



(21)申請案號：108117408

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. :

C07C309/73 (2006.01)

C07D493/08 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07D327/08 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2018/05/25 日本 2018-100517

(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：井上直也 INOUE, NAOYA (JP) ； 渡邊聰 WATANABE, SATOSHI (JP) ； 土門大將 DOMON, DAISUKE (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201617313A

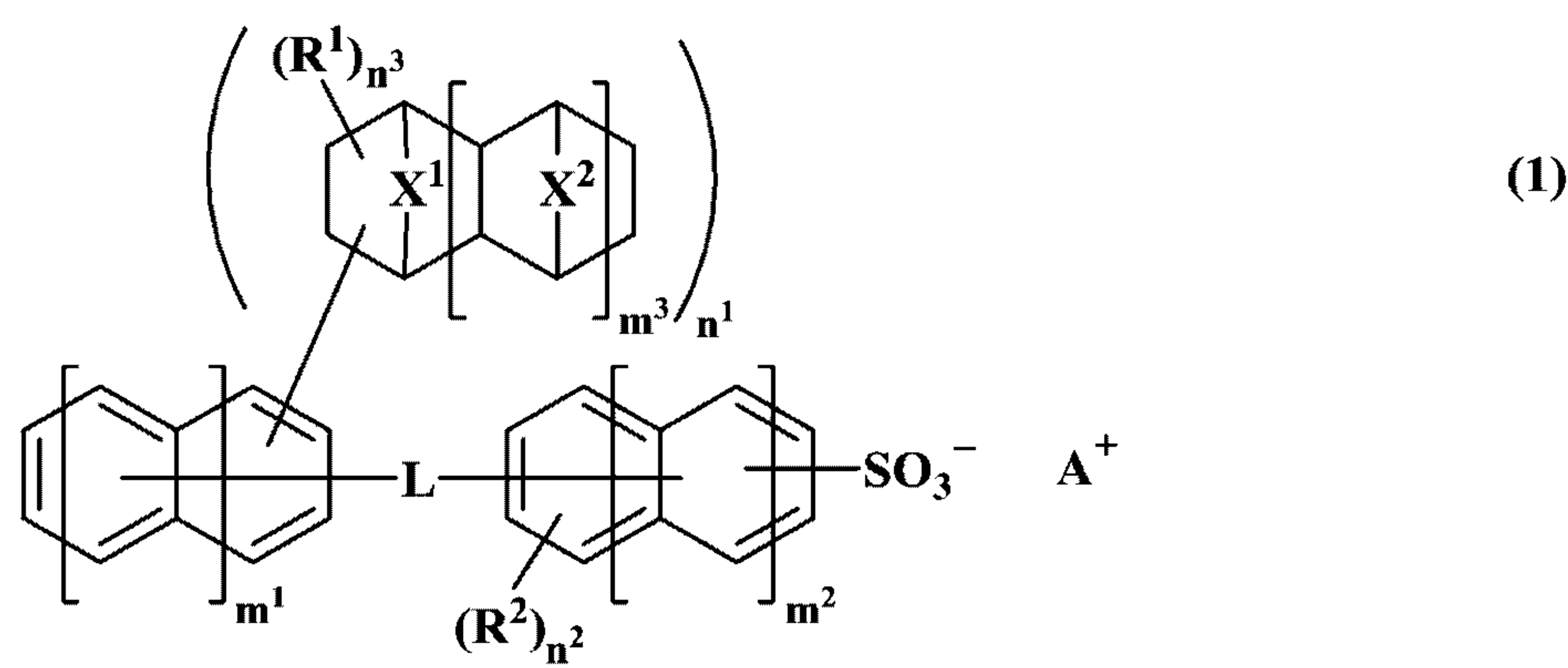
TW 201706320A

審查人員：陳依微

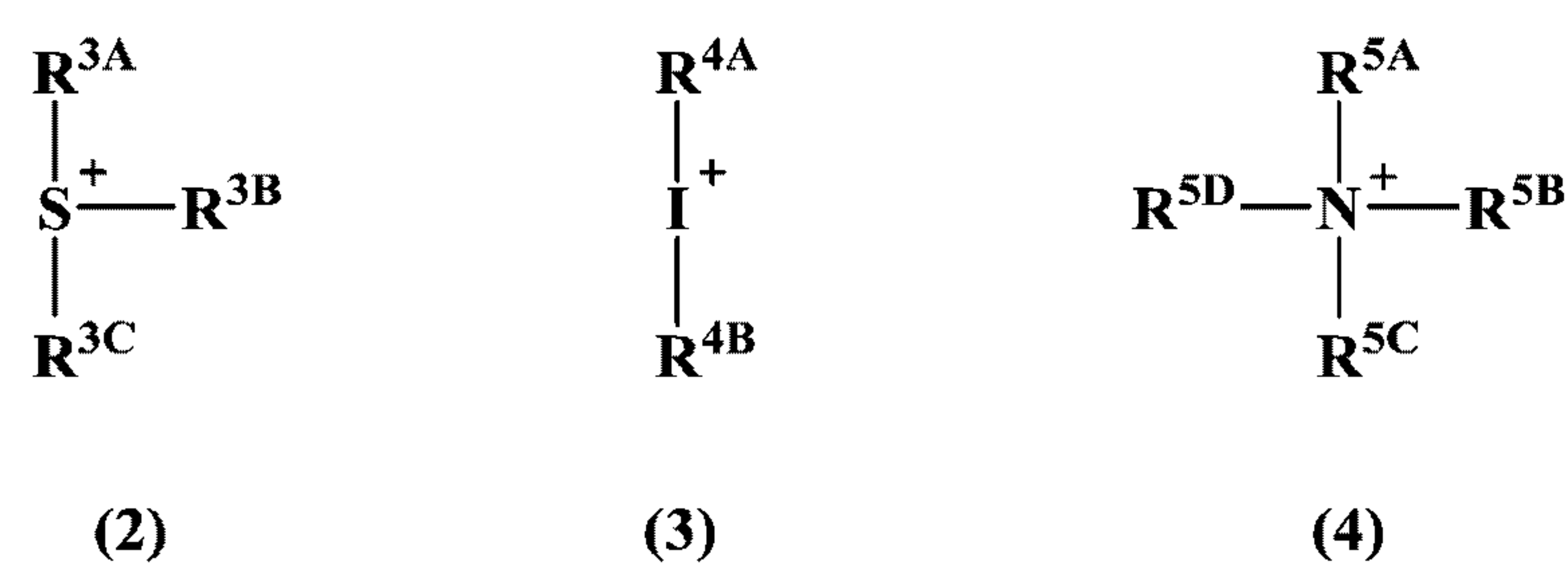
申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 87 頁

(54)名稱
鎔鹽、化學增幅正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

(57)摘要
本發明提供能產生適度強度且擴散小的酸的鎔鹽、含有此鎔鹽之化學增幅正型光阻組成物、及使用該光阻組成物之光阻圖案形成方法。下式(1)表示之鎔鹽、及含有此鎔鹽之化學增幅正型光阻組成物。

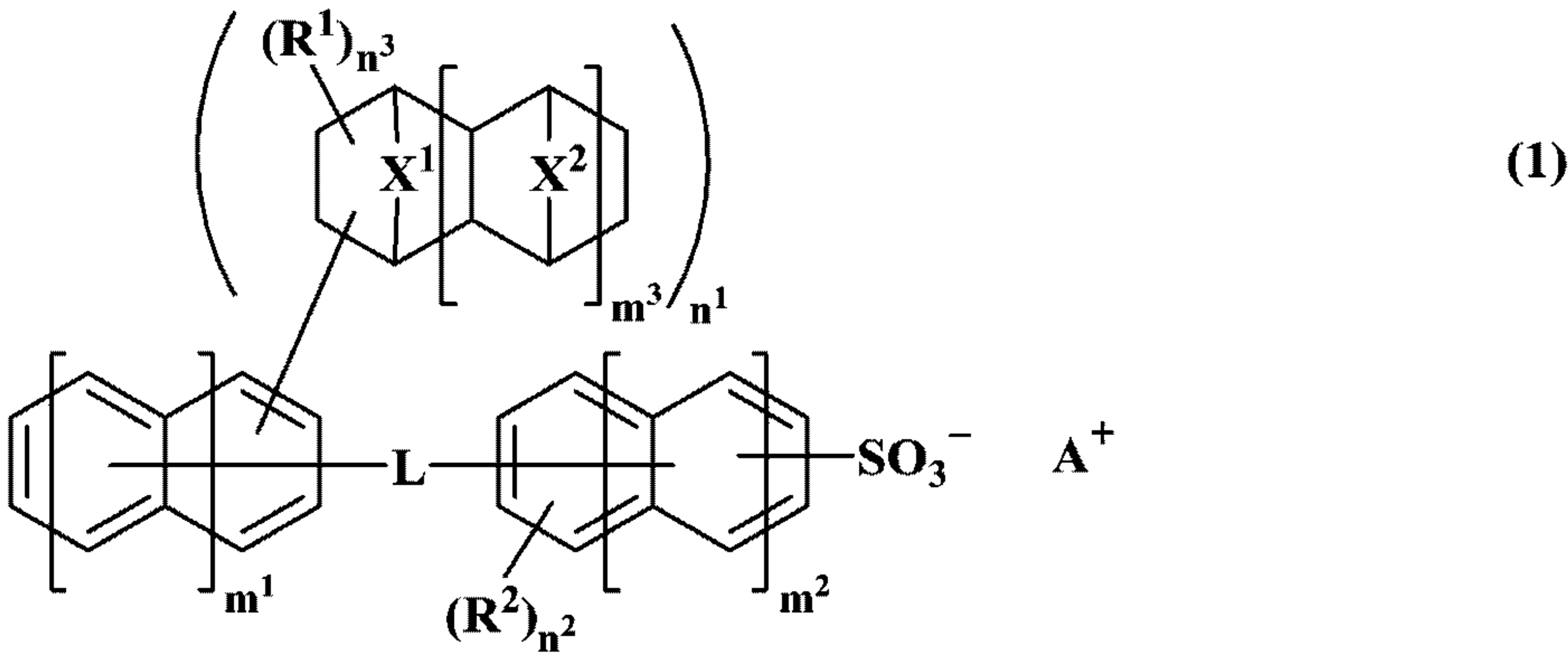


式中，A⁺為下式(2)表示之銦陽離子、下式(3)表示之銨陽離子或下式(4)表示之銨陽離子。



An onium salt of arenesulfonic acid having a bridged ring-containing group generates a bulky acid having an appropriate strength and controlled diffusion. When a positive resist composition comprising the onium salt and a base polymer is processed by lithography, a pattern of rectangular profile having high resolution and reduced LER is formed.

特徵化學式：





I698418

【發明摘要】

公告本

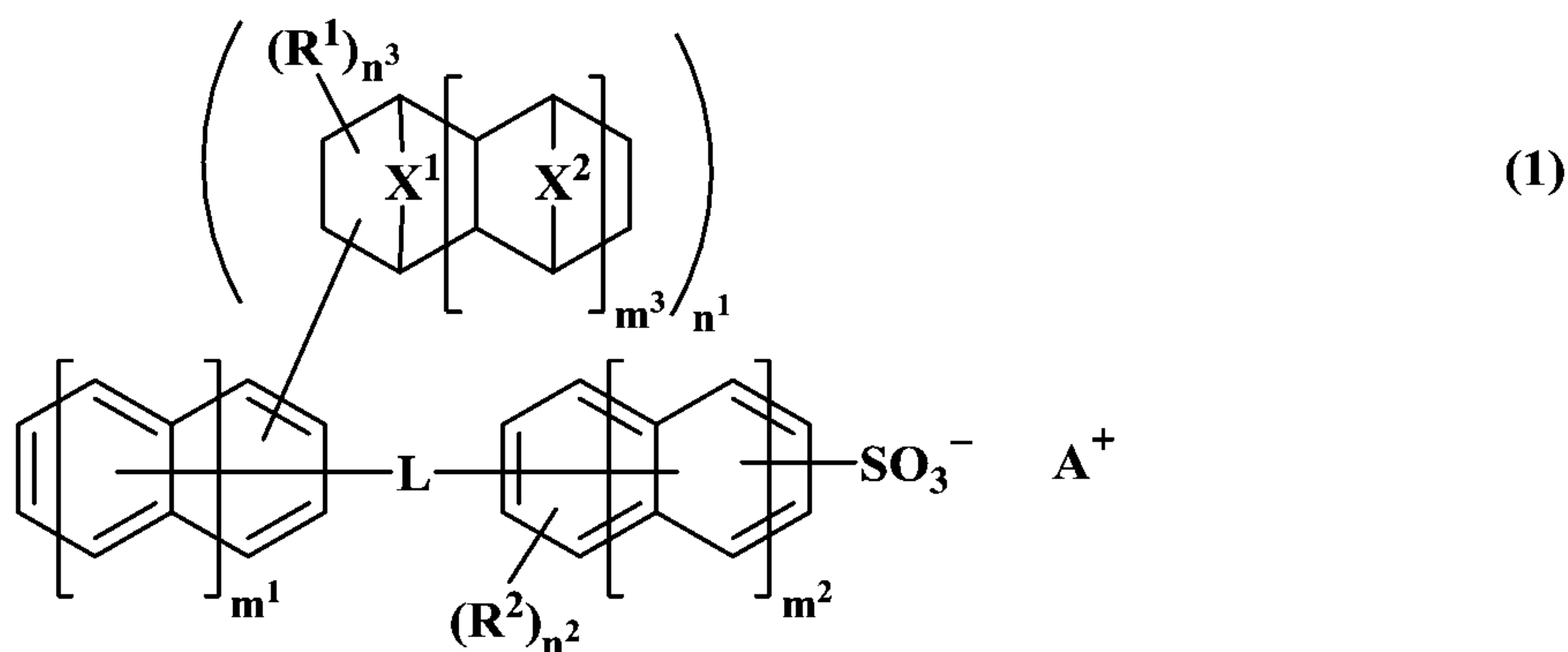
【中文發明名稱】 鎬鹽、化學增幅正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

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

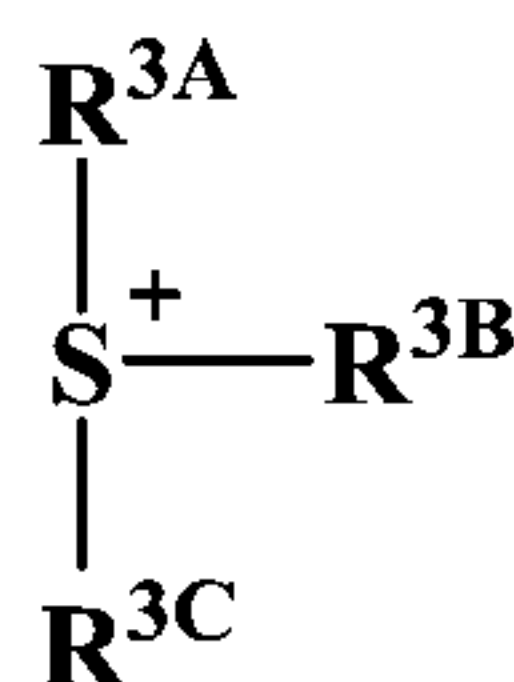
RESIST COMPOSITION, AND RESIST PATTERN FORMING
PROCESS

【中文】

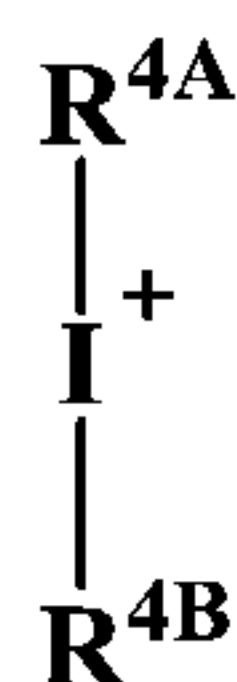
本發明提供能產生適度強度且擴散小的酸的鎬鹽、含有此鎬鹽之化學增幅正型光阻組成物、及使用該光阻組成物之光阻圖案形成方法。下式(1)表示之鎬鹽、及含有此鎬鹽之化學增幅正型光阻組成物。



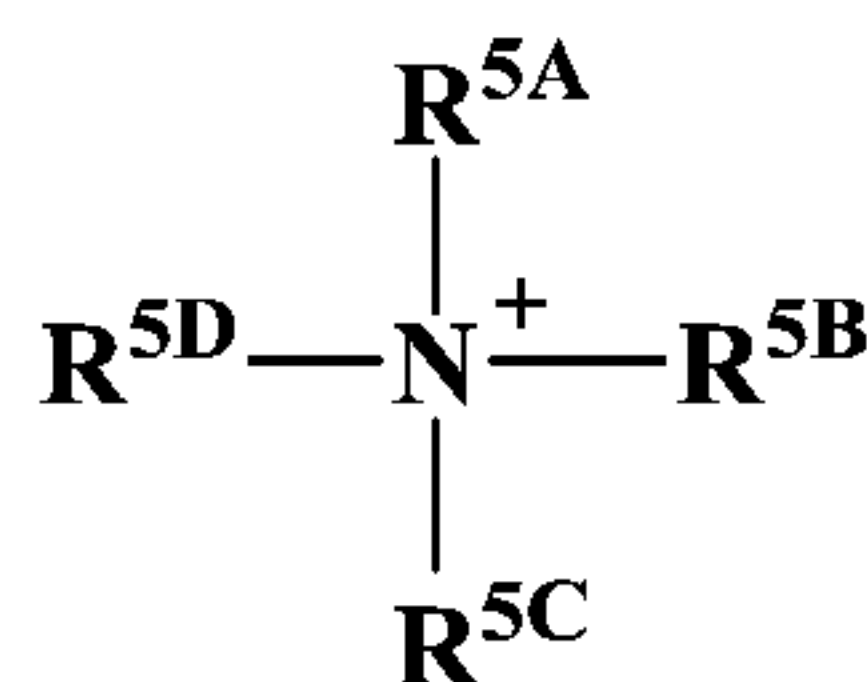
式中， A^+ 為下式(2)表示之鎬陽離子、下式(3)表示之鎢陽離子或下式(4)表示之銨陽離子。



(2)



(3)



(4)

【英文】

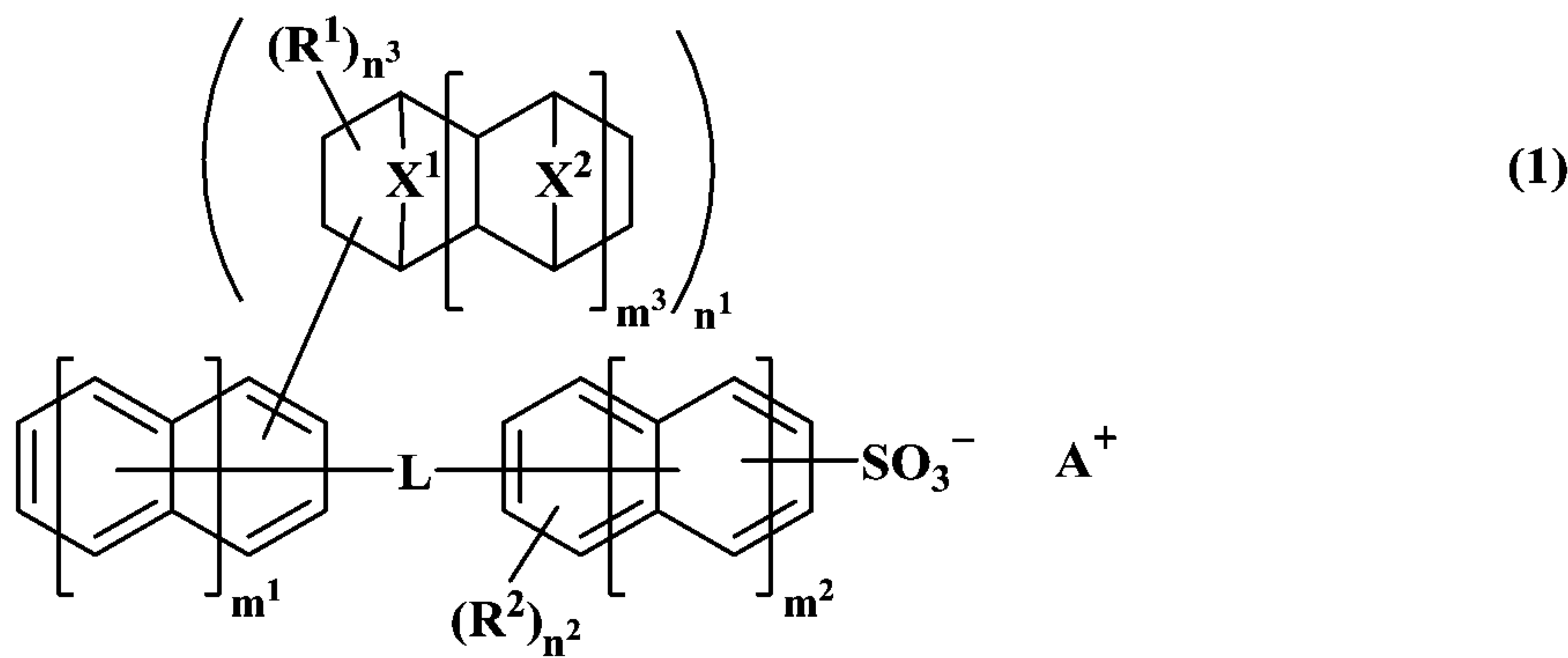
An onium salt of arenesulfonic acid having a bridged ring-containing group generates a bulky acid having an appropriate strength and controlled diffusion. When a positive resist composition comprising the onium salt and a base polymer is processed by lithography, a pattern of rectangular profile having high resolution and reduced LER is formed.

【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、化學增幅正型光阻組成物及光阻圖案形成方法

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

RESIST COMPOSITION, AND RESIST PATTERN FORMING
PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明係關於鎨鹽、化學增幅正型光阻組成物及光阻圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年來伴隨積體電路之高整合化，需要形成更微細的圖案，於0.2μm以下之圖案之加工主要使用以酸作為觸媒之化學增幅光阻組成物。又，此時之曝光源係使用紫外線、遠紫外線、電子束(EB)等高能射線，尤其作為超微細加工技術利用之EB微影，作為製作半導體製造用之光罩時之空白光罩之加工方法係變得不可或缺。

【0003】

就如此的光微影使用之光阻組成物而言，有使曝光部溶解而形成圖案之正型及留下曝光部而形成圖案之負型，它們係因應必要之光阻圖案之形態而選擇較易使用者。

【0004】

一般而言，利用EB所為之描繪，係採用不使用遮罩，於正型時則將欲保留光阻膜之區域以外之部分，以微細面積的EB按順序照射的方法。若為負型時，則對於欲保留光阻膜的區域按順序照射。此係對微細分隔的加工面之全部區域上掃描的作業，相較於使用光罩之批次(batch)曝光，較為費時，為了不使產能下降，對光阻膜要求高感度。又，描繪時間長，所以初始描繪的部分和後期描繪的部分易生差異，曝光部分在真空中之經時安定性係重要的性能要求項目。再者，於特別重要之用途的空白光罩的加工，有時會帶有光罩基板成膜的氧化鉻等鉻化合物膜等會容易影響化學增幅光阻膜之圖案形狀的表面材料，為了要確保高解像性、蝕刻後之形狀，則不依存於基板之種類而保持光阻膜之圖案輪廓為矩形會成為重要性能之一。

【0005】

前述光阻膜之感度、圖案輪廓之控制，已利用光阻組成物使用之材料之選擇、組合、處理條件等而有各種改良。就改良之一而言，有對化學增幅光阻膜之解像性給予重要影響之酸之擴散之問題。光罩加工中，獲得之光阻圖案之形狀需不依存於直到曝光後加熱(PEB)之時間而變化，但是時間依存性變化之重大原因，是因曝光產生之酸之擴散。此酸擴散之問題，不拘於光罩加工，一般光阻組成物中對於感度與解像性也會給予重大影響，故已有許多的研究。

【0006】

專利文獻1、專利文獻2記載藉由使從酸產生劑產生的酸的體積大，以抑制酸擴散並減小粗糙度之例。但是如此的酸產生劑，酸擴散之抑制仍不充分，希望開發擴散更小的酸產生劑。

【0007】

又，專利文獻3記載藉由使因曝光產生之磺酸鍵結於光阻組成物使用之樹脂，以控制酸擴散之例。如此的藉由將因曝光產生酸之重複單元鍵結於基礎聚合物並抑制酸擴散之方法，對於獲得線邊緣粗糙度(LER)小的圖案有效。但是取決於如此的重複單元之結構、導入率，也會有鍵結有因曝光產生酸之重複單元之基礎聚合物對有機溶劑之溶解性出現問題的案例。

【0008】

有許多具酸性側鏈之芳香族骨架的聚合物，例如聚羥基苯乙烯，作為KrF微影用光阻組成物係有用，但對波長200nm附近之光有大的吸收，不能作為ArF微影用光阻組成物之材料使用。但是就作為形成比起利用ArF微影獲致之加工極限更小之圖案之有力技術EB即微影用光阻組成物、極紫外線(EUV)微影用光阻組成物而言，在考量獲得高蝕刻耐性之觀點係重要材料。

【0009】

就正型的EB微影用光阻組成物、EUV微影用光阻組成物之基礎聚合物而言，主要使用藉由照射高能射線而將因光酸產生劑產生之酸作為觸媒，使遮蔽基礎聚合物帶有的苯酚側鏈之酸性官能基之酸不安定基(酸分解性保護基)脫保護而溶於鹼顯影液之材料。又，就前述酸不安定基而言，主要使用3級烷基、第三丁氧基羰基、縮醛基等。在此，若使用如縮醛基之脫保護必要之活化能量比較小的保護基，則有可獲得高感度之光阻膜的好處，但是若產生之酸之擴散之抑制不足，會於光阻膜中之未曝光之部分也發生脫保護反應，而有招致LER之劣化、圖案線寬之面內均勻性(CDU)下降的問題。

【0010】

又，當使用具備如專利文獻4記載之產生如氟化烷磺酸之高pKa之酸之銻鹽、與有縮醛基之重複單元之樹脂時，會有形成LER大的圖案的問題。亦即，對於脫保護必要之活化能量比較低之縮醛基之脫保護，氟化烷磺酸之酸強度過高，故即使抑制酸之擴散，仍會因擴散到未曝光部的微量的酸導致脫保護反應進行。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1]日本特開2009-053518號公報

[專利文獻2]日本特開2010-100604號公報

[專利文獻3]日本特開2011-22564號公報

[專利文獻4]日本專利第5083528號公報

[專利文獻5]日本專利第6248882號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】

近年來，要求不僅線與間距(LS)、孤立線(IL)、孤立間距(IS)，孔圖案形狀也優良的光阻組成物。專利文獻5記載之產生酸的體積大、酸之擴散受抑制之酸產生劑，可獲得解像性、粗糙度皆良好的圖案，但是於孔圖案會有引起角隅圓化的問題。

【0013】

本發明有鑑於前述情事，目的在於提供能產生有適度強度且擴散小之酸之鎔鹽、含有此鎔鹽之化學增幅正型光阻組成物、及使用該光阻組成物之光阻圖案形成方法。

[解決課題之方式]

【0014】

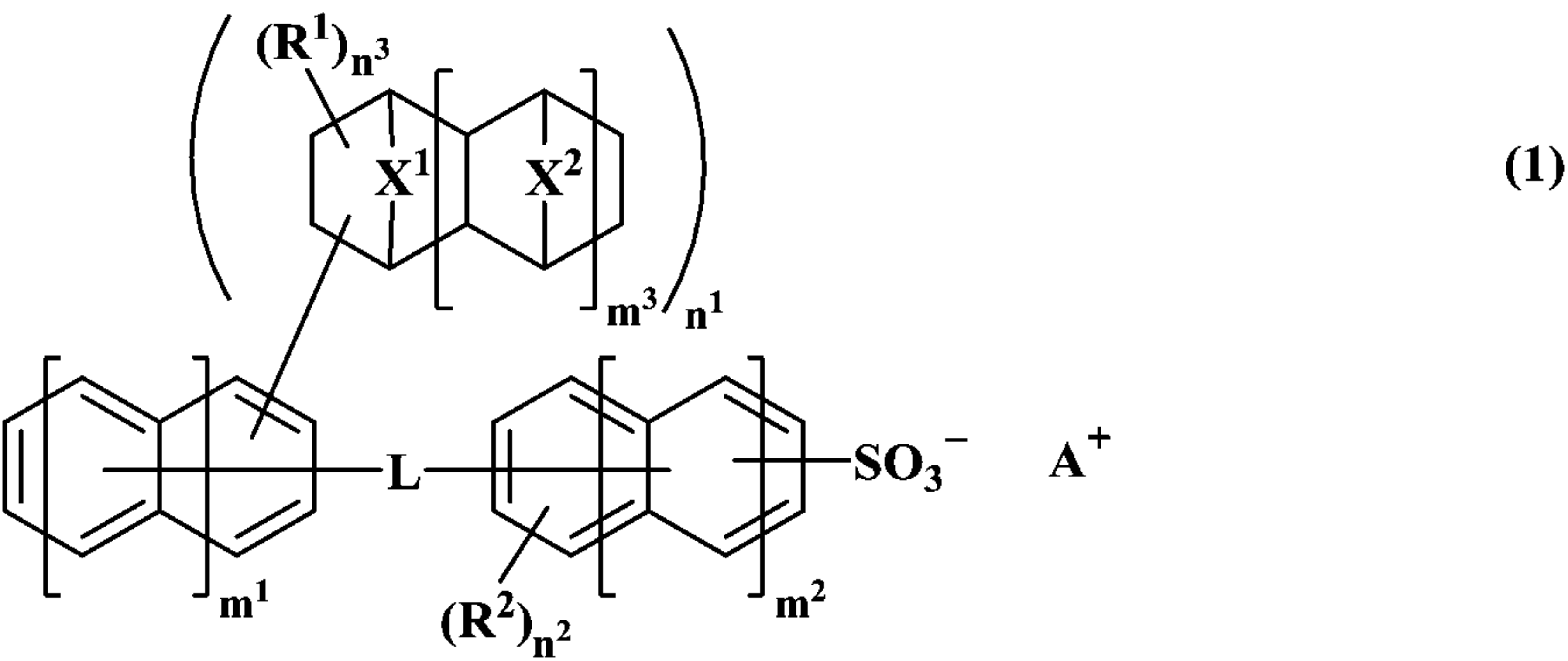
本案發明人等為了達成前述目的而努力研究，結果發現將具有含有橋環之基之芳烴(arene)磺酸之鎔鹽導入到光阻組成物時，因產生酸的體積大，酸的擴散受抑制，因而可獲得解像性良好且LER小的圖案，且由於在孔圖案中之適度的溶解抑制性，可獲得良好的矩形性的圖案，乃完成本發明。

【0015】

亦即，本發明提供下列鎔鹽、化學增幅正型光阻組成物及光阻圖案形成方法。

1.一種下式(1)表示之鎔鹽；

【化1】



式中，X¹及X²各自獨立地為亞甲基、丙烷-2,2-二基或醚鍵；

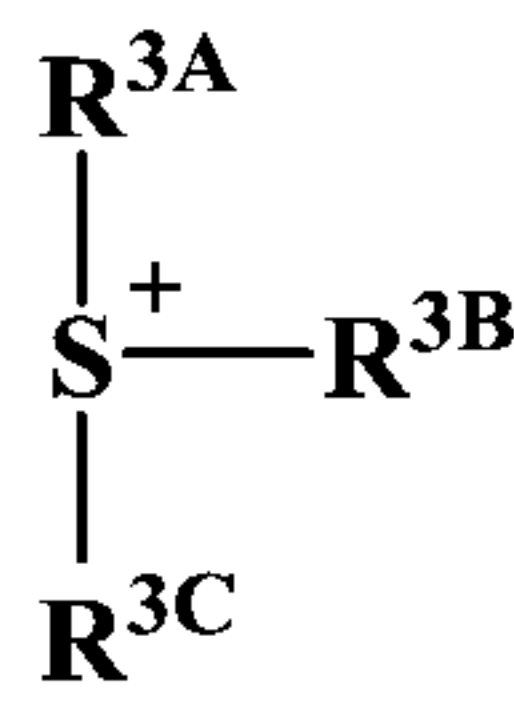
L為單鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵；

R¹及R²各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；

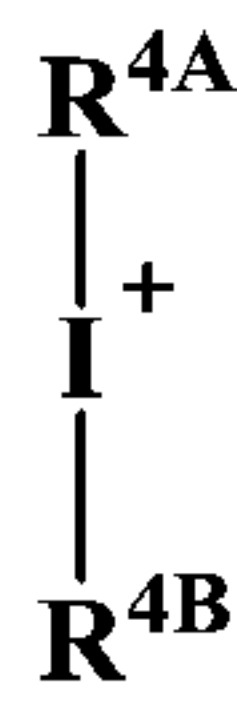
m^1 及 m^2 各自獨立地為0~2之整數； m^3 為0或1。 n^1 為符合 $1 \leq n^1 \leq 5 + 2m^1$ 之整數； n^2 為符合 $0 \leq n^2 \leq 4 + 2m^2$ 之整數； n^3 為符合 $0 \leq n^3 \leq 8 + 4m^3$ 之整數；

A^+ 為下式(2)表示之銦陽離子、下式(3)表示之鋇陽離子或下式(4)表示之鉍陽離子；

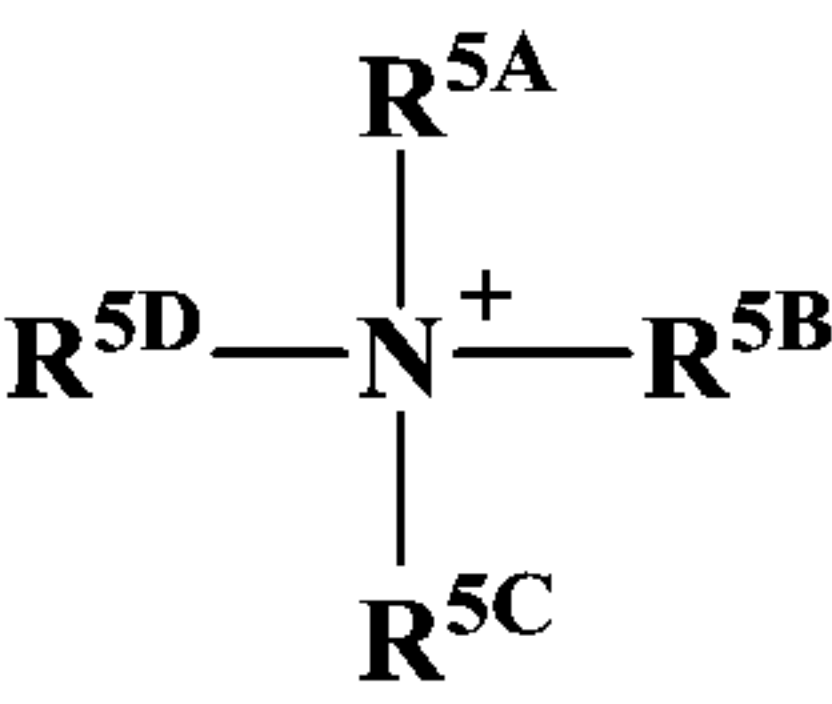
【化2】



(2)



(3)



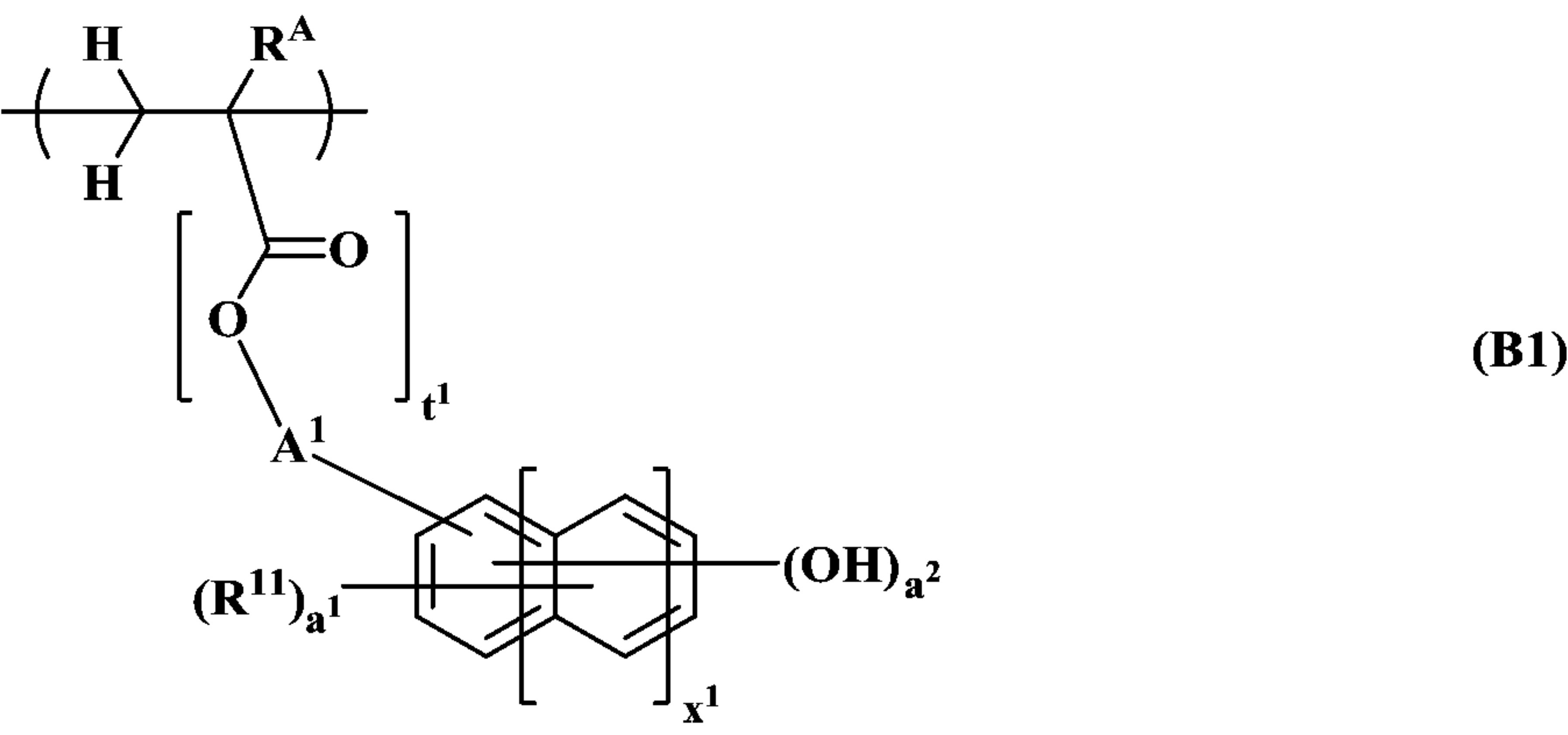
(4)

式中， R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{3C} 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 及 R^{5C} 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基； R^{5D} 為氫原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；又，也可 R^{3A} 、 R^{3B} 及 R^{3C} 中之任二者或 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{5C} 及 R^{5D} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子或氮原子一起形成環。

2.一種化學增幅正型光阻組成物，包含：(A)含有如1.之鎘鹽之酸產生劑、及(B)含有因酸作用而分解且增大對鹼顯影液之溶解度之聚合物之基礎聚合物。

3.如2.之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有下式(B1)表示之重複單元；

【化3】



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

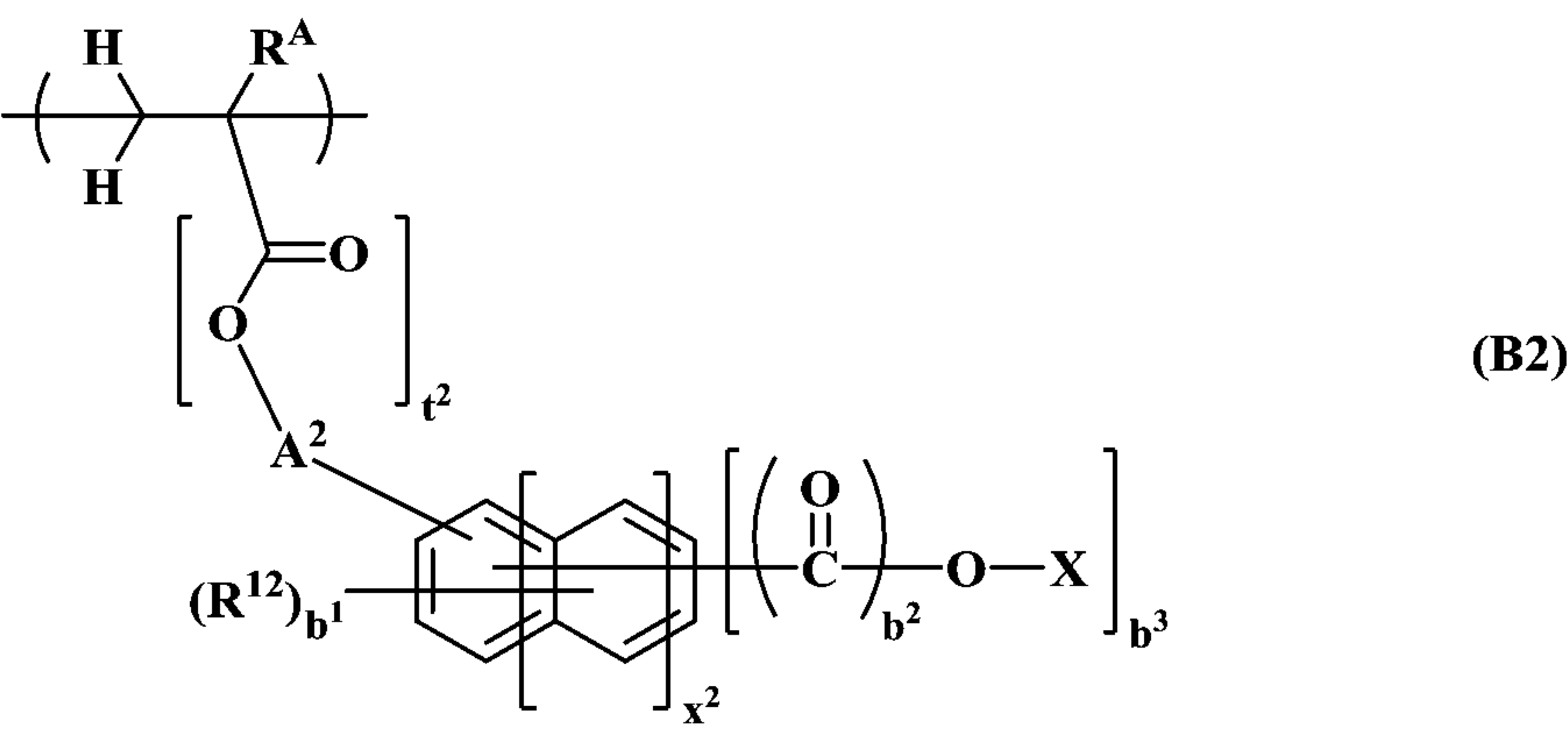
R^{11} 各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基；

A^1 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且於碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

t^1 為0或1； x^1 為0~2之整數； a^1 為符合 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ 之整數； a^2 為1~3之整數。

4.如2.或3.之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有下式(B2)表示之重複單元；

【化4】



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^{12} 各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基；

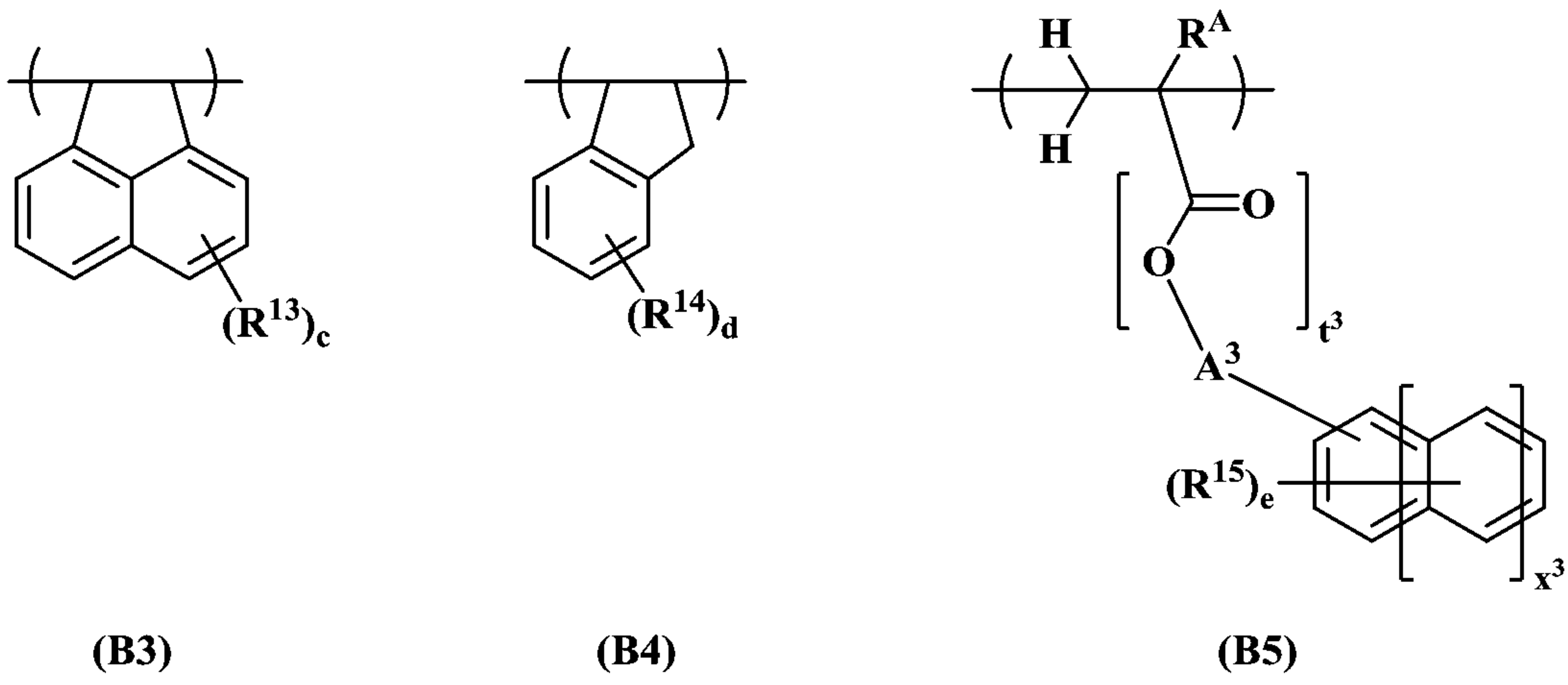
A^2 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

t^2 為0或1； x^2 為0~2之整數； b^1 為符合 $0 \leq b^1 \leq 5 + 2x^2 - b^3$ 之整數； b^2 為0或1； b^3 為1~3之整數；

b^3 為1時X係酸不安定基； b^3 為2或3時X係各自獨立地為氫原子或酸不安定基，但至少一者為酸不安定基。

5.如2.至4.中任一項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有選自下式(B3)表示之重複單元、下式(B4)表示之重複單元及下式(B5)表示之重複單元中之至少1種；

【化5】



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立地為經基、鹵素原子、乙醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、也可經鹵素取代之碳數1~6之1級烷氧基、碳數2~6之2級烷氧基、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、或也可經鹵素取代之碳數2~8之烷基羰氧基；

