I491985

(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 I491985 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100104905 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/038 (2006.01)* *C08F20/30 (2006.01)*
C08F20/34 (2006.01) *C08F12/16 (2006.01)*
C08F12/08 (2006.01) *C08F32/08 (2006.01)*
C08F20/32 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2010/02/16 日本 2010-031020

(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：增永惠一 MASUNAGA, KEIICHI (JP) ；渡邊聰 WATANABE, SATOSHI (JP) ；田中啟順 TANAKA, AKINOBU (JP) ；土門大將 DOMON, DAISUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 2146245A2 JP 2008-133312A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 76 頁

(54)名稱

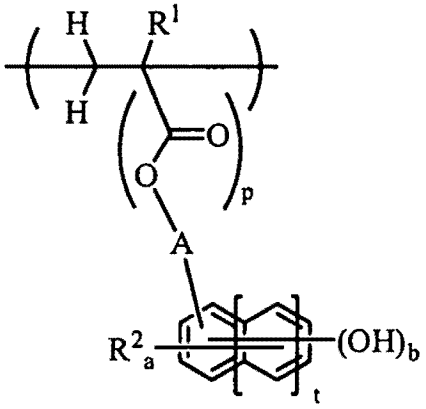
電子線用或ＥＵＶ用化學增幅負型抗蝕組成物及圖型之形成方法

CHEMICALLY AMPLIFIED NEGATIVE RESIST COMPOSITION FOR EB OR EUV LITHOGRAPHY AND PATTERNING PROCESS

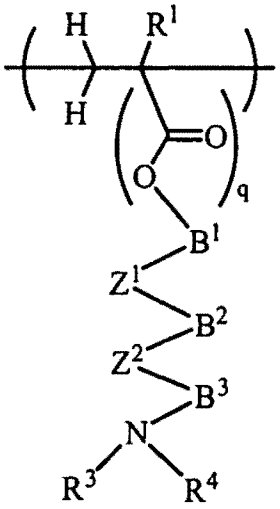
(57)摘要

本發明之解決手段是一種電子線用或 EUV 用化學增幅負型抗蝕組成物，為含有：(A)鹼可溶性的高分子化合物、(B)酸產生劑、及(C)作為鹼性成分之含氮化合物，上述(A)成分的高分子化合物在交聯劑的存在下或不存在下，藉由上述酸產生劑所產生之酸觸媒而成為鹼不溶性之電子線用或 EUV 用化學增幅負型抗蝕材料，其特徵為：

含有具有由下列一般式(1)及(2)表示之重複單位之鹼性聚合物(PB)，作為上述(A)成分及(C)成分之高分子化合物。



(1)



(2)

本發明之效果如下，在要求超細微圖型之抗蝕圖型的形成中，藉由使用上述化學增幅負型抗蝕組成物，可均一地進行鹼的擴散，改善線邊緣粗糙度，並抑制酸在基板界面上的去活化，而提供一種底切程度小之電子線用或 EUV 用化學增幅負型抗蝕組成物。

A chemically amplified negative resist composition is provided comprising (A) an alkali-soluble polymer, (B) an acid generator, and (C) a nitrogen-containing compound as a basic component, the polymer (A) turning alkali insoluble under the catalysis of acid. A basic polymer having a secondary or tertiary amine structure on a side chain serves as components (A) and (C). Processing the negative resist composition by EB or EUV lithography process may form a fine size resist pattern with advantages including uniform diffusion of base, improved LER, controlled deactivation of acid at the substrate interface, and a reduced degree of undercut.

I491985

公告本

779488

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100104905

※申請日：100 年 02 月 15 日　　※IPC 分類：

G03F 7/038 (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)
20/34 (2006.01)
12/16 (2006.01)
12/08 (2006.01)
32/08 (2006.01)
20/32 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

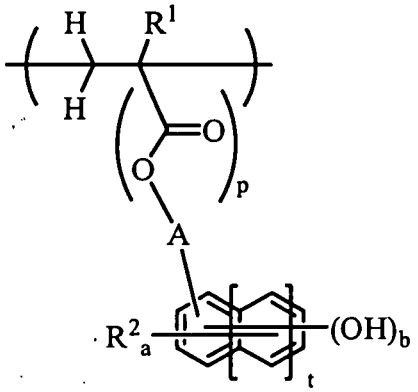
電子線用或 EUV 用化學增幅負型抗蝕組成物及圖型之形成方法

Chemically amplified negative resist composition for EB or EUV lithography and patterning process

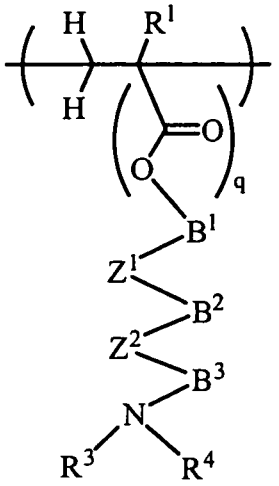
二、中文發明摘要：

本發明之解決手段是一種電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，爲含有：（A）鹼可溶性的高分子化合物、（B）酸產生劑、及（C）作爲鹼性成分之含氮化合物，上述（A）成分的高分子化合物在交聯劑的存在下或不存在下，藉由上述酸產生劑所產生之酸觸媒而成爲鹼不溶性之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕材料，其特徵爲：

含有具有由下列一般式（1）及（2）表示之重複單位之鹼性聚合物（PB），作爲上述（A）成分及（C）成分之高分子化合物。



(1)



(2)

本發明之效果如下，在要求超細微圖型之抗蝕圖型的形成中，藉由使用上述化學增幅負型抗蝕組成物，可均一地進行鹼的擴散，改善線邊緣粗糙度，並抑制酸在基板界面上的去活化，而提供一種底切程度小之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物。

三、英文發明摘要：

A chemically amplified negative resist composition is provided comprising (A) an alkali-soluble polymer, (B) an acid generator, and (C) a nitrogen-containing compound as a basic component, the polymer (A) turning alkali insoluble under the catalysis of acid. A basic polymer having a secondary or tertiary amine structure on a side chain serves as components (A) and (C). Processing the negative resist composition by EB or EUV lithography process may form a fine size resist pattern with advantages including uniform diffusion of base, improved LER, controlled deactivation of acid at the substrate interface, and a reduced degree of undercut.

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電子線用或極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）用化學增幅負型抗蝕組成物，尤其關於半導體基板或光罩基板的加工時所使用之採用鹼性的高分子化合物之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，以及使用該抗蝕組成物之圖型之形成方法。

【先前技術】

隨著LSI的高積體化與高速化，要求圖型設計規則可達到細微化者乃爲人所知。伴隨於此，曝光方法和抗蝕組成物亦產生較大變化，尤其在進行0.2μm以下的圖型微影技術時，曝光光源係使用KrF或ArF準分子雷射光、電子線（EB）等，抗蝕膜則使用對此等高能量線可顯示出良好的感度且可賦予高解析度之化學增幅負型抗蝕膜。

抗蝕組成物，有曝光部被溶解之正型與曝光部殘留爲圖型之負型者，此等可因應所需之抗蝕膜圖型來選擇容易使用者。化學增幅負型抗蝕組成物，通常含有：溶解於水性鹼性顯影液之聚合物、藉由曝光光線所分解而產生酸之酸產生劑、以及以酸爲觸媒並於聚合物間形成交聯以使聚合物成爲不溶於顯影液之交聯劑（因情況的不同，高分子化合物與交聯劑有時呈一體化），再者，通常更添加有用以控制曝光時所產生之酸的擴散之鹼性化合物。

使用酚單位作爲構成上述溶解於水性鹼性顯影液之高

分子化合物的鹼可溶性單位之型式的負型抗蝕組成物，係已被開發出許多用作爲KrF準分子雷射光曝光用的組成物。當曝光光線爲150~220nm的波長時，由於酚單位不具有光穿透性，故此等組成物無法用作爲ArF準分子雷射光曝光用的組成物，惟近年來用以獲得更細微的圖型之曝光方法之EB、EUV曝光用的負型抗蝕組成物，乃再次受到矚目，專利文獻1（日本特開2006-201532號公報）、專利文獻2（日本特開2006-215180號公報）、專利文獻3（日本特開2008-249762號公報）等中提出有相關報告。

上述抗蝕組成物的開發中，對抗蝕組成物所要求之特性，不僅是抗蝕膜的基本性能之高解析性，亦要求更高的耐蝕刻性。此係由於隨著圖型的高細微化，必須薄化抗蝕膜之故。用以獲得此般高耐蝕刻性的方法之一，爲人所知者有將茚或苊烯般之含有芳香環與非芳香環之多環狀化合物，且爲非芳香環中含有與芳香環共軛之碳-碳雙鍵之化合物，導入作爲具有羥基苯乙烯單位之聚合物的副成分來進行之方法，專利文獻3（日本特開2008-249762號公報）中亦揭示有相關內容。

此外，上述抗蝕組成物的開發中，爲了提升抗蝕性能，係已對各種材料進行改良，對於上述用以抑制酸的擴散之鹼性化合物，亦已提出許多報告。例如，係提出一種以使鹼性化合物在接觸於抗蝕膜之水相上移動並擴散，而使抗蝕表面區域的解析性不會改變之方式，將鹼性化合物鍵結於聚合物者，作爲於曝光時將水膜形成於抗蝕膜上並使

用ArF準分子雷射光來進行曝光之ArF液浸曝光法中所使用之抗蝕組成物用者之方法（專利文獻4：日本特開2008-133312號公報）。

雖非以抑制酸擴散者爲目的，但亦揭示有一種於聚合物中具有含有氮原子之部分結構的例子，在專利文獻5（日本特開2009-86310號公報）中用作爲使用具有異質環之聚合物之抗蝕組成物的例子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2006-201532號公報

[專利文獻2]日本特開2006-215180號公報

[專利文獻3]日本特開2008-249762號公報

[專利文獻4]日本特開2008-133312號公報

[專利文獻5]日本特開2009-86310號公報

[專利文獻6]日本特開2009-263487號公報

[專利文獻7]日本特開2008-102383號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之課題）

然而，隨著所要求之圖型更進一步的細微化，雖然對使用一般鹼性化合物之型式的負型抗蝕組成物進行諸多改良，但隨著圖型尺寸達到0.1μm以下之超細微化，細微圖型中所存在之細絲狀抗蝕層殘留於圖型間之橋接問題、以

及線邊緣粗糙度降低之問題，以往的材料組成物中仍無法解決。

此外，因被加工基板材料的不同而使圖型形狀在基板附近產生變化之所謂圖型對基板之相依性的問題，隨著目的之圖型的細微化，即使是較小的形狀變化，亦逐漸造成問題。尤其在加工光罩基板時，在成爲光罩基板最表面的材料之鉻氧化氮化物上，使用化學增幅負型抗蝕組成物來形成圖型時，在基板接觸部上，圖型會形成缺口，而產生所謂的底切，以往的材料中仍無法充分地解決。

本發明係鑒於上述情形而創作出之發明，目的在於提供一種可降低線邊緣粗糙度且圖型對基板之相依性小之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，以及使用該抗蝕組成物之圖型之形成方法。

（用以解決課題之手段）

本發明者們係爲了達成上述目的而進行精心探討，結果發現到，即使在並非如專利文獻4（日本特開2008-133312號公報）所記載之抗蝕膜表面接觸於水般的媒體之液浸曝光法之電子線曝光法或EUV曝光法中所使用的化學增幅負型抗蝕組成物中，當含有於側鏈具有2級或3級胺結構之聚合物作爲化學增幅負型抗蝕組成物中所使用之鹼性物質時，可降低線邊緣粗糙度，且圖型對基板之相依性亦小，因而完成本發明。

亦即，本發明係提供下列電子線用或EUV用化學增幅

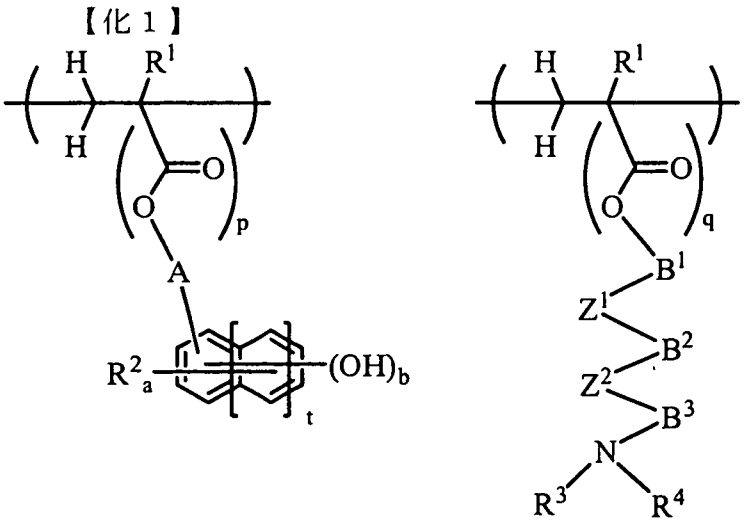
負型抗蝕組成物及圖型之形成方法。

申請專利範圍第1項：

一種電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，爲含有：（A）鹼可溶性的高分子化合物、（B）酸產生劑、及（C）作爲鹼性成分之含氮化合物，上述（A）成分的高分子化合物在交聯劑的存在下或不存在下，藉由上述酸產生劑所產生之酸觸媒而成爲鹼不溶性之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕材料，其特徵爲

含有：具有由下列一般式（1）及（2）表示之重複單位且重量平均分子量爲1,000~50,000之鹼性聚合物（PB），作爲上述（A）成分及（C）成分之高分子化合物；

【化1】



(1)

(2)

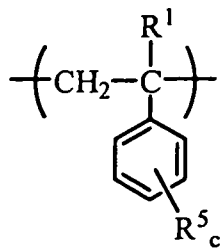
（式中，A表示單鍵、或於鏈的中間可含醚性氧原子之碳數1~10的伸烷基；R^1分別獨立地表示氫原子或甲基，R^2分別獨立地表示碳數1~6的烷基；B^1、B^2及B^3分別獨立地是由選自單鍵、或可含醚性氧原子之碳數1~10的直鏈狀或分

枝狀伸烷基、可中介醚性氧原子之碳數5~10的2價脂環型基、及可中介醚性氧原子之碳數6~14的2價芳香族基之1種或2種以上的組合所成之鍵結鏈；Z^1及Z^2表示單鍵、-CO-O-或-O-CO-；惟當B^1、B^2及B^3中含有醚性氧原子時，不會成爲-O-O-結構，當Z^2爲-CO-O-或-O-CO-時，B^3不會成爲單鍵；R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、或碳數1~10之可含異質原子之1價烴基；惟R^3及R^4不會同時爲氫原子；R^3及R^4可互相鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環，此時表示碳數2~12之可含異質原子之2價烴基；此外，B^3與R^3或B^3與R^4鍵結而此等所鍵結之碳原子與彼等之間之碳原子及氮原子一同形成環，此時含有該氮原子之環爲5~7員環，但該氮原子的孤立電子對不會成爲將芳香族性賦予至含有該氮原子之環之結構的環，此外，含有該氮原子之環不會成爲芳香環；a爲0~4的整數，b爲1~5的正整數；p、q分別獨立地表示0或1，t表示0~2的整數；惟當q爲0時，與B^1的主鏈碳鍵結之原子爲醚性氧原子或構成芳香環的一部分之碳原子，此外，當q爲0且Z^1及Z^2爲單鍵時，B^1、B^2及B^3的一部分中必定含有來自伸烷基之連續2個以上的碳原子或芳香族基）。

申請專利範圍第2項：

如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中上述鹼性聚合物（PB）更含有由下列一般式（3）表示之單位；

【化２】



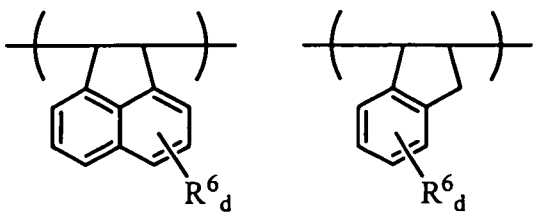
(3)

（式中，R^1如上所述；R^5表示鹵素原子、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基或烷氧基、碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基、脂環型基、芳香族基、或碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基；c爲0~5的整數）。

申請專利範圍第3項：

如申請專利範圍第1或2項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中上述鹼性聚合物（PB）更含有由下列一般式（4）及/或（5）表示之單位；

【化３】



(4)　　(5)

（式中，d爲0~4的整數，R^6分別獨立地表示羥基、鹵素原子、碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷氧基、或碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基）。

申請專利範圍第4項：

如申請專利範圍第1至3項中任一項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中更含有不含以上述式（2）表示之重複單位的聚合物作爲上述（A）成分的一部分。

申請專利範圍第5項：

如申請專利範圍第1至4項中任一項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中更含有分子量1,000以下的鹼性化合物作爲上述（C）成分的一部分，且該分子量1,000以下的鹼性化合物的含量，爲（B）成分之酸產生劑的二十分之一莫耳以下。

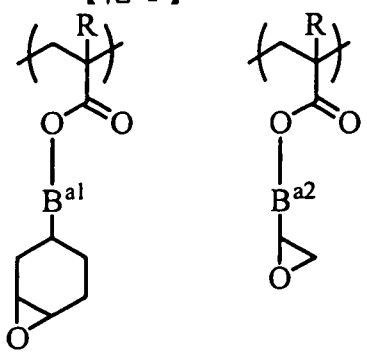
申請專利範圍第6項：

如申請專利範圍第1至5項中任一項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其係含有藉由酸觸媒與（A）成分反應而使（A）成分成爲鹼不溶性之交聯劑。

申請專利範圍第7項：

如申請專利範圍第1至5項中任一項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中（A）成分的高分子化合物含有由下列一般式M-1或M-2表示之重複單位，且抗蝕組成物不含交聯劑；

【化4】



M-1　　M-2

（式中，R表示氫原子或甲基，B^{a-1}表示單鍵或於鏈的中間可含醚鍵之碳數1~10的伸烷基，B^{a-2}表示於鏈的中間可含醚鍵之碳數2~10的伸烷基，惟當B^{a-1}、B^{a-2}的任一項中含有醚鍵時，醚鍵相對於酯氧係進入於較β位更遠之位置）。

申請專利範圍第8項：

一種圖型之形成方法，其特徵爲包含：使用申請專利範圍第1至7項中任一項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物將抗蝕膜形成於被加工基板上之步驟；及將電子線或EUV光進行圖型照射之步驟；以及使用鹼性顯影液進行顯影而得抗蝕圖型之步驟。

申請專利範圍第9項：

如申請專利範圍第8項之圖型之形成方法，其中上述被加工基板的最表面是由含有鉻之材料所構成。

申請專利範圍第10項：

如申請專利範圍第8或9項之圖型之形成方法，其中上述被加工基板爲光罩基板。

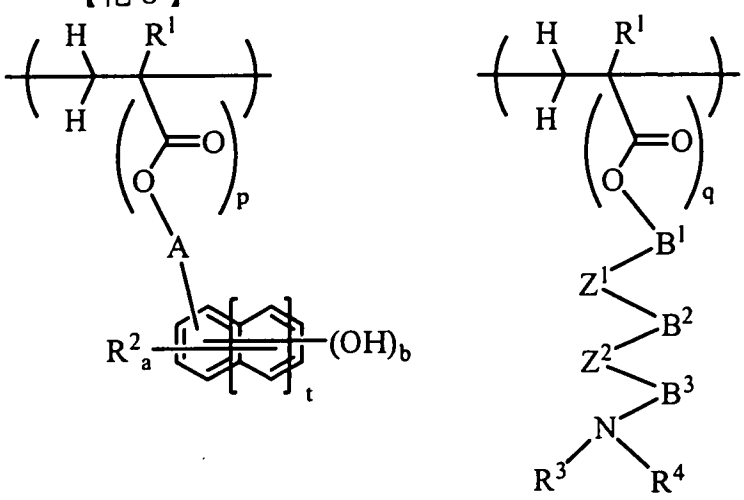
發明之效果：

根據本發明，在要求超細微圖型之抗蝕圖型的形成中，藉由使用含有上述鹼性高分子化合物之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，可均一地進行鹼性化合物於抗阻膜中之細微的分布及擴散，改善線邊緣粗糙度，並抑制酸在基板界面上的去活化，而能夠提供一種可形成負型抗蝕膜特有之底切程度小的抗阻分布之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物。

【實施方式】

本發明之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，爲含有：（A）鹼可溶性的高分子化合物、（B）酸產生劑、及（C）作爲鹼性成分之含氮化合物，且可因應必要含有交聯劑之化學增幅負型抗蝕材料，其特徵係含有：具有由下列一般式（1）及（2）表示之重複單位之鹼性聚合物（PB），作爲上述（A）成分及（C）成分之高分子化合物；

【化5】



(1)　　(2)

