



(21)申請案號：112136241

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*C08F212/14 (2006.01)**C08F220/38 (2006.01)**C08F8/00 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/22

日本

2022-150870

(71)申請人：日商東洋合成工業股份有限公司(日本) TOYO GOSEI CO., LTD. (JP)

日本

國立大學法人大阪大學(日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：榎本智至 ENOMOTO, SATOSHI (JP)；町田康平 MACHIDA, KOHEI (JP)；古澤孝弘 KOZAWA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 82 頁

(54)名稱

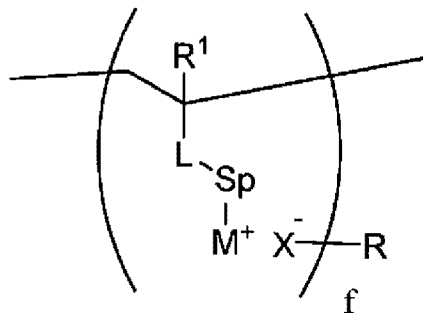
聚合物、含有該聚合物之抗蝕劑組合物、使用其之構件之製造方法及圖案形成方法

(57)摘要

本發明提供一種抗蝕劑組合物中使用之聚合物、含有該聚合物之抗蝕劑組合物、使用該抗蝕劑組合物之構件之製造方法、以及圖案形成方法，上述聚合物於藉由照射粒子及光子能量較高之粒子束或電磁波而形成之圖案中，緩和因能量賦予密度降低而產生之感度降低，且顯影對比度特性及耐蝕刻性優異。

本發明係一種聚合物，其包含：單元 A，其具有鎘鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；以及含有有機金屬化合物之單元 B，其具有選自由 Sn、Sb、Ge、Bi 及 Te 所組成之群中之金屬原子；且上述單元 A 由下述式(1)表示。

[化1]



(1)

(上述通式(1)中，

R^1 為選自由氫原子，直鏈、支鏈或環狀之碳數 1~6 之烷基，及直鏈、支鏈或環狀之碳數 2~6 之烯基所組成之群中之任一者，該 R^1 中之上述烷基及烯基中之至少 1 個氫原子可被取代基取代，

L 為選自由直接鍵、羰氧基、羰基胺基、伸苯二基、伸萘二基、伸苯二基氧基、伸萘二基氧基、伸苯二基羰氧基、伸萘二基羰氧基、伸苯二基氧基羰基及伸萘二基氧基羰基所組成之群中之任一者，Sp 為直接鍵，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 6 之伸烷基，及可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數 2 ~ 6 之伸烯基之任一者，上述 Sp 中之至少 1 個亞甲基可被取代為 2 價含雜原子基，

M^+ 為銻陽離子基或鏷陽離子基，

X^- 為 1 價陰離子基，

f 為 2 ~ 4 之整數，鍵結於上述 R 之 f 個 X^- 、對應於該 X^- 之 f 個 M^+ 、f 個 R^1 、f 個 L 及 f 個 Sp 分別可相同亦可不同，

R 為可具有取代基之碳數 1 ~ 6 之 f 價烴基，R 中之至少 1 個氫原子可被取代基取代，R 中之至少 1 個亞甲基可被取代為 2 價含雜原子基)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

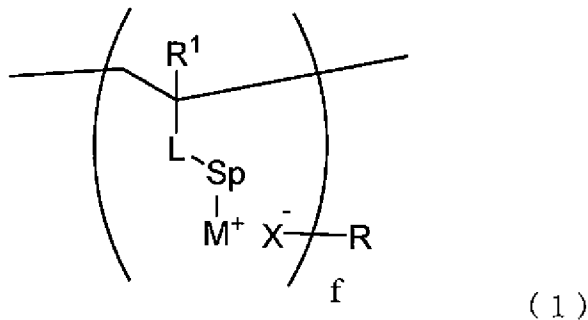
聚合物、含有該聚合物之抗蝕劑組合物、使用其之構件之製造方法及圖案形成方法

【中文】

本發明提供一種抗蝕劑組合物中使用之聚合物、含有該聚合物之抗蝕劑組合物、使用該抗蝕劑組合物之構件之製造方法、以及圖案形成方法，上述聚合物於藉由照射粒子及光子能量較高之粒子束或電磁波而形成之圖案中，緩和因能量賦予密度降低而產生之感度降低，且顯影對比度特性及耐蝕刻性優異。

本發明係一種聚合物，其包含：單元A，其具有鎊鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；以及含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子；且上述單元A由下述式(1)表示。

[化1]



(上述通式(1)中，

R^1 為選自由氫原子，直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，及直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基所組成之群中之任一者，該 R^1 中之上述烷基及烯基中之至少1個氫原子可被取代基取代，

L為選自由直接鍵、羰氧基、羰基胺基、伸苯二基、伸萘二基、伸苯二基氧基、伸萘二基氧基、伸苯二基羰氧基、伸萘二基羰氧基、伸苯二基氧基羰基及伸萘二基氧基羰基所組成之群中之任一者，

Sp為直接鍵，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，及可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基之任一者，上述Sp中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

M⁺為銻陽離子基或銨陽離子基，

X⁻為1價陰離子基，

f為2~4之整數，鍵結於上述R之f個X⁻、對應於該X⁻之f個M⁺、f個R¹、f個L及f個Sp分別可相同亦可不同，

R為可具有取代基之碳數1~6之f價烴基，R中之至少1個氫原子可被取代基取代，R中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基)

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚合物、含有該聚合物之抗蝕劑組合物、使用其之構件之製造方法及圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明之一個態樣係關於一種抗蝕劑組合物中使用之聚合物。又，本發明之若干態樣係關於一種含有上述聚合物之抗蝕劑組合物、使用該抗蝕劑組合物之構件之製造方法及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，盛行藉由使用光阻劑之光微影技術來製造液晶顯示器(LCD)及有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器(OLED)等顯示裝置以及形成半導體元件。對於上述電子零件或電子製品之封裝體等，廣泛使用波長365 nm之i射線、波長較其更長之h射線(405 nm)及g射線(436 nm)等光作為活性能量線。

【0003】 隨著裝置不斷高積體化，對微影技術之微細化之要求不斷提高，趨向於在曝光中使用KrF準分子雷射(波長248 nm)、ArF準分子雷射(波長193 nm)、極短紫外線(EUV、波長13.5 nm)及電子束(EB)之類的波長非常短之光。使用該等波長較短之光、尤其是EUV或電子束之微影技術能夠實現單圖案之製造，因此認為對EUV或電子束等顯示出高感應性之抗蝕劑組合物之必要性在今後會進一步變高。

【0004】 隨著曝光光源之短波長化，對於抗蝕劑組合物，要求提昇其對曝光光源之感度、能夠再現微細尺寸之圖案之解像性之微影特性。作為滿足此種要求之抗蝕劑組合物，已知有化學增幅型抗蝕劑(專利文獻

1)。

然而，先前之化學增幅型抗蝕劑中，隨著抗蝕劑之解像線寬微細化，難以充分地抑制抗蝕劑圖案崩塌及線圖案之線邊緣粗糙度(LWR)降低。

【0005】 為了抑制抗蝕劑圖案崩塌，提出有增加負型化學增幅型抗蝕劑中之交聯密度。但是，有時於顯影時發生膨潤而產生橋聯等缺陷，難以維持圖案性能而以較高之感度增加交聯密度。

【0006】 為了抑制化學增幅抗蝕劑之抗蝕劑圖案崩塌，提出有使抗蝕劑之膜厚變薄(非專利文獻1)。非專利文獻1中，作為使抗蝕劑膜厚變薄而提昇圖案特性之方法，提出有含有錫等金屬之抗蝕劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0007】

專利文獻1：日本專利特開平9-90637號公報

專利文獻2：日本專利特開2011-53622號公報

專利文獻3：日本專利特開2010-276910號公報

非專利文獻1：Proc. of SPIE Vol. 11854 118540A-4(2021)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】 非專利文獻1之方法中，雖然能夠利用抗蝕劑中之金屬之較高之耐蝕刻性而於蝕刻步驟中進行圖案轉印，但於充分之耐蝕刻性方面仍存在問題。又，非專利文獻1中，由於為負型抗蝕劑而難以用於正型抗蝕劑圖案。

本發明之一個態樣係以提供一種感度較高、顯影對比度特性優異、且具有較高之耐蝕刻性之抗蝕劑組合物中使用之聚合物作為課題。

本發明之若干態樣係以提供一種含有上述聚合物之抗蝕劑組合物、使用該抗蝕劑組合物之構件之製造方法及圖案形成方法作為課題。

[解決問題之技術手段]

【0009】 本發明人等為了解決上述課題而努力研究，結果藉由使用如下聚合物作為抗蝕劑組合物之聚合物而發現下述(a)~(d)，從而完成了本發明之若干態樣，上述聚合物包含：單元A，其具有特定之鎊鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；及含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子。

(a)藉由使聚合物包含上述單元A，不僅能夠將藉由照射粒子束或電磁波、尤其是電子束或EUV等而由單元A之鎊鹽產生之酸用於反應，而且聚合物因酸之產生而分解，聚合物之分子量變小而容易溶解於顯影液中。

(b)藉由使聚合物包含上述單元B而具有耐蝕刻性。

(c)由於單元B中使用之金屬之路易斯酸性而與由單元A產生之酸進行反應，藉此能夠抑制酸觸媒反應，因此能夠控制酸擴散。

(d)於將包含上述單元A及上述單元B之聚合物用於使用有機溶劑作為顯影液之正型抗蝕劑組合物之情形時，能夠保持較高之顯影對比度而使曝光部溶解。

【0010】 上述單元A之特徵在於，其係包含f價陰離子及具有與該f價陰離子對應之陽離子基之f個單元，且該f個單元A彼此經由與上述f價陰離子之鍵而形成之單元群。藉由製成具有上述單元A及上述單元B之聚合物，當包含該聚合物之抗蝕劑組合物經粒子束或電磁波等照射時出現如下

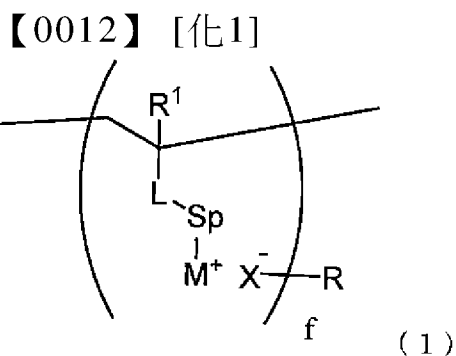
情況。

首先，上述單元A分解，發生自離子性變成非離子性之較大之極性轉換。與此同時，由於上述單元A之分解，f價陰離子質子化而產生酸。藉此，經由f價陰離子所形成之聚合物分解，聚合物分子間之交聯結構消除，藉此聚合物分子量變小，聚合物之溶解性發生變化。

包含上述聚合物之抗蝕劑組合物除藉由單元A之分解而發生極性轉換以外，亦能夠藉由聚合物分解而使溶解性大幅地變化，因此即便不利用酸擴散，亦能夠以高感度獲得保持較高之顯影對比度之圖案。

上述聚合物在用於使用有機溶劑作為顯影液之正型抗蝕劑組合物之情形時，能夠保持較高之顯影對比度而使曝光部溶解。

【0011】 解決上述課題之本發明之一個態樣係一種聚合物，其包含：單元A，其具有鎊鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子；且上述單元A由下述式(1)表示。



【0013】 上述通式(1)中，R¹為選自由氫原子，直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，及直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基所組成之群中之任一者，該R¹中之上述烷基及烯基中之至少1個氫原子可被取代基取代。

【0014】 L為選自由直接鍵、羰氧基、羰基胺基、伸苯二基、伸萘

第4頁(發明說明書)

二基、伸苯二基氧基、伸萘二基氧基、伸苯二基羰氧基、伸萘二基羰氧基、伸苯二基氧基羰基及伸萘二基氧基羰基所組成之群中之任一者。

【0015】 S_p 為直接鍵，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，及可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基之任一者，上述 S_p 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

【0016】 M^+ 為銻陽離子基或銨陽離子基。

R 為可具有取代基之碳數1~6之 f 價烴基， R 中之至少1個氫原子可被取代基取代， R 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

X^- 為1價陰離子基。

f 為2~4之整數，鍵結於上述 R 之 f 個 X^- 、對應於該 X^- 之 f 個 M^+ 、 f 個 R^1 、 f 個 L 及 f 個 S_p 分別可相同亦可不同。

【0017】 本發明之一個態樣係一種含有上述聚合物之抗蝕劑組合物。

又，本發明之一個態樣係一種構件之製造方法，其包括：抗蝕劑膜形成步驟，其係使用上述抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；及圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

【0018】 本發明之一個態樣係一種圖案形成方法，其包括：抗蝕劑膜形成步驟，其係使用上述抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；及圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

【0019】 以下，例示本發明之各種態樣。以下所示之態樣可相互組合。

[1]

一種聚合物，其包含：單元A，其具有鎘鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；及

含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子；且

上述單元A由上述式(1)表示。

[2]

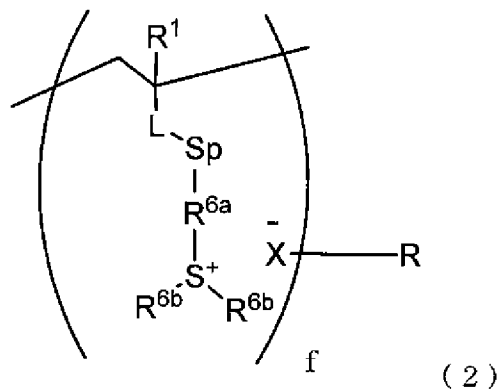
如[1]所記載之聚合物，其中X⁻為選自由烷基硫酸根陰離子、芳基硫酸根陰離子、烷基磺酸根陰離子、芳基磺酸根陰離子、烷基羧酸根陰離子、芳基羧酸根陰離子、二烷基磺醯亞胺陰離子、三烷基磺酸鹽甲基化物陰離子、四苯基硼酸根陰離子所組成之群中之任一者，

X⁻中之烷基及芳基之氫原子之至少1個可被取代基取代，X⁻中之烷基中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

[3]

如[1]或[2]所記載之聚合物，其中上述單元A由下述式(2)表示。

[化2]



(上述通式(2)中，

R^1 、L、Sp、 X^- 及f分別選自與上述通式(1)之 R^1 、L、Sp、 X^- 及f相同之選項，

R^{6a} 為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基，可具有取代基之碳數6~14之伸芳基，可具有取代基之碳數4~12之伸雜芳基，及直接鍵所組成之群中之任一者，上述 R^{6a} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

R^{6b} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基，可具有取代基之碳數6~14之芳基，及可具有取代基之碳數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，上述 R^{6b} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

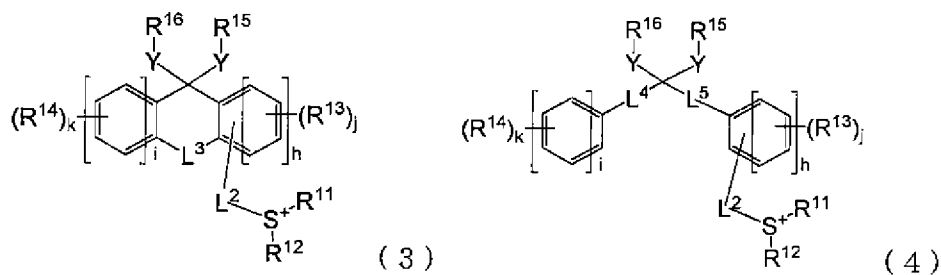
R^{6a} 及2個 R^{6b} 中之2個可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子形成環結構，

鍵結於上述R之f個 X^- 、f個 R^{6a} 、f個 R^{6b} 、f個 R^1 、f個L及f個Sp分別可相同亦可不同)

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之聚合物，其中上述 M^+ 為下述通式(3)或下述式(4)所表示之任一者。

[化3]



(上述式(3)中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具有取代基之碳原子數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，

上述 R^{11} 、 R^{12} 及銑基所鍵結之芳基中之任意2個以上可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子一起形成環結構，

上述 R^{11} 及 R^{12} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

R^{13} 及 R^{14} 分別獨立為選自由烷基、羥基、巰基、伸烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、伸烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳基硫基羰基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜芳基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、(甲基)丙烯醯氧基、羥基(聚)伸烷氧基、胺基、氰基、硝基及鹵素原子所組成之群中之任一者，具有碳之情形時之碳原子數為1~12，且該等可具有取代基，

1個 R^{14} 可經由選自由直接鍵、亞甲基、氧原子、硫原子及2價含氮原子基所組成之群中之任一者而與該 R^{14} 所鍵結之芳基一起相互形成環結構，

R^{15} 及 R^{16} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具有取代基之碳原

子數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，

上述 R^{15} 及 R^{16} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子及伸烷基所組成之群中之任一者相互鍵結而形成環結構，

上述 R^{15} 及 R^{16} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

L^2 為選自由直接鍵，直鍵、支鏈或環狀之碳原子數1~12之伸烷基，碳原子數2~12之伸烯基，碳原子數6~14之伸芳基，碳原子數4~12之伸雜芳基，及該等基經由氧原子、硫原子或2價含氮原子基鍵結而成之基所組成之群中之任一者，

L^3 選自由直接鍵、亞甲基、硫原子、2價含氮原子基、及氧原子所組成之群，

Y為氧原子或硫原子，

h為1~2之整數，

i為1~3之整數，

j於h為1時為0~3之整數，於h為2時為0~5之整數，

k於i為1時為0~4之整數，於i為2時為0~6之整數，於i為3時為0~8之整數，

R^{11} 、 R^{12} 及 R^{14} 中之任一者之1個氫以及 R^{14} 所鍵結之芳基環上之氫原子可被取代為與上述式(1)中之 S_p 之鍵，

上述式(4)中， R^{11} ~ R^{16} 、 L^2 及Y分別獨立地選自與上述式(3)之 R^{11} ~ R^{16} 、 L^2 及Y各者相同之選項，

h為1~2之整數，

i為1~3之整數，

j於h為1時為0~4之整數，於h為2時為0~6之整數，

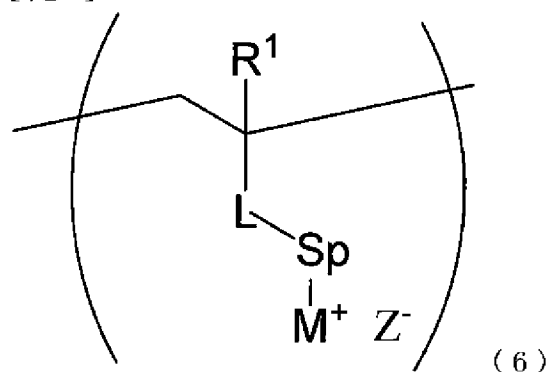
k於i為1時為0~5之整數，於i為2時為0~7之整數，於i為3時為0~9之整數，

L⁴及L⁵分別獨立為選自由直接鍵、碳原子數為2之伸烯基、碳原子數為2之伸炔基、及羰基所組成之群中之任一者))

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之聚合物，其進而具有單元D，上述單元D由下述式(6)表示。

[化4]



(上述通式(6)中，R¹、L、Sp、M⁺選自與上述通式(1)所記載之R¹、L、Sp、M⁺相同之選項，Z⁻為1價陰離子)