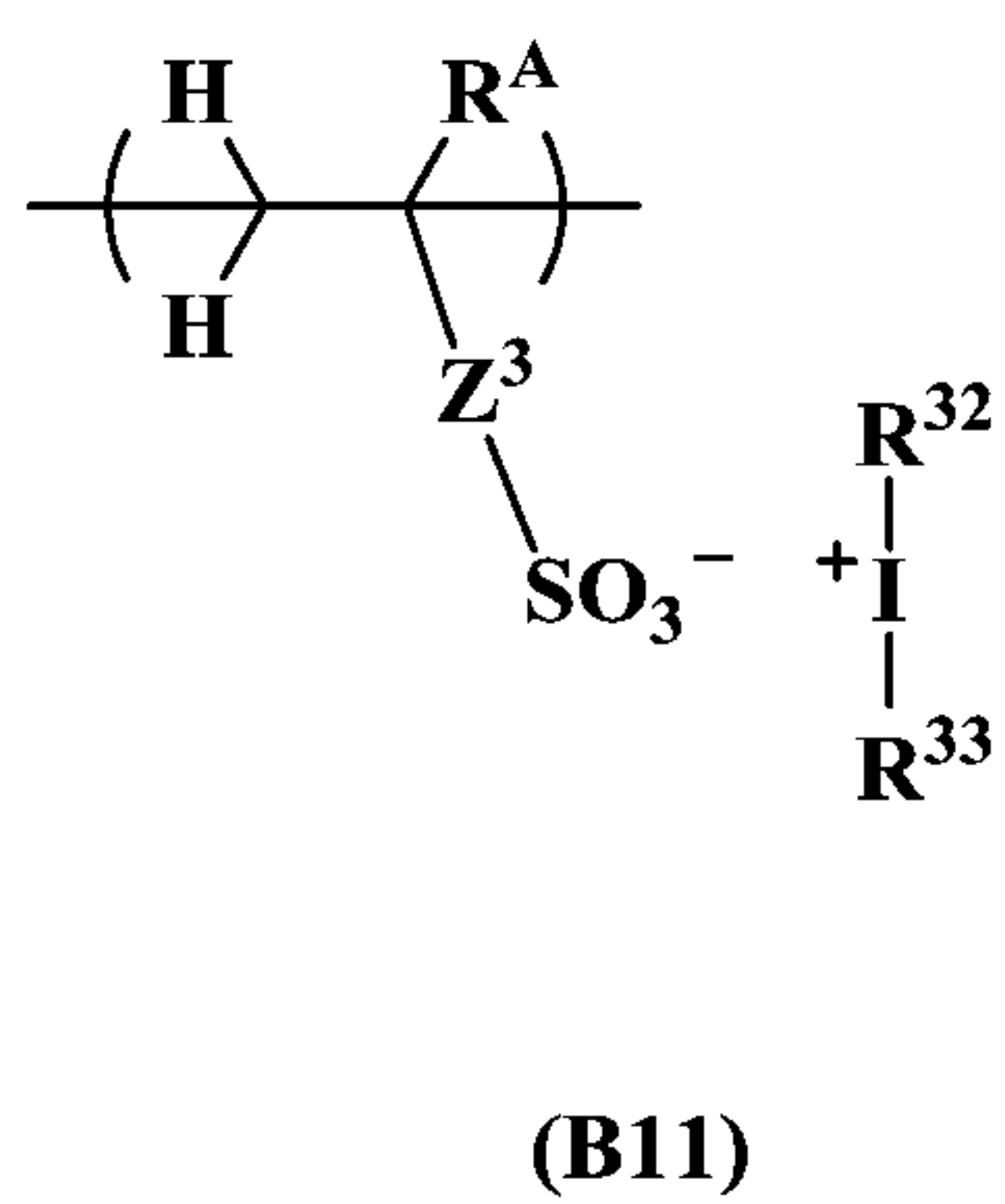
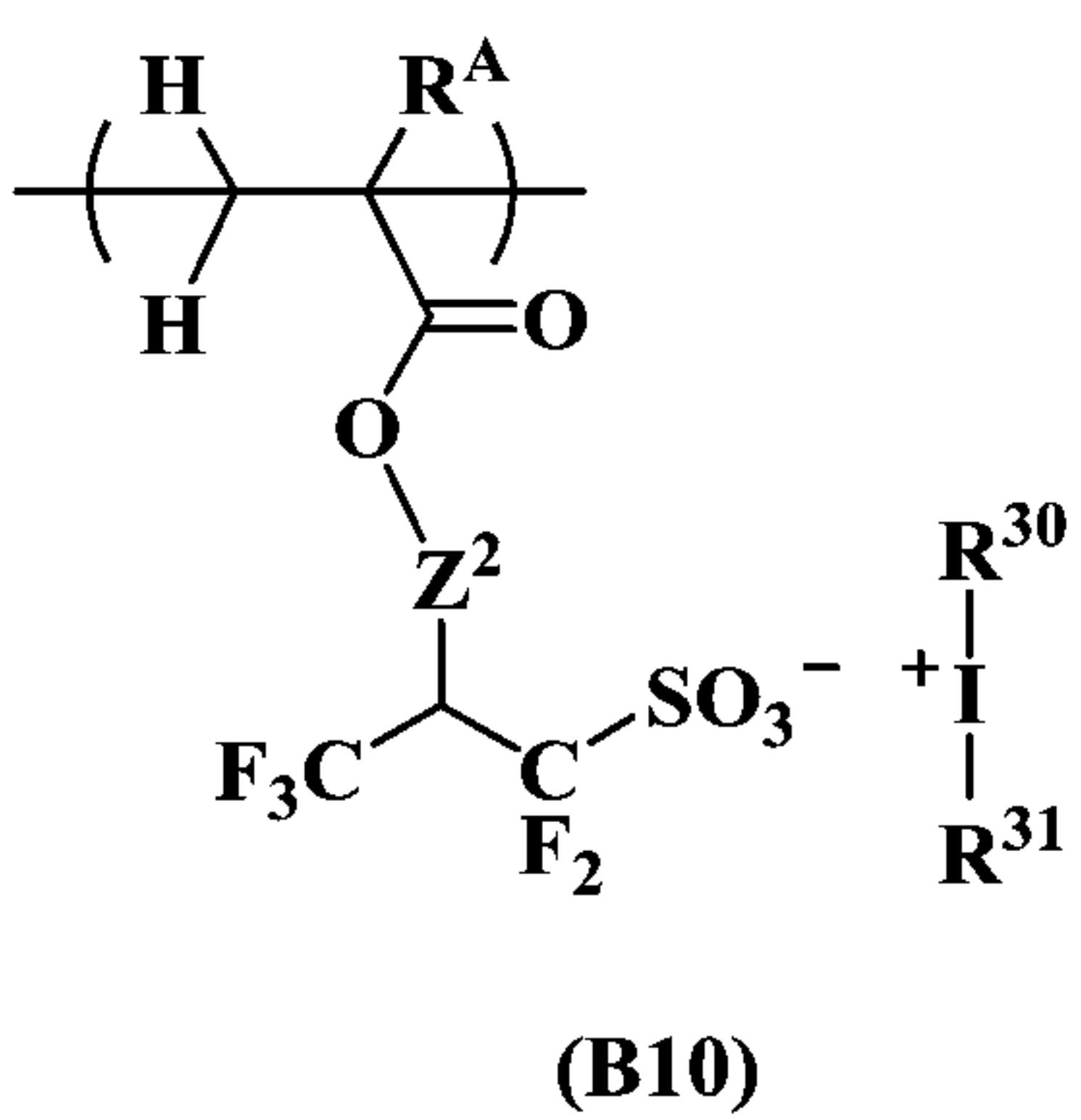
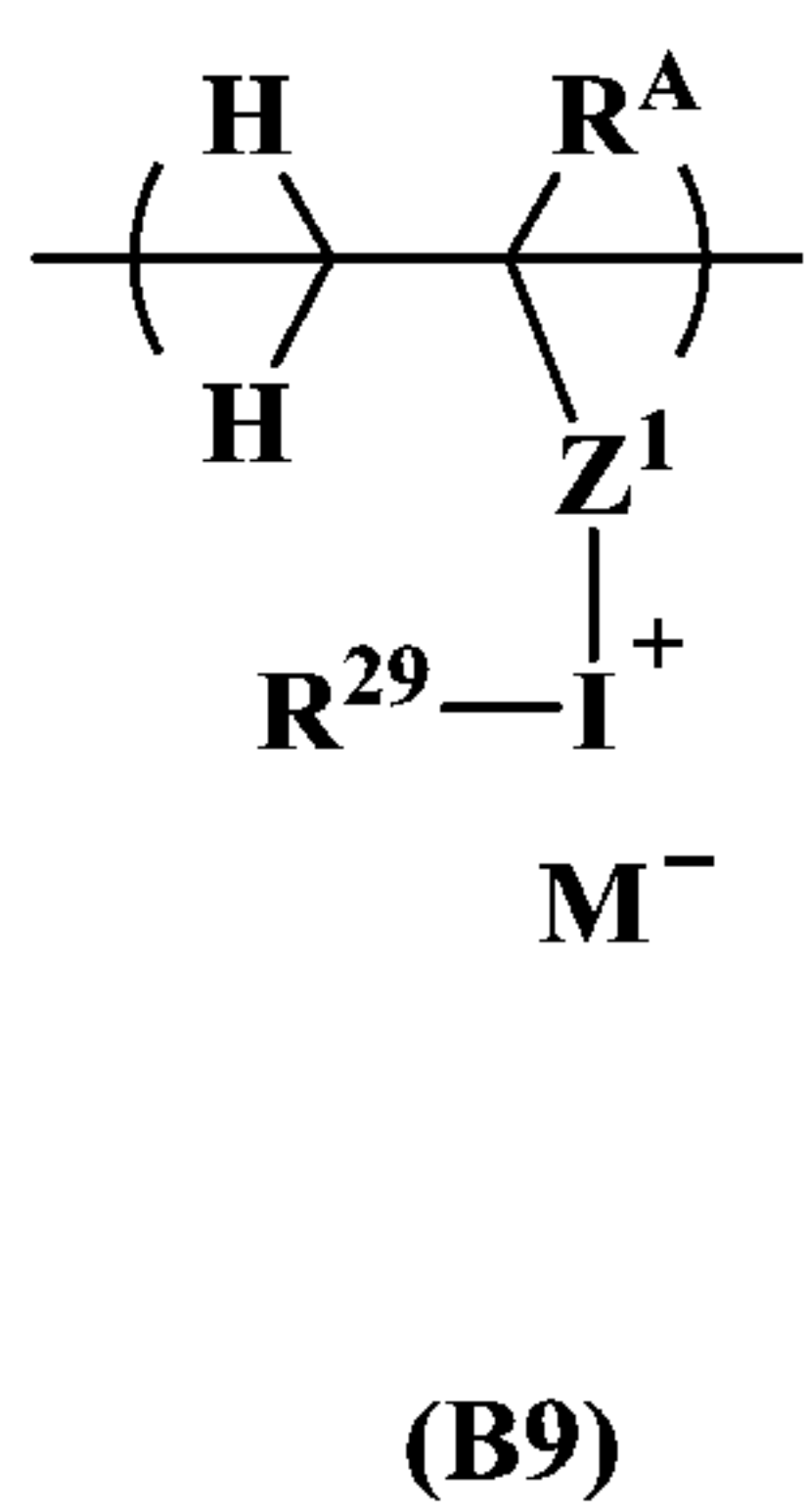
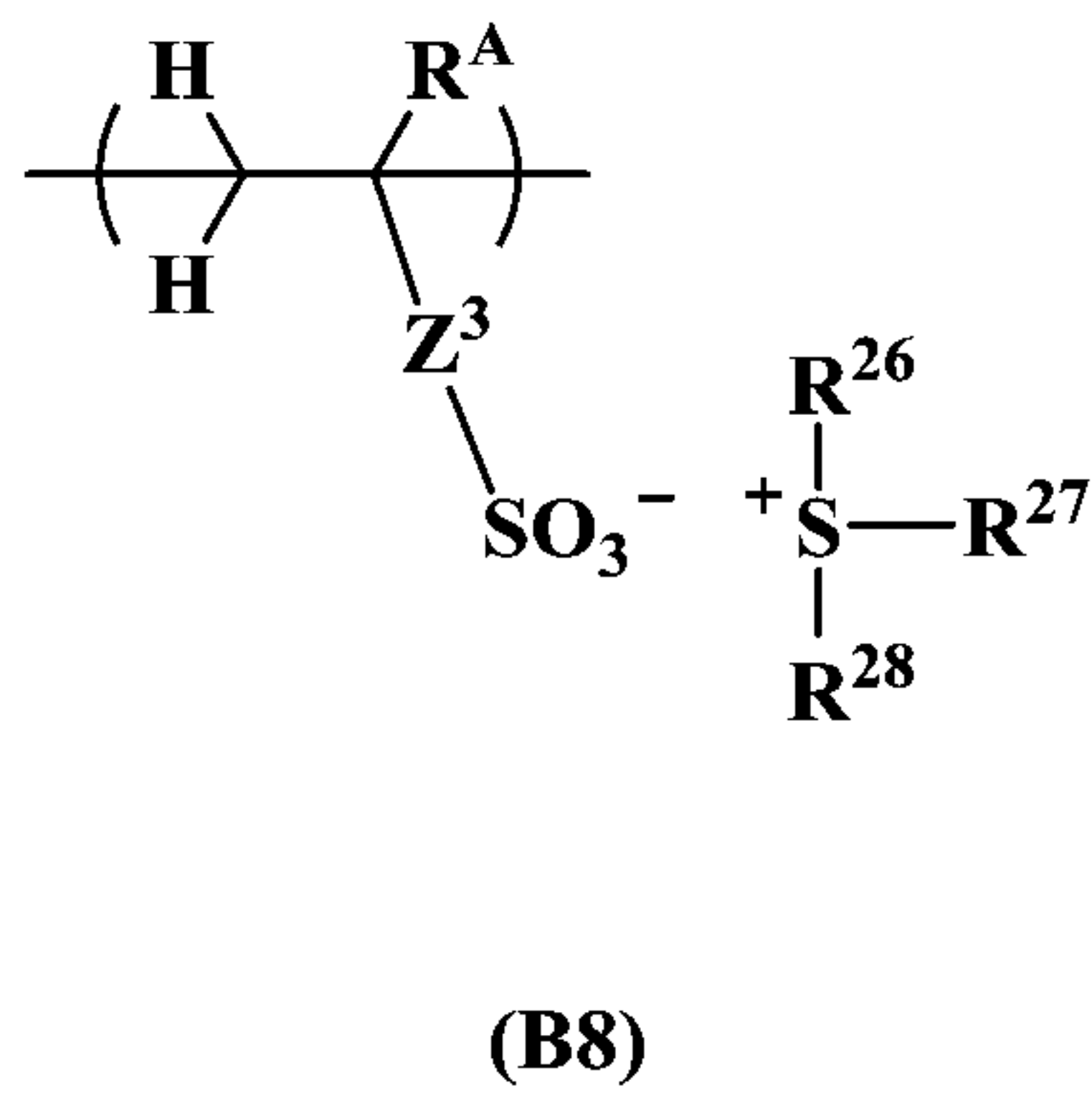
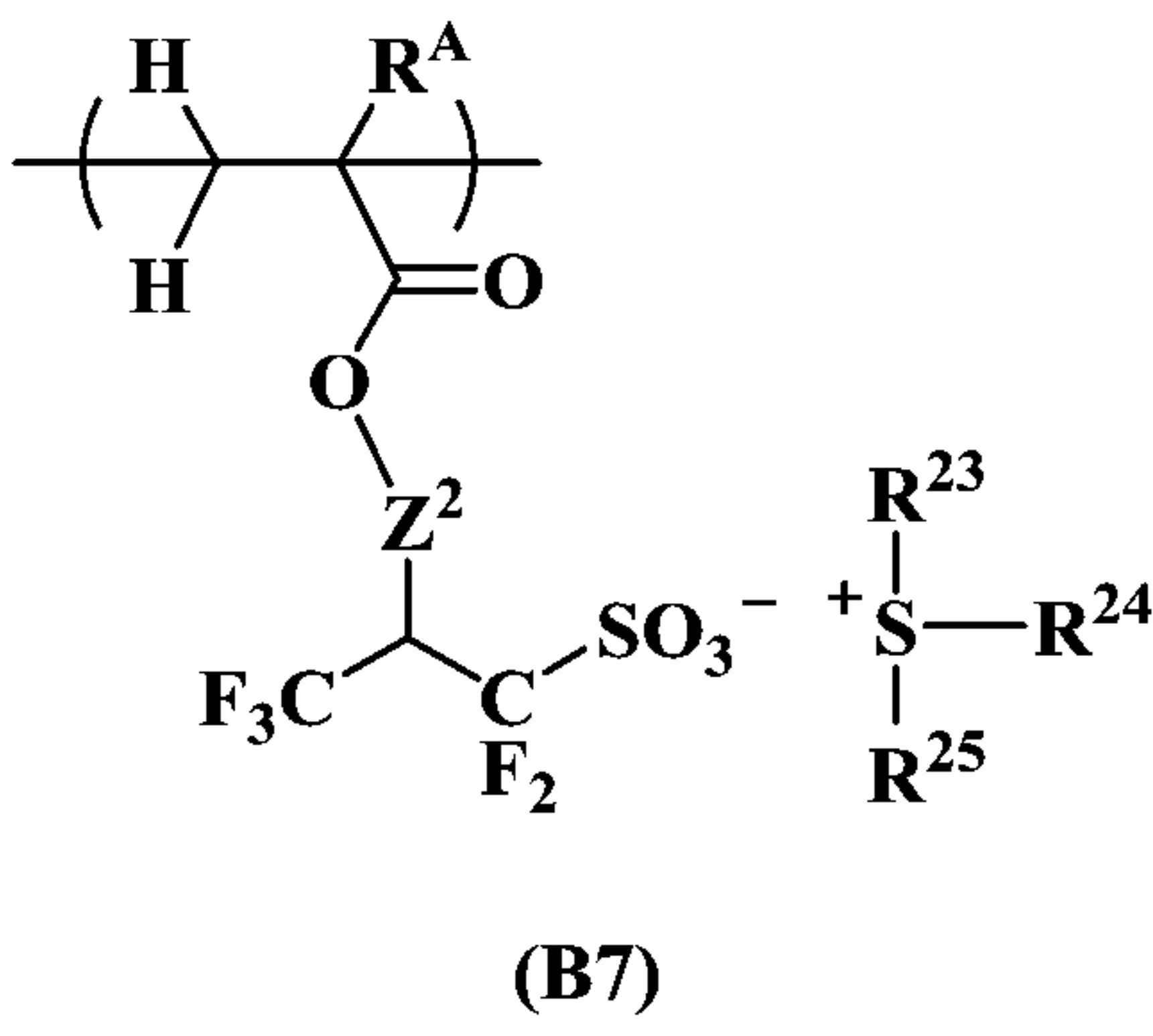
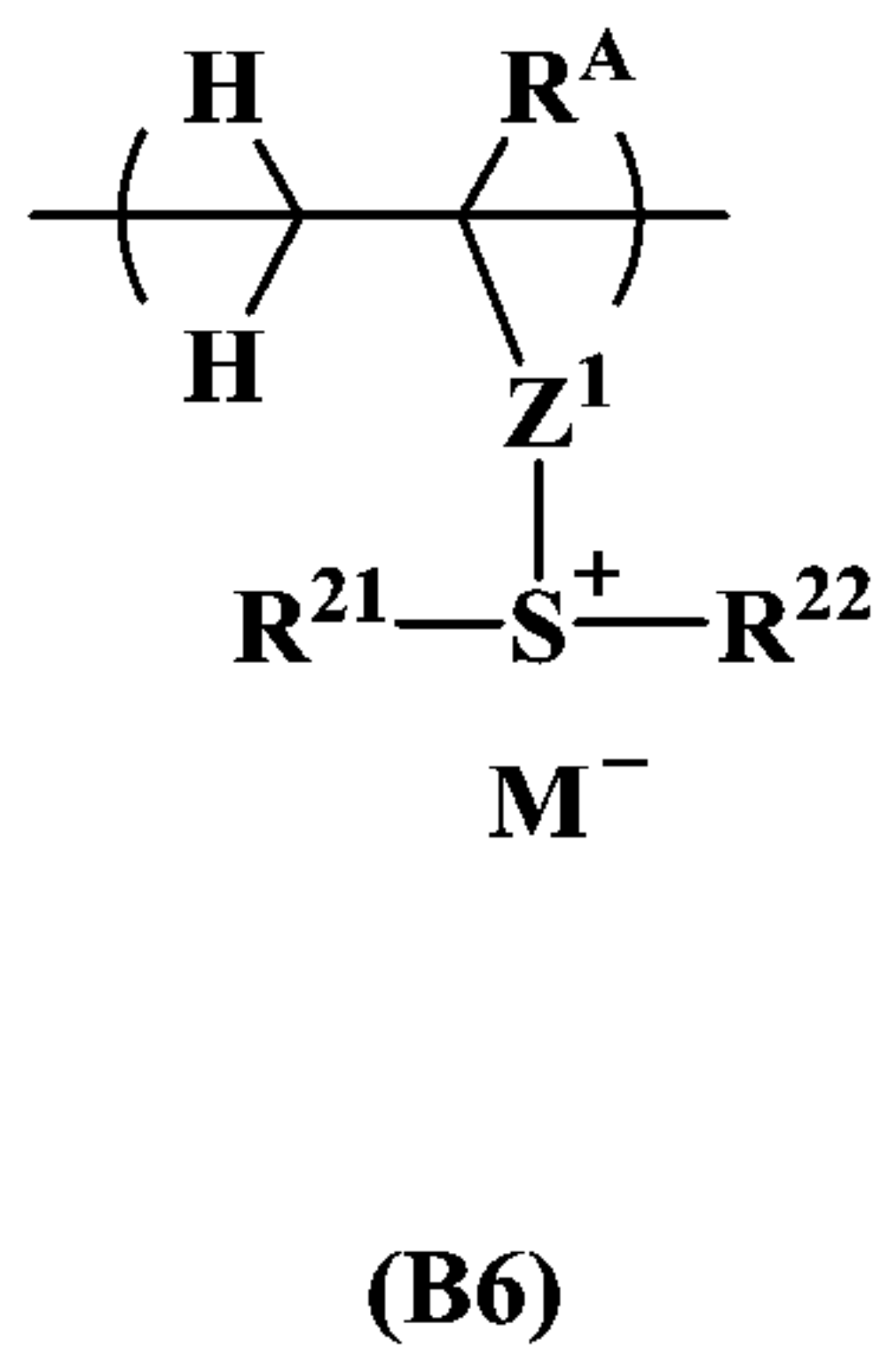
R^{15} 為乙醯基、乙醯氧基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之1級烷氧基、碳數2~20之2級烷氧基、碳數2~20之醯氧基、碳數2~20之烷氧基烷基、碳數2~20之烷基硫烷基、鹵素原子、硝基、或氰基；

A^3 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

c 為0~6之整數； d 為0~4之整數； e 為0~5之整數； t^3 為0或1； x^3 為0~2之整數。

6.如2.至5.中任一項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物更含有選自下式(B6)~(B11)表示之重複單元中之至少1種；

【化6】



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Z^1 各自獨立地為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或伸苯基，也可以含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^2 各自獨立地為單鍵、或 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ ， Z^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之2價烴基；

Z^3 各自獨立地為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或伸苯基，也可以含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

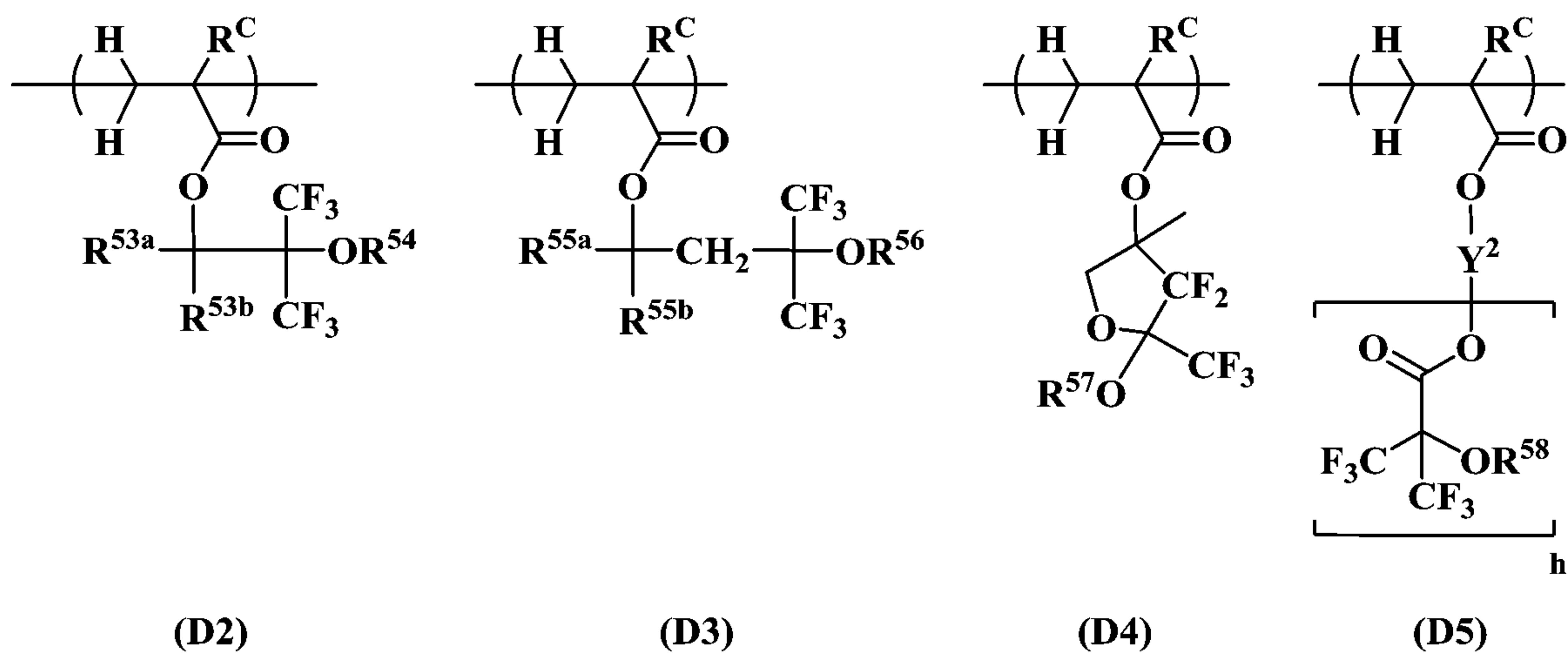
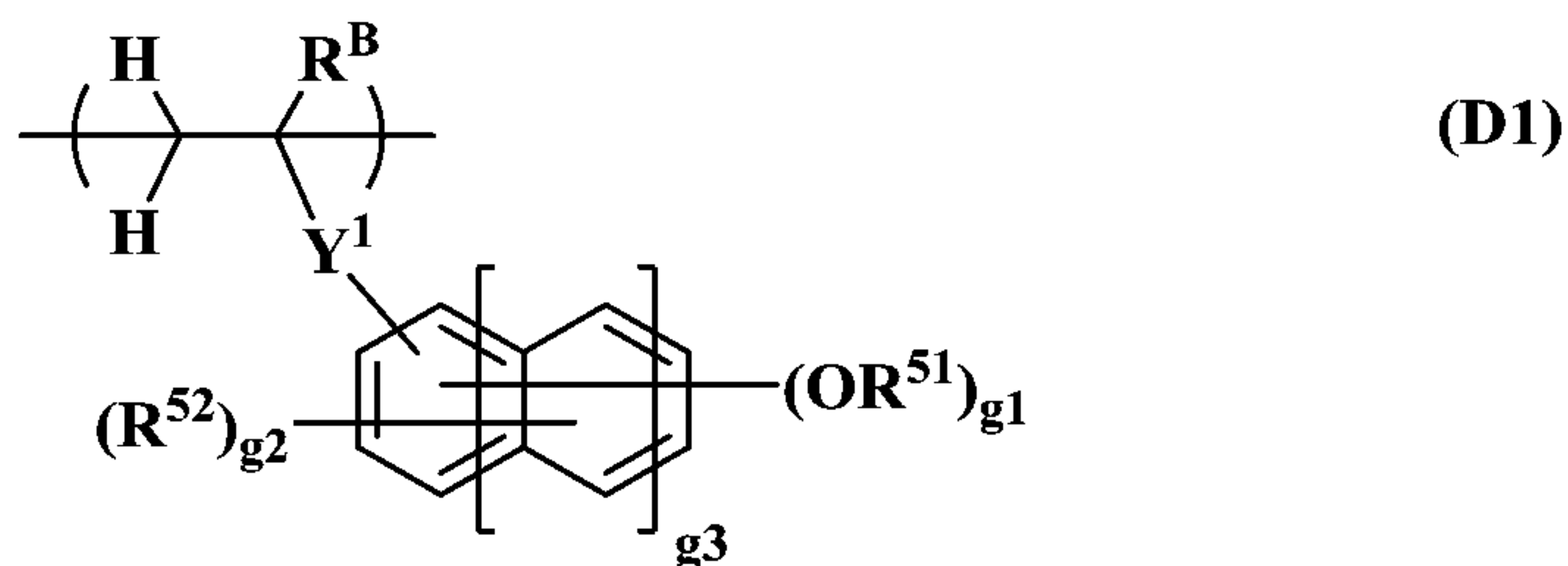
$R^{21} \sim R^{33}$ 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；也可 R^{21} 與 R^{22} 互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，也可 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，也可 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環；

M^- 為非親核性相對離子。

7.如2.至6.中任一項之化學增幅正型光阻組成物，更含有(C)有機溶劑。

8.如2.至7.中任一項之化學增幅正型光阻組成物，更含有含(D)下式(D1)表示之重複單元、及選自下式(D2)、(D3)、(D4)及(D5)表示之重複單元中之至少1種之含氟聚合物；

【化7】



式中， R^B 為氫原子或甲基；

R^C各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R⁵¹為氫原子、或直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，且其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基；

R⁵²為直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，且其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基；

R^{53a} 、 R^{53b} 、 R^{55a} 及 R^{55b} 各自獨立地為氫原子、或碳數1~10之烷基；

R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為氫原子、碳數1~15之1價烴基、碳數1~15之氟化1價烴基、或酸不安定基，於 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 為1價烴基或氟化1價烴基時，其碳-碳鍵間也可以插入醚鍵或羰基；

Y¹為單鍵、-C(=O)-O-或-C(=O)-NH-；

Y^2 為碳數1~20之 $(h+1)$ 價之烴基、或碳數1~20之 $(h+1)$ 價之氟化烴基；

g^1 為1~3之整數； g^2 為符合 $0 \leq g^2 \leq 5 + 2g^3 - g^1$ 之整數； g^3 為0或1； h 為1~3之整數。

9.一種光阻圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如2.至8.中任一項之化學增幅正型光阻組成物在基板上形成光阻膜；

使用高能射線將該光阻膜曝光；

及使用鹼顯影液將該已曝光之光阻膜顯影而獲得光阻圖案。

10.如9.之光阻圖案形成方法，其中，該高能射線係極紫外線或電子束。

11.如9.或10.之光阻圖案形成方法，其中，該基板之最表面係由含鉻之材料構成。

12.如9.至11.中任一項之光阻圖案形成方法，其中，該基板為空白光罩。

[發明之效果]

【0016】

含有本發明之鎢鹽作為光酸產生劑之化學增幅正型光阻組成物，於微細加工技術，尤其EB或EUV微影中，有極高的解像性，可以給予LER小的圖案。又，於孔圖案可給予良好的矩形性的圖案。

【實施方式】

【0017】

以下針對本發明詳細說明。又，以下之說明中，取決於化學式表示之結構，存在有不對稱碳，可能會存在鏡像異構物、非鏡像異構物，但此情形係以1個式

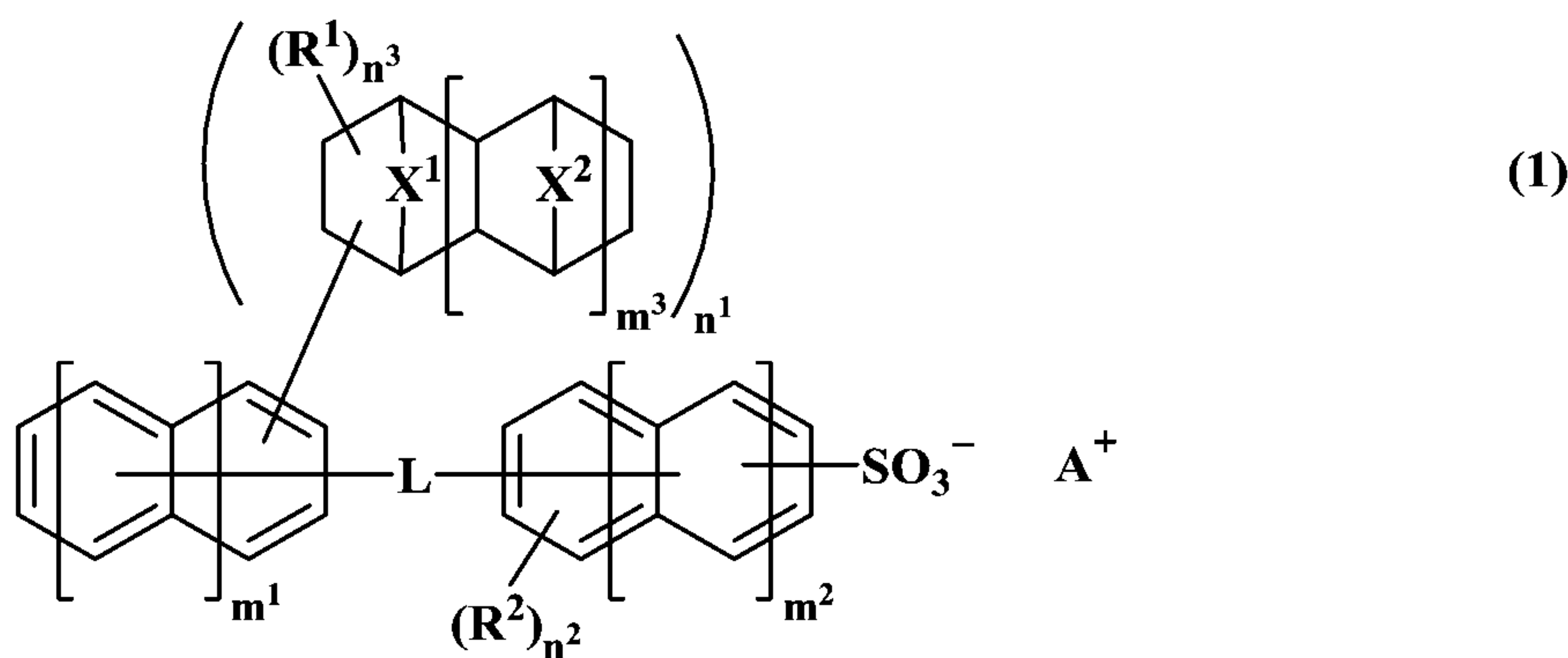
子來代表此等異構物。此等異構物可單獨使用1種也可混用成2種以上之混合物的形式。

【0018】

[鎘鹽]

本發明之鎘鹽係下式(1)表示之具有含有橋環之基之芳烴(arene)磺酸之鎘鹽。

【化8】



【0019】

式(1)中，X¹及X²各自獨立地為亞甲基、丙烷-2,2-二基或醚鍵。

【0020】

式(1)中，L為單鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵。其中，酯鍵或磺酸酯鍵較佳。

【0021】

式(1)中，R¹及R²各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。前述1價烴基可以為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，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、正癸基等烷基；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、金剛烷基等1價飽和環族脂肪族烴基。

【0022】

R^2 宜位在 $-SO_3^-$ 基之鄰位較佳。此時作為酸的作用的部位即 SO_3^- 基因為立體的體積大而受遮蔽，於巨觀上可獲得酸擴散受抑制的效果。

【0023】

式(1)中， m^1 為0~2之整數。 n^1 為符合 $1 \leq n^1 \leq 5 + 2m^1$ 之整數。就 m^1 而言，考量顯影時之溶解性控制之觀點，為0或1較理想，0尤佳。就 n^1 而言，考量對本發明之鹽導入取代基，而對因曝光產生之酸賦予適度的大體積，宜為1~5較佳，1~3更佳。

【0024】

式(1)中， m^2 為0~2之整數。 n^2 為符合 $0 \leq n^2 \leq 4 + 2m^2$ 之整數。 m^2 為0或1較理想，0尤佳。就 n^2 而言，為了對本發明之鹽導入取代基並控制因曝光而產生之酸之擴散性，宜為0~4較佳，2或3更佳。

【0025】

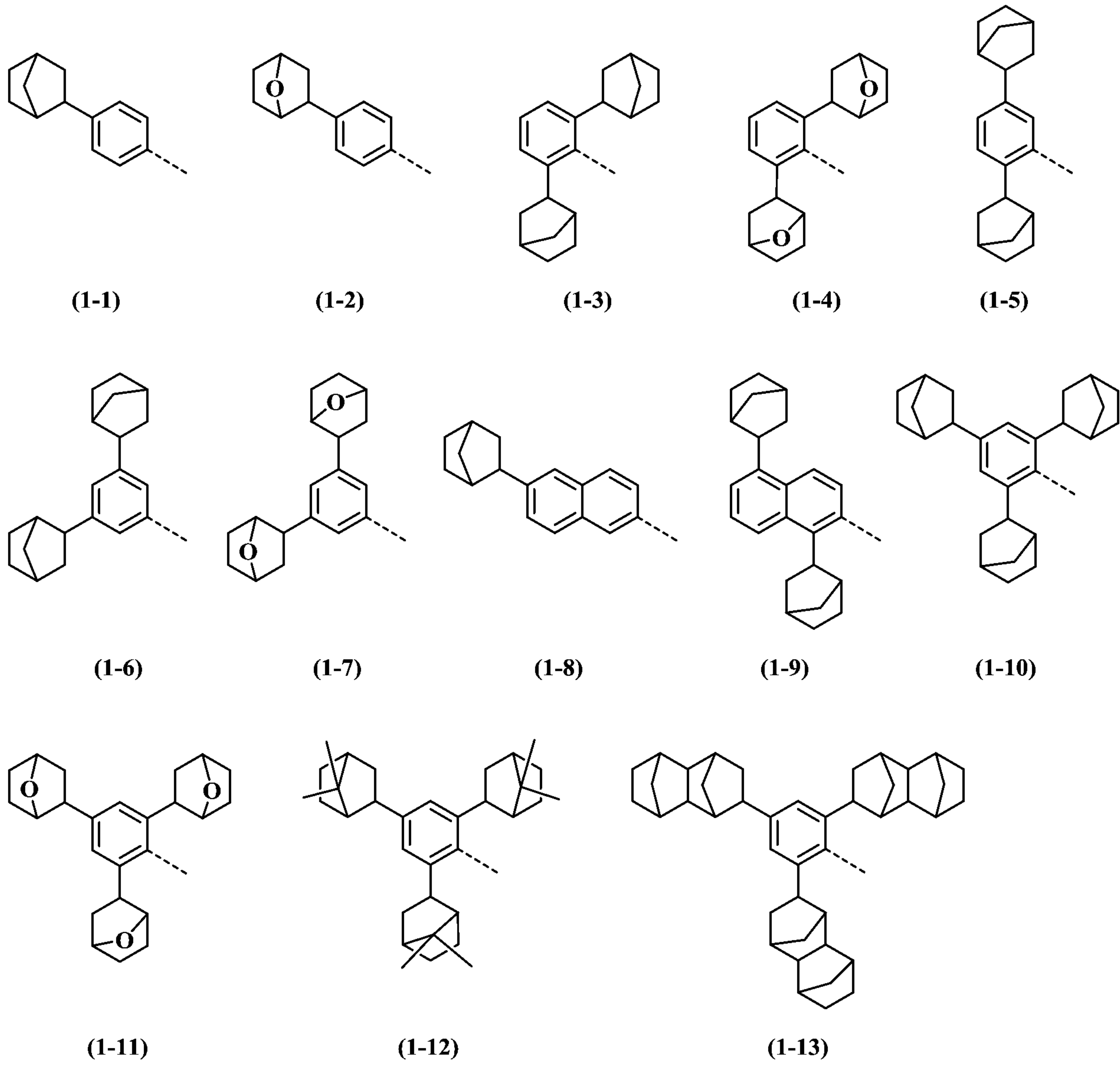
式(1)中， m^3 為0或1。 n^3 為符合 $0 \leq n^3 \leq 8 + 4m^3$ 之整數。考量顯影時之溶解性控制之觀點， m^3 為0較佳。就 n^3 而言，考量顯影時之溶解性控制之觀點，為0~3較佳，0或1更佳。

【0026】

就式(1)中之含有橋環之基與L鍵結之芳香環之結構而言，可列舉下式(1-1)~(1-13)表示者但不限定於此等。又，下式中，虛線代表和L之原子鍵。

【0027】

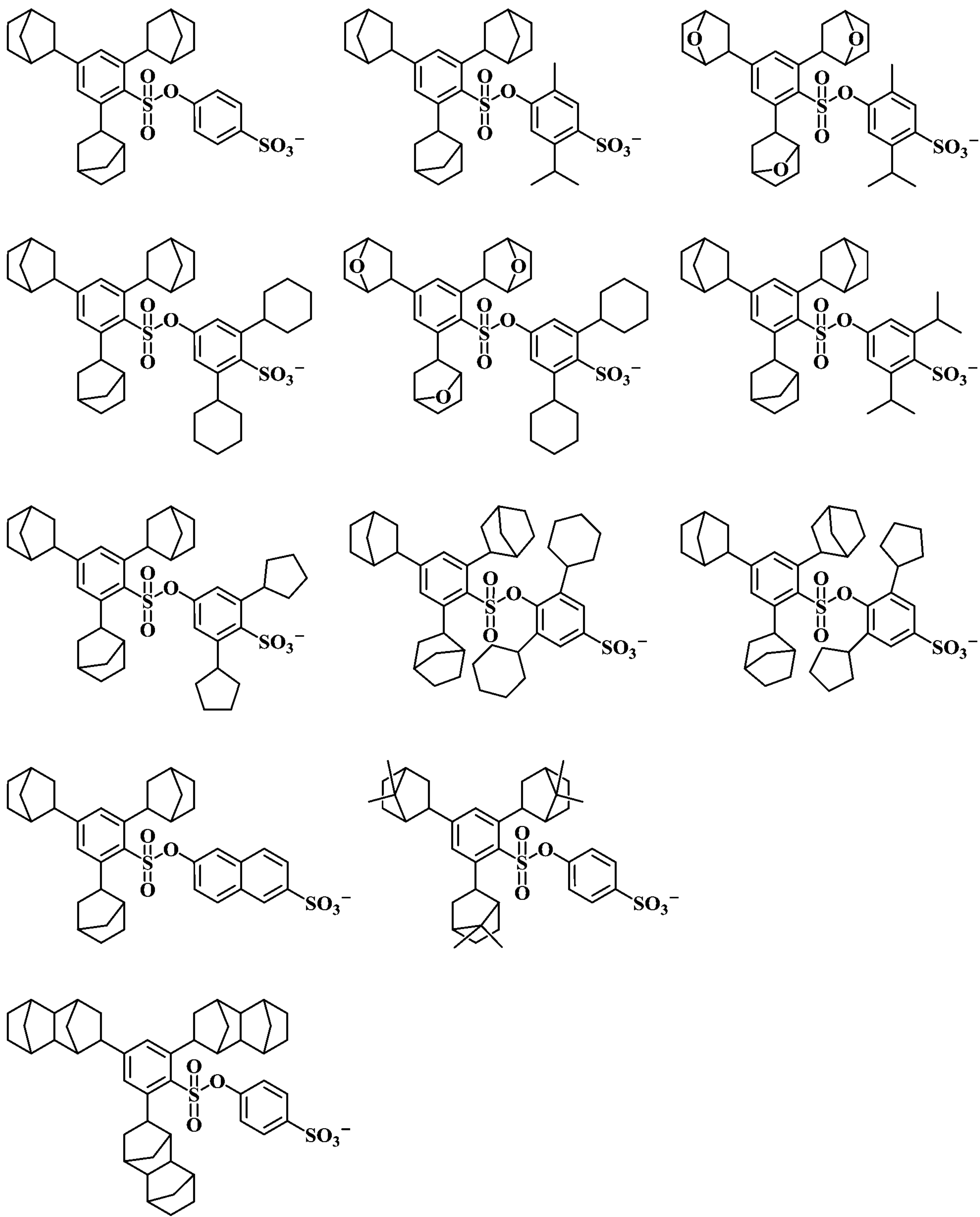
【化9】



【0028】

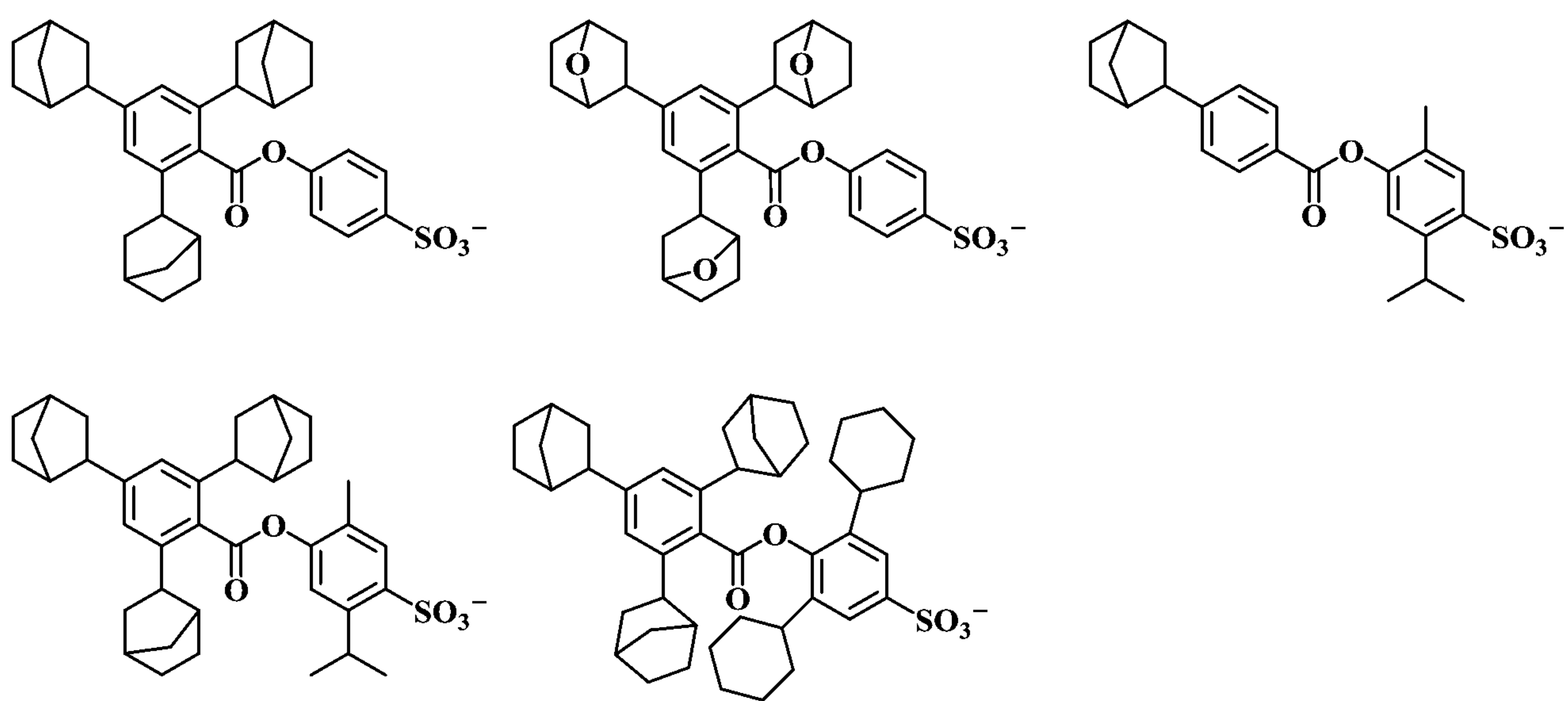
式(1)表示之鎘鹽之陰離子之特別理想的結構可列舉如下但不限於此等。

【化10】



【0029】

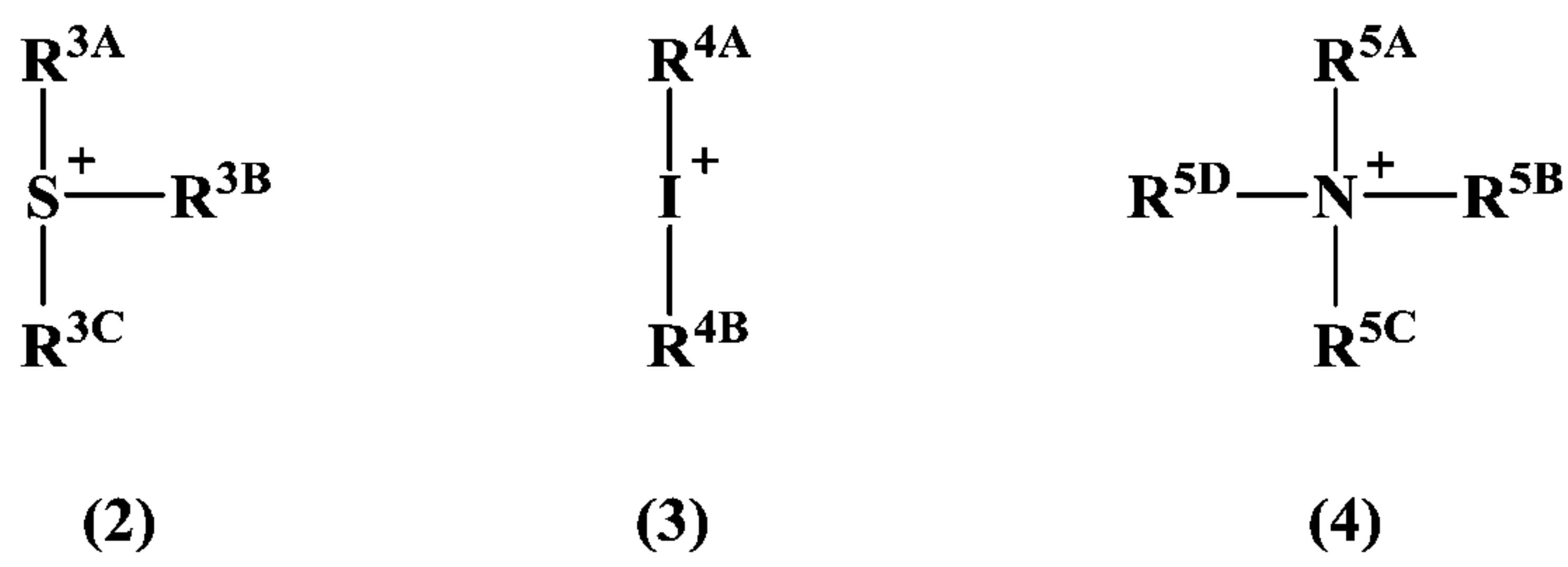
【化11】



【0030】

式(1)中， A^+ 為下式(2)表示之銻陽離子、下式(3)表示之鏷陽離子或下式(4)表示之銨陽離子。

【化12】



【0031】

式(2)~(4)中， $\text{R}^{3\text{A}}$ 、 $\text{R}^{3\text{B}}$ 、 $\text{R}^{3\text{C}}$ 、 $\text{R}^{4\text{A}}$ 、 $\text{R}^{4\text{B}}$ 、 $\text{R}^{5\text{A}}$ 、 $\text{R}^{5\text{B}}$ 及 $\text{R}^{5\text{C}}$ 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 $\text{R}^{5\text{D}}$ 為氫原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。又， $\text{R}^{3\text{A}}$ 、 $\text{R}^{3\text{B}}$ 及 $\text{R}^{3\text{C}}$ 中之任二者或 $\text{R}^{5\text{A}}$ 、 $\text{R}^{5\text{B}}$ 、 $\text{R}^{5\text{C}}$ 及 $\text{R}^{5\text{D}}$ 中之任二者也可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子或氮原子一起形成環。

【0032】

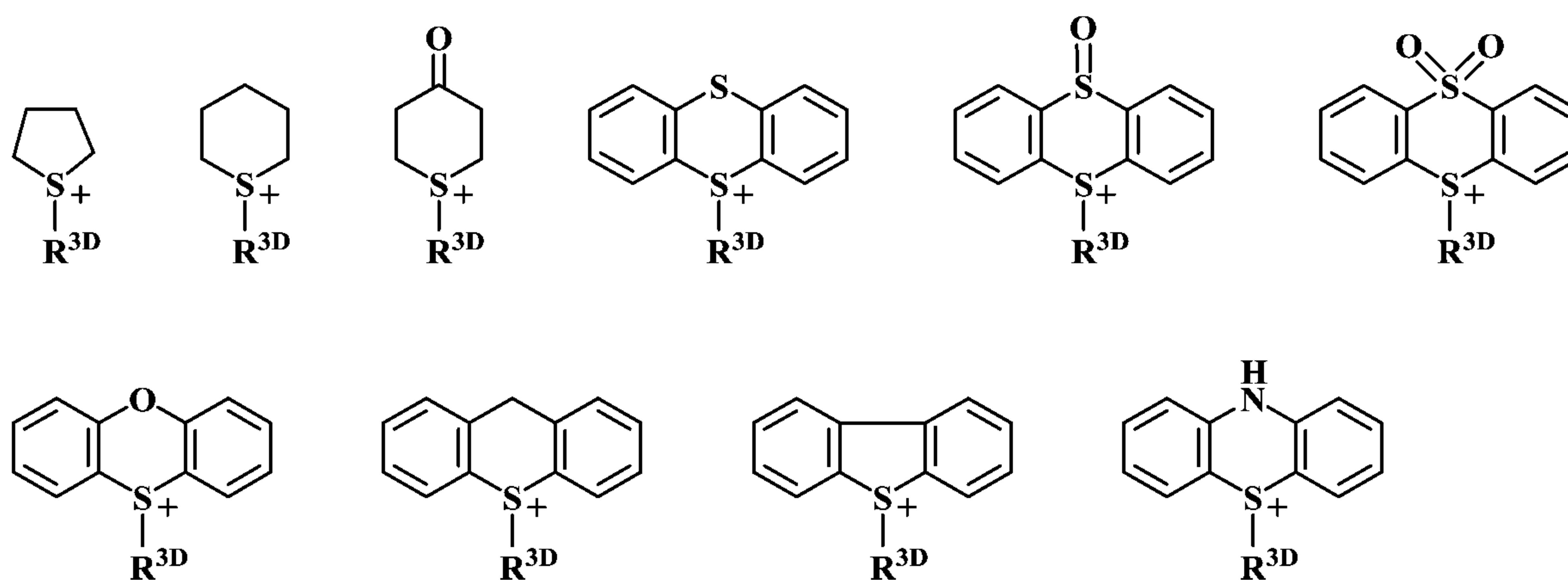
前述1價烴基可以為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等烷基；環丙基、環戊基、環

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價飽和環族脂肪族烴基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等烯基；環己烯基等1價不飽和環族脂肪族烴基、苯基、萘基之芳基、噻吩基等雜芳基、苺基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。該等之中，芳基為較佳。又，該等基之氫原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之碳原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可以含有羥基、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(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

【0033】

式(2)中， R^{3A} 、 R^{3B} 及 R^{3C} 中之任二者也可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。於此情形，鎧陽離子可列舉如下但不限於此等。

【化13】

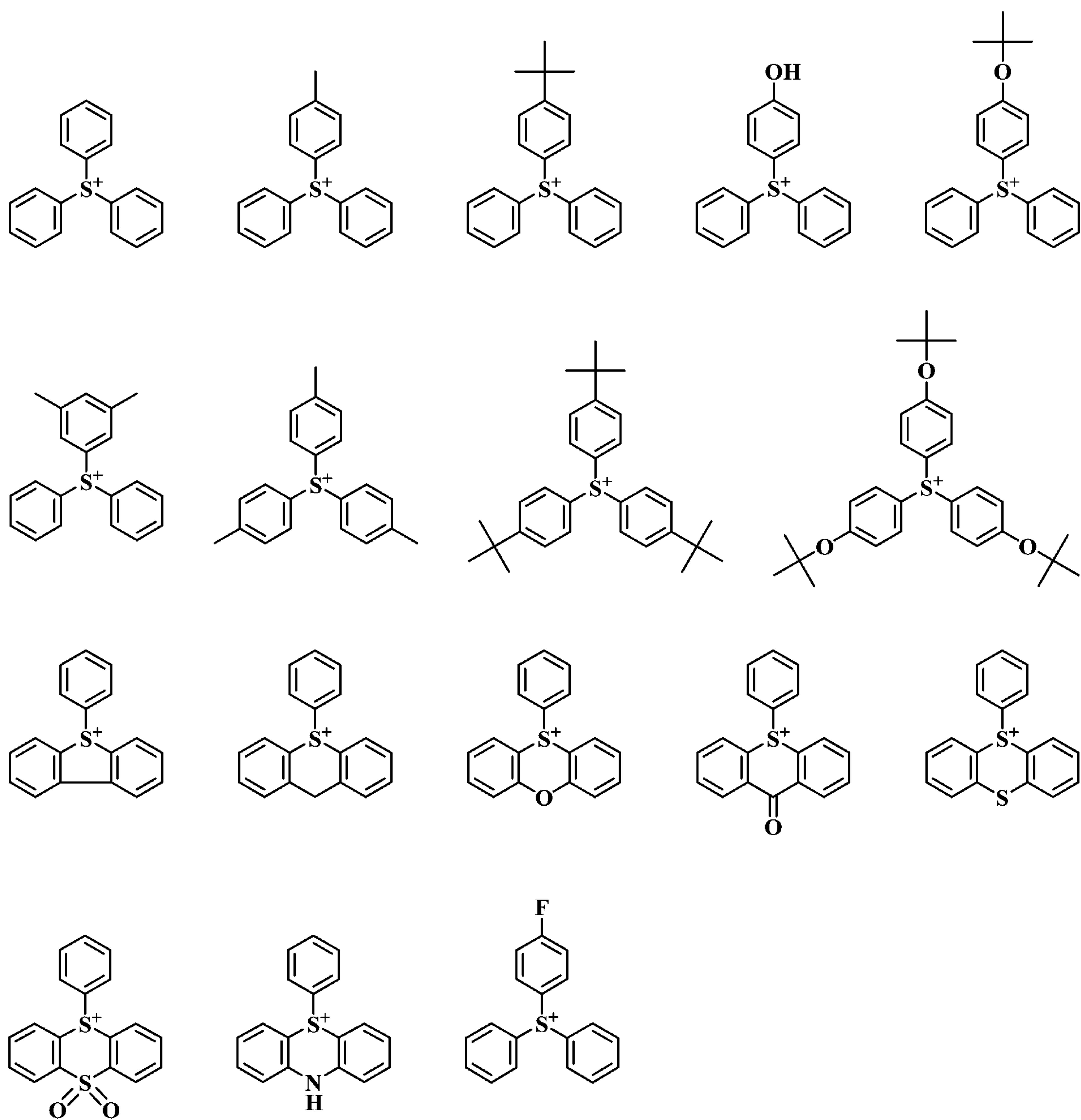


式中， R^{3D} 和 $R^{3A} \sim R^{3C}$ 表示之基含意相同。

【0034】

式(2)表示之鎧陽離子可列舉如下但不限於此等。

【化14】



【0035】

式(3)表示之鎢陽離子，例如：二苯基鎢陽離子、雙(4-甲基苯基)鎢陽離子、雙(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)鎢陽離子、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)鎢陽離子、(4-(1,1-二甲基乙氧基)苯基)苯基鎢陽離子等。