（式中，A表示單鍵、或於鏈的中間可含醚性氧原子之碳數1~10的伸烷基；R^1分別獨立地表示氫原子或甲基，R^2分別獨立地表示碳數1~6的烷基；B^1、B^2及B^3分別獨立地是由選自單鍵、或可含醚性氧原子之碳數1~10的直鏈狀或分枝狀伸烷基、可中介醚性氧原子之碳數5~10的2價脂環型基、及可中介醚性氧原子之碳數6~14的2價芳香族基之1種或2種以上的組合所成之鍵結鏈；Z^1及Z^2表示單鍵、-CO-O-或-O-CO-；惟當B^1、B^2及B^3中含有醚性氧原子時，不會成爲-O-O-結構，當Z^2爲-CO-O-或-O-CO-時，B^3不會成爲單鍵；R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、或碳數1~10之可含異質原子之1價烴基；惟R^3及R^4不會同時爲氫原子；R^3及R^4可互相鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環，此時表示碳數2~12之可含異質原子之2價烴基；此外，B^3與R^3或B^3與R^4鍵結而此等所鍵結之碳原子與彼等之間之碳原子及氮原子一同形成環亦可，此時含有該氮原子之環爲5~7員環，但該氮原子的孤立電子對不會成爲將芳香族性賦予

至含有該氮原子之環之結構的環，此外，含有該氮原子之環不會成爲芳香環；a爲0~4的整數，b爲1~5的正整數；p、q分別獨立地表示0或1，t表示0~2的整數；惟當q爲0時，與B^1的主鏈碳鍵結之原子爲醚性氧原子或構成芳香環的一部分之碳原子，此外，當q爲0且Z^1及Z^2爲單鍵時，B^1、B^2及B^3的一部分中必定含有來自伸烷基之連續2個以上的碳原子或芳香族基）。

由上述式（1）表示之重複單位，是賦予耐蝕刻性，並且賦予對基板之密著性與相對於鹼性顯影液之溶解性的重複單位。此重複單位，包含上述先前技術，既已廣泛使用在KrF準分子雷射用抗蝕組成物和電子線用抗蝕組成物中。

上述式（1）中，A表示單鍵、或於鏈的中間可含醚性氧原子（醚鍵）之碳數1~10的伸烷基。

伸烷基的較佳例子，可列舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、及具有分枝或環結構之碳骨架的結構異構物等，含有醚性氧原子時，上述式（1）中的p爲1時，相對於酯氧，可進入於扣除α位的碳與β位的碳之間的任意場所。此外，p爲0時，與主鏈鍵結之原子成爲醚性氧原子，相對於該醚性氧原子，第2醚性氧原子可進入於扣除α位的碳與β位的碳之間的任意場所。上述伸烷基的碳數超過10時，相對於鹼性顯影液之溶解性會降低，故不佳。

R^2分別獨立地表示碳數1~6的烷基。碳數1~6的烷基的

較佳例子，可列舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、及具有分枝或環結構之碳骨架的結構異構物等。碳數超過6時，相對於鹼性顯影液之溶解性會降低，故不佳。

a爲0~4的整數，b爲1~5的正整數，惟t爲0時，以a爲0~3的整數，b爲1~3的正整數者爲佳，t爲1或2時，以a爲0~4的整數，b爲1~5的正整數者爲佳。

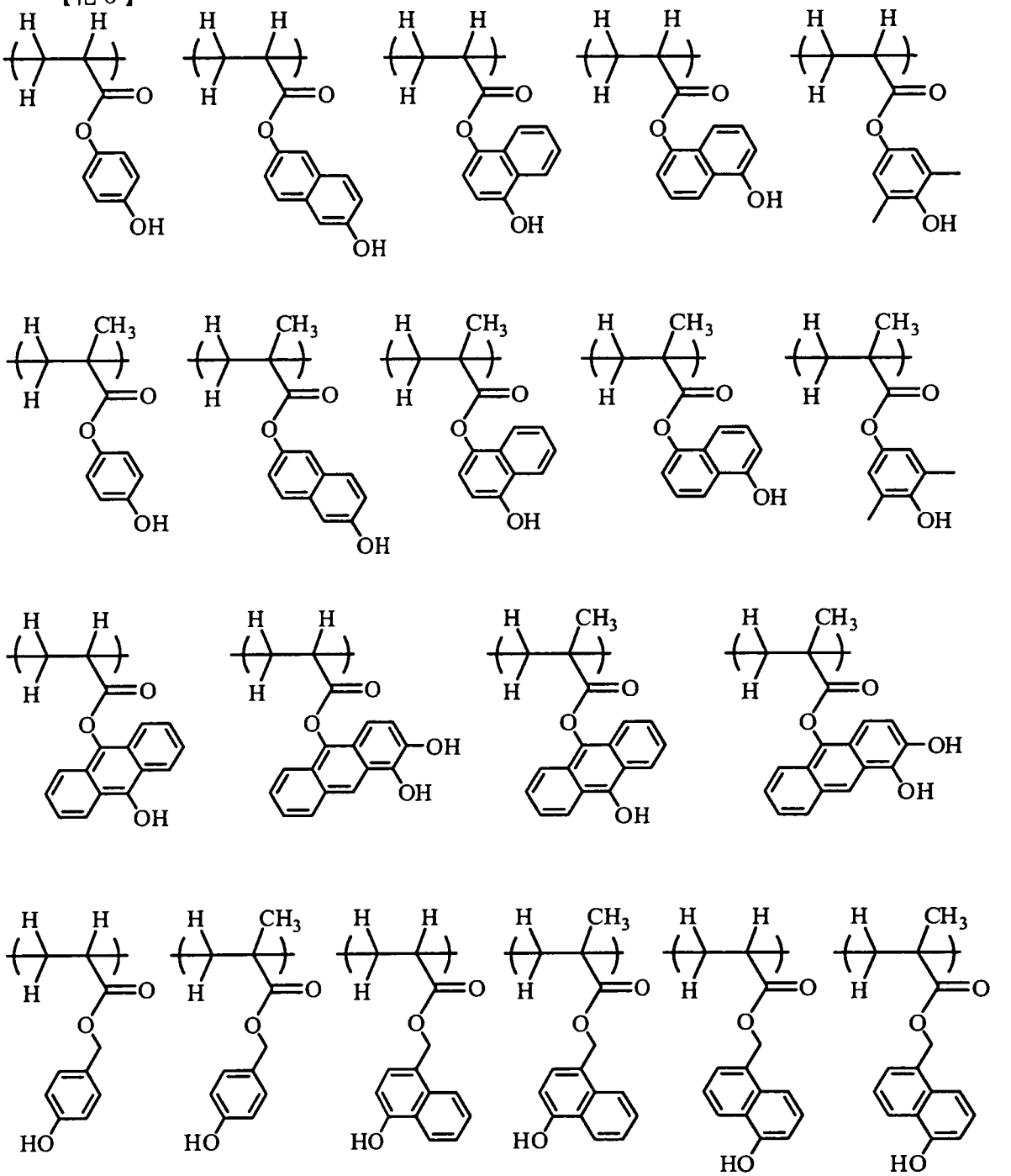
t表示0~2的整數，t爲0時爲苯骨架，爲1時爲萘骨架，爲2時爲蒽骨架。

由上述式（1）表示之重複單位中，p爲0且A爲單鍵時，亦即芳香環直接鍵結於高分子化合物的主鏈，亦即無連結基時之重複單位，爲以羥基苯乙烯單位爲代表之來自α-位取代或無取代的乙烯基鍵結於羥基被取代之芳香環之單體的單位，較佳具體例，可列舉出3-羥基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、5-羥基-2-乙烯萘、6-羥基-2-乙烯萘等。

此外，p爲1時，亦即具有酯骨架作爲連結基時之重複單位，爲以（甲基）丙烯酸酯爲代表之羰基被取代之乙烯單體單位。

具有來自（甲基）丙烯酸酯的連結基（-CO-O-A-）時之上述式（1）的較佳具體例如下所示。

【化6】



由上述式（2）表示之重複單位是具有下列側鏈之重複單位，該側鏈係具備鍵結2個不同的碳作爲鹼性活性點之2級胺基或鍵結3個不同的碳作爲鹼性活性點之3級胺基。Z^2爲-O-CO-時，B^3不會成爲單鍵，所以上述式（2）中由N表示之氮原子不會成爲醯胺性氮，此外，由於與吡啶環或吡咯環中所含有之氮不同，所以具有較強捕集質子之

能力。此外，由上述式（2）表示之重複單位的側鏈，不論是具有酯結構時或是不具有酯結構時，上述式（2）中由B^1、B^2及B^3表示之基，由於含有具有來自2個碳以上的伸烷基或芳香族基之可自由旋轉的2個以上的單鍵之鍵結鏈作爲部分結構，所以氮原子具有可充分捕集質子之熱運動能。尤其在具有酯結構時，當上述式（2）中由B^1、B^2及B^3表示之基含有來自伸烷基之2個以上的連續碳原子作爲部分結構時，前述由N表示之氮原子具有高熱運動能，故具有有利的氧捕集能。亦即，上述式（2）中由N表示之氮原子，具有充分的熱運動能而具有有利的氧捕集能。

專利文獻5（日本特開2009-86310號公報）中，係列舉出使用聚合物中具有來自吡咯環、吡啶環之氮原子、或是在與主鏈的相對位置上具有自由度低的氮原子之異質環的聚合物之例子，但專利文獻5（日本特開2009-86310號公報）所示之抗蝕組成物，爲另外添加鹼性化合物之抗蝕組成物。觀察該實施例的數據時，具有氮原子之聚合物所具有的感度，並未顯示出較不具有氮原子之聚合物的感度更低之傾向，可得知專利文獻5（日本特開2009-86310號公報）中所列舉之聚合物中的氮，其質子捕集能低，而發揮與本發明之由上述式（2）表示之重複單位爲不同的功能。

上述式（2）中，B^1、B^2及B^3分別獨立地是由選自單鍵、或可含醚性氧原子之碳數1~10的伸烷基、可中介醚性氧原子之碳數5~10的2價脂環型基、及可中介醚性氧原子

之碳數6~14的2價芳香族基之1種或2種以上的組合所成之鍵結鏈。此外，Z^1及Z^2表示單鍵、-CO-O-或-O-CO-。惟當B^1、B^2及B^3中含有醚性氧原子時，不會成爲-O-O-結構，當Z^2爲-CO-O-或-O-CO-時，B^3不會成爲單鍵。

可構成B^1、B^2及B^3之伸烷基的較佳例子，可列舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、及具有分枝結構之此等的結構異構物等，此外，上述伸烷基於中間更可含有醚性氧原子。較佳具體例，可列舉出從酯氧側爲伸乙氧亞甲基、伸乙氧伸乙基、伸乙氧-1,2-伸丙基、伸乙氧-1,3-伸丙基、1,2-伸丙氧亞甲基、1,2-伸丙氧伸乙基、1,2-伸丙氧-1,2-伸丙基、1,2-伸丙氧-1,3-伸丙基、1,3-伸丙氧亞甲基、1,3-伸丙氧伸乙基、1,3-伸丙氧-1,2-伸丙基、1,3-伸丙氧-1,3-伸丙基等。此外，較佳脂環型基，可列舉出1,3-伸環戊基、1,4-伸環戊基、2,3-伸降莰基、2,5-伸降莰基、2,6-伸降莰基、1,3-伸金剛烷基等。較佳芳香族基，可列舉出1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、1,4-伸萘基、1,5-伸萘基、2,6-伸萘基等。

B^1、B^2及B^3分別可選擇單獨1種或組合2種以上之上述例示的基等，且碳數不會超過10者。碳數超過10時，相對於鹼性顯影液之溶解性會降低，故不佳。

上述式（2）中，q表示0或1。q爲0時，與B^1的主鏈碳鍵結之原子爲醚性氧原子或構成芳香環的一部分之碳原子，藉此，可容易將用以獲得聚合時的重複單位（2）之材料單體，在與其他重複單位之間進行共聚合而得。q爲1時

，由上述式（2）表示之單位，爲來自（甲基）丙烯酸酯之重複單位。此外，當q爲0且Z^1及Z^2爲單鍵時，B^1、B^2及B^3的一部分中必定含有來自伸烷基之連續2個以上的碳原子或芳香族基。

R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、或碳數1~10之可含異質原子之1價烴基，惟R^3及R^4不會同時爲氫原子。此外，R^3及R^4可互相鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環，此時表示碳數2~12之可含異質原子之2價烴基。

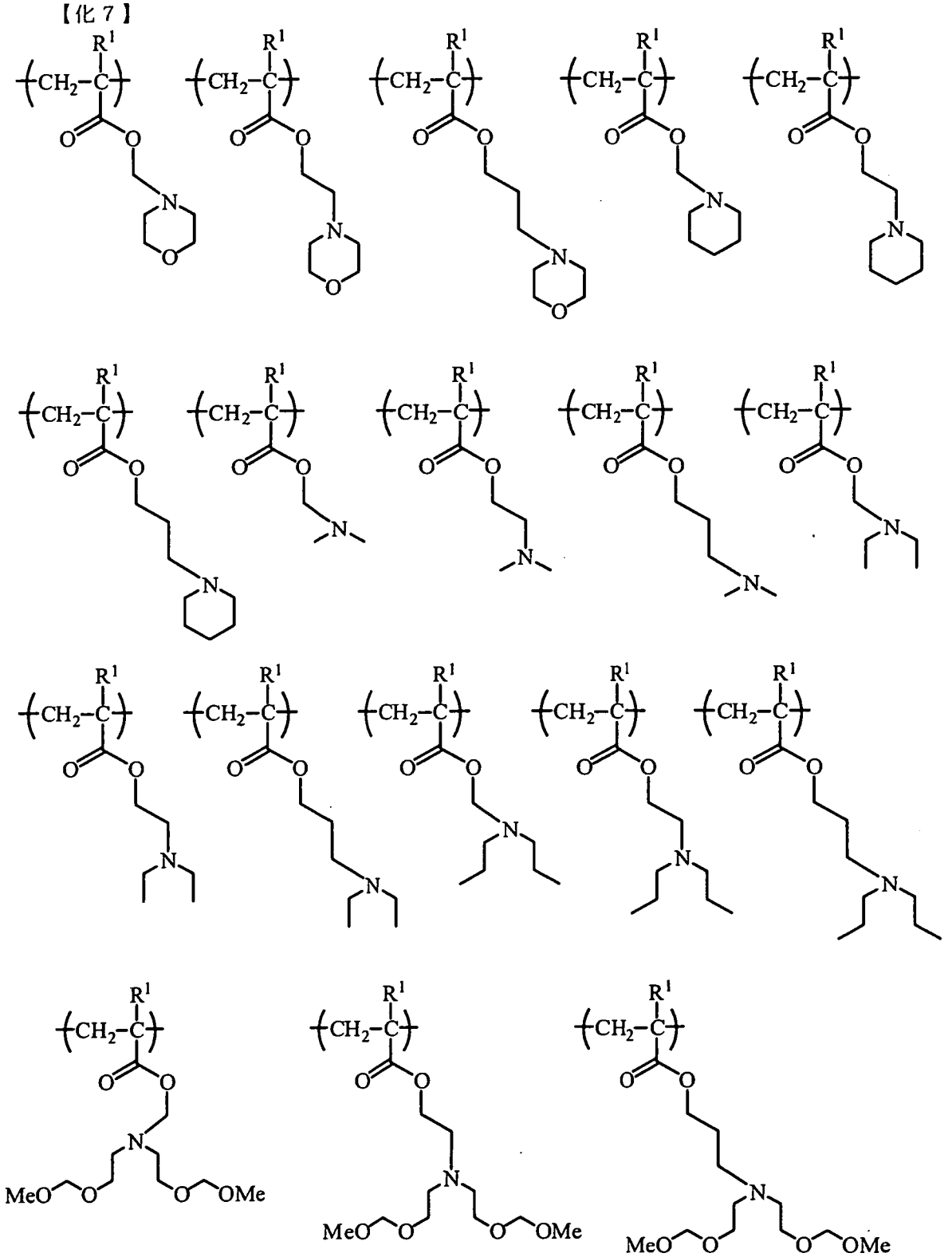
較佳的烴基可列舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等，含有醚鍵之烴基，可列舉出2-甲氧乙基、2-乙氧乙基、2-丙氧乙基、2-異丙氧乙基、2-甲氧丙基、2-乙氧丙基、2-丙氧丙基、2-異丙氧丙基、3-甲氧丙基、3-乙氧丙基、3-丙氧丙基等。互相形成環時，較佳爲5員環或6員環。上述異質原子可列舉出氧、氮、硫等，尤佳爲氧。

此外，B^3與R^3或B^3與R^4可鍵結且此等可與鍵結的氮原子與此等間的碳原子及氮原子一同形成環，此時含有該氮原子之環爲5~7員環，較佳爲5員環或6員環。惟當B^3與R^3或B^3與R^4鍵結且此等與鍵結的氮原子與此等間的碳原子及氮原子一同形成環時，上述式（2）中由N表示之氮原子的孤立電子對不會成爲將芳香族性賦予至含有該氮原子之環之結構的環，此外，含有該氮原子之環不會成爲芳香環。此般被扣除之結構的環，可列舉出吡咯環或吡啶環等。

