



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I855708 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：112119853

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08K5/36 (2006.01)

C08K5/48 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/06/01 日本

2022-089795

(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：增永惠一 MASUNAGA, KEIICHI (JP)；福島将大 FUKUSHIMA, MASAHIRO
(JP)；小竹正晃 KOTAKE, MASA AKI (JP)；渡邊聡 WATANABE, SATOSHI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

TW 201716860A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 125 頁

(54)名稱

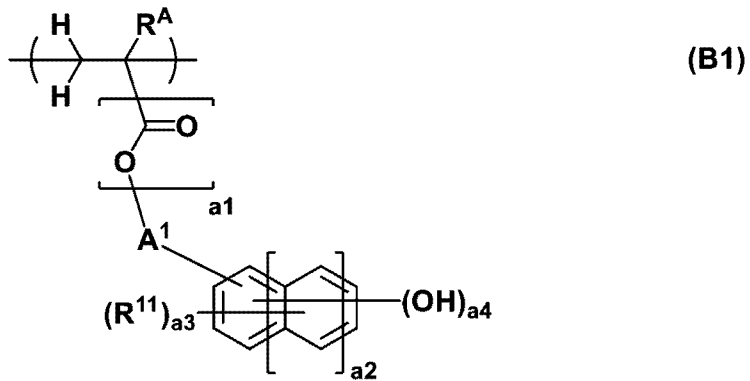
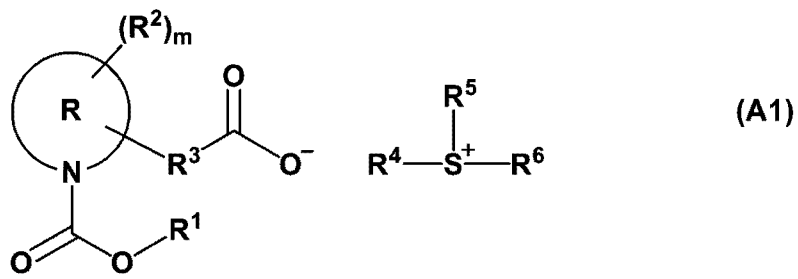
化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法

(57)摘要

本發明之課題係提供可獲得改善圖案形成時的解析度，且 LER 及解析度、圖案忠實性、劑量寬容度經改善之阻劑圖案的化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法。該課題之解決手段為一種化學增幅負型阻劑組成物，含有：

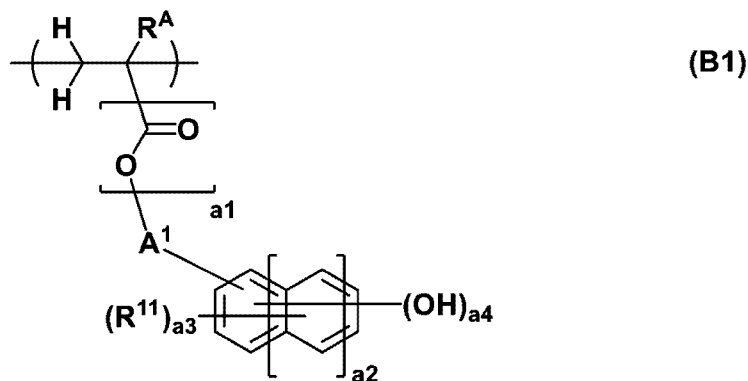
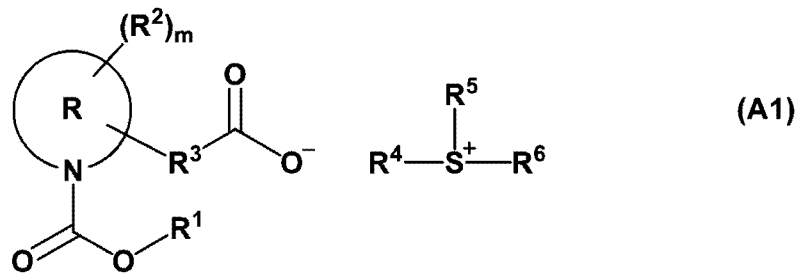
(A)淬滅劑，含有下式(A1)表示之銻鹽，及

(B)基礎聚合物，包含含有下式(B1)表示之重複單元之聚合物。



A chemically amplified negative resist composition is provided comprising (A) a quencher in the form of a sulfonium salt of carboxylic acid having a nitrogen-bearing heterocycle and (B) a base polymer containing a specific polymer. The resist composition exhibits a high resolution during pattern formation and forms a pattern with improved LER, fidelity and dose margin.

特徵化學式：





I855708

【發明摘要】

【中文發明名稱】

化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法

【英文發明名稱】

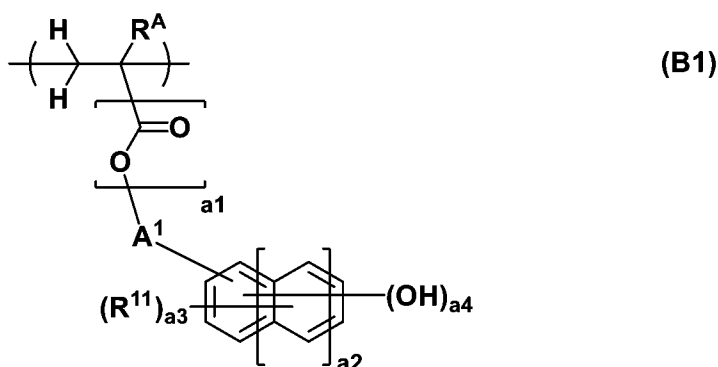
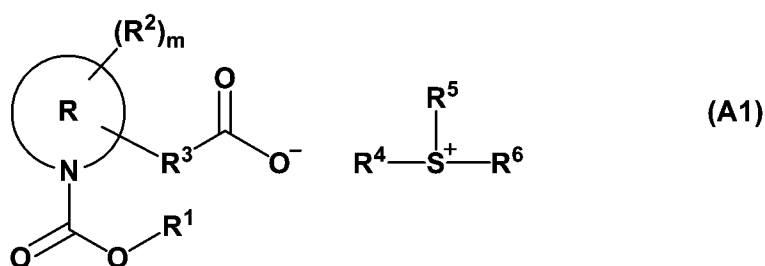
CHEMICALLY AMPLIFIED NEGATIVE RESIST COMPOSITION AND RESIST
PATTERN FORMING PROCESS

【中文】

本發明之課題係提供可獲得改善圖案形成時的解析度，且LER及解析度、圖案忠實性、劑量寬容度經改善之阻劑圖案的化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法。該課題之解決手段為一種化學增幅負型阻劑組成物，含有：

(A)淬滅劑，含有下式(A1)表示之鎂鹽，及

(B)基礎聚合物，包含含有下式(B1)表示之重複單元之聚合物。



【英文】

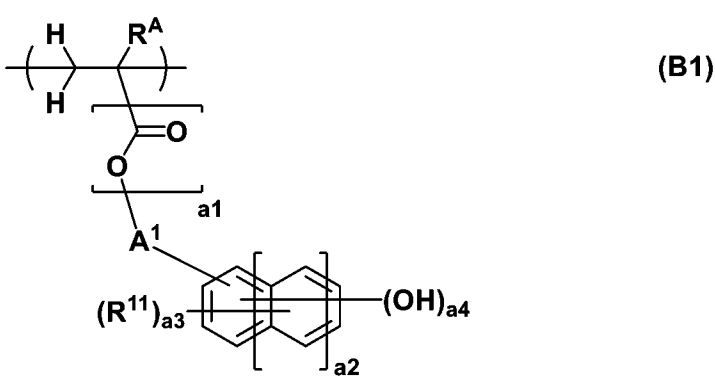
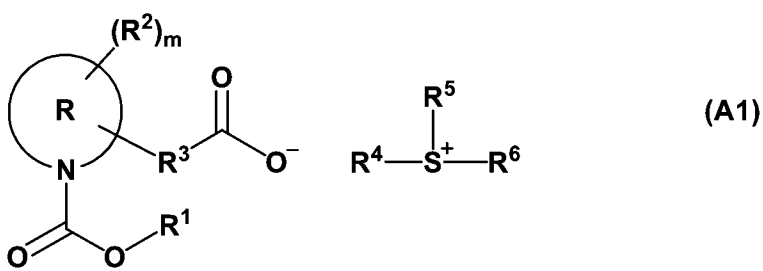
A chemically amplified negative resist composition is provided comprising (A) a quencher in the form of a sulfonium salt of carboxylic acid having a nitrogen-bearing heterocycle and (B) a base polymer containing a specific polymer. The resist composition exhibits a high resolution during pattern formation and forms a pattern with improved LER, fidelity and dose margin.

【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】

化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法

【英文發明名稱】

CHEMICALLY AMPLIFIED NEGATIVE RESIST COMPOSITION AND
RESIST PATTERN FORMING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年，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。其中， $0.2\mu\text{m}$ 以下的圖案之加工主要使用以酸作為觸媒之化學增幅阻劑組成物。又，曝光源會使用紫外線、遠紫外線、電子束(EB)等高能射線，尤其在被利用作為超微細加工技術之EB微影中，就製作半導體製造用之光罩時的空白光罩之加工方法而言亦成為不可或缺。

【0003】

大量含有具有酸性側鏈之芳香族骨架的聚合物，例如聚羥基苯乙烯，其作為使用KrF準分子雷射之KrF微影用阻劑組成物的材料係為有用，惟其對於波長200nm附近的光展現較大吸收，故無法作為使用ArF準分子雷射之ArF微影用阻

劑組成物的材料來使用。但是，作為用以形成比起ArF準分子雷射所為之加工極限更小的圖案之有力的技術之EB微影用阻劑組成物、或極紫外線(EUV)微影用阻劑組成物的材料，就可獲得高蝕刻耐性之觀點而成為重要的材料。

【0004】

就光微影所使用的阻劑組成物而言，有使曝光部溶解來形成圖案之正型及殘留曝光部來形成圖案之負型，他們係因應必要的阻劑圖案之形態選擇容易使用者。化學增幅負型阻劑組成物通常含有：溶解於水性之鹼顯影液的聚合物、因曝光光而分解並產生酸之酸產生劑、及以酸作為觸媒並於聚合物間形成交聯以使聚合物在前述顯影液中不溶化之交聯劑(視情況聚合物和交聯劑會予以一體化)，此外，通常會添加用以控制因曝光而產生的酸之擴散的淬滅劑。

【0005】

構成前述溶解於水性之鹼顯影液的聚合物之鹼可溶性單元可列舉來自酚類之單元。以往，如此型態的負型阻劑組成物尤其作為KrF準分子雷射光所為之曝光用已有多種被開發。但是，它們在曝光光為150~220nm之波長時，由於來自酚類之單元不具有光的透射性，故不會被使用作為ArF準分子雷射光用者。但是，近年，作為用以獲得更微細的圖案之曝光方法即EB、EUV等短波長之曝光光用的負型阻劑組成物再度受到關注，例如已有文獻1、2及3之報告。

【0006】

而在光微影中，為了控制感度、圖案輪廓，已實施阻劑組成物所使用的材料之選擇、組合、製程條件等之變化所為之各種改良。該改良的焦點之1有對化學增幅阻劑組成物之解析度造成重要影響之酸的擴散之問題。

【0007】

淬滅劑係抑制酸擴散者，係用以使阻劑組成物之性能尤其是使解析度改善而在實際上為必要成分。淬滅劑迄今已進行各種探討，一般使用胺類、弱酸鎔鹽。就弱酸鎔鹽之例而言，專利文獻4記載藉由添加三苯基銻乙酸鹽，可形成無T型頂之形成、無孤立圖案與密集圖案之線寬差及無駐波之良好的阻劑圖案。專利文獻5記載藉由添加磺酸銨鹽或羧酸銨鹽，會改善感度、解析度及曝光寬容度。又，專利文獻6記載含有會產生含氟原子之羧酸的光酸產生劑之組合的KrF微影及EB微影用阻劑組成物，其解析度優良，且曝光寬容度、焦點深度等製程允差性受到改善。此外，專利文獻7亦記載含有產生含氟原子之羧酸的光酸產生劑之使用F₂雷射的F₂微影用阻劑組成物，其線邊緣粗糙度(LER)優良、拖尾的問題已改善。該等係KrF微影、EB微影或F₂微影所使用者。

【0008】

專利文獻8記載含有羧酸鎔鹽之ArF微影用正型感光性組成物。它們係藉由因曝光而從光酸產生劑產生的強酸(磺酸)和弱酸鎔鹽進行交換，並形成弱酸及強酸鎔鹽，從而自酸性度高的強酸(磺酸)置換成弱酸(羧酸)來抑制酸不穩定基的酸分解反應，並(控制)使酸擴散距離縮小，而在表觀上作為淬滅劑來發揮功能。

【0009】

專利文獻9記載使用含有含氮之雜環的羧酸之鎔鹽作為淬滅劑，惟就其作用而言，主要是作為對於添加型氟化烷磺酸之淬滅劑的操作，尤其在空白遮罩加工中，作為EB描繪處理所使用的以聚羥基苯乙烯作為基礎聚合物的負型阻劑組成物中使用的淬滅劑並未充分的探討。

【0010】

但是，使用前述含有羧酸鎘鹽、氟羧酸鎘鹽之阻劑組成物來實施圖案化時，由於在微細化更為進展的近年，LER、解析度仍不足，故期望開發LER更減少，且可改善解析度、圖案忠實性、劑量寬容度之淬滅劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1]日本特開2006-201532號公報

[專利文獻2]日本特開2006-215180號公報

[專利文獻3]日本特開2008-249762號公報

[專利文獻4]日本專利第3955384號公報

[專利文獻5]日本特開平11-327143號公報

[專利文獻6]日本專利第4231622號公報

[專利文獻7]日本專利第4116340號公報

[專利文獻8]日本專利第4226803號公報

[專利文獻9]日本專利第6512049號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0012】

本發明係鑑於前述情事而成，目的為提供可獲得改善圖案形成時的解析度，且LER及解析度、圖案忠實性、劑量寬容度經改善之阻劑圖案的化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0013】

本發明人們為了達成前述目的而反覆深入探討後之結果，獲得如下見解，乃至完成本發明：將由預定之具有含氮原子之雜環的羧酸之銹鹽構成的淬滅劑導入至阻劑組成物時，可獲得展現良好的解析度、圖案形狀，且LER及圖案忠實性、劑量寬容度經改善之圖案。

【0014】

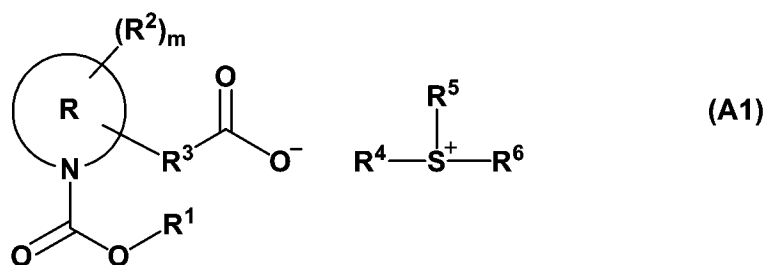
亦即，本發明提供下述化學增幅負型阻劑組成物及阻劑圖案形成方法。

1. 一種化學增幅負型阻劑組成物，含有：

(A) 淬滅劑，含有下式(A1)表示之銹鹽，及

(B) 基礎聚合物，包含含有下式(B1)表示之重複單元之聚合物。

[化1]



式中，m為0~2之整數。

環R為含有式中之氮原子之碳數2~12之飽和雜環，且該環之中也可具有選自醚鍵、酯鍵、硫醚鍵及磺基中之至少1種。

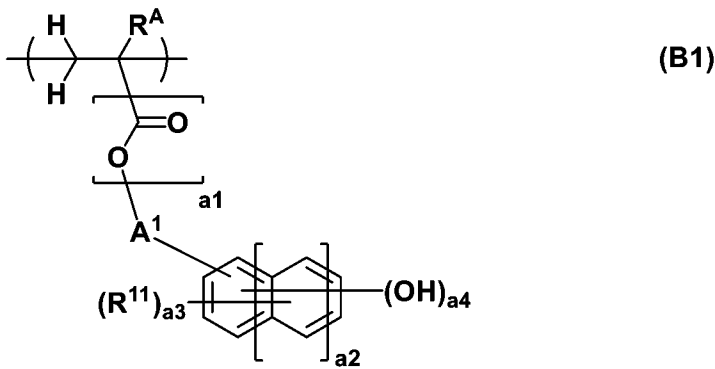
R¹為酸不穩定基。

R²為鹵素原子、或也可含有鹵素原子之碳數1~6之飽和烴基。

R³為單鍵、或也可含有醚鍵、酯鍵或硫醚鍵之碳數1~10之飽和伸烴基。

R^4 、 R^5 及 R^6 分別獨立地為鹵素原子、或也可含有雜原子之碳數1~20之烴基。
又， R^4 與 R^5 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。

[化2]



式中， a_1 為0或1。 a_2 為0~2之整數。 a_3 為符合 $0 \leq a_3 \leq 5+2a_2-a_4$ 之整數。 a_4 為1~3之整數。

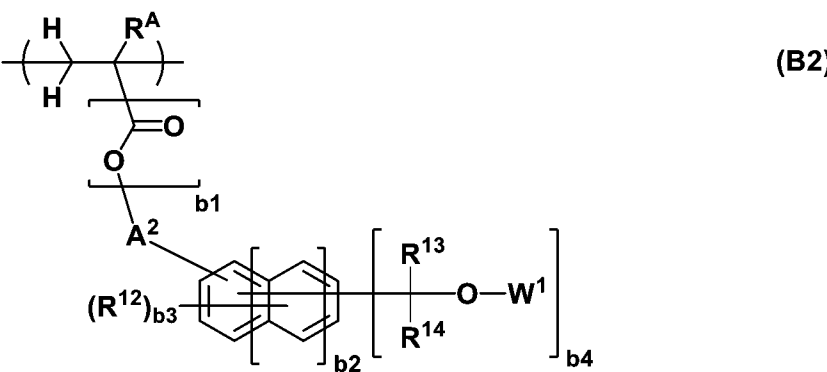
R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

R^{11} 為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基。

A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 取代。

2. 如1.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述聚合物更含有下式(B2)表示之重複單元。

[化3]



式中， b_1 為0或1。 b_2 為0~2之整數。 b_3 為符合 $0 \leq b_3 \leq 5+2b_2-b_4$ 之整數。 b_4 為1~3之整數。

R^{A} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

R^{12} 為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基。

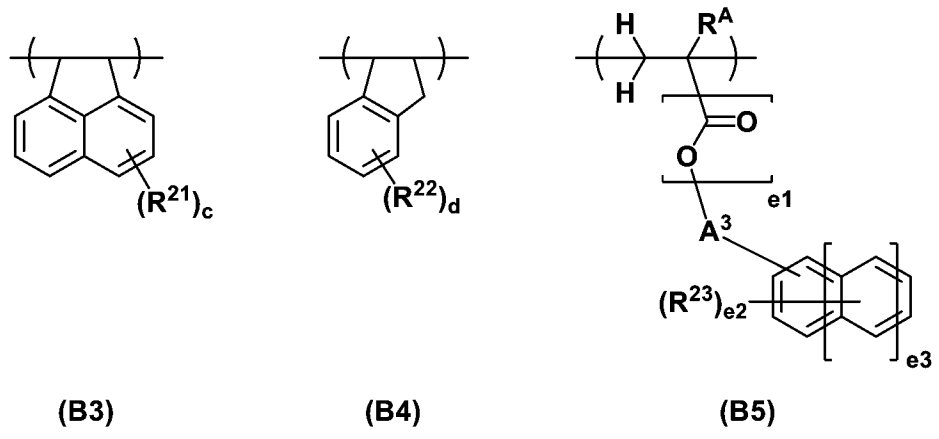
R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為氫原子、也可被烴基或飽和烴基氧基取代之碳數1~15之飽和烴基、或也可具有取代基之芳基。惟， R^{13} 及 R^{14} 不同時為氫原子。又， R^{13} 及 R^{14} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的碳原子一起形成環。

A^2 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $\text{---CH}_2\text{---}$ 也可被 ---O--- 取代。

W^1 為氫原子、碳數1~10之脂肪族烴基、或也可具有取代基之芳基。

3. 如1.或2.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述聚合物更含有選自下式(B3)表示之重複單元、下式(B4)表示之重複單元及下式(B5)表示之重複單元中之至少1種。

[化4]



式中，c及d分別獨立地為0~4之整數。e1為0或1。e2為0~5之整數。e3為0~2之整數。

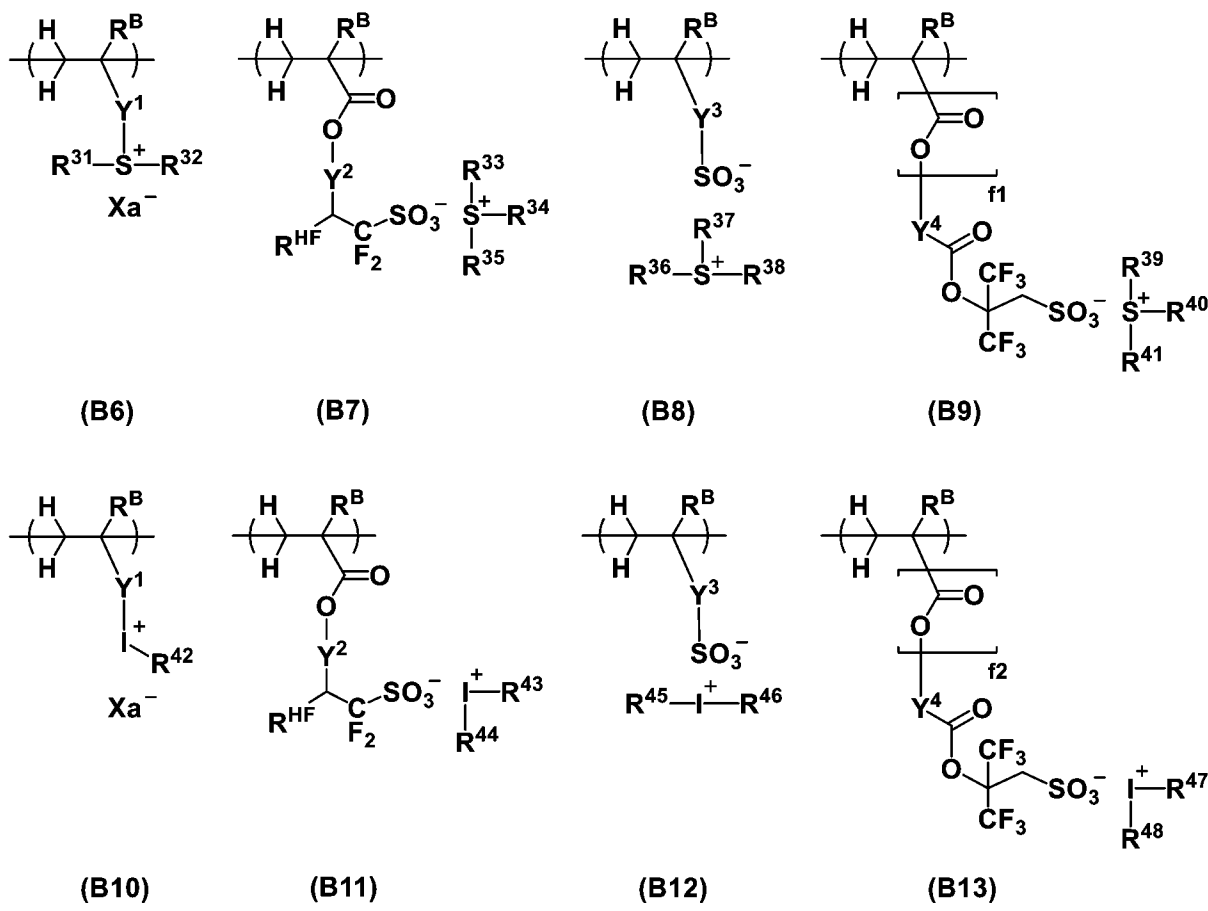
R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R²¹及R²²分別獨立地為羥基、鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基。

R²³為碳數1~20之飽和烴基、碳數1~20之飽和烴基氧基、碳數2~20之飽和烴基羰基氧基、碳數2~20之飽和烴基氧基烴基、碳數2~20之飽和烴基硫代烴基、鹵素原子、硝基、氰基、亞磺醯基或磺醯基。

A³為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之-CH₂-也可被-O-取代。

4. 如2.或3.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述聚合物更含有選自下式(B6)~(B13)表示之重複單元中之至少1種。

[化5]



式中，R^B分別獨立地為氫原子或甲基。

Y¹為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸烷基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基、-O-Y¹¹-、-C(=O)-O-Y¹¹-或-C(=O)-NH-Y¹¹-，且Y¹¹為碳數1~6之脂肪族伸烷基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

Y²為單鍵或-Y²¹-C(=O)-O-，且Y²¹為也可含有雜原子之碳數1~20之伸烷基。

Y³為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基、-O-Y³¹-、-C(=O)-O-Y³¹-或-C(=O)-NH-Y³¹-，且Y³¹為碳數1~6之脂肪族伸烷基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基或將它們組合而得之碳數7~20之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

Y⁴為單鍵或也可含有雜原子之碳數1~30之伸烷基。f1及f2分別獨立地為0或1，惟Y⁴為單鍵時，f1及f2為0。

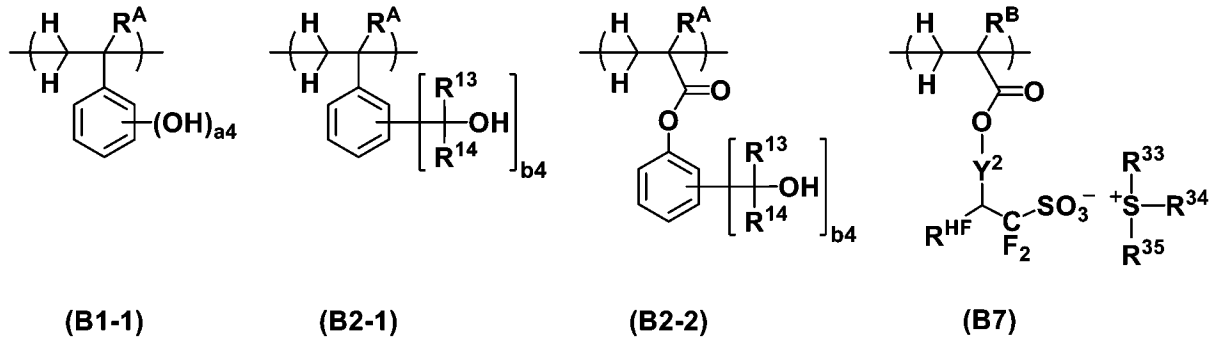
R³¹~R⁴⁸分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之烷基。又，R³¹及R³²也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環，且R³³及R³⁴、R³⁶及R³⁷、或R³⁹及R⁴⁰也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。

R^{HF}為氫原子或三氟甲基。

Xa⁻為非親核性相對離子。

5. 如4.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述聚合物含有下式(B1-1)表示之重複單元、下式(B2-1)表示之重複單元或下式(B2-2)表示之重複單元、及下式(B7)表示之重複單元。

[化6]



式中，a4、b4、R^A、R^B、Z²、R¹³、R¹⁴、R³³、R³⁴、R³⁵及R^{HF}和前述相同。

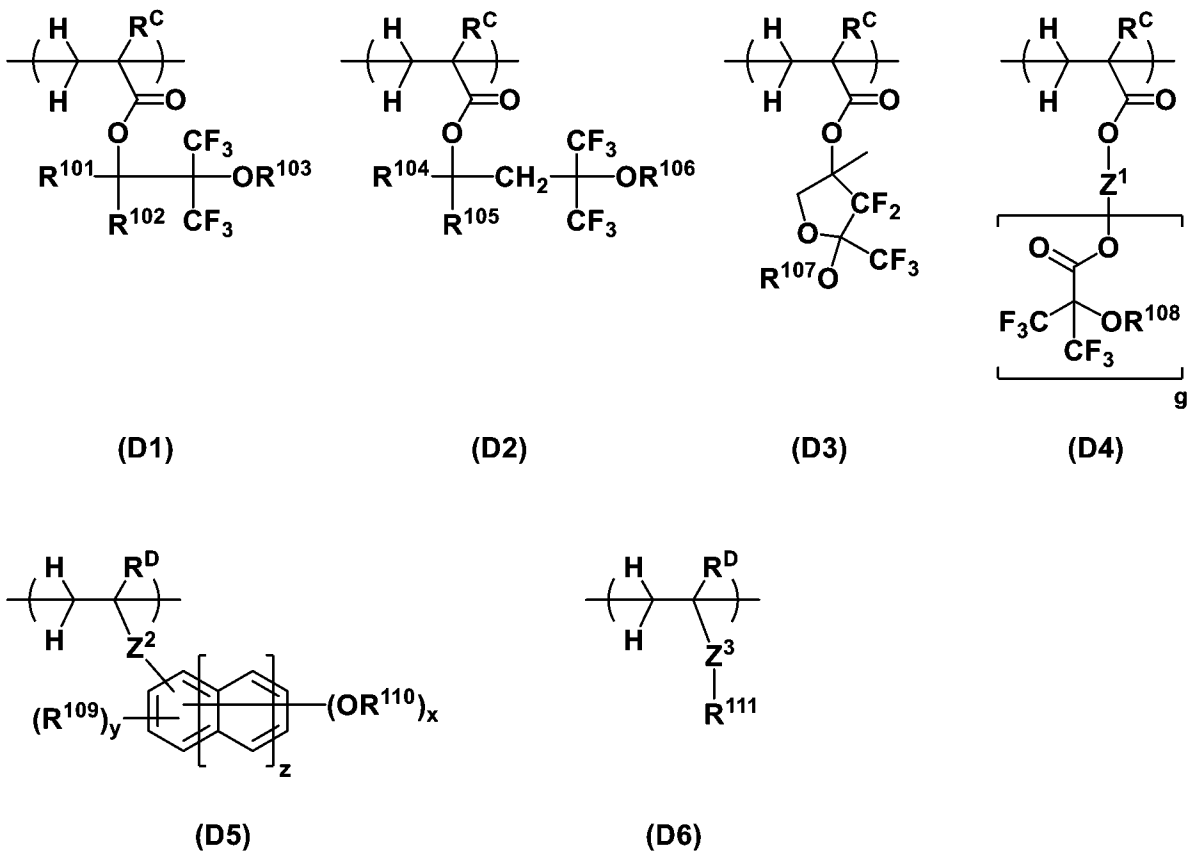
6. 如4.或5.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，(B)基礎聚合物更包含含有式(B1)表示之重複單元及式(B2)表示之重複單元且不含式(B6)~(B13)表示之重複單元的聚合物。

7. 如1.~6.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述基礎聚合物所含的聚合物之全部重複單元中，具有芳香環骨架之重複單元的含有率為60莫耳%以上。

- 8. 如1.之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(C)交聯劑。
- 9. 如2.~7.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物，其不含交聯劑。
- 10. 如1.~9.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物，更含有：

(D)含氟原子之聚合物，含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元中之至少1種，且也可更含有選自下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元中之至少1種。

[化7]



式中，R^C分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

R^D分別獨立地為氫原子或甲基。

R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰⁴及R¹⁰⁵分別獨立地為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。

R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 分別獨立地為氫原子、碳數1~15之烴基、碳數1~15之氟化烴基或酸不穩定基，且 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 為烴基或氟化烴基時，也可在碳-碳鍵間插入醚鍵或羰基。

R^{109} 為氫原子、或也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。

R^{110} 為也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。

R^{111} 為至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基，且前述飽和烴基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被酯鍵或醚鍵取代。

x 為1~3之整數。 y 為符合 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 之整數。 z 為0或1。 g 為1~3之整數。

Z^1 為碳數1~20之 $(g+1)$ 價之烴基或碳數1~20之 $(g+1)$ 價之氟化烴基。

Z^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ 。 $*$ 為和主鏈之碳原子的原子鍵。

Z^3 為單鍵、 $-O-$ 、 $^*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 或 $^*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 。 Z^{31} 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基。 Z^{32} 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵。 $*$ 為和主鏈之碳原子的原子鍵。

11. 如1.~10.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(E)酸產生劑。

12. 如11.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，前述酸產生劑的陰離子之酸強度(pKa)為-3.0以上。

13. 如11.之化學增幅負型阻劑組成物，其中，(E)酸產生劑相對於(A)淬滅劑之含有比率以質量比計為未達6。

14. 如1.~13.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(F)有機溶劑。

15. 一種阻劑圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如1.~14.中任一項之化學增幅負型阻劑組成物於基板上形成阻劑膜，
使用高能射線對前述阻劑膜照射圖案，及
使用鹼顯影液將前述已照射圖案之阻劑膜進行顯影。

16. 如15.之阻劑圖案形成方法，其中，前述高能射線為EUV或EB。

17. 如15.或16.之阻劑圖案形成方法，其中，前述基板的最表面係由含有選
自鉻、矽、鈹、鈳、鈷、鎳、鎢及錫中之至少1種之材料構成。

18. 如15.~17.中任一項之阻劑圖案形成方法，其中，前述基板為透射型或反
射型空白遮罩。

19. 一種透射型或反射型空白遮罩，塗佈有如1.~14.中任一項之化學增幅負
型阻劑組成物。

[發明之效果]

【0015】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物利用式(A1)表示之銻鹽的作用，可有效地
控制圖案形成時之曝光所致之酸擴散，在作為阻劑膜予以成膜而形成圖案時具
有極高的解析度、圖案忠實性，且可獲得LER及劑量寬容度經改善之圖案。又，
利用式(B1)表示之重複單元的作用，除了對鹼顯影液展現良好的溶解性之外，還
可使將阻劑膜予以成膜時對基板之密合性改善。

【0016】

使用本發明之化學增幅負型阻劑組成物的阻劑圖案形成方法，可形成具有
高解析度、圖案忠實性同時LER及劑量寬容度經改善之圖案，故可理想地使用於
微細加工技術，尤其可理想地使用於EUV微影、EB微影。

【實施方式】

【0017】

以下，針對本發明進行詳細地記述。另外，以下說明中，取決於化學式表示之結構而會存在不對稱碳，且可能存在鏡像異構物、非鏡像異構物，此時表示以一個化學式代表這些異構物。這些異構物可單獨使用1種，也能以混合物形式使用。

【0018】

[化學增幅負型阻劑組成物]

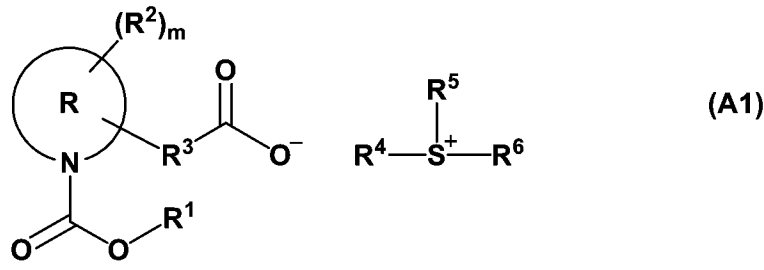
本發明之化學增幅負型阻劑組成物特徵為含有：(A)含有預定之含有含氮之雜環之羧酸的銹鹽之淬滅劑、及(B)含有預定之聚合物的基礎聚合物。

【0019】

[(A)淬滅劑]

(A)成分之淬滅劑含有下式(A1)表示之銹鹽。

[化8]



【0020】

式(A1)中，m為0~2之整數。

【0021】

環R為含有式中之氮原子之碳數2~12之飽和雜環，且該環之中也可具有選自醚鍵、酯鍵、硫醚鍵及磺醯基中之至少1種。

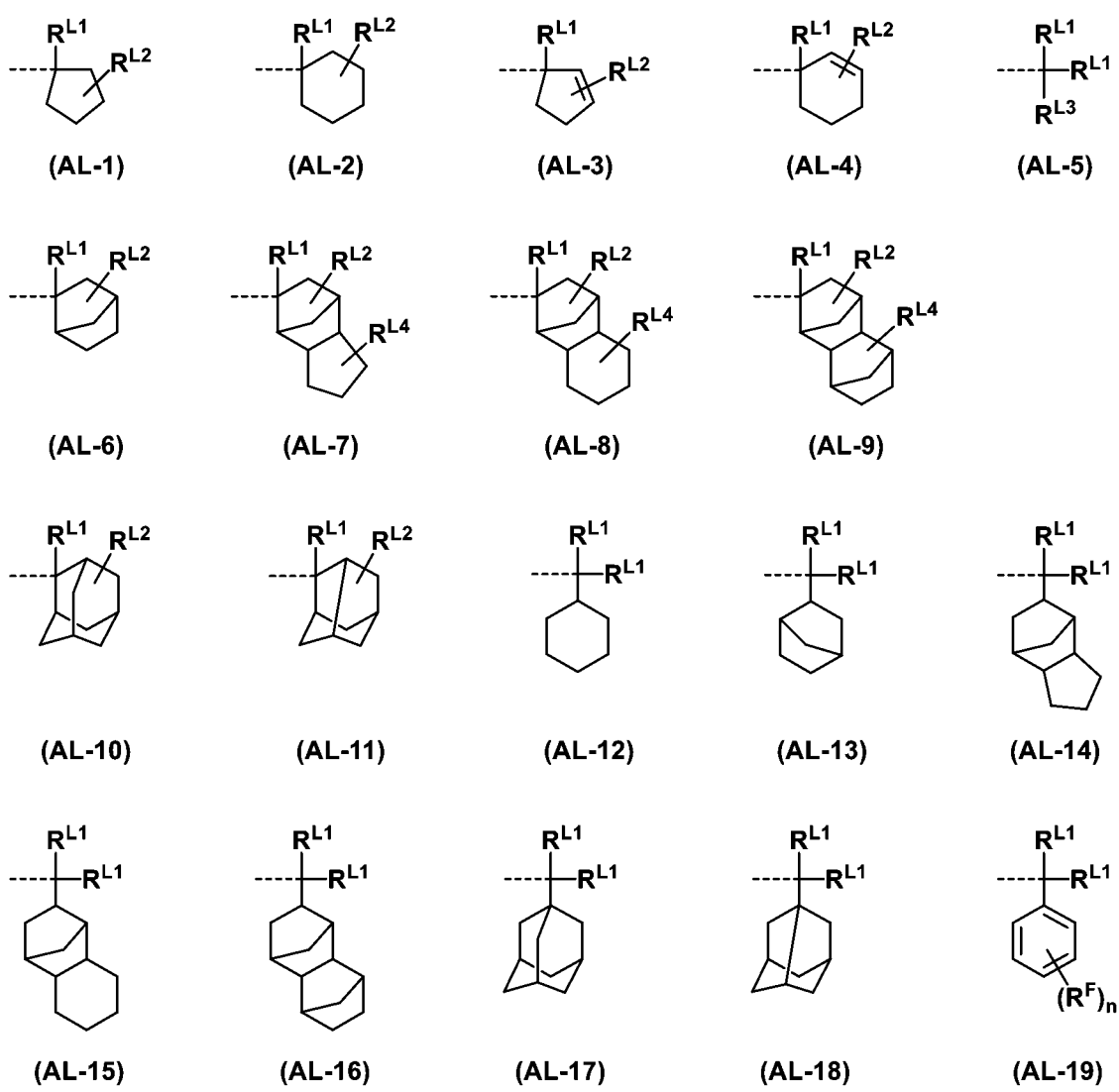
【0022】

前述含有氮原子之碳數2~12之飽和雜環可為單環也可為多環。為多環時，宜為縮合環或橋環。環R之具體例宜為氮雜環丙烷環、氮雜環丁烷環、吡咯啉環、哌啶環、氮雜環庚烷環、氮雜環辛烷環、氮雜金剛烷環、8-氮雜雙環[3.2.1]辛烷環、喹啉環、四氫噻啉環、咪啉環、硫代咪啉環、八氫吲哚環、八氫異吲哚環、十氫喹啉環、十氫異喹啉環、3-氮雜三環[7.3.1.0^{5,13}]十三烷環、1-氮雜螺[4.4]壬烷環、1-氮雜螺[4.5]癸烷環、吡啶環等。

【0023】

式(A1)中，R¹為酸不穩定基。前述酸不穩定基宜為下式(AL-1)~(AL-19)表示者。

[化9]



式中，虛線為原子鍵。

【0024】

式(AL-1)~(AL-19)中，R^{L1}分別獨立地為飽和烴基或碳數6~20之芳基。R^{L2}及R^{L4}分別獨立地為氫原子或碳數1~20之飽和烴基。R^{L3}為碳數6~20之芳基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。又，前述芳基宜為苯基等。R^F為氟原子或三氟甲基。n為1~5之整數。

【0025】

前述酸不穩定基選擇三級烴基的話，即使以阻劑膜的膜厚例如成為10~100nm的方式予以成膜並形成具有如45nm以下之線寬的微細圖案時，仍會提

供LER小的圖案，故較理想。就前述三級烴基而言，為了利用蒸餾來獲得所得到的聚合用之單體，宜為碳數4~18者。又，鍵結於前述三級烴基之三級碳原子的基可列舉也可含有如醚鍵、羰基之含氧原子之官能基的碳數1~15之飽和烴基，且鍵結於前述三級碳原子之基彼此也可鍵結而形成環。

【0026】

鍵結於前述三級碳原子之基的具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、金剛烷基、降莖基、四氫呋喃-2-基、7-氧雜降莖烷-2-基、環戊基、2-四氫呋喃基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基、3-側氧基-1-環己基。

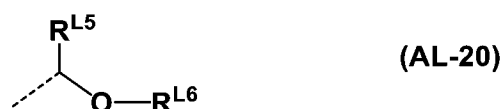
【0027】

前述三級烴基可列舉：三級丁基、三級戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金剛烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降莖基)乙基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-氧雜降莖烷-2-基)乙基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-(2-四氫呋喃基)環戊基、1-(7-氧雜降莖烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-異丙基環己基、1-環戊基環己基、1-環己基環己基、2-甲基-2-降莖基、2-乙基-2-降莖基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基、3-異丙基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、2-異丙基-2-金剛烷基、1-甲基-3-側氧基-1-環己基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、5-羥基-2-甲基-2-金剛烷基、5-羥基-2-乙基-2-金剛烷基、2-(4-氟苯基)-2-丙基等。

【0028】

又，下式(AL-20)表示之縮醛基常被利用作為酸不穩定基，作為穩定地提供圖案與基板之界面較為矩形之圖案的酸不穩定基係為有用的選項。

[化10]



【0029】

式(AL-20)中， R^{L5} 為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。 R^{L6} 為碳數1~30之飽和烴基。前述飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。

【0030】

R^{L5} 係因應對於酸之分解性基的感度之設計而適當地選擇。例如若為在確保較高的安定性之前提下以強酸予以分解之設計，則選擇氫原子，若為使用較高的反應性而對pH變化成為高感度化之設計，則選擇直鏈狀烷基。雖然也取決於摻合至阻劑組成物中之酸產生劑、鹼性化合物等的組合，但設計成 R^{L6} 在末端選擇較大的烷基使分解所致之溶解性變化增加時， R^{L5} 宜為和縮醛碳鍵結之碳原子為二級碳原子者。藉由二級碳原子和縮醛碳鍵結之 R^{L5} 之例可列舉：異丙基、二級丁基、環戊基、環己基等。

