I717197

(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 I717197 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：109102072　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：　*G03F7/004　(2006.01)*　*C07D211/22　(2006.01)*

H01L21/027　(2006.01)

(30)優先權：2019/01/29　日本　2019-012754

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.　(JP)

日本

(72)發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP) ；藤原敬之 FUJIWARA, TAKAYUKI (JP) ；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW	201042375A	TW	201831539A
WO	2011/034212A1	WO	2016/076205A1

審查人員：黃珈菱

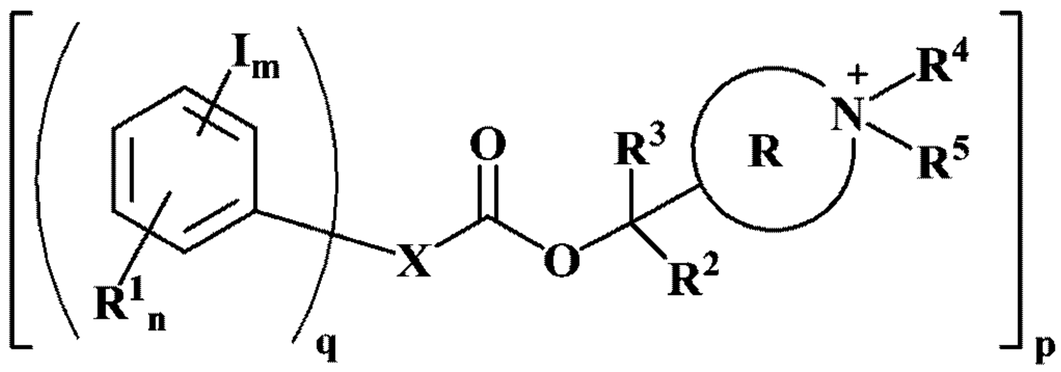
申請專利範圍項數：12 項　圖式數：0　共 158 頁

(54)名稱

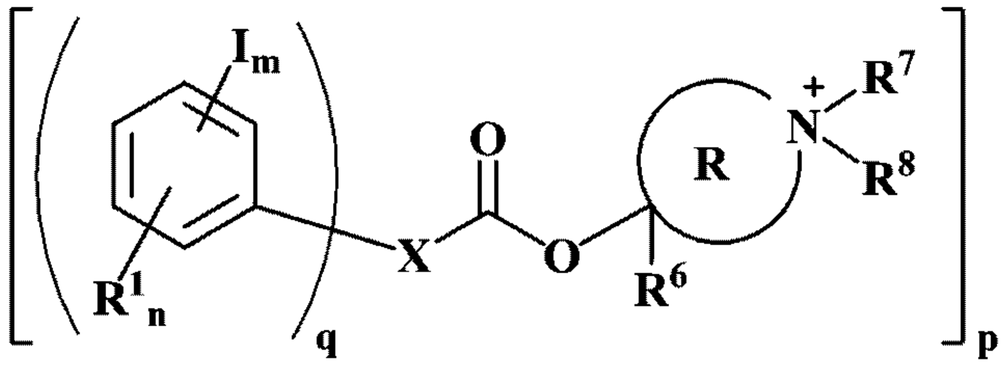
光阻材料及圖案形成方法

(57)摘要

本發明之課題係提供於正型光阻材料、負型光阻材料皆為高感度且 LWR、CDU 小之光阻材料、及使用該光阻材料之圖案形成方法。一種光阻材料，含有：基礎聚合物；及淬滅劑，包含選自下式(A-1)表示之銨鹽化合物及下式(A-2)表示之銨鹽化合物中之至少 1 種。



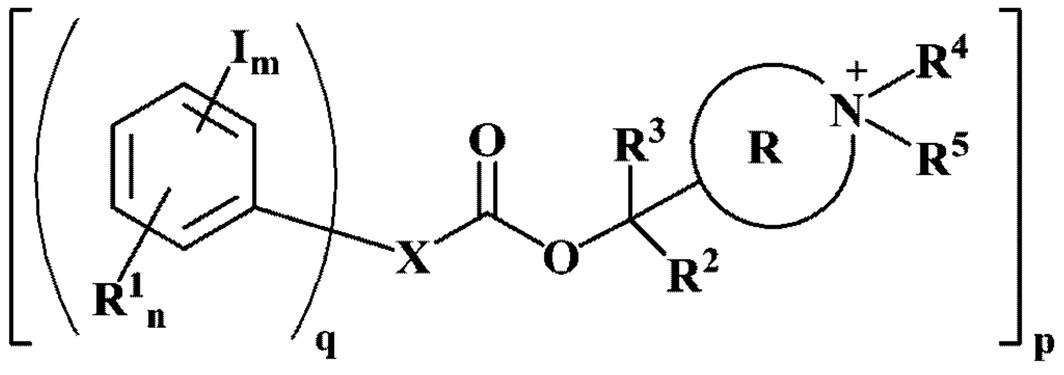
(A-1)



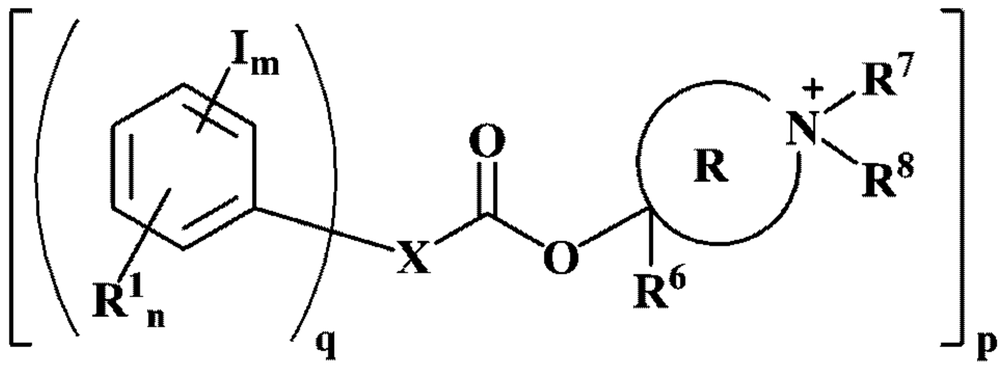
(A-2)

A resist composition comprising a base polymer and a quencher in the form of an ammonium salt compound having an iodized aromatic ring and a tertiary ester structure offers a high sensitivity and minimal LWR or improved CDU, independent of whether it is of positive or negative tone.

特徵化學式：



A^{p-} (A-1)



A^{p-} (A-2)

專利案號：109102072

公告本

I717197

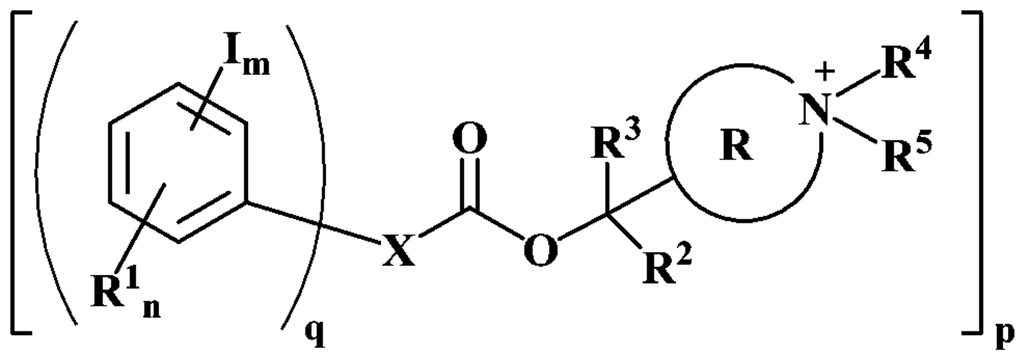
【發明摘要】

【中文發明名稱】　光阻材料及圖案形成方法

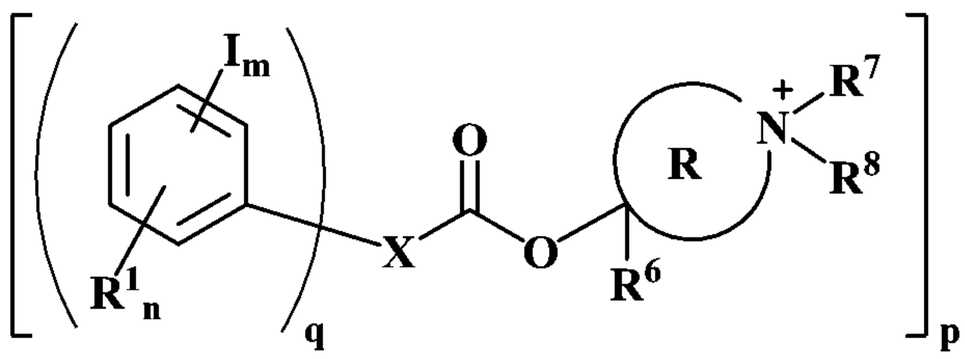
【英文發明名稱】　RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明之課題係提供於正型光阻材料、負型光阻材料皆為高感度且LWR、CDU小之光阻材料、及使用該光阻材料之圖案形成方法。一種光阻材料，含有：基礎聚合物；及淬滅劑，包含選自下式(A-1)表示之銨鹽化合物及下式(A-2)表示之銨鹽化合物中之至少1種。



(A-1)



(A-2)

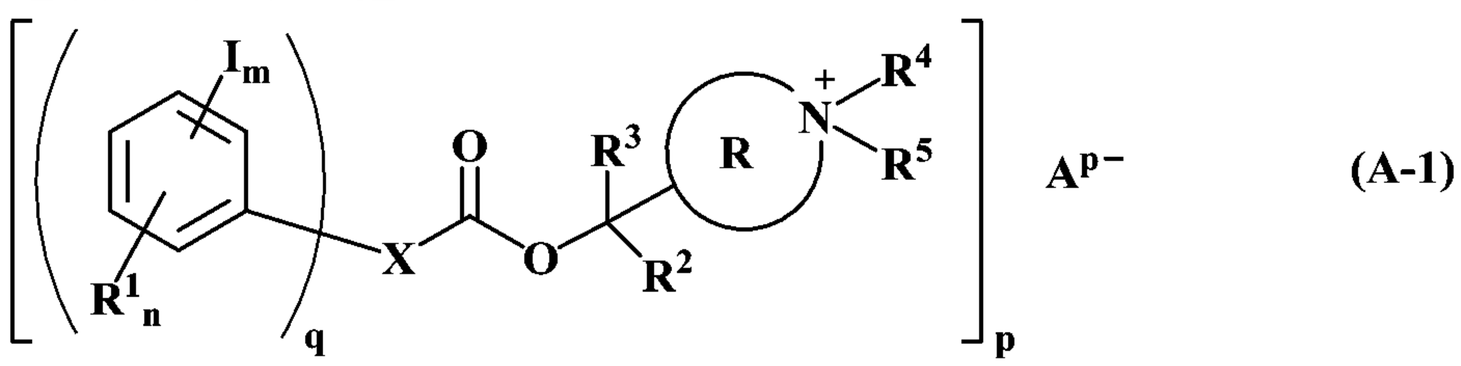
【英文】

A resist composition comprising a base polymer and a quencher in the form of an ammonium salt compound having an iodized aromatic ring and a tertiary ester structure offers a high sensitivity and minimal LWR or improved CDU, independent of whether it is of positive or negative tone.

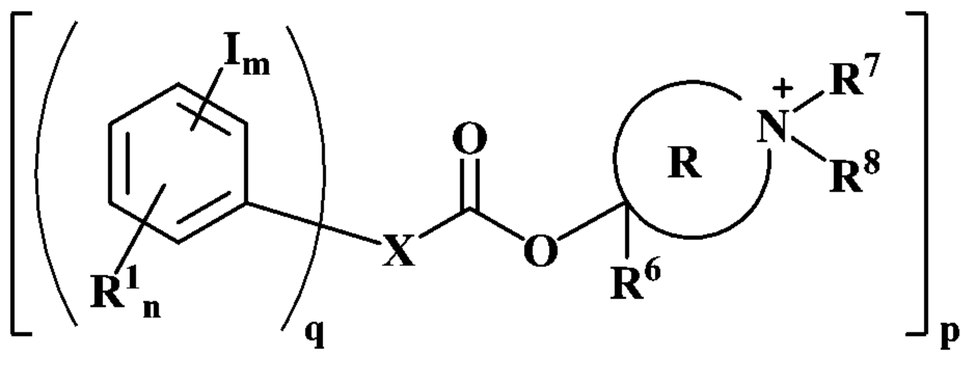
【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】　　無

【特徵化學式】



(A-1)



(A-2)

【發明說明書】

【中文發明名稱】　光阻材料及圖案形成方法

【英文發明名稱】　RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於光阻材料及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高積體化與高速化，圖案規則之微細化亦急速發展。特別是智慧型手機的普及所致之邏輯記憶體市場的擴大會推動微細化。就最先進的微細化技術而言，利用ArF浸潤式微影之雙重圖案化所為之10nm節點的器件已經量產，次世代同樣利用雙重圖案化所為之7nm節點正在量產準備中。作為次次世代的5nm節點，可列舉極紫外線(EUV)微影作為候選。

【0003】

隨著微細化進展，趨近於光的繞射極限，而造成光的對比度降低。由於光的對比度降低，導致在正型光阻膜發生孔圖案、溝渠圖案的解析性、焦距寬容度的降低。為了防止因光的對比度降低所致之光阻圖案之解析性降低的影響，有人嘗試改善光阻膜的溶解對比度。

【0004】

對於添加酸產生劑，藉由光或電子束(EB)照射而產生酸並發生脫保護反應的化學增幅正型光阻材料、及發生因酸所致之極性變化反應或交聯反應的化學

增幅負型光阻材料而言，為了控制酸朝未曝光部分擴散並改善對比度之目的之淬滅劑的添加係非常有效。因此，提出了許多胺淬滅劑(專利文獻1～3)。

【0005】

ArF光阻材料用之(甲基)丙烯酸酯聚合物所使用的酸不穩定基，藉由使用產生α位經氟取代之磺酸的光酸產生劑，脫保護反應會進行，但若是產生α位未經氟取代之磺酸、羧酸的酸產生劑的話，則脫保護反應不會進行。在產生α位經氟取代之磺酸的銃鹽、鎓鹽中混合產生α位未經氟取代之磺酸的銃鹽、鎓鹽的話，產生α位未經氟取代之磺酸的銃鹽、鎓鹽會和α位經氟取代之磺酸發生離子交換。因光而產生之α位經氟取代之磺酸會因離子交換而還原成銃鹽、鎓鹽，故α位未經氟取代之磺酸、羧酸的銃鹽、鎓鹽作為淬滅劑發揮功能。有人提出使用產生羧酸的銃鹽、鎓鹽作為淬滅劑的光阻材料(專利文獻4)。

【0006】

有人提出含有經碘原子取代之苯胺作為淬滅劑的光阻材料(專利文獻5)。由於苯胺的鹼性低，故抑制酸擴散的效果不足。

【0007】

銃鹽、鎓鹽型淬滅劑，和光酸產生劑同樣係光分解性。亦即，在曝光部分淬滅劑的量會減少。曝光部分會產生酸，故淬滅劑的量減少的話，相對地酸的濃度增加，從而對比度得到改善。但是，無法抑制曝光部分的酸擴散，故酸擴散控制變得困難。

【0008】

為了抑制酸的擴散，降低曝光後之烘烤(PEB)溫度係有效。但是，此時由於溶解對比度降低，會導致發生解析性、邊緣粗糙度(LWR)的劣化。尋求酸的擴散受到抑制，且展現高對比度的新概念光阻材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]日本特開2001-194776號公報

[專利文獻2]日本特開2002-226470號公報

[專利文獻3]日本特開2002-363148號公報

[專利文獻4]國際公開第2008/066011號

[專利文獻5]日本特開2018-97356號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】

在以酸作為觸媒之化學增幅光阻材料中，期望開發可減小線圖案之LWR、孔圖案之尺寸均勻性(CDU)，且感度亦得到改善的淬滅劑。為此，需進一步縮短酸的擴散距離，同時改善對比度，需改善此兩相反特性。

【0011】

本發明係鑒於前述情事而成，旨在提供於正型光阻材料、負型光阻材料皆為高感度且LWR、CDU小之光阻材料、及使用該光阻材料之圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0012】

本案發明人等為了達成前述目的而進行努力研究的結果，發現藉由使用具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構的銨鹽化合物作為淬滅劑，可獲得LWR及CDU小、對比度高且解析性優異、製程寬容度廣的光阻材料，而完成了本發明。

【0013】

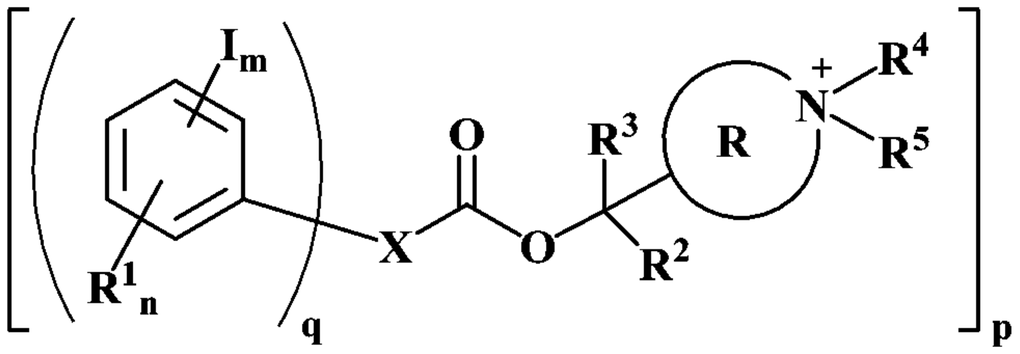
故，本發明提供下列光阻材料及圖案形成方法。

1.一種光阻材料，含有：

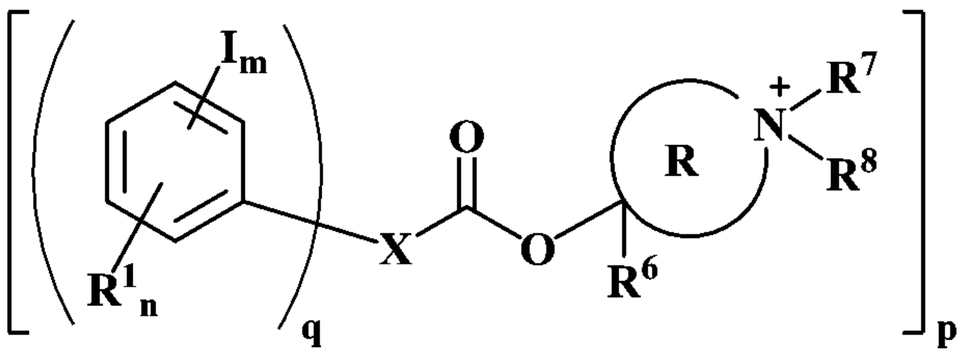
基礎聚合物；及

淬滅劑，包含選自下式(A-1)表示之銨鹽化合物及下式(A-2)表示之銨鹽化合物中之至少1種。

[化1]



(A-1)



(A-2)

式中，X為單鍵、或碳數1～20之2價連接基，亦可具有醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基。

R^1為氫原子、羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2～6之醯氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～4之烷基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、$-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$或$-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$，R^{1A}為氫原子或碳數1～6之烷基，R^{1B}為碳數1～6之烷基或碳數2～8之烯基。

R^2及R^3各自獨立地為碳數1～6之烷基，R^2與R^3亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成環。

R^4、R^5、R^7及R^8各自獨立地為氫原子、直鏈狀或分支狀之碳數1～4之烷基、直鏈狀或分支狀之碳數2～12之烷氧基羰基、碳數7～15之芳氧基羰基或碳數8～14之芳烷基氧基羰基。

R^6為碳數1～6之烷基、碳數2～6之烯基、碳數2～6之炔基或碳數6～12之芳基。

環R係與式中之氮原子一起構成的碳數2～10之脂環族基。

A^{p-}為羧酸陰離子、不含氟原子之磺醯亞胺陰離子、磺醯胺陰離子、鹵化酚氧陰離子或鹵化物離子。

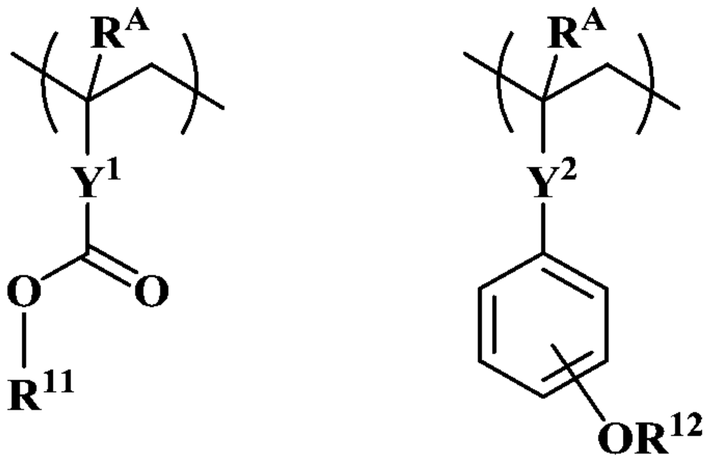
m及n為符合1≦m≦5、0≦n≦4及1≦m＋n≦5的整數。p為1或2。q為1或2。

2.如1.之光阻材料，更含有會產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸的酸產生劑。

3.如1.或2.之光阻材料，更含有有機溶劑。

4.如1.～3.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物含有下式(a1)表示之重複單元、或下式(a2)表示之重複單元。

[化2]



(a1)　　(a2)

式中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基。R^{11}及R^{12}為酸不穩定基。Y^1為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自酯鍵及內酯環中之至少1種的碳數1～12之連接基。Y^2為單鍵或酯鍵。

5.如4.之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

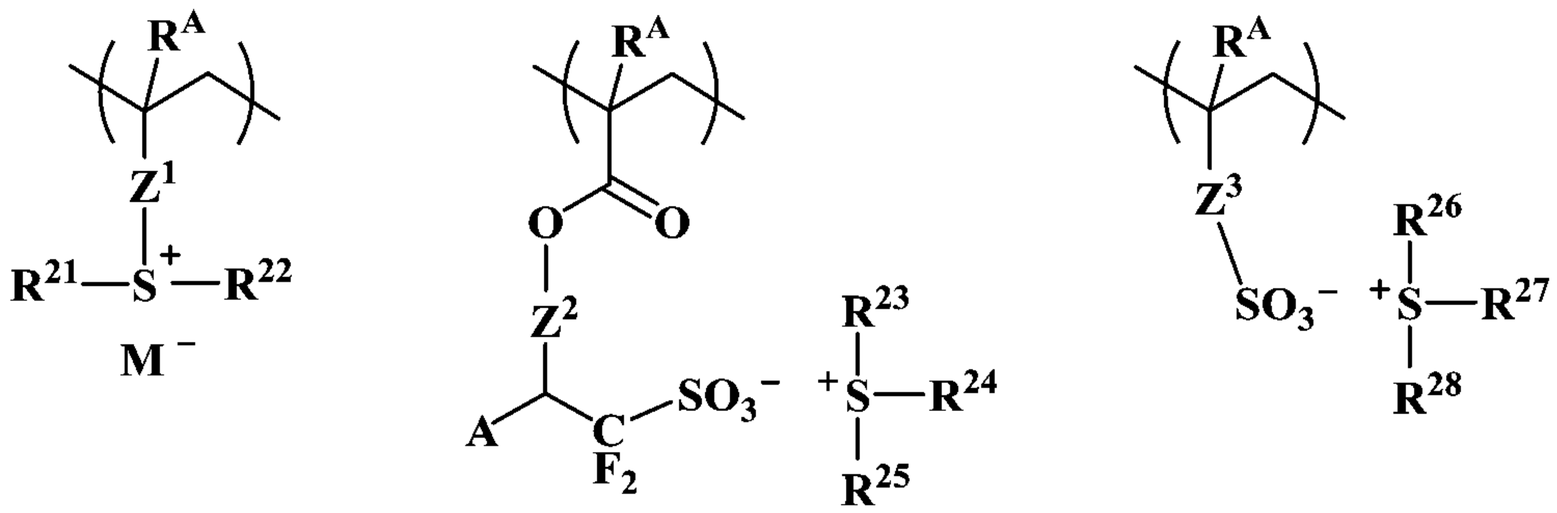
6.如1.～3.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物不含酸不穩定基。

7.如6.之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

8.如1.～7.中任一項之光阻材料，更含有界面活性劑。

9.如1.～8.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物更含有選自下式(f1)～(f3)表示之重複單元中之至少1種。

[化3]



(f1)　(f2)　(f3)

式中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基。Z^1為單鍵、伸苯基、-O-Z^{11}-、-C(＝O)-O-Z^{11}-或-C(＝O)-NH-Z^{11}-，Z^{11}為碳數1～6之烷二基或碳數2～6之烯二基、或伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。Z^2為單鍵、-Z^{21}-C(＝O)-O-、-Z^{21}-O-或-Z^{21}-O-C(＝O)-，Z^{21}為碳數1～12之烷二基，亦可含有羰基、酯鍵或醚鍵。Z^3為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、-O-Z^{31}-、-C(＝O)-O-Z^{31}-或-C(＝O)-NH-Z^{31}-，Z^{31}為碳數1～6之烷二基、碳數2～6之烯二基、伸苯基、氟化伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。R^{21}～R^{28}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。又，R^{23}、R^{24}及R^{25}中之任2者或R^{26}、R^{27}及R^{28}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。A為氫原子或三氟甲基。M^-為非親核性相對離子。

10.一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如1.～9.中任一項之光阻材料在基板上形成光阻膜；

將前述光阻膜利用高能量射線進行曝光；及

使用顯影液對經曝光之光阻膜進行顯影。

11.如10.之圖案形成方法，其中，前述高能量射線為波長193nm之ArF準分子雷射光或波長248nm之KrF準分子雷射光。

12.如10.之圖案形成方法，其中，前述高能量射線為EB或波長3～15nm之EUV。

[發明之效果]

【0014】

前述銨鹽化合物具有碘原子，故對於EUV的吸收大，因此有增感效果，又，碘原子的原子量大，故抑制酸擴散的效果亦高。由於含有具酸分解性功能之3級酯，故曝光部分會因酸而分解，並轉換成分子量小的銨鹽化合物。藉此，曝光部分之酸的活性度得到改善，可改善對比度。藉此，為低酸擴散且可改善高對比度感度，而且可減小LWR、CDU。藉由該等作用，可構築高感度、低LWR且低CDU的光阻材料。

【實施方式】

【0015】

[光阻材料]

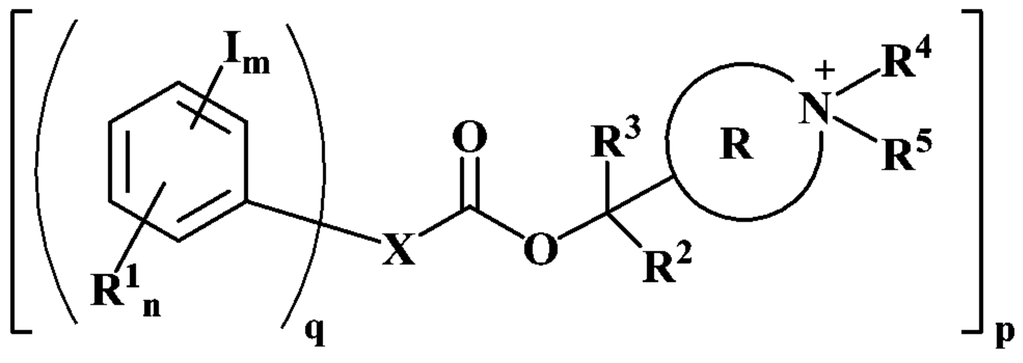
本發明之光阻材料含有基礎聚合物及淬滅劑，該淬滅劑含有具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構的銨鹽化合物。

【0016】

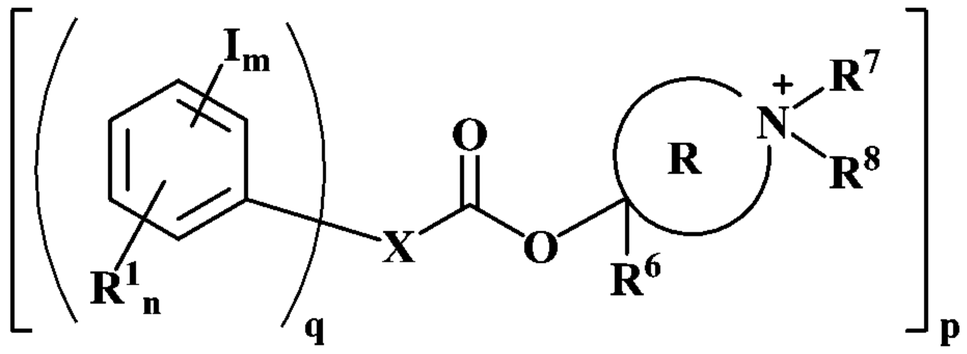
[具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構的銨鹽化合物]

前述銨鹽化合物以下式(A-1)或(A-2)表示。

[化4]



(A-1)



(A-2)

【0017】

式(A-1)及(A-2)中，X為單鍵、或碳數1～20之2價連接基。前述2價連接基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等直鏈狀或分支狀之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莰烷二基、金剛烷二基等碳數3～20之2價飽和環狀烴基；伸乙烯基、丙烯-1,3-二基等碳數2～20之2價不飽和脂肪族烴基；伸苯基、伸萘基等碳數6～20之2價芳香族烴基；將該等組合而獲得之基等。前述2價連接基亦可具有醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基。

【0018】

式(A-1)及(A-2)中，R^1為氫原子、羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2～6之醯氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～4之烷基磺醯氧基、氟原子、氯原

子、溴原子、胺基、硝基、氰基、-NR^{1A}-C(＝O)-R^{1B}或-NR^{1A}-C(＝O)-O-R^{1B}，R^{1A}為氫原子或碳數1～6之烷基，R^{1B}為碳數1～6之烷基、或碳數2～8之烯基。

【0019】

前述碳數1～6之烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。又，作為碳數1～6之烷氧基、碳數2～6之醯氧基、碳數1～4之烷基磺醯氧基之烷基部，可分別列舉前述烷基中碳數1～6者、碳數1～5者及碳數1～4者。

【0020】

前述碳數2～8之烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。

【0021】

該等之中，R^{1}宜為氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基、碳數1～3之烷基、碳數1～3之烷氧基、碳數2～4之醯氧基、-NR^{1A}-C(＝O)-R^{1B}或-NR^{1A}-C(＝O)-O-R^{1B}。此外，n為2以上時，各R^{1}可相同也可不同。

【0022】

式(A-1)及(A-2)中，R^{2}及R^{3}各自獨立地為碳數1～6之烷基，R^{2}與R^{3}也亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成環。R^{4}、R^{5}、R^{7}及R^{8}各自獨立地為氫原子、直鏈狀或分支狀之碳數1～4之烷基、直鏈狀或分支狀之碳數2～12之烷氧基羰基、碳數7～15之芳氧基羰基或碳數8～14之芳烷基氧基羰基。R^{6}為碳數1～6之烷基、碳數2～6之烯基、碳數2～6之炔基或碳數6～12之芳基。

【0023】

前述碳數1～6之烷基及碳數2～6之烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述者同樣的烷基及烯基。前述直鏈狀或分支狀之碳

數1～4之烷基可列舉前述者中直鏈狀或分支狀之碳數1～4者。前述碳數2～6之炔基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉乙炔基、丙炔基、丁炔基等。前述碳數6～12之芳基可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、1-萘基、2-萘基等。

【0024】

前述直鏈狀或分支狀之碳數2～12之烷氧基羰基可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙基氧基羰基、異丙基氧基羰基、正丁基氧基羰基、異丁基氧基羰基、第二丁基氧基羰基、第三丁基氧基羰基、正戊基氧基羰基、第二戊基氧基羰基、第三戊基氧基羰基、新戊基氧基羰基、正己基氧基羰基、正庚基氧基羰基、正辛基氧基羰基、2-乙基己基氧基羰基、正壬基氧基羰基、正癸基氧基羰基、正十一烷基氧基羰基、正十二烷基氧基羰基、正十三烷基氧基羰基、正十五烷基氧基羰基、乙烯基氧基羰基、1-丙烯基氧基羰基、2-丙烯基氧基羰基等。

【0025】

該等之中，R^2及R^3宜為碳數1～4之烷基。R^6宜為碳數1～6之烷基、碳數2～4之烯基、碳數2～4之炔基。R^4、R^5、R^7及R^8宜為氫原子、直鏈狀或分支狀之碳數1～4之烷基、直鏈狀或分支狀之碳數2～6之烷氧基羰基。

【0026】

式(A-1)及(A-2)中，環R係與式中之氮原子一起構成的碳數2～10之脂環族基。如此之脂環族基可列舉具有環丙烷、環戊烷、環己烷、降莰烷、金剛烷等環式烴之1個碳原子經氮原子取代而得的結構之基。

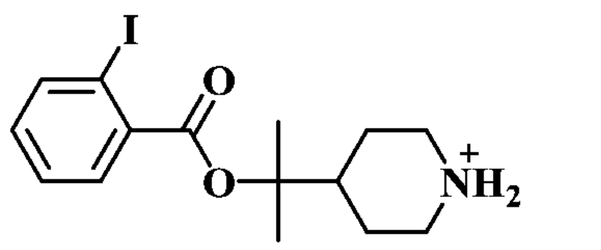
【0027】

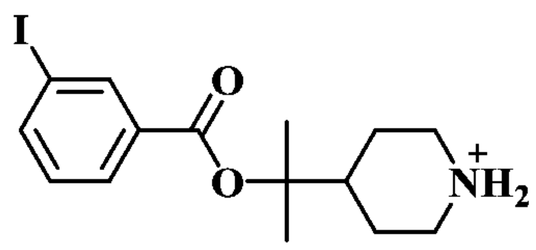
式(A-1)及(A-2)中，m及n為符合$1 \leqq m \leqq 5$、$0 \leqq n \leqq 4$及$1 \leqq m+n \leqq 5$的整數。m宜為符合$2 \leqq m \leqq 4$的整數，n宜為0或1。p為1或2。q為1或2。

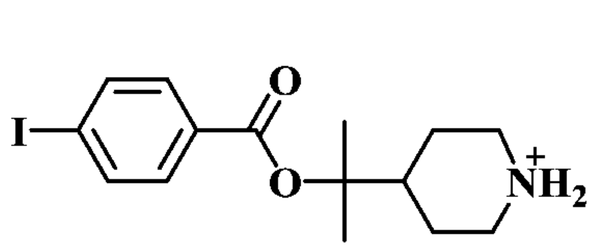
【0028】

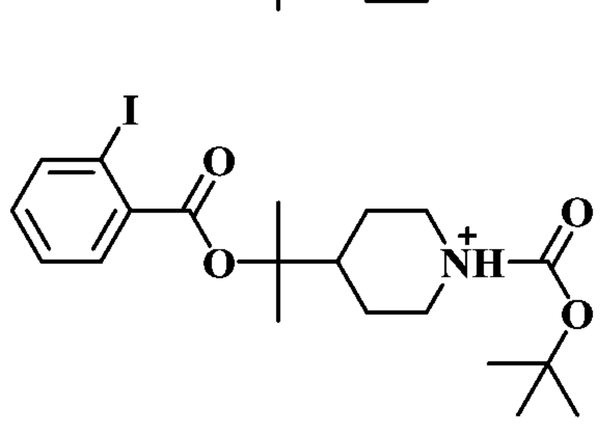
式(A-1)表示之銨鹽化合物的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

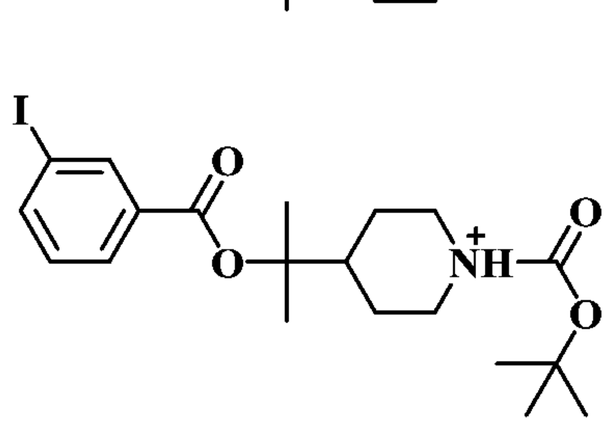
[化5]

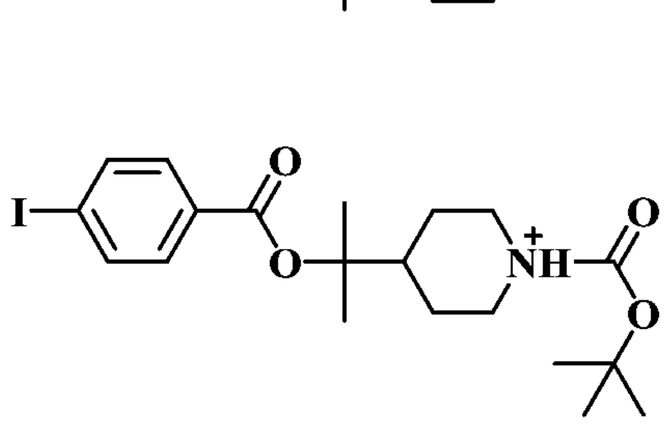


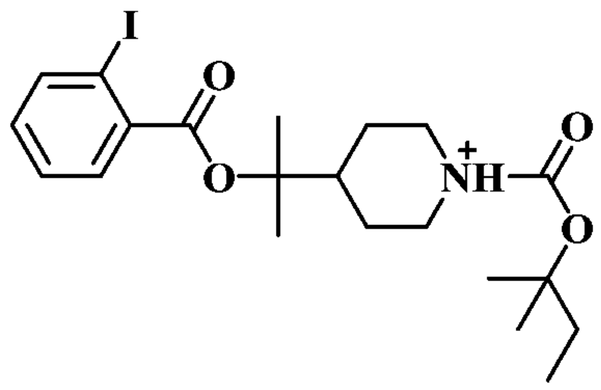


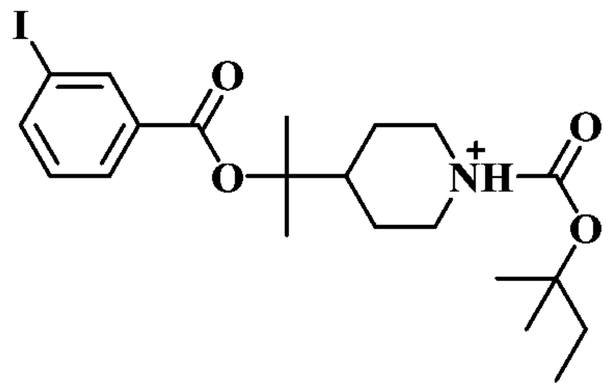


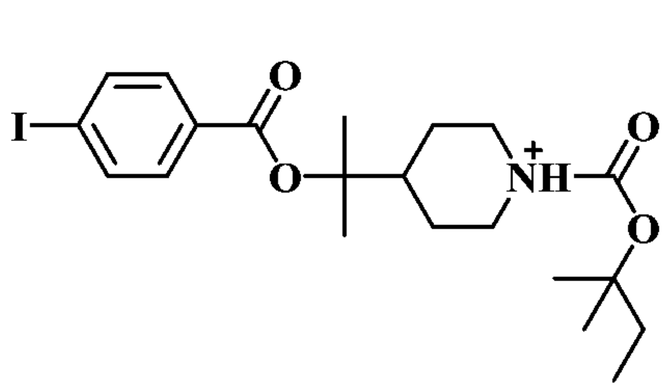


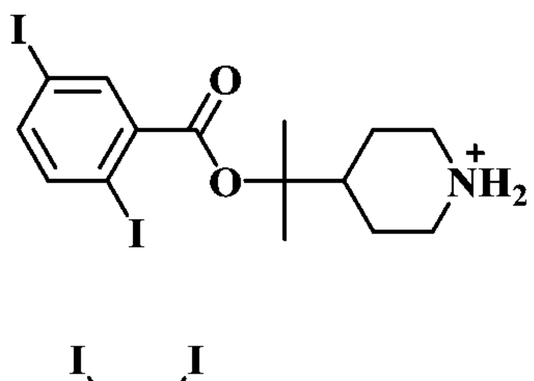


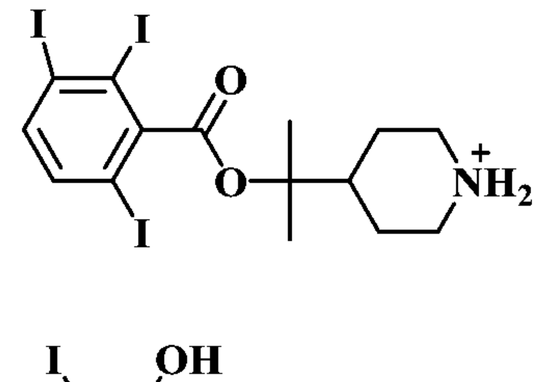


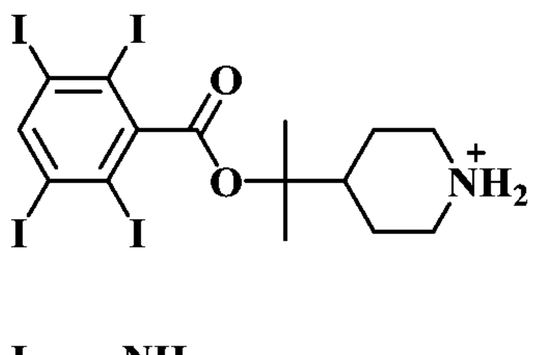


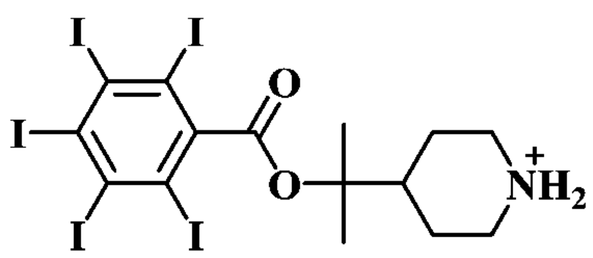


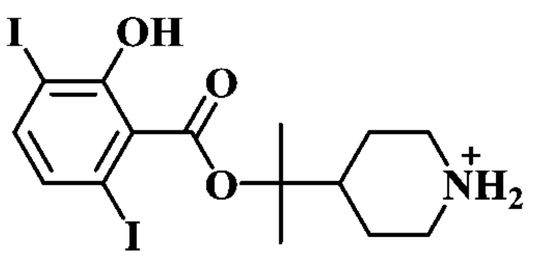


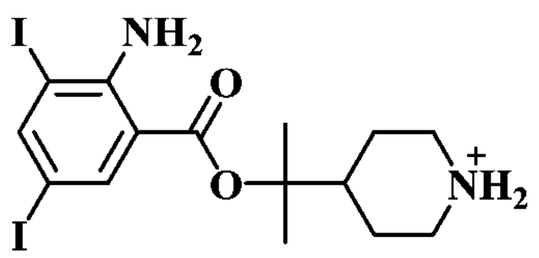


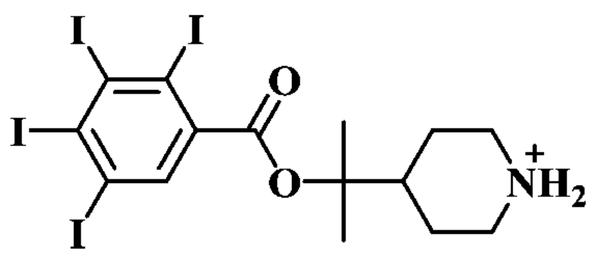


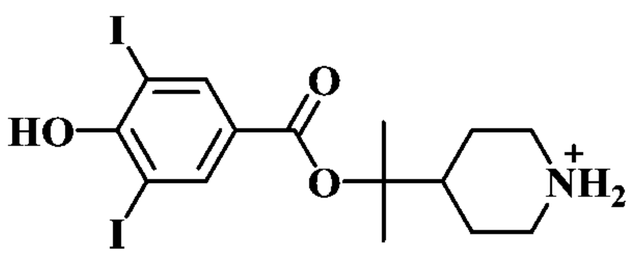


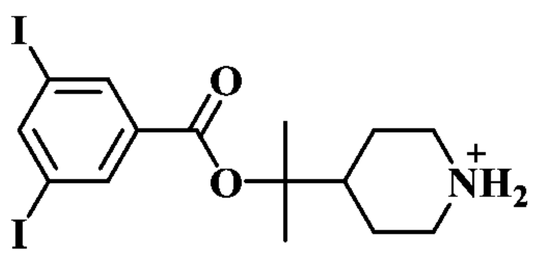


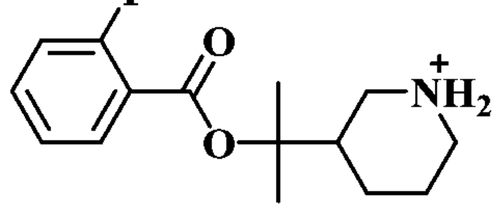


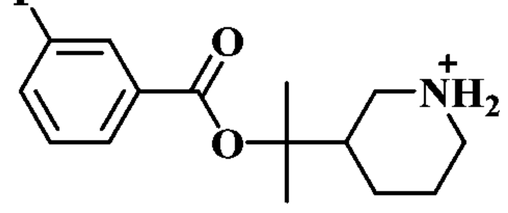


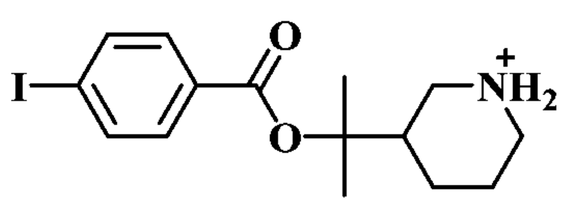


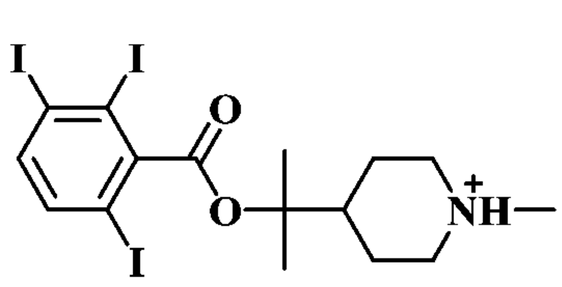


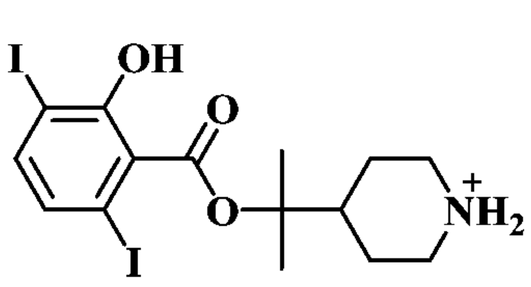


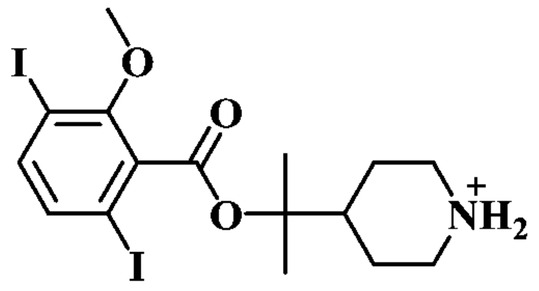






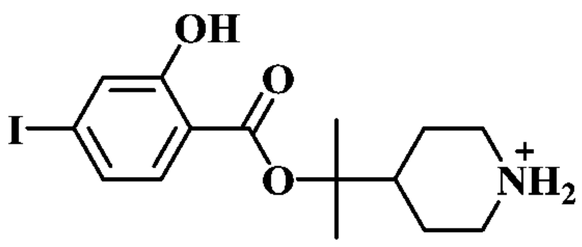
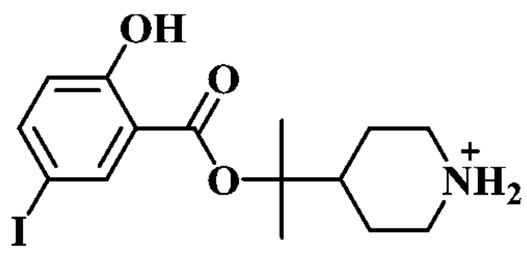
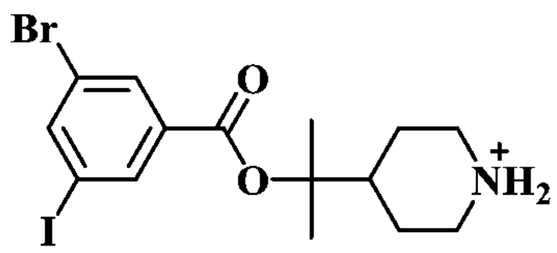
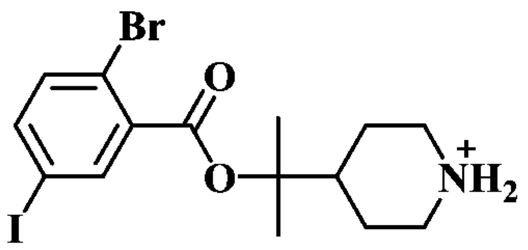
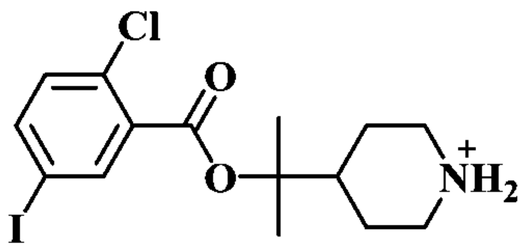
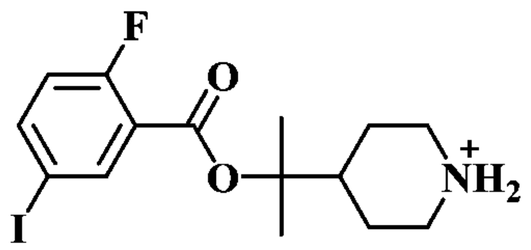
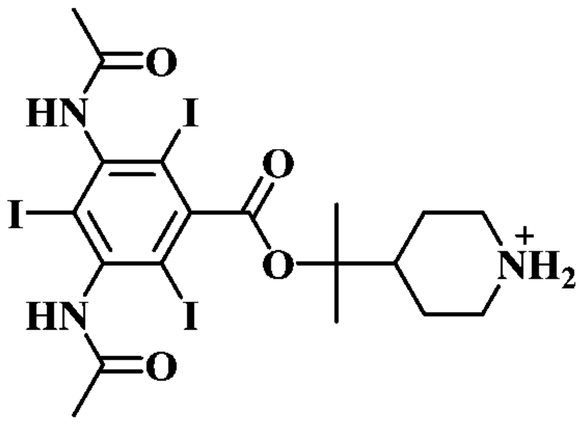
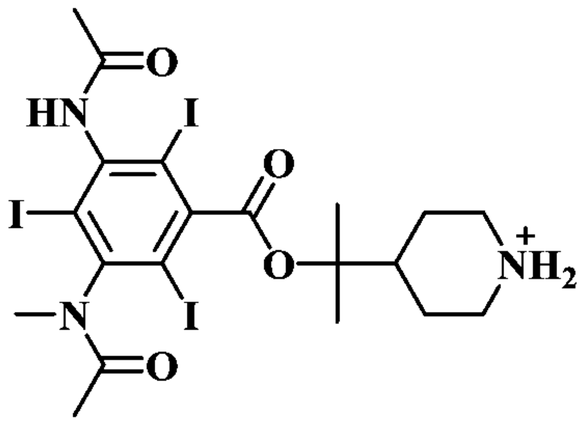
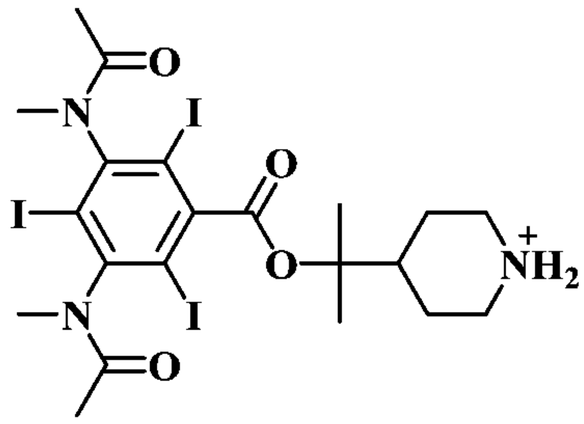
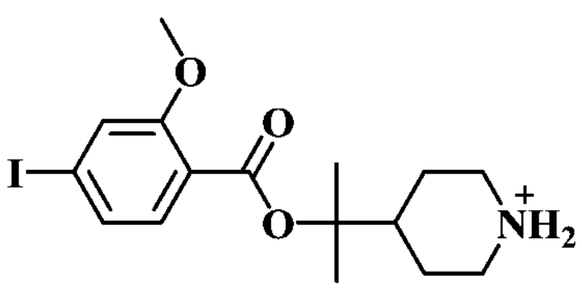
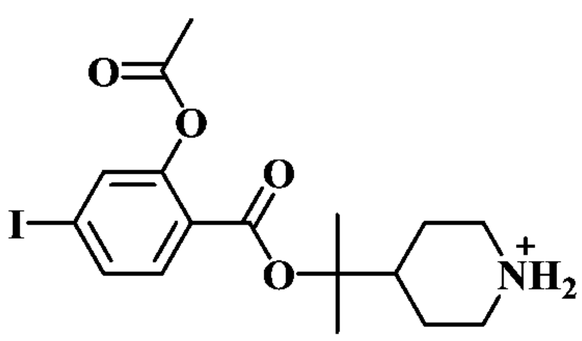
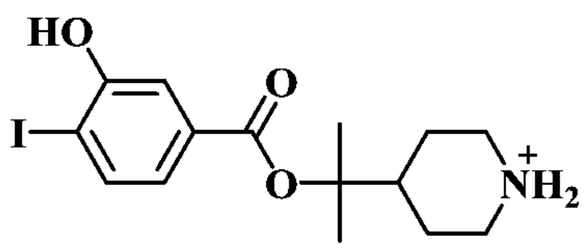
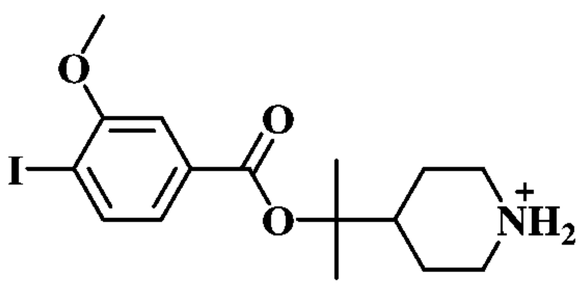
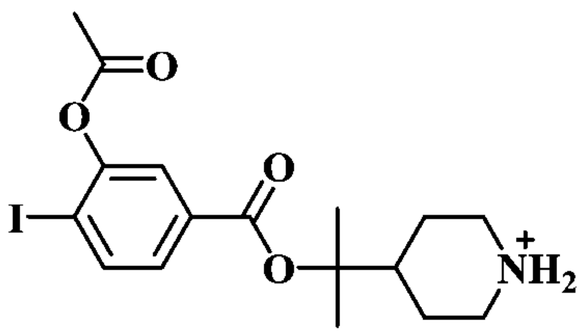
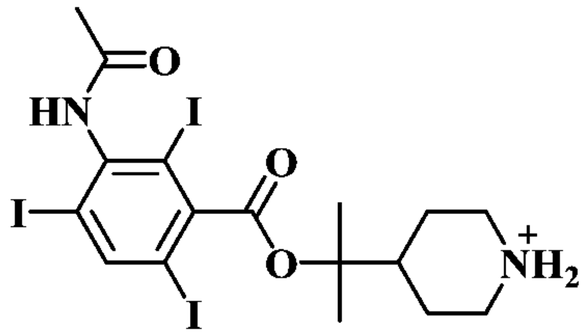
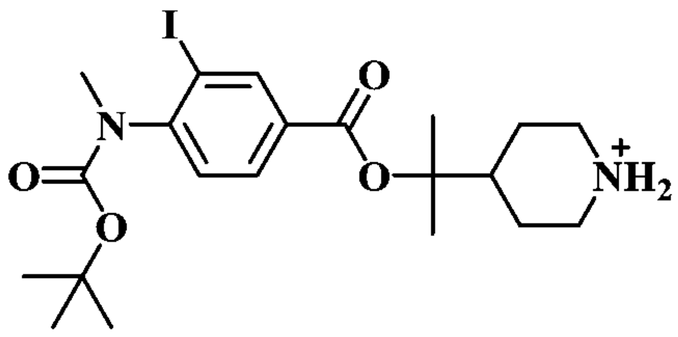
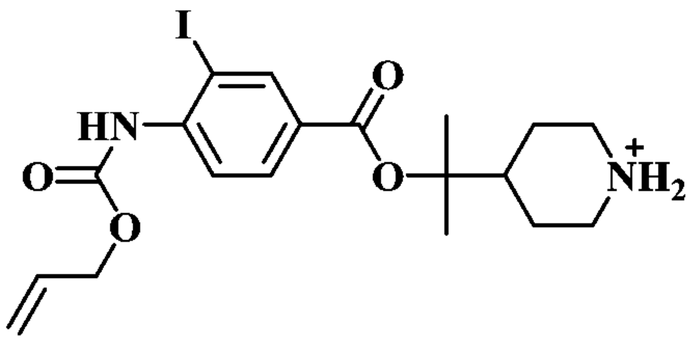
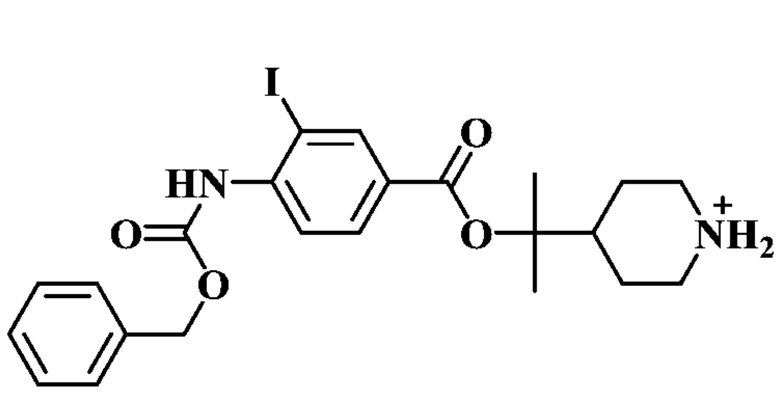






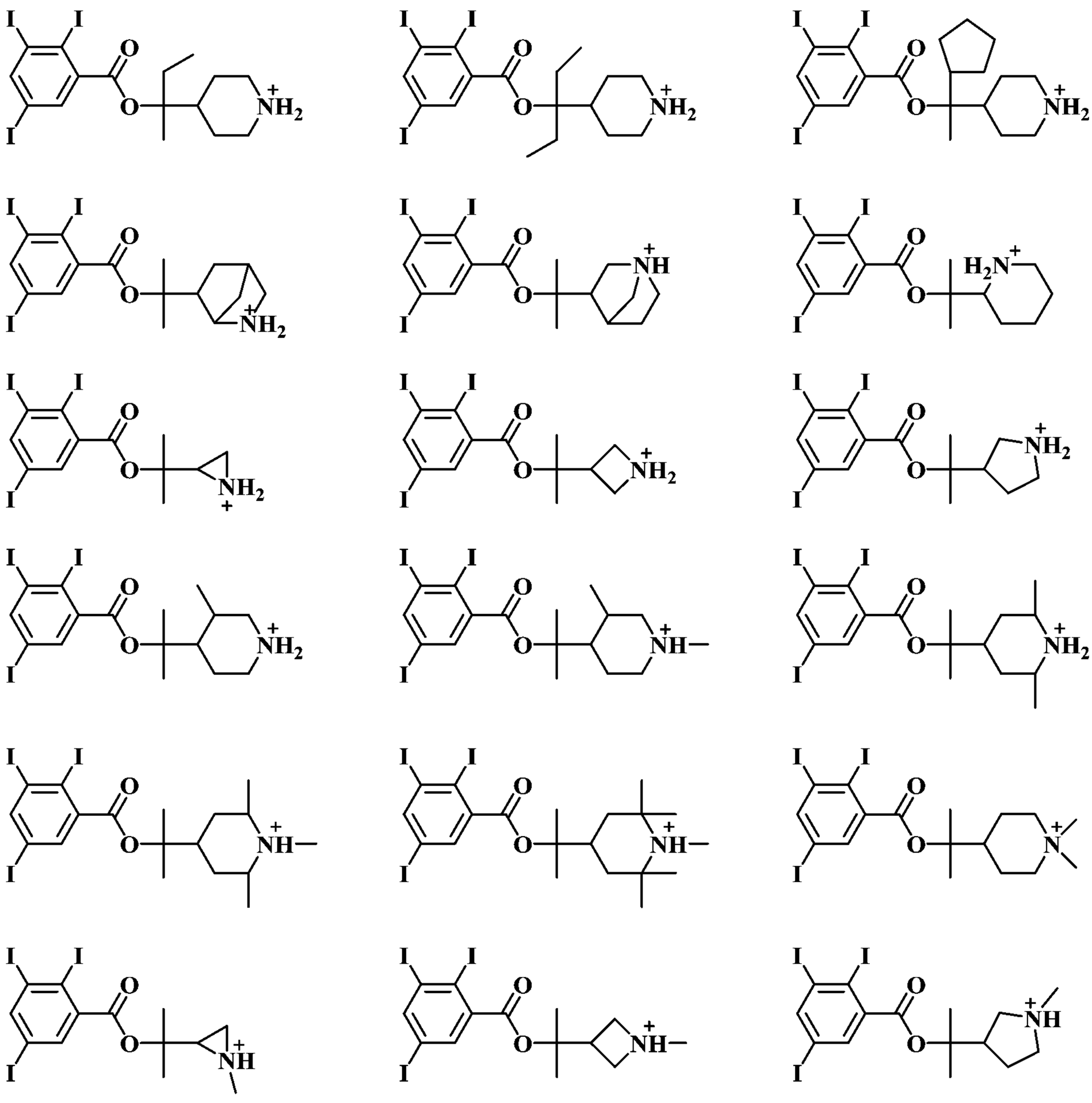
【0029】

[化6]

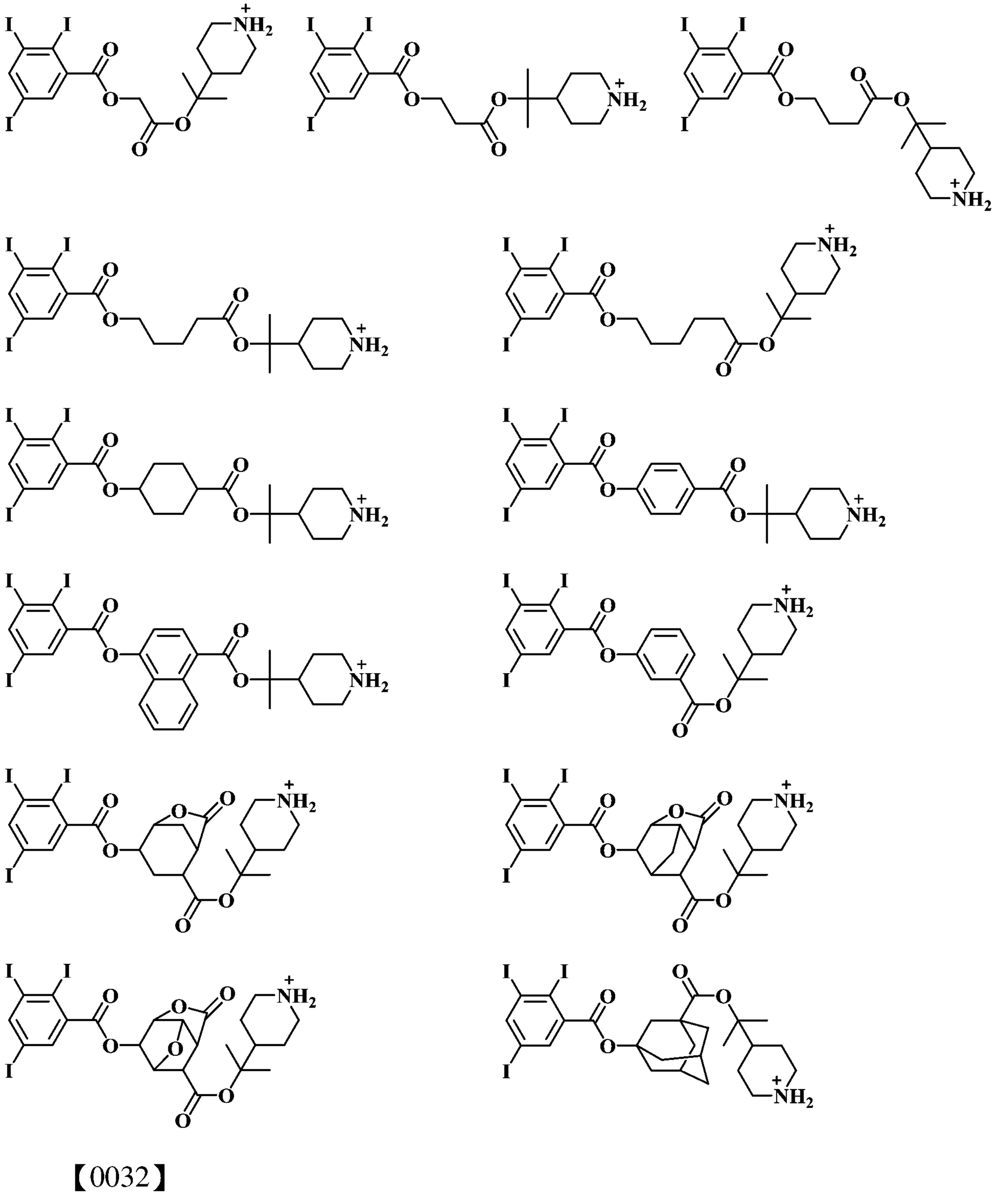
【0030】

[化7]



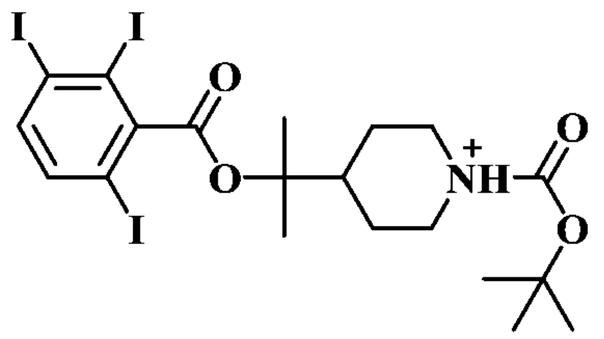
【0031】

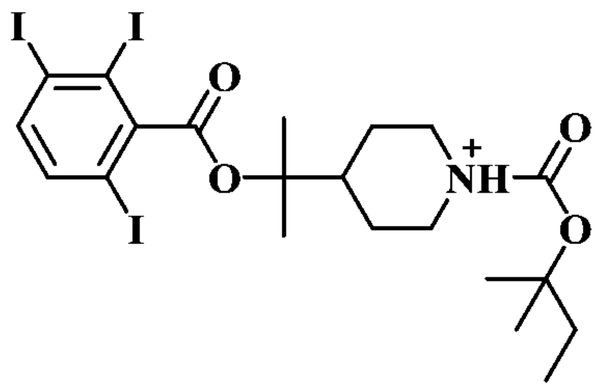
[化8]

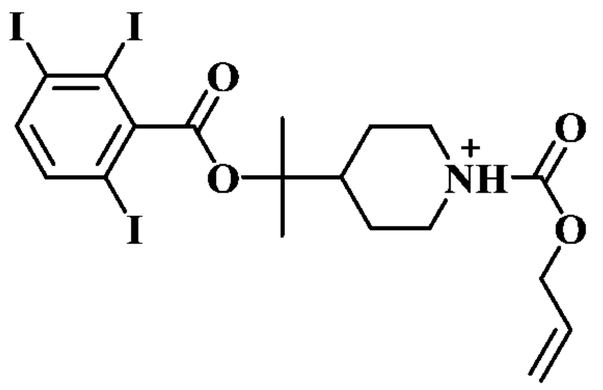


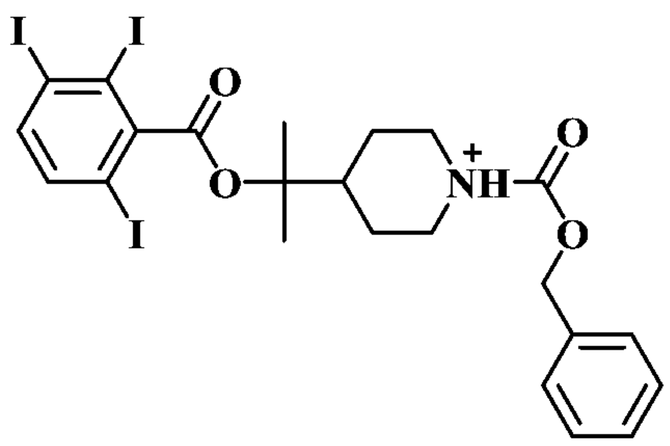
【0032】

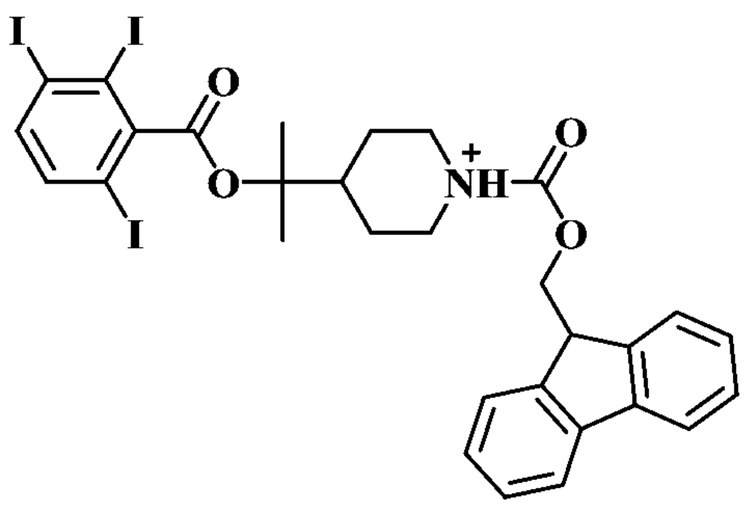
[化9]

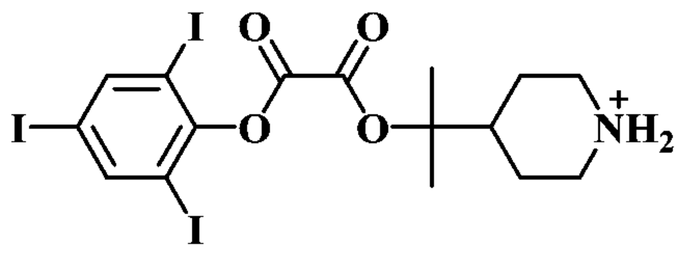


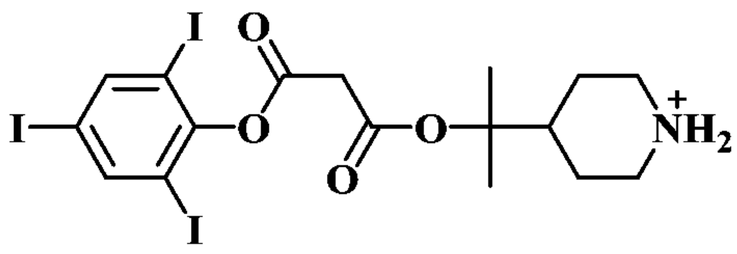


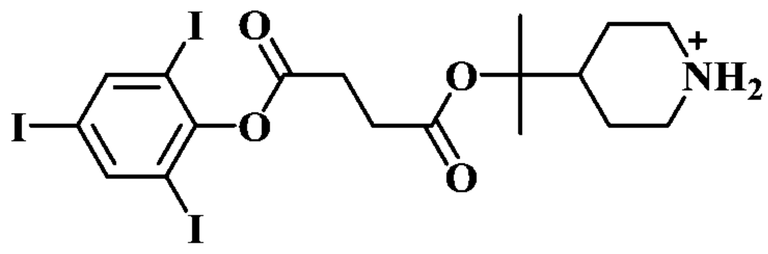


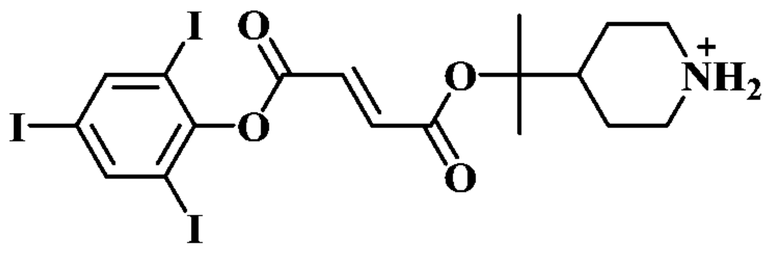


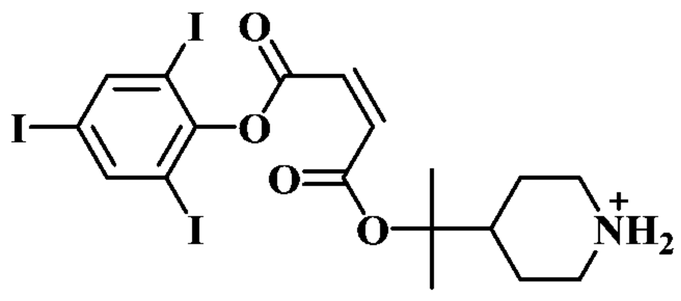


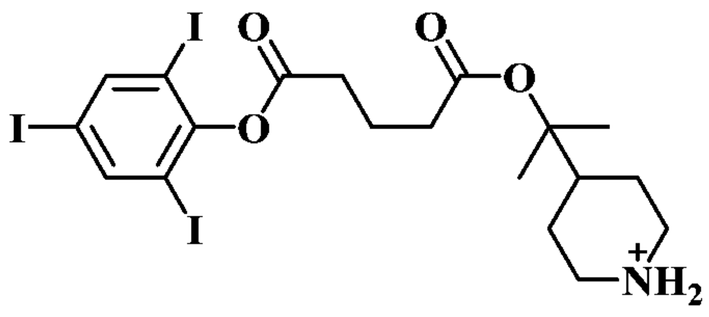


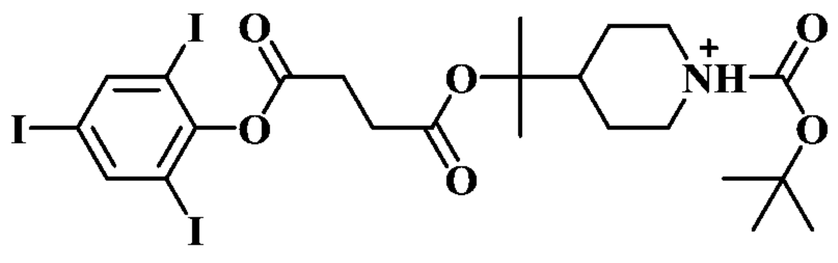


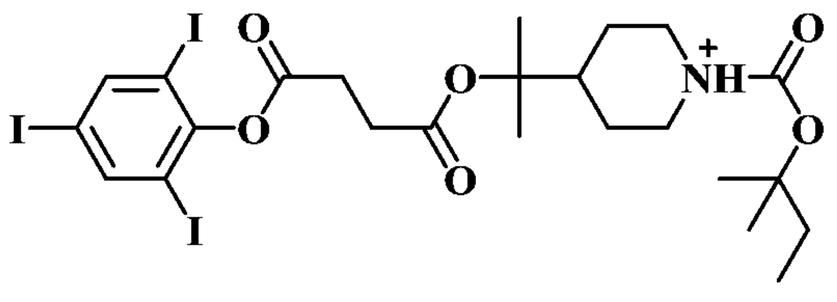






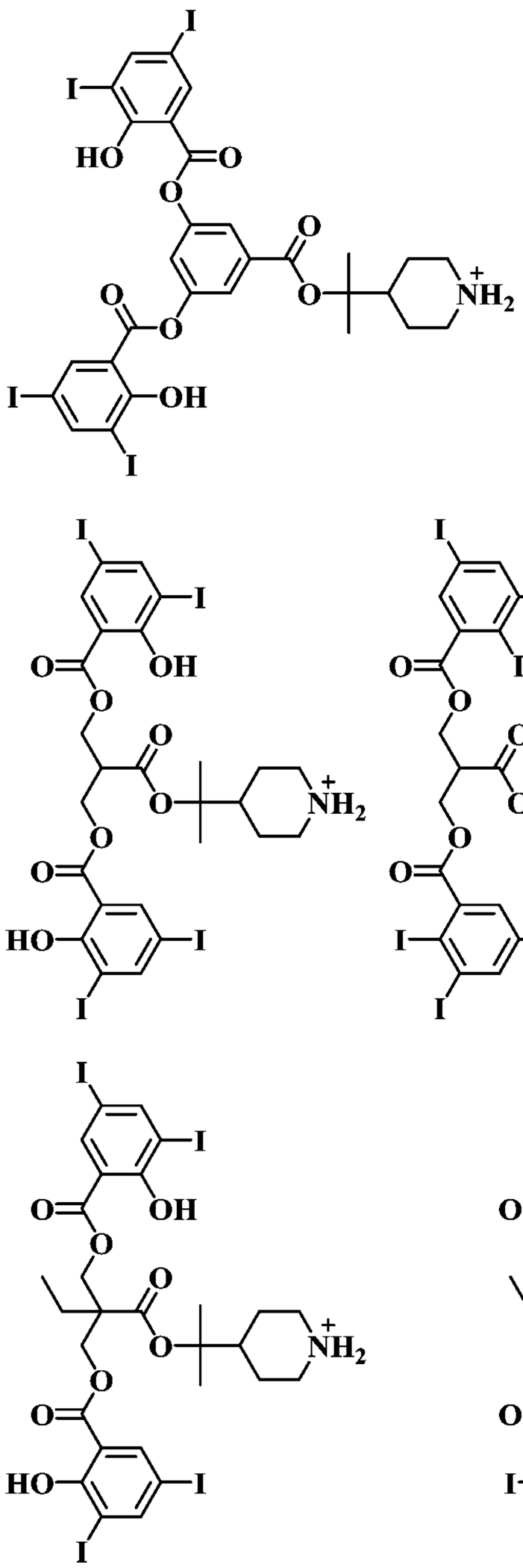


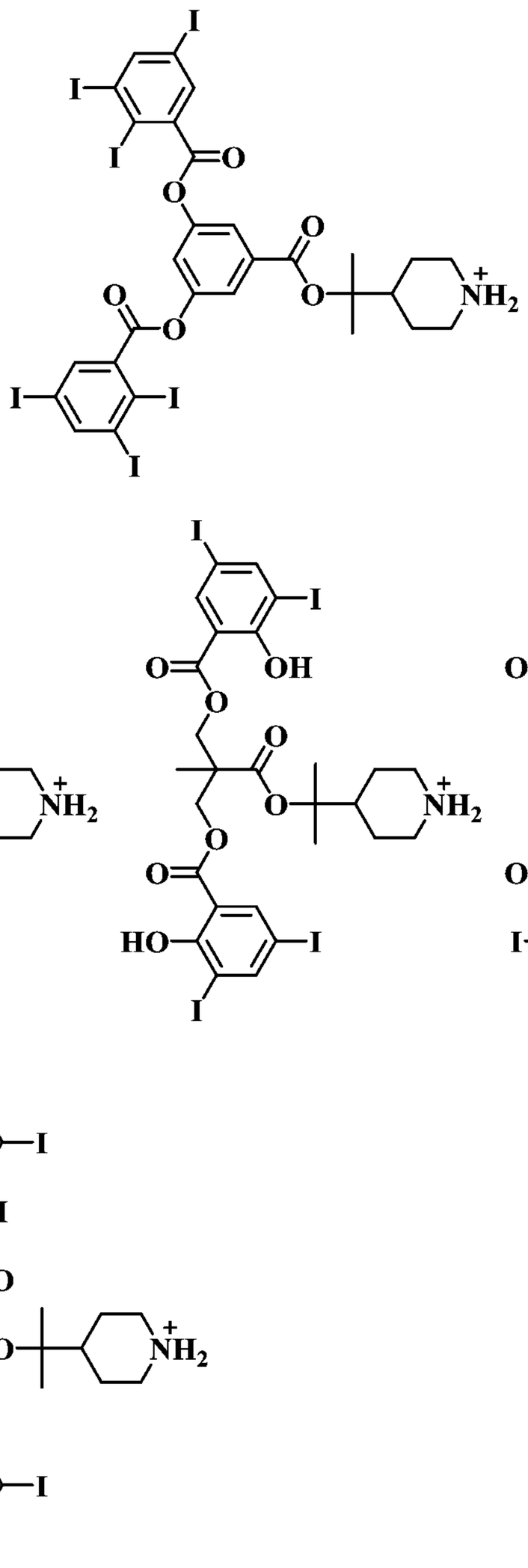


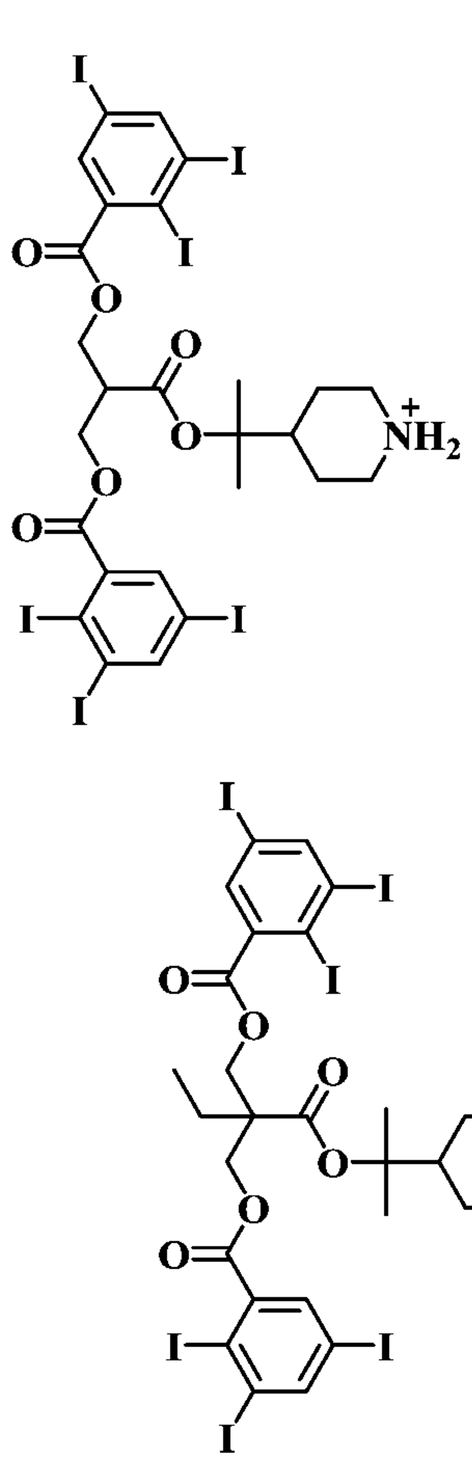


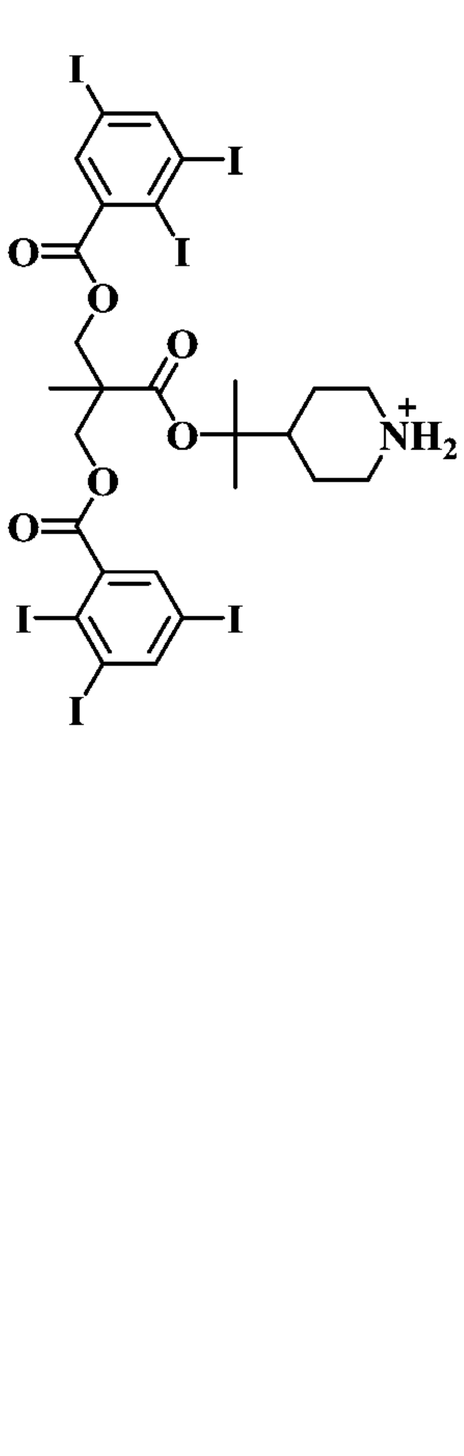
【0033】

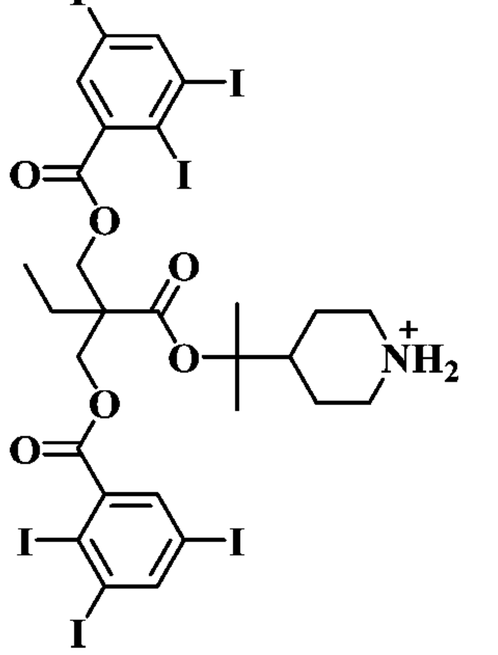
[化10]