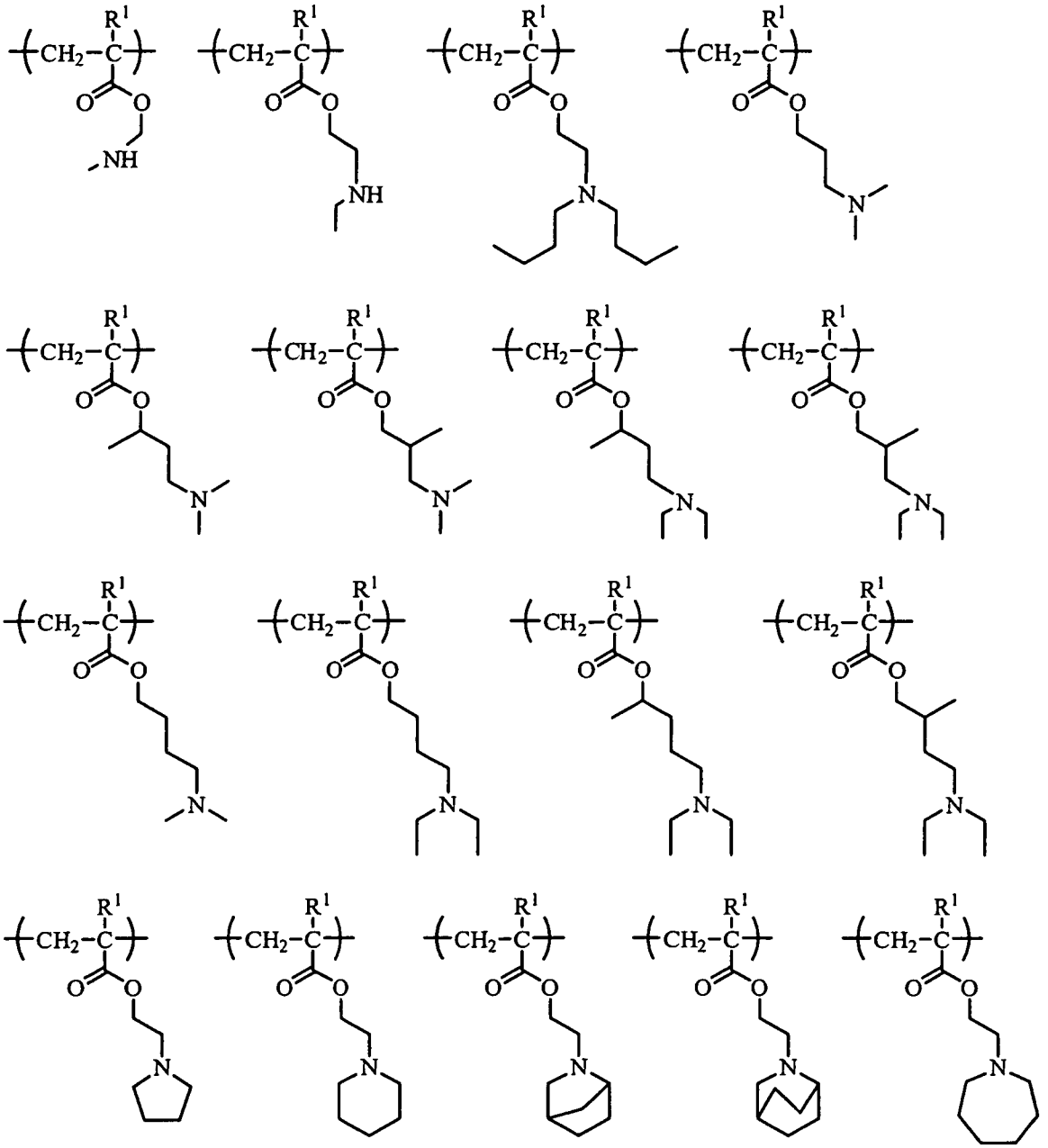
來自（甲基）丙烯酸酯，亦即q爲1、B^1及B^2爲單鍵、

Z^1及Z^2爲單鍵、B^3爲伸烷基時之較佳具體例如下所示。下列式中，R^1如上所述，Me表示甲基（以下相同）。

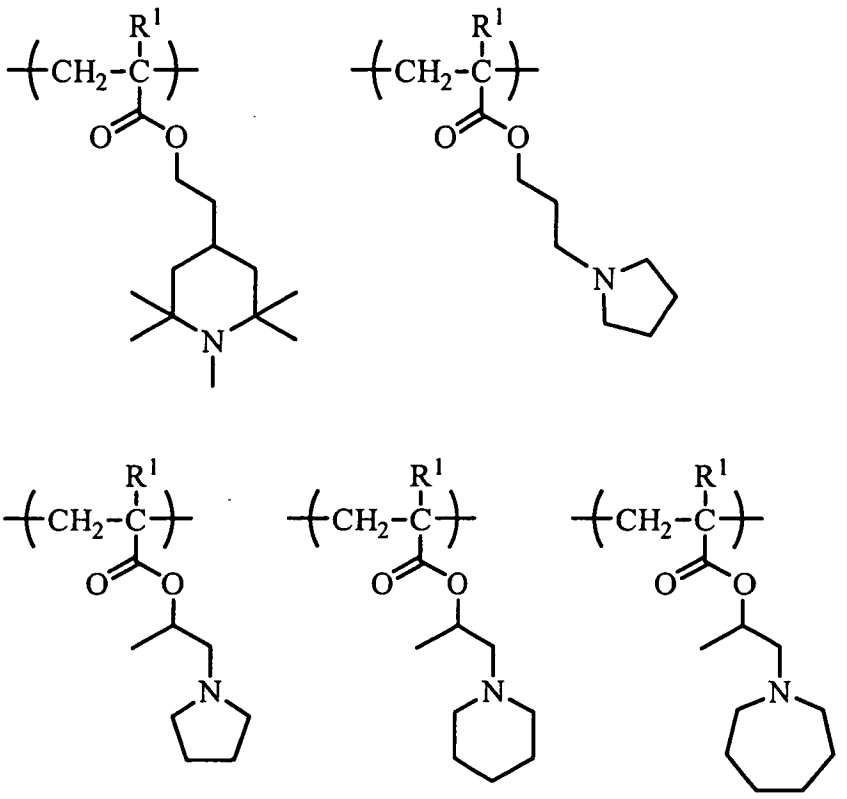
【化7】



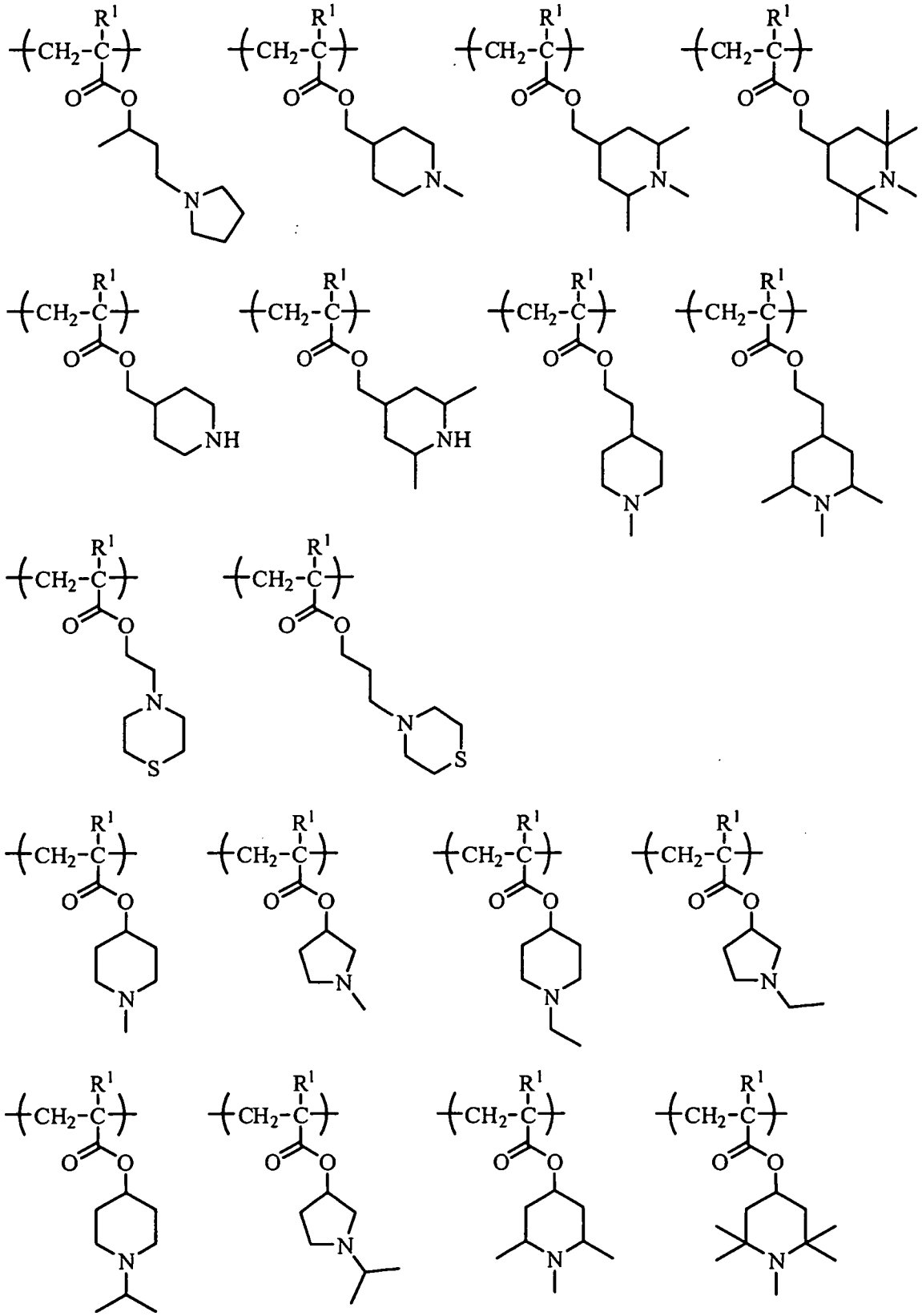
【化 8】



【化 9】

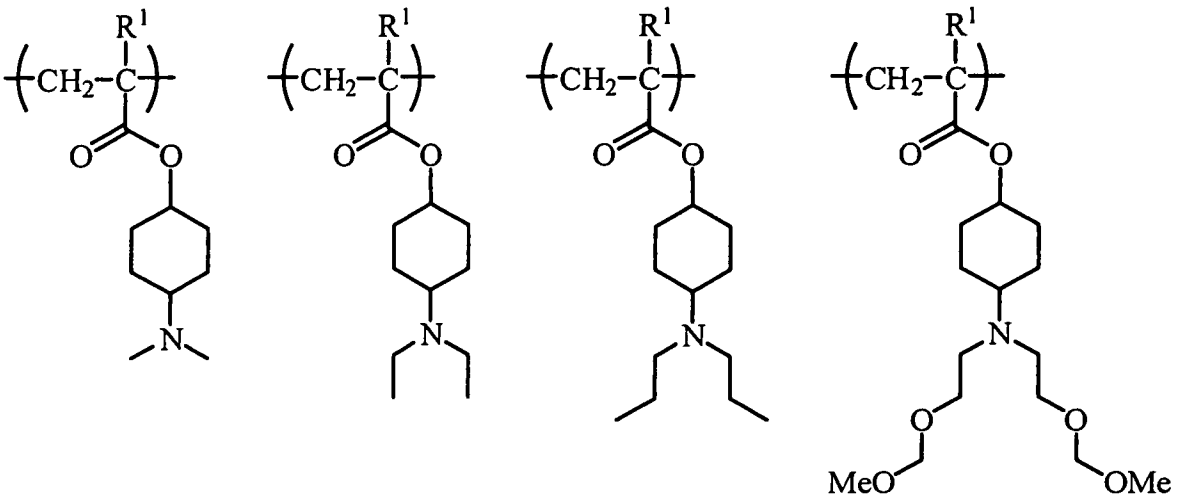


【化１０】



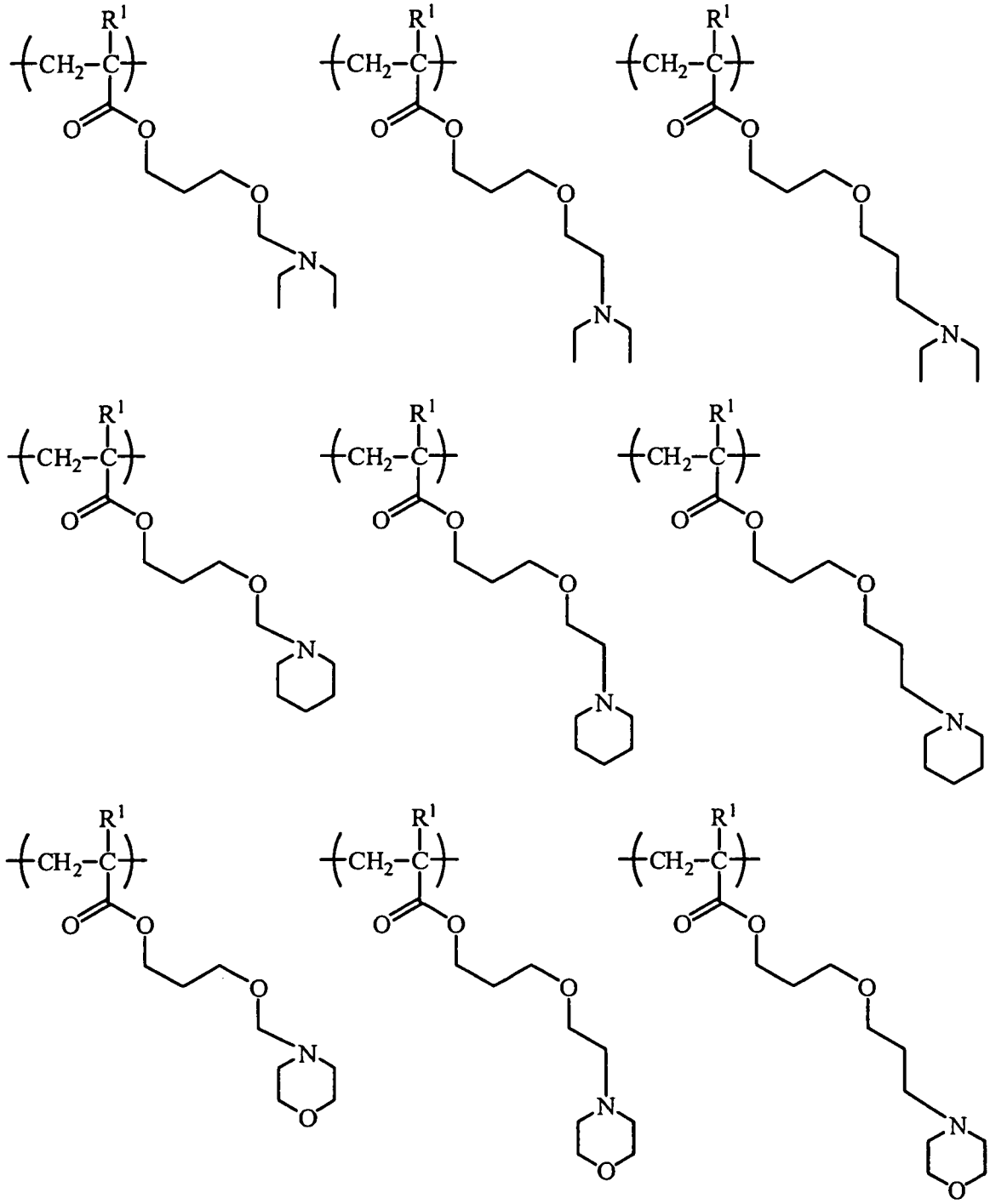
q爲１、B[1]及B[2]爲單鍵、Z[1]及Z[2]爲單鍵、B[3]爲脂環型基時之較佳具體例如下所示。

【化１１】



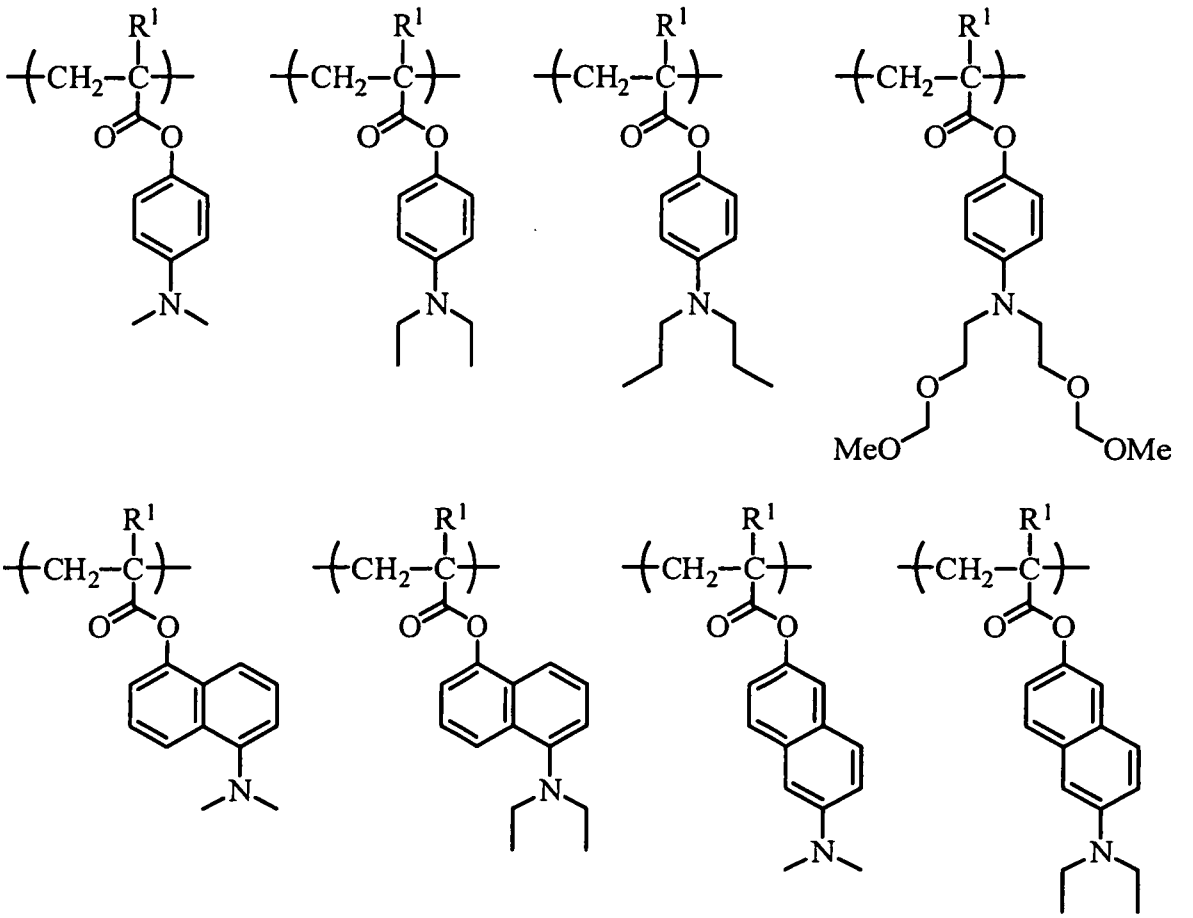
q爲１、B[1]及B[2]爲單鍵、Z[1]及Z[2]爲單鍵、B[3]爲含有醚性氧原子之伸烷基時之較佳具體例如下所示。

【化12】



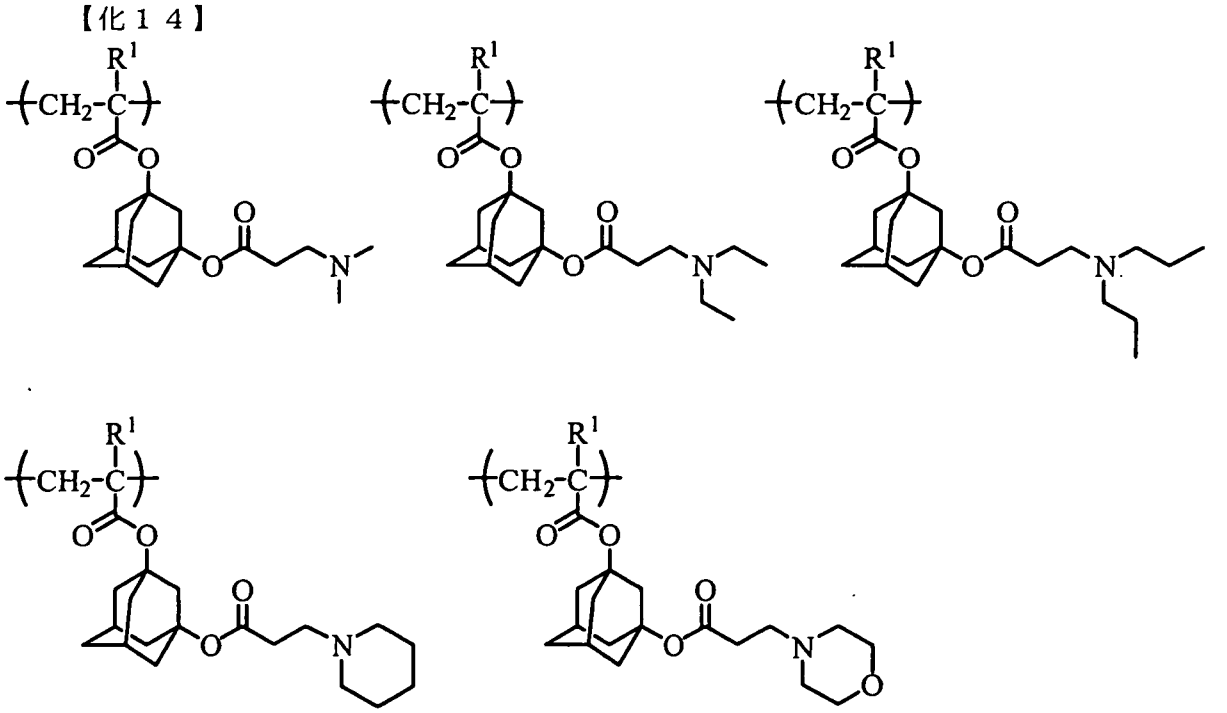
q爲1、B[1]及B[2]爲單鍵、Z[1]及Z[2]爲單鍵、B[3]爲芳香族基時之較佳具體例如下所示。

