



(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 I506371 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101105079

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl. : G03F7/038 (2006.01)

C07C309/06 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

C08F220/26 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/21 日本

2011-034748

(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：小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)；大澤洋一 OHSAWA, YOUICHI (JP)；
原田裕次 HARADA, YUJI (JP)；須賀祐輝 SUKA, YUKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200925779A

CN 101930173A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 108 頁

(54)名稱

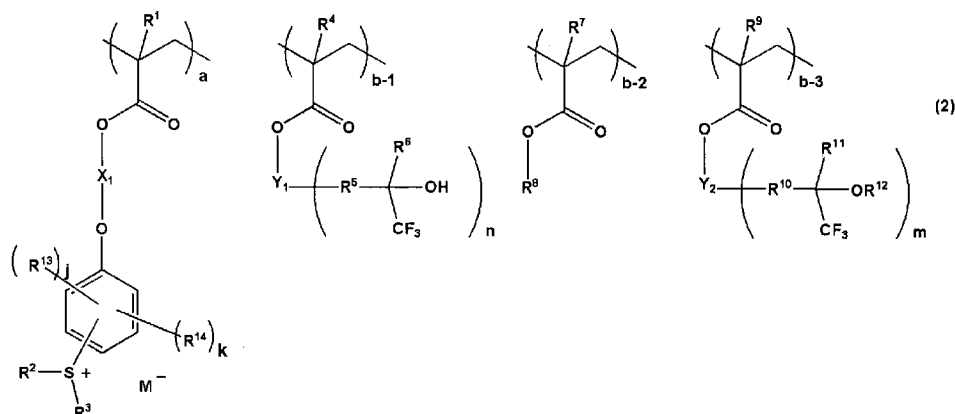
光阻組成物、及使用此光阻組成物之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS USING THE SAME

(57)摘要

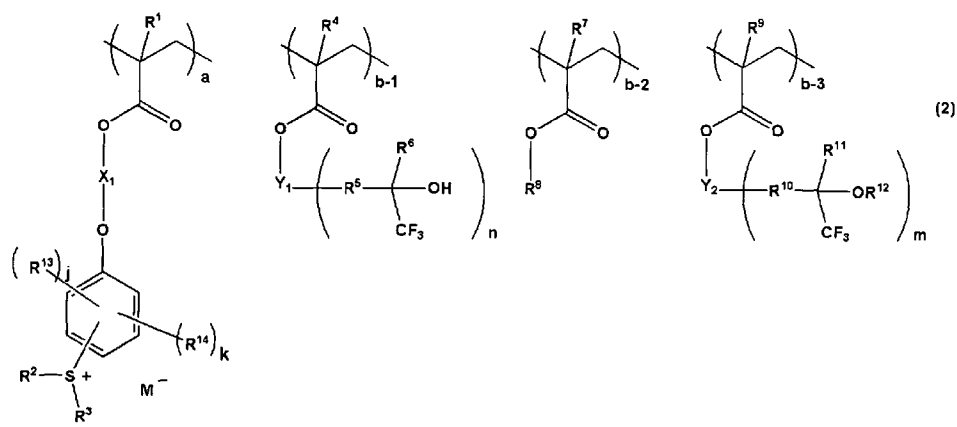
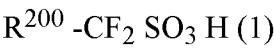
本發明的目的在於提供一種光阻組成物及圖案形成方法，改善微影性能，同時展現高後退接觸角，且更可在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中抑制斑點缺陷之產生。

本發明的光阻組成物，係微影所使用的光阻組成物，其特徵為至少包含以下成分：鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)、感應高能量射線而產生下述通式(1)所示之磺酸的光酸產生劑(B)、下述通式(2)所示之高分子添加劑(C)。

$$R^{200} - CF_2 SO_3 H (1)$$


There is disclosed a resist composition, wherein the composition is used in a lithography and comprises at least: a polymer (A) that becomes a base resin whose alkaline-solubility changes by an acid, a photo acid

generator (B) generating a sulfonic acid represented by the following general formula (1) by responding to a high energy beam, and a polymer additive (C) represented by the following general formula (2). There can be provided a resist composition showing not only excellent lithography properties but also a high receding contact angle, and in addition, being capable of suppressing a blob defect in both the immersion exposure using and not using a top coat; and a patterning process using the same.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101105079

G03F7/08 (2006.01)

※申請日：101.2.16

C07C309/66 (2006.01)

※IPC 分類：C08F220/06 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

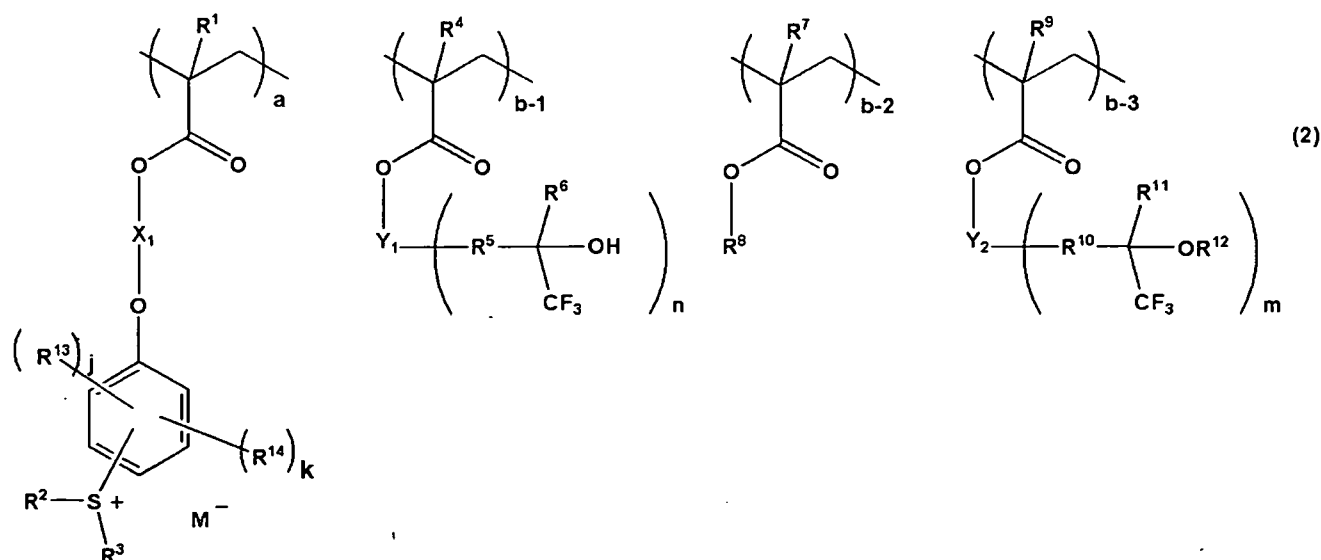
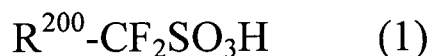
光阻組成物、及使用此光阻組成物之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS USING
THE SAME

二、中文發明摘要：

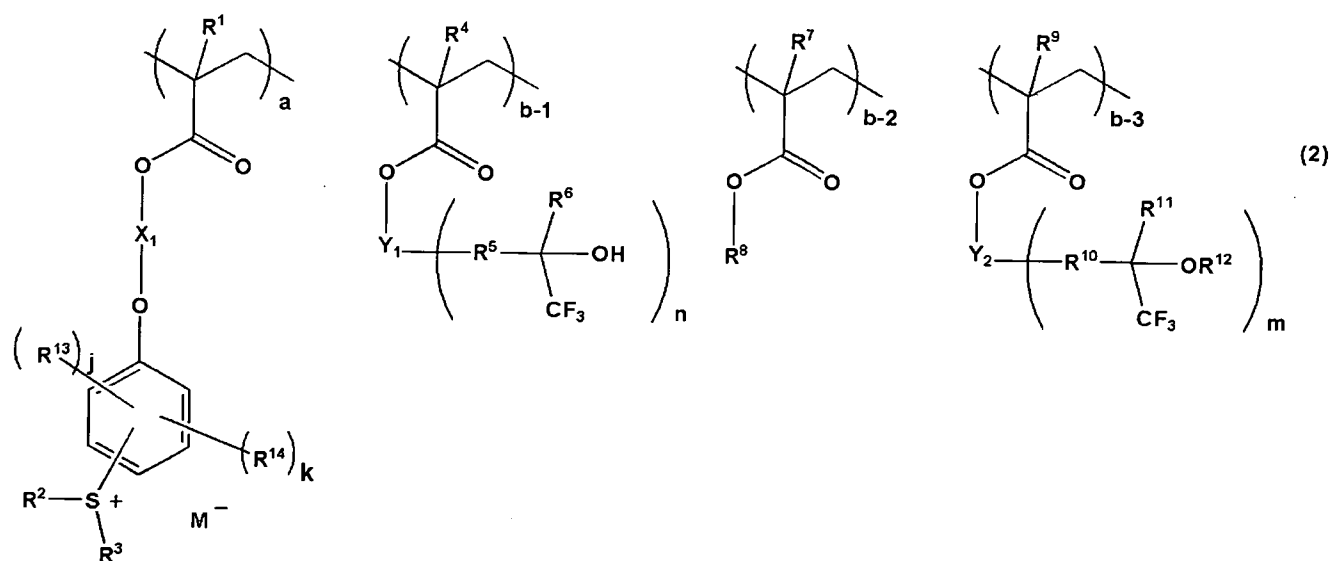
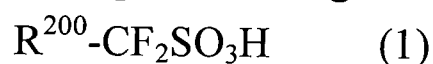
本發明的目的在於提供一種光阻組成物及圖案形成方法，改善微影性能，同時展現高後退接觸角，且更可在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中抑制斑點缺陷之產生。

本發明的光阻組成物，係微影所使用的光阻組成物，其特徵為至少包含以下成分：鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)、感應高能量射線而產生下述通式(1)所示之磺酸的光酸產生劑(B)、下述通式(2)所示之高分子添加劑(C)。



三、英文發明摘要：

There is disclosed a resist composition, wherein the composition is used in a lithography and comprises at least: a polymer (A) that becomes a base resin whose alkaline-solubility changes by an acid, a photo acid generator (B) generating a sulfonic acid represented by the following general formula (1) by responding to a high energy beam, and a polymer additive (C) represented by the following general formula (2). There can be provided a resist composition showing not only excellent lithography properties but also a high receding contact angle, and in addition, being capable of suppressing a blob defect in both the immersion exposure using and not using a top coat; and a patterning process using the same.

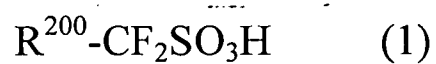


四、指定代表圖：

(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：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001]

本發明係關於半導體元件等之製造步驟中用於微細加工之微影，例如以波長 193nm 之 ArF 準分子雷射為光源的微影，特別是在投影透鏡與晶圓之間插入水進行曝光的浸潤光微影中所使用的光阻組成物、及使用此光阻組成物的光阻圖案之形成方法。

【先前技術】

[0002]

至今為止，在光阻圖案形成之際使用的曝光光，係廣泛使用將水銀燈的 g 射線(436nm)或 i 射線(365nm)作為光源的光曝光。然後，作為用以更進一步細微化的方法，將曝光光的波長予以短波長化的方法係為有效，而 64M 位元(加工尺寸為 0.25 μ m 以下)DRAM(動態隨機存取記憶體)以後的量產程序中，係利用短波長之 KrF 準分子雷射(248nm)代替 i 射線(365nm)作為曝光光源。

[0003]

但是，在需要更細微加工技術(加工尺寸為 0.2 μ m 以下)之密集度 256M 及 1G 以上的 DRAM 之製造中，需要更短波長的光源，故約從 10 年前開始有人真正地探討使用 ArF 準分子雷射(193nm)之光微影。

[0004]

當初 ArF 微影在 180nm 節點之裝置製作已開始應用，但是 KrF 準分子微影延用至 130nm 節點裝置量產為止，ArF 微影之真正應用是從 90nm 節點開始。又，也有人探討與 NA 提高至 0.9 之透鏡組合之 65nm 節點裝置。

[0005]

次一 45nm 節點裝置，係朝曝光波長之短波長化發展，例如波長 157nm 之 F₂ 微影為候選者。然而，投影透鏡大量使用昂貴的 CaF₂ 單晶，會造成掃描機之成本增加、伴隨由於軟性防護薄膜

(pellicle)之耐久性極低而導入硬式防護薄膜之光學系改變、光阻膜之蝕刻耐性降低等種種問題，因此有人提倡 F_2 微影之延緩及 ArF 浸潤微影之早期導入(參照非專利文獻 1)。

[0006]

在 ArF 浸潤式微影中，有人提案在投影透鏡與晶圓之間含浸水，且已實用化。水於 193nm 之折射率為 1.44，即使使用 NA 1.0 以上之透鏡也能形成圖案，且理論上 NA 可提高至 1.35 為止。僅提升 NA 的部分即提高解析力，且組合 NA 1.2 以上之透鏡及強力超解析技術，係展現 45nm 節點之可能性(參照非專利文獻 2)。

[0007]

然而，在浸潤微影中，有人指出在光阻膜上存在水導致的種種問題。詳言之，可舉出因為光阻材料中的光酸產生劑、或光照射產生的酸與作為淬滅劑添加於光阻膜的胺化合物接觸而對水溶出(leaching)導致的圖案形狀變化、光阻膜之水膨脹導致的圖案崩塌。

[0008]

尤其關於光阻材料之對水的溶出，當初根據曝光裝置之對投影透鏡的抗污染之觀點開始探討，並由多個曝光裝置製造商提出溶出量規格。

[0009]

又，目前市售中的 ArF 浸潤曝光裝置，並不是全部均將塗布光阻膜後的基板全體浸漬於水中，而係於投影透鏡與晶圓之間保持部分的水，並成為一邊將承載晶圓的平台以 300~550mm 每秒的速度掃描一邊進行曝光的方式。如前述利用高速的掃描，無法將水保持於投影透鏡與晶圓之間，且會產生於掃描後的光阻表面殘留液滴的問題。如前述殘留液滴時，可能會誘發圖案形成不良。

[0010]

解決該問題的方法，有人提出在光阻膜與水之間設置由全氟烷基化合物構成的保護膜為有效(參照非專利文獻 3)。

[0011]

因為藉由形成該等之保護膜，可避免光阻膜與水之直接的接觸，所以可抑制光阻材料對於水溶出。

[0012]

又，已知為了改善高速掃描時之水的保持力並消除液滴殘留，提升塗佈膜上的疏水性為有效，而該保護膜之應用，根據全氟烷基化合物之疏水性，對於該問題亦有效果。

[0013]

作為與水的保持力有相關之具體的物理參數，可舉出動態接觸角，特別是顯示於塗佈膜上提高使水滴移動時的後退接觸角為有效(參照非專利文獻 4)。後退接觸角的測定方法，可舉出使基板傾斜的落下法與吸入水的吸引法，但一般使用落下法。

[0014]

又，已有人提出鹼顯影液可溶型的保護膜(參照專利文獻 1)，由於可在光阻膜的顯影步驟同時地溶解去除，故根據不需要保護膜剝離步驟之追加或專用的剝離單元之觀點，可說是有突破。

[0015]

再者，已有人提出將氟化醇等之鹼可溶且具有疏水性之次結構的化合物添加於光阻材料的手法(參照專利文獻 2)，由於該方法中，添加的疏水性化合物在光阻成膜時定位於光阻表面，故可期待與使用光阻保護膜材料時有同樣的效果，根據不需要關於保護膜之成膜與除去的步驟之觀點，於成本上為有利。

[0016]

然而，作為因應用如前述的疏水性之保護膜或添加劑而產生的新問題，在顯影後的光阻膜上產生之稱為斑點的殘渣缺陷係受人矚目。此為在顯影後的沖洗時析出的保護膜材料或光阻材料再附著於光阻膜上者，且在顯影後的光阻膜表面之疏水性高時顯著地產生。在使用保護膜的浸潤曝光中，因保護膜與光阻膜之混溶(mixing)導致在顯影後亦於光阻膜表面殘留疏水性高的保護膜，並於光阻膜上產生斑點缺陷。又，在導入疏水性添加劑且未使用保護膜的浸潤曝光中，於顯影時未充分地去除添加劑時，也會產生

斑點缺陷。

[0017]

另一方面，雖然解析性藉由浸潤曝光大幅提升，但在已發展更進一步細微化的光阻材料中，酸擴散導致的對比劣化之影響變得更嚴重。此為因為圖案尺寸接近酸之擴散長，導致遮罩保真度之下降或圖案矩形性之劣化。因此，為了得到足夠的光源之短波長化及高 NA 化導致的效益，需要溶解對比之增大、或酸擴散之抑制成為習知材料以上。

[0018]

將也利用於提升如前述的添加劑導致的表面改質之解析性作為目的，嘗試基礎樹脂另外添加少量同時具有氟原子與特定官能基的高分子化合物。例如，在專利文獻 3 中有人提出具有氟原子與胺基的高分子添加劑。該提案中有記載：關於因為胺基之表層濃度提高而有效地中和表層之過剩的酸，且提升圖案矩形性的效果。但是，由於胺基的親水性導致顯影後沖洗時水滲透入圖案內部，造成水膨脹，故有細線圖案之崩塌顯著化的可能性。又，該提案中，雖提及關於防止與保護膜之混溶且消除斑點缺陷的效果，但因為難以藉由導入胺基造成的表面親水化而提高後退接觸角，故於未使用保護膜的浸潤曝光中，有液滴殘留產生的可能性。

[0019]

作為藉由導入酸淬滅機構而提升光阻的解析性能之嘗試，除了利用因前述胺類所代表之鹼性的含氮化合物產生之中和反應的方法以外，亦有人提出利用弱酸的鹽與強酸之鹽交換反應，例如，在專利文獻 4 中，有人提出因併用產生 α 位被氟取代之烷磺酸的化合物與未氟化的烷磺酸鎘鹽而線與間距之疏密相依性小的光阻材料。雖然該效果之詳細並沒有記載，但推斷為相依於因曝光而產生的強酸(含氟磺酸)與弱酸鹽(未氟化的烷磺酸鎘鹽)反應，並取代為弱酸(未氟化的烷磺酸)與強酸鹽(含氟磺酸鎘鹽)的現象。因鹽交換反應而產生的弱酸，由於其相對於基礎樹脂之去保護反應或交聯反應，反應性極低，故實際功效上，弱酸鹽能夠作為酸淬滅

劑而奏效。其中，弱酸鹽具有光分解能時，因為在曝光部中失去淬滅能，故尤可期待溶解對比之提升。

[0020]

另一方面，前述弱酸鹽淬滅劑的問題點，可舉出因為在受光量大的光阻表層中失去淬滅能而損及圖案矩形性的點(有正型光阻的情況中為錐體形狀，負型光阻的情況中為逆錐體形狀的憂慮)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0021]

[專利文獻 1]日本特開 2005-264131 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2006-48029 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2009-031767 號公報

[專利文獻 4]日本專利第 3912767 號公報

[非專利文獻]

[0022]

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]Proc. SPIE Vol. 4690 xxix

[非專利文獻 2]Proc. SPIE Vol. 5040 p724

[非專利文獻 3]2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography

[非專利文獻 4]2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept.,2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et., al.

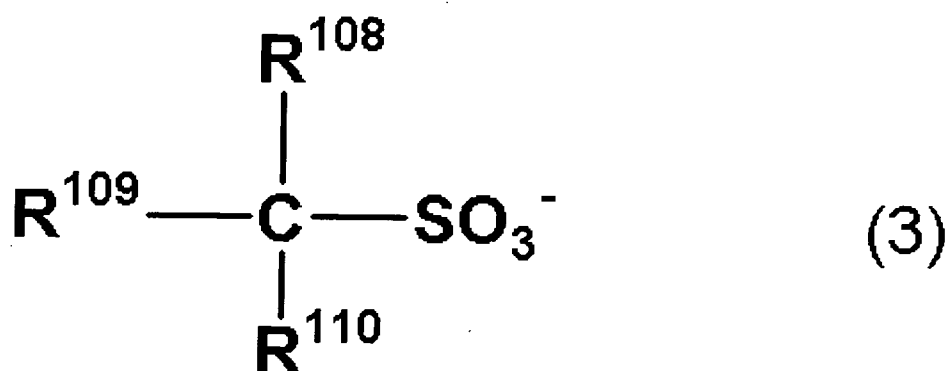
【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

[0023]

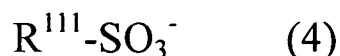
本發明為鑑於前述問題點而成者，目的在於提供一種光阻組成物及使用該光阻組成物的圖案形成方法，改善微影性能，具體而言，改善圖案矩形性與 LWR(Line Width Roughness;線寬粗糙

R^2 與 R^3 亦可與式中的硫原子一起形成環。 R^5 、 R^{10} 表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基，且其氫原子亦可被氟原子取代一個或多個。又， R^6 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^5 、 R^6 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。同樣 R^{11} 亦為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^{10} 、 R^{11} 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。 n 、 m 各別獨立地為 1 或 2。 $n=1$ 、 $m=1$ 時， Y_1 、 Y_2 各別獨立地為單鍵、或可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基， $n=2$ 、 $m=2$ 時， Y_1 、 Y_2 表示自作為該 $n=1$ 、 $m=1$ 時之 Y_1 、 Y_2 表示的伸烷基中除去 1 個氫原子的三價連結基。 R^8 為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基且經至少 1 個氟原子取代，且亦可具有醚鍵、酯鍵、或磺醯胺基。 R^{12} 表示酸不穩定基。 R^{13} 、 R^{14} 各別獨立地表示可包含雜原子之碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基。 j 、 k 各別獨立地為 0 或 1。 M^- 表示下述通式(3)所示的烷磺酸離子、下述通式(4)所示的芳烴磺酸離子、及下述通式(5)所示的羧酸離子中之任一者。 a 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$ 、 $(b-3)$ 為滿足 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-3) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) + (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 的數。)



(式中， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 各別獨立地為氫原子或氟以外的鹵原子，或者表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分

支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基。該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。又， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 的 2 個以上可相互鍵結並形成環。)



(式中， R^{111} 表示碳數 1~20 的芳基。該芳基的氫原子可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，而且，亦可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀的烷基取代一個或多個。)



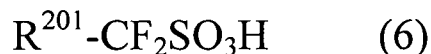
(式中， R^{112} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。)

[0025]

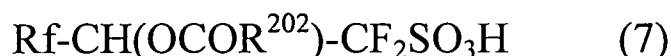
根據如前述的光阻組成物，係改善微影性能，具體而言，改善圖案矩形性與 LWR、及崩塌耐性，同時未使用保護膜之浸潤曝光展現可能的高後退接觸角，且更可在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中抑制斑點缺陷之產生。

[0026]

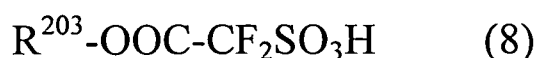
該情況中，該光酸產生劑(B)產生下述通式(6)、下述通式(7)、及下述通式(8)中之任一者所示的磺酸較佳。



(式中， R^{201} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基或芳烷基、或是芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，但非全氟烷基。)



(式中， R_f 表示氫原子或 CF_3 基。 R^{202} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基。)



(式中， R^{203} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基。)

[0027]

如前述，根據可減輕環境負荷的觀點，特別是光酸產生劑(B)產生前述通式(6)、前述通式(7)、及前述通式(8)中之任一者所示之結構的磺酸之情況較佳，根據微影性能的觀點，其中尤以產生前述通式(7)、及前述通式(8)所示之結構的磺酸之情況較佳。

[0028]

又，該組成物可為正型光阻組成物，亦可為負型光阻組成物。

在正型光阻組成物的情況中，作為該基礎樹脂之高分子化合物(A)具有包含酸不穩定基之結構的重複單元較佳，再者，具有包含內酯環之結構的重複單元更佳。

[0029]

根據如前述的正型光阻組成物，由於作為基礎樹脂之高分子化合物(A)具有包含酸不穩定基的重複單元，故於曝光時利用酸產生劑產生的酸使酸不穩定基脫離，將光阻曝光部溶解於顯影液而變換，藉此方式而可得到極高精度的圖案。再者，由於作為基礎樹脂之高分子化合物(A)具有包含內酯環之密合性基的重複單元，故可實現與基板之高密合性。

[0030]

又，該光阻組成物更包含有機溶劑、鹼性化合物、交聯劑、及界面活性劑之任 1 種以上較佳。

[0031]

如前述，更藉由摻合有機溶劑，例如，可提升光阻組成物對於基板等之塗佈性，且藉由摻合鹼性化合物，可抑制在光阻膜中之酸的擴散速度，並更進一步提升解析度，藉由添加界面活性劑，可更進一步提升或控制光阻組成物的塗佈性。

[0032]

再者，負型光阻組成物的情況中，亦可摻合交聯劑，且在對於基板等之塗佈後利用烘烤等促進在光阻膜內的交聯反應，可使

光阻圖案的形狀等成為更良好者。

[0033]

又，本發明提供一種圖案形成方法，係於基板形成圖案的方法，其特徵為至少包含以下步驟：

將前述光阻組成物塗佈於基板上而形成光阻膜；

加熱處理後，以高能量射線進行曝光；以及

使用顯影液進行顯影。

[0034]

顯然，亦可於施加曝光後加熱處理後進行顯影，且理所當然，亦可進行蝕刻步驟、光阻除去步驟、清洗步驟等之其他各種的步驟。

[0035]

該情況中，該高能量射線為波長 180~250nm 之範圍者較佳。

在本發明之使用光阻組成物的圖案形成方法中，以得到目的之細微圖案為前提，利用波長 180~250nm 之範圍的高能量射線的曝光最適當。

[0036]

又，以前述高能量射線進行曝光的步驟，可藉由在該光阻膜形成的基板與投影透鏡之間插入液體，且隔著該液體進行曝光的浸潤曝光而進行。

此時，在該浸潤曝光中，可於該光阻膜上設置保護膜，而且，可使用水作為前述液體。

[0037]

本發明之使用光阻組成物的圖案形成方法中，特別是在進行使用水之浸潤曝光的情況下，圖案形成亦為良好，且於如前述的浸潤曝光中，在設置保護膜的情況下，亦可防止斑點缺陷。

[對照先前技術之功效]

[0038]

如以上說明，本發明可提供一種光阻組成物，其微影性能佳，具體而言，圖案矩形性與 LWR、及崩塌耐性均優異，而且，未使

用保護膜的浸潤曝光展現可能的高後退接觸角，並且，在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中斑點缺陷少。

【實施方式】

[0039]

以下對於本發明的實施形態進行說明，但本發明並不限定於該等。

如前述，在習知的光阻組成物中，有圖案矩形性受損、圖案形狀變化、引起圖案崩塌等之圖案形成不良、產生稱為斑點的殘渣缺陷等之問題。

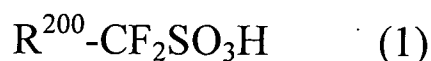
[0040]

本案發明人為了解決前述問題而仔細探討及重複研究的結果發現：除了包含鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)以外，亦包含產生特定結構之磺酸的光酸產生劑(B)、及特定結構的高分子化合物(高分子添加劑)(C)之光阻組成物，其具有以下特色：(1)微影性能優異，具體而言，圖案的矩形性與LWR、及崩塌耐性均佳，(2)同時未使用保護膜之浸潤曝光展現可能的高後退接觸角，(3)且可在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中抑制斑點缺陷之產生，進而完成本發明。

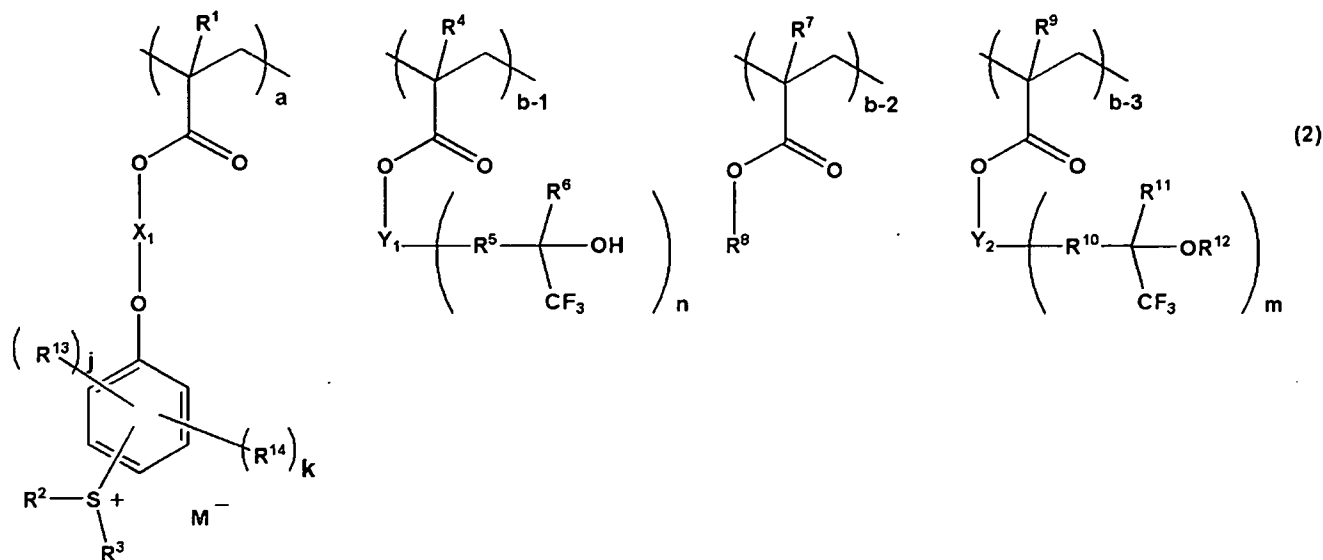
[0041]

本發明的光阻組成物，係微影所使用的光阻組成物，其特徵為至少包含以下成分：

鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)、感應高能量射線而產生下述通式(1)所示之 α 位被氟取代之烷磺酸的光酸產生劑(B)、下述通式(2)所示之具有氟烷基與銻鹽的高分子添加劑(C)，該高分子添加劑(C)具有的銻鹽之陰離子部分為下述通式(3)、下述通式(4)、及下述通式(5)中之任一者所示的磺酸離子或羧酸離子。



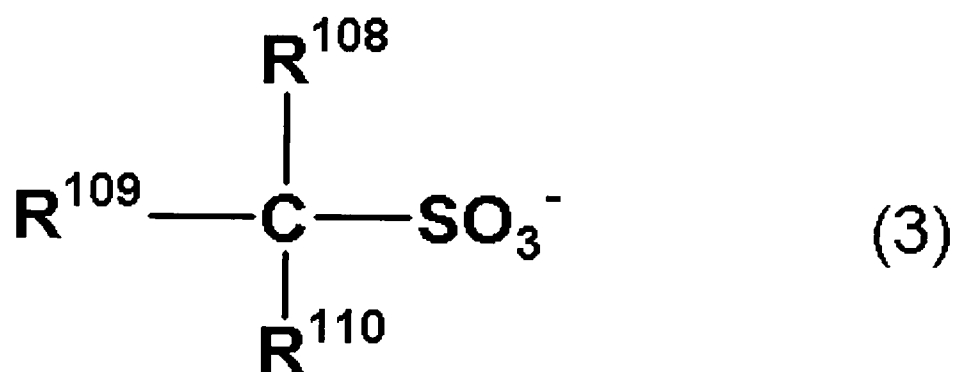
(式中， R^{200} 為鹵原子，或者為可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~23 的直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基或芳烷基、或是芳基，該等基的氫原子可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。)



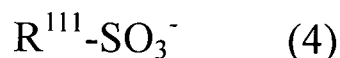
(式中， R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^9 各別獨立地表示氫原子或甲基。 X_1 表示碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的伸烷基。 R^2 、 R^3 各別獨立地表示可包含雜原子之取代或非取代的碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、側氧烷基中之任一者、或表示取代或非取代之碳數 6~20 的芳基、芳烷基、芳基側氧烷基中之任一者，或者， R^2 與 R^3 亦可與式中的硫原子一起形成環。 R^5 、 R^{10} 表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基，且其氫原子亦可被氟原子取代一個或多個。又， R^6 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^5 、 R^6 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。同樣 R^{11} 亦為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^{10} 、 R^{11} 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。 n 、 m 各別獨立地為 1 或 2。 $n=1$ 、 $m=1$ 時， Y_1 、 Y_2 各別獨立地為單鍵、或可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基， $n=2$ 、 m

=2 時， Y_1 、 Y_2 表示自作為該 $n=1$ 、 $m=1$ 時之 Y_1 、 Y_2 表示的伸烷基中除去 1 個氫原子的三價連結基。 R^8 為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基且經至少 1 個氟原子取代，且亦可具有醚鍵、酯鍵、或磺醯胺基。 R^{12} 表示酸不穩定基。 R^{13} 、 R^{14} 各別獨立地表示可包含雜原子之碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基。 j 、 k 各別獨立地為 0 或 1。 M^- 表示下述通式(3)所示的烷磺酸離子、下述通式(4)所示的芳烴磺酸離子、及下述通式(5)所示的羧酸離子中之任一者。 a 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$ 、 $(b-3)$ 為滿足 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-3) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) + (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 的數。)

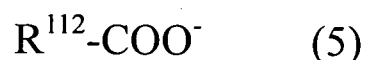
[0042]



(式中， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 各別獨立地為氫原子或氟以外的鹵原子，或者表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基。該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。又， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 的 2 個以上可相互鍵結並形成環。)



(式中， R^{111} 表示碳數 1~20 的芳基。該芳基的氫原子可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，而且，亦可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀的烷基取代一個或多個。)



(式中， R^{112} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基，

且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。)

[0043]

高分子添加劑(C)具有的銹鹽，係藉由鹽交換反應而淬滅利用光酸產生劑(B)產生的強酸，且高分子添加劑(C)較成為基礎樹脂的高分子化合物(A)相對的具有大量分布於光阻膜表層的傾向，因此，特別是有效地淬滅表層之過剩的酸，並提升圖案矩形性。又，由於高分子添加劑(C)在曝光部失去酸淬滅能，故溶解速度的曝光量相依性對比提升，且微細圖案的微影性能提升，具體而言，係改善極限解析性與 LWR。

[0044]

雖然從以前便開始進行在聚合物主鏈導入銹鹽作為光酸產生劑的嘗試(例如，參照日本特開平 4-230645 號公報、日本特開 2006-171656 號公報、美國專利 5,130,392 等)，但該等在正型光阻聚合物之酸不穩定基的酸分解、或負型光阻聚合物與酸交聯劑的反應中，目的為作為強酸觸媒而奏效。另一方面，本發明的高分子添加劑(C)包含之產生弱酸(羧酸或芳烴磺酸、 α 位未被氟化的烷磺酸)的光酸產生劑基，目的為展現作為將利用光酸產生劑(B)產生的強酸(含氟磺酸)捕捉之淬滅劑的功能。

[0045]

