



(21)申請案號：111125726

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 08 日

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

C07C309/17 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07D307/77 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/22 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F220/32 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2021/07/08 日本

2021-113212

(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：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；野中宏起 NONAKA, HIROKI (JP)；渡邊朝美 WATANABE, TOMOMI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

JP 2012-173438A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 130 頁

(54)名稱

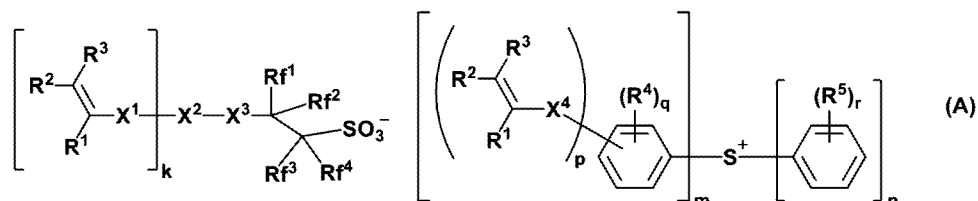
負型阻劑材料及圖案形成方法

(57)摘要

本發明之課題係提供為高解析度且 LWR、CDU 經改善之有機溶劑顯影用負型阻劑材料，以及提供使用該負型阻劑材料之圖案形成方法。該課題之解決手段係一種負型阻劑材料，含有：基礎聚合物、及係在分子內具有 2 個以上之聚合性雙鍵的鎢鹽之酸產生劑。

A negative resist composition is provided comprising a base polymer and an acid generator in the form of a sulfonium salt having at least two polymerizable double bonds in the molecule. The resist composition adapted for organic solvent development exhibits a high resolution and improved LWR or CDU.

特徵化學式：





# 公告本

I837726

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 負型阻劑材料及圖案形成方法

【英文發明名稱】 NEGATIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN  
FORMING PROCESS

### 【中文】

本發明之課題係提供為高解析度且LWR、CDU經改善之有機溶劑顯影用負型阻劑材料，以及提供使用該負型阻劑材料之圖案形成方法。該課題之解決手段係一種負型阻劑材料，含有：基礎聚合物、及係在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的鎢鹽之酸產生劑。

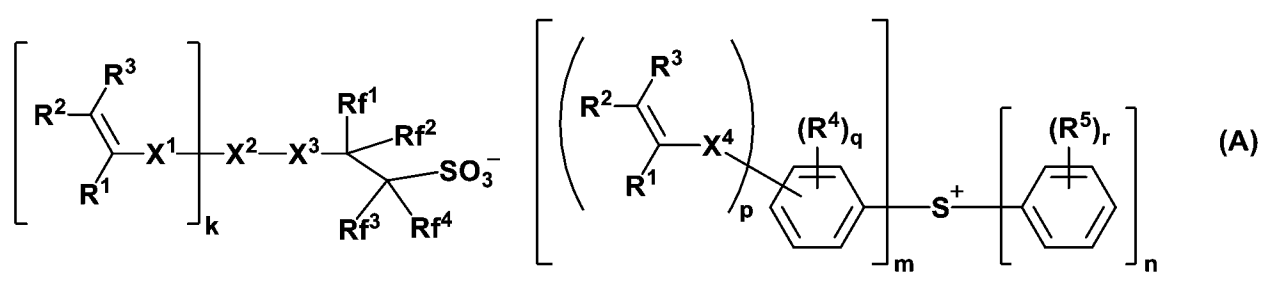
### 【英文】

A negative resist composition is provided comprising a base polymer and an acid generator in the form of a sulfonium salt having at least two polymerizable double bonds in the molecule. The resist composition adapted for organic solvent development exhibits a high resolution and improved LWR or CDU.

【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】 負型阻劑材料及圖案形成方法

【英文發明名稱】 NEGATIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN  
FORMING PROCESS

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明關於負型阻劑材料及圖案形成方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】

伴隨LSI的高積體化與高速化，圖案規則的微細化也在急速進展。原因係5G之高速通信與人工智慧(AI)的普及進展，用以處理它們的高性能器件已成為必要所致。就最先進的微細化技術而言，利用波長13.5nm之極紫外線(EUV)微影所為之5nm節點的器件之量產已在進行。此外，在次世代之3nm節點、次次世代之2nm節點器件中，使用了EUV微影的探討也在進行。

#### 【0003】

伴隨微細化的進行，因酸的擴散所致之像的模糊也成為問題。為了確保在尺寸大小45nm以下之微細圖案的解析度，有人提出不僅習知已提出的溶解對比度之改善，還有酸擴散的控制亦為重要(非專利文獻1)。但是，化學增幅阻劑材料係利用酸的擴散來提高感度及對比度，故若降低曝光後烘烤(PEB)溫度、或縮短時間來使酸擴散被抑制到極限的話，則感度及對比度會顯著降低。

**【0004】**

形成比波長狹窄的節距之圖案時，使用干涉曝光係為有效。尤其，利用X方向之光線與Y方向之光線的高對比度之光的干涉，會產生高對比度的黑點。藉由將其和負型阻劑材料組合，可形成尺寸均勻性(CDU)高的孔洞圖案(非專利文獻2)。非專利文獻2係利用使用了聚合物間會因酸而進行反應之交聯劑的負型阻劑材料。如此的化學增幅負型阻劑材料具有前述因酸擴散所致之像模糊的問題、顯影液滲進已部分交聯之聚合物間而發生膨潤並因此使圖案崩塌、CDU及邊緣粗糙度(LWR)劣化之問題。

**【0005】**

在此，有機溶劑顯影所為之負型圖案的製作係歷來使用的方法。環化橡膠系之阻劑材料係使用二甲苯等烯烴作為顯影液，且聚三級丁氧基羰氧基苯乙烯基礎之早期的化學增幅阻劑材料係使用苯甲醚作為顯影液來獲得負型圖案(非專利文獻3)。

**【0006】**

使用以羧基被酸不穩定基取代之聚甲基丙烯酸酯作為基礎聚合物的化學增幅阻劑材料，並藉由ArF準分子雷射光所為之曝光及有機溶劑顯影，可形成負型圖案(專利文獻1)。該有機溶劑顯影處理可和使用了NA超過1之光學系統的浸潤式曝光、雙重圖案化合併使用而用於20nm節點以下之器件製造。

**【0007】**

在EUV微影中，不會形成曝光波長以下之節距的圖案。原因係EUV曝光的NA為0.33，顯著地低於ArF浸潤式之1.35，干涉曝光所獲得的效果低所致。EUV

微影的下個NA為0.55，惟在這個世代於孔洞圖案之形成中也不會對負型阻劑材料較有利。

#### 【0008】

在EUV微影中，需要負型圖案的情況係於形成柱狀圖案時。此時，遮罩中遮光部分的比例較高，故有較不受空白遮罩中的缺陷之影響的益處。

#### 【0009】

有機溶劑顯影比起鹼水溶液顯影，膨潤較少，藉此會有CDU、LWR較優良的情況。但是，比起鹼顯影，溶解對比度較低，故存在解析度低的問題。為了提高有機溶劑顯影之溶解對比度而在阻劑材料中添加因酸而反應之交聯劑的話，即使在有機溶劑顯影中，也會發生前述膨潤的問題。需要不使其膨潤而使溶解對比度改善。

#### 【0010】

又，在電子束(EB)描繪所為之遮罩圖案的形成中，形成負型圖案時可理想地使用負型阻劑材料。原因係負型阻劑材料的EB描繪面積較小所致。在EB微影用負型阻劑材料中，仍要求解析度高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0011】

[專利文獻1]日本特開2008-281974號公報

[非專利文獻]

#### 【0012】

[非專利文獻1]SPIE Vol. 6520 65203L-1 (2007)

[非專利文獻2]IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

[非專利文獻3]VLSI. Technol. Symp. p86-87 (1982)

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0013】**

期望開發可使線圖案之LWR、孔洞圖案之CDU減少，且解析度高之對應於有機溶劑處理的負型阻劑材料。為此，在有機溶劑顯影中，需要選擇低膨潤且高對比度之特性。

**【0014】**

本發明係鑑於前述情事而成，目的為提供高解析度，且LWR、CDU經改善之有機溶劑顯影用負型阻劑材料，以及提供使用該負型阻劑材料之圖案形成方法。

[解決課題之手段]

**【0015】**

本發明人們為了達成前述目的反覆深入探討後之結果發現：含有基礎聚合物、及係在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽之酸產生劑的阻劑材料，其藉由利用曝光使前述銻鹽進行交聯並提高抑制酸擴散之效果，同時降低對有機溶劑之溶解性並改善溶解對比度，可獲得LWR及CDU減小且解析度優良、製程寬容度寬廣的阻劑材料，乃至完成本發明。

**【0016】**

亦即，本發明提供下述負型阻劑材料及圖案形成方法。

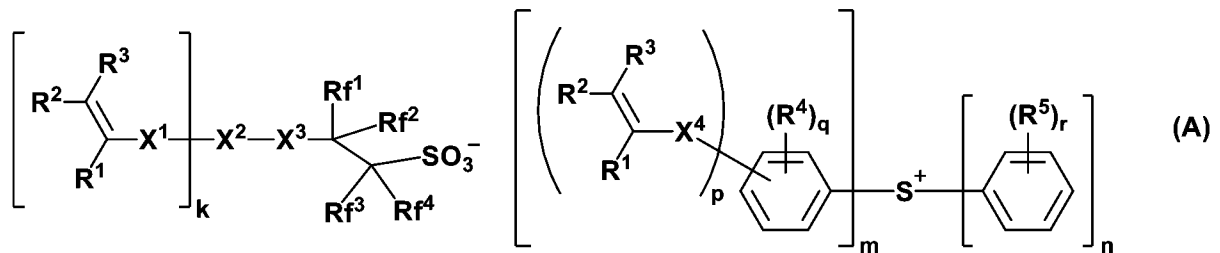
1. 一種負型阻劑材料，含有：

基礎聚合物；及

酸產生劑，係在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銹鹽。

2. 如1.之負型阻劑材料，其中，前述銹鹽為下式(A)表示者。

[化1]



式中， $k$ 、 $m$ 及 $n$ 為符合 $0 \leq k \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、 $2 \leq k+m \leq 7$ 及 $m+n=3$ 之整數。 $p$ 為1或2， $q$ 為0~4之整數， $r$ 為0~5之整數。

$X^1$ 為單鍵、酯鍵、醚鍵、醯胺鍵或胺甲酸酯鍵。

$X^2$ 在 $k$ 為0時係也可含有雜原子之碳數1~40之烴基，在 $k$ 為1時係單鍵或也可含有雜原子之碳數1~40之伸烴基，在 $k$ 為2、3或4時係也可含有雜原子之碳數1~40之 $(k+1)$ 價烴基。

$X^3$ 為單鍵、醚鍵或酯鍵。

$X^4$ 為單鍵、酯鍵、醚鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵或碳數1~10之伸烷基，且該伸烷基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被酯鍵、醚鍵、醯胺鍵或胺甲酸酯鍵取代。

$R^1 \sim R^3$ 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或碳數1~40之飽和烴基，且該飽和烴基之氫原子的一部分或全部也可被氟原子或烴基取代。

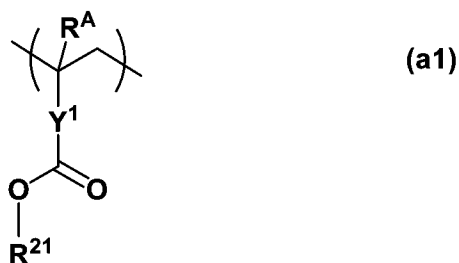
$R^4$ 及 $R^5$ 分別獨立地為鹵素原子、氰基、硝基、巰基、磺基、碳數1~10之飽和烴基或碳數7~20之芳烷基，且該飽和烴基及芳烷基也可含有氧原子、硫原子、氮原子或鹵素原子。又，2個 $R^4$ 或2個 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的

苯環一起形成環， $R^4$ 與 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的苯環及其間的硫原子一起形成環。

$Rf^1 \sim Rf^4$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟它們中之至少1個係氟原子或三氟甲基。又， $Rf^1$ 與 $Rf^2$ 也可合併形成羰基。

3. 如1.或2.之負型阻劑材料，其中，前述基礎聚合物為包含下式(a1)表示之重複單元者。

[化2]



式中， $R^A$ 為氫原子或甲基。

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

$R^{21}$ 為酸不穩定基。

4. 如1.~3.中任一項之負型阻劑材料，更含有有機溶劑。

5. 如1.~4.中任一項之負型阻劑材料，更含有淬滅劑。

6. 如1.~5.中任一項之負型阻劑材料，更含有交聯劑。

7. 如1.~6.中任一項之負型阻劑材料，更含有界面活性劑。

8. 一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如1.~7.中任一項之負型阻劑材料並於基板上形成阻劑膜；將前述負型阻劑膜以高能射線進行曝光；及

將前述曝光後之負型阻劑膜使用有機溶劑顯影液進行顯影。

9. 如8.之圖案形成方法，其中，前述有機溶劑顯影液為選自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、乙酸異戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸己酯、乙酸丁烯酯、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、苯乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯及乙酸2-苄酯中之1種以上。

10. 如8.或9.之圖案形成方法，其中，前述高能射線為KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB或波長3~15nm之EUV。

[發明之效果]

#### 【0017】

前述含有基礎聚合物、及在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽之阻劑材料，係藉由利用曝光使交聯反應進行而成為低酸擴散，並利用交聯反應來促進對顯影液之不溶化。利用這些特性，可建構高解析度且LWR及CDU經改善之阻劑材料。

#### 【實施方式】

#### 【0018】

[負型阻劑材料]

本發明之負型阻劑材料含有：

基礎聚合物；及

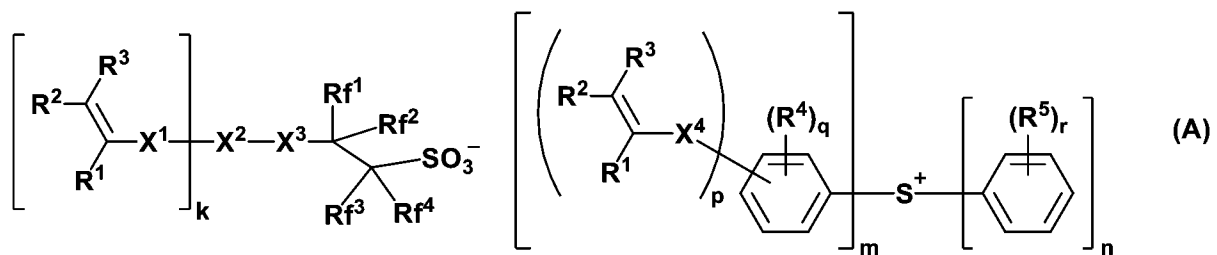
酸產生劑，係在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽。

【0019】

[在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽]

前述在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽係作為酸產生劑而發揮功能者，宜為下式(A)表示者。

[化3]



【0020】

式(A)中，k、m及n為符合 $0 \leq k \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、 $2 \leq k+m \leq 7$ 及 $m+n=3$ 之整數。p為1或2，q為0~4之整數，r為0~5之整數。

【0021】

式(A)中，X<sup>1</sup>為單鍵、酯鍵、醚鍵、醯胺鍵或胺甲酸酯鍵。

【0022】

式(A)中，X<sup>2</sup>在k為0時係也可含有雜原子之碳數1~40之烴基，在k為1時係單鍵或也可含有雜原子之碳數1~40之伸烴基，在k為2、3或4時係也可含有雜原子之碳數1~40之(k+1)價烴基。

【0023】

$X^2$ 表示之碳數1~40之烴基、碳數1~40之伸烴基及碳數1~40之(k+1)價烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。前述碳數1~40之烴基的具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、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、二十烷基等碳數1~40之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基等碳數3~40之環狀飽和烴基；烯丙基、3-環己烯基、四環十二烯基等碳數2~40之不飽和烴基；苯基、1-萘基、2-萘基等碳數6~40之芳基；苄基、二苯基甲基等碳數7~40之芳烷基；具有類固醇骨架且也可含有雜原子之碳數20~40之烴基；將它們組合而得的基等。又，前述碳數1~40之伸烴基的具體例可列舉從前述烴基的具體例進一步去除1個氫原子而得的基，前述碳數1~40之(k+1)價烴基的具體例可列舉從前述烴基的具體例進一步去除k個氫原子而得的基。

#### 【0024】

又，前述烴基、伸烴基及(k+1)價烴基之氫原子的一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，且前述烴基、伸烴基及(k+1)價烴基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、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。

#### 【0025】

式(A)中， $X^3$ 為單鍵、醚鍵或酯鍵。

## 【0026】

式(A)中， $X^4$ 為單鍵、酯鍵、醚鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵或碳數1~10之伸烷基，且該伸烷基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被酯鍵、醚鍵、醯胺鍵或胺甲酸酯鍵取代。前述伸烷基可列舉：甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等。

## 【0027】

式(A)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或碳數1~40之飽和烴基，且該飽和烴基之氫原子的一部分或全部也可被氟原子或羟基取代。

## 【0028】

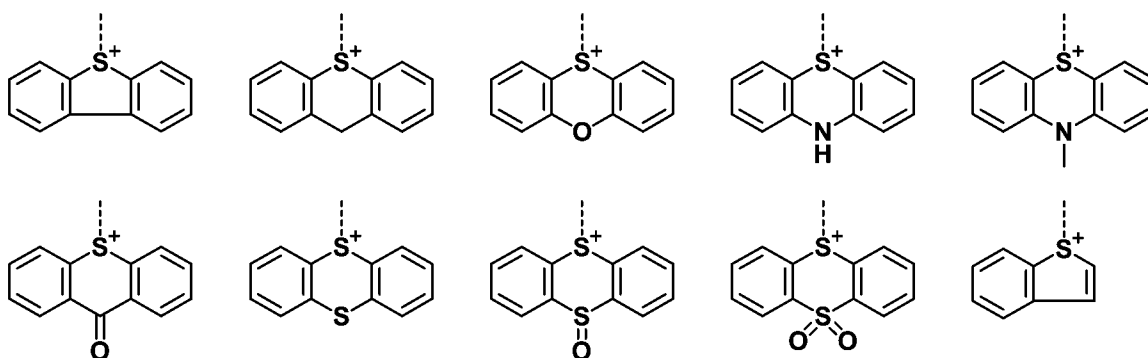
$R^1 \sim R^3$ 表示之碳數1~40之飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、二十烷基等碳數1~40之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基等碳數6~40之環狀飽和烴基。

## 【0029】

式(A)中， $R^4$ 及 $R^5$ 分別獨立地為鹵素原子、氰基、硝基、巰基、磺基、碳數1~10之飽和烴基或碳數7~20之芳烷基，且該飽和烴基及芳烷基也可含有氧原子、硫原子、氮原子或鹵素原子。又，2個 $R^4$ 或2個 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的苯環一起形成環， $R^4$ 與 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的苯環及其

間的硫原子一起形成環。此時，前述環宜為如下所示之結構。惟，省略例示芳香環上的取代基。

[化4]



式中，虛線為原子鍵。

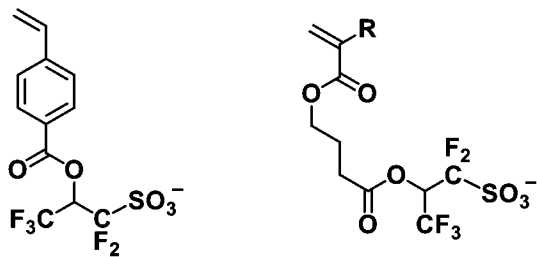
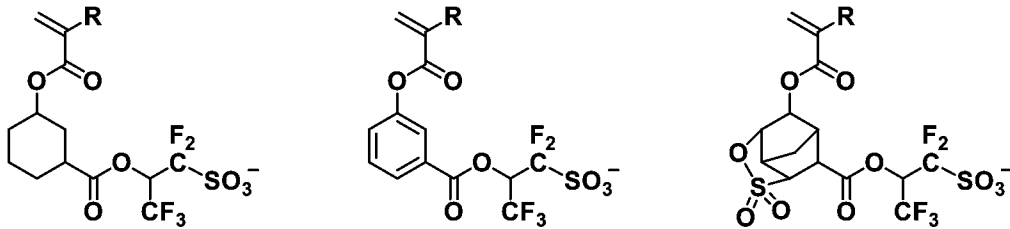
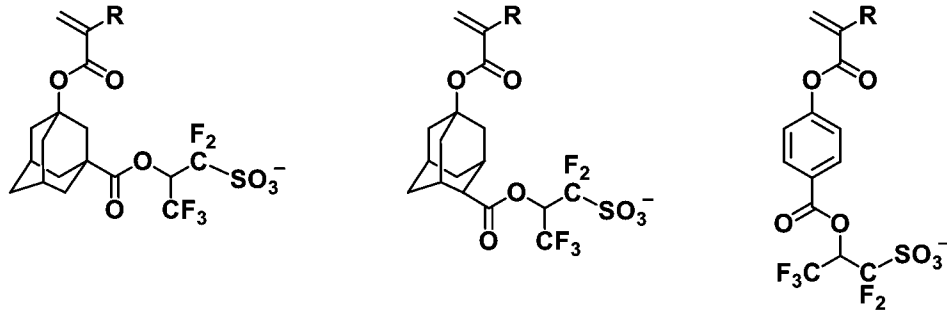
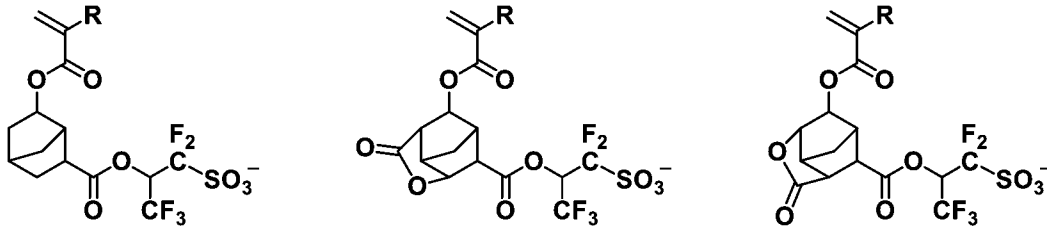
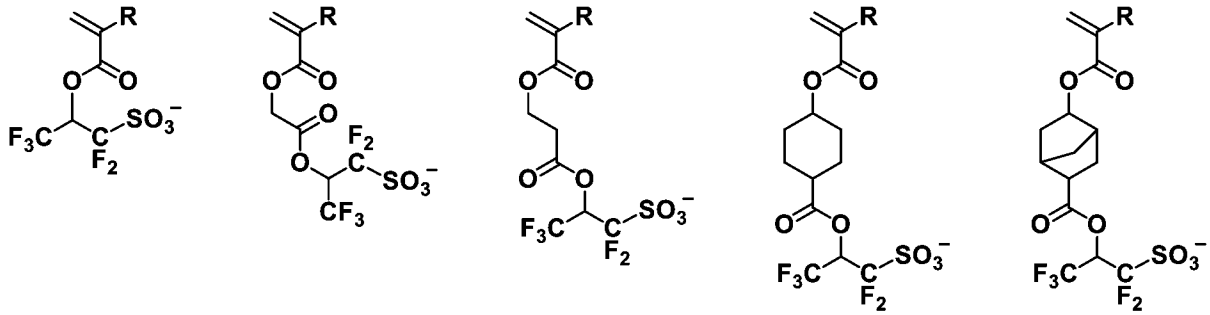
【0030】

式(A)中， $Rf^1 \sim Rf^4$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟它們中之至少1個係氟原子或三氟甲基。又， $Rf^1$ 與 $Rf^2$ 也可合併形成羰基。

【0031】

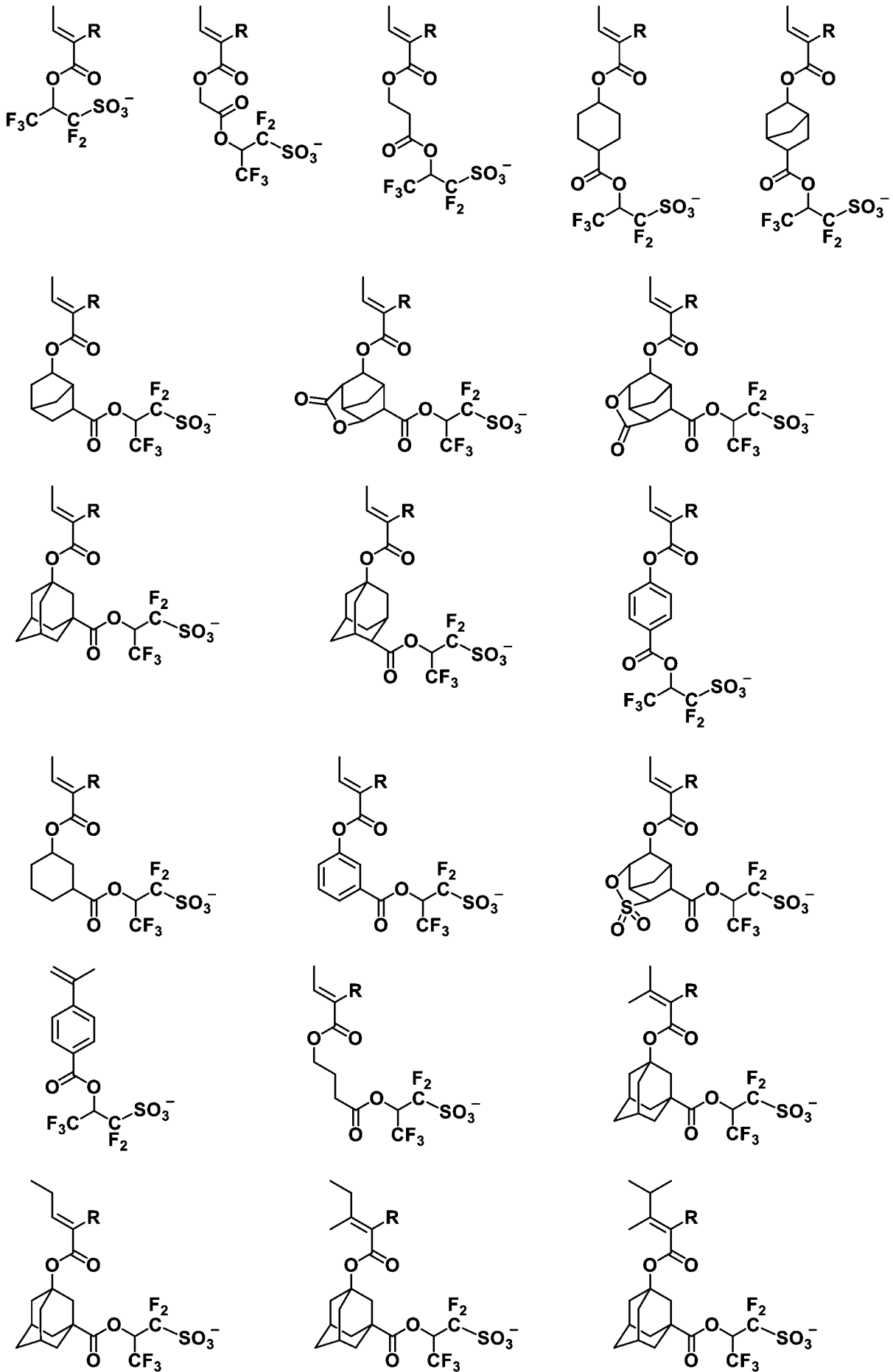
在k為1以上時，式(A)表示之銻鹽的具有聚合性雙鍵之磺酸陰離子可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中，R和 $R^1 \sim R^3$ 之定義相同。

[化5]



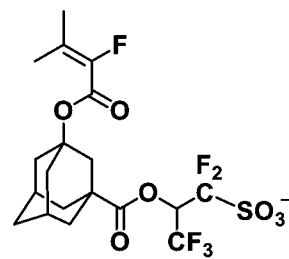
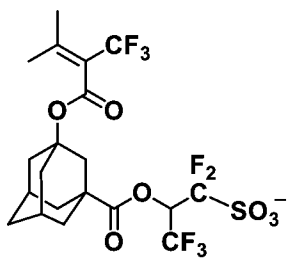
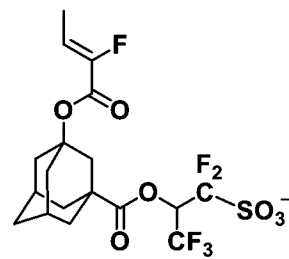
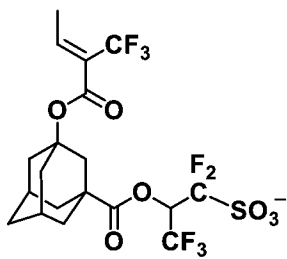
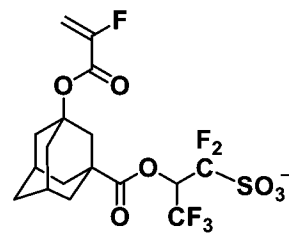
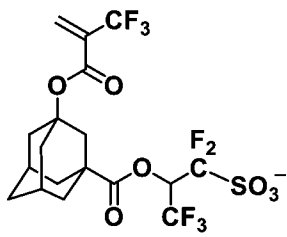
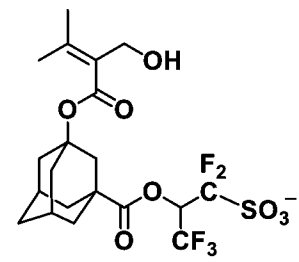
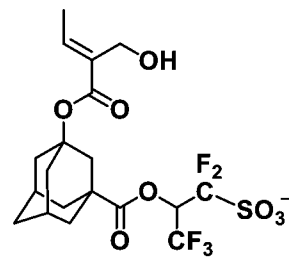
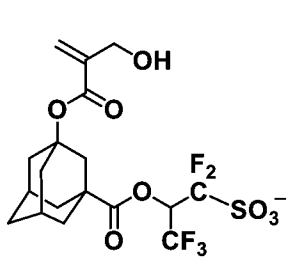
【0032】

[化6]



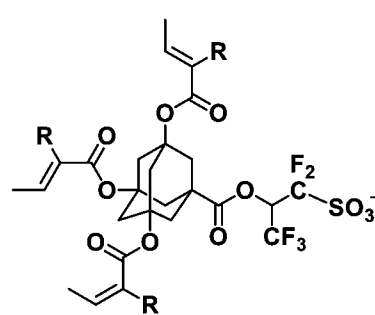
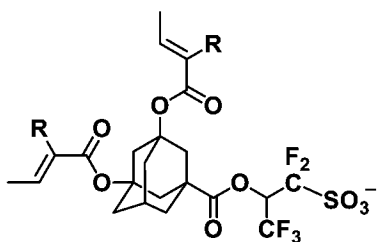
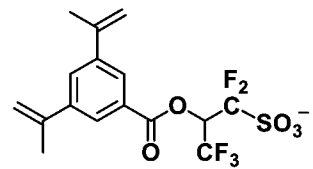
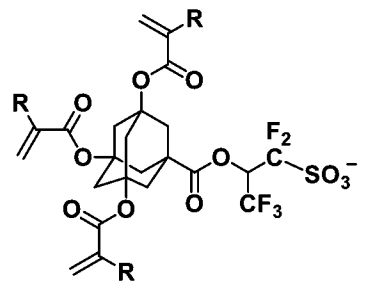
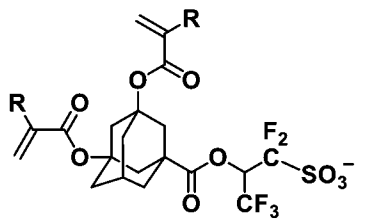
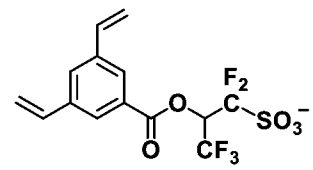
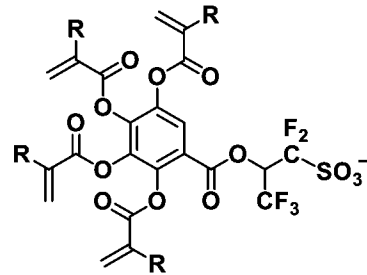
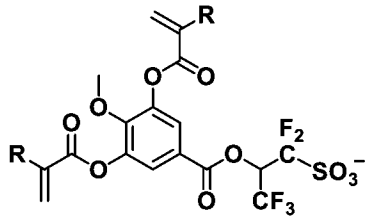
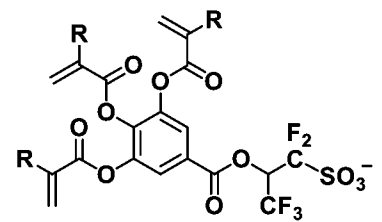
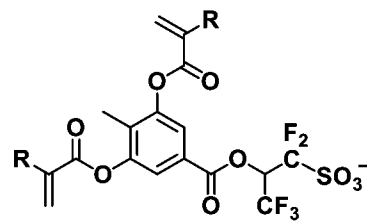
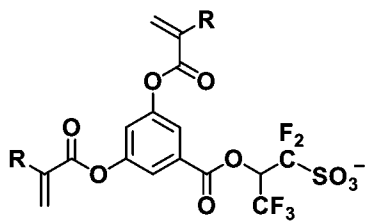
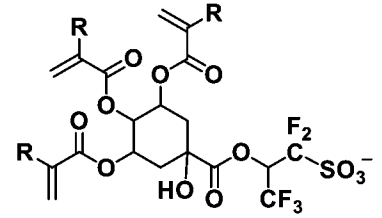
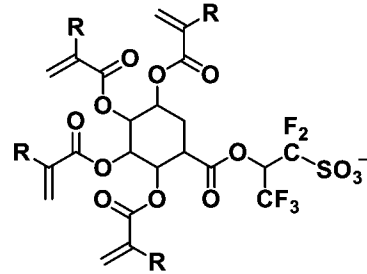
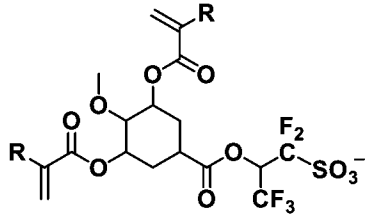
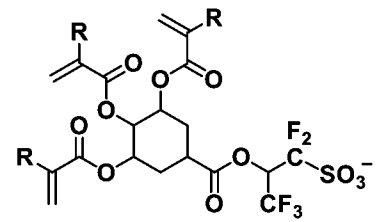
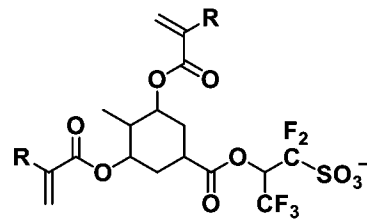
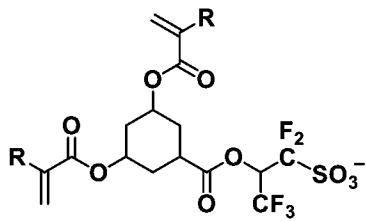
【0033】

[化7]



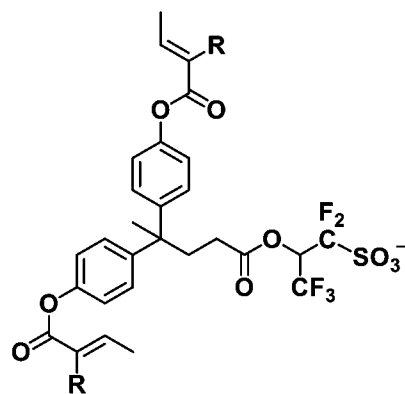
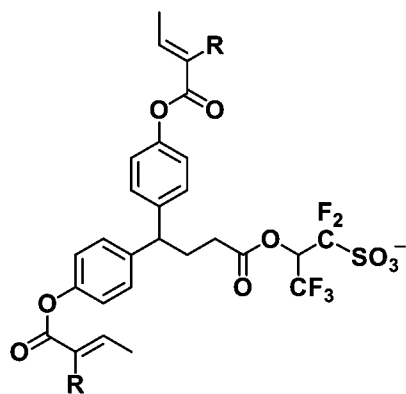
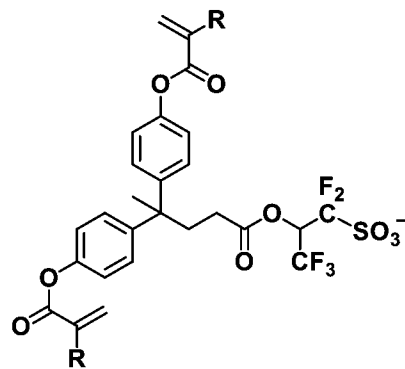
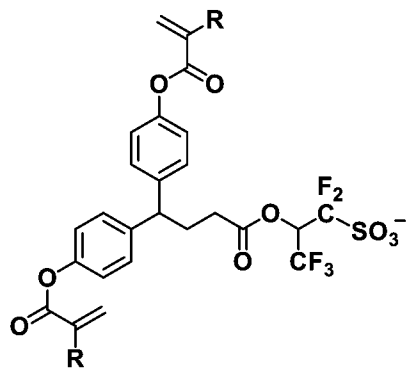
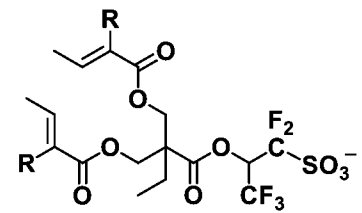
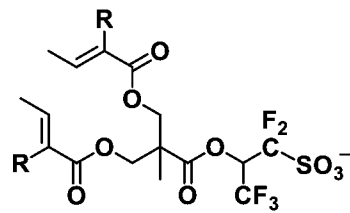
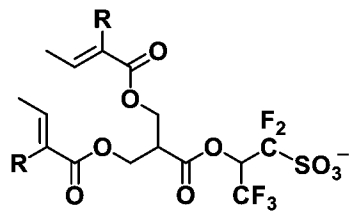
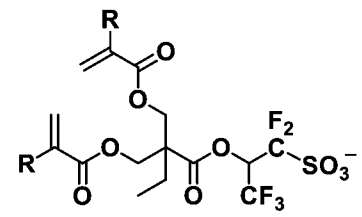
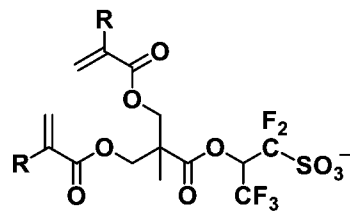
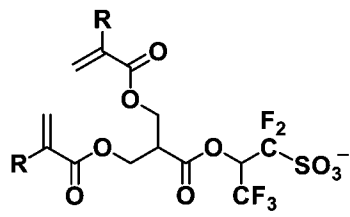
【0034】

[化8]



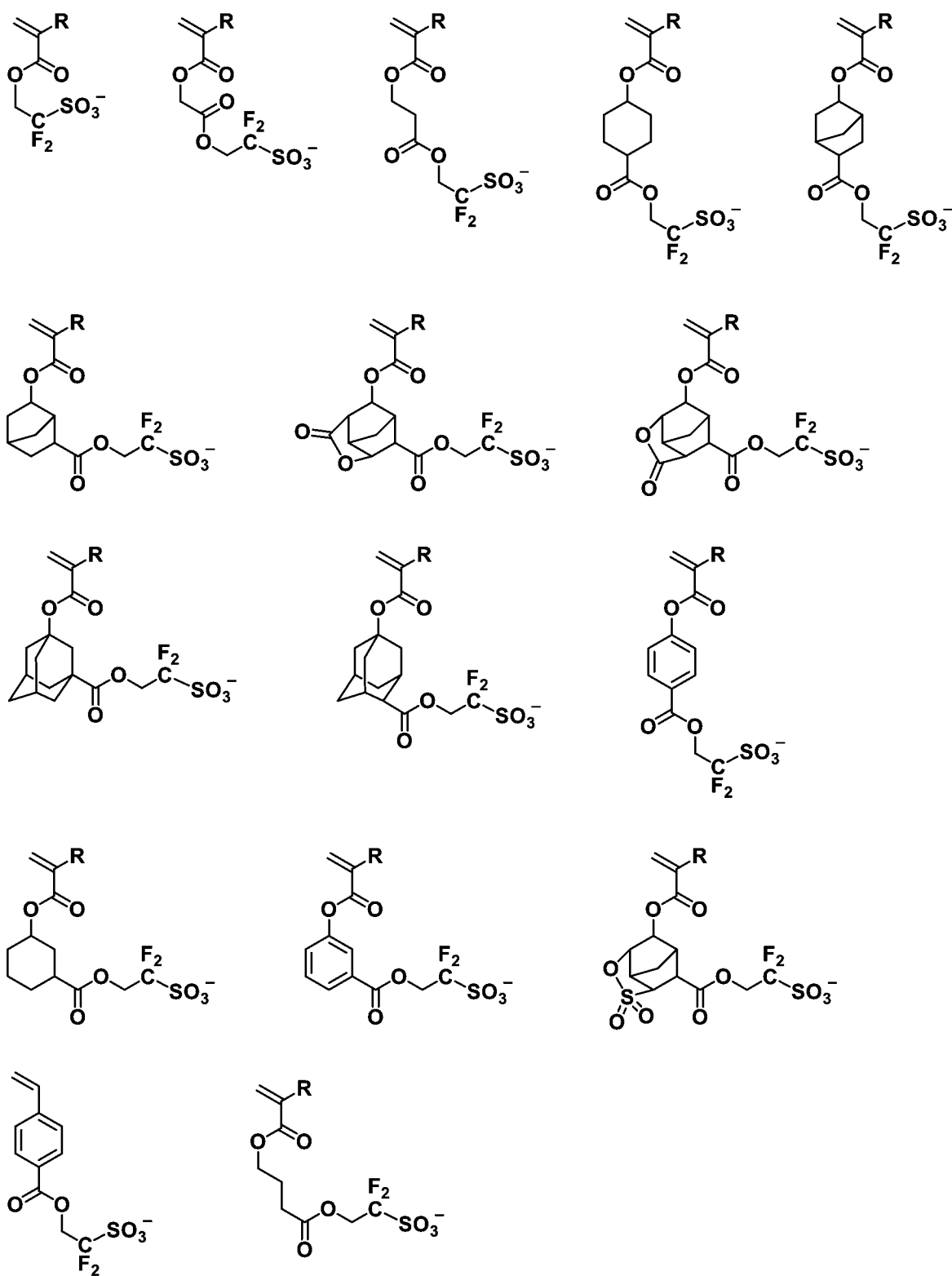
【0035】

[化9]



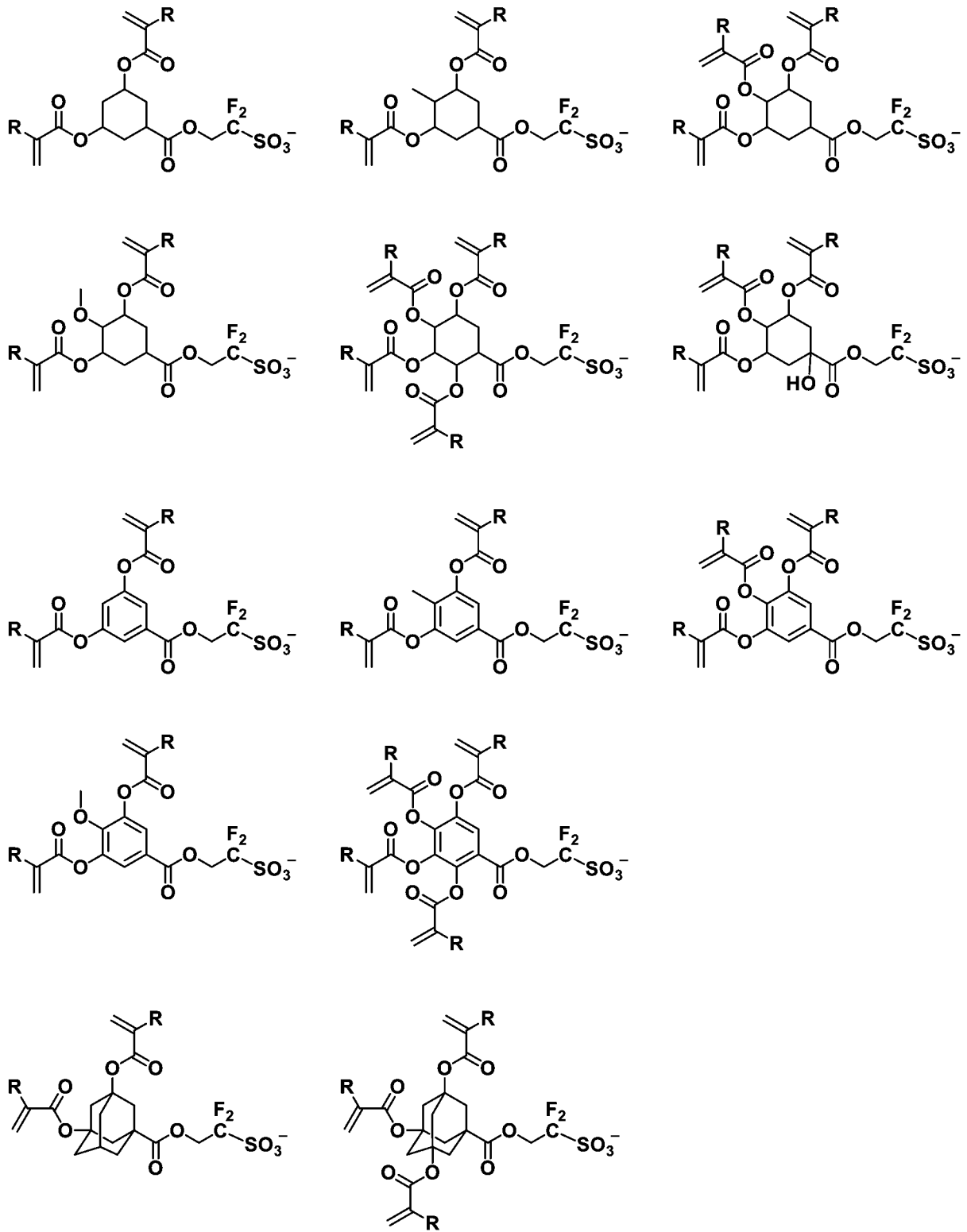
【0036】

[化10]



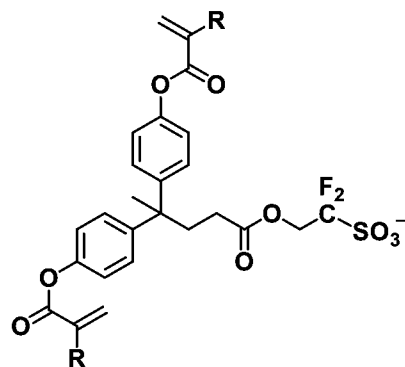
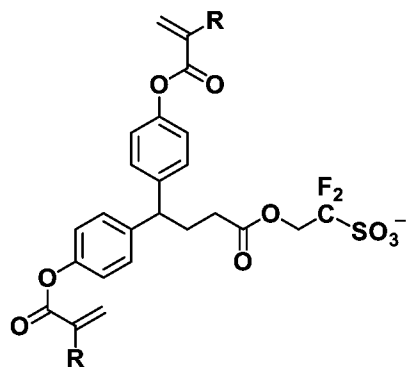
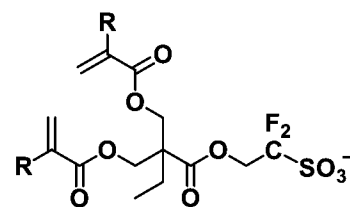
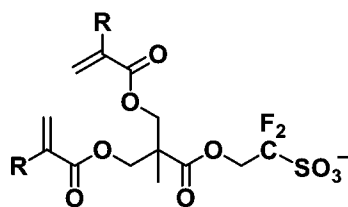
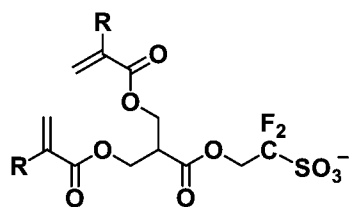
【0037】

