



(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 I794121 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：111123175

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

C07C309/12 (2006.01)

C07D313/06 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07D333/76 (2006.01)

C07C31/40 (2006.01)

C07C33/42 (2006.01)

C07C33/46 (2006.01)

C07C69/67 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/22 日本

2021-102960

(71)申請人：日商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：島山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；藤原敬之 FUJIWARA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

TW 201431922A

TW 201506045A

TW 202014800A

US 2020/0272048A1

審查人員：黃珈菱

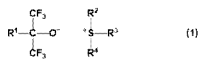
申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 149 頁

(54)名稱

正型阻劑材料及圖案形成方法

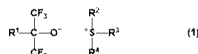
(57)摘要

本發明之課題係提供比起習知之正型阻劑材料有更好的感度及解像度，且 LWR 及 CDU 有所改善，處理範圍廣而曝光後之圖案形狀良好的正型阻劑材料、及圖案形成方法。解決手段係一種正型阻劑材料，包含：(A)下式(1)表示之鎢鹽淬滅劑、(B)酸產生劑，係由磺基之  $\alpha$  位及/或  $\beta$  位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子與鎢陽離子構成之鎢鹽、及(C)基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元 a1 及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元 a2 中之至少 1 種。



A positive resist composition is provided comprising (A) a specific sulfonium salt as quencher, (B) a sulfonium salt consisting of a fluorinated sulfonate anion and a sulfonium cation as acid generator, and (C) a base polymer comprising repeat units having an acid labile group. The resist composition has a high sensitivity and resolution, improved LWR or CDU, and a broad process window and forms a pattern of good profile after exposure.

特徵化學式：





# 公告本

I794121

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

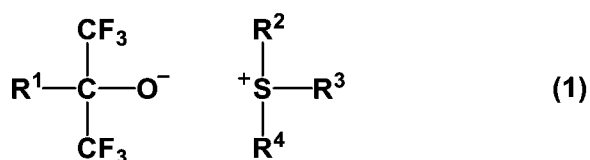
正型阻劑材料及圖案形成方法

### 【英文發明名稱】

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING PROCESS

### 【中文】

本發明之課題係提供比起習知之正型阻劑材料有更好的感度及解像度，且LWR及CDU有所改善，處理範圍廣而曝光後之圖案形狀良好的正型阻劑材料、及圖案形成方法。解決手段係一種正型阻劑材料，包含：(A)下式(1)表示之鎢鹽淬滅劑、(B)酸產生劑，係由磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子與鎢陽離子構成之鎢鹽、及(C)基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a1及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a2中之至少1種。



### 【英文】

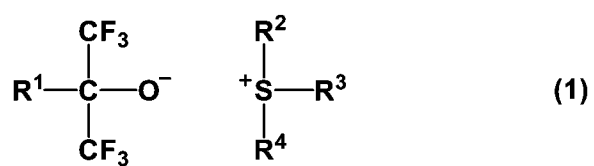
A positive resist composition is provided comprising (A) a specific sulfonium salt as quencher, (B) a sulfonium salt consisting of a fluorinated sulfonate anion and a sulfonium cation as acid generator, and (C) a base polymer comprising repeat units having an acid labile group. The resist composition has a high sensitivity and

resolution, improved LWR or CDU, and a broad process window and forms a pattern of good profile after exposure.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

正型阻劑材料及圖案形成方法

### 【英文發明名稱】

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING PROCESS

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於正型阻劑材料及圖案形成方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】

伴隨LSI之高整合化及高速化，圖案規則之微細化急速進展。尤其智慧手機之普及所致之邏輯記憶體市場之擴大牽引著微細化，因為人工智慧(AI)、高速通訊之5G之利用，需要高性能的半導體且微細化之進行加速。就最先進的微細化技術而言，利用ArF浸潤微影之雙重圖案化所為之7nm節點之器件、利用極紫外線(EUV)微影所為之5nm節點之器件之量產正在進行中。就次世代之3nm節點、次次世代之2nm節點而言，可列舉EUV微影為候選技術。

#### 【0003】

EUV之波長13.5nm，波長長度為ArF準分子雷射之193nm之14.3分之一，能利用其形成微細圖案。但是EUV光之光子數會成為ArF準分子雷射光之14分一，所以由於光子數之變異所致之邊緣粗糙度(LWR)增大，會發生尺寸均勻性(CDU)降低這類散粒雜訊(Shot noise)之問題(非專利文獻1)。

#### 【0004】

第 1 頁，共 143 頁(發明說明書)

散粒雜訊所致之變異以外，尚有人指摘阻劑膜內之酸產生劑、淬滅劑成分之變異導致之尺寸變異(非專利文獻2)。在形成非常微細的尺寸的EUV微影中，需要均勻分散系之阻劑材料。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

**【0005】**

[非專利文獻1]SPIE Vol. 3331 p531 (1998)

[非專利文獻2]SPIE Vol. 9776 p97760V-1 (2016)

**【發明內容】**

(發明欲解決之課題)

**【0006】**

本發明有鑑於前述情事，目的在於提供具有比起習知之正型阻劑材料更好的感度及解像度，且LWR及CDU有所改善，處理範圍廣而曝光後之圖案形狀良好之正型阻劑材料、及圖案形成方法。

(解決課題之方式)

**【0007】**

本案發明人等為了獲得近年期待之高感度且高解像度，LWR、CDU有所改善，不會發生線圖案變粗胖時線間出現牽絲般地連接的橋接現象、線變纖細時出現圖案崩塌或膜損失，而是改良成處理範圍廣的正型阻劑材料，認為需要防止係阻劑材料之成分的淬滅劑的凝聚，使其各自均勻分散，在鹼顯影液中之膨潤小、淋洗液乾燥時不易發生圖案崩塌。而且認為為了防止淬滅劑凝聚，使用氟原子之電性排斥力而使各自成分不凝聚的方式係有效，發現藉由將作為淬滅劑之於陰離子含有特定之結構之六氟醇鹽陰離子之銻鹽與作為酸產生劑之含有

於磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子之銻鹽予以組合使用，能夠改善CDU及LWR，獲得處理範圍廣的阻劑圖案，乃完成本發明。

【0008】

亦即，本發明提供下列正型阻劑材料及圖案形成方法。

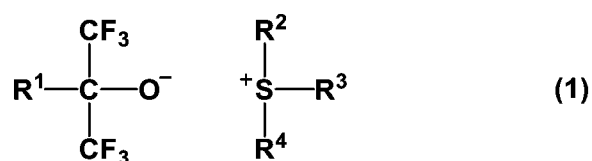
1.一種正型阻劑材料，包含：

(A)下式(1)表示之銻鹽淬滅劑、

(B)酸產生劑，係由磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子與銻陽離子構成之銻鹽，及

(C)基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a1及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a2中之至少1種，

[化1]

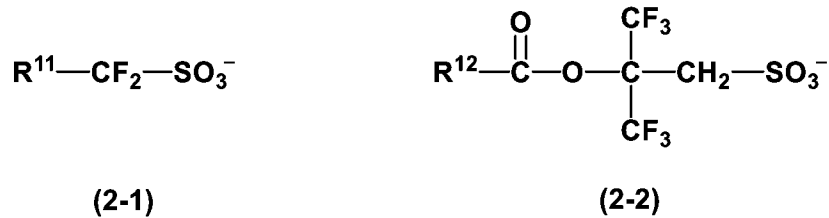


式中， $\text{R}^1$  為氟原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之烷氧基、碳數2~4之烯基、碳數2~4之炔基、苯基、碳數1~20之烴氧羰基，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及烴氧羰基之氫原子之一部分或全部也可被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟硫基、羥基、氰基、硝基或磺醯基取代，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及烴氧羰基之 $-\text{CH}_2-$ 之一部分也可被酯鍵或醚鍵取代，該苯基之氫原子之一部分或全部也可被氟原子、碳數1~4之氟化烷基、碳數1~4之氟化烷氧基、碳數1~4之氟化烷基硫基、氰基或硝基取代，

$\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  各自獨立地為鹵素原子、或碳數1~20之烴基，該烴基也可含有選自氧原子、硫原子、氮原子及鹵素原子中之至少1種；又， $\text{R}^2$  與 $\text{R}^3$  亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

2.如1.之正型阻劑材料，其中，(B)成分之銻鹽中含有的磺酸陰離子係以下式(2-1)或(2-2)表示，

[化2]

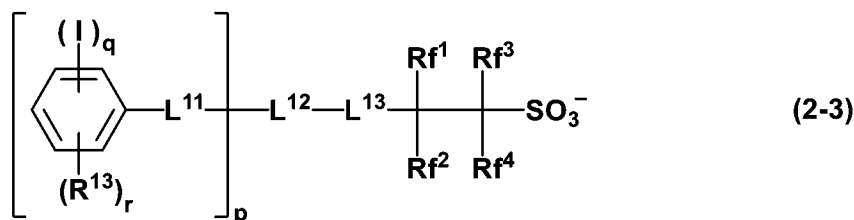


式中， $\text{R}^{11}$  為氟原子、或也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基， $\text{R}^{12}$  為也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基。

3.如1.之正型阻劑材料，其中，(B)成分之銻鹽中含有的磺酸陰離子係含有碘原子之磺酸陰離子。

4.如3.之正型阻劑材料，其中，該含有碘原子之磺酸陰離子係以下式(2-3)表示，

[化3]



式中， $p$  為符合  $1 \leq p \leq 3$  之整數， $q$  及  $r$  為符合  $1 \leq q \leq 5$ 、 $0 \leq r \leq 3$  及  $1 \leq q+r \leq 5$  之整數，

$\text{L}^{11}$  為單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵或碳數1~6之飽和伸烴基，該飽和伸烴基中之  $-\text{CH}_2-$  之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代，

$\text{L}^{12}$ ，於  $p$  為1時係單鍵或碳數1~20之伸烴基，於  $p$  為2或3時係碳數1~20之  $(p+1)$  價烴基，該伸烴基及  $(p+1)$  價烴基也可含有選自氧原子、硫原子及氮原子中之至少1種，

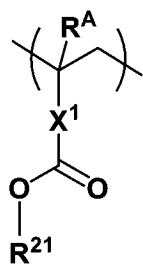
$L^{13}$  為單鍵、醚鍵或酯鍵，

$R^{13}$  為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或醚鍵之碳數1~20之羥基、碳數1~20之羥氧基、碳數2~20之羥羰基、碳數2~20之羥氧羰基、碳數2~20之羥羰氧基或碳數1~20之羥磺醯氧基、或  $-N(R^{13A})(R^{13B})$ 、 $-N(R^{13C})-C(=O)-R^{13D}$  或  $-N(R^{13C})-C(=O)-O-R^{13D}$ ;  $R^{13A}$  及  $R^{13B}$  各自獨立地為氫原子或碳數1~6之飽和烴基;  $R^{13C}$  為氫原子或碳數1~6之飽和烴基，該飽和烴基之氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代;  $R^{13D}$  為碳數1~16之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基或碳數7~15之芳烴基，該等基氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代，

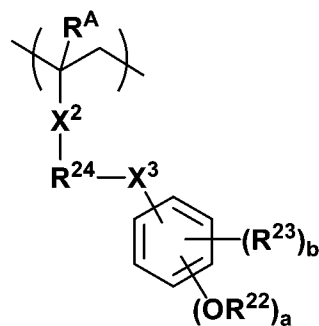
$Rf^1 \sim Rf^4$  各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該等中之至少一者為氟原子或三氟甲基; 又， $Rf^1$  與  $Rf^2$  也可合併而形成羰基。

5. 如1.至4.中任一項之正型阻劑材料，其中，重複單元a1係以下式(a1)表示，重複單元a2係以下式(a2)表示，

[化4]



(a1)



(a2)

式中， $R^A$  各自獨立地為氫原子或甲基，

$X^1$  為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基，

$X^2$  為單鍵、酯鍵或醯胺鍵，

$X^3$  為單鍵、醚鍵或酯鍵，

$R^{21}$  及  $R^{22}$  各自獨立地為酸不安定基，

$R^{23}$  為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基，

$R^{24}$  為單鍵或碳數1~6之烷二基，其碳原子之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代，

a為1或2，

b為0~4之整數，惟  $1 \leq a + b \leq 5$ 。

6.如1.至5.中任一項之正型阻劑材料，其中，該基礎聚合物更包含含有選自  
 羥基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯  
 鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-中之密合性基之  
 重複單元。

7.如1.至6.中任一項之正型阻劑材料，更含有(D)有機溶劑。

8.如1.至7.中任一項之正型阻劑材料，更含有(E)界面活性劑。

9.一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如1.至8.中任一項之正型阻劑材料在基板上形成阻劑膜，

對於該阻劑膜以高能射線進行曝光，及

將該已曝光之阻劑膜使用顯影液進行顯影。

10.如9.之圖案形成方法，其中，該高能射線係i射線、KrF準分子雷射光、  
 ArF準分子雷射光、電子束或波長3~15nm之極紫外線。

(發明之效果)

### 【0009】

本發明之正型阻劑材料，藉由酸產生劑與淬滅劑均勻地分散在阻劑膜內，  
 為高感度，LWR及CDU優異，處理範圍亦廣。因為具有該等優良的特性，實用  
 性極高，尤其作為利用超LSI製造用或EB描繪之光罩之微細圖案形成材料、EB

或EUV微影用之圖案形成材料非常有用。本發明之正型阻劑材料，不僅可應用在例如半導體電路形成之微影，也可應用在遮罩電路圖案之形成、微型機器、薄膜磁頭電路形成。

## 【實施方式】

### 【0010】

#### [正型阻劑材料]

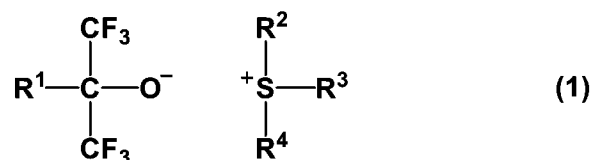
本發明之正型阻劑材料，包含：(A)淬滅劑，係含有特定之結構之六氟醇鹽陰離子之銻鹽；(B)酸產生劑，係由磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子與銻陽離子構成之銻鹽；及，(C)基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a1及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a2中之至少1種。由於係(A)成分之淬滅劑的銻鹽之氟原子之電性的排斥，因而淬滅劑彼此不凝聚，藉此，CDU、LWR提升，且因為曝光而產生之氟醇對於鹼顯影液之膨潤小且對於水之接觸角高，因而毛細管力低，因而鹼顯影後之純水淋洗之乾燥時，圖案受到的應力減小，能防止圖案崩塌。

### 【0011】

#### [(A)淬滅劑]

(A)成分之淬滅劑係下式(1)表示之銻鹽。

#### [化5]



### 【0012】

式(1)中， $R^1$  為氟原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之烷氧基、碳數2~4之烯基、碳數2~4之炔基、苯基、碳數1~20之烴氧羰基，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及烴氧羰基之氫原子之一部分或全部也可被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟硫基、羥基、氰基、硝基或磺醯基取代，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及烴氧羰基之 $-CH_2-$ 之一部分也可被酯鍵或醚鍵取代，該苯基氫原子之一部分或全部也可被氟原子、碳數1~4之氟化烷基、碳數1~4之氟化烷氧基、碳數1~4之氟化烷基硫基、氰基或硝基取代。

#### 【0013】

前述碳數1~4之烷基及碳數1~4之烷氧基之烷基部之具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基。前述碳數2~4之烯基之具體例可列舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。前述碳數2~4之炔基之具體例可列舉乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。

#### 【0014】

前述碳數1~20之烴氧羰基之烴基部，為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等碳數1~20之烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環族飽和烴基；苯基、萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苄乙基等碳數7~20之芳烷基等。

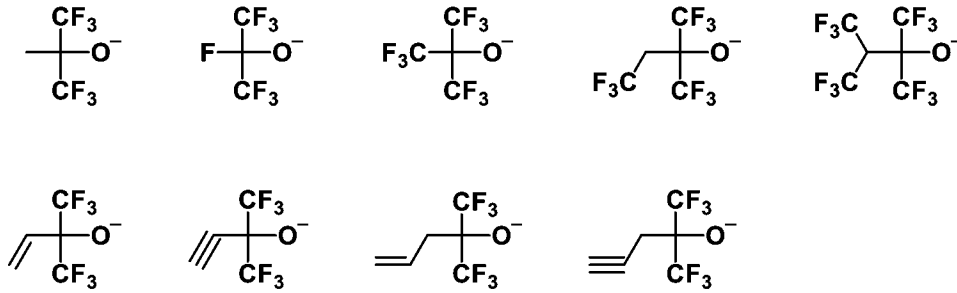
#### 【0015】

前述碳數1~4之氟化烷基、碳數1~4之氟化烷氧基及碳數1~4之氟化烷基硫基之烷基部，係碳數1~4之烷基氫原子之一部分或全部被氟原子取代之基，其具體例可列舉氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基等。

#### 【0016】

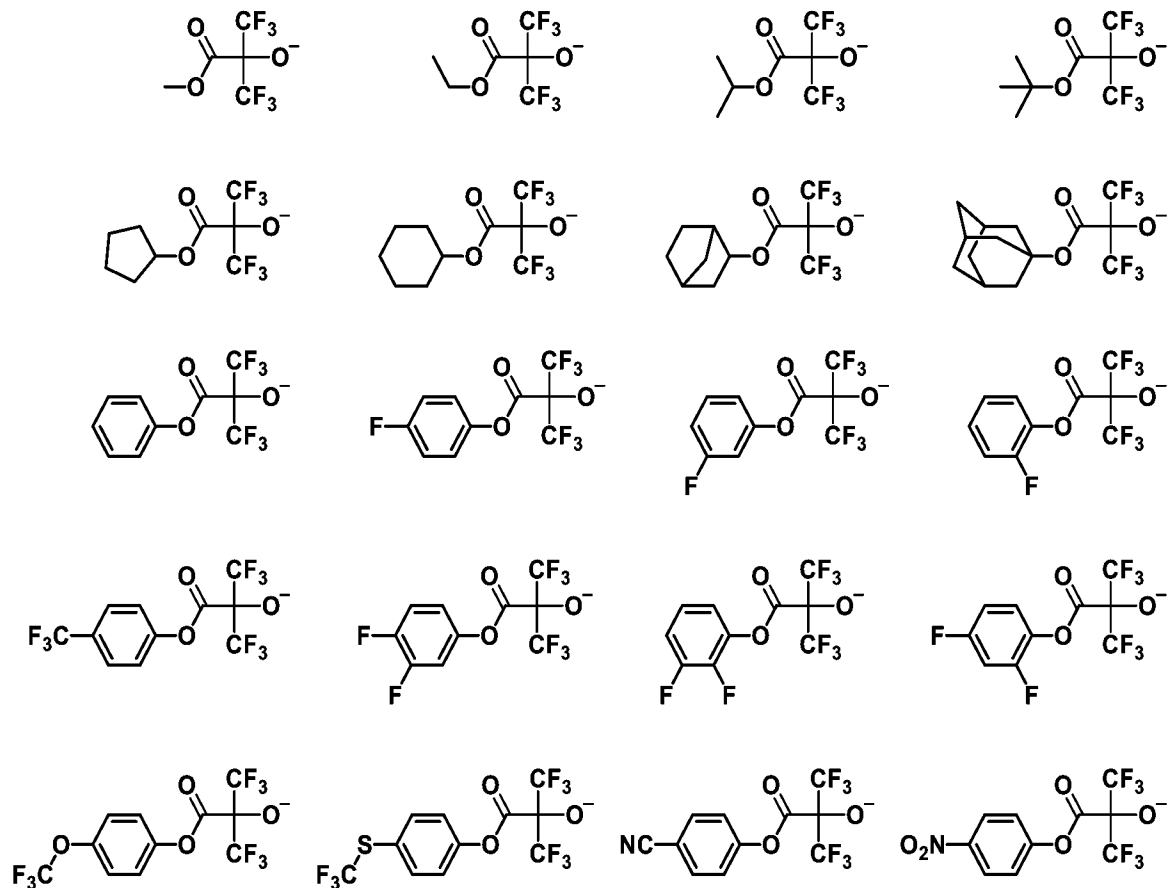
式(1)表示之銻鹽之醇鹽陰離子之具體例可列舉如下，但不限於此等。

[化6]



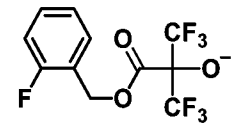
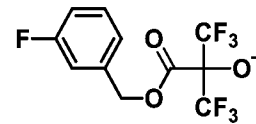
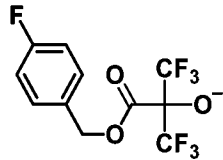
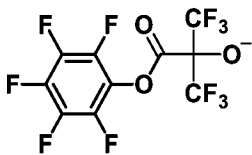
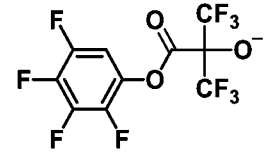
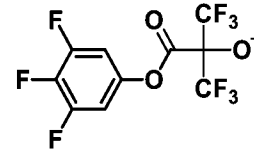
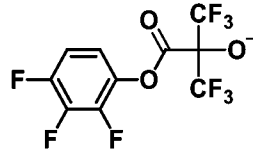
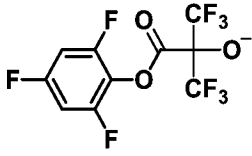
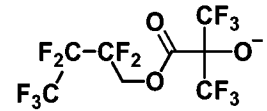
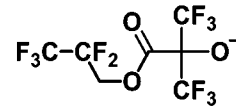
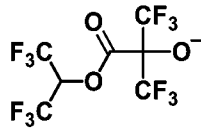
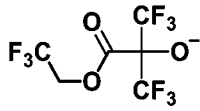
【0017】

[化7]



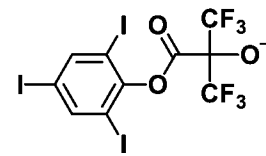
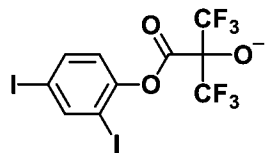
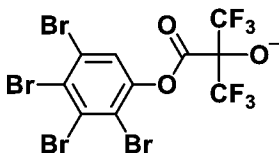
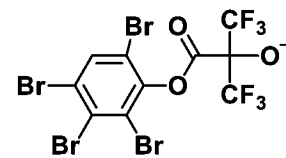
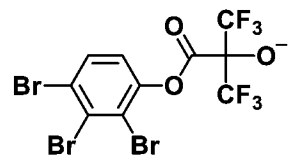
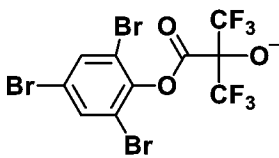
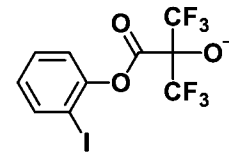
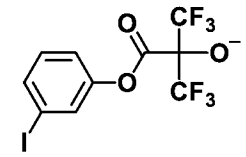
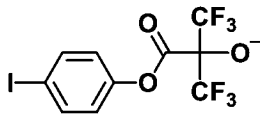
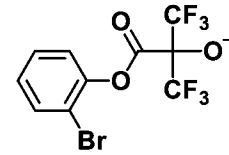
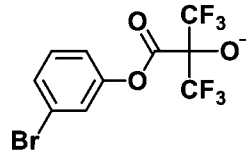
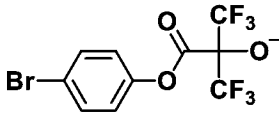
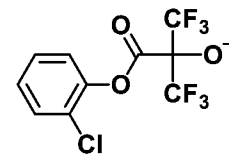
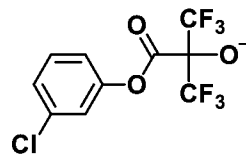
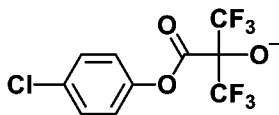
【0018】

[化8]



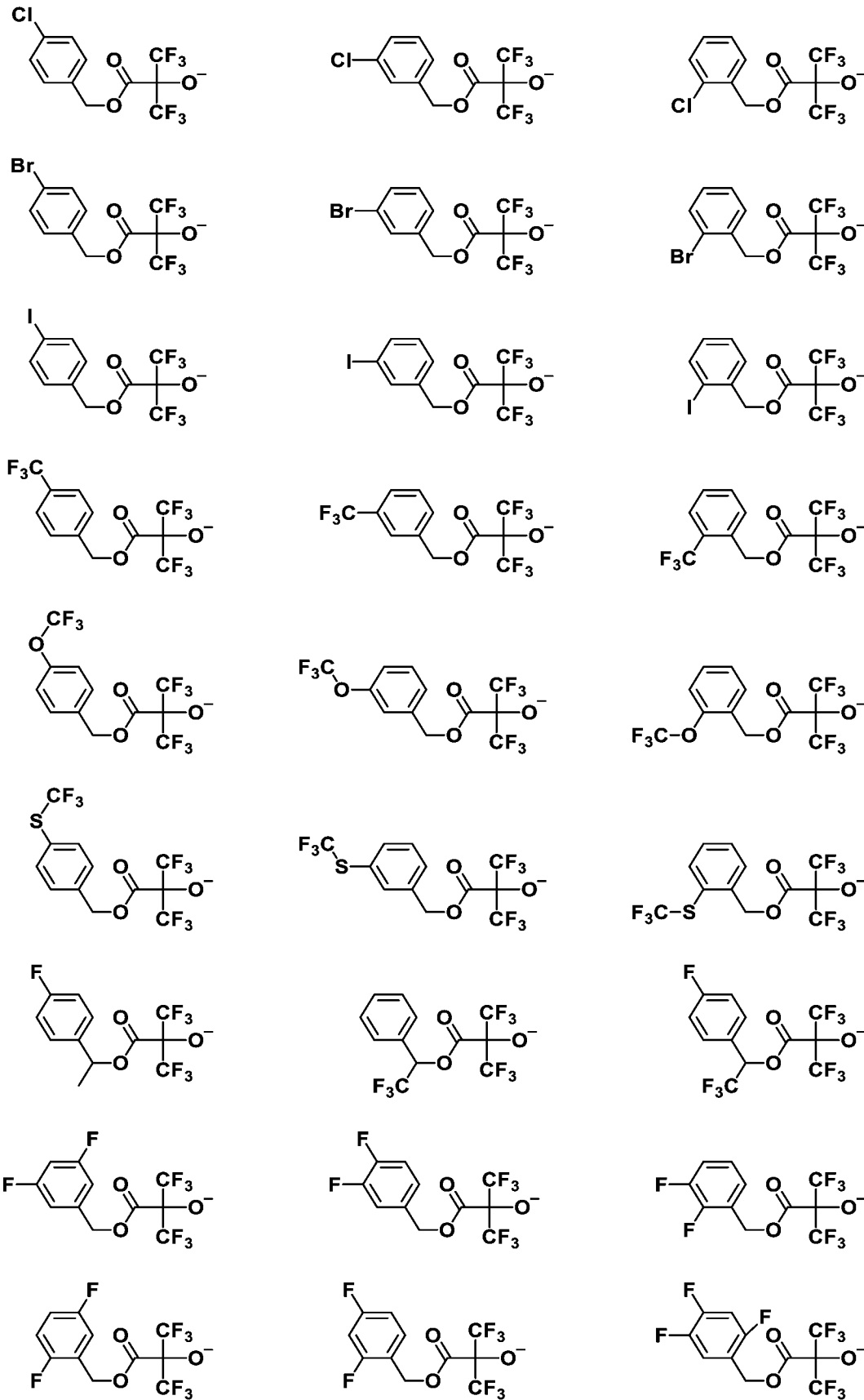
【0019】

[化9]



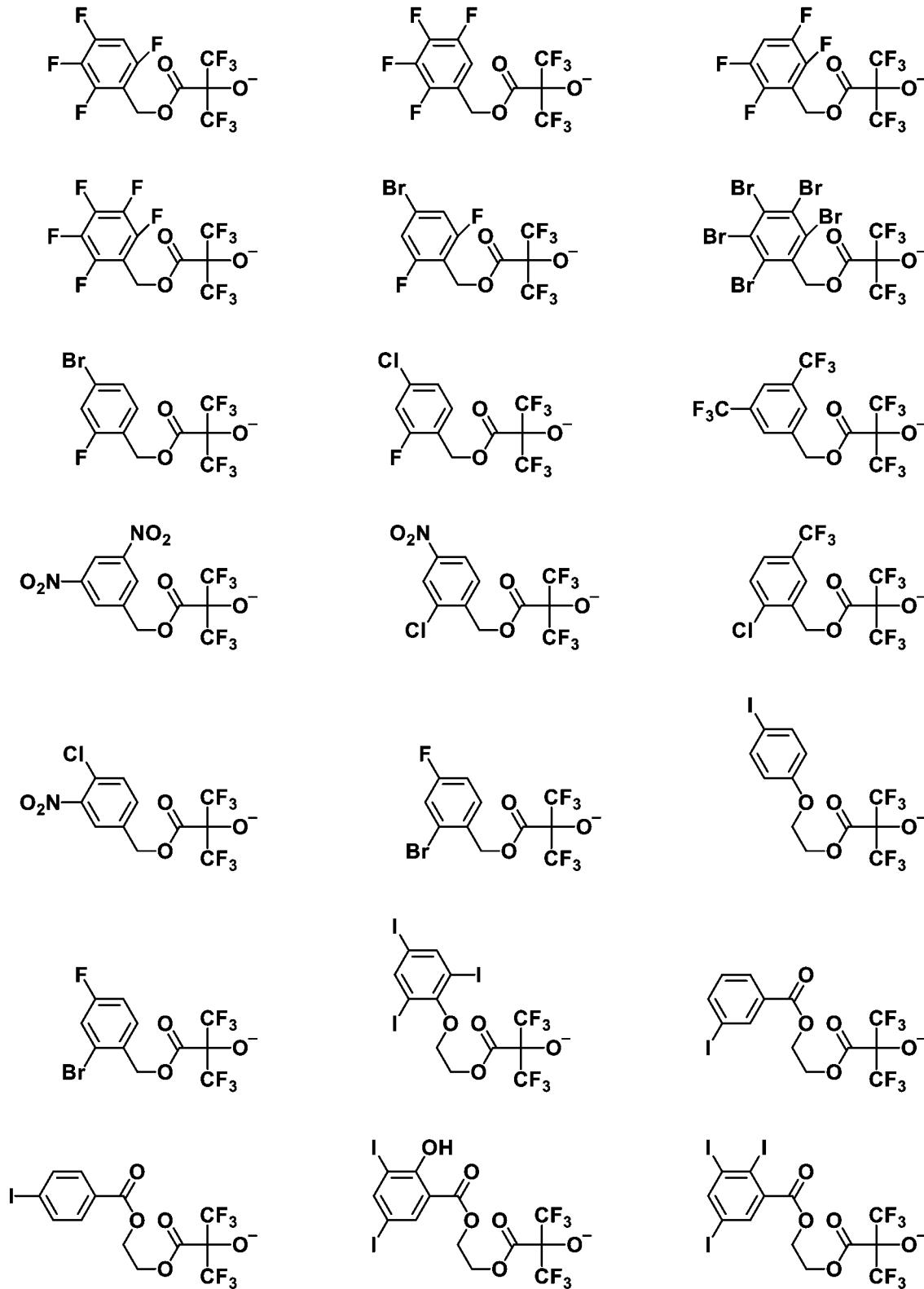
【0020】

[化10]



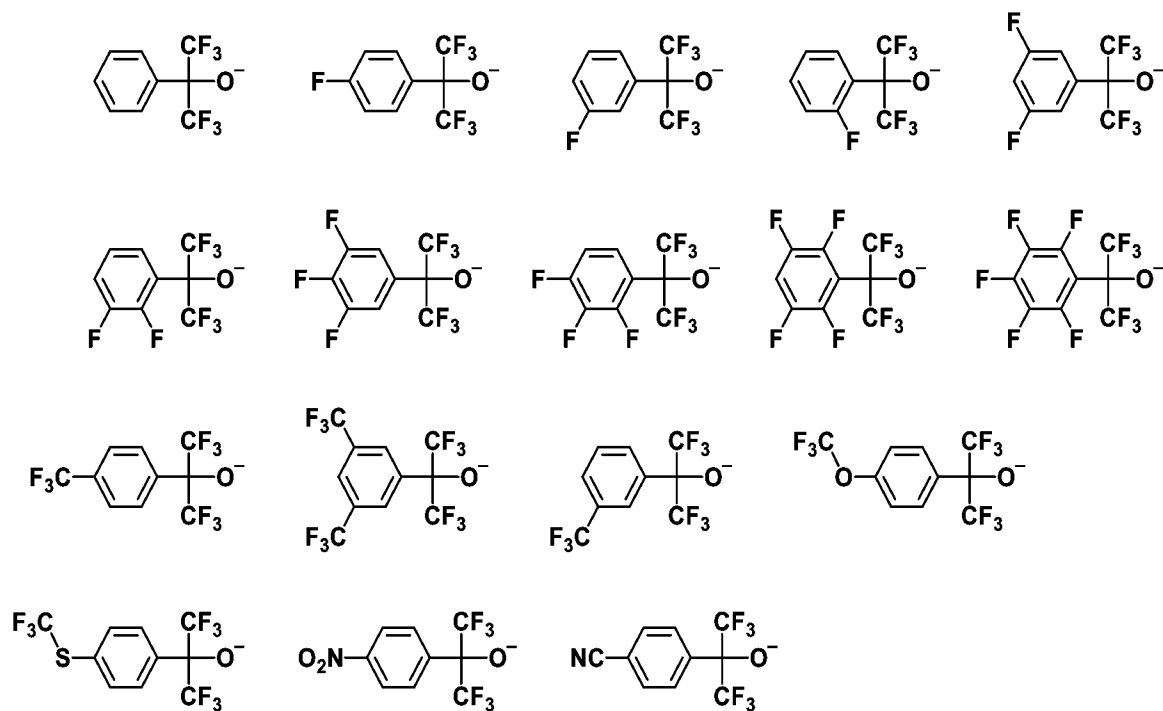
【0021】

[化11]



【0022】

[化12]



## 【0023】

式(1)中， $R^2 \sim R^4$  各自獨立地為鹵素原子、或碳數1~20之烴基，該烴基也可含有選自氧原子、硫原子、氮原子及鹵素原子中之至少1種。

## 【0024】

$R^2 \sim R^4$  表示之鹵素原子之具體例可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

## 【0025】

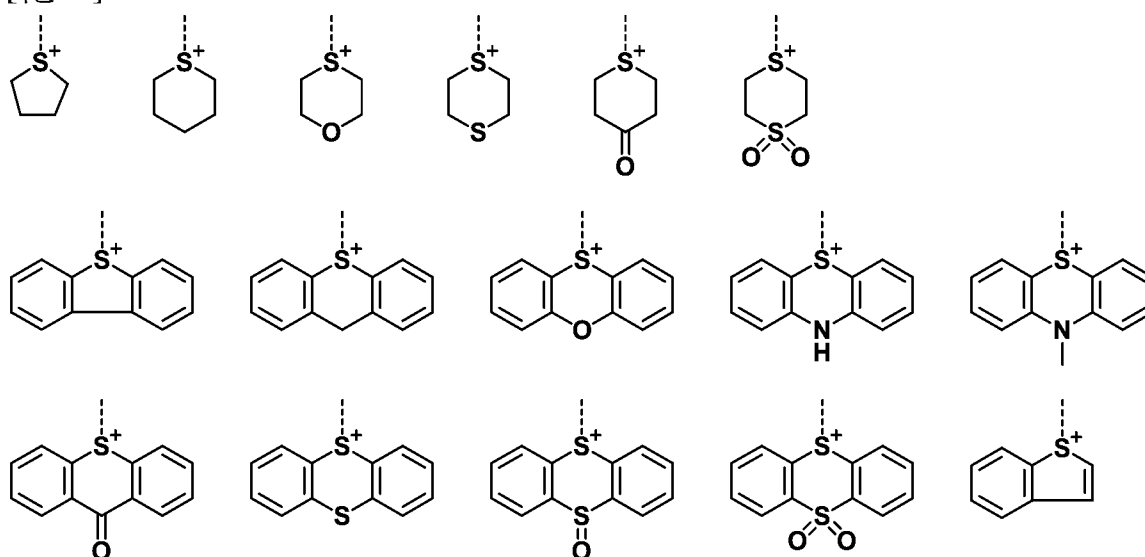
$R^2 \sim R^4$  表示之烴基，為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十七基、十八基、十九基、二十基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環族飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~20之環族不飽和脂肪族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、第二丁基苯基、第三丁基苯

基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、異丙基萘基、正丁基萘基、異丁基萘基、第二丁基萘基、第三丁基萘基等碳數6~20之芳基；苺基、苺乙基等碳數7~20之芳烷基；將它們組合而獲得之基等。又，前述烴基之氫原子之一部分或全部，也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基中之-CH<sub>2</sub>-之一部分，也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有羥基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

## 【0026】

又，R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時前述環宜為以下所示之結構較佳。

[化13]

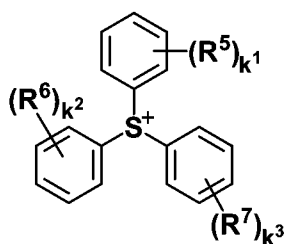


式中，虛線係和R<sup>4</sup>之原子鍵。

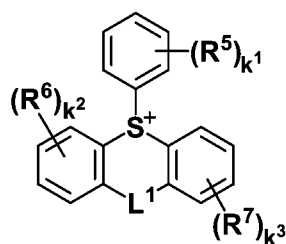
## 【0027】

式(1)表示之銻鹽之陽離子宜為下式(1-1)或(1-2)表示者較佳。

[化14]



(1-1)



(1-2)

## 【0028】

式(1-1)及(1-2)中， $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 各自獨立地為鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、碳數1~14之烴基、碳數1~14之烴氧基、碳數2~14之烴羰基、碳數2~14之烴羰氧基、碳數2~14之烴氧羰基、碳數1~14之烴硫基。

## 【0029】

前述鹵素原子之具體例可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。前述碳數1~14之烴基及碳數1~14之烴氧基、碳數2~14之烴羰基、碳數2~14之烴羰氧基、碳數2~14之烴氧羰基及碳數1~14之烴硫基之烴基部，為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等烷基；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、降莖基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等環族飽和烴基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等烯基；環己烯基等環族不飽和脂肪族烴基；苯基、萘基、噻吩基、4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三異丙基苯基、甲基萘基、乙基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。

## 【0030】

又，前述烴基中之氫原子之一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，其結果亦可含有羥基、氰基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、鹵烷基等。又，前述烴基中之 $-\text{CH}_2-$ 也可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}1})-$ 取代。 $\text{R}^{\text{N}1}$ 為氫原子或碳數1~10之烴基，該烴基中之氫原子也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，其結果也可含有羥基、氰基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、鹵烷基等，又，該烴基中之 $-\text{CH}_2-$ 也可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 取代。

## 【0031】

式(1-2)中， $\text{L}^1$ 為單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}1})-$ 。 $\text{R}^{\text{N}1}$ 同前述。

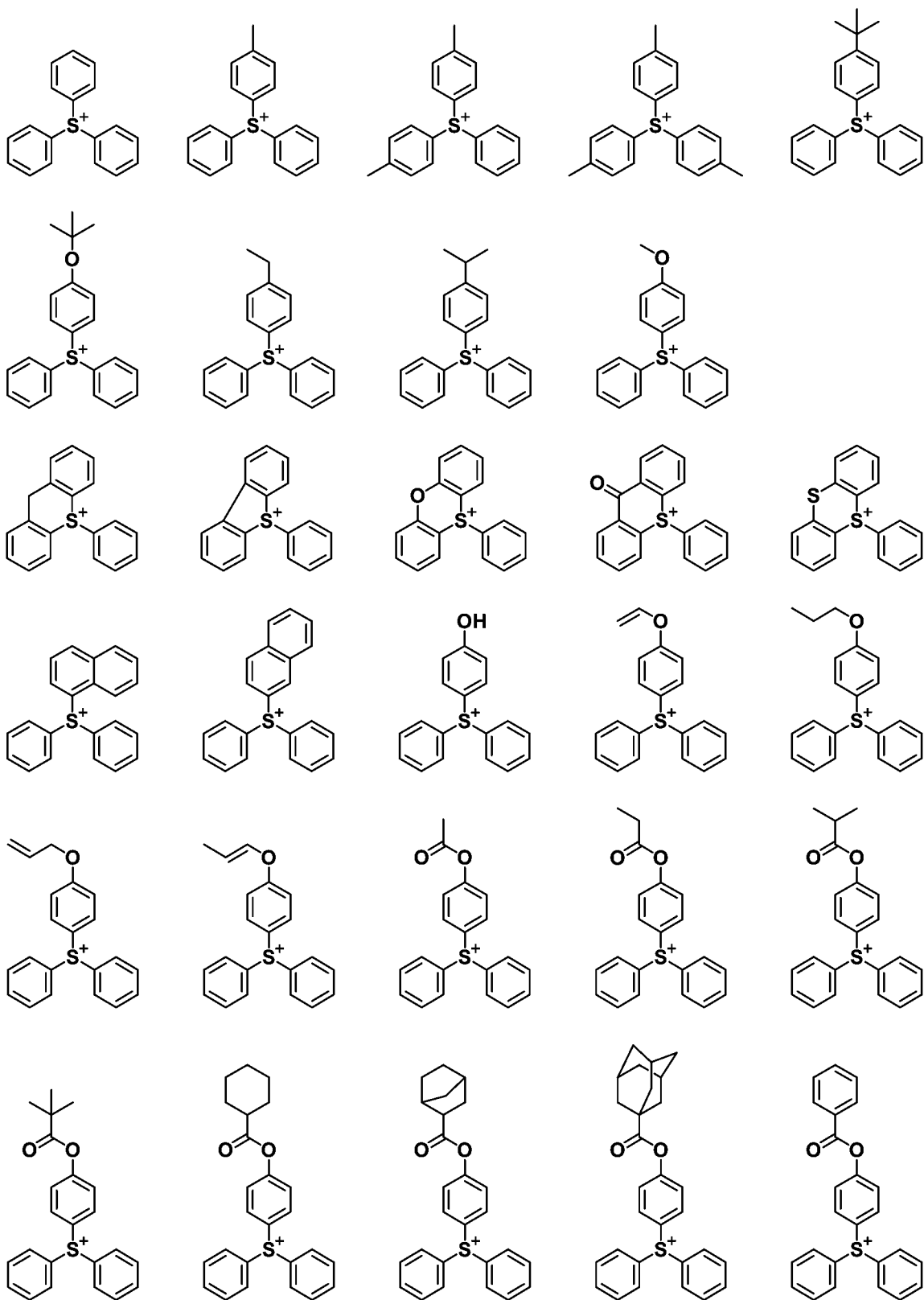
## 【0032】

式(1-1)及(1-2)中， $k^1$ 、 $k^2$ 及 $k^3$ 各自獨立地為0~5之整數。 $k^1$ 為2以上時，各 $\text{R}^5$ 彼此可相同也可不同，2個 $\text{R}^5$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。 $k^2$ 為2以上時，各 $\text{R}^6$ 彼此可相同也可不同，2個 $\text{R}^6$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。 $k^3$ 為2以上時，各 $\text{R}^7$ 彼此可相同也可不同，2個 $\text{R}^7$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。

## 【0033】

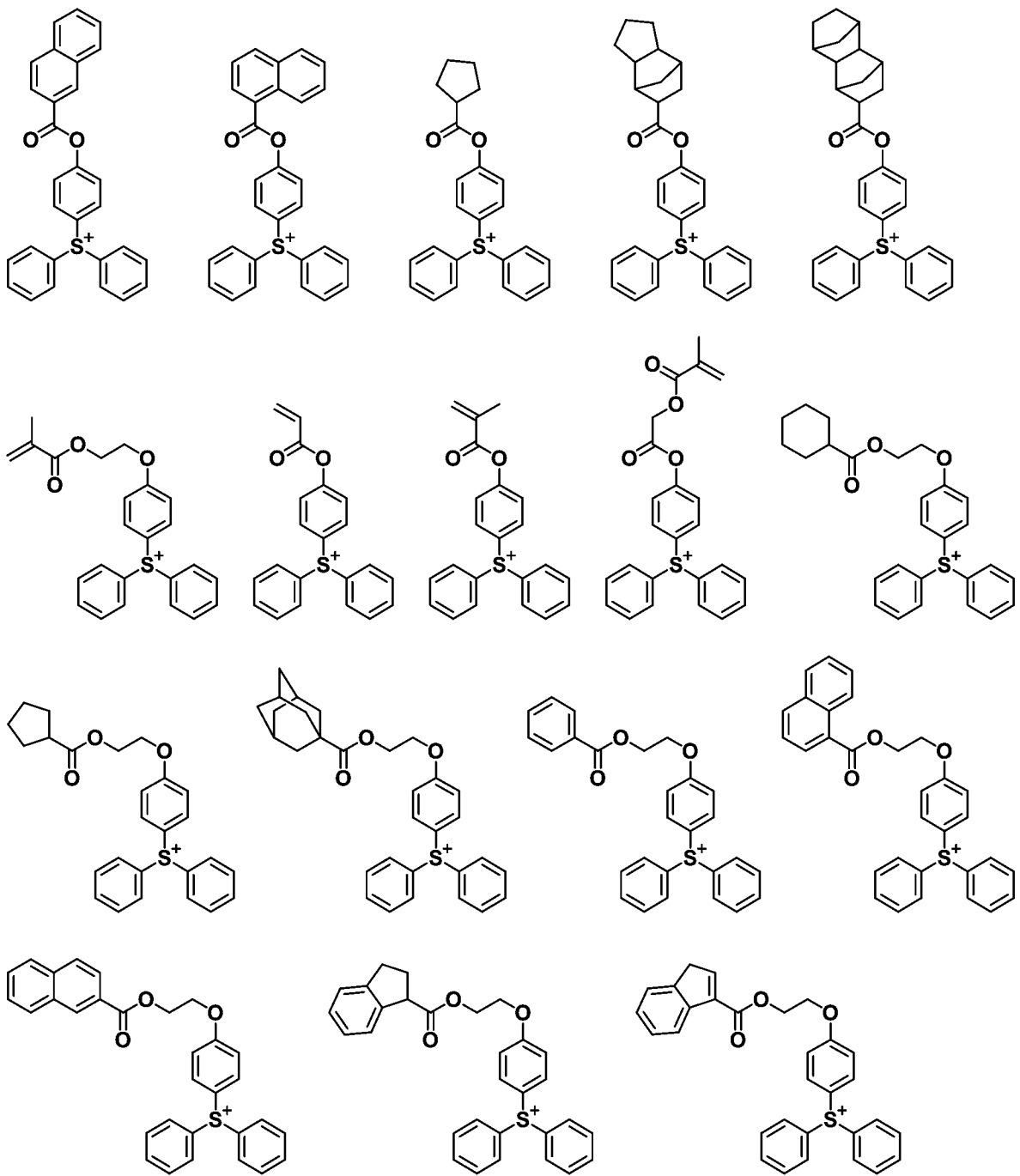
式(1)表示之銻鹽之陽離子之具體例可列舉如下但不限於此等。

[化15]



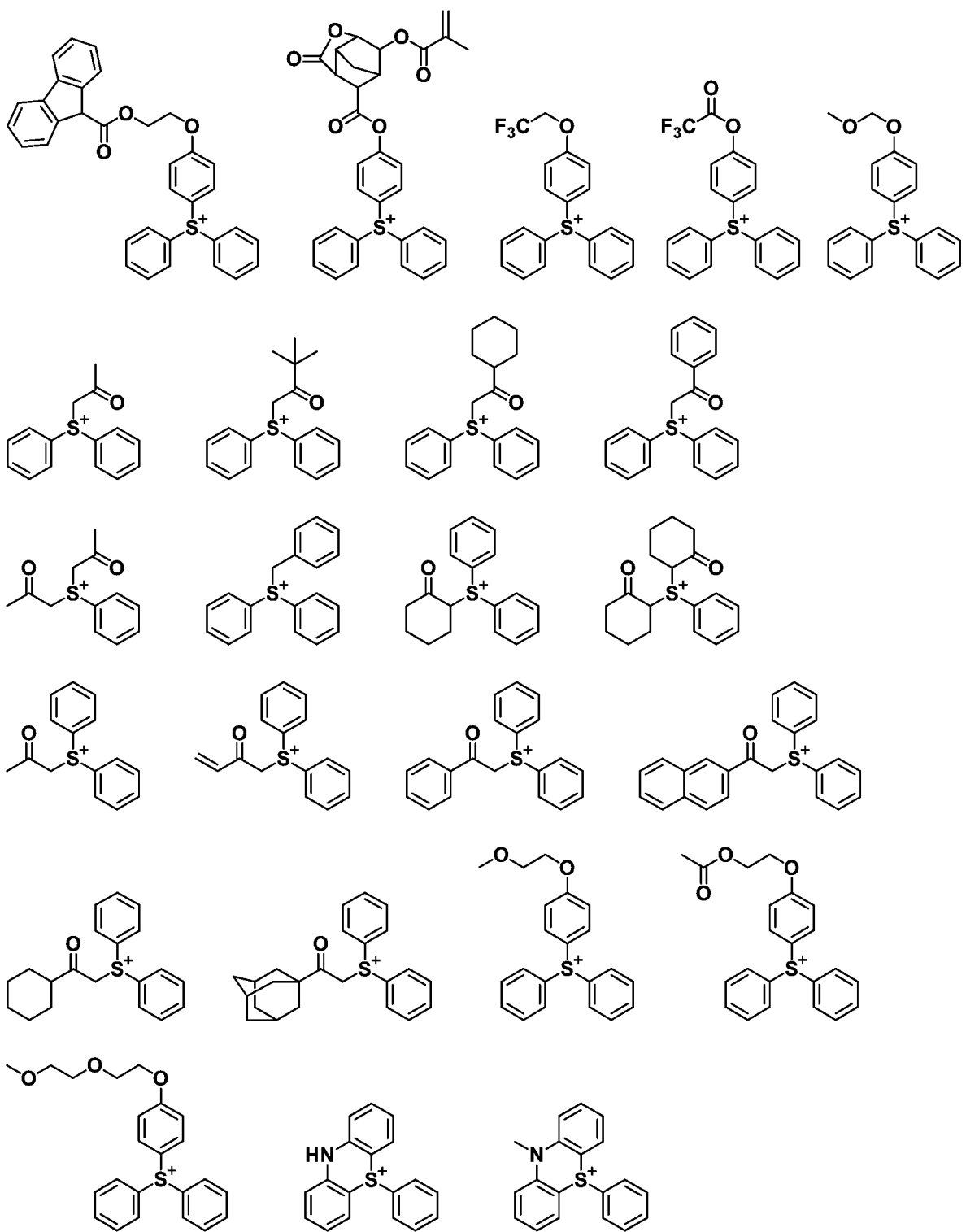
【0034】

[化16]



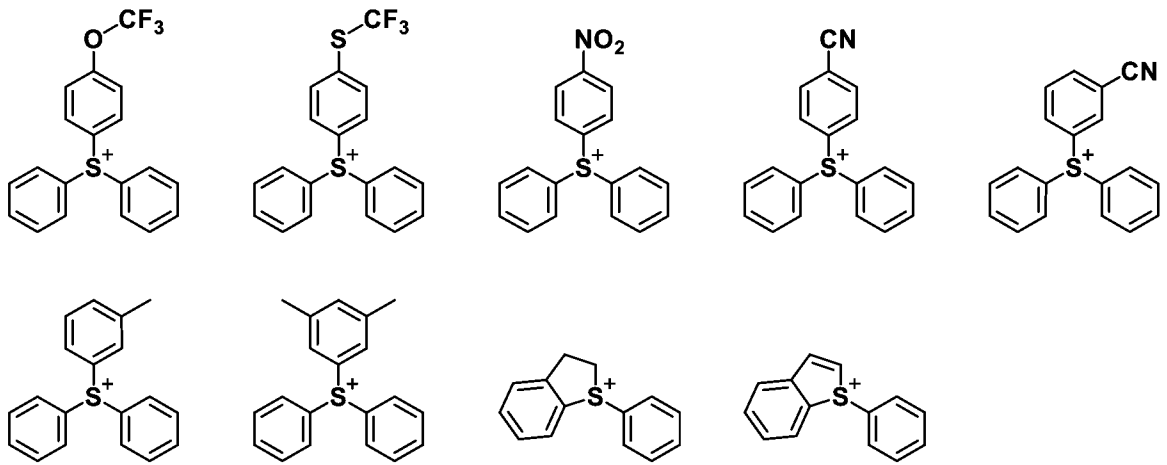
【0035】

[化17]



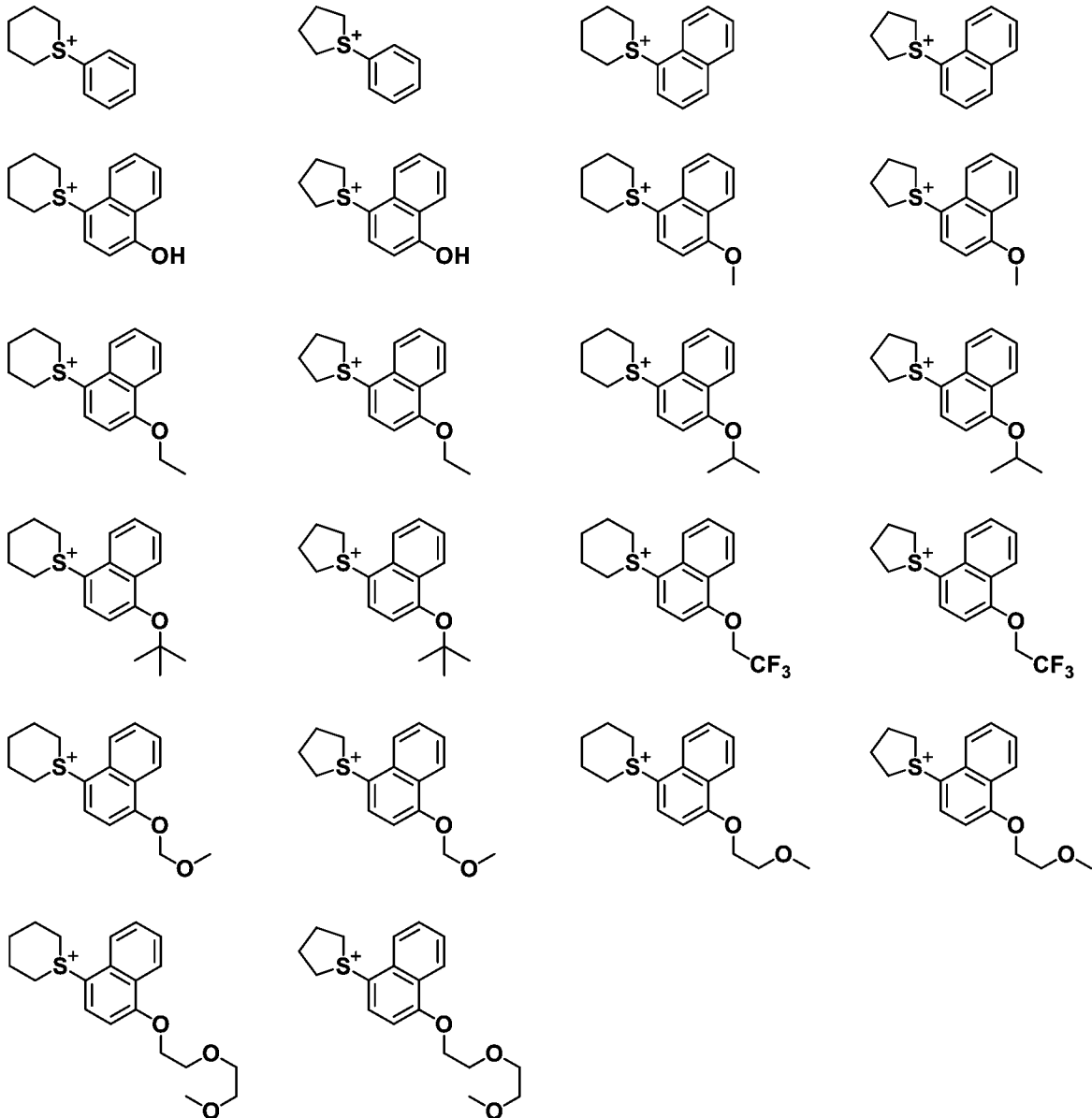
【0036】

[化18]



