



(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 I741612 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：109116819

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07C309/12 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/24 日本

2019-097582

(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：提著正義 SAGEHASHI, MASAYOSHI (JP)；藤原敬之 FUJIWARA, TAKAYUKI (JP)；福島將大 FUKUSHIMA, MASAHIRO (JP)；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；片山和弘 KATAYAMA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW 201403227A

TW 201815750A

審查人員：陳依微

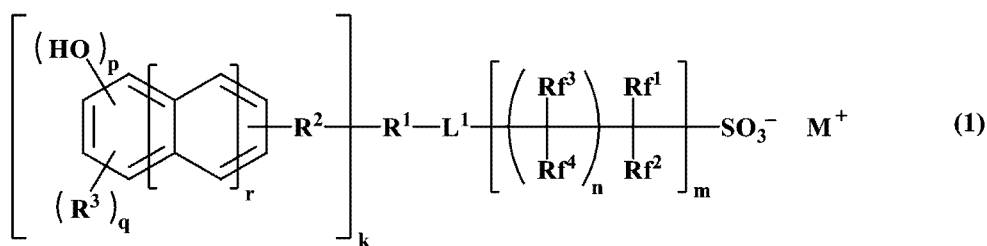
申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 135 頁

(54)名稱

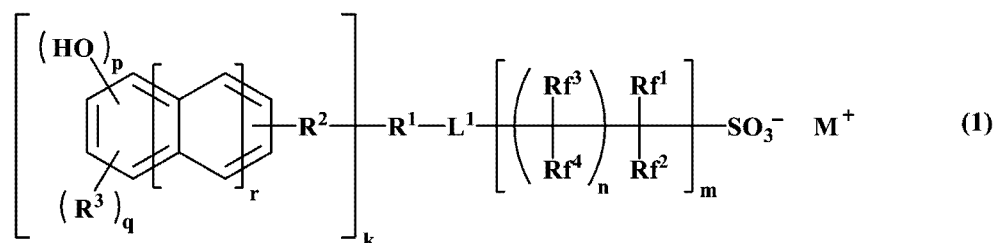
鎔鹽化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法

(57)摘要

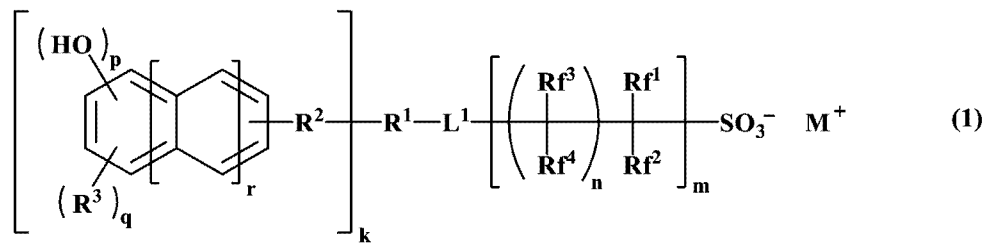
本發明之課題為提供無論就正型光阻組成物或負型光阻組成物而言均為高感度且 LWR、CDU 小的光阻組成物、及使用該光阻組成物的圖案形成方法。解決該課題之手段為下列式(1)表示之鎔鹽化合物、及含有該鎔鹽化合物的化學增幅光阻組成物。



An onium salt of formula (1) and a chemically amplified resist composition comprising the same as a PAG are provided. When processed by lithography, the resist composition exhibits a high sensitivity, minimal LWR and improved CDU independent of whether it is of positive or negative tone.



特徵化學式：





I741612

公告本

【發明摘要】

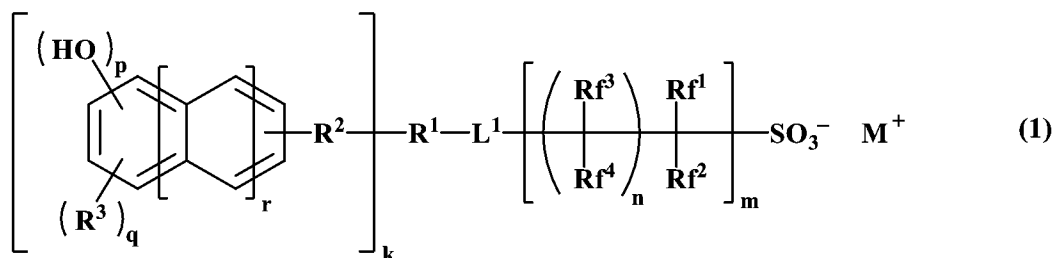
【中文發明名稱】 鎬鹽化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】 ONIUM SALT, CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST

COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

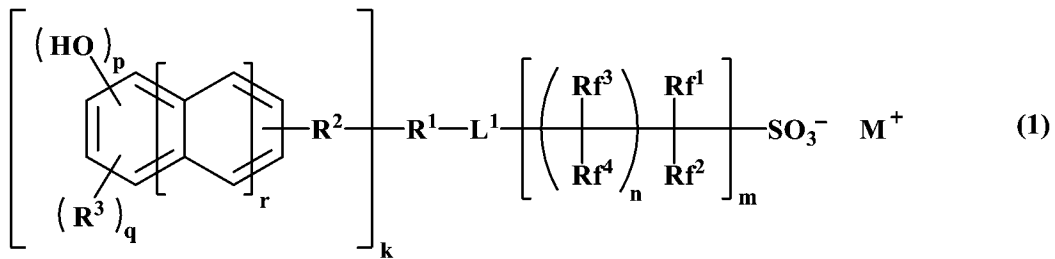
【中文】

本發明之課題為提供無論就正型光阻組成物或負型光阻組成物而言均為高感度且LWR、CDU小的光阻組成物、及使用該光阻組成物的圖案形成方法。解決該課題之手段為下列式(1)表示之鎬鹽化合物、及含有該鎬鹽化合物的化學增幅光阻組成物。



【英文】

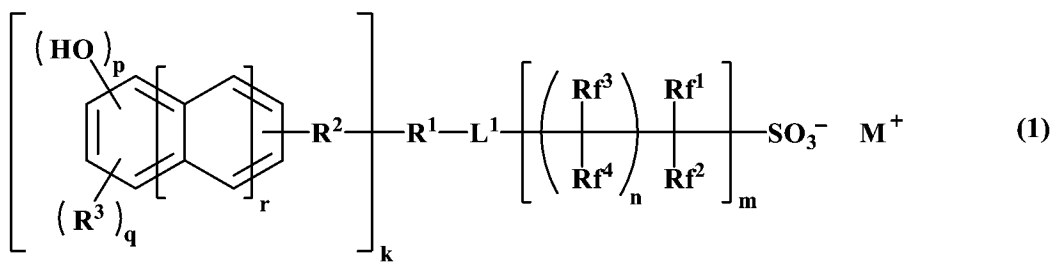
An onium salt of formula (1) and a chemically amplified resist composition comprising the same as a PAG are provided. When processed by lithography, the resist composition exhibits a high sensitivity, minimal LWR and improved CDU independent of whether it is of positive or negative tone.



【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】 鎨鹽化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】 ONIUM SALT, CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST

COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於新穎之鎨鹽化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高積體化與高速化，圖案規則之微細化亦急速發展。尤其快閃記憶體市場的擴大與記憶容量的增加引領著微細化。就最先進的微細化技術而言，利用ArF微影獲得的65nm節點之器件已經量產，次世代之利用ArF浸潤式微影獲得的45nm節點為量產準備中。就次世代之32nm節點而言，組合了折射率比水更高的液體、高折射率透鏡、及高折射率光阻材料的利用超高NA透鏡所為之浸潤式微影、波長13.5nm之極紫外線(EUV)微影、ArF微影之雙重曝光(雙重圖案化微影)等為候選，其研究已在進展中。

【0003】

隨著微細化進展並趨近於光的繞射極限，光的對比度會降低。光的對比度降低會導致在正型光阻膜發生孔圖案、溝渠圖案之解析性、焦點餘裕度降低。

【0004】

隨著圖案之微細化，線圖案之邊緣粗糙度(LWR)及孔圖案之尺寸均勻性(CDU)被視為問題。有人指出基礎聚合物、酸產生劑分佈不均或凝聚之影響、酸擴散之影響。此外，隨著光阻膜薄膜化，LWR有變大的傾向，伴隨微細化進展的薄膜化所導致之LWR劣化已成為嚴重的問題。

【0005】

就EUV光阻組成物而言，須同時達成高感度化、高解析度化及低LWR化。縮短酸擴散距離的話LWR會變小，但會造成低感度化。例如，藉由降低曝光後烘烤(PEB)溫度，LWR會變小，但會造成低感度化。增加淬滅劑之添加量也會使LWR變小，但會造成低感度化。必須破除感度與LWR的取捨關係。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

期望開發出一種酸產生劑，其能使以酸作為觸媒之化學增幅光阻組成物為高感度且能減低LWR、孔圖案之CDU。

【0007】

本發明係鑒於前述情事而成，旨在提供無論就正型光阻組成物或負型光阻組成物而言均為高感度且LWR、CDU小的光阻組成物、及使用該光阻組成物的圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0008】

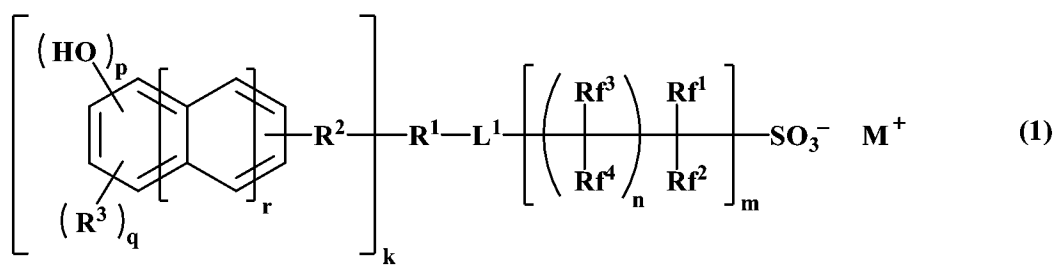
本案發明人等為了達成前述目的努力研究，結果發現藉由使用含有酚性羥基之磺酸的銻鹽或銲鹽作為酸產生劑，可獲得LWR及CDU小，對比度高，解析性優異，製程餘裕度寬廣的光阻組成物，乃完成本發明。

【0009】

亦即，本發明提供下列銻鹽化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法。

1.一種銻鹽化合物，係以下列式(1)表示；

[化1]



式中，R¹為單鍵或碳數1～20之2～4價之烴基；

R²為單鍵或碳數1～20之2價烴基，該2價烴基也可含有雜原子；

R³為氟原子、碳數1～10之烷氧基、硝基或碳數1～10之1價烴基，該1價烴基也可含有雜原子；

Rf¹、Rf²、Rf³及Rf⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基；

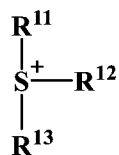
L¹為單鍵、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-或-O-；

m為0或1；n為0或1；k為1、2或3；

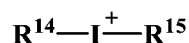
p為1～3；q為0～3；r為0或1；

M⁺為下列式(1A)表示之銻陽離子或下列式(1B)表示之銲陽離子；

[化2]



(1A)



(1B)

式中， $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

2.如1.之鎢鹽化合物，其中， L^1 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ ， m 及 n 為1， Rf^1 及 Rf^2 為氟原子， Rf^3 及 Rf^4 為氫原子。

3.如1.之鎢鹽化合物，其中， L^1 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ ， m 及 n 為1， Rf^1 及 Rf^2 為氟原子， Rf^3 為三氟甲基， Rf^4 為氫原子。

4.一種光酸產生劑，係由如1.至3.中任一項之鎢鹽化合物構成。

5.一種化學增幅光阻組成物，含有如4.之光酸產生劑。

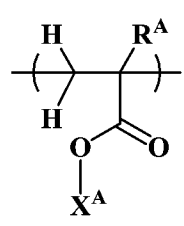
6.如5.之化學增幅光阻組成物，含有基礎聚合物；

該基礎聚合物包含：

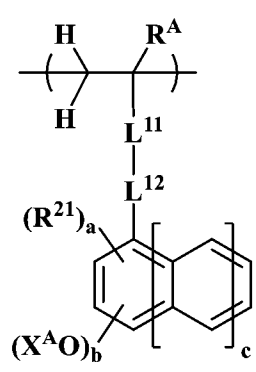
選自於下列式(A1)表示之重複單元及下列式(A2)表示之重複單元中之至少1種之極性因酸之作用而變化的重複單元，及

選自於下列式(B)~(E)表示之重複單元中之至少一者；

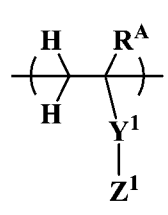
[化3]



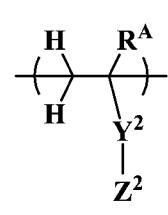
(A1)



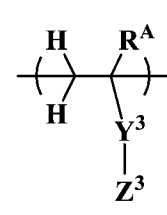
(A2)



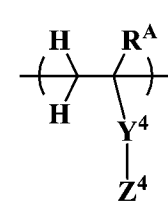
(B)



(C)



(D)



(E)

式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R²¹各自獨立地為氫原子、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基；

L¹¹為單鍵、羰基氧基或鹽胺基；

L¹²為單鍵、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基；

a為符合a≤5+2c-b之整數；b為1~5之整數；c為0~2之整數；

X^A為酸不穩定基；

Y¹~Y⁴各自獨立地為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、伸萘基、-O-Y⁵-、-C(=O)-O-Y⁵-或-C(=O)-NH-Y⁵-，Y⁵為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、伸苯基、或伸萘基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z¹為碳數1~20之含有氟醇之取代基；

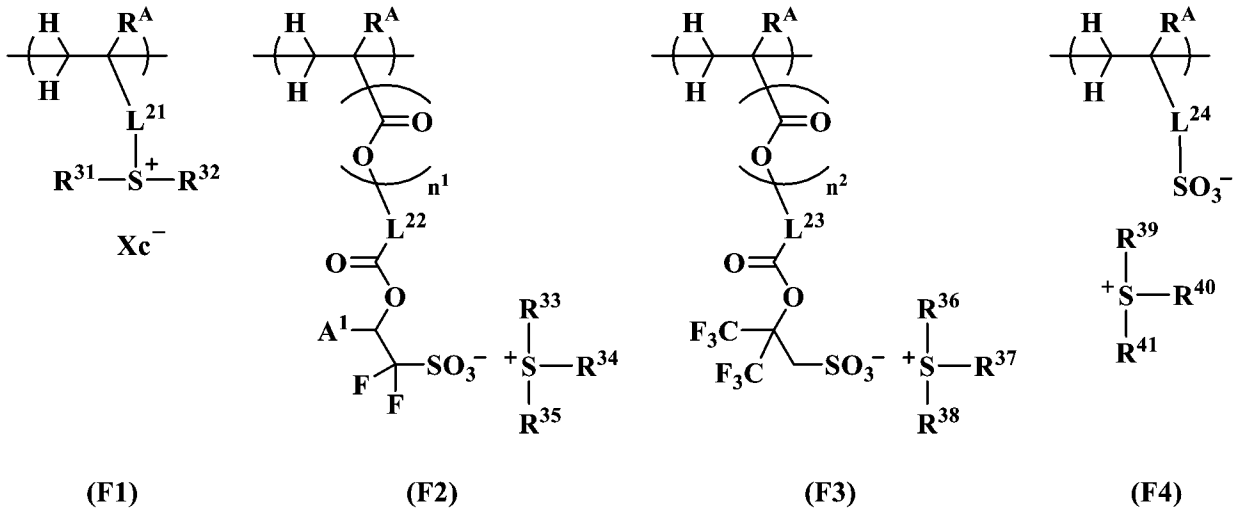
Z²為碳數1~20之含有酚性羥基之取代基；

Z³為碳數1~20之含有羧基之取代基；

Z⁴為含有內酯骨架、磺內酯骨架、碳酸酯骨架、環狀醚骨架、酸酐骨架、醇性羥基、烷氧基羰基、磺醯胺基或胺甲醯基之取代基。

7.如6.之化學增幅光阻組成物，其中，該基礎聚合物更包含選自於下列式(F1)～(F4)表示之重複單元中之至少1種；

[化4]



式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L²¹為單鍵、伸苯基、-O-L^{21A}-、-C(=O)-O-L^{21A}-或-C(=O)-NH-L^{21A}-，L^{21A}為也可含有雜原子之碳數1～20之烷二基、碳數2～20之烯二基、或伸苯基；

L²²及L²³各自獨立地為單鍵、或也可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基；

L²⁴為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、-O-L^{24A}-、-C(=O)-O-L^{24A}或-C(=O)-NH-L^{24A}-；L^{24A}為也可經取代之伸苯基；

R³¹～R⁴¹各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基；又，L²¹、R³¹及R³²中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，R³³、R³⁴及R³⁵中的任二者、R³⁶、R³⁷及R³⁸中的任二者、或R³⁹、R⁴⁰及R⁴¹中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環；

Xc⁻為非親核性相對離子；

A¹為氫原子或三氟甲基；

n¹為0或1，但在L²²為單鍵時則為0；n²為0或1，但在L²³為單鍵時則為0。

8.一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如5.至7.中任一項之化學增幅光阻組成物在基板上形成光阻膜；

使用高能射線對該光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對該已曝光之光阻膜進行顯影，而獲得圖案。

9.如8.之圖案形成方法，其中，使用鹼水溶液之顯影液作為顯影液並使曝光部溶解，獲得未曝光部不溶解之正型圖案。

10.如8.之圖案形成方法，其中，使用有機溶劑顯影液作為顯影液並使未曝光部溶解，獲得曝光部不溶解之負型圖案。

[發明之效果]

【0010】

本發明之鎢鹽化合物為含有酚性羥基之特定結構之磺酸的鎢鹽或鈹鹽。詳細的機轉尚不清楚，但特別是作為電子束(EB)光阻組成物、EUV光阻組成物的光酸產生劑使用的話，能在高感度化、高解析度化方面有效地發揮作用。而且，達成高感度化及高解析度化的同時，也能適度地控制酸擴散長度，能同時達成低LWR化及低CDU化。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]為實施例1-1得到的鎢鹽(PAG-1)的¹H-NMR圖譜。

[圖2]為實施例1-1得到的鎢鹽(PAG-1)的¹⁹F-NMR圖譜。

[圖3]為實施例1-2得到的銻鹽(PAG-2)的¹H-NMR圖譜。

[圖4]為實施例1-2得到的銻鹽(PAG-2)的¹⁹F-NMR圖譜。

[圖5]為實施例1-3得到的銻鹽(PAG-3)的¹H-NMR圖譜。

[圖6]為實施例1-3得到的銦鹽(PAG-3)的 ^{19}F -NMR圖譜。

[圖7]為實施例1-4得到的銻鹽(PAG-4)的¹H-NMR圖譜。

[圖8]為實施例1-4得到的銦鹽(PAG-4)的 ^{19}F -NMR圖譜。

[圖9]為實施例1-5得到的銻鹽(PAG-5)的¹H-NMR圖譜。

[圖10]為實施例1-5得到的銻鹽(PAG-5)的 ^{19}F -NMR圖譜。

[圖11]為實施例1-6得到的銻鹽(PAG-6)的¹H-NMR圖譜。

[圖12]為實施例1-6得到的銻鹽(PAG-6)的 ^{19}F -NMR圖譜。

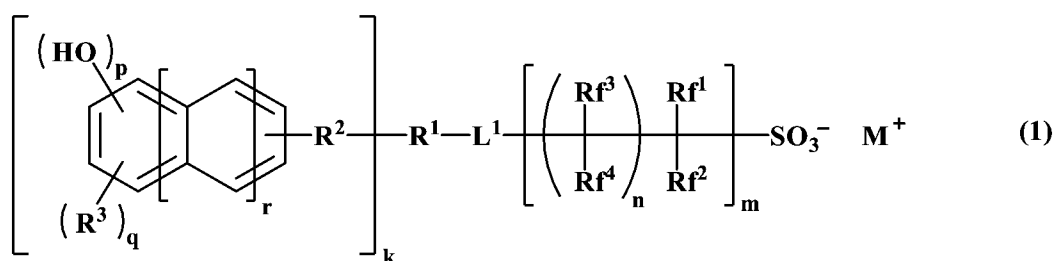
【實施方式】

【0012】

[鎊鹽化合物]

本發明之鎢鹽化合物為下列式(1)表示者。

[化5]



【0013】

式(1)中， R^1 為單鍵或碳數1~20之2~4價之烴基。 R^2 為單鍵或碳數1~20之2價烴基，該烴基也可含有雜原子。 R^3 為氟原子、碳數1~10之烷氧基、硝基或碳數1~10之1價烴基，該1價烴基也可含有雜原子。 Rf^1 、 Rf^2 、 Rf^3 及 Rf^4 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。 L^1 為單鍵、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-或-O-。 m 為0或1。 n 為0或1。 k 為1、2或3。 p 為1~3。 q 為0~3。 r 為0或1。

【0014】

R^1 表示之碳數1~20之2~4價之烴基係從脂肪族烴、芳香族烴去掉2~4個氫原子而得之基。前述脂肪族烴可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、2-甲基丙烷、環己烷等烷；乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、環己烯等烯等。前述芳香族烴可列舉：苯、萘、甲苯、二甲苯、蒽等。該等之中， R^1 為單鍵或碳數1~6之2價脂肪族烴基較佳。

【0015】

R^2 表示之也可含有雜原子之碳數1~20之2價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、2-甲基丙烷-1,1-二基、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、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀或分支狀之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降冰片烷二基、金剛烷二基等飽和環狀2價烴基等2價脂肪族烴基；伸苯基、伸萘基等伸芳基等2價芳香族烴基。又，這些基的一部分氫原子也可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫

原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，這些基的碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磷酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子。該等之中， R^2 宜為單鍵、或碳數1~6之2價脂肪族羥基。

【0016】

R^3 表示之碳數1~10之烷氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、異丙基氧基、正丁基氧基、異丁基氧基、第二丁基氧基、第三丁基氧基、正戊基氧基、第二戊基氧基、第三戊基氧基、新戊基氧基、正己基氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、2-乙基己基氧基、正壬基氧基、正癸基氧基、乙烯基氧基羰基、1-丙烯基氧基、2-丙烯基氧基等。

【0017】

R^3 表示之也可含有雜原子之碳數1~10之1價羥基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、環戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、癸基、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、二環己基甲基等烷基；烯丙基、3-環己烯基等烯基；苯基、1-萘基、2-萘基等芳基；苄基、二苯基甲基等芳烷基等。又，這些基的一部分氮原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或這些基的一部分碳原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磷酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0018】

該等之中， R^3 為氟原子、碳數1～4之烷氧基、硝基、碳數1～4之烷基較佳。

【0019】

式(1)表示之化合物為磺酸的鎢鹽化合物。作為化學增幅光阻組成物的光酸產生劑使用時，因曝光而產生的磺酸的酸性度任意地選擇即可。另外，光酸產生劑意指對於活性光線或放射線感應而產生酸的化合物。

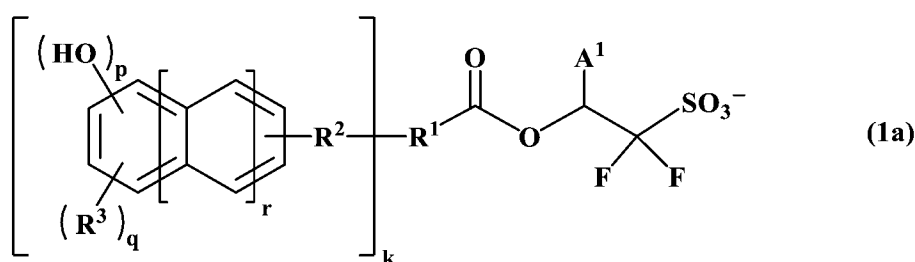
【0020】

當本發明之化學增幅光阻組成物所使用的基礎聚合物中的含酸不穩定基之單元係由3級酯構成時，為了滿足適於高感度化的酸性度，從前述鎢鹽化合物產生之磺酸為 α 位經氟化之結構者(亦即，式(1)中， m 為1， Rf^1 、 Rf^2 中至少一者為氟原子，且 n 為0或1者)較理想。

【0021】

其中，能產生 α 位經氟化之磺酸的磺酸陰離子為下列式(1a)表示者尤佳。

[化6]

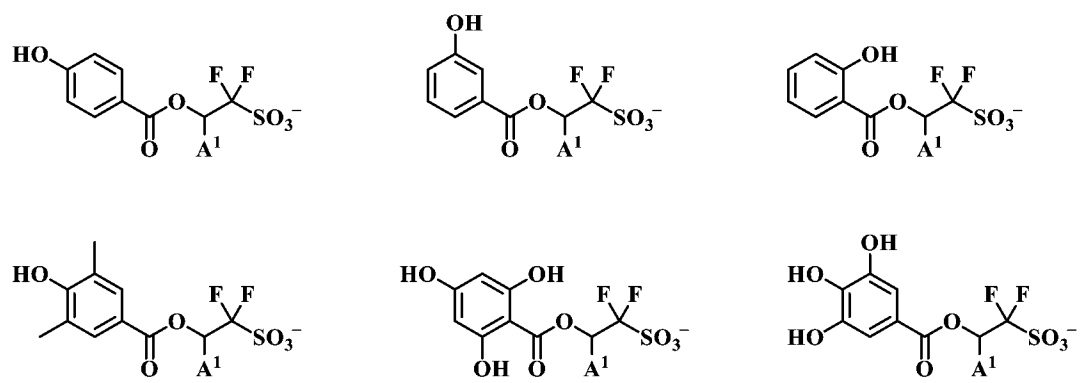


式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 $p \sim r$ 及 k 同前述。 A^1 為氫原子或三氟甲基。

【0022】

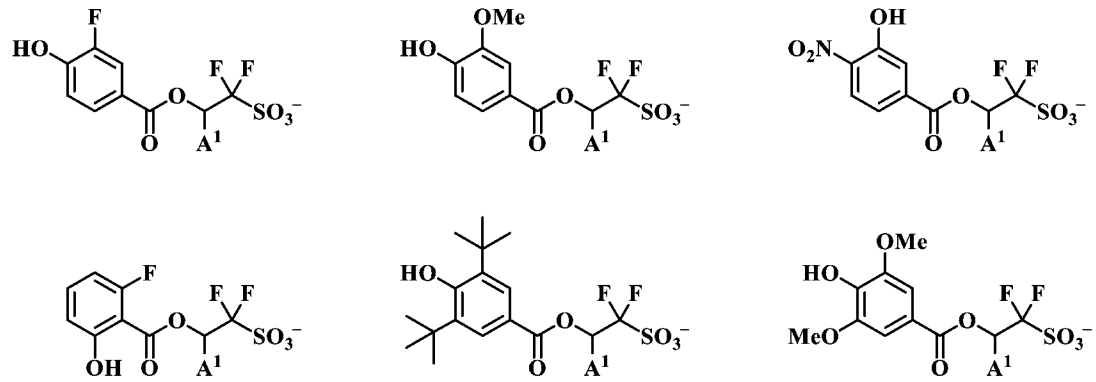
構成本發明之鎢鹽化合物的磺酸陰離子可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中， A^1 同前述， Me 為甲基。

[化7]



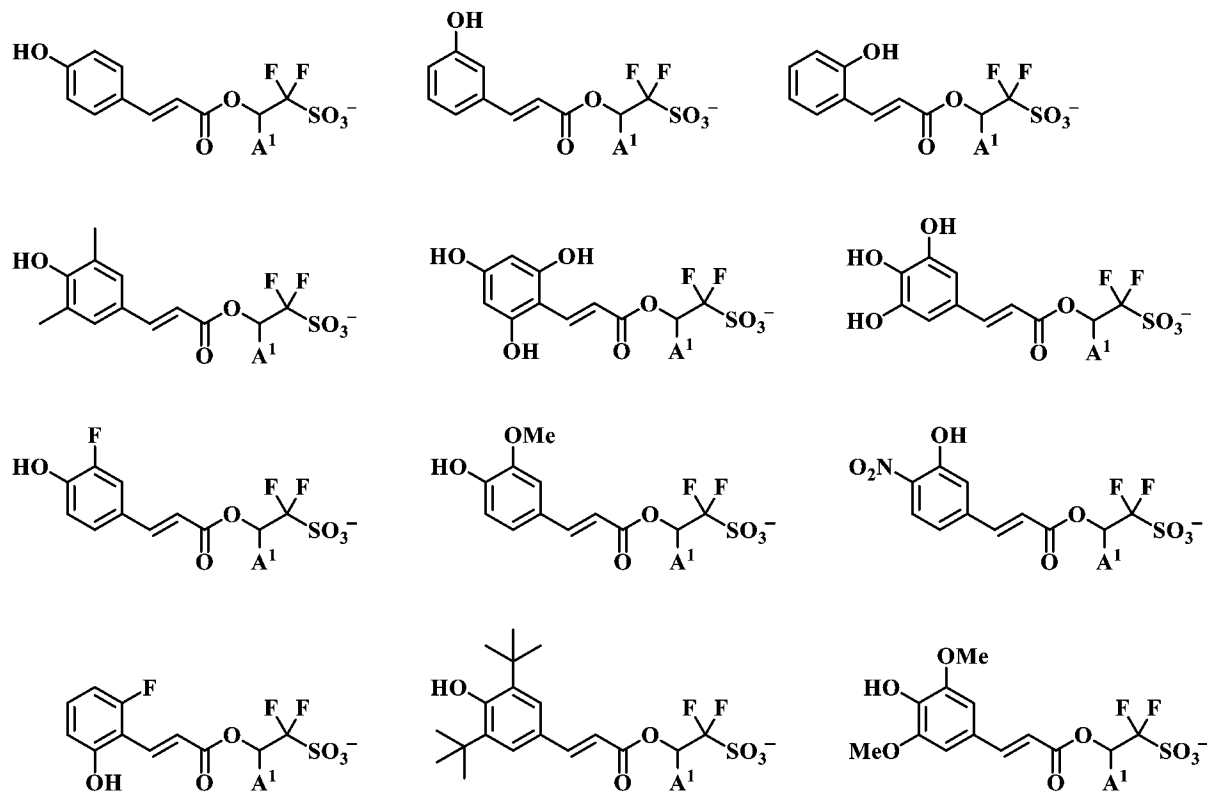
【0023】

[化8]



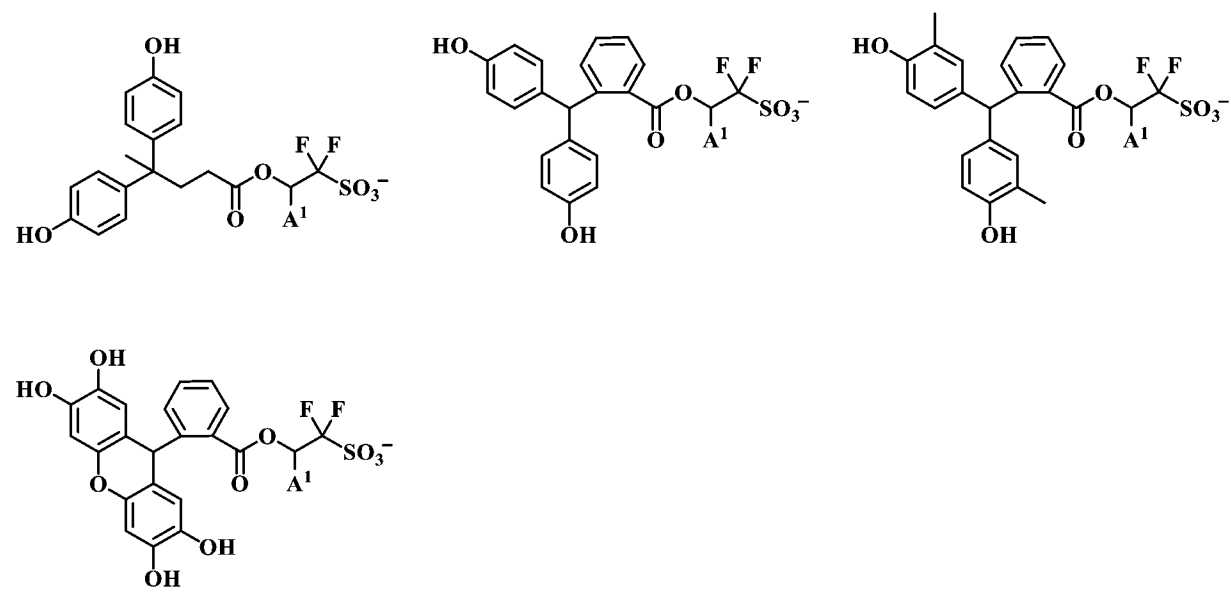
【0024】

[化9]



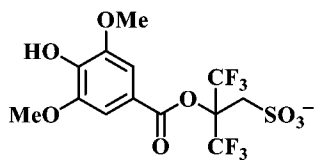
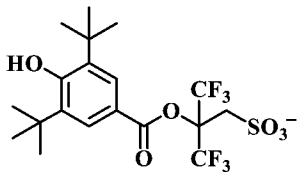
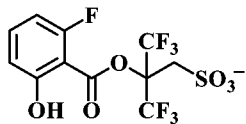
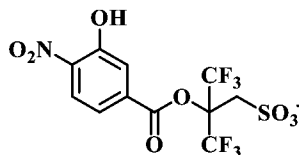
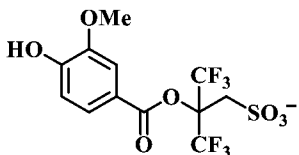
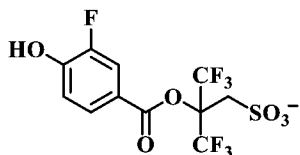
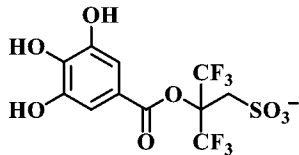
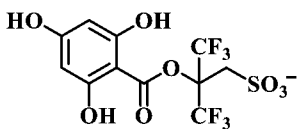
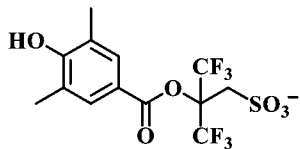
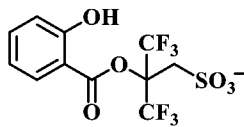
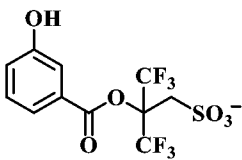
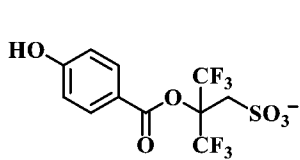
【0025】

[化10]



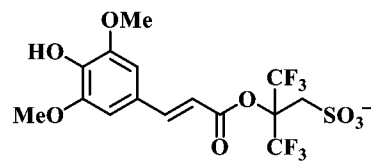
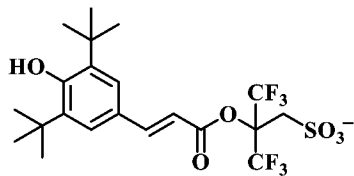
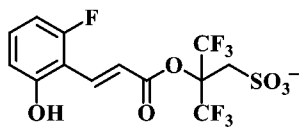
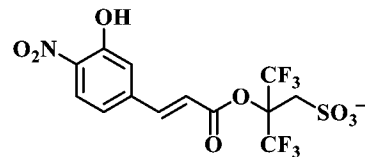
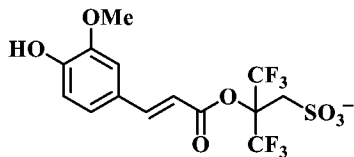
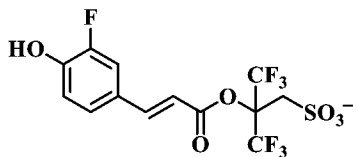
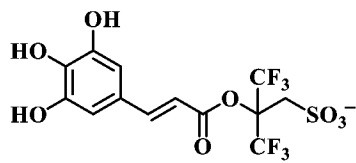
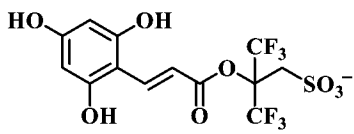
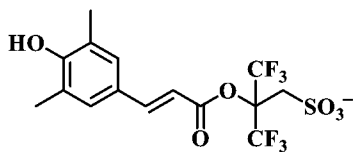
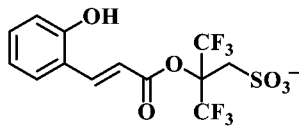
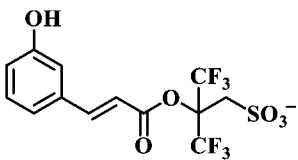
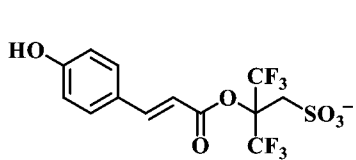
【0026】

[化11]



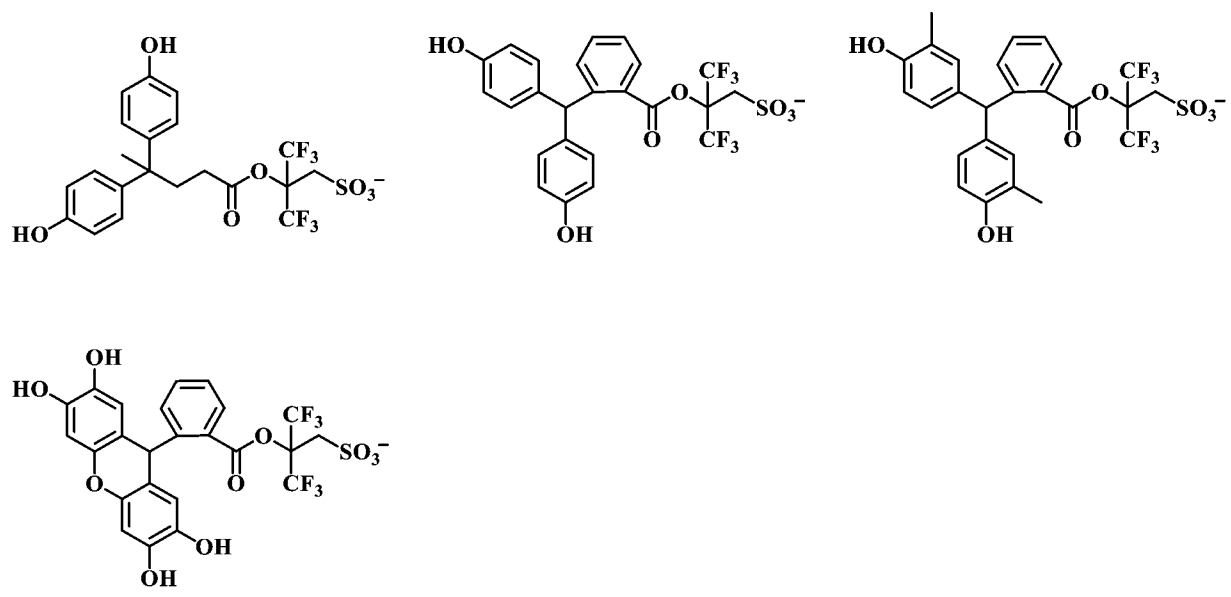
【0027】

[化12]



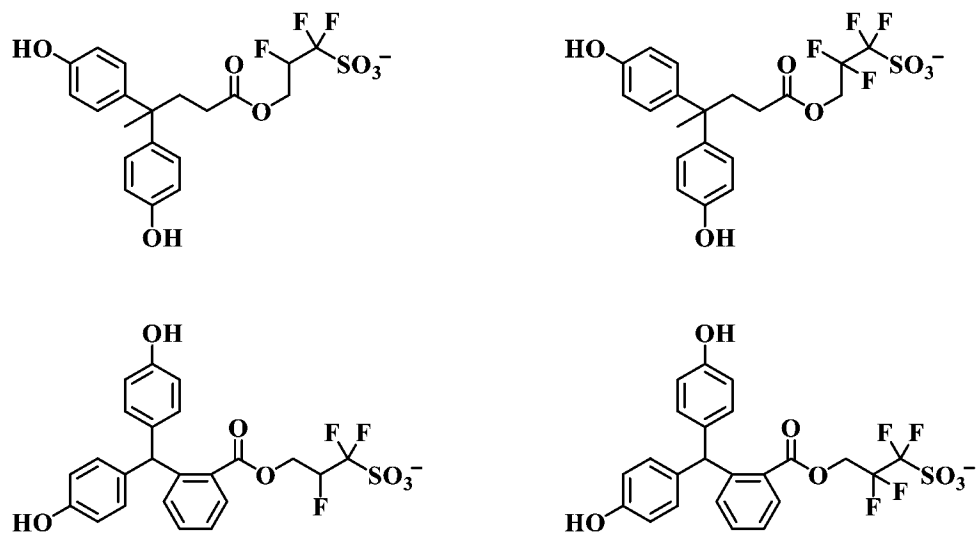
【0028】

[化13]



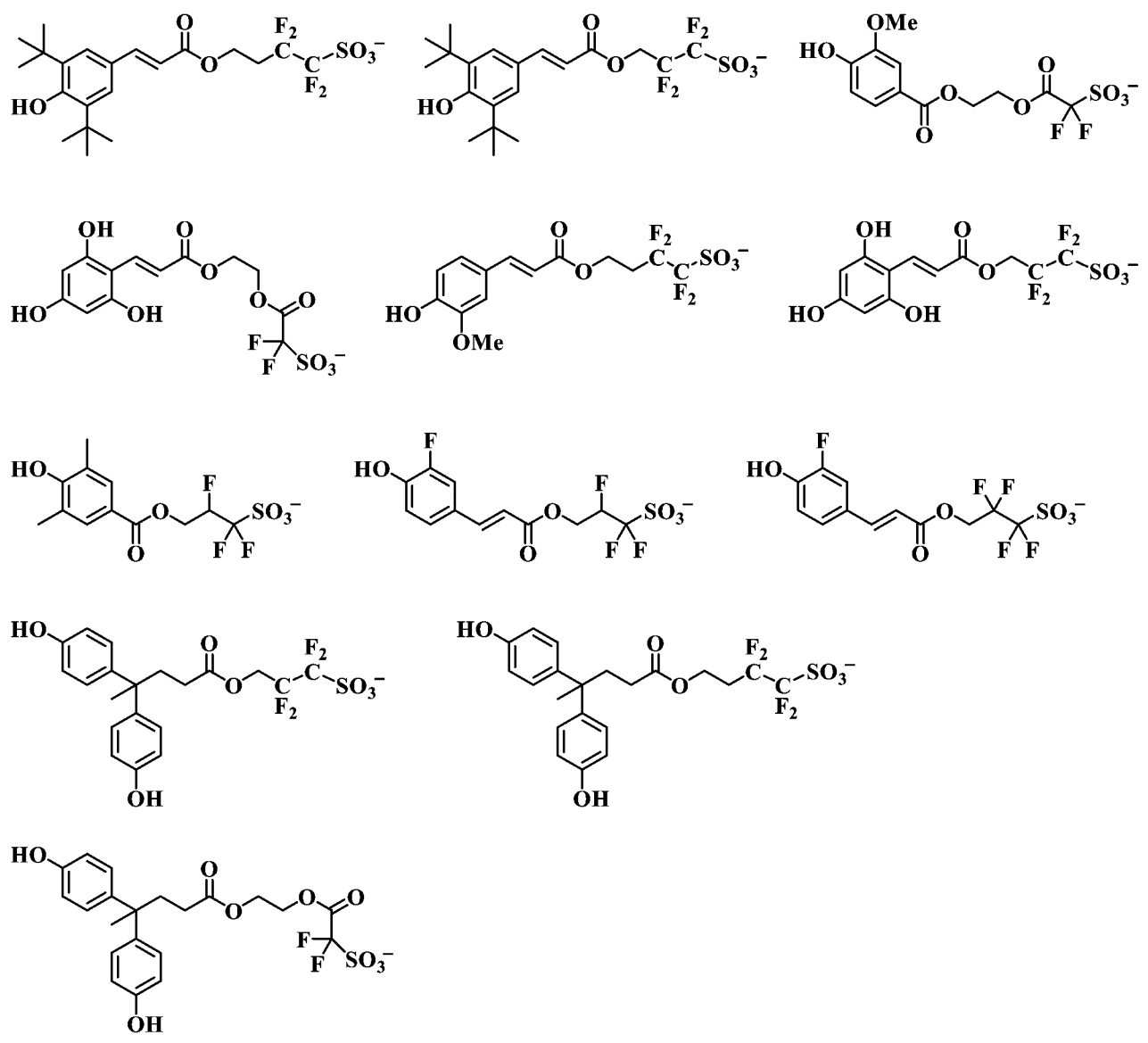
【0029】

[化14]



【0030】

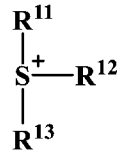
[化15]



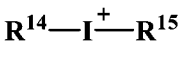
【0031】

式(1)中，M⁺為下列式(1A)表示之銻陽離子或下列式(1B)表示之鎢陽離子。

[化16]



(1A)



(1B)

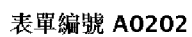
【0032】

式(1A)及(1B)中， $R^{11} \sim R^{15}$ 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

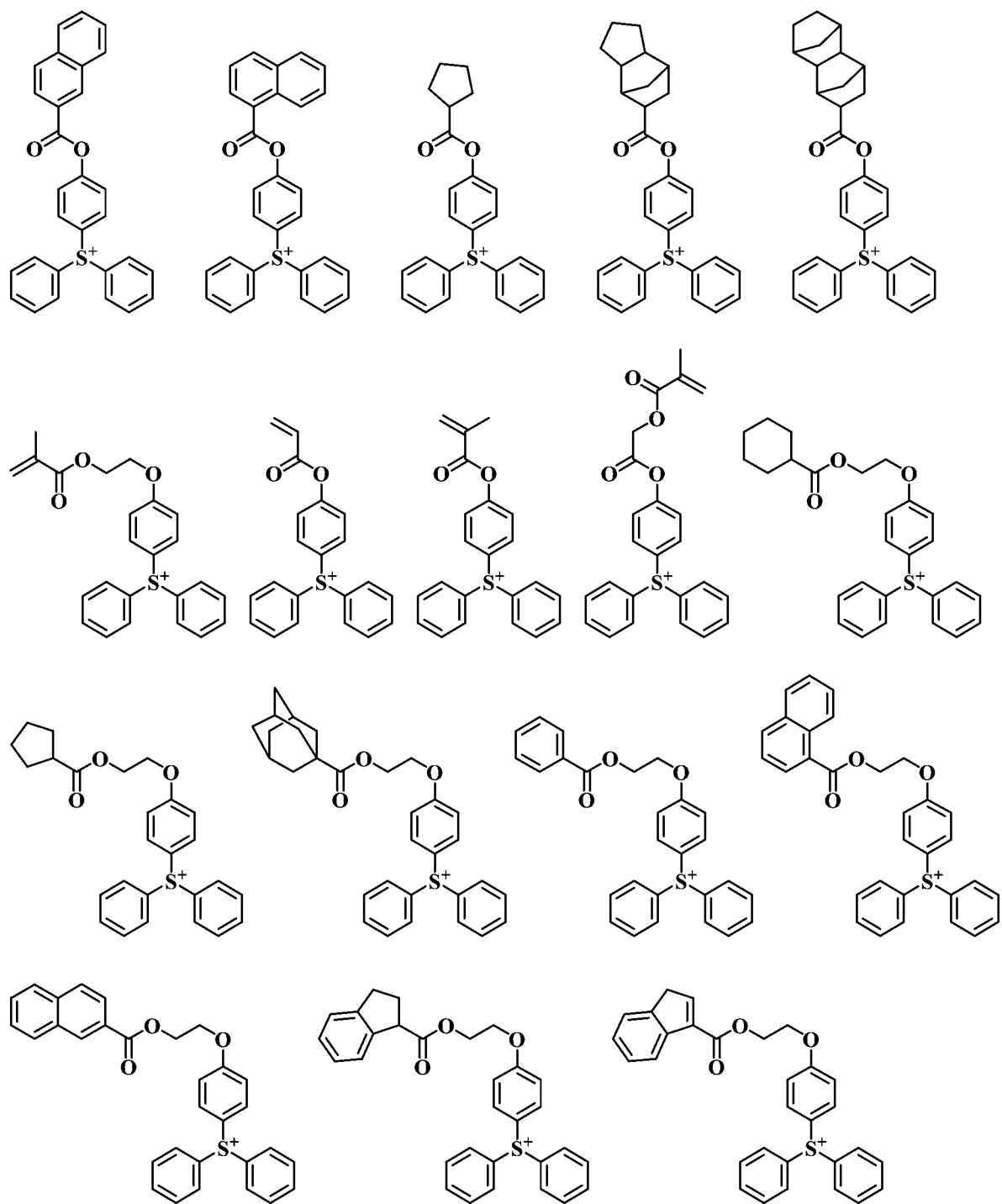
【0033】

式(1A)表示之銻陽離子可列舉下列所示者，但不限於該等。

[化17]