【0031】

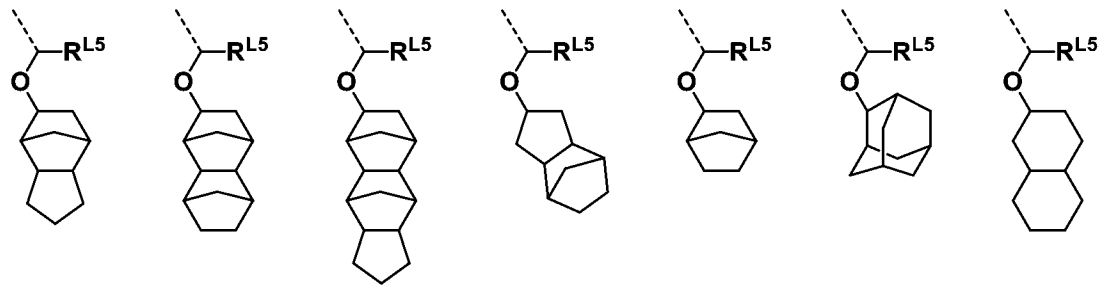
前述縮醛基之中，為了獲得更高的解析度， R^{L6} 宜為碳數7~30之多環烷基。又， R^{L6} 為多環烷基時，宜在構成該多環之環結構之二級碳原子和縮醛氧之間形成鍵結。鍵結在環結構的二級碳原子上時，比起鍵結在三級碳原子上時，聚合物會成為安定的化合物，且作為阻劑組成物之保存安定性良好，解析度也不會劣化。又，比起 R^{L6} 鍵結在插入有碳數1以上之直鏈狀烷基的一級碳原子上時，聚

合物的玻璃轉移溫度(Tg)良好，且顯影後之阻劑圖案不會因烘烤而引起形狀不良。

【0032】

式(AL-20)表示之基之理想例可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， R^{L5} 和前述相同。

[化11]



【0033】

式(A1)中， R^2 為鹵素原子、或也可含有鹵素原子之碳數1~6之飽和烴基。前述鹵素原子可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。前述碳數1~6之飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，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；將它們組合而得之基等。

【0034】

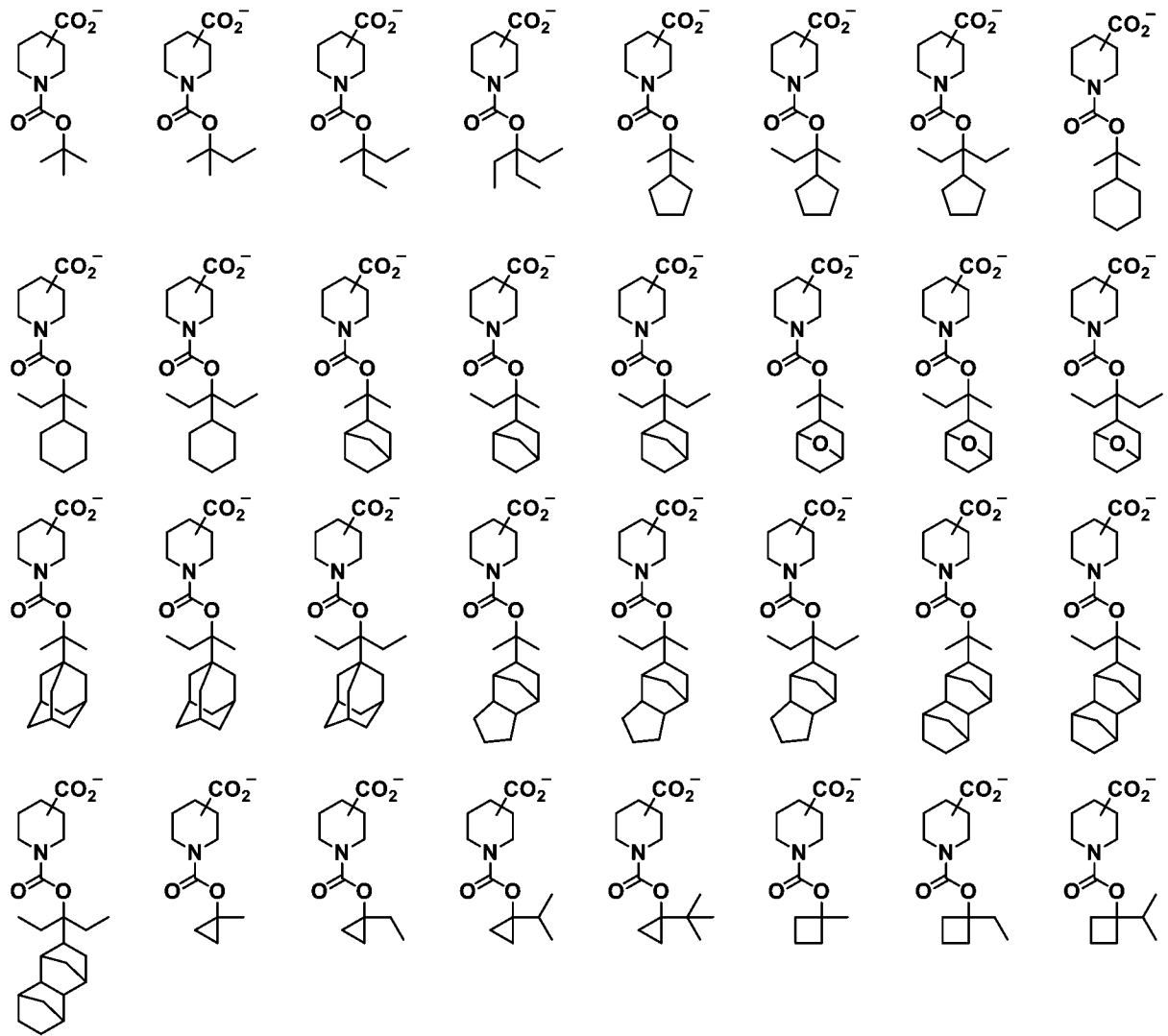
式(A1)中， R^3 為單鍵、或也可含有醚鍵、酯鍵或硫醚鍵之碳數1~10之飽和伸烴基。前述碳數1~10之飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：亞甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-

二基、己烷-1,6-二基、它們的結構異構物等烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等環狀飽和伸烷基；將它們組合而得之基等。

【0035】

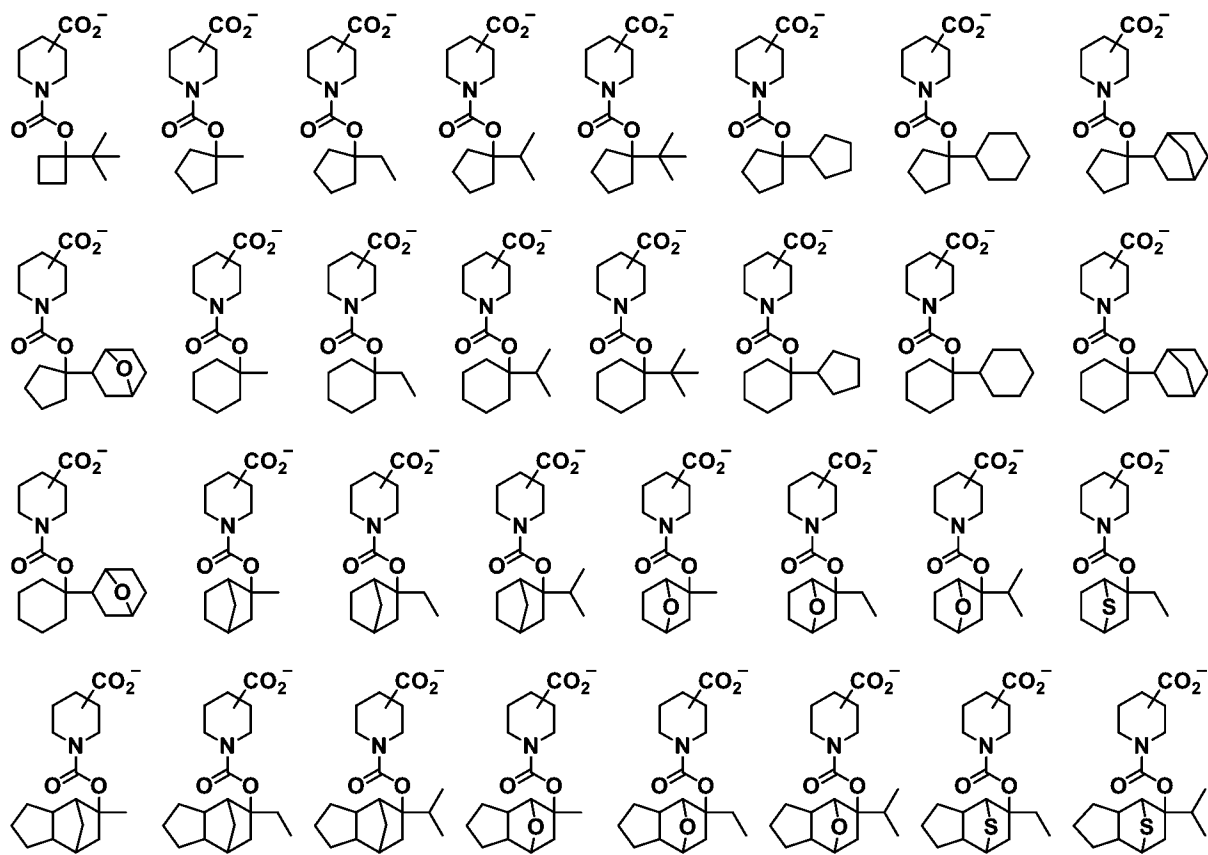
式(A1)表示之銻鹽的陰離子可列舉如下所示者，但不限於此。

[化12]



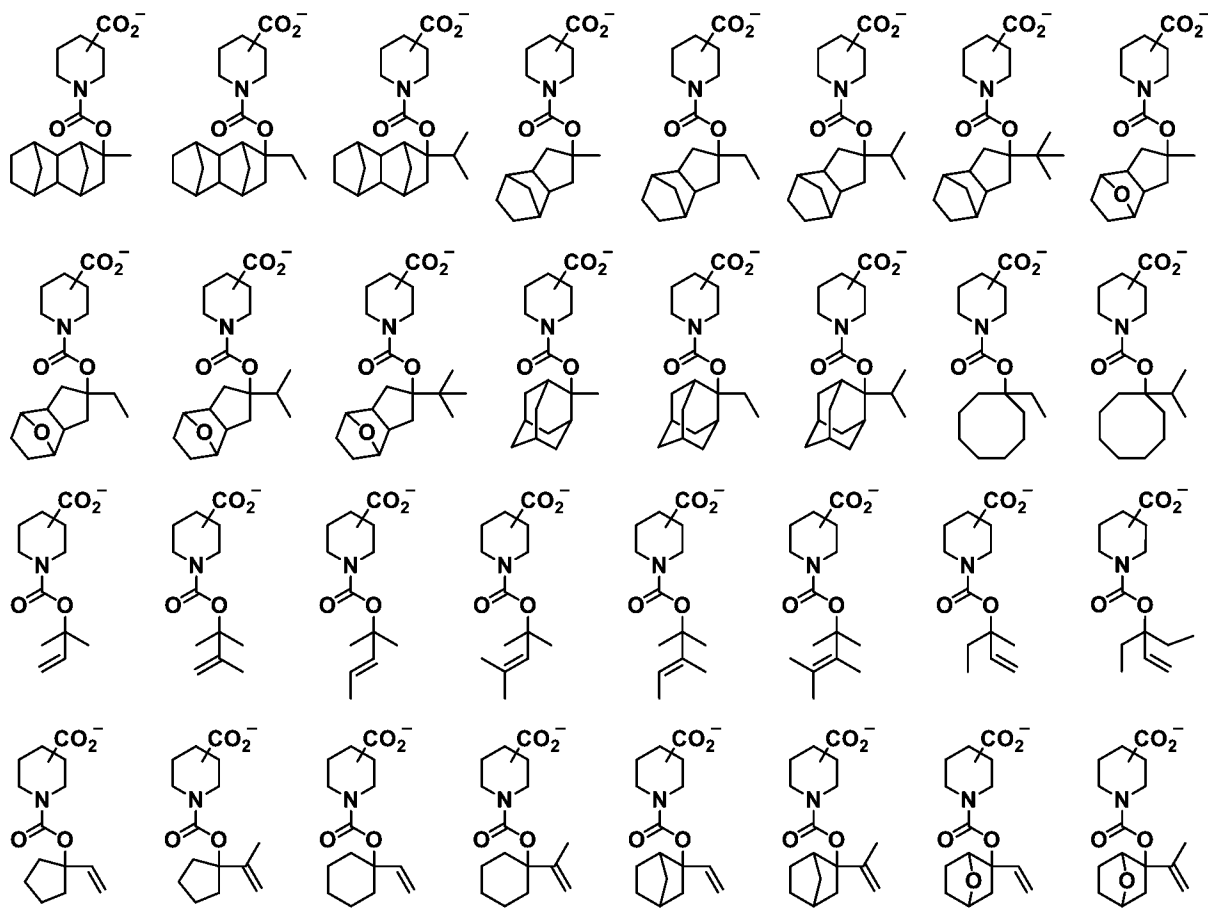
【0036】

[化13]



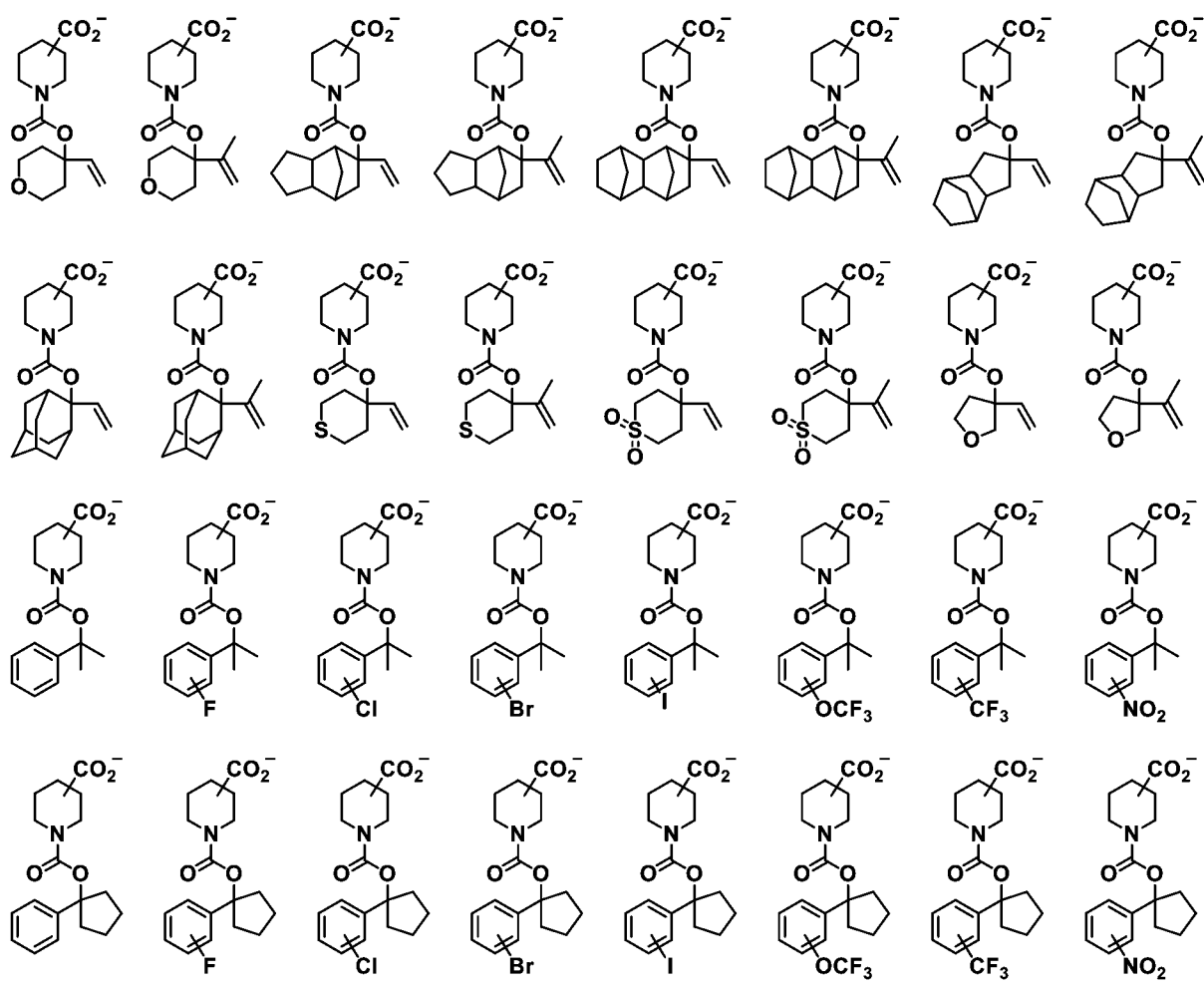
【0037】

[化14]



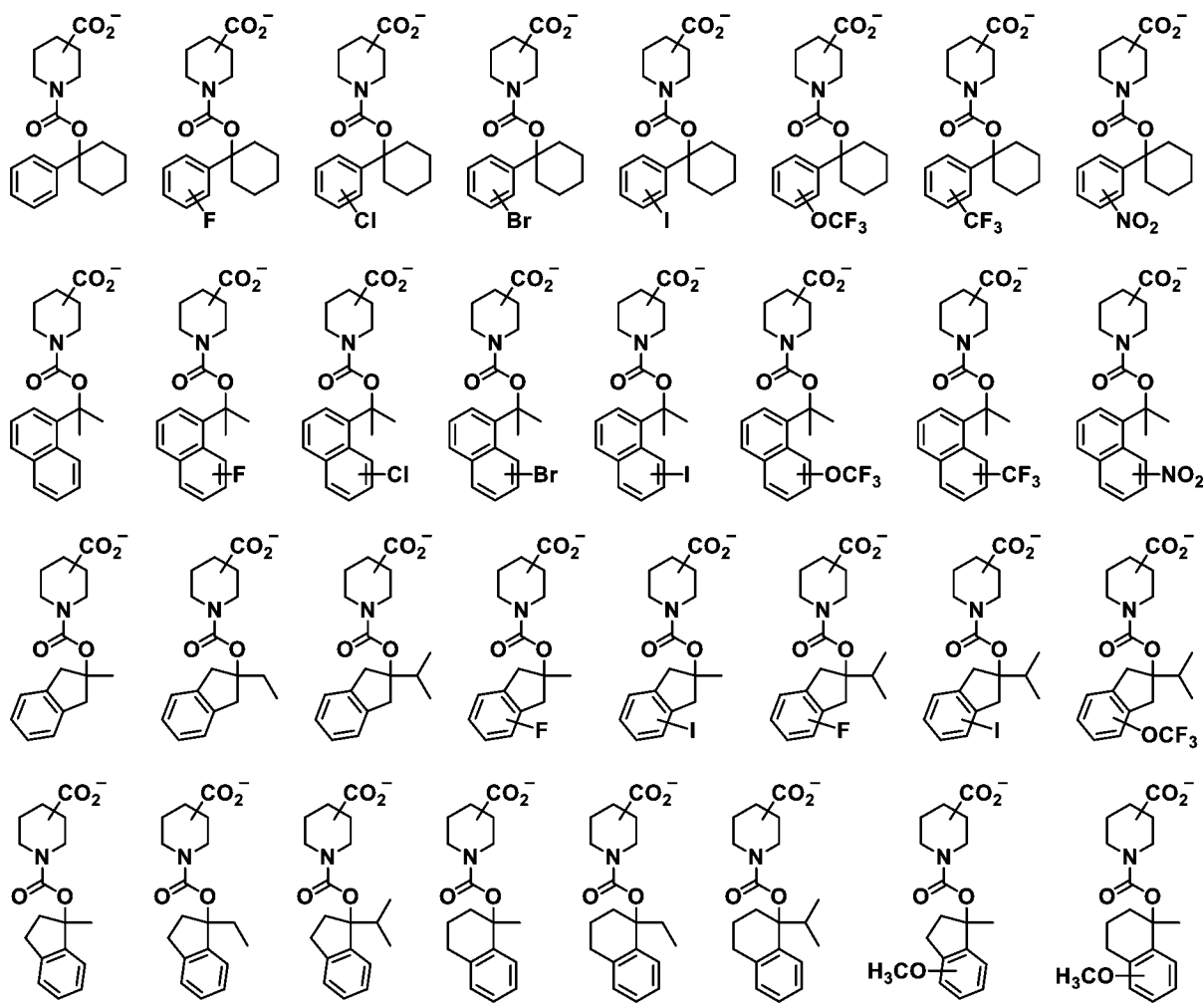
【0038】

[化15]



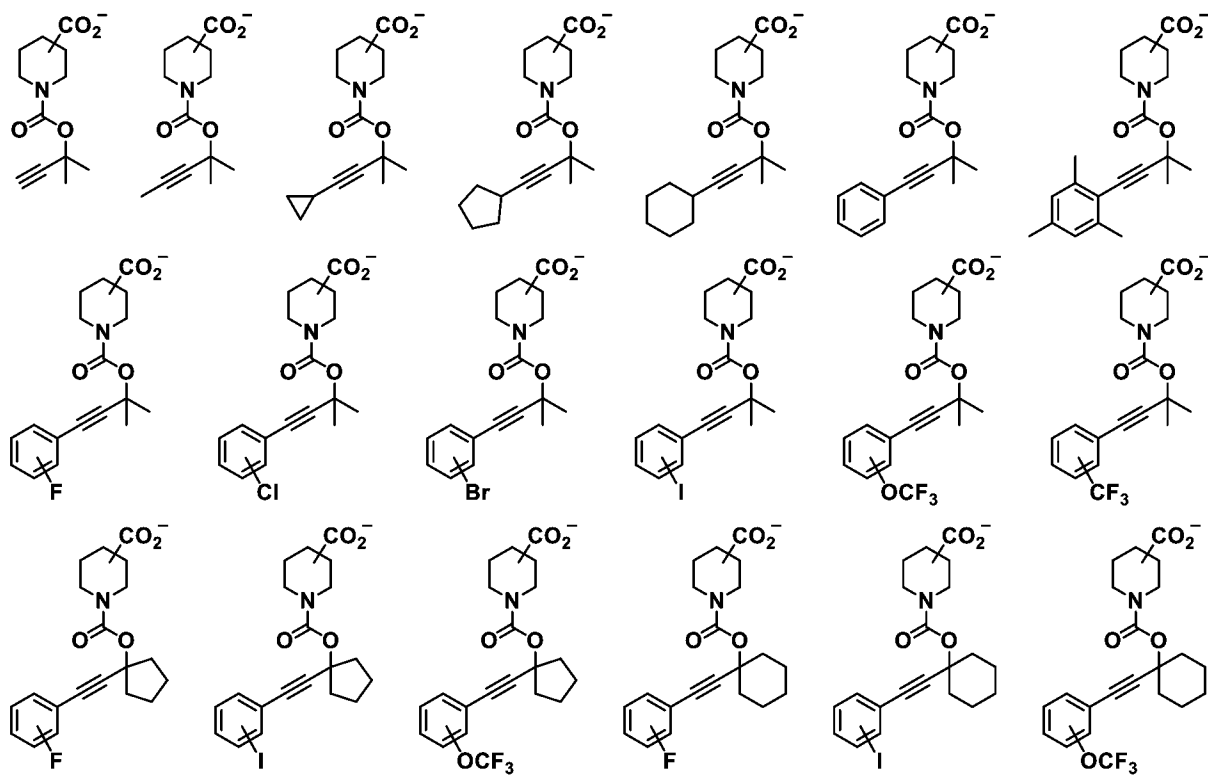
【0039】

[化16]



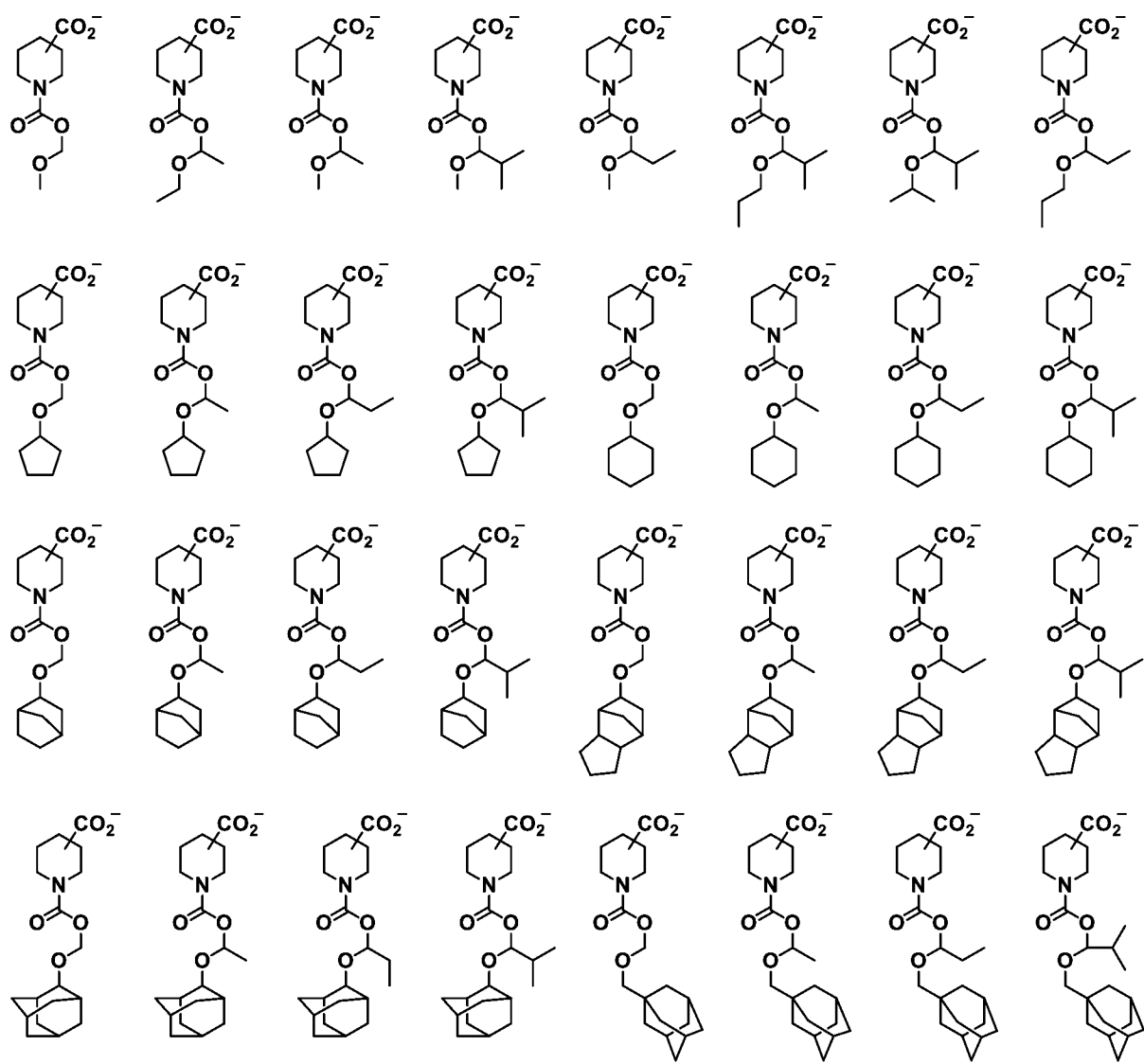
【0040】

[化17]



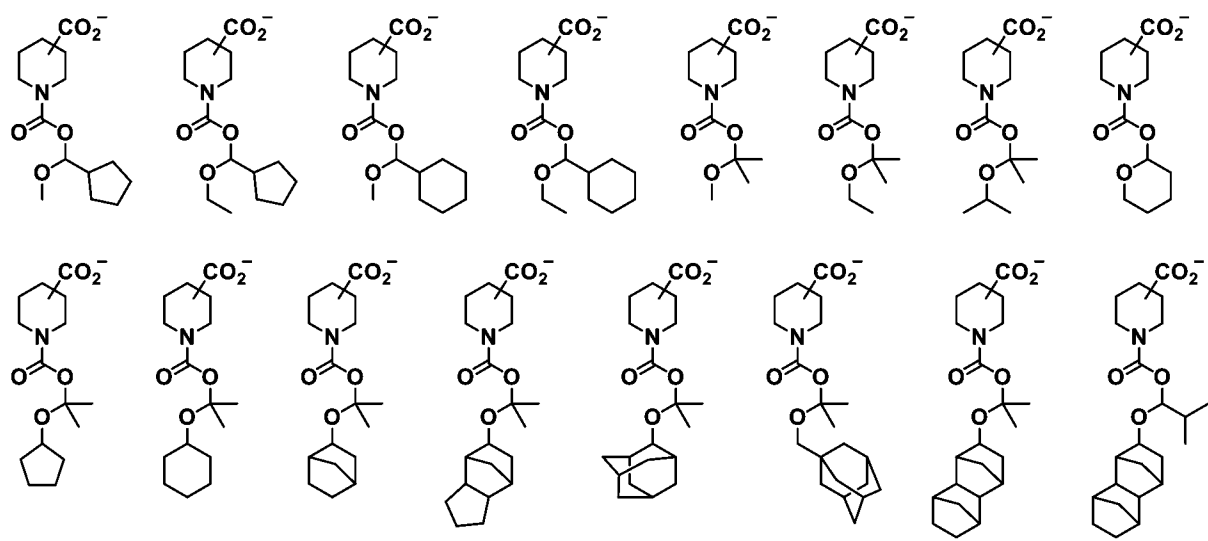
【0041】

[化18]



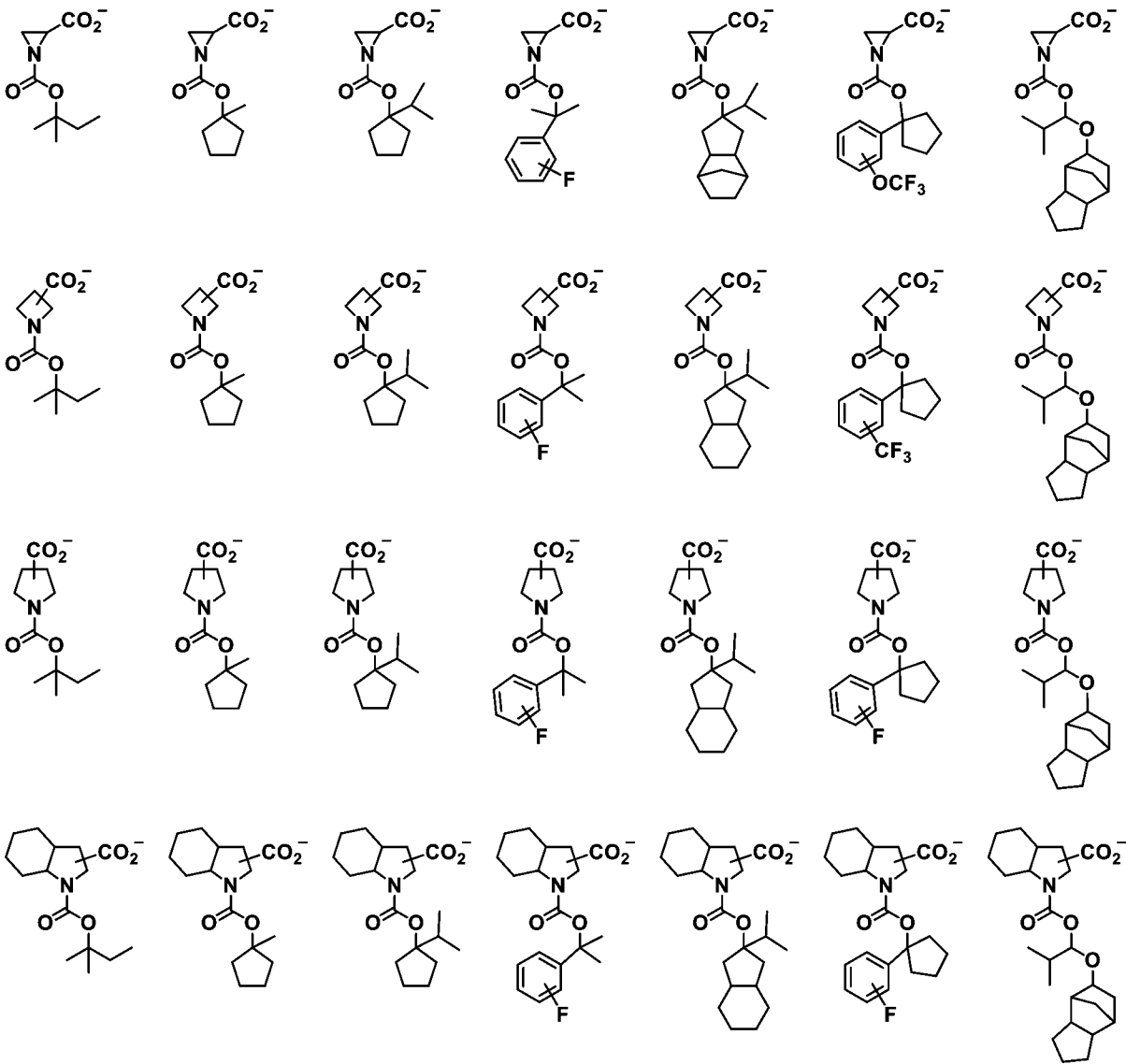
【0042】

[化19]



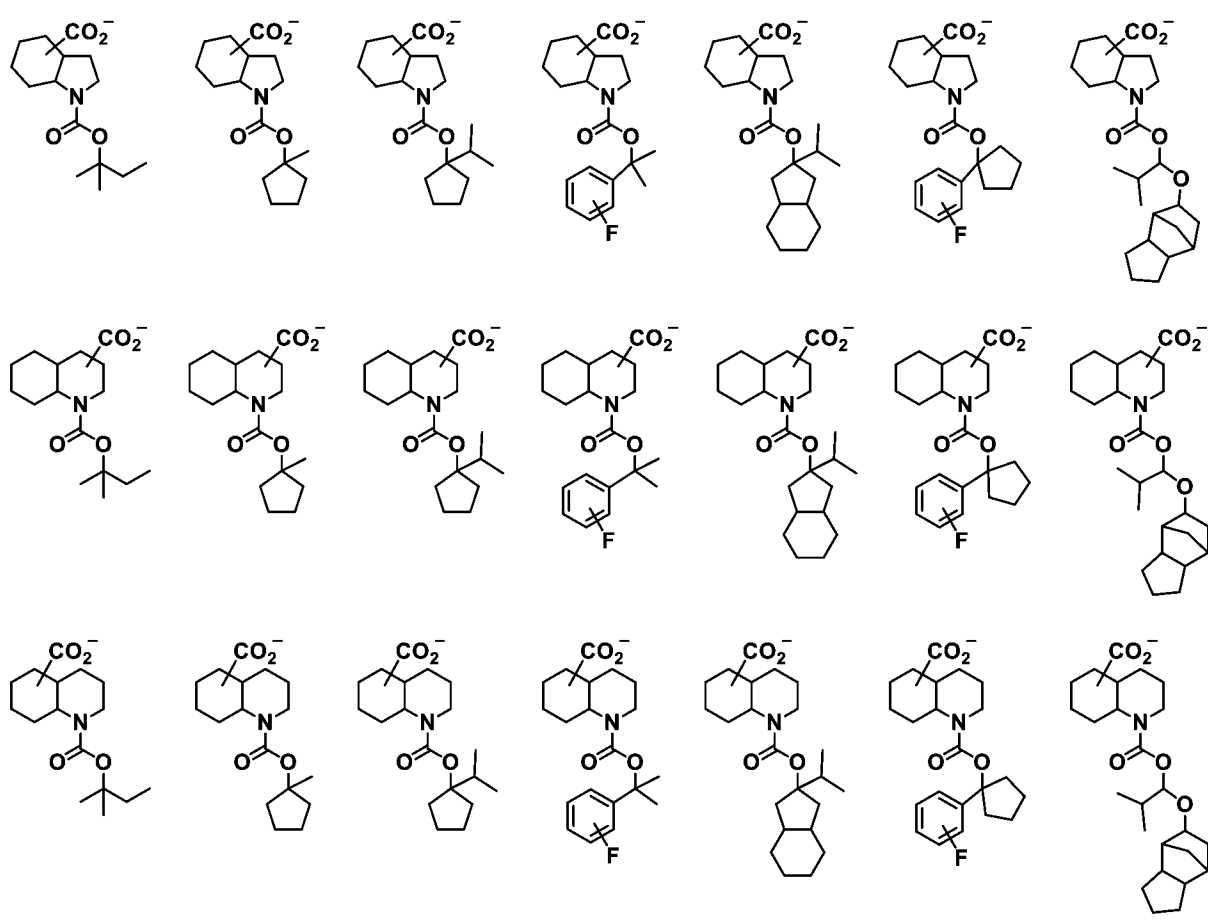
【0043】

[化20]



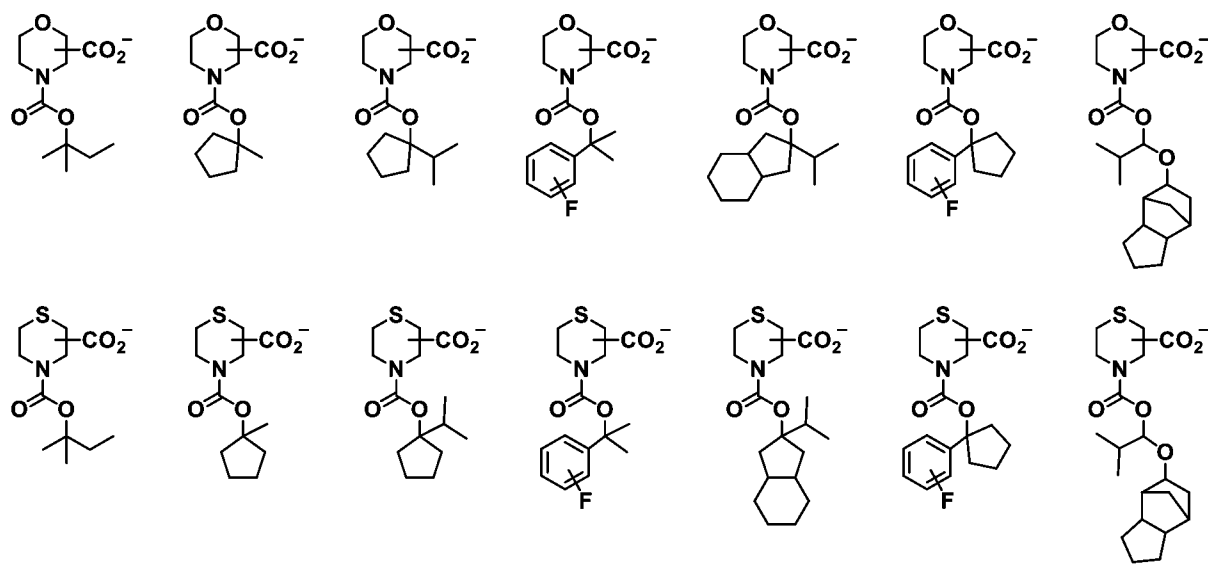
【0044】

[化21]



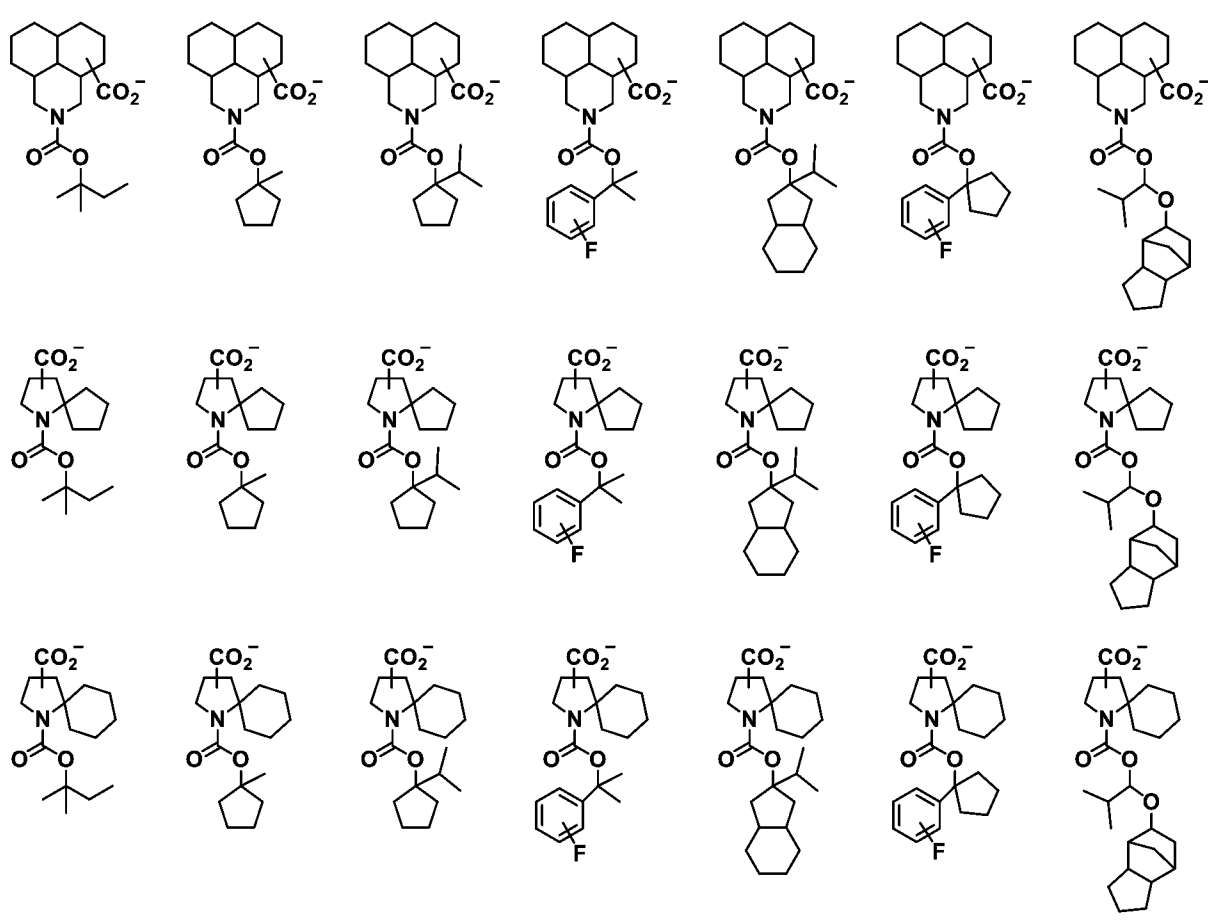
【0045】

[化22]



【0046】

[化23]



【0047】

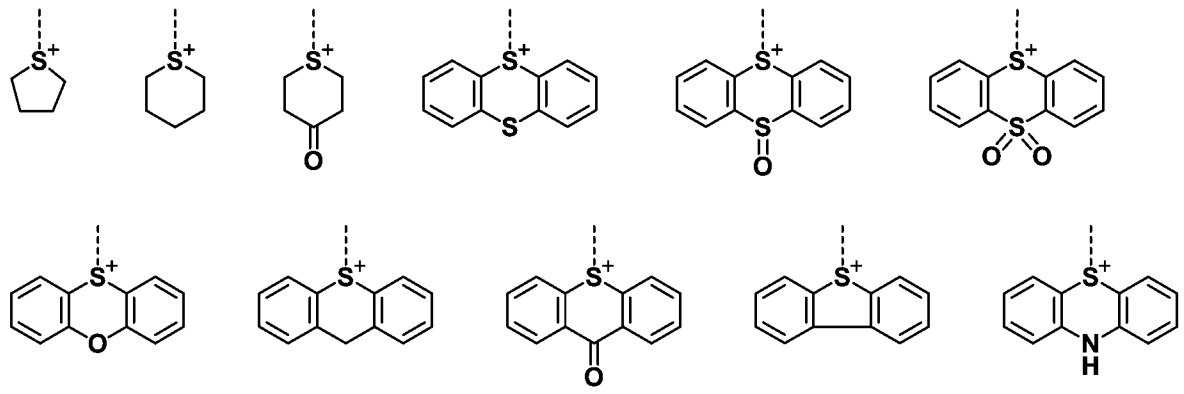
式(A1)中，R⁴、R⁵及R⁶分別獨立地為鹵素原子、或也可含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述鹵素原子可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。前述烴基可為飽和也可為不飽和，且為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環狀飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；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、甲基苯基、

