下層膜形成工序〉

【0133】 於在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,來將基板之表面疏水化。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。下層膜可為無機系之下層膜,亦可為有機系之下層膜。

【0134】 無機系之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。

【0135】 有機系之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。若係此種有機系材料,則可藉由使用將光阻膜加工而形成之圖案來蝕刻有機系之下層膜,以將圖案轉印至下層膜,形成下層膜之圖案。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的有機系之下層膜的材料為佳。作為使用於有機系之下

層膜之形成的有機系材料，可舉出例如 Brewer Science 公司之 AL412 等。

【0136】 於上已述之有機系材料的塗布可藉由旋塗或使用旋轉器等之以往眾所周知之方法來進行。並且，作為使塗膜乾燥之方法，只要係可使有機系材料所包含之溶媒揮發者即可，可舉出例如烘烤之方法等。此時，烘烤條件並不特別受限，但烘烤溫度以 80°C 以上且 300°C 以下為佳，以 200°C 以上且 300°C 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，在塗膜之乾燥後的下層膜之厚度並不特別受限，但以 10 nm 以上且 100 nm 以下為佳。

【0137】 [基板]

【0138】 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：使用於印刷基板之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。

【0139】 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質為佳。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

第 29 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

構體。

【0140】 基板的大小及形狀並非特別受限者。此外，基板之表面亦可為平滑，亦可具有曲面或凹凸形狀，亦可為薄片形狀等的基板。

【0141】 對基板之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成疏水性，可提高基板與下層膜或者基板與光阻層之密合性。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。

【0142】 〈光阻膜形成工序〉

【0143】 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，獲得塗布層（塗布工序），隨後，自所獲得之塗布層去除溶劑而形成光阻膜（乾燥工序）。

【0144】 〔塗布工序〕

【0145】 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：使用於半導體器件之製造等的半導體基板；使用於印刷基板之製造等的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，可採用已知之方法。

【0146】 〔乾燥工序〕

【0147】 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。

【0148】 於此，將塗布層乾燥的溫度（乾燥溫度）就歷經乾燥工序而形成之光阻膜與被加工物的密合性之觀點而言，以 100°C 以上為佳，以 110°C 以上為較佳，並且，就減低對被加工物及光阻膜造成的熱影響之觀點而言，以 250°C 以下為佳，以 200°C 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的密合性之觀點，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粗產物之分子量的變化之觀點而言，以 60 分鐘以下為佳，以 30 分鐘以下為較佳。

【0149】 〈曝光工序〉

【0150】 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，描繪期望之圖案。此外，電子束的照射可使用電子束描繪裝置或 EUV 曝光裝置等已知之描繪裝置。

【0151】 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。

【0152】 作為游離輻射，可列舉例如：電子束、極紫外線、伽
第 31 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

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。

【0153】 作為非游離輻射，並不特別受限，但以使用波長 300 nm 以下之非游離輻射為佳。作為波長 300 nm 以下之非游離輻射，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。

【0154】 〈曝光後烘烤工序〉

【0155】 在得任意實施之曝光後烘烤工序中，將已在曝光工序中曝光之光阻膜加熱。若實施曝光後烘烤工序，則可減低光阻圖案的表面粗糙度。

【0156】 於此，加熱溫度以 70°C 以上為佳，以 80°C 以上為較佳，以 90°C 以上為更佳，且以 200°C 以下為佳，以 170°C 以下為較佳，以 150°C 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。

【0157】 在曝光後烘烤工序中將光阻膜加熱的時間（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。

【0158】 在曝光後烘烤工序中將光阻膜加熱之方法，並不特別受限，可列舉例如：將光阻膜以加熱板加熱之方法、將光阻膜於烘箱中加熱之方法、對光阻膜吹拂熱風之方法。

【0159】 〈顯影工序〉

【0160】 在顯影工序中，將經曝光之光阻膜（在實施曝光後烘烤工序的情況下為經曝光及加熱之光阻膜）顯影，在被加工物上形成顯影膜。

【0161】 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之方法並無特別受限，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之手法。

【0162】 〔顯影液〕

【0163】 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歷經曝光工序之光阻膜之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。

