



(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 201029970 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098142368

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07C69/653 (2006.01)

C08F20/28 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/15 日本 2008-319027

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：小森谷治彥 KOMORIYA, HARUHIKO (JP)；角田真一 SUMIDA, SHINICHI (JP)；
伊野宮憲人 INOMIYA, KENJIN (JP)；森高 MORI, TAKASHI (JP)；北元崇勝
KITAMOTO, TAKAMASA (JP)；菅藤有將 KANTO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

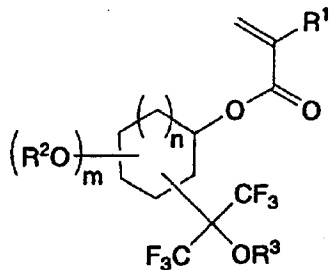
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

含氟聚合性單體、含氟聚合物、抗蝕劑材料及圖案形成方法

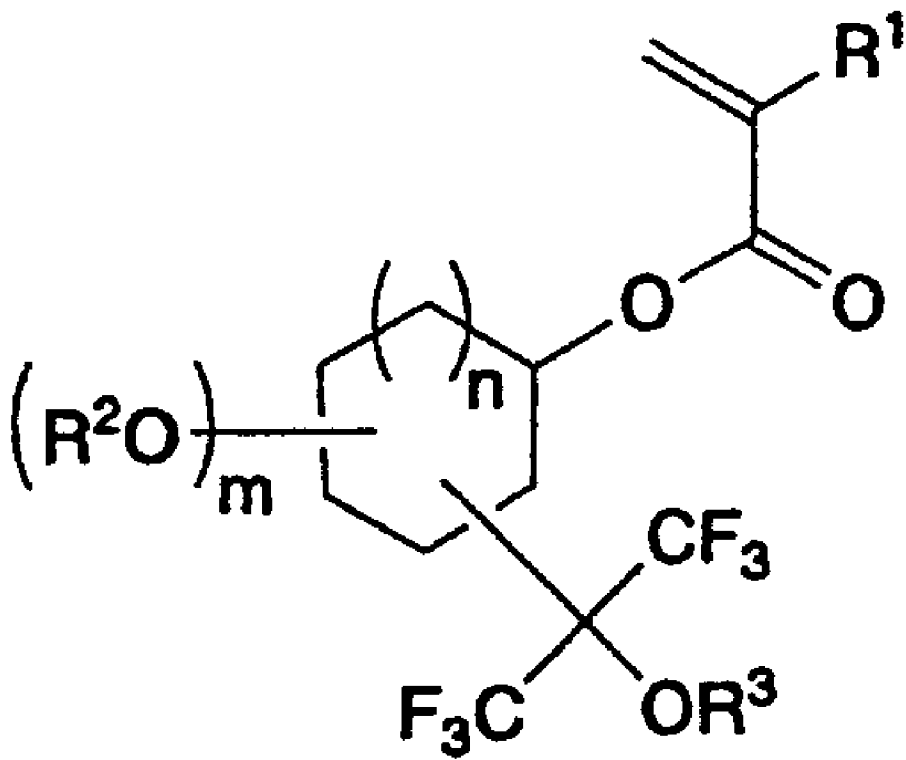
(57)摘要

本發明揭示一種以下述通式(1)所表示之含氟聚合性單體；[化 35]



(1)

式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。 n 為 0 或 1， m 為 $1 \sim (3+n)$ 之整數。 R^2 或 R^3 分別獨立表示氫原子或保護基。使用有利用該單體進行聚合或共聚而成之含氟聚合物的抗蝕劑適合於浸液曝光或浸液之雙圖案化製程中所進行之微細加工。



(1)



(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 201029970 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098142368

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07C69/653 (2006.01)

C08F20/28 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/15 日本 2008-319027

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：小森谷治彥 KOMORIYA, HARUHIKO (JP)；角田真一 SUMIDA, SHINICHI (JP)；
伊野宮憲人 INOMIYA, KENJIN (JP)；森高 MORI, TAKASHI (JP)；北元崇勝
KITAMOTO, TAKAMASA (JP)；菅藤有將 KANTO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

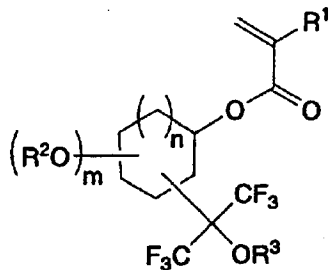
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

含氟聚合性單體、含氟聚合物、抗蝕劑材料及圖案形成方法

(57)摘要

本發明揭示一種以下述通式(1)所表示之含氟聚合性單體；[化 35]



(1)

式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。 n 為 0 或 1， m 為 $1 \sim (3+n)$ 之整數。 R^2 或 R^3 分別獨立表示氫原子或保護基。使用有利用該單體進行聚合或共聚而成之含氟聚合物的抗蝕劑適合於浸液曝光或浸液之雙圖案化製程中所進行之微細加工。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新型之含氟聚合性單體即含氟(甲基)丙烯酸酯化合物、使用其進行聚合或共聚合而成之含氟聚合物、抗蝕劑材料及圖案形成方法。

【先前技術】

最近提出要不斷發展微處理器(microprocessor)製造技術，在高度集成化之IC(integrated circuit, 積體電路)上形成超過6個億之電晶體。該迅速發展係藉由將電子電路圖案之最小線寬微細化來實現，由此正式導入使用有ArF準分子雷射(193 nm)之微影技術。迄今為止都採用紫外線或雷射光(氟化氫、氟化氬等準分子雷射)，為了今後將波長更短之EUV(Extreme Ultra-Violet, 超紫外線)實用化而不斷進行研究。

ArF準分子雷射微影技術中進行0.13 μm 以下之設計規則之加工，但用於KrF準分子雷射光之酚醛清漆或聚乙炔酚系樹脂對193 nm具有較強吸收，因此無法作為ArF抗蝕劑用樹脂使用。因此，為了提高透明性而將芳香族系變更為脂肪族系，為了確保蝕刻耐性而開發一種導入了環狀化合物之丙烯酸系樹脂或環烯烴系樹脂(專利文獻1~4)。

丙烯酸系樹脂具有下述特徵：容易製造，又，可製造具有各種側鏈之單體，因此分子設計之自由度非常大。然而，主要使用羧基作為鹼溶性基，與先前於KrF抗蝕劑中使用之酚性羥基相比酸性度更高，故而難以完全控制在鹼

性顯影液中之溶解速度、及完全抑制由膨潤所造成之圖案雜亂。鑒於上述背景，提出一種含有氟醇系鹼溶性基之單體(專利文獻5~7)。報告有：使用了含有氟醇系單體作為共聚成分之高分子化合物的抗蝕劑材料為高解像性，膨潤抑制效果優異，於以微細加工為目的之利用短波長光源之微影技術中非常有用。

另一方面，步進機(縮小投影型曝光裝置)可提高縮小投影透鏡之性能，且亦可藉由改良光學系設計而大幅提高解析度。於步進機中所使用之透鏡性能係以NA(numerical aperture, 數值孔徑)所表示，於空氣中為0.9左右之值係其物理界限，且目前已實現。因此，嘗試藉由用折射率高於空氣之介質填充於透鏡與晶圓之間之空間而將NA提高到1.0以上，尤其是利用使用純水之浸液方式之曝光技術開始受到關注。

於ArF浸液微影技術中，由於抗蝕劑膜與水接觸而被指出存在各種問題點。特別是如下問題：由於曝光而於膜中所產生之酸、或作為淬滅劑進行添加之胺化合物溶解於水中而導致圖案形狀變化，由膨潤所引起之圖案崩塌等。因此已報導有為了分離抗蝕劑膜與水，有效的是於抗蝕劑上設置外塗層。

外塗層亦於提高步進機之處理量(處理能力)中擔任重要角色。即，為了以更短時間處理浸液曝光步驟，需要使抗蝕劑上不會殘留水分，而且亦需要提高與缺陷數量相關之表面斥水性。然而，於顯影時使外塗層與抗蝕劑之曝光部

一併溶解時，斥水性較高之外塗層未必於顯影液中之溶解性較高。反而於大多數情形時，斥水性與顯影液溶解性相反。目前，如何提高顯影液可溶型之外塗層之斥水性成為重大課題，為此實施了各種嘗試(專利文獻8)。

又，亦積極進行使用 ArF 浸液微影技術來形成更微細圖案之嘗試。其中之一為利用雙圖案化之方法，並提出若干種方式。

作為使第一抗蝕劑圖案之性狀變化而不會溶解於第二抗蝕劑溶液中之利用冷凍方法之雙圖案化製程之公知例，例如可列舉專利文獻9。於該例中，形成第一抗蝕劑圖案後照射真空紫外線，加以冷凍。但是，於該方法中可看到第一抗蝕劑圖案之尺寸在照射真空紫外線前後產生變化，作為其對策，可考慮由於真空紫外線照射所引起之尺寸變動而對第一抗蝕劑圖案之尺寸進行校正。然而，於實際製造半導體時存在各種尺寸或形狀，因此分別設計經校正之光罩之方法並不現實。

作為冷凍製程所要求之基本特性，首先較重要的是第一抗蝕劑圖案不會溶解於第二抗蝕劑溶液中，又，需要第一抗蝕劑圖案之尺寸不會變化。於專利文獻10中揭示有一種化學冷凍製程用表面處理劑，及使用該表面處理劑之圖案形成方法。然而，該方法需要在形成第一抗蝕劑圖案後使處理劑滲透，其次使在所滲透之處理劑、與存在於抗蝕劑圖案中之樹脂間產生化學反應，藉由沖洗去除殘存於基板上之多餘處理劑，去除滲透到抗蝕劑圖案中之沖洗液之操

作，由此導致步驟數增加而使操作變得非常繁雜，因此就生產性之觀點而言並不能令人滿意。

先行技術文獻

專利文獻1：日本專利特開平9-73173號公報

專利文獻2：日本專利特開平10-282671號公報

專利文獻3：日本專利特開平9-230595號公報

專利文獻4：日本專利特開平9-325498號公報

專利文獻5：日本專利特開2002-072484號公報

專利文獻6：日本專利特開2004-083900號公報

專利文獻7：日本專利特開2007-204385號公報

專利文獻8：日本專利特開2005-316352號公報

專利文獻9：日本專利特開2005-197349號公報

專利文獻10：日本專利特開2008-203536號公報

非專利文獻

非專利文獻1：2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography)

【發明內容】

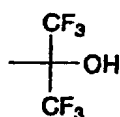
鑒於上述背景，本發明提供一種可形成微細圖案之抗蝕劑樹脂用單體，其係特別適合於浸液曝光、或浸液之雙圖案化製程中所進行之微細加工之抗蝕劑樹脂用單體。又，本發明提供一種包含使用有該單體之樹脂的抗蝕劑材料以及使用該抗蝕劑材料之圖案形成方法。

本發明者等人為了解決上述課題而潛心反覆研究後發

現：將具有聚合性基、脂環式結構、環上具有1個六氟異丙基羥基與特定數量之羥基(六氟異丙基羥基或鍵結於環上之羥基之一部分或全部亦可經保護基保護)之單體作為抗蝕劑用樹脂共聚成分使用之情形時，於曝光前顯示出適度之斥水性，於曝光後於顯影液中迅速溶解，因此可形成良好之抗蝕劑圖案。

再者，六氟異丙基羥基由下述結構表示，具有較高之氟含量，且包含作為極性基之羥基。於抗蝕劑中作為酸性基發揮作用，對於鹼性顯影液顯示出溶解性。

[化1]



六氟異丙基羥基

即，本發明係一種新型之含氟聚合性單體即含氟(甲基)丙烯酸酯化合物，使用該含氟(甲基)丙烯酸酯化合物進行聚合或共聚而成之含氟聚合物，使用該含氟聚合物之抗蝕劑材料及圖案形成方法，其中上述含氟(甲基)丙烯酸酯化合物具有聚合性基、六員環或五員環之脂環式結構，且於六員環時包含具有鍵結於環上之1個六氟異丙基羥基及1個~4個羥基(六氟異丙基羥基或鍵結於環之羥基之一部分或全部亦可經保護基保護)之重複結構，於五員環時包含具有鍵結於環上之1個六氟異丙基羥基及1個~3個羥基(六氟異丙基羥基或鍵結於環之羥基之一部分或全部亦可經保護基保護)之重複單元。於本說明書中，「抗蝕劑材料」係

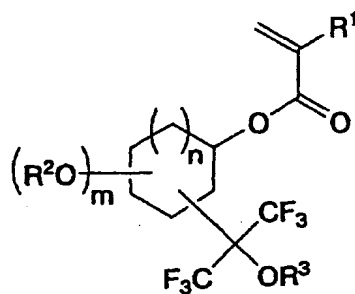
指藉由曝光而使於顯影液中之溶解性變化之於所謂基底樹脂中添加溶劑以外之其他成分而成之組合物，有時亦稱為「抗蝕劑組合物」或僅為「抗蝕劑」，又，於包含溶劑時，有時亦稱為抗蝕劑溶液。

又，本發明之抗蝕劑材料可作為雙圖案化法(後述)中之第二層材料而使用，提供一種相關之圖案形成方法。

本發明包含以下之[發明1]~[發明15]。

[發明1]一種含氟聚合性單體，其係以下述通式(1)所表示，

[化2]



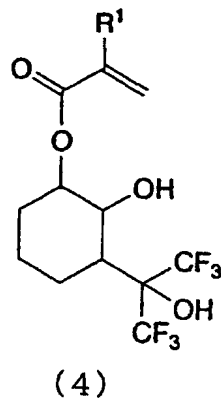
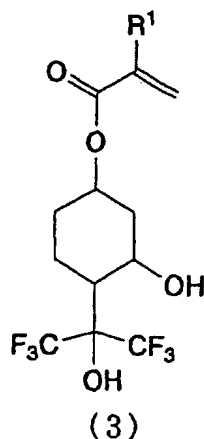
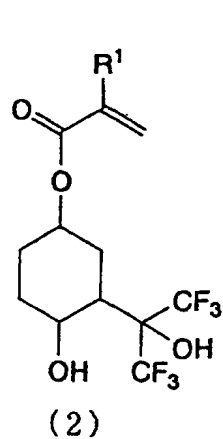
(1)