又，在浸潤微影步驟中，於光阻膜上層進行保護膜之塗佈時，為了使保護膜材料兼具鹼溶解性與斥水性，係將具有 α 三氟甲基羥基的高分子化合物作為基礎，並適當使用選自於不會溶解光阻膜之碳數 4 以上的高級醇、醚、烷、氟原子等中之溶解於溶媒者。本發明之具有氟烷基與銹鹽的高分子添加劑(C)，由於其對於該保護膜用溶媒的溶解性低，故於保護膜與光阻膜之間形成防止互混的阻隔層。因此，不會在顯影後的光阻膜表層殘留疏水性的保護膜材料，且可防止斑點缺陷之產生。

[0046]

再者，藉由本發明之高分子添加劑(C)包含的氟烷基之疏水

性，本發明的光阻組成物係展現高後退接觸角，且亦可應用於未使用保護膜的浸潤曝光，同時吾人認為因藉由對於利用本發明的高分子添加劑(C)包含的銹鹽產生的弱酸之鹼顯影液的溶解促進能而於顯影時溶解表層，並除去疏水性的高分子添加劑(C)，故可在使用保護膜的浸潤曝光及未使用保護膜的浸潤曝光之兩用中防止斑點缺陷之產生。

[0047]

以下對於本發明的各成分進行說明。

首先，對於本發明的光阻組成物包含之鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)進行詳細說明。

將正型光阻之提供作為目的時，高分子化合物(A)具有鹼溶解性因為酸而提升的特徵，且至少具有包含酸不穩定基之結構的重複單元較佳，再者，具有包含內酯環之密合性基的結構之重複單元更佳。

[0048]

根據如前述的正型光阻組成物，因為成為基礎樹脂的高分子化合物(A)具有包含酸不穩定基的重複單元，故於曝光時利用酸產生劑產生的酸使酸不穩定基脫離，使光阻曝光部溶解於顯影液而變換，藉此方式而可得到極高精度的圖案。再者，因為成為基礎樹脂的高分子化合物(A)具有包含內酯環之密合性基的重複單元，故可實現與基板之高密合性。

[0049]

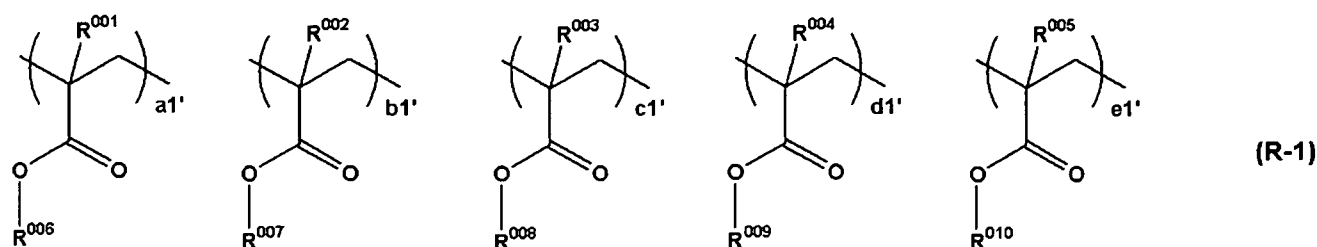
又，將負型光阻之提供作為目的時，高分子化合物(A)具有鹼溶解性因為酸而下降的特徵，且至少具有包含羥基及/或羧基之鹼溶解性的重複單元較佳。

對於使鹼溶解性下降的機構並沒有特別限定，例如，除了鹼溶解性的重複單元在曝光時利用酸產生劑產生的酸而被保護，並成為不溶於顯影液的機構、或利用該羥基與羧基之酸觸媒脫水縮合造成之分子內或分子間之交聯反應之機構之外，可舉出除包含酸產生劑以外，包含交聯劑作為光阻組成物的成分，因基礎樹脂

與交聯劑的酸觸媒交聯反應而使鹼溶解性下降的機構等。

[0050]

成為光阻用基礎樹脂的高分子化合物(A)，只要是鹼溶解性因酸而變化的高分子化合物，何者均可，例如，可舉出具有下述式(R-1)所示的結構，且利用 GPC 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1,000~100,000，較佳為 3,000~30,000 的(甲基)丙烯酸酯樹脂，但並沒有限定於該等。



[0051]

前述式中， $R^{001} \sim R^{005}$ 各別獨立地表示氫原子或甲基。

[0052]

R^{006} 為氫原子、或表示含有碳數 1~15 之含氟取代基、羧基、羥基、氧原子中之任一種以上的一價烴基，具體而言，可示列出氫原子、羧乙基、羧丁基、羧基環戊基、羧基環己基、羧基降莖基、羧基金剛烷基、羥乙基、羥丁基、羥基環戊基、羥基環己基、羥基降莖基、羥基金剛烷基、羥基六氟異丙基環己基、二(羥基六氟異丙基)環己基等。

[0053]

R^{007} 可包含氧原子，並表示含有碳數 3~15 的內酯環之次結構的一價烴基，具體而言，可示列出 2-側氧基氧雜環戊烷-3-基、2-側氧基氧雜環戊烷-4-基、4,4-二甲基-2-側氧基氧雜環戊烷-3-基等。

[0054]

R^{008} 表示可包含碳數 1~20 之酯鍵、醚鍵、羰基之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，其氫原子亦可被氟原子取代 1 個以上，具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、環戊基、環己基、金剛烷基、甲氧乙基、甲氧羰基甲基等。

[0055]

R^{009} 表示碳數 6~20 的芳基，其氫原子亦可被羥基、羧基、烷基、烷氧基、烷氧烷基、碳數 1~15 的含氟取代基取代 1 個以上，具體而言，可示列出苯基、萘基、羥苯基、羥萘基、羧苯基、甲氧苯基、第三丁苯基、第三丁氧苯基。

[0056]

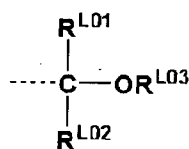
R^{10} 為酸不穩定基。詳細後述。

[0057]

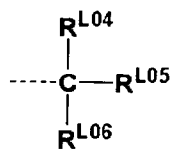
$a1'$ 、 $b1'$ 、 $c1'$ 、 $d1'$ 、 $e1'$ 為 0 以上未滿 1 的數，滿足 $a1' + b1' + c1' + d1' + e1' = 1$ 者較佳。

[0058]

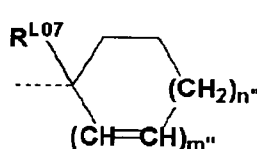
R^{010} 可使用種種酸不穩定基，具體而言，可舉出下述通式(L1)所示的烷氧烷基、(L2)~(L8)所示的三級烷基，但並沒有限定於該等。尤佳為酸不穩定基具有 (L2)~(L5)所示的結構。



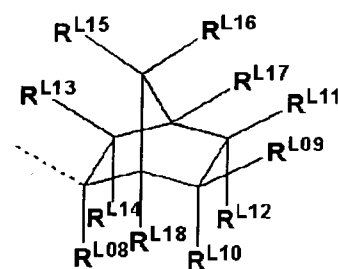
(L1)



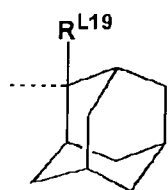
(L2)



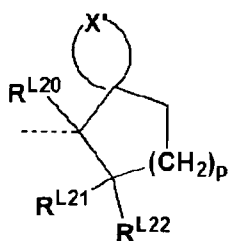
(L3)



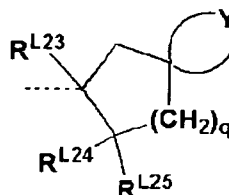
(L4)



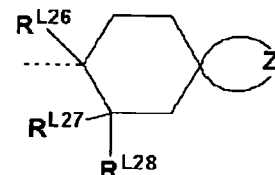
(L5)



(L6)



(L7)

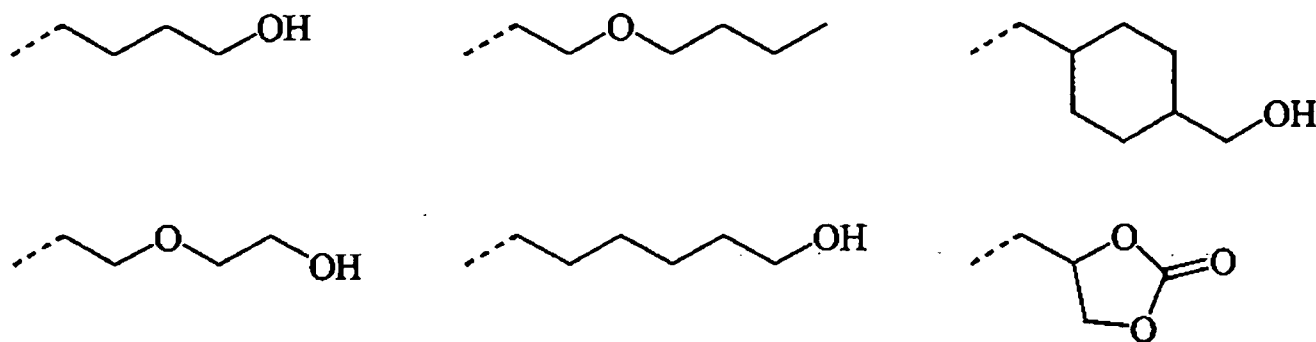


(L8)

[0059]

前述式中，虛線表示鍵結肢。又， R^{L01} 、 R^{L02} 表示氫原子或碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、

第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、金剛烷基等。
 R^{L03} 表示碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之亦可具有氧原子等之雜原子的一價烴基，且可舉出直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、該等一部分的氫原子被取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷胺基等者，具體而言，作為直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，可示列出與前述 R^{L01} 、 R^{L02} 同樣者，取代烷基可示列出下述的基等。



[0060]

R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子或氧原子一起形成環，形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 各別表示碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的伸烷基。

[0061]

R^{L04} 、 R^{L05} 、 R^{L06} 各別獨立地表示碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀、環狀的烷基。具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、1-金剛烷基、2-金剛烷基等。

[0062]

R^{L07} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或碳數 6~20 之可被取代的芳基，可被取代的烷基，具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、雙環[2.2.1]庚基等之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、該等一部分的氫原子被取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、硫醇基、烷硫基、磺酸基等者、或該等之一部分的亞甲基

取代為氧原子或硫原子者等，可被取代的芳基，具體而言，可示列出苯基、甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。 m'' 為 0 或 1， n'' 為 0、1、2、3 中之任一者，且為滿足 $2m'' + n'' = 2$ 或 3 的數。

[0063]

R^{L08} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言，可示列出與前述 R^{L07} 同樣者等。 $R^{L09} \sim R^{L18}$ 各別獨立地表示氫原子或碳數 1~15 的一價烴基，具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、該等一部分的氫原子被取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、硫醇基、烷硫基、磺酸基等者。 $R^{L09} \sim R^{L18}$ 可相互鍵結，並形成環(例如， R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L11} 、 R^{L10} 與 R^{L12} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 、 R^{L15} 與 R^{L16} 等)，該情況中表示碳數 1~15 的二價烴基，具體而言，可示出自該一價烴基所示列者中，除去 1 個氫原子者等。又， $R^{L09} \sim R^{L18}$ 也可鄰接的碳所鍵結者相互直接鍵結，並形成雙鍵(例如， R^{L09} 與 R^{L11} 、 R^{L11} 與 R^{L17} 、 R^{L15} 與 R^{L17} 等)。

[0064]

R^{L19} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言，可示列出與前述 R^{L07} 同樣者等。

[0065]

R^{L20} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言，可示列出與前述 R^{L07} 同樣者等。

X' 表示與其鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、環己烷環、或降莖烷環的二價基。 R^{L21} 、 R^{L22} 各別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的一價烴基，或者表

示 R^{L21} 與 R^{L22} 相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、或環己烷環的二價基。p 表示 1 或 2。

[0066]

R^{L23} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言，可示列出與前述 R^{L07} 同樣者等。

Y 表示與其鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、環己烷環、或降莢烷環的二價基。 R^{L24} 、 R^{L25} 各別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的一價烴基，或者表示 R^{L24} 與 R^{L25} 相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、或環己烷環的二價基。q 表示 1 或 2。

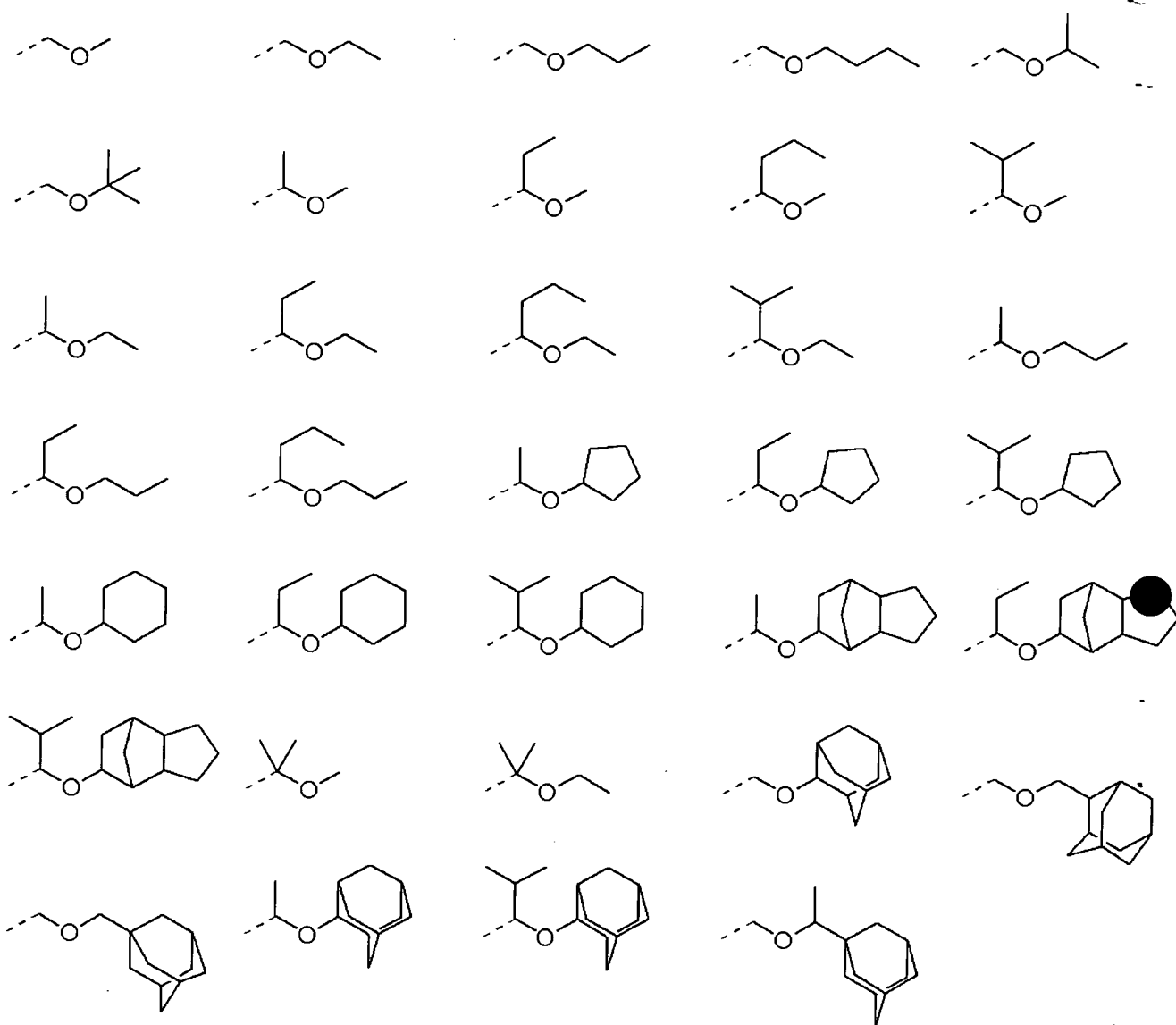
[0067]

R^{L26} 表示碳數 1~10 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言，可示列出與前述 R^{L07} 同樣者等。

Z 表示與其鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、環己烷環、或降莢烷環的二價基。 R^{L27} 、 R^{L28} 各別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的一價烴基，或者表示 R^{L27} 與 R^{L28} 相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子一起形成取代或非取代之環戊烷環、或環己烷環的二價基。

[0068]

前述通式(L1)所示的酸不穩定基中之直鏈狀或分支狀者，具體而言，可示列出下述基。

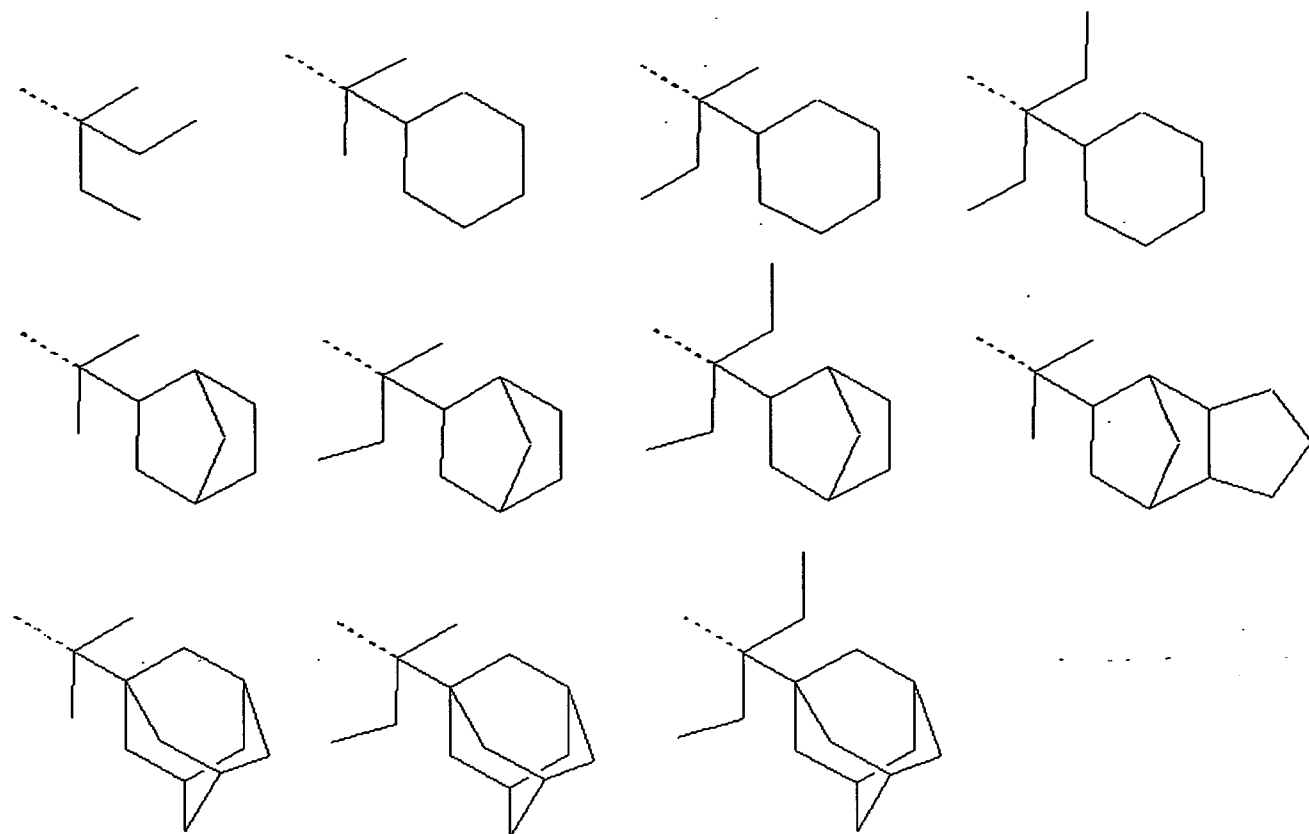


[0069]

前述通式(L1)所示的酸不穩定基中之環狀者，具體而言，可示列出四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

[0070]

前述通式(L2)的酸不穩定基，具體而言，可示列出第三丁基、第三戊基、及下述的基。

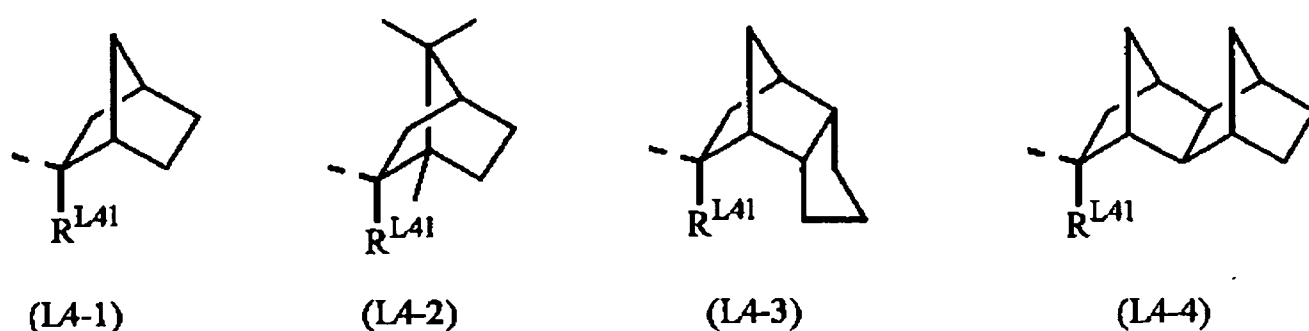


[0071]

前述通式(L3)的酸不穩定基，具體而言，可示列出 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧-正丁基)環戊基、1-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-(7-氧雜雙環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

[0072]

前述通式(L4)的酸不穩定基，下述通式(L4-1)~(L4-4)所示的基尤佳。



[0073]

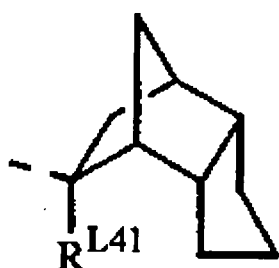
前述通式(L4-1)~(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。
 R^{L41} 各別獨立地表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基等之一價烴基，具體而言，可示列出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等。

[0074]

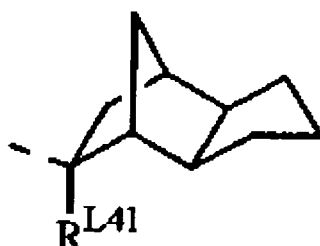
前述通式(L4-1)~(L4-4)可存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，而前述通式(L4-1)~(L4-4)係代表所有該等立體異構物而表示。該等立體異構物可單獨使用，亦可作為混合物而使用，混合物的情況中，亦代表該等的混合物，並作為代表者。

[0075]

例如，前述通式(L4-3)係代表選自於以下述通式(L4-3-1)、(L4-3-2)表示之基的 1 種或 2 種之混合物，並作為代表者。



(L4-3-1)

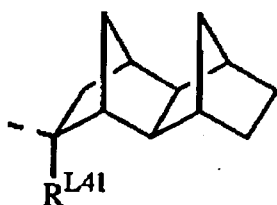


(L4-3-2)

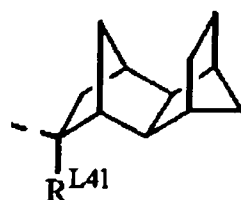
(式中， R^{L41} 與前述相同。)

[0076]

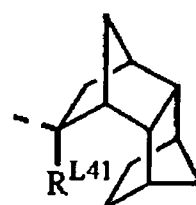
又，例如前述通式(L4-4)係代表選自於以下述通式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基的 1 種或 2 種以上之混合物，並作為代表者。



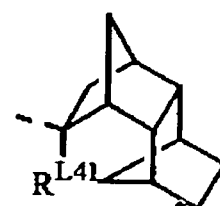
(L4-4-1)



(L4-4-2)



(L4-4-3)

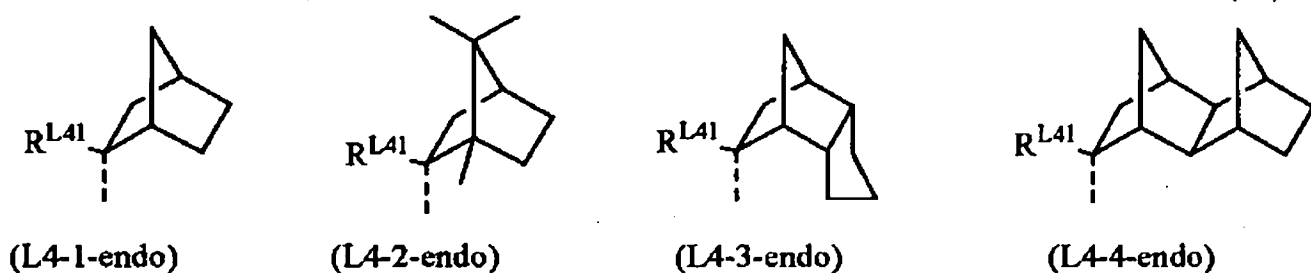


(L4-4-4)

(式中， R^{L41} 與前述相同。)

[0077]

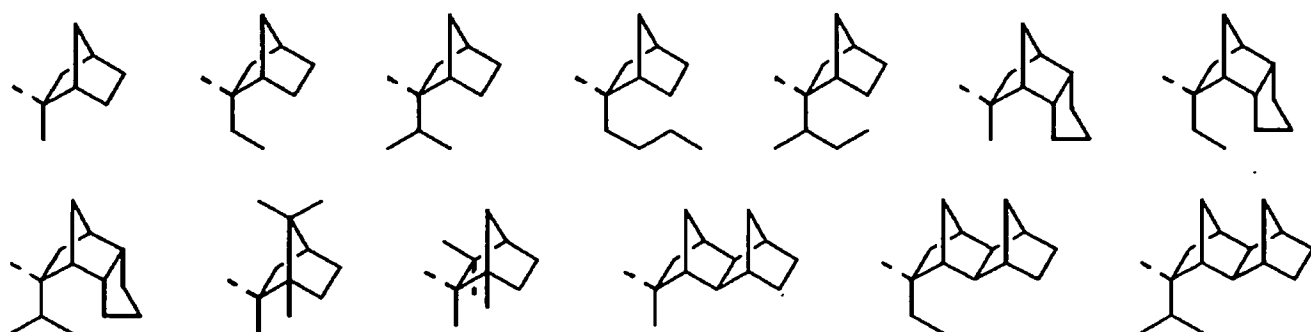
再者，前述通式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及前述通式(L4-4-1)~(L4-4-4)的鍵結方向，分別根據相對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，而達成在酸觸媒脫離反應中的高反應性(參照日本特開 2000-336121 號公報)。將該等具有雙環[2.2.1]庚烷骨架的三級外向烷基作為取代基的單體，於製造時，有時會含有下述通式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)所表示之經內向(endo)烷基取代的單體，但為了實現良好的反應性，外向(exo)比率為 50 莫耳%以上較佳，而外向比率為 80 莫耳%以上更佳。



(式中， R^{L41} 與前述相同。)

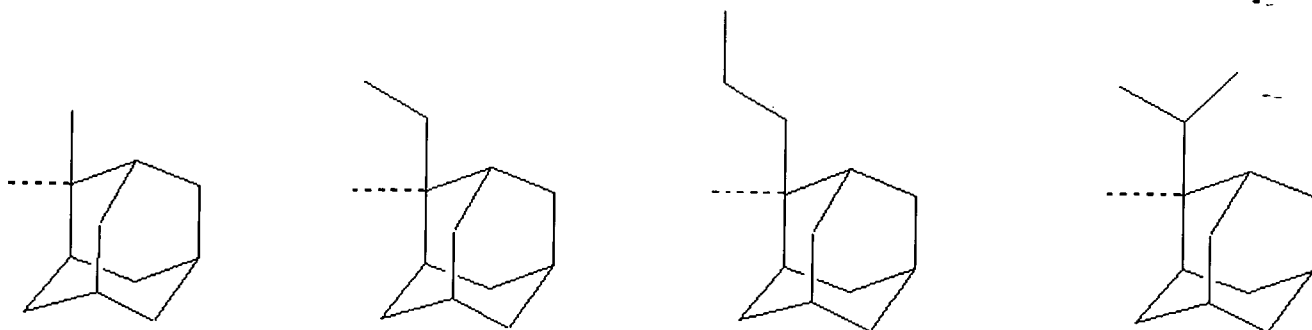
[0078]

前述通式(L4)的酸不穩定基，具體而言，可示列出下述的基。



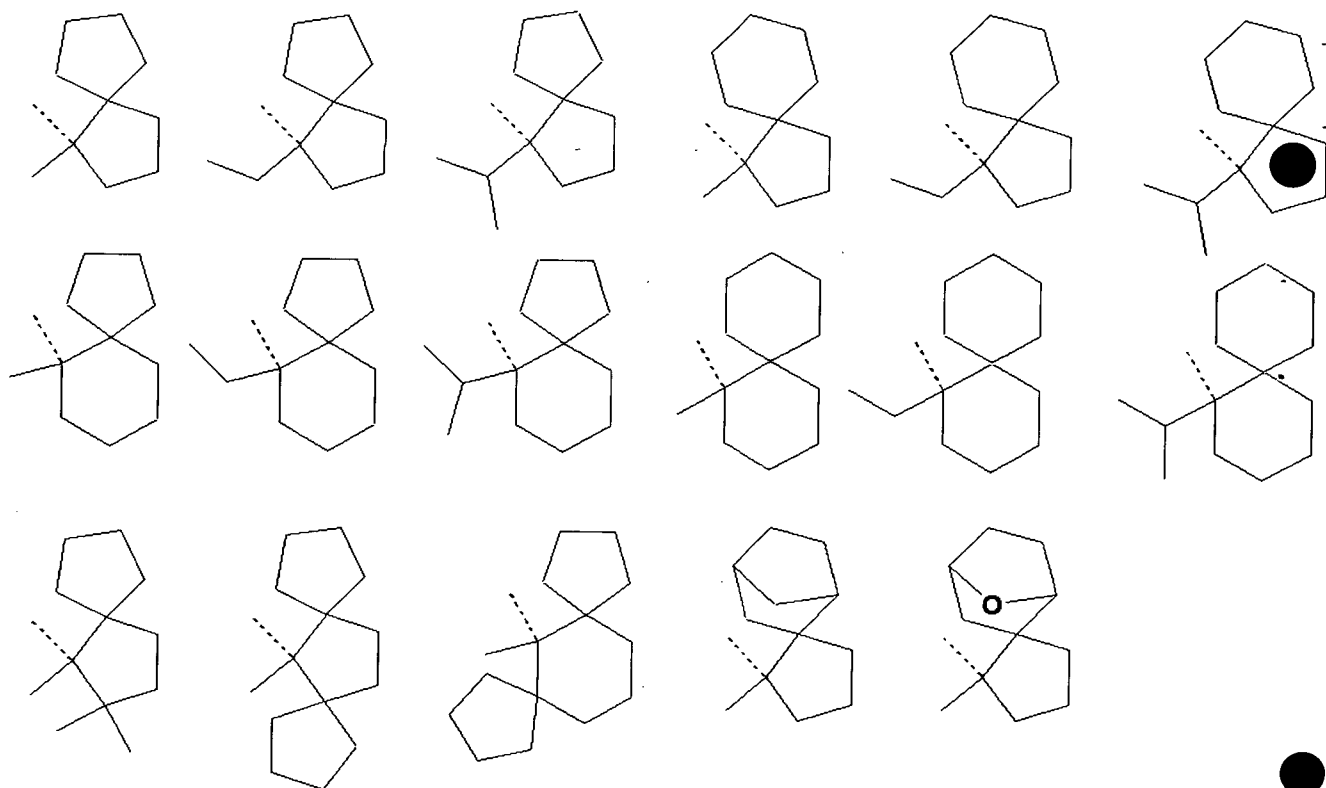
[0079]

前述通式(L5)的酸不穩定基，具體而言，可示列出下述的基。



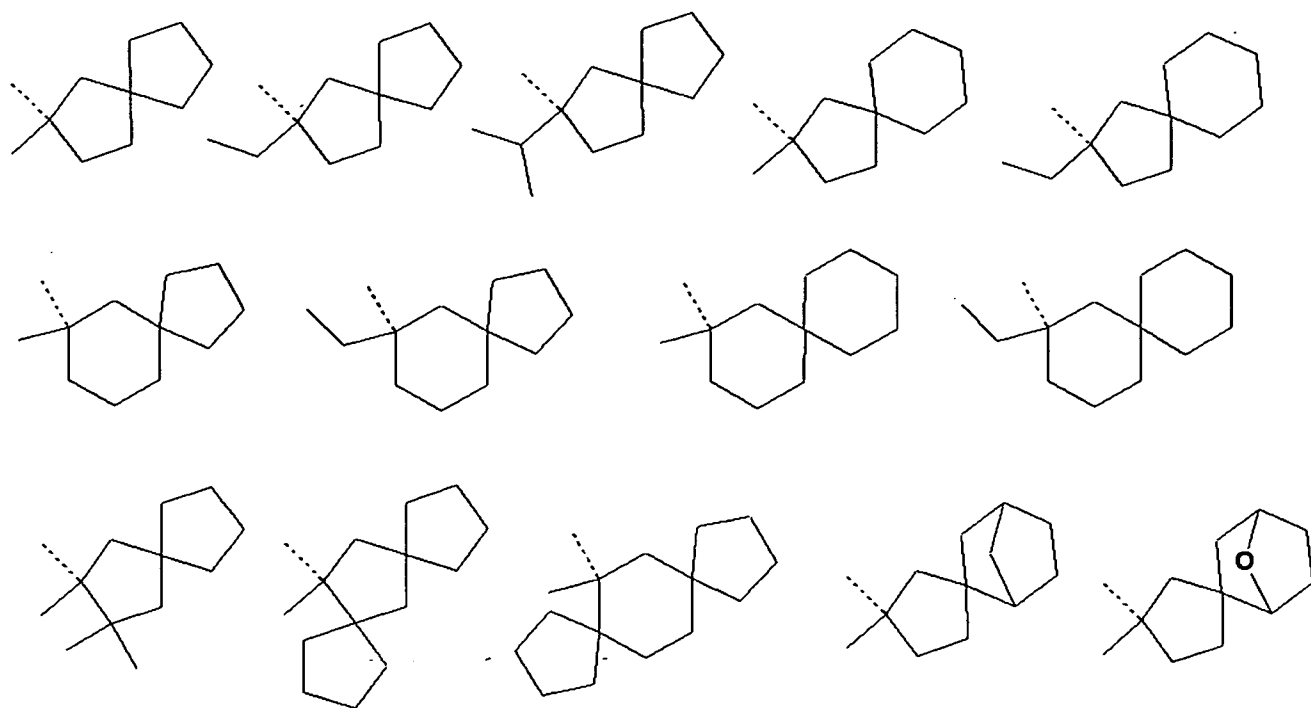
[0080]

