



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103843113 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201280048225.3

(22)申请日 2012.09.28

(30)优先权数据

2011-217552 2011.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/075872 2012.09.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/047905 EN 2013.04.04

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 大松 禎 中村和晴 若松哲史

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 陈平

(51)Int.Cl.

H01L 21/027(2006.01)

C08F 2/48(2006.01)

(56)对比文件

US 2011/0183127 A1, 2011.07.28,

US 2010/0247970 A1, 2010.09.30,

WO 2011/040635 A1, 2011.04.07,

CN 101000462 A, 2007.07.18,

US 2011/0034012 A1, 2011.02.10,

CN 101173018 A, 2008.05.07,

审查员 王建霞

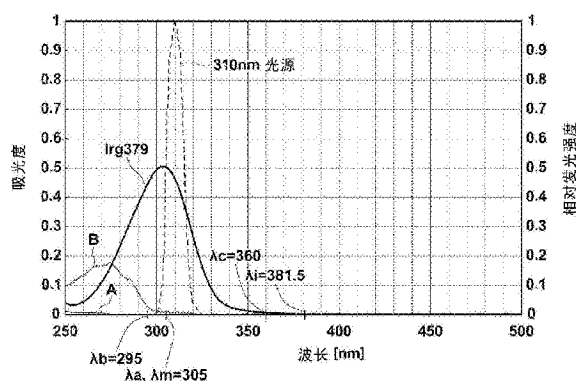
权利要求书3页 说明书38页 附图4页

(54)发明名称

纳米压印方法和在纳米压印方法中采用的抗蚀剂组合物

(57)摘要

纳米压印方法采用抗蚀剂组合物,所述抗蚀剂组合物包含可聚合化合物和聚合引发剂,其各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质。所述聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比所述可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长。此外,所述抗蚀剂组合物的曝光通过具有满足预定关系式的光谱强度性质的光进行。本发明能够抑制模型由粘合物质的污染,并且能够形成具有足够的耐蚀性的抗蚀剂图案。



1. 一种纳米压印方法,所述纳米压印方法包括以下步骤:

采用模型,所述模型在其表面上具有细微的凸凹图案;

在将抗蚀剂组合物用所述凸凹图案压制的同时,将涂布在所要处理的基板上的抗蚀剂组合物曝光,以固化所述抗蚀剂组合物;以及

将所述模型与所述抗蚀剂组合物分离;其特征在于:

所述抗蚀剂组合物包括可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;

所述聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比所述可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长,其中较长波长端波长是指250nm至500nm的波长范围内、光吸收度为0.01处的较长波长端处的波长;并且

所述抗蚀剂组合物的曝光通过具有满足下面的式(1)的光谱强度性质的光进行:

$$\lambda_b < \lambda_a \leq \lambda_c \quad (1)$$

其中 λ_a 是与在所述曝光过程中照射的250nm至500nm的波长范围内的光中的光谱强度性质相关的规定光发射波长,并且表示光发射强度相对于最大峰值波长处的光发射强度为10%处的朝向较短波长端的规定光发射波长;

λ_b 是与所述可聚合化合物的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%处的较长波长端处的规定吸收波长;并且

λ_c 是与所述聚合引发剂的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%处的较长波长端处的规定吸收波长。

2. 如权利要求1所述的纳米压印方法,其特征在于:

与所述抗蚀剂组合物中包含的全部所述可聚合化合物相关的Ohnishi参数的加权平均值为3.5以下;并且

与全部所述可聚合化合物相关的环参数的加权平均值为0.3以上。

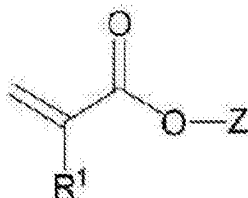
3. 如权利要求1和权利要求2中任一项所述的纳米压印方法,其特征在于:

与所述抗蚀剂组合物中包含的所述可聚合化合物中的至少一种相关的Ohnishi参数为3.5以下,所述至少一种可聚合化合物的环参数为0.3以上,并且所述至少一种可聚合化合物具有芳族基。

4. 如权利要求1所述的纳米压印方法,其特征在于:

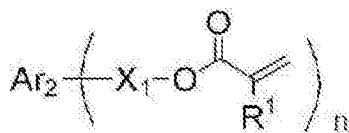
所述可聚合化合物包含选自由下面的通式I和通式II表示的化合物的至少一种化合物:

通式I



其中Z表示包含芳族基的基团,并且 R^1 表示氢原子,烷基,或卤素原子

通式II



其中Ar₂表示具有芳族基的n价连接基团,n是1至3的整数,X₁表示单键或烃基,并且R¹表示氢原子,烷基,或卤素原子。

5.如权利要求1所述的纳米压印方法,其特征在于:

所述聚合引发剂的吸收光谱性质的最大峰值波长为340nm以上。

6.如权利要求1所述的纳米压印方法,其特征在于:

所述规定光发射波长为340nm以上。

7.如权利要求1所述的纳米压印方法,其特征在于:

用于进行曝光的曝光系统配备有LED光源;并且

所述LED光源的光的光谱强度性质中的最大峰值波长为350nm以上。

8.如权利要求7所述的纳米压印方法,其特征在于:

所述曝光系统配备有相对于具有300nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。

9.如权利要求7所述的纳米压印方法,其特征在于:

所述曝光系统配备有相对于具有340nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。

10.一种抗蚀剂组合物,所述抗蚀剂组合物将在权利要求1所述的纳米压印方法中采用,其特征在于:

所述抗蚀剂组合物包含可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;并且

所述聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比所述可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长,

其中较长波长端波长是指250nm至500nm的波长范围内、光吸收度为0.01处的较长波长端处的波长。

11.如权利要求10所述的抗蚀剂组合物,其特征在于:

与所述抗蚀剂组合物中包含的全部所述可聚合化合物相关的Ohnishi参数的加权平均值为3.5以下;并且

与全部所述可聚合化合物相关的环参数的加权平均值为0.3以上。

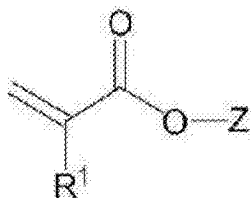
12.如权利要求10和权利要求11中任一项所述的抗蚀剂组合物,其特征在于:

与所述抗蚀剂组合物中包含的所述可聚合化合物中的至少一种相关的Ohnishi参数为3.5以下,所述至少一种可聚合化合物的环参数为0.3以上,并且所述至少一种可聚合化合物具有芳族基。

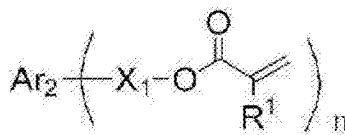
13.如权利要求10中所述的抗蚀剂组合物,其特征在于:

所述可聚合化合物包括选自由下面的通式I和通式II表示的化合物的至少一种化合物:

通式I



其中Z表示包含芳族基的基团,并且R¹表示氢原子,烷基,或卤素原子



其中Ar₂表示具有芳族基的n价连接基团,n是1至3的整数,X₁表示单键或烃基,并且R¹表示氢原子,烷基,或卤素原子。

14. 如权利要求10所述的抗蚀剂组合物,其特征在于:

所述聚合引发剂的吸收光谱性质的最大峰值波长为340nm以上。

纳米压印方法和在纳米压印方法中采用的抗蚀剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及采用在其表面上具有预定凸凹图案的模型的纳米压印方法,并且涉及在纳米压印方法中采用的抗蚀剂组合物。

背景技术

[0002] 例如由Willson等详细提出了采用紫外光可固化抗蚀剂组合物的纳米压印方法。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种用于光学纳米压印的树脂,其展现作为用于作为干刻蚀抗蚀剂使用的紫外光可固化抗蚀剂组合物的代表性实例的高耐刻蚀性。此外,专利文献2公开了定义Ohnishi参数和环参数以便提高紫外光可固化抗蚀剂组合物的耐干刻蚀性。

[0004] 专利文献1和2的发明都采用具有300nm附近的吸收区域的紫外光可固化聚合引发剂,并且通过紫外线的照射固化抗蚀剂组合物。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献1]

[0008] PCT日本公开号2007-523249

[0009] [专利文献2]

[0010] 日本未审查专利公开号2007-186570

[0011] 发明公开

[0012] 然而,专利文献1中公开的方法展现相对于干刻蚀不足的耐刻蚀性,并且存在不可在纳米压印之后采用抗蚀剂作为掩模的随后的基板处理中获得有益的处理精度的问题。同时,在如在专利文献2的方法中,采用具有芳族基的可聚合化合物作为抗蚀剂组合物的成分材料以便提高耐干刻蚀性的情况下,有机物质变得在重复压印操作的每次粘合至模型的凸凹图案的表面,导致表面变得容易被污染。模型的图案化表面的污染将是劣化模型的脱模性和抗蚀剂图案的图案形成性质的因素。

[0013] 如上所述,传统的纳米压印方法既不能抑制模型由粘合物质的污染,也不能形成具有足够的耐刻蚀性的抗蚀剂图案。

[0014] 考虑到以上情况开发了本发明。本发明的目标是提供一种纳米压印方法,所述方法抑制模型由粘合物质的污染并且能够形成具有足够的耐刻蚀性的抗蚀剂图案。本发明的另一个目标是提供一种在纳米压印方法中采用的抗蚀剂组合物。

[0015] 本发明的实现以上目标的纳米压印方法的特征在于包括以下步骤:

[0016] 采用模型,所述模型在其表面上具有细微的凸凹图案;

[0017] 在将所述抗蚀剂组合物用凸凹图案压制的同时,将涂布在所要处理的基板上抗蚀剂组合物曝光,以固化抗蚀剂组合物;以及

[0018] 将模型与抗蚀剂组合物分离;其特征在于:

[0019] 所述抗蚀剂组合物包括可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;

[0020] 聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长;并且

[0021] 通过具有满足下面的式1的光谱强度性质的光进行抗蚀剂组合物的曝光:

[0022] $\lambda_b < \lambda_a \leq \lambda_c$ (1)

[0023] 其中 λ_a 是与在曝光过程中照射的250nm至500nm的波长范围内的光内的光谱强度性质相关的规定光发射波长,并且表示光发射强度相对于最大峰值波长处的光发射强度为10%的朝向较短波长端的规定光发射波长;

[0024] λ_b 是与可聚合化合物的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%的较长波长端处的规定吸收波长;并且

[0025] λ_c 是与聚合引发剂的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%的较长波长端处的规定吸收波长。

[0026] 在本说明书中,表述“在最大峰值波长处的光发射强度”是指在250nm至500nm的波长范围中的强度光谱性质内观察到的一个或多个峰值强度中的最大峰值强度(在没有峰值的情况下,该波长范围内的最大值)。应注意,在没有峰值的情况下,将该波长范围内的最大值称为最大峰值波长处的光发射强度。

[0027] 表述“在最大峰值波长的光吸收”是指在250nm至500nm的波长范围中的吸收光谱性质内观察到的一个或多个峰吸收强度中的最大峰值吸收强度。应注意,在没有峰值的情况下,将该波长范围内的最大值称为最大峰值波长处的光吸收。

[0028] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0029] 与抗蚀剂组合物中包含的全部可聚合化合物相关的Ohnishi参数的加权平均值为3.5以下;并且

[0030] 与全部可聚合化合物相关的环参数的加权平均值为0.3以上。

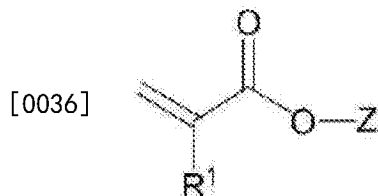
[0031] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0032] 与抗蚀剂组合物中包含的可聚合化合物的至少一种相关的Ohnishi参数为3.5以下,至少一种可聚合化合物的环参数为0.3以上,并且至少一种可聚合化合物具有芳族基。

[0033] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

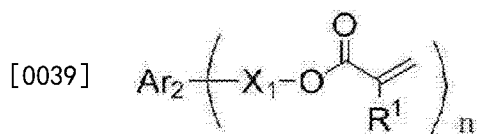
[0034] 可聚合化合物包含选自下面的通式I和通式II表示的化合物的至少一种化合物:

[0035] 通式I



[0037] 其中Z表示包含芳族基的基团,并且 R^1 表示氢原子,烷基,或卤素原子

[0038] 通式II



[0040] 其中 Ar_2 表示具有芳族基和 n 价(n 是1至3的整数)的连接基团, X_1 表示单键或烃基,并且 R^1 表示氢原子,烷基,或卤素原子。

[0041] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0042] 聚合引发剂的吸收光谱性质的最大峰值波长为340nm以上。

[0043] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0044] 所述规定光发射波长为340nm以上。

[0045] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0046] 用于进行曝光的曝光系统配备有LED光源;并且

[0047] 光的光谱强度性质中的最大峰值波长为350nm以上。

[0048] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0049] 曝光系统配备有至少相对于具有300nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。

[0050] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是:

[0051] 曝光系统配备有至少相对于具有340nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。

[0052] 本发明的抗蚀剂组合物是要在本发明的纳米压印方法中采用的抗蚀剂组合物,其特征在于:

[0053] 抗蚀剂组合物包含可聚合化合物和聚合引发剂,其各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;并且

[0054] 聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长。

[0055] 在本发明的抗蚀剂组合物中,优选的是:

[0056] 与抗蚀剂组合物中包含的全部可聚合化合物相关的Ohnishi参数的加权平均值为3.5以下;并且

[0057] 与全部可聚合化合物相关的环参数的加权平均值为0.3以上。

[0058] 在本发明的抗蚀剂组合物中,优选的是:

[0059] 与抗蚀剂组合物中包含的可聚合化合物的至少一种相关的Ohnishi参数是3.5以下,至少一种可聚合化合物的环参数为0.3以上,并且至少一种可聚合化合物具有芳族基。

[0060] 在本发明的抗蚀剂组合物中,优选的是:

[0061] 可聚合化合物包括选自由上面的通式I和通式II表示的化合物中的至少一种化合物。

[0062] 在本发明的抗蚀剂组合物中,优选的是:

[0063] 聚合引发剂的吸收光谱性质的最大峰值波长为340nm以上。

[0064] 本发明的纳米压印方法的特征在于抗蚀剂组合物包括可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长;并且通过具有满足上面的式1的光谱强度性质的光进行的抗蚀剂组合物的曝光。在该构造中,可以减少在曝光过程中照射的光由可聚合化合物的吸收。如果由可聚合化合物吸收的光减少,则首先,变得可以抑制可聚合化合物的分解。其次,变得可以的是,更大量

的光由聚合引发剂吸收,聚合反应更有效地进行,并且使得抗蚀剂组合物充分固化。作为结果,模型由粘合物质的污染的抑制和具有足够的耐刻蚀性的抗蚀剂图案的形成变得可能。

[0065] 本发明的抗蚀剂组合物的特征在于包括可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;并且聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长。该构造使得能够进行本发明的纳米压印方法。因此,本发明的抗蚀剂组合物展现与本发明的纳米压印方法的效果相同的有益效果。

[0066] 附图简述

[0067] 图1是示例比较例的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。

[0068] 图2是示例本发明的实施方案的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。

[0069] 图3是示例本发明的另一个实施方案的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。

[0070] 图4是示例本发明的再另一个实施方案的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。

[0071] 用于实施本发明的最佳模式

[0072] 在下文中,将参考附图描述本发明的实施方案。然而,本发明不限于下面要描述的实施方案。应注意,附图内的构成元件的尺寸等不同于实际尺寸以便有利于视觉理解。

[0073] 本发明的实施方案的纳米压印方法包括以下步骤:采用模型,所述模型在其表面上具有细微的凸凹图案;将涂布在所要处理的基板上的抗蚀剂组合物在将所述抗蚀剂组合物用凸凹图案压制的同时曝光,以固化抗蚀剂组合物;和将模型与抗蚀剂组合物分离;其特征在于:抗蚀剂组合物包括可聚合化合物和聚合引发剂,所述可聚合化合物和聚合引发剂各自具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质;聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长比可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长长;并且抗蚀剂组合物的曝光通过具有满足下面的式2的光谱强度性质的光进行:

[0074] $\lambda_b < \lambda_a \leq \lambda_c$ (2)

[0075] 其中 λ_a 是与在曝光过程中照射的250nm至500nm的波长范围内的光内的光谱强度性质相关的规定光发射波长,并且表示光发射强度相对于最大峰值波长处的光发射强度为10%处的朝向较短波长端的规定光发射波长(规定光发射波长); λ_b 是与可聚合化合物的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%处的较长波长端处的规定吸收波长(第一规定吸收波长);和 λ_c 是与聚合引发剂的吸收光谱性质相关的规定吸收波长,并且表示光吸收相对于最大峰值波长处的光吸收为10%处的较长波长端处的规定吸收波长(第二规定吸收波长)。

[0076] (模型)

[0077] Si是模型的材料实例。Si模型按例如以下情况制备。首先,将Si基材通过将具有PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等作为主要组分的光致抗蚀剂液通过旋涂法等涂布,以形成光致抗蚀剂层。接下来,将对应于预定线图案调制的电子束照射至Si基材上,同时将Si基材在XY台上扫描,以在光致抗蚀剂层的表面上在10mm正方形区域内曝光凸凹图案。其后,将光致抗