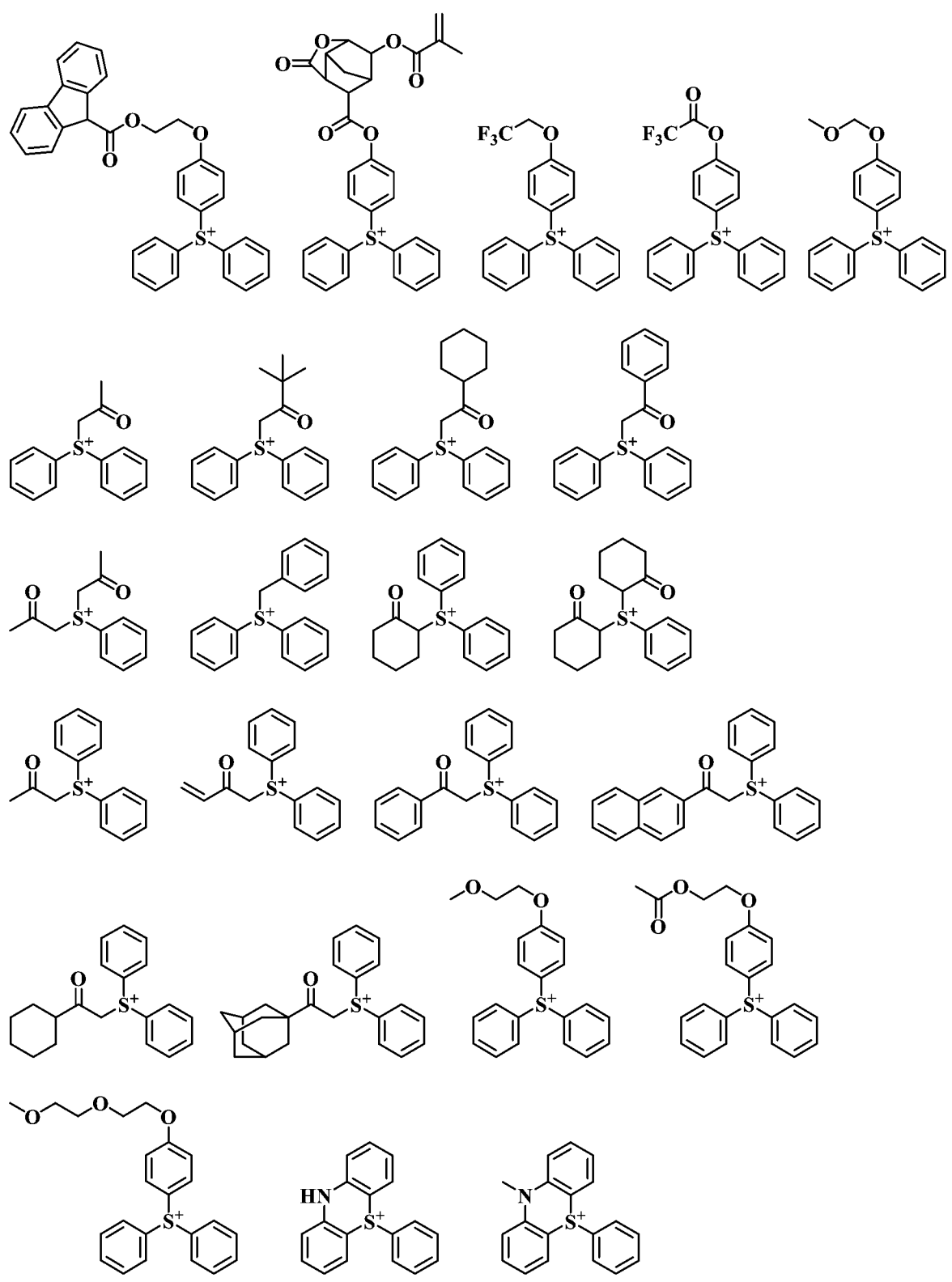


[化18]



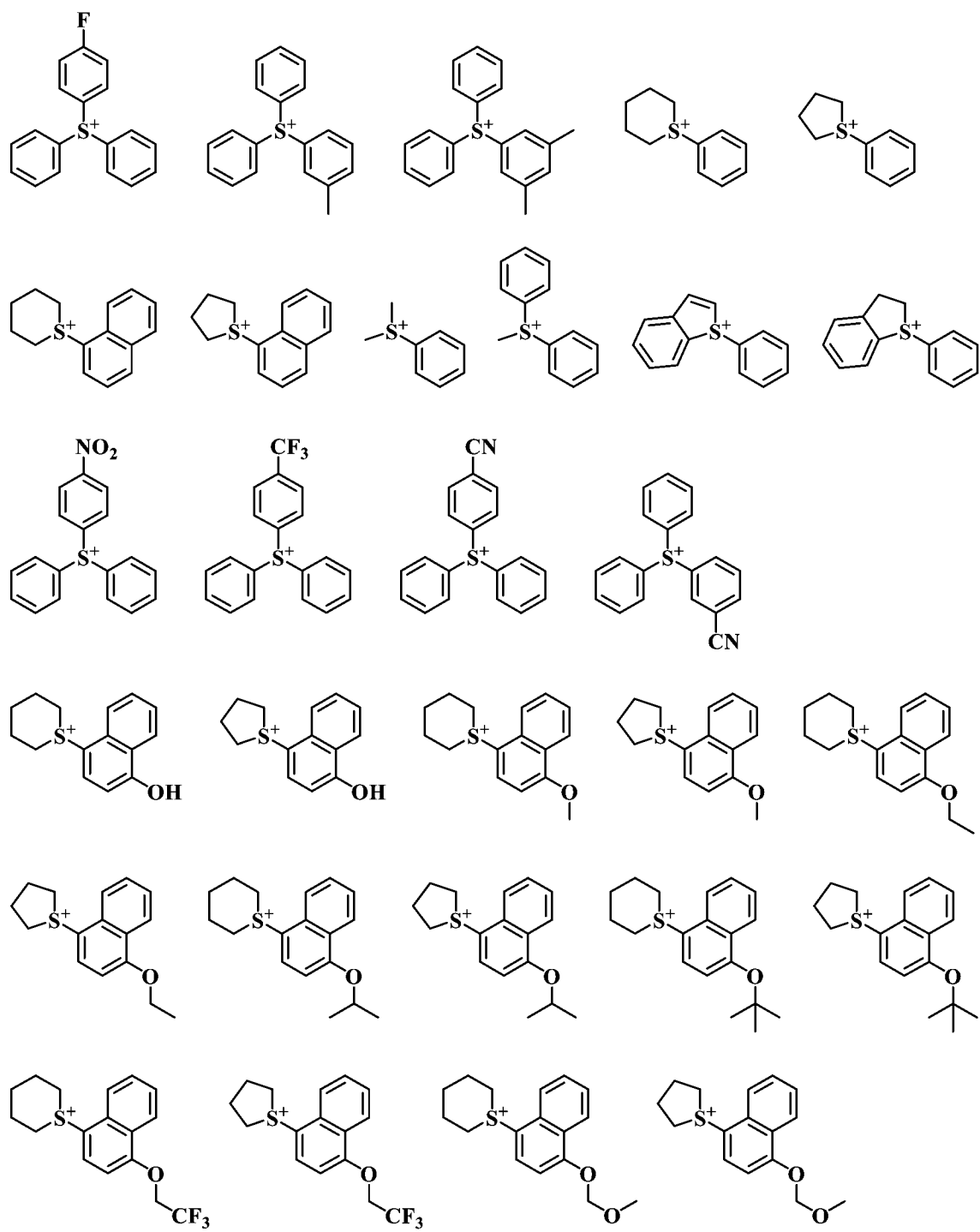
【0035】

[化19]



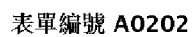
【0036】

[化20]

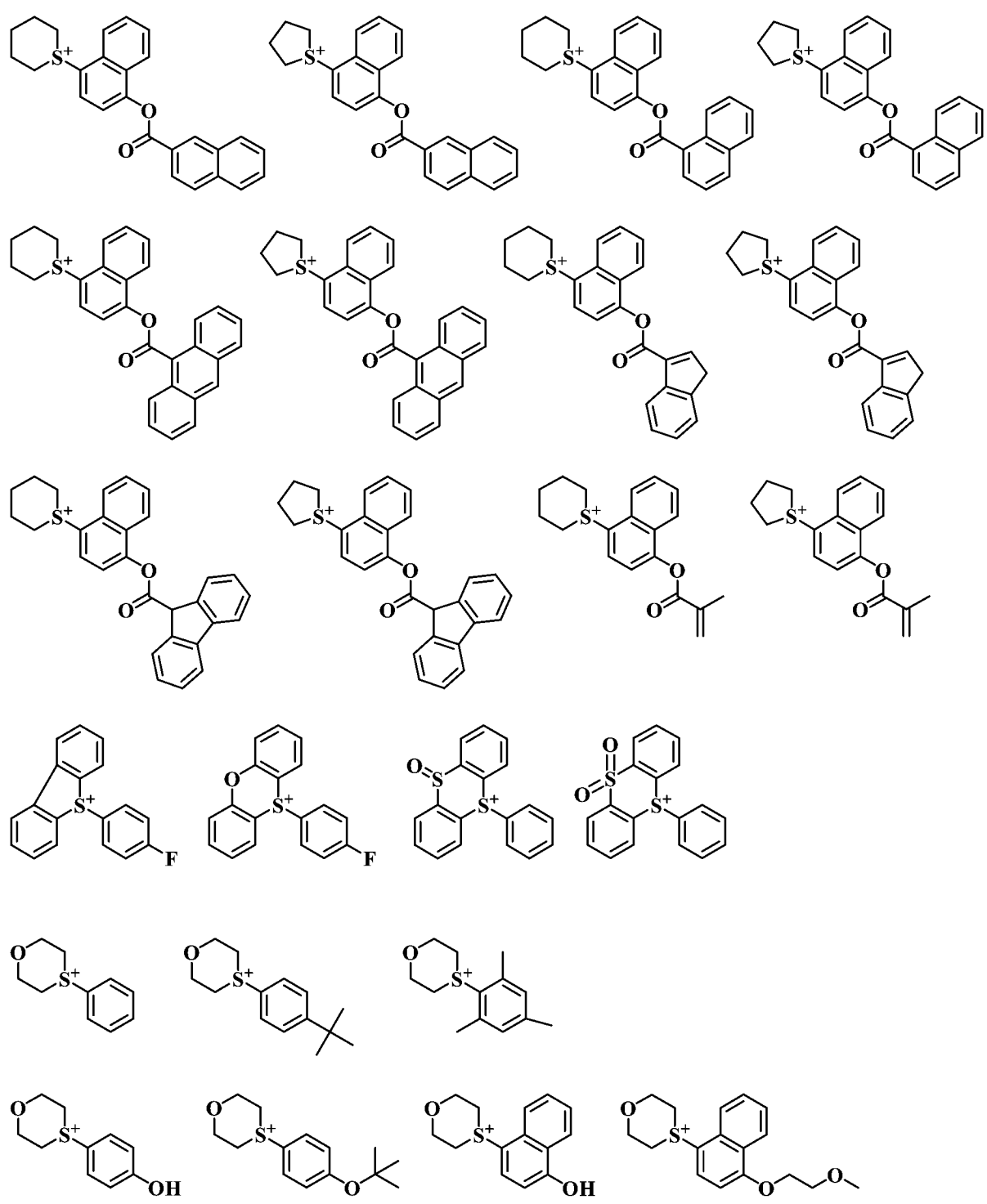


【0037】

[化21]

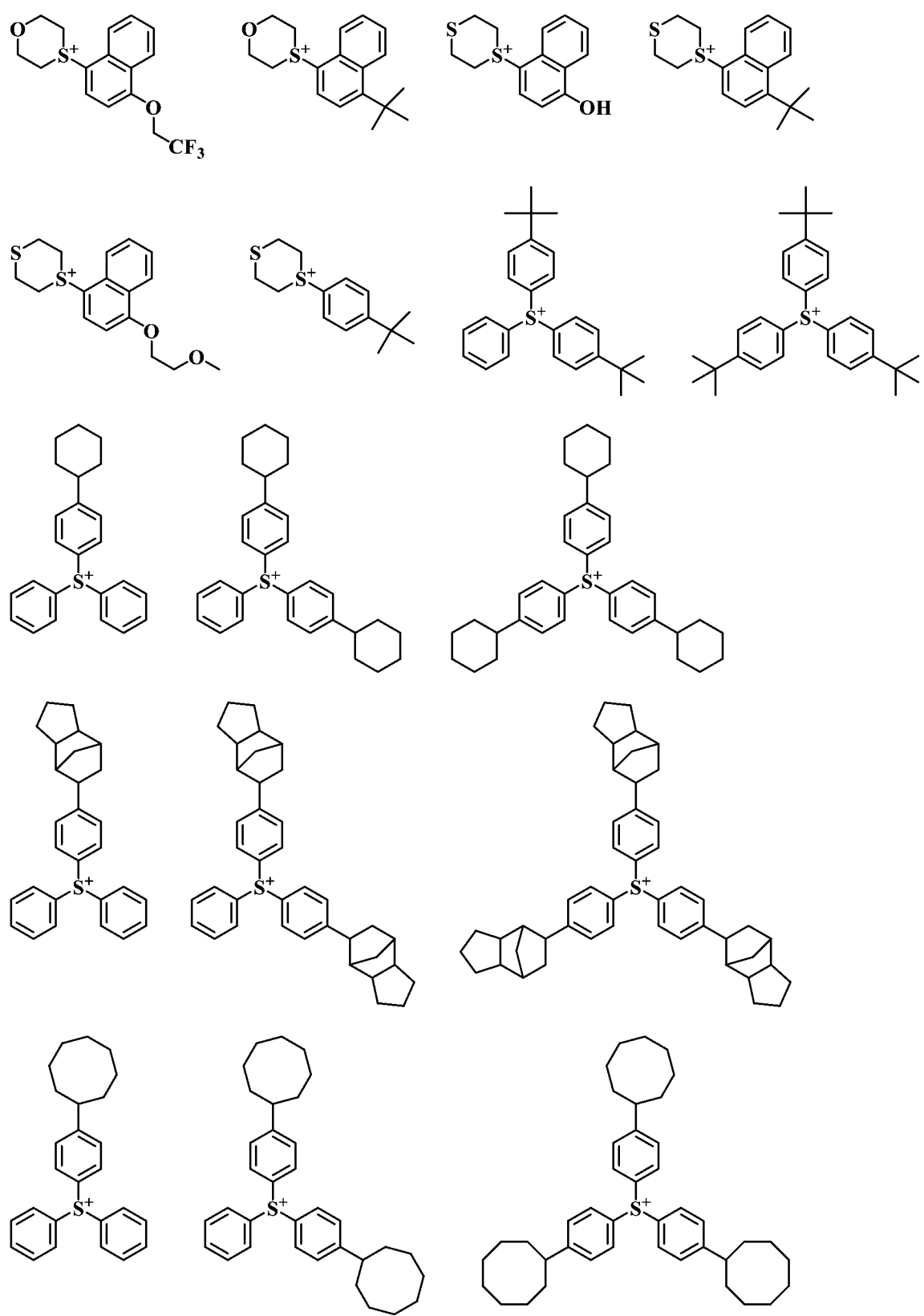


1093257508-0



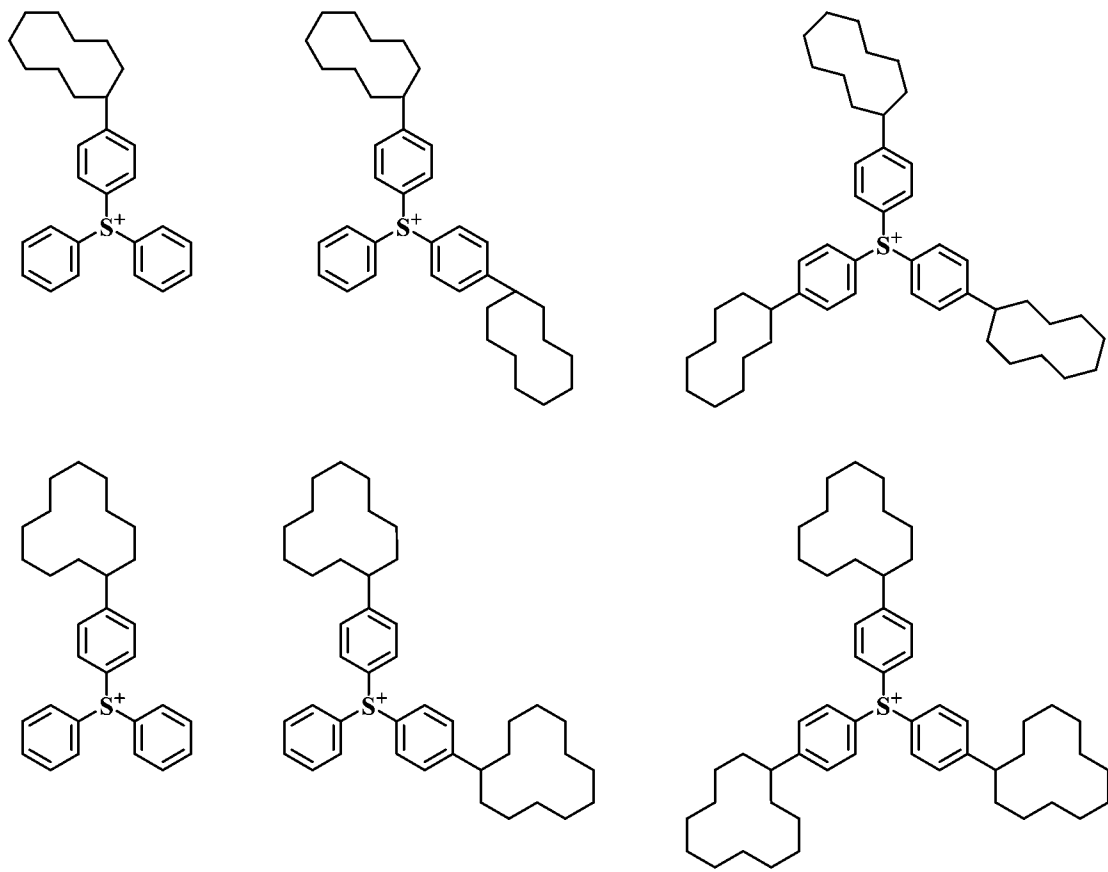
【0039】

[化23]



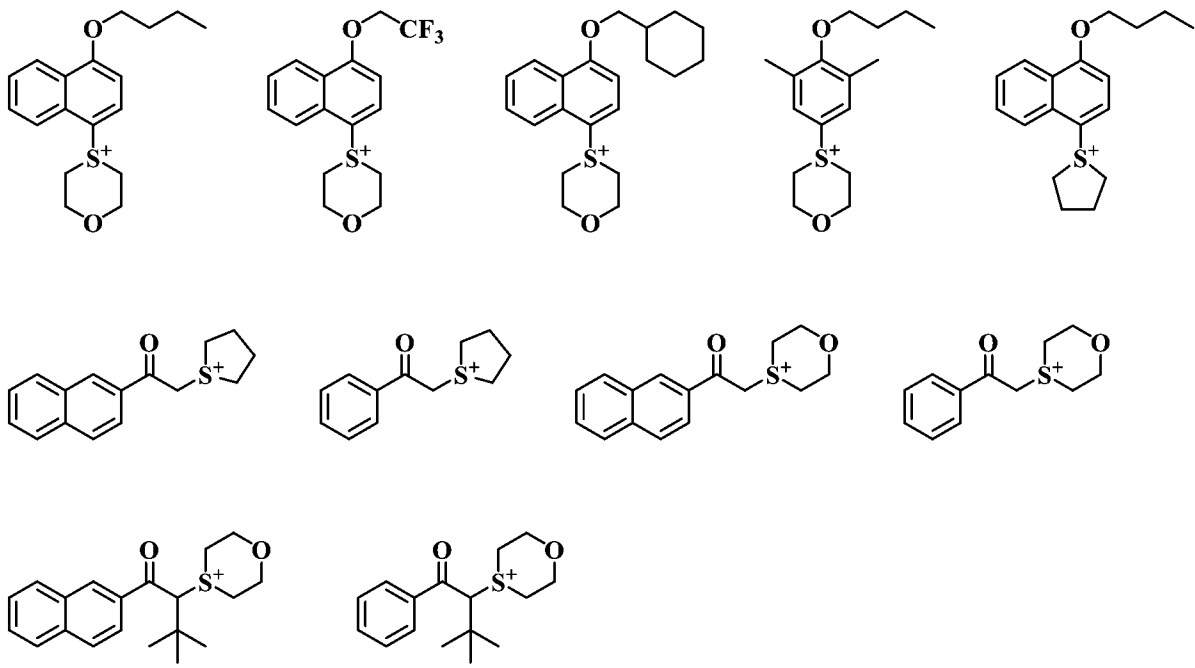
【0040】

[化24]



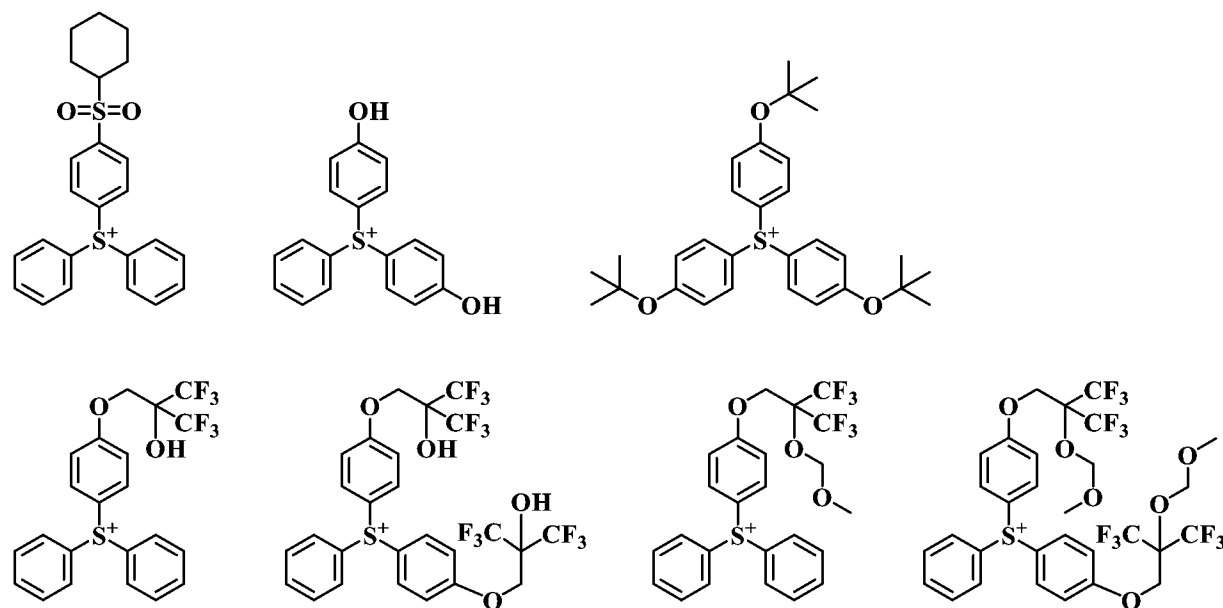
【0041】

[化25]



【0042】

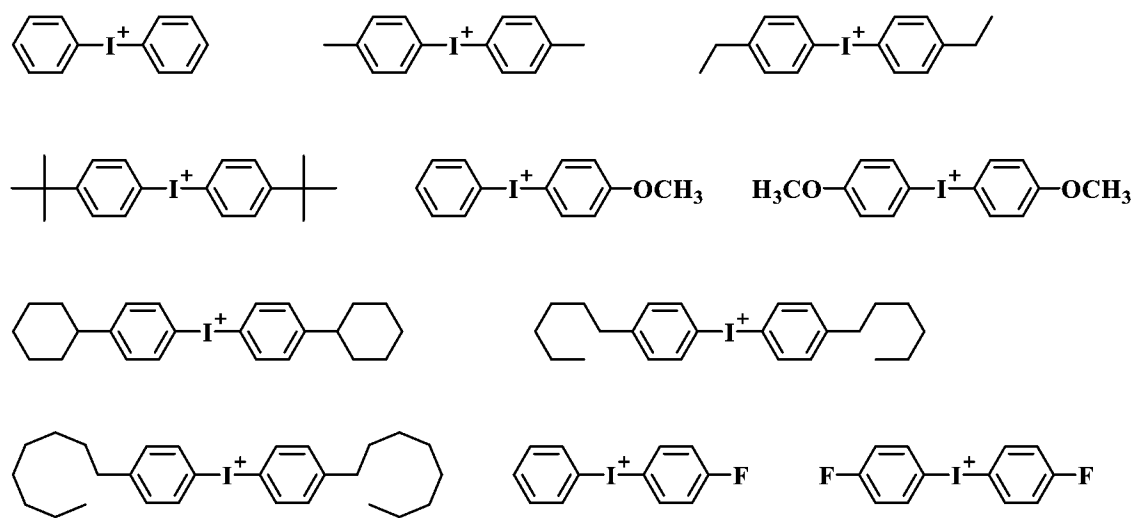
[化26]



【0043】

式(1B)表示之鏷陽離子可列舉下列所示者，但不限於該等。

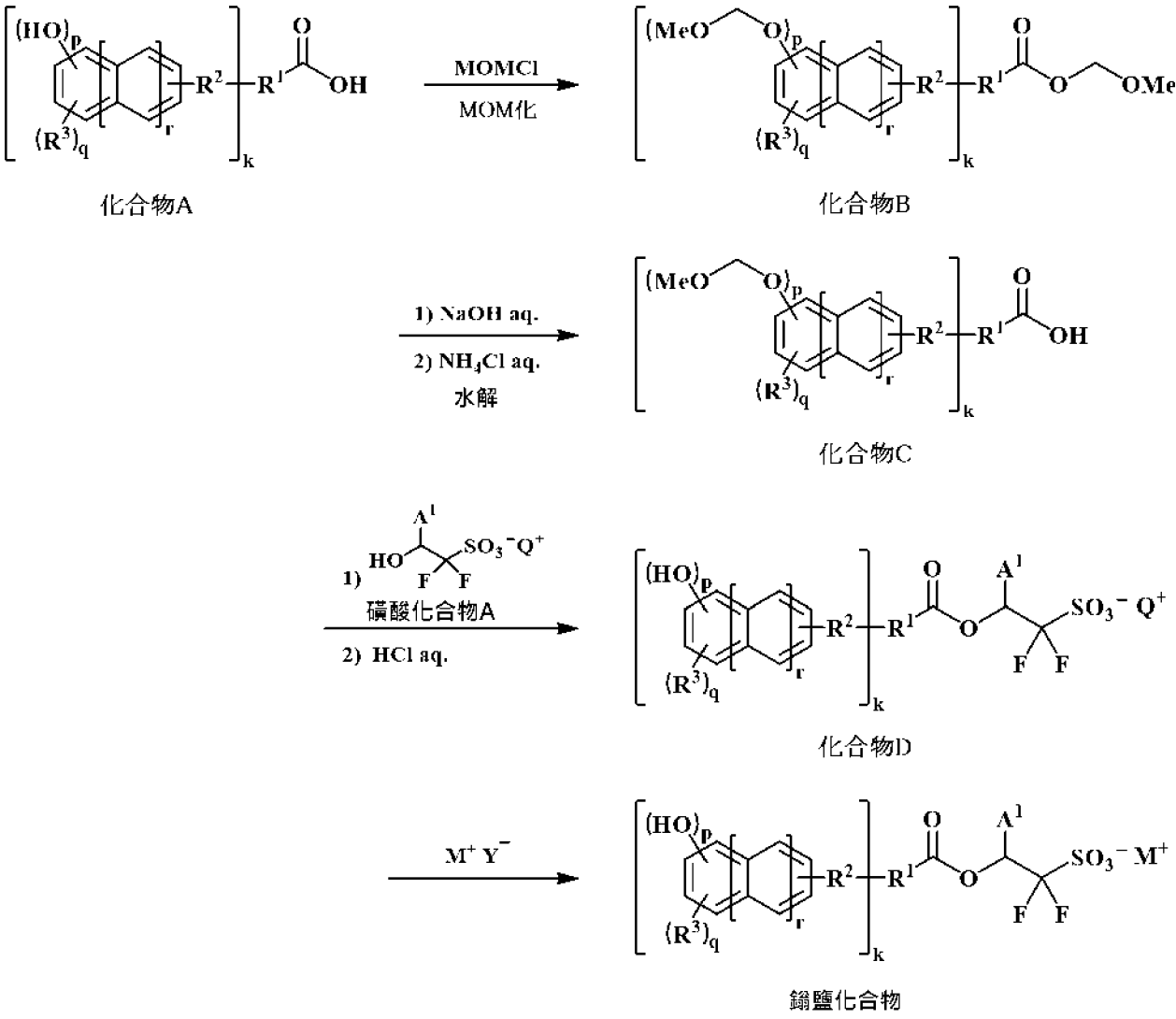
[化27]



【0044】

針對本發明之鏷鹽化合物之製造方法，以下舉磺酸陰離子為前述式(1a)表示者的態樣為例來詳加說明，但不限於此方法。

[化28]



式中，R¹、R²、R³、A¹、M⁺、p~r及k同前述。Q⁺為相對陽離子。Y⁻為相對陰離子。Me為甲基。

【0045】

第1步驟係以含有酚性羟基的羧酸(以下稱為化合物A。)作為原料，先對全部的酚性羟基及羧基進行甲氧基甲基化(以下稱為MOM化。)而予以保護的步驟。反應可在公知的條件下實施，例如宜以氯甲基甲基醚(MOMCl)及有機鹼(胺類)作為反應試劑來實施MOM化。有機鹼宜使用如作為公知條件習知的N,N-二異丙基乙基胺(DIPEA)。反應宜在無溶劑狀態下或在二氯甲烷、乙腈、二乙醚、四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、甲苯、己烷等溶劑中，將化合物A和MOMCl、DIPEA

依序或同時地加入，並視需要進行冷卻或加熱等來實施。**MOMCl**的使用量依條件而有所不同，但例如相對於原料之化合物A的酚性羥基或羧基各1莫耳，為1～5莫耳較佳，為1～2莫耳更佳。鹼的使用量依條件而有所不同，但例如相對於所使用的**MOMCl**1莫耳，為1～5莫耳較佳，尤其為1～2莫耳更佳。反應時間，就產率的觀點宜以氣相層析(GC)、矽膠薄層層析(TLC)追蹤反應並使反應完結，通常為約0.5～24小時。從反應混合物經通常的水系處理(aqueous work-up)後可獲得全部的酚性羥基及羧基都受到**MOM**保護的化合物(以下稱為化合物B。)，如有必要，可依循蒸餾、層析、再結晶等常法進行精製。或者，有時也可不實施水系處理(aqueous work-up)而將反應產生的鹽予以分濾後進行精製或將反應液直接進行精製。

【0046】

第2步驟係利用強鹼來對化合物B中的受到**MOM**保護的羧基實施水解，使其脫保護而形成羧基的步驟。反應宜在無溶劑狀態下或在甲醇、乙醇、四氫呋喃、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺等溶劑中，將化合物B和1mol/L氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼水溶液依序或同時地加入，並視需要進行冷卻或加熱等來實施。所使用之鹼的量，例如相對於受到**MOM**保護的羧基1莫耳，為1～10莫耳較佳，為1～5莫耳更佳。反應時間，就產率的觀點宜以GC、TLC追蹤反應並使反應完結，通常為約0.5～24小時。為了使反應停止，宜以弱酸性的氯化銨水溶液進行中和，但不限於此。然後，經通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得**MOM**醚羧酸化合物(以下稱為化合物C。)，如有必要，可依循蒸餾、層析、再結晶等常法進行精製。或者，有時也可不實施水系處理(aqueous work-up)而將反應產生的鹽予以分濾後進行精製或將反應液直接進行精製。

【0047】

第3步驟係連續實施將第2步驟獲得之化合物C與磺酸化合物A之醇進行縮合的酯化反應、及利用酸處理所為之MOM基之脫保護反應，而得到磺酸鹽化合物(以下稱為化合物D。)的步驟。反應可使用公知的條件，具體而言，可使用各種的縮合劑來實施縮合反應。所使用之縮合劑可列舉N,N'-二環己基碳二亞胺、N,N'-二異丙基碳二亞胺、1-[3-(二甲基胺基)丙基]-3-乙基碳二亞胺、鹽酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺等，但考量反應後作為副產物生成之脲化合物的去除容易度的觀點，宜使用鹽酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺。反應宜在二氯甲烷等鹵素系溶劑中，將羧酸和烷磺酸之醇、縮合劑依序或同時地加入，並視需要進行冷卻或加熱等來實施。若添加4-二甲基胺基吡啶作為反應的觸媒，可提升反應速度。反應時間，就產率的觀點宜以TLC等追蹤反應並使反應完結，通常為約12~24小時。反應停止後，藉由將反應液進行通常之水系處理(aqueous work-up)可獲得化合物D。獲得之化合物D，如有必要，可依循層析、再結晶等常法進行精製。此外，前述合成流程中， Q^+ 表示之相對陽離子宜為銨陽離子，具體可列舉：苄基三甲基銨、苄基三乙基銨、四丁基銨、三乙基銨、三丁基銨、三辛基銨、吡啶鎢、二甲基吡啶鎢(lutidinium)、4-二甲基胺基吡啶鎢、苯胺鎢等。

【0048】

第4步驟係藉由使第3步驟獲得之化合物D和銨鹽或鎢鹽進行鹽交換以合成本發明之鎢鹽化合物的步驟。另外，前述合成流程中，相對陰離子 Y^- 為氯化物離子、溴化物離子、甲基硫酸陰離子等的話，則交換反應容易定量地進行，較為理想。前述鹽交換反應可利用公知方法輕易地實施，例如可參考日本特開2007-145797號公報。考量產率的觀點，利用TLC、高效液相層析(HPLC)等來確

認反應的進行較為理想。從反應混合物經通常的水系處理(aqueous work-up)後可獲得鎘鹽化合物。如有必要，可依循層析、再結晶等常法進行精製。

【0049】

[化學增幅光阻組成物]

本發明之化學增幅光阻組成物含有(A)由式(1)表示之鎘鹽化合物構成之光酸產生劑作為必要成分，並含有

(B)基礎聚合物、及

(C)有機溶劑作為其它材料，

視需要更可含有

(D)淬滅劑、及

(E)除式(1)表示之鎘鹽化合物以外的光酸產生劑。

【0050】

(A)成分之光酸產生劑之含量，相對於後述(B)基礎聚合物80質量份宜為0.1～40質量份，為1～30質量份更佳。(A)成分的摻合量若為前述範圍內，會充分發揮作為光酸產生劑之功能，而不會有發生感度降低、溶解性不足而導致異物產生等性能劣化之虞。(A)光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

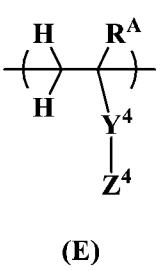
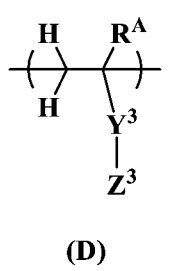
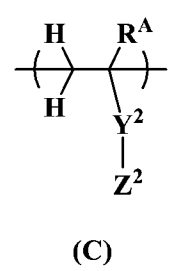
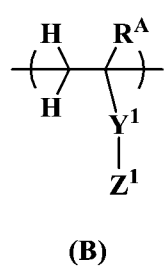
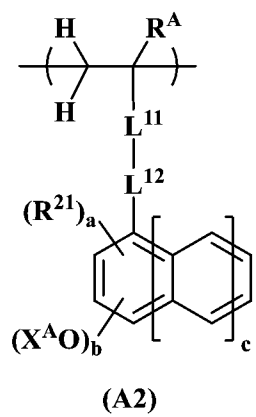
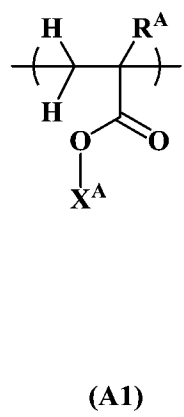
【0051】

[(B)基礎聚合物]

(B)成分之基礎聚合物，包含選自於下列式(A1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元A1。)及下列式(A2)表示之重複單元(以下也稱為重複單元A2。)中之至少1種之極性因酸之作用而變化的重複單元作為必要的構成單元，且更包含選自

於下列式(B)~(E)表示之重複單元(以下分別也稱為重複單元B~E。)中之至少一者。

[化29]



【0052】

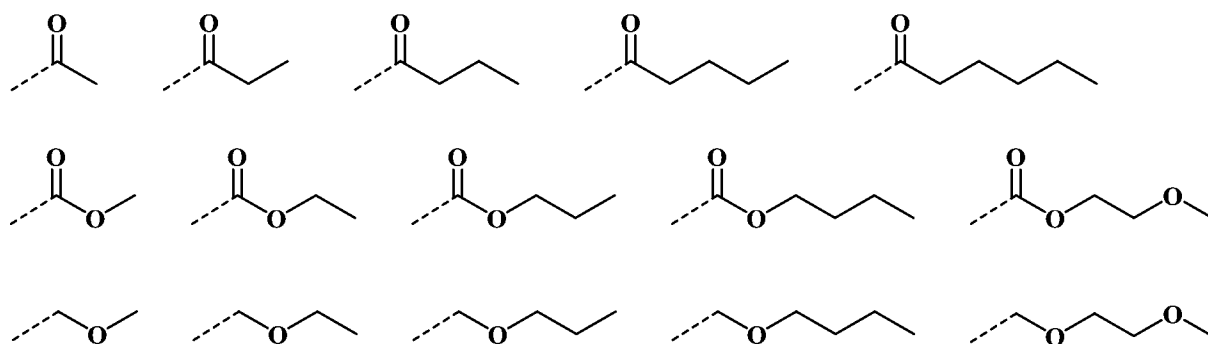
式(A1)、(A2)及(B)~(E)中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R²¹各自獨立地為氫原子、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基。L¹¹為單鍵、羰基氧基或醯胺基。L¹²為單鍵、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基。a為符合a≤5+2c-b之整數。b為1~5之整數。c為0~2之整數。X^A為酸不穩定基。Y¹~Y⁴各自獨立地為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、伸萘基、-O-Y⁵-、-C(=O)-O-Y⁵-或-C(=O)-NH-Y⁵-，Y⁵為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、伸苯基、或伸萘基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羟基。Z¹為碳數1~20之含有氟醇之取代基。Z²為碳數1~20之含有酚性羟基之取代基。Z³為碳數

1~20之含有羧基之取代基。 Z^4 為含有內酯骨架、磺內酯骨架、碳酸酯骨架、環狀醚骨架、酸酐骨架、醇性羥基、烷氧基羰基、磺醯胺基或胺甲醯基之取代基。

【0053】

就 R^{21} 表示之也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、下列者，但不限於該等。

[化30]

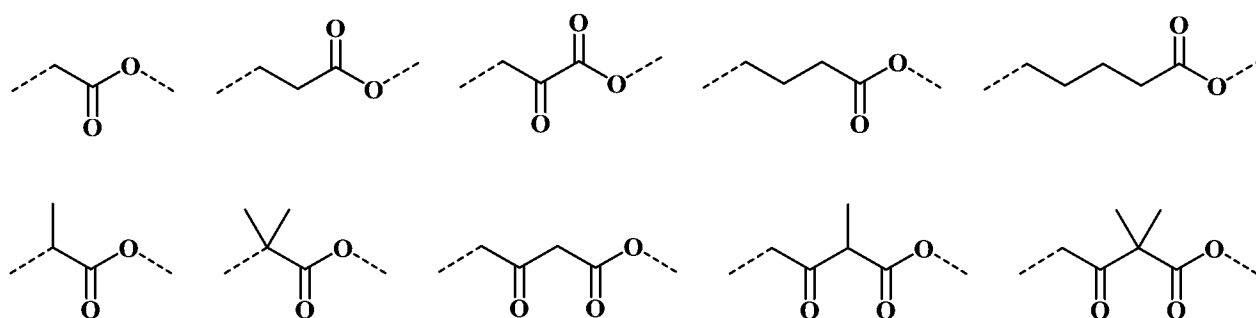


式中，虛線為原子鍵。

【0054】

就 L^{12} 表示之也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基而言，可列舉亞甲基、伸乙基、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、下列者，但不限於該等。

[化31]

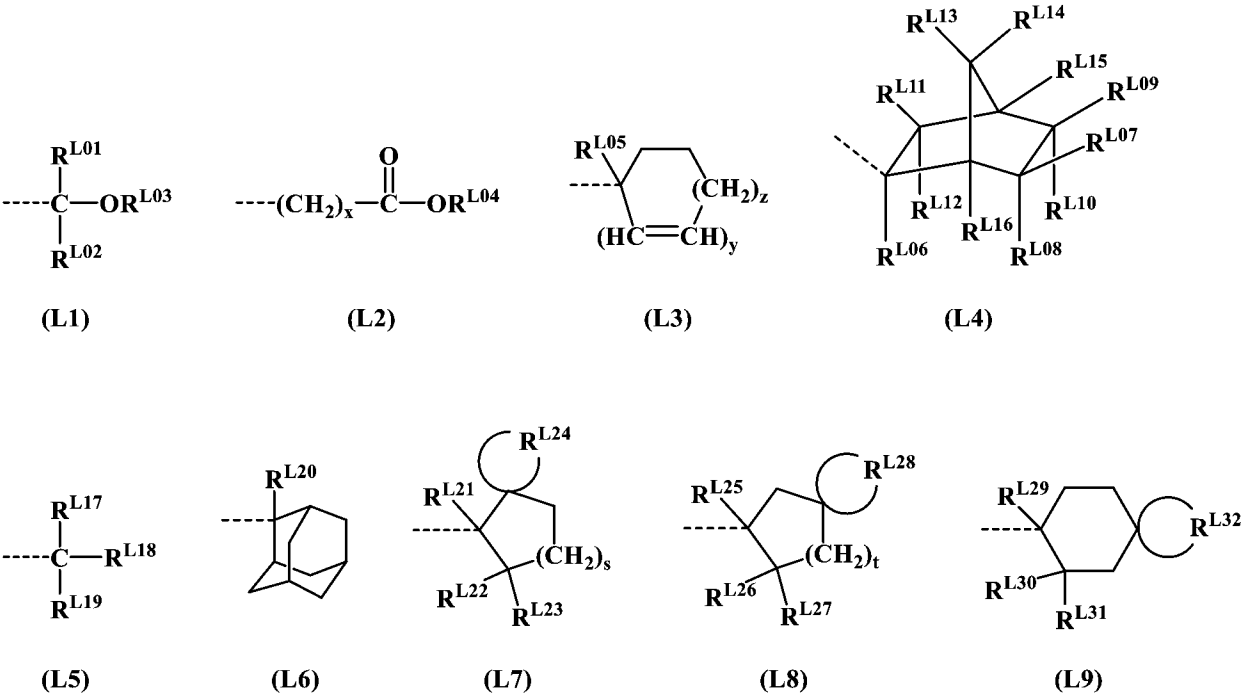


式中，虛線為原子鍵。

【0055】

包含重複單元A1及/或重複單元A2之聚合物會因酸之作用而分解並產生羧基或酚性羥基，成為鹼可溶性。酸不穩定基X^A有各種可使用，具體而言可列舉：下列式(L1)~(L9)表示之基；碳數4~20，較佳為4~15之3級烷基；各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基；碳數4~20之側氧基烷基等。

[化32]



式中，虛線為原子鍵。

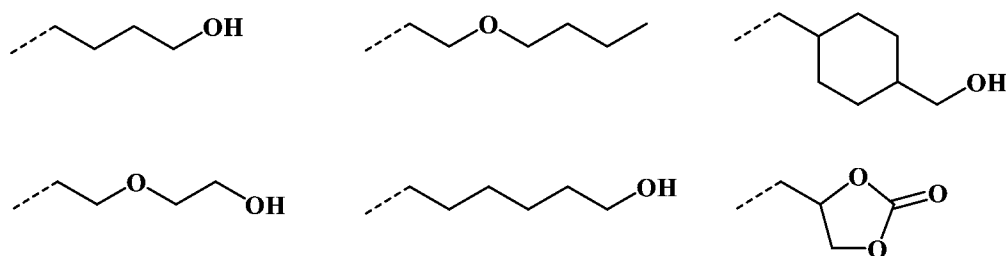
【0056】

式(L1)中，R^{L01}及R^{L02}各自獨立地為氫原子或碳數1~18，較佳為1~10之烷基。前述烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、降莖基、三環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等。

【0057】

式(L1)中， R^{L03} 為也可含有雜原子之碳數1~18，較佳為1~10之1價烴基。前述雜原子可列舉：氧原子、氮原子、硫原子等。前述1價烴基可列舉：直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、將這些基的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基等而成者、將這些基的一部分碳原子取代為含有氧原子等雜原子之基而成者等。前述烷基可列舉和前述作為 R^{L01} 及 R^{L02} 表示之烷基者同樣之基。又，取代烷基可列舉下列所示之基等。

[化33]



式中，虛線為原子鍵。

【0058】

R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 或 R^{L02} 與 R^{L03} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子、氧原子一起形成環，形成環時，它們鍵結而形成之基為直鏈狀或分支狀之碳數1~18，較佳為1~10之烷二基。

【0059】

式(L2)中， R^{L04} 為碳數4~20，較佳為4~15之3級烷基、各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基、碳數4~20之側氧基烷基或式(L1)表示之基。 x 為0~6之整數。

【0060】

前述3級烷基可列舉：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)

丙烷-2-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、2-乙基-2-金剛烷基等。前述三烷基矽基可列舉：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基第三丁基矽基等。前述側氧基烷基可列舉：3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基氧雜環己烷-4-基、5-甲基-2-側氧基氧雜環戊烷-5-基等。

【0061】

式(L3)中， R^{L05} 為也可含有雜原子之碳數1~8之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、第三戊基、正己基、環戊基、環己基等，它們的一部分氫原子也可取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等。前述芳基可列舉苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。式(L3)中， y 為0或1， z 為0~3之整數， $2y+z=2$ 或3。

【0062】

式(L4)中， R^{L06} 為也可含有雜原子之碳數1~10之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例可列舉和 R^{L05} 之說明中所述者同樣之基。

【0063】

式(L4)中， $R^{L07} \sim R^{L16}$ 各自獨立地為氫原子或碳數1~15之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、第三戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊

基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等；它們的一部分氫原子也可取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等。選自於 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 中的2個也可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環(例如， R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等)，此時，參與環形成之基為碳數1~15之2價烴基。前述2價烴基可列舉從前述針對1價烴基所例示者去掉1個氫原子而成者等。又， $R^{L07} \sim R^{L16}$ 之中與相鄰的碳鍵結者彼此也可直接鍵結並形成雙鍵(例如， R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等)。

【0064】

式(L5)中， $R^{L17} \sim R^{L19}$ 各自獨立地為碳數1~15之烷基。前述烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、1-金剛烷基、2-金剛烷基等。