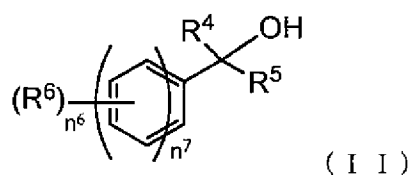
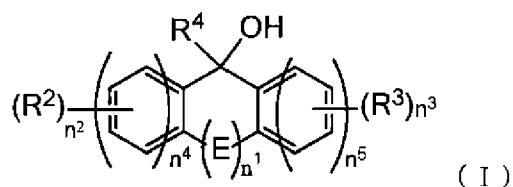
[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之聚合物，其中單元D相對於上述單元A之莫耳比為0~20。

[7]

如[1]至[6]中任一項所記載之聚合物，其進而具有單元C，上述單元C為下述通式(I)或(II)所表示之化合物於該化合物之任一位置與下述式(5)之Sp基鍵結之單元。

[化5]



(上述通式(I)中，

R^2 及 R^3 分別獨立為選自由氫原子、供電子性基、及拉電子性基所組成之群中之任一者，

E為選自由直接鍵、氧原子、硫原子、及亞甲基所組成之群中之任一者，

R^4 為選自由可具有取代基之烷基及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，

n^1 為0或1之整數，

n^4 及 n^5 分別為1~2之整數， $n^4 + n^5$ 為2~4，

n^4 為1時， n^2 為0~4之整數， n^4 為2時， n^2 為0~6之整數，

n^5 為1時， n^3 為0~4之整數， n^5 為2時， n^3 為0~6之整數，

n^2 為2以上且 R^2 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^2 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構，

n^3 為2以上且 R^3 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^3 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構。

上述通式(II)中，

R^4 為選自由可具有取代基之烷基及可具有取代基之烯基所組成之群

中之任一者，

R^5 為選自由氫原子、可具有取代基之烷基、及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，上述 R^5 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，上述 R^5 可與具有該 R^5 之經基亞甲基所鍵結之苯環一起形成環結構，

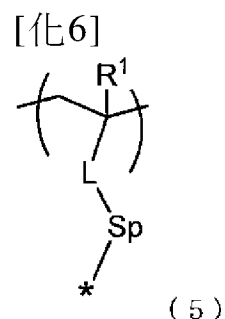
R^6 分別獨立為選自由氫原子、供電子性基、及拉電子性基所組成之群中之任一者，

R^6 中之至少一個為上述供電子性基，

n^6 為0~7之整數，

n^7 為1或2， n^7 為1時， n^6 為0~5之整數， n^7 為2時， n^6 為0~7之整數，

n^6 為2以上且 R^4 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^4 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構)



(上述式(5)中，

R^1 、 L 及 Sp 分別選自與上述通式(1)之 R^1 、 L 及 Sp 相同之選項，

* 表示與上述通式(I)或(II)所表示之化合物之鍵結部位)

[8]

一種抗蝕劑組合物，其含有如[1]至[7]中任一項所記載之聚合物。

[9]

一種構件之製造方法，其包括：

抗蝕劑膜形成步驟，其係使用如[8]所記載之抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；

光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；
及

圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

[10]

如[9]所記載之構件之製造方法，其中上述顯影液為有機溶劑。

[11]

如[9]或[10]所記載之構件之製造方法，其中於上述光微影步驟中，在上述粒子束或電磁波之曝光後進而照射能量低於上述粒子束或電磁波之第2活性能量線。

[12]

如[9]至[11]中任一項所記載之構件之製造方法，其中上述粒子束為電子束，上述電磁波為極紫外線。

[13]

一種圖案形成方法，其包括：抗蝕劑膜形成步驟，其係使用如[8]所記載之抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；

光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；
及

圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

[14]

如[13]所記載之圖案形成方法，其中上述顯影液為有機溶劑。

[15]

如[13]或[14]所記載之圖案形成方法，其中於上述光微影步驟中，在上述粒子束或電磁波之曝光後進而照射能量低於上述粒子束或電磁波之第2活性能量線。

[發明之效果]

【0020】 本發明之一個態樣之聚合物於用作抗蝕劑組合物時，藉由粒子束或電磁波等之照射而分解，發生極性轉換，並且f價陰離子質子化而產生酸。藉此，經由陰離子所形成之聚合物分解，聚合物分子間之交聯結構消除，藉此聚合物之溶解性發生變化。因此，包含上述聚合物之抗蝕劑組合物除基於單元A之分解而發生極性轉換以外，亦能夠藉由聚合物分解而使溶解性大幅地變化，若使用本發明之一個態樣之聚合物進行圖案形成，則感度及顯影對比度特性優異。

【實施方式】

【0021】 本發明中，所謂「粒子束或電磁波」，不僅包括電子束及極紫外線，亦包括紫外線等，較佳為電子束或極紫外線。

本發明中，「粒子束或電磁波照射」係指對聚合物之至少一部分照射粒子束或電磁波。聚合物之一部分經粒子束或電磁波照射後，聚合物之特定部分被激發或離子化，而產生活性種。發生上述單元之一部分被該活性種分解、或該活性種加成至上述單元、及上述單元之氫因該活性種而脫離等中之至少任一個二級反應，產生自由基或酸。此處「活性種」係指自由基陽離子、自由基及電子等。

本發明中，所謂「極性轉換」，表示藉由照射粒子束或電磁波而直

接或間接地自離子性變化為非離子性，疏水性提高。

以下，對本發明具體進行說明，但本發明並不限定於此。

【0022】 <1> 聚合物

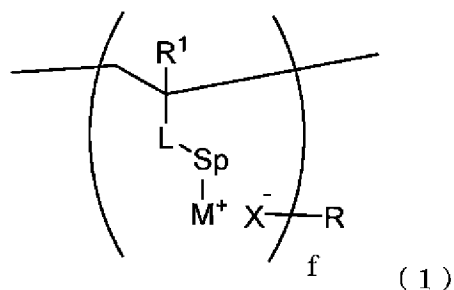
作為本發明之一個態樣的聚合物包含：單元A，其具有特定之鎊鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；及含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子。

【0023】 (單元A)

上述單元A具有特定之鎊鹽結構。具體而言，該鎊鹽結構係藉由對聚合物之至少一部分照射粒子束或電磁波而發生極性轉換者。即，上述單元A之特徵在於，其係包含f價陰離子及具有與該f價陰離子對應之陽離子基之f個單元，且該f個單元彼此以上述f價陰離子鍵結而成之單元群。

具體而言，例如可例舉下述式(1)所示者。

【0024】 [化7]



【0025】 上述通式(1)中，M⁺為銻陽離子基或銻陽離子基。

【0026】 L只要能夠將構成聚合物之主鏈與上述鎊鹽結構鍵結，則無特別限制，除直接鍵以外，例如還可例舉選自由羰氧基、羰基胺基、伸苯二基、伸萘二基、伸苯二基氧基、伸萘二基氧基、伸苯二基羰氧基、伸萘二基羰氧基、伸苯二基氧基羰基及伸萘二基氧基羰基等所組成之群中之任一者。

作為L，就能夠容易地合成之方面而言，較佳為羰氧基等。

【0027】 S_p 只要能夠成為上述L與上述鎊鹽之間隔基，則無特別限制，例如為直接鍵，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，及可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基之任一者，上述 S_p 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

【0028】 作為 S_p 之碳數1~6之直鏈伸烷基，可例舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正戊基及伸正己基等。

作為 S_p 之碳數1~6之支鏈伸烷基，可例舉：伸異丙基、伸異丁基、伸第三基、伸異戊基、伸第三戊基、2-乙基伸己基等。

【0029】 作為 S_p 之碳數1~6之環狀之伸烷基，可例舉：伸環丙基、伸環丁基、伸環戊基及伸環己基等。

S_p 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。作為2價含雜原子基，可例舉選自由-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-N(R^{Sp})-、-N(Ar^{Sp})-、-S-、-SO-及-SO₂-等所組成之群中之基等。其中，較佳為不具有-O-O-、-S-S-及-O-S-等雜原子之連續連結，作為至少1個亞甲基被取代為2價含雜原子基之 S_p ，例如可例舉：2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基、2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基、2-甲氧基丙氧基及3-甲氧基丙氧基等聚伸烷氧基；2-甲硫基乙硫基及2-乙硫基乙硫基等聚伸烷基硫基；及2-甲硫基乙氧基及2-乙氧基乙硫基等聚伸烷氧基硫基等。然而，本發明之若干態樣並不限定於此。

作為上述 R^{Sp} ，可例舉直鏈、支鏈或環狀之碳數1~12之烷基，作為 Ar^{Sp} ，可例舉苯基及萘基等碳數12以下之芳基。

【0030】 作為 S_p 可具有之取代基(以下，亦稱為「第1取代基」)，可

例舉：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子等鹵素原子；羥基；直鏈或環狀之碳數1~12之烷基；取代該烷基之至少1個亞甲基而於骨架中含有選自由-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-N(R^{Sp})-、-N(Ar^{Sp})-、-S-、-SO-及-SO₂-所組成之群中之1種2價含雜原子基的烷基；芳基；及雜芳基等。

再者，上述R^{Sp}及Ar^{Sp}可成為第1取代基。於Sp具有上述第1取代基之情形時，Sp之碳原子數較佳為亦包含第1取代基之碳原子數在內之碳原子數為1~6。

關於作為Sp之第1取代基之烷基、骨架中含有上述2價含雜原子基之烷基，可例舉上述Sp之伸烷基成為1價之烷基。

關於作為Sp之第1取代基之芳基，可例舉與上述Ar^{Sp}相同者。

關於作為Sp之第1取代基之雜芳基，可例舉具有呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、哌喃、吡啶、嘧啶及吡啶等骨架之基。

Sp亦可為直接鍵，較佳為成為間隔基結構者，以使分子容易運動。較佳可例舉伸烷基、伸烷氧基及伸烷基羰氧基等。

【0031】 R¹為選自由氫原子，直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，及直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基所組成之群中之任一者，該R¹中之上述烷基及烯基中之至少1個氫原子可被取代基取代。R¹可具有之取代基可例舉與上述第1取代基相同者。

【0032】 作為R¹之碳數1~6之直鏈烷基，可例舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基及正己基等。

作為R¹之碳數1~6之支鏈烷基，可例舉：異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、2-乙基己基等。

作為 R^1 之碳數1~6之環狀烷基，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基及環己基等。

【0033】 作為 R^1 之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基，可例舉：上述中所示之直鏈烷基、支鏈烷基及環狀烷基之碳-碳單鍵之至少1個被取代為碳-碳雙鍵者。

又，亦可為 R^1 之上述烷基及烯基中之至少1個氫原子被取代為氟原子而成之氟化烷基及氟化烯基。作為氟化烷基，較佳為三氟甲基等。

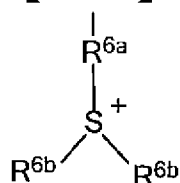
亦可為全部氫原子被取代為上述第1取代基而成者。於 R^1 具有上述第1取代基之情形時， R^1 之碳原子數較佳為包含第1取代基之碳原子數在內之碳原子數為1~6。

【0034】 作為上述單元A，較佳可例舉：於上述式(1)中， R^1 為氫原子或直鏈烷基，L為羰氧基、羰基胺基或伸苯二基者。

又，作為上述單元A，就LWR之觀點而言，較佳為如下單元：L為羰氧基或羰基胺基， S_p 為直接鍵， R^1 為甲基，且該甲基具有上述第1取代基中之碳數1~4烷基、鹵素原子及芳基之至少任一者。作為具有上述第1取代基之 R^1 尤佳者可例舉：乙基、異丙基、丁基、鹵化甲基(氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基等)及苄基等。

【0035】 M^+ 係具有鍵結於 S_p 之鍵結鍵之銻陽離子基或鏷陽離子基，具體而言，可例舉下述通式(a1)及(a2)所示者等。

【0036】 [化8]



(a 1)



(a 2)

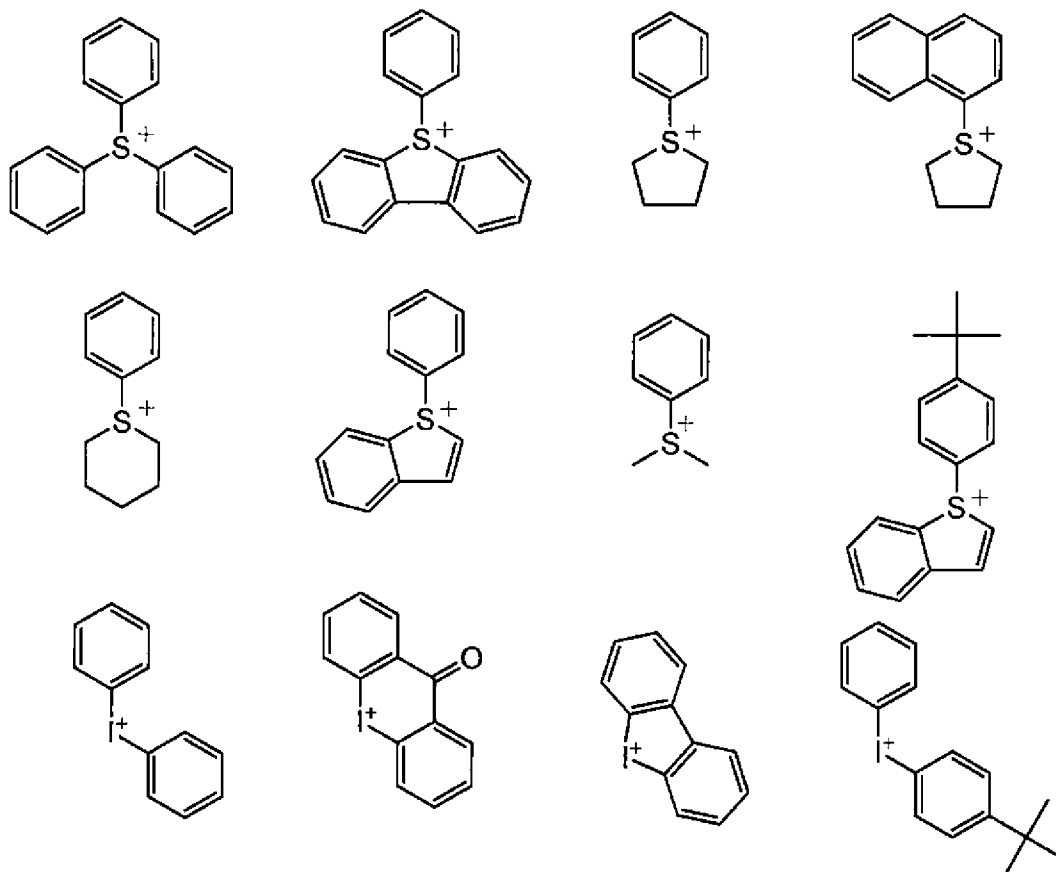
【0041】 作為 R^{6a} 及 R^{6b} 之取代基，可例舉與上述 S_p 可具有之第1取代基相同之取代基等。於 R^{6a} 及 R^{6b} 具有上述第1取代基之情形時， R^{6a} 及 R^{6b} 之碳原子數較佳為亦包含第1取代基之碳原子數在內之碳原子數為1~6。

上述式(a1)中， R^{6a} 及2個 R^{6b} 中之任意2個可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子一起形成環結構。

作為上述2價含氮原子基，可例舉上述2價含雜原子基中之含有氮原子者，具體而言，可例舉： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R^{Sp})-$ 及 $-N(Ar^{Sp})-$ 等。

【0042】 關於作為 M^+ 之銻陽離子基，例如可例舉具有於下述所示之結構之任一位置與上述 S_p 鍵結之鍵結鍵之1價基。再者，下述所示之化合物亦可於相當於上述 R^{6a} 及 R^{6b} 之部分具有上述取代基。

【0043】 [化10]



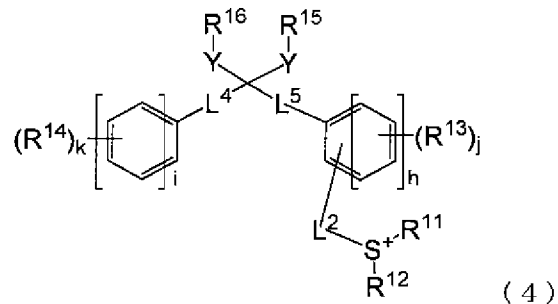
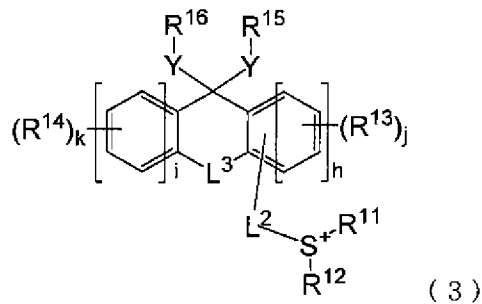
【0044】單元A之陰離子為f價陰離子。具體而言，為 $R(X^-)_f$ 所示之f價陰離子。

R為碳數1~6之f價烴基，R中之至少1個氫原子可被取代基取代(以下，亦稱為「第2取代基」)。作為f為2時之2價烴基，可例舉伸烷基、伸芳基、伸雜芳基等。作為f為3時之3價烴基，可例舉將上述2價取代基變為3價者。作為上述第2取代基，除上述第1取代基以外，亦可例舉胺基等。作為上述第2取代基，較佳為氟原子等。

【0045】 X^- 為1價陰離子基，可例舉選自由烷基硫酸根陰離子、芳基硫酸根陰離子、烷基磺酸根陰離子、芳基磺酸根陰離子、烷基羧酸根陰離子、芳基羧酸根陰離子、二烷基磺醯亞胺陰離子、三烷基磺酸鹽甲基化物陰離子、四苯基硼酸根陰離子等所組成之群中之任一者。 X^- 中之烷基及芳基之氫原子之至少1個可被取代為上述第2取代基。

由使上述 M^+ 具有縮醛部位或硫代縮醛部位，若於光微影步驟中，在上述粒子束或電磁波之曝光後，進而照射能量低於上述粒子束或電磁波之第2活性能量線，則會促進上述單元A之分解，因此能夠成為高感度。

【0050】 [化12]



【0051】 具體而言，藉由使上述單元A之鎬鹽之 M^+ 具有縮醛部位或硫代縮醛部位，而對於紫外線或可見光等上述第2活性能量線不具有顯著之吸收。另一方面，藉由利用粒子束或電磁波等上述第1活性能量線所產生之酸，在不破壞上述鎬鹽作為光酸產生劑之功能之情況下，上述縮醛部位或硫代縮醛部位去保護，上述鎬鹽轉化為酮衍生物。該酮衍生物對上述第1活性能量線及第2活性能量線具有吸收。

【0052】 因此，上述 M^+ 為上述通式(3)或上述式(4)所表示之任一者的本發明之一個態樣之聚合物在用作抗蝕劑組合物時，藉由照射粒子束或電磁波等第1能量線，上述單元A之鎬鹽結構分解，發生自離子性變為非離子性之較大之極性轉換，而產生酸。進而，經上述第1活性能量線照射之上述組合物中之上述單元A之鎬鹽結構由於酸而發生結構變化，藉此，轉化為對第2活性能量線具有吸收之酮衍生物。藉由對生成有上述酮衍生物之上述組合物照射紫外線或可見光等第2活性能量線，而高效率地產生酸，因此上述組合物高感度化且LWR等圖案特性優異。就該方面而言，本發明之一個態樣之聚合物較佳為用於如下步驟，其具有2段照射，即，在照射上述第1活性能量線後，對上述第1活性能量線所照射之部分進行上

述第2活性能量線之照射。上述酮衍生物於抗蝕劑膜中生成於經上述第1活性能量線照射之照射部，因此藉由進而照射第2活性能量線，能夠於上述第1活性能量線之照射部增大酸產生量。