【化１３】

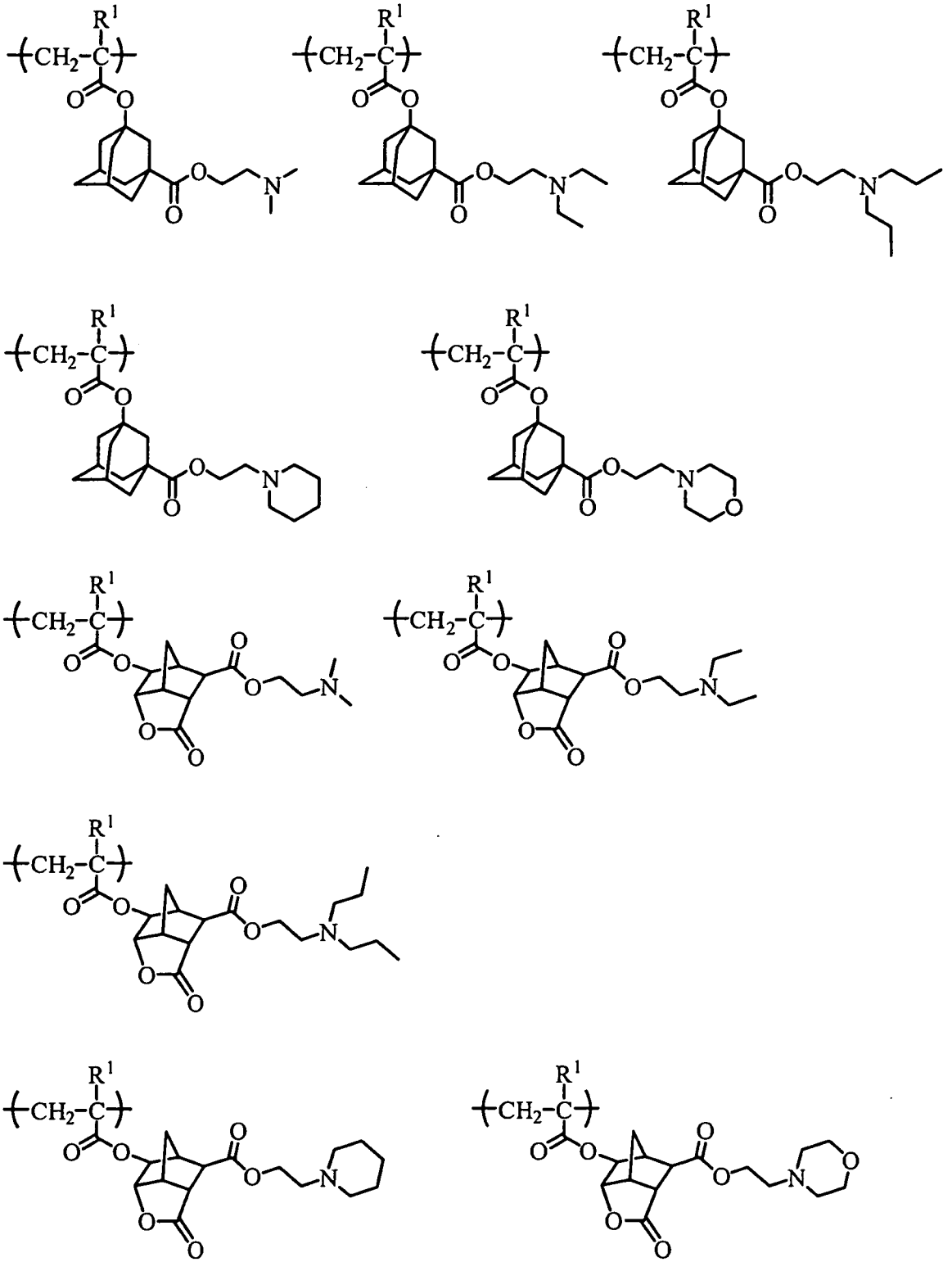


q爲１、B[1]爲單鍵、Z[1]爲單鍵、B[2]爲脂環型基、Z[2]爲-O-CO-或-CO-O-、B[3]爲伸烷基時之較佳具體例如下所示。

【化１４】

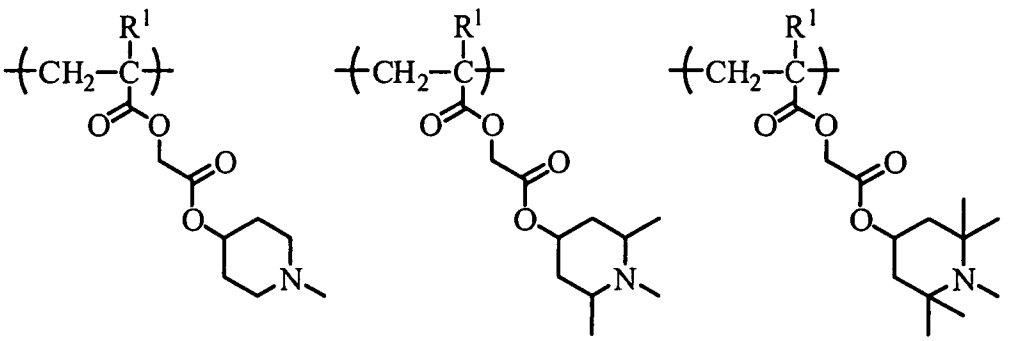


【化１５】



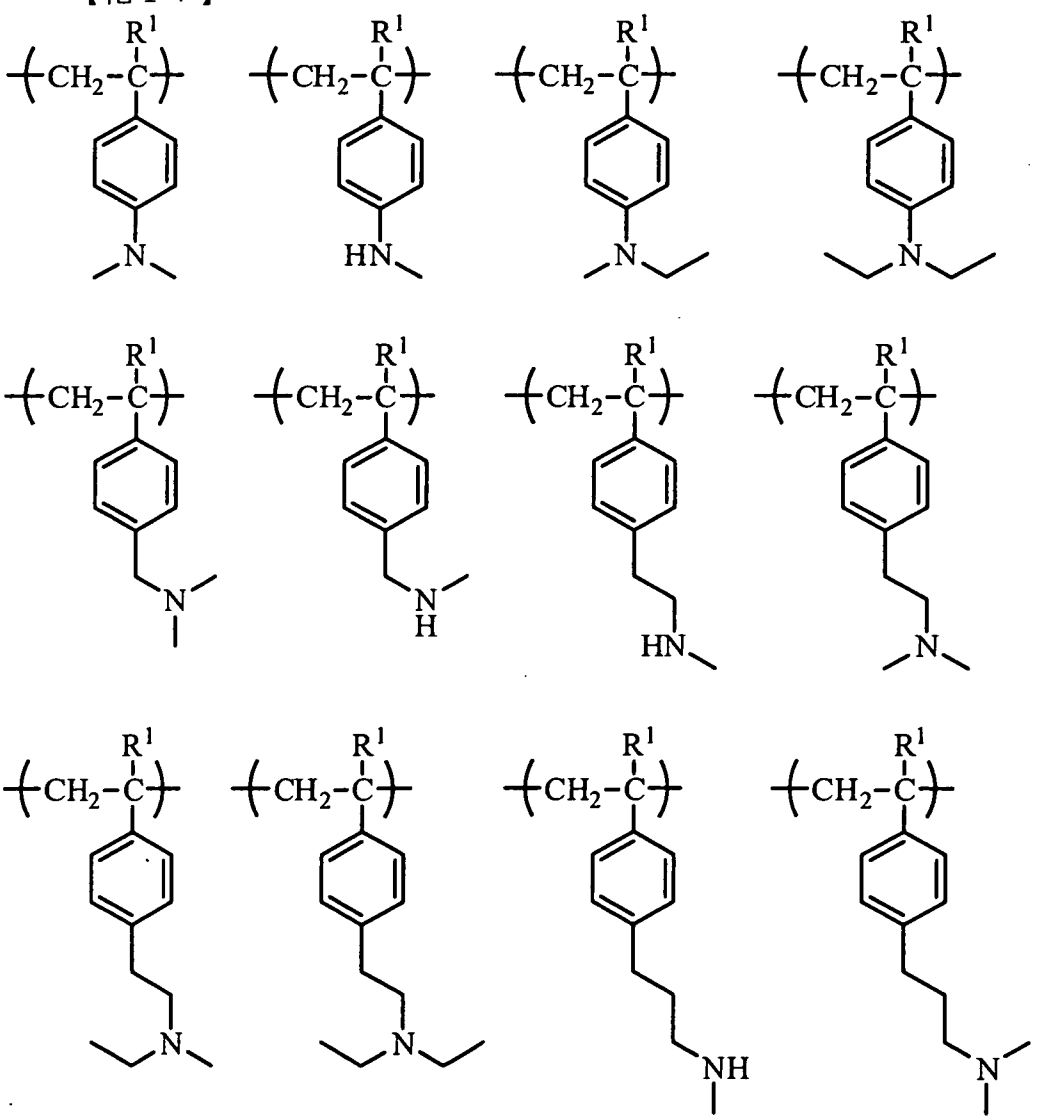
q爲１、B^1爲單鍵、Z^1爲單鍵、B^2爲伸烷基、Z^2爲-CO-O-、B^3爲伸烷基時之較佳具體例如下所示。