【0065】

式(L6)中， R^{L20} 為也可含有雜原子之碳數1~10之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例可列舉和 R^{L05} 之說明中所述者同樣之基。

【0066】

式(L7)中， R^{L21} 為也可含有雜原子之碳數1~10之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例可列舉和 R^{L05} 之說明中所述者同樣之基。 R^{L22} 及 R^{L23} 各自獨立地為氫原子或碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉和 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 之說明中所述

者同樣之基。又， R^{L22} 與 R^{L23} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環或者經取代或未經取代之環己烷環。 R^{L24} 係和其所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環、經取代或未經取代之環己烷環或者經取代或未經取代之降莰烷環的2價基。 s 為1或2。

【0067】

式(L8)中， R^{L25} 為也可含有雜原子之碳數1~10之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例可列舉和 R^{L05} 之說明中所述者同樣之基。 R^{L26} 及 R^{L27} 各自獨立地為氫原子或碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉和 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 之說明中所述者同樣之基。又， R^{L26} 與 R^{L27} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環或者經取代或未經取代之環己烷環。 R^{L28} 係和其所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環、經取代或未經取代之環己烷環或者經取代或未經取代之降莰烷環的2價基。 t 為1或2。

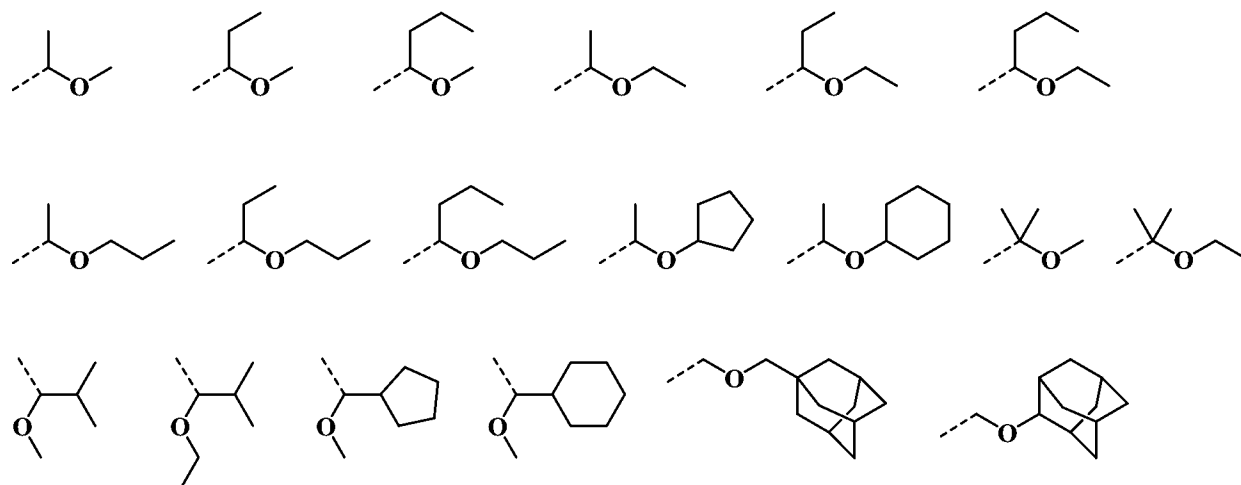
【0068】

式(L9)中， R^{L29} 為也可含有雜原子之碳數1~10之烷基或也可含有雜原子之碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例可列舉和 R^{L05} 之說明中所述者同樣之基。 R^{L30} 及 R^{L31} 各自獨立地為氫原子或碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉和 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 之說明中所述者同樣之基。又， R^{L30} 與 R^{L31} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環或者經取代或未經取代之環己烷環。 R^{L32} 係和其所鍵結之碳原子一起形成經取代或未經取代之環戊烷環、經取代或未經取代之環己烷環或者經取代或未經取代之降莰烷環的2價基。

【0069】

就式(L1)表示之酸不穩定基中的直鏈狀或分支狀者而言，可列舉下列所示者，但不限於該等。

[化34]



式中，虛線為原子鍵。

【0070】

就式(L1)表示之酸不穩定基中的環狀者而言，可列舉四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

【0071】

式(L2)表示之酸不穩定基可列舉：第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、第三戊基氧基羰基、第三戊基氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙基氧基羰基、1,1-二乙基丙基氧基羰基甲基、1-乙基環戊基氧基羰基、1-乙基環戊基氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基羰基甲基等。

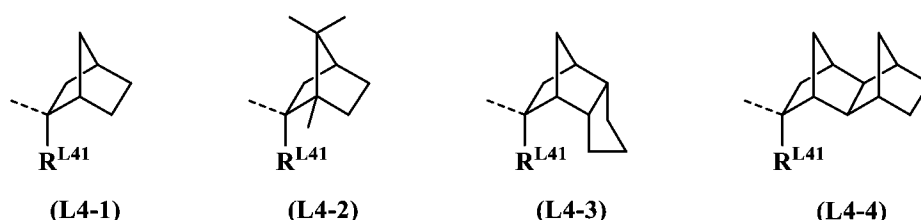
【0072】

式(L3)表示之酸不穩定基可列舉：1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-第三丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

【0073】

式(L4)表示之酸不穩定基為下列式(L4-1)～(L4-4)表示之基特佳。

[化35]



【0074】

式(L4-1)～(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。 R^{L41} 各自獨立地為碳數1～10之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、第三戊基、正己基、環戊基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等。

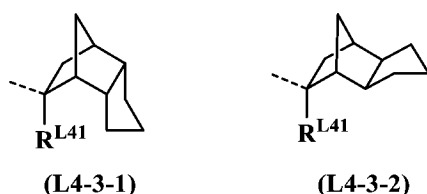
【0075】

式(L4-1)～(L4-4)表示之基可能存在立體異構物(鏡像異構物或非鏡像異構物)，但以式(L4-1)～(L4-4)來代表表示該等立體異構物全部。酸不穩定基 X^A 為式(L4)表示之基時，也可含有多種立體異構物。

【0076】

例如，式(L4-3)係代表表示選自於下列式(L4-3-1)及(L4-3-2)表示之基中之1種或2種之混合物。

[化36]

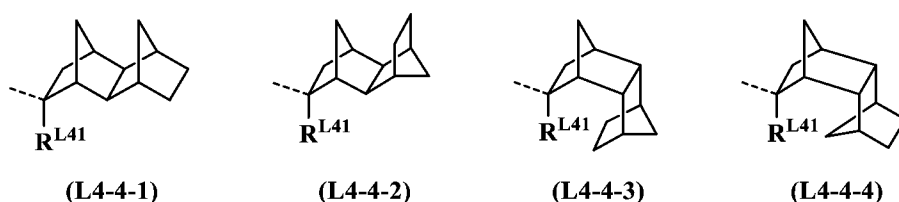


式中， R^{L41} 同前述。虛線表示鍵結位置及鍵結方向。

【0077】

又，式(L4-4)係代表表示選自於下列式(L4-4-1)～(L4-4-4)表示之基中之1種或2種以上之混合物。

[化37]



式中， R^{L41} 同前述。虛線表示鍵結位置及鍵結方向。

【0078】

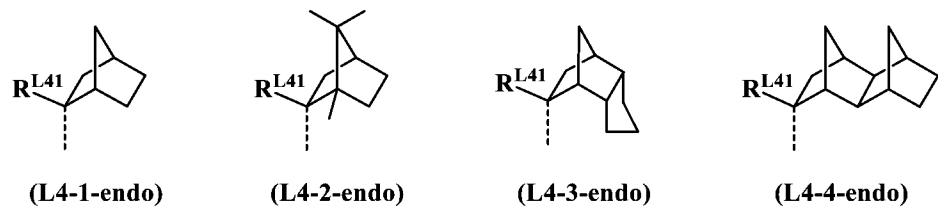
式(L4-1)～(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)～(L4-4-4)係也代表表示它們的鏡像異構物及鏡像異構物之混合物。

【0079】

另外，式(L4-1)～(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)～(L4-4-4)之鍵結方向，各相對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，藉此會在酸觸媒脫離反應中實現高反應性(參照日本特開2000-336121號公報)。在製造以具有雙環[2.2.1]庚烷骨架之3級exo-烷基作為取代基的單體時，有時會含有經下列式(L4-1-endo)～

(L4-4-endo)表示之內向(endo)-烷基取代之單體，但為了實現良好的反應性，exo比率為50莫耳%以上較佳，exo比率為80莫耳%以上更佳。

[化38]

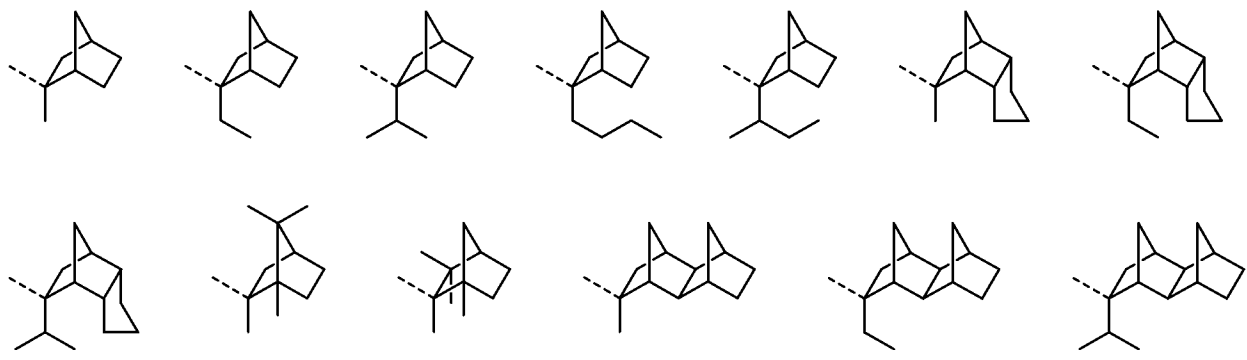


式中， R^{L41} 同前述。虛線表示鍵結位置及鍵結方向。

【0080】

式(L4)表示之酸不穩定基可列舉下列所示之基，但不限於該等。

[化39]

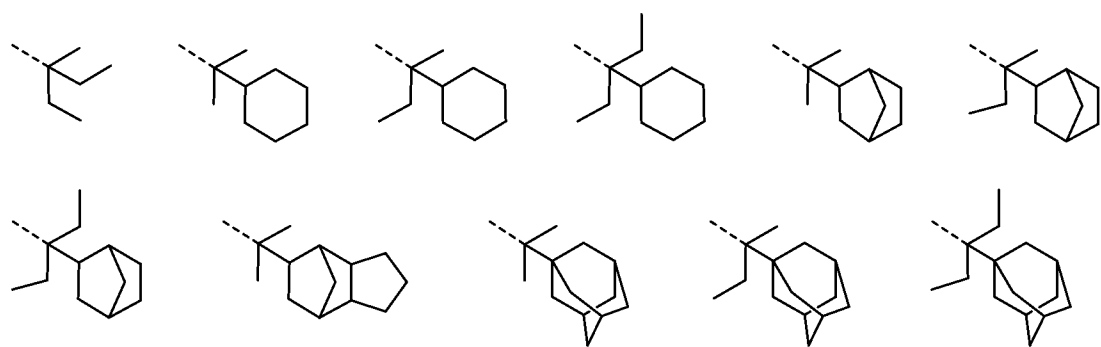


式中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。

【0081】

式(L5)表示之酸不穩定基可列舉第三丁基、第三戊基、下列所示之基，但不限於該等。

[化40]

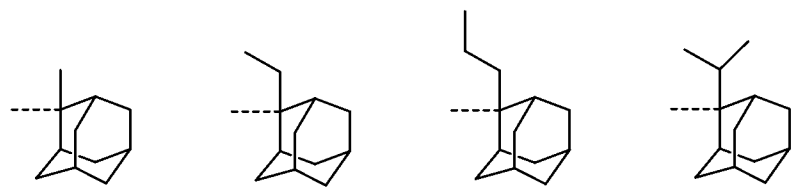


式中，虛線為原子鍵。

【0082】

式(L6)表示之酸不穩定基可列舉下列所示之基，但不限於該等。

[化41]

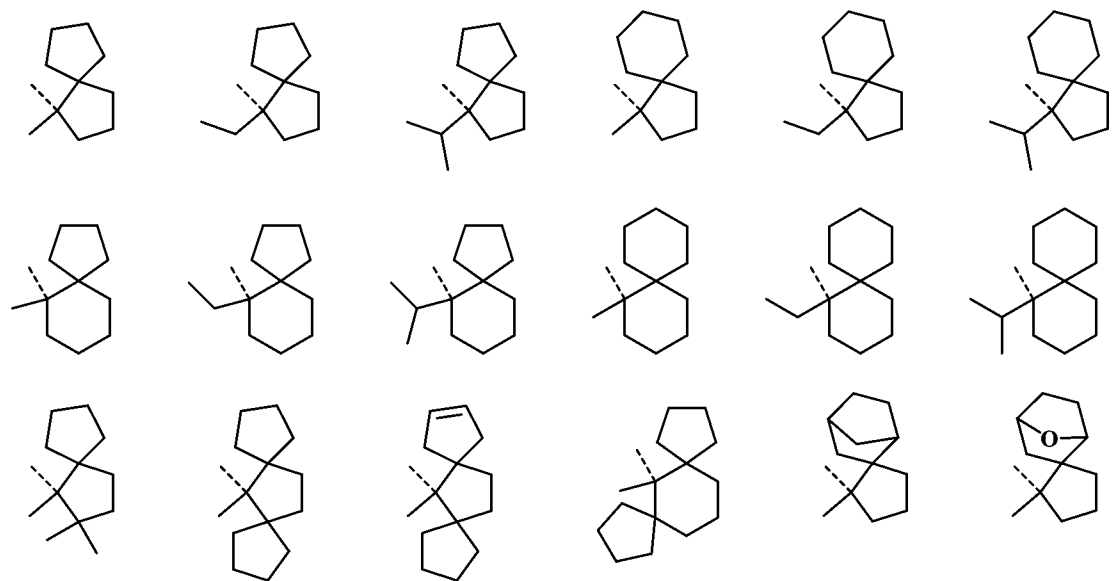


式中，虛線為原子鍵。

【0083】

式(L7)表示之酸不穩定基可列舉下列所示之基，但不限於該等。

[化42]

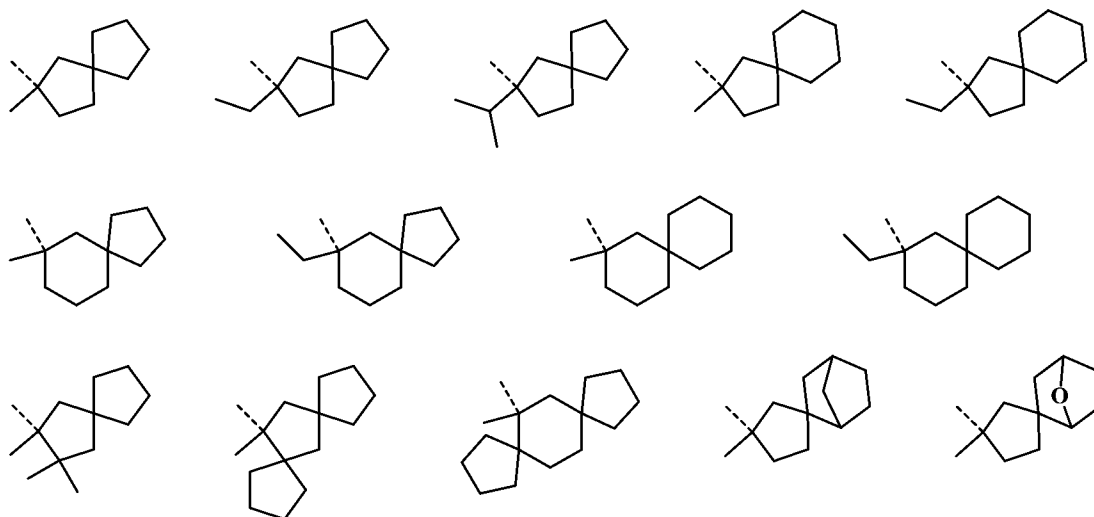


式中，虛線為原子鍵。

【0084】

式(L8)表示之酸不穩定基可列舉下列所示之基，但不限於該等。

[43]

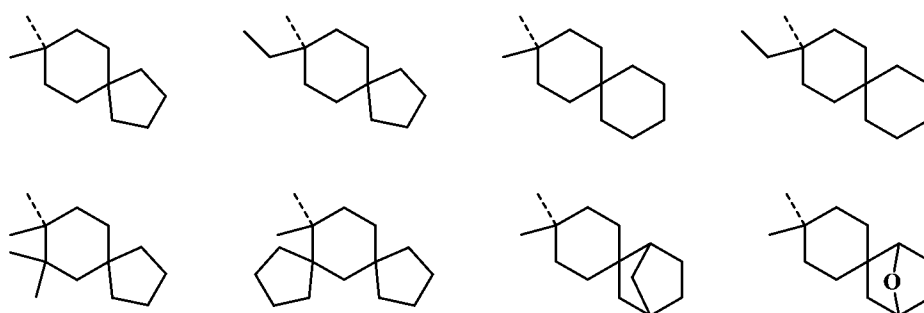


式中，虛線為原子鍵。

【0085】

式(L9)表示之酸不穩定基可列舉下列所示之基，但不限於該等。

[化44]



式中，虛線為原子鍵。

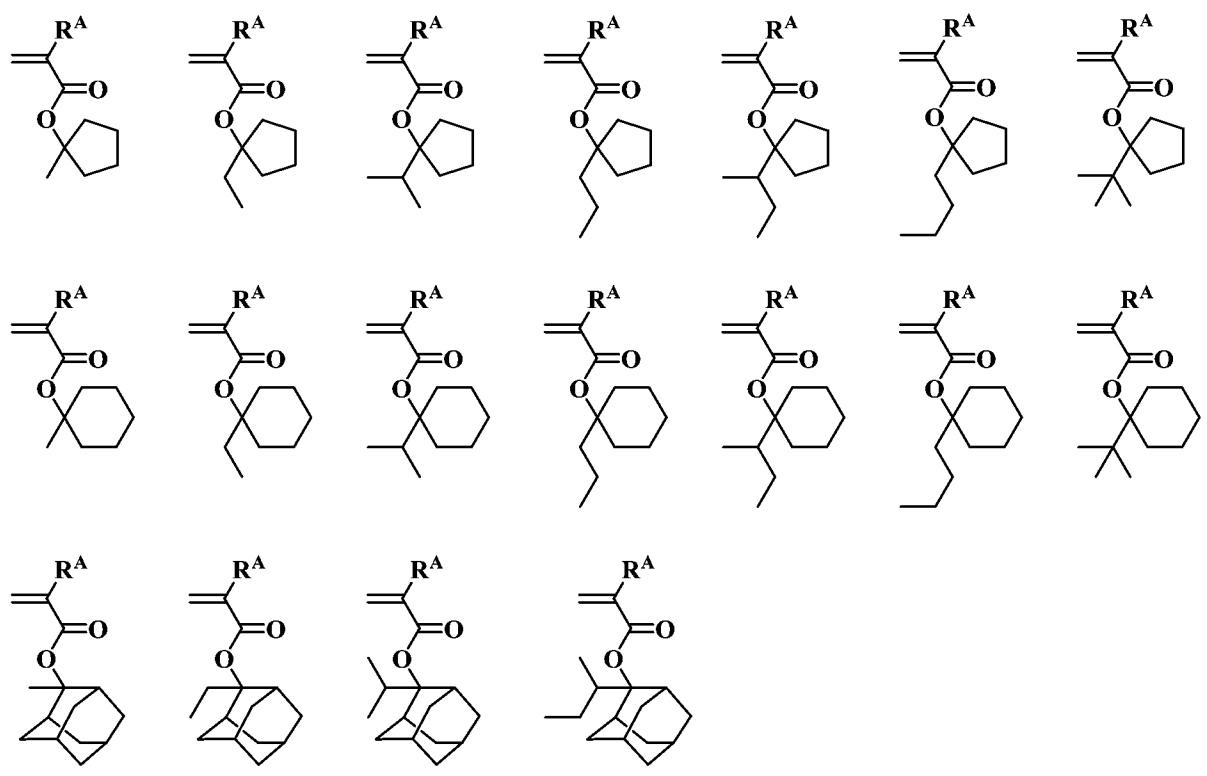
【0086】

又，就X^A表示之酸不穩定基中的碳數4~20之3級烷基、各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基、及碳數4~20之側氧基烷基而言，分別可列舉和R^{L04}之說明中所述者同樣之基。

【0087】

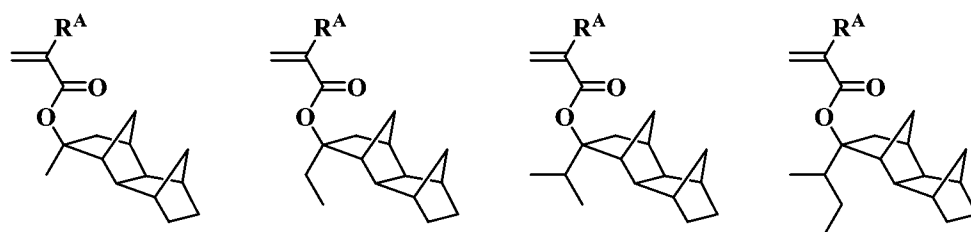
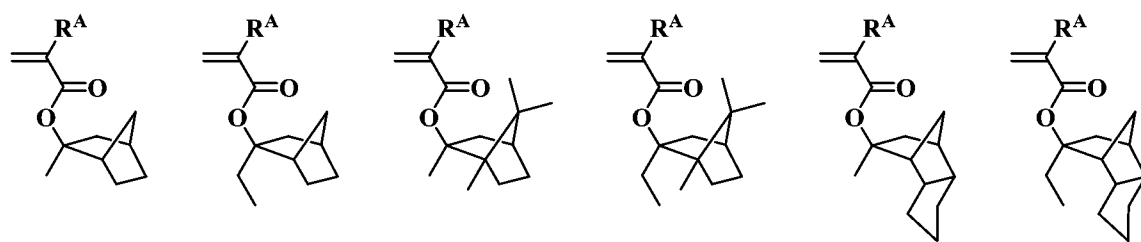
提供重複單元A1之單體可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，R^A同前述。

[化45]



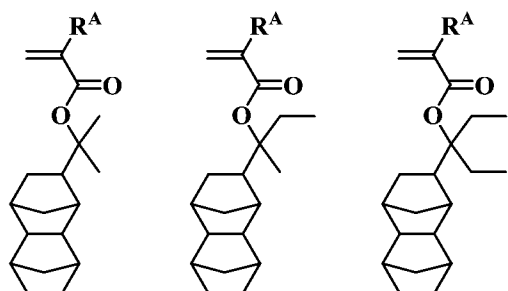
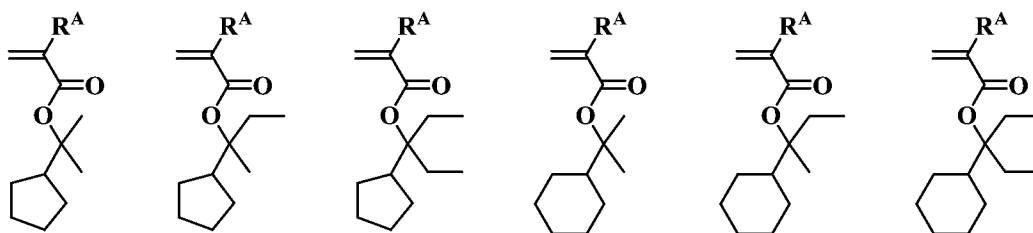
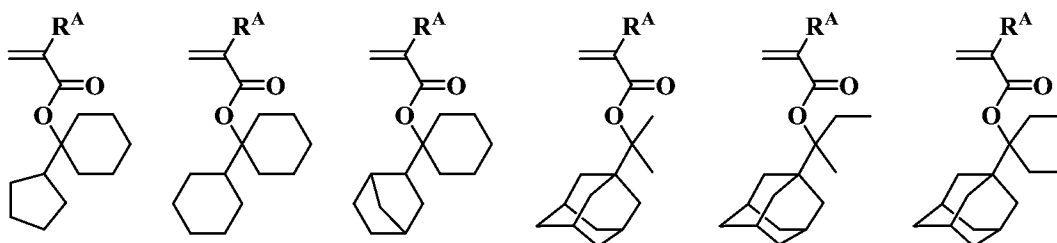
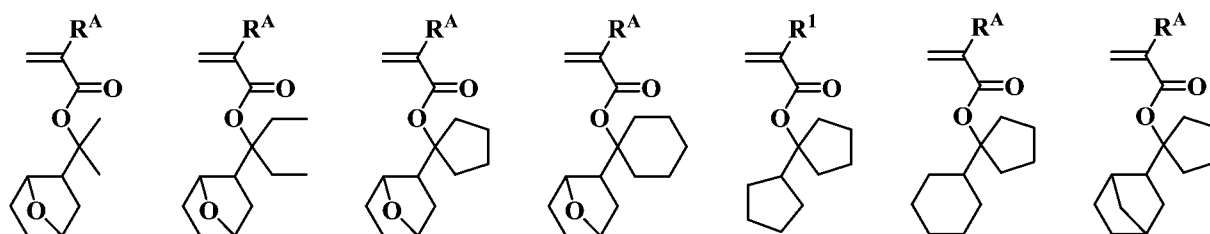
【0088】

[化46]



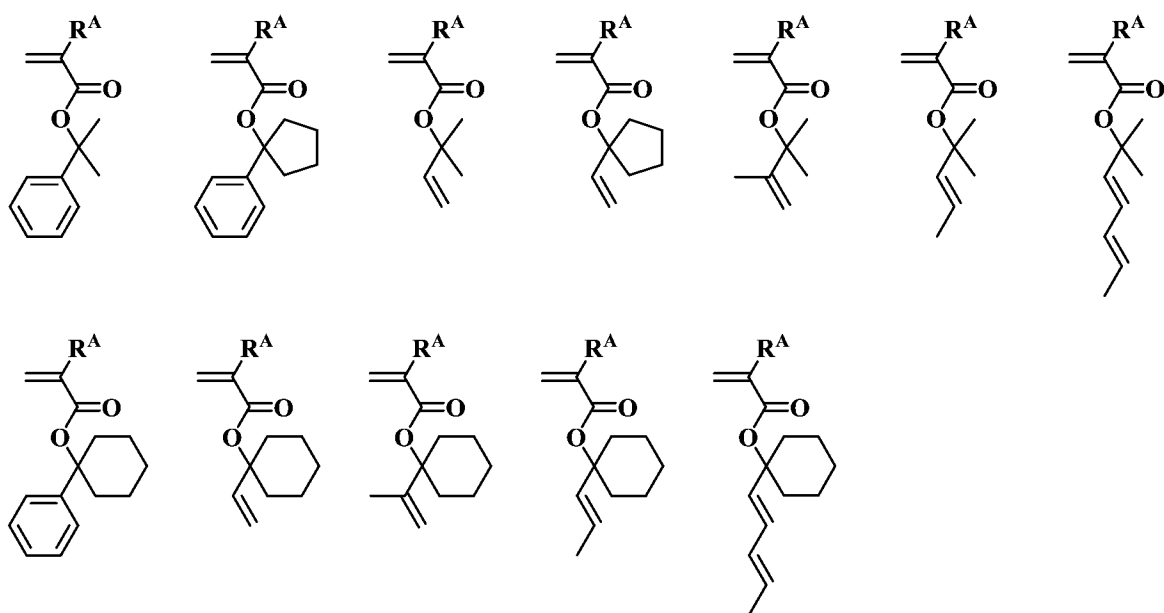
【0089】

[化47]



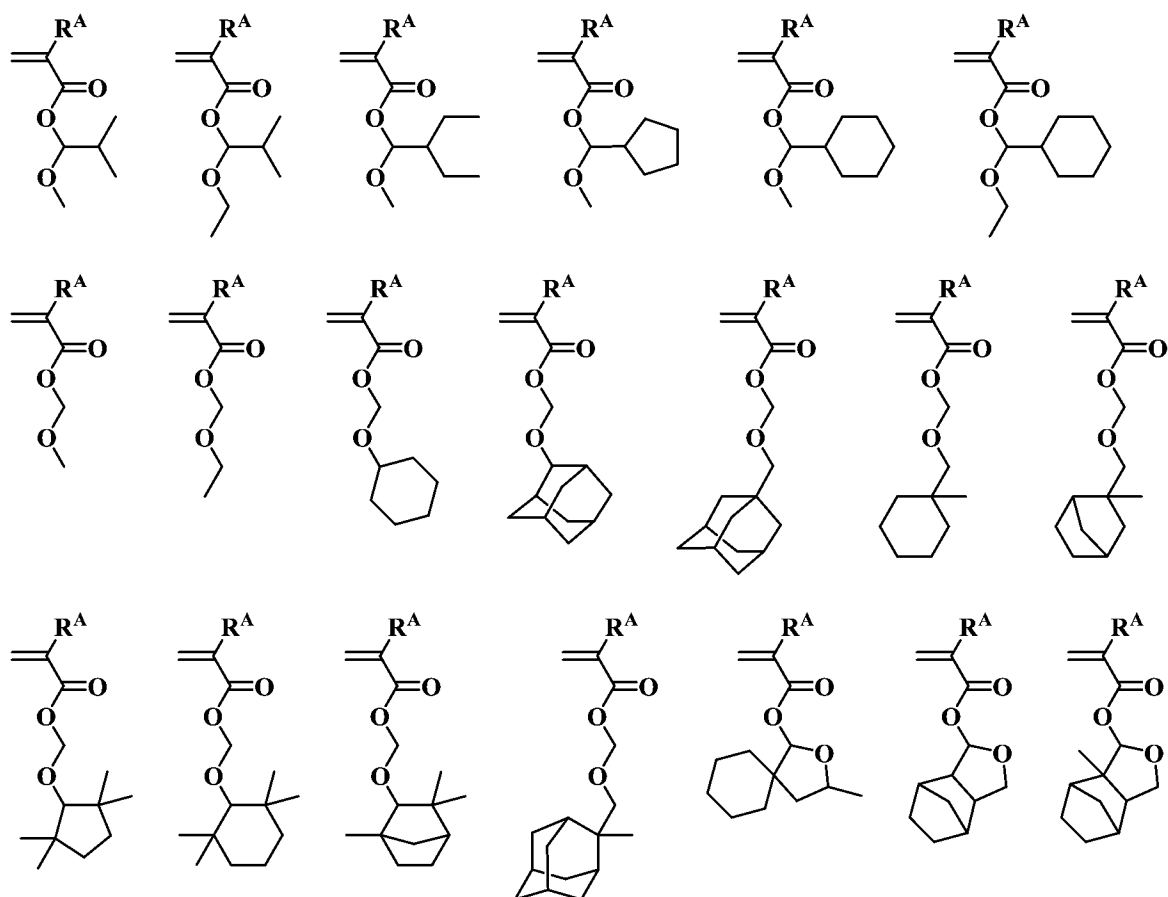
【0090】

[化48]



【0091】

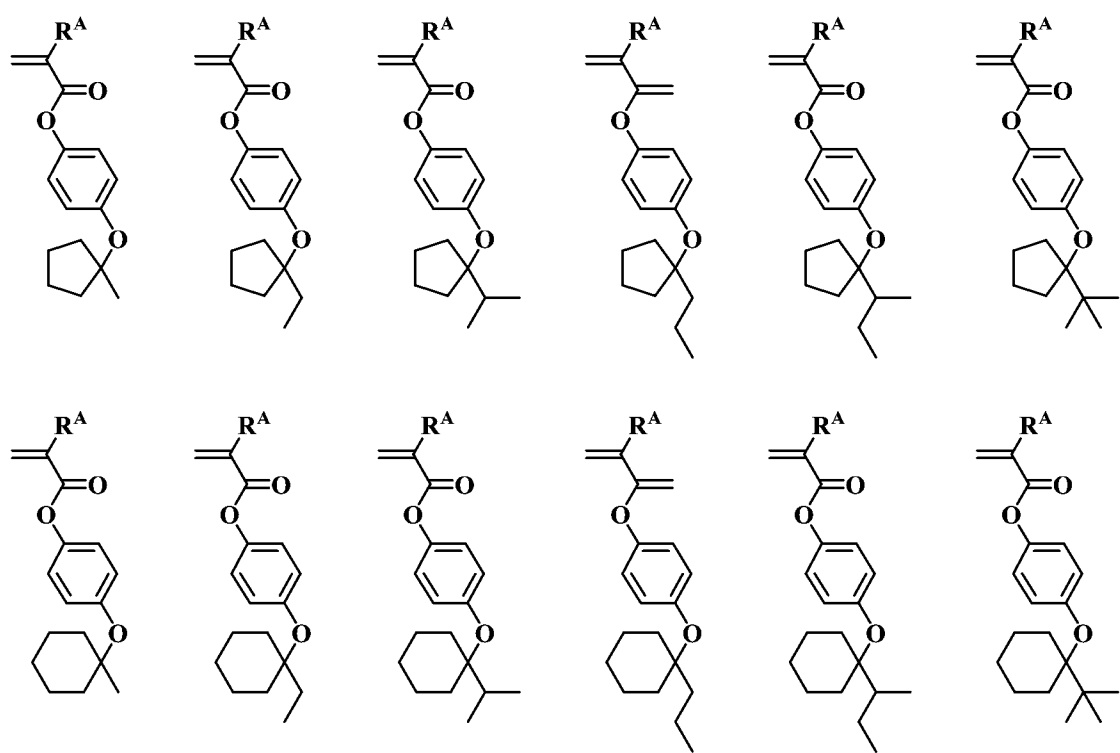
[化49]



【0092】

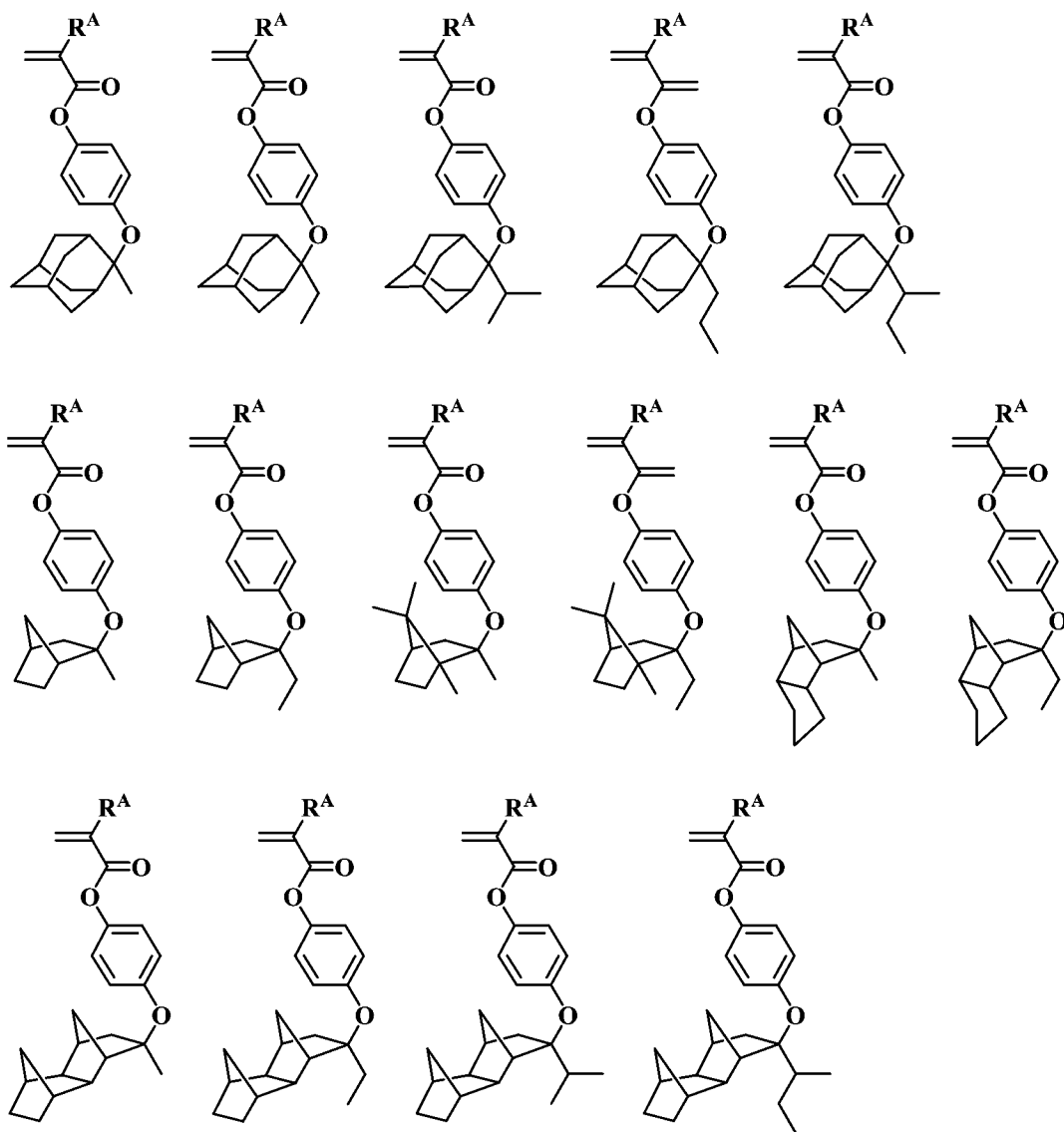
提供重複單元A2之單體可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，R^A同前述。

[化50]



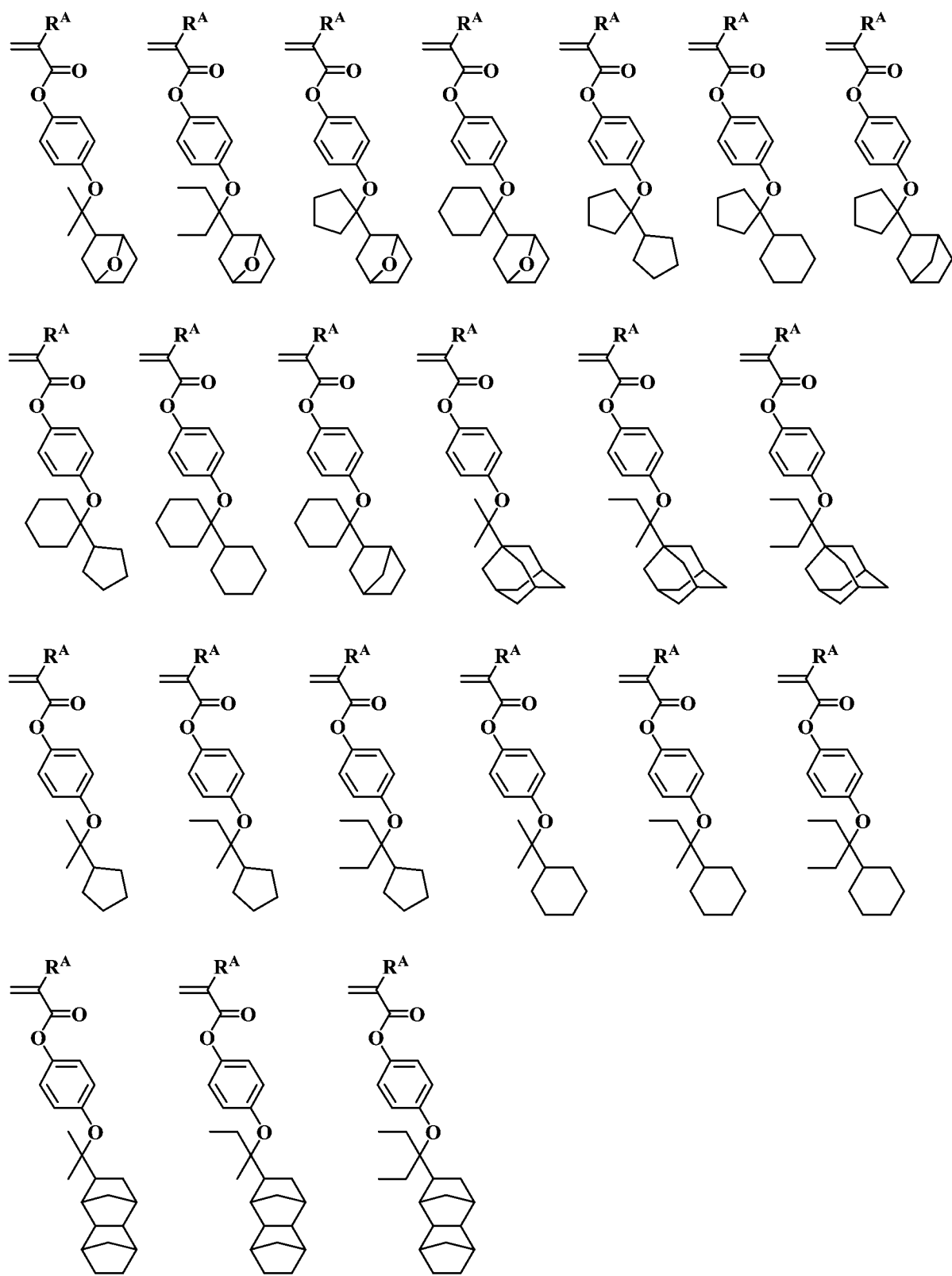
【0093】

[化51]



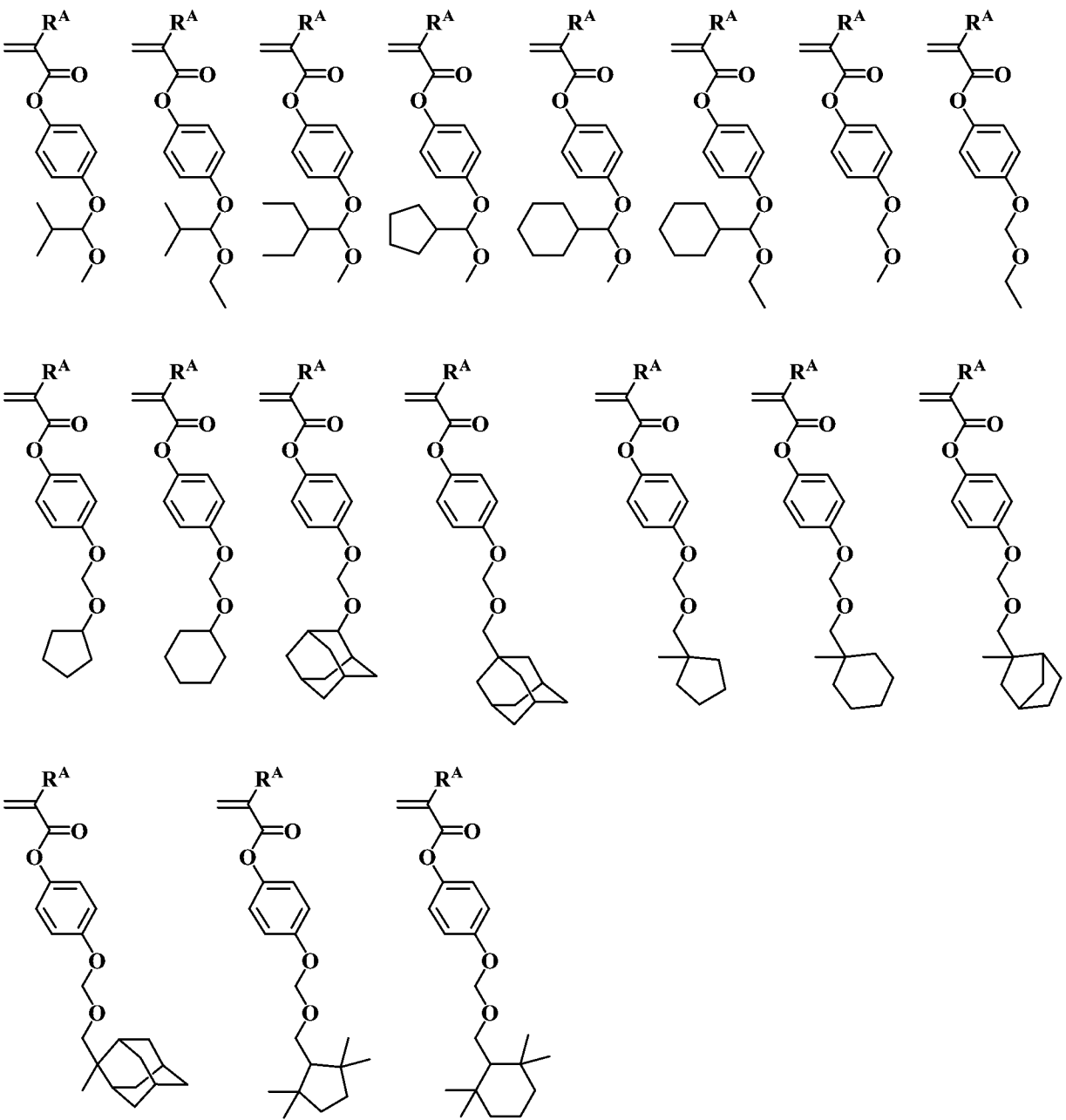
【0094】

[化52]



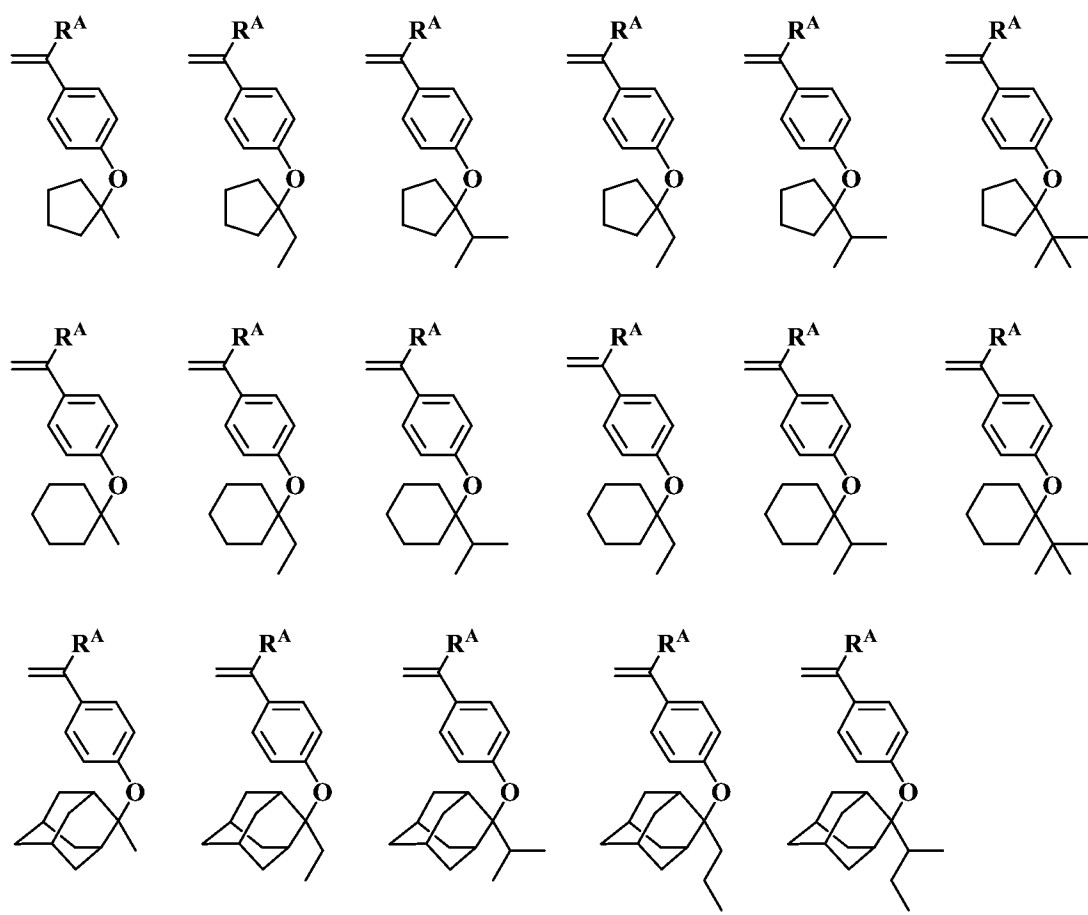
【0095】

[化53]