【0053】 上述式(3)中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具有取代基之碳原子數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者。

上述 R^{11} 及 R^{12} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。作為上述2價含雜原子基，可例舉與上述Sp中之2價含雜原子基相同者。

【0054】 上述 R^{11} 、 R^{12} 及銻基所鍵結之芳基中之任意2個以上可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子一起形成環結構。

作為上述2價含氮原子基，可例舉上述2價含雜原子基中含有氮原子之2價基。

【0055】 作為 R^{11} 及 R^{12} 中之取代基(以下，亦稱為「第3取代基」)，可例舉：羥基、氰基、銻基、羧基、烷基($-R^e$)、烷氧基($-OR^e$)、醯基($-COR^e$)、烷氧基羰基($-COOR^e$)、芳基($-Ar$)、芳氧基($-OAr$)、胺基、烷基胺基($-NHR^e$)、二烷基胺基($-N(R^e)_2$)、芳基胺基($-NHAr$)、二芳基胺基($-N(Ar)_2$)、N-烷基-N-芳基胺基($-NR^eAr$)膦基、矽烷基、鹵素原子、三烷基矽烷基($-Si-(R^e)_3$)、該三烷基矽烷基之烷基之至少1個被取代為Ar而成之矽烷基、烷基硫基($-SR^e$)及芳基硫基($-SAr$)等，但並不限於該等。

以下對 R^e 及Ar進行說明。

【0056】 上述第3取代基中之上述 R^e 較佳為碳原子數1以上之烷基。

又，更佳為碳原子數20以下。作為碳原子數1以上之烷基之具體例，例如較佳可例舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基及正癸基等直鏈狀烷基；異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、2-乙基己基等支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、金剛烷-1-基、金剛烷-2-基、降萘烷-1-基及降萘烷-2-基等脂環式烷基；該等之氫之1個被取代為三甲基矽烷基、三乙基矽烷基及二甲基乙基矽烷基等三烷基矽烷基而成之矽烷基取代烷基；該等之氫原子之至少1個被取代為氰基或氟基等而成之烷基等。上述烷基中之碳-碳單鍵亦可被取代為碳-碳雙鍵。

【0057】 上述第3取代基中之Ar較佳為芳基或雜芳基。所謂雜芳基，較佳為環結構中含有1個以上雜原子之芳基。作為上述芳基或雜芳基之具體例，較佳可例舉：苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、蔥基、菲基、并環戊二烯基、茛基、二環戊二烯并苯基、茈基、萘基、并環庚三烯基、稠四苯基、茈基、蒽基、稠四苯基、呋喃基、噻吩基、吡喃基、硫基吡喃基、吡咯基、咪唑基、嘔唑基、噻唑基、吡啶基、異苯并呋喃基、苯并呋喃基、異苯并哌喃基、苯并哌喃基、吲哚基、異吲哚基、苯并咪唑基、吡啶基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、哌喃基、吡啶基、嘧啶基及吡嗪基等碳原子數20以下者。

【0058】 上述第3取代基可設為進而具有第3取代基之基，該基亦可進而具有第2取代基。於 R^{11} 及 R^{12} 之烷基等具有上述第3取代基之情形時， R^{11} 及 R^{12} 之碳原子數較佳為亦包含第3取代基之碳原子數在內之碳原子數為1~20。於第3取代基進而具有第3取代基之情形或上述基進而具有第3取代基之情形時， R^{11} 及 R^{12} 之碳原子數較佳為包含複數個第3取代基在內

之碳原子數為1~20。作為 R^{11} 及 R^{12} 具有第3取代基，且該第3取代基進而具有第3取代基之情形時之 R^{11} 及 R^{12} ，例如可例舉具有乙二醇鏈或硫乙二醇鏈之基。

【0059】 R^{13} 及 R^{14} 分別獨立為選自由烷基、羥基、巰基、伸烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、伸烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳基硫基羰基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜芳基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、(甲基)丙烯醯氧基、羥基(聚)伸烷氧基、胺基、氰基、硝基及鹵素原子所組成之群中之任一者，具有碳之情形時之碳原子數為1~12，且該等可具有取代基(以下，亦稱為「第4取代基」)。

【0060】 1個 R^{14} 可經由選自由直接鍵、亞甲基、氧原子、硫原子及2價含氮原子基所組成之群中之任一者與該 R^{14} 所鍵結之芳基一起相互形成環結構。

【0061】 作為 R^{13} 及 R^{14} 中之第4取代基，可例舉與上述第4取代基相同者。

【0062】 於 R^{13} 及 R^{14} 之烷基等具有上述第4取代基之情形時， R^{13} 及 R^{14} 之碳原子數較佳為亦包含第4取代基之碳原子數在內之碳原子數為1~20。

【0063】 於具有 R^{13} 及 R^{14} 之烷基時，該烷基之亞甲基之至少1個可被取代為上述2價含雜原子基。但是，較佳為不具有-O-O-、-S-S-及-O-S-等雜原子之連續連結。作為該亞甲基之至少1個可被取代為上述2價含雜原子基之 R^{13} 及 R^{14} ，例如可例舉：2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基、2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基、2-甲氧基丙氧基及3-甲

氧基丙氧基等聚伸烷氧基；2-甲硫基乙硫基及2-乙硫基乙硫基等聚伸烷基硫基；及2-甲硫基乙氧基及2-乙氧基乙硫基等聚伸烷氧基硫基等。然而，本發明之若干態樣並不限定於此。

【0064】 作為較佳之 R^{14} ，當為芳基硫基、烷基硫基、具有上述第4取代基之胺基、羥基、烷氧基等時，成為酮衍生物時之第2活性能量線之吸收變大，因此就酸產生效率之觀點而言較佳。

R^{14} 為芳基硫基、烷基硫基、具有上述第4取代基之胺基、羥基、烷氧基時， R^{14} 較佳為相對於縮醛部位或硫代縮醛部位之鍵結位置為對位。該等取代基為對位時，有成為酮衍生物時第2活性能量線之吸收變大之傾向。

【0065】 R^{15} 及 R^{16} 較佳為分別獨立地選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具有取代基之碳原子數4~12之雜芳基所組成之群。

上述 R^{15} 及 R^{16} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子及伸烷基所組成之群中之任一者相互鍵結而形成環結構，

上述 R^{15} 及 R^{16} 中之至少1個亞甲基可被取代為上述2價含雜原子基。

【0066】 R^{15} 及 R^{16} 中之取代基可例舉與上述第3取代基相同者。

【0067】 L^2 較佳為選自由直接鍵，直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之伸烷基，碳原子數2~12之伸烯基，碳原子數6~14之伸芳基，碳原子數4~12之伸雜芳基，及該等基經由氧原子、硫原子或上述2價含氮原子基鍵結而成之基所組成之群。

【0068】 L^3 較佳為選自由直接鍵、亞甲基、硫原子、上述2價含氮

原子基、及氧原子所組成之群。

【0069】 Y為氧原子或硫原子。

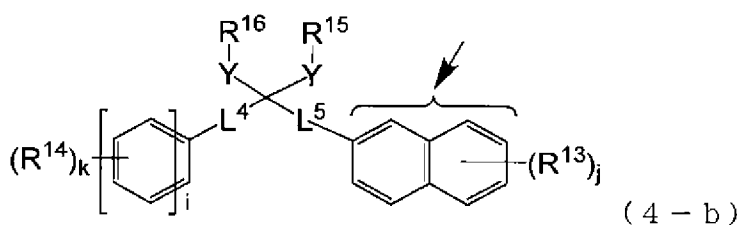
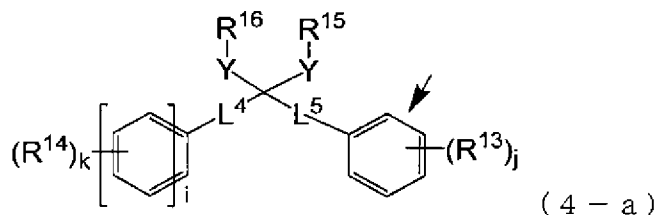
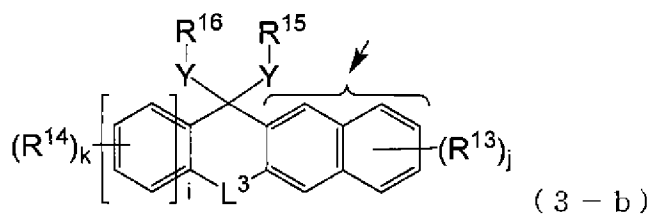
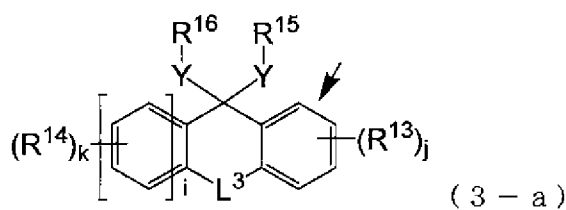
h為1~2之整數，i為1~3之整數。

j於h為1時為0~3之整數，於h為2時為0~5之整數。

k於i為1時為0~4之整數，於i為2時為0~6之整數，於i為3時為0~8之整數。

【0070】 本發明之一個態樣中，單元A中之鎬鹽結構較佳為單陽離子。於上述通式(3)及上述通式(4)中之h為1~2時，鎬陽離子亦較佳為單陽離子。上述通式(3)中之 L^2 於h為1~2各者時，與下述通式(3-a)~(3-b)之箭頭所示之伸芳基上之任意1個氫原子進行取代。上述通式(4)中之 L^2 亦同樣地，於h為1~2各者時，與下述通式(4-a)~(4-b)之箭頭所示之伸芳基上之任意1個氫原子進行取代。

【0071】 [化13]



【0072】 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{14} 之中之任一者之1個氫以及 R^{14} 所鍵結之芳基環上之氫原子可被取代為與上述式(1)中之 S_p 之鍵。

上述式(4)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及 Y 分別獨立地選自與上述式(3)之 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及 Y 各者相同之選項。

h 為1~2之整數， i 為1~3之整數。

j 於 h 為1時為0~4之整數，於 h 為2時為0~6之整數。

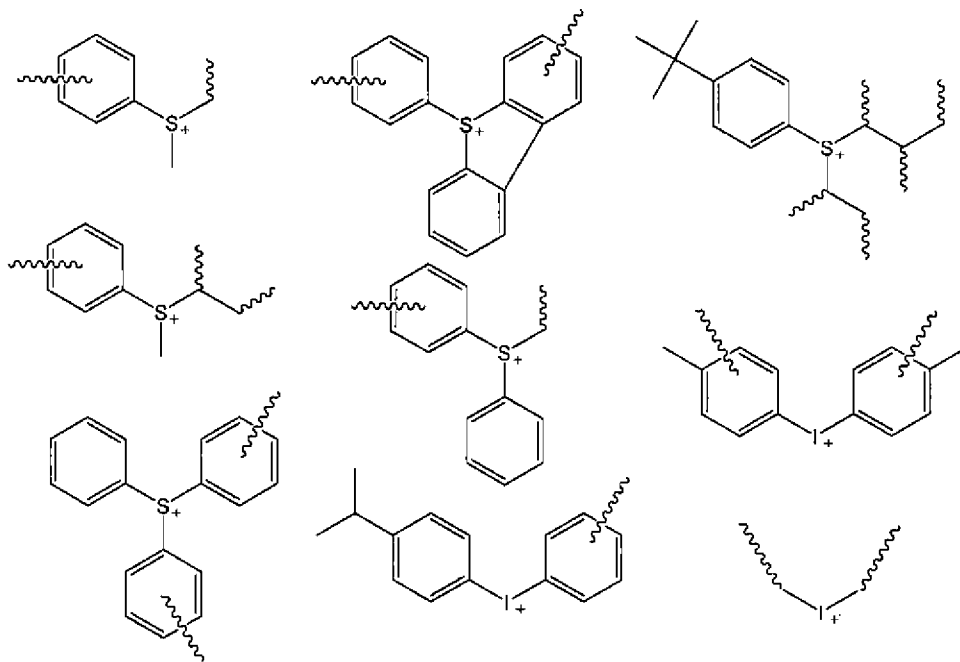
k 於 i 為1時為0~5之整數，於 i 為2時為0~7之整數，於 i 為3時為0~9之整數。

L^4 及 L^5 分別獨立為選自由直接鍵、碳原子數為2之伸烯基、碳原子數為2之伸炔基、及羰基所組成之群中之任一者。

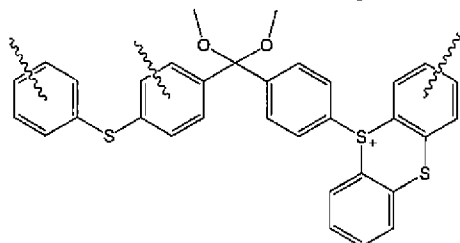
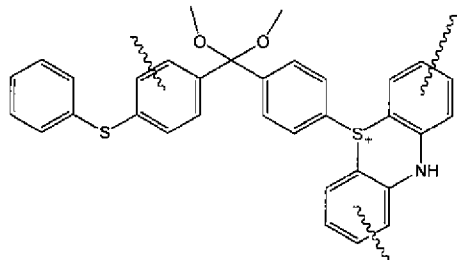
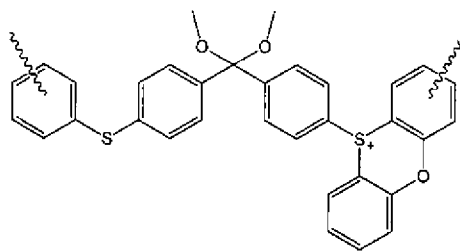
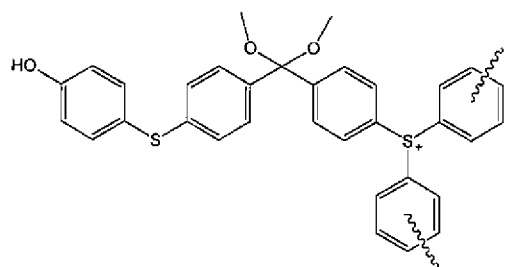
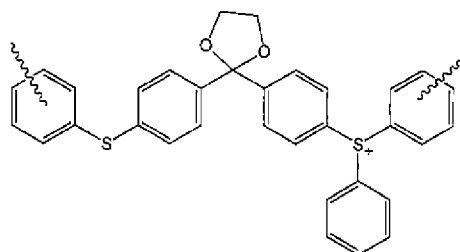
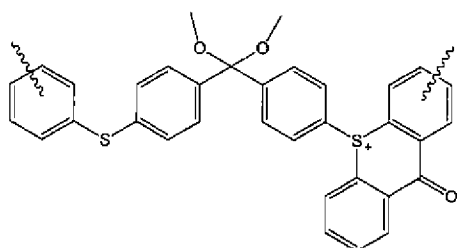
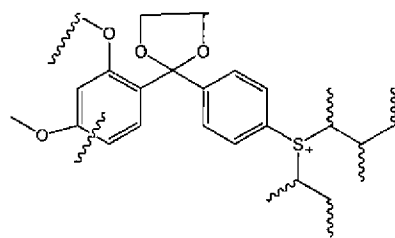
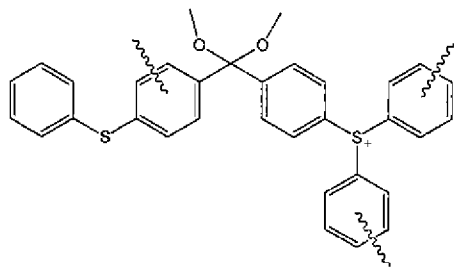
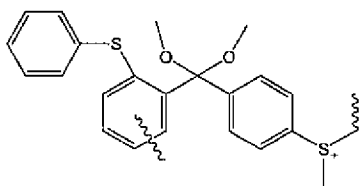
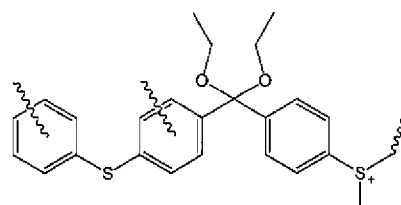
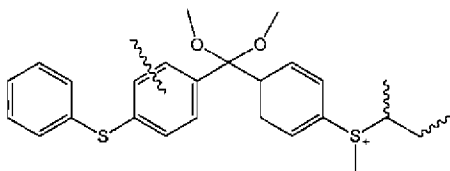
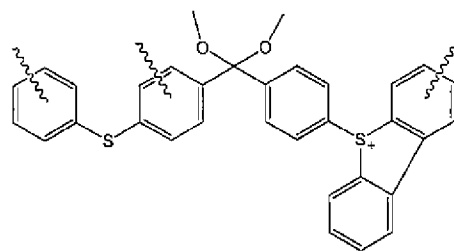
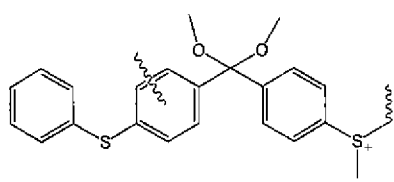
【0073】 本發明之一個態樣中，單元A中所含之鎬鹽結構之陽離子(M^+)可例示具有下述所示之銻陽離子者。下述所示之銻陽離子中之波形線

表示與上述式(1)中之 S_p 之鍵結部位，於同一結構中具有複數個波形線之情形時，較佳為任一者與上述 S_p 鍵結。然而，本發明之若干態樣並不限定於此。

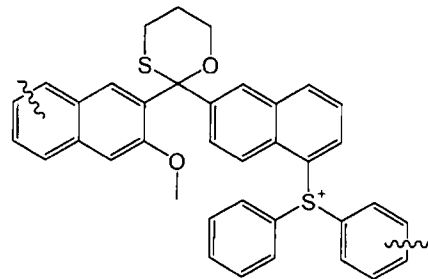
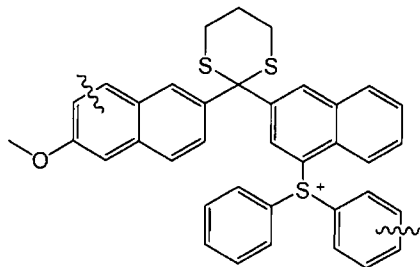
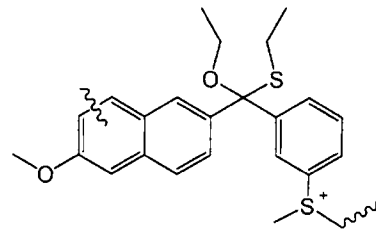
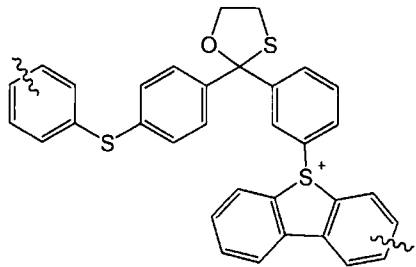
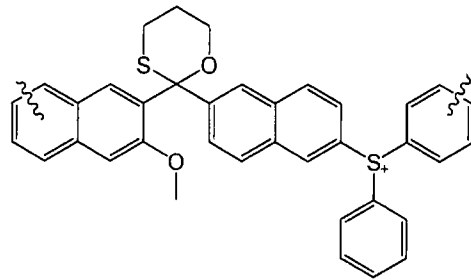
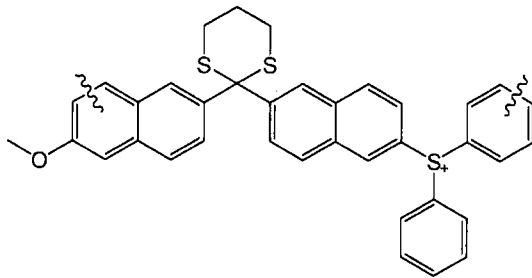
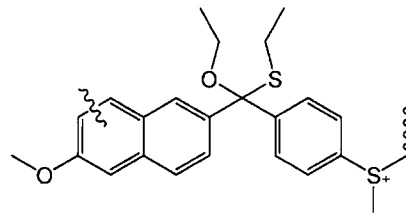
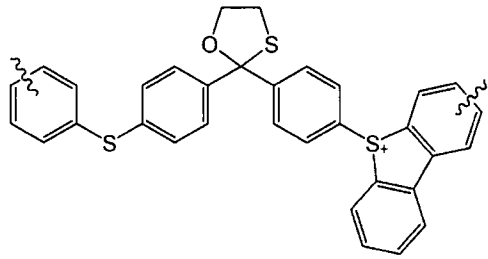
【0074】 [化14]