【化１６】

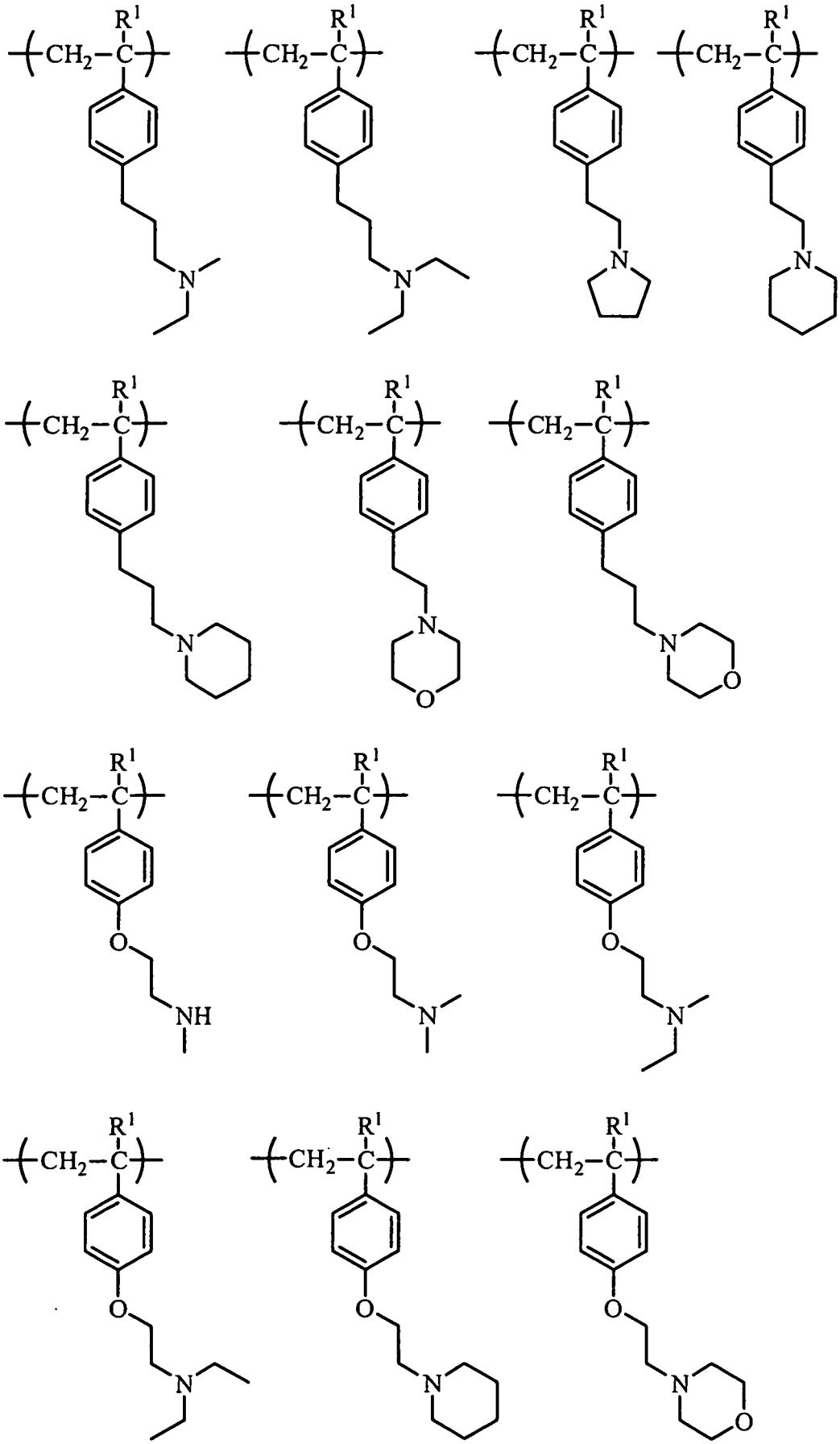


q爲０、B[1]爲單鍵、Z[1]爲單鍵、B[2]爲芳香族基、Z[2]爲單鍵、B[3]爲單鍵、伸烷基或含有醚性氧原子之伸烷基時之較佳具體例如下所示。

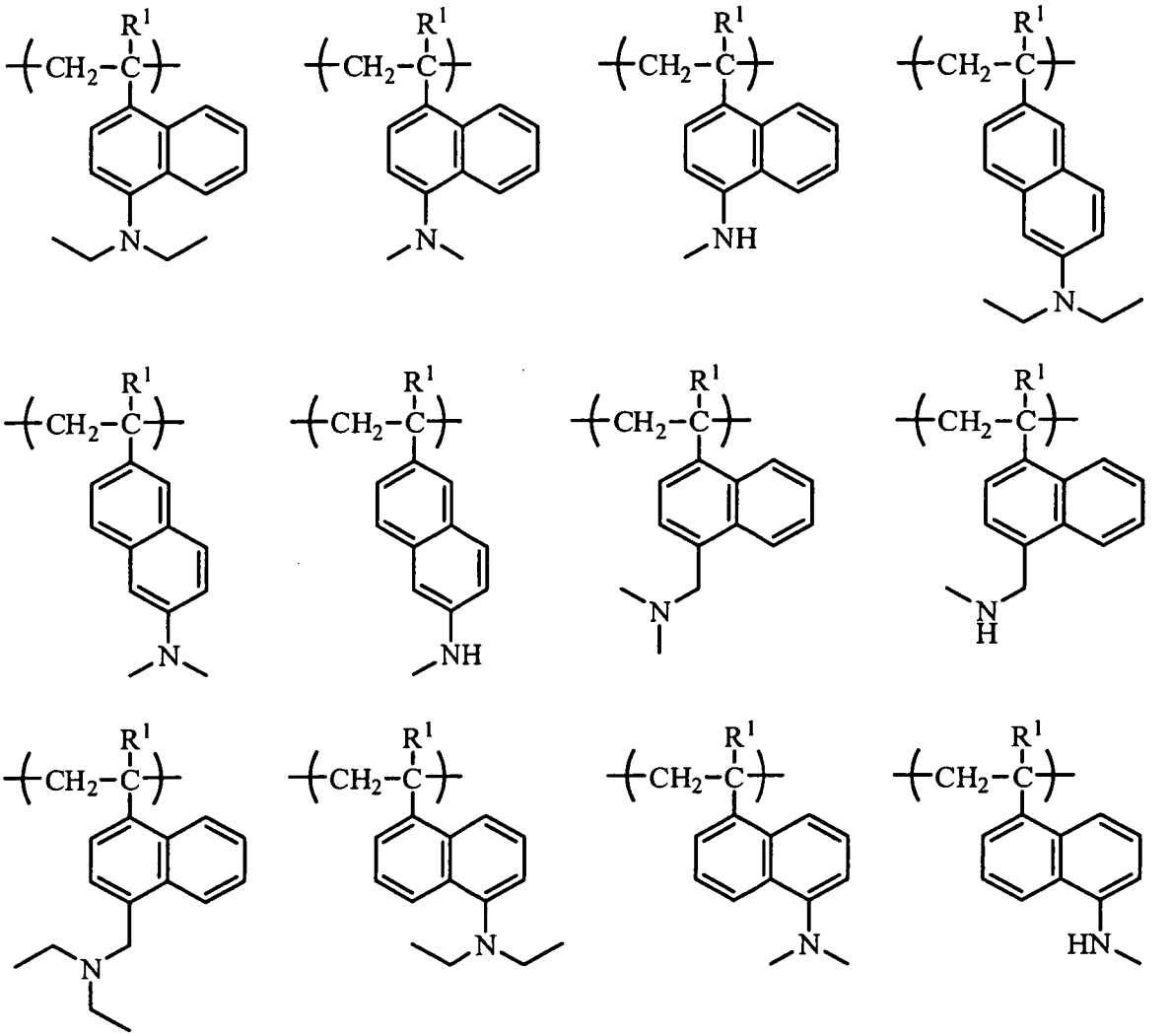
【化１７】



【化１８】

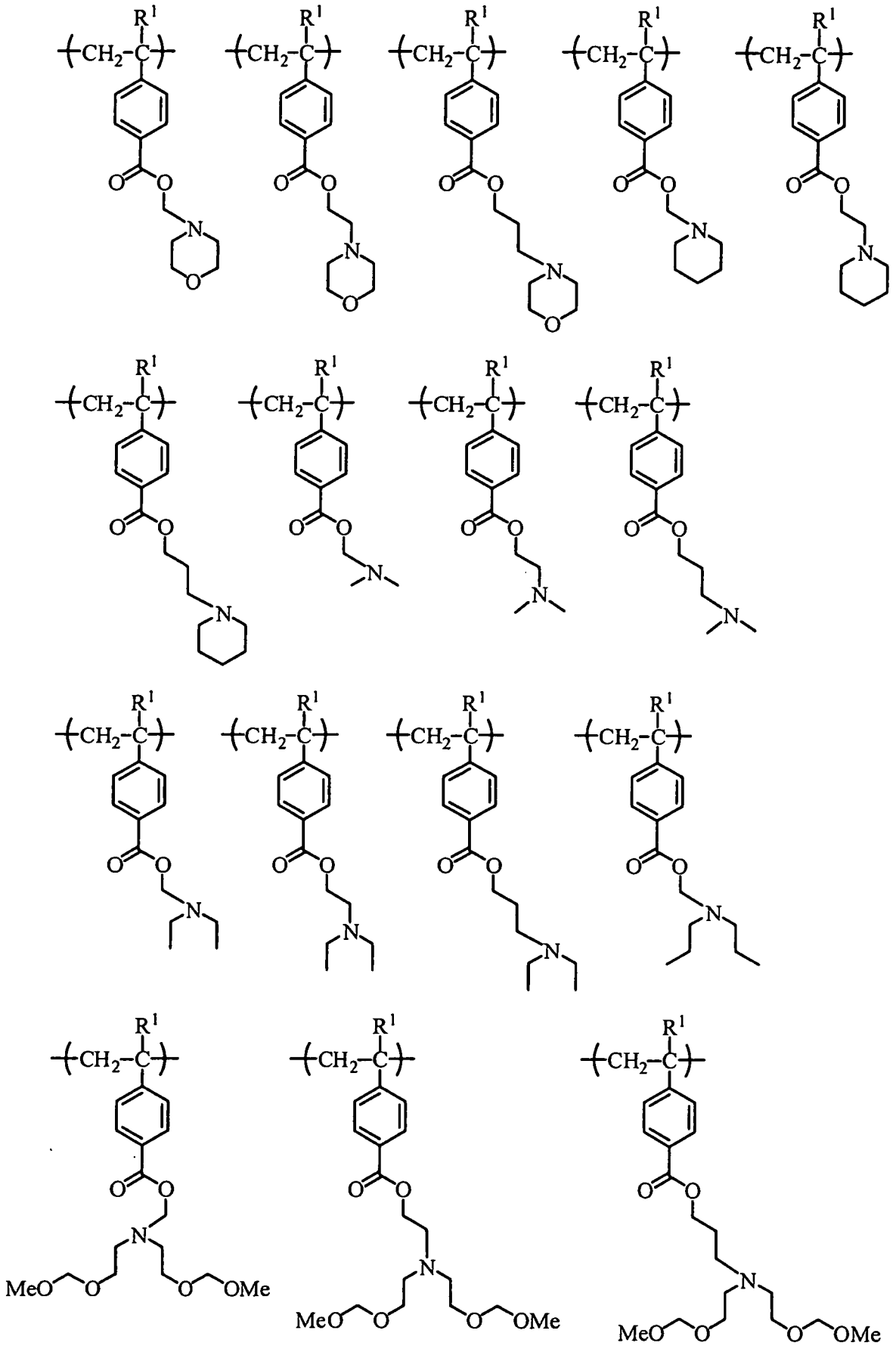


【化１９】



q爲０、B[1]爲單鍵、Z[1]爲單鍵、B[2]爲芳香族基、Z[2]爲-CO-O、B[3]爲伸烷基時之較佳具體例如下所示。

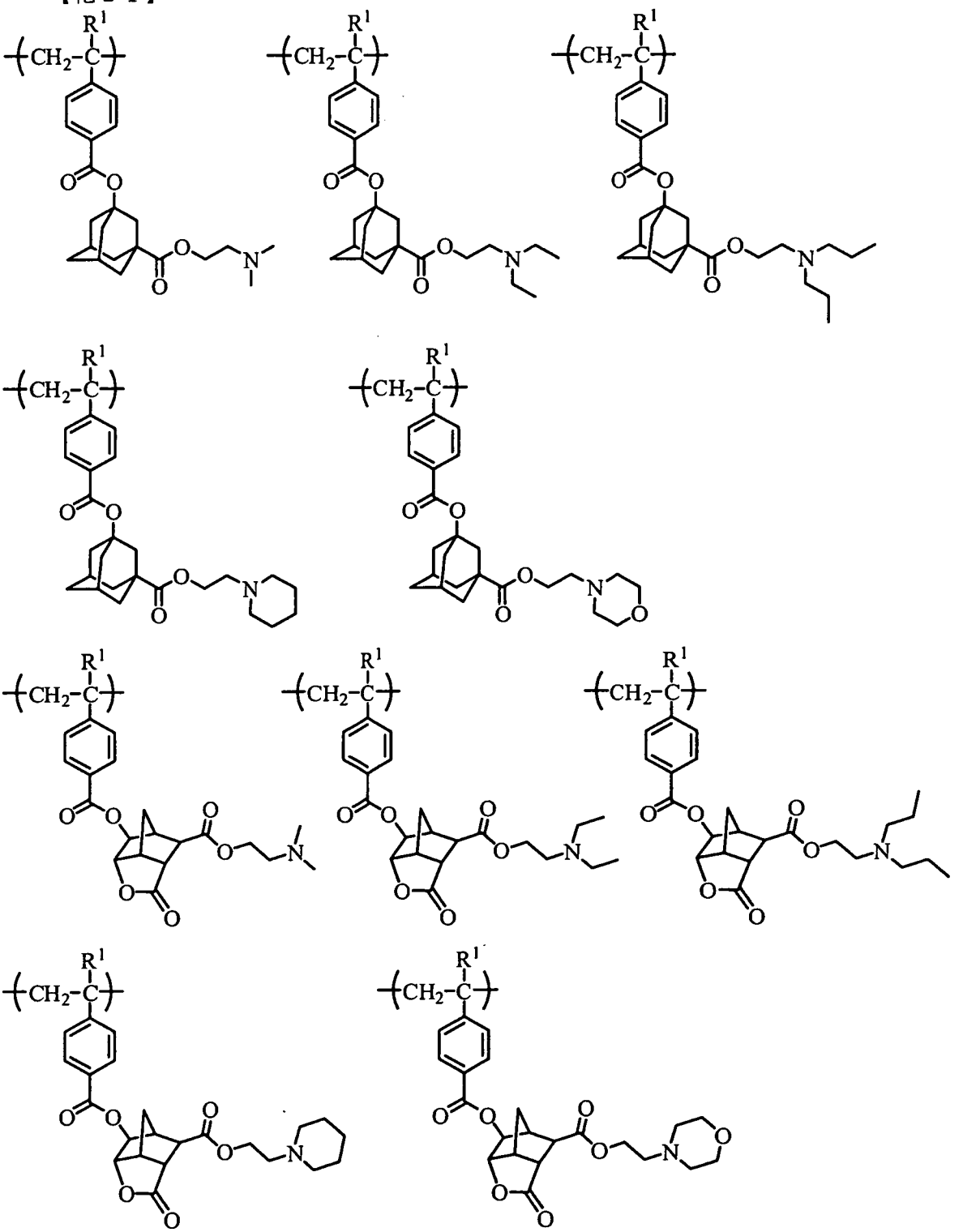
【化２０】



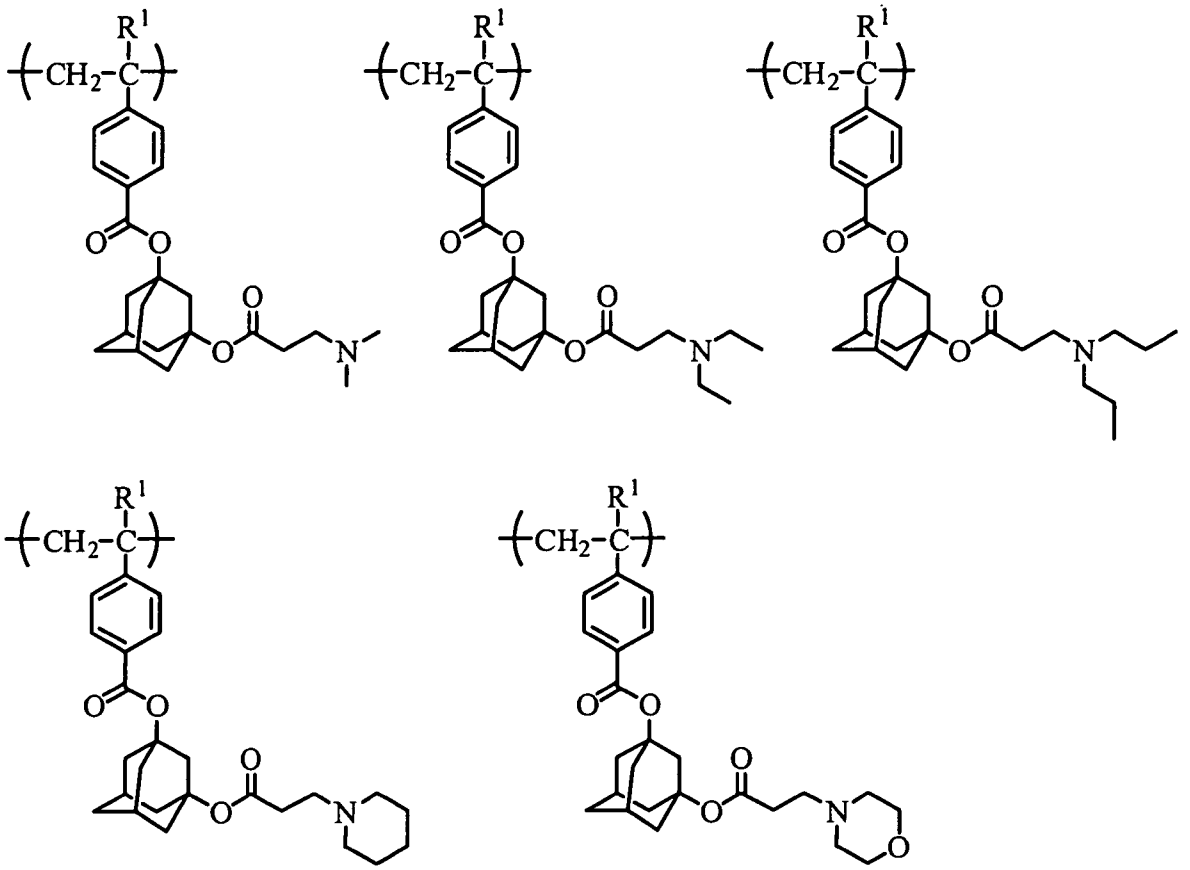
q爲０、Ｂ[1]爲芳香族基、Ｚ[1]爲-ＣＯ-Ｏ-、Ｂ[2]爲脂環型基、

Z^2爲-CO-O-或-O-CO-、B^3爲伸烷基時之較佳具體例如下所示。

【化21】

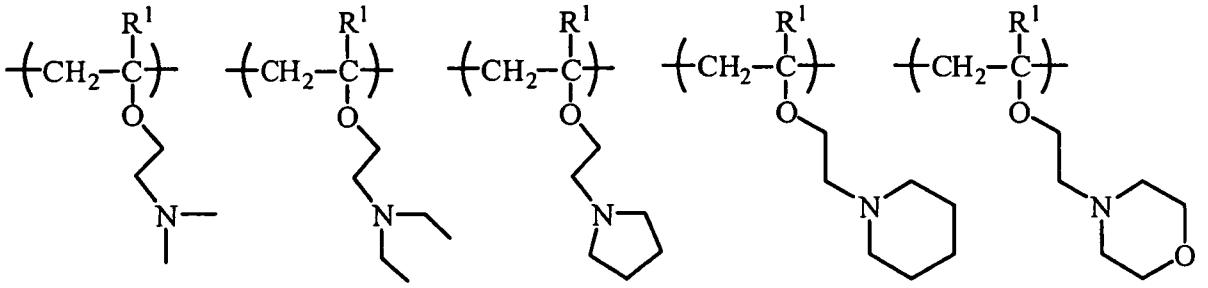


【化２２】



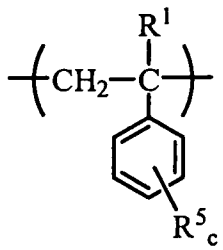
再者，q爲0、B^1及B^2爲單鍵、Z^1及Z^2爲單鍵、B^3爲含有醚性氧原子之伸烷基時之較佳具體例如下所示。

【化２３】



可添加作爲本發明之抗蝕組成物中所使用之聚合物（PB）的主要構成單位之單位，可列舉出由下列一般式（３）表示之單位。

【化２４】



(3)

（式中，R^1如上所述；R^5表示鹵素原子、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基或烷氧基、碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基、脂環型基、芳香族基、或碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基；c爲0~5的整數）。

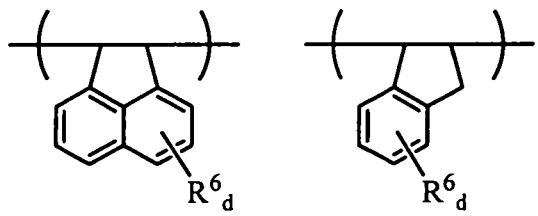
上述R^5中，其表示鹵素原子時，可列舉出氟原子、氯原子、溴原子等。此外，烷氧基及烷氧羰基的烷氧基，其碳數爲1~6，特佳爲1~4，可列舉出甲氧基、異丙氧基等。可取代之烷基，可列舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基等之直鏈狀或分枝狀的烷基、及此等烷基之氫原子的1個或複數個經鹵素原子等所取代之經取代的烷基。此外，醯氧基較佳可使用甲基羰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基及其結構異構物，環戊基羰氧基、環己基羰氧基、苯甲醯氧基等，或是此等基之氫原子的一部分經鹵素原子所取代者。再者，脂環型基可列舉出環戊基、環己基、金剛烷基等，芳香族基可列舉出無取代或經鹵素原子或烷氧基所取代之苯基等。此等基經鹵素原子所取代時，較佳是由氯原子或氟原子所取代。

使用此等作爲構成成分時，除了芳香環所具有之耐蝕

刻性和聚合物的溶解速度調整之外，可藉由適當地變更R^5的取代基，來控制交聯效率而有益於材料設計。

可添加作爲本發明之抗蝕組成物中所使用之聚合物（PB）的主要構成單位之單位，更可列舉出由下列一般式（4）及/或（5）表示之單位。

【化25】



(4)　　(5)

（式中，d爲0~4的整數，R^6分別獨立地表示羥基、鹵素原子、碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷氧基、或碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基）

上述式（4）及（5）之R^6的羥基以外的具體例，可列舉出與上述式（3）所列舉者相同者。

使用此等作爲構成成分時，除了芳香環所具有之耐蝕刻性之外，更可獲得由於在主鏈上加上環結構而提高蝕刻或圖型檢查時的耐電子線照射性之效果。

構成上述鹼性聚合物（PB）之重複單位的構成比，可設計如下。

首先，上述鹼性聚合物（PB）中所含有之賦予耐蝕刻性及極性與相對於鹼性顯影液之溶解性之上述重複單位（1），雖因極性強度與芳香環所具有之脂溶性、烷基取代基的有無而有所不同，但在要求顯影時不會產生殘渣之程

度的鹼溶解性下，係以較佳爲30莫耳%以上，尤佳爲40莫耳%以上之方式來設計。此外，此時上述重複單位（1）可僅使用1種或是混合2種以上來使用。在上述聚合物（PB）中之重複單位（1）的上限之涵義下，當將上述聚合物（PB）以外的聚合物摻合作爲上述（A）成分的高分子化合物時，作爲構成上述聚合物（PB）之重複單位，可由重複單位（1）來佔有扣除後述重複單位（2）後的全部。

此外，上述具有鹼性之重複單位（2）的含量，必須在相對於構成抗蝕膜之抗蝕組成物中所含有之聚合物全體之比率、以及作爲單體之聚合物（PB）中之構成比兩者之間來設計。爲了得到本發明之效果，構成抗蝕膜之高分子化合物全體中的合計重複單位中，上述重複單位（2）的含有率，較佳係以成爲0.005~10莫耳%，尤佳爲0.01~3莫耳%，更佳爲0.1~1.5莫耳%之方式來設計。因此，當上述（A）成分的高分子化合物全部爲上述聚合物（PB），且該聚合物（PB）爲單一材料時，上述具有鹼性之重複單位（2）的含有率，較佳爲0.005~10莫耳%，尤佳爲0.01~3莫耳%，更佳爲0.1~1.5莫耳%。

此外，當進行聚合物（PB）的摻混時，或是如後述般調配與聚合物（PB）不同之高分子化合物，亦即調配不具有鹼性側鏈之高分子化合物作爲上述（A）成分的高分子化合物時，有時會調配具有與上述範圍不同的構成比之高分子化合物。爲了含有最大程度的上述重複單位（2），可將上述重複單位（1）之必要量以外者均構成爲上述重

複單位（2）。此時，聚合物（PB）中之重複單位（2）的含有率，較佳係調配成70莫耳%以下，更佳爲60莫耳%以下，特佳爲50莫耳%以下，藉此，在抗蝕圖型形成時可得到良好的淬火效果。此外，此時上述重複單位（2）可僅使用1種或混合複數種使用。此外，此時的下限，就聚合時單體調配的容易度之涵義，較佳爲1莫耳%以上，特佳爲5莫耳%以上。

上述重複單位（3），爲控制與高分子化合物的交聯劑之反應性與相對於鹼性顯影液之溶解性之重複單位，當使用非上述聚合物（PB）之高分子化合物作爲上述（A）成分的高分子化合物的一部分，並藉此控制上述重複單位之抗蝕膜中的濃度或相對於顯影液之溶解性時，此單位並非上述聚合物（PB）的必要重複單位。然而，就確保進行高分子化合物間的摻混時的自由度者，較佳係含有上述重複單位（3）。含有上述重複單位（3）時，構成聚合物（PB）之全體重複單位中，該含有率較佳爲5~40莫耳%，尤佳爲5~30莫耳%。此外，此時上述重複單位（3）可僅使用1種或混合複數種使用。

上述重複單位（4）和（5），爲將環結構賦予至主鏈以提升耐蝕刻性之單位，可僅爲1種或組合複數種使用。爲了得到耐蝕刻性的提升效果，構成聚合物（PB）之全體重複單位中，較佳係導入5莫耳%以上。此外，上述重複單位（4）或（5）中的官能基爲羥基時之導入率，係合併計算於上述重複單位（1）的較佳範圍，不具有官能基時或

官能基爲羥基以外時，上述導入率較佳爲30莫耳%以下。當不具有官能基時或官能基爲羥基以外時之導入率超過30莫耳%時，有時會成爲顯影缺陷之原因。

上述聚合物（PB），較佳是含有上述重複單位作爲主要構成單位，並以上述含有率含有，但亦可在30莫耳%以下的程度爲標準下，含有常用作爲其他重複單位之一般所知的重複單位，其他重複單位，可使用常用之具有環氧乙烷環之交聯性單位的（甲基）丙烯酸酯單位，或是具有內酯結構等的密着性基之（甲基）丙烯酸酯單位。藉由此等其他重複單位，可進行抗蝕膜特性的微調，但亦可不含此等單位。

含有本發明之抗蝕組成物中所使用之上述重複單位之聚合物（PB），可藉由一般所知的方法，因應必要來組合保護、脫保護反應，將各單體進行共聚合而得。共聚合反應並無特別限定，較佳爲自由基聚合、陰離子聚合、配位聚合。此等之方法可參照專利文獻2~5（專利文獻2：日本特開2006-215180號公報、專利文獻3：日本特開2008-249762號公報、專利文獻4：日本特開2008-133312號公報、專利文獻5：日本特開2009-86310號公報）。

上述聚合物（PB）的重量平均分子量，當採用一般方法，亦即以聚苯乙烯爲標準樣本並藉由凝膠滲透層析法（GPC）來測定時，爲1,000~50,000，較佳爲1,000~20,000。重量平均分子量較1,000更小時，如以往所知般，圖型的前頭變得圓緩使解析力降低，並且線邊緣粗糙度會劣化。

另一方面，當上述分子量較所需程度更大時，雖因解析圖型之不同而不同，但會表示出線邊緣粗糙度增大之傾向，尤其當形成圖型線寬爲100nm以下的圖型時，較佳係將上述分子量控制在20,000以下。

再者，本發明中所使用之聚合物（PB），其分子量分布（Mw/Mn）爲1.0~3.0，特佳爲1.0~2.5之窄分散。當分子量分布較寬廣時，顯影後會在圖型上產生雜質，或是使圖型形狀惡化。

屬於本發明之抗蝕組成物的（A）成分之高分子化合物，雖然全部可爲亦是（C）成分之聚合物（PB），但亦可含有一部分不屬於（C）成分之高分子化合物。

此般非上述聚合物（PB），亦即非依據（C）成分的概念之高分子化合物之屬於（A）成分的高分子化合物，可採用一般所知的化學增幅負型抗蝕組成物中所使用之鹼可溶性、且可在酸產生劑及交聯劑的存在下藉由高能量線的照射而成爲鹼不溶性之任意高分子化合物，但必須是在與依據（C）成分的概念之高分子化合物混合時不會引起相分離者，較佳係選擇重複單位的基本結構類似但不含含有胺基之重複單位的高分子化合物。亦即，當與具有由上述式（1）表示之重複單位之依據（C）成分的概念之高分子化合物組合時，較佳爲重複單位中具有芳香環者，例如具有苯乙烯衍生物單體或（甲基）丙烯酸芳香族酯單位。

例如，當使用含有選自上述式（1）~（3）的重複單位之高分子化合物作爲電子線曝光用或EUV曝光用時，較

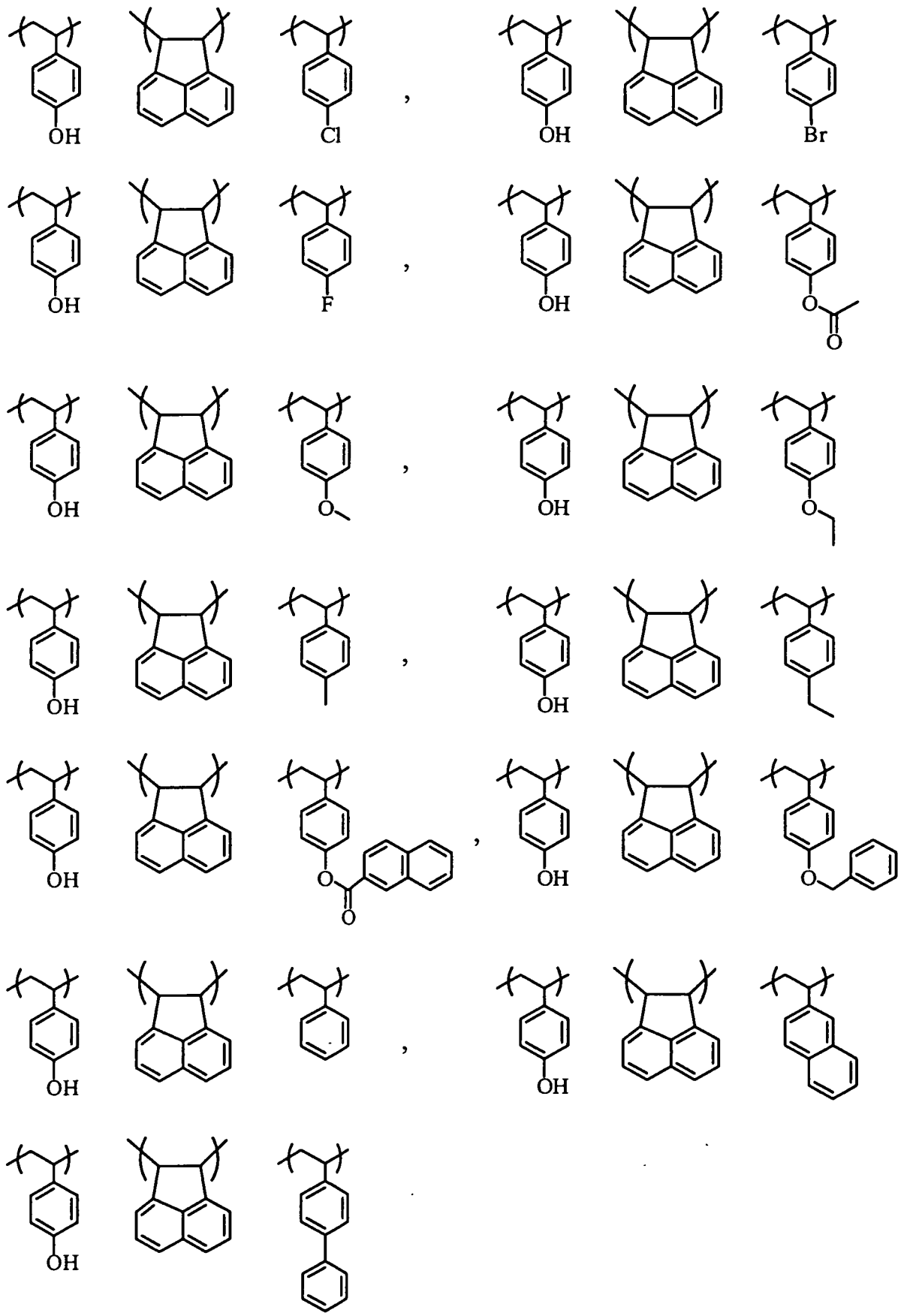
佳係選擇含有上述式（1）與（3）之高分子化合物，作爲上述非依據（C）成分的概念之高分子化合物之（A）成分的高分子化合物。此外，由上述（4）和（5）表示之重複單位，可視爲相互類似的重複單位來處理，故上述類似性並不須嚴謹，但幾乎全部重複單位爲來自（甲基）丙烯酸系單體者，或是幾乎全部重複單位爲來自苯乙烯系單體者，均不佳。

如上述般，不論是在摻混聚合物（PB）彼此或是聚合物（PB）與非聚合物（PB）之屬於（A）成分的高分子化合物時，或是單獨使用聚合物（PB）時，（A）成分的高分子化合物，係以全體具有作爲化學增幅負型抗蝕組成物用高分子化合物所需之相對於鹼性顯影液之溶解性和交聯反應性之方式，使各重複單位具有適當的組成比來設計。含有上述重複單位（2）時之較佳組成比如上所述，但當（A）成分的高分子化合物全體主要以上述重複單位（1）~（5）所構成時，上述重複單位（1）在構成屬於（A）成分的高分子化合物全體之全部重複單位中的比率，較佳係以滿足50~90莫耳%，尤佳爲60~85莫耳%之方式來設計。再者，當上述重複單位（4）和（5）中由R^6表示之官能基非羥基時之重複單位（3）與重複單位（4）和（5）的合計含有率，較佳爲5~40莫耳%，尤佳爲5~30莫耳%，當上述重複單位（4）和（5）中由R^6表示之官能基非羥基時之上述重複單位（4）和（5）的含有率，較佳爲30莫耳%以下。另一方面，當上述重複單位（4）和（5）中由R^6表示