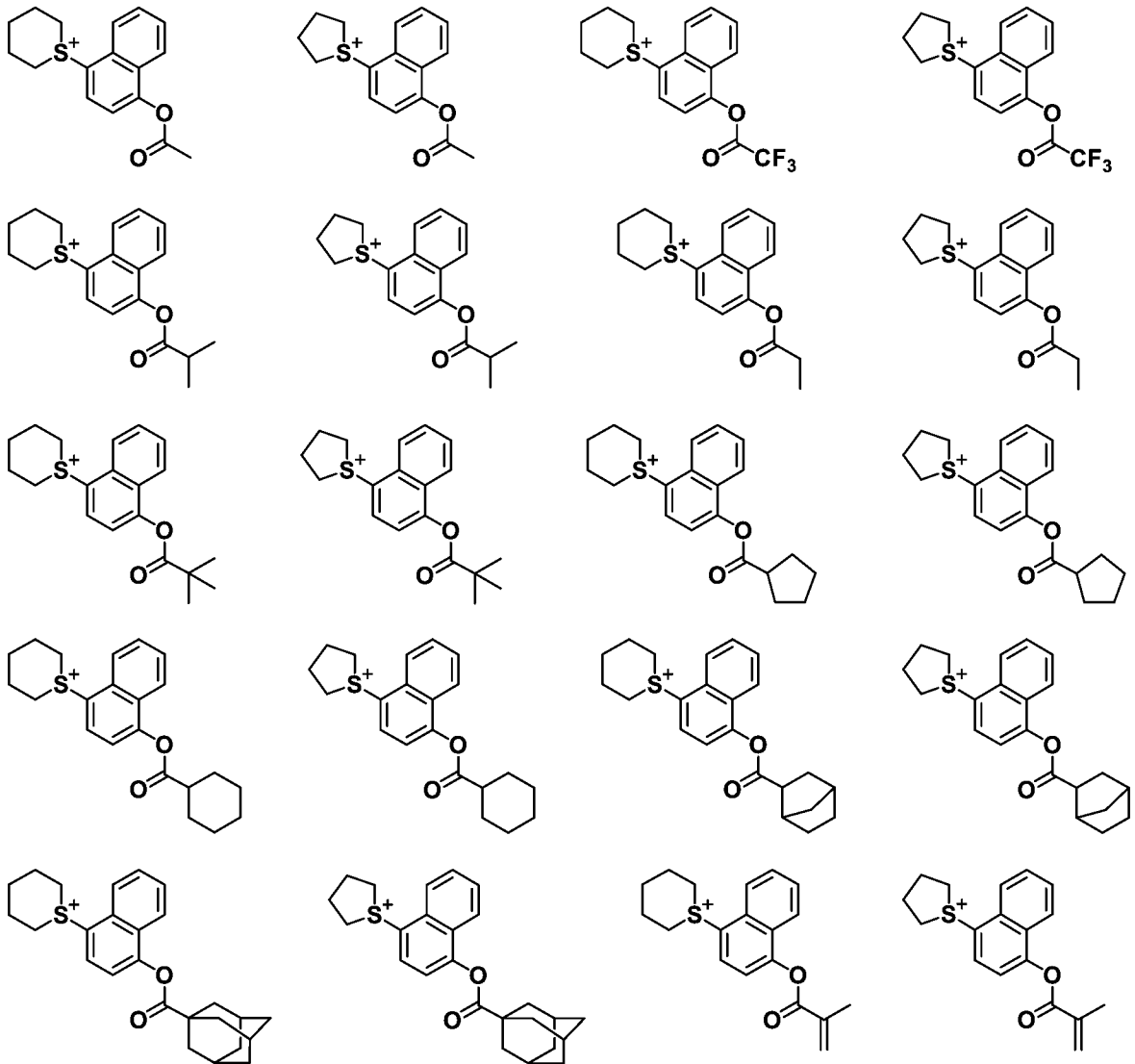
【0037】

[化19]



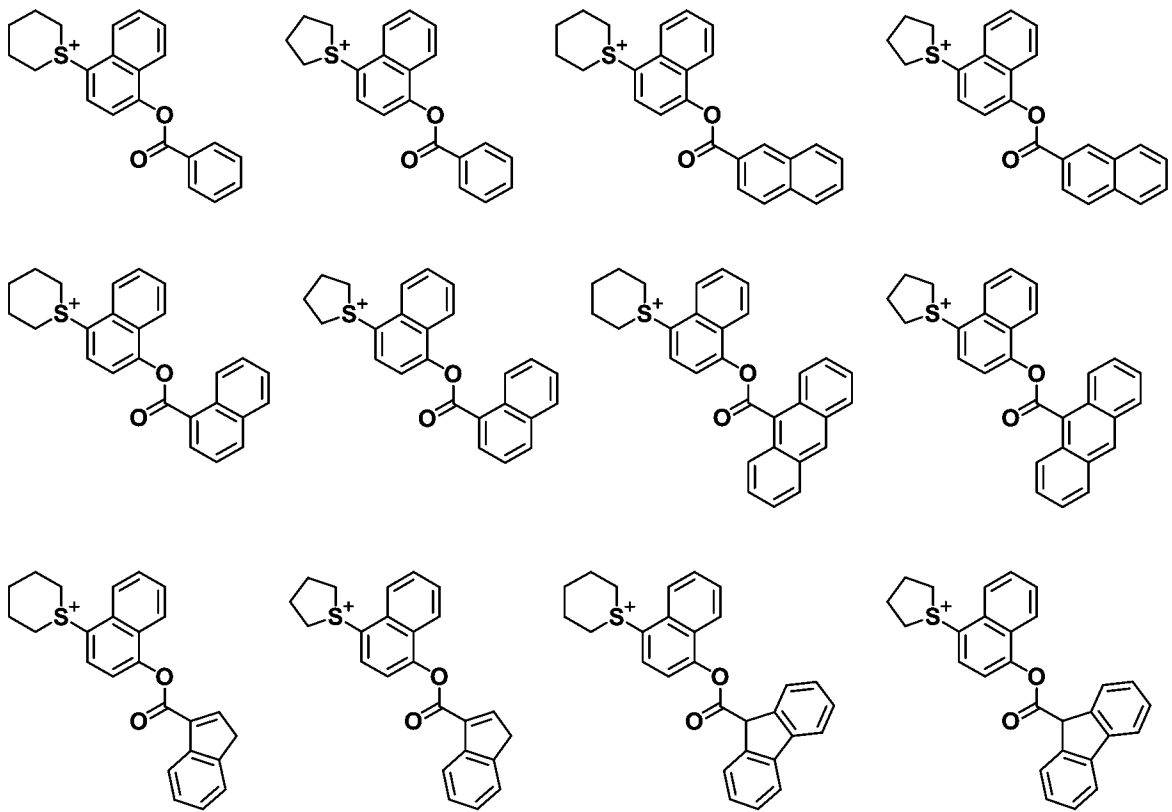
【0038】

[化20]



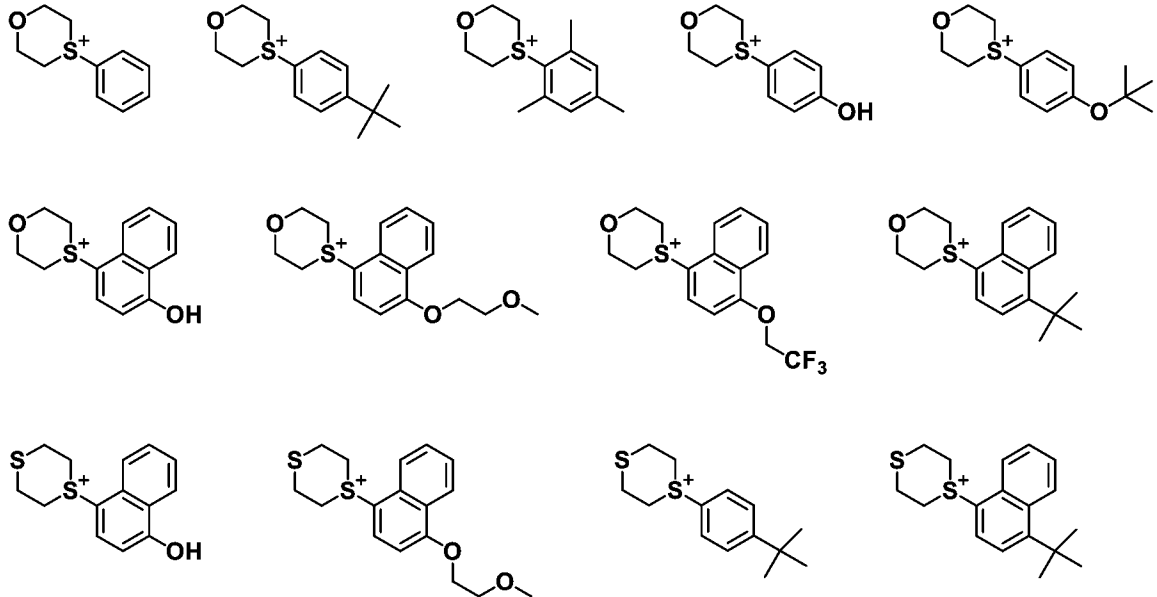
【0039】

[化21]



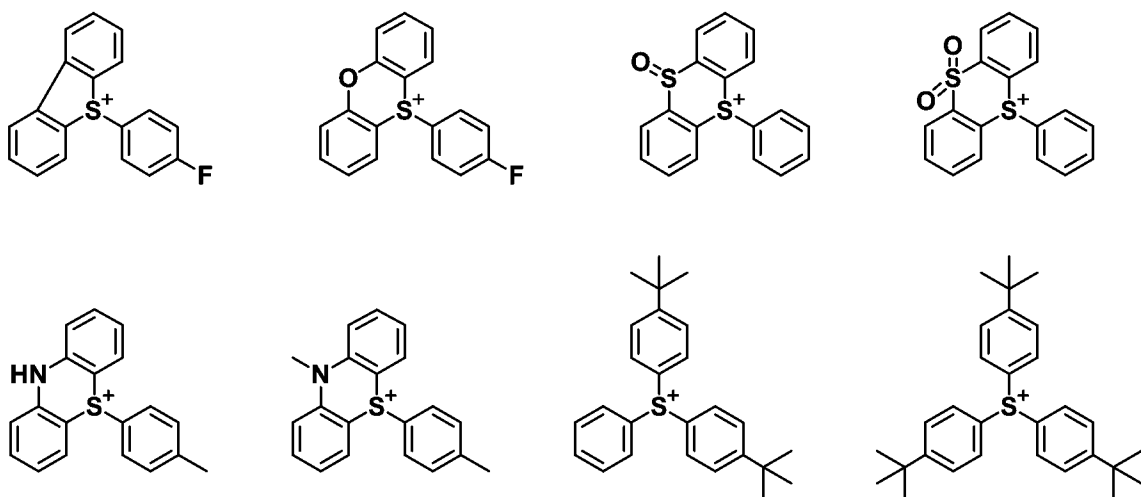
【0040】

[化22]



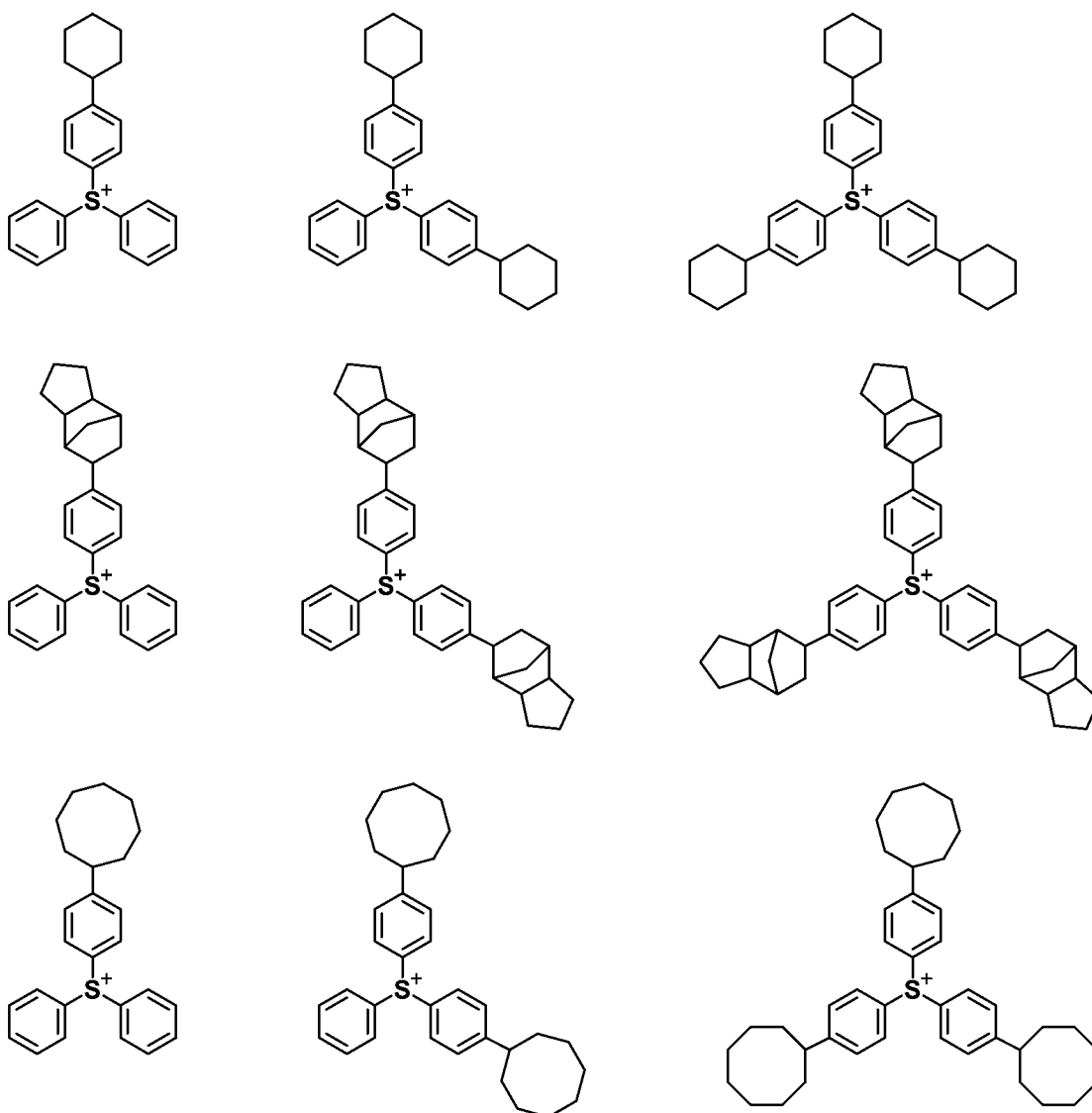
【0041】

[化23]



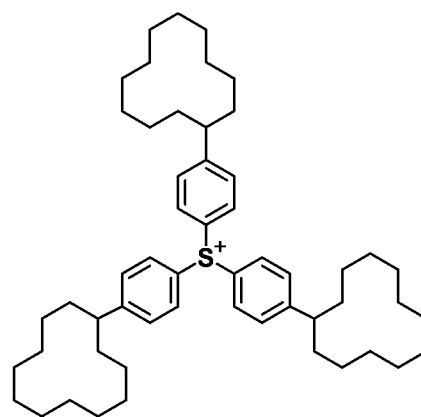
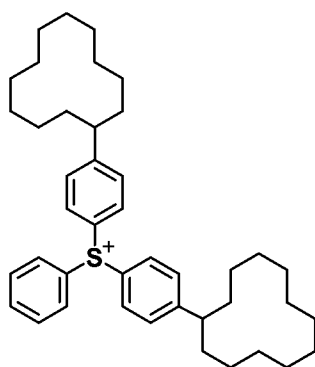
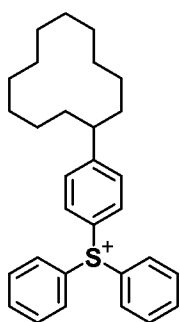
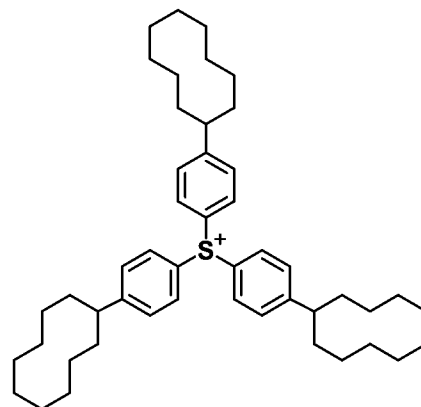
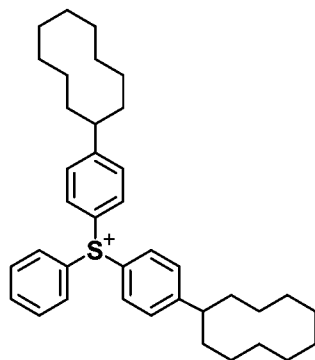
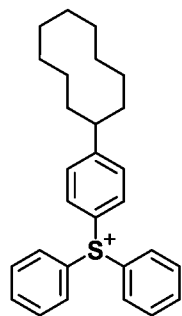
【0042】

[化24]



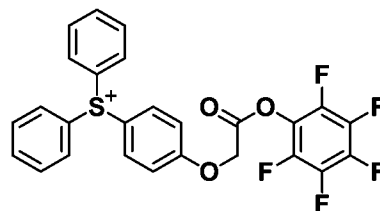
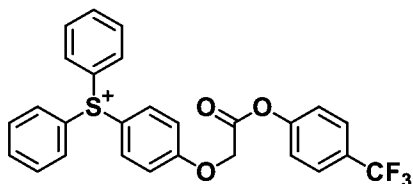
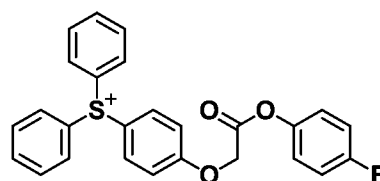
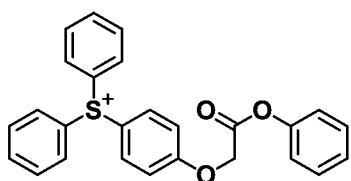
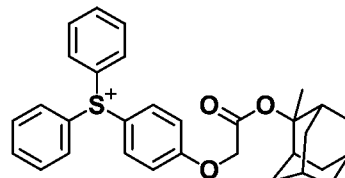
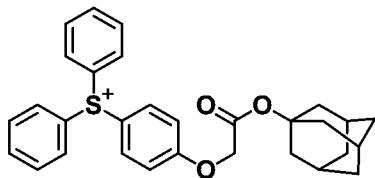
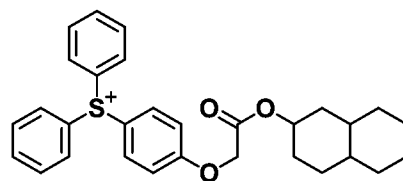
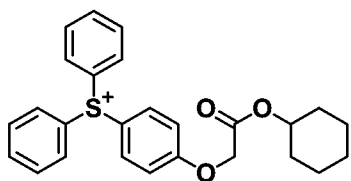
【0043】

[化25]



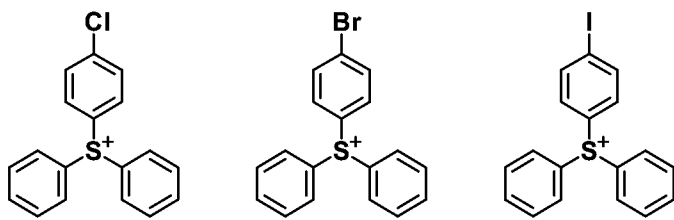
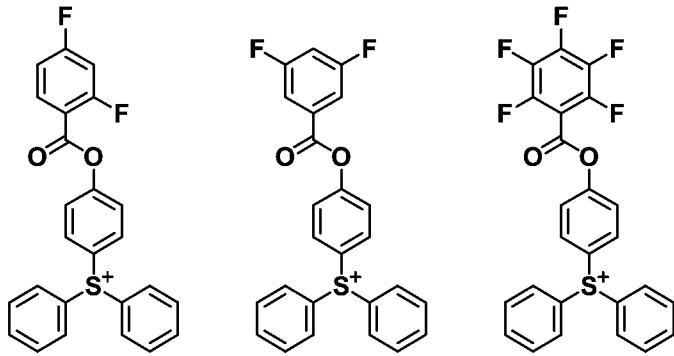
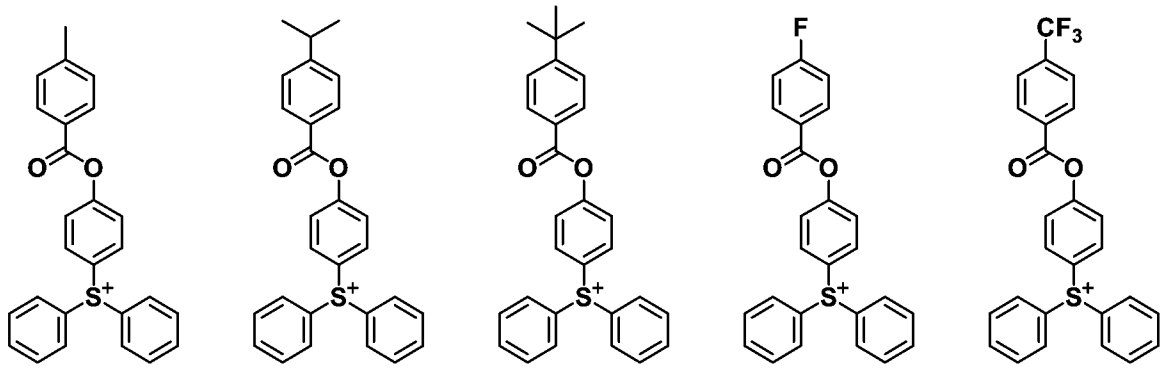
【0044】

[化26]



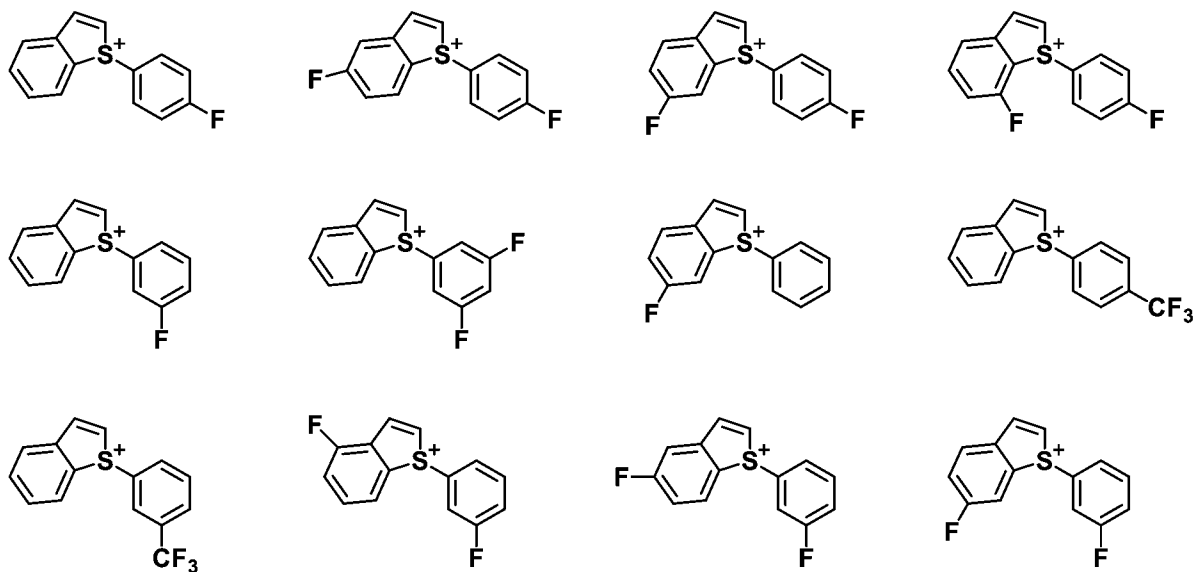
【0045】

[化27]



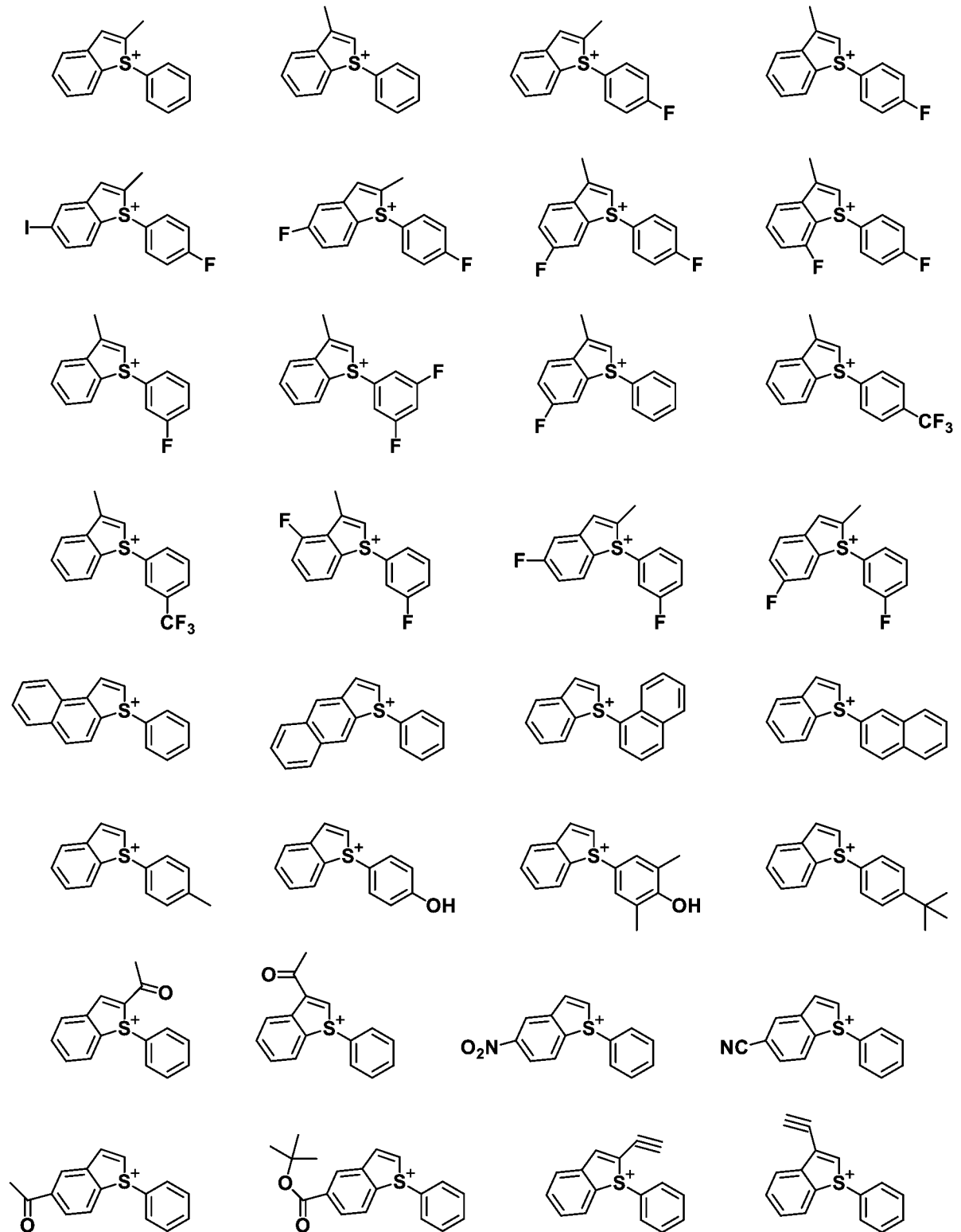
【0046】

[化28]



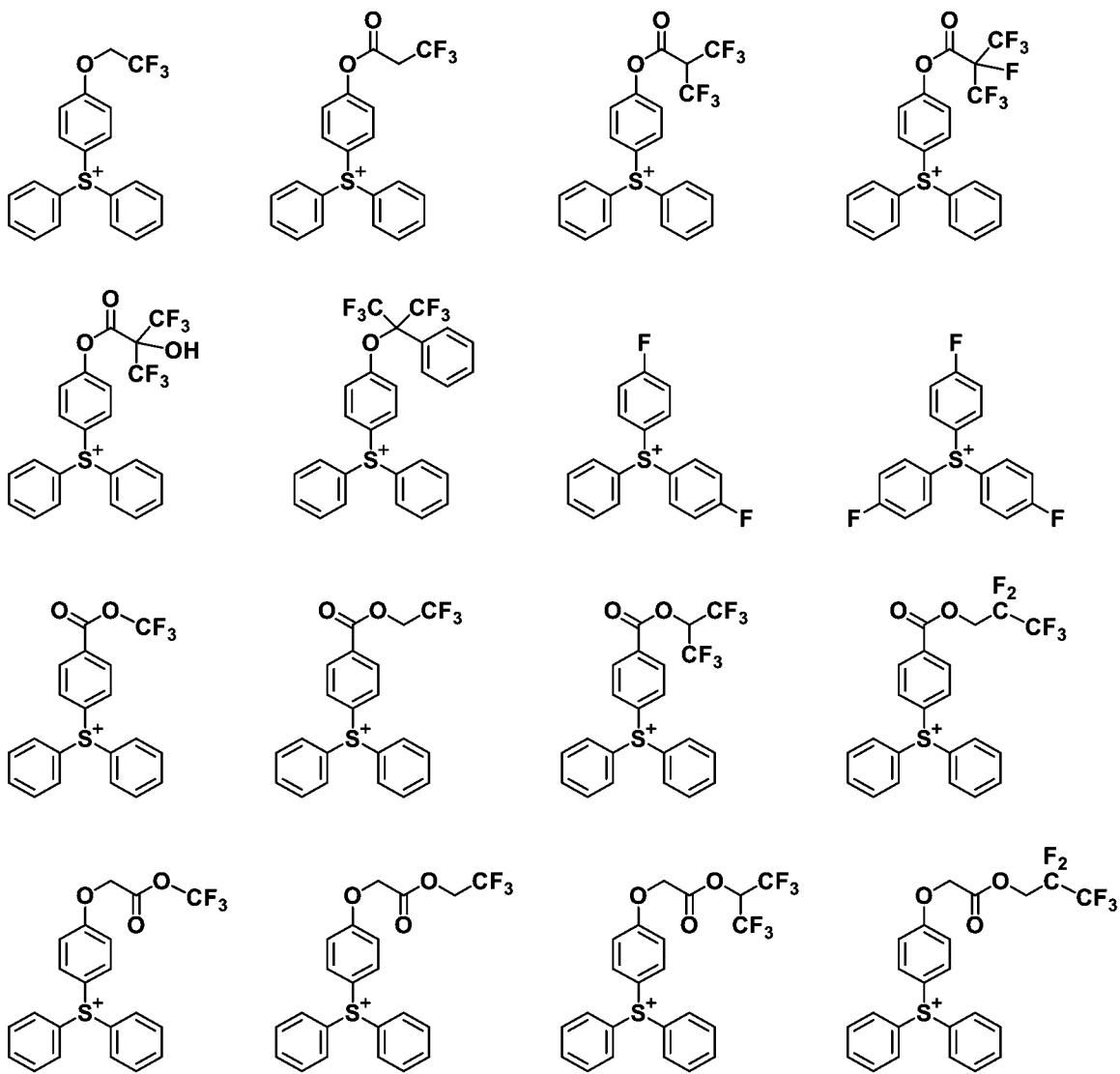
【0047】

[化29]



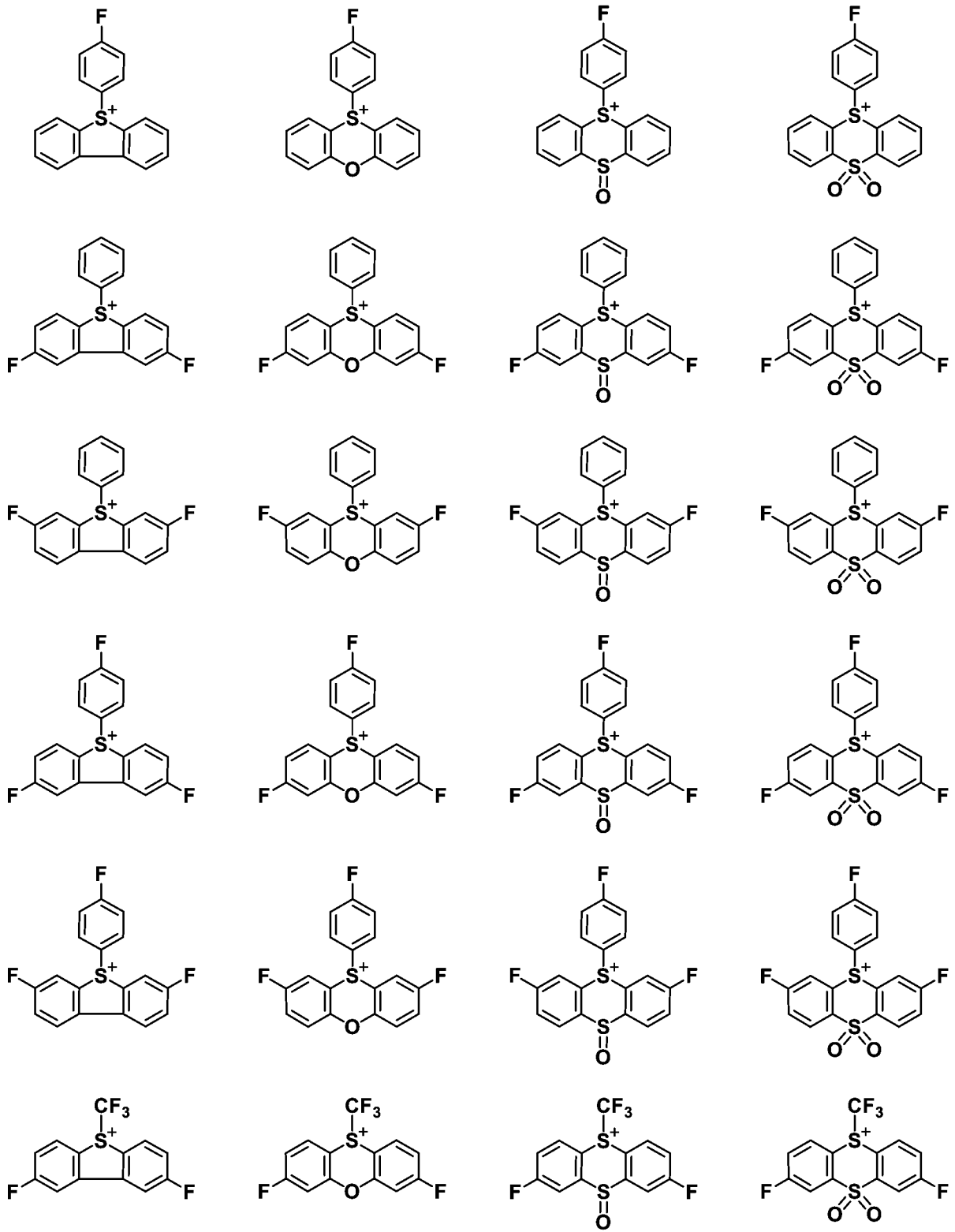
【0048】

[化30]



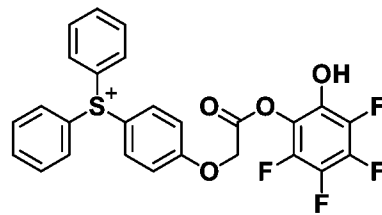
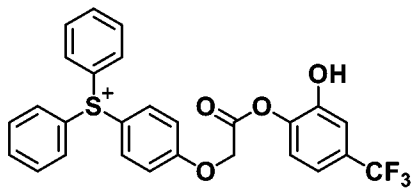
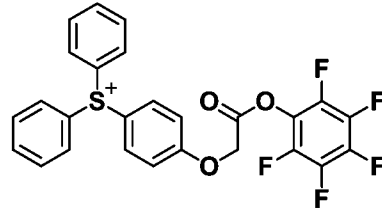
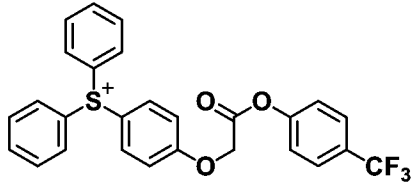
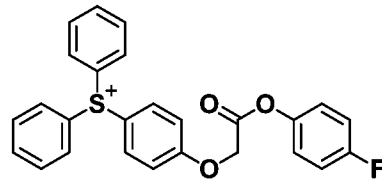
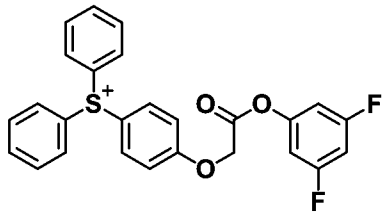
【0049】

[化31]



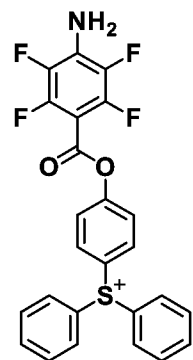
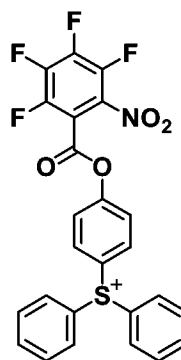
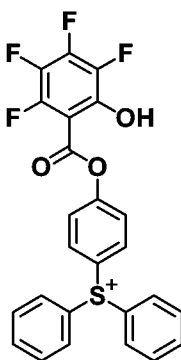
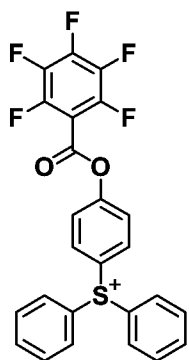
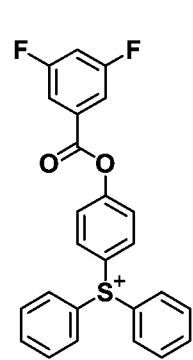
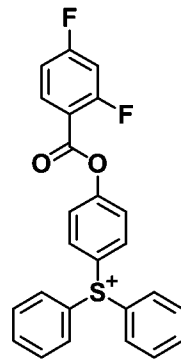
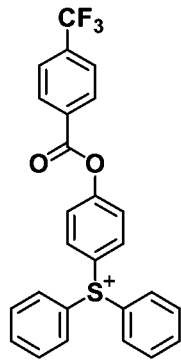
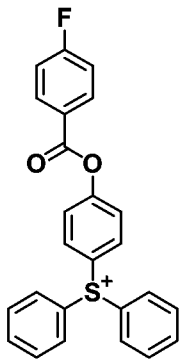
【0050】

[化32]



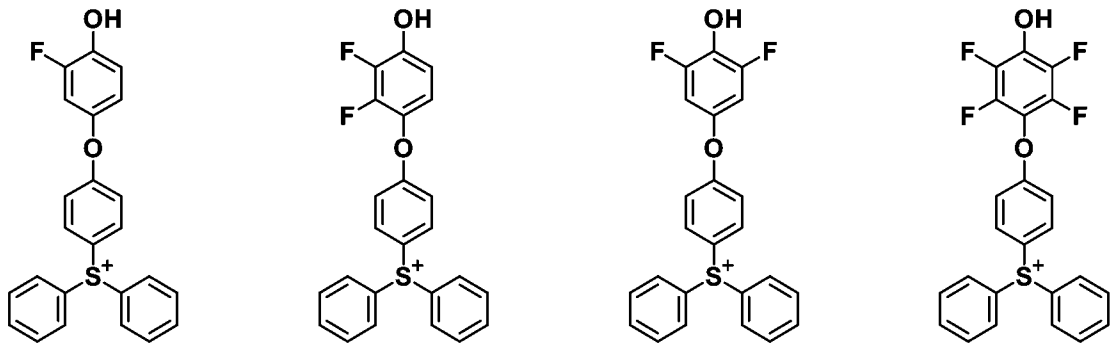
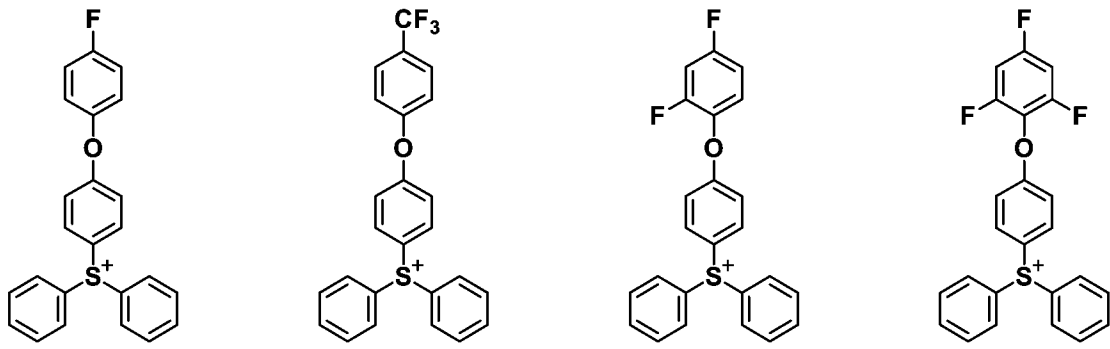
【0051】

[化33]



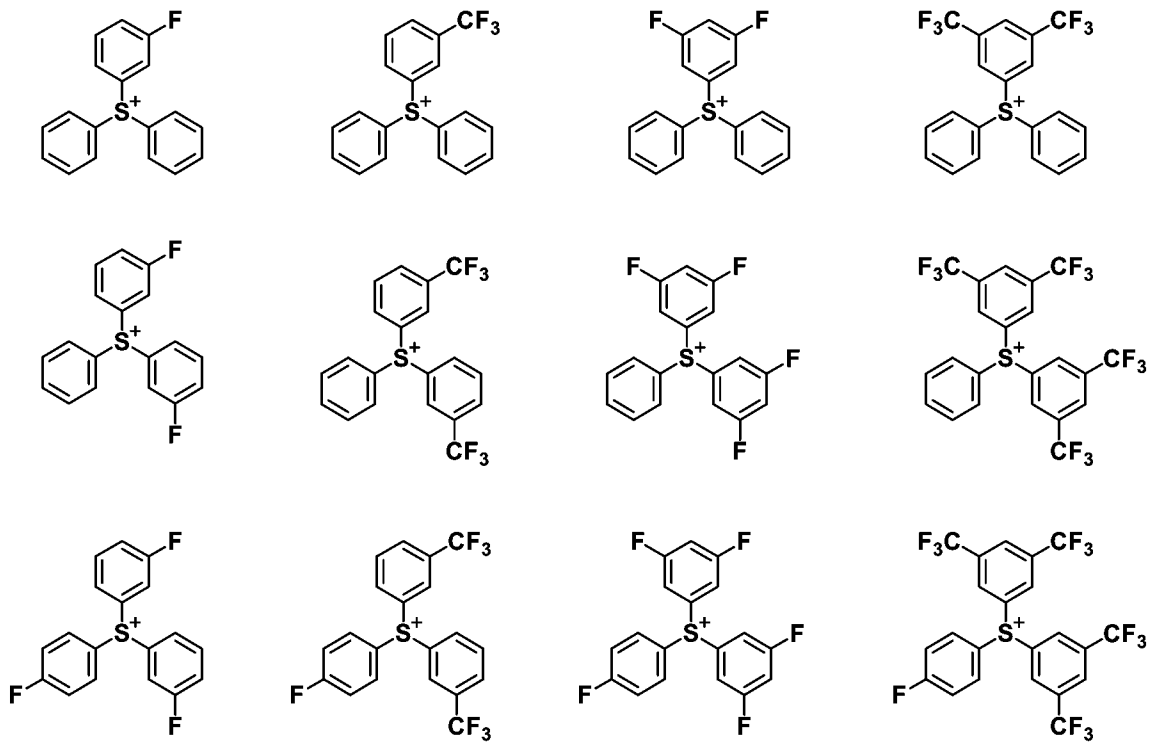
【0052】

[化34]



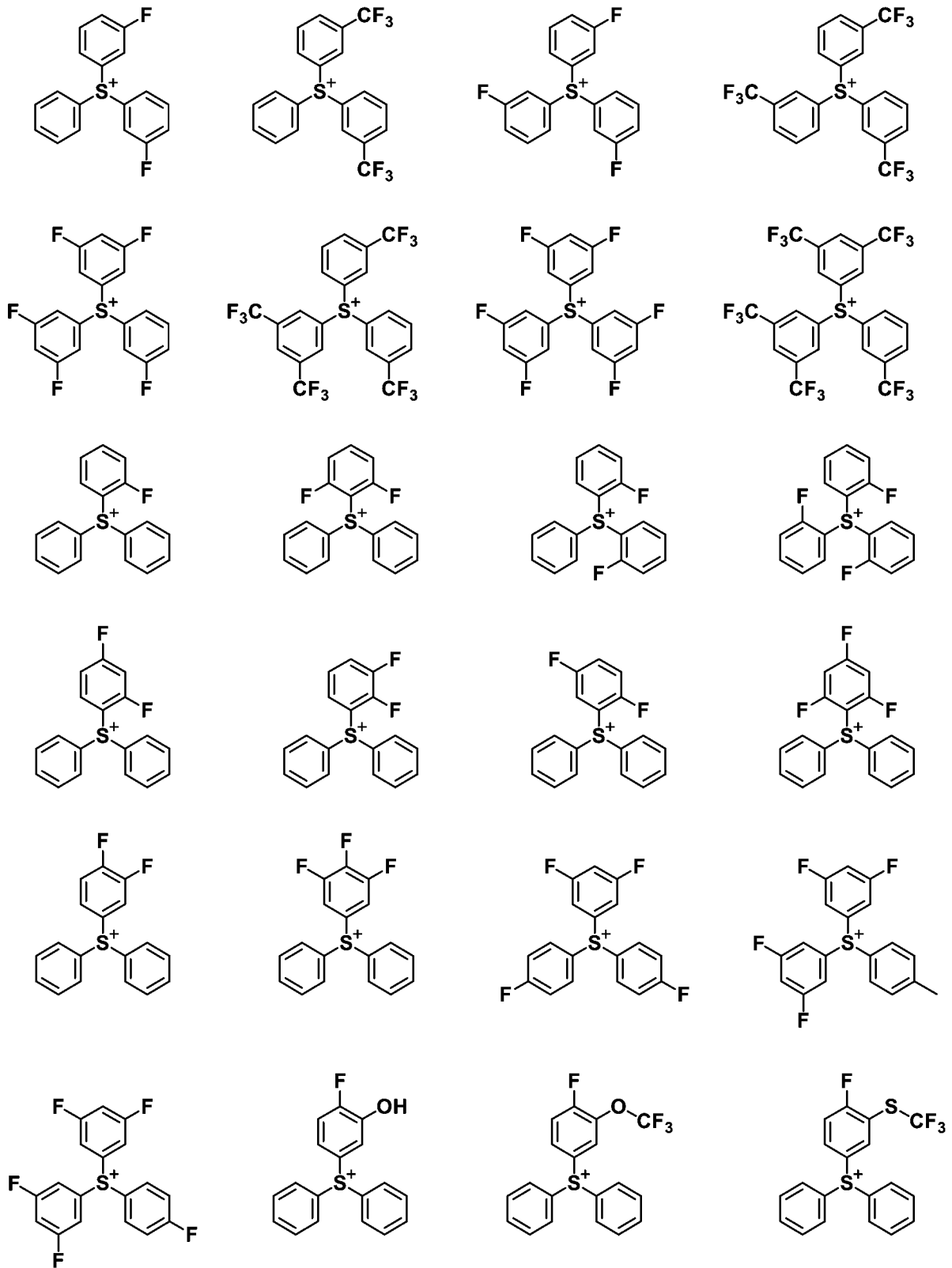
【0053】

[化35]



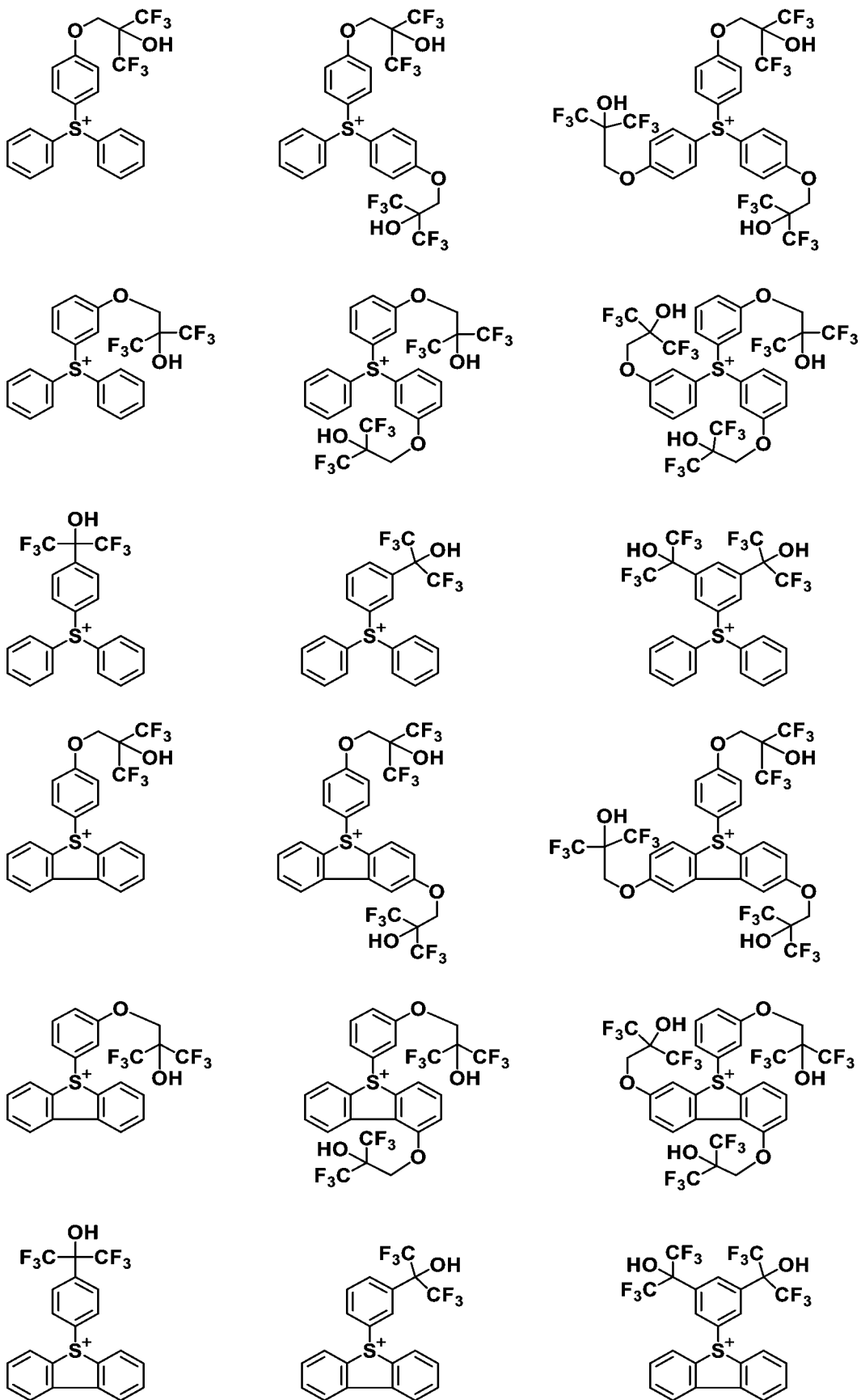
【0054】

[化36]



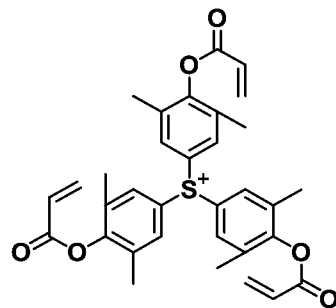
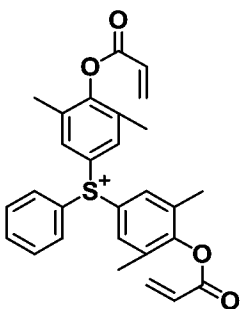
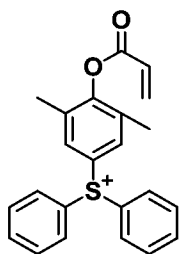
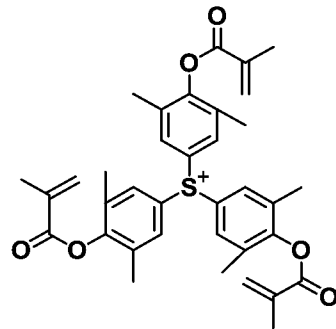
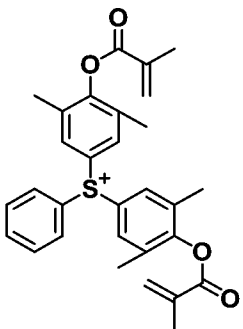
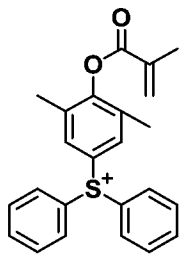
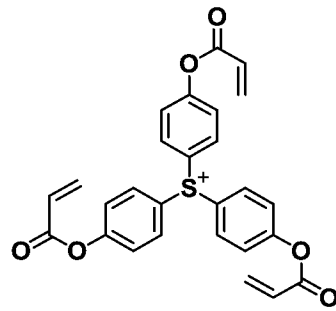
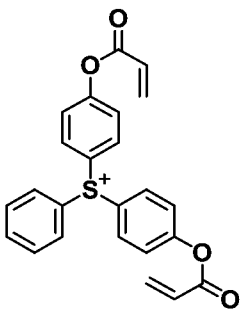
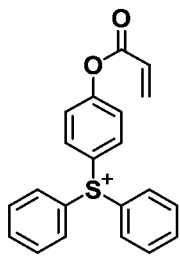
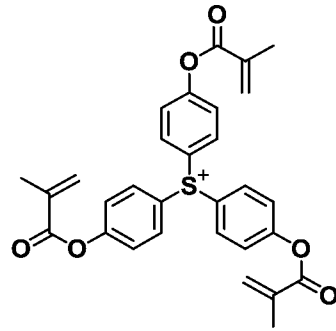
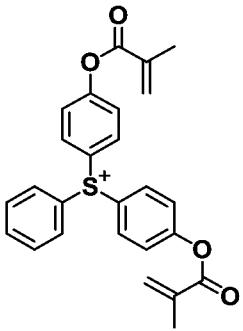
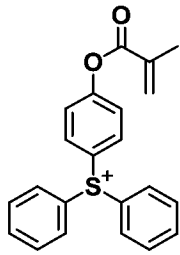
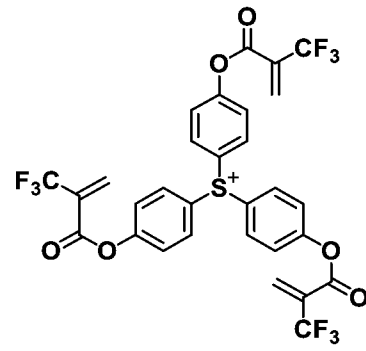
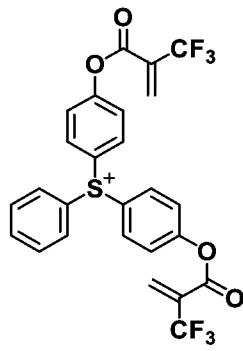
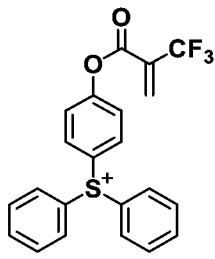
【0055】

[化37]