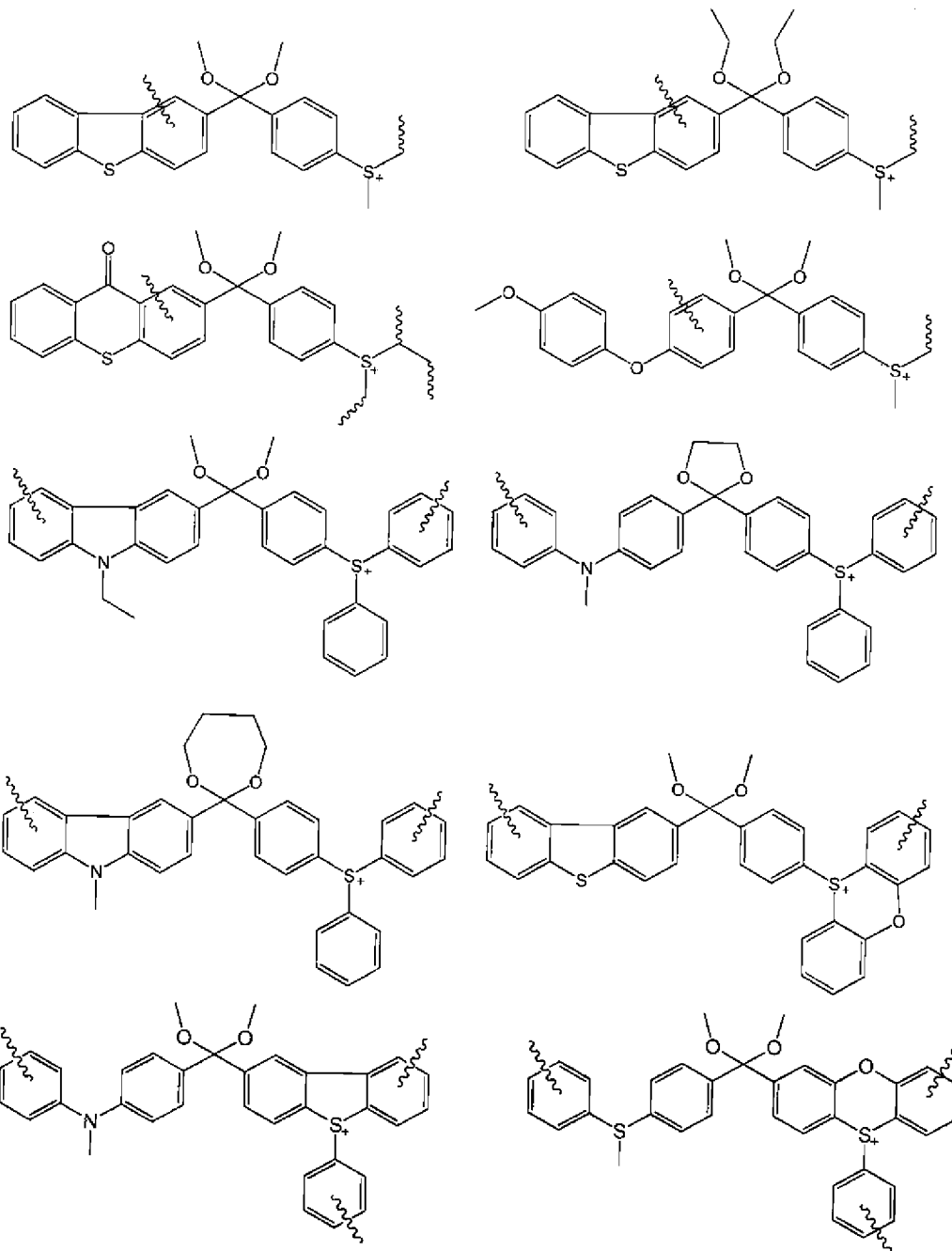
【0075】 [化15]



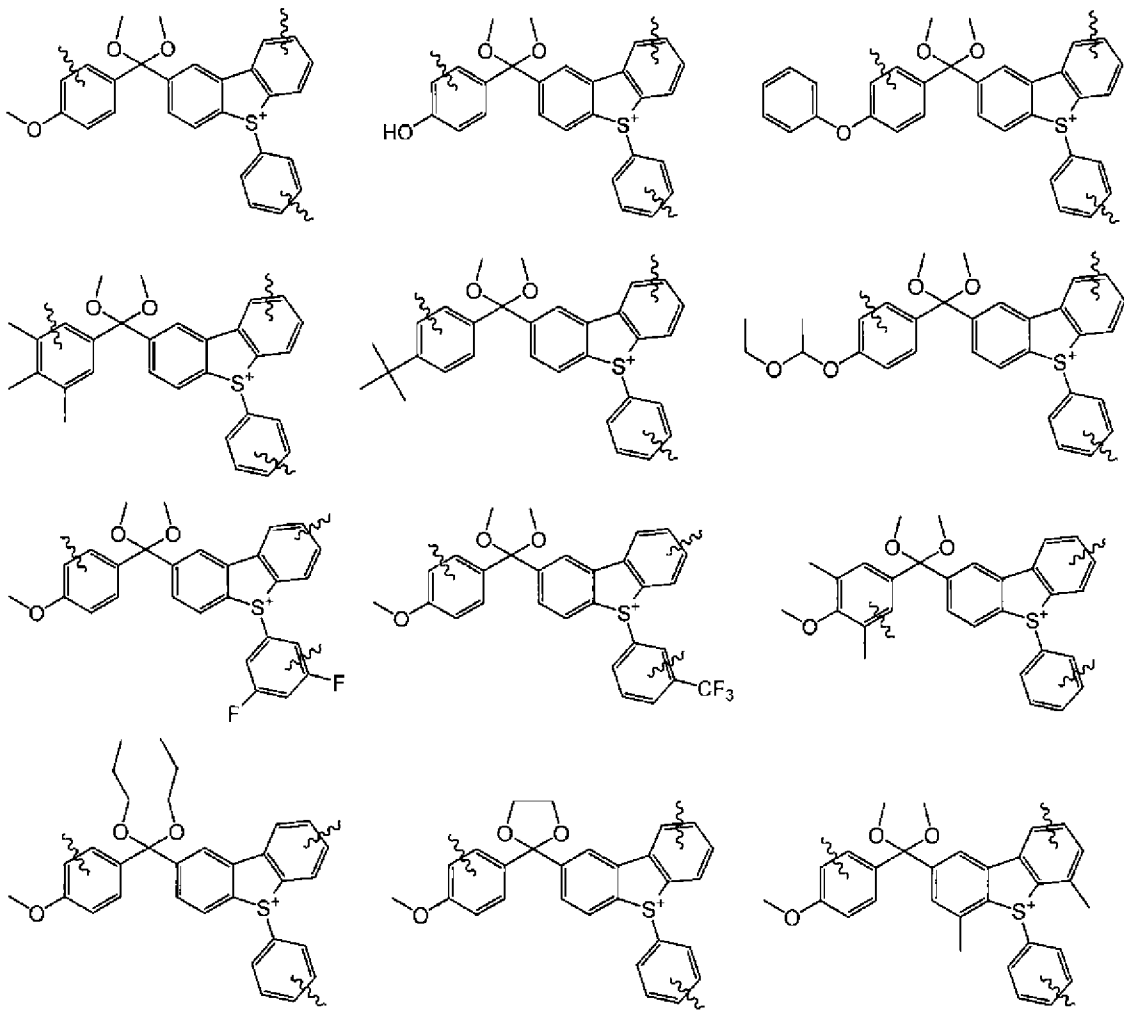
【0076】 [化16]



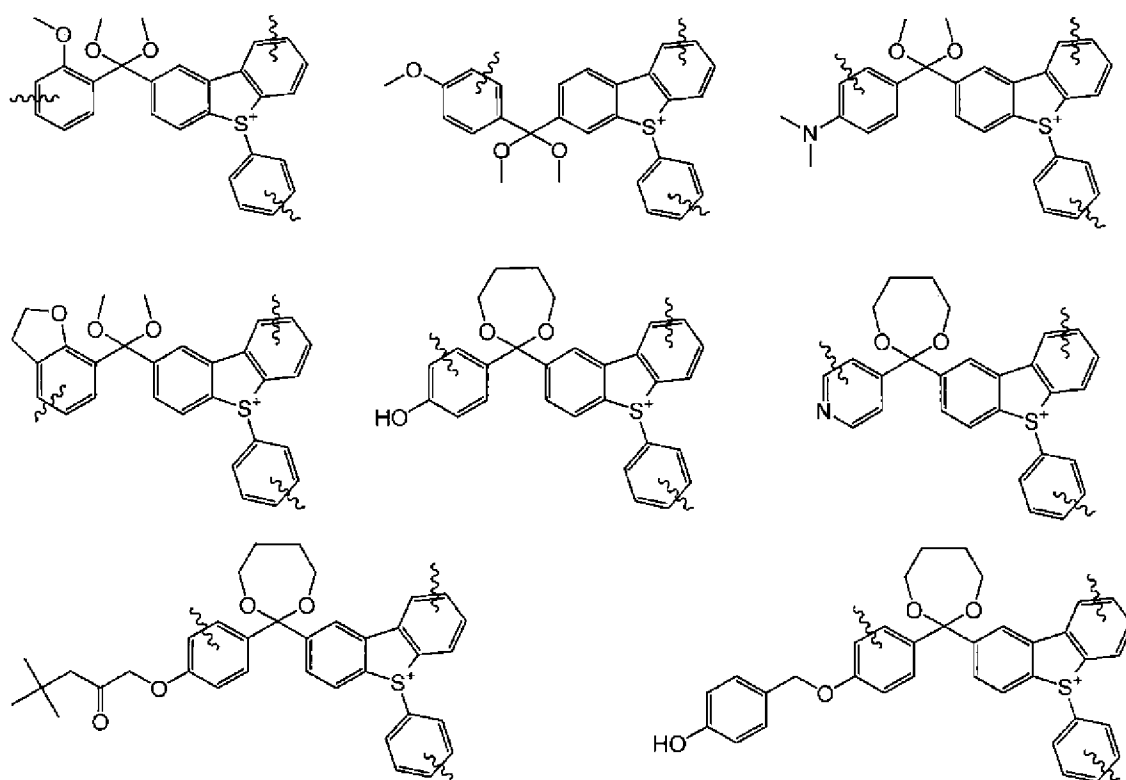
【0077】 [化17]



【0078】 [化18]



【0079】 [化19]



【0080】 上述單元A之陰離子只要為f價陰離子，則無特別限定，就於光阻圖案形成中提高顯影對比度之方面而言，具體而言可例舉：四氟琥珀酸二陰離子、六氟戊二酸二陰離子、八氟己二酸二陰離子、2,2-二氟(2-氧基磺醯基)乙酸二陰離子、L-磺基丙胺酸二陰離子、草醯乙酸二陰離子、磺基琥珀酸二陰離子、磺基琥珀酸三陰離子、檸檬酸三陰離子等。

【0081】 本發明之一個態樣亦可於上述聚合物中具有2種以上之上述單元A。例如，亦較佳為其中一者用作光酸產生劑單元A，另一者用作光崩解性鹼單元A。上述光崩解性鹼單元A較佳為將酸強度較上述光酸產生劑單元A低者與上述光酸產生劑單元A組合使用。

又，於上述聚合物中具有2種以上之上述單元A之情形時，亦可使用鎬鹽結構部分相同且R¹或L等之取代基不同之單元。

【0082】 本發明之一個態樣之單元A所包含之鎬鹽結構較佳為365

nm之莫耳吸光係數未達 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ ，更佳為未達 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

又，於本發明之若干態樣之單元A中所含之鎢鹽結構具有縮醛部位或硫代縮醛部位之情形時，該縮醛部位或硫代縮醛部位經去保護後之酮衍生物較佳為365 nm之莫耳吸光係數為 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上，更佳為 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上。

上述酮衍生物之365 nm之莫耳吸光係數較佳為本發明之一個態樣之單元A中所含之鎢鹽結構之365 nm之莫耳吸光係數的5倍以上，更佳為10倍以上，進而較佳為20倍以上。

為了實現上述特性，只要設為具有上述式(3)或(4)所表示之陽離子之鎢鹽即可。

【0083】(單元B)

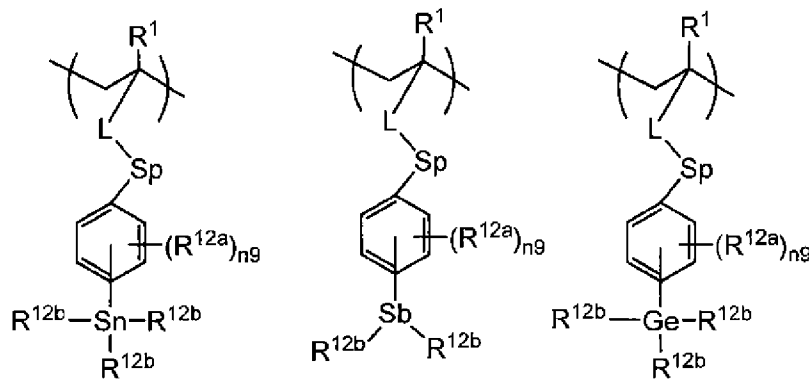
本發明之一個態樣中之聚合物進而含有具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子的含有有機金屬化合物之單元(以下，亦稱為「單元B」)。

上述單元B中所含有之金屬原子只要對EUV或電子束具有較高之吸收，則無特別限定，除上述金屬原子以外，亦可為週期表第10~16族之原子。

作為上述單元B，較佳為烷基及芳基錫、烷基及芳基銻、烷基及芳基鏷、或烷基及芳基鉍結構於該結構之任一位置鍵結於下述式(5)之*部分之單元。關於式(5)，將於後述之單元C部分進行說明。

單元B於EUV照射下之二次電子產生效率較高，能夠提高上述單元A之分解效率。作為單元B，只要含有EUV吸收較高之上述金屬原子，則無特別限制，例如具體可例舉下述所示之單元。

【0084】 [化20]



【0085】 上述通式中， R^{12a} 較佳為分別獨立為選自由氫原子及烷基所組成之群中之任一者。作為 R^{12a} 之烷基亦可具有取代基。

作為上述烷基，可例舉：甲基、乙基、異丙基、正異丙基、第二丁基、第三丁基、正丁基、戊基等碳數1~5之直鏈狀或支鏈狀之烷基。

作為上述烷基可具有之取代基，可例舉：羥基、磺醯氧基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、氰基、甲氧基、乙氧基等。

上述式中，於2個以上之 R^{12a} 不為氫原子時，該 R^{12a} 不為氫原子之2個 R^{12a} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者形成環結構。

上述式中，2個 R^{12b} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者形成環結構。

n^9 為0~4之整數。

【0086】 上述通式中， R^{12b} 為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基，可具有取代基之碳數6~14之芳基，可具有取代基之碳數4~12之雜芳基，及直接鍵所組成之群中之任一者。

作為 R^{12b} 之直鏈、支鏈或環狀之烷基，可例舉與上述 R^{2b} 之烷基相同者。

作為 R^{12b} 之直鏈、支鏈或環狀之烯基，可例舉與上述 R^{2b} 之烯基相同者。

【0087】 作為 R^{12b} 之碳數6~14之芳基，可例舉與上述 R^{2b} 之芳基相同者。作為 R^{12b} 之碳數4~12之雜芳基，可例舉與上述 R^{2b} 之雜芳基相同者。

2個以上之 R^{12a} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者形成環結構。又，亦可3個 R^{12b} 中之任意2個相互鍵結，與該等所鍵結之金屬原子一起形成環結構。

作為 R^{12a} 與 R^{12b} 可具有之取代基，可例舉與上述 Sp 所具有之上述第1取代基相同者。

【0088】 作為上述單元B，較佳可例舉：於下述式(5)中， R^1 為氫原子或直鏈烷基，L為羰氧基或仲苯二基者。

又，作為單元B，就LWR之觀點而言，較佳為如下單元：L為羰氧基或羰基胺基， Sp 為直接鍵， R^1 為甲基，且該甲基具有上述第1取代基中之碳數1~4烷基、鹵素原子及芳基之至少任1個以上。作為具有上述第1取代基之 R^1 尤佳者可例舉：乙基、異丙基、丁基、鹵化甲基(氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基等)及苄基等。

【0089】 作為單元B，具體而言，可例舉包含如下單體之單元：4-乙烯基苯基-三苯基錫、4-乙烯基苯基-三丁基錫、4-異丙烯基苯基-三苯基錫、4-異丙烯基苯基-三甲基錫、丙烯酸三甲基錫、丙烯酸三丁基錫、丙烯酸三苯基錫、甲基丙烯酸三甲基錫、甲基丙烯酸三丁基錫、甲基丙烯酸三苯基錫、4-乙烯基苯基-二苯基錫、4-異丙烯基苯基-二苯基錫、4-乙烯基苯基-三苯基鍺、4-乙烯基苯基-三丁基鍺、4-異丙烯基苯基-三苯基鍺及

4-異丙烯基苯基-三甲基銻等。

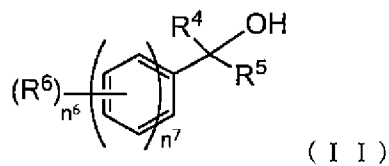
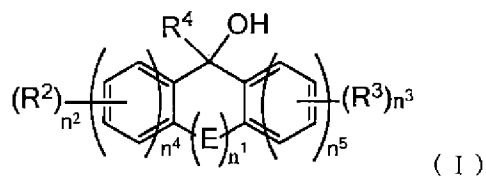
藉由使上述聚合物含有上述單元B，能夠於照射粒子束或電磁波時提高二次電子之產生效率。

本發明之一個態樣亦可於上述聚合物中具有2種以上之上述單元B。

【0090】 (單元C)

本發明之一個態樣之聚合物較佳為進而具有單元C，上述單元C為下述通式(I)或(II)所表示之化合物於該化合物之任一位置與下述式(5)之Sp基鍵結之單元。

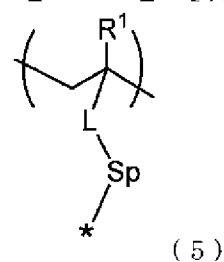
【0091】 [化21]



【0092】 上述單元C例如較佳為上述通式(I)或(II)所表示之化合物於該化合物之任一位置與下述式(5)之Sp基鍵結之單元。

關於含有上述單元C之上述聚合物，於因單元A之分解而產生之酸之作用下，羥基脫離，藉此疏水性提高，能夠提高顯影對比度。

【0093】 [化22]