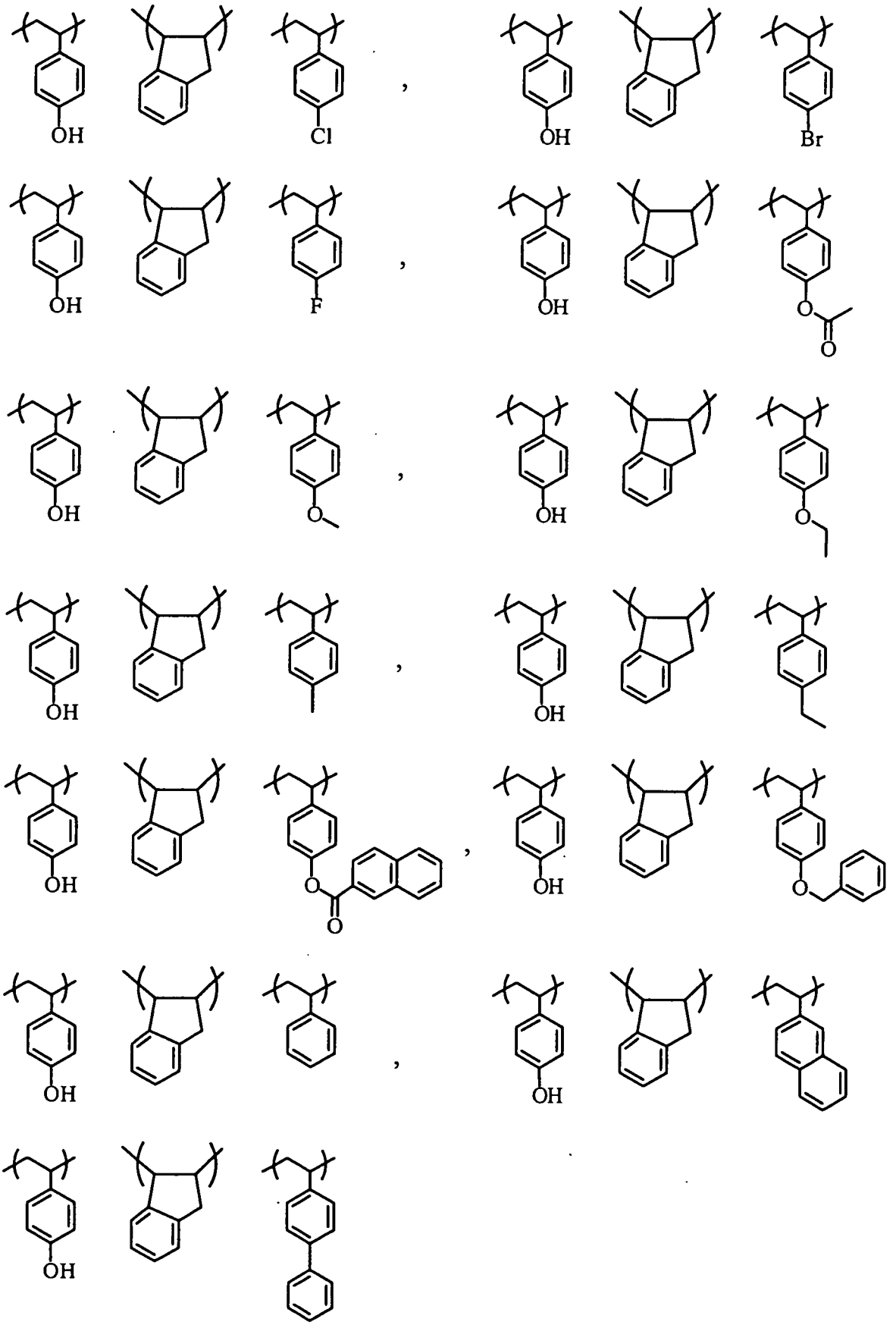
之官能基爲羥基時，係以與上述重複單位（1）的較佳範圍合併計算來設計。

下列係例示出：由上述式（1）~（3）表示之重複單位，以及具有由上述（4）和（5）表示之重複單位作爲構成單位之聚合物（PB），亦即構成不屬於和依據（C）成分的概念之高分子化合物進行組合之較佳（C）成分的概念之高分子化合物的重複單位之具體例。

【化26】



【化２７】



非上述聚合物（ＰＢ），亦即非依據（Ｃ）成分的概念

之高分子化合物之聚合物的多量混合，就微觀來看，可能使具有鹼性功能之單位局部化，而成爲粗糙度增大之原因。因此，理論上爲了最大限度地實現本發明的效果，（A）成分的高分子化合物的全部，較佳均構成爲聚合物（PB）。然而，使用分子量1,000以下的低分子量鹼性物質時所產生之抗蝕膜成膜時的溶劑蒸發、或是因基板或抗蝕膜表面的表面能量所產生之鹼性物質較不理想的擴散現象，被視爲可藉由鹼性物質的高分子量化來防止，事實上，即使使用添加有多量非依據上述（C）成分的概念之高分子化合物的高分子化合物之抗蝕組成物，亦可確認到從使用該抗蝕組成物之抗蝕膜所得之抗蝕圖型的粗糙度降低效果。

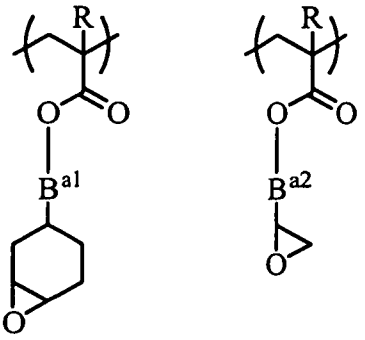
因此，當將非依據上述（C）成分的概念之高分子化合物之（A）成分的高分子化合物，與上述聚合物（PB）之依據（C）成分的概念之高分子化合物混合時，非依據上述（C）成分的概念之高分子化合物之（A）成分的高分子化合物之含量，在抗蝕組成物中之全部高分子化合物100質量份中，較佳爲99.5質量份以下，特佳爲99質量份以下。當該非依據上述（C）成分的概念之高分子化合物之（A）成分的高分子化合物的比率較此更多時（具有鹼性之高分子化合物過度局部化時），可能會引起解析性的劣化或粗糙度的增大。

與一般所知的化學增幅負型抗蝕組成物相同，本發明之負型抗蝕組成物中添加有交聯劑，但當上述（A）成分

的高分子化合物，爲因具備具有藉由酸觸媒來形成交聯之功能的重複單位而藉此經由酸觸媒來成爲鹼不溶性之高分子化合物時，亦可不添加交聯劑。

上述具有藉由酸觸媒來形成交聯之功能的重複單位，藉由相對於上述式（1）之親電子反應作爲反應機構，而在聚合物內及/或聚合物間形成交聯。此時，上述具有藉由酸觸媒來形成交聯之功能的重複單位，較佳係使用如環氧乙烷環結構或縮醛結構般的官能基之重複單位。具有此般功能之重複單位的較佳具體例，可列舉出下列M-1及M-2。

【化２８】



M-1　　M-2

（式中，R表示氫原子或甲基，B^{a1}表示單鍵或於鏈的中間可含醚鍵之碳數1~10的伸烷基，B^{a2}表示於鏈的中間可含醚鍵之碳數2~10的伸烷基，當B^{a1}、B^{a2}的任一項中含有醚鍵時，醚鍵相對於酯氧係進入於較β位更遠之位置）。

上述較佳重複單位中，特佳爲M-1，且若B^{a1}爲單鍵或亞甲基或伸乙基，則無損及聚合物的剛性、耐蝕刻性之疑慮，故更佳。

當將上述交聯性重複單位導入於（A）成分的高分子

化合物時，相對於聚合物全體之導入率，標準大致設爲5莫耳%以上，藉此可確保溶解性變化能，將上限設爲約50莫耳%，可直接適用上述聚合物的設計。

另一方面，更一般者爲添加交聯劑之方法，交聯劑，是以從上述光酸產生劑所產生之酸作爲觸媒，與上述聚合物反應而在聚合物內及聚合物間形成交聯，藉此使聚合物成爲鹼不溶性。此交聯劑，通常爲具有對上述聚合物的構成單位中所含有之芳香環或羥基進行親電子反應以形成鍵結之複數個官能基之化合物，並且已有許多化合物爲人所知。

本發明之抗蝕組成物中所使用之交聯劑，基本上可適用一般所知之交聯劑的任一種，較佳的交聯劑，可列舉出烷氧甲基甘脲類、烷氧甲基三聚氰胺類。具體而言，烷氧甲基甘脲類可列舉出四甲氧甲基甘脲、1,3-雙甲氧甲基-4,5-雙甲氧乙烯脲、雙甲氧甲基脲等。此外，烷氧甲基三聚氰胺類可列舉出六甲氧甲基三聚氰胺、六乙氧甲基三聚氰胺等。

本發明之負型抗蝕組成物中之交聯劑的添加量，相對於抗蝕組成物中的基礎聚合物100質量份，較佳爲2~40質量份，特佳爲5~20質量份。此外，上述交聯劑可單獨使用1種或混合2種以上使用。

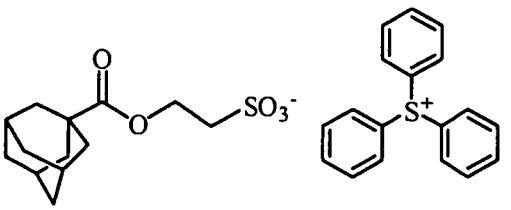
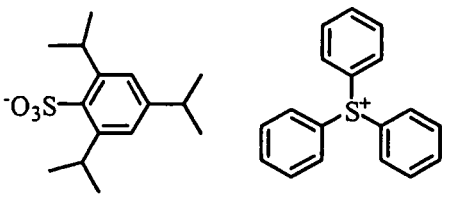
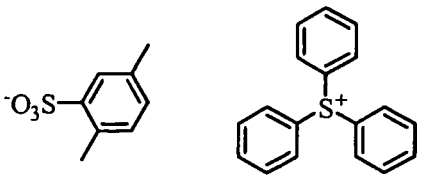
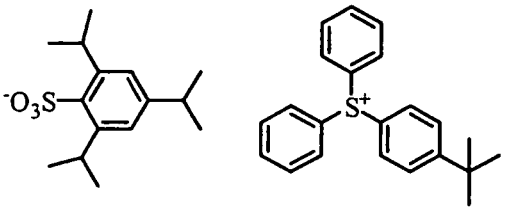
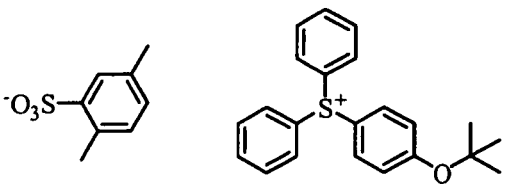
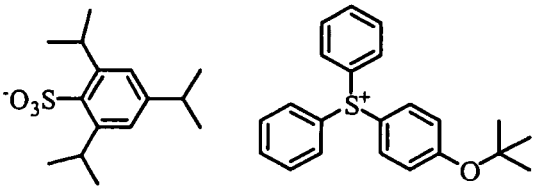
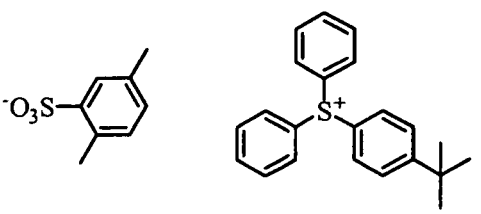
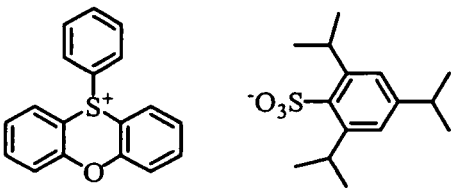
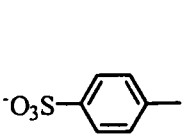
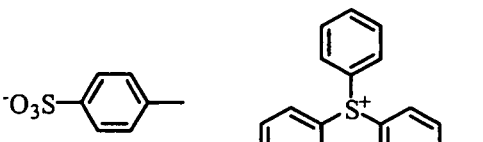
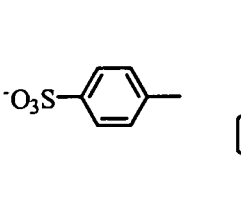
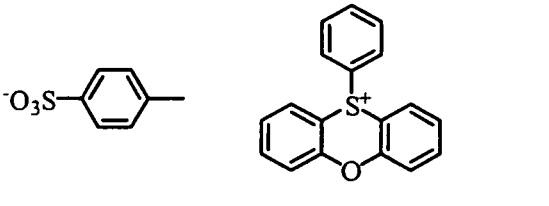
本發明之抗蝕組成物中，更可添加（B）成分的酸產生劑。酸產生劑爲藉由高能量線的照射被分解而產生酸之化合物，且爲人所知者有許多使用在化學增幅負型抗蝕組

成物中者（例如在專利文獻1：日本特開2006-201532號公報、專利文獻2：日本特開2006-215180號公報、專利文獻3：日本特開2008-249762號公報中亦例示有多數），此等基本上均可使用。銃鹽系的酸產生劑，特別有用於作爲電子線曝光用或EUV曝光用，關於此等，亦有許多爲人所知者。再者，該銃鹽系的酸產生劑，如專利文獻6（日本特開2004-115630號公報）所揭示般，亦可組入於高分子化合物之重複單位中的側鏈。