【0036】

式(4)表示之銨陽離子，例如：三甲基銨陽離子、三乙基銨陽離子、三丁基銨陽離子、N,N-二甲基苯胺陽離子等3級銨陽離子、四甲基銨陽離子、四乙基銨陽離子、四丁基銨陽離子等4級銨陽離子等。

【0037】

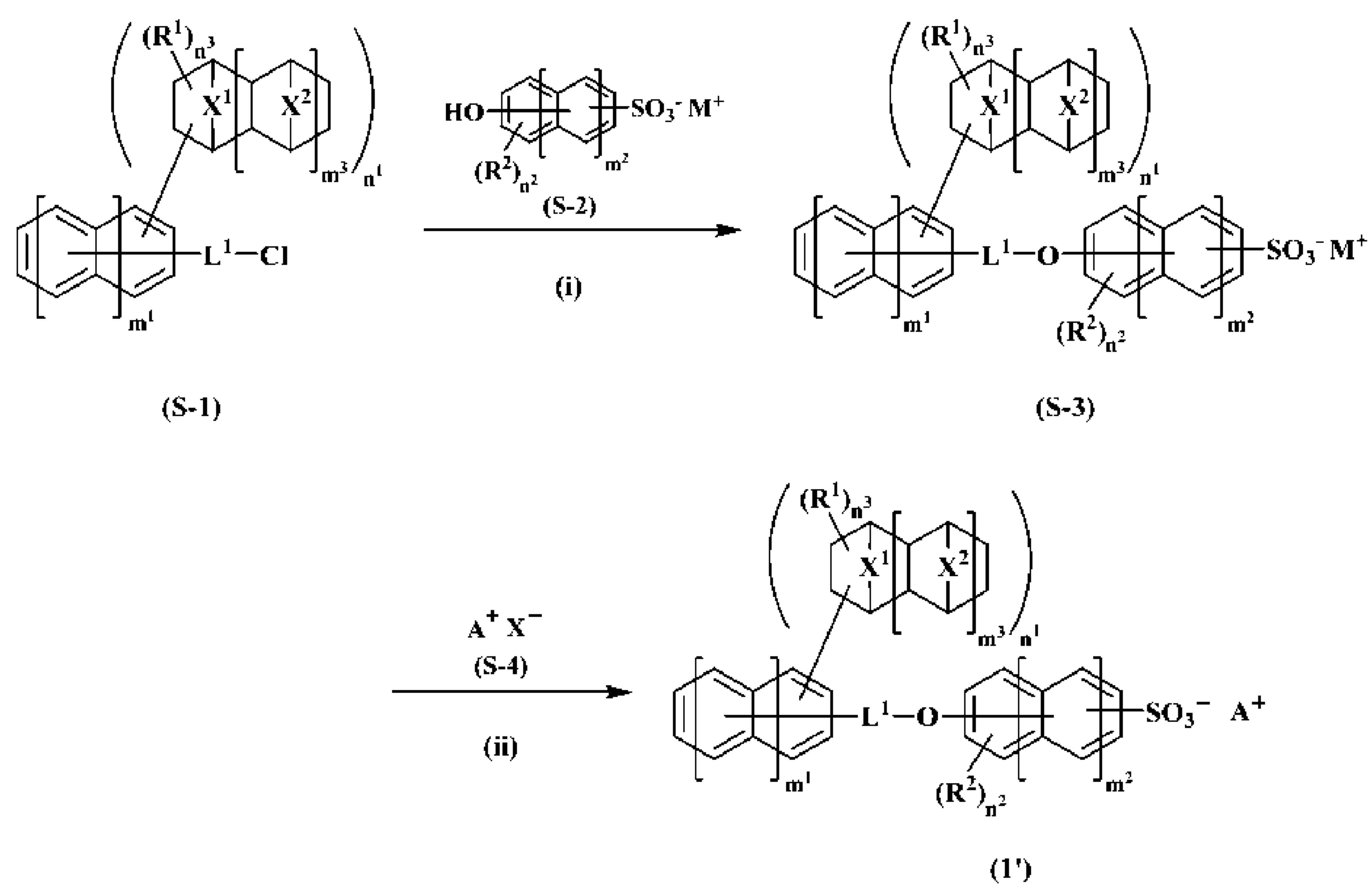
本發明之鎘鹽宜為前述陰離子之具體例與陽離子之具體例之任意組合為較佳。

【0038】

針對式(1)表示之鎘鹽之合成方法，於L為酯鍵或磺酸酯鍵時可列舉下列方案A但不限於此。

【化15】

方案A



【0039】

方案A中， $R^1 \sim R^5$ 、 X^1 、 X^2 、 A^+ 、 $m^1 \sim m^3$ 及 $n^1 \sim n^3$ 同前所述。 L^1 為羰基或磺醯基。 M^+ 為鋰離子、鈉離子、或鉀離子。 X^- 為鹵化物離子或硫酸甲基離子。

【0040】

步驟(i)，係利用醯氯化物(S-1)與羥基芳烴(arene)磺酸鹽(S-2)之親核取代反應，獲得磺酸鹽(S-3)之步驟。反應可依常法進行，可於溶劑中，按順序或同時加入醯氯化物(S-1)、羥基芳烴(arene)磺酸鹽(S-2)、及鹼，並因應必要進行冷卻或加熱。

【0041】

步驟(i)之反應能夠使用之溶劑可以列舉水、四氫呋喃(THF)、二乙醚、二異丙醚、二正丁醚、1,4-二噁烷等醚類、正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類、乙腈、二甲基亞砜(DMSO)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)等非質子性極性溶劑類、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等氯系有機溶劑等。該等溶劑可因應反應條件適當選用，可單獨使用1種或混用2種以上。

【0042】

又，步驟(i)之反應能夠使用之鹼例如：氨、三乙胺、吡啶、二甲基吡啶、柯林鹼、N,N-二甲基苯胺等胺類、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化四甲基銨等氫氧化物類、碳酸鉀、碳酸氫鈉等碳酸鹽類等。該等鹼可單獨使用1種或混用2種以上。

【0043】

步驟(ii)，係藉由磺酸鹽(S-3)與鎘鹽(S-4)之離子交換反應，獲得鎘鹽(1')之步驟。磺酸鹽(S-3)，可使用於步驟(i)之反應進行後經通常之水系後處理(aqueous work-up)而單離者，也可使用於反應停止後不特別進行後處理者。

【0044】

使用經單離的磺酸鹽(S-3)時，藉由將磺酸鹽(S-3)溶於水、THF、二乙醚、二異丙醚、二正丁醚、1,4-二噁烷等醚類、正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類、乙腈、DMSO、DMF等非質子性極性溶劑類、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等氯系有機溶劑等並和鎘鹽(S-4)混合，並因應必要冷卻或加熱，可獲得反應混合物。從反應混合物依照通常的水系後處理，可獲得鎘鹽(1')。若有必要，亦可依蒸餾、再結晶、層析等常法進行精製。

【0045】

於使用合成磺酸鹽(S-3)之反應停止後不特別進行後處理者時，在磺酸鹽(S-3)之合成反應停止後的混合物中加入鎘鹽(S-4)，因應必要冷卻或加熱，可獲得鎘鹽(1')。此時，視需要可以加入水、THF、二乙醚、二異丙醚、二正丁醚、1,4-二噁烷等醚類、正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類、乙腈、DMSO、DMF等非質子性極性溶劑類、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等氯系有機溶劑等。從反應混合物依通常之水系後處理可獲得鎘鹽(1')。若有必要也可依再結晶、層析等常法精製。

【0046】

式(1)表示之鎘鹽因為有未經氟取代之磺酸之鎘鹽結構，會因高能射線照射而產生適度強度的酸。又，因有降烷基或氧雜降烷基這類體積大的取代基，因而可以適度控制產生之酸之移動、擴散，有助於粗糙度更好，且可獲得於孔圖案為良好的矩形性的圖案。又，此鎘鹽有充分的脂溶性，因此其製造、操作容易。

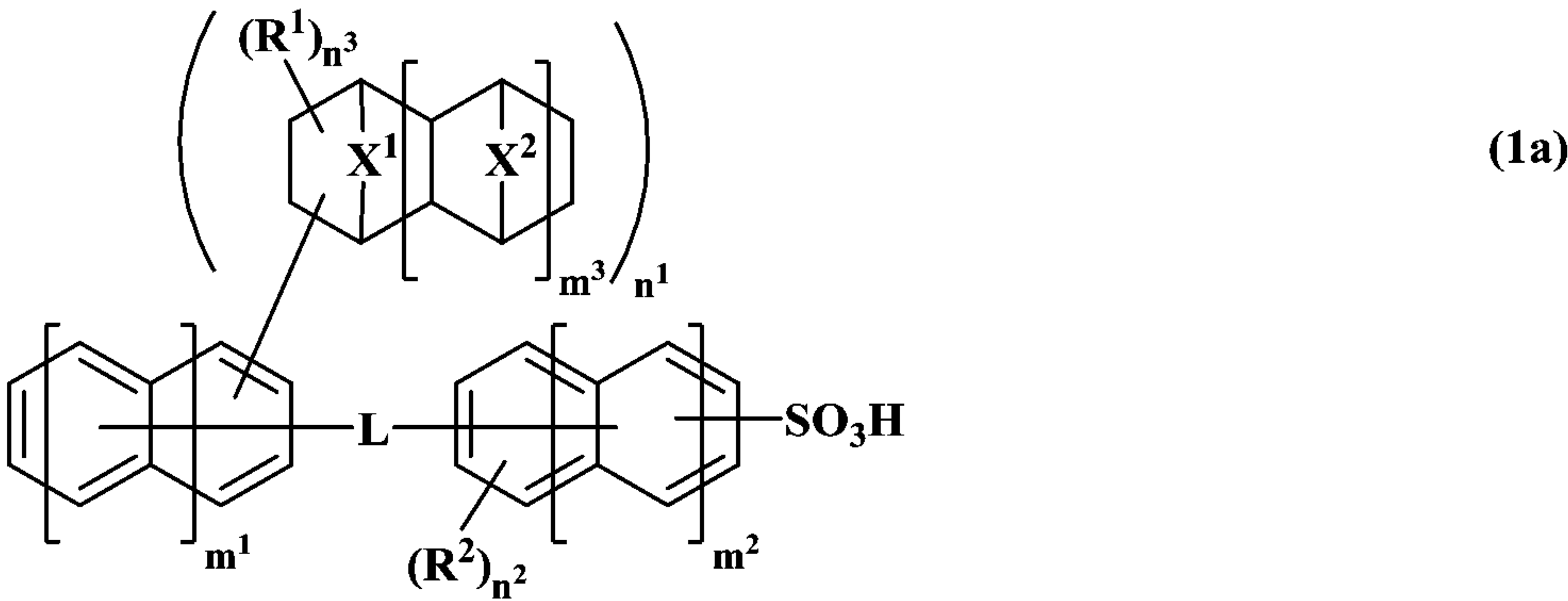
【0047】

[化學增幅正型光阻組成物]

[(A)酸產生劑]

本發明之化學增幅正型光阻組成物中，就(A)成分而言，含有含式(1)表示之鎬鹽之酸產生劑。式(1)表示之鎬鹽因高能射線照射或熱，會產生下式(1a)表示之磺酸。

【化16】



式中， R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L 、 $m^1 \sim m^3$ 及 $n^1 \sim n^3$ 同前所述。

【0048】

本發明之光阻組成物中，(A)酸產生劑也可更含有式(1)表示之鎬鹽以外之酸產生劑(以下也稱為其他酸產生劑)。其他酸產生劑可使用以往公知者，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)。就光酸產生劑之成分而言，只要是因高能射線照射而產生酸之化合物即無特殊限制。理想的光酸產生劑可列舉鎬鹽、鋇鹽、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。它們可單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0049】

本發明之光阻組成物中，(A)酸產生劑之含量相對於後述基礎聚合物100質量份為0.1~40質量份較理想，1~20質量份更理想。酸產生劑之含量若為前述範圍，則會產生對酸不安定基之脫保護為必要量之酸，而且保存安定性也良好。

【0050】

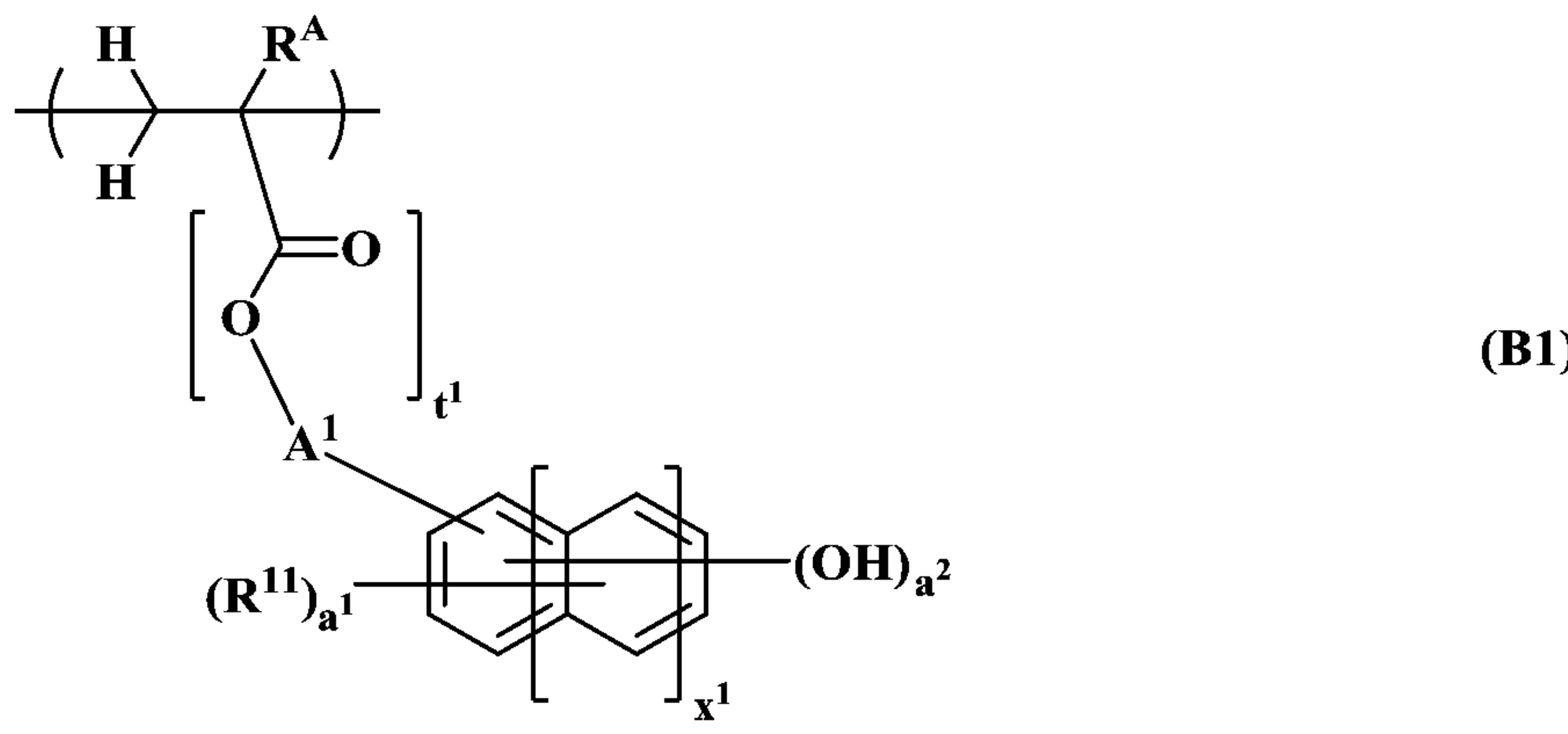
[(B)基礎聚合物]

本發明之光阻組成物中含有作為(B)成分之含因酸作用而分解並增大對鹼顯影液之溶解度之聚合物之基礎聚合物。

【0051】

前述聚合物宜為含有下式(B1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元B1)之聚合物較佳。

【化17】



【0052】

式(B1)中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，宜為氫原子或甲基較佳。R¹¹各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基。A¹為單鍵、

或碳數1~10之烷二基，在碳-碳鍵間也可以插入醚鍵。 t^1 為0或1。 x^1 為0~2之整數。 a^1 為符合 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ 之整數。 a^2 為1~3之整數。

【0053】

作為 A^1 表示之烷二基之例如亞甲基、仲乙基、仲丙基、仲丁基、仲戊基、仲己基、及分支或帶有環結構之碳骨架之結構異構物等。前述烷二基含有醚鍵時，式(B1)中之 t^1 為時可插入在對酯氧為 α 位之碳與 β 位之碳之間以外的任意處。又， t^1 為0時，則和主鏈鍵結之原子成為醚性氧原子，第2醚鍵可插入在對該醚性氧原子為 α 位之碳與 β 位之碳之間以外的任意處。又，前述烷二基之碳數若為10以下，則能獲得對鹼顯影液之充分溶解性，較為理想。

【0054】

R^{11} 表示之鹼氧基、烷基及烷氧基之烴部分之理想例可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、及帶有分支或環結構之碳骨架之結構異構物等。碳數若為上限以下，則對鹼顯影液之溶解性良好。

【0055】

式(B1)中， x^1 為0~2之整數，為0時代表苯骨架，為1時代表萘骨架，為2時代表蒽骨架。 a^1 為符合 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ 之整數，但 x^1 為0時，較佳為 a^1 係0~3之整數， a^2 為1~3之整數， x^1 為1或2時，較佳為 a^1 係0~4之整數， a^2 為1~3之整數。

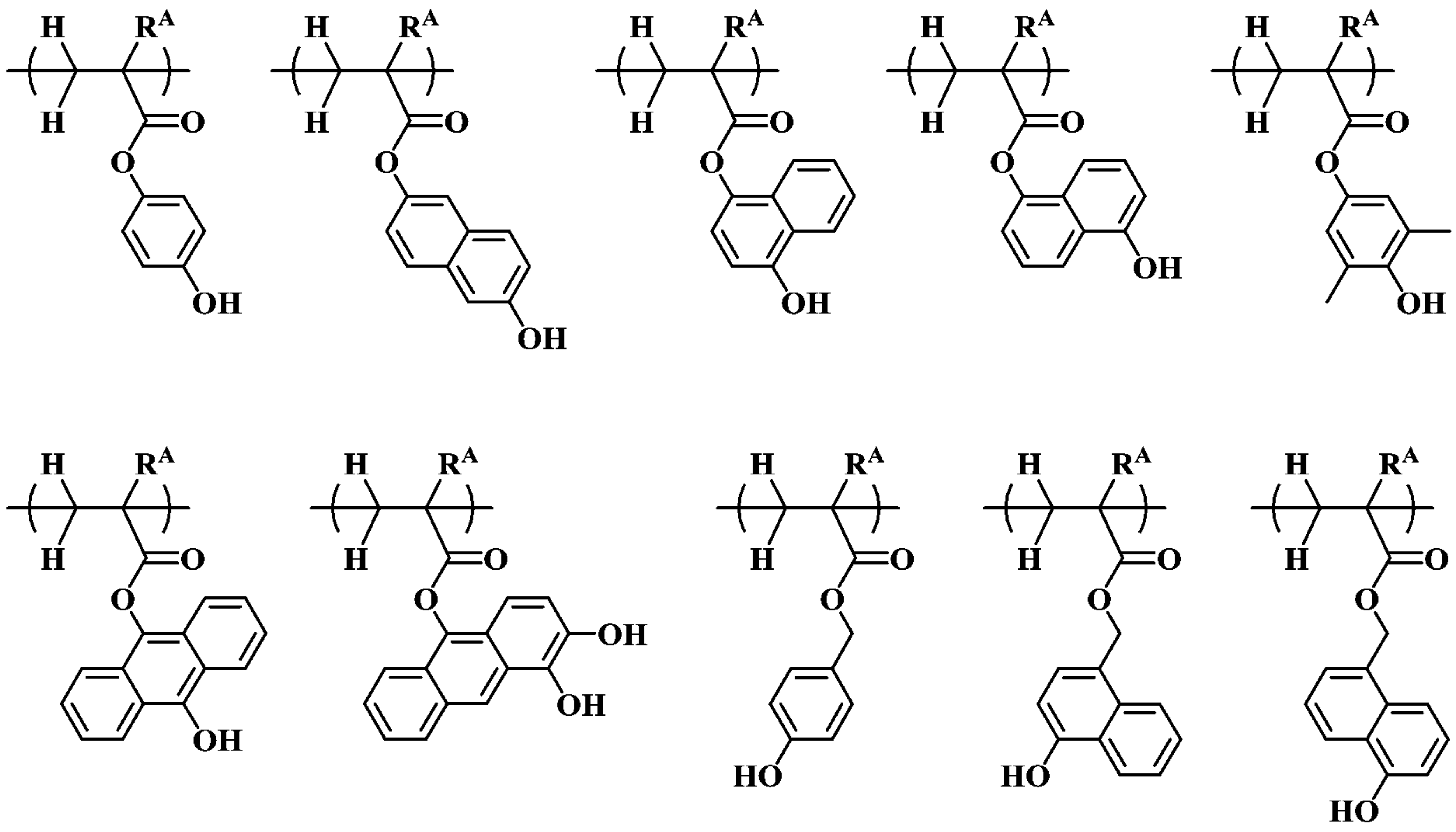
【0056】

式(B1)中之 t^1 為0且 A^1 為單鍵時，亦即，不具連結基(-CO-O- A^1 -)時，就重複單元B1而言，可列舉來自3-羥基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、5-羥基-2-乙烯基萘、6-羥基-2-乙烯基萘等的單元。

【0057】

又，式(B1)中之 t^1 為1時，亦即有連結基(-CO-O-A¹-)時，重複單元B1之理想例可列舉如下但不限於此等。又，下式中，R^A同前所述。

【化18】



【0058】

重複單元B1可僅使用1種也可將多數種組合使用。重複單元B1之含量為構成前述聚合物之全部重複單元中之5~95莫耳%較理想，20~80莫耳%更理想。

【0059】

前述聚合物，就正型光阻組成物而言給予曝光部溶於鹼顯影液之特性，故宜含有具有經酸不安定基保護之酸性官能基的單元(被酸不安定基保護，因酸作用而成為鹼可溶性之單元，以下也稱為重複單元(B2)較佳。

【0060】

重複單元B2之最理想者可列舉下式(B2)表示者。

【化19】



【0061】

式(B2)中， R^A 同前所述。 R^{12} 各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基。 A^2 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，於碳-碳鍵間也可以插入醚鍵。 t^2 為0或1。 x^2 為0~2之整數。 b^1 為符合 $0 \leq b^1 \leq 5 + 2x^2 - b^3$ 之整數。 b^2 為0或1。 b^3 為1~3之整數。 b^3 為1時X為酸不安定基。 b^3 為2或3時，X各自獨立地為氫原子或酸不安定基，但至少一者為酸不安定基。

【0062】

作為A²表示之烷二基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、及帶有分支或環結構之碳骨架之結構異構物等。前述烷二基含有醚鍵時，式(B2)中之t²為1時，可插入在對酯氧為α位之碳與β位之碳之間以外的任意處。又，t²為0時，和主鏈鍵結之原子成為醚性氧原子，第2醚鍵可插入在相對於該醚性氧原子為α位之碳與β位之碳之間以外的任意處。又，前述烷二基之碳數若為10以下，可獲得對鹼顯影液之充分溶解性，故為理想。

【0063】

R^{12} 表示之醯氧基、烷基及烷氧基之烴部分之理想例可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、及帶有分支或環結構之碳骨架之結構異構物等。碳數若為上限以下，則對鹼顯影液之溶解性良好。

【0064】

式(B2)中， x^2 為0~2之整數，為0時代表苯骨架，為1時代表萘骨架，為2時代表蒽骨架。 b^1 為符合 $0 \leq b^1 \leq 5 + 2x^2 - b^3$ 之整數，但 x^2 為0時，較佳為0~3之整數， x^2 為1或2時，較佳為0~4之整數。

【0065】

式(B2)表示之重複單元，係鍵結於芳香環之苯酚性羥基中之至少一者經酸不安定基保護者、或鍵結於芳香環之羧基經酸不安定基保護者。就前述酸不安定基而言，若為已公知之多數化學增幅光阻組成物中使用的因酸而脫離且給予酸性基者，則無特殊限定，皆可使用。

【0066】

前述酸不安定基，例如3級烷基。前述3級烷基，為了以蒸餾而成為獲得之聚合用之單體，宜為碳數4~18者較佳。

【0067】

就前述3級烷基之3級碳鍵結之烷基取代基而言，可列舉碳數1~15之烷基。前述碳數1~15之烷基可以為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，在其碳原子間也可以含有醚鍵、羰基等含氧官能基。又，在3級碳鍵結之烷基取代基彼此也可以互相鍵結並和3級碳一起形成環。

【0068】

前述烷基取代基可以列舉甲基、乙基、丙基、金剛烷基、降莖基、四氫呋喃-2-基、7-氧雜降莖烷-2-基、環戊基、2-四氫呋喃基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二基、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二基、3-側氧基-1-環己基等。

【0069】

前述3級烷基可以列舉第三丁基、第三戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金剛烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降莖基)乙基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-氧雜降莖烷-2-基)乙基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-丙基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-(2-四氫呋喃基)環戊基、1-(7-氧雜降莖烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-環戊基環己基、1-環己基環己基、2-甲基-2-降莖基、2-乙基-2-降莖基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-甲基-3-側氧基-1-環己基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、5-羥基-2-甲基-2-金剛烷基、5-羥基-2-乙基-2-金剛烷基，但不限定於此等。

【0070】

又，前述酸不安定基可以列舉下式(B2-1)表示之基。式(B2-1)表示之基常作為酸不安定基利用，是作為能安定地給予圖案及基板之界面為矩形之圖案之酸不安定基的有用選項。X為式(B2-1)表示之基時，會形成縮醛結構。

【化20】



【0071】

式(B2-1)中， R^{L1} 為氫原子、或碳數1~10之1價飽和脂肪族烴基。前述1價飽和脂肪族烴基可以為直鏈狀、分支狀或環狀中之任意者。 R^{L1} ，可因應對酸之分解性基之感度之設計而適當選擇。例如：若為確保比較高安定性的方面而以強酸分解之設計，則氫原子較理想，若為比較高反應性而對pH變化為高感度化之設計，則直鏈狀烷基較佳。也取決於在光阻組成物中摻合之酸產生劑、淬滅劑之組合，但就 R^{L2} 而言，選用末端比較大的烷基，且設計為因分解所致之溶解性變化大的設計時，就 R^{L1} 而言，宜為和縮醛碳鍵結之碳係2級碳者較佳。利用2級碳而和縮醛碳鍵結之 R^{L1} ，例如異丙基、第二丁基、環戊基、環己基等。

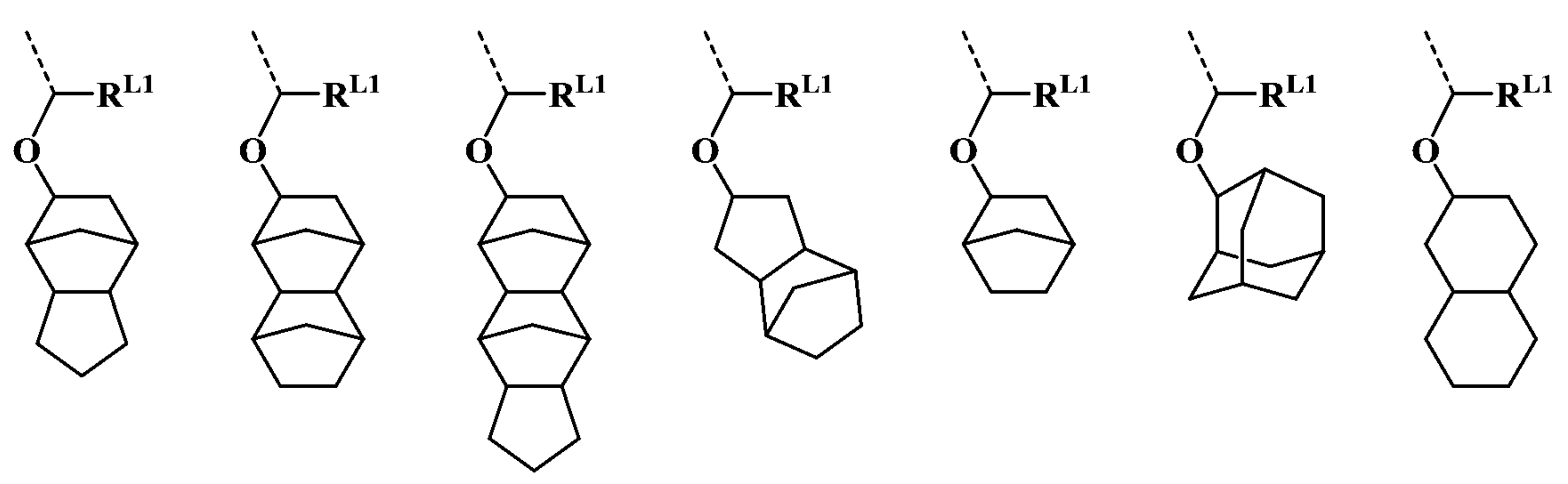
【0072】

式(B2-1)中， R^{L2} 為碳數1~30之1價飽和脂肪族烴基。尤其為了獲得更高解像性， R^{L2} 宜為碳數7~30之多環族1價飽和脂肪族烴基較佳。 R^{L2} 為多環族1價飽和脂肪族烴基時，在構成該多環族環結構之2級碳與縮醛氧之間形成鍵結較佳。在環結構之2級碳上鍵結時，相較於在環結構之3級碳上鍵結時，聚合物會成為較安定的化合物，光阻組成物的保存安定性良好，解像力也不劣化。相較於 R^{L2} 為例如在插入碳數1以上之直鏈狀烷二基之1級碳上鍵結時，聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)良好，顯影後之光阻圖案不會因烘烤而引起形狀不良。

【0073】

式(B2-1)表示之基之理想例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^{L1} 同前所述。

【化21】



【0074】

作為其他的酸不安定基，可使用苯酚性羥基之氫原子取代為-CH₂COO-(3級烷基)者。此時前述3級烷基可以使用和前述苯酚性羥基之保護使用之3級烷基為同樣者。

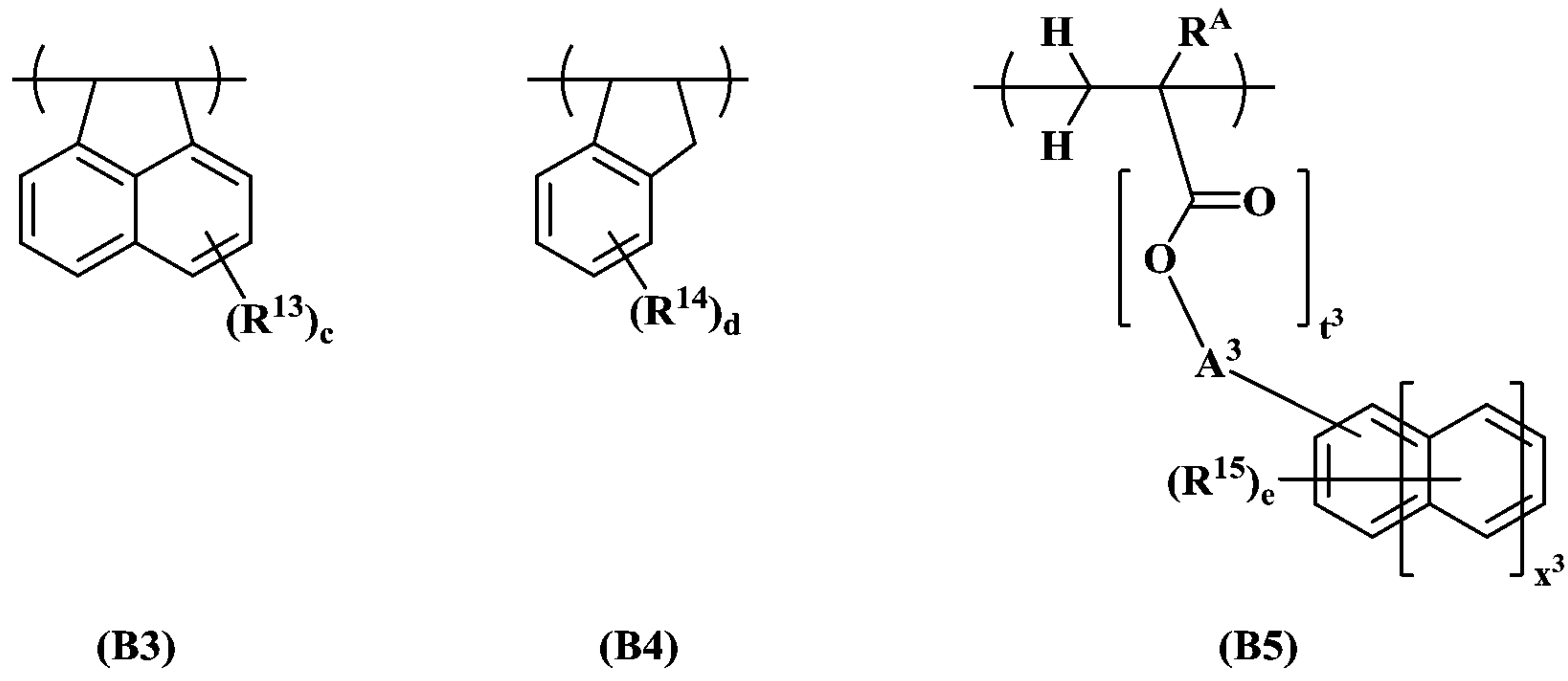
【0075】

重複單元B2可僅使用1種也可組合使用多數種。重複單元B2之含量為構成前述聚合物之全部重複單元中之5~95莫耳%較理想，20~80莫耳%更理想。

【0076】

前述聚合物也可更含有選自下式(B3)表示之重複單元(以下也稱為重複單元B3)、下式(B4)表示之重複單元(以下也稱為重複單元B4)及下式(B5)表示之重複單元(以下也稱為重複單元B5)中之至少1種。

【化22】



【0077】

式中， R^A 同前所述。 R^{13} 及 R^{14} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、乙醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、也可經鹵素取代之碳數1~6之1級烷氧基、碳數2~6之2級烷氧基、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、或也可經鹵素取代之碳數2~8之烷基羧氧基。 R^{15} 為乙醯基、乙醯氧基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之1級烷氧基、碳數2~20之2級烷氧基、碳數2~20之醯氧基、碳數2~20之烷氧基烷基、碳數2~20之烷基硫烷基、鹵素原子、硝基、或氰基。 A^3 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且碳-碳鍵間也可以插入醚鍵。 c 為0~6之整數。 d 為0~4之整數。 e 為0~5之整數。 t^3 為0或1。 x^3 為0~2之整數。

【0078】

作為 A^3 表示之烷二基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、及帶有分支或環結構之碳骨架之結構異構物等。前述烷二基含有醚鍵時，式(B5)中之 t^3 為1時可插在對酯氧為 α 位之碳與 β 位之碳之間以外的任意處。又， t^3 為0時和主鏈鍵結之原子成為醚性氧原子，第2醚鍵可插入在對於該醚性氧原子為 α 位之碳與 β 位之碳之間以外的任意處。又，前述烷二基之碳數若為10以下，則可獲得對鹼顯影液之充分溶解性，故較理想。

【0079】

就 R^{13} 及 R^{14} 表示之烷基、烷氧基、醯氧基及烷基羧氧基之烴部分之理想例而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、及帶有分支或環結構之碳骨架之結構異構物等。碳數若為上限以下，則對鹼顯影液之溶解性良好。

【0080】

R^{15} 較佳為氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及其結構異構物、環戊基、環己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基及其烴部之結構異構物、環戊氧基、環己氧基等。該等之中，尤其甲氧基及乙氧基為有用。又，醯氧基，即使於聚合物聚合後仍可輕易地利用化學修飾法導入，可以有利地使用於微調基礎聚合物對鹼顯影液之溶解性。前述醯氧基可以列舉甲基羧氧基、乙基羧氧基、丙基羧氧基、丁基羧氧基、戊基羧氧基、己基羧氧基及其結構異構物、環戊基羧氧基、環己基羧氧基、苯甲醯氧基等。若碳數為20以下，可控制、調整作為基礎聚合物之對鹼顯影液之溶解性之效果(主要是下降效果)為適當，能夠抑制發生渣滓(顯影缺陷)。又，前述理想的取代基之中，尤其就單體而言易準備、有用的取代基，可列舉氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、甲氧基。

【0081】

式(B5)中， x^3 為0~2之整數，為0時代表苯骨架，為1時代表萘骨架，為2時代表蒽骨架。 x^3 為0時，較佳為e係0~3之整數， x^3 為1或2時，較佳為e係0~4之整數。

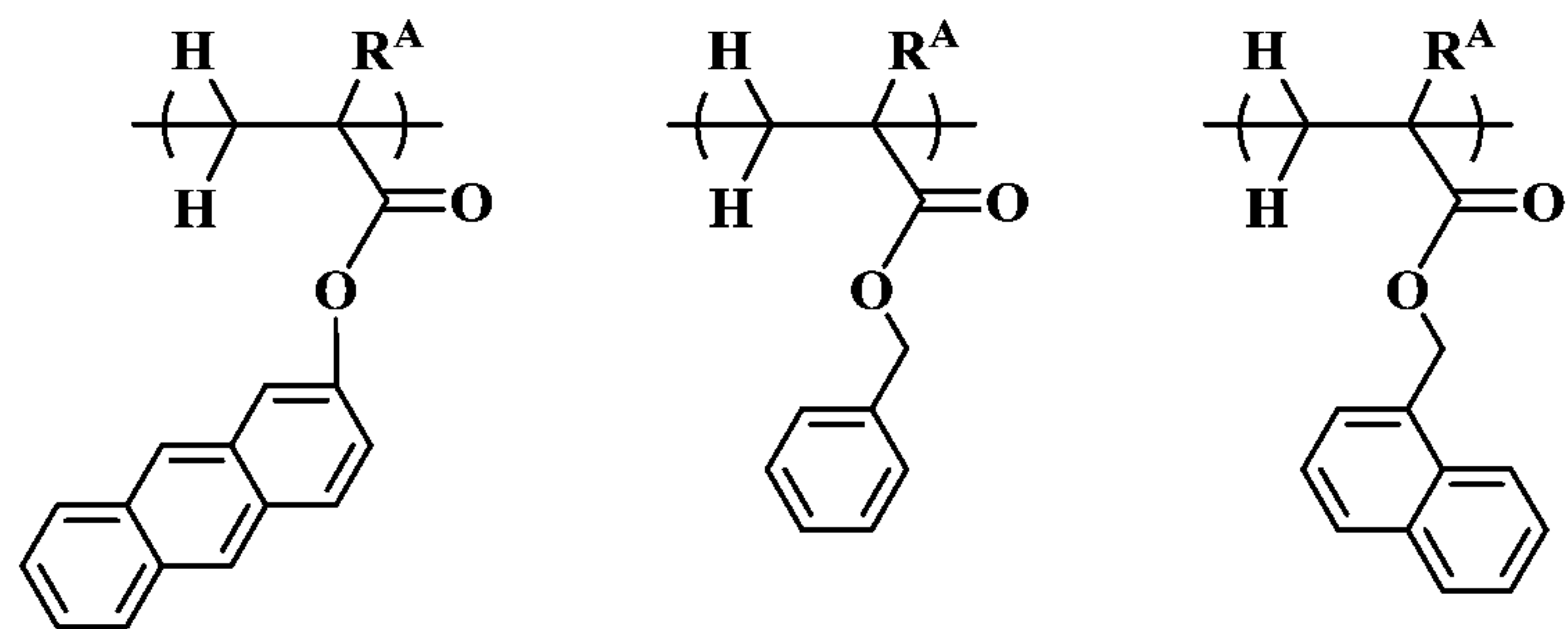
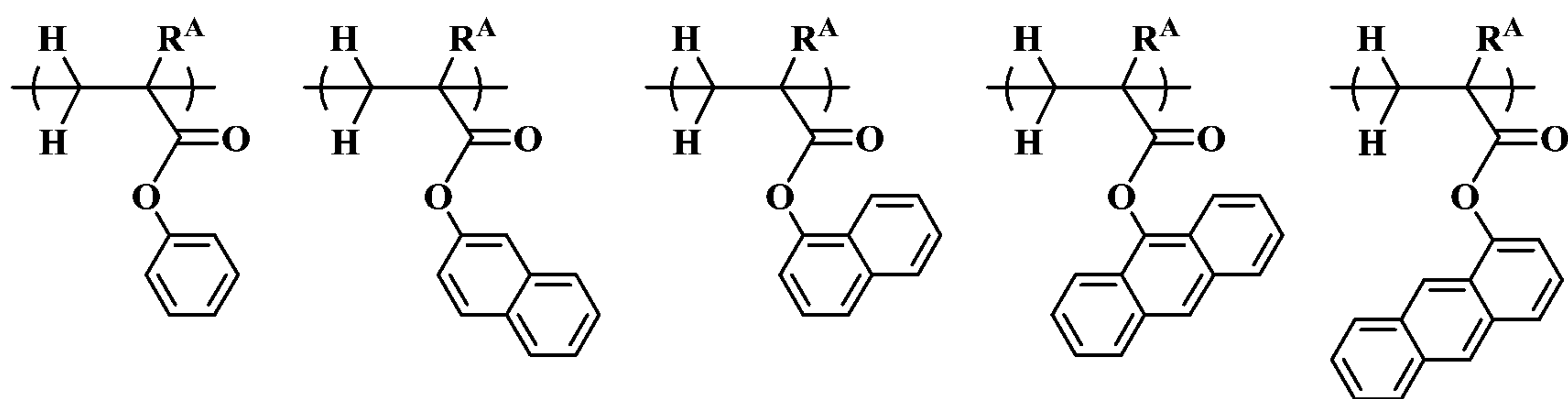
【0082】

式(B5)中之 t^3 為0且 A^3 為單鍵時，亦即芳香環直接鍵結在聚合物化合物之主鏈，亦即沒有連結基(-CO-O- A^3 -)時，重複單元B5之理想例可列舉來自苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、2-羥基丙基苯乙烯、2-乙烯基萘、3-乙烯基萘等之單元。

【0083】

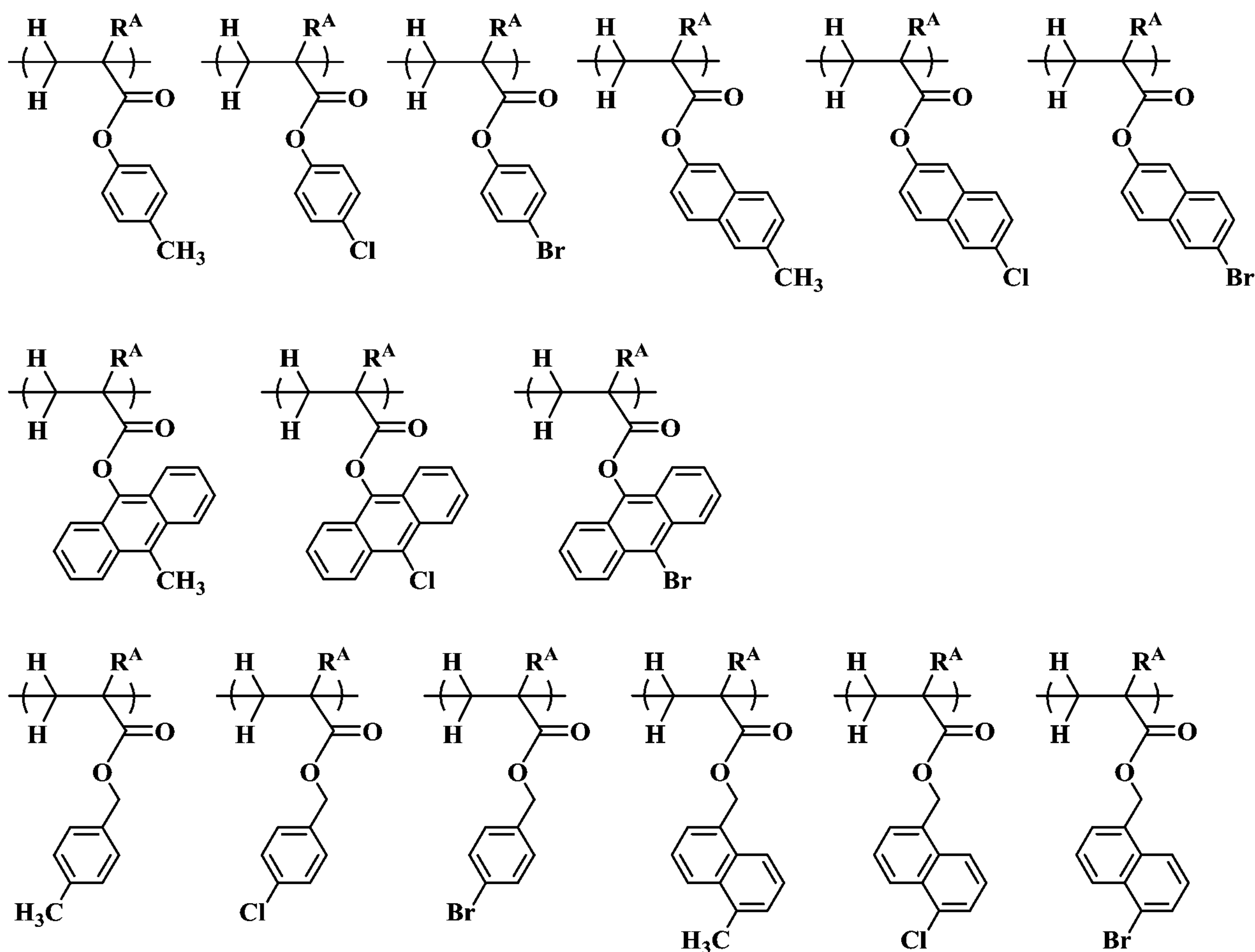
又，式(B5)中之 t^3 為1時，亦即有連結基(-CO-O- A^3 -)時，重複單元B5之理想例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 同前所述。

【化23】



【0084】

【化24】



【0085】

前述聚合物含有選自重複單元B3~B5中之至少1種時，可獲得芳香環帶有之蝕刻耐性，此外可獲得由於主鏈加上環結構所獲致之蝕刻、圖案檢查時之EB照射耐性提高的效果。

【0086】

重複單元B3~B5可僅使用1種也可將多種組合使用。重複單元B3~B5之含量為0~45莫耳%的話，由使蝕刻耐性更好的觀點較理想，在構成前述聚合物之全部重複單元中，2~45莫耳%較理想，5~35莫耳%更理想。

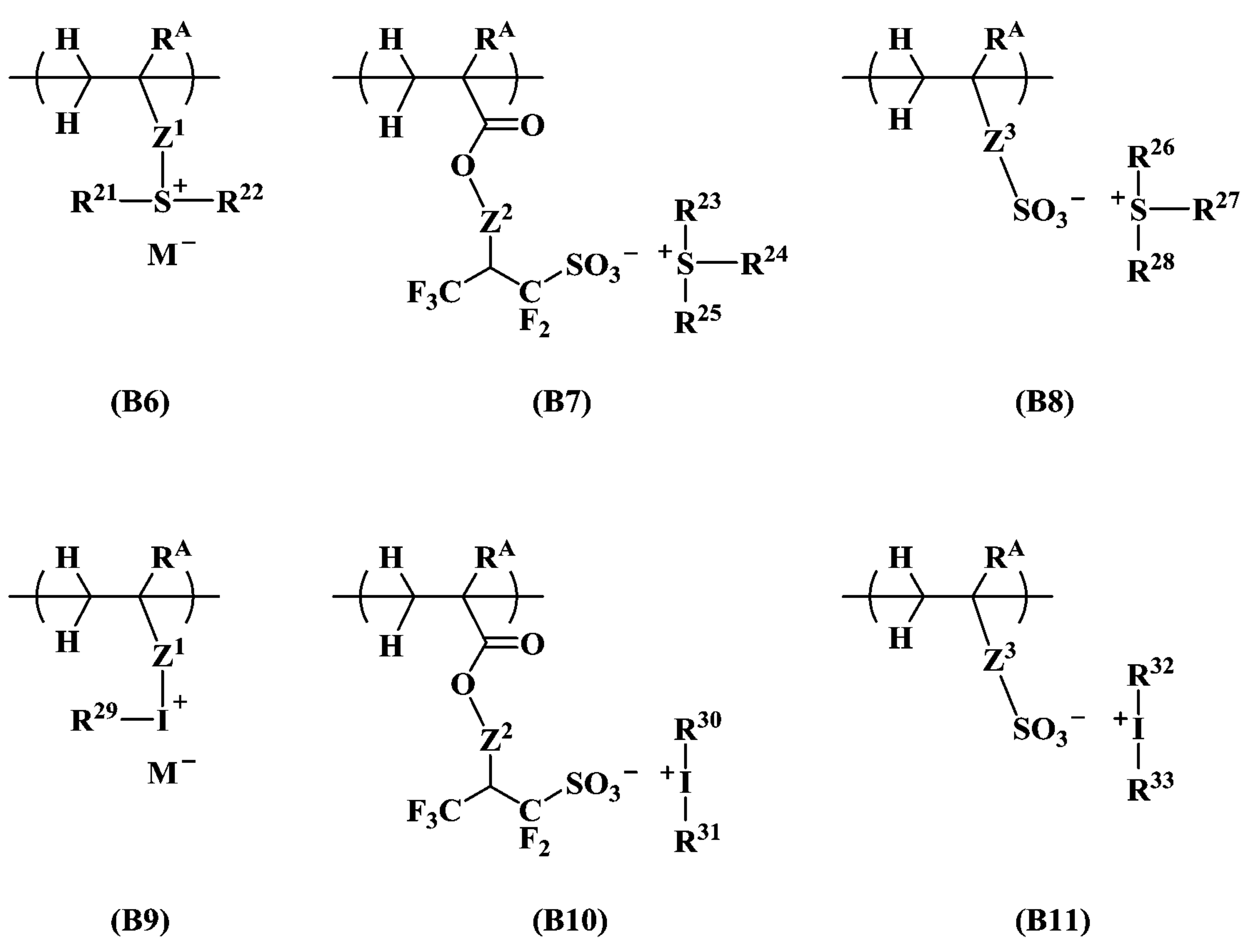
【0087】

前述聚合物含有重複單元B1、重複單元B2、及選自重複單元B3~B5中之至少1種的話，考量良好地兼顧高蝕刻耐性及解像性之觀點為較理想。此時該等重複單元，宜在構成前述聚合物之全部重複單元中含有60莫耳%以上較佳，含有70莫耳%以上更佳，含有80莫耳%以上更理想。