【0094】 上述式(5)中，R¹、L及Sp與上述通式(1)之R¹、L及Sp相同。

【0095】 上述通式(I)中， R^2 及 R^3 分別獨立為選自由氫原子、供電子性基、及拉電子性基所組成之群中之任一者。若 R^2 及 R^3 中之至少一個為上述供電子性基，則酸反應性提高，故較佳。

E較佳為選自由直接鍵、氧原子、硫原子、及亞甲基所組成之群中之任一者。

R^4 為選自由氫原子、可具有取代基之烷基、及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者。 R^4 中之烷基及烯基可例舉與 R^1 相同者。

藉由在羥基之 β 位具有氫，在酸之作用下，於分子內高效率地引起脫水反應，疏水性提高，顯影對比度提高，因此 R^4 較佳可例舉一級烷基、二級烷基、一級烯基及二級烯基等。

【0096】 n^1 較佳為0或1之整數。 n^4 及 n^5 分別為1~2之整數。 $n^4 + n^5$ 較佳為2~4。

n^4 為1時， n^2 較佳為0~4之整數。 n^4 為2時， n^2 較佳為0~6之整數。

n^5 為1時， n^3 較佳為0~4之整數。 n^5 為2時， n^3 較佳為0~6之整數。

n^2 為2以上且 R^2 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^2 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構。

n^3 為2以上且 R^3 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^3 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構。

上述式(I)中用以形成環結構之2價含氮原子基可例舉與上述 R^{6a} 中之2價含氮原子基相同者。

【0097】 上述通式(II)中， R^6 分別獨立為選自由氫原子、供電子性

基、及拉電子性基所組成之群中之任一者。藉由使 R^6 中之至少一個為上述供電子性基，酸反應性提高，故較佳。

R^5 為選自由氫原子、可具有取代基之烷基、及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，上述 R^5 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

又， R^5 可與具有該 R^5 之羥基亞甲基所鍵結之苯環一起形成環結構。

【0098】 作為 R^5 之烷基，可例舉碳數1~12之直鏈、支鏈或環狀之烷基。具體而言，可例舉與 R^{6b} 相同之烷基。

作為 R^5 所具有之取代基，可例舉與上述 S_p 所具有之上述第1取代基相同者。

【0099】 n^6 較佳為0~7之整數。 n^7 較佳為1或2。 n^7 為1時， n^6 較佳為0~5之整數。 n^7 為2時， n^6 較佳為0~7之整數。

【0100】 n^6 為2以上且 R^4 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^4 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構。

上述式(II)中用以形成環結構之2價含氮原子基可例舉與上述 R^{6a} 中之2價含氮原子基相同者。

【0101】 作為 R^2 、 R^3 及 R^6 之供電子性基，可例舉：烷基(- R^a)、該烷基(- R^a)之碳-碳單鍵之至少1個被取代為碳-碳雙鍵而成之烯基、以及相對於羥基所要鍵結之次甲基碳鍵結之芳香環之位置在鄰位或對位鍵結之烷氧基(- OR^a)及烷硫基(- SR^a)等。

【0102】 上述 R^a 較佳為碳數1以上之烷基。作為碳數1以上之烷基之具體例，例如較佳可例舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己

基、正辛基及正癸基等直鏈狀烷基；異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、2-乙基己基等支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、金剛烷-1-基、金剛烷-2-基、降萘烷-1-基及降萘烷-2-基等脂環式烷基；該等氫之1個被取代為三甲基矽烷基、三乙基矽烷基及二甲基乙基矽烷基等三烷基矽烷基而成之矽烷基取代烷基；上述烷基中，未直接鍵結於上述化合物(I)或(II)所具有之芳香環的碳原子所具有之氫原子之至少1個被取代為氰基或氟基等而成之烷基等。上述 R^a 較佳為碳數為4以下。

【0103】 作為 R^2 、 R^3 及 R^6 之拉電子性基，可例舉： $-C(=O)R^{17a}$ (R^{17a} 為可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~12之烷基)； $-C(=O)R^{17b}$ (R^{17b} 為可具有取代基之碳數6~14之芳基)； $-C(=O)OR^{17a}$ ； $-SO_2R^{17a}$ ； $-SO_2R^{17b}$ ；硝基；相對於亞硝基、三氟甲基、羥基取代於間位之 $-OR^{17a}$ ；相對於羥基取代於間位之 $-OR^{17b}$ ；相對於羥基取代於間位之 $-SR^{17a}$ ；相對於羥基取代於間位之 $-SR^{17b}$ ；及上述 $-C(=O)R^{17a}$ 、 $-C(=O)OR^{17a}$ 、 $-SO_2R^{17a}$ 及 $-SR^{17a}$ 中之碳-碳單鍵之至少1個被取代為碳-碳雙鍵而成之基或被取代為碳-碳三鍵而成之基等。

作為 R^{17a} 及 R^{17b} 可具有之取代基，可例舉與上述 S_p 所具有之上述第1取代基相同者。

【0104】 作為上述通式(I)或(II)中之 R^4 及 R^5 中之取代基，可例舉與上述第1取代基相同者。

再者， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 於分別具有取代基之情形時，較佳為包含取代基在內之碳數為1~14。

【0105】 作為上述通式(I)或(II)所表示之化合物，例如具體可例舉下述所示者。

氧基或羰基胺基， Sp 為直接鍵， R^1 為甲基，且該甲基具有上述第1取代基中之碳數1~4之烷基、鹵素原子及芳基之至少任1個以上。作為具有上述第1取代基之 R^1 尤佳者可例舉：乙基、異丙基、丁基、鹵化甲基(氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基等)及苄基等。

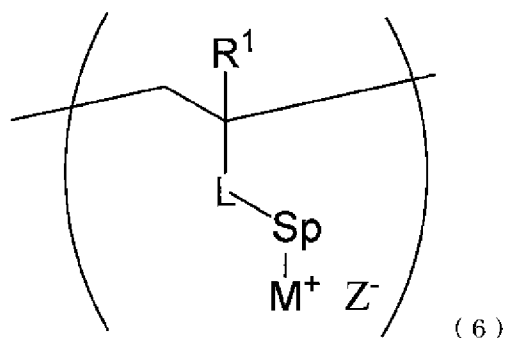
本發明之一個態樣亦可於上述聚合物中具有2種以上之上述單元C。

【0109】 (單元D)

本發明之一個態樣中之抗蝕劑組合物之特徵在於，藉由照射粒子束或電磁波而發生分子內交聯反應。因此，亦可包含單元A以外之具有鑰鹽結構之單元D。

上述單元D亦可為下述式(6)所表示之單元。

【0110】 [化24]



【0111】 上述通式(6)中， R^1 、 L 、 Sp 、 M^+ 係選自與上述通式(1)所記載之 R^1 、 L 、 Sp 、 M^+ 相同之選項， Z^- 為1價陰離子。

【0112】 作為 Z^- ，可例舉：選自由烷基硫酸根陰離子、芳基硫酸根陰離子、烷基磺酸根陰離子、芳基磺酸根陰離子、烷基羧酸根陰離子、芳基羧酸根陰離子、四氟硼酸根陰離子、六氟磷酸根陰離子、二烷基磺醯亞胺陰離子、三烷基磺酸鹽甲基化物陰離子、四苯基硼酸根陰離子、六氟銻酸根陰離子、1價金屬氧鎂陰離子、及含有其之氫酸根陰離子所組成之群中之任一者。又， Z^- 中之烷基及芳基之氫原子之至少1個可被取代為氟原

子。又，Z⁻中之烷基中之至少亞甲基可被取代為上述2價含雜原子基。上述Z⁻中之總碳原子數較佳為0~20，更佳為0~10。

作為金屬氧鎘陰離子，可例舉NiO₂⁻及SbO₃⁻等。又，亦可為對VO₄³⁻、SeO₃²⁻、SeO₄²⁻、MoO₄²⁻、SnO₃²⁻、TeO₃²⁻、TeO₄²⁻、TaO₃²⁻及WO₄²⁻等2~3價者，適當加成H⁺、銻離子、銨離子及1~2價金屬陽離子等而使價數成為1價者。作為上述1~2價之金屬陽離子，可為通常之金屬陽離子，例如可例舉Na⁺、Sn²⁺、Ni²⁺等。

【0113】 本發明之一個態樣亦可於上述聚合物中具有2種以上之上述單元D。

【0114】 藉由使本發明之一個態樣中之聚合物進而具有單元D，能夠調整基於單元A之交聯密度，進而具有單元D之該聚合物具有於抗蝕劑組合物中之溶解性優異之效果。

【0115】 (其他單元)

本發明之一個態樣中之聚合物除上述單元A~D以外，亦可具有下述單元E~K等。

單元E：於上述式(5)之* 部分具有芳氧基之單元

單元F：於上述式(5)之* 部分具有含有至少1個多重鍵之自由基產生結構之單元

單元G：於上述式(5)之* 部分具有含有鹵素原子之結構之單元

單元H：於上述式(5)之* 部分具有含有醚基、內酯骨架、酯基、羥基、環氧基、縮水甘油基、氧雜環丁基等之骨架之單元

單元I：於上述式(5)之* 部分具有含有醇性羥基之骨架之單元

單元J：於上述式(5)之* 部分具有直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷

基及直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基之單元

單元K：於上述式(5)之* 部分具有含有矽原子之結構之單元

【0116】 上述各單元E~K係與上述單元A~D不同之單元，單元E~K係互不相同之單元。作為各單元E~K，具體而言，可例舉WO2022/39212號公報所揭示之單元。

【0117】 (聚合物)

本發明之一個態樣中之聚合物中，相對於上述單元A，以莫耳比計，上述單元B較佳為0.2~5，上述單元C較佳為0~3，上述單元D較佳為0~20，更佳為1~10，進而較佳為2~5。其他各單元E~K分別較佳為0~2。

【0118】 上述單元A較佳為聚合物之單元整體之5~50莫耳%，更佳為10~20莫耳%。上述單元B較佳為10~90莫耳%，較佳為30~50莫耳%。上述單元D較佳為10~50莫耳%，較佳為20~40莫耳%。

本發明之一個態樣中之聚合物可藉由使用構成上述各單元之單體成分作為原料，以成為上述調配比率之方式利用通常之方法進行聚合而獲得。又，本發明之一個態樣中之聚合物亦可設為包含上述單元A之聚合物，其以如下方式獲得，即，首先合成含有包含具有1價陰離子之鎩鹽結構之單元之聚合物(作為「前驅物聚合物」)，於上述前驅物聚合物中，使用具有f價陰離子之鹽進行鹽交換，將上述鎩鹽結構之1價陰離子鹽交換成目標之f價陰離子。該鹽交換中，可以所有1價陰離子成為f價陰離子之方式進行鹽交換，亦可殘留一部分1價陰離子。藉由以殘留一部分1價陰離子之方式進行鹽交換，能夠獲得包含單元A以外之具有鎩鹽結構之單元D之聚合物。

【0119】 <2> 抗蝕劑組合物

本發明之一個態樣之抗蝕劑組合物之特徵在於含有上述聚合物。除上述聚合物以外，亦可任意地含有有機金屬化合物及有機金屬錯合物等成分。以下，對各成分進行說明。

本發明之一個態樣之抗蝕劑組合物可於無損本發明之效果之範圍內調配其他成分。作為可調配之成分，可例舉公知之添加劑，例如選自含氟撥水聚合物、三辛基胺等淬滅劑、界面活性劑、填充劑、顏料、抗靜電劑、阻燃劑、光穩定劑、抗氧化劑、離子捕捉劑及溶劑等中之至少一者。

【0120】 <3> 抗蝕劑組合物之製備方法

本發明之一個態樣之抗蝕劑組合物之製備方法並無特別限制，可藉由將上述聚合物及其他任意成分進行混合、溶解或混練等公知方法來製備。

上述聚合物可藉由通常之方法使構成上述單元A及單元B之單體、以及視需要之構成其他單元之單體適當聚合而合成。然而，本發明之聚合物之製造方法並不限定於此。

【0121】 <4> 構件之製造方法

本發明之一個態樣係一種構件之製造方法，其包括：抗蝕劑膜形成步驟，其係使用上述抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波，將上述抗蝕劑膜曝光成圖案狀；及圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

作為上述構件，可例舉裝置或遮罩等。

【0122】 作為於光微影步驟中用於曝光之粒子束或電磁波，分別可

例舉電子束、EUV。

光之照射量根據光硬化性組合物中之各成分之種類及調配比率、以及塗膜之膜厚等而不同，較佳為 1 J/cm^2 以下或 $1000 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ 以下。

上述抗蝕劑組合物亦較佳為，於將上述 M^+ 以上述式(3)或(4)表示之任一者作為上述單元A包含於聚合物時，在照射粒子束或電磁波後，進而照射能量低於粒子束或電磁波之第2活性能量線。作為上述第2活性能量線，可例舉紫外線等。藉由進而照射第2活性能量線，感度提高。

【0123】 又，本發明之一個態樣係一種圖案之形成方法，其包括：抗蝕劑膜形成步驟，其係使用上述抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；光微影步驟，其係使用粒子束或電磁輻射對上述抗蝕劑膜進行曝光；及圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

【0124】 圖案形成步驟中之顯影較佳為使用有機溶劑。

如上所述，本發明之一個態樣之聚合物藉由粒子束或電磁輻射之曝光，上述單元A分解，發生自離子性變為非離子性之較大之極性轉換。與此同時，由於上述單元A之分解，f價陰離子質子化而產生酸。藉此，經由陰離子所形成之聚合物分解，聚合物分子間之交聯結構消除，藉此聚合物之溶解性發生變化。因此，含有上述聚合物之抗蝕劑組合物除基於上述單元A之分解而發生極性轉換以外，亦能夠藉由聚合物分解而使溶解性大幅變化，因此即便不使用酸擴散，亦能夠以高感度使有機溶劑作為顯影液保持較高之顯影對比度而使曝光部溶解，藉此獲得正型圖案。

【0125】 作為用以獲得正型圖案之顯影液有機溶劑可自用作有機溶劑顯影液之公知有機溶劑中適當選擇。具體而言，可例舉酮系溶劑、酯

系溶劑、腈系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑等。

作為酮系溶劑，可例舉：丙酮、2-庚酮、2-己酮、環己酮、苯乙酮、甲基乙基酮、二異丁基酮、二丙酮醇等。

作為酯系溶劑，可例舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙二醇單乙醚乙酸酯等。

作為腈系溶劑，可例舉：乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

【0126】 作為醇系溶劑，可例舉：乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、正己醇、正庚醇等醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇等二醇系溶劑；乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚系溶劑等。

作為醚系溶劑，除上述二醇醚系溶劑以外，亦可例舉：二正丙醚、二正丁醚、二噁烷、四氫呋喃等。

【0127】 有機溶劑中，亦存在結構中含有複數種對上述各溶劑賦予特徵之官能基之有機溶劑，於該情形時，亦屬於包含該有機溶劑所具有之官能基之任一溶劑種類。例如，二乙二醇單甲醚亦屬於上述分類中之醇系溶劑、醚系溶劑之任一者。

【0128】 本發明中之顯影液較佳為根據含有上述聚合物之抗蝕劑組合物之組成適當製備而使用。顯影液亦可將2種以上之上述有機溶劑組合而使用。

本發明之一個態樣之構件之製造方法中之顯影液可適當選擇適於本發明之一個態樣之抗蝕劑組合物的有機溶劑而使用。顯影液之選擇並無特別限制，例如較佳為以如下方式選擇。

(1)準備如下膜，其係將上述聚合物溶解於將乳酸乙酯及 γ -丁內酯以9：1之比率混合而成之溶劑中而獲得抗蝕劑組合物樣品，使用該樣品以成為規定膜厚之方式塗佈組合物而得。

(2)準備各種有機溶劑作為顯影液。

(3)使各種有機溶劑含浸於上述(1)中所獲得之各膜中。其後，進行乾燥，測定膜厚。

(4)根據由上述(3)求出之膜厚測定，選擇殘膜率成為所需比率之有機溶劑作為對上述抗蝕劑組合物樣品之顯影液。

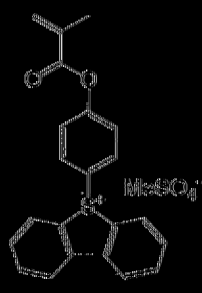
【0129】本發明中，較佳為乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、2-庚酮、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)等。

[實施例]

【0130】以下，藉由實施例進而詳細地說明本發明之若干態樣，但本發明並不受該等實施例任何限制。

【0131】下述化合物A1～A5、化合物B1～B2、化合物B5、化合物C1～C2係參考WO2022/039212號公報之實施例而合成。下述化合物B3～B4係參考日本專利特開2023-122060號公報之實施例而合成。

【0132】 [化25]



(化合物A1)



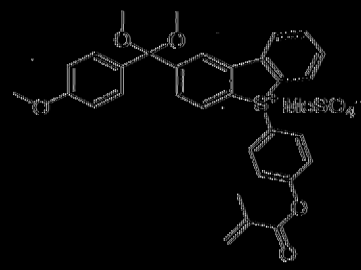
(化合物A2)



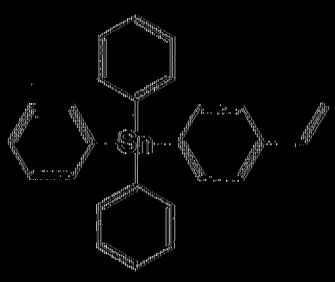
(化合物A3)



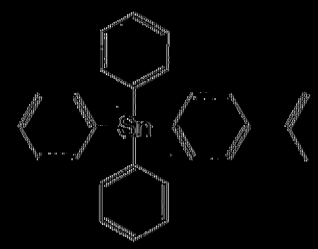
(化合物A4)



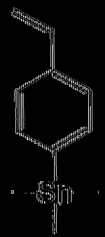
(化合物A5)



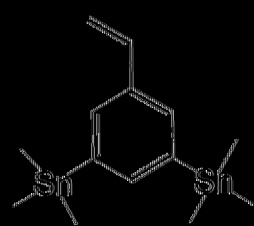
(化合物B1)



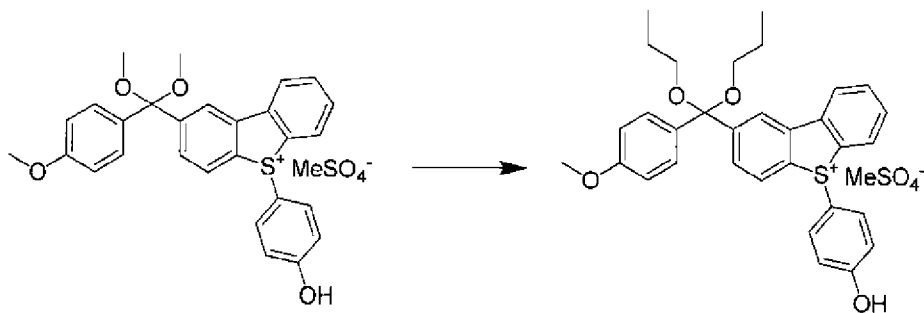
(化合物B2)



(化合物B3)