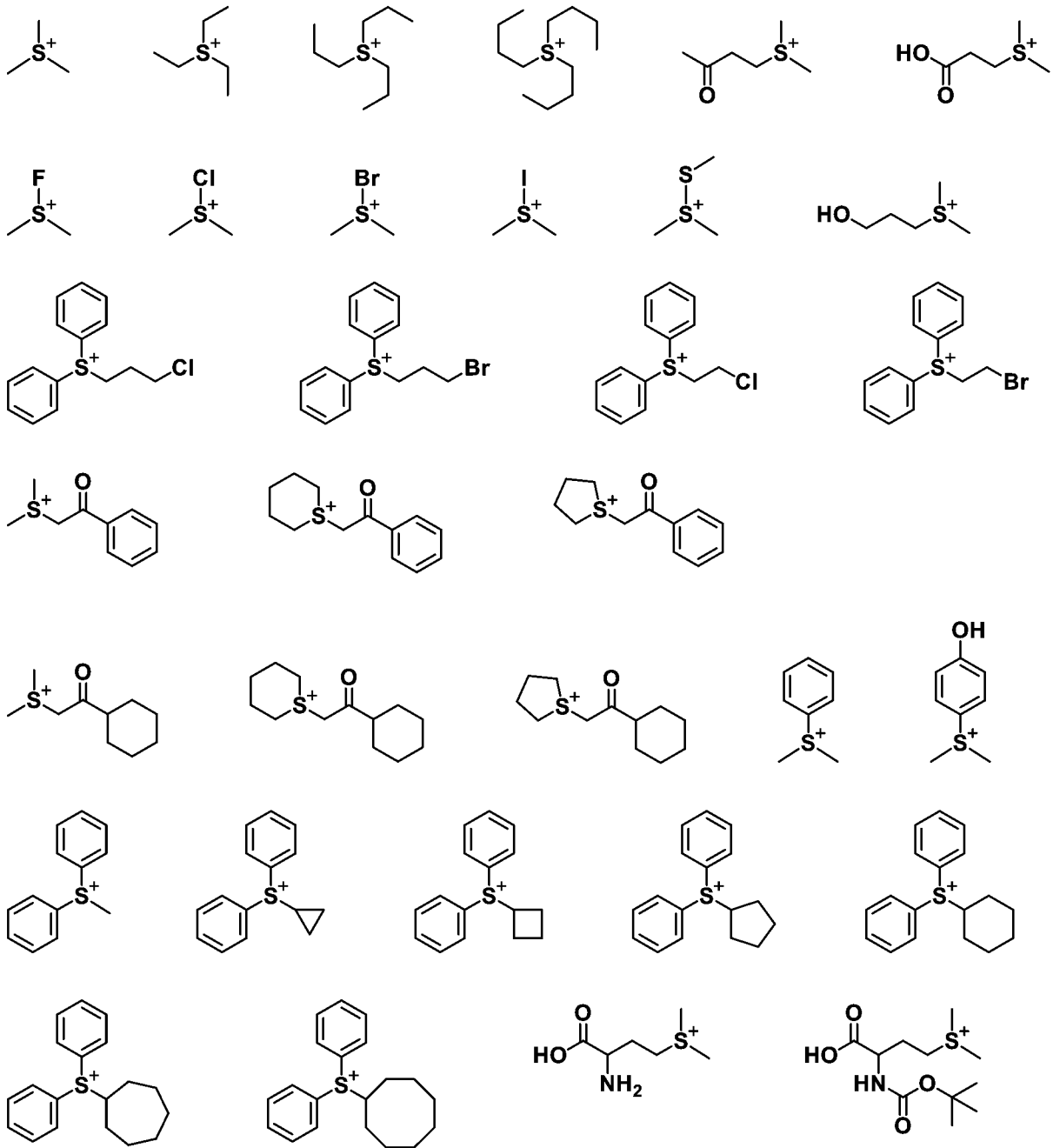
【0056】

[化38]



【0057】

[化39]



【0058】

本發明之正型阻劑材料中，(A)淬滅劑之含量相對於後述(C)基礎聚合物100質量份為0.01~30質量份較理想，0.02~20質量份更理想。

【0059】

[(B)酸產生劑]



$R^{1A}$  表示之烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一基、十三基、十五基、十七基、二十基等碳數1~38之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二基、四環十二基甲基、二環己基甲基等碳數3~38之環族飽和烴基；烯丙基、3-環己烯基、四環十二碳烯基等碳數2~38之不飽和脂肪族烴基；苯基、1-萘基、2-萘基等碳數6~38之芳基；苾基、二苾基甲基等碳數7~38之芳烷基；具有類固醇骨架且也可以含有雜原子之碳數20~38之烴基；將它們組合而獲得之基等。

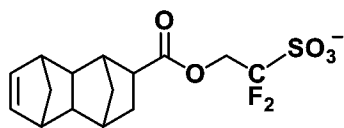
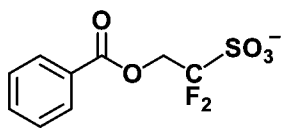
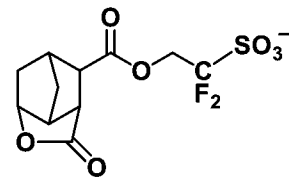
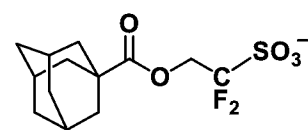
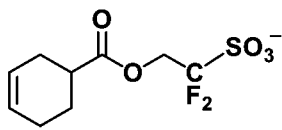
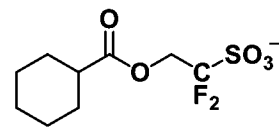
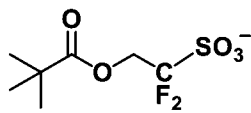
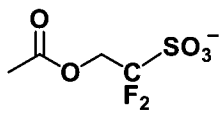
#### 【0065】

又，前述烴基氫原子之一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基中之 $-CH_2-$ 之一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐( $-C(=O)-O-C(=O)-$ )、鹵烷基等。含有雜原子之烴基之具體例，可列舉四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基等。

#### 【0066】

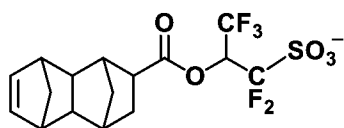
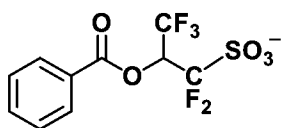
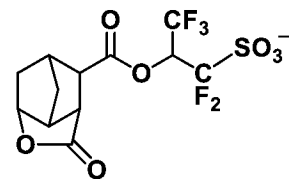
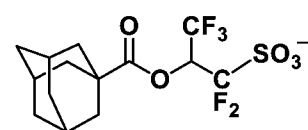
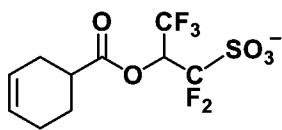
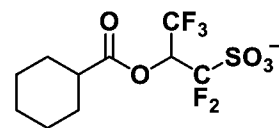
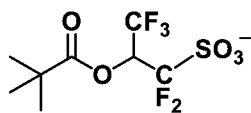
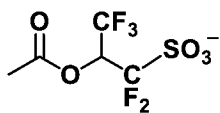
式(2-1)表示之陰離子之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中，Ac為乙醯基。

[化42]



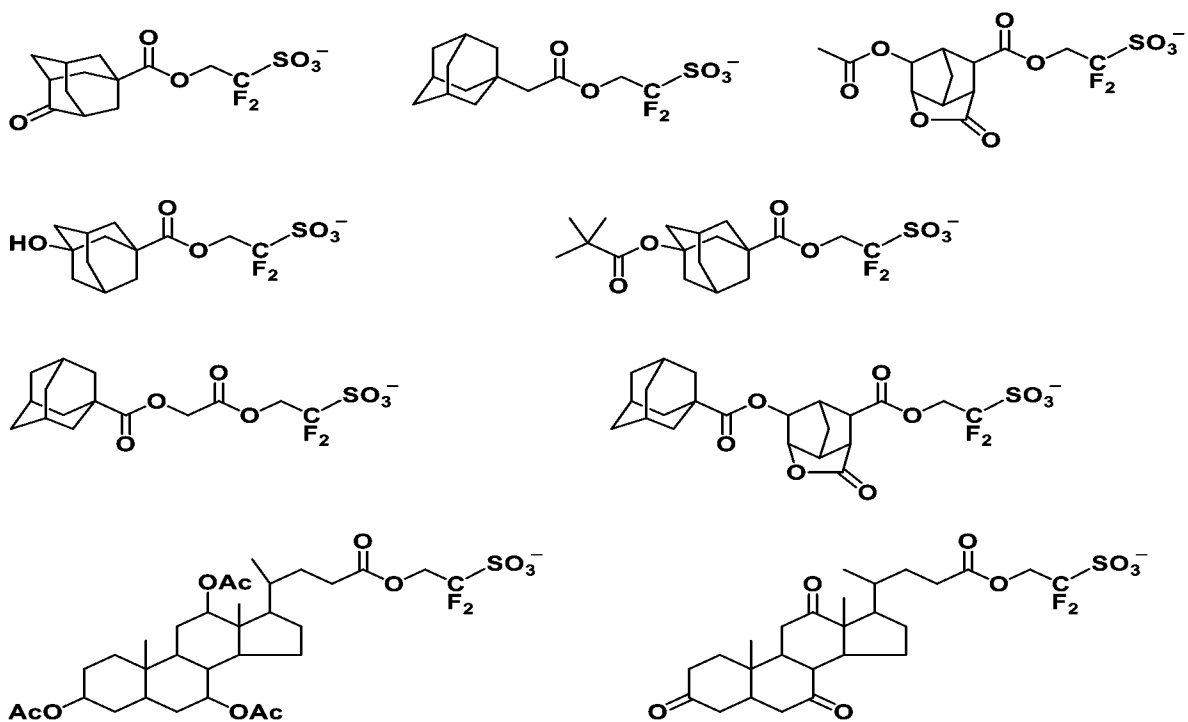
【0067】

[化43]



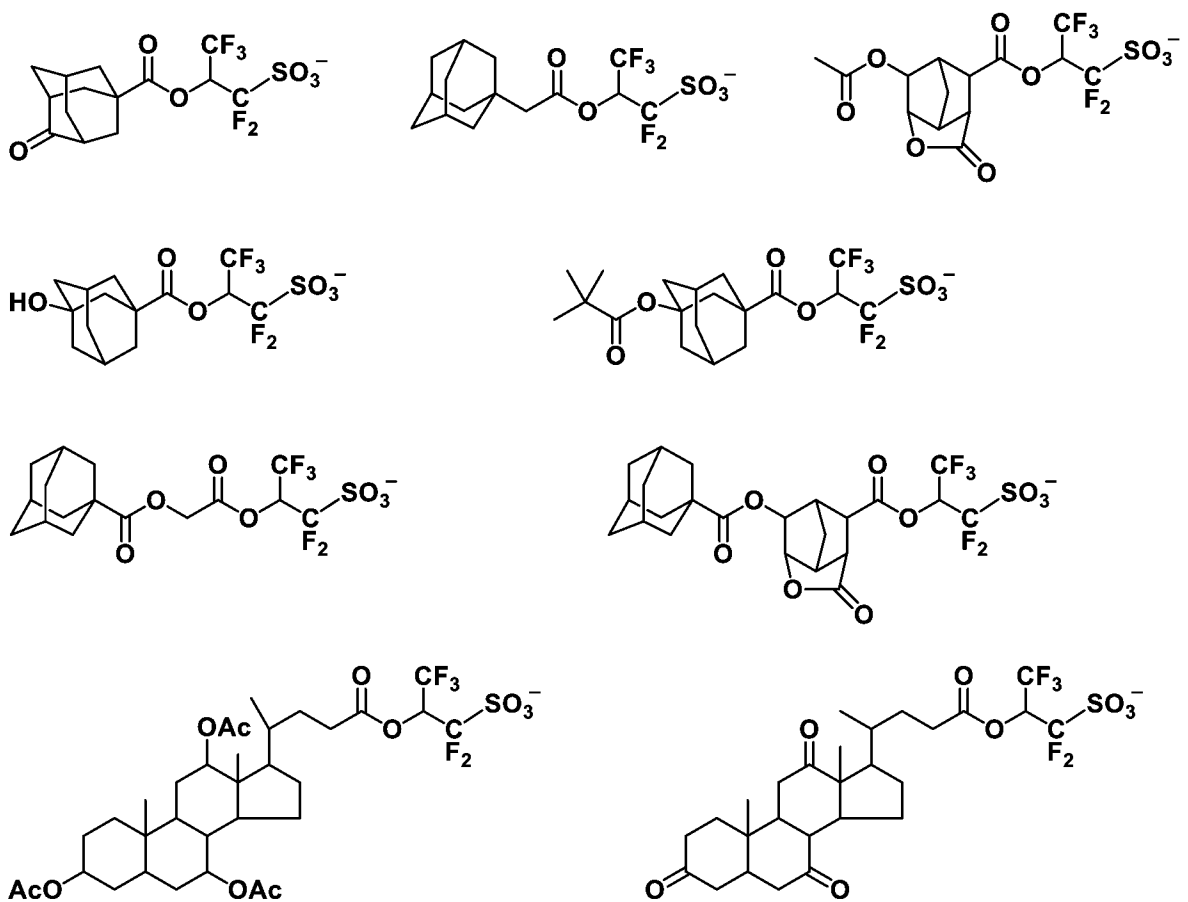
【0068】

[化44]



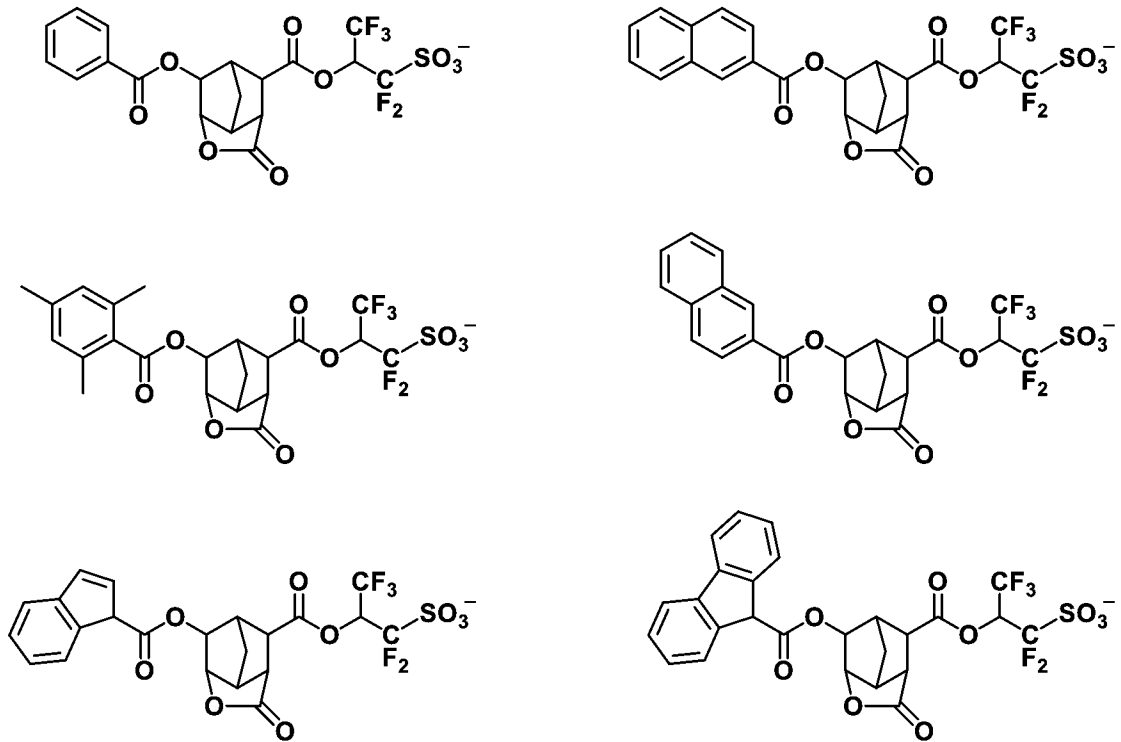
【0069】

[化45]



【0070】

[化46]



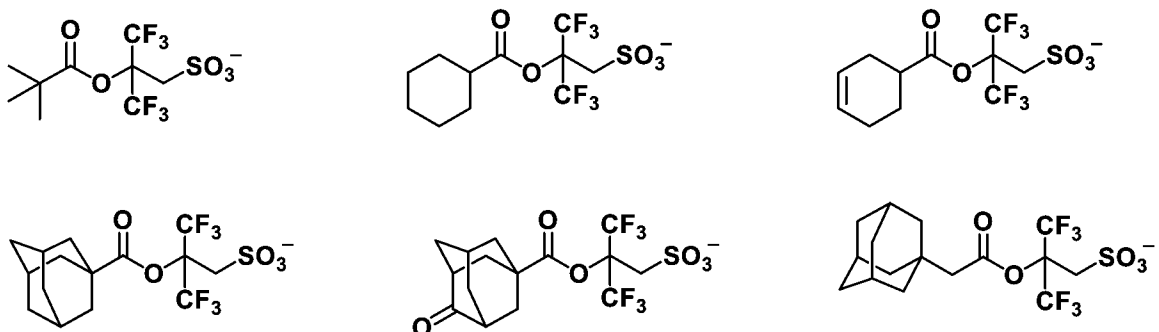
【0071】

式(2-2)中， $\text{R}^{12}$  為也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉和在式(2-1-1)之說明中就 $\text{R}^{11A}$  表示之烴基例示者為同樣的例子。

【0072】

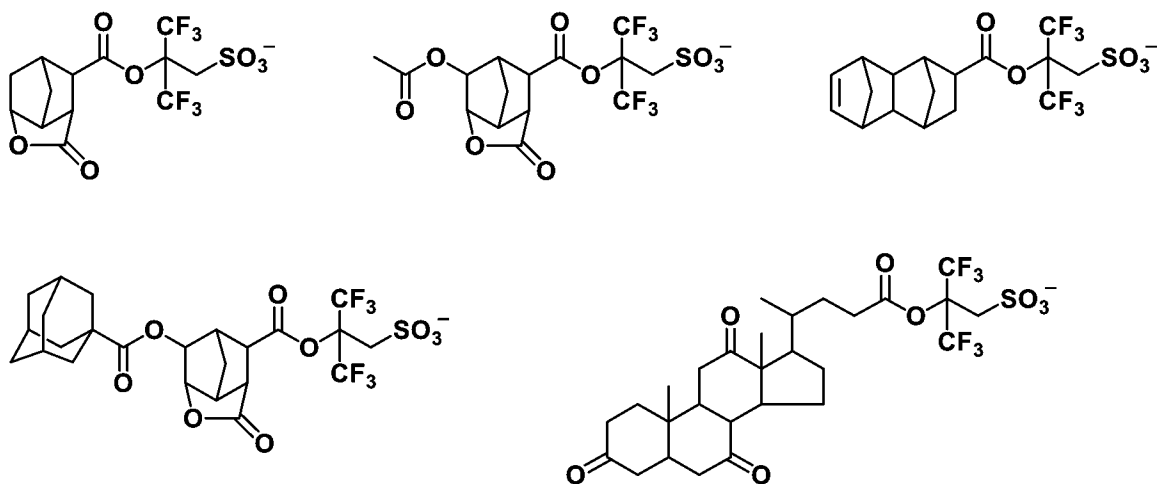
式(2-2)表示之陰離子之具體例可列舉如下但不限於此等。

[化47]



【0073】

[化48]



## 【0074】

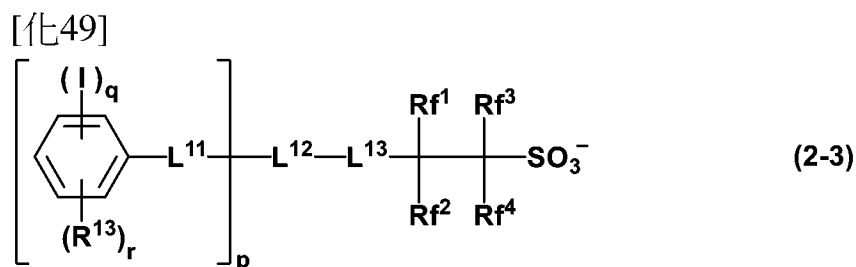
又，含有式(2-2)表示之陰離子之酸產生劑，於磺基之 $\alpha$ 位不具有氟原子，但是在 $\beta$ 位具有2個三氟甲基，因而具有為了將基礎聚合物中之酸不安定基予以切斷所必要之充分的酸度。所以，能作為酸產生劑使用。

## 【0075】

前述含氟原子之磺酸陰離子宜更含有碘原子較佳。藉由陰離子含有碘原子，碘原子因EUV之吸收大，曝光時EUV之吸收會增大。因此曝光中被酸產生劑吸收之光子數增加，物理性對比度提高，因而成為高感度且高對比度的阻劑材料，CDU、LWR更改善，可使處理範圍更加寬廣。

## 【0076】

前述含有碘原子且於磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子之具體例，可列舉下式(2-3)表示者。



## 【0077】

式(2-3)中， $p$ 為符合 $1 \leq p \leq 3$ 之整數。 $q$ 及 $r$ 為符合 $1 \leq q \leq 5$ 、 $0 \leq r \leq 3$ 及 $1 \leq q + r \leq 5$ 之整數。

#### 【0078】

式(2-3)中， $L^{11}$ 為單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵或碳數1~6之飽和伸烴基，該飽和伸烴基中之 $-CH_2-$ 之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代。又，也可為前述飽和伸烴基中之 $-CH_2-$ 位在其末端者。

#### 【0079】

$L^{11}$ 表示之碳數1~6之飽和伸烴基，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉：甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等碳數1~6之烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等碳數3~6之環族飽和伸烴基；將它們組合而獲得之基等。

#### 【0080】

式(2-3)中， $L^{12}$ 於 $p$ 為1時係單鍵或碳數1~20之伸烴基，於 $p$ 為2或3時係碳數1~20之 $(p+1)$ 價烴基，該伸烴基及 $(p+1)$ 價烴基也可含有選自氧原子、硫原子及氮原子中之至少1種。

#### 【0081】

$L^{12}$ 表示之碳數1~20之伸烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等碳數1~20之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等碳數3~20之環族飽和伸烴基；伸乙烯基、丙烯-1,3-二基等碳數2~20之不飽和脂肪族伸烴基；伸苯基、伸萘基等碳數6~20之伸芳基；將它們組合而獲得之基等。

又， $L^{12}$  表示之碳數1~20之(p+1)價烴基，為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉從前述碳數1~20之伸烴基之具體例進一步取走1個或2個氫原子而獲得之基。

**【0082】**

式(2-3)中， $L^{13}$  為單鍵、醚鍵或酯鍵。

**【0083】**

式(2-3)中， $R^{13}$  為烴基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、烴基、胺基或醚鍵之碳數1~20之烴基、碳數1~20之烴氧基、碳數2~20之烴羰基、碳數2~20之烴氧羰基、碳數2~20之烴羰氧基或碳數1~20之烴磺醯氧基、或為  $-N(R^{13A})(R^{13B})$ 、 $-N(R^{13C})-C(=O)-R^{13D}$  或  $-N(R^{13C})-C(=O)-O-R^{13D}$ 。 $R^{13A}$  及  $R^{13B}$  各自獨立地為氫原子或碳數1~6之飽和烴基。 $R^{13C}$  為氫原子或碳數1~6之飽和烴基，該飽和烴基氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、烴基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代。 $R^{13D}$  為碳數1~16之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基或碳數7~15之芳烷基，該等基氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、烴基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代。 $p$ 及/或 $r$ 為2以上時，各 $R^{13}$ 彼此可相同也可不同。

**【0084】**

$R^{13}$  表示之碳數1~20之烴基及碳數1~20之烴氧基、碳數2~20之烴羰基、碳數2~20之烴氧羰基、碳數2~20之烴羰氧基及碳數1~20之烴磺醯氧基之烴基部，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十七基、十八基、十九基、二十基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基

環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環族飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~20之環族不飽和脂肪族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、第二丁基苯基、第三丁基苯基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、異丙基萘基、正丁基萘基、異丁基萘基、第二丁基萘基、第三丁基萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苯乙基等碳數7~20之芳烷基；將它們組合而獲得之基等。

### 【0085】

$R^{13A}$ 、 $R^{13B}$ 及 $R^{13C}$ 表示之碳數1~6之飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基等碳數1~6之烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等碳數3~6之環族飽和烴基。又， $R^{13C}$ 可以含有的碳數1~6之飽和烴氧基之飽和烴基，可列舉和前述飽和烴基之具體例同樣的例子， $R^{13C}$ 可含有的碳數2~6之飽和烴羰基及碳數2~6之飽和烴羰氧基之飽和烴基部，可列舉前述碳數1~6之飽和烴基之具體例當中碳數1~5者。

### 【0086】

$R^{13D}$ 表示之脂肪族烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基等碳數1~16之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~16之環族飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~16之烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~16之環族不飽和脂肪族烴基；將它們組合而獲得之基等。 $R^{13D}$ 表示之碳數6~12之芳基可列舉苯基、

萘基等。 $R^{13D}$ 表示之碳數7~15之芳烷基可列舉苄基、苯乙基等。 $R^{13D}$ 可含有的碳數1~6之飽和烴氧基之烴基部可列舉和就 $R^{13A}$ 、 $R^{13B}$ 及 $R^{13C}$ 表示之碳數1~6之飽和烴基例示者為同樣之例子，碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基之飽和烴基部可列舉前述碳數1~6之飽和烴基之具體例中之碳數1~5者之例子。

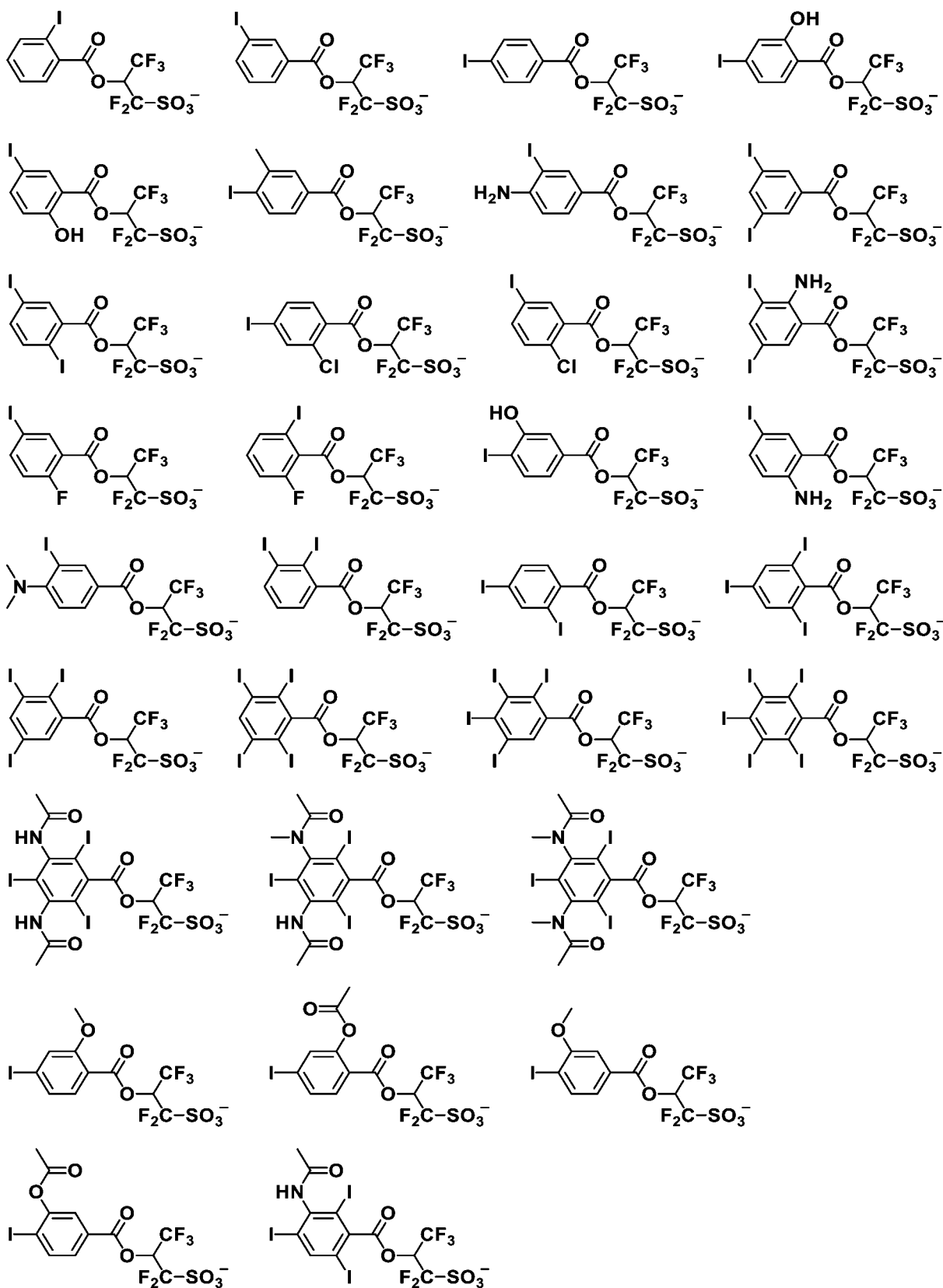
**【0087】**

式(2-3)中， $Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟該等中之至少一者為氟原子或三氟甲基。又， $Rf^1$ 與 $Rf^2$ 亦可合併而形成羰基。 $Rf^1 \sim Rf^4$ 中含有的氟原子之合計為2以上較理想，3以上更理想。

**【0088】**

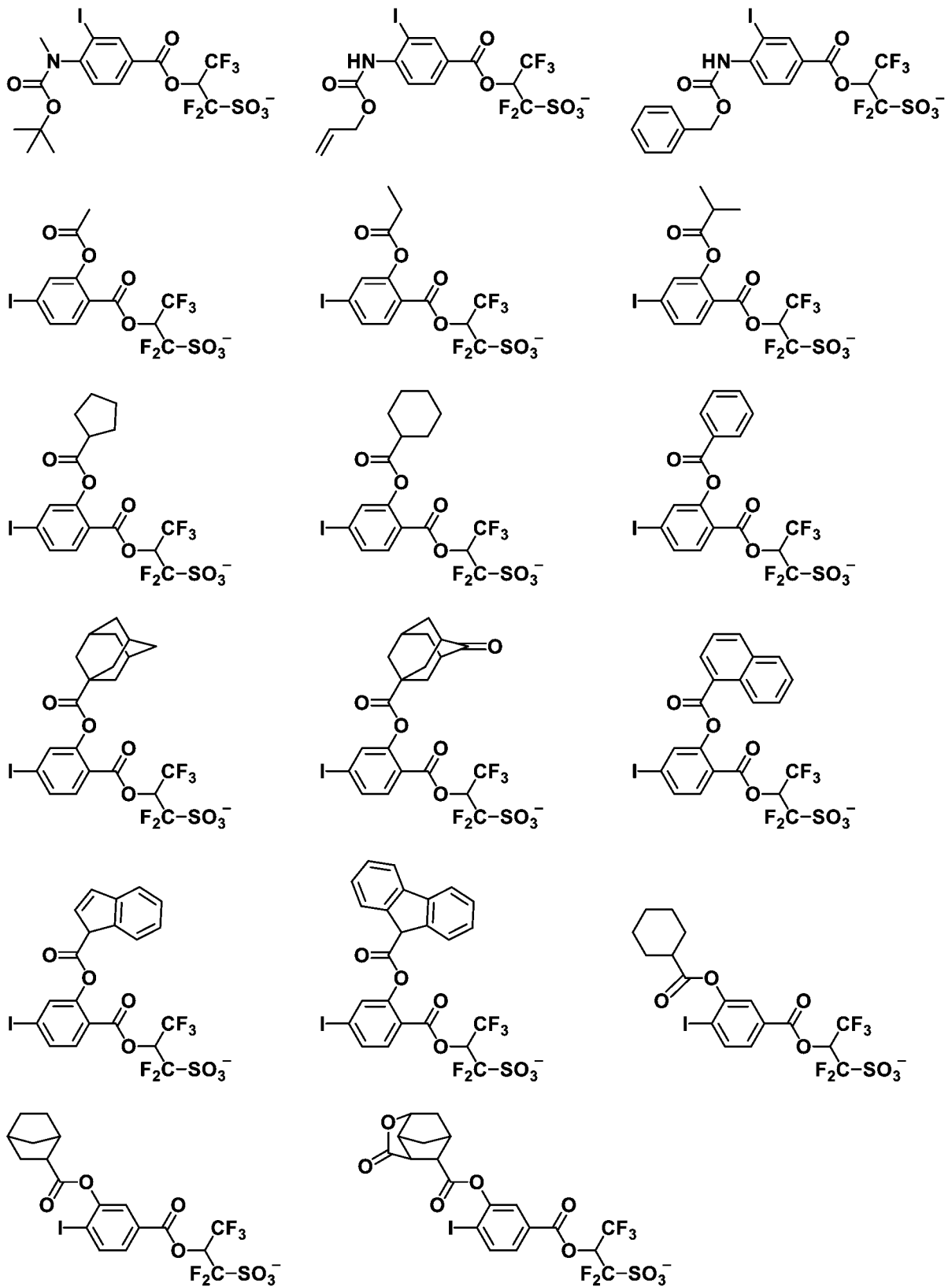
式(2-3)表示之陰離子可列舉如下但不限於此等。

[化50]



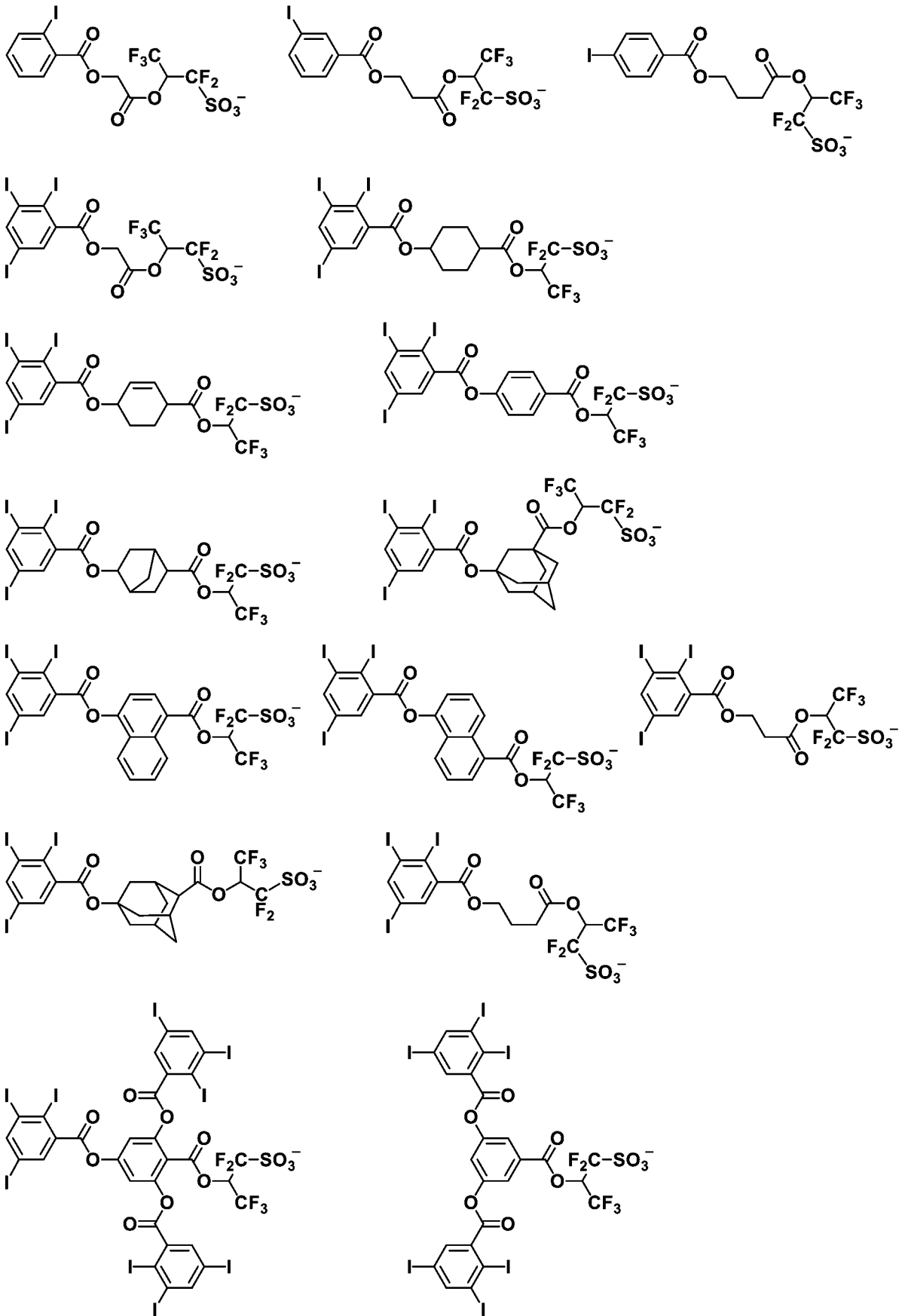
【0089】

[化51]



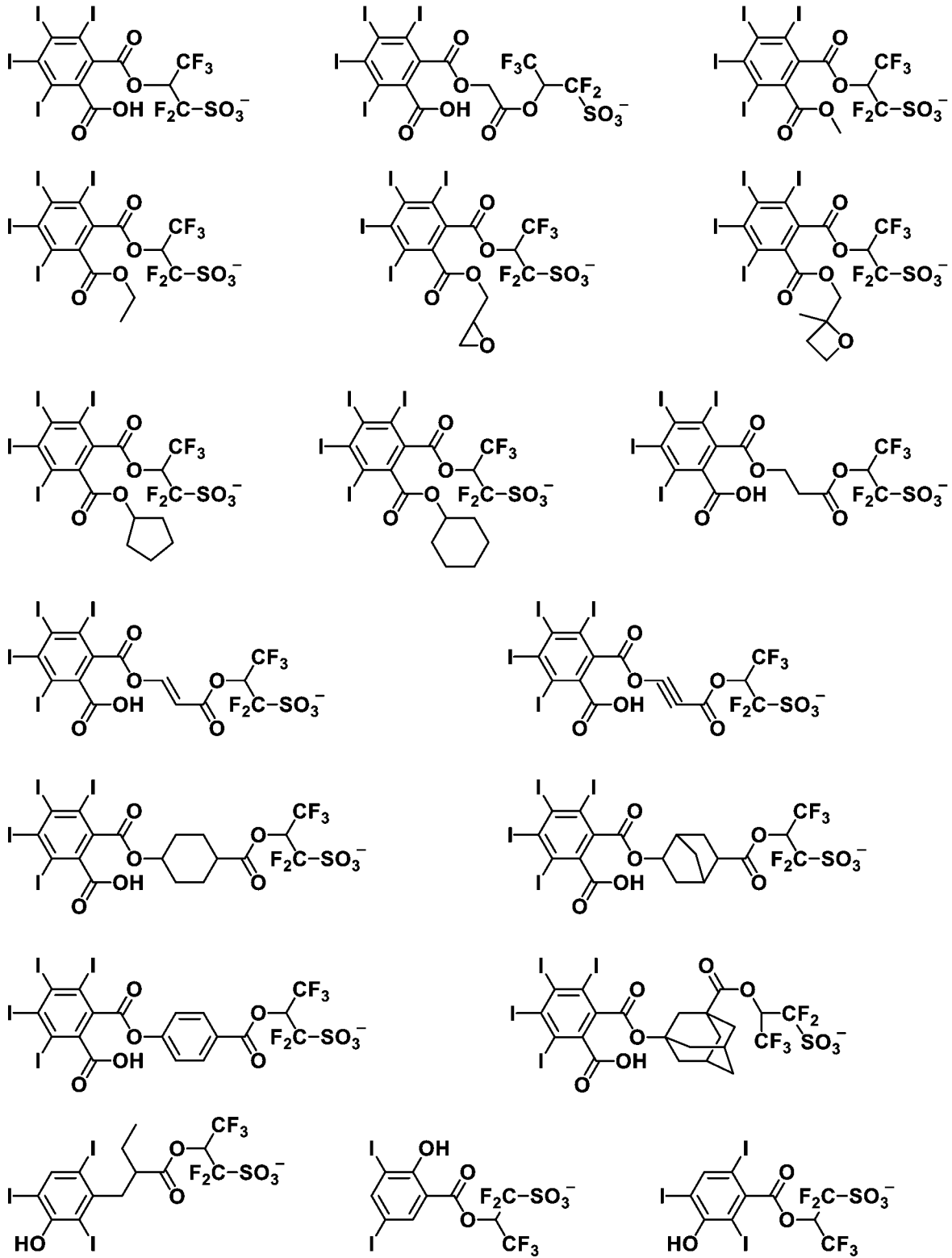
【0090】

[化52]



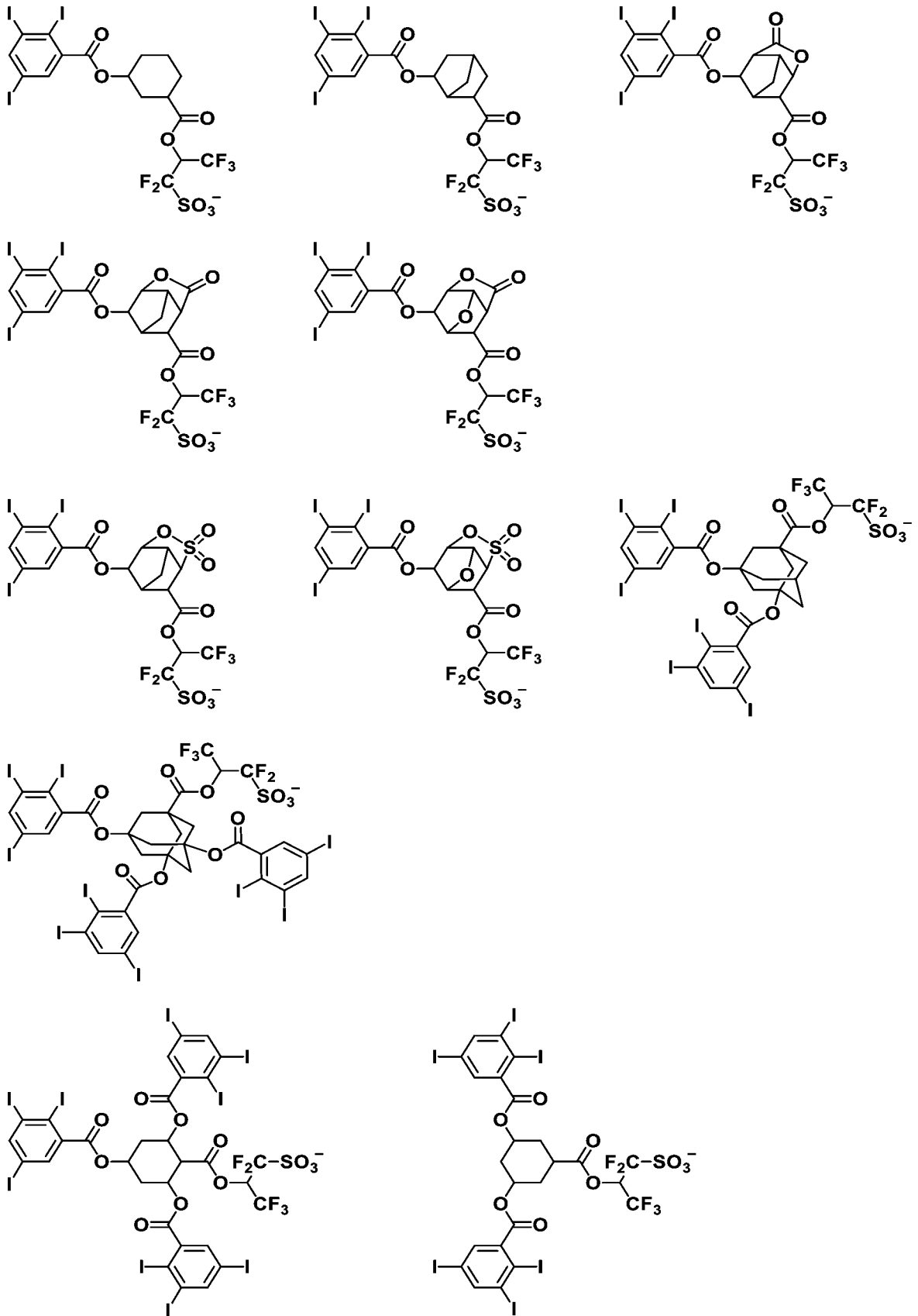
【0091】

[化53]



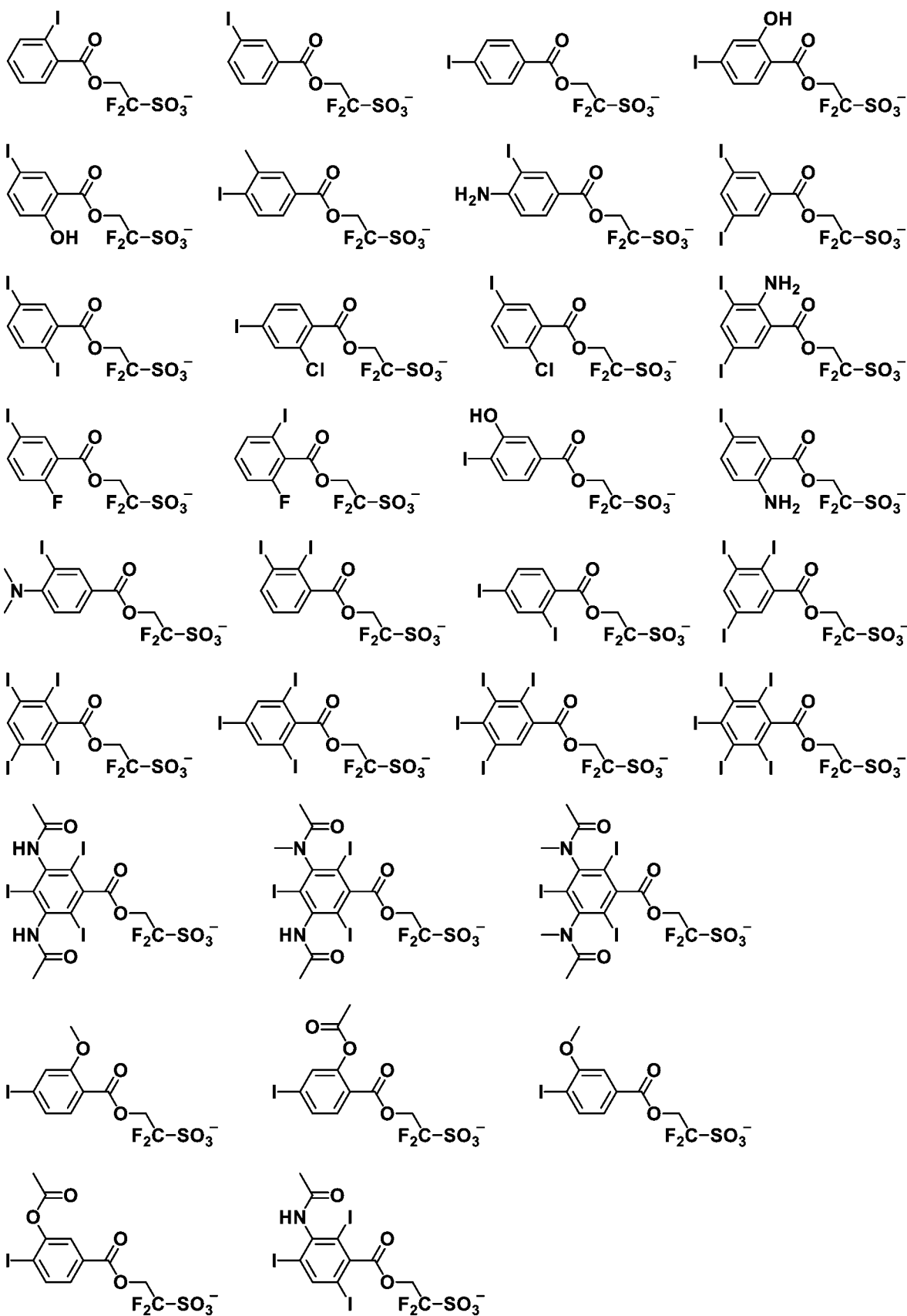
【0092】

[化54]



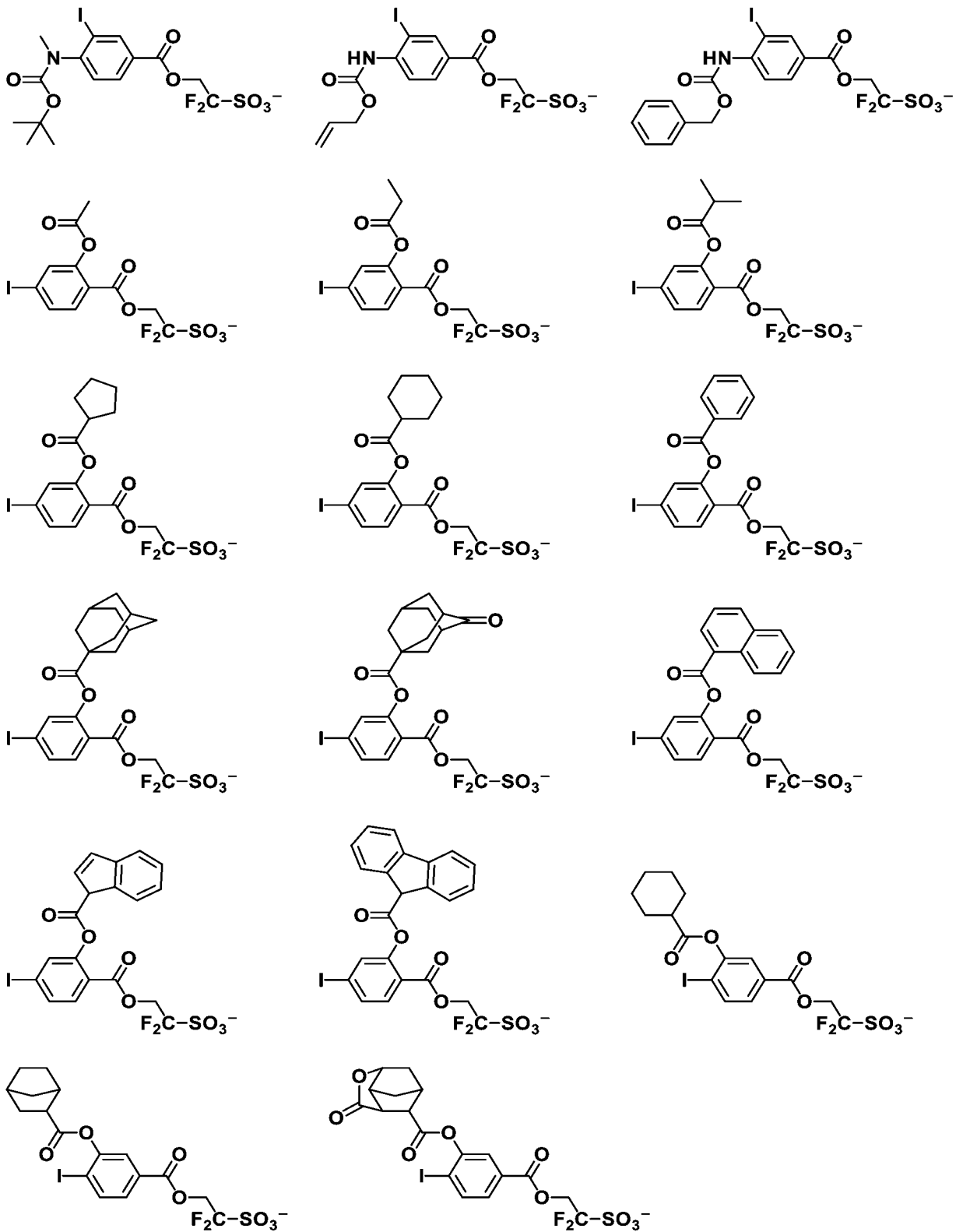
【0093】

[化55]



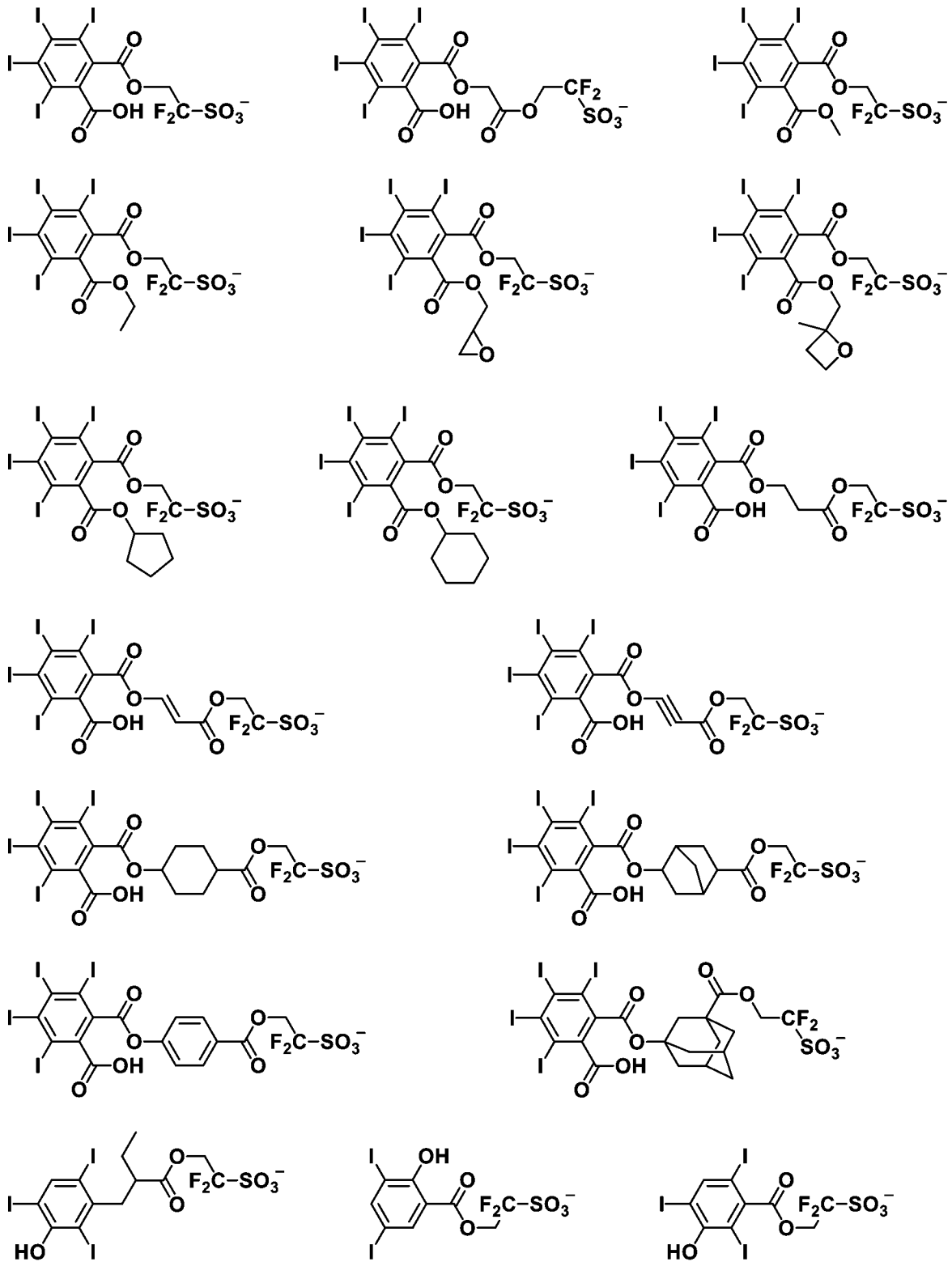
【0094】

【化56】



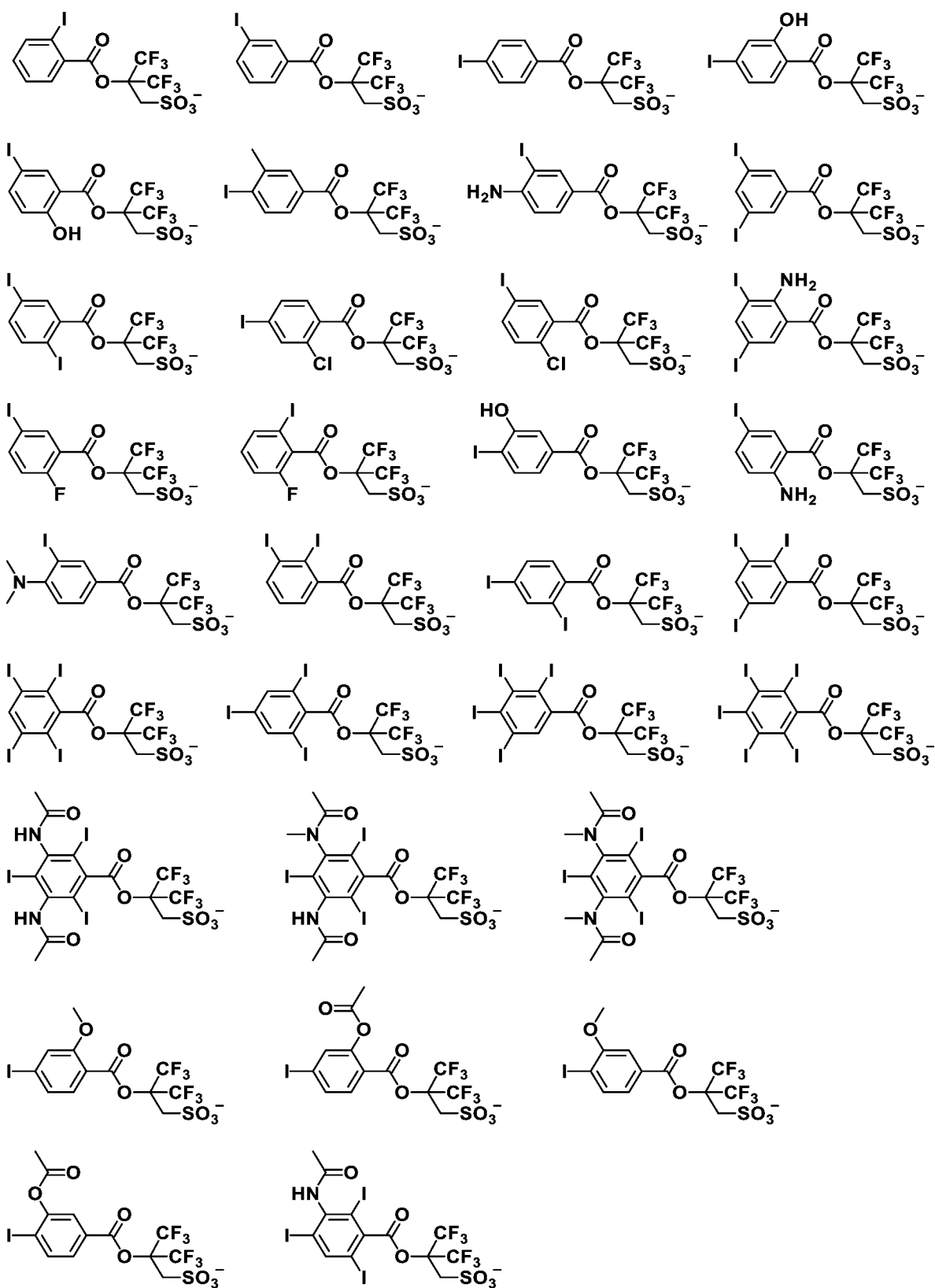
【0095】

[化57]