[化11]



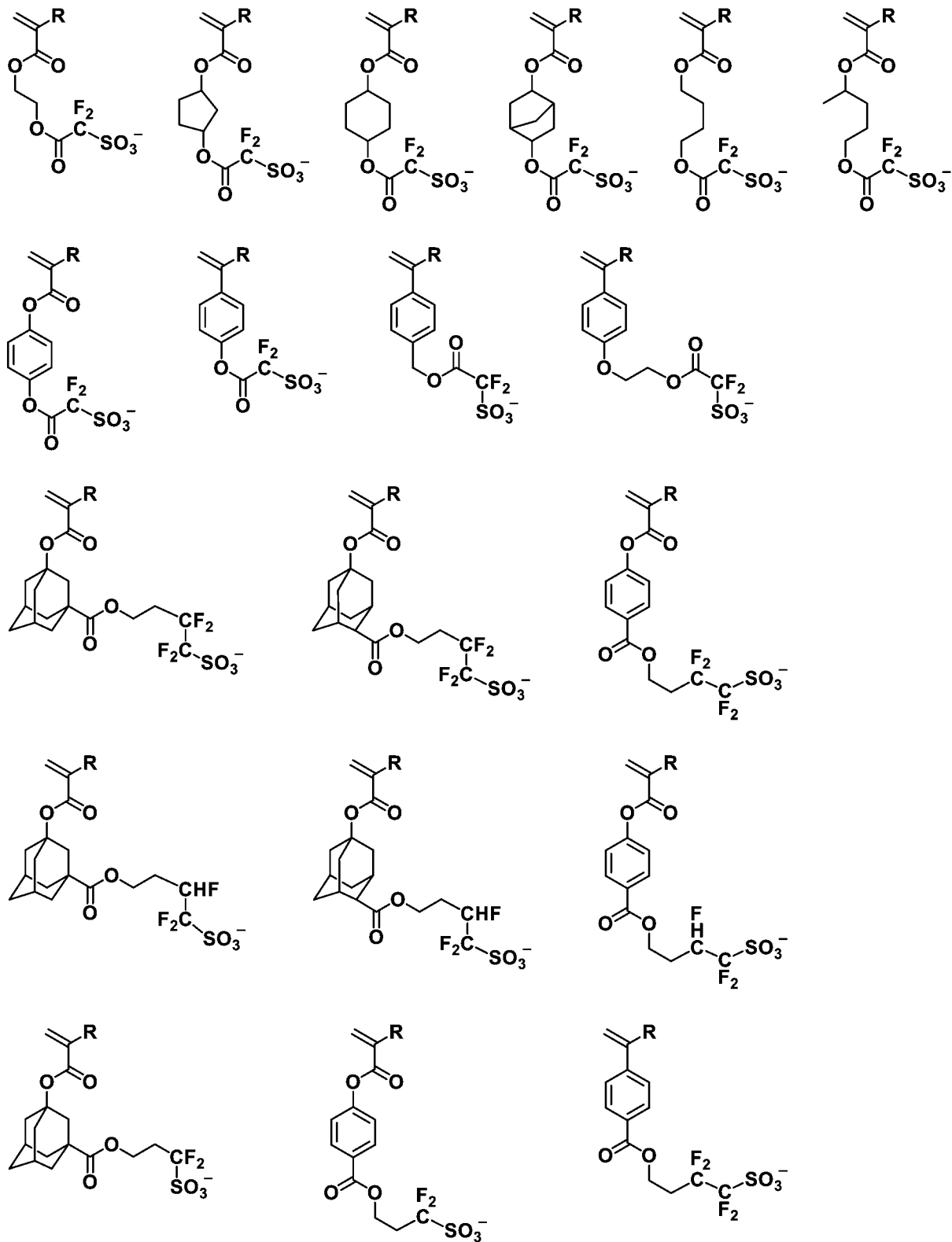
【0038】

[化12]



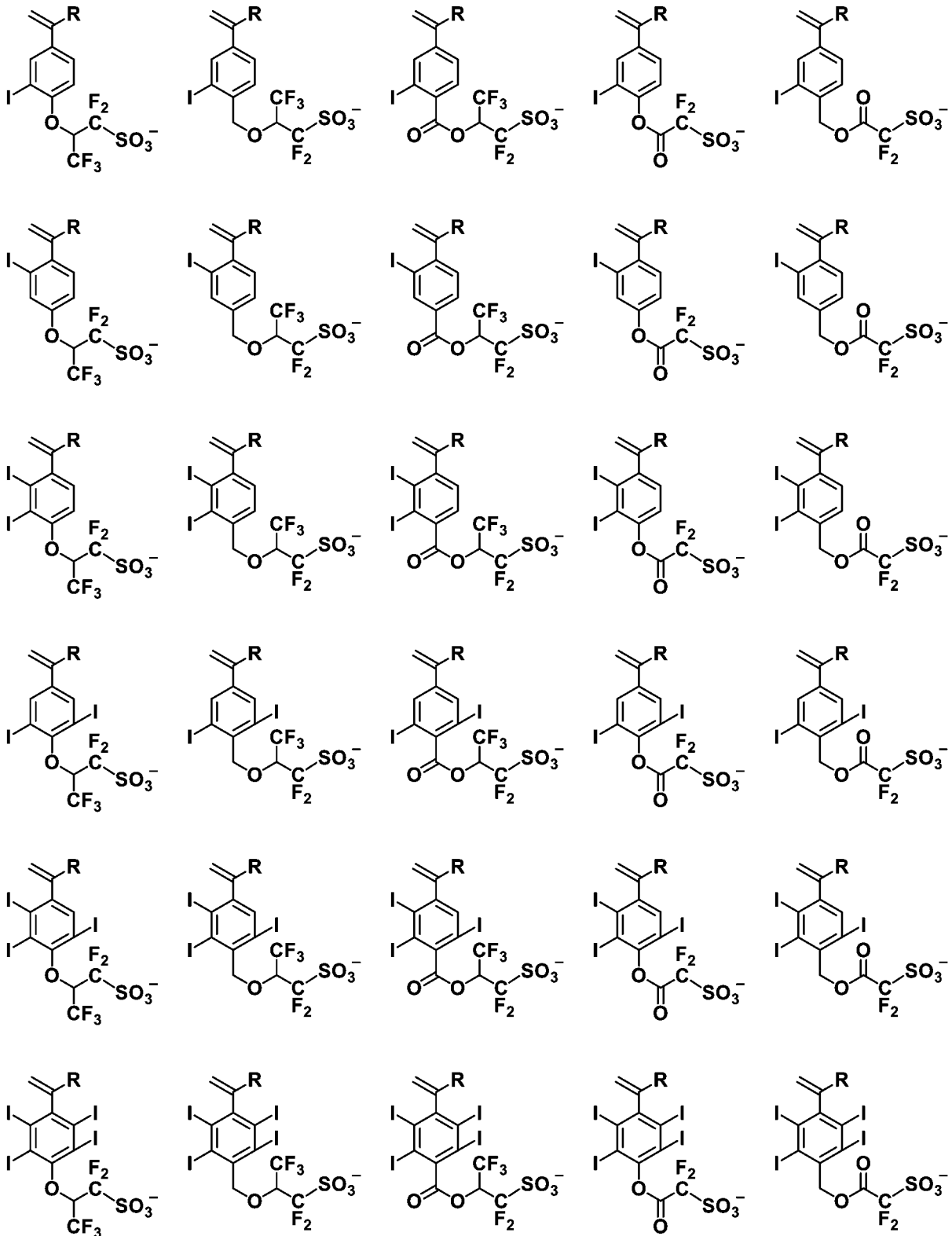
【0039】

[化13]



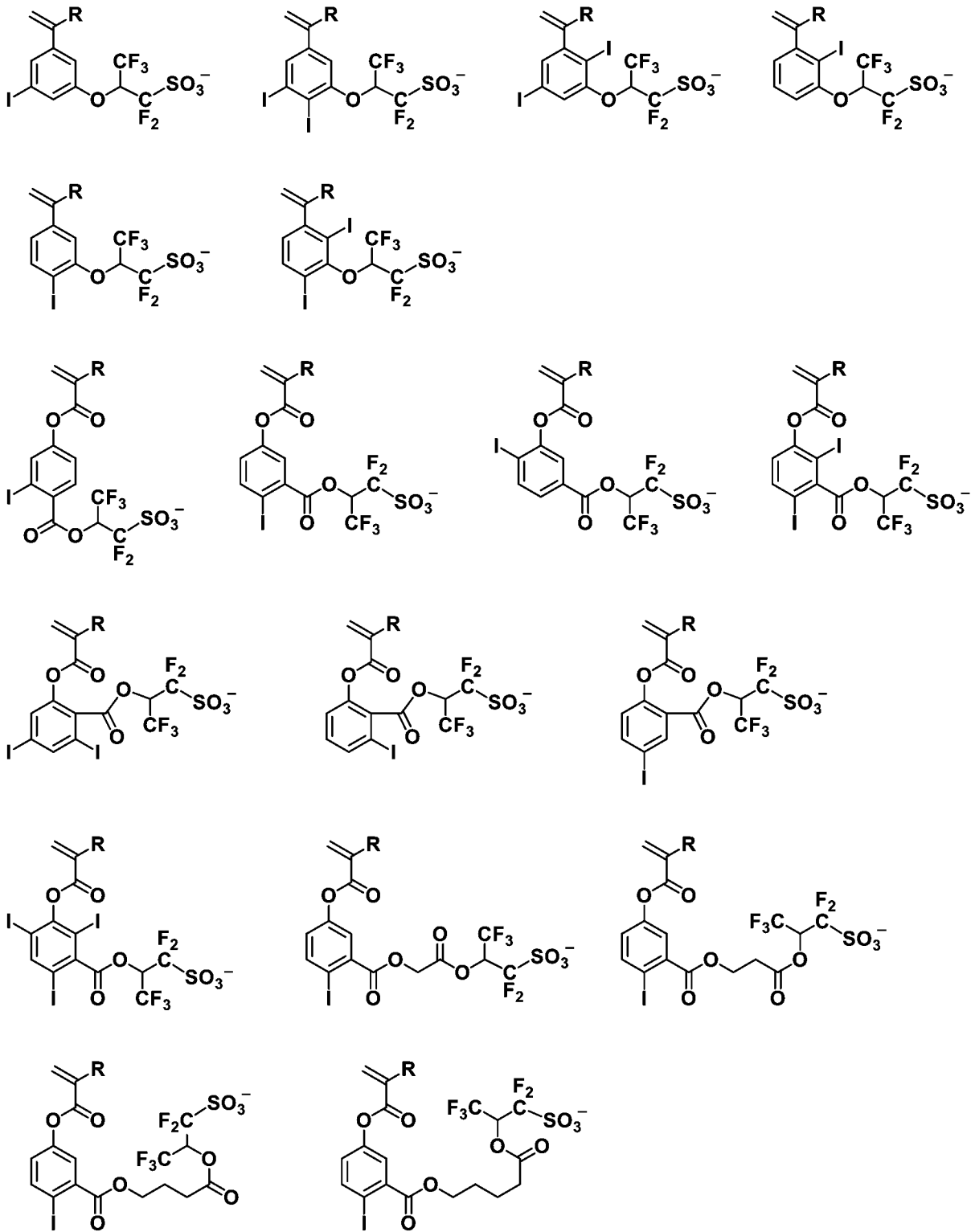
【0040】

[化14]



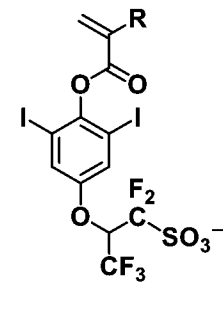
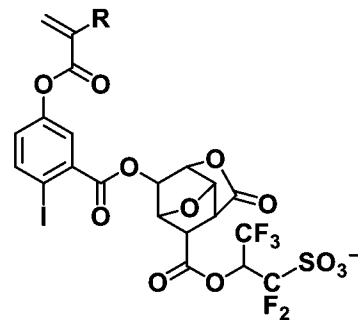
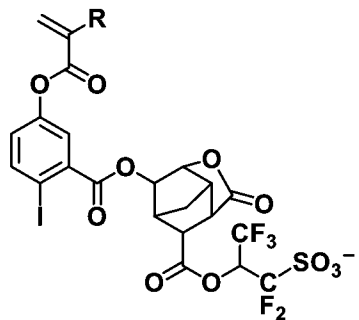
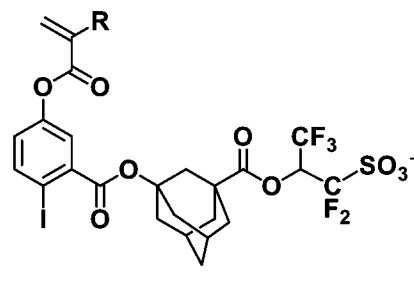
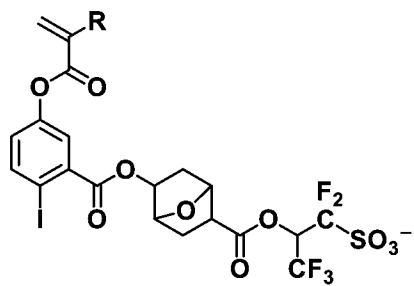
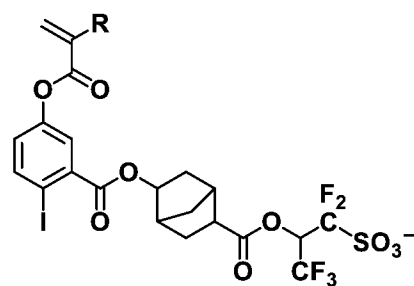
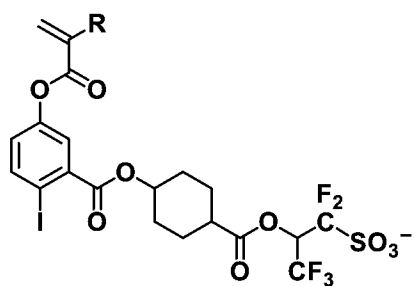
【0041】

[化15]



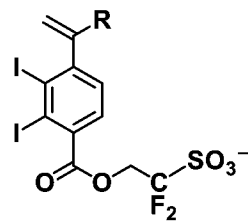
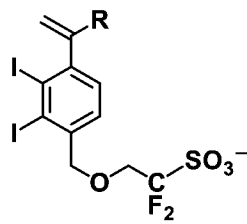
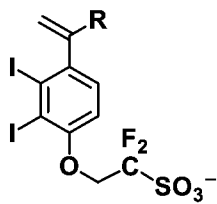
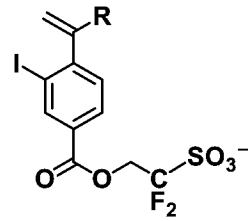
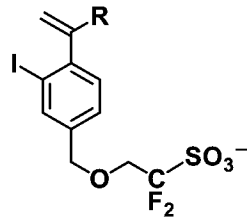
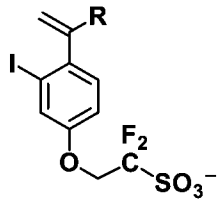
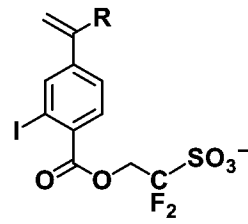
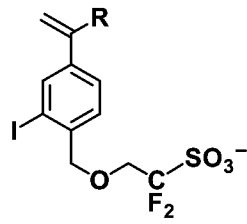
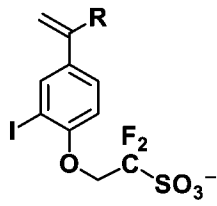
【0042】

[化16]



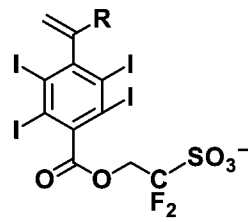
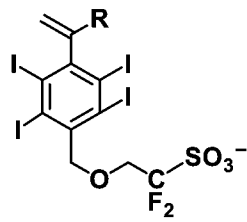
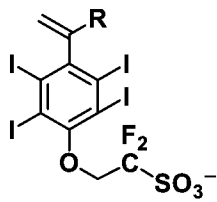
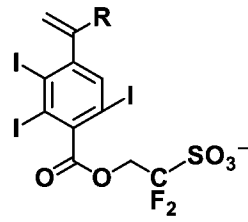
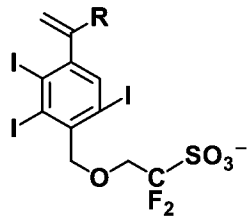
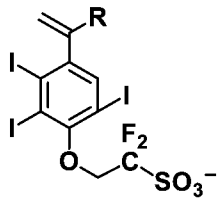
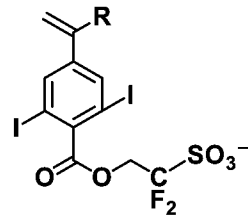
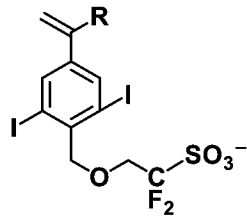
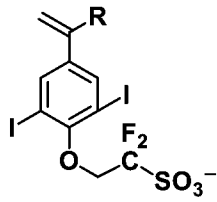
【0043】

[化17]



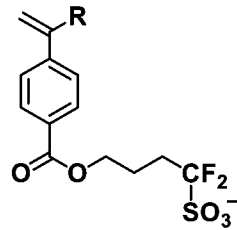
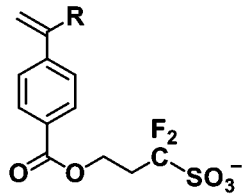
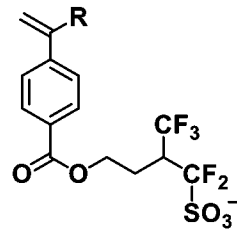
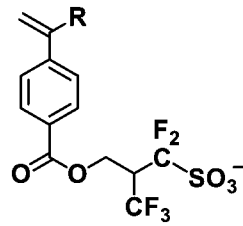
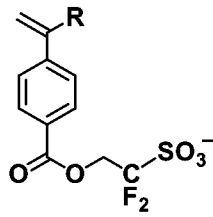
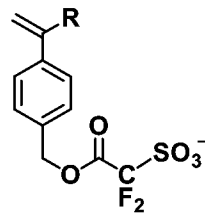
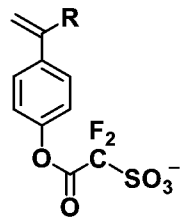
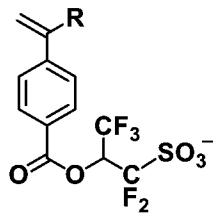
【0044】

[化18]



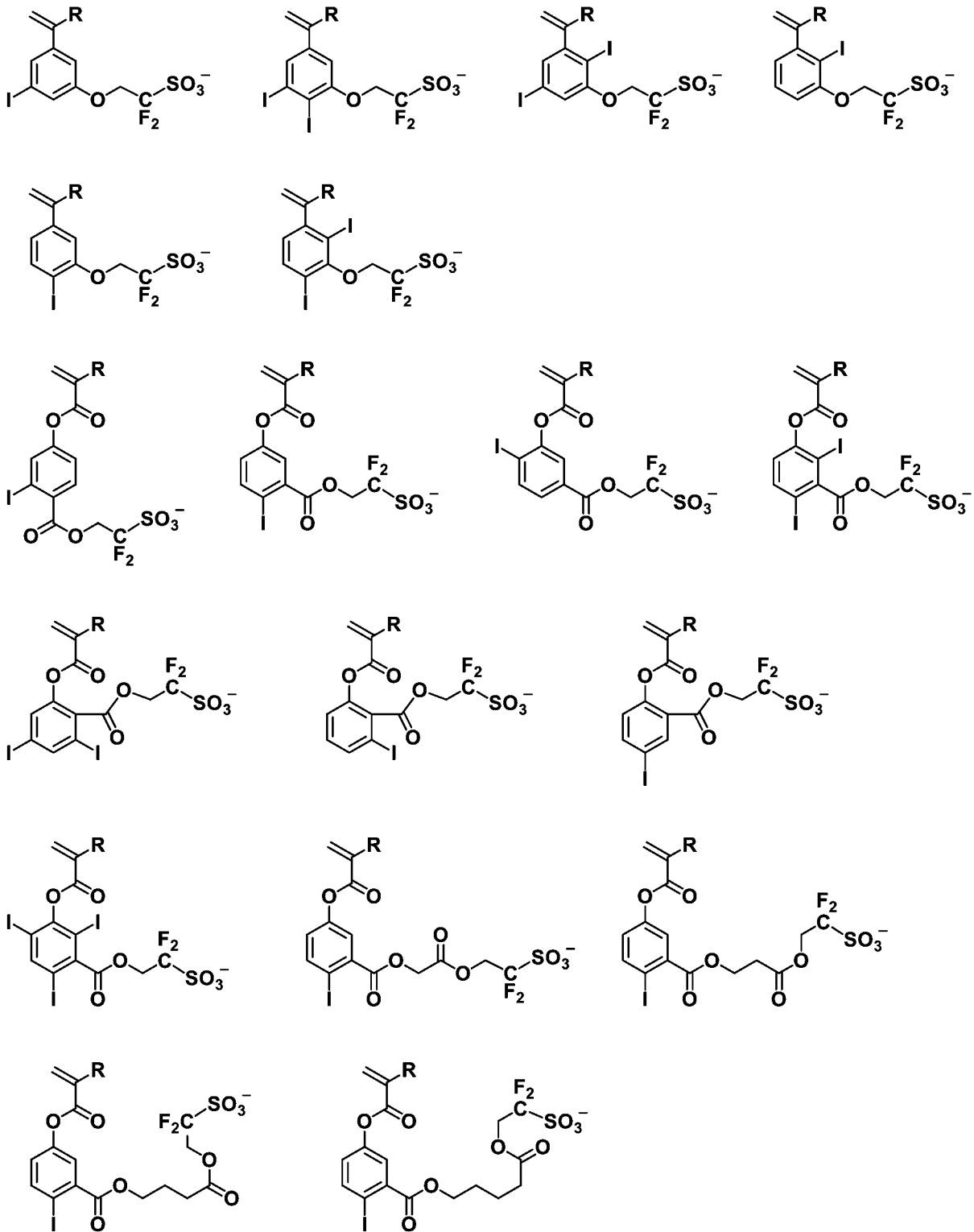
【0045】

[化19]



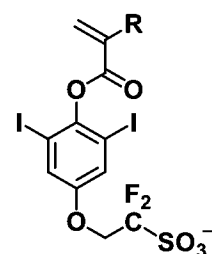
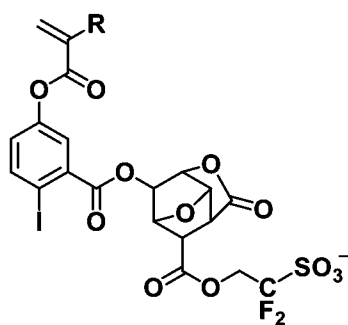
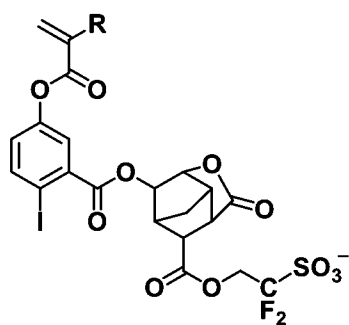
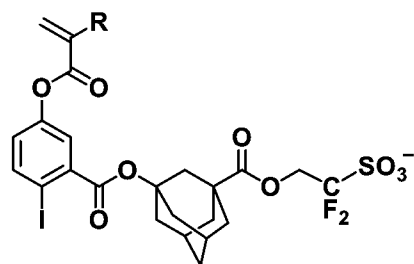
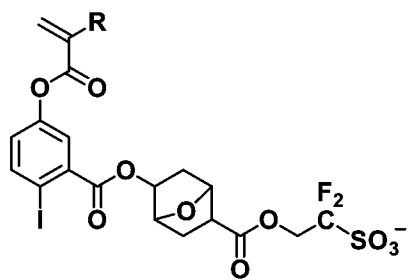
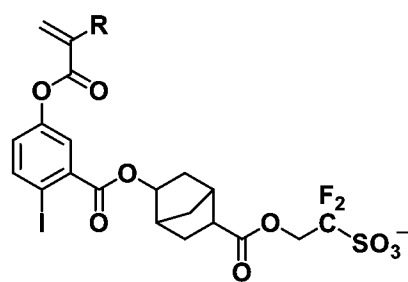
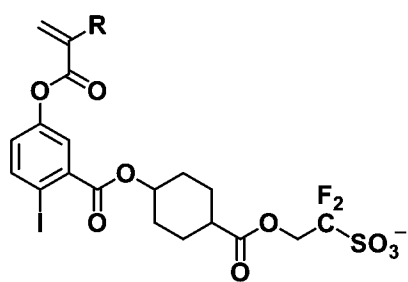
【0046】

[化20]



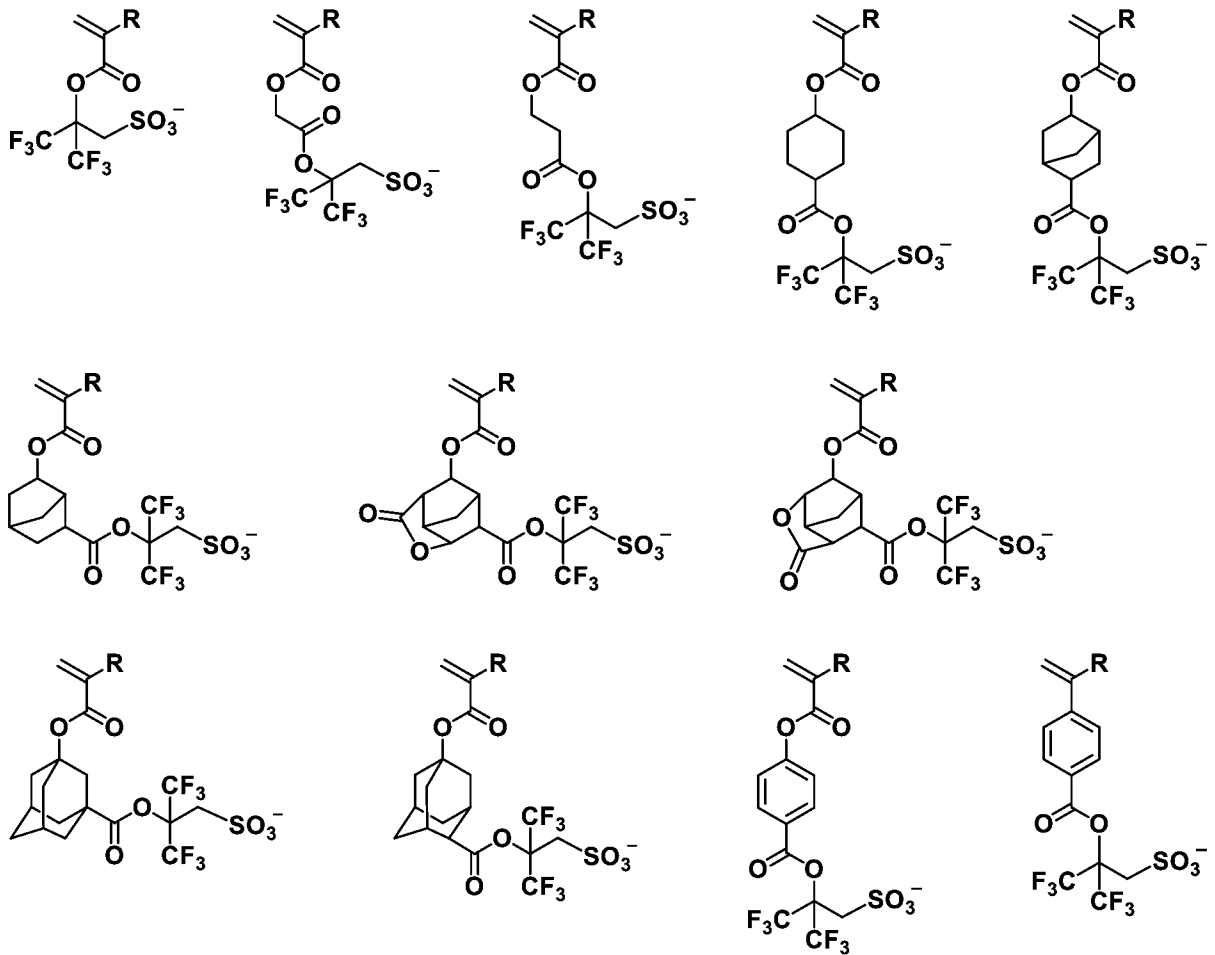
【0047】

[化21]



【0048】

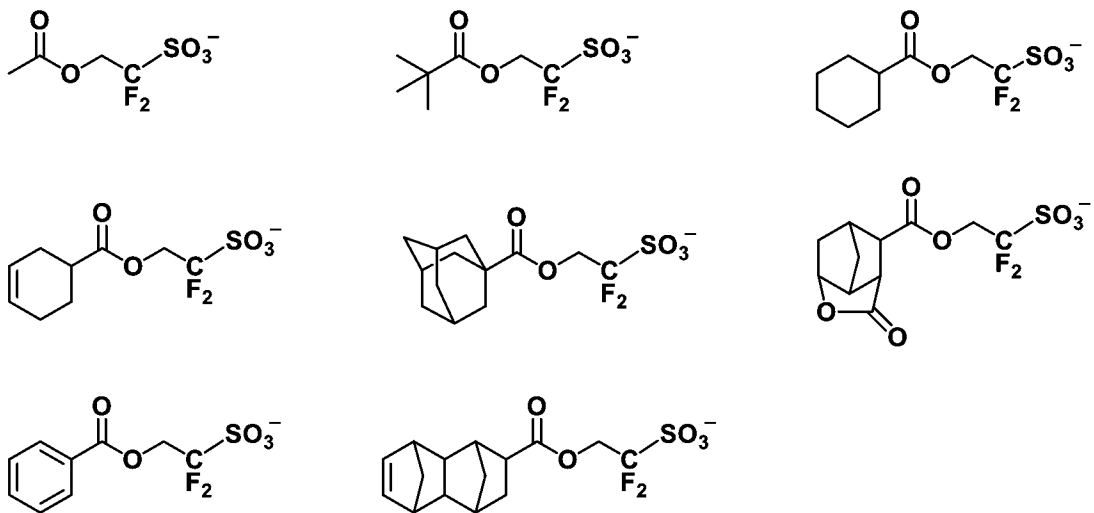
[化22]



## 【0049】

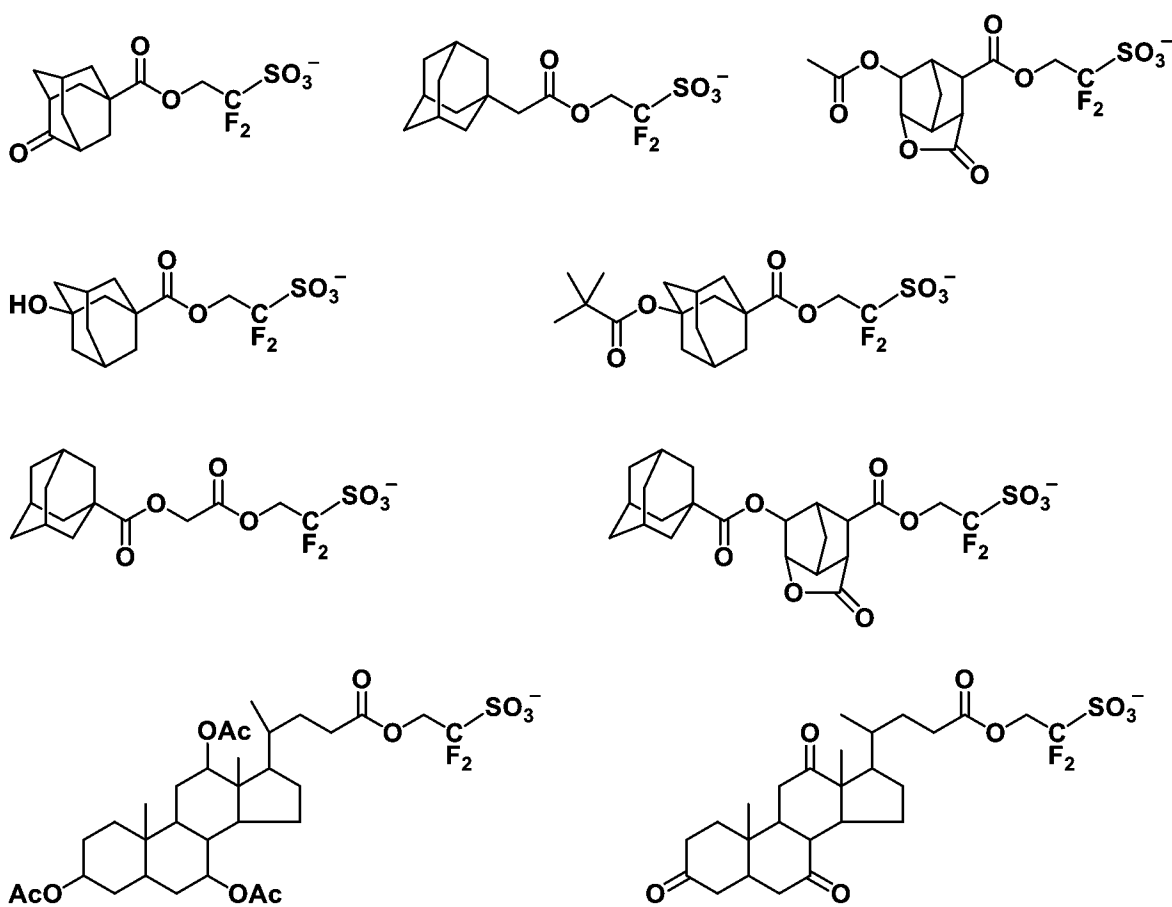
在k為0時，式(A)表示之銹鹽的不具有聚合性雙鍵之陰離子可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中，Ac為乙醯基。

## [化23]



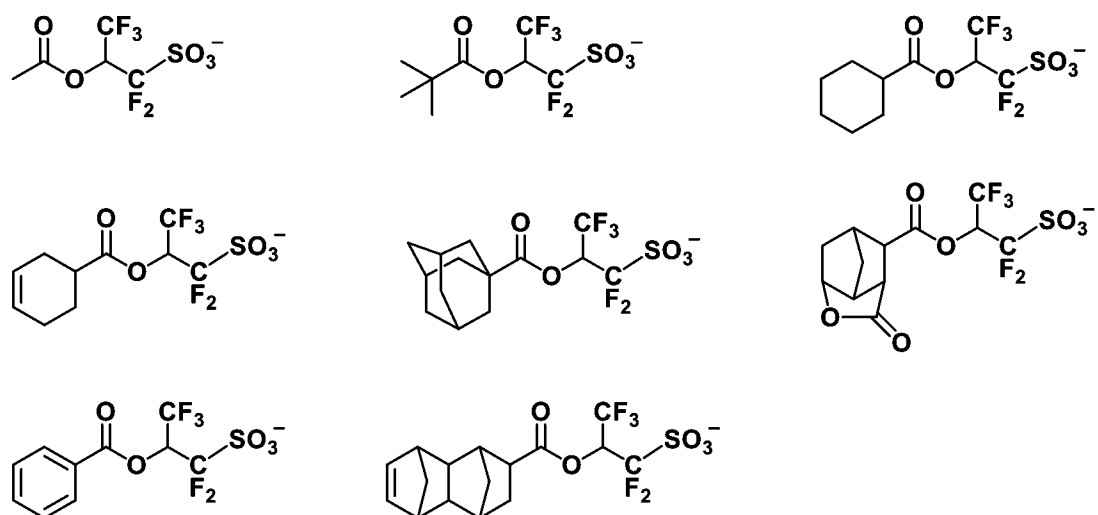
## 【0050】

[化24]



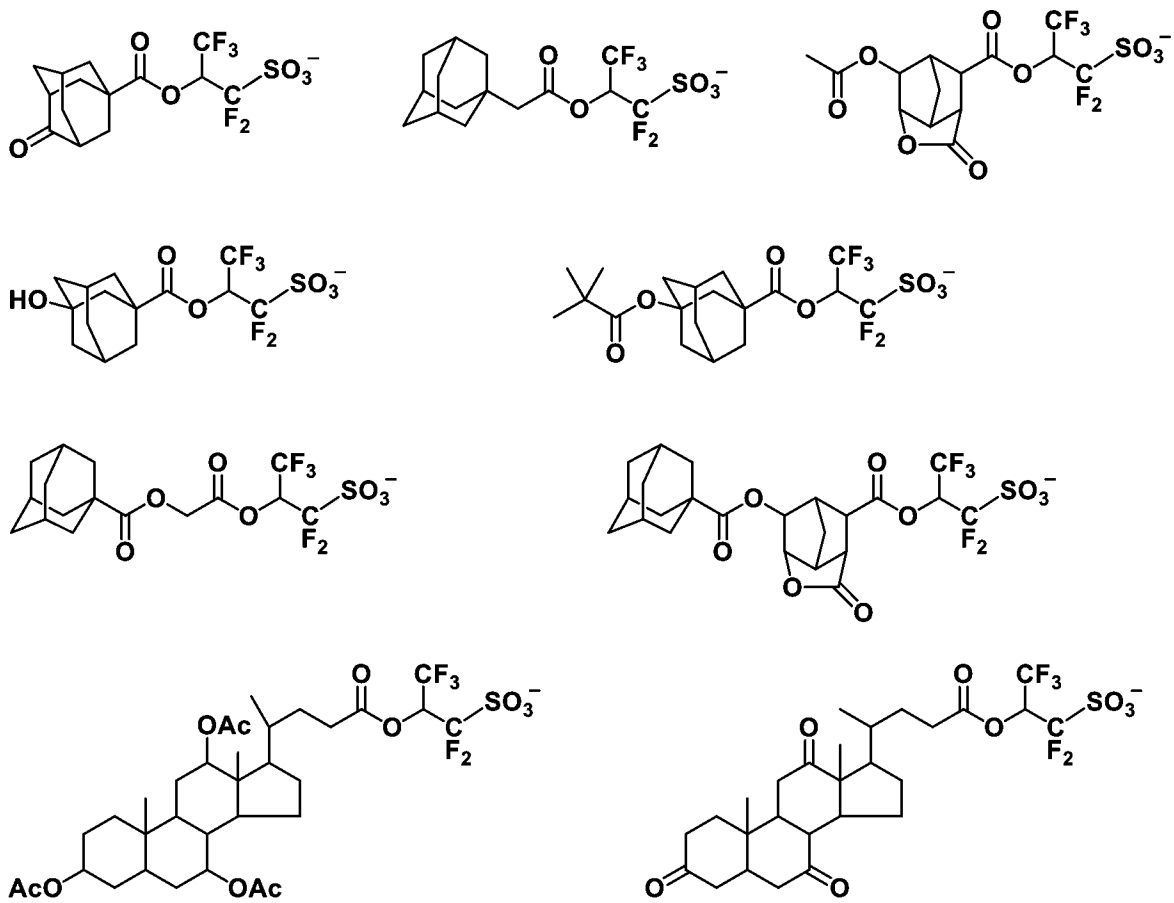
【0051】

[化25]



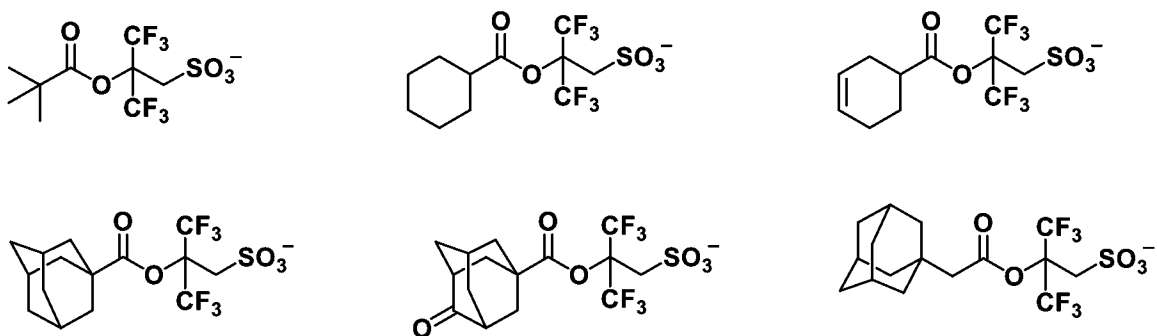
【0052】

[化26]



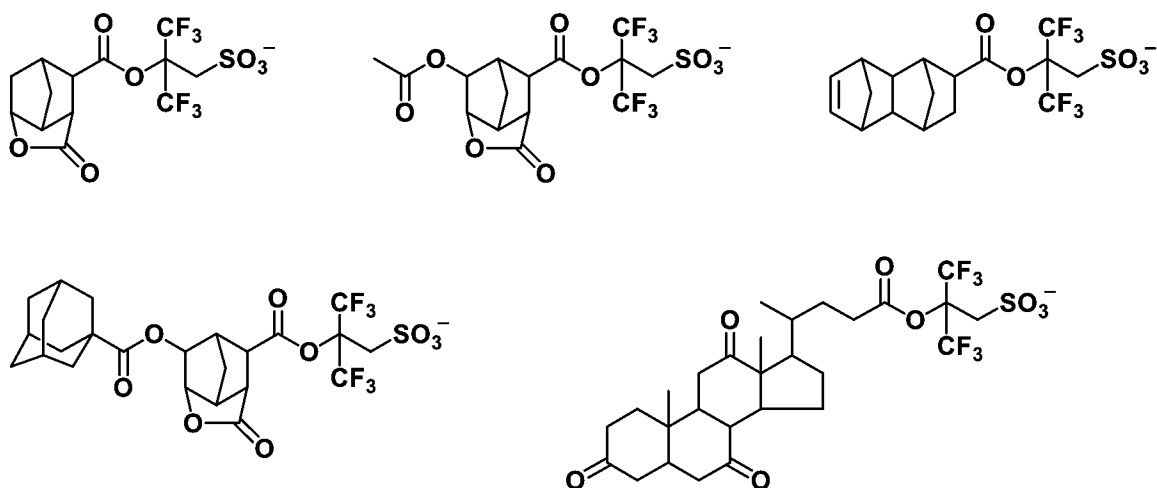
【0053】

[化27]



【0054】

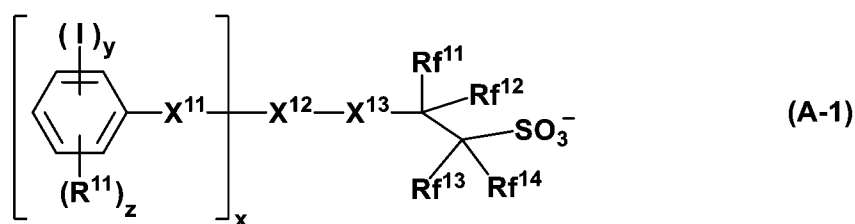
[化28]



## 【0055】

式(A)表示之銻鹽的磺酸陰離子亦宜為下式(A-1)表示之含有被碘原子取代之苯環的磺酸陰離子。

[化29]



## 【0056】

式(A-1)中， $x$ 為符合 $1 \leq x \leq 3$ 之整數。 $y$ 及 $z$ 為符合 $1 \leq y \leq 5$ 、 $0 \leq z \leq 3$ 及 $1 \leq y+z \leq 5$ 之整數。

## 【0057】

式(A-1)中， $X^{11}$ 為單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵或碳數1~6之飽和伸氫基，且該飽和伸氫基中之 $-CH_2-$ 的一部分也可被醚鍵或酯鍵取代。另外，前述飽和伸氫基中之 $-CH_2-$ 也可為位在其末端者。

## 【0058】

$X^{11}$ 表示之碳數1~6之飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可，其具體例可列舉：甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等碳數1~6之烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等碳數3~6之環狀飽和伸烴基；將它們組合而得的基等。

**【0059】**

式(A-1)中， $X^{12}$ 在 $x$ 為1時係單鍵或也可含有雜原子之碳數1~20之伸烴基，在 $x$ 為2或3時係也可含有雜原子之碳數1~20之 $(x+1)$ 價烴基。

**【0060】**

$X^{12}$ 表示之碳數1~20之伸烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。其具體例可列舉：甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等碳數1~20之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等碳數3~20之環狀飽和伸烴基；伸乙烯基、丙烯-1,3-二基等碳數2~20之不飽和脂肪族伸烴基；伸苯基、伸萘基等碳數6~20之伸芳基；將它們組合而得的基等。又， $X^{12}$ 表示之碳數1~20之 $(x+1)$ 價烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。其具體例可列舉從前述碳數1~20之伸烴基的具體例進一步去除1個或2個氫原子而得的基。

**【0061】**

$X^{13}$ 為單鍵、醚鍵或酯鍵。

**【0062】**

式(A-1)中， $R^{11}$ 為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或醚鍵之碳數1~20之羥基、碳數1~20之羥基氧基、碳數2~20之羥基羰基、碳數2~20之羥基氧基羰基、碳數2~20之羥基羰基氧基或碳數1~20之羥基磺醯基氧基、或 $-N(R^{11A})(R^{11B})$ 、 $-N(R^{11C})-C(=O)-R^{11D}$ 或 $-N(R^{11C})-C(=O)-O-R^{11D}$ 。 $R^{11A}$ 及 $R^{11B}$ 分別獨立地為氫原子或碳數1~6之飽和羥基。 $R^{11C}$ 為氫原子或碳數1~6之飽和羥基，且該飽和羥基之氫原子的一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和羥基氧基、碳數2~6之飽和羥基羰基或碳數2~6之飽和羥基羰基氧基取代。 $R^{11D}$ 為碳數1~16之脂肪族羥基、碳數6~12之芳基或碳數7~15之芳烷基，且這些基之氫原子的一部分或全部也可被鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和羥基氧基、碳數2~6之飽和羥基羰基或碳數2~6之飽和羥基羰基氧基取代。 $x$ 及/或 $z$ 為2以上時，各 $R^{11}$ 可互為相同，也可相異。

### 【0063】

$R^{11}$ 表示之碳數1~20之羥基以及碳數1~20之羥基氧基、碳數2~20之羥基羰基、碳數2~20之羥基氧基羰基、碳數2~20之羥基羰基氧基及碳數1~20之羥基磺醯基氧基的羥基部為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環狀飽和羥基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~20之環狀不飽和脂肪

族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲苯基、乙苯基、正丙苯基、異丙苯基、正丁苯基、異丁苯基、二級丁苯基、三級丁苯基、萘基、甲萘基、乙萘基、正丙基萘基，異丙萘基、正丁萘基、異丁萘基、二級丁萘基、三級丁萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苯乙基等碳數7~20之芳烷基；將它們組合而得的基等。