前述通式(L6)的酸不穩定基，具體而言，可示列出下述的基。



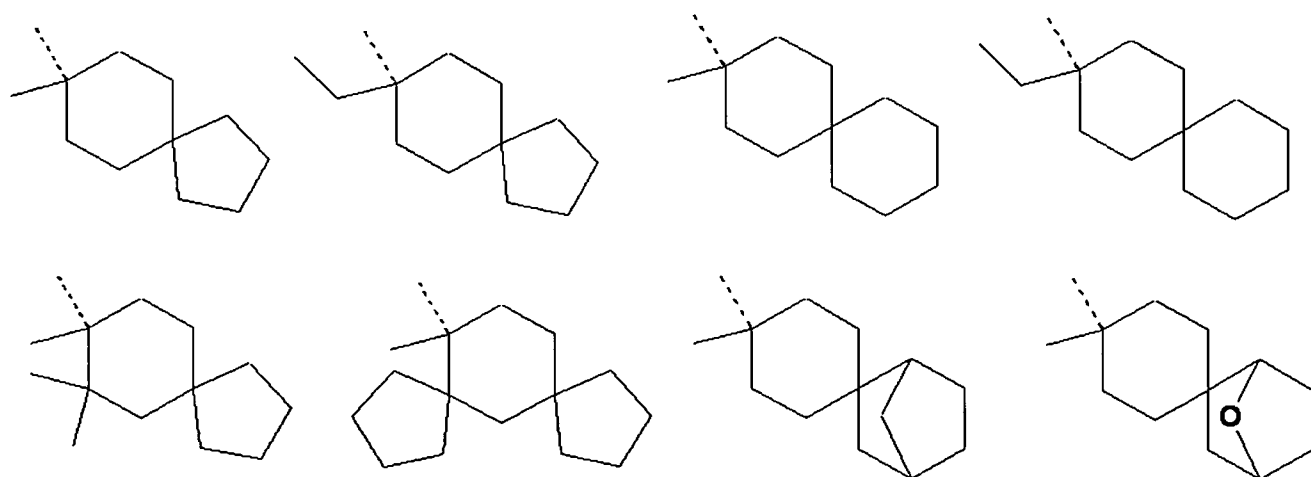
[0081]

前述通式(L7)的酸不穩定基，具體而言，可示列出下述的基。



[0082]

前述通式(L8)的酸不穩定基，具體而言，可示列出下述的基。

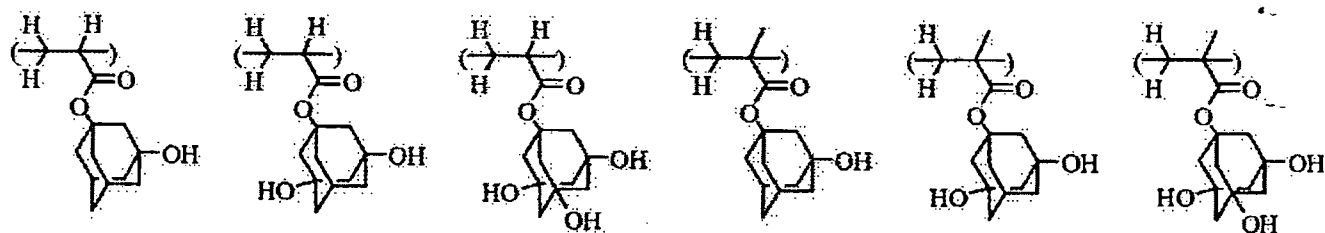


[0083]

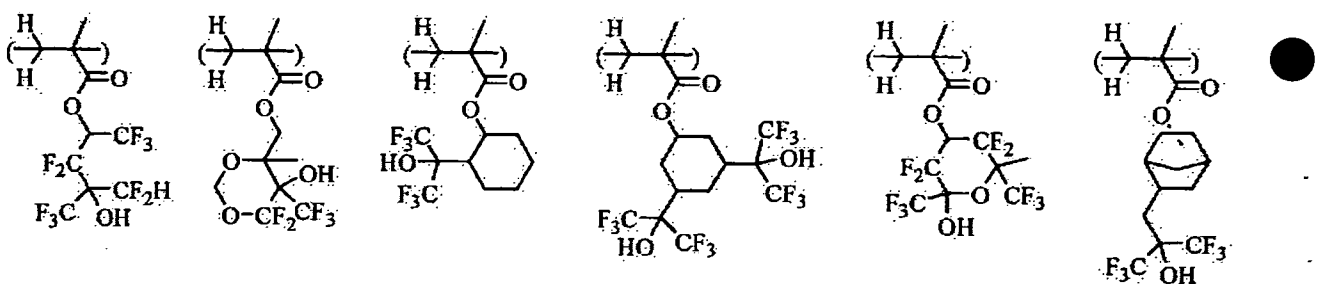
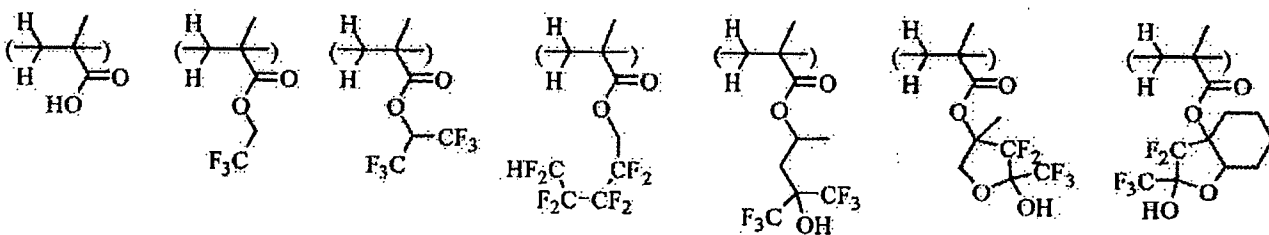
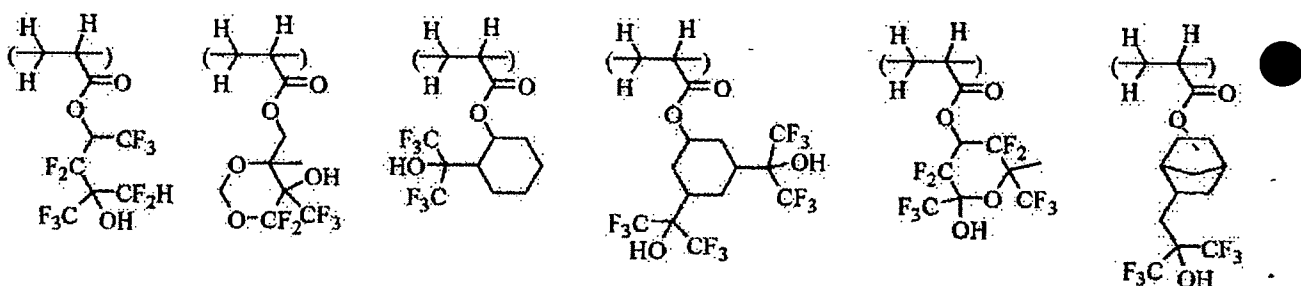
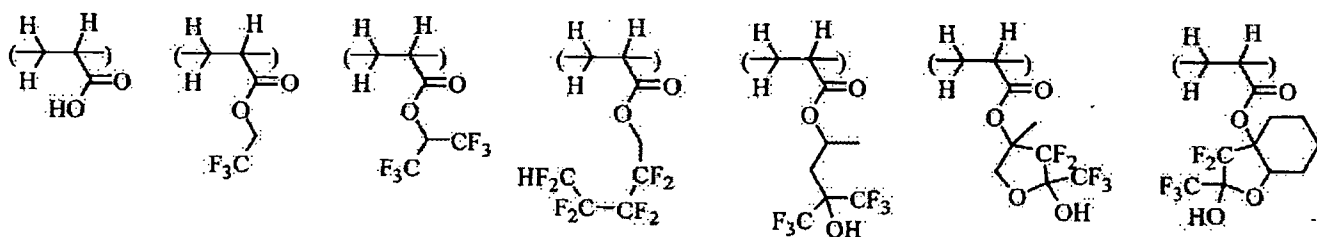
再者，在負型光阻材料的基礎樹脂中，可適當使用未包含前述酸不穩定基者，亦即，在前述式(R-1)的情況中，可適當使用 $e1'$ 為 0 者，但並沒有限定於該等。

[0084]

前述式(R-1)中，以組成比 $a1'$ 導入的重複單元，具體而言，可示列出下述者，但並沒有限定於該等。

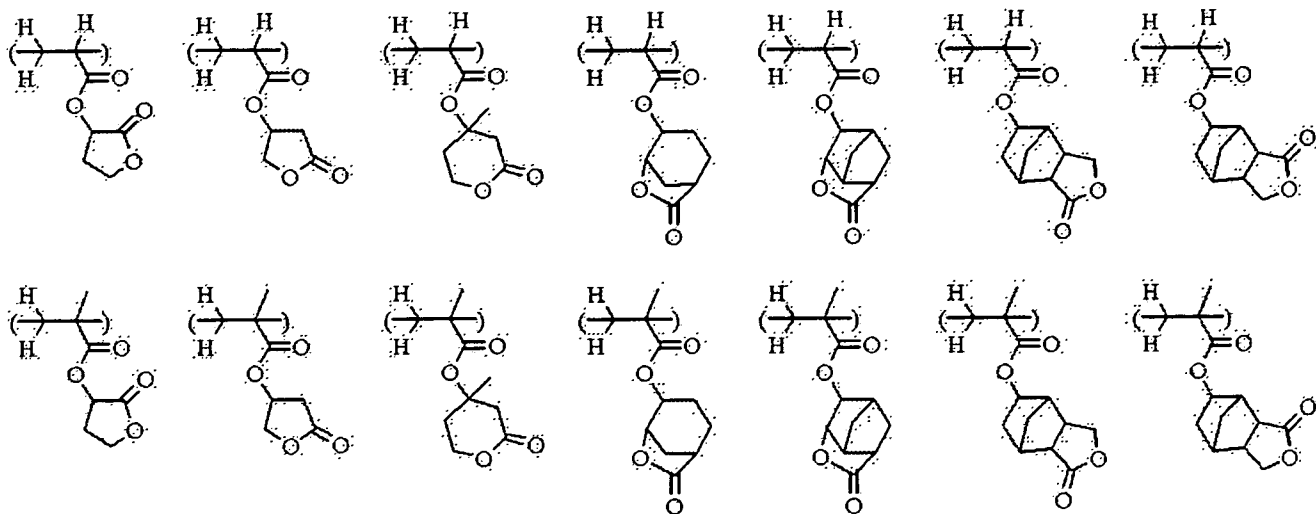


[0085]

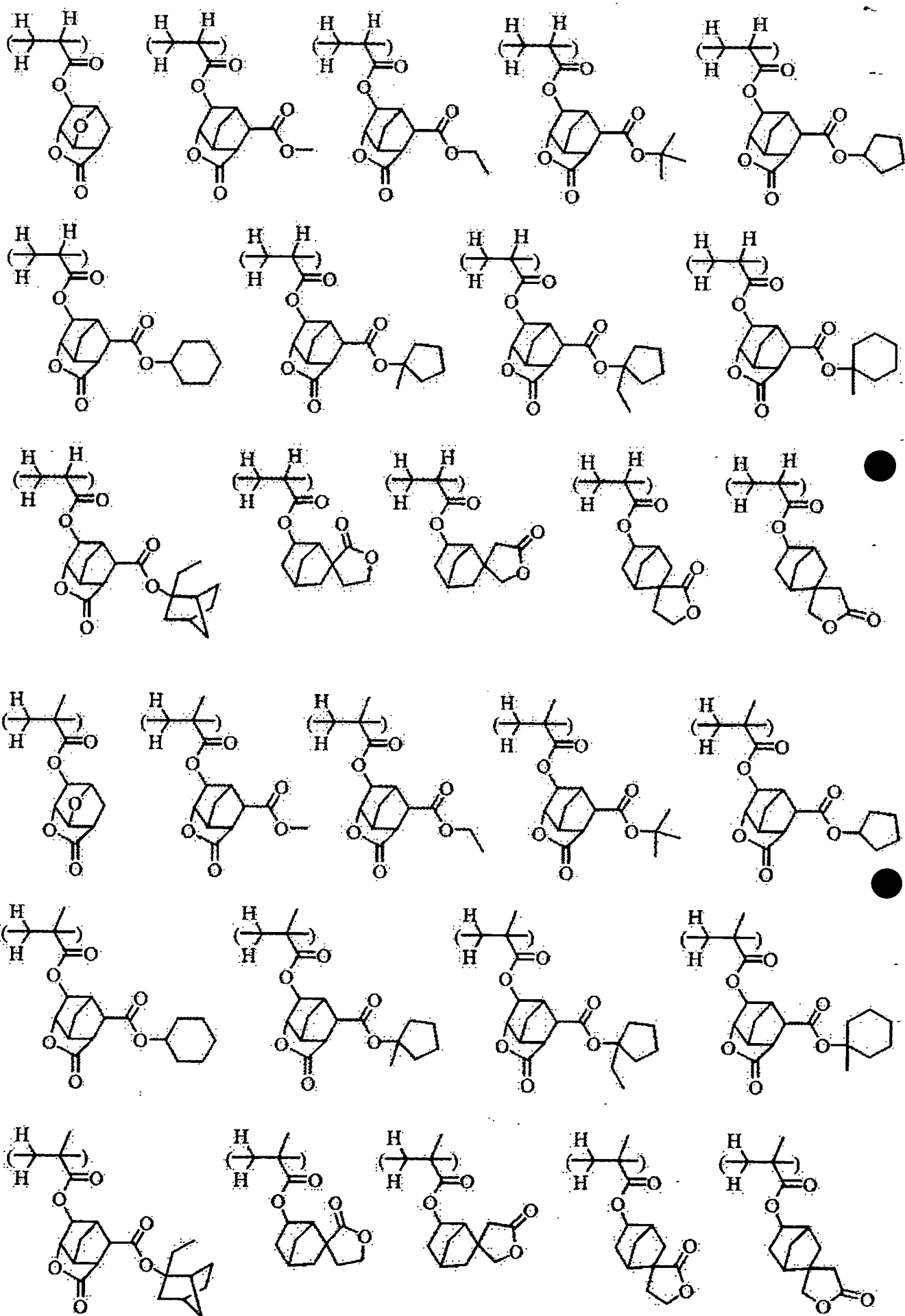


[0086]

前述式(R-1)中，以組成比 b1' 導入的重複單元，具體而言，可示列出下述者，但並沒有限定於該等。

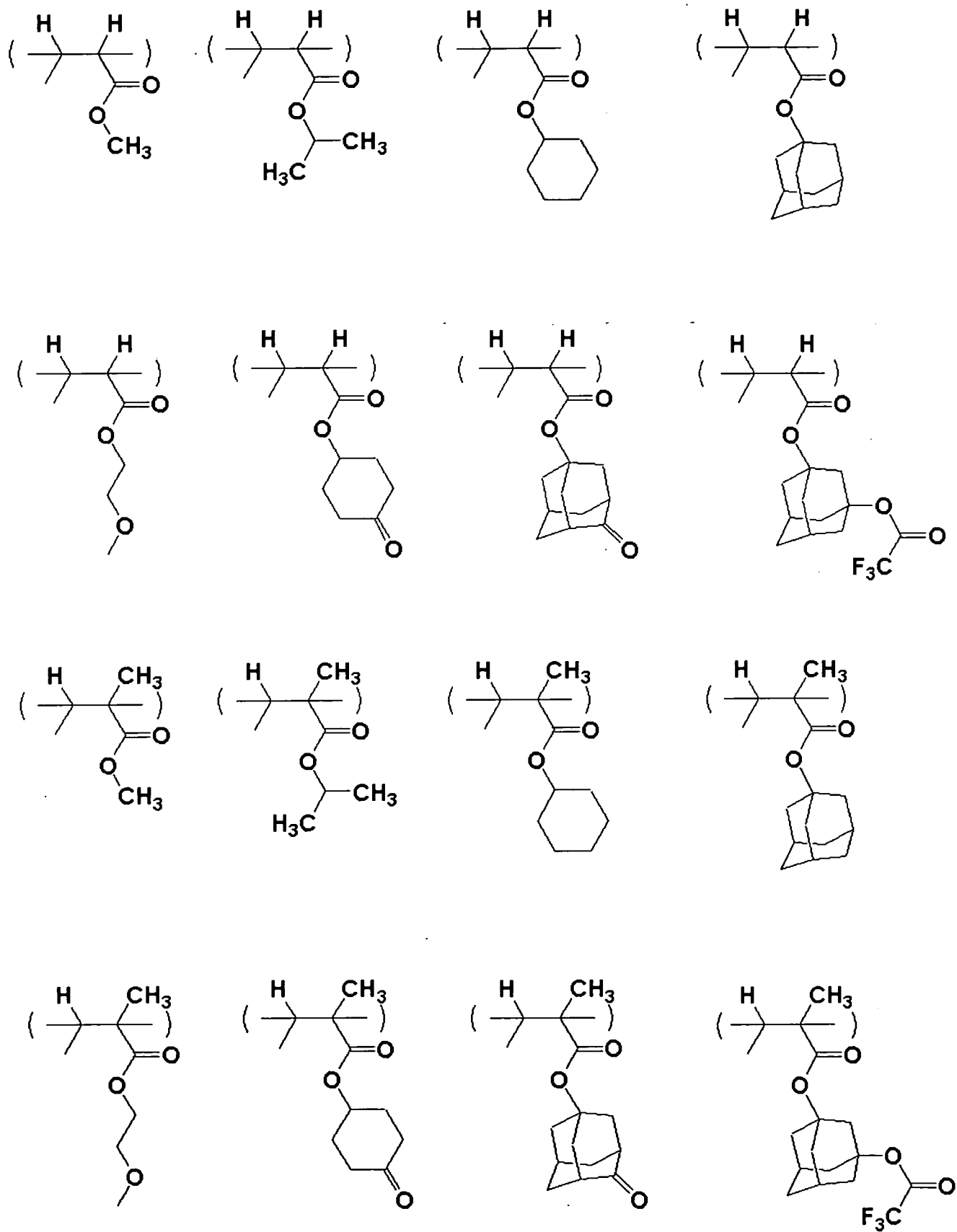


[0087]



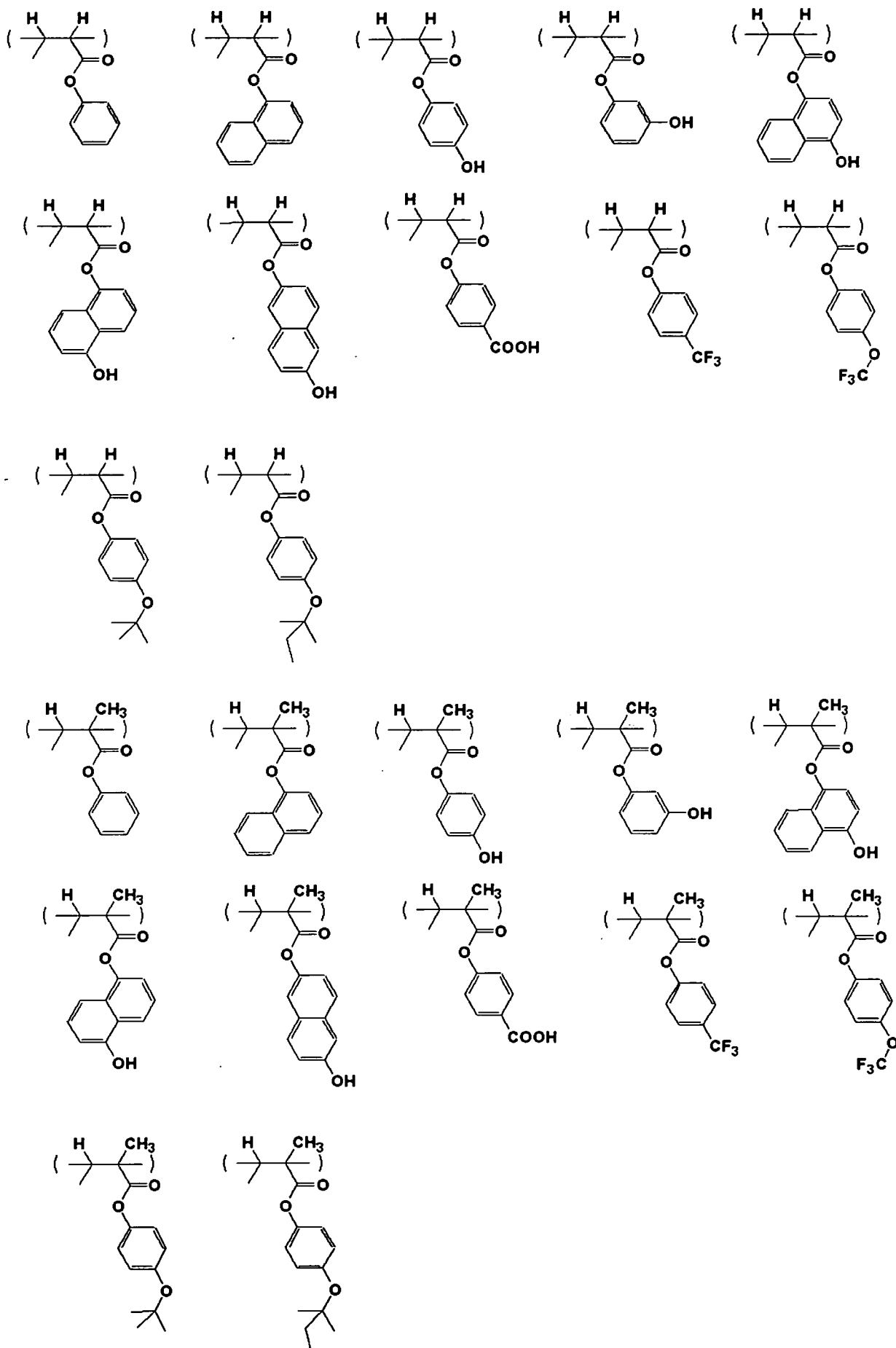
[0088]

前述式(R-1)中，以組成比 c1' 導入的重複單元，具體而言，可示列出下述者，但並沒有限定於該等。



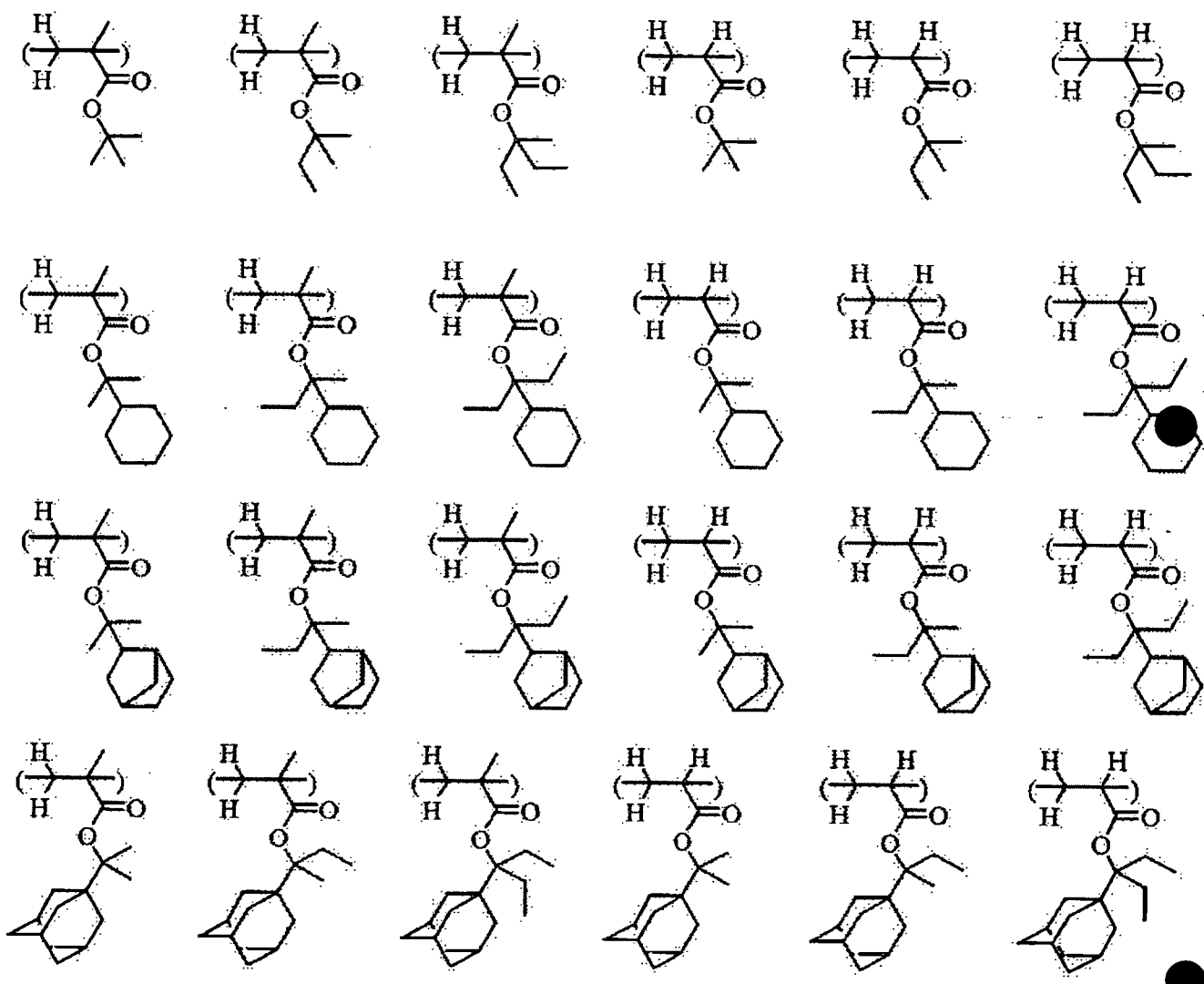
[0089]

前述式(R-1)中，以組成比 $d1'$ 導入的重複單元，具體而言，可示列出下述者，但並沒有限定於該等。

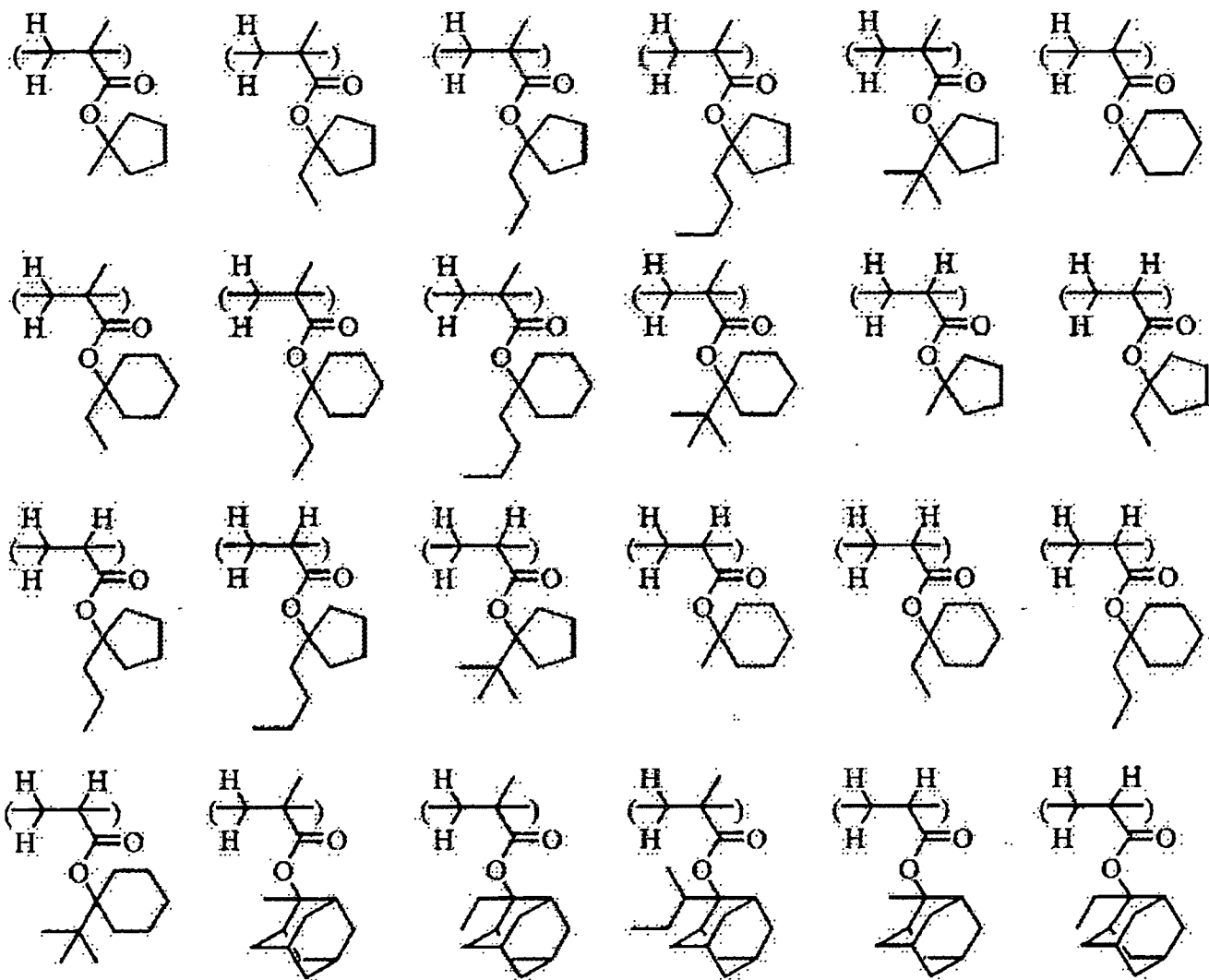


[0090]

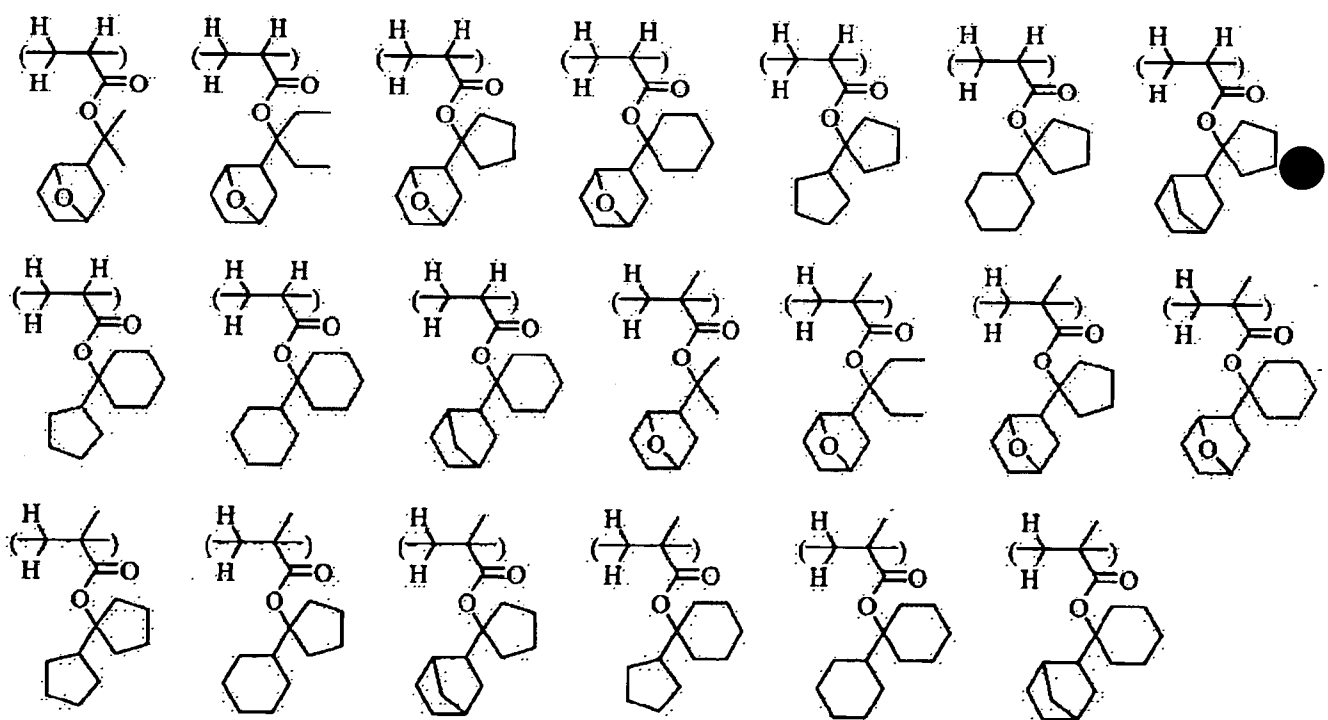
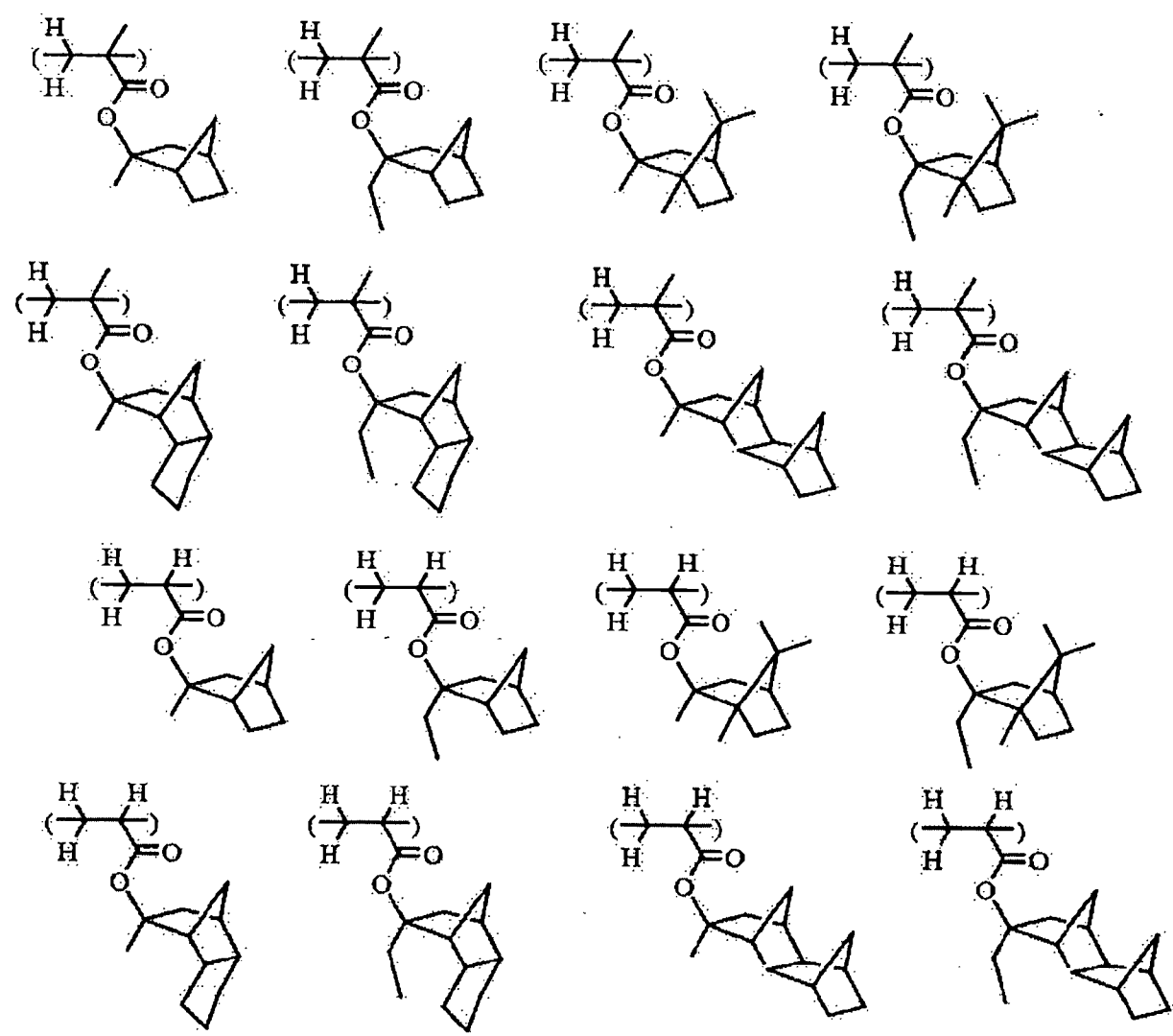
前述式(R-1)中，以組成比 el' 導入的重複單元，為包含酸不穩定基的重複單元，具體而言，可示列出下述者，但並沒有限定於該等。