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、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、異丙基萘基、正丁基萘基、異丁基萘基、二級丁基萘基、三級丁基萘基等碳數6~20之芳基；苺基、苺乙基等碳數7~20之芳烷基；將它們組合而得之基等。又，前述烴基的氫原子之一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，且前述烴基的-CH₂-之一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有羥基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

【0048】

又，R⁴與R⁵也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。此時所形成的環可列舉如下所示者等。

[化24]

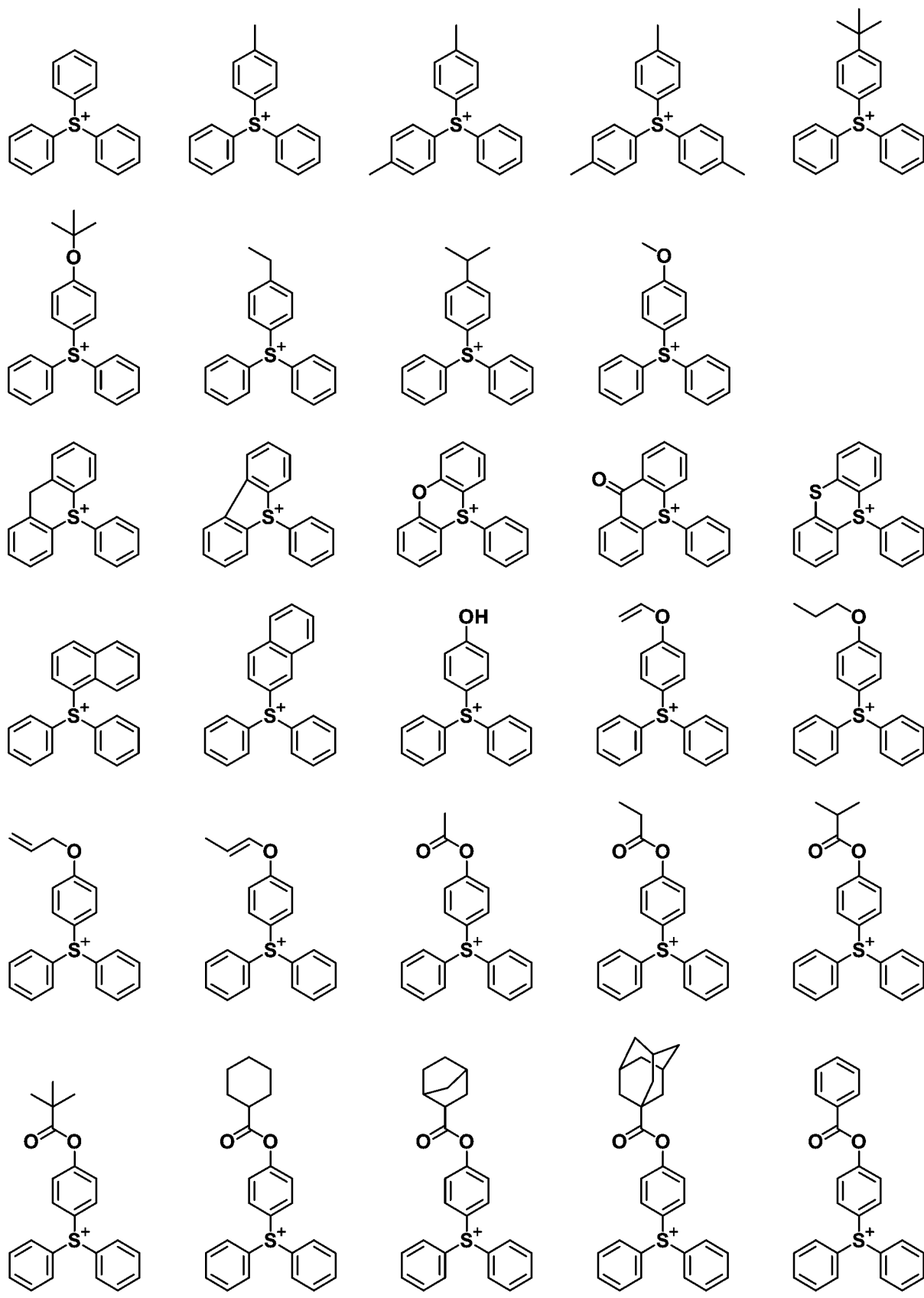


式中，虛線為原子鍵。

【0049】

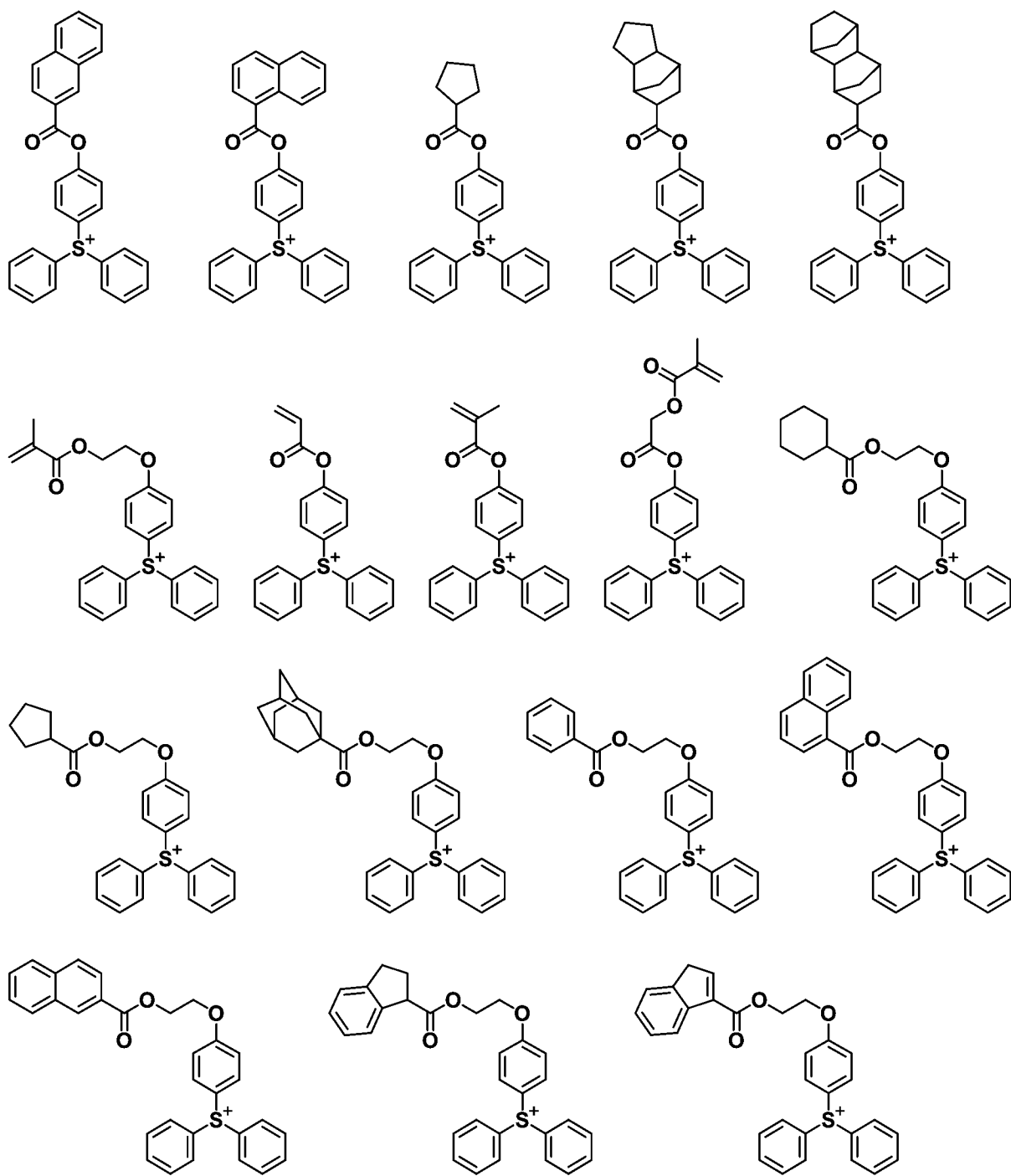
式(A1)表示之銻鹽的陽離子可列舉如下所示者，但不限於此。

[化25]



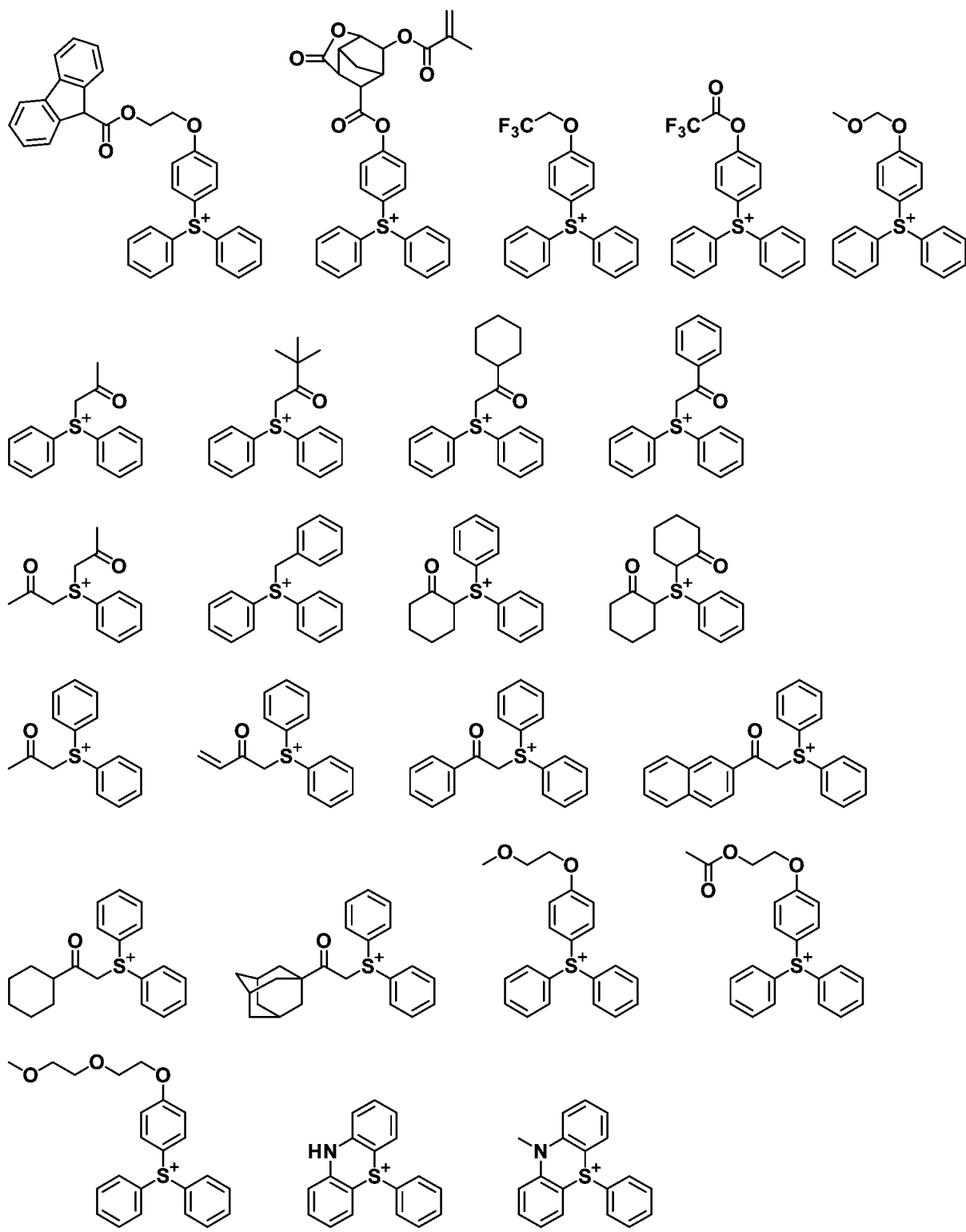
【0050】

[化26]



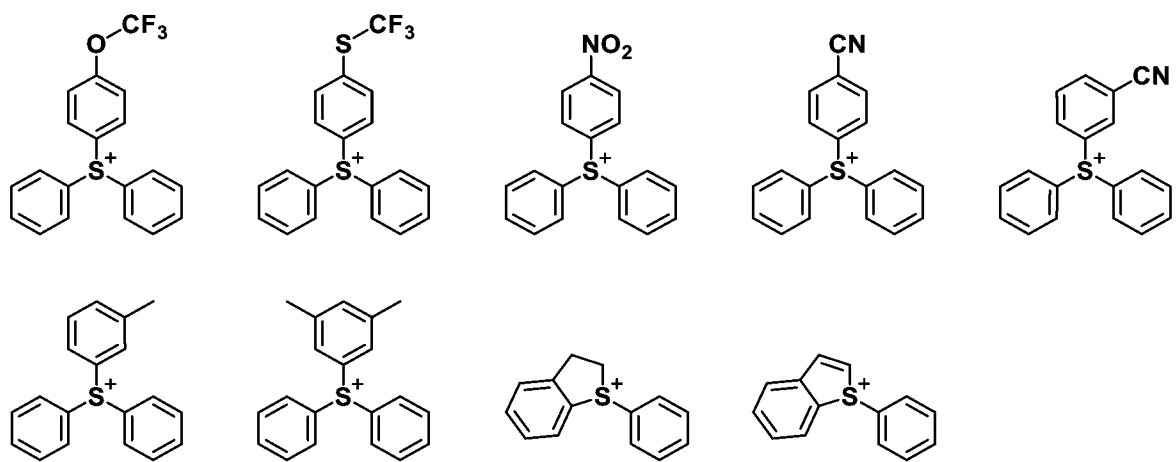
【0051】

[化27]



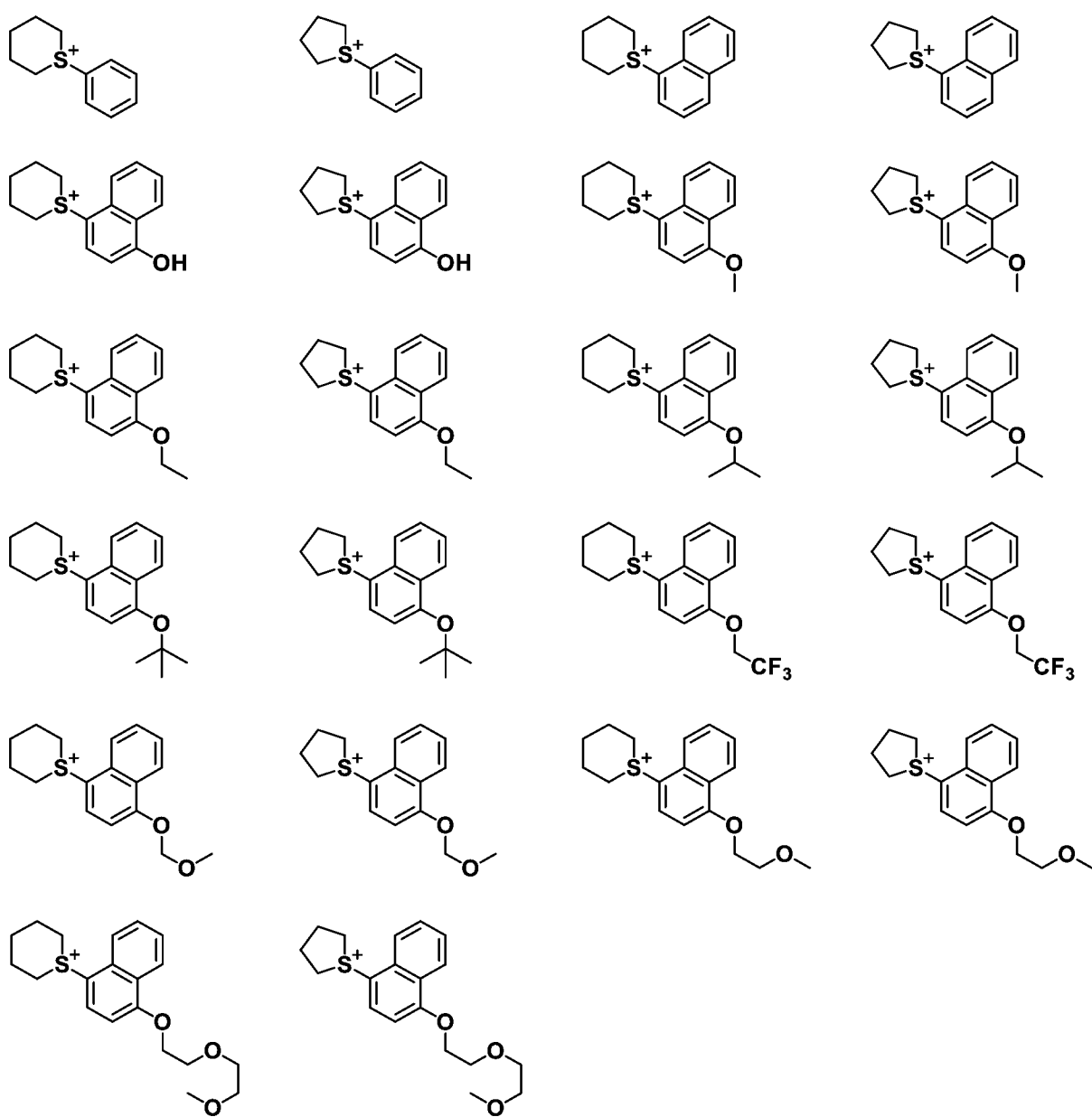
【0052】

[化28]



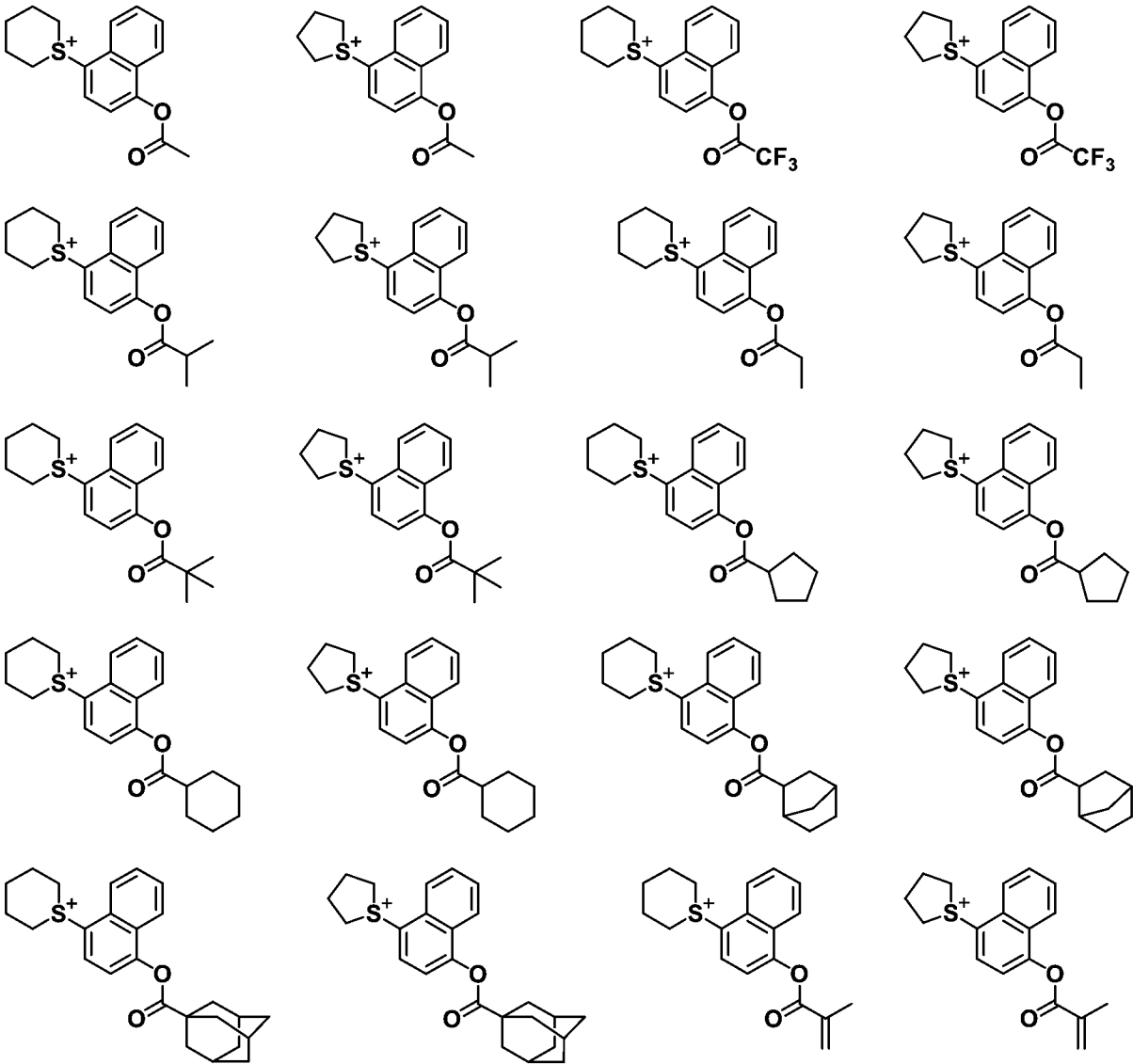
【0053】

[化29]



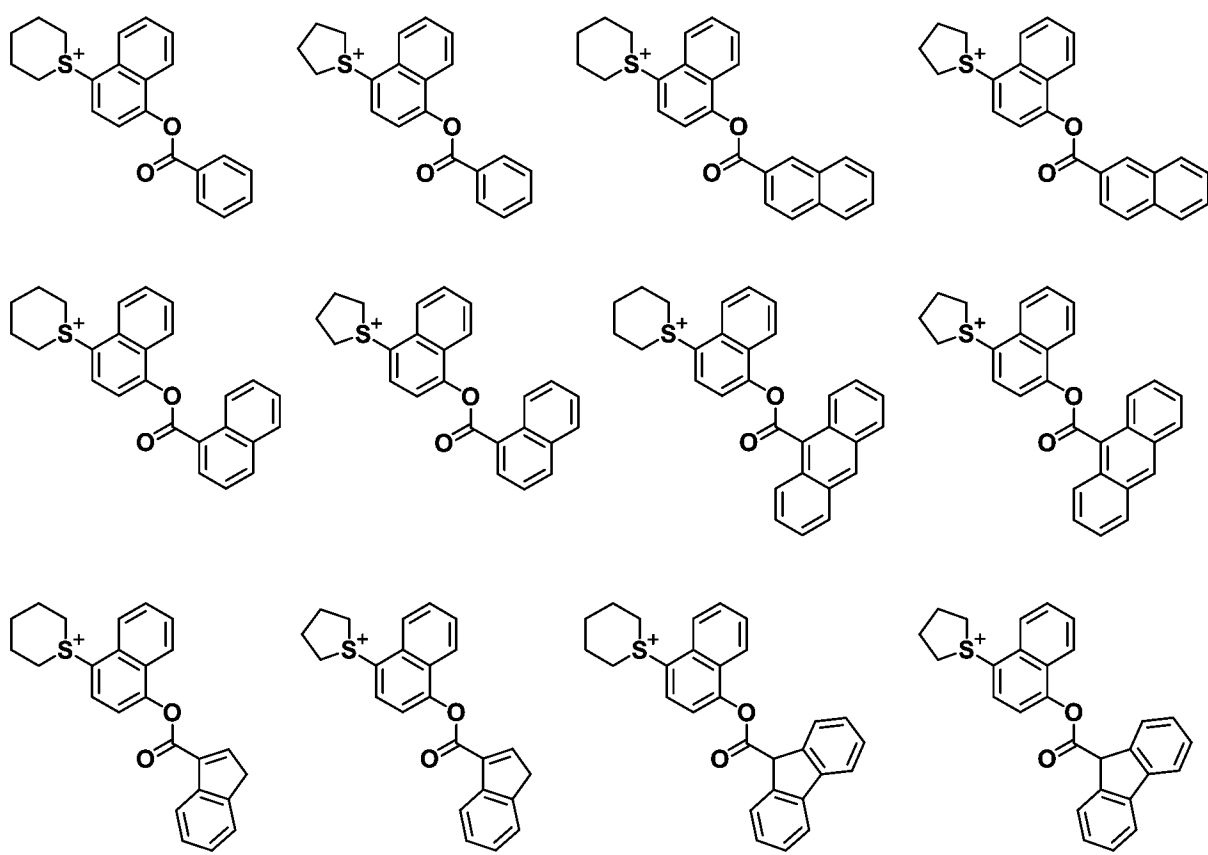
【0054】

[化30]



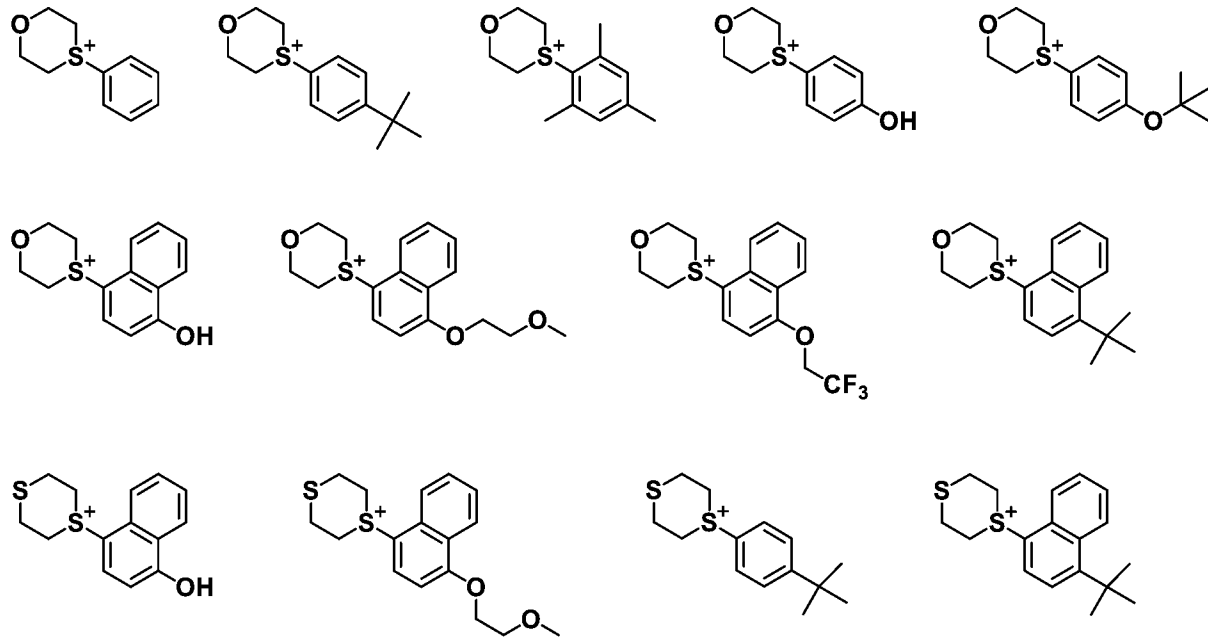
【0055】

[化31]



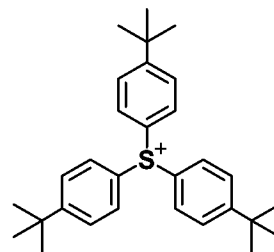
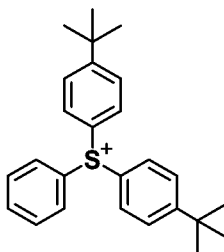
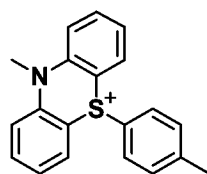
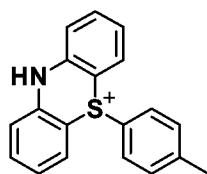
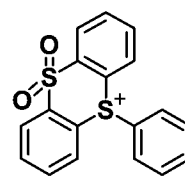
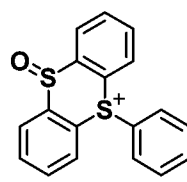
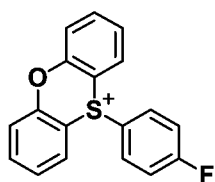
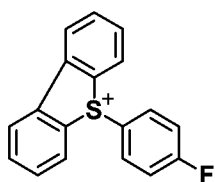
【0056】

[化32]



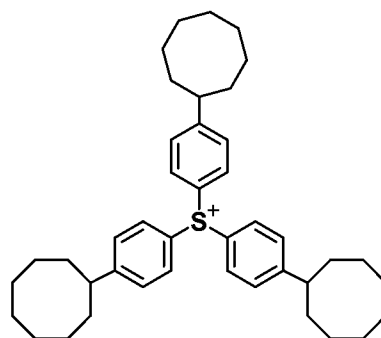
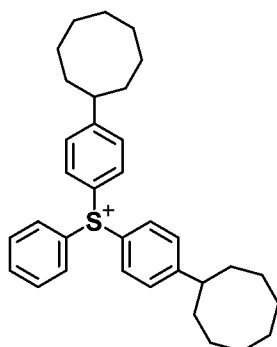
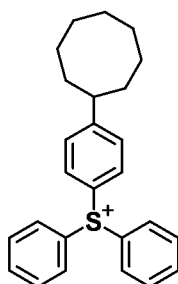
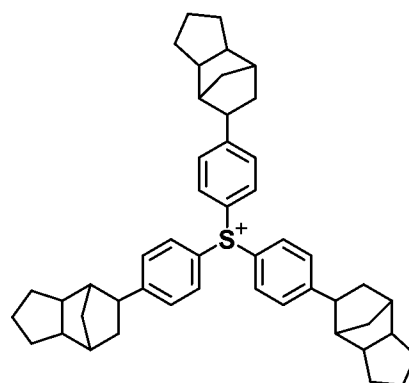
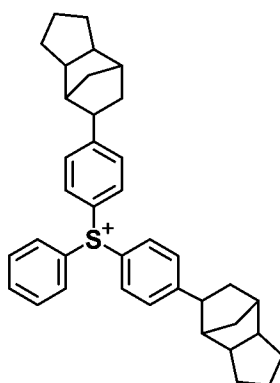
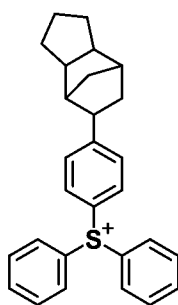
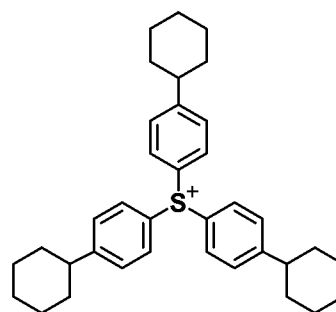
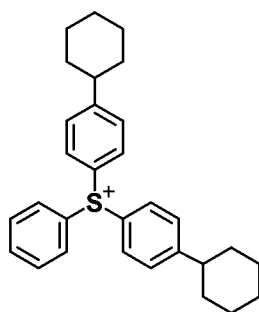
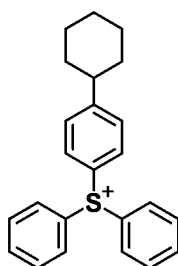
【0057】

[化33]



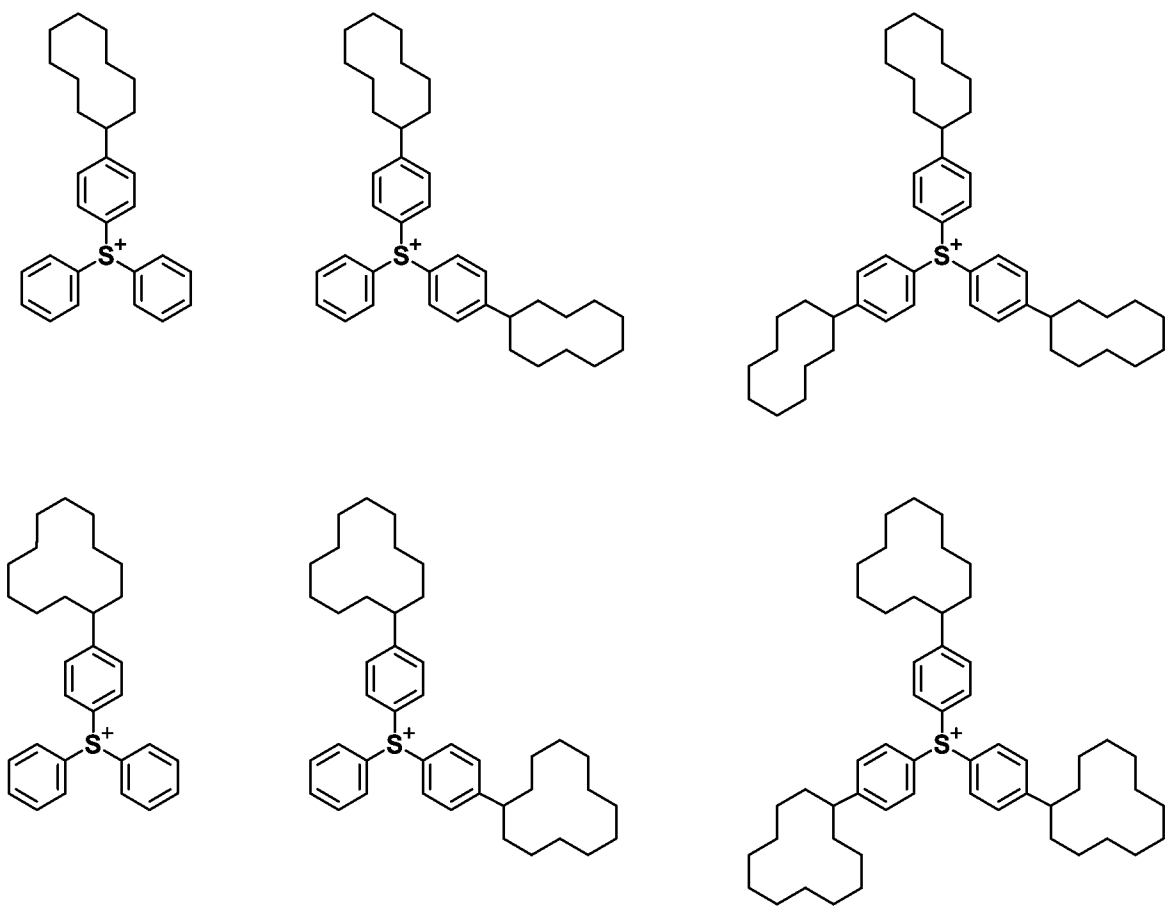
【0058】

[1734]



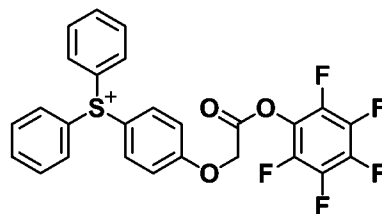
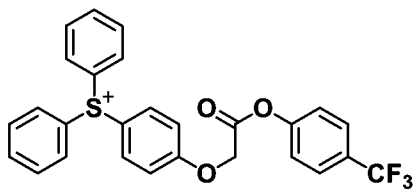
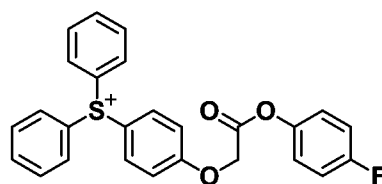
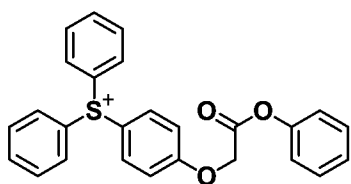
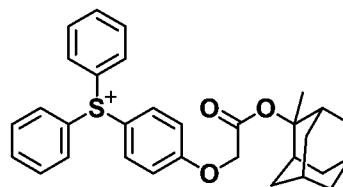
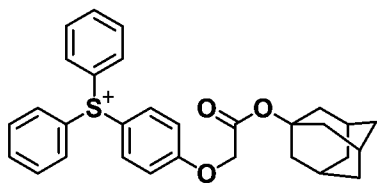
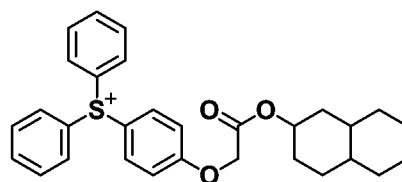
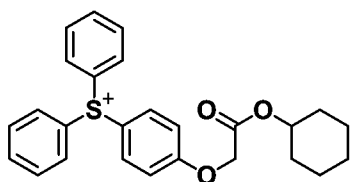
【0059】

[化35]



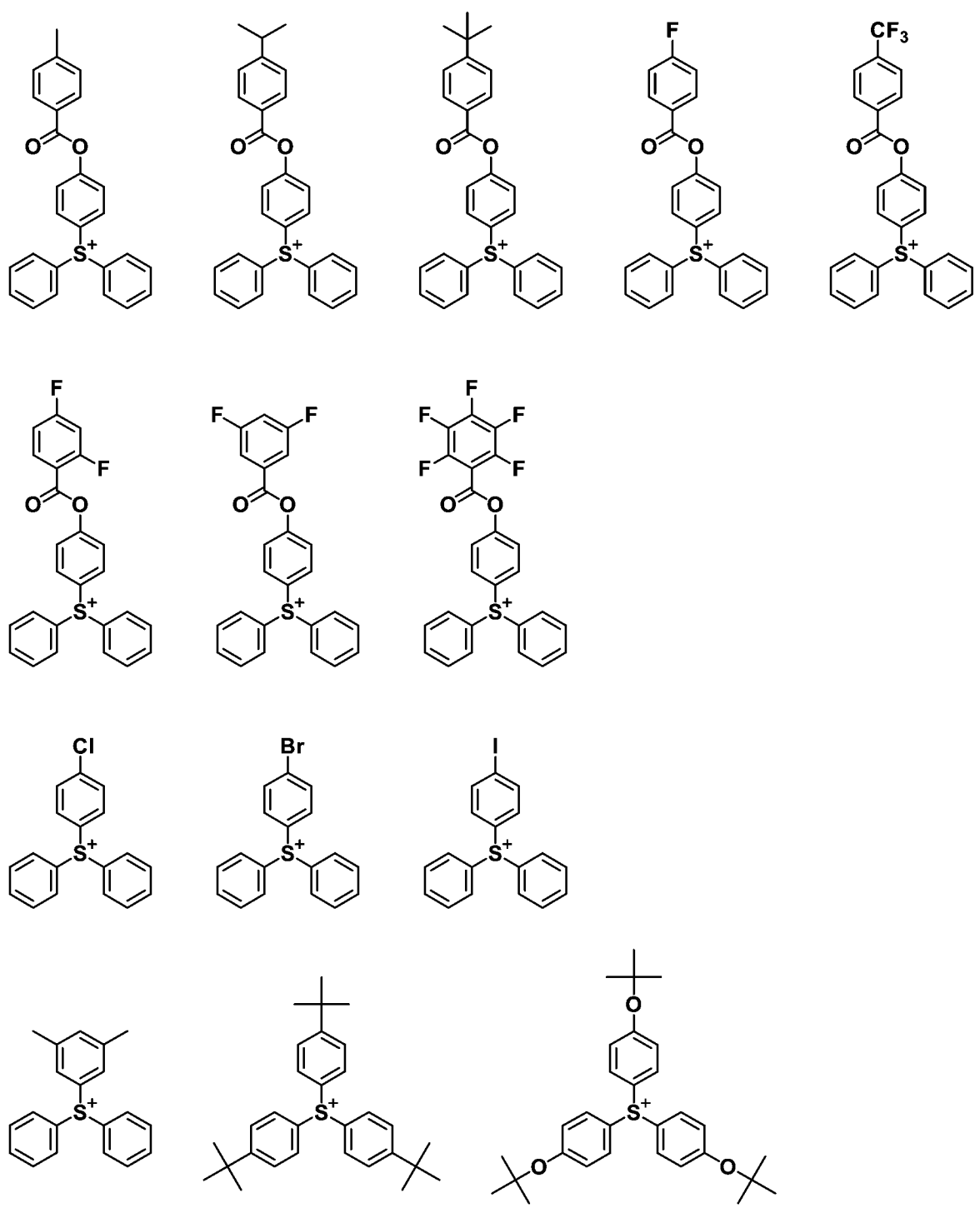
【0060】

[化36]



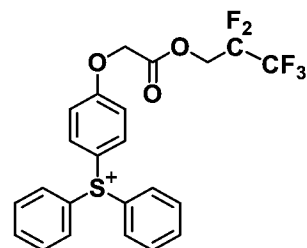
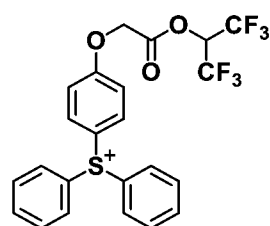
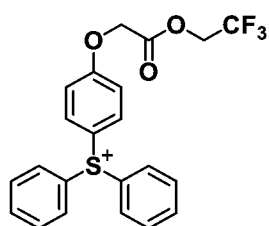
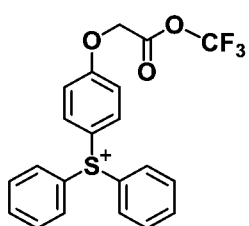
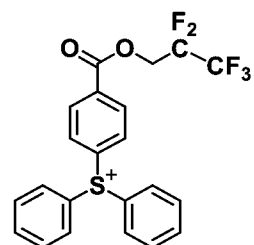
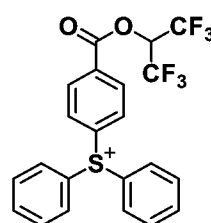
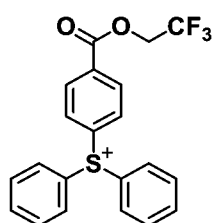
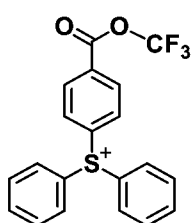
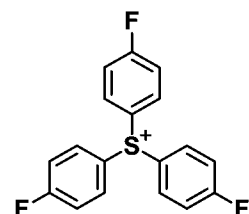
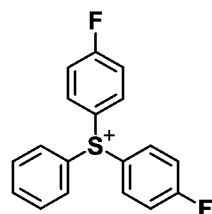
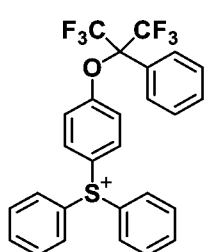
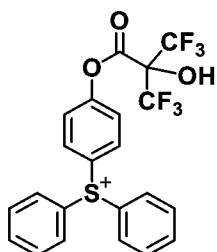
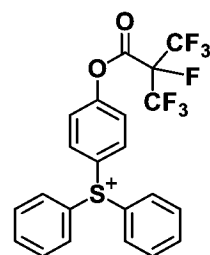
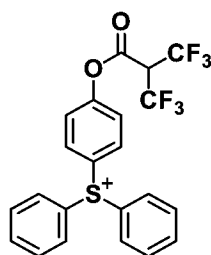
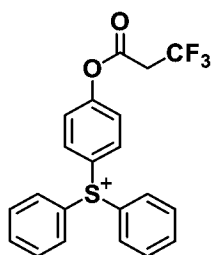
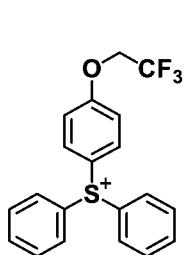
【0061】

[化37]