#### 【0064】

$R^{11A}$ 、 $R^{11B}$ 及 $R^{11C}$ 表示之碳數1~6之飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基等碳數1~6之烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等碳數3~6之環狀飽和烴基。又， $R^{11C}$ 能包含之碳數1~6之飽和烴基氧基的飽和烴基部可列舉和前述飽和烴基之具體例同樣者， $R^{11C}$ 能包含之碳數2~6之飽和烴基羰基及碳數2~6之飽和烴基羰基氧基的飽和烴基部可列舉前述碳數1~6之飽和烴基的具體例中之碳數1~5者。

#### 【0065】

$R^{11D}$ 表示之脂肪族烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基等碳數1~16之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~16之環狀飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~16之烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~16之炔基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~16之環狀不飽和脂肪族烴基；將它們組合而得的基等。 $R^{11D}$ 表示之

碳數6~12之芳基可列舉：苯基、萘基等。 $R^{11D}$ 表示之碳數7~15之芳烷基可列舉：苜基基、苜乙基等。 $R^{11D}$ 能包含之碳數1~6之飽和烴基氧基的烴基部可列舉和例示作為 $R^{11A}$ 、 $R^{11B}$ 及 $R^{11C}$ 表示之碳數1~6之飽和烴基者同樣者，碳數2~6之飽和烴基羰基或碳數2~6之飽和烴基羰基氧基的飽和烴基部可列舉前述碳數1~6之飽和烴基的具體例中之碳數1~5者。

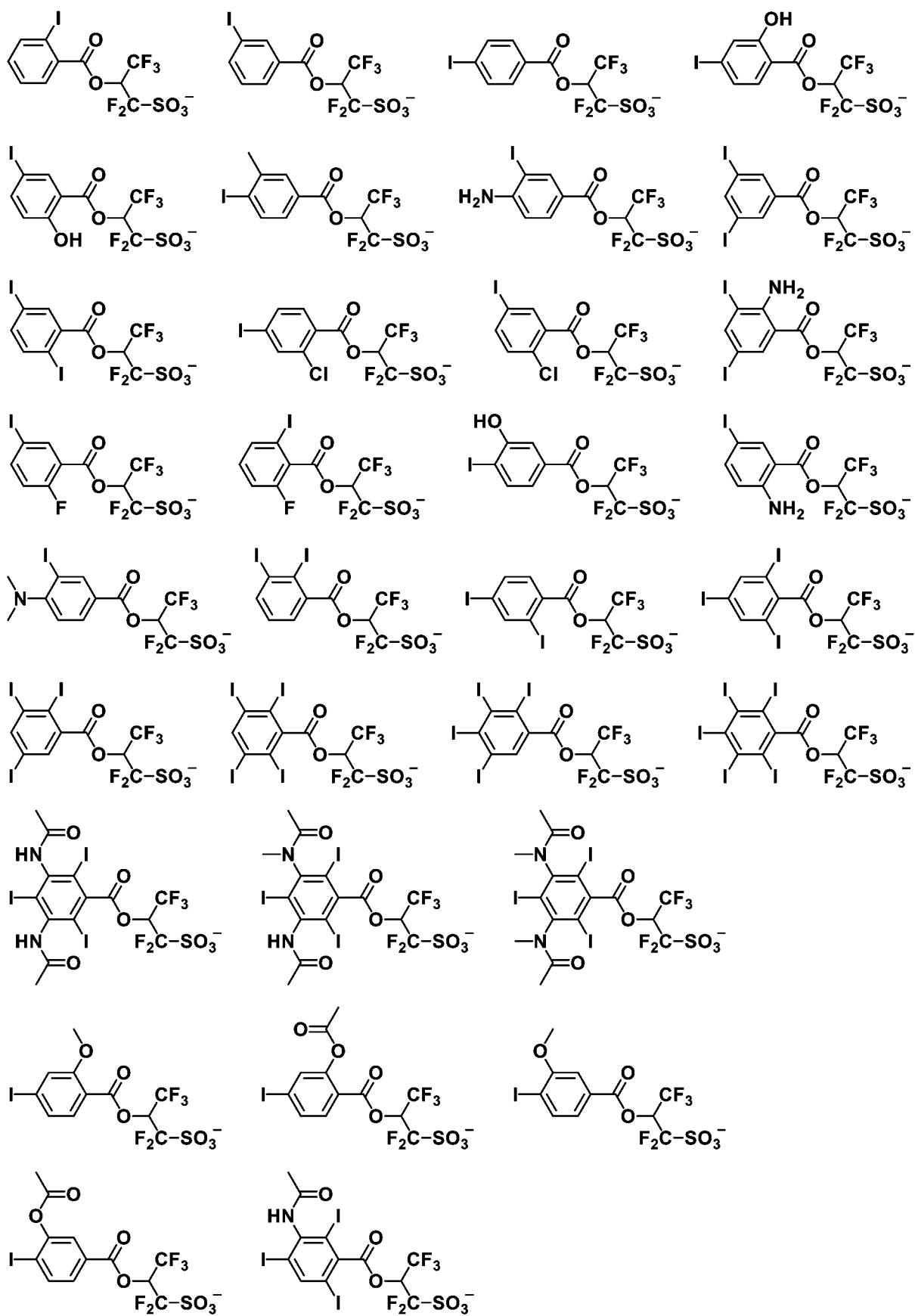
**【0066】**

式(A-1)中， $Rf^{11} \sim Rf^{14}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟它們中之至少1個係氟原子或三氟甲基。又， $Rf^{11}$ 與 $Rf^{12}$ 也可合併形成羰基。 $Rf^{11} \sim Rf^{14}$ 含有的氟原子之合計宜為2以上，為3以上更佳。

**【0067】**

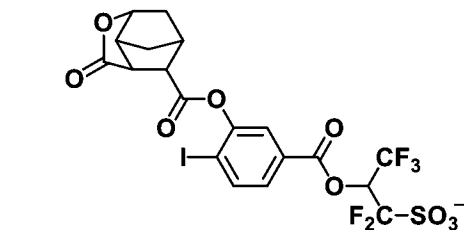
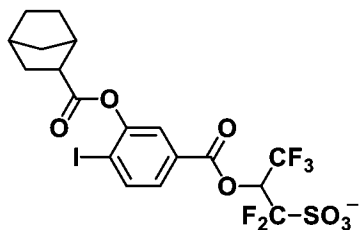
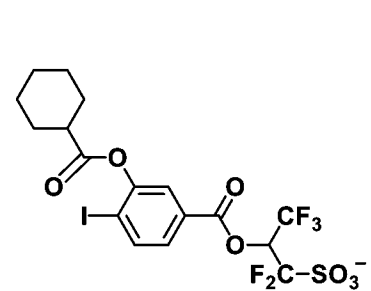
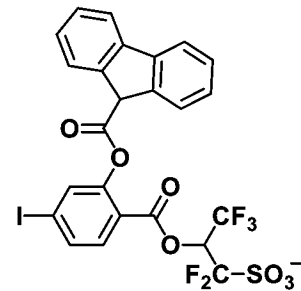
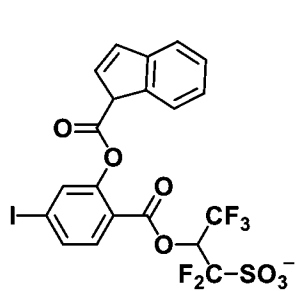
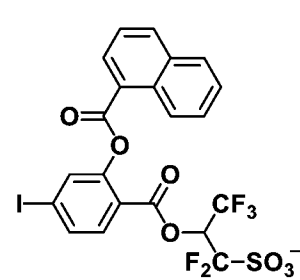
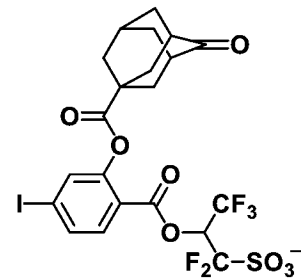
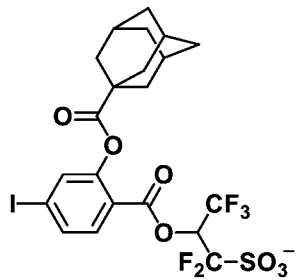
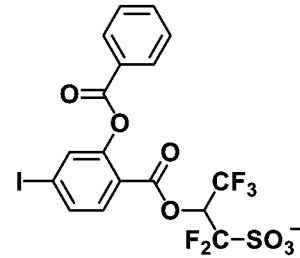
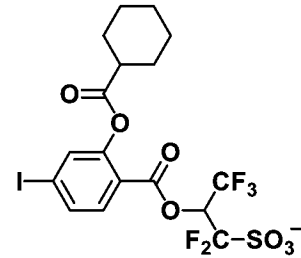
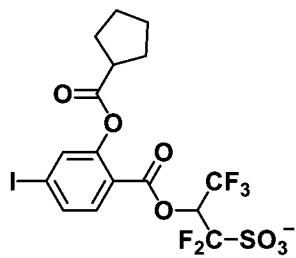
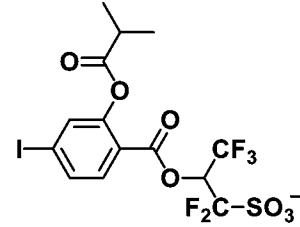
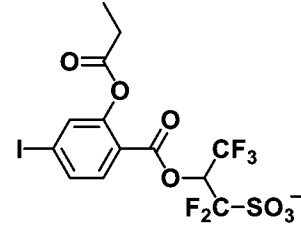
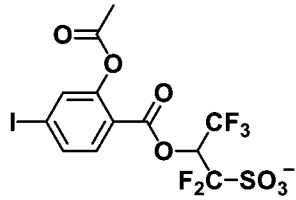
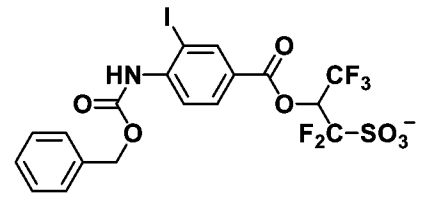
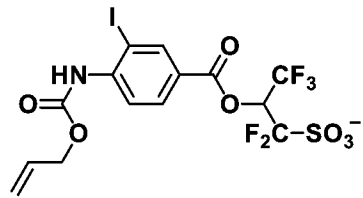
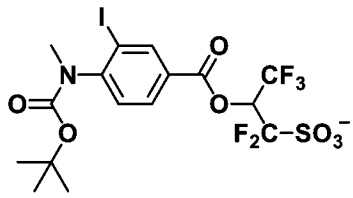
式(A-1)表示之陰離子可列舉如下所示者，但不限於此。

[化30]



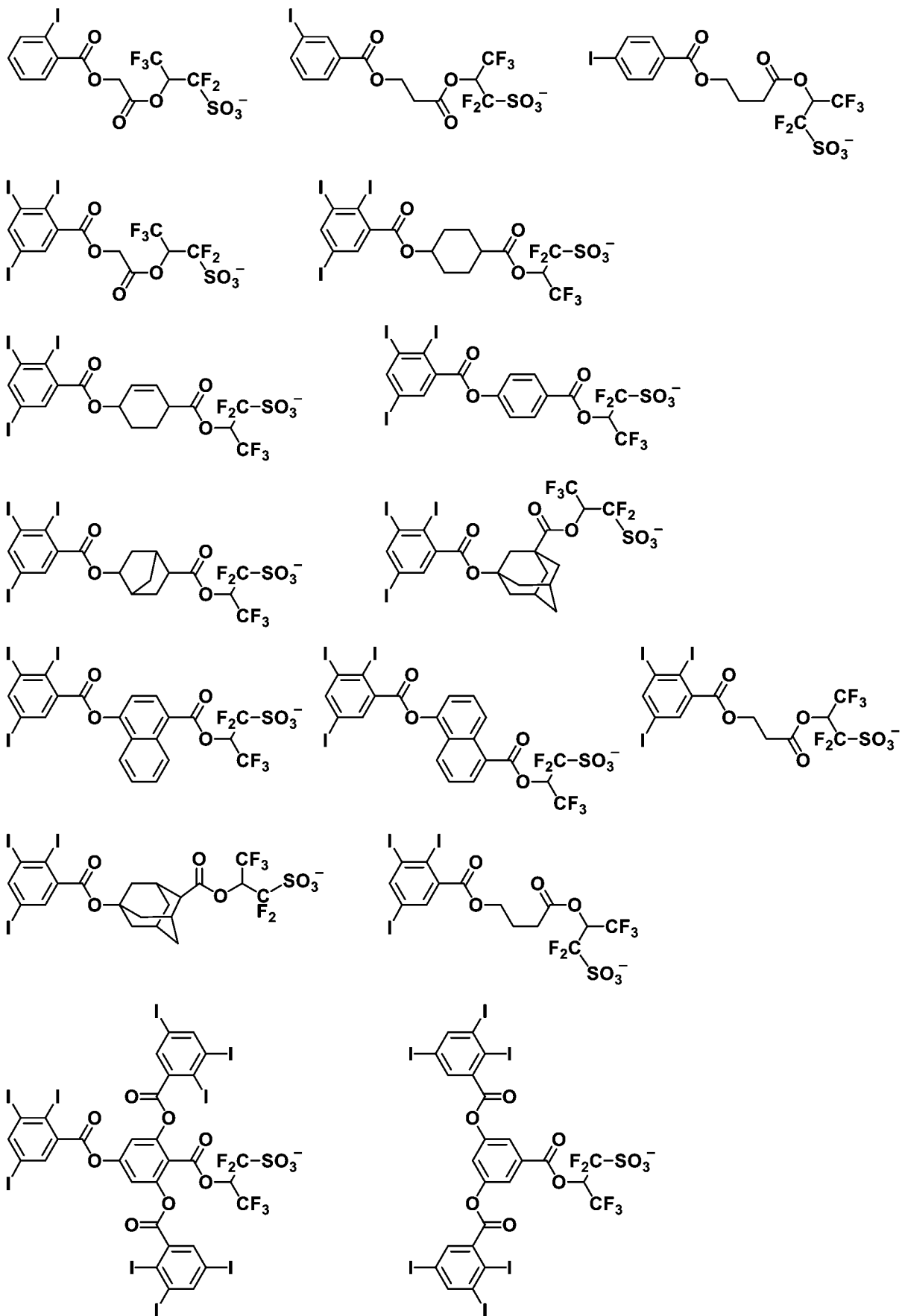
【0068】

[化31]



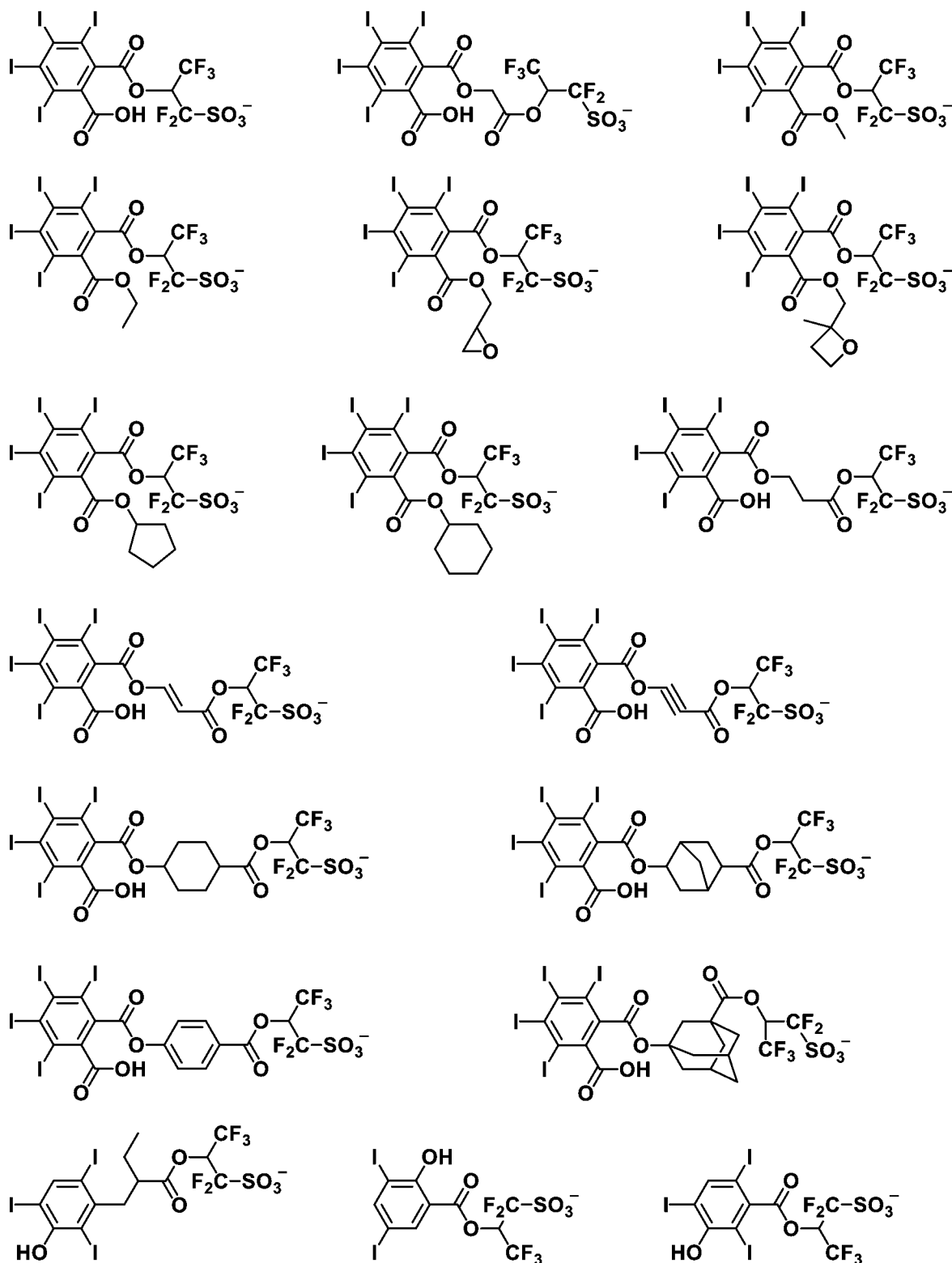
【0069】

[化32]



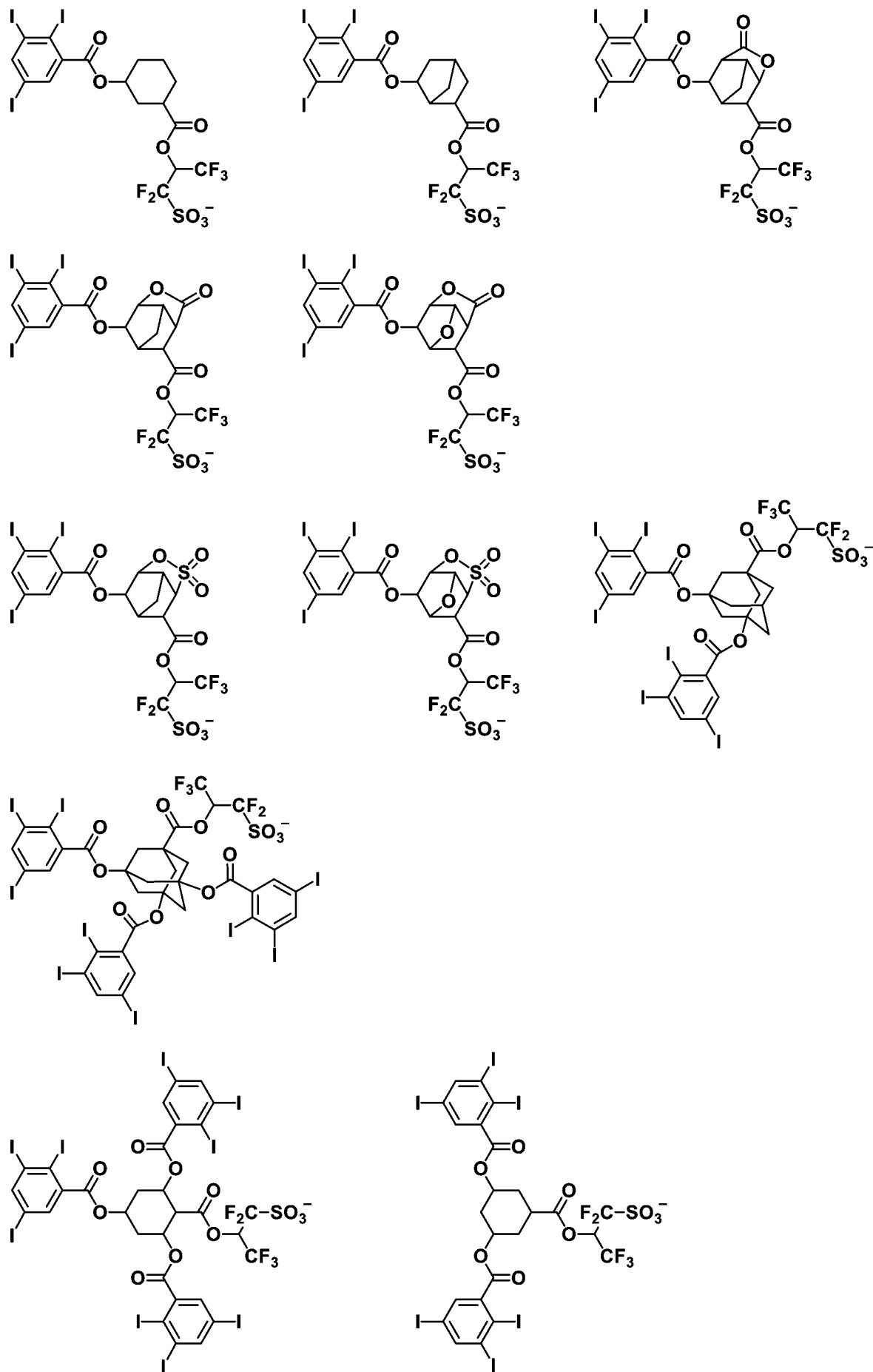
【0070】

[化33]



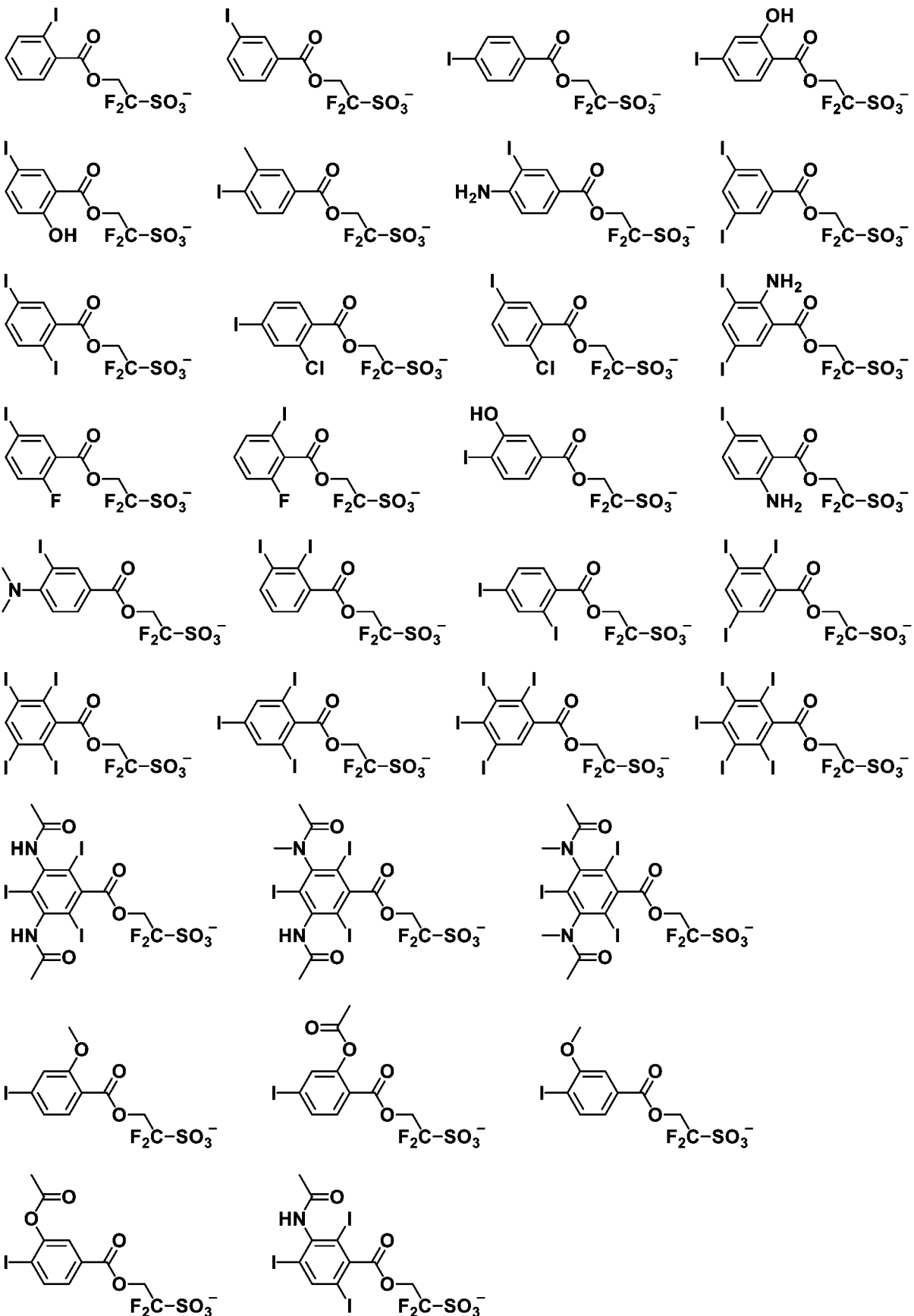
【0071】

[化34]



【0072】

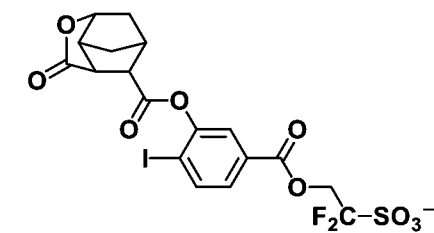
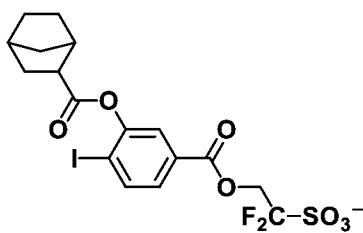
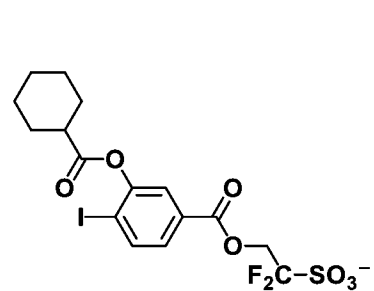
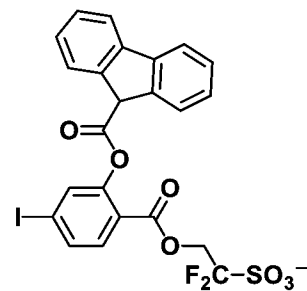
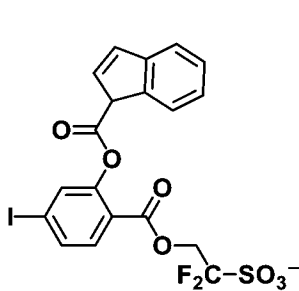
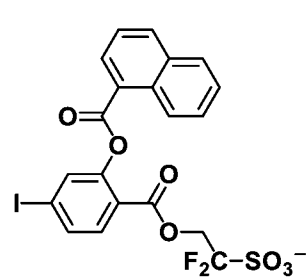
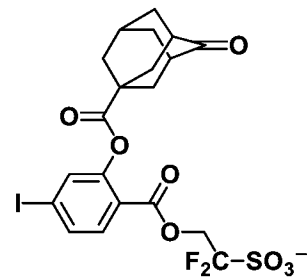
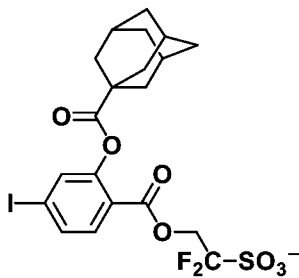
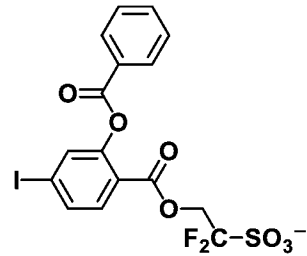
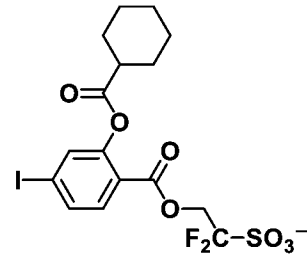
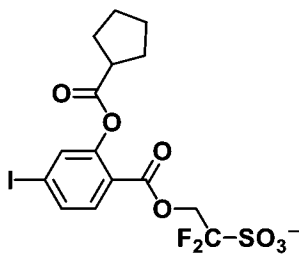
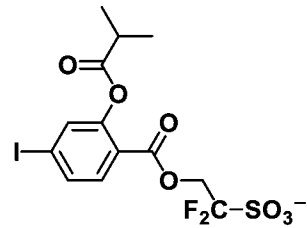
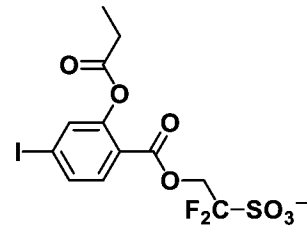
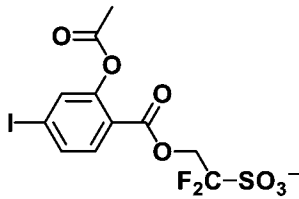
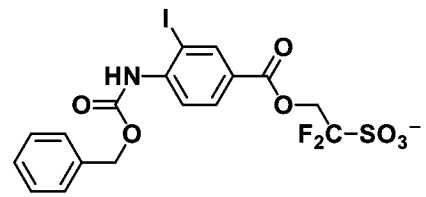
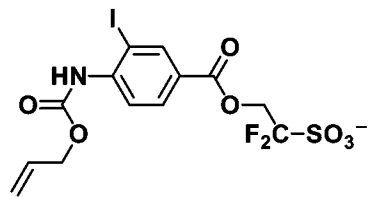
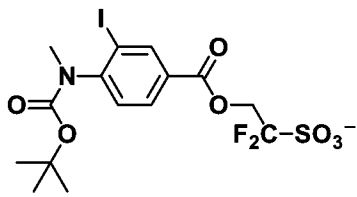
[化35]



第 41 頁，共 124 頁(發明說明書)

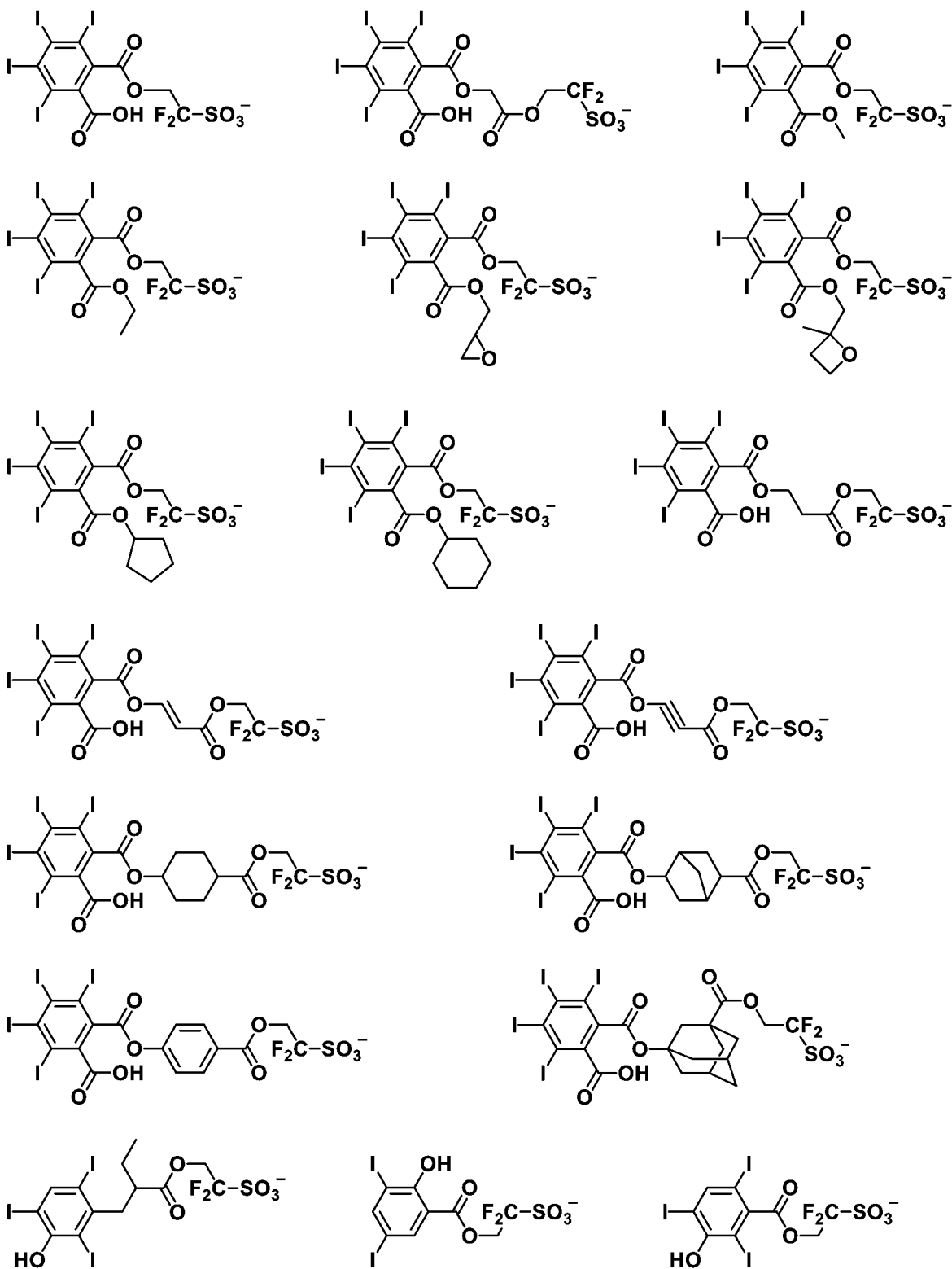
【0073】

[化36]



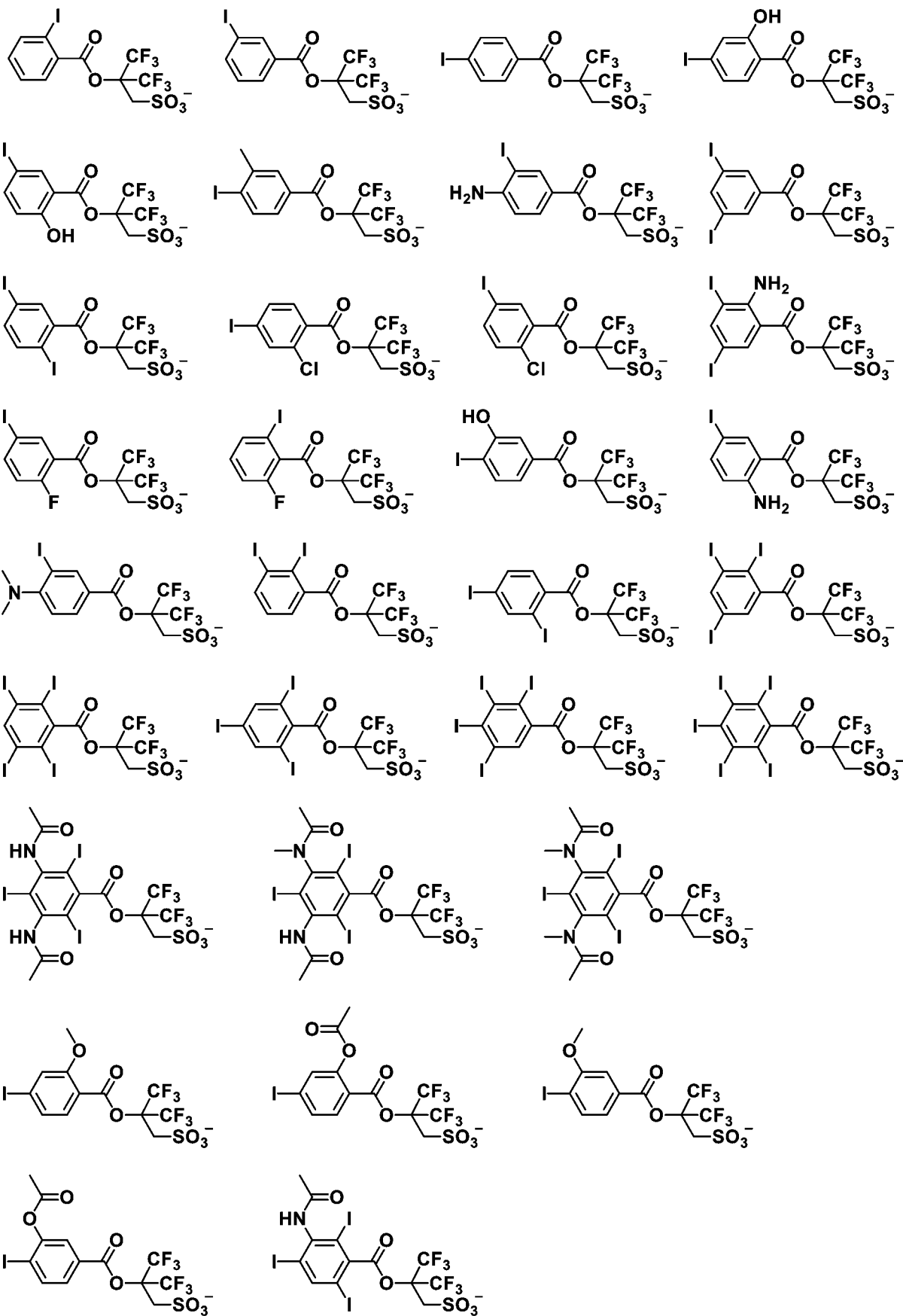
【0074】

[化37]



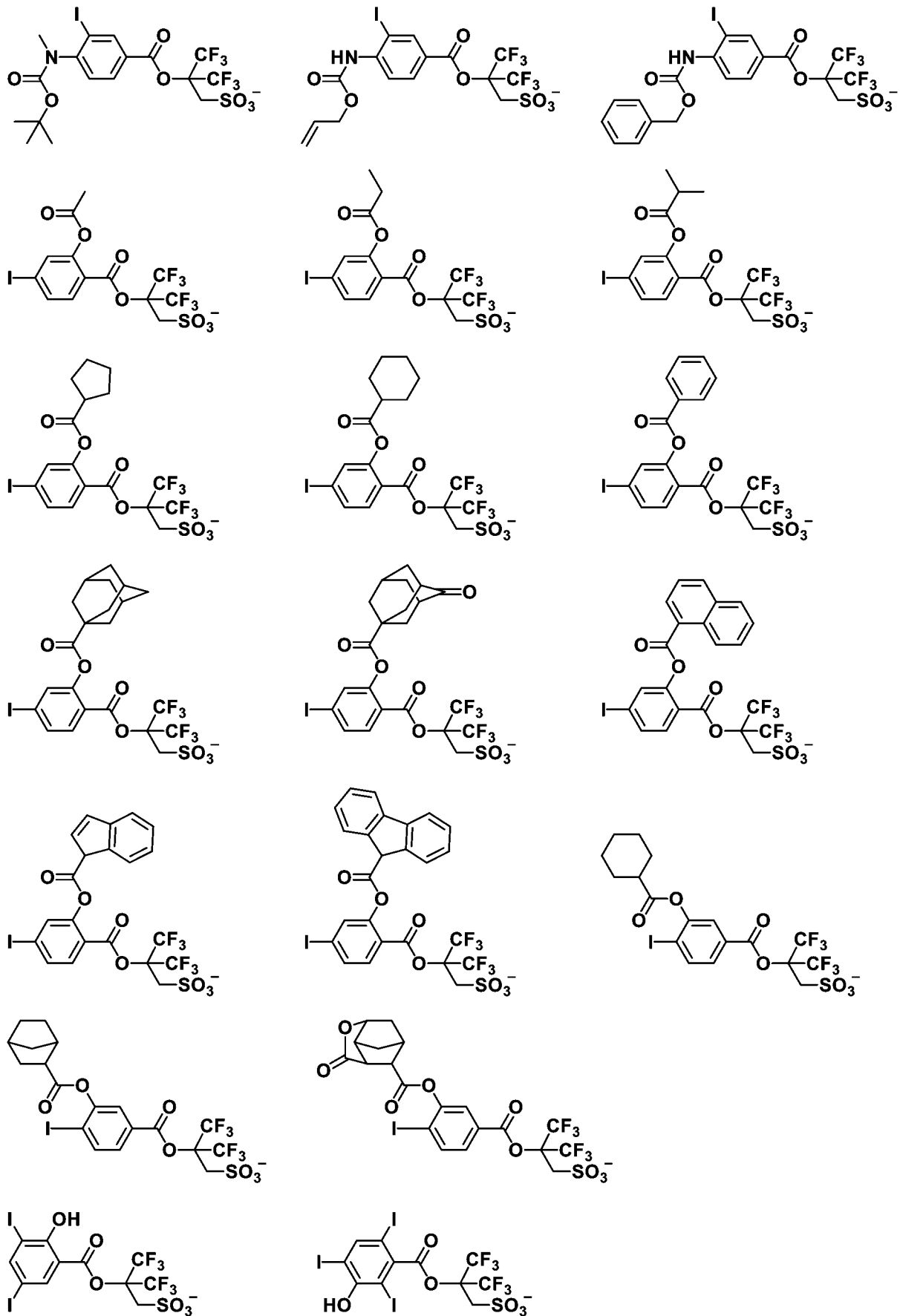
【0075】

[化38]



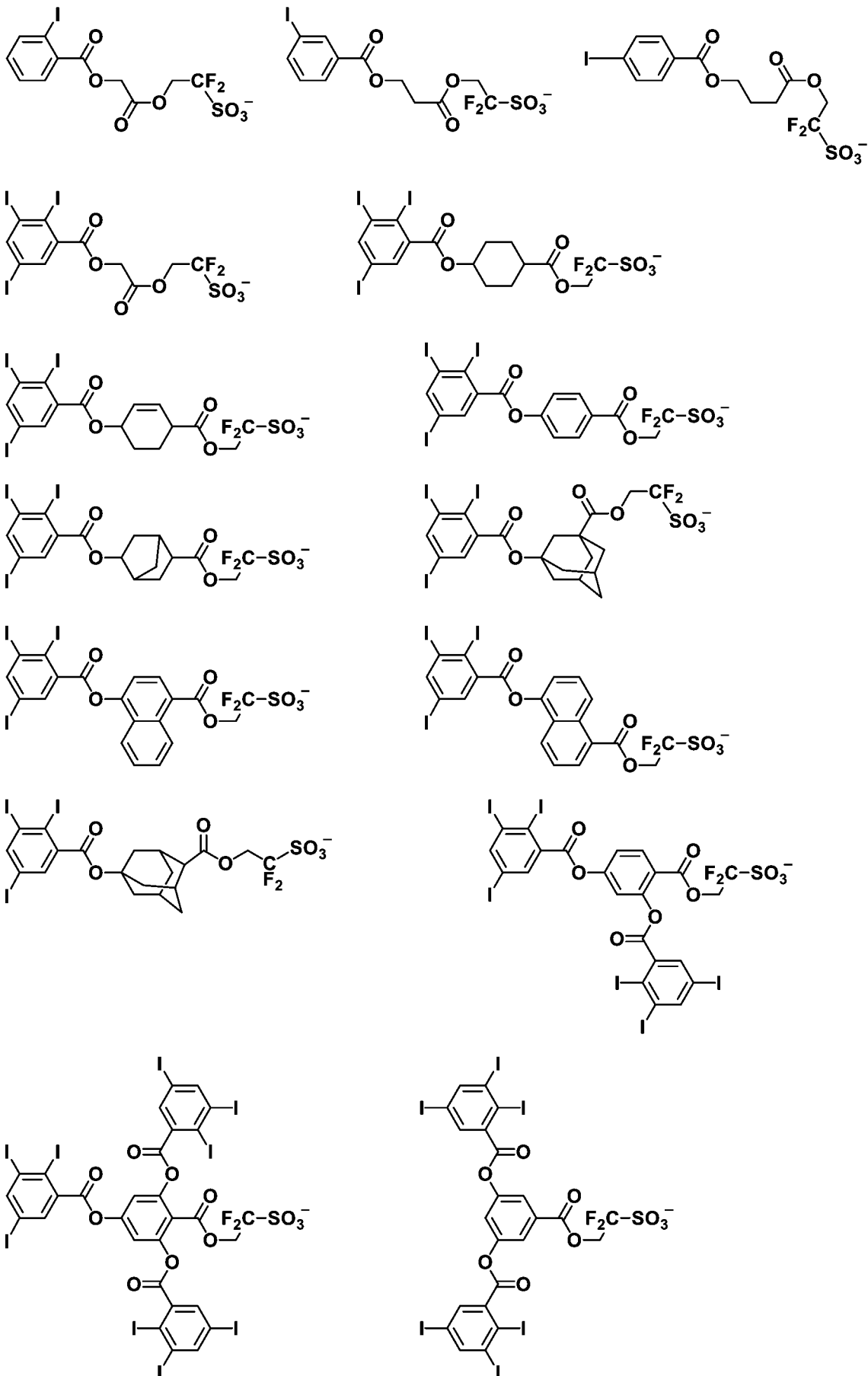
【0076】

[化39]