【0164】 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（ $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ）、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($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$)、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷($\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$)等氫氟氯碳化物、甲基九氟丁基醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$)、甲基九氟異丁基醚、乙基九氟丁基醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)、乙基九氟異丁基醚、全氟己基甲基醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$)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。

【0165】 〈顯影液去除工序〉

【0166】 在光阻圖案形成方法任意包含之顯影液去除工序中，自經顯影之光阻膜去除顯影液，於被加工物形成光阻圖案。

【0167】 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。

【0168】 於此，作為在潤洗處理中使經顯影之光阻膜與潤洗液接觸之方法，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之手法。作為潤洗液的具體例，舉例而言，除了與已在「顯影工序」之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。

【0169】 〈蝕刻工序〉

【0170】 在得任意實施之蝕刻工序中，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。

【0171】 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之乾蝕裝置來進行。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，基板之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。

【0172】 再者，亦可視需求在蝕刻基板之前或蝕刻基板之後

第 35 頁，共 49 頁（發明說明書）

將殘存於基板上的下層膜去除。於在蝕刻基板之前將下層膜去除的情況下，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。

【0173】 於此，作為將下層膜去除的方法，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——接觸下層膜來將下層膜去除。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將下層膜去除的方法，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。

【0174】 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之方法者。

【0175】 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。

【0176】 具體而言，在下層膜形成工序中，藉由在基板上塗布無機系材料並進行燒製，形成無機系之下層膜。

【0177】 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之下層膜上塗布本發明之正型光阻組成物並使之乾燥，形成光阻膜。

【0178】 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，描繪期望之圖案。

【0179】 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以將光阻膜顯影，在下層膜上形成光阻圖案。

【0180】 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，潤洗經顯影之光阻膜。

【0181】 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。

【0182】 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。

【0183】 『實施例』

【0184】 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的比例，

第 37 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

除非另有註記，否則通常與在使用於此共聚物之聚合的所有單體中該某單體所占之比率（置入比）一致。

【0185】 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（II）的最低未占用分子軌域 LUMO 之值及 LogP 之值、共聚物的數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分布，利用下述方法予以量測或計算。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。

【0186】 〈最低未占用分子軌域 LUMO 的計算〉

【0187】 對於源自單體（b）之單元（單體單元（II））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。

【0188】 〈LogP 的計算〉

【0189】 對於源自單體（b）之單元（單體單元（II））的結構，使用 ChemDraw 19.1.1.21 計算 LogP 值。

【0190】 〈共聚物中之單體單元的比例〉

【0191】 對於在實施例及比較例中獲得之共聚物，使用 ^{13}C -NMR 法算出共聚物中之各單體單元的比例。

【0192】 具體而言，使在實施例及比較例中獲得之共聚物以成為 10 質量%之方式溶解於氘代氯仿 99.8%（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製），使用此溶液，藉由核磁共振裝置（日本電子公司製 500 MHz）算出共聚物中之各單體單元的比例。

第 38 頁，共 49 頁（發明說明書）

PO233768-TW(2024TWP5108)

【0193】 〈數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分布〉

【0194】 對於在實施例及比較例中獲得之共聚物，使用凝膠滲透層析法量測數量平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)，算出分子量分布(M_w / M_n)。

【0195】 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(M_n)及重量平均分子量(M_w)。然後，算出分子量分布(M_w / M_n)。

【0196】 〈曝光裕度〉

【0197】 使用在實施例及比較例中獲得之正型光阻組成物，形成光阻圖案，評價曝光裕度。

【0198】 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 之方式塗布於直徑 4 吋之矽晶圓上。隨後，將已塗布之正型光阻組成物在溫度 170℃之加熱板上加熱 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，使用電子束描繪裝置(ELIONIX 公司製，ELS-S50)，在 100 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ 至 400 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ 之範圍內使之各差 10 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ 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 分鐘之顯影處理(顯影工序)。之後，藉由吹氮氣將顯影液去除，形成光阻圖案(顯影液去除工序)。

【0199】 然後，觀察形成之光阻圖案的圖案分離與圖案崩塌

第 39 頁，共 49 頁(發明說明書)

PO233768-TW(2024TWP5108)