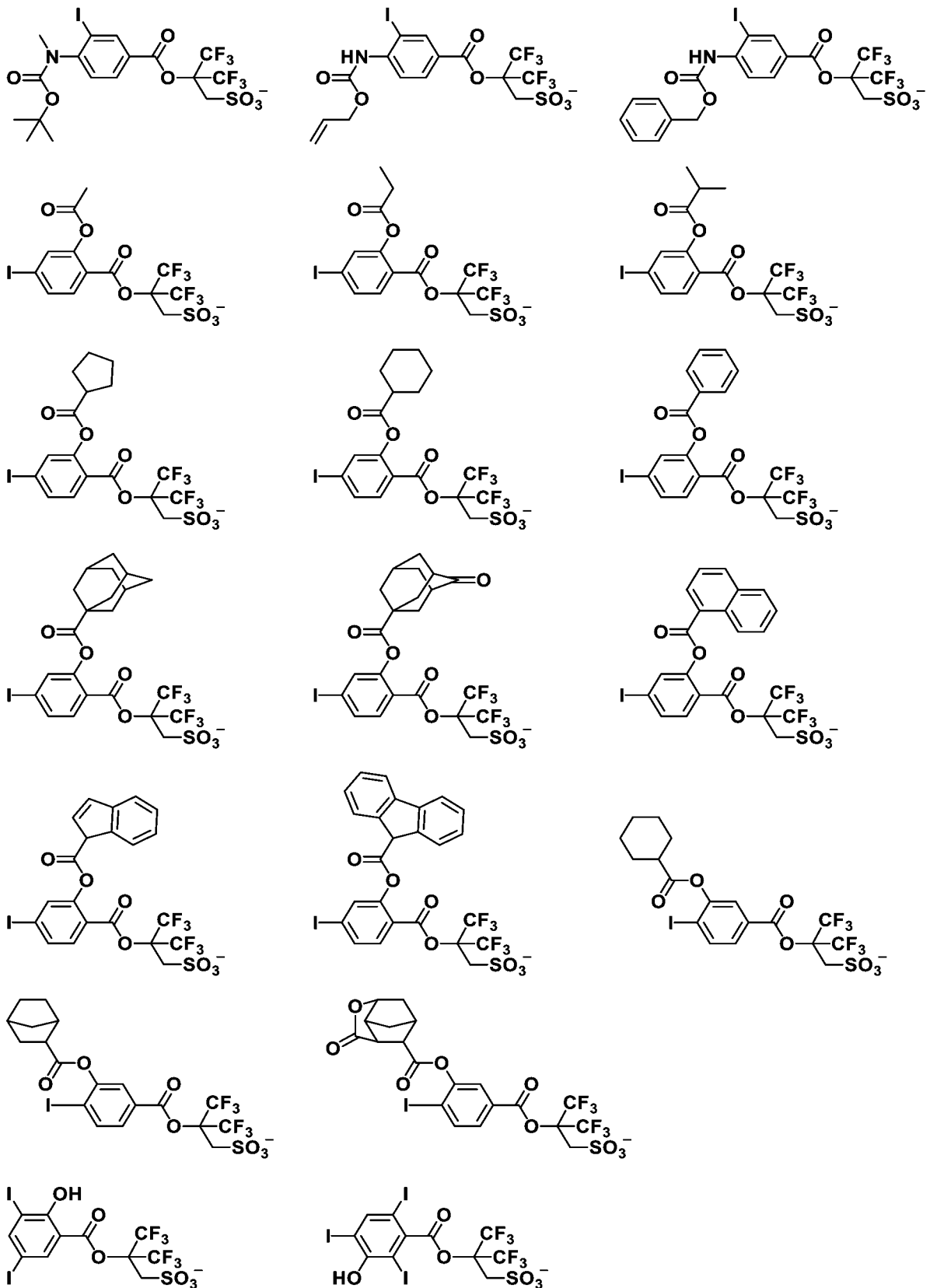
【0096】

[化58]



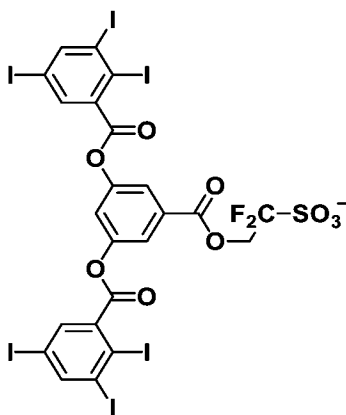
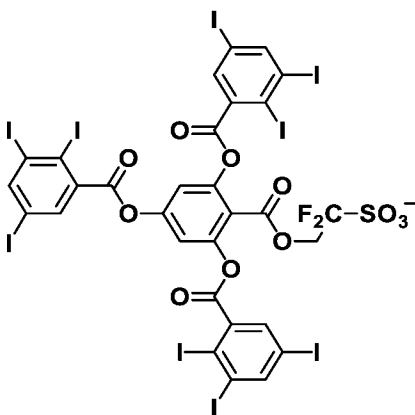
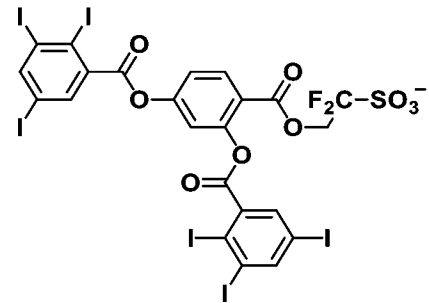
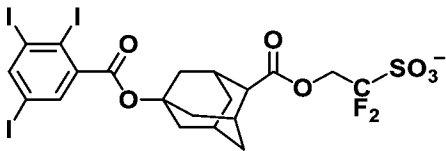
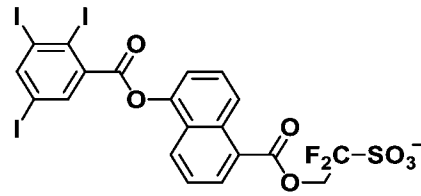
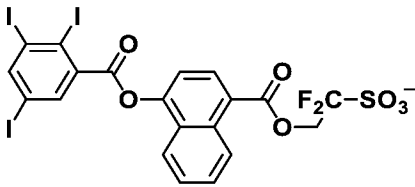
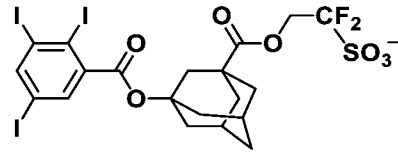
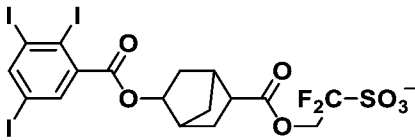
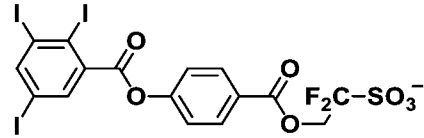
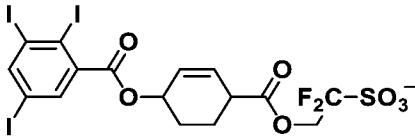
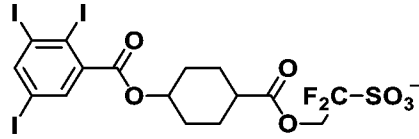
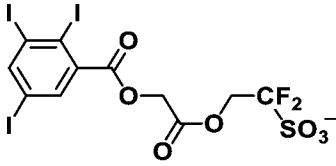
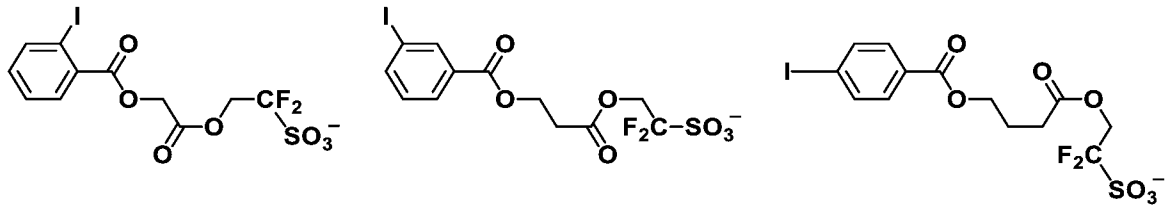
【0097】

[化59]



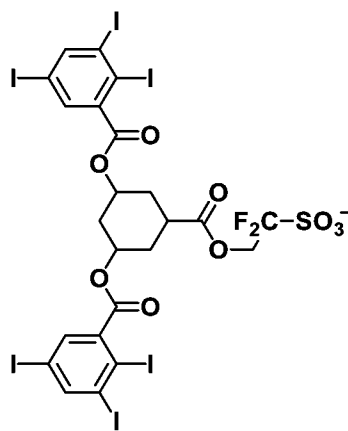
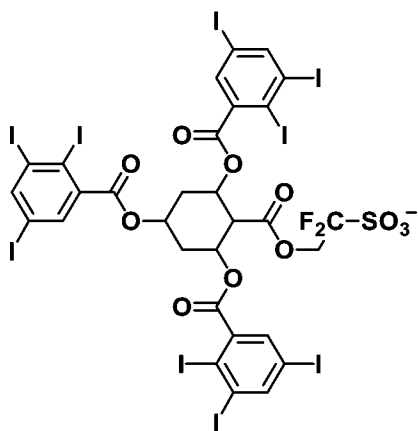
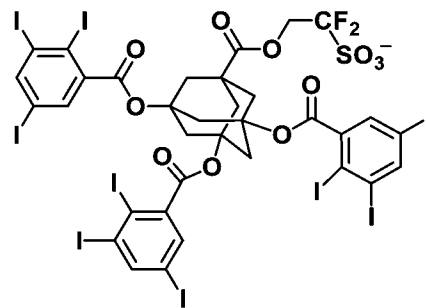
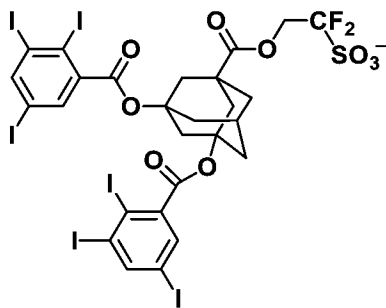
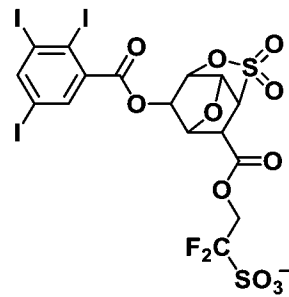
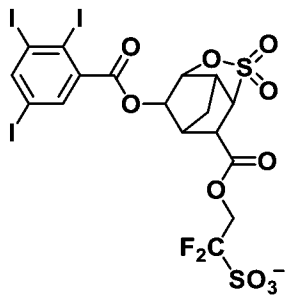
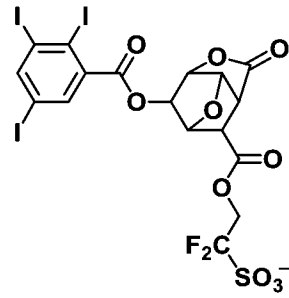
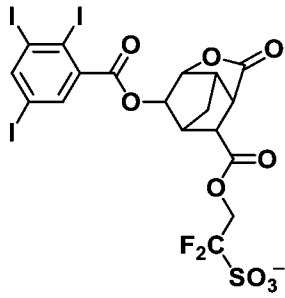
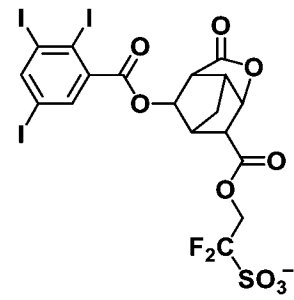
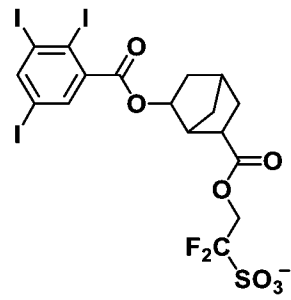
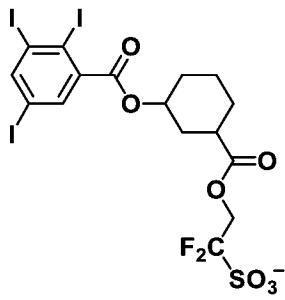
【0098】

[化60]



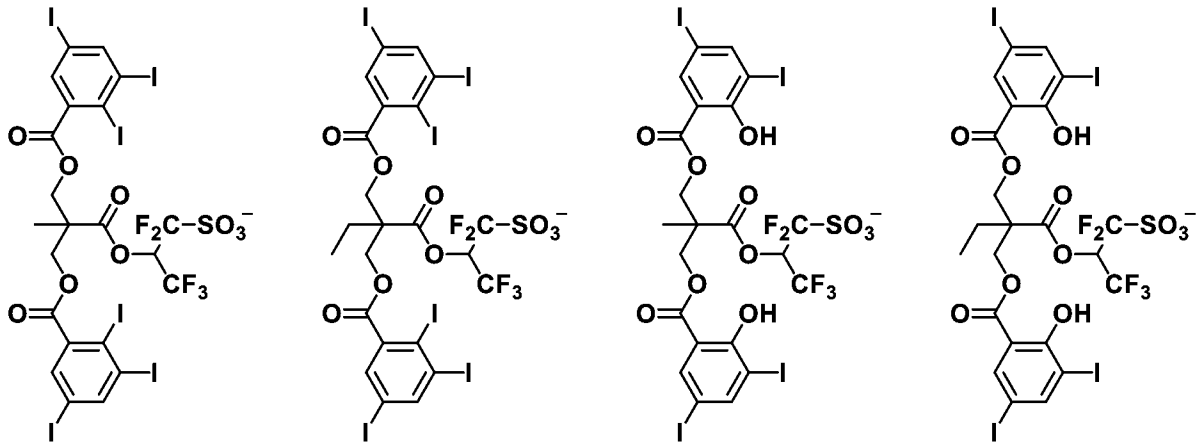
【0099】

[化61]



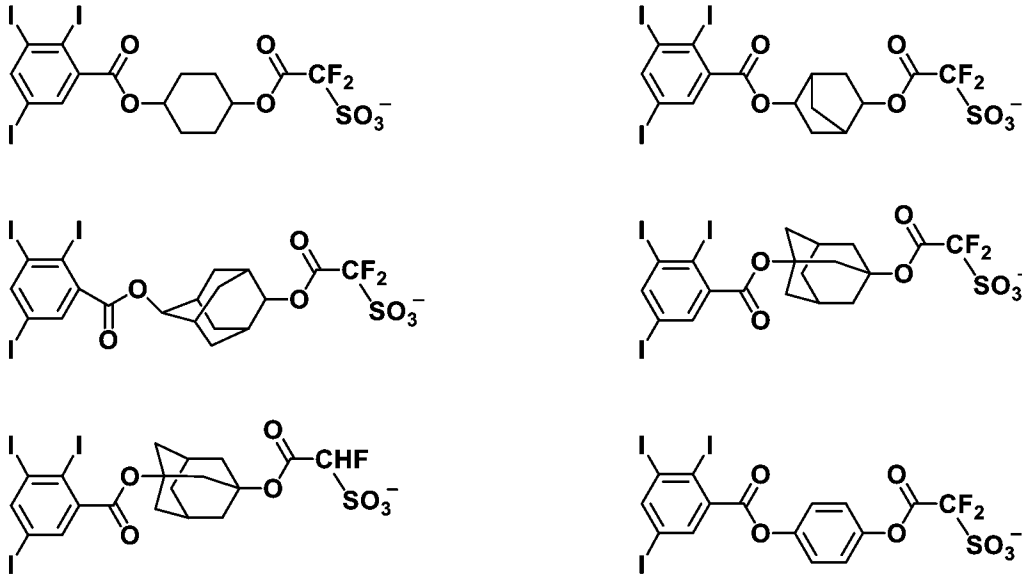
【0100】

[化62]



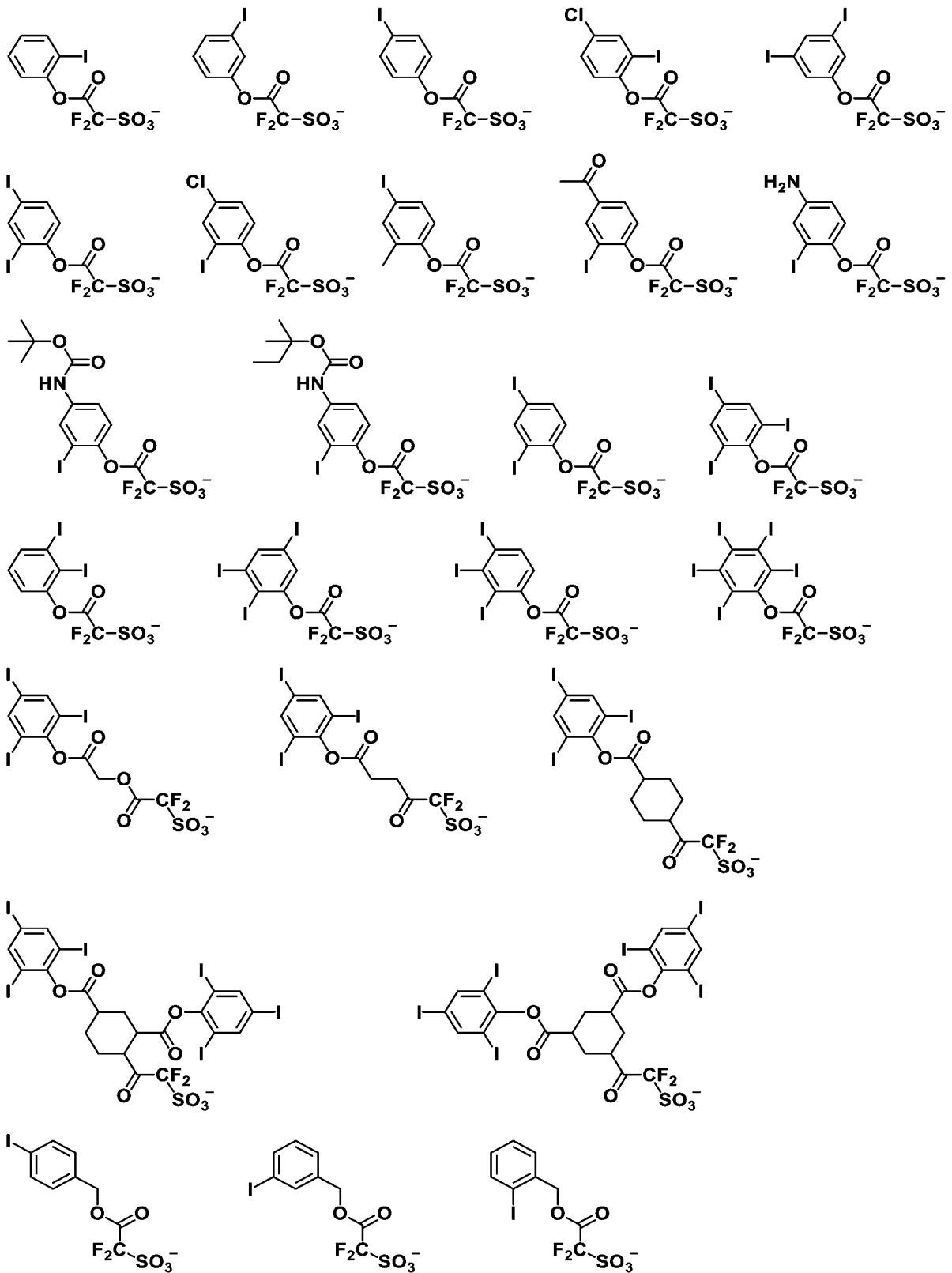
【0101】

[化63]



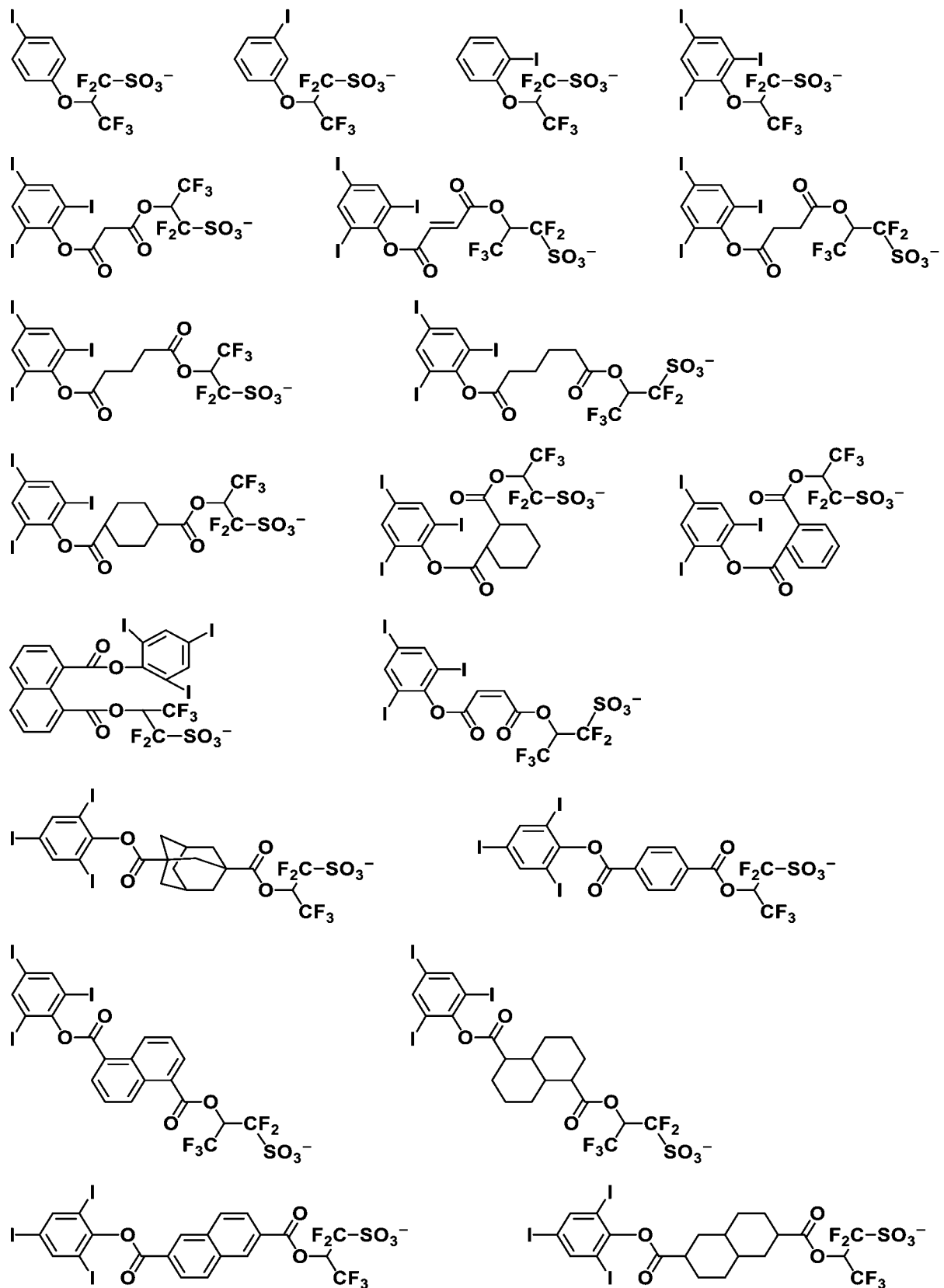
【0102】

[化64]



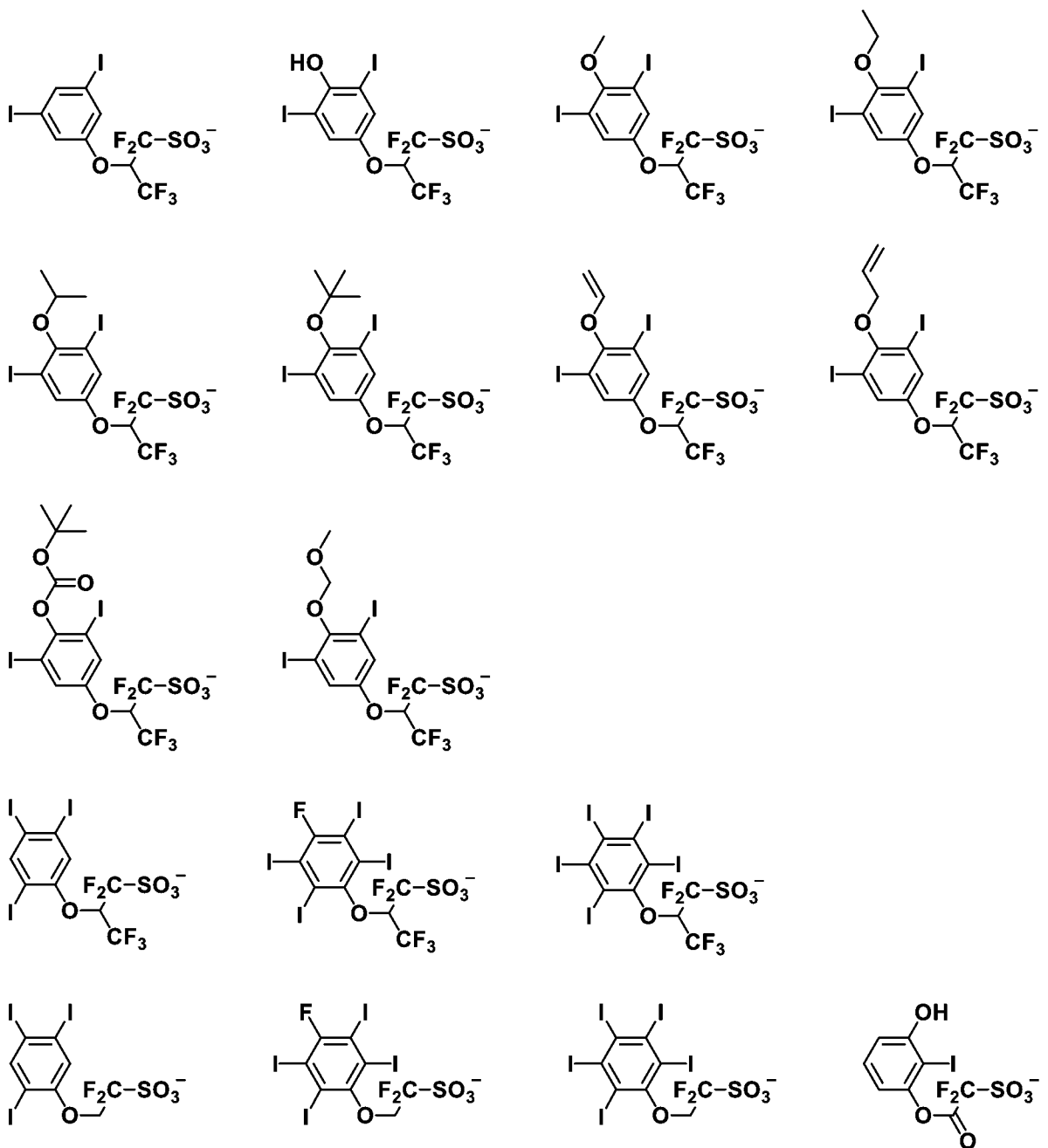
【0103】

[化65]



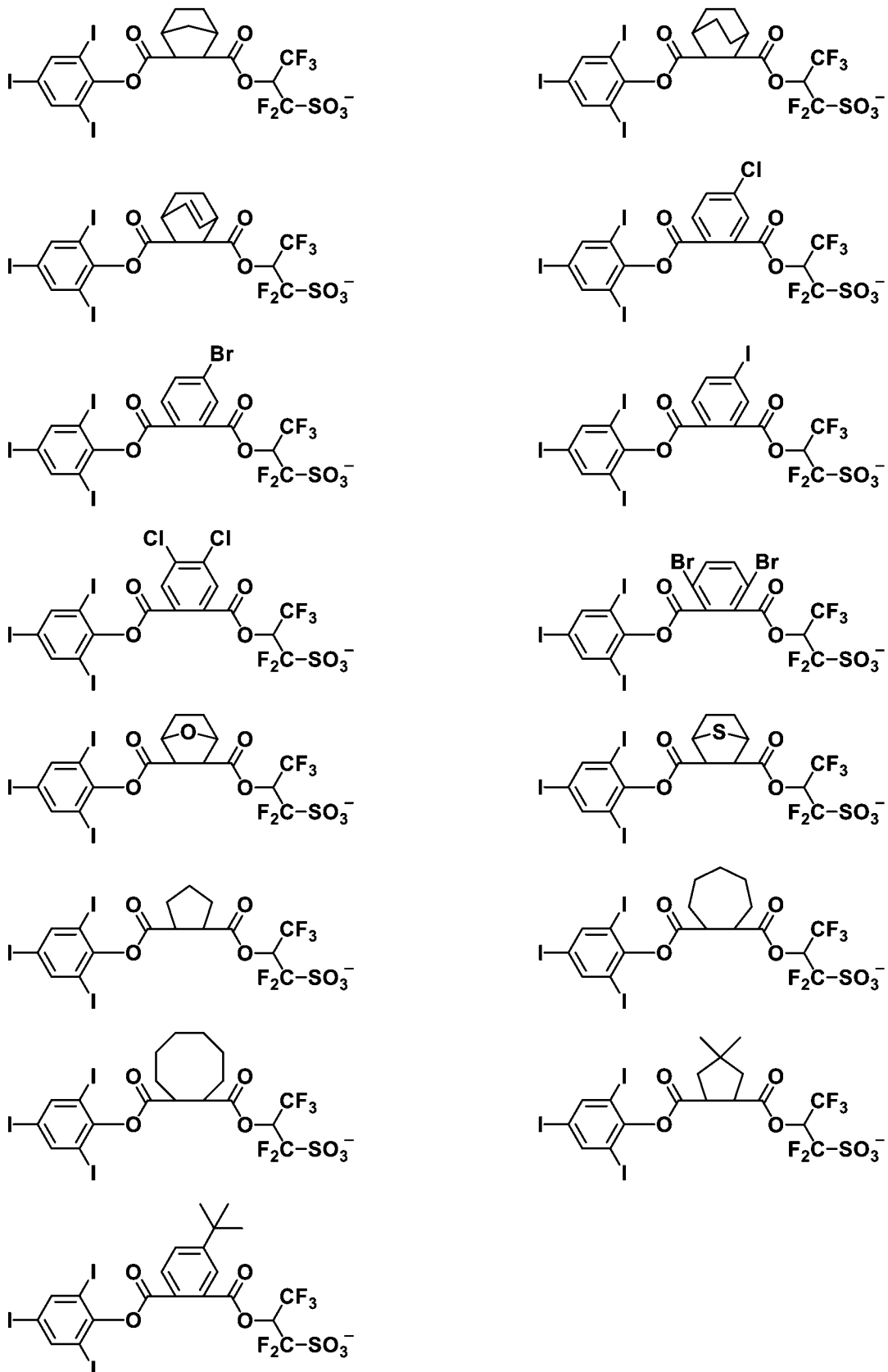
【0104】

[化66]



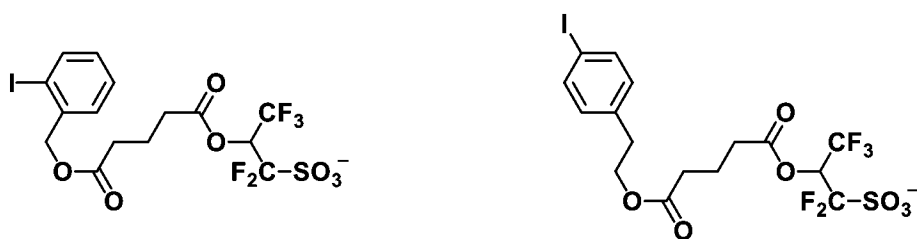
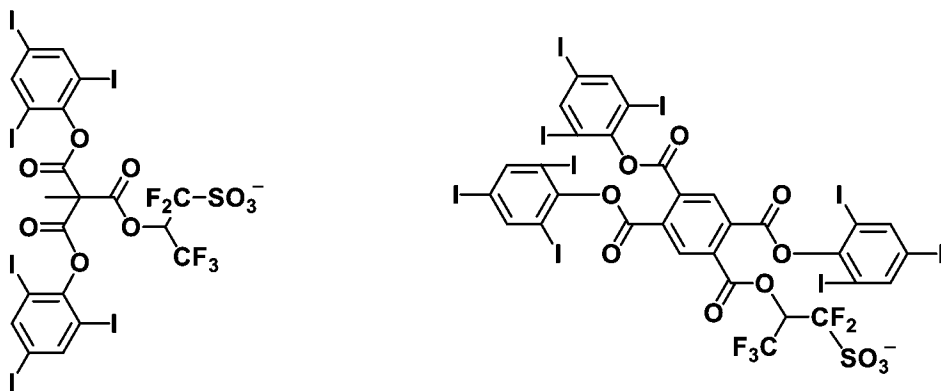
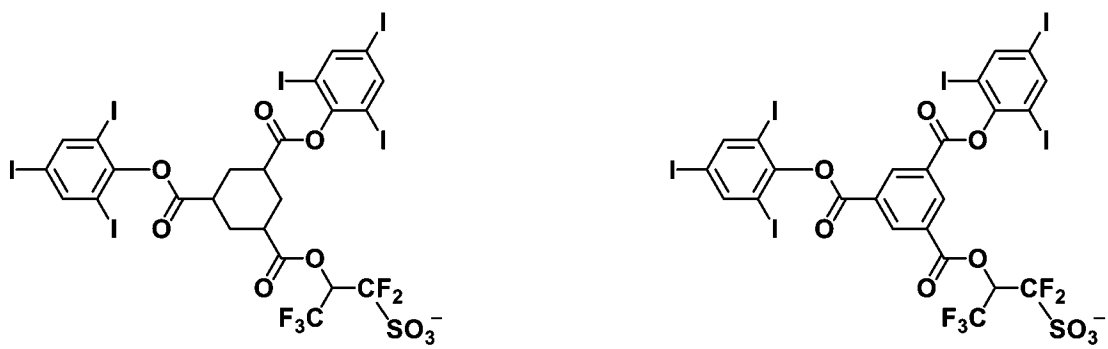
【0105】

[化67]



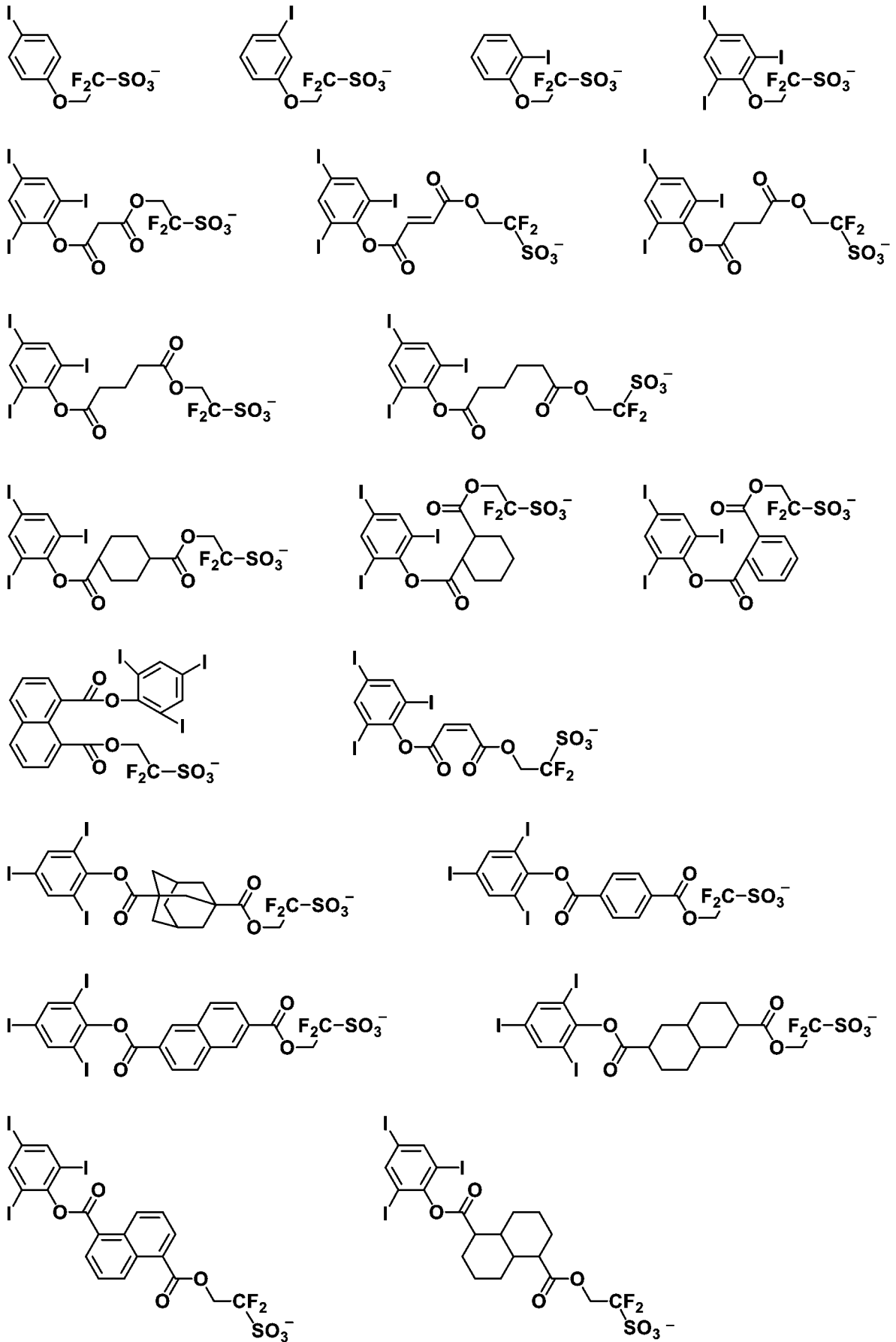
【0106】

[化68]



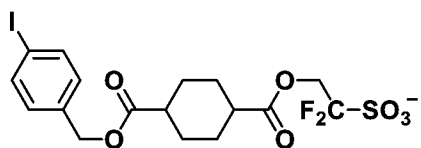
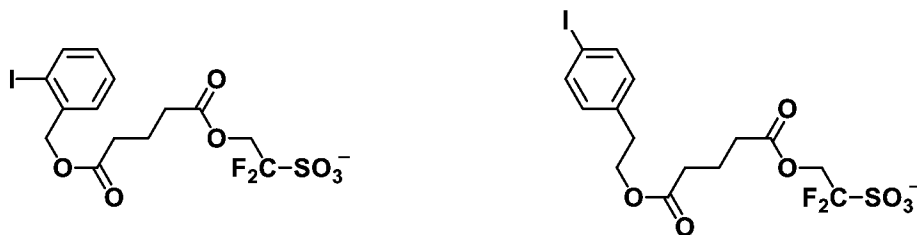
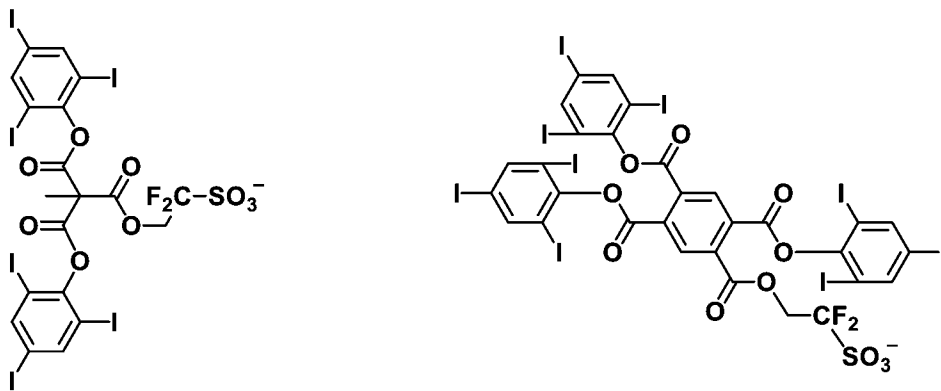
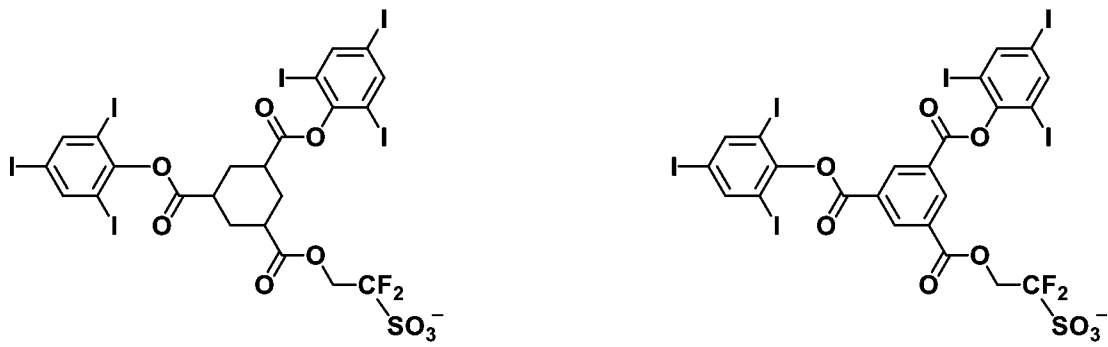
【0107】

[化69]



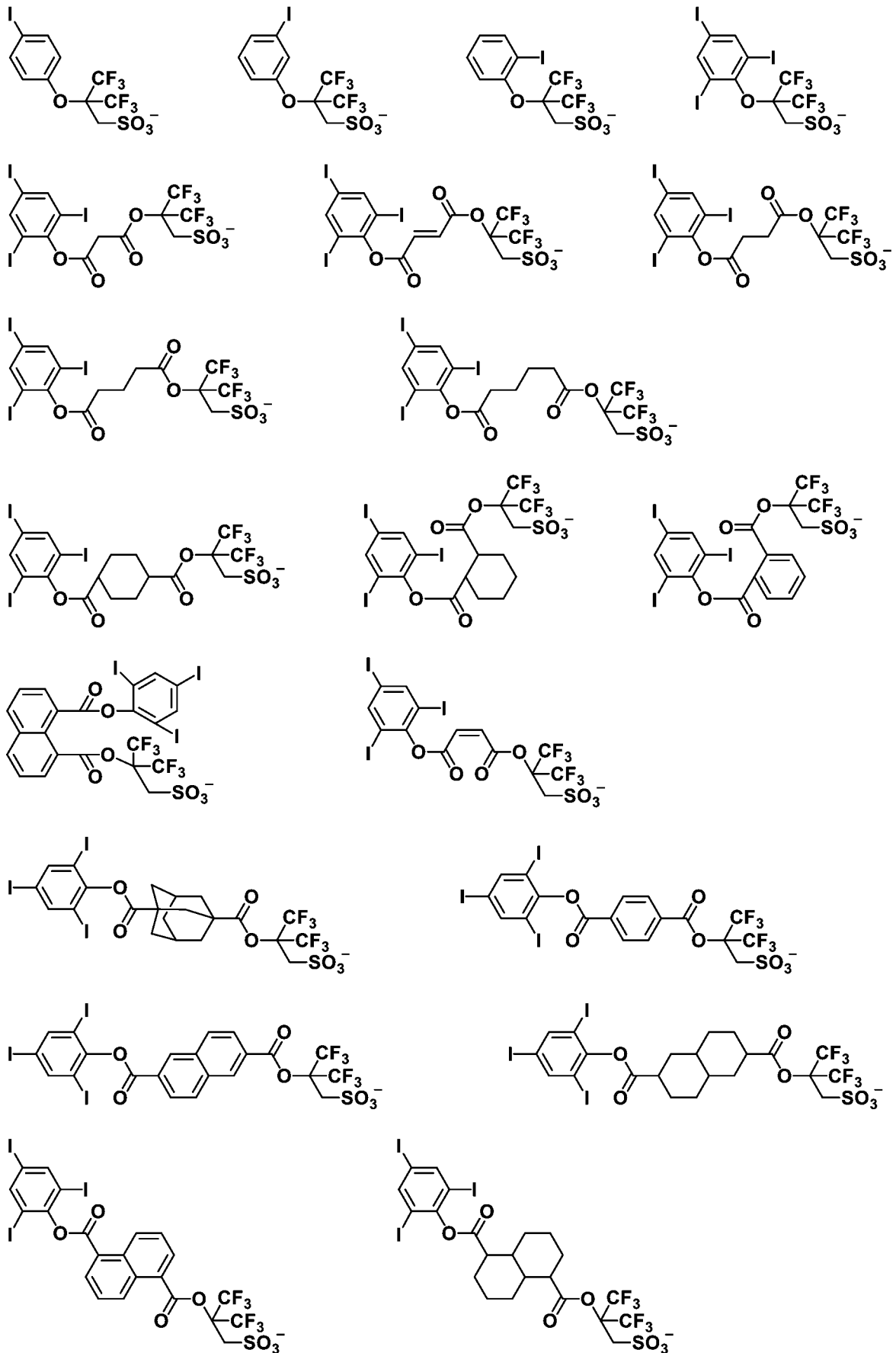
【0108】

[化70]



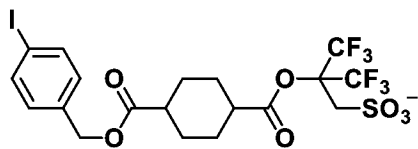
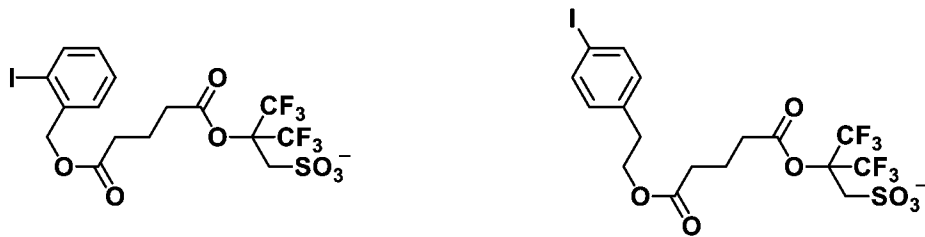
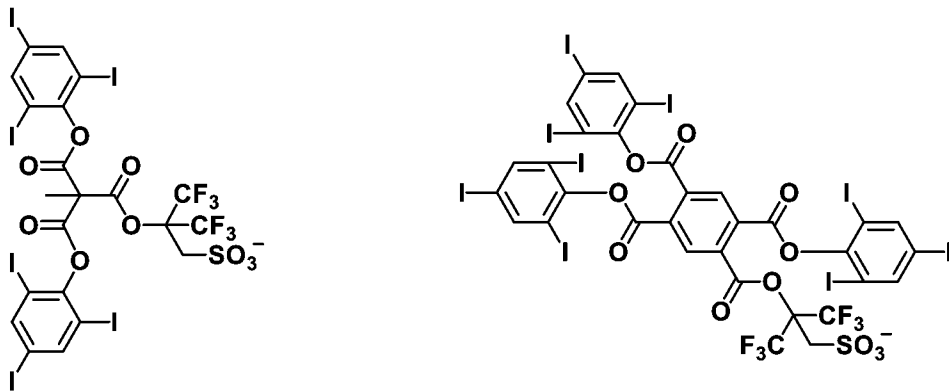
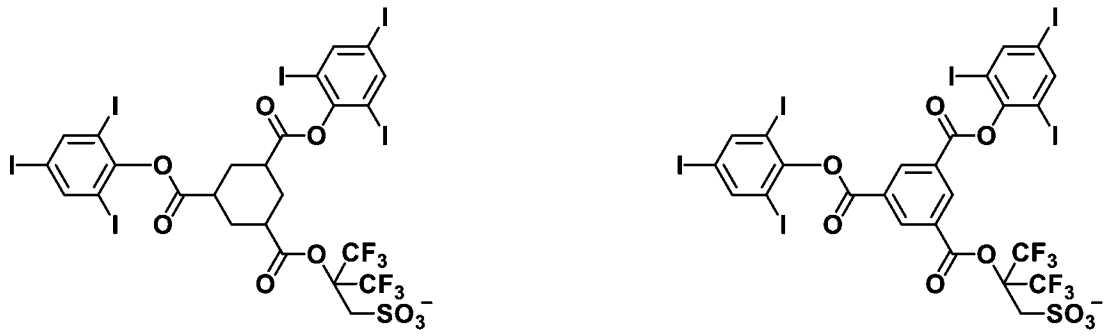
【0109】

[化71]



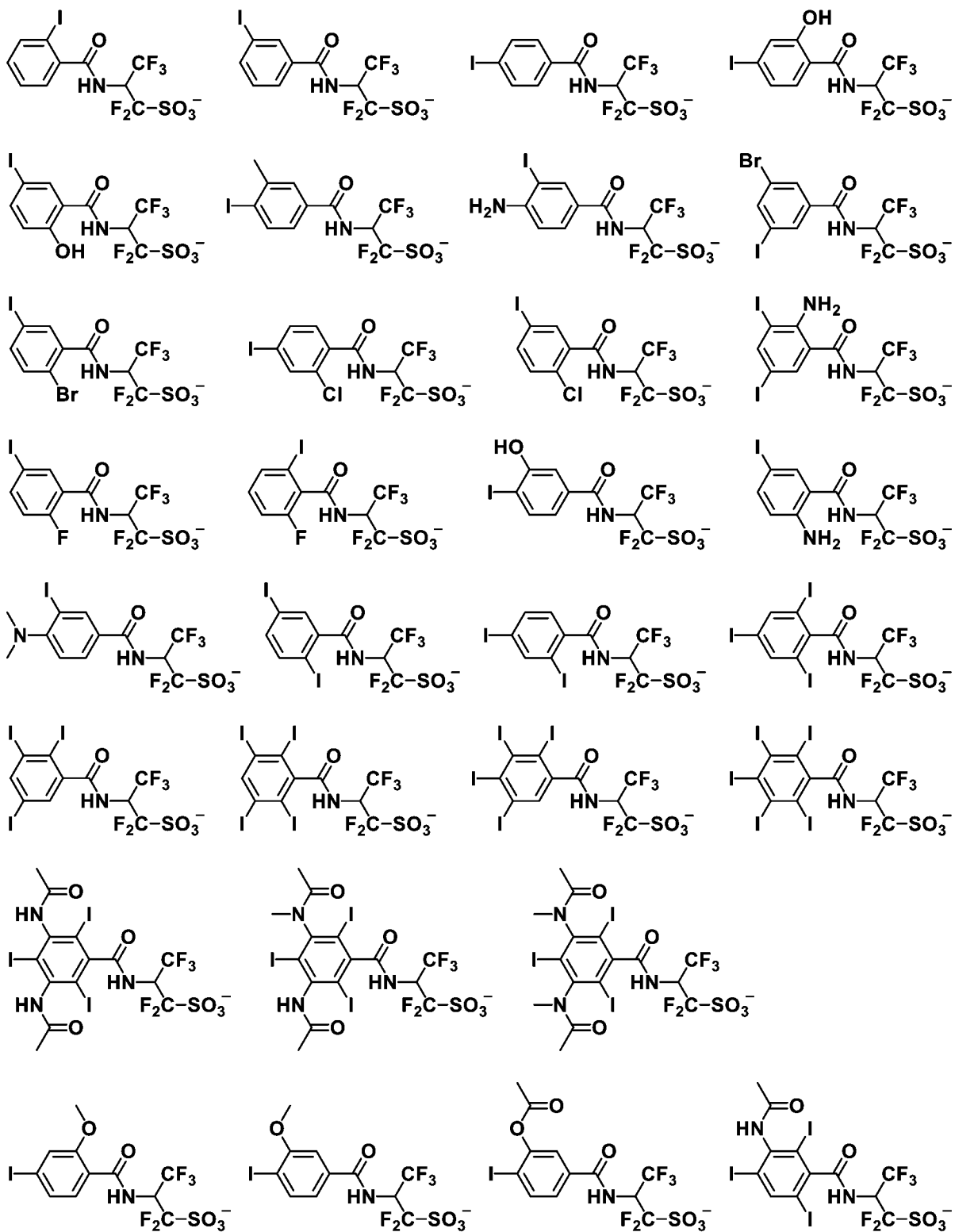
【0110】

[化72]