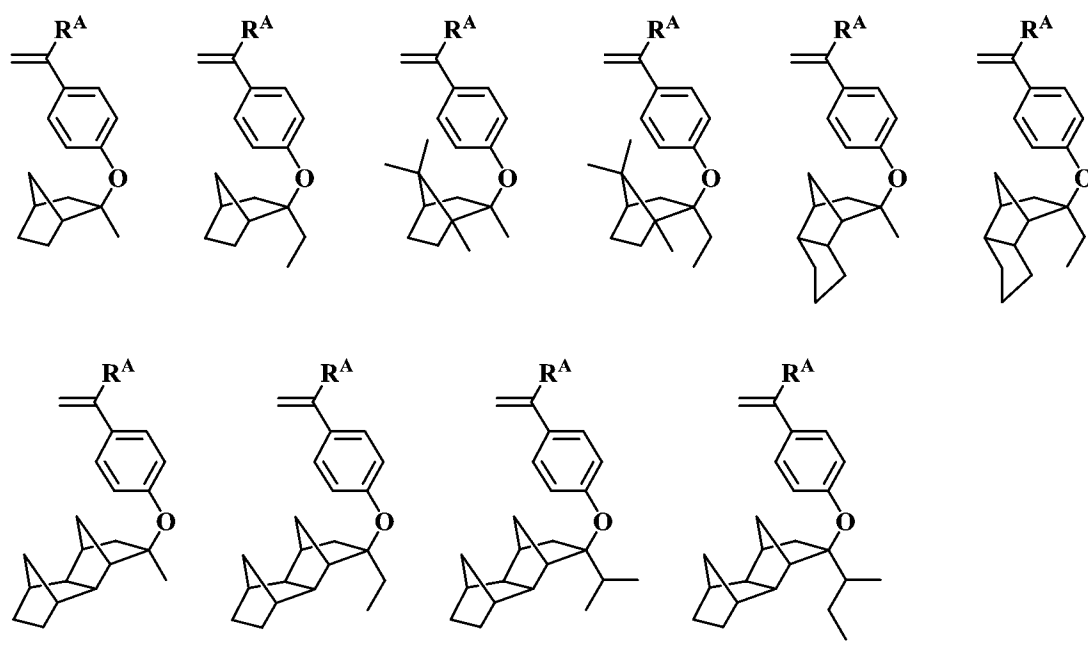
【0096】

[化54]



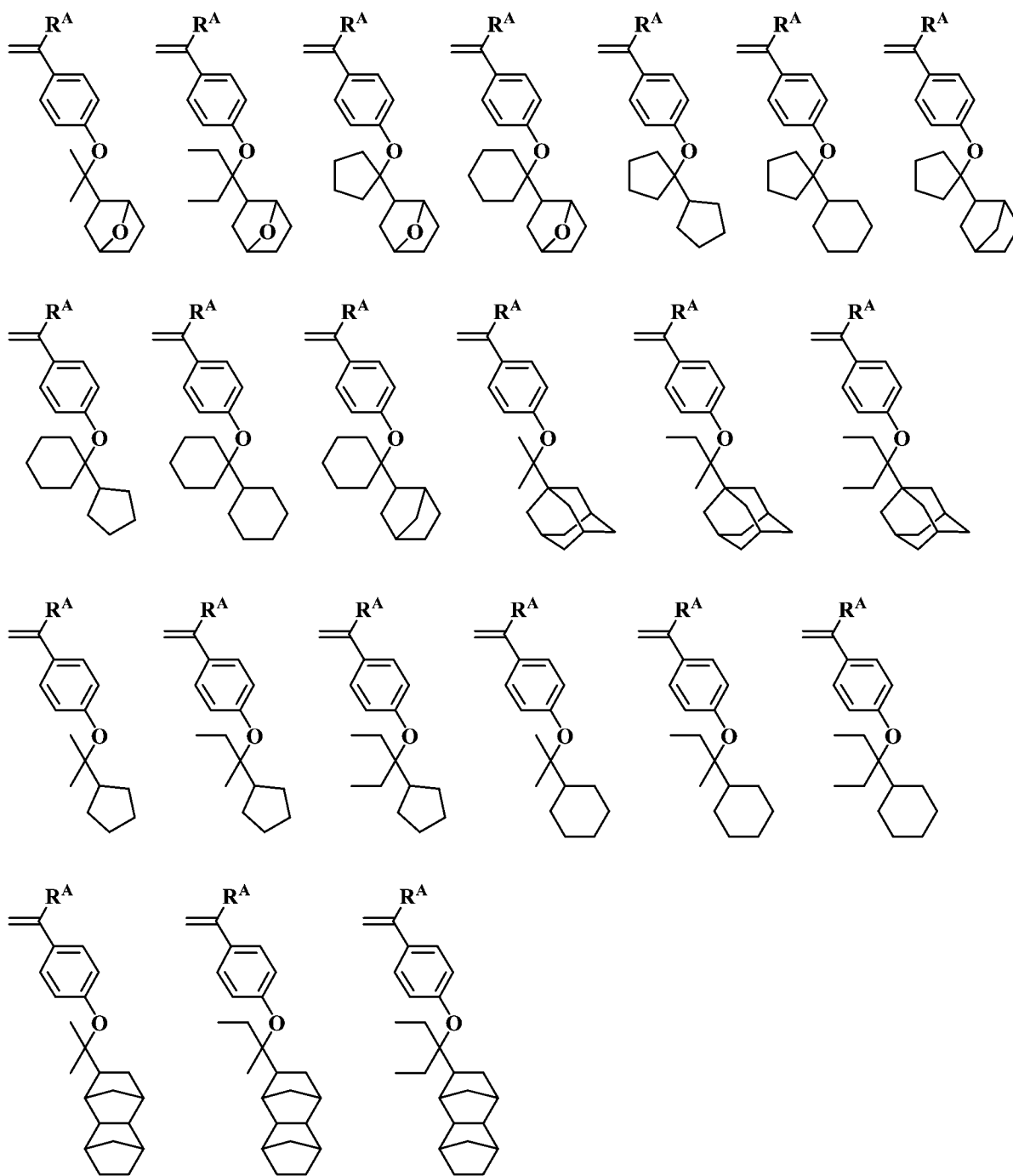
【0097】

[化55]



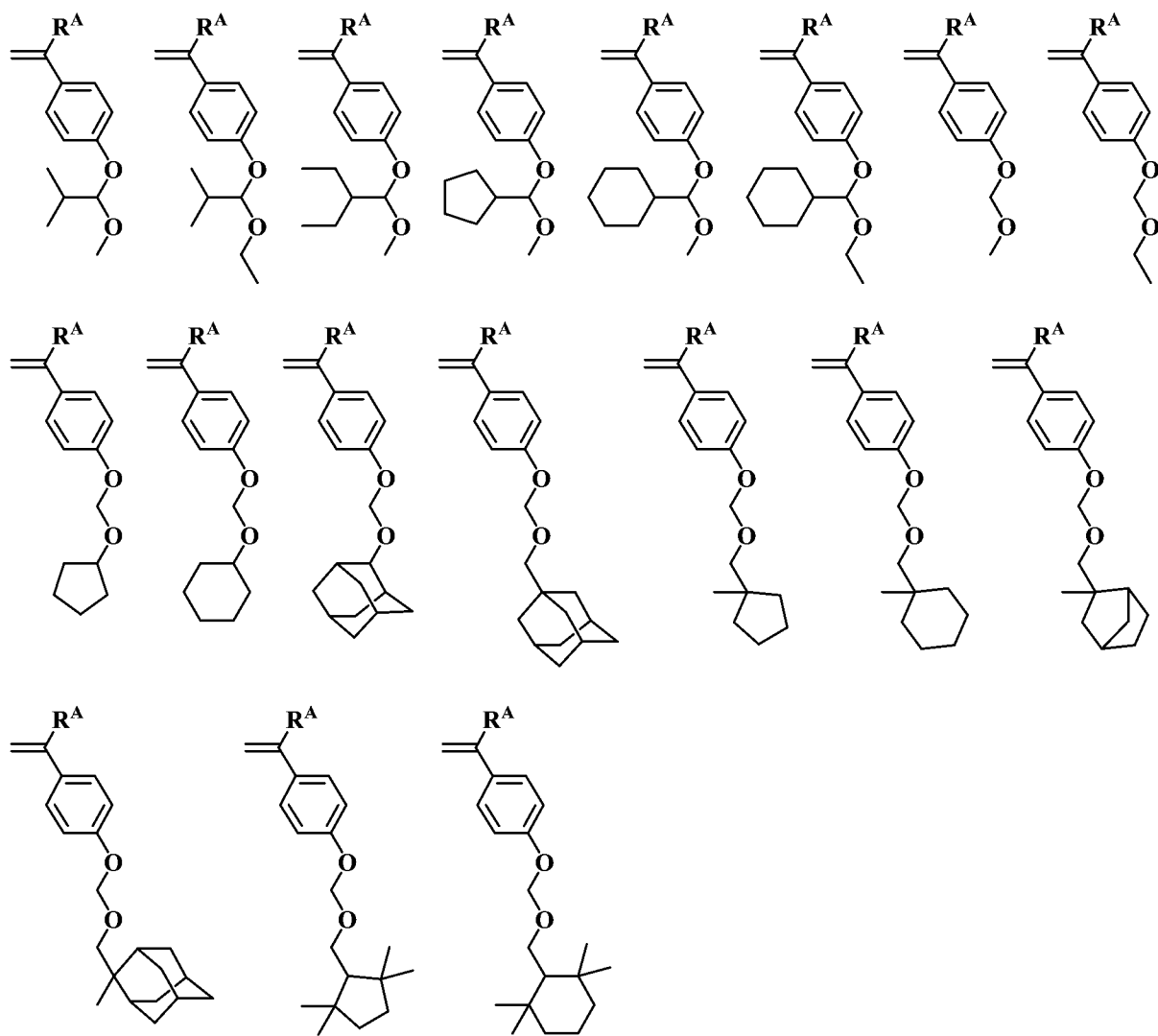
【0098】

[化56]



【0099】

[化57]



【0100】

重複單元B具有與鹼水溶液之親和性高的碳數1~20之含有氟醇之取代基。
這些含有氟醇之單元的理想例，可列舉日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報、日本特開2008-122932號公報及日本特開2012-128067號公報所記載之含有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基、2-羟基-2-三氟甲基氧雜環戊烷結構等的重複單元。

【0101】

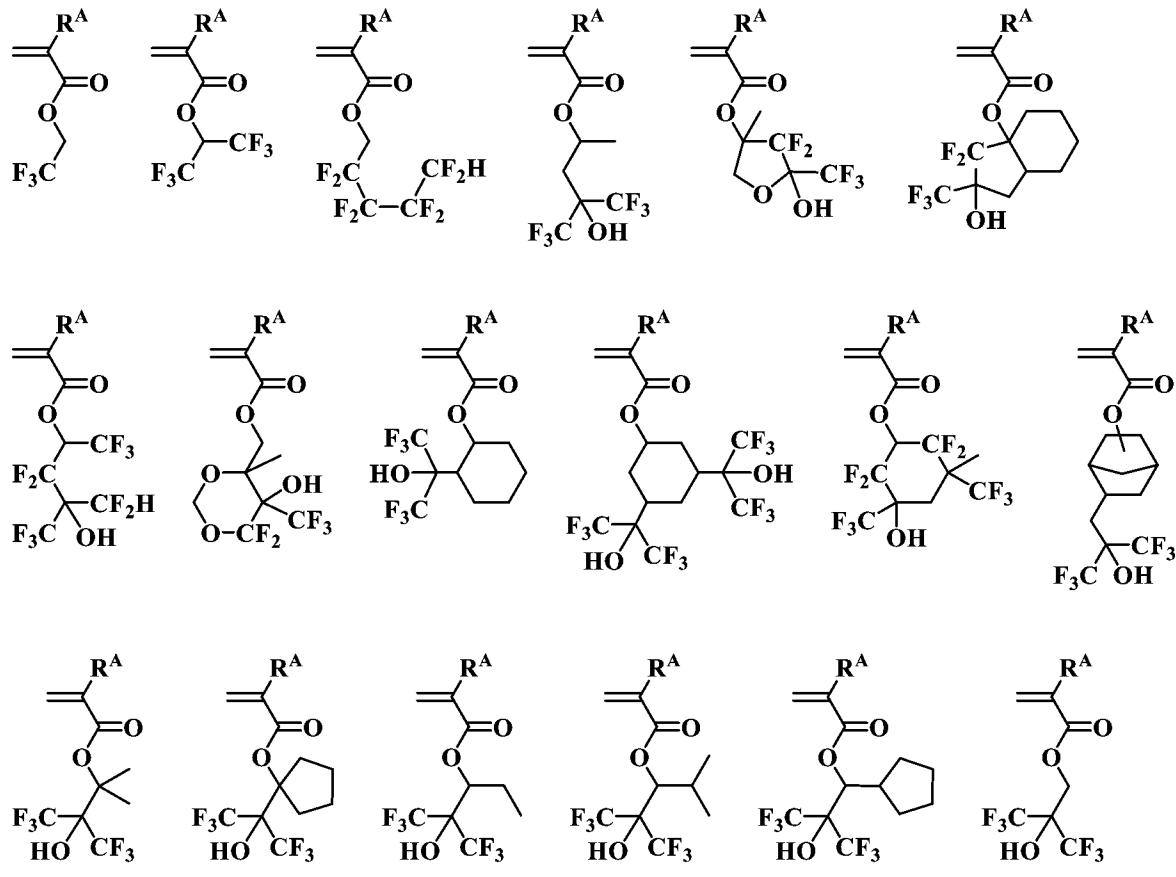
又，也可先將氟醇以醯基、酸不穩定基進行保護，再藉由利用鹼水溶液之顯影液所為之水解、利用曝光後之酸所為之脫保護來使對應於式(B)之含有氟醇

之單元產生。此時，理想的重複單元可列舉日本特開2012-128067號公報之段落[0036]～[0040]所記載者、該公報之段落[0041]中的式(2a)、(2b)及(2f)表示者等。

【0102】

提供重複單元B之單體可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中， R^A 同前述。

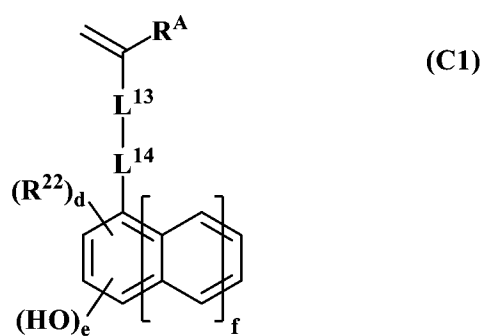
[化58]



【0103】

重複單元C為含有酚性羥基的單元，例如可列舉來自於下列式(C1)表示之單體者。

[化59]



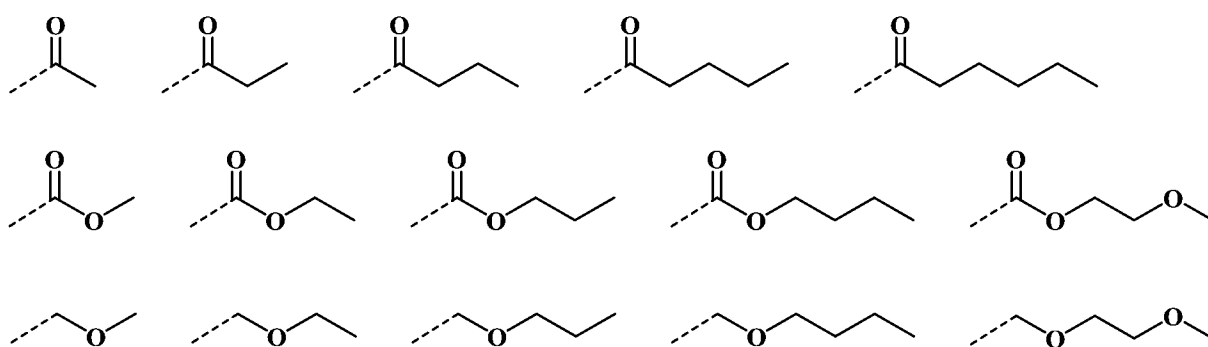
【0104】

式(C1)中，R^A同前述。R²²各自獨立地為氫原子、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基。L¹³為單鍵、羰基氧基或醯胺基。L¹⁴為單鍵、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基。d為符合 $d \leq 5 + 2f - e$ 之整數。e為1~5之整數。f為0~2之整數。

【0105】

就R²²表示之也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、下列者，但不限於該等。

[1660]

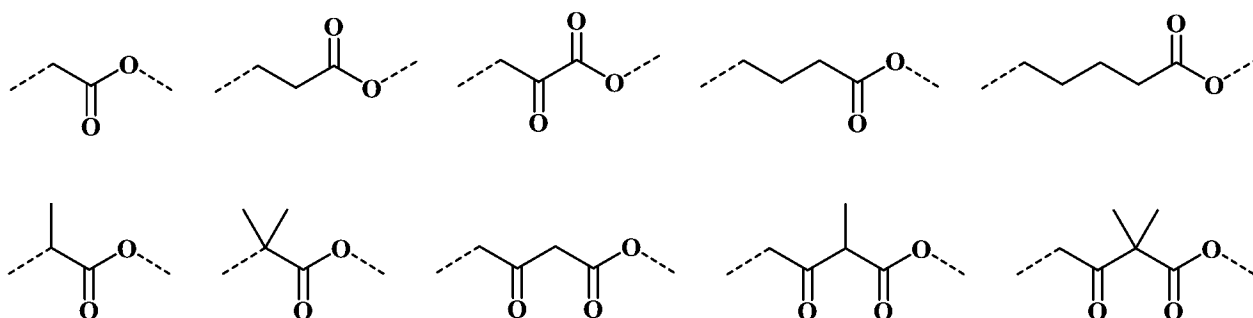


式中，虛線為原子鍵。

【0106】

就L¹⁴表示之也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基而言，可列舉亞甲基、伸乙基、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、下列者，但不限於該等。

[化61]

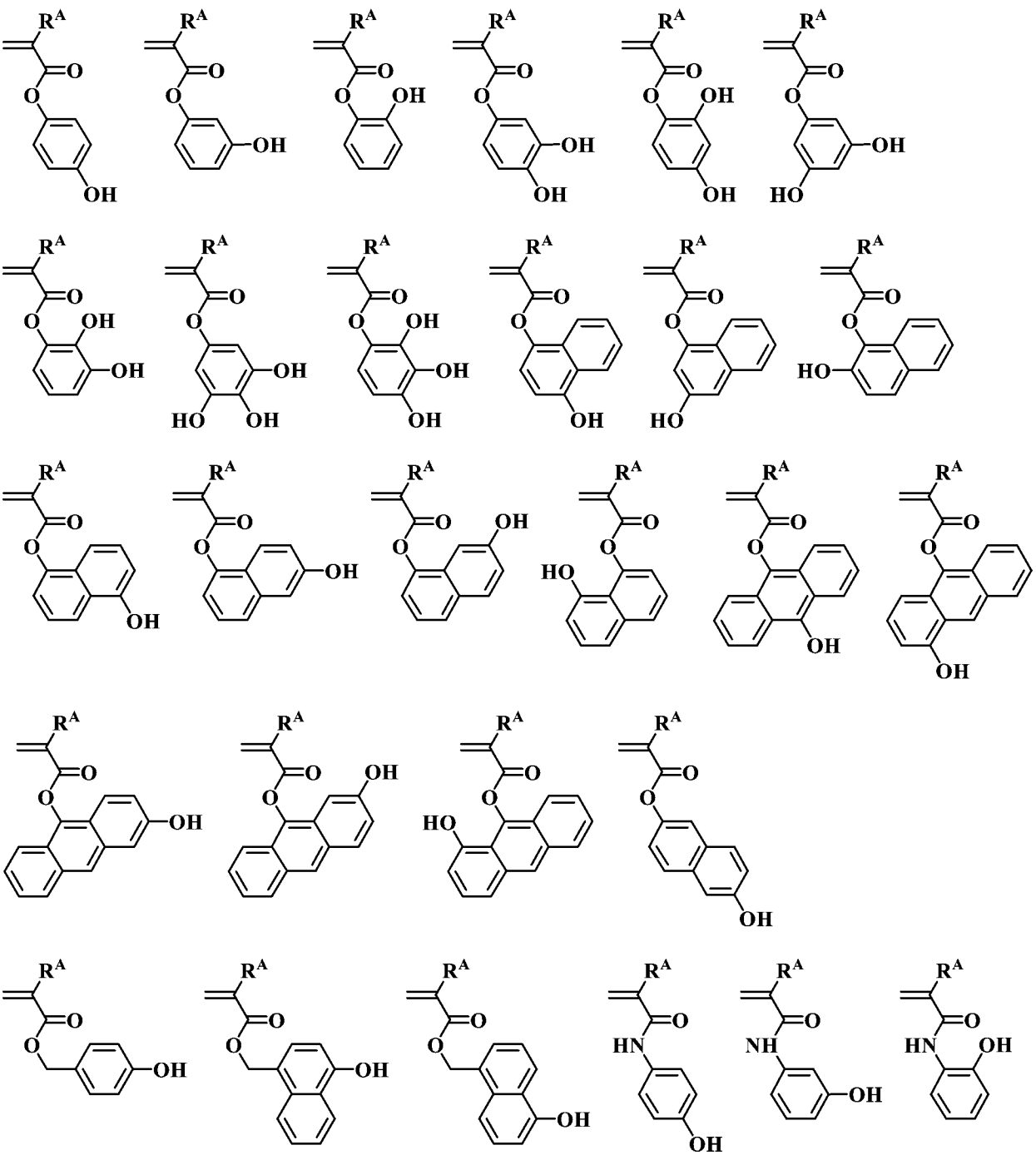


式中，虛線為原子鍵。

【0107】

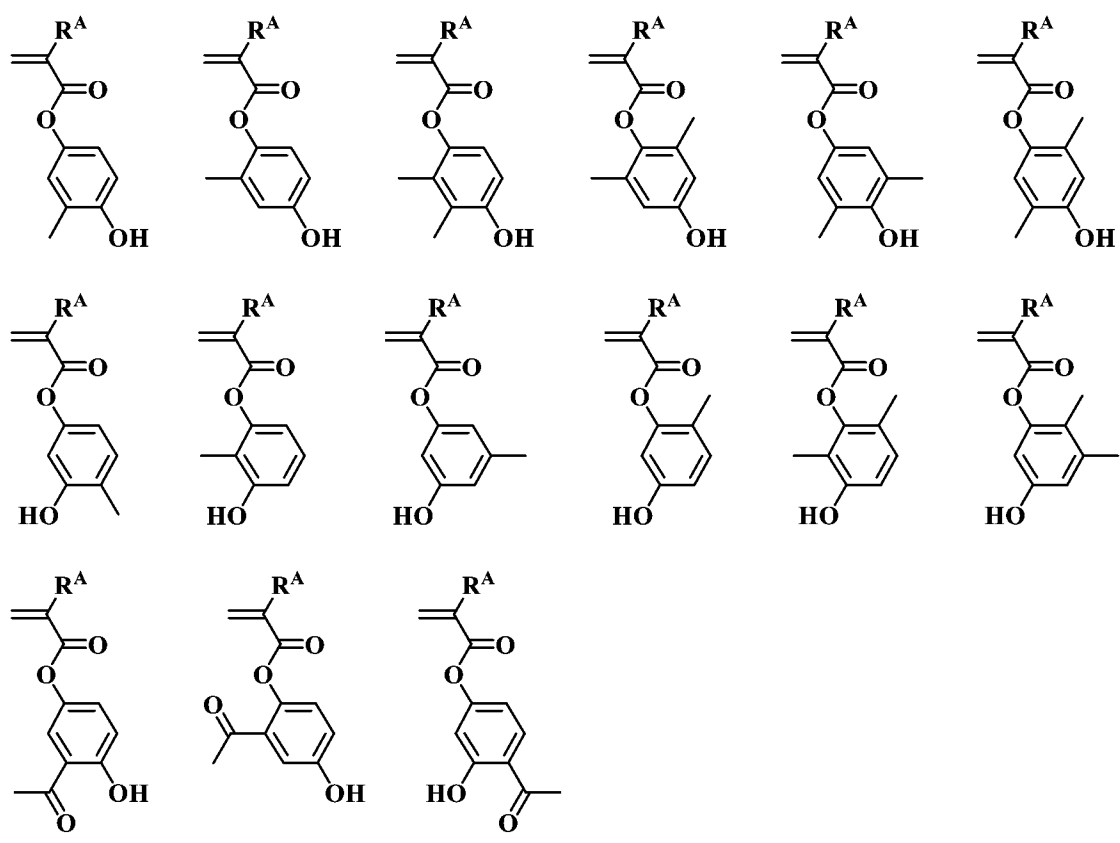
提供重複單元C之單體可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，R^A同前述。

[化62]



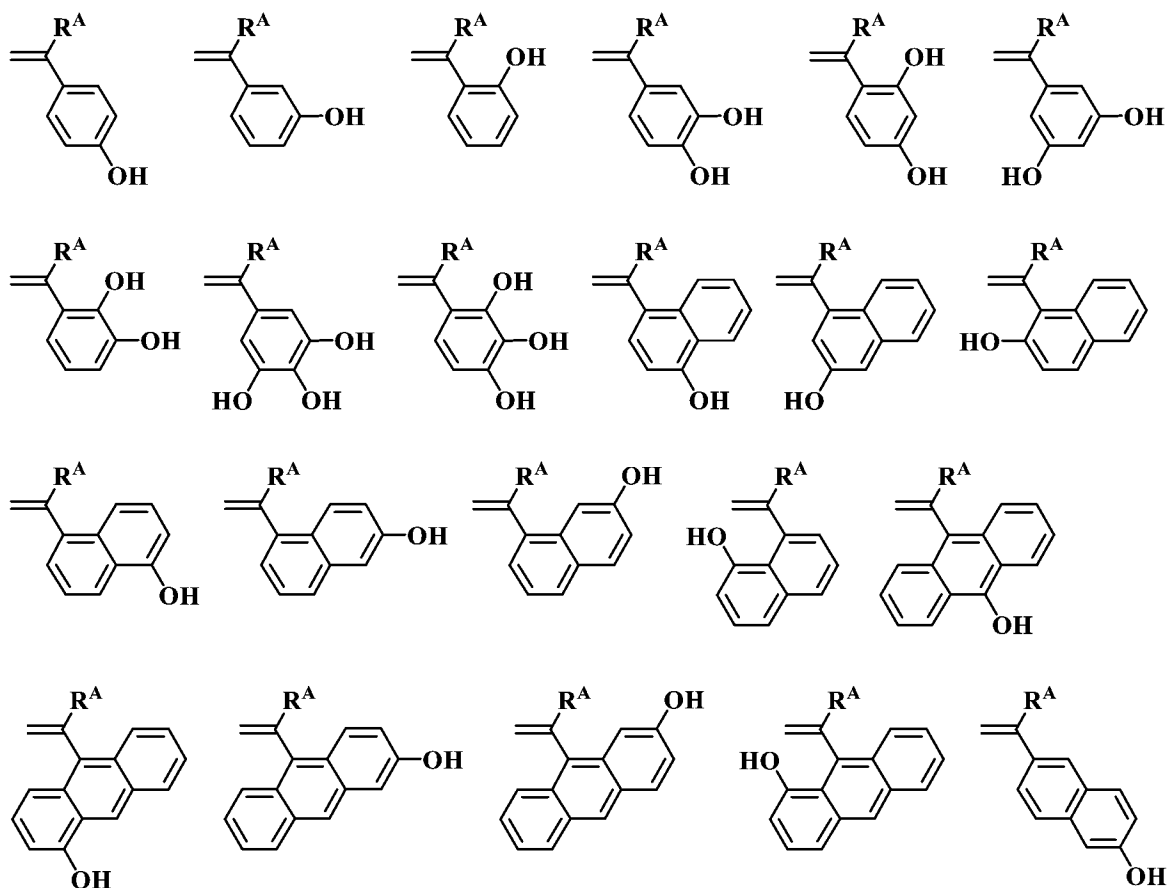
【0108】

[化63]



【0109】

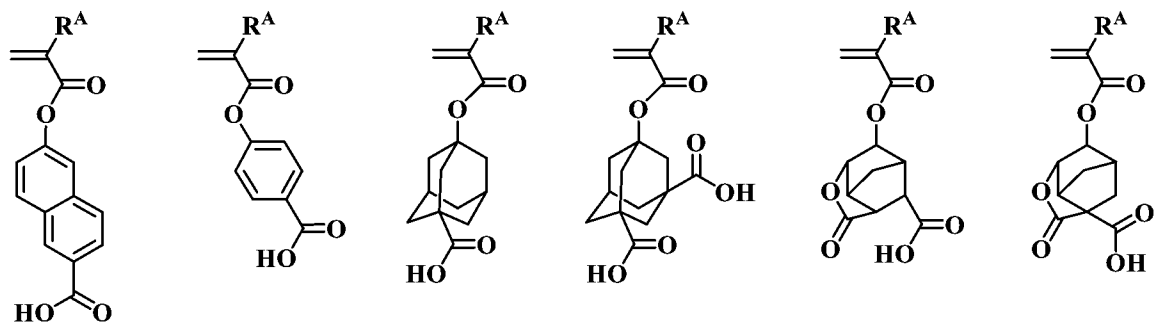
[化64]



【0110】

重複單元D為含有羧基之單元，例如可列舉來自於下列式表示之單體者。另外，下列式中，R^A同前述。

[化65]

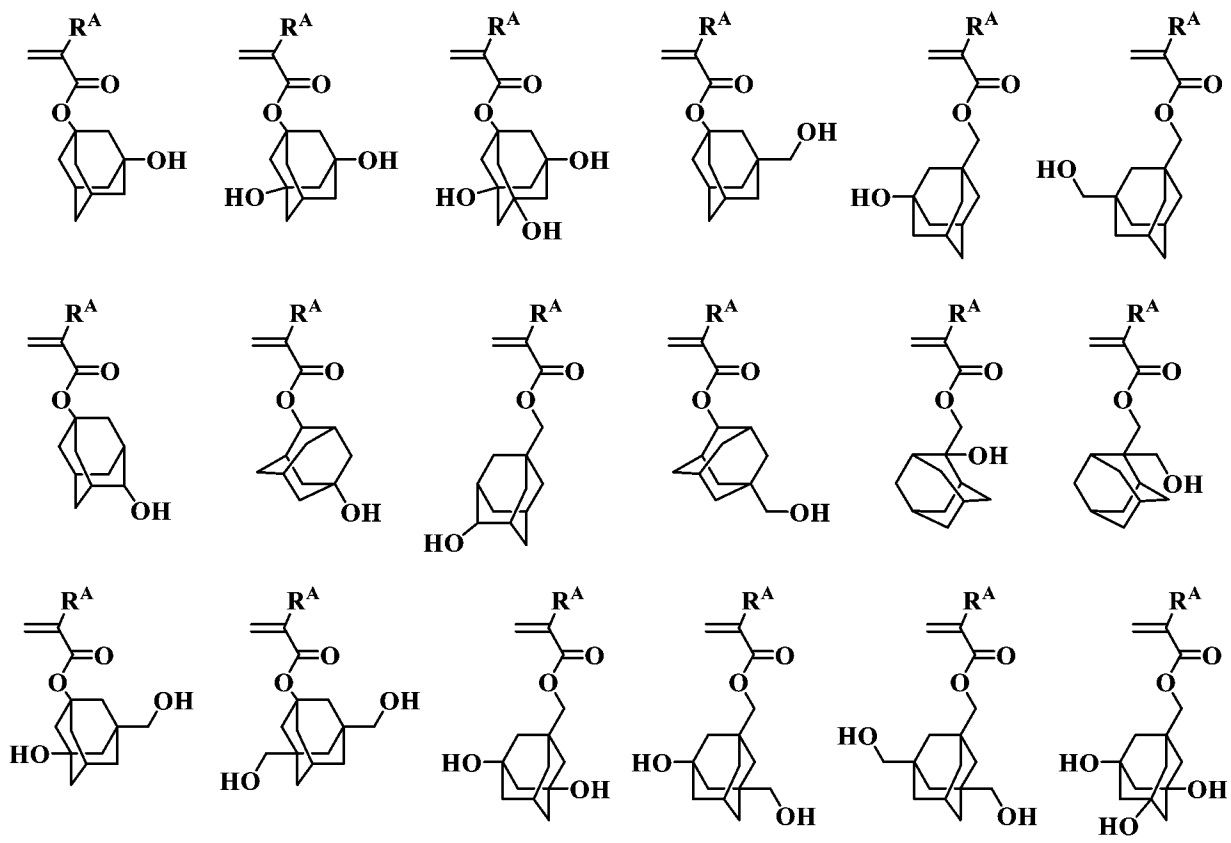


【0111】

重複單元E為含有內酯骨架、磺內酯骨架、碳酸酯骨架、環狀醚骨架、酸酐骨架、醇性羥基、烷氧基羰基、磺醯胺基或胺甲醯基的單元。提供重複單元E之

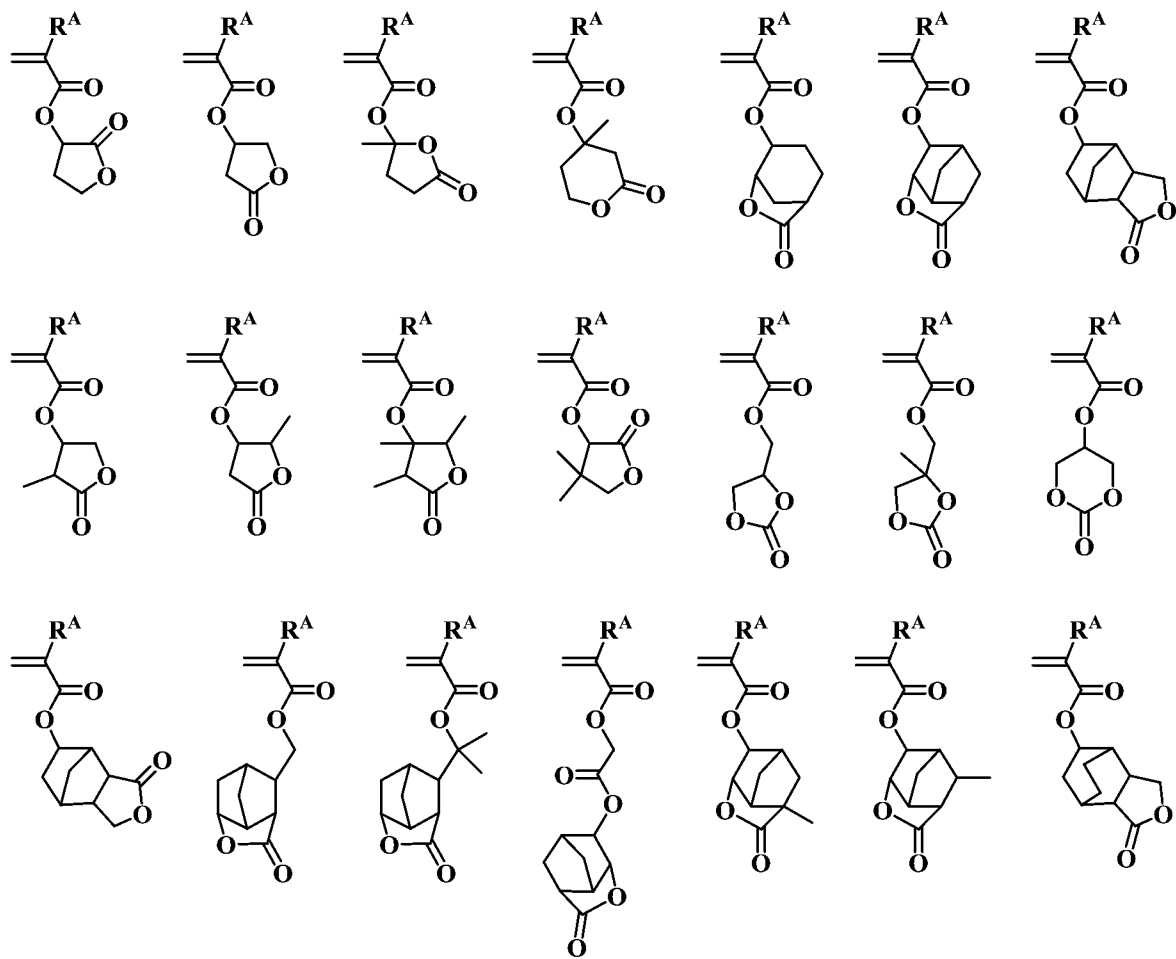
單體可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中， R^A 同前述，Me為甲基。

[化66]



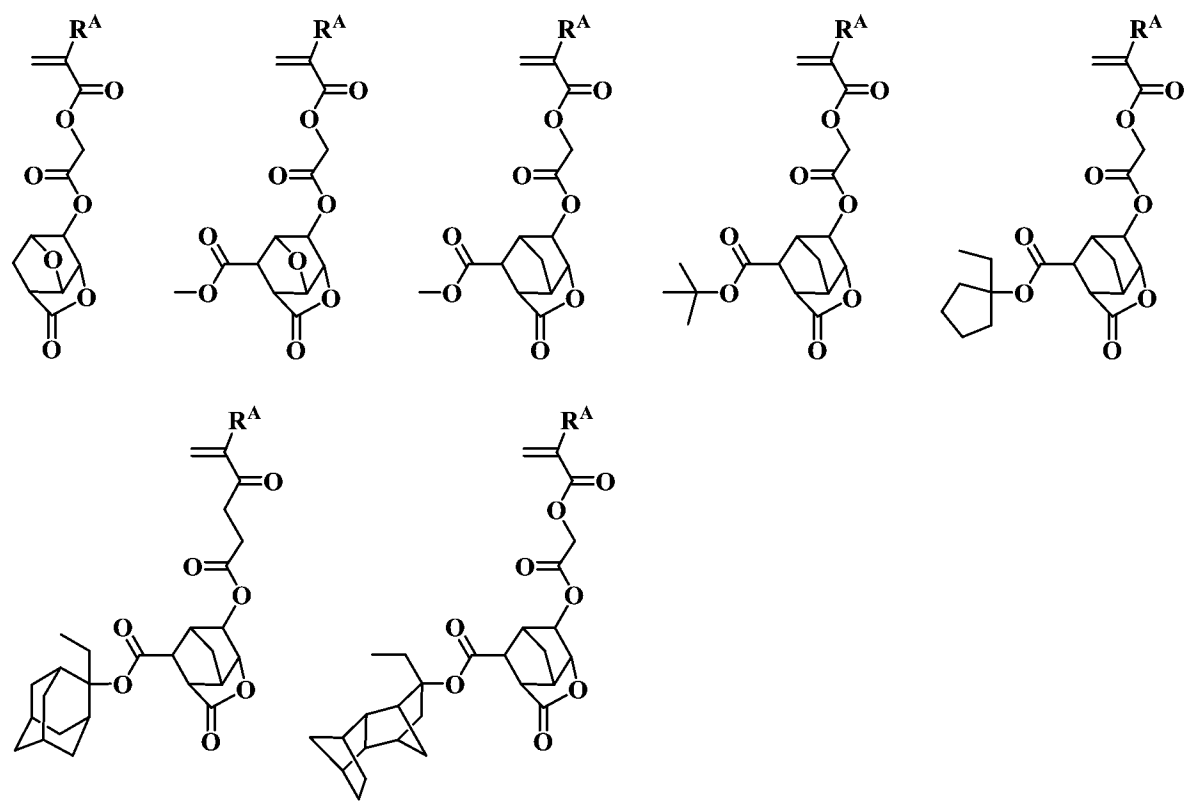
【0112】

[化67]



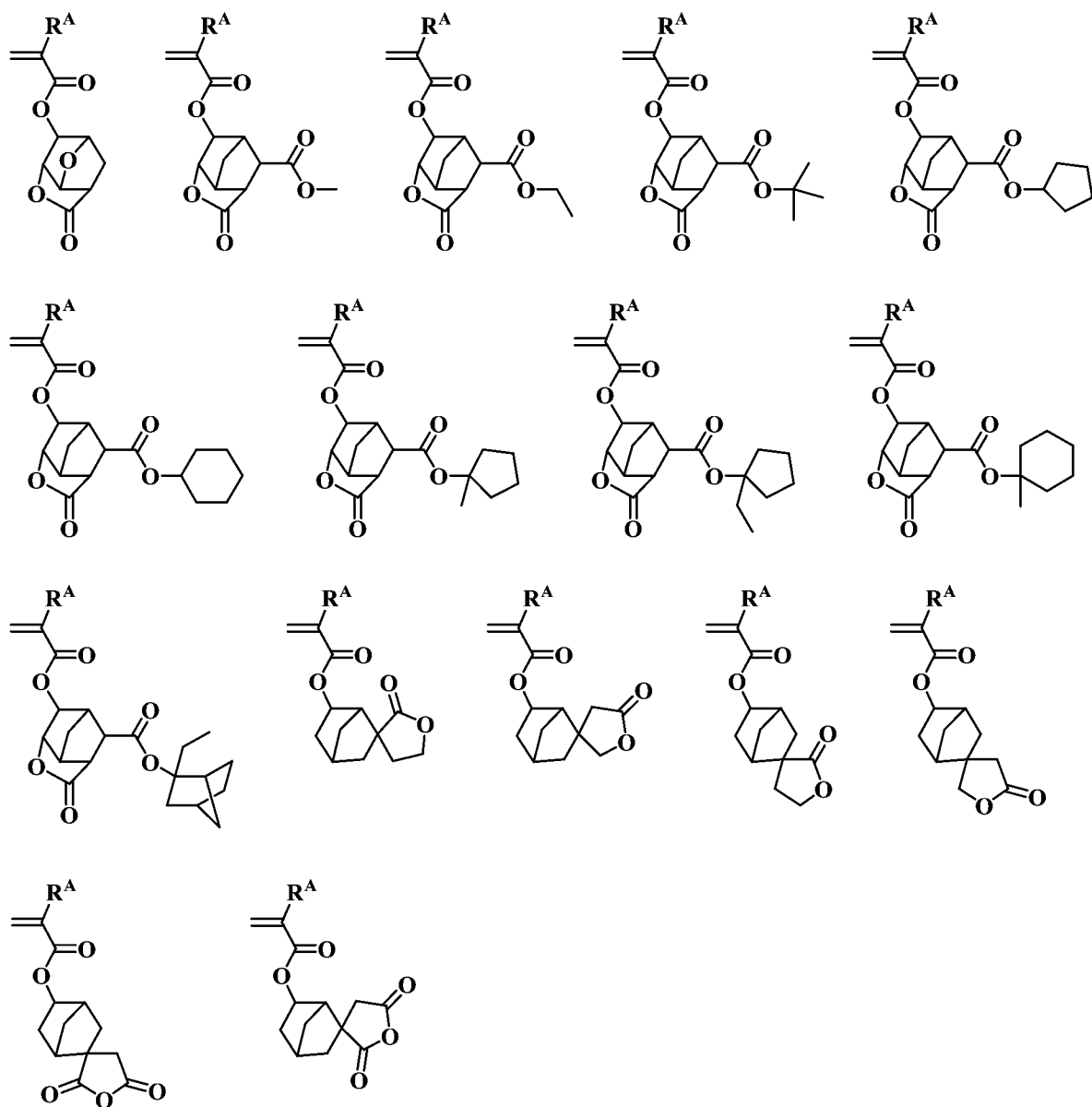
【0113】

[化68]



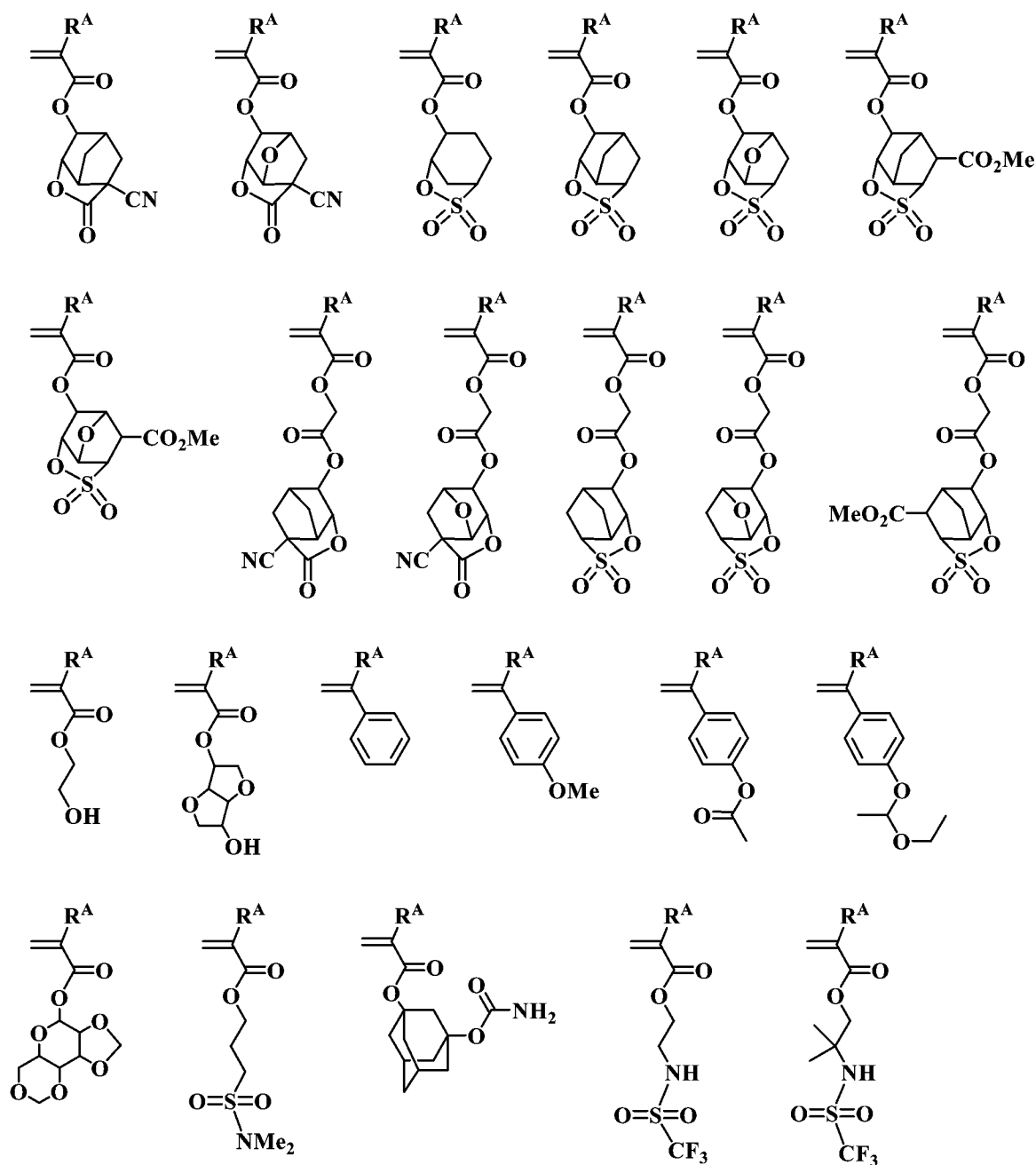
【0114】

[化69]