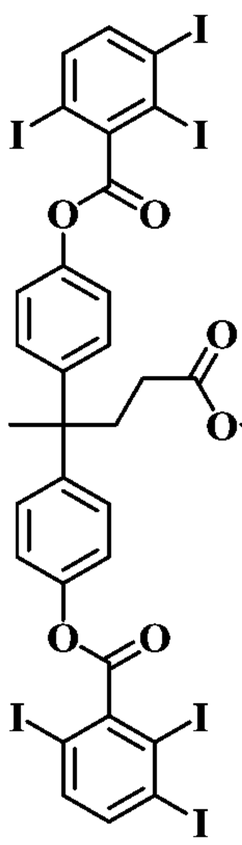


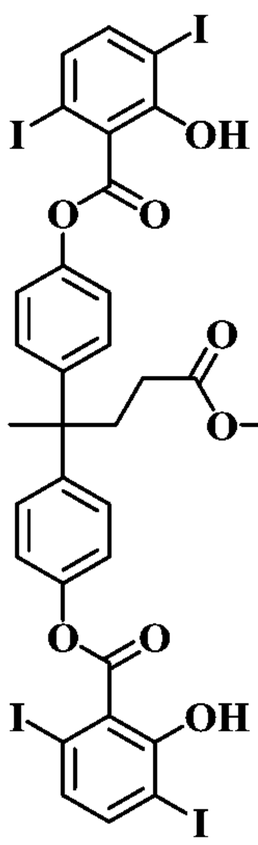








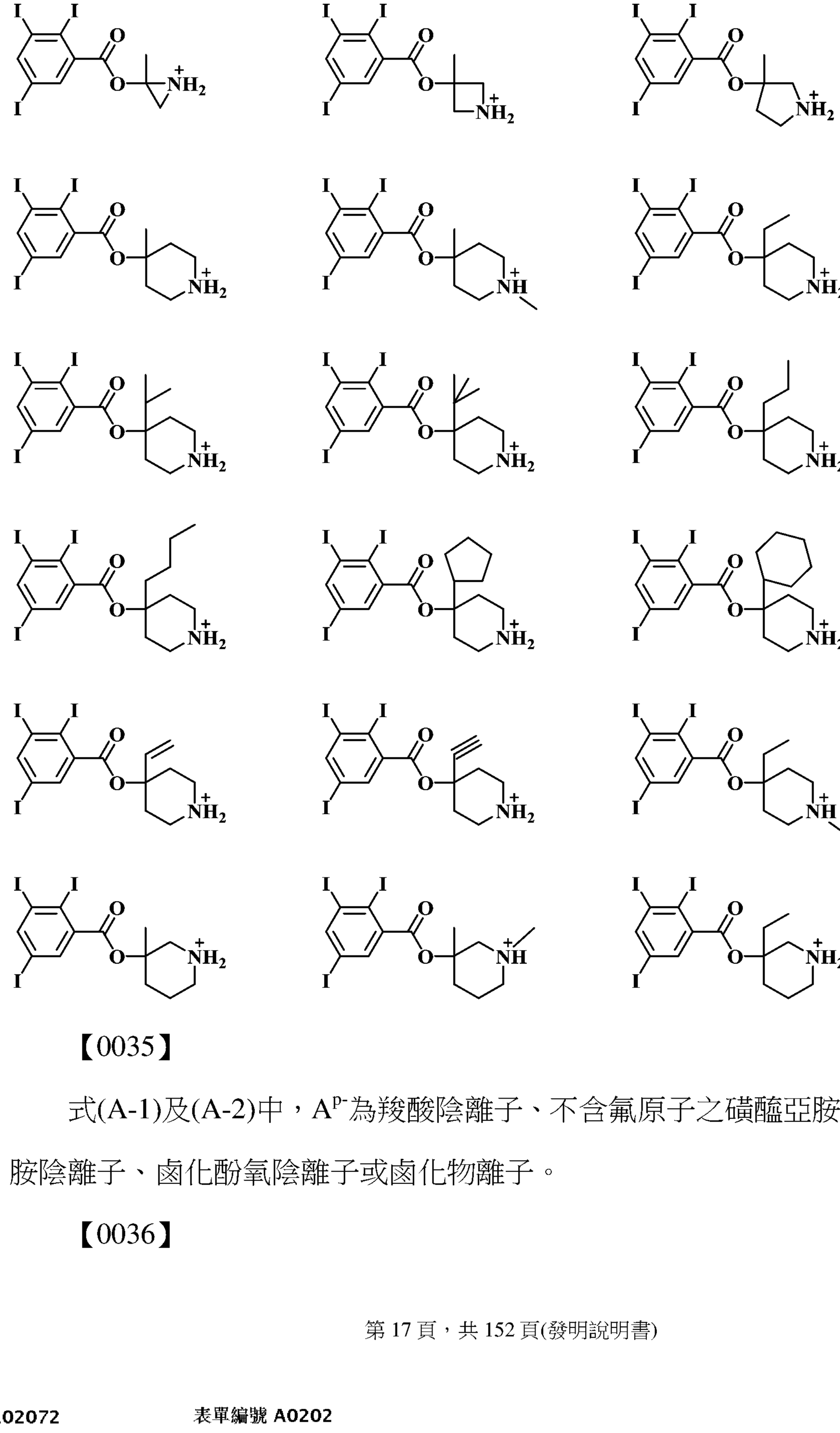




【0034】

式(A-2)表示之銨鹽化合物的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化11]



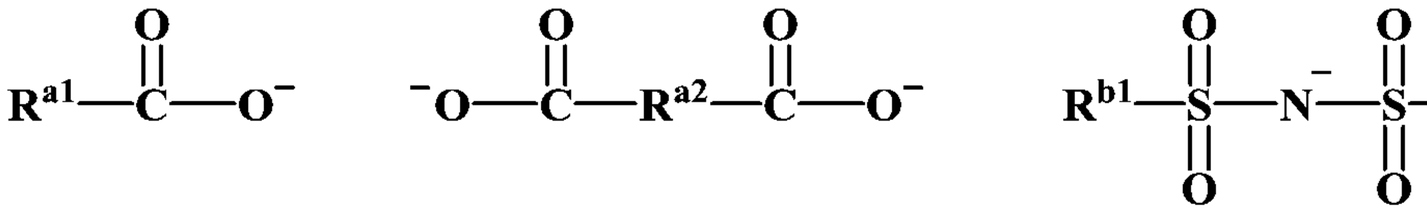
【0035】

式(A-1)及(A-2)中，A^{p-}為羧酸陰離子、不含氟原子之磺醯亞胺陰離子、磺醯胺陰離子、鹵化酚氧陰離子或鹵化物離子。

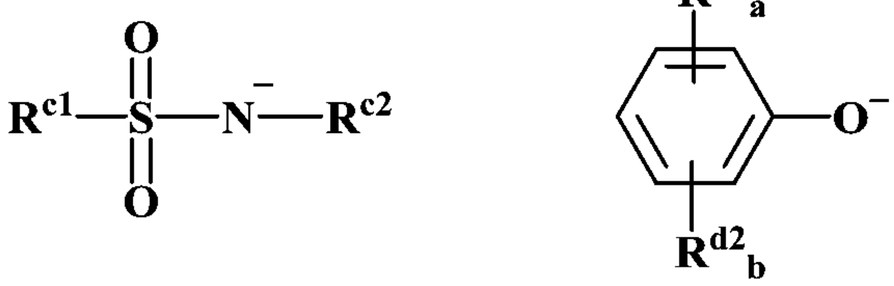
【0036】

前述羧酸陰離子宜為下式(Aa-1)或(Aa-2)表示者。前述不含氟原子之磺醯亞胺陰離子宜為下式(Ab)表示者。前述磺醯胺陰離子宜為下式(Ac)表示者。前述鹵化酚氧陰離子宜為下式(Ad)表示者。

[化12]



(Aa-1)　(Aa-2)　(Ab)



(Ac)　(Ad)

【0037】

式(Aa-1)中，R^{a1}為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～30之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：碳數1～30之烷基、碳數2～30之烯基、碳數2～30之炔基、碳數6～20之芳基等。又，該等基之氫原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之碳原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有酯鍵、醚鍵、硫醚鍵、亞碸基、碳酸酯基、胺基甲酸酯基、碸基(sulfone group)、胺基、醯胺鍵、羥基、硫醇基、硝基、鹵素原子等。

【0038】

式(Aa-2)中，R^{a2}為單鍵、或亦可含有雜原子之碳數1～30之2價烴基。前述2價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：碳數1～30之烷二基、碳數2～30之烯二基、碳數2～30之炔二基、碳數6～20之伸芳基等。又，

該等基之氫原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之碳原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有酯鍵、醚鍵、硫醚鍵、亞碸基、碳酸酯基、胺基甲酸酯基、碸基、胺基、醯胺鍵、羥基、硫醇基、硝基、鹵素原子等。

【0039】

式(Ab)中，R^{b1}及R^{b2}各自獨立地為碳數1～20之1價烴基，亦可含有羥基、醚鍵或酯鍵。又，R^{b1}與R^{b2}也可彼此鍵結並形成環。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：碳數1～10之烷基、碳數2～10之烯基、碳數2～10之炔基、碳數6～10之芳基等。

【0040】

式(Ac)中，R^{c1}為氟原子、碳數1～10之氟化烷基或氟化苯基，亦可含有羥基、醚鍵或酯鍵。R^{c2}為氫原子、或碳數1～10之1價烴基，亦可含有羥基、醚鍵或酯鍵。又，R^{c1}與R^{c2}也可彼此鍵結並形成環。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：碳數1～10之烷基、碳數2～10之烯基、碳數2～10之炔基、碳數6～10之芳基等。

【0041】

式(Ad)中，R^{d1}為氟原子、三氟甲基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基、氯原子、溴原子或碘原子。R^{d2}為氫原子、羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2～6之醯氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～4之烷基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、$-NR^{dA}-C(=O)-R^{dB}$或$-NR^{dA}-C(=O)-O-R^{dB}$。R^{dA}為氫原子或碳數1～6之烷基。R^{dB}為碳數1～6之烷基或碳數2～8之烯基。a及b為符合$1 \leqq a \leqq 5$、$0 \leqq b \leqq 3$及$1 \leqq a+b \leqq 5$的整數。

【0042】

R^{d2}、R^{dA}及R^{dB}表示之碳數1～6之烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。又，作為碳數1～6之烷氧基、碳數2～6之醯氧基及碳數1～4之烷基磺醯氧基之烷基部，可分別列舉前述烷基中碳數1～6者、碳數1～5者及碳數1～4者。

【0043】

R^{dB}表示之碳數2～8之烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。

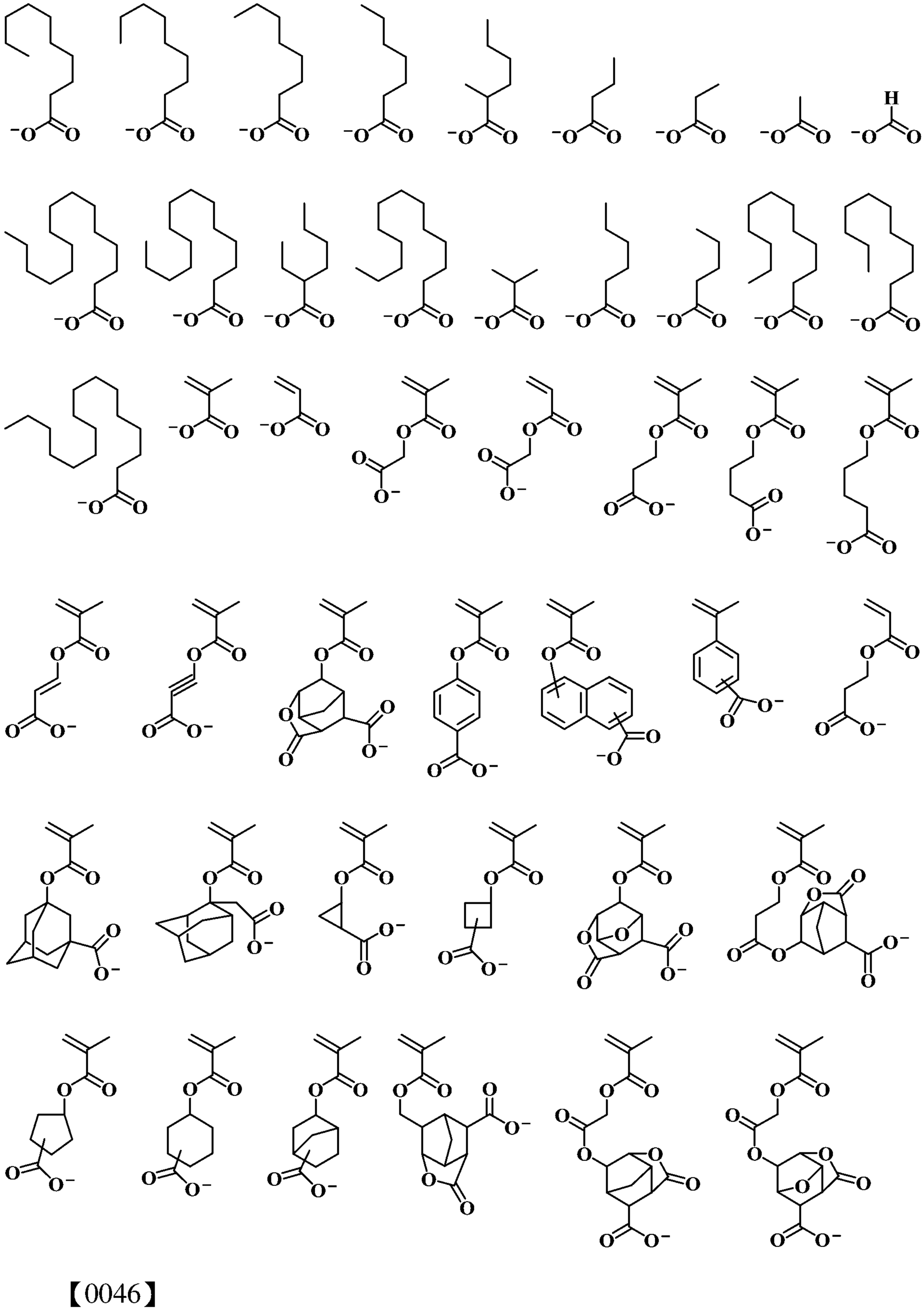
【0044】

該等之中，R^{d2}宜為氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基、碳數1～3之烷基、碳數1～3之烷氧基、碳數2～4之醯氧基、$-NR^{dA}-C(=O)-R^{dB}$或$-NR^{dA}-C(=O)-O-R^{dB}$等。

【0045】

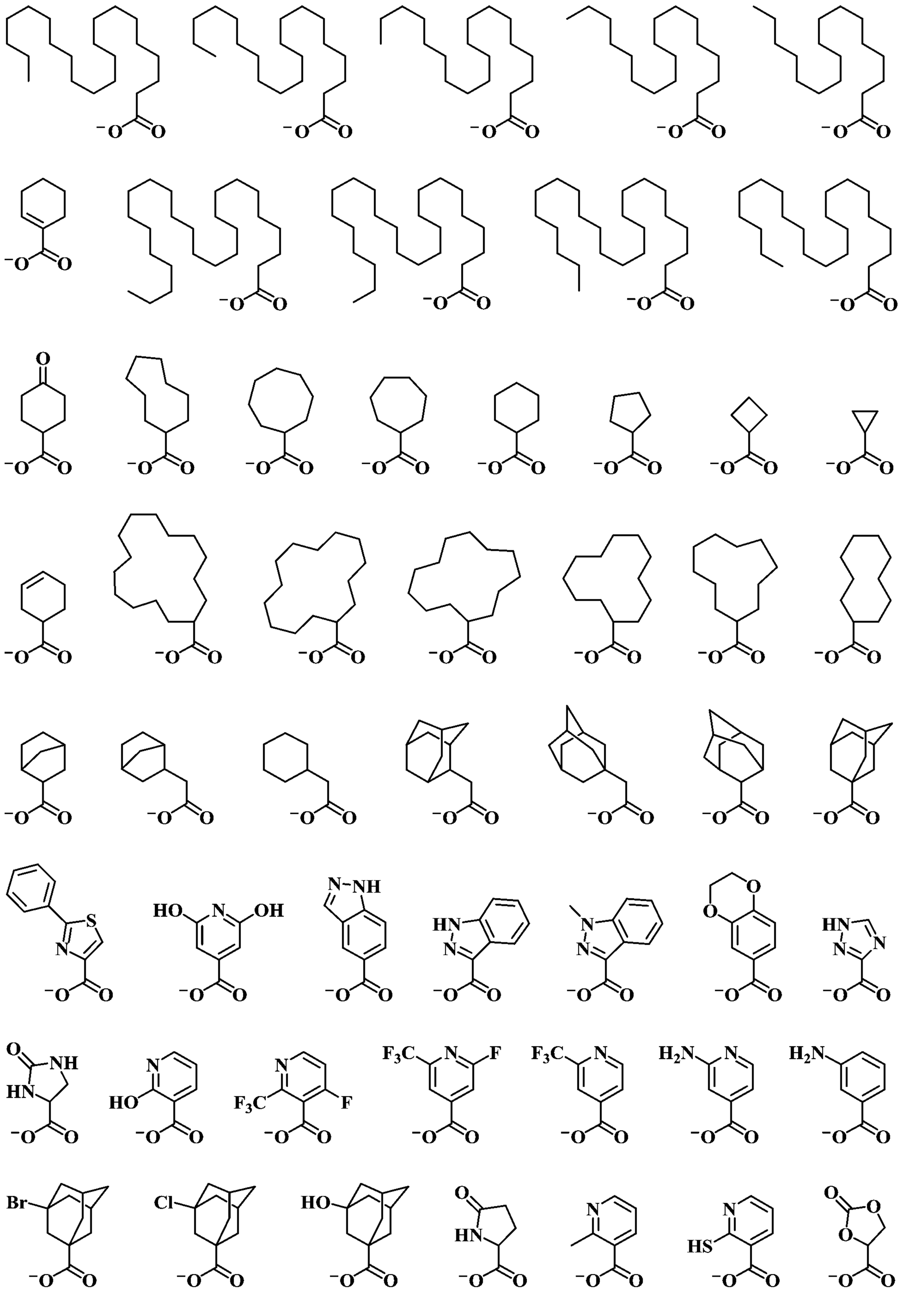
前述羧酸陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化13]



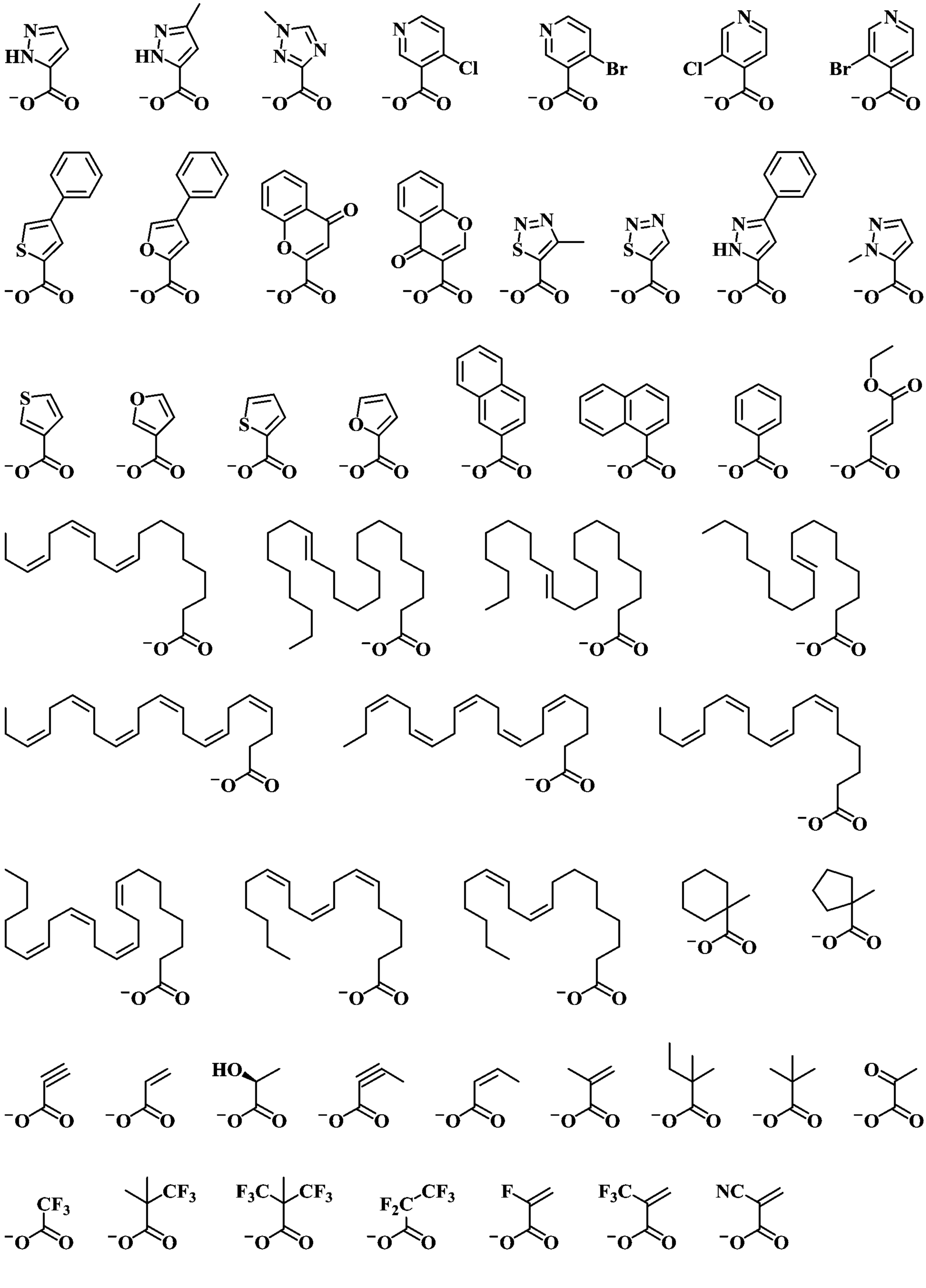
【0046】

[化14]



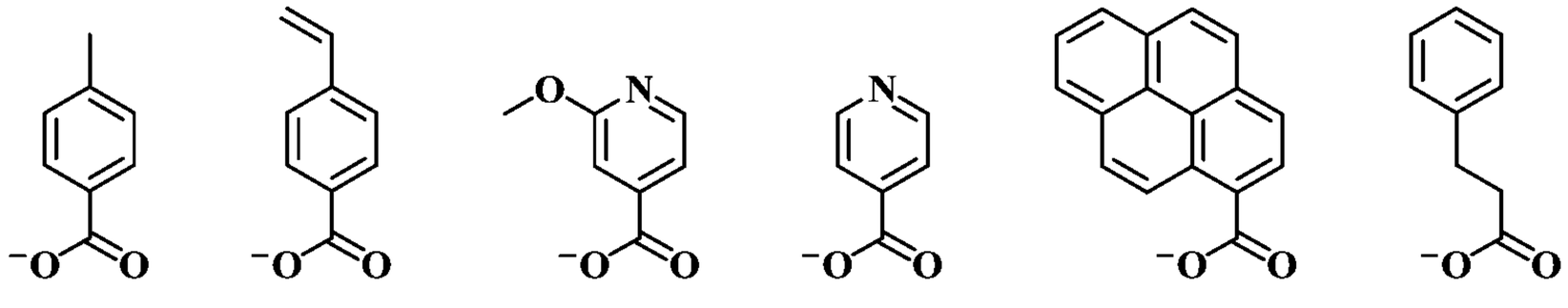
【0047】

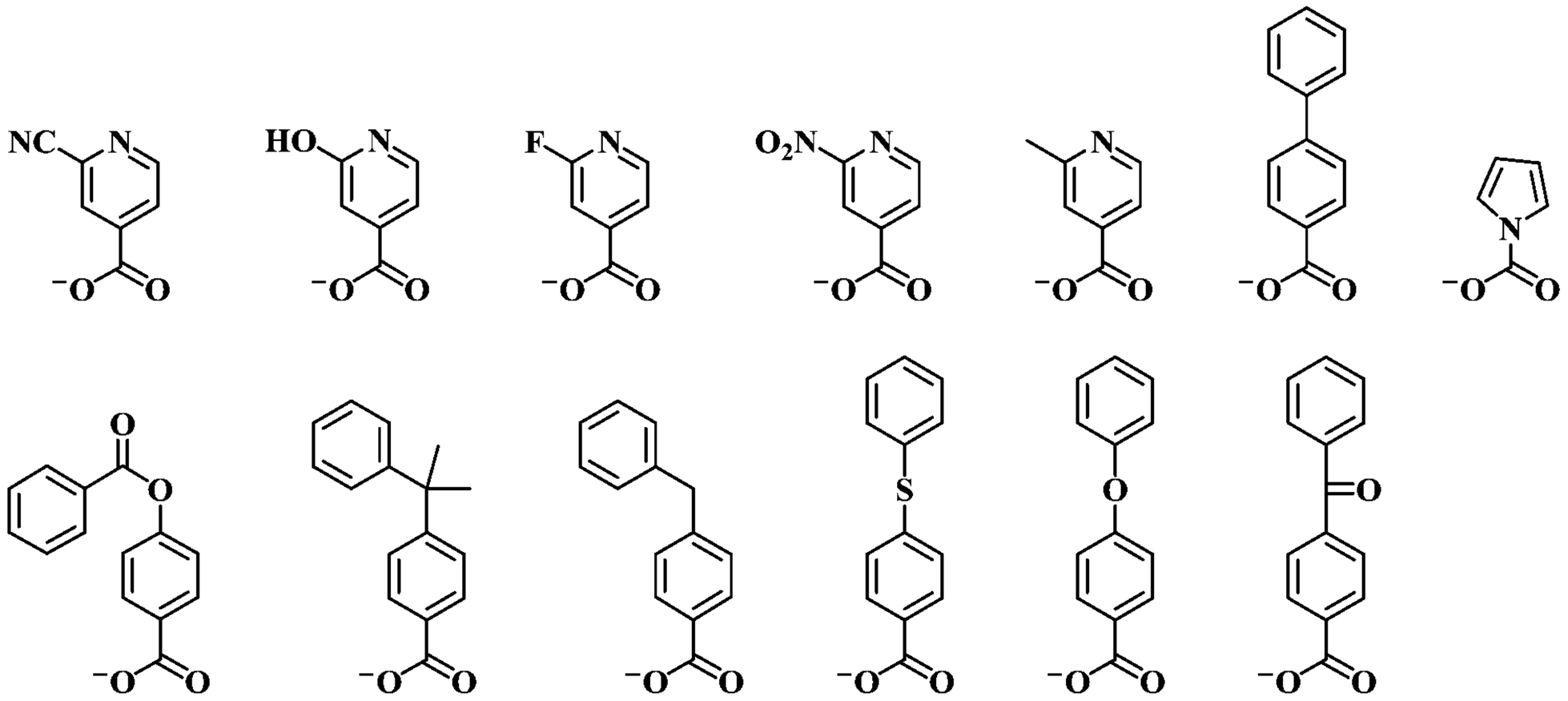
[化15]

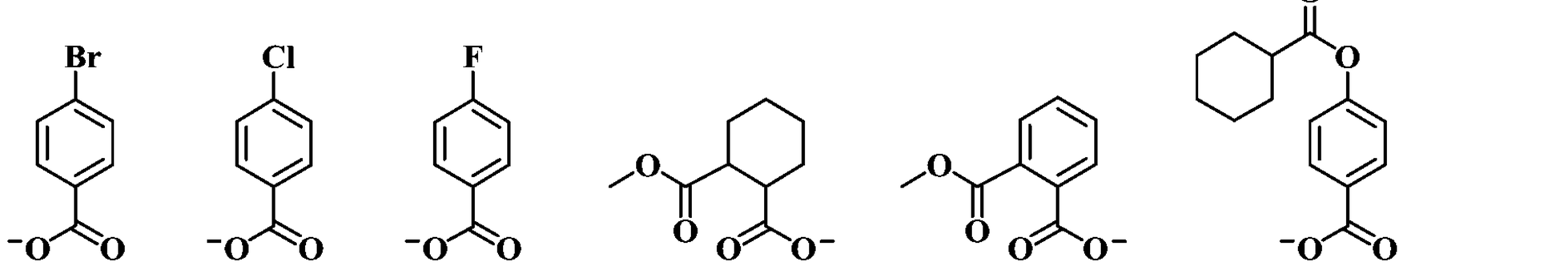


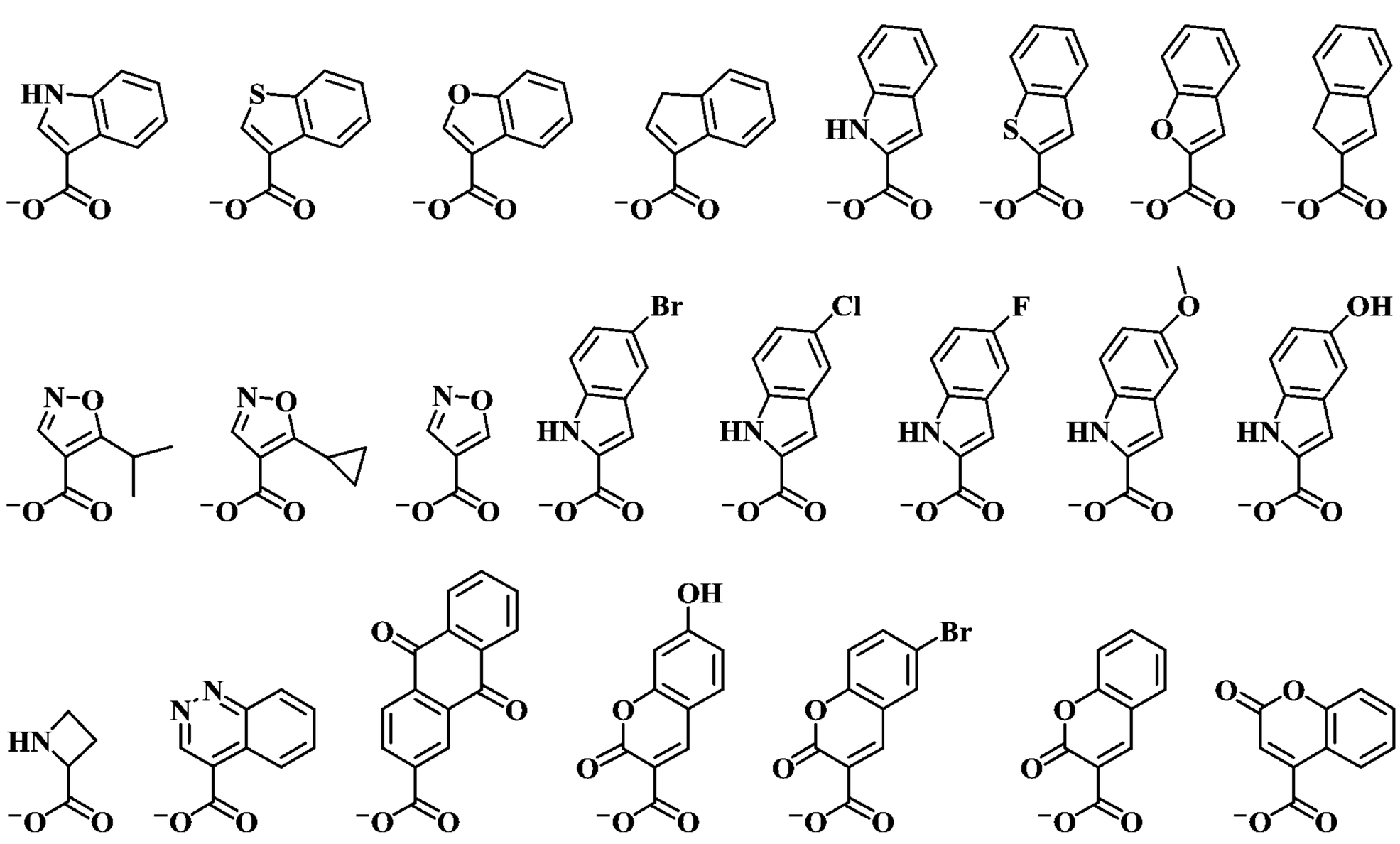
【0048】

[化16]



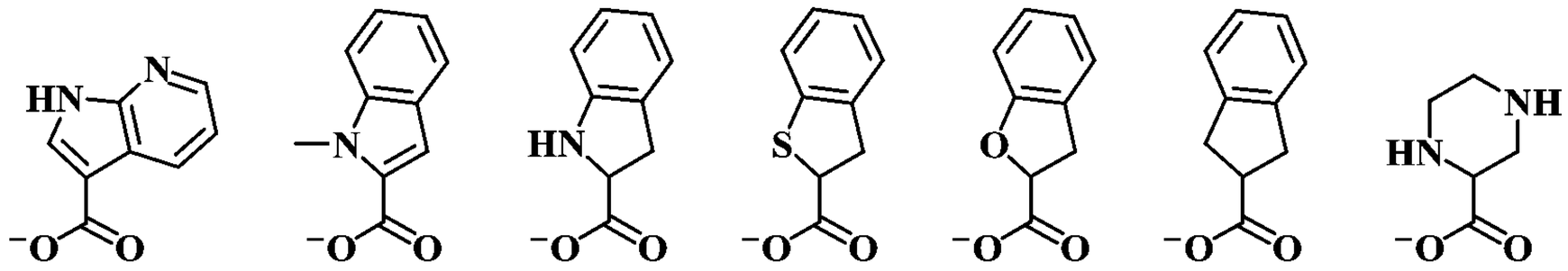


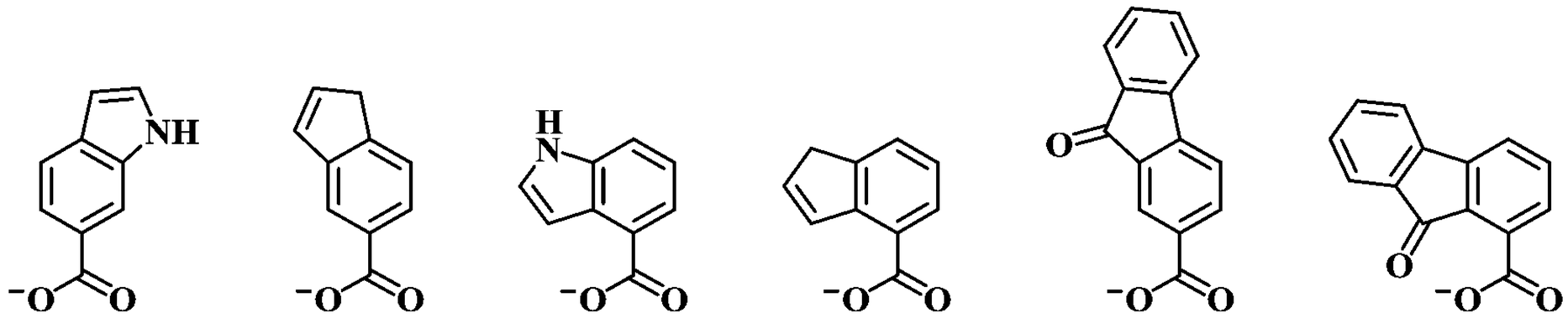


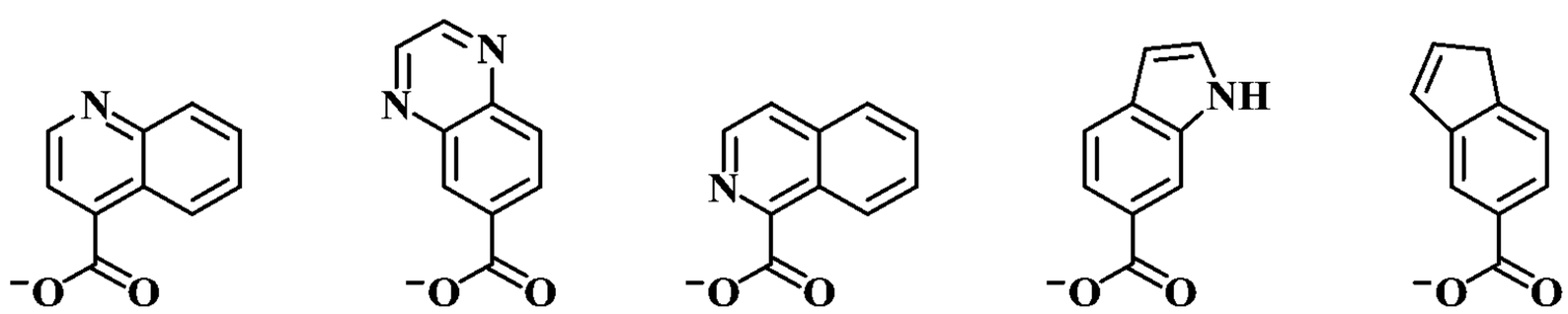


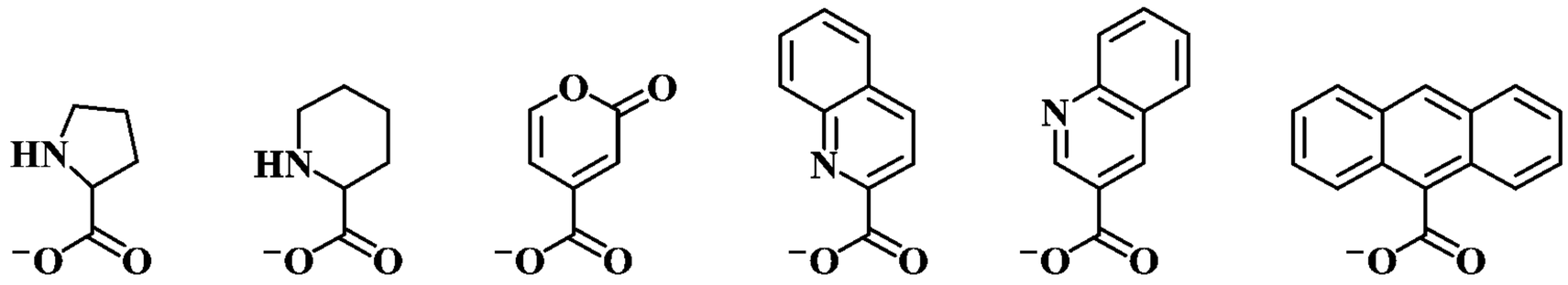
【0049】

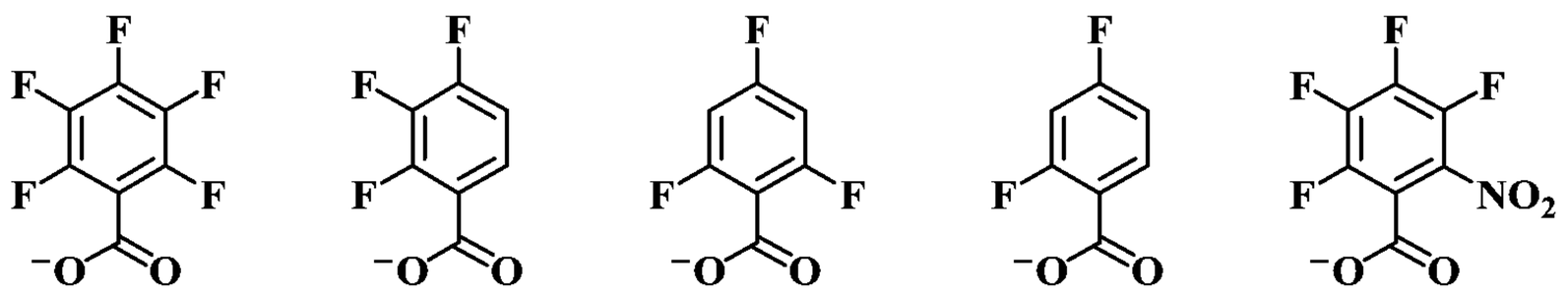
[化17]

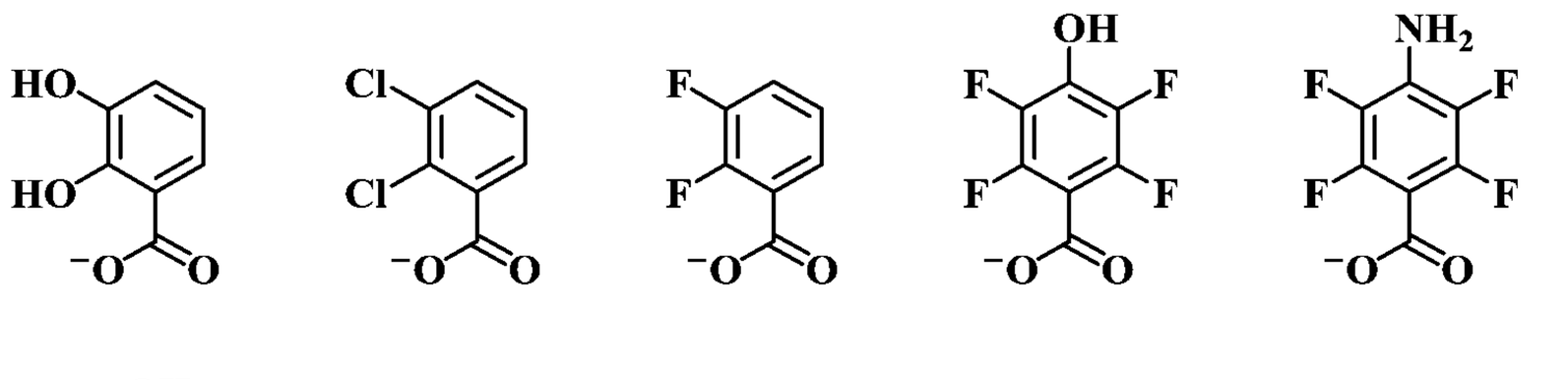






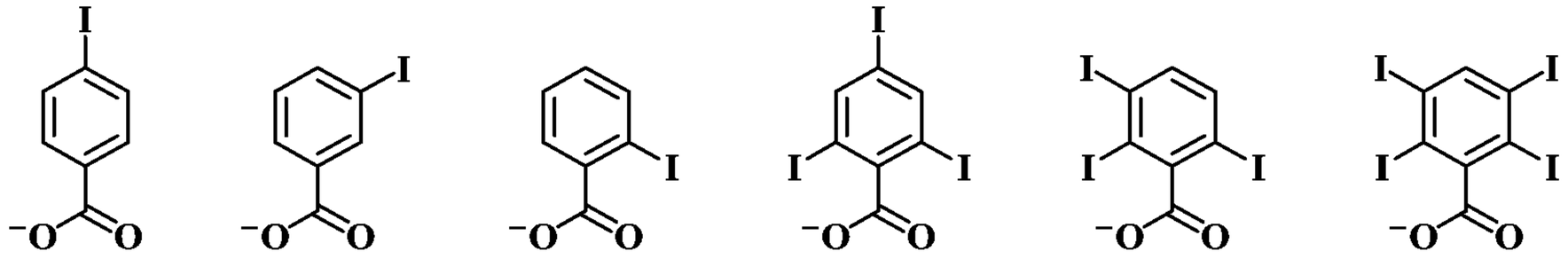


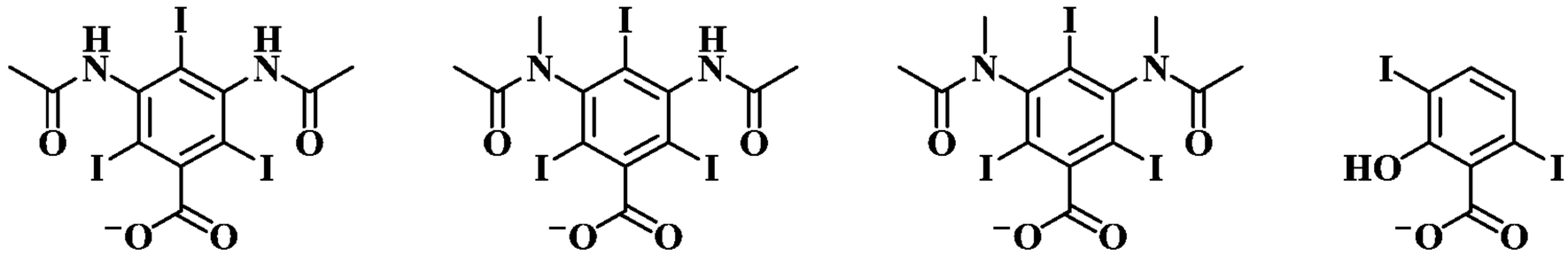


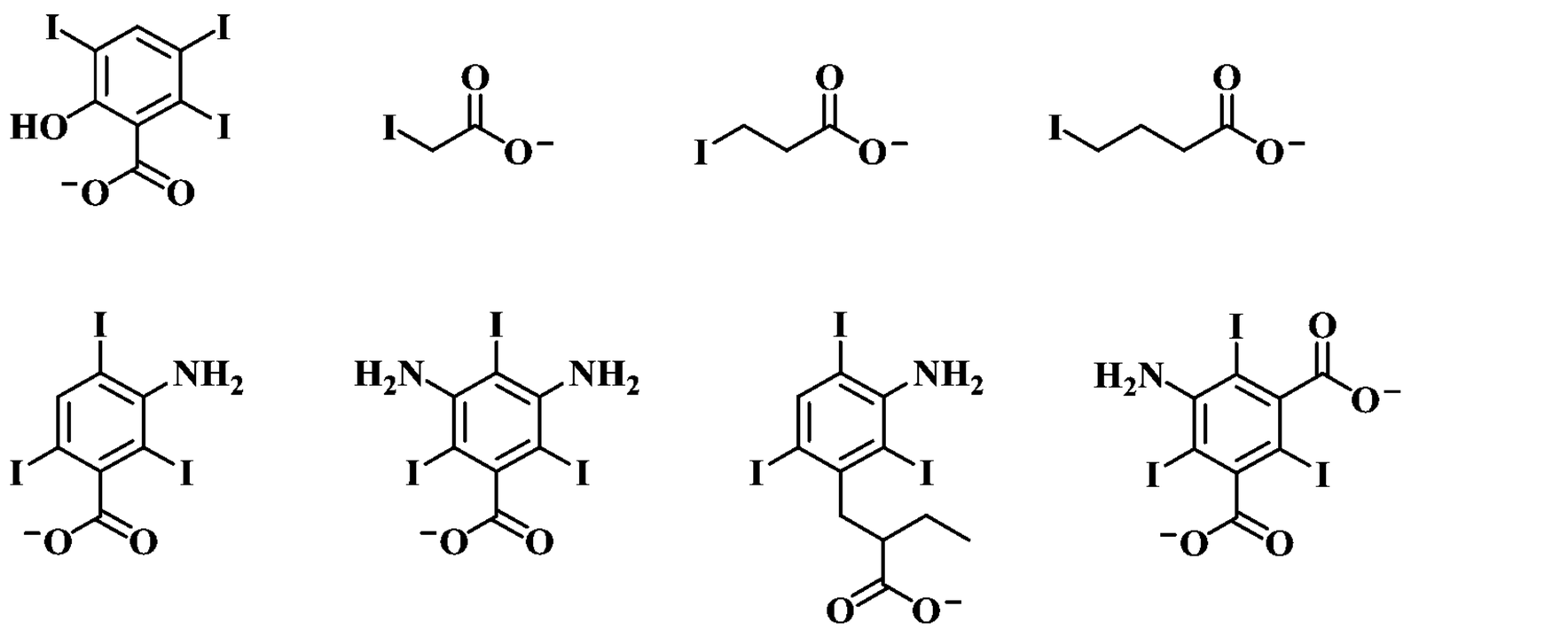


【0050】

[化18]

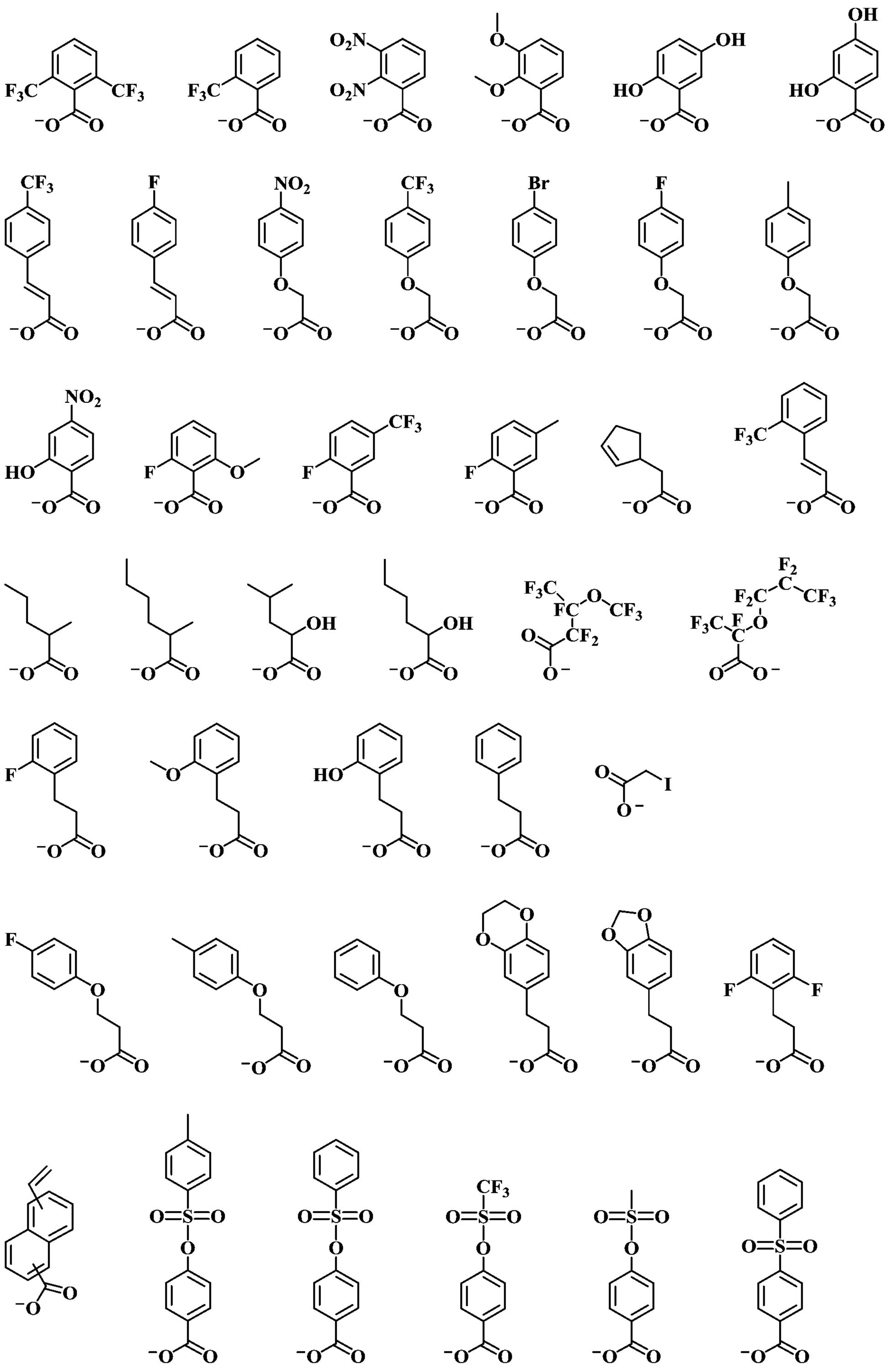






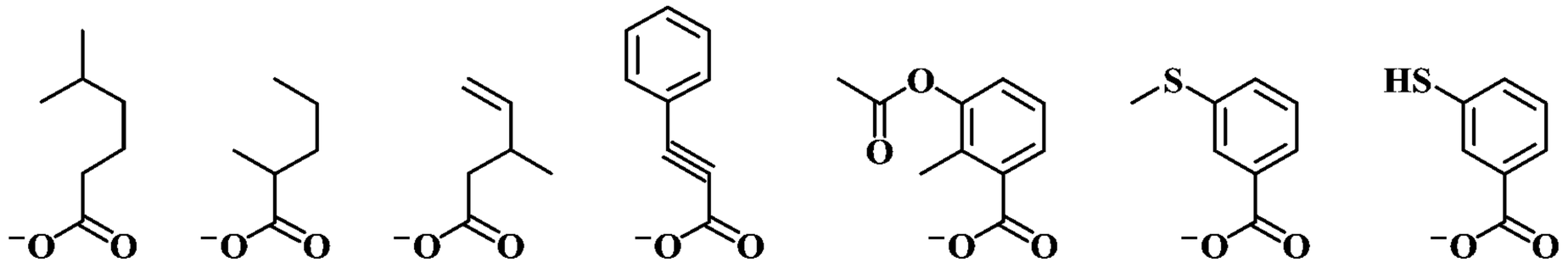
【0051】

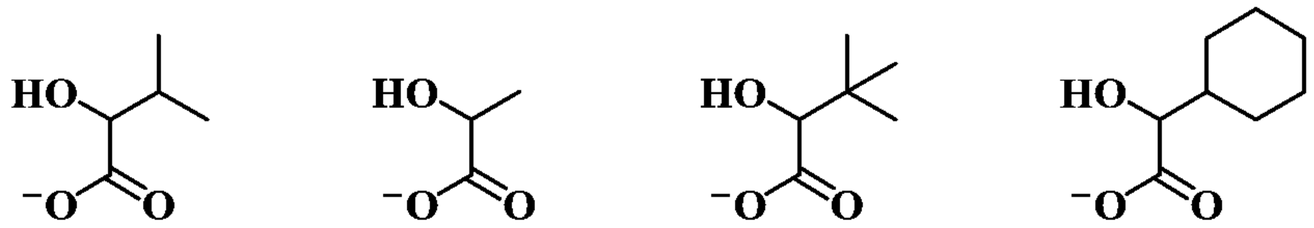
[化19]

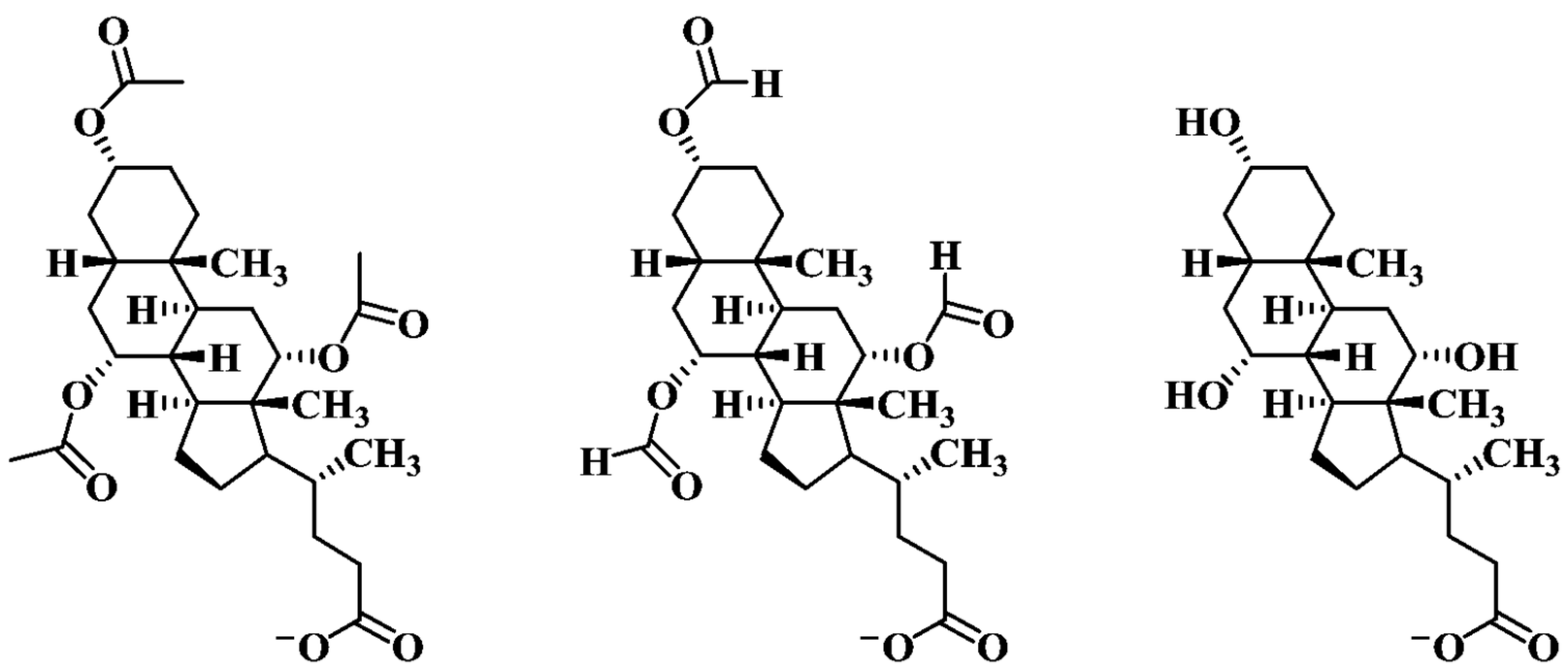


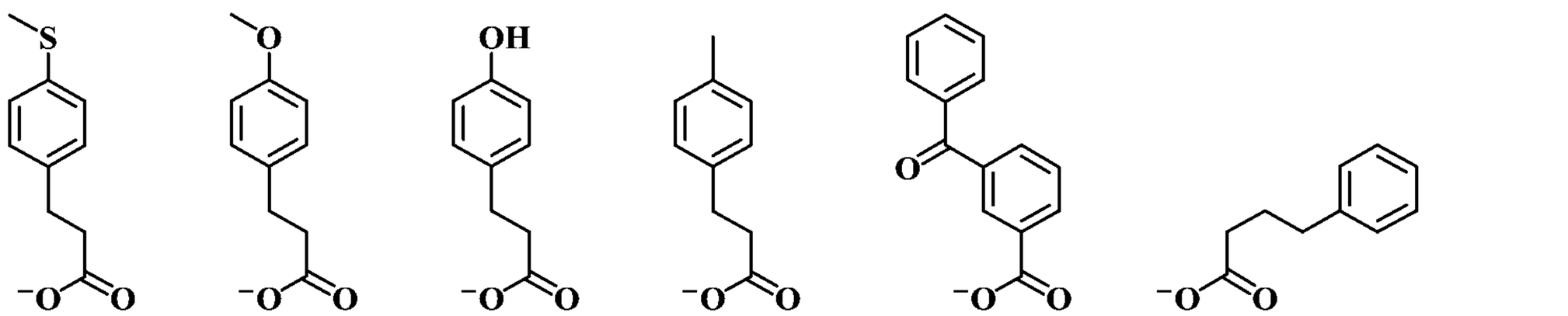
【0052】

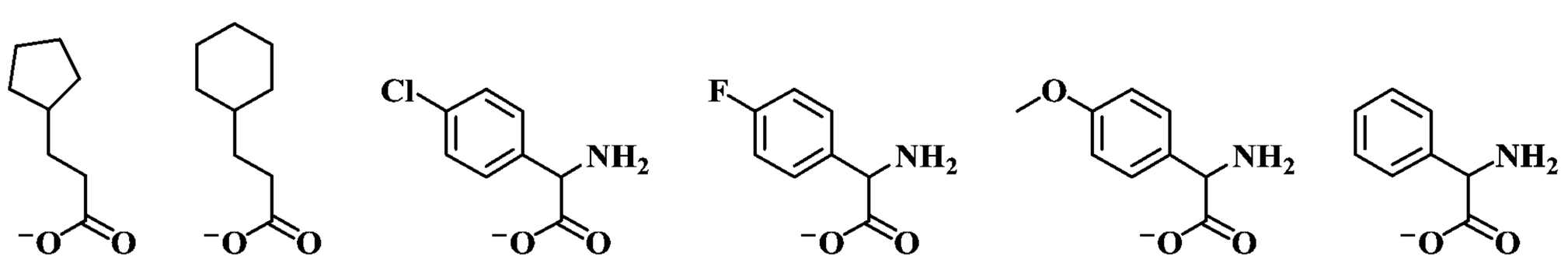
[化20]

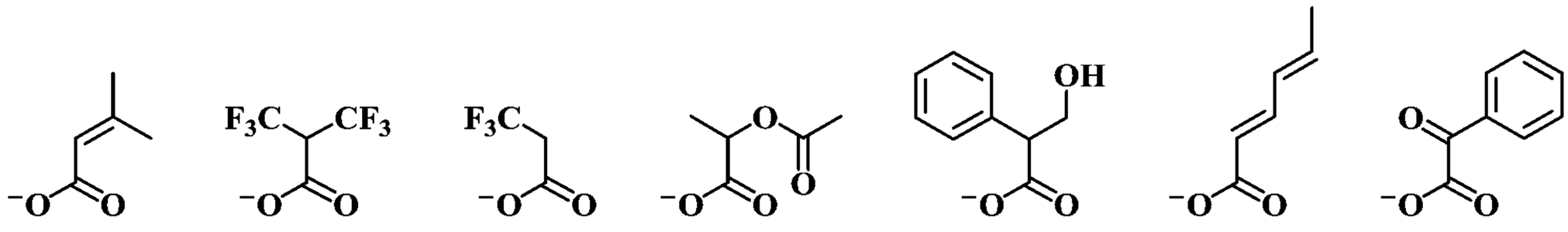






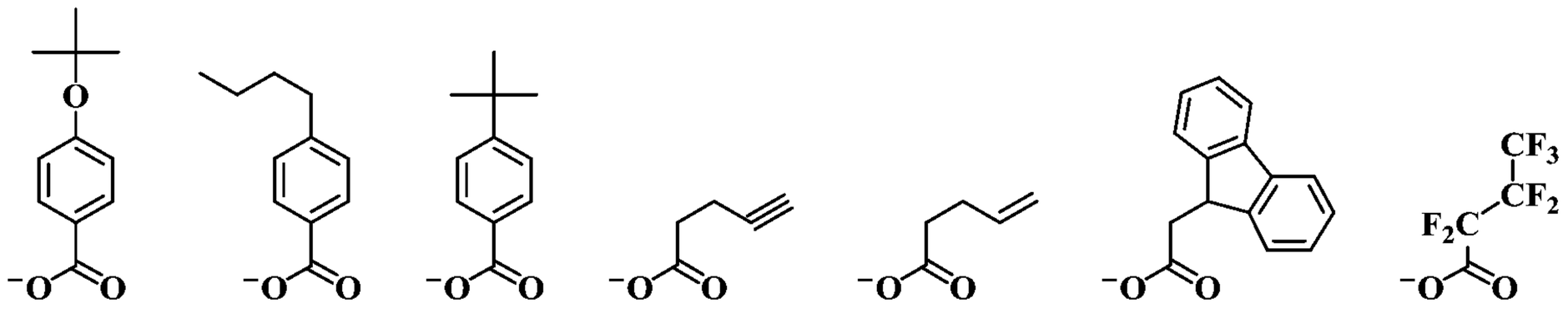
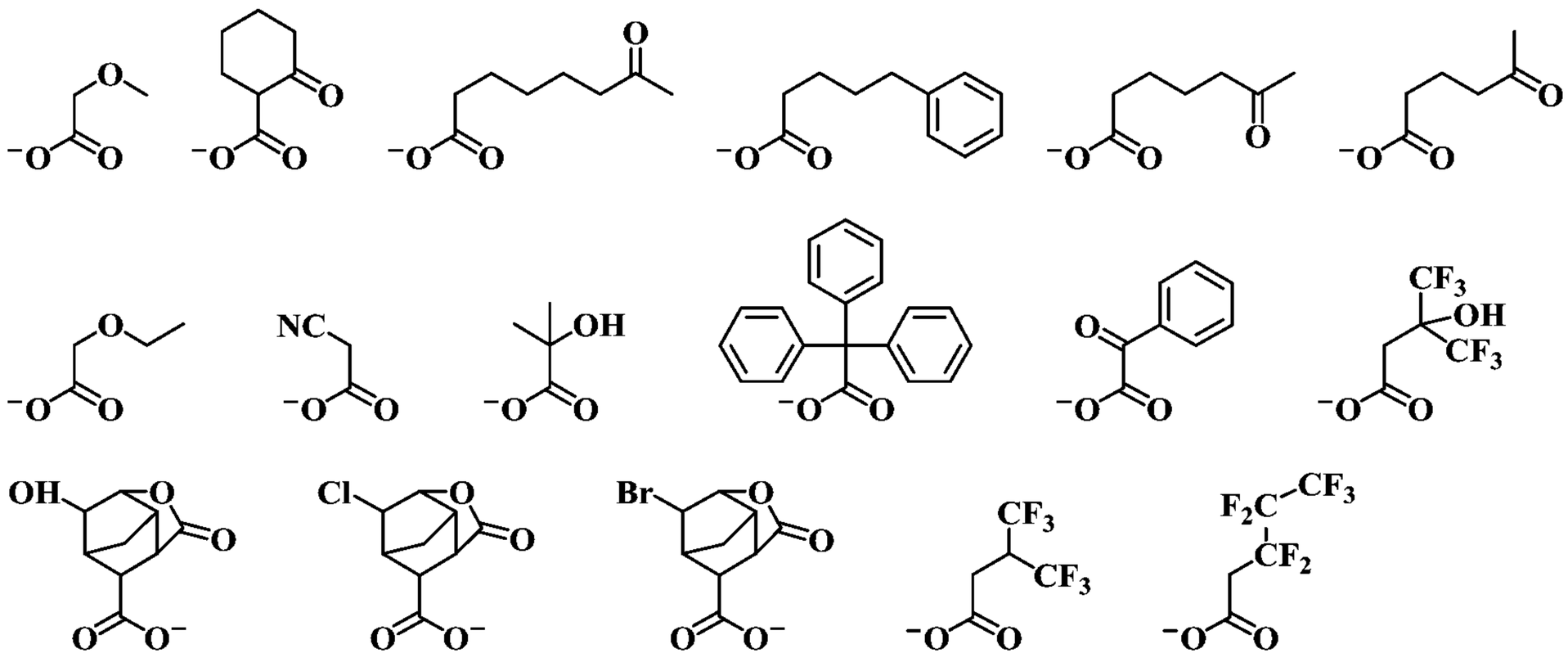
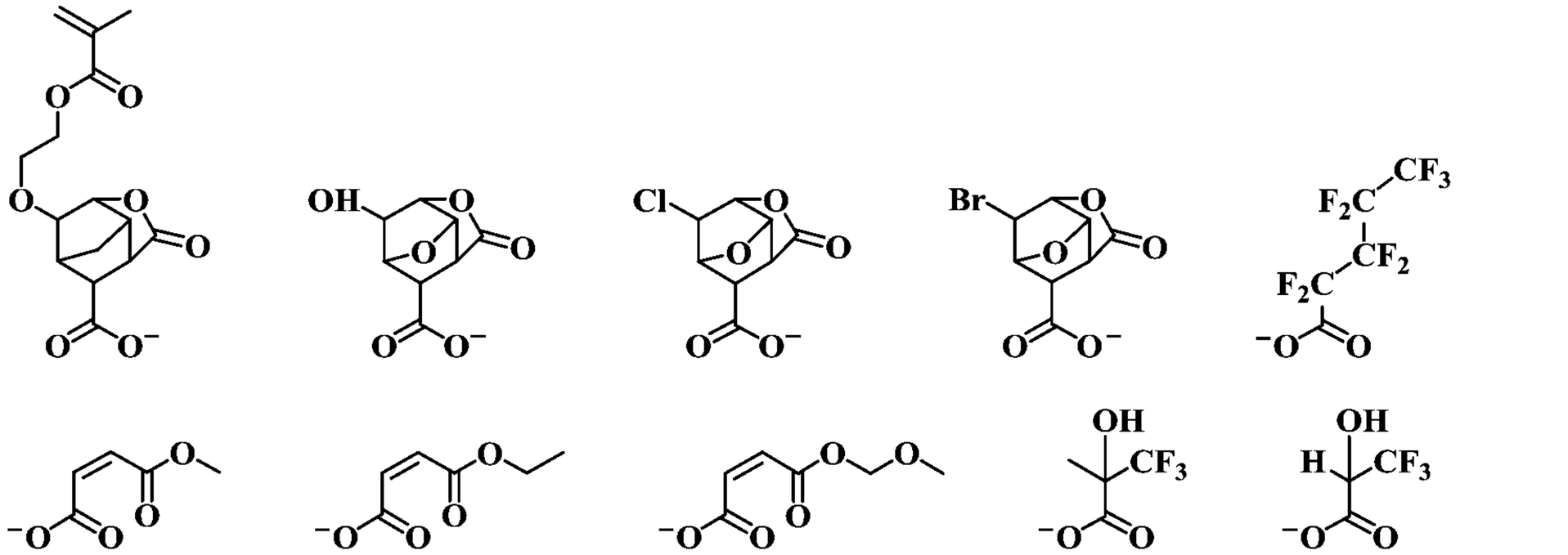






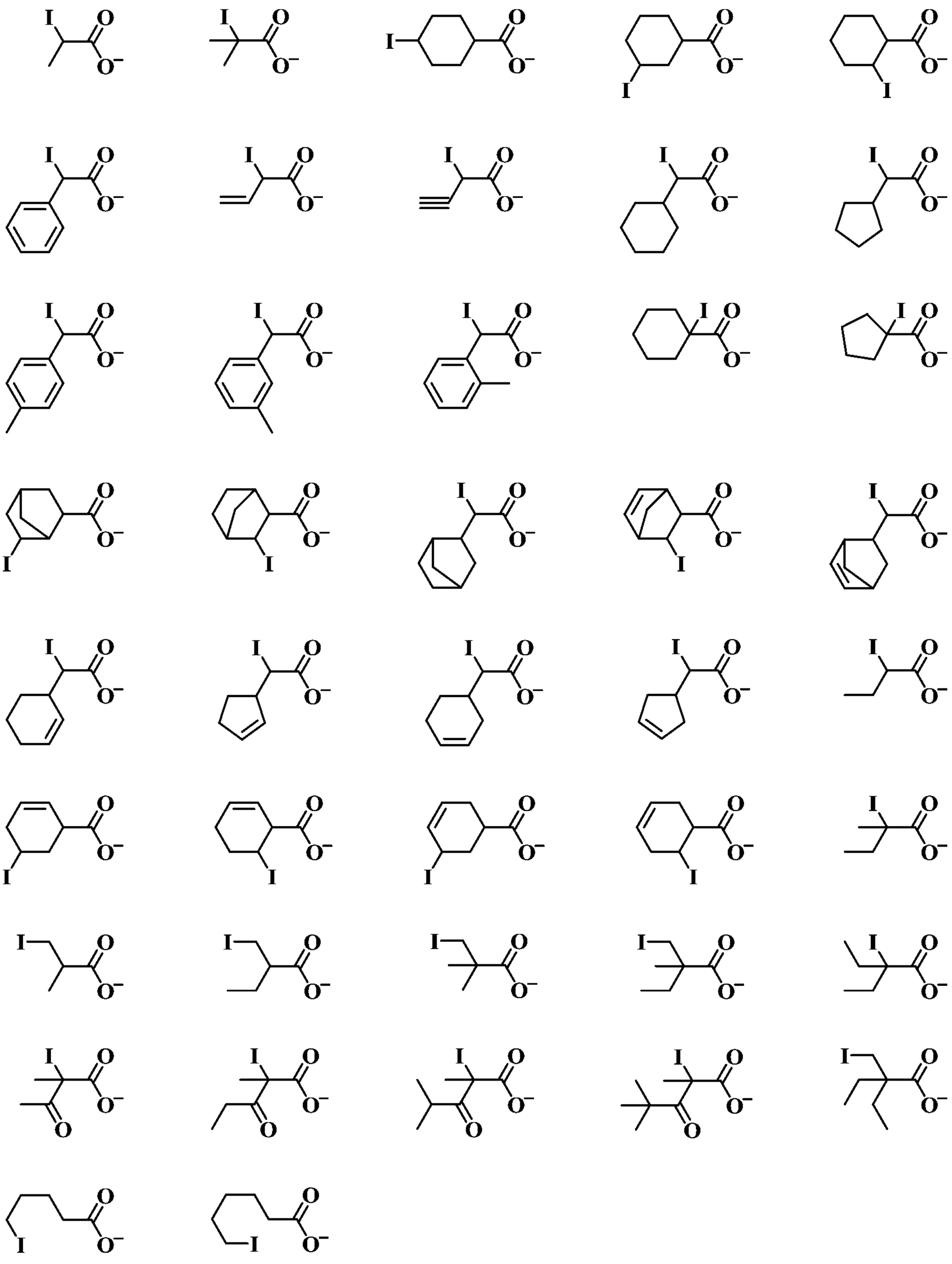
【0053】

[化21]

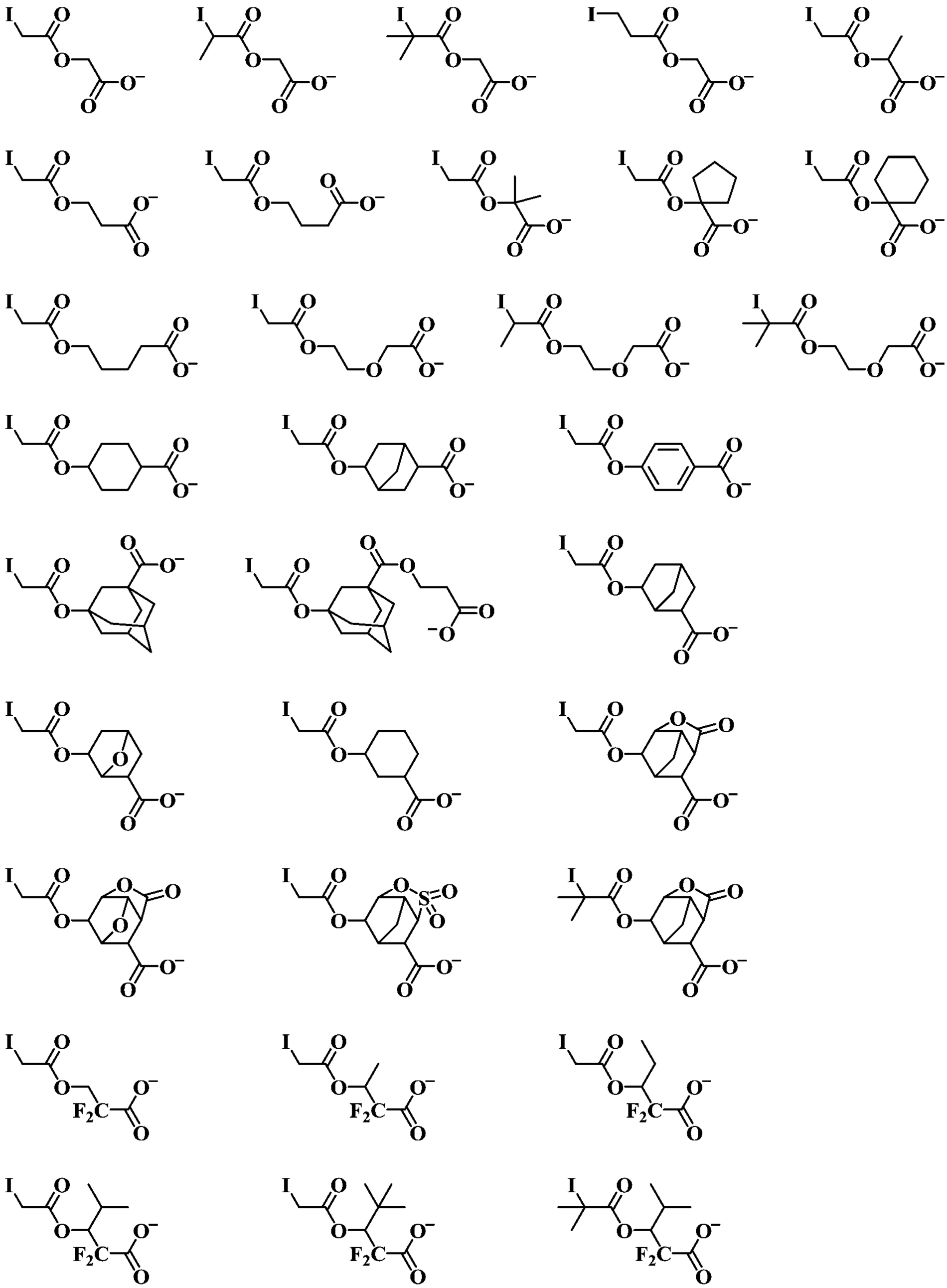
【0054】

[化22]



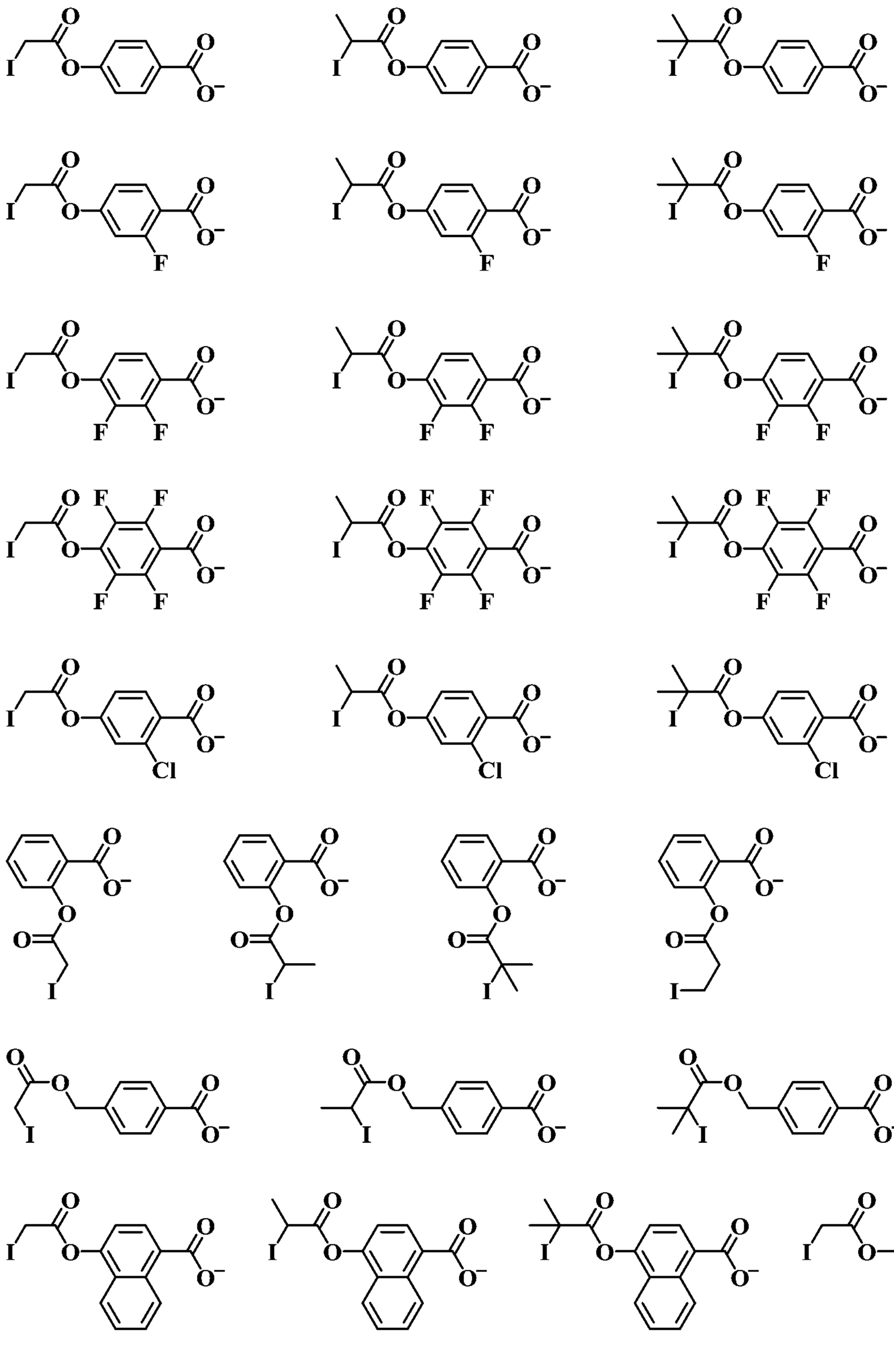
【0055】

[化23]