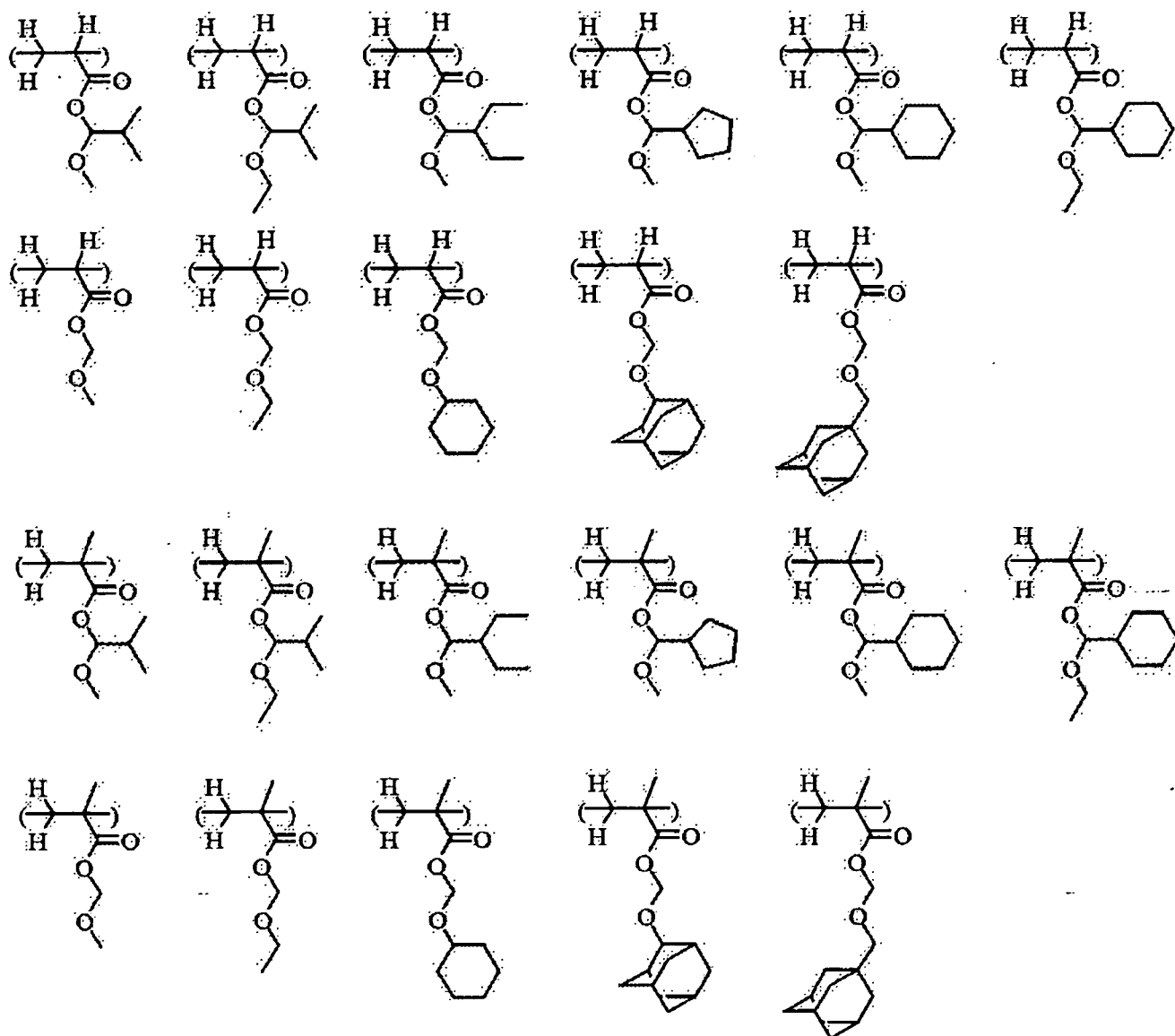
[0091]



[0092]



[0093]



[0094]

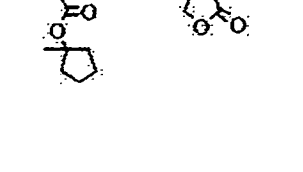
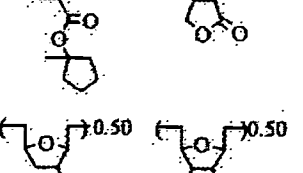
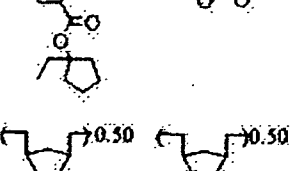
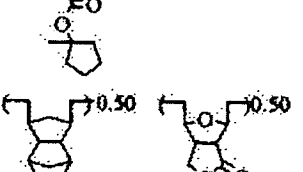
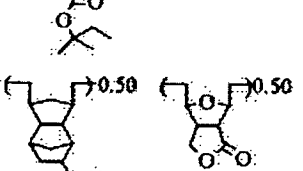
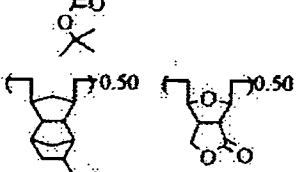
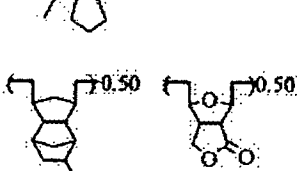
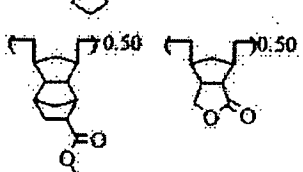
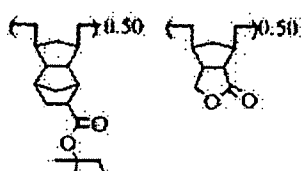
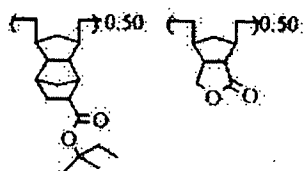
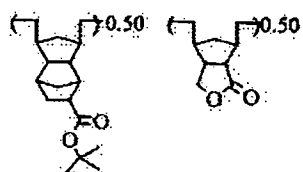
對於前述(A)成分之鹼顯影液的溶解速度產生變化的基礎樹脂，除了前述式(R-1)所示的(甲基)丙烯酸酯樹脂以外，亦可舉出以下(i)~(iv)的樹脂，但並沒有限定於該等。

- (i) α -三氟甲基丙烯酸衍生物
- (ii) 降莖烯衍生物-馬來酸酐之共聚合物
- (iii) 開環置換聚合物之氫化物
- (iv) 乙烯醚-馬來酸酐-(甲基)丙烯酸衍生物

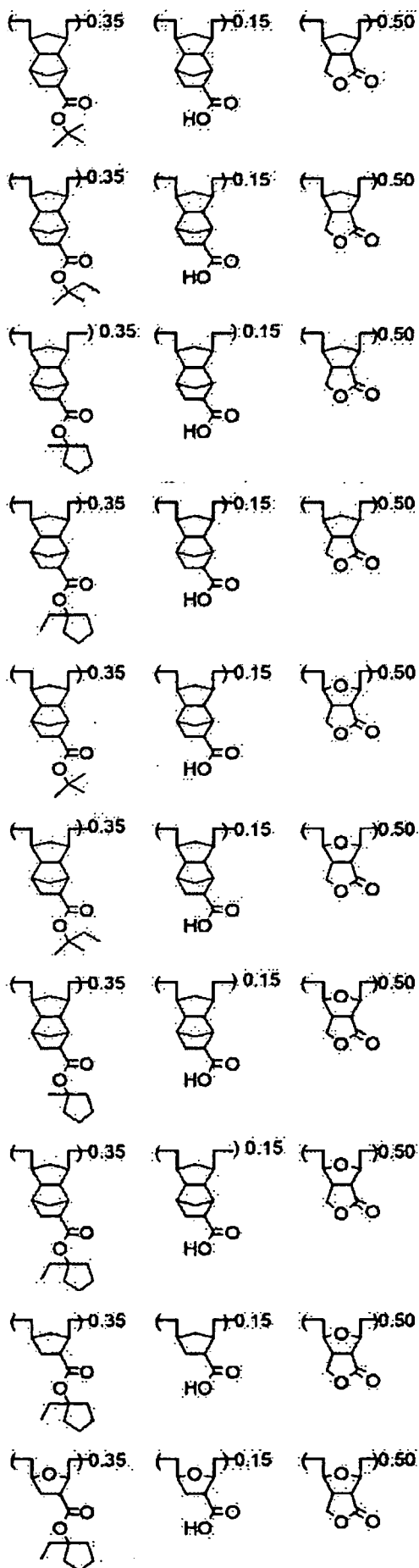
[0095]

其中，(iii)之開環置換聚合物氫化物的合成法，在日本特開 2003-66612 號公報的實施例有具體的記載。又，作為具體例，可

舉出具有以下重複單元者，但並沒有限定於此。

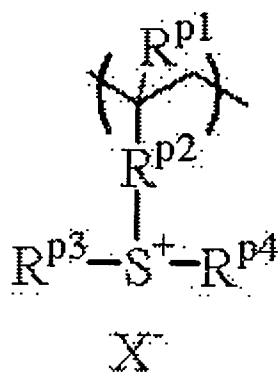


[0096]



[0097]

再者，前述式(R-1)亦可共聚合、具有包含下述通式(PA)所示的感光性之銻鹽的重複單元。



(PA)

(式中， R^{p1} 為氫原子或甲基， R^{p2} 為伸苯基、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{p5}}-$ 、及 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}-\text{R}^{\text{p5}}-$ 中之任一者。Q 為氧原子或 NH， R^{p5} 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基或是伸烯基、或伸苯基，亦可包含羰基、酯鍵或醚鍵。 R^{p3} 、 R^{p4} 為相同或不同的碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，亦可包含羰基、酯鍵或醚鍵，或表示碳數 6~12 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基、苯硫基中之任一者。 X^- 表示非親核性相對離子。)

[0098]

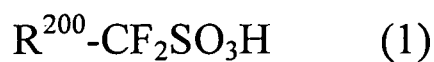
再者，亦可共聚合茚類、降莖二烯類、茈烯類、乙烯醚類。

[0099]

再者，構成前述基礎樹脂的高分子化合物(A)，不限於 1 種，可添加 2 種以上。藉由使用多種的高分子化合物，而可調整光阻組成物的性能。

[0100]

再者，本發明的光阻組成物係感應紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線、準分子雷射、 γ 射線、以及同步輻射等之高能量射線，並包含產生下述通式(1)所示之磺酸的光酸產生劑(B)。



[0101]

在此， R^{200} 為鹵原子，或者為可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~23 的直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基或芳烷基、或是芳基，該等基的氫原子可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。

[0102]

前述通式(1)所示之具體的磺酸之實例，可舉出三氟甲基磺酸酯、五氟乙磺酸酯、九氟丁磺酸酯、十三氟己磺酸酯、十四氟辛磺酸酯等之全氟烷基磺酸、1,1-二氟-2-萘基-乙磺酸、1,1,2,2-四氟-2-(降莖烷-2-基)乙磺酸、1,1-二氟-2-(降莖烷-2-基)乙磺酸、1,1-二氟-2-側氧基-2-(5-側氧基金剛烷-1-基氧基)乙磺酸、2-(金剛烷-1-基甲基)-1,1-二氟-2-側氧基乙磺酸、1,1-二氟-2-側氧基-2-(5-側氧基-3,4-二氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧基)乙磺酸、2-(金剛烷-1-羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙磺酸、2-(三甲基乙醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙磺酸等之烷磺酸或芳烷磺酸的一部分之氫原子被氟取代的結構。

[0103]

其中，較佳的磺酸為下述通式(6)所示之結構，亦即，不是全氟烷基磺酸的磺酸。



[0104]

在此， R^{201} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基或芳烷基、或是芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，但非全氟烷基。

[0105]

前述通式(6)所示之磺酸為降低前述通式(1)所示的氟之取代率的部分氟取代烷磺酸，根據生物濃縮性、累積性非常低，可減輕環境負荷的觀點，若為產生如前述的磺酸之酸產生劑較佳。

[0106]

前述通式(6)所示之具體的磺酸之實例，除了作為前述通式(1)所示之具體的磺酸而示列的烷磺酸或芳烷磺酸之一部分的氫原子被氟取代的結構以外，亦可舉出 1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯-8-基)乙磺酸、2-(三甲基乙醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙磺酸、2-(金剛烷-1-羰氧基)-1,1-二氟乙磺酸、2-(5-側氧基金剛烷-1-羰氧基)-1,1-二氟乙磺酸等。

[0107]

產生部分氟取代烷磺酸的酸產生劑，亦有已公開的實例，例如，在日本特表 2004-531749 號公報中公開利用 α,α -二氟烷與硫化化合物而開發 α,α -二氟烷磺酸鹽，並使用藉由曝光而產生該磺酸之光酸產生劑的光阻材料，具體而言，係公開含有二(4-第三丁苯基)鎰 1,1-二氟-1-磺酸鹽-2-(1-萘基)乙烯的光阻材料、或在日本特開 2004-2252 號公報、日本特開 2005-352466 號公報等中也有公開使用產生部分氟化烷磺酸之光酸產生劑的光阻材料。

然而，即使是以前述文獻公開的酸產生劑，僅此並沒有充分的提高解析性之效果，需要本發明主張之以下進行詳述之與特定高分子添加劑(C)的組合。

[0108]

又，更佳的磺酸為下述通式(7)或(8)所示之包含酯基的結構。

$$\text{Rf-CH(OCOR}^{202}\text{)-CF}_2\text{SO}_3\text{H} \quad (7)$$

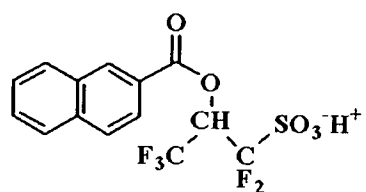
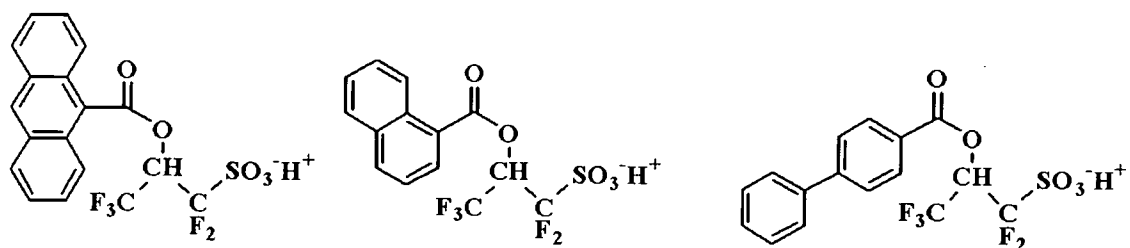
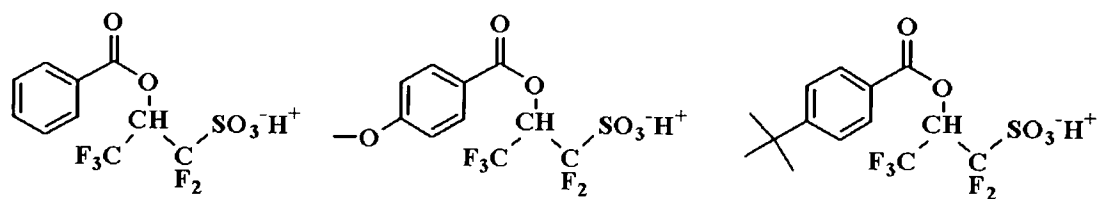
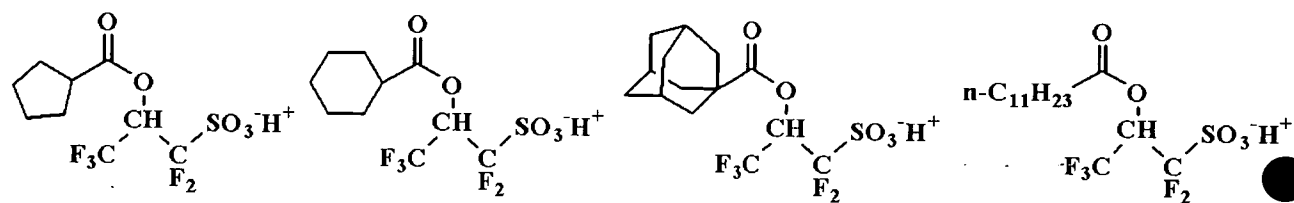
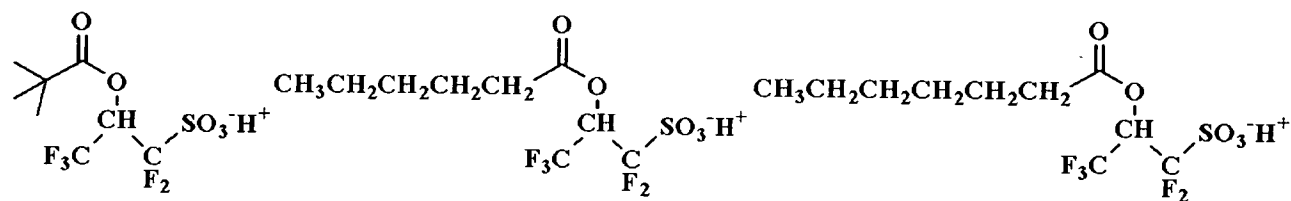
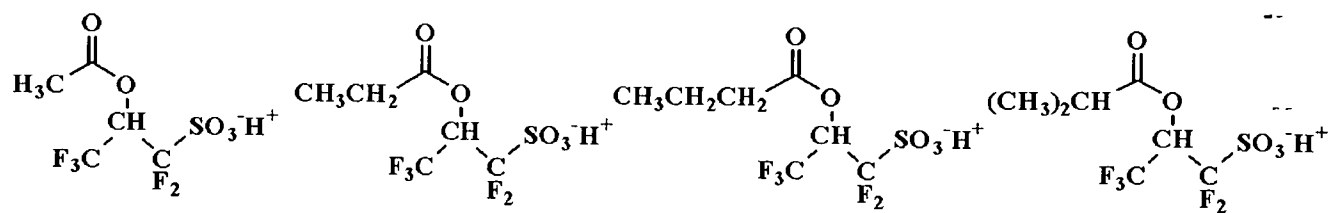
[0109]

在此，前述通式(7)之式中，Rf 表示氫原子或 CF_3 基。 R^{202} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基，更具體而言，係表示甲基、乙基、正丙基、第二丙基、環丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正辛基、正癸基、正十二基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、雙環[2.2.1]庚烯-2-基、苯基、4-甲氧苯基、4-第三丁苯基、4-聯苯基、1-萘基、2-萘基、10-蒽基、2-呋喃基等。該 R^{202} 之中宜使用者，可舉出第三丁基、環己基、1-金剛烷基、苯基、4-第三丁苯基、4-甲氧苯基、4-聯苯基、1-萘

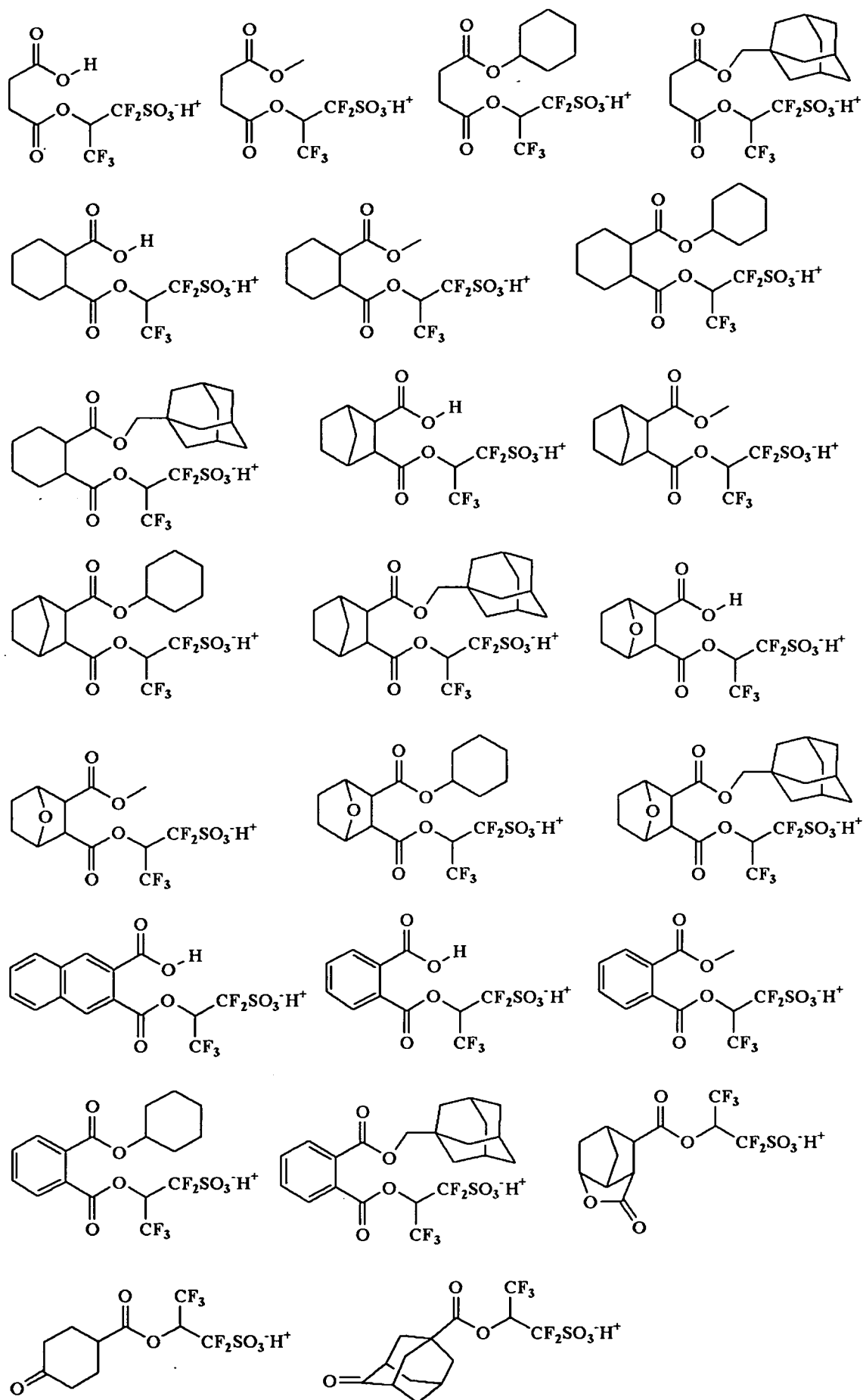
基、2-萘基等，更佳可舉出第三丁基、環己基、苯基、4-第三丁苯基。又，具有取代基的烷基、芳基，可舉出 2-羧乙基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(環己基氧羰基)乙基、2-(1-金剛烷基甲基氧羰基)乙基、2-羧基環己基、2-(甲氧羰基)環己基、2-(環己基氧羰基)環己基、2-(1-金剛烷基甲基氧羰基)環己基、2-羧苯基、2-羧萘基、4-側氧基環己基、4-側氧基-1-金剛烷基等。

[0110]

以下表示前述通式(7)所示之磺酸的更具體例。



[0111]



[0112]

又，該等具體地示列的磺酸之將鍵結於 2 位的三氟甲基作為氫原子者(前述通式(7)之 Rf 為氫原子者)亦可同樣地使用於前述例。

[0113]

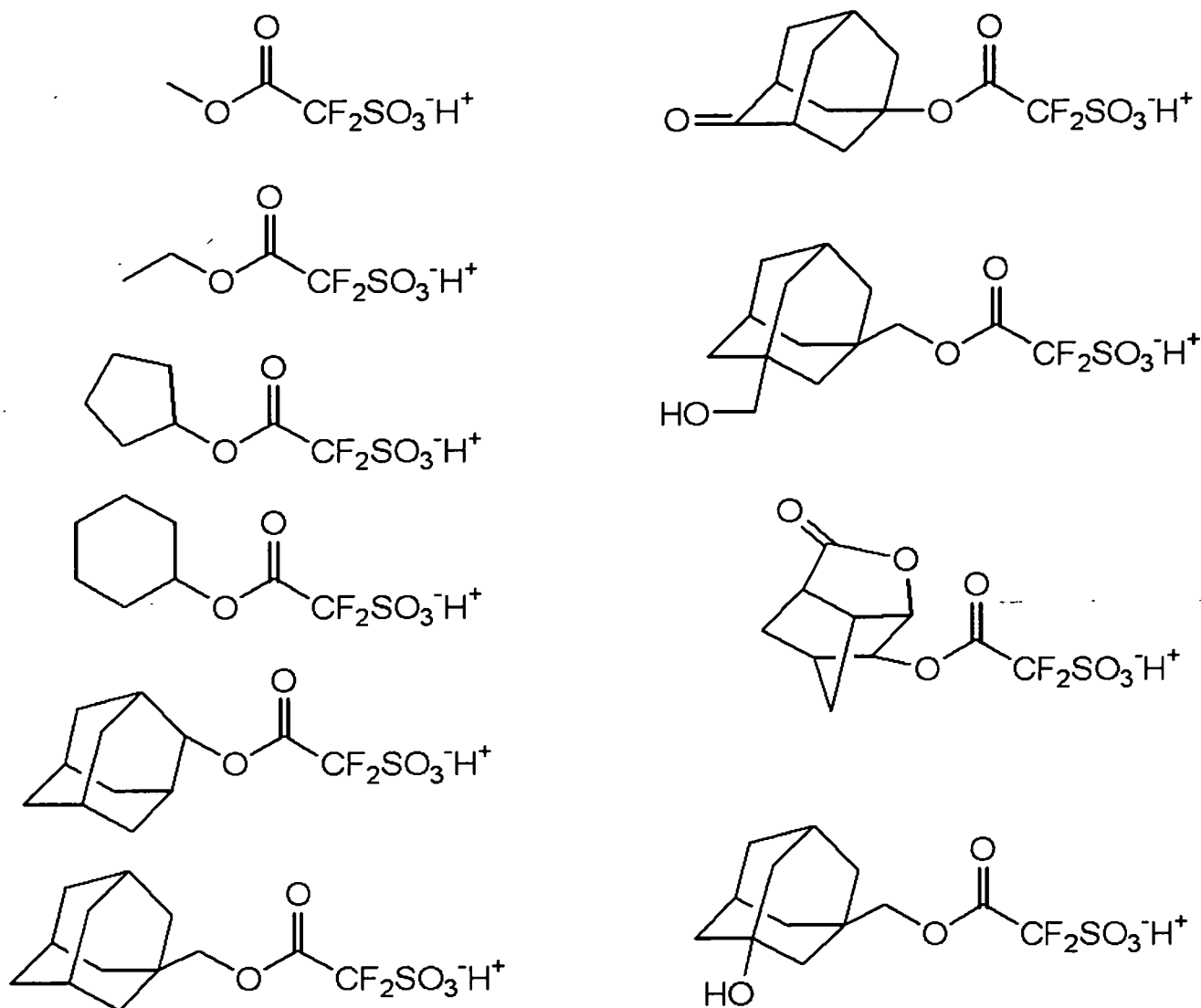


在此， R^{203} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基。

更具體而言，可舉出甲基、乙基、正丙基、第二丙基、環丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正辛基、正癸基、正十二基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、1-(3-羥基甲基)金剛烷基甲基、4-側氧基-1-金剛烷基、1-(六氫-2-側氧基-3,5-橋亞甲基-2H-環戊[b]呋喃-6-基、1-(3-羥基)金剛烷基甲基等。

[0114]

以下表示前述通式(8)所示之磺酸的更具體例。



[0115]

產生前述通式(1)所示之磺酸的化學增幅光阻組成物用之光酸產生劑(B)為銹鹽、鎂鹽、胍磺酸酯、磺醯基氧醯亞胺所代表的化合物，但並沒有限定於此。

[0116]

前述銹鹽的陰離子為前述的磺酸陰離子，但具體地表示陽離子時，可舉出三苯基銹、4-羥苯基二苯基銹、雙(4-羥苯基)苯基銹、參(4-羥苯基)銹、(4-第三丁氧苯基)二苯基銹、雙(4-第三丁氧苯基)苯基銹、參(4-第三丁氧苯基)銹、(3-第三丁氧苯基)二苯基銹、雙(3-第三丁氧苯基)苯基銹、參(3-第三丁氧苯基)銹、(3,4-二第三丁氧苯基)二苯基銹、雙(3,4-二第三丁氧苯基)苯基銹、參(3,4-二第三丁氧苯基)銹、二苯基(4-硫代苯氧基苯基)銹、(4-第三丁氧羰基甲氧苯

基)二苯基鎢、參(4-第三丁氧羰基甲氧苯基)鎢、(4-第三丁氧苯基)雙(4-二甲基胺苯基)鎢、參(4-二甲基胺苯基)鎢、2-萘基二苯基鎢、二甲基-2-萘基鎢、4-羥苯基二甲基鎢、4-甲氧苯基二甲基鎢、三甲基鎢、2-側氧基環己基環己基甲基鎢、三萘基鎢、三苯甲基鎢、二苯甲基鎢、二甲苯基鎢、2-側氧基-2-苯乙基硫雜環戊鎢、二苯基2-噻吩基鎢、4-正丁氧萘基-1-硫雜環戊鎢、2-正丁氧萘基-1-硫雜環戊鎢、4-甲氧萘基-1-硫雜環戊鎢、2-甲氧萘基-1-硫雜環戊鎢等。更佳可舉出三苯基鎢、4-第三丁苯基二苯基鎢、4-第三丁氧苯基二苯基鎢、參(4-第三丁苯基)鎢、(4-第三丁氧羰基甲氧苯基)二苯基鎢等。

[0117]

再者，可舉出 4-(甲基丙烯醯基氧基)苯基二苯基鎢、4-(丙烯醯基氧基)苯基二苯基鎢、4-(甲基丙烯醯基氧基)苯基二甲基鎢、4-(丙烯醯基氧基)苯基二甲基鎢等。關於該等可聚合的鎢陽離子，可將日本特開平 4-230645 號公報、日本特開 2005-84365 號公報等作為參考，且該等可聚合的鎢鹽，可作為前述高分子化合物之構成成分的單體而使用。

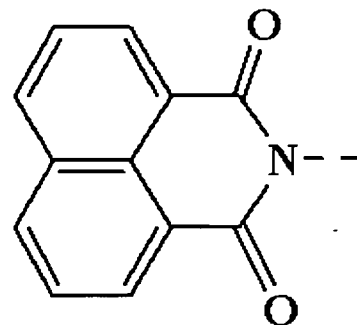
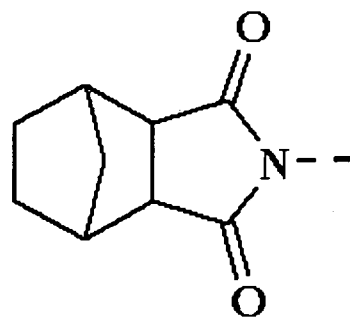
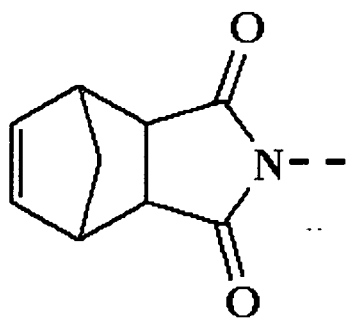
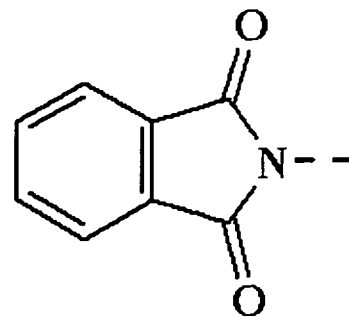
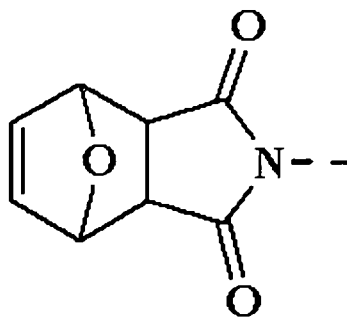
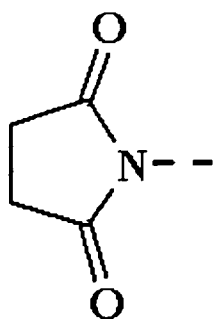
[0118]

前述鎢鹽的陰離子為前述的磺酸陰離子，但具體地表示陽離子時，可舉出雙(4-甲基苯基)鎢、雙(4-乙基苯基)鎢、雙(4-第三丁苯基)鎢、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)鎢、4-甲氧苯基苯基鎢、4-第三丁氧苯基苯基鎢、4-丙烯醯基氧苯基苯基鎢、4-甲基丙烯醯基氧苯基苯基鎢等，但其中尤能適用雙(4-第三丁苯基)鎢。

[0119]