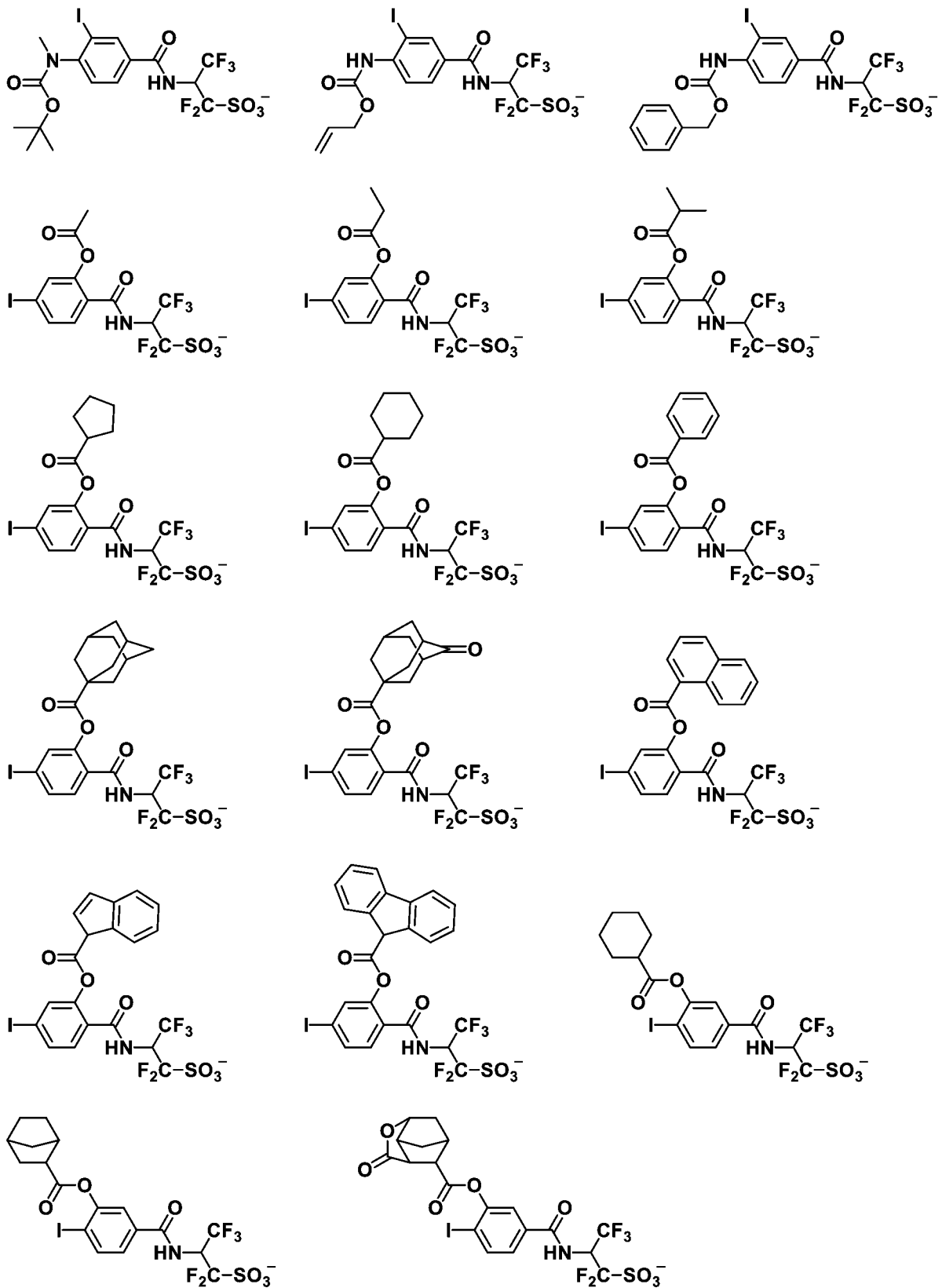
【0111】

[化73]



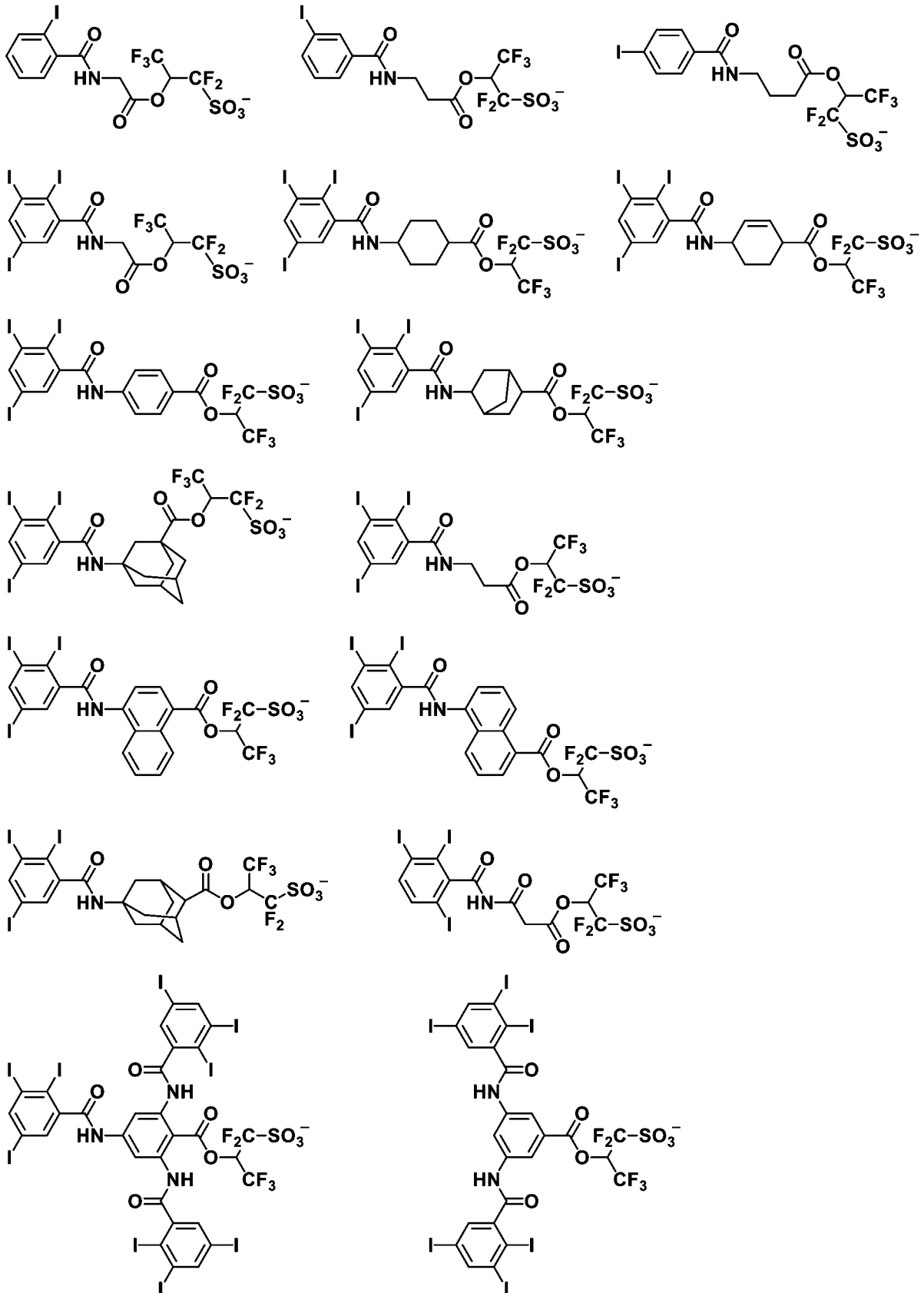
【0112】

[化74]



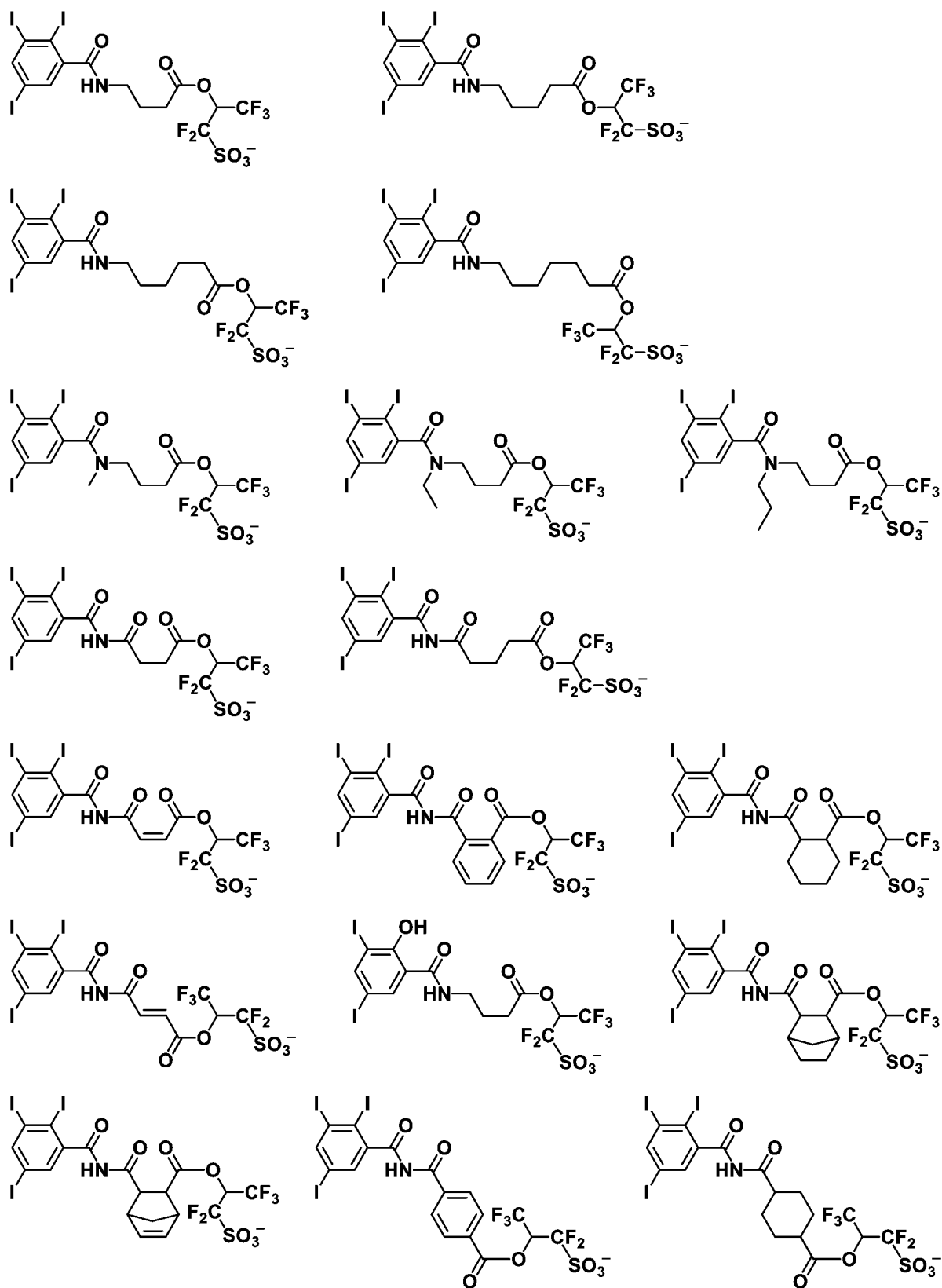
【0113】

[化75]



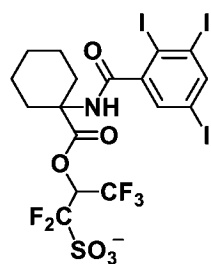
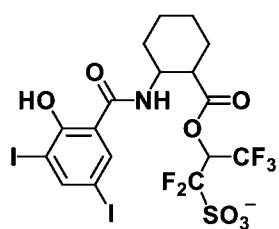
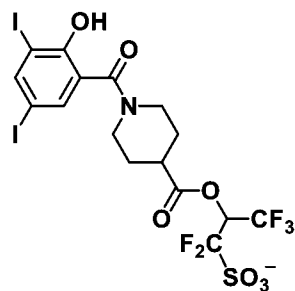
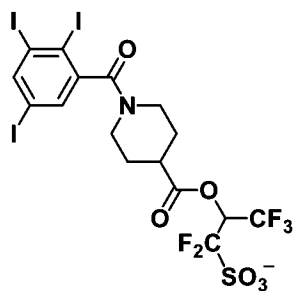
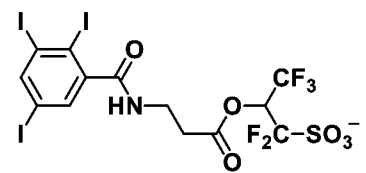
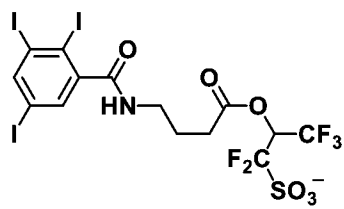
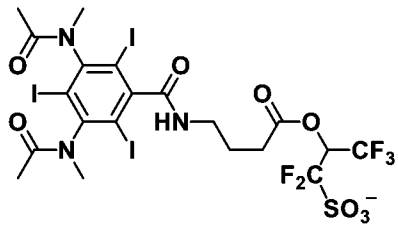
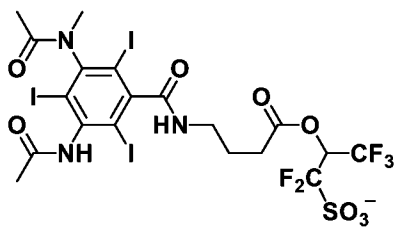
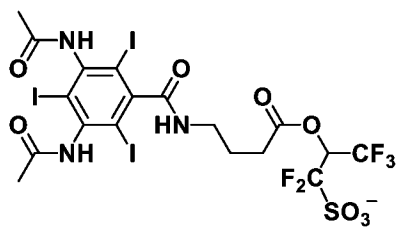
【0114】

[化76]



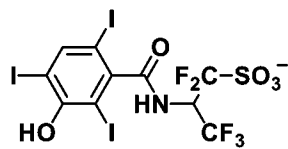
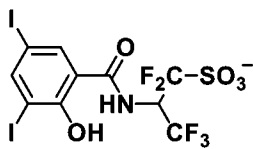
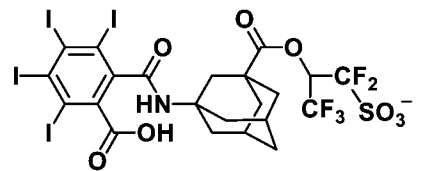
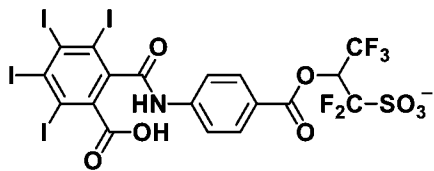
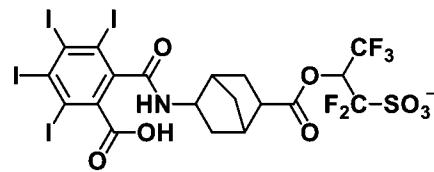
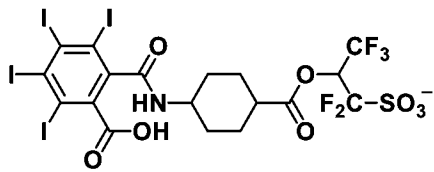
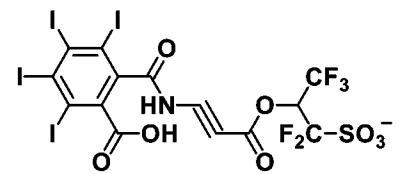
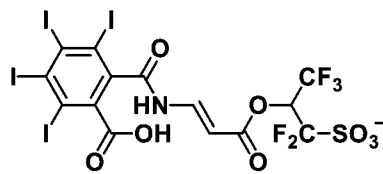
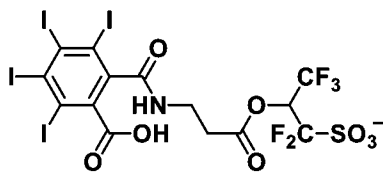
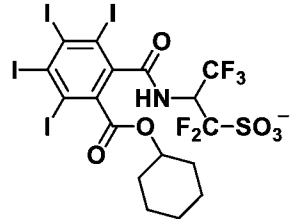
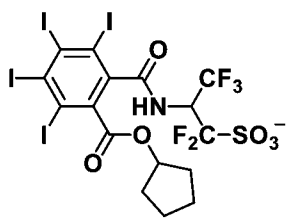
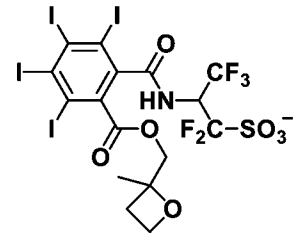
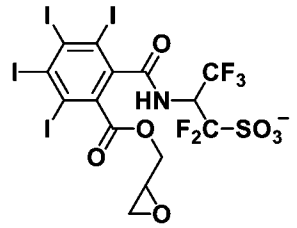
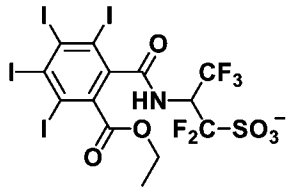
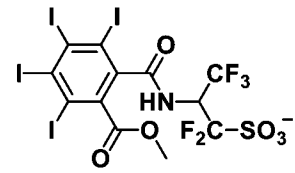
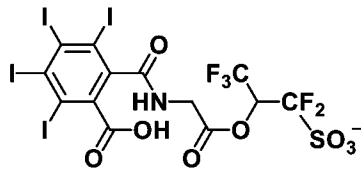
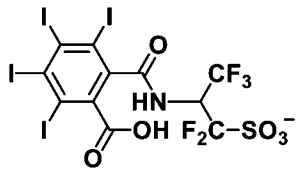
【0115】

[化77]



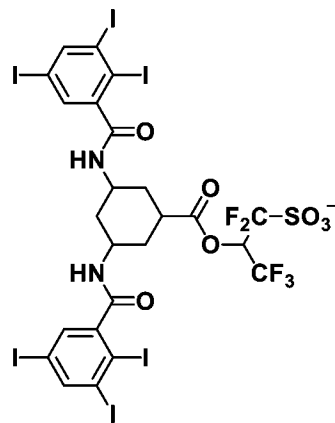
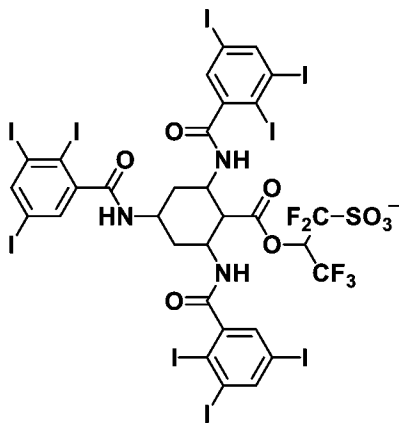
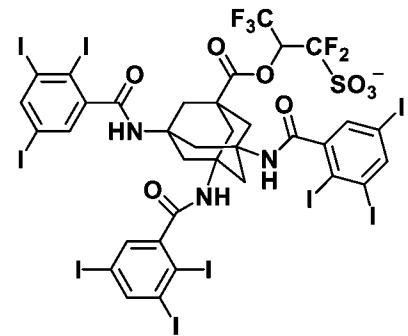
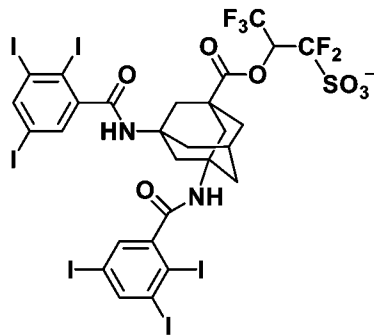
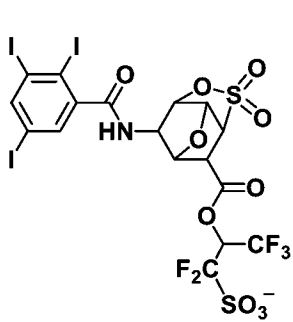
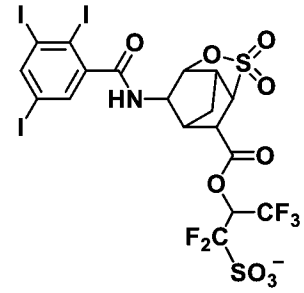
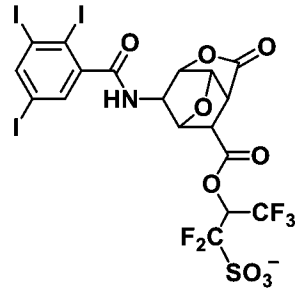
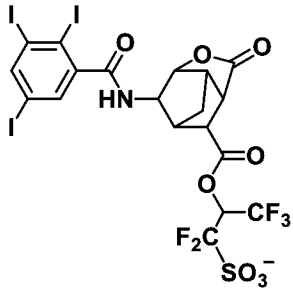
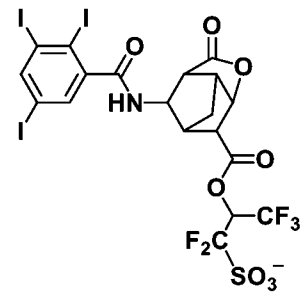
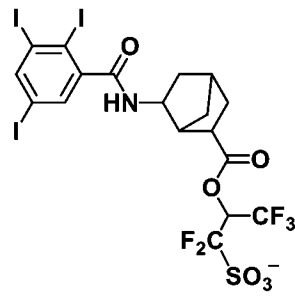
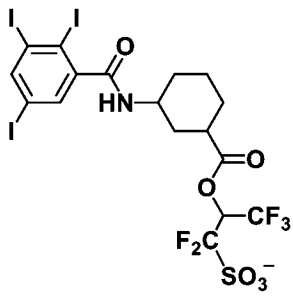
【0116】

[化78]



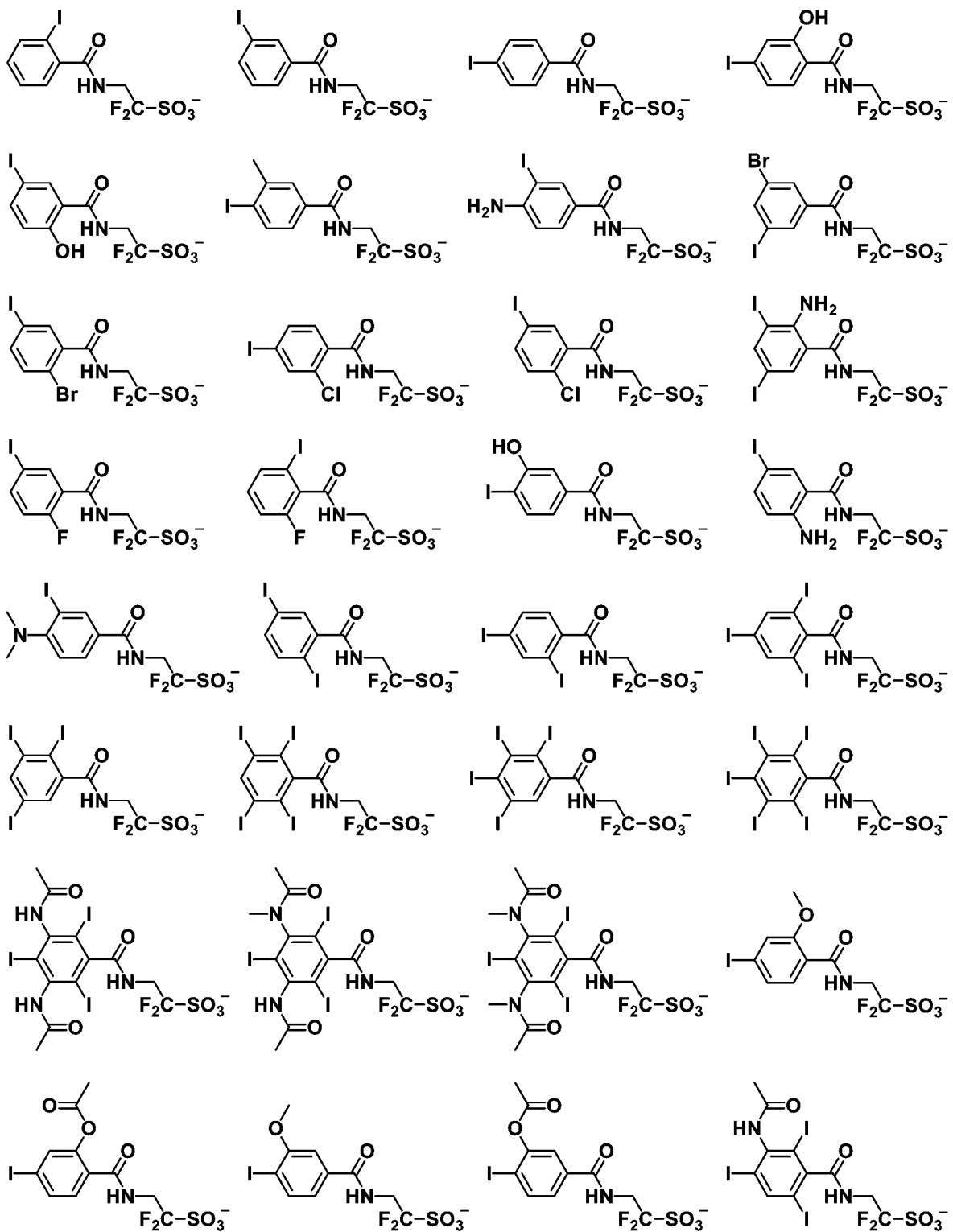
【0117】

[化79]



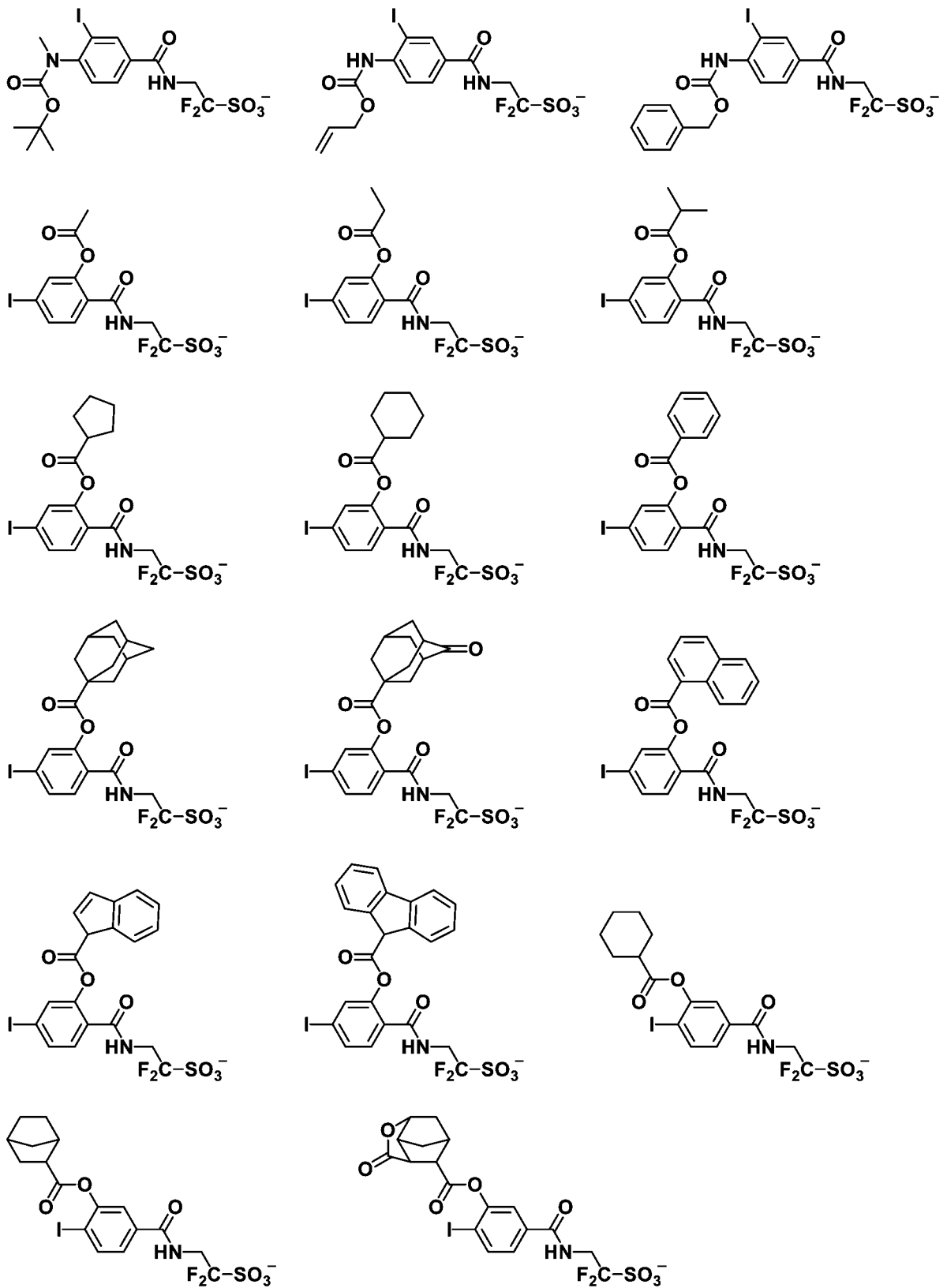
【0118】

[化80]



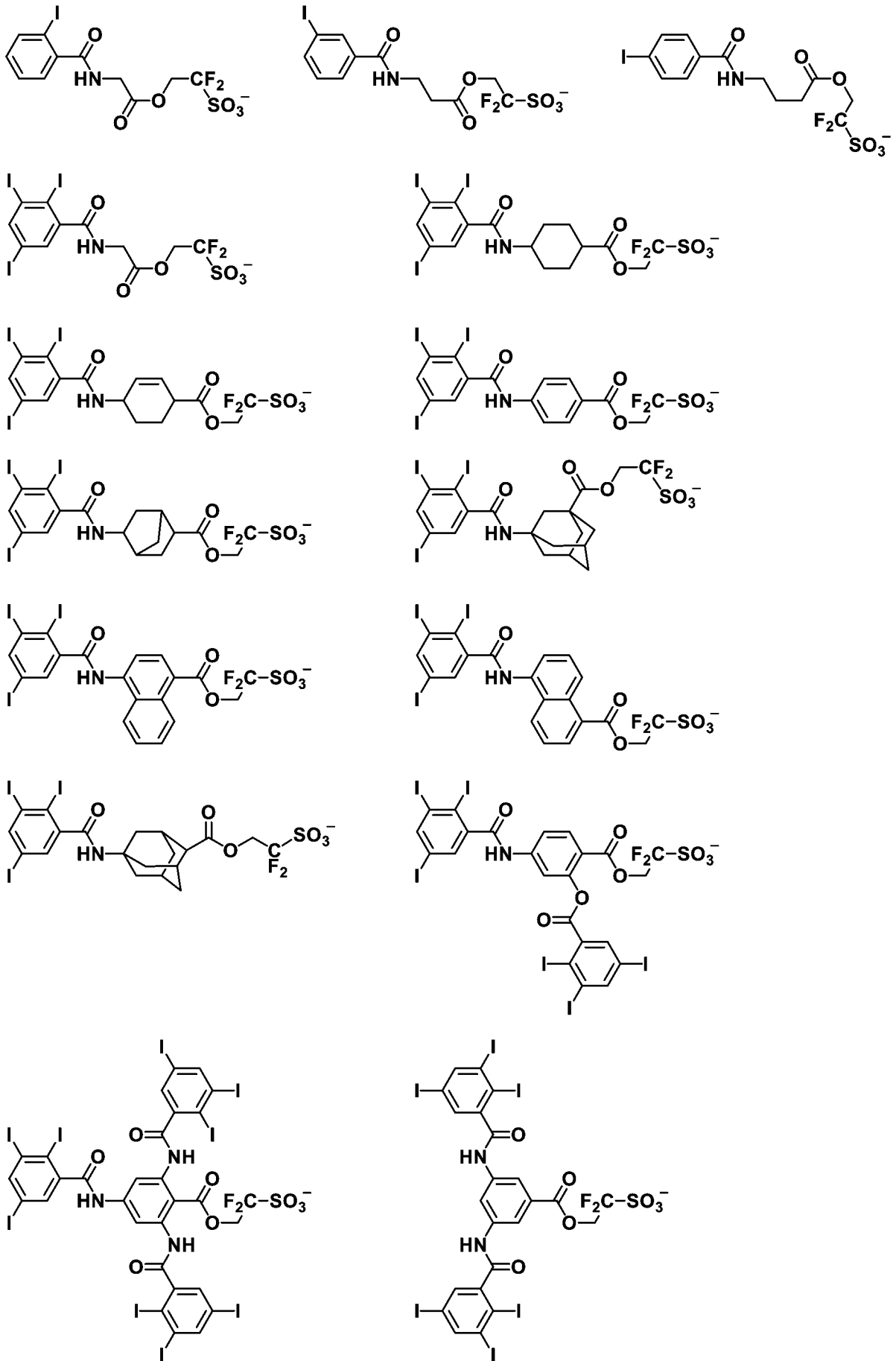
【0119】

[化81]



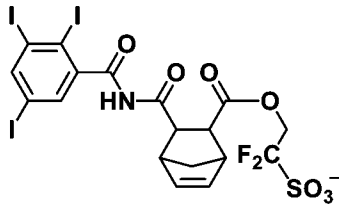
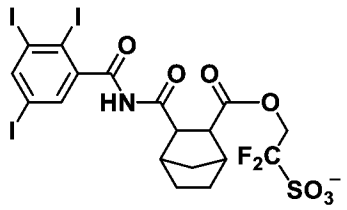
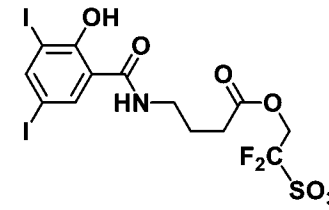
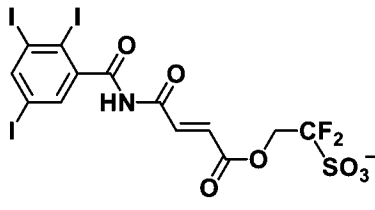
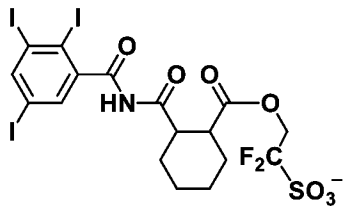
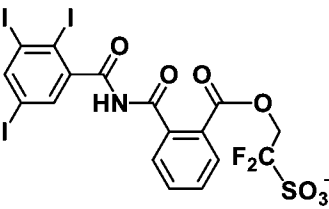
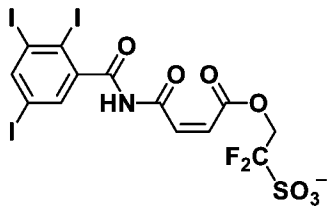
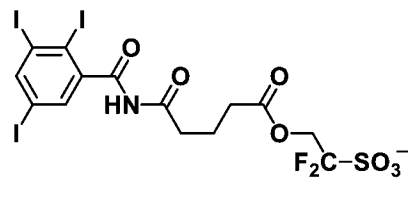
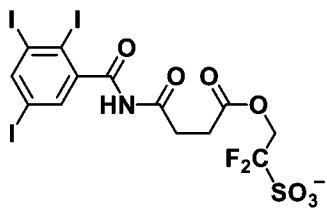
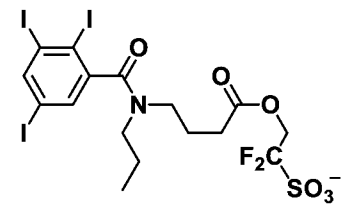
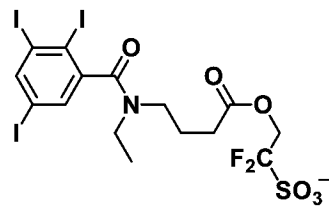
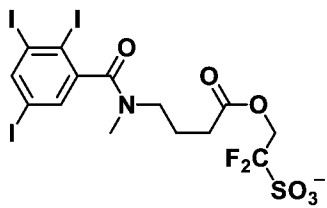
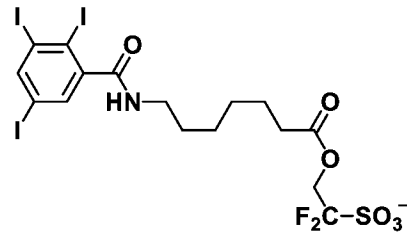
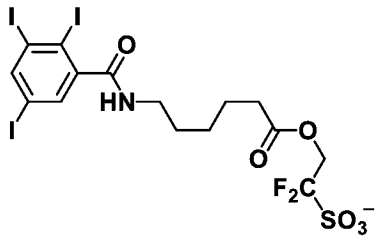
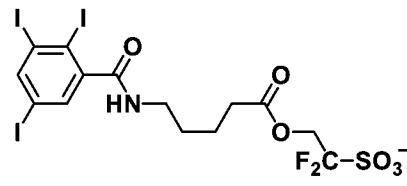
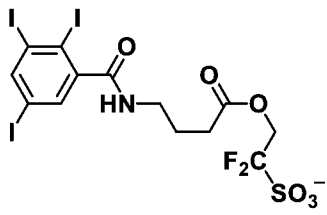
【0120】

[化82]



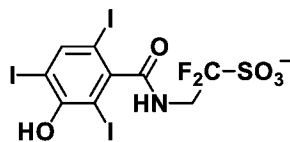
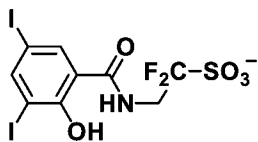
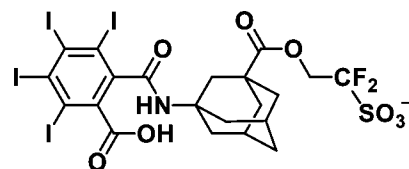
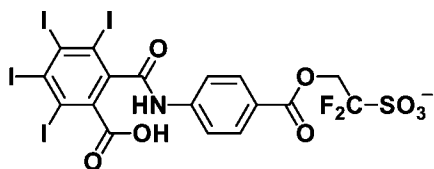
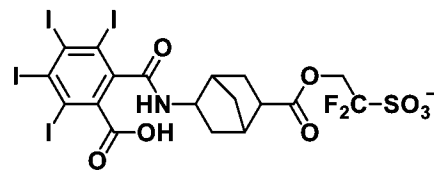
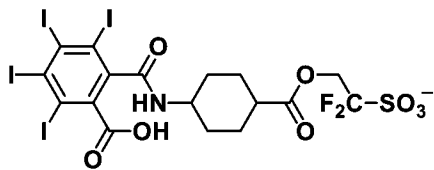
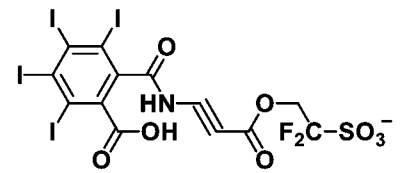
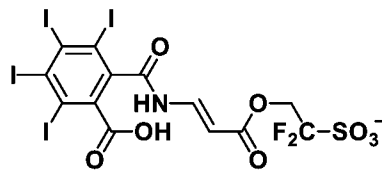
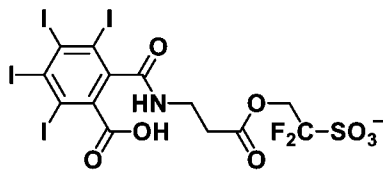
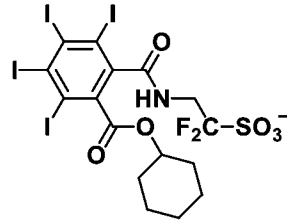
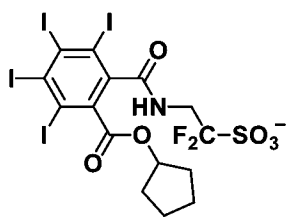
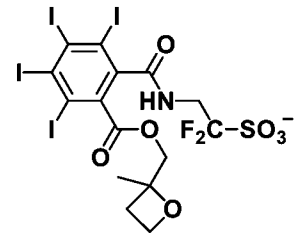
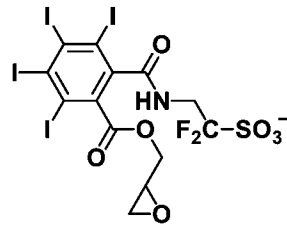
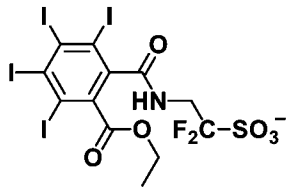
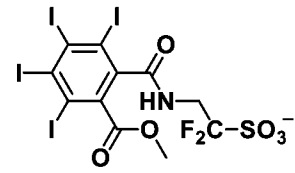
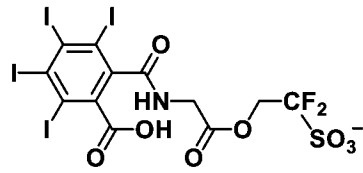
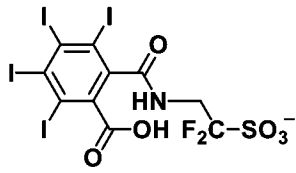
【0121】

[化83]



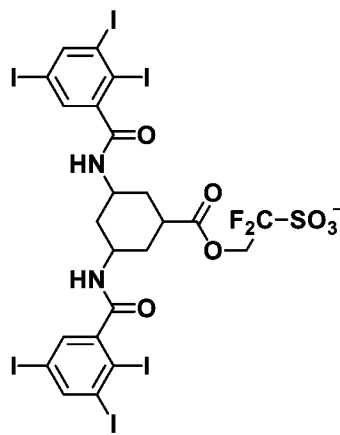
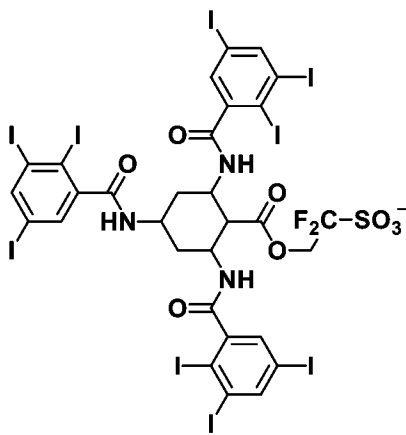
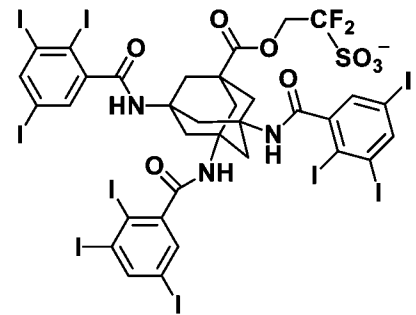
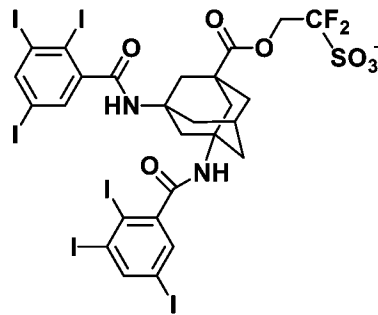
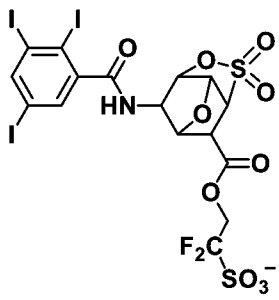
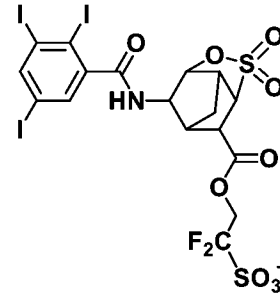
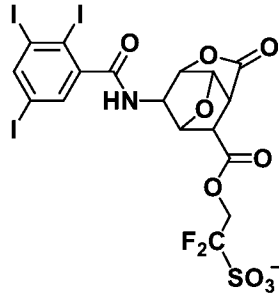
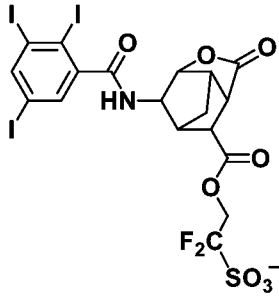
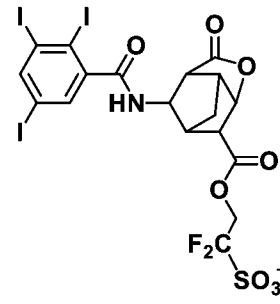
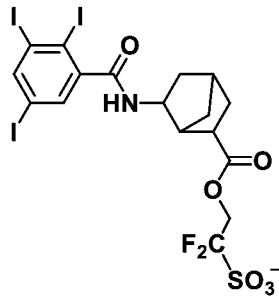
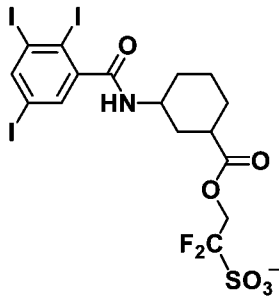
【0122】

[化84]



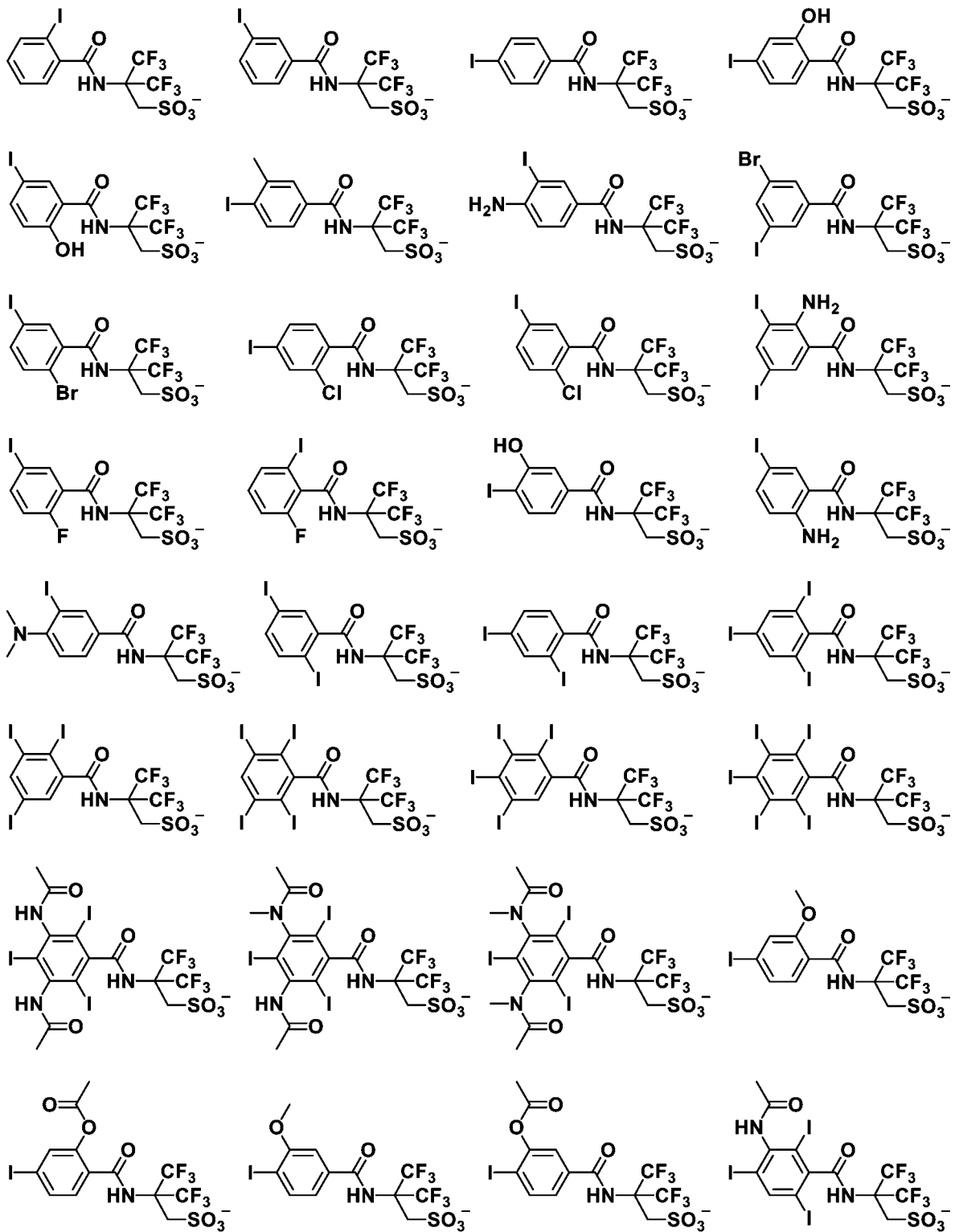
【0123】

[化85]



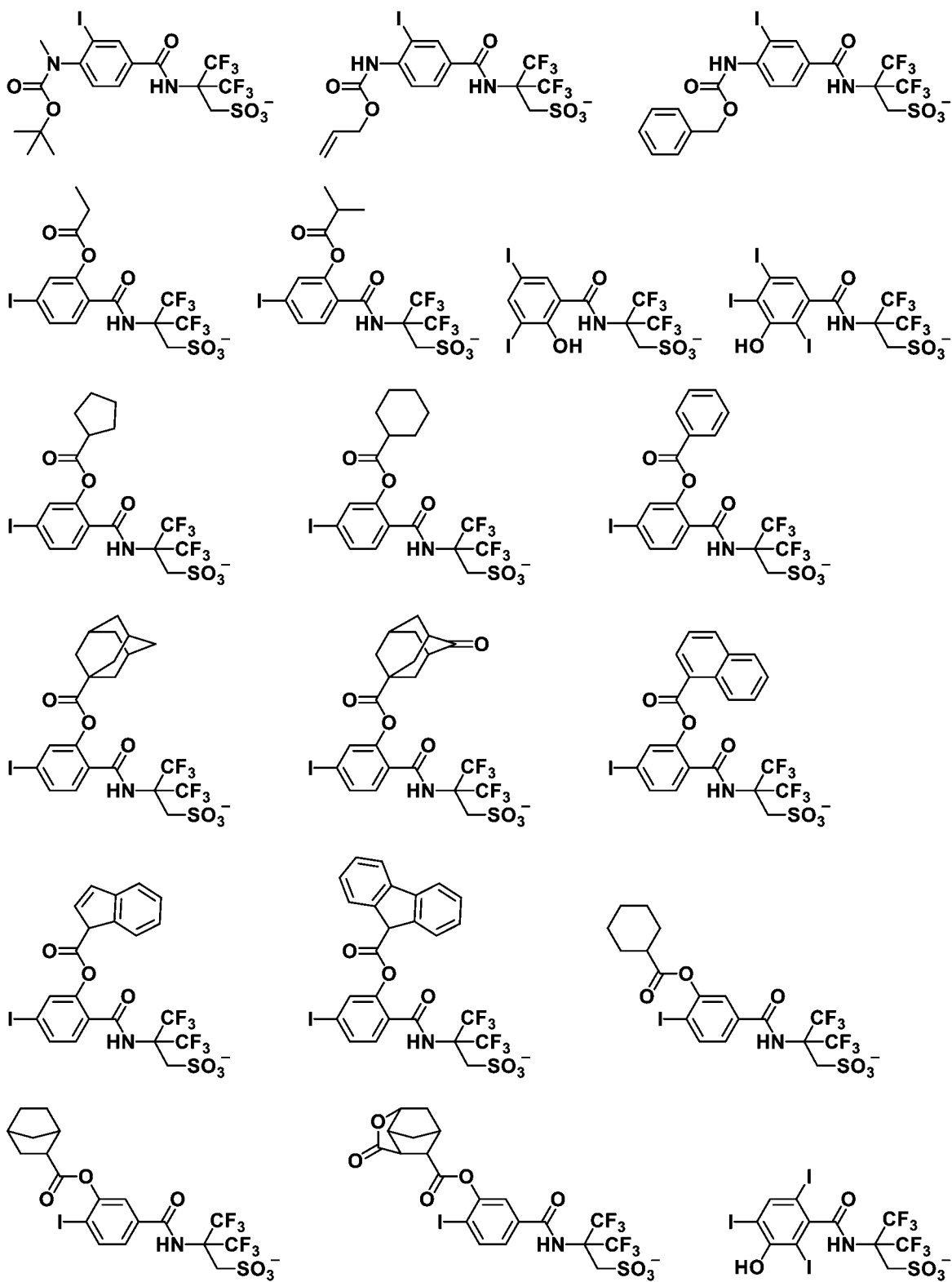
【0124】

[化86]



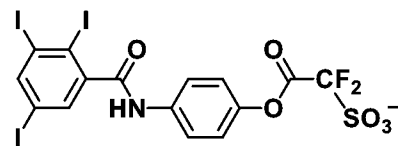
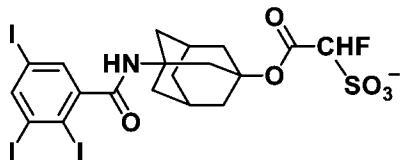
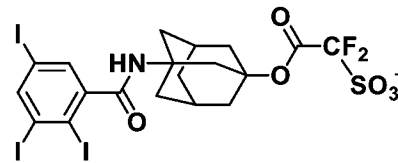
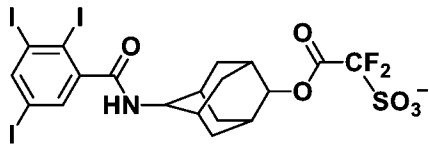
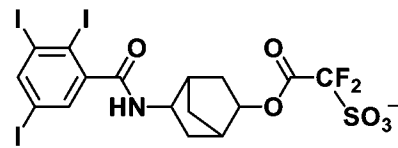
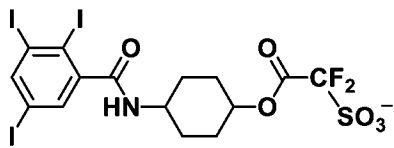
【0125】

[化87]



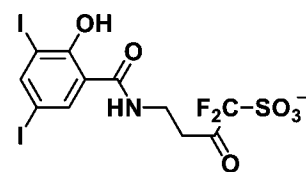
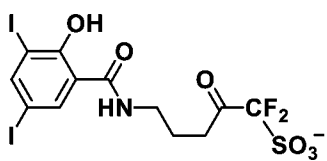
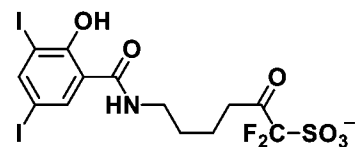
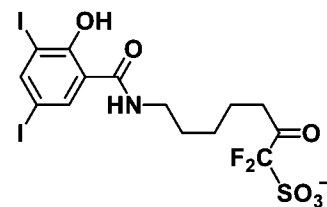
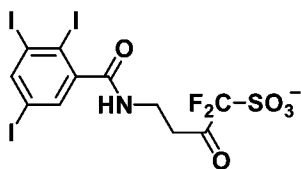
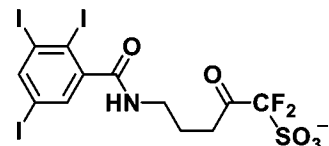
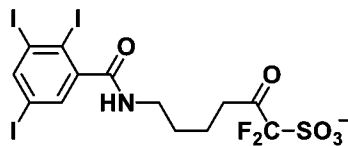
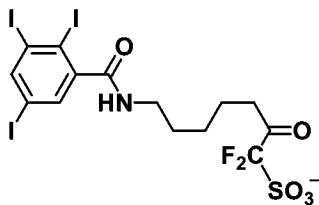
【0126】

[化88]



