



(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 I480688 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：099117210

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F277/00 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/29

日本

2009-130020

(71)申請人：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)；渡邊聰 WATANABE, SATOSHI (JP)；田

中啟順 TANAKA, AKINOBU (JP)；土門大將 DOMON, DAISUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 2008-44122A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 70 頁

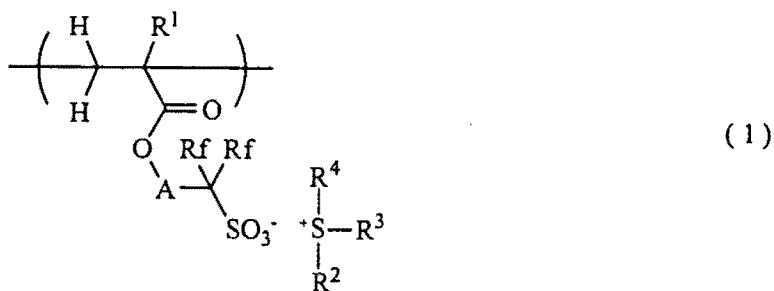
(54)名稱

化學增幅型光阻材料及圖型之形成方法

CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING PROCESS

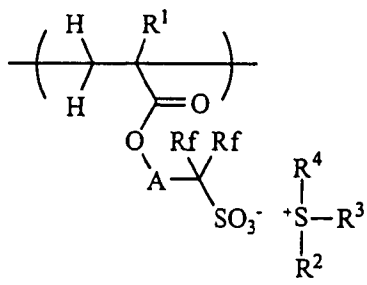
(57)摘要

本發明的解決手段為一種化學增幅型光阻材料，其係作為含有藉由在分子中持有極性而給聚合物密接性的單位、與藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位之化學增幅型光阻用聚合物，使用一種聚合物，具有下述通式(1)



(式中， R^1 表示 H、F、 CH_3 或 CF_3 ， Rf 表示 H、F、 CF_3 或 CF_2CF_3 ，A 表示二價的單價氫基； R^2 、 R^3 及 R^4 係烷基、烯基或氧代烷基、或芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 的 2 個以上可鍵結而與硫原子一起形成環)的重複單位，重複單位中含有芳香環骨架的單位係 60 莫耳%以上，式(1)的重複單位之含量係未達 5 莫耳%。

效果為若依照本發明，則可提供一種光阻材料，其使用持有高的具芳香族骨架的單元之組成比，在側鏈具有具經氟取代的烷基鏈之磺酸銹鹽的聚合物，即使在如鉻化合物所致的膜表面之圖型形成困難的基板上，也不易發生圖型剝落或圖型崩塌。



(1)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099117210

C08F 220/38

(2006.01)

G03F 7/00X

(2006.01)

※申請日：99年05月28日

※IPC分類：C08F 220/30

(2006.01)

277/60

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/627

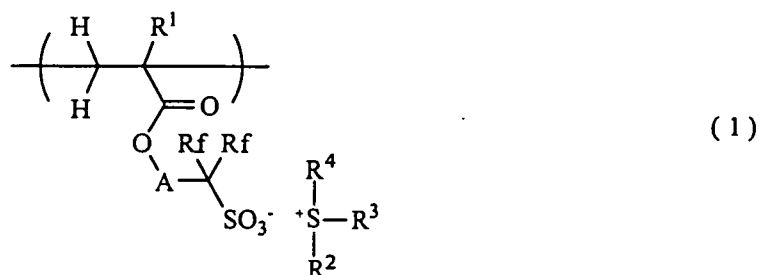
(2006.01)

化學增幅型光阻材料及圖型之形成方法

Chemically amplified resist composition and pattern forming process

二、中文發明摘要：

本發明的解決手段為一種化學增幅型光阻材料，其係作為含有藉由在分子中持有極性而給聚合物密接性的單位、與藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位之化學增幅型光阻用聚合物，使用一種聚合物，具有下述通式(1)



(式中， R^1 表示H、F、 CH_3 或 CF_3 ， Rf 表示H、F、 CF_3 或 CF_2CF_3 ，A表示二價的單價氫基； R^2 、 R^3 及 R^4 係烷基、烯基或氧代烷基、或芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 的2個以上可鍵結而與硫原子一起形成環)

的重複單位，重複單位中含有芳香環骨架的單位係60莫耳%以上，式(1)的重複單位之含量係未達5莫耳%。

效果為若依照本發明，則可提供一種光阻材料，其使用持有高的具芳香族骨架的單元之組成比，在側鏈具有具經氟取代的烷基鏈之磺酸銹鹽的聚合物，即使在如鉻化合物所致的膜表面之圖型形成困難的基板上，也不易發生圖型剝落或圖型崩塌。

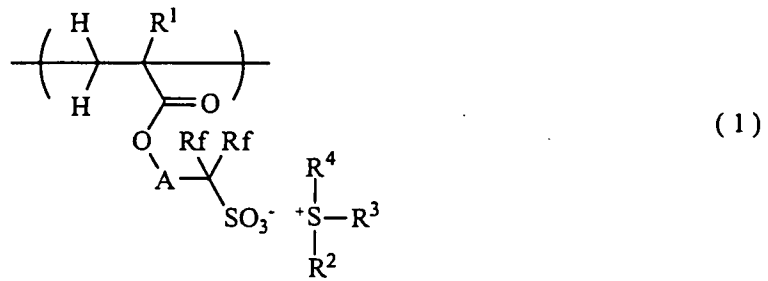
三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於半導體或光罩等之加工時所使用的紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X射線、 γ 射線、同步輻射線等的高能量線感應之正型化學增幅光阻材料，特別關於以電子線、遠紫外線為首的高能量線之光束照射的曝光步驟中所使用的化學增幅型光阻材料，尤其化學增幅正型光阻材料及使用其之光阻圖型形成方法。

【先前技術】

近年來，隨著積體電路的高積體化，要求微細的圖型形成，於 $0.2\mu\text{m}$ 以下的圖型之加工中，專門使用以酸當作觸媒的化學增幅型光阻材料。又，作為此時的曝光源，使用紫外線、遠紫外線、電子線等的高能量線，特別是作為超微細加工技術利用的電子線微影術，係製作半導體製造用的光罩之際的光罩空白板之加工方法所亦不可欠缺。

一般地電子線的描繪係藉由電子線束進行，而不用光罩，於正型時，採用對光阻膜欲殘留的區域以外之部分，依順序照射微細面積的電子線束之方法。因此，由於係在加工面的微細區分的全部區域上往返的作業，與使用光罩的一次曝光相比係費時，為了使產量不降低，要求光阻膜係高感度。又，由於描繪時間長，初期描繪的部分與後期描繪的部分容易發生差異，曝光部分在真空中的經時安定性係重要的性能要求項目。再者，於特別重要用途的光罩

空白板之加工中，亦有在光罩基板上所成膜的以氧化鉻爲首的鉻化合物膜等之持有對化學增幅型光阻材料的圖型形狀容易造成影響的表面材料者，爲了保持高解像性或蝕刻後的形狀，不依賴於基板的種類而能將光阻膜的圖型輪廓保持矩形者亦爲重要性能之一。

還有，如上述之光阻感度或圖型輪廓的控制係可藉由光阻材料所使用的材料之選擇或組合、製程條件等，而進行各種改善。作爲其改良之一，有對化學增幅型光阻材料之解像性給予重要影響的酸之擴散的問題。於光罩加工中，要求如上述所得之光阻圖型的形狀係不隨著曝光後、曝光後到加熱爲止的時間而變化，時間依賴性變化大的原因係因爲曝光所產生的酸之擴散。此酸之擴散的問題係不限於光罩加工，於一般的光阻材料中，由於對感度與解像性給予大的影響，故有許多的檢討。

特別地專利文獻1(特開平9-325497號公報)中揭示藉由使經由曝光所產生的磺酸與光阻材料中所使用的樹脂結合，而抑制擴散，其係藉由與使用鹼的控制方法不同的機構之控制方法而受到注目。爲了符合更微細圖型的形成之要求，使用此方法的改良係有各種進行，專利文獻2(特開2008-133448號公報)在作爲謀求酸的強度改良之例係適用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]特開平9-325497號公報

[專利文獻2]特開2008-133448號公報

[專利文獻3]特開2007-197718號公報

[專利文獻4]國際公開第2008/56795號手冊

[專利文獻5]國際公開第2006/121096號手冊

[專利文獻6]特開2008-102383號公報

[專利文獻7]特開2008-304590號公報

[專利文獻8]特開2004-115630號公報

[專利文獻9]特開2005-8766號公報

【發明內容】

發明所欲解決的問題

又，大量具有具酸性側鏈的芳香族骨架之聚合物，例如聚羥基苯乙烯，係適用作為KrF準分子雷射用光阻材料，惟由於對於波長200nm附近的光顯示大吸收，而不使用作為ArF準分子雷射用光阻用的材料。然而，作為電子線光阻用光阻材料或EUV用光阻用光阻材料，係得到高蝕刻耐性的重要材料。

本發明者們清楚瞭解，當採用專利文獻2中揭示的技術於具有鉻化合物當作最表面材料的光罩空白板上形成光阻圖型時，使用在側鏈具有持有酸產生能力的側鏈之具經氟取代的烷基鏈之磺酸銹鹽的聚合物之光阻材料，係有以下問題點。即，鉻化合物膜之加工時所使用之含有氧的氟系乾蝕刻條件，由於對光阻膜給予比較大的負荷，故在光阻材料所使用的聚合物中，宜儘可能多地使用持有芳香

族骨架的單元。然而，清楚瞭解當提高持有芳香族骨架的單元之比例，且併入上述持有酸發生能力的側鏈時，圖型剝落或圖型的崩塌係非常容易發生。

本發明係鑒於上述事情而完成者，目的為提供在要求高蝕刻耐性的光阻圖型之形成中，使用持有高的具芳香族骨架的單元之組成比，且具有酸產生能，在側鏈具有具經氟取代的烷基鏈之磺酸銻鹽的聚合物，即使在如鉻化合物所致的膜表面之圖型形成困難的基板上，也不易發生圖型剝落或圖型崩塌之化學增幅型光阻材料及使用該光阻材料之圖型形成方法。

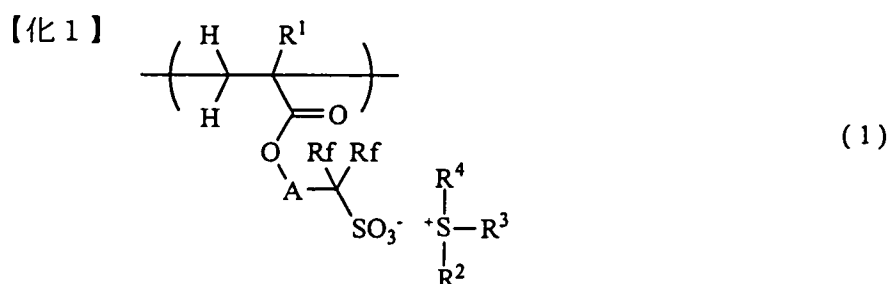
解決問題的手段

本發明者們為了達成上述目的，重複專心致力檢討，結果知道在含有如下述通式(2)~(5)之含芳香環的重複單位當作聚合物的主要構成要素之化學增幅正型光阻用聚合物中，導入下述通式(1)所示的銻鹽當作重複單位，當該通式(1)所示的重複單位係相對於全部重複單位而言未達5莫耳%時，尤其在樹脂中含有羥基苯乙烯骨架時，聚合時不會發生不溶解物的析出，且在光阻溶劑中的溶解性係顯著提高，再者即使在表面上具有如鉻系材料之在形成圖型之際容易發生圖型剝落或圖型崩塌的材料之被加工基板上，也可形成安定的圖型，終於完成本發明。

即，本發明提供含有下述聚合物的光阻材料及圖型形成方法。

申請專利範圍 1：

一種化學增幅型光阻材料，其特徵係於調製化學增幅型光阻材料之際，在含有藉由在分子中持有極性而給予聚合物密接性的單位、與藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位之化學增幅型光阻用聚合物的選擇中，選擇使用聚合物，其含有下述通式(1)



(式中， R^1 各自獨立地表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； R^f 可相同或不同，表示氫原子、氟原子、三氟甲基或五氟乙基，但不皆為氫原子；A表示一部分或全部的氫原子為氟原子、或一部分的亞甲基可經氧原子取代的碳數1~10之二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示取代或非取代的碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀的烷基、烯基或氧代烷基、或取代或非取代的碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任2個以上可互相鍵結而與式中的硫原子一起形成環)所示的重複單位，相對於全部重複單位而言，重複單位中含有芳香環骨架的單位係60莫耳%以上，且上述通式(1)所示的重複單位之含量係未達5莫耳%。

申請專利範圍 2：

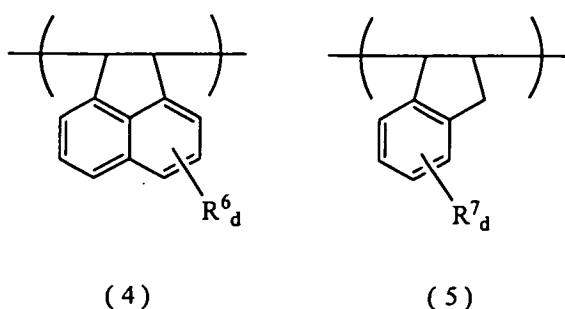
如申請專利範圍第1項之化學增幅型光阻材料，其中

含有醚鍵的碳數 1~10 之伸烷基；a 係 0~3 的整數，b 係 0 或 1，c 係 1~3 的整數；X 在當 c 為 1 時表示酸不穩定基，在當 c 為 2 以上時表示氫或酸不穩定基，但至少 1 個為酸不穩定基) 所示的單位。

申請專利範圍 4：

如申請專利範圍第 1 或 2 項之化學增幅型光阻材料，其中更含有下述通式 (4) 及 / 或 (5)

【化 4】



(式中，d 係 0~4 的整數， R^6 各自獨立地表示氫原子、可經鹵素取代的碳數 1~6 之烷基或 1 級或 2 級烷氧基、或碳數 1~7 之可經鹵素取代的烷基羰氧基， R^7 各自獨立地表示氫原子、羥基、碳數 1~7 的烷基羰氧基、碳數 1~6 的烷基或烷氧基、或經鹵素取代的烷基或烷氧基) 所示的單位。

申請專利範圍 5：

一種光阻圖型形成方法，其包含於被加工基板上使用如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之化學增幅型光阻材料形成光阻膜之步驟，圖型照射高能量線之步驟，使用鹼性顯像液進行顯像以得到光阻圖型之步驟。

申請專利範圍 6：

如申請專利範圍第 5 項之光阻圖型形成方法，其中上

述高能量線係 EUV 或電子線。

申請專利範圍 7：

如申請專利範圍第 5 或 6 項之圖型形成方法，其中上述被加工基板的最表面係由含鉻的材料所構成。

申請專利範圍 8：

如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之圖型形成方法，其中上述被加工基板係光罩空白板。

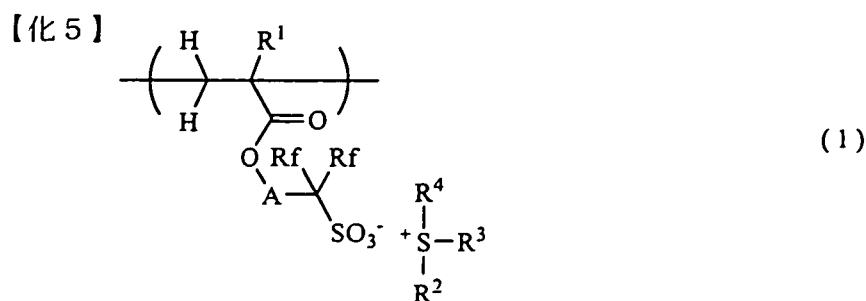
發明的效果

若依照本發明，可提供一種化學增幅型光阻材料，其在要求高蝕刻耐性的光阻圖型之形成中，使用持有高的具芳香族骨架的單元之組成比，且在側鏈具有持有酸產生能力的側鏈之具經氟取代的烷基鏈之磺酸銹鹽的聚合物，即使在如鉻化合物所致的膜表面之圖型形成困難的基板上，也不易發生圖型剝落或圖型崩塌。

【實施方式】

實施發明的形態

本發明的光阻材料之調製時所使用的聚合物，係含有藉由在分子中持有極性而給聚合物密接性的單位、與藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位，係由含有下述通式(1)