下列係例示出較佳酸產生劑，但並不限定於此。

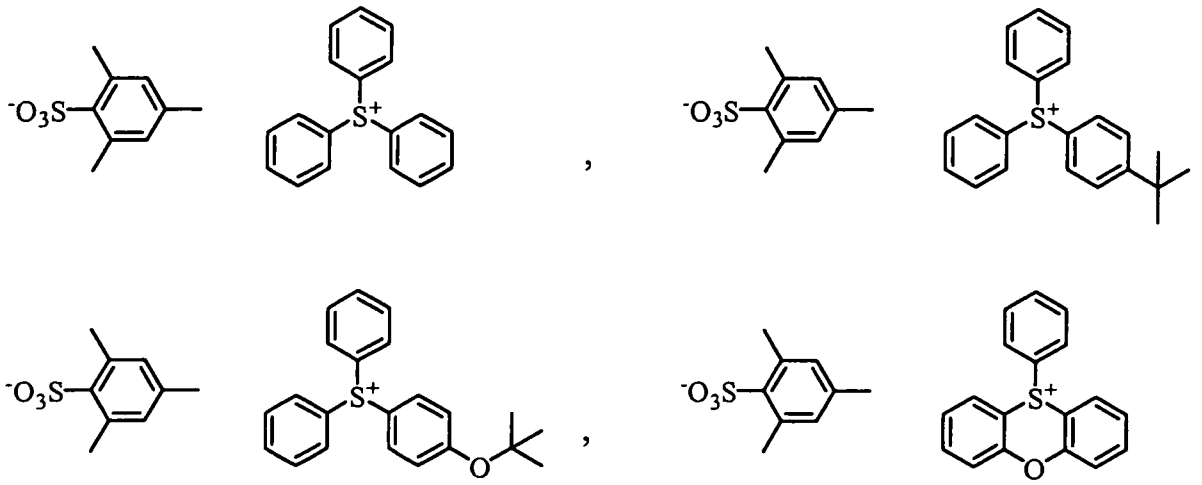
下列係顯示出（B）成分的酸產生劑非由重複單位所構成之高分子化合物時之較佳例子。

【化２９】


,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

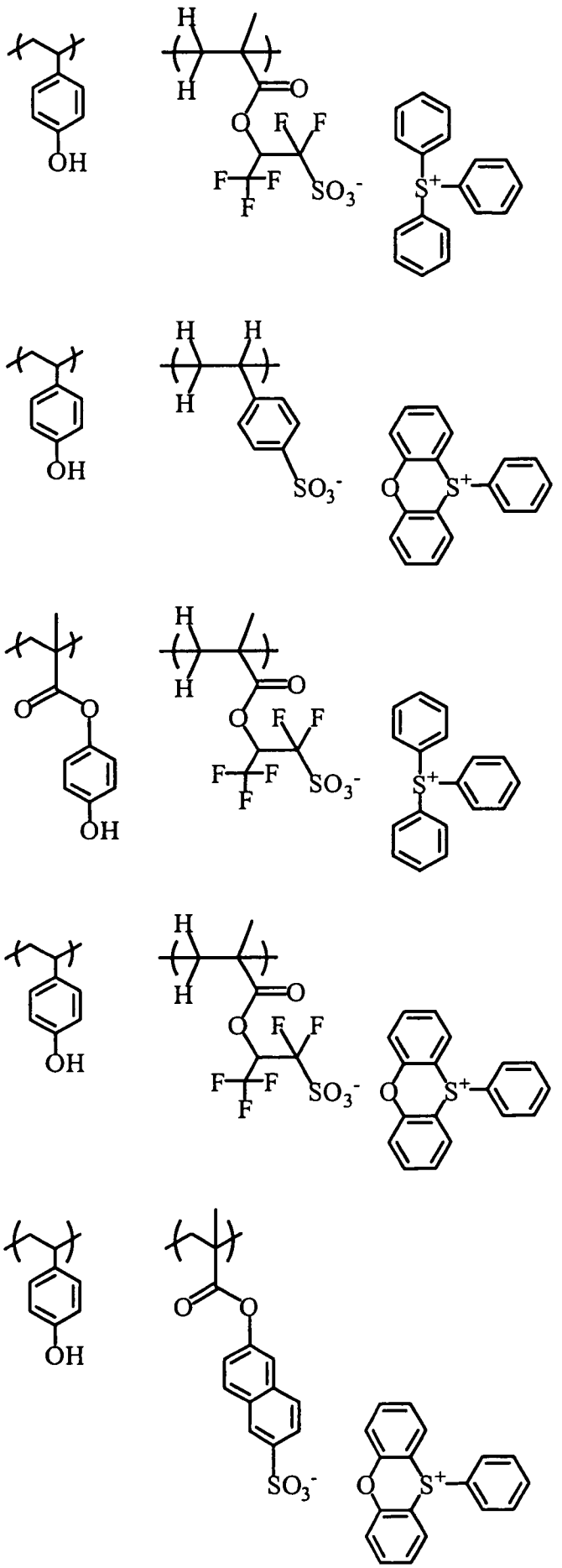
,

【化３０】

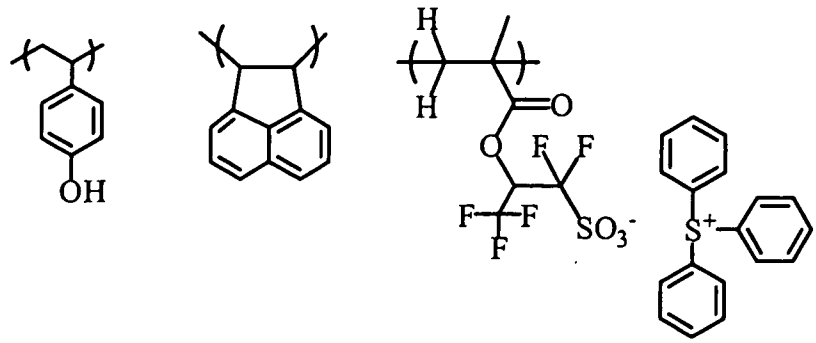


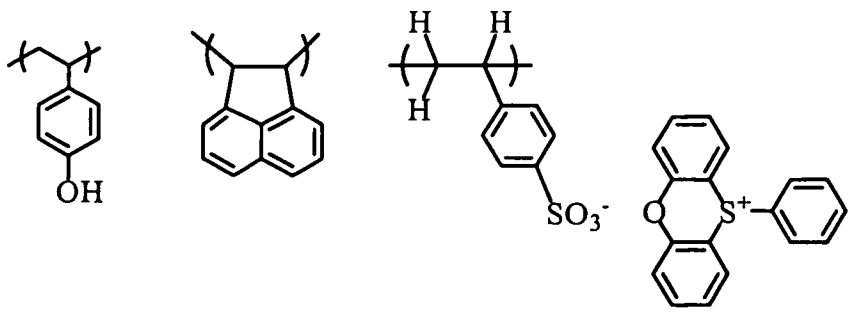
下列係顯示出（Ｂ）成分的酸產生劑爲高分子化合物時之較佳例子。

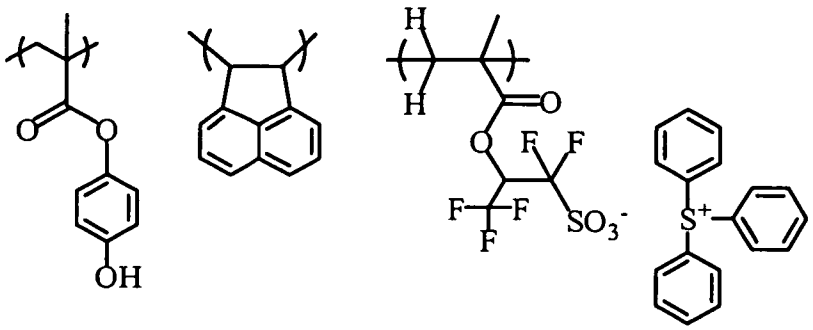
【化３１】

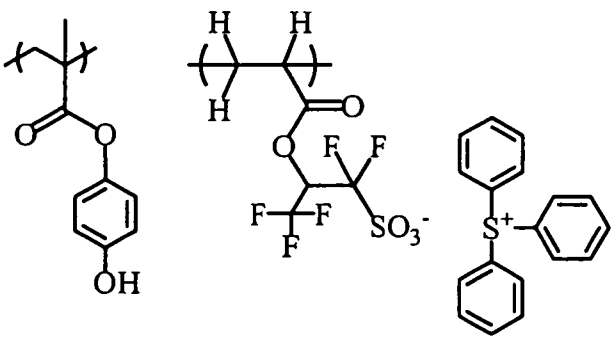


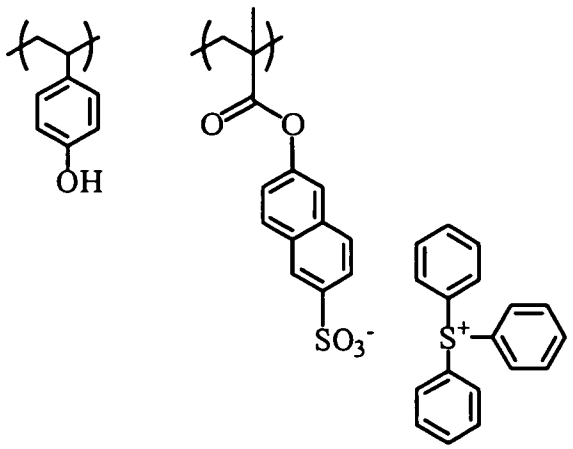
【化３２】



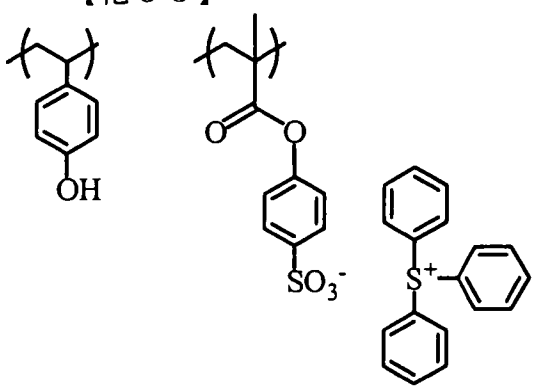


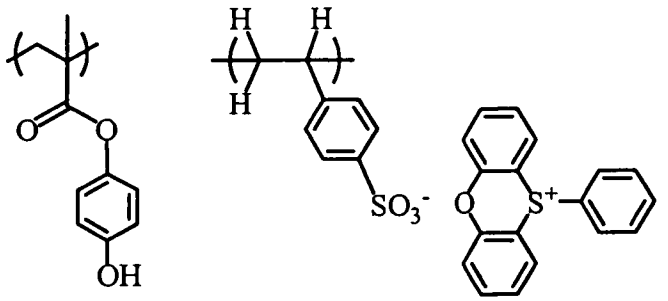


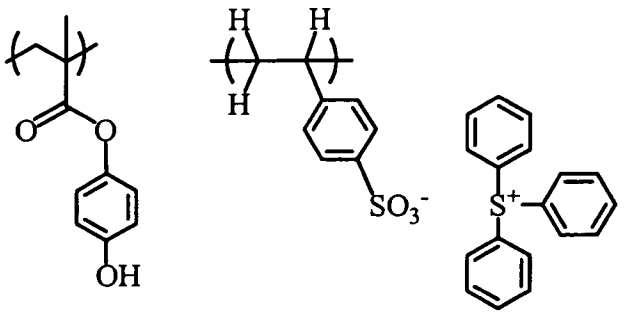


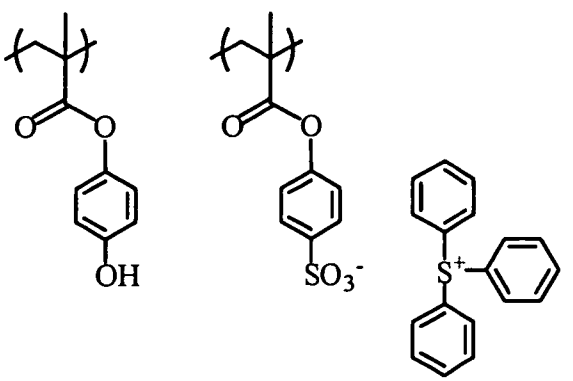


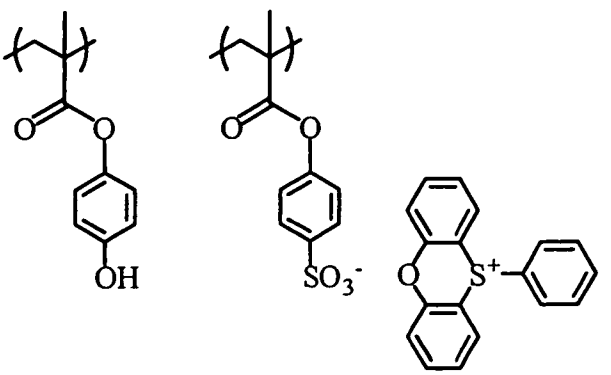
【化３３】



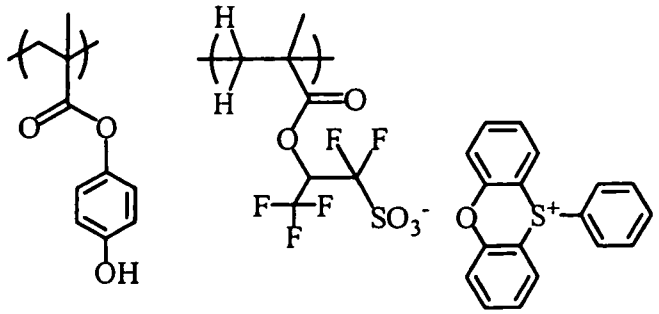


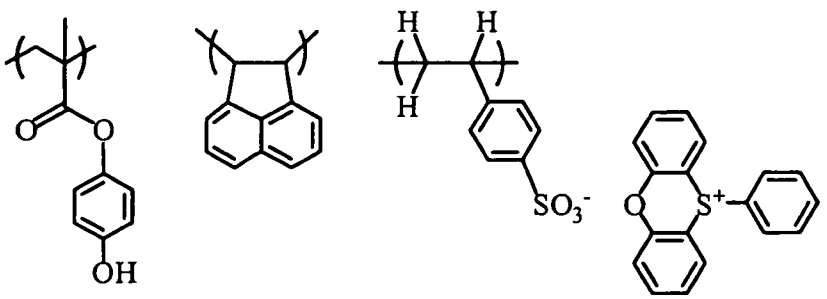


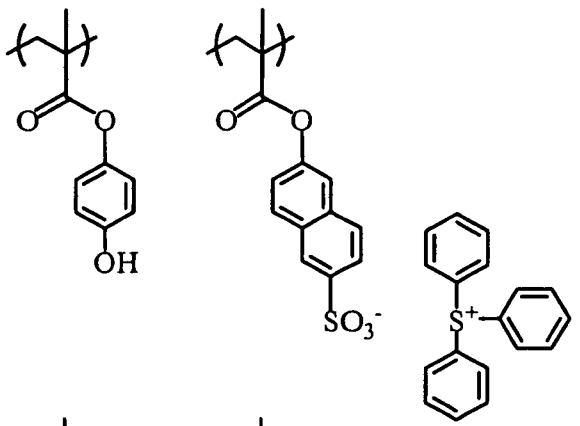


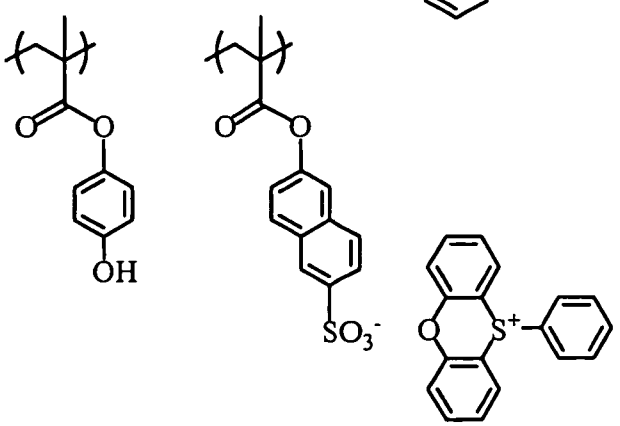


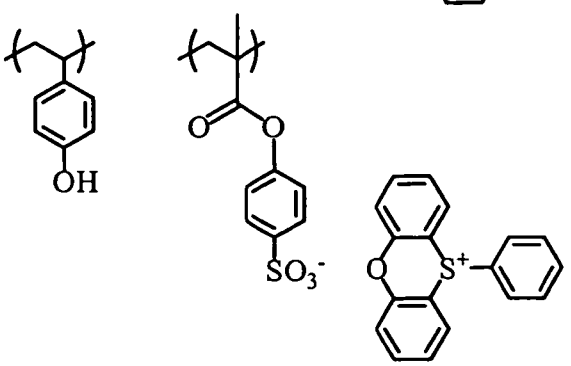
【化３４】











本發明之化學增幅負型抗蝕組成物中之光酸產生劑的添加量並無特別限制，可適當地參考一般所知的酸產生劑（在專利文獻1：日本特開2006-201532號公報、專利文獻2：日本特開2006-215180號公報、專利文獻3：日本特開2008-249762號公報、專利文獻4：日本特開2008-133312號公報中亦列舉許多例子）來選擇。該調配量相對於抗蝕組成物中的全部高分子化合物100質量份，較佳爲0.1~15質量份，特佳爲2.0~12質量份。光酸產生劑的比率過多時，可能會引起解析性的劣化或在顯影/抗蝕剝離時之雜物的問題。上述光酸產生劑可單獨使用1種或混合2種以上使用。

本發明之抗蝕組成物，可藉由將上述各成分溶解於後述溶劑中得到，但亦可因應必要添加分子量1,000以下的鹼性化合物、界面活性劑、阻溶解劑（詳細內容省略）等。

本發明之抗蝕組成物中，由於高分子化合物中含有鹼成分，所以不需再添加鹼性化合物。然而，爲了進行圖型上部的突出部分或基板附近的下擺殘留等之圖型分布的微調、或感度的微調，可添加分子量1,000以下的鹼性化合物。因此，添加時的添加量，相對於全部高分子化合物100質量份，較佳爲0.01~2質量份，特佳爲0.01~0.5質量份。

與上述聚合物（PB）另外添加之其他鹼性化合物，爲人所知者有許多（在專利文獻1：日本特開2006-201532號

公報、專利文獻2：日本特開2006-215180號公報、專利文獻3：日本特開2008-249762號公報、專利文獻4：日本特開2008-133312號公報中的任一種亦有所揭示），第一級、第二級、第三級的脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類、銨鹽類等亦爲人所知。此等的具體例在專利文獻2（日本特開2006-215180號公報）中例示有許多，基本上此等均可使用，此外，亦可選擇2種以上的鹼性化合物來混合使用。

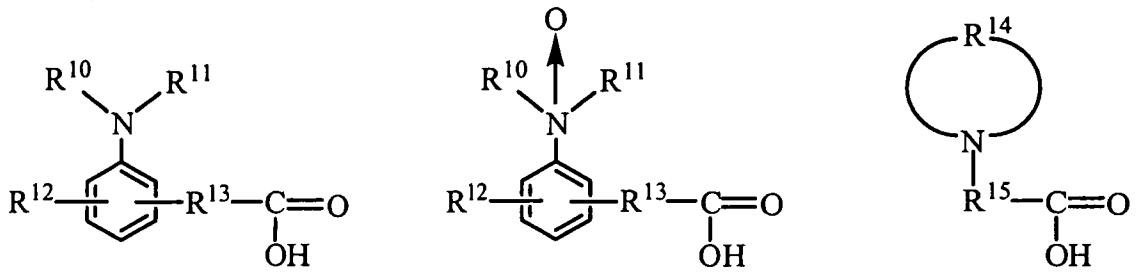
尤可理想地調配之鹼性化合物，可列舉出三（2-（甲氧甲氧基）乙基）胺、三（2-（甲氧甲氧基）乙基）胺N-氧化物、嗎啉衍生物、咪唑衍生物等。

此外，圖型形成時，圖型在基板界面不易溶解之現象，亦即在容易形成所謂下擺殘留形狀之基板上，此情況在具有由鉻系化合物所構成之表面之基板上爲具特徵性，當在此般基板上形成圖型時，若使用具有羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原子之胺化合物或氧化胺化合物（扣除胺及氧化胺的氮原子含有於芳香環的環結構者），則可改善圖型形狀。

上述具有羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原子之胺化合物或氧化胺化合物，較佳是由下列式（10）~（12）表示之至少具有羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原

子之胺化合物或氧化胺化合物，但並不限定於此。

【化35】



(10)　　(11)　　(12)

（式中，R^{10}、R^{11}分別爲碳數1~20的直鏈狀、分枝狀或環狀烷基、碳數6~20的芳基、碳數7~20的芳烷基、碳數2~10的羥烷基、碳數2~10的烷氧烷基、碳數2~10的醯氧烷基、或碳數1~10的烷硫烷基中的任一種；此外，R^{10}及R^{11}可互相鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環結構；R^{12}爲氫原子、碳數1~20的直鏈狀、分枝狀或環狀烷基、碳數6~20的芳基、碳數7~20的芳烷基、碳數2~10的羥烷基、碳數2~10的烷氧烷基、碳數2~10的醯氧烷基、碳數1~10的烷硫烷基、或鹵素基中的任一種；R^{13}爲單鍵、碳數1~20的直鏈狀、分枝狀或環狀伸烷基、或是碳數6~20的伸芳基；R^{14}爲碳數2~20的直鏈狀或分枝狀之可經取代的伸烷基，惟於伸烷基的碳-碳間可含1個或複數個羰基（-CO-）、醚基（-O-）、酯基（-COO-）、硫化基（-S-）；此外，R^{15}爲碳數1~20的直鏈狀、分枝狀或環狀的伸烷基、或是碳數6~20的伸芳基）。

上述碳數6~20的芳基，具體可例示出苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、稠四苯基、芴基等，碳數1~20的直鏈狀、分枝狀或環狀烷基，具體可例示出甲基、乙基、丙基、

異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、癸基、環戊基、環己基、十氫萘基等，碳數7~20的芳烷基，具體可例示出苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、萘乙基、蒽甲基等，碳數2~10的羥烷基，具體可例示出羥甲基、羥乙基、羥丙基等，碳數2~10的烷氧烷基，具體可例示出甲氧甲基、2-甲氧乙基、乙氧乙基、2-乙氧乙基、丙氧甲基、2-丙氧乙基、丁氧甲基、2-丁氧乙基、戊氧甲基、2-戊氧乙基、環己氧甲基、2-環己氧乙基、環戊氧甲基、2-環戊氧乙基及該烷基部的異構物等，碳數2~10的醯氧烷基，具體可例示出甲醯氧甲基、乙醯氧甲基、丙醯氧甲基、丁醯氧甲基、戊醯氧甲基、環己烷羰氧甲基、癸醯氧甲基等，碳數1~10的烷硫烷基，具體可例示出甲硫甲基、乙硫甲基、丙硫甲基、異丙硫甲基、丁硫甲基、異丁硫甲基、三級丁硫甲基、三級戊硫甲基、癸硫甲基、環己硫甲基等，但並不限定於此等。

以下係具體地例示出具有由上述式（10）表示之羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原子之胺化合物，但並不限定於此等。

亦即可列舉出鄰二甲胺基苯甲酸、對二甲胺基苯甲酸、間二甲胺基苯甲酸、對二乙胺基苯甲酸、對二丙胺基苯甲酸、對二丁胺基苯甲酸、對二丁胺基苯甲酸、對二戊胺基苯甲酸、對二己胺基苯甲酸、對二乙醇胺基苯甲酸酯、對二異丙醇胺基苯甲酸酯、對二甲醇胺基苯甲酸酯、2-甲基-4-二乙基胺基苯甲酸、2-甲氧基-4-二乙基胺基苯甲酸

、3-二甲胺基-2-萘酸、3-二乙胺基-2-萘酸、2-二甲胺基-5-溴苯甲酸、2-二甲胺基-5-氯苯甲酸、2-二甲胺基-5-碘苯甲酸、2-二甲胺基-5-羥苯甲酸、4-二甲胺基苯基乙酸、4-二甲胺基苯基丙酸、4-二甲胺基苯基丁酸、4-二甲胺基苯基蘋果酸、4-二甲胺基苯基丙酮酸、4-二甲胺基苯基乳酸、2-（4-二甲胺基苯基）苯甲酸、2-（4-二丁胺基）-2-羥基苯甲醯基）苯甲酸等。

具有由上述式（11）表示之羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原子之胺化合物，有將上述具體例示出之胺化合物進行氧化者，但並不限定於此等。

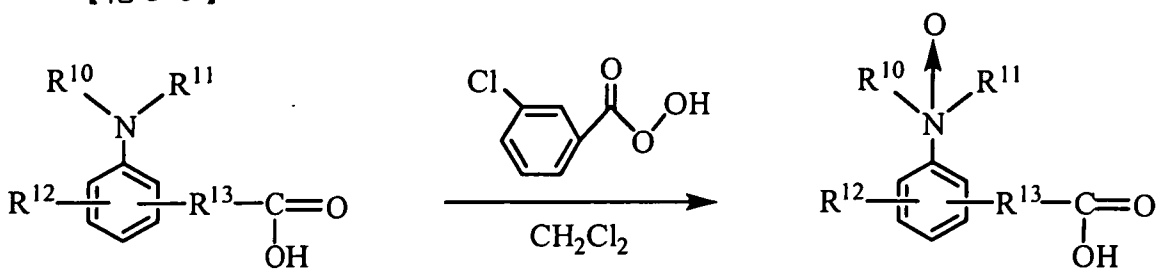
以下係具體地例示出具有由上述式（12）表示之羧基且不含共鍵於鹼性中心的氮之氫原子之胺化合物，但並不限定於此等。

亦即可列舉出1-哌啶丙酸、1-哌啶丁酸、1-哌啶蘋果酸、1-哌啶丙酮酸、1-哌啶乳酸等。

由上述式（11）表示之氧化胺結構，爲既存物質或嶄新化合物，具有此等氧化胺結構之化合物，可選擇因應化合物結構之最適方法來製造。例如可例示出使用含氮化合物的氧化劑之氧化反應之方法、採用含氮化合物在過氧化氫水稀釋溶液中進行氧化反應之方法等，但並不限定於此等。以下係詳細說明。

依據含氮的醇化合物的酯化反應所進行之製造法，例如爲下列所示，均適用於由上述式（11）表示之化合物的合成。

【化３６】



（上述式中，R^{10}～R^{13}如上所述）

上述反應是使用氧化劑（間氯過氧苯甲酸）之胺的氧化反應，亦可與氧化反應的一般方法相同，使用其他氧化劑來進行反應。反應後，可因應必要藉由蒸餾、層析、再結晶等之一般方法將反應混合物予以精製（詳細內容可參照專利文獻7：日本特開2008-102383號公報）。

本發明之抗蝕組成物中，亦可添加用以提升塗佈性所常用之界面活性劑。使用界面活性劑時，如專利文獻1~5（專利文獻1：日本特開2006-201532號公報、專利文獻2：日本特開2006-215180號公報、專利文獻3：日本特開2008-249762號公報、專利文獻4：日本特開2008-133312號公報、專利文獻5：日本特開2009-86310號公報）中所記載之許多例子般，多數均爲人所知，可參考此等來選擇。

界面活性劑的添加量，相對於抗蝕組成物中的全部高分子化合物100質量份，較佳爲2質量份以下，特佳爲1質量份以下，調配時較佳爲0.01質量份以上。

本發明之抗蝕組成物的調製中所使用之有機溶劑，只要是可溶解全部高分子化合物、酸產生劑、及其他添加劑等之有機溶劑即可。此般有機溶劑，例如可列舉出環己酮、甲基正戊酮等之酮類；3-甲氧丁醇、3-甲基-3-甲氧丁醇

、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類；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、二乙二醇二甲醚等之醚類；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-甲氧丙酸甲酯、3-乙氧丙酸乙酯、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯等之酯類；γ-丁內酯等之內酯類，此等可單獨使用1種或混合2種以上使用，但並不限定於此等。本發明中，此等有機溶劑中，較佳可使用抗蝕成分中之酸產生劑的溶解性最佳之乳酸乙酯或丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、及此等之混合溶劑。

有機溶劑的使用量，相對於全部高分子化合物100質量份，較佳爲1,000~10,000質量份，特佳爲2,000~9,700質量份。藉由調整至該濃度，可使用旋轉塗佈法，安定且平坦度佳地獲得膜厚10~200nm之抗蝕膜。

使用本發明之抗蝕組成物來形成圖型時，可採用一般所知的微影技術來進行。一般性的方法，係藉由旋轉塗佈等手法塗佈於積體電路製造用的基板（表層材料爲Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等之矽晶圓等）或是光罩電路製造用的基板（表層材料爲Cr、CrO、CrON、MoSi等之石英基板等）以使膜厚成爲0.05~2.0μm，並在加熱板上，將此在60~150℃下進行1~10分鐘，較佳在80~140℃下進行1~5分鐘之預烘烤。接著使用用以形成目的的圖型之光罩，或是藉由光束曝光，以

使曝光量成爲1~200mJ/cm^2，較佳爲10~100 mJ/cm^{2}之方式照射EUV或電子線。曝光除了通常的曝光法之外，因情況的不同，亦可採用使光罩與抗蝕膜間由液體所浸潤之液體浸潤法（Immersion）。此時可使用不溶於水的保護膜。接著在加熱板上，在60~150℃下進行1~5分鐘，較佳在80~140℃下進行1~3分鐘之曝光後烘烤（PEB）。然後，使用0.1~5質量%，較佳爲2~3質量%的氫氧化四甲基銨等之鹼水溶液的顯影液，藉由浸泡（dip）法、槳式顯影（puddle）法、噴霧（spray）法等之一般方法，進行0.1~3分鐘間，較佳爲0.5~2分鐘間之顯影，而在基板上形成目的圖型。