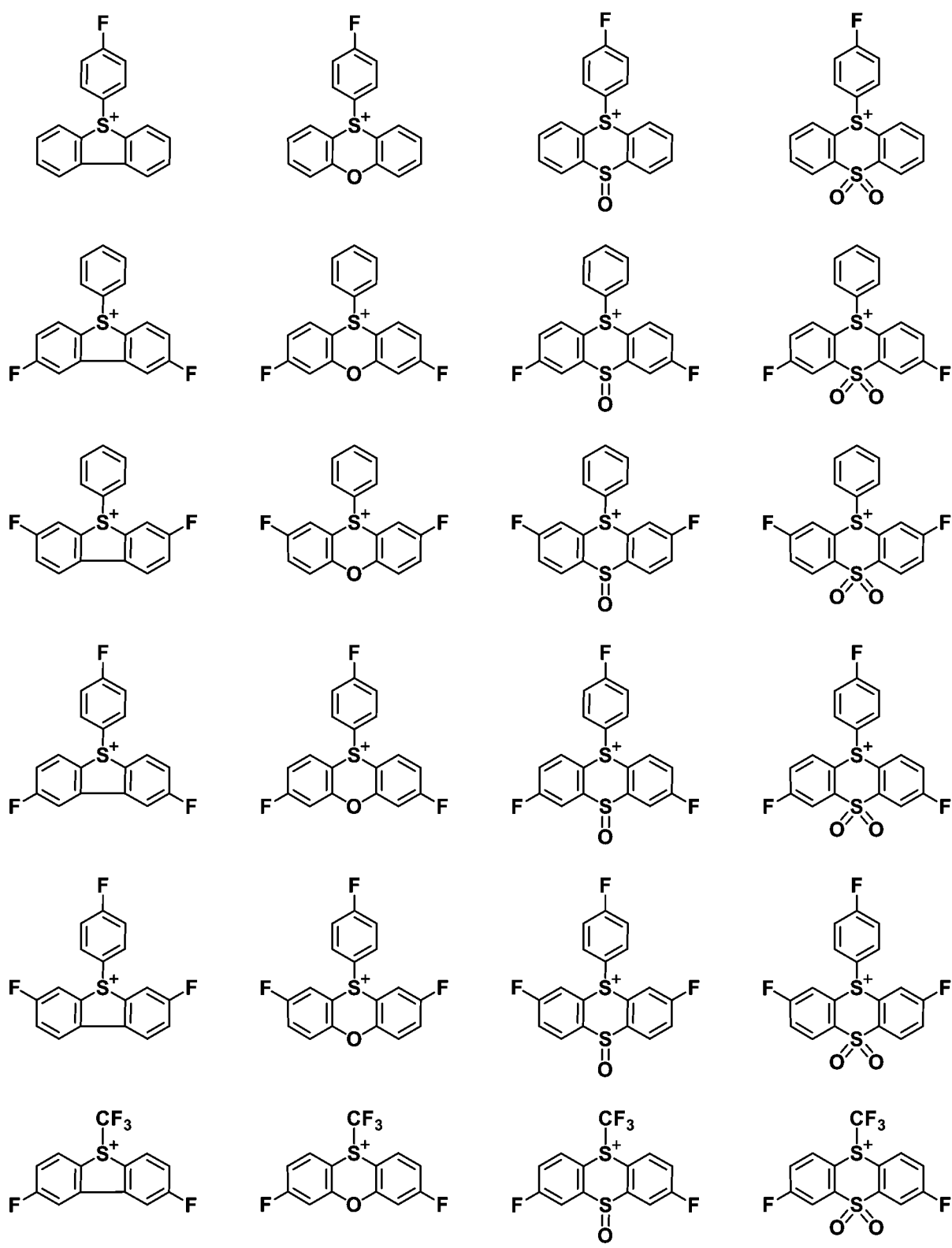
【0062】

[化38]



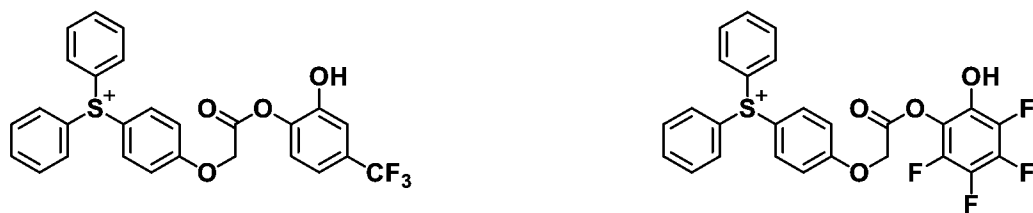
【0063】

[化39]



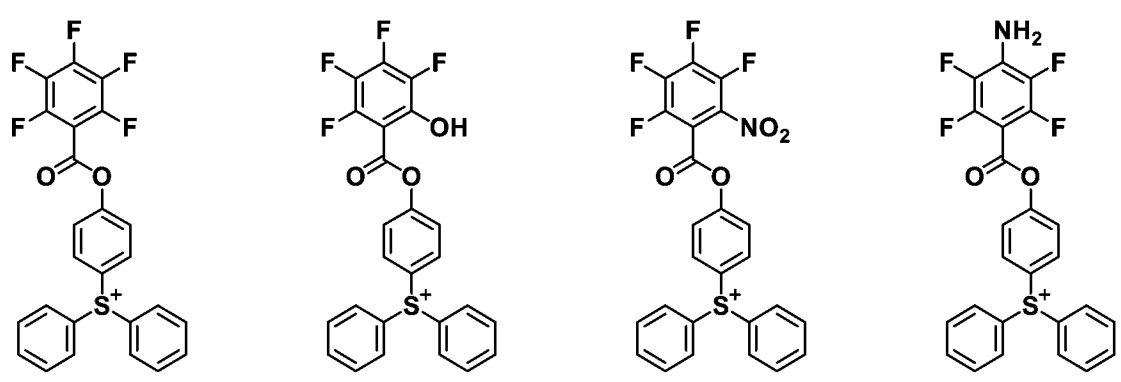
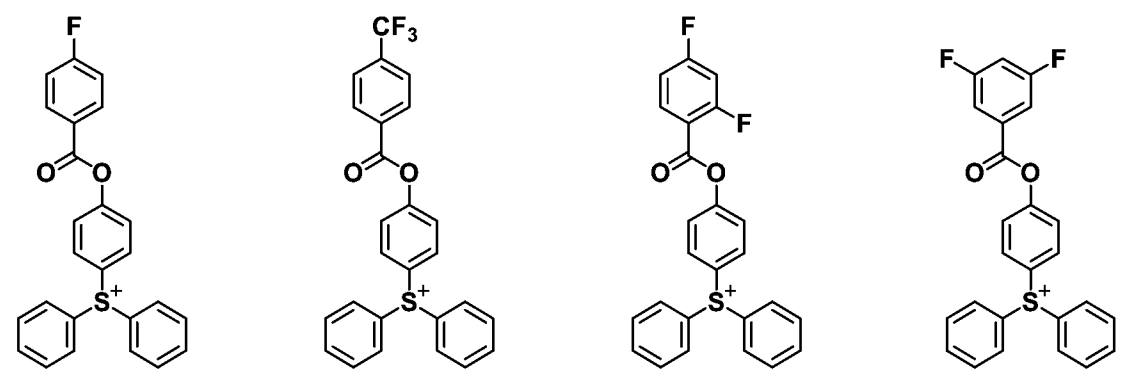
【0064】

[化40]



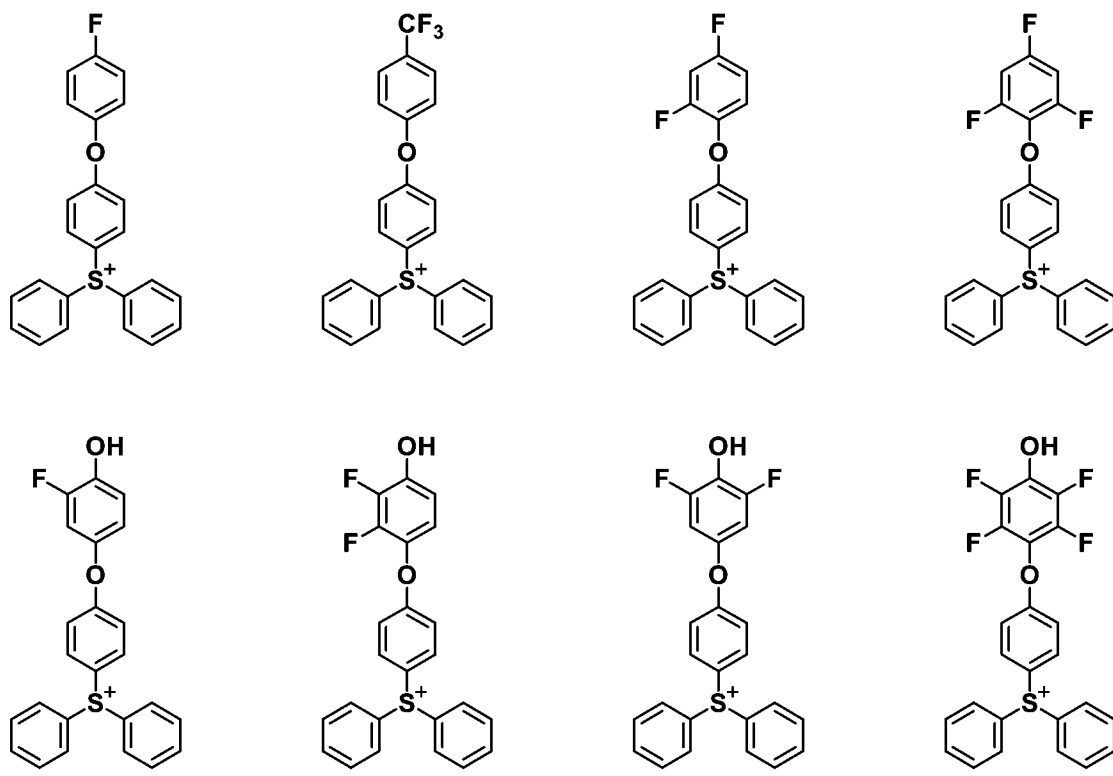
【0065】

[化41]



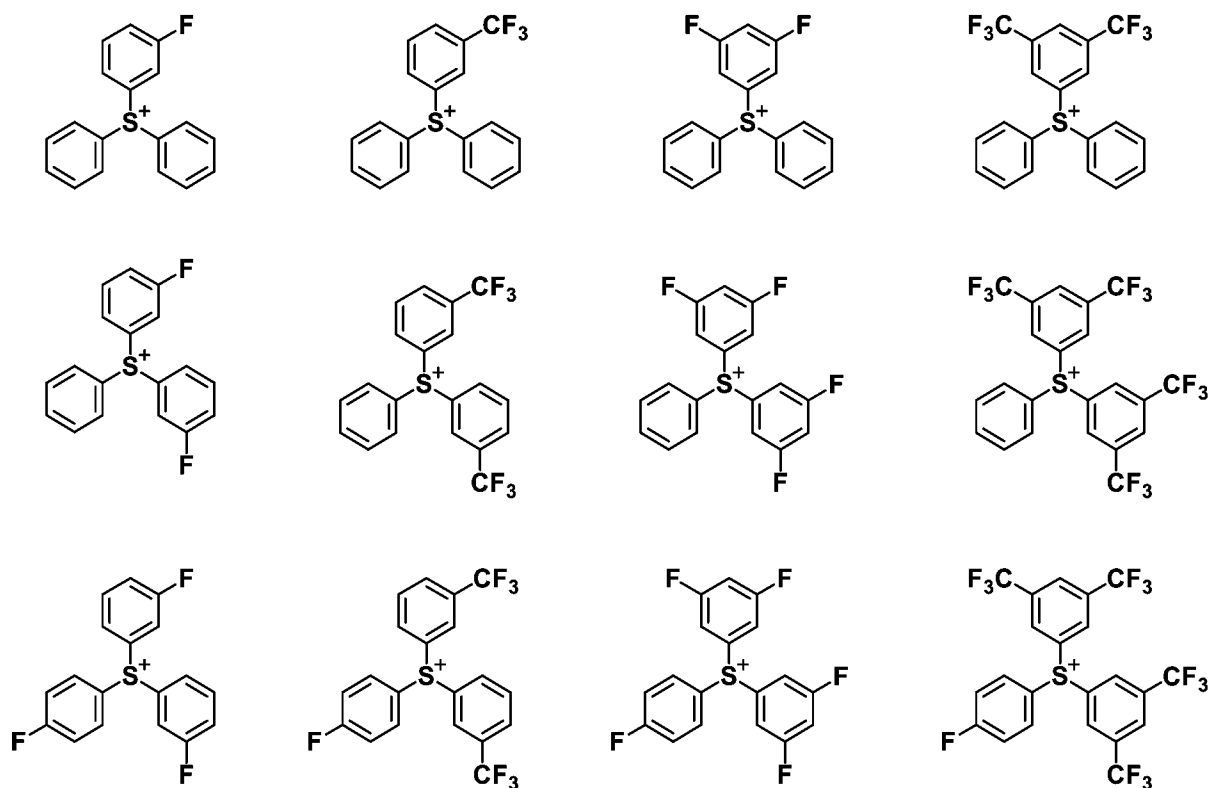
【0066】

[化42]



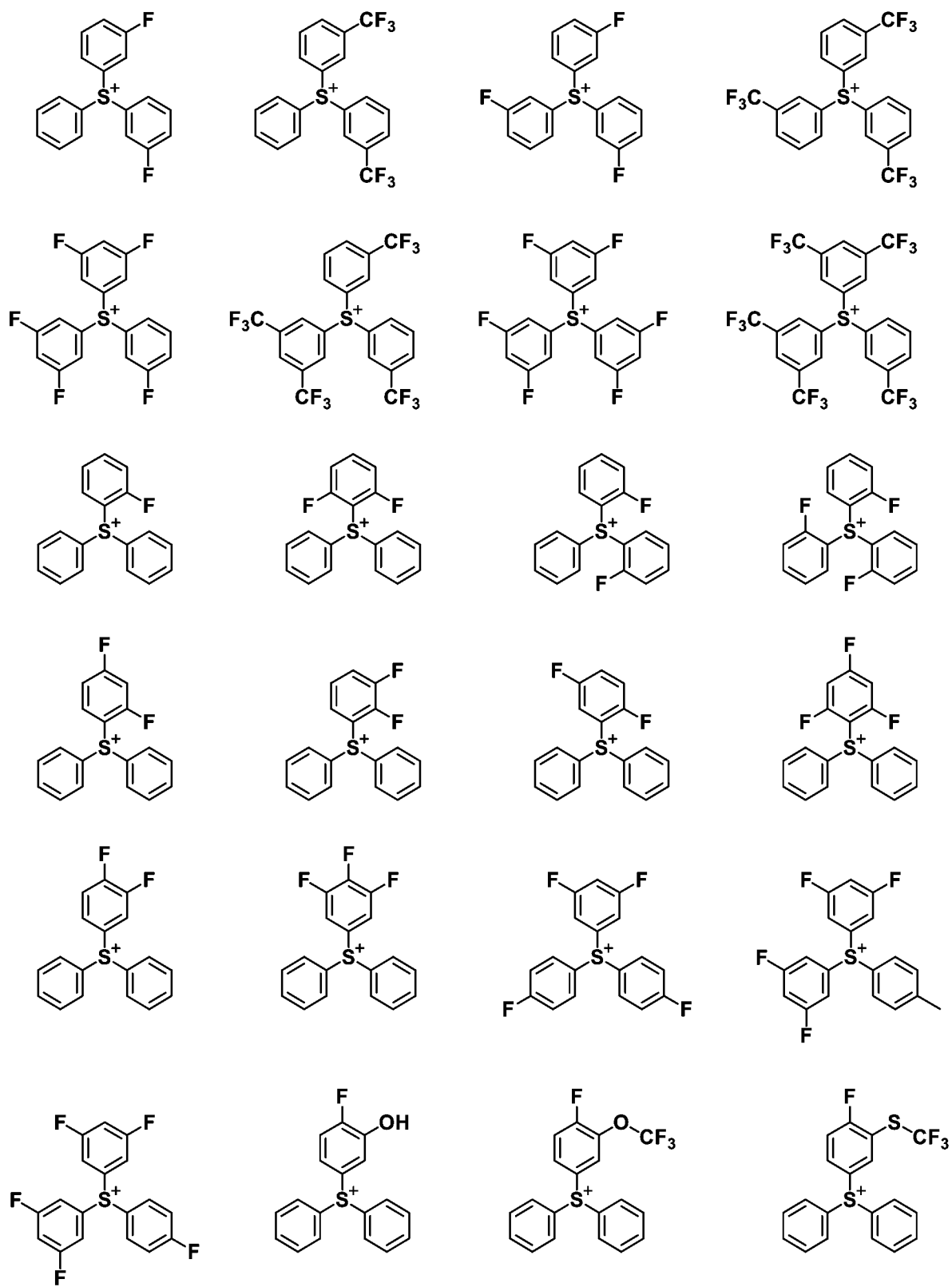
【0067】

[化43]



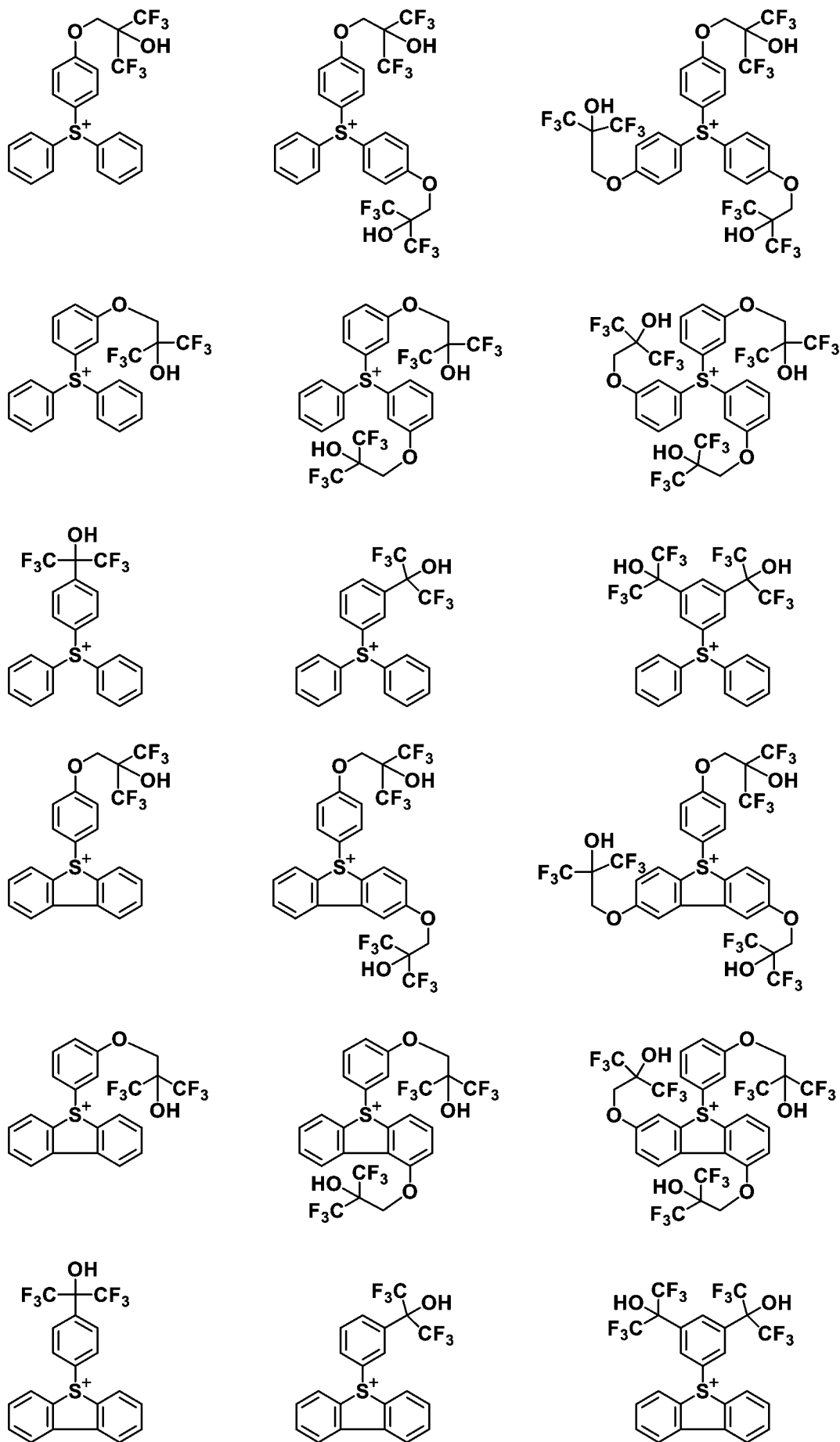
【0068】

[化44]



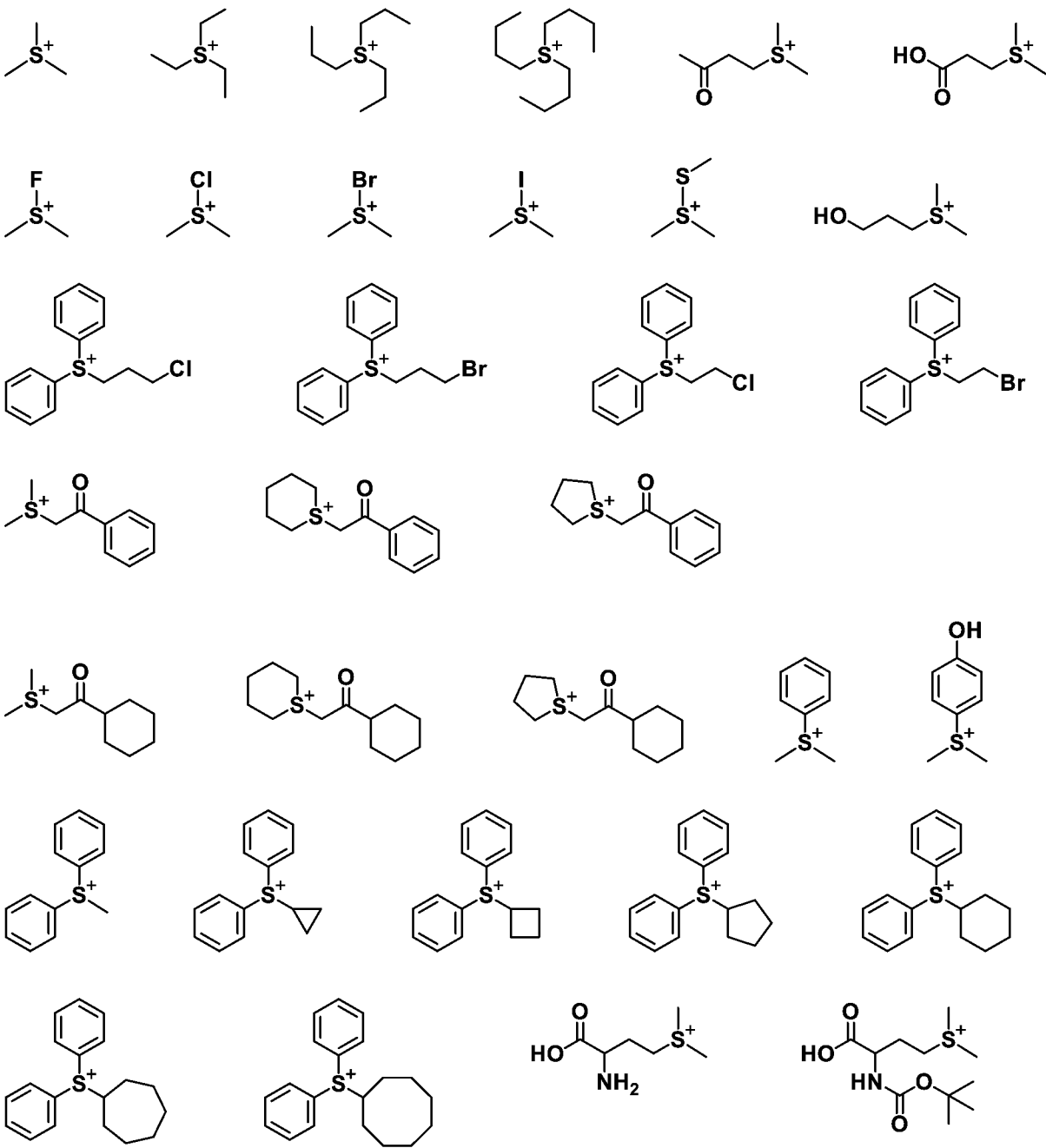
【0069】

[化45]



【0070】

[化46]



【0071】

就式(A1)表示之銦鹽的合成方法而言，可列舉將具有式(A1)中的陰離子之羧酸和比起該羧酸弱的酸之銦鹽進行離子交換之方法。如此的比起羧酸弱的酸可

列舉碳酸。或也可將具有式(A1)中的陰離子之羧酸的鈉鹽和氯化銦進行離子交換來合成。

【0072】

式(A1)表示之銦鹽藉由使用於化學增幅負型阻劑組成物，會作為最適的淬滅劑而極有效地發揮功能。

【0073】

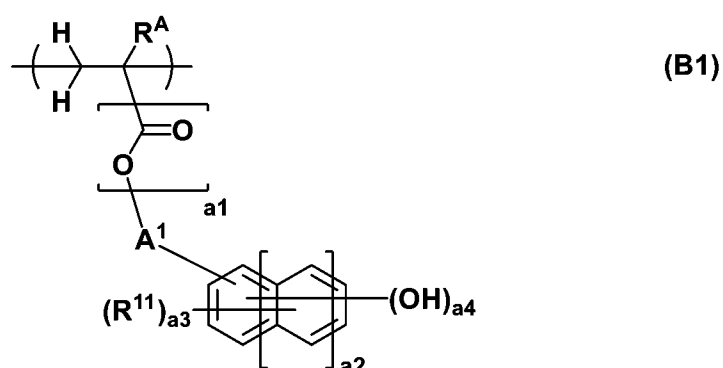
本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，式(A1)表示之銦鹽的含量相對於後述(B)基礎聚合物80質量份，宜為0.1~100質量份，為1~50質量份更佳。式(A1)表示之銦鹽的含量若為前述範圍，則作為淬滅劑會充分地發揮功能，且不存在感度降低、因溶解性不足而產生異物等之性能劣化之疑慮。式(A1)表示之銦鹽可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0074】

[(B)基礎聚合物]

(B)成分之基礎聚合物係包含含有下式(B1)表示之重複單元(以下也稱重複單元B1)之聚合物(以下也稱聚合物B)者。重複單元B1係提供蝕刻耐性同時提供對基板之密合性及對鹼顯影液之溶解性的重複單元。

[化47]



【0075】

式(B1)中， a_1 為0或1。 a_2 為0~2之整數，且為0時表示苯骨架，為1時表示萘骨架，為2時表示蒽骨架。 a_3 為符合 $0 \leq a_3 \leq 5+2a_2-a_4$ 之整數，且 a_4 為1~3之整數。 a_2 為0時，宜為 a_3 係0~3之整數且 a_4 係1~3之整數， a_2 為1或2時，宜為 a_3 係0~4之整數且 a_4 係1~3之整數。

【0076】

式(B1)中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0077】

式(B1)中， R^{11} 為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基。前述飽和烴基、以及飽和烴基氧基及飽和烴基羰基氧基的飽和烴基部為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基等烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環烷基；將它們組合而得之基等。碳數若為上限以下，則對鹼顯影液之溶解性良好。 a_3 為2以上時，各 R^{11} 可互為相同也可相異。

【0078】

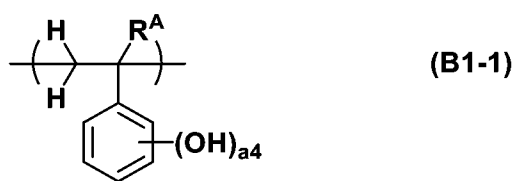
式(B1)中， A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 也可被-O-取代。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：亞甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、它們的結構異構物等烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等環狀飽和伸烴基；將它們組合而得之基等。前述飽和伸烴基含有醚鍵的情況，在式(B1)中之 a_1 為1時，可插入在除了對於酯氧原子而言為 α

位之碳原子與β位之碳原子間之外的任一位置。又，在a1為0時，和主鏈鍵結的原子則為醚性氧原子，且也可在除了對於該醚性氧原子而言為α位之碳原子與β位之碳原子間之外的任一位置插入第2個醚鍵。另外，前述飽和伸烷基的碳數若為10以下，則可充分獲得對鹼顯影液之溶解性，故較理想。

【0079】

a1為0且A¹為單鍵時，亦即芳香環直接鍵結於聚合物之主鏈(亦即不具有連結基(-C(=O)-O-A¹-))時，重複單元B1之理想例可列舉來自3-羥基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、5-羥基-2-乙烯萘、6-羥基-2-乙烯萘等之單元。為下式(B1-1)表示之重複單元特佳。

[化48]

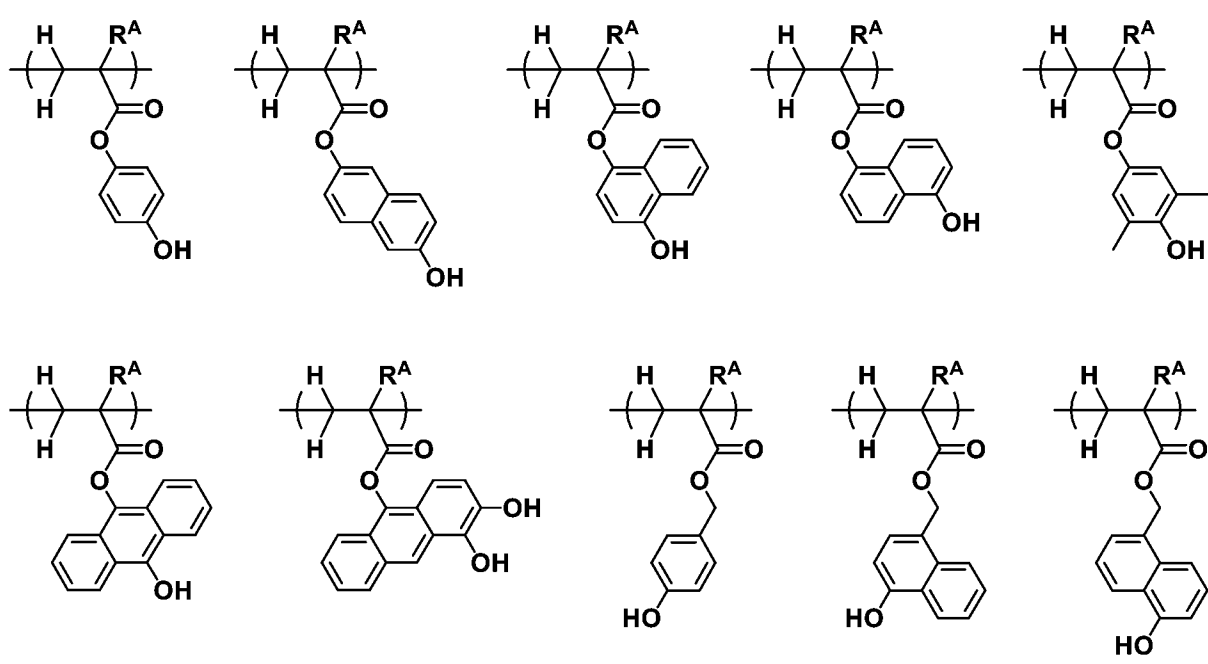


式中，R^A及a4和前述相同。

【0080】

又，a1為1(亦即具有-C(=O)-O-A¹-作為連結基)時，重複單元B1之理想例可列舉如下所示者，但不限於此。

[化49]



式中，R^A和前述相同。

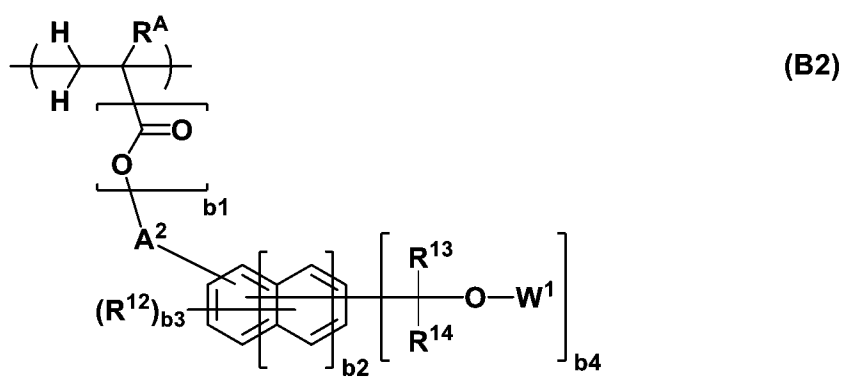
【0081】

重複單元B1可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0082】

聚合物B也可含有下式(B2)表示之重複單元(以下也稱重複單元B2)(以下也將聚合物B之中更含有重複單元B2者稱為聚合物B’)。

[化50]



【0083】

重複單元B2係受到高能射線的照射時，酸不穩定基會利用從酸產生劑產生的酸之作用而引起脫離反應，並誘發對鹼顯影液之不溶化及聚合物間之交聯反

應之重複單元。利用重複單元B2之作用，可更有效率地進行負型化反應，故可使解析性能改善。

【0084】

式(B2)中， b_1 為0或1。 b_2 為0~2之整數。 b_3 為符合 $0 \leq b_3 \leq 5+2b_2-b_4$ 之整數。 b_4 為1~3之整數。

【0085】

式(B2)中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0086】

式(B2)中， R^{12} 為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基。前述飽和烴基、以及飽和烴基氧基及飽和烴基羰基氧基的飽和烴基部為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、它們的結構異構物等烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環烷基；將它們組合而得之基等。 b_3 為2以上時，各 R^{12} 可互為相同也可相異。

【0087】

式(B2)中， R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為氫原子、也可被烴基或飽和烴基氧基取代之碳數1~15之飽和烴基、或也可具有取代基之芳基。惟， R^{13} 及 R^{14} 不同時為氫原子。又， R^{13} 及 R^{14} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的碳原子一起形成環。 R^{13} 及 R^{14} 可理想地列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、它們的結構異構物等烷基、或它們的氫原子之一部分被烴基或飽和烴基氧基取代者。

【0088】

式(B2)中， A^2 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 取代。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：亞甲基、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、它們的結構異構物等烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等環狀飽和伸烴基；將它們組合而得之基等。前述飽和伸烴基含有醚鍵的情況，在式(B2)中之 $b1$ 為1時，可插入在除了對於酯氧原子而言為 α 位之碳原子與 β 位之碳原子間之外的任一位置。又， $b1$ 為0時，和主鏈鍵結的原子則為醚性氧原子，且也可在除了對於該醚性氧原子而言為 α 位之碳原子與 β 位之碳原子間之外的任一位置插入第2個醚鍵。

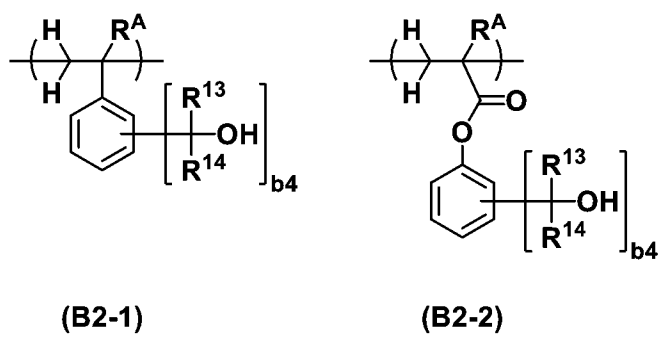
【0089】

式(B2)中， W^1 為氫原子、碳數1~10之脂肪族烴基、或也可具有取代基之芳基。前述脂肪族烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基等烷基；環戊基、環己基、金剛烷基等環狀脂肪族烴基等。前述芳基可列舉苯基等。又，前述脂肪族烴基的 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$ 取代。另外，前述烴基的 $-CH_2-$ 也可鍵結於式(B2)中之氧原子。如此的經取代之基可列舉甲基羰基等。

【0090】

重複單元B2宜為下式(B2-1)或(B2-2)表示者。

[化51]

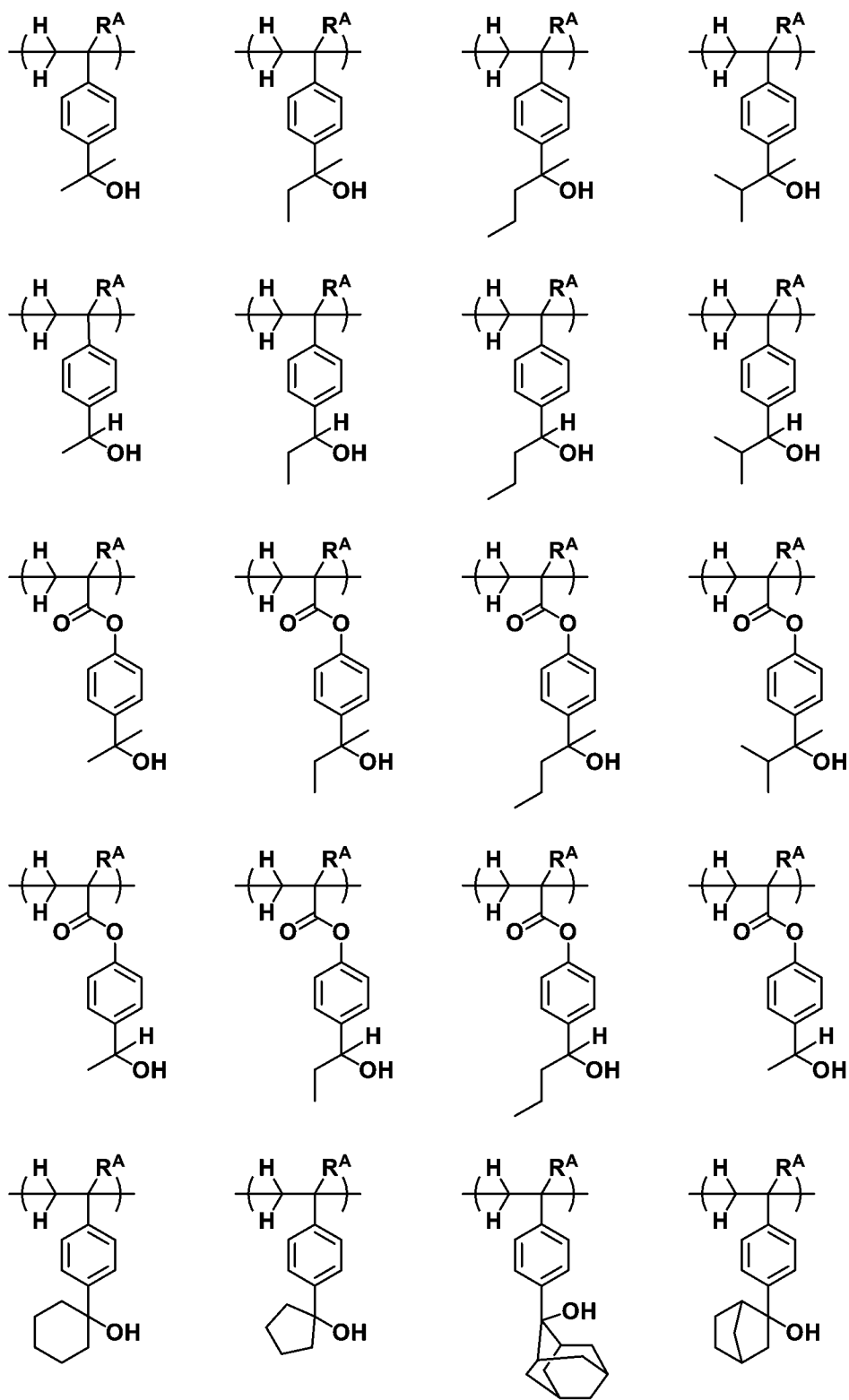


式中，b4、R^A、R¹³及R¹⁴和前述相同。

【0091】

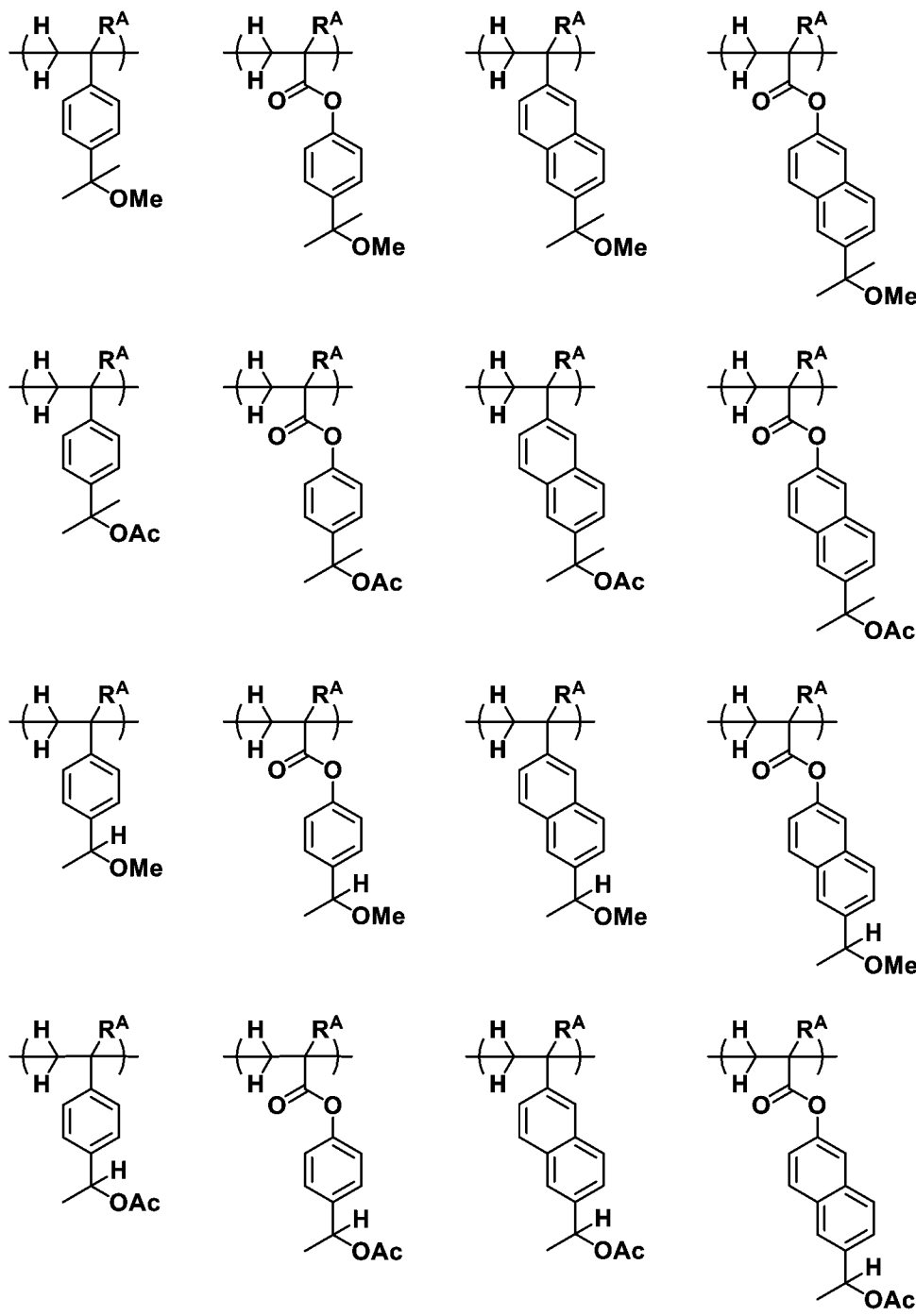
重複單元B2之理想例可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中，R^A和前述相同，Me為甲基，Ac為乙醯基。

[化52]