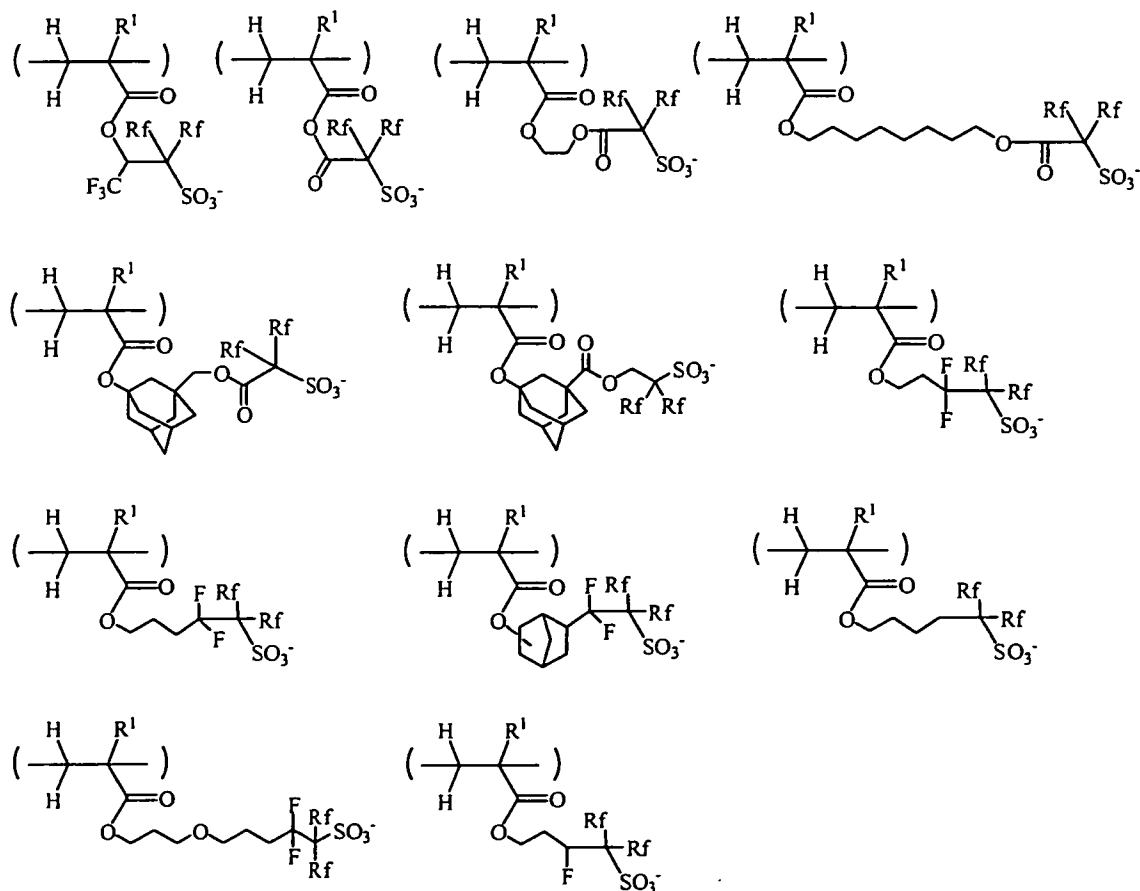
(式中， R^1 各自獨立地表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Rf 可相同或不同，表示氫原子、氟原子、三氟甲基或五氟乙基，但不皆為氫原子； A 表示一部分或全部的氫原子為氟原子、或一部分的亞甲基可經氧原子取代的碳數1~10之二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示取代或非取代的碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀的烷基、烯基或氧代烷基、或取代或非取代的碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任2個以上可互相鍵結而與式中的硫原子一起形成環)所示的重複單位，相對於全部重複單位而言，重複單位中含有芳香環骨架的單位係60莫耳%以上，且上述通式(1)所示的重複單位之含量係未達5莫耳%的聚合物來選擇。

上述含有芳香環骨架的單位更佳為70莫耳%以上，特佳為85莫耳%以上，於上述通式(1)以外的全部單位中亦可持有芳香環骨架。藉由此芳香環骨架的高含量，可確保所得之光阻圖型的較佳蝕刻耐性，由於上述通式(1)所示的重複單位之含量未達5莫耳%，較佳為4莫耳%以下，故即使於容易發生光阻圖型的剝落等之基板上形成光阻圖型之際，也可不易發生圖型剝落而實現可靠性高的圖型之形成。再者，於式(1)的重複單位係含有0.5莫耳%以上，尤其

1.5莫耳%以上，可一邊得到所結合的酸產生劑之低擴散效果，一邊得到良好的感度。

上述通式(1)係在受到高能量線的照射之際，產生鍵結於聚合物的磺酸基之構成單位。本單位由於在磺酸的硫原子所鍵結的碳原子上，鍵結1個以上的氟、三氟甲基或五氟乙基，受到高能量而產生酸係顯示強的酸性度。上述鍵聯的A係可經氟原或氧原子取代的碳數1~10之直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基等二價烴基，較佳的具體例係以下述構造式(以式(1)之去掉鎢陽離子後形式所記載)所示。

【化6】



再者，亦可參考特開2007-197718號公報(專利文獻3)、國際公開第2008/56795號手冊(專利文獻4)、國際公開第

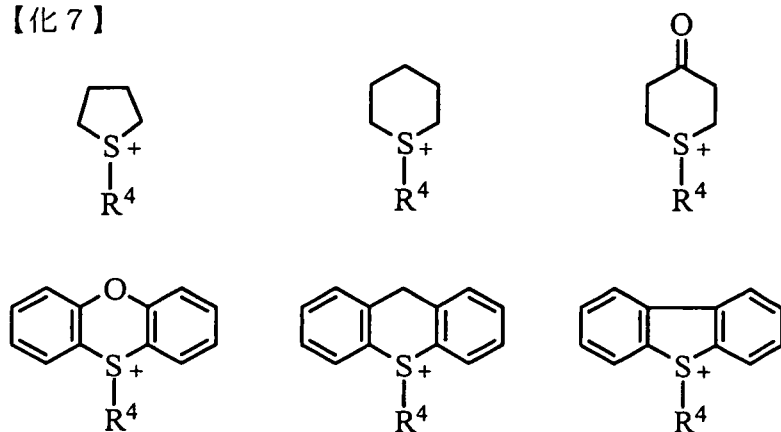
2006/121096號手冊(專利文獻5)。

上述式(1)中， R^2 、 R^3 及 R^4 互相獨立地表示取代或非取代的碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀的烷基、烯基或氧代烷基、或取代或非取代的碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任2個以上可互相鍵結而與式中的硫原子一起形成環。

具體地，作為烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莢基、金剛烷基等。作為烯基，可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。作為氧代烷基，可舉出2-氧代環戊基、2-氧代環己基、2-氧代丙基、2-氧代乙基、2-環戊基-2-氧代乙基、2-環己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基環己基)-2-氧代乙基等。作為芳基，可舉出苯基、萘基、噻吩基等，或4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等的烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等的烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等的烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等的烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等的二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等的二烷氧基萘基等。作為芳烷基，可舉出苺基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。作為芳基氧代烷基，可舉出2-苯基-2-氧

代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等的2-芳基-2-氧代乙基等。又，於 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任2個以上可互相鍵結而與硫原子一起形成環狀構造時，可舉出下述式所示的基。

【化7】



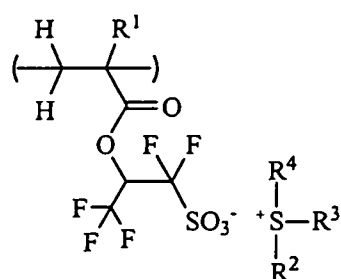
(式中， R^4 係與上述同樣)。

更具體地，若顯示鎢陽離子，可舉出三苯基鎢、4-羥基苯基二苯基鎢、雙(4-羥基苯基)苯基鎢、三(4-羥基苯基)鎢、4-第三丁氧基苯基二苯基鎢、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基鎢、三(4-第三丁氧基苯基)鎢、3-第三丁氧基苯基二苯基鎢、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基鎢、三(3-第三丁氧基苯基)鎢、3,4-二第三丁氧基苯基二苯基鎢、雙(3,4-二第三丁氧基苯基)苯基鎢、三(3,4-二第三丁氧基苯基)鎢、二苯基(4-硫基苯氧基苯基)鎢、4-第三丁氧羰基甲氧基苯基二苯基鎢、三(4-第三丁氧羰基甲氧基苯基)鎢、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)鎢、三(4-二甲基胺基苯基)鎢、2-萘基二苯基鎢、(4-羥基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎢、(4-正己氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎢、二甲基(2-萘基)鎢、4-羥基苯基二甲基鎢、4-甲氧基苯基二甲基鎢、

三甲基銑、2-氧代環己基環己基甲基銑、三萘基銑、三苄基銑、二苯基甲基銑、二甲基苯基銑、2-氧代-2-苯基乙基噁環戊基銑、二苯基2-噁吩基銑、4-正丁氧基萘基-1-噁環戊基銑、2-正丁氧基萘基-1-噁環戊基銑、4-甲氧基萘基-1-噁環戊基銑、2-甲氧基萘基-1-噁環戊基銑等。更佳爲三苯基銑、4-第三丁基苯基二苯基銑、4-第三丁氧基苯基二苯基銑、三(4-第三丁基苯基)銑、三(4-第三丁氧基苯基)銑、二甲基苯基銑等。

作爲上述式(1)的重複單位，特佳爲下述式(1a)所示者。

【化8】

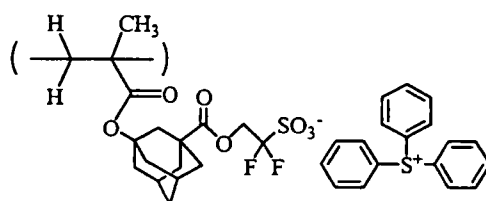
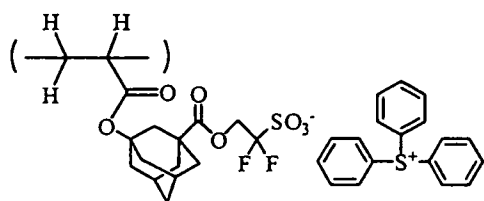
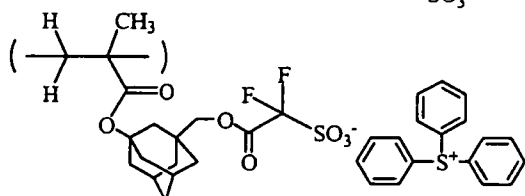
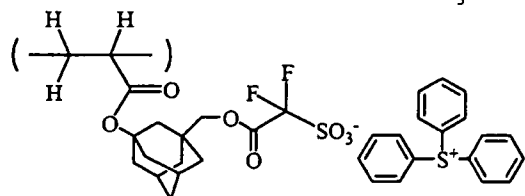
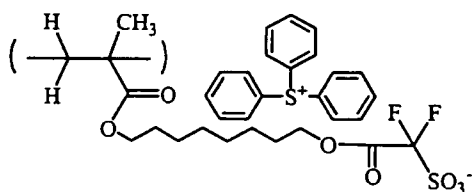
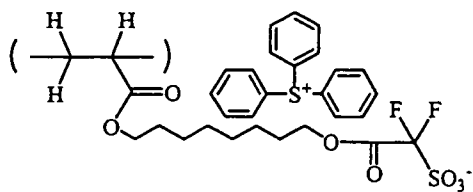
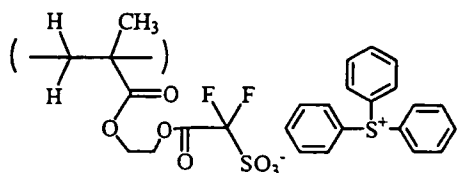
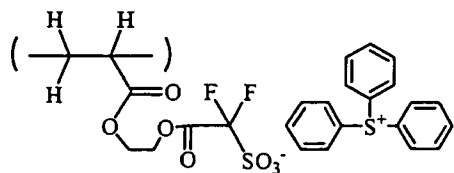
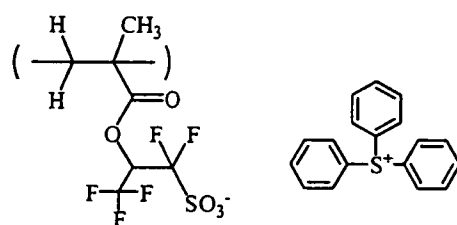
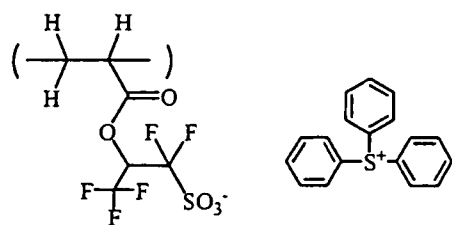


(1a)

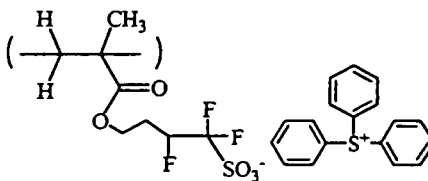
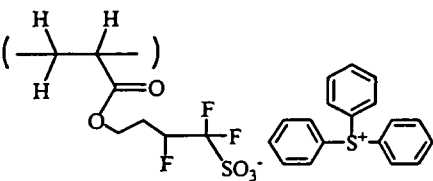
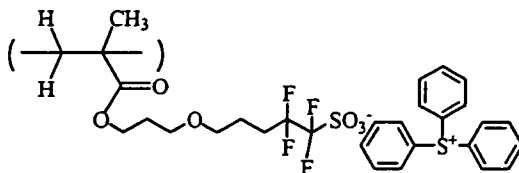
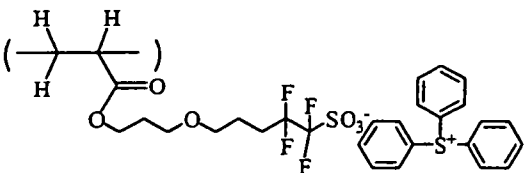
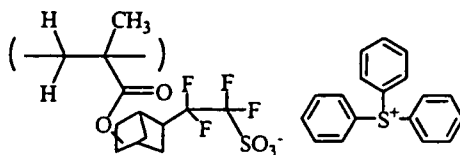
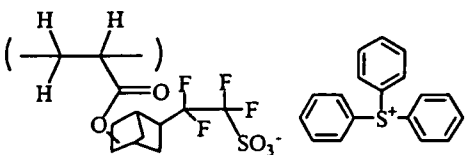
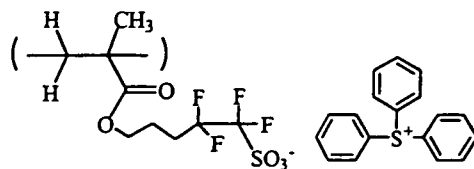
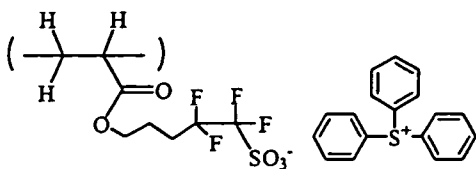
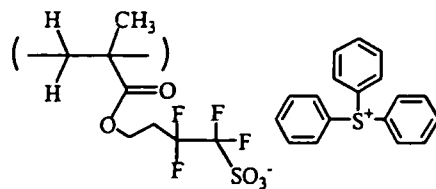
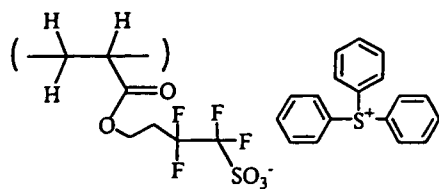
(式中， $R^1 \sim R^4$ 係如上述。)