【0115】

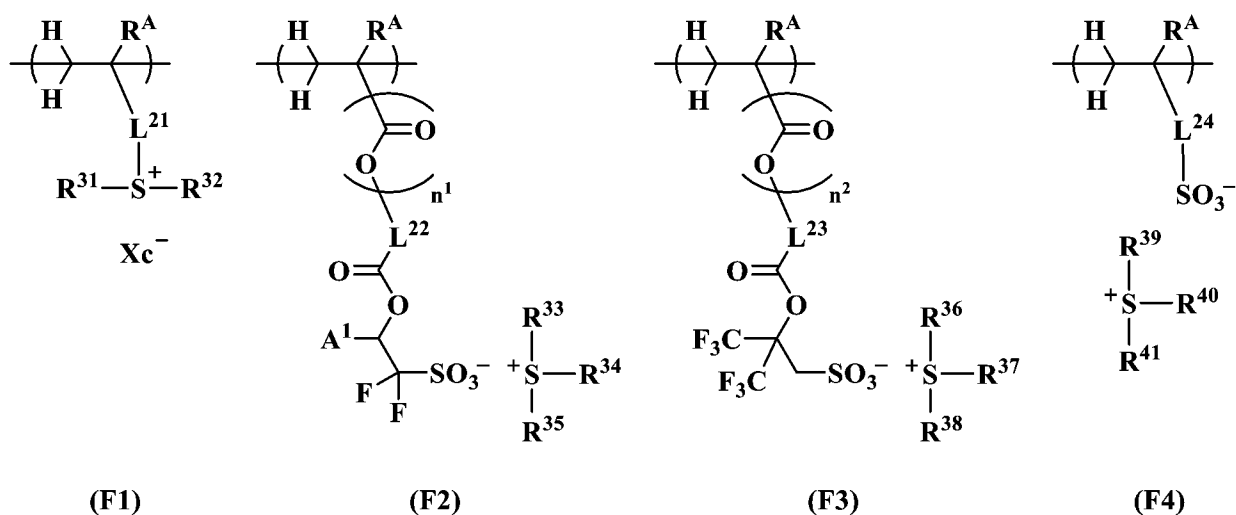
[化70]



【0116】

前述基礎聚合物也可更包含選自於下列式(F1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元F1。)、下列式(F2)表示之重複單元(以下也稱為重複單元F2。)、下列式(F3)表示之重複單元(以下也稱為重複單元F3。)、及下列式(F4)表示之重複單元(以下也稱為重複單元F4。)中之至少1種。

[化71]



【0117】

式(F1)~(F4)中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 L^{21} 為單鍵、伸苯基、 $-O-L^{21A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{21A}-$ 或 $-C(=O)-NH-L^{21A}-$ 。 L^{21A} 為也可含有雜原子之碳數1~20之烷二基、碳數2~20之烯二基、或伸苯基。 L^{22} 及 L^{23} 各自獨立地為單鍵、或也可含有雜原子之碳數1~20之2價烴基。 L^{24} 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-O-L^{24A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{24A}-$ 或 $-C(=O)-NH-L^{24A}-$ 。 L^{24A} 為也可經取代之伸苯基。

【0118】

L^{21A} 表示之烷二基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-2,2-二基、丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,3-二基、戊烷-1,4-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、環戊烷-1,2-二基、環戊烷-1,3-二基、環己烷-1,4-二基等。又， L^{21A} 表示之烯二基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：乙烯-1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基、2-丁烯-1,4-二基、1-甲基-1-丁烯-1,4-二基、2-環己烯-1,4-二基等。

【0119】

L^{22} 及 L^{23} 表示之2價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉前述烷二基、烯二基。

【0120】

式(F1)～(F4)中， $R^{31} \sim R^{41}$ 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等烷基；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、降莰基、金剛烷基等1價飽和環式脂肪族烴基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等烯基；環己烯基等1價不飽和環式脂肪族烴基；苯基、萘基等芳基；噻吩基等雜芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。該等之中，宜為芳基。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，這些基的一部分碳原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0121】

L^{21} 、 R^{31} 及 R^{32} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 中的任二者、 R^{36} 、 R^{37} 及 R^{38} 中的任二者、或 R^{39} 、 R^{40} 及 R^{41} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【0122】

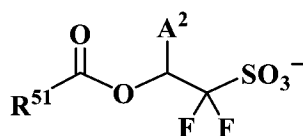
式(F1)中， Xc^- 為非親核性相對離子。前述非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸根離子、1,1,1-三氟乙烷磺酸根

離子、九氟丁烷磺酸根離子等氟烷基磺酸根離子；甲苯磺酸根離子、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；甲磺酸根離子、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酸離子等。

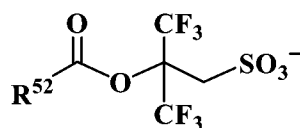
【0123】

另外，Xc⁻表示之非親核性相對離子可列舉下列式(F1a)或(F1b)表示之陰離子。

[化72]



(F1a)



(F1b)

【0124】

式(F1a)及(F1b)中，R⁵¹及R⁵²各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。A²為氫原子或三氟甲基。前述碳數1~40之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者。

【0125】

式(F2)中，A¹為氫原子或三氟甲基。式(F2)中的陰離子之具體結構可列舉日本特開2014-177407號公報之段落[0021]~[0026]記載者。又，A¹為氫原子時的陰離子之具體結構可列舉日本特開2010-116550號公報之段落[0021]~[0028]記載

者， A^1 為三氟甲基時的陰離子之具體結構可列舉日本特開2010-77404號公報之段落[0021]～[0027]記載者。

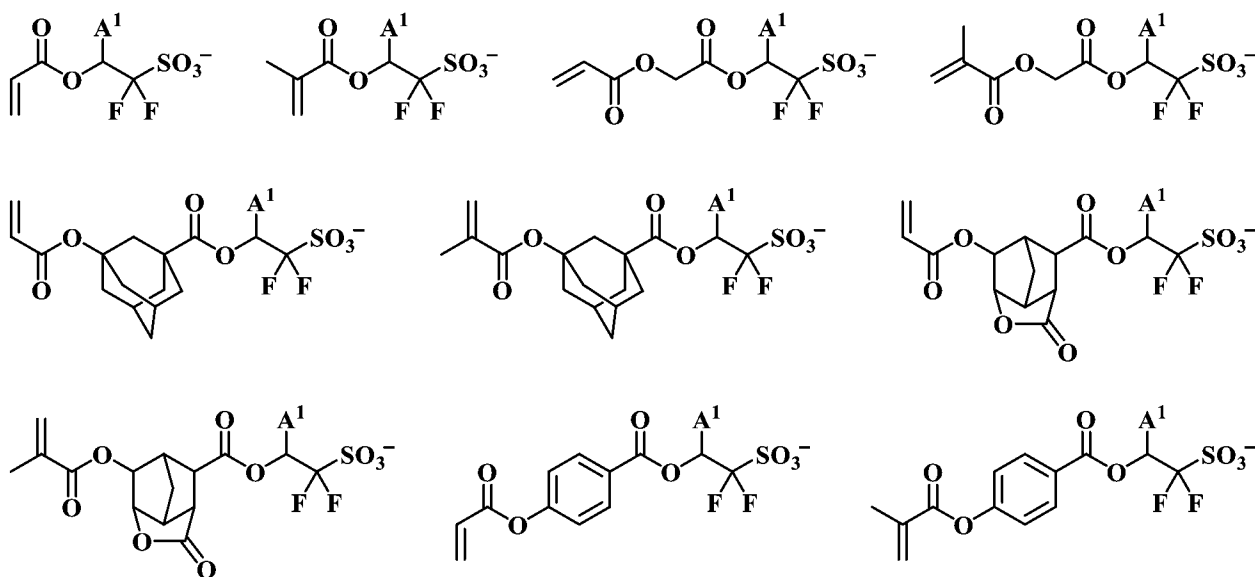
【0126】

式(F3)中的陰離子之具體結構可列舉在式(F2)之具體例中將 $-\text{CH}(A^1)\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 的部分置換成 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 而成之結構。

【0127】

提供重複單元F2之單體的陰離子的較佳例可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中， A^1 同前述。

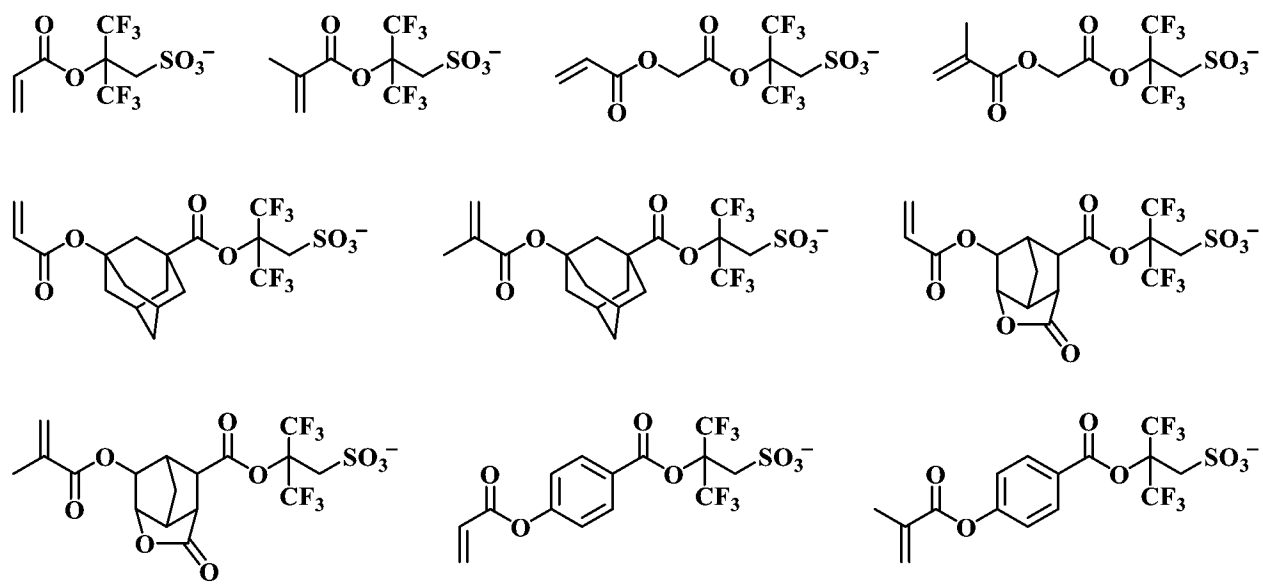
[化73]



【0128】

提供重複單元F3之單體的陰離子的較佳例可列舉下列所示者，但不限於該等。

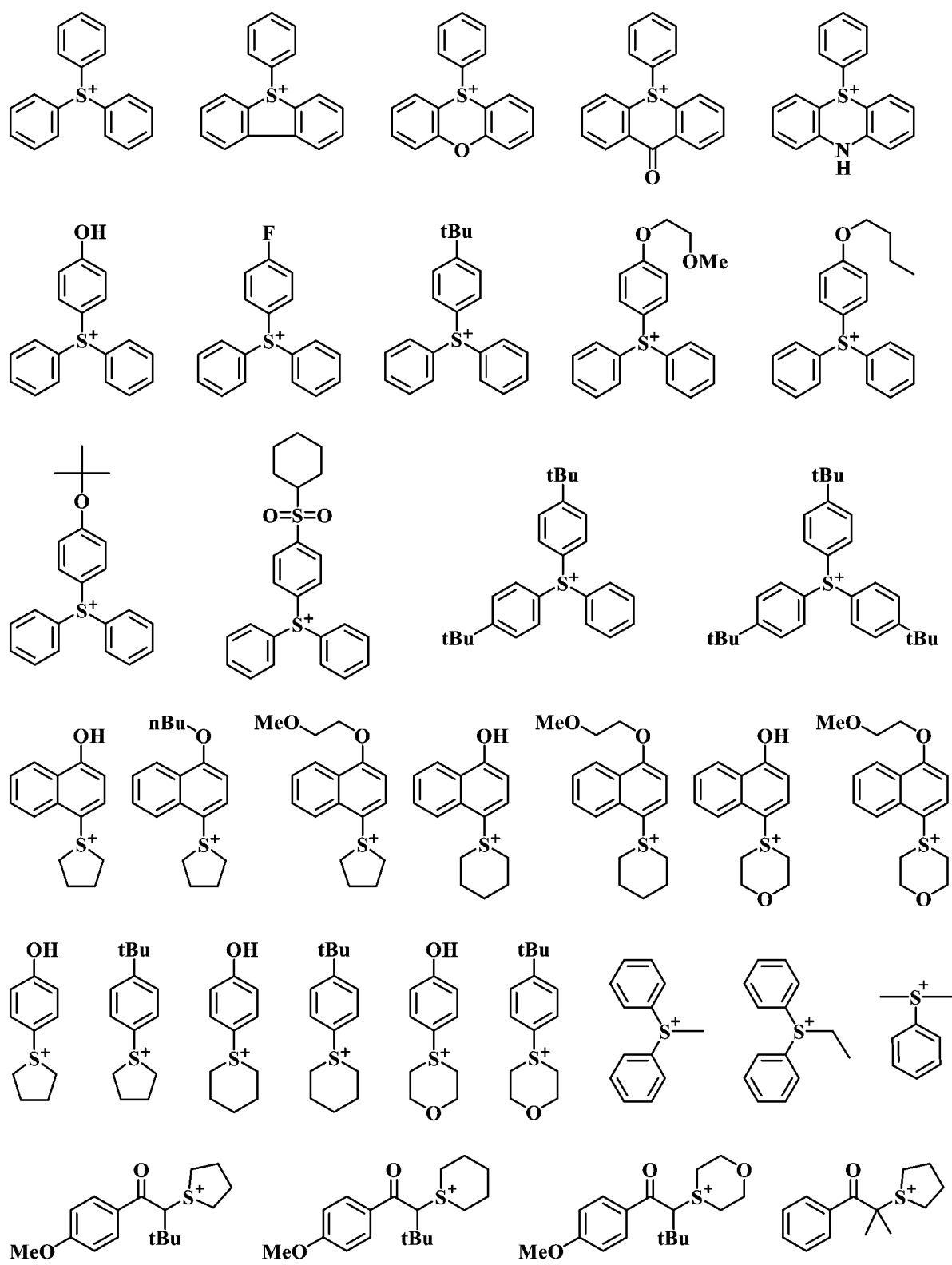
[化74]



【0129】

式(F2)~(F4)中之鎢陽離子可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，Me為甲基，nBu為正丁基，tBu為第三丁基。

[化75]



【0130】

重複單元F1～F4具有酸產生劑之功能。此時，前述基礎聚合物也會發揮作為酸產生劑之功能。

【0131】

前述基礎聚合物也可含有來自於前述者以外之具有碳-碳雙鍵之單體的重複單元，例如也可含有來自於甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、伊康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類；馬來酸、富馬酸、伊康酸等不飽和羧酸；降莖烯、降莖烯衍生物、四環[4.4.0.1^{2,5}.17^{7,10}]十二烯衍生物等環狀烯烴類；伊康酸酐等不飽和酸酐； α -亞甲基- γ -丁內酯類；茚、乙烯合萘等單體的重複單元。

【0132】

前述基礎聚合物中，各重複單元之較佳的含有比例可設為例如下列所示之範圍(莫耳%)，但不限於此。

(I)選自於重複單元A1及A2中之1種或2種以上為1~98莫耳%，較佳為1~80莫耳%，更佳為10~70莫耳%。

(II)選自於重複單元B~E中之1種或2種以上為2~99莫耳%，較佳為2~80莫耳%，更佳為2~70莫耳%。

(III)選自於重複單元F1~F4中之1種或2種以上為0~50莫耳%，較佳為0~30莫耳%，更佳為0~20莫耳%。

(IV)選自於其它的重複單元中之1種或2種以上為0~97莫耳%，較佳為0~70莫耳%，更佳為0~50莫耳%。

【0133】

前述基礎聚合物的重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，為3,000~100,000更佳。Mw若為前述範圍，則蝕刻耐性良好，可確保曝光前後的對比度，解析性亦良好。另外，本發明中Mw係利用使用四氫呋喃或N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑的凝膠滲透層析(GPC)獲得之聚苯乙烯換算測定值。

【0134】

此外，前述基礎聚合物的分子量分布(M_w/M_n)極廣時，會存在低分子量、高分子量之聚合物，故會有曝光後在圖案上觀察到異物、或圖案的形狀惡化之虞。因此，隨著圖案微細化，如此的 M_w 、 M_w/M_n 之影響容易變大，故為了獲得適用於微細圖案尺寸的光阻組成物，前述基礎聚合物的 M_w/M_n 宜為1~3，為1~2.5更佳。前述基礎聚合物可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0135】

前述基礎聚合物之製造方法包括下列步驟：將含有提供前述重複單元之單體的單體溶液供給到反應釜；及在前述反應釜內實施聚合反應。

【0136】

將各種單體溶解於溶劑，於得到的單體溶液中加入聚合起始劑並加熱，實施聚合。聚合時所使用之溶劑可列舉：甲苯、苯、THF、二乙醚、二噁烷、環己烷、環戊烷、甲乙酮(MEK)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁內酯(GBL)等。前述聚合起始劑可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、1,1'-偶氮雙(1-乙醯氧基-1-苯基乙烷)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。這些起始劑的添加量，相對於進行聚合之單體的合計宜為0.01~25莫耳%。反應溫度宜為50~150°C，為60~100°C更佳。反應時間宜為2~24小時，考量生產效率之觀點，為2~12小時更佳。

【0137】

可將前述聚合起始劑添加於前述單體溶液中再供給到反應釜，也可在前述單體溶液之外另製備起始劑溶液並將它們分別獨立地供給到反應釜。由於有可能在待機時間中由起始劑產生的自由基造成聚合反應進行並生成超高分子體，考量品質管理之觀點，單體溶液與起始劑溶液宜分別獨立地製備並進行滴加。

酸不穩定基可直接使用已導入於單體者，也可於聚合後進行保護化或部分保護化。又，為了調整分子量，也可併用十二烷基硫醇、2-巰基乙醇之類的公知的鏈轉移劑。此時，這些鏈轉移劑的添加量，相對於進行聚合之單體的合計宜為0.01～20莫耳%。

【0138】

將羥基苯乙烯或羥基乙烯基萘進行共聚合時，可將羥基苯乙烯或羥基乙烯基萘與其它的單體在有機溶劑中加入自由基聚合起始劑並進行加熱聚合，也可使用乙醯氧基苯乙烯或乙醯氧基乙烯基萘，並於聚合後利用鹼水解來使乙醯氧基脫保護並製成聚羥基苯乙烯或羥基聚乙烯基萘。

【0139】

鹼水解時的鹼可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度宜為-20～100℃，更佳為0～60℃。反應時間宜為0.2～100小時，更佳為0.5～20小時。

【0140】

另外，前述單體溶液中之各單體的量，例如以成為前述重複單元之較佳的含有比例的方式適當地設定即可。

【0141】

關於利用前述製造方法得到的聚合物，可將利用聚合反應得到的反應溶液作為最終製品，也可將經由將聚合液添加到貧溶劑中並獲得粉體的再沉澱法等精製步驟得到的粉體作為最終製品來使用；考量作業效率、品質穩定化之觀點，宜將使藉由精製步驟得到的粉體溶於溶劑而成之聚合物溶液作為最終製品來使用。此時所使用之溶劑的具體例可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]～[0145]記載之環己酮、甲基-2-正戊基酮等酮類；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(PGME)、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；PGMEA、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；GBL等內酯類；二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇等高沸點之醇系溶劑；及它們的混合溶劑。

【0142】

前述聚合物溶液中，聚合物的濃度為0.01~30質量%較佳，為0.1~20質量%更佳。

【0143】

前述反應溶液、聚合物溶液宜實施過濾器過濾。藉由實施過濾器過濾，可去除可能成為缺陷之原因的異物、凝膠，在品質穩定化方面係為有效。

【0144】

就前述過濾器過濾所使用之過濾器的材質而言，可列舉氟碳系、纖維素系、尼龍系、聚酯系、烴系等材質者，但在光阻組成物之過濾步驟中，由被稱為所謂鐵氟龍(註冊商標)的氟碳系、聚乙烯、聚丙烯等烴系或尼龍形成的過濾器為較佳。過濾器的孔徑可配合作為目標之清淨度適當地選擇，宜為100nm以下，更佳為20nm以下。又，這些過濾器可單獨使用1種，也可將多種過濾器組合使用。過濾方法可為只讓溶液僅通過1次，但使溶液循環並實施多次過濾更佳。過濾步驟可在聚合物之製造步驟中以任意之順序、次數來實施，但宜將聚合反應後的反應溶液、聚合物溶液或其兩者進行過濾。

【0145】

[(C)有機溶劑]

(C)成分之有機溶劑可列舉：環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊基酮、二丙酮醇等酮類；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；PGMEA、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、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、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸異丙酯、2-羥基異丁酸異丁酯、2-羥基異丁酸正丁酯等酯類；GBL等內酯類；及它們的混合溶劑。

【0146】

本發明之光阻組成物中，(C)成分之有機溶劑之含量，相對於(B)基礎聚合物80質量份宜為50～10,000質量份，為100～5,000質量份更佳。(C)有機溶劑可單獨使用1種或將2種以上混合使用。

【0147】

[(D)淬滅劑]

本發明之光阻組成物也可更含有淬滅劑(酸擴散控制劑)。另外，本發明中所稱淬滅劑，係指用以捕捉由光阻組成物中的光酸產生劑產生之酸從而防止其往未曝光部擴散並形成所期望之圖案的成分。

【0148】

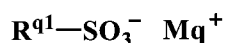
前述淬滅劑可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0146]～[0164]記載之1級、2級或3級胺化合物，特別是具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺

酸酯鍵的胺化合物；日本專利第3790649號公報記載之具有胺甲酸酯基的化合物等。

【0149】

前述淬滅劑也可使用下列式(xa)或(xb)表示之鎘鹽。

[化76]



(xa)



(xb)

【0150】

式(xa)中， R^{q1} 為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。惟，和磺基的 α 位及 β 位之碳原子鍵結的氫原子並未被取代為氟原子或氟烷基。式(xb)中， R^{q2} 為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。

【0151】

R^{q1} 表示之1價烴基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、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、降莰基、氧雜降莰基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或這些基的碳-碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

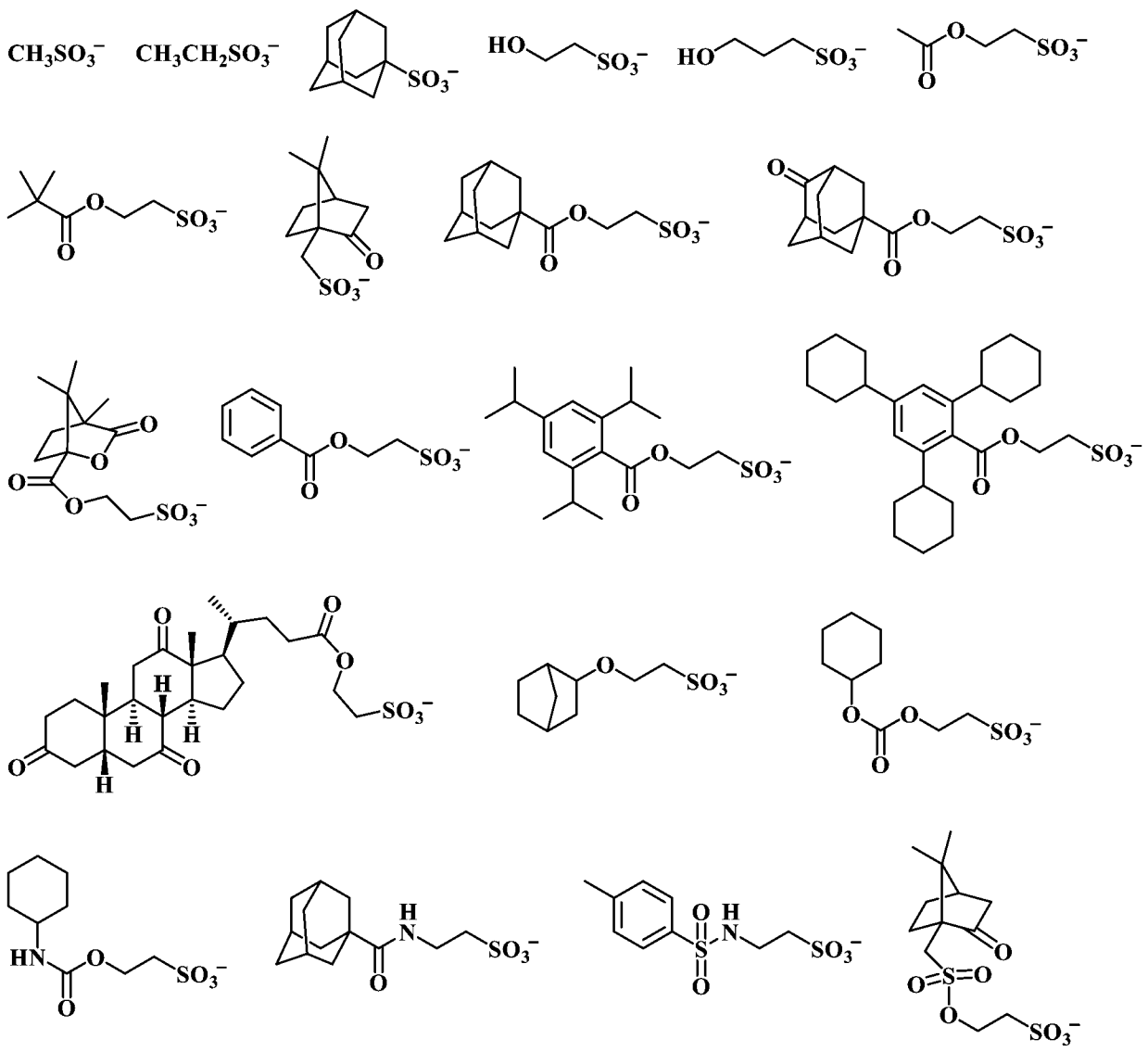
【0152】

R^{q2}表示之1價烴基具體而言，除了可列舉就R^{q1}之具體例所例示之取代基以外，還可列舉三氟甲基、三氟乙基等含氟烷基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基等含氟芳基。

【0153】

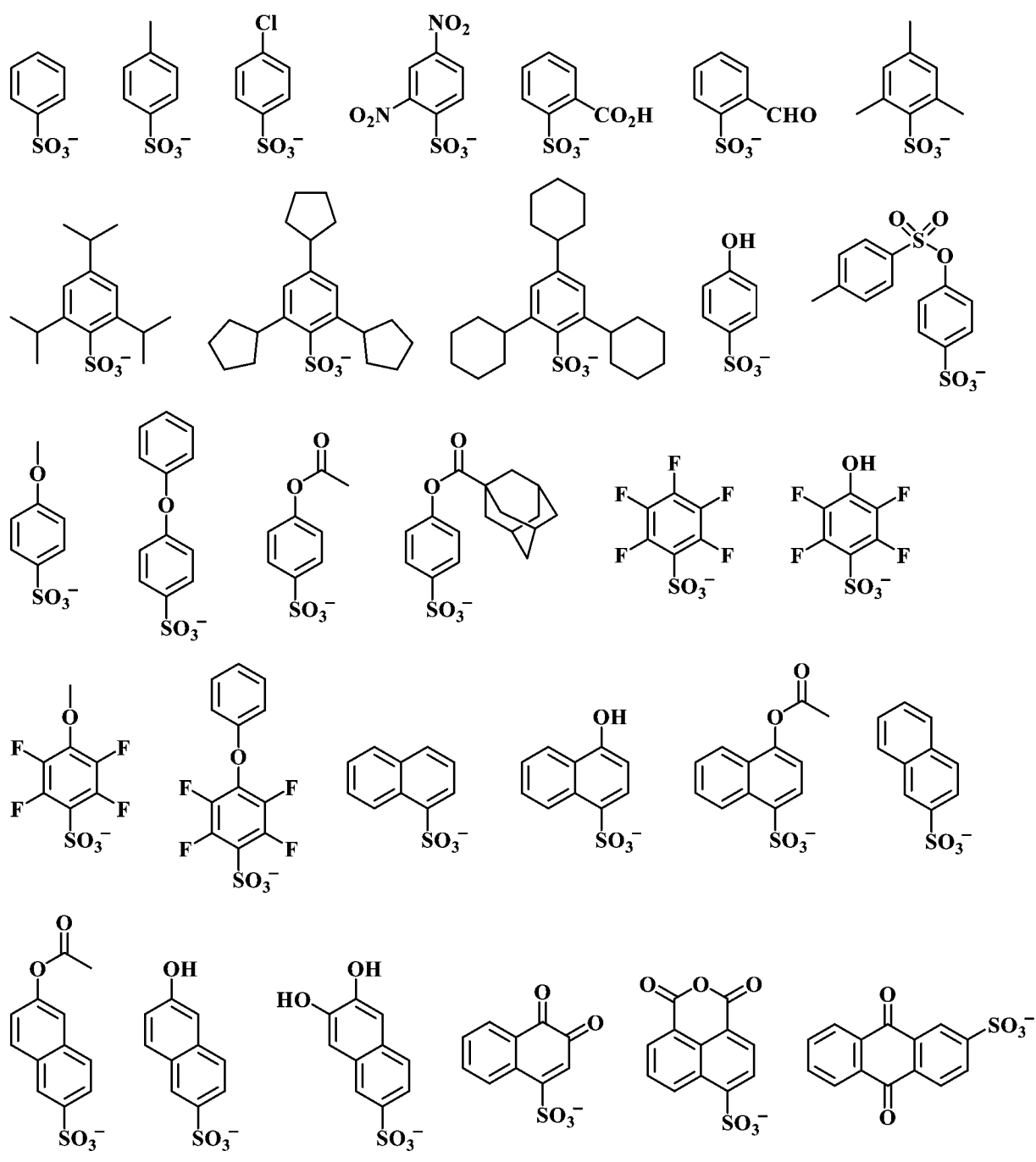
式(xa)中，陰離子之具體結構可列舉下列所示者，但不限於該等。

[化77]



【0154】

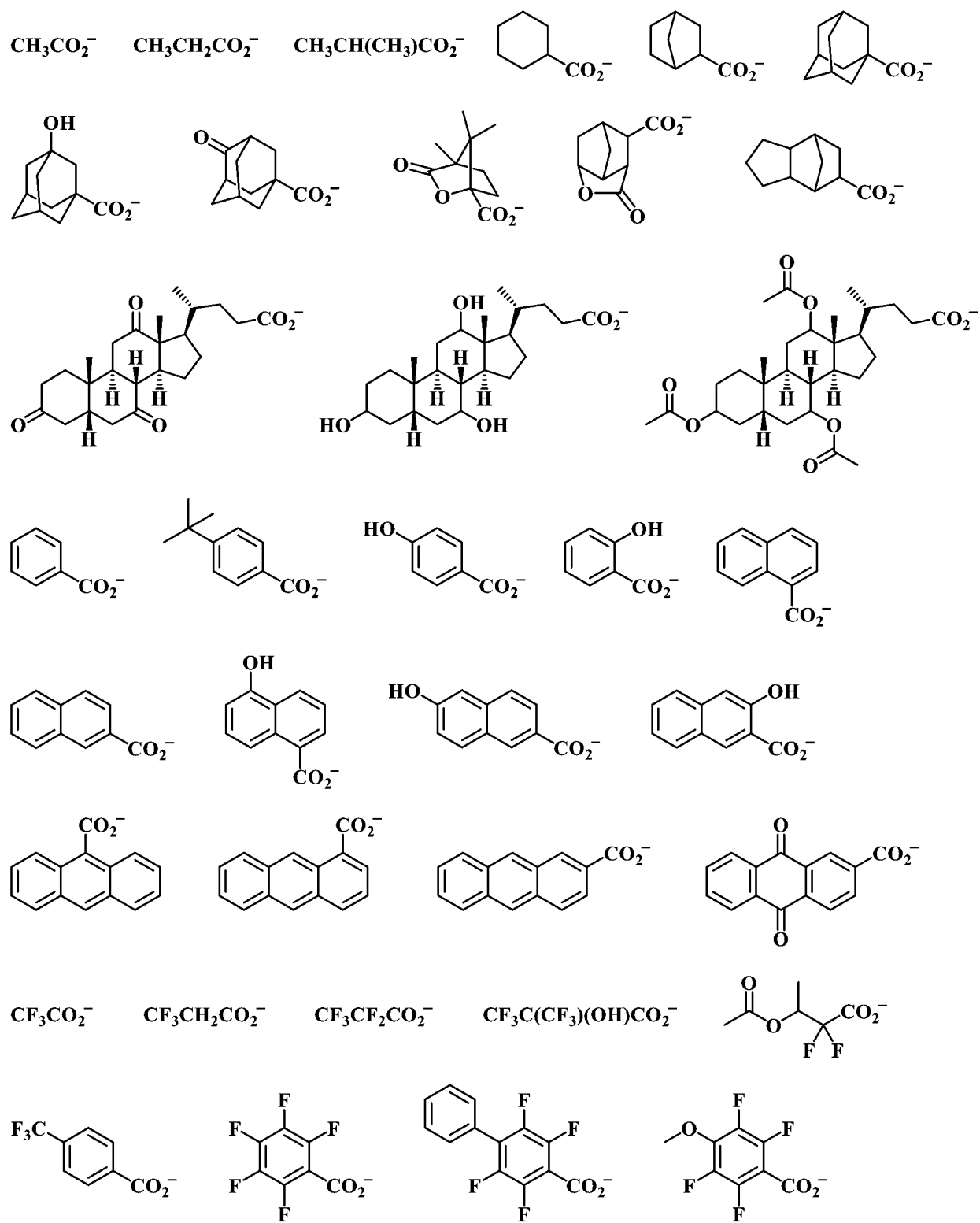
[化78]



【0155】

式(xb)中，陰離子之具體結構可列舉下列所示者，但不限於該等。

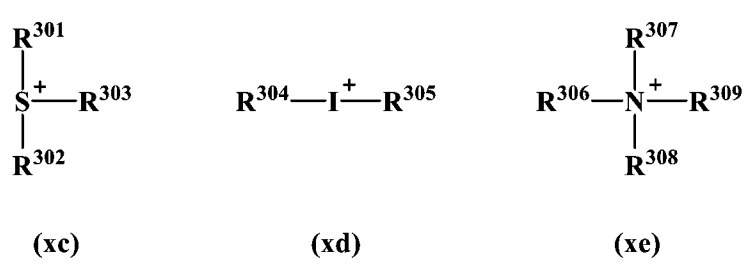
[化79]



【0156】

式(xa)及(xb)中， Mq^+ 為下列式(xc)、(xd)或(xe)表示之鎬陽離子。

[化80]



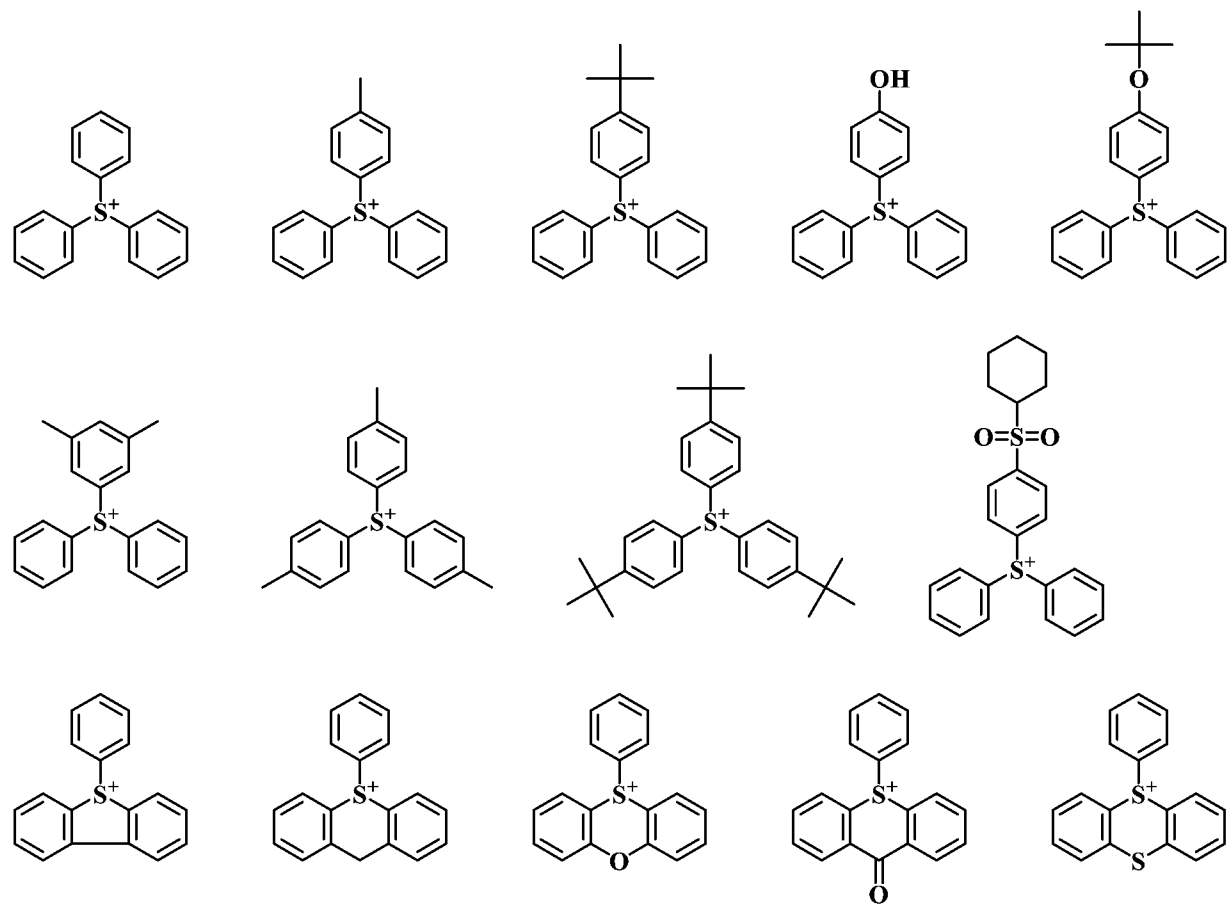
【0157】

式(xc)~(xe)中， $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{309}$ 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1~40之1價
烴基。 R^{301} 與 R^{302} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，又， R^{306}
與 R^{307} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結之氮原子一起形成環。 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{309}$ 表示之1價
烴基具體而言，可列舉和式(xa)中的 R^{q1} 表示之基同樣者。

【0158】

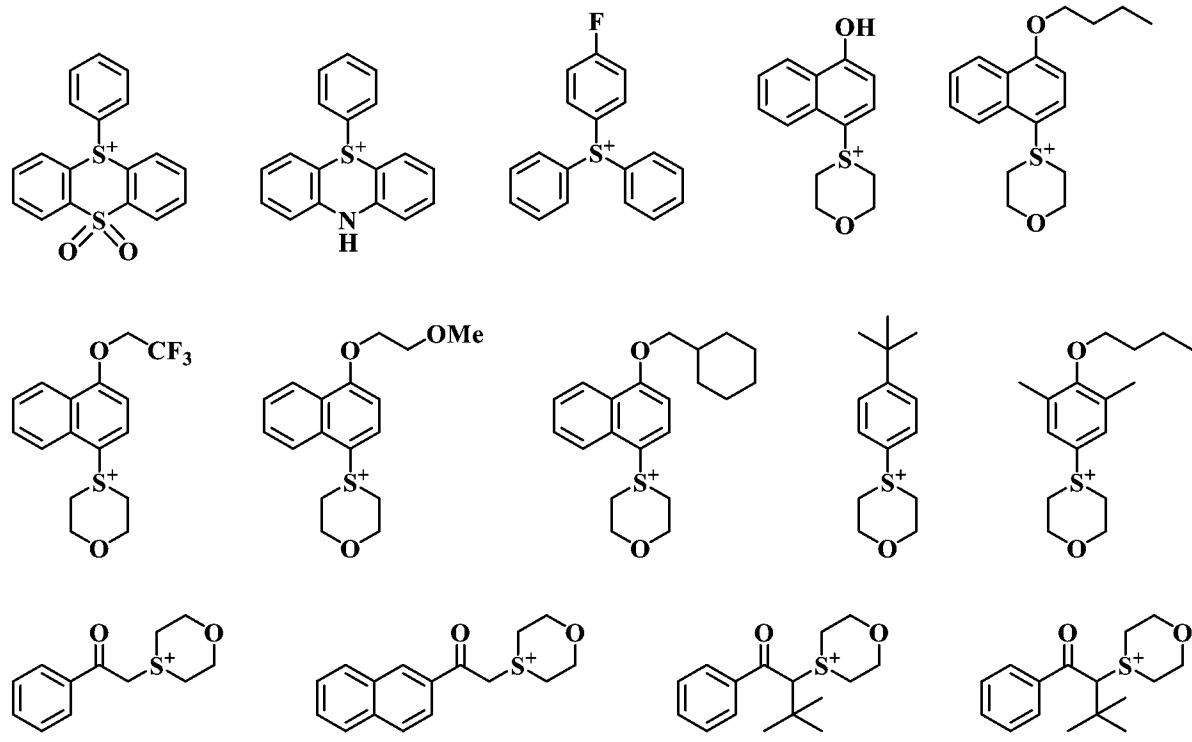
Mq^+ 具體而言可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，**Me**為
甲基。

[化81]



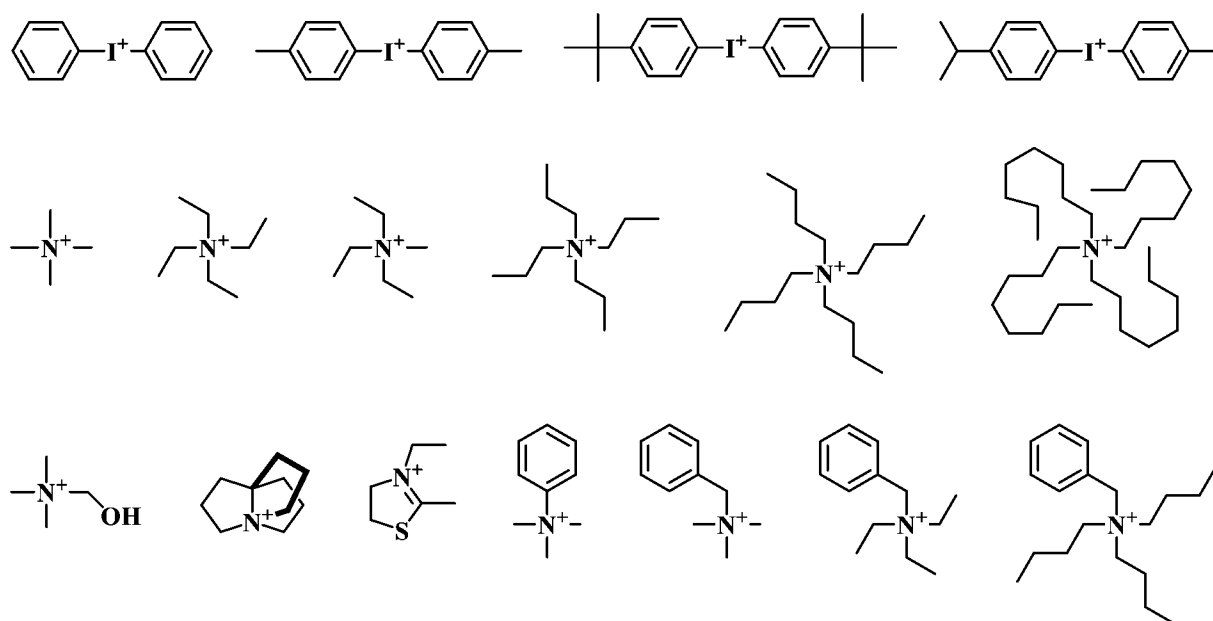
【0159】

[化82]



【0160】

[化83]



【0161】

式(xa)或(xb)表示之鎔鹽之具體例可列舉前述陰離子及陽離子的任意組合。

另外，這些鎔鹽可藉由使用了已知的有機化學方法的離子交換反應輕易地製備。關於離子交換反應，例如可參考日本特開2007-145797號公報。

【0162】

式(xa)或(xb)表示之鎔鹽，在本發明之光阻組成物中會發揮作為淬滅劑之作用。這是由於前述鎔鹽的各相對陰離子為弱酸的共軛鹼之緣故。此處所稱弱酸，係指會呈現無法使基礎聚合物所使用之含酸不穩定基之單元的酸不穩定基脫保護的酸性度者。將式(xa)或(xb)表示之鎔鹽、和具有 α 位經氟化的磺酸之類的強酸的共軛鹼作為相對陰離子的鎔鹽型光酸產生劑併用時，前者會發揮作為淬滅劑之功能。亦即，將會產生 α 位經氟化的磺酸之類的強酸的鎔鹽、和會產生未經氟取代的磺酸、羧酸之類的弱酸的鎔鹽混合使用時，因高能射線照射而從光酸產生劑產生的強酸和未反應之具有弱酸陰離子的鎔鹽碰撞的話，則會因鹽交換而

釋放出弱酸並產生具有強酸陰離子的鎢鹽。於此過程，強酸交換成觸媒能力較低的弱酸，故表觀上酸失活，可進行酸擴散的控制。

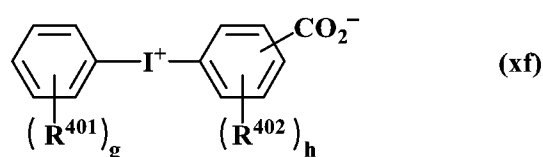
【0163】

此處，會產生強酸的光酸產生劑為鎢鹽時，如前述，因高能射線照射而產生之強酸可交換成弱酸，另一方面，據認為因高能射線照射而產生之弱酸難以和未反應的會產生強酸的鎢鹽碰撞而進行鹽交換。這是因為鎢陽離子容易和較強酸之陰離子形成離子對的現象所致。

【0164】

又，弱酸之鎢鹽型之淬滅劑也可使用下列式(xf)表示之化合物。

[化84]



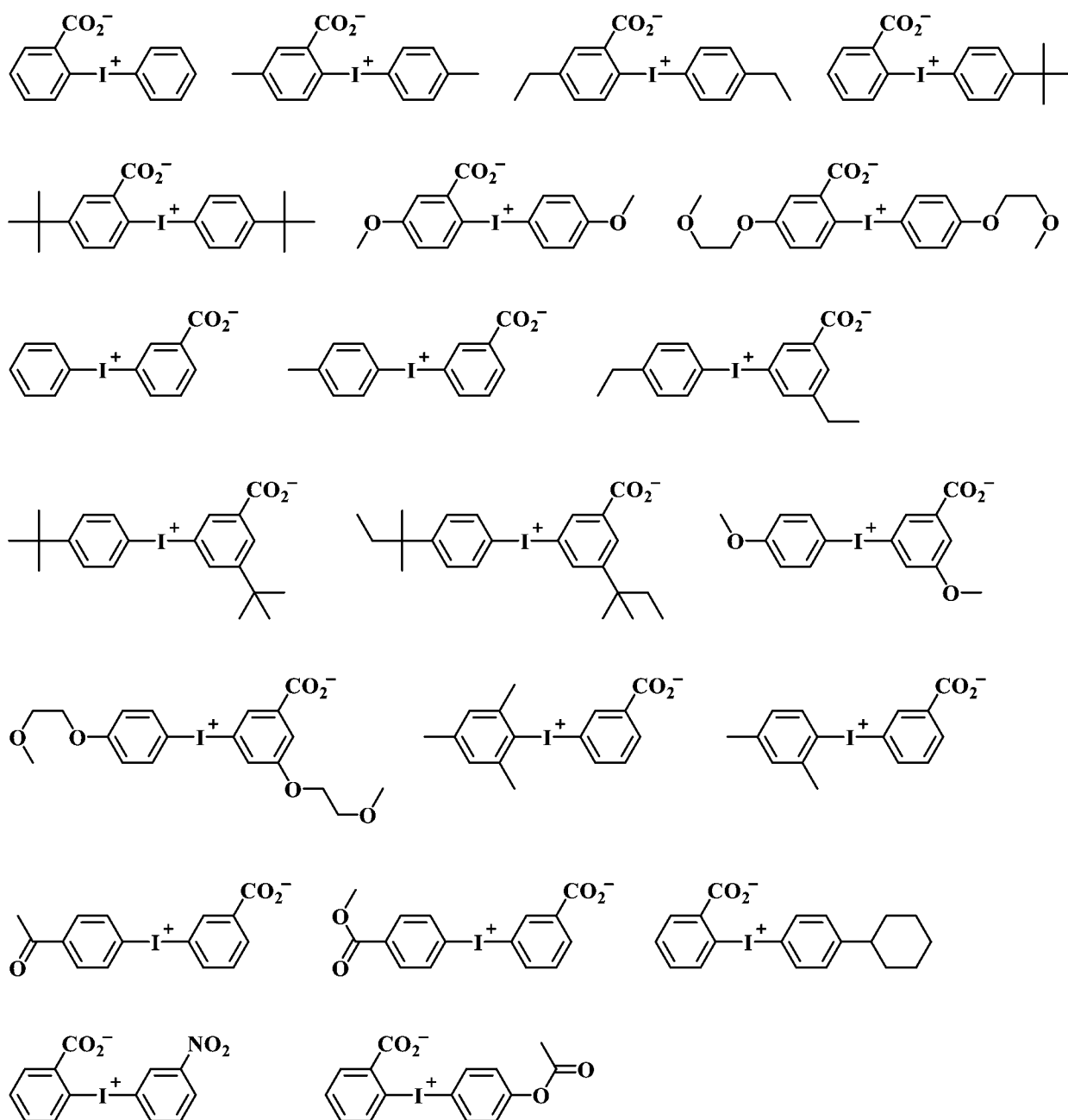
【0165】

式(xf)中， R^{401} 及 R^{402} 各自獨立地為碳數1~12之1價烴基、硝基、碳數1~12之烷氧基、碳數2~12之醯基或碳數2~12之醯氧基。 g 及 h 各自獨立地為0~4之整數。