【0088】

前述聚合物也可更含有選自下式(B6)~(B11)表示之重複單元(以下也各稱為重複單元B6~B11)中之至少1種。

【化25】



【0089】

式(B6)~(B11)中，R^A同前所述。Z¹各自獨立地為單鍵、伸苯基、-O-Z¹¹-、-C(=O)-O-Z¹¹-或-C(=O)-NH-Z¹¹-，Z¹¹為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或伸

苯基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。 Z^2 各自獨立地為單鍵、或 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ ， Z^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之2價烴基。 Z^3 各自獨立地為單鍵、亞甲基、仲乙基、仲苯基、氟化仲苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或仲苯基，也可以含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

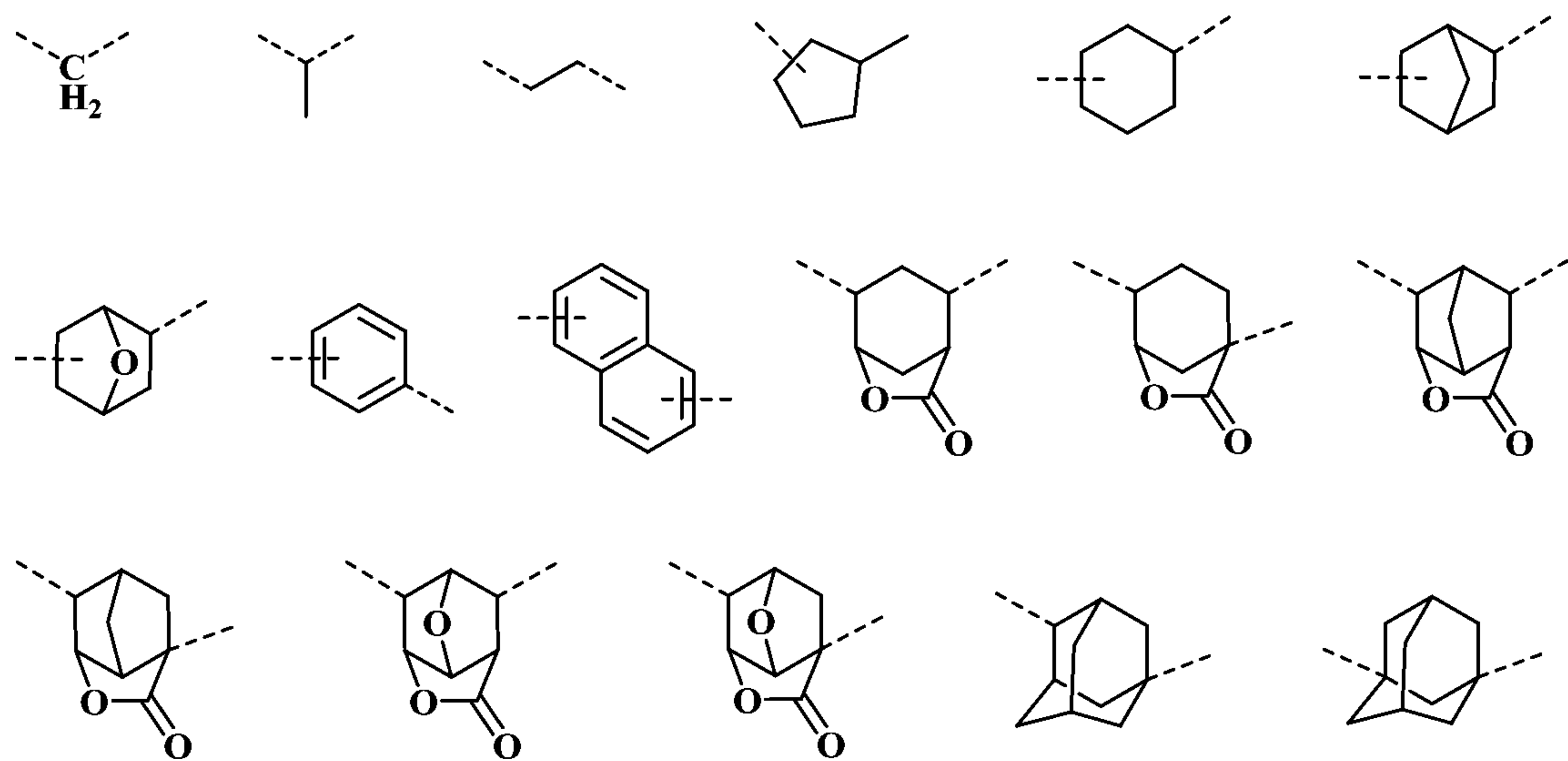
【0090】

式(B6)~(B11)中， $R^{21} \sim R^{33}$ 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基，且該基之氫原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該基之碳原子之一部分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($-C(=O)-O-C(=O)-$)、鹵烷基等。 R^{21} 與 R^{22} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任二者也可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任二者也可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。 M^- 為非親核性相對離子。

【0091】

式(B7)及(B10)中， Z^2 為 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 時， Z^{21} 表示之也可含有含雜原子之基之2價烴基可列舉如下但不限於此等。

【化26】

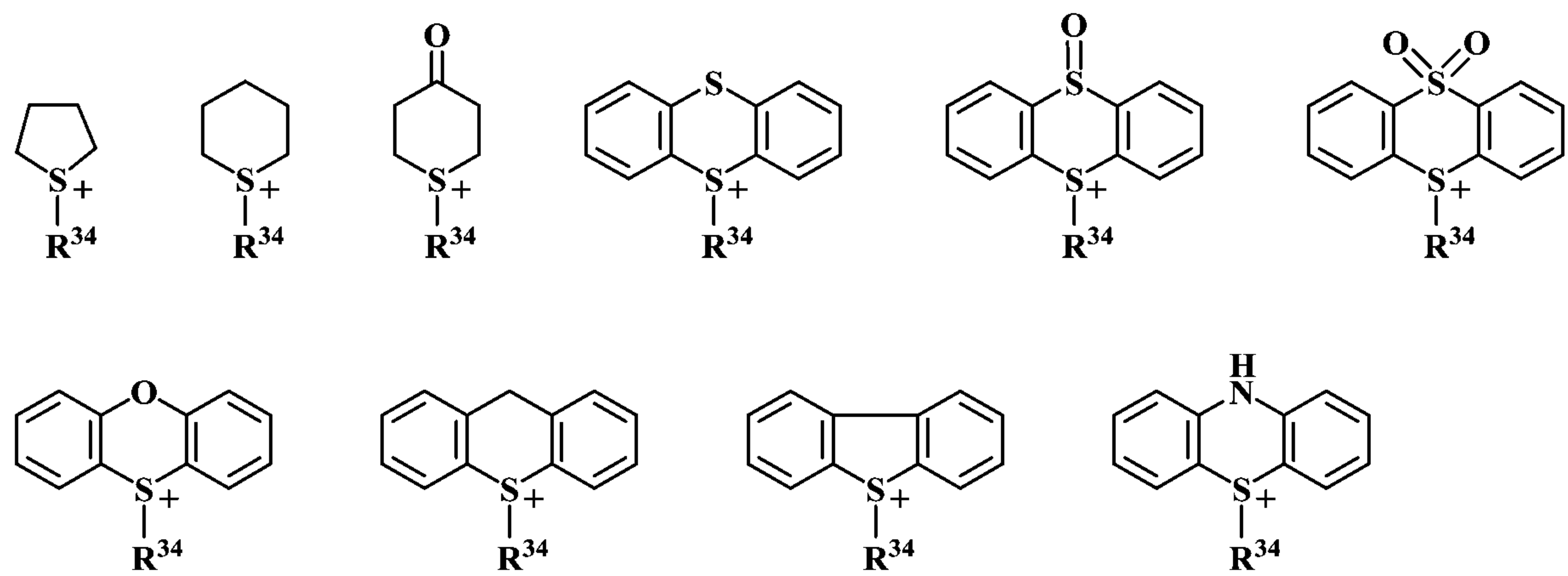


式中，虛線代表原子鍵。

【0092】

式(B7)及(B8)中， R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任二者、或 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環時，就銻陽離子而言可列舉如下但不限於此等。

【化27】

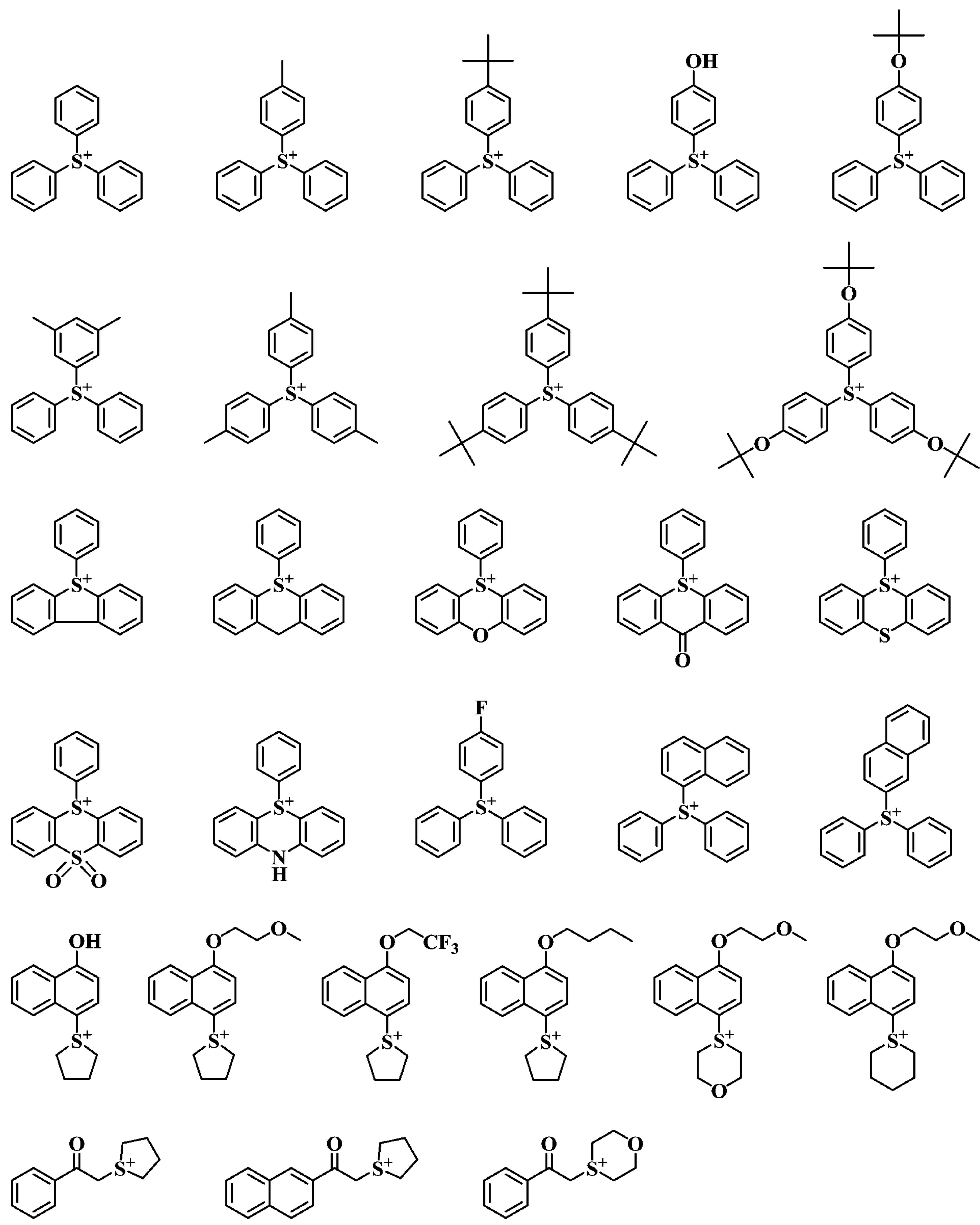


式中， R^{34} 和 $R^{21} \sim R^{33}$ 表示之基相同含意。

【0093】

式(B7)及(B8)中，銻陽離子之具體結構可列舉如下但不限於此等。

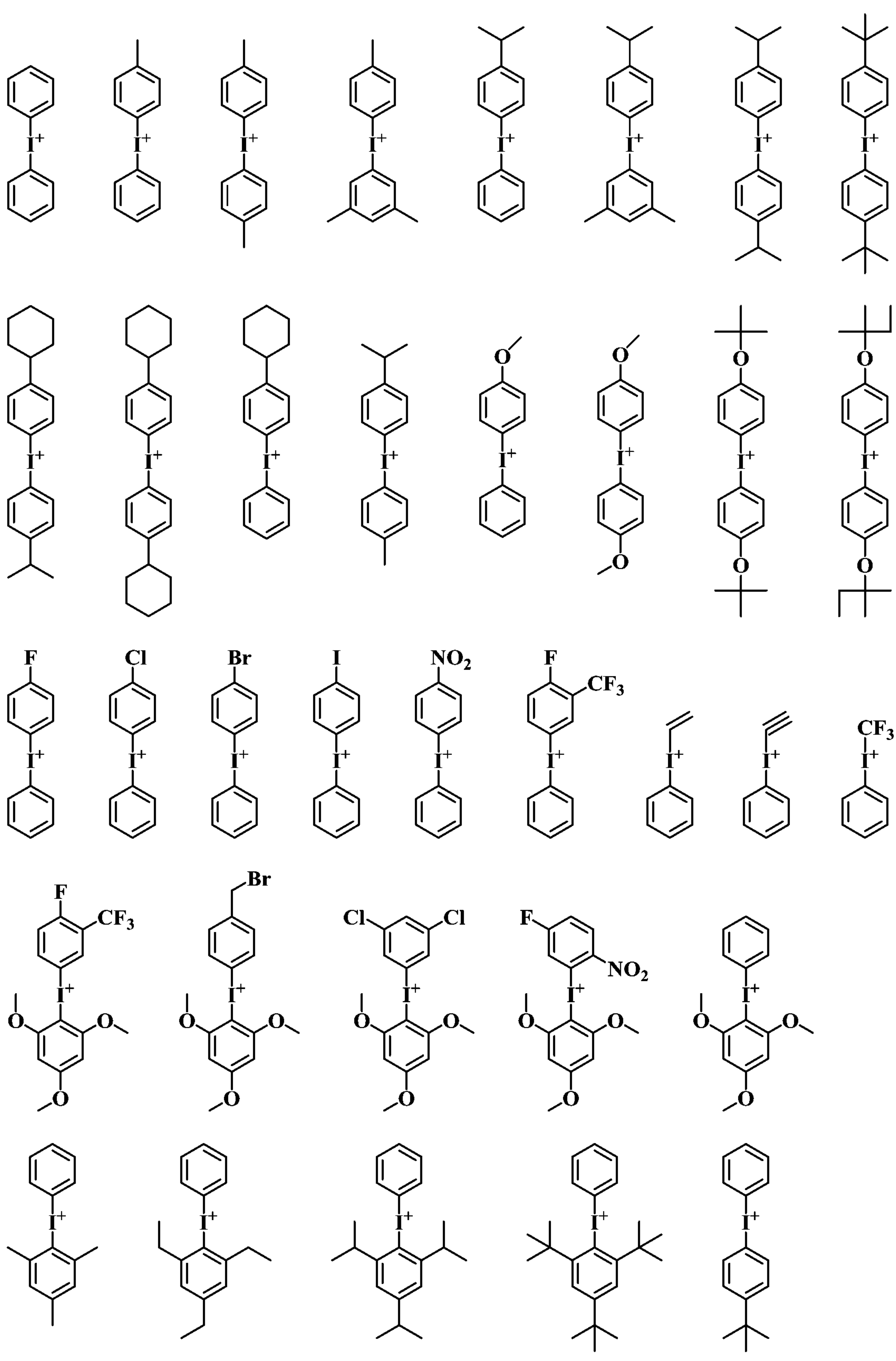
【化28】



【0094】

式(B10)及(B11)中，鏷陽離子之具體結構可列舉如下但不限於此等。

【化29】



【0095】

重複單元B6~B11，係因高能射線之照射而產酸之單元。該等單元藉由含在聚合物中，酸擴散會受適度抑制，據認為可獲得LER減小的圖案。又，酸發生單元藉由含於聚合物，於真空中烘烤時，酸從曝光部揮發且再附著於未曝光部之所謂化學閃光現象會受抑制，據認為對於LER減小、由於在未曝光部之不欲正化反應抑制所致缺陷之減少等有效。

【0096】

重複單元B6~B11之含量，在構成前述聚合物之全部重複單元中為0~30莫耳%，含有時為0.5~30莫耳%較理想，1~25莫耳%更理想。

【0097】

又，前述聚合物就構成單元含有重複單元B1及重複單元B2、及選自重複單元B3~B5及重複單元B6~B11中之至少1種時，該等重複單元在全部重複單元中宜為60莫耳%以上較佳，70莫耳%更佳，85莫耳%以上更理想。若為前述範圍，可確實地獲得本發明之光阻組成物之特性。

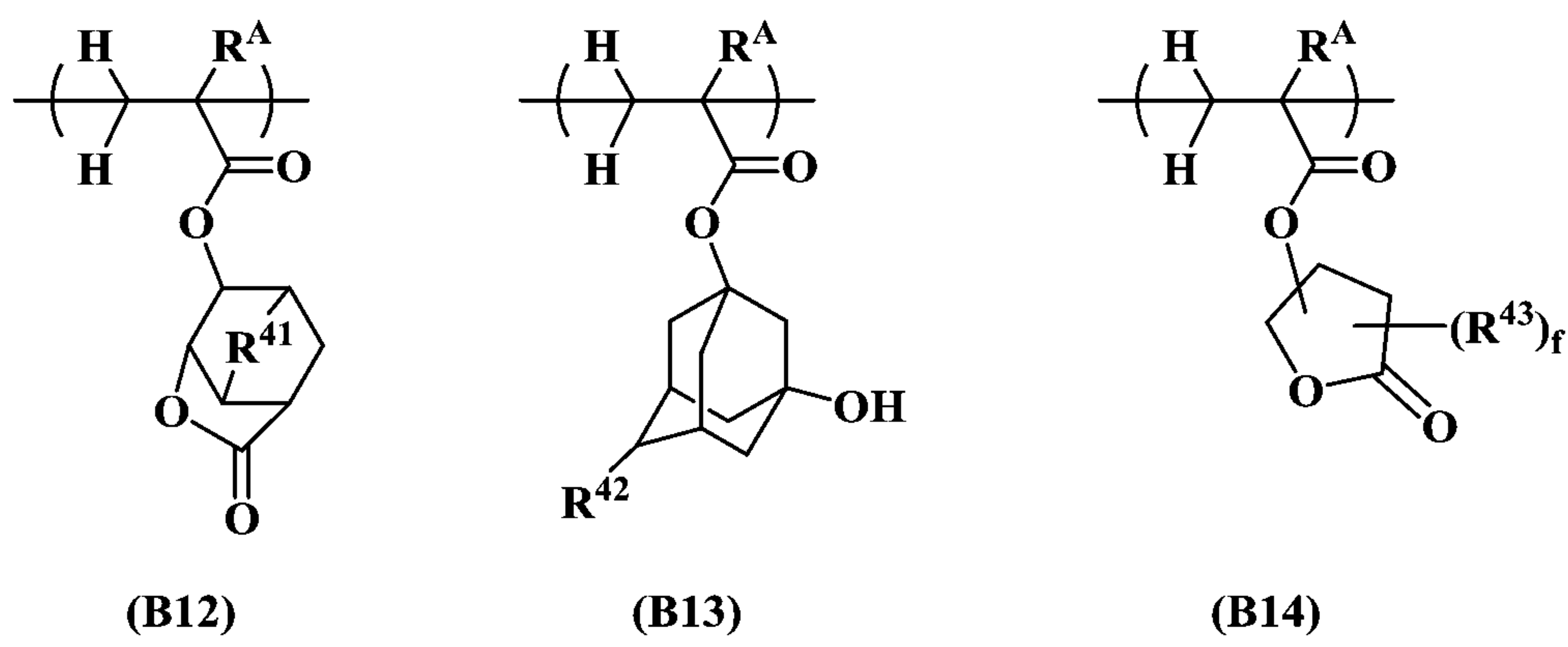
【0098】

前述聚合物，也可以含有經常用的酸不安定基保護之(甲基)丙烯酸酯單元、帶有內酯結構等密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元。可利用該等重複單元來進行光阻膜特性之微調整，但也可以不含該等單元。該等單元之含量為構成前述聚合物之全部重複單元中之0~30莫耳%較理想，0~20莫耳%更理想。

【0099】

其中，就帶有密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元而言，可列舉下式(B12)~(B14)表示者。該等單元不呈酸性，可作為給予對基板之密合性之單元、調整溶解性之單元而輔助地使用。

【化30】



【0100】

式中， R^A 同前所述。 R^{41} 為-O-或亞甲基。 R^{42} 為氫原子或羟基。 R^{43} 為碳數1~4之烷基。 f 為0~3之整數。

【0101】

前述聚合物，可藉由以公知之方法將視需要經保護基保護之各單體予以共聚合，之後視需要進行脫保護反應以合成。共聚合反應不特別限定，較佳為自由基聚合、陰離子聚合。針對該等方法可以參考日本特開2004-115630號公報。

【0102】

前述聚合物之重量平均分子量(Mw)為2,000~50,000較佳，3,000~20,000更佳。Mw若為2,000以上，則如以往所知，無發生圖案的頭部變圓而解像力降低且LER劣化之現象之虞。另一方面，Mw若為50,000以下，則無LER增大之虞。尤其形成圖案線寬100nm以下之圖案時，宜控制Mw為20,000以下較佳。又，本發明中，Mw係使用THF作為溶劑之利用凝膠滲透層析(GPC)獲得的聚苯乙烯換算測定值。

【0103】

前述聚合物之分子量分布(Mw/Mn)為1.0~2.0，尤其1.0~1.8之窄分散較佳。若為如此的窄分散，則顯影後不會在圖案上出現異物、或圖案之形狀惡化。

【0104】

(B)成分之基礎聚合物也可以含有前述聚合物以外之其他聚合物。其他聚合物可使用作為光阻材料用之基礎聚合物之以往公知者。其他聚合物之含量只要不損害本發明之效果則無特殊限制。

【0105】

[(C)有機溶劑]

本發明之光阻組成物也可含有有機溶劑作為(C)成分。前述有機溶劑只要是可溶解各成分者即無特殊限制。如此的有機溶劑，例如：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、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； γ -丁內酯等內酯類；及該等之混合溶劑。使用縮醛系之酸不安定基時，為了加快縮醛之脫保護反應，也可添加高沸點之醇系溶劑具體而言二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等。

【0106】

該等有機溶劑之中，1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、及該等之混合溶劑為較佳。

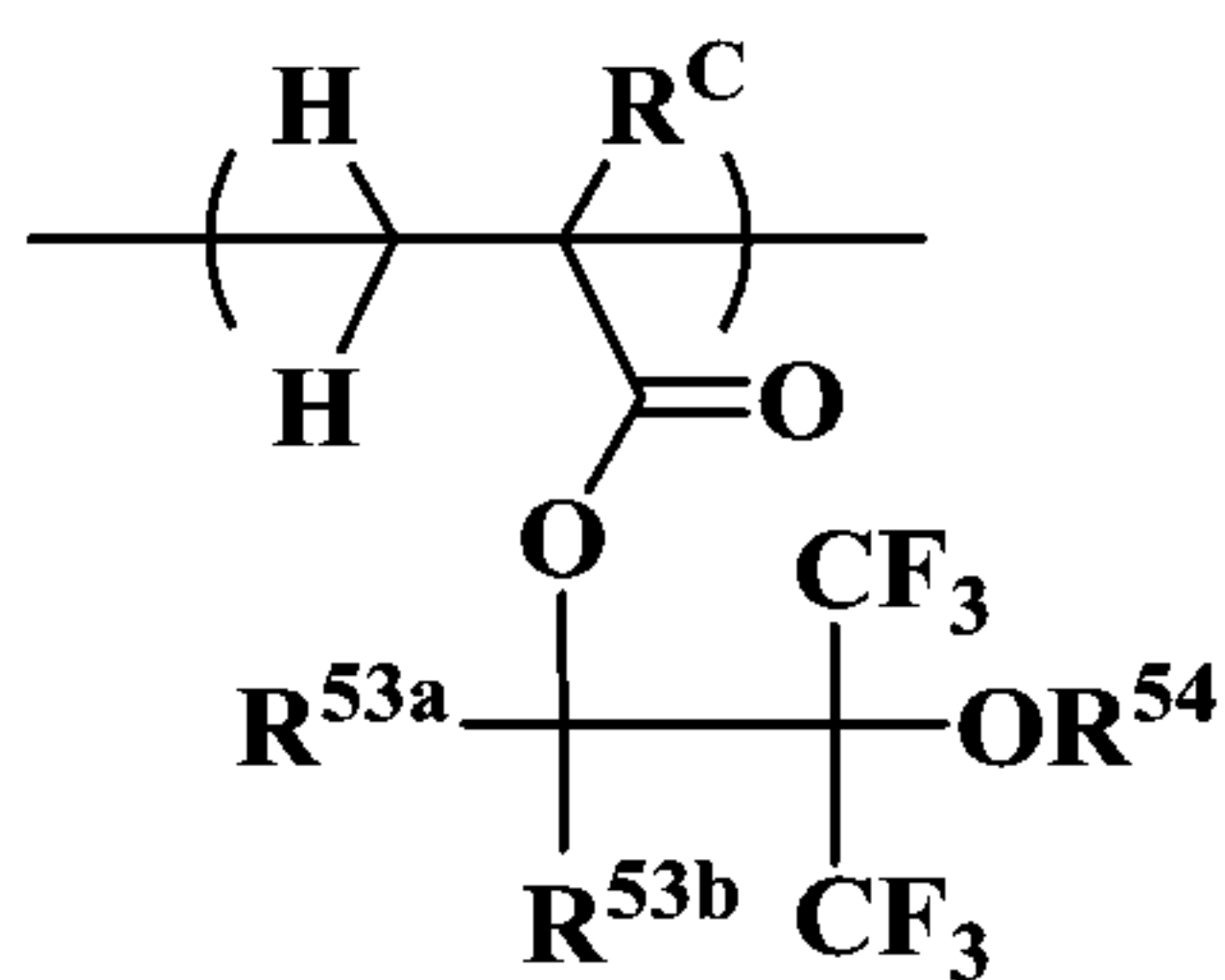
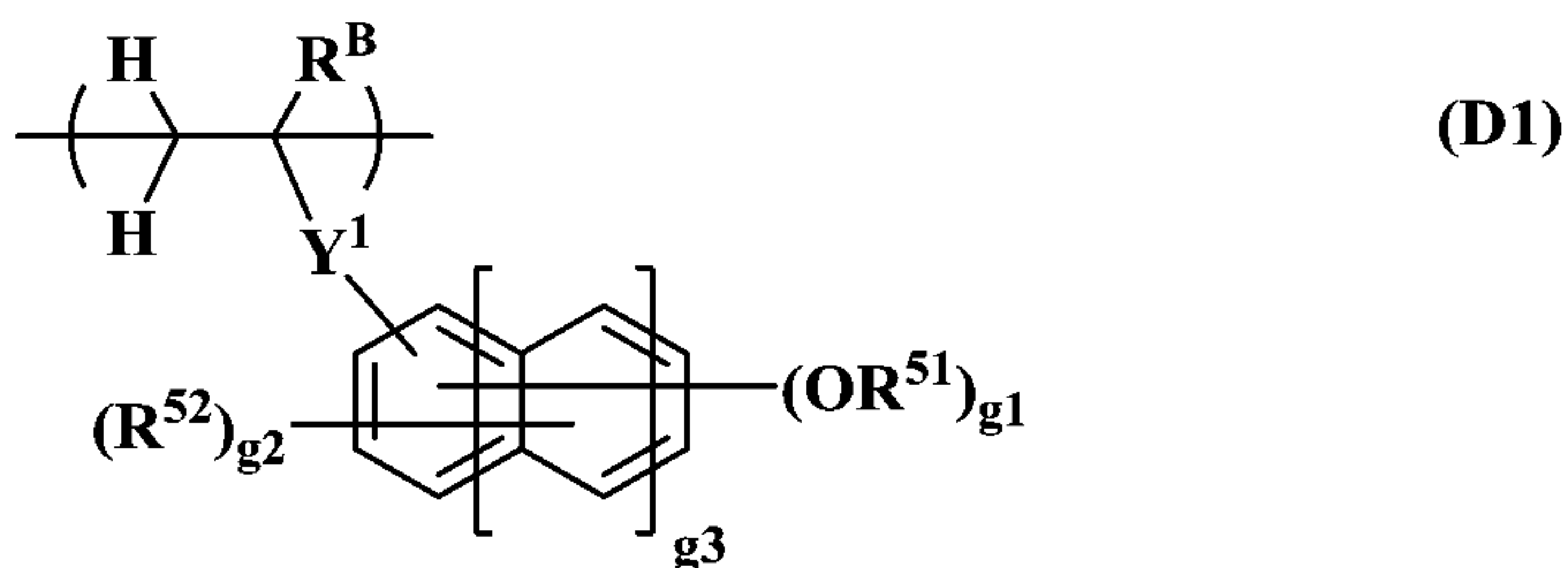
【0107】

(C)有機溶劑之含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為200~10,000質量份較理想，400~5,000質量份更理想。(C)有機溶劑可單獨使用1種或混用2種以上。

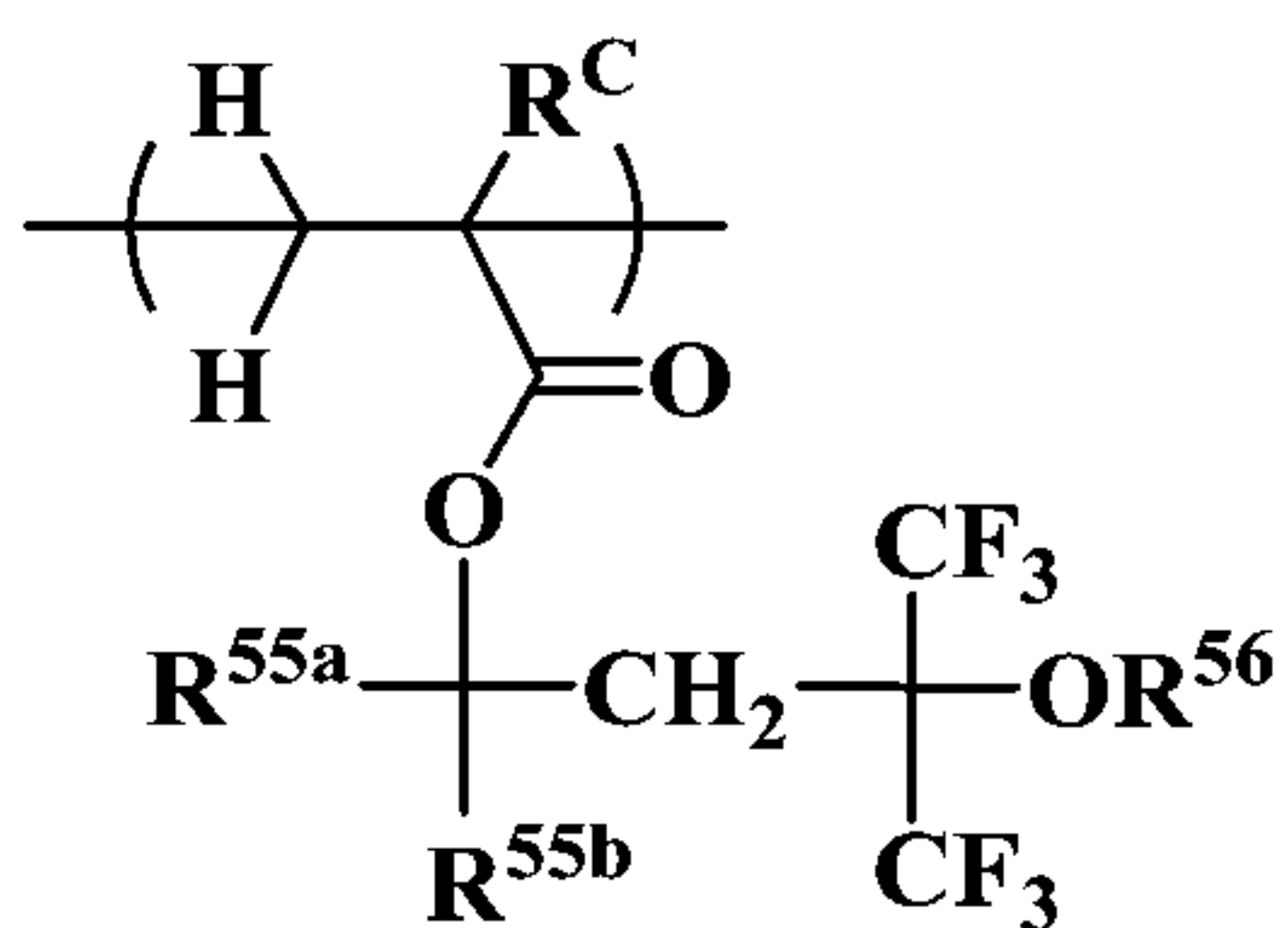
【0108】**[(D)含氟聚合物]**

本發明之化學增幅正型光阻組成物中，為了高對比度化、抑制高能射線照射時酸之化學閃光現象、及遮蔽抗靜電膜材料塗佈在光阻上處理中之來自抗靜電膜之酸之混合並抑制未預期之不要的圖案劣化，也可含有作為(D)成分之含下式(D1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元D1。)、及選自下式(D2)、(D3)、(D4)及(D5)表示之重複單元(以下也各稱為重複單元D2、D3、D4及D5。)中之至少1種之含氟聚合物。前述含氟聚合物也有界面活性機能，能防止顯影處理中可能產生的不溶物再附著於基板，故也能發揮對顯影缺陷之效果。

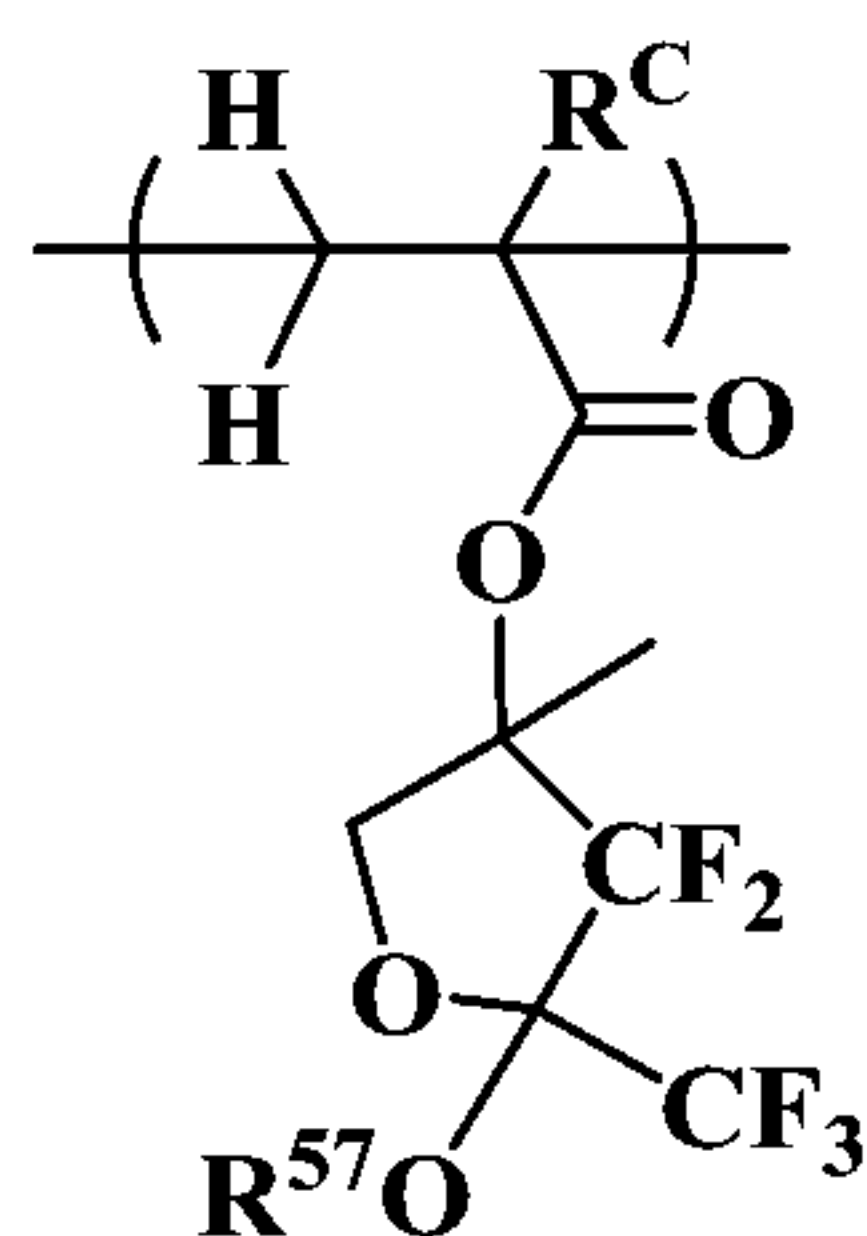
【0109】**【化31】**



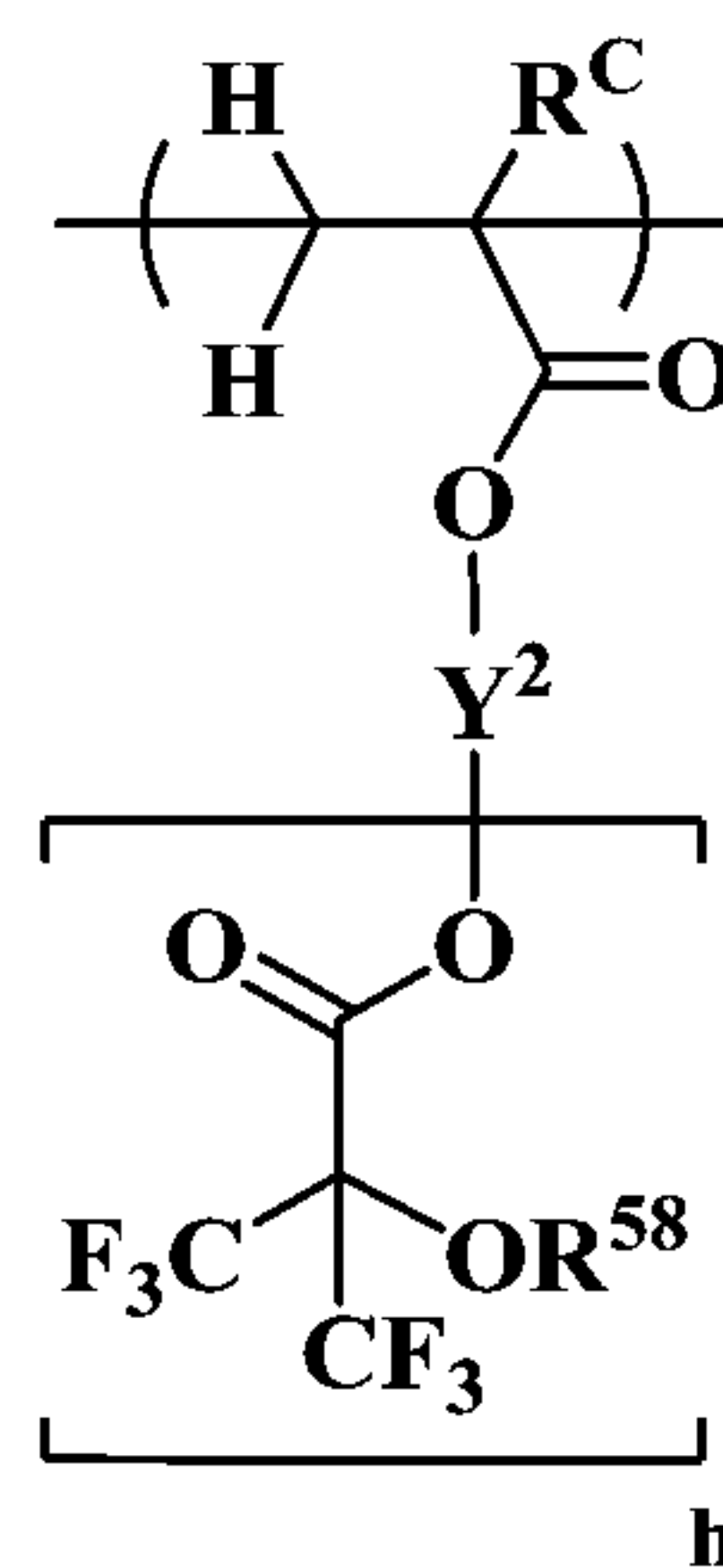
(D2)



(D3)



(D4)



(D5)

【0110】

式中， R^B 為氫原子或甲基。 R^C 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^{51} 為氫原子、或直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基。 R^{52} 為直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基。 R^{53a} 、 R^{53b} 、 R^{55a} 及 R^{55b} 各自獨立地為氫原子、或碳數1~10之烷基。 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為氫原子、碳數1~15之1價烴基、碳數1~15之氟化1價烴基、或酸不安定基， R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 為1價烴基或氟化1價烴基時，其碳-碳鍵間也可插入醚鍵或羰基。 Y^1 為單鍵、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ 。 Y^2 為碳數1~20之 $(h+1)$ 價之烴基、或碳數1~20之 $(h+1)$ 價之氟化烴基。 g^1 為1~3之整數。 g^2 為符合 $0 \leq g^2 \leq 5 + 2g^3 - g^1$ 之整數。 g^3 為0或1。 h 為1~3之整數。

【0111】

前述1價烴基可以為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉烷基、烯基、炔基等，但為烷基較佳。前述烷基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、正戊基等。又，該等基之碳-碳鍵間也可插入含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基。

【0112】

式(D1)中， $-OR^{51}$ 為親水性基較佳。於此情形， R^{51} 宜為氫原子、在碳-碳鍵間插入有氧原子之碳數1~5之烷基等較佳。

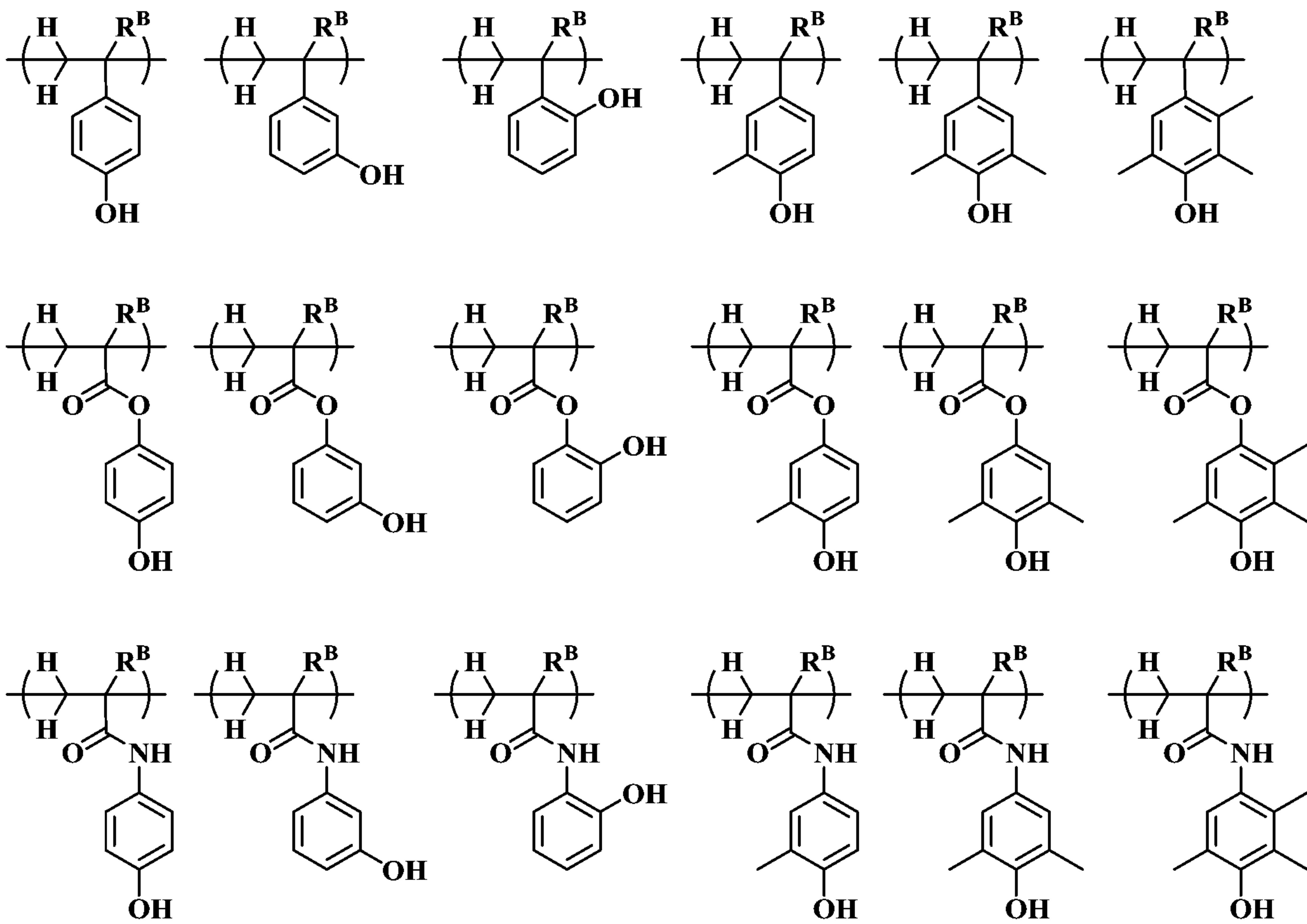
【0113】

重複單元D1中， Y^1 為 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ 較佳。又， R^B 為甲基較佳。 Y^1 藉由有羰基存在，來自抗靜電膜之酸之捕集能力提高。又， R^B 若為甲基，則會成為玻璃轉移溫度(T_g)較高的剛直聚合物，故酸之擴散會受抑制。藉此，光阻膜之經時安定性良好，且解像力、圖案形狀也不劣化。

【0114】

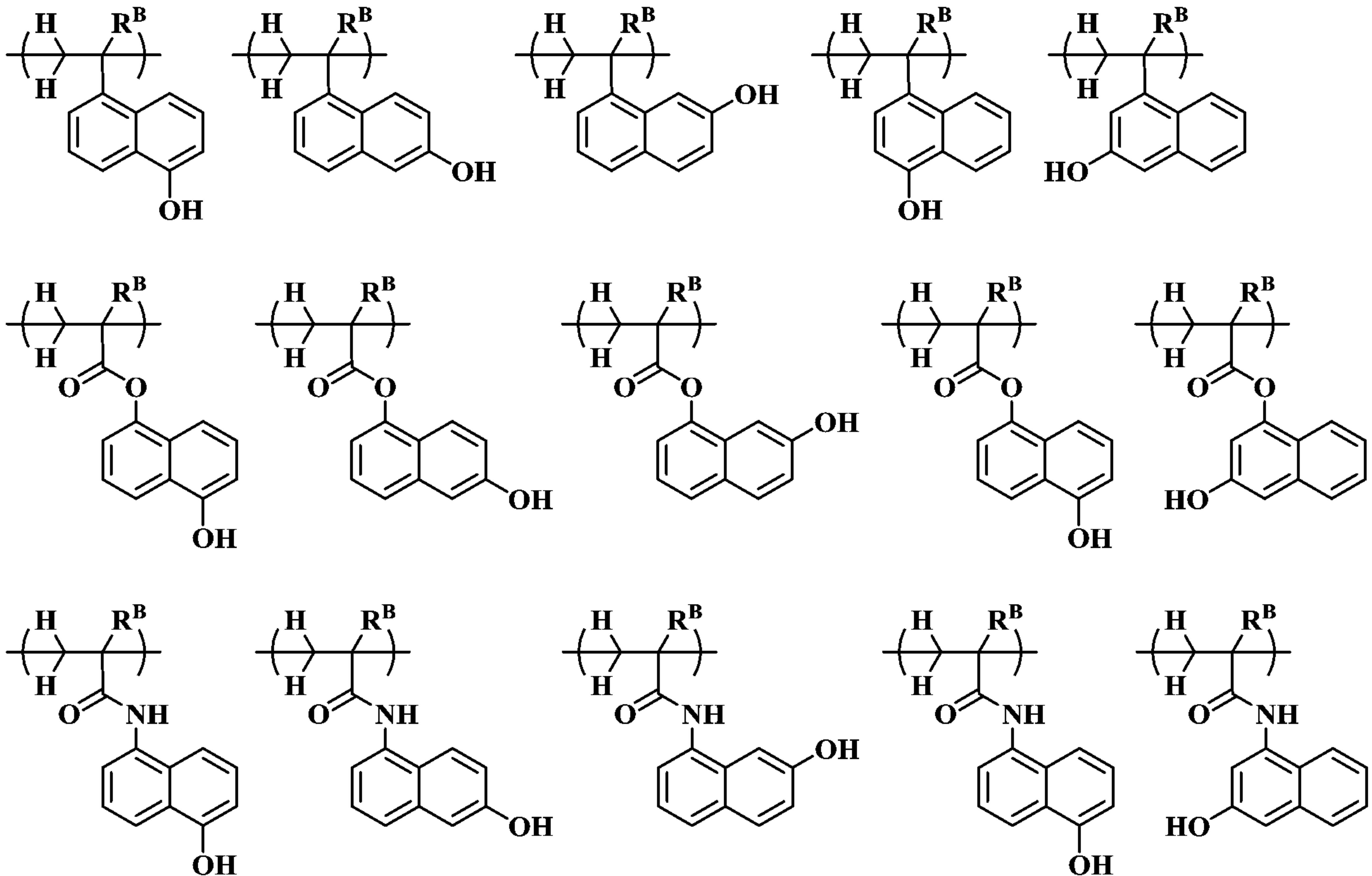
重複單元D1可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^B 同前所述。

【化32】



【0115】

【化33】



【0116】

式(D2)及(D3)中， R^{53a} 、 R^{53b} 、 R^{55a} 及 R^{55b} 表示之烷基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、金剛烷基、降莖基等。該等之中，直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之烷基較佳。

【0117】

式(D2)~(D5)中， R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 表示之1價烴基可列舉烷基、烯基、炔基等，但烷基較佳。就前述烷基而言，除了前述者以外，尚可列舉正十一基、正十二基、十三基、十四基、十五基等。又，就氟化1價烴基而言，可列舉鍵結於前述1價烴基之碳原子之氫原子之一部分或全部取代成氟原子而得之基。