[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基； n 為0或1， m 為 $1\sim(3+n)$ 之整數； R^2 及 R^3 分別獨立表示氫原子或保護基]。

[發明2]如發明1之含氟聚合性單體，其中 R^2 及 R^3 均為氫原子。

[發明3]如發明2之含氟聚合性單體，其中含氟聚合性單體係選自以下通式(2)~通式(4)所表示之含氟聚合物之群，

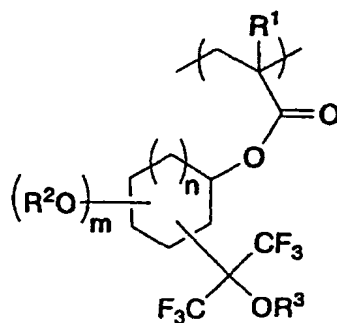
[化3]



[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基]。

[發明4]一種含氟聚合物，其特徵在於：包含下述通式(5)所表示之重複單元，

[化4]

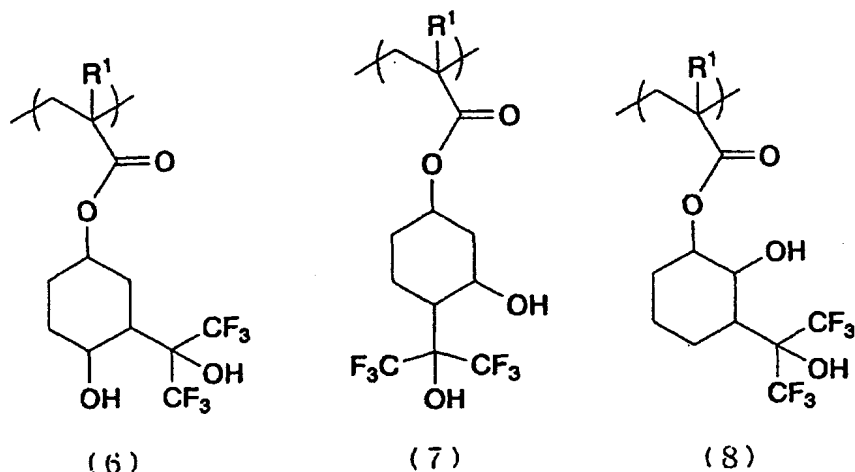


[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基； n 為0或1， m 為1~(3+n)之整數； R^2 或 R^3 分別獨立地表示氫原子或保護基]。

[發明5]如發明4之含氟聚合物，其中 R^2 及 R^3 均為氫原子。

[發明6]如發明5之含氟聚合物，其中含氟聚合物具有以下通式(6)~通式(8)所表示之重複單元之任一者，

[化5]



[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基]。

[發明7]如發明4至6中任一項之含氟聚合物，其進而包含具有酸不穩定基或密著性基之重複單元。

[發明8]一種抗蝕劑材料，其特徵在於：含有如發明4至7中任一項之含氟聚合物。

[發明9]如發明8之抗蝕劑材料，其進而包含酸產生劑、鹼性化合物、有機溶劑中之至少一種。

[發明10]如發明9之抗蝕劑材料，其中有機溶劑為碳數為5~20之醇系溶劑。

[發明11]一種圖案形成方法，其特徵在於包含下述步驟：將如發明8至10中任一項之抗蝕劑材料塗佈於基板上之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能線進行曝光之步驟；及視需要加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

[發明12]如發明11之圖案形成方法，其係使用波長為193 nm之ArF準分子雷射，於晶圓與投影透鏡之間插入水之浸液微影法。

[發明13]如發明12之圖案形成方法，其係包含如下步驟

之圖案形成方法：在預先形成有抗蝕劑圖案之基板上塗佈抗蝕劑材料之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟；並且使用如發明8至10中任一項之抗蝕劑材料作為該抗蝕劑材料。

[發明14]如發明13之圖案形成方法，其中抗蝕劑材料之溶劑為碳數為5~20之醇系溶劑。

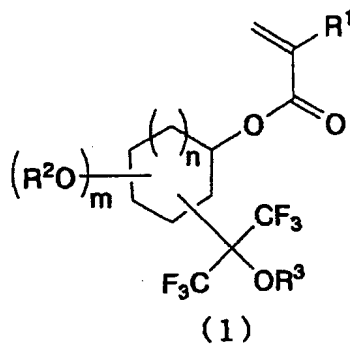
[發明15]一種半導體裝置，其係藉由如發明11至發明14中任一項之圖案形成方法而製造。

【實施方式】

使用有以本發明之含氟聚合性單體進行聚合或共聚合而製成之含氟聚合物的抗蝕劑材料，於曝光前具有對於水之適度斥水性，於曝光後顯示出於顯影液中迅速之溶解性，因此不僅對於乾式曝光，而且於浸液曝光中亦可形成焦點深度或光罩錯誤因子、線邊緣粗糙度之方面優異之解像性之圖案。又，本發明之抗蝕劑材料可利用無法溶解一般抗蝕劑材料之碳數為5~20之醇系溶劑等進行溶液化。藉此可作為雙圖案化製程用之上層抗蝕劑而使用。進而，本發明之含氟聚合性單體之聚合反應性良好，可較廉價地製造用於抗蝕劑材料之含氟聚合物。

本發明之含氟聚合性單體係以下述通式(1)表示。

[化6]



[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。 n 為0或1， m 為1~(3+n)之整數。 R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子或保護基]。於通式(1)中， $n=0$ 時表示5員環， $n=1$ 時表示6員環。於本發明中可為5員環亦可為6員環，但6員環容易獲得、成本低廉及容易合成而較好。

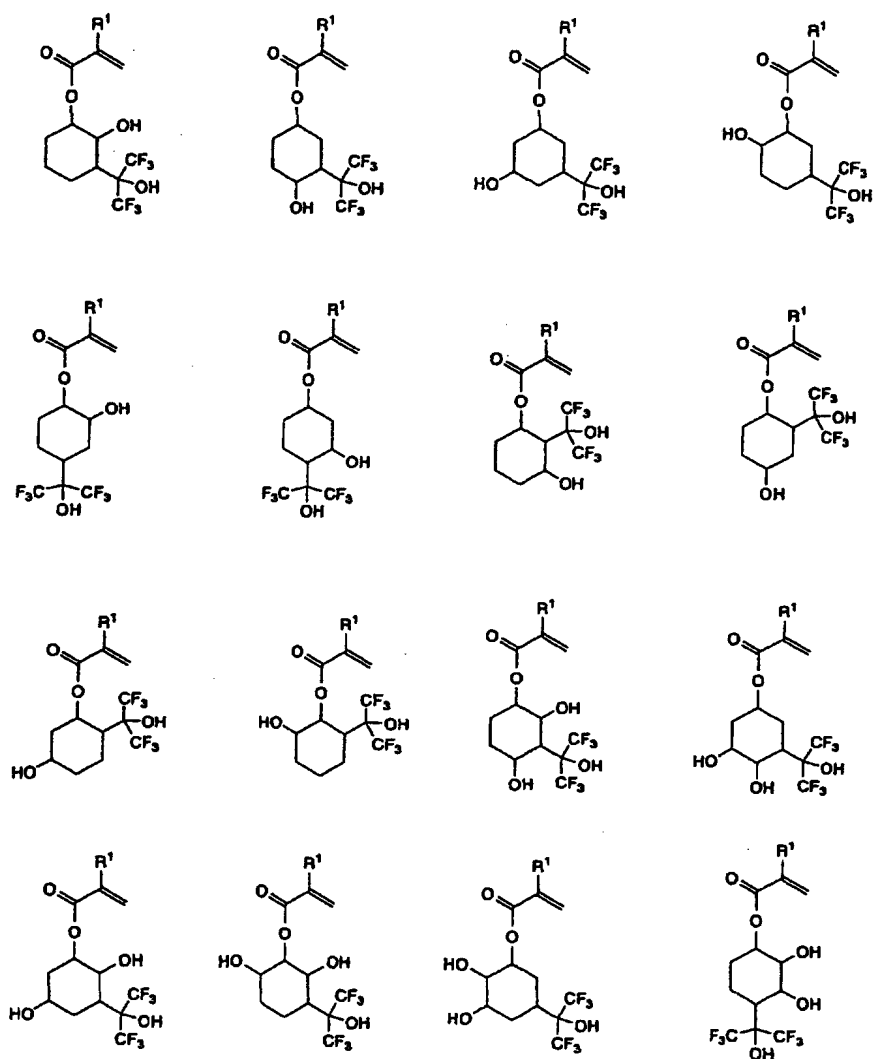
又， $(R^2O)-$ 之取代基數 m 由1~(3+n)表示，5員環時可採用1~3，6員環時可採用1~4。

於通式(1)所表示之化合物中，亦可包含於構成脂環結構之各個碳原子上同時鍵結2個除氫原子以外之取代基的結構，於該碳原子上鍵結取代基之情形時，分別鍵結有1個該取代基與1個氫原子之結構容易獲得而較佳。因此，通式(1)所表示之化合物中，可適宜使用在構成脂環結構之所有碳原子上鍵結有至少1個氫原子之結構的含氟單體。

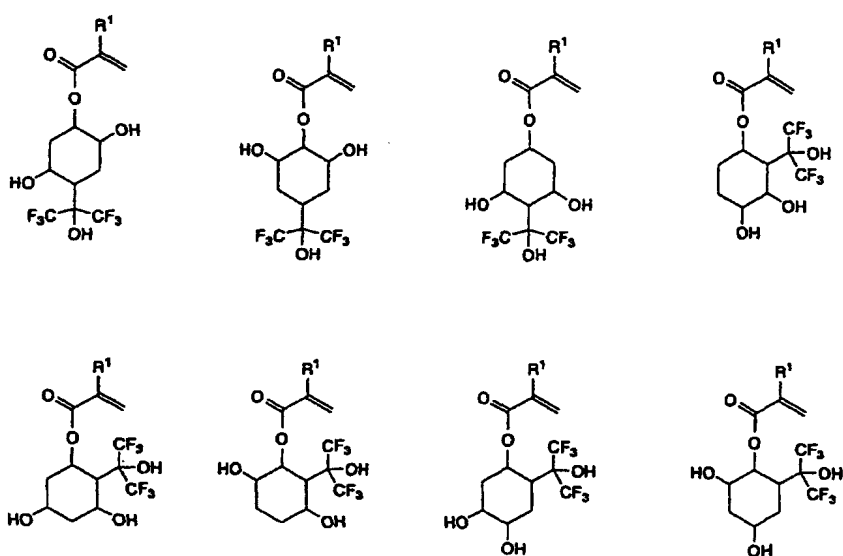
R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子或保護基。如後述所示，保護基可用於需要調整於水或顯影液中之親和性或斥水性、或於溶劑中之溶解性等情形時，通常可適宜使用 R^2 及 R^3 均為氫原子者。

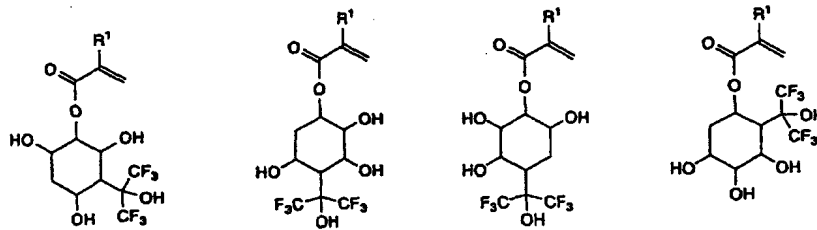
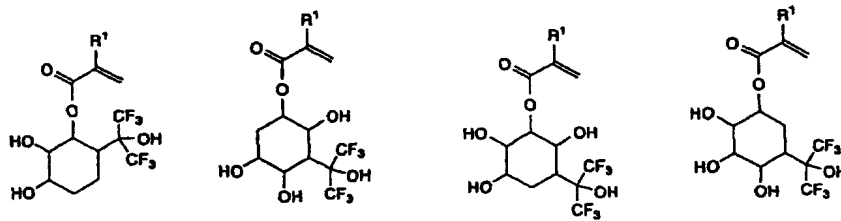
其次具體例示通式(1)所表示之含氟聚合性單體，且其 R^2 及 R^3 為氫原子者。

[化 7]

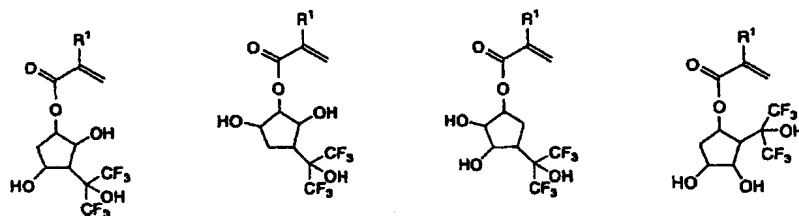
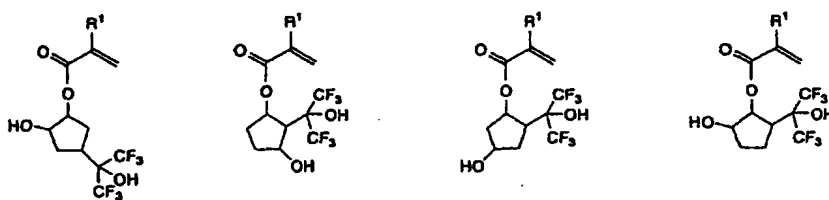
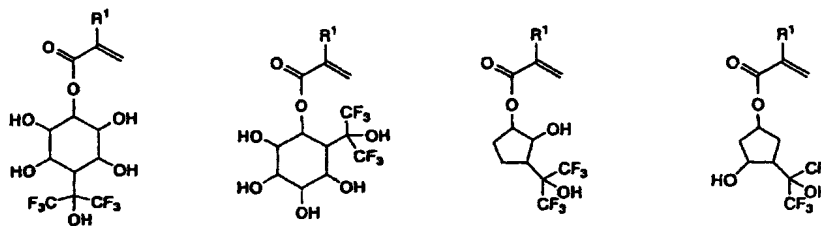
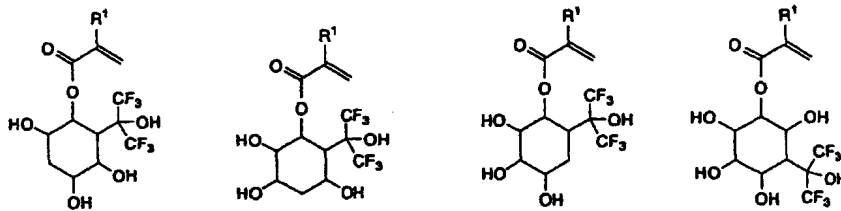