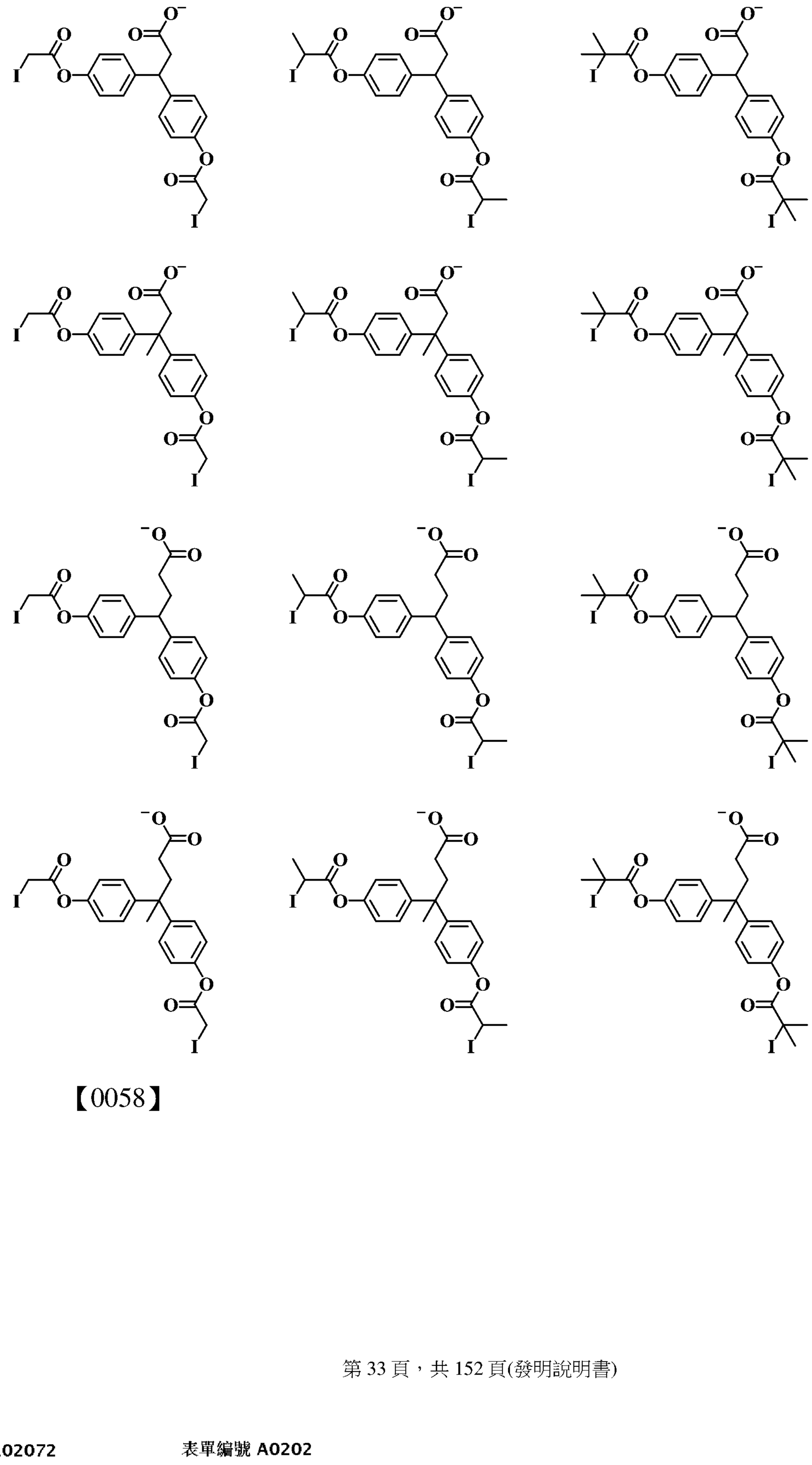
【0056】

[化24]



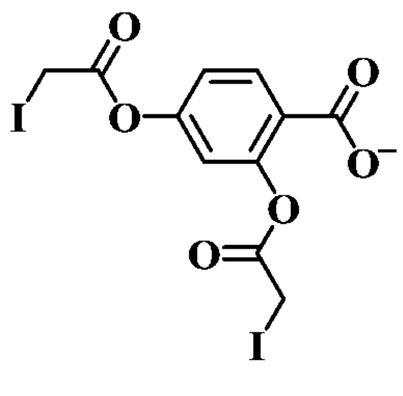
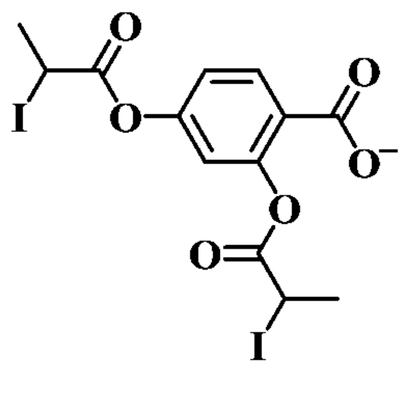
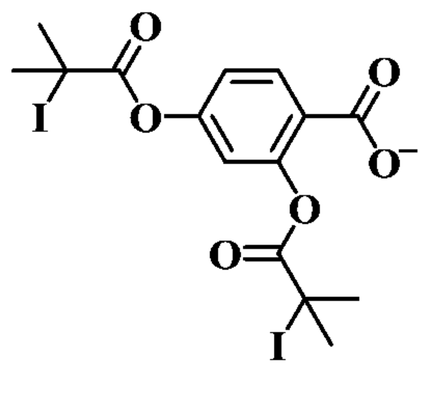
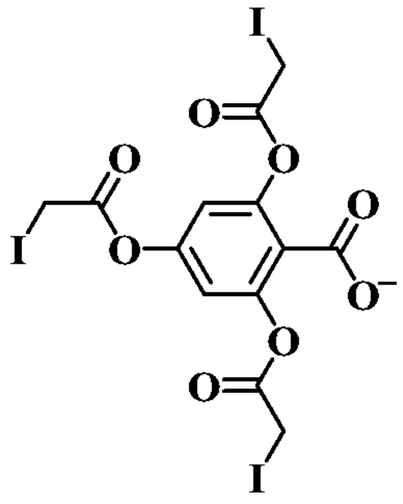
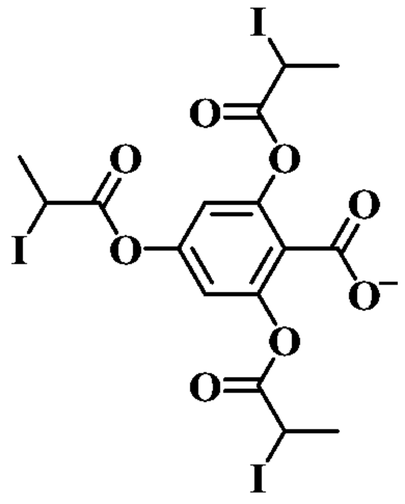
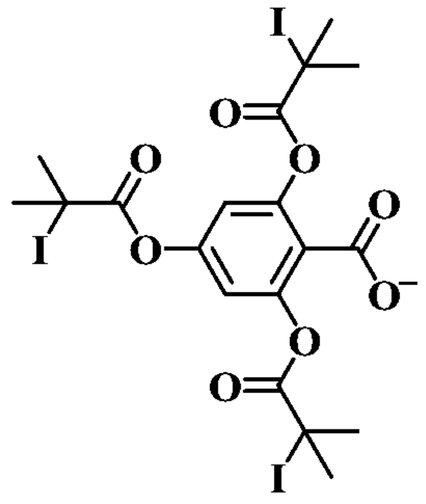
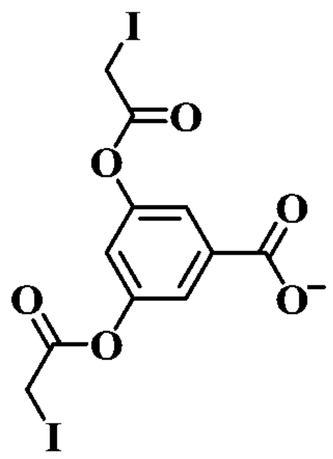
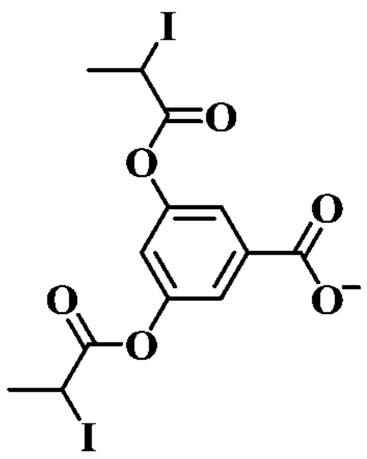
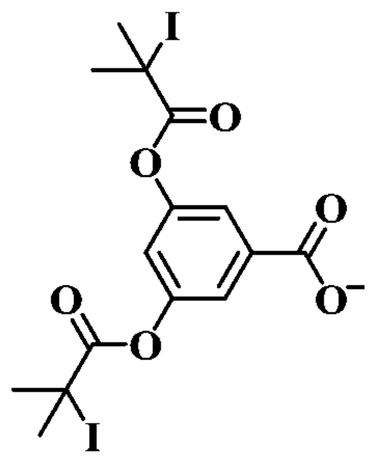
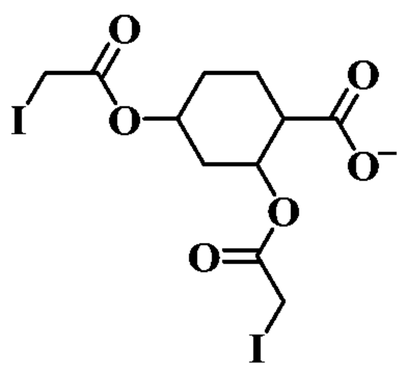
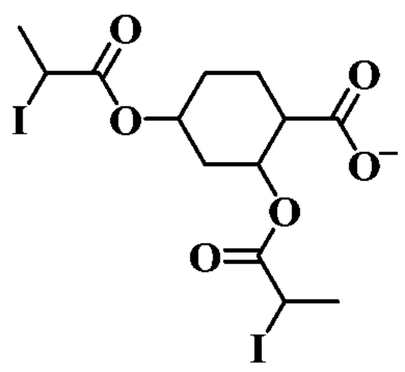
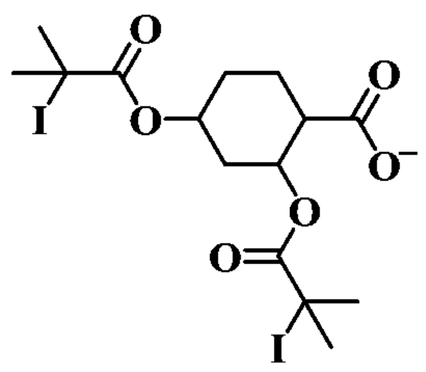
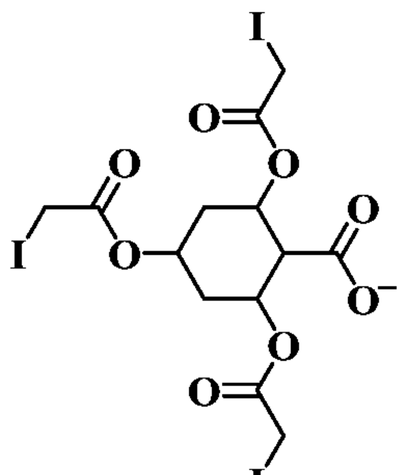
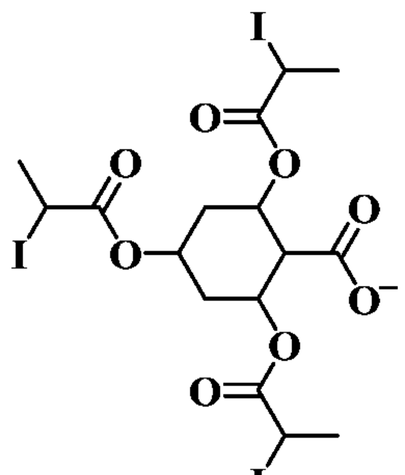
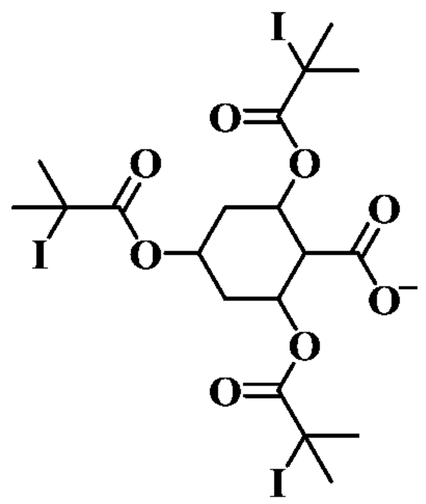
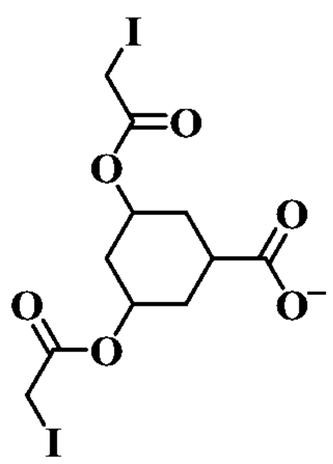
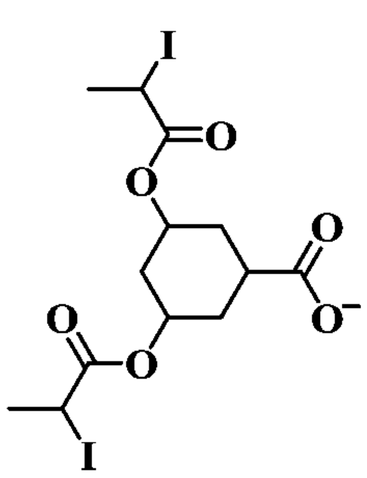
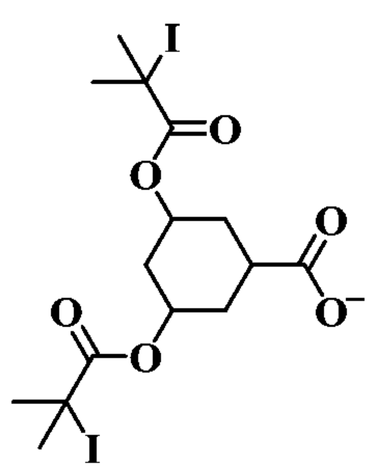
【0057】

[化25]



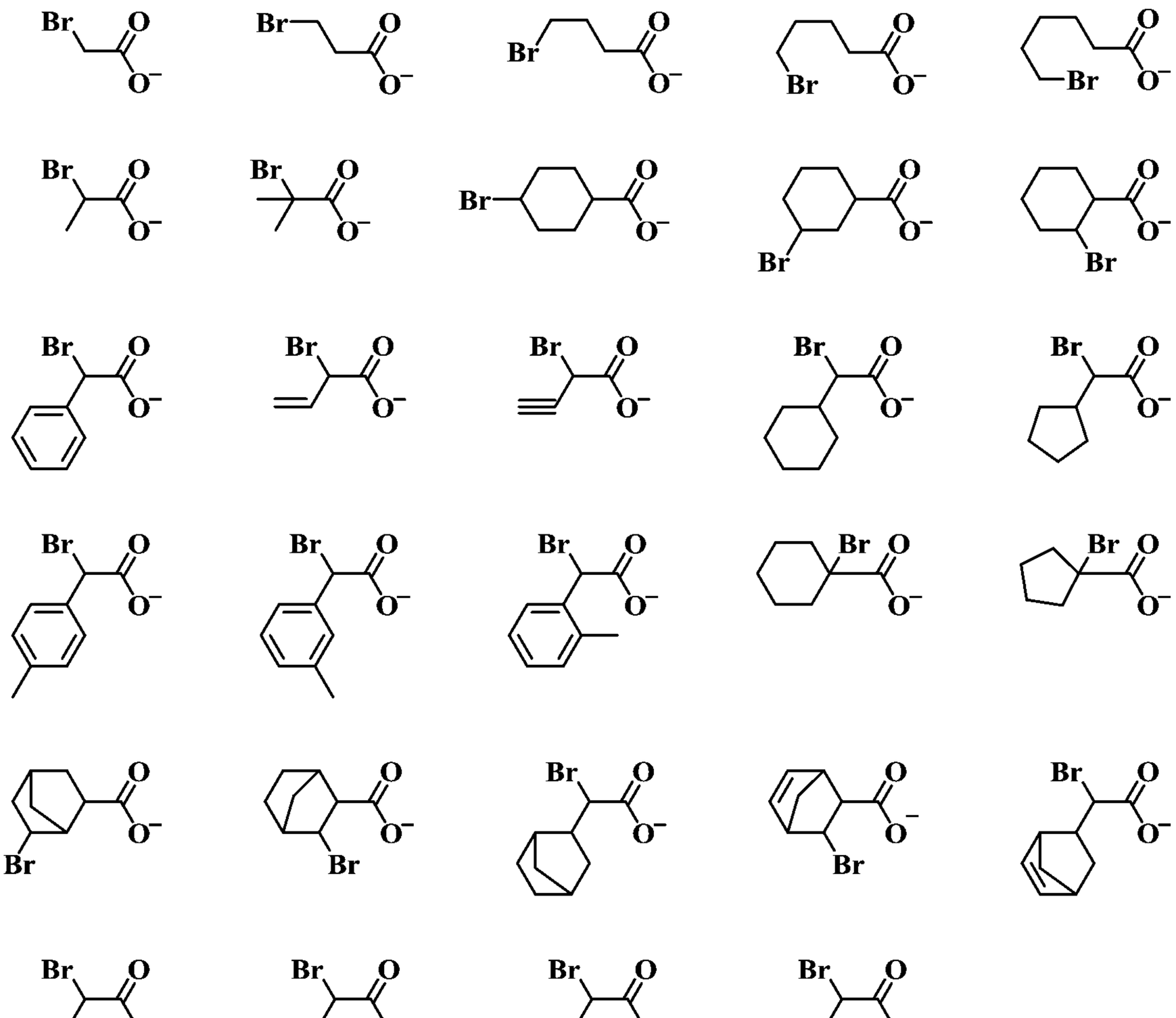
【0058】

[化26]

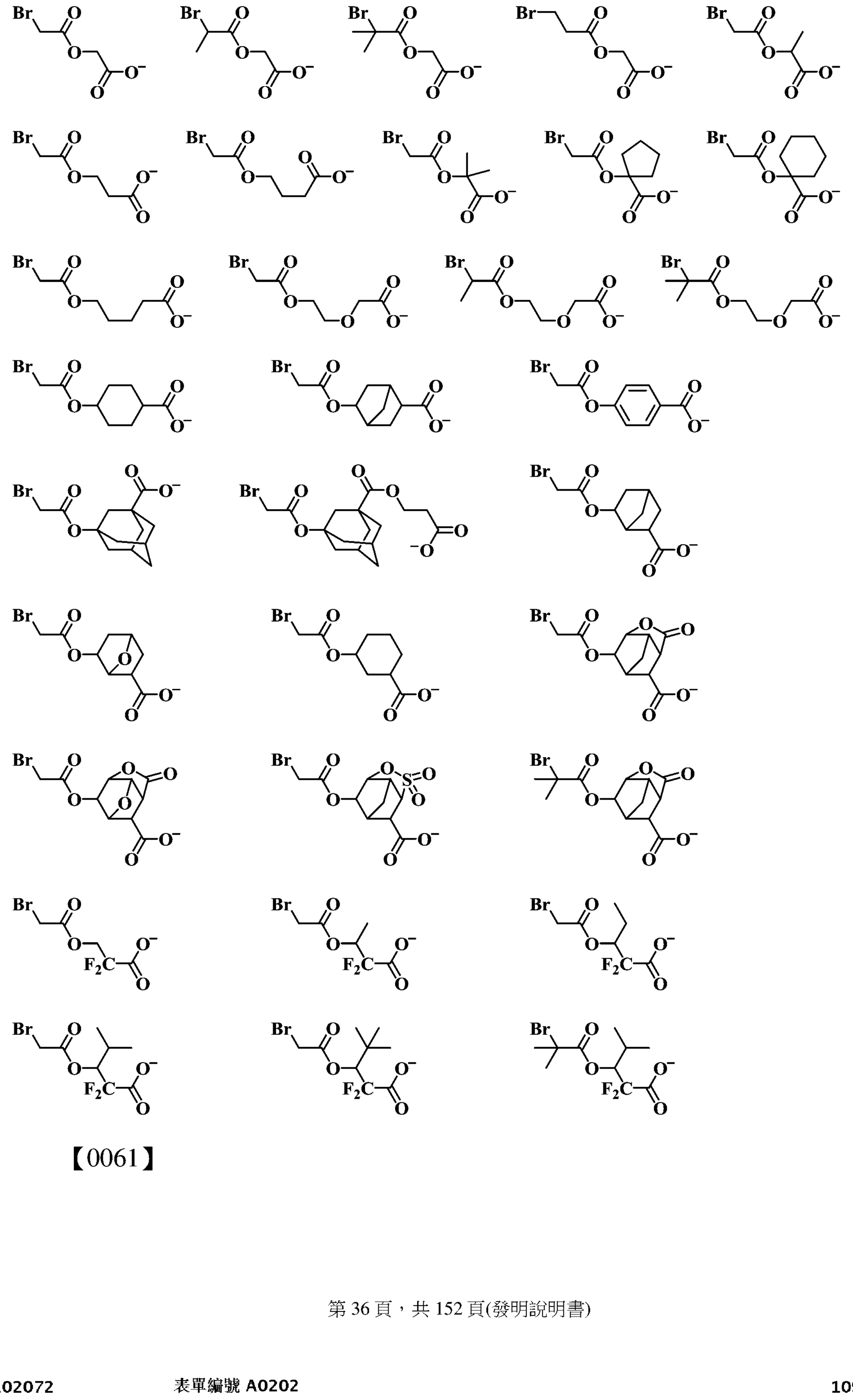
【0059】

[化27]



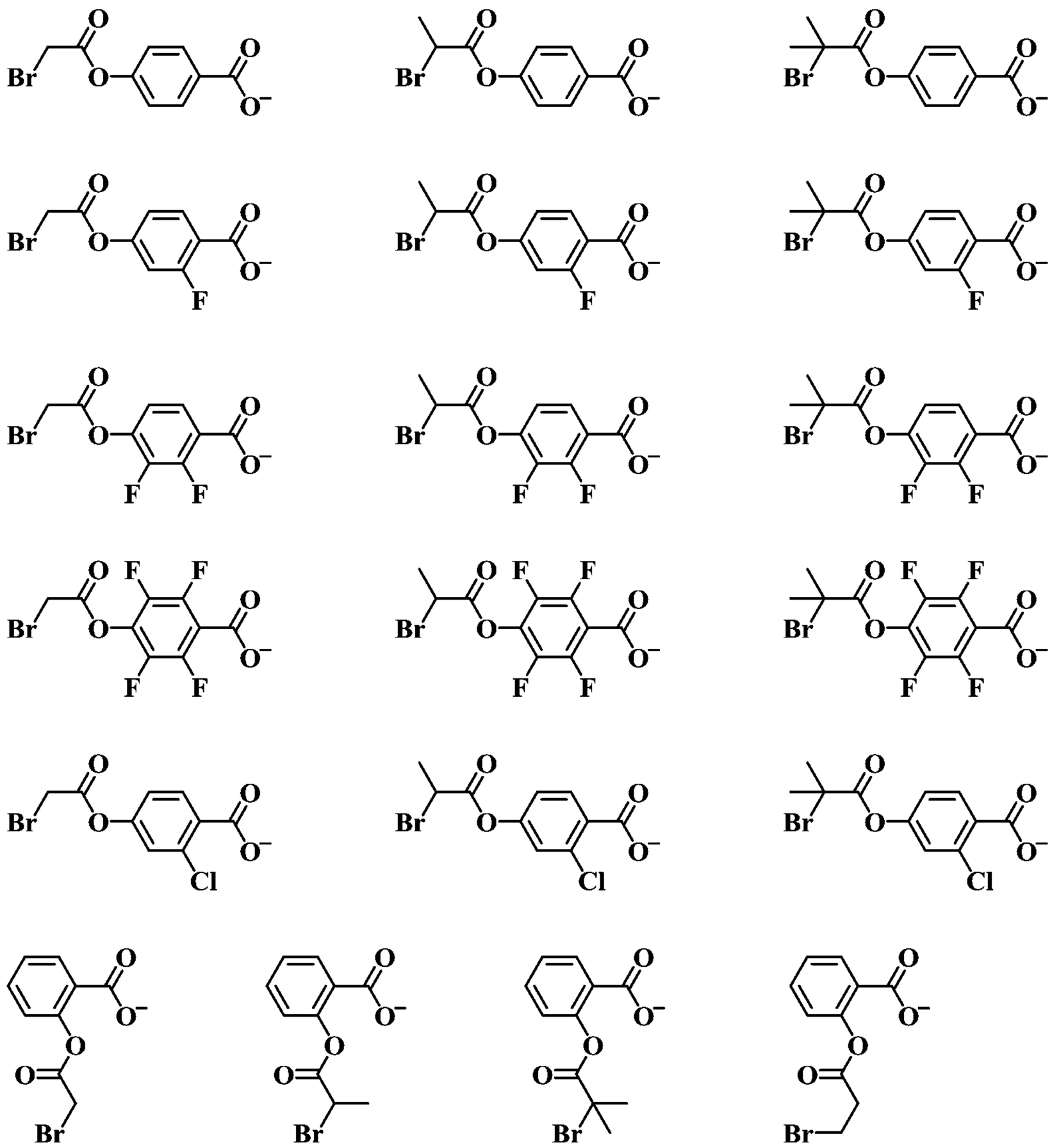
【0060】

[化28]



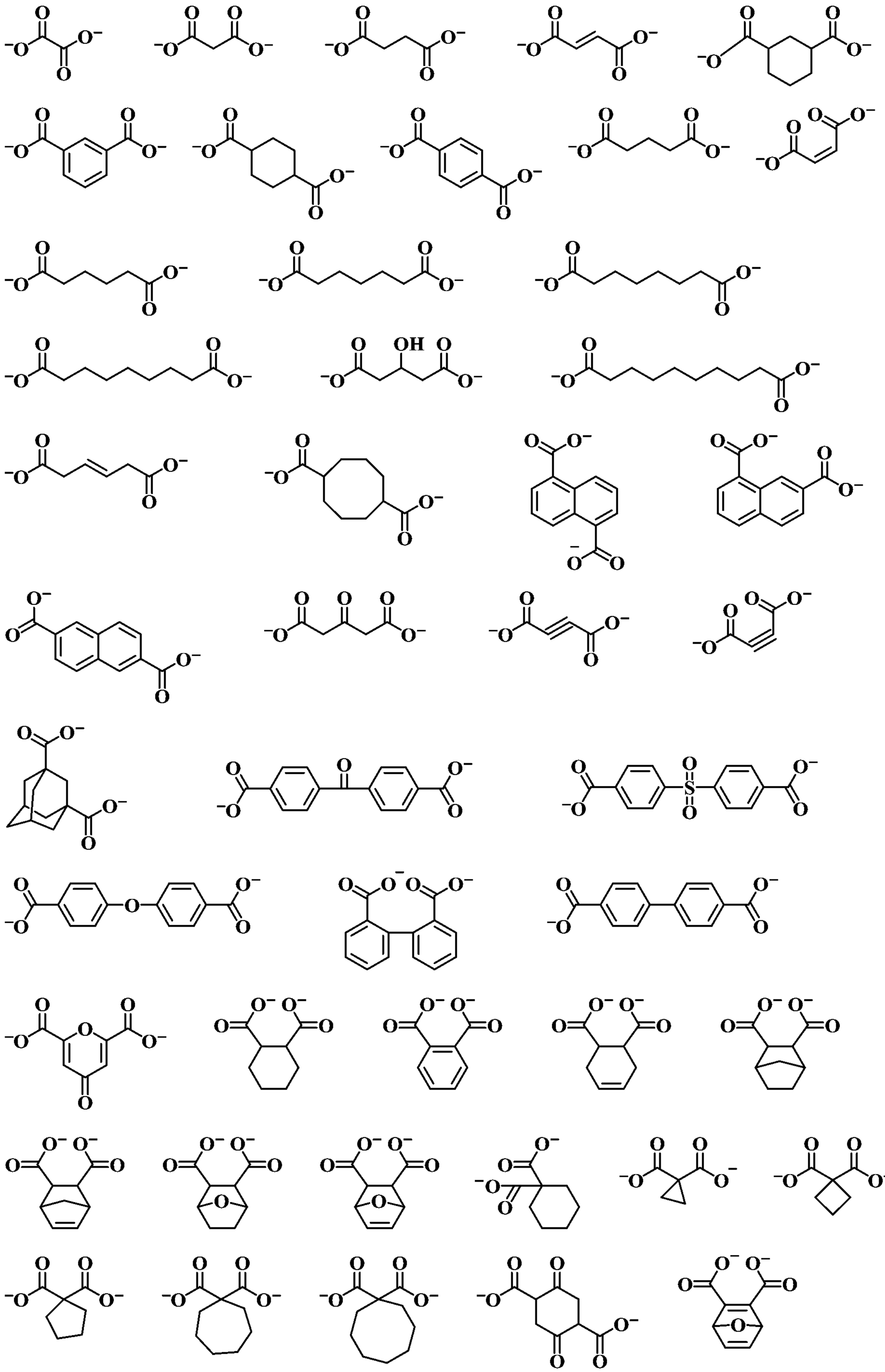
【0061】

[化29]



【0062】

[化30]

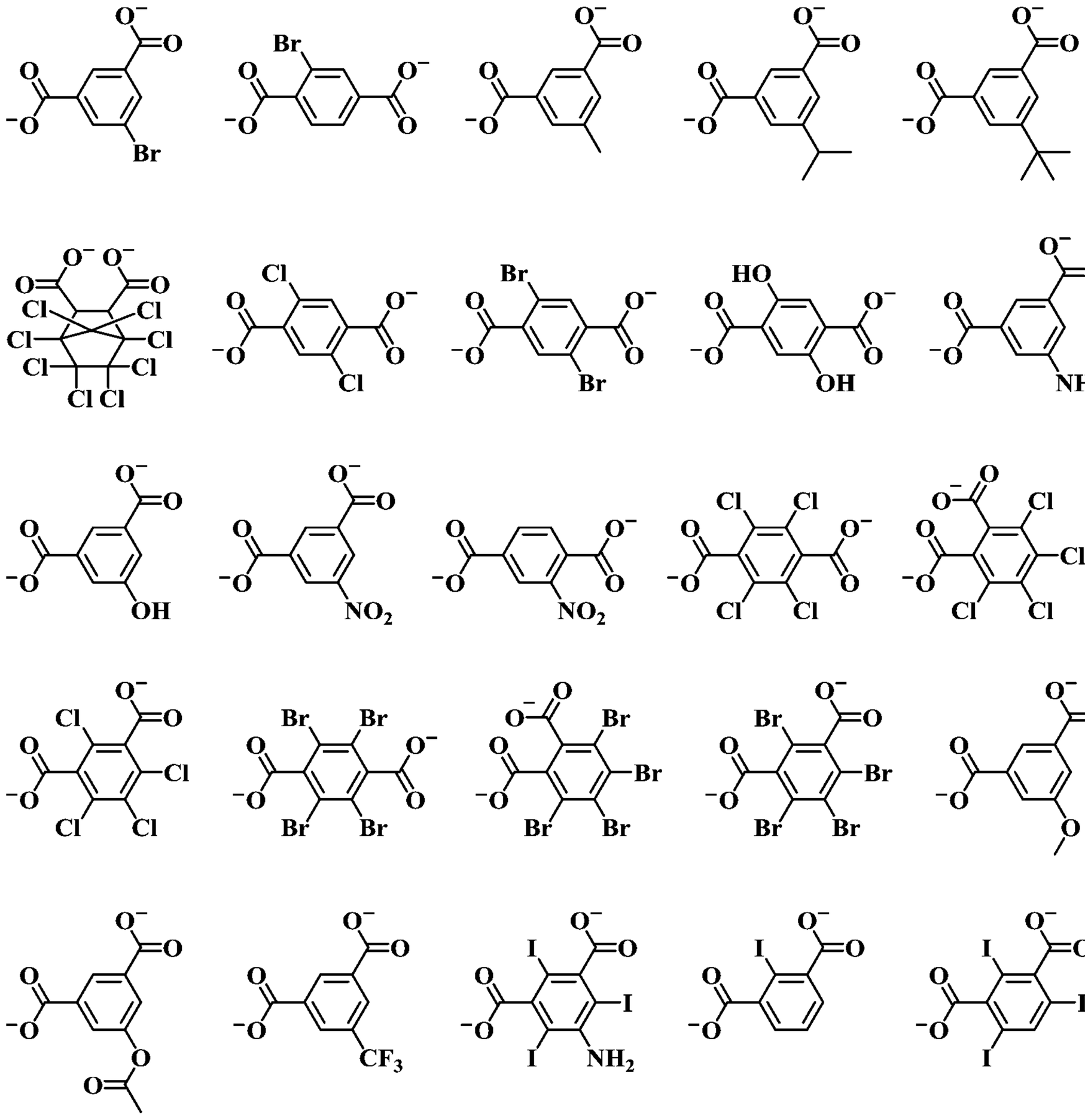


【0063】

[化31]

【0064】

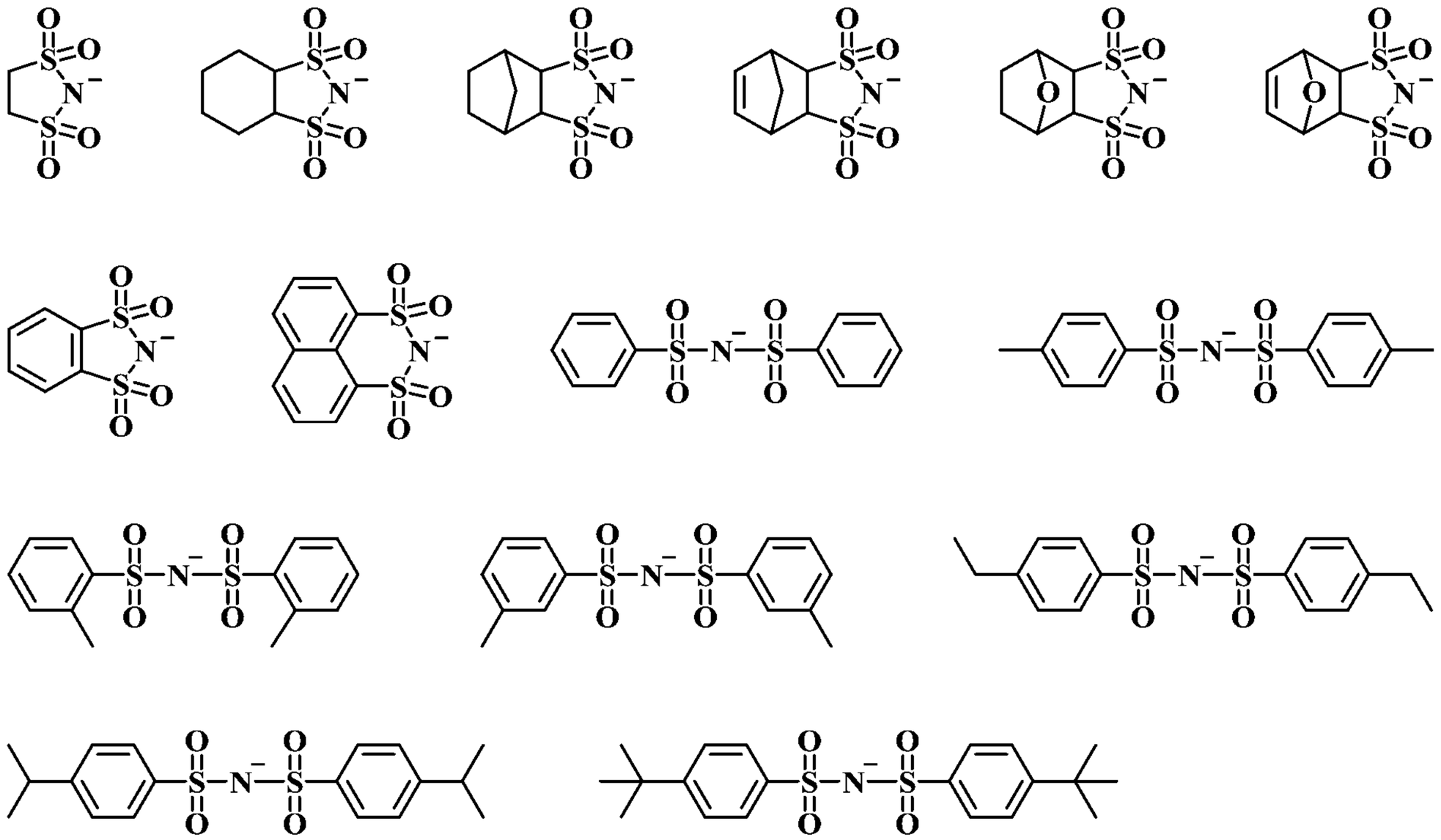
[化32]



【0065】

前述不含氟原子之磺醯亞胺陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

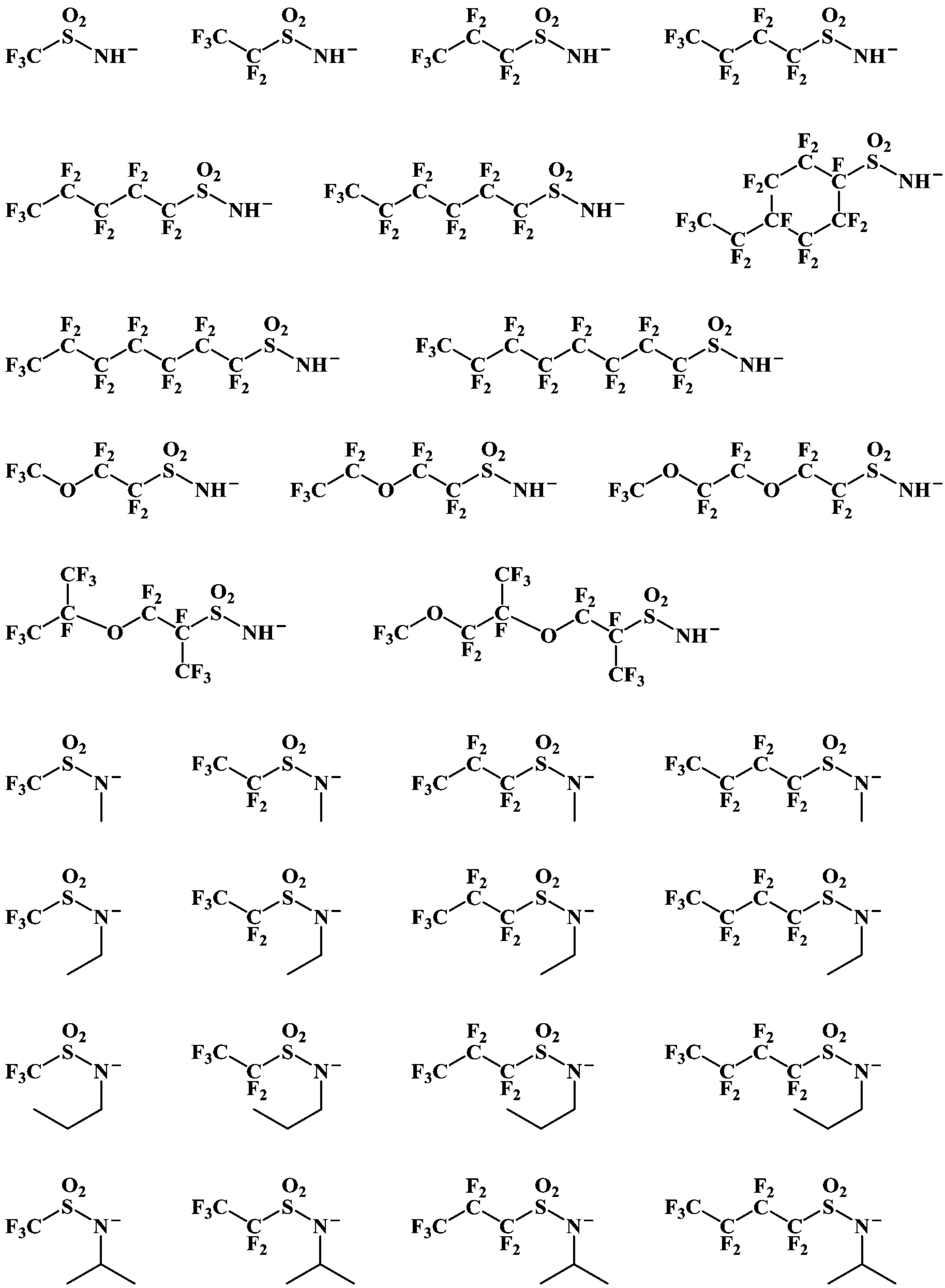
[化33]



【0066】

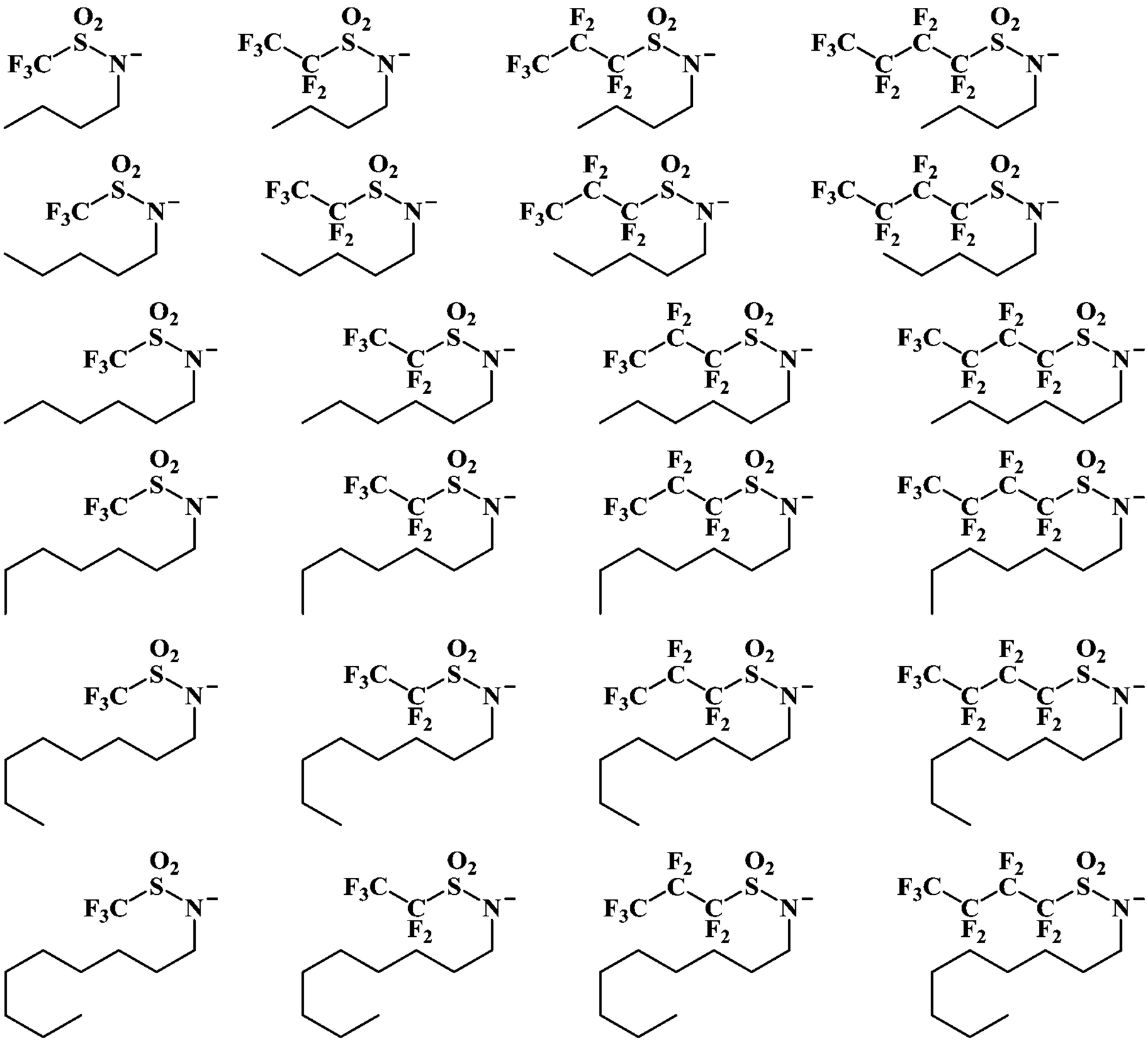
前述磺醯胺陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化34]



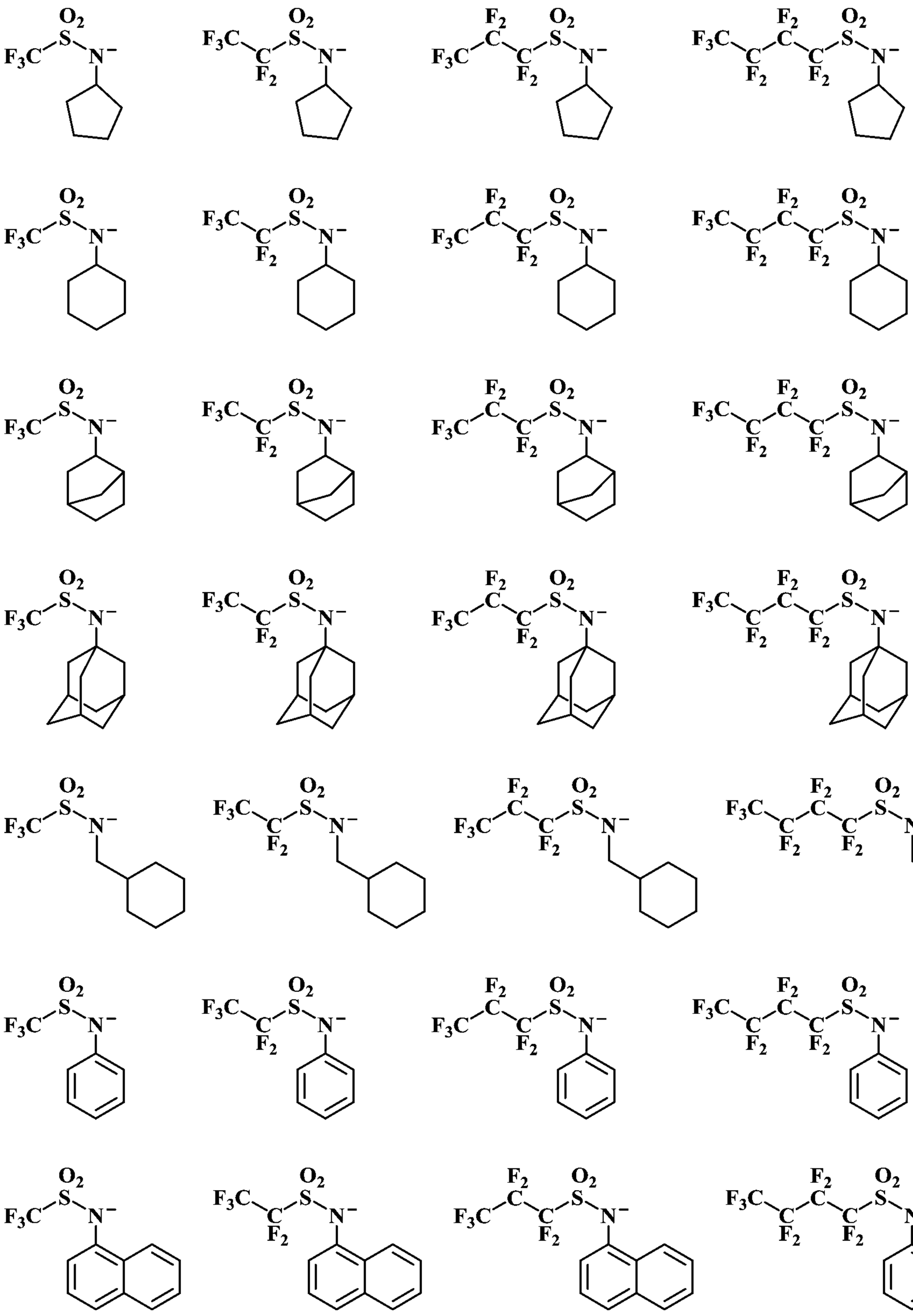
【0067】

[化35]



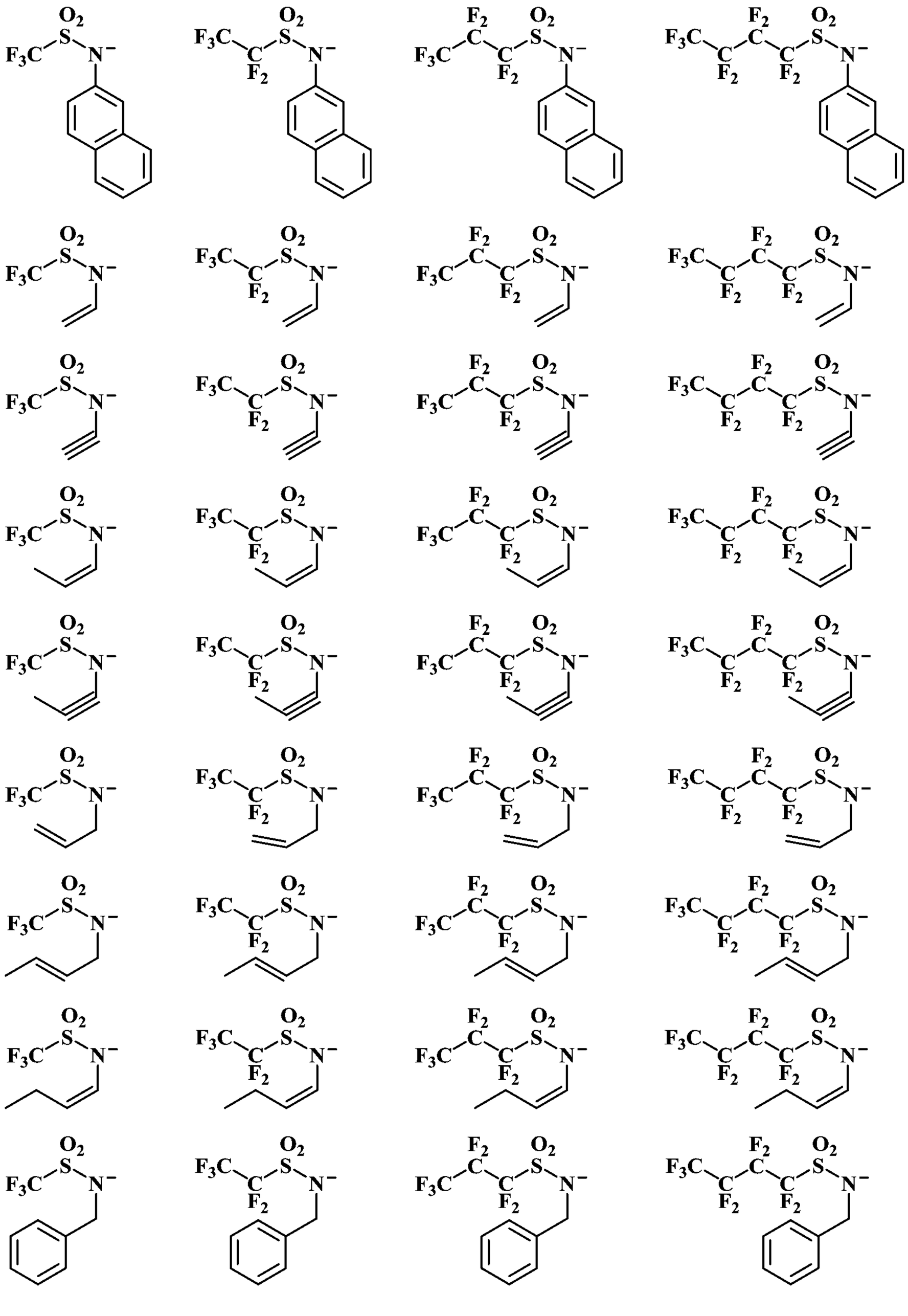
【0068】

[化36]



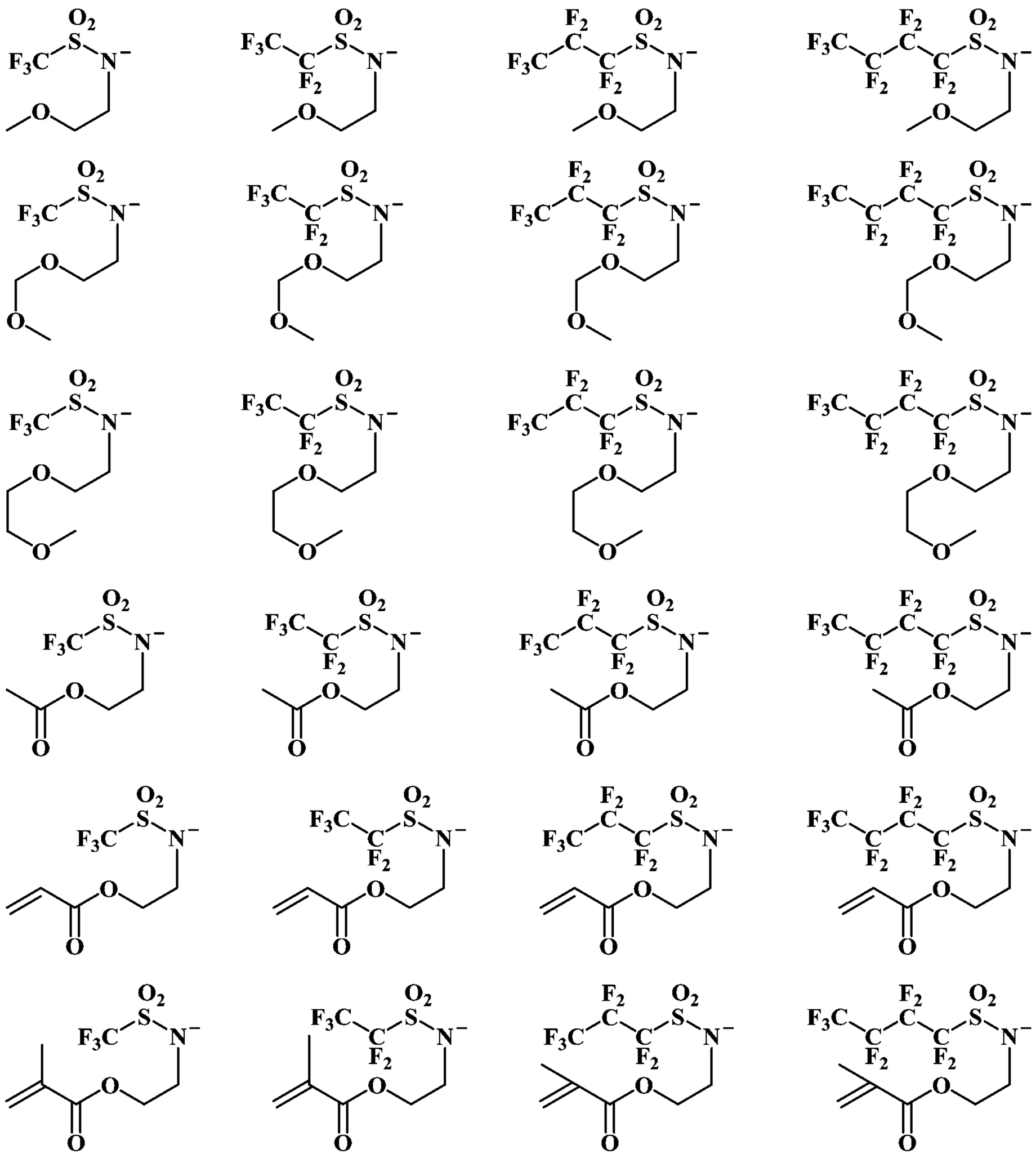
【0069】

[化37]



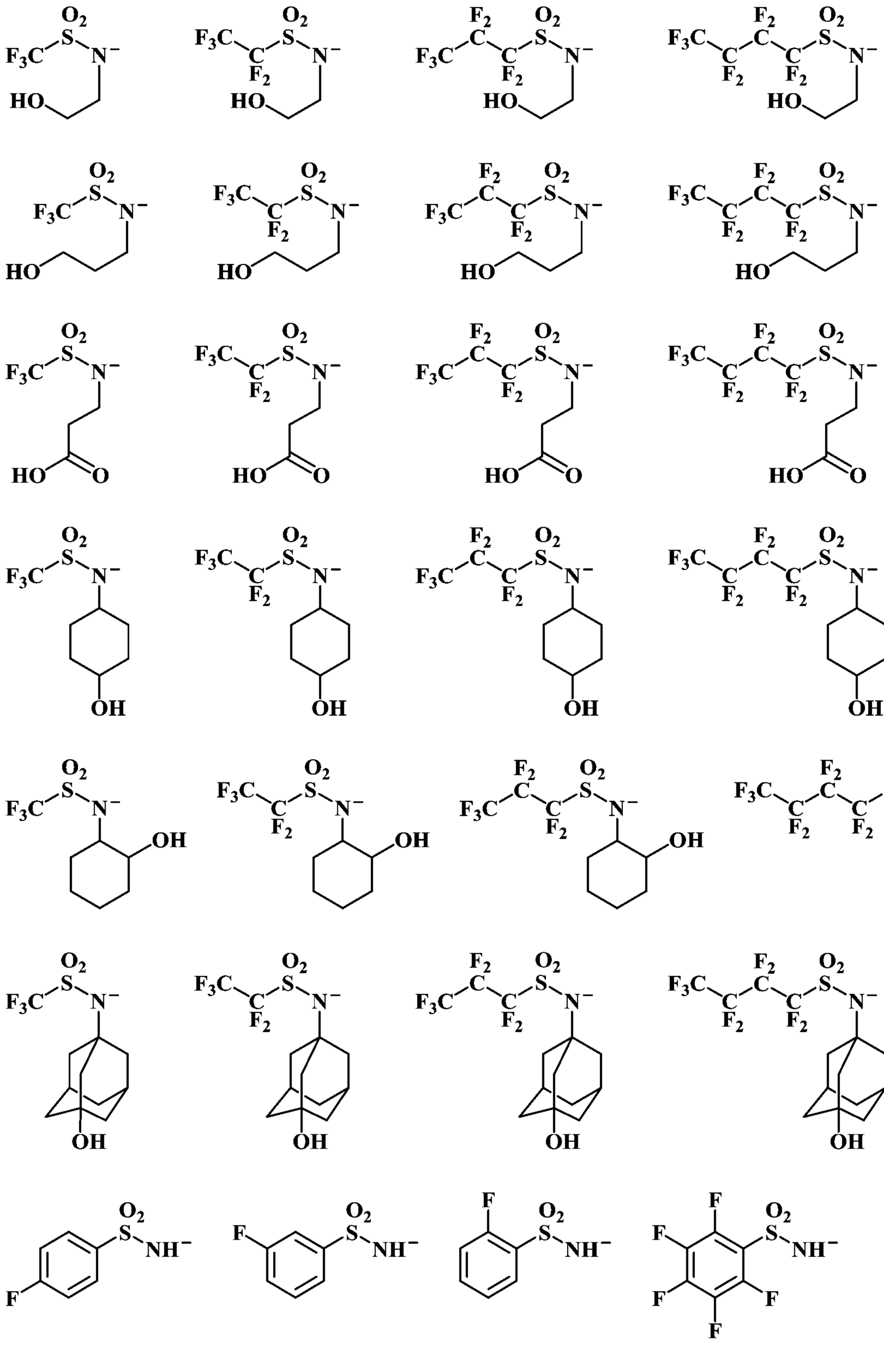
【0070】

[化38]



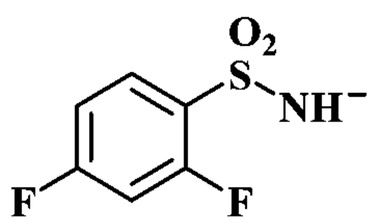
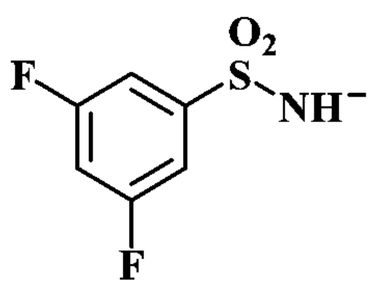
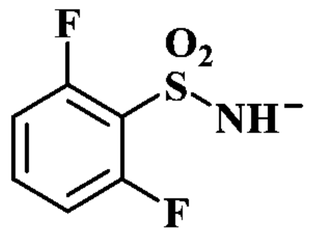
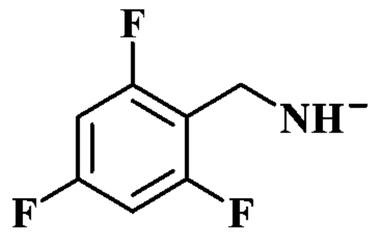
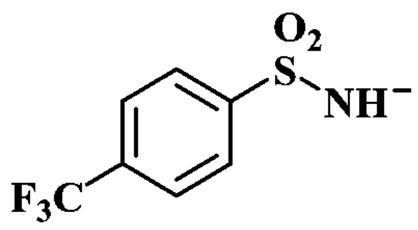
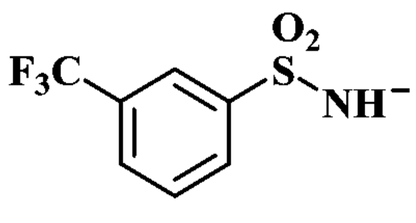
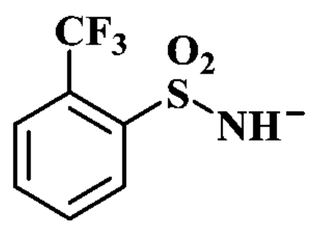
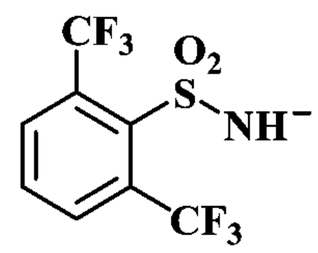
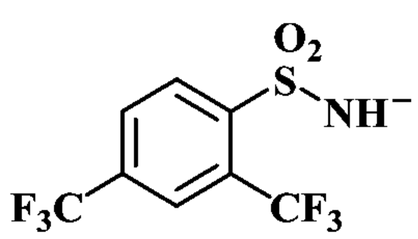
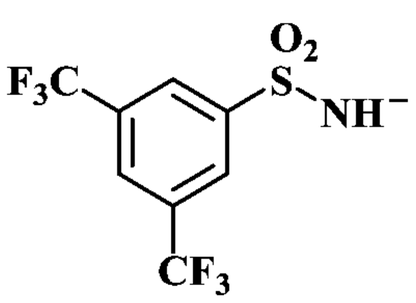
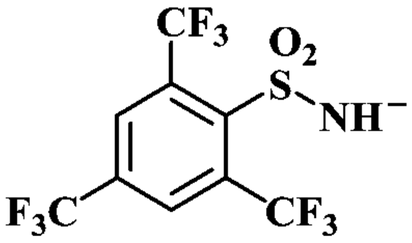
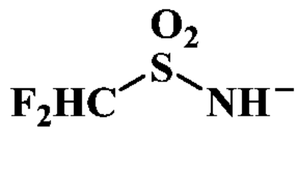
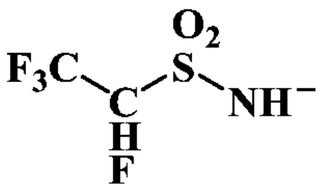
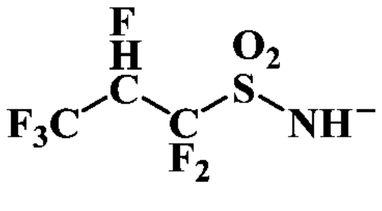
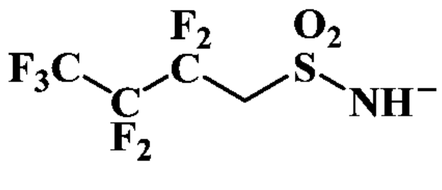
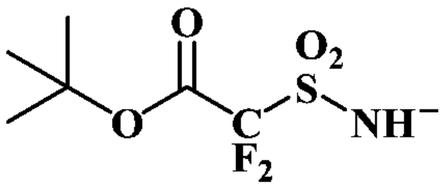
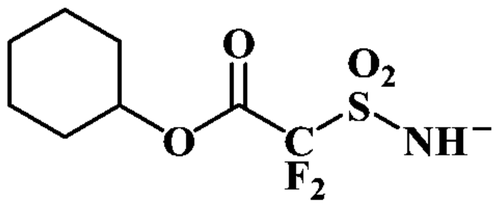
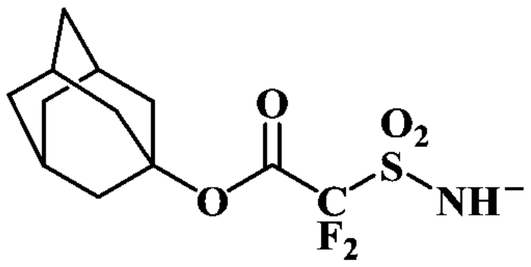
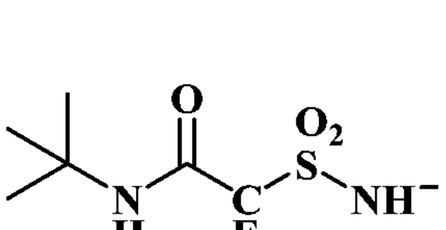
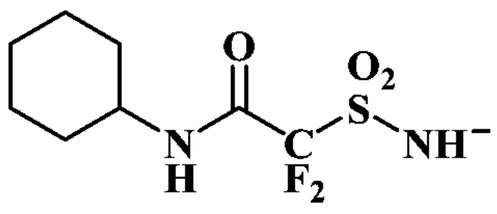
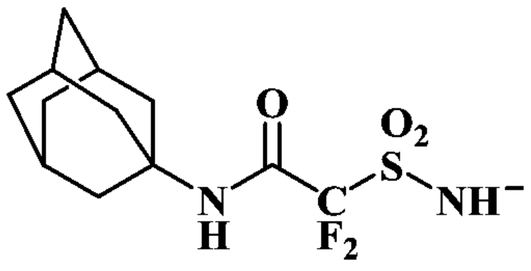
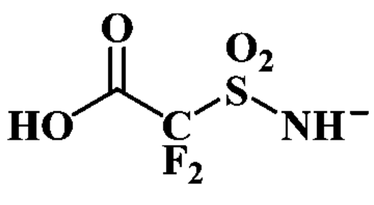
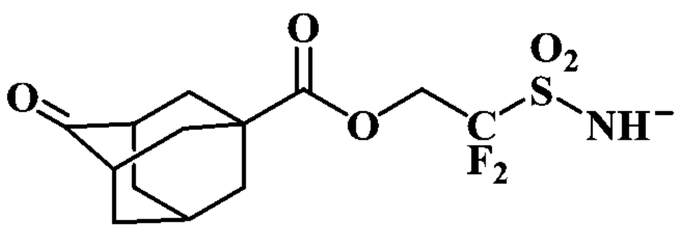
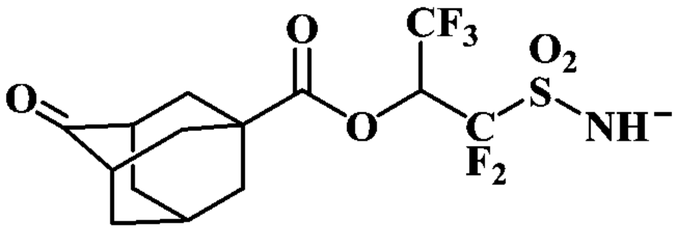
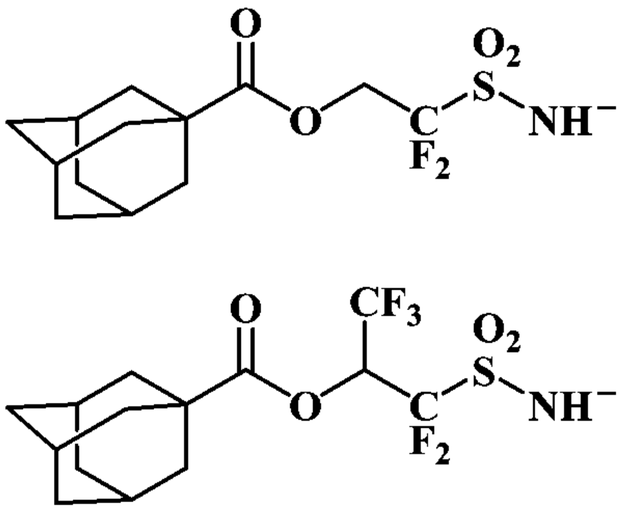
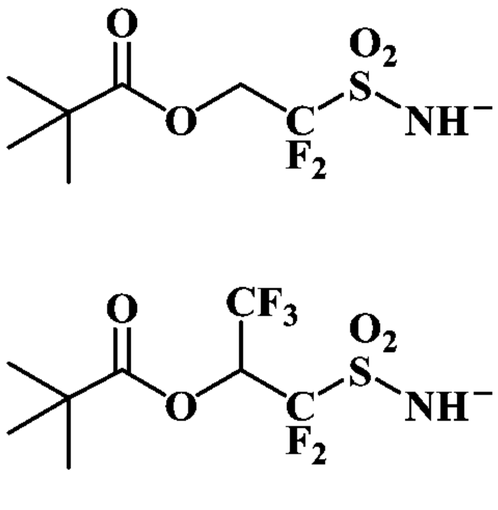
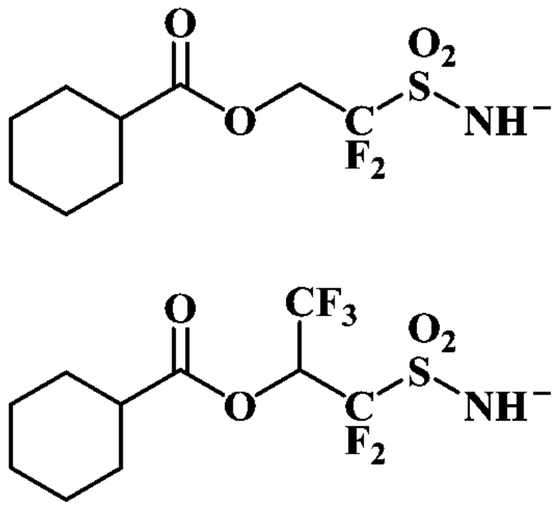
【0071】

[化39]



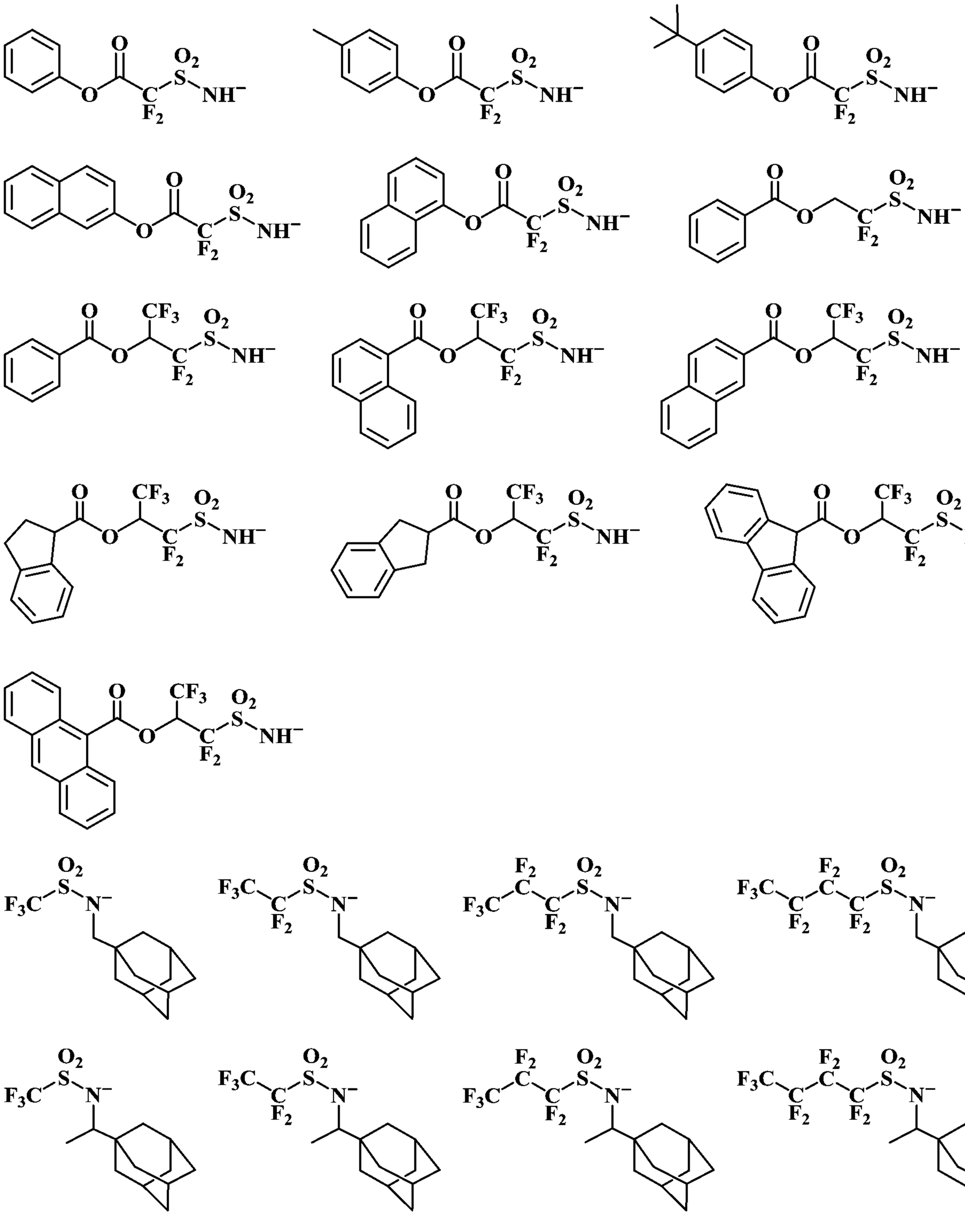
【0072】

[化40]

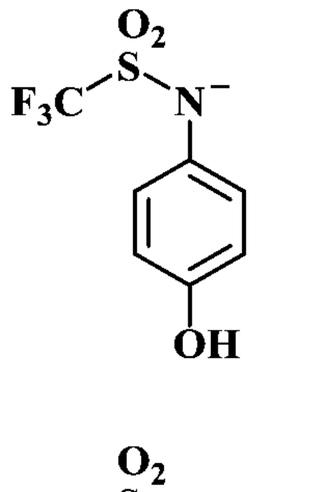
【0073】

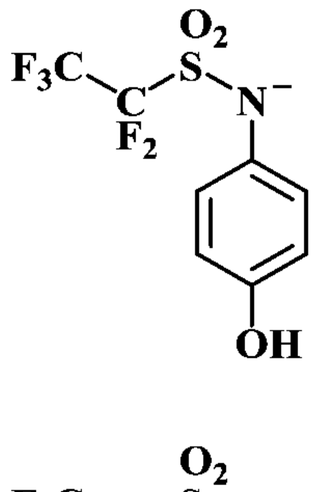
[化41]

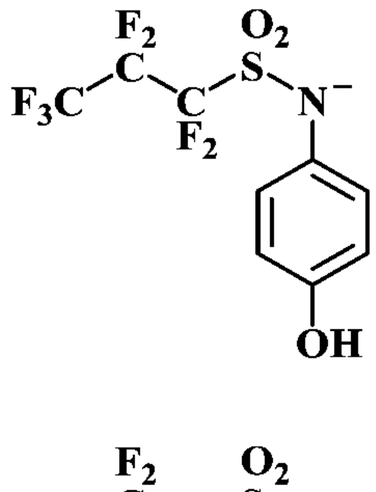


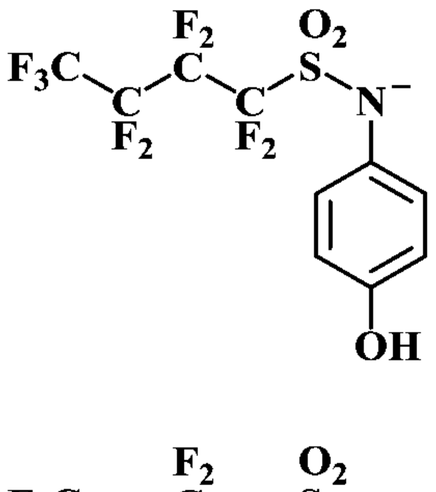
【0074】

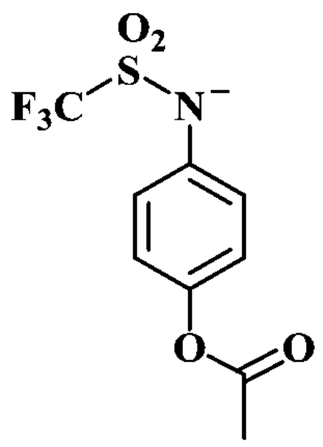
[化42]