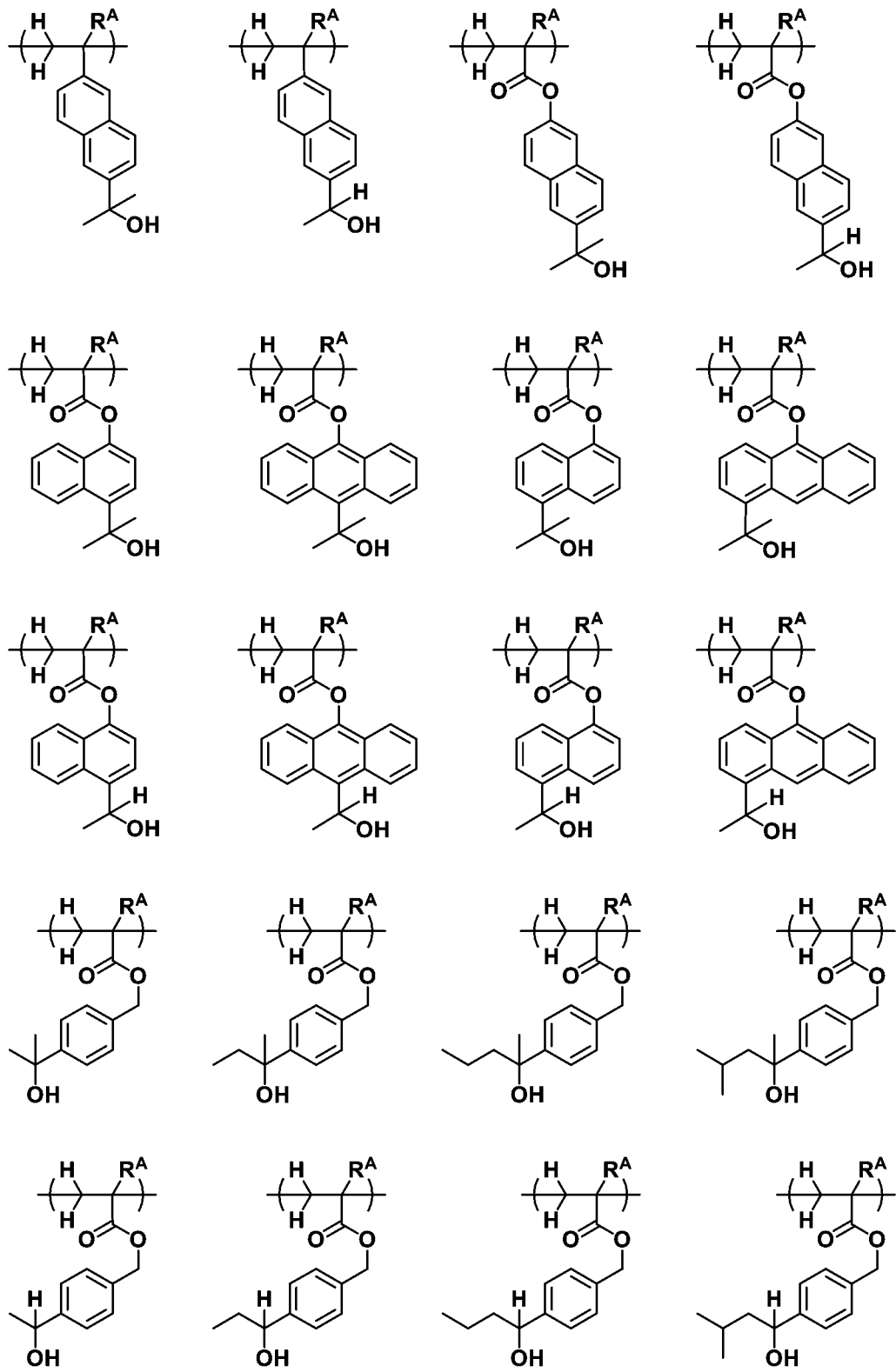
【0092】

[化53]



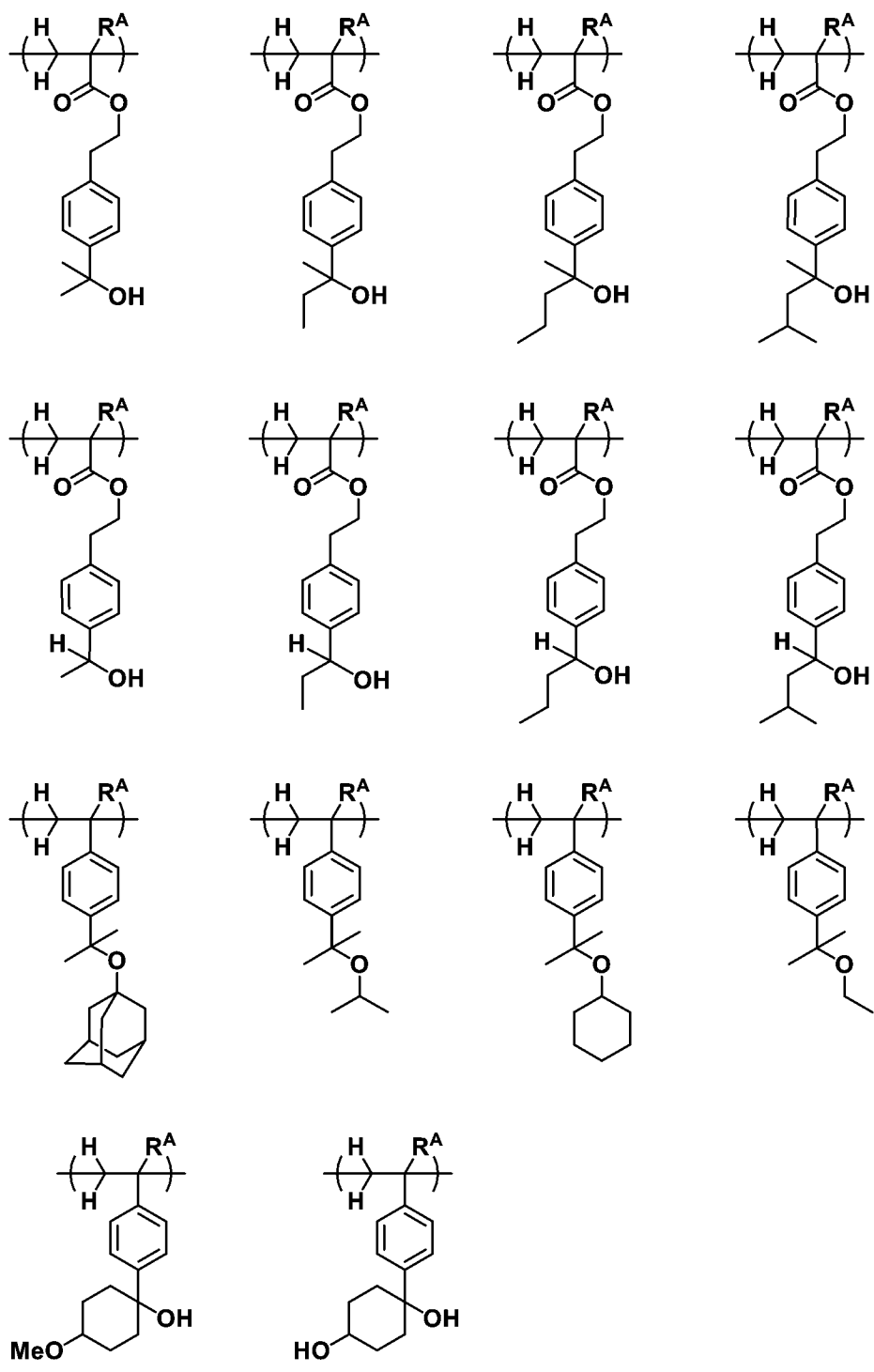
【0093】

[化54]



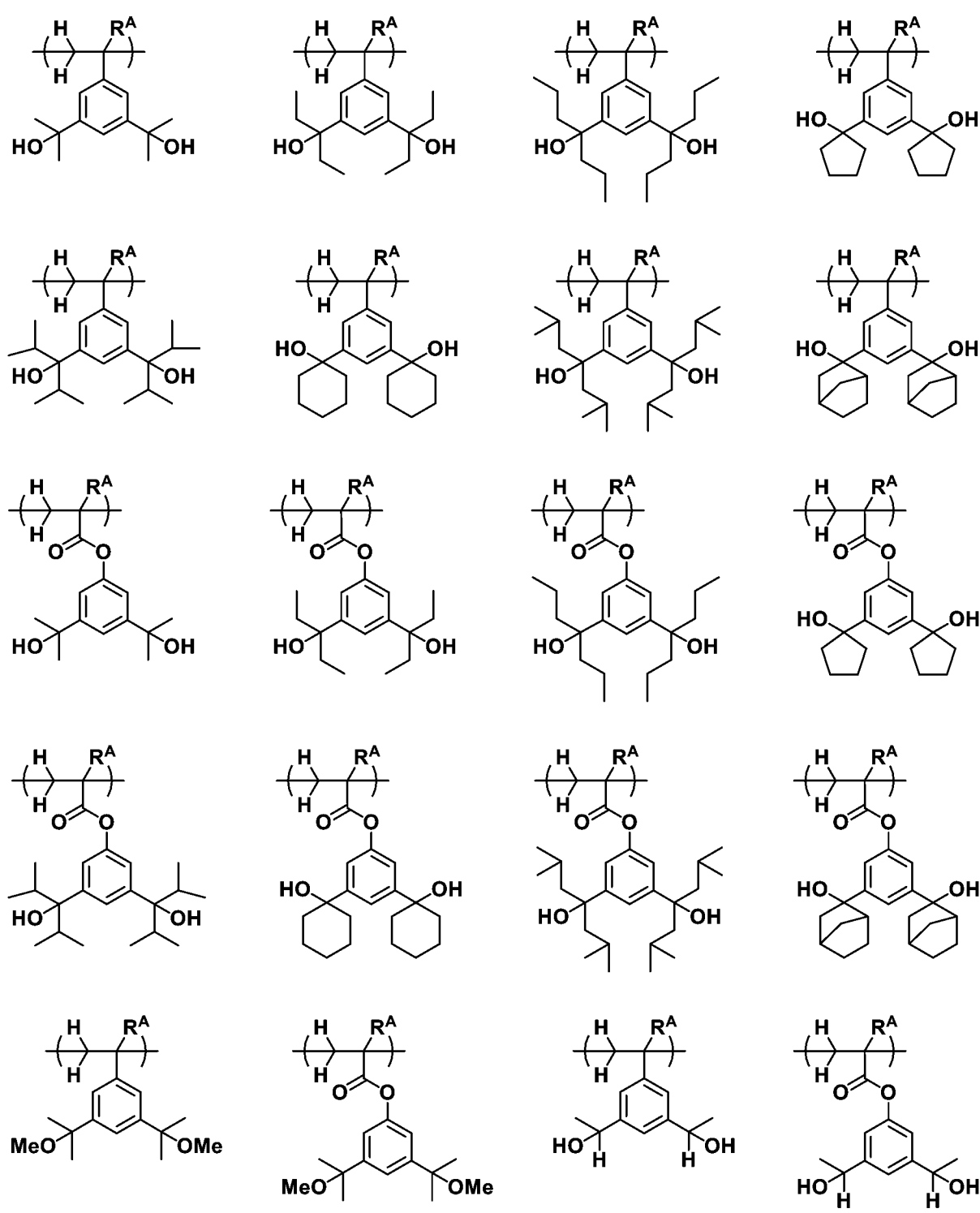
【0094】

[化55]



【0095】

[化56]



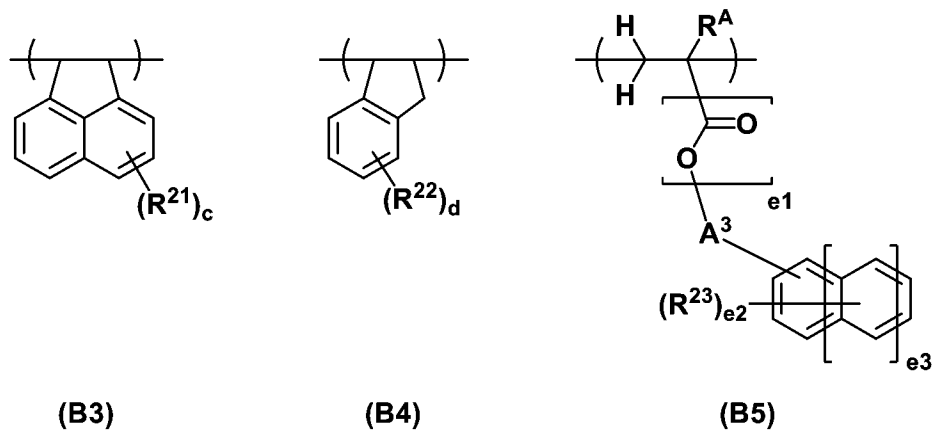
【0096】

重複單元B2可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0097】

聚合物B為了使蝕刻耐性改善，也可含有選自下式(B3)表示之重複單元(以下也稱重複單元B3)、下式(B4)表示之重複單元(以下也稱重複單元B4)及下式(B5)表示之重複單元(以下也稱重複單元B5)中之至少1種。

[化57]



【0098】

式(B3)及(B4)中，c及d分別獨立地為0~4之整數。

【0099】

式(B3)及(B4)中，R²¹及R²²分別獨立地為羥基、鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和羥基、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和羥基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和羥基羰基氧基。前述飽和羥基、飽和羥基氧基及飽和羥基羰基氧基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。c為2以上時，各R²¹可互為相同也可相異。d為2以上時，各R²²可互為相同也可相異。

【0100】

式(B5)中，e₁為0或1。e₂為0~5之整數。e₃為0~2之整數，且為0時表示苯骨架，為1時表示萘骨架，為2時表示蒽骨架。e₃為0時，e₂宜為0~3之整數，e₃為1或2時，e₂宜為0~4之整數。

【0101】

式(B5)中， R^A 和前述相同。 R^{23} 為碳數1~20之飽和烴基、碳數1~20之飽和烴基氧基、碳數2~20之飽和烴基羰基氧基、碳數2~20之飽和烴基氧基烴基、碳數2~20之飽和烴基硫代烴基、鹵素原子、硝基、氰基、亞磺醯基或磺醯基。前述飽和烴基、飽和烴基氧基、飽和烴基羰基氧基、飽和烴基氧基烴基及飽和烴基硫代烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。 e_2 為2以上時，各 R^{23} 可互為相同也可相異。

【0102】

R^{23} 宜為氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基、環己基、它們的結構異構物等之飽和烴基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、環戊氧基、環己氧基、它們的烴部之結構異構物等之飽和烴基氧基。它們之中，甲氧基及乙氧基特別有用。

【0103】

又，飽和烴基羰基氧基即使在聚合物之聚合後仍可輕易地用化學修飾法進行導入，且可使用於基礎聚合物對鹼顯影液之溶解性的微調。前述飽和烴基羰基氧基可列舉：甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、丙基羰基氧基、丁基羰基氧基、戊基羰基氧基、己基羰基氧基、環戊基羰基氧基、環己基羰基氧基、苯甲醯基氧基、它們的烴部之結構異構物等。碳數若為20以下，則可將控制/調整作為基礎聚合物之對鹼顯影液之溶解性的效果(主要為下降效果)調至適當，且可抑制渣滓(顯影缺陷)的產生。

【0104】

前述理想的取代基之中，特別容易以單體形式準備且可有效地使用之取代基可列舉：氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、甲氧基等。

【0105】

式(B5)中， A^3 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 也可被-O-取代。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉：亞甲基、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、它們的結構異構物等烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等環狀飽和伸烴基；將它們組合而得之基等。前述飽和伸烴基含有醚鍵的情況，在式(B5)中之 $e1$ 為1時，可插入在除了對於酯氧原子而言為 α 位之碳原子與 β 位之碳原子間之外的任一位置。又， $e1$ 為0時，和主鏈鍵結的原子則為醚性氧原子，且也可在除了對於該醚性氧原子而言為 α 位之碳原子與 β 位之碳原子間之外的任一位置插入第2個醚鍵。另外，前述飽和伸烴基的碳數若為10以下，則可充分獲得對鹼顯影液之溶解性，故較理想。

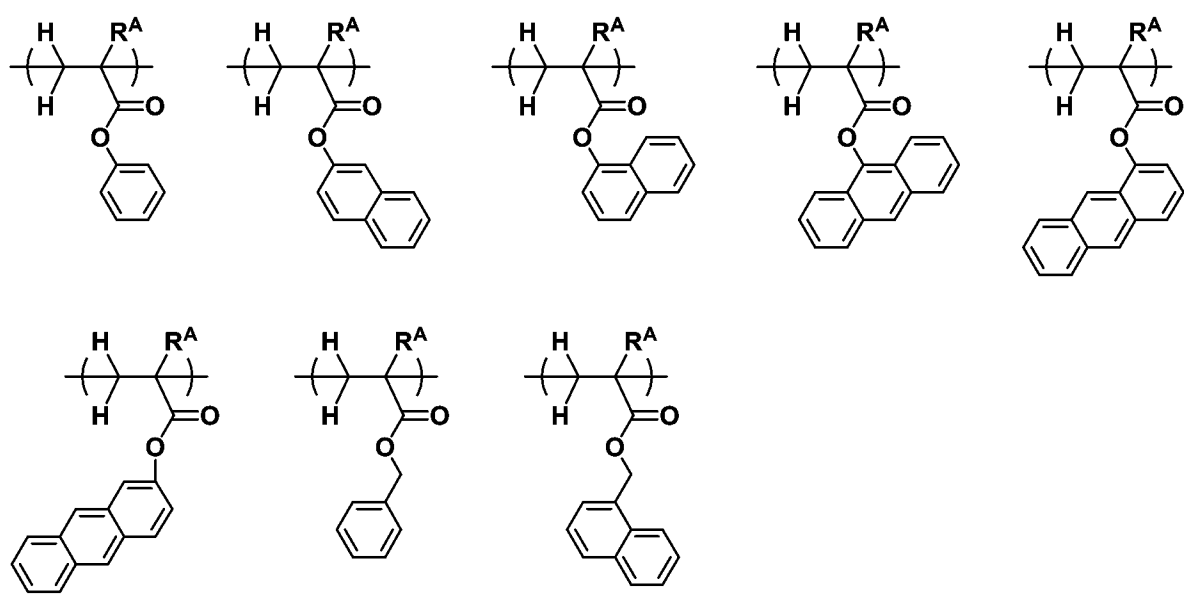
【0106】

$e1$ 為0且 A^3 為單鍵時，亦即芳香環直接鍵結於聚合物之主鏈(亦即不具有連結基 $(-C(=O)-O-A^3-)$)時，重複單元B5之理想例可列舉來自苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、2-羥基丙苯乙烯、2-乙烯萘、3-乙烯萘等之單元。

【0107】

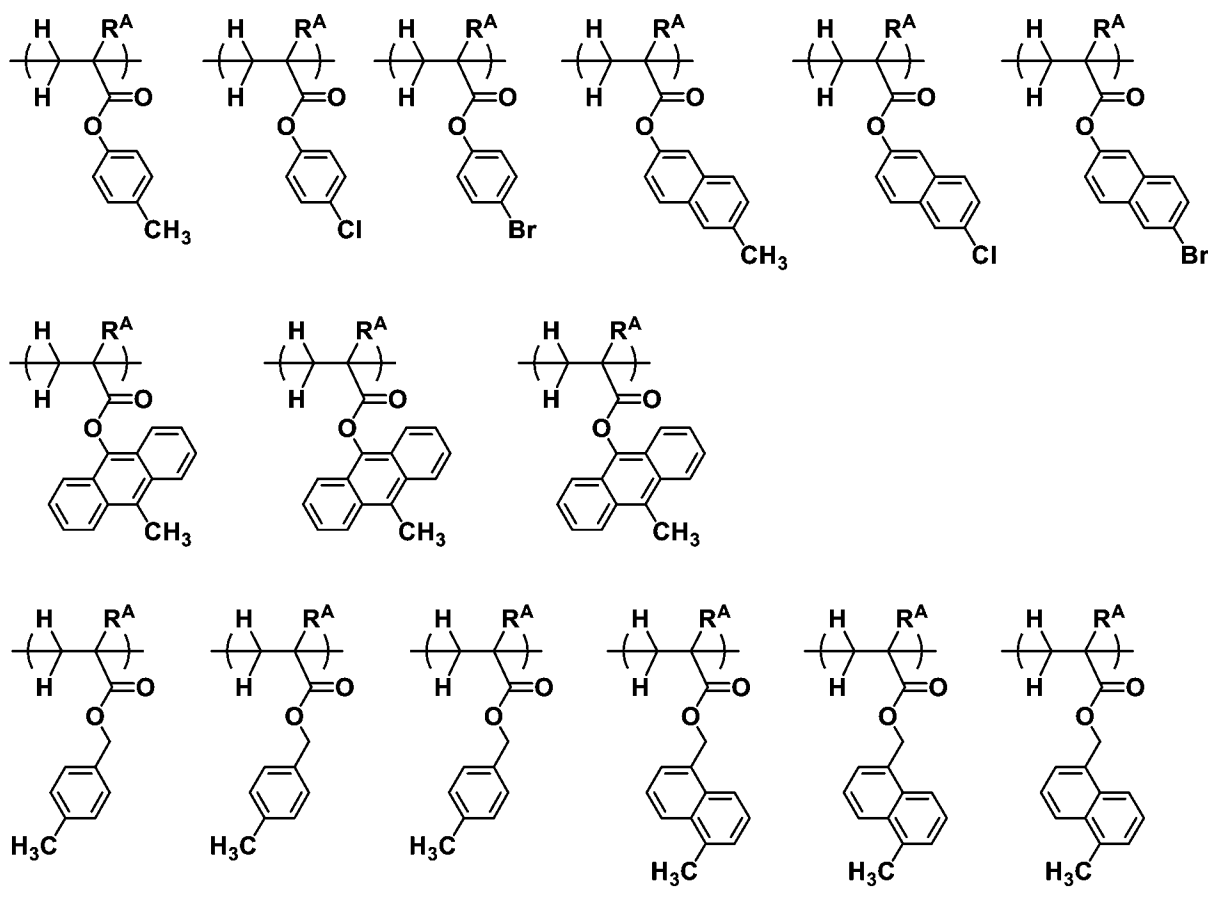
又， $e1$ 為1時(亦即具有 $-C(=O)-O-A^3-$ 作為連結基時)，重複單元B5之理想例可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， R^A 和前述相同。

[化58]



【0108】

[化59]



【0109】

使用重複單元B3~B5中之至少1種作為構成單元時，除了可獲得芳香環具有的蝕刻耐性之外，還可獲得在主鏈附加環結構所致之提高蝕刻耐性、或圖案檢查時的EB照射耐性之效果。

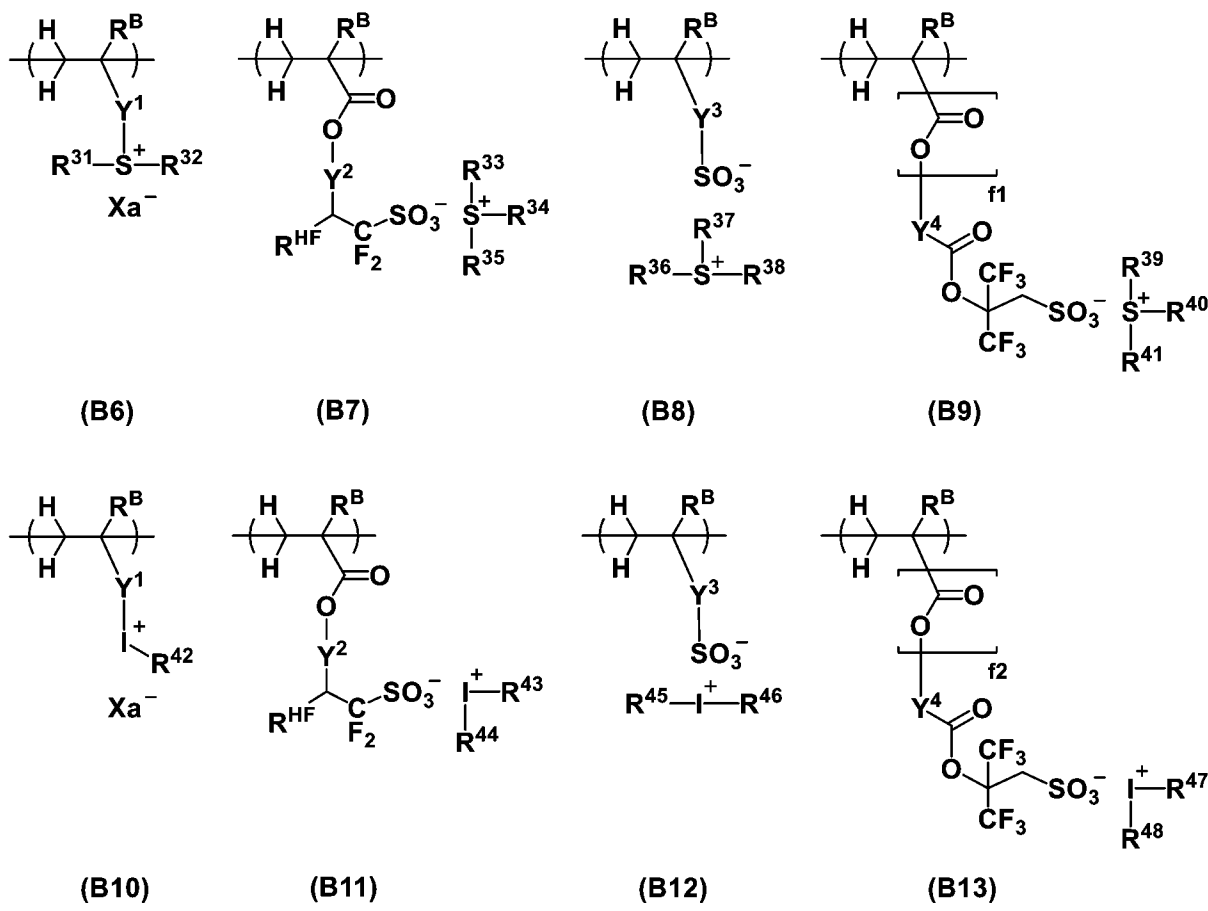
【0110】

重複單元B3~B5可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0111】

聚合物B'也可更含有選自下式(B6)表示之重複單元(以下也稱重複單元B6)、下式(B7)表示之重複單元(以下也稱重複單元B7)、下式(B8)表示之重複單元(以下也稱重複單元B8)、下式(B9)表示之重複單元(以下也稱重複單元B9)、下式(B10)表示之重複單元(以下也稱重複單元B10)、下式(B11)表示之重複單元(以下也稱重複單元B11)、下式(B12)表示之重複單元(以下也稱重複單元B12)及下式(B13)表示之重複單元(以下也稱重複單元B13)中之至少1種。此時，能有效地抑制酸擴散，可獲得解析度經改善且LER已減少之圖案。

[化60]



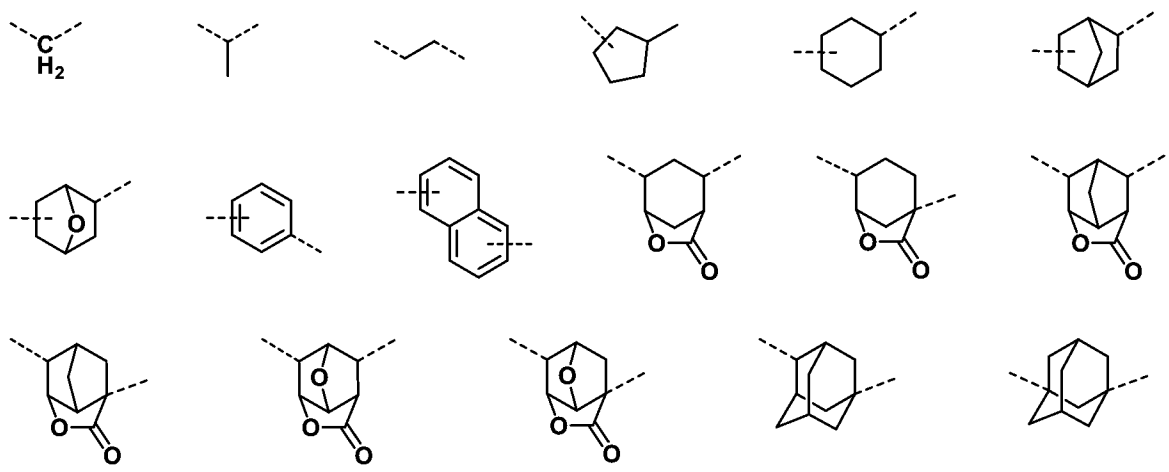
【0112】

式(B6)~(B13)中，R^B分別獨立地為氫原子或甲基。Y¹為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸氫基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基、-O-Y¹¹-、-C(=O)-O-Y¹¹-或-C(=O)-NH-Y¹¹-，且Y¹¹為碳數1~6之脂肪族伸氫基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。Y²為單鍵或-Y²¹-C(=O)-O-，且Y²¹為也可含有雜原子之碳數1~20之伸氫基。Y³為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基、-O-Y³¹-、-C(=O)-O-Y³¹-或-C(=O)-NH-Y³¹-，且Y³¹為碳數1~6之脂肪族伸氫基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基或將它們組合而得之碳數7~20之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。Y⁴為單鍵或也可含有雜原子之碳數1~30之伸氫基。f1及f2分別獨立地為0或1，惟Y⁴為單鍵時，f1及f2為0。

【0113】

式(B7)及(B11)中， Y^2 為 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 時， Y^{21} 表示之也可含有雜原子之伸烴基可列舉如下所示者，但不限於此。

[化61]



式中，虛線為原子鍵。

【0114】

式(B7)及(B11)中， R^{HF} 為氫原子或三氟甲基。重複單元B7及B11中， R^{HF} 為氫原子時的具體例可列舉日本特開2010-116550號公報所記載者， R^{HF} 為三氟甲基時的具體例可列舉日本特開2010-77404號公報所記載者。重複單元B8及B12可列舉日本特開2012-246265號公報、日本特開2012-246426號公報所記載者。

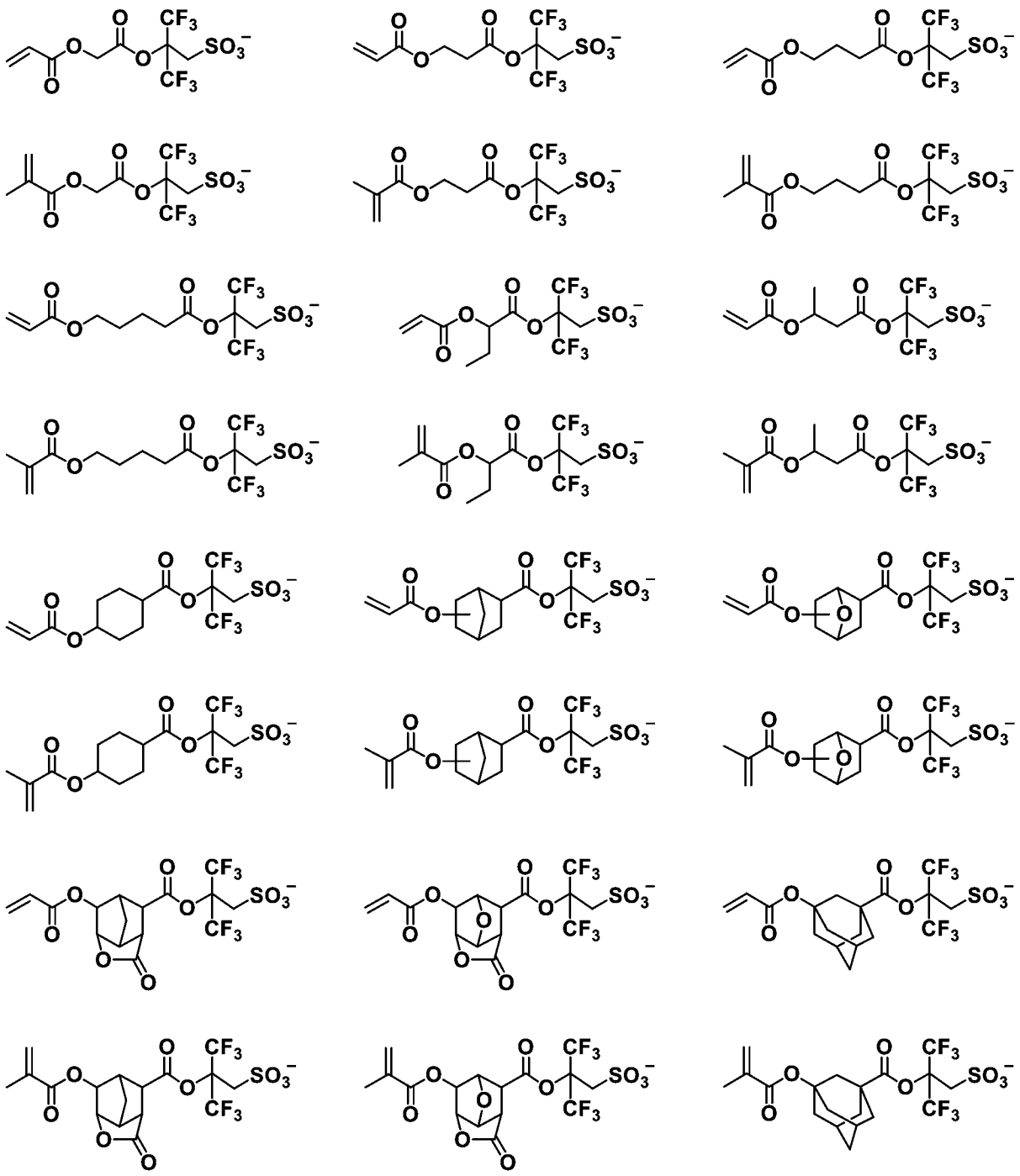
【0115】

式(B6)及(B10)中， Xa^- 為非親核性相對離子。 Xa^- 表示之非親核性相對離子之例可列舉日本特開2010-113209號公報、日本特開2007-145797號公報所記載者。

【0116】

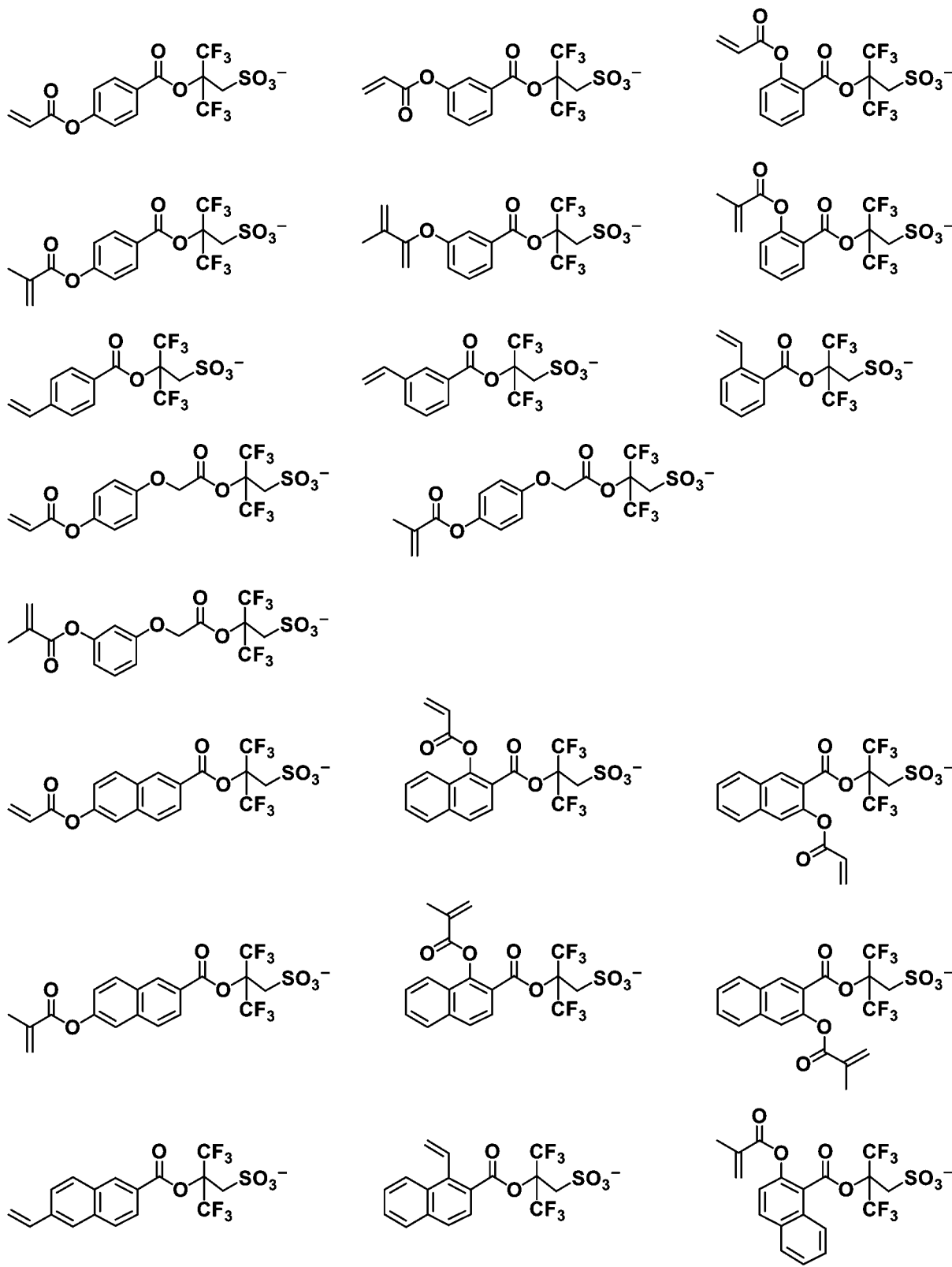
提供重複單元B9及B13之單體的陰離子之理想例可列舉如下所示者，但不限於此。

[化62]



【0117】

[化63]



【0118】

式(B6)~(B13)中， $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{48}$ 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之烴基。

前述烴基可為飽和也可為不飽和，且為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可。其

具體例可列舉和式(A1)之說明中例示作為 R^4 、 R^5 及 R^6 表示之烴基者同樣者。又，前述烴基的氫原子之一部分或全部也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，且前述烴基的 $-CH_2-$ 之一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果也可含有烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐($-C(=O)-O-C(=O)-$)、鹵烷基等。

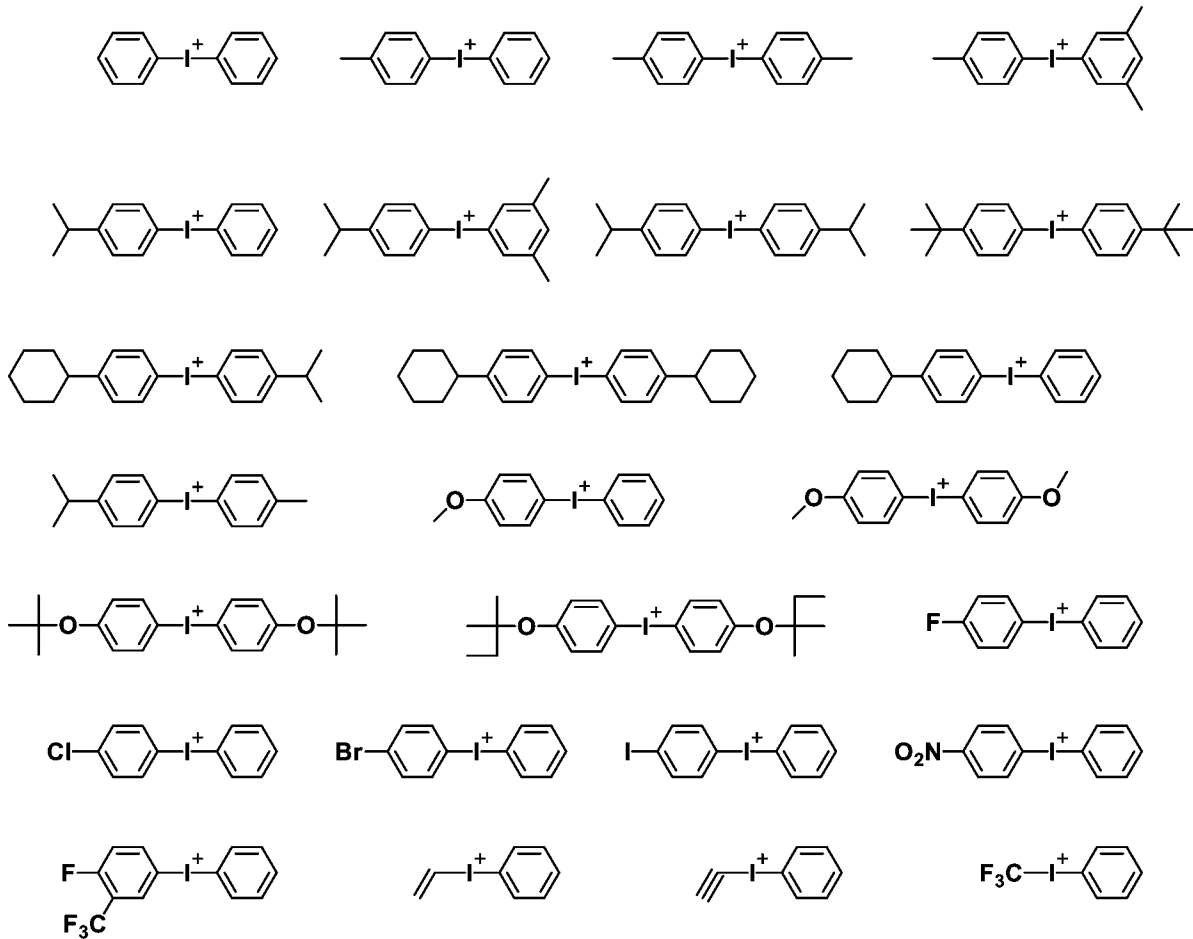
【0119】

又， R^{31} 及 R^{32} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環，且 R^{33} 及 R^{34} 、 R^{36} 及 R^{37} 、或 R^{39} 及 R^{40} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。此時所形成的環可列舉和式(A1)之說明中例示作為 R^4 及 R^5 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子所能一起形成的環者同樣者。

【0120】

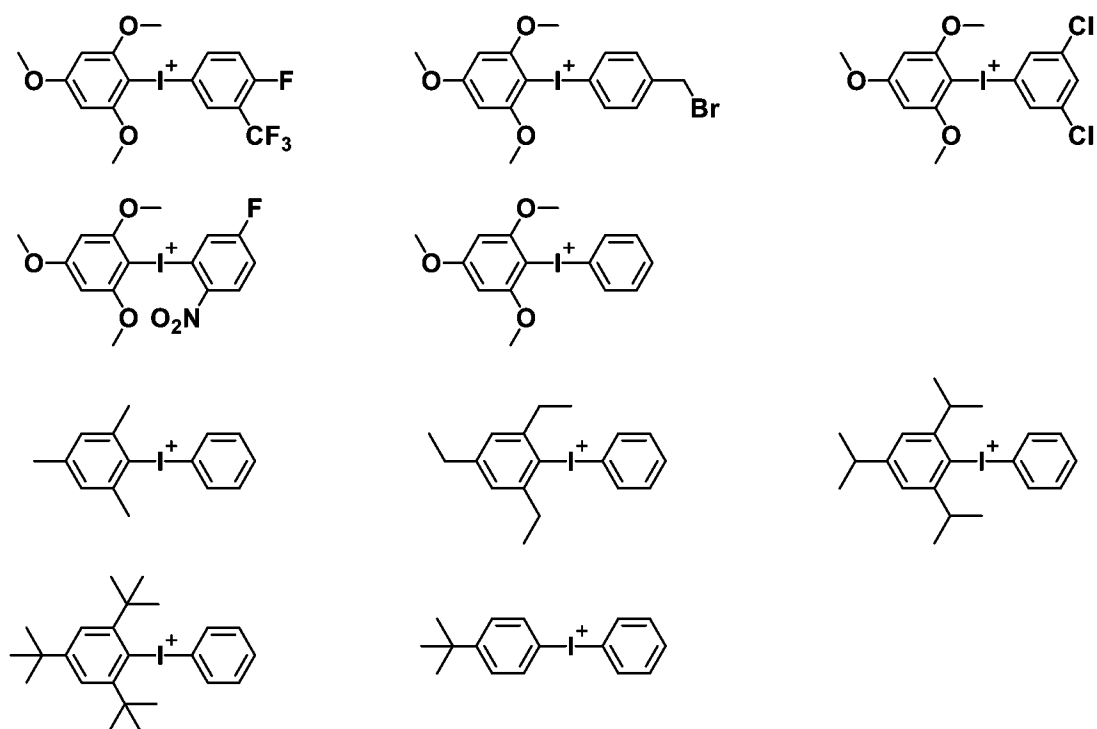
又，重複單元B7~B9之銻陽離子之具體例可列舉和例示作為式(A1)表示之銻鹽的陽離子者同樣者。重複單元B11~B13之鋇陽離子之具體例可列舉如下所示者，但不限於此。