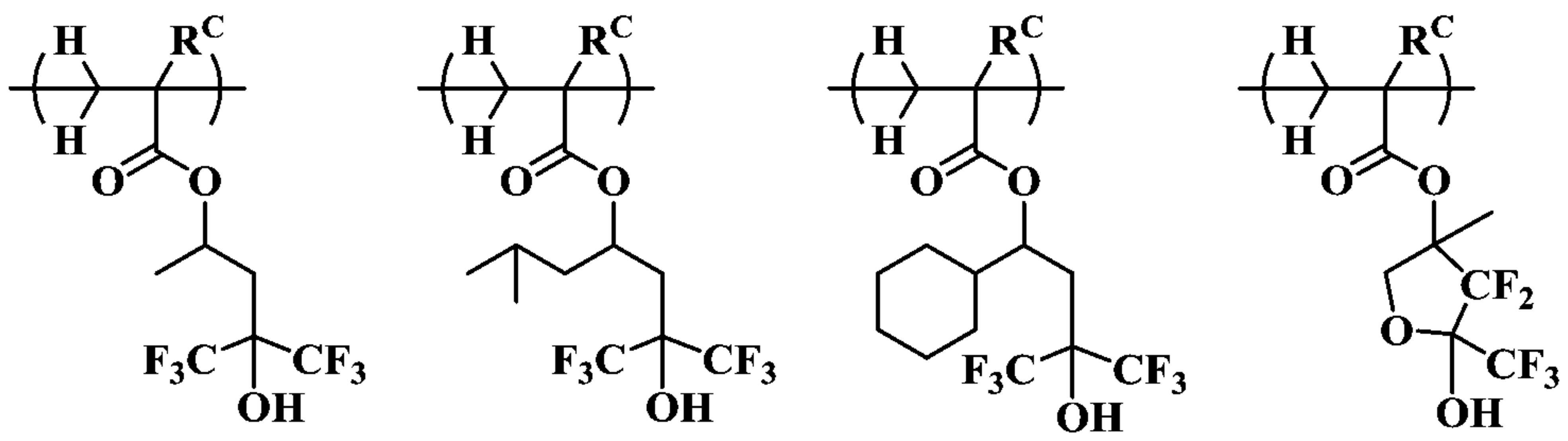
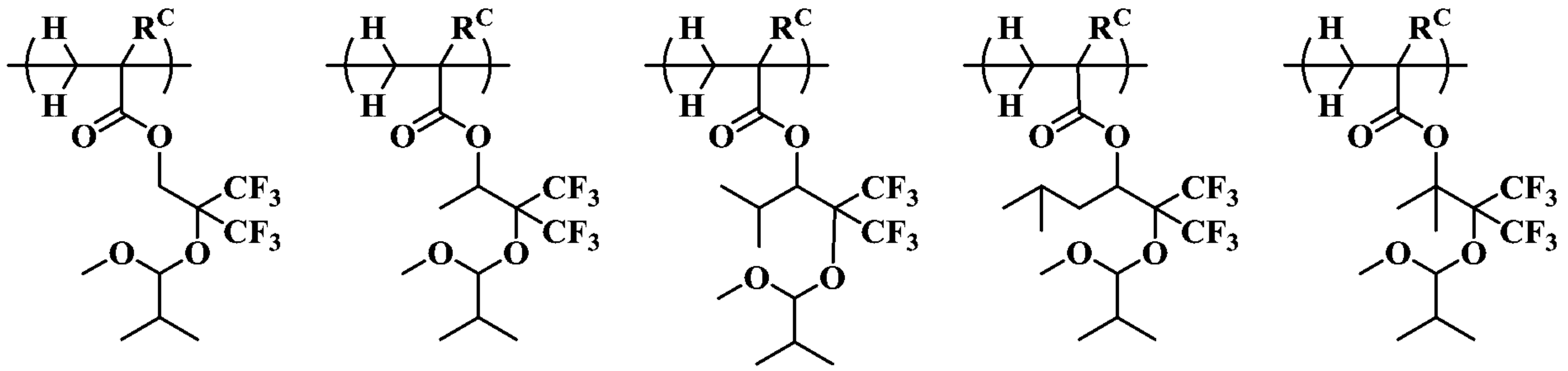
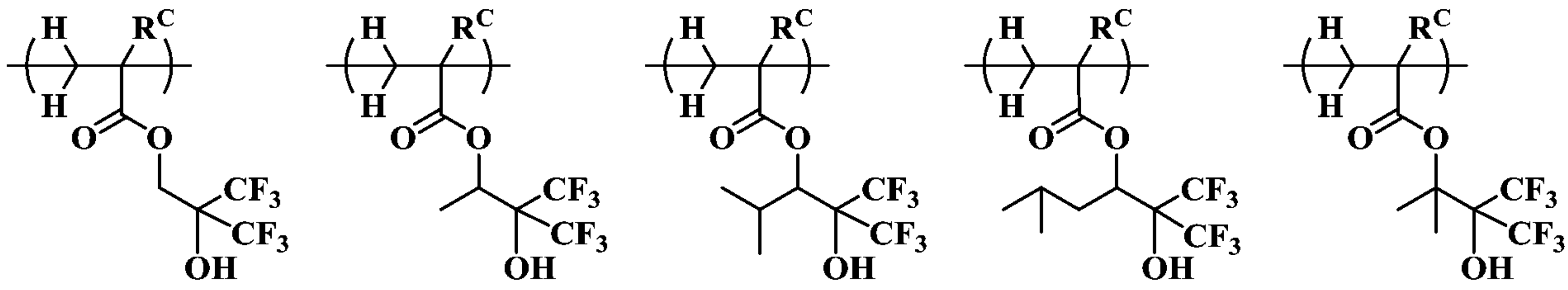
【0118】

就前述碳數1~20之(h+1)價之烴基或氟化烴基而言，可列舉從前述1價烴基或氟化1價烴基等更取走h個氫原子而得之基

【0119】

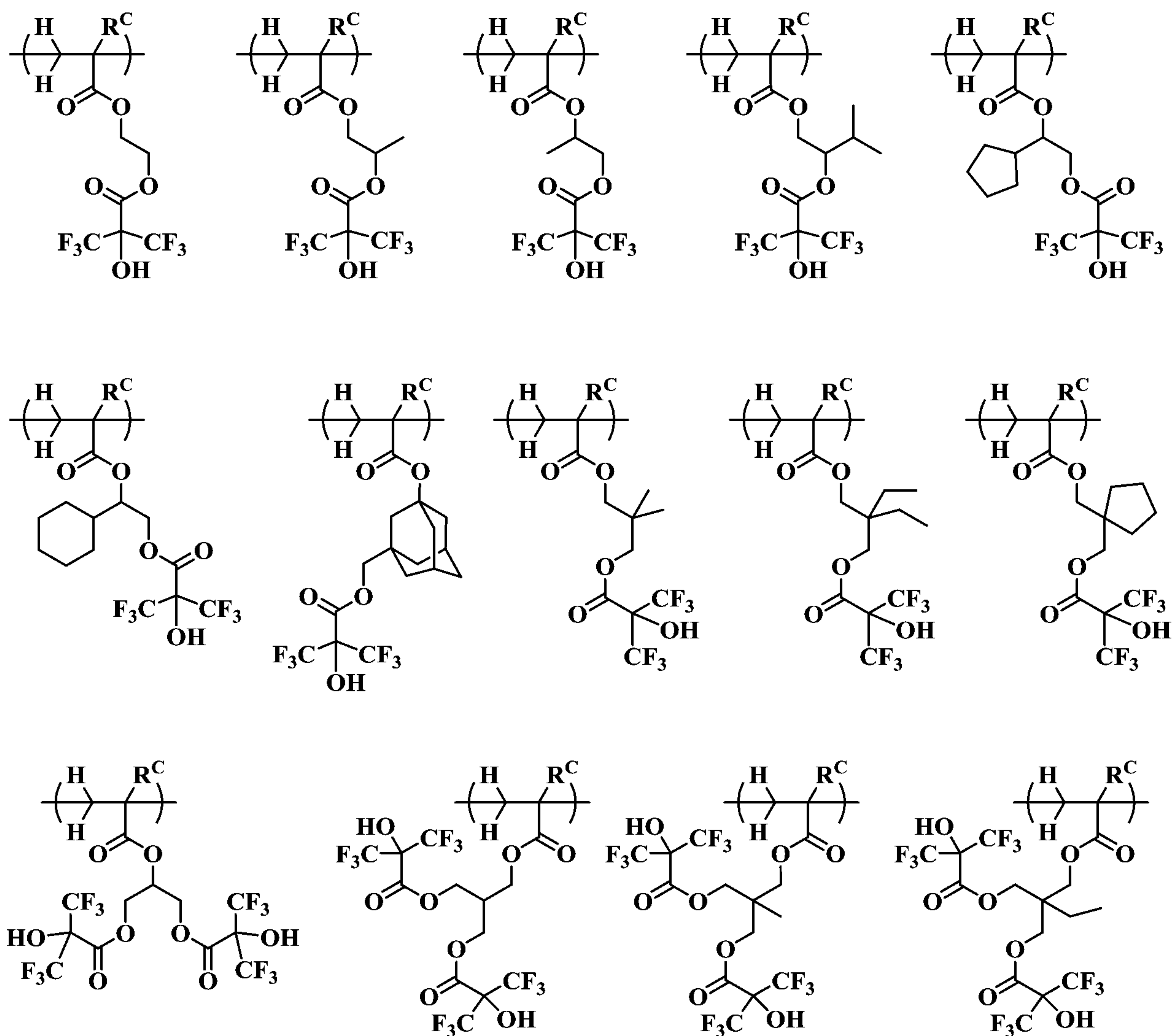
重複單元D2~D5之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^C 同前所述。

【化34】



【0120】

【化35】



【0121】

重複單元D1之含量為(D)含氟聚合物之全部重複單元中之5~85莫耳%較理想，15~80莫耳%更理想。重複單元D2~D5可單獨使用1種也可組合使用2種以上，(D)含氟聚合物之全部重複單元中，15~95莫耳%較理想，20~85莫耳%更理想。

【0122】

(D)含氟聚合物中也可含有前述重複單元以外之其他重複單元。就如此的重複單元而言，可列舉日本特開2014-177407號公報之段落[0046]~[0078]記載者等。(D)含氟聚合物含有其他重複單元時，其含有率為全部重複單元中之50莫耳%以下較佳。

【0123】

(D)含氟聚合物，可藉由公知之方法將視需要經保護基保護之各單體共聚合，之後視需要進行脫保護反應以合成。共聚合反應不特別限定，較佳為自由基聚合、陰離子聚合。針對該等方法可參考日本特開2004-115630號公報。

【0124】

(D)含氟聚合物之 M_w 為2,000~50,000較佳，3,000~20,000更佳。 M_w 若未達2,000，會助長酸擴散，有時導致解像性劣化、損及經時安定性。 M_w 若過大，則對溶劑之溶解度減小，有時產生塗佈缺陷。又，(D)含氟聚合物的 M_w/M_n 宜為1.0~2.2較佳，1.0~1.7更佳。

【0125】

(D)含氟聚合物之含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.01~30質量份較理想，0.1~20質量份更理想。

【0126】**[(E)淬滅劑]**

本發明之光阻組成物中，視需要也可含有作為(E)成分之淬滅劑。又，本發明中，淬滅劑係指捕集從酸產生劑產生之酸之化合物。藉此，能夠抑制從酸產生劑產生之酸擴散到光阻膜中時之擴散速度，即使是被加工基板使用最表面由含鉻之材料構成之基板時，仍能壓抑由於光阻膜內產生之酸對含鉻之材料之影響。

【0127】

本發明中之理想淬滅劑之一例可列舉下式(Q-A)表示之羧酸鎘鹽。

【化36】



【0128】

式(Q-A)中， R^{101} 為也可以含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可以為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可以列舉碳數1~40之烷基、碳數2~40之烯基、碳數2~40之炔基、碳數6~40之芳基、碳數7~40之芳烷基等。又，該等基之氫原子之一部分或全部也可取代為羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巯基、磺內酯基、砒基或含銨鹽之基，該等基之碳原子之一部分也可取代為醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵。

【0129】

式(Q-A)中， Q^+ 為鎘陽離子。前述鎘陽離子可以列舉銻陽離子、銨陽離子、銨陽離子等，宜為銻陽離子。理想的銻陽離子可列舉和就式(2)表示之銻陽離子例示者為同樣者。

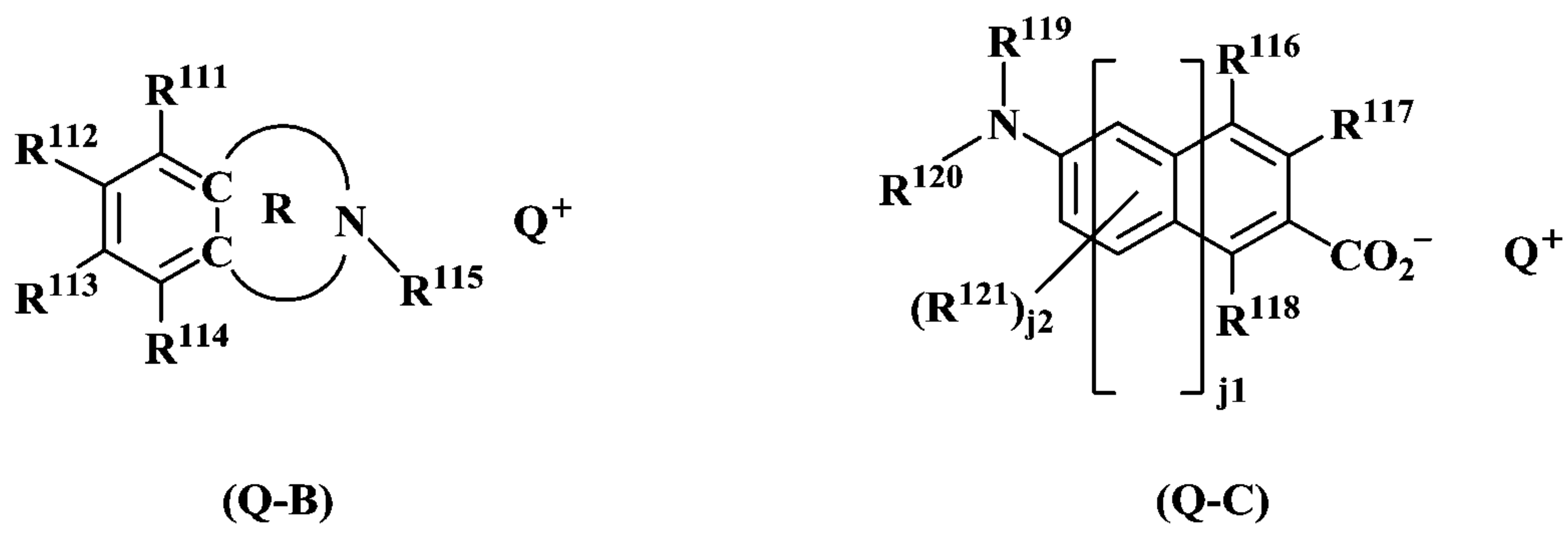
【0130】

含有式(Q-A)表示之羧酸鎘鹽作為淬滅劑時，其含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.1~40質量份較理想，0.1~20質量份更理想。

【0131】

前述淬滅劑之其他例可列舉下式(Q-B)或(Q-C)表示之羧酸鎘鹽。

【化37】



式中， Q^+ 同前所述。

【0132】

式(Q-B)中， $R^{111} \sim R^{114}$ 各自獨立地為氫原子、 $-L^A-CO_2^-$ 、或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 R^{111} 與 R^{112} 、 R^{112} 與 R^{113} 、或 R^{113} 與 R^{114} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。 L^A 為單鍵或也可以含有雜原子之碳數1~20之2價烴基。 R^{115} 為氫原子或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。

【0133】

式(Q-B)中，環R係含式中之碳原子及氮原子之碳數2~6之環，鍵結於該環之碳原子之氫原子之一部分或全部也可取代為碳數1~20之1價烴基、或 $-L^A-CO_2^-$ ，該環之碳原子之一部分也可取代為硫原子、氧原子或氮原子。前述環可為脂環也可為芳香環，又，5員環或6員環較佳，其具體例可以列舉吡啶環、吡咯環、吡咯啉環、哌啶環、吡唑環、咪唑啉環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、咪唑啉環、噁唑環、噻唑環、咪啉環、噻吡環、三唑環等。

【0134】

式(Q-B)表示之羧酸鎘鹽有至少1個 $-L^A-CO_2^-$ 基。

【0135】

式(Q-C)中， $R^{116} \sim R^{121}$ 各自獨立地為氫原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 R^{116} 與 R^{117} 、或 R^{118} 與 R^{121} ，也可以互相鍵結並和它們所鍵結之碳原

子一起形成環， R^{119} 與 R^{120} 也可以互相鍵結並和它們所鍵結之氮原子一起形成環。 $j1$ 為0或1。 $j1=0$ 時， $j2$ 為0或1， $j1=1$ 時， $j2$ 為0~3之整數。

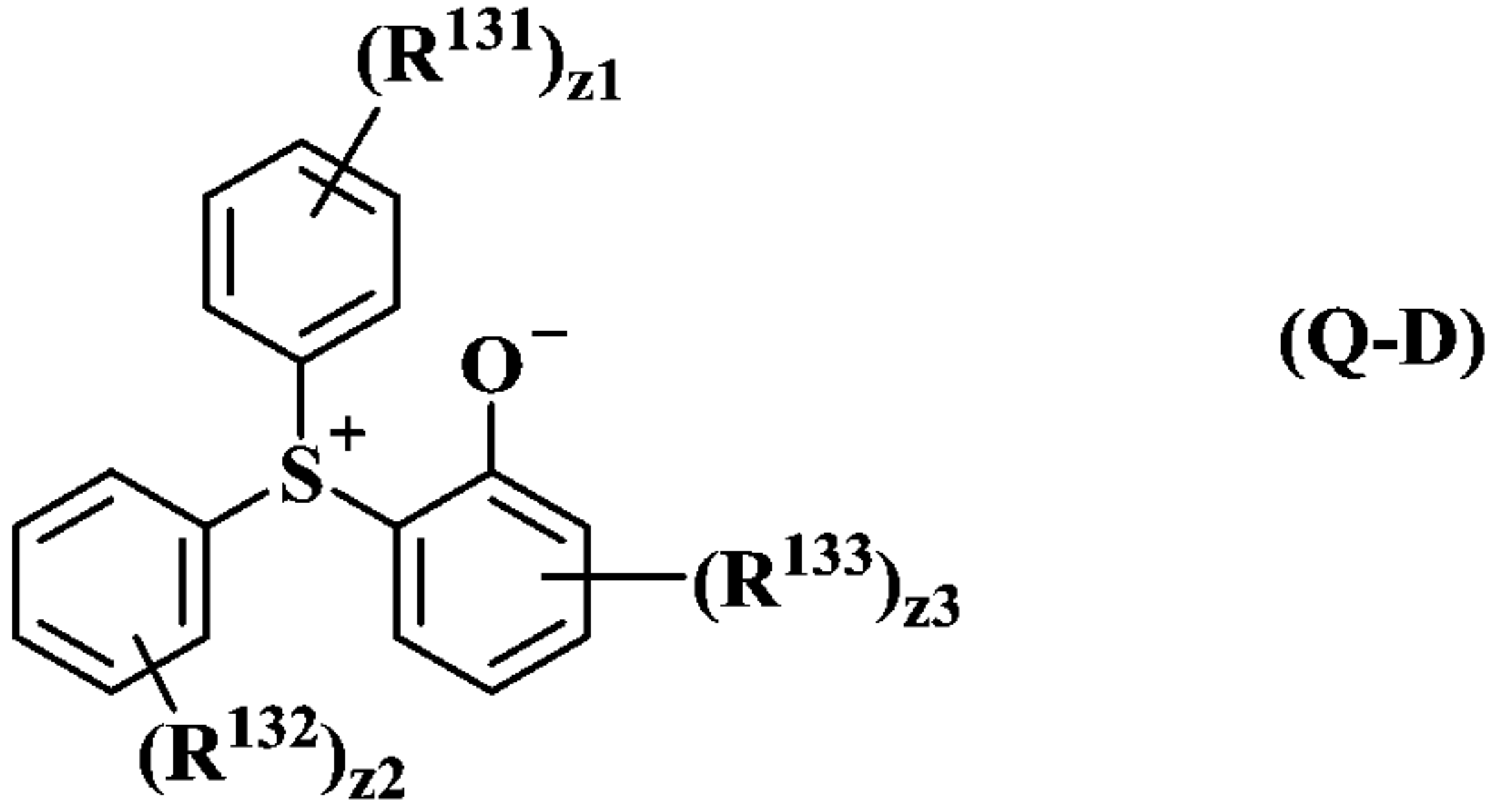
【0136】

就淬滅劑而言含有式(Q-B)或(Q-C)表示之羧酸鎘鹽時，其含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.1~50質量份較理想，0.5~30質量份更理想。

【0137】

前述淬滅劑之其他例可列舉下式(Q-D)表示之鎘化合物。

【化38】



【0138】

式(Q-D)中， R^{131} 、 R^{132} 及 R^{133} 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。又，前述1價烴基之氫原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之碳原子之一部分也可插入有含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，或該等基之苯環鍵結之碳原子也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，也可以含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、胺甲酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0139】

式(Q-D)中， z_1 及 z_2 各自獨立地為0~5之整數。 z_3 為0~4之整數。針對 z_1 、 z_2 及 z_3 ，考量合成容易性、原料取得性之觀點，各為0、1或2較佳。

【0140】

z_1 為2~5時，相鄰的2個 R^{131} 也可以互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。 z_2 為2~5時，相鄰的2個 R^{132} 也可以互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。 z_3 為2~4時，相鄰的2個 R^{133} 也可以互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。

【0141】

就淬滅劑而言含有式(Q-D)表示之銻化合物時，其含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.1~40質量份較理想，1~20質量份更理想。

【0142】

就淬滅劑而言，除了前述銻鹽化合物以外，也可視需要併用具含氮取代基之光分解性銻鹽。如此的化合物，於未曝光部作為淬滅劑作用，且在曝光部因和從自身產生的酸中和而喪失淬滅劑能力，即作為所謂的光崩壞性鹼作用。藉由使用光崩壞性鹼，能夠加強曝光部與未曝光部之對比度。光崩壞性鹼，例如。日本特開2009-109595號公報、日本特開2012-46501號公報、日本特開2013-209360號公報等記載者。就淬滅劑而言含有光崩壞性鹼時，其含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.1~40質量份較理想，0.1~20質量份更理想。

【0143】

淬滅劑也可以使用胺化合物。就前述胺化合物而言，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，尤其有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物。又，可列舉如日本

專利第3790649號公報記載之化合物般之1級或2級胺經胺甲酸酯基而得的化合物。就淬滅劑而言含有胺化合物時，其含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為0.001~12質量份較理想，0.01~8質量份更理想。

【0144】

[其他成分]

本發明之光阻組成物中，也可以含有為了使對於基板之塗佈性更好的慣用的界面活性劑。前述界面活性劑，如國際公開第2006/121096號、日本特開2008-102383號公報、日本特開2008-304590號公報、日本特開2004-115630號公報、日本特開2005-8766號公報已記載多數例子，已有許多為公知，可參考此等來選擇。

【0145】

前述界面活性劑之含量相對於(B)基礎聚合物100質量份為2質量份以下較理想，1質量份以下更佳，其下限設為0.01質量份以上較佳。

【0146】

[光阻圖案形成方法]

本發明之光阻圖案形成方法包括下列步驟：於基板上使用前述光阻組成物形成光阻膜；使用高能射線對前述光阻膜照射圖案；及使用鹼顯影液將前述光阻膜進行顯影。

【0147】

使用本發明之光阻組成物形成圖案時，可採用公知之微影技術進行。一般而言，係於積體電路製造用之基板(Si、SiO、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、

Si、SiO、SiO₂等)等被加工基板上以旋塗等方法塗佈前述光阻組成物，使膜厚成為0.03~2 μm ，將其於熱板上進行較佳為60~150℃、1~20分鐘，更佳為80~140℃、1~10分鐘的預烘，形成光阻膜。

【0148】

然後，使用高能射線將前述光阻膜曝光，並照射圖案。前述高能射線可列舉紫外線、遠紫外線、準分子雷射(KrF、ArF等)、EB、EUV、X射線、 γ 射線、同步加速器放射線等。使用紫外線、遠紫外線、準分子雷射、EUV、X射線等作為高能射線時，使用用以形成目的圖案之遮罩，以曝光量較佳為1~300mJ/cm²，更佳為10~200mJ/cm²進行照射。使用EB作為高能射線時，以曝光量較佳為1~300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳為10~200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的條件直接描繪。又，本發明之光阻組成物對EUV或EB微影尤其有用。曝光除了通常的曝光法以外，視情形也可使用於遮罩與光阻膜之間插入液體之浸潤法。此時也可使用不溶於水的保護膜。

【0149】

然後，在熱板上進行較佳為60~150℃、1~20分鐘，更佳為80~140℃、1~10分鐘之曝光後烘烤(PEB)。進一步，使用較佳為0.1~5質量%，更佳為2~3質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)等鹼水溶液之顯影液，依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴灑(spray)法等常法進行0.1~3分鐘，較佳為0.5~2分鐘顯影，在基板上形成目的圖案。

【0150】

本發明之光阻組成物，特別有高蝕刻耐性，且曝光後直到PEB的時間延長時仍然圖案線寬之變化小，於使用在要求LER小之條件時有用。又，本發明之光阻組成物，對於表面帶有因光阻圖案不易取得密合性因而易發生圖案剝離、圖案

崩塌之材料的基板的圖案形成特別有用。如此的基板可列舉在最表面濺鍍成膜了金屬鉻、含有選自氧、氮及碳中之1種以上之輕元素之鉻化合物的基板等。本發明之光阻組成物，特別適合在作為基板之空白光罩上形成圖案。

[實施例]

【0151】

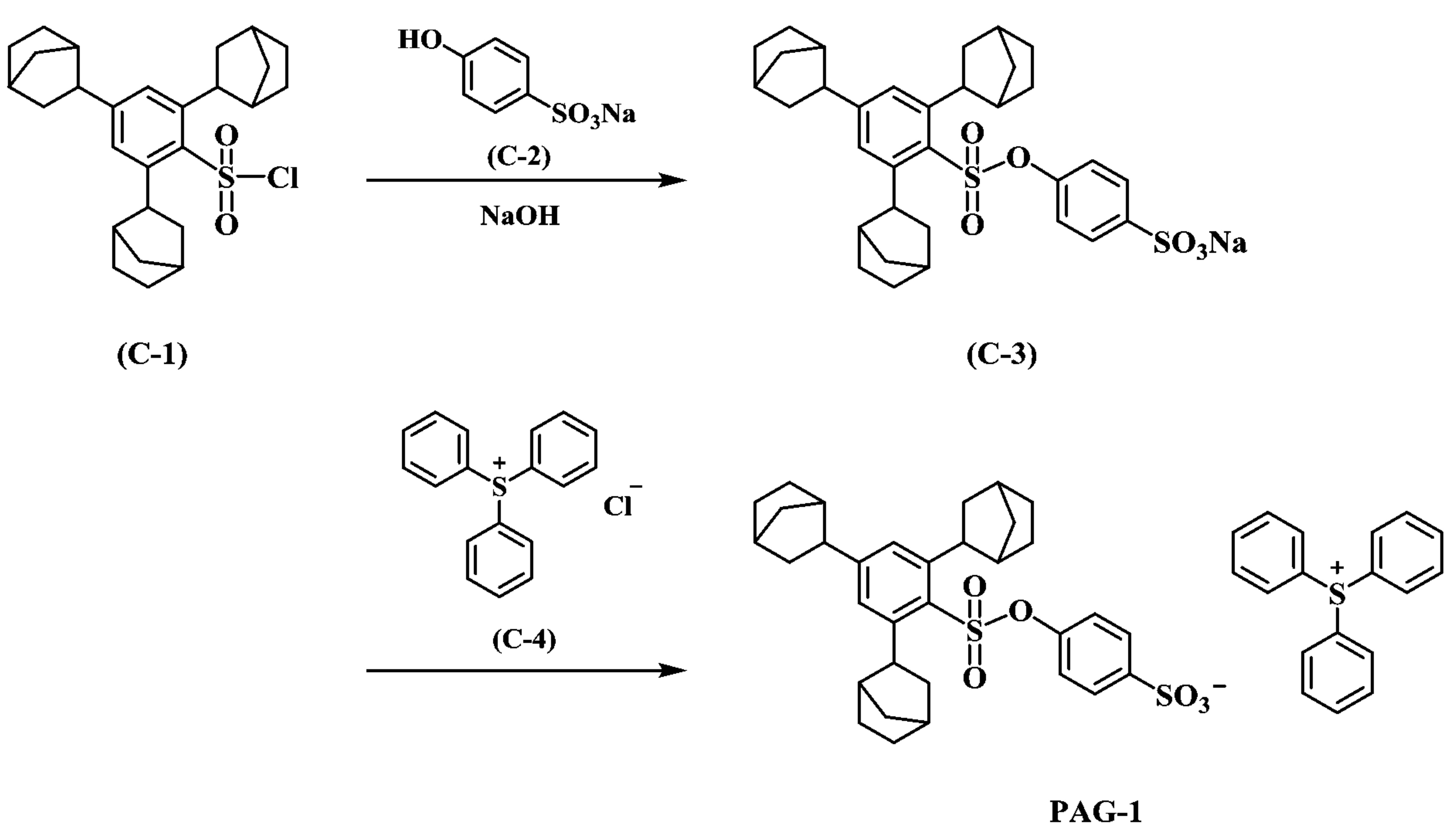
以下舉合成例、實施例及比較例對本發明具體說明，但本發明不限於下列實施例。又，共聚合組成比為莫耳比，**M_w**為利用GPC得到的聚苯乙烯換算重量平均分子量。

【0152】

[1]鎢鹽之合成

[實施例1-1]4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸三苯基鎢(PAG-1)之合成

【化39】



【0153】

將4-羥基苯磺酸鈉(C-2)4.32g懸浮在THF20g及H₂O15g之混合溶劑，於冰冷下滴加25質量%NaOH3.20g，攪拌1小時。於其中滴加2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基(C-1)4.59g溶於THF25g而得的溶液，於室溫攪拌3小時，獲得4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸鈉(C-3)。其次加入5質量%的三苯基氯化銻(C-4)水溶液50g及二氯甲烷50g，攪拌30分鐘。之後分取有機層，進行水洗並減壓濃縮。於濃縮液中加入甲基異丁基酮10mL，再進行濃縮，將析出的固體以二異丙醚洗淨。獲得之固體進行減壓乾燥，獲得為目的物之4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸三苯基銻(PAG-1)4.04g之白色結晶(產率47%)。

【0154】

[實施例1-2]2-異丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸三苯基銻(PAG-2)之合成

4-羥基苯磺酸鈉(C-2)替換為2-異丙基-5-甲基-4-羥基苯磺酸鈉，除此以外以和實施例1-1同樣的方法獲得3.94g之PAG-2(產率43%)。

【0155】

[實施例1-3]2-異丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸10-苯基啡啶鎢鹽(PAG-3)之合成

將三苯基氯化銻(C-4)水溶液替換為使用10-苯基啡啶氯化物水溶液，除此以外以和實施例1-1同樣的方法，獲得4.72g之PAG-3(產率51%)。

【0156】

[實施例1-4]2-異丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三氧雜降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸10-苯基啡啶鎢鹽(PAG-4)之合成

將2,4,6-三降莰基苯磺醯氯(C-1)替換為使用2,4,6-三氧雜降莰基苯磺醯氯，4-羥基苯磺酸鈉(C-2)替換為使用2-異丙基-5-甲基-4-羥基苯磺酸鈉，三苯基氯化銻(C-4)水溶液替換為使用10-苯基啡喏噁氯化物水溶液，除此以外以和實施例1-1同樣的方法獲得4.40g之PAG-4(產率47%)。

【0157】

[實施例1-5]2,6-二異丙基-4-(2,4,6-三降莰基苯磺醯氧基)苯磺酸10-苯基啡喏噁鎊鹽(PAG-5)之合成

將4-羥基苯磺酸鈉(C-2)替換為使用2,6-二異丙基-4-羥基苯磺酸鈉，三苯基氯化銻(C-4)水溶液替換為使用10-苯基啡喏噁氯化物水溶液，除此以外以和實施例1-1同樣的方法，獲得5.27g之PAG-5(產率55%)。

【0158】

[實施例1-6]4-{2,4,6-三(7,7-二甲基降莰基)苯磺醯氧基}苯磺酸10-苯基啡喏噁鎊鹽(PAG-6)之合成

將2,4,6-三降莰基苯磺醯氯(C-1)替換為使用2,4,6-三(7,7-二甲基降莰基)苯磺醯氯，三苯基氯化銻(C-4)水溶液替換為使用10-苯基啡喏噁氯化物水溶液，除此以外以和實施例1-1同樣的方法，獲得4.83g之PAG-6(產率51%)。

【0159】

[2]基礎聚合物之合成

[合成例1-1]聚合物A1之合成

於3L燒瓶中添加乙醯氧基苯乙烯407.5g、乙烯合萘42.5g、及作為溶劑之甲苯1,275g。將此反應容器於氮氣環境下冷卻到-70℃，重複3次減壓脫氣、吹氮。升溫到室溫後，加入作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工

業(股)製V-65)34.7g，升溫到55℃，並進行40小時反應。反應結束後，於獲得之反應溶液中邊攪拌邊滴加甲醇970g及水180g之混合溶液，於30分鐘後將下層(聚合物層)減壓濃縮。於前述濃縮物加入甲醇0.45L及THF0.54L並再度溶解，加入三乙胺160g及水30g，加熱到60℃並進行40小時脫保護反應。將此脫保護反應溶液減壓濃縮，於濃縮液中加入甲醇548g及丙酮112g，獲得溶液。邊攪拌獲得之溶液邊於其中滴加己烷990g，之後靜置。30分鐘後取出下層(聚合物層)，於其中加入THF300g後，邊攪拌邊滴加己烷1,030g，之後靜置。30分鐘後，將下層(聚合物層)減壓濃縮。將濃縮的聚合物溶液使用乙酸82g中和，濃縮後溶於丙酮0.3L，沉澱於水10L中，進行過濾、乾燥，獲得白色聚合物280g。獲得之聚合物以¹H-NMR及GPC測定，共聚合組成比為羥基苯乙烯：乙烯合萘=89.3：10.7、 $M_w=5,000$ 、 $M_w/M_n=1.63$ 。

【0160】

使獲得之聚合物100g和(2-甲基-1-丙烯基)-8-(三環[5,2,1,0^{2,6}]癸醚)47.5g在酸性條件下反應，經過中和、分液處理、晶析步驟，獲得表1所示之聚合物A1。產量為130g。

【0161】

[合成例1-2~1-9]聚合物A2、A3及A5~A10之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外以和合成例1-1同樣的方法，合成表1所示之聚合物A2、A3及A5~A10。

【0162】

[合成例1-10]聚合物A4之合成

於成為氮氣環境之滴加用缸筒中裝入65.0g的4-乙醯氧基苯乙烯、8.9g的乙烯合萘、25.3g的甲基環己氧基苯乙烯、9.0g的2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(和光純藥工業(股)製V-601)、及180g的甲乙酮，製備成單體溶液。於成為氮氣環境的另一聚合用燒瓶中裝入120g的甲乙酮，邊攪拌邊加熱到80℃後，費時4小時滴加前述單體溶液。滴加結束後，保持聚合溶液之溫度為80℃，進一步持續攪拌18小時，然後冷卻到室溫。將獲得之聚合溶液滴加到1.5kg的己烷中，分濾析出的共聚物。將共聚物以己烷300g洗淨2次。將此共聚物溶於THF180g及甲醇60g之混合溶劑中，於其中加入乙醇胺20.6g，於回流下攪拌3小時後，將反應溶液於減壓下濃縮。溶於乙酸乙酯後，經過中和、分液處理、晶析步驟，獲得聚合物A4。產量為82g。

【0163】

[合成例1-11~1-14]聚合物A11~A14之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外以和合成例1-10同樣的方法，合成表1所示之聚合物A11~A14。

【0164】

[合成例1-15]聚合物A15之合成

於成為氮氣環境之滴加用缸筒中，裝入24.2g之4-羥基苯乙烯、53.0g之給予單元b-6之單體、44.2g之給予單元c-6之單體、89.0g之給予單元d-1之單體、17.0g之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(和光純藥工業(股)製V-601)、及96g之γ-丁內酯，製備成單體溶液。於成為氮氣環境之另一聚合用燒瓶中，裝入156g之γ-丁內酯，邊攪拌邊加熱到80℃後，費時4小時滴加前述單體溶液。滴加結束後，保持聚合溶液之溫度為80℃，繼續腳拌18小時，然後冷卻到室溫。將獲得之聚合溶

液滴加到6kg的二異丙醚，分濾析出的共聚物。將共聚物以1.2kg的二異丙醚洗淨2次，於減壓下乾燥，獲得聚合物A15。

【0165】

[合成例1-16~1-21]聚合物A16~A21之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外以和合成例1-15同樣的方法，合成表1所示之聚合物A16~A21。

【0166】

表1顯示合成之聚合物A1~A21之重複單元之種類及其組成比。又，表1中，組成比代表莫耳比。又，各重複單元之結構示於表2~5。

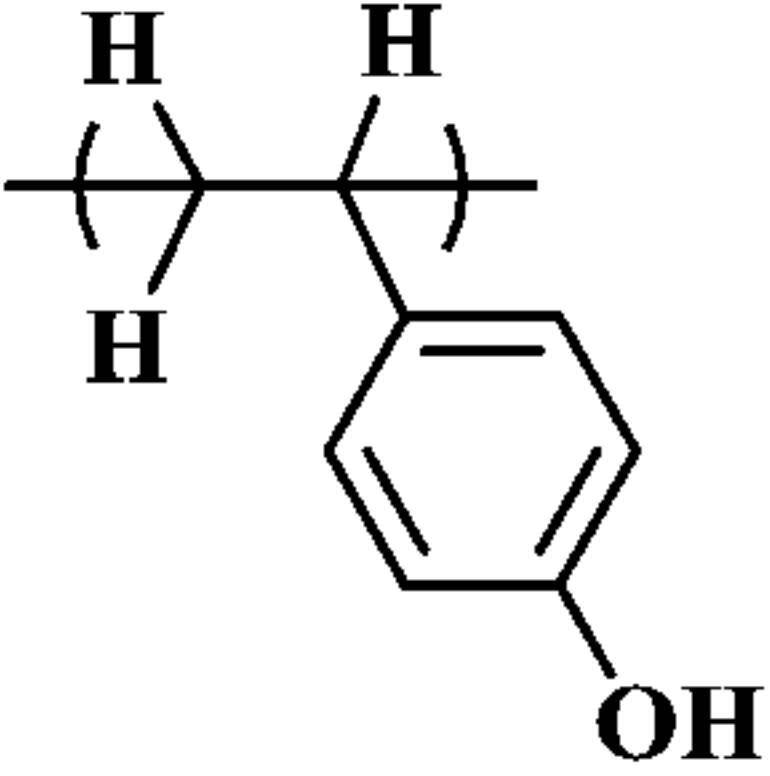
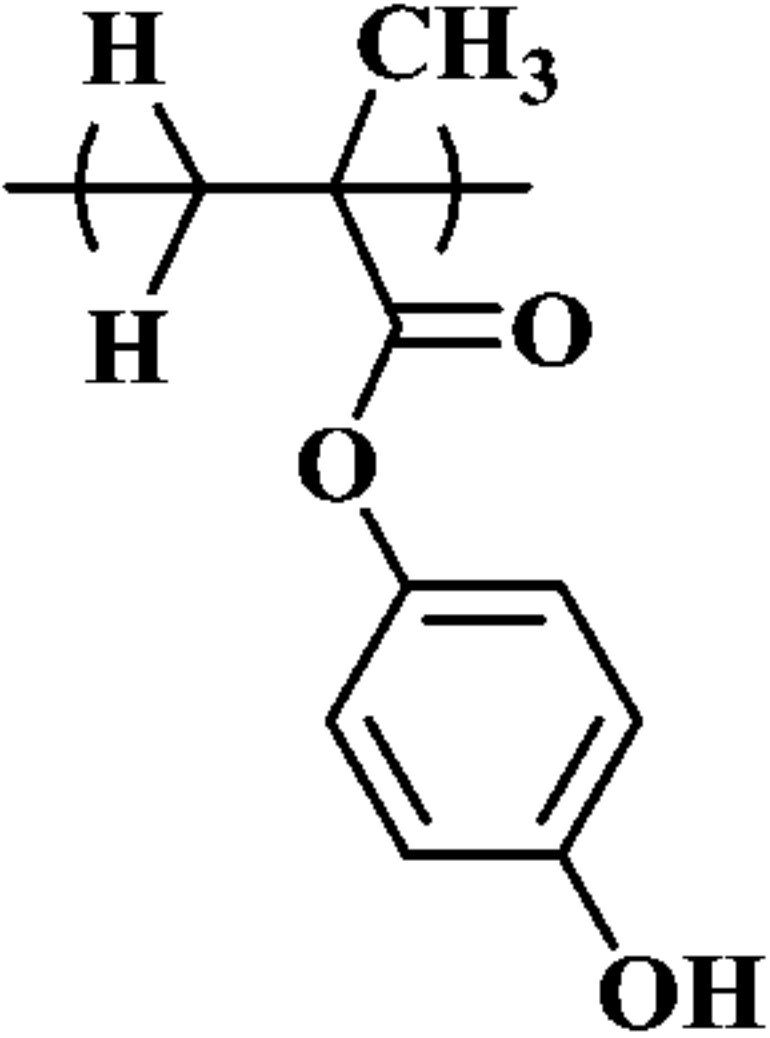
【0167】

【表1】

	單元 1	組成比 (mol%)	單元 2	組成比 (mol%)	單元 3	組成比 (mol%)	單元 4	組成比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
聚合物 A1	a-1	76.0	b-1	12.0	c-1	12.0	-	-	5,500	1.63
聚合物 A2	a-1	76.0	b-1	13.0	c-2	11.0	-	-	5,800	1.71
聚合物 A3	a-1	78.0	b-2	11.0	c-1	11.0	-	-	5,500	1.65
聚合物 A4	a-1	69.0	b-3	21.0	c-1	10.0	-	-	4,000	1.58
聚合物 A5	a-1	73.0	b-2	15.0	c-3	12.0	-	-	5,700	1.65
聚合物 A6	a-1	73.0	b-2	14.0	c-4	13.0	-	-	5,400	1.70
聚合物 A7	a-1	72.0	b-1	16.0	c-3	12.0	-	-	5,800	1.60
聚合物 A8	a-1	72.0	b-1	16.0	c-4	12.0	-	-	5,900	1.63
聚合物 A9	a-1	73.0	b-2	15.0	c-5	12.0	-	-	5,700	1.80
聚合物 A10	a-1	72.0	b-1	16.0	c-5	12.0	-	-	5,700	1.72
聚合物 A11	a-1	67.0	b-4	23.0	c-1	10.0	-	-	4,100	1.66
聚合物 A12	a-1	64.0	b-4	24.0	c-5	12.0	-	-	5,400	1.65
聚合物 A13	a-1	68.0	b-5	20.0	c-1	12.0	-	-	4,200	1.70
聚合物 A14	a-1	68.0	b-5	21.0	c-5	11.0	-	-	4,000	1.80
聚合物 A15	a-2	20.0	b-6	30.0	c-6	30.0	d-1	20.0	14,500	1.51
聚合物 A16	a-1	55.0	b-4	25.0	c-1	10.0	d-2	10.0	7,200	1.57
聚合物 A17	a-1	58.0	b-5	20.0	c-1	9.0	d-2	13.0	7,300	1.62
聚合物 A18	a-1	55.0	b-5	20.0	c-5	12.0	d-2	13.0	7,100	1.63
聚合物 A19	a-2	46.0	b-7	19.0	c-6	35.0	-	-	5,500	1.56
聚合物 A20	a-2	50.0	b-8	15.0	c-6	35.0	-	-	5,300	1.70
聚合物 A21	a-2	67.0	b-9	23.0	c-6	10.0	-	-	6,100	1.60