作爲上述通式(1)，具體地可例示下述者。

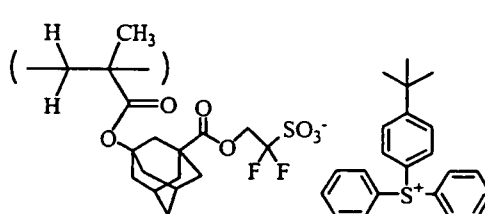
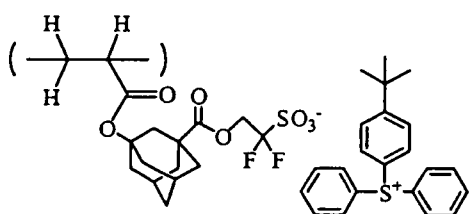
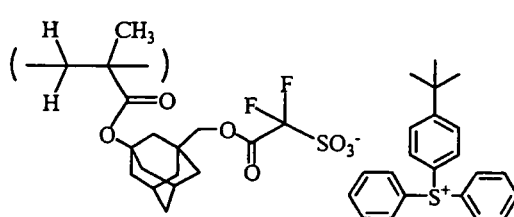
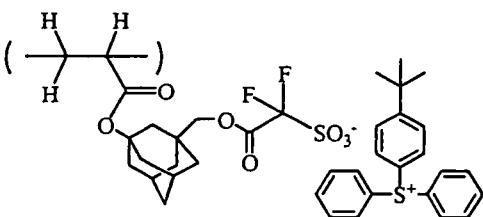
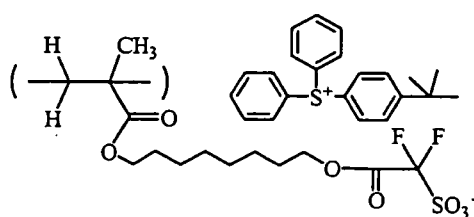
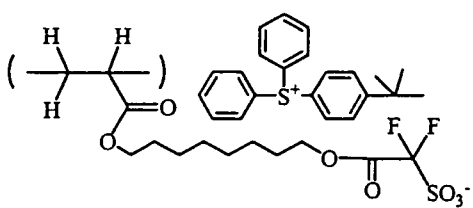
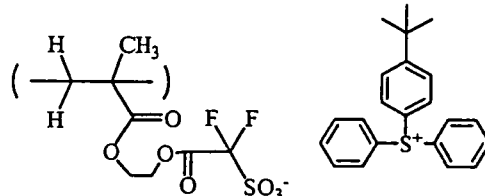
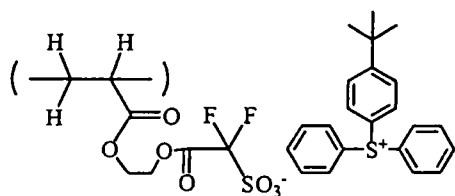
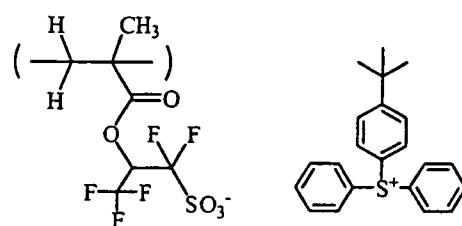
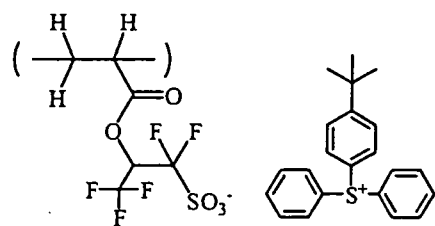
【化9】



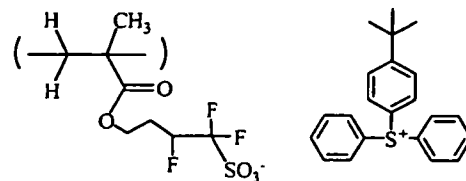
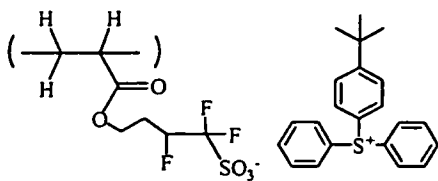
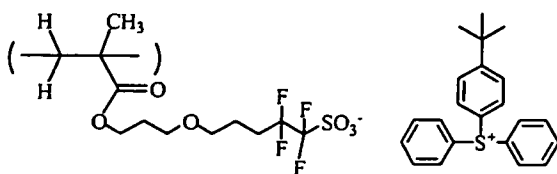
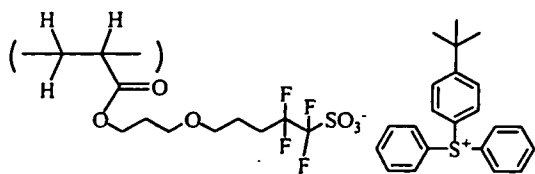
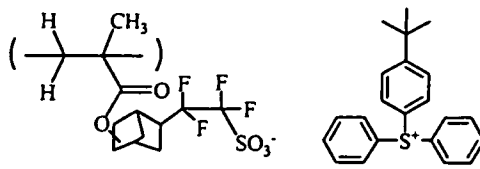
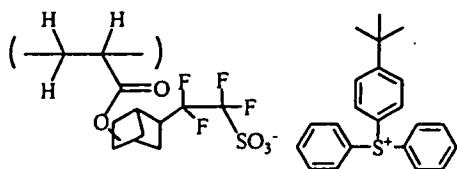
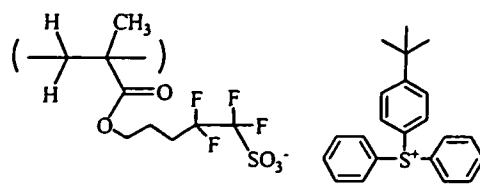
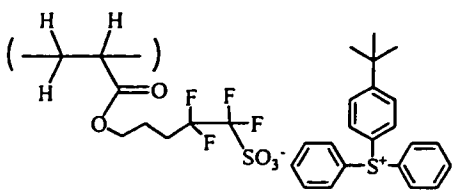
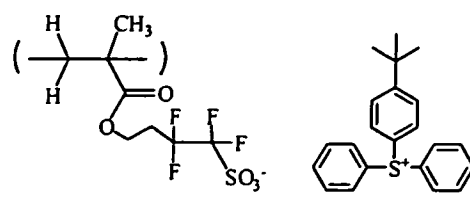
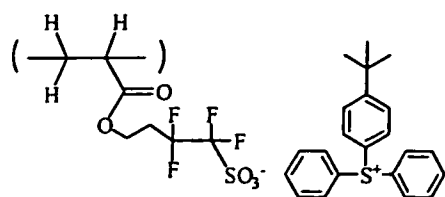
【化10】



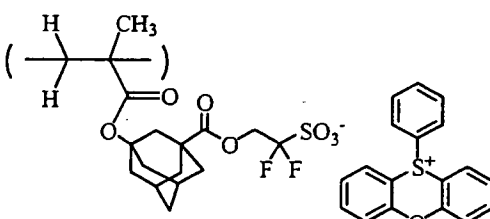
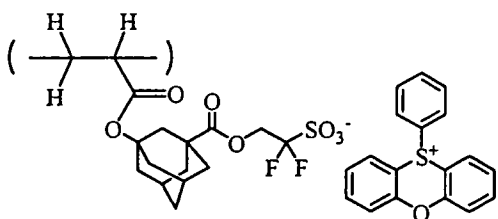
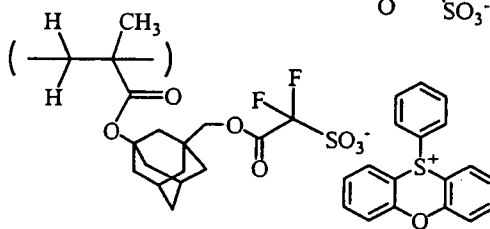
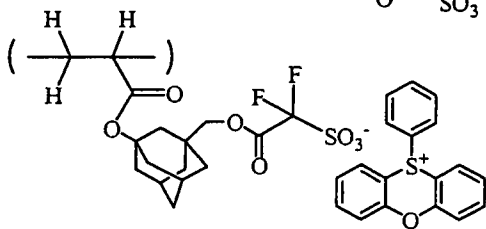
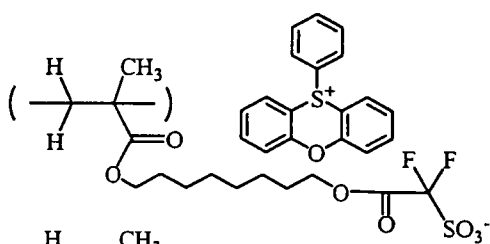
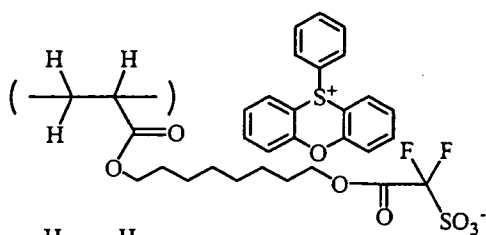
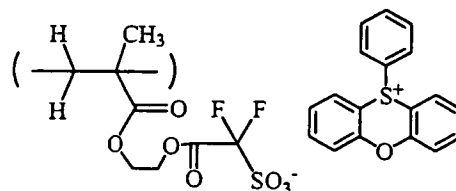
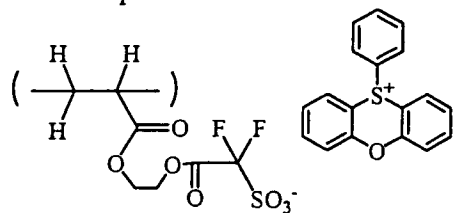
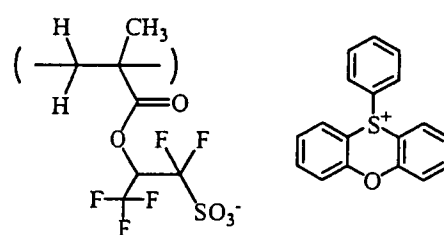
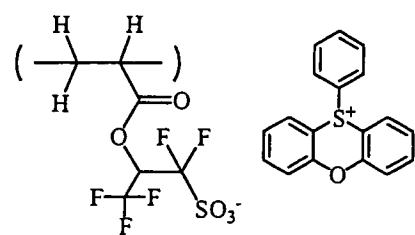
【化11】



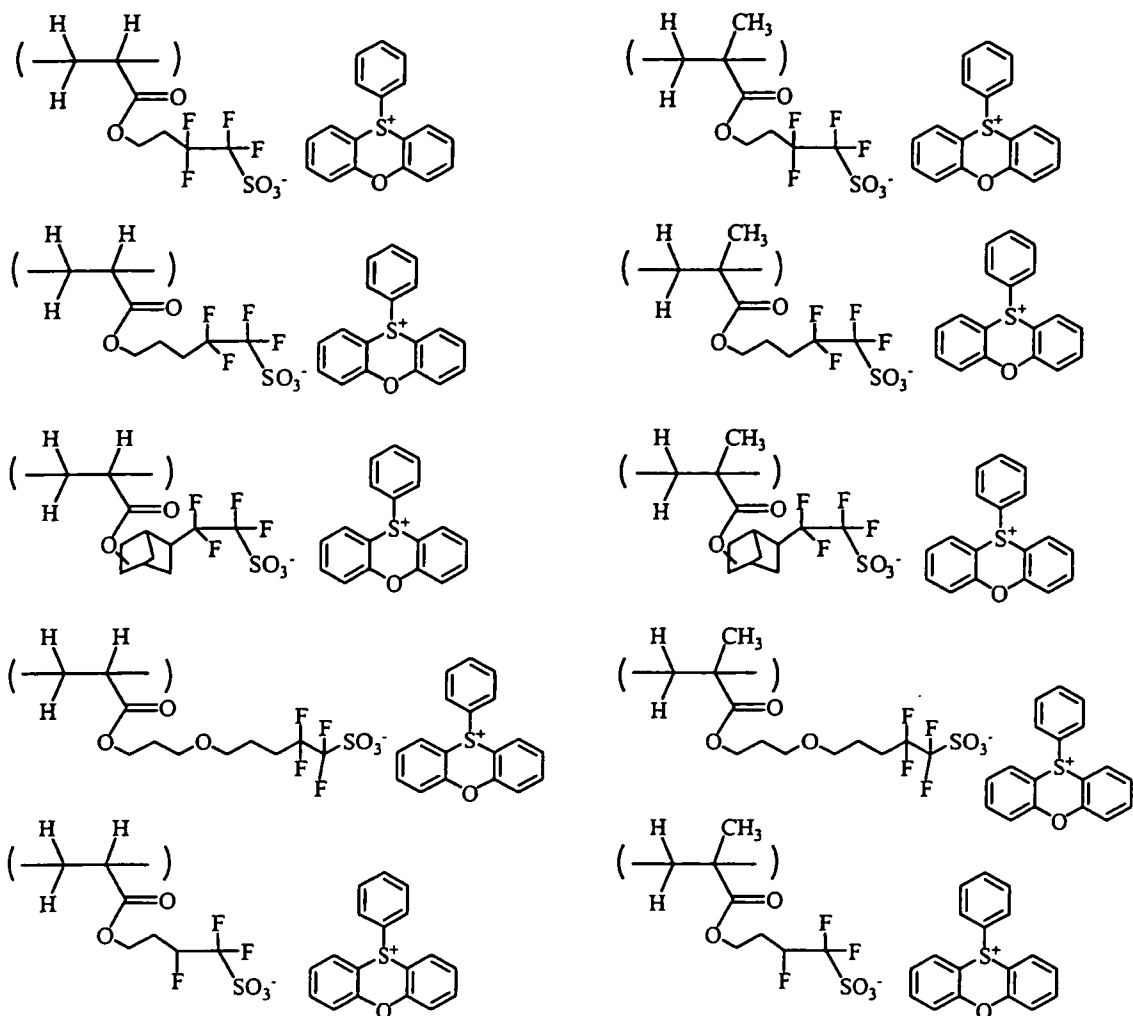
【化 1 2】



【化 1 3】



【化14】

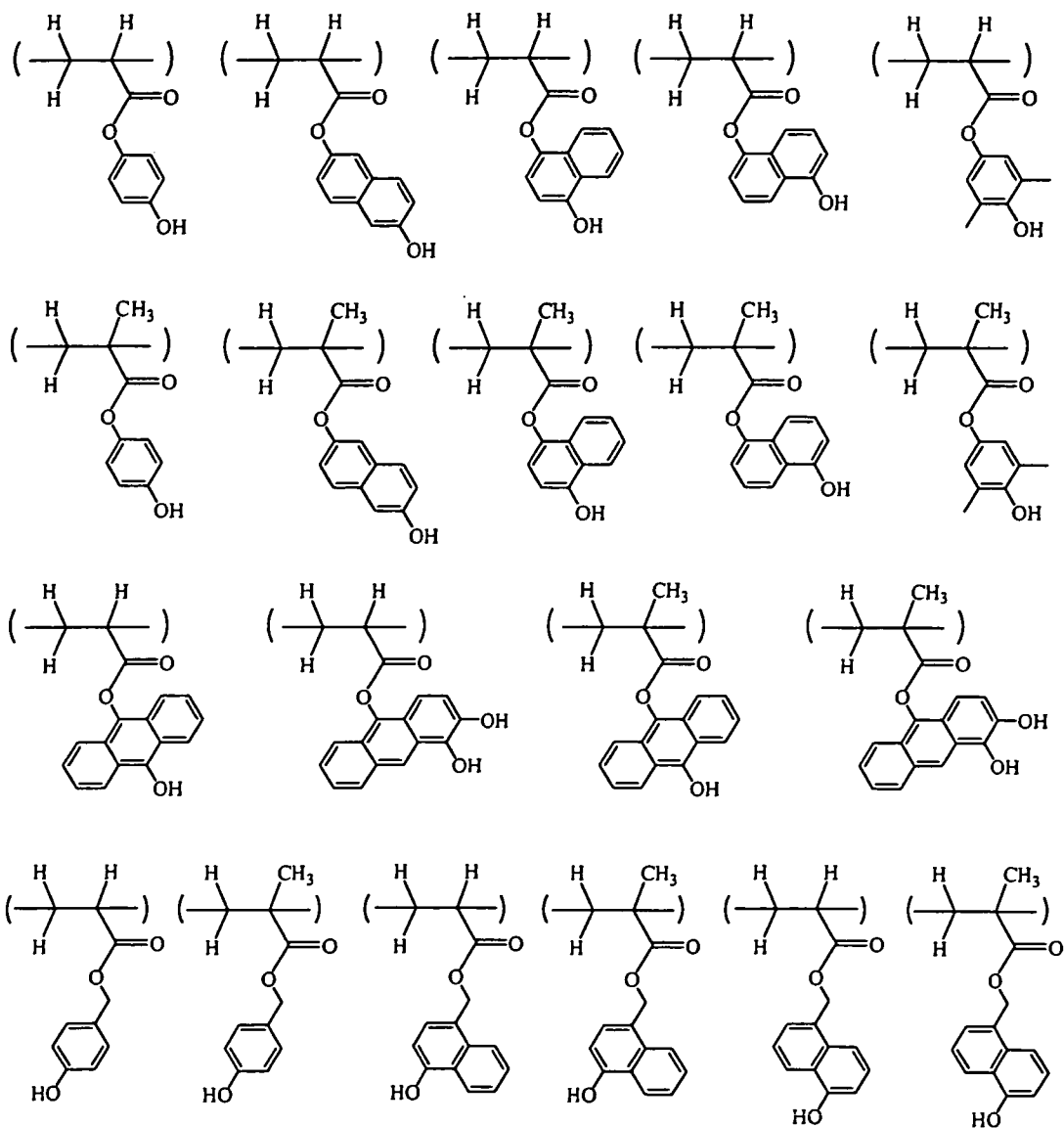


上述通式(1)中所用之具有聚合性陰離子的鎢鹽之合成亦可參照上述專利文獻3~5及專利文獻2。

上述本發明之光阻材料之調製時所使用的聚合物係如上述，含有藉由在分子中持有極性而給聚合物密接性的單位。作為具有如此機能的單位，已知具有酚性羥基的單位、具有內酯骨架的單位、具有醇性羥基的單位等，種種係被使用，本發明中彼等眾所周知皆可使用，但如上述，聚合物中以高含有率使用的重複單位，較佳係由具有芳香環骨架者來選擇。