[化64]



【0121】

[化65]



【0122】

重複單元B6~B13為因高能射線之照射而產生酸之單元。據認為在聚合物中含有這些單元的話，可適當地抑制酸擴散，且可獲得LER減少之圖案。又，據認為在聚合物中含有這些單元的話，在真空中之烘烤時，就抑制酸從曝光部揮發並再度附著到未曝光部之現象、LER之減少、或減少未曝光部之非期望之負型化反應抑制所導致之缺陷等係為有效。

【0123】

重複單元B6~B13可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

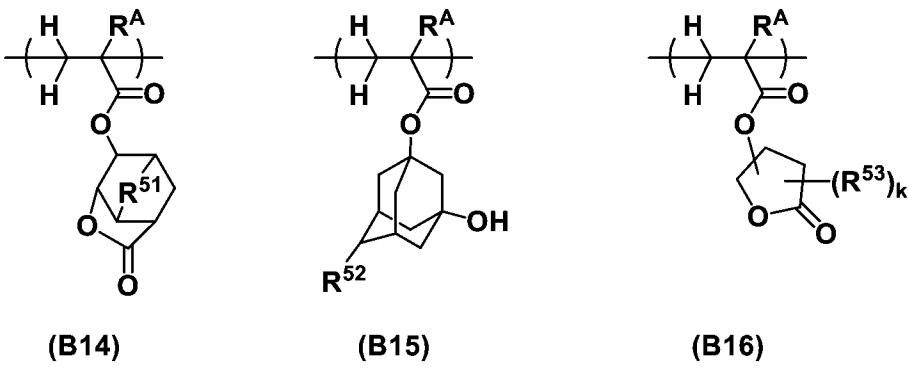
【0124】

前述聚合物為了實施阻劑膜之特性的微調，也可含有具有內酯結構、酚性羥基以外之羥基等密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元、或其它重複單元。

【0125】

前述具有密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元之例可列舉：下式(B14)表示之重複單元(以下也稱重複單元B14)、下式(B15)表示之重複單元(以下也稱重複單元B15)及下式(B16)表示之重複單元(以下也稱重複單元B16)。這些單元不展現酸性，而是可輔助性地使用作為提供對基板之密合性的單元、調整溶解性的單元。

[化66]



【0126】

式(B14)~(B16)中， R^A 和前述相同。 R^{51} 為-O-或亞甲基。 R^{52} 為氫原子或羟基。 R^{53} 為碳數1~4之飽和烷基。 k 為0~3之整數。重複單元B14~B16可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0127】

聚合物B中，重複單元B1的含量為了獲得高解析度之目的而對於利用高能射線照射予以負型化的部分與未照射的部分(未被負型化的部分)提取高對比度，宜為30~95莫耳%，為50~85莫耳%更佳。又，重複單元B2的含量為了獲得促進負型化反應之效果，宜為5~70莫耳%，為10~60莫耳%更佳。重複單元B3~B5的含量為了獲得使蝕刻耐性改善之效果，宜為0~30莫耳%，為3~20莫耳%更佳。另外，其它重複單元也可含有0~30莫耳%，宜含有0~20莫耳%。

【0128】

聚合物B'不含重複單元B6~B13時，聚合物B'中之重複單元B1的含量宜為25~95莫耳%，為40~85莫耳%更佳。重複單元B3~B5的含量宜為0~30莫耳%，為3~20莫耳%更佳。重複單元B2的含量宜為5~70莫耳%，為10~60莫耳%更佳。另外，其它重複單元也可含有0~30莫耳%，宜含有0~20莫耳%。

【0129】

聚合物B'含有重複單元B6~B13時，聚合物B'中之重複單元B1的含量宜為25~94.5莫耳%，為36~85莫耳%更佳。重複單元B3~B5的含量宜為0~30莫耳%，為3~20莫耳%更佳。重複單元B2的含量宜為5~70莫耳%，為10~60莫耳%更佳。又，重複單元B1~B5的含量之合計宜為60~99.5莫耳%。重複單元B6~B13的含量

宜為0.5~20莫耳%，為1~10莫耳%更佳。另外，其它重複單元也可含有0~30莫耳%，宜含有0~20莫耳%。

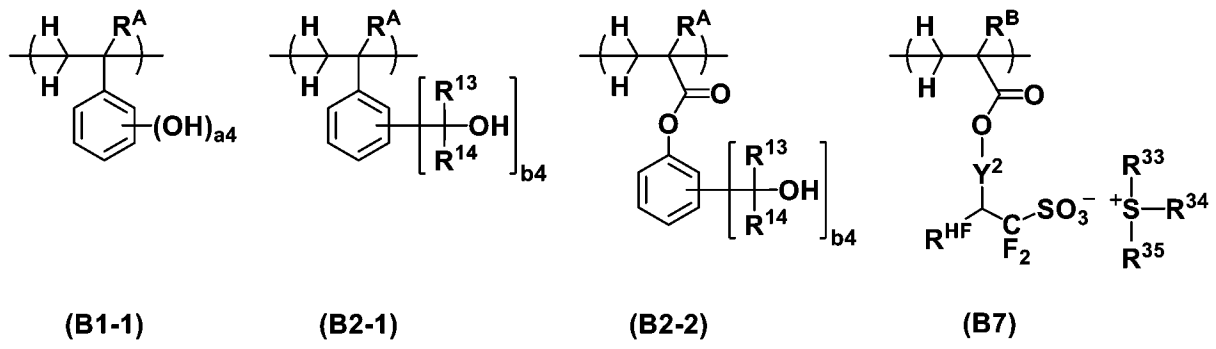
【0130】

另外，構成前述聚合物之全部重複單元中，重複單元B1~B5宜佔60莫耳%以上，佔70莫耳%以上更佳，再更佳為80莫耳%以上。藉此可確實地獲得作為本發明之化學增幅負型阻劑組成物必要的特性。

【0131】

又，此時，聚合物B'宜為含有下式(B1-1)表示之重複單元、下式(B2-1)或(B2-2)表示之重複單元、及下式(B7)表示之重複單元者。

[化67]



式中，a4、b4、RA、RB、Y2、R13、R14、R33、R34、R35及RHF和前述相同。

【0132】

使用聚合物B'作為(B)基礎聚合物時，也可合併使用不含重複單元B6~B13者及含有重複單元B6~B13者。此時，本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，不含重複單元B6~B13之聚合物的含量相對於含有重複單元B6~B13之聚合物100質量份，宜為2~5000質量份，為10~1000質量份更佳。

【0133】

將化學增幅負型阻劑組成物使用於遮罩製作時，最先進世代中的塗佈膜厚為150nm以下，宜為100nm以下。構成前述化學增幅負型阻劑組成物之基礎聚合物對鹼顯影液(例如2.38質量%氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液)之溶解速度，一般而言為了更減少阻劑殘渣所導致的缺陷，常為強顯影處理的情況，且為了使微細圖案形成，宜為80nm/秒以下，為50nm/秒以下更佳。又，例如從晶圓製作LSI晶片時，利用EUV曝光製程並使用本發明之化學增幅負型阻劑組成物時，需要將50nm以下等細線予以圖案化，故常將塗佈膜厚設為100nm以下，考量因為係薄膜所以會因顯影而使圖案劣化，故使用的聚合物之溶解速度宜為80nm/秒以下，為50nm/秒以下更佳。

【0134】

前述聚合物可藉由利用公知的方法使因應需要以保護基予以保護之各單體進行共聚合，並於其後因應需要實施脫保護反應來合成。共聚合反應並無特別限制，宜為自由基聚合、陰離子聚合。關於這些方法可參考：國際公開第2006/121096號、日本特開2008-102383號公報、日本特開2008-304590號公報、日本特開2004-115630號公報。

【0135】

前述聚合物之重量平均分子量(Mw)宜為1000~50000，為2000~20000更佳。Mw若為1000以上，則不存在如習知般產生圖案頂部變圓而解析度降低同時LER劣化等現象之疑慮。另一方面，Mw若為50000以下，則不存在尤其在形成圖案線寬為100nm以下之圖案時LER增加之疑慮。另外，本發明中，Mw係凝膠滲透層析(GPC)所為之聚苯乙烯換算測定值。

【0136】

前述聚合物之分子量分佈(Mw/Mn)為1.0~2.0，宜為1.0~1.8之窄分散。如此地為窄分散時，不會有顯影後在圖案上產生異物、或圖案形狀惡化之情況。

【0137】

[(C)交聯劑]

(B)基礎聚合物不含聚合物B'時，本發明之化學增幅負型阻劑組成物宜含有交聯劑作為(C)成分。另一方面，(B)基礎聚合物含有聚合物B'時，也可不含交聯劑。

【0138】

本發明能使用的交聯劑之具體例可列舉：被選自羥甲基、烷氧基甲基、醯氧基甲基中之至少1種基取代之環氧化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物或脲化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、含烯基氧基等雙鍵之化合物等。它們能以添加劑形式使用，也能以懸垂基形式導入至聚合物側鏈。又，也可使用含有羥基之化合物作為交聯劑。

【0139】

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。

【0140】

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、六羥甲基三聚氰胺等的1~6個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺等的1~6個羥甲基經醯氧基甲基化而成的化合物或其混合物。

【0141】

前述胍胺化合物可列舉：四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺等之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺等之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化而成的化合物或其混合物。

【0142】

前述甘脲化合物可列舉：四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲等的1~4個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、四羥甲基甘脲的1~4個羥甲基經醯氧基甲基化而成的化合物或其混合物。

【0143】

前述脲化合物可列舉：四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲等的1~4個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲。

【0144】

前述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。

【0145】

前述疊氮化合物可列舉：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。

【0146】

前述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。

【0147】

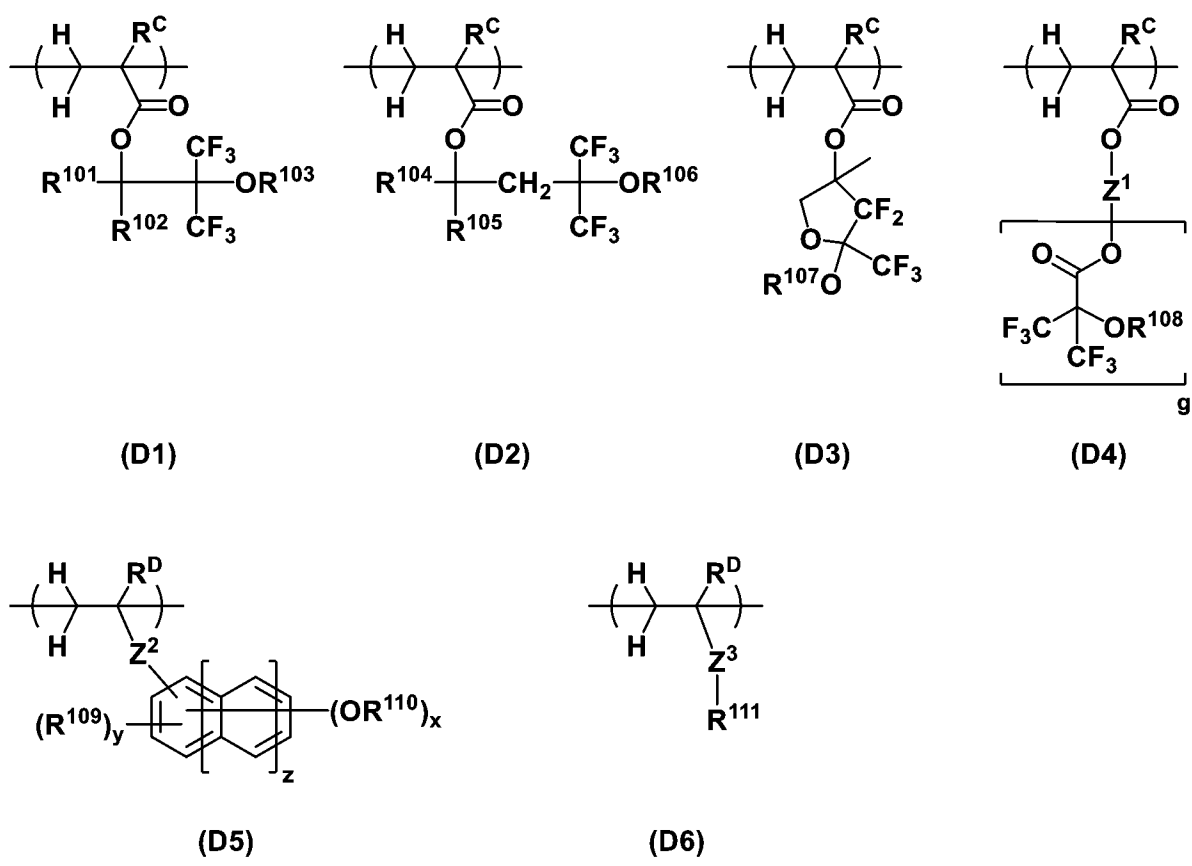
本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，(C)交聯劑的含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為0.1~50質量份，為1~30質量份更佳。若為前述範圍，則圖案間連結、解析度降低之疑慮低。(C)交聯劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0148】

[(D)含氟原子之聚合物]

本發明之化學增幅負型阻劑組成物為了高對比度化、或屏蔽高能射線照射時的酸之化學閃焰(chemical flare)及將抗靜電膜材料塗佈於阻劑膜上之處理時來自抗靜電膜之酸的互混，並抑制非預期之不要的圖案劣化，也可含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元(以下分別也稱重複單元D1、D2、D3及D4)中之至少1種，且也可更含有選自下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元(以下分別也稱重複單元D5及D6)中之至少1種之含氟原子之聚合物作為(D)成分。前述含氟原子之聚合物也具有界面活性劑之功能，故可防止顯影處理中可能產生的不溶物再附著到基板，因此亦發揮針對顯影缺陷之效果。

[化68]



【0149】

式(D1)~(D6)中， R^C 分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^D 分別獨立地為氫原子或甲基。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及 R^{105} 分別獨立地為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 分別獨立地為氫原子、碳數1~15之烴基、碳數1~15之氟化烴基或酸不穩定基，且 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 為烴基或氟化烴基時，也可在碳-碳鍵間插入醚鍵或羰基。 R^{109} 為氫原子、或也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。 R^{110} 為也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。 R^{111} 為至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基，且前述飽和烴基之 $-CH_2-$ 的一部分也可被酯鍵或醚鍵取代。 x 為1~3之整數。 y 為符合 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 之整數。 z 為0或1。 g 為1~3之整數。 Z^1 為碳數1~20之 $(g+1)$ 價之烴基或碳數1~20之 $(g+1)$ 價之氟化烴基。 Z^2 為單鍵、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ 。 Z^3 為單鍵、 $-O-$ 、

*-C(=O)-O-Z³¹-Z³²- 或 *-C(=O)-NH-Z³¹-Z³²- 。Z³¹ 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基。Z³² 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵。*為和主鏈之碳原子的原子鍵。

【0150】

式(D1)及(D2)中，R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰⁴及R¹⁰⁵表示之碳數1~10之飽和烴基可列舉：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、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等碳數1~10之烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖基等碳數3~10之環狀飽和烴基。它們之中，宜為碳數1~6之飽和烴基。

【0151】

式(D1)~(D4)中，R¹⁰³、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷及R¹⁰⁸表示之碳數1~15之烴基可列舉：碳數1~15之烷基、碳數2~15之烯基、碳數2~15之炔基等，宜為碳數1~15之烷基。前述烷基除了前述之外，還可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基等。又，氟化烴基可列舉前述烴基之鍵結於碳原子的氫原子之一部分或全部被氟原子取代之基。

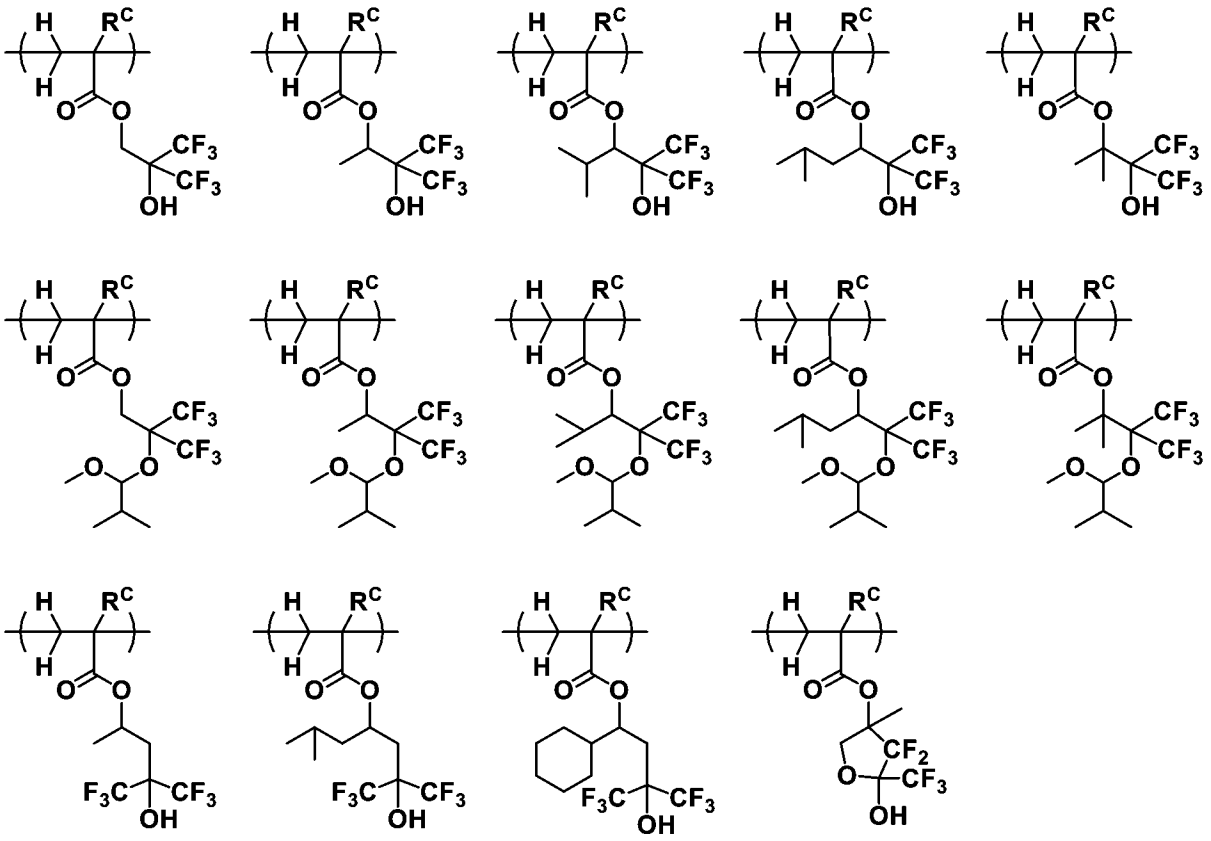
【0152】

式(D4)中，Z¹表示之碳數1~20之(g+1)價之烴基可列舉從碳數1~20之烷基或碳數3~20之環狀飽和烴基進一步除去g個氫原子之基。又，Z¹表示之碳數1~20之(g+1)價之氟化烴基可列舉前述(g+1)價之烴基的至少1個氫原子被氟原子取代之基。

【0153】

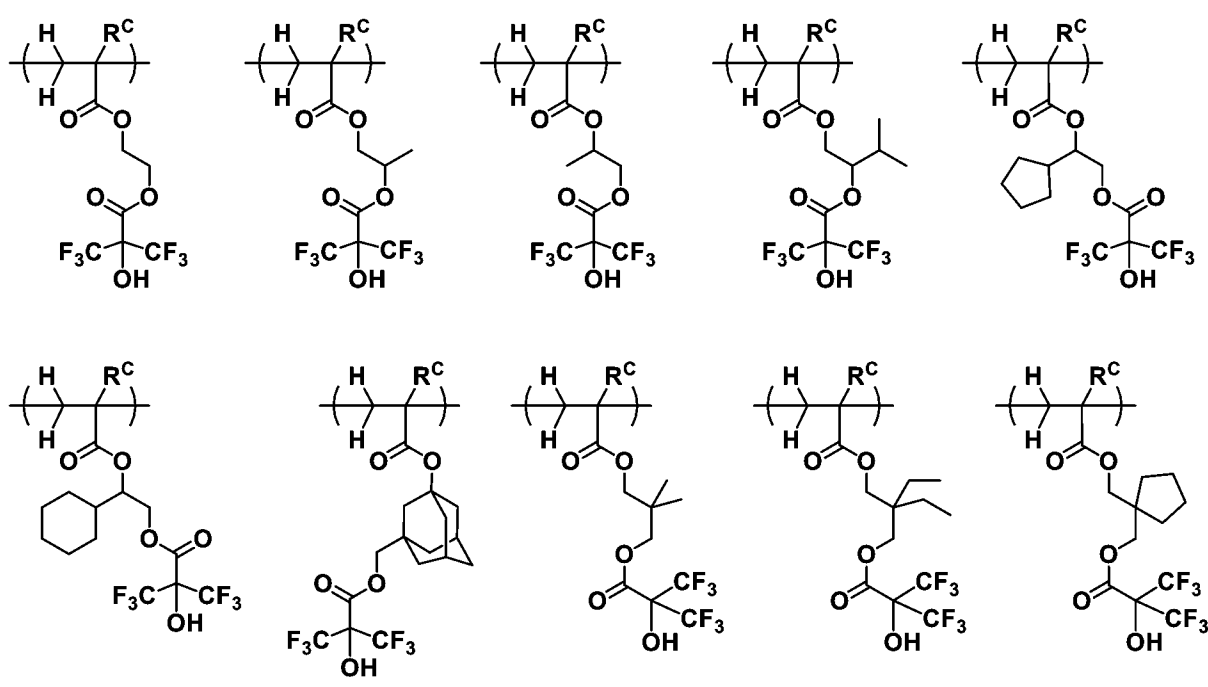
重複單元D1~D4之具體例可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中，
R^C和前述相同。

[化69]



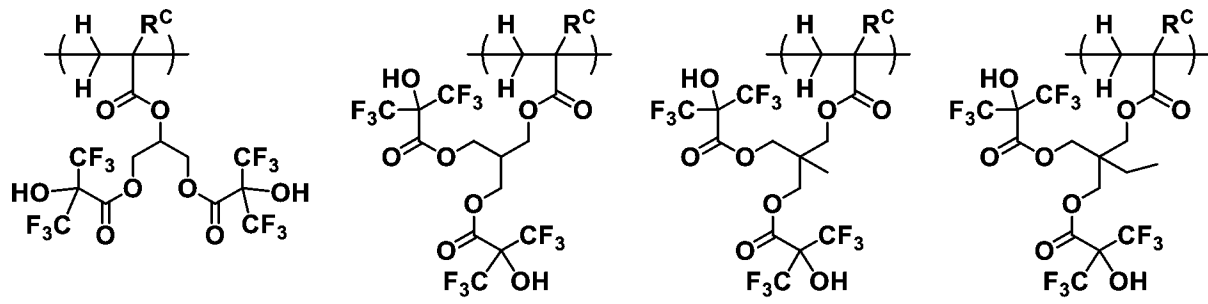
【0154】

[化70]



【0155】

[化71]



【0156】

式(D5)中， R^{109} 及 R^{110} 表示之碳數1~5之烴基可列舉：烷基、烯基、炔基等，宜為烷基。前述烷基可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、正戊基等。又，前述烴基之碳-碳鍵間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基。

【0157】

式(D5)中， $-\text{OR}^{109}$ 宜為親水性基。此時， R^{109} 宜為氫原子、碳-碳鍵間插入氧原子之碳數1~5之烷基等。

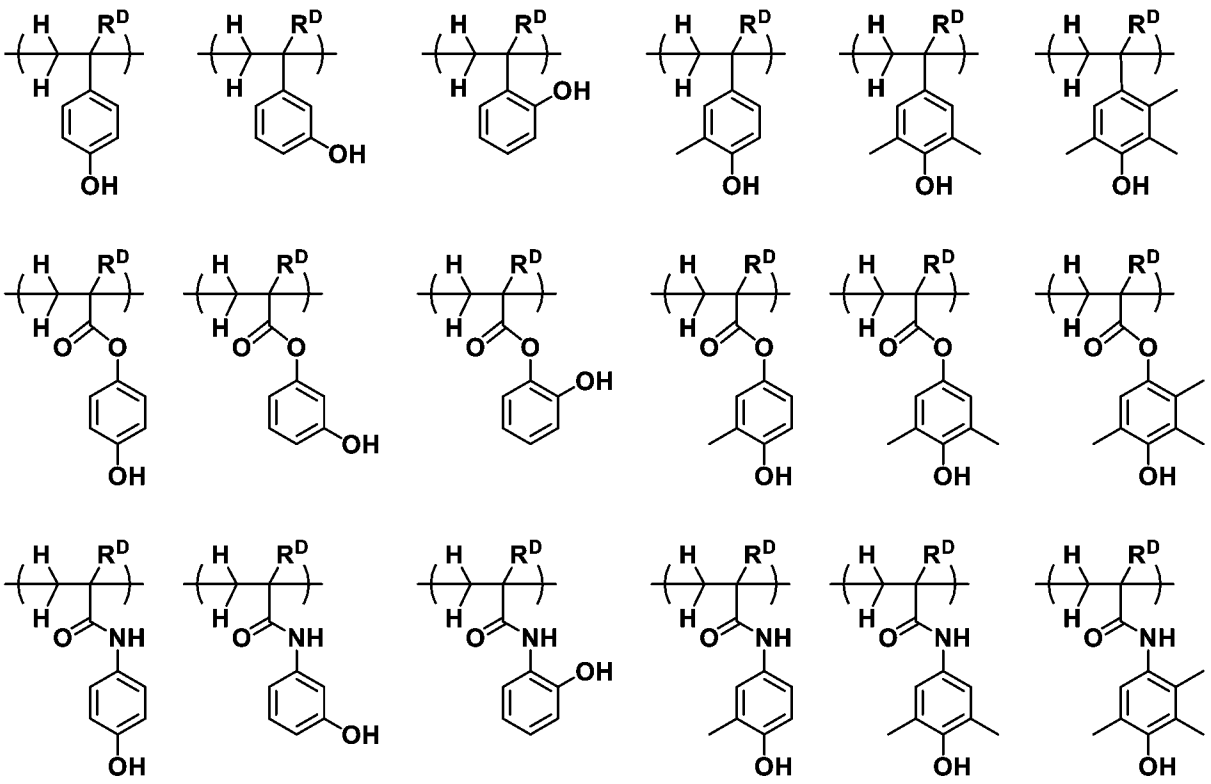
【0158】

式(D5)中， Z^2 宜為*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-。此外， R^D 宜為甲基。藉由在 Z^2 存在羰基，會改善來自抗靜電膜之酸的捕獲能力。又， R^D 為甲基的話，會成為玻璃轉移溫度(Tg)更高之剛硬的聚合物，故會抑制酸的擴散。藉此，阻劑膜之隨時間經過之安定性良好，且也不會有解析度、圖案形狀劣化的情況。

【0159】

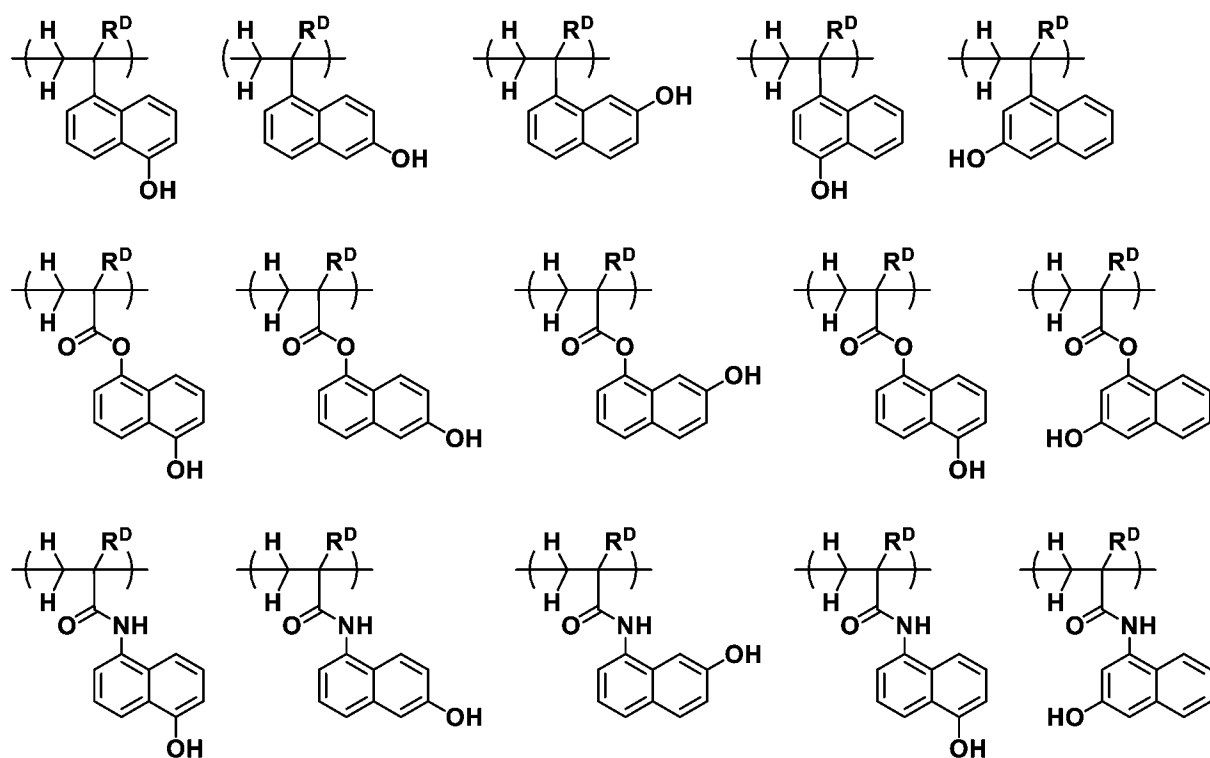
重複單元D5可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， R^D 和前述相同。

[化72]



【0160】

[化73]



【0161】

式(D6)中， Z^3 表示之碳數1~10之飽和伸氫基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，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-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基等。

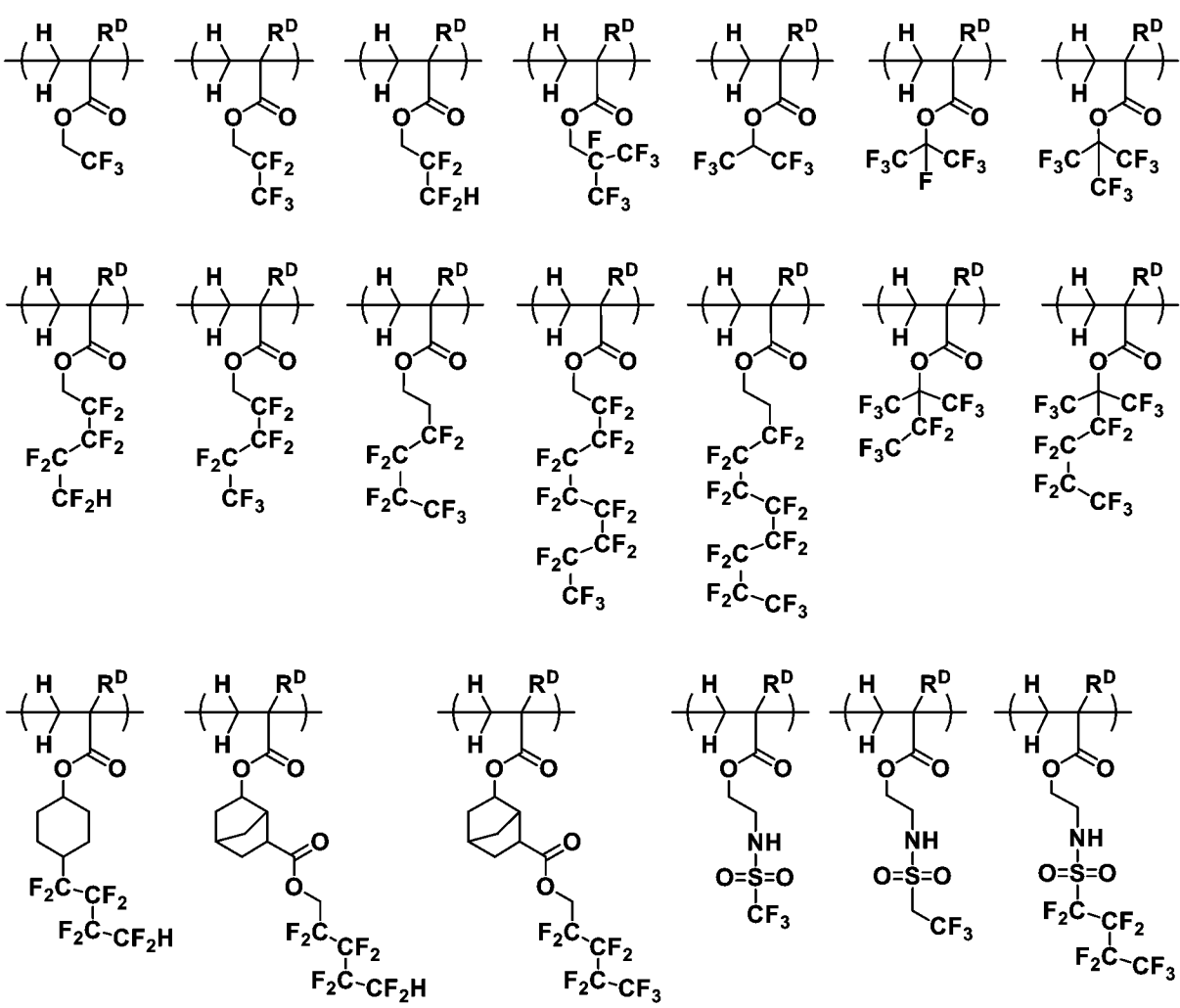
【0162】

式(D6)中， R^{11} 表示之至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基為直鏈狀、分支狀、環狀中任一皆可，其具體例可列舉碳數1~20之烷基或碳數3~20之環狀飽和烴基的至少1個氫原子被氟原子取代者。

【0163】

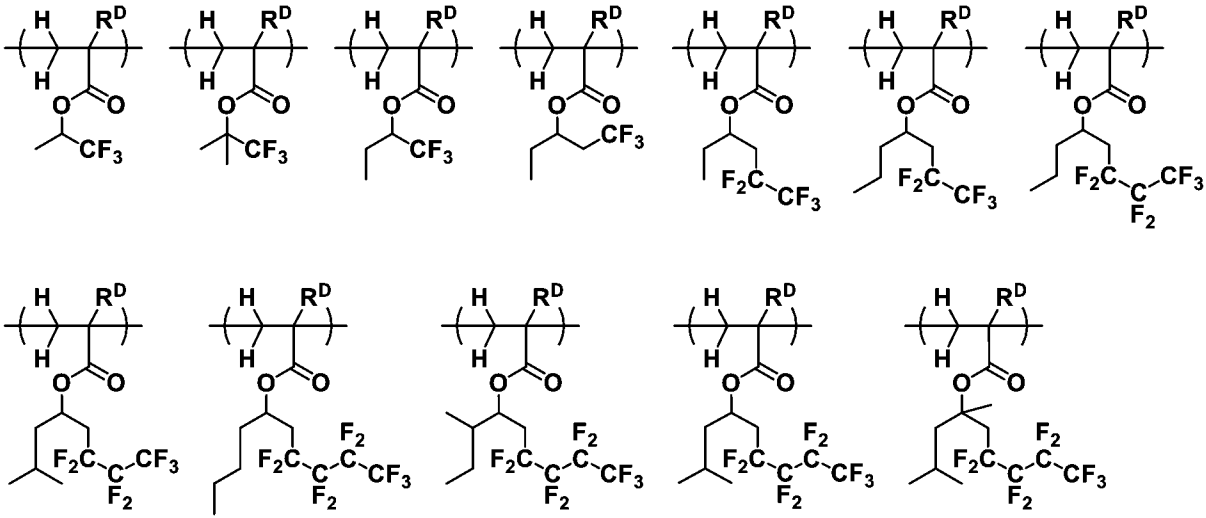
重複單元D6可列舉如下所示者，但不限於此。另外，下式中， R^D 和前述相同。

[化74]



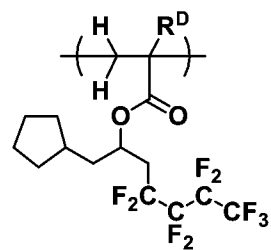
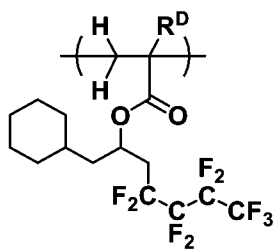
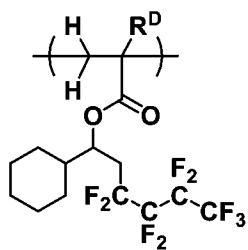
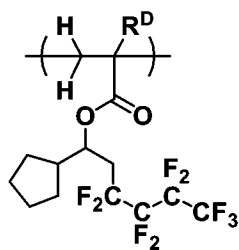
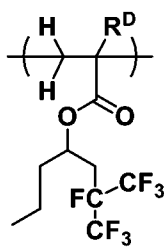
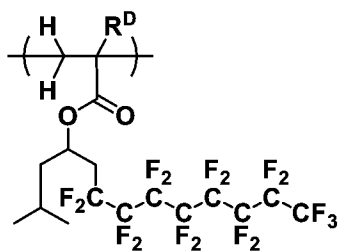
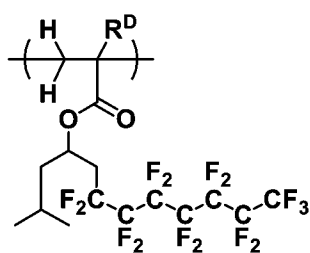
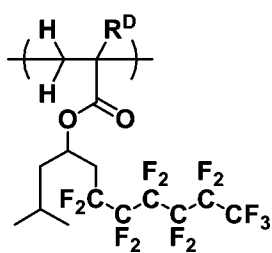
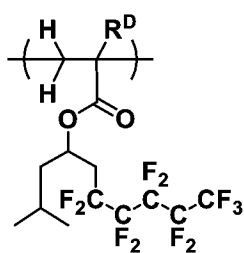
【0164】

[化75]



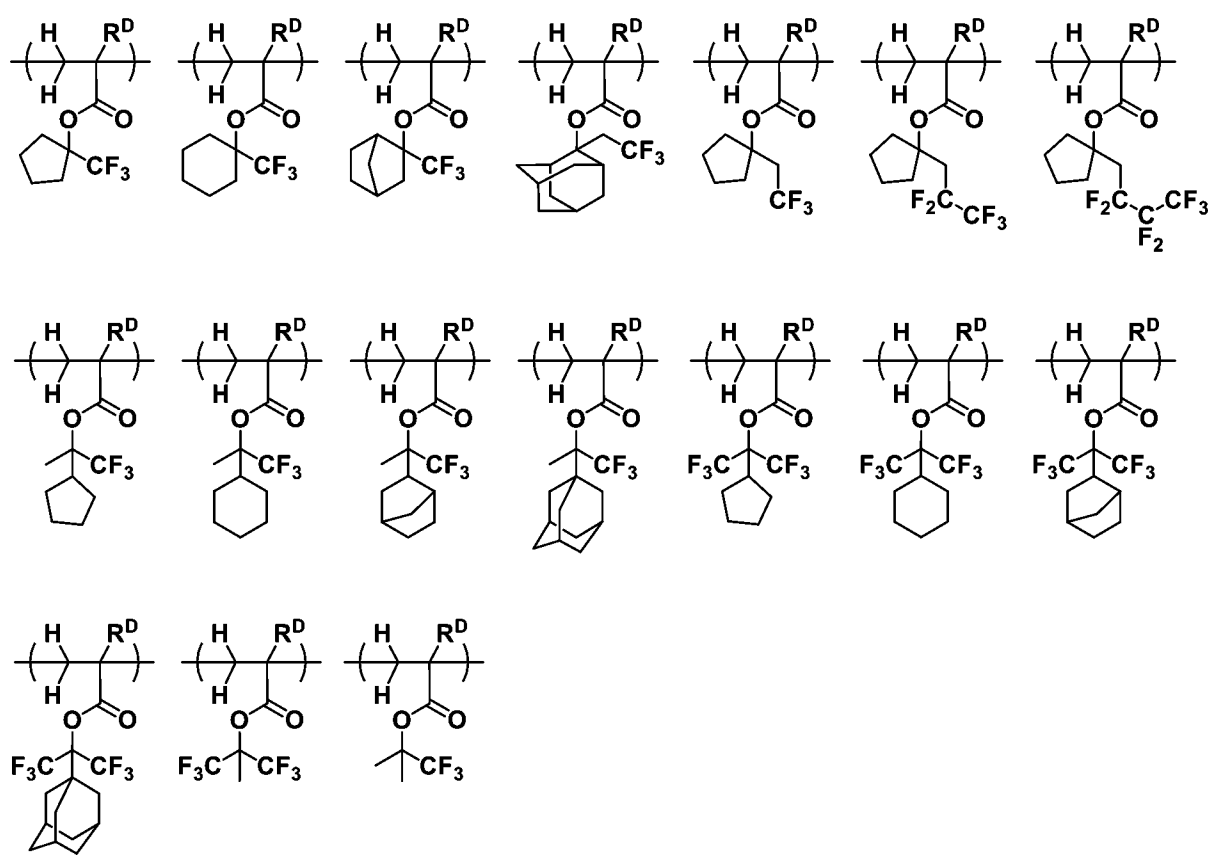
【0165】

[化76]



【0166】

[化77]



【0167】

重複單元D1~D4的含量在前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中，宜為15~95莫耳%，為20~85莫耳%更佳。重複單元D5及/或D6的含量在前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中，宜為5~85莫耳%，為15~80莫耳%更佳。重複單元D1~D6可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0168】

前述含氟原子之聚合物也可含有前述重複單元以外之其它重複單元。如此的重複單元可列舉日本特開2014-177407號公報之段落[0046]~[0078]所記載者等。前述含氟原子之聚合物含有其它重複單元時，其含量在前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中，宜為50莫耳%以下。

【0169】

前述含氟原子之聚合物可藉由利用公知的方法使因應需要以保護基予以保護之各單體進行共聚合，其後因應需要實施脫保護反應來合成。共聚合反應並無特別限制，宜為自由基聚合、陰離子聚合。關於這些方法可參考日本特開2004-115630號公報。

【0170】

前述含氟原子之聚合物的Mw宜為2000~50000，為3000~20000更佳。Mw未達2000的話，有時會有助長酸的擴散、解析度劣化、或損及隨時間經過之安定性的情況。Mw過大的話，有時會有對溶劑之溶解度變小並產生塗佈缺陷的情況。又，前述含氟原子之聚合物之Mw/Mn宜為1.0~2.2，為1.0~1.7更佳。