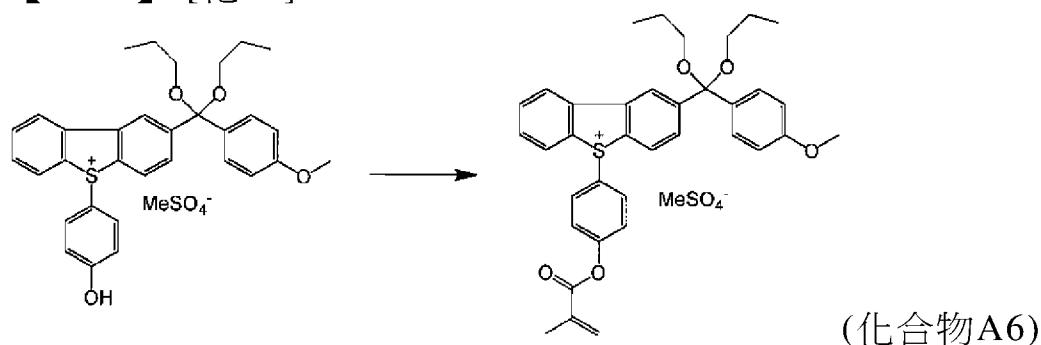
(化合物B4)



【0135】(合成例2)4-甲基丙烯醯氧基苯基-2-[二丙氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽(化合物A6)之合成

將上述合成例1中所獲得之4-羥基苯基-2-[二丙氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽4.0 g及甲基丙烯醯氯1.9 g溶解於二氯甲烷25 g中，設為25°C。於其中滴加將三乙胺1.4 g溶解於二氯甲烷7 g所得之溶液，於25°C下攪拌2小時。攪拌後，添加純水20 g，進而攪拌10分鐘後，進行分液。將有機層用純水20 g洗淨2次後，回收有機層，將該有機層進行濃縮，滴加至二異丙醚60 g中，藉此使固體析出。過濾分離所析出之固體後使其乾燥，獲得4-甲基丙烯醯氧基苯基-2-[二丙氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽(化合物A6)3.8 g。

【0136】[化27]

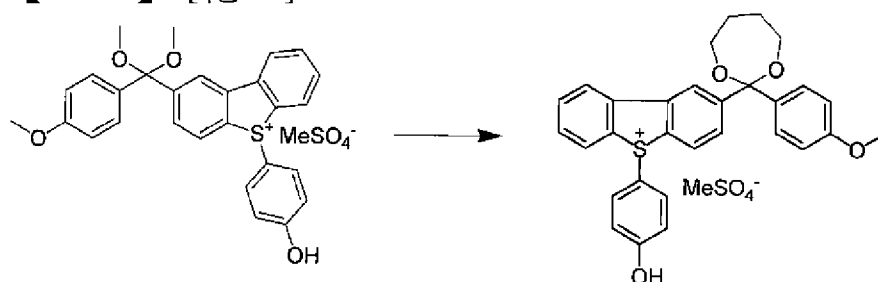


【0137】(合成例3)4-羥基苯基-2-[1,3-二氧雜環庚烷-2-基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽之合成

使用4-羥基苯基-2-[二甲氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽代替4-羥基苯基-2-[二甲氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊

-甲基硫酸鹽，進而以甲醇代替1,4-丁二醇，除此以外，進行與上述合成例1相同之操作，藉此獲得4-羥基苯基-2-[1,3-二氧雜環庚烷-2-基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽2.0 g。再者，4-羥基苯基-2-[二甲氧基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽係參考WO2022/039212號公報而合成。

【0138】 [化28]

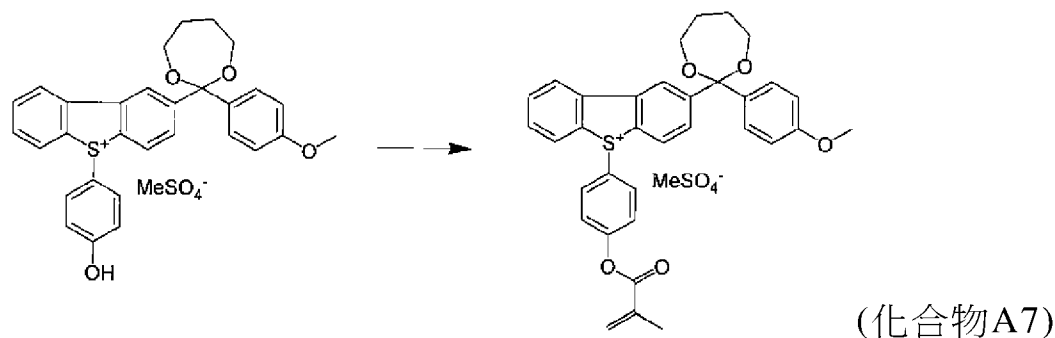


【0139】 <構成單元A之化合物A7之合成>

(合成例4)4-甲基丙烯醯氧基苯基-2-[1,3-二氧雜環庚烷-2-基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽(化合物A7)之合成

使用上述合成例3中所獲得之4-羥基苯基-2-[1,3-二氧雜環庚烷-2-基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽代替9-(4-羥基苯基)二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽，除此以外，進行與上述合成例2相同之操作，藉此，獲得4-甲基丙烯醯氧基苯基-2-[1,3-二氧雜環庚烷-2-基-(4-甲氧基苯基)甲基]二苯并噻吩鎊-甲基硫酸鹽(化合物A7)3.8 g。

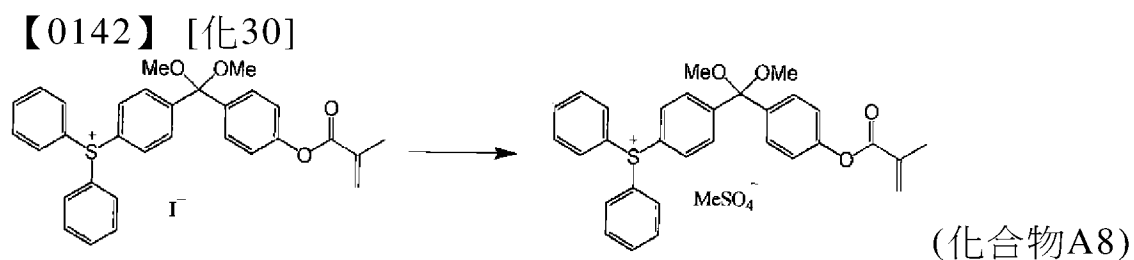
【0140】 [化29]



【0141】 <構成單元A之化合物A8之合成>

(合成例5){4-[二甲氧基-(4-甲基丙烯醯氧基苯基)甲基]苯基}二苯基銻-甲基硫酸鹽(化合物A8)之合成

代替9-(4-羥基苯基)二苯并噻吩鎊-碘化物而將{4-[二甲氧基-(4-甲基丙烯醯氧基苯基)甲基]苯基}二苯基銻-碘化物3.0 g及二甲基硫酸2.3 g溶解於甲醇15 g中，設為25°C，於室溫下攪拌4小時。其後，添加二異丙醚45 g而使固體析出。過濾分離所析出之固體並進行乾燥，藉此獲得{4-[二甲氧基-(4-甲基丙烯醯氧基苯基)甲基]苯基}二苯基銻-甲基硫酸鹽(化合物A8)2.3 g。再者，{4-[二甲氧基-(4-甲基丙烯醯氧基苯基)甲基]苯基}二苯基銻-碘化物係參考日本專利特開2023-122060號公報之實施例而合成。



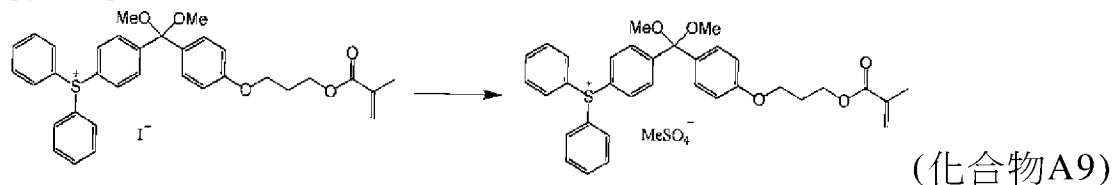
【0143】 <構成單元A之化合物A9之合成>

(合成例6)(4-{二甲氧基-[4-(3-甲基丙烯醯氧基丙基-1-氧基)苯基]甲基}苯基)二苯基銻-甲基硫酸鹽(化合物A9)之合成

使用(4-{二甲氧基-[4-(3-甲基丙烯醯氧基丙基-1-氧基)苯基]甲基}苯基)二苯基銻-碘化物代替9-(4-羥基苯基)二苯并噻吩鎊-碘化物，除此以外，進行與上述合成例5相同之操作，藉此獲得(4-{二甲氧基-[4-(3-甲基丙烯醯氧基丙基-1-氧基)苯基]甲基}苯基)二苯基銻-甲基硫酸鹽(化合物A9)2.3 g。再者，(4-{二甲氧基-[4-(3-甲基丙烯醯氧基丙基-1-氧基)苯基]甲基}苯基)二苯基銻-碘化物係參考日本專利特開2023-122060號公報而合成。

【0144】

[化31]

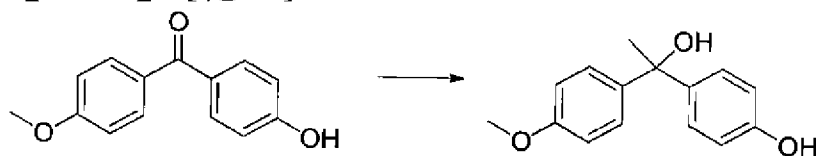


【0145】 <構成單元C之化合物C3之合成>

(合成例7)4-羥基-4'-甲氧基- α -甲基二苯甲醇之合成

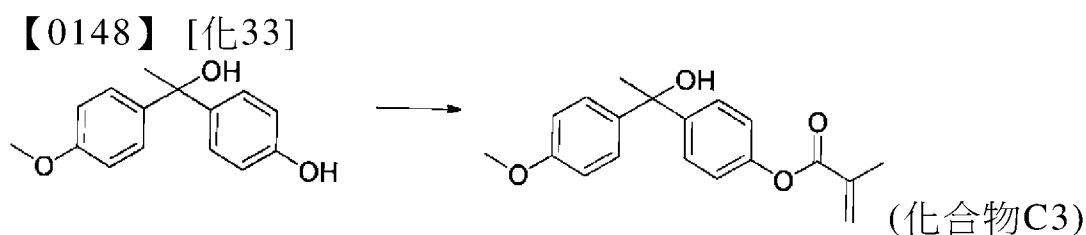
將4-羥基-4'-甲氧基二苯甲酮6.0 g溶解於THF32 g中，於其中添加2.0 M甲基溴化鎂/THF溶液39 ml，於室溫下攪拌3小時。其後，冷卻至10°C以下，添加純水6 g，進而攪拌10分鐘。攪拌後，添加乙酸乙酯30 g而進行分液。將其用水10 g洗淨3次後，回收有機層，並將該有機層進行濃縮，藉此獲得4-羥基-4'-甲氧基- α -甲基二苯甲醇5.1 g。

【0146】 [化32]



【0147】 (合成例8)4-甲基丙烯醯氧基-4'-甲氧基- α -甲基二苯甲醇(化合物C3)之合成

將上述合成例7中所獲得之4-羥基-4'-甲氧基- α -甲基二苯甲醇4.0 g及甲基丙烯酸酐4.2 g溶解於二氯甲烷40 g中，設為25°C。於其中滴加將三乙胺2.8 g溶解於二氯甲烷7 g所得之溶液，於25°C下攪拌2小時。攪拌後，添加純水20 g，進而攪拌10分鐘後，進行分液。將有機層用純水20 g洗淨2次後，回收有機層，並將該有機層進行濃縮，將所獲得之有機層中之溶劑蒸餾去除後，利用管柱層析法(乙酸乙酯/己烷 = 15/85(體積比))進行精製，藉此獲得4-甲基丙烯醯氧基-4'-甲氧基- α -甲基二苯甲醇(化合物C3)3.1 g。



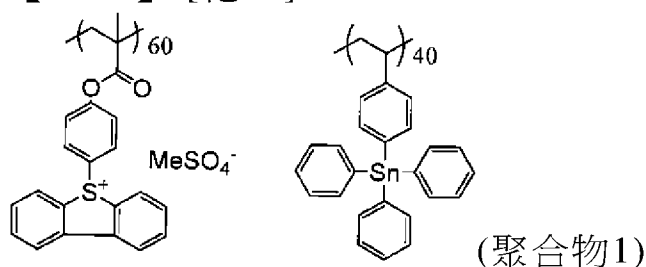
【0149】 < 聚合物之合成 >

(合成例9) 聚合物1之合成

將構成單元A之上述化合物A1 3.0 g、構成單元B之上述化合物B1 2.0 g、作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯0.71 g、及 α -硫甘油0.15 g溶解於環己酮9 g與 γ -丁內酯13 g之混合溶液中，進行脫氧。歷時4小時將其滴加至預先加熱至80°C之 γ -丁內酯4 g與環己酮4 g之混合液中。滴加後，攪拌2小時，其後冷卻。冷卻後，藉由滴加至90 g乙酸乙酯中而進行再沉澱。對其進行過濾後，於20質量%甲醇水溶液40 g中攪拌10分鐘後，進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1 4.5 g。

下述聚合物1之單元比為一例，本發明之若干態樣之聚合物並不限定於此。於其他聚合物中，實施例揭示之單元比亦為一例，本發明之若干態樣之聚合物並不限定於此。

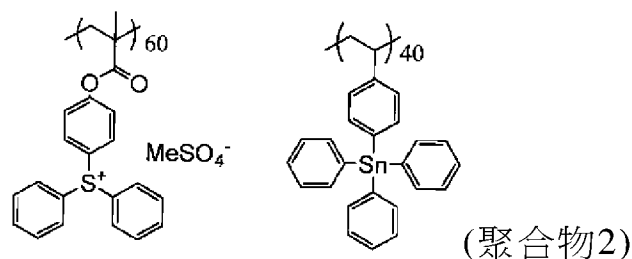
【0150】 [化34]



【0151】 (合成例10) 聚合物2之合成

除使用上述化合物A2代替構成單元A之上述化合物A1以外，藉由與上述合成例9相同之方式獲得聚合物2 4.5 g。

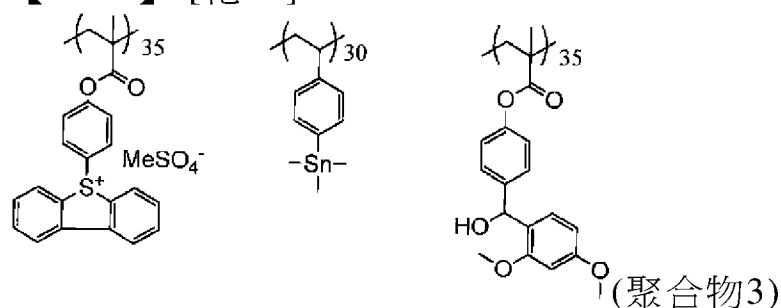
【0152】 [化35]



【0153】 (合成例11) 聚合物3之合成

使用上述化合物B3代替構成單元B之上述化合物B1，又，使用構成單元C之上述化合物C1，除此以外，藉由與上述合成例9相同之方式獲得聚合物3 3.1 g。

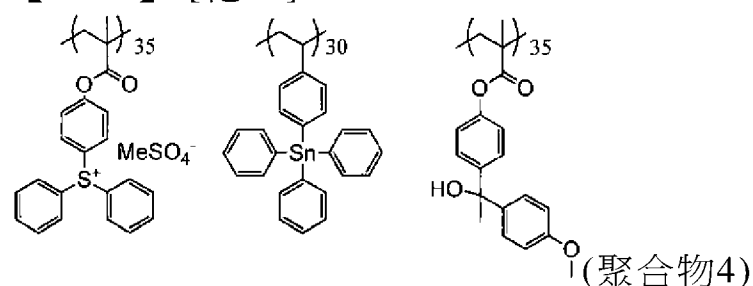
【0154】 [化36]



【0155】 (合成例12) 聚合物4之合成

使用上述化合物A2代替構成單元A之上述化合物A1，又，使用構成單元C之上述化合物C3，除此以外，藉由與上述合成例9相同之方式獲得聚合物4 5.3 g。

【0156】 [化37]

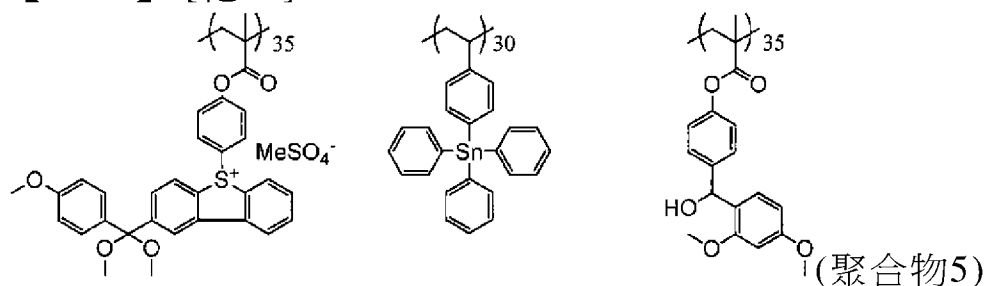


【0157】 (合成例13) 聚合物5之合成

將構成單元A之化合物A5 3.0 g、構成單元B之化合物B1 2.1 g、構成單元C之化合物C1 1.6 g、作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲

酯0.71 g、及 α -硫甘油0.15 g溶解於環己酮9 g與 γ -丁內酯13 g之混合溶液中，進行脫氧。歷時4小時將其滴加至預先加熱至80°C之 γ -丁內酯4 g與環己酮4 g之混合液中。滴加後，攪拌2小時，其後冷卻。冷卻後，藉由滴加至90 g乙酸乙酯中而進行再沉澱。對其進行過濾後，於20質量%甲醇水溶液40 g中攪拌10分鐘後，進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物5 5.3 g。

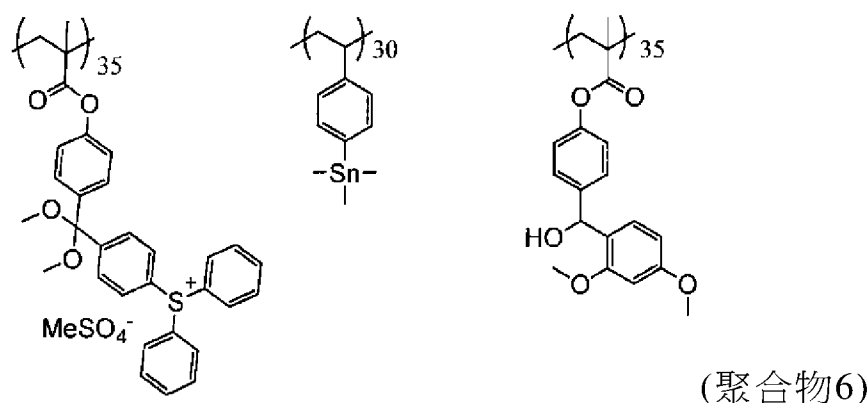
【0158】 [化38]



【0159】 (合成例14)聚合物6之合成

將構成單元A之化合物A8 3.0 g、構成單元B之化合物B3 2.1 g、構成單元C之化合物C1 1.6 g、作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯0.71 g、及 α -硫甘油0.15 g溶解於環己酮9 g與 γ -丁內酯13 g之混合溶液中，進行脫氧。歷時4小時將其滴加至預先加熱至80°C之 γ -丁內酯4 g與環己酮4 g之混合液中。滴加後攪拌2小時，其後進行冷卻。冷卻後，藉由滴加至90 g己烷中而進行再沉澱。對其進行過濾後，在20質量%甲醇水溶液40 g中攪拌10分鐘後進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物6 5.3 g。