蚀剂层显影以移除曝光的部分。最终,使用在将曝光的部分移除之后的光致抗蚀剂层作为掩模进行刻蚀至预定深度,以获得具有凸凹图案的Si模型。

[0078] 备选地,可以采用石英基板作为模型1的材料。在要在石英基板上形成细微图案的情况下,当处理基板时需要使用由金属层和光致抗蚀剂层构成的层压结构作为掩模。用于处理石英基板的方法的一个实例如下。使用光致抗蚀剂层作为掩模进行干刻蚀,以形成对应于在金属层上的光致抗蚀剂层中形成的凸凹图案的凸凹图案。之后,在石英基板上使用金属层作为刻蚀停止层进一步进行干刻蚀,以在石英基板上形成凸凹图案。从而,获得具有预定图案的石英模型。备选地,可以进行使用压印的图案转印代替电子束光刻,作为用于形成图案的方法。

[0079] 此外,模型可以是经过脱模处理以提高光固化树脂与模型之间的分离性质的模型。这种脱模处理采用硅氧烷或氟硅烷偶联剂进行。硅烷偶联剂的实例包括由Daikin Industries K.K.制造的Optool™ DSX和由Sumitomo3M K.K.制造的Novec™ EGC-1720。备选地,可以有益地采用其他可商购的脱模剂。

[0080] 作为上述石英的备选,模型的材料可以是:金属,如硅、镍、铝、铬、钢、钽和钨;这些金属的氧化物、氮化物以及碳化物;和树脂。模型1的材料的具体实例包括氧化硅、氧化铝、石英玻璃、Pyrex™、玻璃和钠玻璃。图1的实施方案通过模型进行曝光。因此,模型由光透射材料形成。在从所要处理的基板一侧进行曝光的情况下,不需要模型1的材料是透光的。

[0081] (所要处理的基板)

[0082] 所要处理的基板是在其上涂布抗蚀剂的用于压印的基板。基板的材料的实例包括镍、铝、玻璃和树脂。这些材料可以单独地或组合采用。在所要处理的基板上通过纳米压印形成抗蚀剂图案,并且之后例如使用抗蚀剂图案作为掩模进行干刻蚀。可以将表面层形成在所要处理的基板的表面上。表面层的提供可以提高所要处理的基板在随后的刻蚀处理中的处理性质。表面层的实例包括:金属层,金属氧化物层,以及树脂层。此外,密切接触层可以形成在所要处理的基板的表面上。密切接触层的提供可以抑制纳米压印步骤过程中抗蚀剂图案的剥离,从而使得能够进行有益的图案形成。(抗蚀剂组合物)

[0083] 本发明的抗蚀剂组合物至少包含:(A)至少一种类型的可聚合化合物A和(B)聚合引发剂。此外,适宜时,还可以包含(C)其他可聚合化合物C和(D)其他组分。

[0084] 在构成抗蚀剂组合物的可聚合化合物中,所述至少一种类型的可聚合化合物A和聚合引发剂具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质。在本说明书中,表述“吸收区域”是指250nm至500nm的范围内、光吸收度为0.01以上处的波长范围。

[0085] 在包含其他可聚合化合物C的情况下,可聚合化合物C可以具有或者可以不具有吸收区域在250nm至500nm的范围内的吸收光谱性质。

[0086] 光吸收度可以从光吸收光谱获得,其由对于目标溶质(可聚合化合物,聚合引发剂等)的0.001质量%乙腈溶液在10mm的光程长度处的光谱吸收光谱的透射率计算。

[0087] 聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长 λ_i 比可聚合化合物(包括具有吸收区域在250nm至500nm的波长范围内的吸收光谱性质的其他可聚合化合物C)的吸收区域的较长波长端波长 λ_m 长。表述“较长波长端波长”是指250nm至500nm的波长范围内、光吸收度为0.01处的较长波长端处的波长,换言之,在吸收区域的较长波长端处的波长。

[0088] 在本发明中,优选的是曝光系统的规定光发射波长 λ_a 大于可聚合化合物的规定吸

收波长 λ_b ,并且规定光发射波长 λ_a 大于可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 。通过满足这些条件,可以抑制通过曝光系统发射的光由可聚合化合物的吸收。作为结果,可以抑制纳米压印处理过程中可聚合化合物A的分解,并且可以极大地抑制模型归因于粘合物质在其上的积累的污染。

[0089] 应注意,在抗蚀剂组合物包括多种类型的可聚合化合物和多种类型的聚合引发剂的情况下,上面的式2仅需要由一对的可聚合化合物和聚合引发剂满足。应注意,本发明的最优选的模式是其中满足上面的式2的模式,条件是将根据上面的定义的多个类型的可聚合化合物的每一个的规定吸收波长中的最长规定吸收波长指定为 λ_b ,并且将根据上面的定义的多个类型的聚合引发剂的每一个的规定吸收波长中的最短规定吸收波长指定为 λ_c 。

[0090] 优选的是,通过计算每种聚合化合物的Ohnishi参数的加权平均值而获得的构成抗蚀剂组合物的可聚合化合物(全部可聚合化合物,包括至少一种类型的可聚合化合物A和其他可聚合化合物C)的平均Ohnishi参数值为3.5以下。还优选的是,以相同方式获得的平均环参数值(聚合化合物每种的环参数的加权平均值)为0.3以上。在本发明中,将这些参数值指定为制剂参数值。

[0091] Ohnishi参数是经验地给出化合物相对于干刻蚀的耐化学性的参数,并且通过下式计算:

[0092] 原子的总数/(碳原子的数目-氧原子的数目)

[0093] 同时,环参数是经验地给出化合物相对于干刻蚀的物理耐受性的参数,并且通过下式计算:

[0094] 具有环结构的碳的质量/总质量

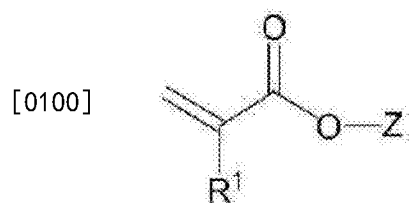
[0095] 应注意在本发明中,将氮原子和硫原子计算为1/2氧原子的数目。由满足以上条件的参数,变得可以进一步提高耐刻蚀性。

[0096] (A:可聚合化合物A)

[0097] 优选的是可聚合化合物A是Ohnishi参数值为3.5以下并且环参数为0.3以上的具有芳族基的可聚合化合物。通过采用具有芳族基的可聚合化合物,当采用该可聚合化合物作为用于所要处理的基板的刻蚀抗蚀剂时,线边缘粗糙度将变得有益。

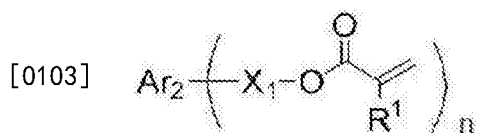
[0098] 优选的是,在本发明中采用的具有芳族基的可聚合化合物为由下面的通式I表示的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,或由下面的通式II表示的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0099] 通式I



[0101] 在通式I中,Z表示包含芳族基的基团,并且R¹表示氢原子,烷基,或卤素原子。

[0102] 通式II



[0104] 在通式II中,Ar₂表示具有芳族基和n价(n是1至3的整数)的连接基团,X₁表示单键或烷基,并且R¹表示氢原子,烷基,或卤素原子。

[0105] 下面将详细描述由通式I表示的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物和由通式II表示的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0106] <单官能(甲基)丙烯酸酯化合物>

[0107] 在通式I中,从固化性质的角度,R¹优选表示烷基或卤素原子,优选卤素原子或甲基,并且最优选卤素原子。卤素原子的优选实例包括:氟原子;氯原子;溴原子;和碘原子。特别优选的是R¹为氟原子。

[0108] 优选的是Z是可以具有取代基的芳烷基、可以具有取代基的芳基、或经由连接基团连接的这些基团。这里,连接基团可以包括包含杂原子的连接基团。这种连接基团的优选实例是:-CH₂-、-O-、-C(=O)-、-S-,以及它们的组合。优选的是,Z中包含的芳族基是苯基或萘基。优选的是,Z的分子量在90至300的范围内,并且更优选在120至250的范围内。

[0109] 优选的是,由通式I表示的可聚合化合物作为液体在25℃的粘度在2mPa.s至500mPa.s的范围内,更优选在3mPa.s至200mPa.s的范围内,并且最优选在3mPa.s至100mPa.s的范围内。优选的是,可聚合化合物在25℃为液体。如果可聚合化合物在25℃是固体,优选的是其熔点为60℃以下,更优选熔点是40℃以下,并且最优选可聚合化合物在25℃为液体。

[0110] 优选的是,Z是由-Z₁-Z₂表示的基团。这里,Z₁是单键或烷基。烷基可以包括具有杂原子的连接基团。Z₂是可以具有取代基和90以上的分子量的芳族基。

[0111] 优选的是,Z₁为单键或亚烷基。亚烷基可以包括在其链中具有杂原子的连接基团。更优选的是,Z₁是不包含在其链中具有杂原子的连接基团的亚烷基。最优选的是,Z₁是亚甲基或亚乙基。具有杂原子的连接基团的实例包括:-O-;-C(=O)-;-S-,以及这些连接基团与亚烷基的组合。此外,优选的是烷基的碳数在1至3的范围内。

[0112] 优选的是Z₂是其中两个以上芳族基直接连接或经由连接基团连接的基团。在这种情况下,同样,连接基团的优选实例是:-CH₂-、-O-、-C(=O)-、-S-,以及它们的组合。

[0113] 由通式I表示的可聚合化合物可以具有的芳族基的取代基的实例包括:卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子);直链、支链的,或环状烷基;烯基;炔基;芳基;酰基;烷氧基羰基;芳氧基羰基;氨基甲酰基;氰基;羧基;羟基;烷氧基;芳氧基;烷硫基;芳硫基;杂环氧基;酰氧基;氨基;硝基;肼基;和杂环基。此外,由这些基团进一步取代的基团也是优选的。

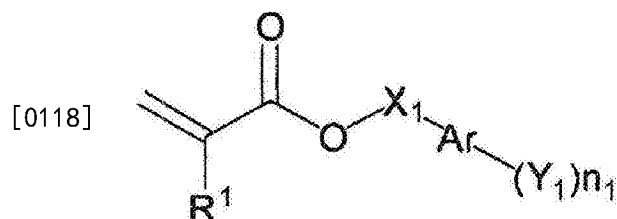
[0114] 在可光固化组合物中包含的由通式I表示的可聚合化合物的量优选在10质量%至100质量%的范围内,更优选在20质量%至100质量%的范围内,并且最优选在30质量%至80质量%的范围内。

[0115] 在由通式I表示的可聚合化合物中在芳族环中不具有取代基的化合物的具体实例包括:(甲基)丙烯酸苄酯;(甲基)丙烯酸苯乙酯;(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯;(甲基)丙烯酸1-或2-萘酯;(甲基)丙烯酸1-或2-萘基甲酯;(甲基)丙烯酸1-或2-萘基乙酯;和(甲基)丙烯

酸1-或2-萘氧基乙酯。

[0116] 由下面的通式I-1表示的在芳族环上具有取代基的化合物也优选作为由通式I表示的可聚合化合物。

[0117] 通式I-1



[0119] 在通式I-1中, R^1 表示氢原子, 烷基, 或卤素原子, 并且 X_1 表示单键或烃基, 所述烃基可以包括在其链中具有杂原子的连接基团。 Y_1 表示具有15以上的分子量的取代基, 并且 n_1 表示1至3的范围内的整数。 Ar 表示芳族连接基团, 并且优选为亚苯基或亚萘基。

[0120] 通式(I-1)中的 R^1 与通式I中的 R^1 相同, 并且其优选的范围与通式I中的相同。

[0121] 通式(I-1)中的 X_1 与通式I中的 Z_1 相同, 并且其优选的范围与通式I中的相同。

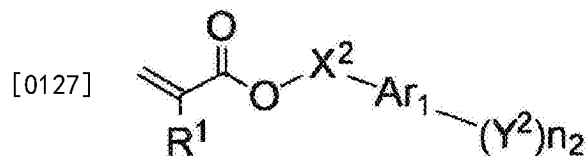
[0122] Y_1 表示具有15以上的分子量的取代基。这种取代基的实例包括: 烷基; 烷氧基; 芳氧基; 芳烷基; 酰基; 烷氧基羰基; 烷硫基; 芳硫基; 卤素原子; 和氰基。这些取代基可以进一步具有取代基。

[0123] 优选的是, 当 n_1 是2时, X_1 是单键或具有1的碳数的烃基。

[0124] 特别优选的是 n_1 是1, 并且 X_1 是具有1至3的范围内的碳数的亚烷基。

[0125] 更优选的是由通式I-1表示的化合物是由通式I-2或通式I-3表示的化合物。

[0126] 通式I-2



[0128] 在通式I-2中, R^1 表示氢原子, 烷基, 或卤素原子, 并且 X^2 表示单键或烃基, 所述烃基可以包括在其链中具有杂原子的连接基团。 Y^2 表示具有15个以上的分子量的不具有芳族基的取代基, 并且 n_2 表示1至3的范围内的整数。

[0129] 通式(I-2)中的 R^1 是与通式I中的 R^1 相同的, 并且其优选的范围与通式I中的相同。

[0130] 在 X^2 是烃基的情况下, 优选的是烃基具有1至3的范围内的碳数。优选的是 X^2 是具有1至3的碳数的被取代的或未被取代的亚烷基, 更优选的是 X^2 是具有1至3的碳数的未被取代的亚烷基, 并且最优选的是 X^2 是亚甲基或亚乙基。通过采用这种烃基, 光固化组合物可以具有更低的粘度和低挥发性。

[0131] Y^2 表示具有15个以上的分子量的不具有芳族基的取代基。优选的是, Y^2 的分子量为150以下。 Y^2 的实例包括: 具有1至6的范围内的碳数的烷基, 如异丙基、叔丁基和环己基; 卤素原子, 如氟基团、氯基团和溴基团; 具有1至6的范围内的碳数的烷氧基, 如甲氧基、乙氧基和环己氧基; 和氰基。

[0132] 优选的是, n_2 是1至2的范围内的整数。优选的是, 在 n_2 是1的情况下, 取代基 Y 在对位。优选的是, 从粘度的角度, 在 n_2 是2的情况下, X^2 是单键或具有1的碳数的烃基。

[0133] 优选的是, 由通式I-2表示的(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量在175至250的范围

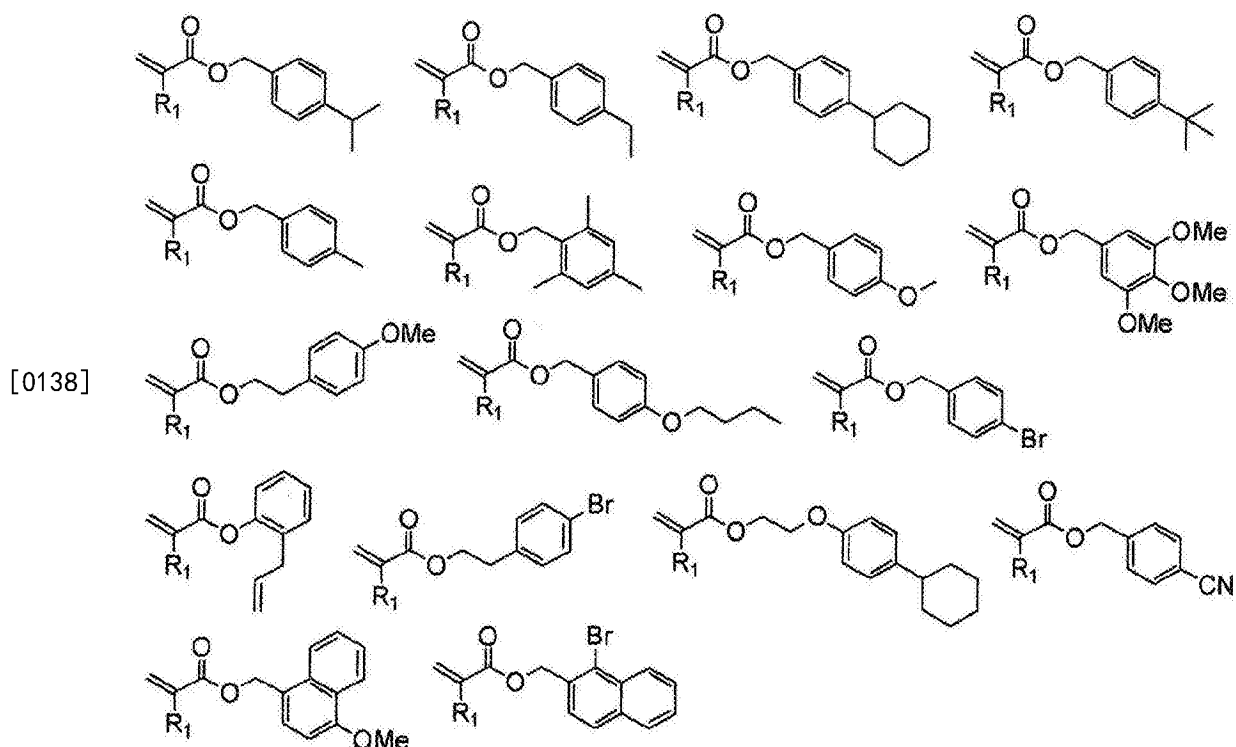
内,并且更优选在185至245的范围内,以便实现低粘度和低挥发性两者。

[0134] 优选的是,由通式I-2表示的(甲基)丙烯酸酯化合物的粘度在25℃为50mPa.s以下,并且更优选20mPa.s以下。

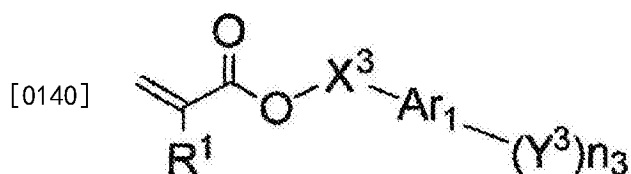
[0135] 由通式I-2表示的化合物也可以有益地作为反应稀释剂采用。

[0136] 从组合物的粘度和在固化之后的图案精度(prevesion)的角度,在可光固化组合物中包含的由通式I-2表示的化合物的量为优选10质量%以上,更优选15质量%以上,并且最优选20质量%以上。同时,从固化之后的胶粘性和动力学强度的角度,优选的是,在可光固化组合物中包含的由通式I-2表示的化合物的量为95质量%以下,更优选90质量%以下,并且最优选85质量%以下。