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。

【0200】 然後，依循以下基準，評價曝光裕度。結果揭示於表 2。

A：圖案分離起始之曝光量與圖案崩塌之曝光量之差為 $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上

B：圖案分離起始之曝光量與圖案崩塌之曝光量之差為 $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上且未達 $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$

C：圖案分離起始之曝光量與圖案崩塌之曝光量之差未達 $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$

【0201】 〈光阻圖案形狀〉

【0202】 使用在實施例及比較例中獲得之正型光阻組成物，形成光阻圖案，評價光阻圖案形狀。

【0203】 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的圖案之形狀。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

【0204】 （實施例 1）

【0205】 〈共聚物的製備〉

【0206】 將包含作為單體（a）之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟

甲基-2,2,2-三氟乙酯 (ACAFPh) 3.46 g、作為單體 (b) 之 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯 (3-MOAMS) 1.55 g、作為聚合起始劑之 V-601 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯) 0.0019 g 與作為溶媒之環戊酮 1.10 g 的單體組成物 A1 置入至玻璃容器，將玻璃容器密閉並氮氣置換，在氮氣環境下、78°C之恆溫槽內攪拌 6 小時。

【0207】 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) 6.32 g。然後，將已加入 THF 的溶液滴至作為溶媒之甲醇 500 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 法算出所獲得之共聚物 A1 之單體單元的比例，結果共聚物 A1 係包含 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 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0208】 之後，對於所獲得之共聚物 A1，量測數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分布。結果揭示於表 2。

【0209】 〈正型光阻組成物的製備〉

【0210】 使如上所述製備之共聚物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。

【0211】 使用所獲得之正型光阻組成物形成光阻圖案，評價曝光裕度及光阻圖案的形狀。結果揭示於表 2。

【0212】 (實施例 2)

【0213】 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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯(ACAFPh)3.46 g、作為單體 (b) 之 4-甲氧基- α -甲基苯乙烯 (4-MOAMS) 1.57 g、作為聚合起始劑之 V-601(2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯)0.0038 g 與作為溶媒之環戊酮 3.36 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 操作製備共聚物 A2、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0214】 此外，所獲得之共聚物 A2 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 4-甲氧基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0215】 (實施例 3)

【0216】 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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯(ACAFPh)3.26 g、作為單體 (b) 之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯 (3,4-diMOAMS) 1.74 g、作為聚合起始劑之 V-601 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯) 0.0018 g 與作為溶媒之環戊酮 1.06 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 操作製備共聚物 A3、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0217】 此外，所獲得之共聚物 A3 係包含 54 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、46 mol%之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0218】 (實施例 4)

【0219】 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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯(ACAFPh)3.07 g、作為單體(b)之3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯1.93 g、作為聚合起始劑之V-601(2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯)0.0017 g與作為溶媒之環戊酮6.43 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操作製備共聚物A4、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表2。

【0220】 此外，共聚物A4係包含51 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、49 mol%之3,4,5-三甲氧基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0221】 (實施例5)

【0222】 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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯(ACAFPh)2.88 g、作為單體(b)之3,5-二甲氧基- α -甲基苯乙烯2.53 g、作為聚合起始劑之V-601(2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯)0.0052 g與作為溶媒之環戊酮3.61 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操作製備共聚物A5、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表2。

【0223】 此外，共聚物A5係包含53 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、47 mol%之3,5-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0224】 (實施例6)

【0225】 在共聚物的製備中，使用包含作為單體(a)之 α -氯

丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯 (ACAFPh) 6.92 g、作為單體 (b) 之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯 2.96 g、作為單體 (a) 及單體 (b) 以外之單體之 α -甲基苯乙烯 0.492 g、作為聚合起始劑之 V-70 (2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲氧基戊腈)) 0.0103 g、作為溶媒之環戊酮 6.23 g 的單體組成物 A6 代替單體組成物 A1 置入至玻璃容器，將玻璃容器密閉並氮氣置換，在氮氣環境下、25°C之恆溫槽內攪拌 24 小時。

【0226】 之後，回到室溫，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) 17.2 g。然後，將已加入 THF 的溶液滴至作為溶媒之甲醇 400 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 A6)。除了使用單體組成物 A6 製備共聚物 A6 以外，比照實施例 1 操作製備共聚物 A6、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0227】 此外，共聚物 A6 係包含 51 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、40 mol%之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、9 mol%之 α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0228】 (實施例 7)