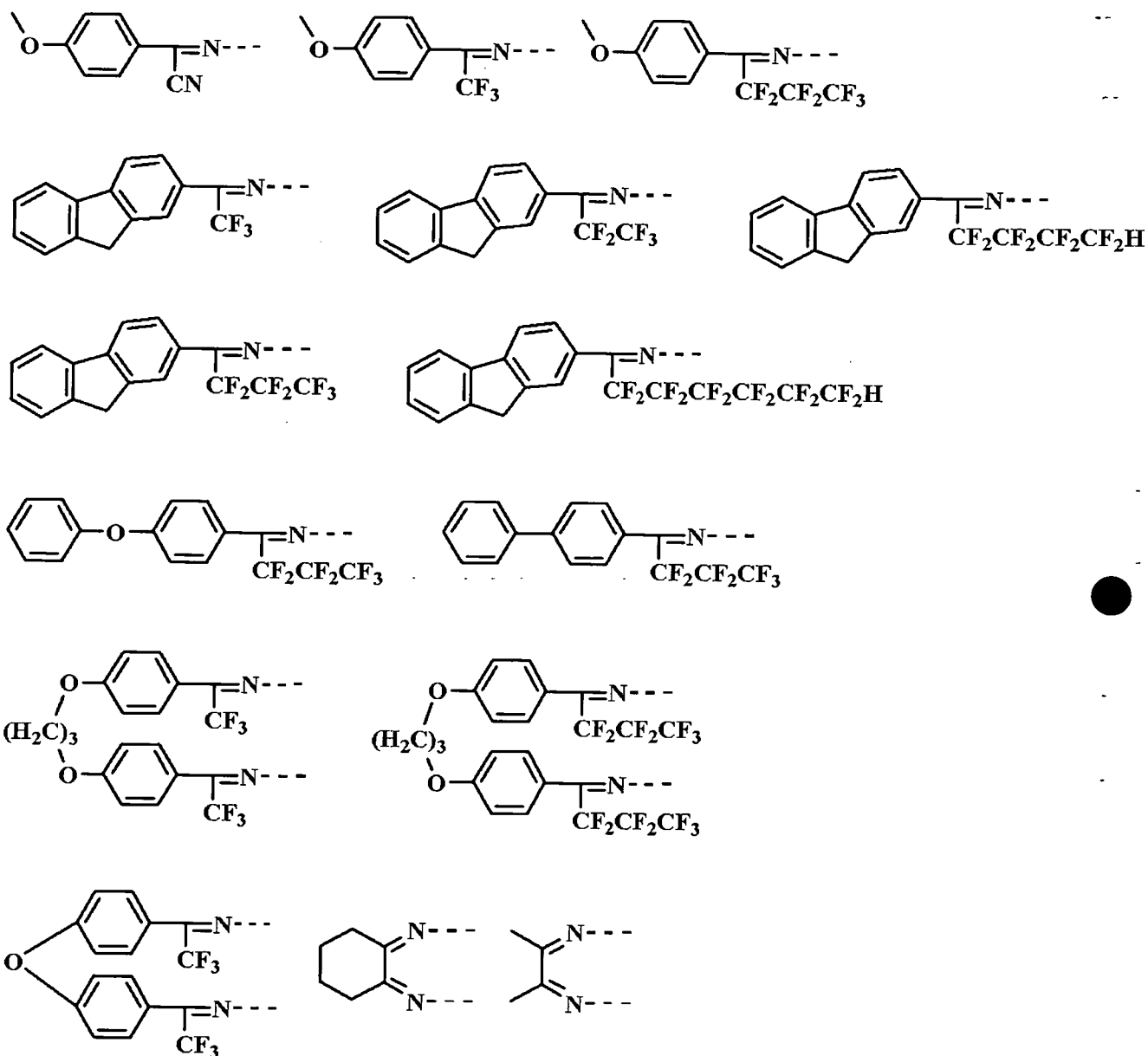
N-磺醯基氧醯亞胺化合物為前述的磺酸與 N-羥基醯亞胺之磺酸酯鍵結者，但除磺酸酯部以外，以下係具體地表示醯亞胺骨架。又，醯亞胺骨架可參考日本特開 2003-252855 號公報。

再者，以點線表示與磺酸酯部的鍵結位置。



[0120]

脲磺酸酯化合物為前述的磺酸與脲之磺酸酯鍵結者，以下表示更具體的脲磺酸酯的骨架。再者，以點線表示與磺酸酯部的鍵結位置。又，該等脲磺酸酯的骨架，例如，係記載於日本專利第2906999號公報等、多數的公報。



[0121]

在此，前述通式(7)所示之磺酸鹽及光酸產生劑的合成，可參考日本特開 2007-145797 號公報、日本特開 2009-7327 號公報等而實施。

前述通式(7)所示之磺酸，因為在分子內具有酯部位，所以容易導入體積小的鹽基至體積大的鹽基、苯甲鹽基、萘甲鹽基、蔥基等，且可具有很大的分子設計之幅度。又，產生該等磺酸的光酸產生劑，在元件製作步驟之塗佈、曝光前煅燒、曝光、曝光後煅燒、顯影之步驟中可沒有問題地使用。再者，不僅亦可抑制 ArF 浸潤曝光之際之對於水的溶出，且對於晶圓上殘留的水之影響也

少，並可抑制缺陷。由於在元件製作後之光阻廢液處理之際，酯部位被鹼水解，故可變換成更低分子量之低累積性的化合物，且利用燃燒之廢棄時也因為氟取代率低，所以燃燒性高。

[0122]

再者，本發明之產生前述通式(8)所示之磺酸的光酸產生劑之合成方法，如日本特開 2006-257078 號公報記載，使二氟磺化乙酸鈉與對應的醇藉由酸觸媒而脫水縮合，或者，可在 1,1'-羰基二咪唑存在下，藉由與對應的醇反應而合成磺酸鈉，欲使該磺酸鹽成為銻鹽、銨鹽，可採公知的方法實施。欲成為鹽亞胺磺酸酯、脞磺酸酯，可將前述的磺酸鹽採公知的方法而作為磺鹽基鹵化物、磺酸酐，並與對應的羥基鹽亞胺、脞反應而合成。

[0123]

因為前述通式(8)所示之磺酸也與前述通式(7)所示之磺酸同樣地在分子內具有酯部位，所以可具有很大的分子設計之幅度。又，產生該等磺酸的光酸產生劑，在元件作製步驟之塗佈、曝光前煅燒、曝光、曝光後煅燒、顯影的步驟中可沒有問題地使用。再者，不僅亦可抑制 ArF 浸潤曝光之際之對於水的溶出，且對於晶圓上殘留的水之影響也少，並可抑制缺陷。由於在元件製作後之光阻廢液處理之際，酯部位被鹼水解，故可變換成更低分子量之低累積性的化合物，且利用燃燒之廢棄時也因為氟取代率低，所以燃燒性高。

[0124]

本發明之光阻組成物的光酸產生劑(B)之添加量可為任意，但相對於光阻組成物中之基礎聚合物(作為本發明的光阻組成物之樹脂成分的高分子化合物(A)及視需要的其他樹脂成分)100 質量份，為 0.1~20 質量份，較佳為 0.1~15 質量份。只要光酸產生劑(B)為前述的比例，即不用擔心引起解析性之劣化、或顯影/光阻剝離時之異物的問題。

[0125]

前述光酸產生劑(B)，可單獨使用亦可混合 2 種以上而使用。

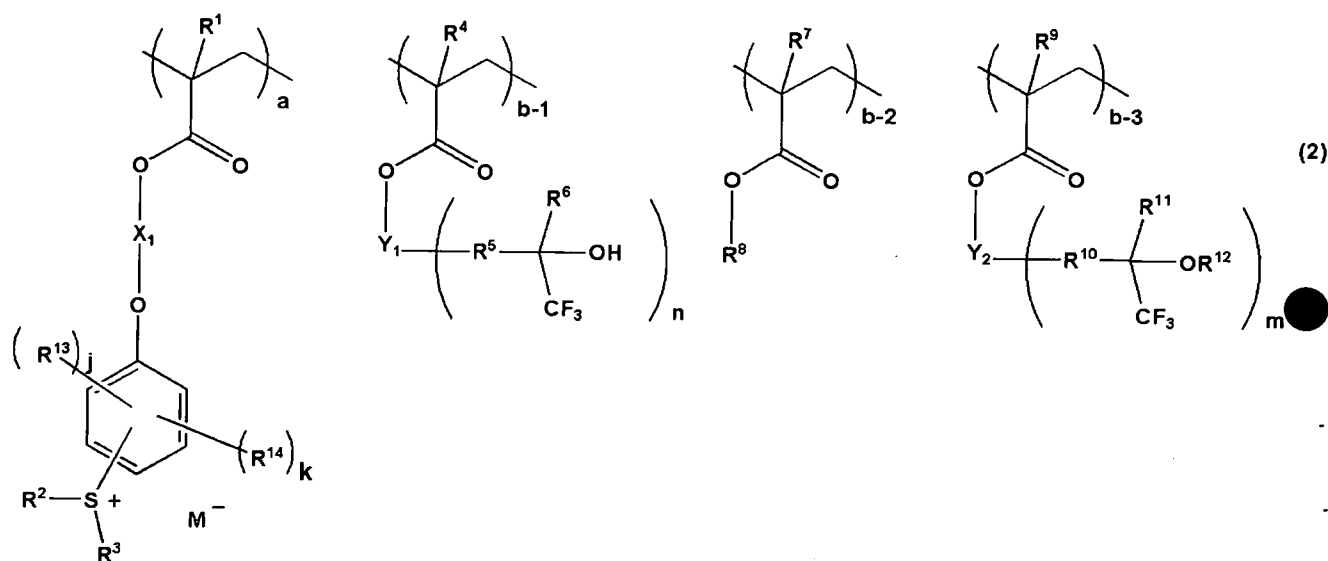
再者，使用曝光波長之透射率低的光酸產生劑，亦可以其添加量控制光阻膜中的透射率。

[0126]

而且，除前述光酸產生劑(B)以外，亦可含有感應活性光線或放射線而產生酸之另外的光酸產生劑。該光酸產生劑只要是利用高能量射線照射而產生酸的化合物，何者均可，亦可為習知以來光阻材料所使用之公知的任何光酸產生劑，特別是化學增幅光阻材料所使用之公知的任何光酸產生劑。適當的光酸產生劑有銻鹽、鎂鹽、N-磺醯基氧醯亞胺、肟-O-磺酸鹽型酸產生劑等。關於詳細內容係於日本特開 2009-269953 號公報等中詳述。

[0127]

本發明的光阻組成物，除前述之鹼溶解性因為酸而改變之成為基礎樹脂的高分子化合物(A)、及前述之產生特定磺酸的光酸產生劑(B)以外，亦含有下述通式(2)所示之高分子化合物(高分子添加劑(C))作為添加劑。



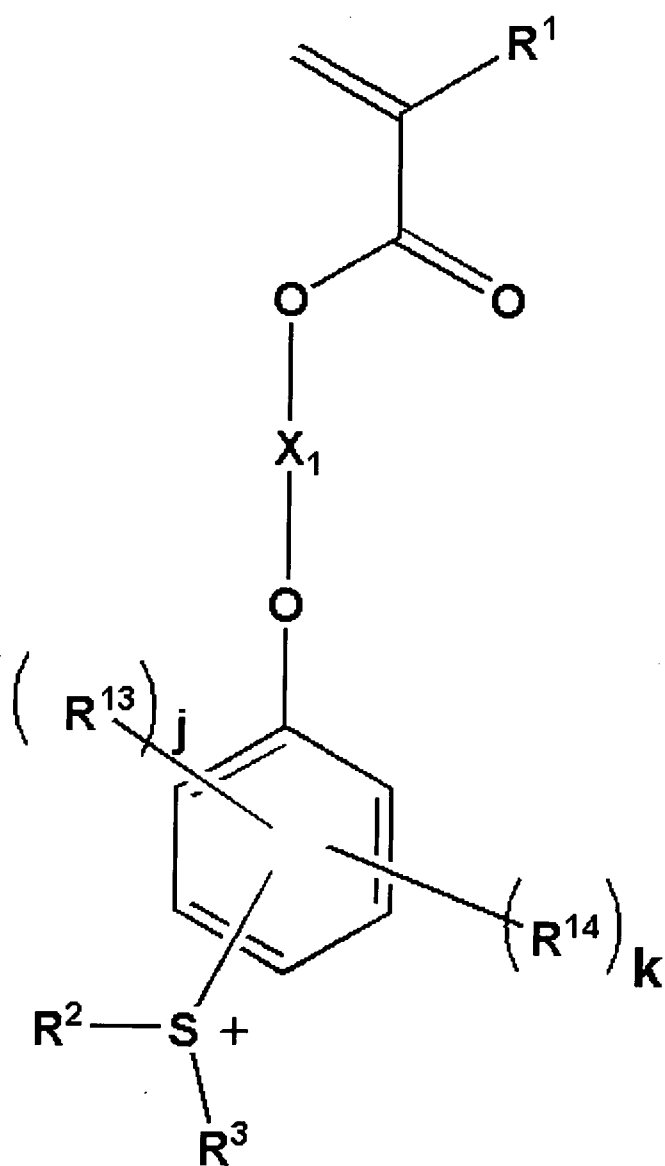
[0128]

式中， R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^9 各別獨立地表示氫原子或甲基。 X_1 表示碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的伸烷基。 R^2 、 R^3 各別獨立地表示可包含雜原子之取代或非取代的碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、側氧烷基中之任一者、或表示取代或非取代

之碳數 6~20 的芳基、芳烷基、芳基側氧烷基中之任一者，或者， R^2 與 R^3 亦可與式中的硫原子一起形成環。 R^5 、 R^{10} 表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基，且其氫原子亦可被氟原子取代一個或多個。又， R^6 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^5 、 R^6 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。同樣 R^{11} 亦為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^{10} 、 R^{11} 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基。 n 、 m 各別獨立地為 1 或 2。 $n=1$ 、 $m=1$ 時， Y_1 、 Y_2 各別獨立地為單鍵、或可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基， $n=2$ 、 $m=2$ 時， Y_1 、 Y_2 表示自作為該 $n=1$ 、 $m=1$ 時之 Y_1 、 Y_2 表示的伸烷基中除去 1 個氫原子的三價連結基。 R^8 為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基且經至少 1 個氟原子取代，且亦可具有醚鍵、酯鍵、或磺醯胺基。 R^{12} 表示酸不穩定基。 R^{13} 、 R^{14} 各別獨立地表示可包含雜原子之碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基。 j 、 k 各別獨立地為 0 或 1。 M^- 以下係進行詳述。

[0129]

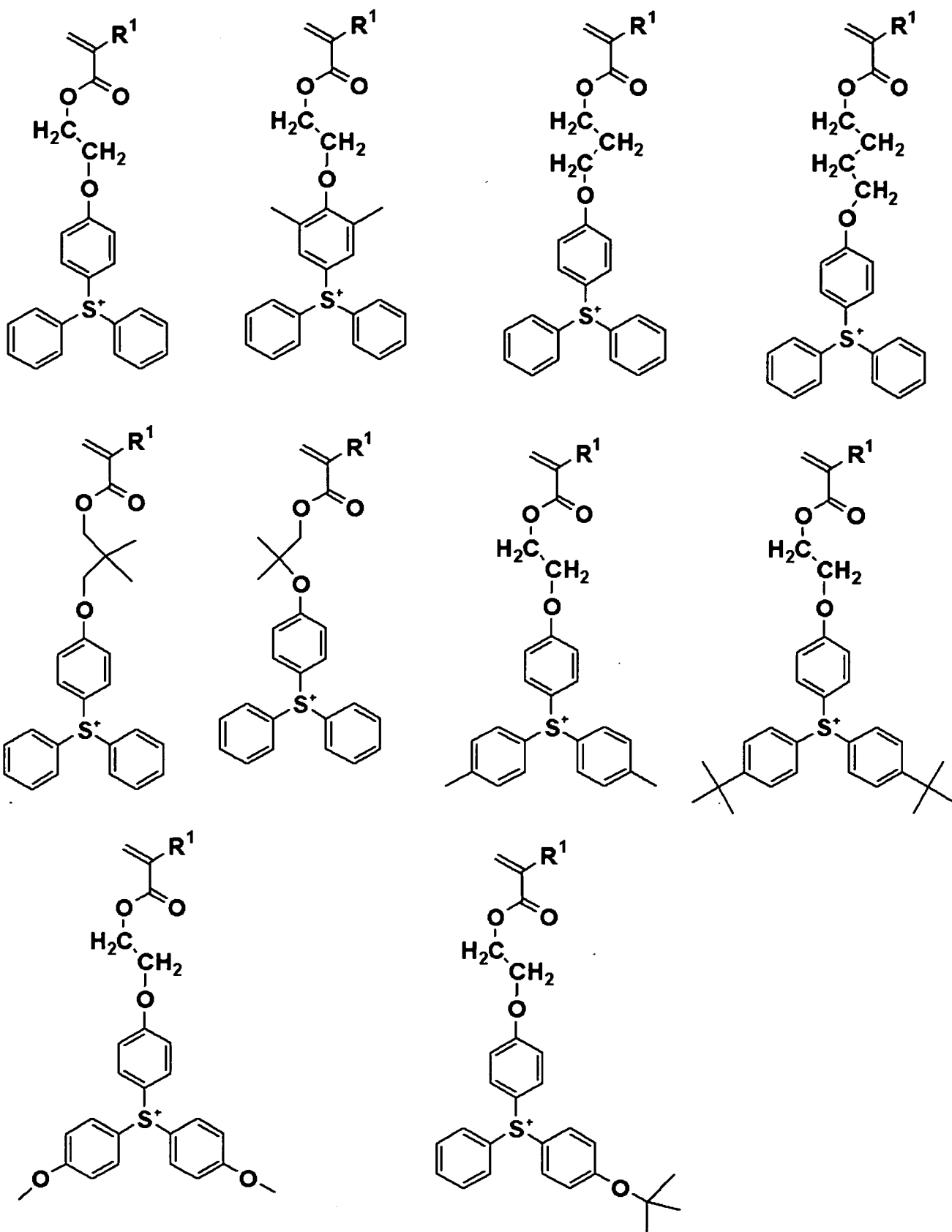
用以得到前述通式(2)中之重複單元 a 的聚合性單體，係由具有下述通式(9)所示之聚合性基的鎰陽離子與後述之陰離子 M^- 構成的鹽。



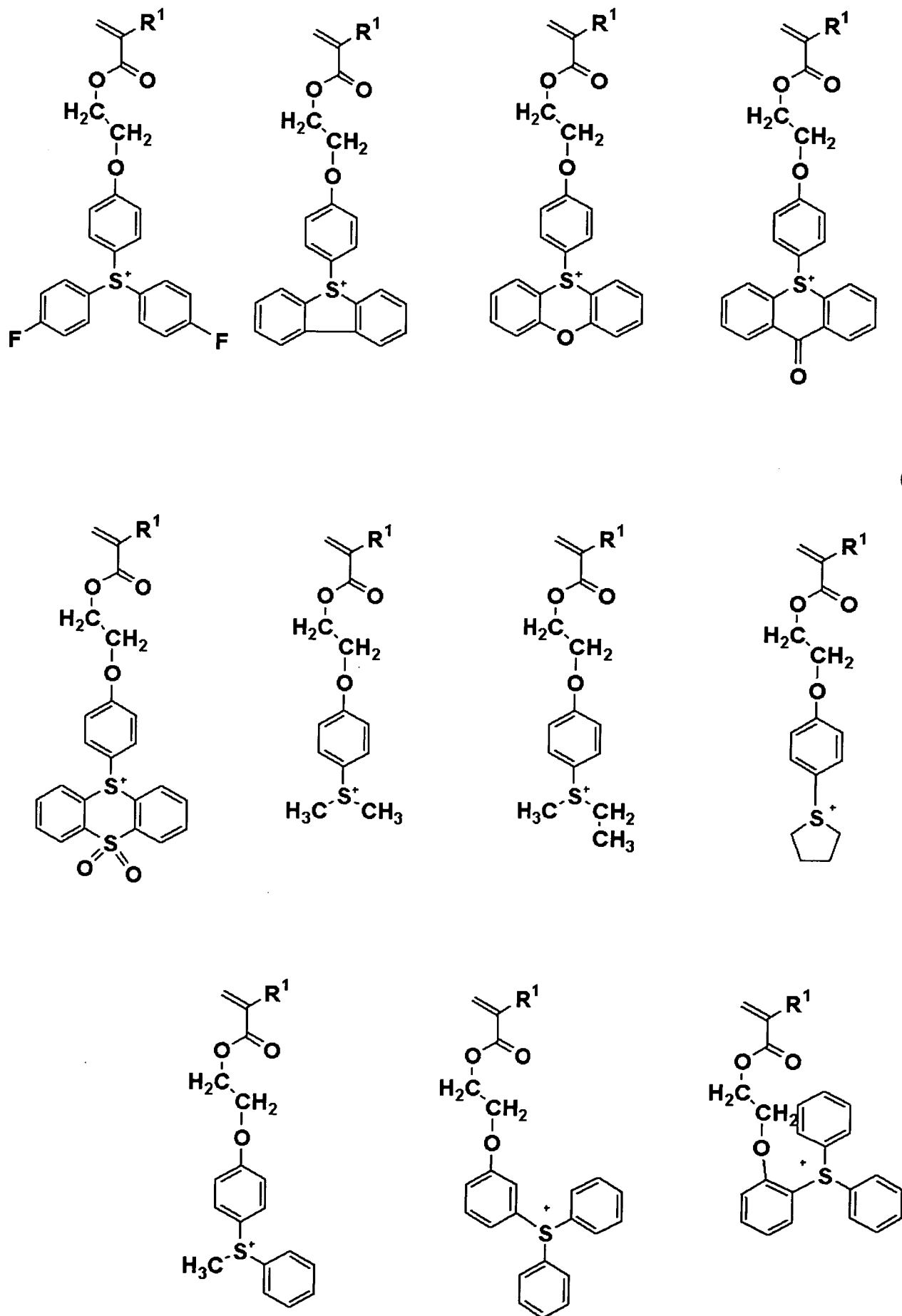
(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 X_1 、 R^{13} 、 R^{14} 、 j 、 k 與前述同樣。)

[0130]

在此，作為前述通式(9)所示之陽離子，具體而言，可示列出下述者。



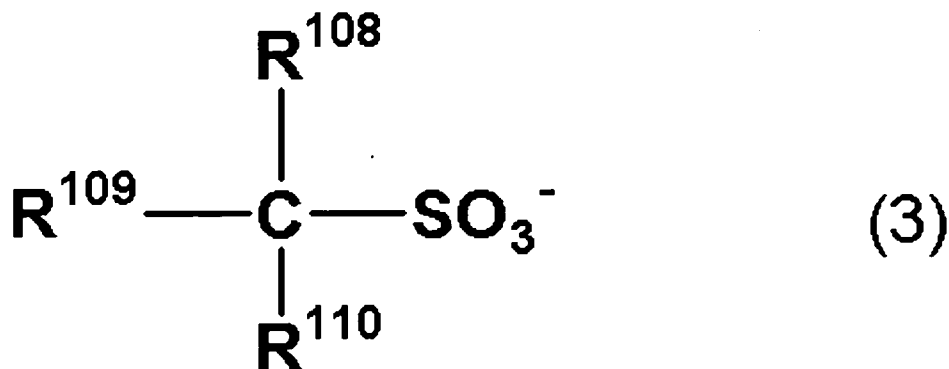
[0131]



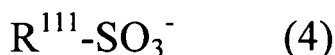
(式中， R^1 與前述同樣。)

[0132]

又，作為相對陰離子之前述通式(2)中的 M^- ，係表示下述通式(3)所示之烷磺酸離子、下述通式(4)所示之芳烴磺酸離子、及下述通式(5)所示之羧酸離子中之任一者。



(式中， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 各別獨立地為氫原子或氟以外的鹵原子，或者表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基。該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。又， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 的 2 個以上可相互鍵結並形成環。)



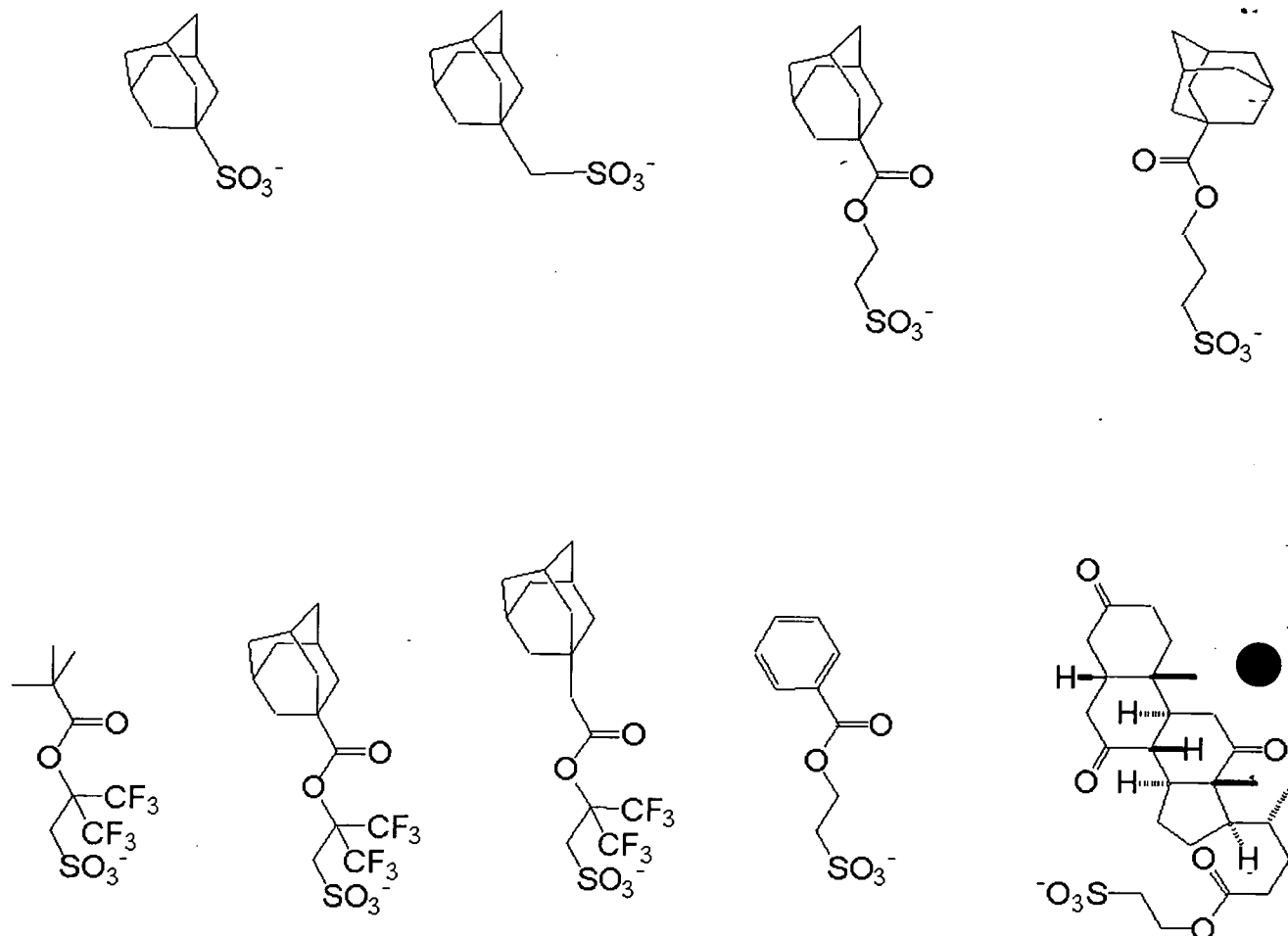
(式中， R^{111} 表示碳數 1~20 的芳基。該芳基的氫原子可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，而且，亦可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀的烷基取代一個或多個。)



(式中， R^{112} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個。)

[0133]

前述通式(3)所示之烷磺酸陰離子的具體例，可示列出甲基磺酸酯、乙磺酸酯、丙磺酸酯、丁磺酸酯、戊磺酸酯、己磺酸酯、環己磺酸酯、辛磺酸酯、10-樟腦磺酸酯等或下述的陰離子。



[0134]

前述通式(4)所示之芳烴磺酸陰離子的具體例，可示列出苯磺酸酯、4-甲基苯磺酸酯、2-甲基苯磺酸酯、任意之取代位置的二甲苯磺酸酯、三甲基苯磺酸酯、均三甲苯磺酸酯、4-甲氧基苯磺酸酯、4-乙基苯磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、1-萘磺酸酯、2-萘磺酸酯、蒽醌-1-磺酸酯、蒽醌-2-磺酸酯、4-(4-甲基苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、3,4-雙(4-甲基苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、6-(4-甲基苯磺醯基氧基)萘-2-磺酸酯、4-苯基氧基苯磺酸酯、4-二苯基甲基苯磺酸酯、2,4-二硝基苯磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯等。

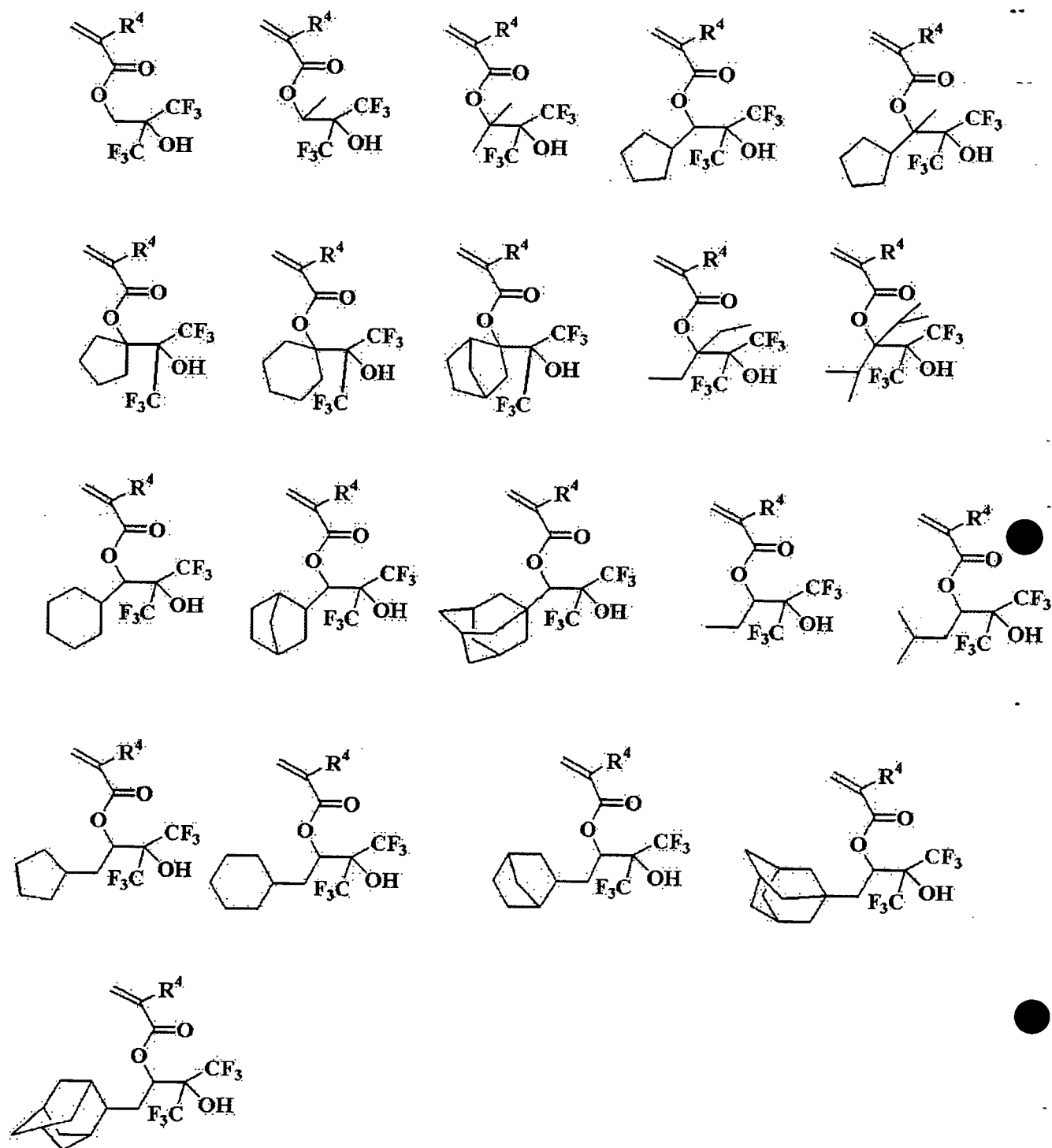
[0135]

前述通式(5)所示之羧酸陰離子的具體例，可示列出甲酸陰離子、乙酸陰離子、丙酸陰離子、丁酸陰離子、異丁酸陰離子、戊酸陰離子、異戊酸陰離子、三甲基乙酸陰離子、己烷酸陰離子、辛酸陰離子、環己烷羧酸陰離子、環己基乙酸陰離子、月桂酸陰離子、肉豆蔻酸陰離子、棕櫚酸陰離子、硬脂酸陰離子、苯基乙

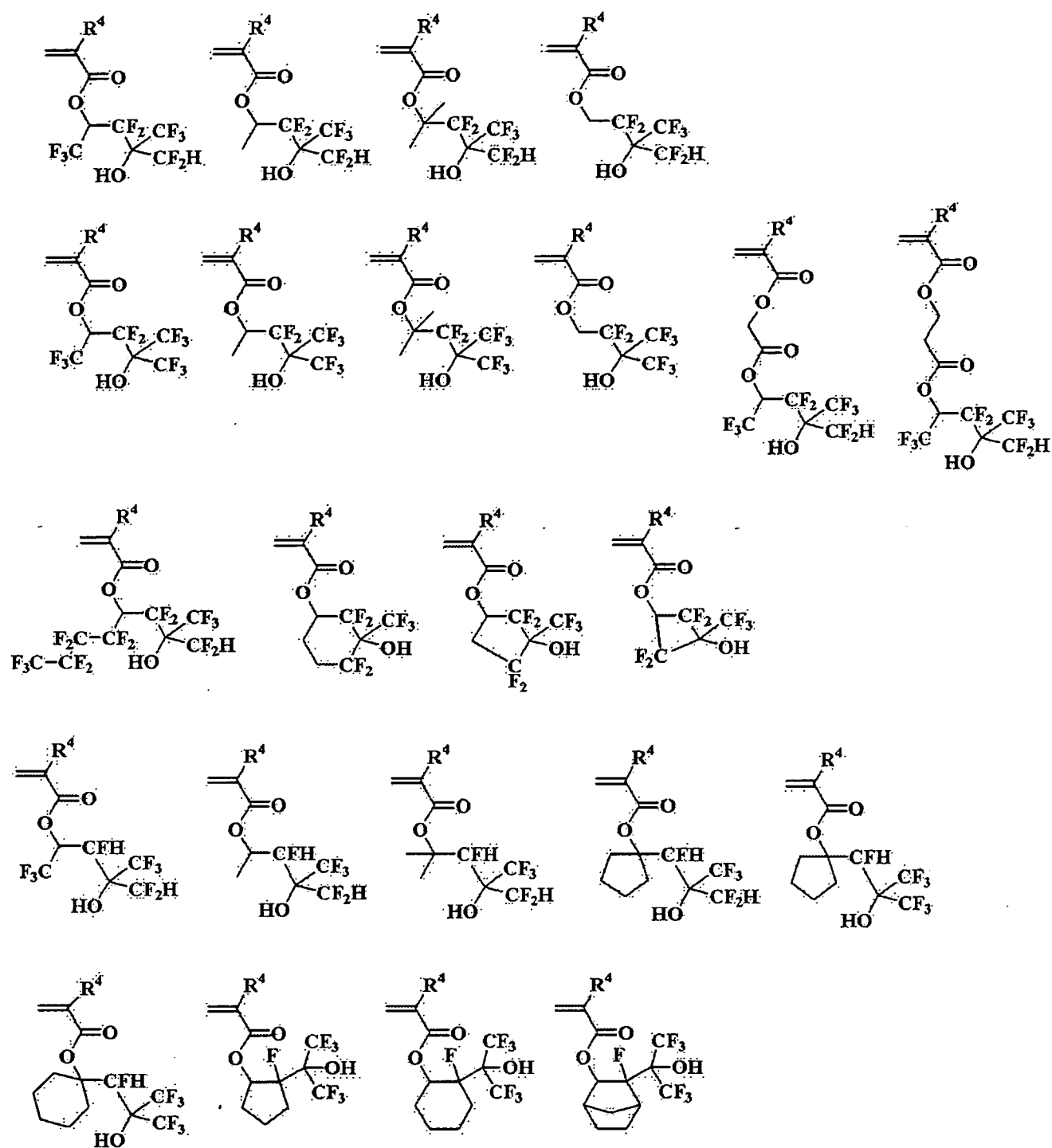
酸陰離子、二苯基乙酸陰離子、苯氧基乙酸陰離子、杏仁酸陰離子、苯甲醯甲酸陰離子、桂皮酸陰離子、二氫桂皮酸陰離子、苯甲酸陰離子、甲基苯甲酸陰離子、水楊酸陰離子、萘羧酸陰離子、蒽羧酸陰離子、蒽醌羧酸陰離子、羥基乙酸陰離子、三甲基乙酸陰離子、乳酸陰離子、甲氧乙酸陰離子、2-(2-甲氧乙氧基)乙酸陰離子、2-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)乙酸陰離子、二酚酸陰離子、單氯乙酸陰離子、二氯乙酸陰離子、三氯乙酸陰離子、三氟乙酸陰離子、五氟丙酸陰離子、七氟丁酸陰離子等，而且可示列出琥珀酸、酒石酸、戊二酸、庚二酸、癸二酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、環己烷二羧酸、環己烯二羧酸等之二羧酸的單陰離子。