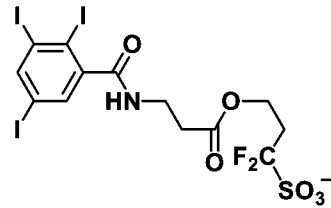
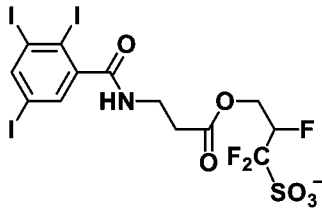
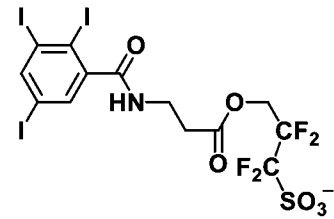
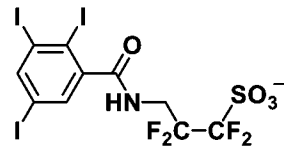
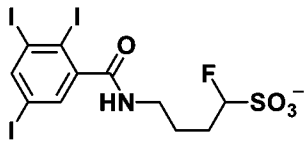
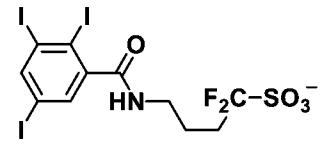
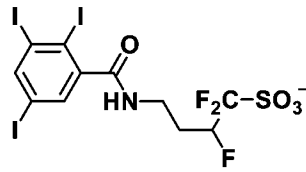
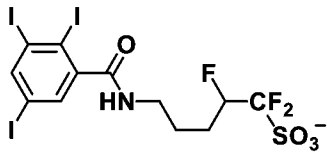
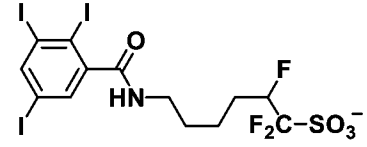
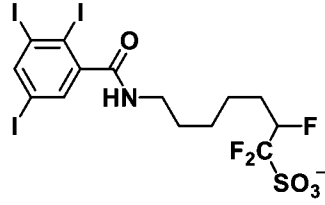
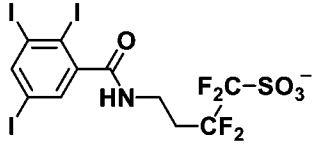
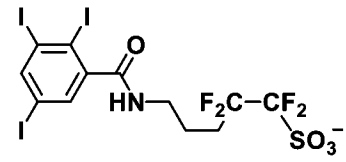
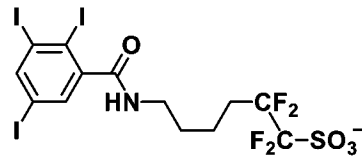
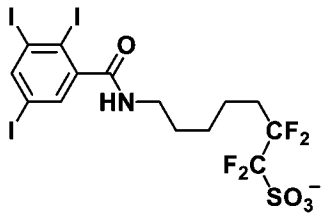
【0127】

[化89]



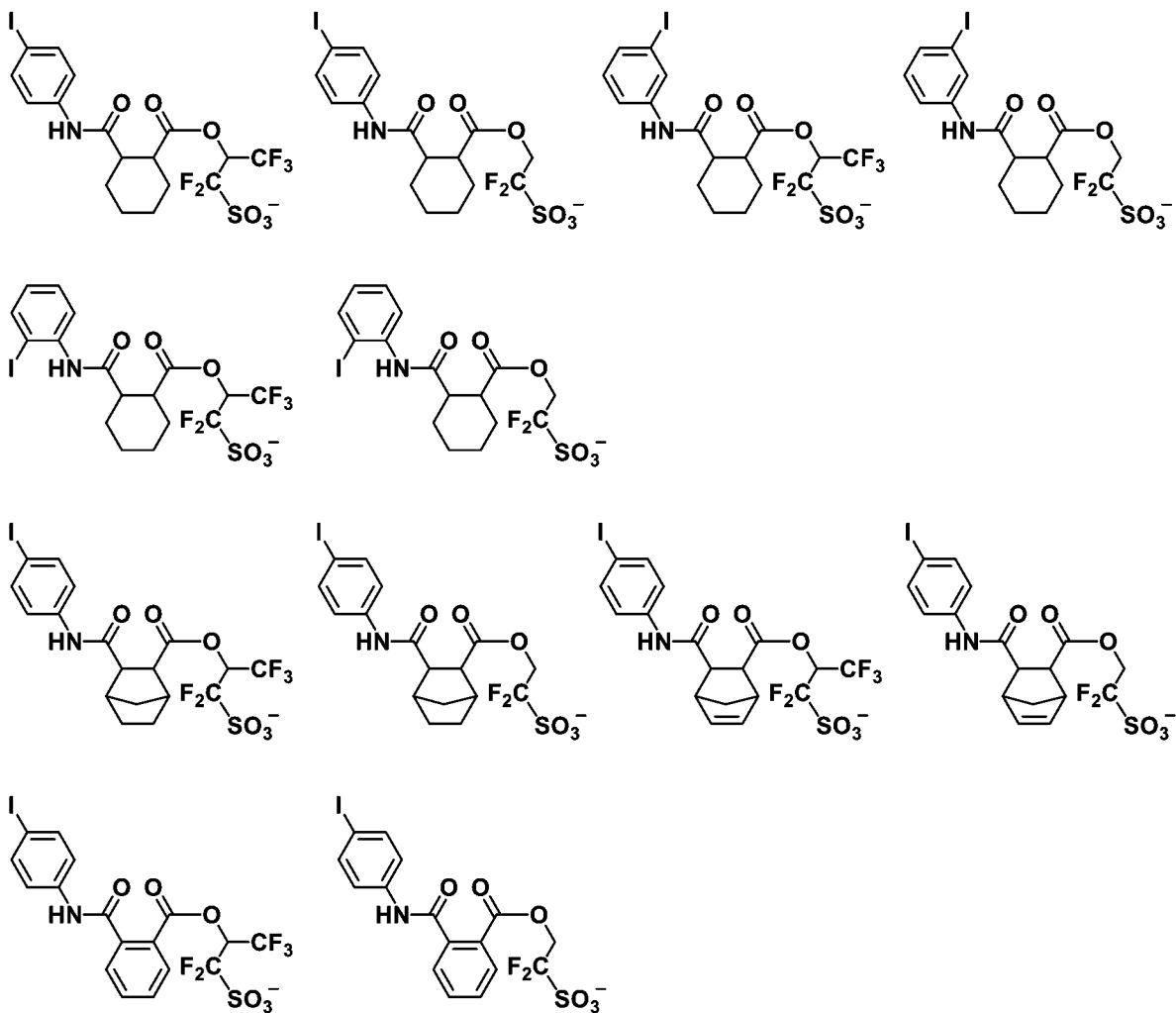
【0128】

[化90]



【0129】

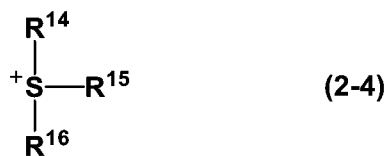
[化91]



## 【0130】

(B)成分之銻鹽中含有的銻陽離子宜為下式(2-4)表示者較佳。

[化92]



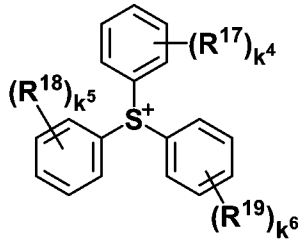
## 【0131】

式(2-4)中， $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 各自獨立地為氟原子以外之鹵素原子、或碳數1~20之烴基，該烴基也可含有選自氧原子、硫原子、氮原子及氟原子以外之鹵素原子中之至少1種。又， $\text{R}^{14}$ 與 $\text{R}^{15}$ 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 之具體例可列舉和就式(1)中之 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 表示之基例示者為同樣的例子(惟排除含氟原子之基)。

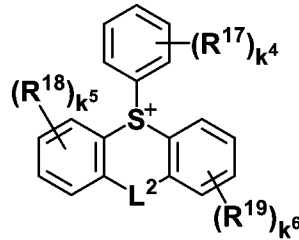
## 【0132】

式(2-4)表示之銻陽離子宜為下式(2-4-1)或(2-4-2)表示者較佳。

[化93]



(2-4-1)



(2-4-2)

## 【0133】

式(2-4-1)及(2-4-2)中， $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及 $R^{19}$ 各自獨立地為鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、碳數1~14之烴基、碳數1~14之烴氧基、碳數2~14之烴羰基、碳數2~14之烴羰氧基、碳數2~14之烴氧羰基、碳數1~14之烴硫基。

## 【0134】

又，前述烴基中之氫原子之一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，其結果，也可含有羥基、氰基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、鹵烷基等。又，前述烴基中之 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-N(R^{N2})-$ 取代。 $R^{N2}$ 為氫原子或碳數1~10之烴基，該烴基中之氫原子也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，其結果，也可含有羥基、氰基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、鹵烷基等，又，該烴基中之 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 取代。

## 【0135】

式(2-4-2)中， $L^2$ 為單鍵、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-N(R^{N2})-$ 。 $R^{N2}$ 同前述。

## 【0136】

式(2-4-1)及(2-4-2)中， $k^4$ 、 $k^5$ 及 $k^6$ 各自獨立地為0~5之整數。 $k^4$ 為2以上時，各 $R^{17}$ 彼此可相同也可不同，2個 $R^{17}$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。 $k^5$ 為2以上時，各 $R^{18}$ 彼此可相同也可不同，2個 $R^{18}$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。 $k^6$ 為2以上時，各 $R^{19}$ 彼此可相同也可不同，2個 $R^{19}$ 也可互相鍵結並和它們所鍵結之苯環上之碳原子一起形成環。

**【0137】**

式(2-4)表示之銻陽離子之具體例，可列舉就式(1)表示之銻鹽之陽離子例示者當中之不含氟原子之例子。

**【0138】**

本發明之正型阻劑材料中，(B)酸產生劑之含量相對於後述(C)基礎聚合物100質量份為0.1~100質量份較理想，1~50質量份更理想。

**【0139】**

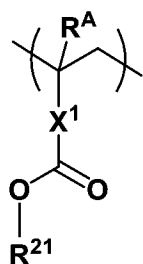
[(C)基礎聚合物]

(C)成分之基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a1及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a2中之至少1種。

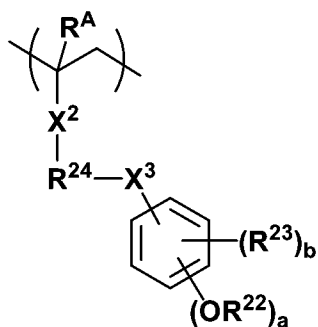
**【0140】**

重複單元a1可列舉下式(a1)表示者，重複單元a2可列舉下式(a2)表示之者。

[化94]



(a1)



(a2)

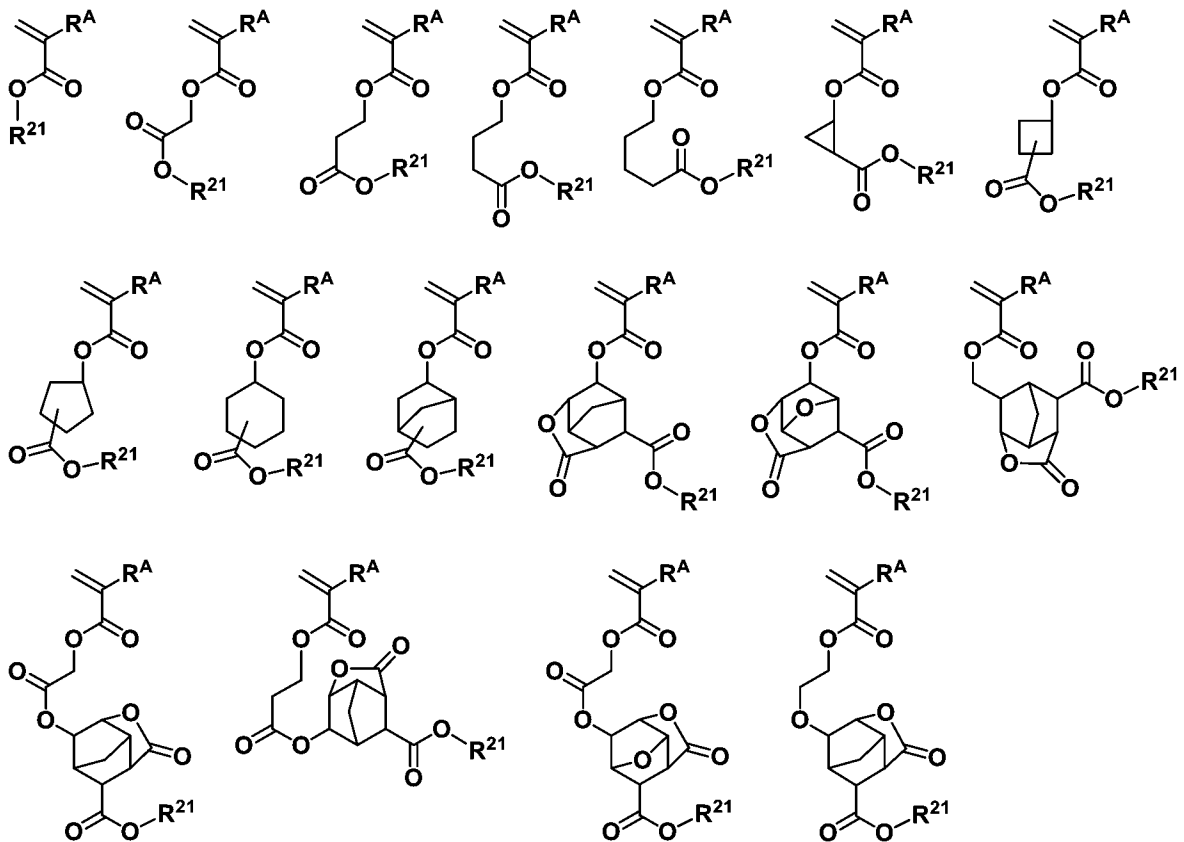
## 【0141】

式(a1)及(a2)中， $R^A$  各自獨立地為氫原子或甲基。 $X^1$  為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基。 $X^2$  為單鍵、酯鍵或醯胺鍵。 $X^3$  為單鍵、醚鍵或酯鍵。 $R^{21}$  及 $R^{22}$  各自獨立地為酸不安定基。 $R^{23}$  為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基。 $R^{24}$  為單鍵或碳數1~6之烷二基，其碳原子之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代。a為1或2。b為0~4之整數。惟 $1 \leq a+b \leq 5$ 。

## 【0142】

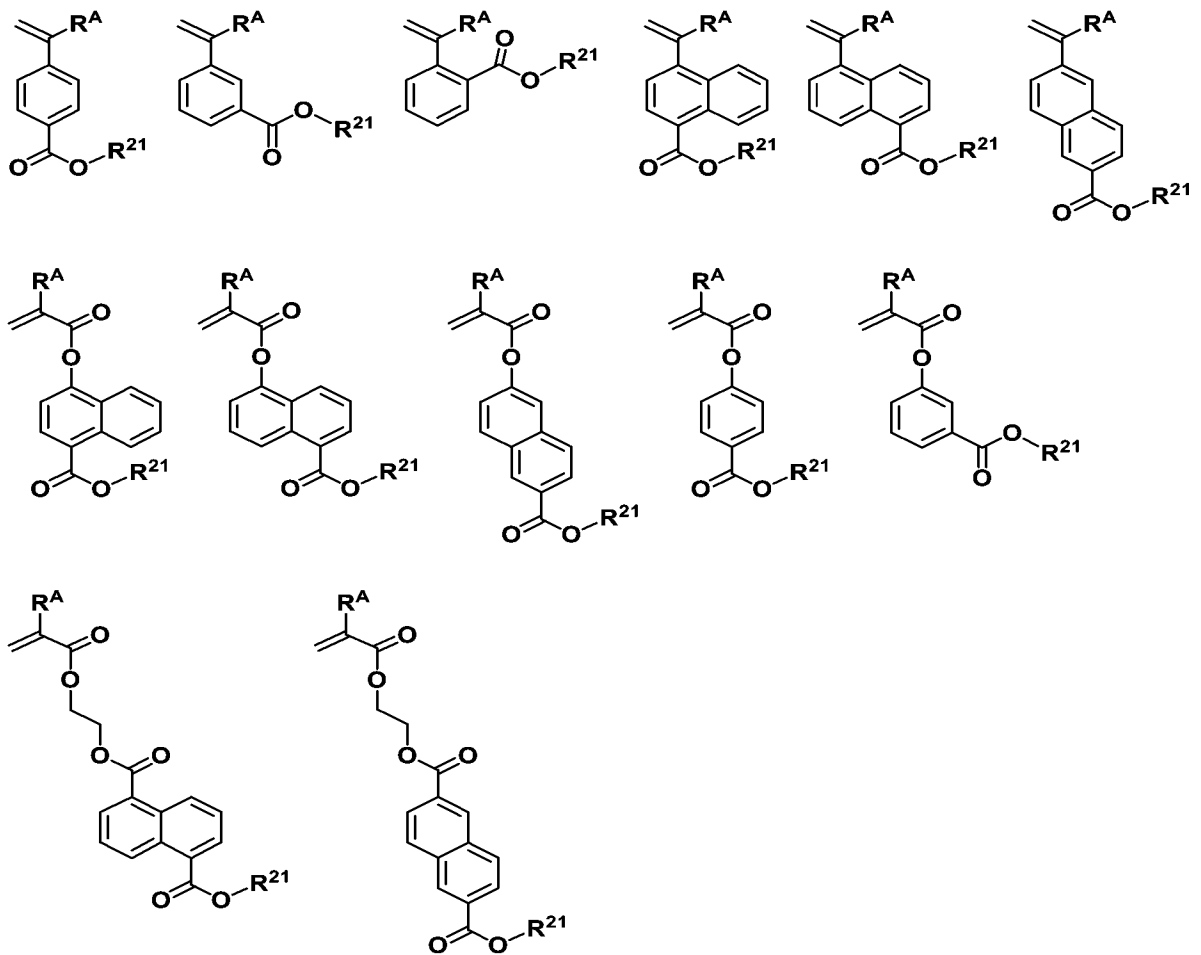
給予重複單元a1之單體之具體例可列舉如下，但不限於此等。又，下式中， $R^A$  及 $R^{21}$  同前述。

## [化95]



## 【0143】

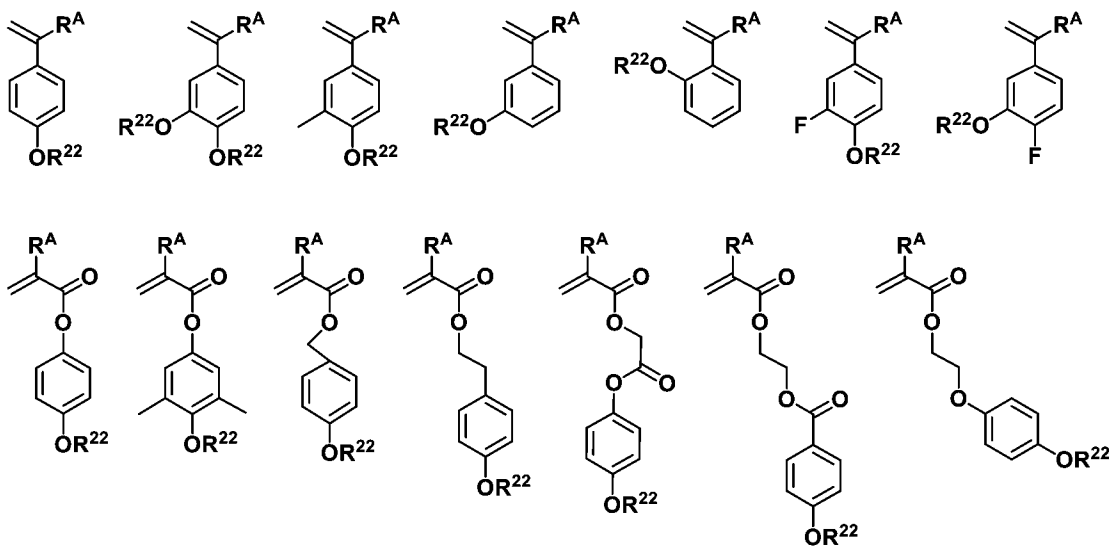
## [化96]



【0144】

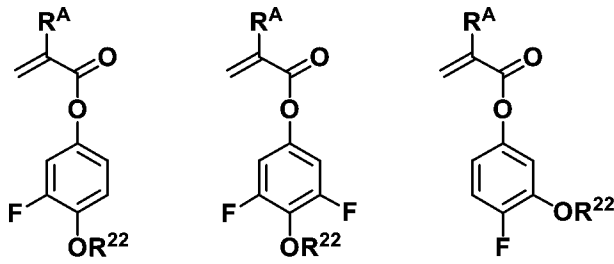
給予重複單元a2之單體之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， $R^A$ 及 $R^{22}$ 同前述。

[化97]



【0145】

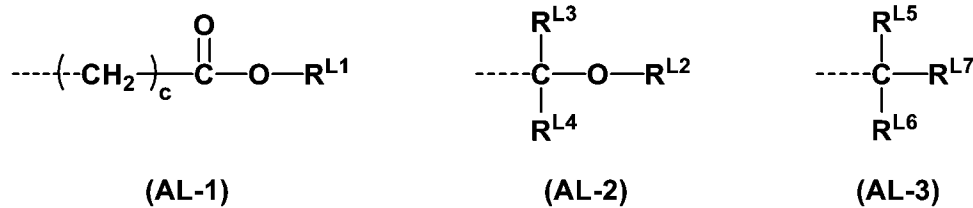
[化98]



【0146】

$R^{21}$  及  $R^{22}$  表示之酸不安定基之具體例，可列舉下式(AL-1)~(AL-3)表示之例。

[化99]



式中，虛線為原子鍵。

【0147】

式(AL-1)中， $c$  為0~6之整數。 $R^{L1}$  為碳數4~20，較佳為4~15之三級烴基、各烴基各自為係碳數1~6之飽和烴基之三烴基矽基、含有羰基、醚鍵或酯鍵之碳數4~20之飽和烴基、或式(AL-3)表示之基。

【0148】

$R^{L1}$  表示之三級烴基，為飽和、不飽和皆可，為分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等。前述三烴基矽基之具體例，可列舉三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等。前述含有羰基、醚鍵或酯鍵之飽和烴基之具體例，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，但環狀者較理想，其具體例可列舉3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基哌烷-4-基、5-甲基-2-側氧基四氫呋喃-5-基、2-四氫吡喃基、2-四氫呋喃基等。

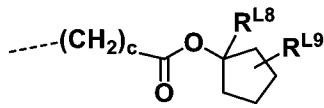
## 【0149】

式(AL-1)表示之酸不安定基之具體例可列舉第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、第三戊氧基羰基、第三戊氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙氧基羰基、1,1-二乙基丙氧基羰基甲基、1-乙基環戊氧基羰基、1-乙基環戊氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃氧基羰基甲基、2-四氫呋喃氧基羰基甲基等。

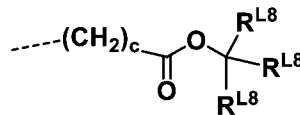
## 【0150】

式(AL-1)表示之酸不安定基亦可列舉下式(AL-1)-1~(AL-1)-10表示之基。

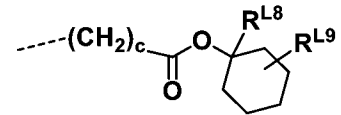
[化100]



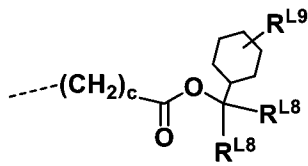
(AL-1)-1



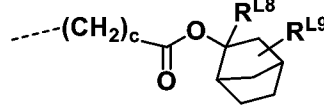
(AL-1)-2



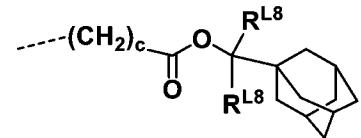
(AL-1)-3



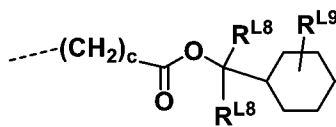
(AL-1)-4



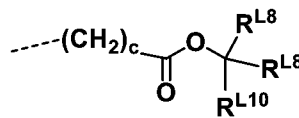
(AL-1)-5



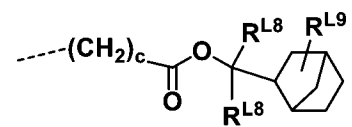
(AL-1)-6



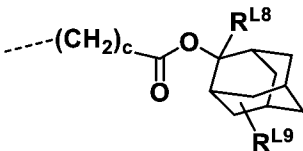
(AL-1)-7



(AL-1)-8



(AL-1)-9



(AL-1)-10

式中，虛線為原子鍵。

## 【0151】

式(AL-1)-1~(AL-1)-10中，c同前述。 $R^{L8}$ 各自獨立地為碳數1~10之飽和烴基或碳數6~20之芳基。 $R^{L9}$ 為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。 $R^{L10}$ 為碳數2~10之飽和烴基或碳數6~20之芳基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。

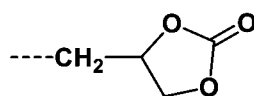
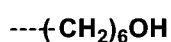
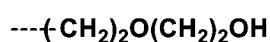
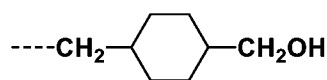
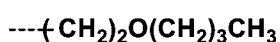
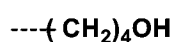
**【0152】**

式(AL-2)中， $R^{L2}$ 及 $R^{L3}$ 各自獨立地為氫原子或碳數1~18，較佳為1~10之飽和烴基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉甲基、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、正辛基等。

**【0153】**

式(AL-2)中， $R^{L4}$ 為也可以含有雜原子之碳數1~18，較佳為1~10之烴基。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。前述烴基之具體例可列舉碳數1~18之飽和烴基等，該等氫原子之一部分也可被羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷胺基等取代。如此的經取代之飽和烴基之具體例可列舉以下所示者。

[化101]



式中，虛線為原子鍵。

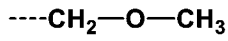
**【0154】**

$R^{L2}$ 與 $R^{L3}$ 、 $R^{L2}$ 與 $R^{L4}$ 、或 $R^{L3}$ 與 $R^{L4}$ 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起、或和碳原子及氧原子一起形成環，於此情形，涉及環形成之 $R^{L2}$ 及 $R^{L3}$ 、 $R^{L2}$ 及 $R^{L4}$ 、或 $R^{L3}$ 及 $R^{L4}$ 各自獨立地為碳數1~18，較佳為1~10之烷二基。它們鍵結而獲得之環之碳數較佳為3~10，更佳為4~10。

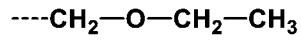
## 【0155】

式(AL-2)表示之酸不安定基當中，直鏈狀或分支狀者之具體例可列舉下式  
(AL-2)-1~(AL-2)-69表示者但不限定於此等。又，下式中，虛線為原子鍵。

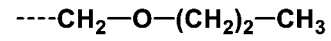
[化102]



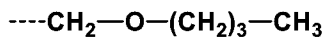
(AL-2)-1



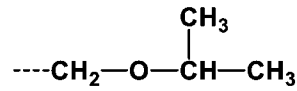
(AL-2)-2



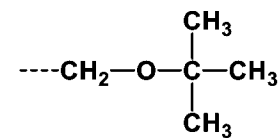
(AL-2)-3



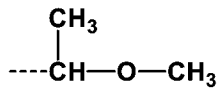
(AL-2)-4



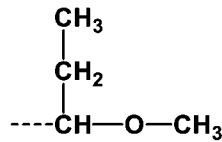
(AL-2)-5



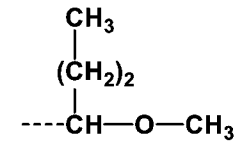
(AL-2)-6



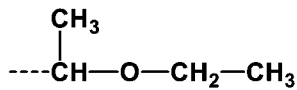
(AL-2)-7



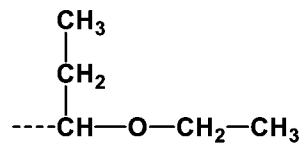
(AL-2)-8



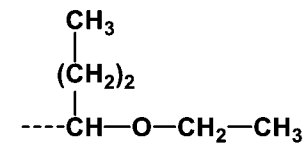
(AL-2)-9



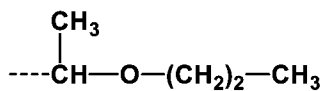
(AL-2)-10



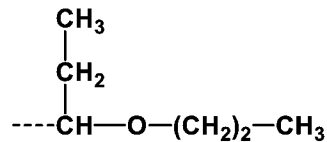
(AL-2)-11



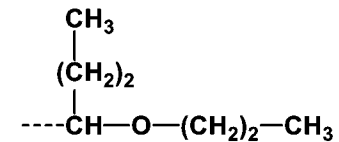
(AL-2)-12



(AL-2)-13



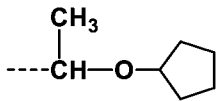
(AL-2)-14



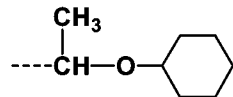
(AL-2)-15

## 【0156】

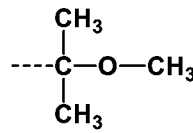
[化103]



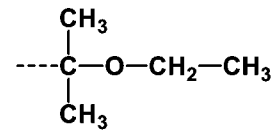
(AL-2)-16



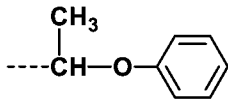
(AL-2)-17



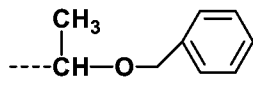
(AL-2)-18



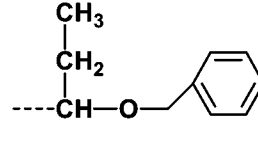
(AL-2)-19



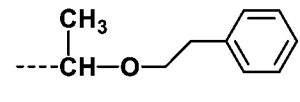
(AL-2)-20



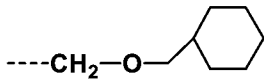
(AL-2)-21



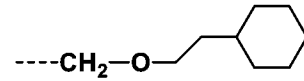
(AL-2)-22



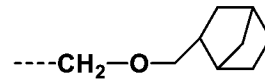
(AL-2)-23



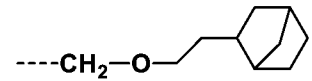
(AL-2)-24



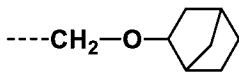
(AL-2)-25



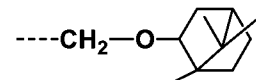
(AL-2)-26



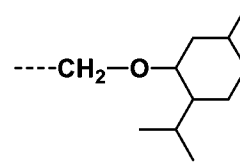
(AL-2)-27



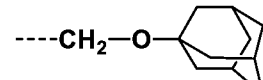
(AL-2)-28



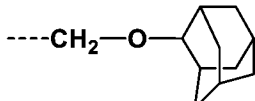
(AL-2)-29



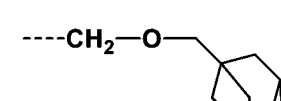
(AL-2)-30



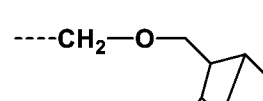
(AL-2)-31



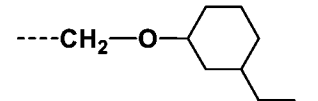
(AL-2)-32



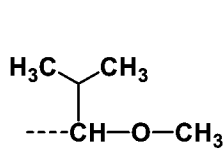
(AL-2)-33



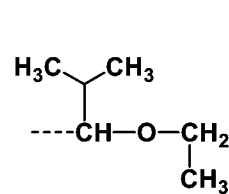
(AL-2)-34



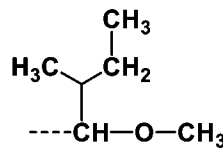
(AL-2)-35



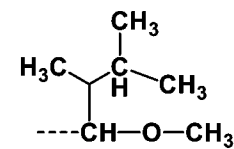
(AL-2)-36



(AL-2)-37



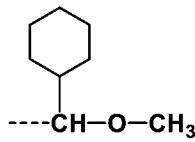
(AL-2)-38



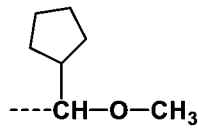
(AL-2)-39

【0157】

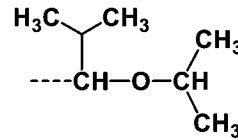
[化104]



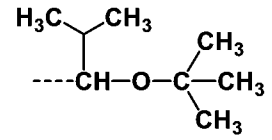
(AL-2)-40



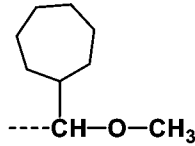
(AL-2)-41



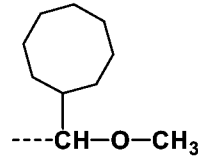
(AL-2)-42



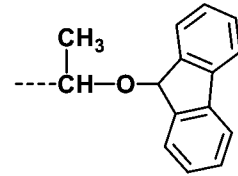
(AL-2)-43



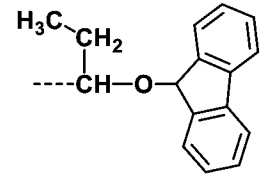
(AL-2)-44



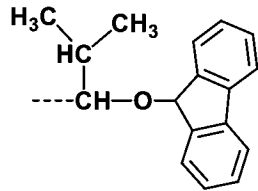
(AL-2)-45



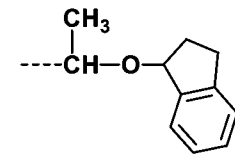
(AL-2)-46



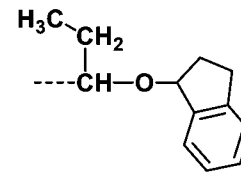
(AL-2)-47



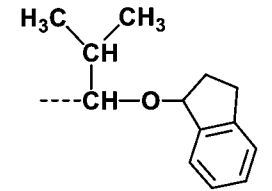
(AL-2)-48



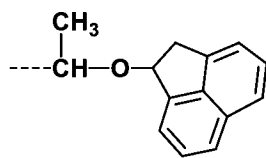
(AL-2)-49



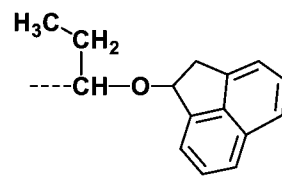
(AL-2)-50



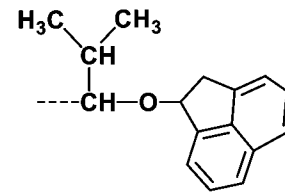
(AL-2)-51



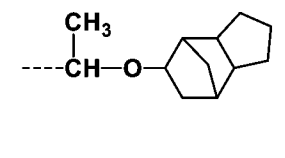
(AL-2)-52



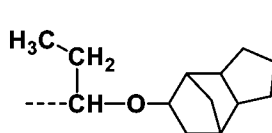
(AL-2)-53



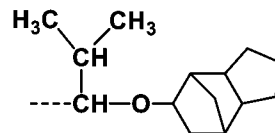
(AL-2)-54



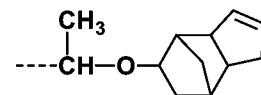
(AL-2)-55



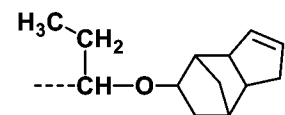
(AL-2)-56



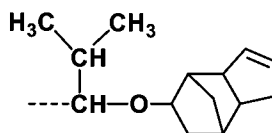
(AL-2)-57



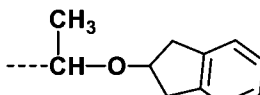
(AL-2)-58



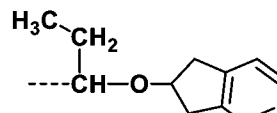
(AL-2)-59



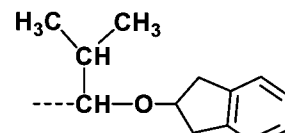
(AL-2)-60



(AL-2)-61



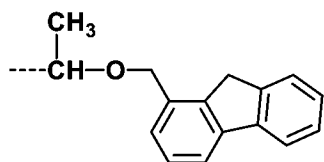
(AL-2)-62



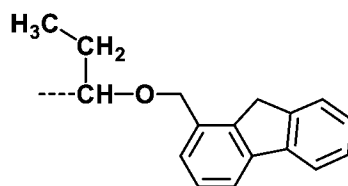
(AL-2)-63

【0158】

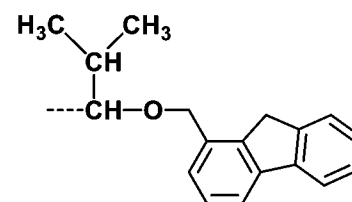
[化105]



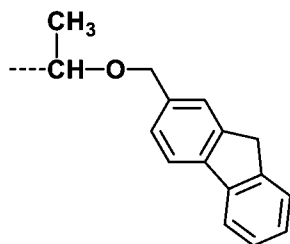
(AL-2)-64



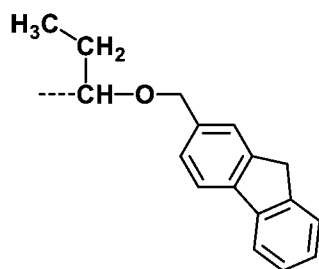
(AL-2)-65



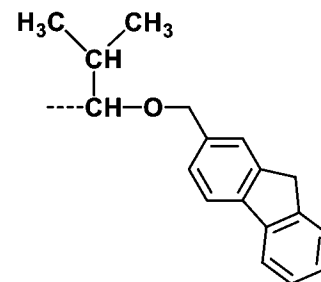
(AL-2)-66



(AL-2)-67



(AL-2)-68



(AL-2)-69

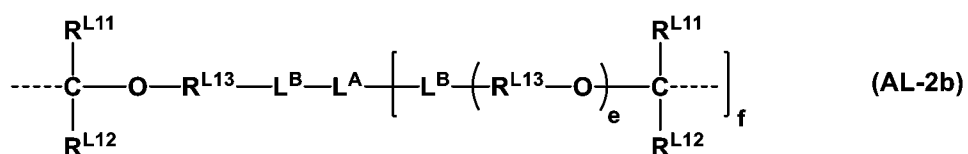
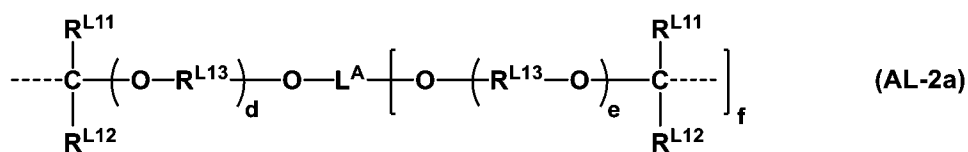
## 【0159】

式(AL-2)表示之酸不安定基當中，環狀者之具體例可列舉四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫哌喃-2-基、2-甲基四氫哌喃-2-基等。

## 【0160】

又，酸不安定基可列舉下式(AL-2a)或(AL-2b)表示之基。也可利用前述酸不安定基將基礎聚合物予以分子間或分子內交聯。

[化106]



式中，虛線為原子鍵。

## 【0161】

式(AL-2a)或(AL-2b)中， $\text{R}^{\text{L}11}$ 及 $\text{R}^{\text{L}12}$ 各自獨立地為氫原子或碳數1~8之飽和烴基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。又， $\text{R}^{\text{L}11}$ 與 $\text{R}^{\text{L}12}$ 亦可互相

鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，於此情形， $R^{L11}$  及  $R^{L12}$  各自獨立地為碳數1~8之烷二基。 $R^{L13}$  各自獨立地為碳數1~10之飽和伸烴基。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。 $d$ 及 $e$ 各自獨立地為0~10之整數，較佳為0~5之整數， $f$ 為1~7之整數，較佳為1~3之整數。

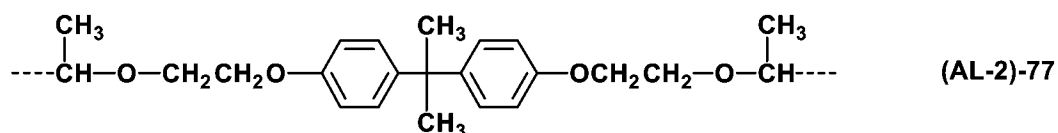
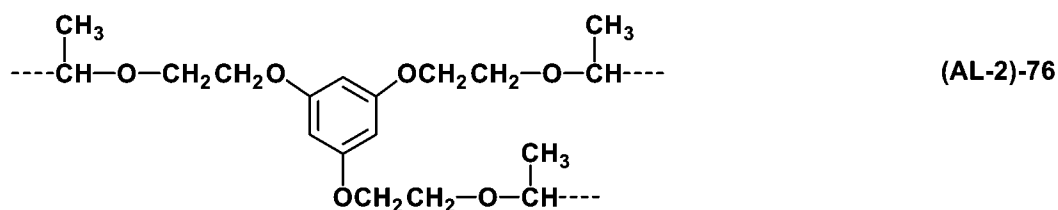
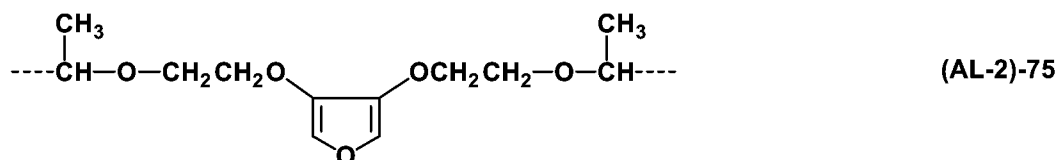
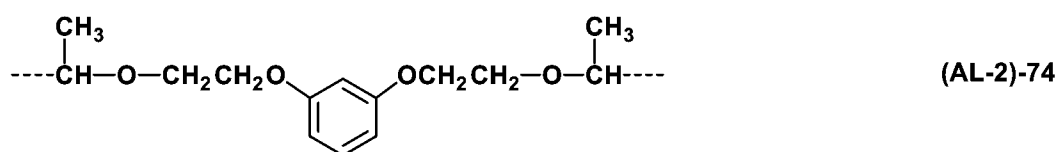
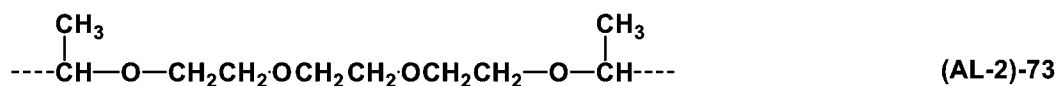
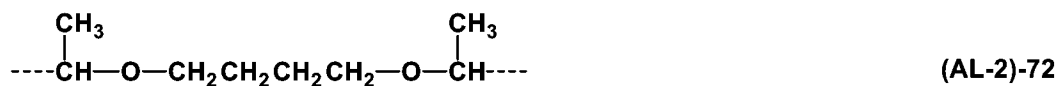
**【0162】**

式(AL-2a)或(AL-2b)中， $L^A$  為 $(f+1)$ 價之碳數1~50之脂肪族飽和烴基、 $(f+1)$ 價之碳數3~50之脂環族飽和烴基、 $(f+1)$ 價之碳數6~50之芳香族烴基或 $(f+1)$ 價之碳數3~50之雜環基。又，該等基之 $-CH_2-$ 之一部分也可被含有雜原子之基取代，該等基之碳原子所鍵結之氫原子之一部分也可被烴基、羧基、醯基或氟原子取代。 $L^A$  為碳數1~20之飽和伸烴基、3價飽和烴基、4價飽和烴基等飽和烴基、碳數6~30之伸芳基等較佳。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。 $L^B$  為 $-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 或 $-NH-C(=O)-NH-$ 。

**【0163】**

式(AL-2a)或(AL-2b)表示之交聯型縮醛基之具體例，可列舉下式(AL-2)-70~(AL-2)-77表示之基等。

[化107]



式中，虛線為原子鍵。

### 【0164】

式(AL-3)中， $R^{L5}$ 、 $R^{L6}$ 及 $R^{L7}$ 各自獨立地為碳數1~20之烴基，也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉碳數1~20之烷基、碳數3~20之環族飽和烴基、碳數2~20之烯基、碳數3~20之環族不飽和脂肪族烴基、碳數6~10之

芳基等。又， $R^{L5}$ 與 $R^{L6}$ 、 $R^{L5}$ 與 $R^{L7}$ 、或 $R^{L6}$ 與 $R^{L7}$ 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20之脂環。

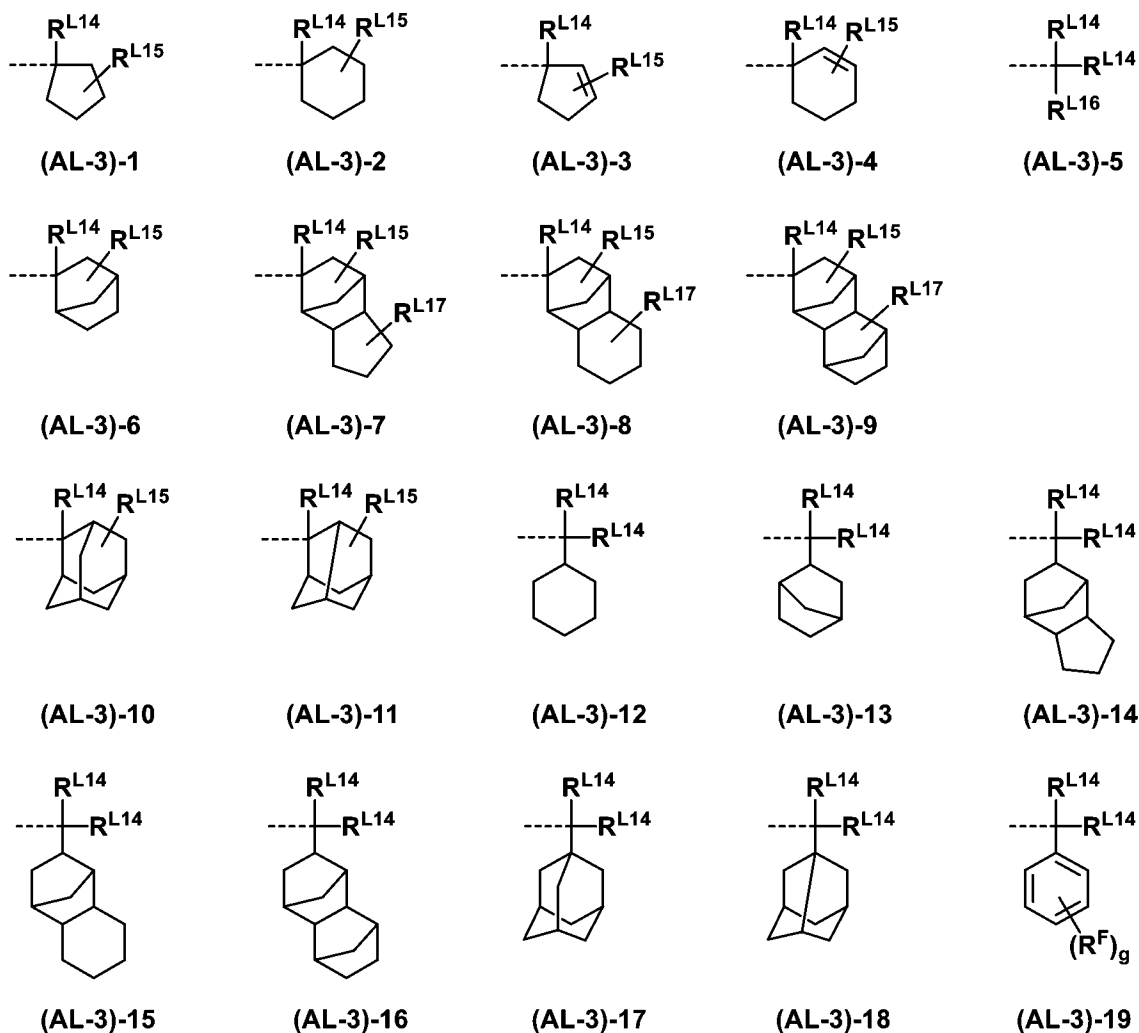
【0165】

式(AL-3)表示之基之具體例可列舉第三丁基、1,1-二乙基丙基、1-乙基降莖基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-甲基環己基、2-(2-甲基)金剛烷基、2-(2-乙基)金剛烷基、第三戊基等。

【0166】

又，式(AL-3)表示之基也可列舉下式(AL-3)-1~(AL-3)-19表示之基。

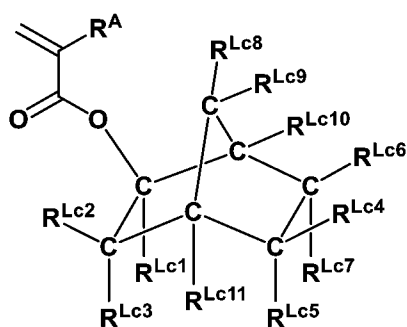
[化108]



式中，虛線為原子鍵。

【0167】





(AL-3)-22

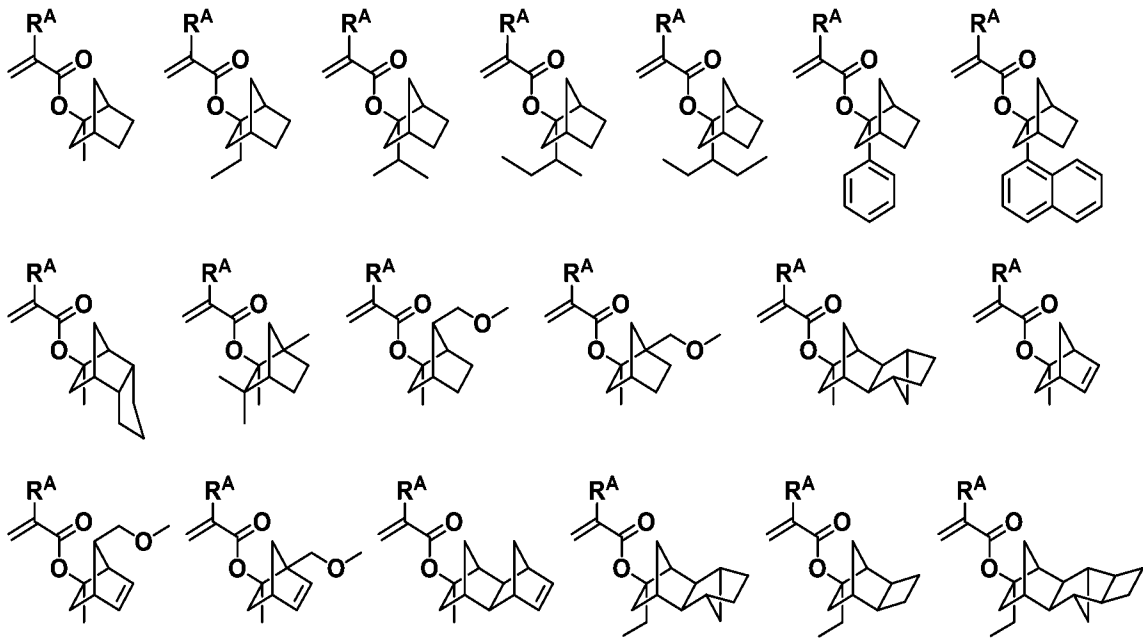
## 【0171】

式(AL-3)-22中， $R^A$ 同前述。 $R^{Lc1}$ 為碳數1~8之飽和烴基或亦可經取代之碳數6~20之芳基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。 $R^{Lc2} \sim R^{Lc11}$ 各自獨立地為氫原子或也可以含有雜原子之碳數1~15之烴基。前述雜原子之具體例可列舉氧原子等。前述烴基之具體例可列舉碳數1~15之烷基、碳數6~15之芳基等。 $R^{Lc2}$ 與 $R^{Lc3}$ 、 $R^{Lc4}$ 與 $R^{Lc6}$ 、 $R^{Lc4}$ 與 $R^{Lc7}$ 、 $R^{Lc5}$ 與 $R^{Lc7}$ 、 $R^{Lc5}$ 與 $R^{Lc11}$ 、 $R^{Lc6}$ 與 $R^{Lc10}$ 、 $R^{Lc8}$ 與 $R^{Lc9}$ 、或 $R^{Lc9}$ 與 $R^{Lc10}$ 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，於此情形，涉及鍵結之基為碳數1~15之也可以含有雜原子之伸烴基。又， $R^{Lc2}$ 與 $R^{Lc11}$ 、 $R^{Lc8}$ 與 $R^{Lc11}$ 、或 $R^{Lc4}$ 與 $R^{Lc6}$ 亦可和鍵結在相鄰之碳原子者彼此直接鍵結並形成雙鍵。又，依本式也代表鏡像體。

## 【0172】

在此，式(AL-3)-22表示之單體之具體例可列舉日本特開2000-327633號公報記載之例子。具體而言，可列舉如下但不限於此等。又，下式中， $R^A$ 同前述。

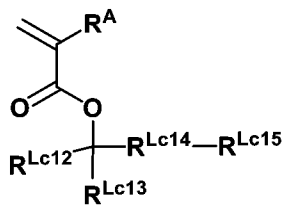
[化111]



## 【0173】

給予含有式(AL-3)表示之酸不安定基之重複單元之單體之具體例，亦可列舉下式(AL-3)-23表示之含有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基之(甲基)丙烯酸酯。

[化112]



(AL-3)-23

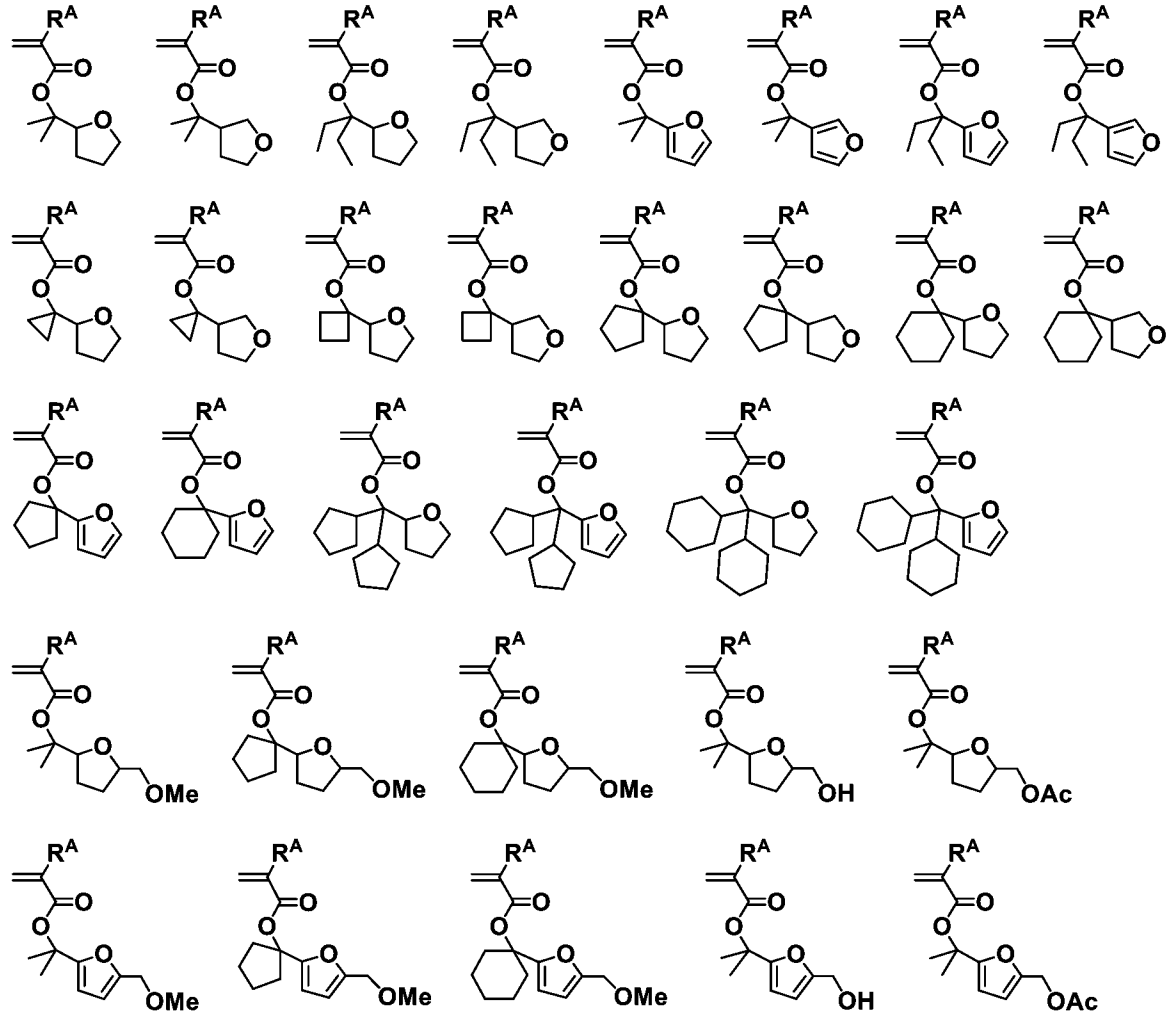
## 【0174】

式(AL-3)-23中， $R^A$ 同前述。 $R^{Lc12}$ 及 $R^{Lc13}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基。 $R^{Lc12}$ 與 $R^{Lc13}$ 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成脂環。 $R^{Lc14}$ 為呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基。 $R^{Lc15}$ 為氫原子或也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基。前述烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉碳數1~10之飽和烴基等。