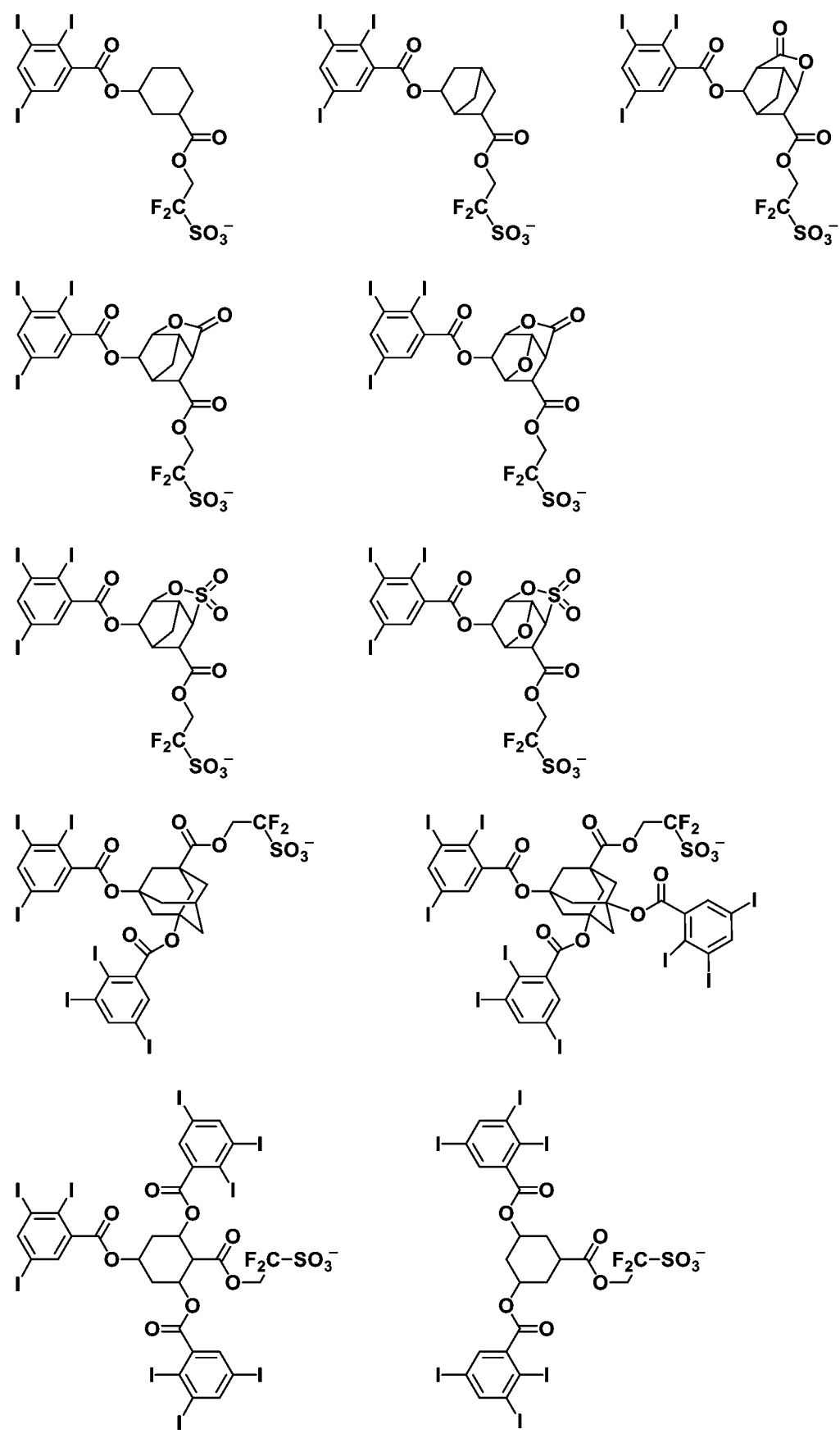
【0077】

[化40]



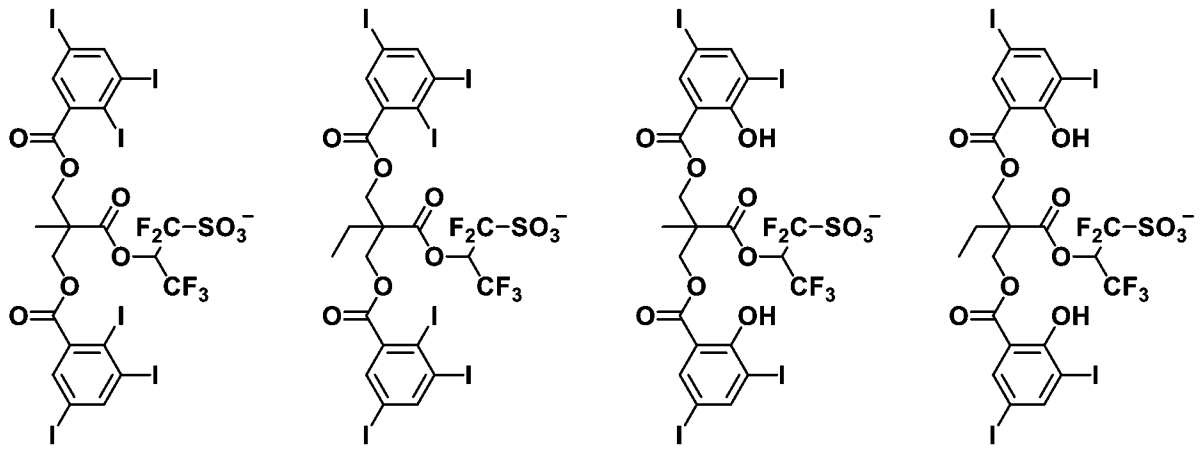
【0078】

[化41]



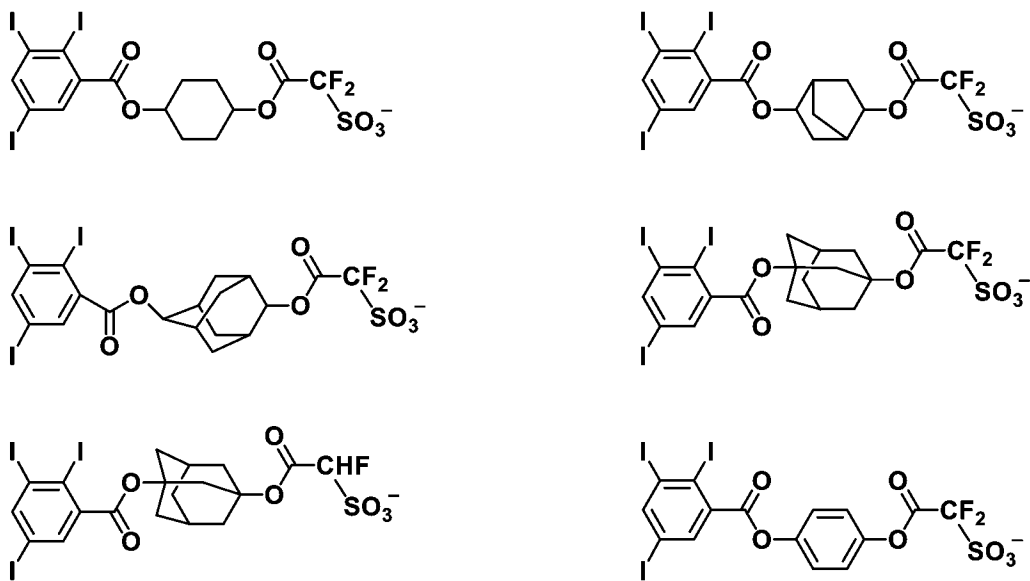
【0079】

[化42]



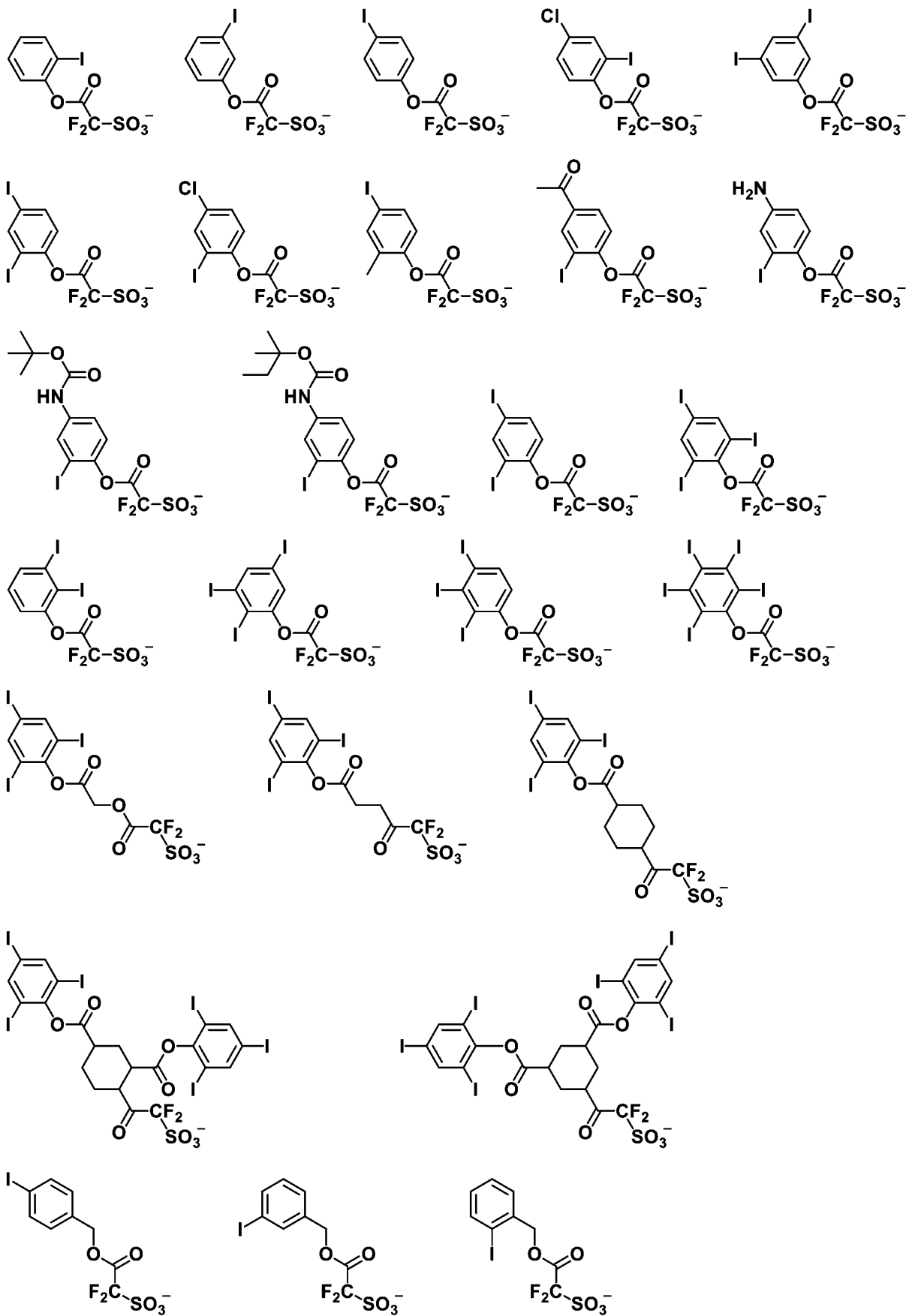
【0080】

[化43]



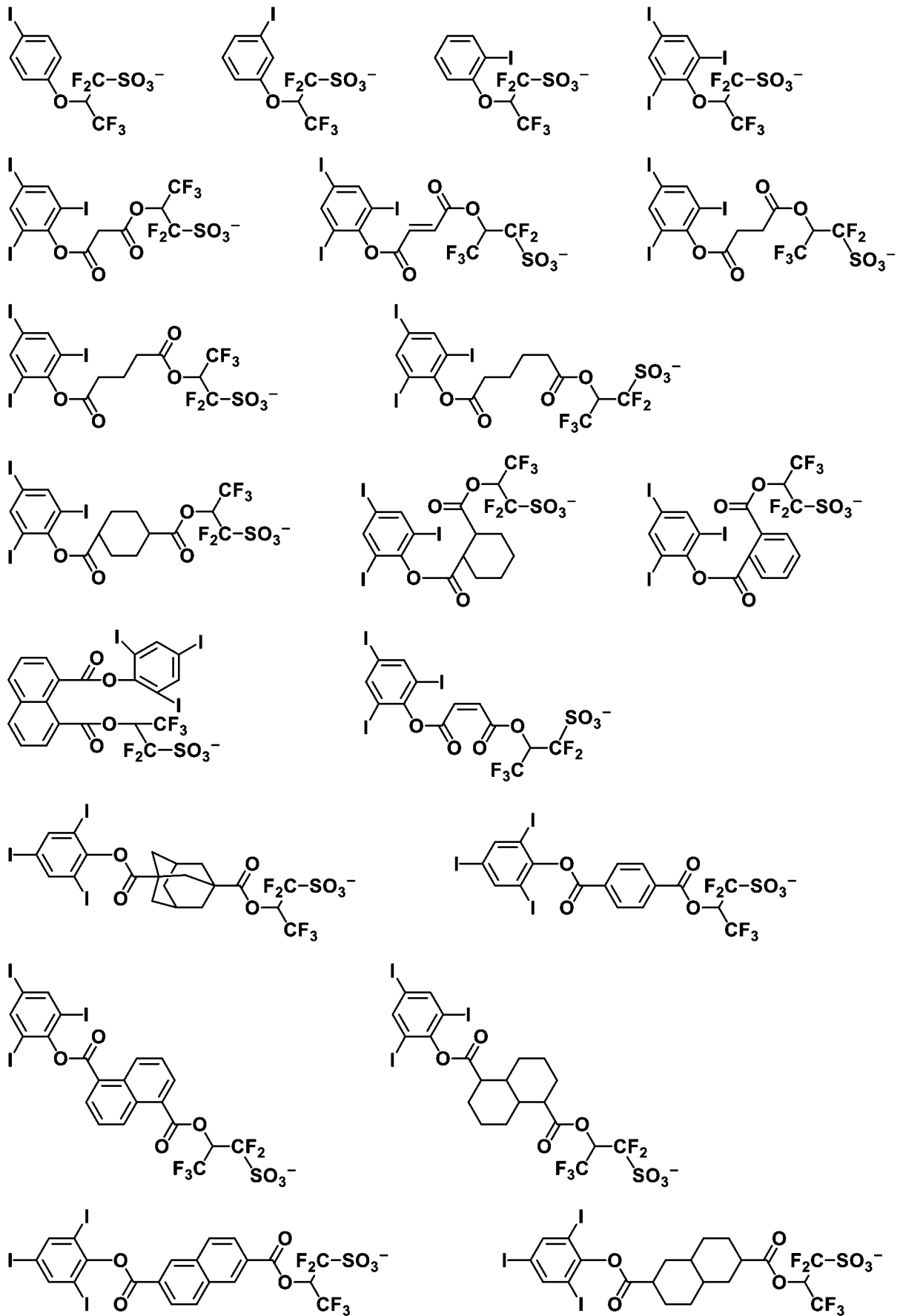
【0081】

[化44]



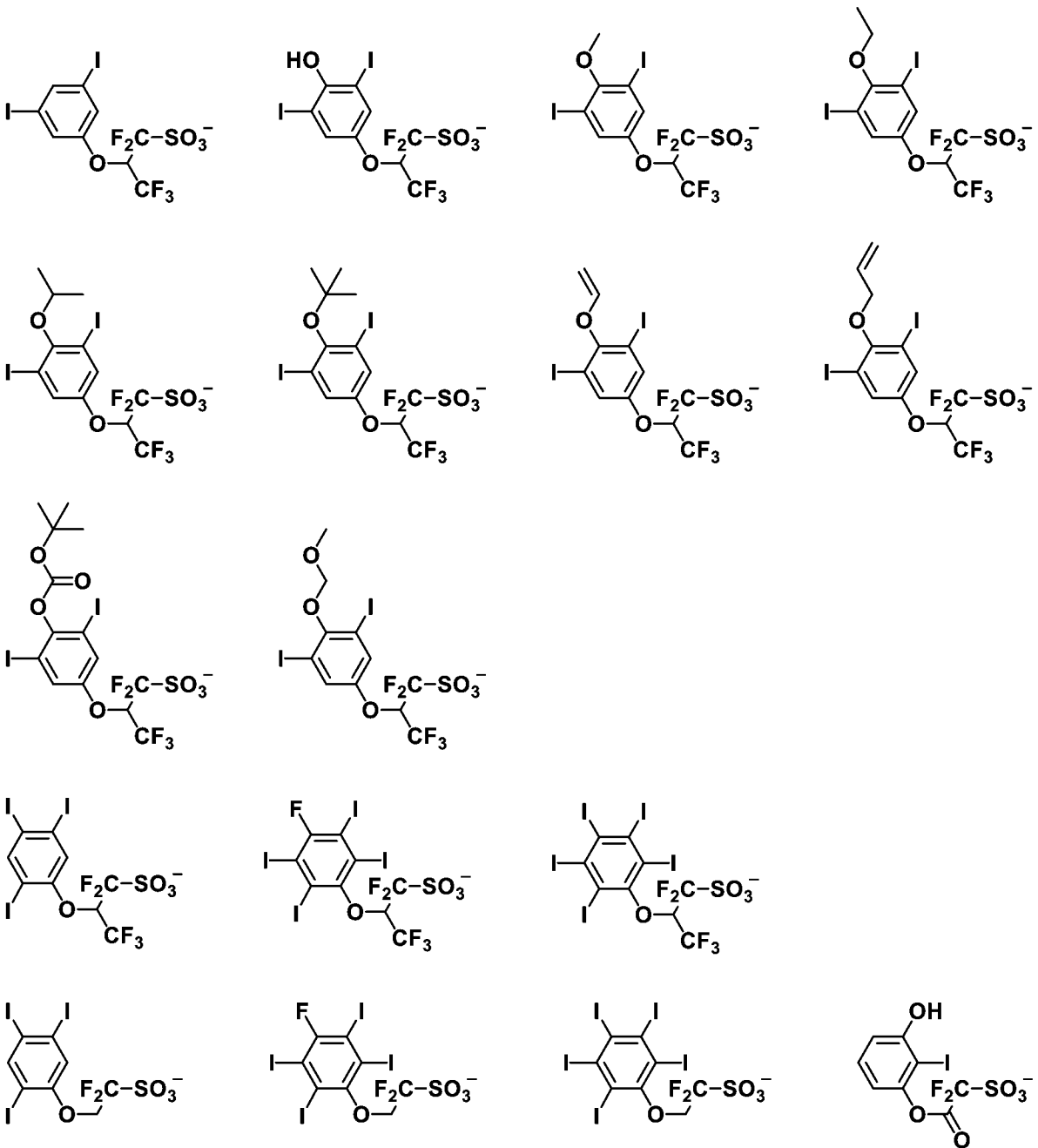
【0082】

[化45]



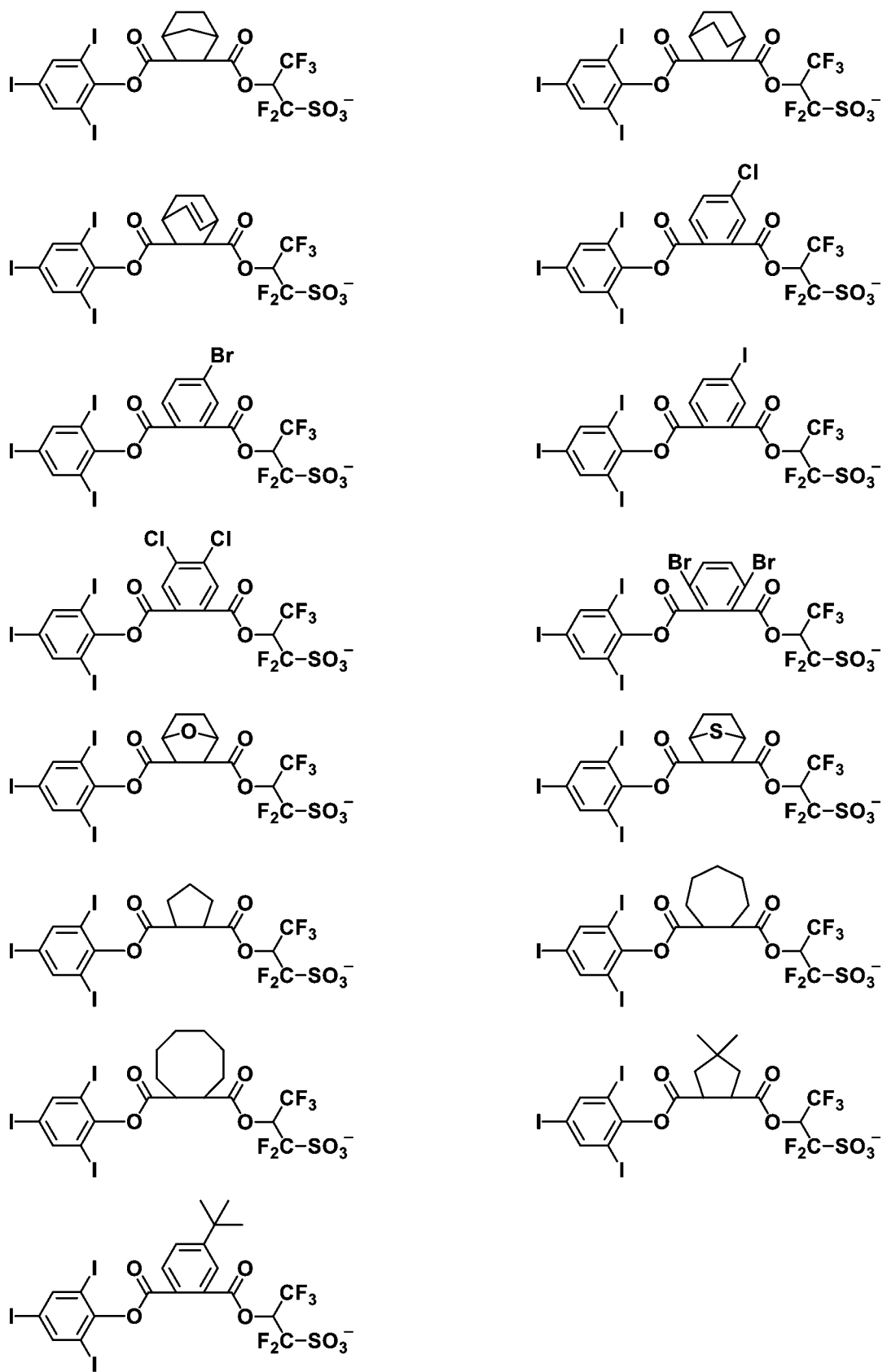
【0083】

[化46]



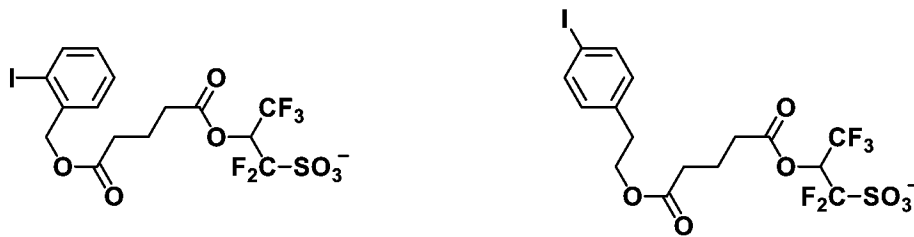
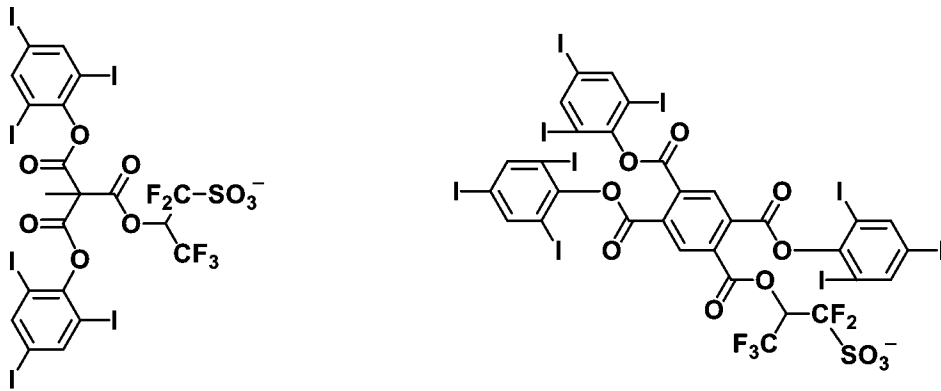
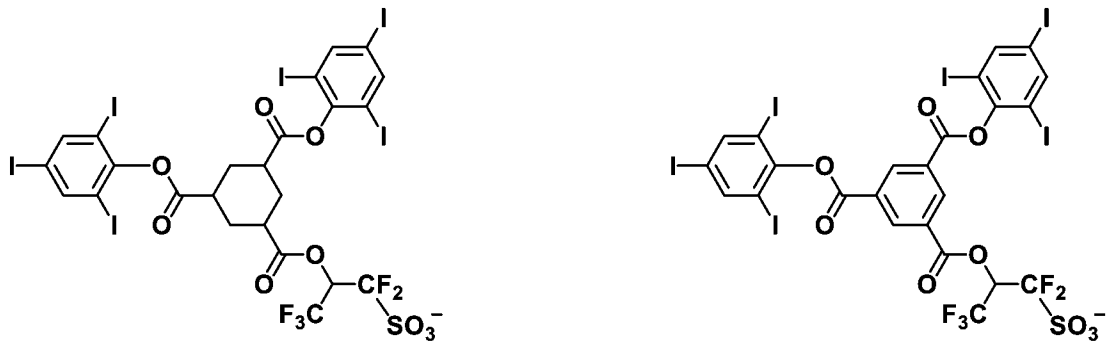
【0084】

[化47]



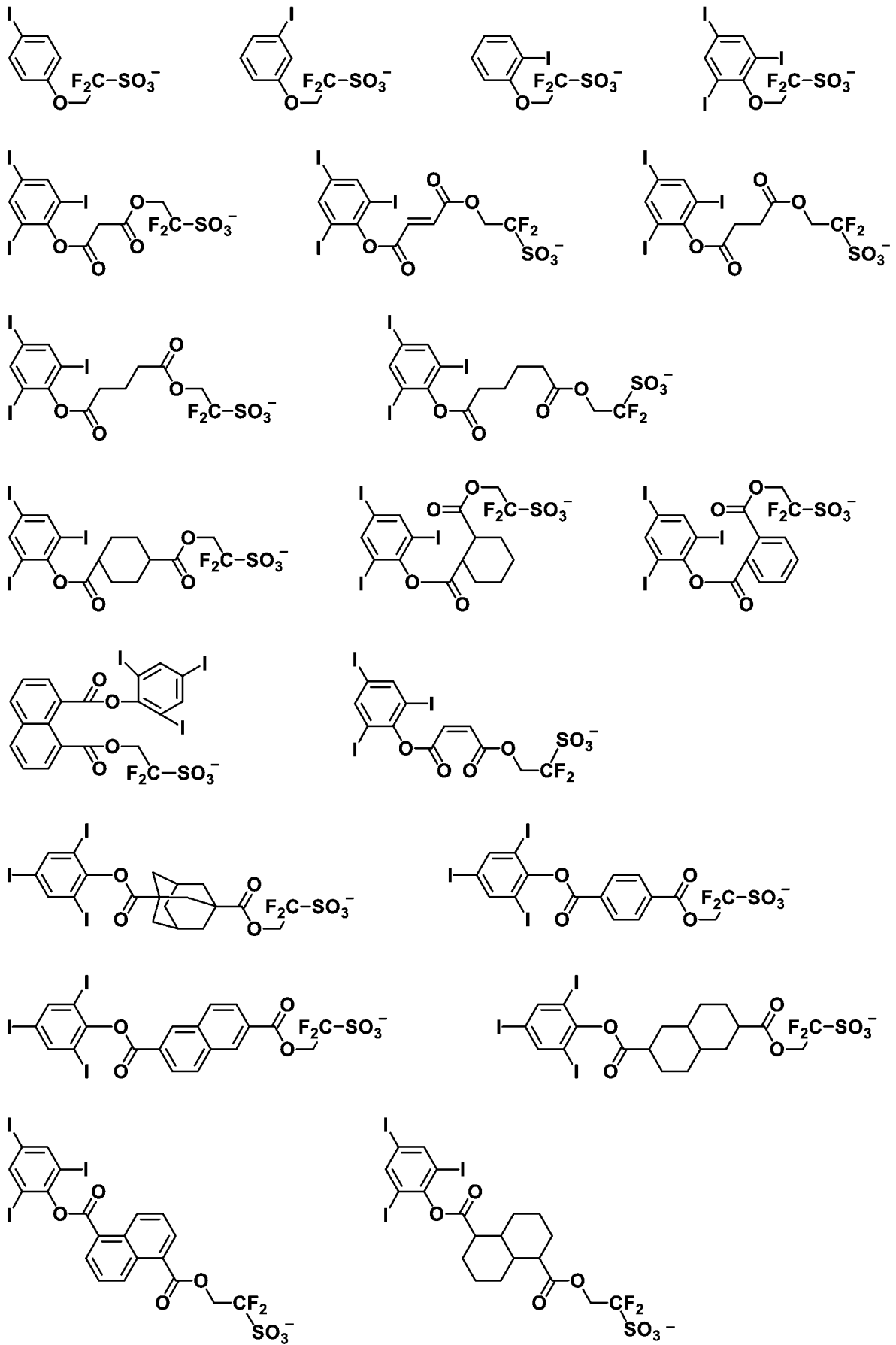
【0085】

[化48]



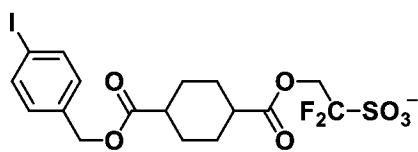
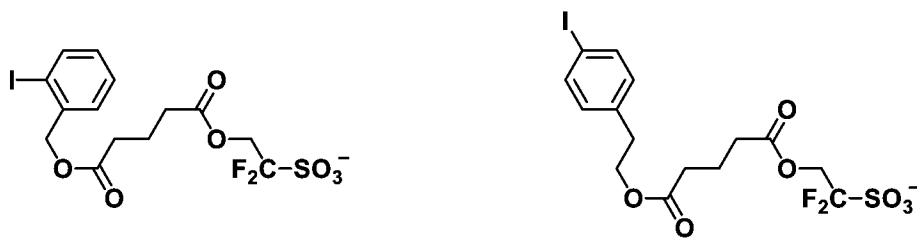
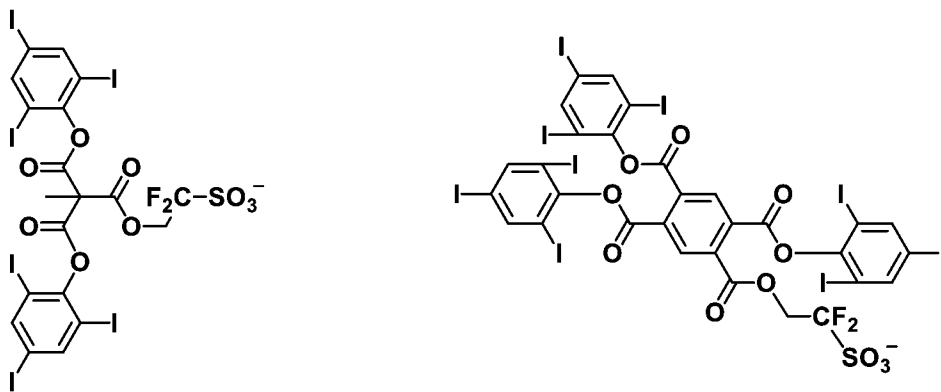
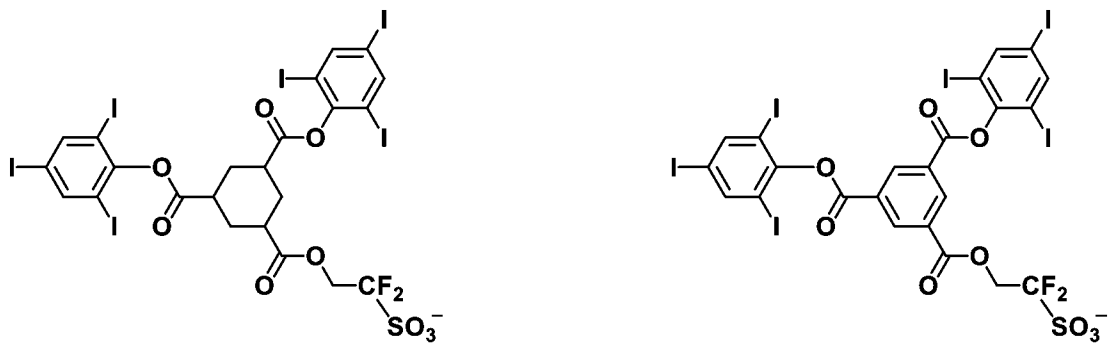
【0086】

[化49]



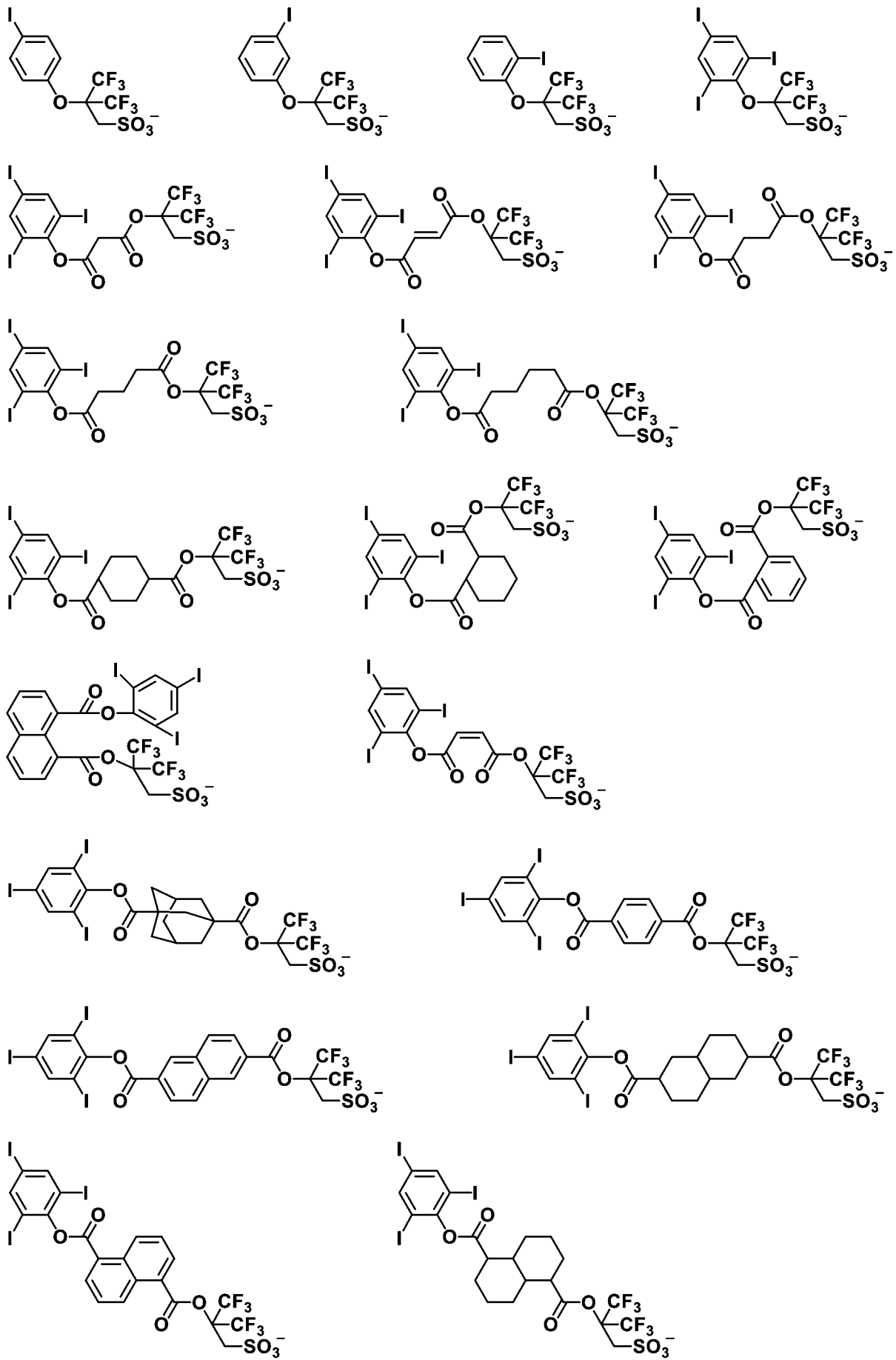
【0087】

[化50]



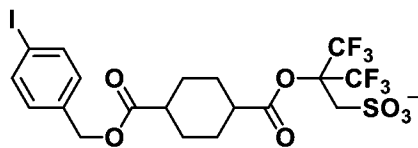
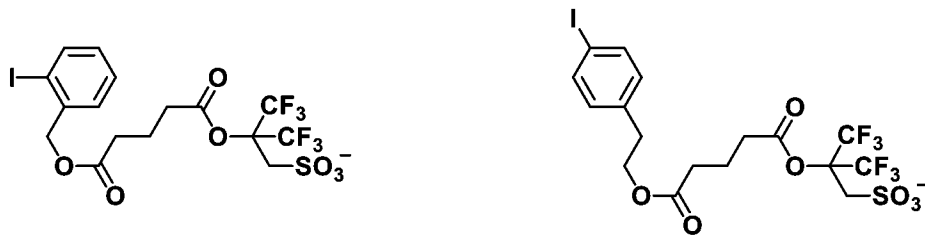
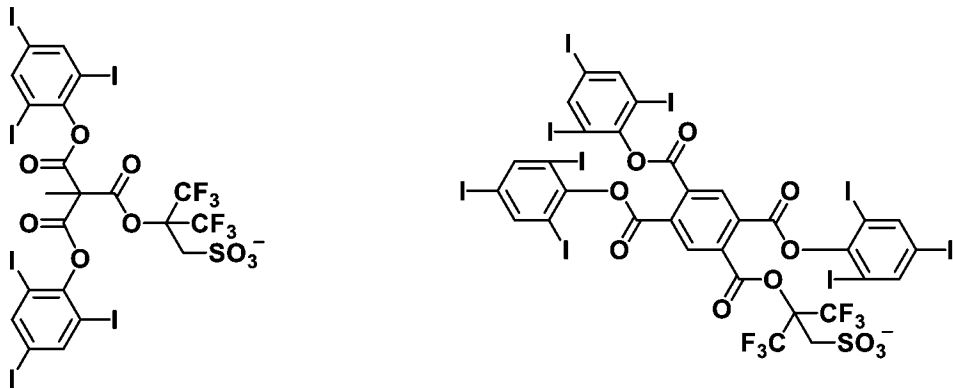
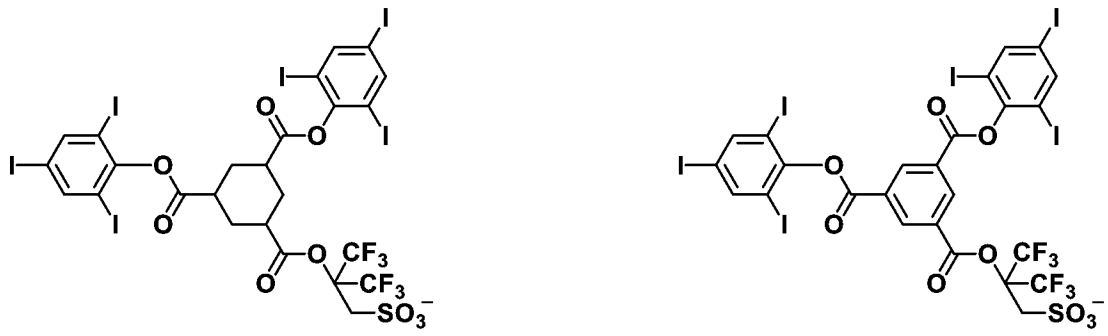
【0088】

[化51]



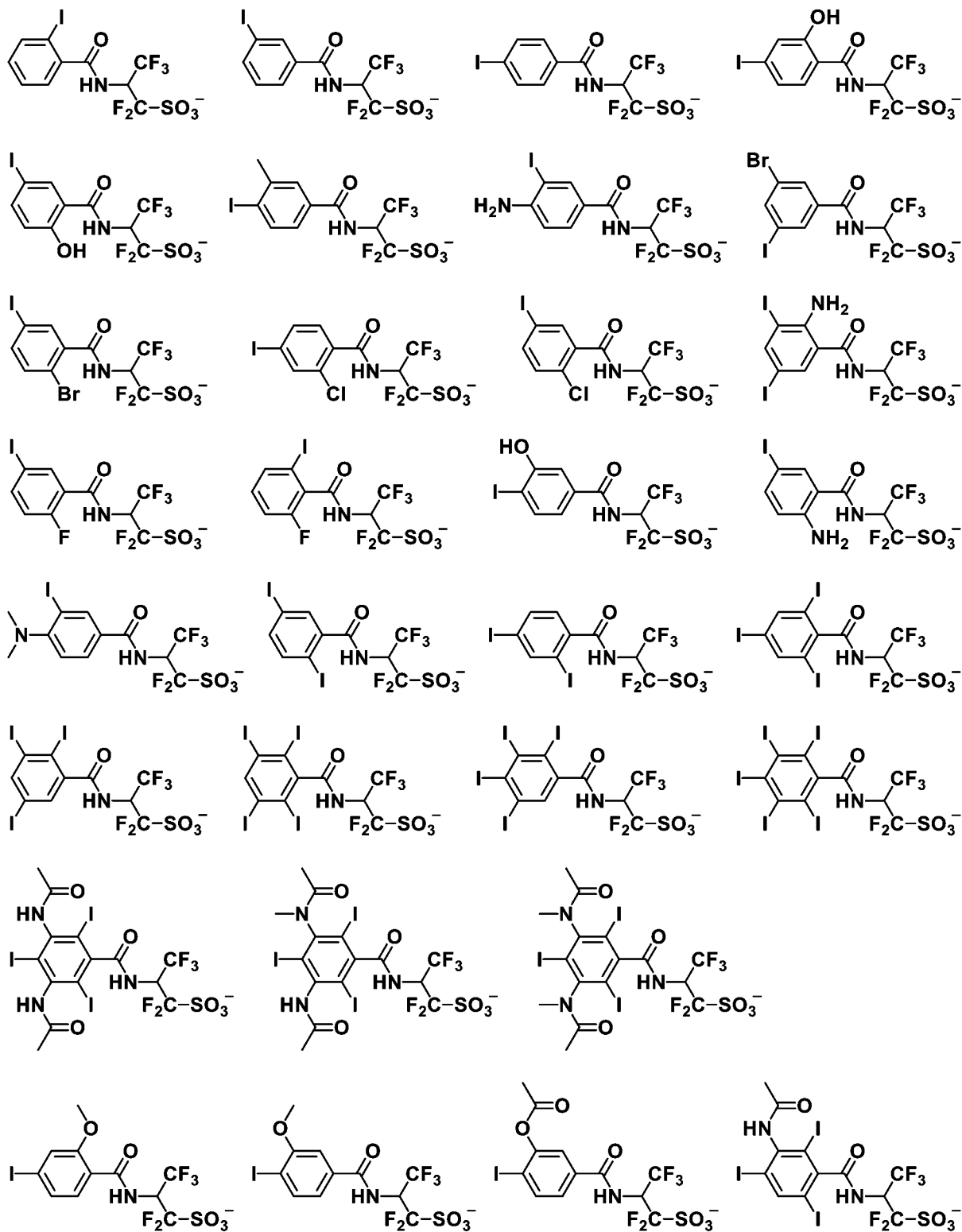
【0089】

[化52]



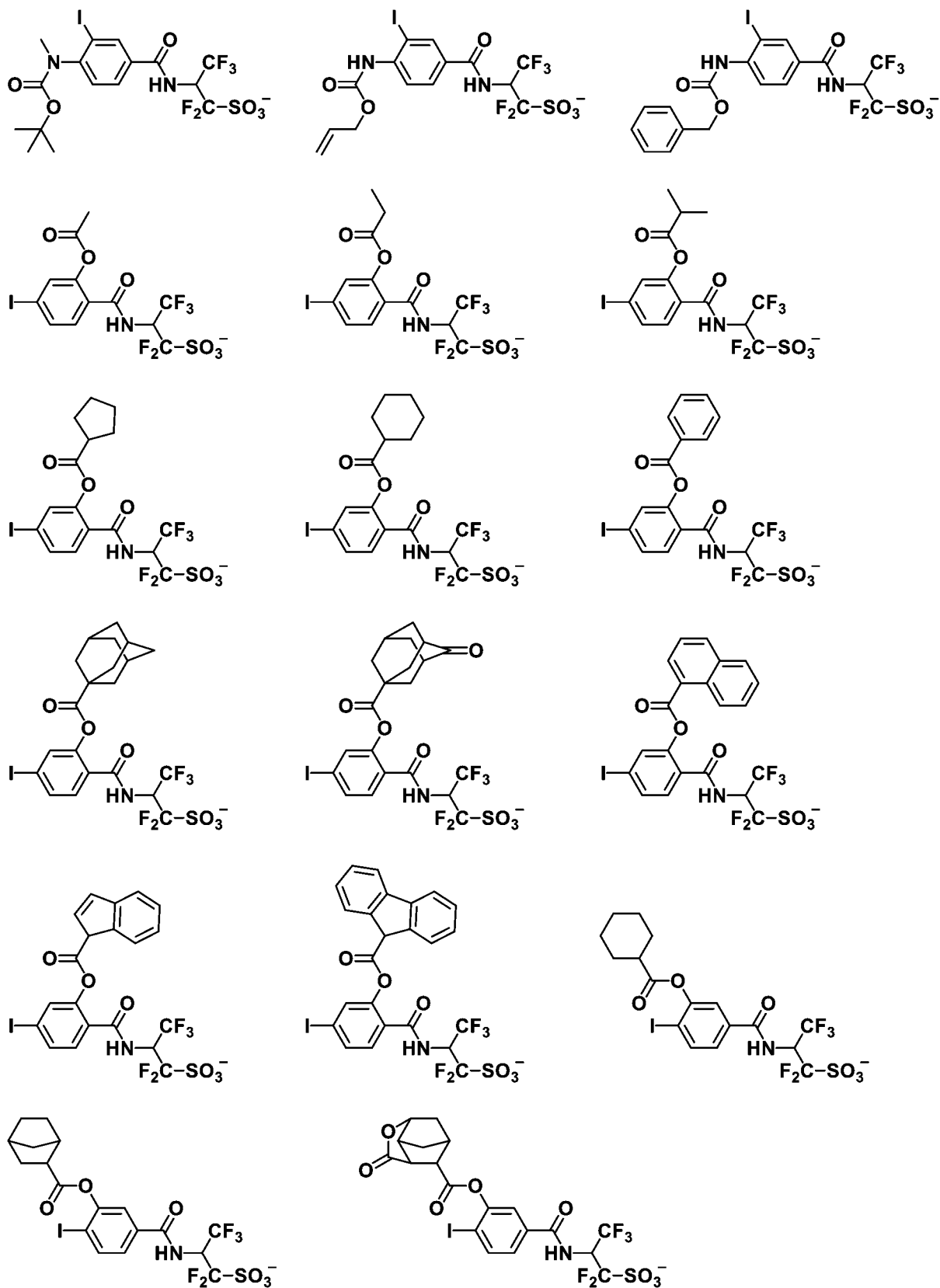
【0090】

[化53]