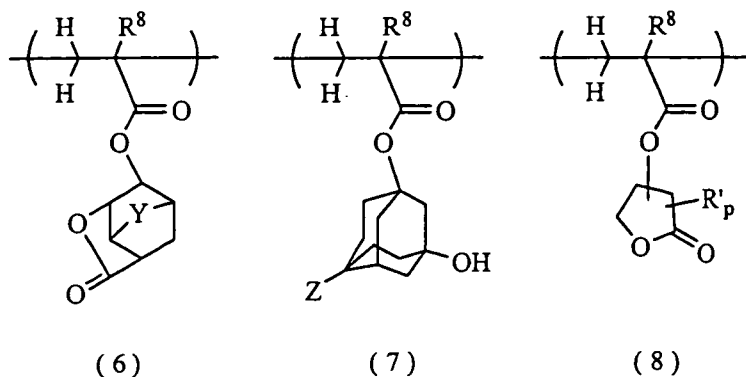
作為較佳使用的上述藉由在分子中持有極性而給聚合

【化16】



作為上述在重複單位中具有芳香環骨架的給予密接性之單位以外的給予密接性之單位，可適用的單位例如是下述通式(6)、(7)、(8)所示的單位

【化 17】

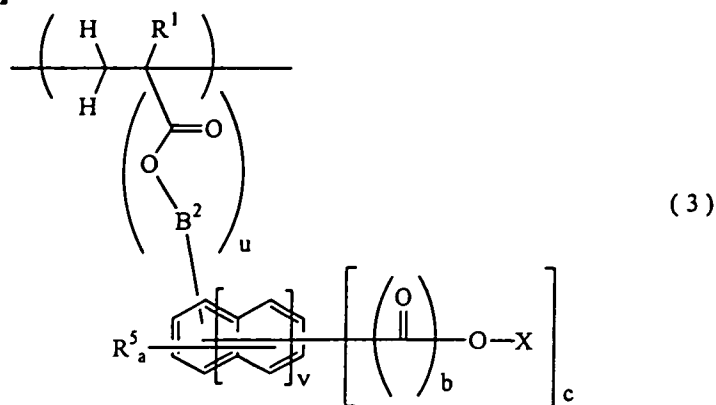


(式中， R^8 表示氫原子、甲基或三氟甲基，Y表示氧原子或亞甲基，Z表示氫原子或羥基， R' 表示碳數1~4的烷基，p表示0~3的整數)。然而，由於此等單位若主要作為給予密接性的單位使用，則蝕刻耐性降低，故較佳為以具有聚合物的全部重複單位中之10莫耳%以下之範圍來使用。

上述給聚合物密接性的單位係可僅為1種，也可組合複數種使用，相對於聚合物的全部重複單位而言，以30~80莫耳%的範圍導入。但是，於後述本發明所使用的聚合物中，使用給予更高蝕刻耐性的單位之通式(4)及/或(5)，以該單位當作取代基而具有酚性羥基，亦加上其比率而在上述範圍內。

作為本發明中使用的聚合物所用之藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位之最佳者，可舉出下述通式(3)所示的單位

【化18】



(式中， u 表示0或1； v 表示0~2的整數； R^5 各自獨立地表示氫原子或碳數1~6的烷基； B^2 表示單鍵或在鍵之中間可含有醚鍵的碳數1~10之伸烷基； a 係0~3的整數， b 係0或1， c 係1~3的整數； X 在當 c 為1時表示酸不穩定基，在當 c 為2以上時表示氫或酸不穩定基，但至少1個為酸不穩定基)。

通式(3)係將在上述通式(2)所示的單位之芳香環取代的酚性羥基之至少1個取代成酸不穩定基者，或將酚性羥基取代成羧基，以酸不穩定基保護羧酸者，作為酸不穩定基，已知的多數化學增幅型光阻材料所使用之藉由酸進行脫離而給予酸性基者，基本上係皆可使用。

於上述酚性羥基、羧基的任一情況中，特別是在酸不穩定基的選擇，較佳為藉由3級烷基的保護，因為在光阻膜厚為10~100nm的薄膜，例如形成具有45nm以下的線寬之微細圖型時，也能給予邊緣粗糙度(圖型的端部變成不整齊形狀的現象)小的圖型。再者，作為該情況下使用的3級烷基，為了藉由蒸餾所得之聚合用單體而得，較佳為碳數4~18者。又，作為該3級烷基之3級碳所具有的烷基取

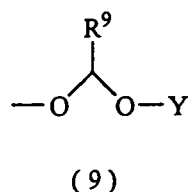
代基，可舉出碳數 1~15 的可含有一部分醚鍵或如羰基的含氧官能基之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，在取代基間可鍵結，也可形成環。

作為上述 3 級烷基的 3 級碳之較佳取代基，可舉出可具有氧官能基的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，3 級碳的取代烷基彼此亦可鍵結合而形成環。作為較佳的取代基之具體例，可舉出甲基、乙基、丙基、金剛烷基、降莖基、四氫呋喃-2-基、7-氧雜降莖烷-2-基、環戊基、2-四氫呋喃基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二基、四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二基、3-氧代-1-環己基，又，作為 3 級烷基，具體地可例示第三丁基、第三戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金剛烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降莖基)乙基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-氧雜降莖烷-2-基)乙基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-丙基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-(2-四氫呋喃基)環戊基、1-(7-氧雜降莖烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-環戊基環己基、1-環己基環己基、2-甲基-2-降莖基、2-乙基-2-降莖基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-甲基-3-氧代-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，惟不受此等所限定。

又，良好地利用下述通式(9)

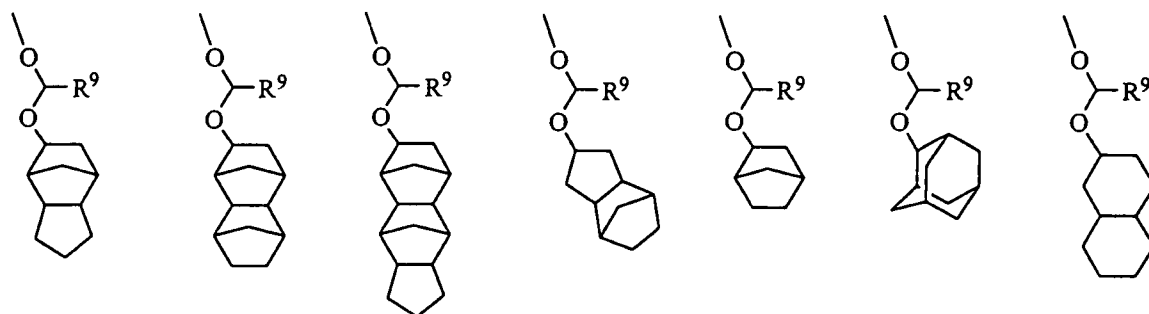
【化19】



(式中， R^9 表示氫原子或碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，Y表示碳數1~30的直鏈狀、支鏈狀或環狀(包含多環式者)之烷基)所示的縮醛基，係作為可比較穩定且給予圖型與基板的界面為矩形的圖型之酸不穩定基的有用選項。特別地，為了得到更高的解像性，較佳為含有碳數7~30的多環式烷基。又，當Y含有多環式烷基時，較佳為構成該多環式環構造的2級碳與縮醛氧之間形成鍵結。此係因為當在環構造的3級碳上鍵結時，聚合物成為不安定的化合物，欠缺作為光阻材料的保存安定性，解像力亦變差。相反地，若在插入有Y為碳數1以上的直鏈狀烷基之1級碳上鍵結，則烘烤時由於聚合物的玻璃轉移溫度(Tg)之降低所致的影響，而在顯像後所得之光阻圖型中會發生形狀不良。

又，作為式(9)的具體例，可例示下述者。

【化20】



再者， R^9 係氫原子或碳數1～10的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，可按照分解性基對酸的感度之設計來適宜選擇。例如於確保比較高的安定性上，若為以強酸分解的設計，則選擇氫原子，而若使用比較高反應性、對pH變化為高感度化之設計，則選擇直鏈狀烷基。雖然亦取決於光阻材料中所配合的酸產生劑或鹼性化合物之組合，但於如上述在末端以比較大的烷基取代，藉由分解而溶解性變化大的設計中，作為 R^9 與縮醛碳具有鍵結的碳較佳係2級碳。作為經由2級碳與縮醛碳鍵結的 R^9 之例，可舉出異丙基、第二丁基、環戊基、環己基等。

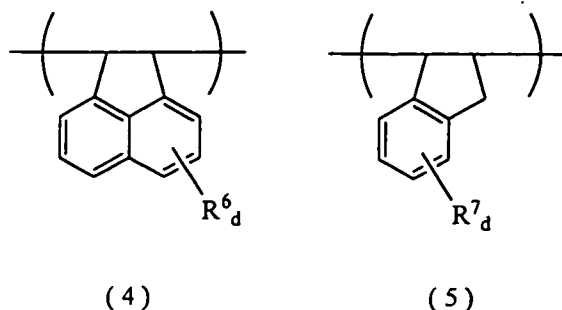
作為其它酸不穩定基的選擇，亦可進行使 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ (3級烷基)鍵結於酚性羥基之選擇，其本身在不是羥基的保護基之點，係酸不穩定基的例外構造。此時所使用的3級烷基係可使用與上述酚性羥基之保護時所用的3級烷基相同者。

上述藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位，係可僅為1種，也可組合複數種使用，相對於聚合物的全部重複單位，以5～45莫耳%的範圍導入。

作為本發明的光阻材料中使用的聚合物之主要構成單

位，可增加的單位例如是下述通式(4)及/或(5)所示的單位

【化21】



(式中， d 係0~4的整數， R^6 各自獨立地表示氫原子、可經鹵素取代的碳數1~6之烷基或1級或2級烷氧基、或碳數1~7之可經鹵素取代的烷基羰氧基， R^7 各自獨立地表示氫原子、羥基、碳數1~7的烷基羰氧基、碳數1~6的烷基或烷氧基、或經鹵素取代的烷基或烷氧基)。

使用此等當作構成成分時，除了芳香環所具有的蝕刻耐性，藉由在主鏈加上環構造，可得到提高蝕刻或圖型檢查之際的電子線照射耐性之效果。

對上述主鏈給予環構造而提高蝕刻耐性的單位，係可僅為1種，也可組合複數種使用，為了得到提高蝕刻耐性的效果，對於構成聚合物的全部單體單位而言，較佳為5莫耳%以上的導入。又，當通式(4)或(5)上的官能基為具有極性而給予基板密接性的單位，或取代基為上述藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位時之導入量，係上述各自的較佳範圍內合計，於不具有官能基時，或官能基不是其任一者時，較佳為30莫耳%以下。於不具有官能基時，或官能基不是其任一者時，導入量若超過30莫耳%，則會成為顯像缺陷的原因。

本發明的光阻材料中所使用的上述聚合物，較佳為藉由使作為主要構成單位的(1)~(3)或(1)~(5)之單位佔構成聚合物的全部單體單位之60莫耳%以上，而得到本發明的光阻材料之特性，更佳為70莫耳%以上，特佳為85莫耳%以上。又，全部構成單位由(1)~(5)所選出的聚合物，係高蝕刻耐性與解像性的並存優異。作為(1)~(5)以外的重複單位，亦可使用如專利文獻2中所亦顯示的經常用之酸不穩定基所保護的(甲基)丙烯酸酯單位、或具有內酯構造等的密接性基的(甲基)丙烯酸酯單位。藉由此等其它重複單位，可進行光阻膜的特性之微調整，但也可不含有此等單位。

本發明的光阻材料中所用之含有上述重複單位的聚合物，係可藉由眾所周知的方法，對各自的單體，視需要組合保護、脫保護反應，進行共聚合而得。共聚合反應係沒有特別的限定，較佳為自由基聚合、陰離子聚合或配位聚合。此等方法係可參考專利文獻2~5。

上述基礎聚合物的較佳分子量，於藉由一般方法的以聚苯乙烯當作標準樣品的凝膠滲透層析術：GPC進行測定時，重量平均分子量較佳為2,000~50,000，更佳為3,000~20,000。重量平均分子量若小於2,000，則如習知地，圖型的頭變圓，解像力降低，同時線邊緣粗糙度劣化。另一方面，當分子量超出需要而變大時，雖然亦取決於所解像的圖型，但線邊緣粗糙度顯示增大的傾向，尤其在形成圖型線寬為100nm以下的圖型時，較佳為將分子量控制在

20,000以下。

GPC測定時所一般使用者係四氫呋喃(THF)溶劑，於本發明中亦有不溶解在THF中的情況，此時可藉由在二甲基甲醯胺(DMF)中加有100mM以下的溴化鋰之溶劑進行測定。

再者，於上述本發明所用的聚合物中，分子量分布(M_w/M_n)較佳為1.0~2.0，特佳為1.0~1.8的窄分散。當分子量分布為寬廣時，顯像後，在圖型上會產生異物，圖型的形狀會惡化。

於本發明的光阻材料中，藉由添加後述的溶劑，可得到基本的光阻性能，視需要亦可添加鹼性化合物、酸產生劑、其它聚合物、界面活性劑等。

鹼性化合物雖然在產生酸單位不鍵結於聚合物的化學增幅型光阻材料中，係事實上必要的構成成分，但於本發明的光阻材料中，為了得到高解像性，或為了調整至恰當的感度，較佳為亦添加鹼性化合物。其添加量，相對於100質量份的上述聚合物而言，較佳為0.01~5質量份，特佳為0.05~3質量份。又，所可用的鹼性化合物係多數已知者(專利文獻1~5中皆有揭示)，已知一級、二級、三級的脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類、銨鹽類等。此等的具體例在專利文獻2中有多數例示，基本上可使用此等

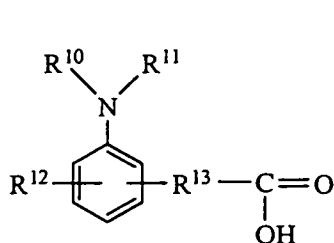
的全部，且可選擇2種以上的鹼性化合物，亦可混合使用。

作為特佳配合的鹼性化合物，可舉出三(2-(甲氧基甲氧基)乙基)胺N-氧化物、嗎啉衍生物、咪唑衍生物等。

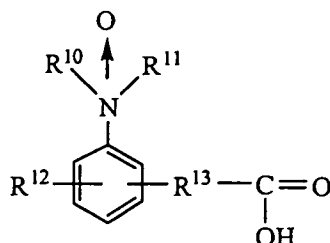
又，於圖型形成時，在容易形成正圖型於基板界面變不易溶解的現象，即所謂下端拖尾形狀的基板上，雖然具有銻系化合物的表面之基板亦會這樣子，但於如此的基板上形成圖型時，若使用具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有共價鍵結的氫之胺化合物或氧化胺化合物(胺及氧化胺的氮原子含於芳香環的環構造中係除外)，則可謀求圖型形狀的改善。

上述具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有共價鍵結的氫之胺化合物或氧化胺化合物，較佳為下述通式(10)～(12)所示之至少具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有共價鍵結的氫之胺化合物或氧化胺化合物，惟不受此所限定。

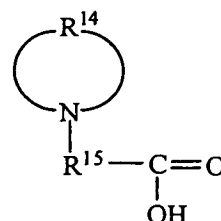
【化22】



(10)



(11)



(12)

(式中， R^{10} 、 R^{11} 各自係碳數1～20的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、碳數6～20的芳基、碳數7～20的芳烷基、碳數2～10的羥基烷基、碳數2～10的烷氧基烷基、碳數2～10的鹵氧基烷基、或碳數1～10的烷硫基烷基之任一者。又，