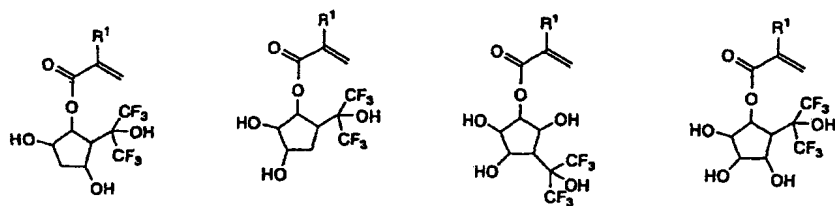
[化 8]





[化 9]





[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基]。

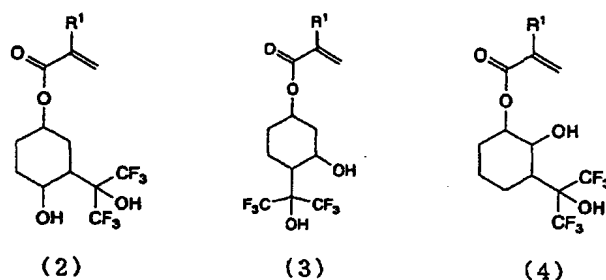
如上述所示，直接鍵結於環上之羥基數，於5員環之情形時可為1~3，於6員環之情形時可為1~4之範圍。該羥基可有效地促進於顯影液中之溶解性，但隨著數量之增加，顯影時引起膨潤之可能性增大。雖然該羥基數亦取決於溶解性與膨潤性能之平衡，但該羥基數為1~2之情形較3以上之情形更好。

又，在與酯基所鍵結之碳鄰接之環碳上鍵結了六氟異丙基羥基時會導致聚合性降低，因此較好的是鍵結於其以外之環碳上之結構。

又，就原料之獲得、成本及合成容易性之關係而言，較理想的是六氟異丙基羥基與羥基鄰接。

鑒於上述，上述所例示之化合物中，可適宜使用下述通式(2)、通式(3)、通式(4)

[化10]



[式中， R^1 係表示與通式(1)相同之含義]所表示之含氟聚合

性單體之任一者。

需要調整於水或顯影液中之親和性或斥水性、或於溶劑中之溶解性時，可使用保護基，上述例示之通式(1)所表示之含氟聚合性單體且 R^2 及 R^3 為氫原子之化合物中，六氟異丙基羥基或鍵結於環之羥基的一部分或全部亦可經保護基保護(相當於通式(1)之 R^2 或 R^3 為保護基之情形)。又，使用酸不穩定性之保護基作為保護基時，亦可在曝光時利用光酸產生劑之作用來脫附，以提高於顯影液中之溶解性。

作為保護基，可列舉：烴基、烷氧基羰基、縮醛基、醯基等。作為烴基，係碳數為1~25之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴基或芳香族烴基，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丙基、異丙基、第二丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、第二戊基、新戊基、己基、環己基、乙基己基、降冰片基、金剛烷基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、乙炔基、苯基、苄基、4-甲氧基苄基等，亦可為上述官能基之一部分或全部經氟原子取代者。又，作為烷氧基羰基，可例示：第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等。作為縮醛基，可列舉：甲氧基甲基、甲氧基乙氧基甲基、乙氧基乙基、丁氧基乙基、環己氧基乙基、苄氧基乙基、苯乙氧基乙基、乙氧基丙基、苄氧基丙基、苯乙氧基丙基、乙氧基丁基、乙氧基異丁基之鏈狀之醚基或四氫呋喃基、四氫吡喃基等環狀醚基。作為醯基，可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊

醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、軟脂醯基、硬脂醯基、乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、庚二醯基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、順丁烯二醯基、反丁烯二醯基、甲反丁烯二醯基、樟腦二醯基、苯甲醯基、鄰苯二甲醯基、間苯二甲醯基、對苯二甲醯基、萘甲醯基、甲苯醯基、2-苯丙醯基、2-苯基丙烯醯基、桂皮醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、異菸鹼醯基等。進而，亦可使用上述取代基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代者。

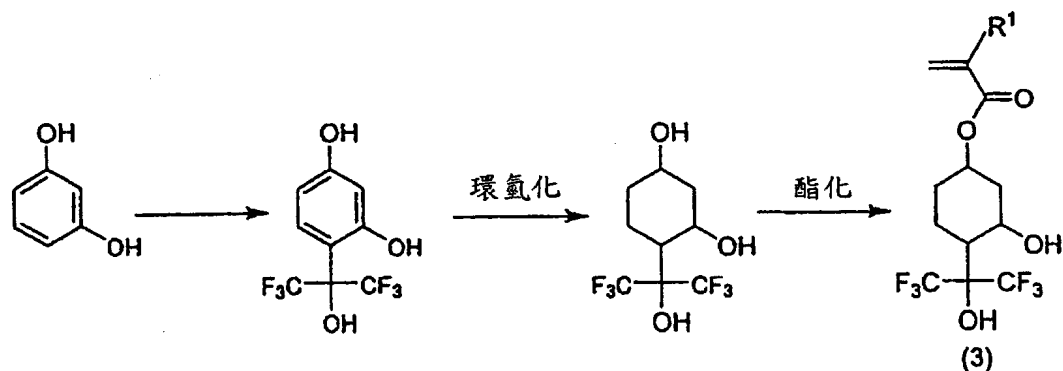
成為通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體之中間物的導入有六氟異丙基羥基之芳香族化合物，例如可藉由下述非專利文獻2中記載之方法，使相應之經羥基取代之芳香族化合物與六氟丙酮反應而獲得。

「非專利文獻2」Basil S. Farah, Everett E. Gilbert, Morton Litt, Julian A. Otto, John P. Sibilica J. Org. Chem., 1965, 30(4), pp 1003-1005

繼而，藉由對於該中間物之環氫化反應而衍生為對應之脂環式化合物(醇體)，進而利用(甲基)丙烯酸或其反應性衍生物將該脂環式化合物酯化，藉此可進行合成。

作為一例，以下例示通式(3)時之聚合性單體之製造流程。可藉由將間苯二酚作為原料而導入六氟異丙基羥基後，利用環氫化衍生為對應之醇體，其後將其酯化而進行製造。

[化 11]



環氫化之方法並無特別限制，採用既知方法即可，較好的是採用與有機溶劑一併使用 Ru/C 觸媒而進行氫化之方法。

又，作為由對應之醇來獲得甲基丙烯酸酯等聚合性單體之方法並無特別限制，採用既知之酯化方法即可。具體而言，作為丙烯酸衍生物，可例示：丙烯酸、甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸、丙烯醯氯、甲基丙烯酸醯氯、三氟甲基丙烯酸醯氯、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、三氟甲基丙烯酸酐等。

於酯化中可使用觸媒、亦可不使用觸媒，可以獲得適當之反應溫度與反應速度為目的而使用觸媒。代表例為：使用丙烯酸、甲基丙烯酸、三氟甲基丙烯酸等羧酸作為原料之情形時，可於酸觸媒之存在下進行反應。又，使用丙烯醯氯、甲基丙烯酸醯氯、三氟甲基丙烯酸醯氯等醯氯，或者丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、三氟甲基丙烯酸酐等酸酐之情形時，可於酸觸媒或鹼觸媒之存在下進行反應。其中，使用酸酐時可獲得適度之反應速度，因此可適宜採用。

上述丙烯酸衍生物之使用量，相對於成為原料之含氟醇

1莫耳而使用1倍莫耳以上即可，就以反應速度為目的之含氟聚合性單體之產率之觀點而言，較好的是1.0倍莫耳至5倍莫耳之量。進而，更好的是1.05倍莫耳至2倍莫耳。

作為可使用之酸觸媒，有質子酸與路易斯酸，若例示則可列舉：氟化氫、硫酸、磷酸、氯化氫、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸等質子酸，與氯化鋁、溴化鋁、氯化鎵、溴化鎵、氯化鐵(FeCl_3)、氯化鋅、氯化銻、四氯化鈦、四氯化錫、三氯化硼、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等路易斯酸。其中，使用質子酸時可產率良好地獲得目標物，因此可較好地採用。更好的是採用可迅速地進行反應，且亦容易獲得之甲磺酸。

作為酸觸媒之量，可使用相對於原料之含氟醇1莫耳為0.01~10倍莫耳之量。於少於0.01倍莫耳之情形時，反應速度過慢、且目標含氟聚合性單體之產率非常小，因此並不現實；又，即使添加10倍莫耳以上之酸，亦無法起到提高產率之效果，且副產物亦增加。更好的是相對於基質而使用0.1~1.5倍莫耳之酸，從而可達成適當之反應速度與良好之產率。

使用酸酐或醯氯作為原料之情形時，為了捕捉反應中所產生之酸(羧酸或氯化氫)較有效的是使用鹼。作為鹼，除了可使用氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀、碳酸氫鉀、氫化鈉、甲醇鈉、乙醇鈉、第三丁醇鈉、第三丁醇鉀等無機鹼以外，亦可使用吡啶、二甲基吡啶、

三乙基胺、二乙基胺、哌啶、吡咯啶、1,8-二氮雙環[5,4,0]-7-十一烯等有機鹼。較好的是使用有機鹼，特別好的是使用二甲基吡啶。

作為所使用之鹼之量，相對於含氟醇1莫耳，可使用1~10倍莫耳，較好的是使用1~3倍莫耳。

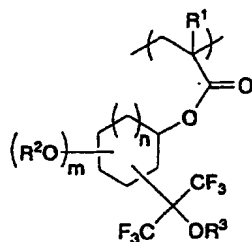
作為於酯化反應中使用之溶劑，若為可於反應中穩定地溶解成為原料之含氟醇者則並無特別限制。例如可例示：己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類，二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類，二氯甲烷、氯仿等鹵化烴類，乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷酸三醯胺等非質子性極性溶劑等，該等可單獨或混合兩種以上進行使用。

酯化之反應溫度並無特別限制，通常可在室溫至200℃之範圍內進行反應。由於上述丙烯酸衍生物、酸觸媒、鹼之種類或量、反應溫度等而使得反應速度會有變化，因此反應時間可與其一致地適宜變更。實際上可於反應中一面逐步分析反應溶液一面進行反應，反應可進行至原料消耗完為止。反應後之處理並無特別限制，可實施下述方法：將反應溶液添加至水或冰水中後，利用使用有機溶劑之萃取操而取出目標物之方法；或藉由蒸餾來取出目標物之方法。

其次，就本發明之含氟聚合物加以說明。本發明之含氟聚合物係指其特徵在於包含通式(5)所表示之重複單元之聚合物，可藉由使上述通式(1)所表示之含氟聚合性單體所具

有之雙鍵裂解而均聚或者與其以外之單體共聚合來進行製造。

[化 12]



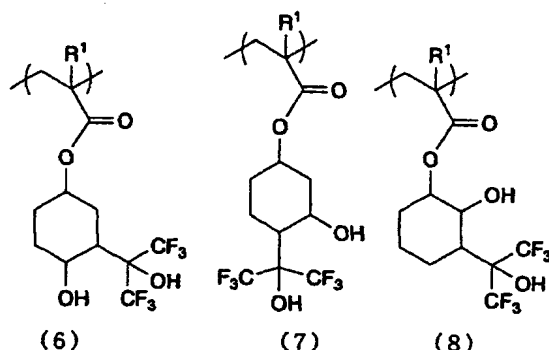
(5)

[式中， R^1 、 n 、 m 、 R^2 或 R^3 係表示與通式(1)相同之含義]。

通式(5)所表示之重複單元係藉由通式(1)所表示之含氟單體之聚合性雙鍵裂解而形成，維持了其他結構。因此，關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 、 n 之說明及該等組合之具體例可直接應用與通式(1)所表示之含氟單體相關之揭示。

特別適合採用包含下述含氟聚合物之至少一者之含氟聚合物：於利用上述含氟聚合性單體而獲得之重複單元中，具有通式(6)、(7)、(8)所表示之重複單元之含氟聚合物。

[化 13]



[式中， R^1 係表示與通式(1)相同之含義]。

若具體例示可與本發明之含氟聚合性單體共聚合之單

體，則至少可列舉選自下述化合物中之一種以上：順丁烯二酸酐、丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟甲基丙烯酸酯類、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、烯烴類、含氟烯烴類、降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物、二氧化硫、乙烷基矽烷類、乙烷基磺酸、乙烷基磺酸酯。

作為上述可共聚合之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，對於酯側鏈可無特別限制地進行使用，若例示公知之化合物，則可列舉：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯等丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯，含有乙二醇、丙二醇、丁二醇基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，進而丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等不飽和醯胺，丙烯腈、甲基丙烯腈、含有烷氧基矽烷之乙烷基矽烷或者丙烯酸或甲基丙烯酸酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸-3-側氧基環己酯、甲基丙烯酸-3-側氧基環己酯、

丙烯酸金剛烷基酯、甲基丙烯酸金剛烷基酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、丙烯酸乙基金剛烷基酯、甲基丙烯酸乙基金剛烷基酯、丙烯酸羥基金剛烷基酯、甲基丙烯酸羥基金剛烷基酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸三環癸酯、甲基丙烯酸三環癸酯、具有內酯環或降冰片烯環等環結構之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等。進而亦可為在 α 位具有氟基之上述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，或作為類似化合物而將順丁烯二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐等共聚合。