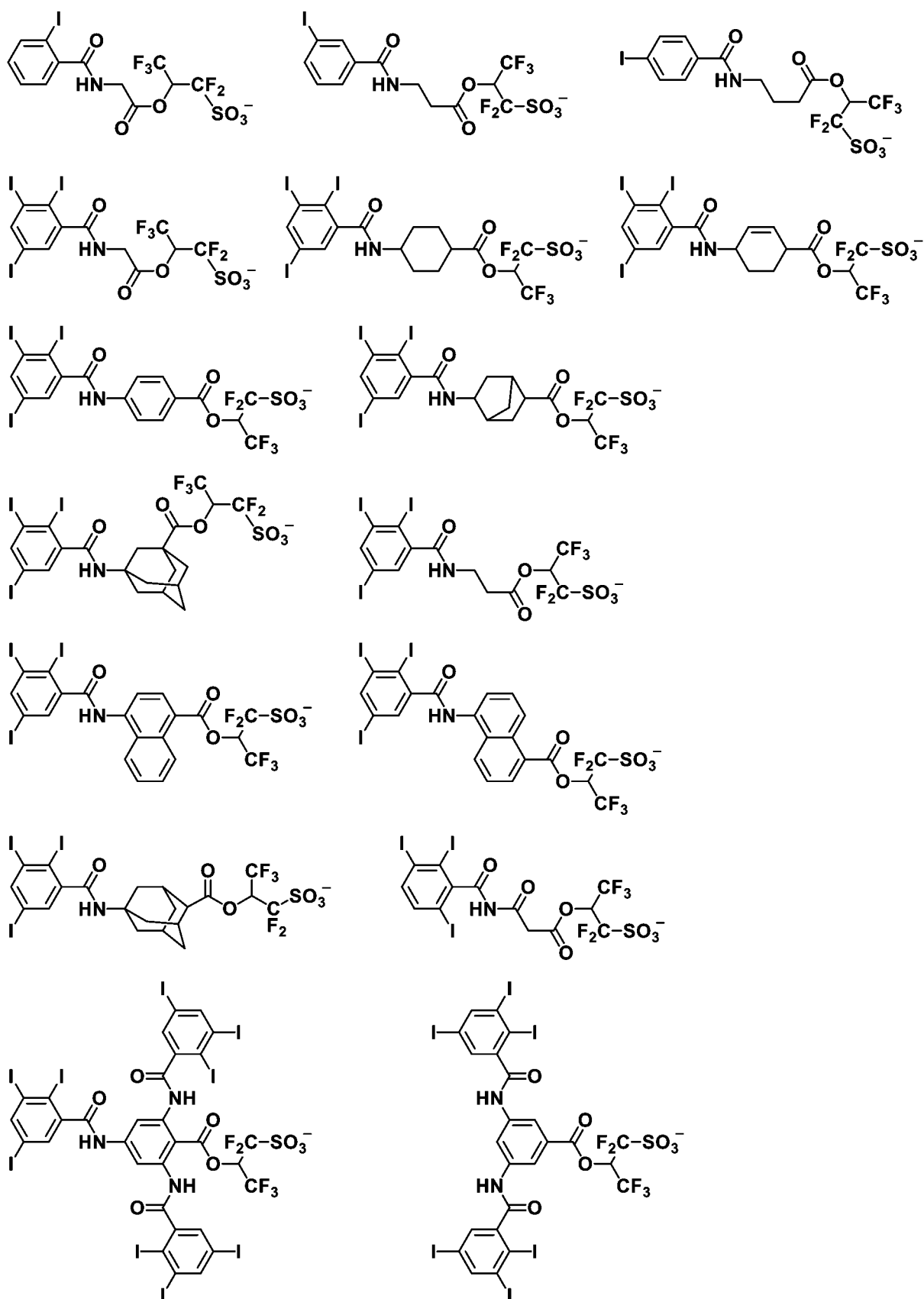
【0091】

[化54]



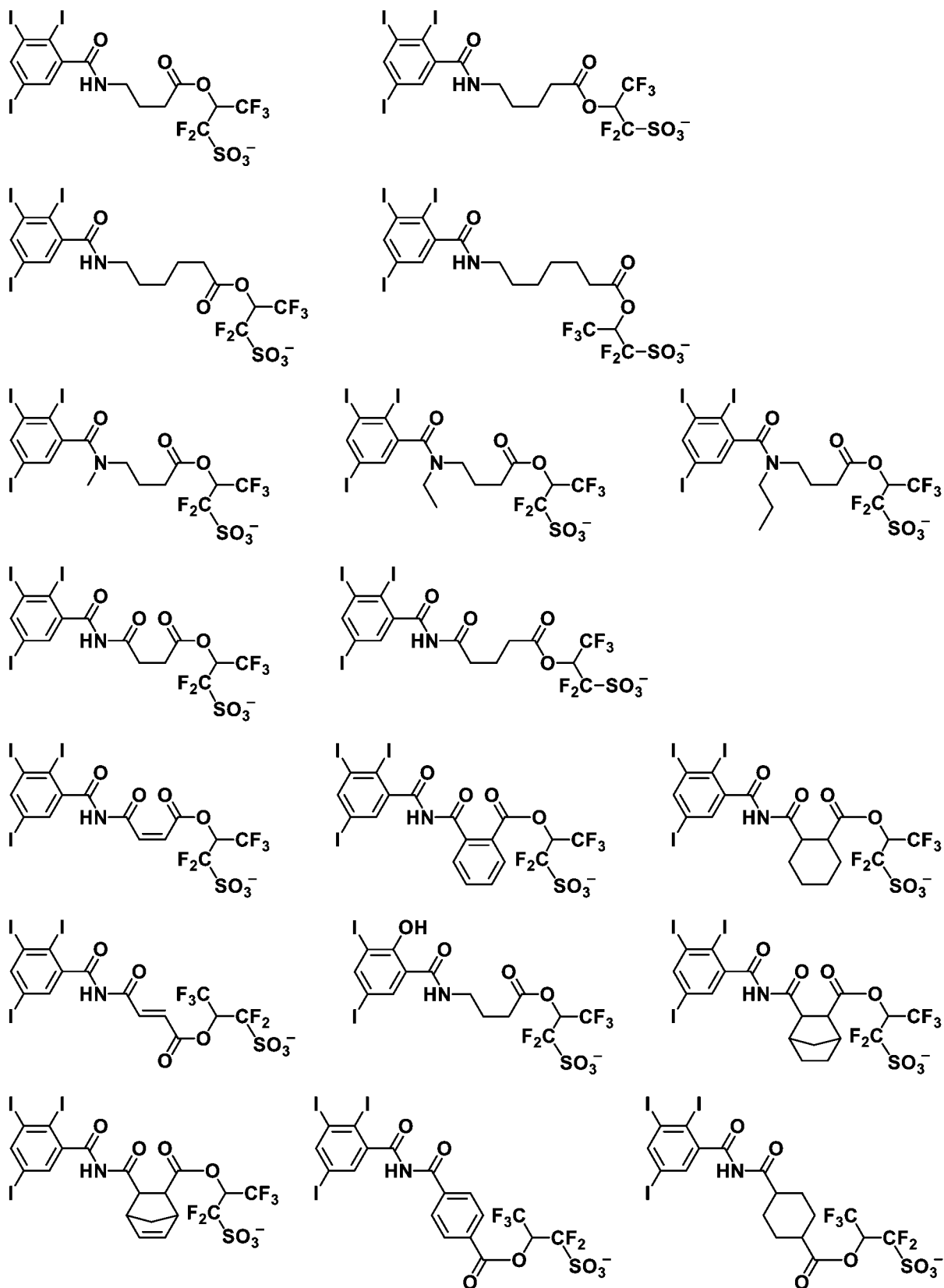
【0092】

[化55]



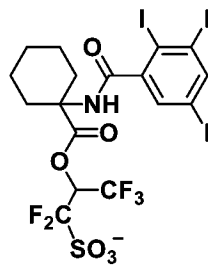
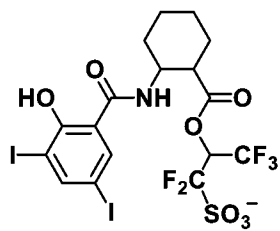
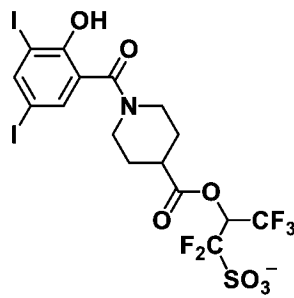
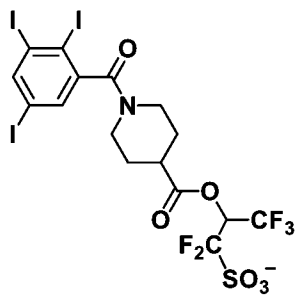
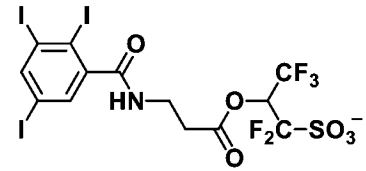
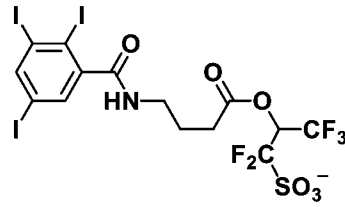
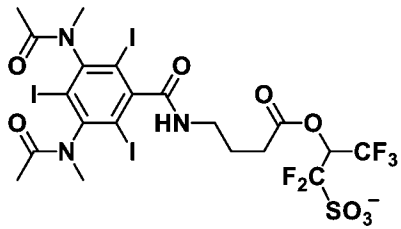
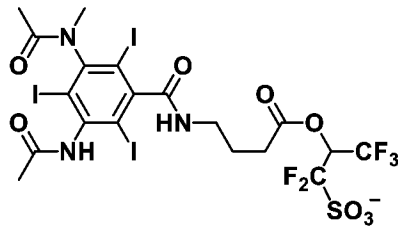
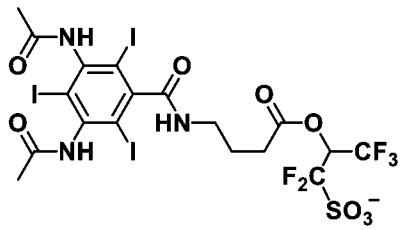
【0093】

[化56]



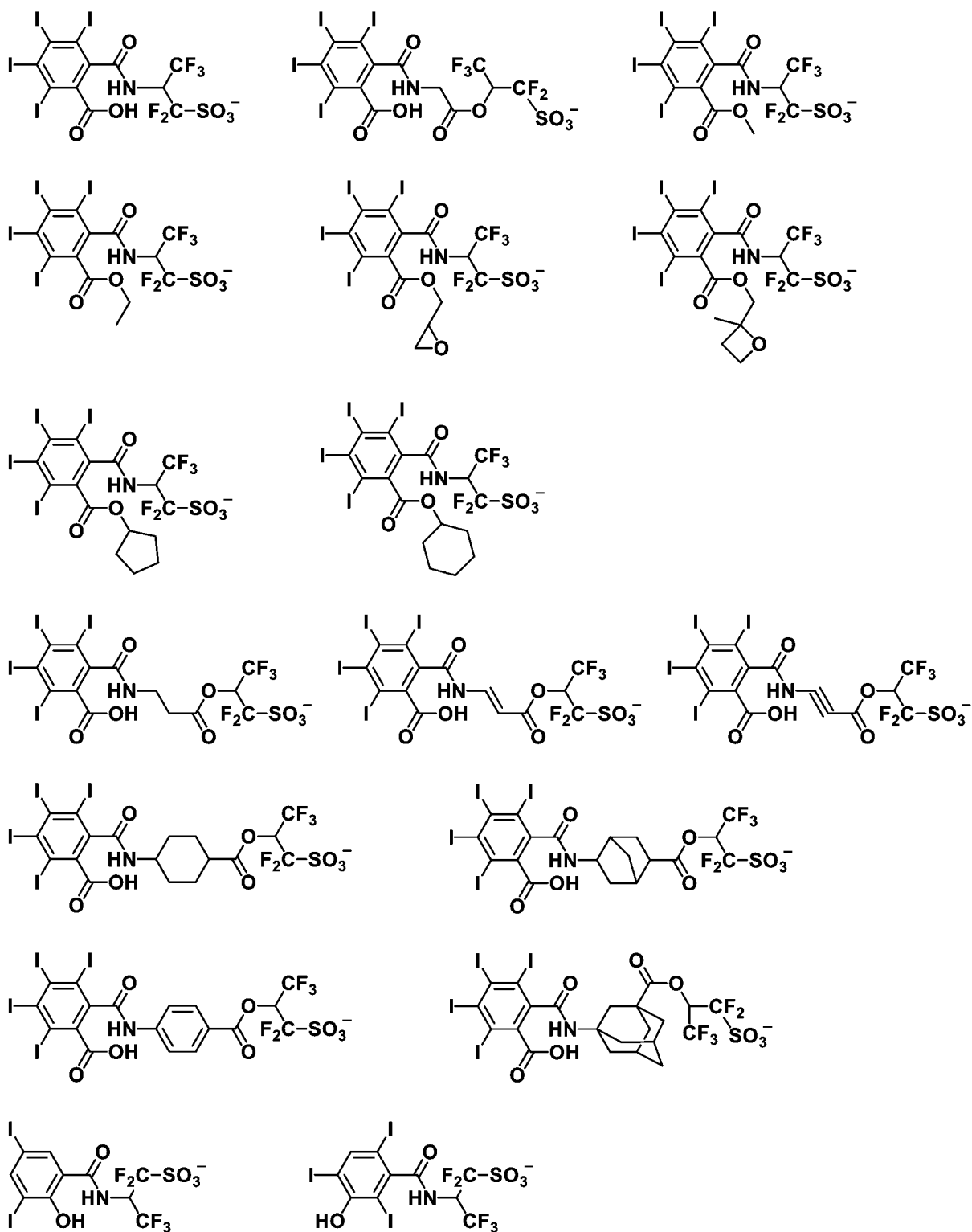
【0094】

[化57]



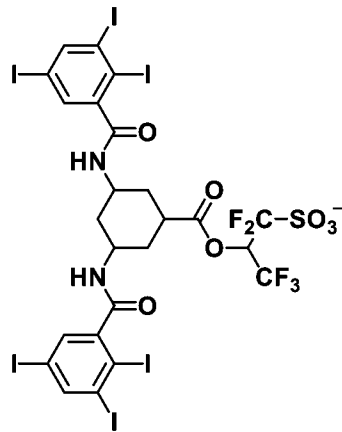
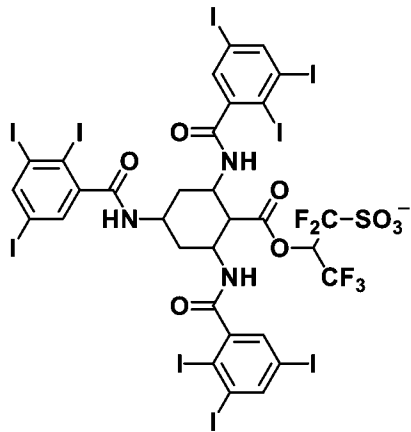
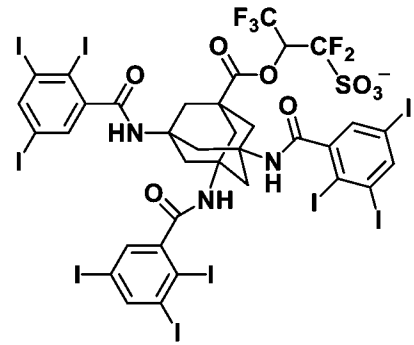
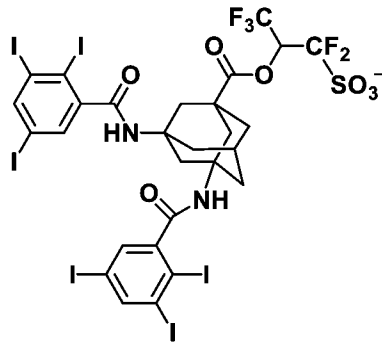
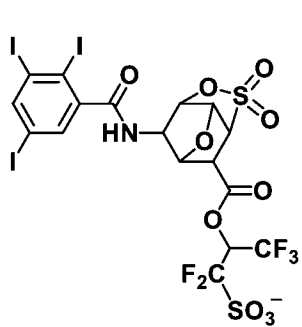
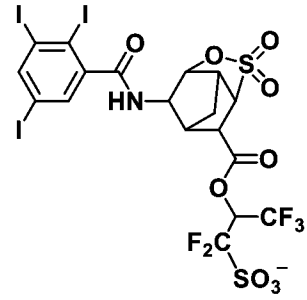
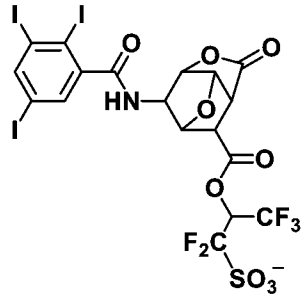
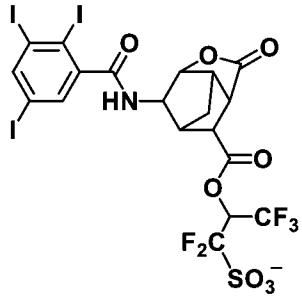
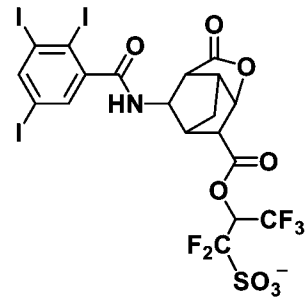
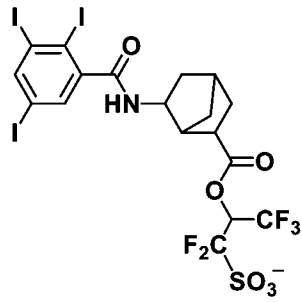
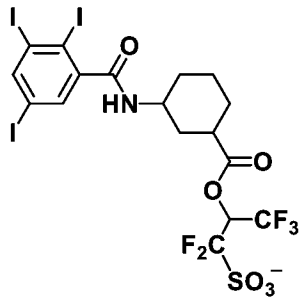
【0095】

[化58]



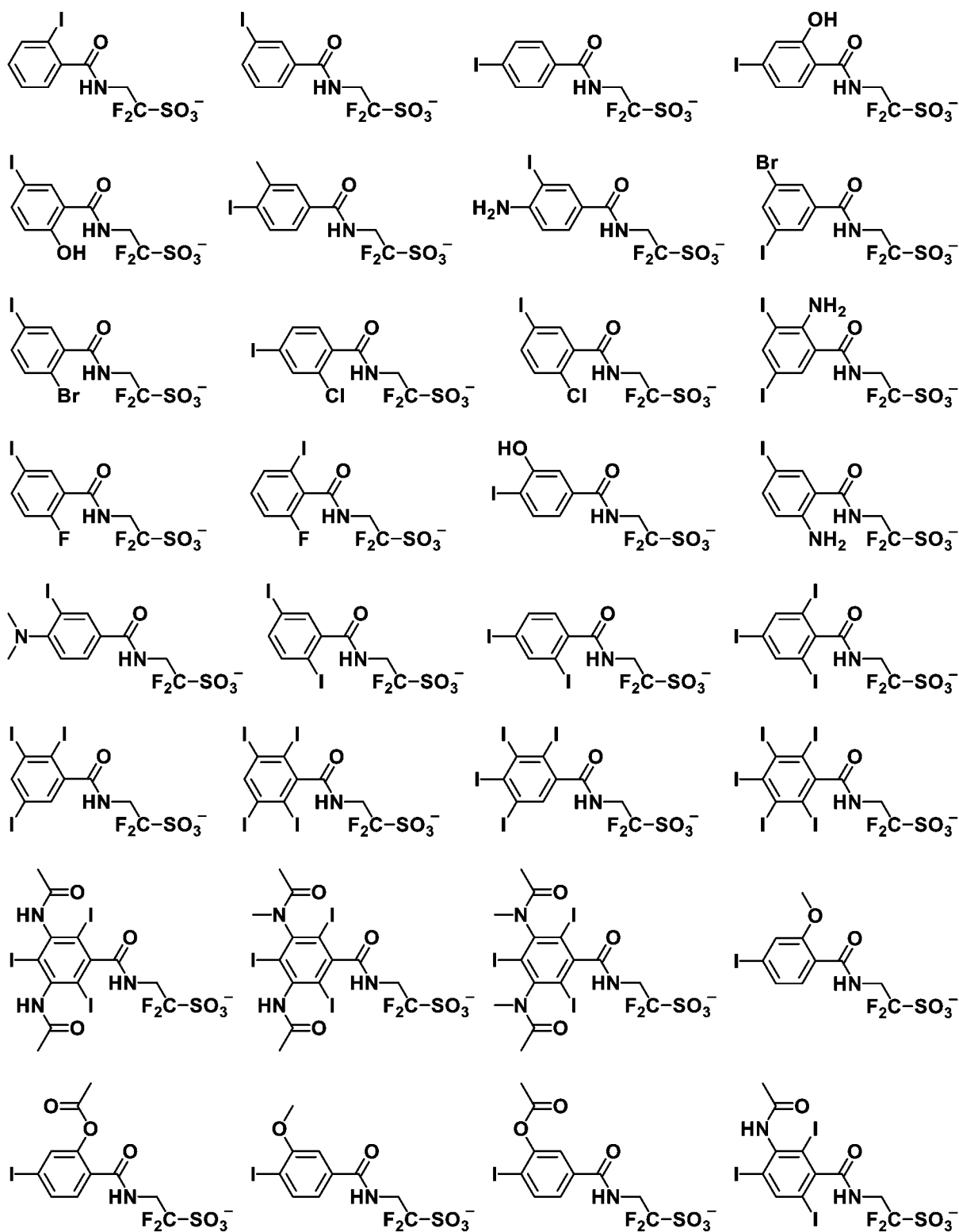
【0096】

[化59]



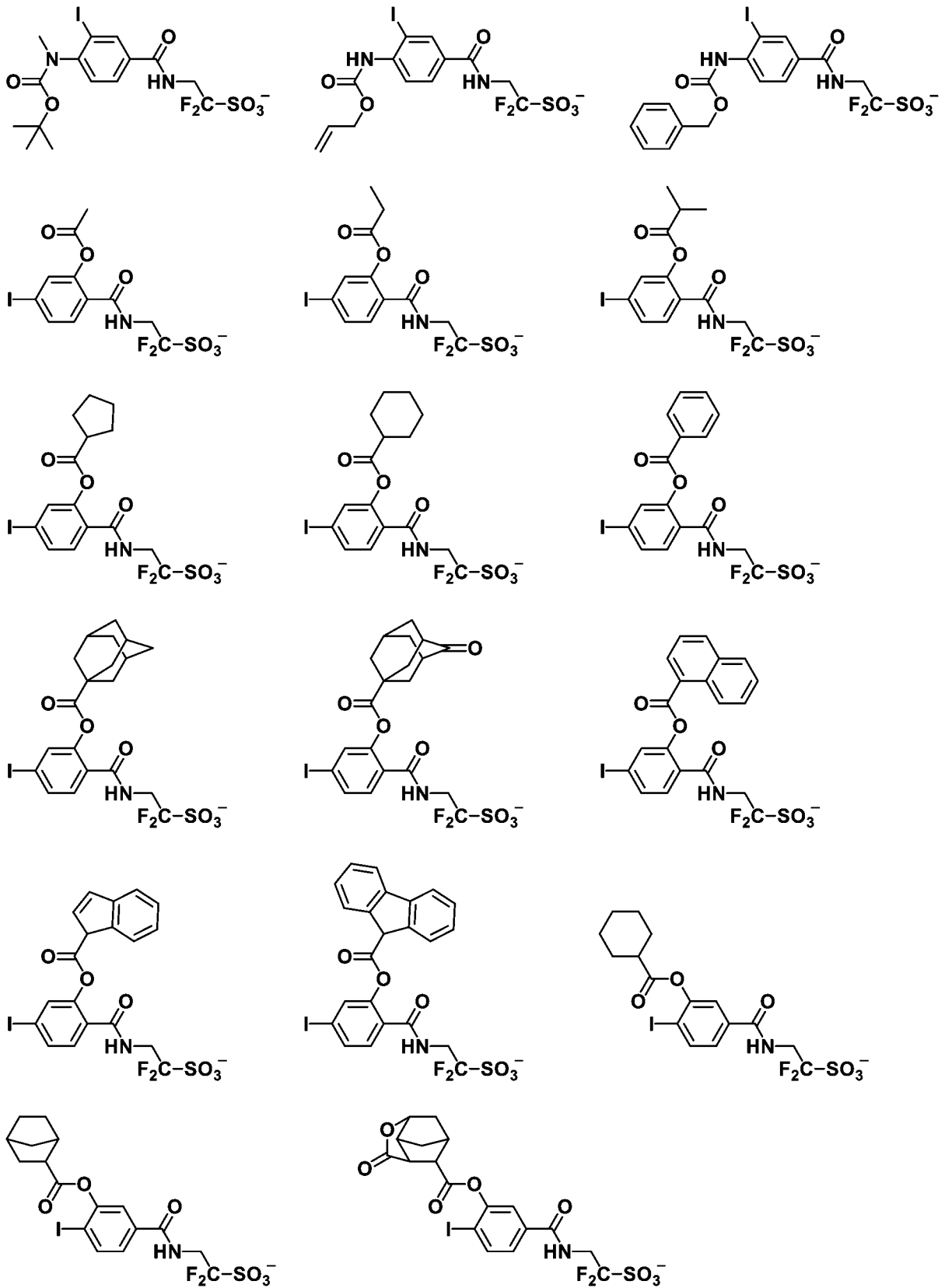
【0097】

[化60]



【0098】

[化61]

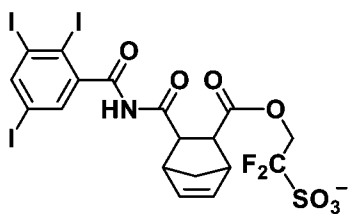
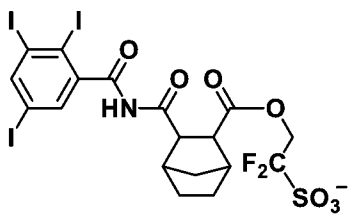
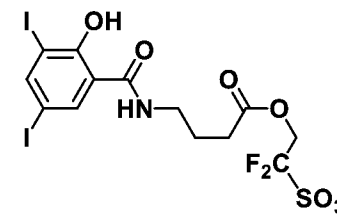
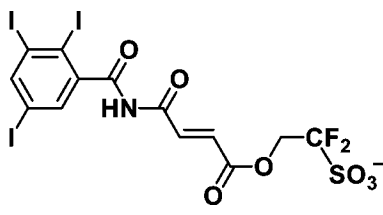
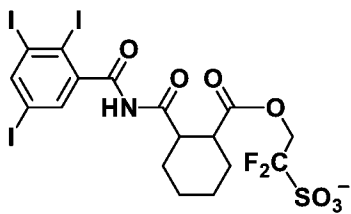
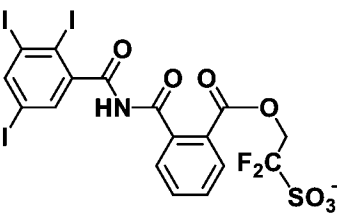
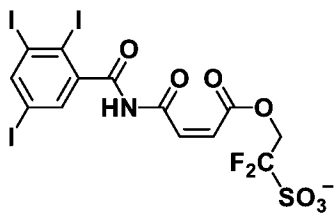
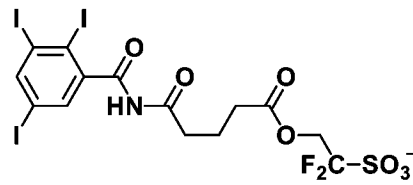
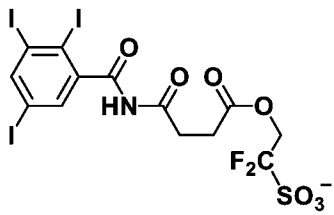
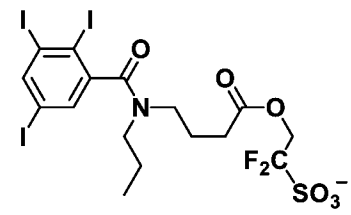
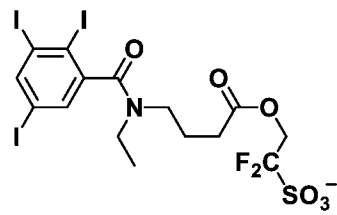
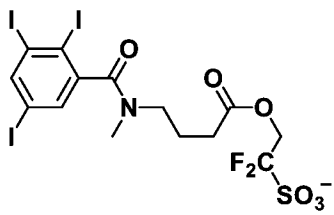
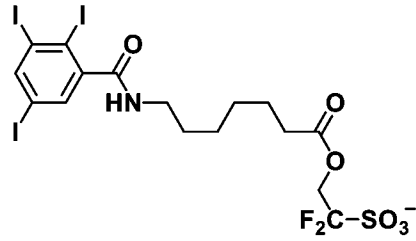
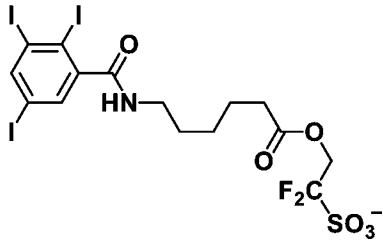
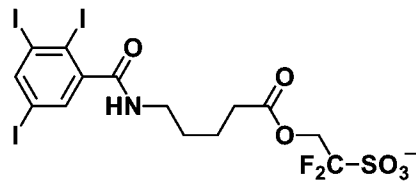
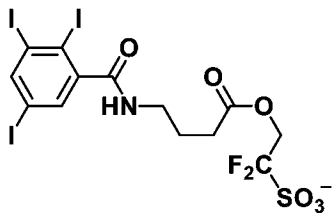


【0099】

[化62]

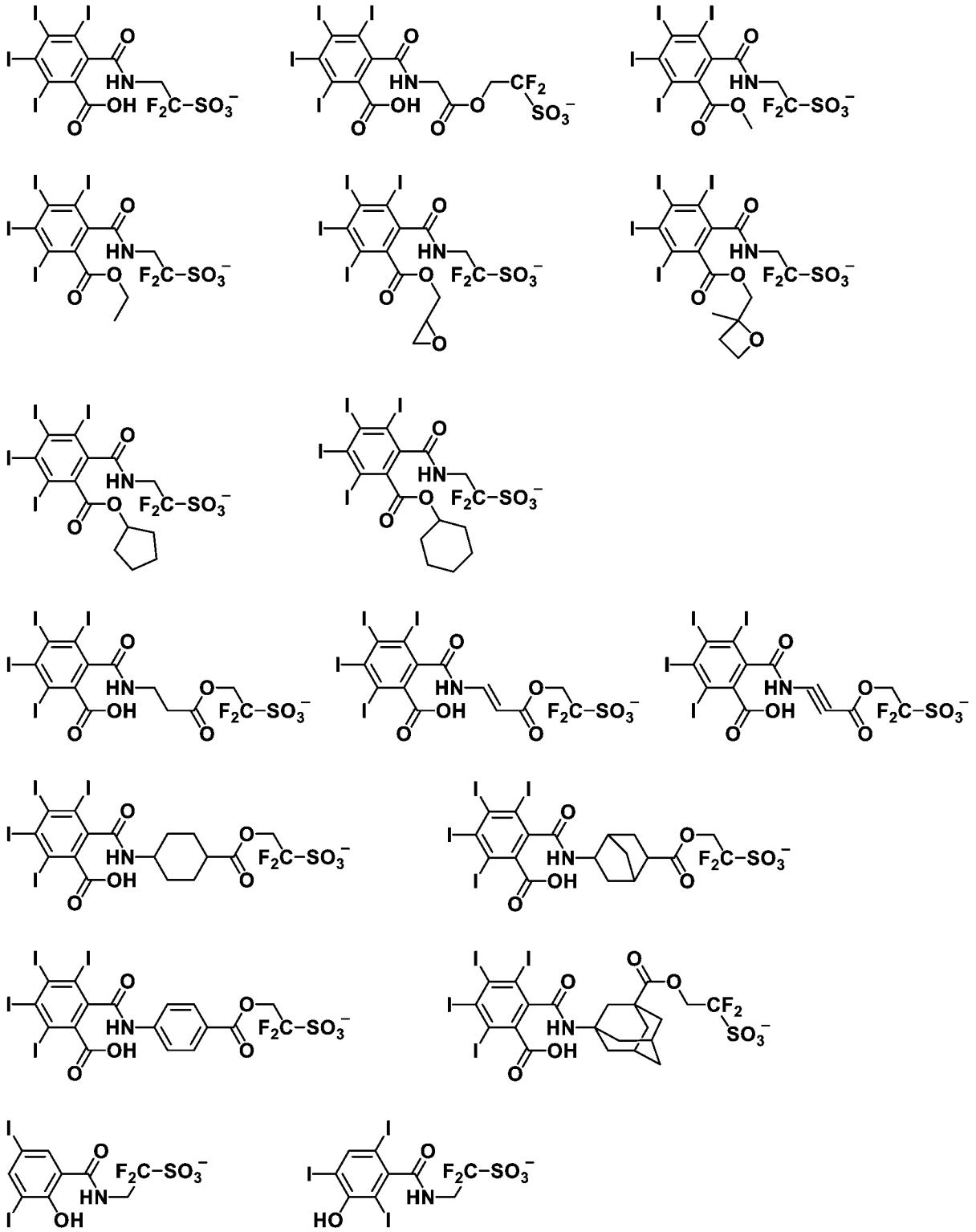


[化63]



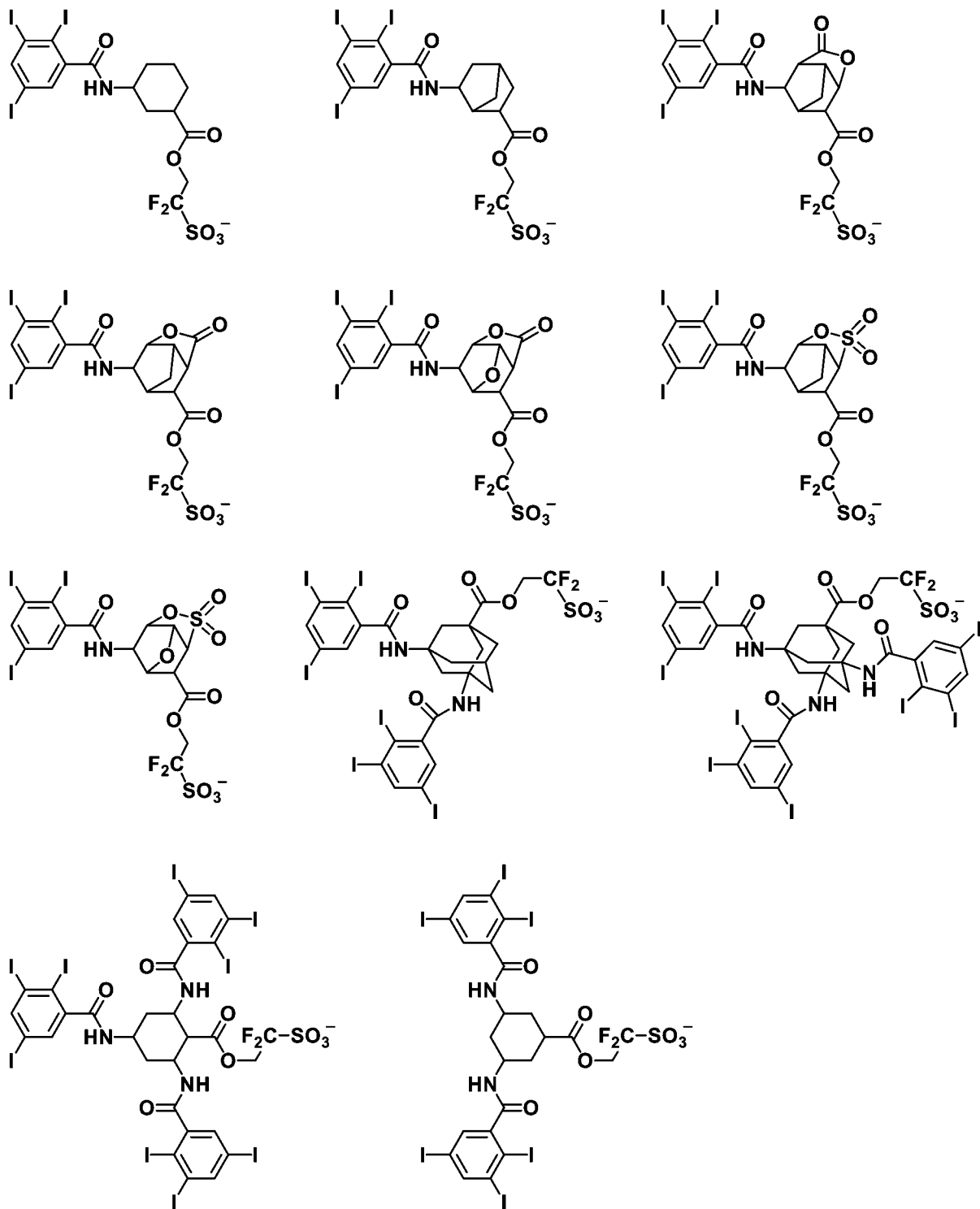
【0101】

[化64]



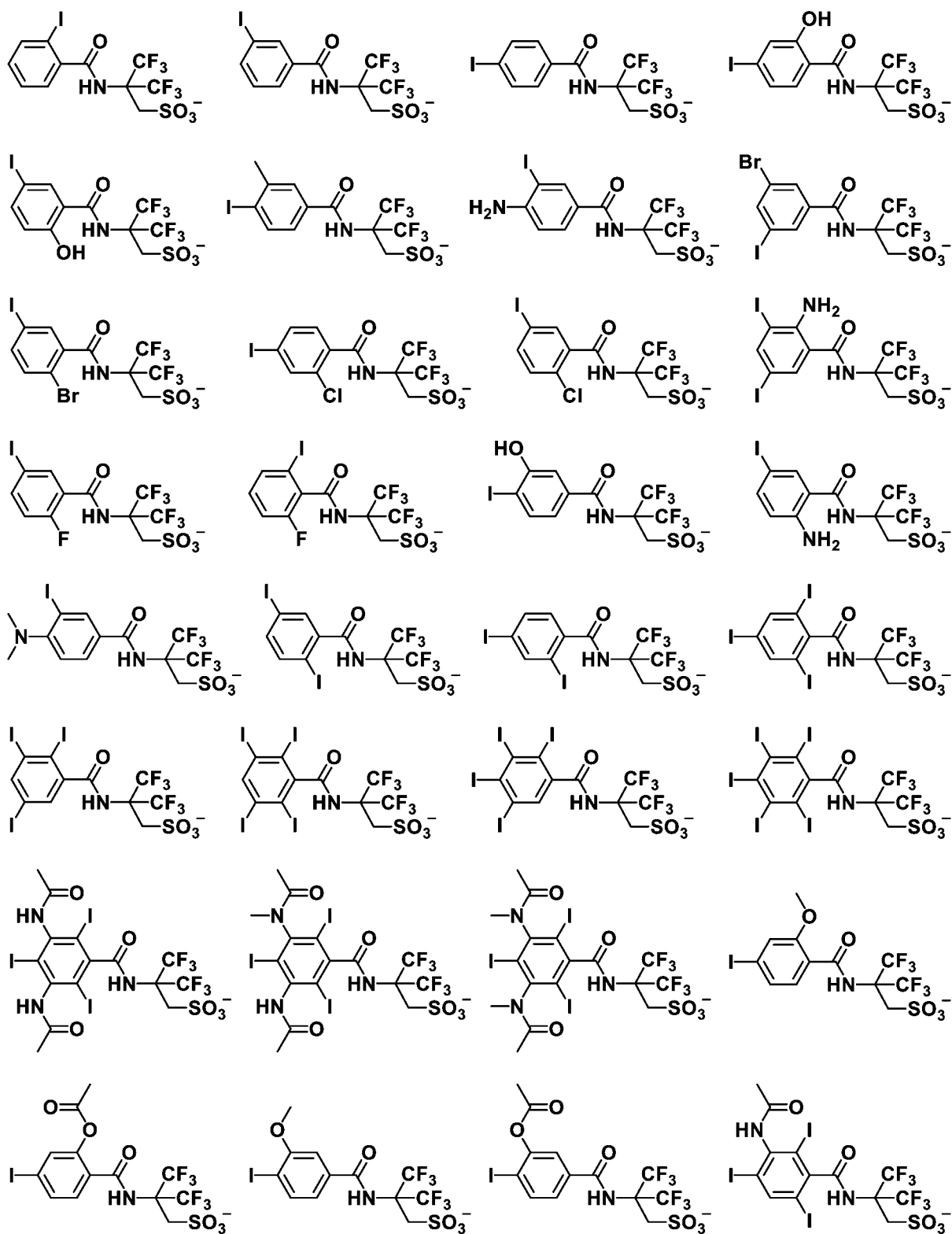
【0102】

[化65]



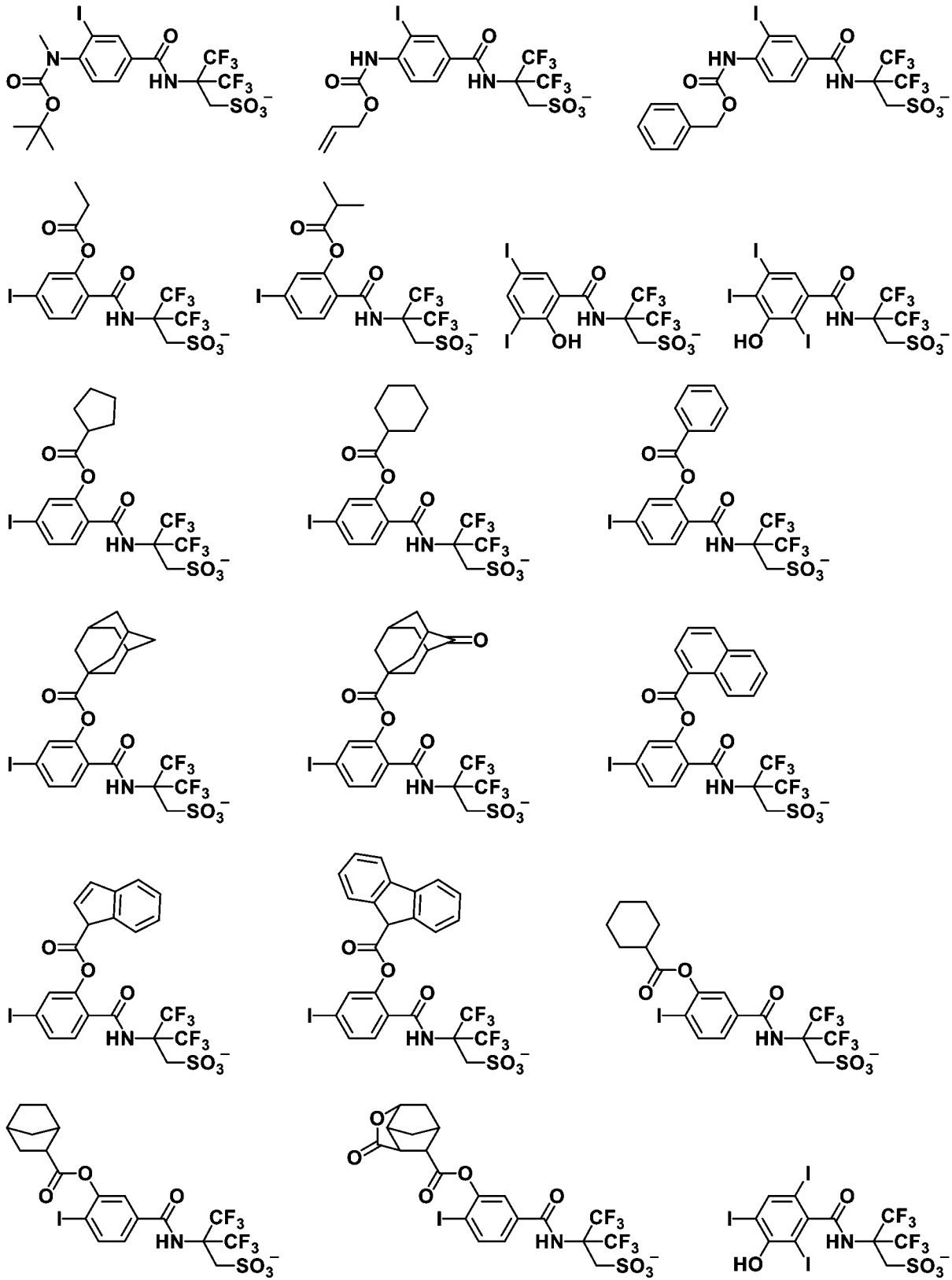
【0103】

[化66]



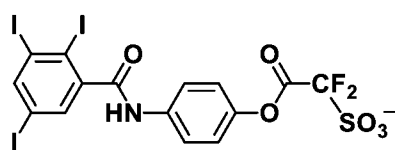
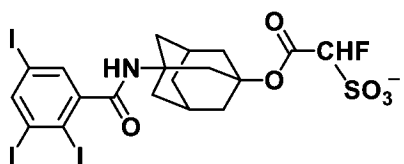
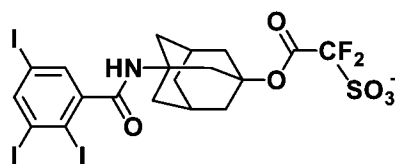
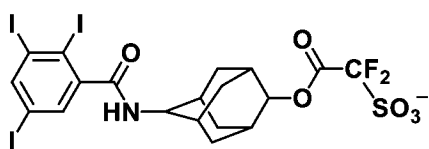
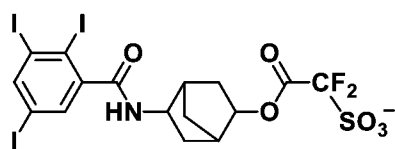
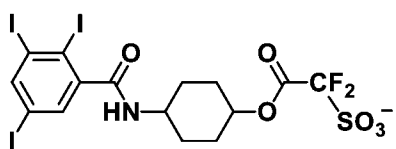
【0104】

[化67]



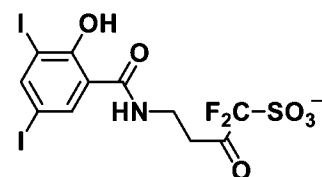
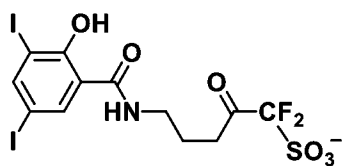
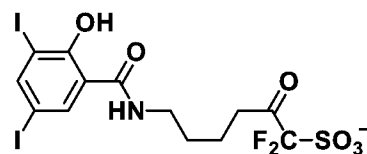
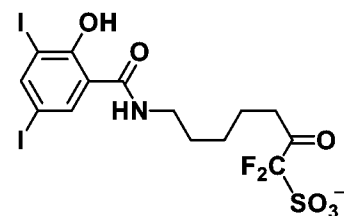
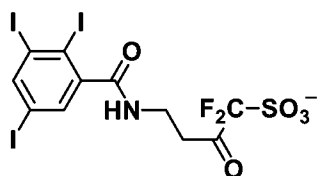
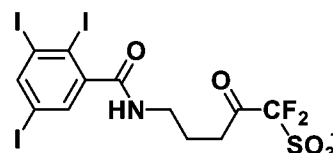
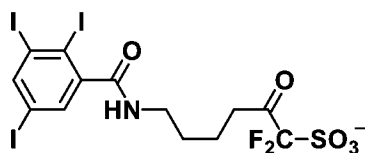
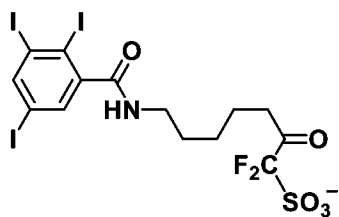
【0105】

[化68]