R^{10} 與 R^{11} 可鍵結而與彼等鍵結的氮原子一起形成環構造。
 R^{12} 係氫原子、碳數1~20的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、
 碳數6~20的芳基、碳數7~20的芳烷基、碳數2~10的羥
 基烷基、碳數2~10的烷氧基烷基、碳數2~10的烷氧基烷
 基、碳數2~10的烷硫基烷基或鹵基之任一者。 R^{13} 係單鍵
 、碳數1~20的直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基、或碳數6~
 20的伸芳基。 R^{14} 係碳數2~20的直鏈狀或支鏈狀的可取代
 伸烷基，惟在伸烷基的碳-碳間可含有1個或複數個羰基、
 醚基、酯基、硫絡。又， R^{15} 係碳數1~20的直鏈狀、支鏈
 狀或環狀伸烷基、或碳數6~20的伸芳基)。

作為上述碳數6~20的芳基，具體地可例示苯基、萘
 基、蒽基、菲基、芘基、丁省基、蒾基，作為碳數1~20
 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，具體地可舉出甲基、乙基
 、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基
 、癸基、環戊基、環己基、十氫萘基，作為碳數7~20的
 芳烷基，具體地可舉出苯甲基、苯乙基、苯基丙基、萘基
 甲基、萘基乙基、蒽基甲基，作為碳數2~10的羥烷基，
 具體地可舉出羥甲基、羥乙基、羥丙基，作為碳數2~10
 的烷氧基烷基，具體地可舉出甲氧基甲基、2-甲氧基乙基
 、乙氧基甲基、2-乙氧基乙基、丙氧基甲基、2-丙氧基乙
 基、丁氧基甲基、2-丁氧基乙基、戊氧基甲基、2-戊氧基
 乙基、環己氧基甲基、2-環己氧基乙基、環戊氧基甲基、
 2-環戊氧基乙基及其烷基部的異構物，作為碳數2~10的
 醯氧基烷基，具體地可舉出甲醯氧基甲基、乙醯氧基甲基

、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、三甲基乙醯氧基甲基、環己烷羧氧基甲基、癸醯氧基甲基，作為碳數1~10的烷硫基烷基，具體地可舉出甲硫基甲基、乙硫基甲基、丙硫基甲基、異丙硫基甲基、丁硫基甲基、異丁硫基甲基、第三丁硫基甲基、第三戊硫基甲基、癸硫基甲基、環己硫基甲基，惟不受此等所限定。

以下具體例示通式(10)所示之具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有共價鍵結的氫之胺化合物，惟不受此等所限定。

即，可舉出鄰二甲基胺基苯甲酸、對二甲基胺基苯甲酸、間二甲基胺基苯甲酸、對二乙基胺基苯甲酸、對二丙基胺基苯甲酸、對二丁基胺基苯甲酸、對二丁基胺基苯甲酸、對二戊基胺基苯甲酸、對二己基胺基苯甲酸、對二乙醇胺基苯甲酸、對二異丙醇胺基苯甲酸、對二甲醇胺基苯甲酸、2-甲基-4-二乙基胺基苯甲酸、2-甲氧基-4-二乙基胺基苯甲酸、3-二甲基胺基-2-萘酸、3-二乙基胺基-2-萘酸、2-二甲基胺基-5-溴苯甲酸、2-二甲基胺基-5-氯苯甲酸、2-二甲基胺基-5-碘苯甲酸、2-二甲基胺基-5-羥基苯甲酸、4-二甲基胺基苯基乙酸、4-二甲基胺基苯基丙酸、4-二甲基胺基苯基丁酸、4-二甲基胺基苯基蘋果酸、4-二甲基胺基苯基丙酮酸、4-二甲基胺基苯基乳酸、2-(4-二甲基胺基苯基)苯甲酸、2-(4-(二丁基胺基)-2-羥基苯甲醯基)苯甲酸等。

通式(11)所示之具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有

共價鍵結的氫之胺化合物係將上述具體例示胺化合物氧化者，惟不受此等所限定。

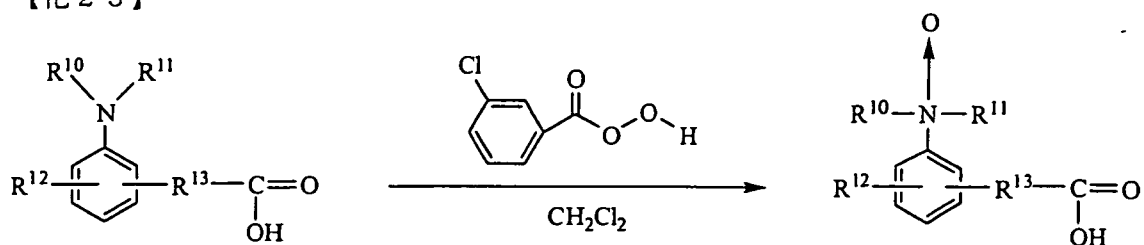
以下具體例示通式(12)所示之具有羧基、且在鹼性中心的氮不含有共價鍵結的氫之胺化合物，惟不受此等所限定。

即，可舉出1-哌啶丙酸、1-哌啶丁酸、1-哌啶蘋果酸、1-哌啶丙酮酸、1-哌啶乳酸等。

通式(11)所示的氧化胺構造係既存物質或新穎化合物，此等具有氧化胺構造的化合物，係按照化合物的構造來選擇最合適的方法而製造。作為例子，可例示使用含氮化合物之採用氧化劑的氧化反應之方法，或使用含氮化合物在過氧化氫水稀釋溶液中的氧化反應之方法，惟不受此等所限定。以下詳細說明。

含氮的醇化合物之酯化反應的製造法，例如係如下述所示，對通式(11)所示的化合物之合成亦可適用。

【化23】



(上述式中， $R^{10} \sim R^{13}$ 係如上述)。

上述式中，本反應係使用氧化劑(間氯過苯甲酸)的胺之氧化反應，亦可進行氧化反應的常用方法之使用其它氧化劑的反應。反應後，視需要可藉由蒸餾、層析、再結晶等的常用方法將反應混合物精製(詳細係參照專利文獻6：

特開 2008-102383 號公報)。

於本發明的光阻材料中，藉由所使用的上述通式(1)所示聚合物所具有的重複單位，高能量線照射之際產生酸，且所產生的酸係鍵結於聚合物，而具有控制擴散的特性，故基本上不需要添加其它的酸產生劑。然而，於補助地提高感度時，或以改善粗糙度等為目的，亦可少量添加其它的酸產生劑。惟，過剩添加時，使用鍵結於聚合物的酸產生劑之效果係有喪失的可能性。因此，添加量較佳為不超過以組成物中的上述聚合物中作為重複單位含有上述通式(1)之構造為基礎的莫耳當量，更佳為以上述通式(1)的構造為基礎的莫耳當量的2分之1以下。

與上述聚合物不同而添加的其它酸產生劑，係按照所欲調整的物性，適宜地參考眾所周知的酸產生劑(專利文獻1~5中有舉出許多例子)而選擇。其配合量，相對於100質量份的上述聚合物而言，若添加15質量份以上，則會損害本發明之鍵結於聚合物的酸產生劑所致的效果，故較佳為未達15質量份，更佳為10質量份以下。特別地，當為產生分子量小的磺酸，例如碳數6以下的磺酸之酸產生劑時，較佳為5質量份以下。

於本發明的光阻材料中，可混合單一種或複數種之含有上述通式(1)所示的單位、較佳由(2)~(5)所選出的單位之聚合物而使用，另外亦可含有具有與上述通式(1)的單位不同構造的具酸發生能力之單位的聚合物，或不具有如上述通式(1)的酸發生單位但經由酸而變成鹼可溶性的聚

合物，或與酸的反應無關的鹼可溶性聚合物。如專利文獻2中所亦揭示，作為其它樹脂之例，可舉出(i)聚(甲基)丙烯酸衍生物、(ii)降苡烯衍生物-馬來酸酐的共聚物、(iii)開環複分解聚合物的氫化物、(iv)乙烯醚-馬來酸酐-(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物、(v)聚羥基苯乙烯衍生物等，此等係實際上眾所周知的化學增幅正型光阻用聚合物，係上述經由酸而變成鹼可溶性的聚合物。又，為了改善圖型形狀等或控制顯像時殘渣的發生，亦可添加鹼可溶性聚合物，作為如此目的所使用之聚合物，可舉出已經眾所周知的多數化學增幅負型光阻材料中所使用的聚合物。再者，亦可添加如特開2008-304590號公報(專利文獻7)中揭示之含氟的聚合物。

混合本發明的聚合物與不含有具酸發生能力的單位之聚合物而使用時的配合比率，較佳為本發明的聚合物之配合比係30質量%以上，更佳為50質量%以上。本發明的聚合物之配合比若少於此，則顯像時會有缺陷。然而，於配合時，較佳為以所配合的聚合物之全部重複單位中的具芳香環骨架之單位的比例不成為60莫耳%以下的方式進行配合。再者，上述聚合物係不限於1種，亦可添加2種以上。藉由使用複數種的聚合物，可調整光阻材料的性能。

於本發明的光阻材料中，亦可添加用於提高塗布性所慣用的界面活性劑。使用界面活性劑時，如專利文獻1~7中記載的多數例之多數者係眾所周知，可參考彼等作選擇。

再者，界面活性劑的添加量，相對於100質量份的光阻材料中的基礎樹脂而言為2質量份以下，較佳為1質量份以下，如果配合時，較佳為0.01質量份以上。

使用本發明的光阻材料來形成圖型時，可採用所眾所周知的微影技術來進行。一般而言，對於積體電路製造用的基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機防反射膜等)或光罩電路製造用的基板(Cr、CrO、CrON、MoSi等)，藉由旋塗等的手法，塗佈膜厚0.05～2.0μm，將此在熱板上於60～150℃預烘烤1～10分鐘，較佳於80～140℃預烘烤1～5分鐘。接著，使用形成目的之圖型用的光罩，或藉由光束曝光，以曝光量1～200mJ/cm²，較佳10～100mJ/cm²，照射遠紫外線、準分子雷射、X射線等的高能量線或電子線。曝光除了通常的曝光法，視情況而定，亦可使用在光罩與光阻之間液浸的immersion法。於該情況下，亦可使用不溶於水的保護膜。接著，於熱板上，在60～150℃後曝光烘烤(PEB)1～5分鐘，較佳為在80～140℃後曝光烘烤1～3分鐘。再者，使用0.1～5質量%、較佳2～3質量%的氫氧化四甲銨(TMAH)等的鹼水溶液之顯像液，歷0.1～3分鐘，較佳0.5～2分鐘，藉由浸漬(dip)法、盛液(puddle)法、噴霧(spray)法等常用方法進行顯像，而在基板上形成目的之圖型。

再者，本發明的光阻材料係具有特別高的蝕刻耐性，且係適用於延長曝光後、曝光後到加熱為止的時間時亦要求圖型線寬的變化小之條件下使用之際。又，對於作為被

加工基板，在表面上具有由於難以取得與光阻圖型的密接性而容易發生圖型剝落或圖型崩塌的材料之基板係特別適用，亦適用於在濺鍍成膜含有金屬鉻或氧、氮、碳的1種以上之輕元素的鉻化合物之基板上，形成圖型。

[實施例]

以下顯示合成例、實施例及比較例，具體說明本發明，惟本發明係不受下述實施例所限制。再者，下述例中，Me表示甲基。又，共聚合組成比係莫耳比，重量平均分子量(Mw)顯示以凝膠滲透層析術(GPC)所測定的聚苯乙烯換算重量平均分子量。

[單體合成例]

藉由以下所示的處方來合成本發明之具有聚合性陰離子的銻鹽。

[合成例1]

三苯基銻氯化物的合成

使40g(0.2莫耳)二苯基亞砷溶解於400g二氯甲烷中，在冰冷下攪拌。於不超過20℃的溫度滴下65g(0.6莫耳)三甲基矽烷基氯化物，再於此溫度進行30分鐘熟成。接著，以不超過20℃的溫度滴下由14.6g(0.6莫耳)金屬鎂與67.5g(0.6莫耳)氯苯、168g四氫呋喃(THF)所另途調製的格任亞(Grignard)試藥。進行1小時的反應熟成後，以不超過

20℃的溫度添加50g水而停止反應，再添加150g水、10g 12當量鹽酸和200g二乙基醚。

分離取得水層，以100g二乙基醚洗淨，而得到三苯基銻氯化物水溶液。此係不進行這以外的分離操作，而直接以水溶液使用於以下的反應。

[合成例2]

4-第三丁基苯基二苯基銻溴化物的合成

除了代替合成例1的氯苯，使用4-第三丁基溴苯，增加萃取之際的水量以外，與合成例1同樣地得到目的物。

[合成例3]

4-第三丁氧基苯基二苯基銻氯化物的合成

除了代替合成例1的氯苯，使用4-第三丁氧基氯苯，在溶劑中使用含有5質量%的三乙胺之二氯甲烷溶劑，增加萃取之際的水量以外，與合成例1同樣地得到目的物。

[合成例4]

三(4-甲基苯基)銻氯化物的合成

除了使用雙(4-甲基苯基)亞碲代替合成例1的二苯基亞碲，使用4-氯甲苯代替氯苯，增加萃取之際的水量以外，與合成例1同樣地得到目的物。

[合成例5]

三(4-第三丁基苯基)銻溴化物的合成

除了使用雙(4-第三丁基苯基)亞碲代替合成例1的二苯基亞碲，使用4-第三丁基溴苯代替氯苯，增加萃取之際的水量以外，與合成例1同樣地得到目的物。

[合成例6]

雙(4-第三丁基苯基)碘鎗氫硫酸鹽的合成

於冰冷下攪拌84g(0.5莫耳)第三丁基苯、53g(0.25莫耳)碘酸鉀、50g醋酸酐的混合物，以不超過30℃的溫度滴下35g醋酸酐與95g濃硫酸的混合物。接著，於室溫進行3小時熟成，再度冰冷，滴下250g水，停止反應。使用400g二氯甲烷來萃取此反應液，於有機層中加入6g亞硫酸氫鈉而進行脫色。再者，以250g水洗淨此有機層，重複3次。減壓濃縮已洗淨的有機層，而得到目的之粗生成物。不進行這以外的精製，而直接使用於下一反應。

[合成例7]

苯甲醯甲基四氫硫苯基鎗溴化物的合成

使88.2g(0.44莫耳)苯甲醯甲基溴、39.1g(0.44莫耳)四氫噻吩溶解於220g硝基甲烷中，在室溫攪拌4小時。於反應液中添加800g水與400g二乙基醚，分離取得所分離的水層，而得到目的之苯甲醯甲基四氫硫苯基鎗溴化物水溶液。

[合成例 8]

二甲基苯基銑硫酸鹽的合成

於室溫攪拌 6.2g(0.05 莫耳)茴香硫醚與 6.9g(0.055 莫耳)硫酸二甲酯 12 小時。於反應液中添加 100g 水與 50ml 二乙基醚，分離取得水層，而得到目的之二甲基苯基銑硫酸鹽水溶液。

[合成例 9]

啡啶-S-氧化物的合成

使 100g(0.5 莫耳)啡啶溶解於 1,600g 醋酸中，在室溫滴下 48.5g(0.5 莫耳)35%過氧化氫水。直接在室溫攪拌 7 日，於反應液中添加 3,000g 水，過濾分離所析出的白色結晶，藉由減壓乾燥而合成目的之化合物[白色結晶 90g(收率 83%)]。

[合成例 10]

10-苯基啡啶基鎗碘化物的合成

使 40g(0.18 莫耳)啡啶-S-氧化物溶解於 400g 二氯甲烷中，在冰冷下攪拌。以不超過 20℃ 的溫度滴下 65g(0.6 莫耳)三甲基矽烷基氯化物，再於此溫度進行 30 分鐘熟成。接著，以不超過 20℃ 的溫度滴下由 14.6g(0.6 莫耳)金屬鎂與 67.5g(0.6 莫耳)氯苯、168g THF(THF) 所另途調製的 Grignard 試藥。進行 1 小時的反應熟成後，以不超過 20℃ 的溫度添加 50g 水而停止反應，再添加 150g 水、10g 12 當量

鹽酸和 200 g 二乙基醚。

分離取得水層，以 100 g 二乙基醚洗淨，而得到三苯基銻氯化物水溶液。於此溶液中添加碘化鈉而使銻鹽結晶化，將結晶過濾乾燥而得到目的物。

[合成例 11]