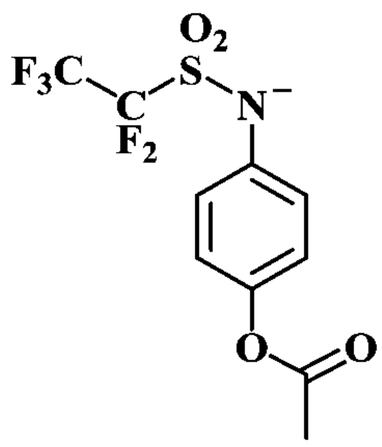


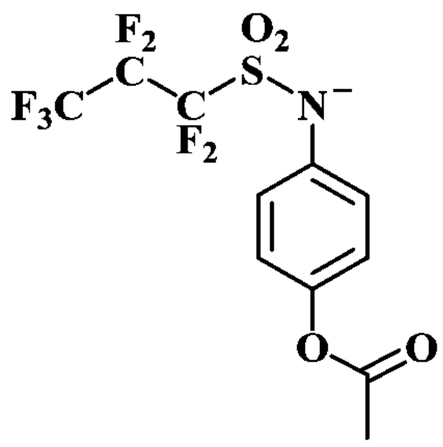


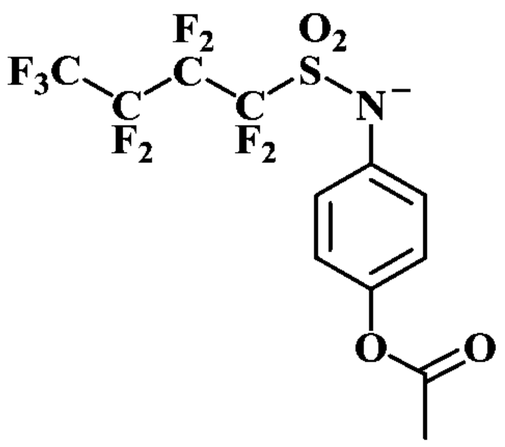


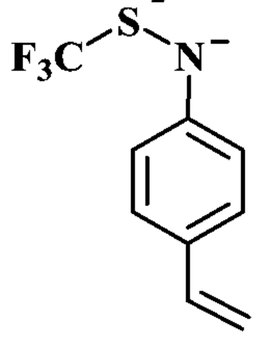


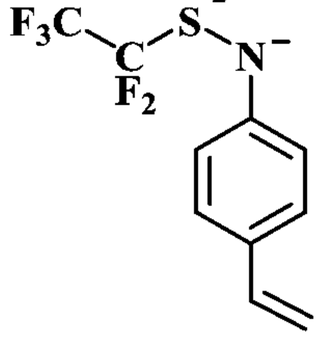


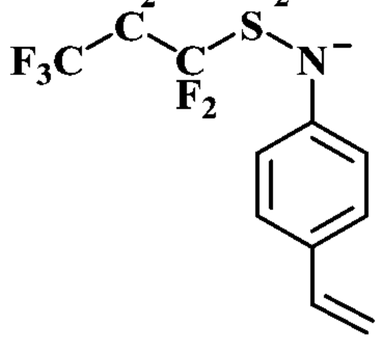


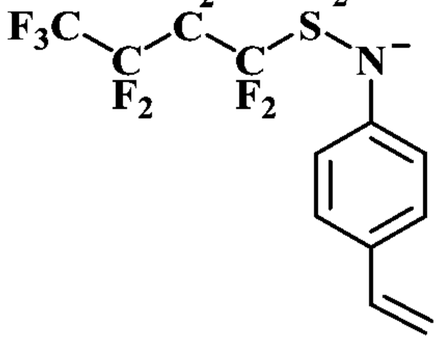


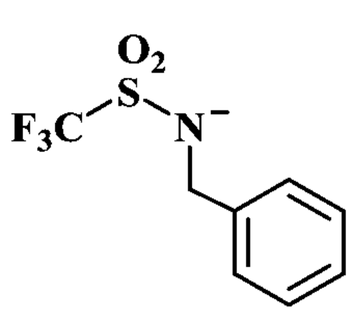


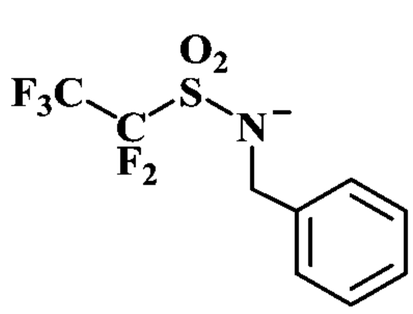


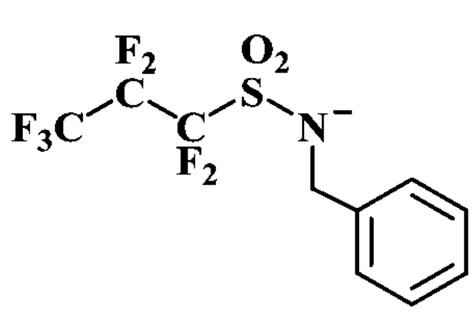


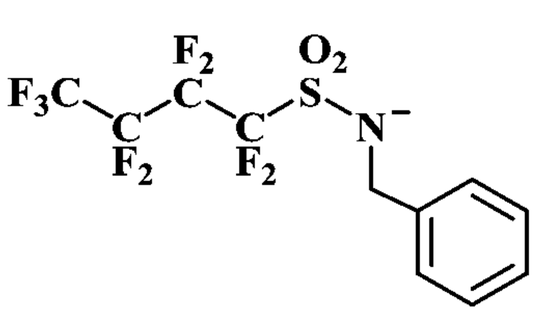






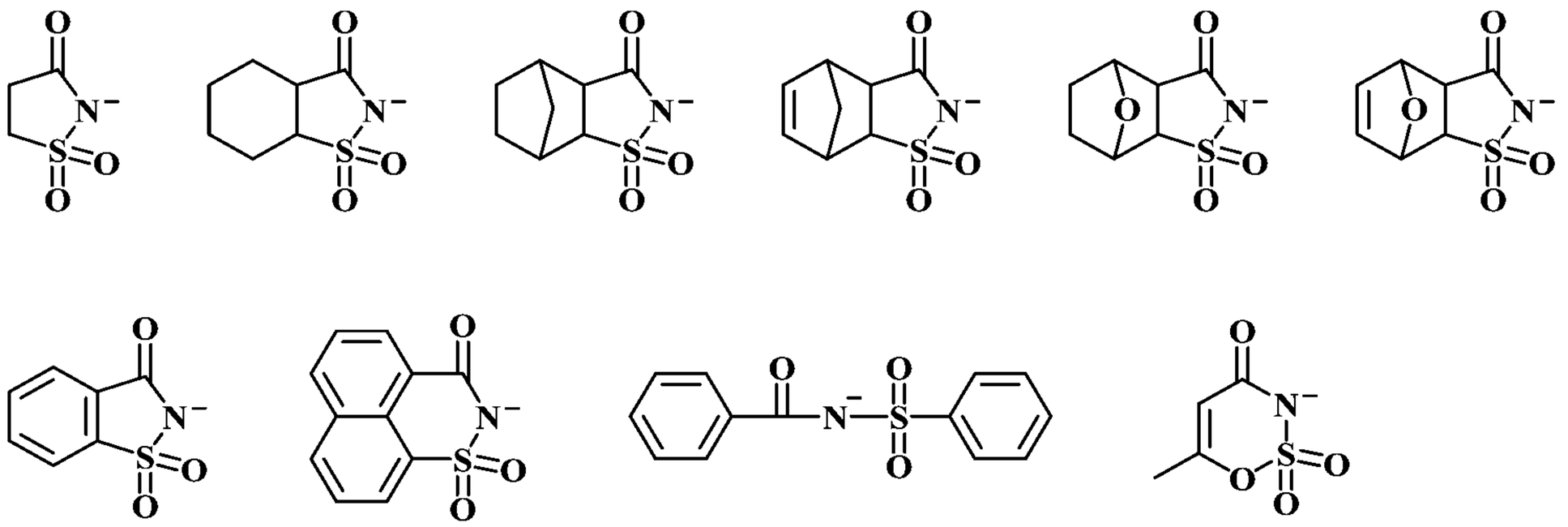






【0075】

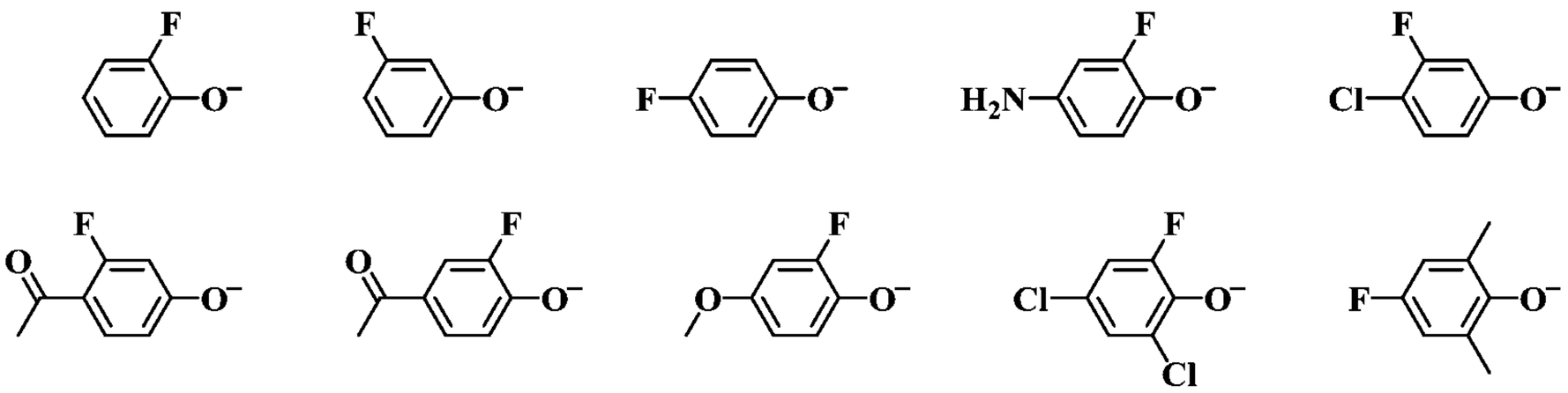
[化43]

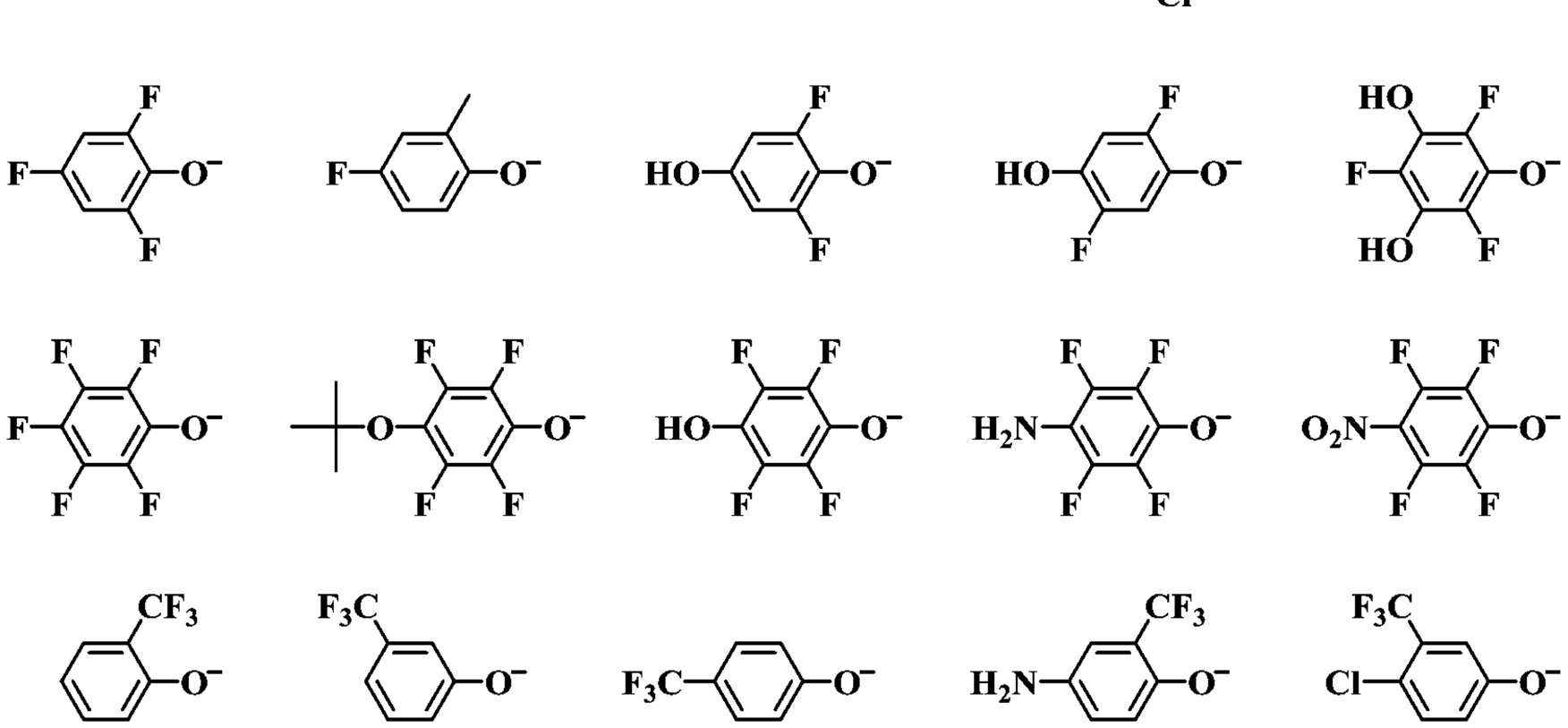


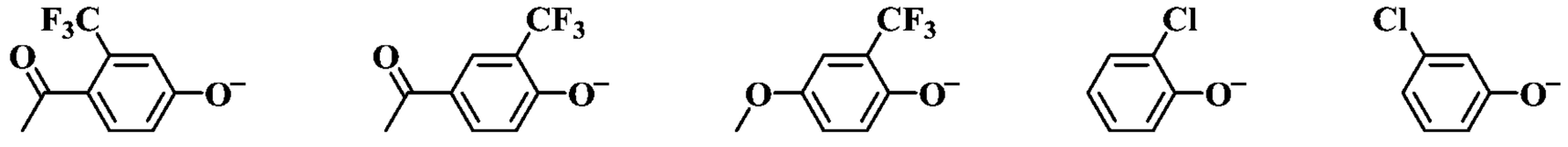
【0076】

前述鹵化酚氧陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化44]

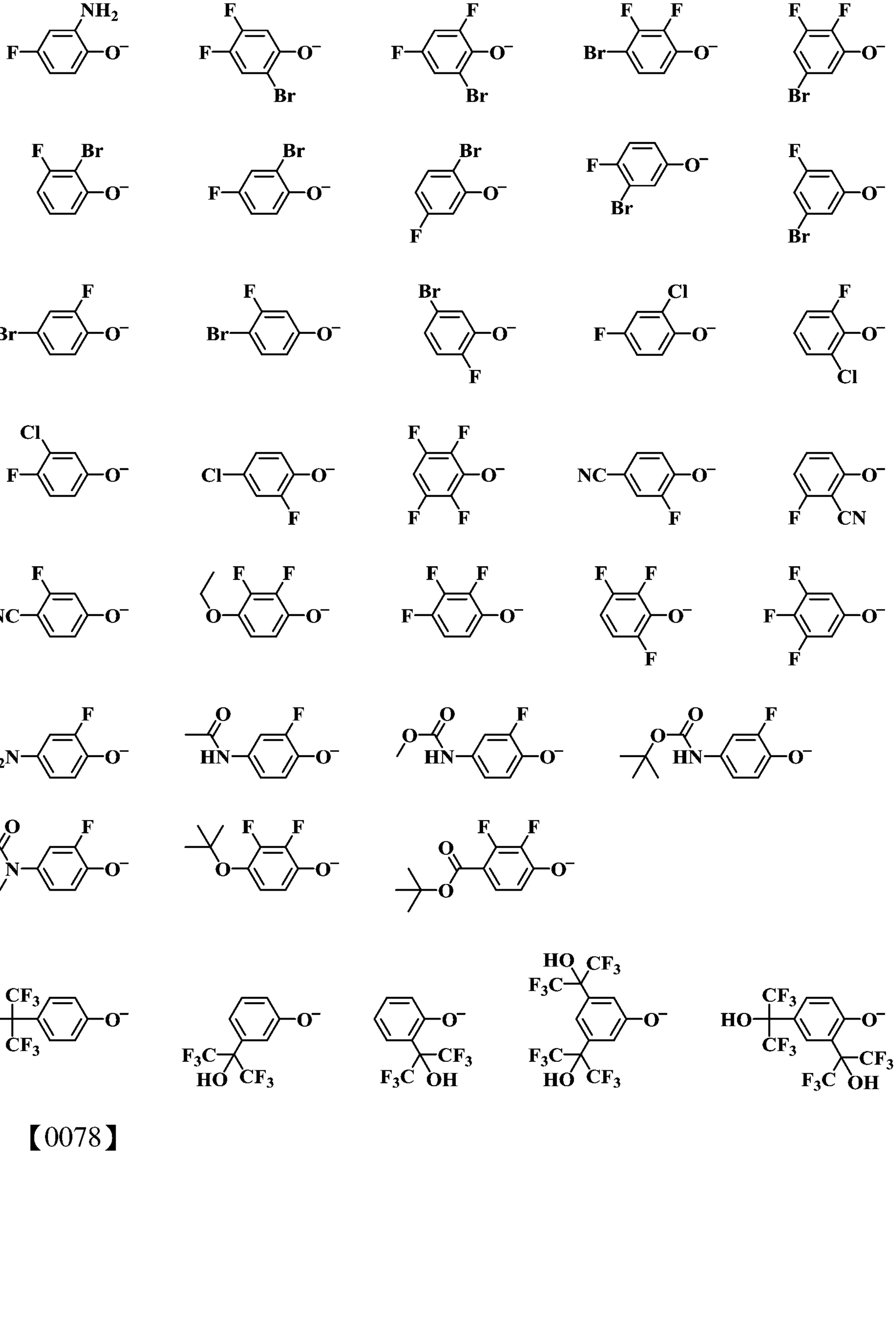






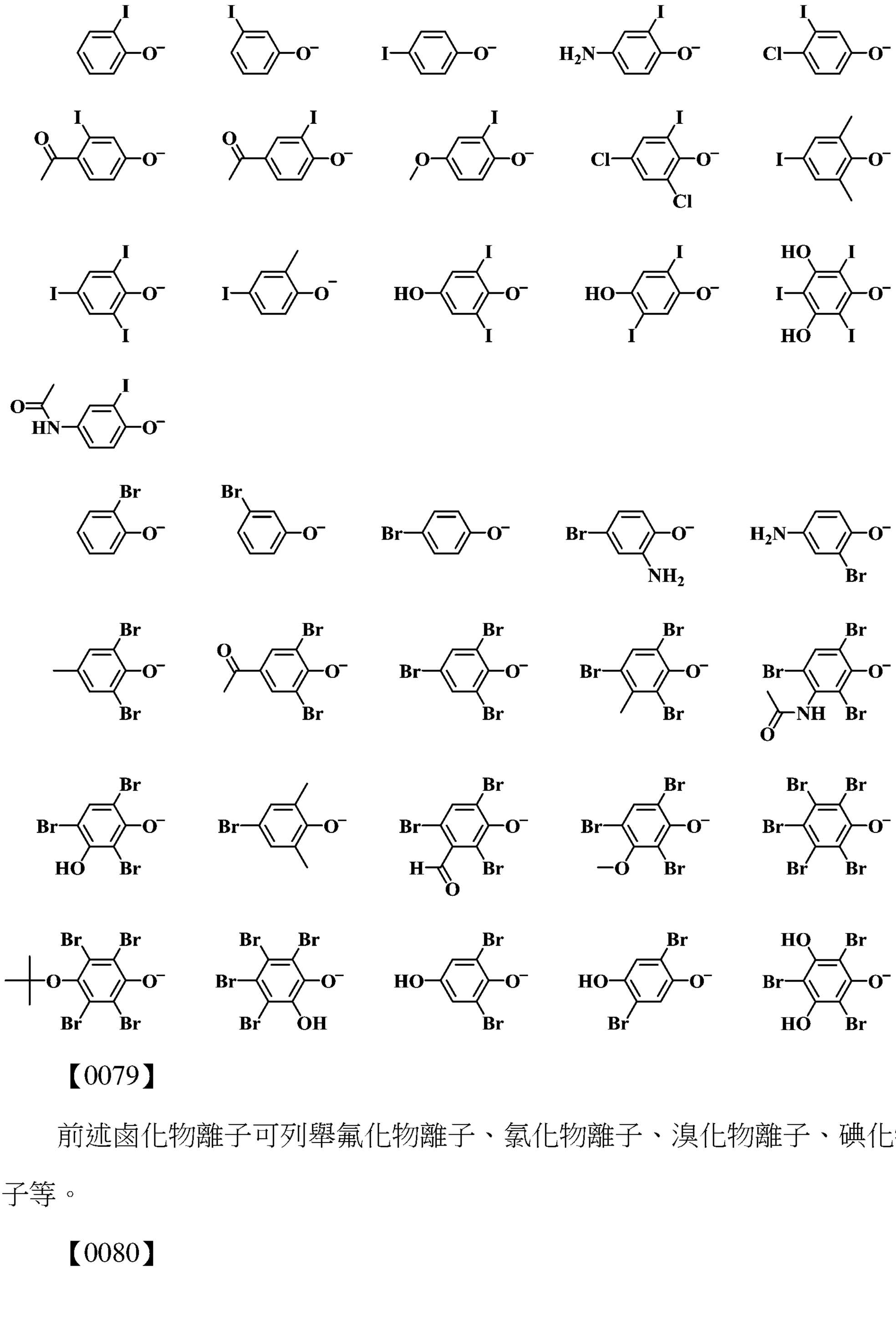
【0077】

[化45]



【0078】

[化46]



【0079】

前述鹵化物離子可列舉氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等。

【0080】

前述銨鹽化合物例如可藉由具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構之胺化合物和羧酸、不含氟原子之磺醯亞胺、磺醯胺或鹵化氫的中和反應來合成。

【0081】

中和反應亦可在光阻溶液中進行。具體而言，將具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構的胺化合物，和羧酸、不含氟原子之磺醯亞胺、磺醯胺或鹵化氫分別添加至光阻溶液。此時，就羧酸、不含氟原子之磺醯亞胺、磺醯胺或鹵化氫的添加量而言，相對於具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構的胺化合物，以莫耳比計宜成為0.5～1.5之量，成為0.7～1.3之量更佳。

【0082】

前述銨鹽化合物在光阻材料中作為具有增感效果之淬滅劑發揮功能。藉由添加習知的淬滅劑，酸擴散得到控制且成為低感度化，從而減小LWR、CDU，但前述銨鹽化合物的無蒸發性之銨鹽與原子量大之碘具有非常高的酸擴散控制效果，且具有多個EUV之吸收大的碘原子，故藉由其所獲致之增感效果，亦具有改善感度的功能。

【0083】

前述銨鹽化合物具有酸分解性之3級酯基，故會因酸而分解且分子量變小。銨鹽化合物的分子量變小的話，酸擴散能力降低，酸的反應性得到改善。在曝光區域因酸而導致前述銨鹽化合物之分子量變小。未曝光區域保持較高的酸擴散控制能力，曝光區域的酸擴散得到改善，藉此未曝光部與曝光部之反應性的差變大，從而使得反應之對比度改善。可抑制酸擴散並改善對比度。

【0084】

日本特開2018-172640號公報中揭示具有經碘原子取代之苯環及3級酯結構的甲基丙烯酸酯。此時，藉由酸觸媒，會產生具有碘原子之異丙烯基苯等。經

碘原子取代之苯化合物的沸點高，故於PEB中不會蒸發而存在於膜內，但不溶於鹼顯影液，故會成為缺陷產生的原因。

【0085】

本發明中，與碘化苯環連接之酯鍵的方向係和前述公報揭示之化合物相反，會因脫保護而產生碘化苯甲酸。其因鹼溶解性高，故不會引起顯影缺陷。

【0086】

本發明之光阻材料中，考量感度與酸擴散抑制效果的觀點，前述銨鹽化合物之含量相對於後述基礎聚合物100質量份宜為0.001～50質量份，為0.01～40質量份更佳。前述銨鹽化合物可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0087】

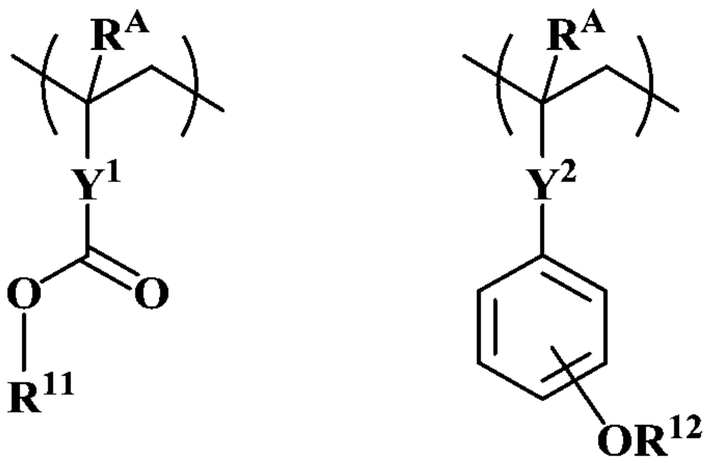
前述銨鹽化合物在酸分解前之未曝光部分因脂溶性高而難溶於鹼顯影液，酸分解後會產生分子量低的銨鹽與鍵結於碘之芳香族羧酸，故具有如下效果：鹼溶解性改善，圖案的膜損失得到抑制，防止添加脂溶性高之胺淬滅劑時在曝光區域可能產生的圖案缺陷。

【0088】

[基礎聚合物]

就本發明之光阻材料中含有的基礎聚合物而言，在正型光阻材料的情況下，含有含酸不穩定基之重複單元。含酸不穩定基之重複單元宜為下式(a1)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元a1。)、或下式(a2)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元a2。)。

[化47]



(a1)　　(a2)

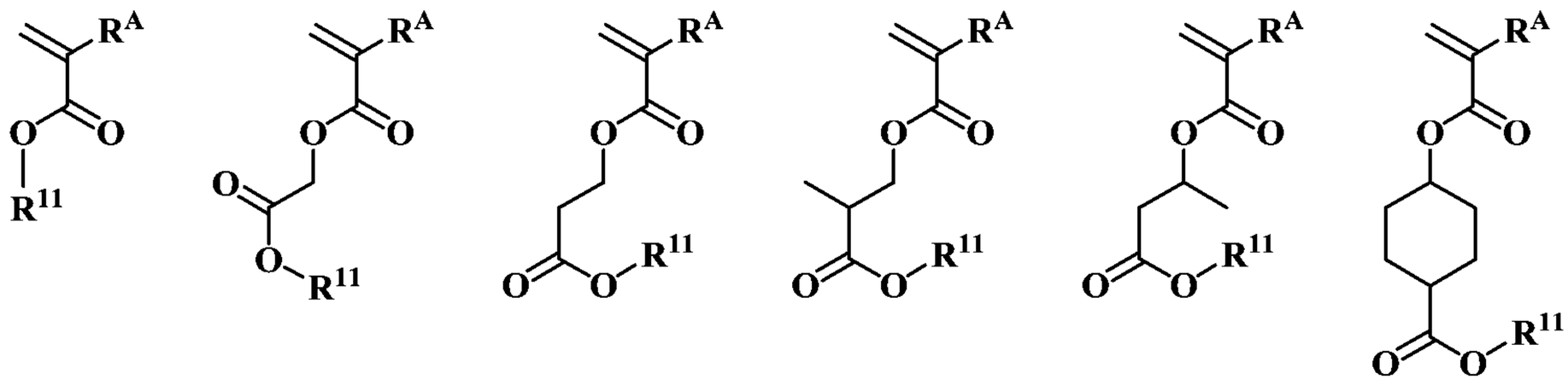
【0089】

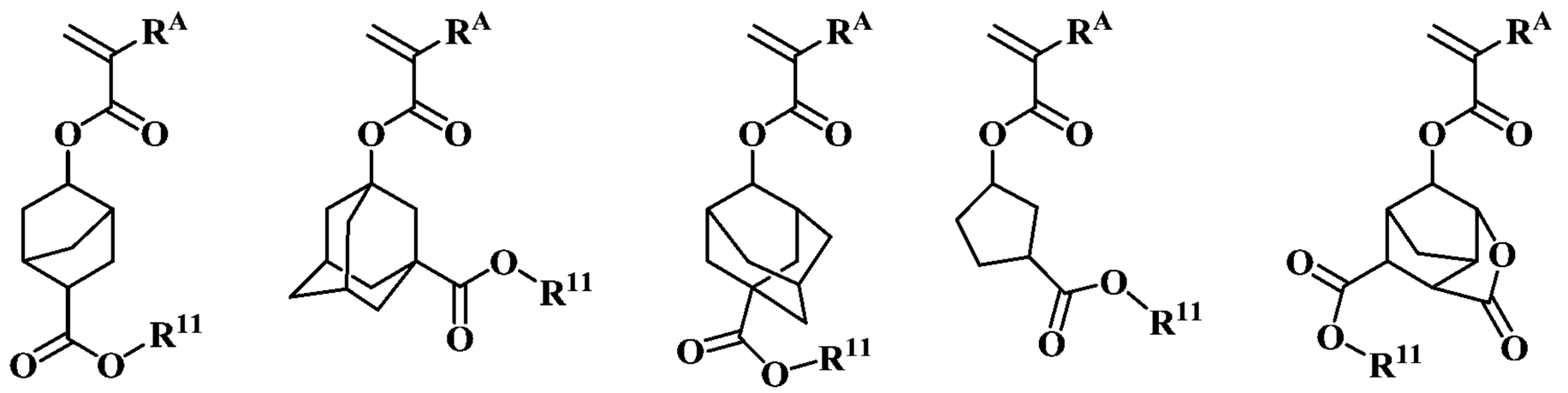
式(a1)及(a2)中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基。R^{11}及R^{12}為酸不穩定基。Y^1為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自酯鍵及內酯環中之至少1種的碳數1～12之連接基。Y^2為單鍵或酯鍵。此外，前述基礎聚合物同時含有重複單元a1及重複單元a2時，R^{11}及R^{12}彼此可相同也可不同。

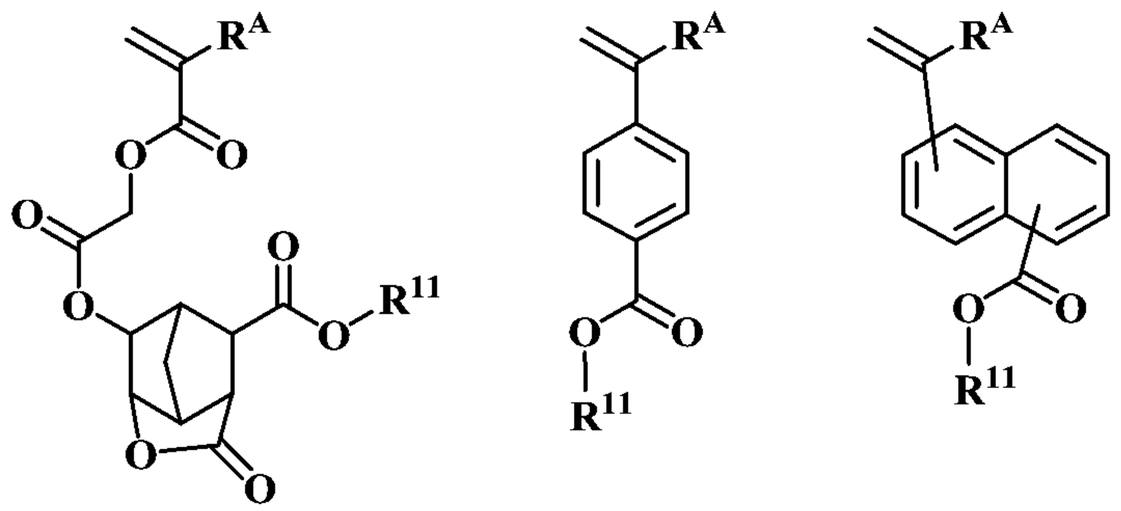
【0090】

提供重複單元a1之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A及R^{11}與前述相同。

[化48]



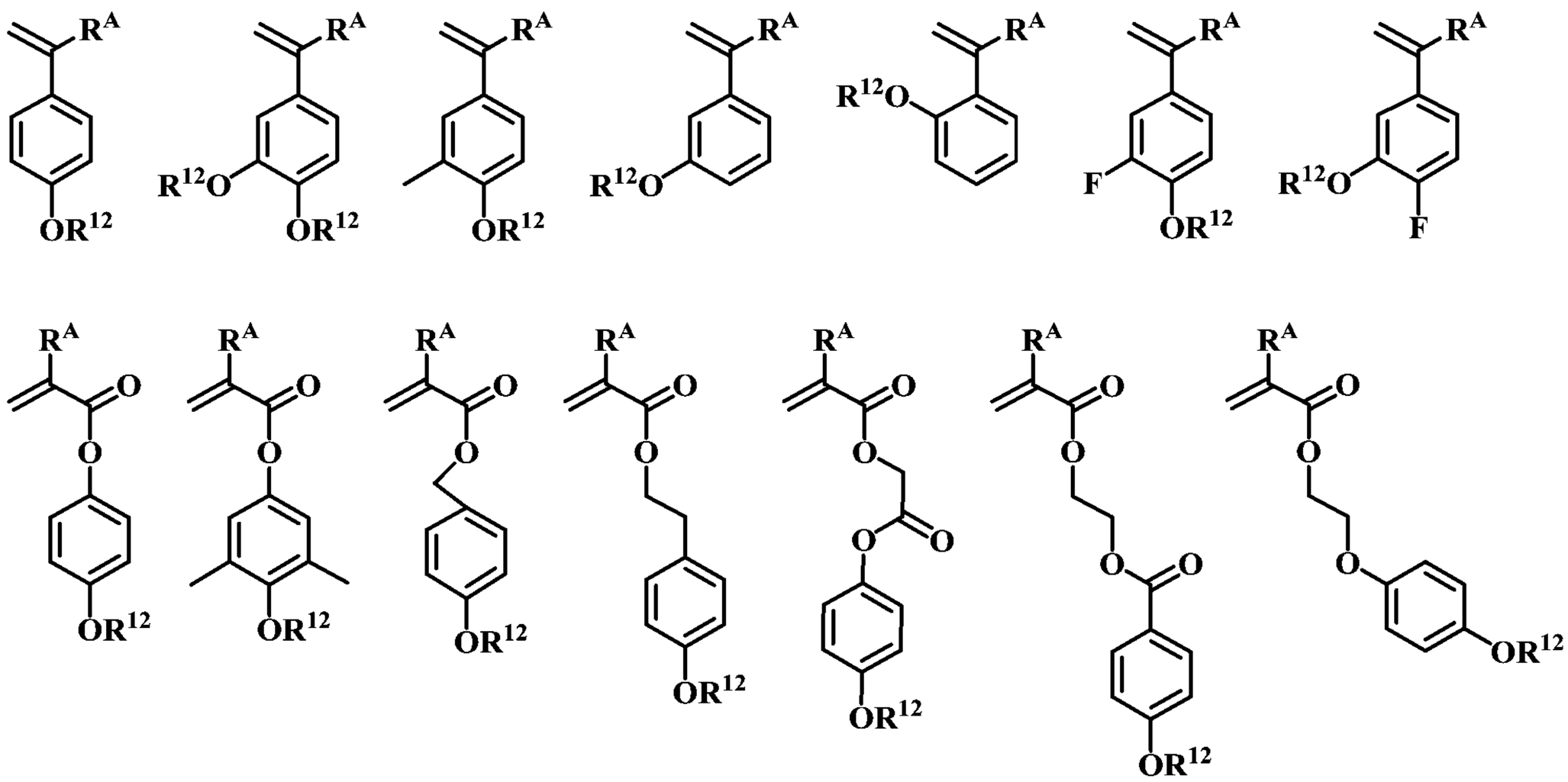




【0091】

提供重複單元a2之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A及R^{12}與前述相同。

[化49]



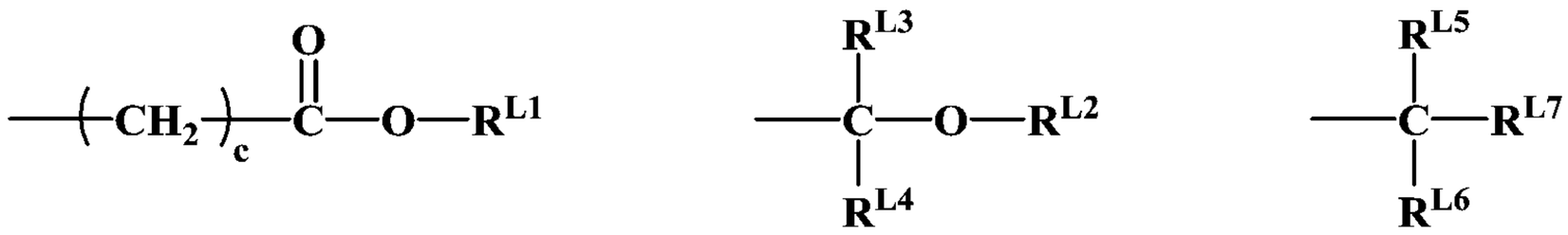
【0092】

式(a1)及(a2)中，作為R^{11}及R^{12}表示之酸不穩定基，例如可列舉日本特開2013-80033號公報、日本特開2013-83821號公報記載者。

【0093】

前述酸不穩定基代表性地可列舉下式(AL-1)～(AL-3)表示者。

[化50]



(AL-1)　　(AL-2)　　(AL-3)

【0094】

式(AL-1)及(AL-2)中，R^{L1}及R^{L2}各自獨立地為碳數1～40之1價烴基，亦可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，宜為碳數1～40之烷基，為碳數1～20之烷基更佳。式(AL-1)中，c為0～10之整數，宜為1～5之整數。

【0095】

式(AL-2)中，R^{L3}及R^{L4}各自獨立地為氫原子或碳數1～20之1價烴基，亦可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，宜為碳數1～20之烷基。又，R^{L2}、R^{L3}及R^{L4}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子或與碳原子及氧原子一起形成碳數3～20之環。前述環宜為碳數4～16之環，為脂環特佳。

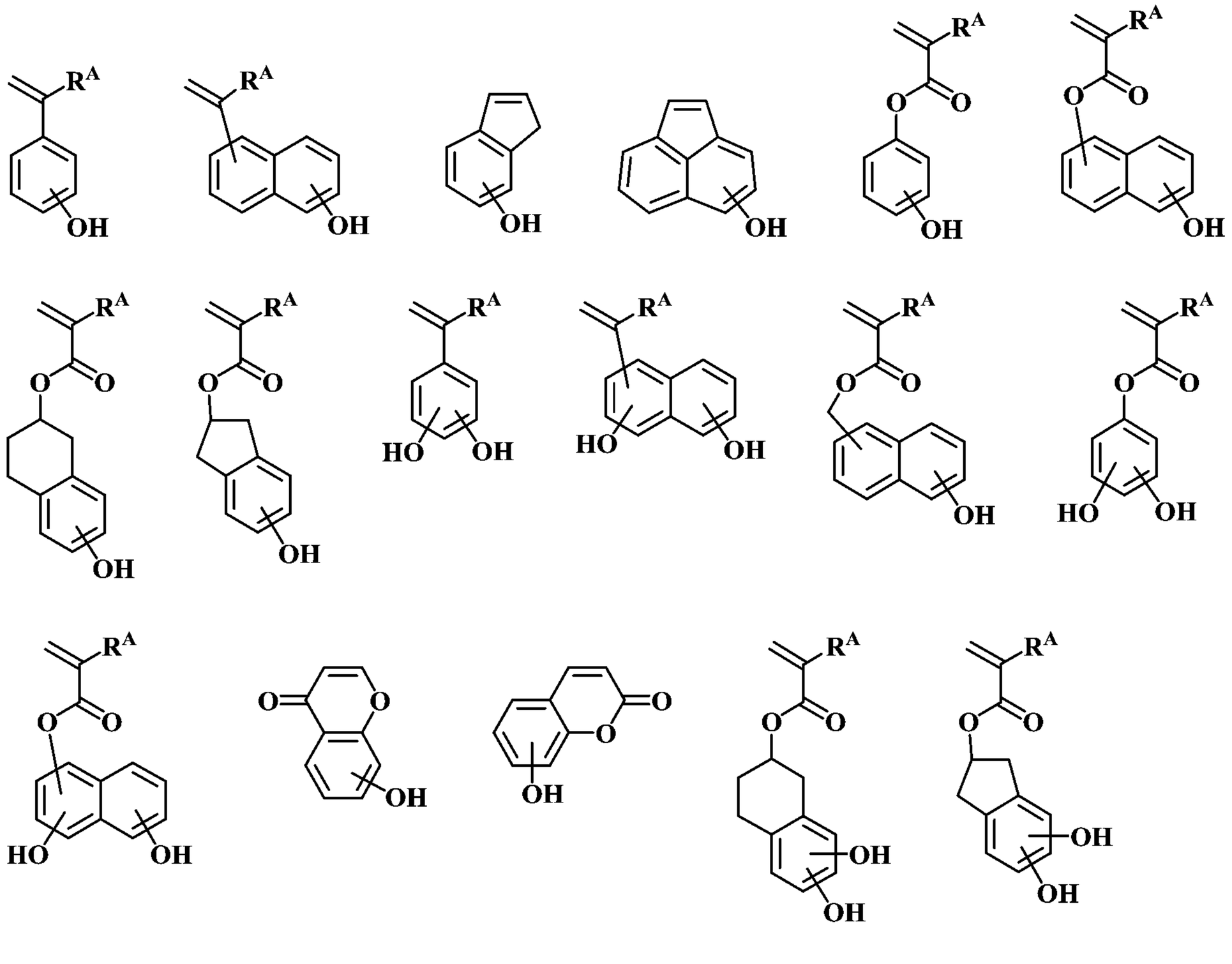
【0096】

式(AL-3)中，R^{L5}、R^{L6}及R^{L7}各自獨立地為碳數1～20之1價烴基，亦可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，宜為碳數1～20之烷基。又，R^{L5}、R^{L6}及R^{L7}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成碳數3～20之環。前述環宜為碳數4～16之環，為脂環特佳。

【0097】

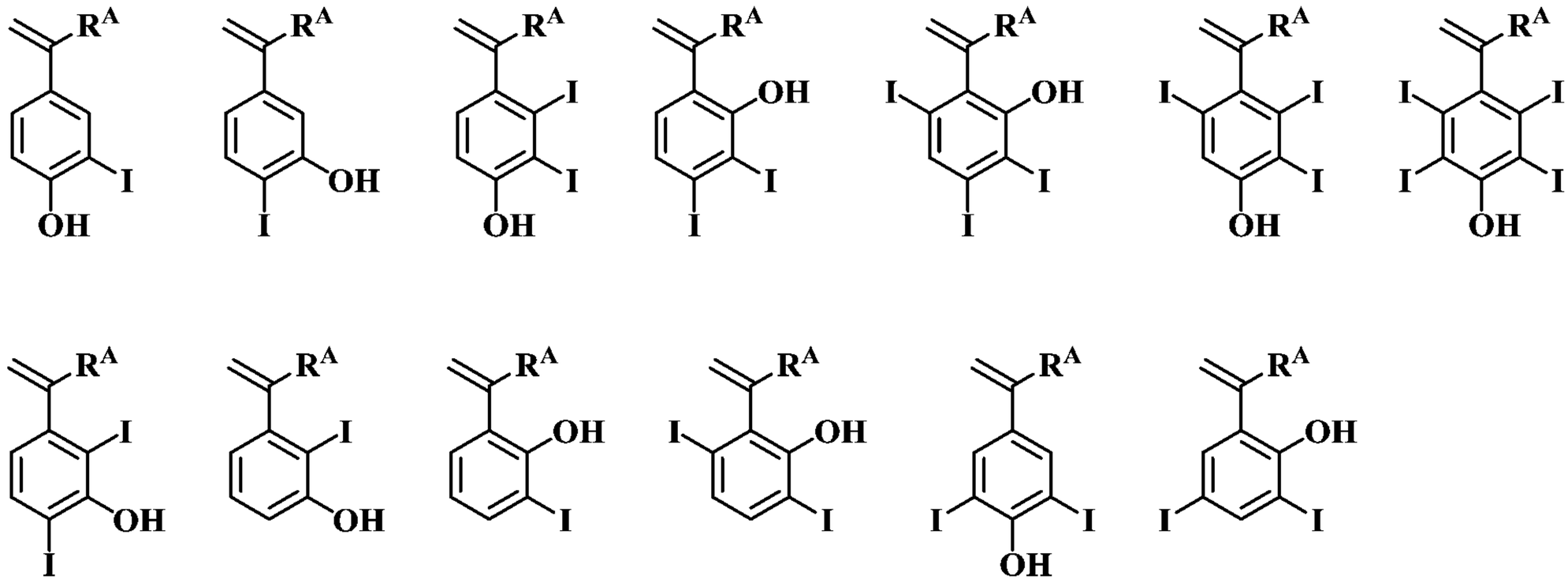
前述基礎聚合物亦可更含有含苯酚性羥基作為密接性基之重複單元b。提供重複單元b之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A與前述相同。

[化51]



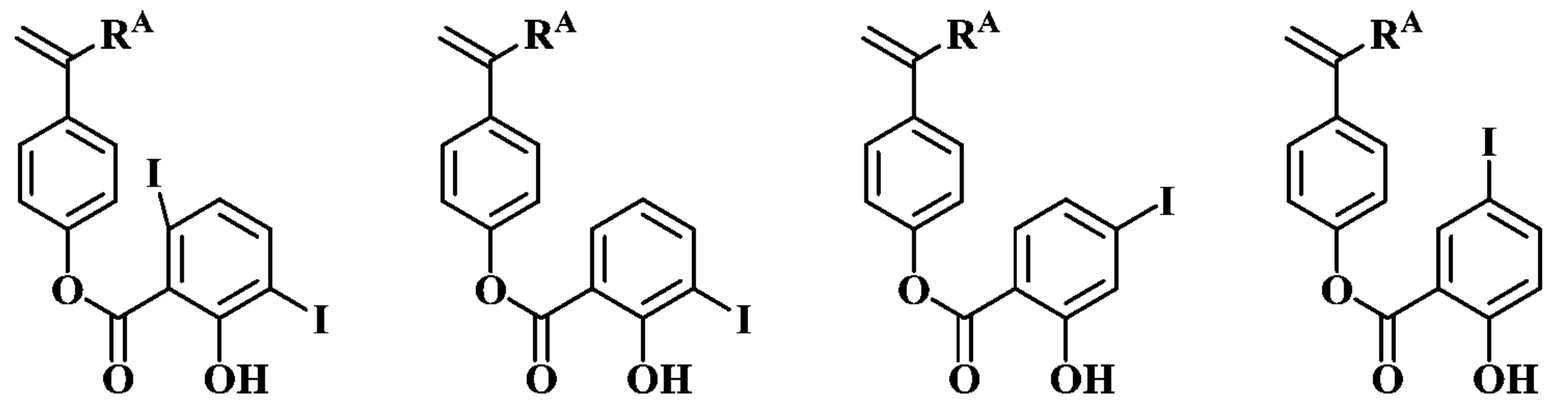
【0098】

[化52]



【0099】

[化53]

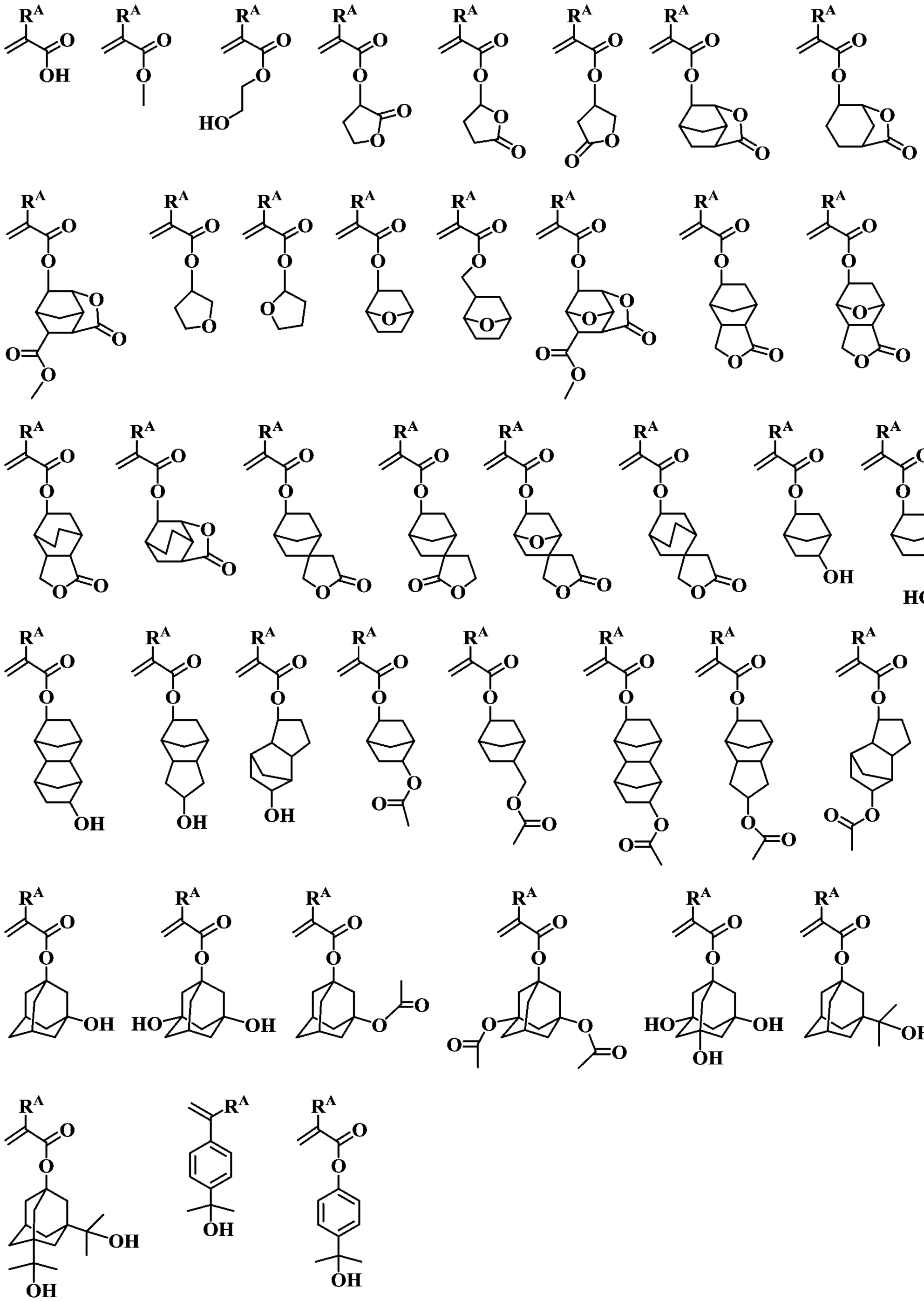


【0100】

前述基礎聚合物亦可更含有含苯酚性羥基以外之羥基、內酯環、醚鍵、酯鍵、羰基、氰基、或羧基作為其他密接性基之重複單元c。提供重複單元c之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A與前述相同。

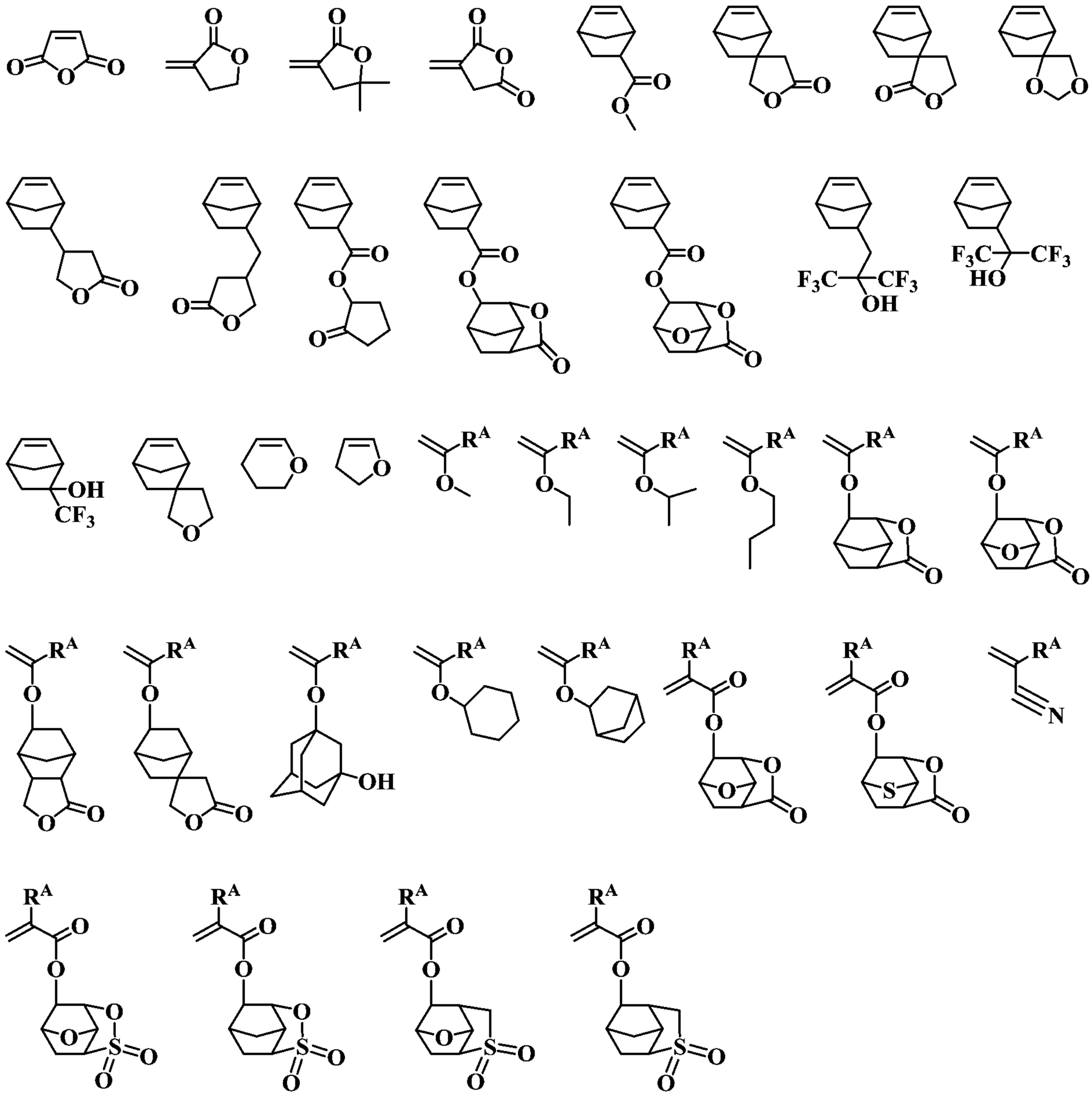
【0101】

[化54]



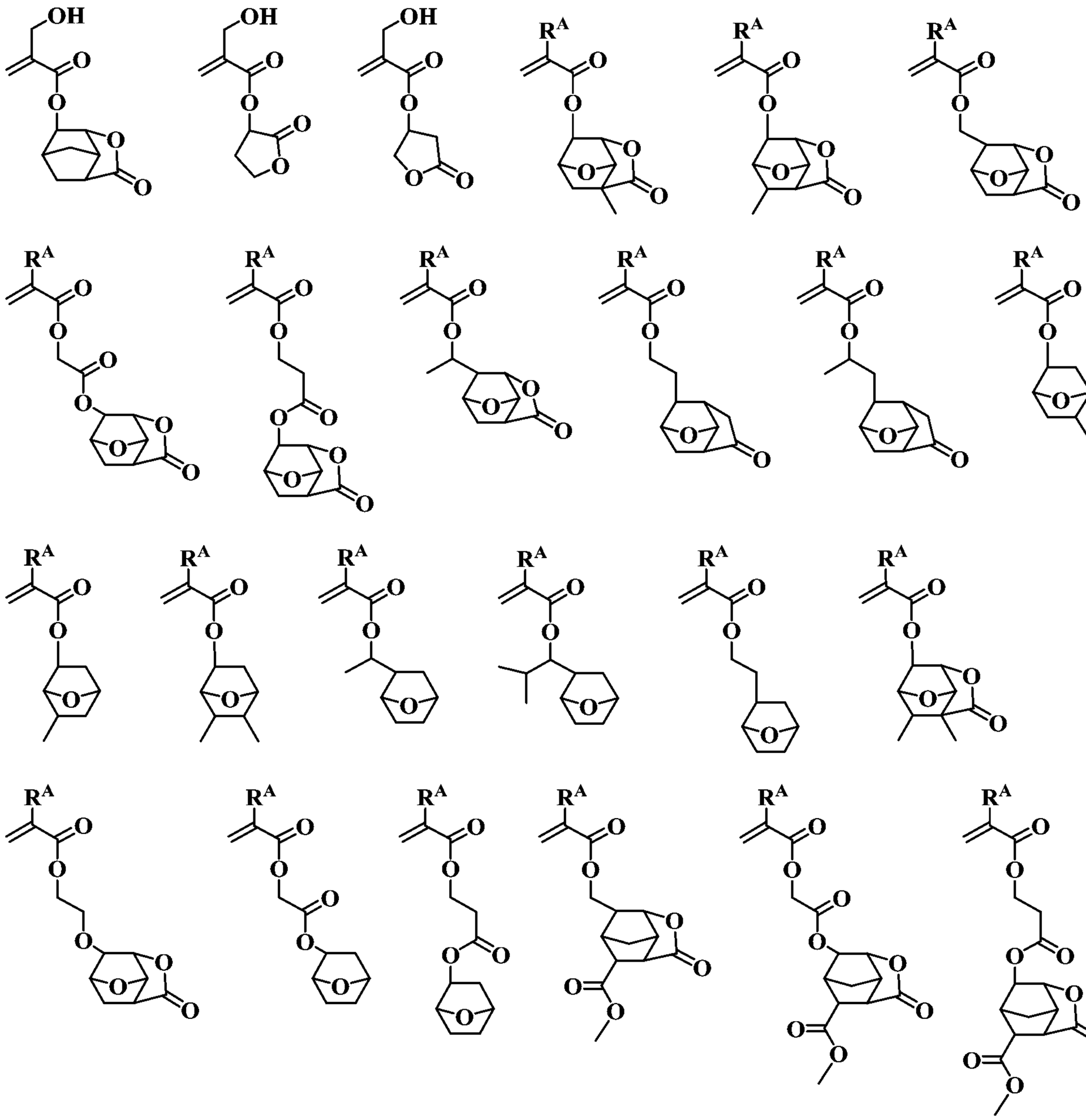
【0102】

[化55]



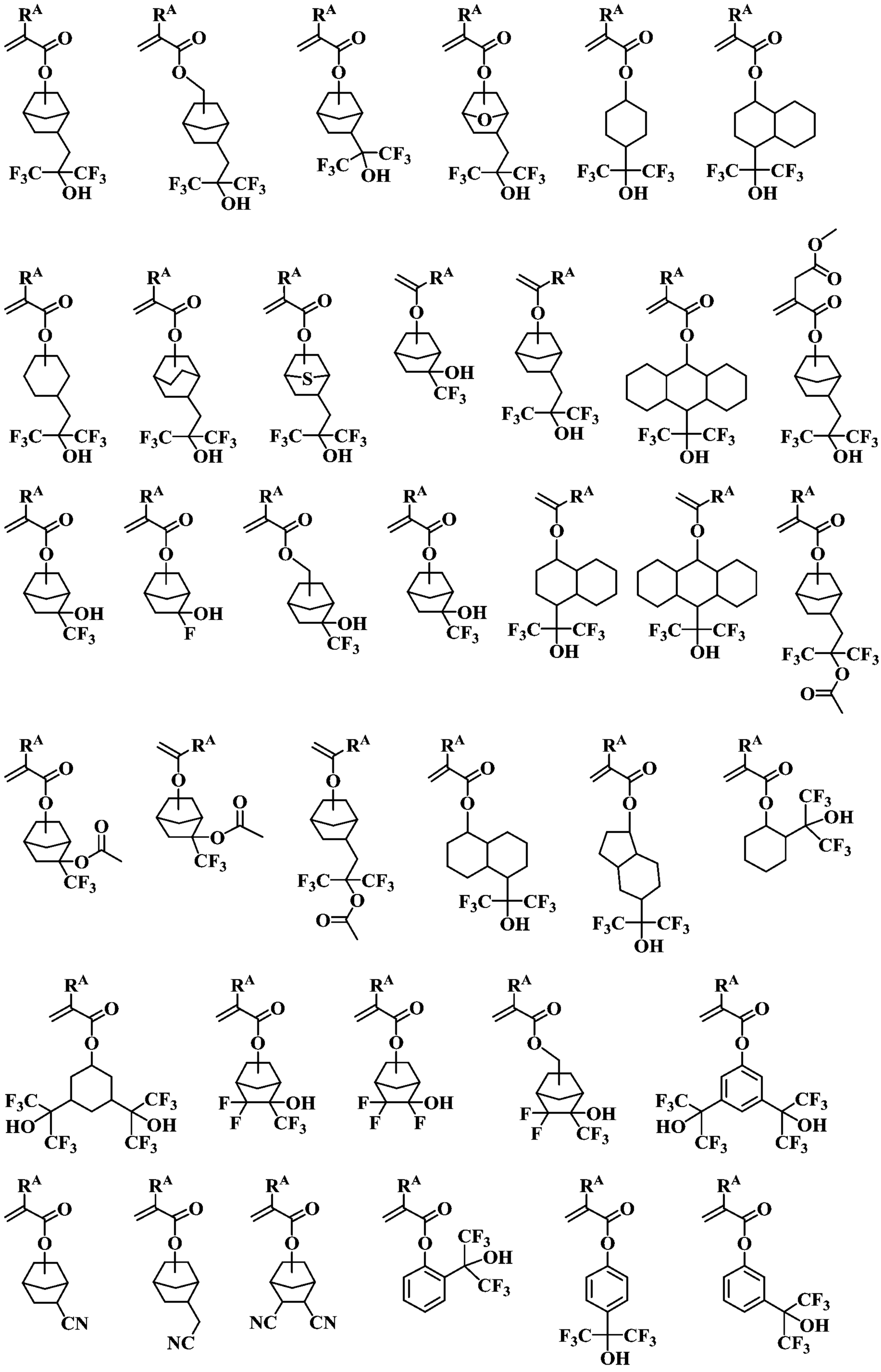
【0103】

[化56]



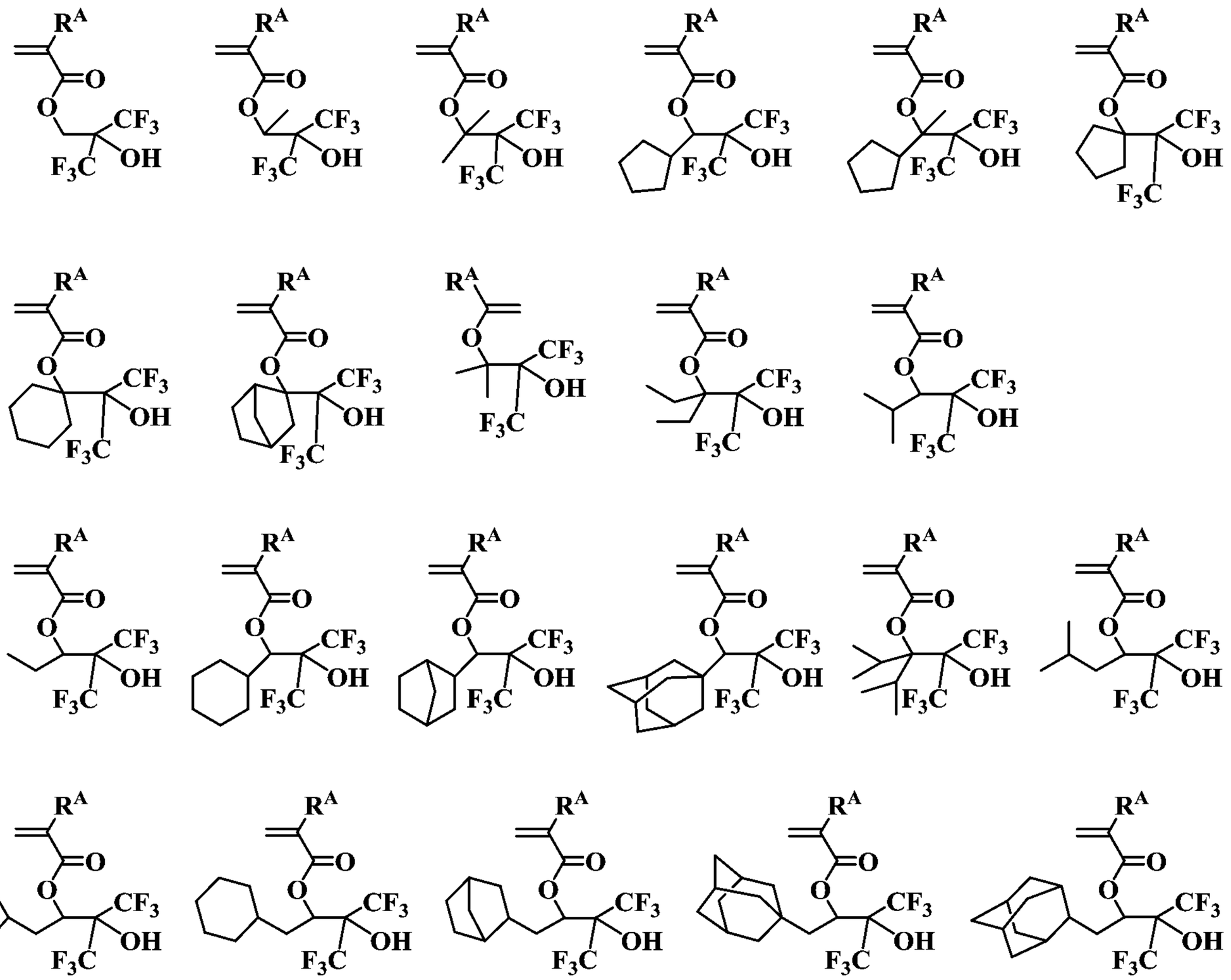
【0104】

[化57]



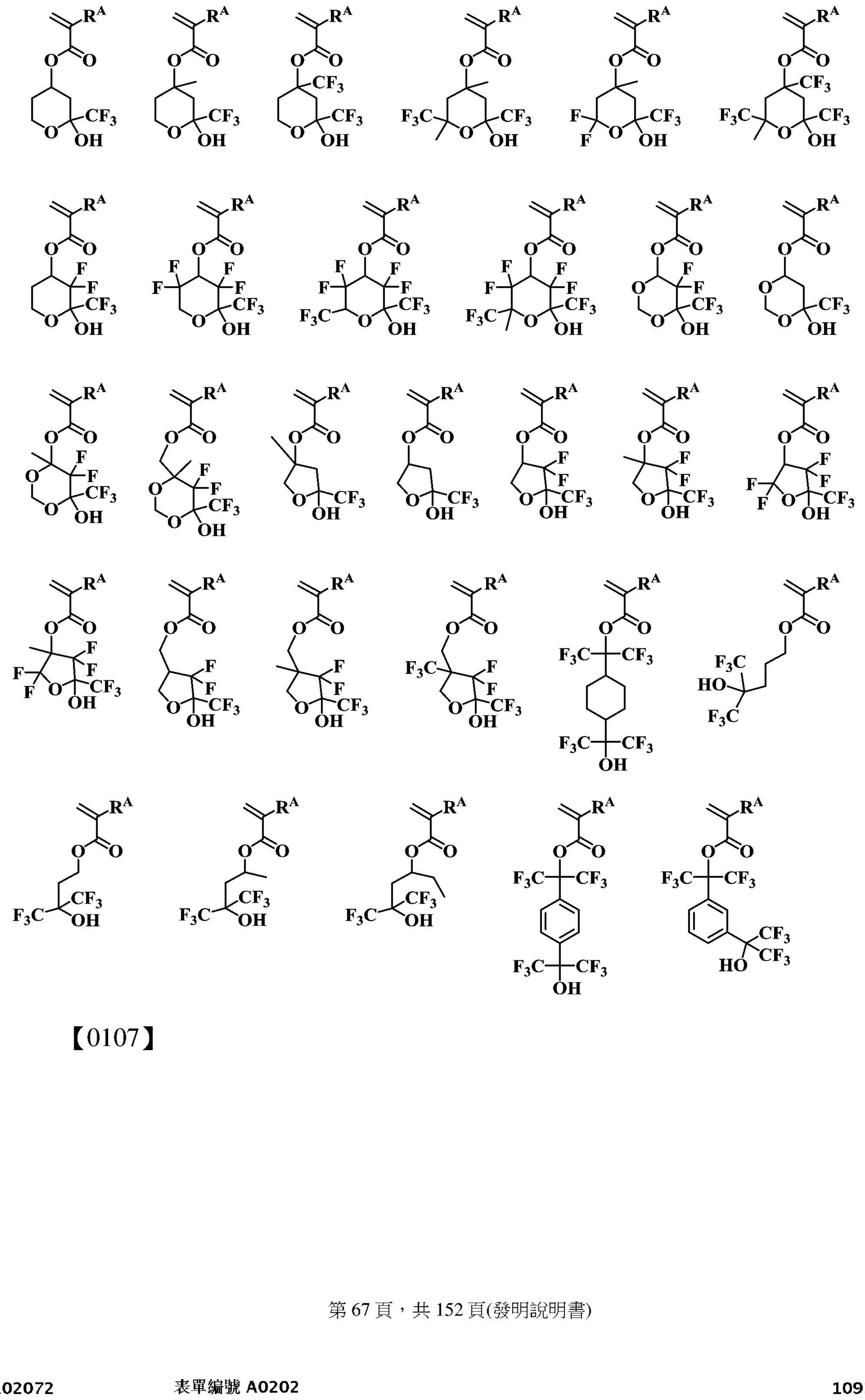
【0105】

[化58]



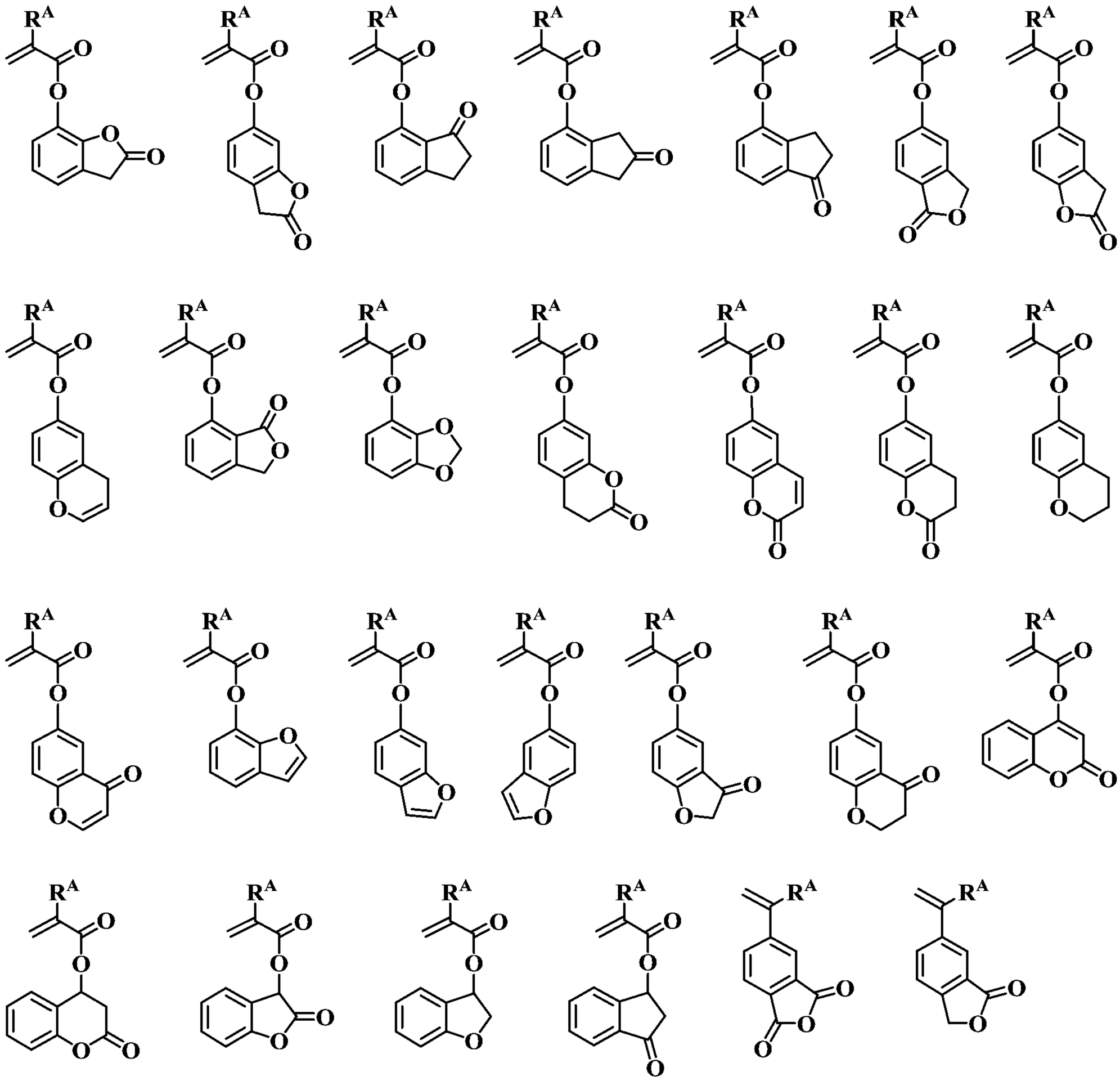
【0106】

[化59]



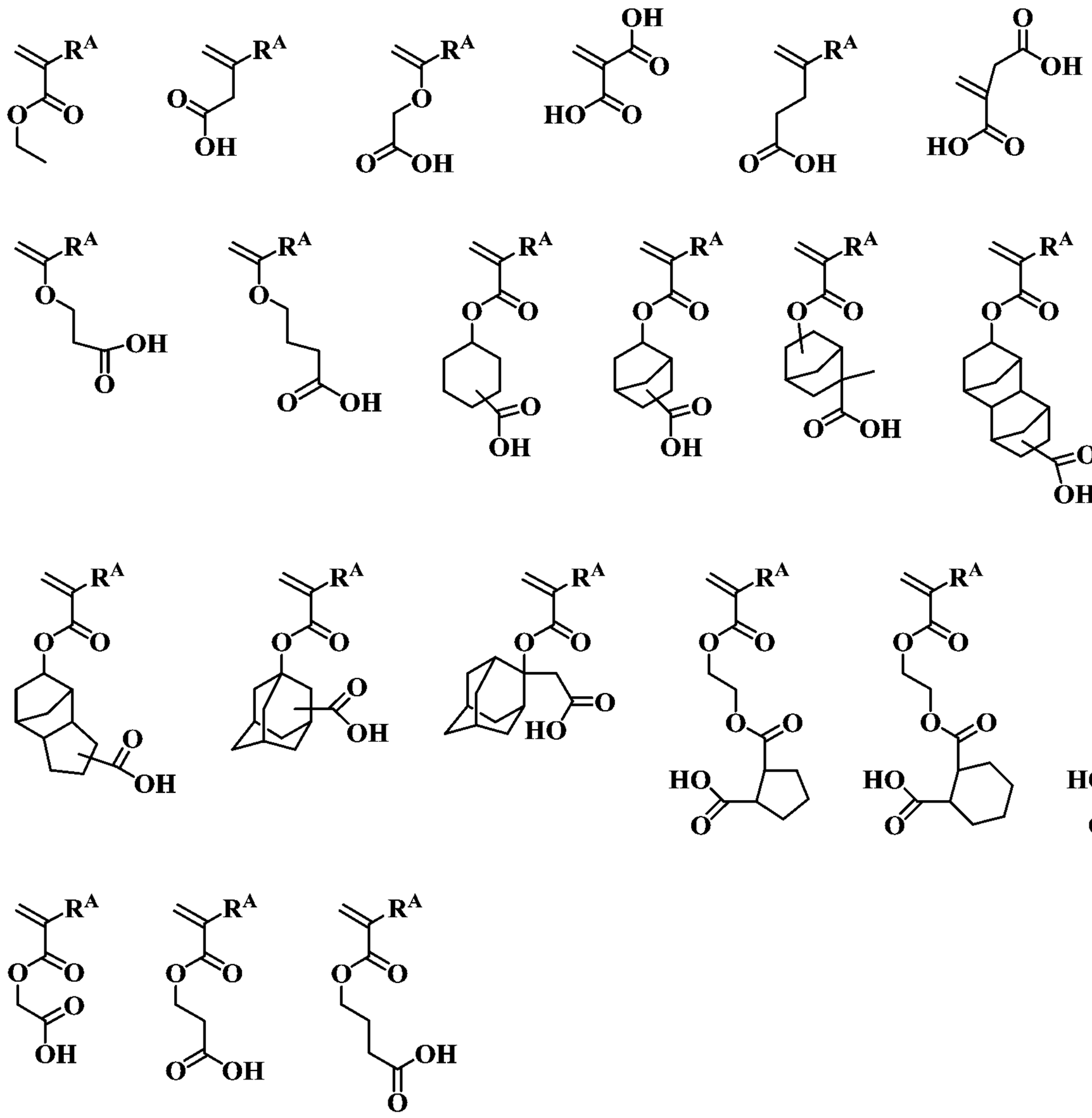
【0107】

[化60]



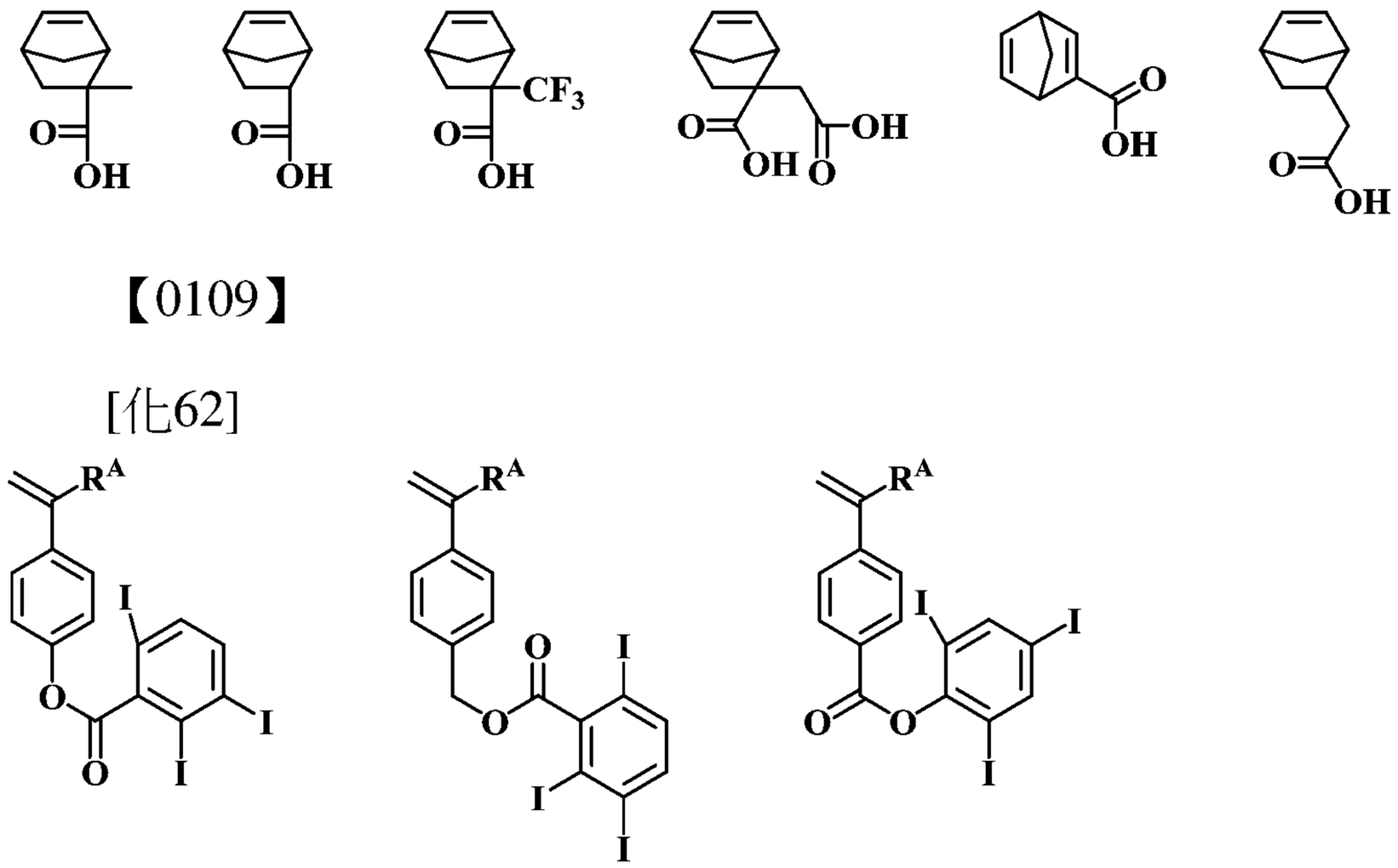
【0108】

[化61]



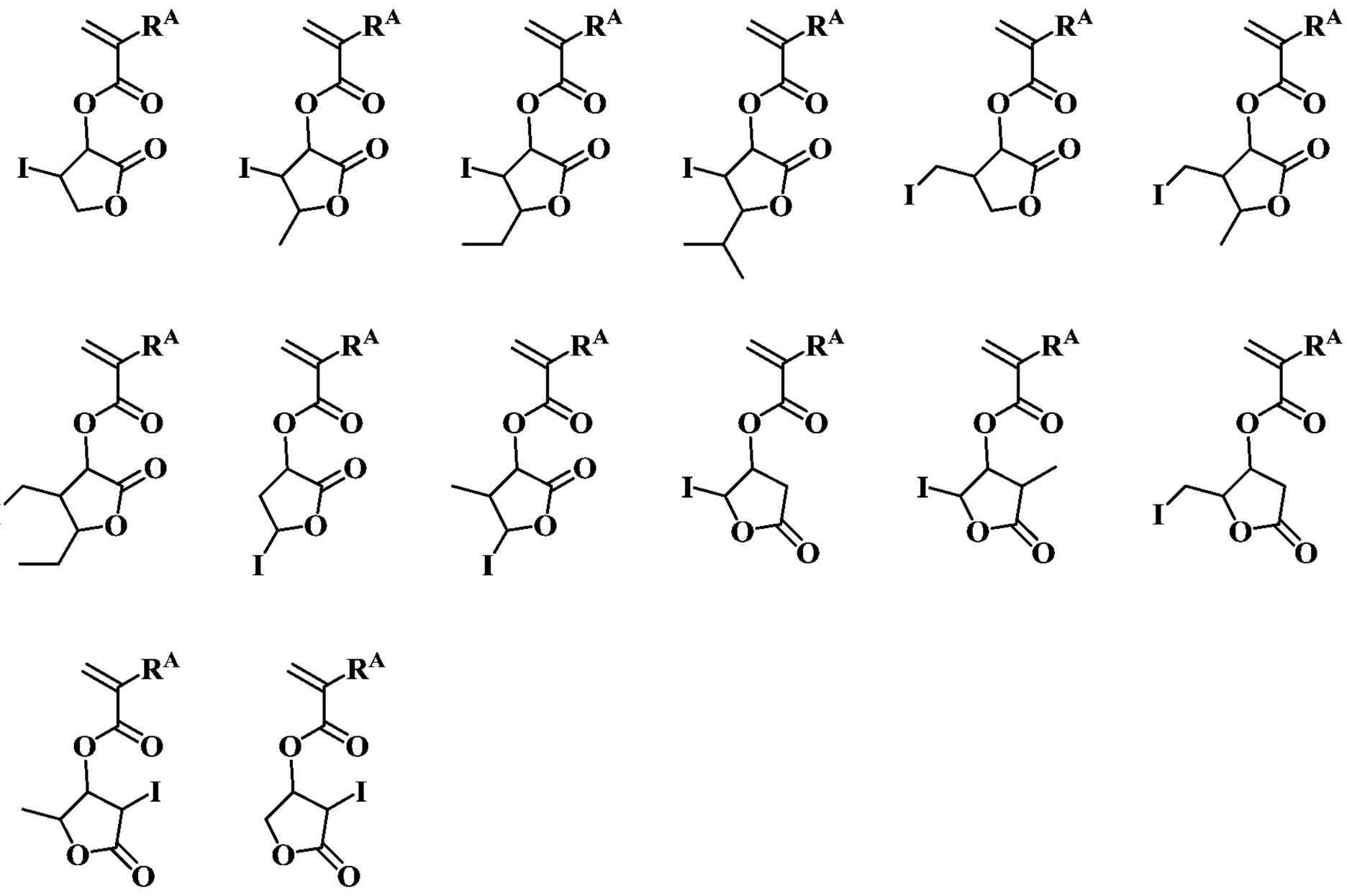
【0109】

[化62]