[0137] 下面将给出由通式I-2表示的化合物的实例。然而,不用说本发明不限于这些化合物。



[0139] 通式I-3



[0141] 在通式I-3中, R^1 表示氢原子,烷基,或卤素原子。 X^3 表示单键或烃基,其可以包含在其链中具有杂原子的连接基团。 Y^3 表示具有芳族基的取代基,并且 n_3 表示1至3的范围内的整数。

[0142] 通式(I-3)中的 R^1 与通式I中的 R^1 是相同的,并且其优选的范围与通式I中的相同。

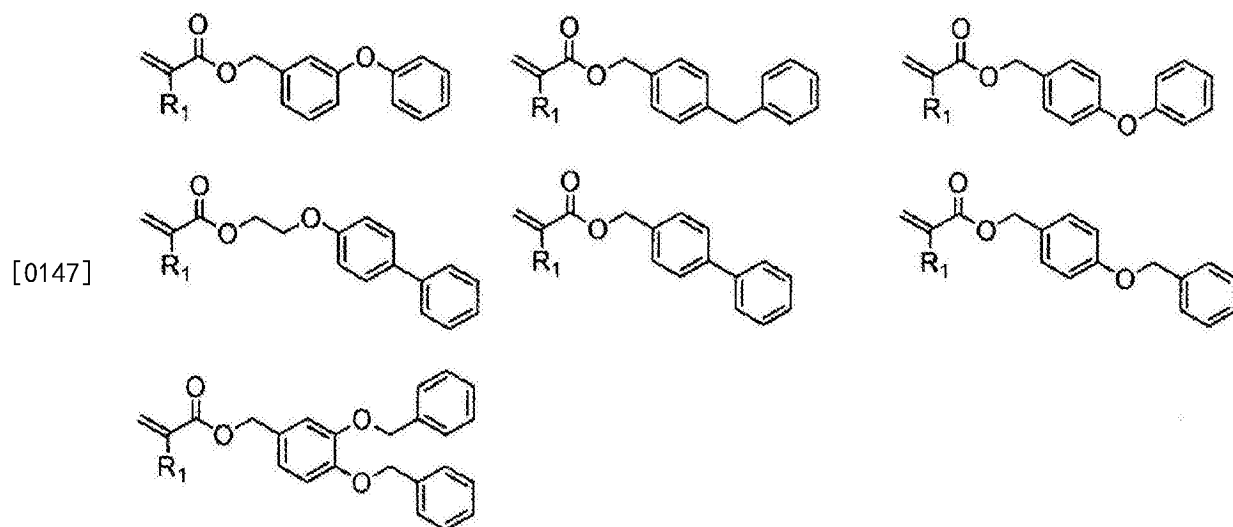
[0143] Y^3 表示具有芳族基的取代基。优选的是,具有芳族基团的取代基是其中芳族基经由单键或连接基团连接至通式I-3的芳族环的那些。连接基团的优选实例包括:亚烷基;具有杂原子的连接基团(优选-O-、-S-、-C(=O)O-),以及它们的组合。优选的是,具有芳族基团

的取代基是具有苯基的取代基。优选的是,苯基经由单键或上述连接基团连接,并且苯基,苄基,苯氧基,苄基氧基,并且苯基硫基是特别优选的。优选的是, Y^3 的分子量在230至350的范围内。

[0144] 优选的是 n_3 是1或2,并且更优选1。

[0145] 在可光固化组合物中包含的由通式I-3表示的化合物的量为优选10质量%以上,更优选20质量%以上,并且最优选30质量%以上。同时,从固化之后的胶粘性和动态强度的角度,优选的是在可光固化组合物中包含的由通式I-3表示的化合物的量是90质量%以下,更优选80质量%以下,并且最优选70质量%以下。

[0146] 下面将给出由通式I-3表示的化合物的实例。然而,不用说本发明不限于这些化合物。

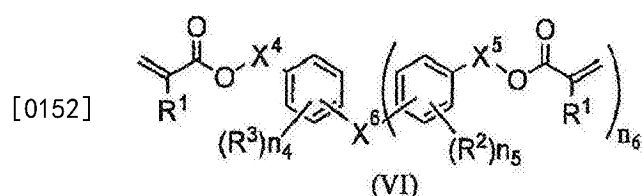


[0148] <多官能(甲基)丙烯酸酯化合物>

[0149] 在通式II中, Ar_2 表示具有芳族基的连接基团,并且优选为具有亚苯基的连接基团。 X_1 和 R^1 与通式I的那些是相同的。 n 表示1至3的整数,并且优选为1。

[0150] 优选的是,由通式II表示的化合物是由下面的通式II-1或通式II-2表示的化合物。

[0151] 通式II-1



[0153] 在通式II-1中, X^6 表示单键或具有 (n_6+1) 价的连接基团,并且每个 R^1 表示氢原子、烷基或卤素原子。 R^2 和 R^3 是取代基,并且 n_4 和 n_5 表示0至4的范围内的整数。 n_6 表示1或2。 X^4 和 X^5 各自表示烃基,其可以包括在其链中具有杂原子的连接基团。

[0154] 优选的是, X^6 是亚烷基、-O-、-S-、-C(=O)O-,或者作为它们的组合的连接基团。优选的是,亚烷基是具有1至8的范围内的碳数的亚烷基,并且更优选具有1至3的范围内的碳数的亚烷基。此外,未被取代的亚烷基是优选的。

[0155] 优选的是 n_6 是1。当 n_6 是2时存在的多个 R^1 、 X^5 和 R^2 可以是相同的或不同的。

[0156] 优选的是, X^4 和 X^5 是不包含连接基团的亚烷基,更优选具有1至5的范围内的碳数的亚烷基,再更优选亚烷基具有1至3的范围内的碳数,并且最优选亚甲基。

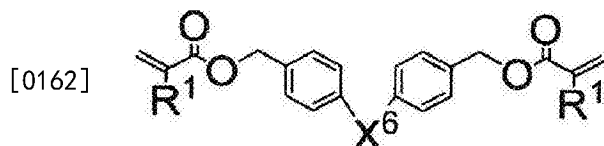
[0157] R^1 与通式I的 R^1 是相同的,并且其优选的范围也是相同的。

[0158] R^2 和 R^3 表示取代基,其优选实例包括:烷基;卤素原子;烷氧基;酰基;酰基氧基;烷氧基羰基;氰基;和硝基。优选的是烷基是具有1至8的范围内的碳数的那些。卤素原子的实例包括:氟原子;氯原子;溴原子;和碘原子;其中氟原子是优选的。优选的是烷氧基是具有1至8的范围内的碳数的那些。优选的是,酰基是具有1至8的范围内的碳数的那些。优选的是,酰基氧基是具有1至8的范围内的碳数的那些。优选的是,烷氧基羰基是具有1至8的范围内的碳数的那些。

[0159] n_4 和 n_5 的每一个表示1至4的范围内的整数。当 n_4 或 n_5 是2以上时,存在的多个 R^2 和 R^3 可以是相同的或不同的。

[0160] 优选的是,由通式II-1表示的化合物是由下面的通式II-1a表示的化合物。

[0161] 通式II-1a



[0163] 在通式II-1a中, X^6 表示亚烷基、-O-、-S-,以及作为以上基团的多个的组合的连接基团。每个 R^1 表示氢原子,烷基,或卤素原子。

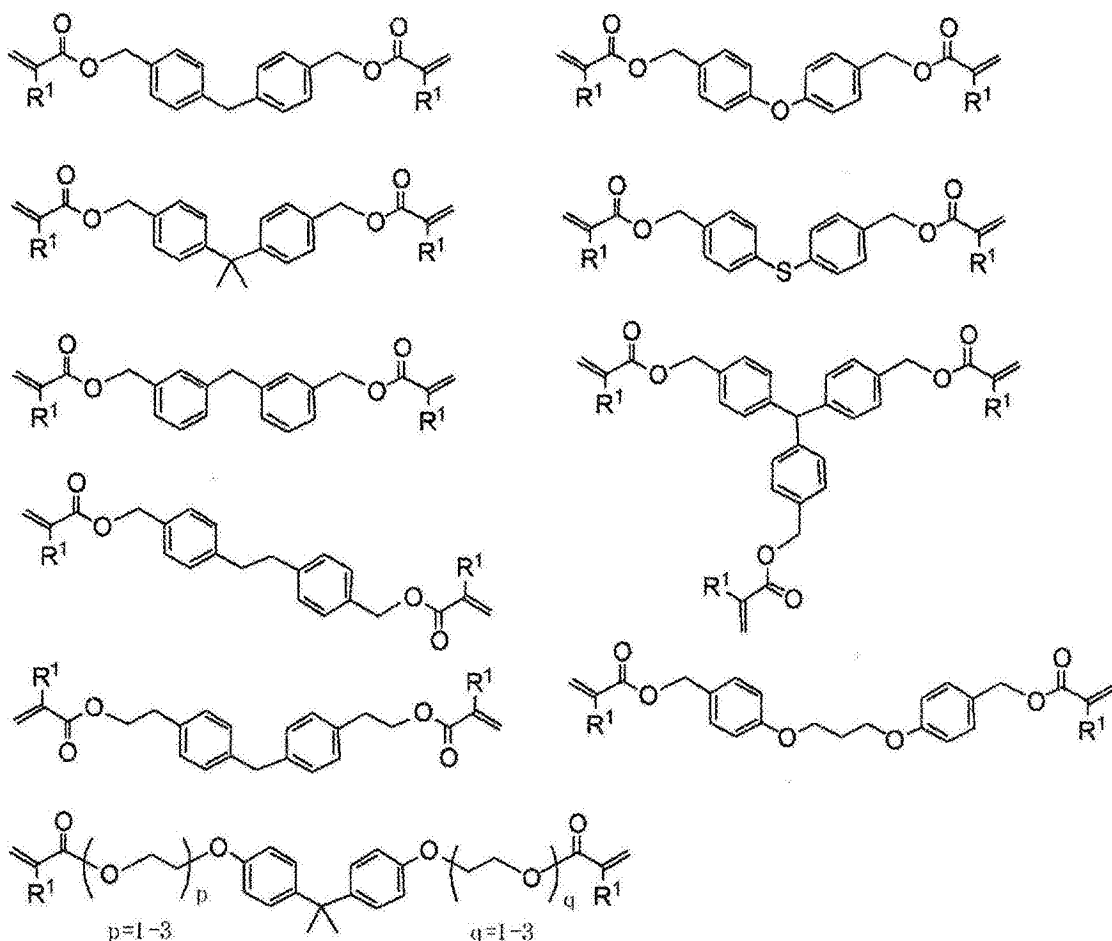
[0164] R^1 与通式I的 R^1 是相同的,并且其优选的范围也是相同的。

[0165] 在 X^6 是亚烷基的情况下,优选的是亚烷基是具有1至8的范围内的碳数的亚烷基,并且更优选具有1至3的范围内的碳数的亚烷基。

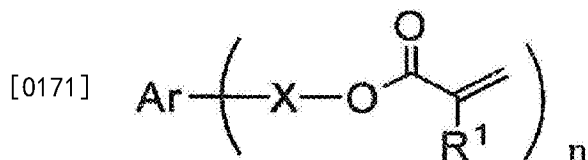
[0166] 作为 X^6 , -CH₂-, -CH₂CH₂-, -O-和-S-是优选的。

[0167] 对在本发明中采用的可光固化组合物中包含的由通式II-1表示的化合物的量不特别地限定。然而,优选的是,相对于可聚合化合物的总质量,该量在1质量%至100质量%的范围内,更优选在5质量%至70质量%的范围内,并且最优选在10质量%至50质量%的范围内。

[0168] 下面将给出由通式II-1表示的化合物的实例。不用说的是本发明不限于这些化合物。以下化学式中的 R^1 是与通式II-1的 R^1 相同的,并且其优选的范围也是相同的。特别优选的是 R^1 是氢原子。



[0170] 通式II-2



[0172] 在通式II-2中, Ar表示可以具有取代基的亚芳基, X表示单键或有机连接基团, R¹表示氢原子或甲基并且n表示2或3。

[0173] 亚芳基的实例包括烃系列亚芳基, 如亚苯基和亚萘基, 以及杂亚芳基如具有吡啶和咪唑作为连接基团的那些。烃系列亚芳基是优选的, 并且在烃系列亚芳基中, 从粘度和耐蚀性的角度, 亚苯基是更优选的。亚芳基可以具有取代基。取代基的优选实例包括: 烷基、烷氧基、羟基、氰基、烷氧基羰基、酰胺基和磺酰胺基。

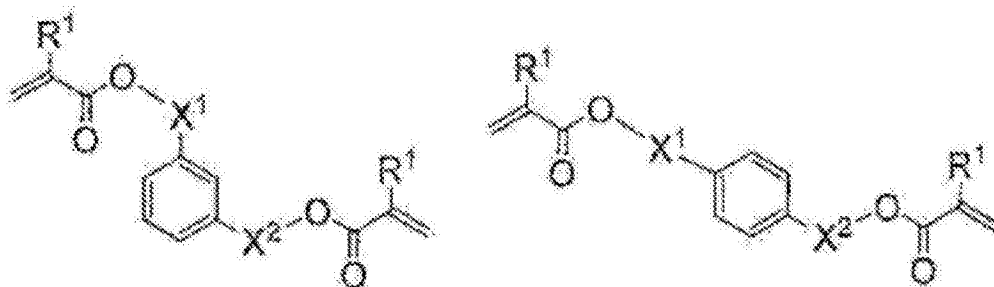
[0174] 由X表示的有机连接基团的实例包括亚烷基、亚芳基和亚芳烷基, 其在链内可以包含杂原子。在这种有机连接基团中, 亚烷基和氧亚烷基是优选的, 并且亚烷基是更优选的。特别优选的是X是单键或亚烷基。