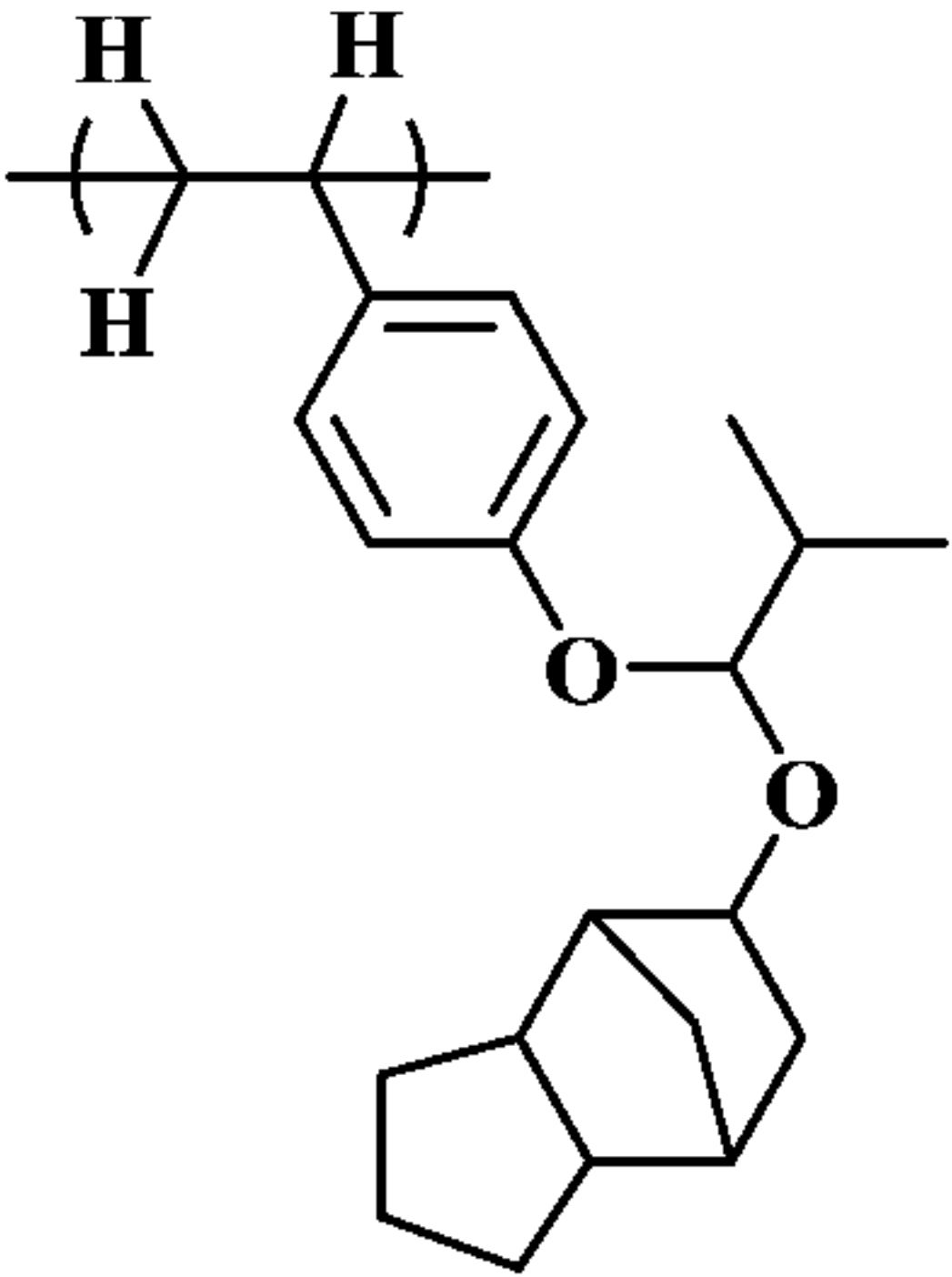
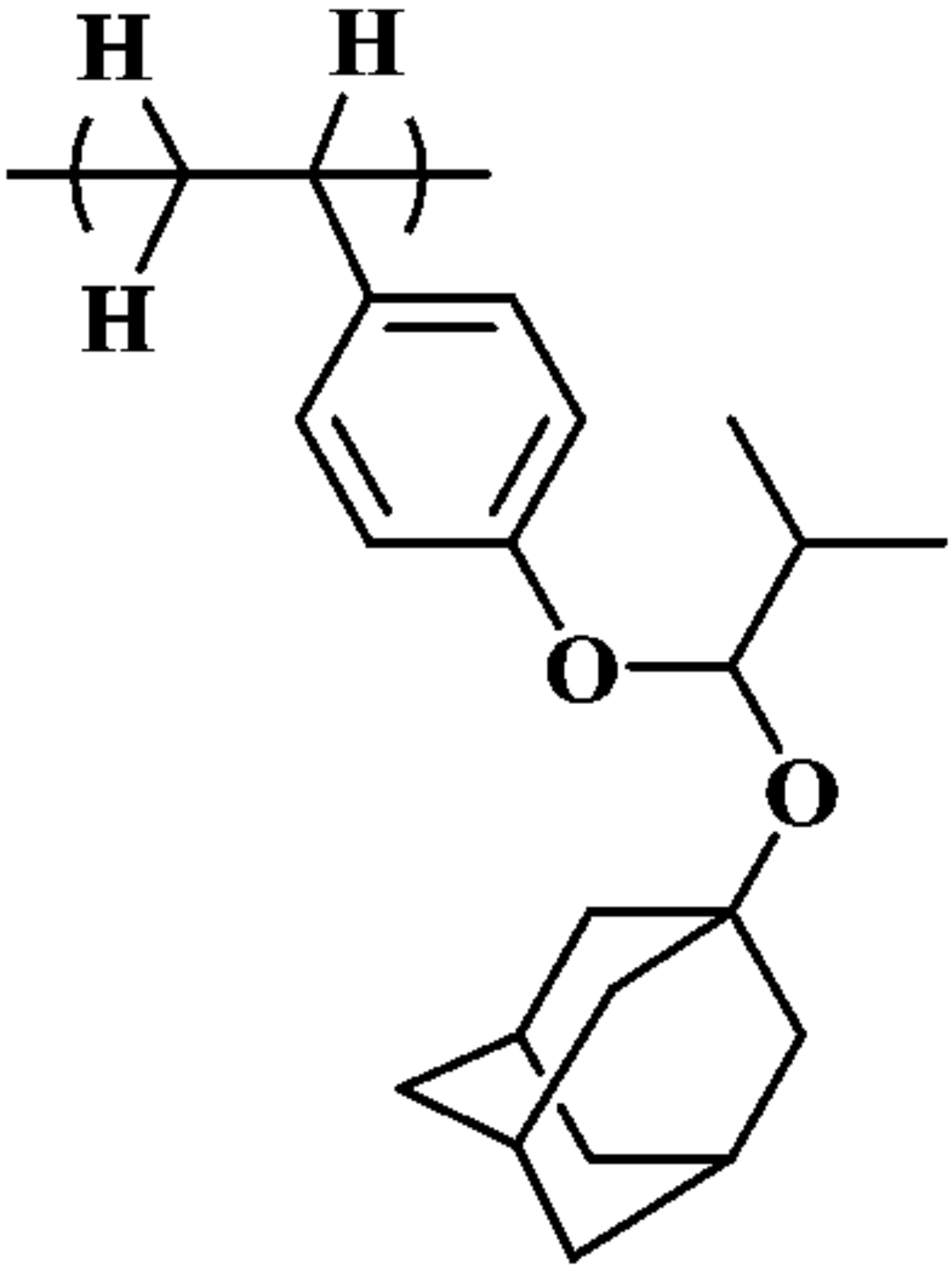
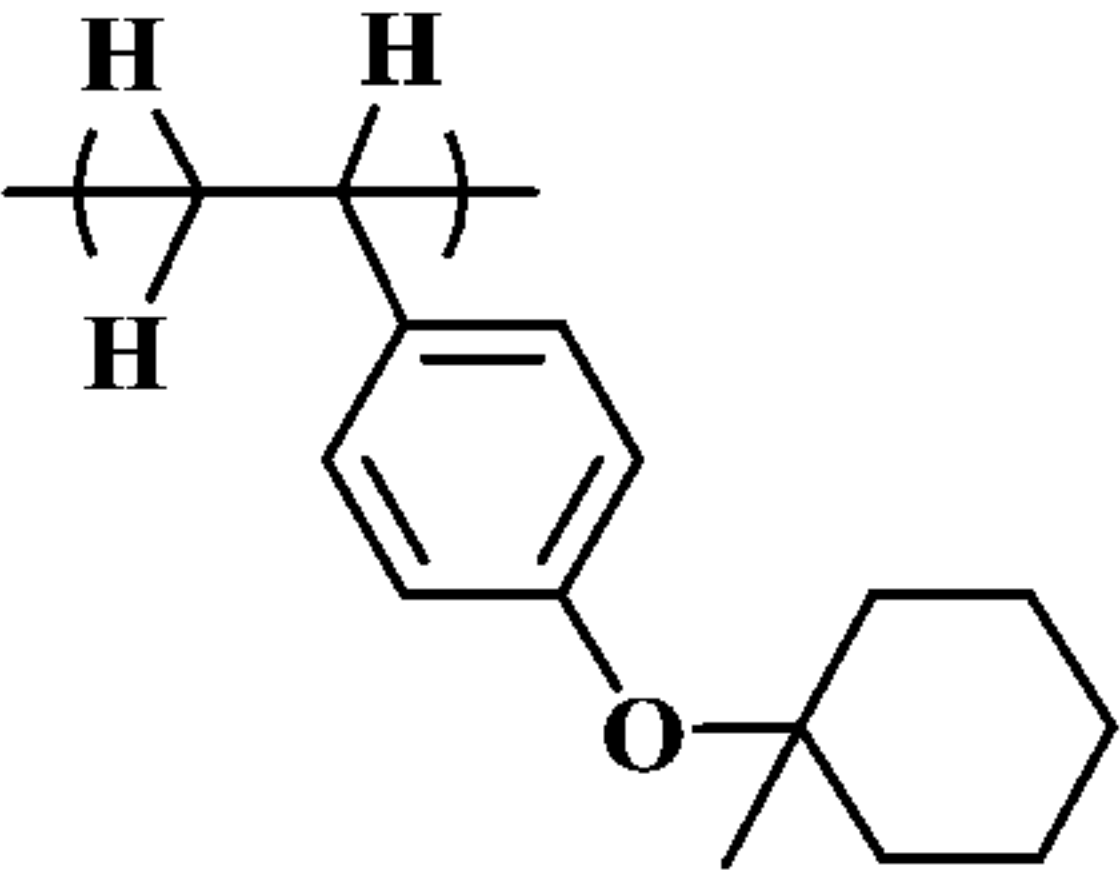
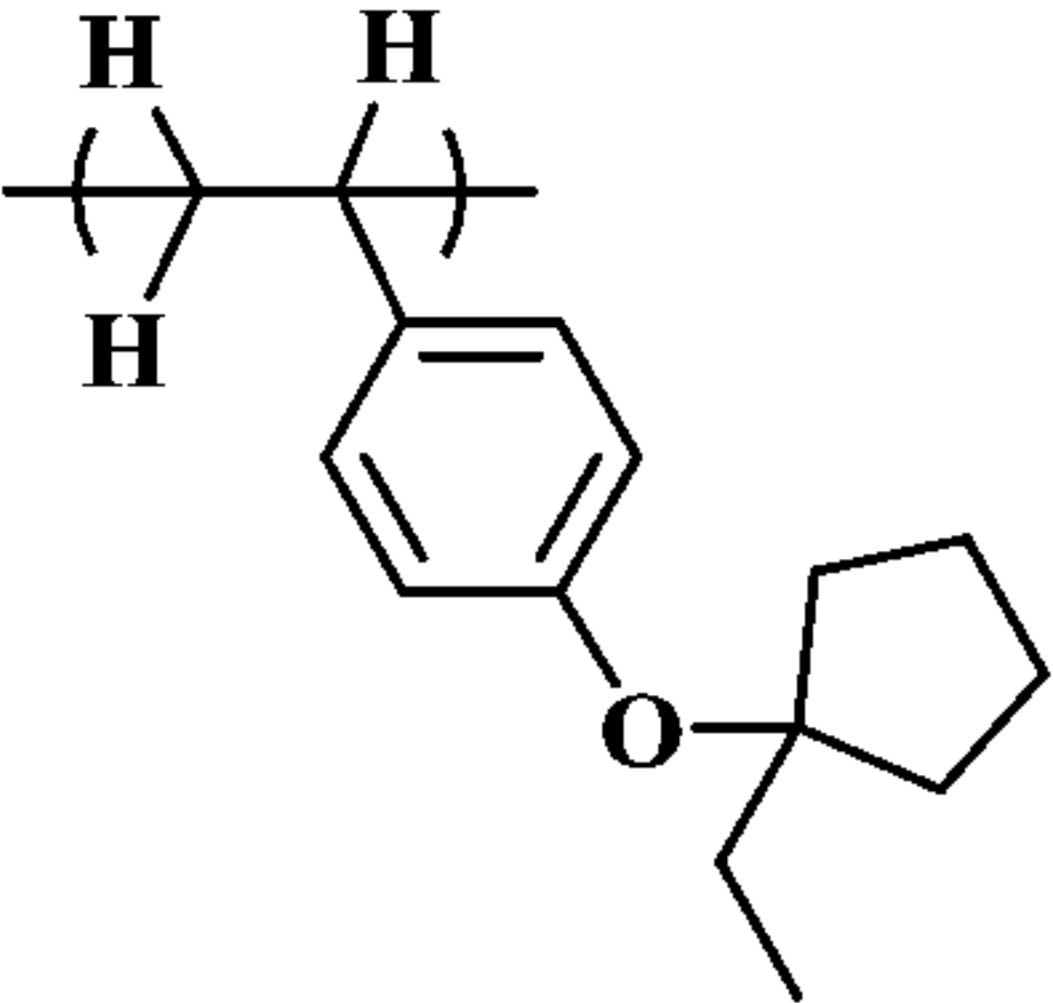
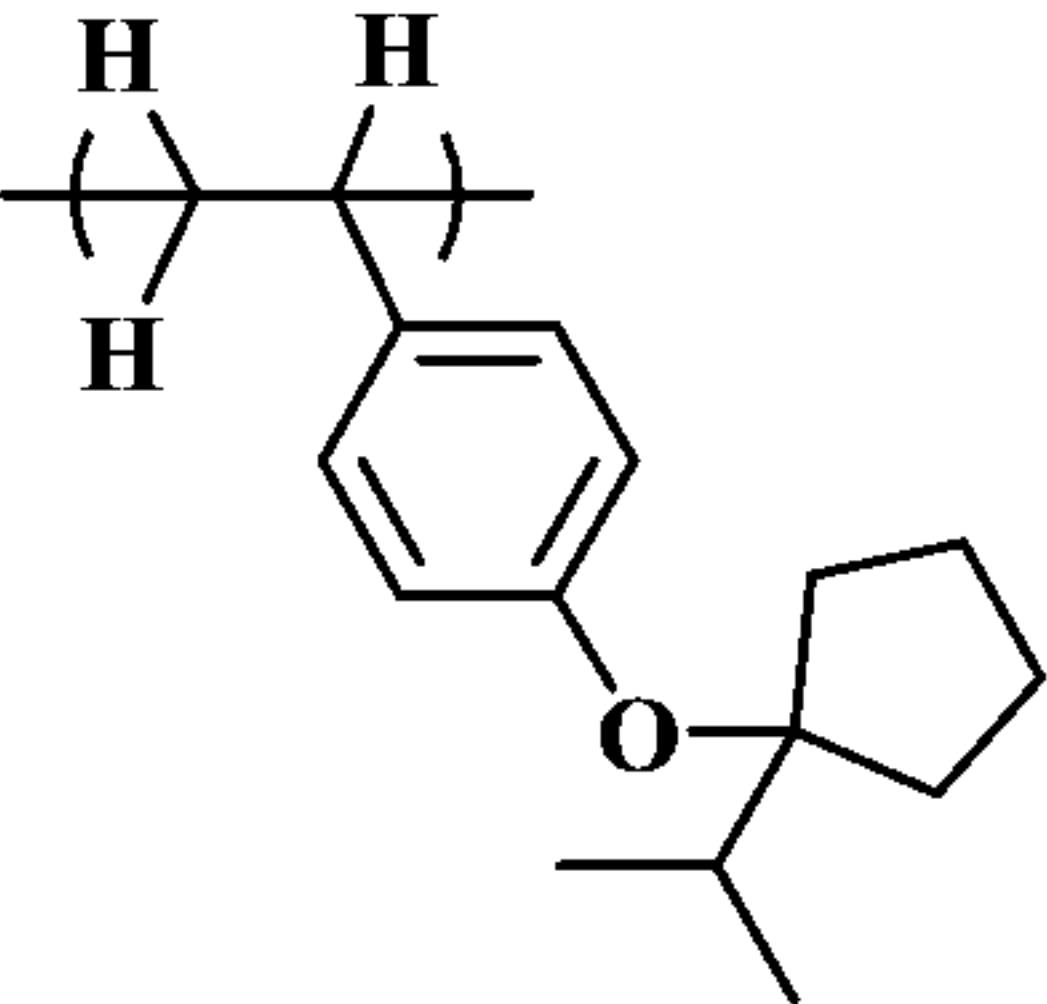
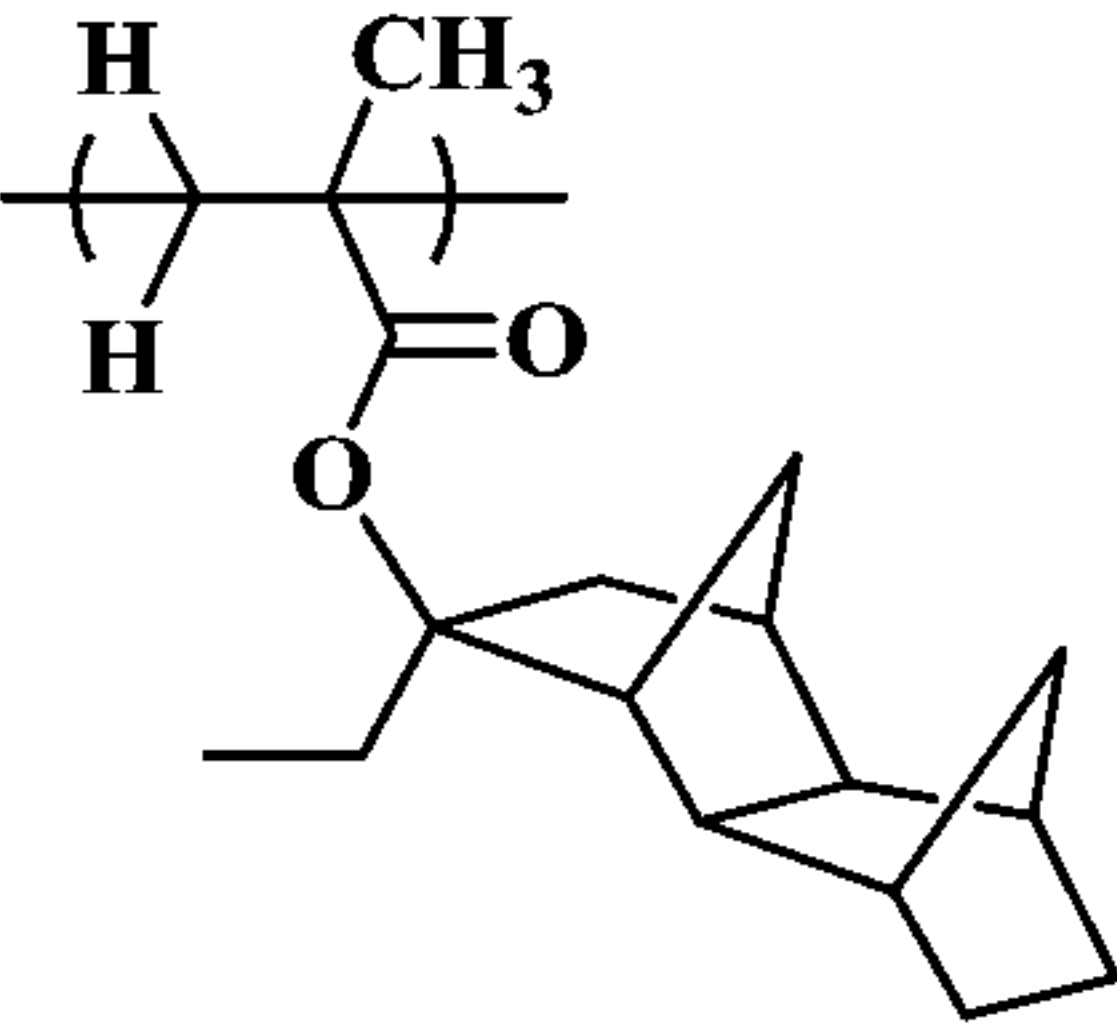
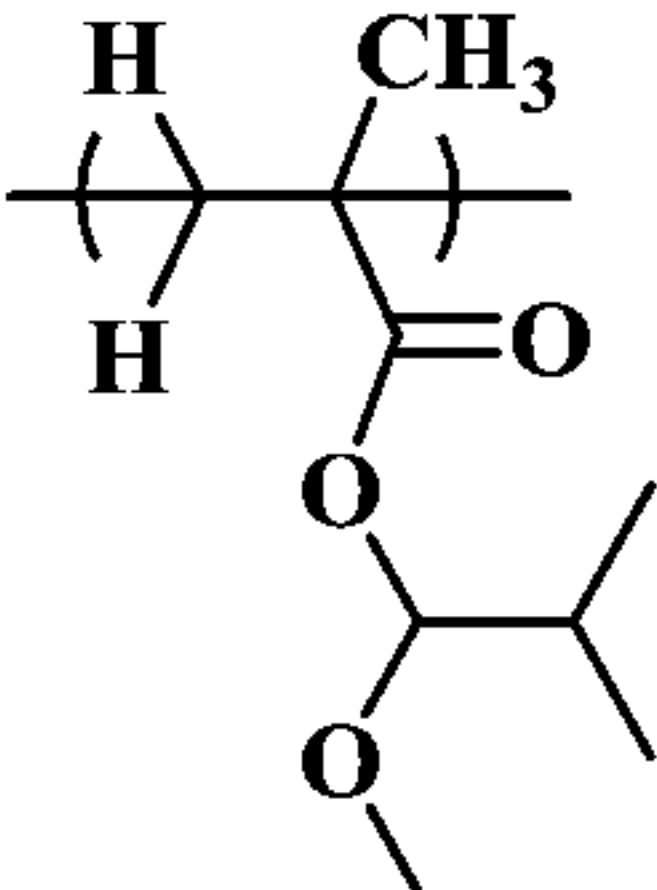
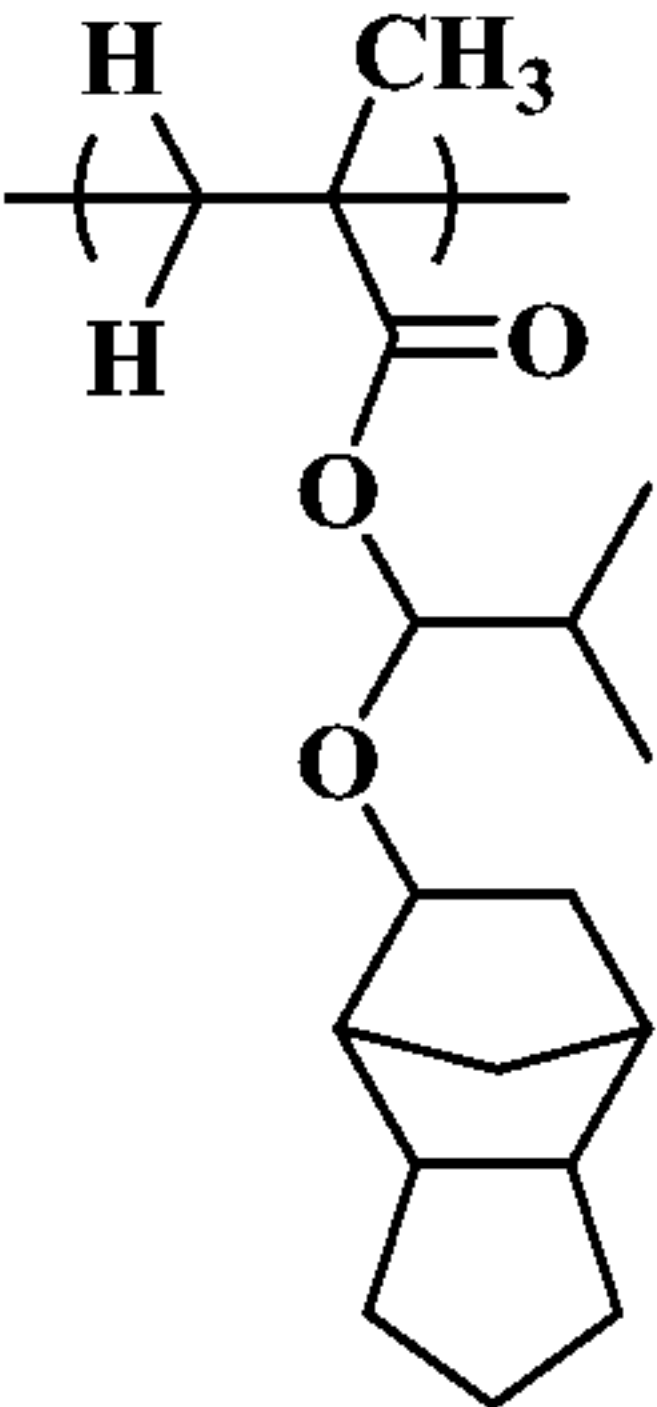
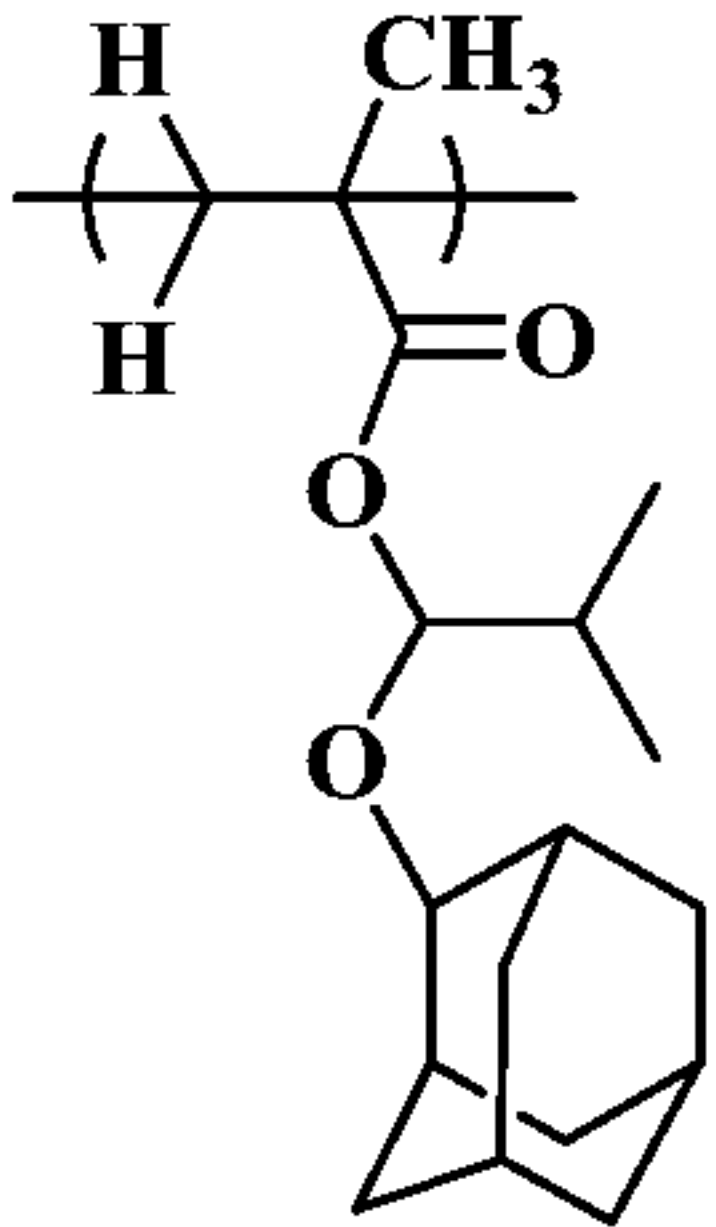
【0168】

【表2】

a-1	a-2
	

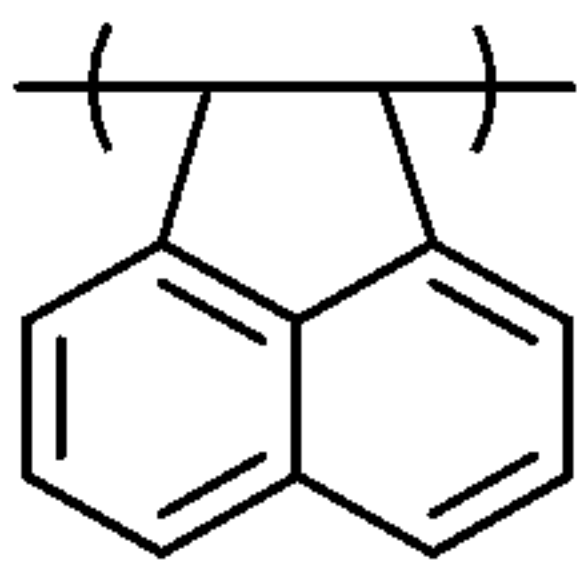
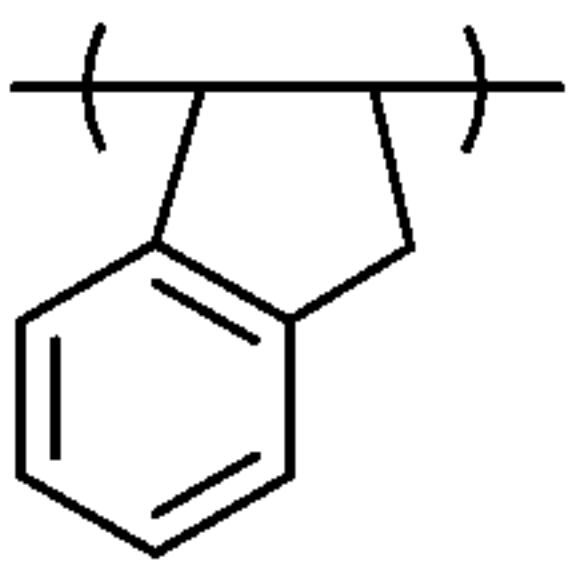
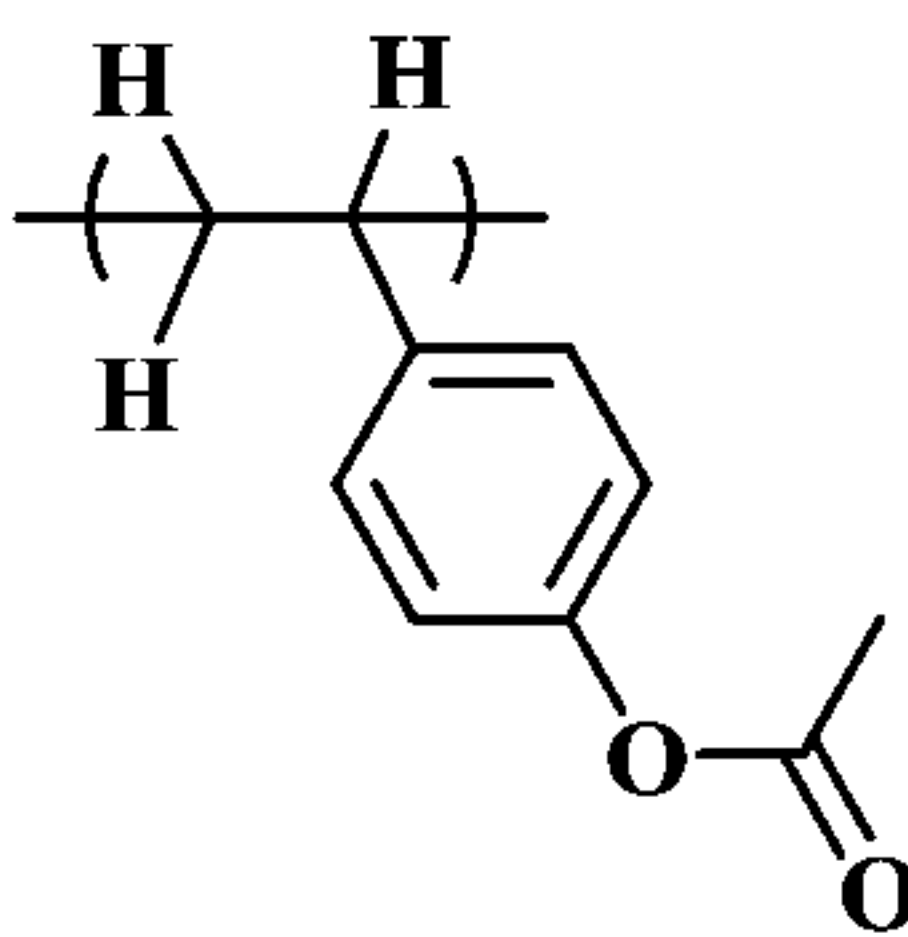
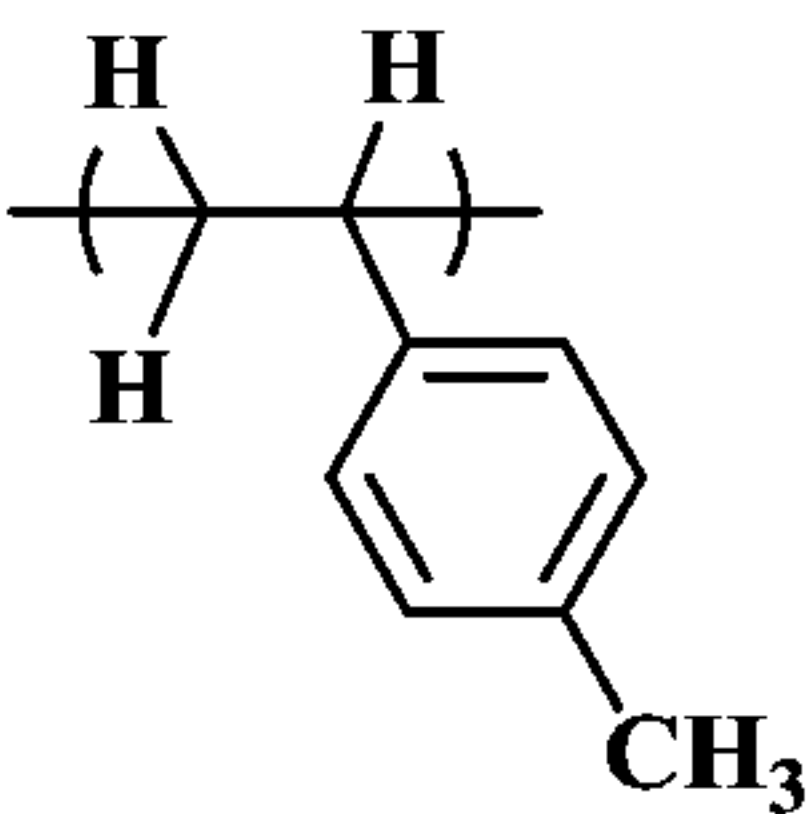
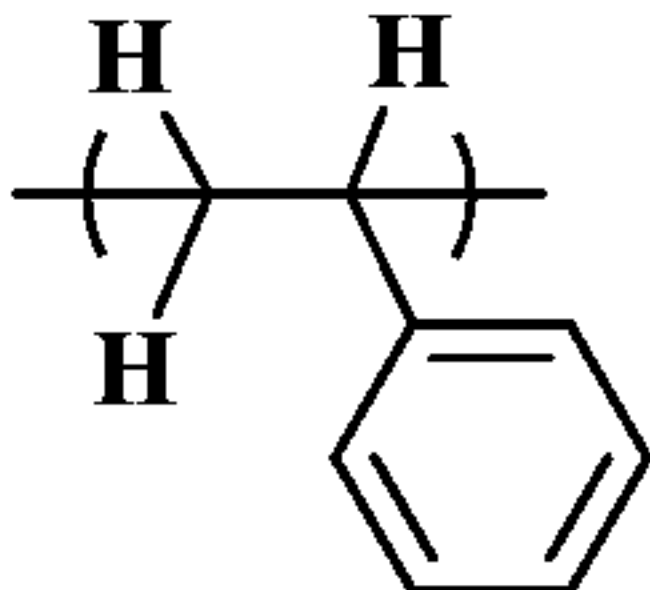
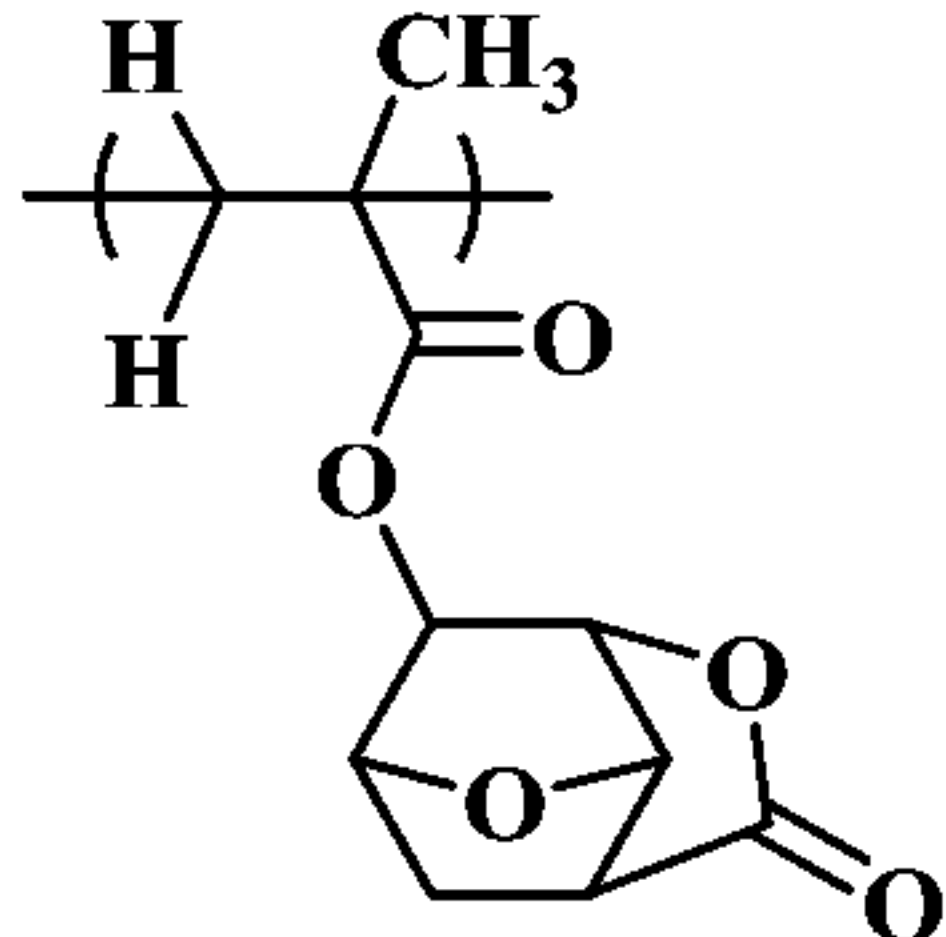
【0169】

【表3】

b-1	b-2	b-3	b-4
			
b-5	b-6	b-7	b-8
			
b-9			
			

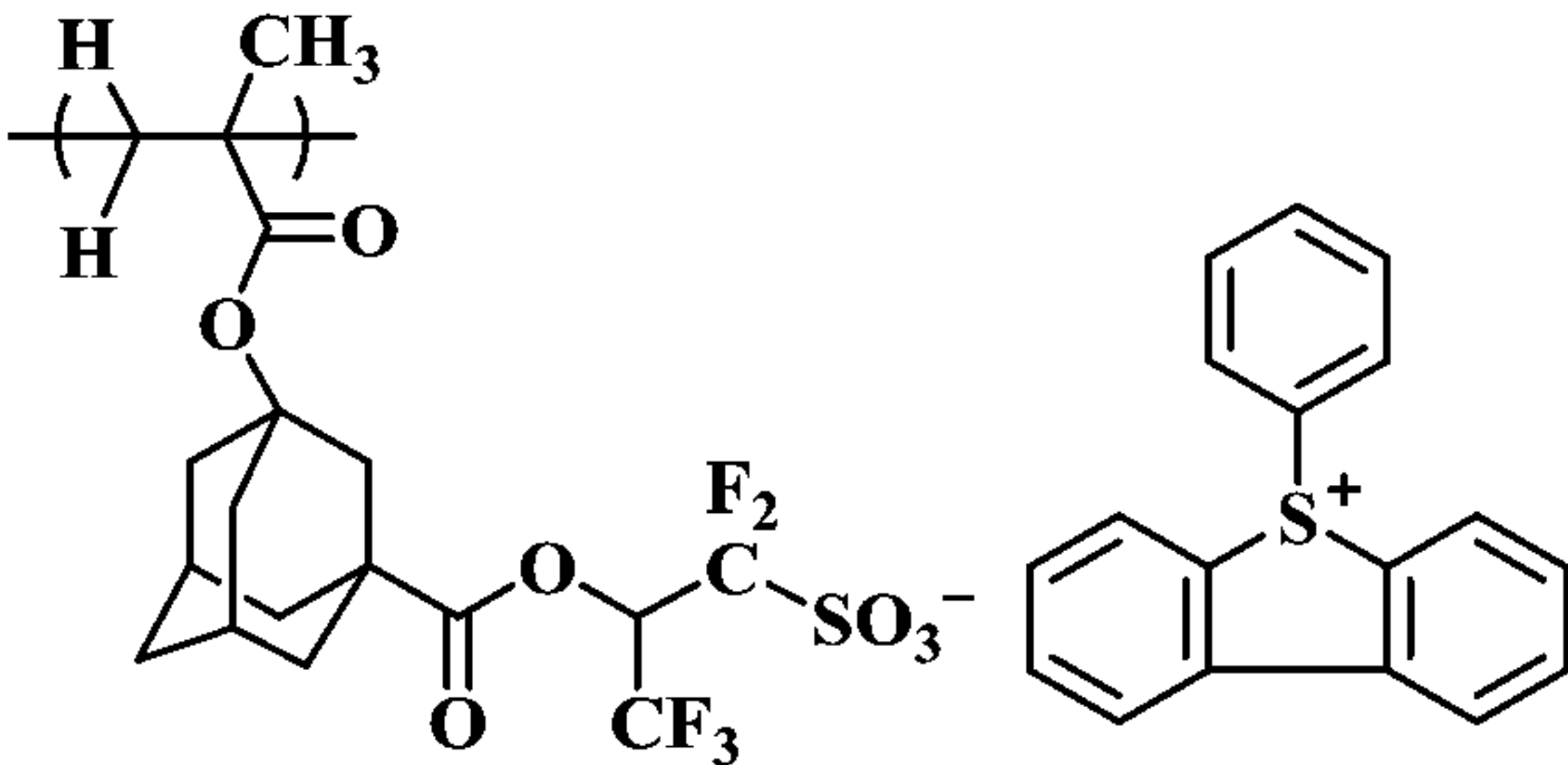
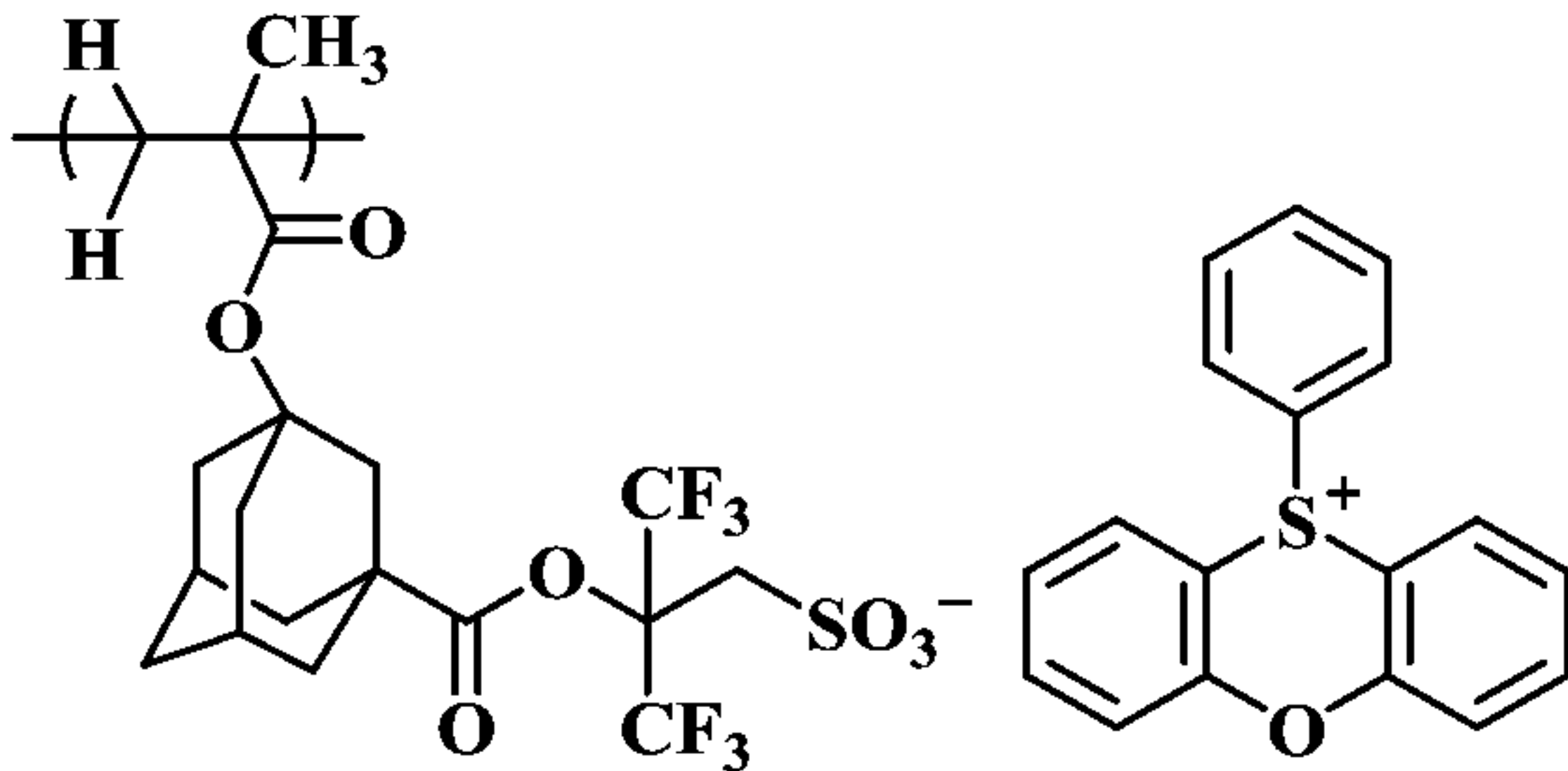
【0170】

【表4】

c-1	c-2	c-3	c-4
			
c-5	c-6		
			

【0171】

【表5】

d-1	d-2
	

【0172】

[3]正型光阻組成物之製備

[實施例2-1~2-37、比較例1-1~1-6]

將作為基礎聚合物之聚合物A1~A21、酸產生劑(PAG-1~PAG-6、比較PAG-1~比較PAG-5、PAG-A、PAG-B)、淬滅劑(Q-1~Q-3)、及含氟聚合物(聚合物D1~D3)，

按表6~8所示之組成溶於有機溶劑中，製備成溶液，並將獲得之各溶液以0.02μm尺寸之UPE濾器過濾，製備成正型光阻組成物。表6~8中，有機溶劑係PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)、EL(乳酸乙酯)、PGME(丙二醇單甲醚)、及CyH(環己酮)。又，各組成物中，相對於固體成分100質量份添加0.075質量份之作為界面活性劑之PF-636(OMNOVA SOLUTIONS公司製)。

【0173】

【表6】

	光阻組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	含氟聚合物 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)	溶劑 3 (質量份)
實施例 2-1	R-1	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-2	R-2	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-3	R-3	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2(7) PAG-A(2)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-4	R-4	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2(7) PAG-B(2)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-5	R-5	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (12)	Q-1 (5.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-6	R-6	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (18)	Q-1 (6.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-7	R-7	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-2 (3.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-8	R-8	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-3 (2.2)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-9	R-9	聚合物 A1 (80)	-	PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-10	R-10	聚合物 A1 (80)	-	PAG-3 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-11	R-11	聚合物 A1 (80)	-	PAG-4 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-12	R-12	聚合物 A1 (80)	-	PAG-5 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-13	R-13	聚合物 A1 (80)	-	PAG-6 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-14	R-14	聚合物 A2 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-15	R-15	聚合物 A3 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-16	R-16	聚合物 A4 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-17	R-17	聚合物 A5 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-18	R-18	聚合物 A6 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-19	R-19	聚合物 A7 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-20	R-20	聚合物 A8 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-

【0174】

【表7】

	光阻 組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	酸產生 劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	含氟聚 合物 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)	溶劑 3 (質量份)
實施例 2-21	R-21	聚合物 A9 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-22	R-22	聚合物 A10 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-23	R-23	聚合物 A10 (80)	-	PAG-3 (9)	Q-3 (2.2)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-24	R-24	聚合物 A10 (80)	-	PAG-3 (9)	Q-3 (2.2)	聚合物 D2 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-25	R-25	聚合物 A10 (80)	-	PAG-3 (9)	Q-3 (2.2)	聚合物 D3 (3)	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-26	R-26	聚合物 A11 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-27	R-27	聚合物 A12 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-28	R-28	聚合物 A13 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-29	R-29	聚合物 A14 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
實施例 2-30	R-30	聚合物 A15 (40)	聚合物 A1 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2.2)	-	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
實施例 2-31	R-31	聚合物 A16 (80)	聚合物 A11 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2.0)	-	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
實施例 2-32	R-32	聚合物 A17 (80)	聚合物 A13 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2.2)	-	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
實施例 2-33	R-33	聚合物 A17 (80)	聚合物 A13 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2.0)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
實施例 2-34	R-34	聚合物 A18 (80)	聚合物 A14 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2.0)	-	PGMEA (386)	EL (1,932)	PGME (1,546)
實施例 2-35	R-35	聚合物 A19 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,104)	CyH (2,208)	PGME (552)
實施例 2-36	R-36	聚合物 A20 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,104)	CyH (2,208)	PGME (552)
實施例 2-37	R-37	聚合物 A21 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,104)	CyH (2,208)	PGME (552)

【表8】

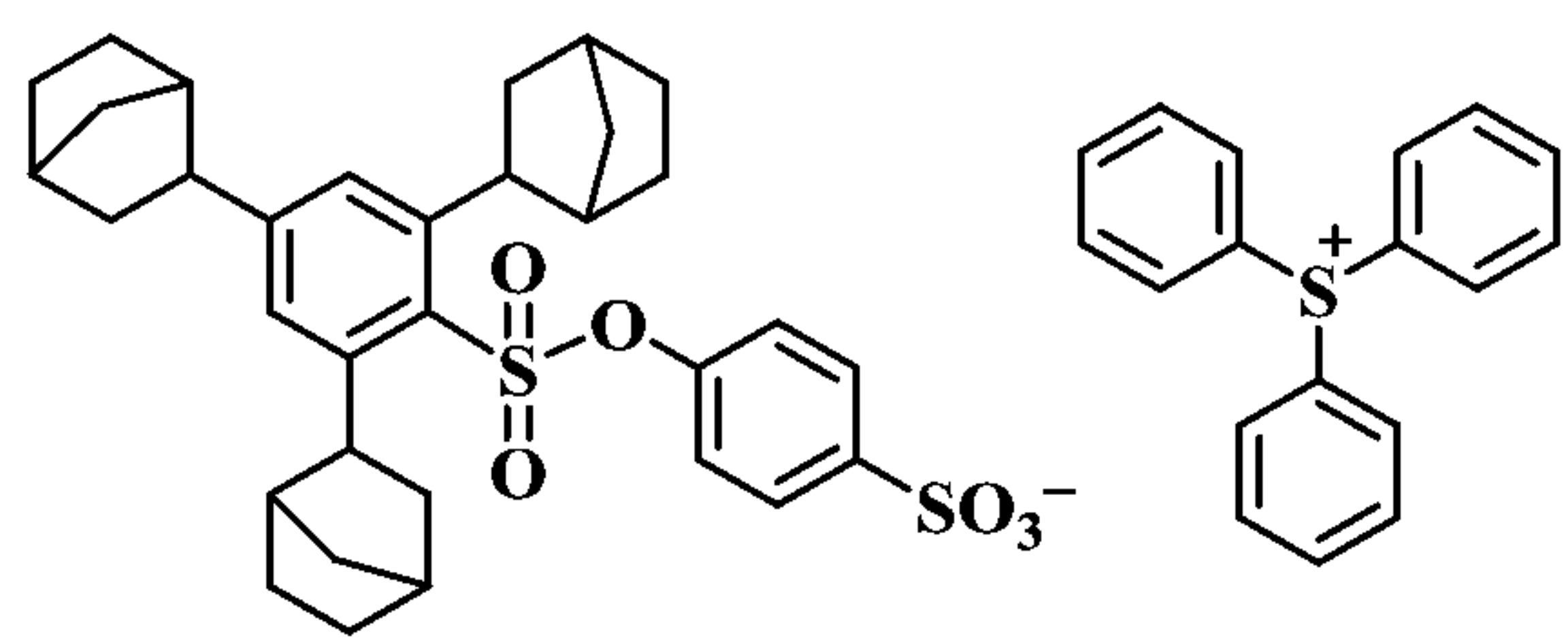
	光阻 組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	酸產生 劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	含氟聚 合物 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)	溶劑 3 (質量份)
比較例 1-1	CR-1	聚合物 A1 (80)	-	比較 PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
比較例 1-2	CR-2	聚合物 A1 (80)	-	比較 PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
比較例 1-3	CR-3	聚合物 A1 (80)	-	比較 PAG-3 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
比較例 1-4	CR-4	聚合物 A1 (80)	-	比較 PAG-4 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
比較例 1-5	CR-5	聚合物 A1 (80)	-	比較 PAG-5 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	-
比較例 1-6	CR-6	聚合物 A19 (80)	-	比較 PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1,160)	EL (2,706)	PGME (552)

【0176】

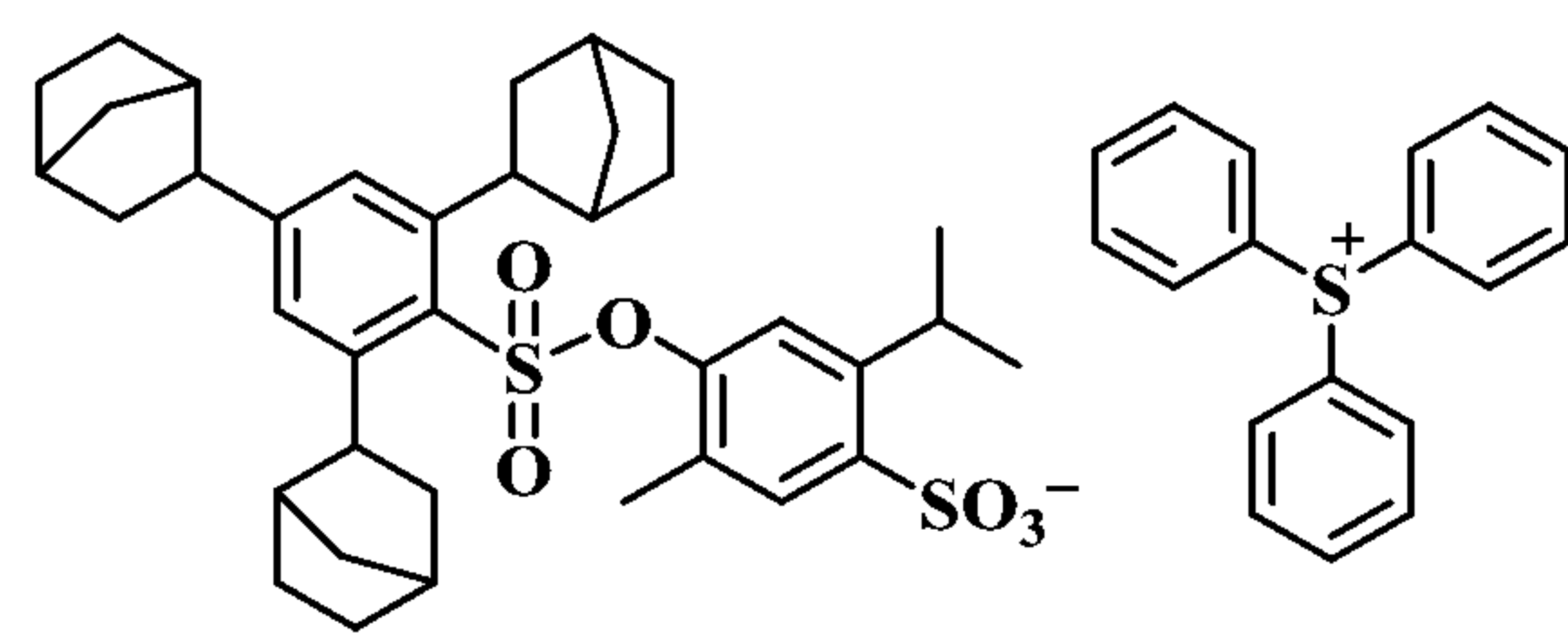
又，表6~8中，酸產生劑(PAG-1~PAG-6、比較PAG-1~比較PAG-5、PAG-A、PAG-B)、淬滅劑(Q-1~Q-3)、及含氟聚合物(聚合物D1~D3)之結構如下。