【0110】

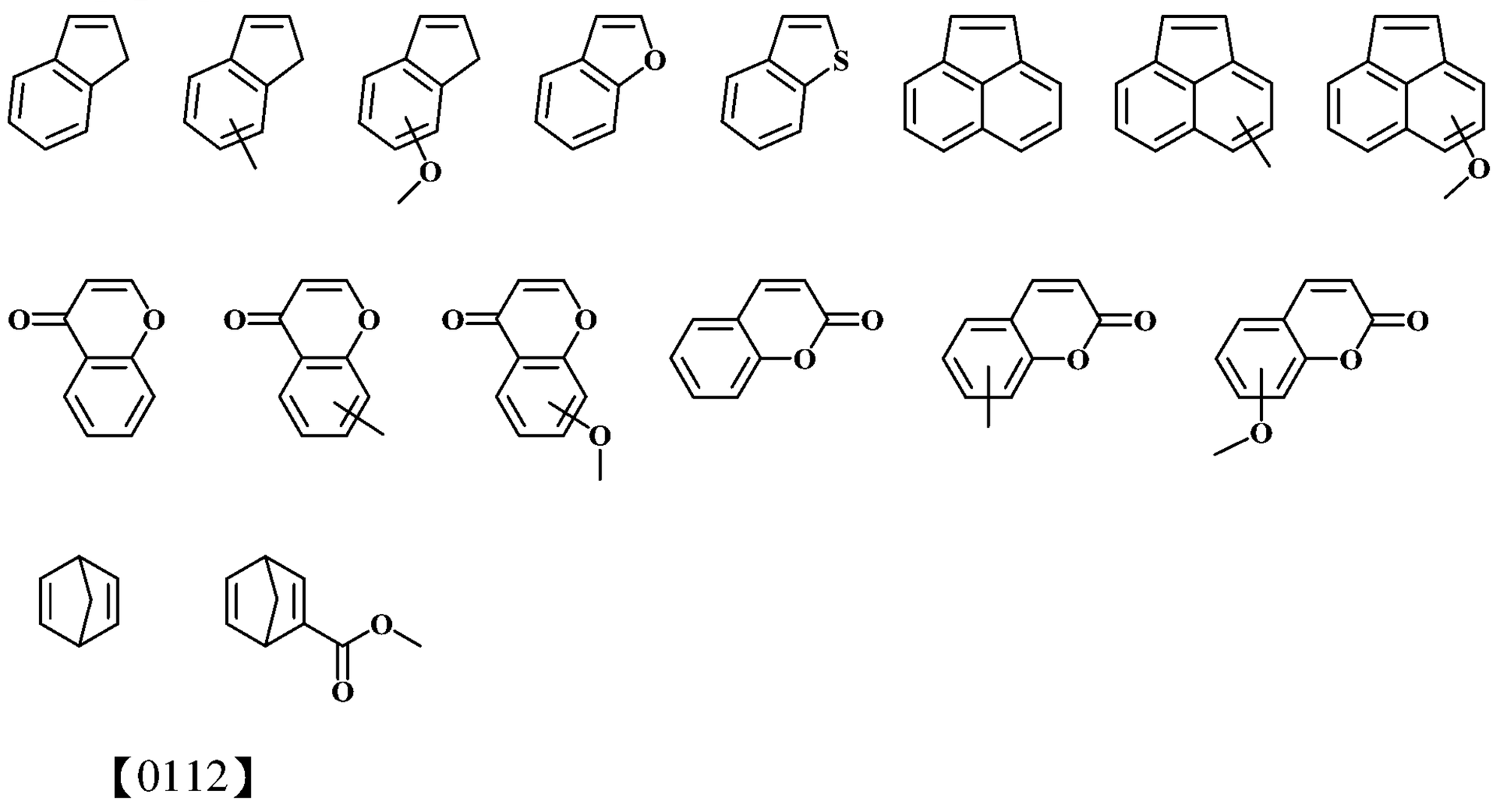
[化63]



【0111】

前述基礎聚合物也可更含有來自茚、苯并呋喃、苯并噻吩、乙烯合萘、色酮、香豆素、降莰二烯或它們的衍生物的重複單元d。提供重複單元d之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化64]



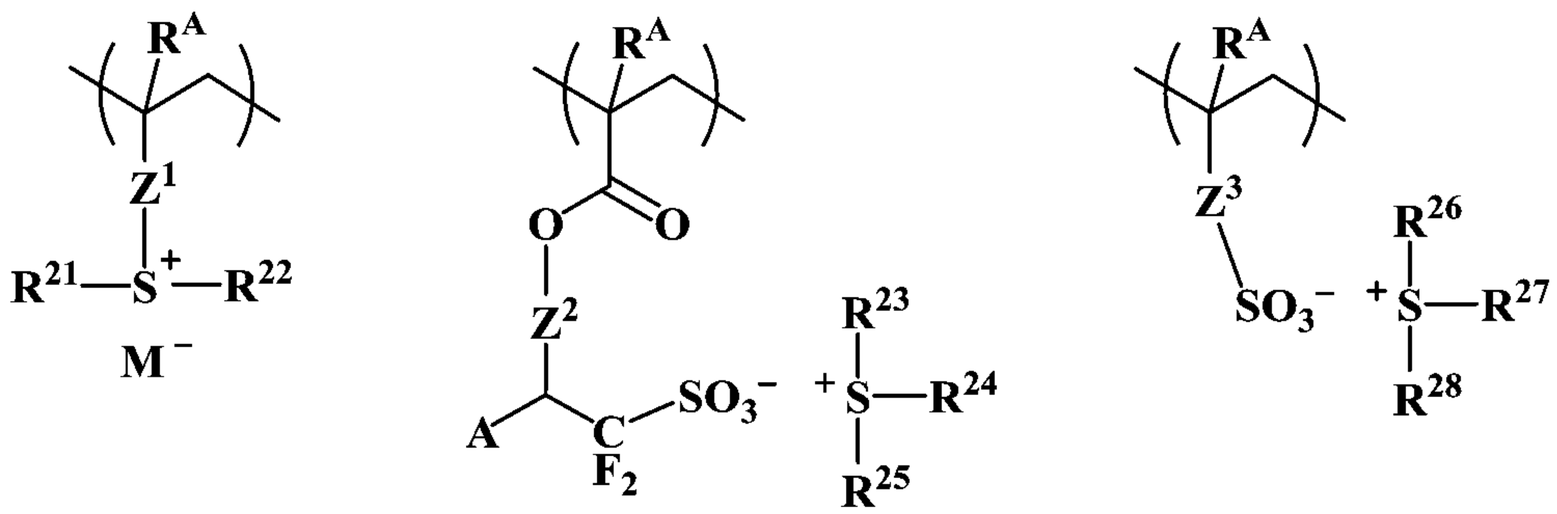
【0112】

前述基礎聚合物也可更含有來自苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基茚、亞甲基二氫茚、乙烯基吡啶或乙烯基咔唑的重複單元e。

【0113】

前述基礎聚合物亦可更含有來自含聚合性不飽和鍵之鎓鹽的重複單元f。較佳重複單元f可列舉下式(f1)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元f1。)、下式(f2)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元f2。)、及下式(f3)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元f3。)。此外，重複單元f1～f3可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

[化65]



(f1)　(f2)　(f3)

【0114】

式(f1)～(f3)中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基。Z^1為單鍵、伸苯基、-O-Z^{11}-、-C(＝O)-O-Z^{11}-或-C(＝O)-NH-Z^{11}-，Z^{11}為碳數1～6之烷二基或碳數2～6之烯二基、或伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。Z^2為單鍵、-Z^{21}-C(＝O)-O-、-Z^{21}-O-或-Z^{21}-O-C(＝O)-，Z^{21}為碳數1～12之烷二基，亦可含有羰基、酯鍵或醚鍵。A為氫原子或三氟甲基。Z^3為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、-O-Z^{31}-、-C(＝O)-O-Z^{31}-或-C(＝O)-NH-Z^{31}-，Z^{31}為碳數1～6之烷二基、碳數2～6之烯二基、伸苯基、氟化伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。此外，前述烷二基及烯二基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

【0115】

式(f1)～(f3)中，R^{21}～R^{28}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基、碳數7～20之芳烷基等。又，該等基之氫原子之一部分或全部亦可取代為碳數1～10之烷基、鹵素原子、三氟甲基、氰基、硝基、羥基、巰基、碳數1～10之烷氧基、碳數2～10之烷氧基羰基、或碳數2～10之醯氧基，該等基之碳原子之一部分也可取代為羰基、醚鍵或酯鍵。又，R^{23}、R^{24}及R^{25}中之任2者或R^{26}、R^{27}及R^{28}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。

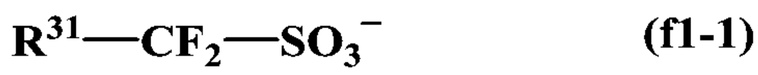
【0116】

式(f1)中，M^-為非親核性相對離子。前述非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸根離子、1,1,1-三氟乙烷磺酸根離子、九氟丁烷磺酸根離子等氟烷基磺酸根離子；甲苯磺酸根離子、苯磺酸根離子、4-氟苯磺酸根離子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根離子等芳基磺酸根離子；甲磺酸根離子、丁烷磺酸根離子等烷基磺酸根離子；雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟乙基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟丁基磺醯基)醯亞胺離子等醯亞胺酸離子；參(三氟甲基磺醯基)甲基化物離子、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物離子等甲基化酸離子。

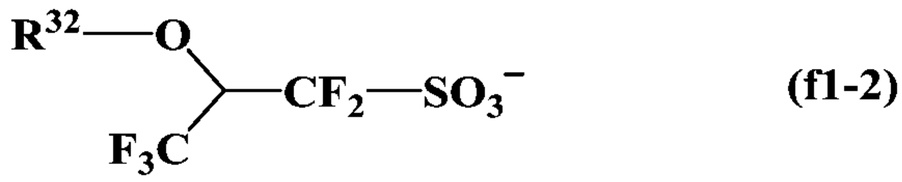
【0117】

就前述非親核性相對離子而言，進一步可列舉下式(f1-1)表示之α位經氟取代之磺酸離子、下式(f1-2)表示之α及β位經氟取代之磺酸離子等。

[化66]



(f1-1)



(f1-2)

【0118】

式(f1-1)中，R^{31}為氫原子、碳數1～20之烷基、碳數2～20之烯基、或碳數6～20之芳基，亦可含有醚鍵、酯鍵、羰基、內酯環或氟原子。前述烷基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

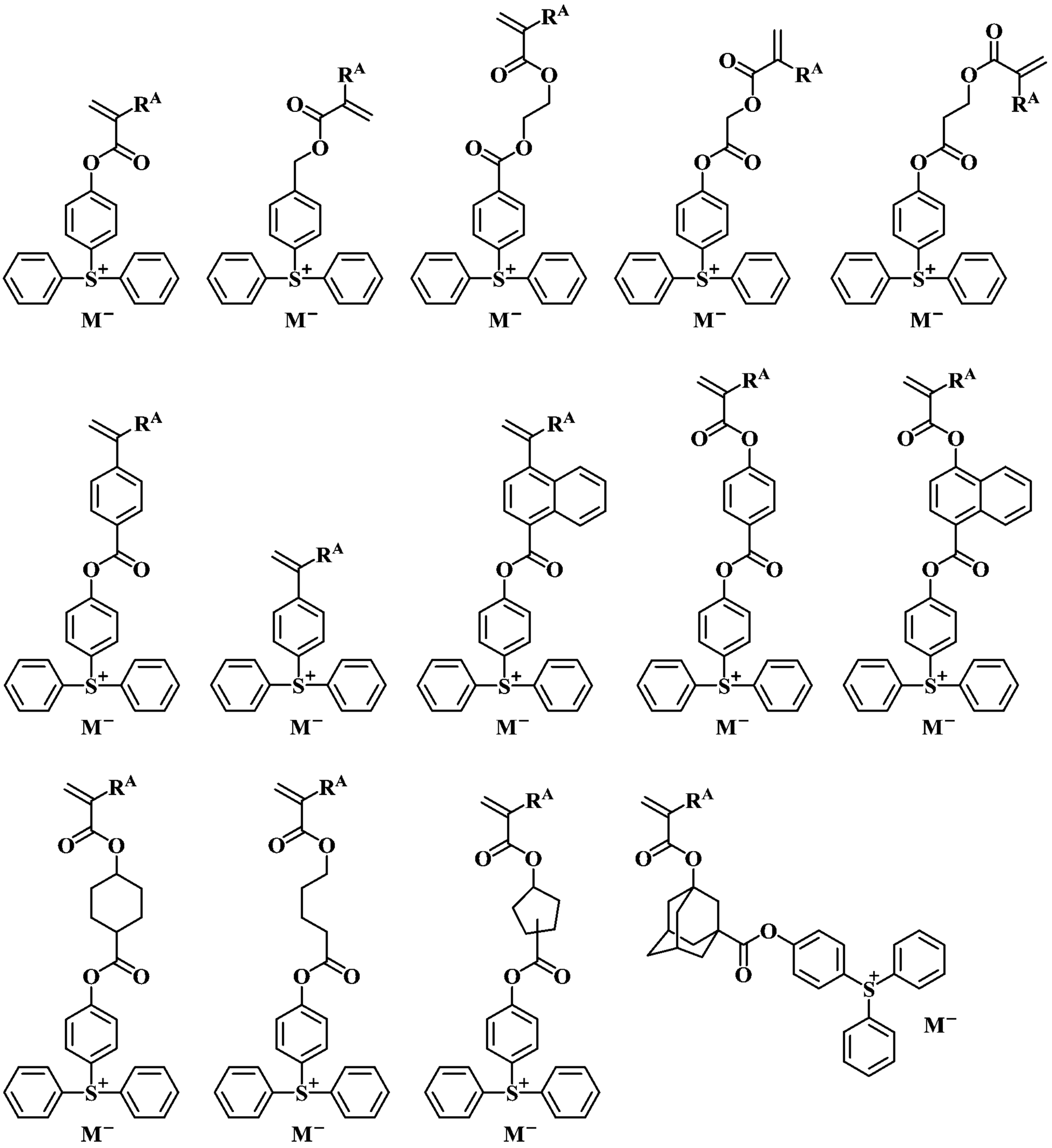
【0119】

式(f1-2)中，R^{32}為氫原子、碳數1～30之烷基、碳數2～20之醯基、碳數2～20之烯基、碳數6～20之芳基、或碳數6～20之芳氧基，亦可含有醚鍵、酯鍵、羰基或內酯環。前述烷基、醯基、及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

【0120】

提供重複單元f1之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A及M^-與前述相同。

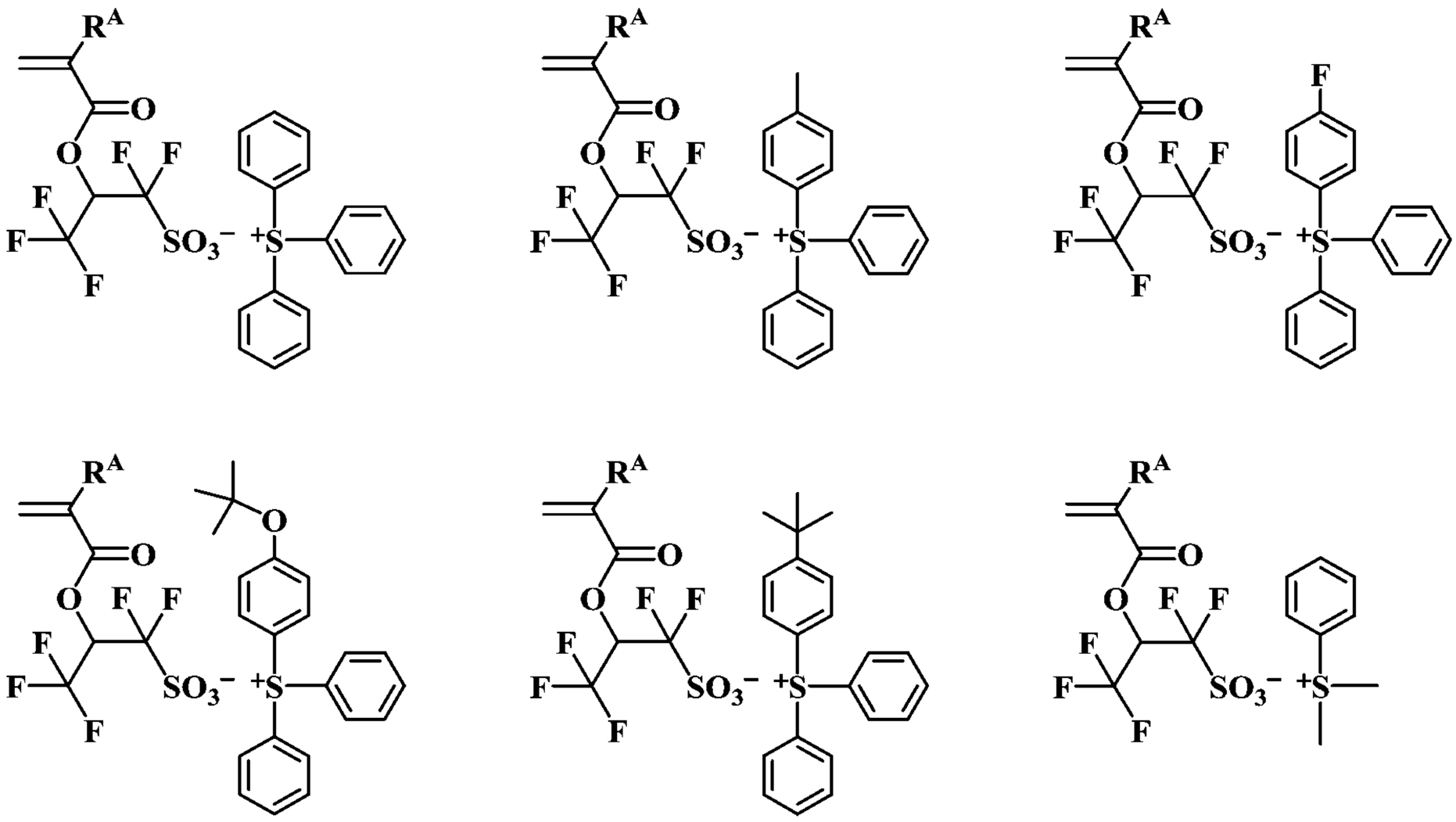
[化67]



【0121】

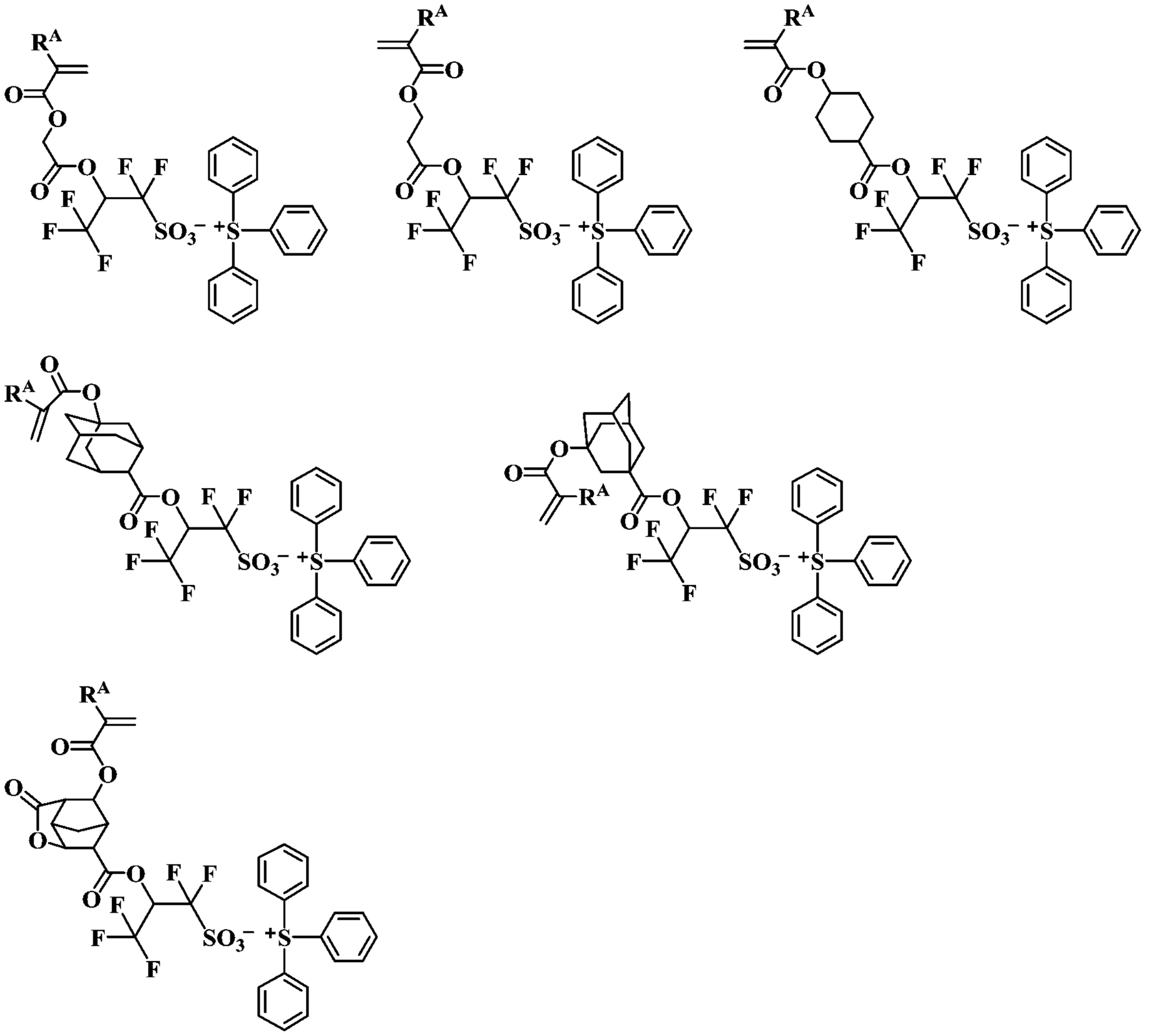
提供重複單元f2之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A與前述相同。

[化68]



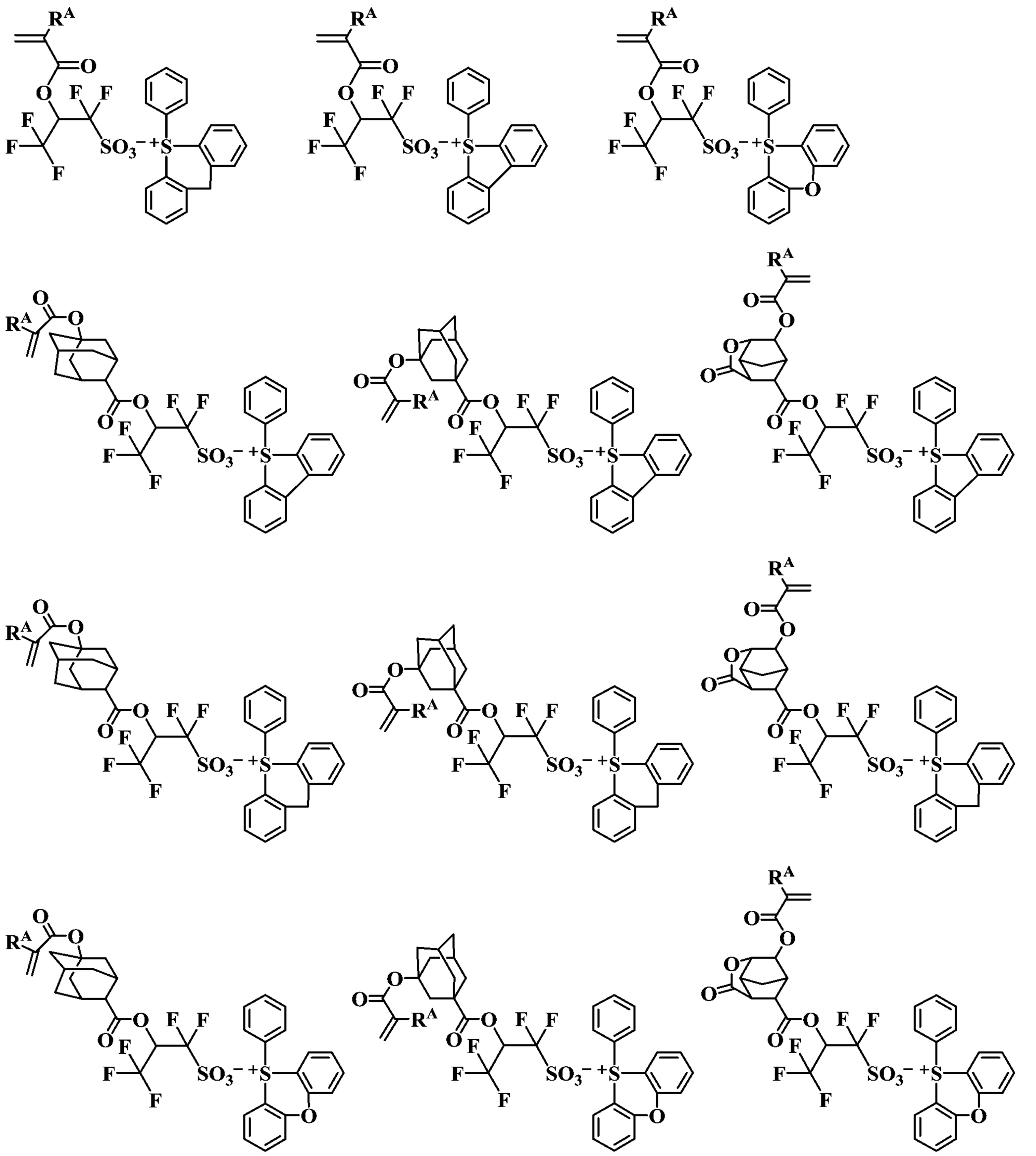
【0122】

[化69]



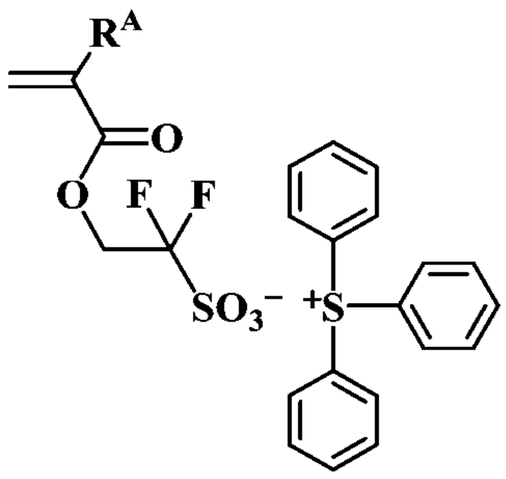
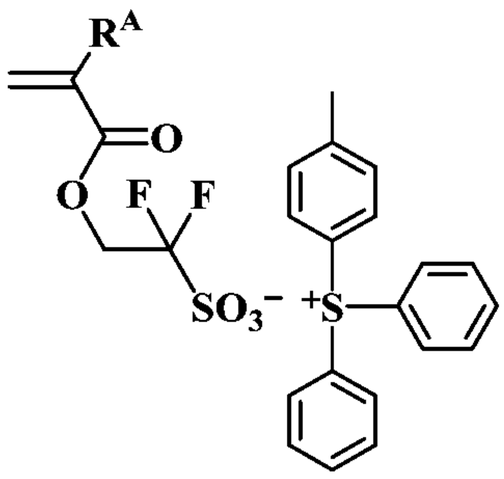
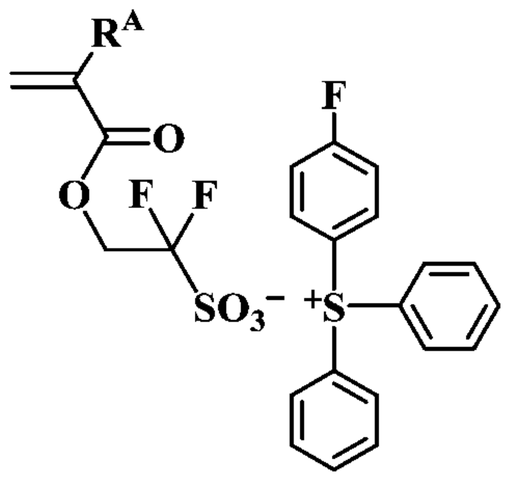
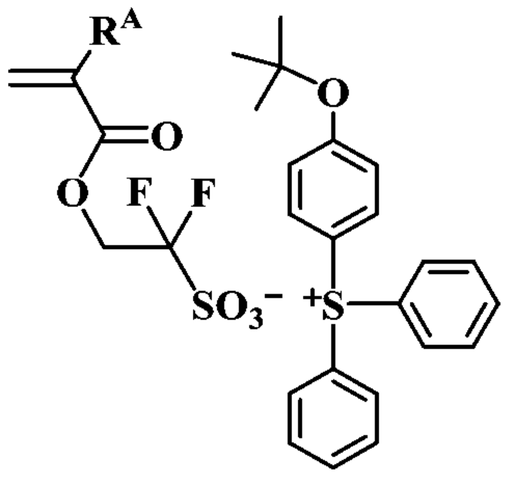
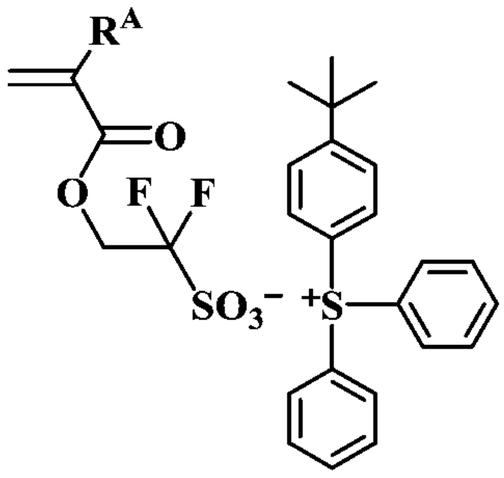
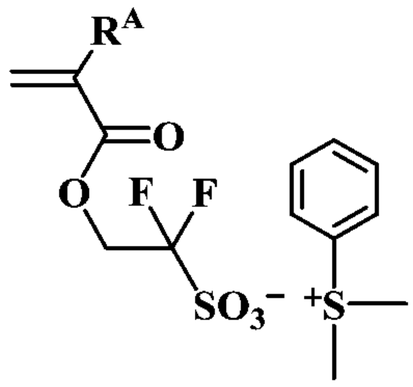
【0123】

[化70]



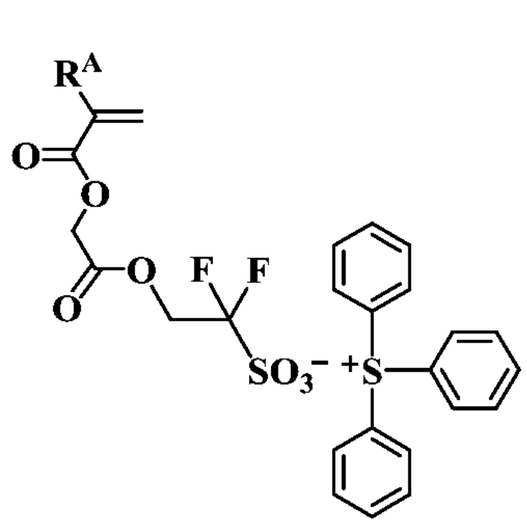
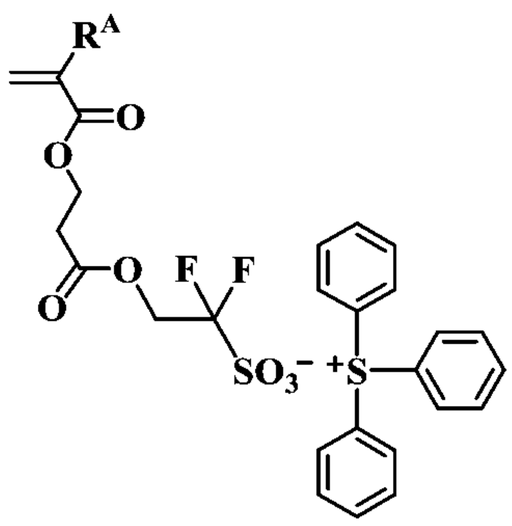
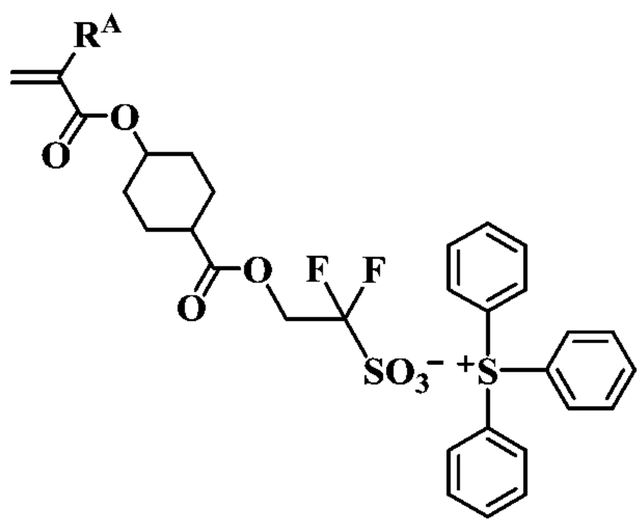
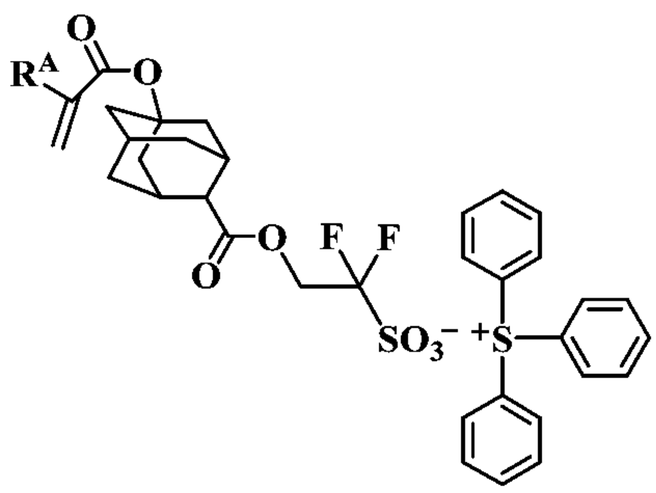
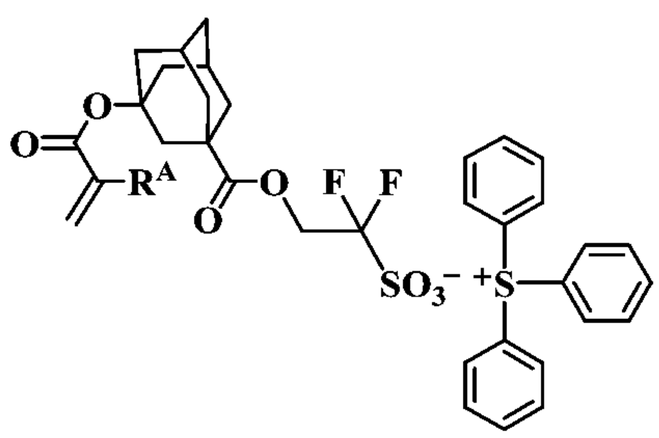
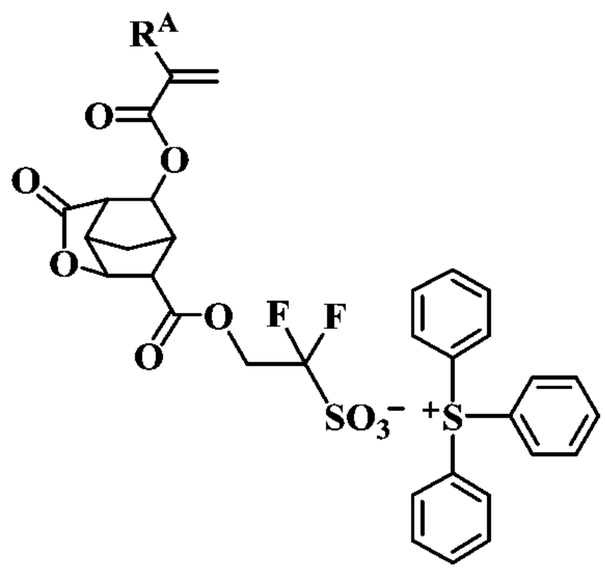
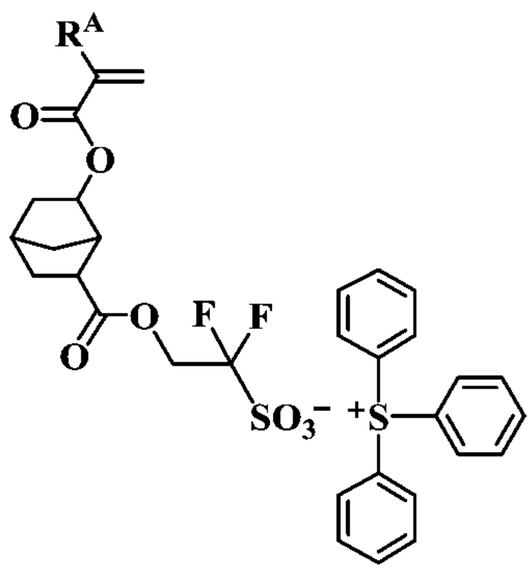
【0124】

[化71]

【0125】

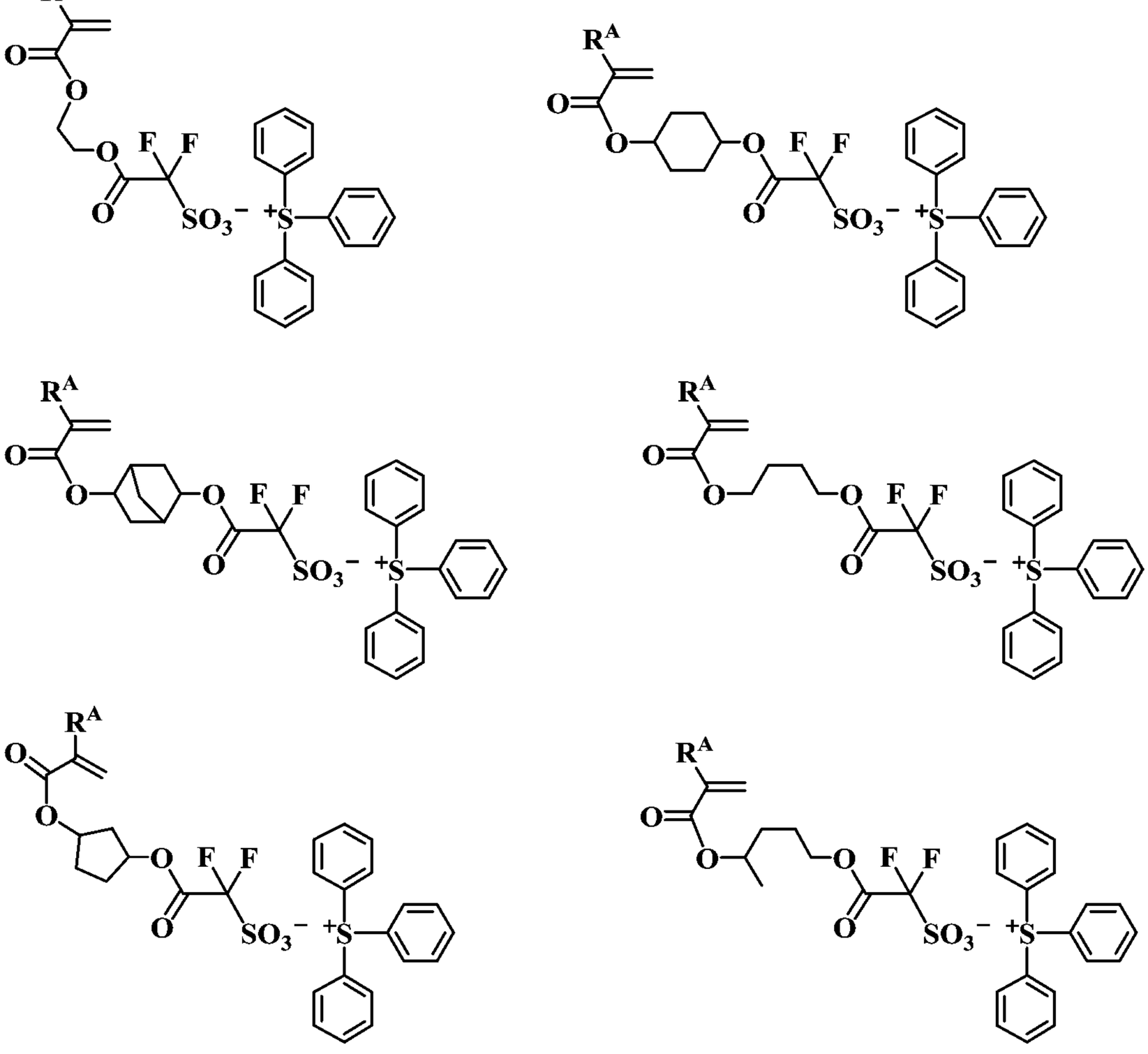
[化72]

【0126】

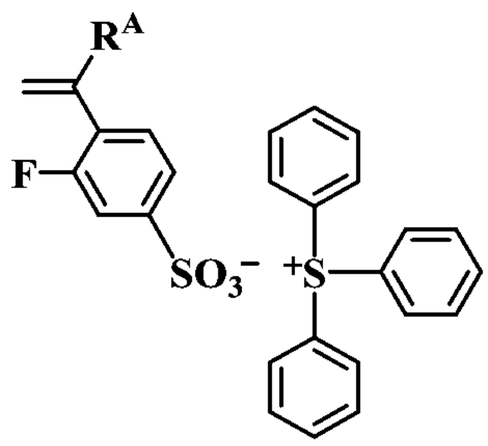
提供重複單元f3之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A與前述相同。

[化73]

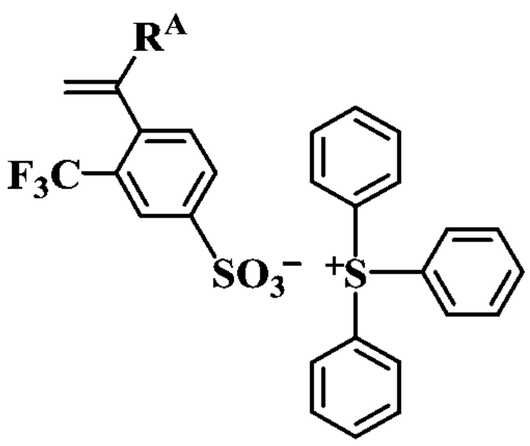


【0127】

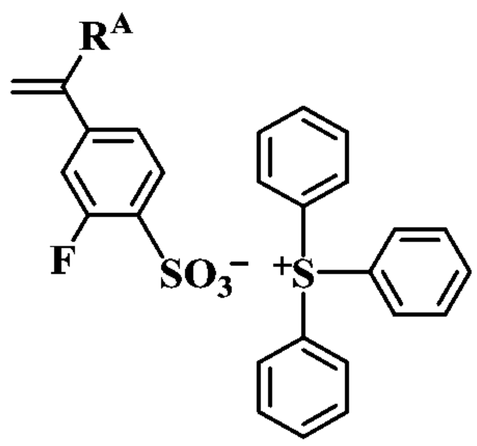
[化74]



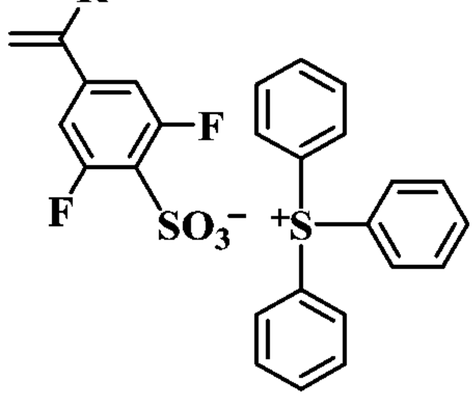
R^A

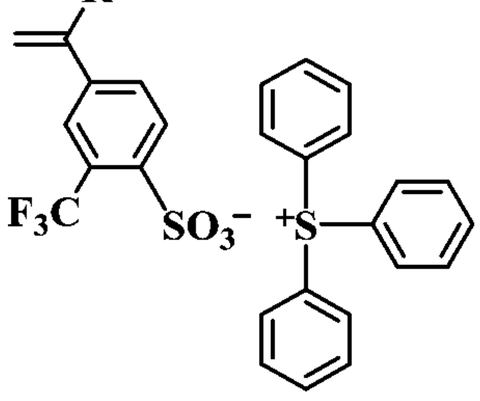


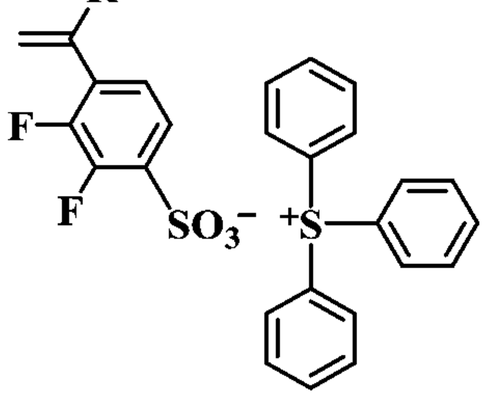
R^A

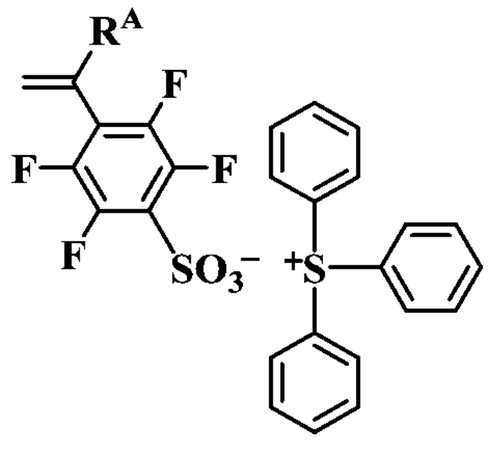


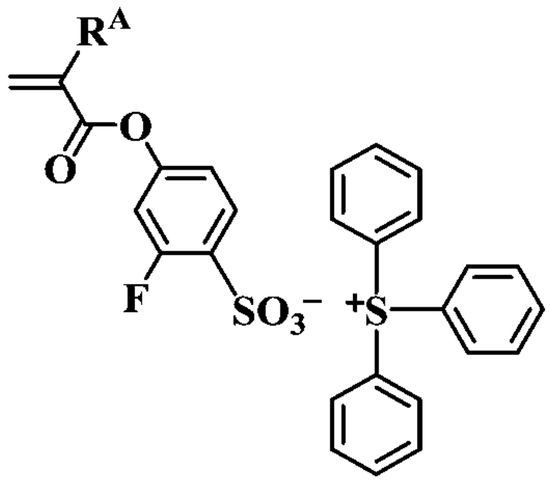
R^A

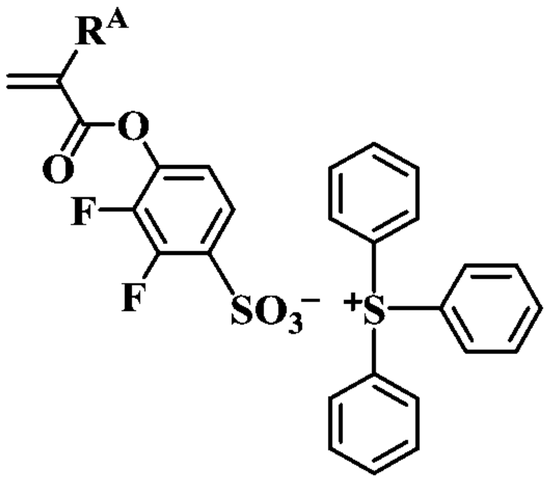


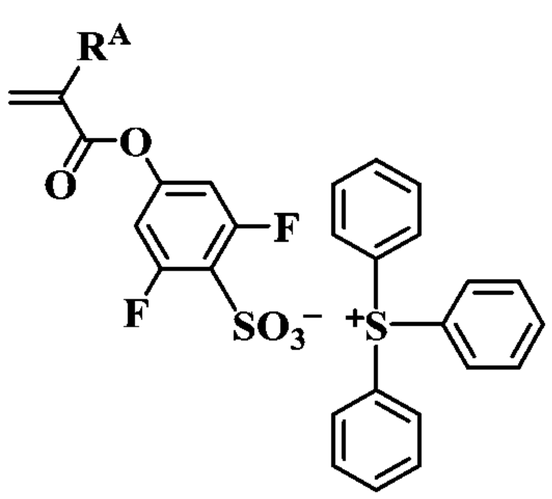


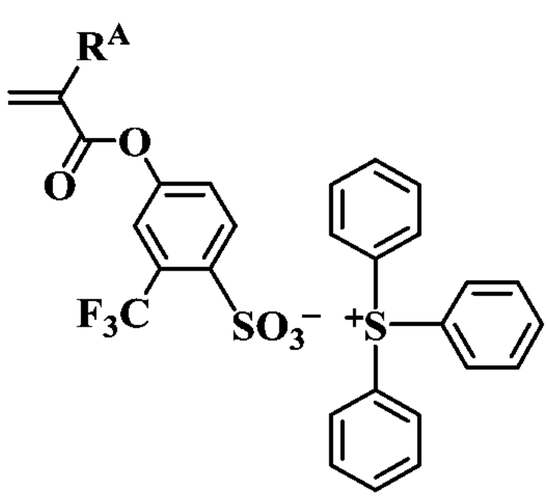


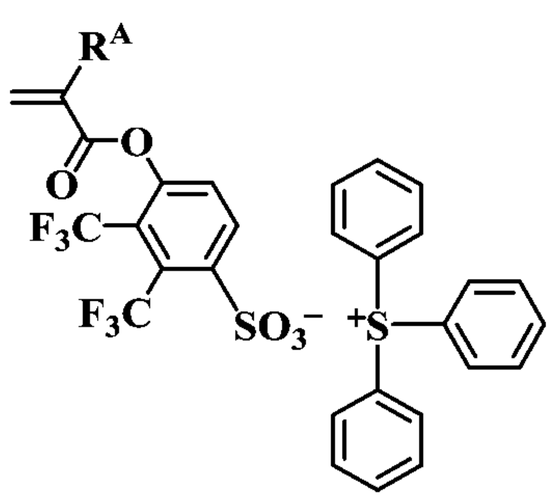


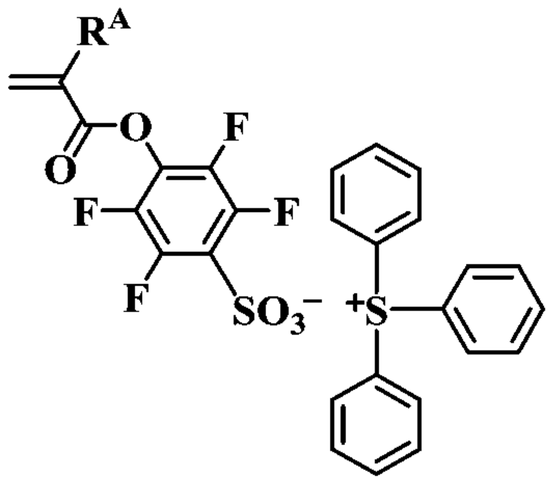


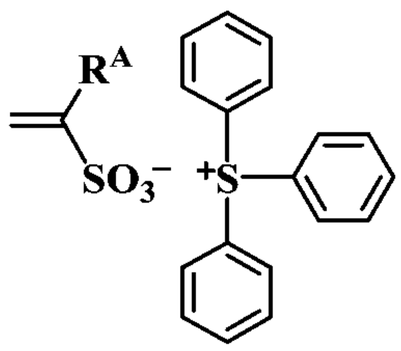


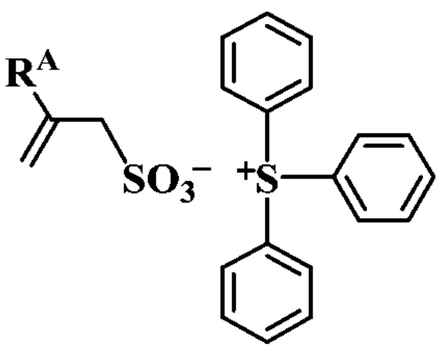












【0128】

藉由使酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可減小酸擴散，並防止因酸擴散之模糊所致之解析性降低。又，藉由酸產生劑均勻地分散，LWR得到改善。此外，使用含有重複單元f之基礎聚合物時，可省略後述添加型酸產生劑的摻合。

【0129】

正型光阻材料用之基礎聚合物係以含有酸不穩定基之重複單元a1或a2作為必要重複單元。此時，重複單元a1、a2、b、c、d、e及f之含有比率宜為0≦a1<1.0、0≦a2<1.0、0<a1＋a2<1.0、0≦b≦0.9、0≦c≦0.9、0≦d≦0.8、0≦e≦0.8、及0≦f≦0.5，為0≦a1≦0.9、0≦a2≦0.9、0.1≦a1＋a2≦0.9、0≦b≦0.8、0≦c≦0.8、0≦d≦0.7、0≦e≦0.7、及0≦f≦0.4更佳，為0≦a1≦0.8、0≦a2≦0.8、0.1≦a1＋a2≦0.8、0≦b≦0.75、0≦c≦0.75、0≦d≦0.6、0≦e≦0.6、及0≦f≦0.3更佳。此外，重複單元f為選自重複單元f1～f3中之至少1種時，f＝f1＋f2＋f3。又，a1＋a2＋b＋c＋d＋e＋f＝1.0。

【0130】

另一方面，負型光阻材料用之基礎聚合物中，酸不穩定基並非必要。如此之基礎聚合物可列舉含有重複單元b，且視需要更含有重複單元c、d、e及/或f者。該等重複單元之含有比率宜為0<b≦1.0、0≦c≦0.9、0≦d≦0.8、0≦e≦0.8、及0≦f≦0.5，為0.2≦b≦1.0、0≦c≦0.8、0≦d≦0.7、0≦e≦0.7、及0≦f≦0.4更佳，為0.3≦b≦1.0、0≦c≦0.75、0≦d≦0.6、0≦e≦0.6、及0≦f≦0.3更佳。此外，重複單元f為選自重複單元f1～f3中之至少1種時，f＝f1＋f2＋f3。又，b＋c＋d＋e＋f＝1.0。

【0131】

為了合成前述基礎聚合物，例如將提供前述重複單元之單體，在有機溶劑中加入自由基聚合引發劑並進行加熱、聚合即可。

【0132】

聚合時使用之有機溶劑可列舉甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合引發劑可列舉：2,2’-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2’-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、

二甲基2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。聚合時之溫度宜為50～80℃。反應時間宜為2～100小時，更佳為5～20小時。

【0133】

使含羥基之單體共聚的情況下，聚合時可先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基取代，聚合後再以弱酸與水進行脫保護，也可先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等取代，聚合後再進行鹼水解。

【0134】

使羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘共聚時，也可使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘代替羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘，聚合後藉由前述鹼水解將乙醯氧基予以脫保護，而製成羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘。

【0135】

鹼水解時之鹼可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度宜為-20～100℃，更佳為0～60℃。反應時間宜為0.2～100小時，更佳為0.5～20小時。

【0136】

就前述基礎聚合物而言，利用使用四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)獲得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)宜為1,000～500,000，更佳為2,000～30,000。Mw過小的話，光阻材料的耐熱性差，過大的話，鹼溶解性降低，圖案形成後容易產生拖尾現象。

【0137】

另外，前述基礎聚合物中分子量分布(Mw/Mn)廣時，由於存在低分子量、高分子量之聚合物，會有曝光後在圖案上觀察到異物，或圖案形狀惡化之虞。隨著圖案規則微細化，Mw、Mw/Mn的影響容易變大，故為了獲得適合用於微細圖案尺寸之光阻材料，前述基礎聚合物的Mw/Mn宜為1.0～2.0，尤其宜為1.0～1.5之窄分散。

【0138】

前述基礎聚合物亦可含有組成比率、Mw、Mw/Mn不同的2種以上之聚合物。

【0139】

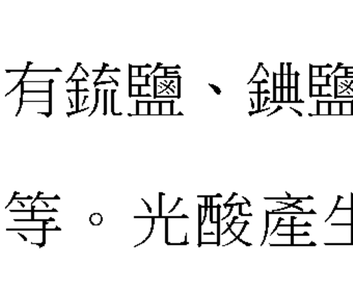
[酸產生劑]

本發明之光阻材料亦可含有會產生強酸之酸產生劑(以下，亦稱為添加型酸產生劑。)。此處所稱強酸，於化學增幅正型光阻材料之情況，意指具有足以引起基礎聚合物之酸不穩定基之脫保護反應之酸性度的化合物，於化學增幅負型光阻材料之情況，意指具有足以引起因酸所致之極性變化反應或交聯反應之酸性度的化合物。藉由含有如此之酸產生劑，前述銨鹽化合物可作為淬滅劑發揮功能，本發明之光阻材料可作為化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料發揮功能。前述酸產生劑例如可列舉對於活性光線或放射線感應而產生酸的化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑只要是會因高能量射線照射而產生酸的化合物，則皆無妨，宜為會產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸者。理想的光酸產生劑有銃鹽、鎓鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。光酸產生劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0122]～[0142]記載者。

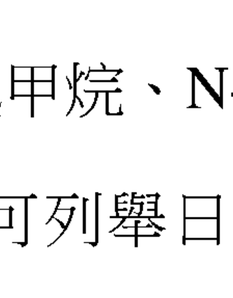
【0140】

又，光酸產生劑亦可理想地使用下式(1-1)表示之銃鹽、下式(1-2)表示之鎓鹽。

[化75]



(1-1)



(1-2)

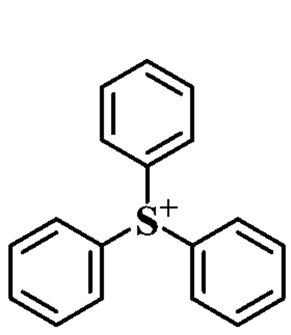
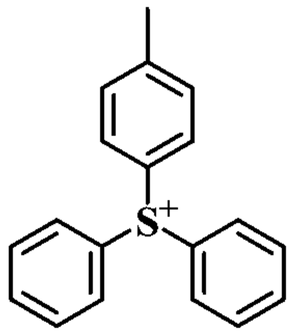
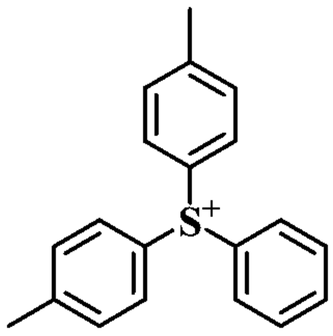
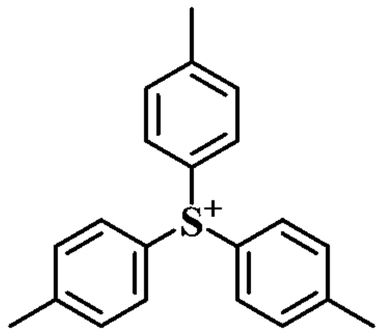
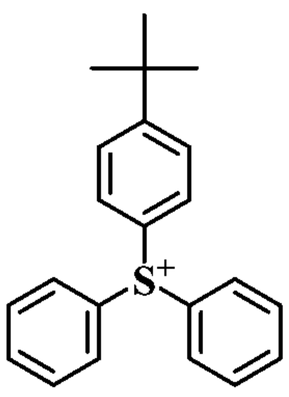
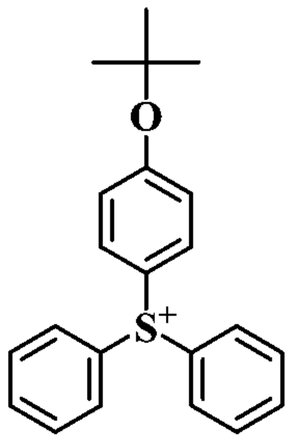
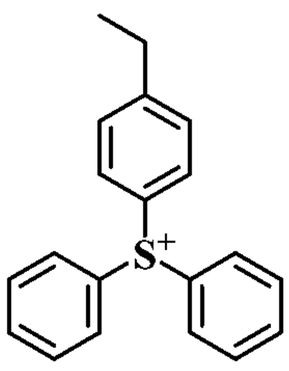
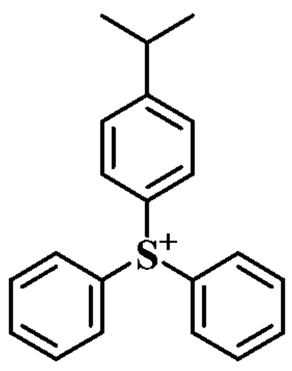
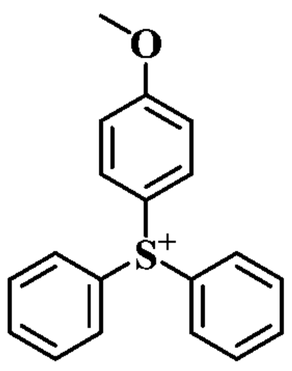
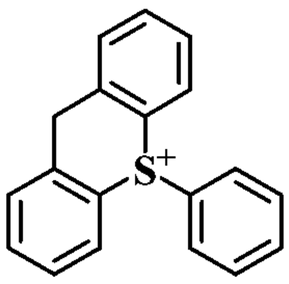
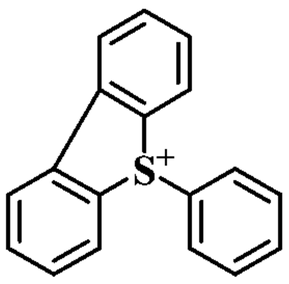
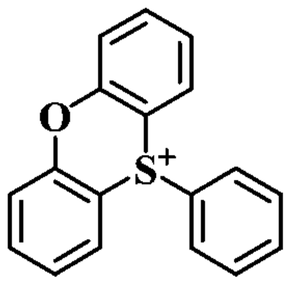
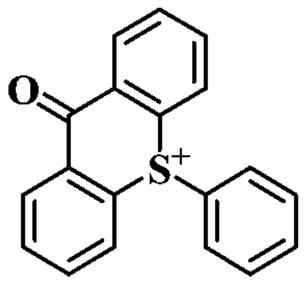
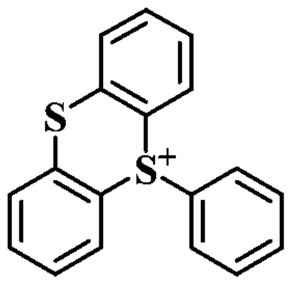
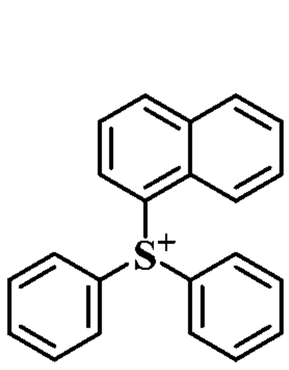
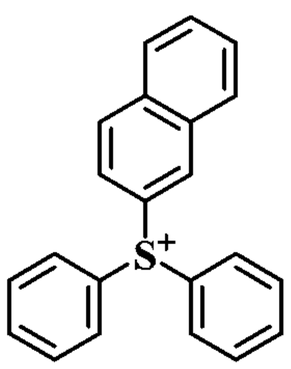
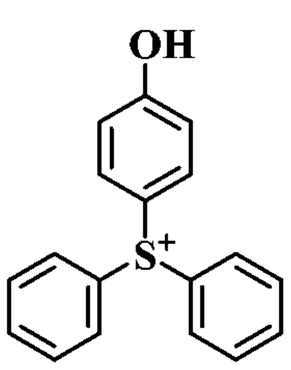
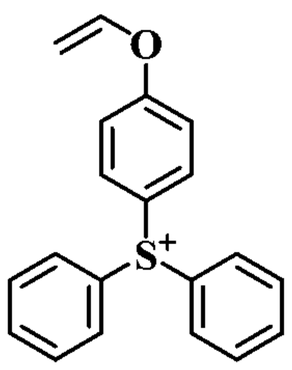
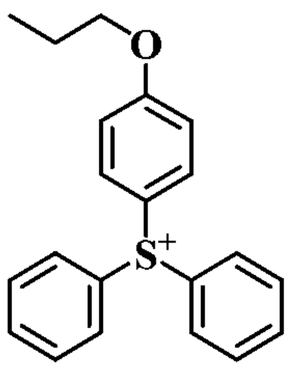
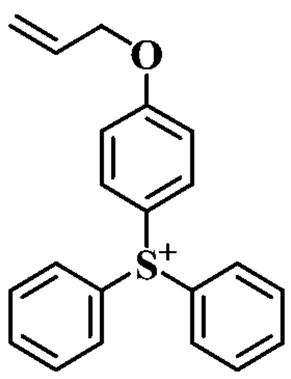
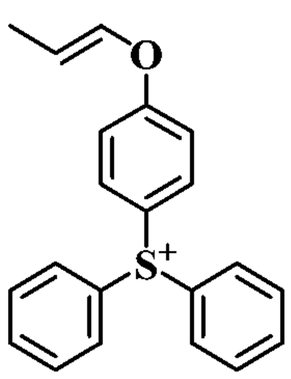
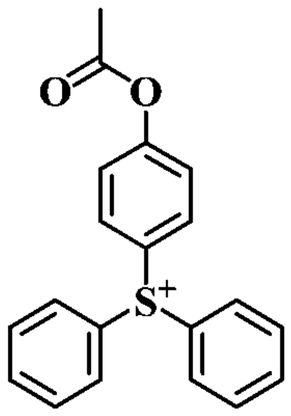
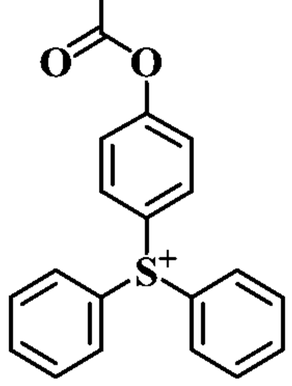
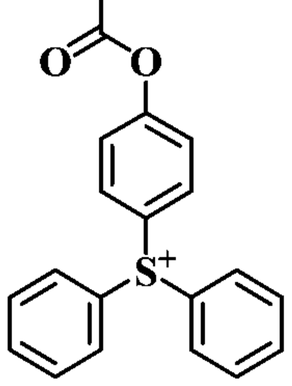
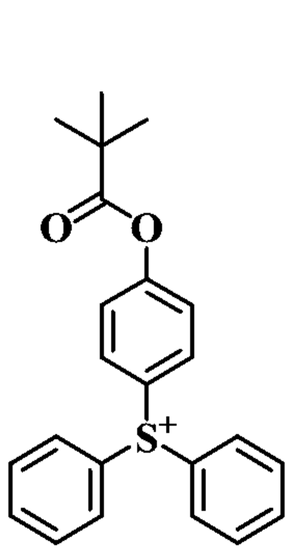
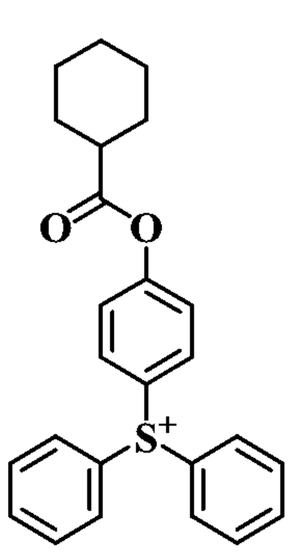
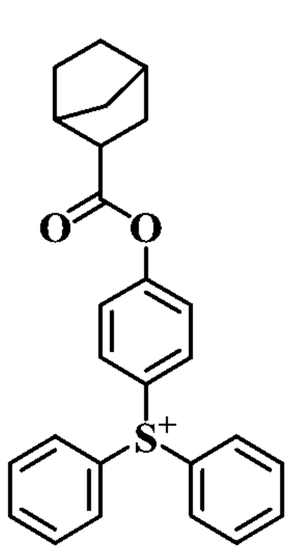
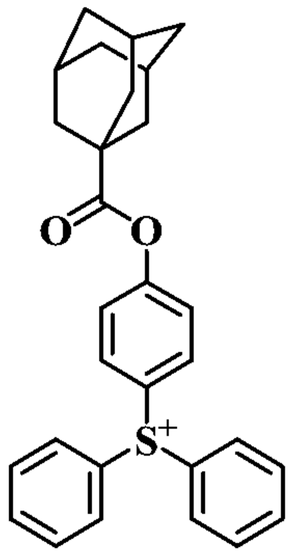
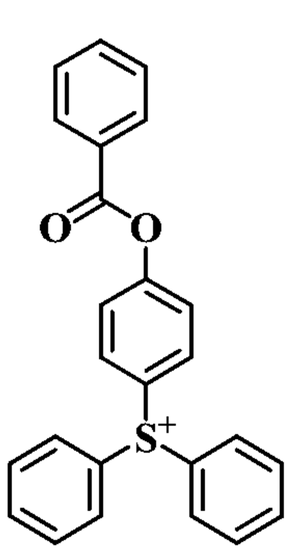
【0141】

式(1-1)及(1-2)中，R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}及R^{105}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。又，R^{101}、R^{102}及R^{103}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述式(f1)～(f3)中之R^{21}～R^{28}之說明中者同樣的1價烴基。

【0142】

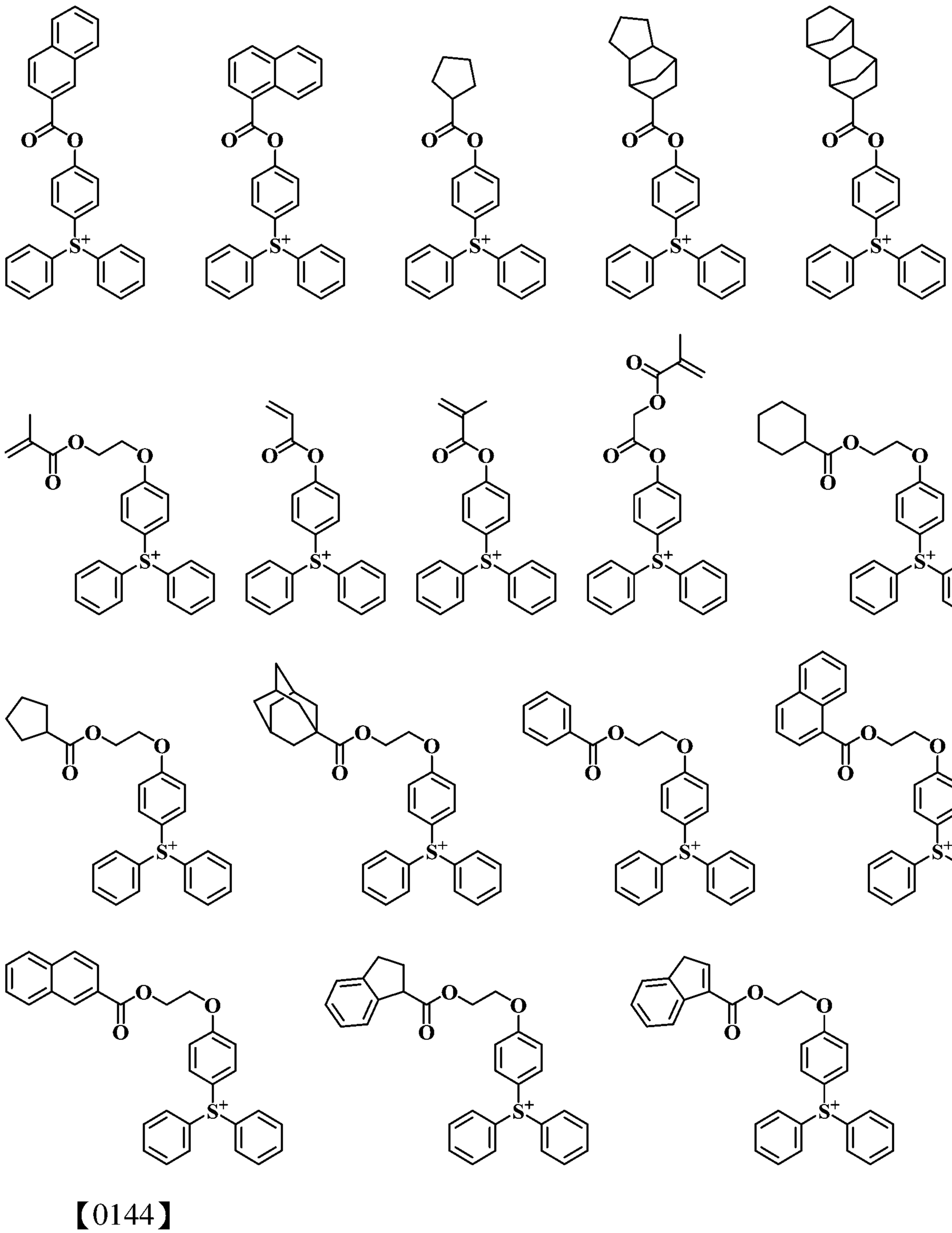
式(1-1)表示之銃鹽的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化76]

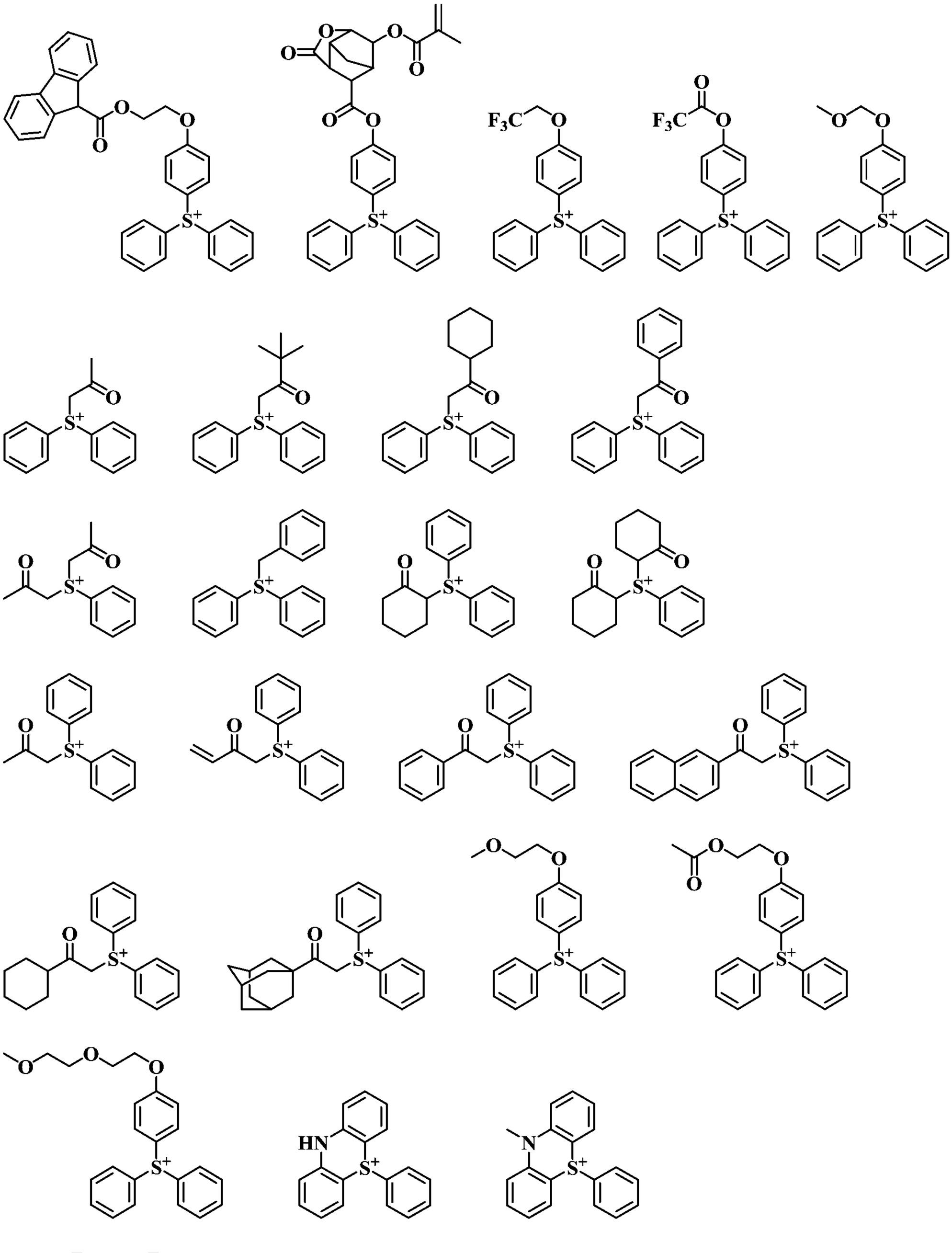
【0143】

[化77]



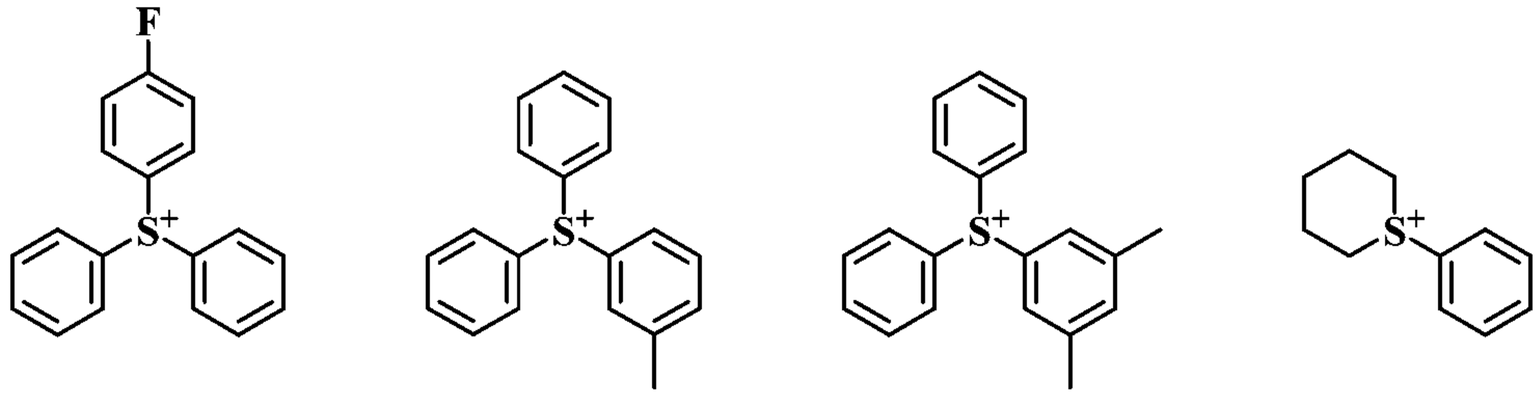
【0144】

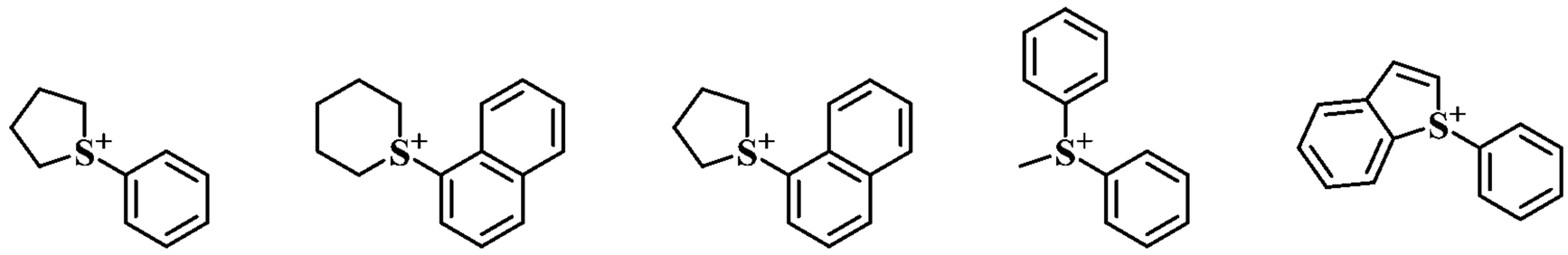
[化78]

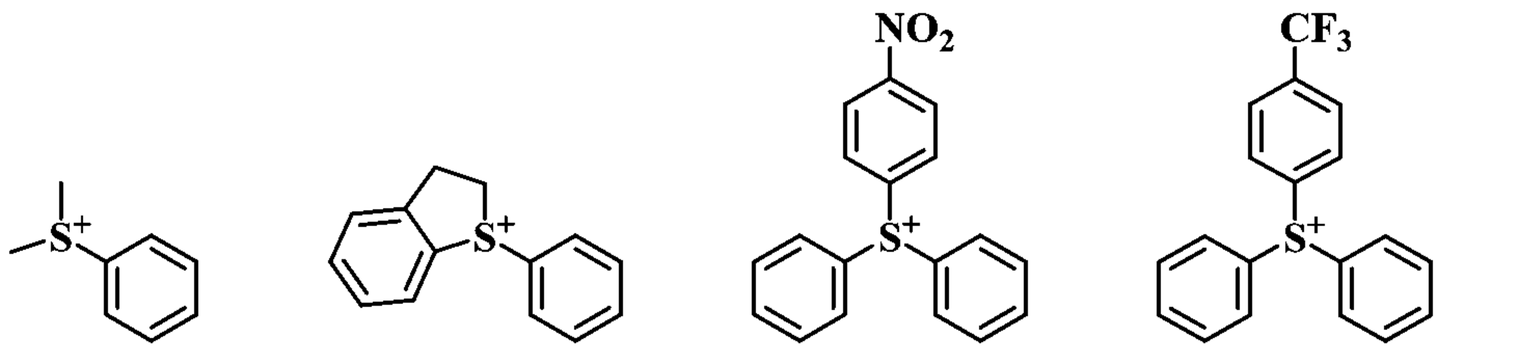


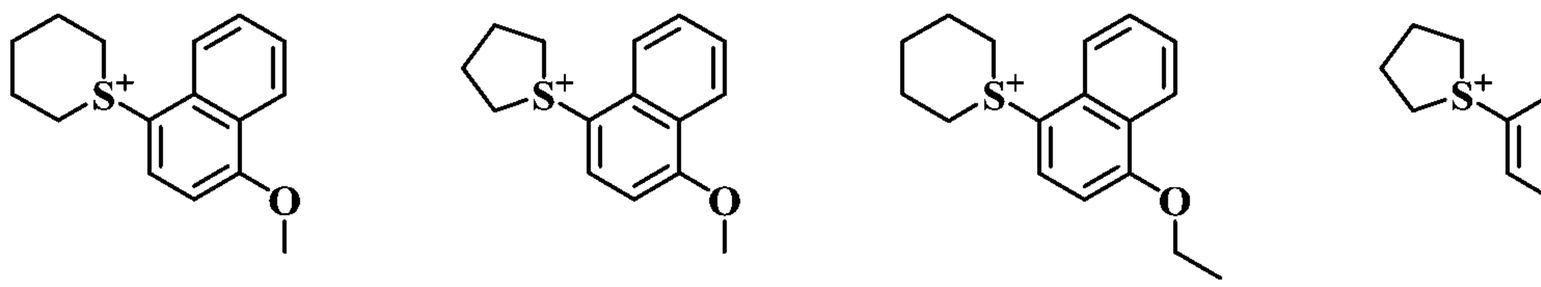
【0145】

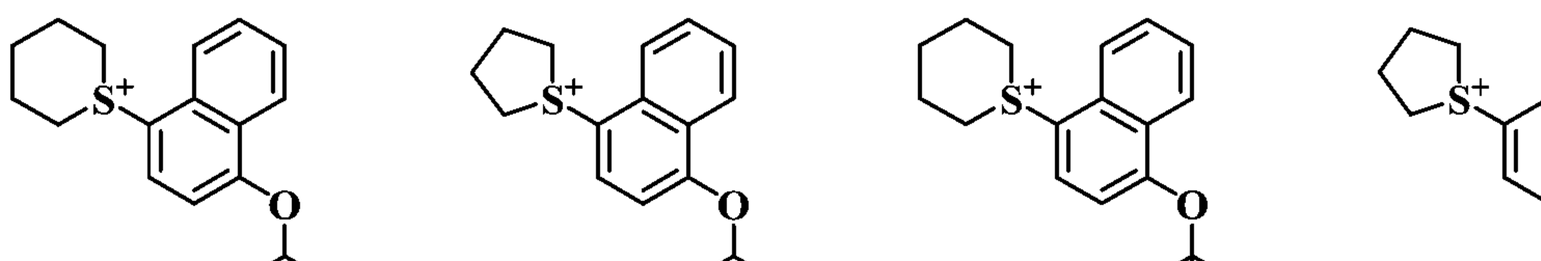
[化79]