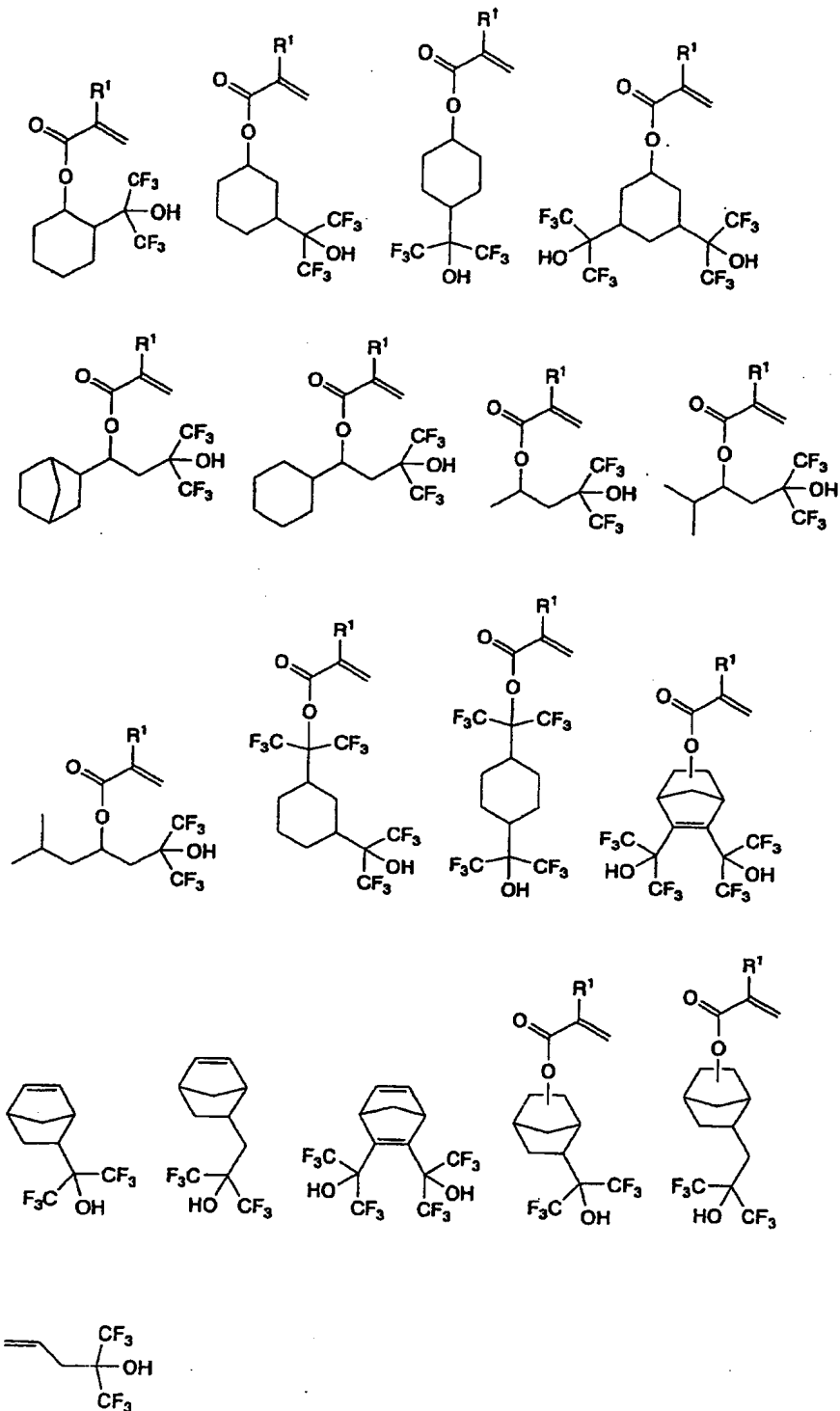
又，作為上述含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯，如下化合物亦較適合：於丙烯酸之 α 位含有氟原子、或具有氟原子之基之單體；或包含在酯部位含有氟原子之取代基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯， α 位與酯部均含有氟之含氟化合物。進而亦可於 α 位導入氟基。例如，作為於 α 位導入有含氟烷基之單體，可採用於上述非氟系丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之 α 位上賦予三氟甲基、三氟乙基、九氟正丁基等之單體。

另一方面，作為於其酯部位含有氟之單體係將全氟烷基、氟烷基等含氟烷基作為酯部位，或者具有如下之單元等之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，所述單元係於酯部位共存環狀結構與氟原子，且該環狀結構具有例如經氟原子、三氟甲基、六氟異丙基羥基等取代之含氟苯環、含氟環戊烷環、含氟環己烷環、含氟環庚烷環等。又，亦可使用酯部

位為含氟之第三丁酯基之丙烯酸或甲基丙烯酸之酯等。亦可使用該等含氟之官能基與 α 位之含氟烷基併用之單體。上述單元中，若以單體形式例示特別有代表性者，可列舉：丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、丙烯酸-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯、丙烯酸七氟異丙酯、丙烯酸-1,1-二氫七氟正丁酯、丙烯酸-1,1,5-三氫八氟正戊酯、丙烯酸-1,1,2,2-四氫十三氟正辛酯、丙烯酸-1,1,2,2-四氫十七氟正癸酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、甲基丙烯酸-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯、甲基丙烯酸七氟異丙酯、甲基丙烯酸-1,1-二氫七氟正丁酯、甲基丙烯酸-1,1,5-三氫八氟正戊酯、甲基丙烯酸-1,1,2,2-四氫十三氟正辛酯、甲基丙烯酸-1,1,2,2-四氫十七氟正癸酯、丙烯酸全氟環己基甲酯、甲基丙烯酸全氟環己基甲酯、丙烯酸-6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]雙環[2.2.1]庚-2-基酯、2-(三氟甲基)丙烯酸-6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]雙環[2.2.1]庚-2-基酯、甲基丙烯酸-6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]雙環[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸-1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯、甲基丙烯酸-1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯、2-三氟甲基丙烯酸-1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯等。

又，若具體例示可於共聚合中使用之具有六氟異丙基羥基之聚合性單體，則可列舉下述所示之化合物。

[化14]



於該等式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。又，六氟異丙基羥基之一部分或全部亦可經上述保護基保護。

進而，作為可於本發明中使用之苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物，可使用苯乙烯、氟化苯乙烯、羥基苯乙

烯等。更加具體而言，可使用：五氟苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、雙(三氟甲基)苯乙烯等芳香環之氫經氟原子或三氟甲基取代的苯乙烯，芳香環之氫經六氟異丙基羥基或保護其羥基之官能基取代之苯乙烯。又，可使用在 α 位上鍵結有鹵素、烷基、含氟烷基之上述苯乙烯、含全氟乙烯基之苯乙烯等。

又，作為可用於共聚合中之乙烯醚、含氟乙烯醚、烯丙醚、含氟烯丙醚，可使用甲基、乙基、丙基、丁基、羥基乙基、羥基丁基等之亦可含有羥基之烷基乙烯醚或烷基烯丙醚等。又，亦可使用具有環己基、降冰片基、芳香環或在其環狀結構內具有氫或羰基鍵之環狀型乙烯醚、烯丙醚、或上述官能基之氫之一部分或全部經氟原子取代之含氟乙烯醚、含氟烯丙醚。

再者，亦可於本發明中無特別限制地使用乙烯酯、乙烯基矽烷、烯烴、含氟烯烴、降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物或其他含有聚合性不飽和鍵之化合物。

作為上述可用於共聚合中之烯烴，可例示：乙烯、丙烯、異丁烯、環戊烯、環己烯等；作為含氟烯烴，可例示：氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、六氟異丁烯等。

作為上述可於共聚合中使用之降冰片烯化合物、含氟降冰片烯化合物係具有單核或複數個核結構之降冰片烯單體。此時，含氟烯烴、烯丙醇、含氟烯丙醇、高烯丙醇、含氟高烯丙醇係丙烯酸、 α -氟丙烯酸、 α -三氟甲基丙烯

酸、甲基丙烯酸、本說明書中所記載之所有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯或含氟甲基丙烯酸酯、2-(苯甲醯氧基)五氟丙烷、2-(甲氧基乙氧基甲氧基)五氟丙烯、2-(四羥基吡喃氧基)五氟丙烯、2-(苯甲醯氧基)三氟乙烯、2-(甲氧基甲氧基)三氟乙烯等不飽和化合物，與環戊二烯、環己二烯之狄爾斯-阿爾德(Diels-Alder)加成反應而生成之降冰片烯化合物，可例示3-(5-雙環[2.2.1]庚烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇等。

於本發明之含氟聚合物中導入酸不穩定基之情形時，可使用具有酸不穩定基之聚合性單體。作為具有酸不穩定基之單體，亦可使用上述通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體之六氟異丙基羥基或鍵結於環之羥基經作為保護基之酸不穩定性保護基保護者，但一般適宜採用與其以外之具有酸不穩定基之聚合性單體共聚合之方法。

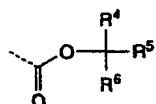
進而，作為獲得具有酸不穩定基之聚合物或抗蝕劑材料之其他方法，亦可為下述方法：於預先獲得之聚合物中，藉由其後之高分子反應而導入酸不穩定基之方法；或混合具有酸不穩定基之功能之單體或聚合物。

使用酸不穩定基之目的在於賦予正型感光性，利用波長為300 nm以下之紫外線、準分子雷射、X射線等高能量線或電子束進行曝光後可表現出於鹼性顯影液中之溶解性。

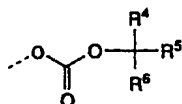
可於本發明中使用之通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體以外之具有酸不穩定基之聚合性單體，若為酸不穩定基可利用由光酸產生劑所產生之酸進行水解而脫附者則可無

特別限制地使用，作為聚合性基，若為烯基或環烯基即可，較好的是乙烯基、1-甲基乙烯基或1-三氟甲基乙烯基。若例示，則可較好地使用具有下述通式(9)~(11)所表示之基之單體。

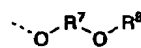
[化15]



(9)



(10)

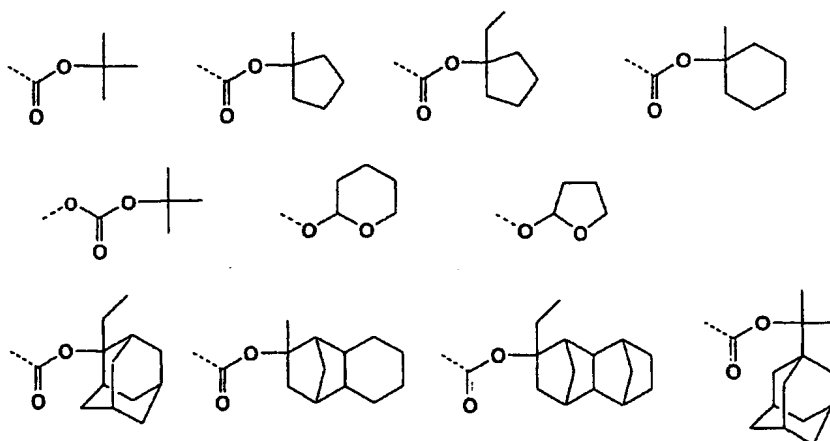


(11)

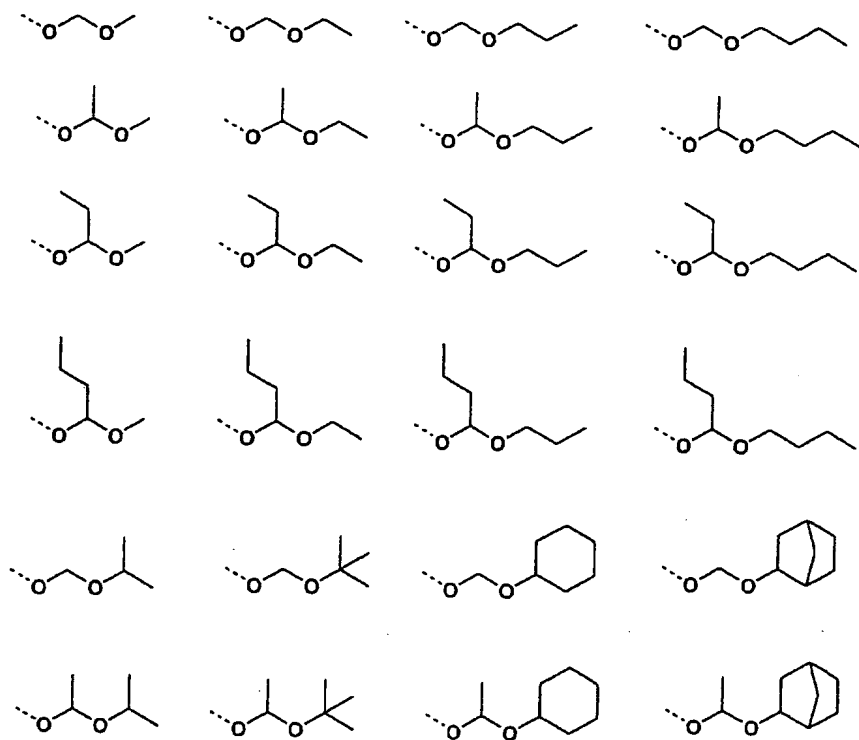
此處， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 係可相同之碳數為1~25之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其一部分中亦可包含氟原子、氧原子、氮原子、硫原子、羥基。 R^4 、 R^5 、 R^6 中之兩個亦可鍵結而形成環。

作為通式(9)~(11)所表示之基之具體例並無特別限制，可例示下述所示者。此處，虛線為化學鍵。

[化16]



[化17]



於本發明之含氟聚合物中，為了提高與基板之密著性，可導入包含內酯結構之單元(密著性基)。於導入該單元時，可適宜使用含有內酯結構之聚合性單體。作為該內酯結構，可例示：自 γ -丁內酯或甲羥戊酸內酯中去除1個氫原子後之基等單環式內酯結構、自降冰片烷內酯中去除1個氫原子後之基等多環式內酯結構等。藉由將具有上述內酯結構基之丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或 α -三氟甲基丙烯酸酯共聚而使抗蝕劑中含有內酯結構，從而不僅可提高與基板之密著性，亦可提高與顯影液之親和性。