[0175] R¹优选为氢原子或甲基, 并且更优选氢原子。

[0176] n是2或3, 并且优选2。

[0177] 优选的是, 可聚合化合物II-2是由下面的通式II-2a或通式II-2b表示的可聚合化合物。

[0178] 通式II-2a通式II-2b



[0180] 在通式II-2a中,X¹和X²分别表示单键或可以具有取代基的具有1至3的碳数的亚烷基,并且R¹表示氢原子或甲基。

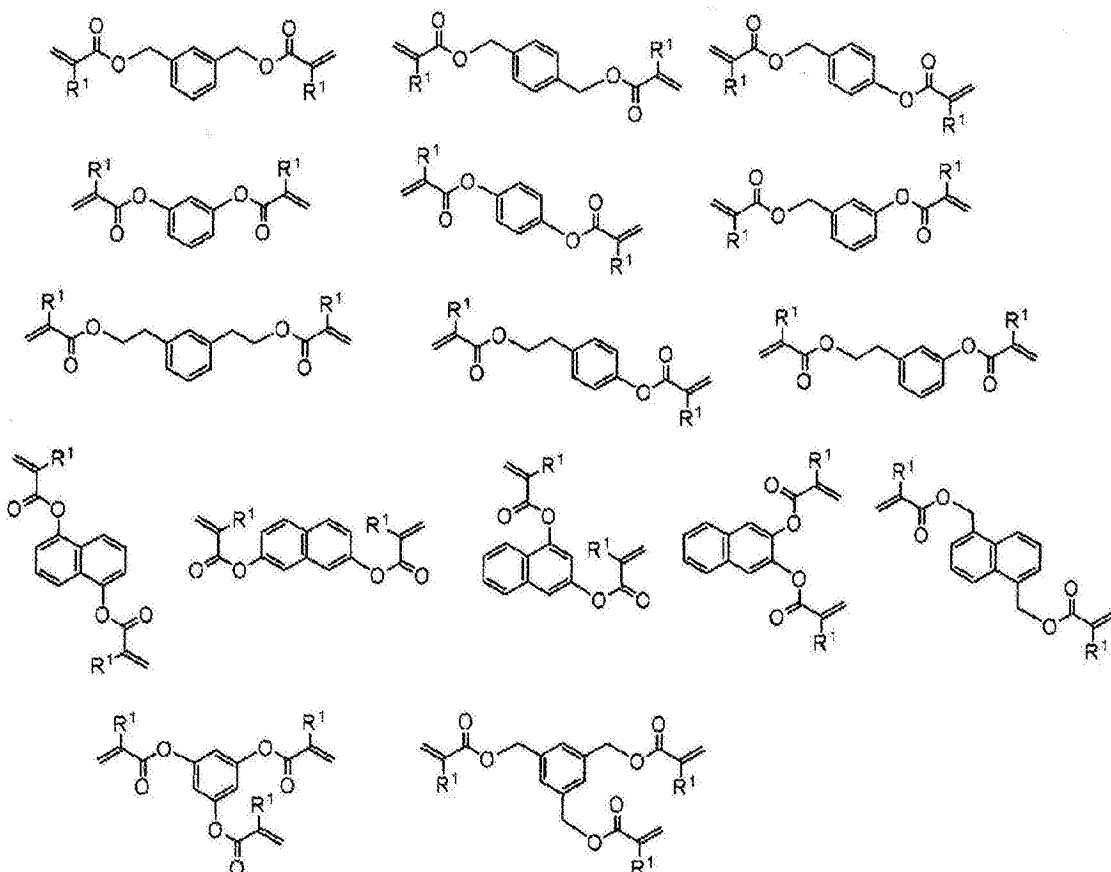
[0181] 在通式II-2a中,从降低粘度的角度,X¹优选是单键或亚甲基,并且更优选亚甲基。

[0182] x_2 的优选范围与 x_1 的优选范围是相同的。

[0183] 通式II-2a中的R¹与通式II中的R¹是相同的,并且其优选的范围与通式II中的相同。

[0184] 优选的是以上可聚合化合物在25℃是液体,因为即使当其所要加入的量增加时,也可以抑制异物的产生。

[0185] 下面将给出由通式II-2表示的可聚合化合物的具体实例。下面给出的化学式中的R¹与通式II中的R¹是相同的,并且表示氢原子或甲基。应注意本发明不限于这些具体实例。



[0187] 在下文中,将描述用于在本发明中采用的可光固化组合物中使用的更优选的具有芳族基的可聚合化合物的具体实例。然而,本发明不限于这些实例。

[0188] 未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸苄酯;未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸苯乙酯;未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙

烯酸苯氧基乙酯;未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸1-或2-萘酯;未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸1-或2-萘基甲酯;未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸1-或2-萘基乙酯;(甲基)丙烯酸1-或2-萘氧基乙酯;二(甲基)丙烯酸间苯二酚酯;间-苯二亚甲基二(甲基)丙烯酸酯;二(甲基)丙烯酸萘酯;和乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯是用于在本发明中采用的可光固化组合物中使用的可聚合化合物的优选实例。这些之中,未被取代的或在芳族环上具有取代基的(甲基)丙烯酸苄酯,丙烯酸1-或2-萘基甲酯,以及间-苯二亚甲基二丙烯酸酯是特别优选的。

[0189] 其他具有芳族基的可聚合化合物的实例包括:乙氧基化的(甲基)丙烯酸苯酯;(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚乙二醇酯;(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚丙二醇酯;(甲基)丙烯酸对枯基苯氧基乙二醇酯;表氯醇(在下文中,称为“ECH”)变性的丙烯酸苯氧基酯;(甲基)丙烯酸苯氧基二甘醇酯;(甲基)丙烯酸苯氧基六甘醇酯;(甲基)丙烯酸苯氧基四甘醇酯;(甲基)丙烯酸三溴苯酯;E0变性的(甲基)丙烯酸三溴苯酯;对-异丙烯基苯酚;E0变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;P0变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯;邻-、间-、对-苯二(甲基)丙烯酸酯;和邻-、间-、对-苯基二亚甲基二(甲基)丙烯酸酯。

[0190] 在本发明中,用于作为可聚合化合物A使用的具有芳族基的可聚合化合物的其他优选实例包括:具有芳族基的具有环氧乙烷环的化合物(环氧化合物);包含芳族基的乙烯醚化合物;和苯乙烯衍生物。

[0191] <具有芳族基的具有环氧乙烷环的化合物(环氧化合物)>

[0192] 具有芳族基的具有环氧乙烷环的化合物的实例(环氧化合物)包括:双酚A二缩水甘油醚;双酚F二缩水甘油醚;双酚S二缩水甘油醚;溴化双酚A二缩水甘油醚;溴化双酚F二缩水甘油醚;溴化双酚S二缩水甘油醚;氢化的双酚A二缩水甘油醚;氢化的双酚F二缩水甘油醚;和氢化的双酚S二缩水甘油醚。此外,由苯酚、甲酚、丁基苯酚获得或通过将环氧烷加成至苯酚、甲酚或丁基苯酚获得的聚醚醇的单缩水甘油醚也是具有芳族基的具有环氧乙烷环的化合物(环氧化合物)的实例。

[0193] 不限制制备具有环氧乙烷环的化合物的方法。这些化合物可以通过参考以下公开合成:Y.Ito等,“200organic Syntheses II”,Experimental Chemistry Lessons,第213页-,1992,Maruzen K.K.Press;A.Hasfner,“The Chemistry of Heterocyclic Compounds:Small Ring Heterocycles Part3:Oxiranes”,第42卷,第1-196页,1985,John Wiley and Sons,An Interscience Publication,New York;Yoshimura,“Adhesives”,第29卷,第12期,第32页,1985;Yoshimura,“Adhesives”,第30卷,第5期,第42页,1986,Yoshimura,“Adhesives”,第30卷,第7期,第42页,1986;日本未审查专利公开号11(1999)-100378;日本专利号2906245;和日本专利号2926262。

[0194] <具有芳族基的乙烯醚化合物>

[0195] 具有芳族基的乙烯醚化合物的实例包括:1,1,1-三[4-(2-乙烯基氧基乙氧基)苯基]乙烷;和双酚A二乙烯基氧基乙基醚。

[0196] 这些乙烯醚化合物可以通过在S.C.Lapin,Polymers Paint Colour Journal,第179卷,第4237期,第321页,1988中公开的方法合成。换言之,乙烯醚化合物可以通过多元醇或多元酚与乙炔之间的反应,或通过多元醇或多元酚与卤化的烷基乙烯醚之间的反应合

成。乙烯醚化合物可以或者单独地或者以两种以上的组合使用。

[0197] <苯乙烯衍生物>

[0198] 苯乙烯衍生物的实例包括：苯乙烯；对-甲基苯乙烯；对-甲氧基苯乙烯；β-甲基苯乙烯；对-甲基-β-甲基苯乙烯；α-甲基苯乙烯；对-甲氧基-β-甲基苯乙烯；和对-羟基苯乙烯。

[0199] (C:其他可聚合化合物)

[0200] 从粘度、挥发性和溶解性的角度，本发明的抗蚀剂组合物还可以包括其他可聚合化合物C以便提高抗蚀剂组合物的处理性质，以提高固化抗蚀剂膜的膜质量，以改善纳米压印处理过程中的脱模缺陷，或以提高随后的步骤过程中的处理耐久性。其他可聚合化合物C的实例包括：具有脂族烃结构的可聚合化合物；具有含1至6乙烯式不饱和键的基团的脂族可聚合不饱和单体；环氧化合物；氧杂环丁烷化合物；乙烯醚化合物；丙烯基醚；和丁烯基醚。

[0201] 具有脂族烃结构的可聚合化合物的实例包括具有脂族烃结构的单官能(甲基)丙烯酸酯和具有脂族烃结构的多官能(甲基)丙烯酸酯。具有脂族烃结构的单官能(甲基)丙烯酸酯的实例包括：(甲基)丙烯酸环己酯；(甲基)丙烯酸异冰片酯；(甲基)丙烯酸二环戊酯；(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯；(甲基)丙烯酸二环戊酯；(甲基)丙烯酸金刚烷酯；(甲基)丙烯酸三环癸酯；和(甲基)丙烯酸四环癸酯。同时，具有脂族烃结构的多官能(甲基)丙烯酸酯的实例包括：三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯；1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯；二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯；和降莰烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0202] 将描述还可以包含的具有带1至6个乙烯式不饱和键的基团的可聚合不饱和单体(具有1至6个官能度的可聚合不饱和单体)。

[0203] 首先，具有带1个乙烯式不饱和键的基团的可聚合不饱和单体的具体实例包括：(甲基)丙烯酸甲酯；(甲基)丙烯酸乙酯；(甲基)丙烯酸丁酯；2-丙烯酰基氧基乙基邻苯二甲酸酯；2-丙烯酰基氧基2-羟乙基邻苯二甲酸酯；2-丙烯酰基氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯；2-丙烯酰基氧基丙基邻苯二甲酸酯；丙烯酸2-乙基-2-丁基丙二醇酯；(甲基)丙烯酸2-乙基己酯；(甲基)丙烯酸2-乙基己基卡必醇酯；(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯；(甲基)丙烯酸2-羟乙酯；(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯；(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯；丙烯酸二聚体；(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯；(甲基)丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸十六烷酯；变性的环氧乙烷(在下文中，称为“EO”)；(甲基)丙烯酸甲酚酯；(甲基)丙烯酸二丙二醇酯；(甲基)丙烯酸乙酯；(甲基)丙烯酸异辛酯；(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯；(甲基)丙烯酸月桂酯；(甲基)丙烯酸甲氧基二丙二醇酯；(甲基)丙烯酸甲氧基三丙二醇酯；(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯；(甲基)丙烯酸甲氧基三甘醇酯；新戊二醇苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸辛酯；(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯；(甲基)丙烯酸聚乙二醇-聚丙二醇酯；(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯；(甲基)丙烯酸硬脂酯；EO变性的琥珀酸酯(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸三-十二烷酯。

[0204] 在本发明中，具有包含两个乙烯式不饱和键的基团的多官能可聚合不饱和单体作为可聚合化合物也是优选的。

[0205] 具有带2个乙烯式不饱和键的基团的可聚合不饱和单体的具体实例包括：二甘醇单乙基醚(甲基)丙烯酸酯；二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯；二(甲基)丙烯酸酯化异

氰酸酯(cyanulate);1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯;ECH变性的1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯;芳氧基聚乙二醇丙烯酸酯;1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;P0变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;变性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯;ECH变性的六氢邻苯二甲酸二丙烯酸酯;羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的新戊二醇二丙烯酸酯;环氧丙烷(在下文中,称为“PO”)变性的新戊二醇二丙烯酸酯;己内酯变性的羟基新戊酸酯新戊二醇;硬脂酸变性的季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯;ECH变性的邻苯二甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯;聚(乙二醇-四亚甲基二醇)二(甲基)丙烯酸酯;聚(两二醇-四亚甲基二醇)二(甲基)丙烯酸酯;聚酯(二)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;ECH变性的丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;硅氧烷二(甲基)丙烯酸酯;三甘醇二(甲基)丙烯酸酯;四甘醇二(甲基)丙烯酸酯;二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯;新戊二醇变性的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯;三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;E0变性的三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;三甘油二(甲基)丙烯酸酯;二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;二乙烯基亚乙基脲;和二乙烯基亚丙基脲。

[0206] 这些之中,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;四甘醇二(甲基)丙烯酸酯;羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;等用于在本发明中使用是特别优选的。

[0207] 具有带3个以上乙烯式不饱和键的基团的多官能可聚合不饱和单体的实例包括: ECH变性的甘油三(甲基)丙烯酸酯;E0变性的甘油三(甲基)丙烯酸酯;P0变性的甘油三(甲基)丙烯酸酯;三丙烯酸季戊四醇酯;E0变性的磷酸酯三丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;己内酯变性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;E0变性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;P0变性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;三(丙烯酰基氧基乙基)异氰酸酯(isocyanylate);二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;己内酯变性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇羟基五(甲基)丙烯酸酯;烷基变性的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯;烷基变性的二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯;和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0208] 这些之中,E0变性的甘油三(甲基)丙烯酸酯;P0变性的甘油三(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;E0变性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;P0变性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;等在本发明中有益地采用。

[0209] 在具有两个以上乙烯式不饱和键的多官能可聚合不饱和单体中,从光固化性质的角度,优选的是采用多官能(甲基)丙烯酸酯。应注意,这里,如这里使用的表述“多官能(甲基)丙烯酸酯”统一是指上面列出的具有两个官能度的(甲基)丙烯酸酯和具有三个以上官能度的(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括上面列出的具有两个官能度的(甲基)丙烯酸酯和具有三个以上官能度的(甲基)丙烯酸酯中的各种多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0210] 具有环氧乙烷环的化合物(环氧化合物)的实例包括:氢化的化合物、如多元酸多缩水甘油酯、多羟基醇多缩水甘油醚、聚氧烷撑二醇多缩水甘油醚、芳族多元醇多缩水甘油醚和芳族多元醇多缩水甘油醚;氨基甲酸酯多环氧化合物;和环氧化的聚丁二烯。这些化合

物可以单独地或以两种以上组合使用。

[0211] 在本发明中可以有益地采用的具有环氧乙烷环的化合物(环氧化合物)的具体实例包括:通过将一种或多种类型的氧化烯加成至脂族多羟基醇获得的聚醚多元醇多缩水甘油醚,如1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、乙二醇、丙二醇和甘油;脂族长链二元酸二缩水甘油酯;脂族高级醇单缩水甘油醚;和高级脂族酸缩水甘油酯。

[0212] 这些之中,1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、和聚丙二醇二缩水甘油醚是特别优选的。

[0213] 可以有益地作为含有缩水甘油基的化合物采用的可商购的产品包括:UVR-6216(由Union Carbide Co.制造);Glycydol, A0EX24和Cyclomer A200(由Daicel Chemical Industries, K.K.制造);Epicoat828、Epicoat812、Epicoat1031、Epicoat872和Epicoat CT508(由Yuka Shell, K.K.制造);和KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720和KRM-2750(由Asahi Denka Industries, K.K.制造)。这些产品可以或者单独地或者以两种以上的组合使用。

[0214] 不限制制备具有环氧乙烷环的化合物的方法。这些化合物可以通过参考以下公开合成:Y. Ito等, "200 Organic Syntheses II", Experimental Chemistry Lessons, 第213页-, 1992, Maruzen K.K. Press; A. Hasfner, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Small Ring Heterocycles Part 3: Oxiranes", 第42卷, 第1-196页, 1985, John Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York; Yoshimura, "Adhesives", 第29卷, 第12期, 第32页, 1985; Yoshimura, "Adhesives", 第30卷, 第5期, 第42页, 1986, Yoshimura, "Adhesives", 第30卷, 第7期, 第42页, 1986; 日本未审查专利公开号11(1999)-100378; 日本专利号2906245; 和日本专利号2926262。

[0215] 可以选择已知的乙烯醚化合物作为乙烯醚化合物。乙烯醚化合物的实例包括:2-乙基己基乙烯醚; 丁二醇-1,4-二乙烯醚; 二甘醇单乙烯醚; 乙二醇二乙烯醚; 三甘醇二乙烯醚; 1,2-丙二醇二乙烯醚; 1,3-丙二醇二乙烯醚; 1,3-丁二醇二乙烯醚; 1,4-丁二醇二乙烯醚; 1,4-丁二醇乙烯醚; 四亚甲基二醇二乙烯醚; 新戊二醇二乙烯醚; 三羟甲基丙烷三乙烯醚; 三羟甲基乙烷三乙烯醚; 己二醇二乙烯醚; 四甘醇二乙烯醚; 季戊四醇二乙烯醚; 季戊四醇三乙烯醚; 季戊四醇四乙烯醚; 山梨糖醇四乙烯醚; 山梨糖醇五乙烯醚; 乙二醇二亚乙基乙烯醚; 三甘醇二亚乙基乙烯醚; 乙二醇二亚丙基乙烯醚; 三甘醇二亚乙基乙烯醚; 三羟甲基丙烷三亚乙基乙烯醚; 三羟甲基丙烷二亚乙基乙烯醚; 季戊四醇二亚乙基乙烯醚; 季戊四醇三亚乙基乙烯醚; 季戊四醇四亚乙基乙烯醚; 1,1,1-三[4-(2-乙基氧基乙氧基)苯基]乙烷; 和双酚A二乙基氧基乙基醚。

[0216] 这些乙烯醚化合物可以通过S.C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 第179卷, 第4237期, 第321页, 1988中公开的方法合成。换言之, 乙烯醚化合物可以通过多元醇或多元酚与乙炔之间的反应, 或通过多元醇或多元酚与卤化的烷基乙烯醚之间的反应合成。乙烯醚化合物可以或者单独地或者以两种以上的组合使用。

[0217] (B: 聚合引发剂)