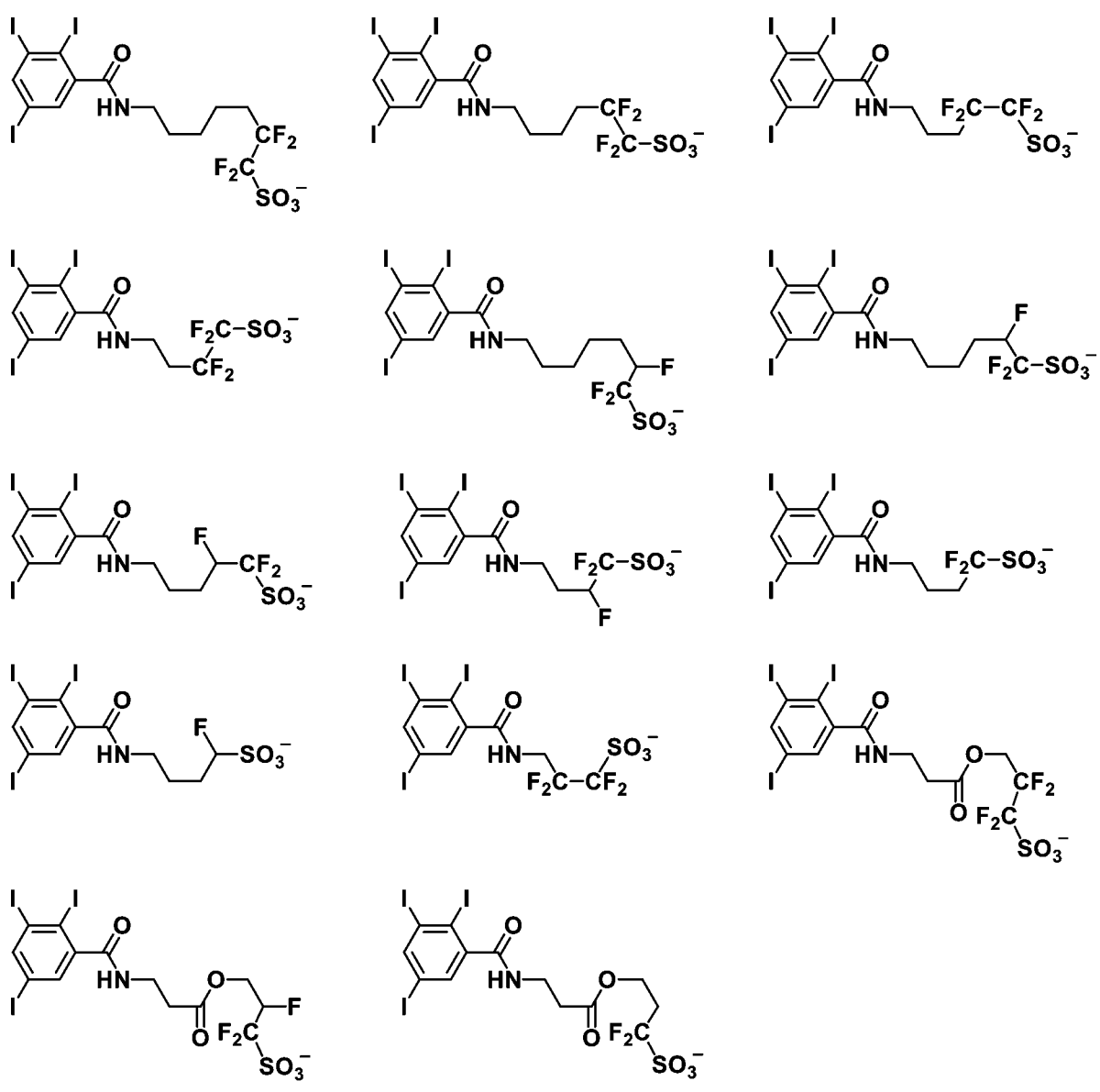
【0106】

[化69]



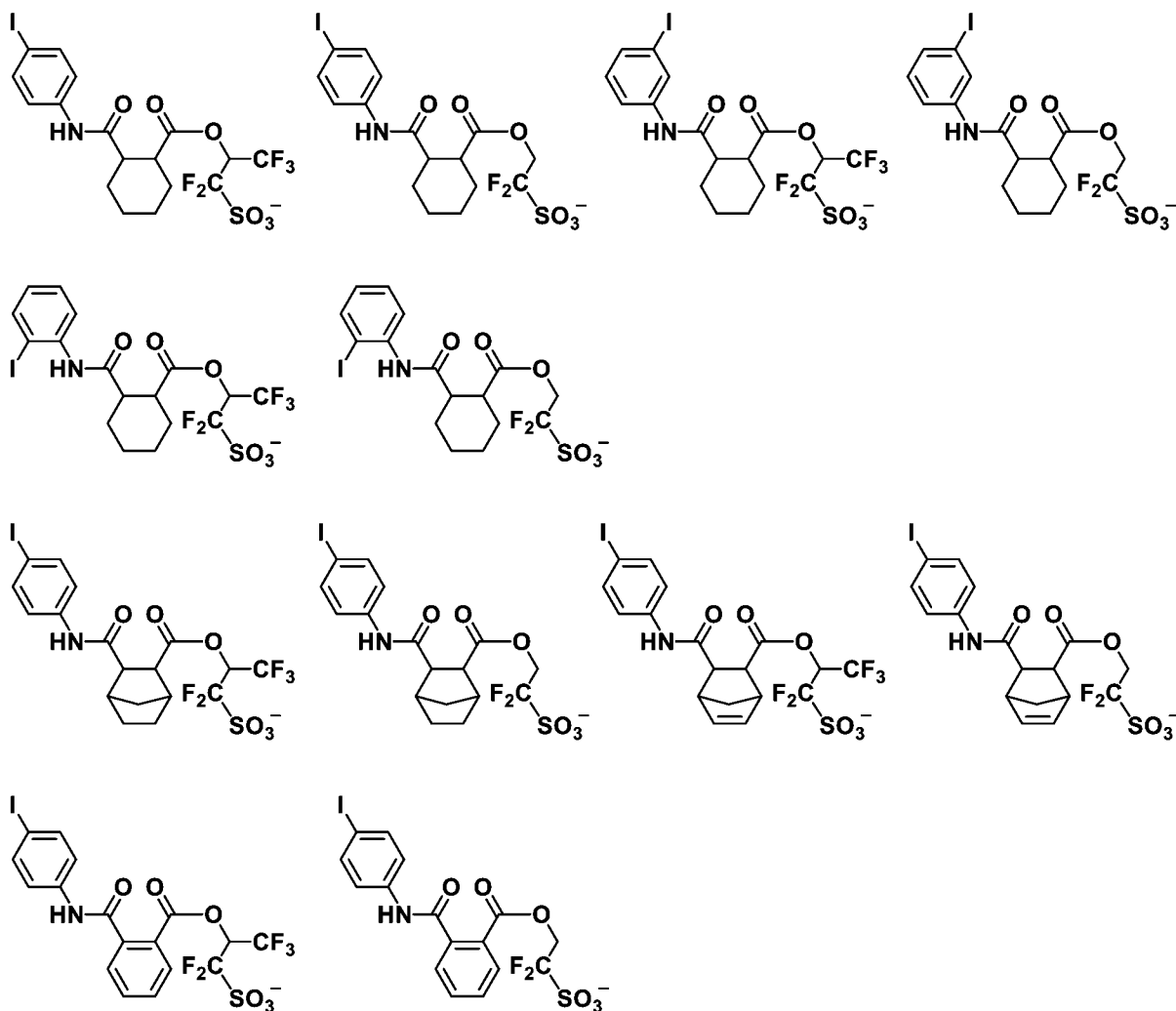
【0107】

[化70]



【0108】

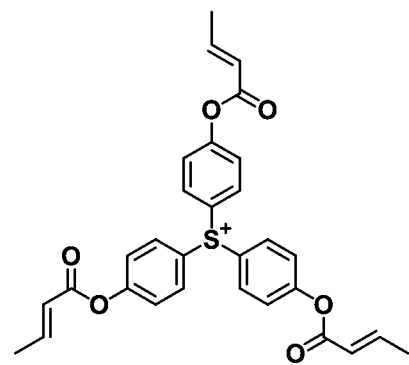
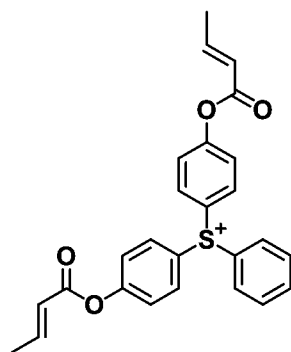
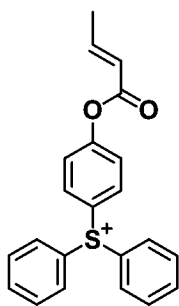
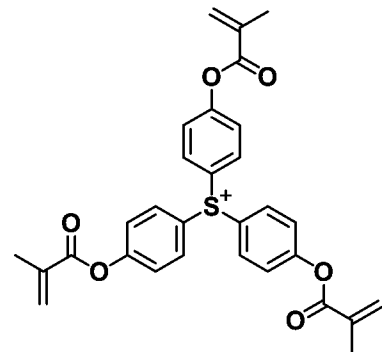
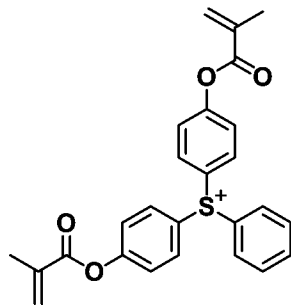
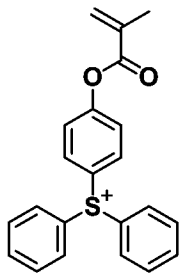
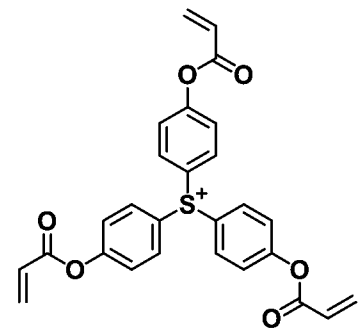
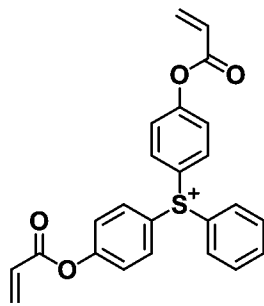
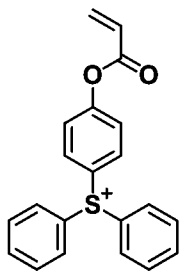
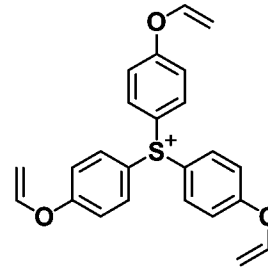
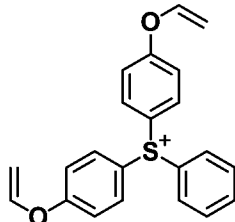
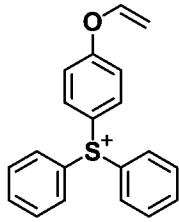
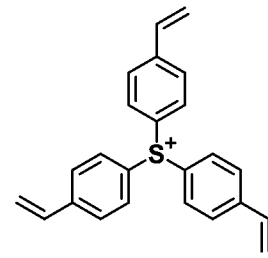
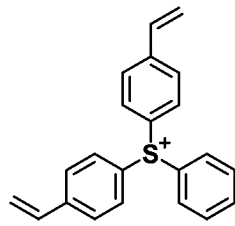
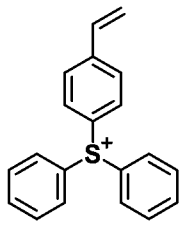
[化71]



## 【0109】

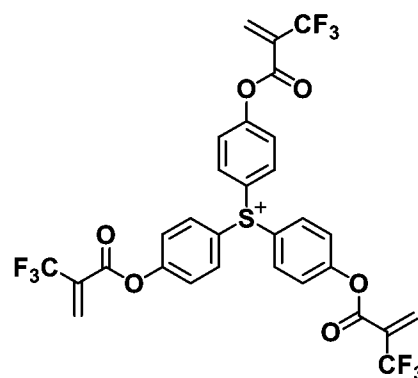
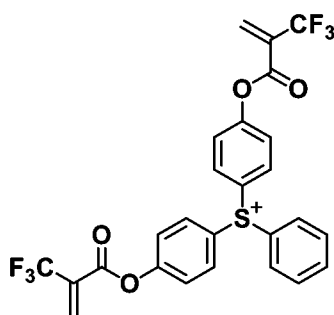
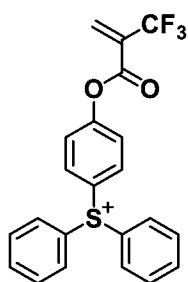
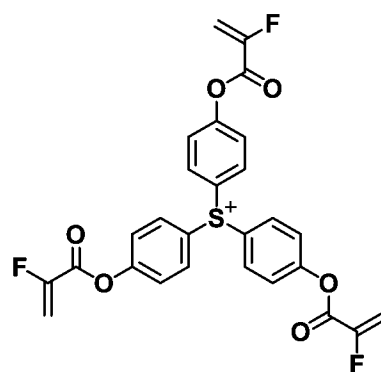
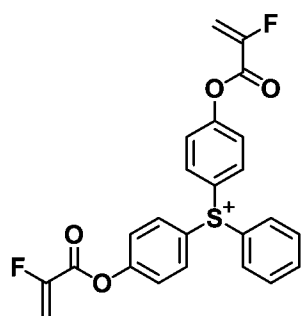
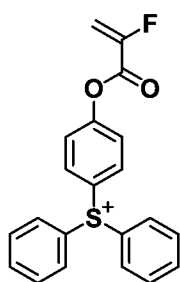
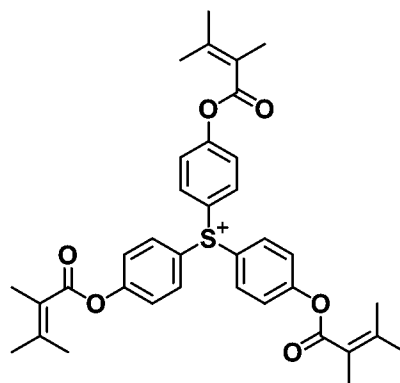
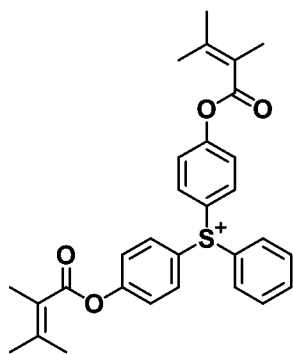
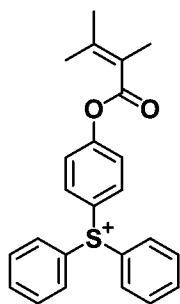
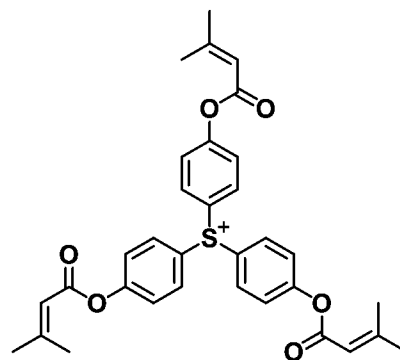
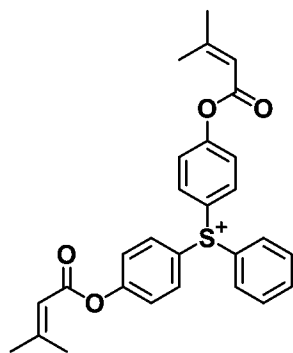
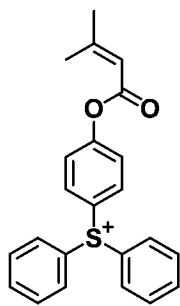
式(A)表示之銻鹽的具有聚合性雙鍵之銻陽離子可列舉如下所示者，但不限於此。

[化72]



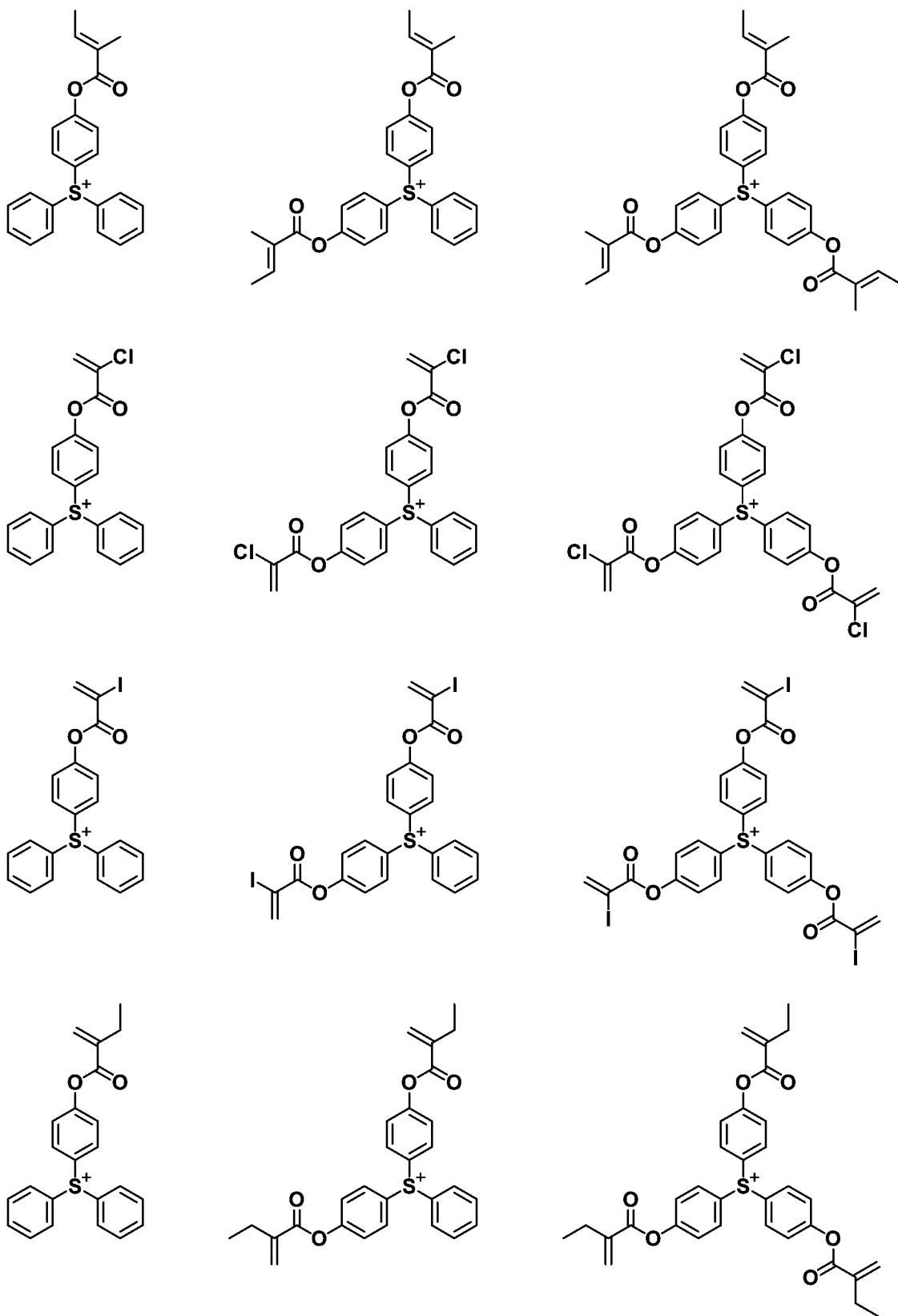
【0110】

[化73]



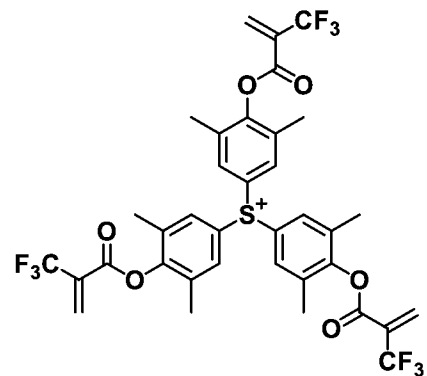
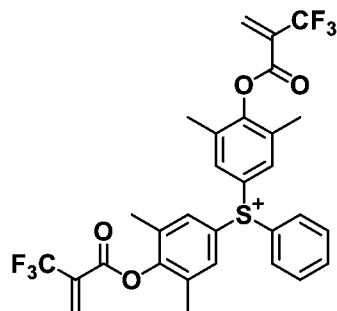
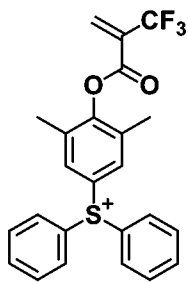
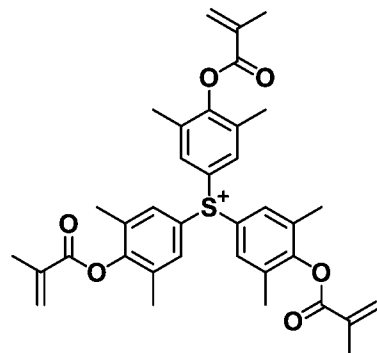
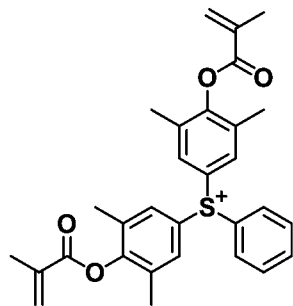
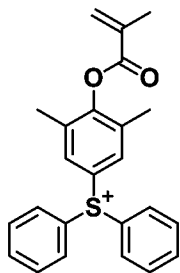
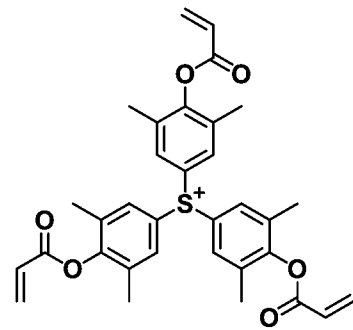
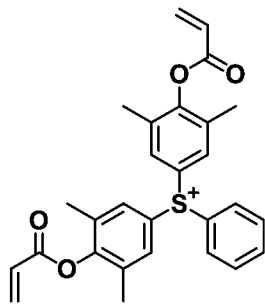
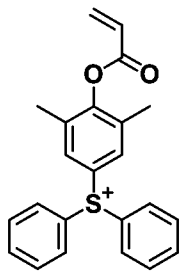
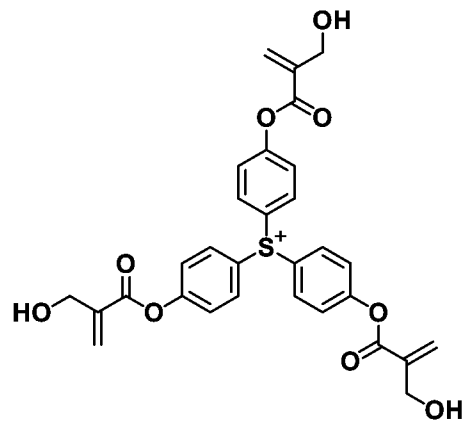
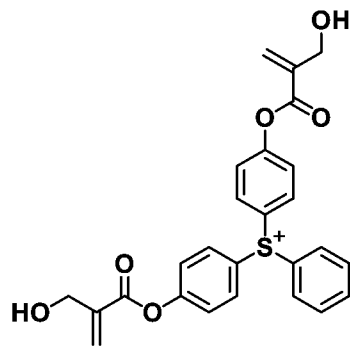
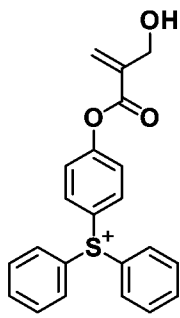
【0111】

[化74]



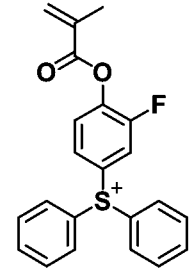
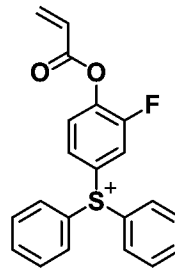
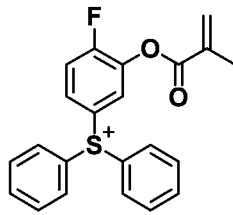
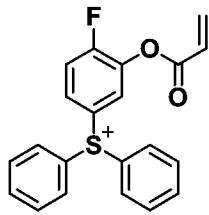
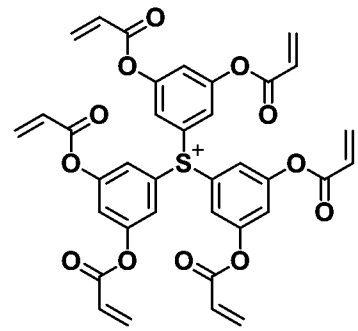
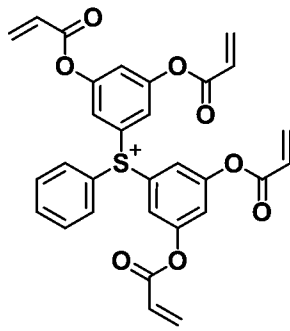
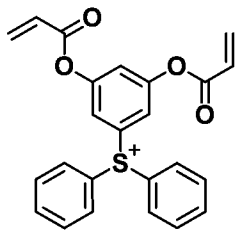
【0112】

[化75]



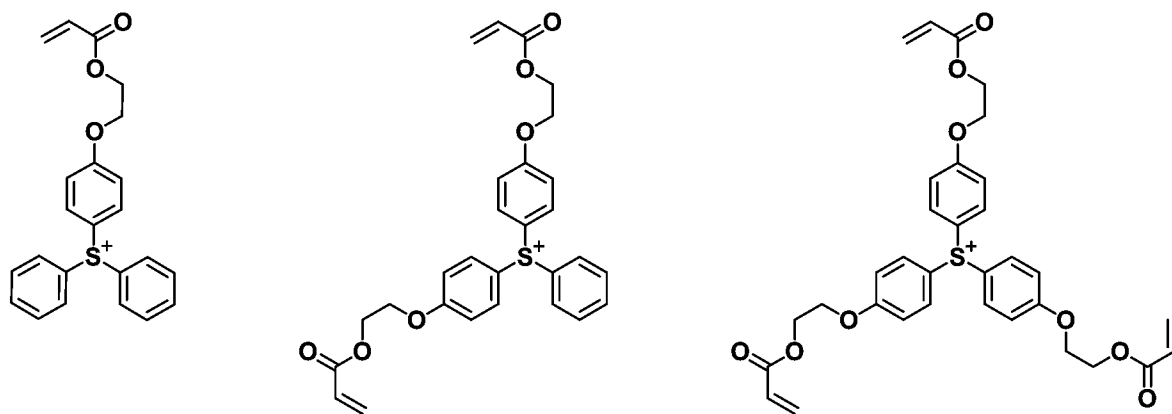
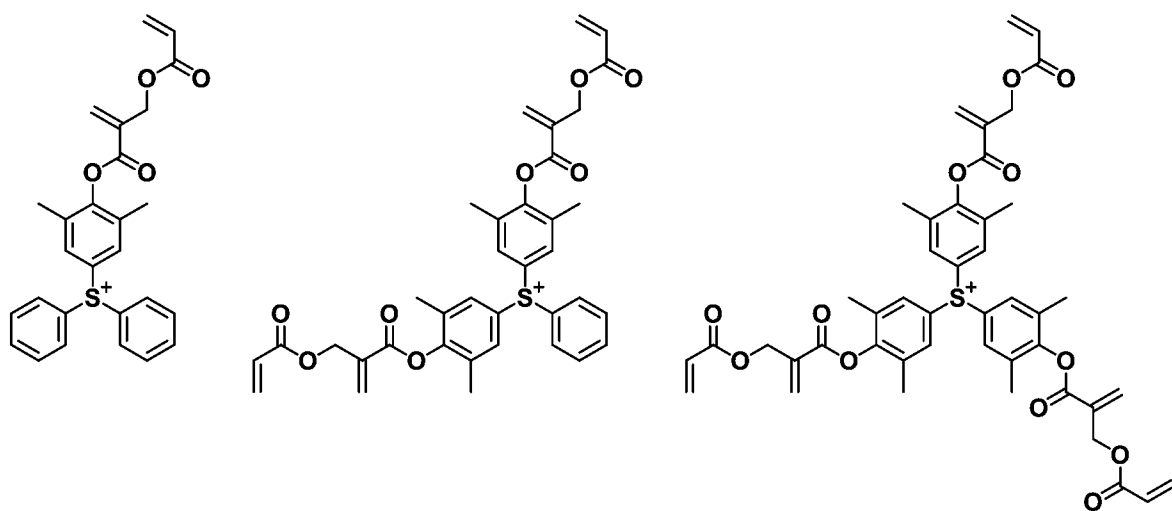
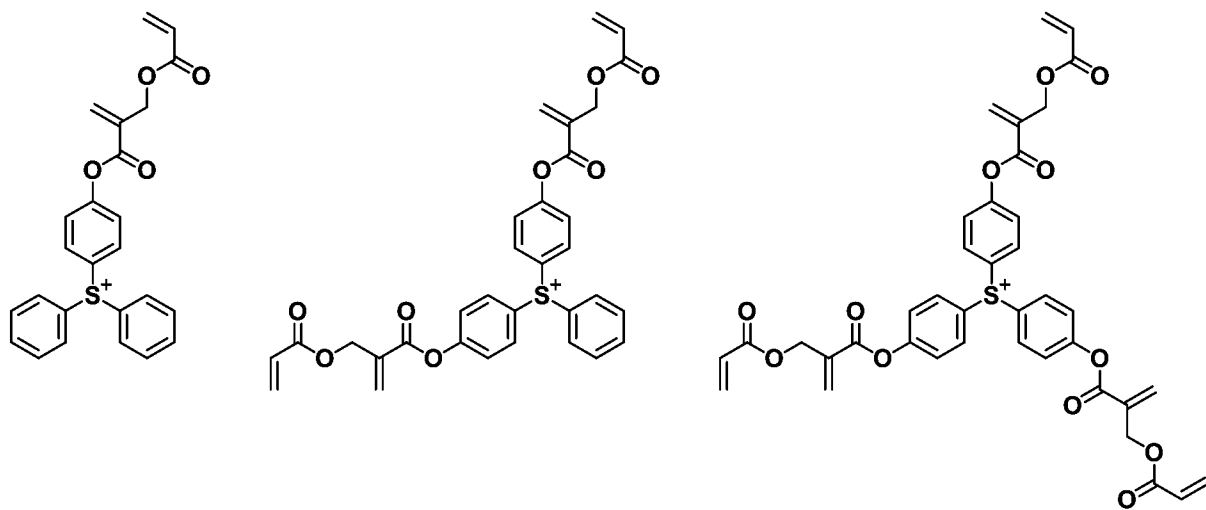
【0113】

[化76]



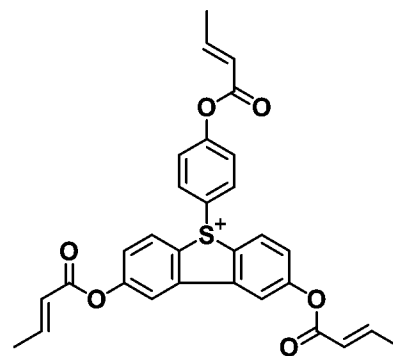
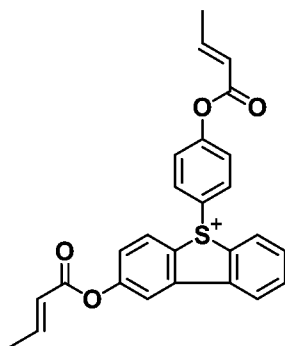
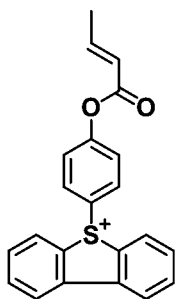
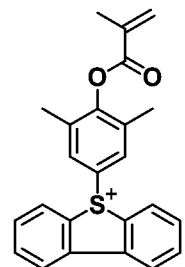
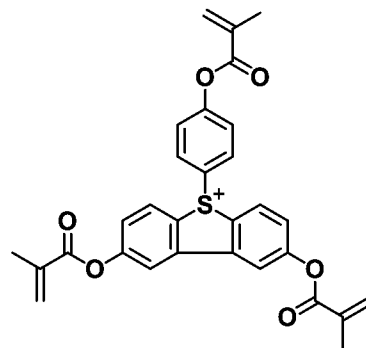
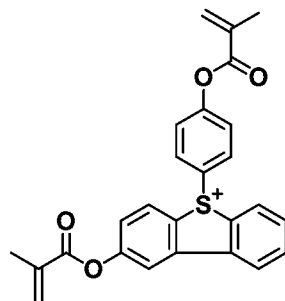
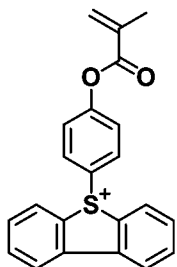
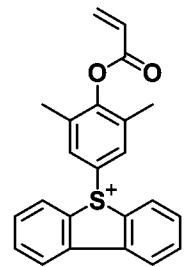
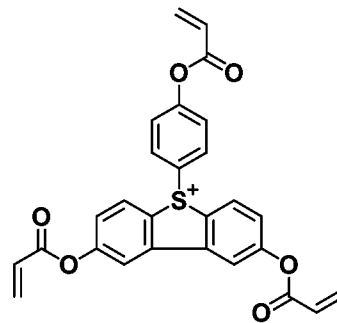
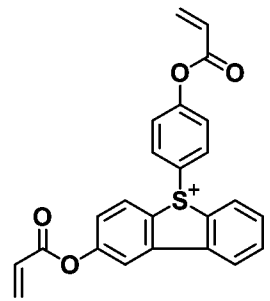
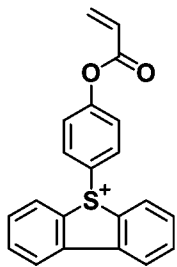
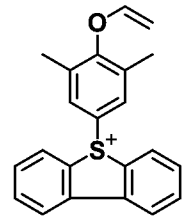
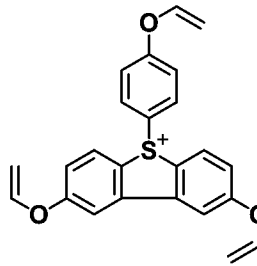
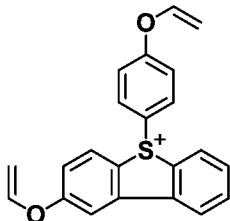
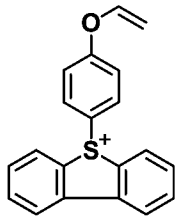
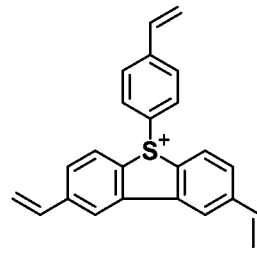
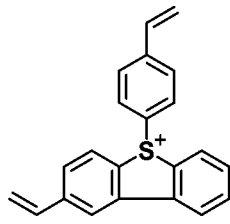
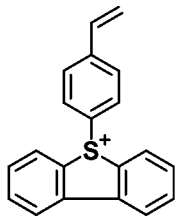
【0114】

[化77]



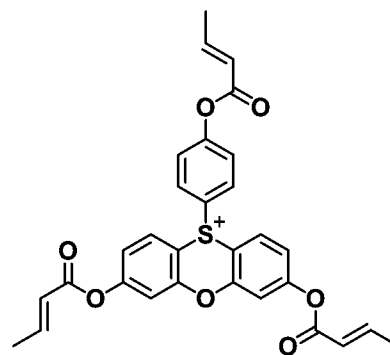
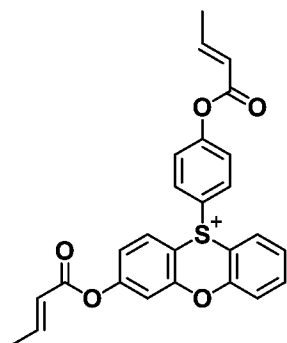
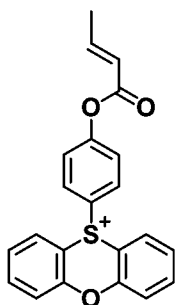
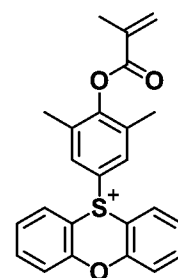
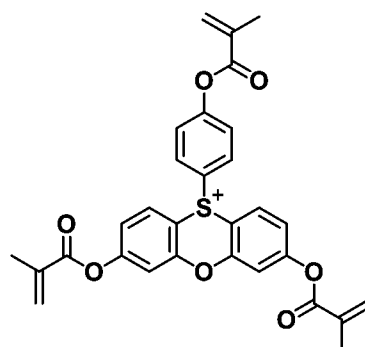
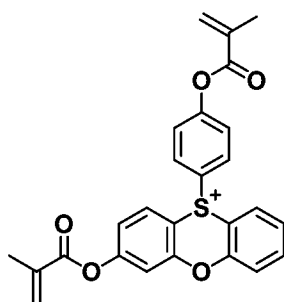
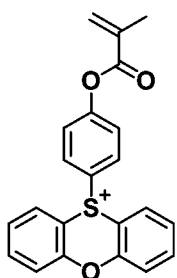
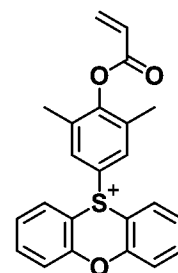
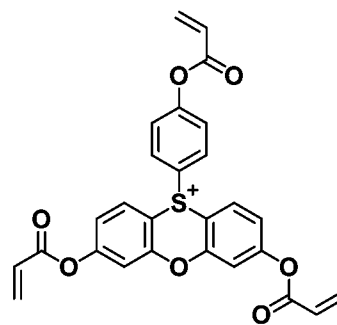
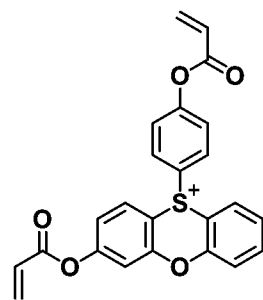
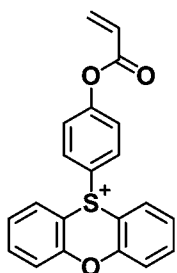
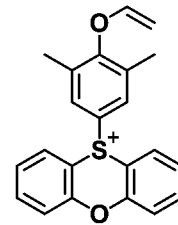
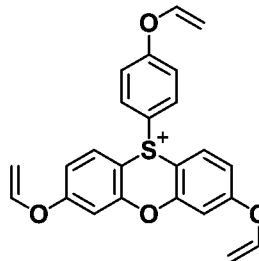
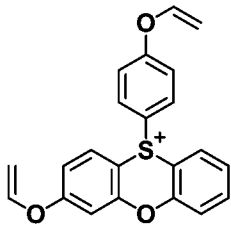
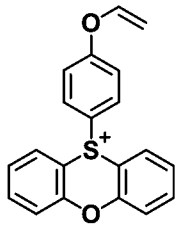
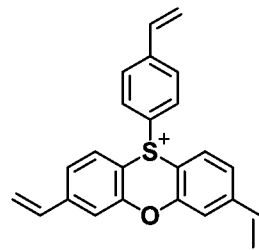
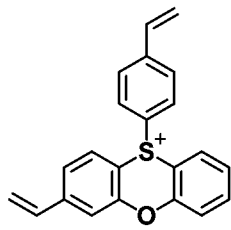
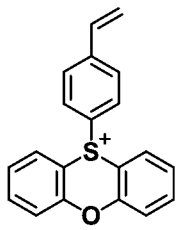
【0115】

[化78]



【0116】

[化79]



【0117】

式(A)表示之銻鹽之合成方法可列舉使提供前述陰離子之氟磺酸、以及係比起前述氟磺酸為弱酸之銻鹽且含有前述銻陽離子者進行離子交換之方法。前述弱酸可列舉：碳酸、鹵素等。又，也可使提供前述陰離子之氟磺酸的鈉鹽、銨鹽、以及含有前述銻陽離子之氯化銻進行離子交換來合成。

**【0118】**

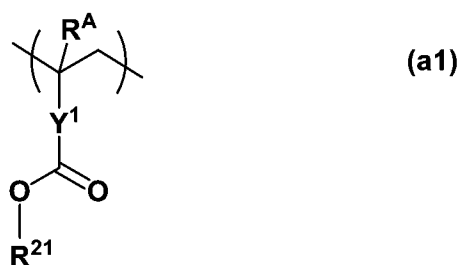
本發明之負型阻劑材料中，式(A)表示之銻鹽的含量，相對於後述基礎聚合物100質量份，考慮感度及酸擴散抑制效果的觀點，宜為0.01~1,000質量份，為0.05~500質量份更佳。

**【0119】**

[基礎聚合物]

本發明之負型阻劑材料所含的基礎聚合物宜為含有下式(a1)表示之重複單元(以下也稱重複單元a1)者。

[化80]



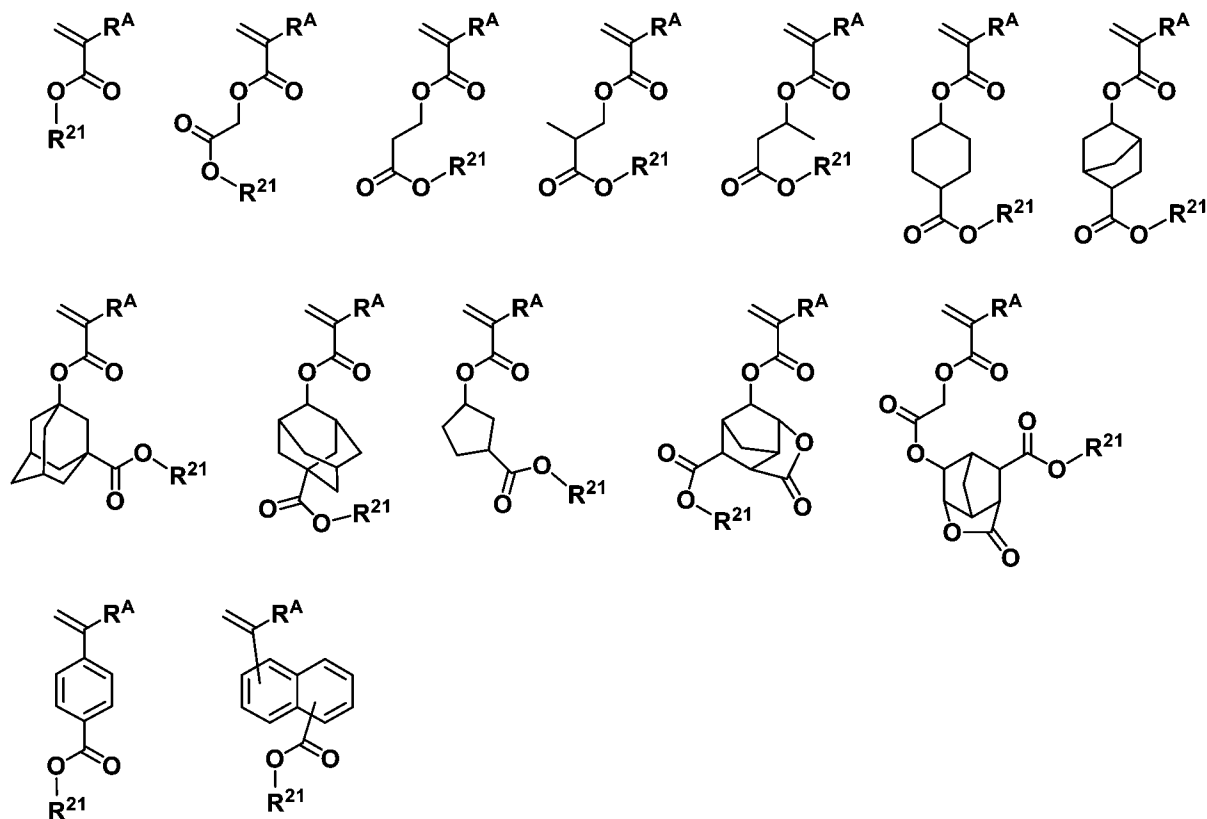
**【0120】**

式(a1)中， $R^A$ 為氫原子或甲基。 $Y^1$ 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自於酯鍵、醚鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基。 $R^{21}$ 為酸不穩定基。

**【0121】**

提供重複單元a1之單體可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， $R^A$ 及 $R^{21}$ 和前述相同。

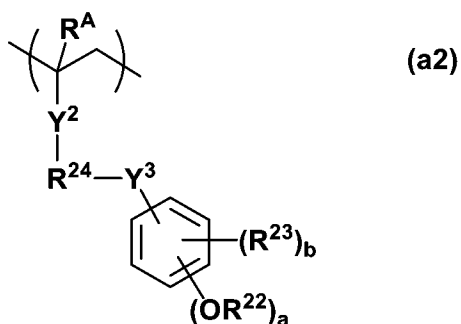
[化81]



【0122】

前述基礎聚合物也可含有下式(a2)表示之重複單元(以下也稱重複單元a2)。

[化82]



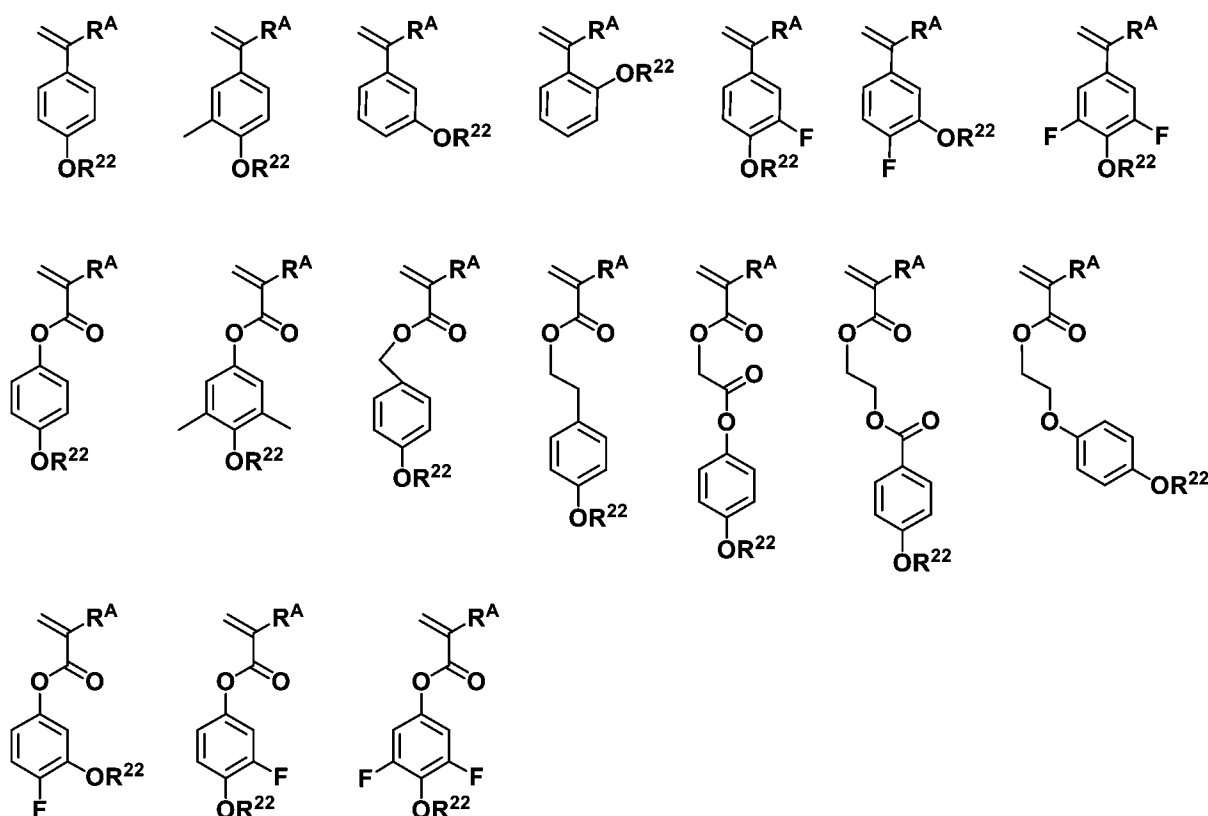
【0123】

式(a2)中， $R^A$ 為氫原子或甲基。 $Y^2$ 為單鍵或酯鍵。 $Y^3$ 為單鍵、醚鍵或酯鍵。 $R^{22}$ 為酸不穩定基。 $R^{23}$ 為氟原子、三氟甲基、氰基、碳數1~6之飽和烴基、碳數1~6之飽和烴基氧基、碳數2~7之飽和烴基羰基、碳數2~7之飽和烴基羰基氧基或碳數2~7之飽和烴基氧基羰基。 $R^{24}$ 為單鍵或碳數1~6之烷二基，且其碳原子的一部分也可被醚鍵或酯鍵取代。 $a$ 為1或2。 $b$ 為0~4之整數。