【0171】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物含有(D)含氟原子之聚合物時，其含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為0.01~30質量份，為0.1~20質量份更佳，為0.5~10質量份再更佳。(D)含氟原子之聚合物可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0172】

[(E)酸產生劑]

本發明之化學增幅負型阻劑組成物也可含有酸產生劑作為(E)成分。如此的酸產生劑可列舉例如感應於活性光線或放射線而產生酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑若為因高能射線照射而產生酸之化合物，則無特別限制。理想的光酸產生劑有銻鹽、銧鹽、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。

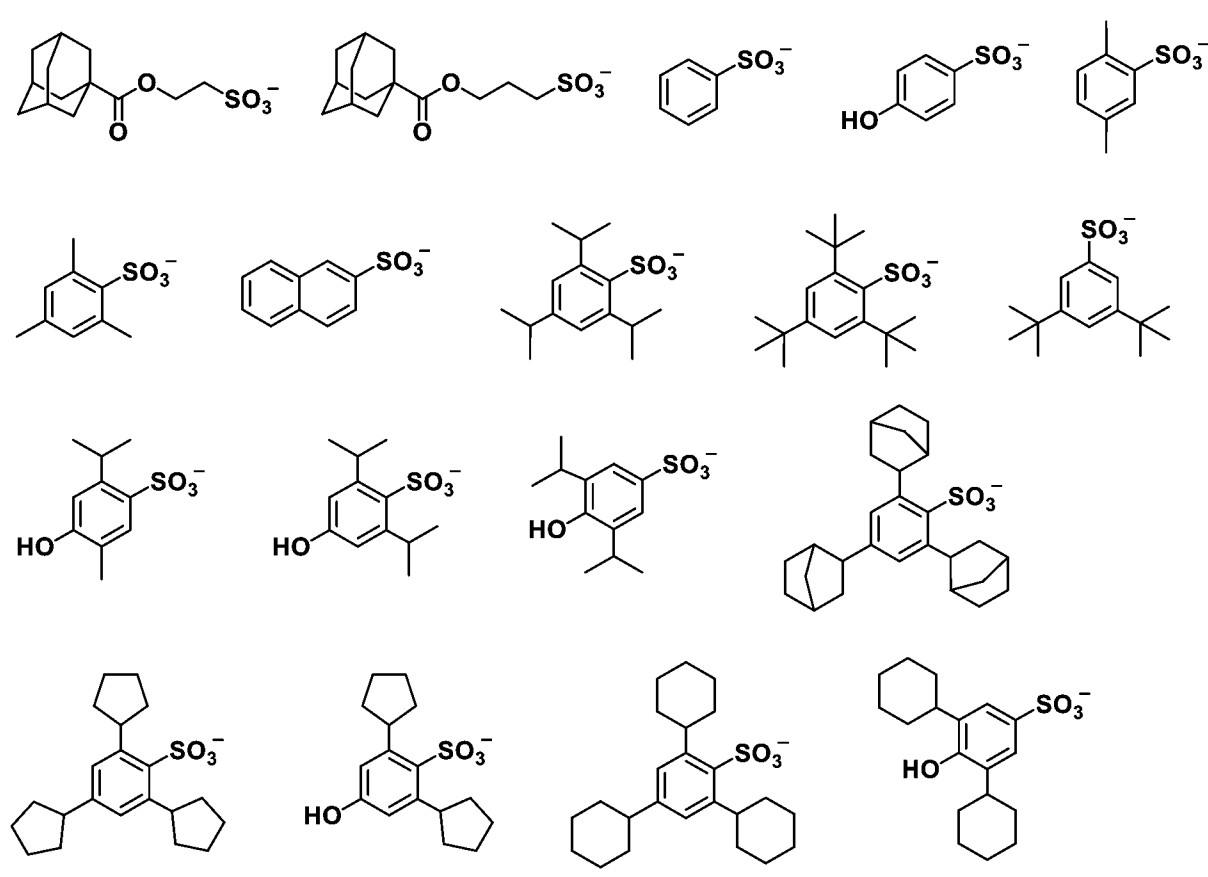
【0173】

前述光酸產生劑的具體例可列舉：九氟丁烷磺酸鹽、或日本特開2012-189977號公報之段落[0247]~[0251]所記載之部分氟化磺酸鹽、日本特開2013-101271號公報之段落[0261]~[0265]所記載之部分氟化磺酸鹽、日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]、日本特開2010-215608號公報之段落[0080]~[0081]所記載者等。它們之中，芳基磺酸鹽型或烷磺酸鹽型之光酸產生劑由於會產生適於使(C)交聯劑與(B)基礎聚合物進行反應之強度的酸，故較理想。

【0174】

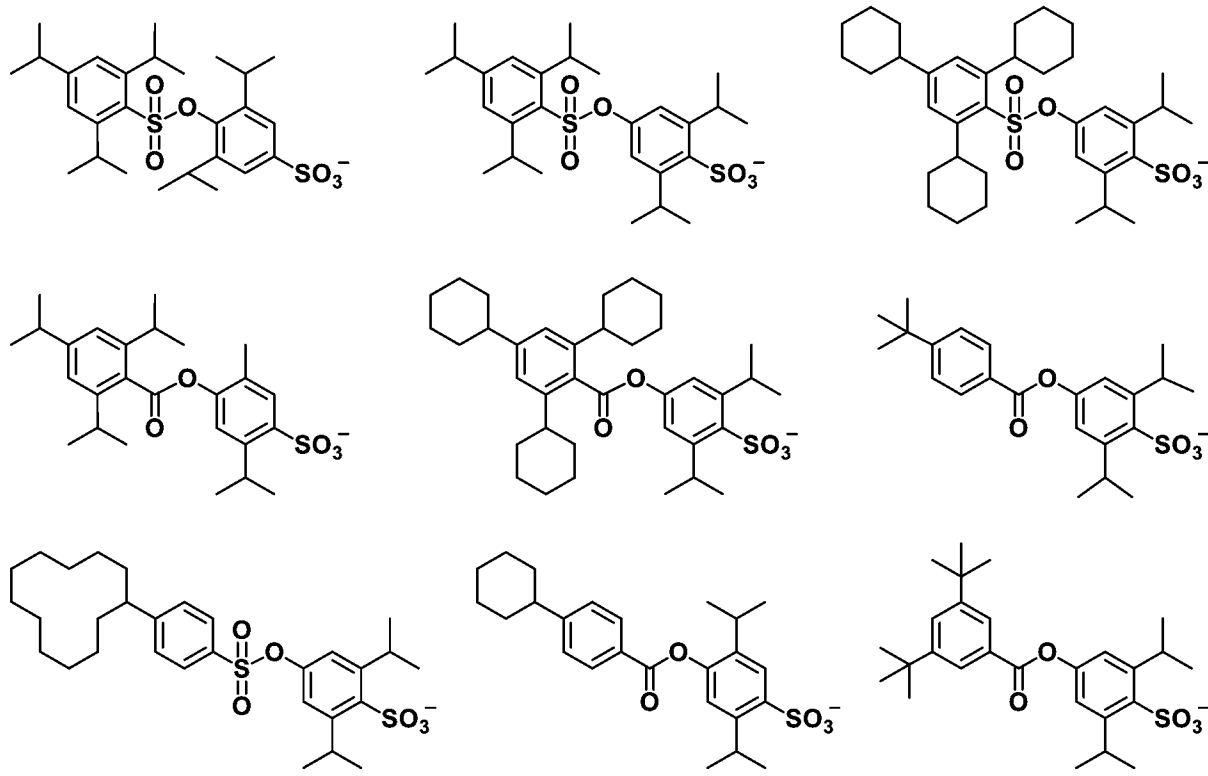
又，為了獲得藉由將光酸產生劑和(A)成分之淬滅劑進行組合來改善LER之效果，產生自光酸產生劑的酸之 pK_a 為-3.0以上，宜為-3.0~2.0之範圍，為-2.0~1.5之範圍更佳。如此的酸產生劑宜為具有如下所示之結構的陰離子之化合物。成對之陽離子可列舉前述作為式(A1)、式(B7)~(B9)中之銻陽離子之具體例者、或前述作為式(B11)~(B13)中之鎳陽離子之具體例者。

[化78]



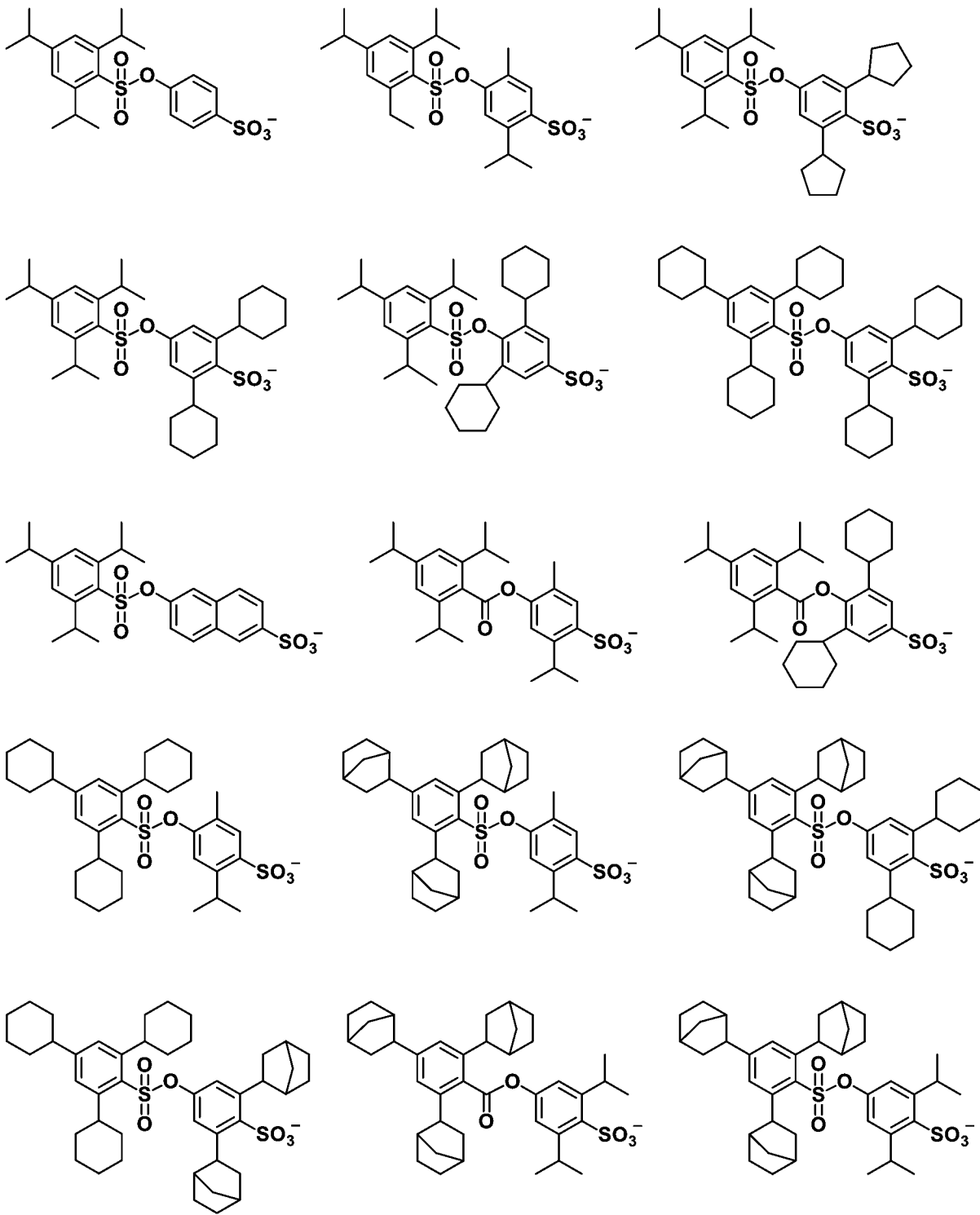
【0175】

[化79]



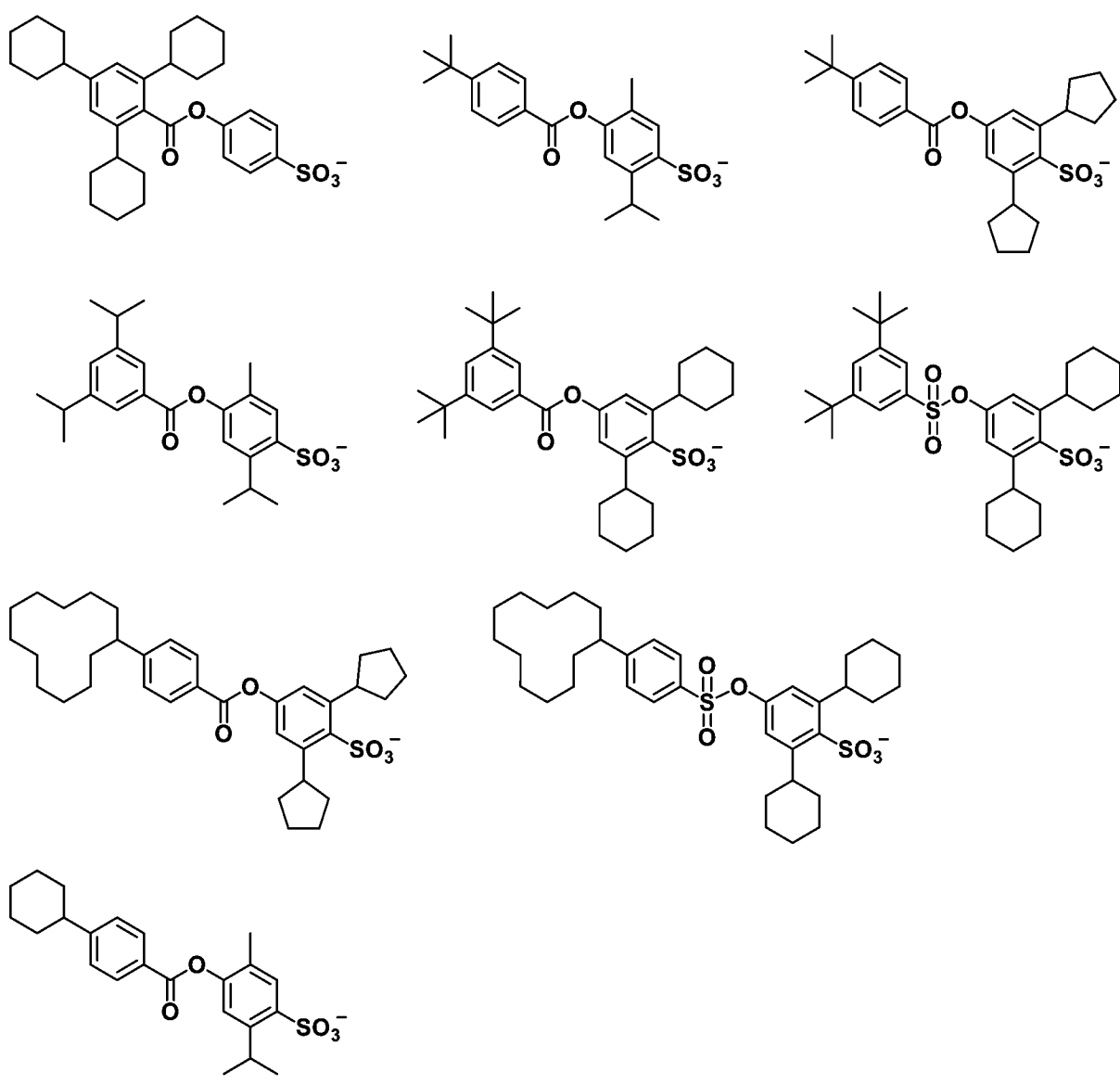
【0176】

[化80]



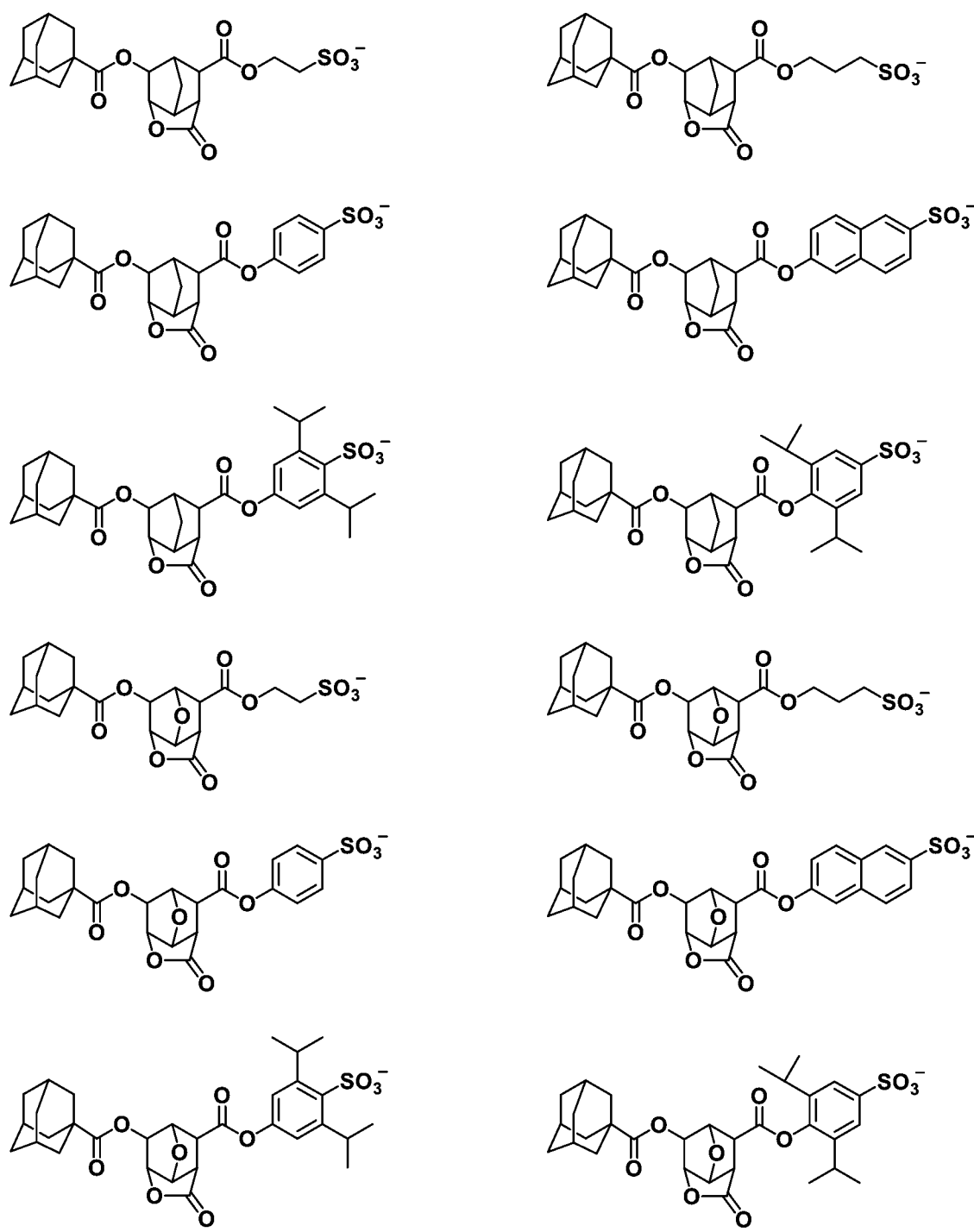
【0177】

[化81]



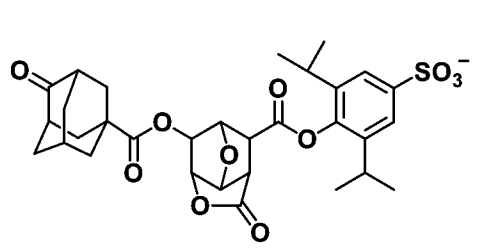
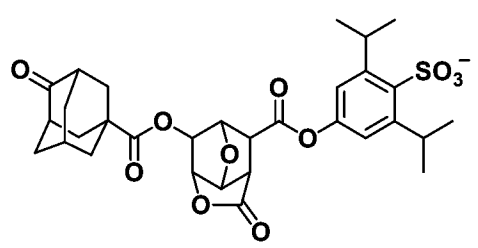
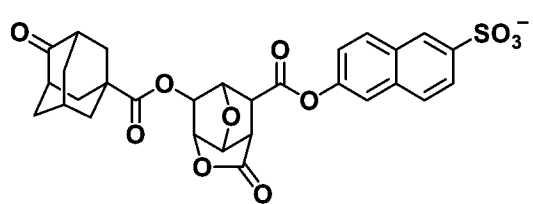
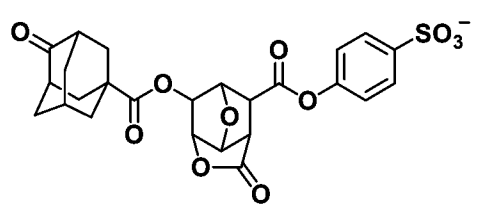
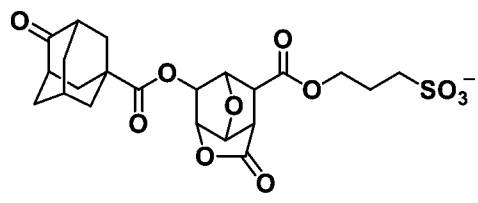
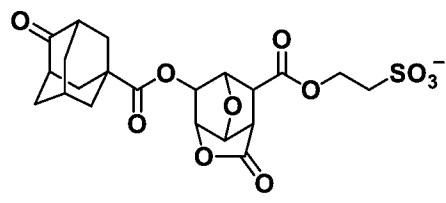
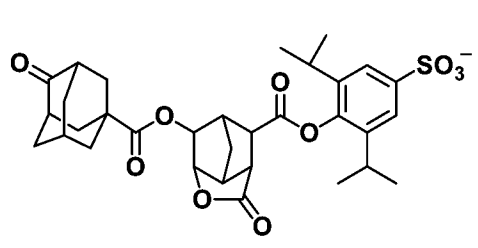
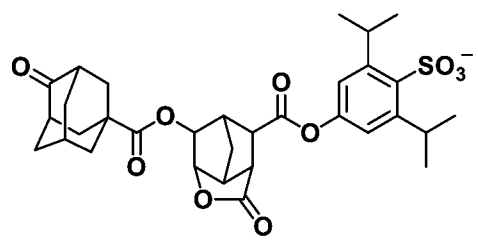
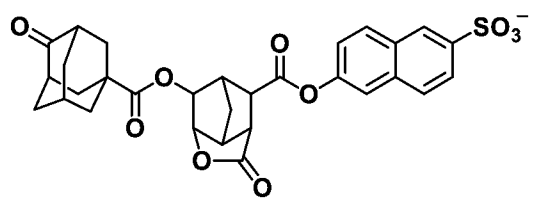
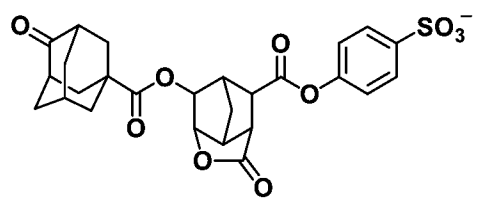
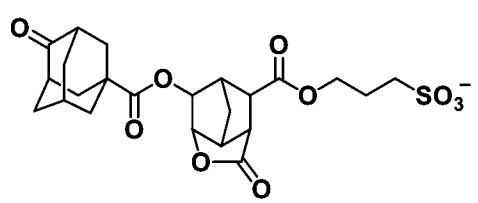
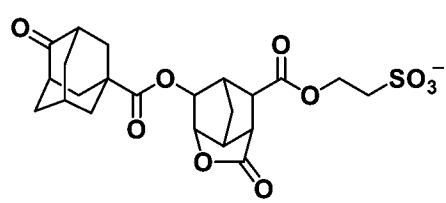
【0178】

[化82]



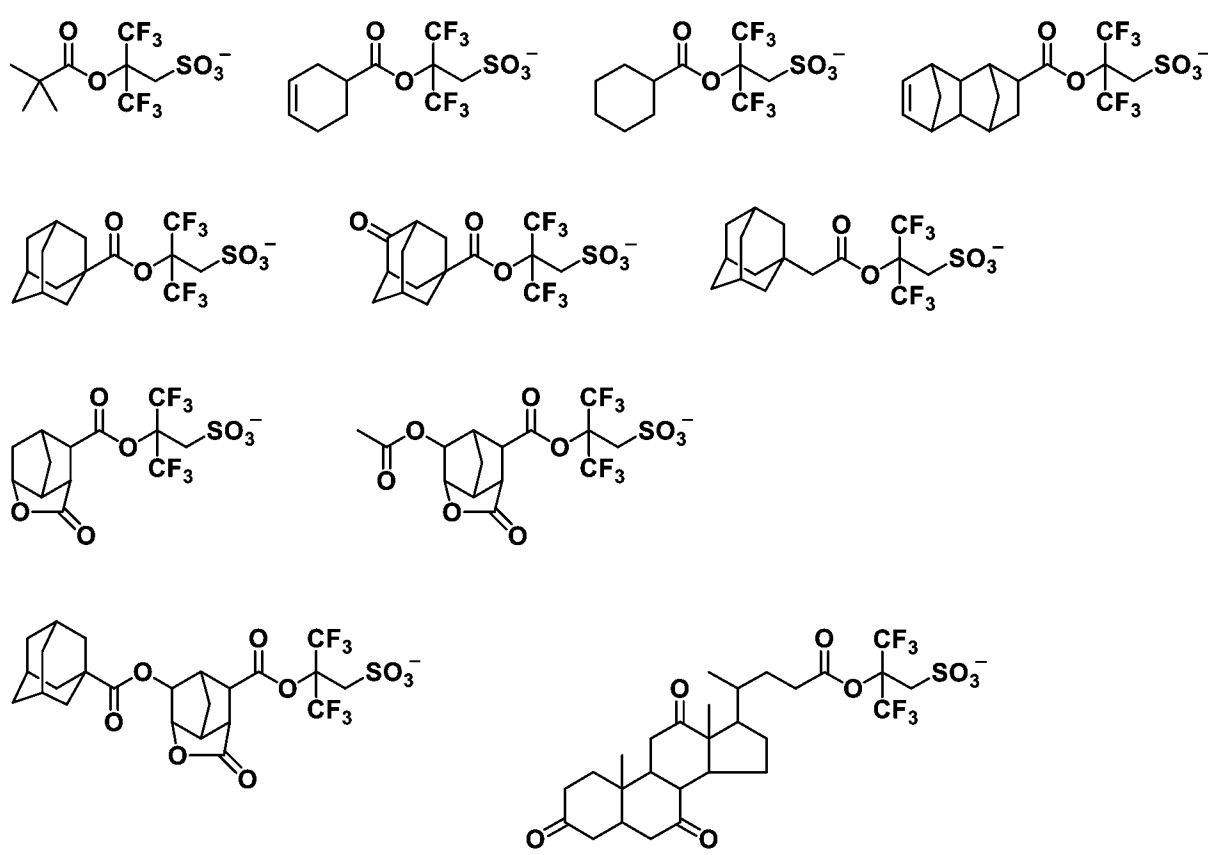
【0179】

[化83]



【0180】

[化84]



【0181】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物含有(E)酸產生劑時，其含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為1~30質量份，為2~20質量份更佳。另外，基礎聚合物含有重複單元B6~B13時(亦即為聚合物鍵結型酸產生劑時)，也可省略(E)酸產生劑之摻合。(E)酸產生劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0182】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物含有(A)成分之淬滅劑及(E)成分之酸產生劑時，酸產生劑相對於淬滅劑之含有比率((E)/(A))以質量比計，宜含有而使其成為未達6，含有而使其成為未達5更佳，含有而使其成為未達4再更佳。酸產生劑相對於前述化學增幅負型阻劑組成物所含的淬滅劑之含有比率若為前述範圍，則可充分地抑制酸擴散，且可獲得優良的解析度、尺寸均勻性。

【0183】

[(F)有機溶劑]

本發明之化學增幅負型阻劑組成物也可含有有機溶劑作為(F)成分。前述有機溶劑若為可溶解各成分者，則無特別限制。如此的有機溶劑可列舉例如：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(PGME)、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯(EL)、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； γ -丁內酯等內酯類；及它們的混合溶劑。。

【0184】

這些有機溶劑之中，宜為1-乙氧基-2-丙醇、PGMEA、PGME、環己酮、EL、 γ -丁內酯、及它們的混合溶劑。

【0185】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，(F)有機溶劑的含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為200~10000質量份，為400~6000質量份更佳。(F)有機溶劑可單獨使用1種，也可混合使用2種以上。

【0186】**[(G)鹼性化合物]**

本發明之化學增幅負型阻劑組成物為了圖案形狀修正等，也可含有(G)鹼性化合物作為(A)成分以外之淬滅劑。藉由添加鹼性化合物，可有效地控制酸擴散，

且即使在使用了由最表面含有鉻之材料構成的基板作為基板時，仍可抑制阻劑膜內所產生的酸所致之對含鉻之材料的影響。

【0187】

就鹼性化合物而言，已知有多種，可列舉：一級、二級或三級脂肪族胺類、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、銨鹽類等。它們的具體例有許多已例示於專利文獻9，基本上它們全都可以使用。就特佳者而言，可列舉：參[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺、參[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺-N-氧化物、二丁基胺基苯甲酸、咪啉衍生物、咪唑衍生物等。

【0188】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，(G)鹼性化合物的含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為0~20質量份，為0~10質量份更佳。(G)鹼性化合物可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0189】

[(H)界面活性劑]

本發明之化學增幅負型阻劑組成物為了使塗佈到基板之塗佈性改善，也可含有慣用之界面活性劑。前述界面活性劑可列舉：PF-636(OMNOVA SOLUTIONS製)、FC-4430(3M公司製)等，又，如日本特開2004-115630號公報中記載之多種例般有許多種已為公知，可參考它們來選擇。本發明之化學增幅負型阻劑組成物中，(H)界面活性劑的含量相對於(B)基礎聚合物80質量份，宜為0~5質量份。(H)界面活性劑可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0190】**[阻劑圖案形成方法]**

本發明之阻劑圖案形成方法包含下列步驟：使用前述化學增幅負型阻劑組成物於基板上形成阻劑膜、使用高能射線對前述阻劑膜照射圖案(亦即使用高能射線對前述阻劑膜進行曝光)、及使用鹼顯影液將前述已照射圖案之阻劑膜進行顯影。

【0191】

前述基板可使用例如：積體電路製造用之基板(Si、SiO、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)、或透射型或反射型遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、Si、SiO、SiO₂、SiON、SiONC、CoTa、NiTa、TaBN、SnO₂等)等。利用旋轉塗佈等方法以膜厚成為0.03~2 μ m的方式將前述化學增幅負型阻劑組成物塗佈於前述基板上，再將其於加熱板上進行宜為60~150°C、1~20分鐘，更佳為80~140°C、1~10分鐘之預烘，並形成阻劑膜。

【0192】

然後，使用高能射線對前述阻劑膜進行曝光並照射圖案。前述高能射線可列舉：紫外線、遠紫外線、準分子雷射光(KrF、ArF等)、EUV、X射線、 γ 射線、同步輻射、EB等。本發明中宜使用KrF準分子雷射光、EUV或EB來進行曝光。

【0193】

前述高能射線使用紫外線、遠紫外線、準分子雷射光、EUV、X射線、 γ 射線或同步輻射時，使用用以形成目的圖案之遮罩，以曝光量宜成為1~500mJ/cm²，更佳成為10~400mJ/cm²的方式進行照射。使用EB時，為了形成目

的圖案直接以曝光量宜成為 $1\sim 500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳成為 $10\sim 400\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的方式進行照射。

【0194】

曝光除了可使用通常的曝光法之外，也可使情況使用浸潤遮罩與阻劑膜之間的浸潤法。此時也可使用不溶於水之保護膜。

【0195】

然後，於加熱板上進行宜為 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 20$ 分鐘，更佳為 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 10$ 分鐘之曝光後烘烤(PEB)。

【0196】

其後，藉由使用 $0.1\sim 5$ 質量%，宜為 $2\sim 3$ 質量%之TMAH等之鹼水溶液之顯影液，並利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴霧(spray)法等常用方法顯影宜為 $0.1\sim 3$ 分鐘，更佳為 $0.5\sim 2$ 分鐘，而在基板上形成目的圖案。

【0197】

另外，本發明之化學增幅負型阻劑組成物尤其解析度良好且可形成LER小的圖案，故為有用。又，本發明之化學增幅負型阻劑組成物由於不易獲取阻劑圖案之密合性，故在表面具有容易引起圖案剝離、圖案崩壞之材料的基板之圖案形成時特別有用。如此的基板可列舉：在最表面濺鍍成膜有金屬鉻、或含有選自氧、氮及碳中之1種以上之輕元素的鉻化合物而成的基板、在最表層含有 SiO 、 SiO_x 、鋁化合物、鉬化合物、鈷化合物、鎳化合物、鎢化合物、錫化合物之基板等。本發明之化學增幅負型阻劑組成物尤其在使用空白光罩作為基板之圖案形成係為有用。此時，空白光罩可為透射型也可為反射型。

【0198】

就透射型空白遮罩而言，具有源於鉻系材料之遮光膜之空白光罩可為二元遮罩(binary mask)用空白光罩，也可為相位偏移遮罩用空白光罩。二元遮罩用空白光罩的情況，可為具有源於鉻系材料之抗反射層及遮光層作為遮光膜者，也可為表層側之抗反射膜全部或僅表層側之抗反射膜之更表層側由鉻系材料構成，而其餘部分由例如也可含有過渡金屬之矽系化合物材料構成者。又，相位偏移遮罩用空白光罩的情況，能以相位位移膜上具有鉻系遮光膜之相位偏移遮罩用空白光罩為對象。

【0199】

前述最表層具有鉻系材料之空白光罩為日本特開2008-26500號公報、日本特開2007-302873號公報或它們之中例示作為習知技術已眾所周知者，在此省略詳細的說明，惟例如利用鉻系材料構成具有抗反射層及遮光層之遮光膜時，可使用如下述之膜結構。

【0200】

利用鉻系材料來形成具有抗反射層及遮光層之遮光膜時，就層結構而言，可從表層側起按順序疊層抗反射層及遮光層，也可按順序疊層抗反射層、遮光層及抗反射層。又，抗反射層及遮光層分別也可為多層，在組成不同的層之間可為組成不連續地變化者，也可為組成連續變化者。就使用的鉻系材料而言，可使用金屬鉻及在金屬鉻中含有氧、氮、碳之類的輕元素之材料。具體而言，可使用：金屬鉻、氧化鉻、氮化鉻、碳化鉻、氧化氮化鉻、氧化碳化鉻、氮化碳化鉻、氧化氮化碳化鉻等。

【0201】

又，反射型空白遮罩具備：基板、多層反射膜及吸收體膜；該多層反射膜係形成於基板的一主表面(前側的面)上，具體而言係反射EUV光等曝光光之多層反射膜；該吸收體膜係形成於多層反射膜上，具體而言係吸收EUV光等曝光光並使反射率降低之吸收體膜。係由反射型空白遮罩(EUV用反射型空白遮罩)製造將吸收體膜予以圖案化而形成之具有吸收體圖案(吸收體膜之圖案)的反射型遮罩(EUV用反射型遮罩)。EUV微影使用的EUV光之波長為13~14nm，通常為波長約13.5nm之光。

【0202】

多層反射膜通常宜接觸設置於基板之一主表面，惟若不會失去本發明之效果的話，則也可在基板與多層反射膜之間設置基底膜。吸收體膜可接觸多層反射膜而形成，惟多層反射膜與吸收體膜之間也可設置保護膜(多層反射膜之保護膜)，且宜為和多層反射膜接觸，和多層反射膜及吸收體膜接觸更佳。保護膜係於清洗、修正等加工等中用來保護多層反射膜等而被使用。又，保護膜具有將吸收體膜利用蝕刻予以圖案化時保護多層反射膜、或防止多層反射膜之氧化的功能者較理想。另一方面，和基板之一主表面為相反側之面即其它主表面(背側的面)下，也可接觸其它主表面並設置用來將反射型遮罩靜電夾持於曝光裝置之導電膜較理想。另外，在此，係以基板之一主表面為前側的面且為上側，並以其它主表面為背側的面且為下側，惟兩者之前面與背面及上下係為了方便而定義，一主表面和其它主表面係指基板中的2個主表面(膜形成面)中之任一者，前面與背面及上下可互相置換。更具體而言，可利用如日本特開2021-139970號公報或其中作為習知技術而例示之方法來形成。

【0203】

根據本發明之阻劑圖案形成方法，即使在使用了最表面由含有鉻或矽之材料等容易對阻劑圖案形狀造成影響之材料構成的基板(例如空白光罩)時，本發明之化學增幅負型阻劑組成物仍可在基板界面有效率地控制酸擴散，並藉此形成具有高解析度、圖案忠實性同時LER及劑量寬容度受改善之圖案。

[實施例]

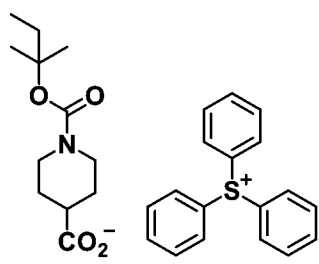
【0204】

以下，例示實施例及比較例具體地說明本發明，惟本發明不限於下述實施例。另外，共聚合組成比為莫耳比， M_w 為GPC所為之聚苯乙烯換算測定值。

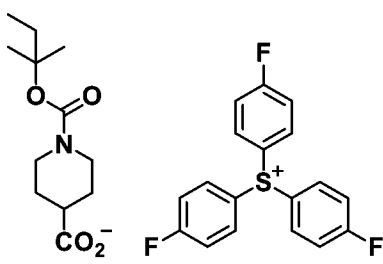
【0205】

本發明之化學增幅負型阻劑組成物所使用的淬滅劑Q-1~Q-8的結構如下所示。

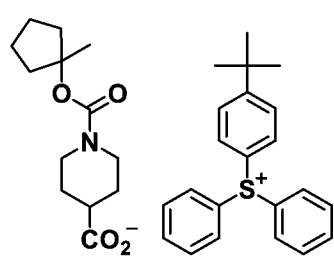
[化85]



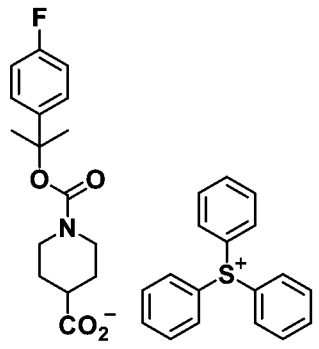
Q-1



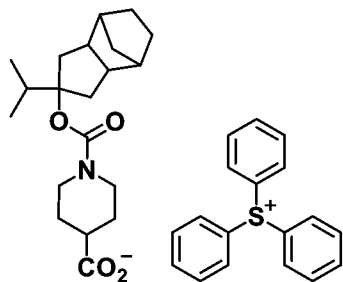
Q-2



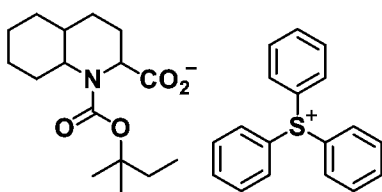
Q-3



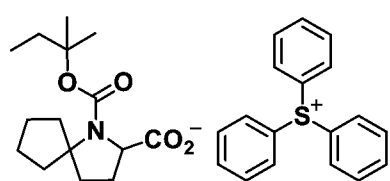
Q-4



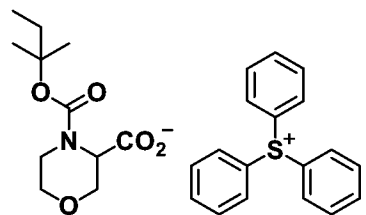
Q-5



Q-6



Q-7

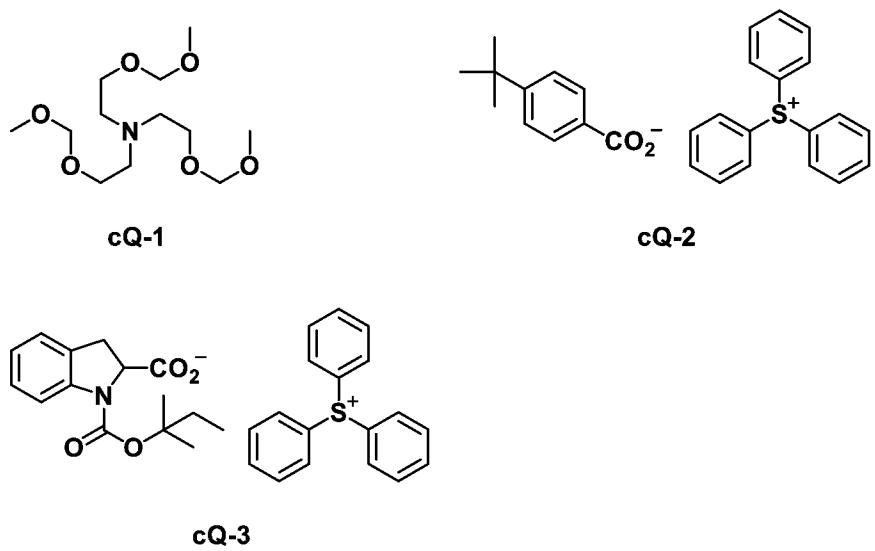


Q-8

【0206】

比較例所使用的淬滅劑cQ-1~cQ-3的結構如下所示。

[化86]



【0207】

阻劑組成物所使用的聚合物P-1~P-30的結構如表1所示。

【0208】

[表1]

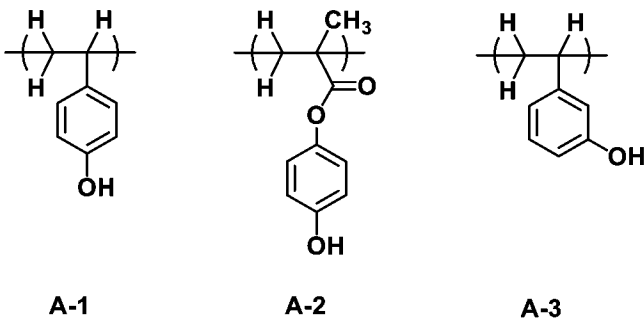
	單元1	導入比 (mol%)	單元2	導入比 (mol%)	單元3	導入比 (mol%)	單元4	導入比 (mol%)	單元5	導入比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
P-1	A-1	80.0	B-1	10.0	B-5	10.0	-	-	-	-	4500	1.65
P-2	A-1	80.0	B-2	8.0	B-4	12.0	-	-	-	-	4400	1.64
P-3	A-1	60.0	B-2	10.0	C-1	30.0	-	-	-	-	3700	1.62
P-4	A-1	70.0	B-2	7.0	C-2	23.0	-	-	-	-	3600	1.63
P-5	A-1	70.0	B-2	10.0	C-3	20.0	-	-	-	-	3900	1.65
P-6	A-1	30.0	B-2	10.0	C-4	60.0	-	-	-	-	3900	1.62
P-7	A-1	45.0	B-2	10.0	C-5	45.0	-	-	-	-	4100	1.63
P-8	A-1	55.0	B-4	10.0	C-1	35.0	-	-	-	-	4000	1.63
P-9	A-1	66.0	B-2	9.0	C-1	21.5	E-1	3.5	-	-	13000	1.62
P-10	A-1	60.0	B-2	4.0	C-1	24.0	E-1	12.0	-	-	15000	1.65
P-11	A-1	67.0	B-2	10.0	C-1	18.5	E-2	4.5	-	-	14000	1.63
P-12	A-1	67.0	B-2	9.3	C-1	20.0	E-3	3.7	-	-	13500	1.63
P-13	A-1	67.3	B-2	10.0	C-1	17.5	E-4	5.2	-	-	13200	1.64
P-14	A-1	64.1	B-2	9.5	C-1	22.0	E-5	4.4	-	-	12800	1.62
P-15	A-1	64.0	B-2	10.0	C-1	22.8	E-6	3.2	-	-	13500	1.63
P-16	A-1	62.0	B-3	10.0	C-1	24.3	E-1	3.7	-	-	12400	1.66
P-17	A-2	60.5	B-4	10.0	C-1	24.4	E-2	5.1	-	-	12300	1.65
P-18	A-1	70.0	C-1	30.0	-	-	-	-	-	-	4200	1.69
P-19	A-1	80.0	B-2	5.0	C-1	15.0	-	-	-	-	4300	1.67