[0136]

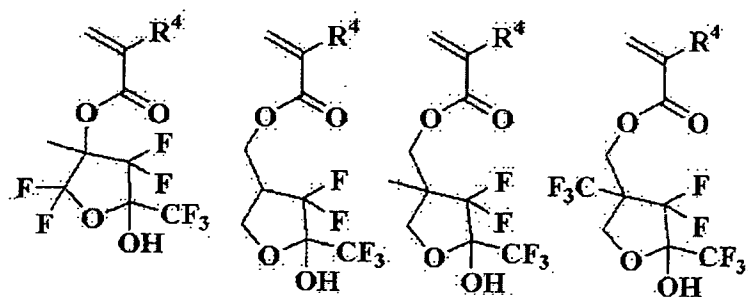
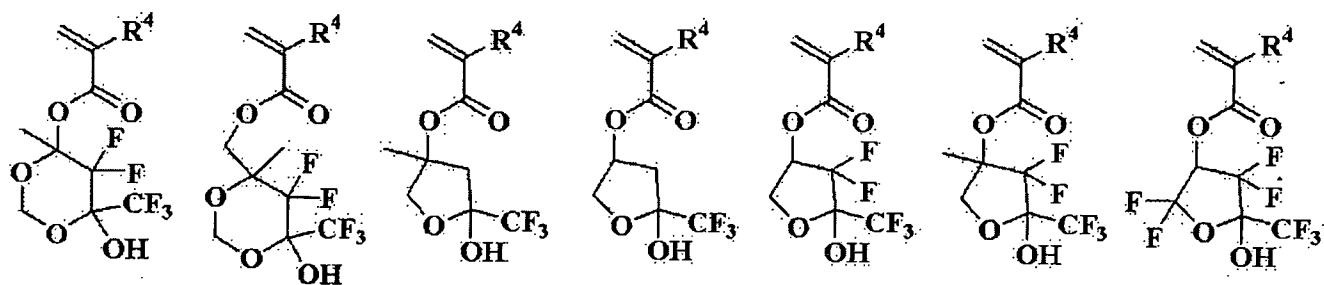
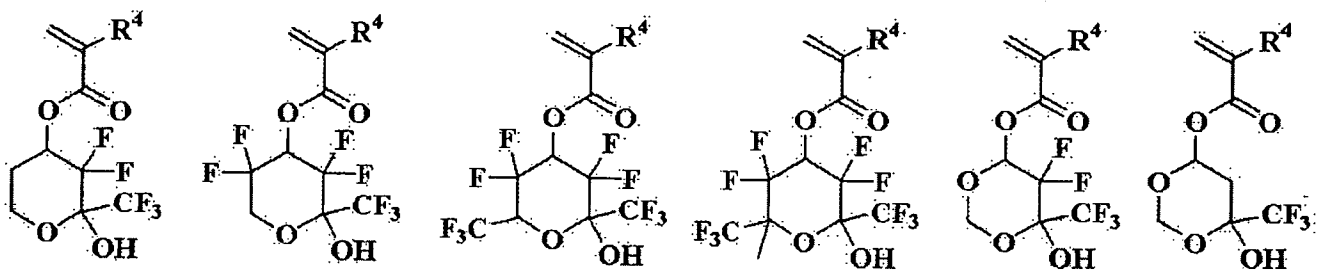
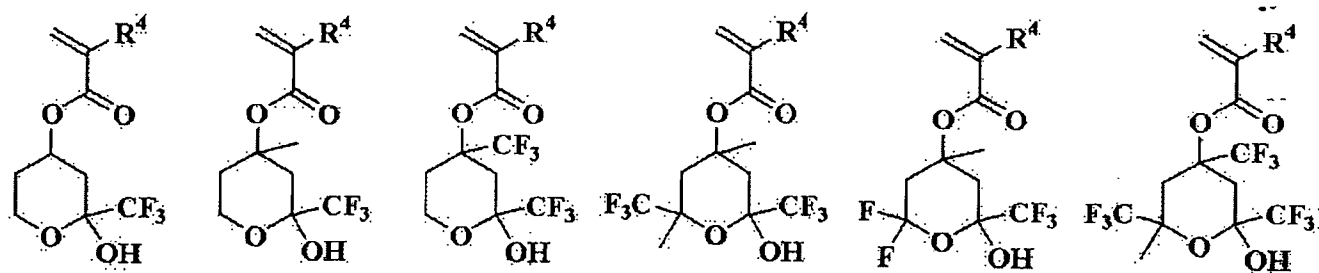
其次，用以得到具有前述通式(2)中之(b-1)所示的 α 三氟甲基醇基之重複單元的單體，可示列出下述者。



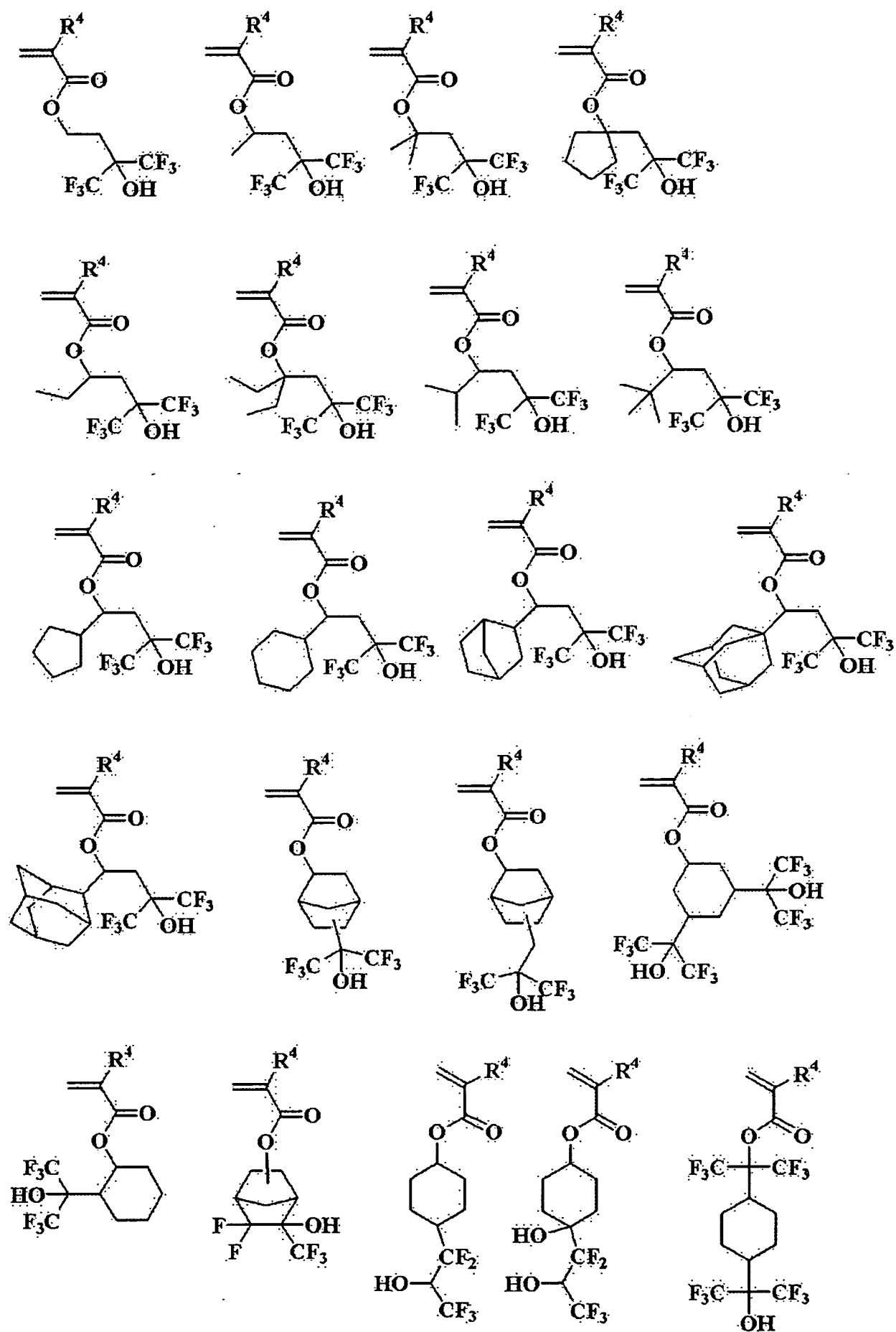
[0137]



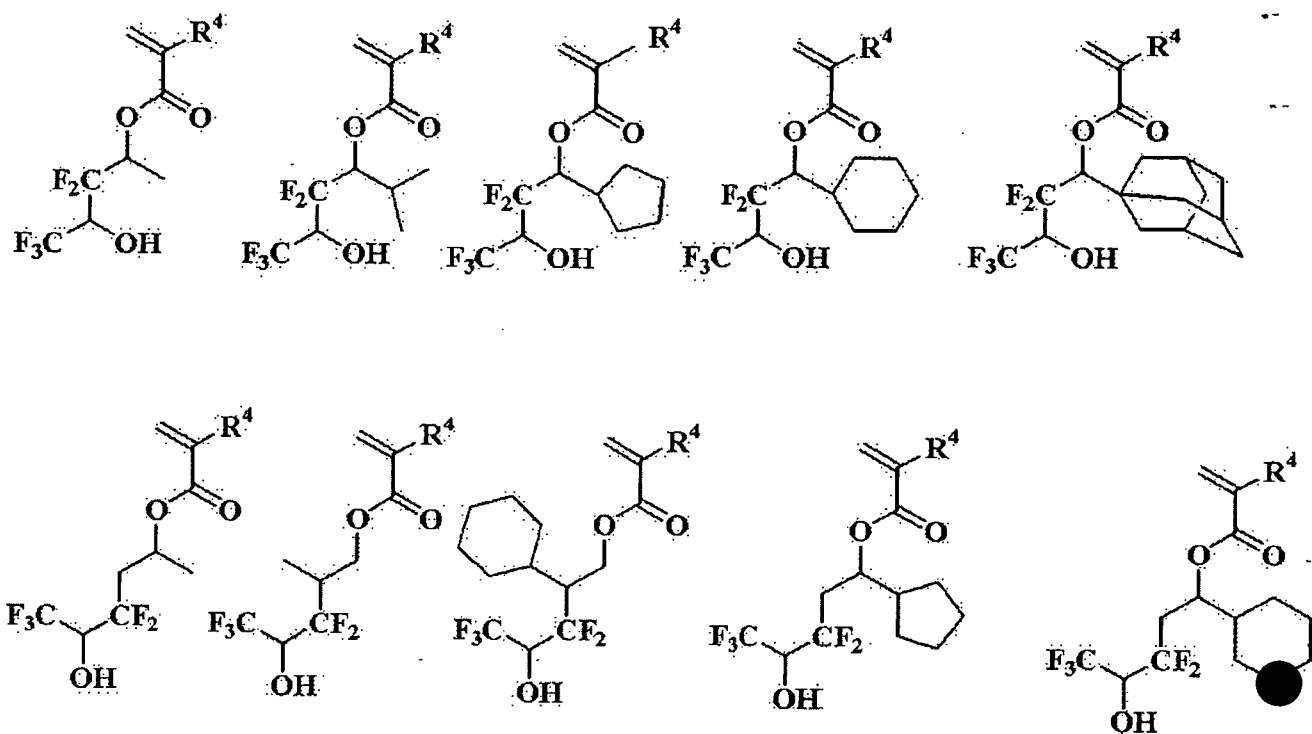
[0138]



[0139]



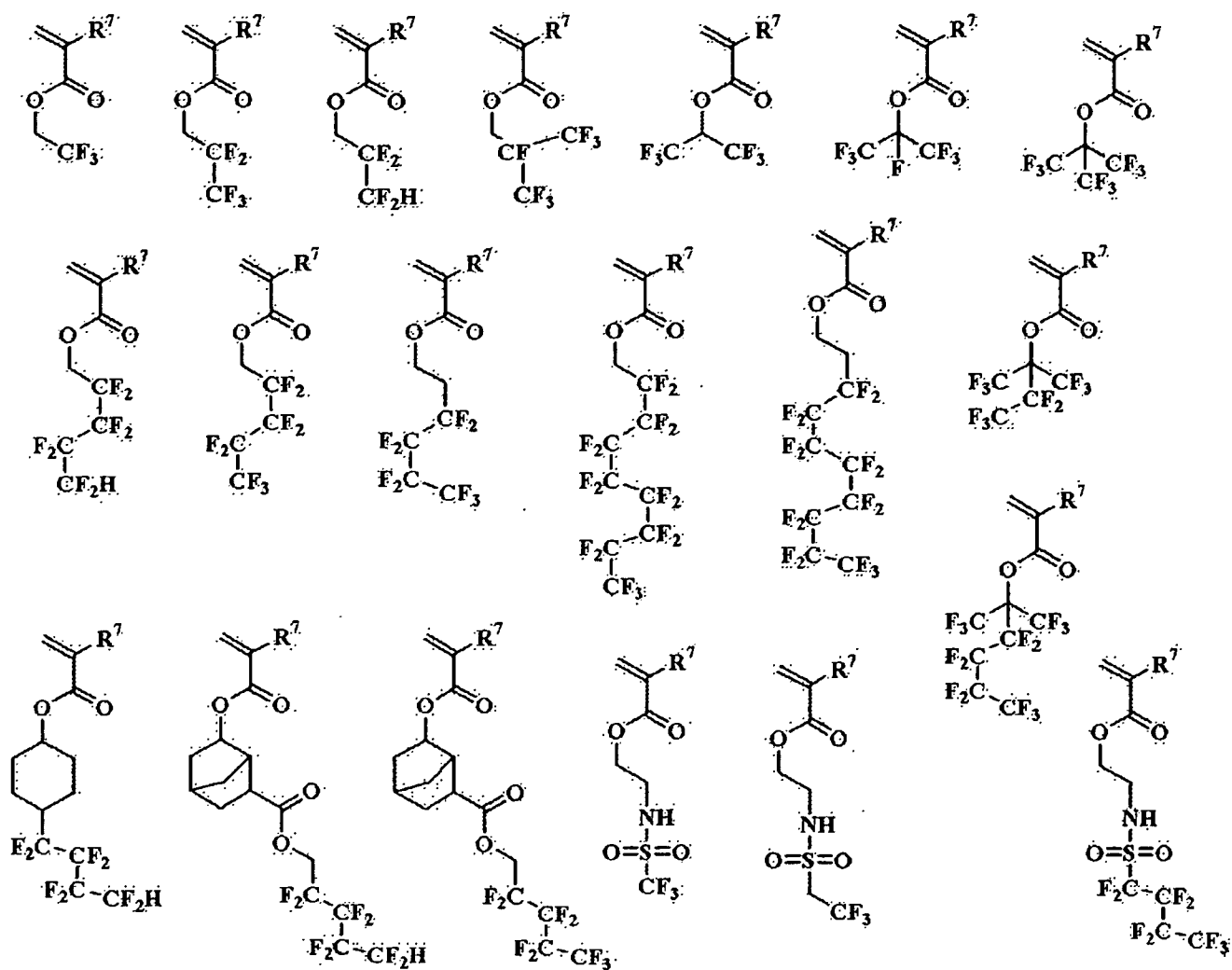
[0140]



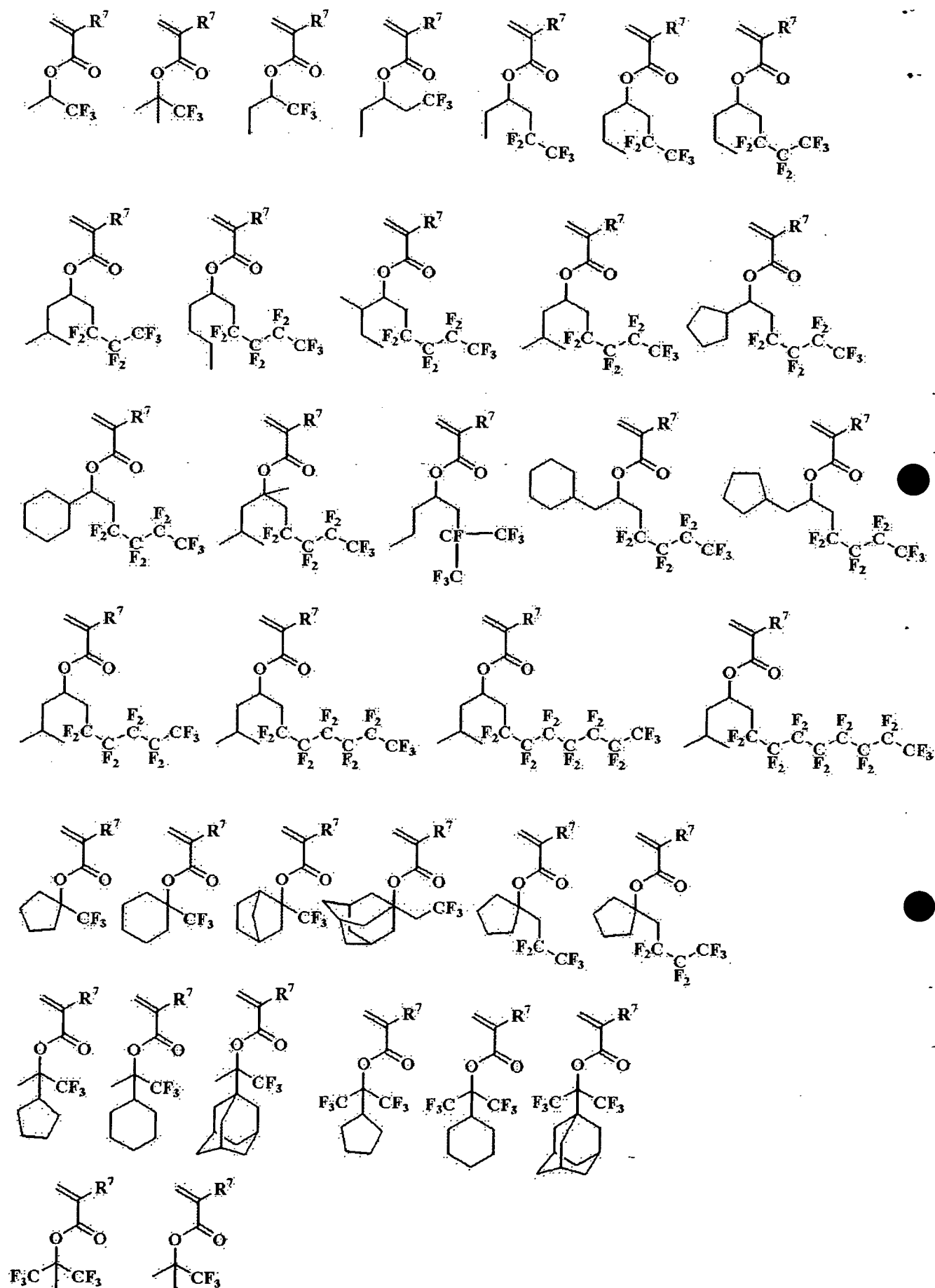
(式中， R^4 與前述同樣。)

[0141]

用以得到前述通式(2)所示之重複單元(b-2)的單體，可舉出下述的具體例。



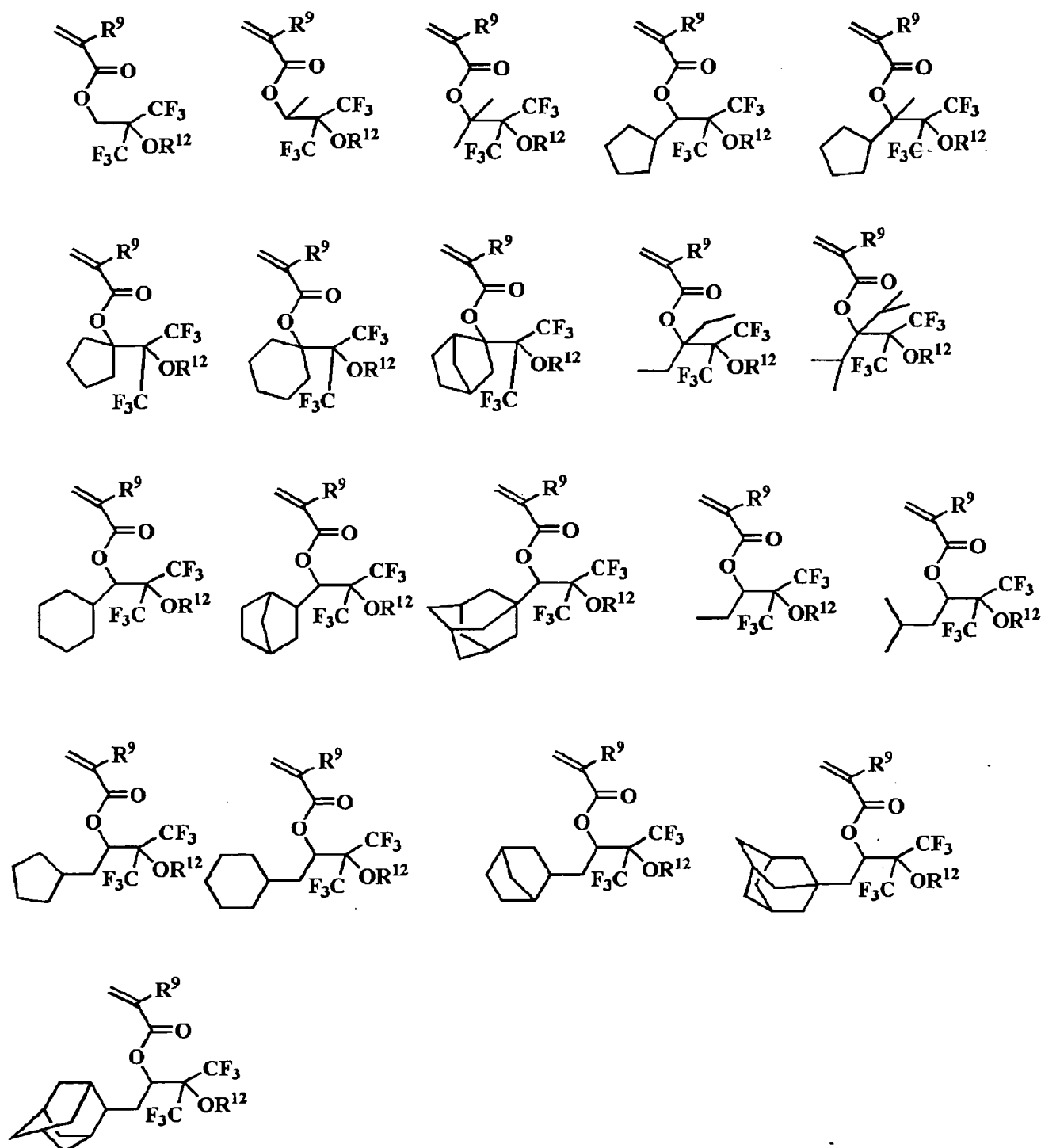
[0142]



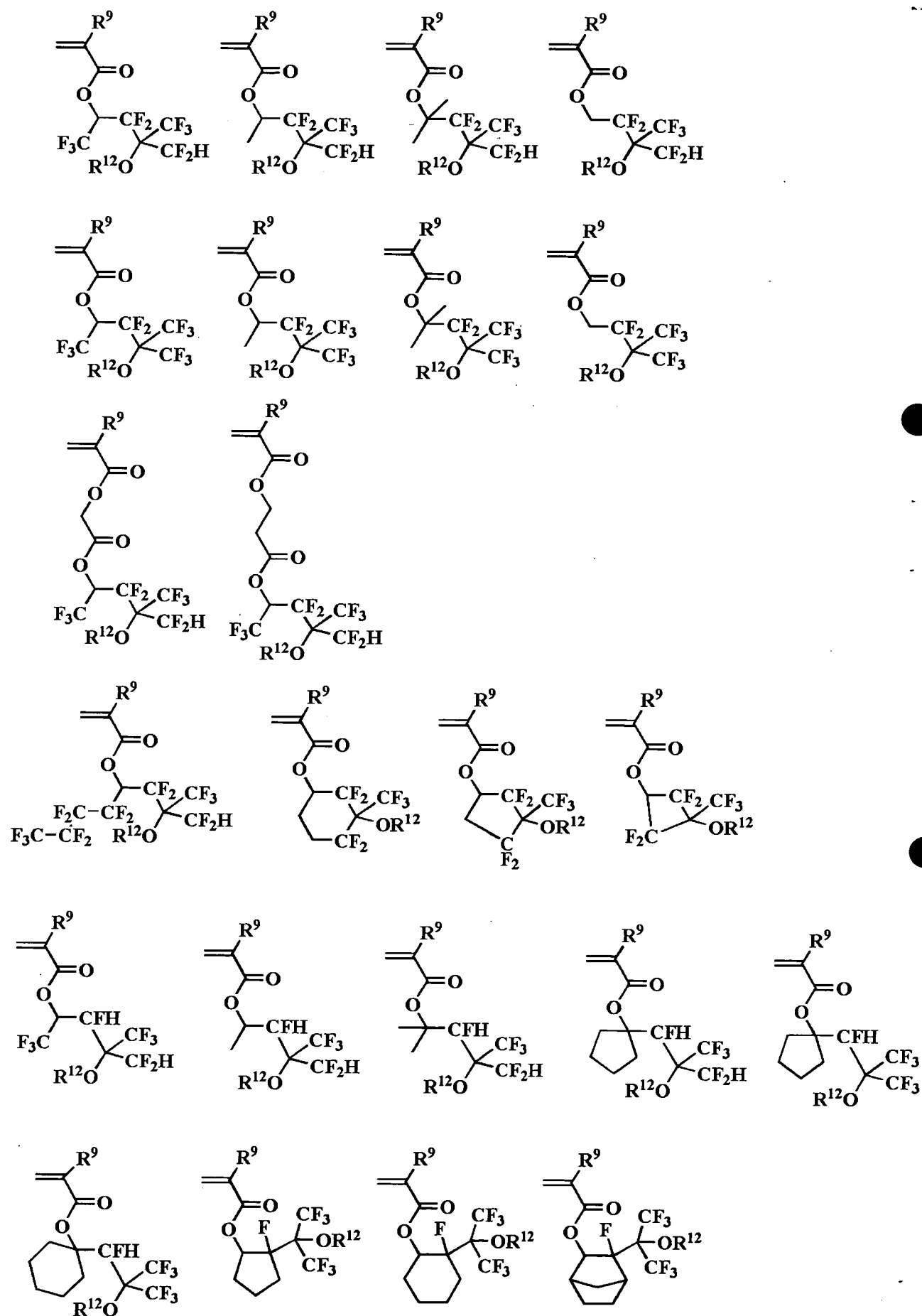
(式中、 R^7 與前述同樣。)

[0143]

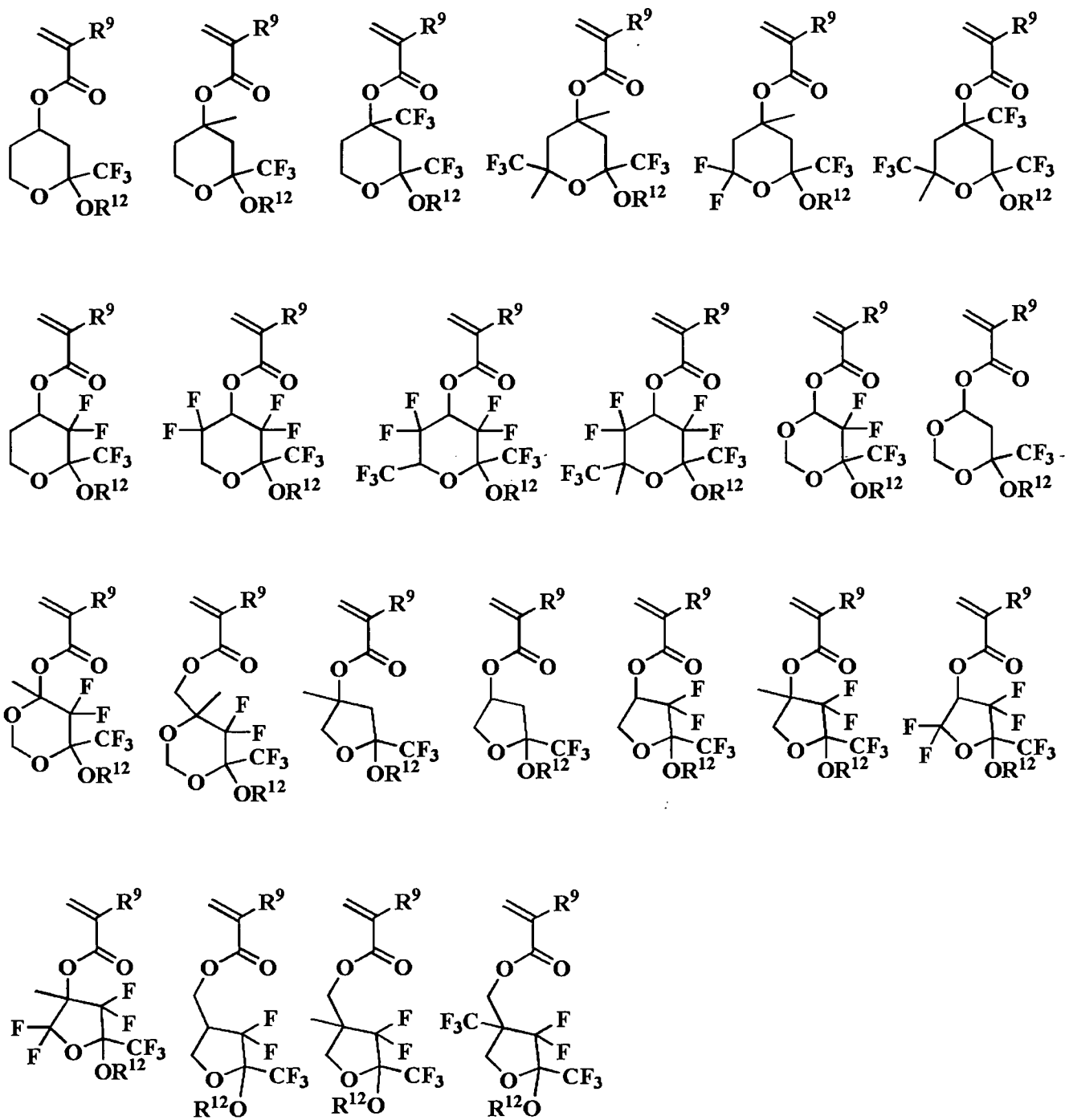
用以得到前述通式(2)所示之重複單元(b-3)的單體，可舉出前述通式(2)中的重複單元(b-1)所示之三氟甲基醇以酸不穩定基 R^{12} 保護的結構之下述的具體例。在此，酸不穩定基 R^{12} 可使用種種酸不穩定基，具體而言，可舉出與基礎樹脂的前述高分子化合物(A)之酸不穩定基 R^{010} 同樣者，其中， R^{010} 之具體例(L1)所示之烷氧甲基尤佳。



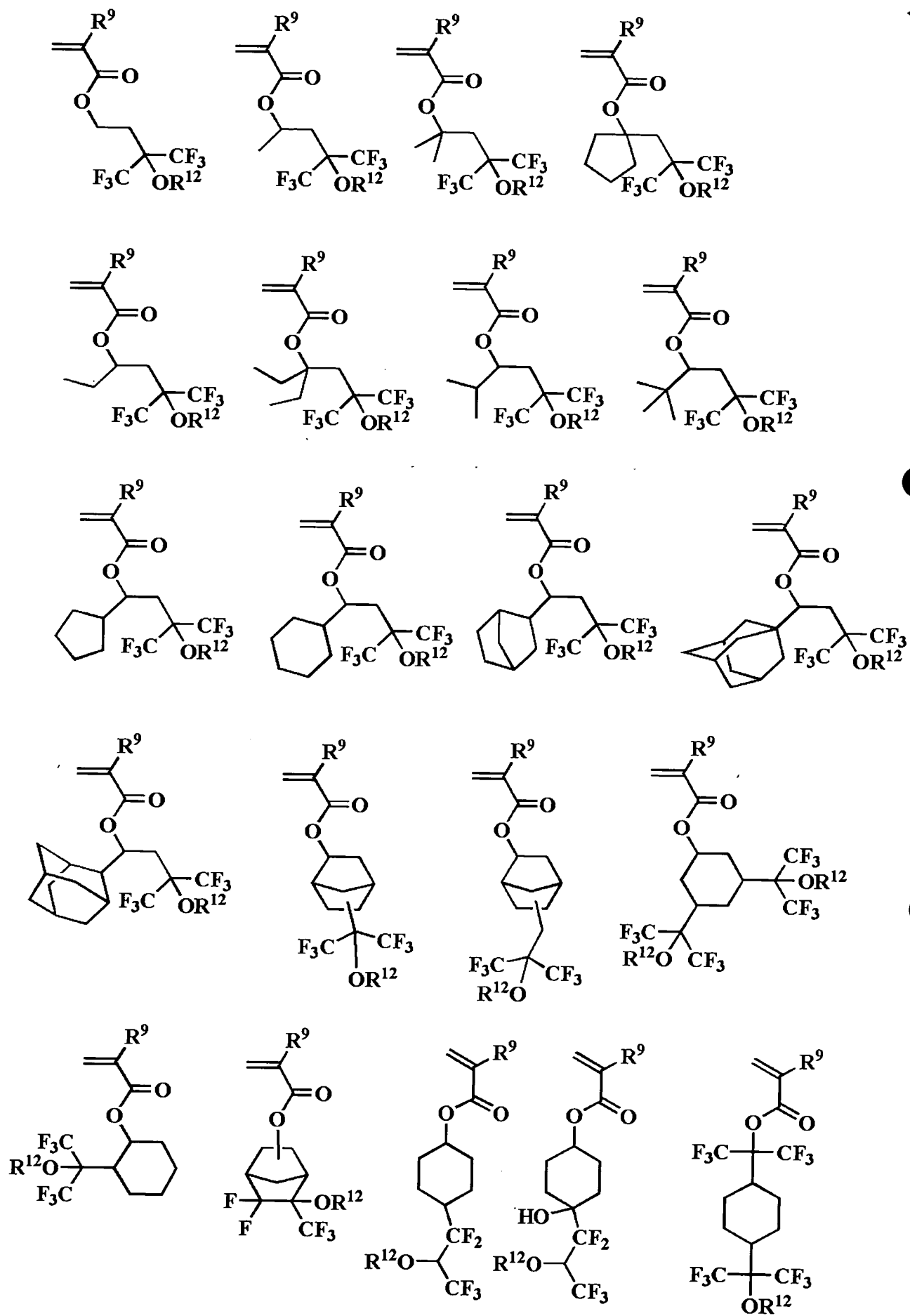
[0144]