再者，以上可於本發明中使用之可共聚之單體可單獨使用、亦可併用兩種以上。

本發明之含氟聚合物亦可由包含複數種單體之重複單元構成。其比例可無特別限制地進行設定，例如較好的是採用以下所示之範圍。

本發明之含氟聚合物含有1~100 mol%之包含通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體之重複單元，更好的是含有5~90 mol%。又，本發明之含氟聚合物可含有1~100 mol%之具有酸不穩定基之重複單元，較好的是含有5~80 mol%，更好的是含有10~60 mol%。進而，亦可包含由於其他聚合性單體而不具有酸不穩定基之重複單元，可含有全部重複單元之1~80 mol%、更好的是含有5~50 mol%。通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體裂解而形成之重複單元小於1 mol%時，無法實現利用本發明之單體所帶來之明顯效果。又，具有酸不穩定性基之重複單元小於1 mol%時，利用曝光所帶來之於鹼性顯影液中之溶解性之變化過小，無法實現用以圖案化之對比度。此時，作為具有酸不穩定基之重複單元，於形成中可使用並非通式(1)~(4)所表示之單體的一般單體，亦可使用將通式(1)~(4)所表示之單體衍生為具有酸不穩定基之單體者。或亦可為在聚合後藉由高分子反應而導入酸不穩定基者。源自不包含酸不穩定基之其他聚合性單體之重複單元係用以提高含氟聚合物於有機溶劑中之溶解性、膜之耐蝕刻性、機械強度等，若未滿1 mol%，則無法發揮其效果，若超過80 mol%，則通式(1)~(4)所表示之含氟聚合性單體裂解而形成之重複單元之含量變少，無法充分發揮其效果而欠佳。

作為本發明之含氟聚合物之聚合方法，若為通常所使用之方法則並無特別限制，較好的是自由基聚合、離子聚合等，亦可視情況採用配位陰離子聚合、活性陰離子聚合、

陽離子聚合、開環複分解聚合、伸乙烯基聚合等。

自由基聚合係在自由基聚合起始劑或自由基起始源之存在下，藉由塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合或乳化聚合等公知之聚合方法，利用批次式、半連續式或連續式之任一種操作進行即可。

作為自由基聚合起始劑並無特別限制，作為其例可列舉偶氮系化合物、過氧化物系化合物、氧化還原系化合物，特別好的是偶氮雙異丁腈、過氧化特戊酸第三丁酯、二第三丁基過氧化物、過氧化異丁醯、過氧化月桂醯基、過氧化琥珀酸、過氧化二苯烯丙基、過氧化二碳酸二正丙酯、第三丁基過氧化烯丙基碳酸酯、過氧化苯甲醯基、過氧化氫、過硫酸銨等。

於聚合反應中使用之反應容器並無特別限制。又，亦可於聚合反應中使用聚合溶劑。作為聚合溶劑，較好的是不會阻礙自由基聚合者，作為代表例可列舉：乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯系，丙酮、甲基異丁基酮等酮系，甲苯、環己烷等烴系，甲醇、異丙醇、乙二醇單甲醚等醇系溶劑等。又，亦可使用水、醚系、環狀醚系、氟氯碳化物系、芳香族系等各種溶劑。該等溶劑可單獨使用或者混合兩種以上進行使用。又，亦可併用如硫醇之分子量調節劑。共聚反應之反應溫度可根據自由基聚合起始劑或自由基聚合起始源而適宜變更，通常較好的是20~200℃，特別好的是30~140℃。

另一方面，開環複分解聚合係於助觸媒之存在下，可使

用4~7族之過渡金屬觸媒；於溶劑存在下，可使用公知方法。

作為聚合觸媒並無特別限制，作為其例可列舉：Ti系、V系、Mo系、W系觸媒，特別好的是氯化鈦(IV)、氯化鈮(IV)、三乙醯丙酮鈮、雙乙醯丙酮二氯化鈮、氯化鉬(VI)、氯化鎢(VI)等。作為觸媒量，相對於使用單體為10 mol%~0.001 mol%，較好的是1 mol%~0.01 mol%。

作為助觸媒，可列舉烷基鋁、烷基錫等，特別是可例示：三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三-2-甲基丁基鋁、三-3-甲基丁基鋁、三-2-甲基戊基鋁、三-3-甲基戊基鋁、三-4-甲基戊基鋁、三-2-甲基己基鋁、三-3-甲基己基鋁、三辛基鋁等三烷基鋁類，二甲基氯化鋁、二乙基氯化鋁、二異丙基氯化鋁、二異丁基氯化鋁等二烷基鹵化鋁類，甲基二氯化鋁、乙基二氯化鋁、乙基二碘化鋁、丙基二氯化鋁、異丙基二氯化鋁、丁基二氯化鋁、異丁基二氯化鋁等單烷基鹵化鋁類，三甲基三氯化二鋁、三乙基三氯化二鋁、三丙基三氯化二鋁、三異丁基三氯化二鋁等三烷基三氯化二鋁類等鋁系；或四正丁基錫、四苯基錫、三苯基氯化錫等。助觸媒之量相對於過渡金屬觸媒以莫耳比表示則為100當量以下、較好的是30當量以下之範圍。

又，作為聚合溶劑，若不阻礙聚合反應即可，作為具代表性者，可例示：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等芳香族烴系，己烷、庚烷、環己烷等烴系，四氯化碳、氯

仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等鹵化烴等。又，該等溶劑可單獨使用或者混合兩種以上而使用。反應溫度通常較好的是-70~200℃，特別好的是-30~60℃。

伸乙烯基聚合於助觸媒之存在下，使用鐵、鎳、銻、鈮、鉑等8~10族之過渡金屬觸媒，或銻、鈦、鈮、鉻、鉬、鎢等4~6族之金屬觸媒即可；於溶劑之存在下，使用公知之方法即可。

作為聚合觸媒並無特別限制，作為其例特別好的是：氯化鐵(II)、氯化鐵(III)、溴化鐵(II)、溴化鐵(III)、乙酸鐵(II)、乙醯丙酮鐵(III)、二茂鐵、二茂鎳、乙酸鎳(II)、溴化鎳、氯化鎳、乙酸二氯己基鎳、乳酸鎳、氧化鎳、四氟硼酸鎳、雙(烯丙基)鎳、雙(環戊二烯基)鎳、六氟乙醯丙酮鎳(II)四水合物、三氟乙醯丙酮鎳(II)二水合物、乙醯丙酮鎳(II)四水合物、氯化銻(III)、三(三苯基磷)三氯化銻、雙(三氟乙酸)鈮(II)、雙(乙醯丙酮)鈮(II)、2-乙基己酸鈮(II)、溴化鈮(II)、氯化鈮(II)、碘化鈮(II)、氧化鈮(II)、四氟硼酸單乙腈三(三苯基磷)鈮(II)、四氟硼酸四(乙腈)鈮(II)、二氯雙(乙腈)鈮(II)、二氯雙(三苯基磷)鈮(II)、二氯雙(苯甲腈)鈮(II)、乙醯丙酮鈮、雙(乙腈)二氯化鈮、雙(二甲基亞砷)二氯化鈮、雙(三乙基磷)氫溴化鉑等8~10族之過渡金屬類；或氯化鈮(IV)、三乙醯丙酮鈮、雙乙醯丙酮二氯化鈮、三甲氧基(五甲基環戊二烯基)鈮(IV)、雙(環戊二烯基)二氯化鈮、雙(環戊二烯基)二氯化銻等4~6族之過渡金屬類。作為觸媒量，相對於使用單體而為10 mol%

至 0.001 mol%，較好的是 1 mol% 至 0.01 mol%。

作為助觸媒，可列舉烷基鋁氧烷、烷基鋁等，特別是可例示：甲基鋁氧烷(MAO, methyl aluminoxane)、或三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三-2-甲基丁基鋁、三-3-甲基丁基鋁、三-2-甲基戊基鋁、三-3-甲基戊基鋁、三-4-甲基戊基鋁、三-2-甲基己基鋁、三-3-甲基己基鋁、三辛基鋁等三烷基鋁類，二甲基氯化鋁、二乙基氯化鋁、二異丙基氯化鋁、二異丁基氯化鋁等二烷基鹵化鋁類，甲基二氯化鋁、乙基二氯化鋁、乙基二碘化鋁、丙基二氯化鋁、異丙基二氯化鋁、丁基二氯化鋁、異丁基二氯化鋁等單烷基鹵化鋁類，三甲基三氯化二鋁、三乙基三氯化二鋁、三丙基三氯化二鋁、三異丁基三氯化二鋁等三烷基三氯化二鋁類等。當為甲基鋁氧烷時，助觸媒之量以 Al 換算為 50 至 500 當量；當為其他烷基鋁時，相對於過渡金屬觸媒以莫耳比表示則為 100 當量以下、較好的是 30 當量以下之範圍。

又，作為聚合溶劑不阻礙聚合反應即可，作為代表例可例示：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等芳香族烴系，己烷、庚烷、壬烷、癸烷、環己烷等烴系，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮等酮系，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系，甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、戊醇、己醇、壬醇、辛醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-甲基-2-戊醇、乙二醇等醇系，四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等鹵化烴系，二

乙醚、二異丙醚、四氫呋喃、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PEGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚(PEGME)、丙二醇二乙酸酯、丙二醇單乙醚、乳酸乙酯(EL)二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-環己基吡咯啉酮等。又，該等溶劑可單獨使用或混合兩種以上而使用。反應溫度通常較好的是 $-70\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，特別好的是 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

作為自以上述方式所獲得之本發明之含氟聚合物之溶液或分散液中去除作為媒介物之有機溶劑或水之方法，可利用公知方法之任一種，若列舉其例則有再沈澱過濾或於減壓下加熱餾出等方法。

作為本發明之含氟聚合物之數量平均分子量，通常為 $1,000\sim 100,000$ ，較好的是適宜為 $3,000\sim 50,000$ 之範圍。分子量分散為 $1\sim 4$ ，較好的是 $1\sim 2.5$ 。

於作為抗蝕劑而使用時，可藉由分子量而改變溶解性及澆鑄之特性。存在分子量較高之聚合物在顯影液中之溶解速度變慢，分子量較低時溶解速度變快之可能性，且分子量可藉由依照該技術領域之常識適宜調整聚合條件而加以控制。

(調配抗蝕劑)

本發明之含氟聚合物特別是可適宜用作光敏感正型抗蝕劑材料，本發明提供一種含有上述含氟聚合物之抗蝕劑材料、尤其是提供一種正型抗蝕劑材料。於此情形時，作為抗蝕劑材料，較理想的是含有上述含氟聚合物作為(A)基

底樹脂、(B)光酸產生劑、(C)鹼性化合物及(D)溶劑者。又，亦可視需要含有(E)界面活性劑。

(B)光酸產生劑 於本發明之抗蝕劑材料中使用之光酸產生劑並無特別限制，可自用作化學增幅型抗蝕劑之酸產生劑者中選擇任意者進行使用。作為上述酸產生劑之例，可列舉：磺酸鈣鹽、磺酸銻鹽等磺酸鎘鹽，磺酸酯、N-醯亞胺磺酸鹽、N-肟磺酸鹽、鄰硝基苯甲磺酸鹽、鄰苯三酚之三甲磺酸鹽等。

由該等光酸產生劑利用光之作用而產生之酸為烷磺酸、芳基磺酸、部分性或完全性經氟化之芳基磺酸、烷磺酸等，產生部分性或完全性經氟化之烷磺酸之光酸產生劑即使對於難以脫保護之保護基亦具有充分之酸強度，故而較有效。具體而言，可列舉：三苯基銻三氟甲磺酸鹽、三苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽等。

(C)鹼性化合物 可於本發明之抗蝕劑材料中調配鹼性化合物。該鹼性化合物起到抑制由酸產生劑所產生之酸在抗蝕劑膜中擴散時之擴散速度之作用，藉此起到下述效果：調整酸擴散距離而改善抗蝕劑圖案形狀、及提高曝光後延遲時之穩定性。若例示鹼性化合物，則可列舉：脂肪族胺、芳香族胺、雜環式胺、脂肪族多環式胺等。較好的是採用二級或三級之脂肪族胺，更好的是採用烷基醇胺。具體而言，可列舉：三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三(十二烷基)胺、二甲基胺、二乙基

胺、二丙基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二(十二烷基)胺、二環己基胺、甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺、己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二烷基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、二辛醇胺、三辛醇胺、苯胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、聯吡啶、吡咯、哌啶、哌嗪、吡啶、環六亞甲基四胺等。該等可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。又，其調配量較好的是相對於聚合物100重量份為0.001~2重量份，更好的是相對於聚合物100重量份為0.01~1重量份。若調配量少於0.001重量份，則無法充分獲得作為添加劑之效果；若超過2重量份，則存在解像性或感光度降低之情形。

(D)溶劑 作為於本發明之抗蝕劑材料中使用之溶劑，若係可將所調配之各成分溶解而製成均勻溶液者即可，可使用自先前之抗蝕劑用溶劑中選擇之溶劑。又，亦可混合兩種以上之溶劑而使用。若具體例示溶劑，則可使用：丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、甲基異丁基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類，異丙醇、丁醇、異丁醇、正戊醇、異戊醇、第三戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-2-戊醇、正己醇、正庚醇、2-庚醇、正辛醇、正癸醇、第二戊醇、第三戊醇、異戊醇、2-乙基-1-丁醇、月桂醇、己基癸醇、油醇等醇類，乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、

丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)等多元醇及其衍生物，乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類，甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑，二乙醚、二噁烷、苯甲醚、二異丙醚等醚類，氟氯碳化物、氫氟氯碳化物、全氟化合物、六氟異丙醇等氟系溶劑，用以提高塗佈性之高沸點弱溶劑之松節油系石油腦溶劑或鏈烷系溶劑等。

該等中，特別好的是採用丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)、乳酸乙酯(EL)。

調配於抗蝕劑中之溶劑之量並無特別限制，較好的是以抗蝕劑之固形物成分濃度為3~25%、更好的是5~15%之方式使用。藉由調整抗蝕劑之固形物成分濃度，可調整所形成之樹脂膜之膜厚。

進而，本發明之含氟聚合物於廣泛之溶劑中之溶解性優異，上述醇系溶劑中，應特別強調的是溶解於碳數為5~20之醇系溶劑中。作為該醇之具體例，可列舉：正戊醇、異戊醇、第三戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-2-戊醇、正己醇、正庚醇、2-庚醇、正辛醇、正癸醇、第二戊醇、第三戊醇、異戊醇、2-乙基-1-丁醇、月桂醇、己基癸醇、油醇等。