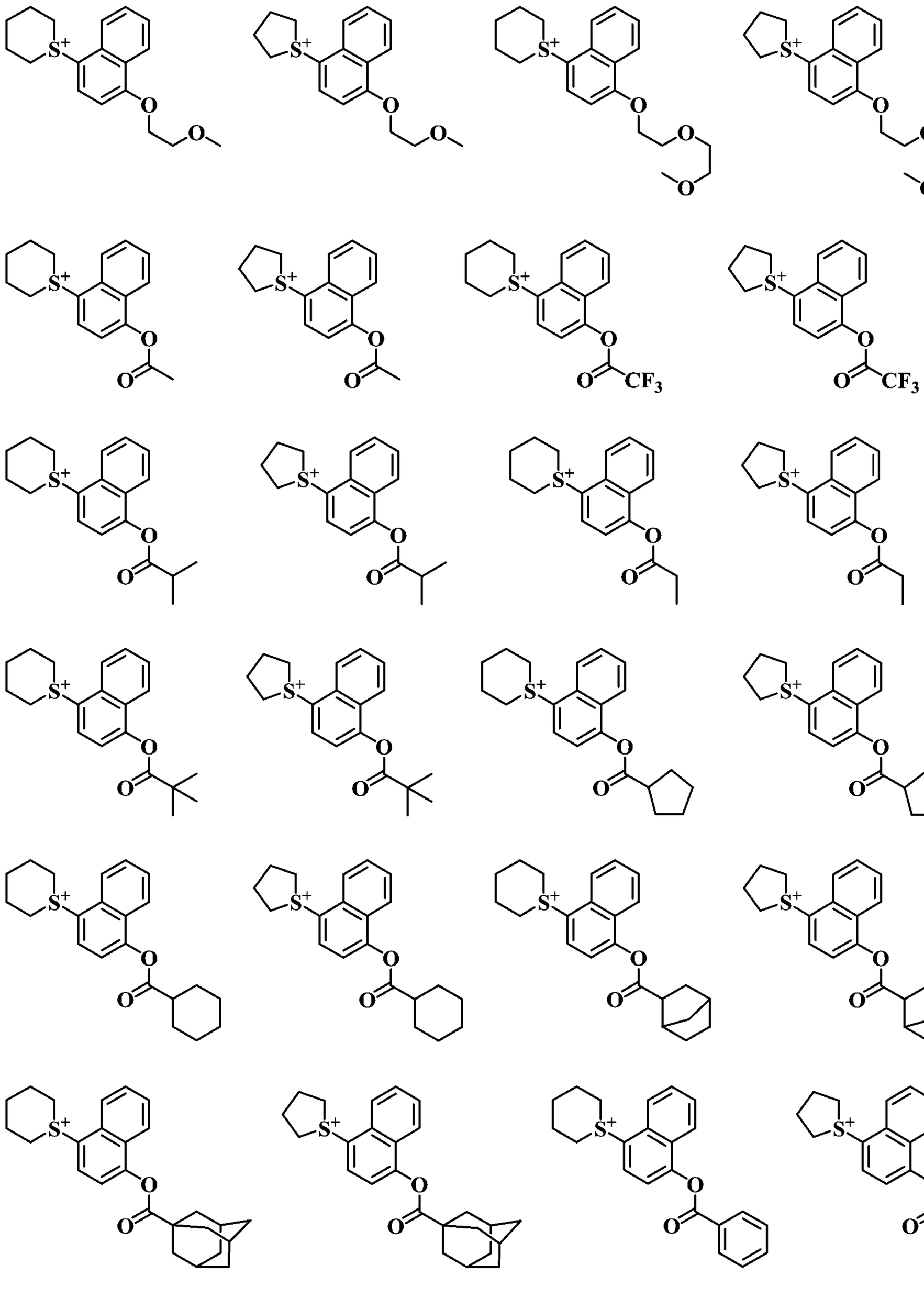






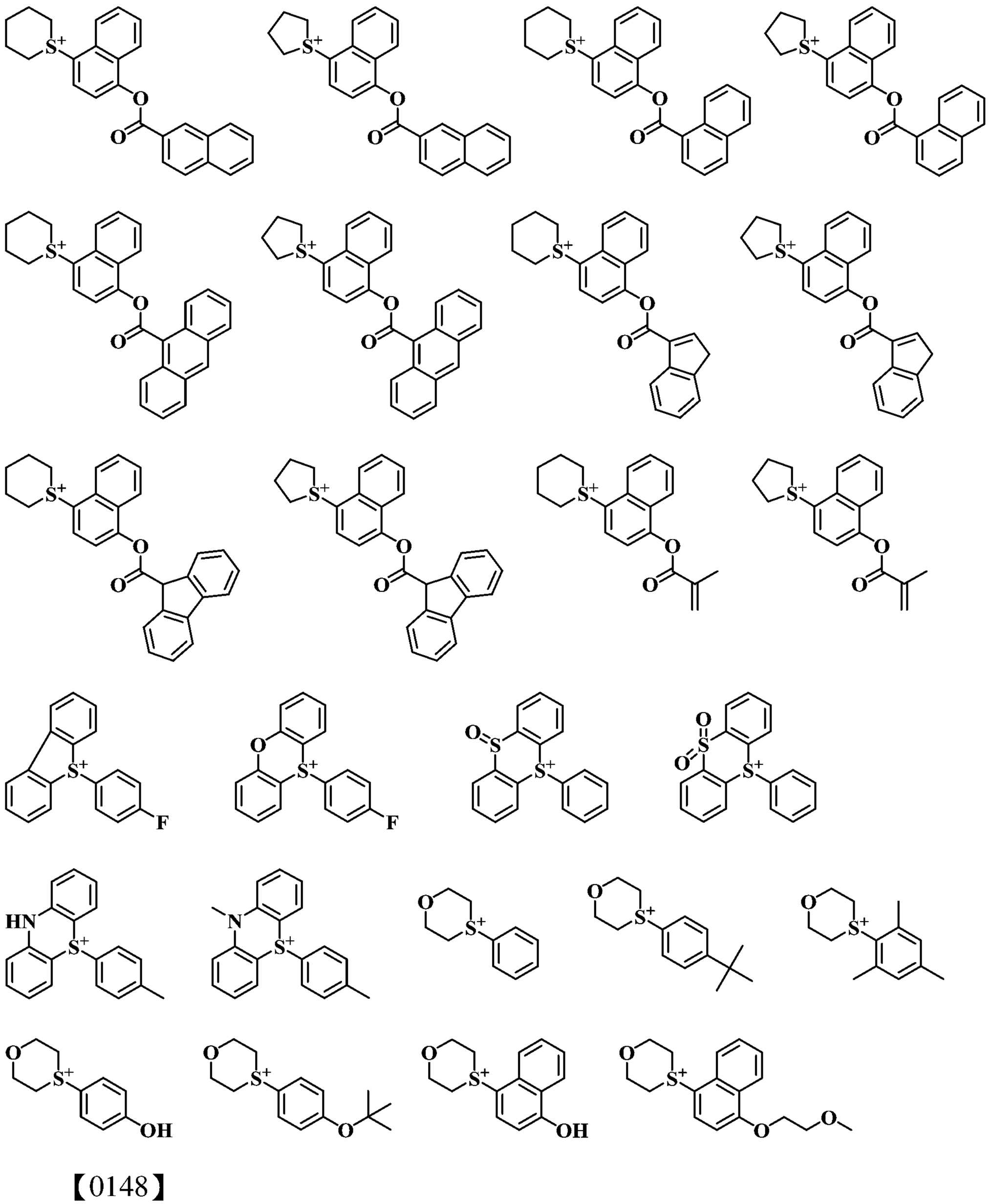
【0146】

[化80]



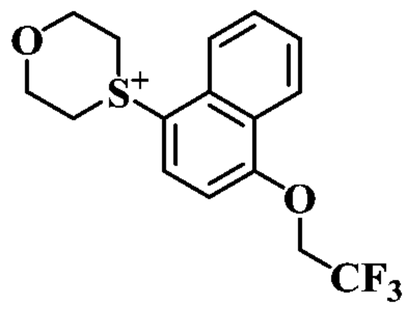
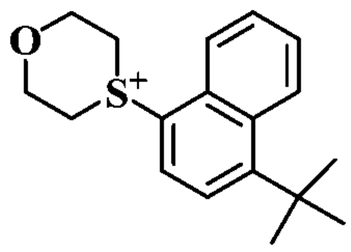
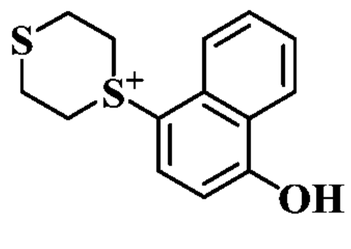
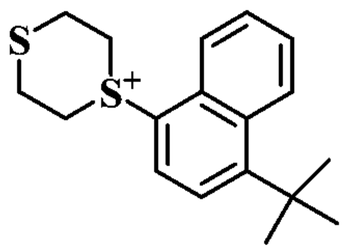
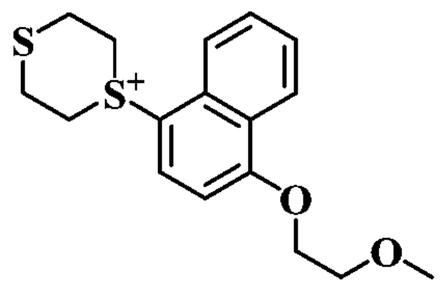
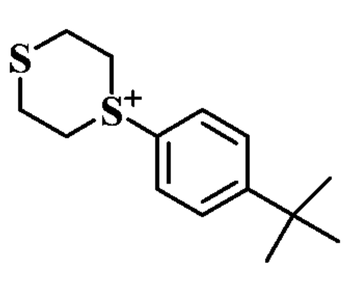
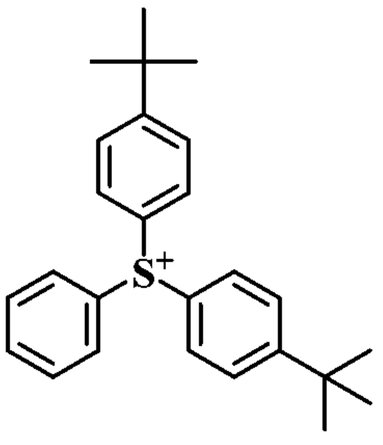
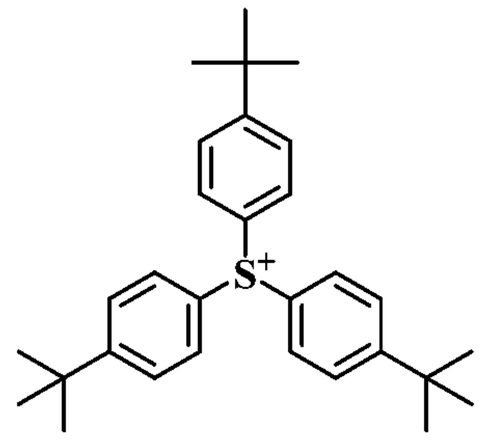
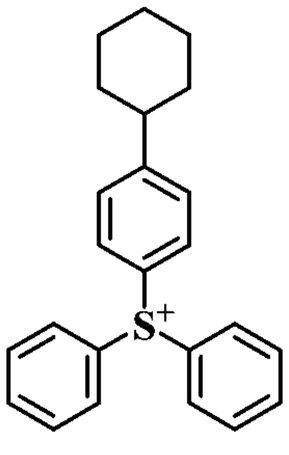
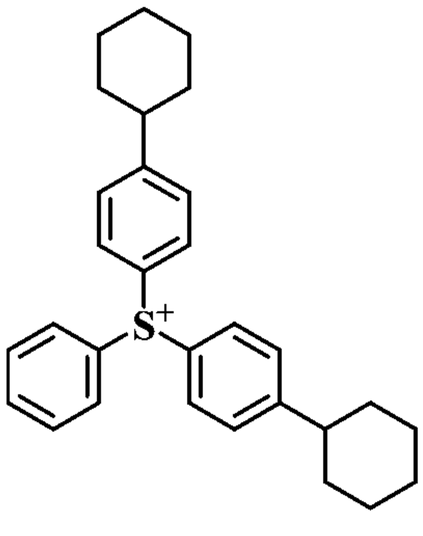
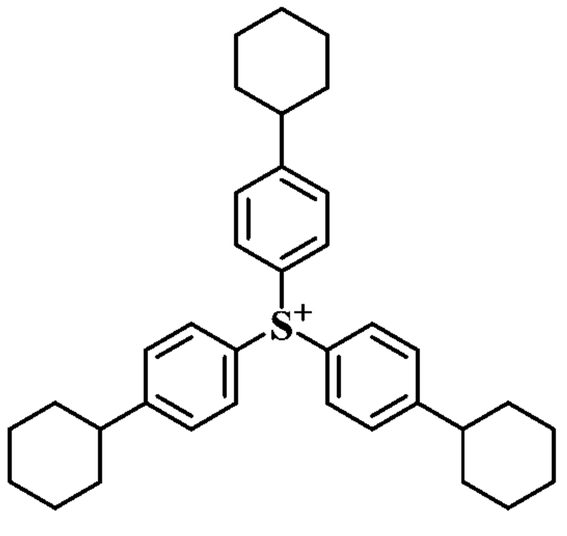
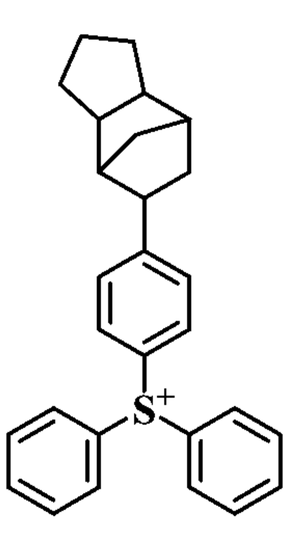
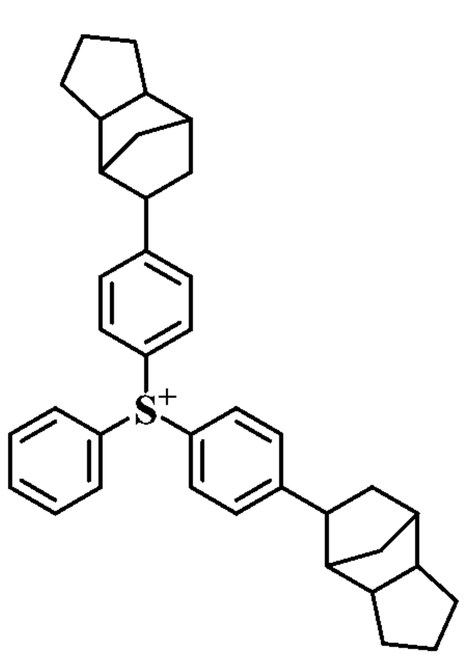
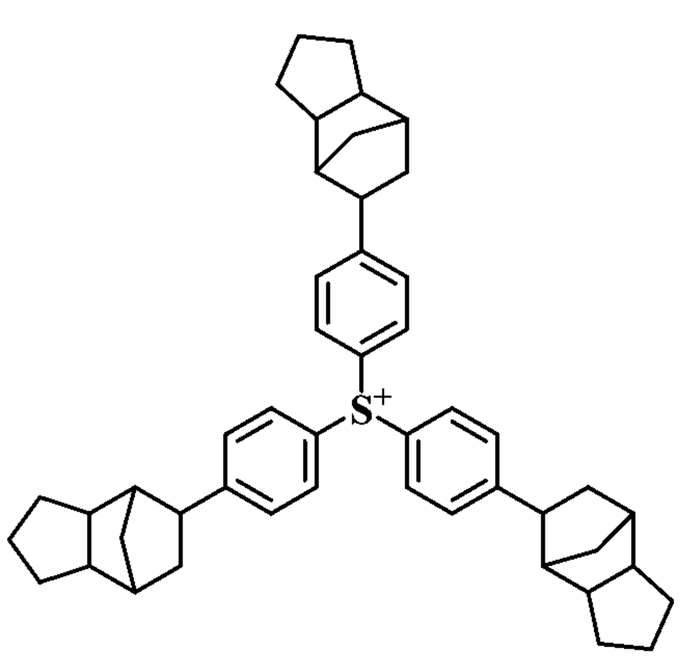
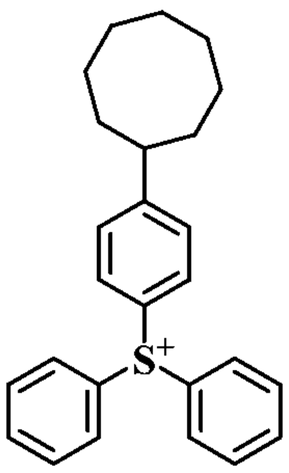
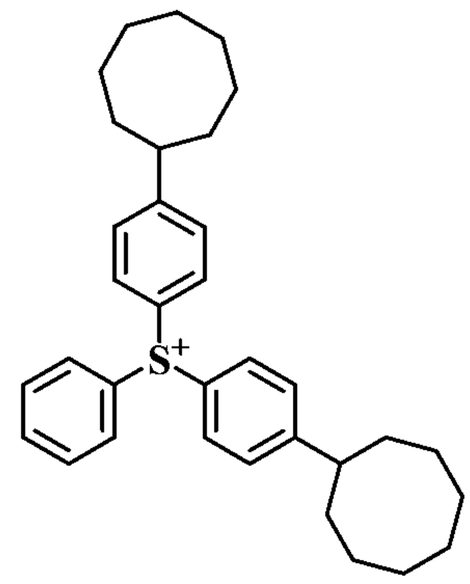
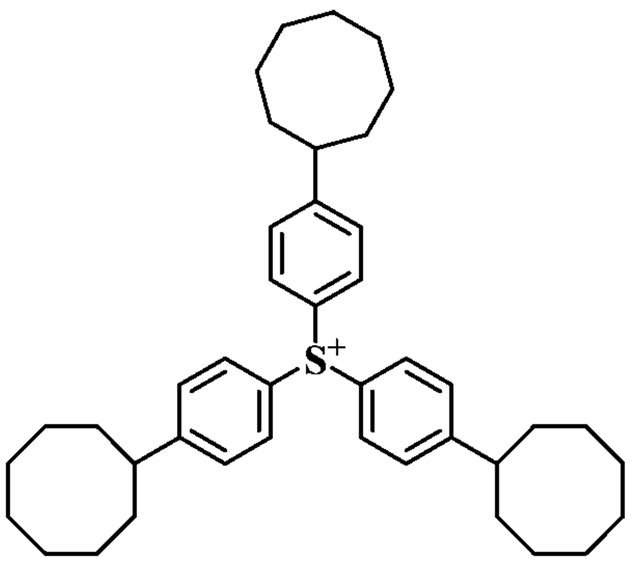
【0147】

[化81]



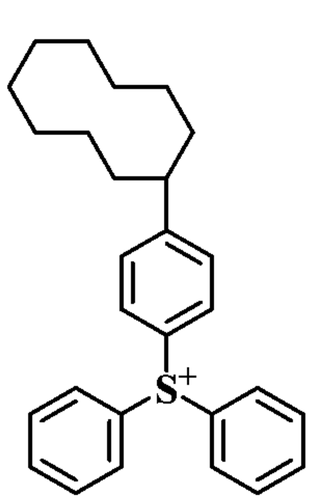
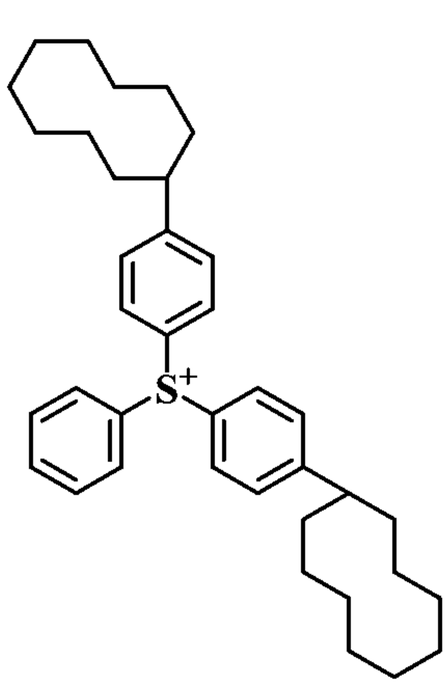
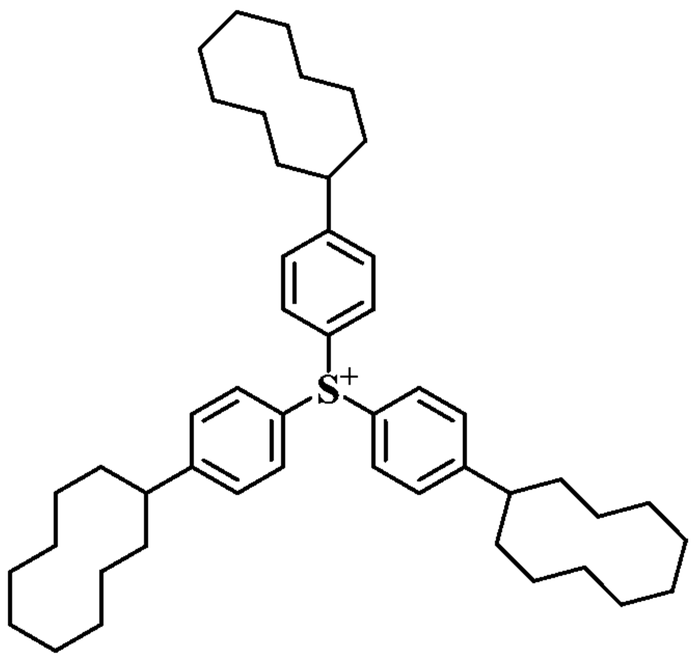
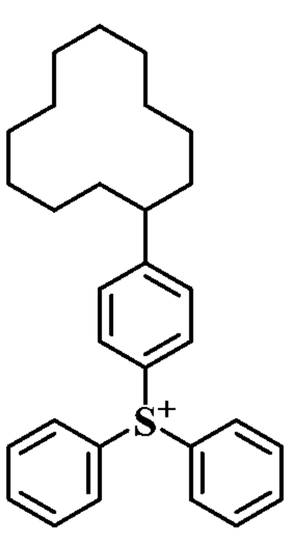
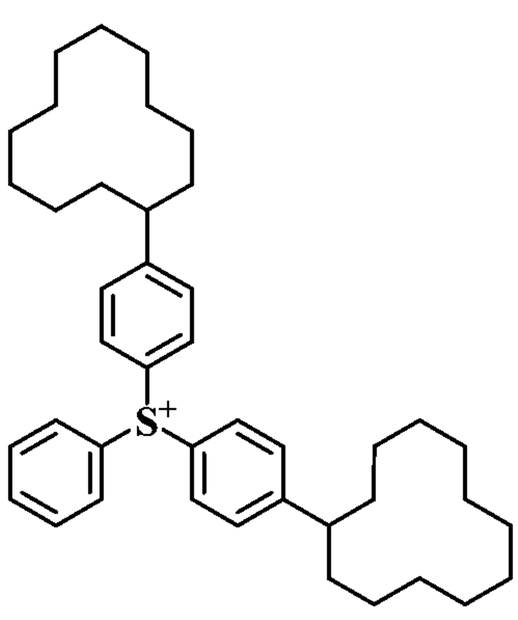
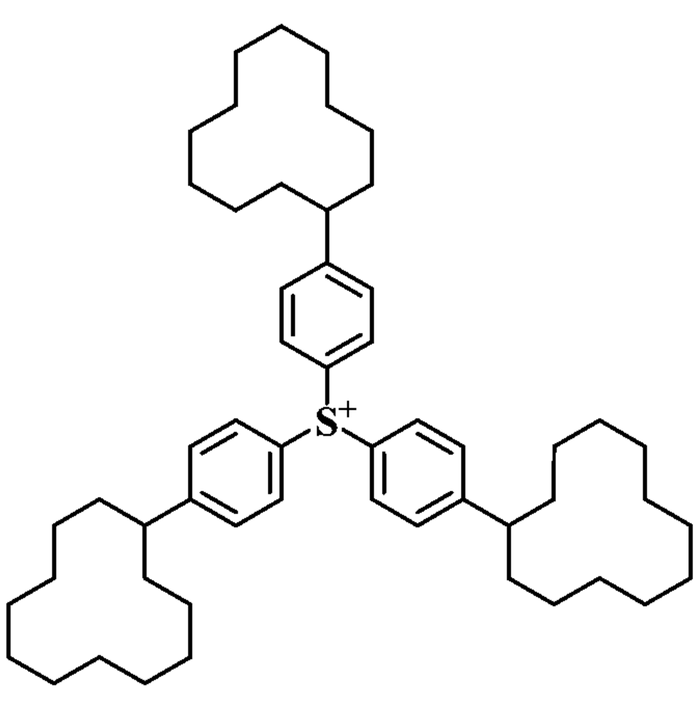
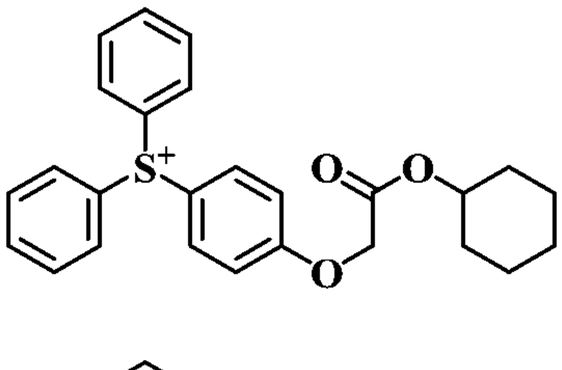
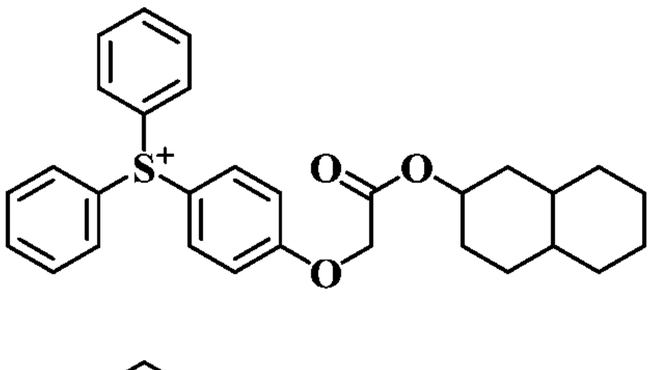
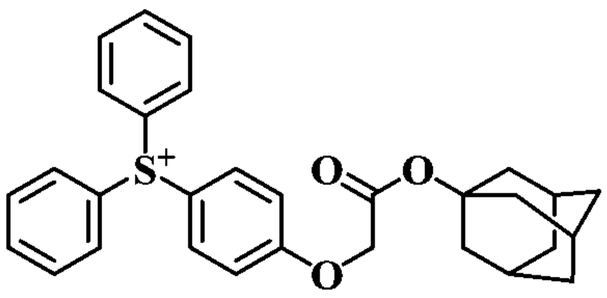
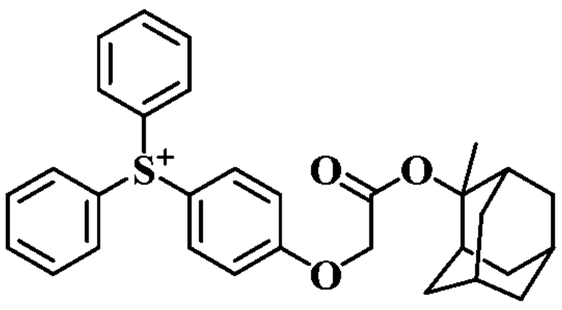
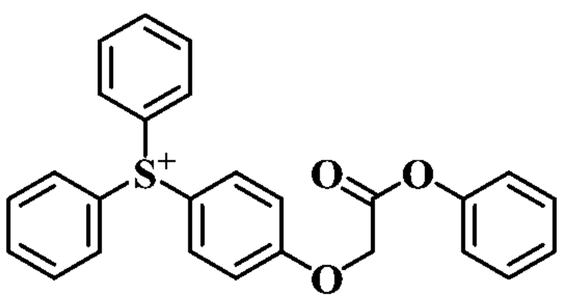
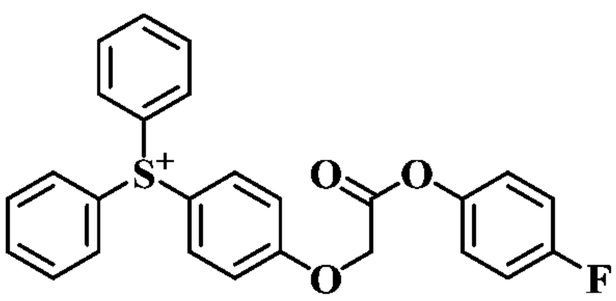
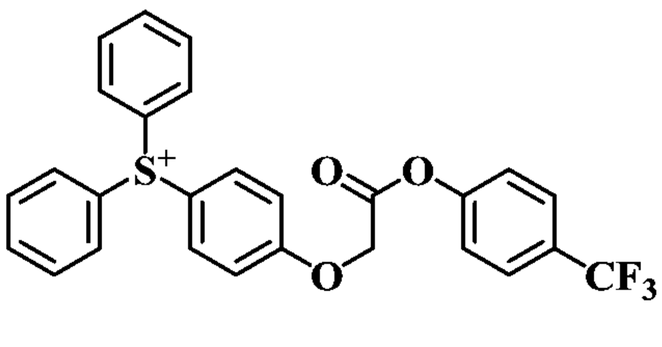
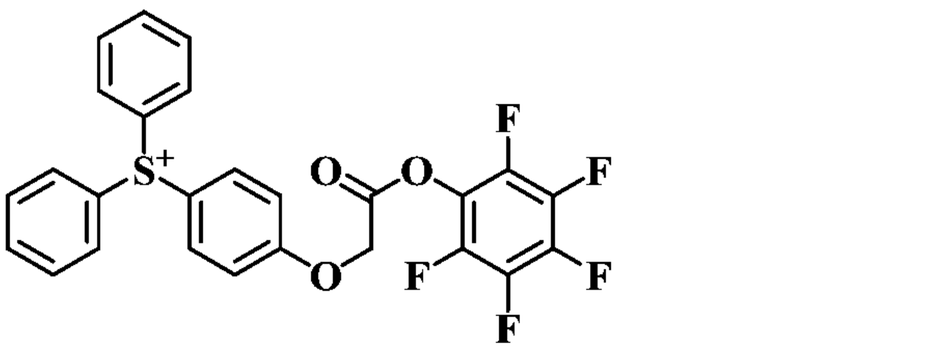
【0148】

[化82]

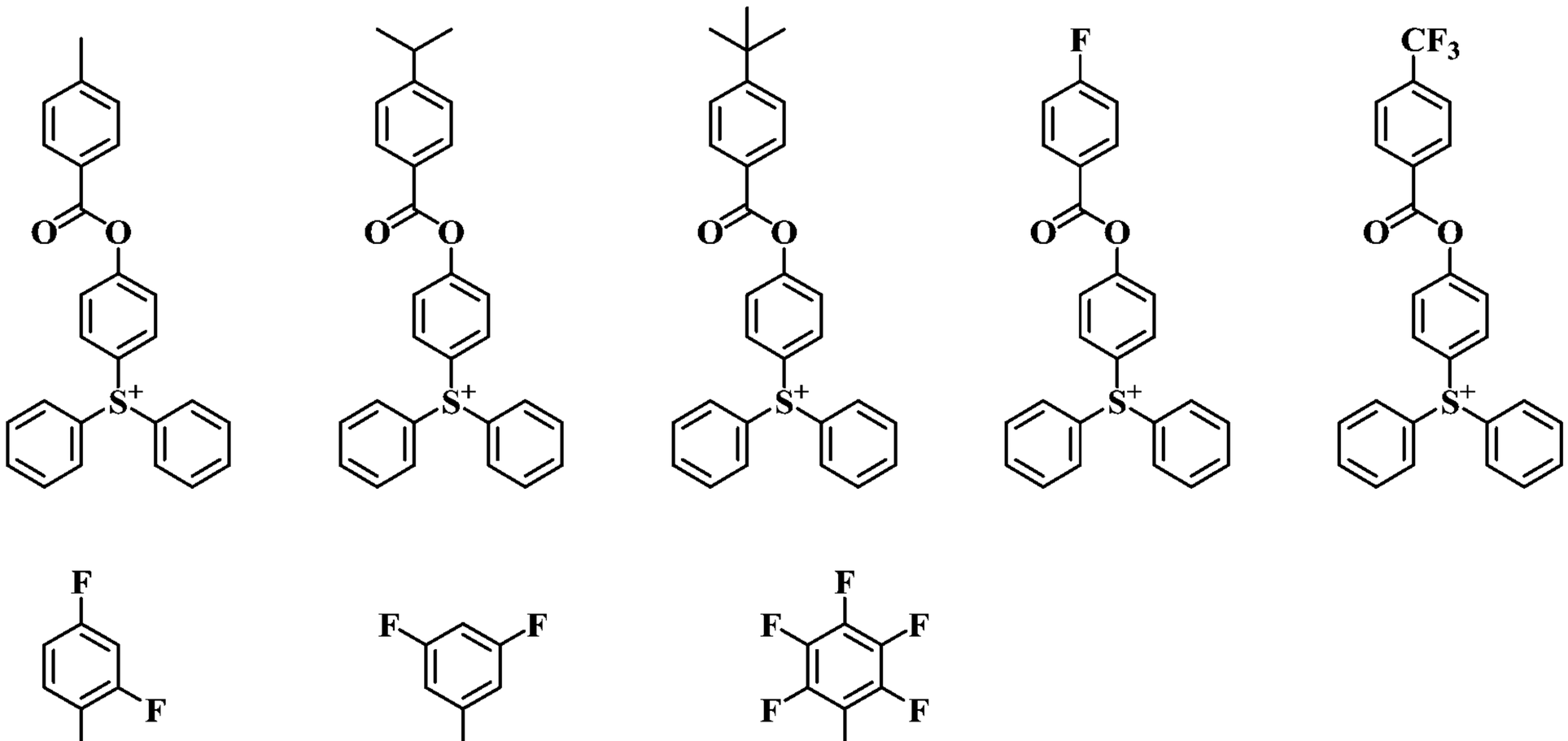
【0149】

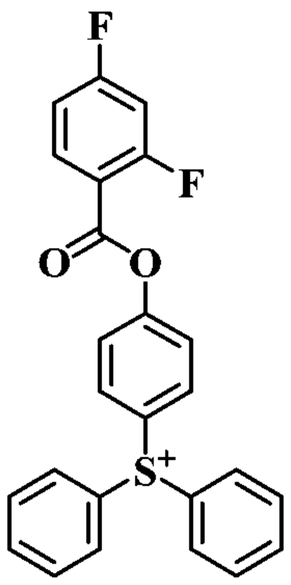
[化83]

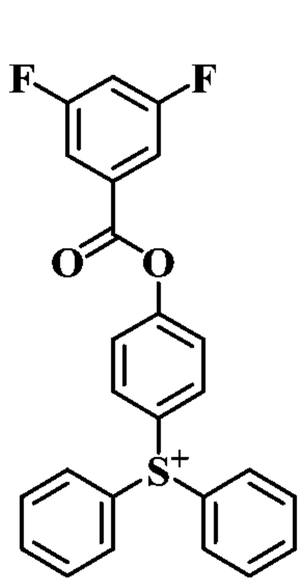
【0150】

[化84]

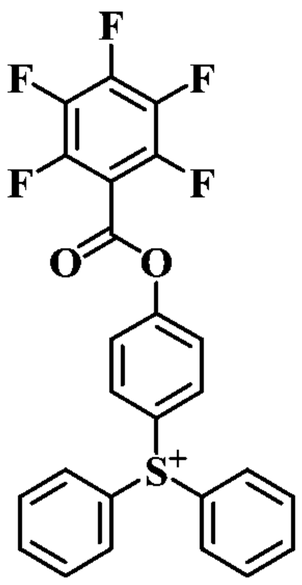




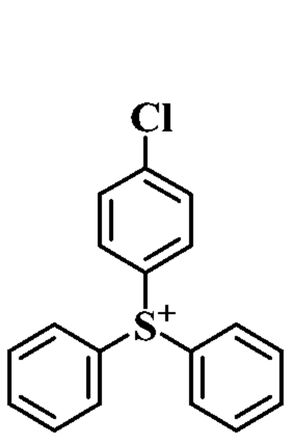
Cl

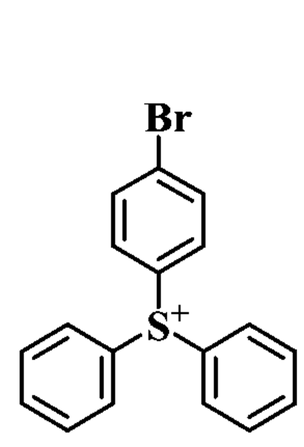


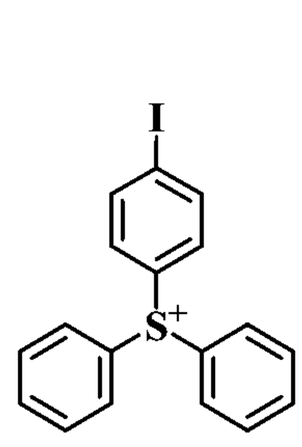
Br



I

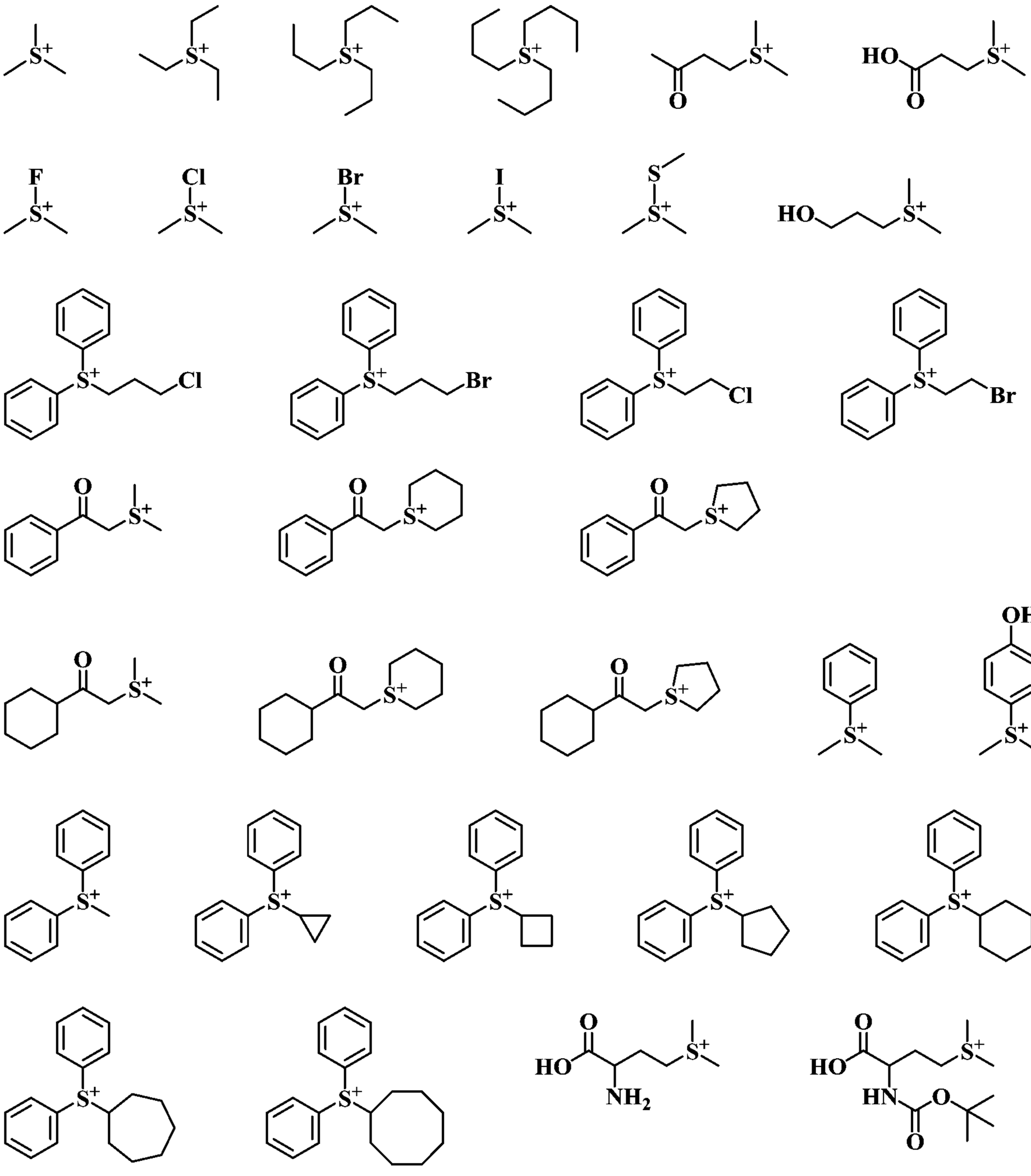






【0151】

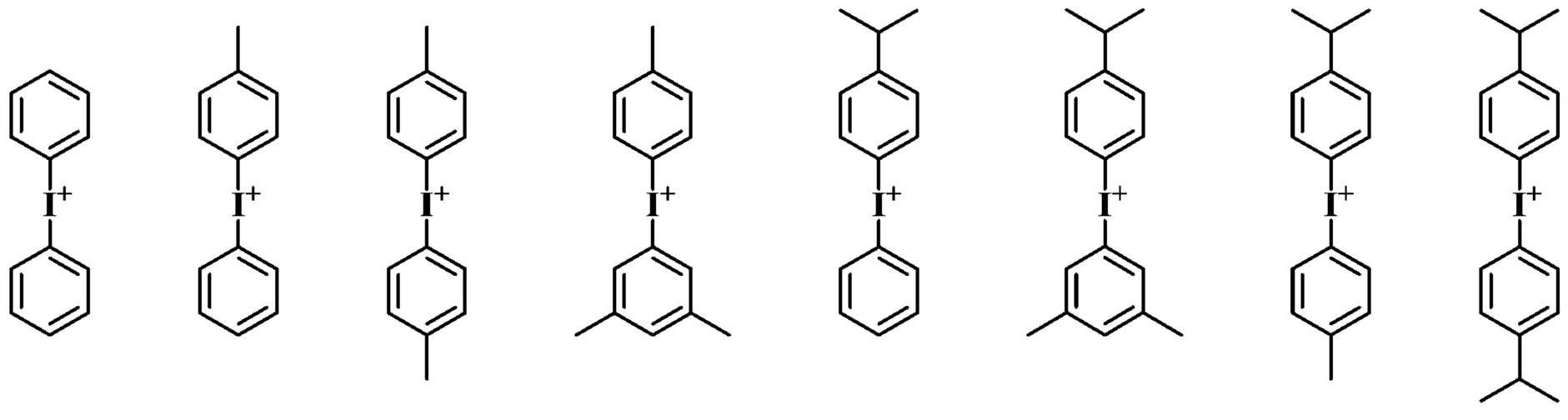
[化85]

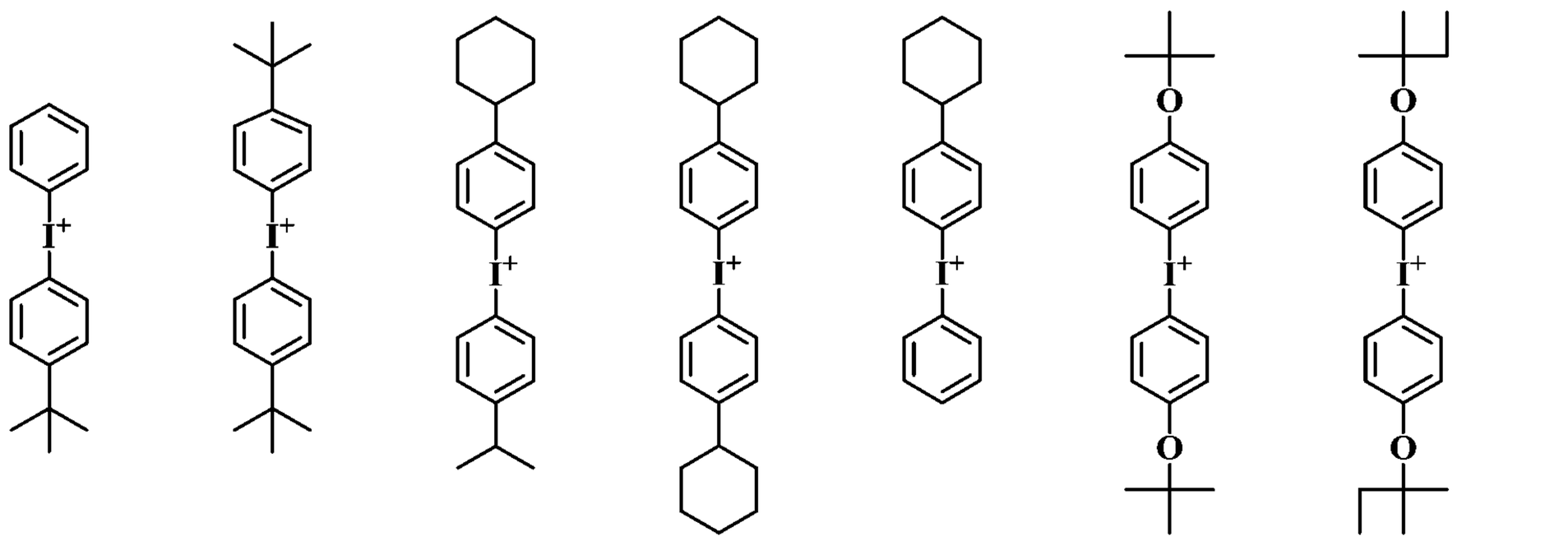


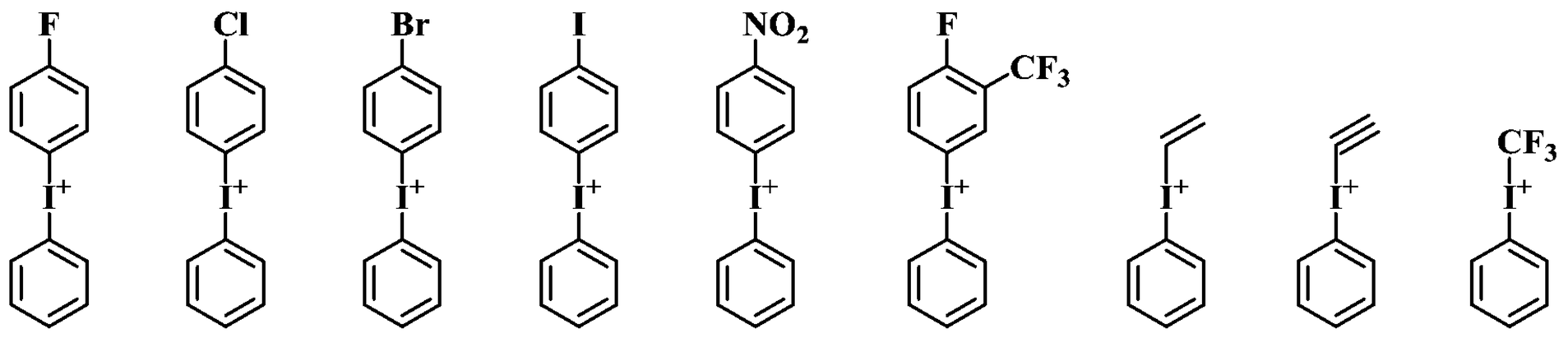
【0152】

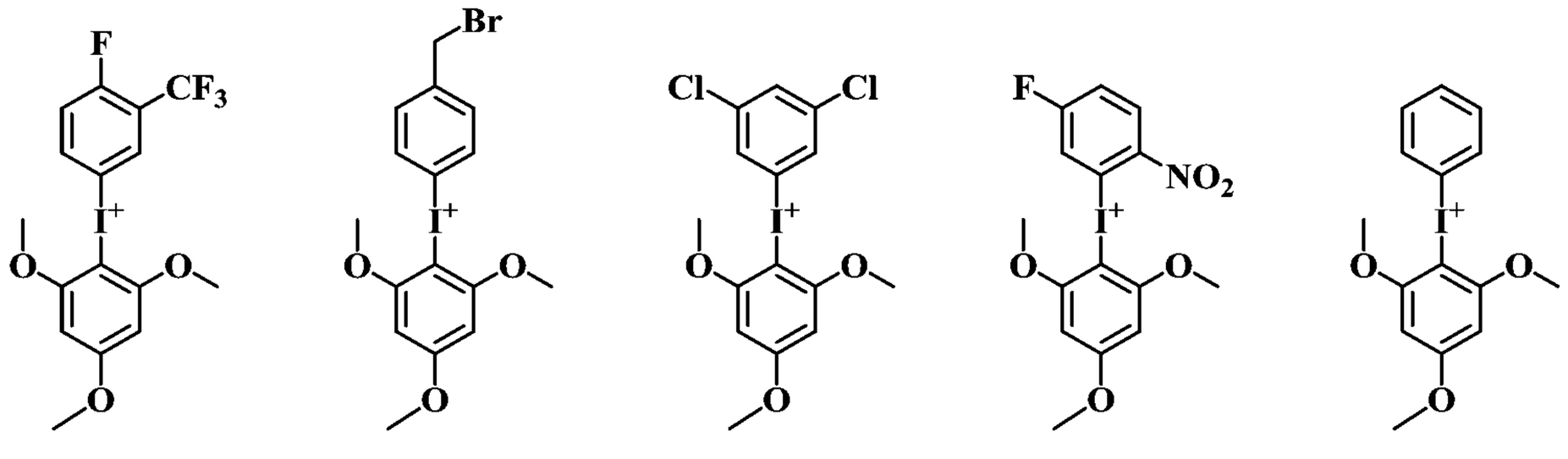
式(1-2)表示之鎓鹽的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

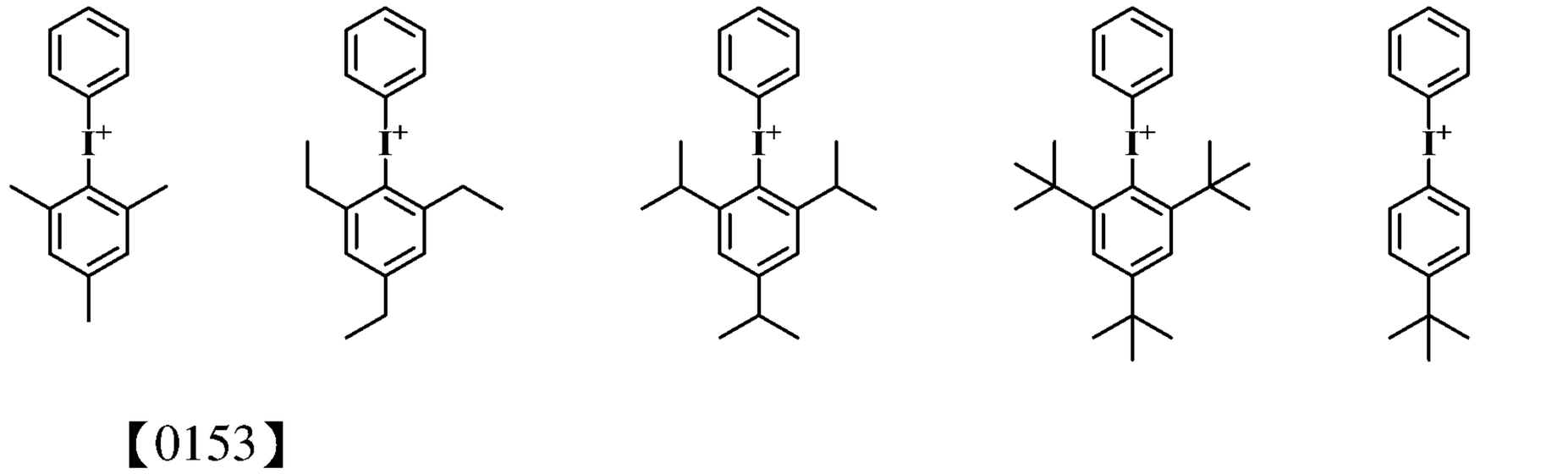
[化86]







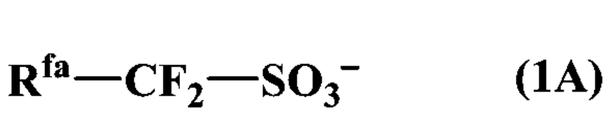




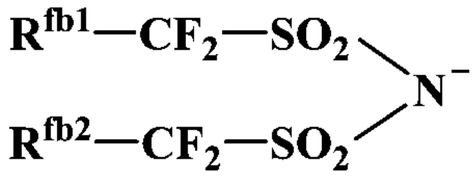
【0153】

式(1-1)及(1-2)中，X^-為選自下式(1A)～(1D)之陰離子。

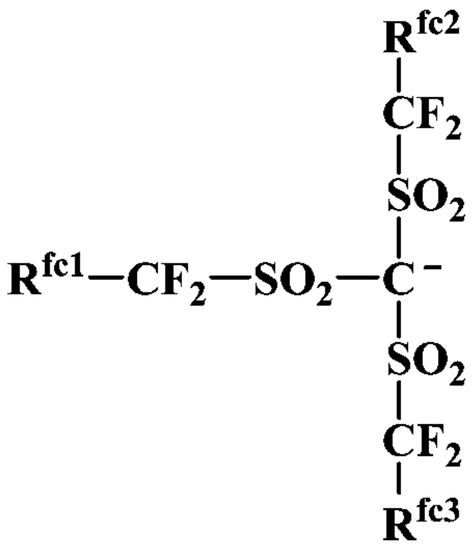
[化87]



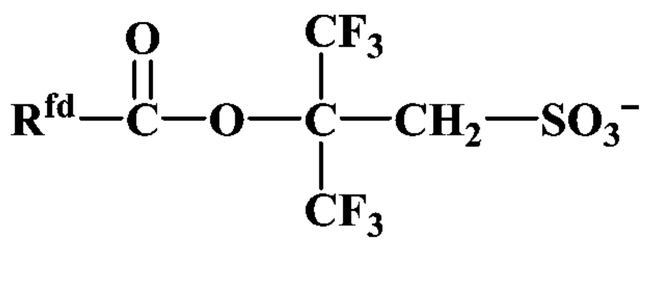
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

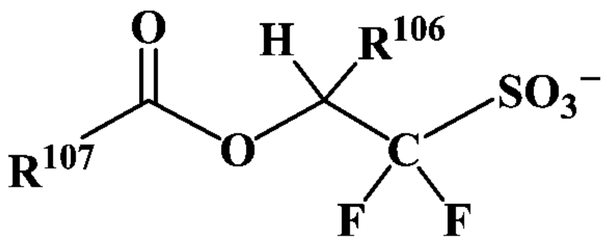
【0154】

式(1A)中，R^{fa}為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與後述R^{107}之說明中所述者同樣的1價烴基。

【0155】

式(1A)表示之陰離子宜為下式(1A’)表示者。

[化88]



(1A')

【0156】

式(1A’)中，R^{106}為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。R^{107}表示亦可含有雜原子之碳數1～38之1價烴基。前述雜原子宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等，為氧原子更佳。考量在微細圖案形成中獲得高解析性的觀點，前述1價烴基為碳數6～30者特佳。

【0157】

前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、二十烷基等直鏈狀或分支狀之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莰基、降莰基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基等1價飽和環狀脂肪族烴基；烯丙基、3-環己烯基等1價不飽和脂肪族烴基；苯基、1-萘基、2-萘基等芳基；苄基、二苯基甲基等芳烷基等。又，含雜原子之1價烴基可列舉：四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基等。又，該等基之氫原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之碳原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

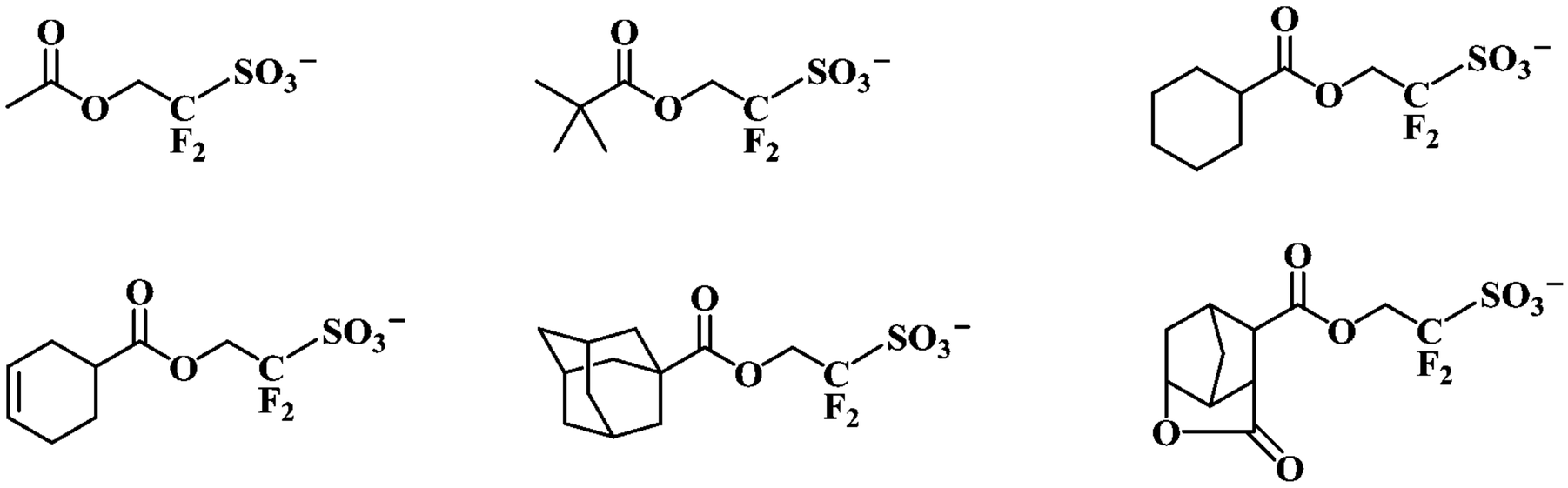
【0158】

關於含有式(1A')表示之陰離子之鋶鹽的合成，詳見日本特開2007-145797號公報、日本特開2008-106045號公報、日本特開2009-7327號公報、日本特開2009-258695號公報等。又，也可理想地使用日本特開2010-215608號公報、日本特開2012-41320號公報、日本特開2012-106986號公報、日本特開2012-153644號公報等記載之鋶鹽。

【0159】

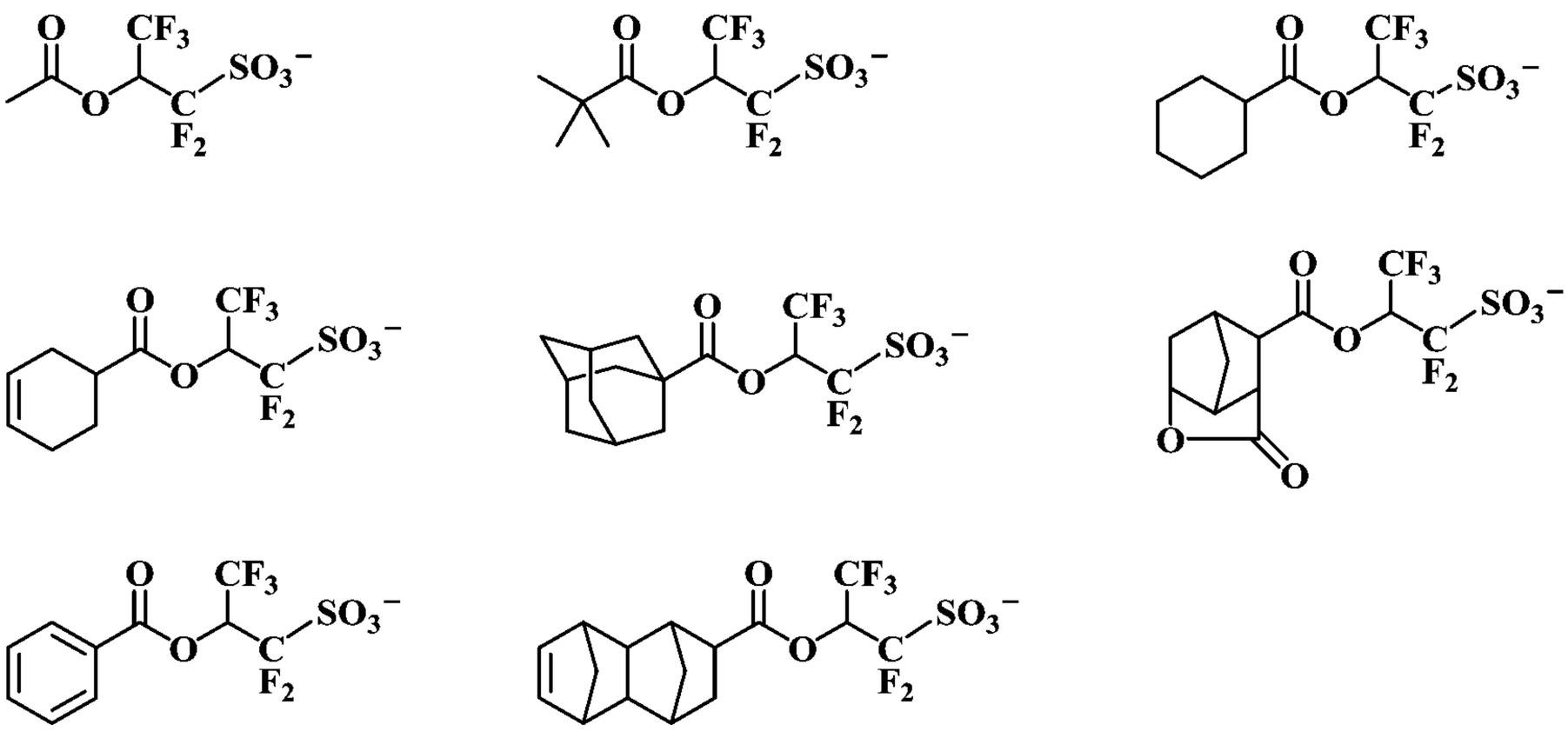
式(1A)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，Ac為乙醯基。

[化89]



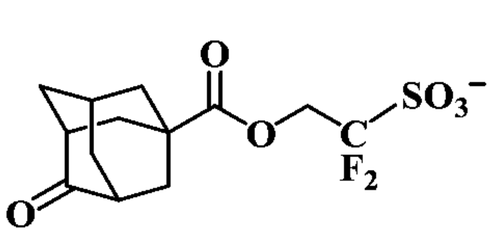
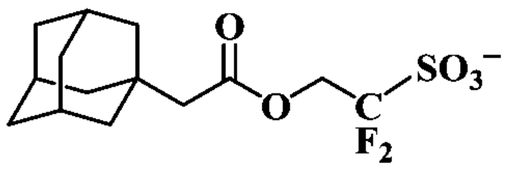
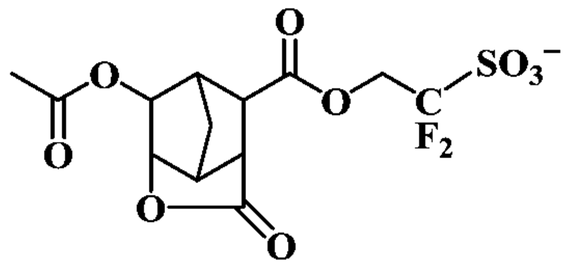
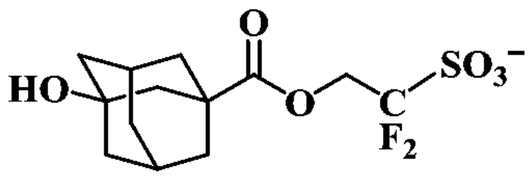
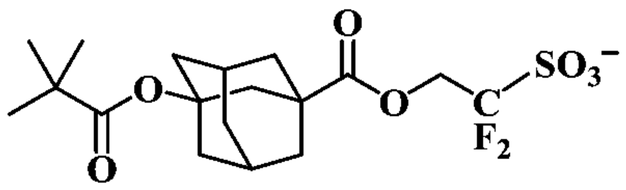
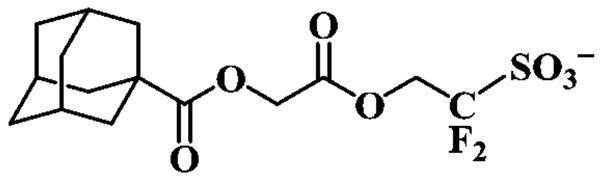
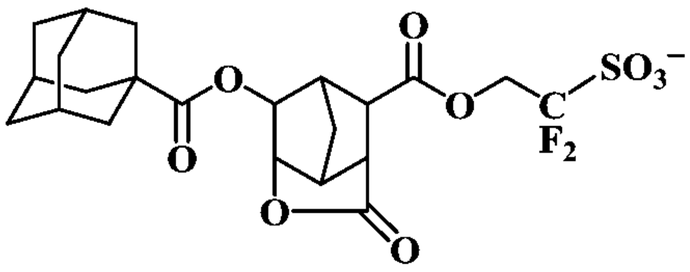
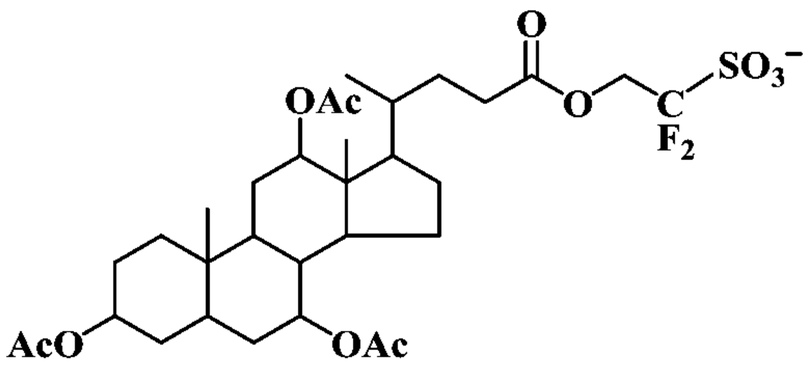
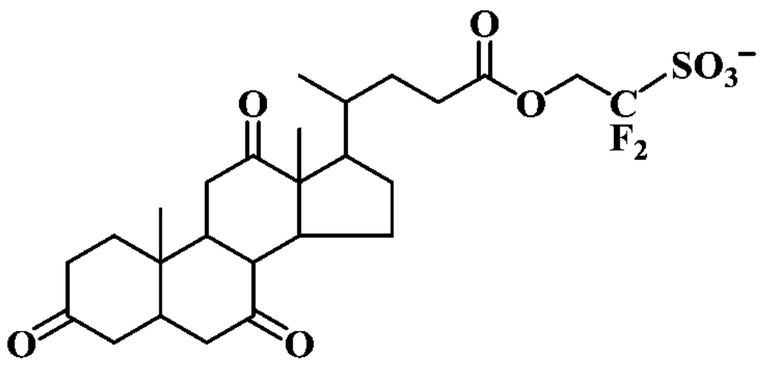
【0160】

[化90]



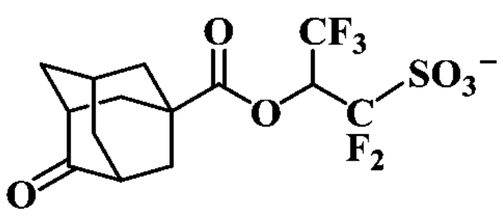
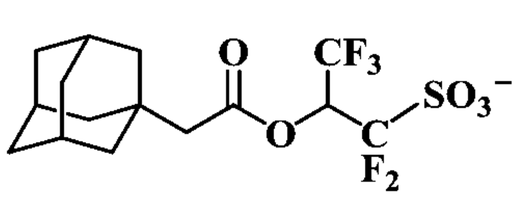
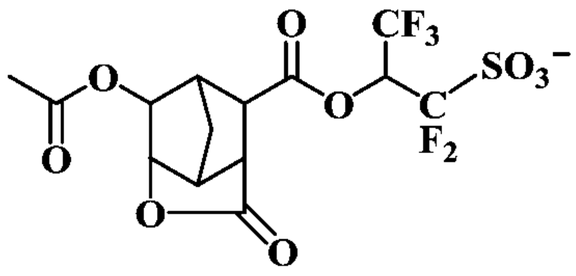
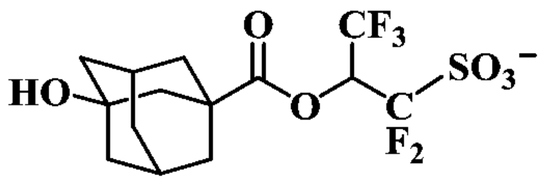
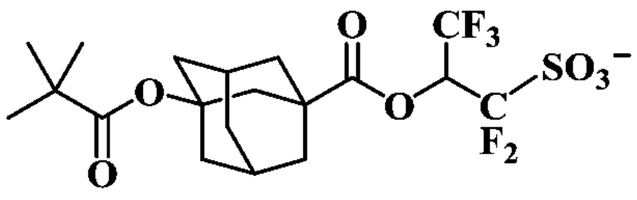
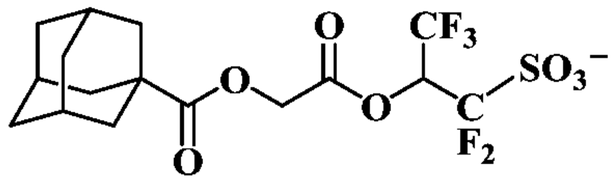
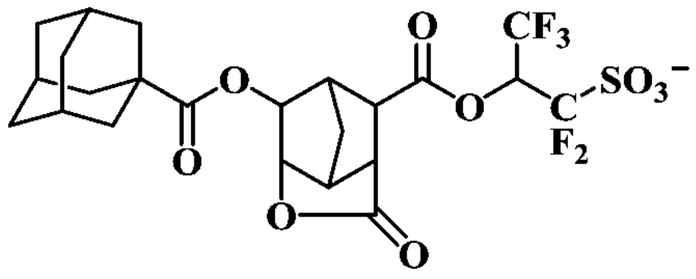
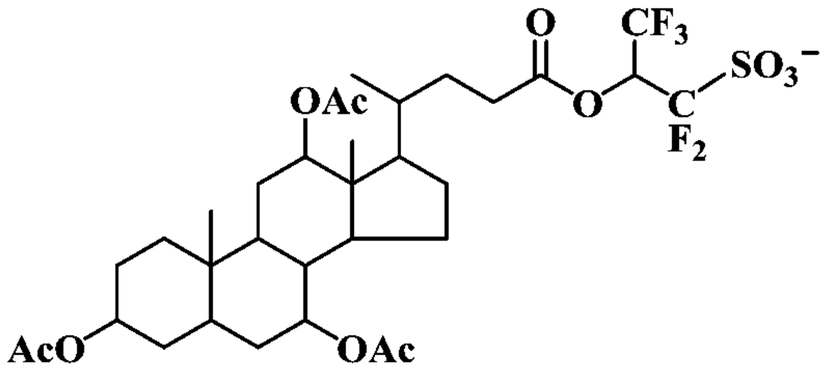
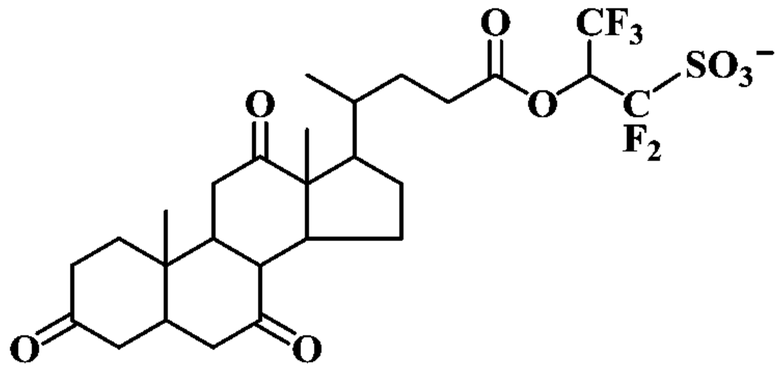
【0161】

[化91]

【0162】

[化92]

【0163】

式(1B)中，R^{fb1}及R^{fb2}各自獨立地表示氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述R^{107}之說明中所列舉者同樣的1價烴基。R^{fb1}及R^{fb2}宜為氟原子或碳數1～4之直鏈狀氟化烷基。又，R^{fb1}與R^{fb2}也可彼此鍵結並與它們所鍵結之基(-CF_2-SO_2-N^--SO_2-CF_2-)一起形成環，此時，R^{fb1}與R^{fb2}彼此鍵結而獲得之基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0164】

式(1C)中，R^{fc1}、R^{fc2}及R^{fc3}各自獨立地為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述R^{107}之說明中所列舉者同樣的1價烴基。R^{fc1}、R^{fc2}及R^{fc3}宜為氟原子或碳數1～4之直鏈狀氟化烷基。又，R^{fc1}與R^{fc2}也可彼此鍵結並與它們所鍵結之基(-CF_2-SO_2-C^--SO_2-CF_2-)一起形成環，此時，R^{fc1}與R^{fc2}彼此鍵結而獲得之基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0165】

式(1D)中，R^{fd}為亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述R^{107}之說明中所列舉者同樣的1價烴基。

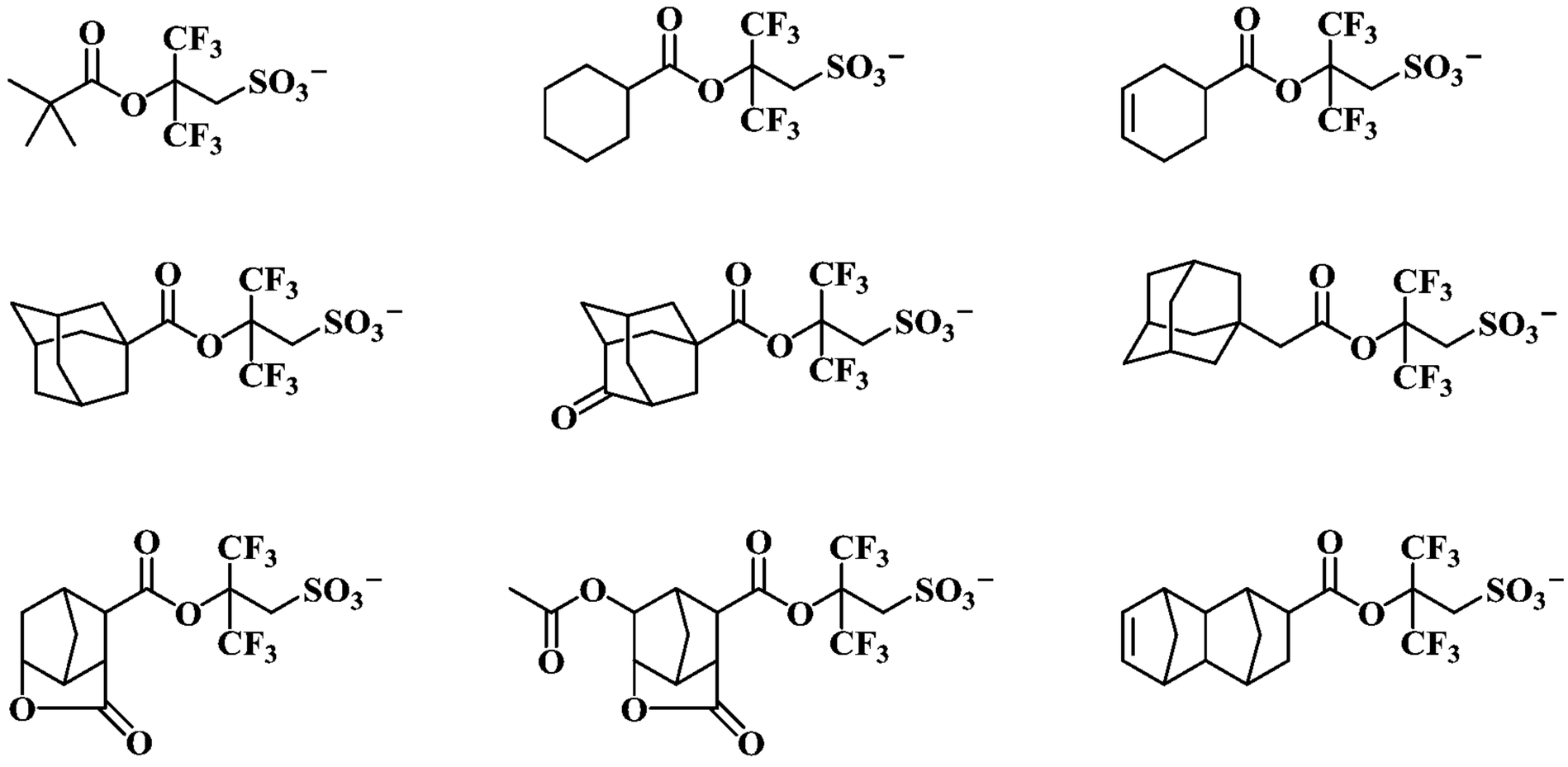
【0166】

關於含有式(1D)表示之陰離子之鎏鹽的合成，詳見日本特開2010-215608號公報及日本特開2014-133723號公報。

【0167】

式(1D)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化93]



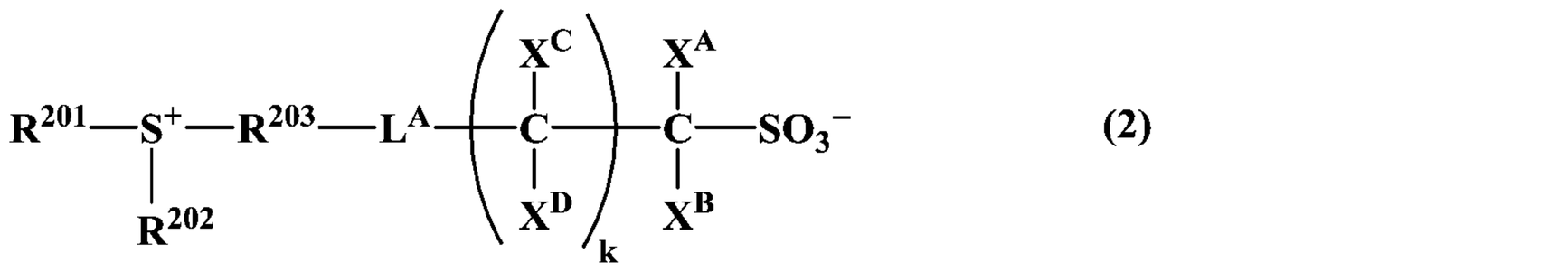
【0168】

此外，含有式(1D)表示之陰離子的光酸產生劑，雖然在磺基之α位不具有氟，但由於在β位具有2個三氟甲基，故具有充分的酸性度足以將光阻聚合物中之酸不穩定基切斷。因此，可作為光酸產生劑使用。

【0169】

光酸產生劑亦可理想地使用下式(2)表示者。

[化94]



【0170】

式(2)中，R^{201}及R^{202}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～30之1價烴基。R^{203}為亦可含有雜原子之碳數1～30之2價烴基。又，R^{201}、R^{202}及R^{203}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。L^A為單鍵、醚鍵、或亦可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基。X^A、X^B、X^C及X^D各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。惟，X^A、X^B、X^C及X^D中之至少1者為氟原子或三氟甲基。k為0～3之整數。

【0171】

前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第三戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、2-乙基己基等直鏈狀或分支狀之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莰基、氧雜降莰基、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、金剛烷基等1價飽和環狀烴基；苯基、萘基、蒽基等芳基等。又，該等基之氫原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之碳原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0172】

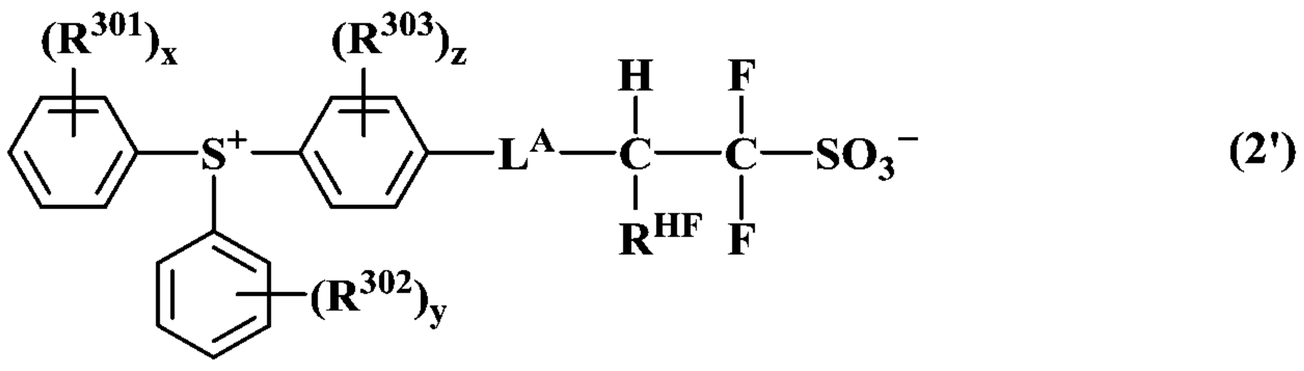
前述2價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀或分支狀之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莰烷二基、金剛烷二基等2價飽和環狀烴基；伸苯基、伸萘基等

2價不飽和環狀烴基等。又，該等基之氫原子之一部分亦可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基，該等基之氫原子之一部分也可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之碳原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子。

【0173】

式(2)表示之光酸產生劑宜為下式(2')表示者。

[化95]



(2')

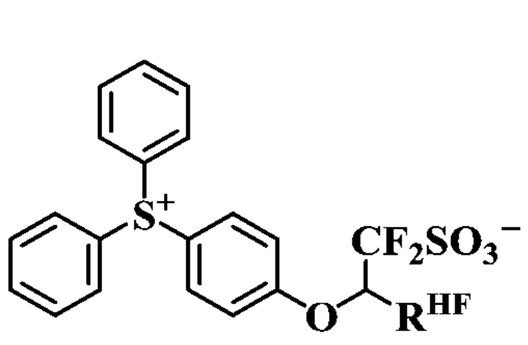
【0174】

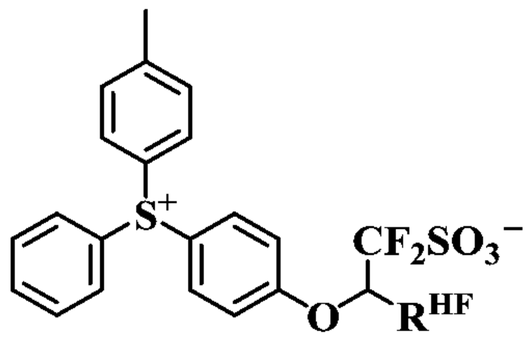
式(2')中，L^A與前述相同。R^{HF}為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。R^{301}、R^{302}及R^{303}各自獨立地為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述R^{107}之說明中所列舉者同樣的1價烴基。x及y各自獨立地為0～5之整數，z為0～4之整數。