## 【0124】

提供重複單元a2之單體可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， $R^A$ 及 $R^{22}$ 和前述相同。

## [化83]



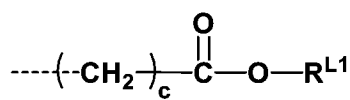
## 【0125】

重複單元a1及a2中的 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 表示之酸不穩定基可列舉例如：日本特開2013-80033號公報、日本特開2013-83821號公報所記載者。

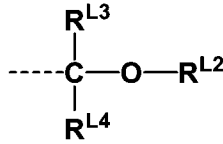
## 【0126】

就代表性而言，前述酸不穩定基可列舉下式(AL-1)~(AL-3)表示者。

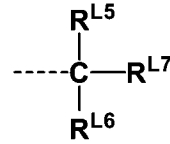
[化84]



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

式中，虛線為原子鍵。

## 【0127】

式(AL-1)及(AL-2)中， $R^{L1}$ 及 $R^{L2}$ 分別獨立地為碳數1~40之烴基，且也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。前述烴基宜為碳數1~40之飽和烴基，為碳數1~20之飽和烴基更佳。

## 【0128】

式(AL-1)中， $c$ 為0~10之整數，宜為1~5之整數。

## 【0129】

式(AL-2)中， $R^{L3}$ 及 $R^{L4}$ 分別獨立地為氫原子或碳數1~20之烴基，且也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。前述烴基宜為碳數1~20之飽和烴基。又， $R^{L2}$ 、 $R^{L3}$ 及 $R^{L4}$ 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的碳原子或碳原子及氧原子一起形成碳數3~20之環。前述環宜為碳數4~16之環，為脂環特佳。

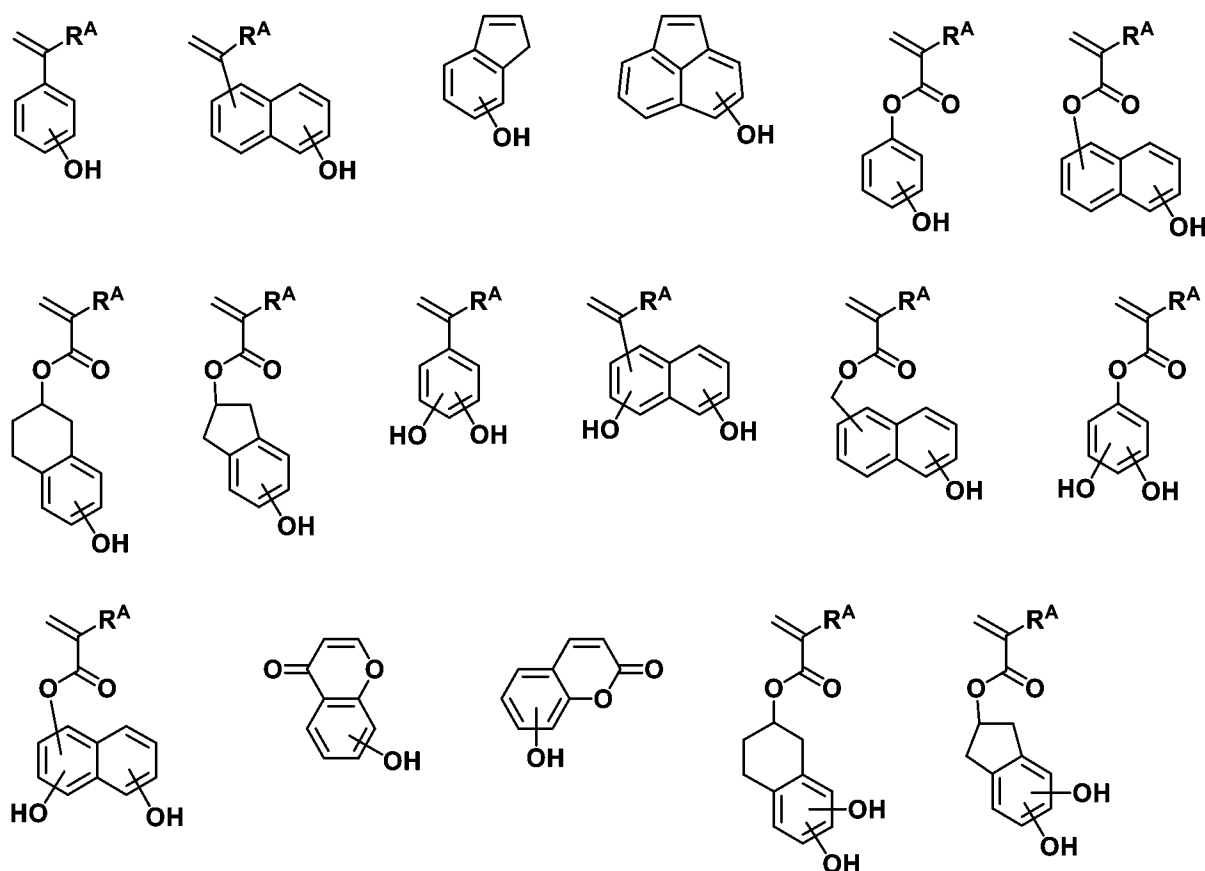
## 【0130】

式(AL-3)中， $R^{L5}$ 、 $R^{L6}$ 及 $R^{L7}$ 分別獨立地為碳數1~20之烴基，且也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。前述烴基宜為碳數1~20之飽和烴基。又， $R^{L5}$ 、 $R^{L6}$ 及 $R^{L7}$ 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的碳原子一起形成碳數3~20之環。前述環宜為碳數4~16之環，為脂環特佳。

### 【0131】

前述基礎聚合物也可更包含含有酚性烴基作為密合性基之重複單元b。提供重複單元b之單體可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， $R^A$ 和前述相同。

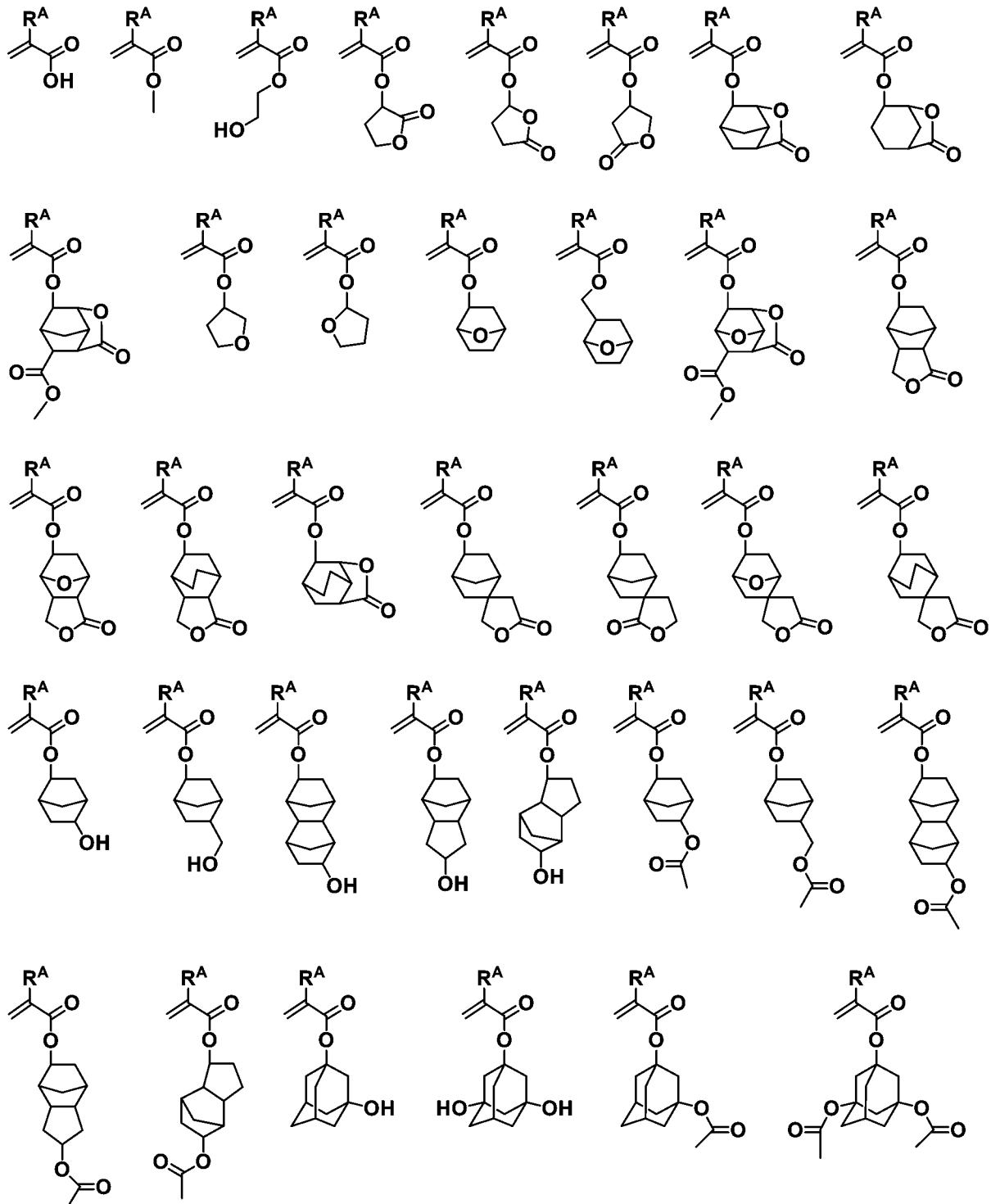
#### [化85]



### 【0132】

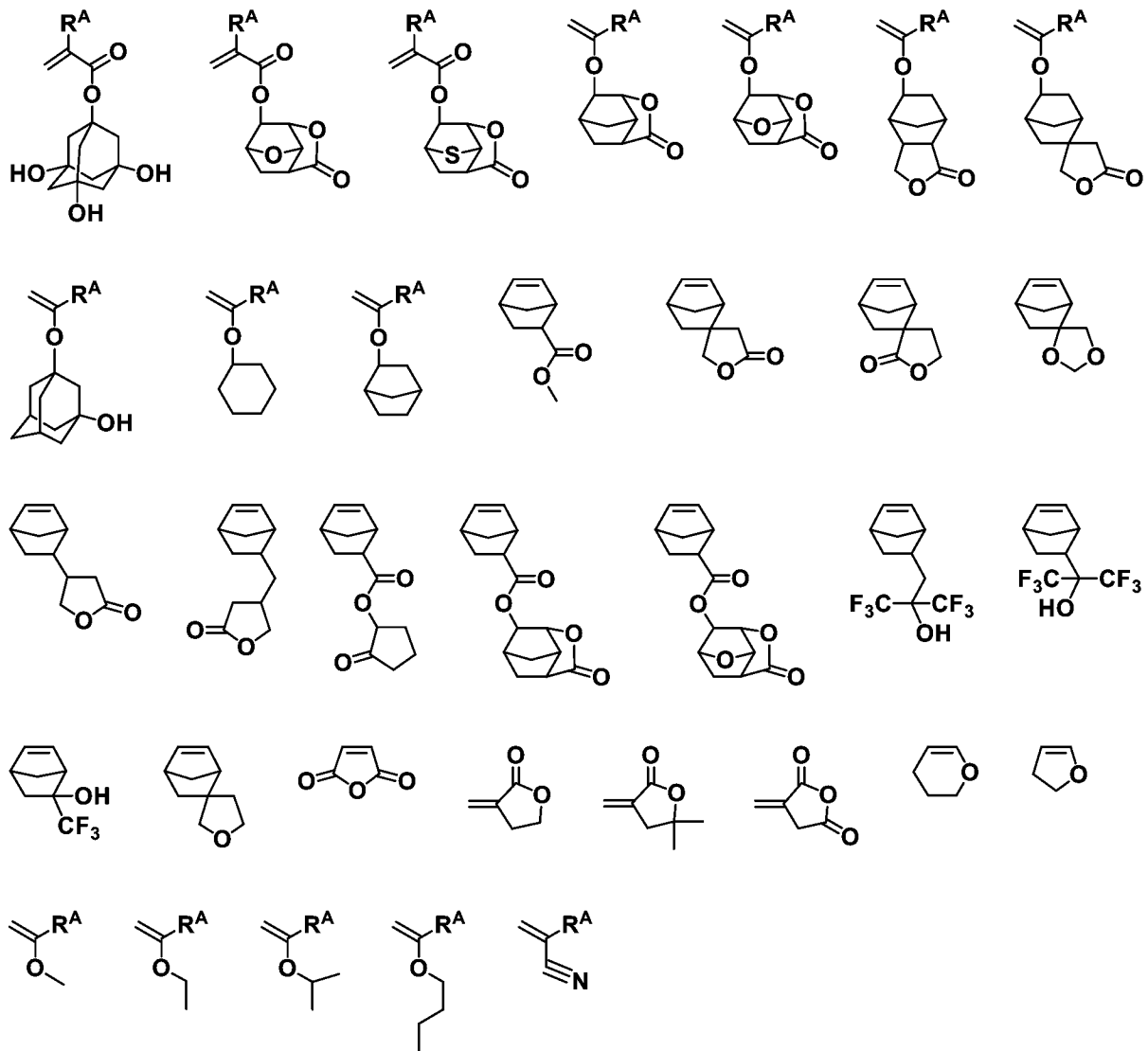
前述基礎聚合物也可更包含含有酚性羥基以外的羥基、內酯環、磺內酯環、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、羰基、磺醯基、氰基或羧基作為其它密合性基之重複單元c。提供重複單元c之單體可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， $R^A$ 和前述相同。

[化86]



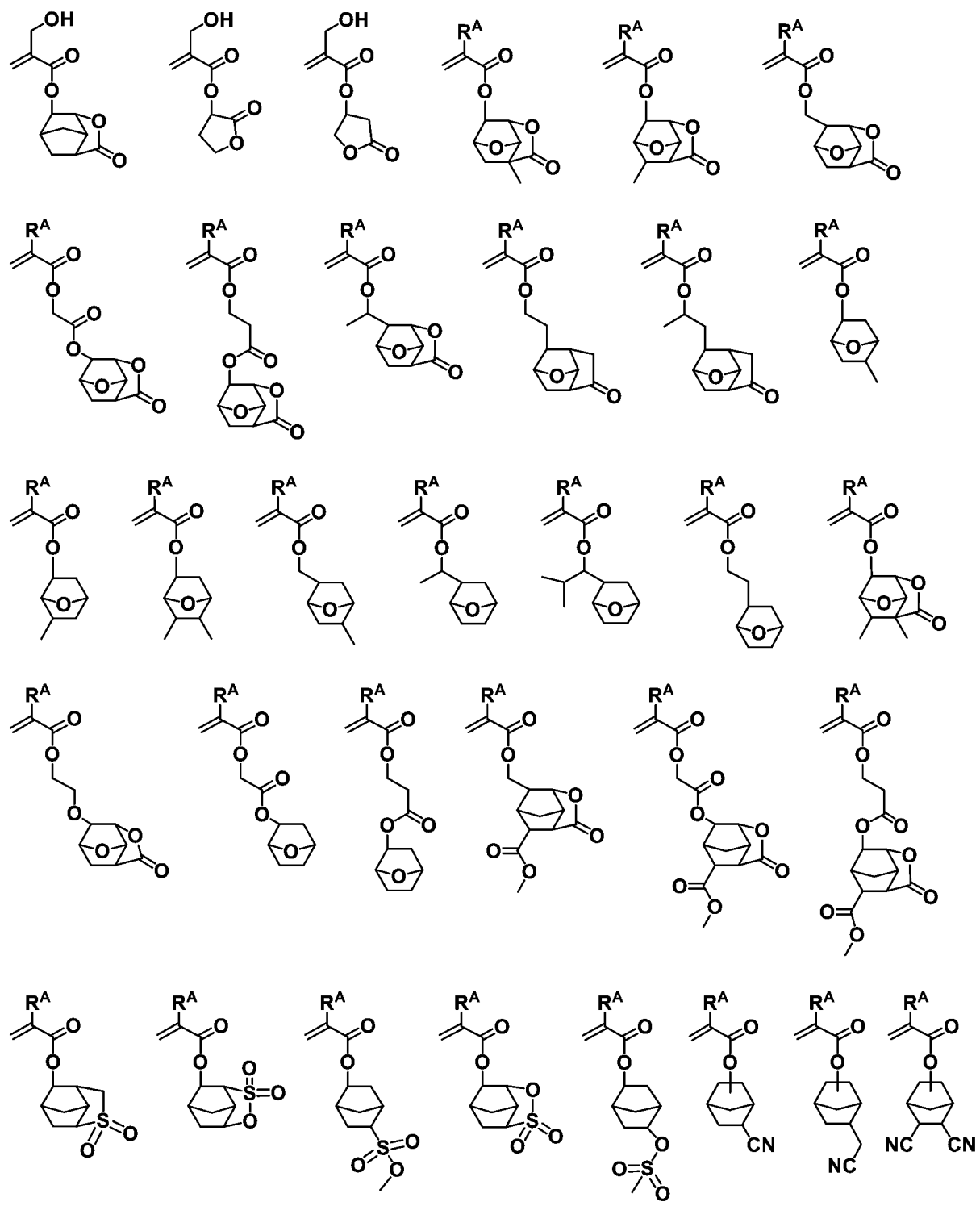
【0133】

[化87]



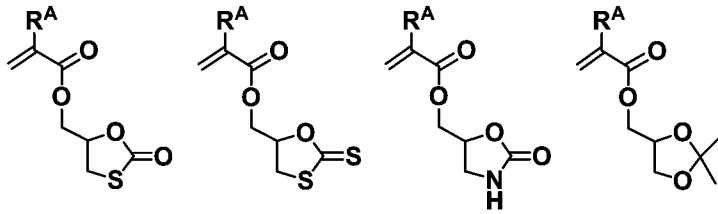
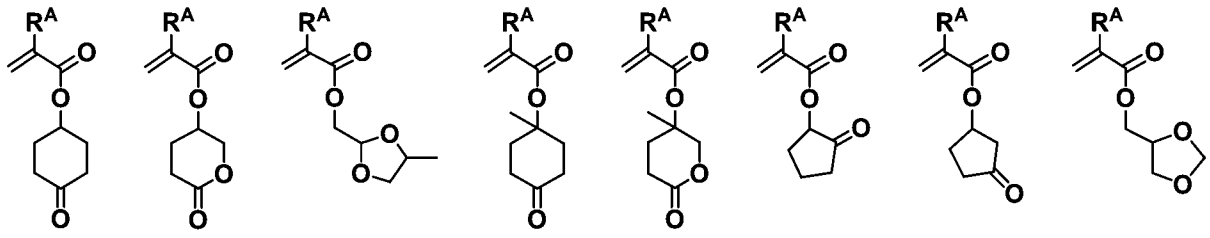
【0134】

[化88]



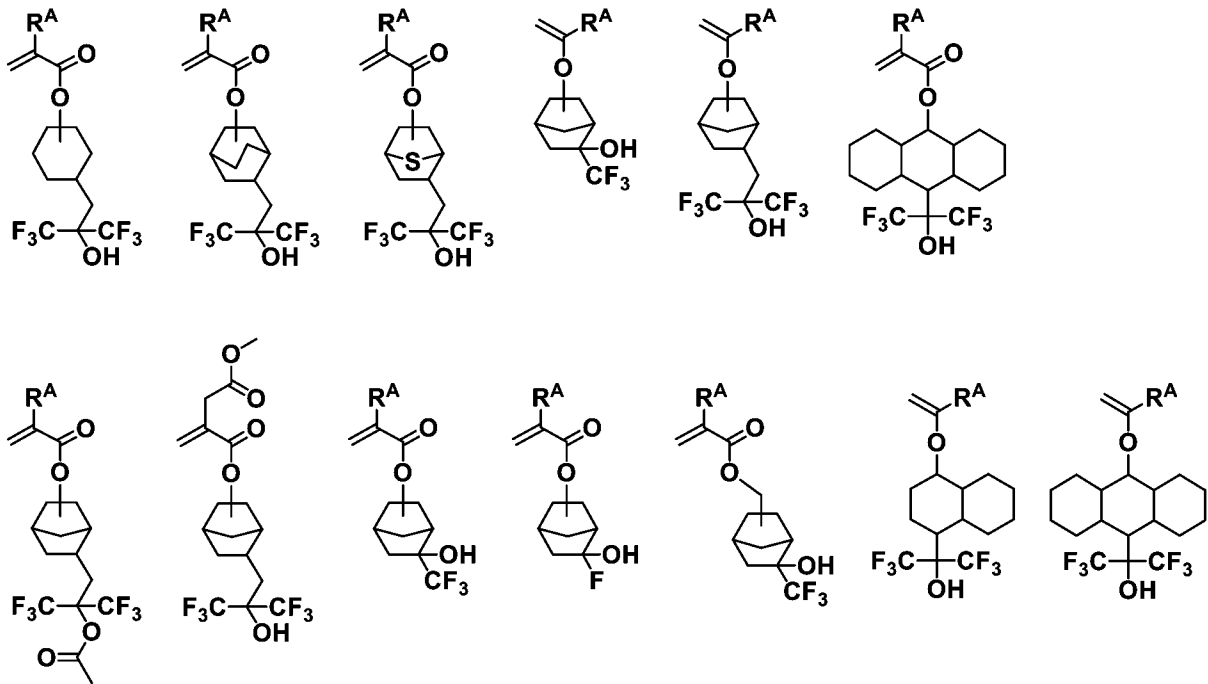
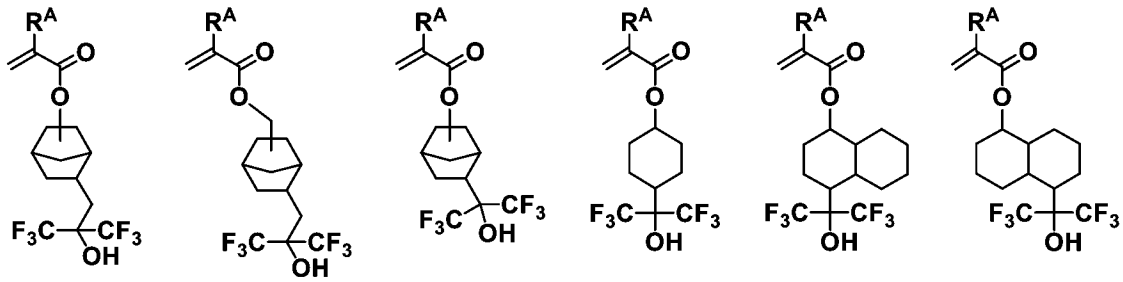
【0135】

[化89]



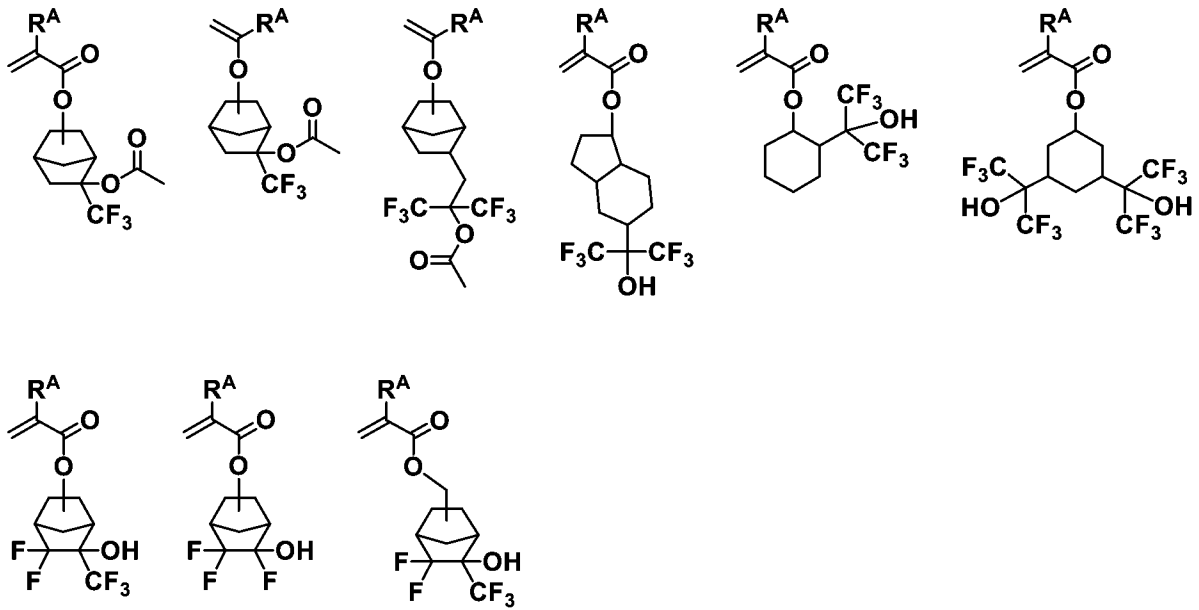
【0136】

[化90]



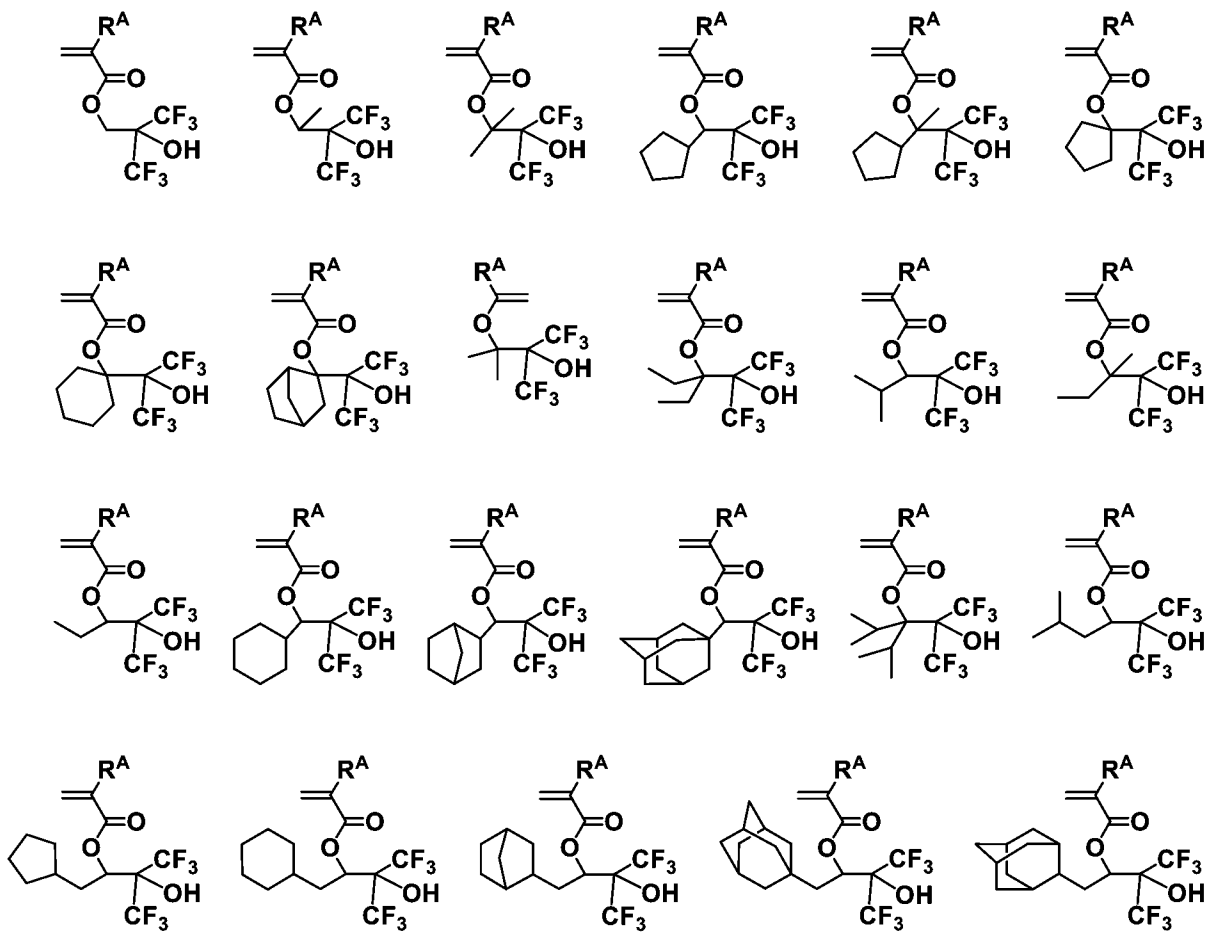
【0137】

[化91]



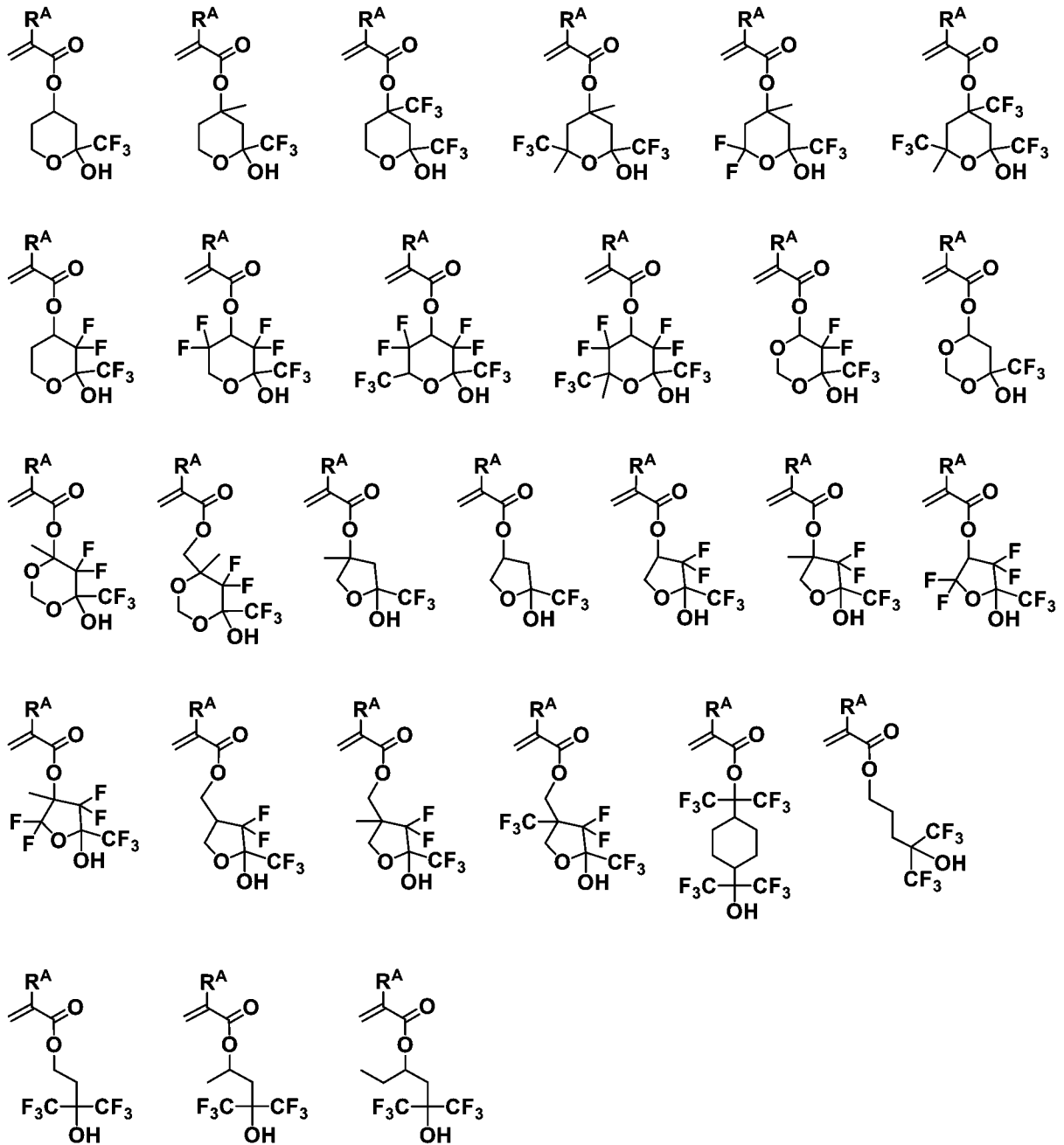
【0138】

[化92]



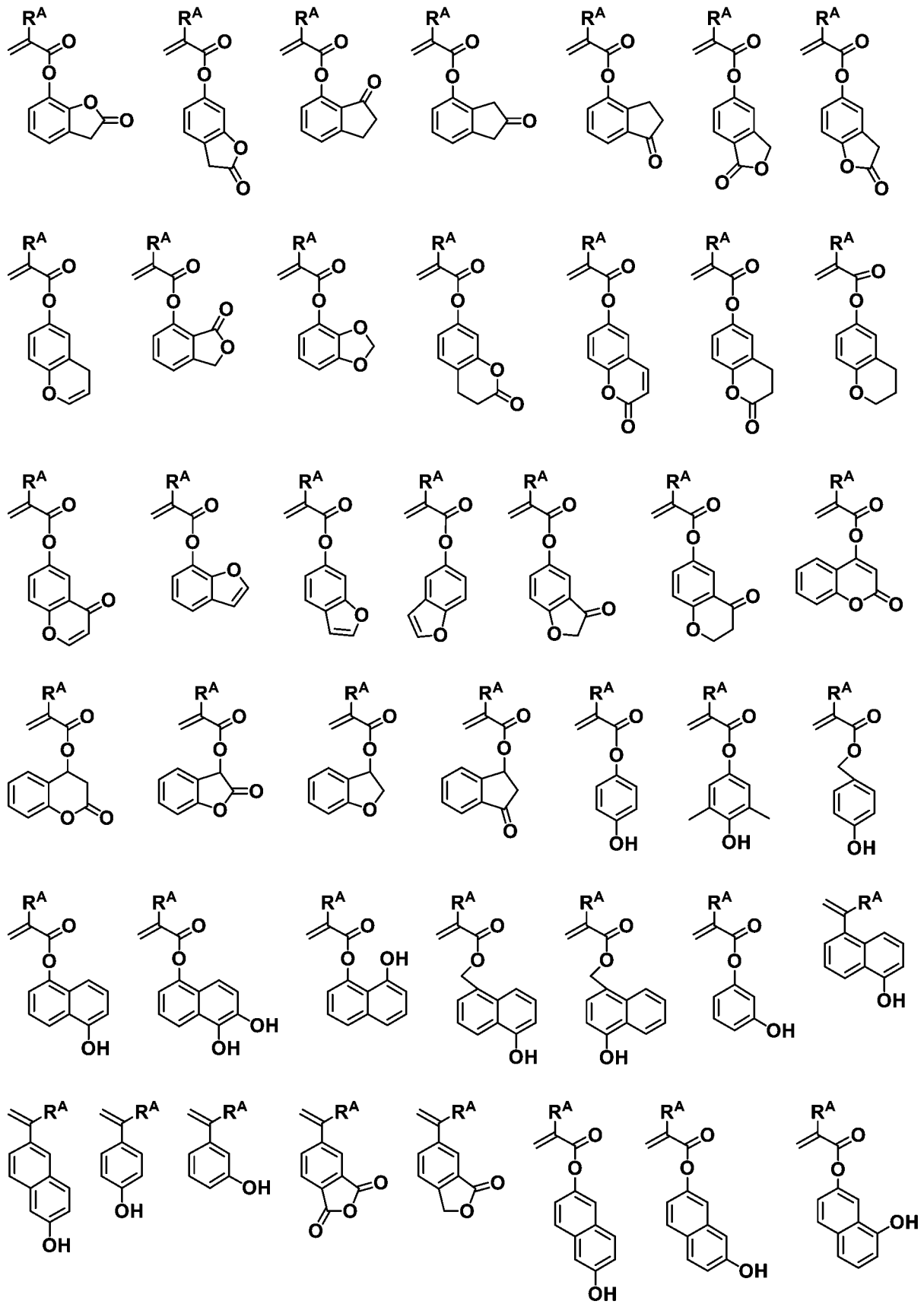
【0139】

[化93]



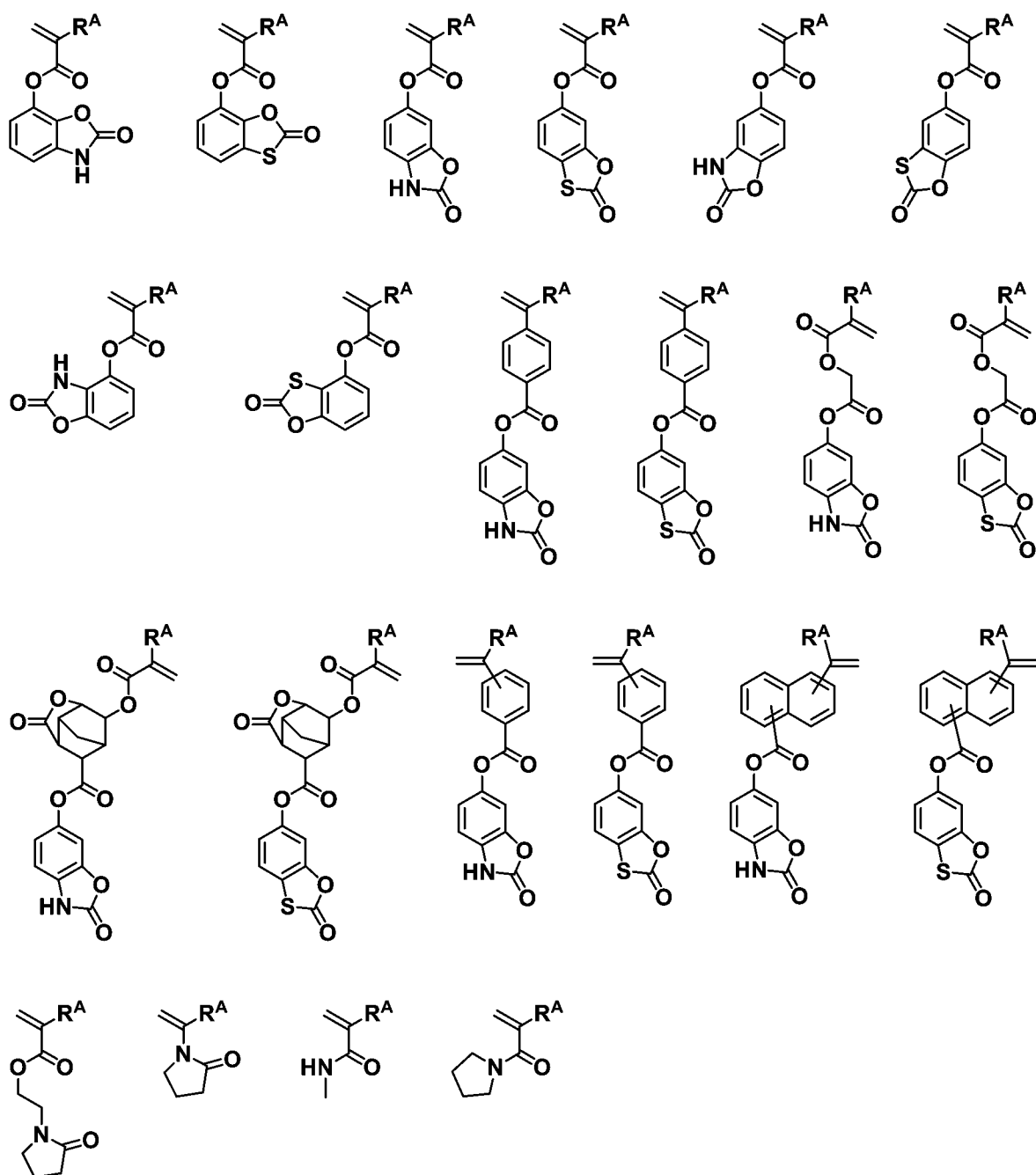
【0140】

[化94]



【0141】

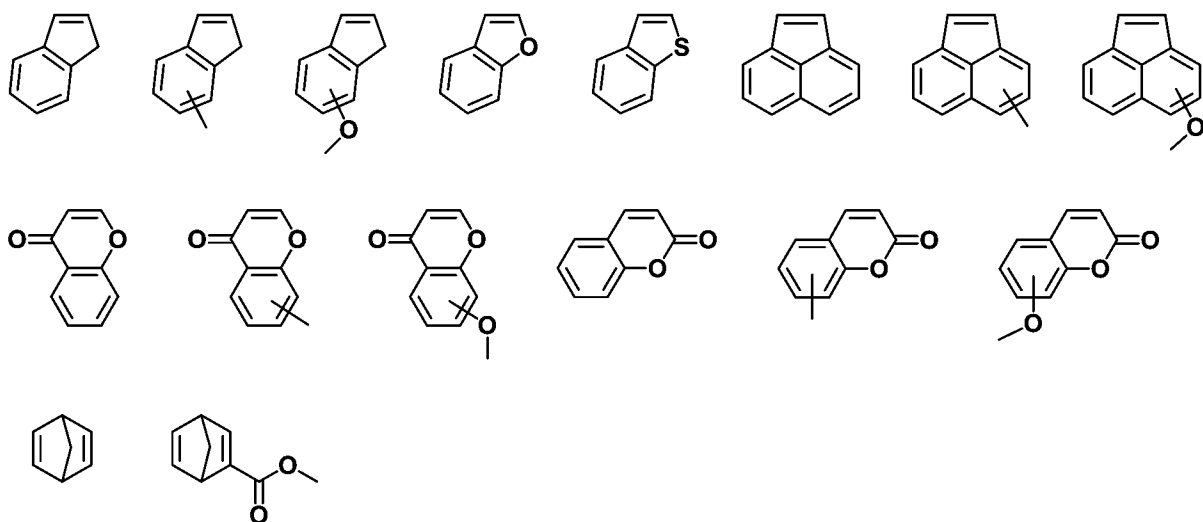
[化95]



## 【0142】

前述基礎聚合物也可更包含來自茛、苯并咪喃、苯并噻吩、茕、色酮、香豆素、降蒎二烯或它們的衍生物之重複單元d。提供重複單元d之單體可列舉如下所示者，但不限於此。

## [化96]



## 【0143】

前述基礎聚合物也可更包含來自苯乙烯、乙烯萘、乙烯蔥、乙烯芘、亞甲基二氫茛、乙烯基吡啶或乙烯基呋唑之重複單元e。

## 【0144】

有機溶劑顯影用負型阻劑材料用之基礎聚合物中，含有酸不穩定基之重複單元a1係為必要。此時，重複單元a1、a2、b、c、d及e之含有比率宜為 $0 < a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ ，為 $0.1 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 更佳，為 $0.2 \leq a1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq a1 + a2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.75$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 再更佳。又， $a1 + a2 + b + c + d + e = 1.0$ 。

## 【0145】

合成前述基礎聚合物時，例如將提供前述重複單元之單體，在有機溶劑中，添加自由基聚合起始劑後進行加熱，並實施聚合即可。

## 【0146】

聚合時使用的有機溶劑可列舉：甲苯、苯、四氫呋喃(THF)、二乙醚、二噁烷等。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

睛)、2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。聚合時的溫度宜為50~80°C。反應時間宜為2~100小時，為5~20小時更佳。

#### 【0147】

將含有羥基之單體予以共聚合時，能在聚合時事先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基進行取代，並在聚合後利用弱酸及水來實施脫保護，也能事先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等進行取代，並在聚合後實施鹼水解。

#### 【0148】

將羥基苯乙烯、羥基乙烯萘予以共聚合時，也可將羥基苯乙烯、羥基乙烯萘替換成使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯萘，並在聚合後利用前述鹼水解來將乙醯氧基予以脫保護而成為羥基苯乙烯單元、羥基乙烯萘單元。

#### 【0149】

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

#### 【0150】

前述基礎聚合物，其使用THF作為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)所為之聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，為2,000~30,000更佳。Mw若為前述範圍，則阻劑膜之耐熱性、對有機溶劑顯影液之溶解性良好。

#### 【0151】

又，前述基礎聚合物中，分子量分佈(Mw/Mn)廣時，由於存在低分子量、高分子量的聚合物，故會有曝光後於圖案上觀察到異物、或圖案的形狀惡化之疑慮。隨著圖案規則微細化，Mw、Mw/Mn的影響也容易變大，故為了獲得適合

使用於微細的圖案尺寸之阻劑材料，前述基礎聚合物之 $M_w/M_n$ 宜為1.0~2.0，為1.0~1.5特佳之窄分散。

**【0152】**

前述基礎聚合物也可包含組成比率、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 不同的2種以上之聚合物。

**【0153】**

[有機溶劑]

本發明之負型阻劑材料也可含有有機溶劑。前述有機溶劑若為可溶解前述各成分及後述各成分者，則無特別限制。前述有機溶劑可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]所記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊基酮、2-庚酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯等酯類； $\gamma$ -丁內酯等內酯類等。

**【0154】**

本發明之負型阻劑材料中，前述有機溶劑的含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為100~10,000質量份，為200~8,000質量份更佳。前述有機溶劑可單獨使用1種，也可混合使用2種以上。

**【0155】**

[淬滅劑]

本發明之負型阻劑材料也可含有淬滅劑。另外，淬滅劑意指可藉由捕獲產生自阻劑材料中的酸產生劑之酸來防止其往未曝光部擴散之化合物。

#### 【0156】

前述淬滅劑可列舉習知型的鹼性化合物。習知型的鹼性化合物可列舉：一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類等。尤其宜為日本特開2008-111103號公報之段落[0146]~[0164]所記載之一級、二級、三級之胺化合物，為具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物、日本專利第3790649號公報所記載之具有胺基甲酸酯基之化合物等特佳。藉由添加如此的鹼性化合物，例如可更為抑制在阻劑膜中之酸的擴散速度或可修正形狀。

#### 【0157】

又，前述淬滅劑可列舉： $\alpha$ 位未經氟化之磺酸、羧酸或經氟化之烷氧化物的銻鹽、鏷鹽、鉍鹽等銻鹽。 $\alpha$ 位經氟化的磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸在用以使羧酸酯之酸不穩定基脫保護時係為必要，而藉由和前述銻鹽的鹽交換，會釋放出 $\alpha$ 位未經氟化之磺酸、羧酸或氟化醇。 $\alpha$ 位未經氟化之磺酸、羧酸及氟化醇不會引起脫保護反應，故作為淬滅劑而發揮功能。