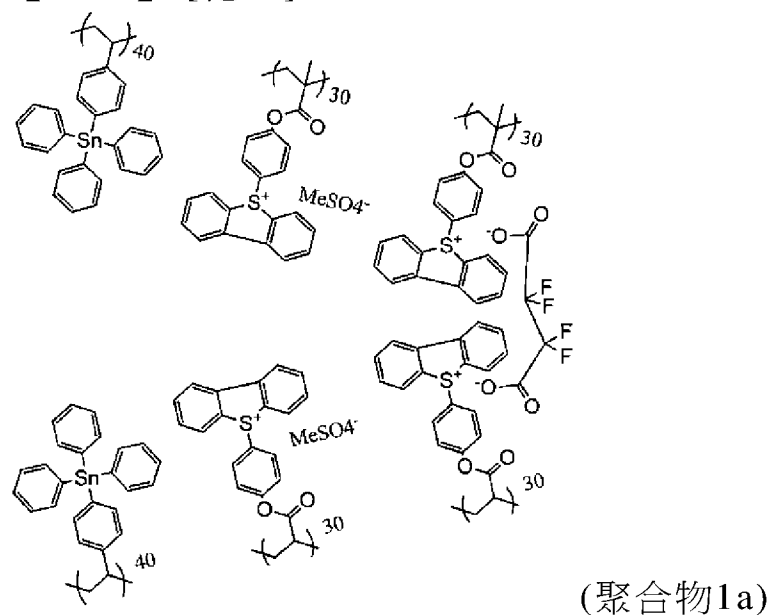
【0160】 [化39]



【0161】 (合成例15)聚合物1a之合成

將上述合成例9中所獲得之聚合物1 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.1 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1a 1.8 g。

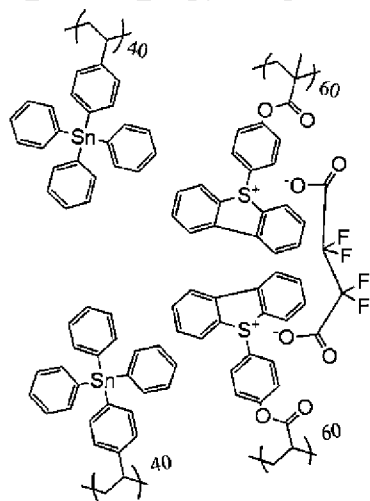
【0162】 [化40]



【0163】 (合成例16)聚合物1b之合成

將上述合成例9中所獲得之聚合物1 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.2 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1b 1.2 g。

【0164】 [化41]

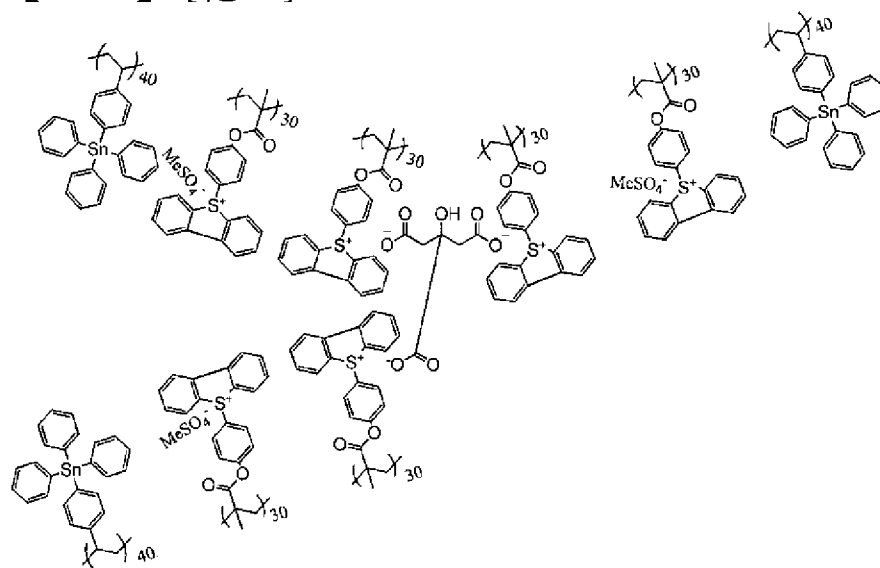


(聚合物1b)

【0165】 (合成例17)聚合物1c之合成

將上述合成例9中所獲得之聚合物1 2.0 g及檸檬酸三鈉0.066 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1c 1.8 g。

【0166】 [化42]



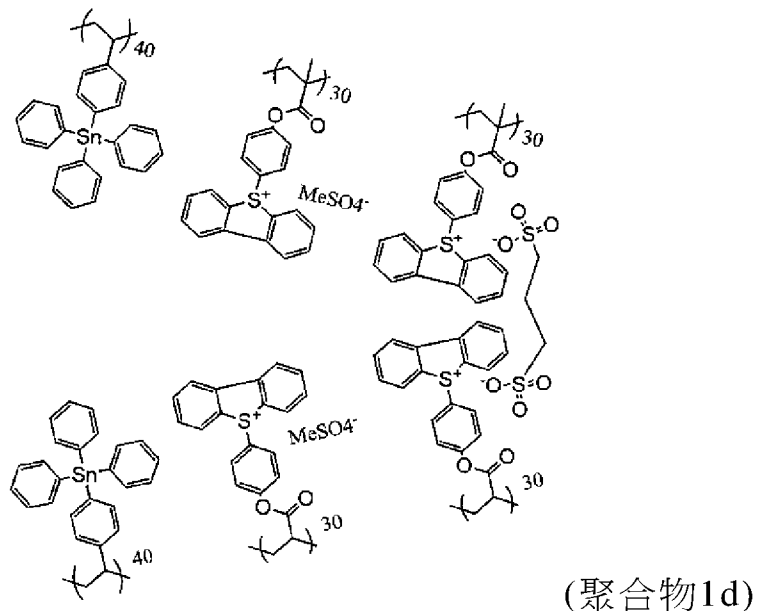
(聚合物1c)

【0167】 (合成例18)聚合物1d之合成

將上述合成例9中所獲得之聚合物1 2.0 g及1,2-乙二磺酸二鈉0.1 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，

並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1d 1.8 g。

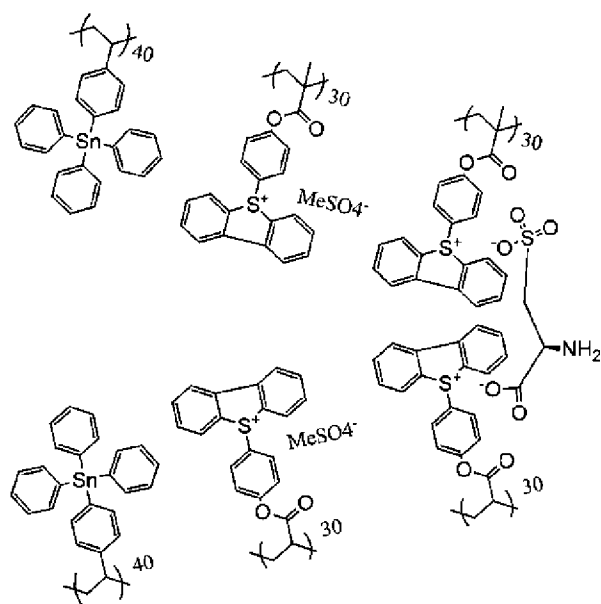
【0168】 [化43]



【0169】 (合成例19) 聚合物1e之合成

將上述合成例9中所獲得之聚合物1 2.0 g及L-磺基丙胺酸二鈉0.1 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物1e 1.8 g。

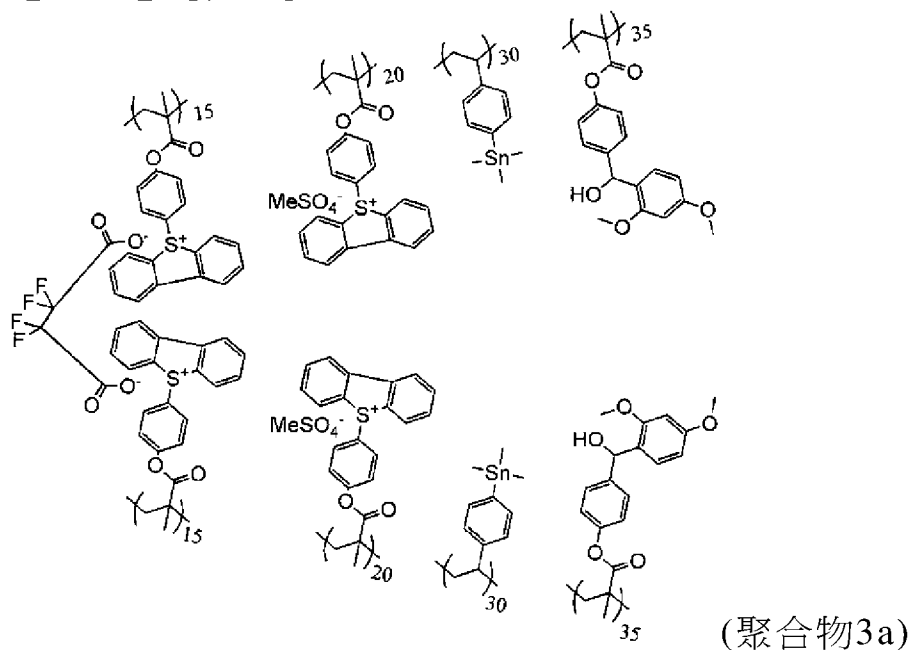
【0170】 [化44]



【0171】 (合成例20)聚合物3a之合成

將上述合成例11中所獲得之聚合物3 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.067 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25℃下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物3a 1.8 g。

【0172】 [化45]



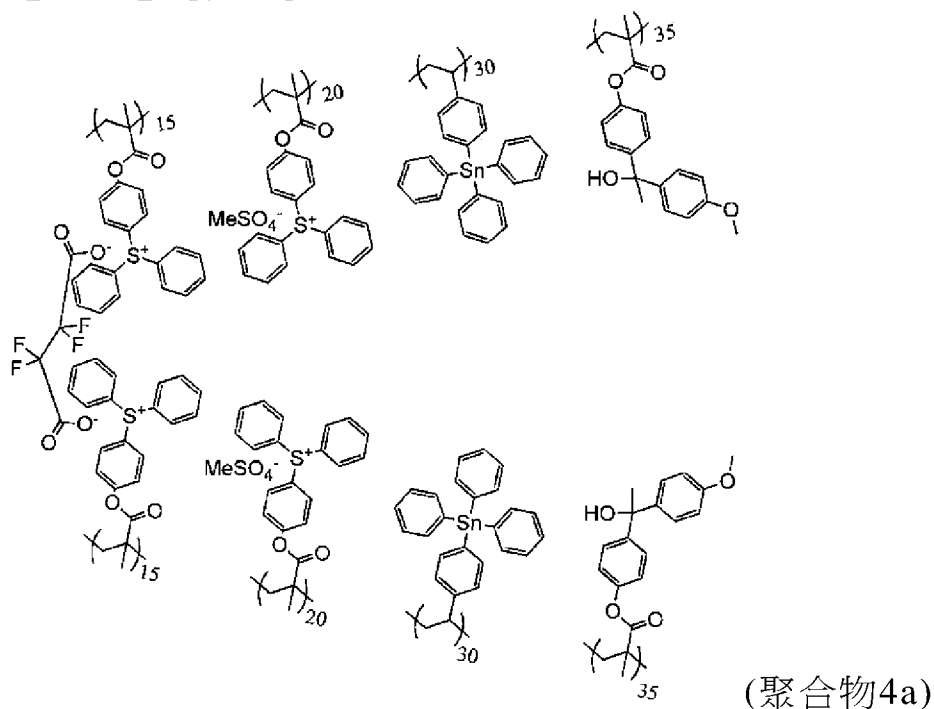
【0173】 (合成例21)聚合物4a之合成

將上述合成例12中所獲得之聚合物4 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.07 g添

第 63 頁(發明說明書)

加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物4a 1.8 g。

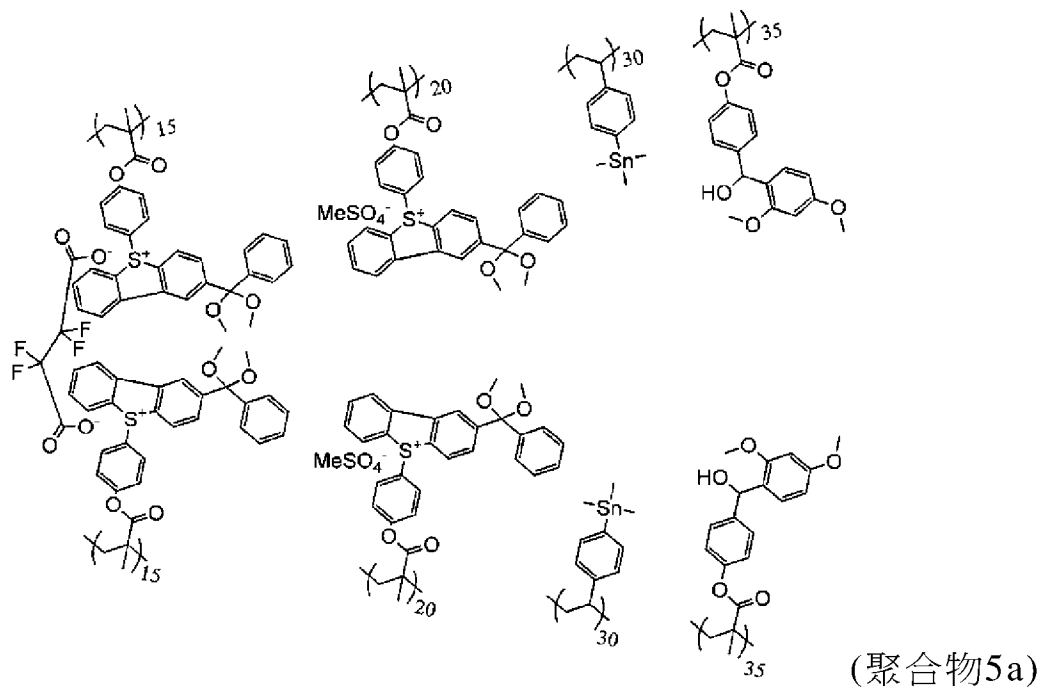
【0174】 [化46]



【0175】 (合成例22)聚合物5a之合成

將上述合成例13中所獲得之聚合物5 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.05 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物5a 1.8 g。

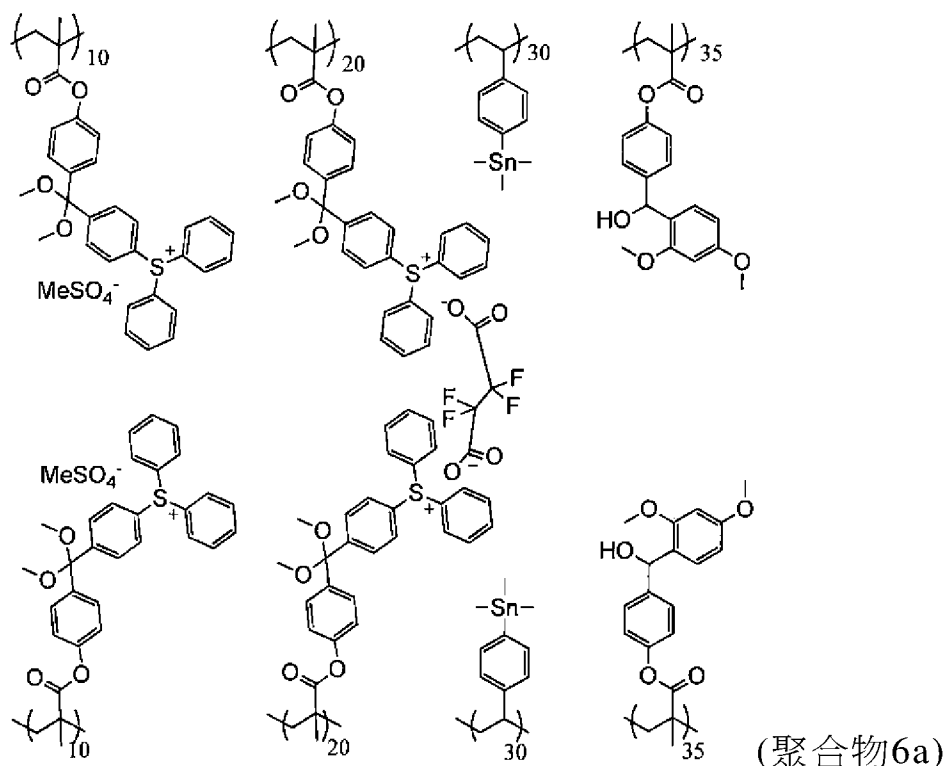
【0176】 [化47]



【0177】 (合成例23)聚合物6a之合成

將上述合成例14中所獲得之聚合物6 2.0 g及四氟琥珀酸二鈉0.05 g添加至二氯甲烷25 g及純水20 g中，於25°C下攪拌1小時。其後進行分液，並將所回收之有機層滴加至乙酸乙酯中，藉此進行再沉澱。對其進行過濾，並進行真空乾燥，藉此獲得目標之聚合物6a 1.8 g。

【0178】 [化48]



【0179】 上述聚合物係使用核磁共振裝置(NMR)，藉由利用 ^{13}C -NMR之一般定量方法測定組成比。

上述聚合物1a~6a之單元D相對於單元A之陰離子比率係藉由利用陰離子層析法之一般定量方法而算出。

【0180】 <抗蝕劑組合物之製備>

將上述聚合物中之聚合物1a、1b、1e、3a、4a、5a、以及作為比較樣品之聚合物1、3及4之任一聚合物50 mg溶解於乳酸乙酯及 γ -丁內酯以9：1之比率混合而成之溶劑中，而製備實施例1~5之抗蝕劑組合物樣品1~5及比較例1~3之抗蝕劑組合物樣品6~8。

【0181】 <顯影液之製備>

以如下方式製備顯影液。

(1)準備如下膜，其係將上述各聚合物溶解於乳酸乙酯及 γ -丁內酯以9：1之比率混合而成之溶劑中，獲得抗蝕劑組合物樣品1~6，使用上述樣品1~6，藉由旋轉塗佈法以膜厚成為200 nm之方式塗佈組合物而得。

(2)準備乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、2-庚酮、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)作為顯影液。

(3)使上述(1)中所獲得之各膜含浸於顯影液中30秒。其後，設置於旋轉塗佈機，以2000 rpm旋轉30秒並進行乾燥，測定膜厚。

(4)根據由上述(3)所求出之膜厚測定，將殘膜率成為70%以上之有機溶劑作為對各抗蝕劑組合物樣品之顯影液。

【0182】 < EUV曝光評價 >

於6英吋矽晶圓上滴加抗蝕劑組合物樣品1進行旋轉塗佈後，利用110℃之加熱板進行1分鐘烘烤，藉此形成膜厚200 nm之膜。對於所獲得之膜，使用EUV曝光裝置(Energetiq Technology公司製造，EQ-10m)照射EUV後，於預先針對每一樣品設定之顯影液中含浸30秒而進行顯影。顯影後，設置於旋轉塗佈機，以2000 rpm旋轉20秒並進行乾燥，藉此獲得 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之圖案。藉由接觸式膜厚計(小阪研究所股份有限公司製造，Surfcorder ET-200)對所獲得之圖案測定曝光部之膜厚，並製作感度曲線，藉此求出感度(E_0)。 E_0 係定義為曝光部之膜厚成為初始膜厚之5%以下之膜厚時之曝光量，比較樣品1之感度。進而，測定未曝光部之膜厚，計算顯影後之殘膜率。