【0177】

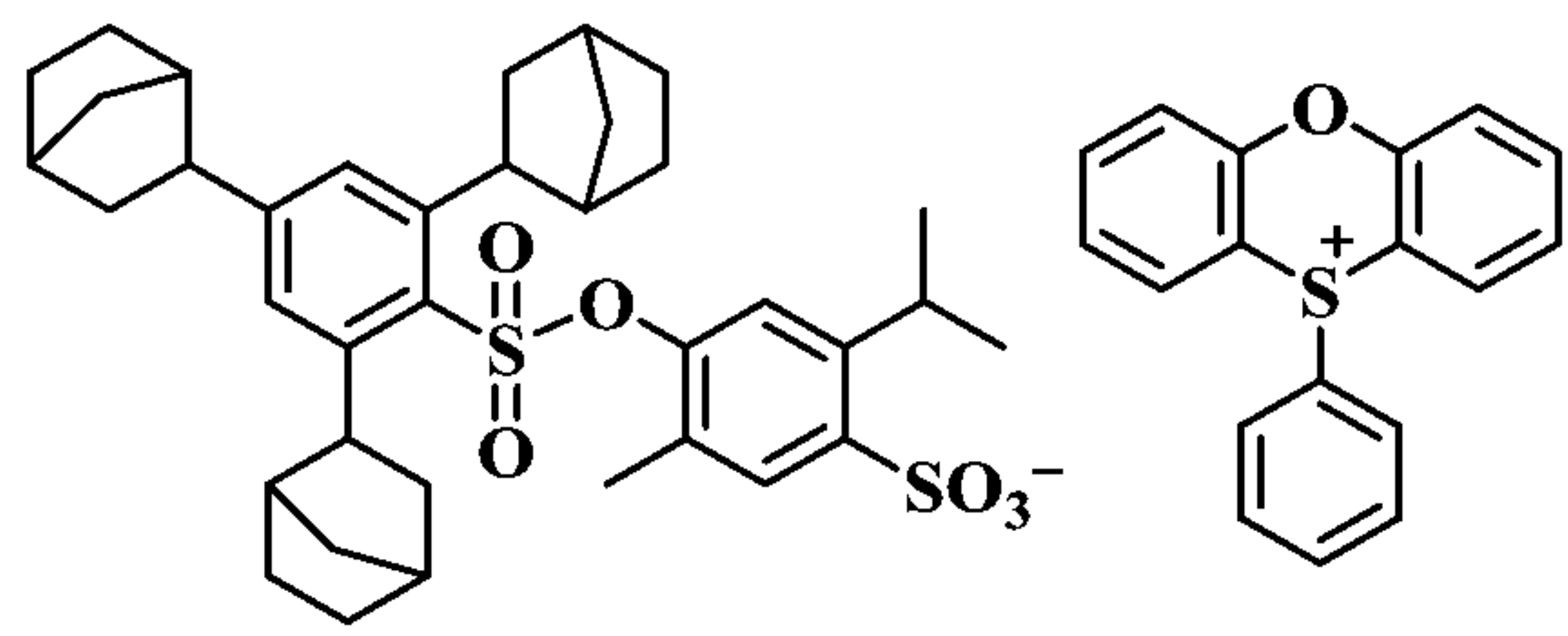
【化40】



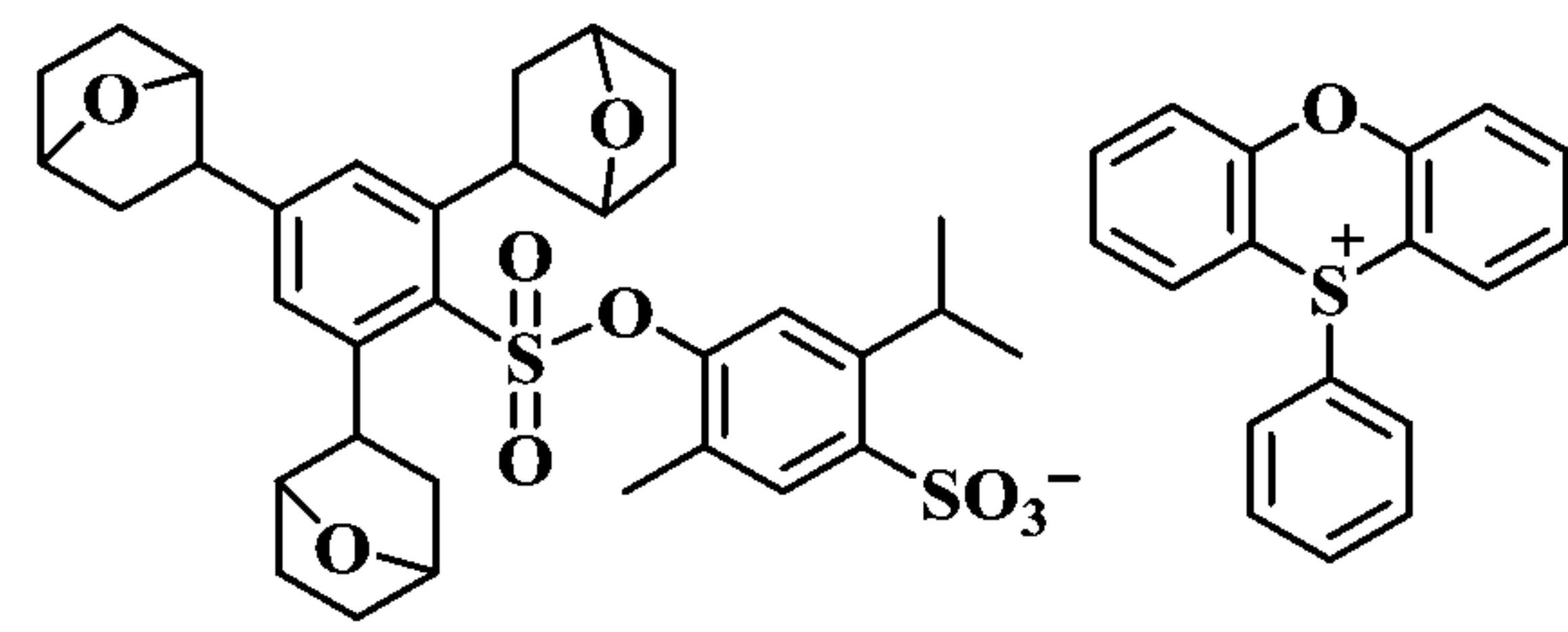
PAG-1



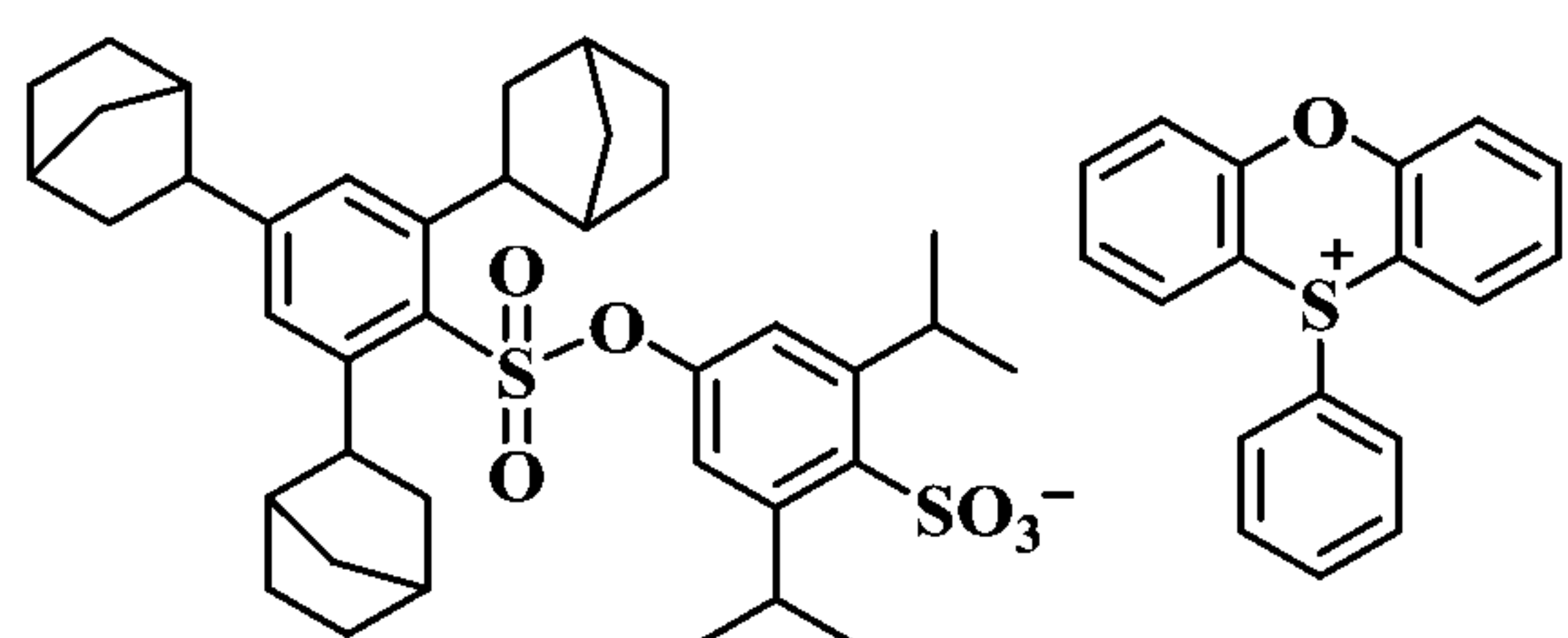
PAG-2



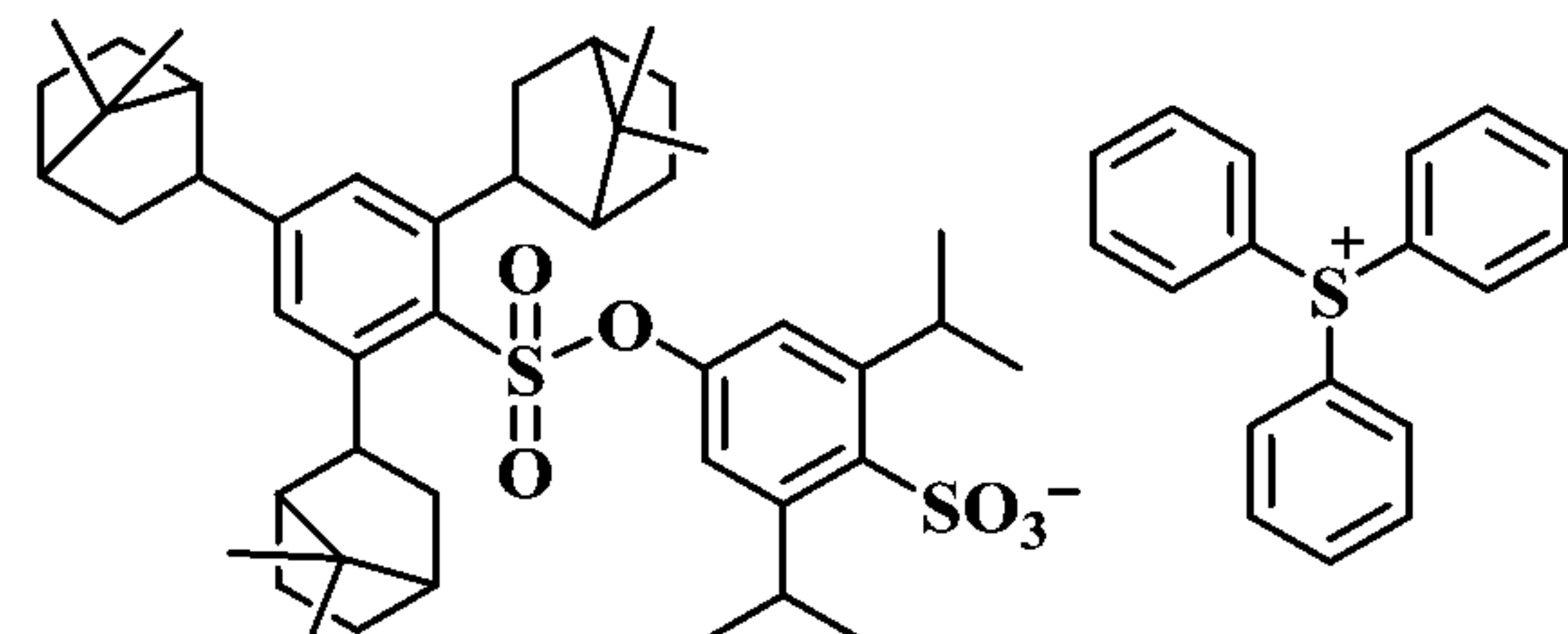
PAG-3



PAG-4



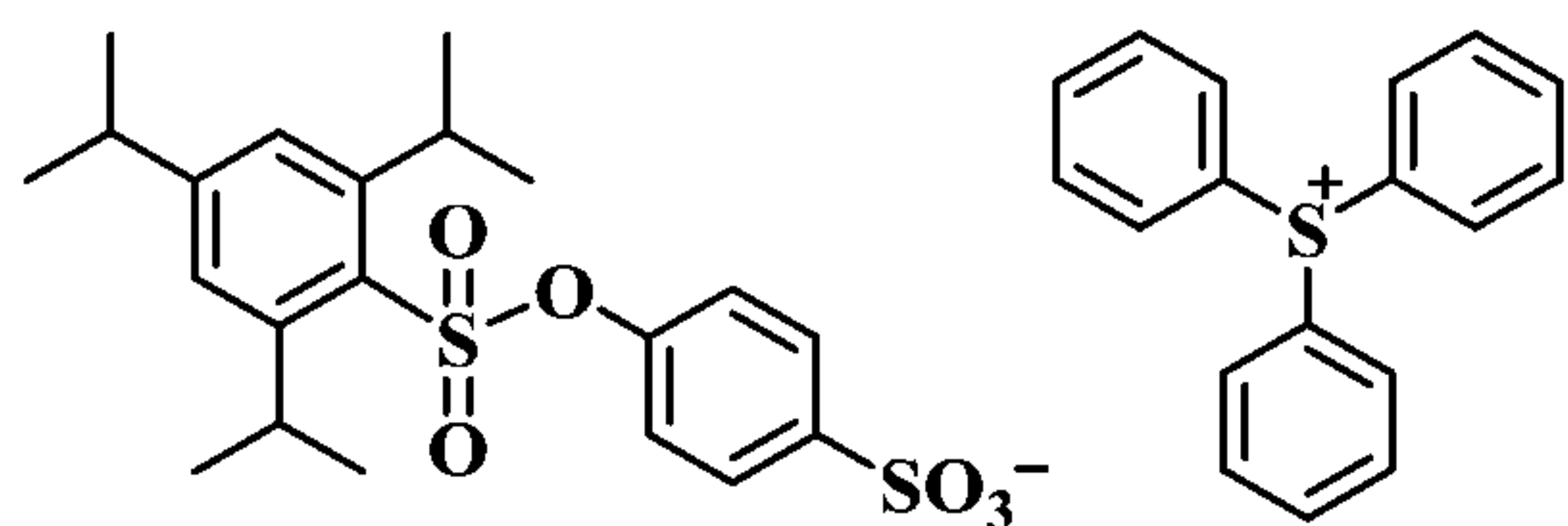
PAG-5



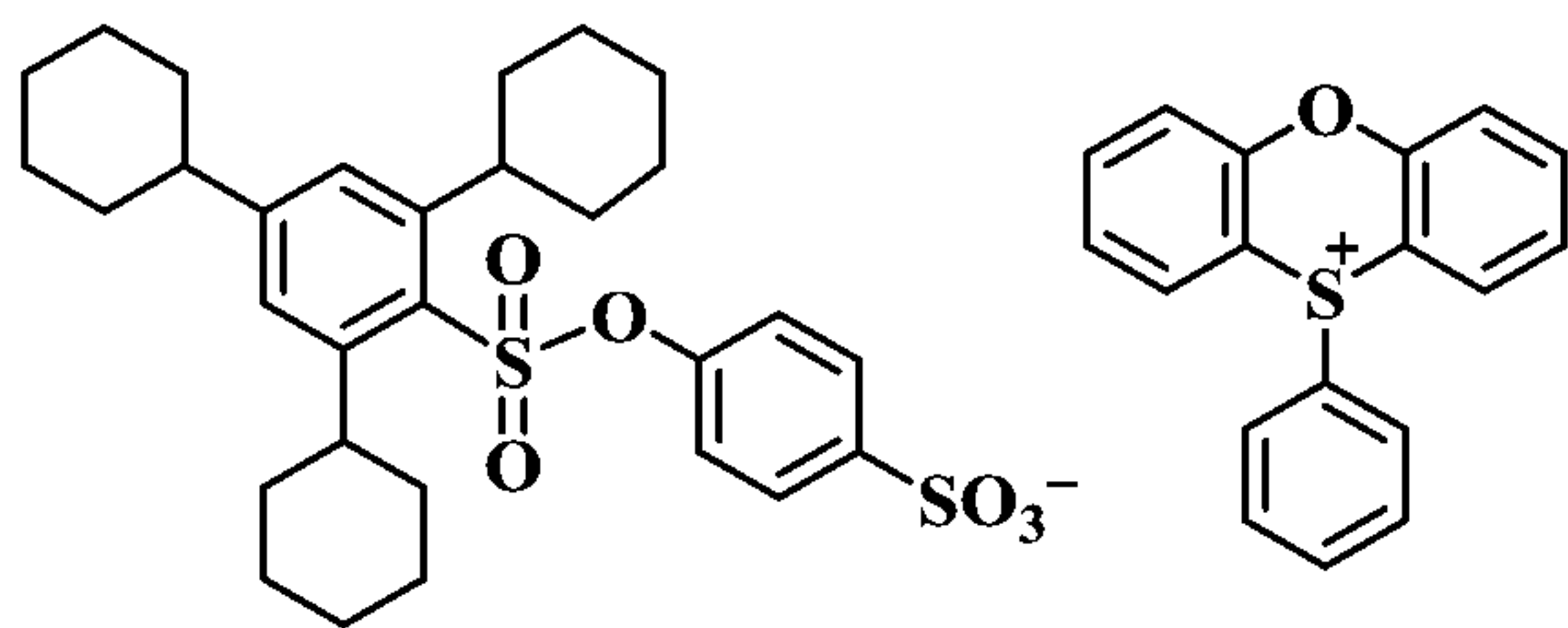
PAG-6

【0178】

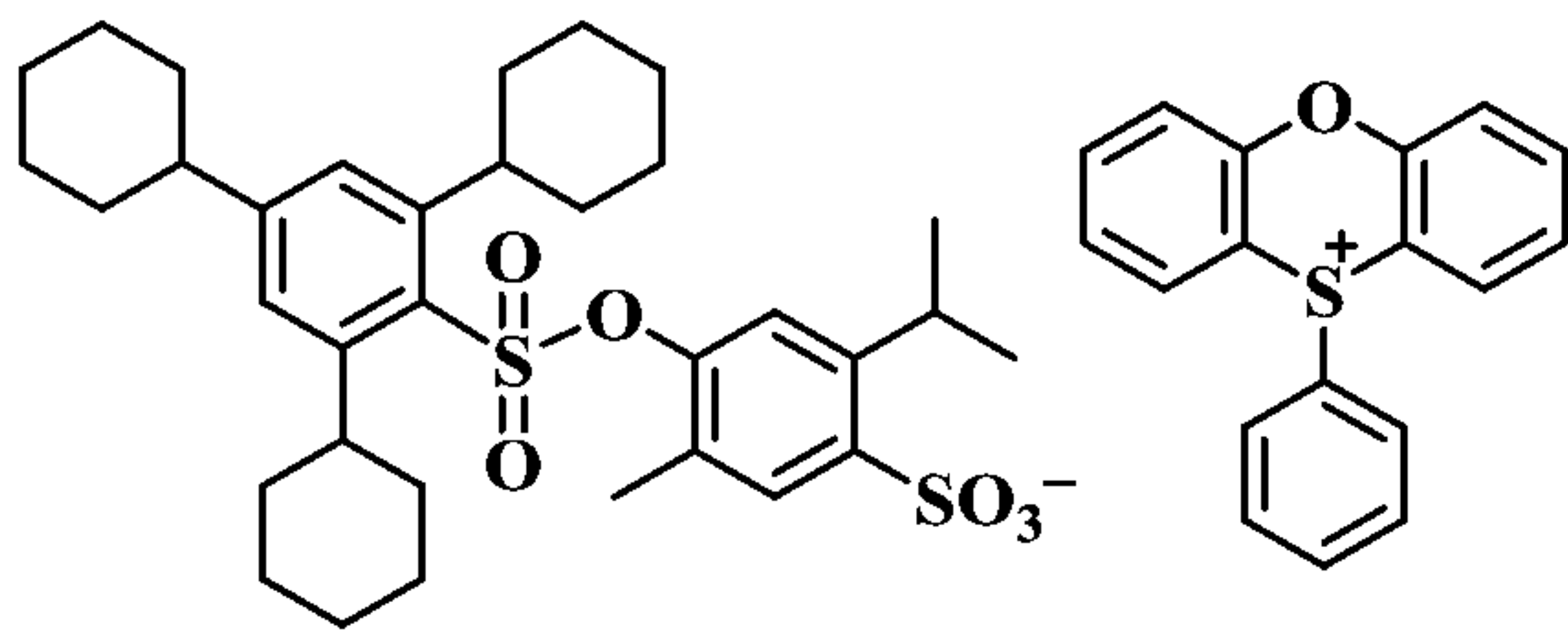
【化41】



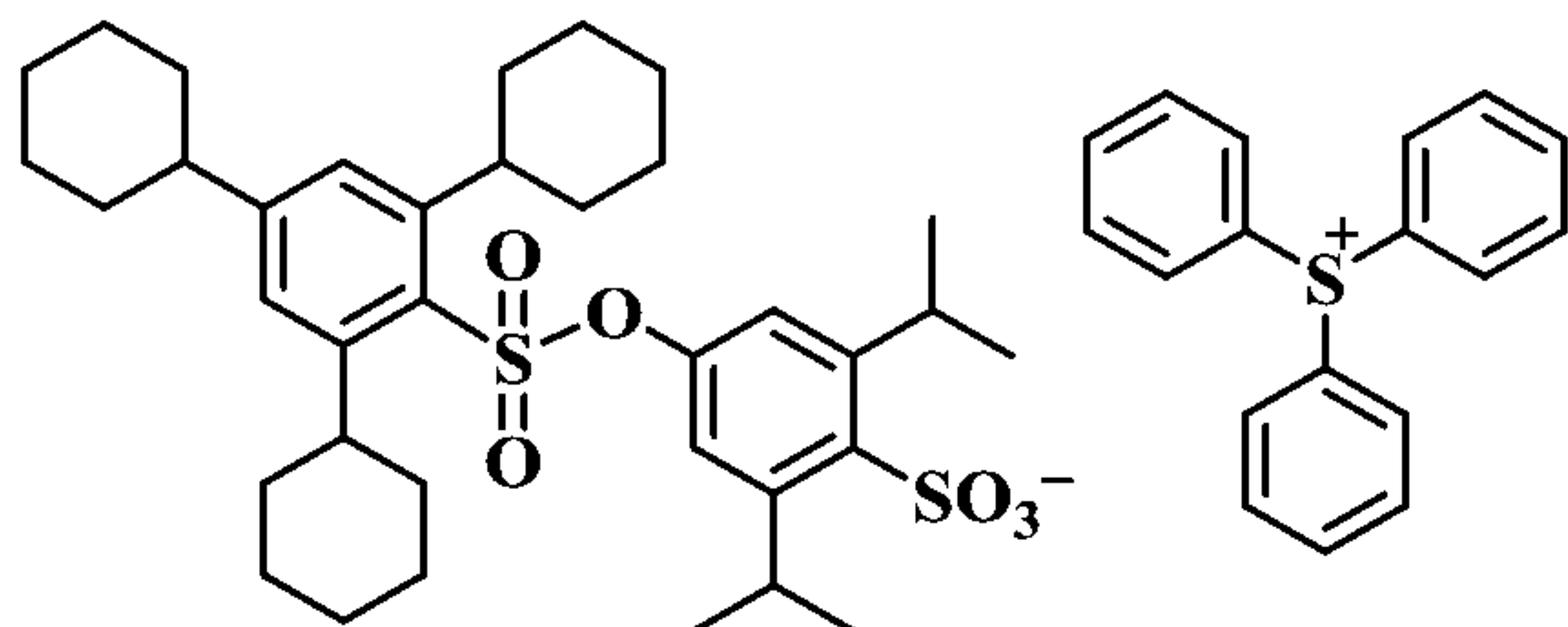
比較PAG-1



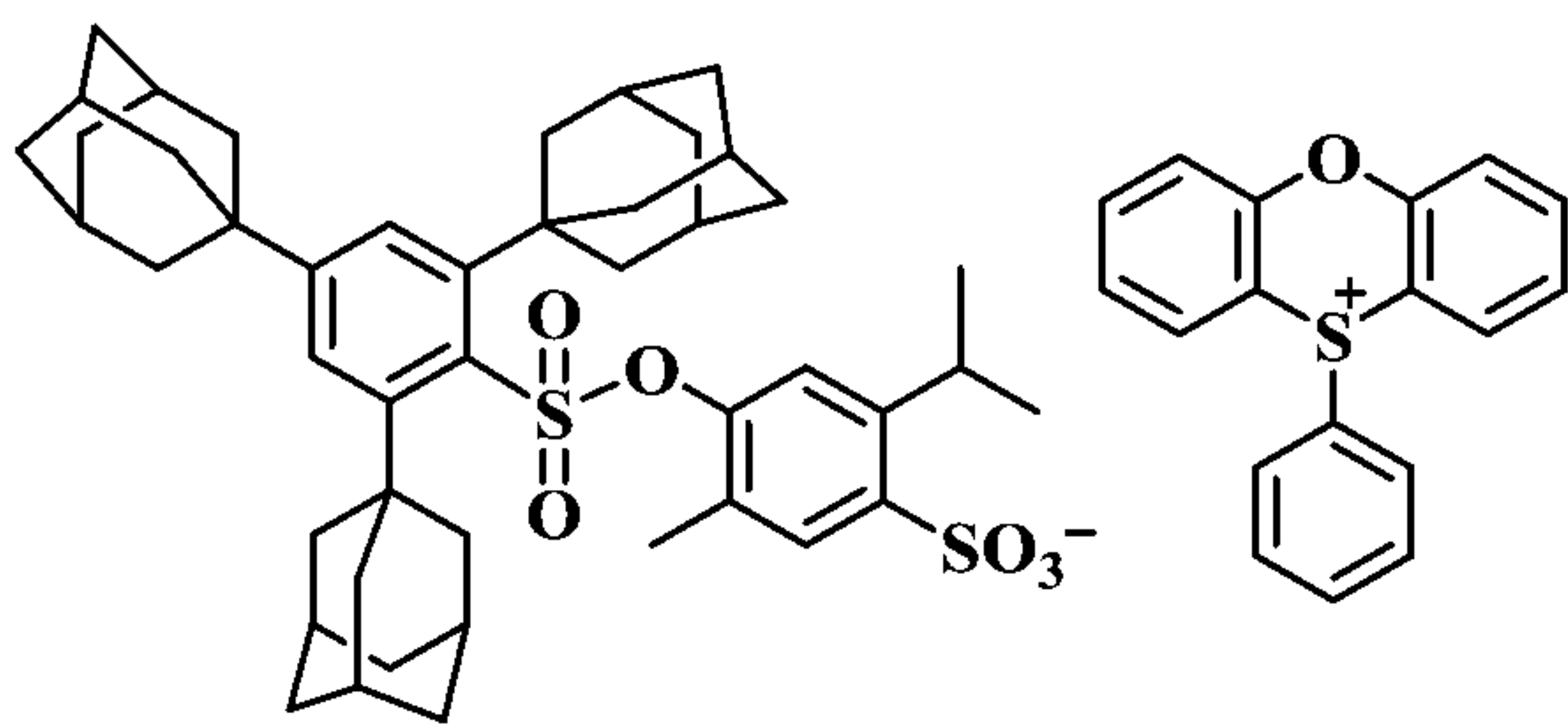
比較PAG-2



比較PAG-3



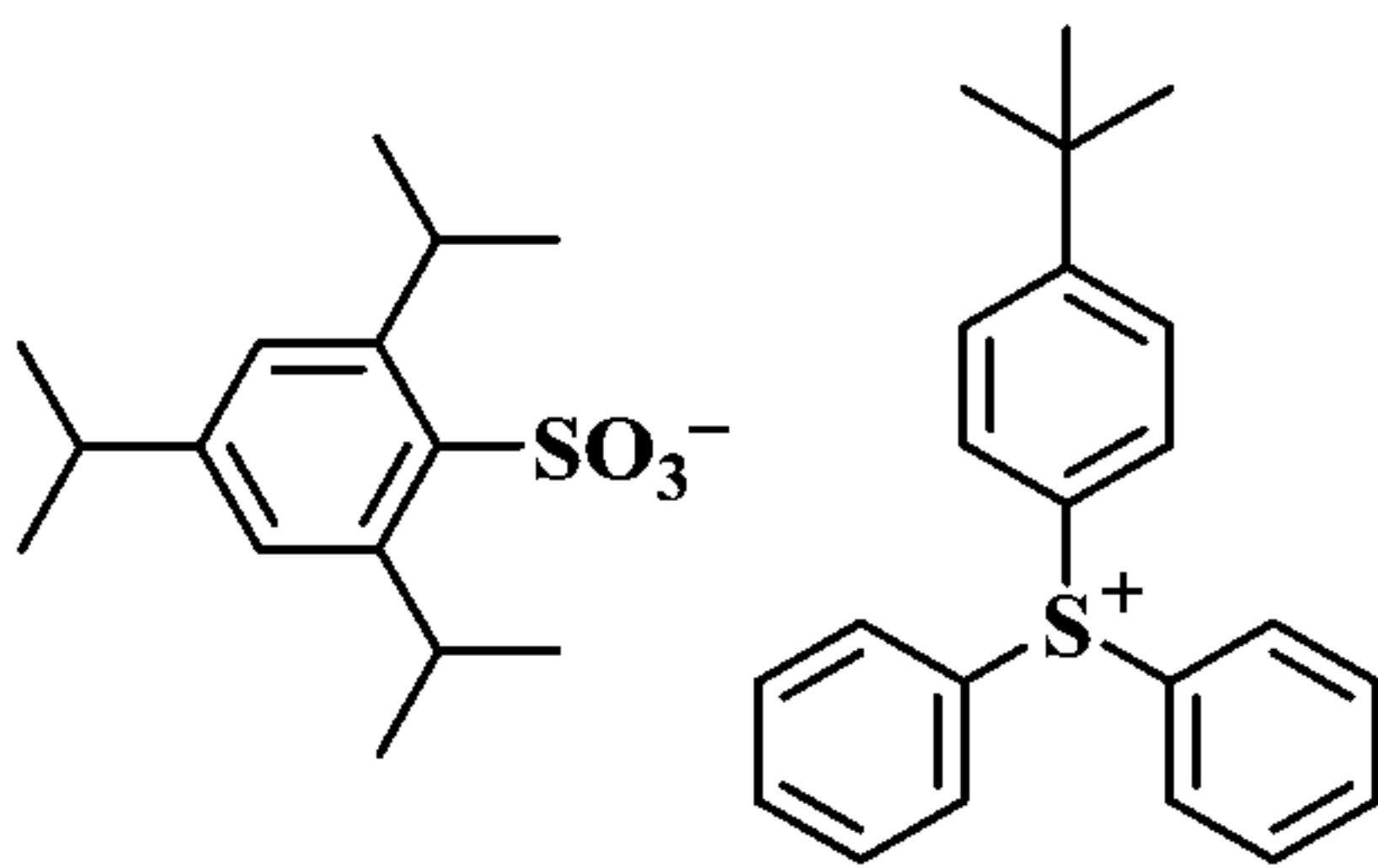
比較PAG-4



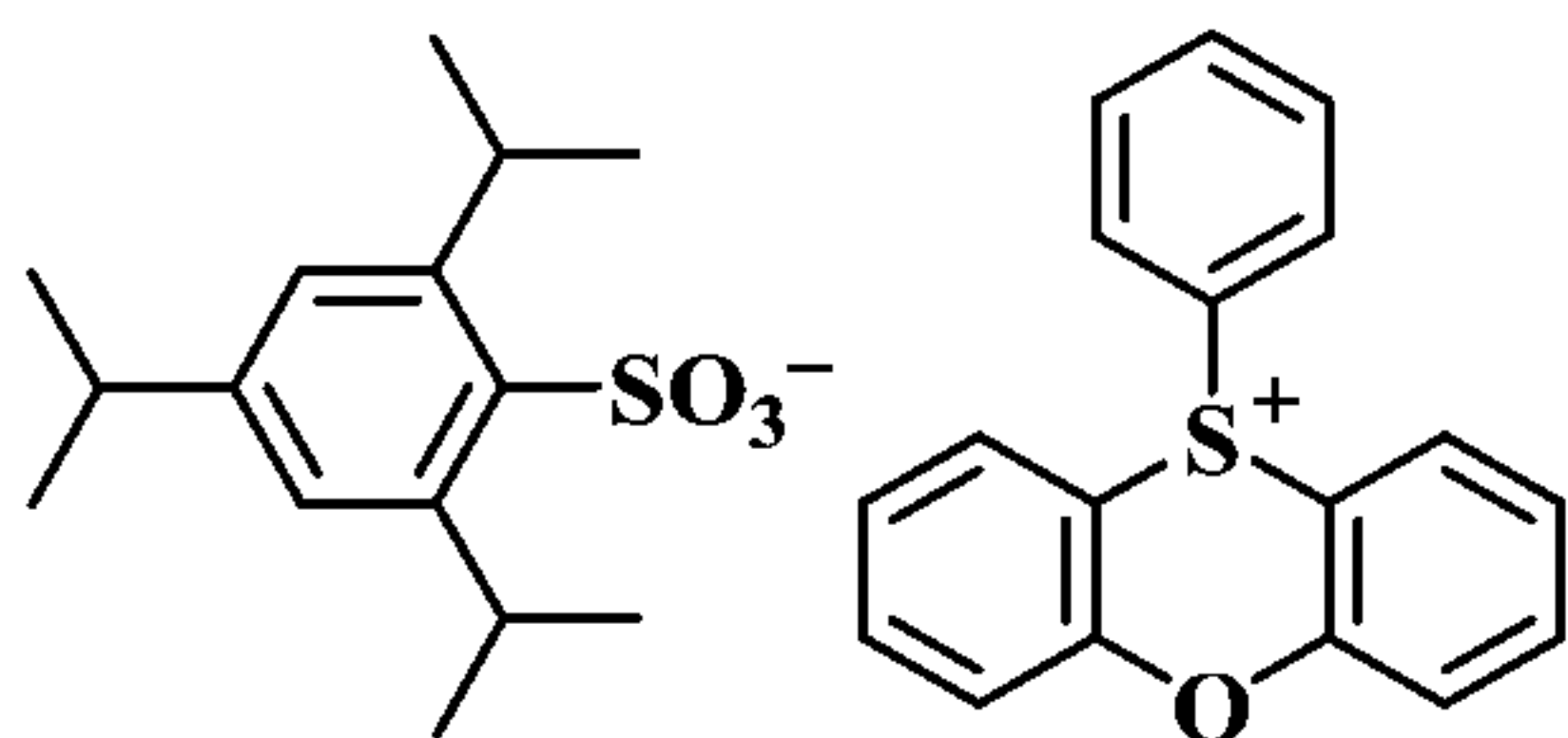
比較PAG-5

【0179】

【化42】



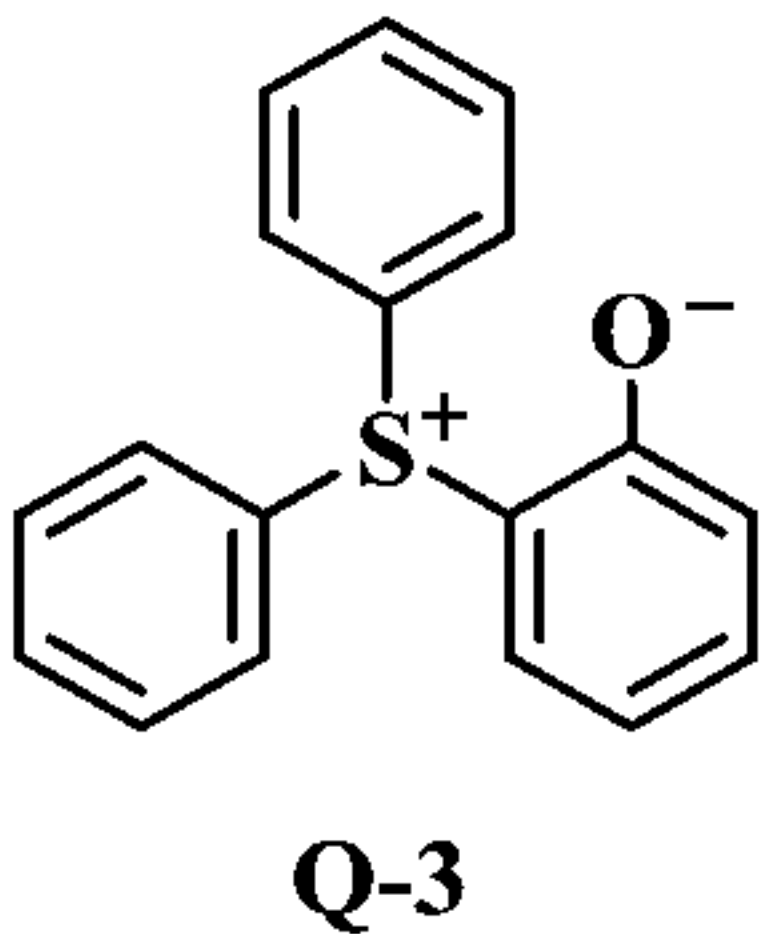
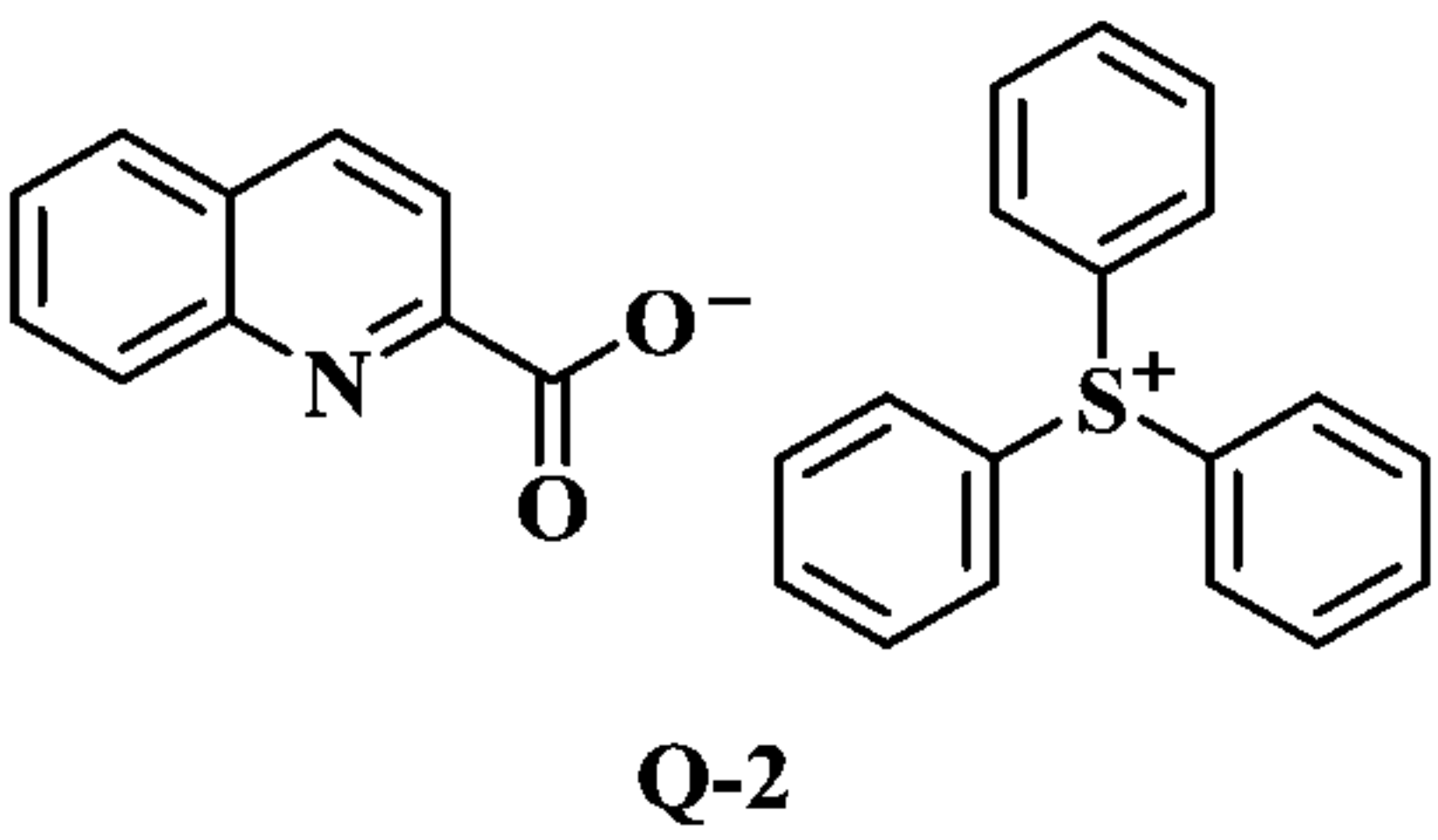
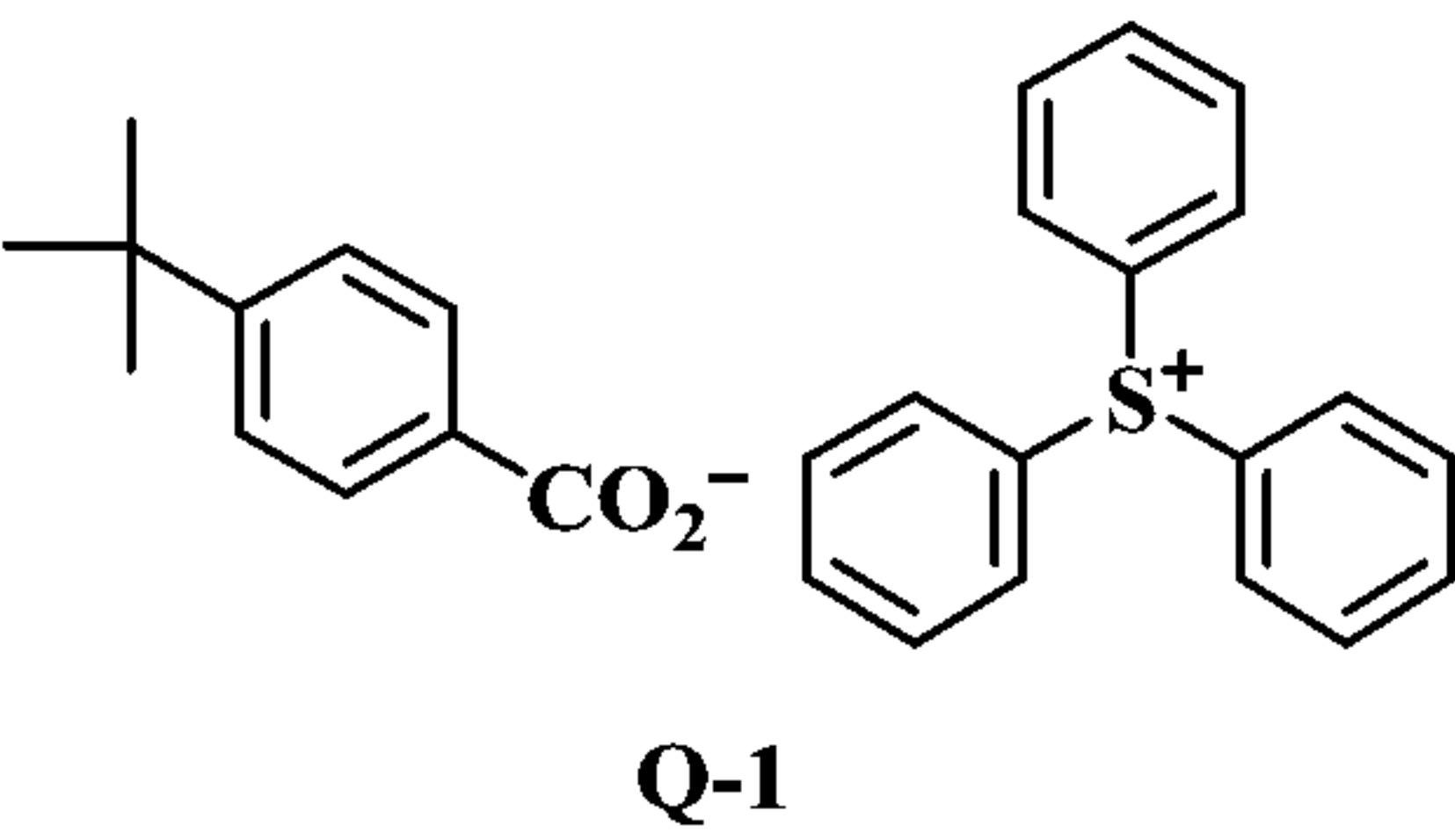
PAG-A



PAG-B

【0180】

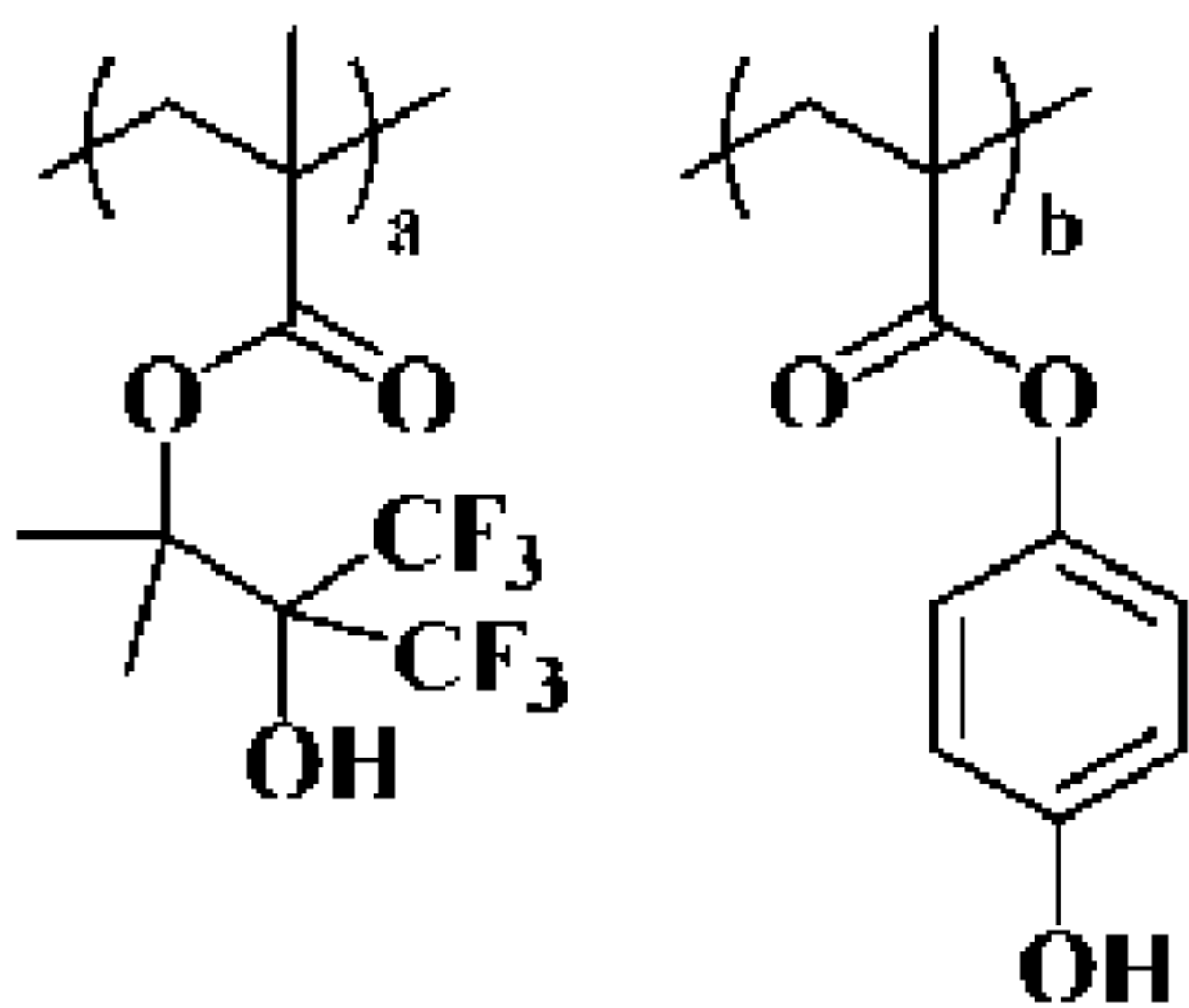
【化43】



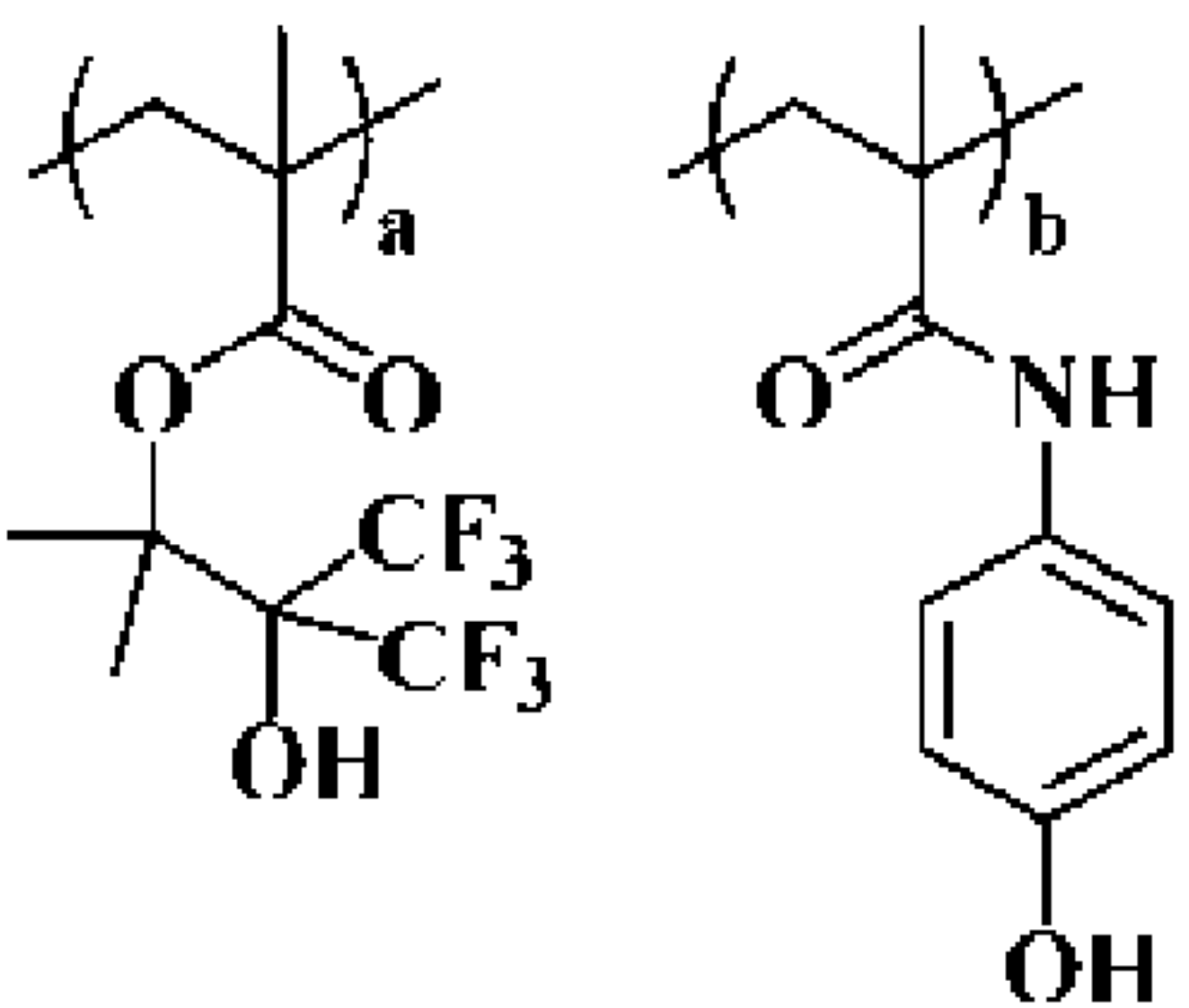
【0181】

【化44】

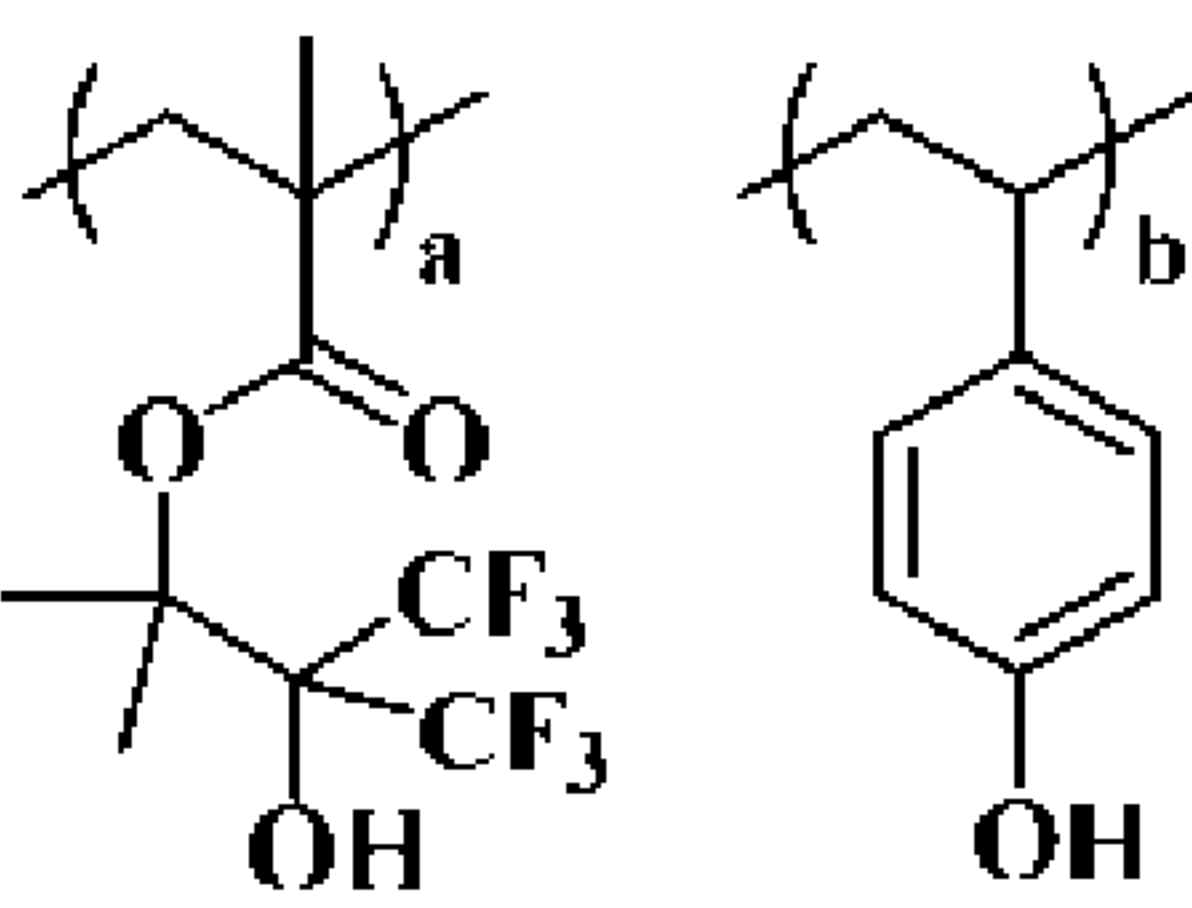
聚合物D1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,000)



聚合物D2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,400)



聚合物D3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6,500)



【0182】

[4]EB描繪評價

[實施例3-1~3-34、比較例2-1~2-5]

將正型光阻組成物R-1~R-34及CR-1~CR-5分別使用ACT-M(東京威力科創(股)製)旋塗在152mm四方的最表面為Cr的空白遮罩上，於熱板上以110℃的條件進行600秒預烘，製成膜厚80nm之光阻膜。獲得之光阻膜之膜厚測定，係使用光學式測定器NANOSPEC(Nanometrics公司製)進行。測定係在空白遮罩外周到10mm內側為止的外緣部分以外的空白基板的面內81處進行，算出膜厚平均值及

膜厚範圍。然後使用電子束曝光裝置(Nuflare technnology(股)製EBM-5000plus、加速電壓50kV)進行曝光，於110℃實施600秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行顯影，獲得正型圖案。

【0183】

以上空SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察製作之附圖案之空白遮罩，定義200nm之1：1之線與間距(LS)以1：1解像之曝光量為最適曝光量，並定義200nm之LS以1：1解像之曝光量之最小尺寸為極限解像性，以SEM測定200nmLS之線邊緣粗糙度(LER)。又，以SEM測定200nm四方之正方形圖案解像之曝光量下，100nm四方之孔圖案角隅部之面積損失量(Area Loss，%)。針對圖案形狀，以目視判定是否為矩形。結果示於表9及10。