## 【0175】

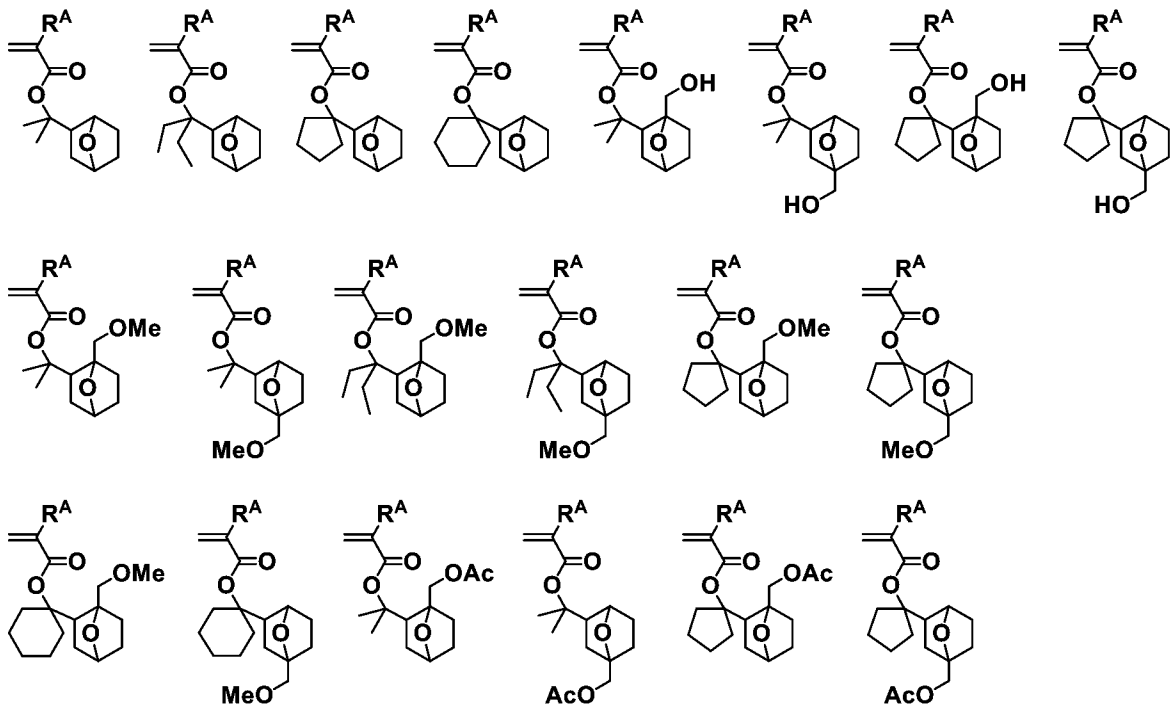
式(AL-3)-23表示之單體之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， $R^A$ 同前述，Ac為乙醯基，Me為甲基。

[化113]



【0176】

[化114]



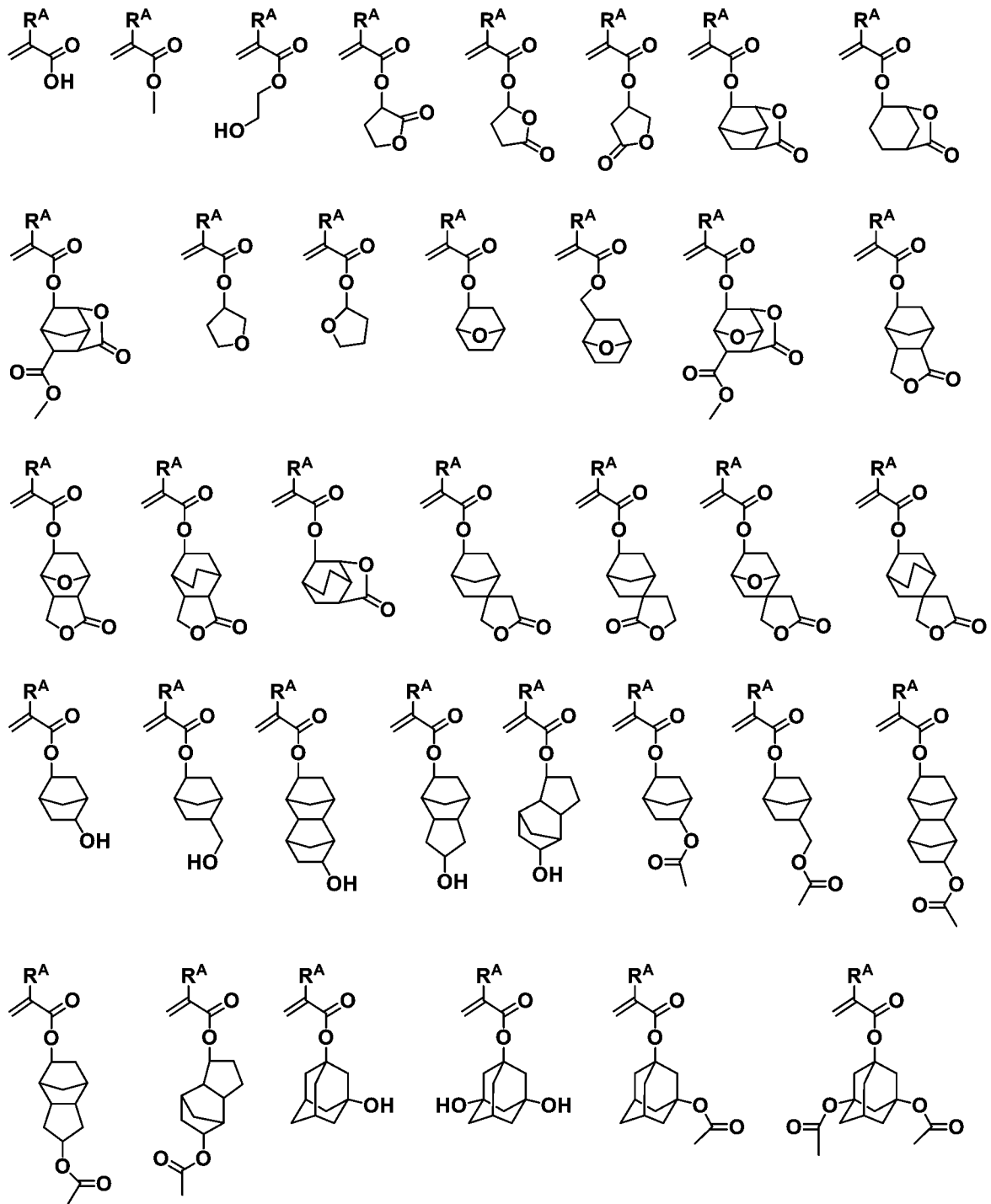
## 【0177】

前述基礎聚合物亦可更含有含選自羥基、羧基、內酯環、碳酸酯鍵、硫碳酸酯鍵、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-之密合性基之重複單元b。

## 【0178】

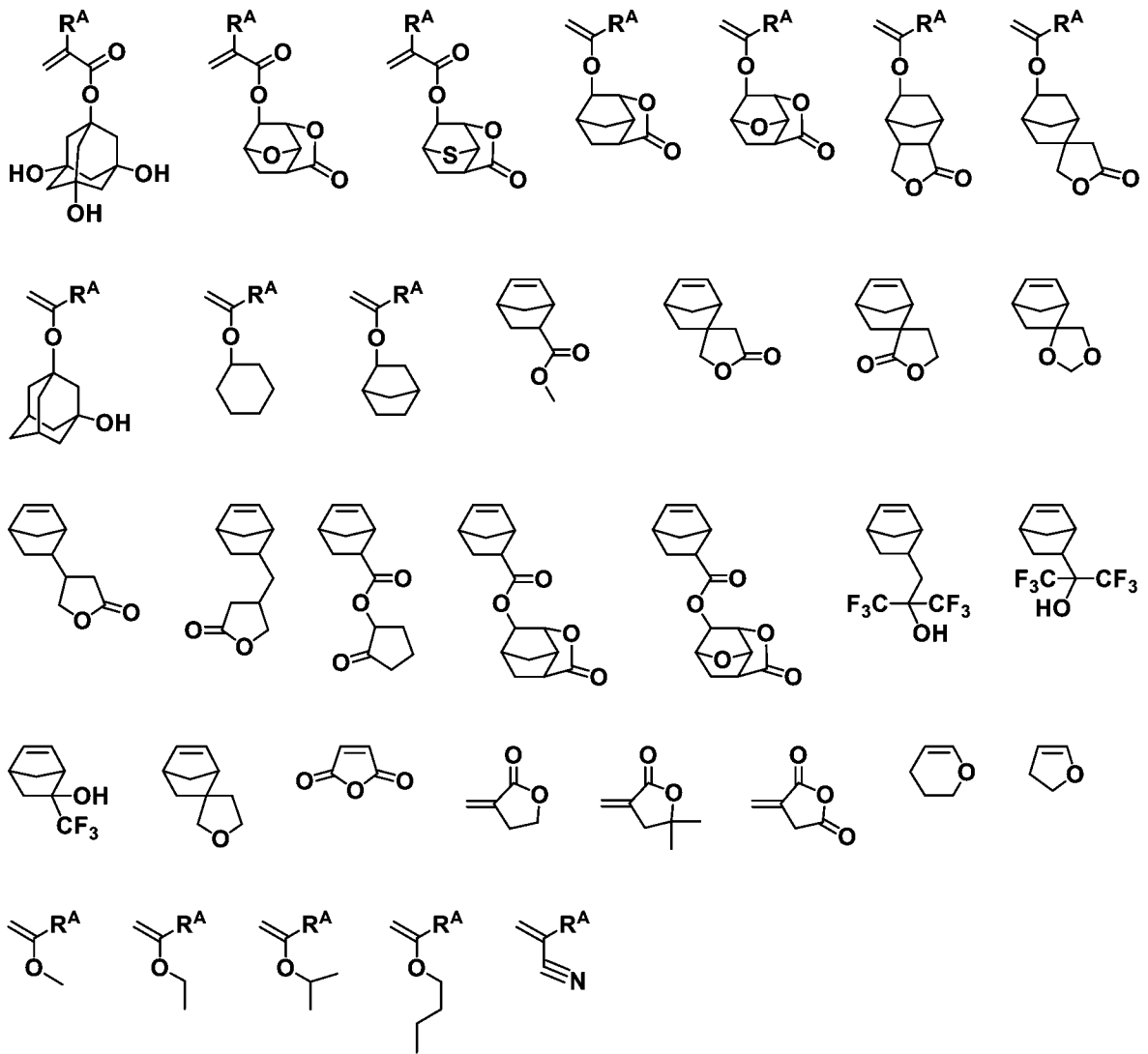
給予重複單元b之單體之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中，R<sup>A</sup>同前述。

[化115]



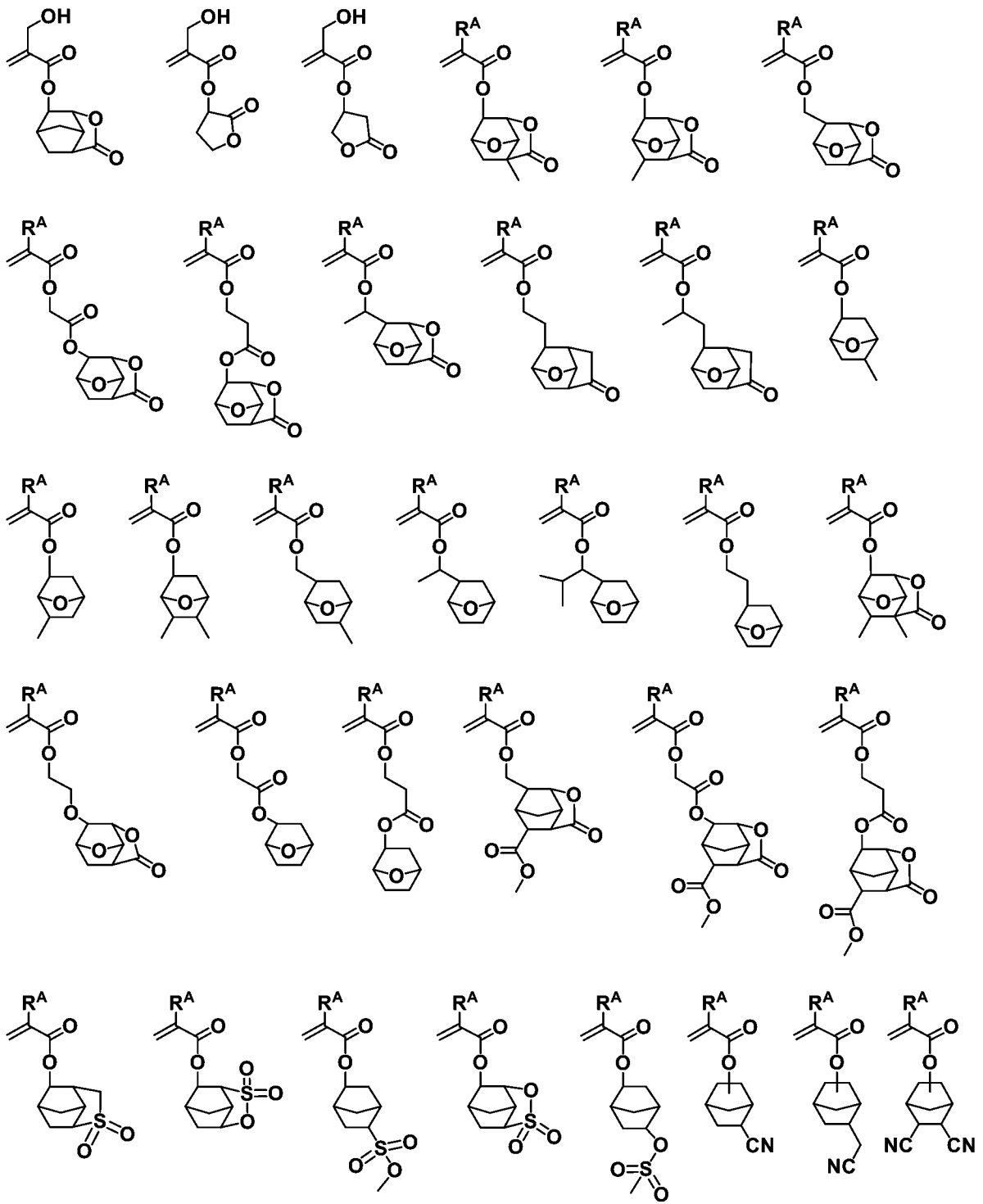
【0179】

[化116]



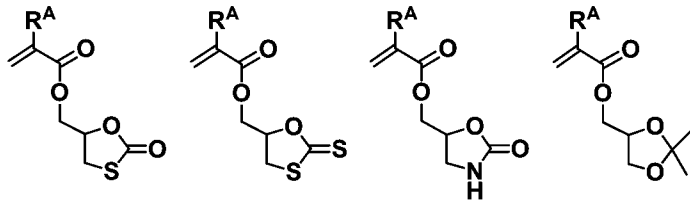
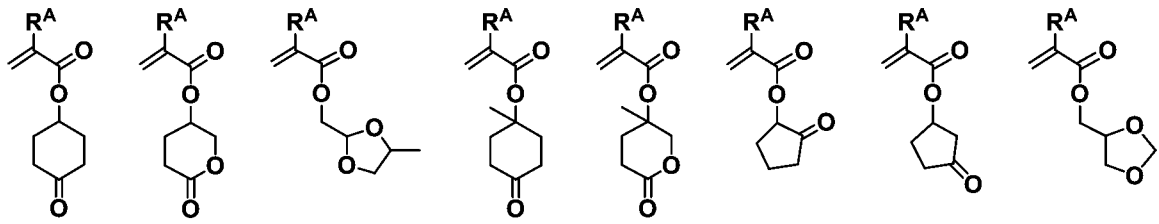
【0180】

[化117]



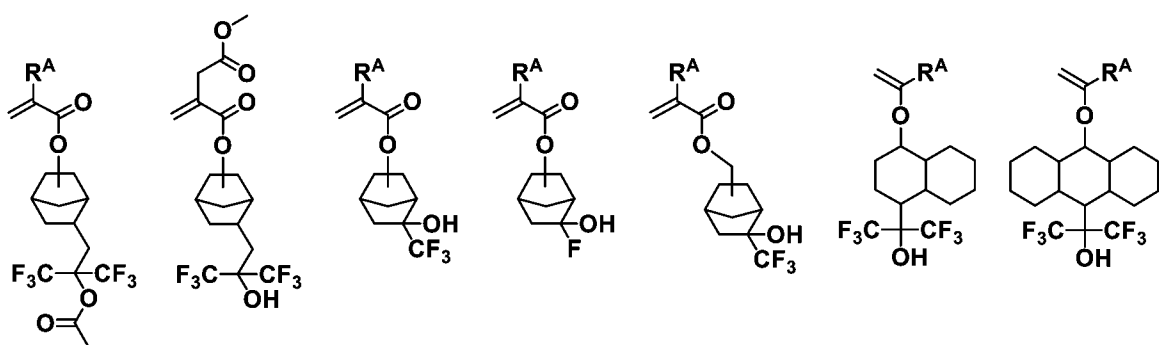
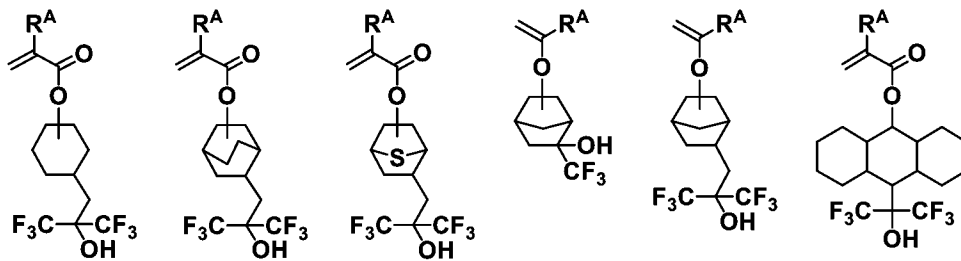
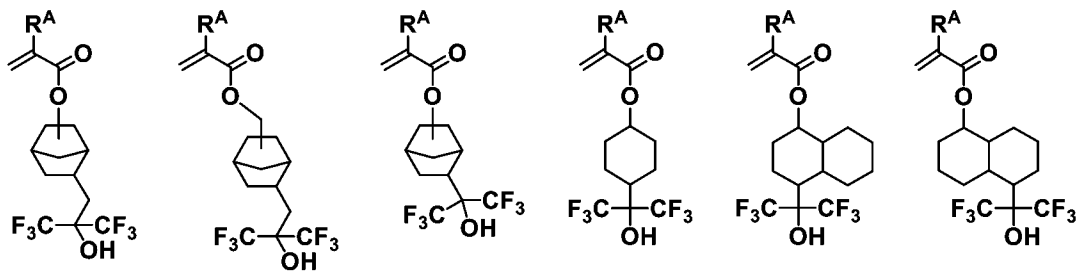
【0181】

[化118]



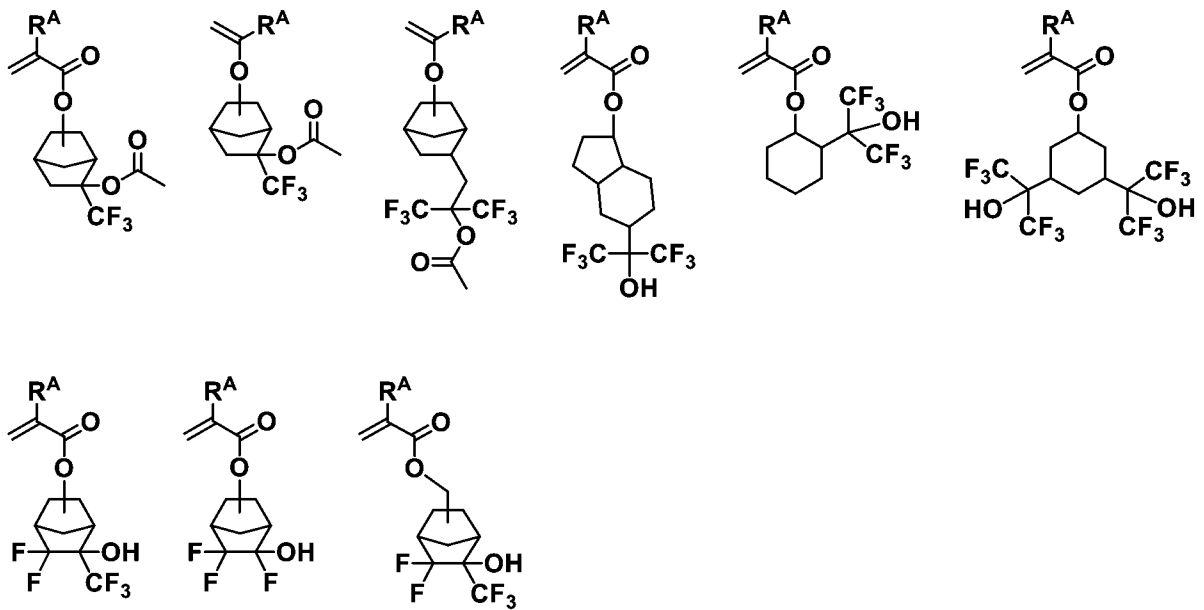
【0182】

[化119]



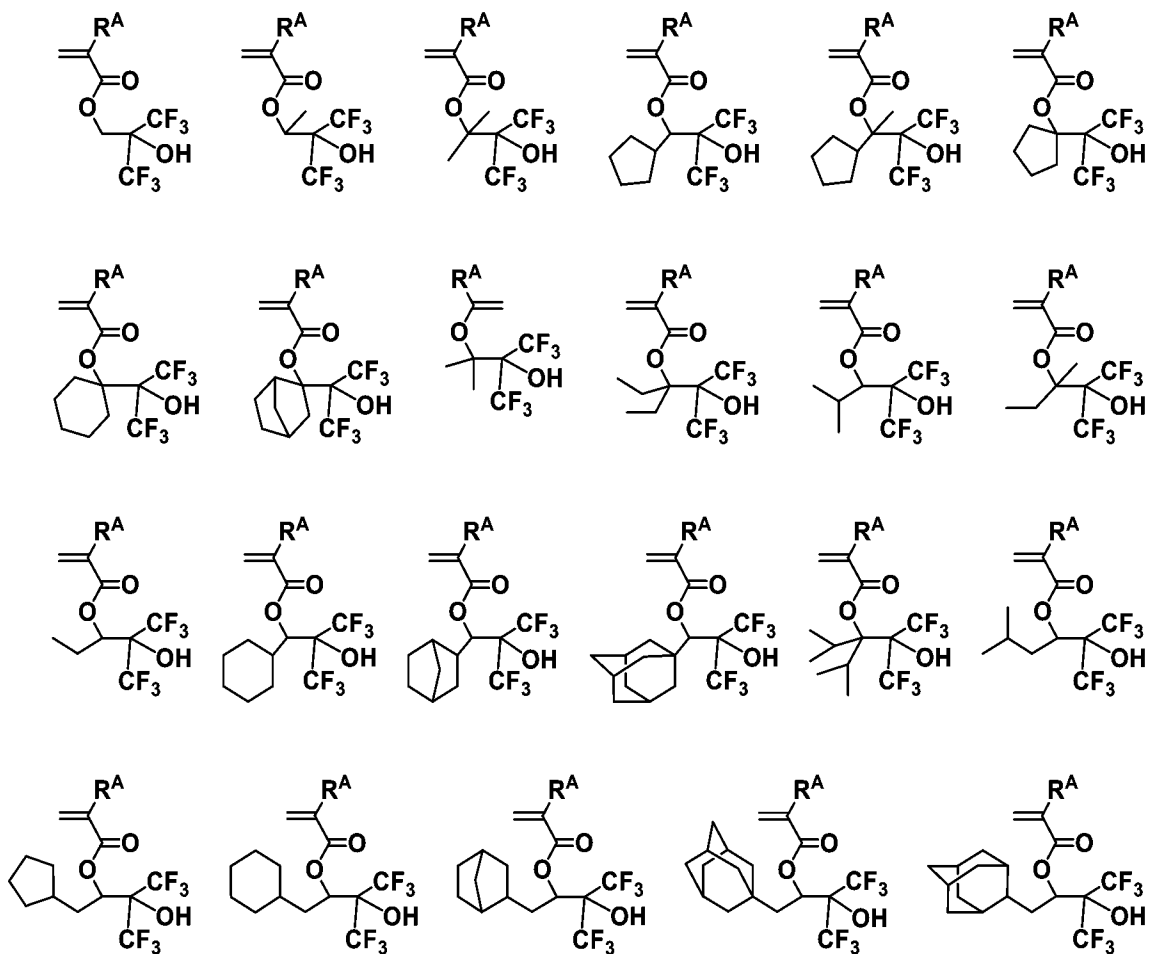
【0183】

[化120]



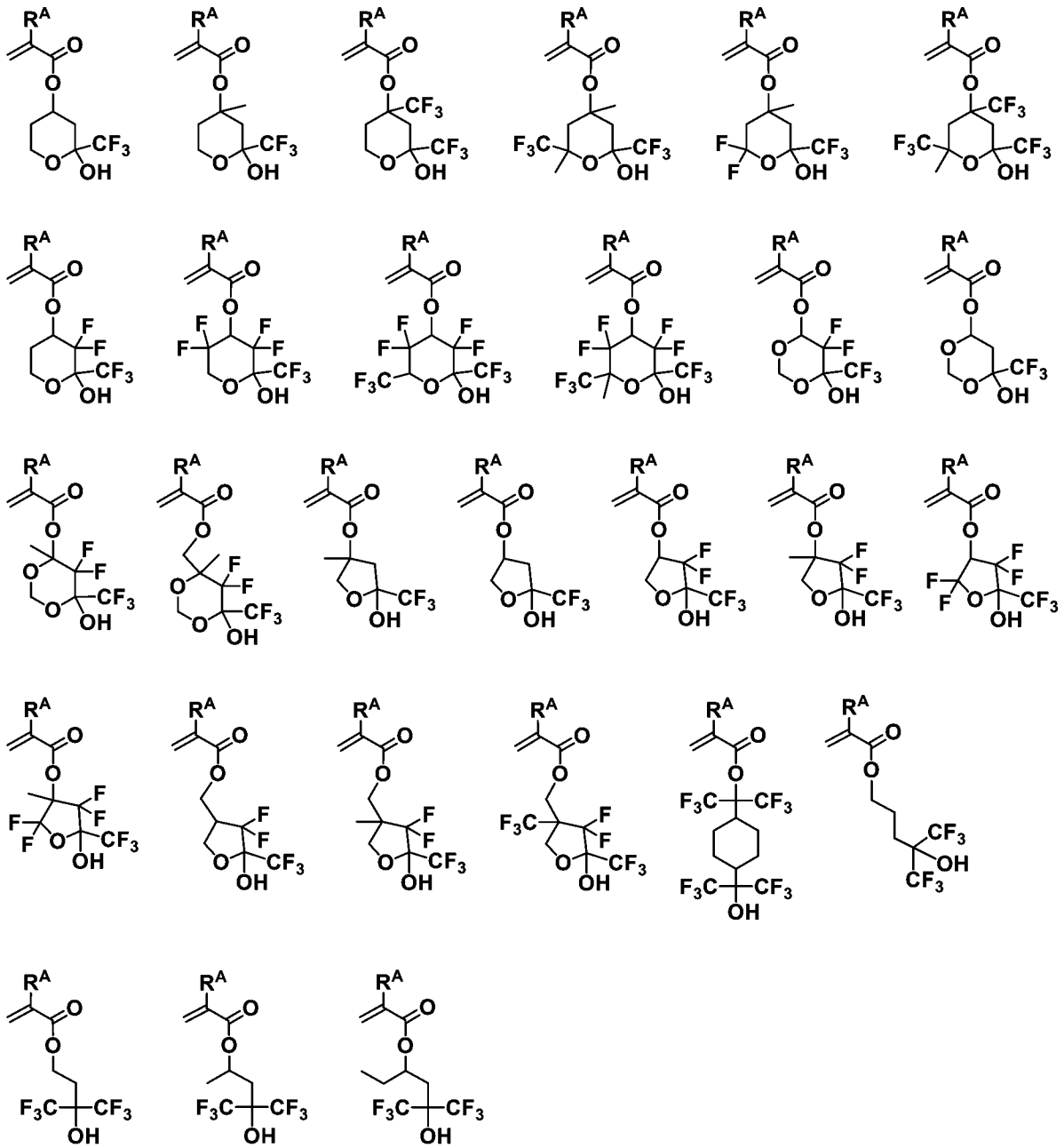
【0184】

[化121]



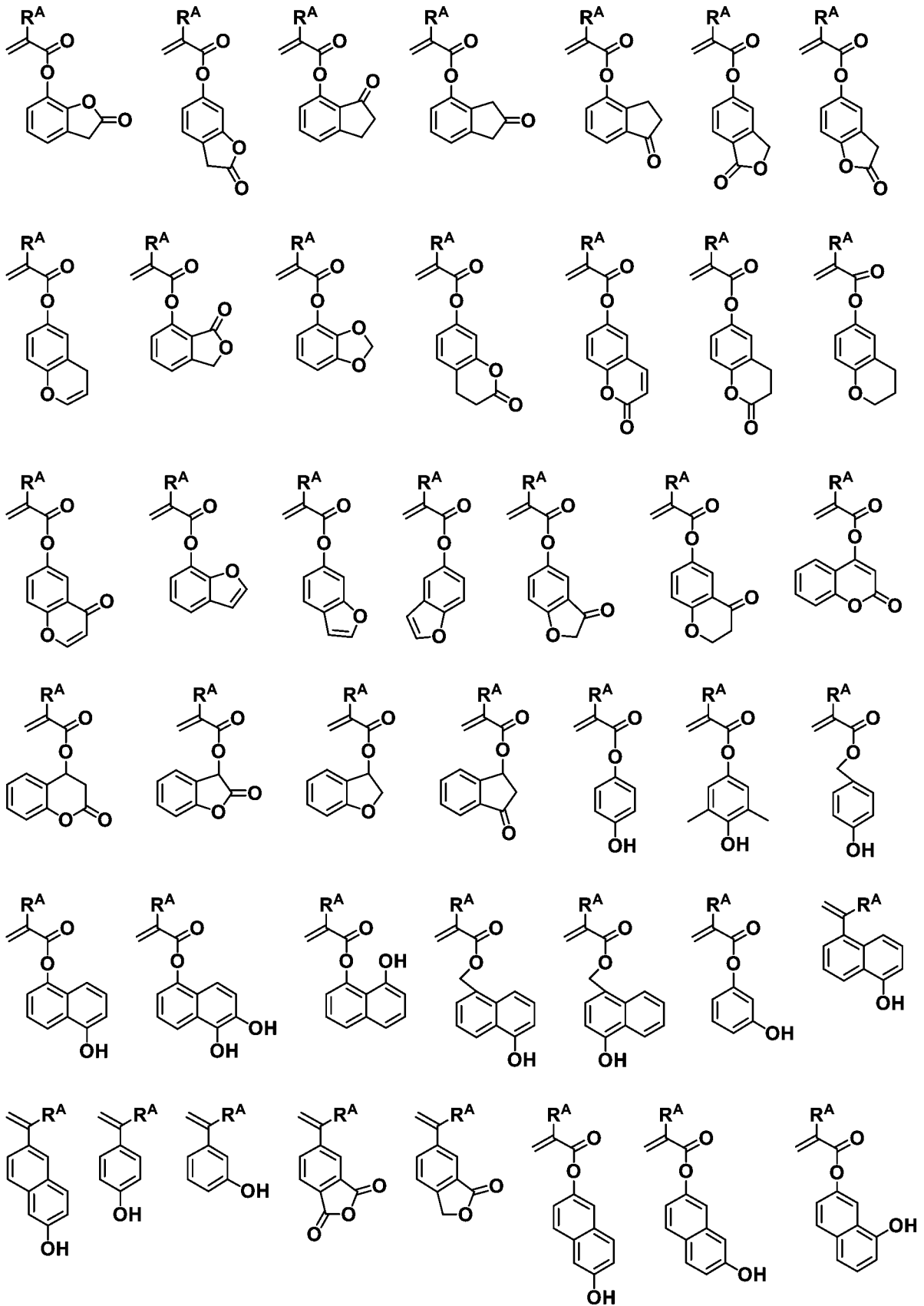
【0185】

[化122]



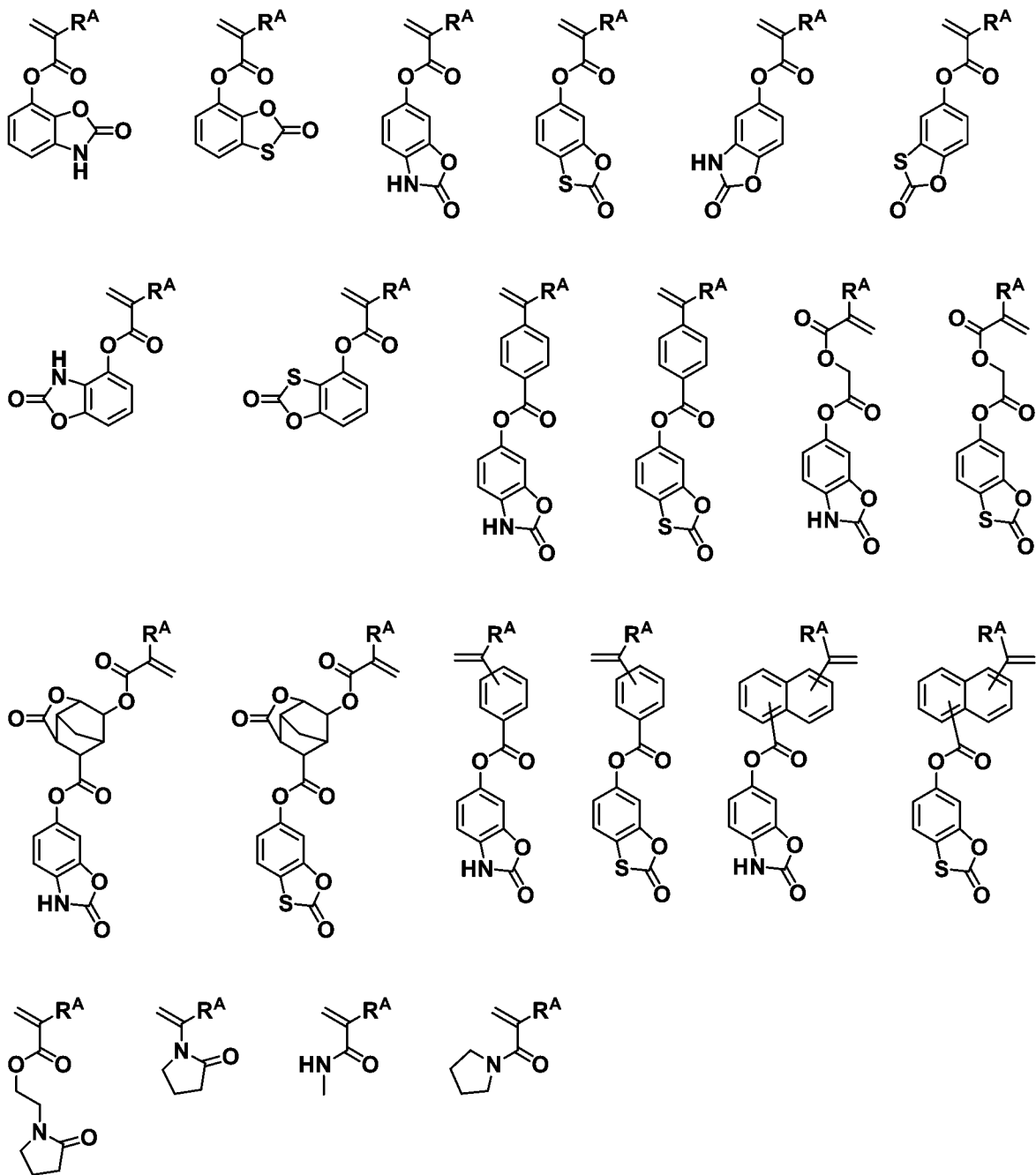
【0186】

[化123]



【0187】

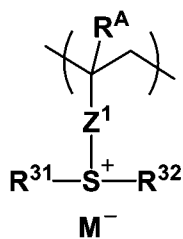
[化124]



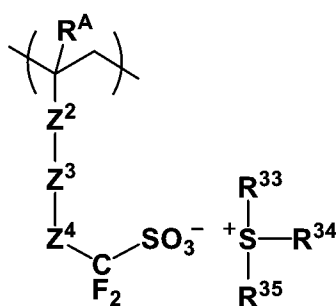
## 【0188】

前述基礎聚合物也可更含有選自下式(c1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元c1。)、下式(c2)表示之重複單元(以下也稱為重複單元c2。 )及下式(c3)表示之重複單元(以下也稱為重複單元c3。 )中之至少1種。

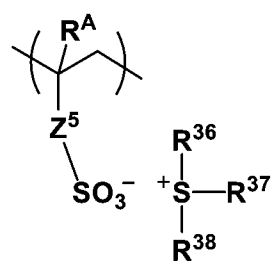
[化125]



(c1)



(c2)



(c3)

## 【0189】

式(c1)~(c3)中， $R^A$ 各自獨立地為氫原子或甲基。 $Z^1$ 為單鍵、或碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而獲得之碳數7~18之基、或為 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ 。 $Z^{11}$ 為脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而獲得之碳數7~18之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。 $Z^2$ 為單鍵或酯鍵。 $Z^3$ 為單鍵、 $-Z^{31}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{31}-O-$ 或 $-Z^{31}-O-C(=O)-$ 。 $Z^{31}$ 為碳數1~12之伸烴基、伸苯基或將它們組合而獲得之碳數7~18之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵、溴原子或碘原子。 $Z^4$ 為亞甲基、2,2,2-三氟-1,1-乙烷二基或羰基。 $Z^5$ 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基、 $-O-Z^{51}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 。 $Z^{51}$ 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、氟化伸苯基或被三氟甲基取代之伸苯基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

## 【0190】

式(c1)~(c3)中， $R^{31} \sim R^{38}$ 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉和在式(1)之說明中，就 $R^2 \sim R^4$ 表示之烴基例示者為同樣之例子。

## 【0191】

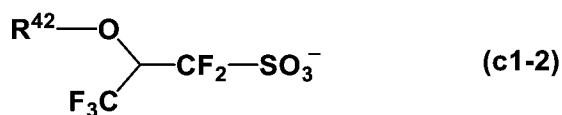
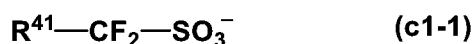
式(c1)中， $M^-$ 為非親核性相對離子。前述非親核性相對離子之具體例可列舉氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸根離子、1,1,1-三氟乙烷磺

酸根離子、九氟丁烷磺酸根離子等氟烷基磺酸根離子；甲苯磺酸酯離子、苯磺酸根離子、4-氟苯磺酸根離子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根離子等芳基磺酸根離子；甲磺酸酯離子、丁烷磺酸根離子等烷基磺酸根離子；雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟乙基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟丁基磺醯基)醯亞胺離子等醯亞胺離子；參(三氟甲基磺醯基)甲基化物離子、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物離子等甲基化物離子。

### 【0192】

前述非親核性相對離子之具體例可更列舉下式(c1-1)表示之 $\alpha$ 位被氟原子取代之磺酸離子、下式(c1-2)表示之 $\alpha$ 位被氟原子取代且 $\beta$ 位被三氟甲基取代之磺酸離子等。

[化126]



### 【0193】

式(c1-1)中， $\text{R}^{41}$  為氫原子或碳數1~20之烴基，也可含有醚鍵、酯鍵、羰基、內酯環或氟原子。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉和在式(2-1-1)之說明中就 $\text{R}^{11\text{A}}$  表示之烴基例示者為同樣的例子。

### 【0194】

式(c1-2)中， $\text{R}^{42}$  為氫原子、碳數1~30之烴基、或碳數2~30之烴羰基，也可含有醚鍵、酯鍵、羰基或內酯環。前述烴基及烴羰基之烴基部為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉和在式(2-1-1)之說明中就 $\text{R}^{11\text{A}}$  表示之烴基例示者為同樣的例子。

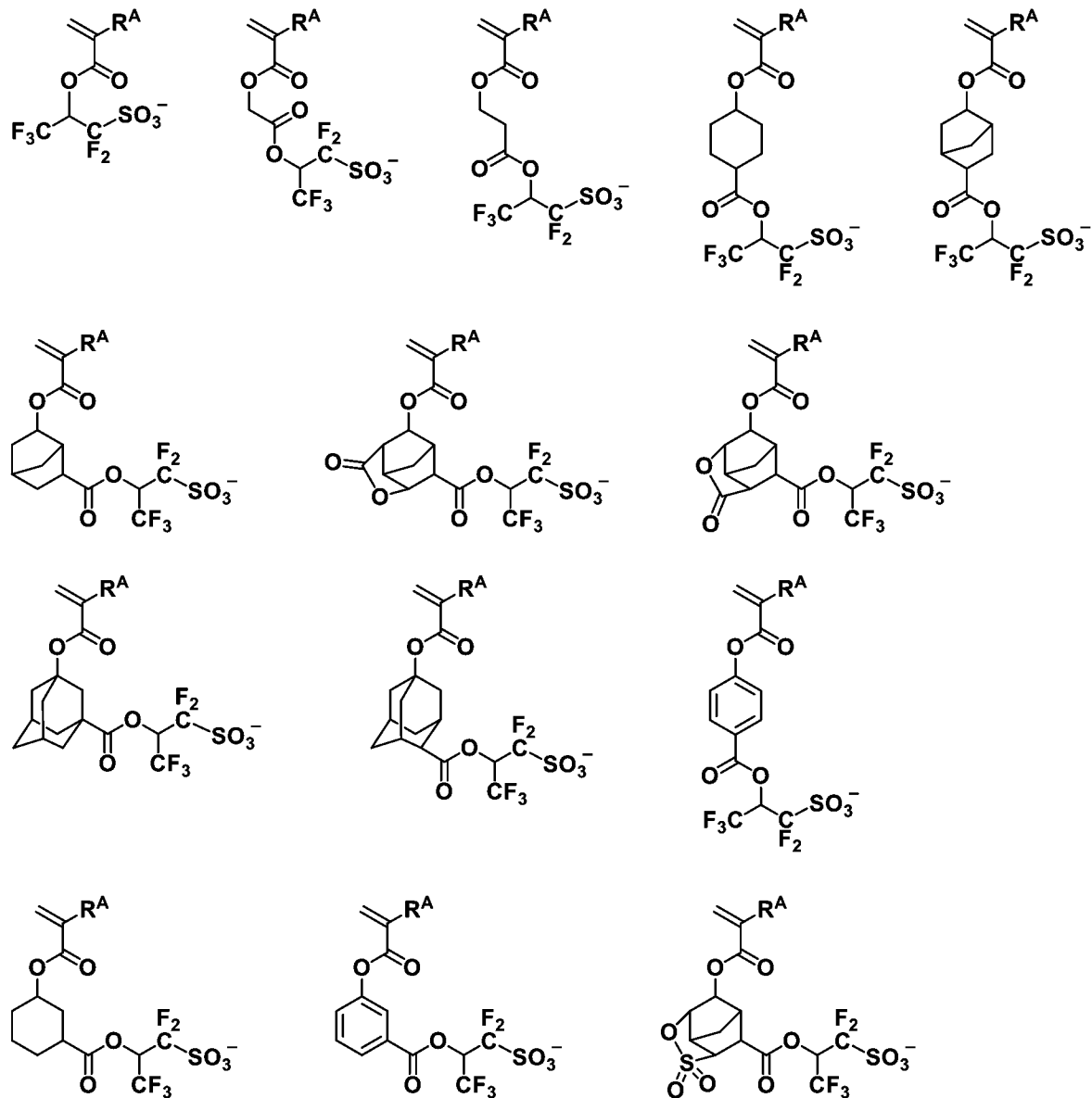


給予重複單元c2或c3之單體之陽離子之具體例可列舉和就式(1)表示之銻鹽之陽離子例示者為同樣的例子。

【0197】

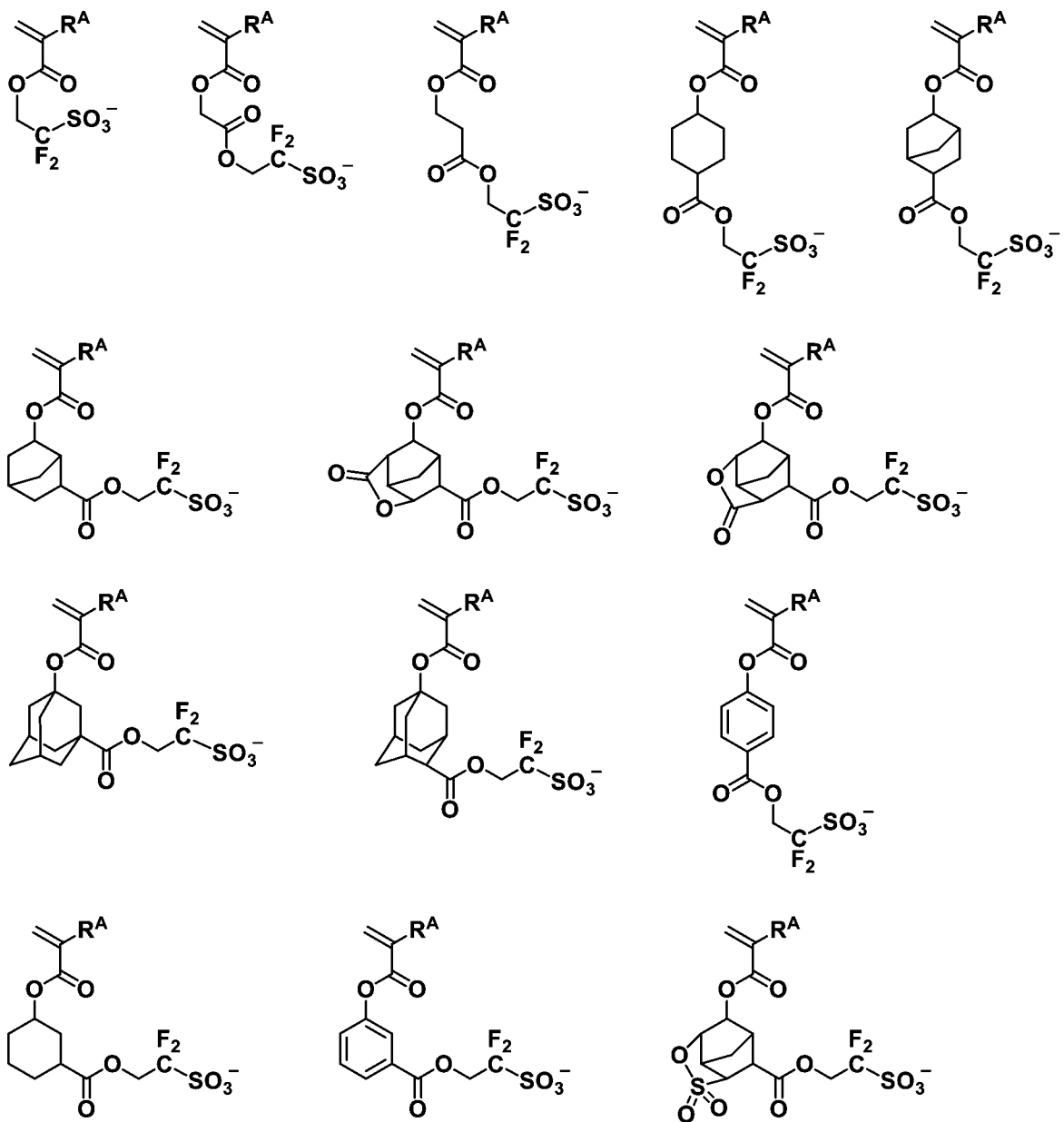
給予重複單元c2之單體之陰離子之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， $R^A$ 同前述。

[化128]



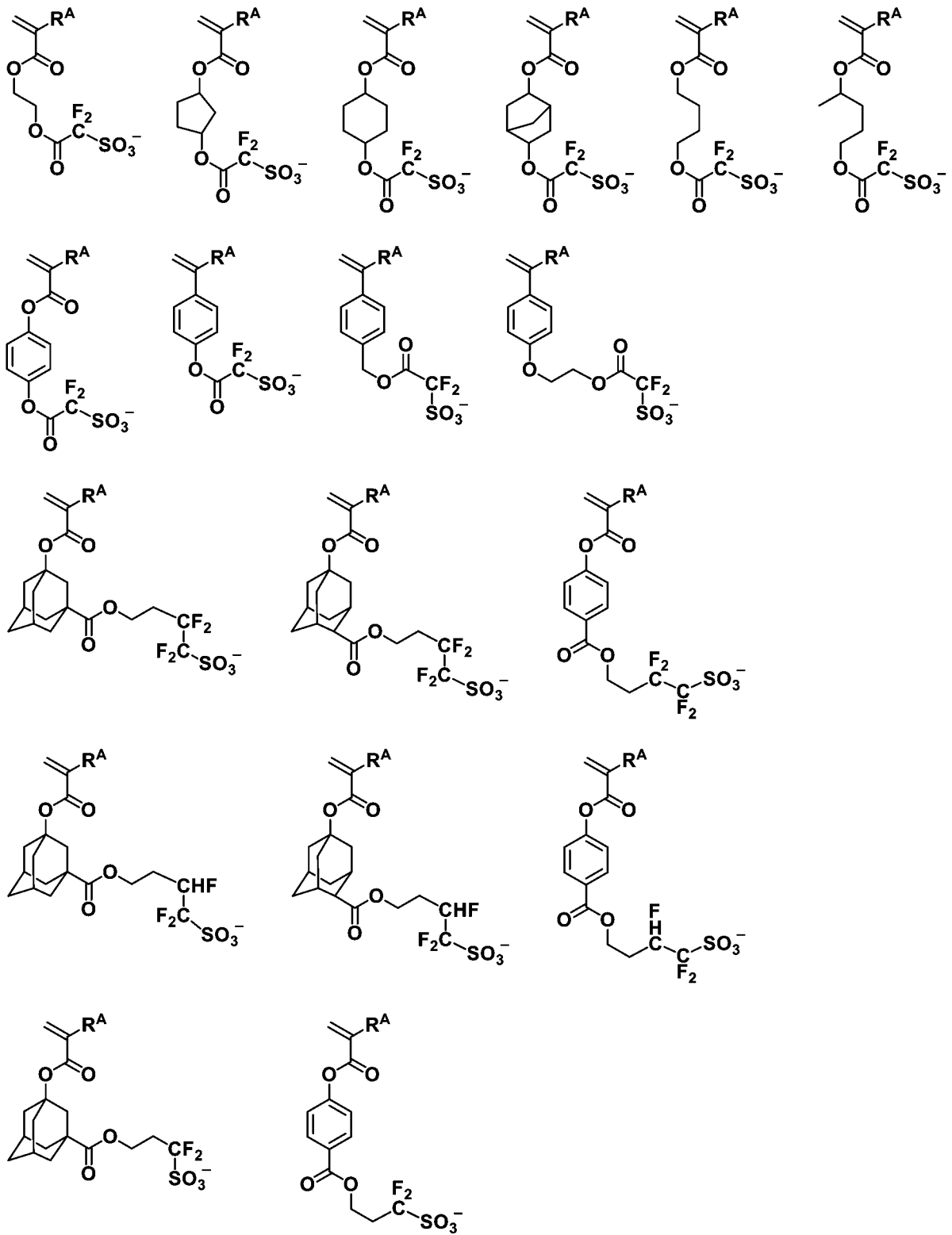
【0198】

[化129]



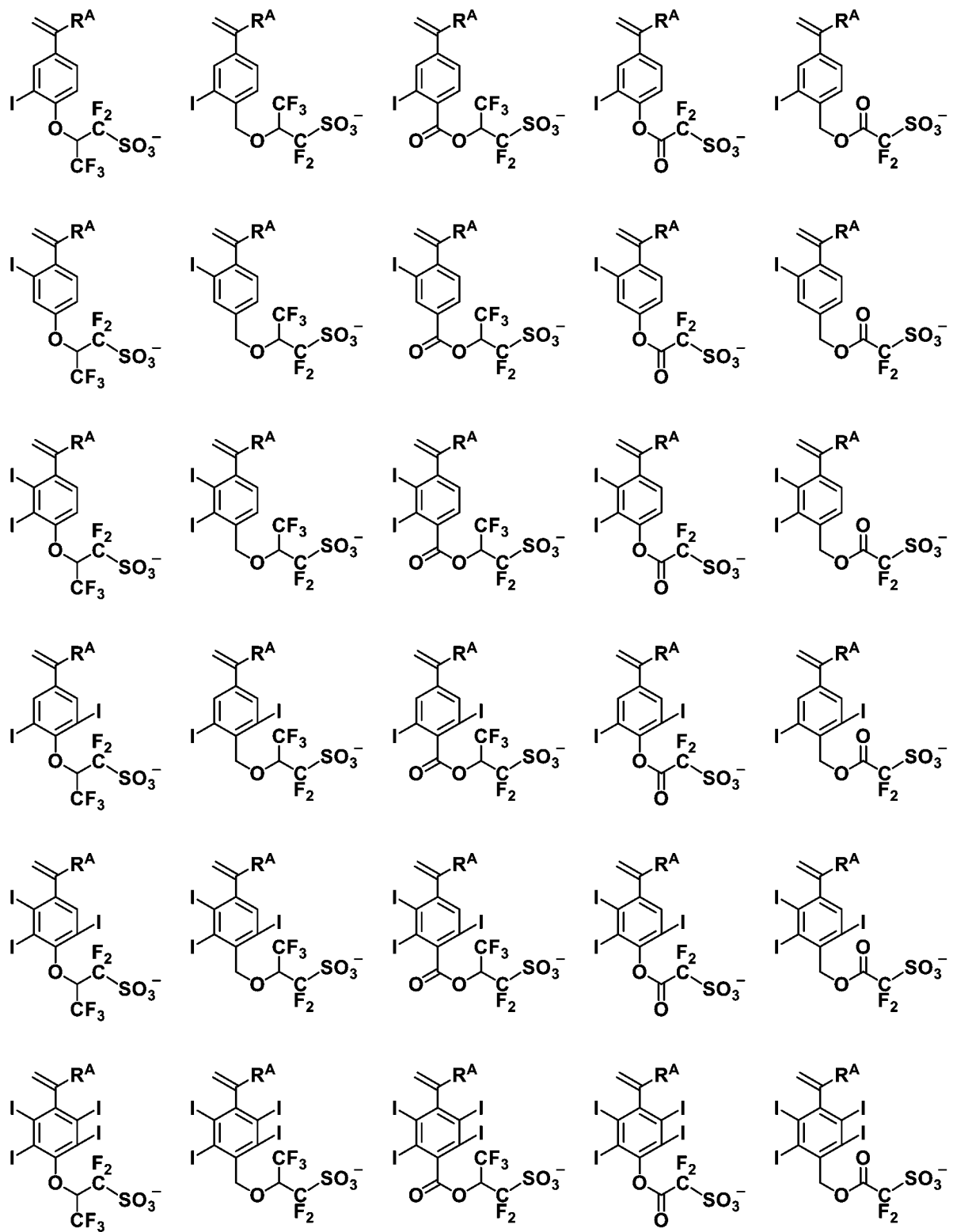
【0199】

[化130]