[0218] 此外,本发明采用聚合引发剂B作为光聚合引发剂,所述聚合引发剂B,与可聚合化合物(包括一种或多种类型的可聚合化合物A和其他可聚合化合物C的全部可聚合化合物)的长波长侧端波长 λ_m 比较,具有在更长的波长侧的吸收区域。通过本发明获得的进一步的益处是归因于可聚合化合物的光谱吸收的曝光损失上的减少和提高的生产力。

[0219] 本发明的聚合引发剂B在与本发明的可聚合化合物的吸收光谱性质比较具有在更长的波长侧的吸收区域。具体地,具有在更长的波长侧的吸收区域意味着建立关系 $\lambda_b < \lambda_c$,条件是将与可聚合化合物的吸收光谱性质相关的,光吸收度相对于最大峰值处的光吸收度成为10%的更长的波长侧处的规定波长指定为 λ_b ,并且将与聚合引发剂的吸收光谱性质相关的,光吸收度相对于最大峰值处的光吸收度成为10%的更长的波长侧处的规定波长指定为 λ_c 。

[0220] 应注意,在本发明中,优选的是建立关系 $\lambda_b + 10 < \lambda_c$,并且更优选的是建立关系 $\lambda_b + 30 < \lambda_c$ 。

[0221] 在本发明的纳米压印方法中,优选的是聚合引发剂的吸收光谱性质的峰值波长是340nm以上。在这种情况下,聚合引发剂可以通过在比可聚合化合物的光谱在更长的波长侧的区域中进行曝光有效地采用,导致生产力上的提高。

[0222] 可以采用的聚合引发剂的实例包括:2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(例如,Irgacure2959,由BASF制造);2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1(例如,Irgacure369,由BASF制造);2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉代-4-基苯基)丁烷-1-酮(例如,Irgacure379,由BASF制造);2-甲基-1{4-甲硫基苯基}-2-吗啉基丙烷-1-酮(例如,Irgacure907,由BASF制造); α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮(例如,Irgacure651,由BASF制造);氧化膦,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)(例如,Irgacure819,由BASF制造);2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(例如,Irgacure1173,由BASF制造);Irgacure2100;二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦(例如,Darocure TP0,由BASF制造);双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基(i1))双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(例如,Irgacure784,由BASF制造)。

[0223] 其他优选的聚合引发剂的实例包括以下各项。日本未审查专利公开号2011-080036中公开的化合物,日本未审查专利公开号9(1997)-003109中公开的香豆素(coumalin)系列颜料;作为卤甲基取代基-均-三嗪衍生物和二苯基碘鎓碱化合物中的一个的光氧化产生剂;由硼酸芳基酯化合物构成的可见光聚合引发剂;日本未审查专利公开号2009-051925中公开的 α -二酮;不可聚合酸性化合物;包含羰基取代的芳族胺的光聚合引发剂;日本未审查专利公开号2007-131721中公开的 α -二酮;三卤甲基取代的-1,3,5-三嗪化合物;由(双)酰基氧化膦化合物构成的光聚合引发剂;和日本专利号2925269中公开的由可见光吸收阳离子染料-硼阴离子链和硼系列增感剂构成的可见光聚合引发剂。

[0224] (D:其他组分)

[0225] 在不偏离根据多种目的的本发明的范围的范围内,本发明的可固化组合物,除了包括上面描述的可聚合化合物和光聚合引发剂之外,还可以包括其他组分如后面描述的包含氟原子和硅原子中的至少一个的可聚合化合物、不可聚合表面活性剂化合物、抗氧化剂、溶剂、聚合物组分、颜料和染料。优选的是,本发明的可固化组合物包括表面活性剂和抗氧化剂中的至少一种。

[0226] (D1:包含氟原子和硅原子中的至少一个的可聚合化合物)

[0227] 优选的是,本发明的组合物包含含氟原子和硅原子中的至少一个的可聚合化合物D1作为可聚合化合物。下面将描述这些化合物的实例。

[0228] (D1-1:用于改善脱模性质的包含氟原子和硅原子中的至少一个的可聚合化合物)

[0229] 在本发明中,可以加入作为可聚合化合物的包含氟原子和硅原子中的至少一个的可聚合化合物以便提高脱模性质。如果加入这种化合物,可以在不采用表面活性剂的情况下获得有益的脱模性质。

[0230] 可聚合化合物D1具有至少一个具有氟原子、硅原子,或氟原子和硅原子两者的基团,以及至少一个可聚合官能团。可聚合官能团的优选实例包括:甲基丙烯酰基;环氧基;和乙烯醚基。

[0231] 可聚合化合物D1可以是低分子化合物或聚合物。

[0232] 在可聚合化合物D1是聚合物的情况下,聚合物可以具有带有氟原子和硅原子中的至少一个的重复单元和在其侧链上具有可聚合基团的重复单元作为共聚物组分。备选地,具有氟原子和硅原子中的至少一个的重复单元可以在侧链上,并且尤其是在其末端上具有可聚合基团。在这种情况下,对具有氟原子和硅原子中的至少一个的重复单元的框架没有特别地限定,条件是它未偏离本发明的范围。然而,优选的是,重复单元具有得自具有乙烯式不饱和键的基团的框架,并且更优选(甲基)丙烯酸酯框架。此外,具有硅原子的重复单元可以是其中硅原子自身形成重复单元的那些,如在硅氧烷结构(例如二甲基硅氧烷结构)中。优选的是,可聚合化合物D1的重均分子量在2000至100000的范围内,更优选在3000至70000的范围内,并且最优选在5000至40000的范围内。

[0233] (D1-2:具有氟原子的可聚合化合物)

[0234] 作为在具有氟原子的可聚合化合物D1-2中具有氟原子的基团,选自氟烷基和氟烷基醚基的含氟基团是优选的。

[0235] 具有2至20的范围内的碳数的氟烷基优选为氟烷基。具有4至8的范围内的碳数的氟烷基是最优选的。这些优选的氟烷基的实例包括:三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、六氟异丙基、九氟丁基、十三氟己基和十七氟辛基。

[0236] 在本发明中,优选的是可聚合化合物D1-2是具有带氟原子的三氟甲基结构的可聚合化合物。通过采用三氟甲基结构,用少量(10质量%以下)的可聚合化合物D1-2将展现本发明的有益效果。因此,与其他组分的相容性将提高,干刻蚀之后的线边缘粗糙度将提高,并且重复图案可形成性将提高。

[0237] 优选的是,氟烷基醚基以与氟烷基相同的方式具有三氟甲基。具有全氟亚乙基氧基或全氟亚丙基氧基的氟烷基醚基是优选的。具有三氟甲基的氟烷基醚单元如 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 和/或在其末端具有三氟甲基的氟烷基醚基是优选的。

[0238] 优选的是,含氟可聚合化合物中的氟原子的总数在每个分子6至60个的范围内,更优选在每个分子9至40个的范围内,再更优选在每个分子12至40个的范围内,并且最优选在每个分子12至20个的范围内。

[0239] 优选的是,可聚合化合物D1-2是具有氟原子的可聚合化合物,其中下面限定的氟含量在20%至60%的范围内。优选的是,可聚合化合物D1-2的氟含量在20%至60%的范围内,并且更优选在35%至60%的范围内。在可聚合化合物D1-2由具有可聚合基团的聚合物

构成的情况下,优选的是,氟含量在20%至50%的范围内,并且更优选在20%至40%的范围内。通过将氟含量设定在合适的范围内,将获得与其他组分出色的相容性,可以减少模型的污染,并且将提高干刻蚀之后的线边缘粗糙度。作为结果,将提高重复图案可形成性。在本说明书中,氟含量由下面的式3表示:

[0240] 式3

$$[0241] \quad \text{氟含量} = \frac{(\text{可聚合化合物中的氟原子}) \times (\text{氟的原子量})}{\text{可聚合化合物的分子量}} \times 100$$

[0242] 优选的可聚合化合物D1-2的实例是具有带氟原子的基团,具有由下面的通式III表示的部分结构的化合物(单体)。通过采用具有这种部分结构的化合物,即使重复进行图案转印,图案可形成性也将保持出色,并且组合物随时间的稳定性将是有益的。

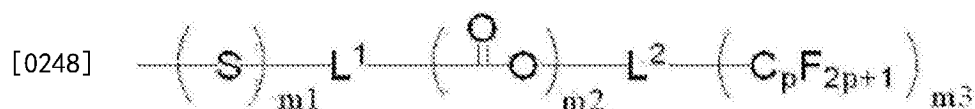
[0243] 通式III



[0245] 在通式III中,n表示1至8的整数,并且优选4至6的整数。

[0246] 优选的可聚合化合物D1-2的另一个实例是具有由下面的通式IV表示的部分结构的化合物。化合物可以具有由通式III表示的部分结构和由通式IV表示的部分结构两者。

[0247] 通式IV



[0249] 在通式(IV)中, L^1 表示单键或具有1至8的碳数的亚烷基, L^2 表示具有1至8的碳数的亚烷基, $m1$ 和 $m2$ 分别表示0或1,其中 $m1$ 和 $m2$ 中的至少一个是1。 $m3$ 表示1至3的整数,p表示1至8的整数并且当 $m3$ 是2以上时 $-\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$ 可以是相同的或不同的。

[0250] 优选的是, L^1 和 L^2 都是具有1至4的碳数的亚烷基。此外,亚烷基可以具有不脱离本发明的范围的范围内的取代基。 $m3$ 是优选1或2。优选的是p是4至6的范围内的整数。

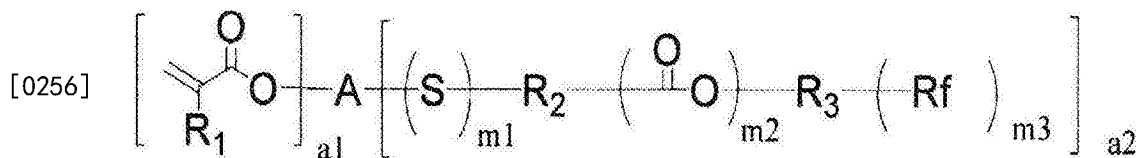
[0251] 下面将给出作为可聚合化合物D1-2采用的可聚合化合物的具体实例。然而,本发明不限于这些具体实例。

[0252] 作为可聚合化合物D1-2采用的化合物的实例包括:(甲基)丙烯酸三氟乙酯;(甲基)丙烯酸五氟乙酯;(甲基)丙烯酸(全氟丁基)乙酯;(甲基)丙烯酸全氟丁基-羟基丙酯;(甲基)丙烯酸(全氟己基)乙酯;(甲基)丙烯酸八氟戊酯;丙烯酸全氟辛基乙基(甲基)酯;丙烯酸四氟丙基(甲基)酯;和丙烯酸六氟丙基(甲基)酯,其为具有氟原子的单官能化可聚合化合物。具有氟原子的可聚合化合物的优选实例包括具有两个以上可聚合官能团的多官能可聚合化合物,如:2,2,3,3,4,4-六氟戊烷二(甲基)丙烯酸酯;2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷二(甲基)丙烯酸酯。

[0253] 此外,也可以有益地采用每个分子具有两个以上含氟基团如氟烷基和氟烷基醚基的化合物。

[0254] 作为每个分子具有两个以上氟烷基和氟烷基醚基的化合物,由下面的通式V表示的可聚合化合物是优选的。

[0255] 通式V



[0257] 在通式V中, R¹表示氢原子、烷基、卤素原子或氰基。优选的是R¹是氢原子或烷基, 更优选的是, R¹是氢原子或甲基, 并且最优选的是, R¹是氢原子。

[0258] A表示具有(a₁+a₂)价的连接基团。优选的是, A是具有亚烷基和/或亚芳基的连接基团, 并且可以还包括具有杂原子的连接基团。具有杂原子的连接基团的实例包括: -O-; -C(=O)-; -S-; 和-C(=O)-。这些基团可以具有不脱离本发明的范围的范围内的取代基, 但优选的是这些基团不具有取代基。优选的是A的碳数在2至15的范围内, 并且更优选在4至15的范围内。

[0259] a₁表示1至6的整数。a₁优选为1至3, 并且更优选1或2。

[0260] a₂表示2至6的整数。a₂优选为2或3, 并且更优选2。

[0261] R₂和R₃分别表示具有1至8的碳数的亚烷基。m₁和m₂分别表示0或1, 并且m₃表示1至3的整数。

[0262] 当a₁是2以上时, 每个R₁可以是相同的或不同的。

[0263] 当a₂是2以上时, 每个R₂、R₃、m₁、m₂和m₃可以是相同的或不同的。

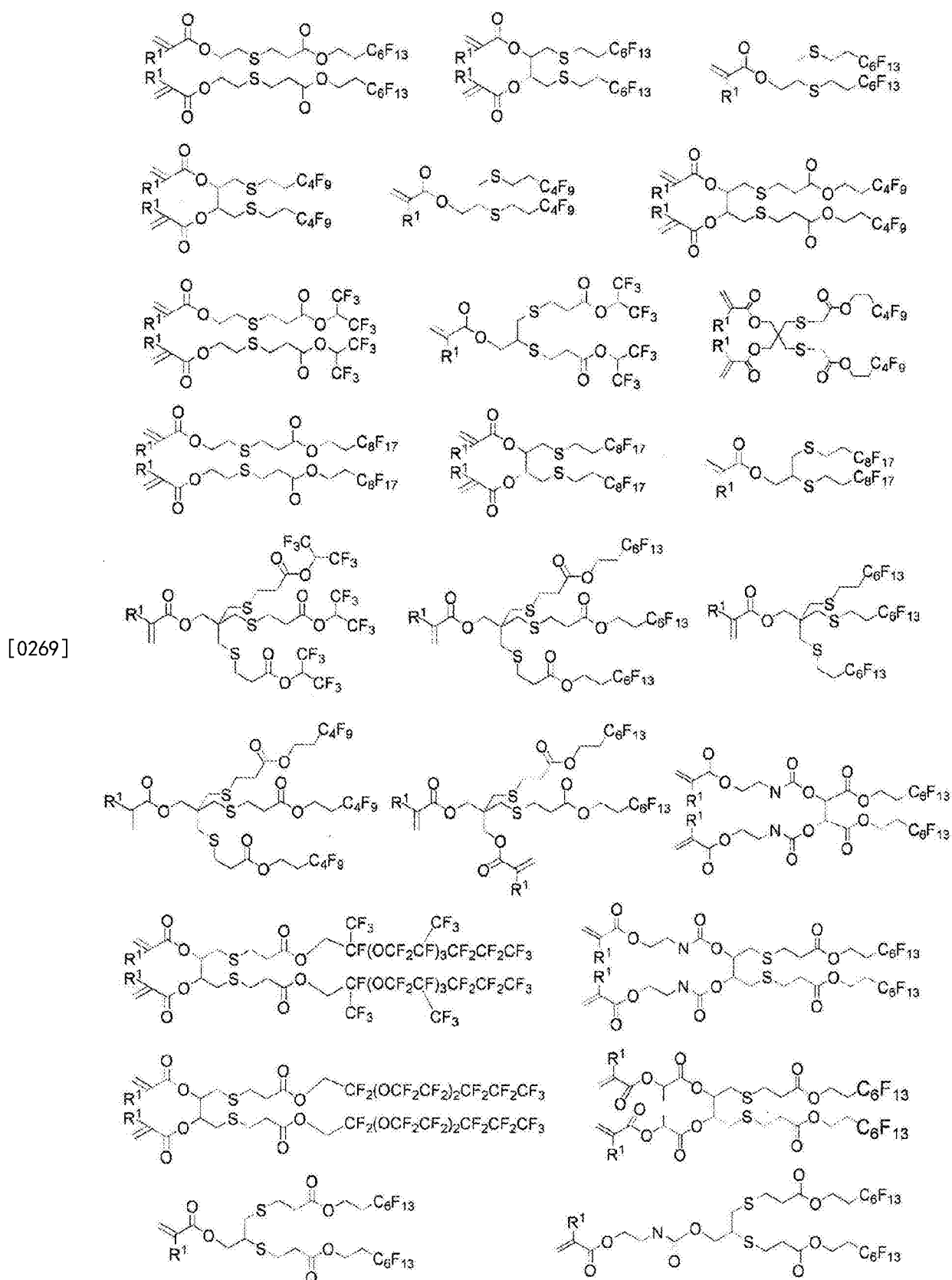
[0264] 当m₃是2以上时, 每个R_f可以是相同的或不同的。

[0265] R_f表示氟烷基或氟烷基醚基。R_f优选表示具有1至8的范围内的碳数的氟烷基, 或具有3至20的范围内的碳数的氟烷基醚基。

[0266] 在可聚合化合物D1-2是聚合物的情况下, 优选的是聚合物包含可聚合化合物D1-2作为重复单元。

[0267] 对于用于压印的可固化组合物中包含的以上化合物的量没有特别地限定。然而, 从改善固化性质和降低组合物的粘度的角度, 优选的是, 可固化组合物中的所述化合物的量在0.1质量%至20质量%的范围内, 更优选在0.2质量%至15质量%的范围内, 再更优选在0.5质量%至10质量%的范围内, 并且最优选在0.5质量%至5质量%的范围内。