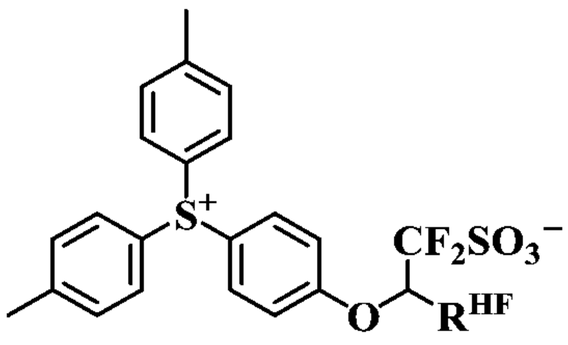
【0175】

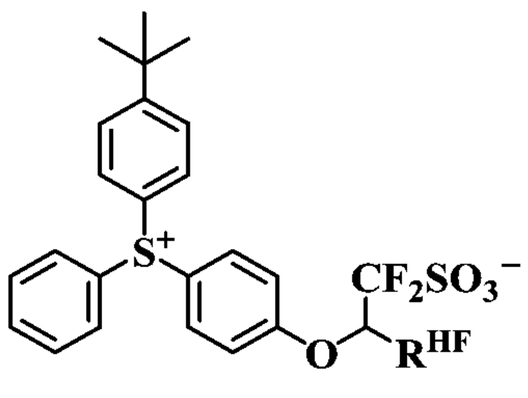
式(2)表示之光酸產生劑可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^{HF}與前述相同，Me為甲基。

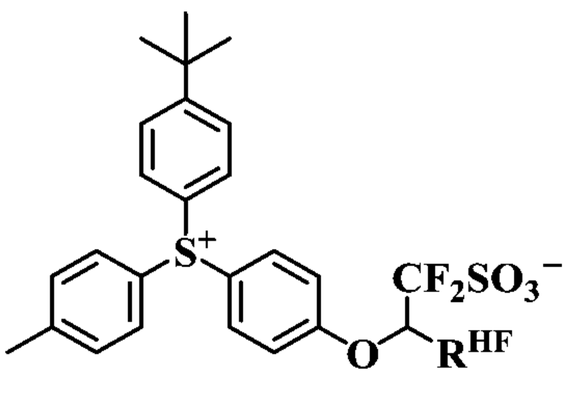
[化96]

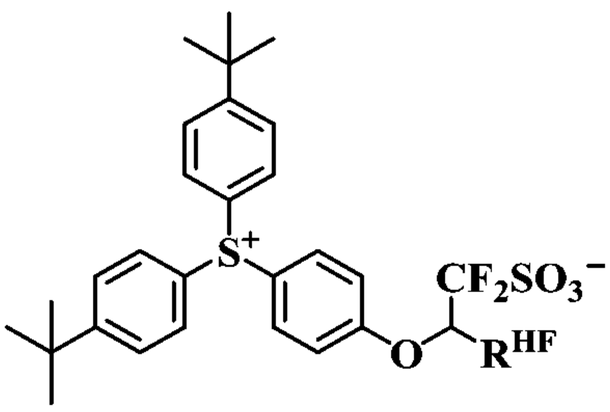


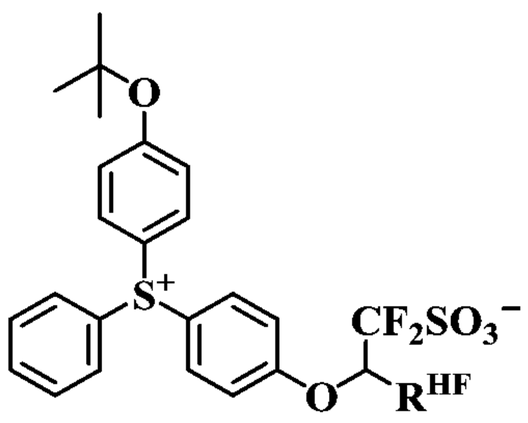




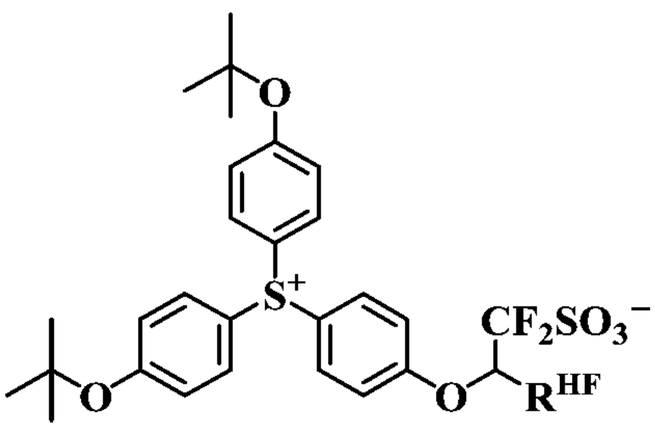




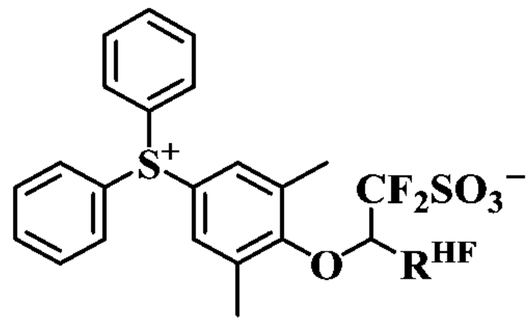


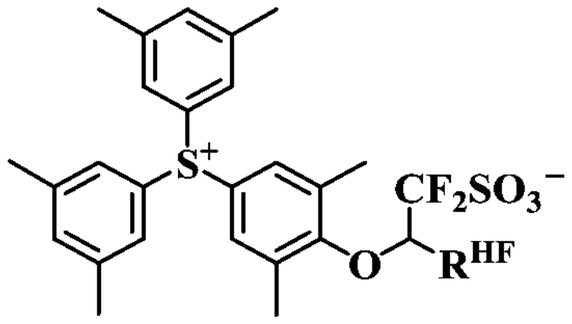


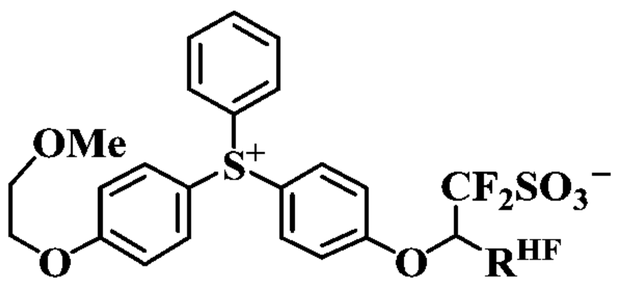
OH

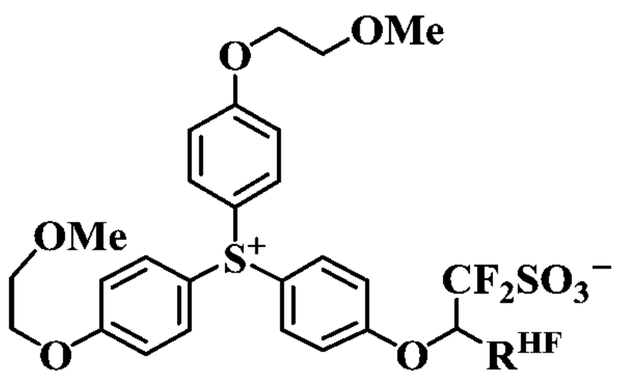


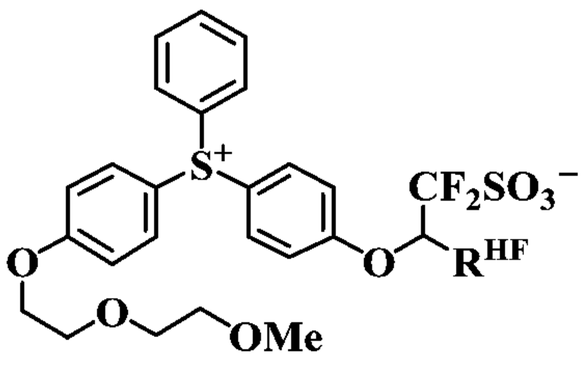
OH

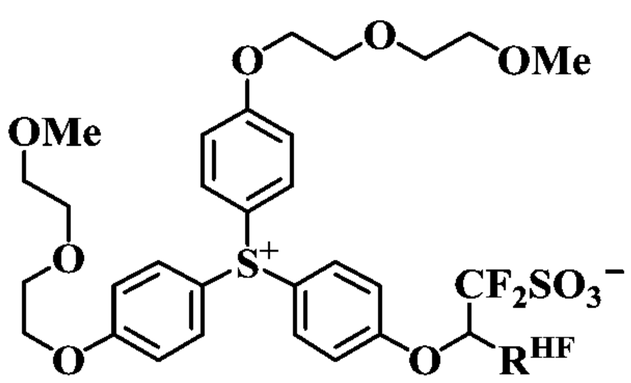


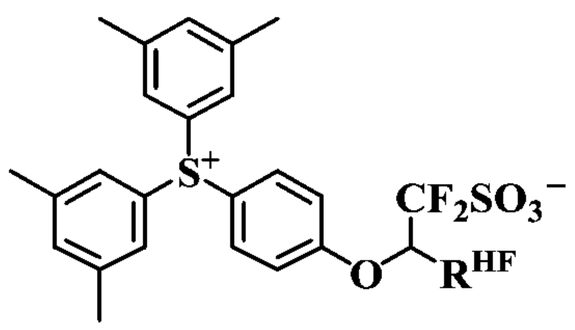


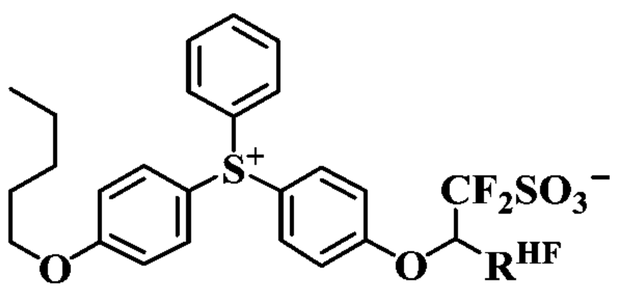


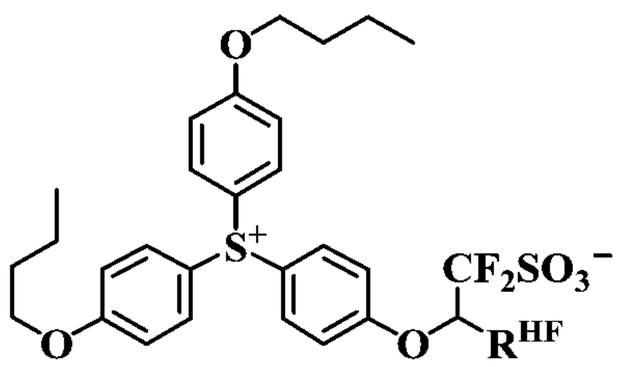


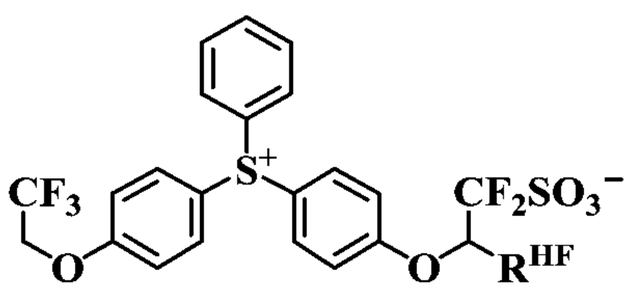






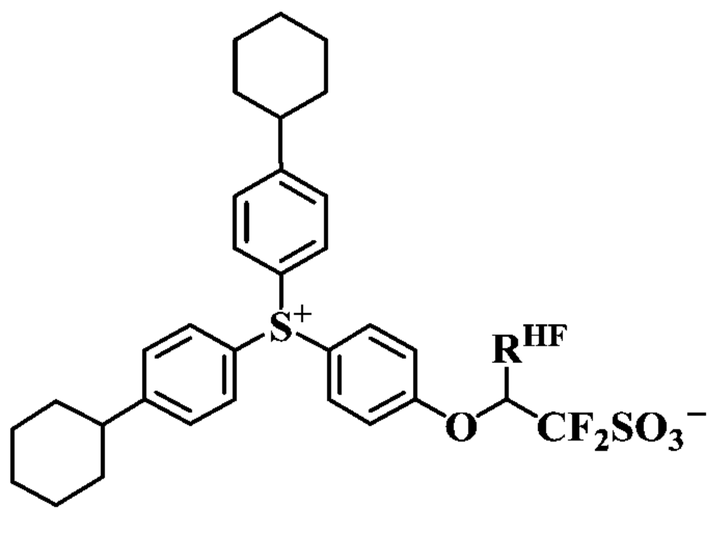


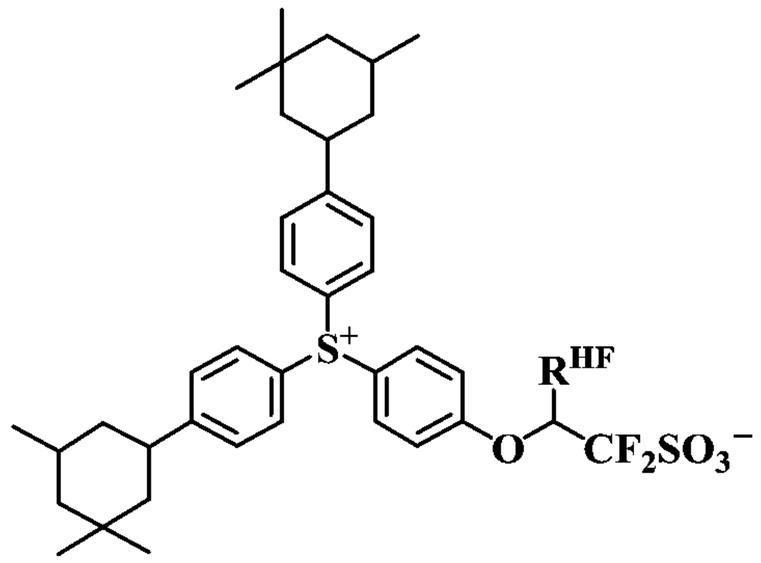


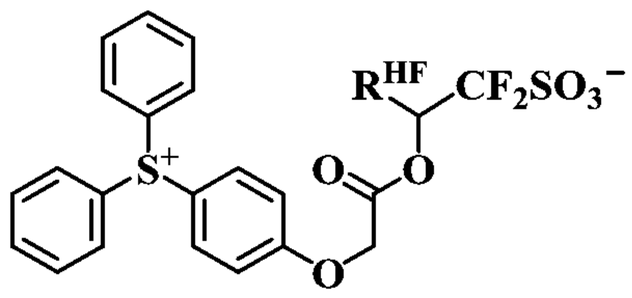


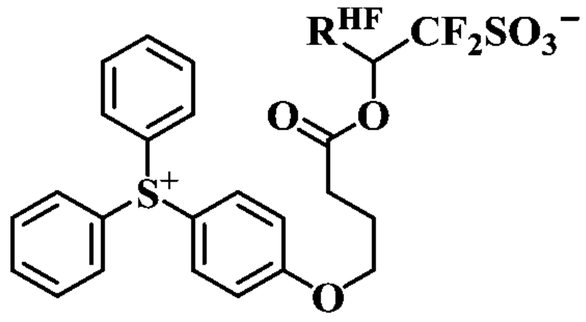
【0176】

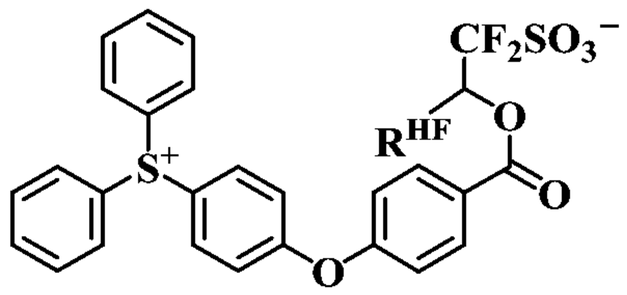
[化97]

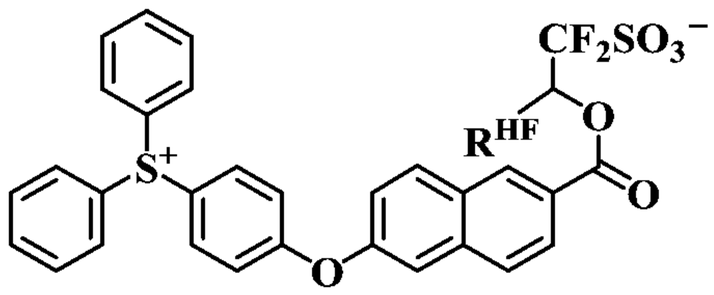


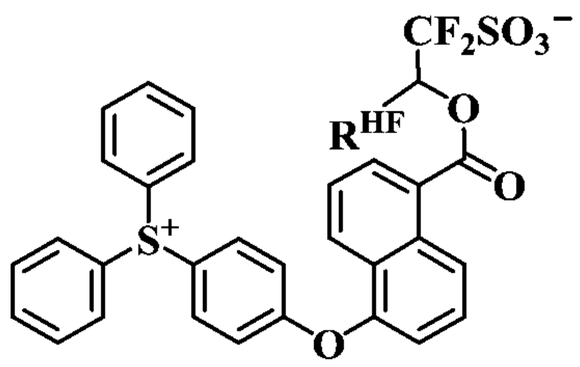


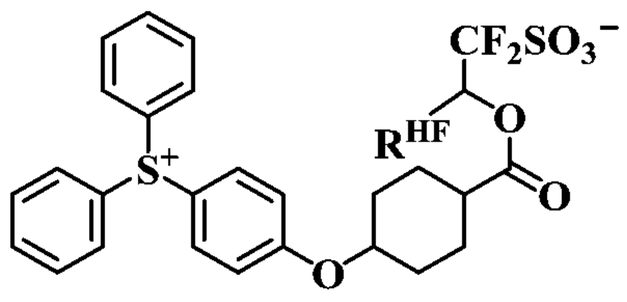


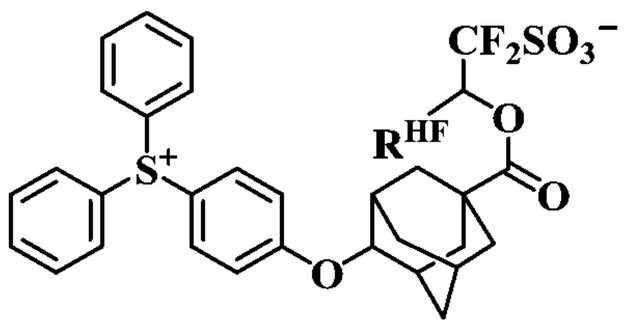






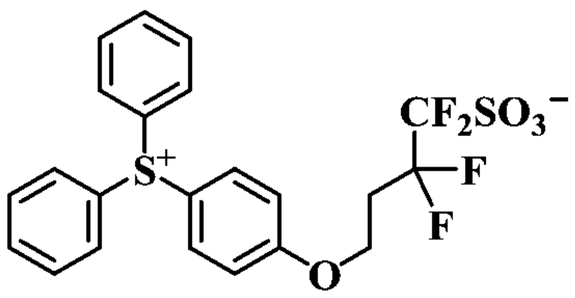
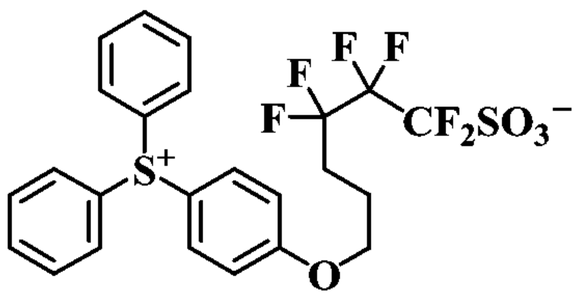
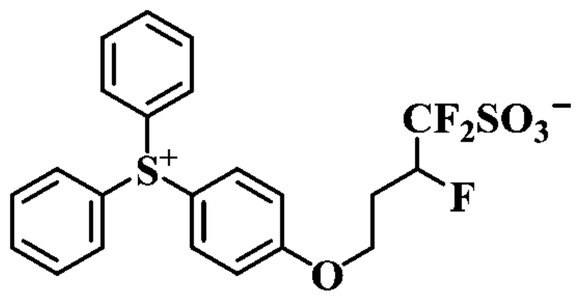
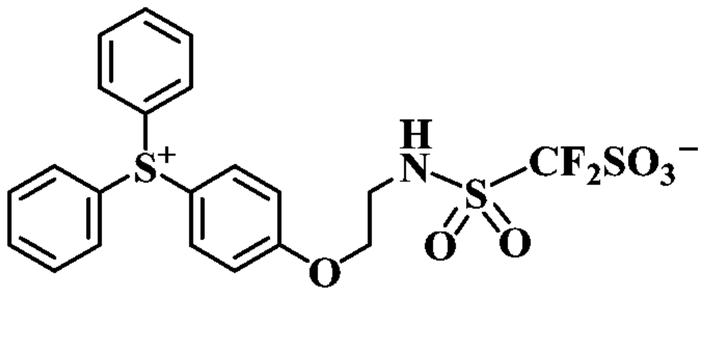
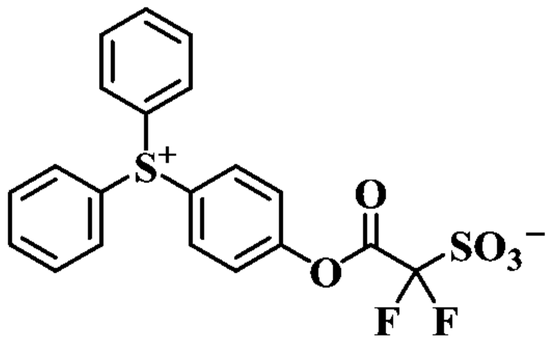
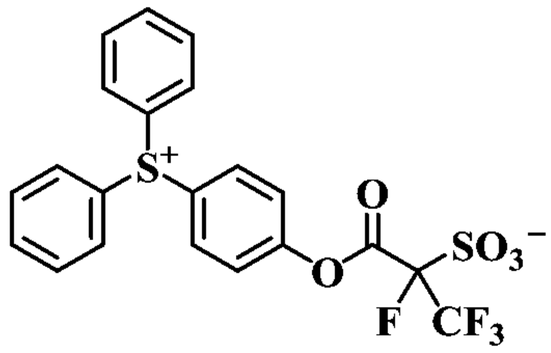
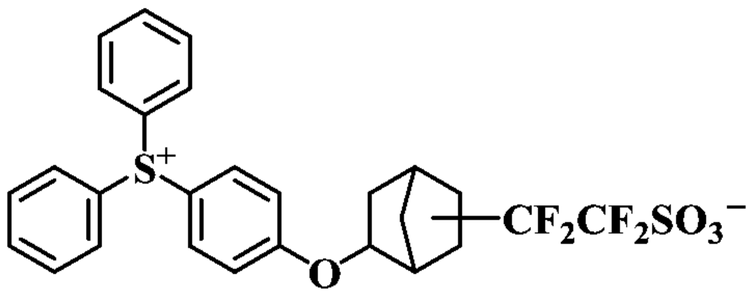






【0177】

[化98]

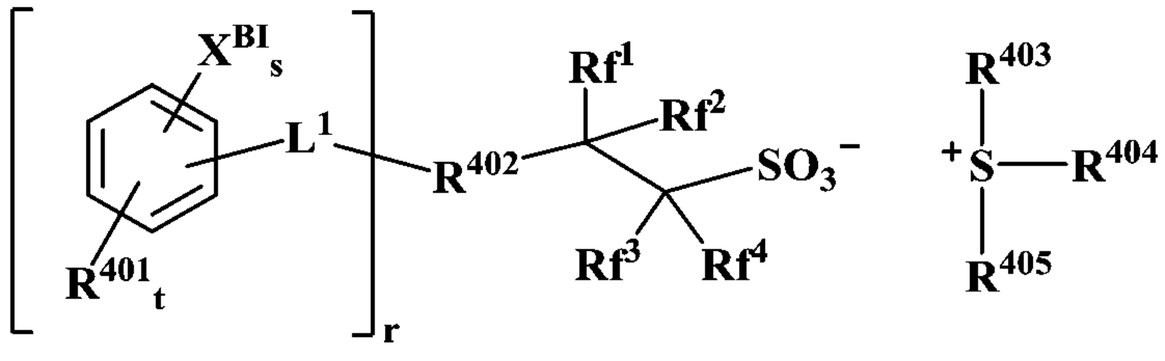
【0178】

前述光酸產生劑中，含有式(1A')或(1D)表示之陰離子者的酸擴散小，且於光阻溶劑之溶解性亦優異，係特佳。又，含有式(2')表示之陰離子者的酸擴散極小，係特佳。

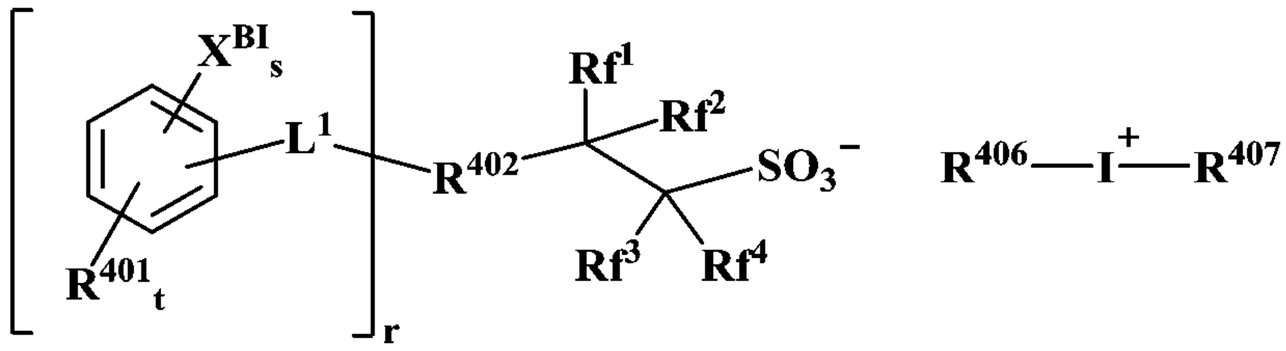
【0179】

進一步，前述光酸產生劑亦可使用具有含經碘原子或溴原子取代之芳香環之陰離子的銃鹽或鎓鹽。如此之鹽可列舉下式(3-1)或(3-2)表示者。

[化99]



(3-1)



(3-2)

【0180】

式(3-1)及(3-2)中，X^{BI}為碘原子或溴原子，s為2以上時，彼此可相同也可不同。

【0181】

式(3-1)及(3-2)中，L^1為單鍵、醚鍵或酯鍵、或亦可含有醚鍵或酯鍵之碳數1～6之烷二基。前述烷二基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

【0182】

式(3-1)及(3-2)中，R^{401}為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或亦可含有氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數1～10之烷氧基的碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基、碳數2～10之烷氧基羰基、碳數2～20之醯氧基或碳數1～20之烷基磺醯氧基、或$-NR^{401A}-C(=O)-R^{401B}$或$-NR^{401A}-C(=O)-O-R^{401B}$。$R^{401A}$為氫原子、或亦可含有鹵素原子、羥基、碳數1～6之烷氧基、碳數2～6之醯基或碳數2～6之醯氧基的碳數1～6之烷基，R^{401B}為碳數1～16之烷基、碳數2～16之烯基、或碳數6～12之芳基，也可含有鹵素原子、羥基、碳數1～6之烷氧基、碳數2～6之醯基、或碳數2～6之醯氧基。前述烷基、烷氧基、烷

氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。t為2以上時，各R^{401}彼此可相同也可不同。

【0183】

該等之中，R^{401}宜為羥基、$-NR^{401A}-C(=O)-R^{401B}$、$-NR^{401A}-C(=O)-O-R^{401B}$、氟原子、氯原子、溴原子、甲基、甲氧基等。

【0184】

式(3-1)及(3-2)中，就R^{402}而言，r為1時R^{402}係單鍵或碳數1～20之2價連接基，r為2或3時R^{402}係碳數1～20之3價或4價連接基，該連接基亦可含有氧原子、硫原子或氮原子。

【0185】

式(3-1)及(3-2)中，Rf^1～Rf^4各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，該等中之至少1者為氟原子或三氟甲基。又，Rf^1與Rf^2也可合併形成羰基。Rf^3及Rf^4同時為氟原子特佳。

【0186】

式(3-1)及(3-2)中，R^{403}、R^{404}、R^{405}、R^{406}及R^{407}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。又，R^{403}、R^{404}及R^{405}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉碳數1～20之烷基、碳數2～20之烯基、碳數2～20之炔基、碳數6～20之芳基、碳數7～20之芳烷基等。又，該等基之氫原子之一部分或全部亦可取代為羥基、羧基、鹵素原子、氰基、硝基、巰基、磺內酯基、碸基或含錪鹽之基，該等基之碳原子之一部分也可取代為醚鍵、酯鍵、羰基、醯胺鍵、碳酸酯基或磺酸酯鍵。

【0187】

式(3-1)及(3-2)中，r為符合1≦r≦3的整數。s及t為符合1≦s≦5、0≦t≦3、及1≦s＋t≦5的整數。s宜為符合1≦s≦3的整數，為2或3更佳。t宜為符合0≦t≦2的整數。

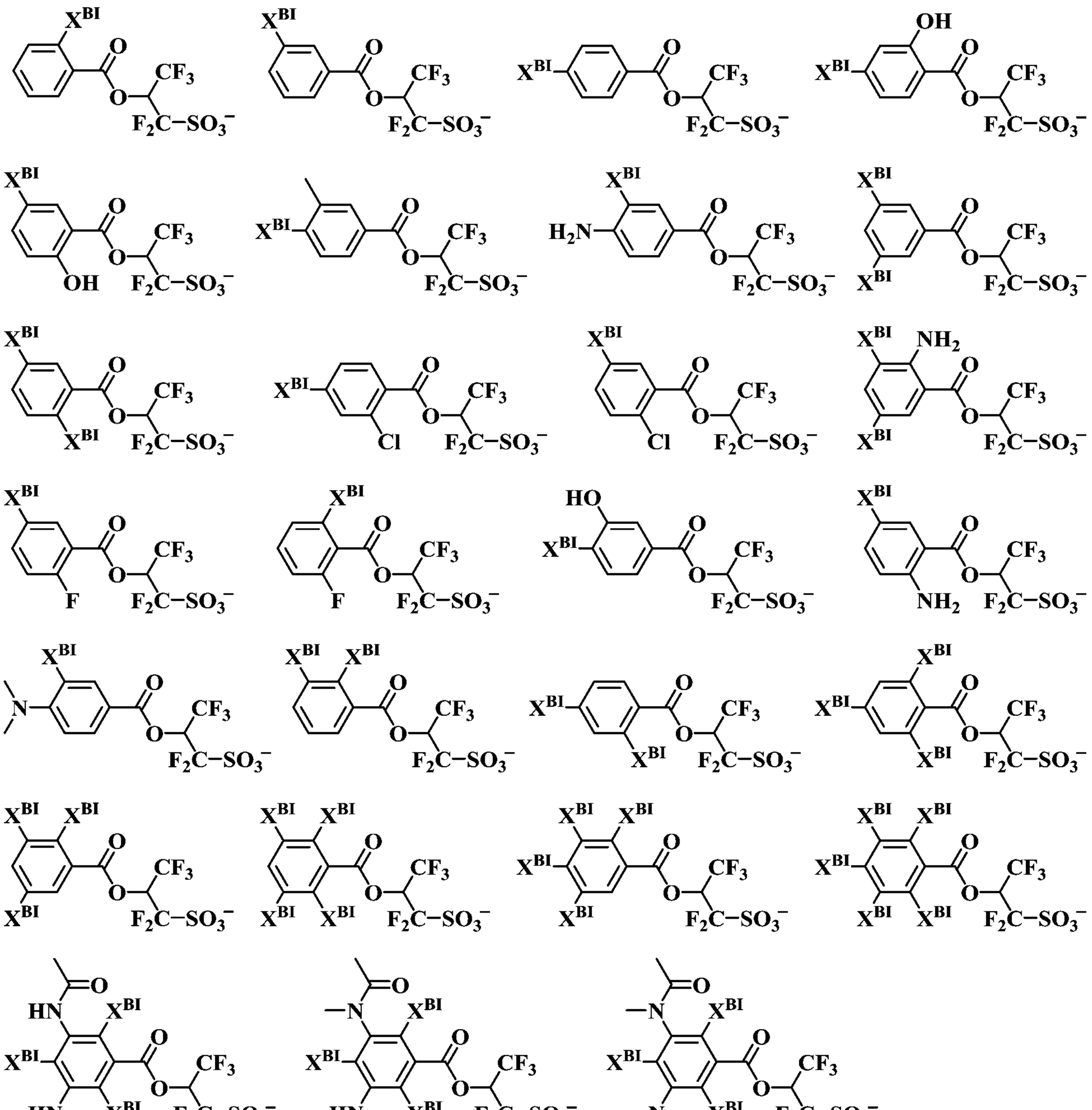
【0188】

式(3-1)表示之銃鹽的陽離子可列舉與前述作為式(1-1)表示之銃鹽之陽離子者同樣的陽離子。又，式(3-2)表示之鏻鹽的陽離子可列舉與前述作為式(1-2)表示之鏻鹽之陽離子者同樣的陽離子。

【0189】

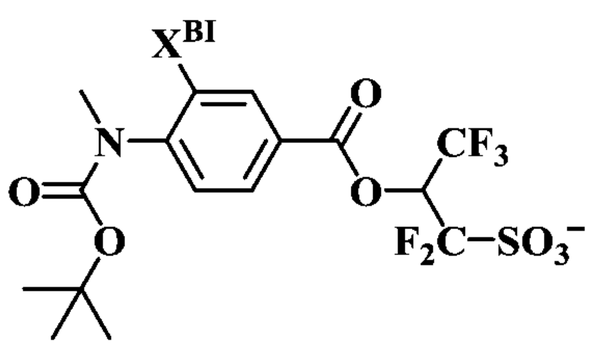
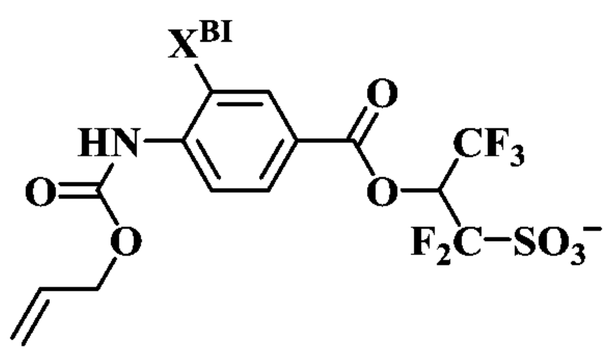
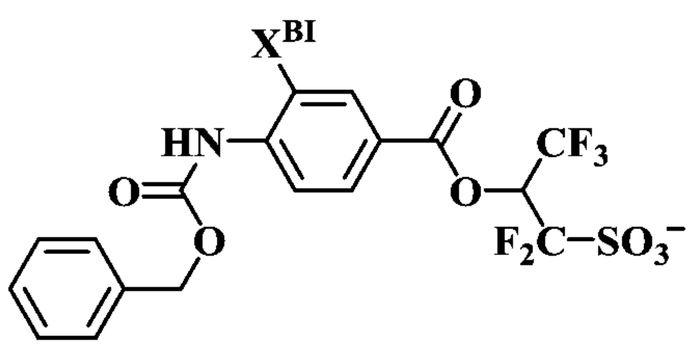
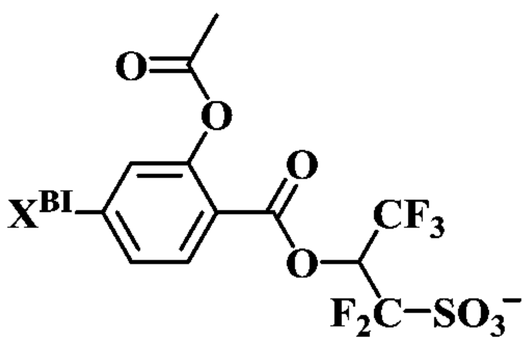
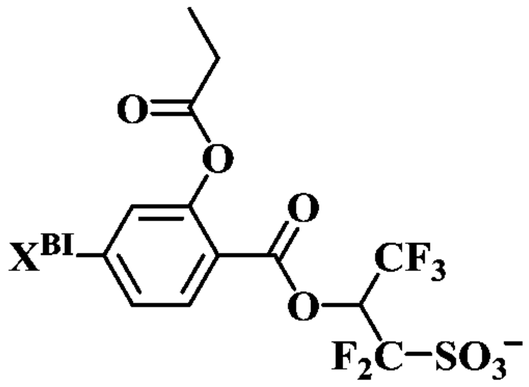
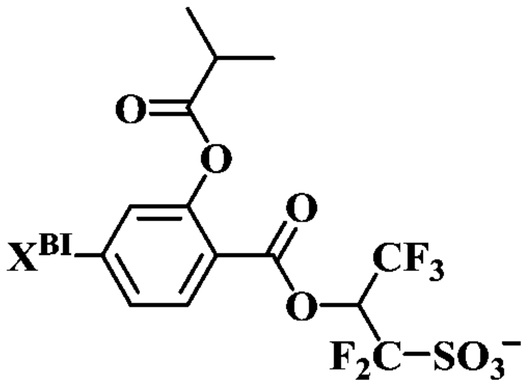
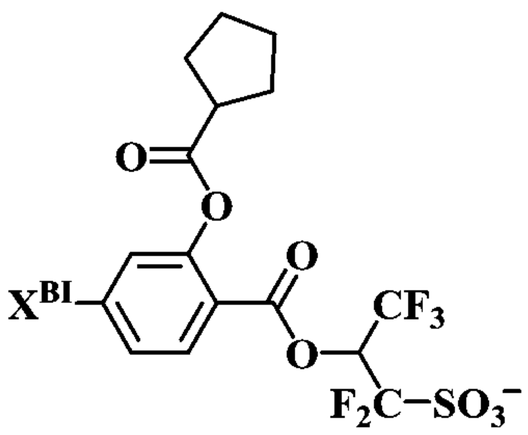
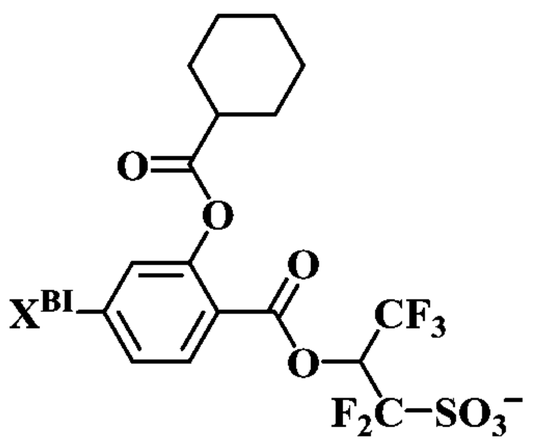
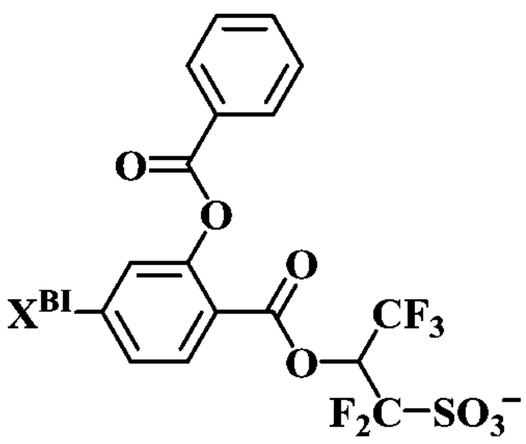
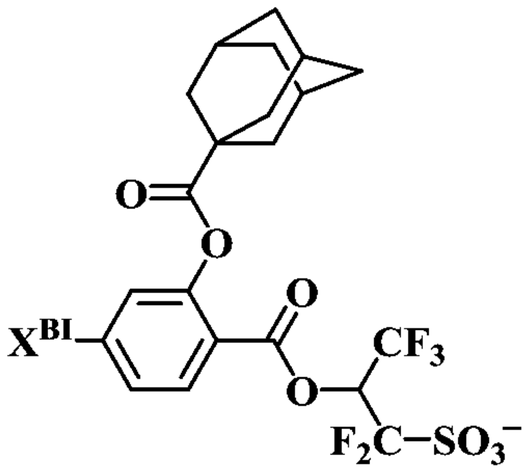
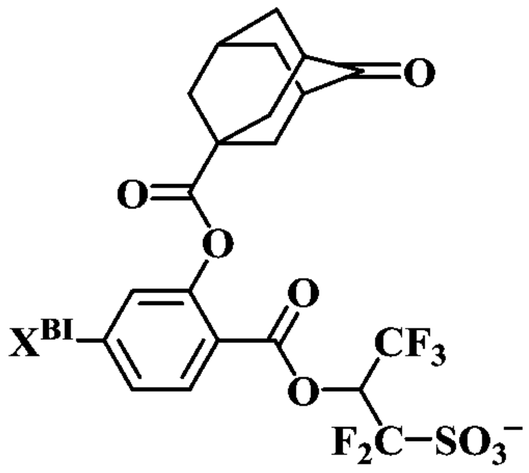
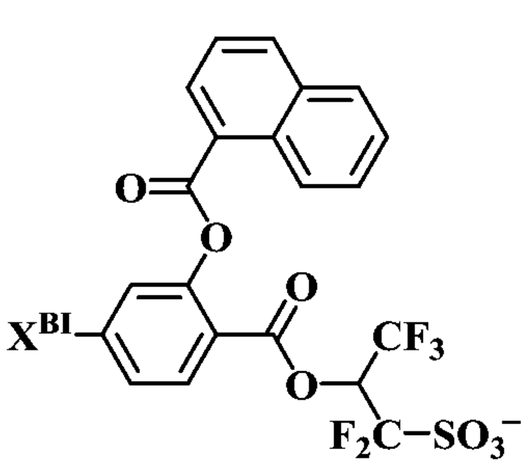
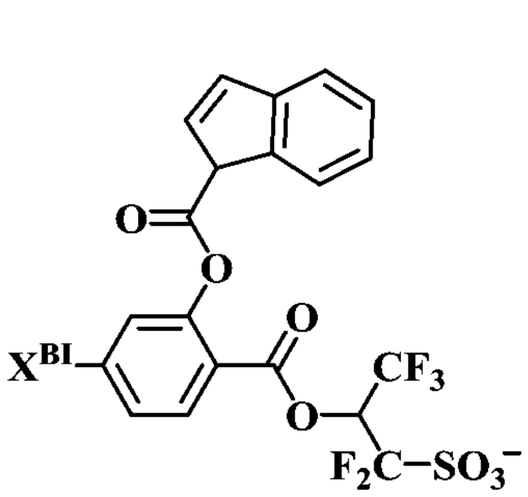
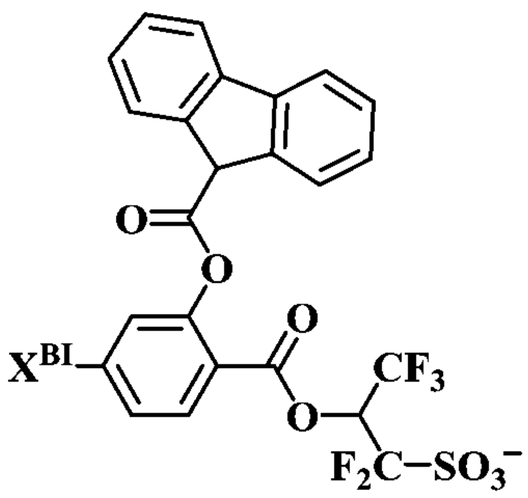
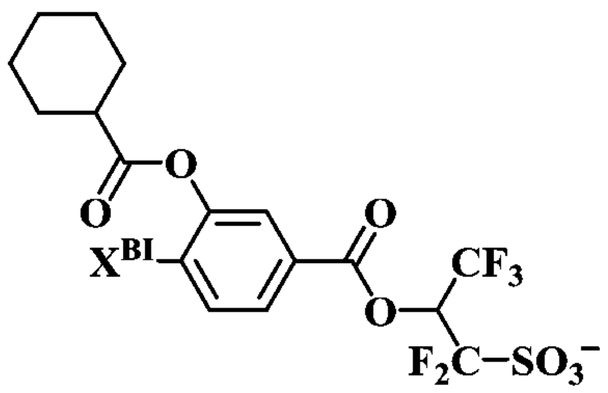
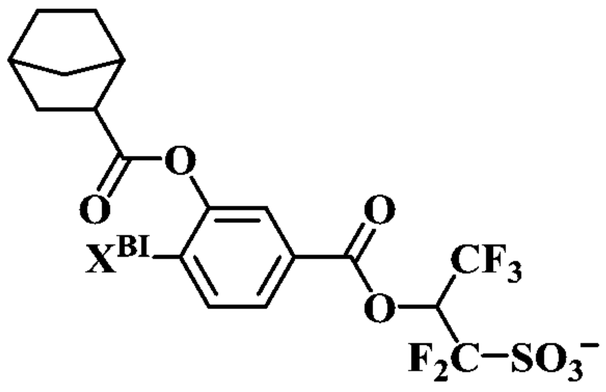
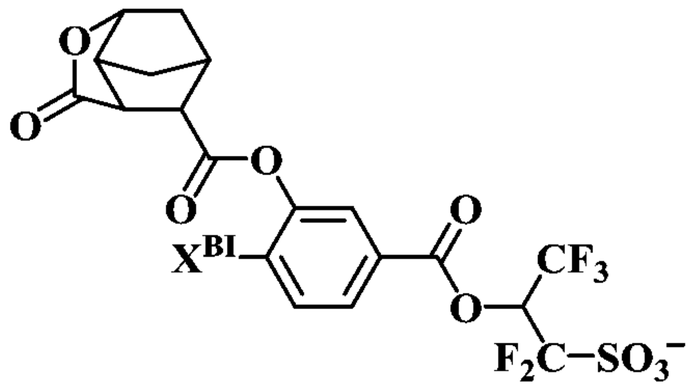
式(3-1)或(3-2)表示之鎓鹽的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，X^{BI}與前述相同。

[化100]



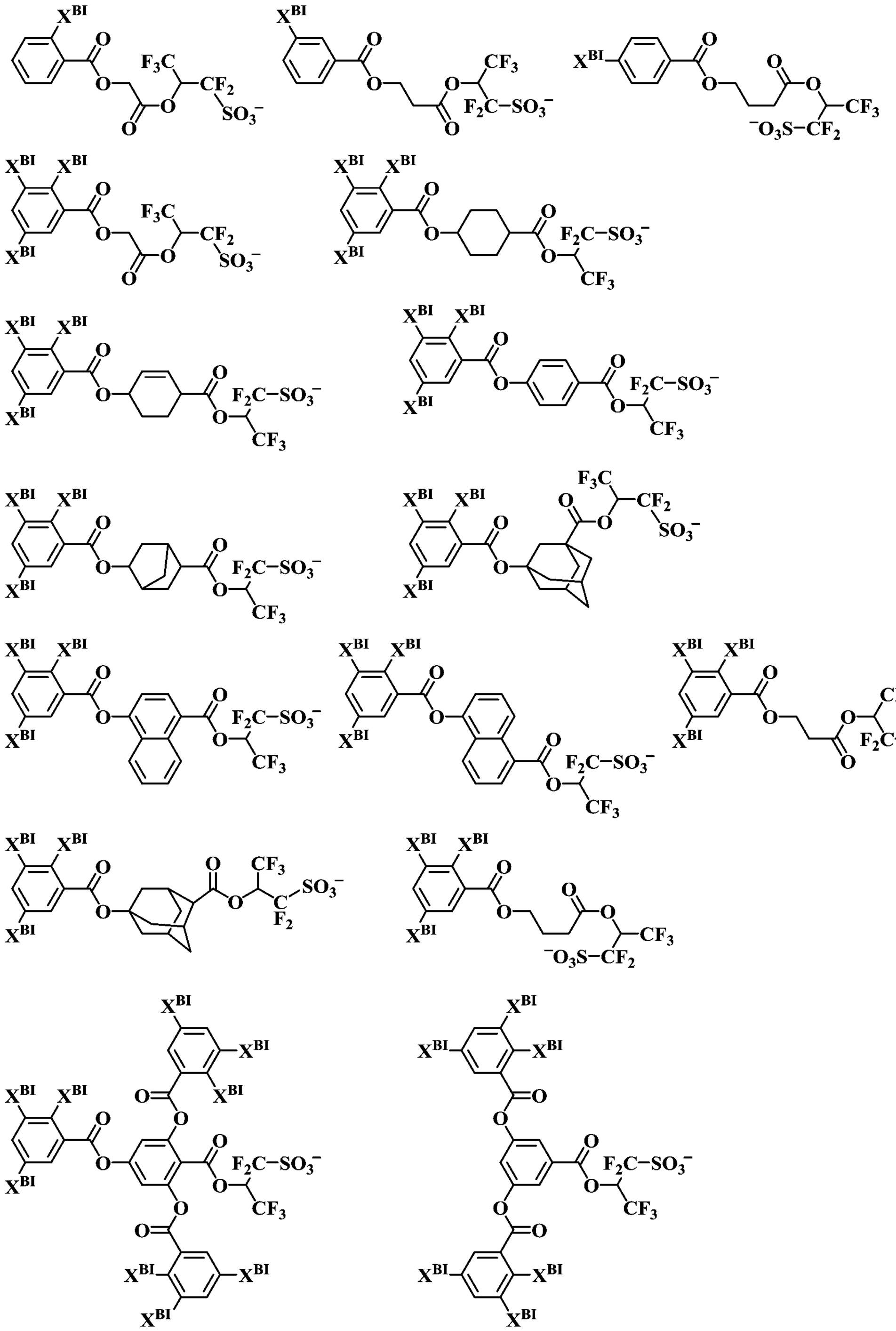
【0190】

[化101]

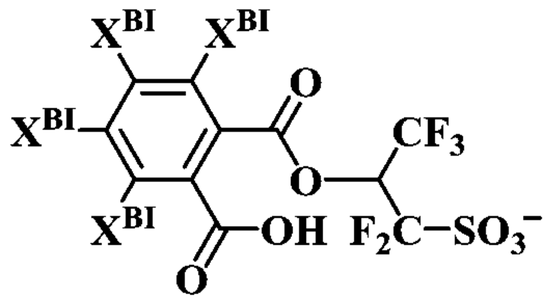
【0191】

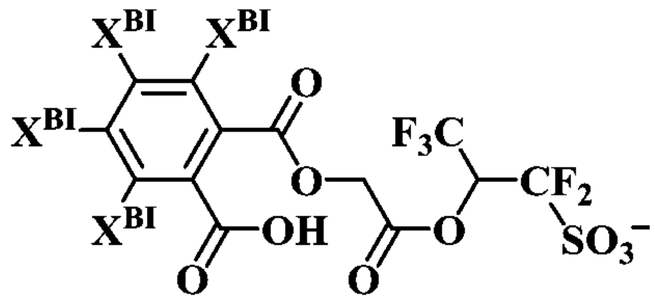
[化102]

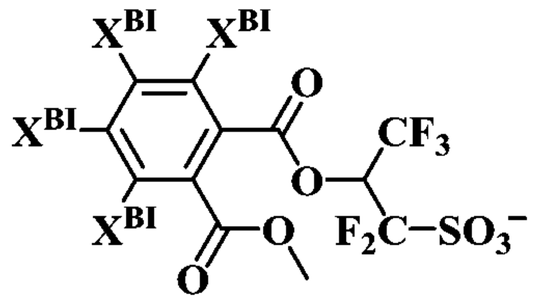


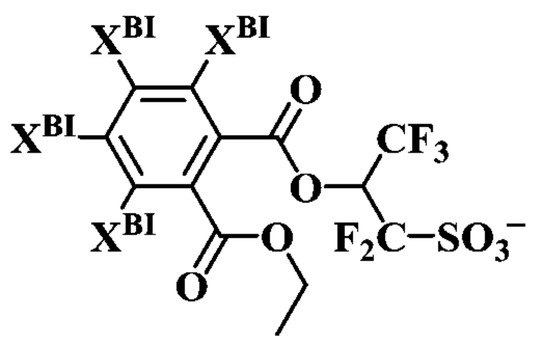
【0192】

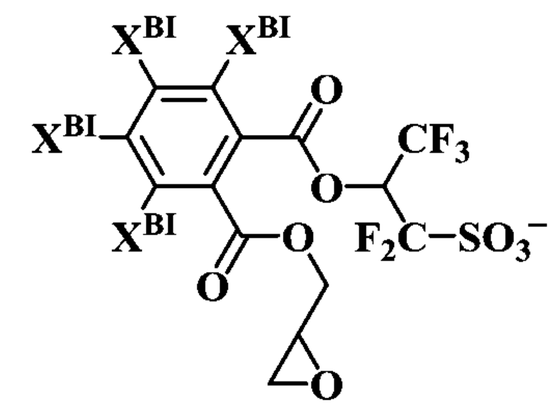
[化103]

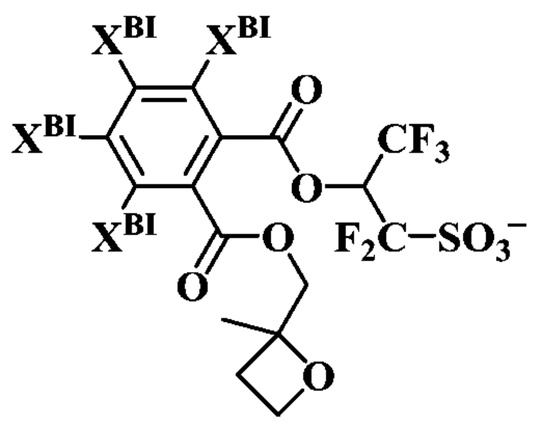


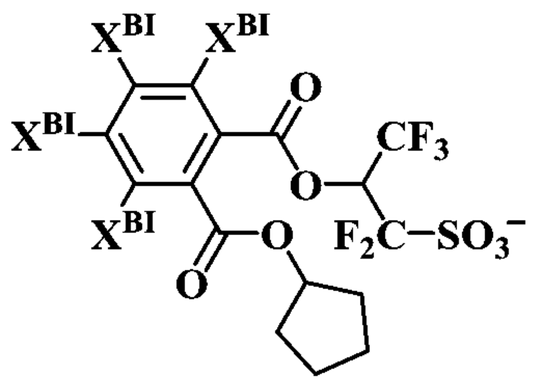


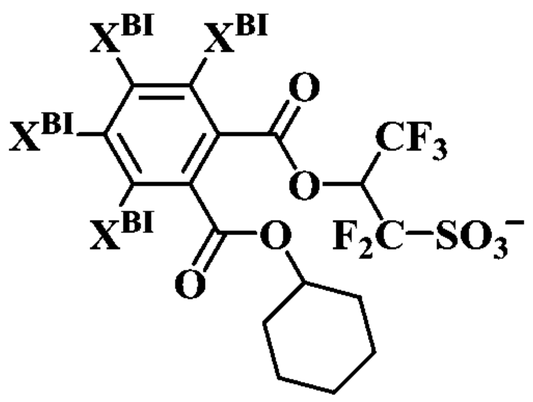


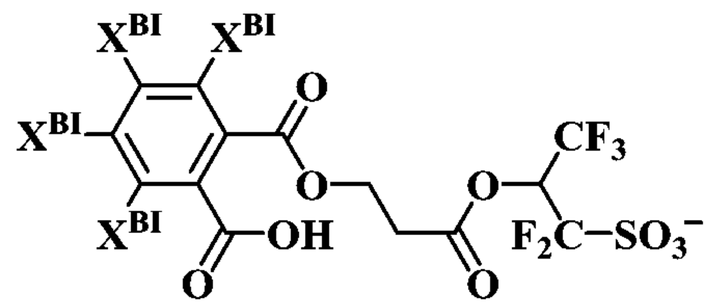


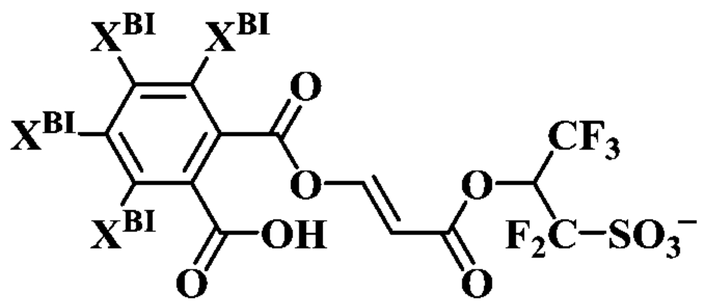


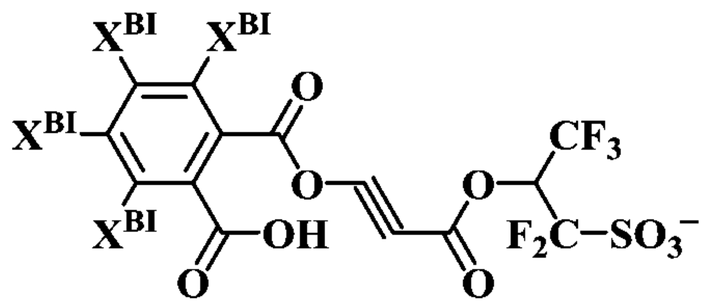


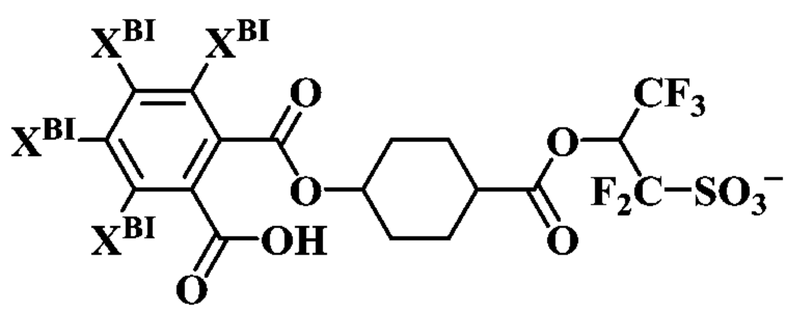


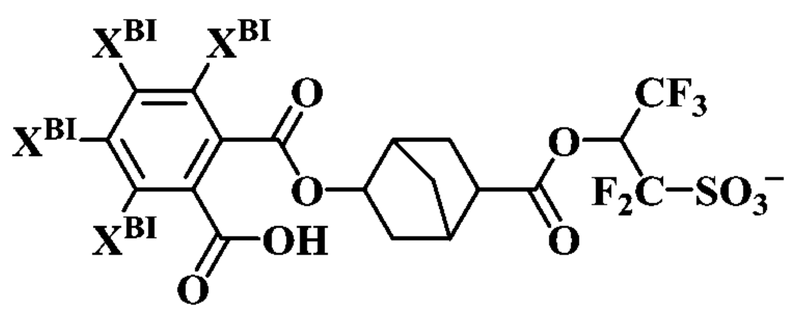


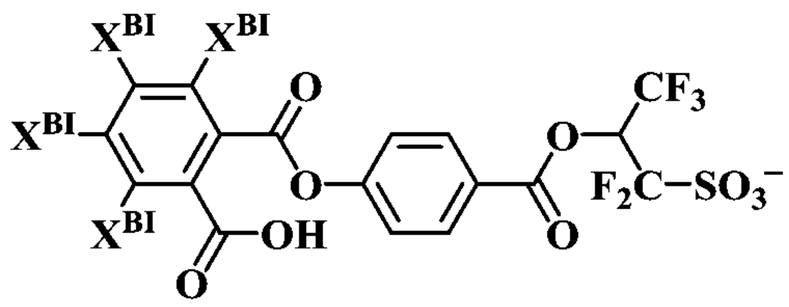


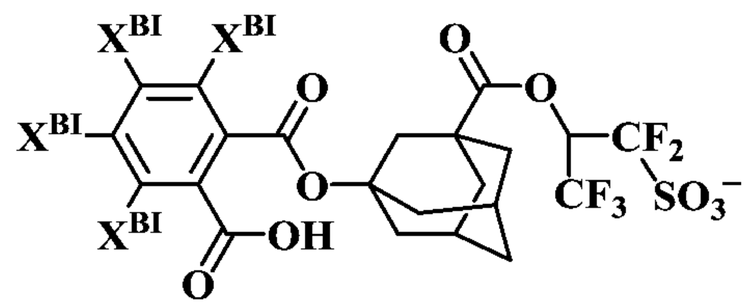


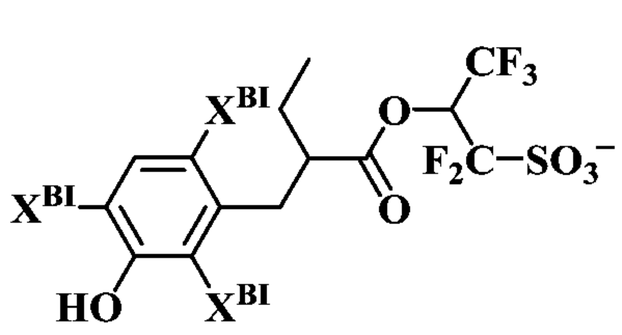


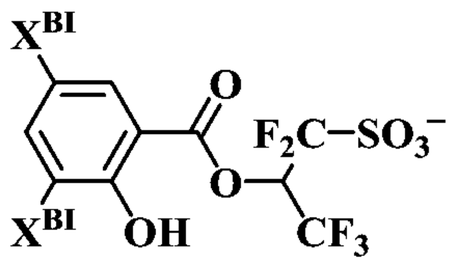


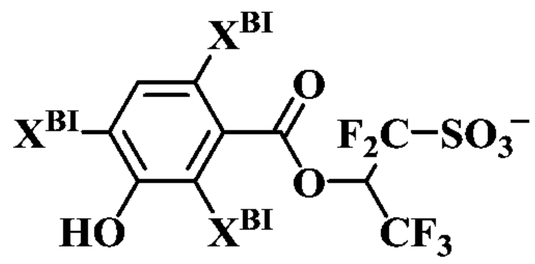






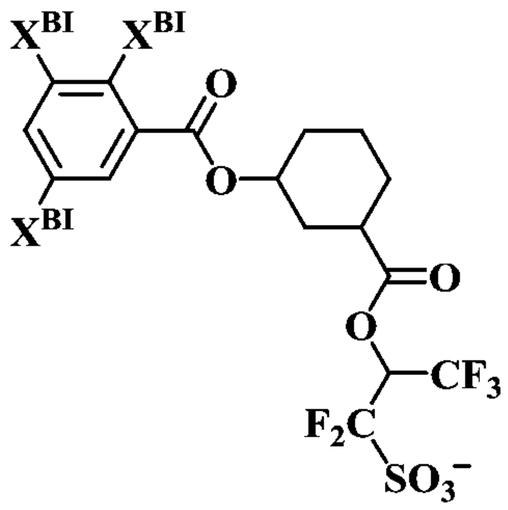


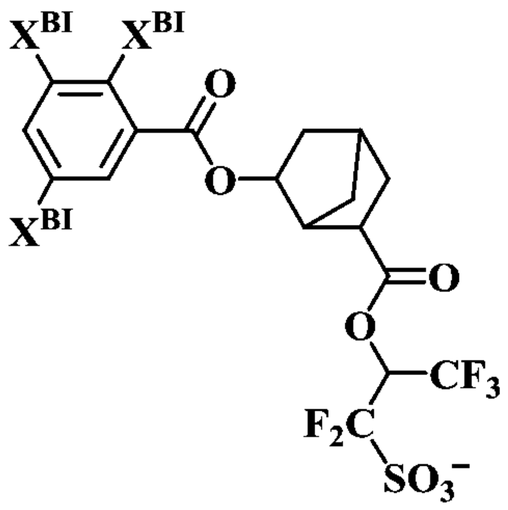


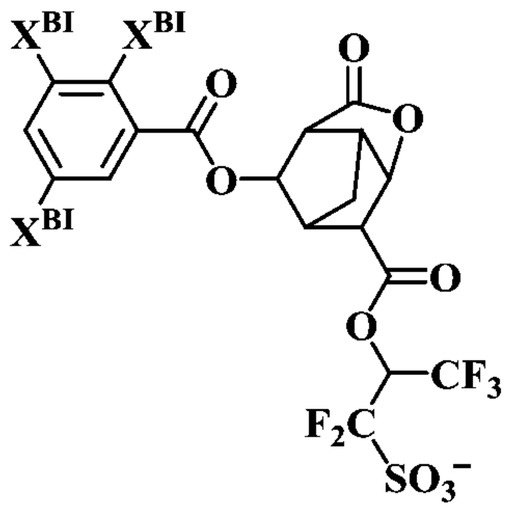


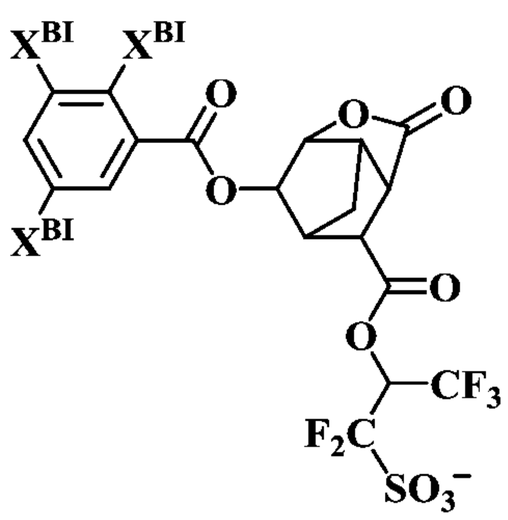
【0193】

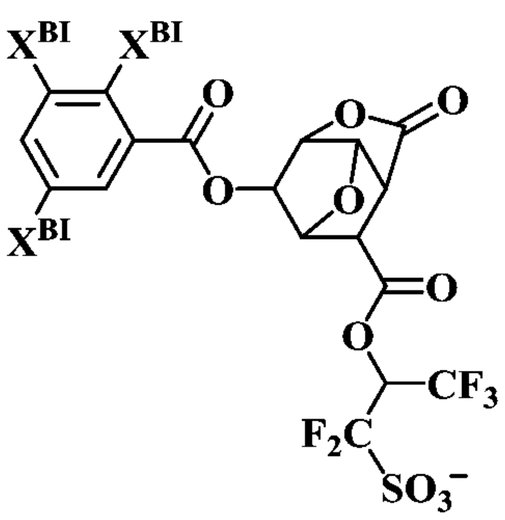
[化104]

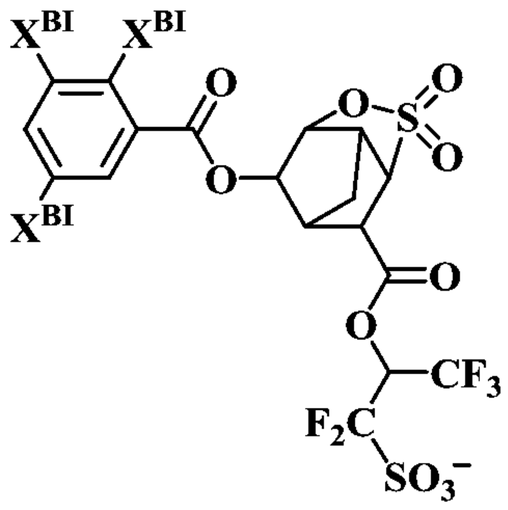


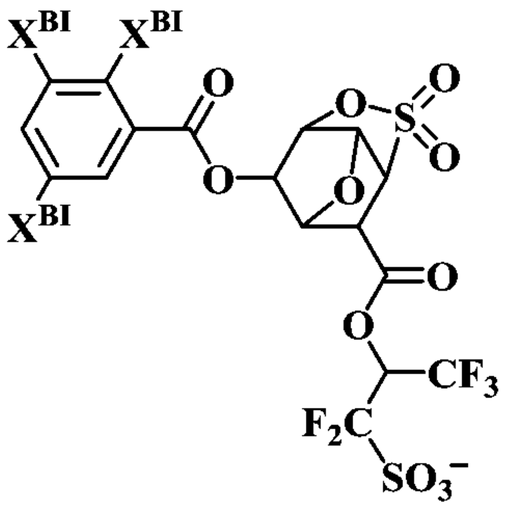


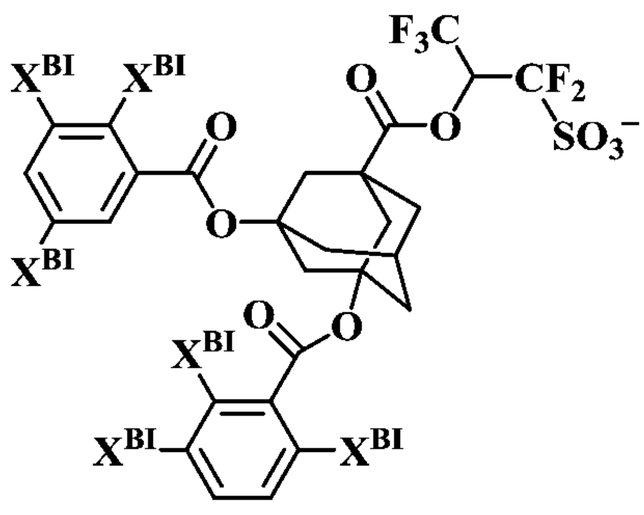


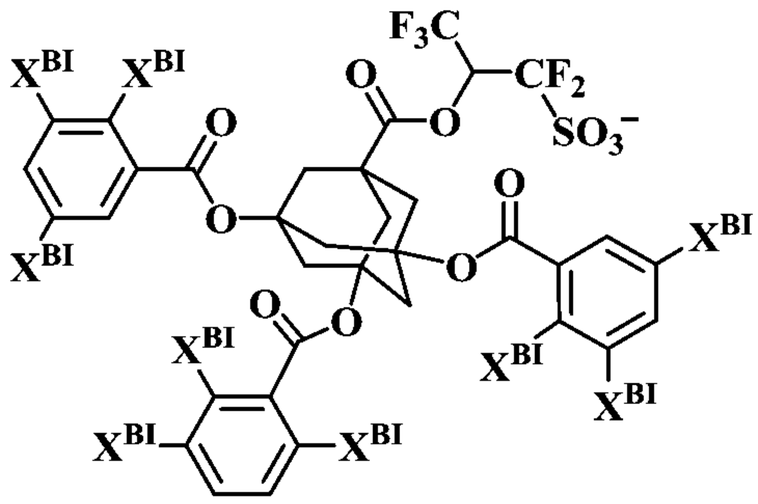






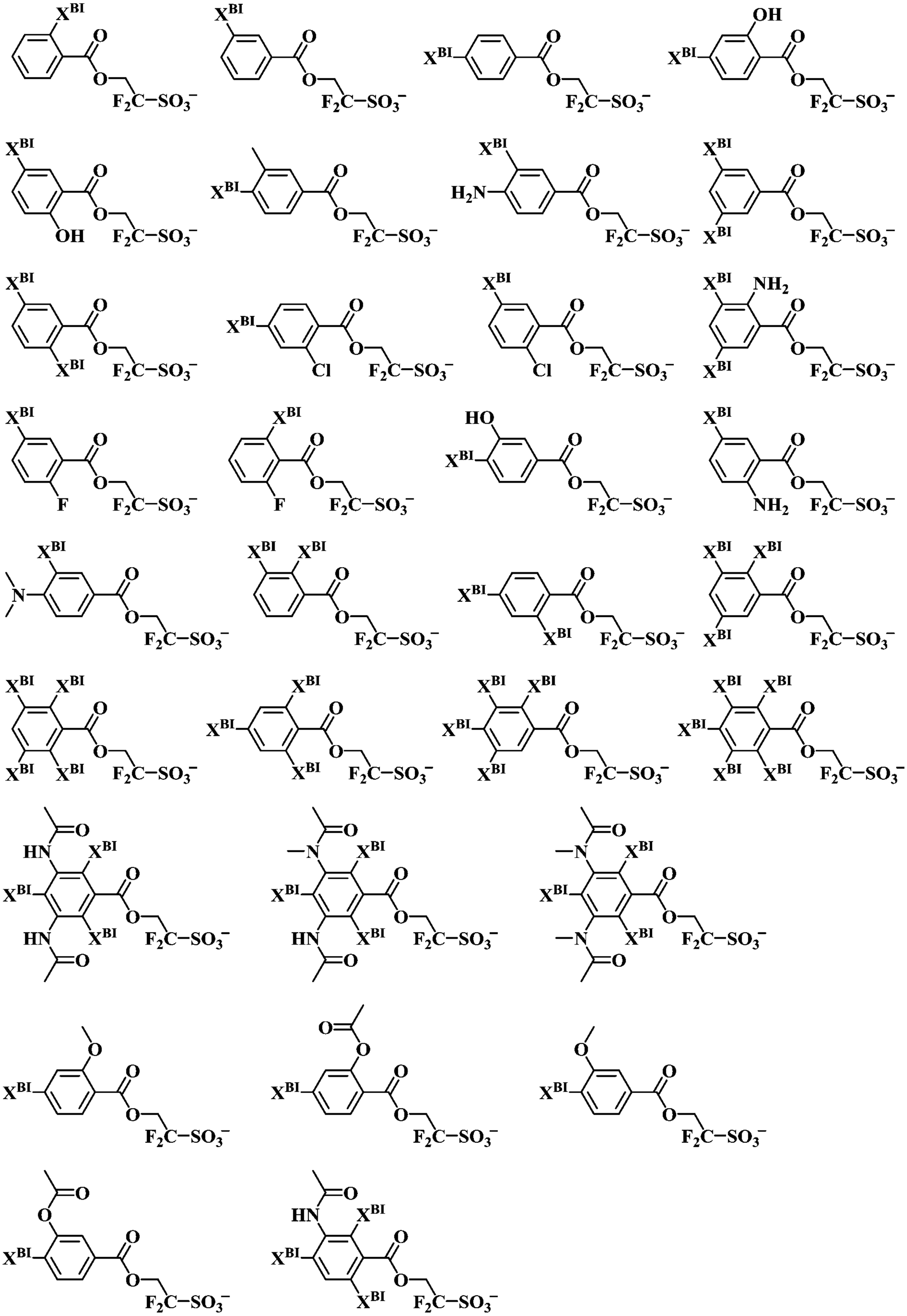






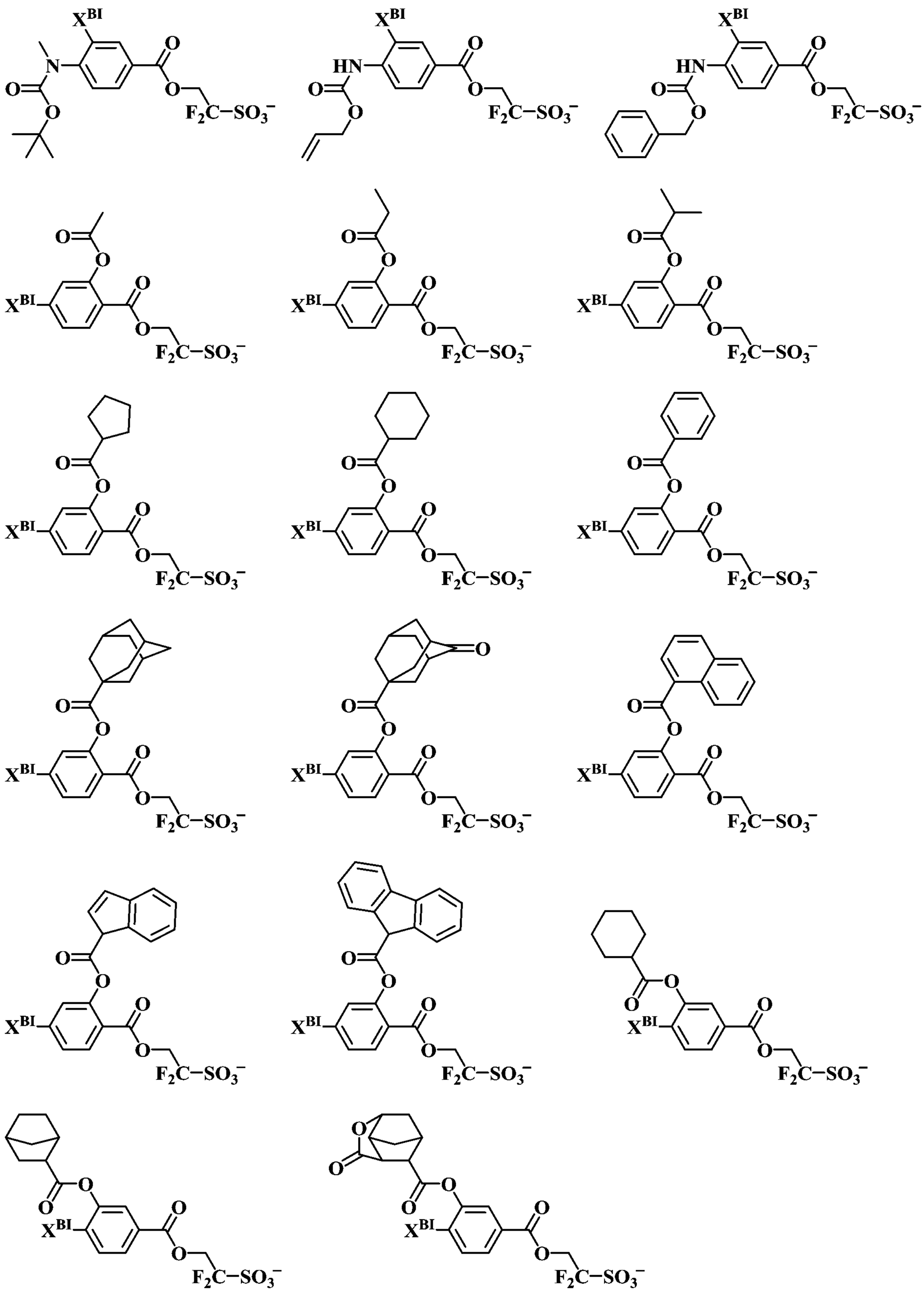
【0194】

[化105]



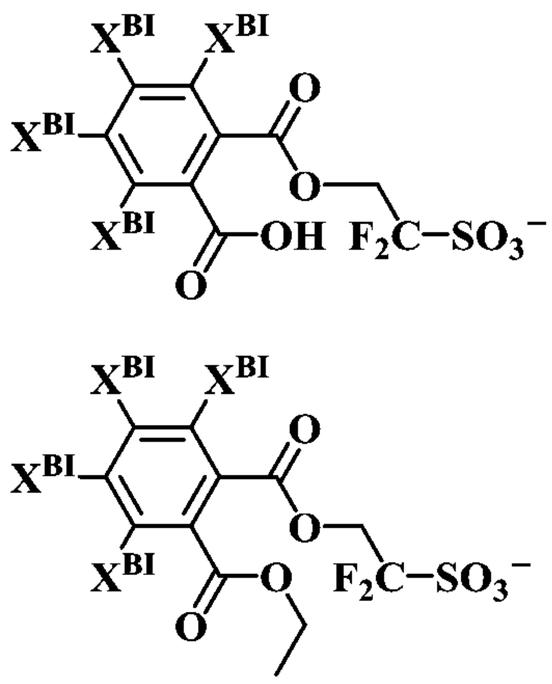
【0195】

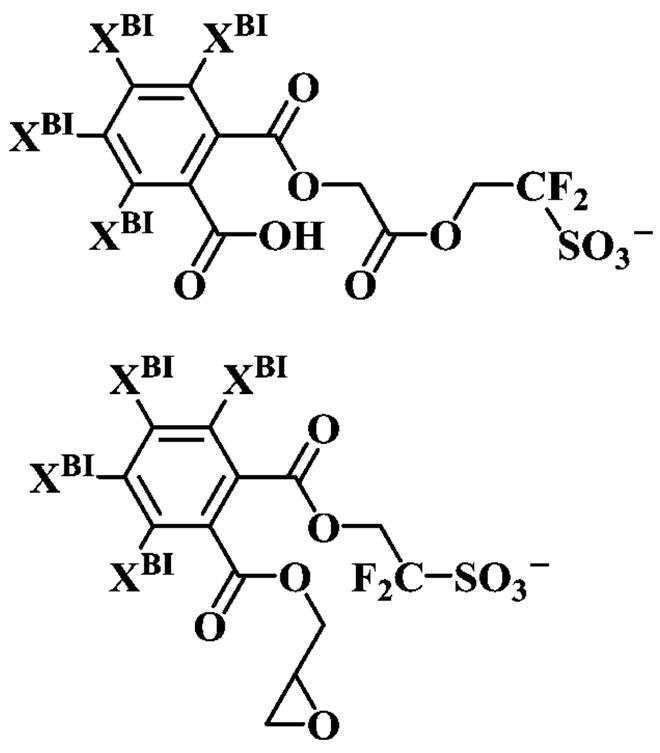
[化106]

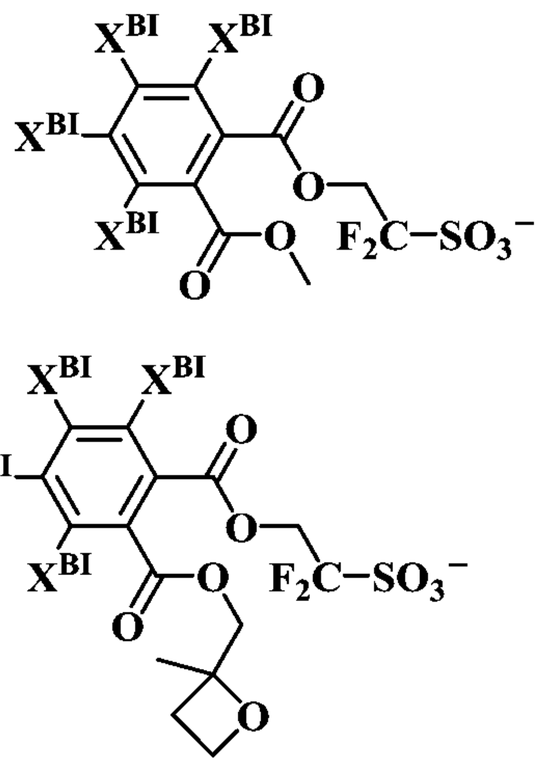


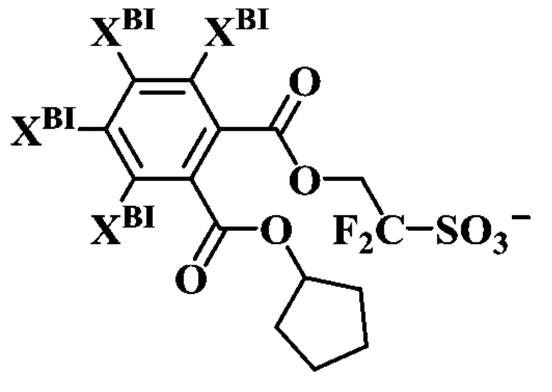
【0196】

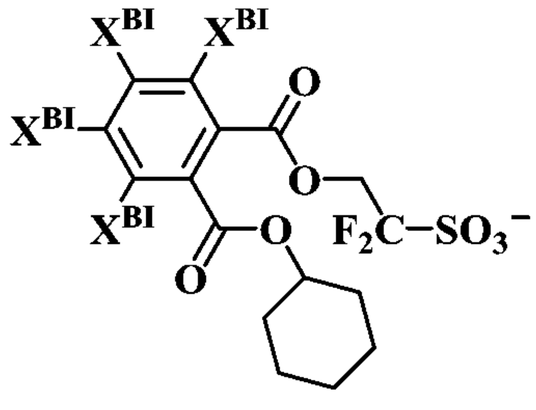
[化107]