【0166】

式(xf)表示之化合物可列舉下列所示者，但不限於該等。

[化85]



【0167】

本發明之光阻組成物中，(D)成分之淬滅劑之含量，相對於(B)基礎聚合物80質量份為0~100質量份，若含有時，宜為0.001~50質量份。(D)淬滅劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0168】

[(E)其它光酸產生劑]

本發明之光阻組成物也可更含有除(A)成分以外的光酸產生劑(以下稱為其它光酸產生劑。)作為(E)成分。其它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]記載之化合物，就特佳的結構而言，可列舉日本特開2014-1259號公報之段落[0088]～[0092]記載之化合物、日本特開2012-41320號公報之段落[0015]～[0017]記載之化合物、日本特開2012-106986號公報之段落[0015]～[0029]記載之化合物等。前述公報記載之部分氟化磺酸產生型之光酸產生劑，尤其在ArF微影中，產生的酸之強度、擴散長度為適度，可理想地使用。

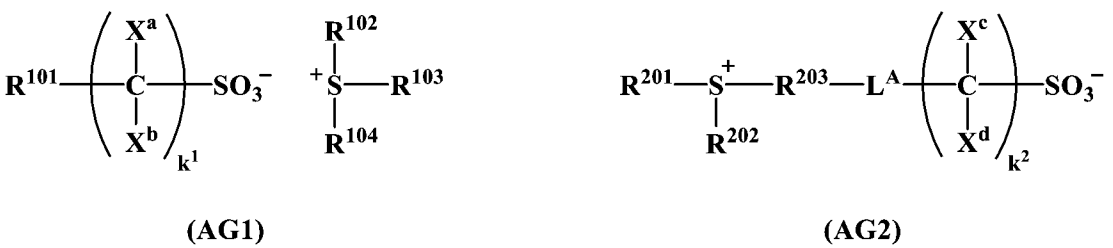
【0169】

從其它光酸產生劑產生的酸可列舉磺酸、鹽亞胺酸、甲基化酸等強酸。此處所稱強酸，意指具有足以引起基礎聚合物的酸不穩定基之脫保護反應的酸性度的化合物。它們之中，一般最常使用α位經氟化之磺酸，但酸不穩定基為容易脫保護的縮醛時，則不一定要在α位有經氟化。

【0170】

其它光酸產生劑宜為下列式(AG1)或(AG2)表示者。

[化86]



【0171】

式(AG1)中， R^{101} 為氫原子、氟原子、或也可含有雜原子之碳數1～35之1價烴基。 R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。又， R^{102} 、 R^{103} 及 R^{104} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【0172】

R^{101} 表示之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中的任一者，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、環戊基、己基、環己基、3-環己烯基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、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、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基、二十烷基、烯丙基、苺基、二苯基甲基、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。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或這些基的一部分碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0173】

式(AG2)中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。 R^{203} 為也可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基。又， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。 L^A 為單鍵、醚鍵、或也可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基。

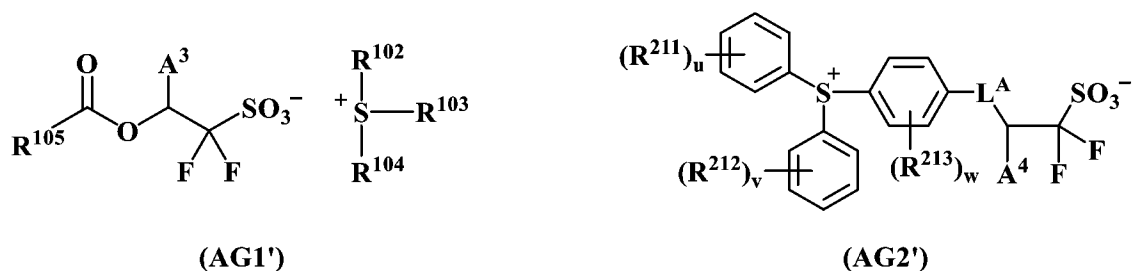
【0174】

式(AG1)及(AG2)中， X^a 、 X^b 、 X^c 及 X^d 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。 k^1 及 k^2 各自獨立地為1~4之整數。

【0175】

又，式(AG1)表示之光酸產生劑宜為下列式(AG1')表示者，式(AG2)表示之光酸產生劑宜為下列式(AG2')表示者。

[化87]



【0176】

式(AG1')及(AG2')中， R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 及 L^A 同前述。 A^3 及 A^4 各自獨立地為氫原子或三氟甲基。 R^{105} 為也可含有雜原子之碳數1~35之1價烴基。 R^{211} 、 R^{212} 及 R^{213} 各自獨立地為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 u 及 v 各自獨立地為0~5之整數。 w 為0~4之整數。

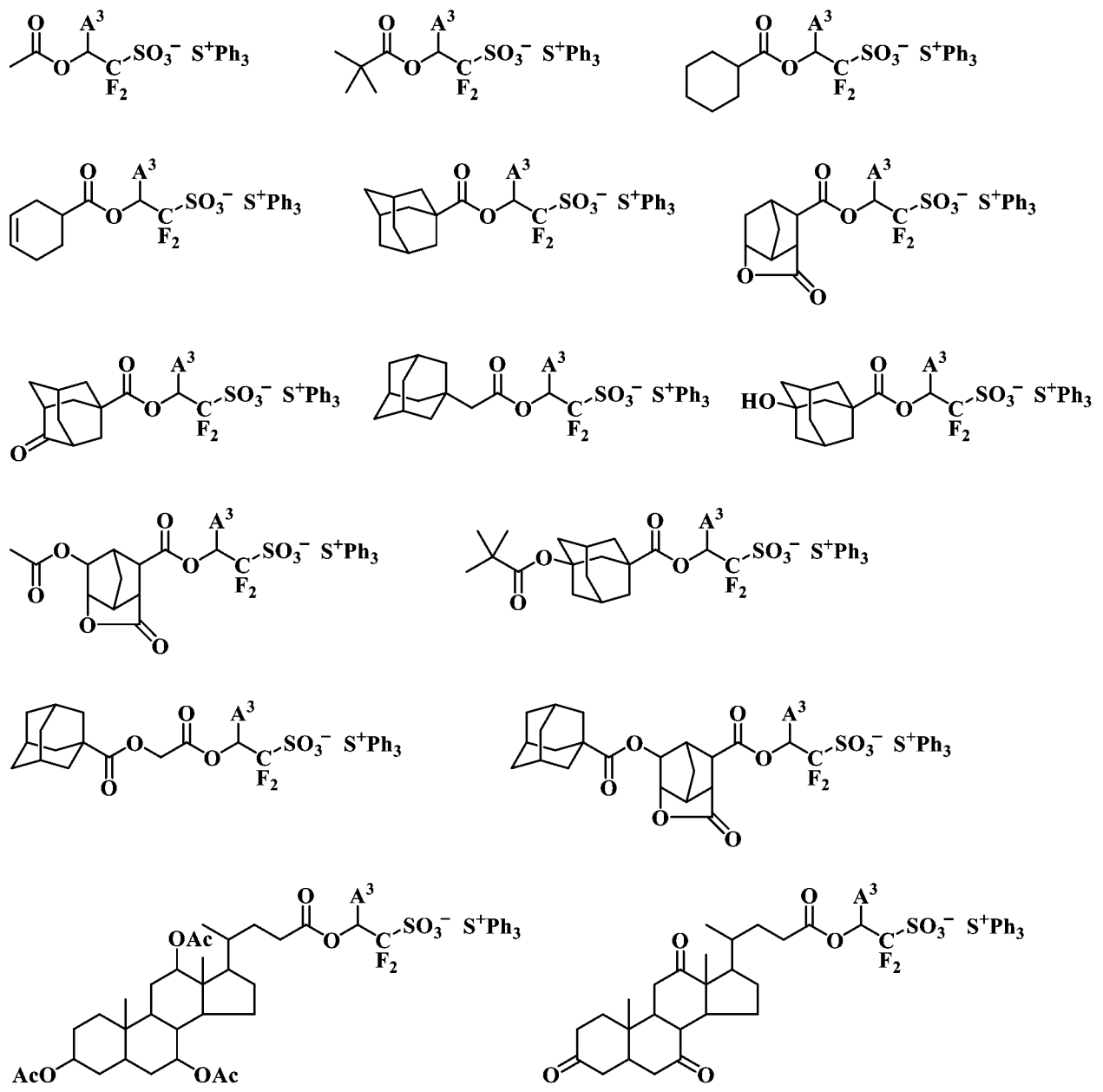
【0177】

其它光酸產生劑為式(AG1')或(AG2')表示之光酸產生劑，較佳為式(AG1')或(AG2')中 A^3 或 A^4 為三氟甲基的光酸產生劑，藉此，例如為線與間距圖案的話，則能形成低LWR且酸擴散長度控制改善的圖案，又，為孔圖案的話，則能形成真圓性、尺寸控制改善的圖案。

【0178】

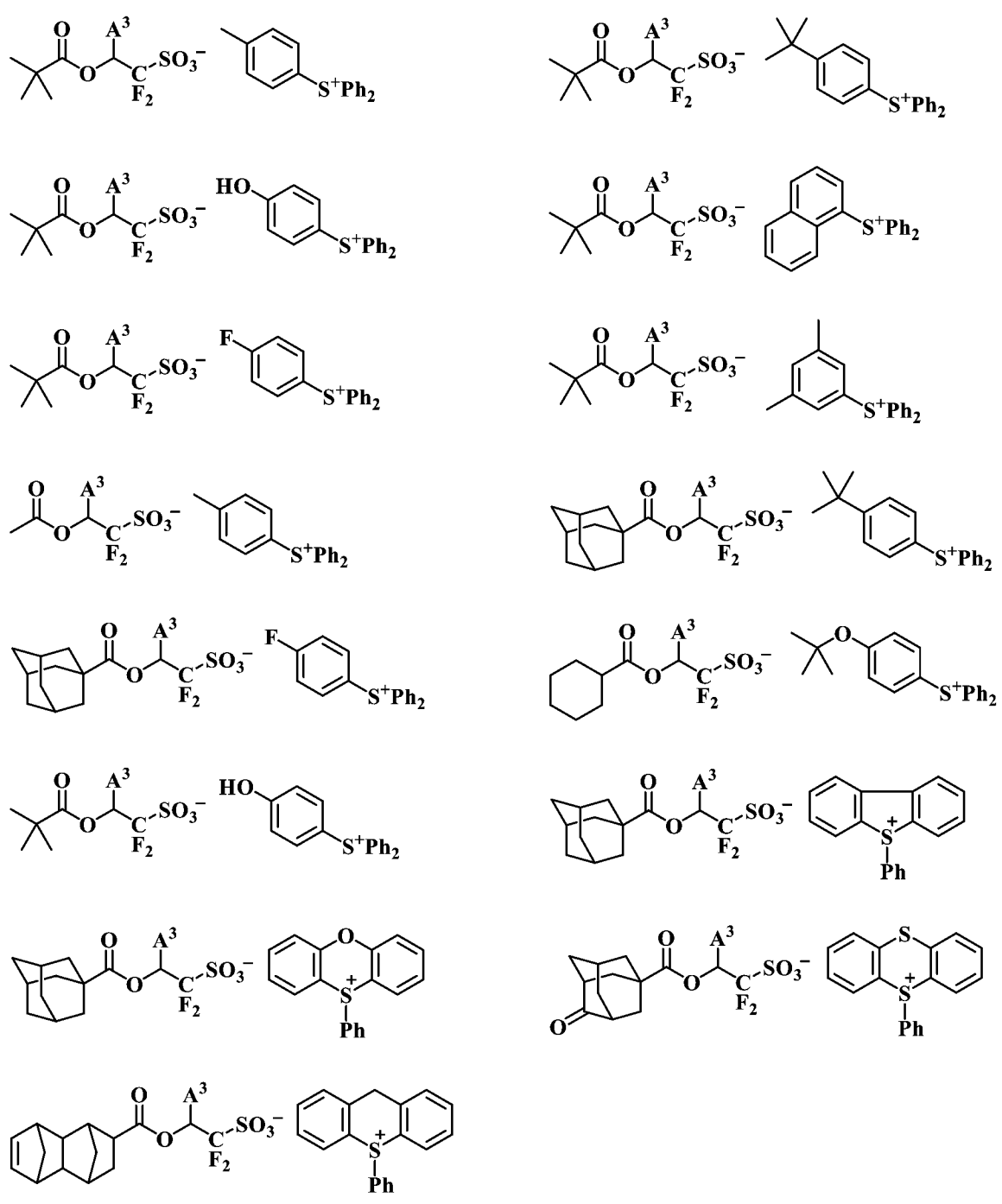
式(AG1)表示之光酸產生劑可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中，A³同前述，Ac為乙醯基，Ph為苯基。

[化88]



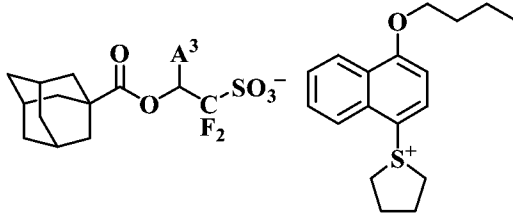
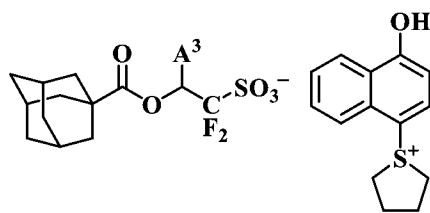
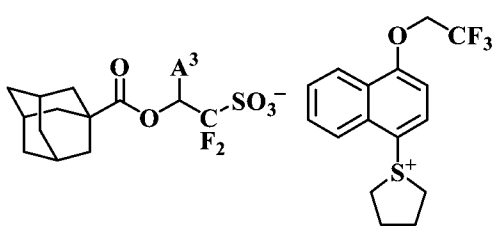
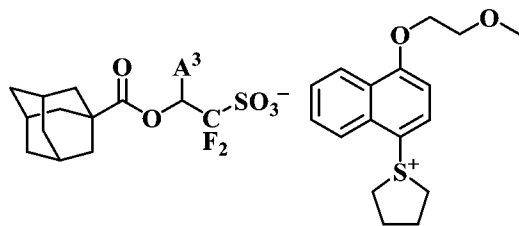
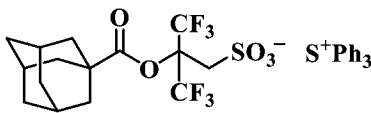
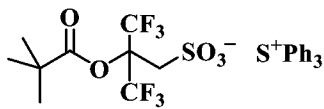
【0179】

[化89]



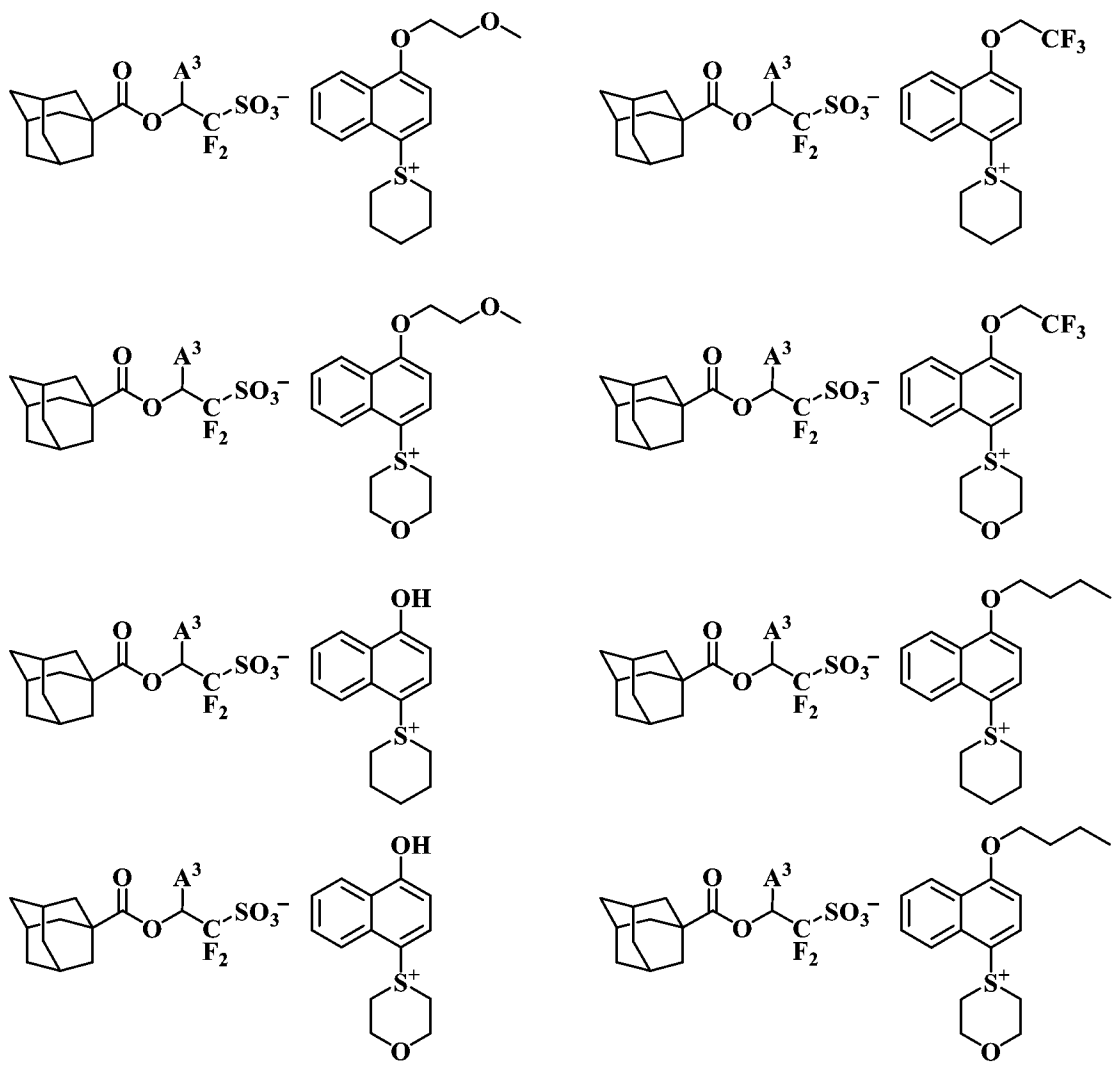
【0180】

[化90]



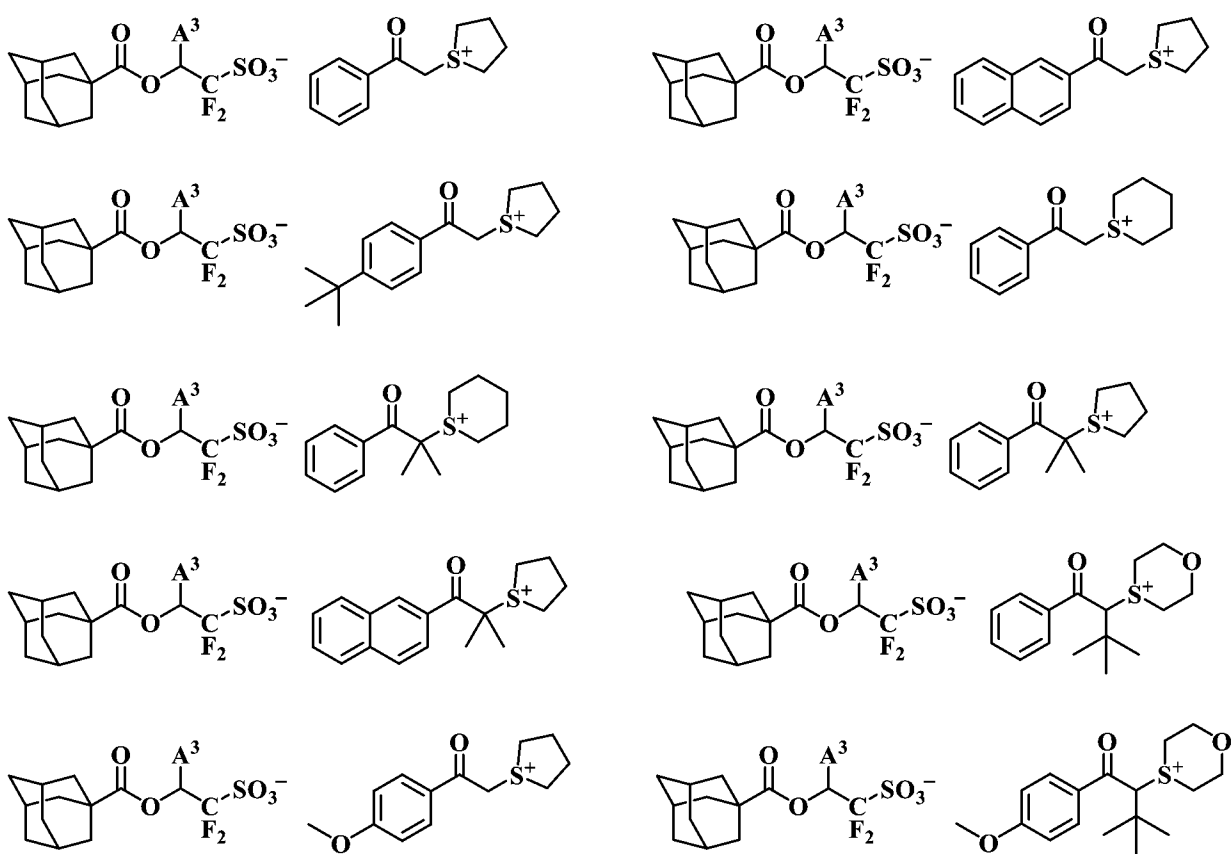
【0181】

[化91]



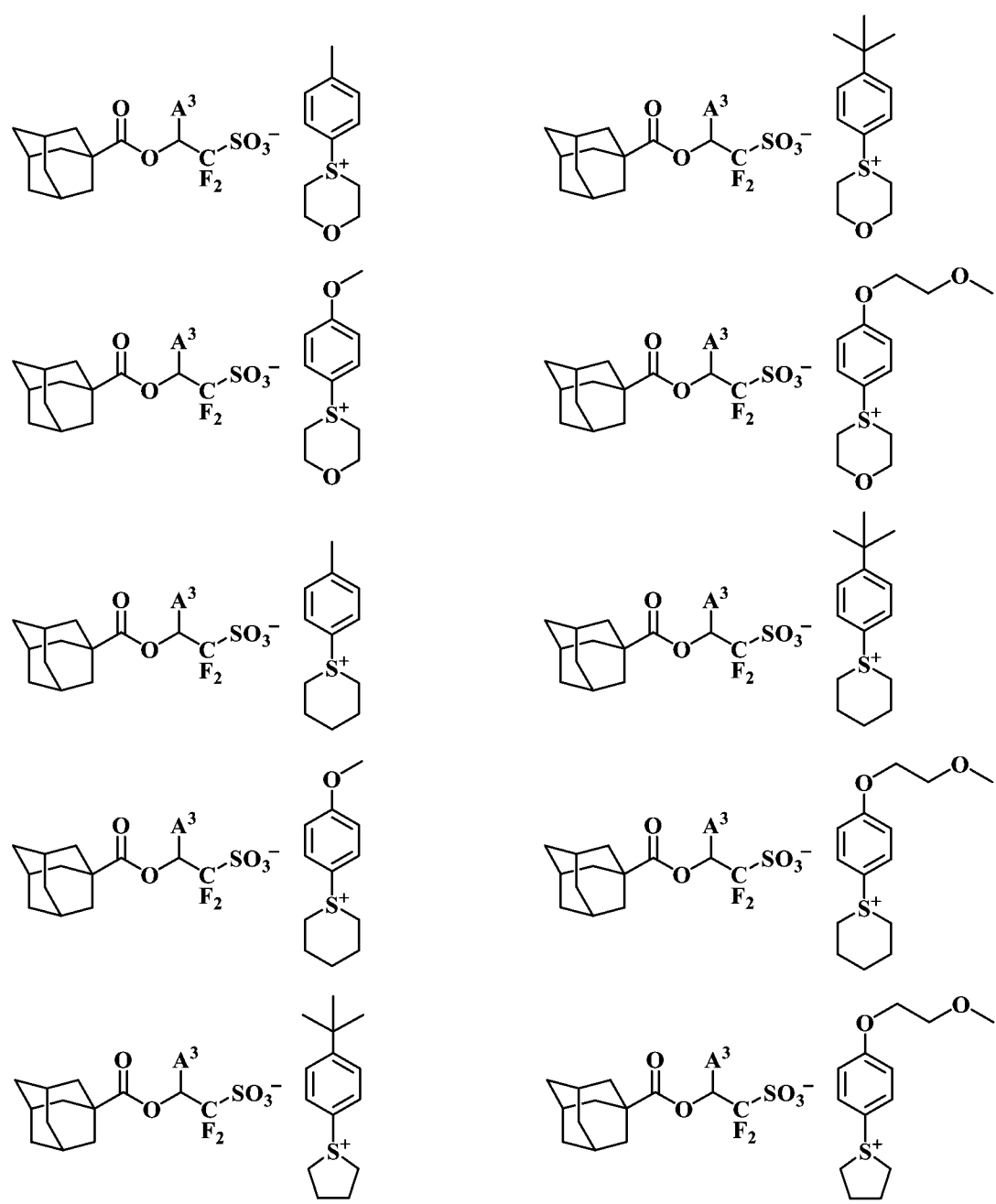
【0182】

[化92]



【0183】

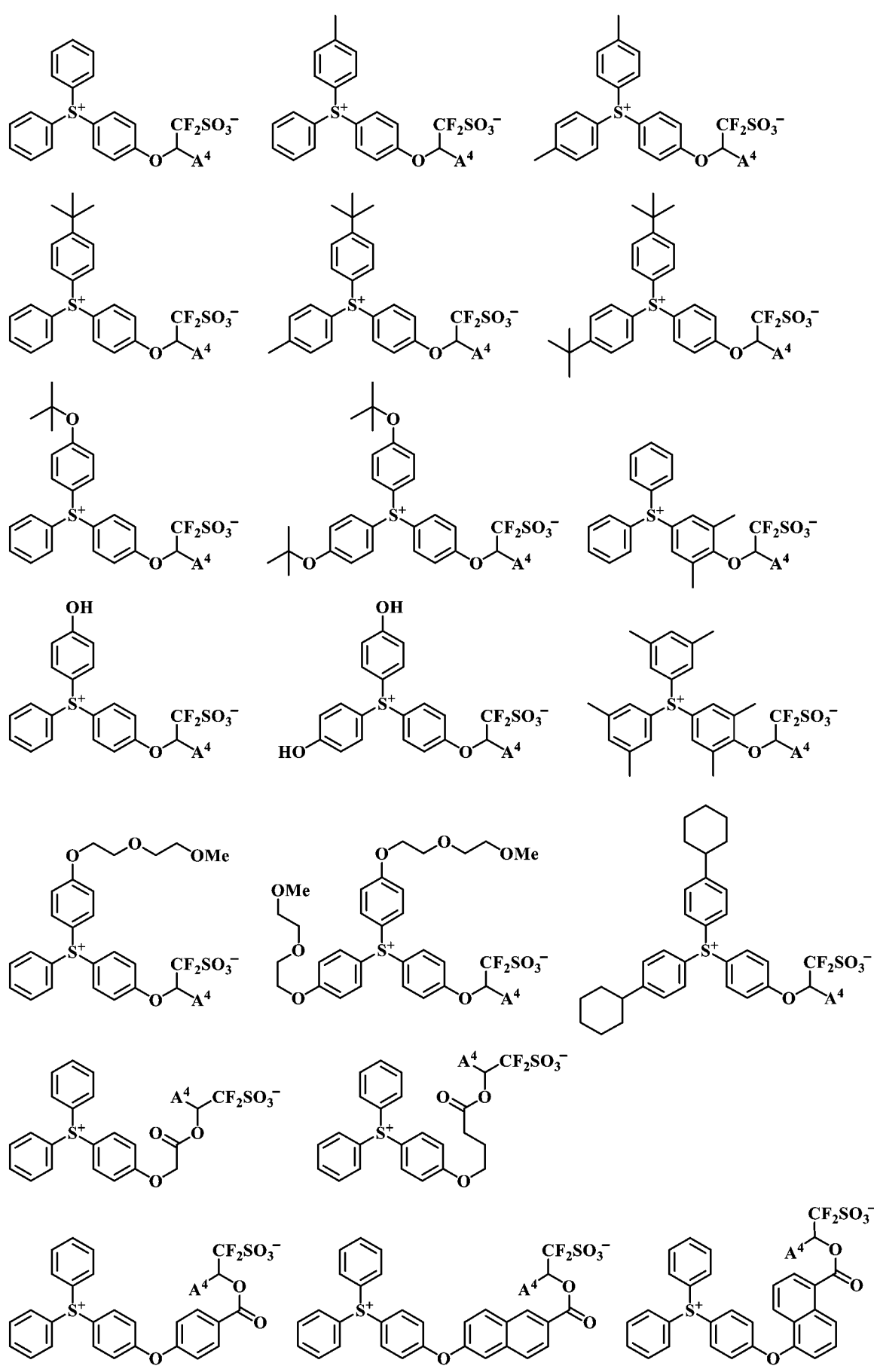
[化93]



【0184】

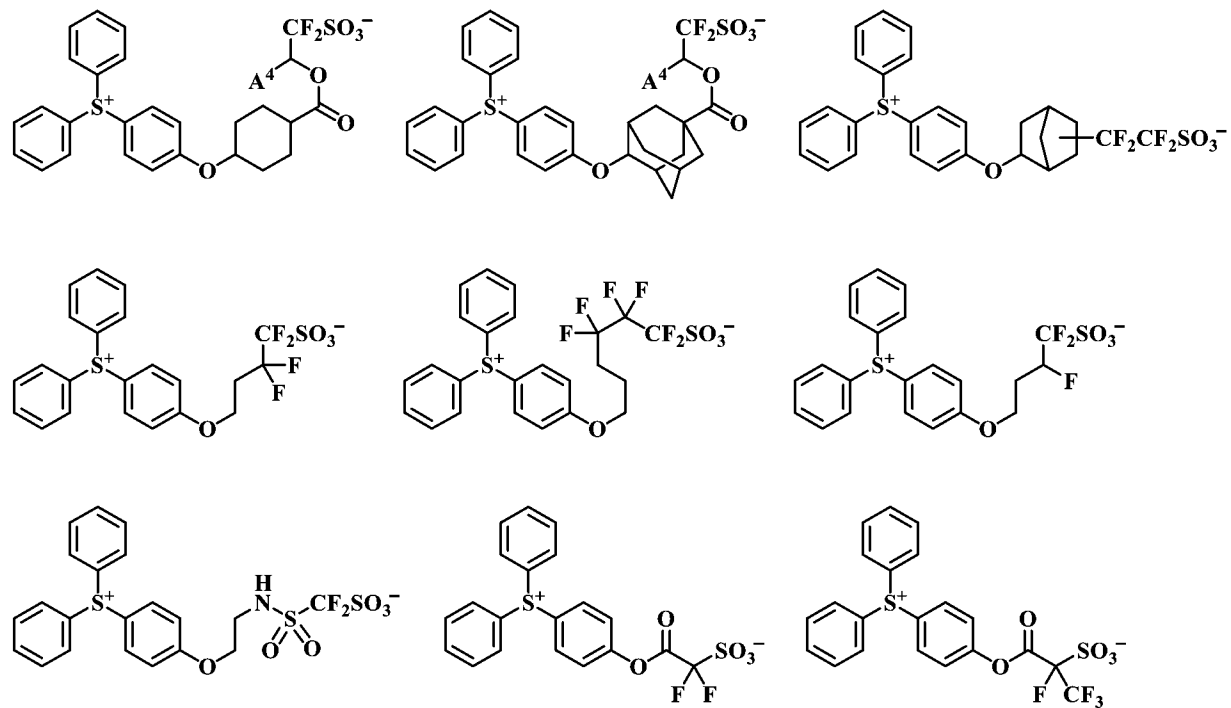
式(AG2)表示之光酸產生劑之具體例如下所示，但不限於該等。另外，下列式中， A^4 同前述，Me為甲基。

[化94]



【0185】

[化95]



【0186】

本發明之光阻組成物含有(E)成分之其它光酸產生劑時，其含量相對於(B)基礎聚合物80質量份宜為0.5～30質量份，為1～20質量份更佳。(E)其它光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0187】

[其它成分]

本發明之光阻組成物中，除了前述成分以外，也可因應目的適當地組合摻合界面活性劑、溶解控制劑、乙炔醇類、撥水性改善劑等。前述界面活性劑可使用日本特開2008-111103號公報之段落[0165]～[0166]記載者。前述溶解控制劑可使用日本特開2008-122932號公報之段落[0155]～[0178]記載者。乙炔醇類可使用日本特開2008-122932號公報之段落[0179]～[0182]記載者。

【0188】

溶解控制劑之含量，相對於(B)基礎聚合物80質量份宜為0～50質量份，為0～40質量份更佳。界面活性劑、乙炔醇類之含量可因應其摻合目的適當地選定。

【0189】

本發明之光阻組成物也可含有撥水性改善劑以改善旋塗後之光阻表面的撥水性。此撥水性改善劑可使用於未使用表面塗層(top coat)的浸潤式微影。如此的撥水性改善劑宜為特定結構之具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基者，為日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報、日本特開2008-122932號公報、日本特開2012-128067號公報、日本特開2013-57836號公報所記載者更佳。

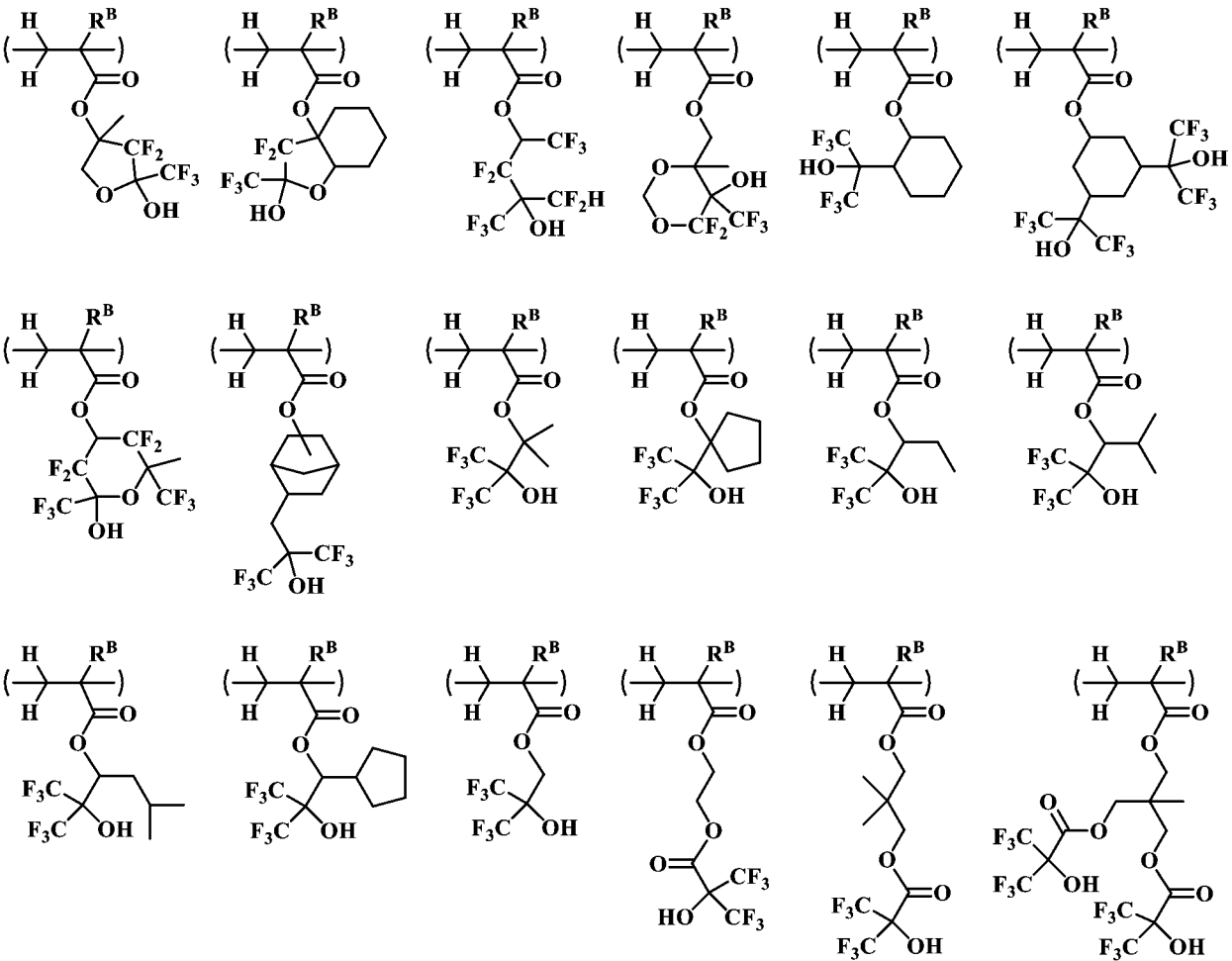
【0190】

撥水性改善劑具體可列舉用以改善撥水性之聚合物，宜為由1種含氟原子之單元構成的聚合物、由2種以上之含氟原子之單元構成的共聚物、或由含氟原子之單元及不含氟原子之單元構成的共聚物。

【0191】

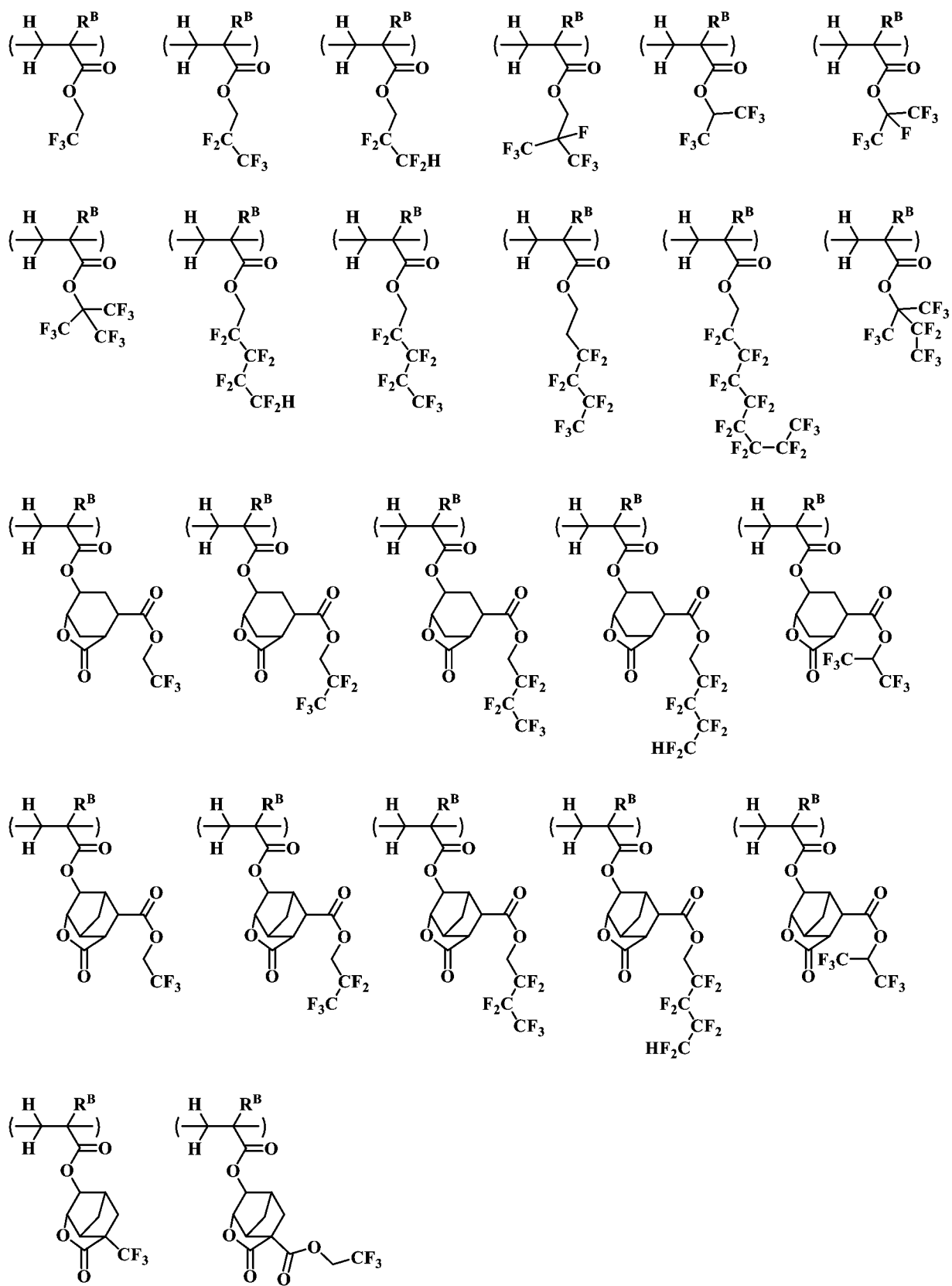
前述含氟原子之單元及其它單元可列舉下列所示者，但不限於該等。另外，下列式中， R^B 為氫原子或甲基。

[化96]



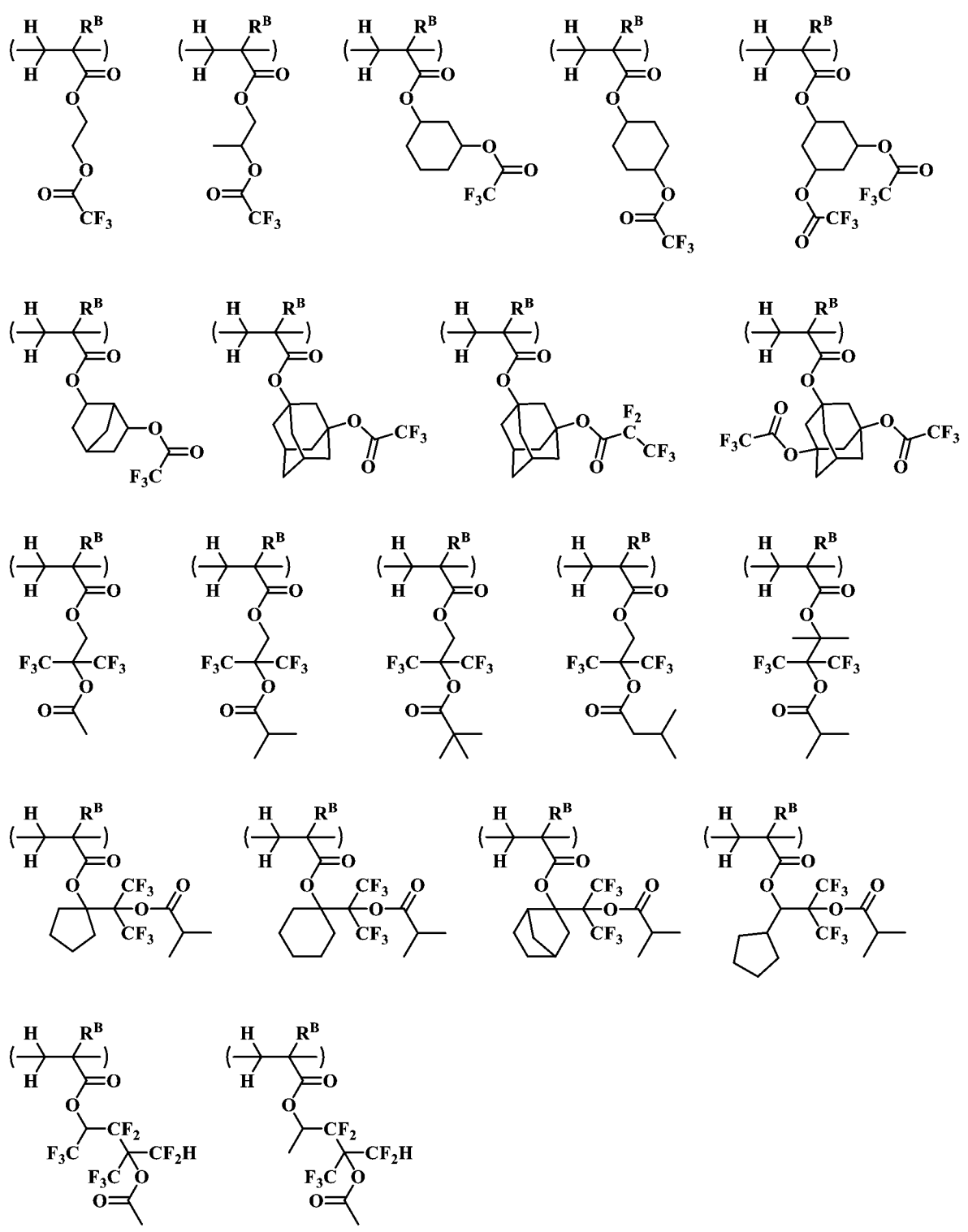
【0192】

[化97]