2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉的合成

使 10.0 g 經由常用方法所合成的 1,1,3,3,3-五氟-2-丙烷-2-基苯甲酸酯分散於 72 g 水中，添加 12.0 g 亞硫酸氫鈉與 1.24 g 過氧化苯甲醯，在 85℃ 進行 65 小時反應。將反應液放置冷卻後，添加甲苯而進行分液操作，於所分離取得的水層中添加飽和氯化鈉水溶液，過濾分離所析出的白色結晶。以少量的飽和氯化鈉水溶液洗淨此結晶後，進行減壓乾燥，而得到目的之 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉 [白色結晶 5.85 g (收率 43%)]。

[合成例 12]

三苯基銻 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鹽的合成

於 50 g 二氯甲烷中攪拌相當於合成例 1 的三苯基銻氯化物水溶液 0.011 莫耳之水溶液與 3.6 g (0.01 莫耳) 合成例 11 所合成的 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉。分離取得有機層，以 50 g 水洗淨有機層 3 次。濃縮有機層，於殘渣中添加 25 g 二乙基醚而使結晶化。將結晶過濾、乾燥而

得到目的物[白色結晶 4.5 g(收率 75%)]。

[合成例 13]

10-苯基啡啉基鎗 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鹽的合成

使 39.8 g(0.098 莫耳)合成例 10 的 10-苯基啡啉基鎗碘化物溶解於 300 g 甲醇中，添加 13.1 g(0.049 mol)碳酸鉛、39.6 g(0.11 mol)合成例 11 所合成的 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉，加溫到 70℃。放置冷卻後，過濾沈澱物，減壓餾去溶劑層。於所得之殘渣中添加 500 g 二氯甲烷，以 100 g 水進行水洗後，再減壓餾去溶劑層，於殘渣中添加二異丙基醚而進行結晶化。將結晶過濾、乾燥，進行 NMR 分析，得到目的化合物[收量 43 g(收率 76%)]。

[合成例 14]

三苯基鎗 1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸鹽的合成 (PAG-1)

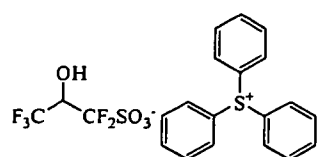
使 34.4 g 合成例 12 的三苯基鎗 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鹽溶解於 72 g 甲醇中，在冰冷下攪拌。於其中，以不超過 10℃ 的溫度滴下 54.0 g 5% 氫氧化鈉水溶液。在此溫度熟成 4 小時後，以不超過 10℃ 的溫度添加 6.8 g 12 當量鹽酸而停止反應，減壓去除甲醇。添加 270 g 二氯甲烷，以 40 g 水洗淨有機層 3 次後，濃縮有機層，於殘渣中添加 60 g 二乙基醚而使結晶化。將其結晶過濾、乾燥而得到

目的物 [白色結晶 24.3 g (收率 85%)]。

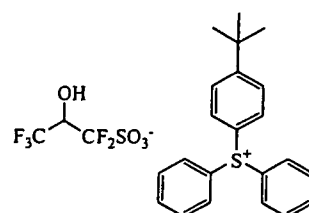
[合成例 15 ~ 22]

除了使用合成例 2 ~ 8 所調製的鎘鹽以外，與合成例 14 同樣地合成目的物。下述中顯示此等鎘鹽 (PAG-2 ~ 8)。又，除了使用合成例 13 所調製的鎘鹽以外，與合成例 14 同樣地合成目的物。下述中顯示此鎘鹽 (PAG-9)。

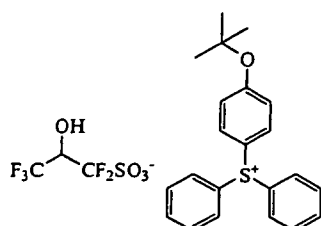
【化 24】



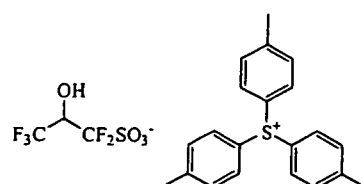
PAG-1



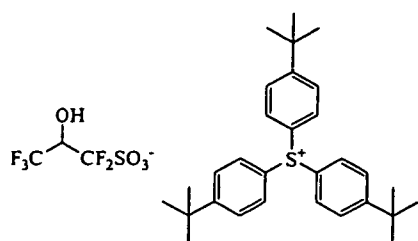
PAG-2



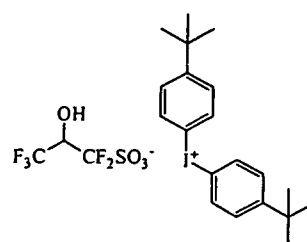
PAG-3



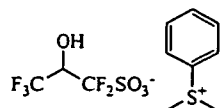
PAG-4



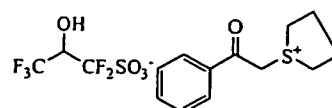
PAG-5



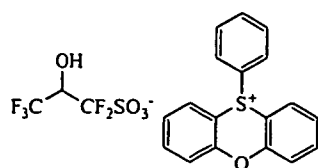
PAG-6



PAG-7



PAG-8



PAG-9

[合成例 23]

2-(三甲基乙醯氧基)-1,1-二氟乙烷磺酸鈉的合成[陰離子中間體]

於 THF 中混合三甲基乙醯氧與 2-溴-2,2-二氟乙醇，進行冰冷。添加三乙胺，進行通常的分液操作與溶劑餾去，得到三甲基乙酸=2-溴-2,2-二氟乙基。接著，藉由連二亞硫酸鈉來亞磺酸鈉化，進行過氧化氫的氧化而得到目的之 2-(三甲基乙醯氧基)-1,1-二氟乙烷磺酸鈉。

羧酸酯的合成係眾所周知，而且由烷基鹵來合成亞磺酸、磺酸係眾所周知。後者例如記載於特開 2004-2252 號公報等中。

[合成例 24]

三苯基銻 2-(三甲基乙醯氧基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽的合成[PAG 中間體 1]

使 159g(0.37 莫耳)2-(三甲基乙醯氧基)-1,1-二氟乙烷磺酸鈉(純度 63%)與 132g(0.34 莫耳)三苯基銻碘化物溶解於 700g 二氯甲烷與 400g 水中。以 200g 水洗淨所分離的有機層 3 次，濃縮有機層。於殘渣中添加二乙基醚以進行再結晶，得到目的物[白色結晶 164g(收率 95%)]。

[合成例 25]

三苯基銻 1,1-二氟-2-羥基乙烷磺酸鹽的合成[PAG-10]

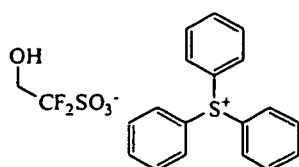
使 243.5g(0.48 莫耳)三苯基銻=2-(三甲基乙醯氧基)-

1,1-二氟乙烷磺酸鹽溶解於760g甲醇中，進行冰冷。以不超過5℃的溫度滴下氫氧化鈉水溶液[40g氫氧化鈉溶解在120g水中者]。在室溫熟成8小時，以不超過10℃的溫度添加稀鹽酸(99.8g 12當量鹽酸與200g水)而停止反應，減壓去除甲醇。添加1,000g二氯甲烷，以30g飽和食鹽水洗淨有機層3次後，濃縮有機層，於殘渣中添加1L的二異丙基醚而使結晶化。將其結晶過濾、乾燥而得到目的物[187g(純度78%)]。

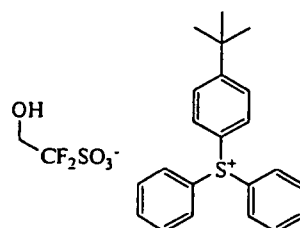
[合成例 26、27]

除了使用合成例2、10所調製的鎘鹽以外，與合成例24及25同樣地合成目的物。下述中顯示此等鎘鹽(PAG-11、12)。

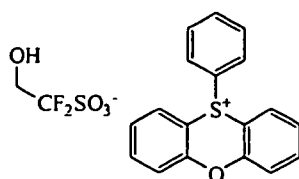
【化 2 5】



PAG-10



PAG-11



PAG-12

[合成例 28]

三苯基鎘 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯醯氧基丙烷-1-磺酸鹽的合成[單體-1]

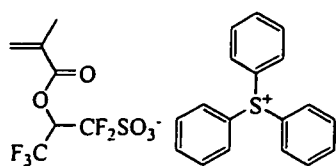
使49.0g(0.1莫耳)合成例14的三苯基鎘 1,1,3,3,3-五氟-

2-羥基丙烷-1-磺酸鹽溶解於200g二氯甲烷中，添加10.1g(0.10莫耳)三乙胺與2.4g(0.2莫耳)N,N-二甲基胺基吡啶，在冰冷下攪拌。以不超過10℃的溫度滴下10.0g(0.10莫耳)甲基丙烯酸酐。再者，進行15分鐘熟成，添加稀鹽酸以進行分液，再以200g水洗淨有機層3次後，濃縮有機層，於殘渣中添加二乙基醚而使結晶化。將其結晶過濾，藉由矽凝膠管柱層析術(溶析液：二氯甲烷-甲醇混合溶劑)進行精製後，再度於二乙基醚中再結晶後，過濾、乾燥而得到目的物[白色結晶29g(收率51%)]。

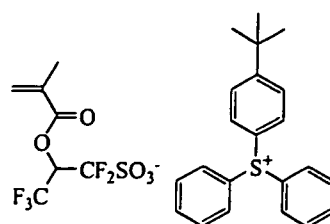
[合成例29～36] [單體-2～9的合成]

除了代替合成例28所用的三苯基銻1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸鹽，使用合成例15～22(PAG-2～9)的鎘鹽以外，同樣地合成下述具有聚合性陰離子的鎘鹽。下述中顯示單體-1～9的構造式。

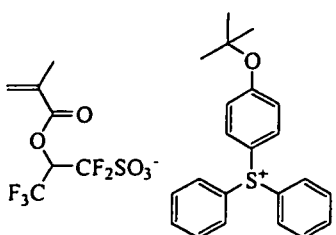
【化 2 6】



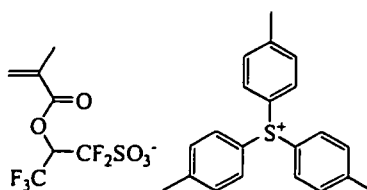
單體-1



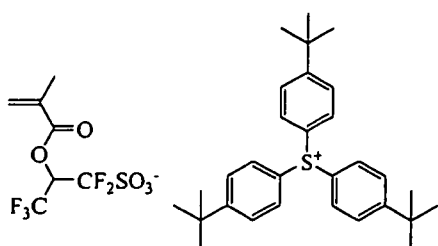
單體-2



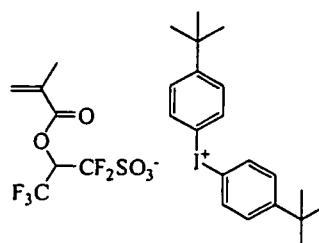
單體-3



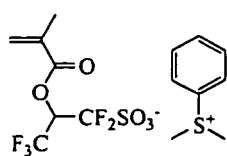
單體-4



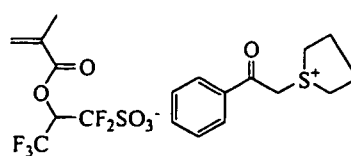
單體-5



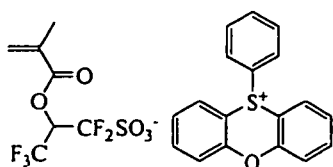
單體-6



單體-7



單體-8



單體-9

[合 成 例 37]

三苯基鎂 1,1-二氟-2-甲基丙烯鹽氧基乙烷磺酸鹽的合成 (單體-10)

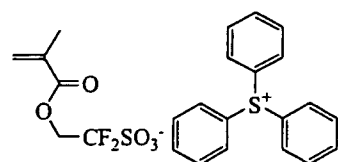
使三苯基鎂 1,1-二氟-2-羥基乙烷磺酸鹽 (純度 63%) 溶解於 5 重量倍的乙腈中，添加 1 當量的三乙胺與 0.05 當量的 4-N,N-二甲基胺基吡啶，在冰浴中冷卻。以不超過 5℃ 的

溫度滴下 1.1 當量的甲基丙烯酸酐，接著在室溫攪拌 2 小時。添加稀鹽酸而使反應液成為酸性後，減壓餾去溶劑。於殘渣中添加二氯甲烷與水，分離取得有機層，以水洗淨有機層後，減壓餾去溶劑。於殘渣中添加二乙基醚，藉由再沈澱進行精製，得到目的物為油狀物。

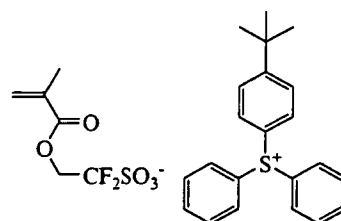
[合成例 38、39] [單體 -11、12 的合成]

除了代替合成例 37 所用的三苯基鎂 1,1-二氟-2-羥基乙烷磺酸鹽，使用合成例 26、27(PAG-11、12)的鎂鹽以外，同樣地合成下述具有聚合性陰離子的鎂鹽。下述中顯示單體 -10 ~ 12 的構造式。

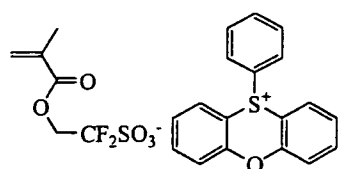
[化 27]



單體-10



單體-11



單體-12

[聚合物合成例]

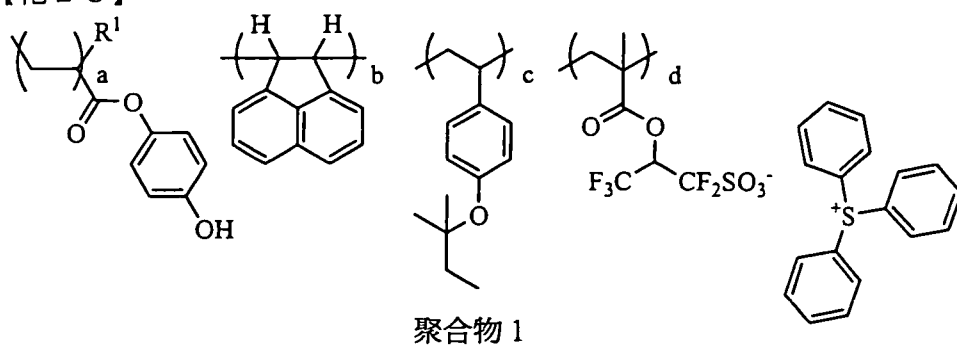
藉由以下所示的處方來合成本發明的聚合物。

[聚合物合成例 2-1] 聚合物 1 的合成

於氮環境的滴液用圓筒中，取 12.76 g 氫醌單甲基丙烯酸酯、3.64 g 萘烯、11.37 g 戊氧基苯乙烯、2.23 g 三苯基鎂 -

1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯酸鹽氧基丙烷-1-磺酸鹽(單體-1)、2.93g二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)(和光純藥工業社製,商品名V601)、87g丙二醇單甲基醚,調製單體溶液。於氮環境的另一個聚合用燒瓶中,取33g丙二醇單甲基醚,邊攪拌邊加熱到80℃為止後,費4小時滴下上述單體溶液。滴下結束後,將聚合液的溫度保持在80℃著而繼續攪拌4小時,接著冷卻到室溫為止。將所得之聚合液滴下到1,100g己烷/二異丙基醚溶液中,過濾分離所析出的共聚物。以200g己烷洗淨共聚物2次後,在50℃真空乾燥20小時,而得到下述式聚合物1所示的白色粉末固體狀聚合物。收量為22.4g,收率為75%。

【化28】



(C-NMR比: a : b : c : d = 51 : 10 : 36 : 3)

[聚合物合成例 2-2 ~ 14、22、25 ~ 38、比較合成例 1-1 ~ 13] 聚合物 2 ~ 14、聚合物 22、聚合物 25 ~ 38、比較聚合物 1 ~ 13 的合成

除了改變各單體的種類、配合比以外,藉由與聚合物合成例 2-1 同樣的程序,製造表 1 中所示的樹脂。表 2 ~ 8 顯示表 1 中的各單位之構造。再者,下述表 1 中,導入比表示莫耳比。

[聚合物合成例 2-15～21] 聚合物 15～21 的合成

除了在導入羥基苯乙烯單位時，首先依照上述處方改變各單體的種類、配合比以外，藉由與聚合物合成例 2-1 同樣的程序，在聚合物中配置表 2 的「C-2」單位，使所得之各聚合物溶解於甲醇、THF 混合溶劑中，添加草酸，在 40℃ 進行脫保護反應。以吡啶進行中和處理後，進行通常的再沈澱精製，而得到具有羥基苯乙烯單位的聚合物(聚合物 15～19)。又，關於聚合物 20、21，可藉由使所得之羥基苯乙烯單位更在草酸酸性條件下，與 2-甲基-1-甲氧基丙烷-1-烯或 8-(2'-甲基-1'-丙烯氧基)三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷反應而得。