P-20	A-1	80.0	B-2	2.5	C-1	15.0	E-1	2.5	-	-	12100	1.69
P-21	A-2	50.0	C-1	30.0	D-1	20.0	-	-	-	-	4600	1.67
P-22	A-2	50.0	B-2	2.5	C-1	30.0	D-1	15.0	E-1	2.5	12700	1.73
P-23	A-2	50.0	C-1	30.0	D-2	20.0	-	-	-	-	5400	1.72
P-24	A-2	50.0	C-1	30.0	D-3	20.0	-	-	-	-	6100	1.73
P-25	A-2	50.0	C-1	30.0	D-4	20.0	-	-	-	-	7000	1.76
P-26	A-1	67.5	B-2	2.5	C-1	30.0	-	-	-	-	4100	1.65
P-27	A-1	57.5	B-2	2.5	C-1	30.0	E-5	10	-	-	11000	1.65
P-28	A-1	65.0	C-1	25.0	E -7	10.0	-	-	-	-	13000	1.80
P-29	A-1	65.0	C-1	25.0	E -8	10.0	-	-	-	-	12500	1.80
P-30	A-3	76.0	B-2	6.0	C-1	18.0	-	-	-	-	4500	1.68

【0209】

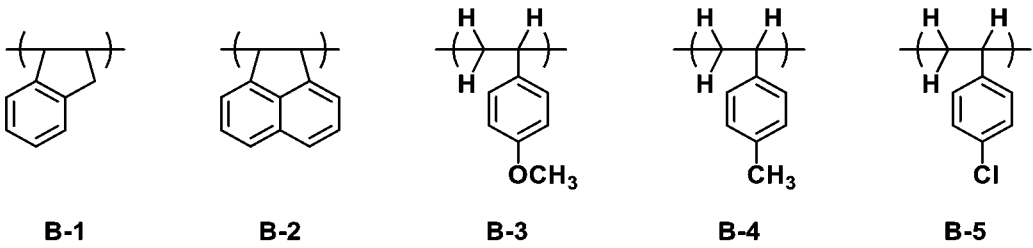
表1中，各單元的結構如下所述。

[化87]



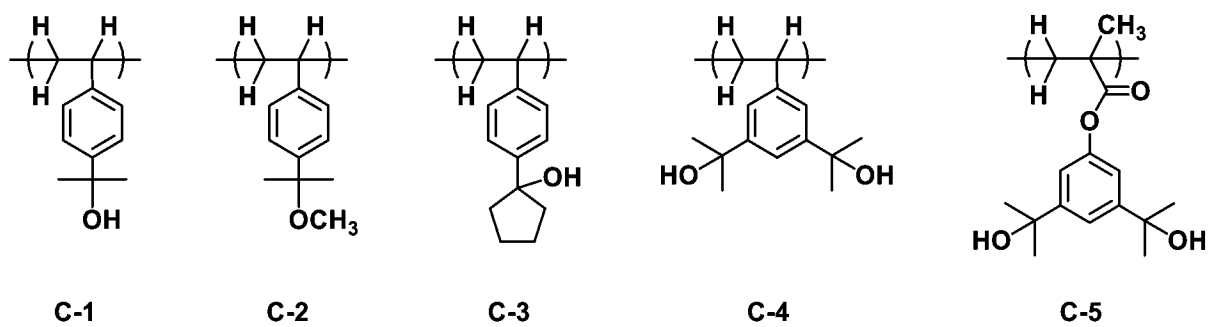
【0210】

[化88]



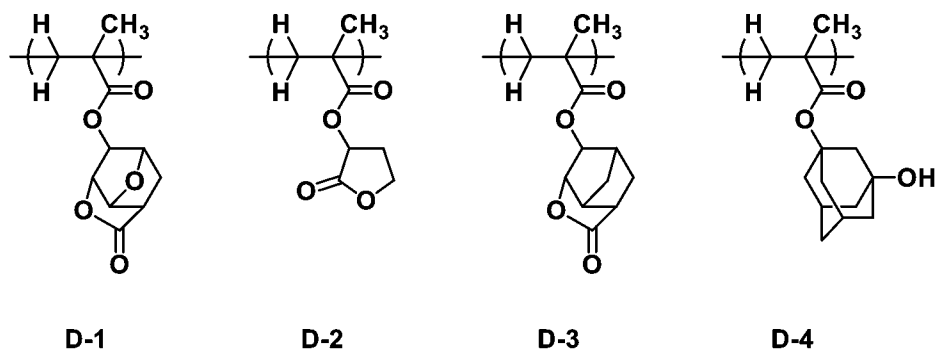
【0211】

[化89]



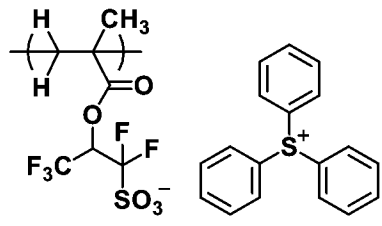
【0212】

[化90]

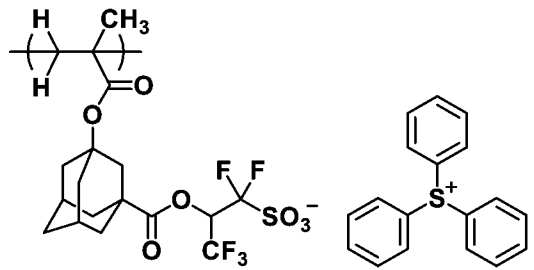


【0213】

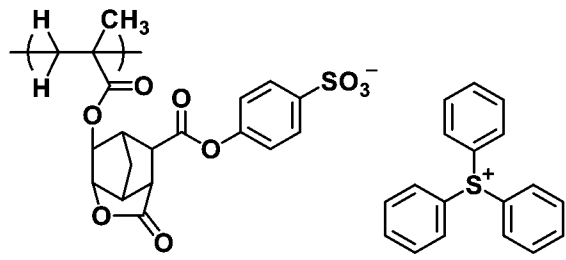
[化91]



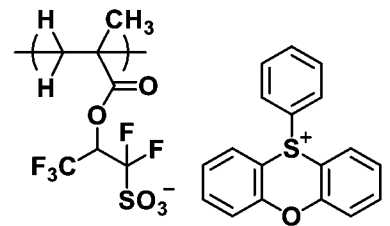
E-1



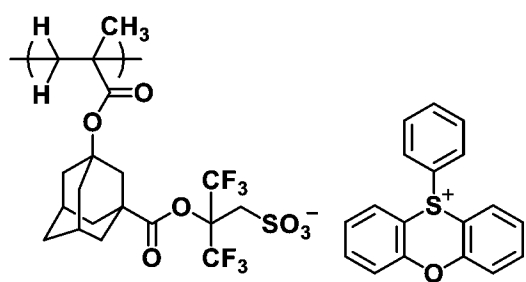
E-2



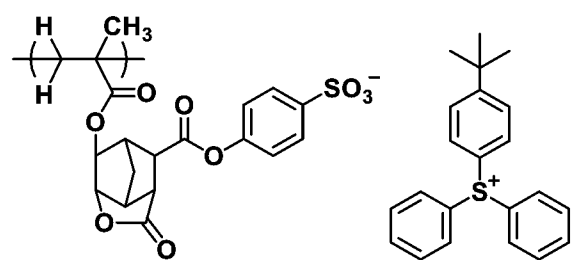
E-3



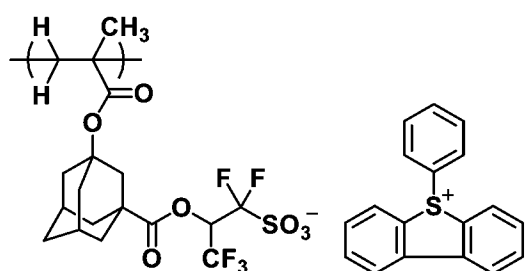
E-4



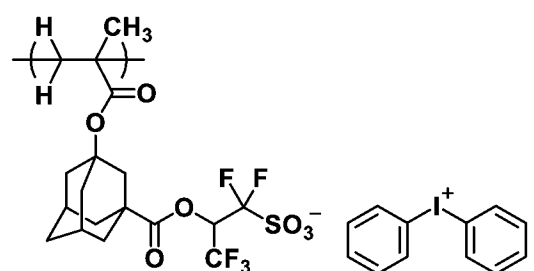
E-5



E-6



E-7

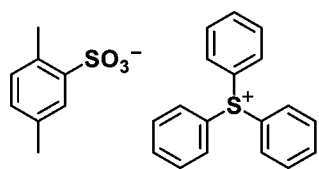


E-8

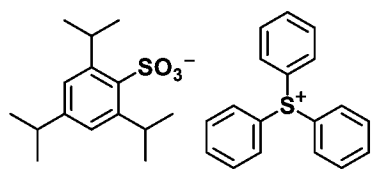
【0214】

阻劑組成物所使用的PAG-A~PAG-F及含氟原子之聚合物FP-1~FP-5的結構如下所述。

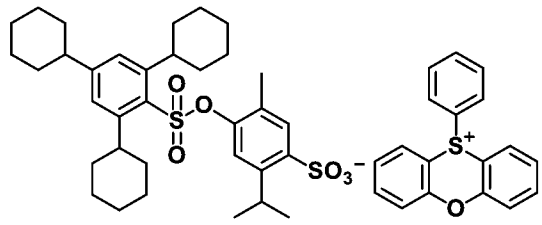
[化92]



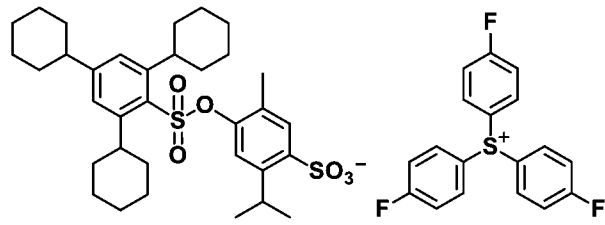
PAG-A



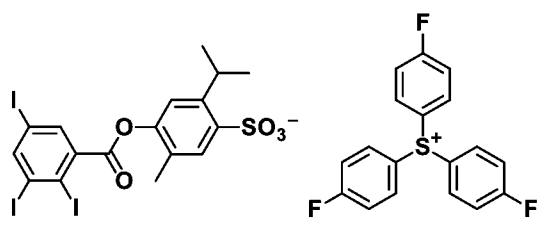
PAG-B



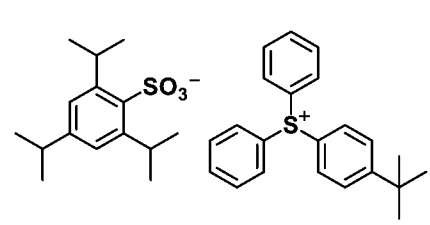
PAG-C



PAG-D



PAG-E

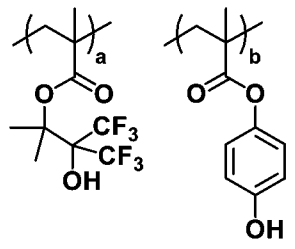


PAG-F

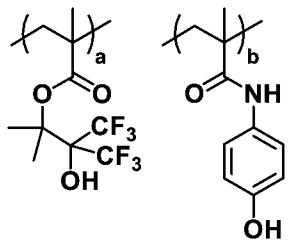
【0215】

[化93]

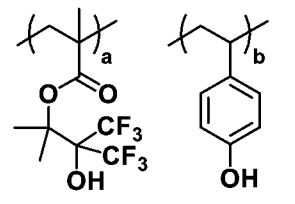
FP-1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6000)



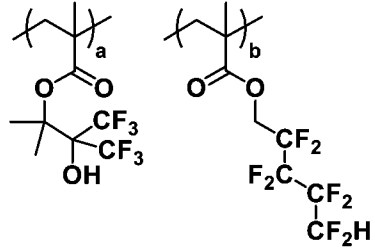
FP-2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6400)



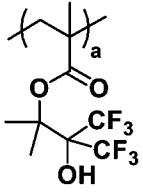
FP-3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6500)



FP-4
(a=0.80, b=0.20, Mw=8200)



FP-5
(a=1.0, Mw=8600)



【0216】

[1]化學增幅負型阻劑組成物之製備

[實施例1-1~1-52、比較例1-1~1-4]

以下表2~4所示之組成將各成分溶解於有機溶劑中，並將得到的各溶液以選自10nm、5nm、3nm及1nm尺寸之UPE過濾器等及/或尼龍過濾器進行過濾，藉此製得化學增幅負型阻劑組成物(R-1~R-52、CR-1~CR-4)。另外，前述有機溶劑使用790質量份之PGMEA、1580質量份之EL及1580質量份之PGME的混合溶劑。又，一部分的組成物中添加含氟原子之聚合物(聚合物FP-1~FP-5)作為添加劑，添加四甲氧基甲基甘脲(TMGU)作為交聯劑，添加PF-636(OMNOVA SOLUTIONS公司製)作為界面活性劑。

【0217】

[表2]

	阻劑組成物	淬滅劑(質量份)	聚合物1(質量份)	聚合物2(質量份)	酸產生劑(質量份)	交聯劑(質量份)	含氟原子之聚合物(質量份)	界面活性劑(質量份)
實施例1-1	R-1	Q-1(6.0)	P-1(80)	-	PAG-A(8) PAG-B(2)	TMGU(8.154)	-	PF-636(0.075)
實施例1-2	R-2	Q-1(6.0)	P-1(80)	-	PAG-A(8) PAG-B(2)	TMGU(8.154)	FP-1(3)	PF-636(0.075)
實施例1-3	R-3	Q-1(6.0)	P-2(80)	-	PAG-A(8) PAG-B(2)	TMGU(8.154)	-	PF-636(0.075)
實施例1-4	R-4	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	-	
實施例1-5	R-5	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	FP-1(3)	
實施例1-6	R-6	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	FP-2(5)	
實施例1-7	R-7	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	FP-3(3)	
實施例1-8	R-8	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	FP-4(3)	
實施例1-9	R-9	Q-1(6.0)	P-3(80)	-	PAG-B(5)	-	FP-5(1.5)	

實施例 1-10	R-10	Q-1 (6.0)	P-4 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-11	R-11	Q-1 (6.0)	P-5 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-12	R-12	Q-1 (6.0)	P-6 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-13	R-13	Q-1 (6.0)	P-7 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-14	R-14	Q-1 (6.0)	P-8 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-15	R-15	Q-1 (12.0)	P-9 (80)	-	-	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-16	R-16	Q-1 (8.0)	P-9 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-17	R-17	Q-1 (6.0)	P-18 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-18	R-18	Q-1 (6.0)	P-19 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-19	R-19	Q-1 (6.0)	P-21 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-20	R-20	Q-1 (6.0)	P-23 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-21	R-21	Q-1 (6.0)	P-24 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-22	R-22	Q-1 (6.0)	P-25 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-23	R-23	Q-1 (6.0)	P-26 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-24	R-24	Q-1 (6.0)	P-30 (80)	-	PAG-B (5)	-	FP-1 (3)	-

【0218】

[表3]

	阻劑 組成物	淬滅劑 (質量份)	聚合物1 (質量份)	聚合物2 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)	含氟原子 之聚合物 (質量份)	界面活性劑 (質量份)
實施例 1-25	R-25	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-3 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-26	R-26	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-3 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	TMGU (2.0)	FP-1 (3)	-
實施例 1-27	R-27	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-3 (40)	PAG-B (5) PAG-F (2)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-28	R-28	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-29	R-29	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-E (9) PAG-F (2)	-	FP-1 (3)	-

實施例 1-30	R-30	Q-1 (6.0)	P-10 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-31	R-31	Q-1 (6.0)	P-11 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-32	R-32	Q-1 (6.0)	P-12 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-33	R-33	Q-1 (6.0)	P-13 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-34	R-34	Q-1 (6.0)	P-14 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-35	R-35	Q-1 (6.0)	P-15 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-36	R-36	Q-1 (6.0)	P-16 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-37	R-37	Q-1 (6.0)	P-17 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-38	R-38	Q-1 (6.0)	P-20 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-39	R-39	Q-1 (6.0)	P-22 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-40	R-40	Q-1 (6.0)	P-27 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-41	R-41	Q-1 (6.0)	P-28 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-42	R-42	Q-1 (6.0)	P-29 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-43	R-43	Q-1 (6.0)	P-9 (40)	P-3 (20) P-7 (20)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-44	R-44	Q-2 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-45	R-45	Q-3 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-46	R-46	Q-4 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-47	R-47	Q-5 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-48	R-48	Q-6 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	-
實施例 1-49	R-49	Q-7 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-50	R-50	Q-8 (6.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-C (1.5) PAG-D (3)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-51	R-51	Q-1 (2.0)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-E (9) PAG-F (2)	-	FP-1 (3)	
實施例 1-52	R-52	Q-1 (1.6)	P-9 (40)	P-7 (40)	PAG-E (9) PAG-F (2)	-	FP-1 (3)	

【0219】

[表4]

	阻劑組成物	淬滅劑(質量份)	聚合物1(質量份)	聚合物2(質量份)	酸產生劑(質量份)	交聯劑(質量份)	含氟原子之聚合物(質量份)	界面活性劑(質量份)
比較例1-1	CR-1	cQ-1(6.0)	P-1(80)	-	PAG-A (8) PAG-B (2)	TMGU(8.154)	-	PF-636(0.075)
比較例1-2	CR-2	cQ-1(8.0)	P-9(40)	P-3(40)	PAG-B (5) PAG-F (2)	-	FP-1(3)	-
比較例1-3	CR-3	cQ-2(14.0)	P-9(40)	P-3(40)	PAG-B (5) PAG-F (2)	-	FP-1(3)	-
比較例1-4	CR-4	cQ-3(12.0)	P-9(40)	P-3(40)	PAG-B (5) PAG-F (2)	-	FP-1(3)	-

【0220】

[2]EB微影評價

[實施例2-1~2-52、比較例2-1~2-4]

將各化學增幅負型阻劑組成物(R-1~R-52、CR-1~CR-4)使用ACT-M(東京威力科創(股)製)旋轉塗佈於經六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣表面(vapor prime)處理過之152mm見方之最表面為氧化矽膜之空白遮罩上，於加熱板上以110℃預烘600秒，製得膜厚80nm之阻劑膜。得到的阻劑膜之膜厚測定係使用光學式測定器NANOSPEC(Nanometrics公司製)來實施。測定係於去除自空白遮罩外周起至10mm內側為止的外緣部分之空白基板的面內81處實施，並求出膜厚平均值及膜厚範圍。

使用電子束曝光裝置(NuFlare Technology(股)製EBM-5000plus，加速電壓50kV)進行曝光，以120℃施以600秒之PEB，並利用2.38質量%TMAH水溶液實施顯影，獲得負型之圖案。

【0221】

對得到的阻劑圖案如下般進行評價。以上空SEM(掃描式電子顯微鏡)觀察製得的設有圖案之空白遮罩，令200nm之1：1的線與間距(LS)以1：1進行解析之曝

光量為最適曝光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)，並令200nm之LS以1：1進行解析之曝光量中的最小尺寸為解析度(極限解析度)。針對以最適曝光量照射而得的200nmLS圖案，使用SEM針對200nmLS圖案32條之各個邊緣實施80點之邊緣檢測，並求出其偏差(標準偏差， σ)的3倍值(3σ)作為LER(nm)。又，利用劑量曲線求出以1：1進行解析之曝光量作為基準時之每1 μC 的CD變化量。結果如表5~7所示。

【0222】

[表5]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解析度 (nm)	CD變化量 (nm)	LER (nm)
實施例2-1	R-1	115	50	0.6	5.3
實施例2-2	R-2	120	50	0.6	5.2
實施例2-3	R-3	110	50	0.6	5.3
實施例2-4	R-4	110	50	0.6	4.7
實施例2-5	R-5	120	50	0.6	4.8
實施例2-6	R-6	120	40	0.6	4.7
實施例2-7	R-7	120	40	0.6	4.5
實施例2-8	R-8	120	40	0.6	4.6
實施例2-9	R-9	120	40	0.6	4.8
實施例2-10	R-10	130	40	0.6	4.7
實施例2-11	R-11	130	40	0.6	4.6
實施例2-12	R-12	120	40	0.6	4.6
實施例2-13	R-13	110	40	0.6	4.7
實施例2-14	R-14	100	40	0.6	4.8
實施例2-15	R-15	310	40	0.6	4.6
實施例2-16	R-16	100	40	0.6	4.7
實施例2-17	R-17	110	45	0.6	4.8
實施例2-18	R-18	120	40	0.6	4.9
實施例2-19	R-19	110	45	0.6	4.9
實施例2-20	R-20	110	45	0.6	4.7
實施例2-21	R-21	110	45	0.6	4.7
實施例2-22	R-22	110	45	0.6	4.8
實施例2-23	R-23	120	40	0.6	4.8
實施例2-24	R-24	130	40	0.6	4.5

實施例2-25	R-25	120	37	0.6	4.7
實施例2-26	R-26	120	37	0.6	4.6
實施例2-27	R-27	120	37	0.6	4.6
實施例2-28	R-28	120	37	0.6	4.5
實施例2-29	R-29	120	37	0.6	4.6
實施例2-30	R-30	90	37	0.6	4.7

【0223】

[表6]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解析度 (nm)	CD變化量 (nm)	LER (nm)
實施例2-31	R-31	120	37	0.6	4.7
實施例2-32	R-32	120	37	0.6	4.6
實施例2-33	R-33	110	37	0.6	4.6
實施例2-34	R-34	110	37	0.6	4.7
實施例2-35	R-35	120	37	0.6	4.8
實施例2-36	R-36	120	37	0.6	4.6
實施例2-37	R-37	120	37	0.6	4.5
實施例2-38	R-38	120	37	0.6	4.6
實施例2-39	R-39	120	37	0.6	4.8
實施例2-40	R-40	80	37	0.6	4.7
實施例2-41	R-41	80	40	0.6	4.6
實施例2-42	R-42	80	40	0.6	4.6
實施例2-43	R-43	120	37	0.6	4.7
實施例2-44	R-44	120	37	0.6	4.8
實施例2-45	R-45	110	37	0.6	4.6
實施例2-46	R-46	110	37	0.6	4.7
實施例2-47	R-47	115	37	0.6	4.8
實施例2-48	R-48	120	37	0.6	4.9
實施例2-49	R-49	120	37	0.6	4.9
實施例2-50	R-50	120	37	0.6	4.7
實施例2-51	R-51	59	37	0.6	4.8
實施例2-52	R-52	41	45	0.8	5.2

【0224】

[表7]

	阻劑組成物	最適曝光量	極限解析度	CD變化量	LER
--	-------	-------	-------	-------	-----

		($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	(nm)	(nm)	(nm)
比較例2-1	CR-1	120	60	1.1	5.9
比較例2-2	CR-2	110	50	1.1	5.4
比較例2-3	CR-3	100	50	1.1	5.3
比較例2-4	CR-4	100	50	1.1	5.4

【0225】

含有式(A1)表示之銻鹽的本發明之阻劑組成物(R-1~R-52)比起比較例之阻劑組成物(CR-1~CR-4)，酸擴散控制有效地作用而均展現良好的解析度，並展現LER及劑量寬容度皆良好的值。比較R-51、R-52的話，可確認最適曝光量為50 μC 以上更可發揮本發明之效果。

【0226】

又，式(A1)表示之銻鹽的淬滅劑能力高，為了調整阻劑感度而使用的量少，故對於使用的溶劑之相容性高且會於膜內均勻分散，因此尤其LER係展現良好的數值。

【0227】

如以上說明，若使用本發明之化學增幅負型阻劑組成物，則可形成解析度極高且LER及劑量寬容度良好的圖案。使用本發明之化學增幅負型阻劑組成物的阻劑圖案形成方法在半導體元件製造，尤其在透射型或反射型空白遮罩之加工時的光微影係為有用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

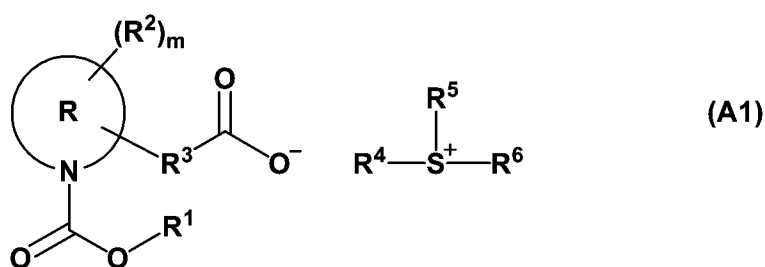
一種化學增幅負型阻劑組成物，含有：

(A)淬滅劑，含有下式(A1)表示之銻鹽，及

(B)基礎聚合物，包含含有下式(B1)表示之重複單元之聚合物；

式(A1)表示之銻鹽的含量相對於後述(B)基礎聚合物80質量份，為0.1~100質量份；

該聚合物更含有下式(B2)表示之重複單元；



式中，m為0~2之整數；

環R為含有式中之氮原子之碳數2~12之飽和雜環，且該環之中也可具有選自醚鍵、酯鍵、硫醚鍵及磺醯基中之至少1種；

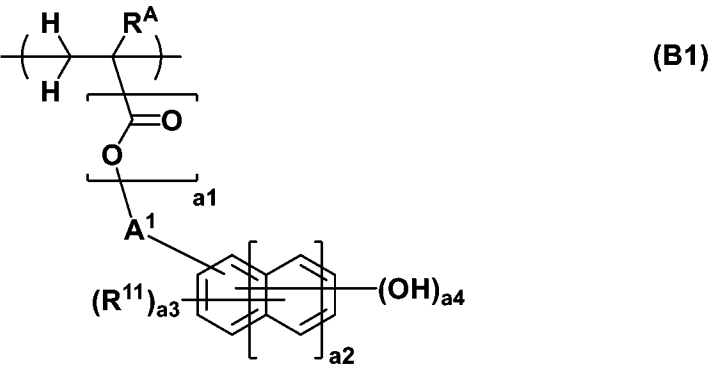
R¹為酸不穩定基；

R²為鹵素原子、或也可含有鹵素原子之碳數1~6之飽和烴基；

R³為單鍵、或也可含有醚鍵、酯鍵或硫醚鍵之碳數1~10之飽和伸烴基；

R⁴、R⁵及R⁶分別獨立地為鹵素原子、或也可含有雜原子之碳數1~20之烴基；又，

R⁴與R⁵也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環；

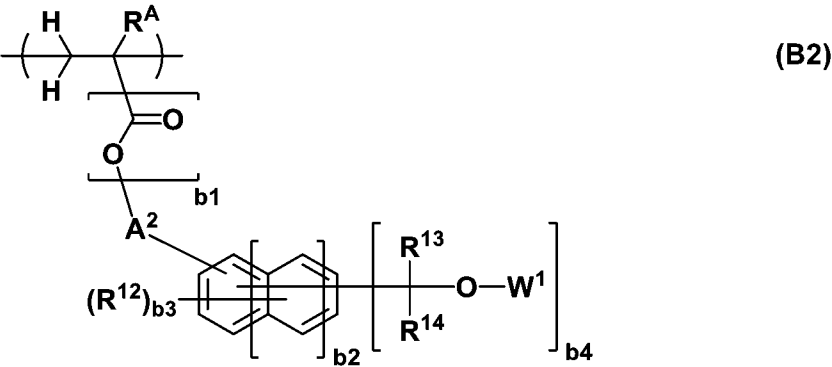


式中，a₁為0或1；a₂為0~2之整數；a₃為符合0≤a₃≤5+2a₂-a₄之整數；a₄為1~3之整數；

R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R¹¹為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基；

A¹為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之-CH₂-也可被-O-取代；



式中，b₁為0或1；b₂為0~2之整數；b₃為符合0≤b₃≤5+2b₂-b₄之整數；b₄為1~3之整數；

R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R¹²為鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基；

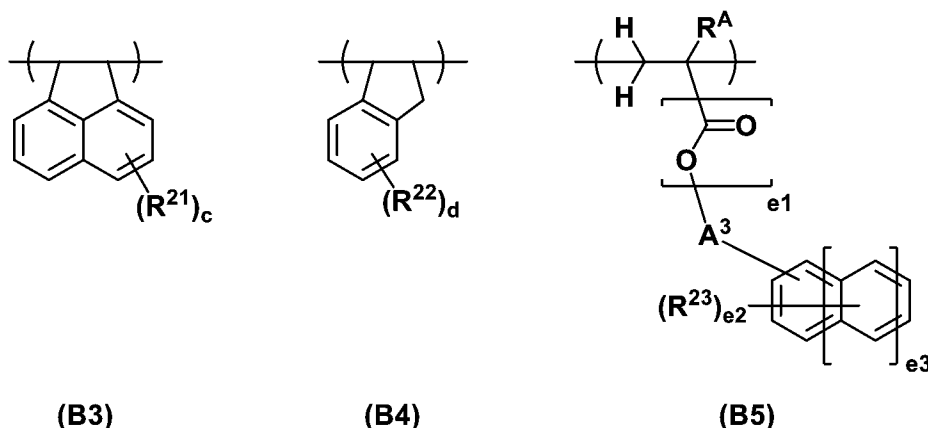
R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為氫原子、也可被羥基或飽和烴基氧基取代之碳數1~15之飽和烴基、或也可具有取代基之芳基；惟， R^{13} 及 R^{14} 不同時為氫原子；又， R^{13} 及 R^{14} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的碳原子一起形成環；

A^2 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 也可被 $-O-$ 取代；

W^1 為氫原子、碳數1~10之脂肪族烴基、或也可具有取代基之芳基。

【請求項2】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，其中，該聚合物更含有選自下式(B3)表示之重複單元、下式(B4)表示之重複單元及下式(B5)表示之重複單元中之至少1種；



式中，c及d分別獨立地為0~4之整數；e1為0或1；e2為0~5之整數；e3為0~2之整數；

R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

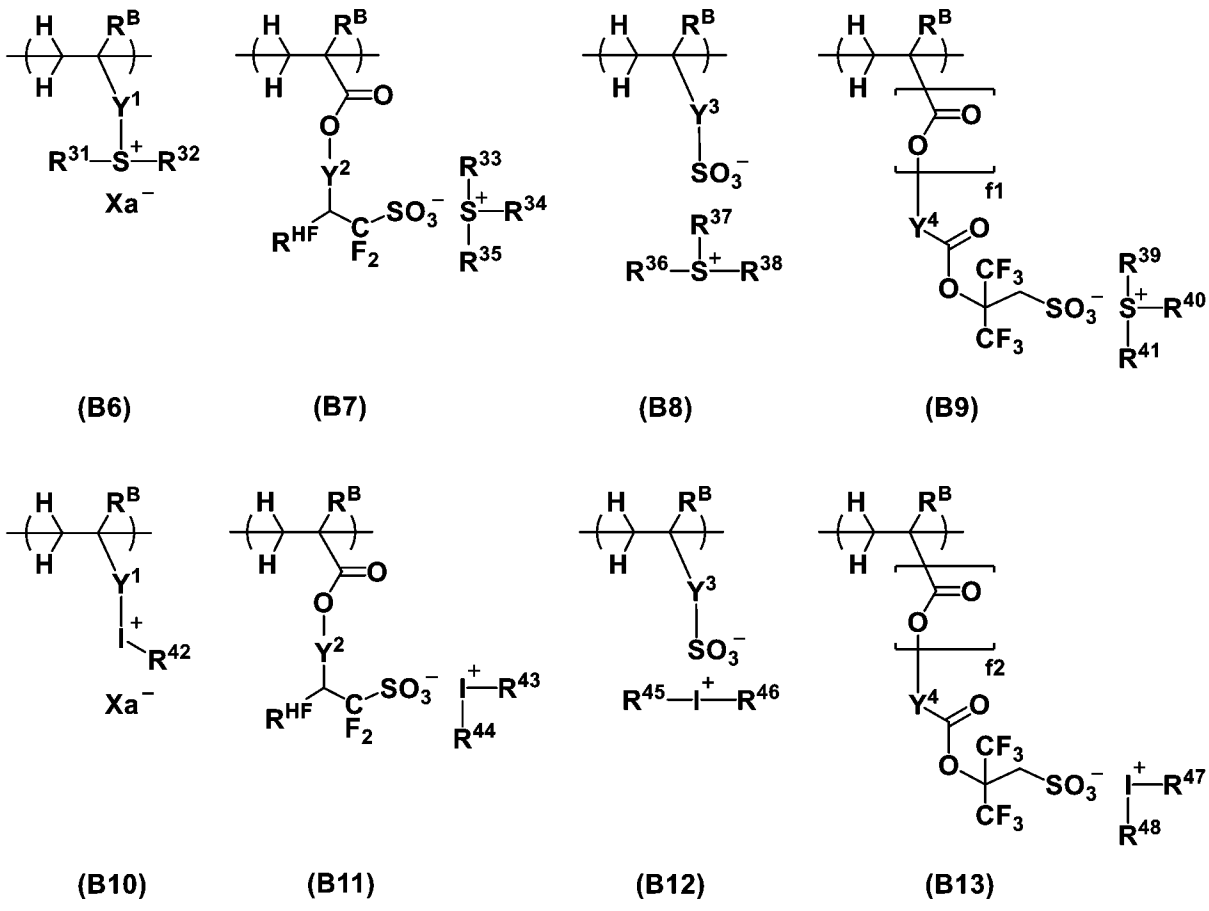
R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地為羥基、鹵素原子、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、也可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基氧基或也可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴基羰基氧基；

R²³為碳數1~20之飽和烴基、碳數1~20之飽和烴基氧基、碳數2~20之飽和烴基羰基氧基、碳數2~20之飽和烴基氧基烴基、碳數2~20之飽和烴基硫代烴基、鹵素原子、硝基、氰基、亞磺醯基或磺醯基；

A³為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，且該飽和伸烴基之-CH₂-也可被-O-取代。

【請求項3】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，其中，該聚合物更含有選自下式(B6)~(B13)表示之重複單元中之至少1種；



式中，R^B分別獨立地為氫原子或甲基；

Y¹為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基、-O-Y¹¹-、-C(=O)-O-Y¹¹-或-C(=O)-NH-Y¹¹-，且Y¹¹為碳數1~6之脂肪族

伸烴基、伸苯基、伸萘基或將它們組合而得之碳數7~18之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或烴基；

Y^2 為單鍵或 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ ，且 Y^{21} 為也可含有雜原子之碳數1~20之伸烴基；

Y^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基、 $-O-Y^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Y^{31}-$ ，且 Y^{31} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、氟化伸苯基、被三氟甲基取代之伸苯基或將它們組合而得之碳數7~20之基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或烴基；

Y^4 為單鍵或也可含有雜原子之碳數1~30之伸烴基； f_1 及 f_2 分別獨立地為0或1，惟 Y^4 為單鍵時， f_1 及 f_2 為0；

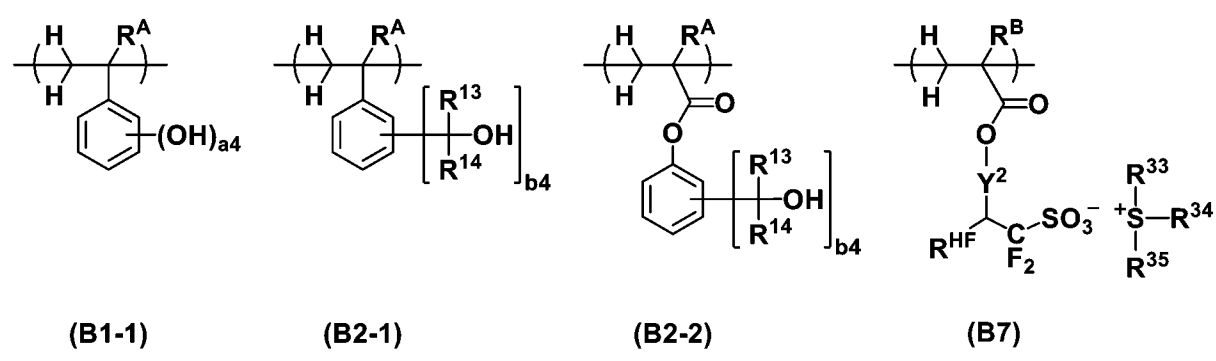
$R^{31} \sim R^{48}$ 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之烴基；又， R^{31} 及 R^{32} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環，且 R^{33} 及 R^{34} 、 R^{36} 及 R^{37} 、或 R^{39} 及 R^{40} 也可互相鍵結並和它們所鍵結的硫原子一起形成環；

R^{HF} 為氫原子或三氟甲基；

Xa^- 為非親核性相對離子。

【請求項4】

如請求項3之化學增幅負型阻劑組成物，其中，該聚合物含有下式(B1-1)表示之重複單元、下式(B2-1)表示之重複單元或下式(B2-2)表示之重複單元、及下式(B7)表示之重複單元；



式中，a4、b4、R^A、R^B、Y²、R¹³、R¹⁴、R³³、R³⁴、R³⁵及R^{HF}和前述相同。

【請求項5】

如請求項3之化學增幅負型阻劑組成物，其中，(B)基礎聚合物更包含含有式(B1)表示之重複單元及式(B2)表示之重複單元且不含式(B6)~(B13)表示之重複單元的聚合物。

【請求項6】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，其中，該基礎聚合物所含的聚合物之全部重複單元中，具有芳香環骨架之重複單元的含有率為60莫耳%以上。

【請求項7】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(C)交聯劑。

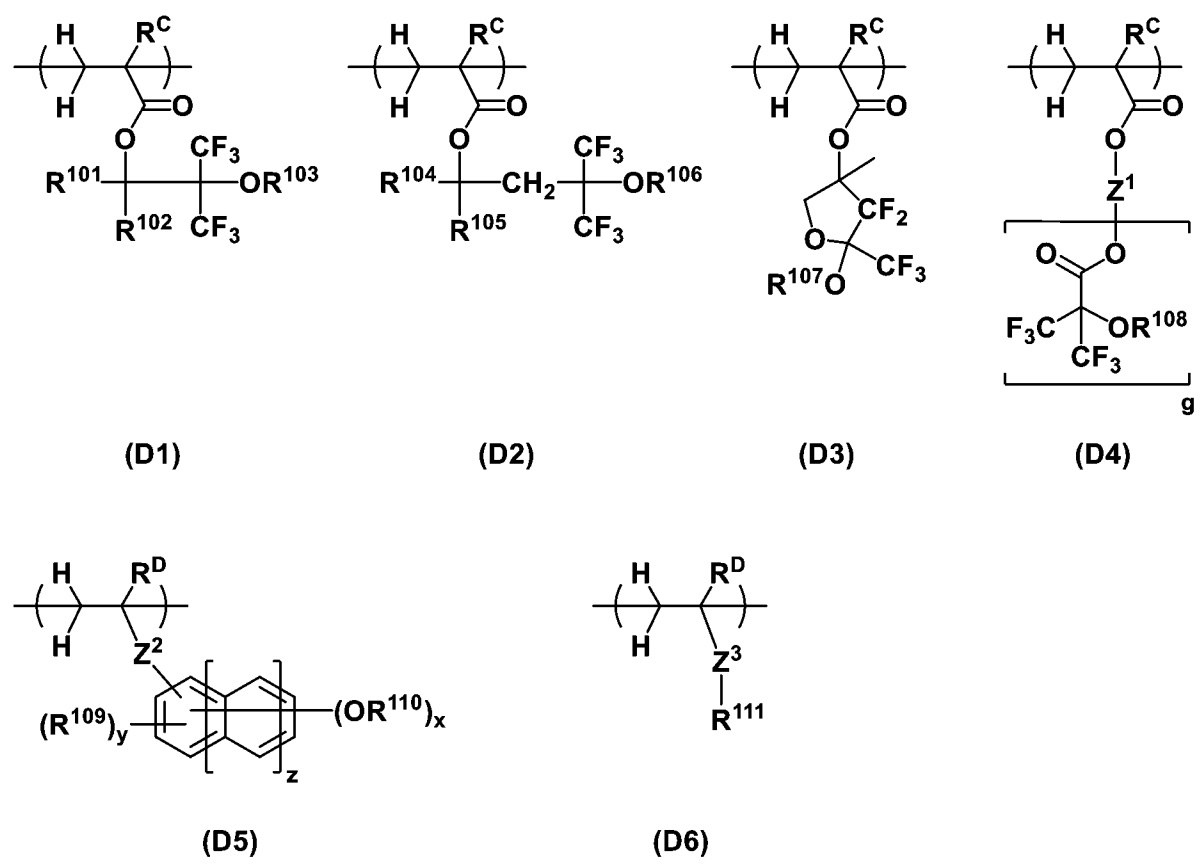
【請求項8】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，其不含交聯劑。

【請求項9】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，更含有：

(D)含氟原子之聚合物，含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元中之至少1種，且也可更含有選自下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元中之至少1種；



式中， R^C 分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^D 分別獨立地為氫原子或甲基；

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及 R^{105} 分別獨立地為氫原子或碳數1~10之飽和烴基；

R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 分別獨立地為氫原子、碳數1~15之烴基、碳數1~15之氟化烴基或酸不穩定基，且 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 為烴基或氟化烴基時，也可在碳-碳鍵間插入醚鍵或羰基；

R^{109} 為氫原子、或也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基；

R^{110} 為也可在碳-碳鍵間插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基；

R^{111} 為至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基，且該飽和烴基之-CH₂-的一部分也可被酯鍵或醚鍵取代；

x 為1~3之整數； y 為符合 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 之整數； z 為0或1； g 為1~3之整數；

Z^1 為碳數1~20之(g+1)價之烴基或碳數1~20之(g+1)價之氟化烴基；

Z^2 為單鍵、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-；*為和主鏈之碳原子的原子鍵；

Z^3 為單鍵、-O-、*-C(=O)-O- Z^{31} - Z^{32} -或*-C(=O)-NH- Z^{31} - Z^{32} -； Z^{31} 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基； Z^{32} 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵；*為和主鏈之碳原子的原子鍵。

【請求項10】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(E)酸產生劑。

【請求項11】

如請求項10之化學增幅負型阻劑組成物，其中，該酸產生劑的陰離子之酸強度(pKa)為-3.0以上。

【請求項12】

如請求項10之化學增幅負型阻劑組成物，其中，(E)酸產生劑相對於(A)淬滅劑之含有比率以質量比計為未達6。

【請求項13】

如請求項1之化學增幅負型阻劑組成物，更含有(F)有機溶劑。

【請求項14】

一種阻劑圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如請求項1~13中任一項之化學增幅負型阻劑組成物於基板上形成阻劑膜，

使用高能射線對該阻劑膜照射圖案，及

使用鹼顯影液將該已照射圖案之阻劑膜進行顯影。

【請求項15】

如請求項14之阻劑圖案形成方法，其中，該高能射線為極紫外線或電子束。

【請求項16】

如請求項14之阻劑圖案形成方法，其中，該基板的最表面係由含有選自鉻、矽、鈹、鋁、鈷、鎳、鎢及錫中之至少1種之材料構成。

【請求項17】

如請求項14之阻劑圖案形成方法，其中，該基板為透射型或反射型空白遮罩。

【請求項18】

一種透射型或反射型空白遮罩，塗佈有如請求項1~13中任一項之化學增幅負型阻劑組成物。