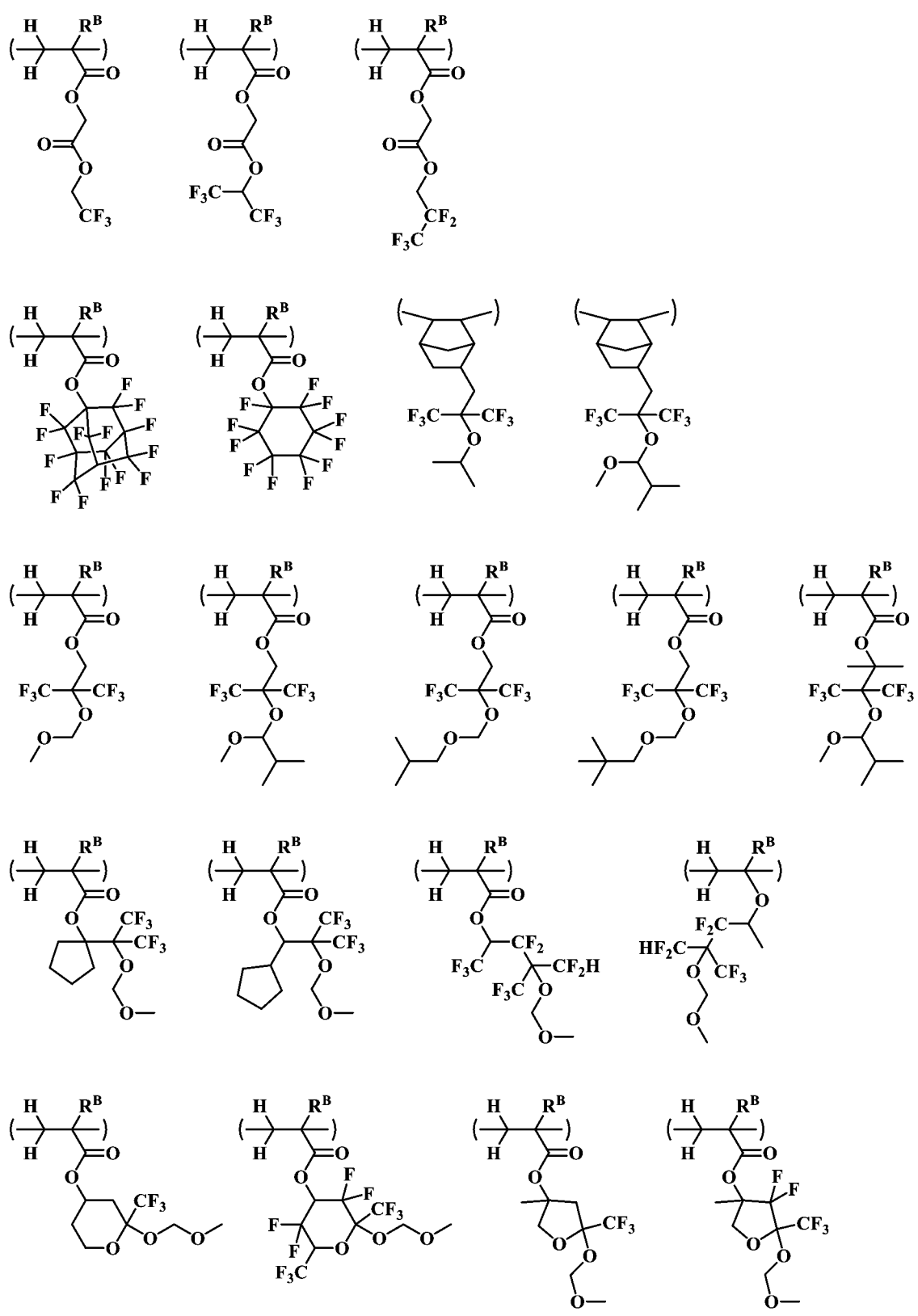
【0193】

[化98]



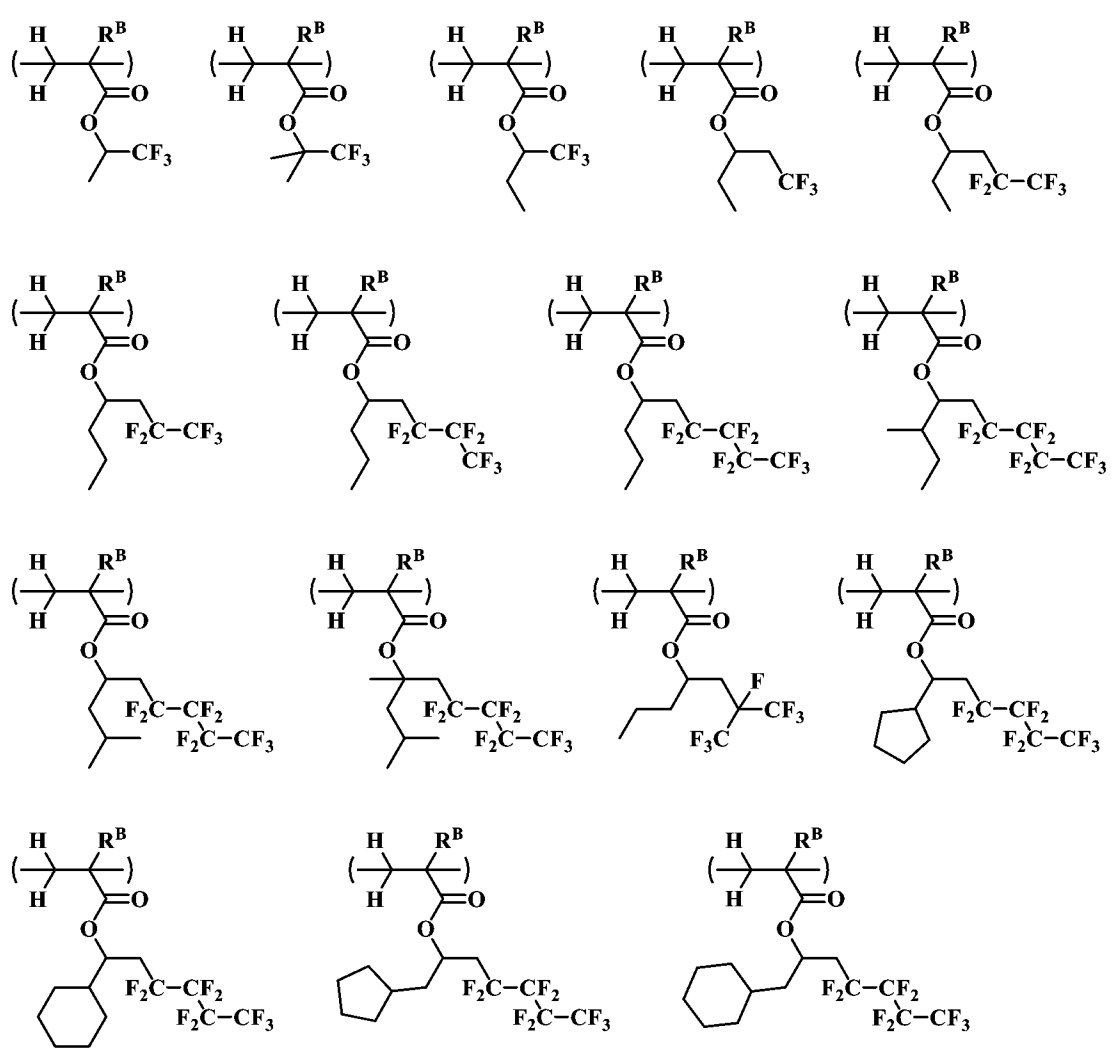
【0194】

[化99]



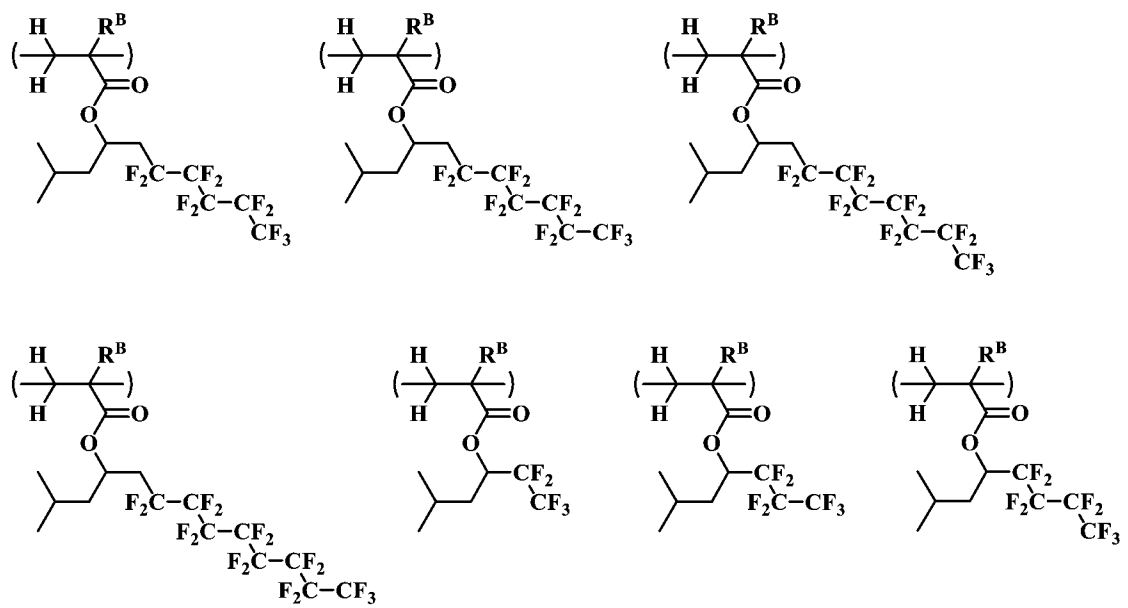
【0195】

[化100]



【0196】

[化101]



【0197】

【0199】

前述撥水性改善劑須溶解於顯影液之鹼水溶液。前述具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑於顯影液的溶解性良好。撥水性改善劑為包含具有胺基、胺鹽之重複單元的高分子化合物的話，則防止PEB中之酸蒸發並防止顯影後孔圖案之開口不良、線與間距圖案之橋接的效果高。撥水性改善劑之含量，相對於(B)基礎聚合物80質量份宜為0~20質量份，為0.1~20質量份更佳，為0.5~10質量份又更佳。前述撥水性改善劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0200】**[圖案形成方法]**

本發明之圖案形成方法包括下列步驟：使用前述光阻組成物在基板上形成光阻膜；使用高能射線對前述光阻膜進行曝光；及使用顯影液對前述已曝光之光阻膜進行顯影，而獲得圖案。視需要，也可進一步追加幾個步驟。

【0201】

例如，利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗佈方法，以使塗佈膜厚成為0.01~2 μm 的方式將本發明之光阻組成物塗佈於積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、含矽之抗反射膜或有機烴膜之多層膜)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上。將其在加熱板上，較佳為以60~150°C、10秒~30分鐘，更佳為以80~120°C、30秒~20分鐘的條件進行預烘。

【0202】

然後，使用高能射線對前述光阻膜進行曝光。前述高能射線可列舉：紫外線、遠紫外線、EB、X射線、準分子雷射光、 γ 射線、同步輻射、EUV、軟X射

線等。若使用紫外線、遠紫外線、X射線、準分子雷射光、 γ 射線、同步輻射、EUV、軟X射線作為高能射線，則使用用以形成目的之圖案的遮罩，以曝光量較佳為約 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為約 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式進行照射。若使用EB作為高能射線，則以曝光量較佳為約 $0.1\sim 100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳為約 $0.5\sim 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，直接或使用用以形成目的之圖案的遮罩進行描繪。另外，本發明之光阻組成物尤其最適合利用高能射線中的KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB、EUV、軟X射線、X射線、 γ 射線、同步輻射等所為之微細圖案化。

【0203】

另外，曝光除了使用通常的曝光法以外，還可使用將水等折射率1.0以上之液體插入光阻膜與投影透鏡之間而實施的浸潤法。此時，也可使用不溶於水的保護膜。

【0204】

前述不溶於水的保護膜係為了防止來自光阻膜的溶出物並提升膜表面的滑水性而使用，大致分成2種。其中一種為須利用不會溶解光阻膜的有機溶劑在鹼水溶液顯影前予以剝離的有機溶劑剝離型，另一種為可溶於鹼顯影液，在光阻膜可溶部去除的同時將保護膜去除的鹼水溶液可溶型。後者尤其為以不溶於水但溶於鹼顯影液的具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之聚合物作為基礎並使其溶解於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8~12之醚系溶劑、及它們的混合溶劑而得之材料較佳。亦可製成將前述不溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑溶解於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8~12之醚系溶劑、或它們的混合溶劑而得之材料。

【0205】

曝光後，也可在加熱板上進行較佳為60～150℃、10秒～30分鐘，更佳為80～120℃、30秒～20分鐘的PEB。

【0206】

曝光後或PEB後，實施顯影。顯影例如使用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)等之鹼水溶液之顯影液，利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法進行較佳為3秒～3分鐘，更佳為5秒～2分鐘的顯影，藉此，已照光的部分溶解於顯影液，未曝光的部分不溶解，而在基板上形成目的之正型圖案。

【0207】

也可使用本發明之光阻組成物並實施利用有機溶劑顯影來得到負圖案的負顯影。此時使用的顯影液可列舉：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。這些有機溶劑可單獨使用1種或將2種以上混合使用。

【0208】

此外，也可在顯影步驟後使用水並利用浸漬法、浸置法、噴塗法等常法來實施較佳為3秒～3分鐘，更佳為5秒～2分鐘的淋洗。

【0209】

也可利用熱流(thermal flow)、RELACS技術、DSA技術等使顯影後之孔圖案、溝渠圖案收縮。於孔圖案上塗佈收縮劑，藉由烘烤時來自光阻層之酸觸媒的擴散而於光阻的表面引發收縮劑的交聯，收縮劑會附著於孔圖案的側壁。烘烤溫度宜為70～180℃，更佳為80～170℃，烘烤時間為10～300秒。最後，去除多餘的收縮劑，使孔圖案縮小。

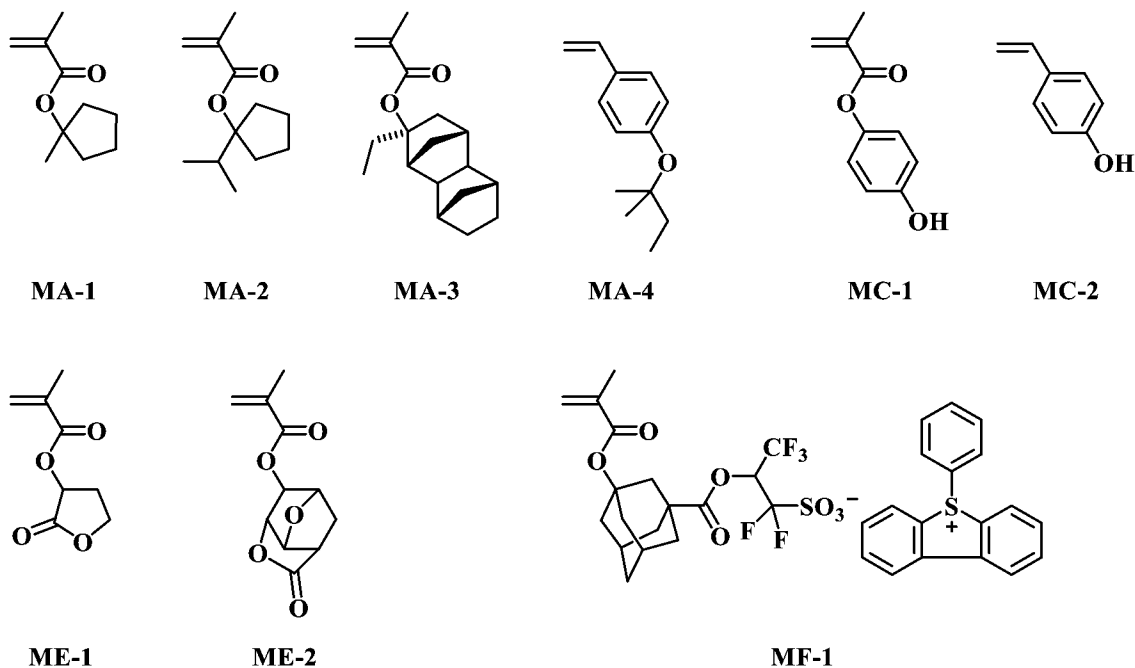
[實施例]**【0210】**

以下，例示合成例、實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明不限於下列實施例。另外，**M_w**係利用使用四氫呋喃(THF)或N,N-二甲基甲醯胺(DMF)作為溶劑的凝膠滲透層析(GPC)獲得的聚苯乙烯換算測定值。又，下列化學式中，**Me**為甲基。

【0211】

另外，合成例中製造聚合物時所使用的各單體如下。

[化104]



【0212】

[1]聚合物之合成

[合成例1-1]聚合物P-1之合成

在氮氣環境下，使62.8g之MA-2、18.2g之ME-1、19g之MC-1、及6.1g之2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯溶解於140g之MEK中，製得溶液。將該溶液歷時4小時滴加到在氮氣環境下於80°C攪拌的MEK47g中。滴加結束後，在保持80°C的狀態下將聚合液攪拌2小時，予以冷卻至室溫，然後滴加到1,500g之己烷中。分濾析出的固體並於60°C進行20小時真空乾燥，得到白色固體狀之聚合物P-1。產量為92g，產率為92%，利用¹³C-NMR得到的組成比計算結果為MA-2/ME-1/MC-1=60/20/20 (莫耳比)。使用了THF作為溶劑之GPC測定的聚苯乙烯換算之M_w為8,400，M_w/M_n為1.64。

【0213】

[合成例1-2~1~4]聚合物P-2~P-4之合成

適當地變更各單體的種類、摻合比，除此以外，以和合成例1-1同樣的方法製得聚合物P-2～P-4。針對聚合物P-2，係利用使用THF作為溶劑之GPC測定來求出Mw及Mw/Mn。針對聚合物P-3～P-4，則是利用使用DMF作為溶劑之GPC測定來求出Mw及Mw/Mn。關於製得之聚合物P-1～P-4，彙整示於下列表1。

【0214】

[表1]

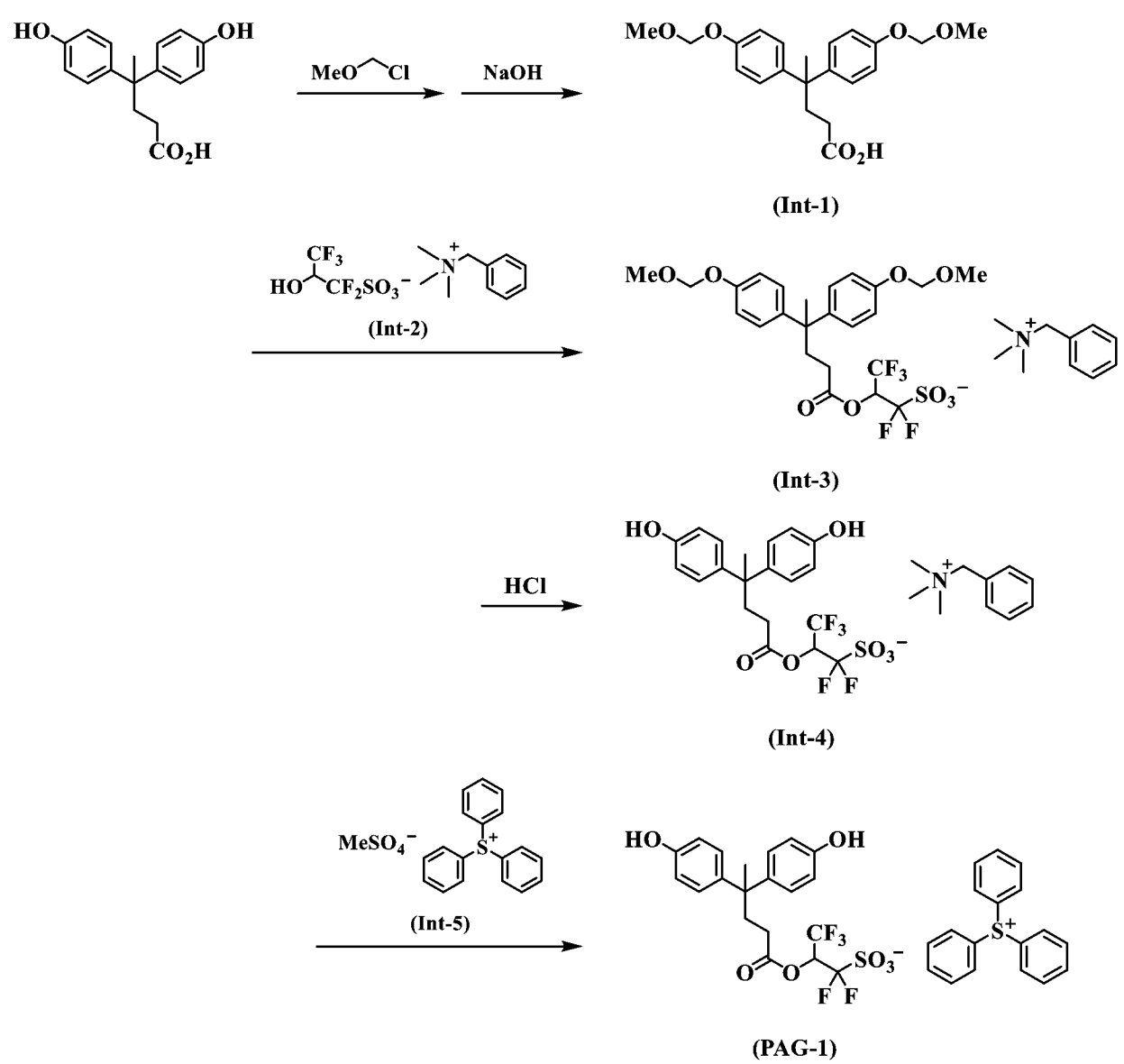
聚合物	單元1	導入比 (mol%)	單元2	導入比 (mol%)	單元3	導入比 (mol%)	單元4	導入比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
P-1	MA-2	60.0	ME-1	20.0	MC-1	20.0	-	-	8,400	1.64
P-2	MA-1	30.0	MA-4	30.0	MC-2	40.0	-	-	9,000	1.62
P-3	MP-1	15.0	MA-1	55.0	MC-2	30.0	-	-	10,000	1.60
P-4	MP-1	20.0	MA-3	30.0	ME-2	30.0	MC-1	20.0	11,000	1.60

【0215】

[2]鎔鹽化合物之合成

[實施例1-1]鎔鹽(PAG-1)之合成

[化105]



【0216】

於100g之4,4'-雙(4-羥基苯基)戊酸、270.8g之二異丙基乙基胺、及300g之二氯甲烷的混合溶液中，在冰冷下滴加154.6g之氯甲基甲基醚。於40℃攪拌2天後，將反應液進行冰冷，並加入400g之純水。加入150g之二氯甲烷並進行攪拌後，分取有機層。將得到的有機層依序以150g之純水、150g之稀鹽酸、150g之純水、150g之5.0質量%碳酸氫鈉水溶液、150g之純水進行分液洗淨。將得到的有機層減壓濃縮，藉此獲得139.7g之褐色的油狀物。對於獲得之油狀物加入150g之THF及50g之純水並進行攪拌後，滴加106.3g之25質量%氫氧化鈉水溶液，然後於40℃

攪拌整夜。然後，將反應液進行冰冷並滴加250g之10質量%鹽酸，將反應淬滅。加入200g之乙酸乙酯並進行攪拌後，分取有機層。將有機層以100g之5質量%食鹽水、100g之純水進行洗淨後，將得到的有機層減壓濃縮。對於濃縮液加入700g之己烷並進行攪拌後，去除上清液，將殘留的油狀部分減壓濃縮，得到116.6g之褐色油狀物的羧酸(Int-1)(2步驟產率：82%)。

【0217】

將12g之羧酸(Int-1)、13.7g之2-羥基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸苄基三甲基銨(Int-2)、0.4g之N,N-二甲基氨基吡啶、7.5g之1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽及55g之二氯甲烷混合後，於室溫攪拌整夜。然後，加入40g之10質量%苄基三甲基氯化銨水溶液並進行攪拌後，分取有機層。將有機層依序以30g之純水、30g之稀鹽酸、及30g之純水進行洗淨後，予以減壓濃縮。於濃縮液中加入二異丙基醚並進行攪拌後，去除上清液，將殘留的油狀物減壓濃縮，得到22.1g之褐色油狀物的銨鹽(Int-3)。

【0218】

將22.1g之銨鹽(Int-3)、21.9g之THF、及21.9g之5質量%鹽酸混合，於40°C攪拌整夜。然後，加入27.8g之10質量%碳酸氫鈉水溶液，將反應淬滅。加入100g之二氯甲烷及20g之1-戊醇並進行攪拌後，分取有機層。將得到的有機層依序以30g之純水、30g之10質量%苄基三甲基氯化銨水溶液、及30g之純水進行洗淨後，予以減壓濃縮。於濃縮液中加入二異丙基醚並進行攪拌後，去除上清液，然後將殘留的油狀物減壓濃縮而去除溶劑，藉此使固體析出。將析出物取出並進行減壓乾燥，藉此得到17g之淡褐色固體的銨鹽(Int-4)(2步驟產率：86%)。

【0219】

將7g之銨鹽(Int-4)、4.6g之甲基硫酸三苯基銻(Int-5)、10g之1-戊醇、60g之二氯甲烷及20g之純水混合，於室溫攪拌30分鐘後，分取有機層。將有機層依序以30g之純水、30g之5.0質量%碳酸氫鈉水溶液、30g之純水、30g之稀鹽酸、及30g之純水進行洗淨後，予以減壓濃縮。於濃縮液中加入甲基異丁基酮並使其溶解後，再度進行減壓濃縮，加入二異丙基醚並進行攪拌後去除上清液。對於殘留的油狀物加入5g之甲醇予以稀釋並進行攪拌後，加入二異丙基醚並攪拌2天，使固體析出。分濾析出的固體並以二異丙基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此獲得8g之目的之銻鹽(PAG-1)(產率：90%)。

【0220】

獲得之銻鹽(PAG-1)的紅外線吸收圖譜數據如下所示。又，核磁共振圖譜(¹H-NMR、¹⁹F-NMR/DMSO-d₆)示於圖1及圖2。另外，¹H-NMR中觀測到微量的殘留溶劑(二氯甲烷、甲基異丁基酮、水)。

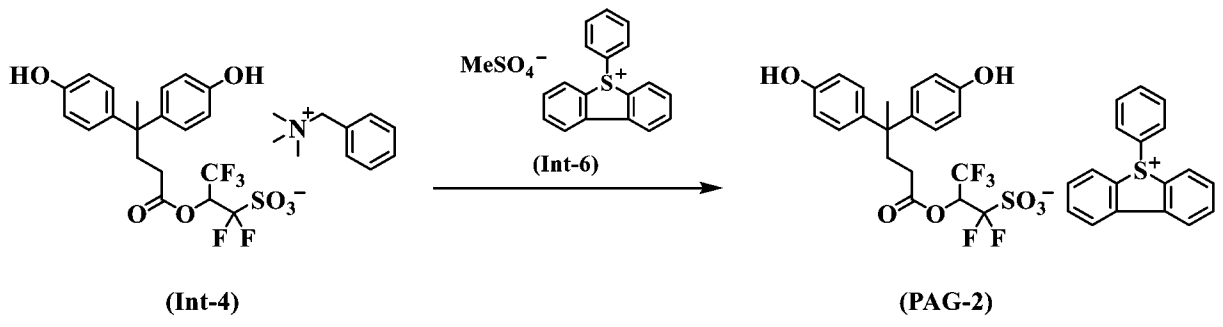
紅外線吸收圖譜(D-ATR；cm⁻¹)

3333、3066、2969、1770、1614、1593、1513、1477、1448、1372、1272、1227、1179、1127、1092、1075、996、917、836、748、683、641、579、561cm⁻¹

【0221】

[實施例1-2]銻鹽(PAG-2)之合成

[化106]



【0222】

將7g之銨鹽(Int-4)、4.7g之甲基硫酸5-苯基二苯并噻吩鎘(Int-6)、10g之1-戊醇、60g之二氯甲烷、及20g之純水混合，於室溫攪拌1小時後，分取有機層。將有機層依序以30g之純水、30g之5.0質量%碳酸氫鈉水溶液、30g之純水、30g之稀鹽酸、及30g之純水進行洗淨。於獲得之有機層中加入0.7g之活性碳，攪拌整夜後，利用過濾去除活性碳，將濾液減壓濃縮。於濃縮液中加入甲基異丁基酮並予以溶解後，再度進行減壓濃縮，加入第三丁基甲基醚並進行攪拌後，去除上清液。對於殘留的油狀物加入二氯甲烷予以稀釋並進行攪拌後，加入第三丁基甲基醚並進行攪拌，使固體析出。分濾析出的固體並以第三丁基甲基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此獲得5.9g之目的之銨鹽(PAG-2)(產率：71%)。

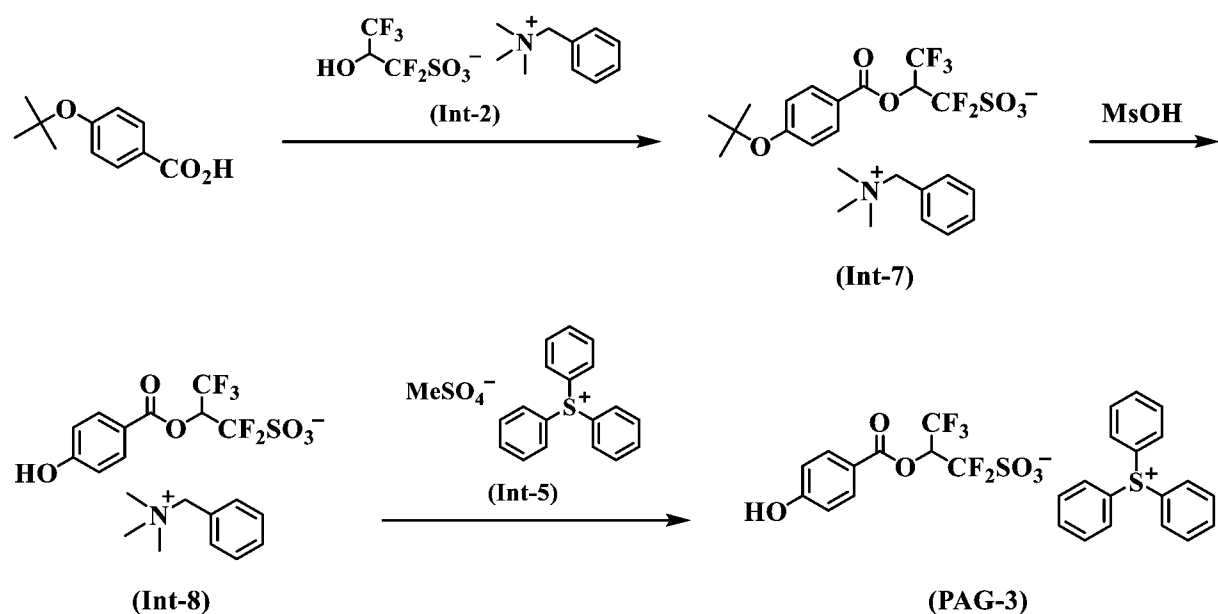
【0223】

獲得之銨鹽(PAG-2)的核磁共振圖譜(^1H -NMR、 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6)示於圖3及圖4。另外， ^1H -NMR中觀測到微量的殘留溶劑(第三丁基甲基醚、甲基異丁基酮、水)。

【0224】

[實施例1-3]銨鹽(PAG-3)之合成

[化107]



【0225】

將100g之4-第三丁氧基苯甲酸、177.5g之2-羥基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸苄基三甲基銨(Int-2)、5.7g之N,N-二甲基胺基吡啶、107.7g之1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽、及1,000g之二氯甲烷混合後，於室溫攪拌整夜。然後，加入400g之10質量%碳酸氫鈉水溶液並進行攪拌後，分取有機層。將有機層以200g之20質量%苄基三甲基氯化銨水溶液、200g之純水進行洗淨後，予以減壓濃縮。於濃縮液中加入1,400g之二異丙基醚來實施晶析，分濾析出的固體並以二異丙基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此得到235.1g之白色固體的銨鹽(Int-7)(產率：90%)。

【0226】

將235.1g之銨鹽(Int-7)、1175g之甲醇、及0.8g之甲烷磺酸混合後，於回流下攪拌25小時。然後，冷卻至室溫，進行減壓濃縮。於濃縮液中加入甲醇而將濃度調整成30質量%後，加入1,266g之純水進行晶析。分濾析出的固體並依序以純水及甲醇洗淨後，進行減壓乾燥，藉此得到200g之白色固體的銨鹽(Int-8)(產率：94%)。

【0227】

將5g之銨鹽(Int-8)、5.2g之甲基硫酸三苯基銻(Int-5)、50g之二氯甲烷、及30g之純水混合，於室溫攪拌1小時後，分取有機層。將有機層以20g之純水、20g之20質量%甲醇水溶液進行洗淨後，予以減壓濃縮。於濃縮液中加入70g之二異丙基醚並進行攪拌，使固體析出。分濾析出的固體並以二異丙基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此獲得5.3g之目的之銻鹽(PAG-3)(產率：86%)。

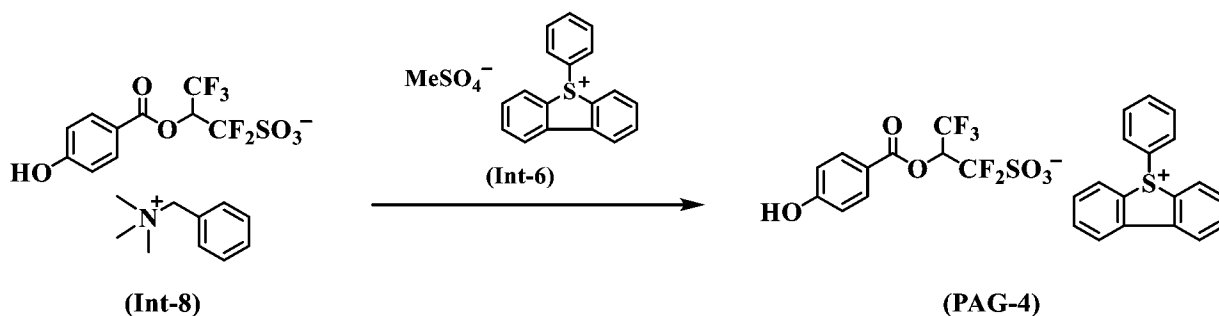
【0228】

獲得之銻鹽(PAG-3)的核磁共振圖譜($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)示於圖5及圖6。另外， $^1\text{H-NMR}$ 中觀測到微量的殘留溶劑(二異丙基醚、甲基異丁基酮、水)。

【0229】

[實施例1-4]銻鹽(PAG-4)之合成

[化108]



【0230】

將99.9g之銨鹽(Int-8)及350g之甲醇混合後，於50°C進行攪拌。緩慢地加入558.7g之16質量%甲基硫酸5-苯基二苯并噻吩鎢(Int-6)水溶液，於50°C攪拌10分鐘。然後，加入350g之純水，於50°C攪拌10分鐘，再於室溫攪拌6小時。分濾析出的固體並以純水洗淨後，進行減壓乾燥。於獲得之固體加入730g之甲醇，並

於60°C進行攪拌，使其再溶解，然後加入6g之活性碳並於60°C攪拌5小時。利用過濾去除活性碳後，於濾液中加入1,500g之純水來實施晶析。分濾析出的固體並以純水洗淨後，進行減壓乾燥，藉此獲得110.6g之目的之銻鹽(PAG-4)。

【0231】

獲得之銻鹽(PAG-4)的紅外線吸收圖譜數據如下所示。又，核磁共振圖譜(¹H-NMR、¹⁹F-NMR/DMSO-d₆)示於圖7及圖8。另外，¹H-NMR中觀測到微量的殘留溶劑(水)。

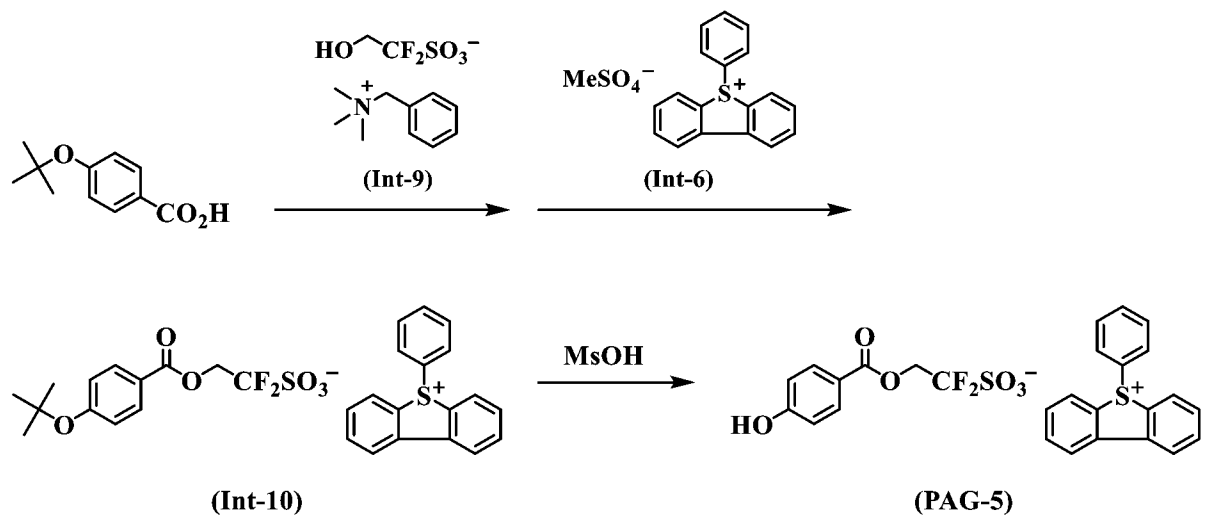
紅外線吸收圖譜(D-ATR；cm⁻¹)

3375、3231、3079、2979、1721、1606、1588、1517、1477、1450、1376、1323、1284、1259、1187、1161、1117、1103、1078、1039、991、900、858、845、781、761、750、736、706、679、644、606、575、555cm⁻¹

【0232】

[實施例1-5]銻鹽(PAG-5)之合成

[化109]



【0233】

將6.4g之4-第三丁氧基苯甲酸、9.3g之2-羥基-1,1-二氟乙烷磺酸苄基三甲基銨(Int-9)、0.4g之N,N-二甲基胺基吡啶、6.9g之1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽、及70g之二氯甲烷混合後，於室溫攪拌整夜。然後，加入60g之10質量%碳酸氫鈉水溶液並進行攪拌後，分取有機層。將有機層以30g之純水進行洗淨後，加入45g之30質量%甲基硫酸5-苯基二苯并噻吩鎢(Int-6)水溶液並攪拌30分鐘，分取有機層。將有機層依序以純水30g及20質量%甲醇水溶液進行洗淨後，予以減壓濃縮，加入二異丙基醚來實施晶析。分濾析出的固體並以二異丙基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此得到17.1g之鎢鹽(Int-10)(產率：94%)。將9.6g之鎢鹽(Int-10)、48g之2-丙醇、及0.03g之甲烷磺酸混合後，於70°C攪拌22小時。然後，冷卻至室溫，分濾析出的固體並依序以純水及二異丙基醚洗淨後，進行減壓乾燥，藉此獲得7g之白色固體的目的之鎢鹽(PAG-5)(產率：80%)。

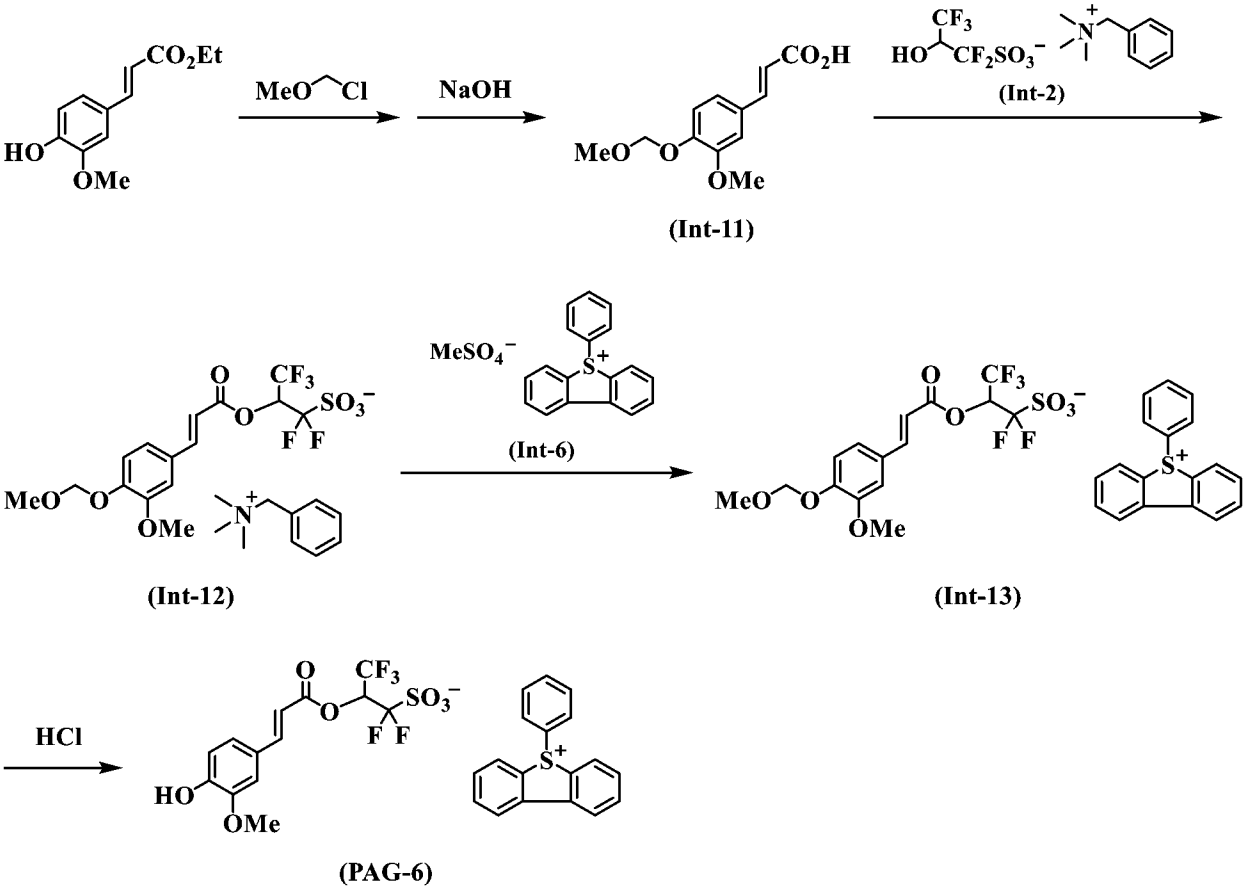
【0234】

獲得之鎢鹽(PAG-5)的核磁共振圖譜($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)示於圖9及圖10。另外， $^1\text{H-NMR}$ 中觀測到微量的殘留溶劑(二異丙基醚、水)。

【0235】

[實施例1-6]鎢鹽(PAG-6)之合成

[化110]



【0236】

於111.1g之阿魏酸乙酯、90.5g之二異丙基乙基胺、及600g之二氯甲烷的混合溶液中，在冰冷下滴加483g之氯甲基甲基醚。於40℃攪拌2天後，將反應液進行冰冷，並加入500g之純水。加入150g之二氯甲烷並進行攪拌後，分取有機層。將得到的有機層依序以150g之純水、500g之稀鹽酸、500g之純水、500g之5.0質量%碳酸氫鈉水溶液、及500g之純水進行分液洗淨。將得到的有機層減壓濃縮，藉此獲得122g之褐色的油狀物。對於獲得之油狀物加入500g之THF及500g之純水並進行攪拌後，滴加320g之25質量%氫氧化鈉水溶液，於40℃攪拌整夜。然後，將反應液進行冰冷並滴加360g之10質量%鹽酸，將反應淬滅。加入500g之乙酸乙酯並進行攪拌後，分取有機層。將有機層依序以500g之5質量%食鹽水及500g之純水進行洗淨後，將得到的有機層減壓濃縮成900g之溶液。於獲得之濃縮液中

加入1,500g之己烷來實施再結晶，並於10°C以下攪拌1小時。實施減壓過濾，將得到的濕結晶進行減壓乾燥，獲得96g之羧酸(Int-11)(2步驟產率：80%)。

【0237】

將23.8g之羧酸(Int-11)、27.5g之2-羥基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸苄基三甲基銨(Int-2)、0.12g之N,N-二甲基胺基吡啶、23g之1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽、及100g之二氯甲烷混合後，於室溫攪拌整夜。然後，加入230g之20質量%苄基三甲基氯化銨水溶液並進行攪拌後，分取有機層。將有機層依序以100g之純水、100g之稀鹽酸、及100g之純水進行洗淨後，實施減壓濃縮，得到62g之銨鹽(Int-12)。

【0238】

於62g之銨鹽(Int-12)加入149g之30質量%甲基硫酸5-苯基二苯并噻吩鎢(Int-6)水溶液並攪拌30分鐘，分取有機層。將有機層以100g之純水洗淨2次後，進行減壓濃縮，得到66.2g之鎢鹽(Int-13)。

【0239】

將66.2g之鎢鹽(Int-13)、150g之THF、及60g之5質量%鹽酸混合，於40°C攪拌整夜。然後，加入70g之10質量%碳酸氫鈉水溶液，將反應淬滅。加入200g之二氯甲烷並進行攪拌後，分取有機層。將得到的有機層以60g之純水洗淨2次後，進行減壓濃縮，獲得56.6g之目的之鎢鹽(PAG-6)(3步驟產率：85%)。

【0240】

獲得之鎢鹽(PAG-6)的核磁共振圖譜(¹H-NMR、¹⁹F-NMR/DMSO-d₆)示於圖11及圖12。另外，¹H-NMR中觀測到微量的殘留溶劑(二異丙基醚、水)。

【0241】

[3]光阻組成物之製備

[實施例2-1～2-10、比較例1-1～1-2]

按下列表2所示之組成，將聚合物P-1～P-4、鎢鹽PAG-1～PAG-6、比較例用之光酸產生劑PAG-X、PAG-Y、及淬滅劑Q-1溶解於溶劑中，溶解後使用鐵氟龍(註冊商標)製過濾器(孔徑0.2μm)進行過濾，製得光阻組成物。

【0242】

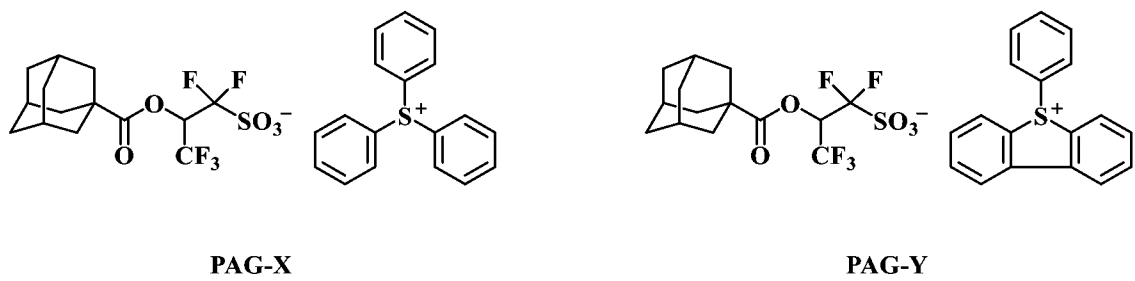
表2中，溶劑、PAG-X、PAG-Y及Q-1如下所示。

- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯
- GBL：γ-丁內酯

【0243】

- PAG-X、PAG-Y

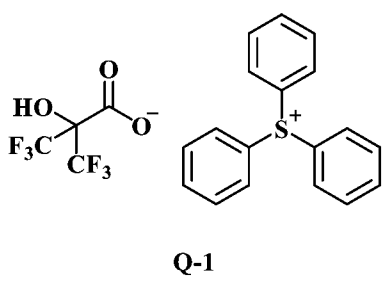
[化111]



【0244】

- Q-1

[化112]



【0245】

[表2]

	光阻組成物	聚合物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)
實施例 2-1	R-01	P-1 (80)	PAG-3 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (2,328)	GBL (449)
實施例 2-2	R-02	P-1 (80)	PAG-5 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
實施例 2-3	R-03	P-2 (80)	PAG-4 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
實施例 2-4	R-04	P-2 (80)	PAG-1 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
實施例 2-5	R-05	P-2 (80)	PAG-2 (30.0)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
實施例 2-6	R-06	P-3 (80)	PAG-4 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
實施例 2-7	R-07	P-3 (80)	PAG-2 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
實施例 2-8	R-08	P-4 (80)	PAG-4 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
實施例 2-9	R-09	P-4 (80)	PAG-2 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
實施例 2-10	R-10	P-3 (80)	PAG-6 (8.2)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)
比較例 1-1	CR-01	P-1 (80)	PAG-X (16.9)	Q-1 (7.0)	PGMEA (3,757)	GBL (1,600)
比較例 1-2	CR-02	P-4 (80)	PAG-Y (9.8)	Q-1 (6.9)	PGMEA (2,990)	GBL (843)