【0184】

【表9】

	光阻 組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解像性 (nm)	LER (nm)	面積損失 (%)	孔圖案 形狀
實施例 3-1	R-1	50	35	4.8	13.0	矩形
實施例 3-2	R-2	51	35	4.8	13.4	矩形
實施例 3-3	R-3	52	35	4.7	12.5	矩形
實施例 3-4	R-4	51	35	4.7	12.5	矩形
實施例 3-5	R-5	48	35	4.6	13.1	矩形
實施例 3-6	R-6	47	35	4.5	13.2	矩形
實施例 3-7	R-7	50	35	4.6	12.8	矩形
實施例 3-8	R-8	50	35	4.5	13.1	矩形
實施例 3-9	R-9	47	40	4.7	13.3	矩形
實施例 3-10	R-10	51	35	4.7	12.5	矩形
實施例 3-11	R-11	50	35	4.6	12.7	矩形
實施例 3-12	R-12	51	35	4.5	12.0	矩形
實施例 3-13	R-13	51	40	4.9	13.5	矩形
實施例 3-14	R-14	50	35	4.7	13.0	矩形
實施例 3-15	R-15	52	40	4.8	13.1	矩形
實施例 3-16	R-16	52	40	4.7	13.3	矩形
實施例 3-17	R-17	50	35	4.7	13.1	矩形
實施例 3-18	R-18	52	40	4.8	13.2	矩形
實施例 3-19	R-19	51	35	4.7	13.1	矩形
實施例 3-20	R-20	49	35	4.5	13.1	矩形
實施例 3-21	R-21	50	35	4.5	13.0	矩形
實施例 3-22	R-22	51	35	4.5	13.2	矩形
實施例 3-23	R-23	51	35	4.6	13.2	矩形
實施例 3-24	R-24	51	35	4.6	13.1	矩形
實施例 3-25	R-25	53	40	4.8	12.9	矩形
實施例 3-26	R-26	53	40	4.7	13.2	矩形
實施例 3-27	R-27	52	40	4.8	12.9	矩形
實施例 3-28	R-28	52	40	4.7	13.1	矩形
實施例 3-29	R-29	51	35	4.7	12.8	矩形
實施例 3-30	R-30	52	35	4.6	12.7	矩形
實施例 3-31	R-31	50	35	4.5	12.6	矩形
實施例 3-32	R-32	51	35	4.5	12.8	矩形
實施例 3-33	R-33	51	35	4.5	12.9	矩形
實施例 3-34	R-34	50	35	4.6	13.1	矩形

【0185】

【表10】

	光阻 組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解像性 (nm)	LER (nm)	面積損失 (%)	孔圖案形狀
比較例 2-1	CR-1	48	45	5.2	22.1	角隅圓化
比較例 2-2	CR-2	48	45	5.0	19.3	角隅圓化
比較例 2-3	CR-3	49	40	4.9	18.8	角隅圓化
比較例 2-4	CR-4	50	40	4.8	18.4	角隅圓化
比較例 2-5	CR-5	52	50	5.3	-	有光阻溶解殘留

【0186】

[5]EUV曝光評價

[實施例4-1~4-3、比較例3-1]

將正型光阻組成物R-35~R-37及CR-6，分別旋塗在經六甲基二矽氮烷(HMDS)預塗處理之直徑4吋之Si基板上，於熱板上以105℃預烘60秒，製作50nm之光阻膜。對其以NA0.3、偶極照明進行EUV曝光。曝光後立即於熱板上進行60秒PEB，並以2.38質量%之TMAH水溶液進行30秒浸置顯影，獲得正型圖案。

【0187】

獲得之光阻圖案依下列方式評價。定義35nm之線與間距以1：1解像之曝光量之最小尺寸為解像力(極限解像性)，並以SEM測定35nmLS之線邊緣粗糙度(LER)。針對圖案形狀，以目視判定是否為矩形。結果示於表11。

【0188】

【表11】

	光阻組成物	最適曝光量 (mJ/cm ²)	極限解像性(nm)	LER(nm)	圖案形狀
實施例 4-1	R-35	14	26	4.1	矩形
實施例 4-2	R-36	14	28	4.0	矩形
實施例 4-3	R-37	15	26	4.1	矩形
比較例 3-1	CR-6	14	30	4.5	矩形

【0189】

說明表9~11之結果。含有式(1)表示之鎬鹽之本發明之光阻組成物(實施例3-1~3-34、實施例4-1~4-3)，皆顯示良好的解像性、圖案矩形性，且LER亦顯示良好的值。另一方面，比較例2-1~2-4之光阻組成物，相較於實施例，LER有發生若干劣化，特別是孔圖案形狀觀察到角隅圓化。比較例3-1中，LER比起實施例差。據認為是由於因描繪產生的酸向未描繪部擴散的結果，未描繪部中，發生基礎聚合物中之保護基有少許脫保護的這樣的不欲的反應的結果。又，比較

例2-5因使用的酸產生劑之脂溶性過高，故在不易獲得如100nm之解像性能的微細的孔圖案，出現溶解殘留，不易測定。

【0190】

含有式(1)表示之鎢鹽之本發明之光阻組成物，比起含有比較例2-1~2-4之酸產生劑之光阻組成物，酸擴散較小，因此不易發生前述不欲的反應。就結果而言，藉由有本發明之材料，能形成特別良好的孔圖案。

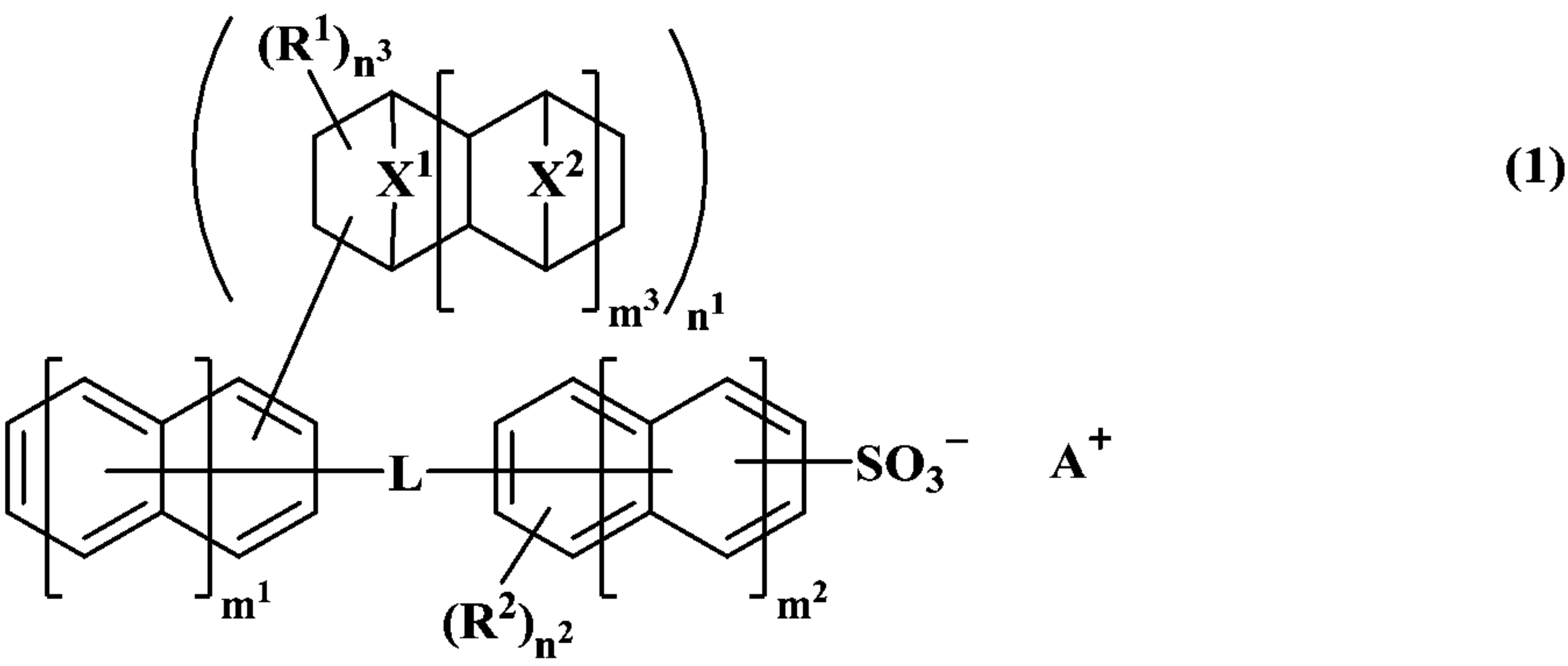
【0191】

如以上說明可知，若使用本發明之光阻組成物，則極限解像性、LER小，能減小面積損失，可形成良好矩形性的圖案。使用了本發明之光阻組成物之圖案形成方法，在半導體元件製造，尤其空白光罩加工之光微影有用。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種下式(1)表示之鎘鹽；



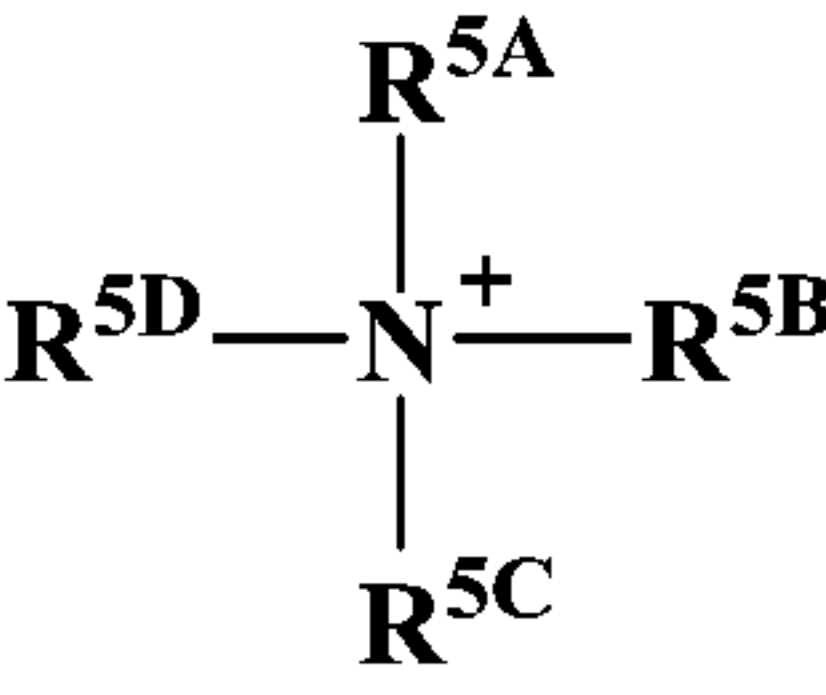
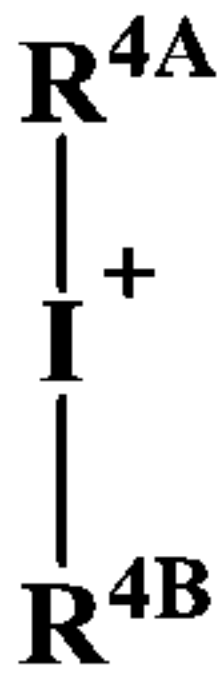
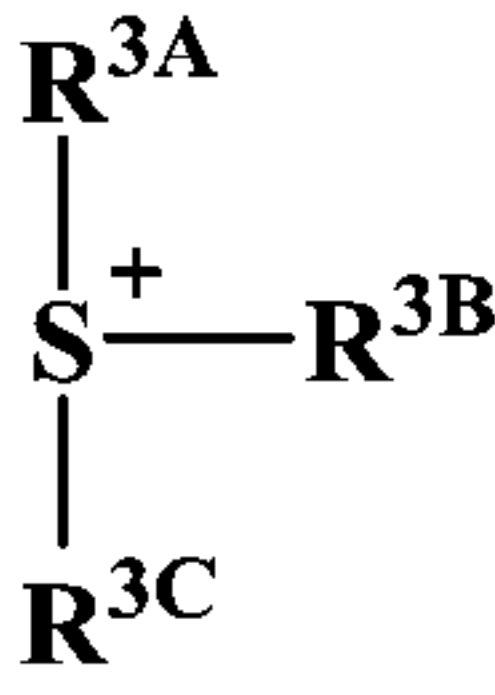
式中， X^1 及 X^2 各自獨立地為亞甲基、丙烷-2,2-二基或醚鍵；

L為單鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵；

R^1 及 R^2 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；

m^1 及 m^2 各自獨立地為0~2之整數； m^3 為0或1。 n^1 為符合 $1 \leq n^1 \leq 5 + 2m^1$ 之整數； n^2 為符合 $0 \leq n^2 \leq 4 + 2m^2$ 之整數； n^3 為符合 $0 \leq n^3 \leq 8 + 4m^3$ 之整數；

A^+ 為下式(2)表示之銻陽離子、下式(3)表示之鏷陽離子或下式(4)表示之銨陽離子；



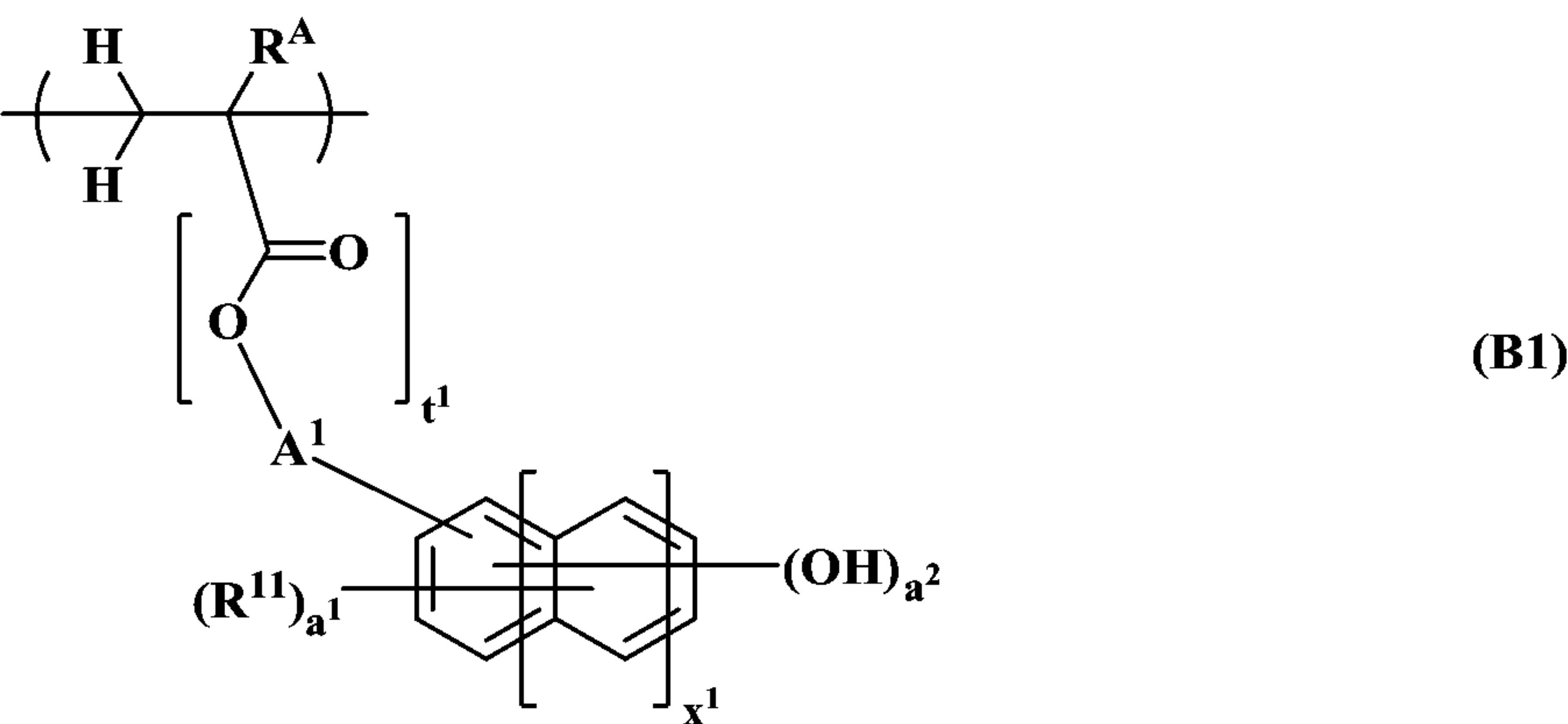
式中， R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{3C} 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 及 R^{5C} 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基； R^{5D} 為氫原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；又，也可 R^{3A} 、 R^{3B} 及 R^{3C} 中之任二者或 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{5C} 及 R^{5D} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子或氮原子一起形成環。

【第2項】

一種化學增幅正型光阻組成物，包含：(A)含有如申請專利範圍第1項之鎢鹽之酸產生劑、及(B)含有因酸作用而分解且增大對鹼顯影液之溶解度之聚合物之基礎聚合物。

【第3項】

如申請專利範圍第2項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有下式(B1)表示之重複單元；



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

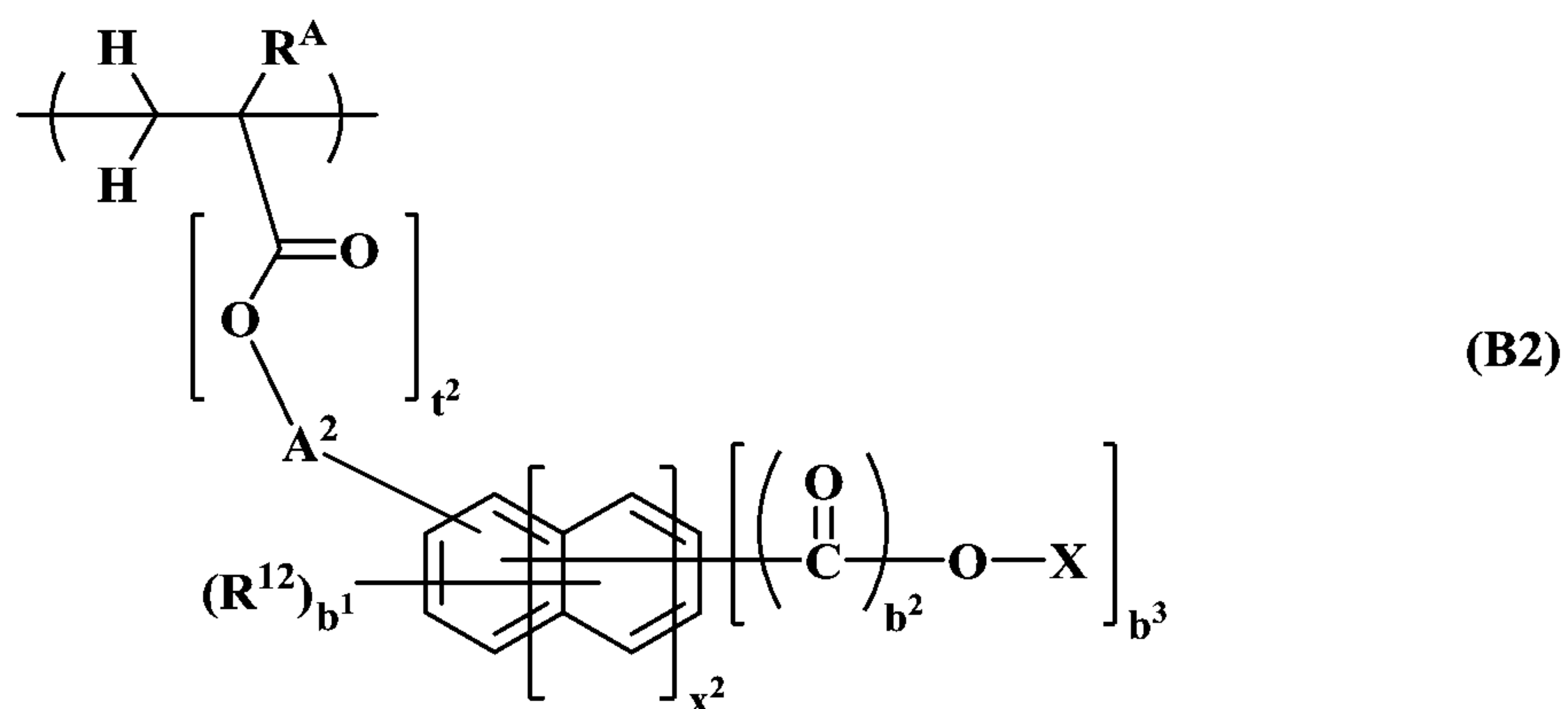
R^{11} 各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基；

A^1 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且於碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

t^1 為0或1； x^1 為0~2之整數； a^1 為符合 $0 \leq a^1 \leq 5 + 2x^1 - a^2$ 之整數； a^2 為1~3之整數。

【第4項】

如申請專利範圍第2或3項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有下式(B2)表示之重複單元；



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^{12} 各自獨立地為鹵素原子、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、或也可經鹵素取代之碳數1~6之烷氧基；

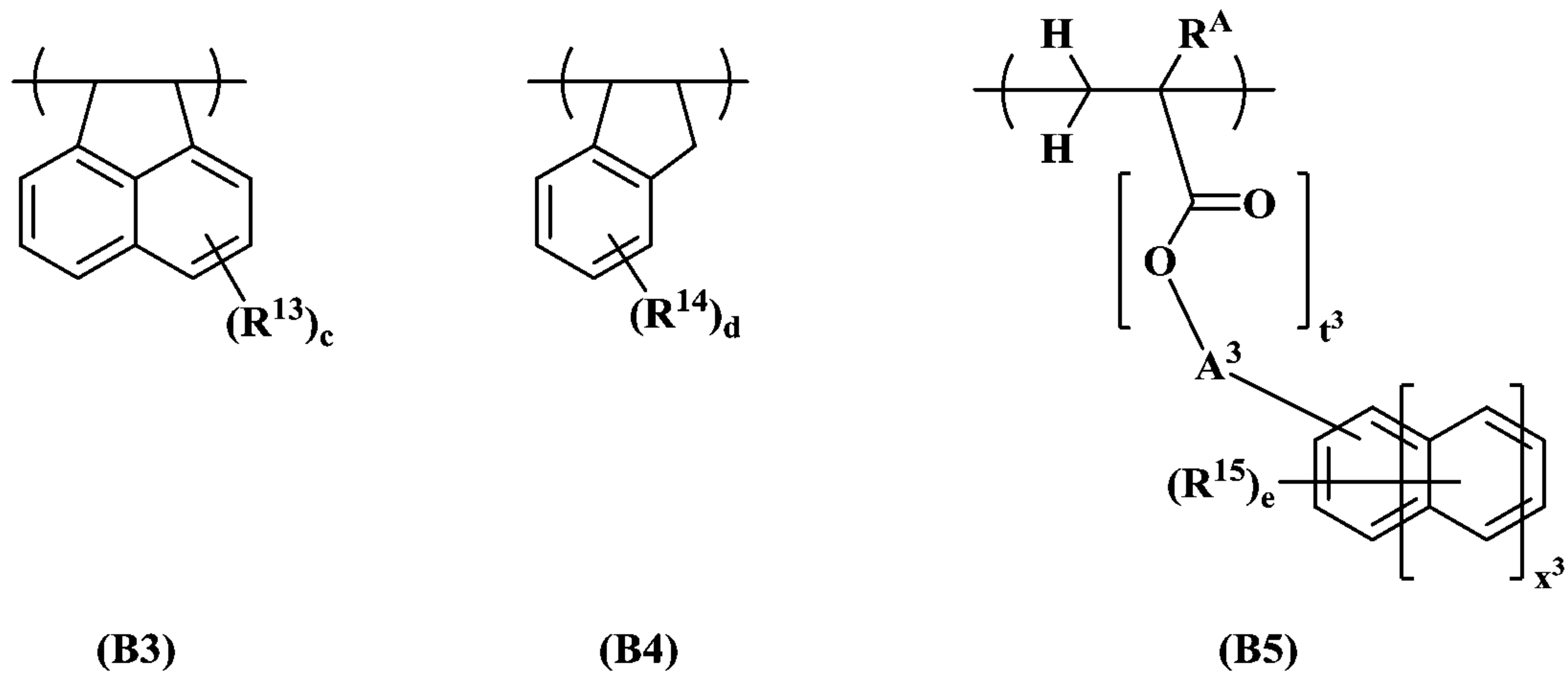
A²為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

t^2 為0或1； x^2 為0~2之整數； b^1 為符合 $0 \leq b^1 \leq 5 + 2x^2 - b^3$ 之整數； b^2 為0或1； b^3 為1~3之整數；

b^3 為1時X係酸不安定基； b^3 為2或3時X係各自獨立地為氫原子或酸不安定基，但至少一者為酸不安定基。

【第5項】

如申請專利範圍第2或3項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物含有選自下式(B3)表示之重複單元、下式(B4)表示之重複單元及下式(B5)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；

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、乙醯氧基、也可經鹵素取代之碳數1~6之烷基、也可經鹵素取代之碳數1~6之1級烷氧基、碳數2~6之2級烷氧基、也可經鹵素取代之碳數2~8之醯氧基、或也可經鹵素取代之碳數2~8之烷基羰氧基；

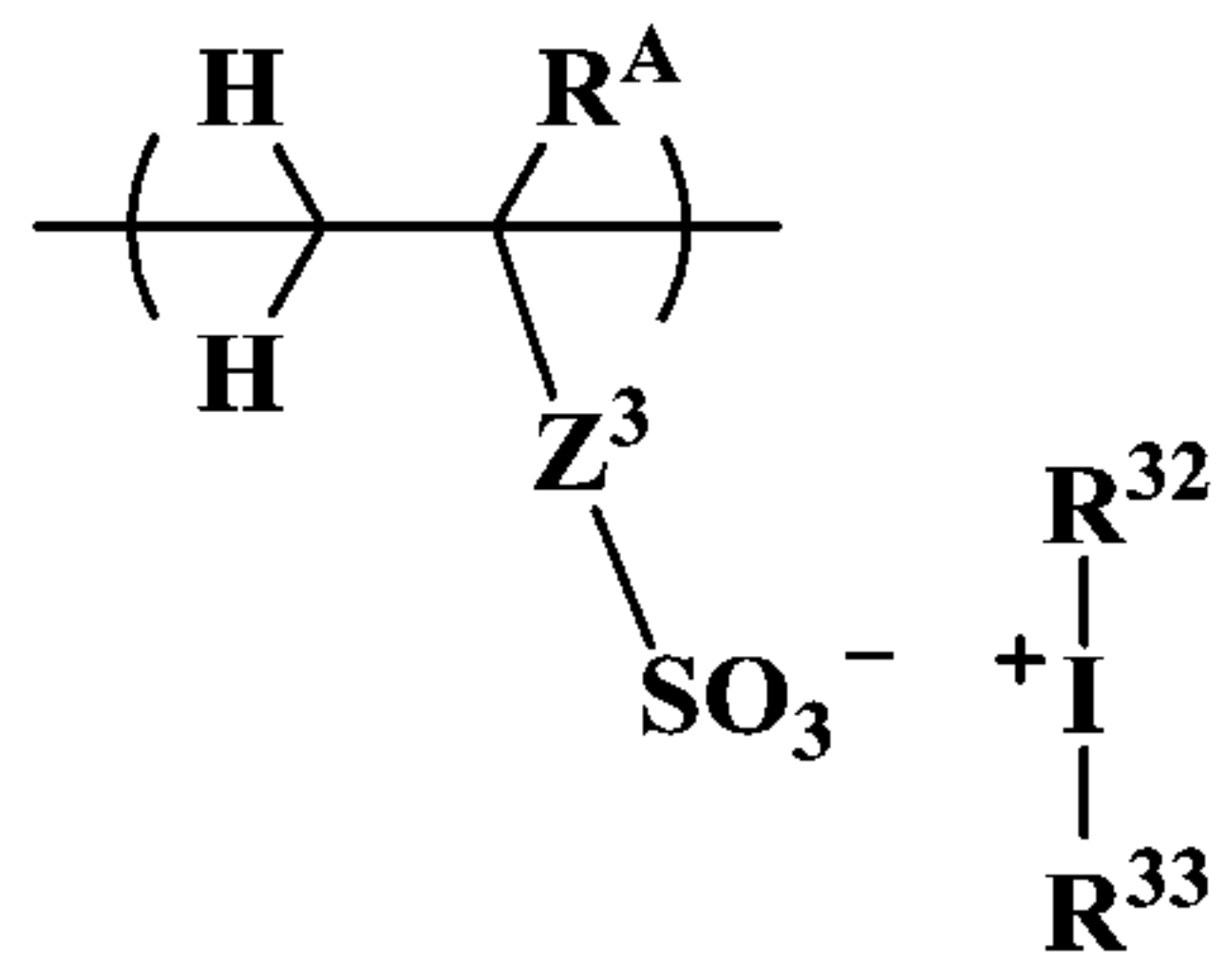
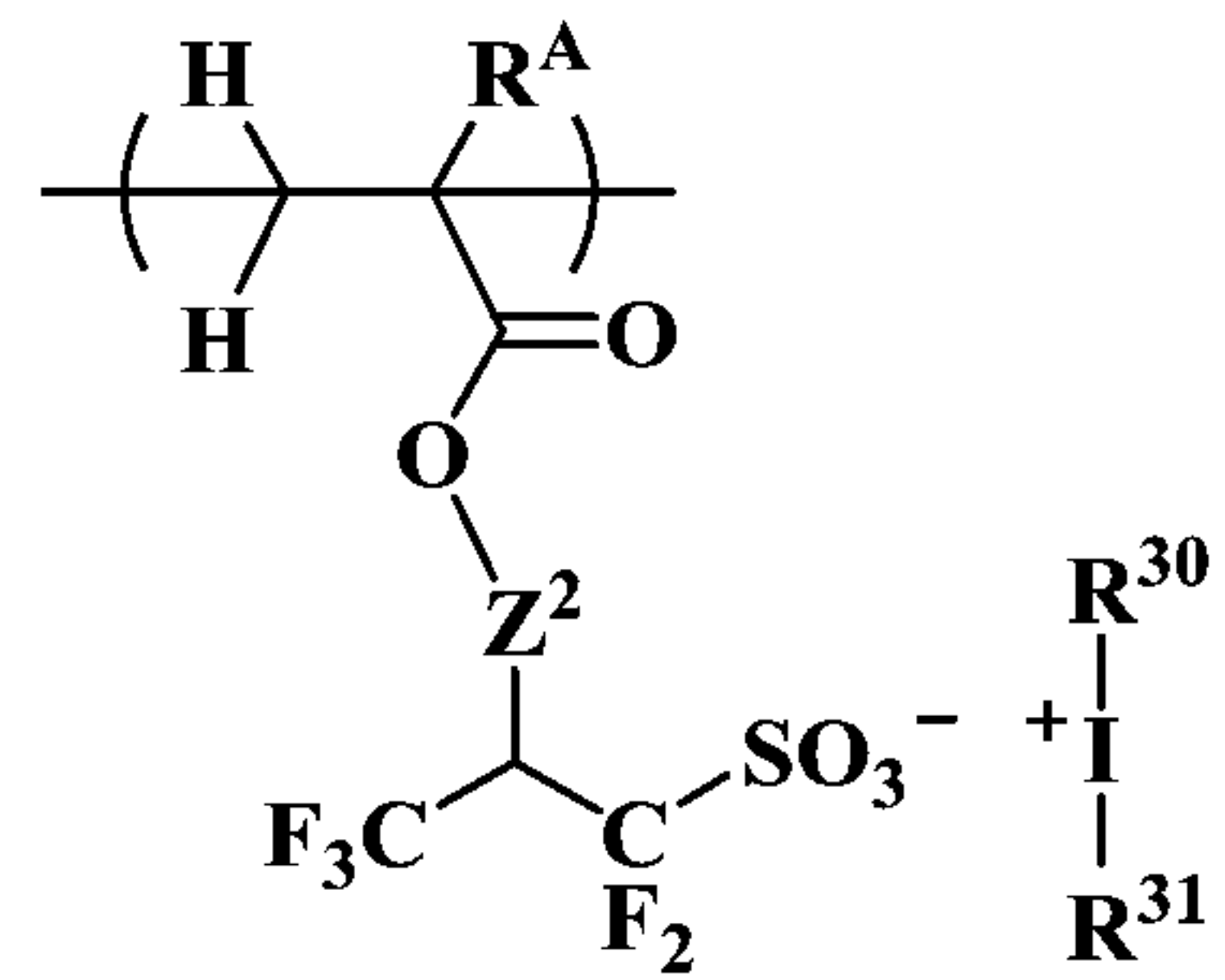
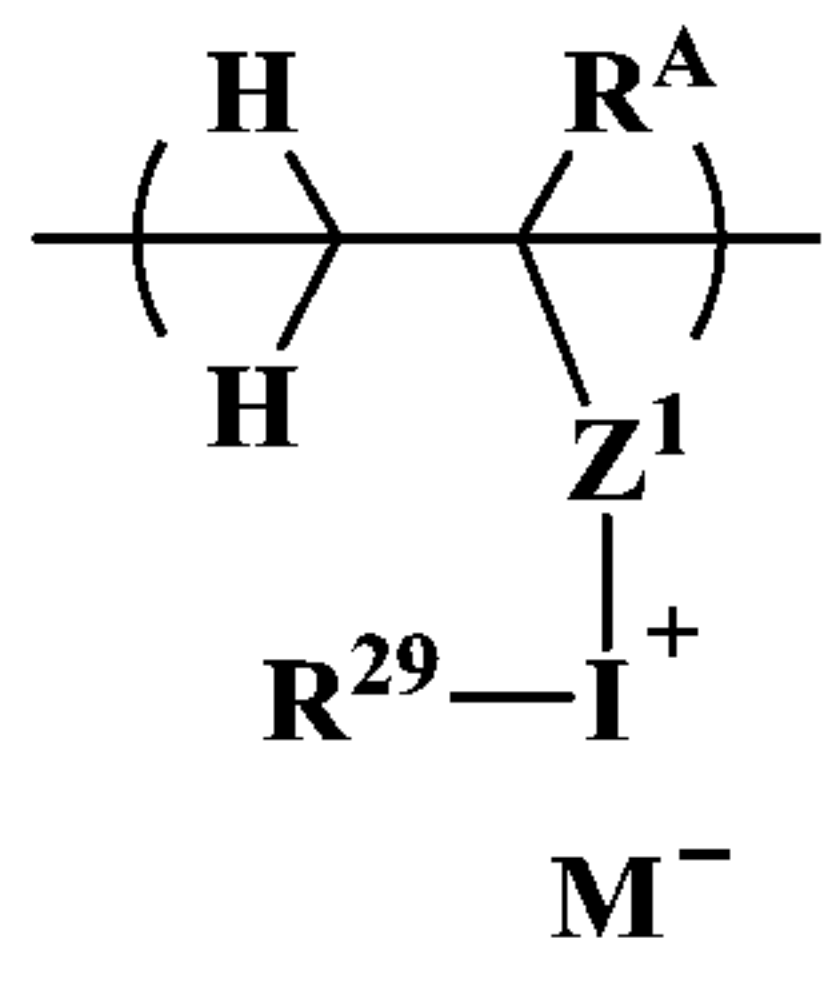
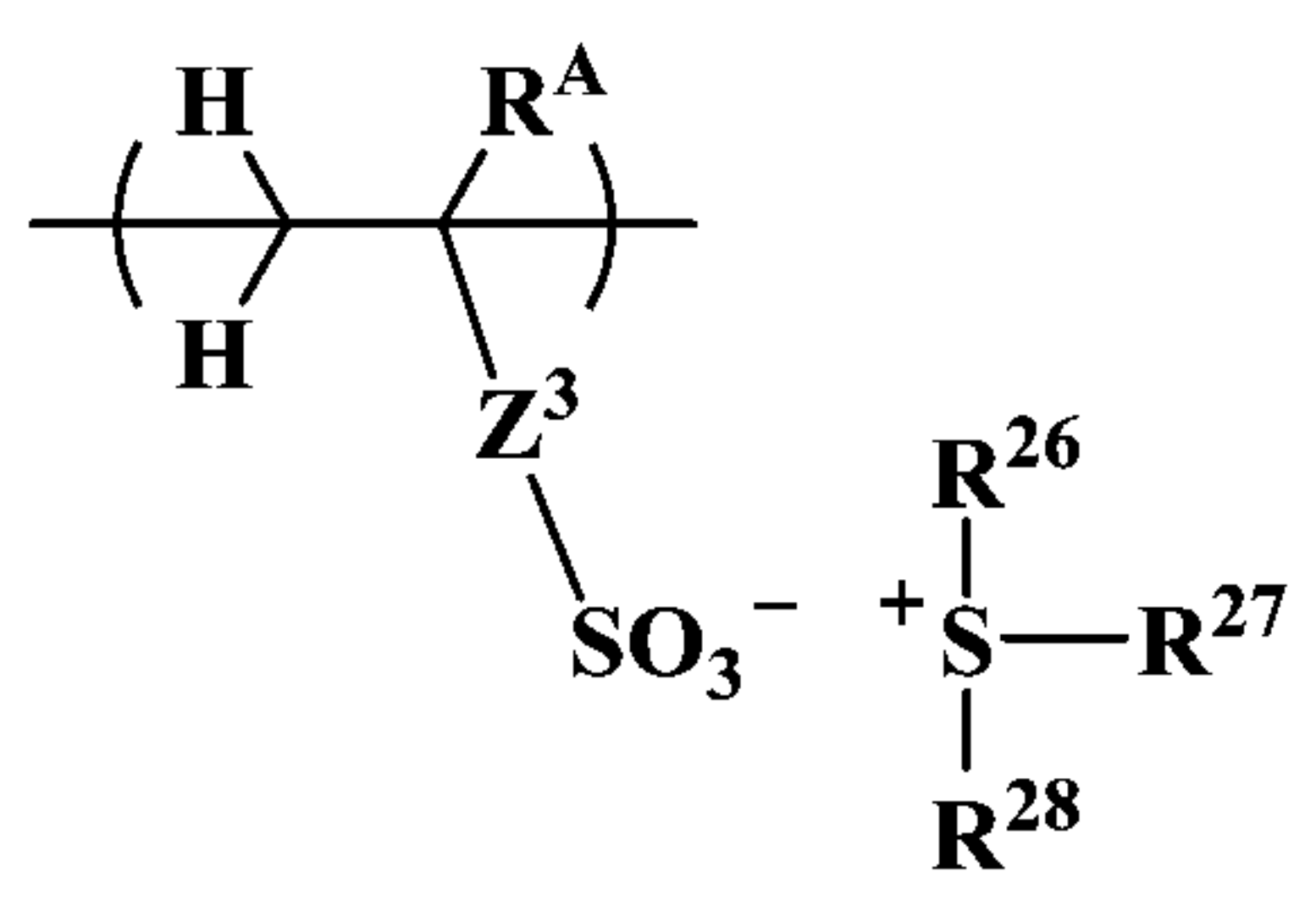
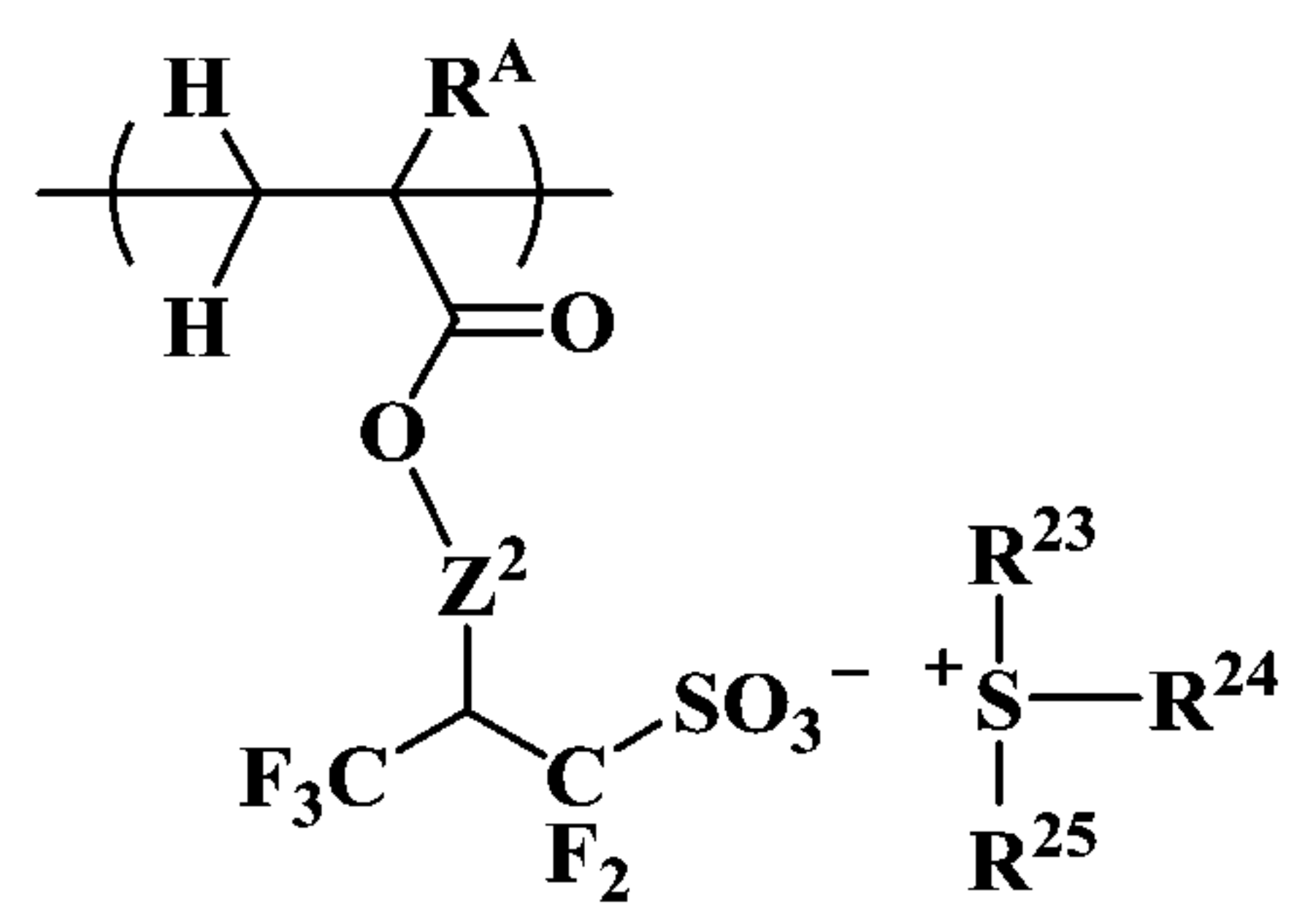
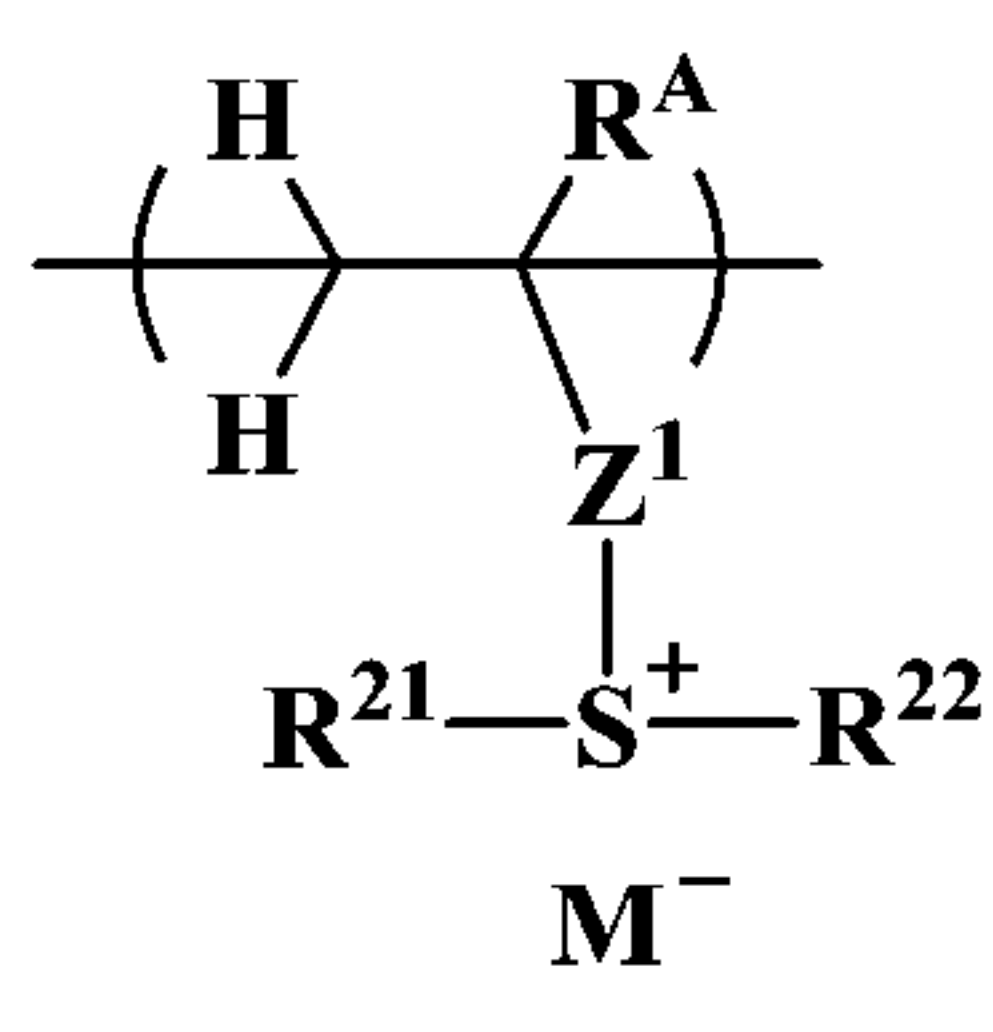
R^{15} 為乙醯基、乙醯氧基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之1級烷氧基、碳數2~20之2級烷氧基、碳數2~20之醯氧基、碳數2~20之烷氧基烷基、碳數2~20之烷基硫烷基、鹵素原子、硝基、或氰基；

A^3 為單鍵、或碳數1~10之烷二基，且碳-碳鍵間也可以插入醚鍵；

c 為0~6之整數； d 為0~4之整數； e 為0~5之整數； t^3 為0或1； x^3 為0~2之整數。

【第6項】

如申請專利範圍第2或3項之化學增幅正型光阻組成物，其中，該聚合物更含有選自下式(B6)~(B11)表示之重複單元中之至少1種；



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Z^1 各自獨立地為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ ，

Z^{11} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或伸苯基，也可以含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^2 各自獨立地為單鍵、或 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ ， Z^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之2價烴基；

Z^3 各自獨立地為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、或伸苯基，也可以含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

$R^{21} \sim R^{33}$ 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；也可 R^{21} 與 R^{22} 互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，也可 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任二

者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，也可 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任二者互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環；

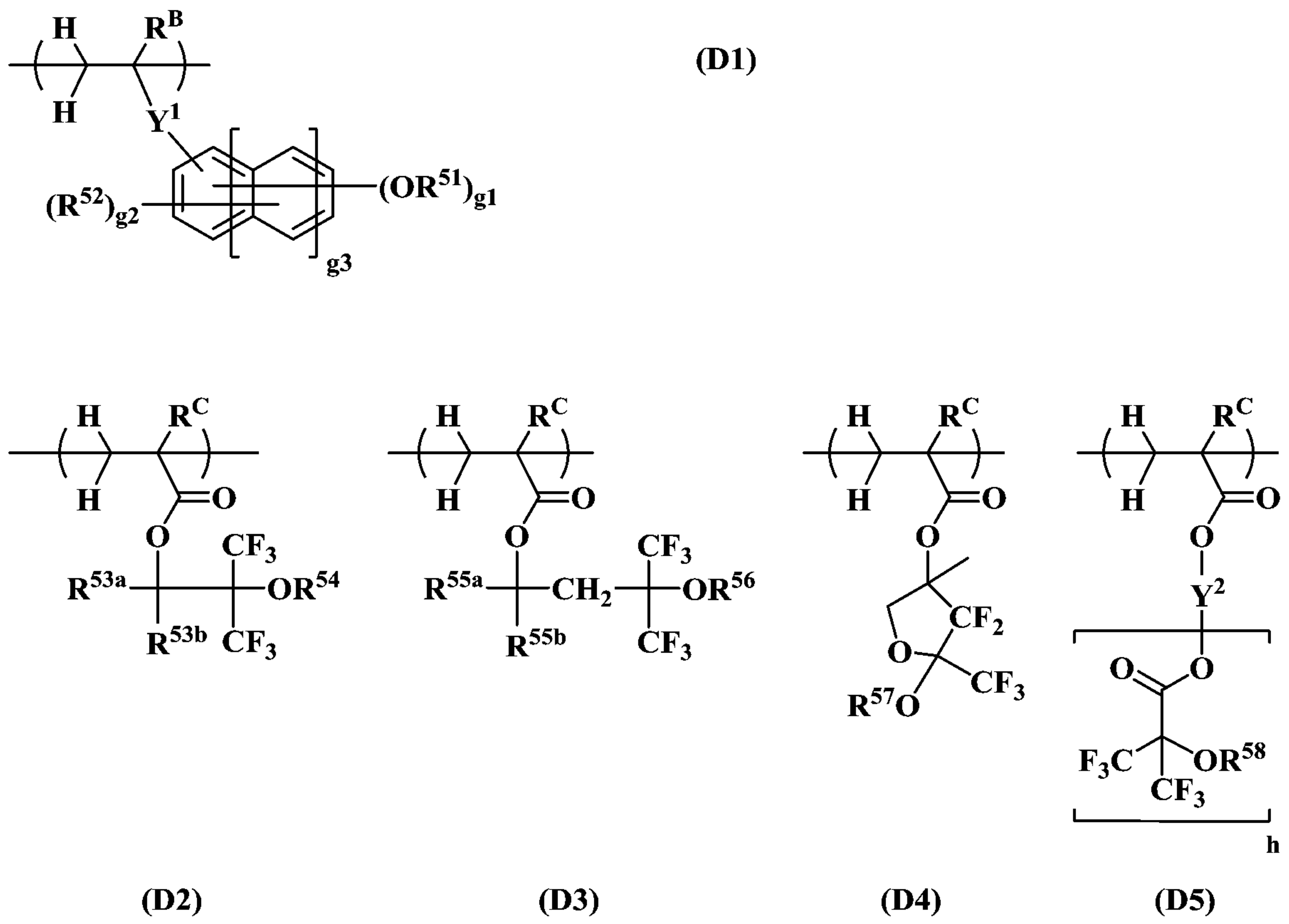
M^- 為非親核性相對離子。

【第7項】

如申請專利範圍第2或3項之化學增幅正型光阻組成物，更含有(C)有機溶劑。

【第8項】

如申請專利範圍第2或3項之化學增幅正型光阻組成物，更含有含(D)下式(D1)表示之重複單元、及選自下式(D2)、(D3)、(D4)及(D5)表示之重複單元中之至少1種之含氟聚合物；



R^{51} 為氫原子、或直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，且其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基；

R^{52} 為直鏈狀或分支狀之碳數1~5之1價烴基，且其碳-碳鍵間也可以插入含雜原子之基；

R^{53a} 、 R^{53b} 、 R^{55a} 及 R^{55b} 各自獨立地為氫原子、或碳數1~10之烷基；

R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為氫原子、碳數1~15之1價烴基、碳數1~15之氟化1價烴基、或酸不安定基，於 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 為1價烴基或氟化1價烴基時，其碳-碳鍵間也可以插入醚鍵或羰基；

Y^1 為單鍵、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ ；

Y^2 為碳數1~20之 $(h+1)$ 價之烴基、或碳數1~20之 $(h+1)$ 價之氟化烴基；

g^1 為1~3之整數； g^2 為符合 $0 \leq g^2 \leq 5 + 2g^3 - g^1$ 之整數； g^3 為0或1； h 為1~3之整數。

【第9項】

一種光阻圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如申請專利範圍第2至8項中任一項之化學增幅正型光阻組成物在基板上形成光阻膜；

使用高能射線將該光阻膜曝光；

及使用鹼顯影液將該已曝光之光阻膜顯影而獲得光阻圖案。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之光阻圖案形成方法，其中，該高能射線係極紫外線或電子束。

【第11項】

如申請專利範圍第9或10項之光阻圖案形成方法，其中，該基板之最表面係由含鉻之材料構成。

【第12項】

如申請專利範圍第9或10項之光阻圖案形成方法，其中，該基板為空白光罩。