[0268] 下面将给出要作为可聚合化合物D1-2采用的可聚合单体的具体实例。然而, 本发明不限于这些具体实例。下式中的R¹分别是氢原子、烷基、卤素原子和氰基中的一个。



[0270] (D1-3:具有硅原子的可聚合化合物)

[0271] 具有硅原子的可聚合化合物D1-3的具有硅原子的官能团的实例包括:三烷基硅烷基;链状硅氧烷结构,环形硅氧烷结构,以及立方硅氧烷结构。

[0272] 从与其他组分和脱模性质的相容性的角度,优选的是,官能团是三甲基硅烷基或

具有二甲基硅氧烷结构的那些。

[0273] 可聚合化合物D1-3的实例包括:(甲基)丙烯酸3-三(三甲基硅烷氧基)硅烷基丙酯;(甲基)丙烯酸三甲基硅烷基乙酯;(甲基)丙烯酰基氧基甲基三(三甲基硅氧烷基)甲基硅烷;(甲基)丙烯酰基氧基甲基三(三甲基硅氧烷基)甲基硅烷;3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基双(三甲基硅氧烷基)甲基硅烷;和在末端或在侧链上具有(甲基)丙烯酰基的聚硅氧烷(例如,X-22-164系列、X-22-174DX、X-22-2426和X-22-2475,由Shinetsu Chemical Industries制造)。

[0274] (D2:不可聚合化合物)

[0275] 此外,本发明的组合物还可以包括不可聚合化合物D2,该化合物在其末端具有至少一个羟基,或具有多烷撑二醇结构,在所述多烷撑二醇结构中羟基是醚化的,其几乎不包含氟原子或硅原子。

[0276] 这里,不可聚合化合物是指不具有可聚合基团的化合物。

[0277] 在本发明中采用的不可聚合化合物D2的多烷撑二醇结构的优选实例包括:包含具有1至6的范围内的碳数的亚烷基的多烷撑二醇结构;聚乙二醇结构;聚丙二醇结构;和聚丁二醇结构,更优选其混合结构。它们的聚乙二醇结构、聚丙二醇结构和混合结构是再更优选的,并且聚丙二醇结构是最优选的。

[0278] 此外,优选的是不可聚合化合物D2几乎仅由在其末端不包括取代基的多烷撑二醇结构构成。这里,表述“几乎”意指除了多烷撑二醇结构之外的构成元素占不可聚合化合物D2的5质量%以下,并且更优选1质量%以下。在本发明中,特别优选的是几乎仅由多烷撑二醇结构构成的化合物被包含在不可聚合化合物D2中。

[0279] 优选的是,多烷撑二醇结构具有3至1000个烷撑二醇组成单元,更优选4至500个烷撑二醇组成单元,再更优选5至100个烷撑二醇组成单元,并且最优选5至50个烷撑二醇组成单元。

[0280] 优选的是,不可聚合化合物D2的重均分子量(Mw)在150至10000的范围内,更优选在200至5000的范围内,再更优选在500至4000的范围内,并且最优选在600至3000的范围内。

[0281] 不可聚合化合物D2几乎不包含氟原子或硅原子意味着氟原子和硅原子中的总含量为1%以下,并且更优选不可聚合化合物D2不包含任何氟原子或硅原子。与其他可聚合化合物的相容性将通过不包含氟原子或硅原子的不可聚合化合物D2提高。作为结果,干蚀蚀之后的涂布均匀性、图案可形成性和线边缘粗糙度将变得有益,尤其是在不包含溶剂的组合物中。

[0282] 不可聚合化合物D2在其末端具有至少一个羟基,或醚化的羟基。如果不可聚合化合物D2在其末端具有至少一个羟基,或醚化的羟基,则余下的端部可以具有羟基或其中氢原子被取代的羟基。烷基(换言之,多烷撑二醇烷基醚)和酰基(换言之,多烷撑二醇酯)是优选的基团,其中在一端的羟基的氢原子可以被取代。其中全部末端是羟基的多烷撑二醇是特别优选的。也可以有益地采用具有多个(优选2或3个)多烷撑二醇链经由连接基团的化合物。然而,没有任何支链的具有直链多烷撑二醇链的化合物是更优选的。二醇型多烷撑二醇是特别优选的。

[0283] 不可聚合化合物D2的具体优选实例包括:聚乙二醇;聚丙二醇;其单或二甲醚;其

单或二辛基醚,其单或二壬基醚;其单或而癸基醚;单硬脂酸酯;单油酸酯;单己二酸酯;和单琥珀酸酯。

[0284] 优选的是,在本发明的抗蚀剂组合物中包含的不可聚合化合物D2的量在不包括溶剂的组合物的0.1质量%至20质量%的范围内,更优选在0.2质量%至10质量%的范围内,再更优选在0.5质量%至5质量%的范围内,并且最优选在0.5质量%至3质量%的范围。

[0285] (D3:表面活性剂)

[0286] 本发明的可固化组合物可以包含表面活性剂。然而,加入具有氟原子和/或硅原子的化合物作为本发明中的可聚合化合物A。因此,组合物可以在几乎不包含表面活性剂的情况下(例如,以少于组合物的0.001质量%包含表面活性剂)制备。优选的是,本发明的可固化组合物包含具有氟原子和/或硅原子的化合物作为可聚合化合物A或包含具有氟原子和/或硅原子的表面活性剂。本发明的光固化组合物中包含的表面活性剂的量在0.001质量%至5质量%的范围内,优选在0.002质量%至4质量%的范围内,并且最优选在0.005质量%至3质量%的范围内。在包含两种以上类型的表面活性剂的情况下,其组合量应当落在以上范围内。如果在组合物中包含的表面活性剂的量在0.001质量%至5质量%的范围内,涂布均匀性是有益的,并且模型转印性质归因于过度量的表面活性剂的劣化变得较不容易出现。

[0287] 优选的是,表面活性剂是非离子表面活性剂,并且包含氟系列表面活性剂、硅系列表面活性剂和氟/硅氧烷系列表面活性剂中的至少一种。应注意,非离子表面活性剂作为氟系列表面活性剂和硅氧烷系列表面活性剂是优选的。

[0288] 这里,“氟/硅氧烷系列表面活性剂”是指满足氟系列表面活性剂和硅氧烷系列表面活性剂两者的需要的表面活性剂。

[0289] 通过采用如上面描述的那些的表面活性剂,变得可以解决与涂布故障相关的问题,如当将用于纳米压印的可固化组合物涂布至以下各项上时出现的条纹和鳞片状图案(抗蚀剂膜的不均匀干燥):用于制备半导体元件的硅晶片、用于制备液晶元件的矩形玻璃基板,以及在其上形成各种层如铬膜、钼膜、钼合金膜、钽膜、钽合金膜、氮化硅膜、无定形硅氧烷膜、ITO(氧化铟锡,其中将氧化锡掺杂至氧化铟中)的基板。此外,本发明的组合物相对于模型的凹陷的空腔内部的流动性,模型与组合物之间的脱模性,以及组合物与基板之间的密切接触性质提高。此外,变得可以降低组合物的粘度。尤其是,本发明的用于纳米压印的可固化组合物的涂布均匀性可以通过加入表面活性剂极大地提高。从而,可以获得有益的涂布性能,而与在使用旋涂机或狭缝扫描涂布机的涂布过程中基板的尺寸无关。

[0290] 在本发明中可以采用的非离子氟系列表面活性剂的实例包括:Fluorad FC-430和Fluorad FC-431(由Sumitomo3M,K.K.制造);Surflon S-382(由Asahi Glass Chemical,K.K.制造);EFTOP EF-122A、122B、122C、EF-121、EF-126、EF-127和MF-100(由K.K.Tochem Products制造);PF-636、PF-6320、PF-656和PF-6520(由OMNOVA Solutions,Inc.制造);Ftergent FT250、FT251和DFX18(由K.K.Neos制造);Unidyne DS-401、DS-403、DS-451(由Daikin Industries,K.K.制造);和Megaface171、172、173、178K和178A(由Dainippon Ink Chemical Industries,K.K.制造)。

[0291] 非离子硅氧烷系列表面活性剂的实例包括:SI-10系列(由Takemoto Oil and Fat,K.K.制造);Megaface Peintad31(由Dainippon Ink Chemical Industries,K.K.制

造);和KP-341(由Shinetsu Chemical Industries,K.K.制造)。

[0292] 此外,氟/硅氧烷系列表面活性剂的实例包括:X-70-090、X-70-091、X-70-092和X-70-093(由Shinetsu Chemical Industries,K.K.制造);和Megaface R-08和XRB-4(由Dainippon Ink Chemical Industries,K.K.制造)。

[0293] (D4:抗氧化剂)

[0294] 优选的是,本发明的可固化组合物包含已知的抗氧化剂。例如,相对于可聚合化合物,所包含的抗氧化剂的量在0.01质量%至10质量%的范围内,并且优选在0.2质量%至5质量%的范围。在采用两种以上类型的抗氧化剂的情况下,其组合量应当落在以上范围内。

[0295] 抗氧化剂抑制归因于热和光照射的褪色,以及归因于多种酸性气体如臭氧、活性氧、NO_x和SO_x(x是整数)的褪色。尤其是在本发明中,抗氧化剂的加入带来益处,如防止固化膜的着色,并且减少膜厚归因于分解的降低。抗氧化剂的实例包括:酰肼;位阻胺系列抗氧化剂;含氮杂环硫基系列化合物;硫醚系列抗氧化剂;受阻酚系列抗氧化剂,抗坏血酸类;硫酸锌;硫氰酸酯;硫脲衍生物;糖;亚硝酸盐;硫代磺酸酯;和羟基胺衍生物。这些之中,从固化膜的着色和降低的膜厚的角度,受阻酚系列抗氧化剂和硫醚系列抗氧化剂是优选的。

[0296] 可商购的抗氧化剂包括:Irganox1010、1035、1076和1222(由Ciba Geigy,K.K.制造);Antigene P、3C、FR、Sumilizer S和Sumilizer GA80(由Sumitomo Chemical Industries,K.K.制造);和ADK STAB A070、A080和A0503(由K.K.ADEKA制造)。抗氧化剂可以单独地或组合使用。

[0297] (D5:聚合防止剂)

[0298] 优选的是,本发明的可固化组合物包括少量的聚合防止剂。优选的是,本发明的可固化组合物中包含的聚合防止剂的量相对于可聚合单体的总质量为0.001质量%至1质量%,更优选在0.005质量%至0.5质量%的范围内,并且最优选在0.008质量%至0.05质量%的范围内。通过结合合适量的聚合防止剂,可以保持高固化灵敏度,同时抑制粘度随时间的改变。聚合防止剂可以预先包含在要采用的可聚合化合物中,或进一步加入至组合物中。

[0299] 在本发明中所要采用的聚合防止剂的优选实例包括:氢醌;对甲氧基苯酚;二-叔丁基-对-甲酚;邻苯三酚;叔丁基邻苯二酚;苯并醌;4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);N-亚硝基苯基羟基胺正(first)铈碱;吩噻嗪;吩噻嗪(phenoxadine);4-甲氧基苯酚;2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基;2,2,6,6-四甲基哌啶;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基;硝基苯;和二甲基亚芳基。吩噻嗪,4-甲氧基苯酚;2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基;2,2,6,6-四甲基哌啶;和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基,在不存在氧的情况下具有显著的效果,是特别优选的。

[0300] (D6:溶剂)

[0301] 本发明的可固化组合物也可以按需要包含多种溶剂。优选的溶剂是在大气压下具有80℃至200℃的范围内的沸点的那些。可以采用任何溶剂,条件是它能够溶解该组合物。然而,优选的溶剂是包含酯结构、酮结构、羟基和醚结构中的至少一种的那些。这种优选的溶剂的具体实例包括:丙二醇单甲醚乙酸酯;环己酮;2-庚酮;γ丁内酯;丙二醇单甲醚;和乳酸乙酯。这些溶剂可以单独地或作为混合物组合采用。从涂布均匀性的角度,含有丙二醇单甲醚乙酸酯的溶剂是最优选的。

[0302] 在本发明的可固化组合物中包含的溶剂的量优选根据除溶剂之外的组分的粘度、涂布性能和目标膜厚调节。然而,从涂布性能的角度,可以相对于组合物在99质量%以下加入溶剂。在将本发明的组合物通过喷墨法涂覆至基板上的情况下,在组合物中几乎不包含溶剂(例如,3质量%以下,以及更优选1质量%以下)。同时,在通过旋涂法等形成具有500nm以下的膜厚的图案的情况下,优选的是溶剂的量在20质量%至99质量%的范围内,更优选在40质量%至99质量%的范围内,并且最优选在70质量%至98质量%的范围内。在将不包含溶剂的可固化组合物通过喷墨法涂布至基板,并且其后进行图案转印的情况下,本发明的有益效果更显著地展现。

[0303] (D7:聚合物组分)

[0304] 本发明的可固化组合物可以在能够实现本发明的目标的范围内包含具有比其他多官能可聚合单体更大的分子量的多官能低聚物,以便进一步增加交联密度。具有光自由基聚合性质的多官能低聚物的实例是丙烯酸酯低聚物,如:聚酯丙烯酸酯;氨基甲酸酯丙烯酸酯;聚醚丙烯酸酯;和环氧丙烯酸酯。优选的是,相对于不包括溶剂的组合物,所要加入的低聚物组分的量在0质量%至30质量%的范围内,更优选在0质量%至20质量%的范围内,再更优选在0质量%至10质量%的范围内,并且最优选在0质量%至5质量%的范围内。

[0305] 从提高耐干刻蚀性、压印性质和固化性质的角度,本发明的可固化组合物可以还包含聚合物组分。作为聚合物组分,在其侧链具有可聚合官能团的聚合物是优选的。从与可聚合化合物的相容性的角度,优选的是,聚合物组分重均分子量在2000至100000的范围内,并且更优选在5000至50000的范围内。优选的是,相对于不包括溶剂的组合物,所要加入的聚合物组分的量在0质量%至30质量%的范围内,更优选在0质量%至20质量%的范围内,再更优选在0质量%至10质量%的范围内,并且最优选2质量%以下。从图案形成性质的角度,优选的是,相对于不包括溶剂的本发明的可固化组合物,具有2000以上的分子量的聚合物组分的量为30质量%以下。此外,从图案形成性质的角度,优选的是将树脂组分最小化。除了表面活性剂和少量的添加剂之外,优选的是不包含树脂组分。

[0306] 除了上述组分之外,本发明的可固化组合物可以按需要还包含:脱模剂;硅烷偶联剂;紫外线吸收剂;光稳定剂;老化防止剂;增塑剂;密切接触促进剂;热聚合引发剂;着色剂;弹性体粒子;光氧化增生剂;光碱生产剂;碱性化合物;流动性调节剂;消泡剂;和分散剂。

[0307] 本发明的可固化组合物可以通过混合上述组分中的每一种制备。此外,本发明的可固化组合物可以通过在将各组分混合之后经由具有0.003 μ m至5.0 μ m的范围内侧筛尺寸的过滤器进行过滤作为溶液制备。光压印可固化组合物混合和溶解通常在0℃至100℃的温度范围内进行。过滤可以在多个步骤中进行,或重复多次。此外,可以将滤液再次过滤。对在过滤操作中采用的过滤器的材料没有特别地限定。过滤器的材料的实例包括:聚乙烯树脂;聚丙烯树脂;氟树脂;和尼龙树脂。

[0308] 优选的是,不包括溶剂的本发明的可固化组合物组分的粘度为100mPa $\cdot$ s以下,更优选在1至70mPa $\cdot$ s的范围内,再更优选在2至50mPa $\cdot$ s的范围内,并且最优选在3至30mPa $\cdot$ s的范围内。

[0309] (曝光系统)

[0310] 本发明的曝光系统照射具有满足上面的式1的强度光谱性质的光。对曝光系统没有特别地限定。例如,可以采用的光源具有仅在大于或等于所需波长的特定波长范围内的强度光谱性质,或可以组合具有宽带宽度光谱性质的光源(例如,高压汞灯、金属卤化物灯或氙灯)和光学元件如截断滤光片,以使得发射具有预定强度光谱性质的光。

[0311] 如之前描述的,选择曝光系统以使得其强度光谱性质尽可能不与可聚合化合物的吸收光谱性质(包括在吸收区域250nm至500nm的范围内的其他可聚合化合物C的吸收光谱性质)重叠。因此,在本发明中优选的是,规定光发射波长是340nm以上。此外,优选的是,进行曝光的曝光系统配备有LED(发光二极管)光源,并且强度光谱性质的峰值波长为350nm以上。还优选的是曝光系统配备有至少相对于具有300nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。备选地,优选的是曝光系统配备有至少相对于具有340nm的波长的光具有1%以下的透射率的锐截止滤光片。

[0312] (操作效果)