若綜合考慮到通用之抗蝕劑材料不溶於上述具有5個以

上碳原子之醇系溶劑中，則本發明之抗蝕劑材料不僅於通常之抗蝕劑圖案形成方法中可使用廣泛之溶劑，亦可用作利用有後述之雙圖案化法之圖案形成方法之抗蝕劑材料，可拓展至新型用途中。

(E)界面活性劑 於本發明之抗蝕劑組合物中亦可視需要添加界面活性劑。作為該界面活性劑，可含有氟系界面活性劑或矽系界面活性劑、或者具有氟原子與矽氟原子之兩者之界面活性劑之任一者或者兩種以上。

(圖案形成方法)

使用本發明之抗蝕劑材料而形成圖案之方法包括下述步驟：於基板上塗佈該抗蝕劑材料之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及於加熱處理後，利用鹼性顯影液進行顯影而形成圖案之步驟，且均可採用公知之微影技術進行。

例如，首先藉由旋塗方法於矽晶圓上塗佈抗蝕劑材料而形成薄膜，將其於加熱板上以60~200°C、10秒~10分鐘，較好的是以80~150°C、30秒~2分鐘之方式加以預烘烤。繼而，設置用以形成目標圖案之光罩，以曝光量為1~200 mJ/cm²、較好的是10~100 mJ/cm²之方式照射紫外線、準分子雷射、X射線等高能量線或電子束後，進行加熱處理，亦即在加熱板上，以60~150°C、10秒~5分鐘，較好的是80~130°C、30秒~3分鐘進行曝光後烘烤(PEB, post exposure bake)。進而，使用0.1~5%、較好的是2~3%之四甲基氫氧化銨(TMAH, tetramethyl ammonium hydroxide)

等之鹼性水溶液之顯影液，利用浸漬法、攪拌法、噴霧法等既存方法顯影10秒~3分鐘、較好的是顯影30秒~2分鐘，藉此形成目標圖案。再者，上述曝光後烘烤(PEB)視需要進行即可。

於本發明中使用之基板，除矽晶圓以外亦可使用金屬基板或玻璃基板。又，亦可於基板上設置有機系或無機系之膜。例如可有抗反射膜、多層抗蝕劑之下層，亦可形成圖案。

再者，對於本發明之抗蝕劑材料而言，用於曝光之波長並無限定，可適宜用於利用有KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、F₂雷射、EUV、EB(electron beam, 電子束)、X射線之微細圖案化中，特別好的是用於利用有ArF準分子雷射之微細圖案化中。

又，本發明之抗蝕劑材料可適宜用作浸液曝光用之抗蝕劑材料。即，利用水等折射率大於空氣之介質填充抗蝕劑與透鏡之間而進行曝光之方法中，由於耐水性高、具有適度之斥水性，並且具有顯影液親和性，故而可形成微細圖案。於利用有浸液曝光之光微影技術中，存在使用抗蝕劑之保護膜即外塗層之情形與不使用之情形，本發明之抗蝕劑材料在任一情形時均可藉由調整組成與調配量來進行應用。

作為浸液介質，除了水以外可列舉：氟系溶劑、矽系溶劑、烴系溶劑、含硫溶劑等，本發明之抗蝕劑材料可廣泛地應用。

(關於利用雙圖案化法之圖案形成方法)

本發明之抗蝕劑材料可用作雙圖案化法之第二層之抗蝕劑材料。作為本發明之其他態樣，提出一種利用有雙圖案化法之圖案形成方法。

再者，本說明書中所謂「第一抗蝕劑膜」係指於以下所示之圖案形成製程中，首先最初所形成之抗蝕劑膜，將藉由曝光、顯影等處理而形成於該抗蝕劑膜上之抗蝕劑圖案稱為「第一抗蝕劑圖案」。同樣地，所謂「第二抗蝕劑膜」係指形成於「第一抗蝕劑圖案」之表面之第二層抗蝕劑膜，所謂「第二抗蝕劑圖案」係指表示形成於該第二抗蝕劑膜上之抗蝕劑圖案之用語。

又，於後述說明中，亦存在將可形成第一抗蝕劑膜之抗蝕劑材料簡稱為「第一抗蝕劑材料」；將可形成第二抗蝕劑膜之抗蝕劑材料簡稱為「第二抗蝕劑材料」之情形。

作為雙圖案化法之一形態，可列舉下述方法：對形成於矽晶圓上之第一抗蝕劑膜進行曝光、熱處理後進行顯影而形成圖案後，繼而於其上形成第二抗蝕劑膜，利用與第一抗蝕劑膜不同之圖案對第二抗蝕劑膜進行曝光，繼而進行顯影處理。藉由上述操作，可形成比先前抗蝕劑圖案更微細之圖案。再者，亦存在於塗佈第二抗蝕劑膜之前，為了保持形成於第一抗蝕劑膜上之圖案而進行冷凍處理之情形。

以下就利用有雙圖案化法之圖案形成方法加以進一步說明。再者，對於各步驟之塗佈、熱處理、曝光、顯影製

程，可利用與上述「圖案形成方法」相同之方法進行。

首先，使用第一抗蝕劑材料，藉由旋塗法塗佈於矽晶圓上後進行加熱處理，藉此形成第一抗蝕劑膜。繼而，經由光罩而照射波長為300 nm以下之高能量線以進行曝光、顯影處理，藉此於第一抗蝕劑膜上形成第一抗蝕劑圖案。

其次，藉由旋塗法於第一抗蝕劑圖案上塗佈溶解於溶劑中之第二抗蝕劑材料後，進行加熱處理而形成第二抗蝕劑膜。此時，要求上述溶劑不會侵入第一抗蝕劑圖案。

進而，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線對上述第二抗蝕劑膜進行曝光。此時，藉由使用與第一抗蝕劑膜不同之圖案光罩而實施用以形成微細圖案之曝光。

其後，視需要進行加熱處理(曝光後烘烤；PEB)，繼而經由利用顯影液顯影之製程而形成第二抗蝕劑圖案。作為顯影液，如上述所示可適宜使用四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼性水溶液之顯影液。

於上述利用有雙圖案化法之圖案形成方法中，需要使第一抗蝕劑材料及溶劑、第二抗蝕劑材料及溶劑之組合實現最佳化。

本發明之利用有雙圖案化之圖案形成方法係提倡使用特定溶劑來製備包含本發明之具有特定重複單元之含氟聚合物之抗蝕劑材料，將其用作第二抗蝕劑材料者，以下就適當之組合加以說明。

於本發明之利用有雙圖案化法之圖案形成方法中，於第二抗蝕劑材料中使用之溶劑若為不會侵害第一抗蝕劑圖案

之溶劑則並無特別限制，但使用通用之抗蝕劑組合物作為第一抗蝕劑組合物時，可適宜使用碳數為5~20之醇系溶劑。

此處所謂通用之抗蝕劑組合物，並非指包含導入了六氟異丙基羥基等特別單元之重複單元的抗蝕劑樹脂，而係指使用了具有以金剛烷環、環戊烷環等脂環式烴系單元來保護羧酸等溶解基之重複單元之樹脂的抗蝕劑組合物，亦可不含有氟原子。作為上述抗蝕劑組合物，例如可適宜使用以包含甲基丙烯酸羥基金剛烷基酯(MA-HAD, hydroxy adamantyl methacrylate)、甲基丙烯酸乙基金剛烷基酯(MA-EAD, ethyl adamantyl methacrylate)、 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯(MA-GBL, γ -butyrolactone methacrylate)之共聚物為成分之抗蝕劑組合物。上述共聚物雖可溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)等多元醇衍生物或者乳酸乙酯(EL)等酯類中，但不溶於碳數為5~20之醇系溶劑中，例如不溶於碳數為6之4-甲基-2-戊醇中(參考例2)。

另一方面，如上述所示，本發明之含氟聚合物於廣泛之溶劑中之溶解性優異，可溶於4-甲基-2-戊醇(MIBC, 4-methyl-2-pentanol/methyl isobutyl carbinol)等碳數為5~20之醇系溶劑中。

作為上述碳數為5~20之醇系溶劑，可列舉：正戊醇、異戊醇、第三戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-2-戊醇、正己醇、正庚醇、2-庚醇、正辛醇、正癸

醇、第二戊醇、第三戊醇、異戊醇、2-乙基-1-丁醇、月桂醇、己基癸醇、油醇等。特別好的是第三戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、2,3-二甲基-2-戊醇。

即，使用碳數為5~20之醇系溶劑來製備本發明之含氟聚合物而成的抗蝕劑組合物，可用作塗佈於雙圖案化法之第二層之抗蝕劑組合物(上述第二抗蝕劑組合物)。

於上述雙圖案化法中，亦可使用預先塗佈第一抗蝕劑材料而形成圖案者作為基板。於此情形時，後續之製程係進行塗佈上述第二抗蝕劑材料之製程以後之操作即可，可藉由下述步驟來形成圖案：在預先形成有抗蝕劑圖案之基板上塗佈抗蝕劑材料之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。可使用本發明之抗蝕劑材料作為此時所使用之抗蝕劑材料，作為製備該抗蝕劑材料時之溶劑，可適宜使用上述碳數為5~20之醇系溶劑。再者，此處所謂預先形成有圖案之基板，係指未必需要顯影之基板，利用冷凍處理等保持圖案即可。

藉由本發明之圖案形成方法可製造元件(半導體裝置)。作為元件並無特別限制，可列舉：形成於矽晶圓、化合物半導體基板、絕緣性基板等上之CPU(Central Processing Unit，中央處理器)、SRAM(Static Random Access Memory，靜態隨機存取記憶體)、DRAM(Dynamic random access memory，動態隨機存取記憶體)等由微細加工所製造之半導體裝置。

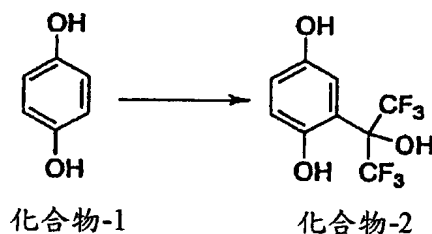
實施例

以下列舉實施例詳細說明本發明。但本發明並非限定於以下實施例者。

[單體合成例1] 化合物-4(MA3-4OH)之合成

(1)化合物-2：1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2,5-二羥基苯之合成

[化18]



於具備攪拌機及溫度計之內容積為2,000 ml之SUS316製耐壓反應器中投入對苯二酚(化合物-1)200 g(1.82 mol)、對甲苯磺酸17.3 g(0.091 mol)、甲苯600 ml，關閉反應器。其次，利用真空泵將反應器脫氣後，一面攪拌一面導入1,1,1,3,3,3-六氟丙酮332 g(2.00 mol)。升溫反應器，於100°C下持續攪拌30小時。

反應結束後取出內容物，添加二異丙醚400 ml及水400 ml後進行攪拌。靜置而分離有機層，利用飽和食鹽水200 ml清洗2次。濃縮所獲得之溶液後，添加甲苯與庚烷之1：2混合溶劑800 ml而加熱至80°C後，緩緩冷卻而進行再結晶。過濾結晶後加以乾燥，獲得1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2,5-二羥基苯(化合物-2)370 g。產率為72%。

¹H-NMR(溶劑：重氫丙酮，基準物質：TMS

$^1\text{H-NMR}$ (溶劑：重氫丙酮，基準物質：TMS)； δ (ppm)
1.20-2.80 (7H, m), 3.82 (1H, s), 4.17 (1H, s), 4.61 (1H, s),
5.20 (1H, s), 7.29 (1H, s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (溶劑：重氫丙酮，基準物質： CCl_3F)； δ (ppm)
-71.25 (3F, q, $J=12$ Hz), -73.86 (3F, q, $J=12$ Hz)

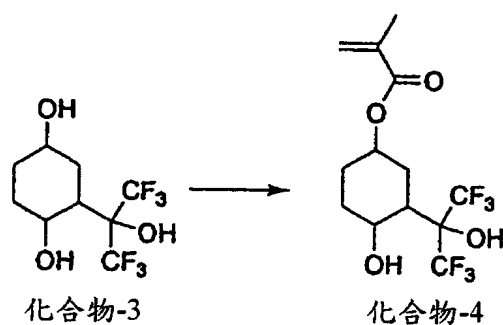
化合物-3B：

$^1\text{H-NMR}$ (溶劑：重氫丙酮，基準物質：TMS)； δ (ppm)
1.20-2.80 (7H, m), 3.63 (1H, s), 3.95 (1H, s), 4.54 (1H, s),
5.24 (1H, s), 7.29 (1H, s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (溶劑：重氫丙酮，基準物質： CCl_3F)； δ (ppm)
-71.25 (3F, q, $J=12$ Hz), -73.86 (3F, q, $J=12$ Hz)

(3)化合物-4(MA3-4OH)：甲基丙烯酸(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2-羥基環己烯-5-基酯之合成

[化20]



於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器之3,000 ml之四口燒瓶中添加化合物-3 270 g(0.96 mol)、甲苯(1,200 ml)、甲磺酸18.4 g(0.191 mol)、甲基丙烯酸酐155 g(1.01 mol)，於70°C下持續攪拌4小時。

於反應結束後取出反應液，添加二異丙醚800 ml，依次

利用碳酸氫鈉水、飽和食鹽水進行清洗。濃縮所獲得之溶液後，添加甲苯與庚烷之1：2混合溶劑600 ml而加熱至70°C後，緩緩冷卻而進行再結晶。過濾結晶後加以乾燥，獲得甲基丙烯酸1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2-羥基環己烯-5-基酯(化合物-4；MA3-4OH，113 g)。產率為34%。