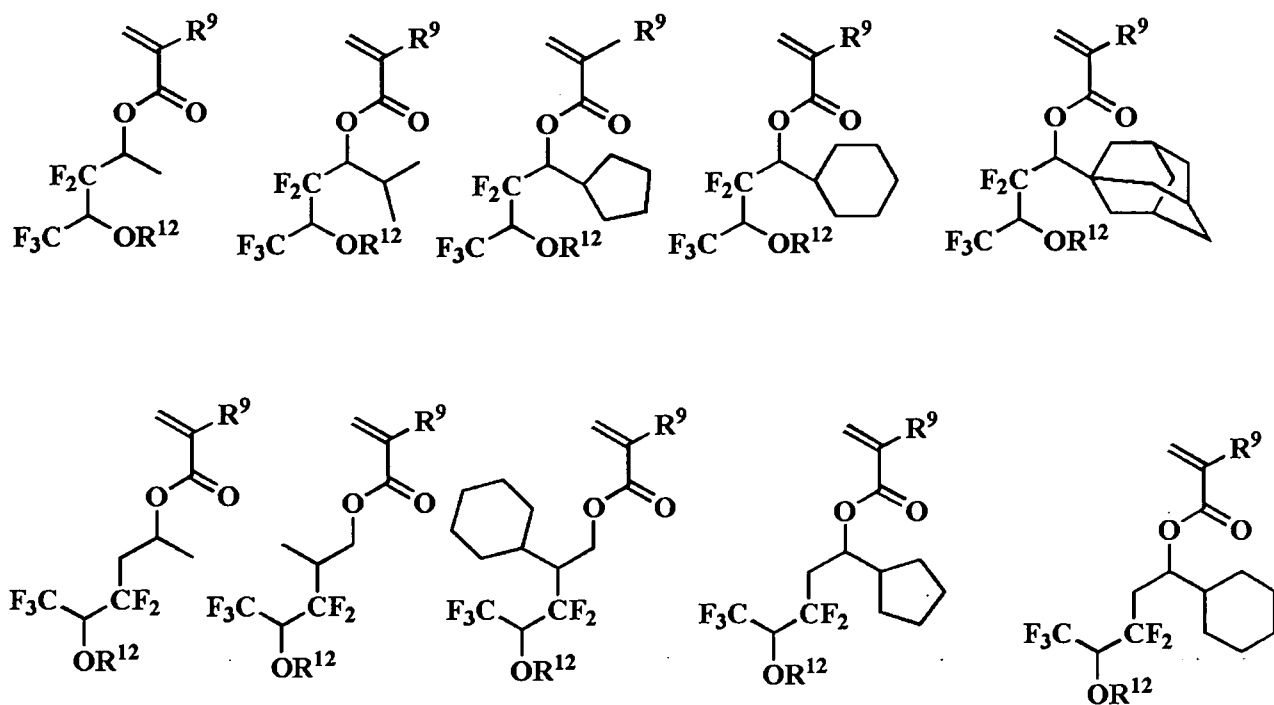
[0145]



[0146]



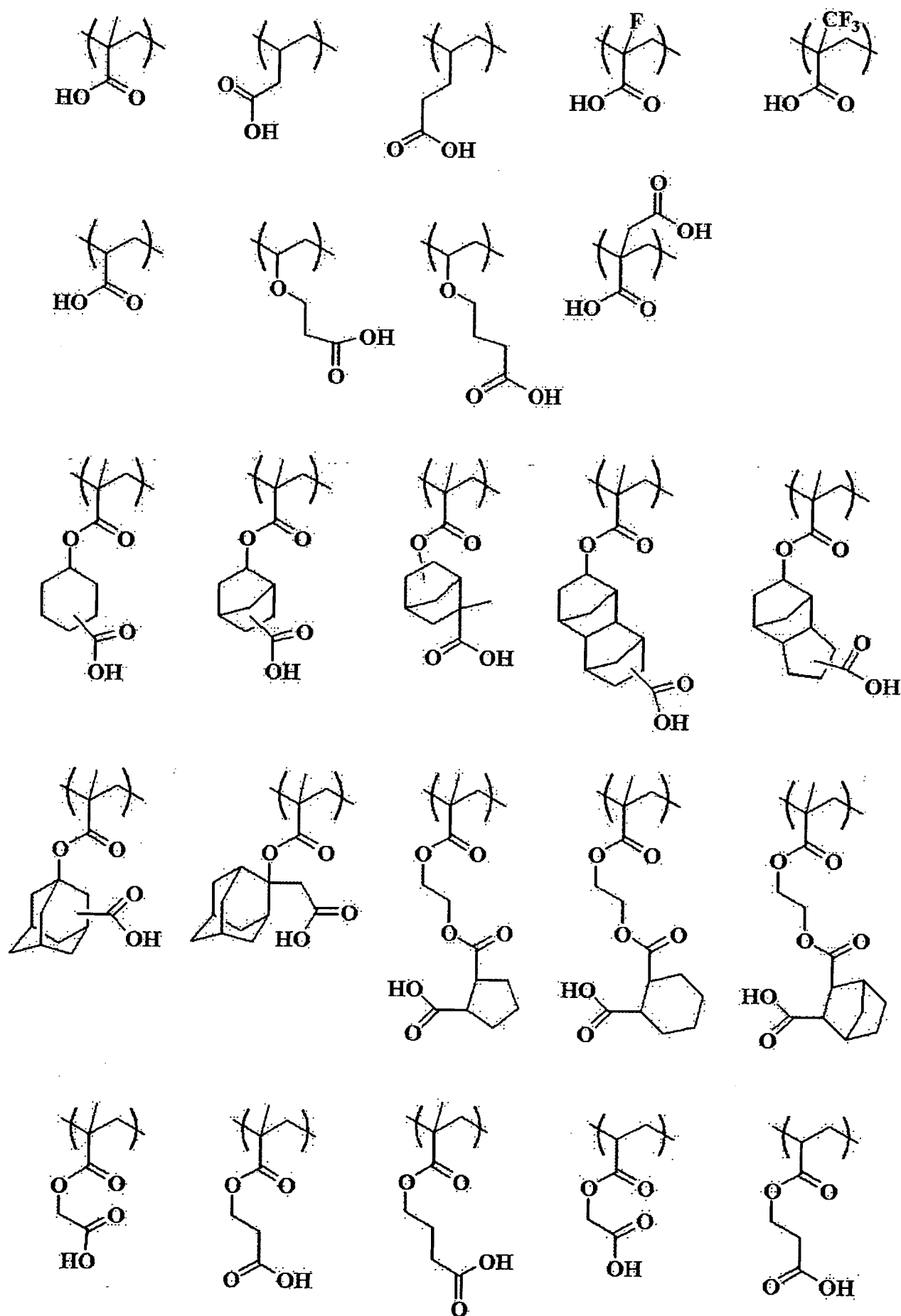
[0147]



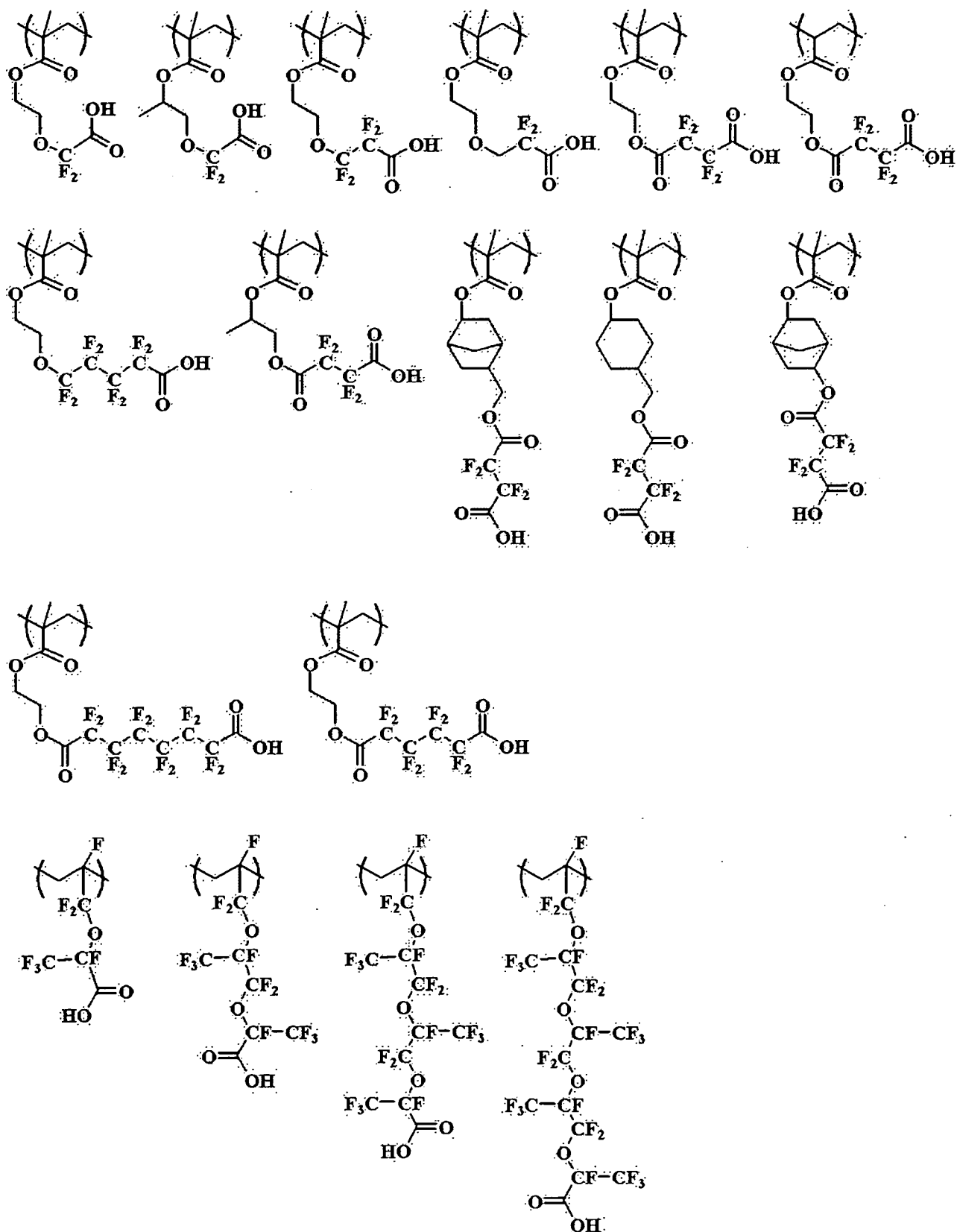
(式中， R^9 與前述同樣。)

[0148]

本發明的光阻組成物含有的高分子添加劑(C)，由必要成分之前述通式(2)中的 a 所示之重複單元與(b-1)、(b-2)、及(b-3)所示之重複單元中之任一者以上構成，除此之外，以調整鹼溶解性為目的，可共聚合具有羧基的重複單元 c，如前述的重複單元 c，具體而言，可示列出下述者。



[0149]



[0150]

又，高分子添加劑(C)，為了提升與光阻基礎聚合物的混用性、抑制光阻表面之膜減少之目的，可共聚合具有內酯之密合性基的重複單元d、或具有酸不穩定基的重複單元e。具有內酯之密合性

基的重複單元 d、或具有酸不穩定基的重複單元 e，可示列出與用於基礎樹脂之前述高分子化合物(A)者相同者，具體而言，可舉出作為前述式(R-1)之組成比 b1'、d1' 的重複單元而示列者。

[0151]

本發明的光阻組成物所包含之，前述通式(2)所示之高分子添加劑(C)之利用膠體滲透層析 (GPC) 的聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1,000~100,000，較佳為 2,000~30,000，但並沒有限定於該等。若分子量為 1,000 以上，則可在浸潤曝光時發揮對於水之足夠的阻隔性能，且可充分地抑制光阻材料之對於水的溶出。又，若分子量為 100,000 以下，則該高分子化合物之對於鹼顯影液的溶解速度十分大，因此，在使用含有其的光阻膜進行圖案形成時，樹脂之殘渣附著於基板的可能性少。

[0152]

又，前述通式(2)所示之高分子添加劑(C)，亦可以任意的比例混合使共聚合比例或分子量、或是種類不同的單體之間共聚合之 2 種以上的高分子化合物，並摻合於光阻組成物。

[0153]

前述通式(2)中之重複單元 a、(b-1)、(b-2)、(b-3)的莫耳換算之共聚合比例，為 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-3) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) + (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ ，較佳為 $0 < a < 0.9$ 、 $0 \leq (b-1) < 0.9$ 、 $0 \leq (b-2) < 0.9$ 、 $0 \leq (b-1) + (b-2) \leq 0.9$ 、 $0.1 < (b-3) < 0.9$ 、 $0.6 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 。

[0154]

又，使前述重複單元 c、d、e 共聚合於前述通式(2)所示之重複單元時，可定為 $0 \leq c \leq 0.5$ ，特別是 $0 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ ，尤其是 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ ，最加為 $0 \leq e \leq 0.4$ ，且 $a + (b-1) + (b-2) + (b-3) + c + d + e = 1$ 。

[0155]

再者，在此之例如 $a + (b-1) + (b-2) + (b-3) = 1$ ，係表示在包含重複單元 a、(b-1)、(b-2)、(b-3) 的高分子化合物中，重複單元 a、

(b-1)、(b-2)、(b-3)之合計量相對於全部重複單元之合計量為 100 莫耳%， $a + (b-1) + (b-2) + (b-3) < 1$ ，係表示重複單元 a、(b-1)、(b-2)、(b-3)之合計量相對於全部重複單元之合計量未滿 100 莫耳%，且除 a、(b-1)、(b-2)、(b-3)以外，亦具有其他重複單元。

[0156]

高分子添加劑(C)之對於光阻組成物的摻合比，相對於成為光阻組成物之基礎樹脂的高分子化合物(A)100 質量份，可為 0.01~50 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。若摻合比為 0.01 質量份以上，則光阻膜表面與水之後退接觸角充分地提升。又，若摻合比為 50 質量份以下，則光阻膜之對於鹼顯影液的溶解速度小，且充分地保持形成的微細圖案之高度。

[0157]

本發明的光阻組成物，更具有有機溶劑、鹼性化合物、交聯劑及界面活性劑中之任一者以上較佳。

[0158]

本發明所使用的有機溶劑，只要是基礎樹脂、酸產生劑、其他添加劑等可溶解的有機溶劑，何者均可。如前述的有機溶劑，例如，可舉出環己酮、甲基-2-正戊基酮等之酮類、3-甲氧丁醇、3-甲基-3-甲氧丁醇、1-甲氧-2-丙醇、1-乙氧-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、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁基醚乙酸酯等之酯類、 γ -丁內酯等之內酯類，可單獨使用該等之 1 種或混合 2 種以上而使用，但並沒有限定於該等。本發明中，該等有機溶劑之中，尤宜使用光阻成分中的酸產生劑之溶解性最佳的二乙二醇二甲醚或 1-乙氧-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯及其混合溶劑。

[0159]

有機溶劑的使用量，相對於成為光阻組成物中之基礎樹脂的

高分子化合物(A)100 質量份，為 200~3,000 質量份，特別是 400~2,500 質量份較適當。

[0160]

再者，在本發明的光阻組成物中，可摻合作為鹼性化合物之含氮有機化合物 1 種或 2 種以上。含氮有機化合物，適用可抑制藉由酸產生劑產生的酸擴散於光阻膜中時之擴散速度的化合物。藉由含氮有機化合物之摻合，可抑制在光阻膜中之酸的擴散速度並提升解析度，抑制曝光後之感度變化，減少基板或環境相依性，且提升曝光寬裕度或圖案輪廓等。

[0161]

如前述的鹼性化合物，宜使用第一級、第二級、第三級的脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類、銨鹽類等。具體而言，可示列出記載於日本特開 2009-269953 號公報的含氮有機化合物。

[0162]

再者，前述鹼性化合物可單獨使用亦可摻合 2 種以上。又，鹼性化合物的摻合量相對於基礎樹脂 100 質量份，為 0.001~8 質量份，尤其 0.01~5 質量份較佳。若摻合量為 0.001 質量份以上，則易於得到摻合效果，若為 8 質量份以下，則可適度保持感度。

[0163]

在本發明的光阻組成物中，為了提升塗佈性可添加慣用的界面活性劑，且可參照記載於日本特開 2009-269953 號公報的(E)定義成分。又，亦可參照日本特開 2008-122932 號公報、日本特開 2010-134012 號公報、日本特開 2010-107695 號公報、日本特開 2009-276363 號公報、2009-192784 號公報、2009-191151 號公報、日本特開 2009-98638 號公報，且可使用通常的界面活性劑以及鹼可溶型界面活性劑。界面活性劑的添加量，在不妨礙本發明之效果的範圍，可定為通常量。

[0164]

除前述以外，亦可添加記載於日本特開 2007-297590 號公報之高分子型的界面活性劑，其添加量相對於光阻組成物的基礎樹脂 100 質量份，為 0.001~20 質量份的範圍，較佳為 0.01~10 質量份。

[0165]

在本發明的光阻組成物中，負型光阻用途等亦可視需要而添加慣用的交聯劑。交聯劑，可舉出在分子內具有 2 個以上的羥甲基、烷氧甲基、環氧基或乙烯醚基的化合物，且適當使用取代甘脲衍生物、尿素衍生物、六甲氧甲基蜜胺等。

[0166]

例如，可舉出 N,N,N',N'-四甲氧甲基尿素與六甲基蜜胺、如四羥基甲基取代甘脲類及四甲氧甲基甘脲的四烷氧甲基取代甘脲類、取代及未取代的雙羥基甲基酚類、雙酚 A 等之酚製化合物與環氧氯丙烷(epichlorohydrin)等之縮合物。

[0167]

特別適合的交聯劑，可舉出 1,3,4,6-四甲氧甲基甘脲等之 1,3,4,6-四烷氧甲基甘脲或 1,3,4,6-四羥甲基甘脲、2,6-二羥甲基對甲酚、2,6-二羥甲酚、2,2',6,6'-四羥甲基雙酚-A、及 1,4-雙-[2-(2-羥基丙基)]-苯、N,N,N',N'-四甲氧甲基尿素與六甲氧甲基蜜胺等。添加量為任意，但相對於光阻組成物中之基礎樹脂 100 質量份，較佳為 1~25 質量份，更佳為 5~20 質量份。該等可單獨添加亦可併用 2 種以上而添加。

[0168]

本發明中提供一種圖案形成方法，作為使用前述之本發明的光阻組成物之圖案形成方法，係於基板形成圖案的方法，其特徵為至少包含以下步驟：將前述之本發明的光阻組成物塗佈於基板上而形成光阻膜的步驟、加熱處理後，以高能量射線進行曝光的步驟、以及使用顯影液進行顯影的步驟。

[0169]

除此以外，亦可於施加曝光後加熱處理後進行顯影，當然亦

可進行蝕刻步驟、光阻除去步驟、清洗步驟等其他各種的步驟。具體而言，係根據以下的順利，但本發明的圖案形成方法並沒有限定於此。

[0170]

欲使用本發明的光阻組成物形成圖案，可採用公知的微影技術實施，例如，可利用旋塗等方法塗佈在積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)、或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi 等)，使膜厚成為 0.05~2.0 μ m，並將其於熱板上預烘 60~150°C、1~10 分鐘，較佳為 80~140°C、1~5 分鐘。

[0171]

其次，將用於形成目的圖案之遮罩罩蓋於前述光阻膜上，照射遠紫外線、準分子雷射、X 射線、電子束等高能量射線，使曝光量為 1~200mJ/cm²，較佳為 10~100mJ/cm²。或者，不介由用於形成圖案之遮罩，而直接描繪電子束。

以前述高能量射線進行曝光的步驟，除了通常的曝光法以外，本發明中尤可利用在形成該光阻膜的基板與投影透鏡之間插入水等之液體，並隔著該液體進行曝光的浸潤曝光而實施(浸潤法)。於此情形，例如，也可使用對水不溶的保護膜。

[0172]

其次，在熱板上，於 60~150°C 進行 1~5 分鐘，較佳為於 80~140°C 進行 1~3 分鐘曝光後烘烤(PEB)。再者，使用 0.1~5 質量%，較佳為 2~3 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼水溶液之顯影液，進行 0.1~3 分鐘，較佳為 0.5~2 分鐘之利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴霧(spray)法等常法的顯影，在基板上形成目的圖案。

[0173]

再者，本發明之光阻組成物，尤其在高能量射線之中，利用 180~250nm 之遠紫外線或準分子雷射、X 射線及電子束進行細微圖案成形為最適當。只要在曝光步驟中使用前述範圍的高能量射

線，即可得到目的圖案。

[0174]

上述對水不溶的保護膜係為了防止來自於光阻膜的溶出物，並提高膜表面之滑水性而使用，可大致區分為 2 種。1 種係在利用不溶解光阻膜之有機溶劑進行鹼顯影前必需剝離之有機溶劑剝離型，另 1 種為對於鹼顯影液可溶且會在去除光阻膜可溶部的同時也去除保護膜的鹼可溶型。

後者，尤其是以對水不溶且溶解於鹼顯影液之具 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物為基礎，且溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、及該等混合溶媒的材料較佳。

[0175]

上述對水不溶且對鹼顯影液可溶之界面活性劑，也可作為溶解於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、或該等混合溶媒之材料。

又，圖案形成方法之方式，可於光阻膜形成後進行純水沖洗(postsoak)，而從膜表面萃取酸發生劑等，或進行防護膠膜的流洗，並進行用以去除曝光後在膜上殘留的水之沖洗(postsoak)。

[0176]

如前述，使用本發明的光阻組成物形成的光阻膜，由於其對於保護膜難以形成互混層，且顯影後的親水性高，故不會產生稱為斑點的殘渣等之缺陷。

[0177]

空白遮罩用的光阻組成物，主要使用酚醛、羥基苯乙烯基礎的樹脂。將該等樹脂的羥基以酸不穩定基取代者係作為正型使用，添加交聯劑者係作為負型使用。亦可將共聚合羥基苯乙烯與(甲基)丙烯酸衍生物、苯乙烯、乙烯萘、乙烯蔥、乙烯芘、羥基乙烯萘、羥基乙烯蔥、茚、羥基茚、茚烯、降莖二烯類的聚合物作為基礎。

[0178]

作為空白遮罩用光阻膜使用時，在 SiO_2 、Cr、CrO、CrN、

MoSi 等之空白遮罩基板上塗佈本發明的光阻組成物，形成光阻膜。亦可在光阻與空白基板之間形成 SOG 膜與有機下層膜，形成 3 層結構。形成光阻膜後，以電子束描繪機進行曝光。曝光後，實施曝光後烘烤(PEB)，並以鹼顯影液進行 10~300 秒顯影。

[實施例]

[0179]

以下顯示合成例、實施例及比較例並具體地說明本發明，但本發明並不限定於該等之記載。

[0180]

(高分子化合物之製備)

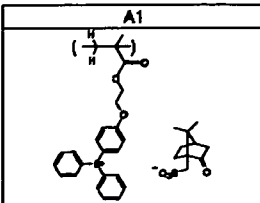
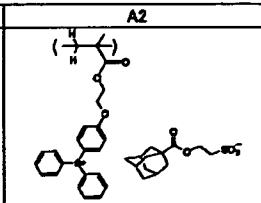
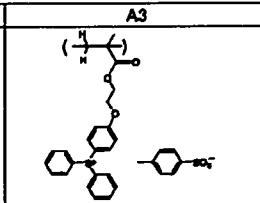
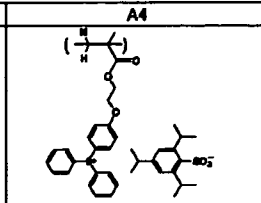
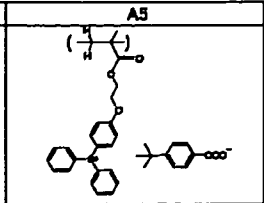
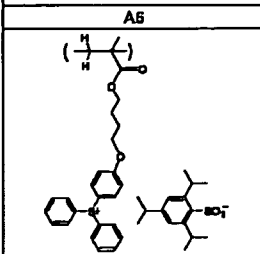
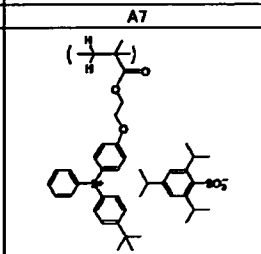
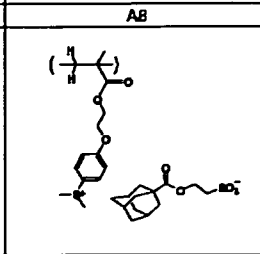
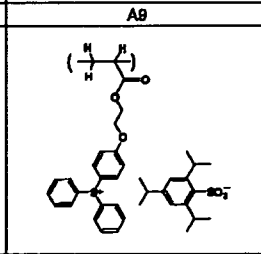
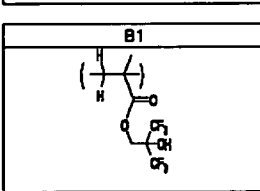
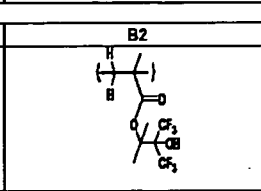
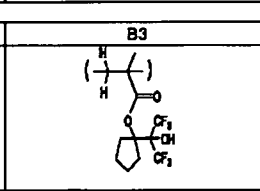
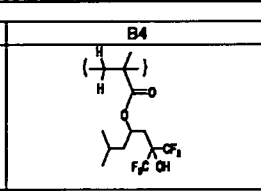
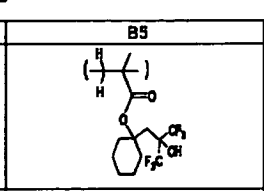
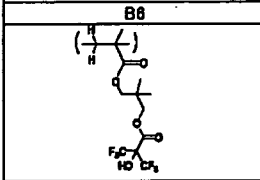
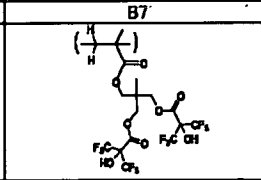
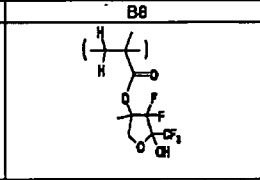
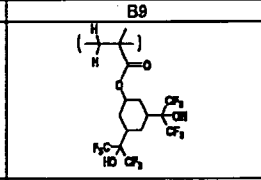
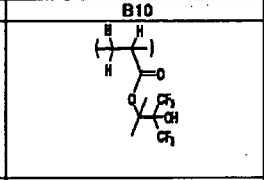
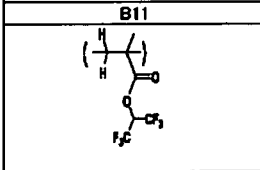
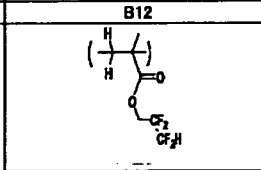
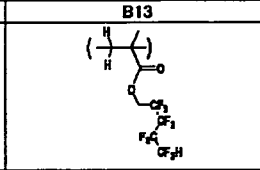
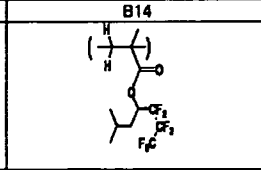
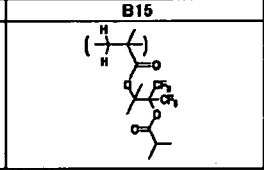
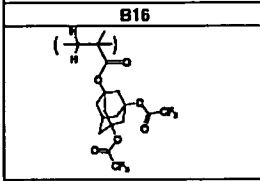
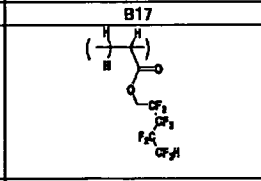
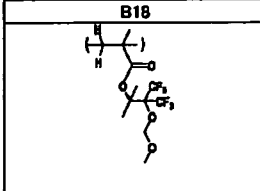
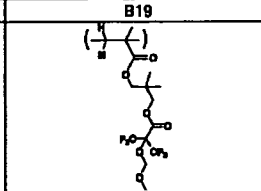
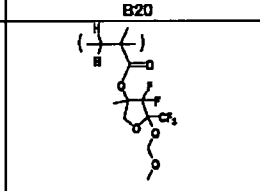
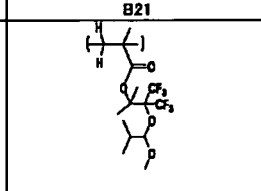
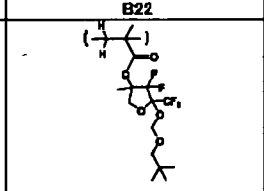
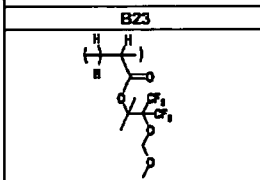
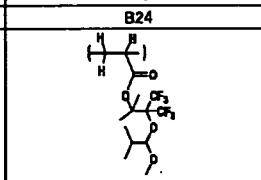
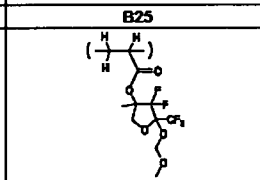
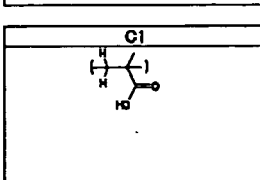
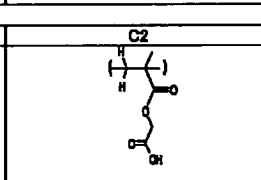
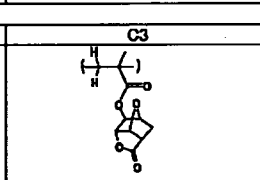
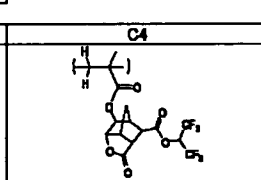
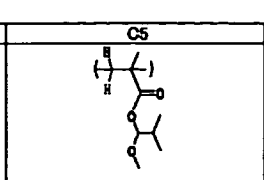
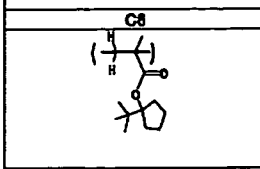
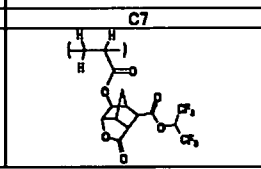
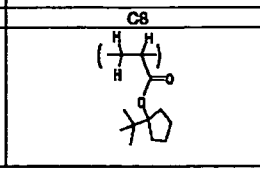
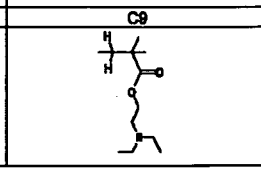
作為添加於光阻組成物的高分子化合物(高分子添加劑)，係組合各種的單體在異丙醇溶媒下進行共聚合反應，且於己烷中結晶，並在以己烷重複清洗後予以分離、乾燥而得到表 1 所示之組成的高分子添加劑 PA-1~50(合成例 1~50)。構成表 1 中所記載的高分子添加劑之各重複單元(A1~A9、B1~B25、C1~C9)的結構式係記載於下述表 2。得到的高分子化合物之組成係利用 $^1\text{H-NMR}$ 確認，且分子量及分散度係利用膠體滲透層析確認。再者，表 1 中的 PA1~46 係於本發明中使用的高分子添加劑，PA-47~50 為作為比較例而合成的高分子添加劑。

[表 1]

	高分子添加劑	單元1		單元2		單元3		單元4		單元5		分子量	分散度
			組成比		組成比		組成比		組成比		組成比		
合成例1	PA-1	A1	10	B2	90							7900	1.75
合成例2	PA-2	A1	20	B2	80							7200	1.70
合成例3	PA-3	A1	10	B2	70	B13	20					6900	1.72
合成例4	PA-4	A2	10	B2	70	B13	20					8000	1.81
合成例5	PA-5	A3	10	B2	70	B13	20					7700	1.75
合成例6	PA-6	A4	10	B2	70	B13	20					8400	1.82
合成例7	PA-7	A5	10	B2	70	B13	20					8100	1.80
合成例8	PA-8	A6	10	B2	70	B13	20					8500	1.89
合成例9	PA-9	A7	10	B2	70	B13	20					7500	1.73
合成例10	PA-10	A8	10	B2	70	B13	20					7200	1.70
合成例11	PA-11	A9	10	B2	70	B13	20					6800	1.69
合成例12	PA-12	A1	10	B1	70	B13	20					7800	1.78
合成例13	PA-13	A1	10	B3	70	B13	20					7000	1.68
合成例14	PA-14	A1	10	B4	70	B13	20					6900	1.69
合成例15	PA-15	A1	10	B5	70	B13	20					7100	1.80
合成例16	PA-16	A1	10	B6	70	B13	20					6800	1.67
合成例17	PA-17	A1	10	B7	70	B13	20					6500	1.73
合成例18	PA-18	A1	10	B8	70	B13	20					7400	1.85
合成例19	PA-19	A1	10	B9	70	B13	20					7300	1.84
合成例20	PA-20	A1	10	B2	70	B11	20					8800	1.85
合成例21	PA-21	A1	10	B2	70	B12	20					8900	1.86
合成例22	PA-22	A1	10	B2	70	B14	20					8700	1.79
合成例23	PA-23	A1	10	B2	70	B15	20					7200	1.76
合成例24	PA-24	A1	10	B2	70	B16	20					6900	1.79
合成例25	PA-25	A1	10	B2	70	B17	20					7000	1.77
合成例26	PA-26	A4	10	B2	60	B18	30					8600	1.86
合成例27	PA-27	A4	10	B2	60	B19	30					6400	1.88
合成例28	PA-28	A4	10	B2	60	B20	30					8500	1.90
合成例28	PA-29	A4	10	B2	60	B21	30					9100	1.92
合成例30	PA-30	A4	10	B2	60	B22	30					7400	1.73
合成例31	PA-31	A4	10	B2	60	B23	30					8200	1.80
合成例32	PA-32	A4	10	B2	60	B24	30					8100	1.73
合成例33	PA-33	A4	10	B2	60	B25	30					8900	1.78
合成例34	PA-34	A2	20	B19	80							6300	1.71
合成例35	PA-35	A2	20	B24	80							6500	1.74
合成例36	PA-36	A1	10	B13	85	C1	5					8800	1.81
合成例37	PA-37	A1	10	B15	85	C2	5					8900	1.86
合成例38	PA-38	A1	10	B6	50	C3	40					7600	1.82
合成例39	PA-39	A1	10	B2	50	C4	40					8700	1.83
合成例40	PA-40	A1	10	B2	50	C5	40					7900	1.80
合成例41	PA-41	A1	10	B4	50	C6	40					7900	1.78
合成例42	PA-42	A9	10	B10	50	C7	40					6800	1.79
合成例43	PA-43	A9	10	B10	50	C8	40					7100	1.81
合成例44	PA-44	A4	10	B6	40	B14	20	B19	30			8000	1.92
合成例45	PA-45	A4	5	B6	30	B14	10	B19	15	C4	40	7800	1.90
合成例46	PA-46	A4	10	B2	30	B16	20	C4	40			8300	1.87
合成例47	PA-47	B2	80	B13	20							7200	1.79
合成例48	PA-48	B2	60	B18	40							8300	1.85
合成例49	PA-49	B6	50	B14	20	B19	30					7900	1.89
合成例50	PA-50	B2	10	C4	60	C9	30					6900	1.73