[0313] 在传统已知的技术中,材料的劣化导致分解材料粘合并积累至模型的表面上,导致模型的污染。这导致当将模型与基板分离时分离力增加。此外,在曝光时间缩短的情况下,归因于可聚合化合物的吸收性质的曝光阻止导致不足的通过聚合引发剂的引发反应。这导致不足的固化和所产生的增加的脱模缺陷。因此,传统的方法可能不足以满足为提高生产力对于缩短的曝光时间和缩短的脱模时间的需要。

[0314] 此外,从耐久性的角度,相对于通过重复采用单一的模型进行纳米压印的需要,传统的技术导致积累的模型污染,这导致脱模变得困难。此外,如果模型的污染发展,图案形成变得困难,并且模型的耐久性将变得不足。

[0315] 在本发明中,如上所述设定可聚合化合物的吸收区域的较长波长端波长和聚合引发剂的吸收区域的较长波长端波长。因此,有利于通过聚合引发剂的曝光过程中光的吸收。换言之,在本发明中,由曝光系统发射的光的强度光谱性质和抗蚀剂的可聚合化合物的吸收光谱性质充分分开。因此,可以防止材料归因于通过光固化曝光系统的曝光的劣化。因此,可以提高纳米压印操作的生产力和模型的耐久性两者。

[0316] [实施例]

[0317] 下面将描述本发明的纳米压印方法的实例。

[0318] [关于可聚合化合物和聚合引发剂的合适组合的研究]

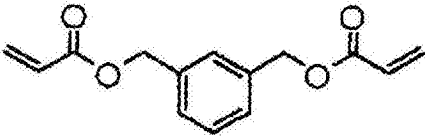
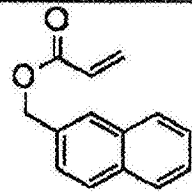
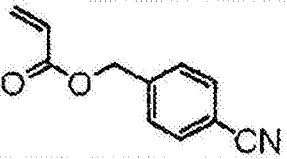
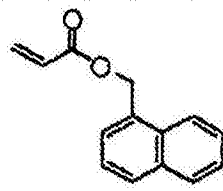
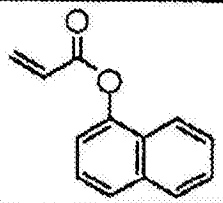
[0319] 首先,将考虑可聚合化合物和聚合引发剂的合适组合。

[0320] <抗蚀剂组合物配制步骤>

[0321] 根据下面的6个制剂制备6种抗蚀剂组合物。应注意可聚合化合物A至E和M220是具有表1中所示的结构的化合物。

[0322] 表1

[0323]

单体的结构式	Ohnishi参数	环参数	化学式
A: 	3.2	0.43	$C_{14}H_{14}O_4$
B: 	2.33	0.71	$C_{14}H_{12}O_2$
C: 	2.56	0.55	$C_{11}H_9O_2N$
D: 	2.33	0.71	$C_{14}H_{12}O_2$
E: 	2.27	0.77	$C_{13}H_{10}O_2$
M220: $CH_2=CHCO-(OC_3H_6)_3-OCOCH=CH_2$	5	0	$C_{15}H_{24}O_6$
M310: $[CH_2=CHCO-(OC_3H_6)CH_2]_5-CCH_2CH_3$	3.78	0	$C_{24}H_{38}O_6$

[0324] (制剂1-1)

[0325] 采用表1的单体作为可聚合化合物,采用IrgacureTM379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体A、IrgacureTM379和PF3320以100:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0326] 测量根据制剂1-1制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为252nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为276nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为3.2,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.43。

[0327] (制剂1-2)

[0328] 采用表1的单体B和M220作为可聚合化合物,采用IrgacureTM379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体B、M220、IrgacureTM379和PF3320以80:20:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0329] 测量根据制剂1-2制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为305nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为295nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.864,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.568。应注意,在可聚合化合物由多种化合物构成的情况下,将其Ohnishi参数和环参数的加权平均值指定为Ohnishi参数和环参数。

[0330] (制剂1-3)

[0331] 采用表1的单体C和M220作为可聚合化合物,采用Irgacure™379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体C、M220、Irgacure™379和PF3320以80:20:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0332] 测量根据制剂1-3制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为282.5nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为285nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为3.048,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.44。

[0333] (制剂1-4)

[0334] 采用表1的单体D和M220作为可聚合化合物,采用Irgacure™379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体D、M220、Irgacure™379和PF3320以80:20:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0335] 测量根据制剂1-4制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为314nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为300nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.864,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.568。

[0336] (制剂1-5)

[0337] 采用表1的单体E和M220作为可聚合化合物,采用Irgacure™379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体E、M220、Irgacure™379和PF3320以80:20:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0338] 测量根据制剂1-5制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为319.5nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为310nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.816,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.616。

[0339] (制剂1-6)

[0340] 采用表1的单体A和单体B作为可聚合化合物,采用Irgacure™379(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体A、单体B、Irgacure™379和PF3320以50:50:2:2的比例混合以制备抗蚀剂组合物。

[0341] 测量根据制剂1-6制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为305nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为295nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.765,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.57。

[0342] 以上制剂的内含物总结在表2中。

之后,将由石英模型和Si基板构成的组件放置在压力容器中,并且在2个大气压的条件下施加压力1分钟。在受压状态下,采用预定曝光系统以进行曝光。之后,将压力容器的内部减压,将组件从其中移除,并且将模型与抗蚀剂组合物分离。

[0348] 曝光系统采用三种类型的灯和两种光学滤光片以构成六种版式的曝光系统。灯和光学滤光片的详细组合在下面的表3中给出。应注意,关于在表3中给出的灯的类型,“HP Hg”是指Sen Lights制造的高压汞灯,“金属卤化物”是指由ORC Manufacturing制造的金属卤化物灯SMX-3000,并且“UV-LED”是指由Hamamatsu Photonics制造的LED光源L11403-1104。此外,关于滤光片,“U36”意指采用UVTAF-36,由Sigma Optics制造,并且“310BP”意指采用带通滤光片MZ0310,由Asahi Spectral制造。

[0349] <评价方法>

[0350] 进行关于如下的判断:通过测量在进行20次压印操作(包括抗蚀剂组合物在基板上的涂布,放置模型与基板接触,将抗蚀剂组合物固化,并且将模型分离的循环)之后粘合至模型的表面的抗蚀剂组合物的量给出是否进行有益的压印操作。通过关于粘合量的XPS(X射线光子光谱)进行表面分析,并且由测量数据计算得自抗蚀剂组合物的峰相对于得自Si的峰(C-C和C-O峰)的相对值。将其中相对值为0的情况判断为其中进行特别有益的压印操作的情况,并且评价为非常好(非常的好)。将其中相对值大于0并且为0.5以下的情况判断为其中进行有益的压印操作的情况,并且评价为好。将其中相对值大于0.5的情况判断为其中未进行有益的压印操作的情况,并且评价为差。

[0351] <评价结果>

[0352] 表3还给出通过上面获得的评价方法获得的评价结果。

[0353] 结果表明:归因于得自抗蚀剂的组分(分解物质)至模型上的粘合和积累的模型的污染出现在其中曝光系统的强度光谱性质和可聚合化合物的吸收光谱性质重叠的系统中。相反,在本发明其中将强度光谱性质和吸收光谱性质完全分开的系统中,模型的污染不出现,并且所看出的是归因于模型的污染的劣化的耐久性的问题更不可能出现。表3

[0354]

		单体的 λ_b nm	聚合引发剂的 λ_c nm	HP Hg		金属卤化物			UV LED	灯	光源
				无 滤光片	U36	无 滤光片	U36	310EP	无 滤光片	滤光片	
				253	313	250	310	303	353	曝光 系统的 λ_a	
制剂	1-1	276	360	差	非常好	差	非常好	非常好	非常好	非常好	
	1-2	295	360	差	好	差	好	好	非常好	非常好	
	1-3	285	360	差	非常好	差	非常好	非常好	非常好	非常好	
	1-4	300	360	差	好	差	好	好	非常好	非常好	
	1-5	310	360	差	好	差	好	差	非常好	非常好	
	1-6	295	360	差	好	差	好	好	非常好	非常好	

[0355] <关于可聚合化合物和曝光系统的合适组合的研究>

[0356] 接下来,将考虑可聚合化合物和聚合曝光系统的合适组合。

[0357] <抗蚀剂组合物配制步骤>

[0358] 根据下面的6个制剂制备6个抗蚀剂组合物。应注意,下面描述的步骤中的单体A、单体B、M220和M310是具有下面的表1中给出的结构的化合物。

[0359] (制剂2-1)

[0360] 采用表1的单体A和单体B作为可聚合化合物,采用Darocure™1173(由BASF Japan制造)作为聚合引发剂,并且采用PF3320(由OMNOVA制造)作为添加剂。将单体A、单体B、Darocure™1173和PF3320以50:50:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0361] 测量根据制剂2-1制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物(单体B;相同的适用于制剂2-2和2-3)的较长波长端波长 λ_m 为305nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为305nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为295nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为280nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.765,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.57。

[0362] (制剂2-2)

[0363] 采用表1的单体A和单体B作为可聚合化合物,采用Irgacure™379作为聚合引发剂,并且采用PF3320作为添加剂。将单体A、单体B、Irgacure™379和PF3320以50:50:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0364] 测量根据制剂2-2制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为305nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为295nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.765,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.57。

[0365] (制剂2-3)

[0366] 采用表1的单体A和单体B作为可聚合化合物,采用Irgacure™784作为聚合引发剂,并且采用PF3320作为添加剂。将单体A、单体B、Irgacure™784和PF3320以50:50:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0367] 测量根据制剂2-3制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为305nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为550nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为295nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为520nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为2.765,并且抗蚀剂组合物的环参数为0.57。

[0368] (制剂2-4)

[0369] 采用表1的M220和M310作为可聚合化合物,采用Darocure™1173作为聚合引发剂,并且采用PF3320作为添加剂。将M220、M310、Darocure™1173和PF3320以70:30:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0370] 测量根据制剂2-4制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物(M220;相同的适用于制剂2-5和2-6)的较长波长端波长 λ_m 为少于250nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为305nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为少于250nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为280nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为4.39,并且抗蚀剂组合物的环参数为0。

[0371] (制剂2-5)

[0372] 采用表1的M220和M310作为可聚合化合物,采用Irgacure™379作为聚合引发剂,并且采用PF3320作为添加剂。将M220、M310、Irgacure™379和PF3320以70:30:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0373] 测量根据制剂2-5制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物

的较长波长端波长 λ_m 为少于250nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为381.5nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为少于250nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为360nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为4.39,并且抗蚀剂组合物的环参数为0。

[0374] (制剂2-6)

[0375] 采用表1的M220和M310作为可聚合化合物,采用Irgacure™784作为聚合引发剂,并且采用PF3320作为添加剂。将M220、M310、Irgacure™784和PF3320以70:30:2:2的比例混合,以制备抗蚀剂组合物。

[0376] 测量根据制剂2-6制备的抗蚀剂组合物的吸收光谱性质。作为结果,可聚合化合物的较长波长端波长 λ_m 为少于250nm,聚合引发剂的较长波长端波长 λ_i 为550nm,可聚合化合物的规定吸收波长 λ_b 为少于250nm,并且聚合引发剂的规定吸收波长 λ_c 为520nm。此外,抗蚀剂组合物的Ohnishi参数为4.39,并且抗蚀剂组合物的环参数为0。

[0377] 以上制剂的内含物总结在表4中。

[0378] 表4

[0379]

制剂	制剂的内含物								制剂的参数值					
	单体				聚合引发剂		添加剂		单体的 λ_{D}	聚合引发剂的 λ_{I}	单体的 λ_{B}	聚合引发剂的 λ_{C}	Chnishi参数	环参数
	类型	比例	类型	比例	类型	比例	类型	比例	nm	nm	nm	nm		
2-1	A	50	B	50	Dar1173	2	PF3320	2	305	305	295	280	2.765	0.57
2-2	A	50	B	50	Irg379	2	PF3320	2	305	381.5	295	360	2.765	0.57
2-3	A	50	B	50	Irg784	2	PF3320	2	305	550	295	520	2.765	0.57
2-4	M220	70	M310	30	Dar1173	2	PF3320	2	< 250	305	< 250	280	4.39	0
2-5	M220	70	M310	30	Irg379	2	PF3320	2	< 250	381.5	< 250	360	4.39	0
2-6	M220	70	M310	30	Irg784	2	PF3320	2	< 250	550	< 250	520	4.39	0

[0380] <压印步骤>

[0381] 使用在上面描述的配制步骤中制备的抗蚀剂组合物的每一个进行纳米压印操作。

[0382] 首先,采用喷墨印刷机(DMP2831,由Dimatix制造)并且控制以使得抗蚀剂组合物当排出时的粘度为10cP。选择液滴排列图案以使得在Si基板上通过喷墨方法形成具有60nm的膜厚的实心膜。应注意采用经过硅烷偶联剂处理的Si基板作为基板。具体地,采用表面处理装置(MVD150,由AMST制造)以在Si基板上通过MVD(分子气相沉积)方法形成丙烯酸基氧基丙基三甲氧基硅烷(KBM5103,由Shinetsu Chemical Industries制造)的均匀膜。水处理过的Si基板的表面上的接触角为71.3度。

[0383] 接下来,将石英模型与其上涂布有抗蚀剂组合物的Si基板在He气氛内放置接触。之后,将由石英模型和Si基板构成的组件放在压力容器中,并且在2个大气压的条件下施加压力1分钟。在受压状态下,采用预定曝光系统以进行曝光。之后,将压力容器内部减压,将组件从其移除,并且将模型从抗蚀剂组合物分离。

[0384] 曝光系统采用三种类型的灯和两种光学滤光片以构成四种版式的曝光系统。四种版式在下面的表5中给出。应注意,关于在表5中给出的灯的类型,“MH(NF)”是指金属卤化物灯SMX-3000,由ORC Manufacturing制造,“310nm”是指SMX-3000光源和由Asahi Spectral制造的带通滤光片MZ0310(透射310nm $\pm$ 10nm的波长区域内的光)的组合,“UV-LED”是指LED光源L11403-1104,由Hamamatsu Photonics制造,并且“UV Cut”是指SMX-3000光源和锐截止滤光片SCF-37L(其遮蔽具有370nm以下的波长的光)的组合,由Sigma Optics制造。

[0385] 应注意,通过用照射剂量测量波长进行曝光调节曝光量以使得在全部情况下能量的总量为1500mJ/cm²。

[0386] <评价方法>

[0387] 进行关于如下的判断:是否进行有益的压印操作基于抑制模型归因于粘合物质的污染的程度,干刻蚀过程中的耐刻蚀性,以及在干刻蚀(RIE:反应性离子刻蚀)之后转印至Si基板的凸凹图案的图案形成性质。

[0388] 通过测量在进行20次压印操作(包括抗蚀剂组合物在基板上的涂布,放置模型与基板接触,将抗蚀剂组合物固化,并且将模型分离的循环)之后粘合至模型的表面的抗蚀剂组合物的量评价模型归因于粘合物质的污染的程度。通过关于粘合量的XPS(X射线光子光谱)进行表面分析,并且由测量数据计算得自抗蚀剂组合物的峰相对于得自Si的峰(C-C和C-O峰)的相对值。将其中相对值为0的情况判断为其中进行特别有益的压印操作的情况,并且评价为非常好(非常的好)。将其中相对值大于0并且为0.5以下的情况判断为其中进行有益的压印操作的情况,并且评价为好。将其中相对值大于0.5的情况判断为其中未进行有益的压印操作的情况,并且评价为差。

[0389] 通过如下评价干刻蚀过程中的耐刻蚀性:计算用于RIE的刻蚀速率,之后基于关于Si的选择性评价。将其中选择性为2以上的情况判断为其中进行有益的压印操作的情况,并且评价为好。将其中选择性小于2的情况判断为其中未进行有益的压印操作的情况,并且评价为差。

[0390] 应注意,上述选择性通过计算(Si的刻蚀速率)/(抗蚀剂的刻蚀速率)获得。RIE使用刻蚀装置(ICP刻蚀装置NE-550,由ULVAC制造)进行,并且评价CHF₃/Ar气体系列刻蚀的刻蚀速率。

[0391] 通过将Si基板通过RIE使用通过100次压印操作制备的抗蚀剂图案作为掩模处理,用SEM观察处理过的基板的表面,之后获得形状是否对应于模型的图案的评价,评价在干刻

蚀之后转印至Si基板上的凸凹图案的图案形成性质。其中Si基板上的凸凹图案的尺寸变化在20%以下的范围内,并且没有图案缺陷的情况判断为其中进行特别有益的压印的情况,并且评价为非常好(非常的好)。将其中Si基板的凸凹图案的尺寸变化在20%以下的范围内并且图案缺陷以10%以下的百分数存在的情况判断为其中进行有益的压印的情况,并且评价为好。将其中Si基板上的凸凹图案的尺寸变化在大于20%的范围内或图案缺陷以大于10%的百分数存在的情况判断为其中未进行有益的压印的情况,并且评价为差。

[0392] <评价结果>

[0393] 表5也给出上面获得的评价方法获得的评价结果。此外,图1是示例表5中给出的比较例1的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。图2是示例表5中给出的实施例1的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。图3是示例表5中给出的实施例2的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。图4是示例表5中给出的实施例3的可聚合化合物和聚合引发剂的吸收光谱性质和曝光系统的强度光谱性质的图。