【0246】

[4]EB曝光評價

[實施例3-1～3-10、比較例2-1～2-2]

在矽基板上塗佈抗反射膜溶液(日產化學(股)製DUV-42)，於200℃烘烤60秒，形成抗反射膜(61nm膜厚)。在前述抗反射膜上旋塗各光阻組成物(R-01～R-10、CR-01～CR-02)，使用加熱板於100℃烘烤60秒，形成膜厚45nm之光阻膜。對其使用ELIONIX公司製電子束描繪裝置(ELS-F125，加速電壓125kV)，邊使曝光量從50μC/cm²以步長1μC/cm²變化邊進行晶圓上尺寸為24nm、節距48nm之接觸孔圖案(CH圖案)的描繪，曝光後，於表3所示之溫度烘烤(PEB)60秒。然後，

以2.38質量%TMAH水溶液實施30秒浸置顯影，以純水淋洗並旋乾，形成正型圖案。

利用Hitachi High-Technologies(股)製測長SEM(S9380)觀察得到的CH圖案，並依循下列方法評價感度、CDU。求出獲得孔洞尺寸24nm、節距48nm的CH圖案的最適曝光量Eop($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)作為感度。該值越小，則感度越高。又，針對以前述Eop進行照射後得到的CH圖案，測定同一曝光批次內10處(每1處9個CH圖案)之尺寸，由該結果求出標準偏差(σ)的3倍值(3σ)作為CDU。該值越小，則CH圖案的尺寸均勻性越優異。結果示於表3。

【0247】

[表3]

	光阻組成物	PEB溫度(℃)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	CDU (nm)
實施例3-1	R-01	95	230	4.2
實施例3-2	R-02	95	235	4.1
實施例3-3	R-03	95	212	3.8
實施例3-4	R-04	100	202	3.6
實施例3-5	R-05	100	190	3.6
實施例3-6	R-06	95	204	3.4
實施例3-7	R-07	100	182	3.2
實施例3-8	R-08	105	205	3.5
實施例3-9	R-09	105	185	3.4
實施例3-10	R-10	105	185	3.2
比較例2-1	CR-01	95	251	4.8
比較例2-2	CR-02	105	233	4.4

【0248】

由表3所示之結果可確認，使用了本發明之鎢鹽化合物的光阻組成物，感度與CDU的均衡性優異。

如請求項1之鎢鹽化合物，其中， L^1 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ ， m 及 n 為1， Rf^1 及 Rf^2 為氟原子， Rf^3 及 Rf^4 為氫原子。

【請求項3】

如請求項1之鎢鹽化合物，其中， L^1 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ ， m 及 n 為1， Rf^1 及 Rf^2 為氟原子， Rf^3 為三氟甲基， Rf^4 為氫原子。

【請求項4】

一種光酸產生劑，係由如請求項1至3中任一項之鎢鹽化合物構成。

【請求項5】

一種化學增幅光阻組成物，含有如請求項4之光酸產生劑。

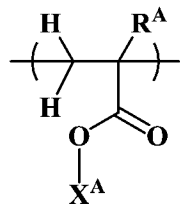
【請求項6】

如請求項5之化學增幅光阻組成物，含有基礎聚合物；

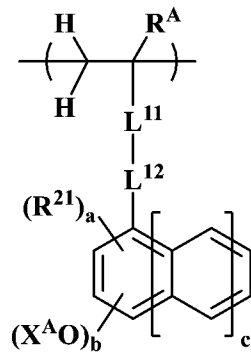
該基礎聚合物包含：

選自於下列式(A1)表示之重複單元及下列式(A2)表示之重複單元中之至少1種之極性因酸之作用而變化的重複單元，及

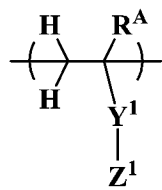
選自於下列式(B)～(E)表示之重複單元中之至少一者；



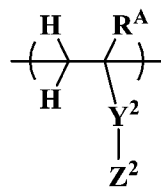
(A1)



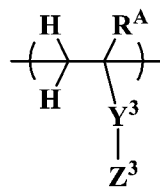
(A2)



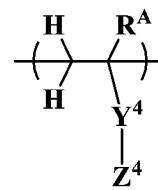
(B)



(C)



(D)



(E)

式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^{21} 各自獨立地為氫原子、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~6之烷基；

L^{11} 為單鍵、羰基氧基或鹽胺基；

L^{12} 為單鍵、或也可含有醚鍵或羰基之碳數1~7之烷二基；

a 為符合 $a \leq 5+2c-b$ 之整數； b 為1~5之整數； c 為0~2之整數；

X^A 為酸不穩定基；

$Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、伸萘基、 $-O-Y^5$ 、 $-C(=O)-O-Y^5$ 或 $-C(=O)-NH-Y^5$ ， Y^5 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、伸苯基、或伸萘基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^1 為碳數1~20之含有氟醇之取代基；

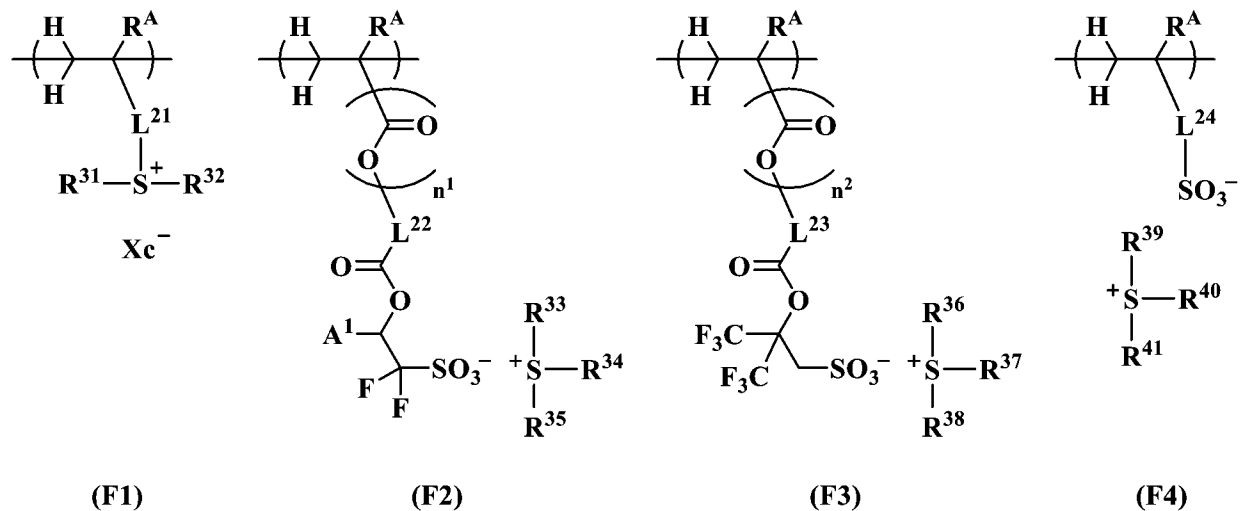
Z^2 為碳數1~20之含有酚性羥基之取代基；

Z^3 為碳數1~20之含有羧基之取代基；

Z^4 為含有內酯骨架、磺內酯骨架、碳酸酯骨架、環狀醚骨架、酸酐骨架、醇性羥基、烷氧基羰基、磺醯胺基或胺甲醯基之取代基。

【請求項7】

如請求項6之化學增幅光阻組成物，其中，該基礎聚合物更包含選自於下列式(F1)～(F4)表示之重複單元中之至少1種；



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L^{21} 為單鍵、伸苯基、 $-O-L^{21A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{21A}-$ 或 $-C(=O)-NH-L^{21A}-$ ， L^{21A} 為也可含有雜原子之碳數1～20之烷二基、碳數2～20之烯二基、或伸苯基；

L^{22} 及 L^{23} 各自獨立地為單鍵、或也可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基；

L^{24} 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-O-L^{24A}-$ 、 $-C(=O)-O-L^{24A}$ 或 $-C(=O)-NH-L^{24A}-$ ； L^{24A} 為也可經取代之伸苯基；

$R^{31} \sim R^{41}$ 各自獨立地為也可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基；又， L^{21} 、 R^{31} 及 R^{32} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 中的任二者、 R^{36} 、 R^{37} 及 R^{38} 中的任二者、或 R^{39} 、 R^{40} 及 R^{41} 中的任二者也可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環；

Xc^- 為非親核性相對離子；

A¹為氫原子或三氟甲基；

n¹為0或1，但在L²²為單鍵時則為0；n²為0或1，但在L²³為單鍵時則為0。

【請求項8】

一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如請求項5至7中任一項之化學增幅光阻組成物在基板上形成光阻膜；

使用高能射線對該光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對該已曝光之光阻膜進行顯影，而獲得圖案。

【請求項9】

如請求項8之圖案形成方法，其中，使用鹼水溶液之顯影液作為顯影液並使曝光部溶解，獲得未曝光部不溶解之正型圖案。

【請求項10】

如請求項8之圖案形成方法，其中，使用有機溶劑顯影液作為顯影液並使未曝光部溶解，獲得曝光部不溶解之負型圖案。

【發明圖式】

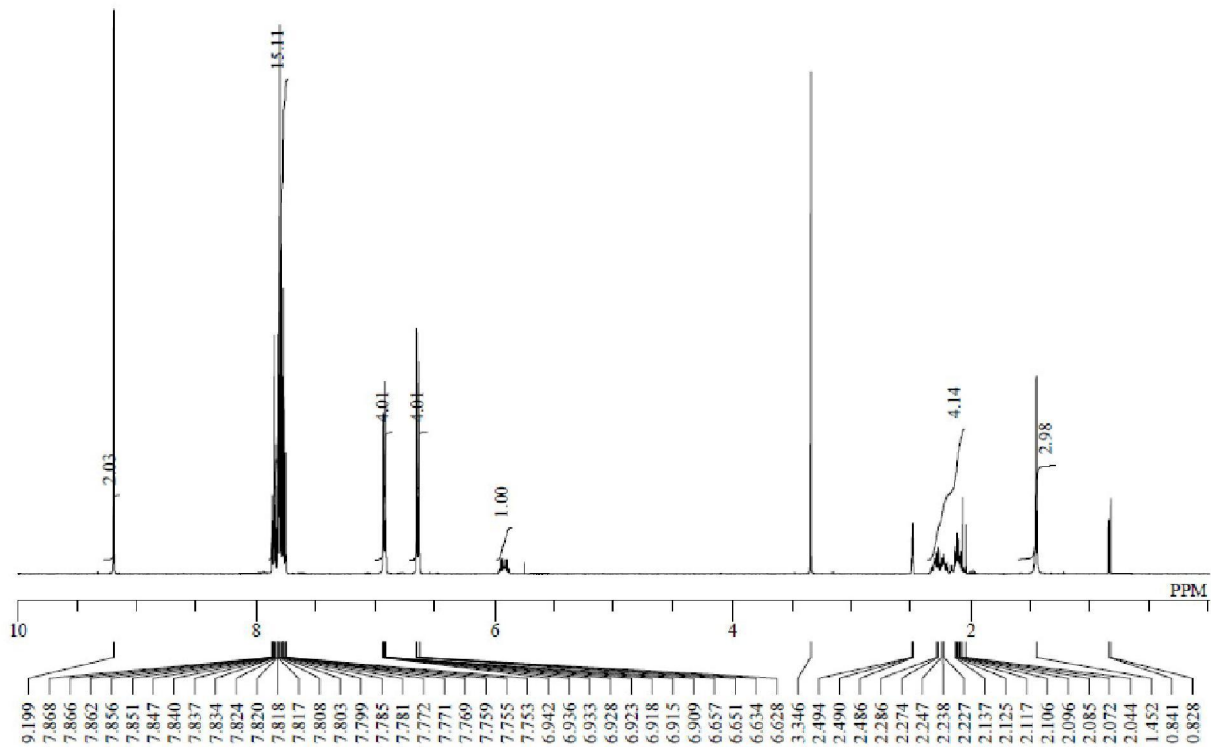


圖 1

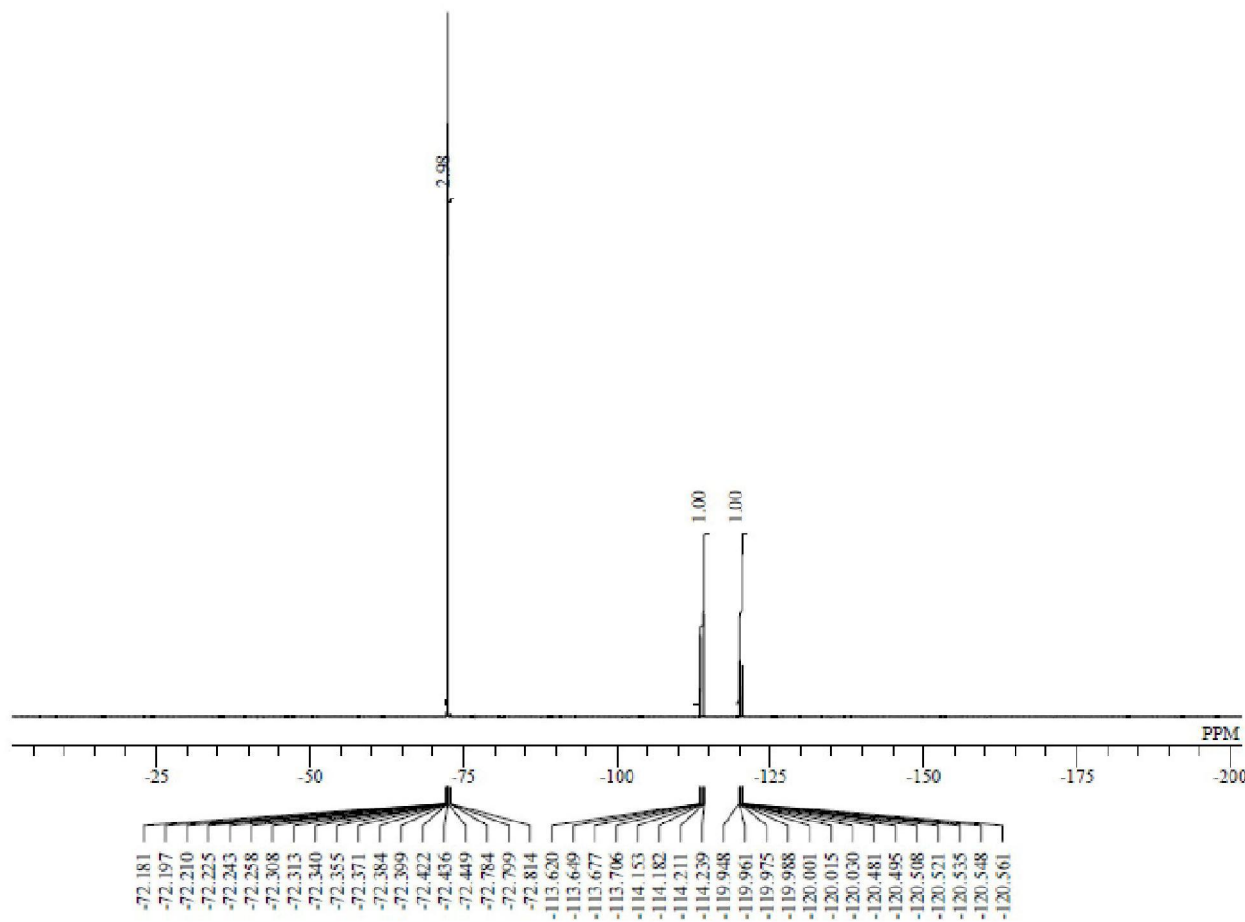


圖 2

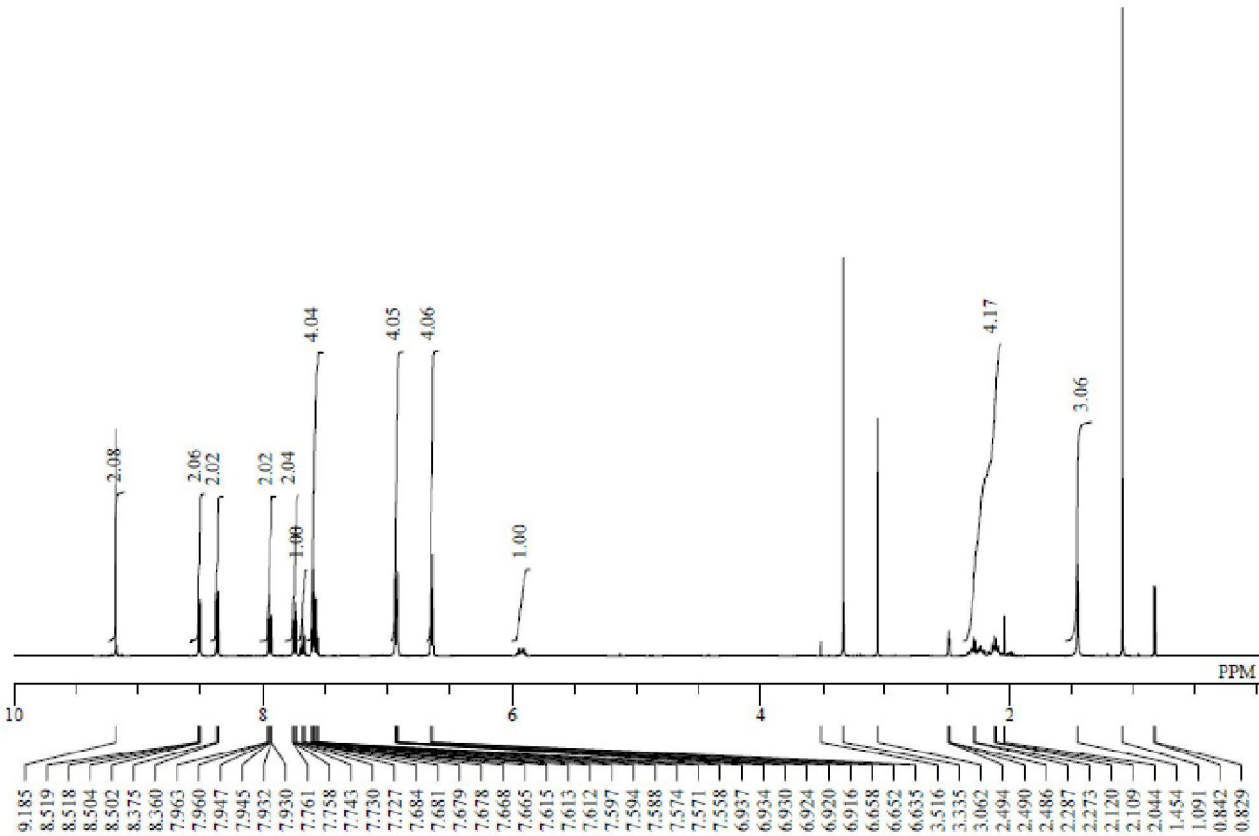


圖 3

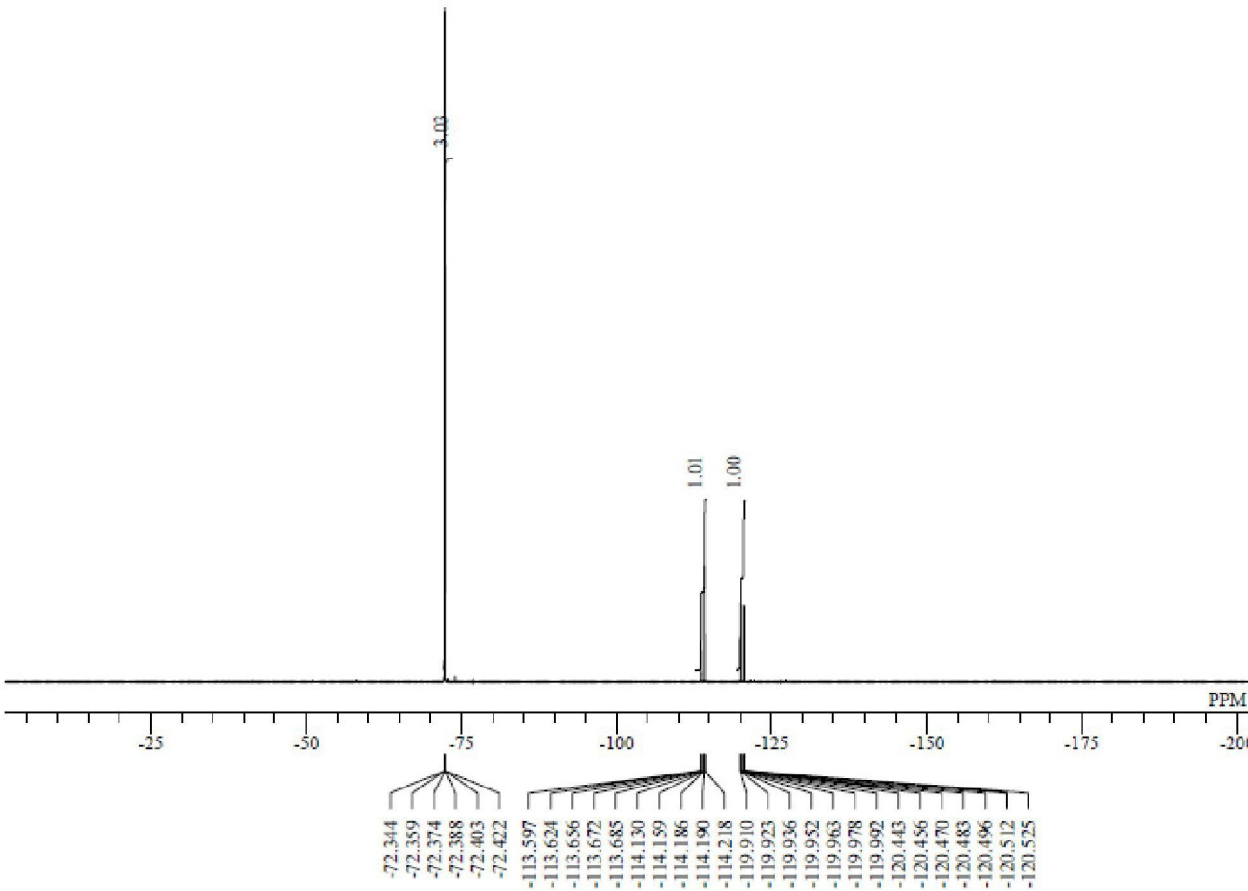


圖 4

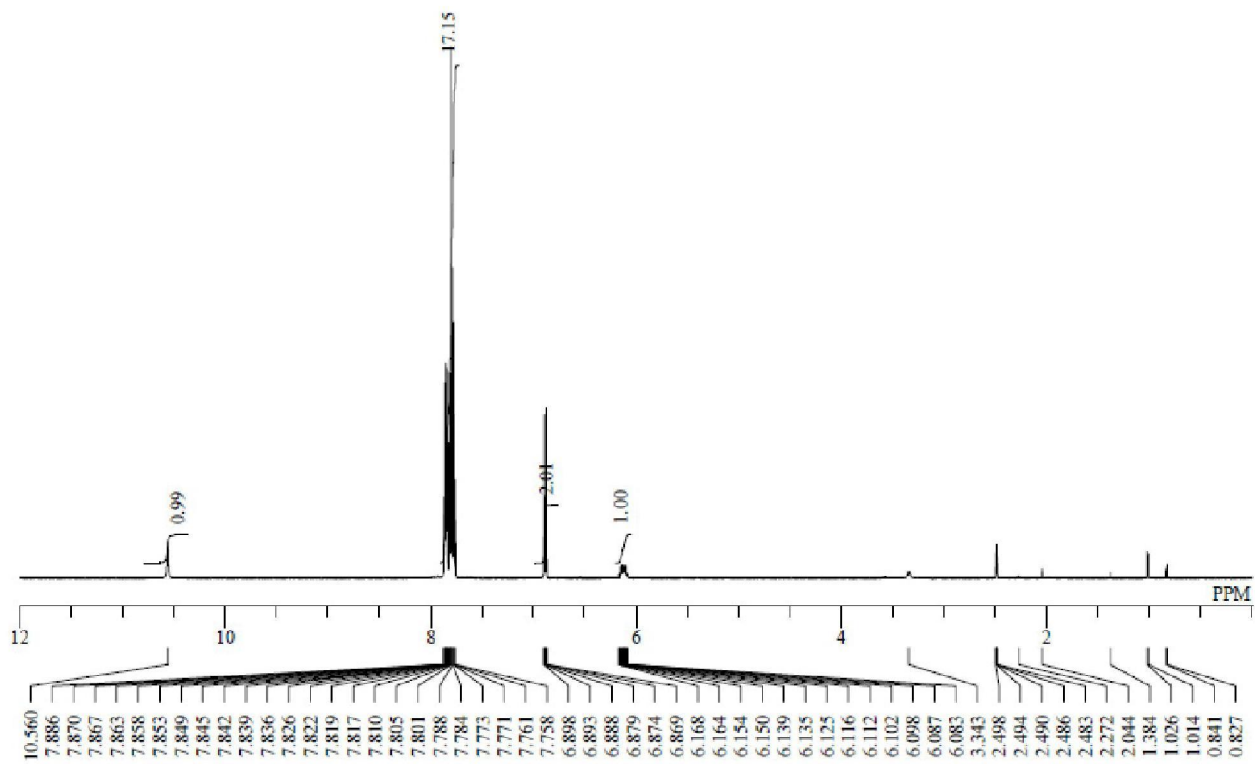


圖 5

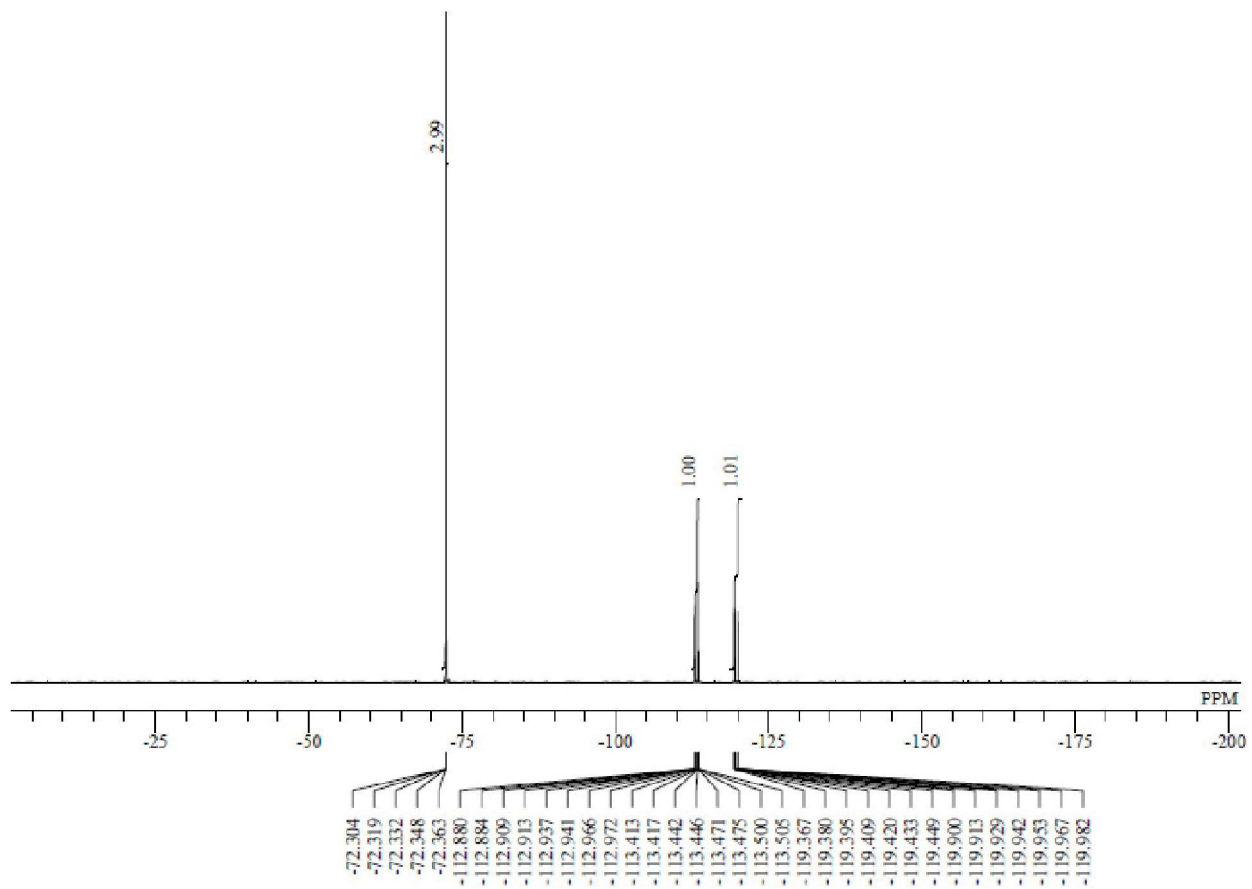


圖 6

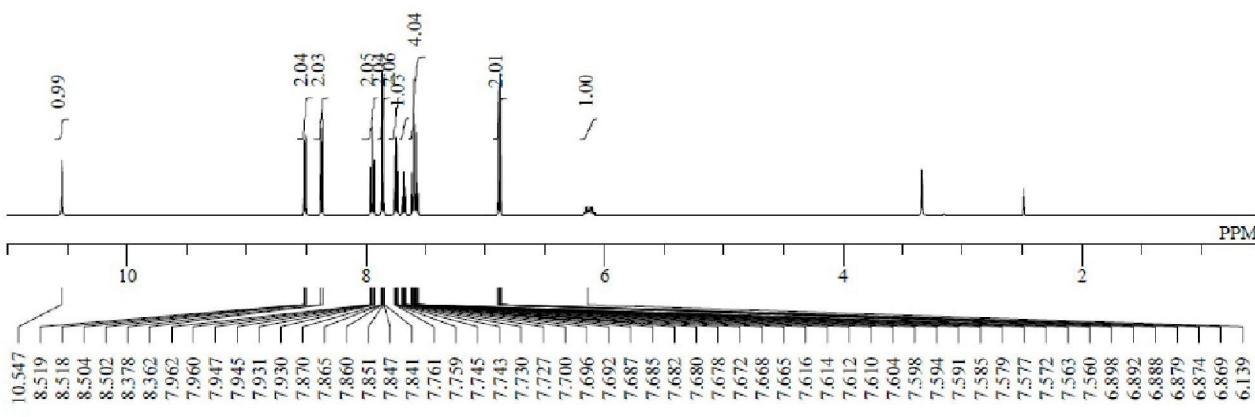


圖 7

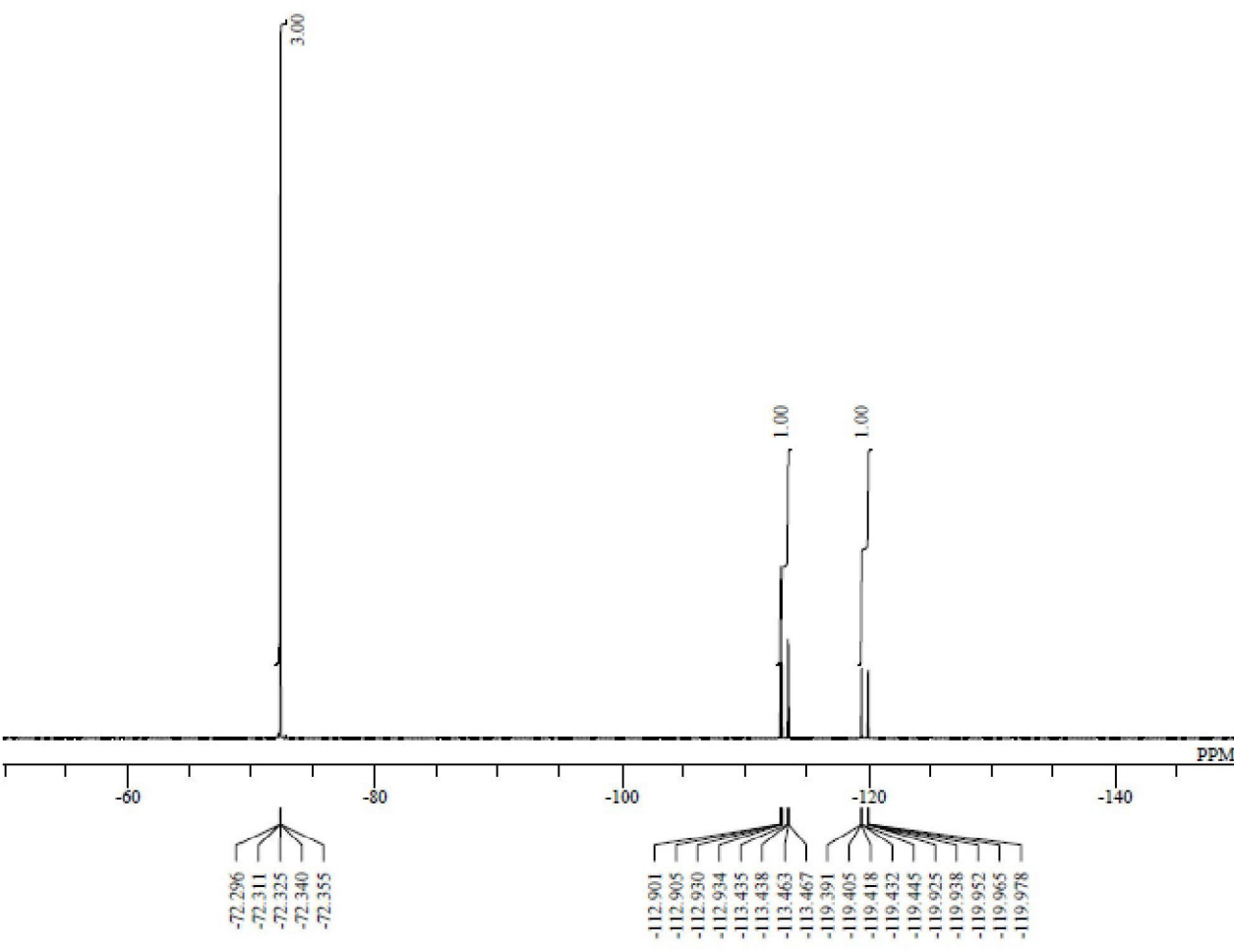


圖 8

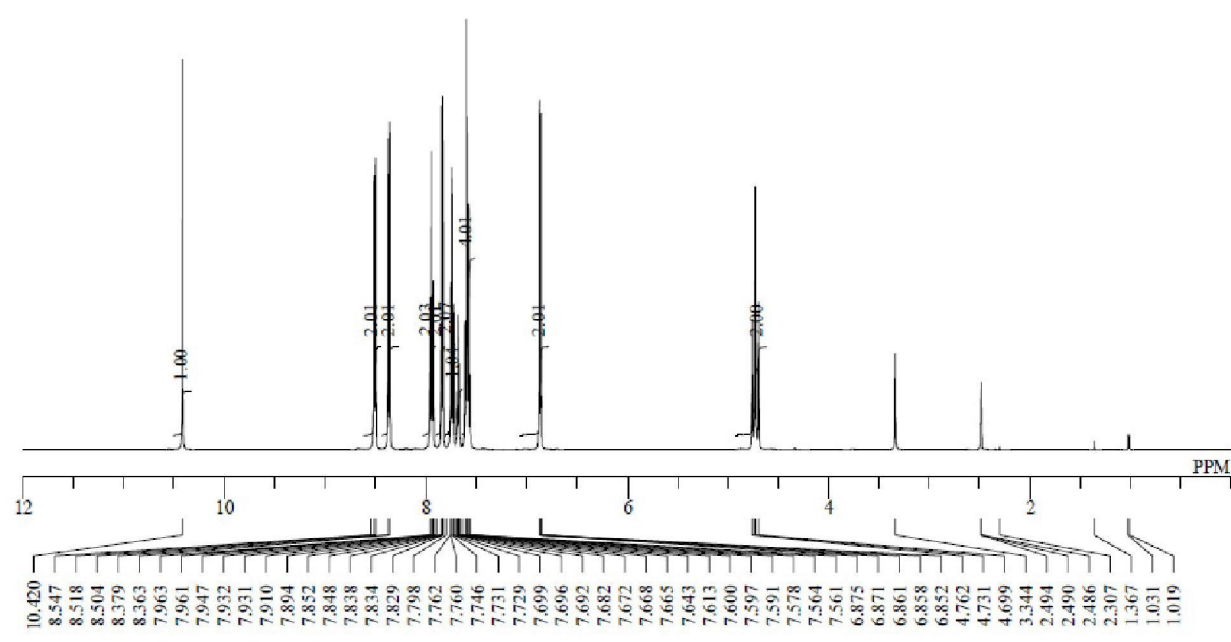


圖 9

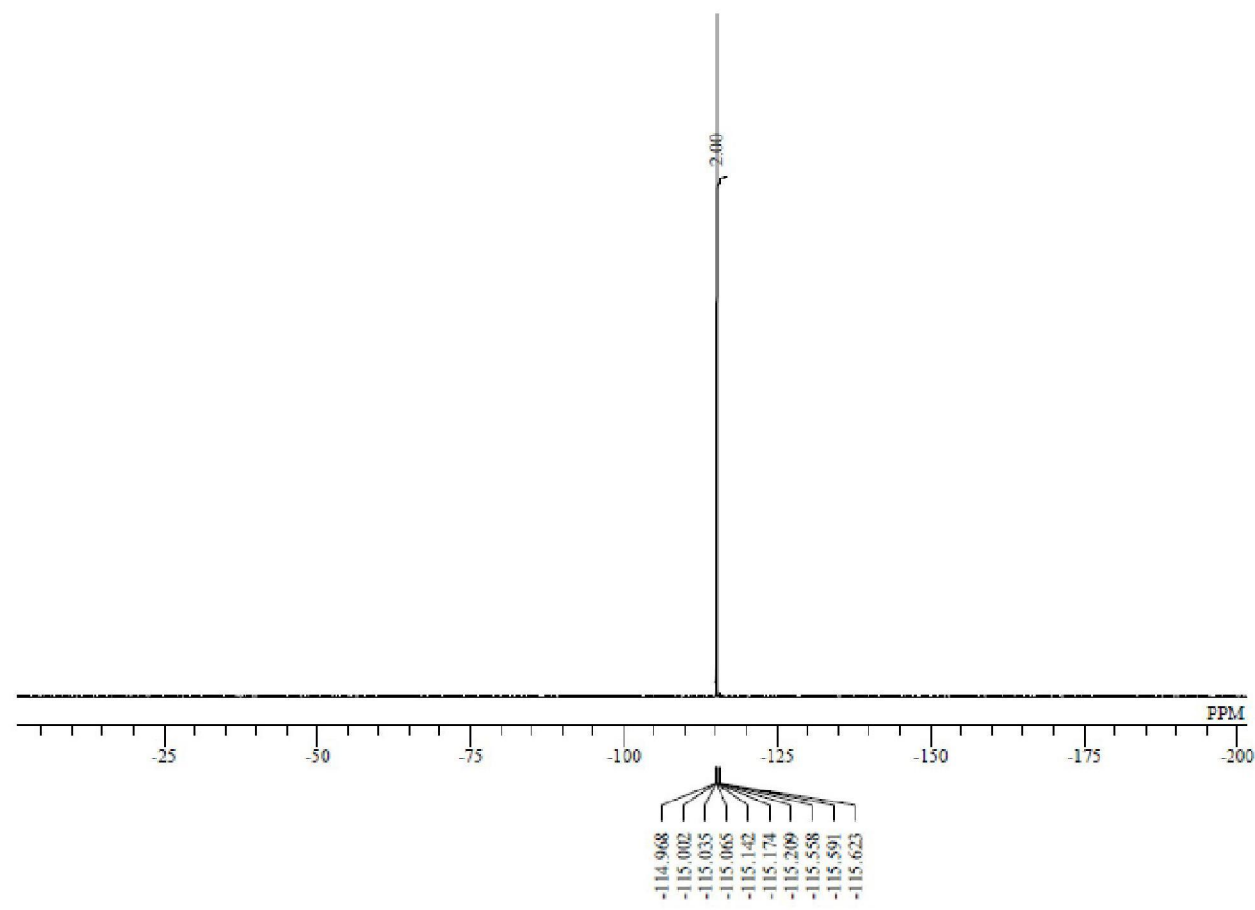


圖 10

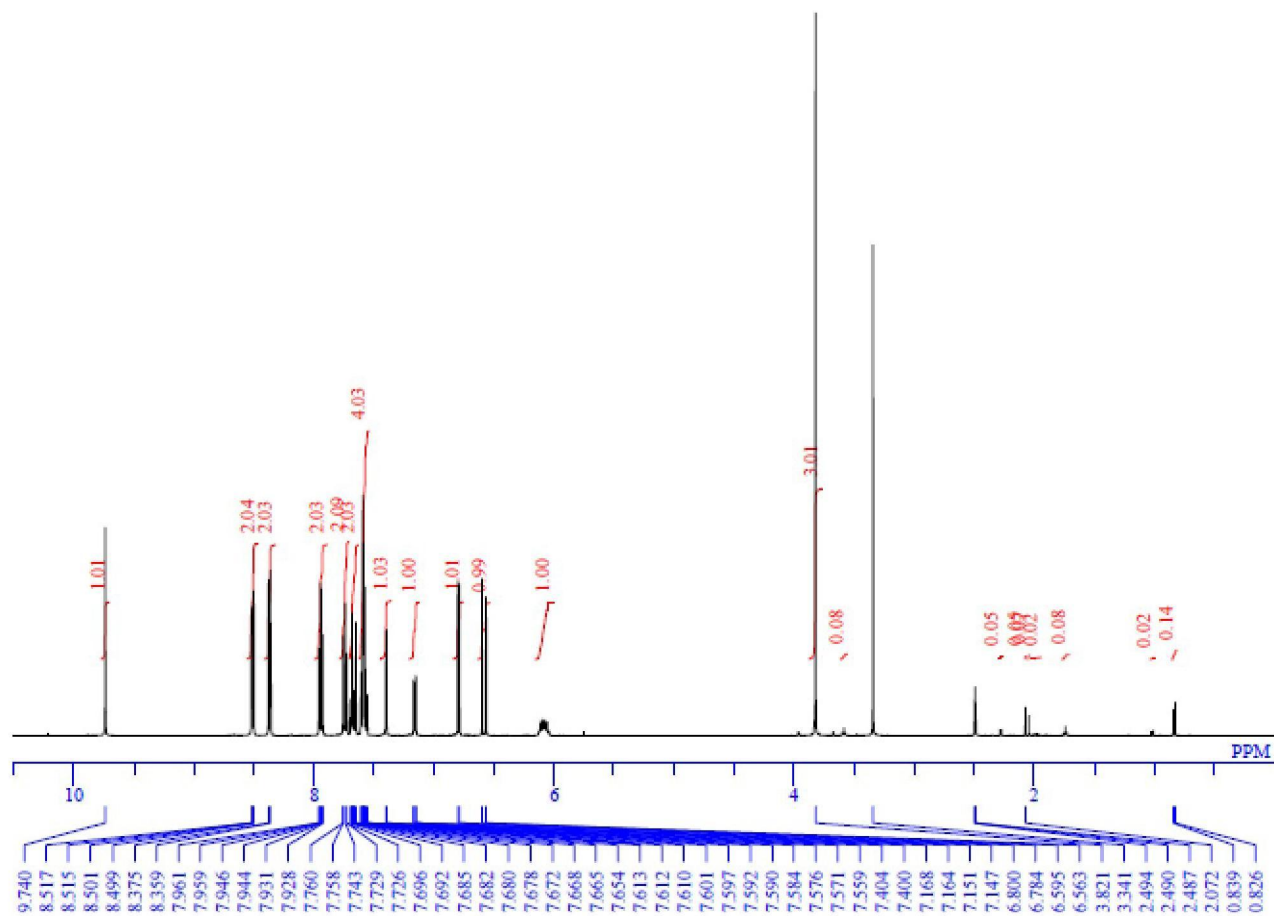


圖 11

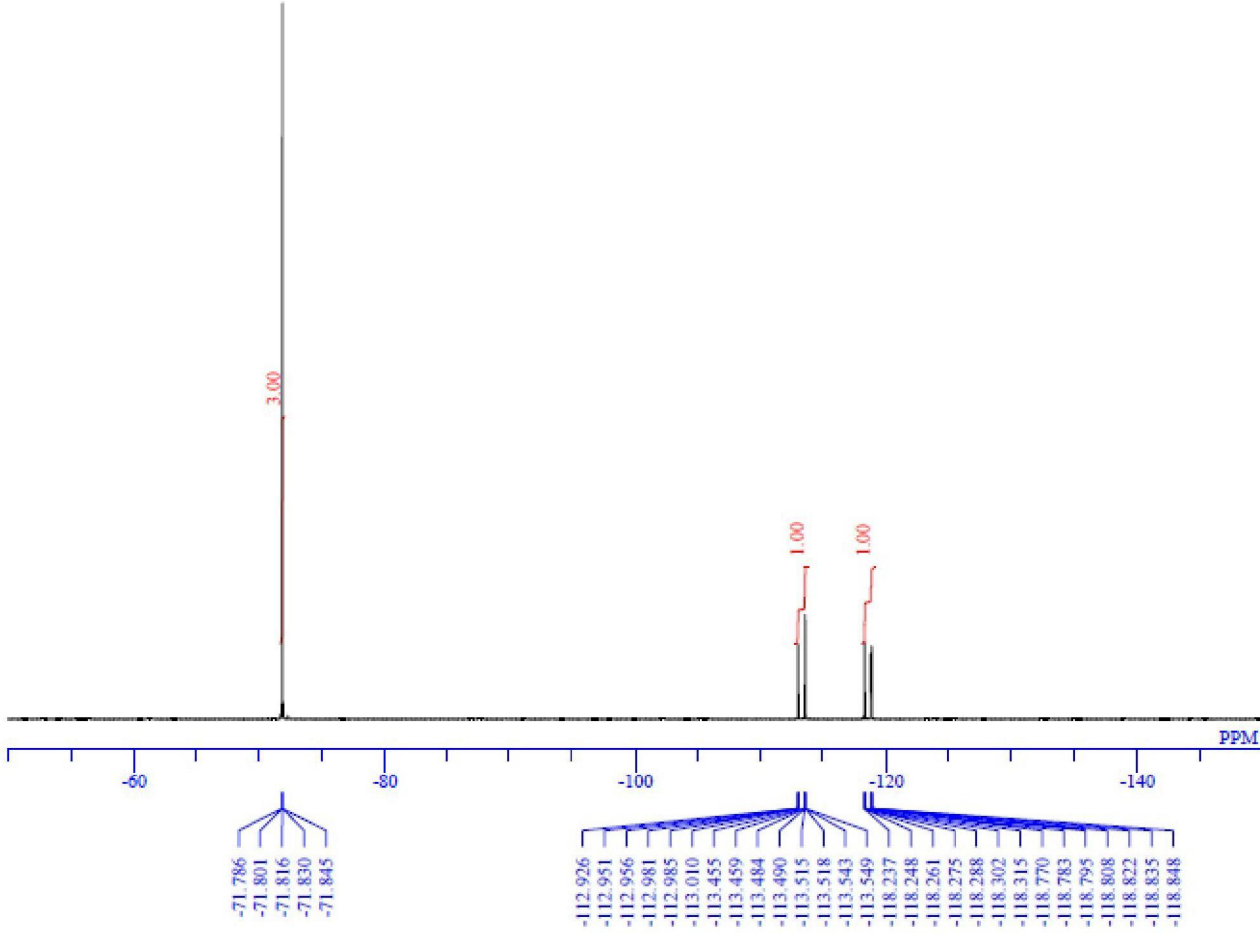


圖 12