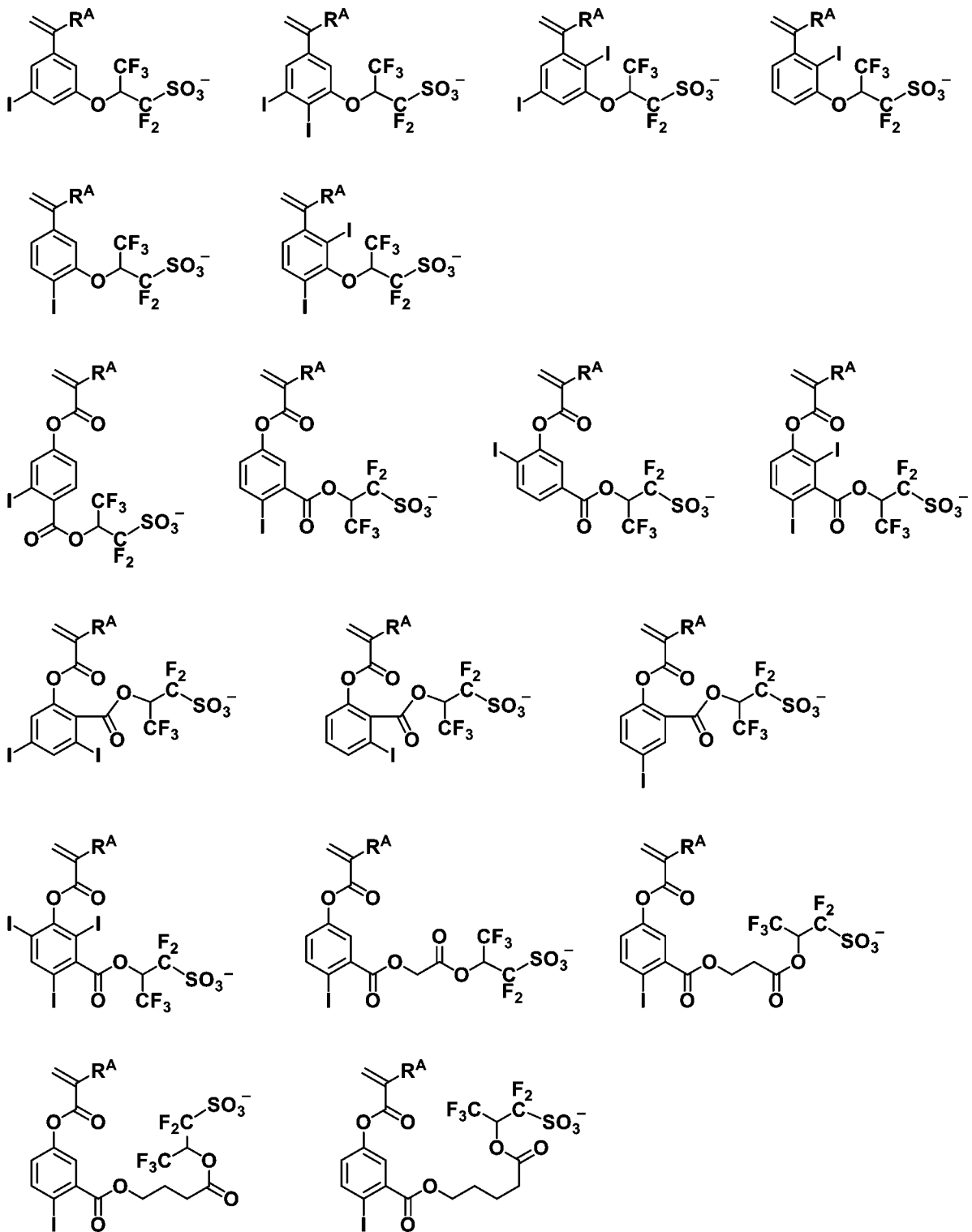
【0200】

[化131]



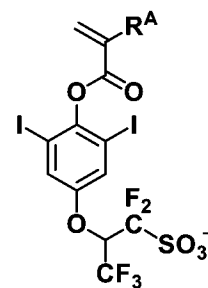
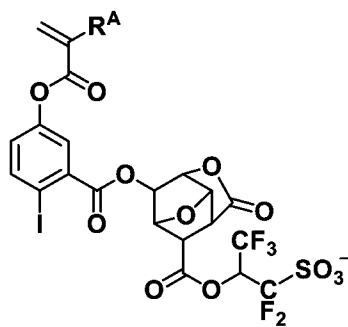
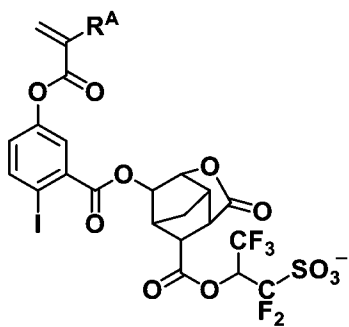
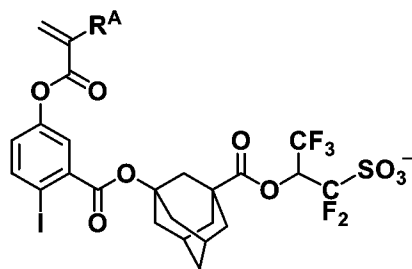
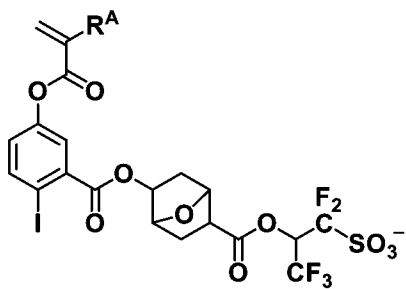
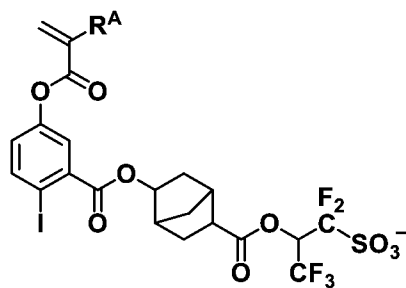
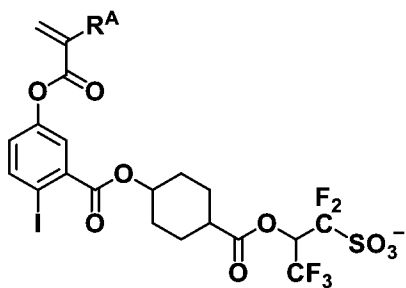
【0201】

[化132]



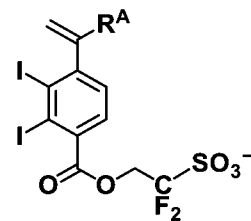
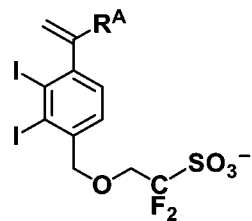
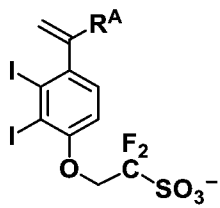
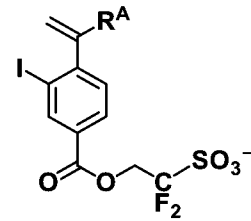
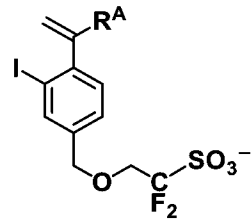
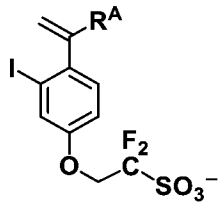
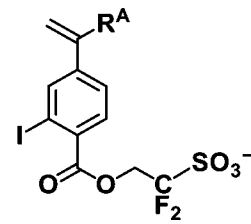
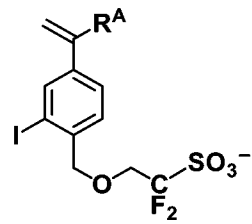
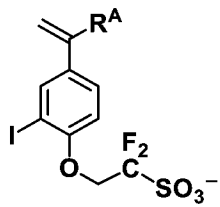
【0202】

[化133]



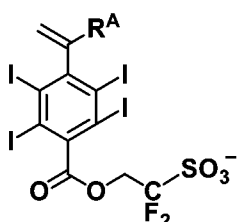
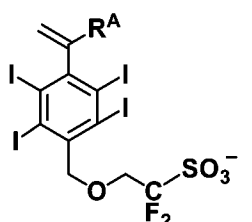
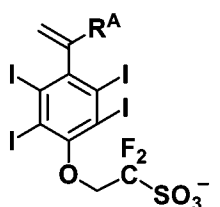
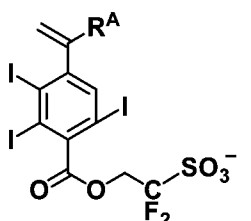
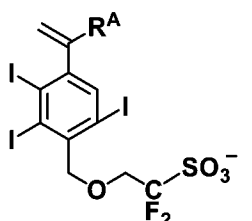
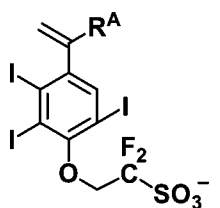
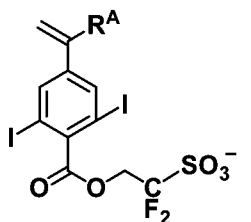
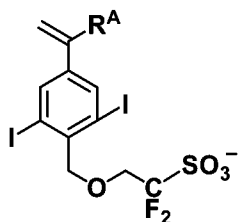
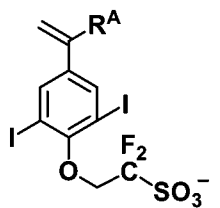
【0203】

[化134]



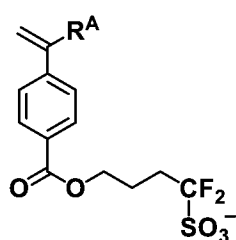
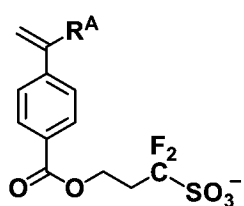
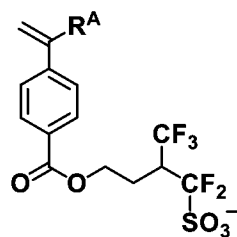
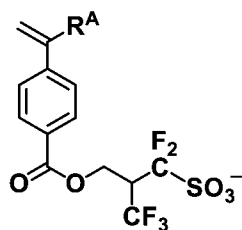
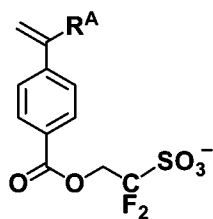
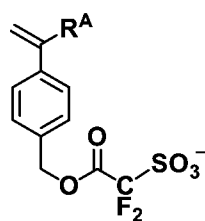
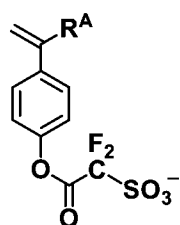
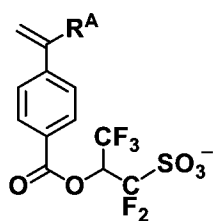
【0204】

[化135]



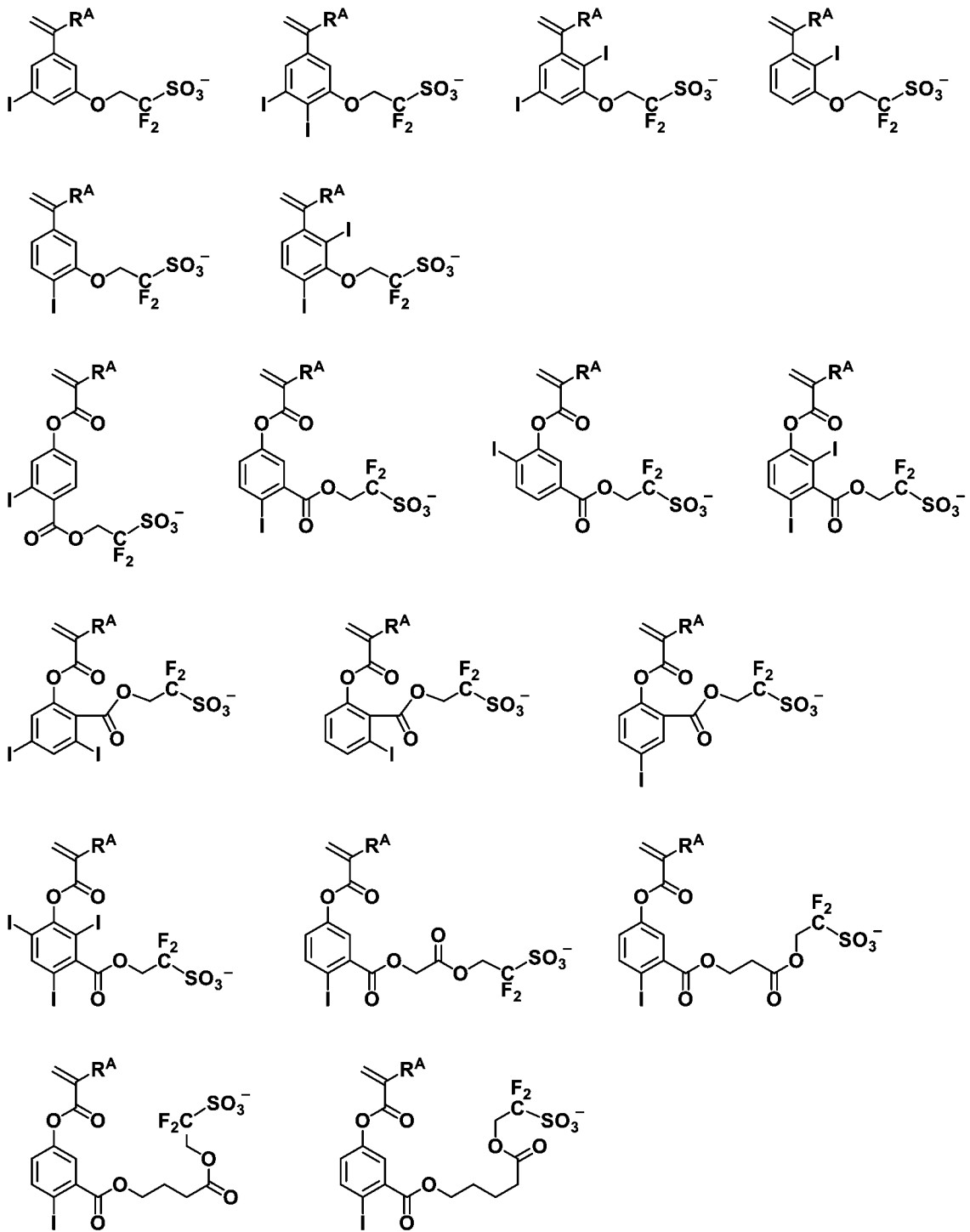
【0205】

[化136]



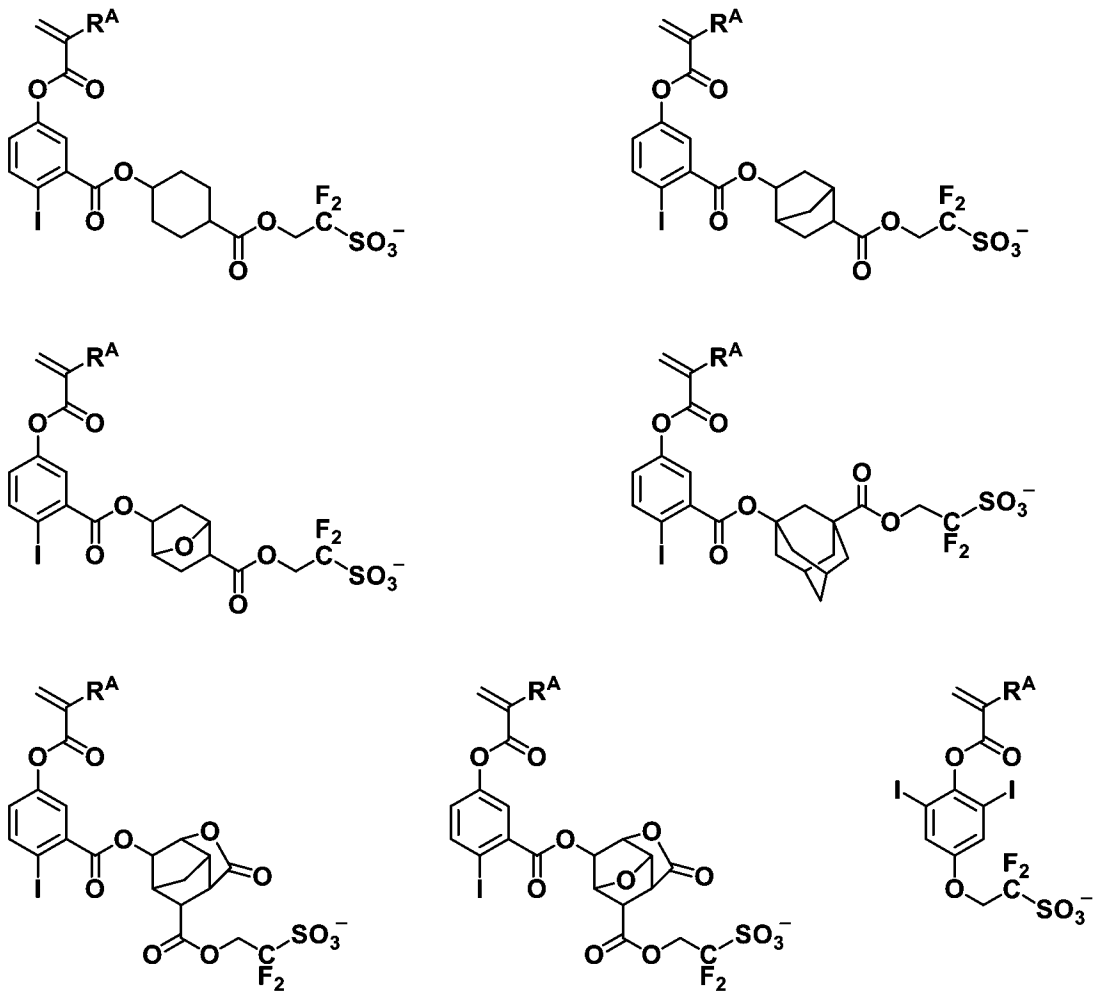
【0206】

[化137]



【0207】

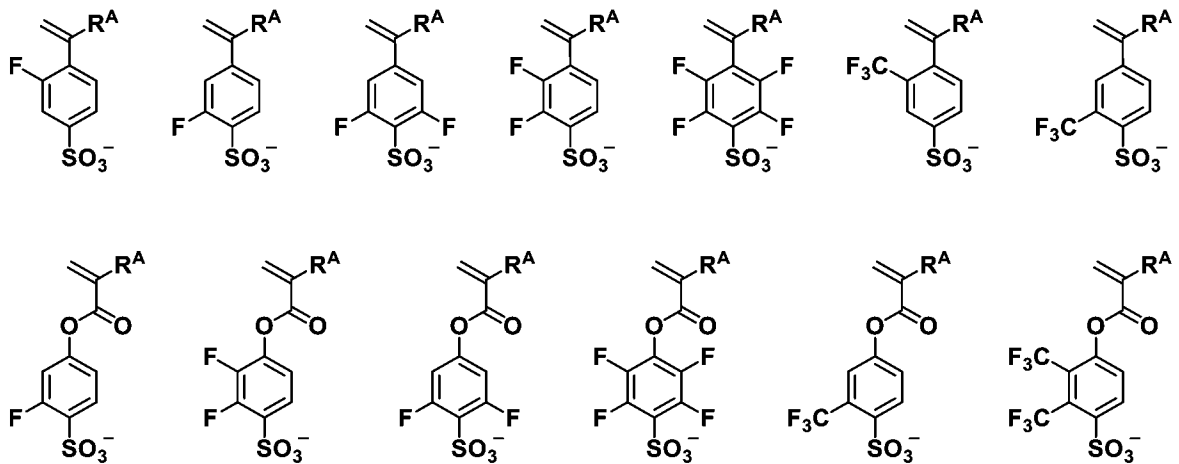
[化138]



【0208】

給予重複單元c3之單體之陰離子之具體例可列舉如下但不限於此等。又，  
下式中，R<sup>A</sup>同前述。

[化139]



【0209】

前述基礎聚合物也可含有前述重複單元以外之重複單元d。重複單元d之具體例可列舉來自苯乙烯、乙烯合萘、茛、香豆素、香豆酮等之例子。

### 【0210】

前述基礎聚合物中，重複單元a1、a2、b、c1、c2、c3及d之含有比率為 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 < 1.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.6$ 、 $0 \leq c2 \leq 0.6$ 、 $0 \leq c3 \leq 0.6$ 、 $0 \leq c1 + c2 + c3 \leq 0.6$ 及 $0 \leq d \leq 0.5$ 較理想， $0 \leq a1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq a1 + a2 \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq c2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq c3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq c1 + c2 + c3 \leq 0.5$ 及 $0 \leq d \leq 0.4$ 更佳， $0 \leq a1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.7$ 、 $0.3 \leq a1 + a2 \leq 0.7$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.7$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq c2 \leq 0.4$ 、 $0 \leq c3 \leq 0.4$ 、 $0 \leq c1 + c2 + c3 \leq 0.4$ 及 $0 \leq d \leq 0.3$ 更理想。惟 $a1 + a2 + b + c1 + c2 + c3 + d = 1.0$ 。

### 【0211】

為了合成前述基礎聚合物，例如將給予前述重複單元之單體於有機溶劑中添加自由基聚合起始劑並加熱，進行聚合即可。

### 【0212】

聚合時使用之有機溶劑之具體例可列舉甲苯、苯、四氫呋喃(THF)、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑之具體例可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。聚合時之溫度較佳為50~80°C。反應時間較佳為2~100小時，更佳為5~20小時。

### 【0213】

將含羥基之單體共聚合時，聚合時可先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基取代，聚合後以弱酸及水予以脫保護，也可先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等取代，聚合後進行鹼水解。

### 【0214】

將羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘予以共聚合時，可不使用羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘而是使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘，聚合後利用前述鹼水解將乙醯氧基予以脫保護而成為羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘。

#### 【0215】

鹼水解時之鹼可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度較佳為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。反應時間較佳為 $0.2\sim 100$ 小時，更佳為 $0.5\sim 20$ 小時。

#### 【0216】

前述基礎聚合物，其利用使用THF作為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)得到的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)較佳為 $1,000\sim 500,000$ ，更佳為 $2,000\sim 30,000$ 。Mw若過小，則阻劑材料的耐熱性變得不佳，若過大則鹼溶解性降低，圖案形成後容易發生拖尾現象。

#### 【0217】

又，前述基礎聚合物中之分子量分布(Mw/Mn)廣時，因存在低分子量、高分子量之聚合物，故曝光後會有圖案上觀察到異物、或圖案之形狀惡化之虞。隨著圖案規則微細化，Mw、Mw/Mn之影響容易增大，故為了獲得適合微細的圖案尺寸使用的阻劑材料，前述基礎聚合物之Mw/Mn為 $1.0\sim 2.0$ ，尤其 $1.0\sim 1.5$ 之窄分散較佳。

#### 【0218】

前述基礎聚合物也可含有組成比率、Mw、Mw/Mn為不同的2種以上之聚合物。

#### 【0219】

##### [(D)有機溶劑]

本發明之正型阻劑材料也可含有有機溶劑作為(D)成分。(D)有機溶劑只要是可溶解前述各成分及後述各成分者即可，無特殊限制。如此的有機溶劑之具體

例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊基酮、2-庚酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇類；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-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類； $\gamma$ -丁內酯等內酯類等。

### 【0220】

本發明之正型阻劑材料中，前述有機溶劑之含量相對於(C)基礎聚合物100質量份為100~10,000質量份較理想，200~8,000質量份更理想。前述有機溶劑可單獨使用1種也可將2種以上混合使用。

### 【0221】

#### [(E)界面活性劑]

本發明之正型阻劑材料中也可含有界面活性劑作為(E)成分。前述界面活性劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0165]~[0166]記載的例子。藉由添加界面活性劑，能夠使阻劑材料之塗佈性更好或予以控制。本發明之正型阻劑材料含有前述界面活性劑時，其含量相對於(C)基礎聚合物100質量份為0.0001~10質量份為較佳。前述界面活性劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

### 【0222】

#### [(F)其他酸產生劑]

本發明之正型阻劑材料也可更含有(B)成分以外之酸產生劑(以下也稱為其他酸產生劑)作為(F)成分。在此所指之強酸，係指具有為了引起基礎聚合物之酸不安定基之脫保護反應所必要之充分的酸度之化合物之意。前述其他酸產生劑

之具體例，例如：感應活性光線或放射線而產生酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑只要是因高能射線照射而產生酸之化合物則不特別限定，產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸者較佳。理想的光酸產生劑有銻鹽、銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。光酸產生劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]記載者。

### 【0223】

本發明之正型阻劑材料含有(F)其他酸產生劑時，其含量只要不損及本發明之效果則不特別限定，相對於(C)基礎聚合物100質量份為0.1~30質量份較理想，0.2~20質量份更理想。

### 【0224】

#### [(G)其他淬滅劑]

本發明之正型阻劑材料也可含有(A)成分以外之淬滅劑(以下也稱為其他淬滅劑)作為(G)成分。

### 【0225】

前述其他淬滅劑之具體例可列舉習知型之鹼性化合物。習知型之鹼性化合物之具體例可列舉一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具羧基之含氮化合物、具磺醯基之含氮化合物、具羥基之含氮化合物、具羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類等。尤其日本特開2008-111103號公報之段落[0146]~[0164]記載之一級、二級、三級胺化合物，尤其具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物或日本專利第3790649號公報記載之具胺甲酸酯基之化合物等為較佳。藉由添加如此的鹼性化合物，例如可更抑制酸在阻劑膜中之擴散速度、或能校正形狀。

### 【0226】

又，針對前述其他淬滅劑，可列舉日本特開2008-158339號公報記載之 $\alpha$ 位未氟化之磺酸及羧酸之銻鹽、銻鹽、銻鹽等銻鹽(惟陰離子及陽離子中皆有氟原子之銻鹽除外)。 $\alpha$ 位氟化之磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸，對於使羧酸酯之酸不安定基脫保護係必要，但會藉由和 $\alpha$ 位未氟化之銻鹽之鹽交換而放出 $\alpha$ 位未氟化之磺酸或羧酸。 $\alpha$ 位未氟化之磺酸及羧酸不會引起脫保護反應，故係作為淬滅劑作用。

#### 【0227】

前述其他淬滅劑之其他例，可列舉日本特開2017-219836號公報記載之具有被碘原子取代之苯基之銻鹽(惟陰離子及陽離子中皆有氟原子者除外)。 $\alpha$ 位碘原子對波長13.5nm之EUV之吸收大，故藉此曝光中會產生二次電子，二次電子之能量移動到酸產生劑因而促進酸產生劑之分解，藉此，能夠使感度更好。

#### 【0228】

就其他淬滅劑而言，也可使用日本特開2008-239918號公報記載之聚合物型之淬滅劑。其藉由配向在阻劑膜之表面而提高圖案形成後之阻劑之矩形性。聚合物型淬滅劑尚有防止適用浸潤曝光用之保護膜時之圖案之膜損失、圖案頂部圓化的效果。

#### 【0229】

本發明之正型阻劑材料含有(G)其他淬滅劑時，其含量只要不損及本發明之效果即不特別限定，相對於(C)基礎聚合物100質量份為0.001~20質量份較理想，0.01~10質量份更理想。其他淬滅劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

#### 【0230】

[其他成分]

本發明之正型阻劑材料也可更視需要含有溶解抑制劑、撥水性增進劑、乙炔醇類等其他成分。

**【0231】**

藉由摻合前述溶解抑制劑，能夠使曝光部與未曝光部之溶解速度之差距更增大，能夠使解像度更好。前述溶解抑制劑之具體例可列舉：分子量較佳為100~1,000，更佳為150~800且分子內含有2個以上之苯酚性羥基之化合物之該苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基以就全體而言為0~100莫耳%之比例取代之化合物、或分子內含有羧基之化合物之該羧基之氫原子被酸不安定基以就全體而言為平均50~100莫耳%之比例取代之化合物。具體而言，可列舉雙酚A、參苯酚、苯酚酚酞、甲酚酚醛清漆、萘羧酸、金剛烷羧酸、膽酸之羥基、羧基之氫原子被酸不安定基取代之化合物等，例如：記載於日本特開2008-122932號公報之段落[0155]~[0178]。

**【0232】**

本發明之正型阻劑材料含有前述溶解抑制劑時，其含量相對於(C)基礎聚合物100質量份為0~50質量份較理想，5~40質量份更理想。前述溶解抑制劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

**【0233】**

前述撥水性增進劑係使阻劑膜表面之撥水性提升者，可在未使用面塗之浸潤微影使用。前述撥水性增進劑宜為含有氟化烷基之聚合物、特定之結構之含1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之聚合物等較理想，日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等例示者更理想。前述撥水性增進劑需溶於鹼顯影液、有機溶劑顯影液。前述特定之具1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性增進劑，對於顯影液之溶解性良好。就撥水性增進劑而言，含有含胺基、胺鹽之重複單元之聚合物，防止曝光後烘烤(PEB)中之酸蒸發並防止顯影後之孔圖案之開口不良之效果高。

**【0234】**

又，前述撥水性增進劑不僅對於需提高撥水性之浸潤微影有效果，尚有減少於真空環境下之EB、EUV曝光時來自阻劑膜之散逸氣體之效果、將微細的孔、溝渠圖案予以解像之效果、利用鹼顯影液而變化為親水性藉以減少斑點缺陷之效果。

**【0235】**

本發明之正型阻劑材料含有撥水性增進劑時，其含量相對於(C)基礎聚合物100質量份為0~20質量份較理想，0.5~10質量份更理想。前述撥水性增進劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

**【0236】**

前述乙炔醇類之具體例可列舉日本特開2008-122932號公報之段落[0179]~[0182]記載之例。本發明之正型阻劑材料含有乙炔醇類時，其含量相對於(C)基礎聚合物100質量份為0~5質量份為較佳。前述乙炔醇類可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

**【0237】****[圖案形成方法]**

本發明之正型阻劑材料使用於各種積體電路製造時，可採用公知之微影技術。例如：圖案形成方法可列舉包括下列步驟之方法：使用前述阻劑材料在基板上形成阻劑膜；對於前述阻劑膜以高能射線進行曝光；將前述已曝光之阻劑膜使用顯影液進行顯影。

**【0238】**

首先將本發明之正型阻劑材料利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當塗佈方法塗佈在積體電路製造用之基板(Si、SiO<sub>2</sub>、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<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等)上，使塗佈膜厚成為0.01~2μm。將其於熱板上，以較佳為

第 132 頁，共 143 頁(發明說明書)

60~150°C、10秒~30分鐘，更佳為80~120°C、30秒~20分鐘的條件預烘，並形成阻劑膜。

#### 【0239】

然後，使用高能射線將前述阻劑膜曝光。前述高能射線之具體例可列舉紫外線、遠紫外線、EB、波長3~15nm之EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射光、 $\gamma$ 射線、同步加速器放射線等。前述高能射線係使用紫外線、遠紫外線、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射光、 $\gamma$ 射線、同步加速器放射線等時，係直接或使用為了形成目的圖案之遮罩，進行照射使曝光量較佳成為約1~200mJ/cm<sup>2</sup>，更佳成為約10~100mJ/cm<sup>2</sup>。高能射線係使用EB時，以曝光量較佳為約0.1~100 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>，更佳為約0.5~50 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>，直接或使用為了形成目的圖案之遮罩進行描繪。又，本發明之正型阻劑材料，尤其對於利用高能射線中之波長365nm之i射線、KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB、EUV、X射線、軟X射線、 $\gamma$ 射線、同步加速器放射線所為之微細圖案化為合適，尤其對於利用EB或EUV所為之微細圖案化為合適。

#### 【0240】

曝光後在熱板上或烘箱中，以較佳為50~150°C、10秒~30分鐘，更佳為60~120°C、30秒~20分鐘的條件進行PEB亦可。

#### 【0241】

曝光後或PEB後，使用0.1~10質量%，較佳為2~5質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴灑(spray)法等通常方法進行3秒~3分鐘，較佳為5秒~2分鐘顯影，以使已照光之部分溶於顯影液，未曝光之部分不溶解，在基板上形成目的正型圖案。

#### 【0242】

亦可使用前述正型阻劑材料，利用有機溶劑顯影來進行獲得負圖案之負顯影。此時使用之顯影液之具體例可列舉2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸2-苯基乙酯等。該等有機溶劑可單獨使用1種也可將2種以上混合使用。

#### 【0243】

顯影結束時進行淋洗。淋洗液宜為和顯影液混溶且不溶解阻劑膜之溶劑較佳。如此的溶劑之具體例宜使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑較理想。

#### 【0244】

具體而言，碳數3~10之醇之具體例可列舉正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

#### 【0245】

碳數8~12之醚化合物之具體例可列舉二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚等。

**【0246】**

碳數6~12之烷之具體例可列舉己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷等。碳數6~12之烯之具體例可列舉己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、環庚烯、環辛烯等。碳數6~12之炔之具體例可列舉己炔、庚炔、辛炔等。

**【0247】**

芳香族系之溶劑之具體例可列舉甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、第三丁基苯、均三甲苯等。

**【0248】**

藉由實施淋洗能夠減少阻劑圖案之崩塌、缺陷之發生。又，淋洗並非必要，可藉由不進行淋洗而減省溶劑之使用量。

**【0249】**

顯影後之孔圖案、溝渠圖案亦可利用熱流、RELACS技術或DSA技術予以收縮。在孔圖案上塗佈收縮劑，藉由烘烤中之來自阻劑膜之酸觸媒之擴散，在阻劑膜之表面發生收縮劑之交聯，收縮劑會附著於孔圖案之側壁。烘烤溫度較佳為70~180°C，更佳為80~170°C，烘烤時間較佳為10~300秒，將多餘的收縮劑，並使孔圖案縮小。

**[實施例]****【0250】**

以下舉合成例、實施例及比較例對於本發明具體說明，但本發明不限於下列實施例。

## 【0251】

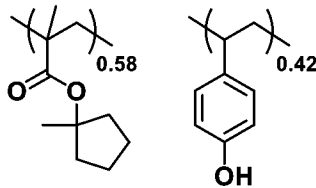
## [合成例]基礎聚合物(P-1~P-4)之合成

將各單體組合，於溶劑THF中進行共聚合反應，將反應溶液加到甲醇中，並將析出之固體以己烷洗淨後，單離並乾燥，獲得以下所示組成之基礎聚合物(P-1~P-4)。獲得之基礎聚合物之組成依<sup>1</sup>H-NMR確認，M<sub>w</sub>及M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>利用GPC(溶劑：THF、標準：聚苯乙烯)確認。

## [化140]

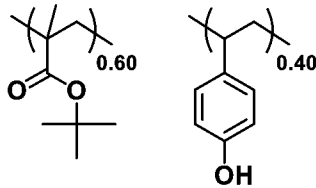
P-1

M<sub>w</sub>=5,200  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.43



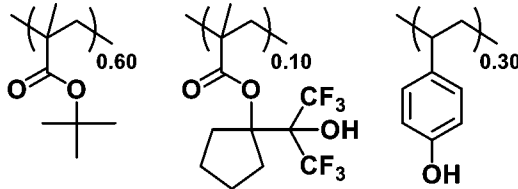
P-2

M<sub>w</sub>=4,600  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.41



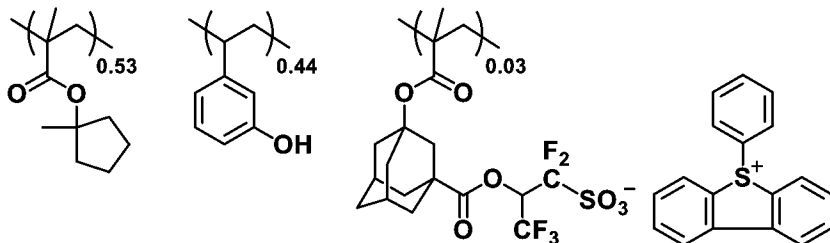
P-3

M<sub>w</sub>=4,900  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.44



P-4

M<sub>w</sub>=6,600  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.71



## 【0252】

## [實施例1~29、比較例1~3]正型阻劑材料之製備及其評價

## (1)正型阻劑材料之製備

以表1~3所示組成使各成分溶解於已溶有50ppm之作為界面活性劑之Omnova公司製界面活性劑PolyFox PF-636之溶劑，將獲得之溶液以0.2 $\mu$ m尺寸之濾器過濾，製備成正型阻劑材料。

**【0253】**

表1~3中，各成分如下。

• 有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

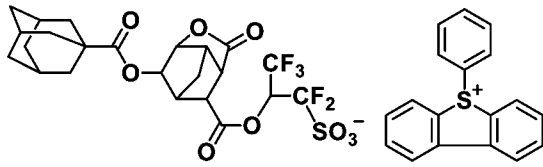
DAA(二丙酮醇)

EL(乳酸乙酯)

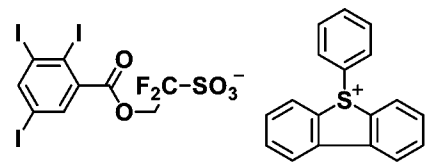
**【0254】**

• 酸產生劑：PAG-1~PAG-8

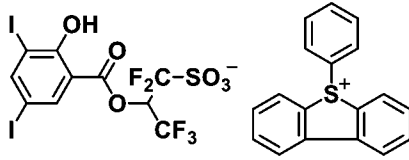
[化141]



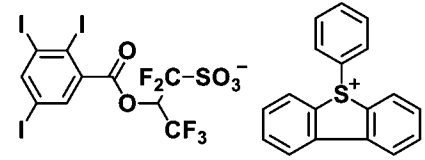
PAG-1



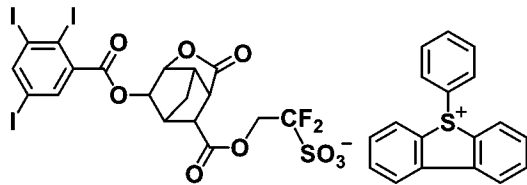
PAG-2



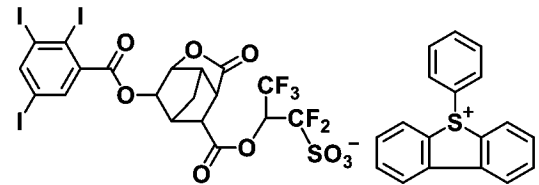
PAG-3



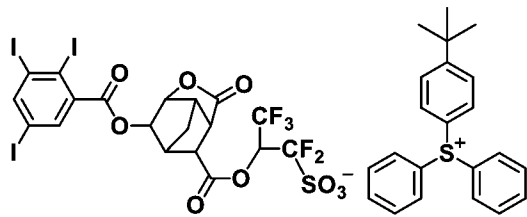
PAG-4



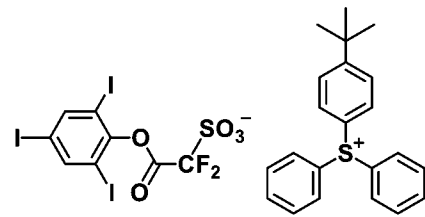
PAG-5



PAG-6



PAG-7

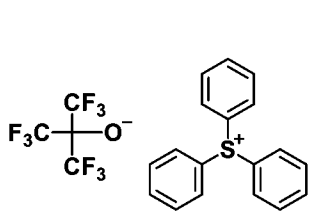


PAG-8

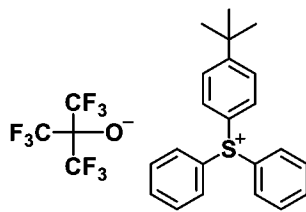
【0255】

・ 淬滅劑：Q-1~Q-19

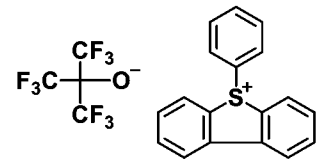
[化142]



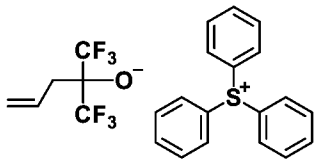
Q-1



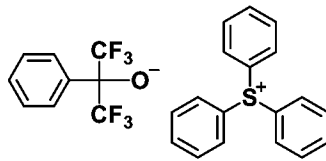
Q-2



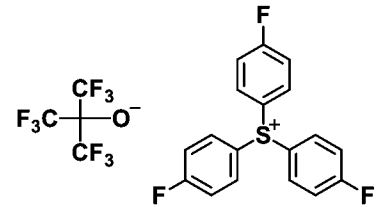
Q-3



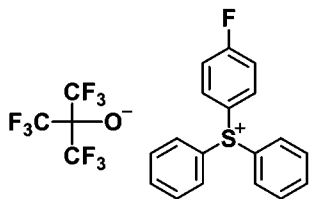
Q-4



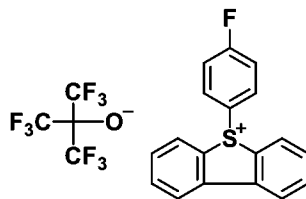
Q-5



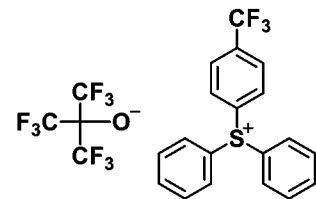
Q-6



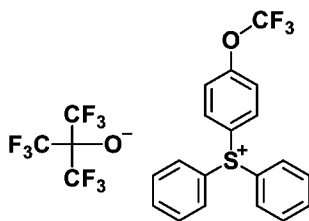
Q-7



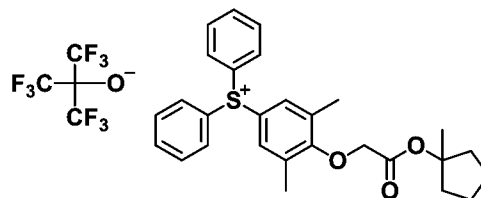
Q-8



Q-9



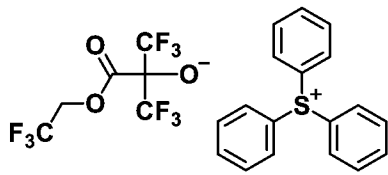
Q-10



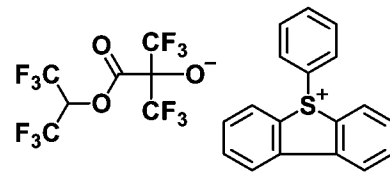
Q-11

【0256】

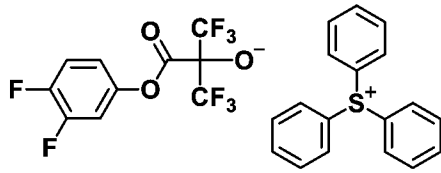
[化143]



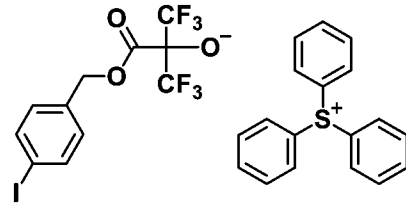
Q-12



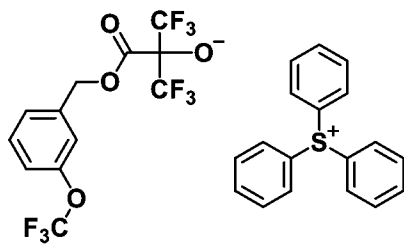
Q-13



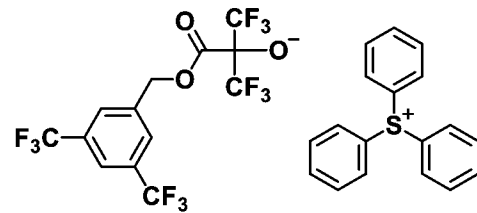
Q-14



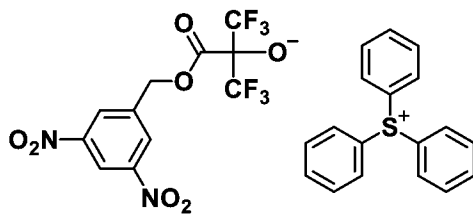
Q-15



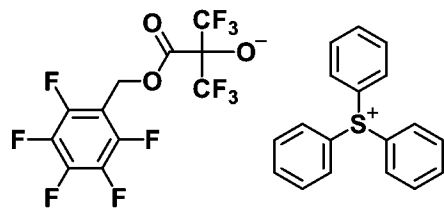
Q-16



Q-17



Q-18

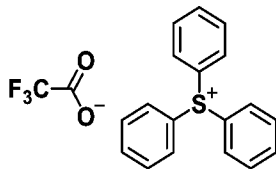


Q-19

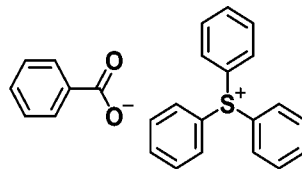
## 【0257】

・比較率滅劑：cQ-1~cQ-3

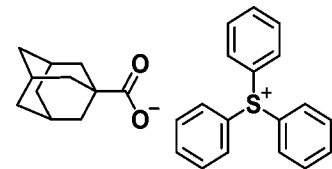
[化144]



cQ-1



cQ-2



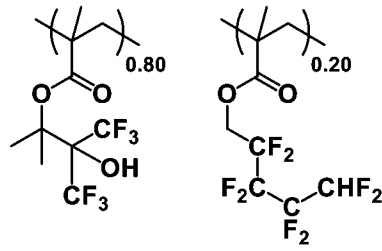
cQ-3

## 【0258】

・撥水性増進劑：聚合物FP-1

[化145]

FP-1

Mw=11,200  
Mw/Mn=1.65

【0259】

(2)EUV微影評價

將表1~3所示之各阻劑材料旋塗於以膜厚20nm形成了信越化學工業(股)製含矽旋塗式硬遮罩SHB-A940(矽之含量為43質量%)之Si基板上，使用熱板於105°C進行60秒預烘，製得膜厚35nm之阻劑膜。使用ASML公司製EUV掃描曝光機NXE3400(NA0.33、 $\sigma$ 0.9/0.6、90度偶極照明、晶圓上尺寸為節距32nm之線與間距1:1圖案之遮罩)，將前述阻劑膜曝光，在熱板上以表1~3記載之溫度進行60秒PEB，並以2.38質量%之TMAH水溶液進行30秒顯影，獲得線尺寸16nm之線與間距圖案。

【0260】

測定以16nm形成線尺寸時之曝光量，並將其定義為感度。又，使用日立先端(股)製測長SEM(CG6300)測定LWR。再者，求出於比起阻劑膜之感度為小的曝光量時線間不發生牽絲狀之橋接之最粗胖之線之尺寸扣減於比起阻劑膜之感度為大的曝光量時阻劑圖案不發生崩塌或膜損失之最細小的尺寸得到的數值，將其定義為處理範圍(PW)。結果一併記載於表1~3。

【0261】

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	添加劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB溫度 (°C)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR (nm)	PW (nm)
實施例 1	P-1 (100)	PAG-1 (16.64)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	59	2.93	3.3
實施例 2	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	50	2.31	4.2

實施例 3	P-1 (100)	PAG-3 (17.24)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	55	2.16	4.2
實施例 4	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	52	2.41	4.4
實施例 5	P-1 (100)	PAG-5 (21.68)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	54	2.31	4.5
實施例 6	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	55	2.16	4.6
實施例 7	P-1 (100)	PAG-7 (24.09)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.08	4.5
實施例 8	P-1 (100)	PAG-8 (18.96)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.28	3.9
實施例 9	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-2 (13.85)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.2	4.5
實施例 10	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-3 (12.40)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.19	4.4
實施例 11	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-4 (11.75)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.29	4.0
實施例 12	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-5 (12.65)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.30	4.0
實施例 13	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-6 (13.80)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.07	4.8
實施例 14	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-7 (12.90)	PGMEA(3,500) DAA(500) EL(1,000)	80	54	2.18	4.6
實施例 15	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-8 (12.85)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.17	4.5
實施例 16	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-9 (14.15)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	52	2.37	4.3
實施例 17	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-10 (14.55)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.27	4.2
實施例 18	P-1 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-11 (17.05)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	54	2.31	3.8
實施例 19	P-2 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	90	55	2.03	4.5
實施例 20	P-3 (100)	PAG-6 (23.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	85	56	2.07	4.7
實施例 21	P-4 (100)	PAG-6 (12.04)	FP-1 (3.0)	Q-1 (12.45)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.17	4.3

## 【0262】

[表2]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	添加劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (°C)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR (nm)	PW (nm)
實施例 22	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-12 (13.90)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.21	4.1
實施例 23	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-13 (15.60)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	53	2.26	4.0
實施例 24	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-14 (14.65)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.30	3.8
實施例 25	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-15 (17.25)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.27	3.9
實施例 26	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-16 (16.20)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	51	2.22	3.6
實施例 27	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-17 (17.50)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	58	2.10	3.8
實施例 28	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-18 (16.35)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	57	2.28	3.7

實施例 29	P-1 (100)	PAG-4 (19.46)	FP-1 (3.0)	Q-19 (13.10) cQ1 (3.20)	EL(4,000) DAA(1,000)	80	56	2.17	4.0
-----------	--------------	------------------	---------------	----------------------------------	-------------------------	----	----	------	-----

## 【0263】

[表3]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	添加劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (°C)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR (nm)	PW (nm)
比較例 1	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-1 (9.40)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	63	2.61	0.3
比較例 2	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-2 (9.60)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	62	2.81	0.6
比較例 3	P-1 (100)	PAG-2 (18.08)	FP-1 (3.0)	cQ-3 (11.05)	PGMEA(4,000) DAA(1,000)	80	65	2.96	0.8

## 【0264】

由表1~3所示之結果，可知包含係特定之結構之含有六氟醇鹽陰離子之銻鹽之淬滅劑、及係含有磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子之銻鹽之酸產生劑之正型阻劑材料，為高感度，且成為LWR小而處理範圍廣的結果。

## 【發明申請專利範圍】

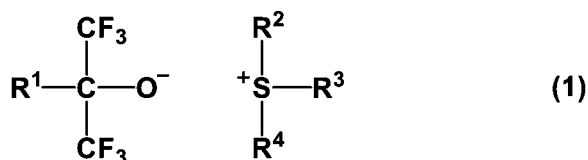
### 【請求項1】

一種正型阻劑材料，包含：

(A)下式(1)表示之銻鹽淬滅劑、

(B)酸產生劑，係由磺基之 $\alpha$ 位及/或 $\beta$ 位之碳原子上具有氟原子之磺酸陰離子與銻陽離子構成之銻鹽，及

(C)基礎聚合物，含有選自羧基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a1及苯酚性羥基之氫原子被酸不安定基取代之重複單元a2中之至少1種，

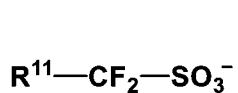


式中， $\text{R}^1$  為氟原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之烷氧基、碳數2~4之烯基、碳數2~4之炔基、苯基、碳數1~20之羥氧羰基，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及羥氧羰基之氫原子之一部分或全部也可被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟硫基、羥基、氰基、硝基或磺醯基取代，該烷基、烷氧基、烯基、炔基及羥氧羰基之 $-\text{CH}_2-$ 之一部分也可被酯鍵或醚鍵取代，該苯基之氫原子之一部分或全部也可被氟原子、碳數1~4之氟化烷基、碳數1~4之氟化烷氧基、碳數1~4之氟化烷基硫基、氰基或硝基取代，

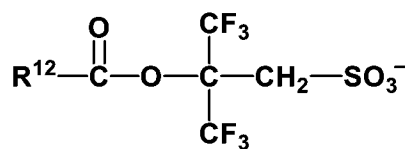
$\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  各自獨立地為鹵素原子、或碳數1~20之羥基，該羥基也可含有選自氧原子、硫原子、氮原子及鹵素原子中之至少1種；又， $\text{R}^2$  與 $\text{R}^3$  亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

### 【請求項2】

如請求項1之正型阻劑材料，其中，(B)成分之銻鹽中含有的磺酸陰離子係以下式(2-1)或(2-2)表示，



(2-1)



(2-2)

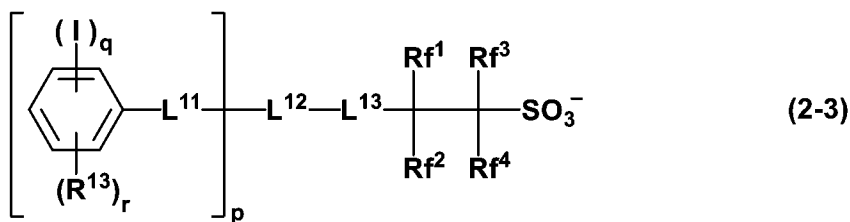
式中， $R^{11}$  為氟原子、或也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基， $R^{12}$  為也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基。

### 【請求項3】

如請求項1之正型阻劑材料，其中，(B)成分之銻鹽中含有的磺酸陰離子係含有碘原子之磺酸陰離子。

### 【請求項4】

如請求項3之正型阻劑材料，其中，該含有碘原子之磺酸陰離子係以下式(2-3)表示，



式中， $p$  為符合  $1 \leq p \leq 3$  之整數， $q$  及  $r$  為符合  $1 \leq q \leq 5$ 、 $0 \leq r \leq 3$  及  $1 \leq q + r \leq 5$  之整數，

$L^{11}$  為單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵或碳數1~6之飽和伸烴基，該飽和伸烴基中之  $-CH_2-$  之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代，

$L^{12}$ ，於  $p$  為1時係單鍵或碳數1~20之伸烴基，於  $p$  為2或3時係碳數1~20之  $(p+1)$  價烴基，該伸烴基及  $(p+1)$  價烴基也可含有選自氧原子、硫原子及氮原子中之至少1種，

$L^{13}$  為單鍵、醚鍵或酯鍵，

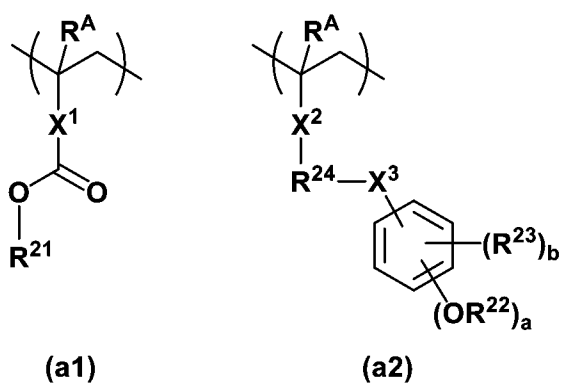
$R^{13}$  為烴基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、烴基、胺基或醚鍵之碳數1~20之烴基、碳數1~20之烴氧基、碳數

2~20之烴羰基、碳數2~20之烴氧羰基、碳數2~20之烴羰氧基或碳數1~20之烴磺醯氧基、或  $-N(R^{13A})(R^{13B})$ 、 $-N(R^{13C})-C(=O)-R^{13D}$  或  $-N(R^{13C})-C(=O)-O-R^{13D}$ ;  $R^{13A}$  及  $R^{13B}$  各自獨立地為氫原子或碳數1~6之飽和烴基;  $R^{13C}$  為氫原子或碳數1~6之飽和烴基, 該飽和烴基之氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代;  $R^{13D}$  為碳數1~16之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基或碳數7~15之芳烴基, 該等基氫原子之一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰基或碳數2~6之飽和烴羰氧基取代,

$Rf^1 \sim Rf^4$  各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基, 但該等中之至少一者為氟原子或三氟甲基; 又,  $Rf^1$  與  $Rf^2$  也可合併而形成羰基。

#### 【請求項5】

如請求項1至4中任一項之正型阻劑材料, 其中, 重複單元a1係以下式(a1)表示, 重複單元a2係以下式(a2)表示,



式中,  $R^A$  各自獨立地為氫原子或甲基,

$X^1$  為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基,

$X^2$  為單鍵、酯鍵或醯胺鍵,

$X^3$  為單鍵、醚鍵或酯鍵,

$R^{21}$  及  $R^{22}$  各自獨立地為酸不安定基，

$R^{23}$  為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基，

$R^{24}$  為單鍵或碳數1~6之烷二基，其碳原子之一部分也可被醚鍵或酯鍵取代，

a為1或2，

b為0~4之整數，惟  $1 \leq a + b \leq 5$ 。

#### 【請求項6】

如請求項1至4中任一項之正型阻劑材料，其中，該基礎聚合物更包含含有選自  
經基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯  
鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-中之密合性基之  
重複單元。

#### 【請求項7】

如請求項1至4中任一項之正型阻劑材料，更含有(D)有機溶劑。

#### 【請求項8】

如請求項1至4中任一項之正型阻劑材料，更含有(E)界面活性劑。

#### 【請求項9】

一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如請求項1至8中任一項之正型阻劑材料在基板上形成阻劑膜，

對於該阻劑膜以高能射線進行曝光，及

將該已曝光之阻劑膜使用顯影液進行顯影。

#### 【請求項10】

如請求項9之圖案形成方法，其中，該高能射線係i射線、KrF準分子雷射光、ArF  
準分子雷射光、電子束或波長3~15nm之極紫外線。