[聚合物合成例 2-23、24] 聚合物 23、24 的合成

對於上述所得之聚合物 22，使 2-甲基-1-甲氧基丙烷-1-烯或 8-(2'-甲基-1'-丙烯氧基)三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷在草酸酸性條件下反應，而得到目的之聚合物 23、24。

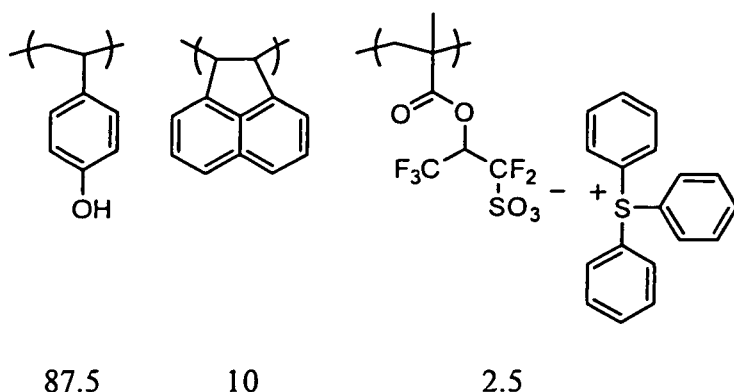
[聚合物合成例 2-39] 聚合物 39 的合成

於氮環境下，在滴液圓筒中，調製 170.39g 4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、15.42g 萘烯、14.19g 三苯基銻-1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯鹽氧基丙烷-1-磺酸鹽(單體-1)、18.66g 二甲基-2,2'-偶氮雙-(2-甲基丙酸酯)(和光純藥工業公司製，商品名 V601)之加有 180g 甲基乙基酮的單體

溶液。於氮環境的另一個2000mL聚合用燒瓶中，取120g甲基乙基酮，邊攪拌邊加熱到80℃為止後，費4小時滴下上述單體溶液。滴下結束後，將聚合液的溫度保持在80℃著而繼續攪拌20小時，接著冷卻到室溫為止。再者，於所得之聚合液中，添加200g甲醇、4.00g草酸二水合物，在50℃攪拌5小時。冷卻到室溫為止後，添加4g吡啶以進行中和。將所得之反應溶液濃縮後，使濃縮物溶解於500g醋酸乙酯、200g水中，充分混合後進行分液，取醋酸乙酯相，再以水洗淨醋酸乙酯相6次。接著由醋酸乙酯溶液中餾去醋酸乙酯後，使殘渣溶解於350g丙酮中，將所得之丙酮溶液滴下到8L的水中，過濾分離所析出的共聚物。以2L的水洗淨所過濾分離的聚合物二次，將所得之共聚物在50℃乾燥24小時，而得到140g基礎聚合物BP-1。

(基礎聚合物1 $M_w = 4,848 (M_w/M_n = 1.46)$)

基礎聚合物1

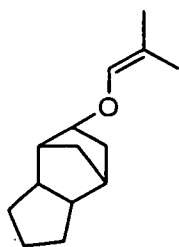


(¹H-NMR 比)

再者，於氮環境下，在100mL的反應容器中，添加10g由上述操作所得之基礎聚合物BP-1、40gTHF，進行濃

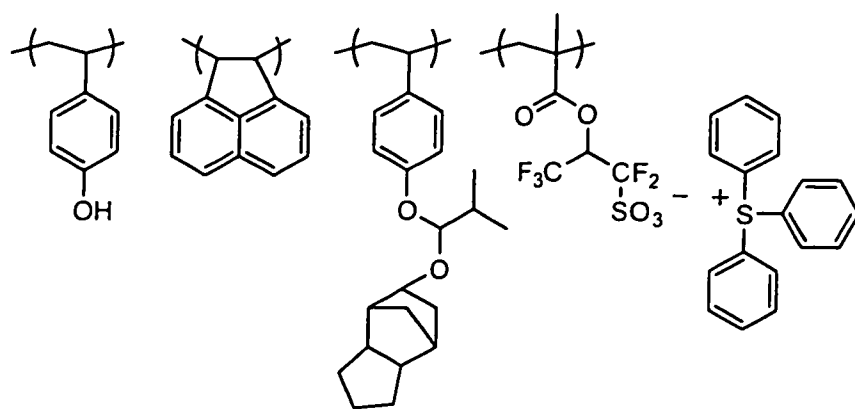
縮。使所得之濃縮物再度溶解於30g THF中，添加0.6g 甲磺酸，在0～5℃溫度管理的氮環境下，於酸性條件下滴下4.76g 8-(2'-甲基-1'-丙烯氧基)三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷。滴下結束後，直接進行6小時熟成，反應結束後，添加0.66g 三乙胺進行中和。再者，將所得之反應溶液滴下到240g 己烷中，過濾分離所析出的聚合物。以50g 己烷洗淨所過濾分離的聚合物2次，使溶解於35g 醋酸及20g 水中，進行6次的水洗分液。分液結束後，由有機層的醋酸乙酯溶液中濃縮醋酸乙酯，使溶解於20g 丙酮中，將所得之丙酮溶液滴下到400g 水中，過濾分離所析出的縮醛體聚合物。以2L 的水洗淨所過濾分離的縮醛體聚合物二次，在40℃乾燥24小時，而得到9g 縮醛修飾體聚合物39。

(聚合物39 $M_w=5,010 (M_w/M_n=1.40)$)



8-(2'-甲基-1'-丙烯氧基)三環[5,2,1]癸烷

聚合物 39



71.5

10

16

2.5

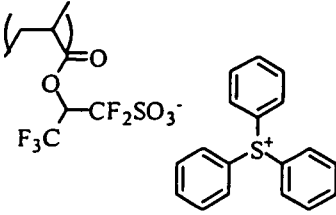
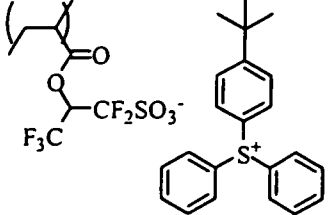
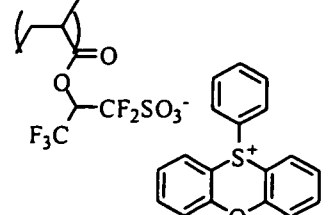
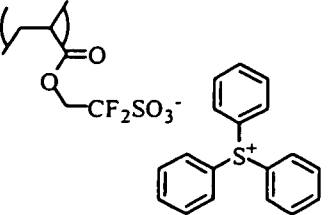
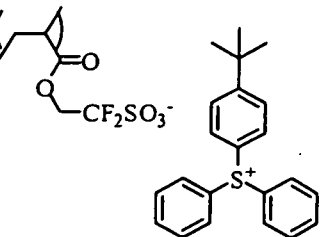
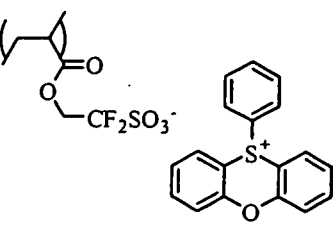
($^1\text{H-NMR}$ 比)

關於聚羥基苯乙烯衍生物的脫保護與保護，特開
 2004-115630號公報(專利文獻8)、特開2005-8766號公報(
 專利文獻9)等中有詳細。

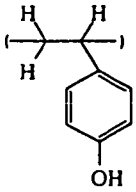
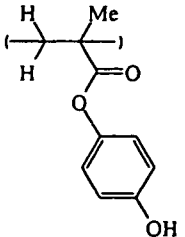
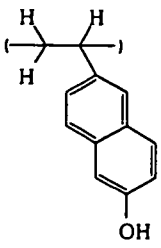
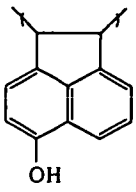
【表 1】

樹 脂	單位1	(導入比)	單位2	(導入比)	單位3	(導入比)	單位4	(導入比)	單位5	(導入比)
聚合物 1	PM-1	(0.03)	A-2	(0.51)	B-2	(0.36)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 1	PM-1	(0.18)	A-2	(0.52)	B-2	(0.20)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 2	PM-1	(0.10)	A-2	(0.50)	B-2	(0.30)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 3	PM-1	(0.07)	A-2	(0.50)	B-2	(0.33)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 2	PM-1	(0.03)	A-2	(0.51)	B-2	(0.37)	D-1	(0.10)	-	-
聚合物 3	PM-1	(0.04)	A-2	(0.50)	B-3	(0.36)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 4	PM-1	(0.08)	A-2	(0.50)	B-3	(0.32)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 4	PM-1	(0.03)	A-2	(0.52)	E-1	(0.34)	D-2	(0.11)	-	-
比較聚合物 5	PM-1	(0.07)	A-2	(0.51)	E-1	(0.31)	D-2	(0.11)	-	-
聚合物 5	PM-1	(0.04)	A-2	(0.52)	E-2	(0.36)	D-2	(0.08)	-	-
聚合物 6	PM-1	(0.03)	A-2	(0.55)	E-3	(0.32)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 6	PM-1	(0.07)	A-2	(0.53)	E-3	(0.30)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 7	PM-1	(0.03)	A-2	(0.53)	C-2	(0.34)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 7	PM-1	(0.08)	A-2	(0.52)	C-2	(0.30)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 8	PM-1	(0.03)	A-2	(0.51)	B-2	(0.27)	D-2	(0.10)	F-1	(0.09)
聚合物 8	PM-1	(0.03)	A-2	(0.50)	B-2	(0.27)	D-2	(0.10)	F-2	(0.10)
聚合物 9	PM-1	(0.03)	A-2	(0.51)	B-2	(0.27)	D-2	(0.10)	F-3	(0.09)
聚合物 10	PM-1	(0.03)	A-2	(0.50)	B-2	(0.27)	D-2	(0.10)	F-4	(0.10)
比較聚合物 8	PM-1	(0.08)	A-2	(0.50)	B-2	(0.22)	D-2	(0.10)	F-4	(0.10)
聚合物 11	PM-1	(0.03)	A-2	(0.50)	B-2	(0.27)	D-2	(0.10)	F-5	(0.10)
聚合物 12	PM-1	(0.04)	A-2	(0.52)	B-2	(0.25)	D-2	(0.10)	B-1	(0.09)
聚合物 13	PM-1	(0.04)	A-2	(0.40)	B-2	(0.36)	D-2	(0.11)	A-3	(0.09)
聚合物 14	PM-1	(0.03)	A-2	(0.40)	B-2	(0.21)	D-2	(0.11)	C-2	(0.15)
聚合物 15	PM-1	(0.04)	A-2	(0.40)	B-2	(0.30)	D-2	(0.11)	A-1	(0.15)
聚合物 16	PM-1	(0.03)	A-1	(0.52)	B-2	(0.35)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 17	PM-3	(0.03)	A-1	(0.50)	B-2	(0.37)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 18	PM-4	(0.03)	A-1	(0.51)	B-2	(0.35)	D-2	(0.11)	-	-
聚合物 19	PM-6	(0.03)	A-1	(0.51)	B-2	(0.36)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 20	PM-1	(0.02)	A-1	(0.61)	B-2	(0.23)	D-2	(0.10)	C-1	(0.04)
聚合物 21	PM-1	(0.02)	A-1	(0.62)	B-2	(0.23)	D-2	(0.08)	C-3	(0.05)
聚合物 22	PM-1	(0.02)	A-2	(0.58)	B-2	(0.30)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 23	PM-1	(0.02)	A-2	(0.53)	B-2	(0.30)	D-2	(0.10)	C-4	(0.05)
聚合物 24	PM-1	(0.02)	A-2	(0.54)	B-2	(0.30)	D-2	(0.10)	C-5	(0.04)
聚合物 25	PM-2	(0.03)	A-2	(0.50)	B-2	(0.37)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 9	PM-2	(0.07)	A-2	(0.50)	B-2	(0.33)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 26	PM-3	(0.03)	A-2	(0.50)	B-2	(0.37)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 10	PM-3	(0.08)	A-2	(0.50)	B-2	(0.32)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 27	PM-3	(0.04)	A-2	(0.52)	E-1	(0.34)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 28	PM-3	(0.04)	A-2	(0.51)	B-3	(0.35)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 29	PM-4	(0.03)	A-2	(0.52)	B-2	(0.35)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 11	PM-4	(0.08)	A-2	(0.51)	B-2	(0.31)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 30	PM-4	(0.04)	A-2	(0.51)	B-3	(0.35)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 31	PM-4	(0.04)	A-2	(0.50)	E-3	(0.36)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 32	PM-5	(0.03)	A-2	(0.52)	B-2	(0.34)	D-2	(0.11)	-	-
比較聚合物 12	PM-5	(0.09)	A-2	(0.52)	B-2	(0.28)	D-2	(0.11)	-	-
聚合物 33	PM-6	(0.03)	A-2	(0.53)	B-2	(0.34)	D-2	(0.10)	-	-
比較聚合物 13	PM-6	(0.08)	A-2	(0.52)	B-2	(0.30)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 34	PM-6	(0.04)	A-2	(0.51)	B-3	(0.35)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 35	PM-6	(0.04)	A-2	(0.52)	E-3	(0.34)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 36	PM-1	(0.03)	A-4	(0.51)	B-2	(0.36)	D-2	(0.10)	-	-
聚合物 37	PM-3	(0.03)	A-4	(0.51)	B-2	(0.35)	D-2	(0.11)	-	-
聚合物 38	PM-1	(0.03)	A-2	(0.60)	B-2	(0.37)	-	-	-	-
聚合物 39	PM-1	(0.025)	A-1	(0.715)	-	-	D-2	(0.10)	C-3	(0.16)

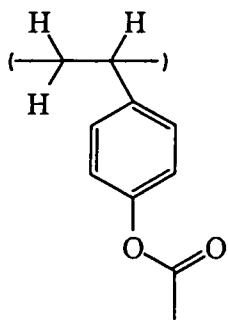
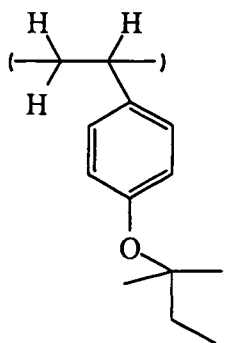
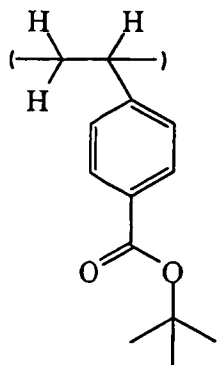
【表 2】

PM-1	PM-2	PM-3
		
PM-4	PM-5	PM-6
		

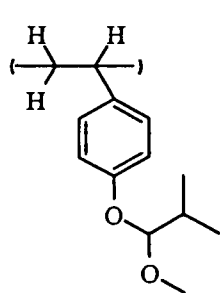
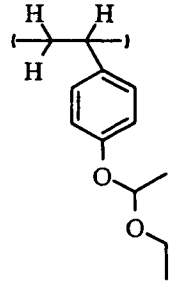
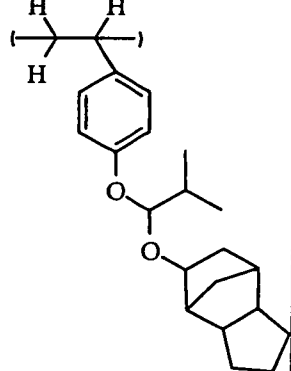
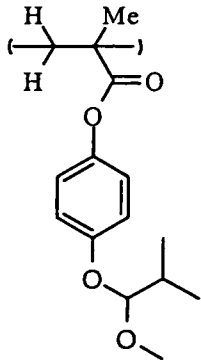
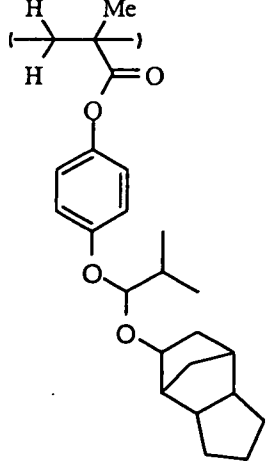
【表 3】

A-1	A-2	A-3	A-4
			

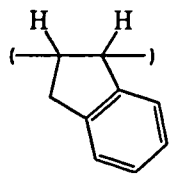
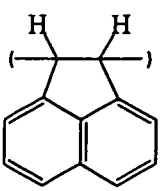
【表 4】