【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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯 (ACAFPh) 6.92 g、作為單體 (b) 之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯 1.85 g、作為單體 (a) 及單體 (b) 以外之單體之 α -甲基苯乙烯 1.23 g、作為聚合

起始劑之 V-70(2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲氧基戊腈))0.00720 g 與作為溶媒之環戊酮 5.96 g 的單體組成物 A7 代替單體組成物 A6 製備共聚物 A7 以外，比照實施例 6 操作製備共聚物 A7、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0230】 此外，共聚物 A7 係包含 49 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、27 mol%之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、24 mol%之 α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0231】 (實施例 8)

【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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯(ACAFPh)7.19 g、作為單體 (b) 之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯 0.770 g、作為單體 (a) 及單體 (b) 以外之單體之 α -甲基苯乙烯 2.04 g、作為聚合起始劑之 V-70(2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲氧基戊腈))0.00750 g 與作為溶媒之環戊酮 5.96 g 的單體組成物 A8 代替單體組成物 A6 製備共聚物 A8 以外，比照實施例 6 操作製備共聚物 A8、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0233】 此外，共聚物 A8 係包含 51 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、11 mol%之 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯單元、38 mol%之 α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0234】 (比較例 1)

【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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯 (ACAFPh) 11.07

g、 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 A9 代替單體組成物 A1 製備共聚物 A9 以外，比照實施例 1 操作製備共聚物 A9、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0236】 此外，共聚物 A9 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。

【0237】 (比較例 2)

【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-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯 (ACAFPh) 2.82 g、4-甲基- α -甲基苯乙烯 (4-MAMS) 1.68 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) 0.00050 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 操作製備共聚物、正型光阻組成物，進行各種量測及評價。結果揭示於表 2。

【0239】 此外，共聚物 A10 係包含 54 mol%之 α -氯丙烯酸-1-苯基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙酯單元、46 mol%之 4-甲基- α -甲基苯乙烯單元的共聚物。

【0240】『表 2』

單體的比例(mol%)			Mn	Mw	Mw/Mn	單體(b) LUMO (eV)	單體(b) LogP	預烘烤	圖案 曝光	顯影		曝光 裕度	光阻圖 案形狀
單體(a)	單體(b)	單體(a)及 單體(b) 以外之單體							種類	顯 影 劑	條件		
52	48	-	35000	58000	1.66	0.223	3.61	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
52	48	-	28700	56000	1.95	0.132	3.61	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
54	46	-	30000	66000	2.20	0.437	3.49	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
51	49	-	47800	98000	2.05	0.342	3.36	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	B	A
53	47	-	40100	72000	1.80	0.371	3.49	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
51	40	9	44800	72200	1.61	0.437	3.49	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
49	27	24	46800	74800	1.60	0.437	3.49	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	A	A
51	11	38	46800	75000	1.60	0.437	3.49	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	B	A
52	-	48	33300	60000	1.80	0.124	4.16	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	C	B
54	-	46	24400	39000	1.60	0.201	4.23	170°C1mi	EB 描繪	IPA	1min	B	B

	共聚物			
	種類	單體(a)	單體(b)	單體(a)及單體(b)以外之單體
實施例 1	共聚物 A1	ACAFPh	3-MOAMS	-
實施例 2	共聚物 A2	ACAFPh	4-MOAMS	-
實施例 3	共聚物 A3	ACAFPh	3,4-diMOAMS	-
實施例 4	共聚物 A4	ACAFPh	3,4,5-triMOAMS	-
實施例 5	共聚物 A5	ACAFPh	3,5-diMOAMS	-
實施例 6	共聚物 A6	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS
實施例 7	共聚物 A7	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS
實施例 8	共聚物 A8	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS
比較例 1	共聚物 A9	ACAFPh	-	AMS
比較例 2	共聚物 A10	ACAFPh	-	4-MAMS