本發明之抗蝕組成物，對於在要求具有特高的耐蝕刻性，並且在曝光後，即使曝光後至加熱爲止之時間延長，該圖型線寬的變化亦小之條件下使用時乃爲有用。因此，對於依據電子線微影技術所進行之光罩基板的加工特別有效。此外，作爲被加工基板，由於與抗蝕圖型之密著性佳而不易剝離，所以特別有利於適用在表面具有容易引起圖型剝離或圖型損壞的材料之基板，尤其是圖型損壞成爲問題之基板表面的材料爲金屬鉻者，或是使含有氧、氮、碳之1種以上的氫元素之鉻化合物濺鍍成膜之基板上，此在光罩基板上經常使用，但對於在此等基板上之圖型形成亦爲有用。

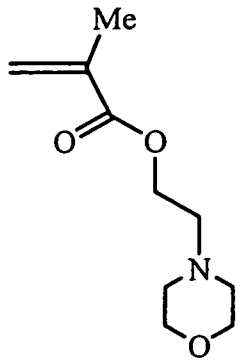
[實施例]

以下係顯示合成例、實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不限定於下列實施例。下列例子中，Me表示甲基。此外，共聚合組成比爲莫耳比，重量平均分子量（Mw）爲依據凝膠滲透層析法（GPC）之經聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

[聚合物合成例1]

在氮氣環境下，將4-氫醌單甲基丙烯酸酯35.5g、苊烯4.7g、4-甲基苯乙烯9.2g、下列結構的單體（Z-1）0.62g、二甲基-2,2'-偶氮雙-（2-丙酸甲酯）（和光純藥工業公司製、商品名稱V601）6.8g添加於200mL的滴入量筒，並加入丁酮64g作爲溶劑而調製出溶液。然後在氮氣環境下，將丁酮53g添加於另外準備的300mL聚合用燒瓶，並在加溫至80℃之狀態下，於4小時間將上述調製出的溶液滴入。滴入結束後，一邊將聚合溫度維持在80℃一邊持續攪拌16小時，然後冷卻至室溫。將所得之聚合液滴入於1,000g的己烷，並過濾所析出之共聚物。以己烷200g將過濾出的共聚物洗淨2次，然後將所得之過濾體溶解於丁酮120g，將通過0.02μm的尼龍過濾器之丁酮溶液滴入於1,000g的己烷，並過濾所析出之共聚物。以己烷200g將過濾出的共聚物洗淨2次，進行乾燥而得白色的共聚物40g（聚合物1：Mw=3,800（Mw/Mn=1.65））。

【化37】



(Z-1)

[聚合物合成例2]

在氮氣環境下，將4-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯36.2g、苊烯4.5g、4-甲基苯乙烯8.7g、上述結構的單體(Z-1)0.59g、二甲基-2,2'-偶氮雙-(2-丙酸甲酯)(和光純藥工業公司製、商品名稱V601)5.4g添加於200mL的滴入量筒，並加入丙二醇單甲醚64g作爲溶劑而調製出溶液。然後在氮氣環境下，將丙二醇單甲醚53g添加於另外準備的300mL聚合用燒瓶，並在加溫至80℃之狀態下，於4小時間將上述調製出的溶液滴入。滴入結束後，一邊將聚合溫度維持在80℃一邊持續攪拌20小時，然後冷卻至室溫。將甲醇18g、草酸二水合物0.85g添加於所得之聚合液，並在50℃下攪拌3小時。將所得之反應液滴入於1,620g的水與30g的甲醇之混合溶劑，並過濾所析出之共聚物。以490g的水與10g的甲醇之混合溶劑將過濾出的共聚物洗淨2次，進行乾燥而得白色的羥基苯乙烯共聚物35.0g(聚合物2：Mw=4,860(Mw/Mn=1.63))。

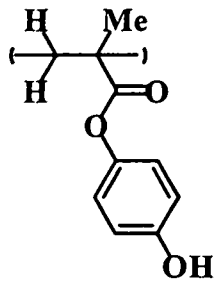
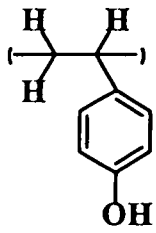
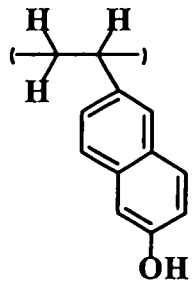
[聚合物合成例3~23]

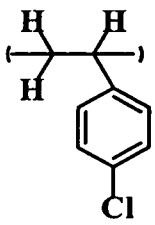
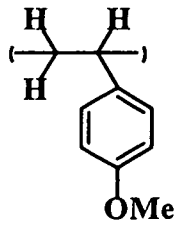
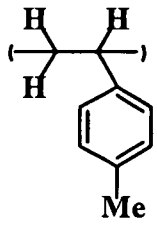
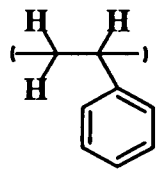
除了改變各單體的種類、調配比之外，其他藉由與聚合物合成例1或2相同之步驟來製造出第1表所示之樹脂。第2表係顯示第1表中之各單位的結構。下列第1表中，導入比爲莫耳比。

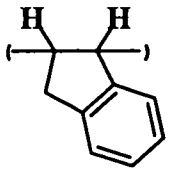
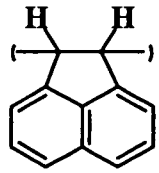
[第1表]

樹脂	單位1	(導入比)	單位2	(導入比)	單位3	(導入比)	單位4	(導入比)
聚合物-1	A-1	(0.69)	B-1	(0.20)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-2	A-2	(0.74)	B-1	(0.15)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-3	A-1	(0.69)	B-1	(0.20)	C-1	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-4	A-1	(0.64)	B-2	(0.25)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-5	A-1	(0.67)	B-3	(0.22)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-6	A-1	(0.68)	B-4	(0.21)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-7	A-2	(0.67)	B-2	(0.22)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-8	A-2	(0.72)	B-3	(0.17)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-9	A-2	(0.73)	B-4	(0.16)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-10	A-3	(0.79)	B-3	(0.10)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.01)
聚合物-11	A-1	(0.70)	B-3	(0.15)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.05)
聚合物-12	A-2	(0.74)	B-3	(0.11)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.05)
聚合物-13	A-1	(0.70)	B-1	(0.10)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-14	A-2	(0.74)	B-1	(0.06)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-15	A-1	(0.64)	B-2	(0.16)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-16	A-1	(0.67)	B-3	(0.13)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-17	A-1	(0.68)	B-4	(0.12)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-18	A-2	(0.67)	B-2	(0.13)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-19	A-2	(0.72)	B-3	(0.08)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-20	A-2	(0.73)	B-4	(0.07)	C-2	(0.10)	Z-1	(0.10)
聚合物-21	A-3	(0.80)	B-3	(0.05)	C-2	(0.05)	Z-1	(0.10)
聚合物-22	A-1	(0.80)	Z-1	(0.20)	-		-	
聚合物-23	A-2	(0.80)	Z-1	(0.20)	-		-	

[第2表]

A-1	A-2	A-3
		

B-1	B-2	B-3	B-4
			

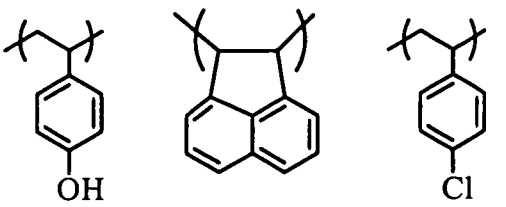
C-1	C-2
	

[實施例、比較例]

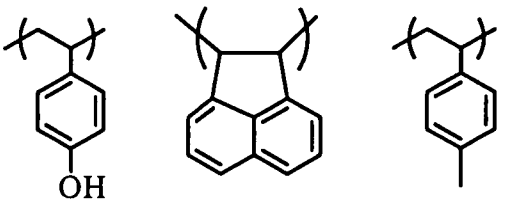
負型抗蝕組成物的調製

係以第3表所示之組成，將上述中所合成出之聚合物（聚合物1~23）、由下列式表示之聚合物K、聚合物M、酸產生劑（PAG-A、PAG-B）、及鹼性化合物（鹼-1）溶解於有機溶劑來調配出抗蝕組成物，並以0.02μm大小的尼龍或UPE過濾器來過濾各組成物，藉此分別調製出負型抗蝕組成物的溶液。

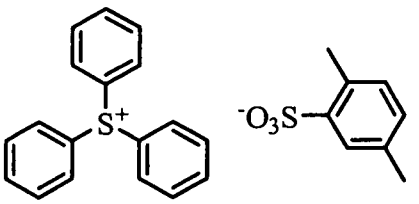
【化３８】



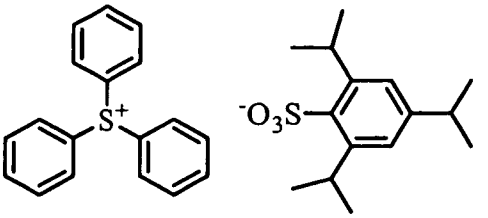
聚合物K



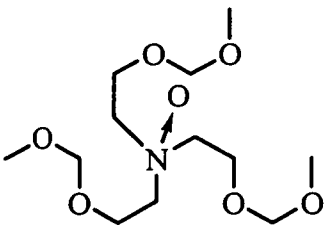
聚合物M



PAG-A



PAG-B



鹼-1

第3表中的有機溶劑，爲PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）、EL（乳酸乙酯）。

此外，各組成物中，係添加四甲氧甲基甘脲（TMGU）作爲添加劑，添加0.075質量份的PF-636（OMNOVA SOLUTIONS公司製）作爲界面活性劑。

[第3表]

	樹脂 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	添加劑 (質量份)	溶劑1 (質量份)	溶劑2 (質量份)
實施例1	聚合物1 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例2	聚合物2 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例3	聚合物3 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例4	聚合物4 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例5	聚合物5 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例6	聚合物6 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例7	聚合物7 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例8	聚合物8 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例9	聚合物9 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例10	聚合物10 (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	－	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例11	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物11 (15)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例12	聚合物M (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物11 (15)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例13	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物12 (15)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例14	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物13 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例15	聚合物M (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物13 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例16	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物14 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例17	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物15 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例18	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物16 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例19	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物17 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例20	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物18 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例21	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物19 (7)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例22	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物20 (3)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例23	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物21 (3)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例24	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物22 (1.1)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
實施例25	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	聚合物23 (1.1)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
比較例1	聚合物K (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	鹼-1 (1.25)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)
比較例2	聚合物M (80)	PAG－A(8) PAG－B(2)	鹼-1 (1.25)	TMGU (8.154)	PGMEA (1,109)	EL (2,587)

電子束描繪評估

使用ACT-M（Tokyo Electron股份有限公司製），將

上述調製出之負型抗蝕組成物（實施例1~25、比較例1、2）旋轉塗佈於152mm見方之最表面爲氧化氮化鉻膜的光罩基板上，於加熱板上，在110℃下進行600秒間的預烘烤而製作出80nm的抗蝕膜。所得之抗蝕膜的膜厚測定，係使用光學式測定器Nano Spec（Nanometrics公司製）來進行。該測定是在扣除從光罩基板外周至向內側10mm爲止的外緣部分之光罩基板面內的81處進行，並計算出膜厚平均值與膜厚範圍。

此外，係使用電子線曝光裝置（NuFlare Technology公司製、EBM-5000plus、加速電壓50kV）來進行曝光，在120℃下進行600秒間的烘烤（PEB：post exposure bake），並以2.38質量%的氫氧化四甲基銨水溶液進行顯影，可得負型的圖型。然後以下列方式來評估所得之抗蝕圖型。

藉由上空SEM（掃描型電子顯微鏡）來觀察附有所製作的圖型之晶圓，將以1：1解析出200nm之1：1的線及間距之曝光量設爲最適曝光量（μ C/cm^2），將以1：1解析出200nm的線及間距之曝光量中的最小尺寸設爲解析度，並以SEM來測定100nmLS的邊緣粗糙度。關於圖型形狀，係以目視來判定是否爲矩形。第4表係顯示EB描繪中之本發明之抗蝕組成物與比較例用之抗蝕組成物的評估結果。

[第4表]

	最適曝光量 ($\mu C/cm^2$)	臨界解析性 (nm)	LER (nm)	圖型形狀
實施例1	33	35	3.4	矩形
實施例2	32	40	3.5	矩形
實施例3	33	40	3.3	矩形
實施例4	34	40	3.4	矩形
實施例5	32	35	3.4	矩形
實施例6	33	40	3.0	矩形
實施例7	34	35	3.6	矩形
實施例8	33	40	3.2	矩形
實施例9	31	40	3.1	矩形
實施例10	31	35	3.3	矩形
實施例11	32	40	3.5	矩形
實施例12	28	40	3.6	矩形
實施例13	30	35	3.4	矩形
實施例14	31	35	3.8	矩形
實施例15	27	40	3.9	矩形
實施例16	33	40	3.6	矩形
實施例17	32	35	3.7	矩形
實施例18	33	40	3.4	矩形
實施例19	31	35	3.6	矩形
實施例20	34	35	3.5	矩形
實施例21	34	35	3.5	矩形
實施例22	31	40	3.8	矩形
實施例23	32	40	3.7	矩形
實施例24	33	40	3.6	矩形
實施例25	30	40	3.6	矩形
比較例1	34	60	5.7	底切
比較例2	30	60	5.8	底切

如上述第4表所示，本發明之抗蝕組成物，與比較例1、2之抗蝕組成物相比，其解析性、線邊緣粗糙度佳。因此，根據本發明，可提供一種特別適合作為超大型積體電路製造用之依據電子線微影技術所形成之細微圖型的形成材料、光罩圖型的形成材料之化學增幅負型抗蝕組成物。

空白頁

第 100104905 號 公告本 民國 104 年 2 月 4 日修正

104年2月4日修正替換頁(本) P1~5

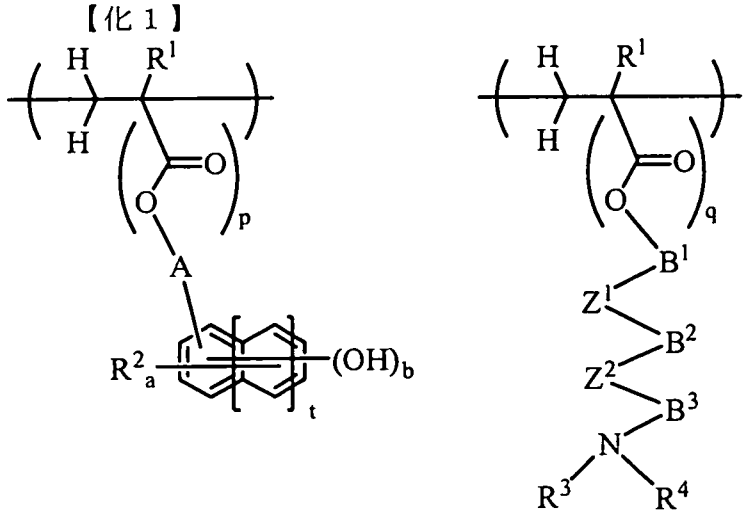
七、申請專利範圍：

1.一種電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其爲含有：（A）鹼可溶性的高分子化合物、（B）酸產生劑、及（C）作爲鹼性成分之含氮化合物，且上述（A）成分的高分子化合物在交聯劑的存在下或不存在下，藉由上述酸產生劑所產生之酸觸媒而成爲鹼不溶性之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕材料，其特徵爲

含有：具有由下列一般式（1）及（2）表示之重複單位且重量平均分子量爲1,000~50,000之鹼性聚合物（PB），作爲上述（A）成分及（C）成分之高分子化合物；

構成抗蝕膜之高分子化合物全體中的合計重複單位中，上述重複單位（1）之含有率係至少爲64莫耳%，上述重複單位（2）之含有率爲0.005~10莫耳%；

【化1】



(1)

(2)

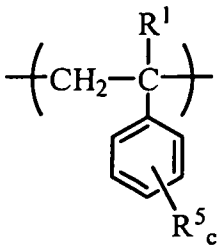
（式中，A表示單鍵、或於鏈的中間可含醚性氧原子之碳數1~10的伸烷基；R^1分別獨立地表示氫原子或甲基，R^2分

5

別獨立地表示碳數1~6的烷基；B^1、B^2及B^3分別獨立地是由選自單鍵、或可含醚性氧原子之碳數1~10的直鏈狀或分枝狀伸烷基、可中介醚性氧原子之碳數5~10的2價脂環型基、及可中介醚性氧原子之碳數6~14的2價芳香族基之1種或2種以上的組合所成之鍵結鏈；Z^1及Z^2表示單鍵、-CO-O-或-O-CO-；惟當B^1、B^2及B^3中含有醚性氧原子時，不會成爲-O-O-結構，當Z^2爲-CO-O-或-O-CO-時，B^3不會成爲單鍵；R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、或碳數1~10之可含異質原子之1價烴基；惟R^3及R^4不會同時爲氫原子；R^3及R^4可互相鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環，此時表示碳數2~12之可含異質原子之2價烴基；此外，B^3與R^3或B^3與R^4可鍵結且此等可與鍵結的氮原子一同形成環，此時含有該氮原子之環爲5~7員環，但該氮原子的孤立電子對不會成爲將芳香族性賦予至含有該氮原子之環之結構的環，此外，含有該氮原子之環不會成爲芳香環；a爲0~4的整數，b爲1~5的正整數；p、q分別獨立地表示0或1，t表示0~2的整數；惟當q爲0時，與B^1的主鏈碳鍵結之原子爲醚性氧原子或構成芳香環的一部分之碳原子，此外，當q爲0且Z^1及Z^2爲單鍵時，B^1、B^2及B^3的一部分中必定含有來自伸烷基之連續2個以上的碳原子或芳香族基）。

2.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中上述鹼性聚合物（PB）更含有由下列一般式（3）表示之單位；

【化 2】

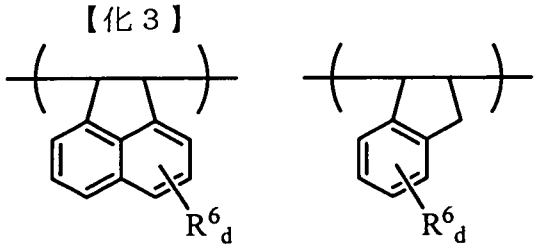


(3)

（式中，R^1如上所述；R^5表示鹵素原子、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基或烷氧基、碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基、脂環型基、芳香族基、或碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基；c爲0~5的整數）。

3.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中上述鹼性聚合物（PB）更含有由下列一般式（4）及/或（5）表示之單位；

【化 3】



(4)　　(5)

（式中，d爲0~4的整數，R^6分別獨立地表示羥基、鹵素原子、碳數2~7之可經鹵素取代之醯氧基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷基、碳數1~6之可經鹵素取代之烷氧基、或碳數2~7之可經鹵素取代之烷氧羰基）。

4.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中更含有不含以上述式（2）表示之重複單位的聚合物作爲上述（A）成分的一部分。

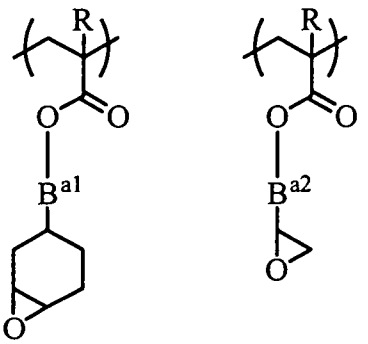
5.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅

負型抗蝕組成物，其中更含有分子量1,000以下的鹼性化合物作爲上述（C）成分的一部分，且該分子量1,000以下的鹼性化合物的含量，爲（B）成分之酸產生劑的二十分之一莫耳以下。

6.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其係含有藉由酸觸媒與（A）成分反應而使（A）成分成爲鹼不溶性之交聯劑。

7.如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物，其中（A）成分的高分子化合物含有由下列一般式M-1或M-2表示之重複單位，且抗蝕組成物不含交聯劑；

【化4】



M-1　　M-2

（式中，R表示氫原子或甲基，B^{a1}表示單鍵或於鏈的中間可含醚鍵之碳數1~10的伸烷基，B^{a2}表示於鏈的中間可含醚鍵之碳數2~10的伸烷基，惟當B^{a1}、B^{a2}的任一項中含有醚鍵時，醚鍵相對於酯氧係進入於較β位更遠之位置）。

8.一種圖型之形成方法，其特徵爲

包含：使用如申請專利範圍第1項之電子線用或EUV用化學增幅負型抗蝕組成物將抗蝕膜形成於被加工基板上之步驟；及將電子線或EUV光進行圖型照射之步驟；以及

使用鹼性顯影液進行顯影而得抗蝕圖型之步驟。

9.如申請專利範圍第8項之圖型之形成方法，其中上述被加工基板的最表面是由含有鉻之材料所構成。

10.如申請專利範圍第8項之圖型之形成方法，其中上述被加工基板爲光罩基板。