B-1	B-2	B-3
		

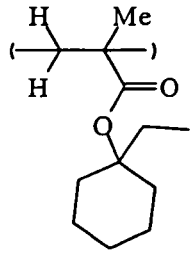
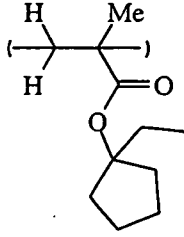
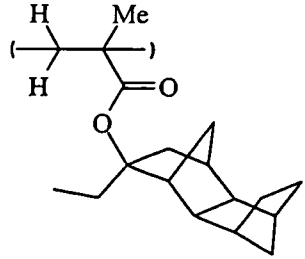
【表 5】

C-1	C-2	C-3
		
C-4	C-5	
		

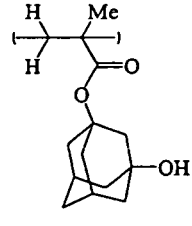
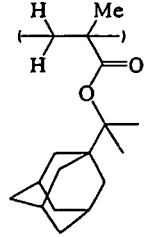
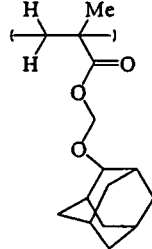
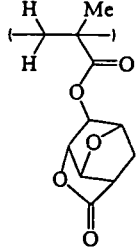
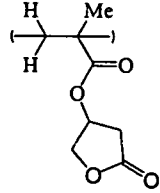
【表 6】

D-1	D-2
	

【表 7】

E-1	E-2	E-3
		

【表 8】

F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
				

[實施例、比較例]

正型光阻材料的調製

使上述所合成的聚合物(聚合物 1~21、23~39、比較例聚合物 1~13)、下述式所示的酸產生劑(PAG-A)、鹼性化合物(Base-1)以表 9 所示組成溶解於有機溶劑中而調配光阻材料，再以 0.2 μ m 大小的過濾器或 0.02 μ m 大小的尼龍或

UPE過濾器來過濾各組成物，而分別調製正型光阻材料的溶液。

【化 2 9】

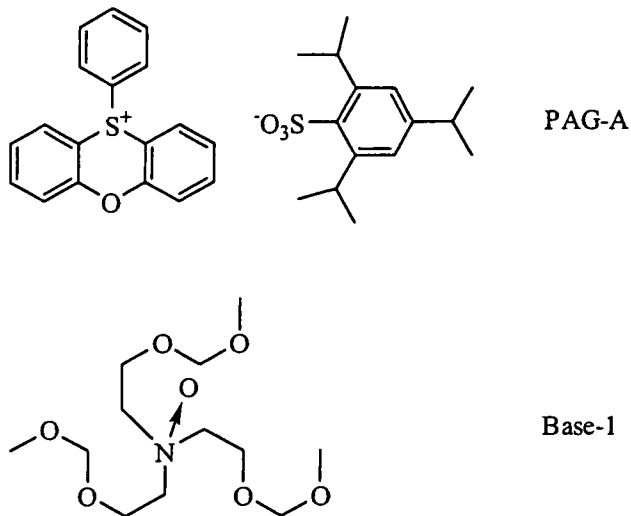


表 9 中的有機溶劑係 PGMEA(丙二醇單甲基醚醋酸酯)、EL(乳酸乙酯)、PGME(丙二醇單甲基醚)。

又，於各組成物中，添加 0.075 質量份當作界面活性劑的 PF-636(OMNOVA SOLUTIONS 製)。

【表 9】

	樹脂(質量份)	酸產生劑(質量份)	鹼(質量份)	溶劑1(質量份)	溶劑2(質量份)	溶劑3(質量份)
實施例1	聚合物1(80)	-	Base-1(0.8)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例1	比較聚合物1(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例2	比較聚合物2(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例3	比較聚合物3(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例2	聚合物1(80)	PAG-A(2)	Base-1(0.65)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例3	聚合物2(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例4	聚合物3(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例4	比較聚合物4(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例5	聚合物4(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例5	比較聚合物5(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例6	聚合物5(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例7	聚合物6(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例6	比較聚合物6(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例8	聚合物7(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例7	比較聚合物7(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例9	聚合物8(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例10	聚合物9(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例11	聚合物10(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例8	比較聚合物8(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例12	聚合物11(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例13	聚合物12(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例14	聚合物13(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例15	聚合物14(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例16	聚合物15(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例17	聚合物16(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例18	聚合物17(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例19	聚合物18(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例20	聚合物19(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例21	聚合物20(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例22	聚合物21(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例23	聚合物23(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例24	聚合物24(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例25	聚合物25(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例9	比較聚合物9(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例26	聚合物26(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例10	比較聚合物10(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例27	聚合物27(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例28	聚合物28(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例29	聚合物29(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例11	比較聚合物11(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例30	聚合物30(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例31	聚合物31(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例32	聚合物32(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例12	比較聚合物12(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例33	聚合物33(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
比較例13	比較聚合物13(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例34	聚合物34(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例35	聚合物35(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例36	聚合物36(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例37	聚合物37(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例38	聚合物38(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)
實施例39	聚合物39(80)	-	Base-1(0.7)	PGMEA(1,000)	EL(1,000)	PGME(1,300)

電子束描繪評價

將上述所調製的正型光阻材料(實施例1~39、比較例1~13)旋塗在ACT-M(東京電子(股)製)152mm見方的最表面爲氧化氮化鉻膜的光罩空白板上，於熱板上在100℃預烘烤600秒以製作60nm的光阻膜。所得之光阻膜的膜厚測定係使用光學式測定器Nanospec(NANOMETRICS公司製)進行。測定係在去除自空白板外周起到10mm內側爲止的外緣部分之空白基板的面內81個地方進行，算出膜厚平均值與膜厚範圍。

再者，使用電子線曝光裝置(NuFLARE公司製，EBM-5000plus，加速電壓50keV)進行曝光，在100℃施予600秒烘烤(PEB：post exposure bake)，若用2.38質量%的氫氧化四甲銨之水溶液進行顯像，可得到正型的圖型。再者，如以下地評價所得之光阻圖型。

以上空SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察所製作之附圖型的晶圓，將200nm的1：1之線與間隙以1：1解像的曝光量當作最合適曝光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)，將200nm的線與間隙以1：1解像的曝光量中之最小尺寸當作解像度，用SEM測定100nmLS的邊緣粗糙度。關於圖型形狀，目視判斷是否爲矩形。關於密接性，以上空SEM進行上空觀察時，目視EB描繪中的剝落，表10中顯示本發明的光阻材料及比較用的光阻材料之評價結果。

[表 10]

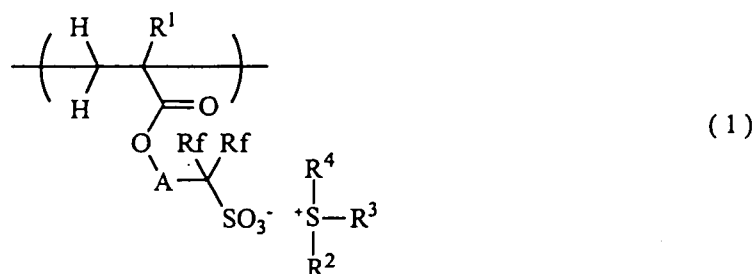
	最合適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像性 (nm)	LER (nm)	圖型形狀	密接性
實施例1	25	35	6.0	矩形	良好
比較例1	無法在基板上均勻塗佈。發生條紋。				
比較例2	24	100	8.0	倒錐形	圖型剝落
比較例3	25	80	8.1	倒錐形	圖型剝落
實施例2	24	40	6.2	矩形	良好
實施例3	26	35	6.3	矩形	良好
實施例4	27	40	6.1	矩形	良好
比較例4	25	80	8.2	倒錐形	圖型剝落
實施例5	25	35	6.1	若干頭圓	良好
比較例5	24	90	8.0	倒錐形	圖型剝落
實施例6	26	40	5.8	矩形	良好
實施例7	26	40	6.0	矩形	良好
比較例6	25	80	7.9	倒錐形	圖型剝落
實施例8	26	40	5.5	矩形	良好
比較例7	27	90	8.0	倒錐形	圖型剝落
實施例9	28	35	6.1	矩形	良好
實施例10	26	35	5.9	矩形	良好
實施例11	27	35	5.9	矩形	良好
比較例8	26	80	8.1	倒錐形	圖型剝落
實施例12	28	40	6.2	矩形	良好
實施例13	27	35	5.8	矩形	良好
實施例14	29	35	6.0	若干頭圓	良好
實施例15	27	35	6.4	矩形	良好
實施例16	29	40	6.1	矩形	良好
實施例17	26	35	6.2	矩形	良好
實施例18	27	40	6.0	矩形	良好
實施例19	28	35	6.1	矩形	良好
實施例20	27	40	6.0	矩形	良好
實施例21	28	35	6.3	若干頭圓	良好
實施例22	28	40	6.2	矩形	良好
實施例23	26	40	6.1	若干頭圓	良好
實施例24	27	35	6.3	矩形	良好
實施例25	27	40	6.0	矩形	良好
比較例9	28	80	8.3	倒錐形	圖型剝落
實施例26	28	40	6.2	矩形	良好
比較例10	28	70	8.1	倒錐形	圖型剝落
實施例27	28	35	6.2	矩形	良好
實施例28	26	35	6.1	矩形	良好
實施例29	28	40	6.2	矩形	良好
實施例30	28	40	6.0	矩形	良好
比較例11	27	80	8.1	倒錐形	圖型剝落
實施例31	27	35	6.1	矩形	良好
實施例32	28	40	6.2	矩形	良好
比較例12	26	70	8.0	倒錐形	圖型剝落
實施例33	28	40	6.2	矩形	良好
比較例13	27	80	8.2	倒錐形	圖型剝落
實施例34	26	35	6.0	矩形	良好
實施例35	28	40	6.2	矩形	良好
實施例36	27	40	6.3	矩形	良好
實施例37	26	60	6.6	矩形	良好
實施例38	26	60	6.6	頭圓+下端拖尾	良好
實施例39	24	35	5.5	矩形	良好

如上述表 10 中所示，與使用含有相對於聚合物所具有的全部單位而言 5 莫耳 % 以上的上述通式 (1) 所示單位之聚合物的各比較例中所列舉的光阻材料比較下，本發明的光阻材料係解像性優異，而且顯示線邊緣粗糙度小的值。再者，藉由使用本發明所示之使磺酸構造單元未達 5 莫耳 % 的樹脂，可提高對表面材料為鉻系化合物的基板之塗布性、密接性，顯著地改善解像性，得到更優異的矩形性之形狀。而且，於聚合物製造時不在反應中析出，且亦改善在光阻溶劑中的難溶性。再者，實施例 38 中顯示由於解像性差，藉由使茚或茋烯單位共聚合，而給予高對比。據此，可提供化學增幅型光阻材料，其特別適合作為超 LSI 製造用的電子線微影術之微細圖型形成材料、光罩圖型形成材料。

七、申請專利範圍：

1. 一種化學增幅型光阻材料，其特徵係於調製化學增幅型光阻材料之際，在含有藉由在分子中持有極性而給予聚合物密接性的單位、與藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位之化學增幅型光阻用聚合物的選擇中，選擇使用聚合物，其含有下述通式(1)

【化 1】

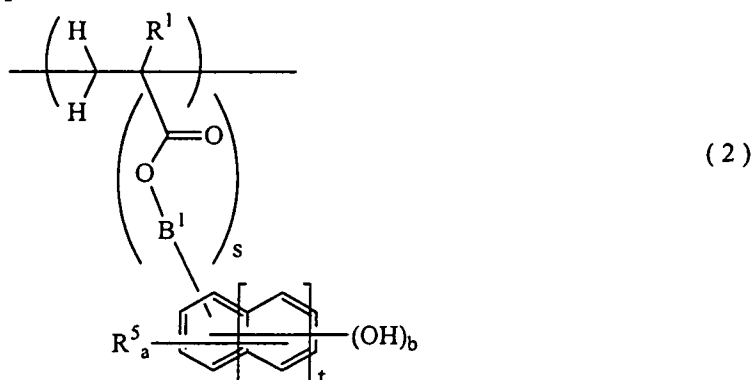


(式中， R^1 各自獨立地表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Rf 可相同或不同，表示氫原子、氟原子、三氟甲基或五氟乙基，但不皆為氫原子； A 表示一部分或全部的氫原子為氟原子、或一部分的亞甲基可經氧原子取代的碳數 1~10 之二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示取代或非取代的碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、烯基或氧代烷基、或取代或非取代的碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任 2 個以上可互相鍵結而與式中的硫原子一起形成環)所示的重複單位，相對於全部重複單位而言，重複單位中含有芳香環骨架的單位係 60 莫耳%以上，且上述通式(1)所示的重複單位之含量係未達 5 莫耳%；

作為上述藉由在分子中持有極性而給予聚合物密接性

的單位，係含有下述通式(2)

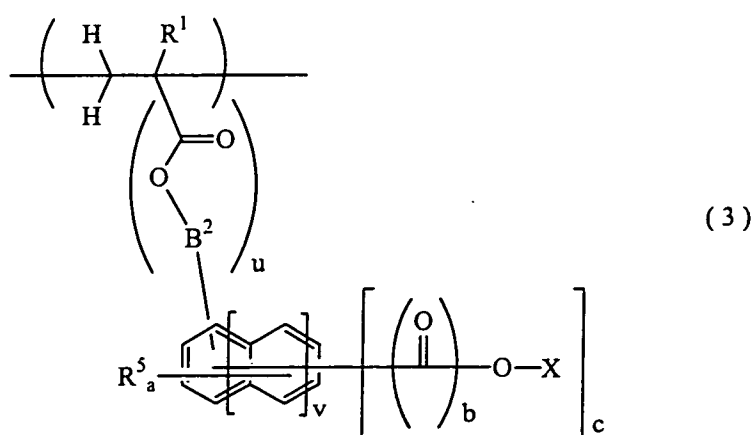
【化2】



(式中，s 各自獨立地表示 0 或 1；t 各自獨立地表示 0~2 的整數；R⁵ 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 的烷基；B¹ 表示單鍵、或在鏈之中間可含有醚鍵的碳數 1~10 之伸烷基；a 係 0~3 的整數，b 係 1~3 的整數)所示的單位。

2.如申請專利範圍第 1 項之化學增幅型光阻材料，其中作為上述藉由酸不穩定基保護且經由酸的作用成為鹼可溶性的單位，係含有下述通式(3)

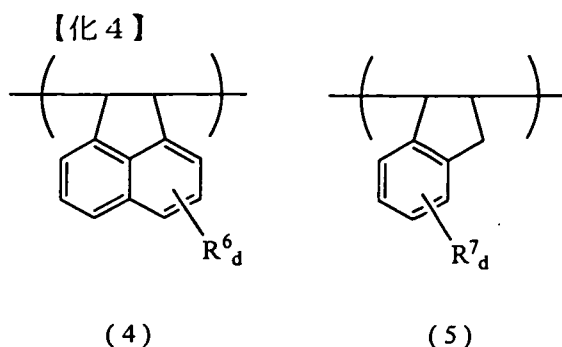
【化3】



(式中，u 表示 0 或 1；v 表示 0~2 的整數；R⁵ 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 的烷基；B² 表示單鍵或在鏈之中間可含有醚鍵的碳數 1~10 之伸烷基；a 係 0~3 的整

數， b 係 0 或 1， c 係 1~3 的整數； X 在當 c 為 1 時表示酸不穩定基，在當 c 為 2 以上時表示氫或酸不穩定基，但至少 1 個為酸不穩定基)所示的單位。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之化學增幅型光阻材料，其中更含有下述通式(4)及/或(5)



(式中， d 係 0~4 的整數， R^6 各自獨立地表示氫原子、可經鹵素取代的碳數 1~6 之烷基或 1 級或 2 級烷氧基、或碳數 1~7 之可經鹵素取代的烷基羰氧基， R^7 各自獨立地表示氫原子、羥基、碳數 1~7 的烷基羰氧基、碳數 1~6 的烷基或烷氧基、或經鹵素取代的烷基或烷氧基)所示的單位。

4. 一種光阻圖型形成方法，其包含於被加工基板上使用如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之化學增幅型光阻材料形成光阻膜之步驟，圖型照射高能量線之步驟，使用鹼性顯像液進行顯像以得到光阻圖型之步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項之光阻圖型形成方法，其中上述高能量線係 EUV 或電子線。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之圖型形成方法，其中上述被加工基板的最表面係由含鉻的材料所構成。

7.如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之圖型形成方法，
其中上述被加工基板係光罩空白板。