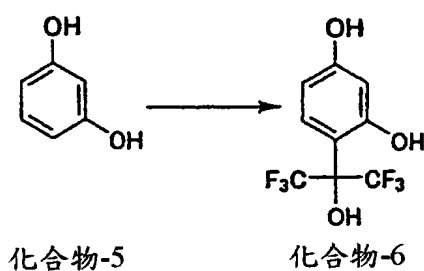
$^1\text{H-NMR}$ (溶劑： CDCl_3 ，基準物質：TMS)； δ (ppm) 1.95 (3H, s), 1.55-2.60 (8H, m), 4.71 (1H, s), 5.27 (1H, s), 5.58 (1H, s), 5.94 (1H, s), 6.08 (1H, s)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (溶劑： CDCl_3 ，基準物質： CCl_3F)； δ (ppm) -72.42 (3F, q, $J=12$ Hz), -74.72 (3F, q, $J=12$ Hz)

[單體合成例2] 化合物-8(MA4-3OH)之合成

(1)化合物-6：1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2,4-二羥基苯之合成

[化21]



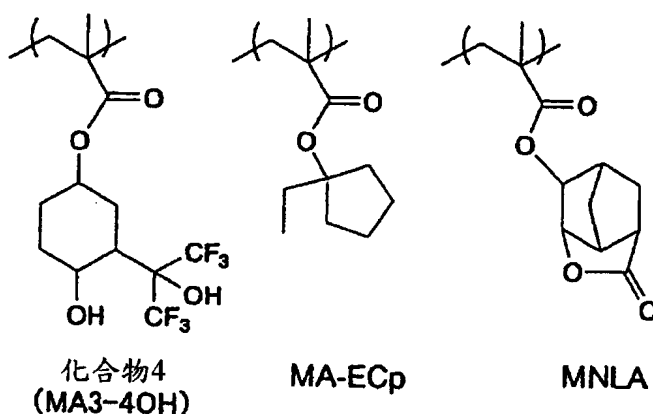
將化合物-5(間苯二酚)作為原料，使其與1,1,1,3,3,3-六氟丙酮反應，藉此合成1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)-2,4-二羥基苯(化合物-6)。再者，合成係利用下述非專利文獻2中記載之方法進行。

「非專利文獻2」Basil S. Farah, Everett E. Gilbert,

聚合物之分子量(數量平均分子量Mn)與分子量分散(Mn與重量平均分子量Mw之比Mw/Mn)係使用 Tosoh 製造之 HLC-8320GPC，串聯連接 Tosoh 製造 ALPHA-M 管柱與 ALPHA-2500 管柱各1個，使用四氫呋喃作為展開溶劑而進行測定。檢測器使用折射率差檢測器。結果示於表1。又，聚合物之組成由¹H-NMR及¹⁹F-NMR確定，結果示於表1之「組成(重複單元)」欄中。其他聚合物亦相同。

[化24]

聚合物-1

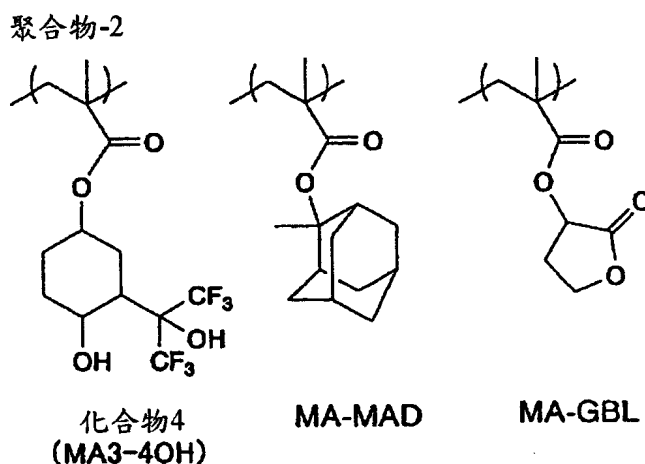


於玻璃製燒瓶中，於2-丁酮82.8 g中溶解化合物-4(MA3-4OH)17.5 g、甲基丙烯酸-1-乙基-1-環戊酯(MA-ECp，methacrylate 1-ethyl-1-cyclopentane)10.9 g、5-甲基丙烯醯氧基-2,6-降冰片烷羧內酯(MNLA，5-methacryloyloxy-2,6-norbornane carbolactone)13.0 g及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.67 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-azobis(isobutyronitrile)，2,2'-偶氮雙(異丁腈))，和光純藥(股)製造)1.7 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶

液滴加至 620.0 g 之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於 60°C 下進行減壓乾燥，獲得 40.0 g 之白色固體(聚合物-1)。GPC 測定結果：Mn=8,500，Mw/Mn=2.1

[聚合物合成例 2] 聚合物-2 之合成

[化 25]

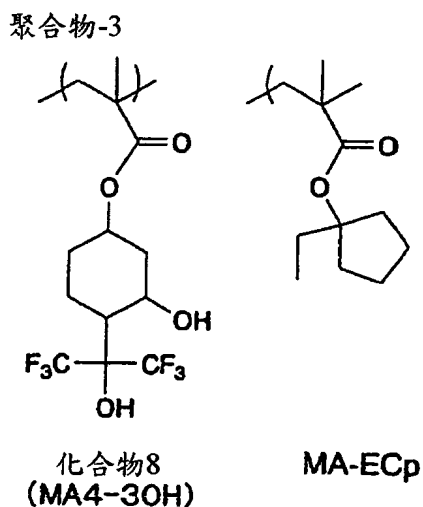


於玻璃製燒瓶中，於 2-丁酮 82.2 g 中溶解化合物-4(MA3-4OH) 17.5 g、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金剛烷基酯(MA-MAD, 2-methyl-2-admantyl methacrylate) 13.7 g、甲基丙烯酸 γ -丁內酯-2-基酯(MA-GBL) 9.9 g 及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造) 0.67 g。於該溶液中添加 AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)，和光純藥(股)製造) 1.6 g 作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於 75°C 下進行 16 小時之反應。將反應結束後之溶液滴加至 620.0 g 之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於 60°C 下進行減壓乾燥，獲得 38.0 g 之白色固體(聚合物-2)。

GPC 測定結果：Mn=7,800，Mw/Mn=2.1

[聚合物合成例 3] 聚合物-3 之合成

[化 26]



於玻璃製燒瓶中，於2-丁酮64.6 g中溶解化合物-8(MA-4-3OH)25.1 g、MA-ECp 7.2 g及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.45 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)，和光純藥(股)製造)1.3 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶液滴加至500.0 g之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，在60°C下進行減壓乾燥，獲得23.0 g之白色固體(聚合物-3)。

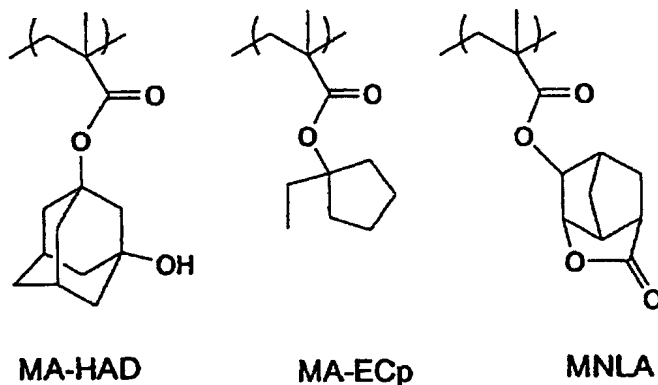
GPC測定結果：Mn=11,200，Mw/Mn=2.2

[聚合物比較合成例1] 比較聚合物-1之合成

使用MA-HAD代替聚合物合成例1之化合物-4(MA3-4OH)，合成比較聚合物-1。MA-HAD不含六氟異丙基羥基。

[化 27]

比較聚合物-1



於玻璃製燒瓶中，於2-丁酮71.3 g中溶解甲基丙烯酸-3-羥基-1-金剛烷基酯(MA-HAD)11.8 g、MA-ECp 10.9 g、MNLA 13.0 g及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.67 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)、和光純藥(股)製造)1.4 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶液滴加至620.0 g之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於60°C下進行減壓乾燥，獲得33.0 g之白色固體(比較聚合物-1)。

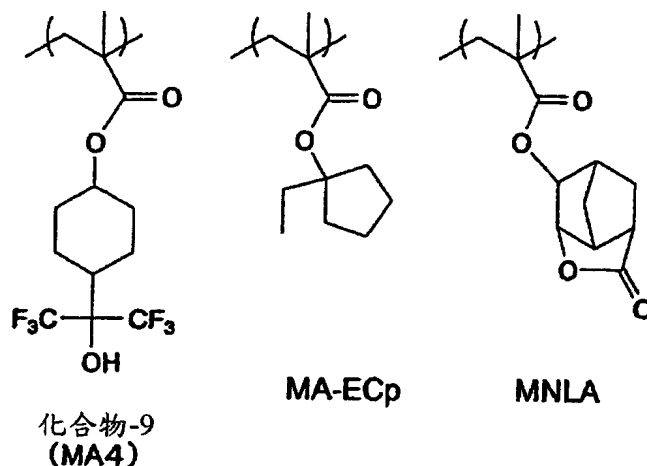
GPC測定結果：Mn=8,000，Mw/Mn=2.1

[聚合物比較合成例2] 比較聚合物-2之合成

使用化合物-9(MA4)代替聚合物合成例1之化合物-4(MA3-4OH)，合成比較聚合物-2。化合物-9具有1個鍵結於環上之六氟異丙基羥基，但未鍵結羥基。

[化28]

比較聚合物-2



於玻璃製燒瓶中，於2-丁酮24.4 g中溶解甲基丙烯酸-1-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)環己烯-4-基酯(化合物-9；有時亦簡稱為MA-4)5.0 g、MA-ECp 3.3 g、MNLA 3.9 g及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.20 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)，和光純藥(股)製造)0.49 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶液滴加到180.0 g之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於60°C下進行減壓乾燥，獲得12.0 g之白色固體(比較聚合物-2)。

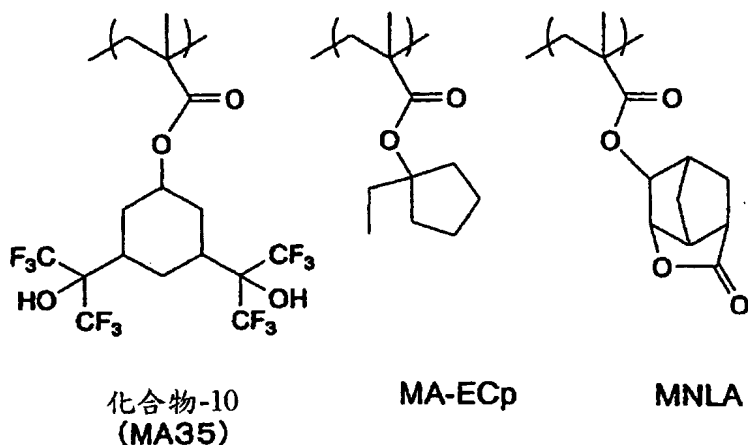
GPC測定結果：Mn=10,400，Mw/Mn=2.2

[聚合物比較合成例3] 比較聚合物-3之合成

使用化合物-10(MA35)代替聚合物合成例1之化合物-4(MA3-4OH)，合成比較聚合物-3。化合物-10具有兩個鍵結於環上之六氟異丙基羥基，但未鍵結羥基。

[化29]

比較聚合物-3



於玻璃製燒瓶中，於2-丁酮(溶劑)97.7 g中溶解甲基丙烯酸-1,3-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-2-丙基)環己烯-4-基酯(化合物-10: MA35)25.0 g、MA-ECp 10.9 g、MNLA 13.0 g及正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.67 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)，和光純藥(股)製造)2.0 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶液滴加到620.0 g之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於60°C下進行減壓乾燥，獲得44.0 g之白色固體(比較聚合物-3)。

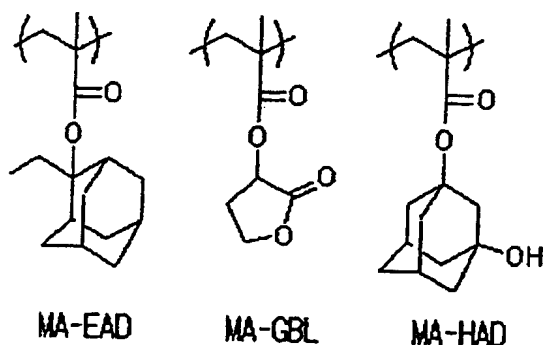
GPC測定結果：Mn=9,300，Mw/Mn=1.8

[聚合物參考合成例1] 參考聚合物1之合成：通用抗蝕劑聚合物之合成

作為通用抗蝕劑聚合物，由下述單體來合成參考聚合物1。

[化30]

參考聚合物1



於玻璃製燒瓶中，於溶劑2-丁酮65.8 g中溶解作為單體之甲基丙烯酸-2-乙基-2-金剛烷基酯(MA-EAD)10.8 g、MA-GBL 10.1 g、MA-HAD 12.0 g，作為鏈轉移劑之正十二烷基硫醇(東京化成(股)製造)0.54 g。於該溶液中添加AIBN(2,2'-偶氮雙(異丁腈)，和光純藥(股)製造)1.35 g作為聚合起始劑後，一面攪拌一面進行脫氣，導入氮氣後於75°C下進行16小時之反應。將反應結束後之溶液滴加至500.0 g之正庚烷中，獲得白色沈澱。過濾分離該沈澱，於60°C下進行減壓乾燥，獲得29.6 g之白色固體(抗蝕劑用聚合物)(產率90%)。

GPC測定結果：Mn=11,500，Mw/Mn=2.1

[表 1]

No.	聚合物	組成(重複單元)(mol%)			分子量		產率 (%)
					Mw	Mw/Mn	
聚合物合成例1	聚合物-1	化合物-4 32	MA-ECp 33	MNLA 35	8,500	2.1	95
聚合物合成例2	聚合物-2	化合物-4 29	MA-MAD 35	MA-GBL 36	7,800	2.1	94
聚合物合成例3	聚合物-3	化合物-8 63	MA-ECp 37	-	11,200	2.2	71
聚合物比較合成例1	比較聚合物-1	MA-HAD 27	MA-ECp 37	MNLA 36	8,000	2.1	94
聚合物比較合成例2	比較聚合物-2	化合物-9 30	MA-ECp 35	MNLA 35	10,400	2.2	94
聚合物比較合成例3	比較聚合物-3	化合物-10 33	MA-ECp 33	MNLA 34	9,300	1.8	90
聚合物參考合成例1	參考聚合物-1	MA-EAD 35	MA-GBL 35	MA-HAD 30	11,500	2.1	90