【0241】 表 2 中，

「EB」表示電子束，

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

「AMS」表示 α -甲基苯乙烯，

「3-MOAMS」表示 3-甲氧基- α -甲基苯乙烯，

「4-MOAMS」表示 4-甲氧基- α -甲基苯乙烯，

「3,4-diMOAMS」表示 3,4-二甲氧基- α -甲基苯乙烯，

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

「3,5-diMOAMS」表示 3,5-二甲氧基- α -甲基苯乙烯，

「4-MAMS」表示 4-甲基- α -甲基苯乙烯，

「IPA」表示異丙醇。

【0242】 由表 2 所示之結果可知，在使用包含具有指定推電子基之單體單元的共聚物之實施例 1～8 中，可形成在曝光裕度寬的同時具有良好形狀的光阻圖案，所述指定推電子基具有雜原子。

【0243】 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。

【0244】 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。

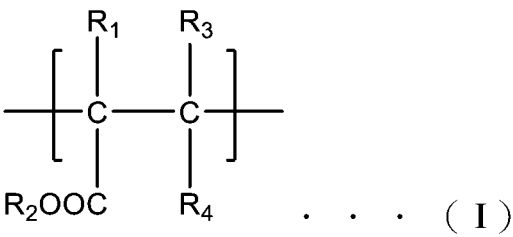
【符號說明】

【0245】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種共聚物，其包含：

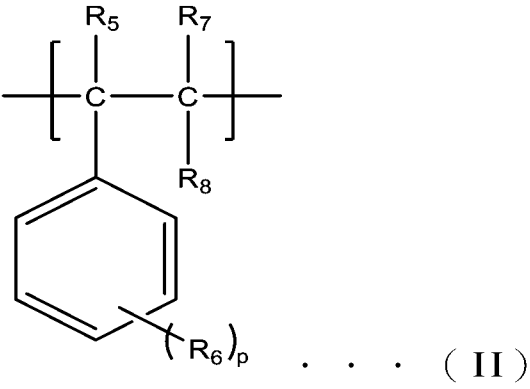
由下述式（I）：



（式（I）中，R₁係鹵素原子或經鹵素原子取代之烷基，R₂係有機基，R₃及 R₄係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異）

所示之單體單元（I）與

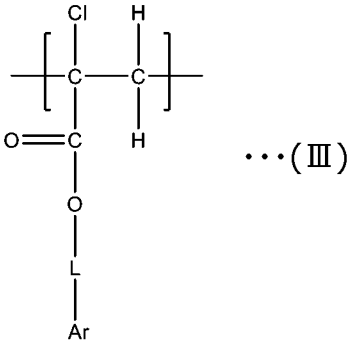
由下述式（II）：



（式（II）中，R₅、R₇及 R₈係氫原子、鹵素原子、無取代之烷基或經鹵素原子取代之烷基，彼此可相同亦可相異，R₆係亦可具有取代基之具有雜原子的推電子基，p係 1 以上且 5 以下的整數，在存在多個 R₆的情況下，該多個 R₆亦可鍵結形成具有推電子性的環）

所示之單體單元（II）。

【請求項2】 如請求項 1 所述之共聚物，其中前述單體單元 (I) 係由下述式 (III)：



(式 (III) 中，L 係具有氟原子的 2 價之連結基，Ar 係亦可具有取代基的芳環基)
所示之單體單元。

【請求項3】 如請求項 1 所述之共聚物，其中前述 R₅ 係無取代之烷基，前述 R₇ 及前述 R₈ 係氫原子。

【請求項4】 如請求項 1 所述之共聚物，其中前述 R₆ 係烷氧基。

【請求項5】 如請求項 1 所述之共聚物，其中前述單體單元 (II) 的最低未占用分子軌域 LUMO 之計算值為 0.13 eV 以上。

【請求項6】 如請求項 1 所述之共聚物，其中前述單體單元 (II) 的分配係數 LogP 之計算值為 3.4 以上。

【請求項7】 一種正型光阻組成物，其包含：如請求項 1 至 6 之任一項所述之共聚物與溶劑。

【請求項8】 一種光阻圖案形成方法，其包含：
使用如請求項 7 所述之正型光阻組成物來形成光阻膜之工序、

將前述光阻膜曝光之工序，以及

對經曝光的前述光阻膜進行顯影之工序。

【請求項9】 如請求項8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。