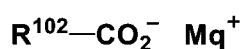
#### 【0158】

如此的淬滅劑可列舉例如：下式(B)表示之化合物( $\alpha$ 位未經氟化之磺酸的銻鹽)、下式(C)表示之化合物(羧酸的銻鹽)、及下式(D)表示之化合物(烷氧化物的銻鹽)。

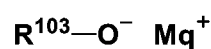
[化97]



(B)



(C)



(D)

【0159】

式(B)中， $R^{101}$ 為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之烴基，惟排除鍵結於磺基之 $\alpha$ 位的碳原子之氫原子被氟原子或氟烷基取代者。

【0160】

前述烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、三級戊基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳數1~40之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等碳數3~40之環狀飽和烴基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~40之烯基；環己烯基等碳數3~40之環狀不飽和脂肪族烴基；苯基、萘基、烷基苯基(2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-三級丁基苯基、4-正丁基苯基等)、二烷基苯基(2,4-二甲基苯基等)、2,4,6-三異丙基苯基、烷基萘基(甲萘基、乙萘基等)、二烷基萘基(二甲基萘基、二乙基萘基等)等碳數6~40之芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等碳數7~40之芳烷基等。

【0161】

又，前述烴基之氫原子的一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被含有氧原子、

硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。含雜原子之烴基可列舉：噻吩基等雜芳基；4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-三級丁氧基苯基、3-三級丁氧基苯基等烷氧基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等芳基側氧烷基等。

#### 【0162】

式(C)中， $R^{102}$ 為也可含有雜原子之碳數1~40之烴基。 $R^{102}$ 表示之烴基可列舉和例示作為 $R^{101}$ 表示之烴基者同樣者。又，其它具體例也可列舉：三氟甲基、三氟乙基、2,2,2-三氟-1-甲基-1-羥基乙基、2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-1-羥基乙基等含氟烷基；五氟苯基、4-三氟甲基苯基等含氟芳基等。

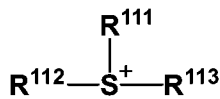
#### 【0163】

式(D)中， $R^{103}$ 為具有至少3個氟原子之碳數1~8之飽和烴基或具有至少3個氟原子之碳數6~10之芳基，且該飽和烴基及芳基也可含有硝基。

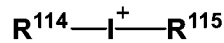
#### 【0164】

式(B)、(C)及(D)中， $Mq^+$ 為鎬陽離子。前述鎬陽離子宜為下式(B-1)表示之鎬陽離子、下式(C-1)表示之鎬陽離子或下式(D-1)表示之鎬陽離子。

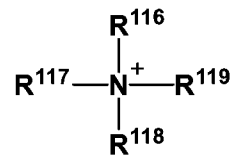
[化98]



(B-1)



(C-1)



(D-1)

## 【0165】

式(B-1)、(C-1)及(D-1)中， $\text{R}^{111} \sim \text{R}^{119}$ 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之烴基。又， $\text{R}^{111}$ 及 $\text{R}^{112}$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環， $\text{R}^{116}$ 及 $\text{R}^{117}$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環。

## 【0166】

$\text{R}^{111} \sim \text{R}^{119}$ 表示之烴基可為飽和也可為不飽和，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者皆可。其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環狀飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~20之環狀不飽和脂肪族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲苯基、乙苯基、正丙苯基、異丙苯基、正丁苯基、異丁苯基、二級丁苯基、三級丁苯基、萘基、甲萘基、乙萘基、正丙基萘基，異丙萘基、正丁萘基、異丁萘基、二級丁萘基、三級丁萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苯乙基等碳數7~20之芳烷基；將它們組合而得的基等。又，前述烴基之氫原子的一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基之 $-\text{CH}_2-$ 的一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子

之基取代，其結果也可含有羥基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

**【0167】**

又， $Mq^+$ 表示之鎬陽離子也可理想地使用式(A)表示之鎬鹽的鎬陽離子。

**【0168】**

前述淬滅劑的其它例可列舉日本特開2008-239918號公報所記載之聚合物型淬滅劑。其係藉由配向於阻劑膜表面來提高阻劑圖案之矩形性。聚合物型淬滅劑也具有防止使用浸潤式曝光用之保護膜時之圖案的膜損失、圖案圓頂化之效果。

**【0169】**

本發明之負型阻劑材料含有前述淬滅劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~5質量份，為0~4質量份更佳。前述淬滅劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

**【0170】**

[其它成分]

本發明之負型阻劑材料除了含有前述成分之外，還可含有式(A)表示之鎬鹽以外的酸產生劑(以下稱其它酸產生劑)、界面活性劑、交聯劑、自由基產生劑、自由基捕捉劑、撥水性改善劑、乙炔醇類等。

**【0171】**

前述其它酸產生劑可列舉和活性光線或放射線感應來產生酸的化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑若為利用高能射線照射來產生酸的化合物，則為任意者皆

無妨，宜為產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸者。理想的光酸產生劑可列舉：銻鹽、銨鹽、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。酸產生劑的具體例可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0122]～[0142]、日本特開2018-5224號公報、日本特開2018-25789號公報所記載者。本發明之負型阻劑材料含有其它酸產生劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0～200質量份，為0.1～100質量份更佳。前述其它酸產生劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0172】

前述界面活性劑可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0165]～[0166]所記載者。藉由添加界面活性劑，可使阻劑材料之塗佈性更進一步改善或可進行控制。本發明之負型阻劑材料含有前述界面活性劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.0001～10質量份。前述界面活性劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0173】

藉由在本發明之負型阻劑材料中添加交聯劑來使曝光部之溶解速度進一步降低，藉此可使負型圖案之矩形性改善。前述交聯劑可列舉被選自羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基之至少1個基取代之環氧化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物、脲化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、及含有烯基氧基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、苯乙烯基等雙鍵之化合物等。它們可使用作為添加劑，也可導入到聚合物側鏈作為懸垂基。又，也可使用含羥基之化合物作為交聯劑。

#### 【0174】

前述環氧化合物可列舉：參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯、三羥甲基甲烷三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、三羥乙基乙烷三環氧丙醚等。

**【0175】**

前述三聚氰胺化合物可列舉：六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺中1~6個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺中羥甲基有1~6個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

**【0176】**

胍化合物可列舉：四羥甲基胍、四甲氧基甲基胍、四羥甲基胍中1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍、四醯氧基胍、四羥甲基胍中1~4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

**【0177】**

甘脲化合物可列舉：四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲中羥甲基有1~4個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基甘脲中羥甲基有1~4個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

**【0178】**

脲化合物可列舉：四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲中1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

**【0179】**

異氰酸酯化合物可列舉：甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯等。

**【0180】**

疊氮化合物可列舉：1,1'-聯苯-4,4'-雙疊氮化物、4,4'-亞甲基雙疊氮化物、4,4'-氧基雙疊氮化物等。

### 【0181】

含有烯基氧基之化合物可列舉：乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙烷二醇二乙烯基醚、1,4-丁烷二醇二乙烯基醚、四亞甲基二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、己烷二醇二乙烯基醚、1,4-環己烷二醇二乙烯基醚、新戊四醇三乙烯基醚、新戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚等。

### 【0182】

本發明之負型阻劑材料含有前述交聯劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.1~50質量份，為1~40質量份更佳。前述交聯劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

### 【0183】

本發明之負型阻劑材料中，為了提高酸產生劑中的雙鍵之反應性，也可含有自由基產生劑。前述自由基產生劑宜為光自由基產生劑，其具體例可列舉：苯乙酮、4,4'-二甲氧基苯偶醯、苯偶醯、苯偶姻、二苯甲酮、2-苯甲醯基苯甲酸、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻丁醚、苯偶姻異丁醚、4-苯甲醯基苯甲酸、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、2-苯甲醯基苯甲酸甲酯、2-(1,3-苯并二氧雜環戊烯-5-基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-咪啉基苯丁酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,4-二乙基硫代吡嗪-9-酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、1,4-二苯

甲醯基苯、2-乙基蒽醌、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、2-異亞硝基苯丙酮、2-苯基-2-(對甲苯磺醯基氧基)苯乙酮(BAPO)、樟腦醌等。

#### 【0184】

本發明之負型阻劑材料含有前述自由基產生劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.1～50質量份。前述自由基產生劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0185】

本發明之負型阻劑材料中，為了抑制自由基的擴散，也可含有自由基捕捉劑。前述自由基捕捉劑可列舉：受阻酚化合物、醌化合物、受阻胺化合物、硫醇化合物、TEMPO化合物等。具體而言，受阻酚化合物可列舉：二丁基羥基甲苯(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)(ANTAGE W-400)等。醌化合物可列舉：4-甲氧基苯酚(metokinin)、對苯二酚等。受阻胺化合物可列舉：2,2,6,6-四甲基哌啶等。硫醇化合物可列舉：十二烷硫醇、十六烷硫醇等。TEMPO化合物可列舉：2,2,6,6-四甲基哌啶N-氧自由基等。

#### 【0186】

本發明之負型阻劑材料含有前述自由基捕捉劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0～5質量份，為0～4質量份更佳。前述自由基捕捉劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0187】

前述撥水性改善劑係使阻劑膜表面之撥水性改善者，可使用於未使用面塗(top coat)之浸潤式微影。前述撥水性改善劑宜為含氟化烷基之聚合物、特定結構

之含有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之聚合物等，為日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等所例示者更佳。前述撥水性改善劑需要溶解於有機溶劑顯影液。前述特定的具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑對顯影液之溶解性良好。就撥水性改善劑而言，含有含胺基、胺鹽之重複單元的聚合物，其防止PEB時之酸的蒸發而防止顯影後之孔洞圖案的開口不良之效果高。本發明之負型阻劑材料含有撥水性改善劑時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~20質量份，為0.5~10質量份更佳。前述撥水性改善劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0188】

前述乙炔醇類可列舉日本特開2008-122932號公報之段落[0179]~[0182]所記載者。本發明之負型阻劑材料含有乙炔醇類時，其含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~5質量份。前述乙炔醇類可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

#### 【0189】

##### [圖案形成方法]

將本發明之負型阻劑材料使用於各種積體電路製造時，可適用公知的微影技術。例如，圖案形成方法可列舉包含下列步驟之方法：使用前述負型阻劑材料並於基板上形成阻劑膜之步驟、將前述阻劑膜以高能射線進行曝光之步驟、及對前述已曝光之阻劑膜使用顯影液進行顯影之步驟。

#### 【0190】

首先，將本發明之負型阻劑材料利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮塗等適當的塗佈方法以塗佈膜厚成為0.01~2 $\mu\text{m}$ 的方式塗佈於積體電路製造用

之基板(Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等)上。藉由將其於加熱板上進行宜為60~150°C、10秒~30分鐘，為80~120°C、30秒~20分鐘更佳之預烘，並形成阻劑膜。

#### 【0191】

然後，使用高能射線對前述阻劑膜進行曝光。前述高能射線可列舉：紫外線、遠紫外線、EB、波長3~15nm之EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射光、 $\gamma$ 射線、同步輻射等。使用紫外線、遠紫外線、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射光、 $\gamma$ 射線、同步輻射等作為前述高能射線時，可直接照射或使用用以形成目的之圖案的遮罩，以曝光量宜成為約1~200mJ/cm<sup>2</sup>且成為約10~100mJ/cm<sup>2</sup>更佳的方式進行照射。使用EB作為高能射線時，宜使曝光量成為約0.1~500 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>且更佳係成為約0.5~400 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>的方式直接描繪或使用用以形成目的之圖案的遮罩進行描繪。另外，本發明之負型阻劑材料尤其適於利用高能射線之中KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB、EUV、X射線、軟X射線、 $\gamma$ 射線、同步輻射所為之微細圖案化，特別適於利用EB或EUV所為之微細圖案化。

#### 【0192】

在高能射線曝光時，阻劑膜的曝光部之式(A)表示之酸產生劑的雙鍵會聚合，並進行交聯反應。藉由交聯反應進行，曝光部的殘膜會增加，溶解對比度會改善，同時曝光部的膜之機械性強度會增加，藉此變得不易發生圖案崩塌。

#### 【0193】

曝光後，也可在加熱板上或烘箱中以宜為30~150°C、10秒~30分鐘且更佳為50~120°C、30秒~20分鐘來實施PEB，也可不實施。

## 【0194】

然後，利用有機溶劑顯影來獲得負型圖案。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、乙酸異戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸己酯、乙酸丁烯酯、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、苯乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯、乙酸2-苯乙酯等。這些有機溶劑可單獨使用1種，也可混合使用2種以上。

## 【0195】

顯影結束時實施淋洗。淋洗液宜為和顯影液混溶且不使阻劑膜溶解之溶劑。如此的溶劑可理想地使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑。

## 【0196】

具體而言，碳數3~10之醇可列舉：正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

**【0197】**

碳數8~12之醚化合物可列舉：二正丁醚、二異丁醚、二(二級丁基)醚、二正戊醚、二異戊醚、二(二級戊基)醚、二(三級戊基)醚、二正己醚等。

**【0198】**

碳數6~12之烷可列舉：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷等。碳數6~12之烯可列舉：己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、環庚烯、環辛烯等。碳數6~12之炔可列舉：己炔、庚炔、辛炔等。

**【0199】**

芳香族系之溶劑可列舉：甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、三級丁苯、均三甲苯等。

**【0200】**

藉由實施淋洗可使阻劑圖案之崩塌、缺陷的發生減少。又，淋洗並非必要，藉由不實施淋洗可減少溶劑的使用量。

**【0201】**

顯影後之孔洞圖案、溝圖案也可利用熱流、RELACS技術或DSA技術予以收縮。在孔洞圖案上塗佈收縮劑並利用烘烤中來自阻劑膜之酸觸媒的擴散而在阻劑膜之表面引起收縮劑之交聯，收縮劑會附著於孔洞圖案之側壁。烘烤溫度宜為70~180°C，為80~170°C更佳，烘烤時間宜為10~300秒，去除多餘的收縮劑並使孔洞圖案縮小。

**[實施例]**

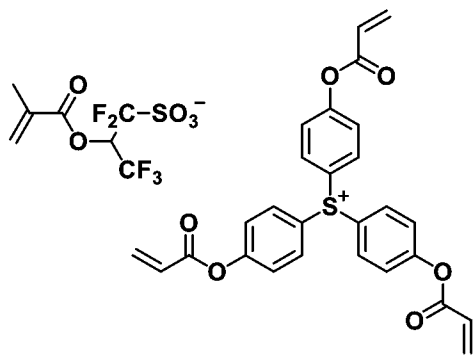
**【0202】**

以下，例示合成例、實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明不限於下述實施例。

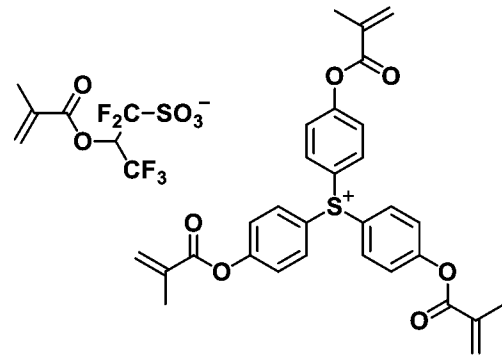
**【0203】**

阻劑材料中使用的酸產生劑PAG-1～PAG-15的結構如下所示。

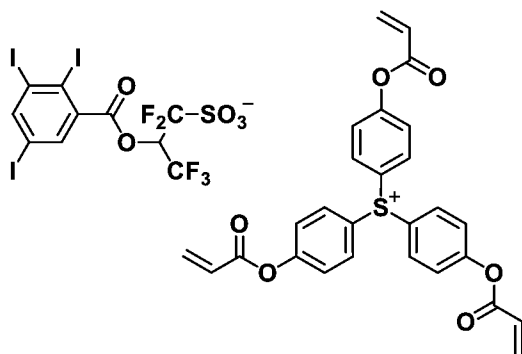
[化99]



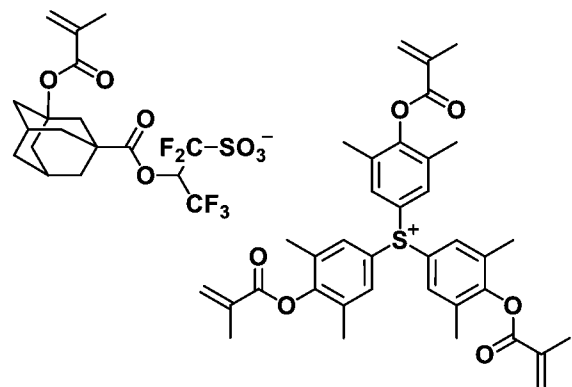
PAG-1



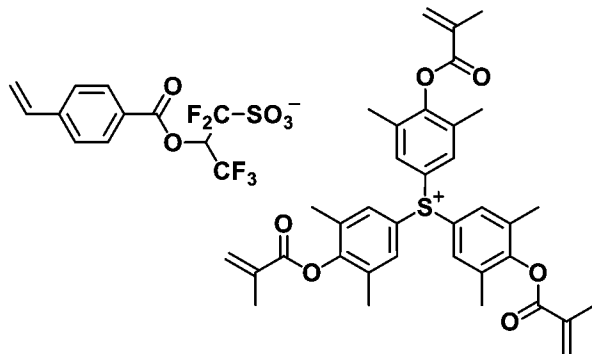
PAG-2



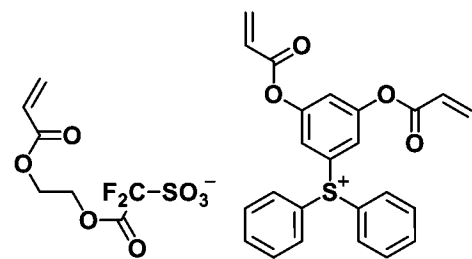
PAG-3



PAG-4



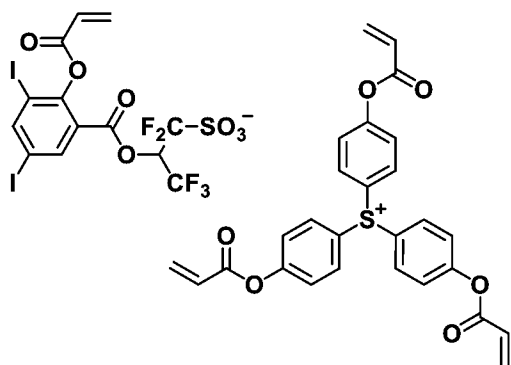
PAG-5



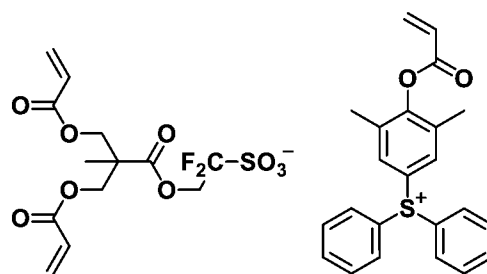
PAG-6

【0204】

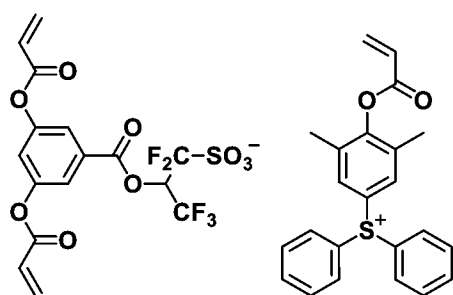
[化100]



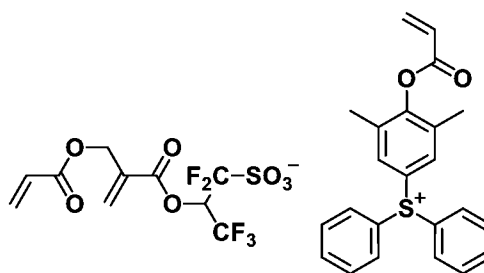
PAG-7



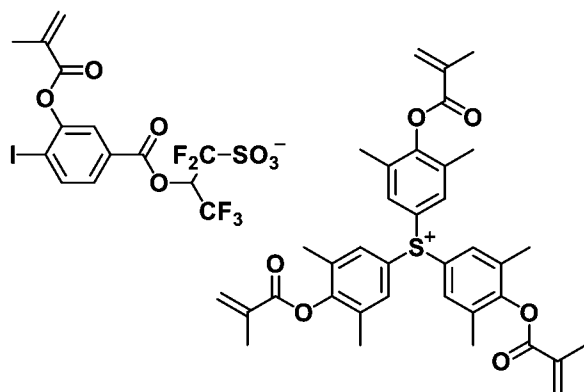
PAG-8



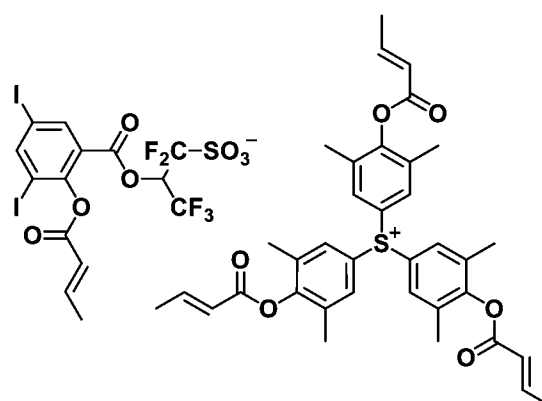
PAG-9



PAG-10



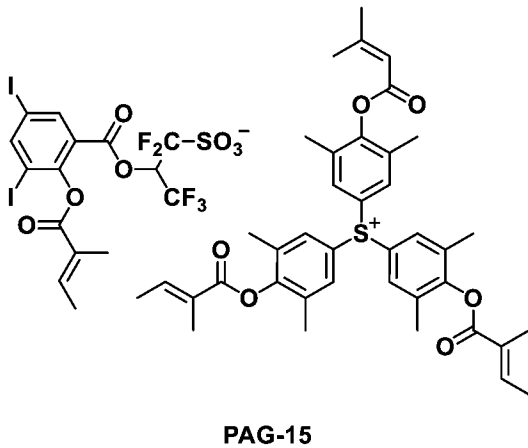
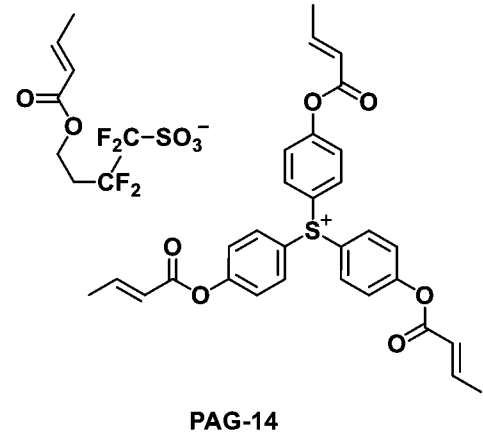
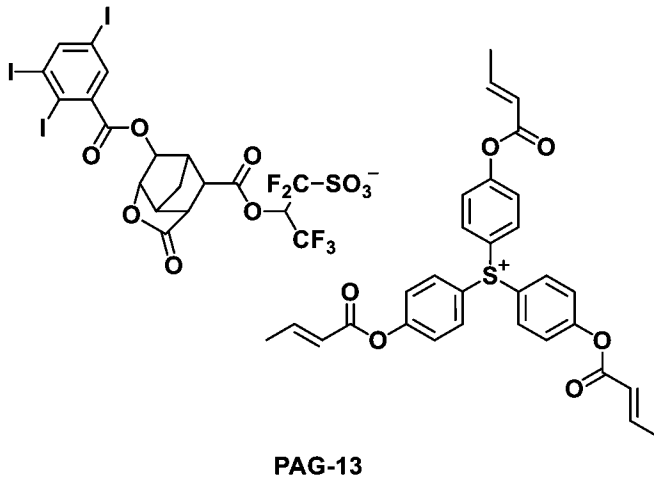
PAG-11



PAG-12

【0205】

[化101]

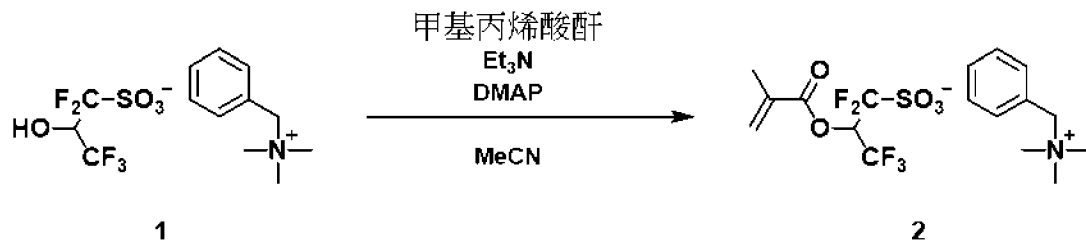


## 【0206】

[合成例1-1]酸產生劑PAG-1之合成

(1)化合物2之合成

[化102]



## 【0207】

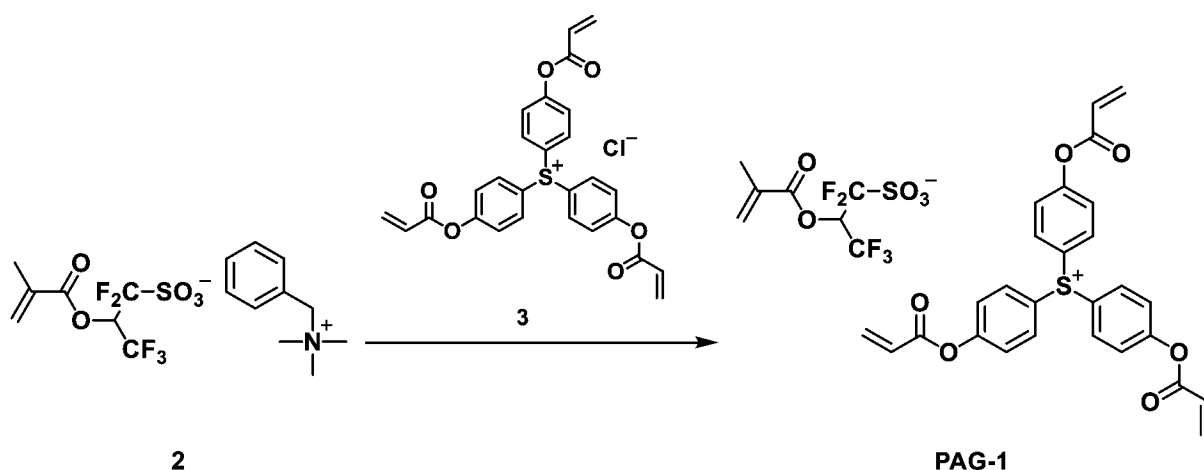
溶解化合物1(40g)、三乙胺(11.6g)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP)(1.3g)、乙腈(250g)、作為聚合抑制劑之2,6-二(三級丁基)苯酚(1000ppm/理論產量)，於冰冷下

滴加甲基丙烯酸酐(19.5g)後，於室溫攪拌14小時。反應結束後，進行冰冷，添加5質量%碳酸氫鈉水溶液(50g)再攪拌1小時。分離提取有機層後，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，將溶劑餾去，添加己烷(250g)攪拌2小時後，進行分濾，以白色固體形式獲得化合物2(產量42.2g)。

## 【0208】

## (2)PAG-1之合成

[化103]



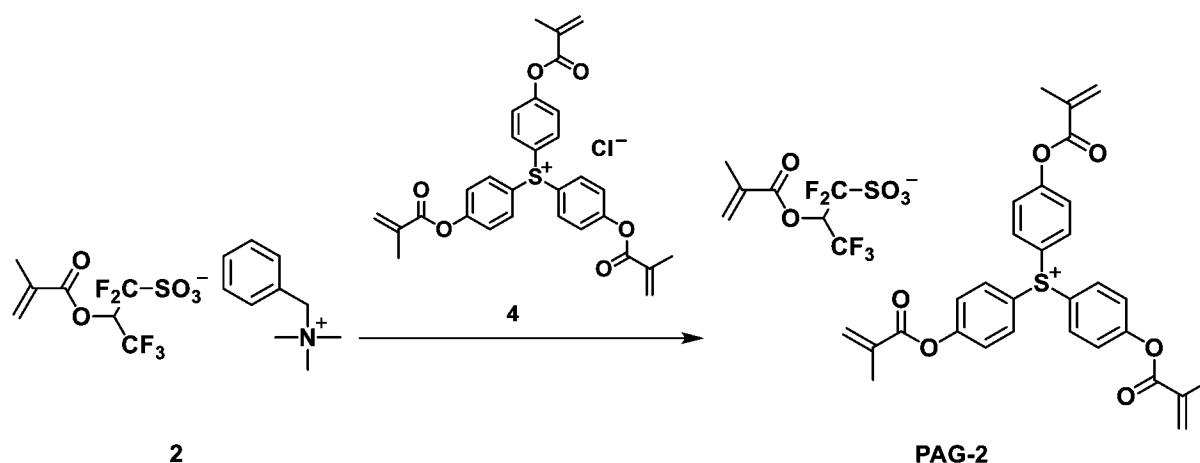
## 【0209】

將化合物2(20.0g)、化合物3(23.9g)、二氯甲烷(200g)及純水(100g)放入燒瓶攪拌1小時。分離提取有機層後，實施通常的水系處理(aqueous work-up)。將溶劑餾去，添加己烷(150g)攪拌1小時後，進行分濾，以白色固體形式獲得PAG-1(產量33.1g)。

## 【0210】

## [合成例1-2]酸產生劑PAG-2之合成

[化104]



## 【0211】

將化合物2(20.0g)、化合物4(25.9g)、二氯甲烷(200g)及純水(100g)放入燒瓶攪拌1小時。分離提取有機層後，實施通常的水系處理(aqueous work-up)。將溶劑餾去，添加己烷(150g)攪拌1小時後，進行分濾，以白色固體形式獲得PAG-2(產量31.9g)。

## 【0212】

[合成例1-3~1-15]酸產生劑PAG-3~PAG-15之合成

和合成例1-1、1-2同樣地，利用分別提供前述陰離子之氟化磺酸的銨鹽、以及提供前述陽離子之氯化銻的離子交換來合成酸產生劑PAG-3~PAG-15。

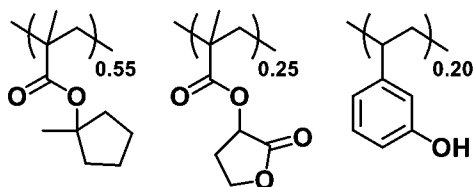
## 【0213】

[合成例2-1~2-4]基礎聚合物(聚合物P-1~P-4)之合成

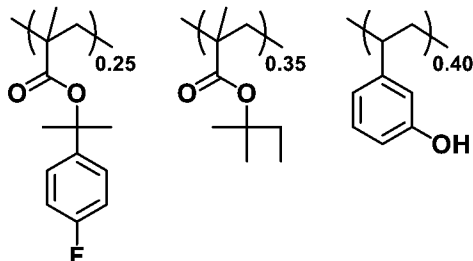
將各單體組合，於係溶劑之THF中實施共聚合反應，放入甲醇中，將析出的固體以己烷清洗後，進行分離並乾燥，獲得如下所示之組成的基礎聚合物(聚合物P-1~P-4)。得到的基礎聚合物之組成利用<sup>1</sup>H-NMR來確認，M<sub>w</sub>及M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>利用GPC(溶劑：THF，標準品：聚苯乙烯)來確認。

[化105]

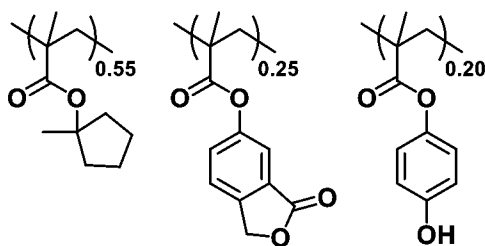
P-1

Mw=7,200  
Mw/Mn=1.65

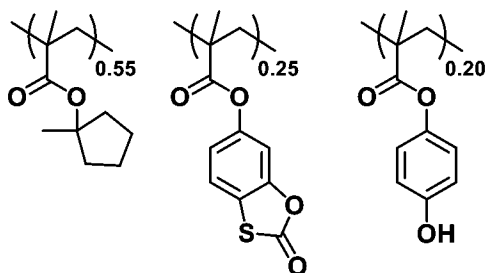
P-2

Mw=7,600  
Mw/Mn=1.63

P-3

Mw=6,200  
Mw/Mn=1.65

P-4

Mw=7,100  
Mw/Mn=1.69

## 【0214】

[實施例1~23、比較例1~3]負型阻劑材料之製備及其評價

## (1)負型阻劑材料之製備

將在使作為界面活性劑之OMNOVA公司製Polyfox PF-636以100ppm溶解而成的溶劑中以表1所示之組成將各成分溶解而成的溶液，利用0.2 $\mu$ m尺寸之過濾器進行過濾，製得負型阻劑材料。

## 【0215】

表1中，各成分係如下所述。

·有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

PGME(丙二醇單甲醚)

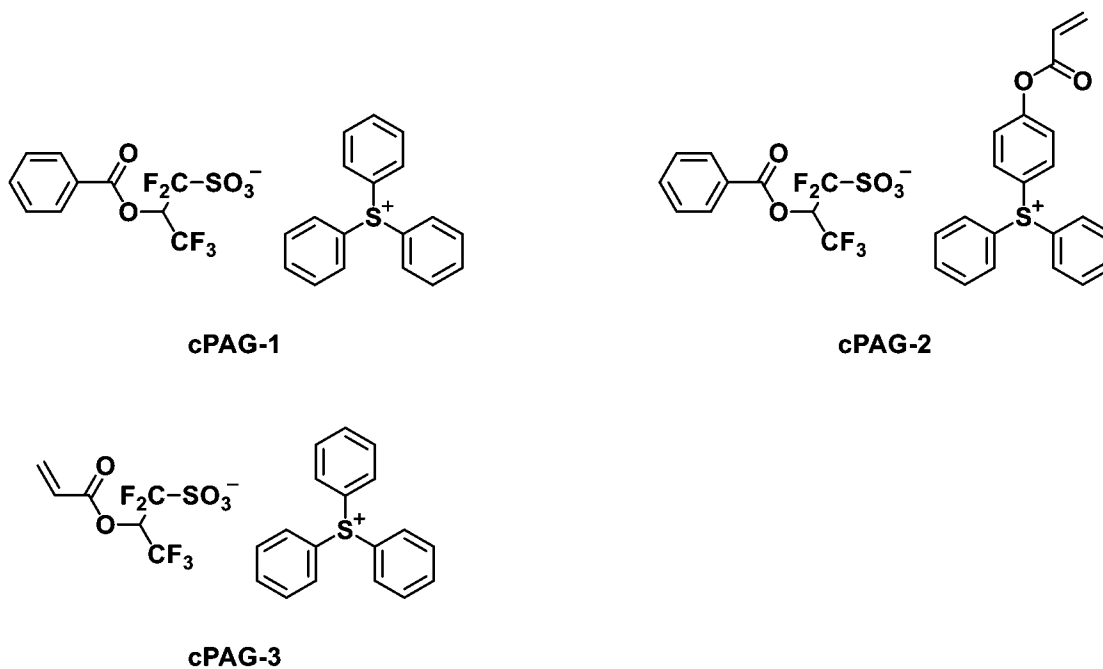
EL(乳酸乙酯)

DAA(二丙酮醇)

【0216】

·比較酸產生劑：cPAG-1～cPAG-3

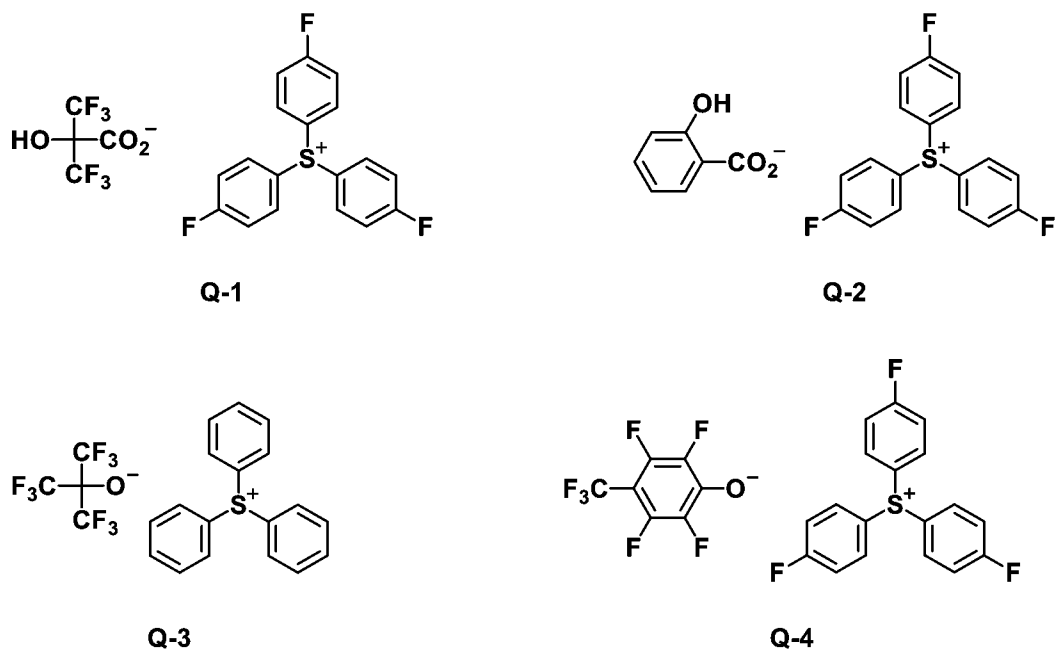
[化106]



【0217】

·淬滅劑：Q-1～Q-4

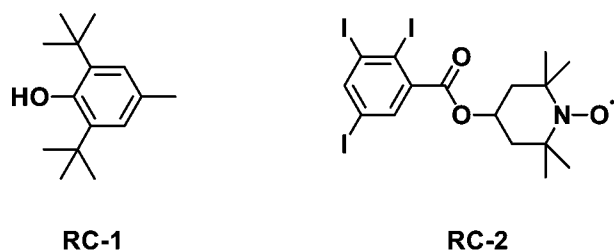
[化107]



## 【0218】

·自由基捕捉劑：RC-1、RC-2

[化108]



## 【0219】

(2)EB微影評價

於矽基板上塗佈日產化學(股)製DUV-42，於200°C烘烤60秒來形成抗反射膜(膜厚60nm)。於該抗反射膜上旋塗表1所示之各負型阻劑材料，使用加熱板於105°C預烘60秒，製得膜厚35nm之阻劑膜。對該阻劑膜使用Elionix公司製EB描繪裝置ELS-F125，以加速電壓125kV、電流50pA進行描繪，於加熱板上以表1記載之溫度實施60秒之PEB，並以乙酸2-甲基丁酯實施30秒之顯影，獲得30nm線與間距1：1圖案。

形成的圖案使用Hitachi High-Tech(股)製測長SEM(CG5000)進行觀察，並令可獲得30nm線與間距1：1圖案之曝光量為感度，求出前述曝光量中分離的線與間距之最小線寬(nm)，並令其為極限解析度。結果如表1所示。

【0220】

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑、添加劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	極限解析度 (nm)
實施例 1	P-1 (100)	PAG-1 (15.4)	Q-1 (7.92)	PGMEA(1,500) EL(3,000)	80	230	20
實施例 2	P-1 (100)	PAG-2 (26.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(500) EL(4,000)	80	220	19
實施例 3	P-1 (100)	PAG-3 (29.6)	Q-1 (7.92)	PGMEA(500) EL(4,000)	80	210	19
實施例 4	P-1 (100)	PAG-4 (24.8)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	19
實施例 5	P-1 (100)	PAG-5 (22.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	210	18
實施例 6	P-1 (100)	PAG-6 (16.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	19
實施例 7	P-1 (100)	PAG-7 (28.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	200	17
實施例 8	P-1 (100)	PAG-8 (18.6)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) PGME(700)	80	230	18
實施例 9	P-1 (100)	PAG-9 (20.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	18
實施例 10	P-1 (100)	PAG-10 (18.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	19
實施例 11	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	210	17
實施例 12	P-1 (100)	PAG-12 (34.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	200	18
實施例 13	P-1 (100)	PAG-13 (18.8)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	260	20
實施例 14	P-1 (100)	PAG-14 (20.2)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	260	22
實施例 15	P-1 (100)	PAG-15 (33.1)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	270	20
實施例 16	P-2 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	19
實施例 17	P-3 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	20
實施例 18	P-4 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	20
實施例 19	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-2 (6.81)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	220	18
實施例 20	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-3 (7.47)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	17
實施例 21	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4 (8.25)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	220	18
實施例 22	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4(8.25) RC-1(1.0)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	240	17
實施例 23	P-1 (100)	PAG-11 (25.0)	Q-4(8.25) RC-2(2.0)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	230	17
比較例 1	P-1 (100)	cPAG-1 (14.9)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	340	25
比較例 2	P-1 (100)	cPAG-2 (16.7)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	310	24
比較例 3	P-1 (100)	cPAG-3 (13.7)	Q-1 (7.92)	PGMEA(4,000) DAA(500)	80	300	24

**【0221】**

由表1所示之結果可知，含有在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銻鹽作為酸產生劑之本發明之負型阻劑材料，其極限解析度優良。

## 【發明申請專利範圍】

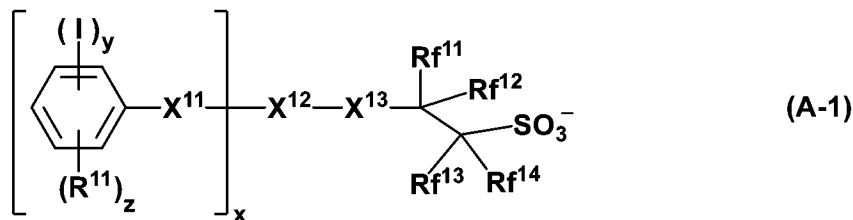
### 【請求項1】

一種負型阻劑材料，含有：

基礎聚合物；及

酸產生劑，係在分子內具有2個以上之聚合性雙鍵的銹鹽，

該銹鹽之陰離子為下式(A-1)表示之磺酸陰離子，



式(A-1)中，x為符合 $1 \leq x \leq 3$ 之整數，

y及z為符合 $1 \leq y \leq 5$ 、 $0 \leq z \leq 3$ 及 $1 \leq y+z \leq 5$ 之整數，

$X^{11}$ 為單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵或碳數1~6之飽和伸烷基，且該飽和伸烷基中之 $-CH_2-$ 的一部分也可被醚鍵或酯鍵取代，

$X^{12}$ 在x為1時係單鍵或也可含有雜原子之碳數1~20之伸烷基，在x為2或3時係也可含有雜原子之碳數1~20之(x+1)價烷基，

$X^{13}$ 為單鍵、醚鍵或酯鍵，

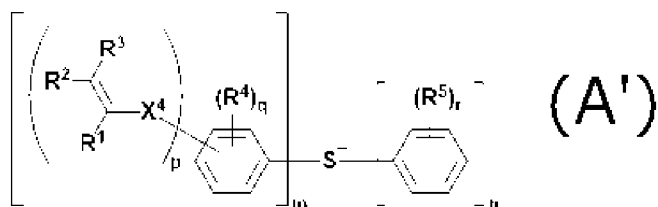
$R^{11}$ 為羟基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、羟基、胺基或醚鍵之碳數1~20之羟基、碳數1~20之羟基氧基、碳數2~20之羟基羰基、碳數2~20之羟基氧基羰基、碳數2~20之羟基羰基氧基或碳數1~20之羟基磺醯基氧基、或 $-N(R^{11A})(R^{11B})$ 、 $-N(R^{11C})-C(=O)-R^{11D}$ 或 $-N(R^{11C})-C(=O)-O-R^{11D}$ ，

$R^{11A}$ 及 $R^{11B}$ 分別獨立地為氫原子或碳數1~6之飽和烴基， $R^{11C}$ 為氫原子或碳數1~6之飽和烴基，且該飽和烴基之氫原子的一部分或全部也可被鹵素原子、烴基、碳數1~6之飽和烴基氧基、碳數2~6之飽和烴基羰基或碳數2~6之飽和烴基羰基氧基取代， $R^{11D}$ 為碳數1~16之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基或碳數7~15之芳烷基，且這些基之氫原子的一部分或全部也可被鹵素原子、烴基、碳數1~6之飽和烴基氧基、碳數2~6之飽和烴基羰基或碳數2~6之飽和烴基羰基氧基取代， $x$ 及/或 $z$ 為2以上時，各 $R^{11}$ 可互為相同，也可相異，

$Rf^{11} \sim Rf^{14}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟它們中之至少1個係氟原子或三氟甲基，又， $Rf^{11}$ 與 $Rf^{12}$ 也可合併形成羰基。

**【請求項2】**

如請求項1之負型阻劑材料，其中，該鍍鹽之陽離子為下式(A')表示之陽離子；



式(A')中， $m$ 及 $n$ 為符合 $1 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、及 $m+n=3$ 之整數； $p$ 為1或2， $q$ 為0~4之整數， $r$ 為0~5之整數；

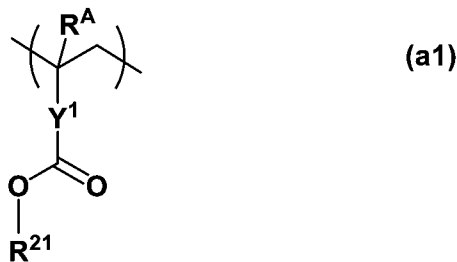
$X^4$ 為單鍵、酯鍵、醚鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵或碳數1~10之伸烷基，且該伸烷基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被酯鍵、醚鍵、醯胺鍵或胺甲酸酯鍵取代；

$R^1 \sim R^3$ 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或碳數1~40之飽和烴基，且該飽和烴基之氫原子的一部分或全部也可被氟原子或烴基取代；

$R^4$ 及 $R^5$ 分別獨立地為鹵素原子、氰基、硝基、巰基、磺基、碳數1~10之飽和烴基或碳數7~20之芳烴基，且該飽和烴基及芳烴基也可含有氧原子、硫原子、氮原子或鹵素原子；又，2個 $R^4$ 或2個 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的苯環一起形成環， $R^4$ 與 $R^5$ 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的苯環及其間的硫原子一起形成環。

**【請求項3】**

如請求項1或2之負型阻劑材料，其中，該基礎聚合物為包含下式(a1)表示之重複單元者；



式中， $R^A$ 為氫原子或甲基；

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

$R^{21}$ 為酸不穩定基。

**【請求項4】**

如請求項1或2之負型阻劑材料，更含有有機溶劑。

**【請求項5】**

如請求項1或2之負型阻劑材料，更含有淬滅劑。

**【請求項6】**

如請求項1或2之負型阻劑材料，更含有交聯劑。

**【請求項7】**

如請求項1或2之負型阻劑材料，更含有界面活性劑。

**【請求項8】**

一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如請求項1至7中任一項之負型阻劑材料並於基板上形成阻劑膜；

將該負型阻劑膜以高能射線進行曝光；及

將該曝光後之負型阻劑膜使用有機溶劑顯影液進行顯影。

**【請求項9】**

如請求項8之圖案形成方法，其中，該有機溶劑顯影液為選自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、乙酸異戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸己酯、乙酸丁烯酯、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、苯乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯及乙酸2-苄酯中之1種以上。

**【請求項10】**

如請求項8或9之圖案形成方法，其中，該高能射線為KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束或波長3~15nm之極紫外線。