以下表示抗蝕劑材料之評價。

[實施例1~4、比較例1~3、參考例1]

• 調配抗蝕劑

使用聚合物合成例1~3、聚合物比較合成例1~3、及聚合物參考合成例中所合成之聚合物，以表2所示之比例來分別調配光酸產生劑、鹼性化合物、溶劑，製備抗蝕劑溶液(抗蝕劑-1~4、比較抗蝕劑-1~3、參考抗蝕劑-1)。

抗蝕劑膜可藉由下述方式而形成：利用0.2 μm 之薄膜過濾器對所製備之各抗蝕劑溶液進行過濾，使用旋轉塗佈機以轉速為1,500 rpm而塗佈於塗佈有抗反射膜用溶液(日產化學工業製造ARC29A、78 nm)後於200°C下燒成60秒鐘經乾燥之表面處理矽晶圓上，繼而在加熱板上於100°C下乾燥90秒鐘。

• 接觸角測定

對於所獲得之矽晶圓上之各抗蝕劑膜，使用接觸角計(協和界面科學公司製造)測定水滴之接觸角。結果示於表2中。

由調配了含氟聚合物之抗蝕劑-1~4、比較抗蝕劑-2及比較抗蝕劑-3所獲得之抗蝕劑膜，顯示出較之由比較抗蝕劑-1所獲得之抗蝕劑膜更高之接觸角。除了比較抗蝕劑-1中所含有之聚合物以外亦含有六氟異丙基羥基，調配該含氟聚合物可提高斥水性，由此在利用有浸液曝光裝置之微影技術中可防止水浸入到抗蝕劑中而抑制水印缺陷之產生。

[表 2]

No.	抗蝕劑	聚合物 (重量份)	光酸產生劑 (重量份)	鹼性物質 (重量份)	溶劑 (重量份)	接觸角 (度)
實施例1	抗蝕劑-1	聚合物-1 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	73
實施例2	抗蝕劑-2	聚合物-2 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	72
實施例3	抗蝕劑-3	聚合物-3 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	80
實施例4	抗蝕劑-4	聚合物-3 (100)	PAG-2 (5)	鹼-2 (1)	MIBC (900)	79
比較例1	比較抗蝕劑-1	比較聚合物-1 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	65
比較例2	比較抗蝕劑-2	比較聚合物-2 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	81
比較例3	比較抗蝕劑-3	比較聚合物-3 (100)	PAG-2 (5)	鹼-2 (1)	MIBC (900)	77
參考例1	參考抗蝕劑-1	參考聚合物-1 (100)	PAG-1 (5)	鹼-1 (1)	PGMEA (900)	65

PAG-1：九氟丁磺酸三苯基鎂

PAG-2：三氟甲磺酸三苯基鎂

鹼-1：異丙醇胺

鹼-2：三乙醇胺

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

MIBC：4-甲基-2-戊醇

[實施例 5~8、比較例 4~6、參考例 2]

• 顯影液溶解性試驗

將與上述相同地塗佈各抗蝕劑而形成有抗蝕劑膜之矽晶圓，於室溫下在鹼性顯影液(2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液)中浸漬60秒鐘，試驗溶解性。樹脂之溶解性可藉由利用光干涉型膜厚計測定浸漬後之膜的殘餘來判定。將結果示於表3。將膜完全消失之情形記為「可溶」，將殘存一部分之情形記為「殘存一部分」，將幾乎看不到變化之情形記為「不溶」。

抗蝕劑-1~4及比較抗蝕劑-1~3均係於未曝光之狀態下不溶於鹼性顯影液中，曝光後變得可溶於鹼性顯影液中。由

此可知：所試驗之抗蝕劑均具有作為感光性樹脂之溶解對比度。

• 曝光解像試驗

於100°C下對與上述相同地塗佈抗蝕劑而形成有抗蝕劑膜之矽晶圓進行60秒鐘預烘烤後，經由光罩以193 nm進行曝光。一面使曝光後之晶圓旋轉一面用2分鐘滴下純水。其後，於120°C下進行60秒鐘曝光後烘烤，利用鹼性顯影液進行顯影。

利用掃描型電子顯微鏡 (SEM, scanning electron microscope) 觀察所獲得之圖案，對解像性進行評價。將結果示於表3。

於使用有抗蝕劑-1~4之實施例5~8之情形時，形成矩形形狀之圖案，顯示出良好之解像性。相對於此，於使用有比較抗蝕劑-1之比較例4中，發生由膨潤所引起之線(line)彼此之間黏連而成為雜亂形狀之圖案；於使用有比較抗蝕劑-2之比較例5中，會獲得被視為溶解性不良之頭部尖細形狀且具有殘渣之圖案；於使用有比較抗蝕劑-3之比較例6中，觀測到可視為溶解性過剩之未曝光部之膜邊緣、及頭部成圓形形狀之圖案。

又，於使用了由非氟樹脂之通用抗蝕劑所製備之參考抗蝕劑-1之參考例2中，頭部尖細形狀較明顯而導致圖案形成不良。

[表 3]

No.	抗蝕劑	鹼性顯影液中之溶解性		溶劑溶解性 (MIBC)	解像性
		未曝光	曝光後		
實施例5	抗蝕劑-1	×	○	△	矩形形狀之圖案
實施例6	抗蝕劑-2	×	○	△	矩形形狀之圖案
實施例7	抗蝕劑-3	×	○	○	矩形形狀之圖案
實施例8	抗蝕劑-4	×	○	○	矩形形狀之圖案
比較例4	比較抗蝕劑-1	×	○	×	線彼此之間黏連，成為雜亂形狀之圖案
比較例5	比較抗蝕劑-2	×	○	×	頭部尖細形狀且有殘渣形狀之圖案
比較例6	比較抗蝕劑-3	×	○	○	膜邊緣較大，頭部成圓形形狀之圖案
參考例2	參考抗蝕劑-1	×	○	×	頭部尖細形狀較明顯而導致圖案形成不良

溶解性：○：可溶，△：殘存一部分，×：不溶
MIBC：4-甲基-2-戊醇

• 於4-甲基-2-戊醇(MIBC)中之溶劑溶解性試驗

將塗佈上述各抗蝕劑而形成有抗蝕劑膜之矽晶圓，於室溫下在4-甲基-2-戊醇(MIBC)中浸漬60秒鐘，測試溶解性後可知抗蝕劑-1~4及比較抗蝕劑-3顯示出可溶性。特別是於含氟聚合物之氟含量較多之抗蝕劑3及4及比較抗蝕劑3中可觀測到顯著之溶解性。將結果示於表3。將膜完全消失之情形記為「可溶」，將殘存一部分之情形記為「殘存一部分」，將幾乎看不到變化之情形記為「不溶」。

另一方面，對於由參考例1中所示之通用抗蝕劑組合物(MA-EAD/MA-GBL/MA-HAD系)所形成之抗蝕劑膜(參考抗蝕劑-1)進行於4-甲基-2-戊醇(MIBC)中之溶劑溶解性試驗後，判定為不溶。

根據該等實驗結果可知：在第一抗蝕劑膜上形成圖案

後，塗佈第二抗蝕劑膜後進行曝光處理之雙圖案化中，例如於第一抗蝕劑膜中使用上述通用抗蝕劑組合物之情形時，作為第二抗蝕劑膜形成用抗蝕劑材料，可使用將抗蝕劑1~4及比較抗蝕劑-3中所用之含氟聚合物溶解於MIBC中而製備之抗蝕劑材料。

即，於第二抗蝕劑材料中使用之溶劑(於此情形時為MIBC)不會侵入形成於第一抗蝕劑膜上之抗蝕劑圖案，故而可不會對該第一抗蝕劑圖案造成影響地形成第二抗蝕劑膜。

[產業上之可利用性]

使用了本發明之含氟聚合物之抗蝕劑材料不僅對於乾式曝光，而且於浸液曝光中亦可進行焦點深度或光罩錯誤因子、線邊緣粗糙度等方面優異之解像性之圖案形成。又，本發明之抗蝕劑材料亦可用作雙圖案化製程用之上層抗蝕劑。進而，本發明之含氟聚合性單體可製造該等含氟聚合物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98142368

CPC 69/653 (2006.01)

※申請日： 98.12.10

※IPC 分類：

C07 2/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07 7/039 (2006.01)

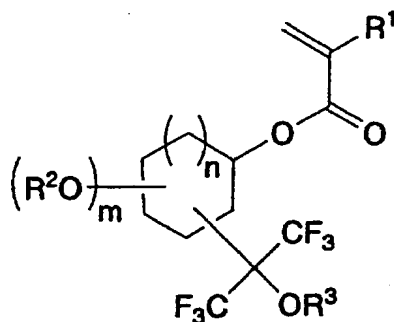
含氟聚合性單體、含氟聚合物、抗蝕劑材料及圖案形成方法

二、中文發明摘要：

H01L 21/027 (2006.01)

本發明揭示一種以下述通式(1)所表示之含氟聚合性單體；

[化35]



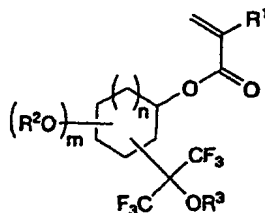
式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。 n 為0或1， m 為1~(3+n)之整數。 R^2 或 R^3 分別獨立表示氫原子或保護基。使用有利用該單體進行聚合或共聚合而成之含氟聚合物的抗蝕劑適合於浸液曝光或浸液之雙圖案化製程中所進行之微細加工。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種含氟聚合性單體，其係以下述通式(1)所表示，

[化31]

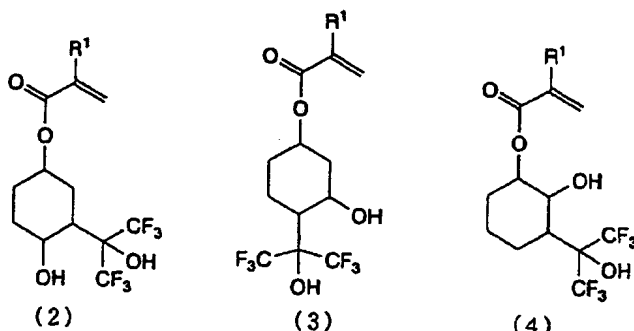


(1)

[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基； n 為0或1， m 為1~(3+n)之整數； R^2 及 R^3 分別獨立表示氫原子或保護基]。

2. 如請求項1之含氟聚合性單體，其中 R^2 及 R^3 均為氫原子。
3. 如請求項2之含氟聚合性單體，其中含氟聚合性單體係選自以下通式(2)~通式(4)所表示之含氟單體之群，

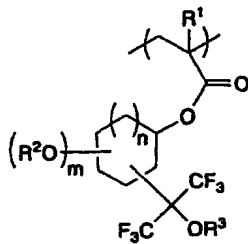
[化32]



[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基]。

4. 一種含氟聚合物，其特徵在於：包含下述通式(5)所表示之重複單元，

[化33]

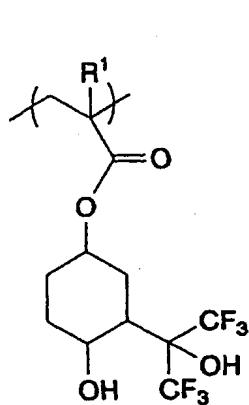


(5)

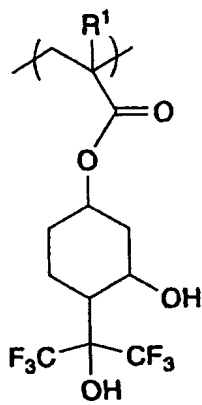
[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基； n 為0或1， m 為 $1\sim(3+n)$ 之整數； R^2 或 R^3 分別獨立地表示氫原子或保護基]。

5. 如請求項4之含氟聚合物，其中 R^2 及 R^3 均為氫原子。
6. 如請求項5之含氟聚合物，其中含氟聚合物具有以下通式(6)~通式(8)所表示之重複單元之任一者，

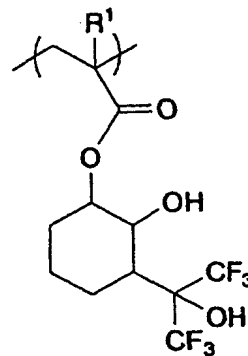
[化34]



(6)



(7)



(8)

[式中， R^1 表示氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基]。

7. 如請求項4至6中任一項之含氟聚合物，其進而包含具有酸不穩定基或密著性基之重複單元。
8. 一種抗蝕劑材料，其特徵在於：含有如請求項4至7中任一項之含氟聚合物。
9. 如請求項8之抗蝕劑材料，其進而包含酸產生劑、鹼性

化合物、有機溶劑中之至少一種。

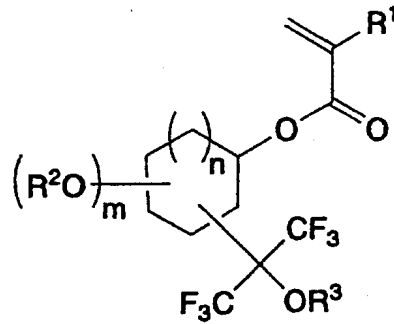
10. 如請求項9之抗蝕劑材料，其中有機溶劑為碳數為5~20之醇系溶劑。
11. 一種圖案形成方法，其特徵在於包含下述步驟：將如請求項8至10中任一項之抗蝕劑材料塗佈於基板上之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。
12. 如請求項11之圖案形成方法，其係使用波長為193 nm之ArF準分子雷射，於晶圓與投影透鏡之間插入水之浸液微影法。
13. 如請求項12之圖案形成方法，其係包含如下步驟之圖案形成方法：在預先形成有抗蝕劑圖案之基板上塗佈抗蝕劑材料之步驟；於加熱處理後，經由光罩利用波長為300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟；其中使用如請求項8至10中任一項之抗蝕劑材料作為該抗蝕劑材料。
14. 如請求項13之圖案形成方法，其中抗蝕劑材料之溶劑為碳數為5~20之醇系溶劑。
15. 一種半導體裝置，其係藉由如請求項11至14中任一項之圖案形成方法而製造。

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)