[0181]

[表 2]

A1 	A2 	A3 	A4 	A5 
A6 	A7 	A8 	A9 	
B1 	B2 	B3 	B4 	B5 
B6 	B7 	B8 	B9 	B10 
B11 	B12 	B13 	B14 	B15 
B16 	B17 			
B18 	B19 	B20 	B21 	B22 
B23 	B24 	B25 		
C1 	C2 	C3 	C4 	C5 
C6 	C7 	C8 	C9 	

[0182]

(光阻組成物之製備)

除前述高分子添加劑以外，係混合基礎高分子化合物、光酸產生劑、淬滅劑、界面活性劑及有機溶劑，並於溶解後將該等以鐵氟龍(註冊商標)製過濾器(孔徑 0.2 μ m)過濾，製備光阻組成物(PR-1~82)。表 3-1~3-3 表示本發明的正型光阻(PR-1~64)，表 4 表示比較用的正型光阻(PR-65~70)，表 5 表示本發明的負型光阻(PR-71~77)，表 6 表示比較用的負型光阻(PR-78~82)。又，表 7 表示表 3-1~表 6 中之基礎高分子化合物(聚合物-1~17)的組成、分子量及分散度，且表 8 表示構成基礎高分子化合物之重複單元的結構。光酸產生劑的結構係示於表 9，淬滅劑的結構示於表 10。

[0183]

再者，表 3-1~表 6 中的溶劑如下所述。

PGMEA:丙二醇單甲醚乙酸酯

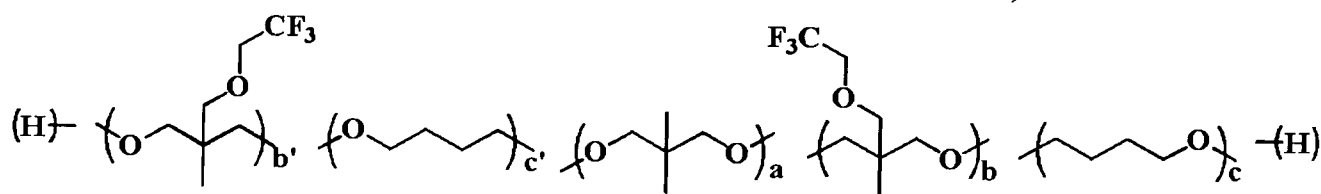
GBL: γ -丁內酯

EL:乳酸乙酯

[0184]

又，示於表 3-1~表 6 中之任一光阻組成物亦可添加下述界面活性劑 A(0.1 質量份)。

界面活性劑 A:3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基)環氧丙烷・四氫呋喃・2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚合物(Omnova 公司製)(下述式;式中，a、b、b'、c、c' 不論其他記載，均滿足以下的數。)



$$a:(b+b'):(c+c')=1:4\sim7:0.01\sim1(\text{莫耳比})$$

重量平均分子量 1,500

[0185]

[表 3-1]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-1	聚合物-4 (100)	PA-1 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-2	聚合物-4 (100)	PA-2 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-3	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-4	聚合物-4 (100)	PA-4 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-5	聚合物-4 (100)	PA-5 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-6	聚合物-4 (100)	PA-6 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-7	聚合物-4 (100)	PA-7 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-8	聚合物-4 (100)	PA-8 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-9	聚合物-4 (100)	PA-9 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-10	聚合物-4 (100)	PA-10 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-11	聚合物-4 (100)	PA-11 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-12	聚合物-4 (100)	PA-12 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-13	聚合物-4 (100)	PA-13 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-14	聚合物-4 (100)	PA-14 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-15	聚合物-4 (100)	PA-15 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-16	聚合物-4 (100)	PA-16 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-17	聚合物-4 (100)	PA-17 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-18	聚合物-4 (100)	PA-18 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-19	聚合物-4 (100)	PA-19 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-20	聚合物-4 (100)	PA-20 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-21	聚合物-4 (100)	PA-21 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-22	聚合物-4 (100)	PA-22 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-23	聚合物-4 (100)	PA-23 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)

[0186]

[表 3-2]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-24	聚合物-4 (100)	PA-24 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q4 (2.5)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-25	聚合物-4 (100)	PA-25 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-26	聚合物-4 (100)	PA-26 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-27	聚合物-4 (100)	PA-27 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-28	聚合物-4 (100)	PA-28 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-29	聚合物-4 (100)	PA-29 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q2 (2.0)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-30	聚合物-4 (100)	PA-30 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-31	聚合物-4 (100)	PA-31 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-32	聚合物-4 (100)	PA-32 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q2 (2.0)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-33	聚合物-4 (100)	PA-33 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-34	聚合物-4 (100)	PA-34 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-35	聚合物-4 (100)	PA-35 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q2 (2.0)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-36	聚合物-4 (100)	PA-36 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-37	聚合物-4 (100)	PA-37 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-38	聚合物-4 (100)	PA-38 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-39	聚合物-4 (100)	PA-39 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-40	聚合物-4 (100)	PA-40 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q2 (2.0)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-41	聚合物-4 (100)	PA-41 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-42	聚合物-4 (100)	PA-42 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-43	聚合物-4 (100)	PA-43 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-44	聚合物-4 (100)	PA-44 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-45	聚合物-4 (100)	PA-45 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-46	聚合物-4 (100)	PA-46 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q4 (2.5)	PGMEA(2700) GBL(300)

[0187]

[表 3-3]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-47	聚合物-1 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-48	聚合物-2 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-49	聚合物-3 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-50	聚合物-5 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-51	聚合物-6 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-52	聚合物-7 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-53	聚合物-8 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-54	聚合物-9 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-55	聚合物-10 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-56	聚合物-11 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-57	聚合物-12 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-58	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 (10.9)	Q1 (2.4)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-59	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-3 (13.0)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-60	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-4 (17.0)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-61	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-5 (13.8)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-62	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-6 (14.1)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-63	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-7 (17.3)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-64	聚合物-4 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-8 (10.5)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)

[0188]

[表 4]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-65	聚合物-4 (100)	-	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-66	聚合物-4 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-67	聚合物-4 (100)	PA-48 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-68	聚合物-4 (100)	PA-49 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-69	聚合物-4 (100)	PA-50 (5.0)	PAG-2 (12.7)	Q3 (1.6)	PGMEA(2700) GBL(300)
PR-70	聚合物-4 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-2 (4.5)	Q5 (3.8)	PGMEA(2700) GBL(300)

[0189]

[表 5]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-71	聚合物-16 (100)	PA-1 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-72	聚合物-16 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-73	聚合物-16 (100)	PA-29 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-74	聚合物-13 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-75	聚合物-14 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-76	聚合物-15 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-77	聚合物-17 (100)	PA-3 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)

[0190]

[表 6]

光阻	基礎高分子化合物 (質量份)	高分子添加劑 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-78	聚合物-16 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-79	聚合物-16 (100)	PA-49 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-80	聚合物-13 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-81	聚合物-14 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-1 8.7	Q3 (1.2) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)
PR-82	聚合物-16 (100)	PA-47 (5.0)	PAG-1 4.4	Q6 (3.4) Q7 (8.0)	PGMEA(2100) EL(900)

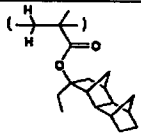
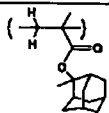
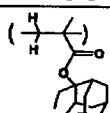
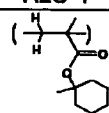
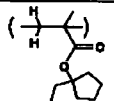
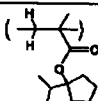
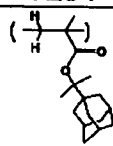
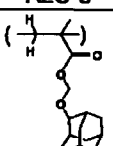
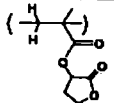
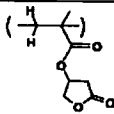
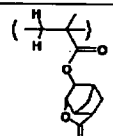
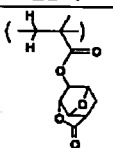
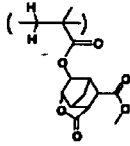
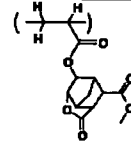
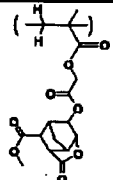
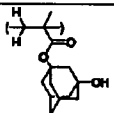
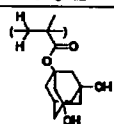
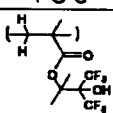
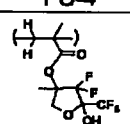
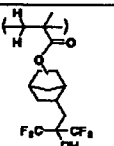
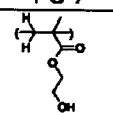
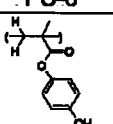
[0191]

[表 7]

基礎高分子化合物	單元1		單元2		單元3		單元4		單元5		分子量	分散度
		組成比		組成比		組成比		組成比		組成比		
聚合物-1	ALU-1	40	PU-1	15	LU-4	45					6800	1.68
聚合物-2	ALU-3	40	PU-1	20	LU-1	40					5900	1.70
聚合物-3	ALU-2	45	LU-2	55							9900	1.80
聚合物-4	ALU-4	50	LU-1	50							7400	1.79
聚合物-5	ALU-1	20	ALU-5	30	PU-1	10	LU-1	20	LU-4	20	8300	1.77
聚合物-6	ALU-5	50	PU-1	20	LU-3	30					9100	1.93
聚合物-7	ALU-6	55	LU-1	15	LU-5	30					8500	1.76
聚合物-8	ALU-5	35	PU-1	15	LU-4	40	PU-6	10			8400	1.75
聚合物-9	ALU-5	35	PU-1	15	LU-4	40	PU-4	10			8200	1.88
聚合物-10	ALU-7	20	ALU-8	30	PU-1	25	LU-4	25			9000	1.84
聚合物-11	ALU-1	10	ALU-5	40	PU-1	25	LU-6	25			7600	1.82
聚合物-12	ALU-1	10	ALU-5	30	PU-1	20	LU-2	30	LU-7	10	7700	1.81
聚合物-13	PU-6	25	PU-1	75							5800	1.81
聚合物-14	PU-5	40	PU-1	40	LU-3	20					6300	1.79
聚合物-15	PU-6	40	PU-1	40	PU-7	20					7300	1.92
聚合物-16	PU-3	40	PU-1	40	PU-8	20					8700	1.80
聚合物-17	PU-3	40	PU-2	40	PU-8	20					8900	1.78

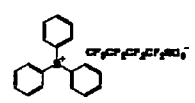
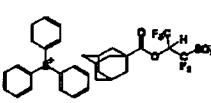
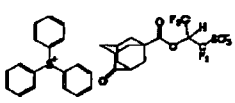
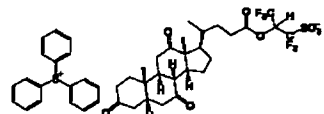
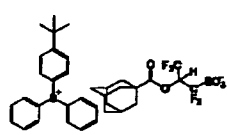
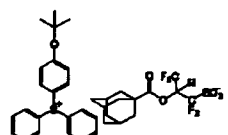
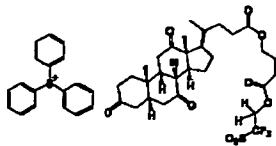
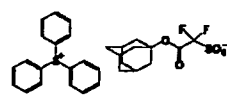
[0192]

[表 8]

ALU-1	ALU-2	ALU-3	ALU-4
			
ALU-5	ALU-6	ALU-7	ALU-8
			
LU-1	LU-2	LU-3	LU-4
			
LU-5	LU-6	LU-7	
			
PU-1	PU-2	PU-3	PU-4
			
PU-5	PU-6	PU-7	PU-8
			

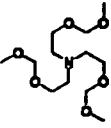
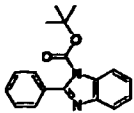
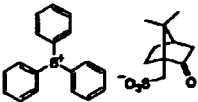
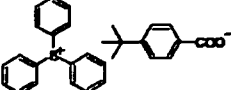
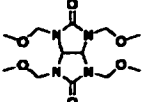
[0193]

[表 9]

PAG-1	PAG-2	PAG-3	PAG-4
			
PAG-5	PAG-6	PAG-7	PAG-8
			

[0194]

[表 10]

Q1	Q2	Q3	Q4
			
Q5	Q8	Q7	
			

[0195]

(保護膜材料之製備)

以下述所示的組成混合基礎樹脂(TC 用聚合物 1、TC 用聚合物 2、TC 用聚合物 3)、有機溶劑，並於溶解後將該等以鐵氟龍(註冊商標)製過濾器(孔徑 0.2 μ m)過濾，製備保護膜材料(TC-1、TC-2、TC-3)。

TC-1

混合組成:TC 用聚合物 1(100 質量份)、有機溶劑 1(2,600 質量份)、有機溶劑 2(260 質量份)

TC-2

混合組成:TC 用聚合物 2(100 質量份)、有機溶劑 1(2,600 質量份)、有機溶劑 2(260 質量份)

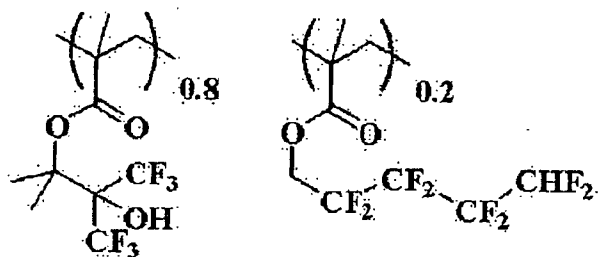
TC-3

混合組成:TC 用聚合物 3(100 質量份)、有機溶劑 1(2,600 質量份)、有機溶劑 2(260 質量份)

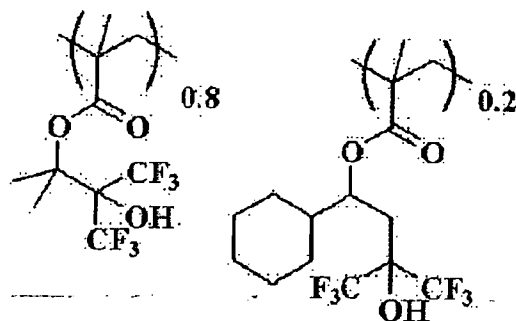
[0196]

TC 用聚合物 1、TC 用聚合物 2、TC 用聚合物 3(參照下述結構式)

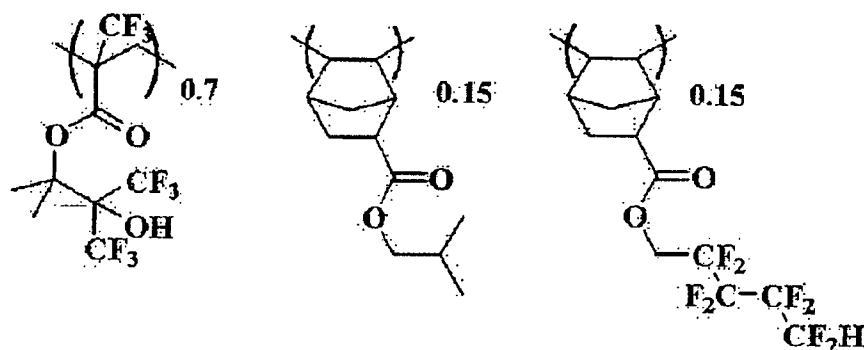
TC用聚合物 1
Mw7,600
Mw/Mn1.62



TC用聚合物 2
Mw8,300
Mw/Mn1.68



TC用聚合物 3
Mw8,100
Mw/Mn1.45



有機溶劑 1:異戊醚

有機溶劑 2:2-甲基-1-丁醇

[0197]

[評價例 1]正型光阻的微影性能評價

在將抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)塗佈在矽基板上，並於 200°C 烘烤 60 秒而製作的抗反射膜(100nm 膜厚)基板上，旋轉塗佈光阻組成物(PR-1~70)，且使用熱板在 100°C 烘烤 60 秒，製作 90nm 膜厚的光阻膜。關於多種光阻組成物，在光阻膜上更進一步塗佈前述的保護膜材料(TC-1、TC-2、TC-3)，並於 100°C 烘烤 60 秒，形成膜厚 50nm 的保護膜。將其使用 ArF 準分子雷射掃描器(NIKON(股)製、NSR-S610C、NA=1.30、偶極、6%半色調相位移遮罩)進行浸潤曝光，於任意的溫度施以 60 秒烘

烤(PEB)，並以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液實施 60 秒顯影。

[0198]

光阻之評價，係以 40nm 1:1 之線&間距之圖案作為對象，以電子顯微鏡觀察，以線尺寸寬成為 40nm 的曝光量作為最適曝光量(E_{op} 、 mJ/cm^2)。比較最適曝光量的圖案形狀，依以下基準判別優劣。

- 良好:圖案為矩形，且側壁之垂直性高。
- 不良:圖案側壁之傾斜大的錐體形狀(越接近光阻膜表層線尺寸越小)、或是因頂層損失而導致的頂端圓形形狀。

[0199]

又，對於最適曝光量之線邊緣部的粗糙度，藉由求出尺寸寬之偏差(測定 30 個點，算出 3σ 值)而予以數值化，並進行比較(LWR、nm)。

[0200]

又，藉由加大曝光量使線尺寸細微化時，求取線不會崩塌地解析的最小尺寸，作為崩塌極限(nm)。數值越小，崩塌耐性越高，較為理想。

[0201]

(評價例 1 之結果)

下述表 11-1~11-4 表示前述表 3-1~3-3 所示之本發明的光阻組成物之 PEB 溫度及評價結果(實施例-1~71)。又，下述表 12 表示前述表 4 所示之比較光阻組成物的 PEB 溫度及評價結果(比較例-1~9)。

[表 11-1]

實施例	光阻	保護膜材料	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	崩塌極限 (nm)
實施例-1	PR-1	無	90	29	良好	3.0	28
實施例-2	PR-2	無	90	30	良好	3.3	28
實施例-3	PR-3	無	90	31	良好	3.0	27
實施例-4	PR-4	無	90	30	良好	3.0	29
實施例-5	PR-5	無	90	30	良好	3.3	27
實施例-6	PR-6	無	90	28	良好	3.1	32
實施例-7	PR-7	無	90	29	良好	2.9	28
實施例-8	PR-8	無	90	31	良好	3.0	32
實施例-9	PR-9	無	90	32	良好	2.9	28
實施例-10	PR-10	無	90	30	良好	2.9	29
實施例-11	PR-11	無	90	31	良好	3.3	30
實施例-12	PR-12	無	90	28	良好	2.7	29
實施例-13	PR-13	無	90	31	良好	3.0	29
實施例-14	PR-14	無	90	30	良好	3.0	29
實施例-15	PR-15	無	90	30	良好	2.9	31
實施例-16	PR-16	無	90	29	良好	3.0	33
實施例-17	PR-17	無	90	33	良好	2.9	31
實施例-18	PR-18	無	90	27	良好	3.1	32
實施例-19	PR-19	無	90	29	良好	2.8	33
實施例-20	PR-20	無	90	29	良好	3.1	29
實施例-21	PR-21	無	90	30	良好	2.8	29
實施例-22	PR-22	無	90	32	良好	3.1	30
實施例-23	PR-23	無	90	33	良好	3.0	29

[0202]

[表 11-2]

實施例	光阻	保護膜材料	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	崩塌極限 (nm)
實施例-24	PR-24	無	90	28	良好	2.8	30
實施例-25	PR-25	無	90	29	良好	2.9	28
實施例-26	PR-26	無	90	30	良好	3.2	29
實施例-27	PR-27	無	90	31	良好	3.1	32
實施例-28	PR-28	無	90	28	良好	3.1	31
實施例-29	PR-29	無	90	28	良好	3.1	31
實施例-30	PR-30	無	90	30	良好	2.8	31
實施例-31	PR-31	無	90	31	良好	2.8	30
實施例-32	PR-32	無	90	30	良好	3.0	29
實施例-33	PR-33	無	90	29	良好	2.9	32
實施例-34	PR-34	無	90	33	良好	3.2	27
實施例-35	PR-35	無	90	27	良好	2.7	31
實施例-36	PR-36	無	90	30	良好	2.8	30
實施例-37	PR-37	無	90	29	良好	3.2	29
實施例-38	PR-38	無	90	30	良好	2.8	28
實施例-39	PR-39	無	90	29	良好	3.3	32
實施例-40	PR-40	無	90	28	良好	3.2	30
實施例-41	PR-41	無	90	29	良好	3.0	29
實施例-42	PR-42	無	90	28	良好	3.0	30
實施例-43	PR-43	無	90	29	良好	3.1	33
實施例-44	PR-44	無	90	32	良好	3.0	30
實施例-45	PR-45	無	90	31	良好	2.8	30
實施例-46	PR-46	無	90	30	良好	2.9	29

[0203]

[表 11-3]

實施例	光阻	保護膜材料	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	崩塌極限 (nm)
實施例-47	PR-47	無	105	25	良好	3.4	29
實施例-48	PR-48	無	105	38	良好	3.4	32
實施例-49	PR-49	無	110	40	良好	3.3	30
實施例-50	PR-50	無	100	35	良好	3.1	29
實施例-51	PR-51	無	110	37	良好	3.2	30
實施例-52	PR-52	無	90	30	良好	3.0	32
實施例-53	PR-53	無	110	34	良好	3.3	30
實施例-54	PR-54	無	110	36	良好	3.3	29
實施例-55	PR-55	無	110	39	良好	3.5	31
實施例-56	PR-56	無	90	38	良好	3.4	30
實施例-57	PR-57	無	85	33	良好	3.2	29
實施例-58	PR-58	無	90	30	良好	3.0	29
實施例-59	PR-59	無	90	32	良好	3.0	30
實施例-60	PR-60	無	90	29	良好	2.9	33
實施例-61	PR-61	無	90	28	良好	3.0	31
實施例-62	PR-62	無	90	29	良好	2.8	28
實施例-63	PR-63	無	90	30	良好	2.9	32
實施例-64	PR-64	無	90	30	良好	2.8	31

[0204]

[表 11-4]

實施例	光阻	保護膜材料	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	崩塌極限 (nm)
實施例-65	PR-3	TC-1	90	31	良好	3.0	27
實施例-66	PR-4	TC-1	90	30	良好	2.9	28
實施例-67	PR-29	TC-1	90	28	良好	3.0	30
實施例-68	PR-41	TC-1	90	29	良好	3.0	29
實施例-69	PR-50	TC-1	100	35	良好	3.2	29
實施例-70	PR-3	TC-2	90	31	良好	3.1	28
實施例-71	PR-3	TC-3	90	31	良好	3.0	28

[0205]

[表 12]

比較例	光阻	保護膜材料	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	崩塌極限 (nm)
比較例-1	PR-65	TC-1	90	29	不良	4.1	38
比較例-2	PR-66	無	90	29	不良	4.2	33
比較例-3	PR-67	無	90	30	不良	3.9	32
比較例-4	PR-68	無	90	32	不良	4.0	33
比較例-5	PR-69	TC-1	90	31	良好	4.3	40
比較例-6	PR-70	無	90	22	不良	3.2	33
比較例-7	PR-66	TC-1	90	28	不良	4.4	38
比較例-8	PR-66	TC-2	90	29	不良	4.6	39
比較例-9	PR-66	TC-3	90	28	不良	4.5	39

[0206]

藉由比較前述表 11-1~11-4 與表 12，明顯可知本發明的光阻組成物，其 LWR、矩形性及崩塌耐性同時均佳。又，可知應用各種保護膜時，亦可保持性能。

[0207]

[評價例 2]負型光阻之微影性能評價

在將抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)塗佈在矽基板上，並於 200°C 烘烤 60 秒而製作的抗反射膜(100nm 膜厚)基板上，旋轉塗佈光阻組成物(PR-71~82)，且使用熱板在 100°C 烘烤 60 秒，製作 90nm 膜厚的光阻膜。將其使用 ArF 準分子雷射掃描器(NIKON(股)製、NSR-S610C、NA=1.30、偶極、6%半色調相位移遮罩)進行浸潤曝光，於任意的溫度施以 60 秒烘烤(PEB)，並以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液實施 60 秒顯影。

[0208]

光阻之評價，係以 45nm 1:1 之線&間距之圖案作為對象，以電子顯微鏡觀察，以線尺寸寬成為 45nm 的曝光量作為最適曝光量(Eop、mJ/cm²)。比較最適曝光量的圖案形狀，依以下基準判別優

劣。

- 良好:圖案為矩形，且側壁之垂直性高。
- 不良:圖案側壁之傾斜大的逆錐體形狀(越接近光阻膜表層線尺寸越大)、或是因光阻膜表面難溶化而導致的 T 型頂形狀。

[0209]

又，對於最適曝光量之線邊緣部的粗糙度，藉由求出尺寸寬之偏差(測定 30 個點，算出 3σ 值)而予以數值化，並進行比較(LWR、nm)。

[0210]

(評價例 2 之結果)

下述表 13 表示前述表 5 所示之本發明的光阻組成物之 PEB 溫度及評價結果(實施例-72~78)。又，下述表 14 表示前述表 6 所示之比較光阻組成物的 PEB 溫度及評價結果(比較例-10~14)。

[表 13]

實施例	光阻	PEB ($^{\circ}\text{C}$)	Eop (mJ/cm^2)	形狀	LWR (nm)
實施例-72	PR-71	110	27	良好	3.6
實施例-73	PR-72	110	27	良好	3.6
實施例-74	PR-73	110	26	良好	3.5
實施例-75	PR-74	110	25	良好	3.3
實施例-76	PR-75	110	27	良好	3.4
實施例-77	PR-76	110	29	良好	3.2
實施例-78	PR-77	110	31	良好	3.4

[0211]

[表 14]

比較例	光阻	PEB (°C)	Eop (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)
比較例-10	PR-78	110	29	不良	4.6
比較例-11	PR-79	110	28	不良	4.9
比較例-12	PR-80	110	30	不良	5.1
比較例-13	PR-81	110	29	不良	4.7
比較例-14	PR-82	110	23	不良	3.8

[0212]

藉由比較前述表 13 與表 14，明顯可知本發明的光阻組成物，其 LWR 及矩形性均佳。

[0213]

[評價例 3]接觸角測定及缺陷檢查

採用與前述評價例 1 同樣的方法，在矽基板上製成光阻膜後，使用接觸角計 Drop Master 500(協和界面科學(股)製)，在顯影後的光阻膜上分配 50 μ L 的水滴，以傾斜法(將晶圓以一定的速度逐漸地傾斜，測定水滴開始落下時的接觸角之動態接觸角測定法)測定後退接觸角。

[0214]

又，也準備採用與前述評價例 1 同樣的方法，在光阻膜上更進一步製成該保護膜(TC-1)後，以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨的水溶液實施 60 秒顯影的樣本。此外，也準備未應用保護膜，在光阻膜製成後實施同樣的顯影處理之樣本。對於該等顯影處理樣本，使用接觸角計 Drop Master 500(協和界面科學(股)製)，分配 5 μ L 的水滴，以靜止法(將晶圓保持於水平而測定接觸角的靜止接觸角測定法)測定顯影後退接觸角。

[0215]

又，將光阻組成物以 0.02 微米尺寸的高密度聚乙烯過濾器進行精密過濾，在矽基板上所製成之抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)的 90nm 膜厚上塗佈光阻溶液，並於 100°C 烘烤 60

秒製成膜厚 90nm 的光阻膜。在其上方塗佈保護膜材料 TC-1，並於 100°C 烘烤 60 秒。其次，使用 ArF 準分子雷射掃描器((股)NIKON 製、NSR-S307E、NA0.85 σ 0.93、Cr 遮罩)，將晶圓整面進行以 20mm 四角形的面積交互地曝光開框式(open frame)的曝光部與未曝光部之格子旗曝光，於任意的溫度進行 60 秒烘烤(PEB)，並以 2.38 質量%之 TMAH 顯影液實施 30 秒顯影。之後，使用東京精密(股)製缺陷檢查裝置 WinWin-50-1200，以畫素尺寸 0.125 微米測量格子旗之未曝光部分的缺陷個數。再者，在未應用保護膜，且製成光阻膜後，以同樣的方法實施缺陷檢查。但是，後退接觸角未滿 65 度時，因為浸潤水會自晶圓上大量地滲漏，所以曝光裝置有可能損壞，因此判斷為不能曝光。

[0216]

(評價例 3 之結果)

前述表 3-1~3-3 所示之本發明的光阻組成物中，關於 PR-3、4、29、41、50，下述表 15 表示 PEB 溫度及後退接觸角、應用保護膜時與未應用時各別的顯影後接觸角、以及利用前述評價法的缺陷個數(實施例-79~83)。又，前述表 4 所示之比較用的光阻組成物中，關於 PR-65、66、69，表 16 表示利用同樣的方法而求得的評價結果(比較例-15~17)。

[表 15]

實施例	光阻	PEB (°C)	後退接觸角 (度)	有保護膜 顯影後接觸角 (度)	無保護膜 顯影後接觸角 (度)	有保護膜 缺陷個數	無保護膜 缺陷個數
實施例-79	PR-3	90	70	58	58	24	27
實施例-80	PR-4	90	71	55	56	28	25
實施例-81	PR-29	90	74	57	56	19	20
實施例-82	PR-41	90	77	57	57	32	38
實施例-83	PR-50	100	71	59	58	30	28

[0217]

[表 16]

比較例	光阻	PEB (℃)	後退接觸角 (度)	有保護膜 顯影後接觸角 (度)	無保護膜 顯影後接觸角 (度)	有保護膜 缺陷個數	無保護膜 缺陷個數
比較例-15	PR-65	90	59	67	59	1052	-
比較例-16	PR-66	90	70	71	70	1930	1783
比較例-17	PR-69	90	60	56	58	32	-

[0218]

藉由比較前述表 15 與表 16，明顯可知本發明的光阻組成物，即使未使用保護膜亦可具有可浸潤曝光的高後退接觸角，同時在有保護膜與無保護膜中之任一步驟中，亦可防止顯影後接觸角提高，且有效抑制於未曝光部分展現的缺陷(亦即斑點缺陷)。

[0219]

再者，本發明並不限定於該實施形態。該實施形態係為示例，而具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術的思想實質相同的構成，且發揮同樣的作用效果者，不論是何者，亦包含於本發明的技術範圍。

例如，前述中，以將本發明的光阻材料使用於浸潤微影時為中心描述，但不是浸潤之通常的微影中，當然亦可使用本發明的光阻組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基；同樣 R^{11} 亦為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、及二氟甲基中之任一者，或者， R^{10} 、 R^{11} 與該等所鍵結的碳原子亦可形成碳數 2~12 的脂環，而且，該等環中亦可具有經醚鍵或氟取代的伸烷基或三氟甲基； n 、 m 各別獨立地為 1 或 2； $n=1$ 、 $m=1$ 時， Y_1 、 Y_2 各別獨立地為單鍵、或可包含羰基、醚鍵、酯鍵之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀、或環狀的伸烷基， $n=2$ 、 $m=2$ 時， Y_1 、 Y_2 表示自作為該 $n=1$ 、 $m=1$ 時之 Y_1 、 Y_2 表示的伸烷基中除去 1 個氫原子的三價連結基； R^8 為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基且經至少 1 個氟原子取代，且亦可具有醚鍵、酯鍵、或磺醯胺基； R^{12} 表示酸不穩定基； R^{13} 、 R^{14} 各別獨立地表示可包含雜原子之碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀的烷基； j 、 k 各別獨立地為 0 或 1； M^- 表示下述通式(3)所示的烷磺酸離子、或下述通式(5)所示的羧酸離子； a 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$ 、 $(b-3)$ 為滿足 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-3) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) + (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 的數；)



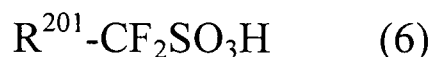
(式中， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 各別獨立地為氫原子或氟以外的鹵原子，或者表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者、或芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個；又， R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 的 2 個以上可相互鍵結並形成環；)



(式中， R^{112} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~20 之直鏈

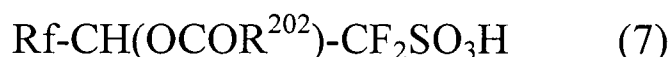
狀、分支狀、或環狀的烷基、烯基、芳烷基中之任一者，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個)。

2.如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中，該光酸產生劑(B)為產生下述通式(6)所示之磺酸者；



(式中， R^{201} 表示可包含羰基、醚鍵、酯鍵的碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基或芳烷基、或是芳基，且該等基的氫原子亦可被鹵原子、羥基、羧基、胺基、氰基取代一個或多個，但非全氟烷基)。

3.如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中，該光酸產生劑(B)為產生下述通式(7)所示之磺酸者；



(式中， Rf 表示氫原子或 CF_3 基； R^{202} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基)。

4.如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中，該光酸產生劑(B)為產生下述通式(8)所示之磺酸者；



(式中， R^{203} 表示取代或非取代的碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀的烷基、或取代或非取代之碳數 6~14 的芳基)。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光阻組成物，其中，作為該基礎樹脂之高分子化合物(A)具有包含酸不穩定基之結構的重複單元，且該組成物為正型光阻組成物。

6.如申請專利範圍第 5 項之光阻組成物，其中，作為該基礎樹脂之高分子化合物(A) 具有該包含酸不穩定基之結構的重複單元，此外更具有包含內酯環之結構的重複單元。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光阻組成物，其中，該組成物為負型光阻組成物。

8.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光阻組成物，更包含有機

溶劑、鹼性化合物、交聯劑、及界面活性劑中之任一種以上。

9.一種圖案形成方法，係於基板形成圖案的方法，其特徵為至少包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之光阻組成物塗佈於基板上而形成光阻膜；

加熱處理後，以高能量射線進行曝光；以及

使用顯影液進行顯影。

10.如申請專利範圍第 9 項之圖案形成方法，其中，該高能量射線係波長 180~250nm 之範圍者。

11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之圖案形成方法，其中，該以高能量射線進行曝光的步驟，係藉由於形成有該光阻膜的基板與投影透鏡之間插入液體並隔著液體進行曝光的浸潤曝光實施。

12.如申請專利範圍第 11 項之圖案形成方法，其中，該浸潤曝光中，係於該光阻膜上設置保護膜。

13. 如申請專利範圍第 11 項之圖案形成方法，其中，該液體係使用水。

八、圖式：
無。