對於上述抗蝕劑組合物樣品2~10，亦藉由與上述抗蝕劑組合物樣品1相同之方式進行感度評價及殘膜率之計算。將抗蝕劑組合物樣品1之感度作為基準值而比較各抗蝕劑組合物樣品2~10之感度，將相對感度(E_0)及未曝光部之殘膜率之計算結果示於表1。相對感度(E_0)之數值越小，則表示感度越高。

【0183】 [表1]

| | 抗蝕劑組合物 樣品 | 聚合物 | 顯影液 | 相對感度(E ₀) | 未曝光部殘膜 率(%) |
|------|--------------|-------|-------|-----------------------|----------------|
| 實施例1 | 樣品1 | 聚合物1a | 乙酸丁酯 | 1.0 | >70 |
| 實施例2 | 樣品2 | 聚合物1b | 乙酸丁酯 | 1.8 | >90 |
| 實施例3 | 樣品3 | 聚合物1c | 乙酸丁酯 | 1.1 | >70 |
| 實施例4 | 樣品4 | 聚合物3a | PGMEA | 0.95 | >70 |
| 實施例5 | 樣品5 | 聚合物4a | PGMEA | 0.90 | >70 |
| 實施例6 | 樣品6 | 聚合物5a | 乙酸己酯 | 0.90 | >70 |
| 比較例1 | 樣品7 | 聚合物1 | 乙酸丁酯 | 1.0 | 30 |
| 比較例2 | 樣品8 | 聚合物3 | PGEMA | 0.90 | 20 |
| 比較例3 | 樣品9 | 聚合物4 | PGMEA | 0.90 | 30 |
| 比較例4 | 樣品10 | 聚合物5 | 乙酸己酯 | 0.90 | 20 |

【0184】 實施例1～3與比較例1、實施例4與比較例2、實施例5與比較例3、及實施例6與比較例4各者之組合除鎊鹽結構陰離子之價數不同以外，聚合物之組成相同。

根據實施例1～6與比較例1～4之比較，可知：雖然除具有鎊鹽結構之單元之陰離子之價數以外為相同之聚合物之組成，但本發明之一個態樣之聚合物藉由具有單元A，即具有多價陰離子，未曝光部於有機溶劑中之溶解性大幅降低。本發明之一個態樣之聚合物藉由EUV曝光而使單元A之陽離子部分分解而成為酸，由於陰離子之價數減少及基於陽離子之分解之極性轉換，曝光部溶解於有機溶劑中，與不具有2價以上陰離子之比較例1～4相比，能夠產生較大之顯影對比度。

【0185】 本發明之一個態樣之聚合物藉由單元A具有2價以上之多價陰離子，而利用離子鍵將聚合物連結，因此相較於含有包含具有1價陰離子之鎊鹽結構之單元之比較聚合物，離子性較高，且聚合物尺寸變大，因此於有機溶劑中之溶解性較低。另一方面，藉由對本發明之一個態樣之聚合物進行EUV或EB之曝光，單元A分解而成為酸，因此離子性降低，進

而聚合物尺寸變小，藉此變得容易溶解於有機溶劑。

【0186】 根據實施例1與實施例2之比較，可知：藉由增加單元A之組成，抗蝕劑組合物中之離子性之比率變高，因此實施例2之聚合物1b較實施例1之聚合物1a不易溶解於有機溶劑，未曝光部之殘膜率提高。但是，實施例2之聚合物1b相較於實施例1之聚合物1b，需要使更多之單元A分解，因此有相對感度降低之傾向。根據該結果，如聚合物1c及聚合物3e之3價以上之多價陰離子以較少之導入量便可提高聚合物之離子性之比率，因此可期待有效地降低未曝光部之聚合物於有機溶劑中之溶解性。

【0187】 < EUV-UV曝光評價 >

於6英吋矽晶圓上滴加抗蝕劑組合物樣品4進行旋轉塗佈後，利用110℃之加熱板進行1分鐘烘烤，藉此形成膜厚200 nm之膜。對於所獲得之膜，使用EUV曝光裝置(Energetiq Technology公司製造，EQ-10m)照射EUV後，藉由395 nm之UV-LED以1000 mJ/cm²之曝光量進行整面照射。其後，於預先針對每一樣品設定之顯影液中含浸60秒而進行顯影。顯影後，設置於旋轉塗佈機，以2000 rpm旋轉30秒並進行乾燥，藉此獲得1×1 cm²之圖案。

藉由接觸式膜厚計(小阪研究所股份有限公司製造，Surfcorder ET-200)對所獲得之圖案測定曝光部之膜厚，並製作感度曲線，藉此求出感度(E₀)。E₀係定義為曝光部之膜厚成為初始膜厚之5%以下之膜厚時之曝光量，比較抗蝕劑組合物樣品4之感度。進而，測定未曝光部之膜厚，計算顯影後之殘膜率。對於抗蝕劑組合物樣品6，亦藉由與上述相同之方式進行感度評價及殘膜率之計算。將抗蝕劑組合物樣品4之感度作為基準值而比較抗蝕劑組合物樣品6之感度，將相對感度及未曝光部之殘膜率之計算

結果示於表2。相對感度(E_0)之數值越小，表示感度越高。

【0188】 [表2]

| | 抗蝕劑組合物 樣品 | 聚合物 | 顯影液 | 相對感度(E_0) | 未曝光部殘膜 率(%) |
|------|--------------|-------|-------|---------------|----------------|
| 實施例7 | 樣品4 | 聚合物3a | PGMEA | 1.0 | >70 |
| 實施例8 | 樣品6 | 聚合物5a | 乙酸己酯 | 0.70 | >70 |

【0189】 上述表1中，在實施例4與實施例6之比較中，聚合物3a與聚合物5a對EUV曝光為相同程度之感度。然而，表2中，在實施例7與實施例8之比較中，聚合物5a之感度更佳。其原因在於，以化合物A5作為單元A之聚合物5a藉由在EUV照射後所產生之酸而使縮醛基去保護，聚合物之吸收峰波長變得長波長化。藉由對長波長化之聚合物照射395 nm之UV而進一步產生酸，因此感度較以化合物A1作為單元A之聚合物3a變高。

【0190】 本發明之一個態樣之聚合物係包含含有有機金屬化合物之單元B之聚合物，因此在照射EUV或EB後，可藉由以有機溶劑作為顯影液進行顯影而使曝光部溶解。藉由進而包含上述式(3)及(4)之任一者作為單元A，當照射UV時感度提高，因此能夠減少EUV之曝光量而形成圖案。作為本發明之若干態樣之聚合物及含有該聚合物之抗蝕劑組合物能夠減少圖案形成所需之能量，因此較為有效。

又，本發明之一個態樣之聚合物由於具有單元B，故可期待耐蝕刻性優異。

即便是實施例中進行評價之聚合物以外之聚合物，只要是具有上述單元A及上述單元B之聚合物，則與實施例中進行評價之聚合物同樣地，就感度、顯影對比度特性及蝕刻特性而言具有優異之效果。

[產業上之可利用性]

【0191】 根據本發明之若干態樣，能夠提供一種EUV等粒子束或電

磁波之吸收效率較大、感度、顯影對比度特性、及耐蝕刻性優異之聚合物、以及含有該聚合物之抗蝕劑組合物。

【發明申請專利範圍】

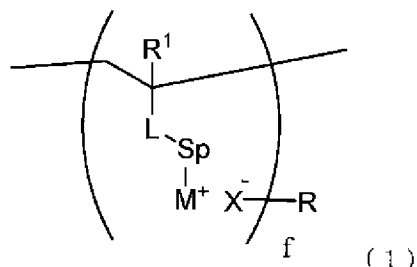
【請求項1】

一種聚合物，其包含：單元A，其具有鎊鹽結構且藉由照射粒子束或電磁波而產生酸；及

含有有機金屬化合物之單元B，其具有選自由Sn、Sb、Ge、Bi及Te所組成之群中之金屬原子；且

上述單元A由下述式(1)表示，

[化1]



(上述通式(1)中，

R^1 為選自由氫原子，直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，及直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基所組成之群中之任一者，該 R^1 中之上述烷基及烯基中之至少1個氫原子可被取代基取代，

L為選自由直接鍵、羰氧基、羰基胺基、伸苯二基、伸萘二基、伸苯二基氧基、伸萘二基氧基、伸苯二基羰氧基、伸萘二基羰氧基、伸苯二基氧基羰基及伸萘二基氧基羰基所組成之群中之任一者，

Sp 為直接鍵，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，及可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基之任一者，上述 Sp 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

M^+ 為銻陽離子基或銨陽離子基，

X^- 為1價陰離子基，

f為2~4之整數，鍵結於上述R之f個X⁻、對應於該X⁻之f個M⁺、f個R¹、f個L及f個Sp分別可相同亦可不同，

R為可具有取代基之碳數1~6之f價烴基，R中之至少1個氫原子可被取代基取代，R中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基)。

【請求項2】

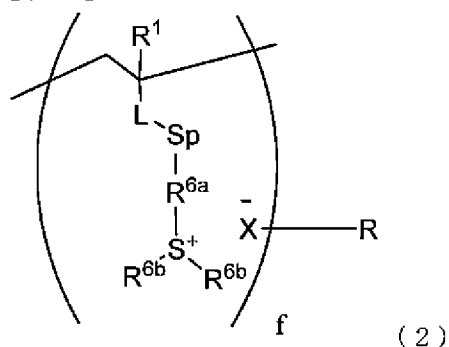
如請求項1之聚合物，其中X⁻為選自由烷基硫酸根陰離子、芳基硫酸根陰離子、烷基磺酸根陰離子、芳基磺酸根陰離子、烷基羧酸根陰離子、芳基羧酸根陰離子、二烷基磺醯亞胺陰離子、三烷基磺酸鹽甲基化物陰離子、四苯基硼酸根陰離子所組成之群中之任一者，

X⁻中之烷基及芳基之氫原子之至少1個可被取代基取代，X⁻中之烷基中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基。

【請求項3】

如請求項1或2之聚合物，其中上述單元A由下述式(2)表示，

[化2]



(上述通式(2)中，

R¹、L、Sp、X⁻及f分別選自與上述通式(1)之R¹、L、Sp、X⁻及f相同之選項，

R^{6a}為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之伸烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之伸烯基，可具有取代

基之碳數6~14之伸芳基，可具有取代基之碳數4~12之伸雜芳基，及直接鍵所組成之群中之任一者，上述 R^{6a} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

R^{6b} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~6之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳數2~6之烯基，可具有取代基之碳數6~14之芳基，及可具有取代基之碳數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，上述 R^{6b} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

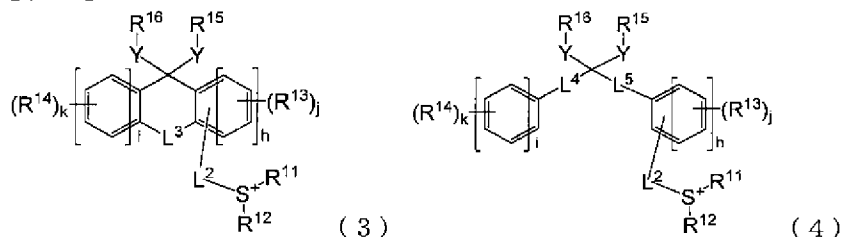
R^{6a} 及2個 R^{6b} 中之2個可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子形成環結構，

鍵結於上述 R 之 f 個 X^- 、 f 個 R^{6a} 、 f 個 R^{6b} 、 f 個 R^1 、 f 個 L 及 f 個 Sp 分別可相同亦可不同)。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之聚合物，其中上述 M^+ 為下述通式(3)或下述式(4)所表示之任一者，

[化3]



(上述式(3)中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具

有取代基之碳原子數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，

上述 R^{11} 、 R^{12} 及巰基所鍵結之芳基中之任意2個以上可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者與該等所鍵結之硫原子一起形成環結構，

上述 R^{11} 及 R^{12} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

R^{13} 及 R^{14} 分別獨立為選自由烷基、羥基、巰基、伸烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、伸烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳基硫基羰基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜芳基、芳氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、(甲基)丙烯醯氧基、羥基(聚)伸烷氧基、胺基、氰基、硝基及鹵素原子所組成之群中之任一者，具有碳之情形時之碳原子數為1~12，且該等可具有取代基，

1個 R^{14} 可經由選自由直接鍵、亞甲基、氧原子、硫原子及2價含氮原子基所組成之群中之任一者與該 R^{14} 所鍵結之芳基一起相互形成環結構，

R^{15} 及 R^{16} 分別獨立為選自由可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之烷基，可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀之碳原子數2~12之烯基，可具有取代基之碳原子數6~14之芳基，及可具有取代基之碳原子數4~12之雜芳基所組成之群中之任一者，

上述 R^{15} 及 R^{16} 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子及伸烷基所組成之群中之任一者相互鍵結而形成環結構，

上述 R^{15} 及 R^{16} 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，

L^2 為選自由直接鍵，直鏈、支鏈或環狀之碳原子數1~12之伸烷基，碳原子數2~12之伸烯基，碳原子數6~14之伸芳基，碳原子數4~12之伸雜芳基，及該等基經由氧原子、硫原子或2價含氮原子基鍵結而成之基所

組成之群中之任一者，

L^3 選自由直接鍵、亞甲基、硫原子、2價含氮原子基、及氧原子所組成之群，

Y為氧原子或硫原子，

h為1~2之整數，

i為1~3之整數，

j於h為1時為0~3之整數，於h為2時為0~5之整數，

k於i為1時為0~4之整數，於i為2時為0~6之整數，於i為3時為0~8之整數，

R^{11} 、 R^{12} 及 R^{14} 中之任一者之1個氫以及 R^{14} 所鍵結之芳基環上之氫原子可被取代為與上述式(1)中之 Sp 之鍵，

上述式(4)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及Y分別獨立地選自與上述式(3)之 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及Y各者相同之選項，

h為1~2之整數，

i為1~3之整數，

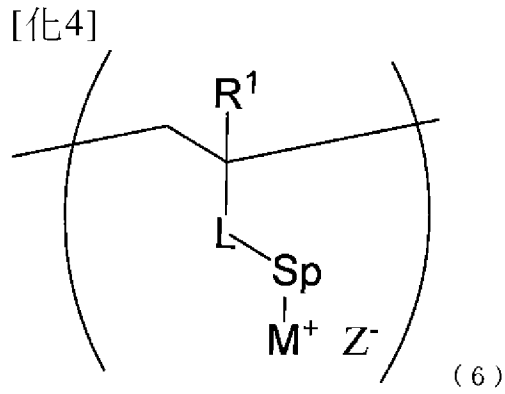
j於h為1時為0~4之整數，於h為2時為0~6之整數，

k於i為1時為0~5之整數，於i為2時為0~7之整數，於i為3時為0~9之整數，

L^4 及 L^5 分別獨立為選自由直接鍵、碳原子數為2之伸烯基、碳原子數為2之伸炔基、及羰基所組成之群中之任一者))。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之聚合物，其進而具有單元D，上述單元D由下述式(1)表示，



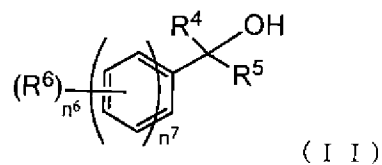
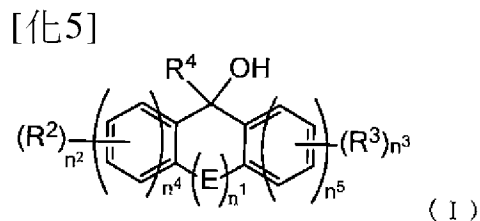
(上述通式(6)中， R^1 、 L 、 Sp 、 M^+ 選自與上述通式(1)所記載之 R^1 、 L 、 Sp 、 M^+ 相同之選項， Z^- 為1價陰離子)。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項所記載之聚合物，其中單元D相對於上述單元A之莫耳比為0~20。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之聚合物，其進而具有單元C，上述單元C為下述通式(I)或(II)所表示之化合物於該化合物之任一位置與下述式(5)之 Sp 基鍵結之單元，



(上述通式(I)中，

R^2 及 R^3 分別獨立為選自由氫原子、供電子性基、及拉電子性基所組成之群中之任一者，

E 為選自由直接鍵、氧原子、硫原子、及亞甲基所組成之群中之任一

者，

R^4 為選自由可具有取代基之烷基及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，

n^1 為0或1之整數，

n^4 及 n^5 分別為1~2之整數， $n^4 + n^5$ 為2~4，

n^4 為1時， n^2 為0~4之整數， n^4 為2時， n^2 為0~6之整數，

n^5 為1時， n^3 為0~4之整數， n^5 為2時， n^3 為0~6之整數，

n^2 為2以上且 R^2 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^2 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構，

n^3 為2以上且 R^3 為供電子性基或拉電子性基時，2個 R^3 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構；

上述通式(II)中，

R^4 為選自由可具有取代基之烷基及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，

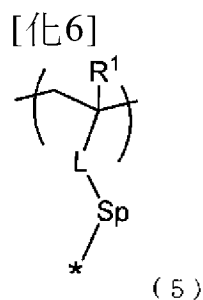
R^5 為選自由氫原子、可具有取代基之烷基、及可具有取代基之烯基所組成之群中之任一者，上述 R^5 中之至少1個亞甲基可被取代為2價含雜原子基，上述 R^5 可與具有該 R^5 之羥基亞甲基所鍵結之苯環一起形成環結構，

R^6 分別獨立為選自由氫原子、供電子性基、及拉電子性基所組成之群中之任一者，

R^6 中之至少一個為上述供電子性基，

n^6 為0~7之整數，

n^7 為 1 或 2， n^7 為 1 時， n^6 為 0~5 之整數， n^7 為 2 時， n^6 為 0~7 之整數， n^6 為 2 以上且 R^4 為供電子性基或拉電子性基時，2 個 R^4 可以單鍵直接、或經由選自由氧原子、硫原子、2 價含氮原子基及亞甲基所組成之群中之任一者相互形成環結構)



(上述式(5)中，

R^1 、 L 及 Sp 分別選自與上述通式(1)之 R^1 、 L 及 Sp 相同之選項，

* 表示與上述通式(I)或(II)所表示之化合物之鍵結部位)。

【請求項8】

一種抗蝕劑組合物，其含有如請求項1至7中任一項之聚合物。

【請求項9】

一種構件之製造方法，其包括：

抗蝕劑膜形成步驟，其係使用如請求項8之抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；

光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；

及

圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

【請求項10】

如請求項9之構件之製造方法，其中上述顯影液為有機溶劑。

【請求項11】

如請求項9或10之構件之製造方法，其中於上述光微影步驟中，在上述粒子束或電磁波之曝光後進而照射能量低於上述粒子束或電磁波之第2活性能量線。

【請求項12】

如請求項9至11中任一項之構件之製造方法，其中上述粒子束為電子束，上述電磁波為極紫外線。

【請求項13】

一種圖案形成方法，其包括：

抗蝕劑膜形成步驟，其係使用如請求項8之抗蝕劑組合物於基板上形成抗蝕劑膜；

光微影步驟，其係使用粒子束或電磁波對上述抗蝕劑膜進行曝光；
及

圖案形成步驟，其係藉由使用顯影液使經曝光之抗蝕劑膜顯影而使曝光部溶解，從而獲得光阻圖案。

【請求項14】

如請求項13之圖案形成方法，其中上述顯影液為有機溶劑。

【請求項15】

如請求項13或14之圖案形成方法，其中於上述光微影步驟中，在上述粒子束或電磁波之曝光後進而照射能量低於上述粒子束或電磁波之第2活性能量線。