[0394] 结果表明:模型归因于得自抗蚀剂(分解物质)的组分至模型上的粘附和积累的污染出现在曝光系统的强度光谱性质和可聚合化合物的吸收光谱性质重叠的情况下。相反,在其中强度光谱性质与吸收光谱性质完全分开的情况下,模型的污染不出现,并且所看出的是耐久性归因于模型的污染劣化的问题更不容易出现。此外,在强度光谱性质和吸收光谱性质不重叠的情况下,曝光时间的缩短是可能的,并且认识到的是生产力可以进一步提高。

[0395] 此外,在本发明中,所认识到的是抑制了模型的污染,确保耐刻蚀性,并且在规定光发射波长为340nm以上的情况下基板的加工精度也是有益的。

[0396]

表 5										
	制剂	单体的 λ_b nm	聚合引发剂的 λ_c nm	光固化条件				评价结果		
				曝光系统	曝光系统的 λ_a nm	剂量测量 波长 nm	剂量 mJ/cm ²	模型的污染	耐蚀性	图案形成性
比较例 1	2-1	295	280	MH (NF)	250	365	1500	差	非常好	差
实施例 1	2-2	295	360	310nm	305	310	1500	好	非常好	差
实施例 2	2-2	295	360	UV-LED	353	365	1500	非常好	非常好	非常好
实施例 3	2-3	295	520	UV Cut	380	365	1500	非常好	非常好	非常好
比较例 2	2-4	< 250	280	MH (NF)	250	365	1500	好	差	差
比较例 3	2-5	< 250	360	310nm	305	310	1500	非常好	差	差
比较例 4	2-5	< 250	360	UV-LED	353	365	1500	非常好	差	差
比较例 5	2-6	< 250	520	UV Cut	380	365	1500	非常好	差	差

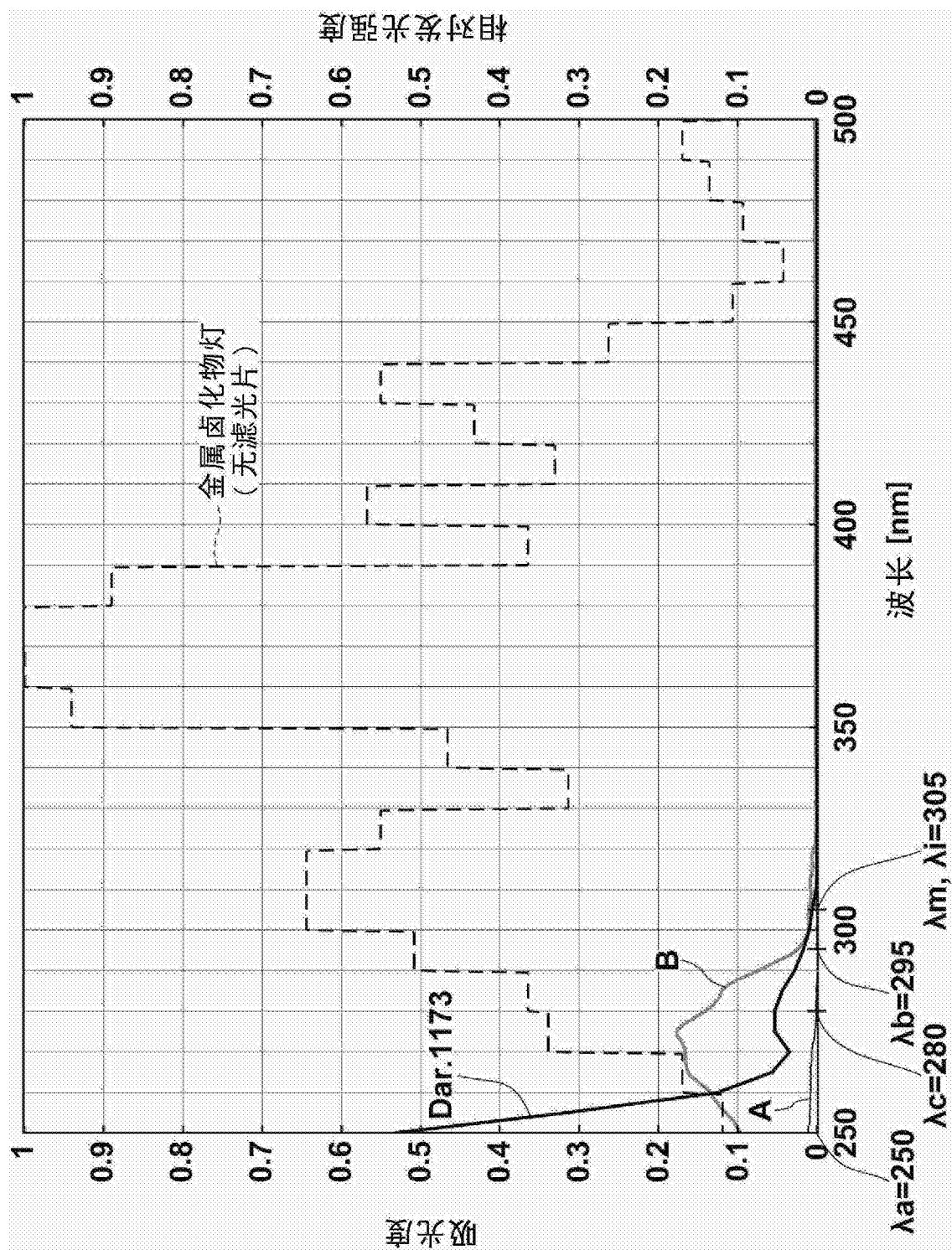


图1

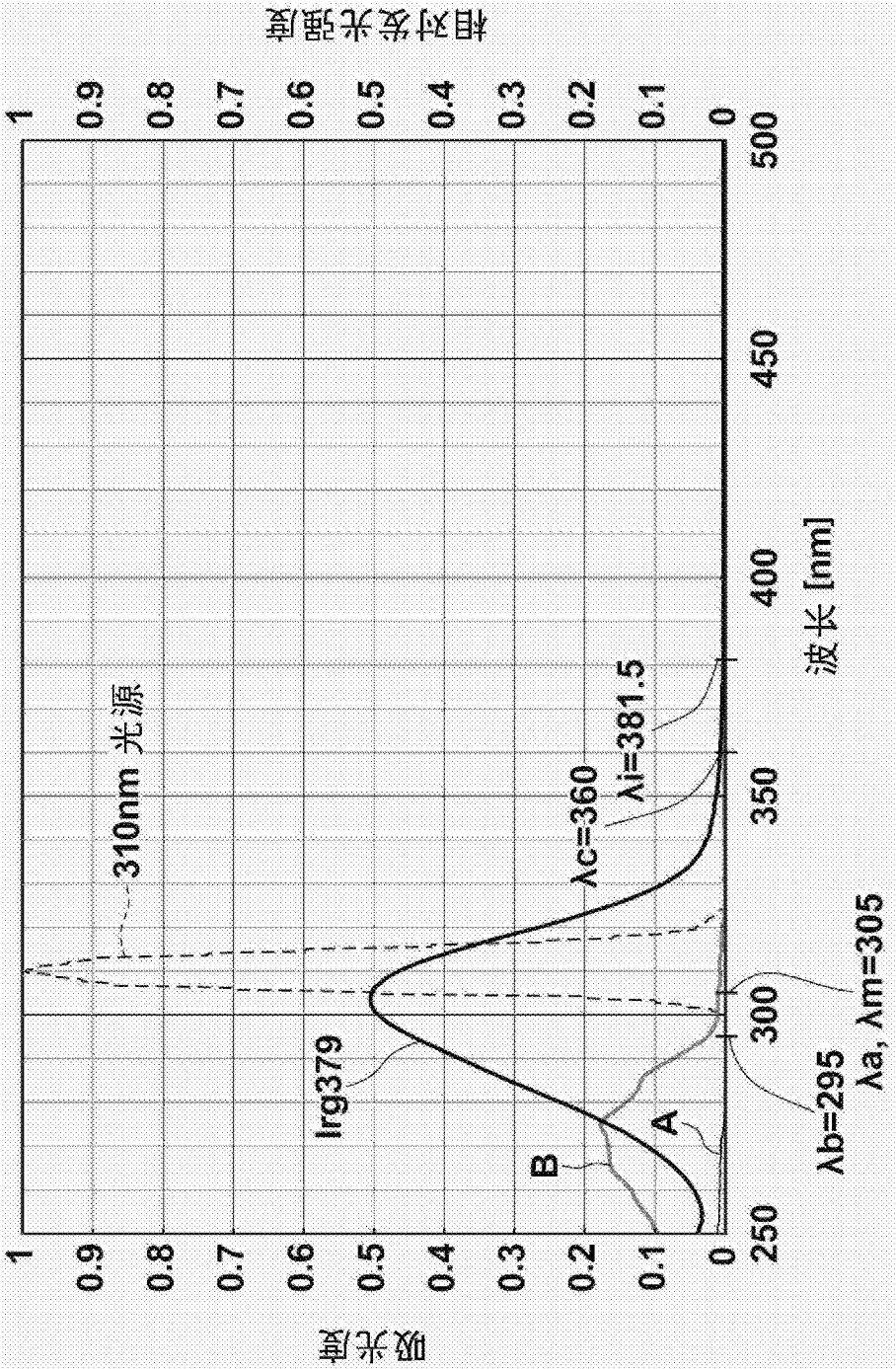


图2

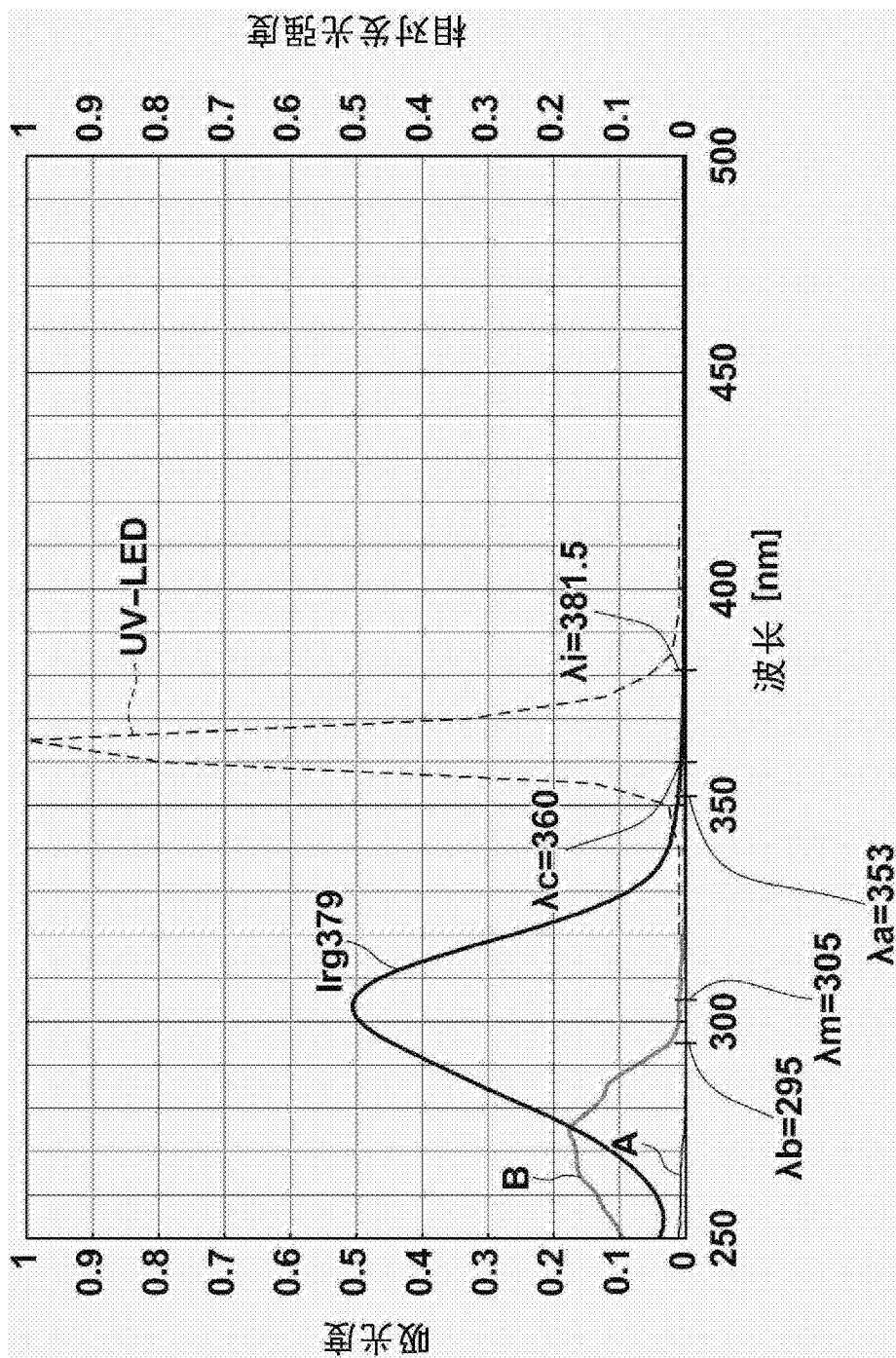


图3

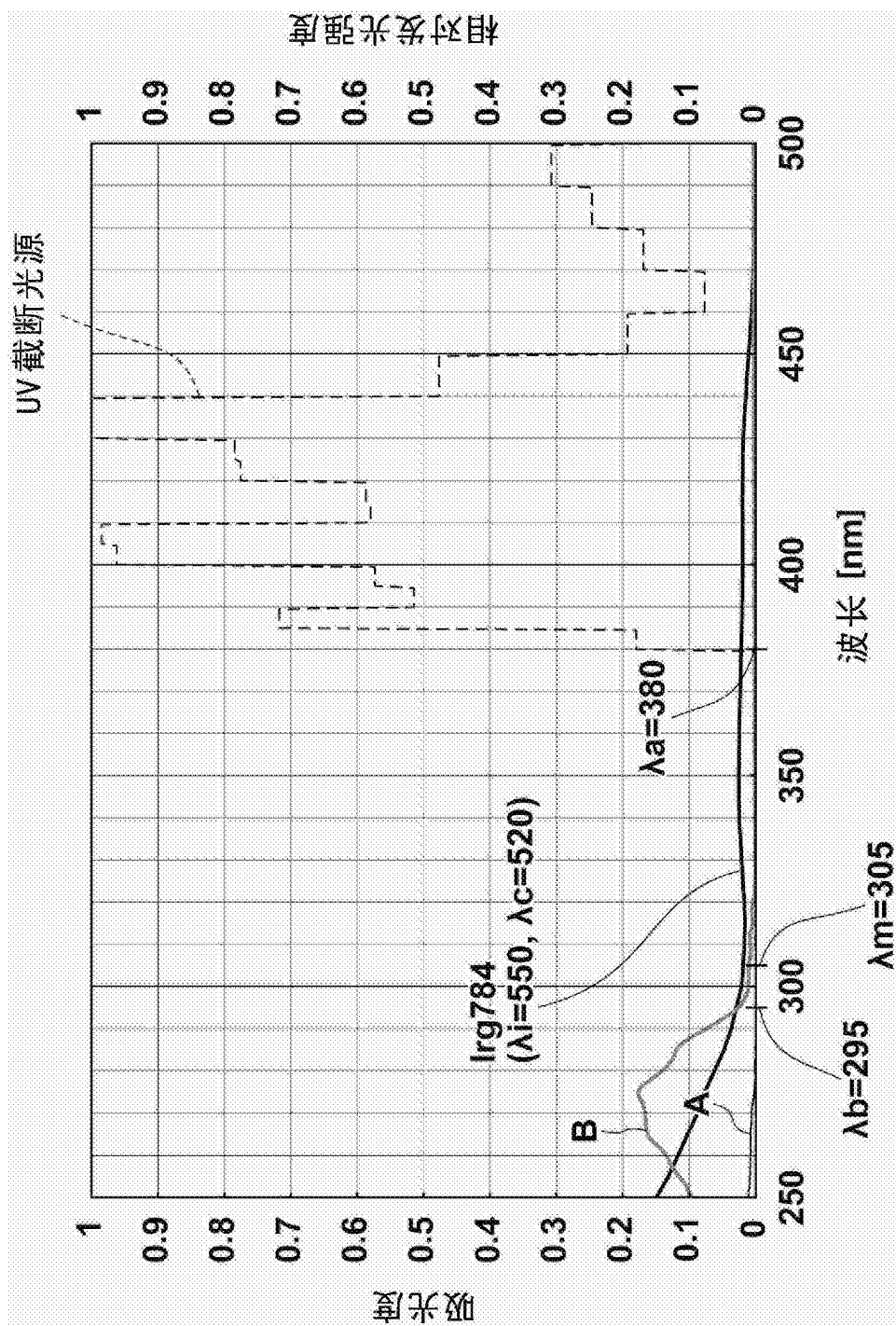


图4