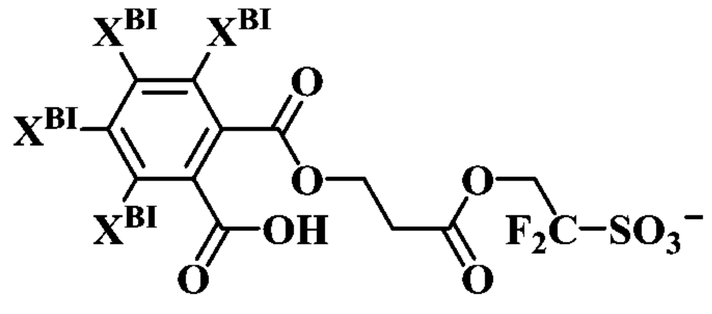


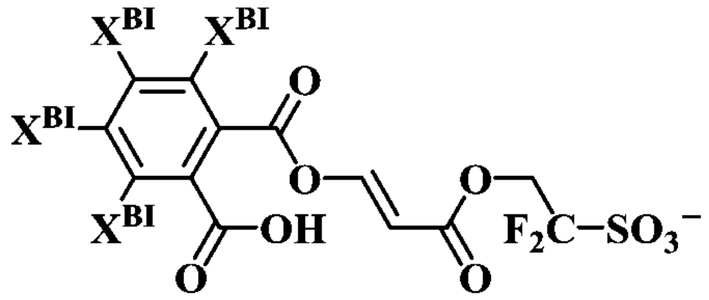


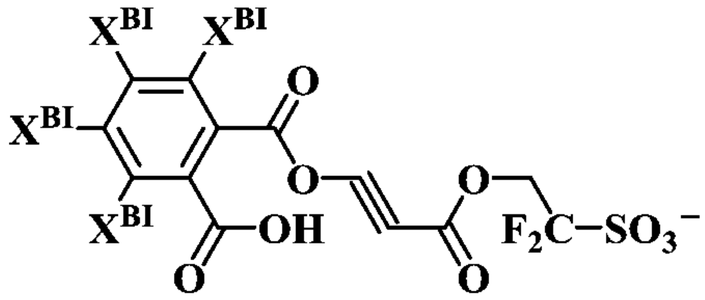


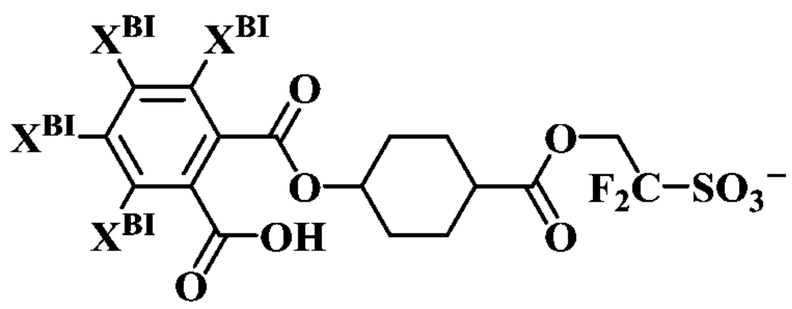


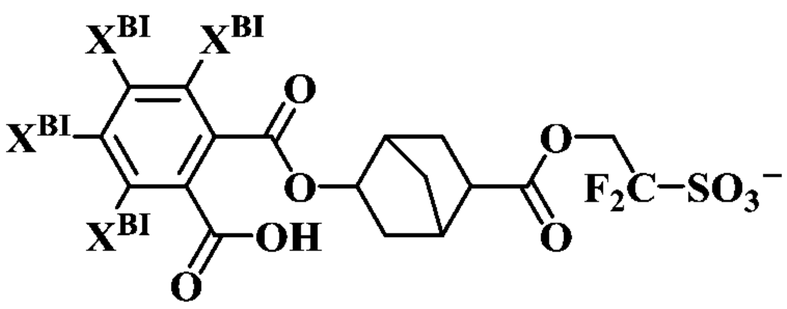


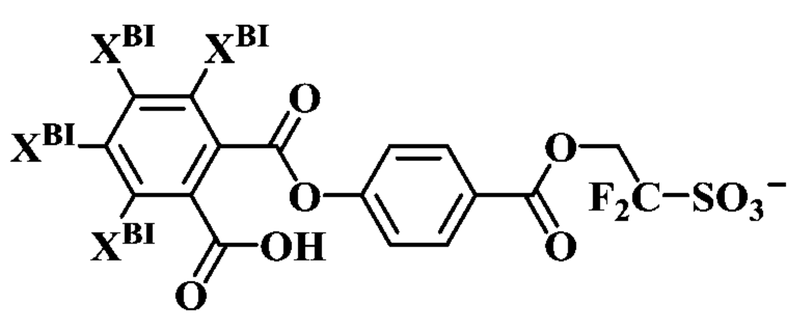


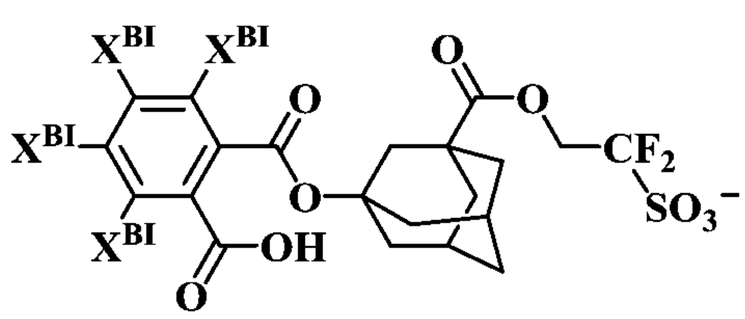


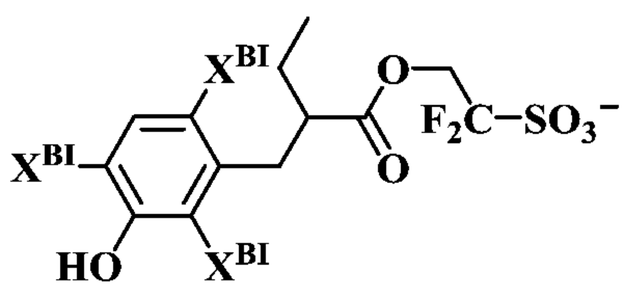


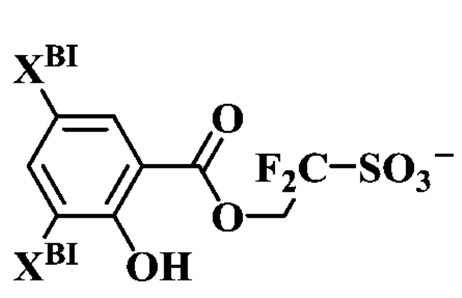


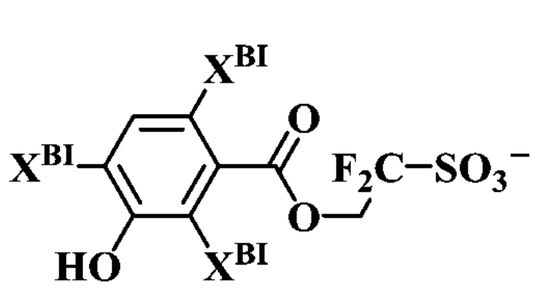






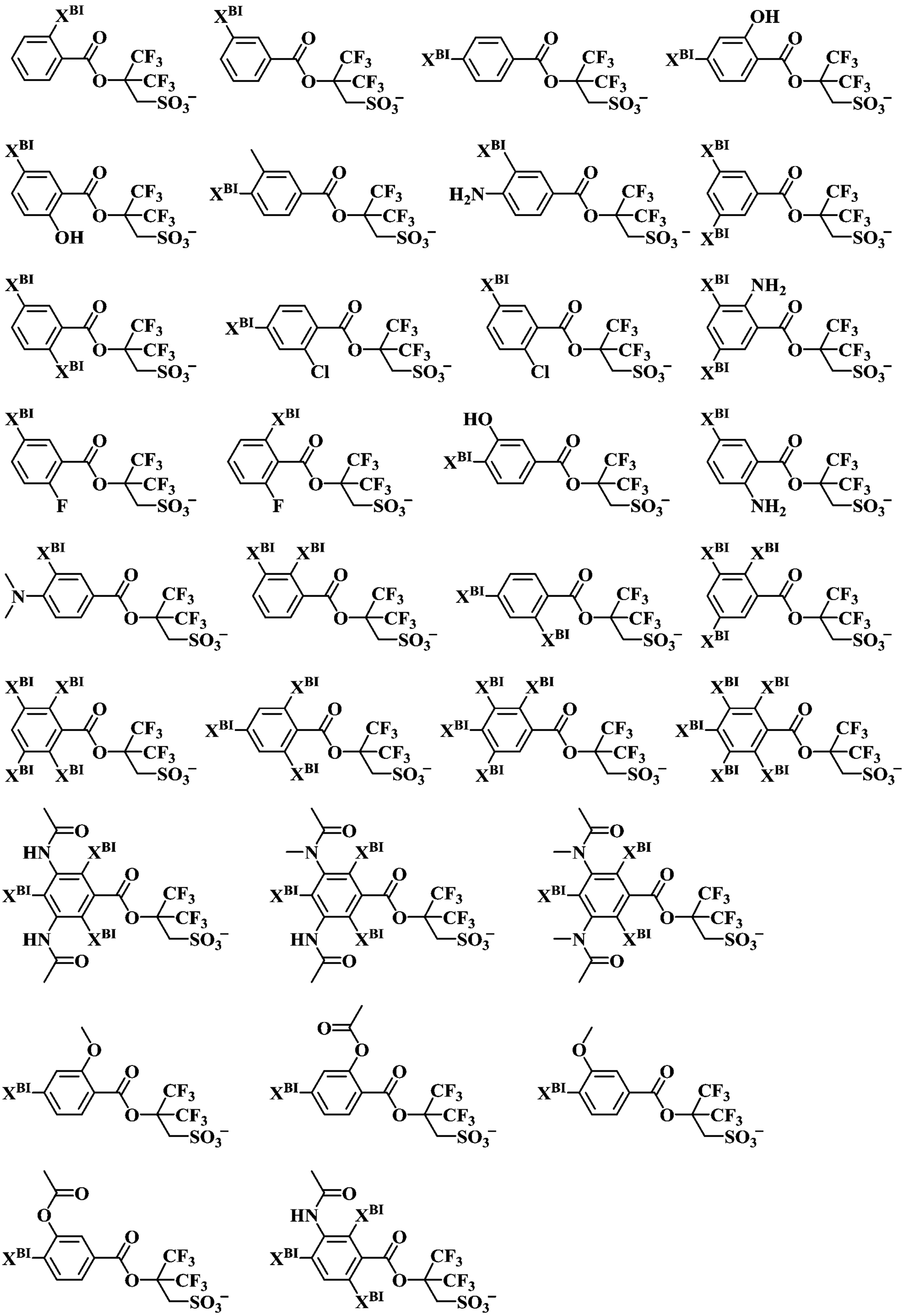






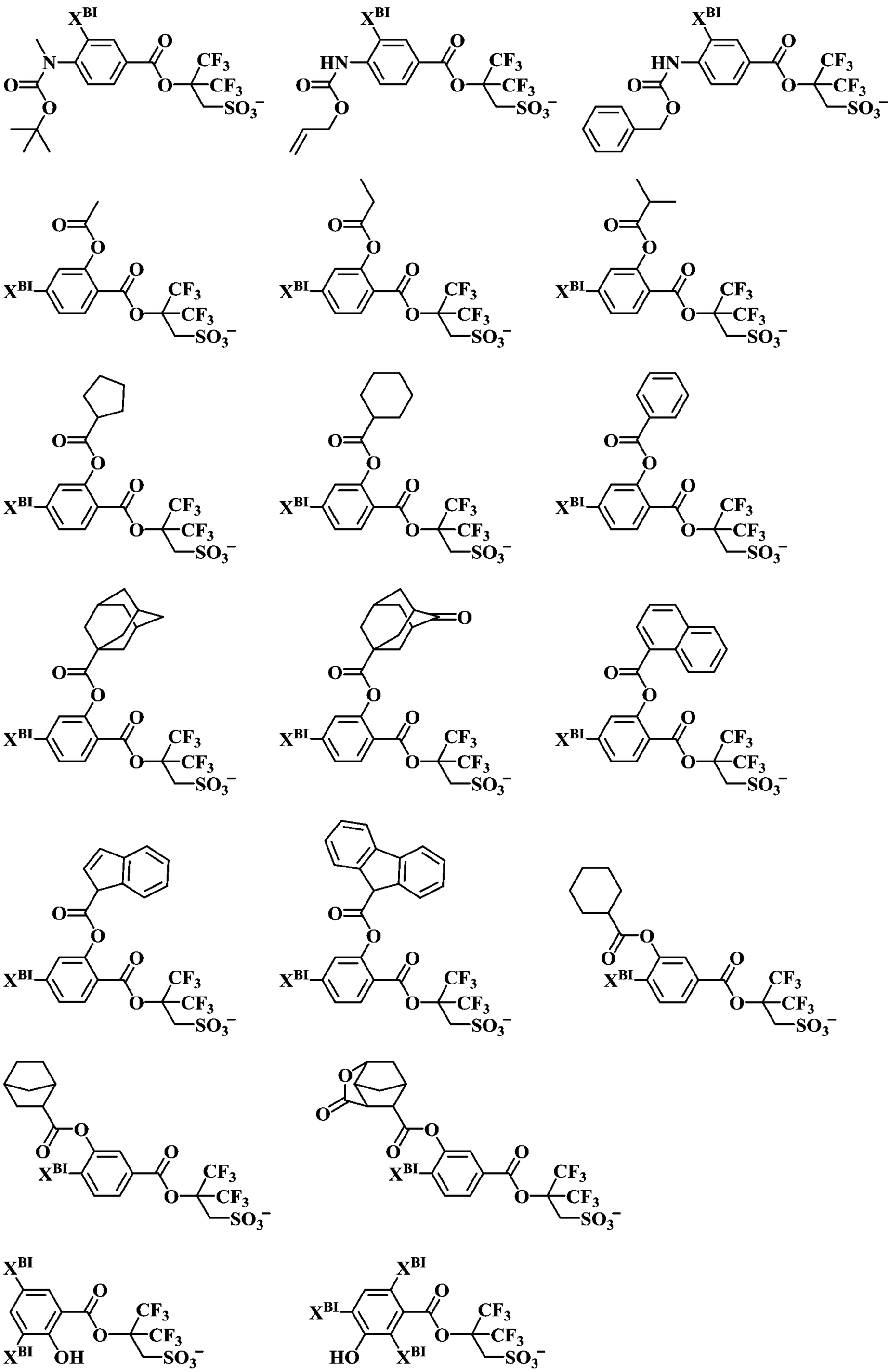
【0197】

[化108]



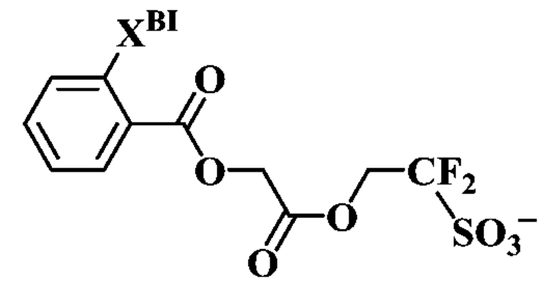
【0198】

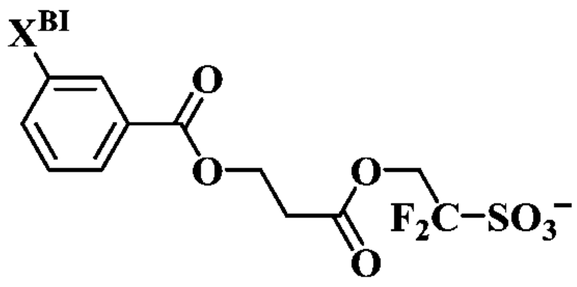
[化109]

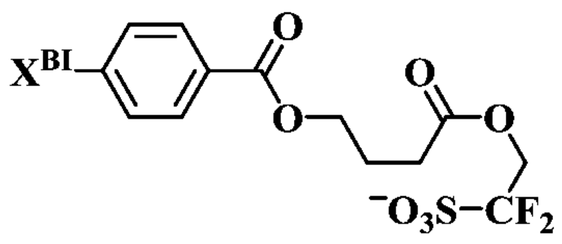


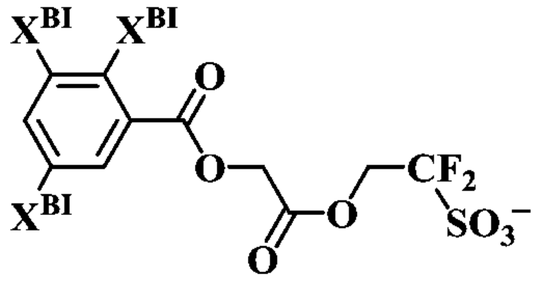
【0199】

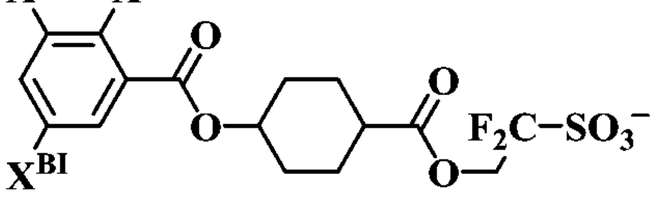
[化110]

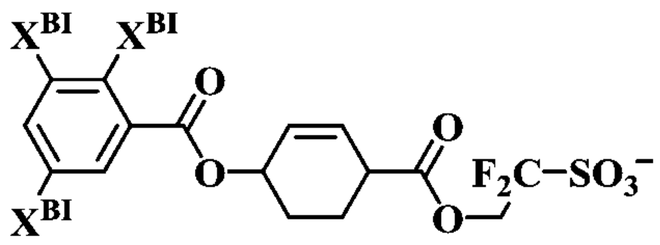


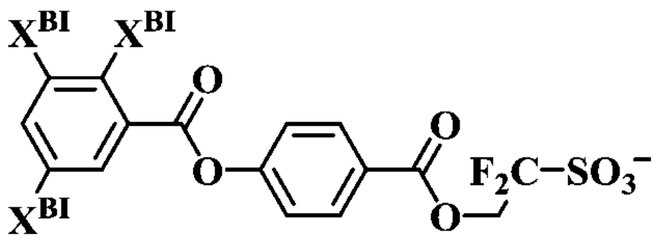


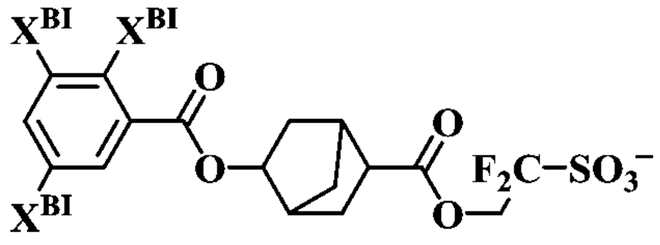


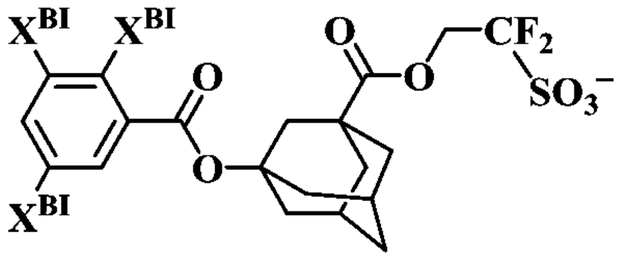


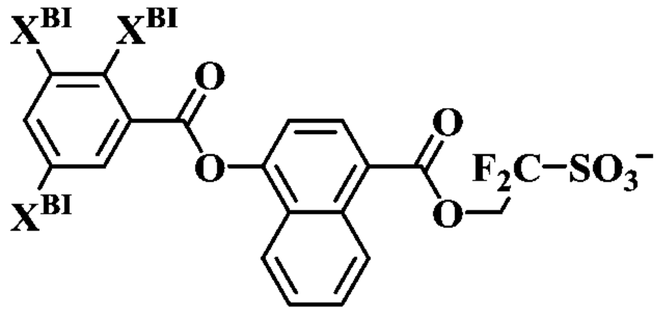


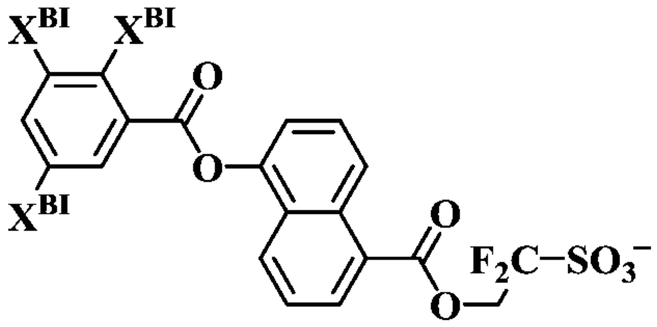


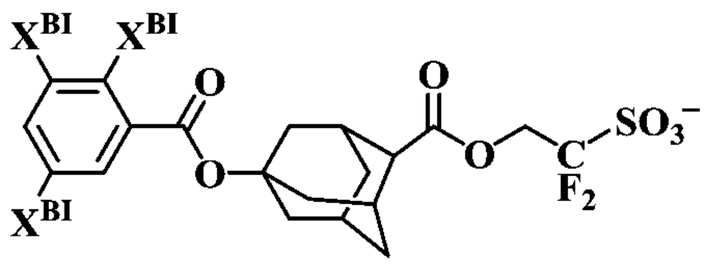


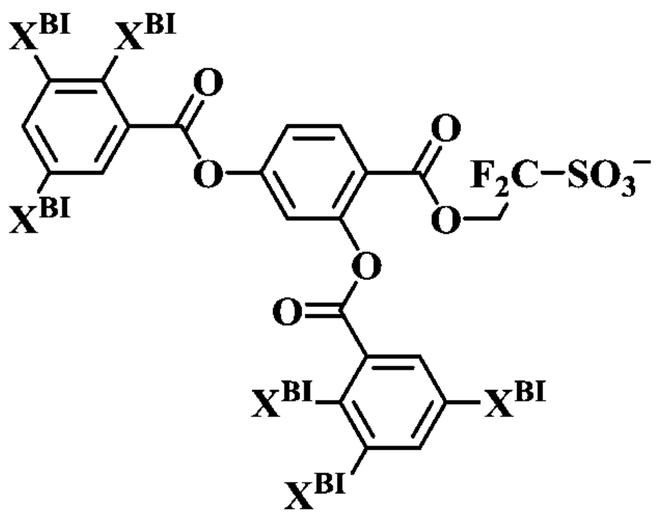


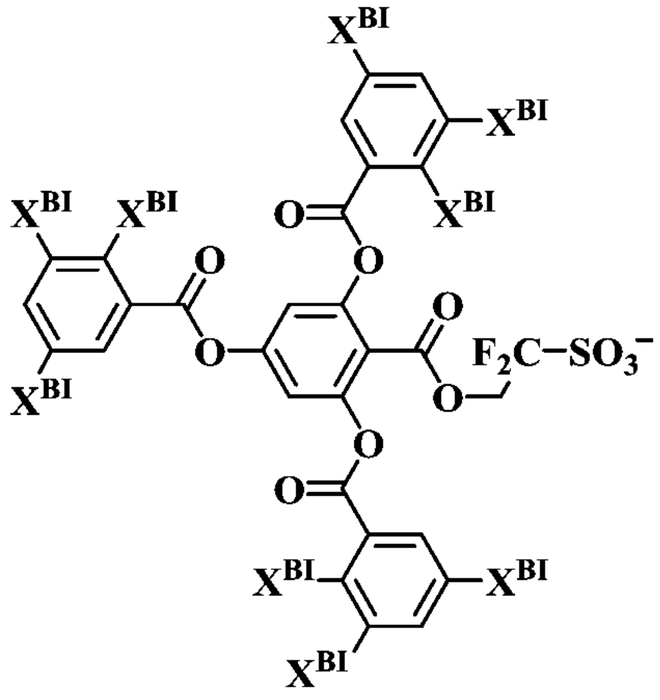


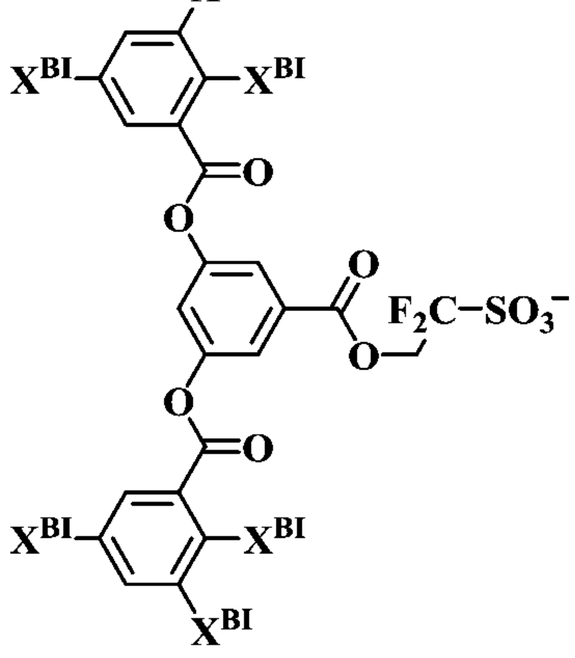






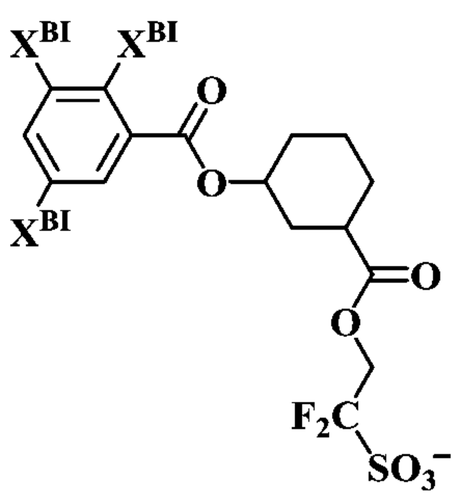


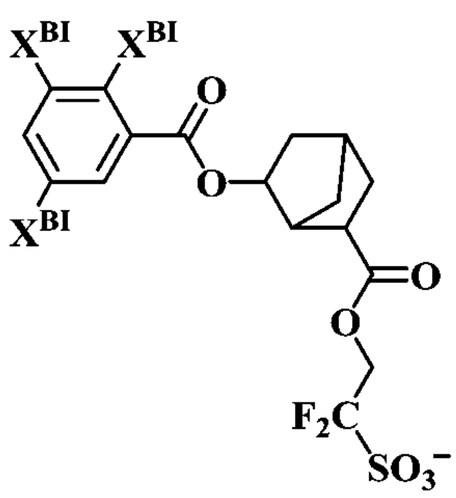


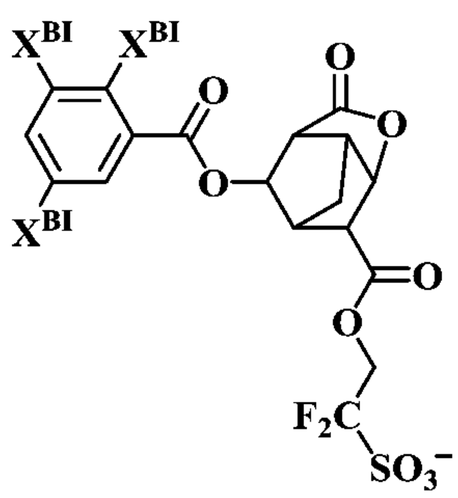


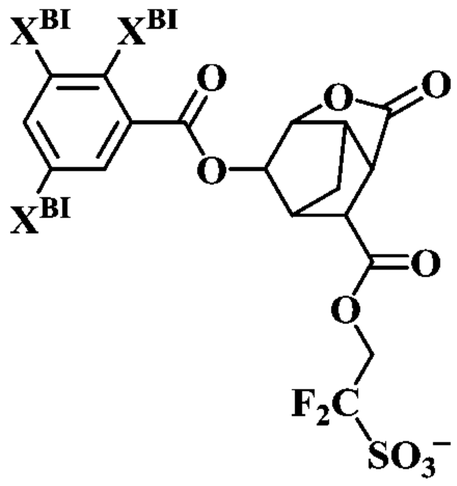
【0200】

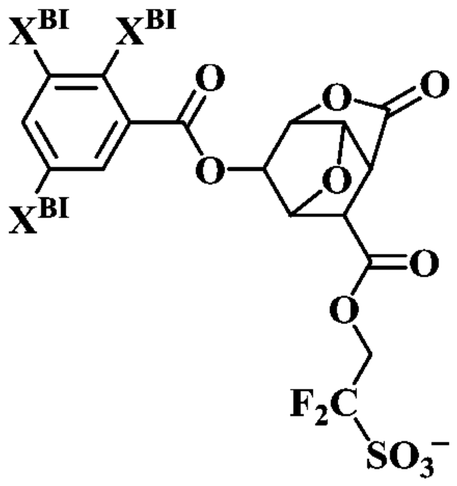
[化111]

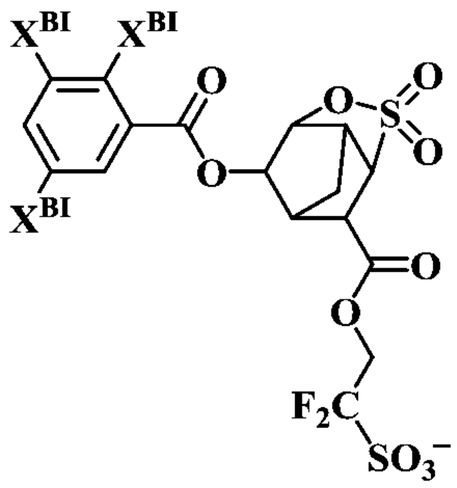


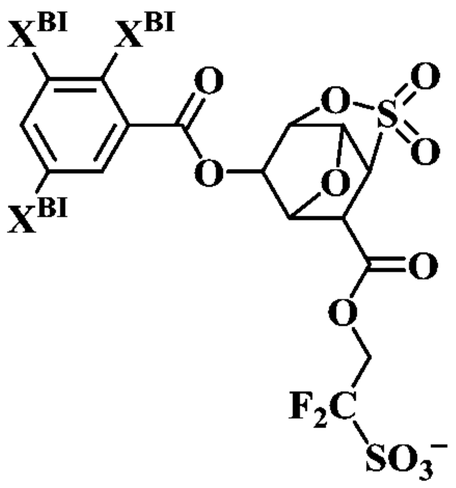


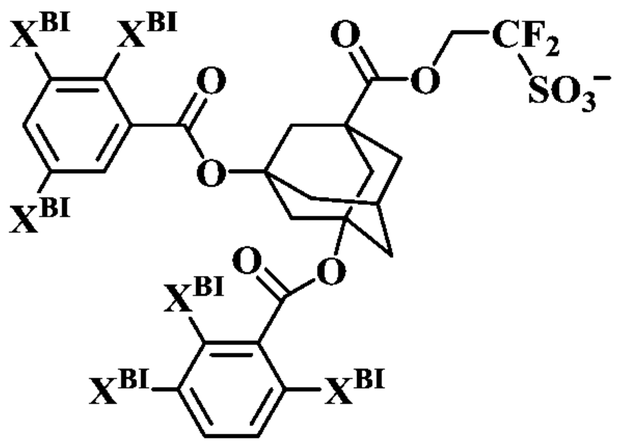


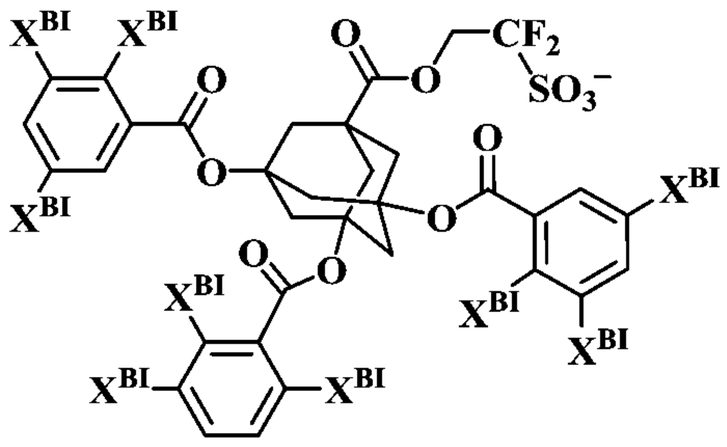


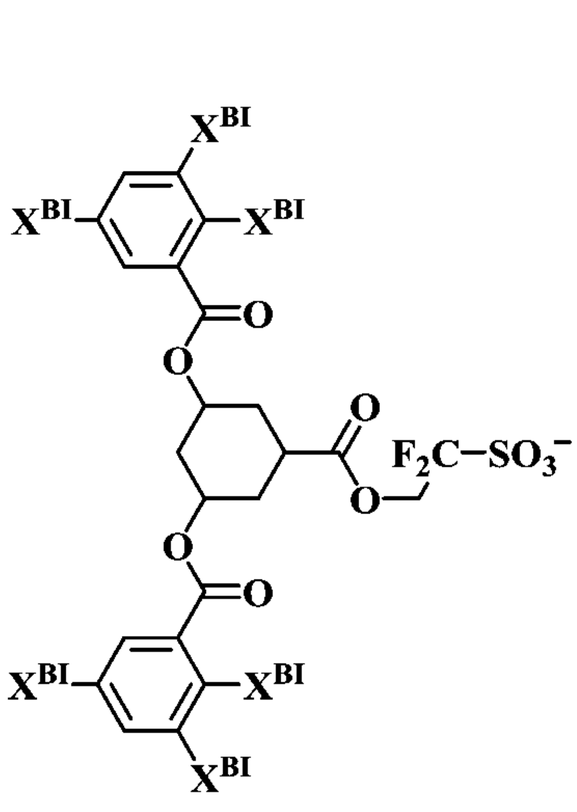






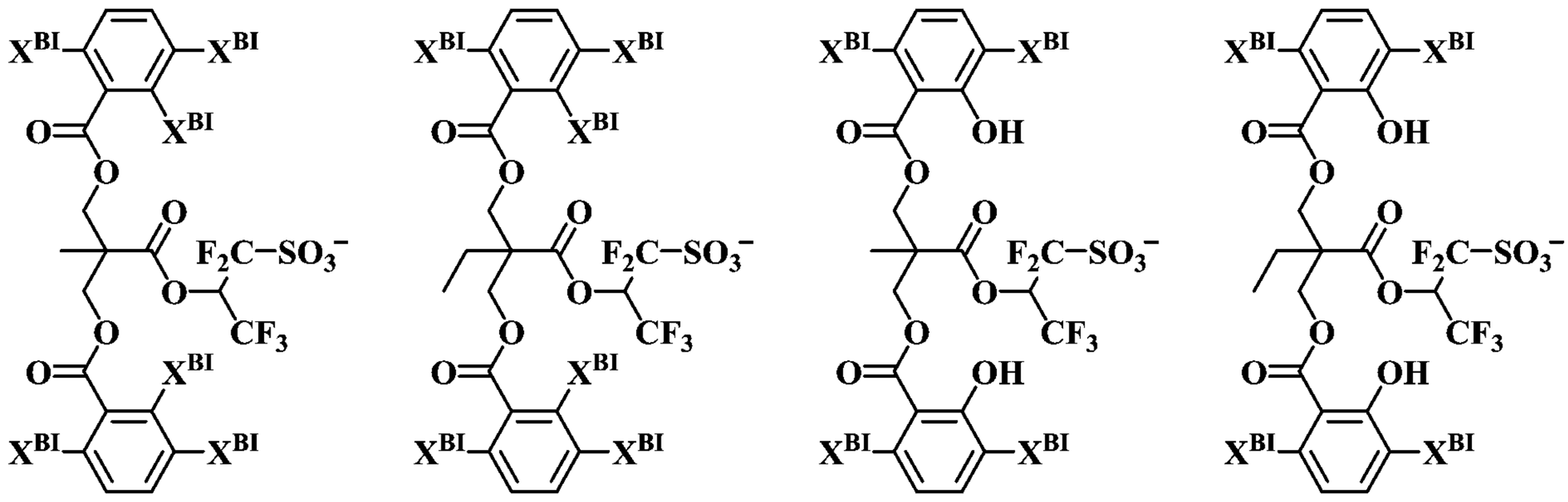






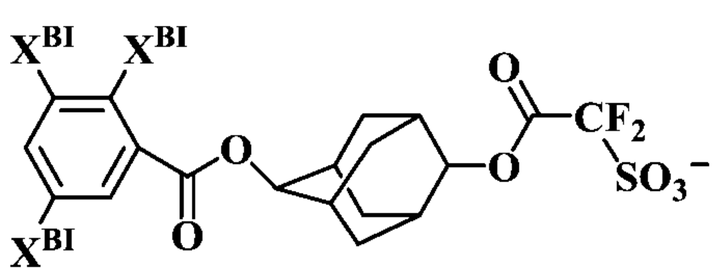
【0201】

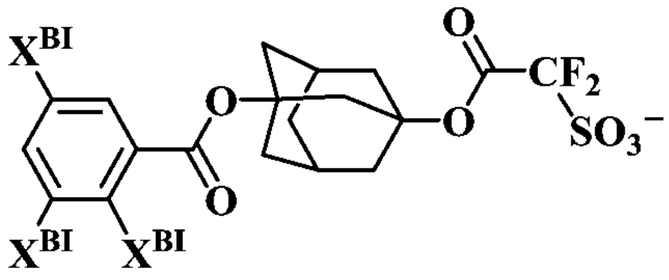
[化112]

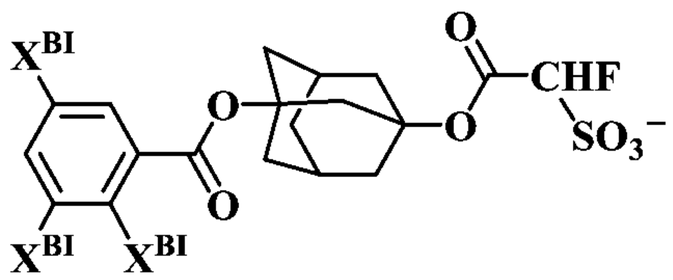


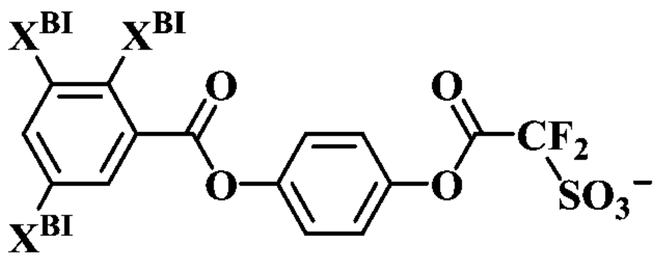
【0202】

[化113]



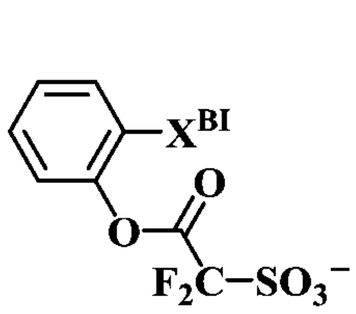
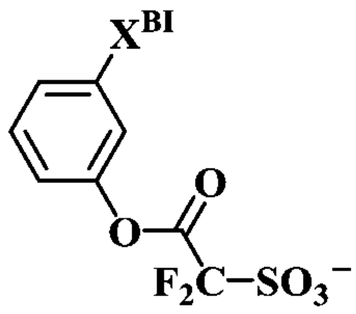
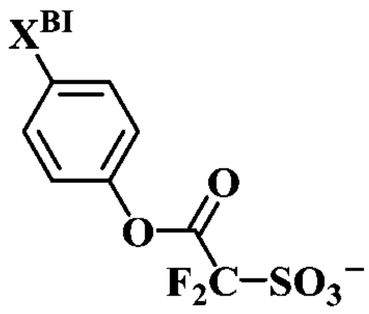
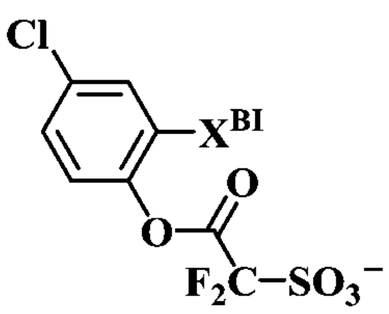
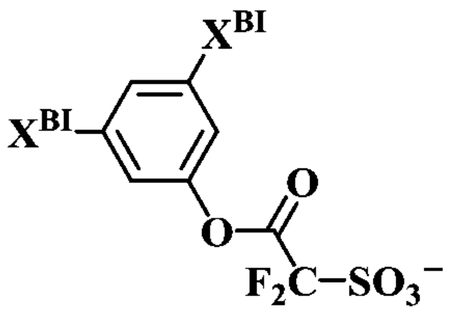
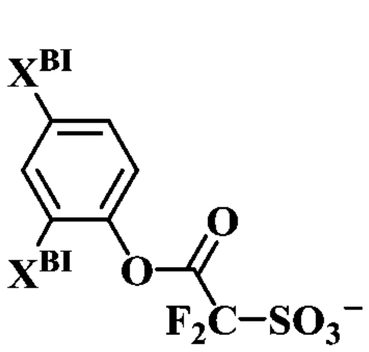
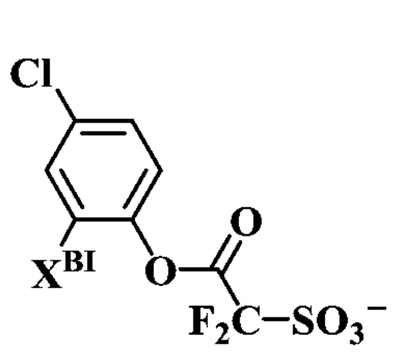
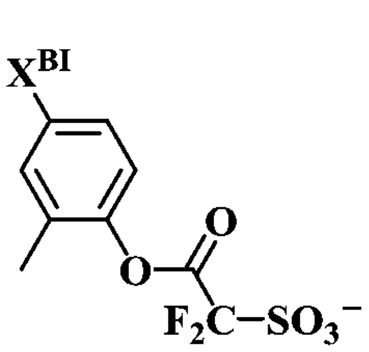
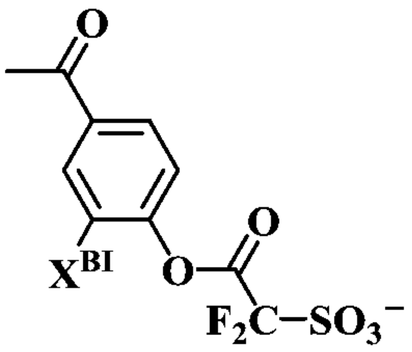
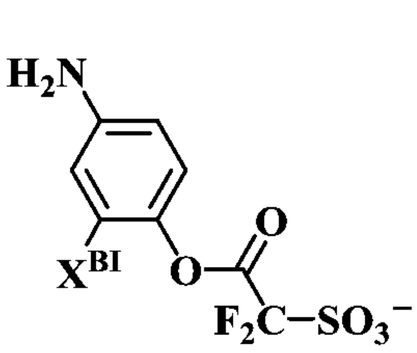
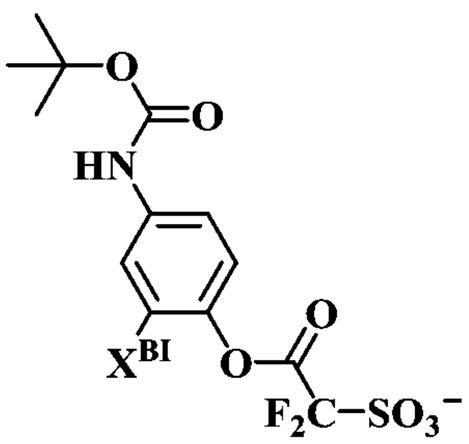
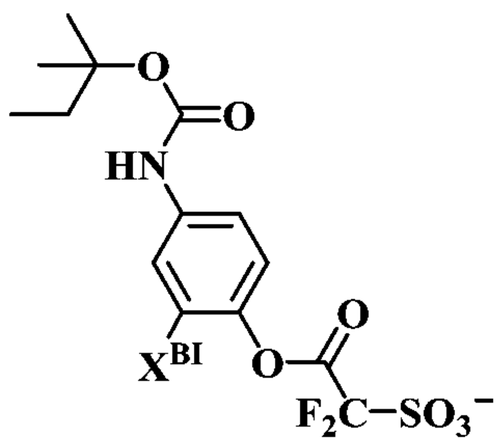
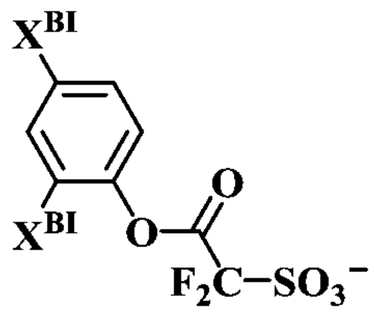
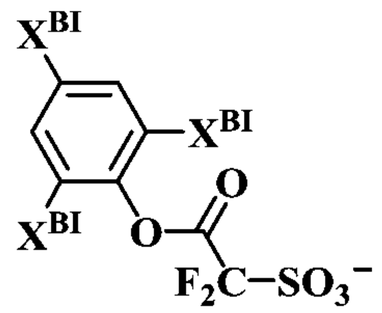
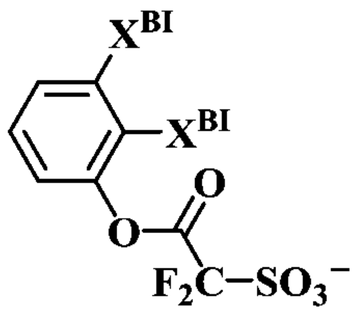
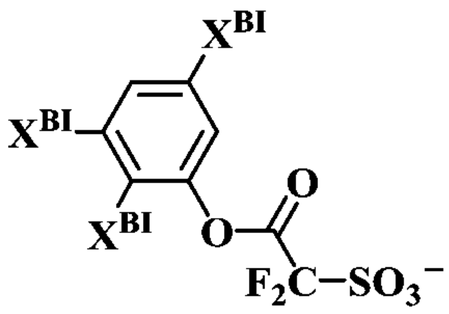
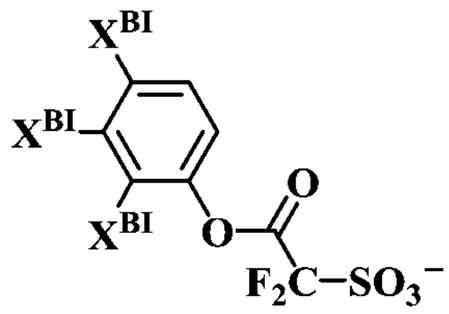
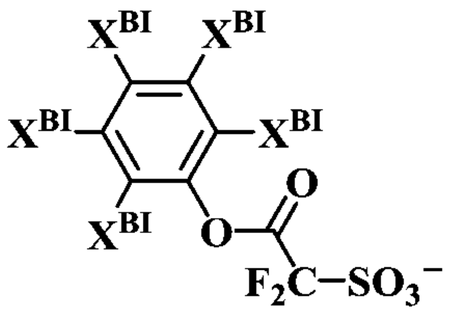
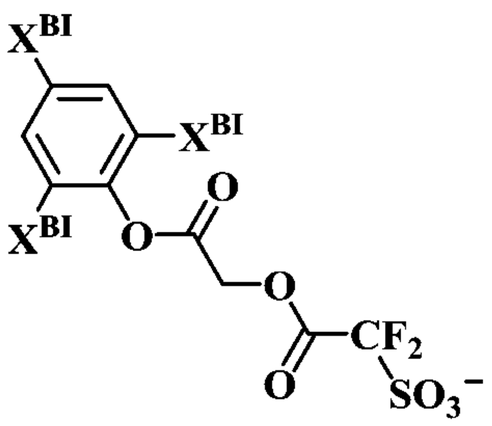
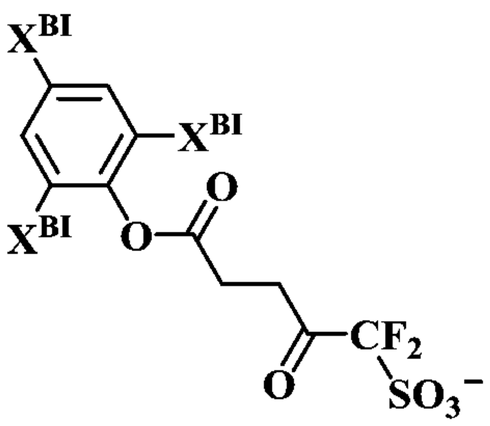
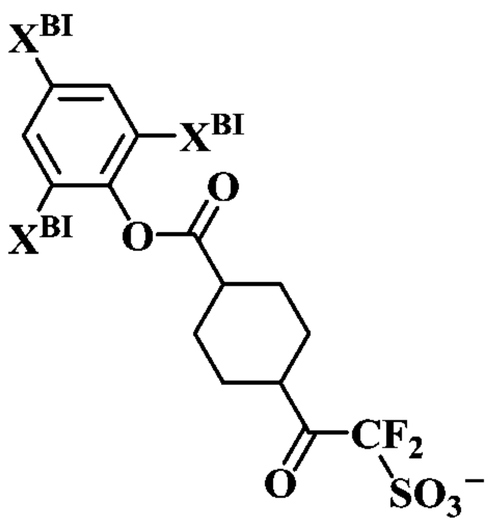
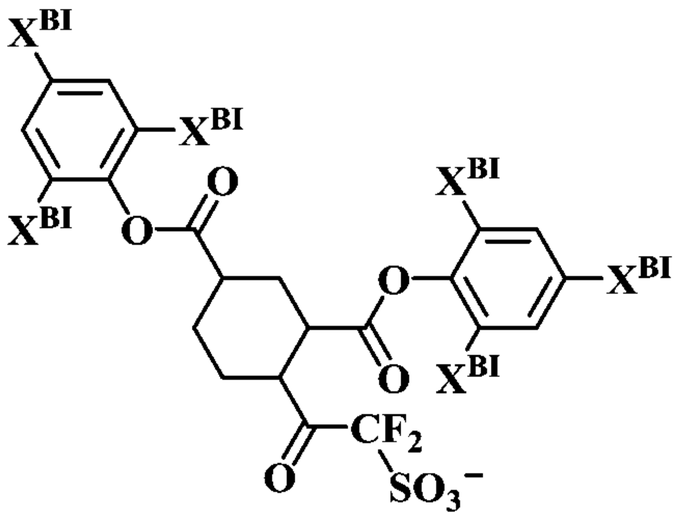
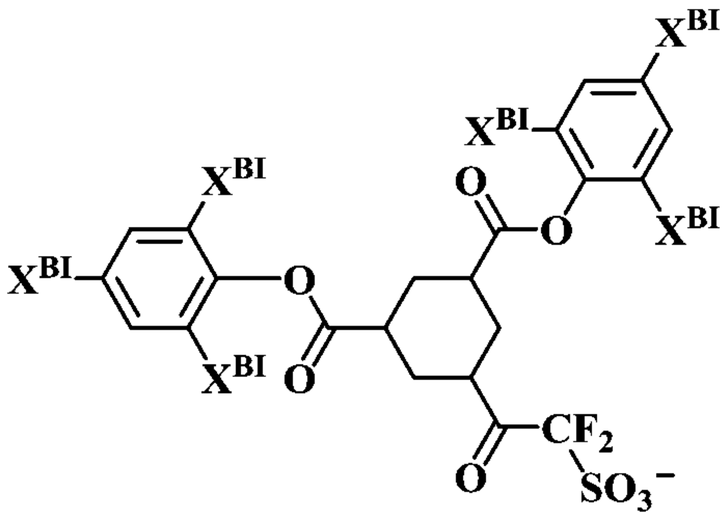
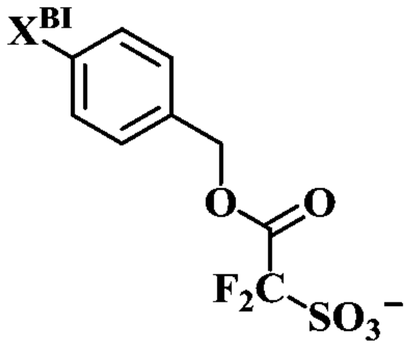
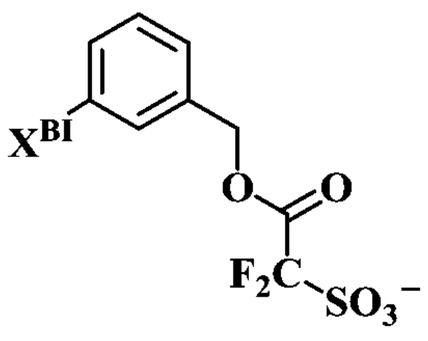
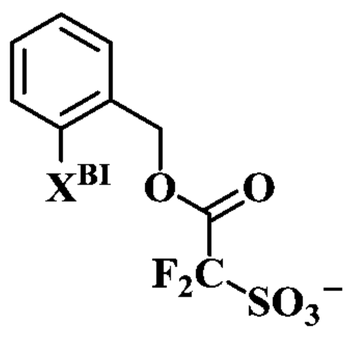






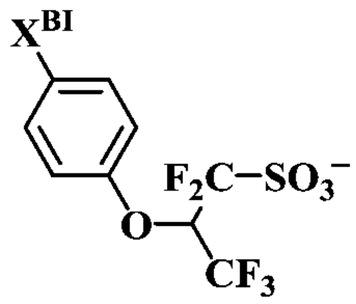
【0203】

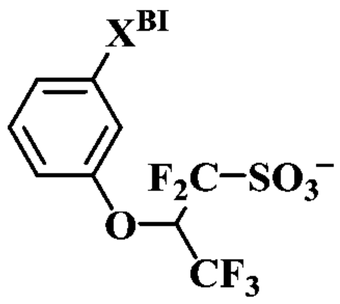
[化114]

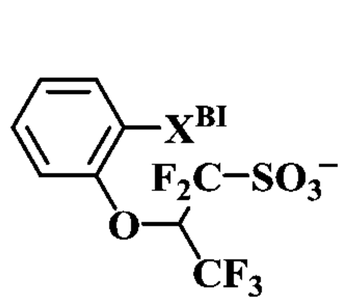



























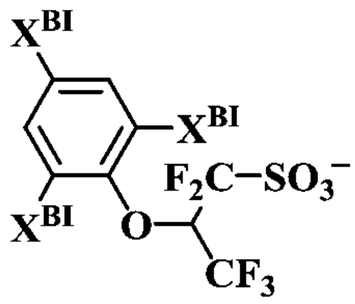
【0204】

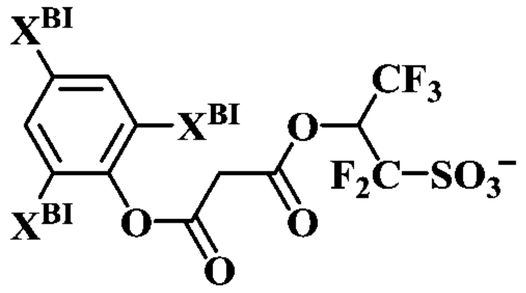
[化115]

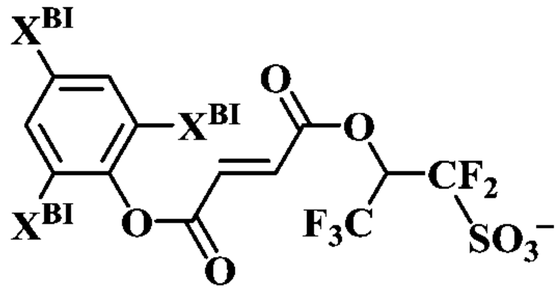


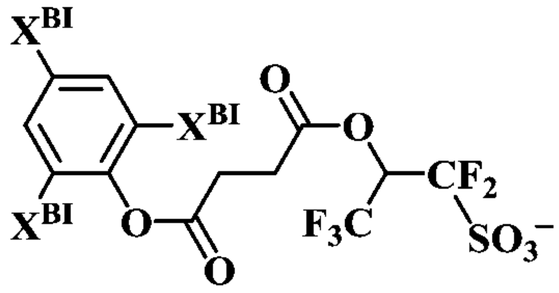


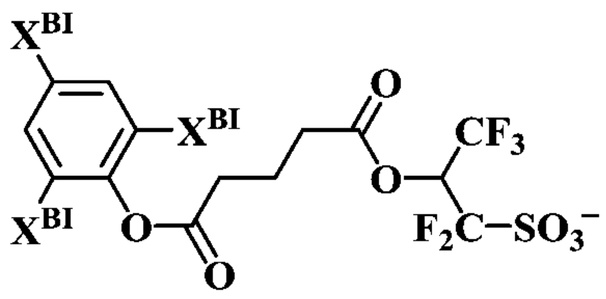


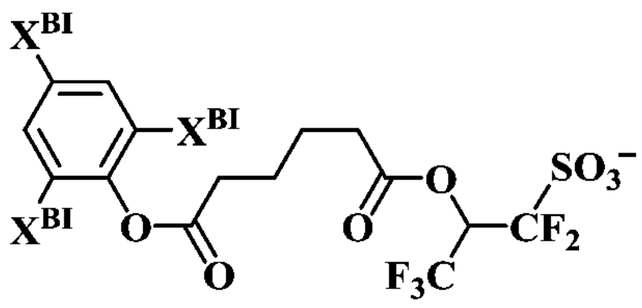


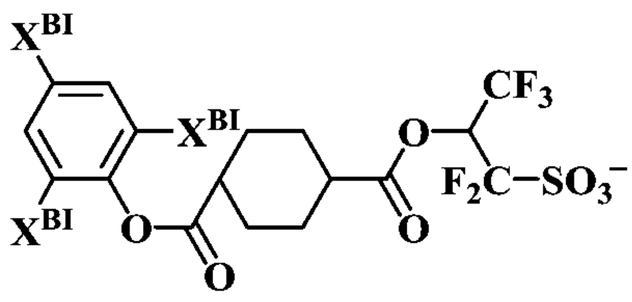


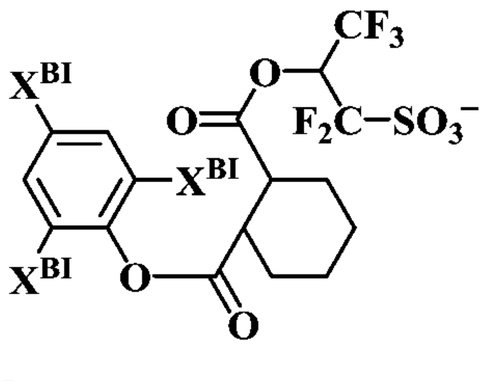


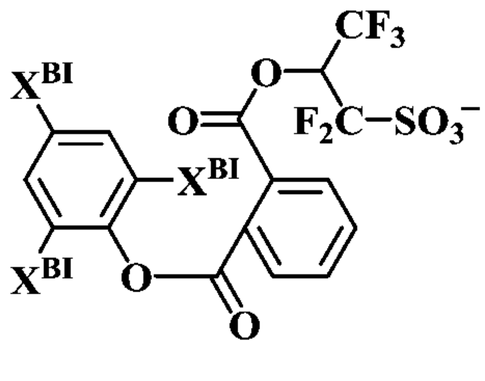


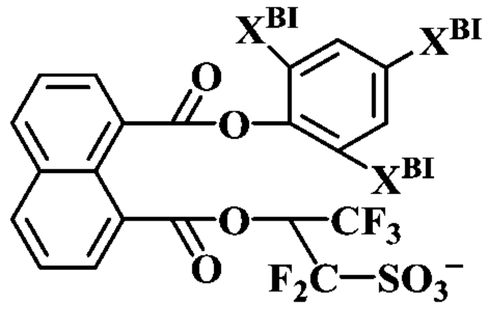


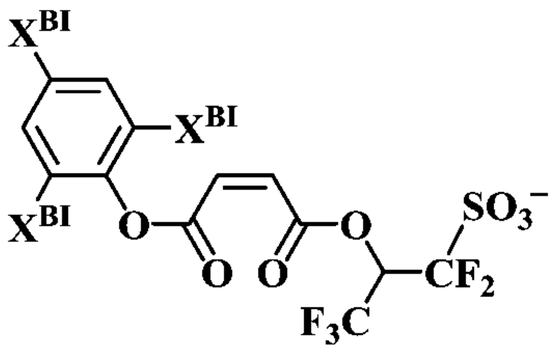


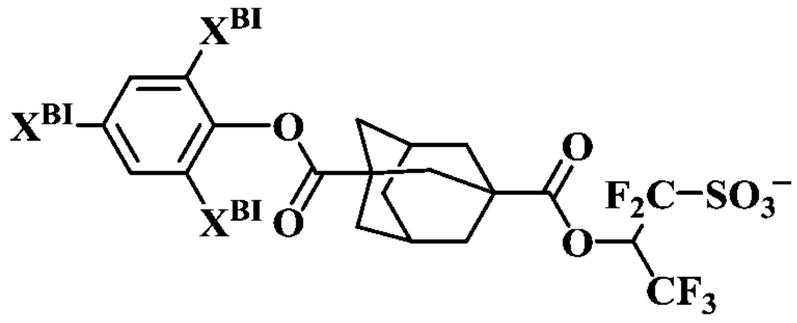


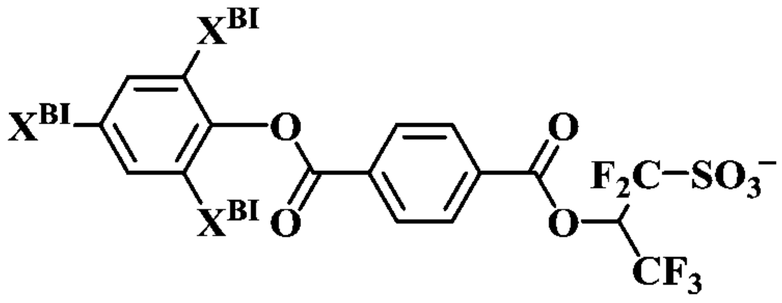


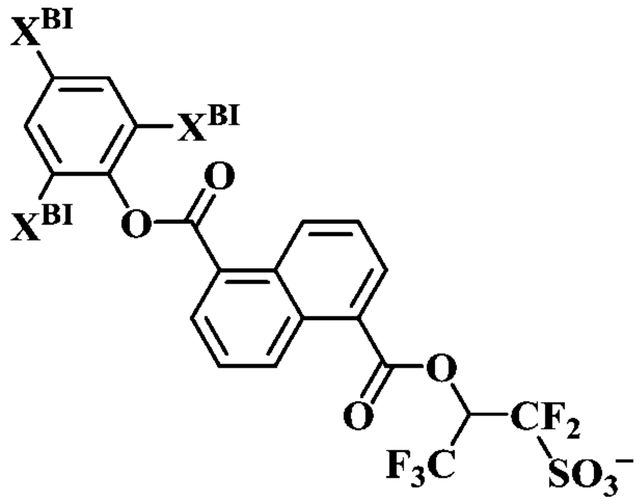


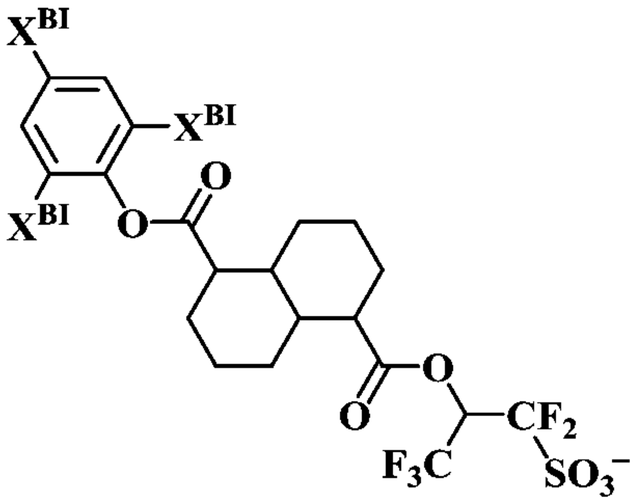


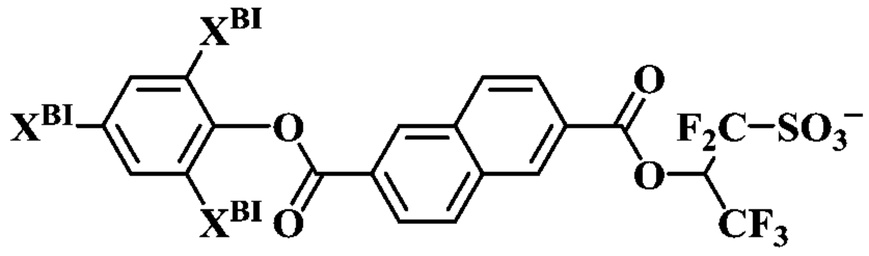


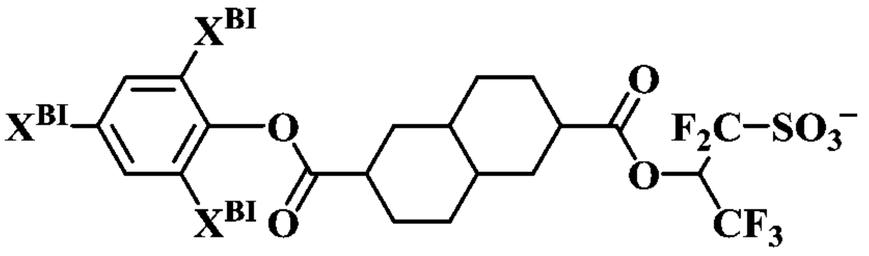






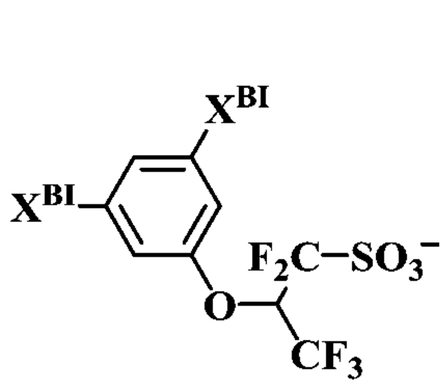
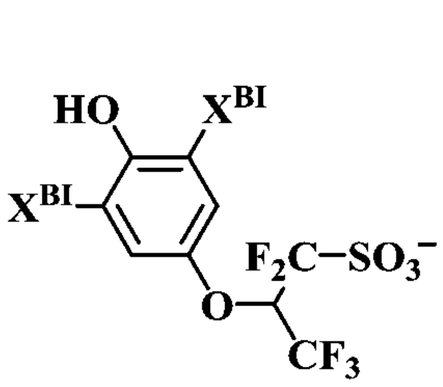
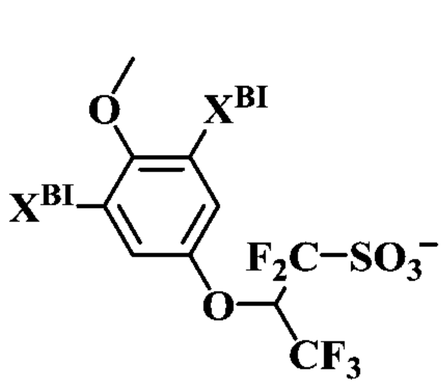
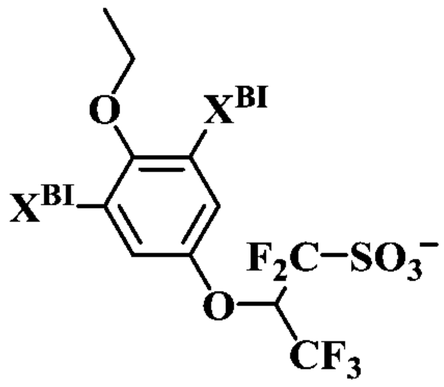
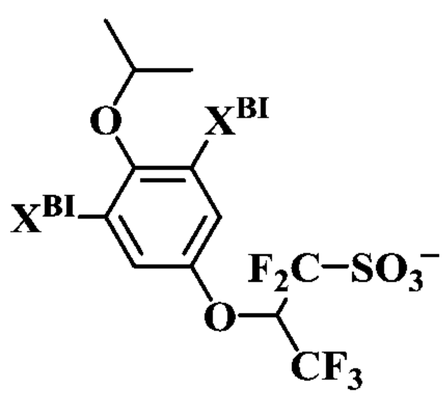
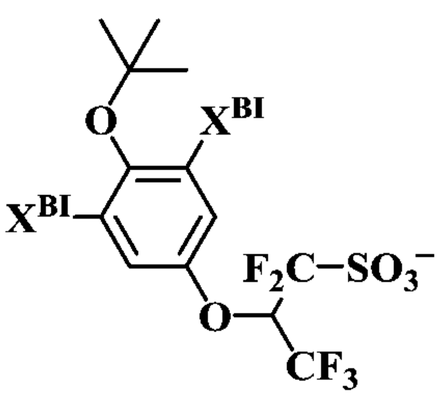
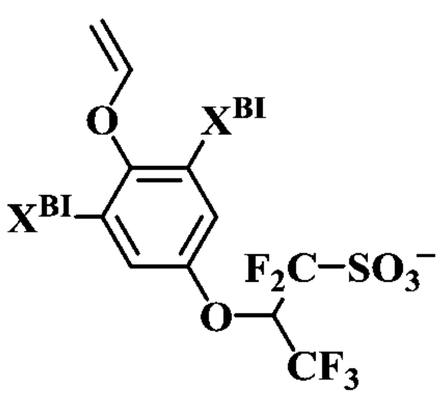
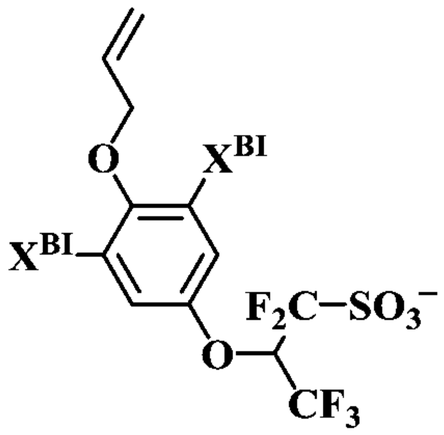
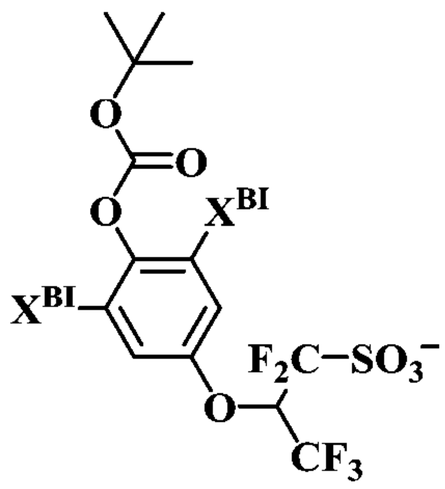
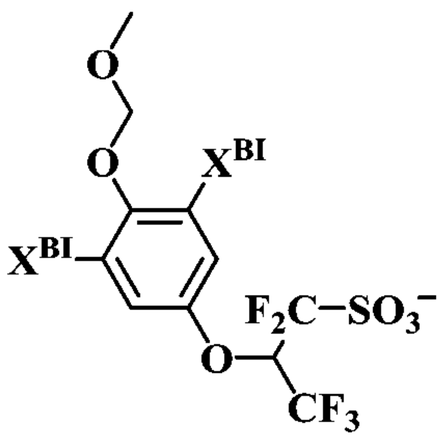
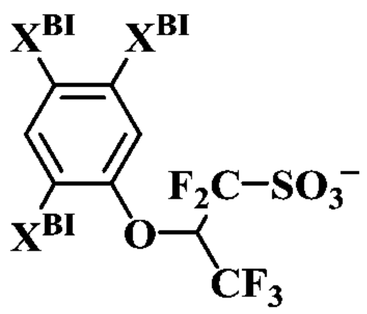
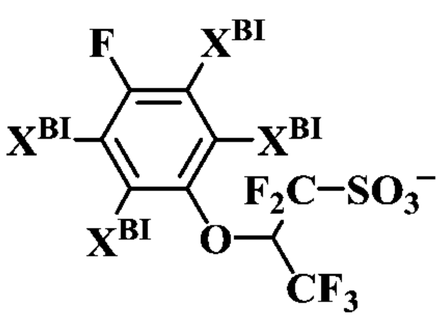
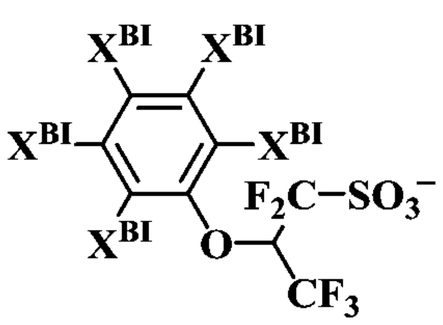
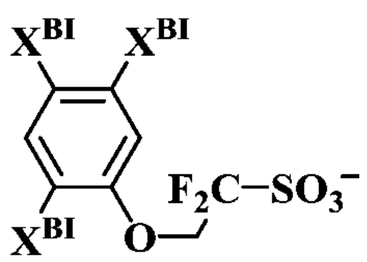
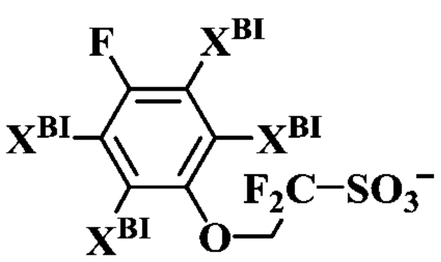
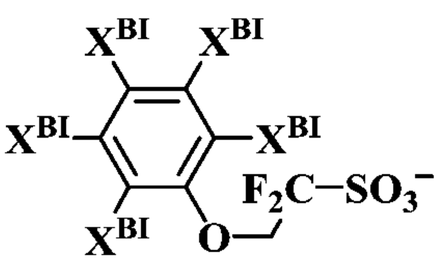
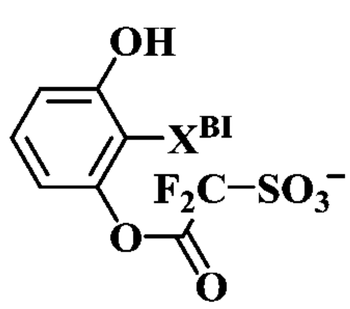






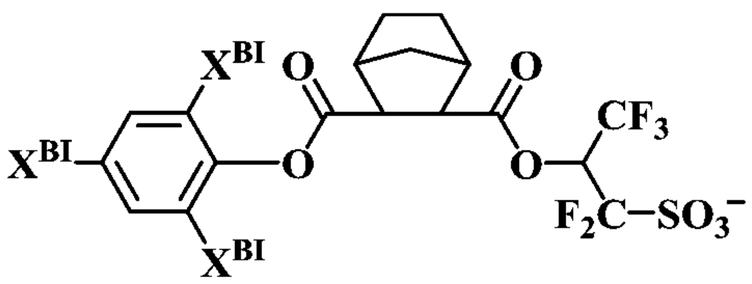
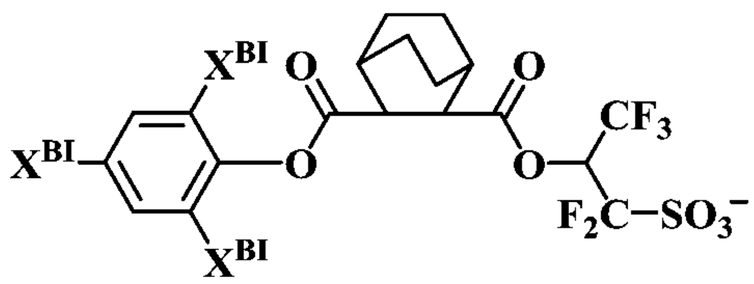
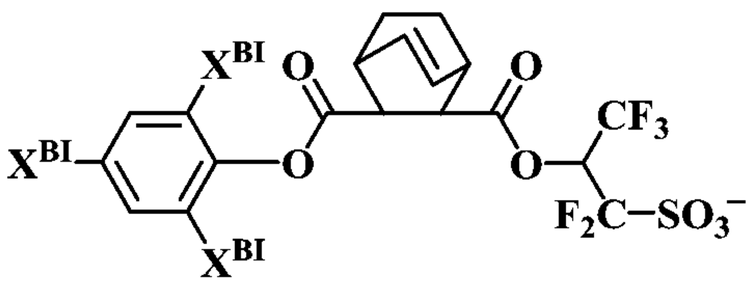
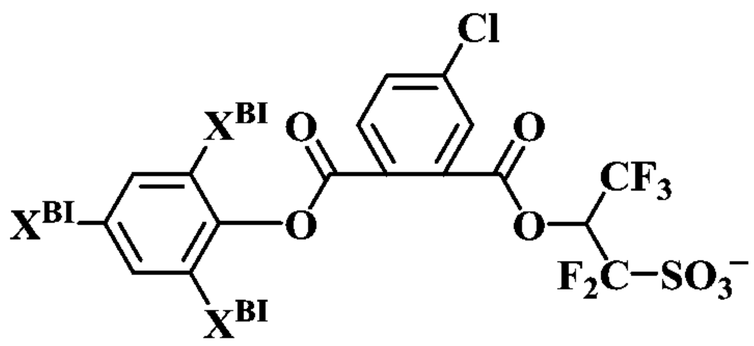
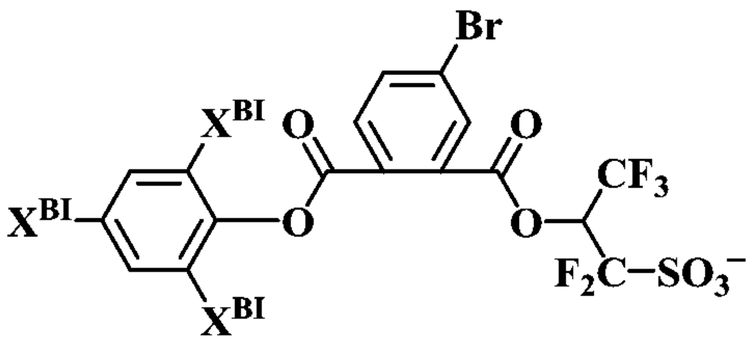
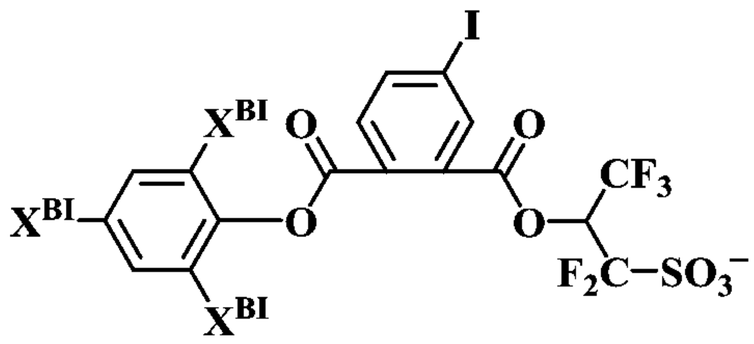
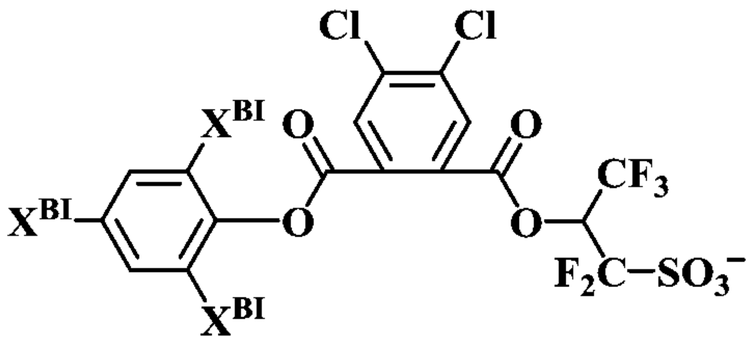
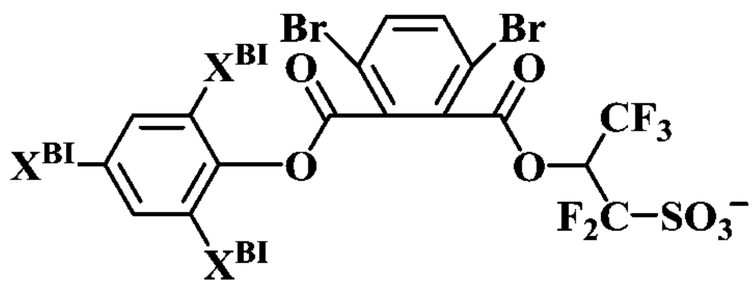
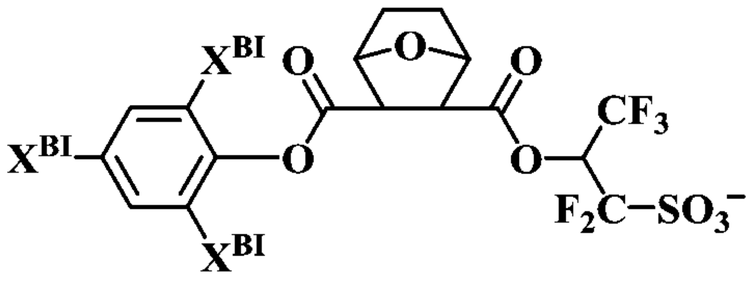
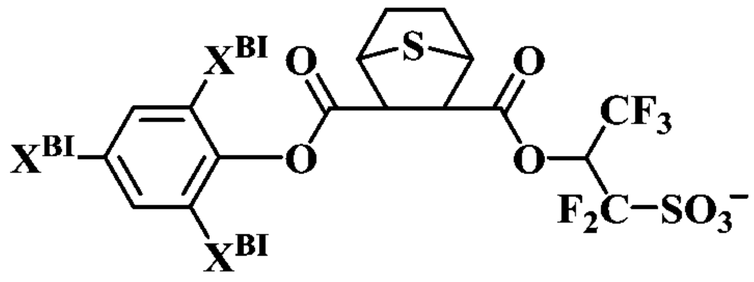
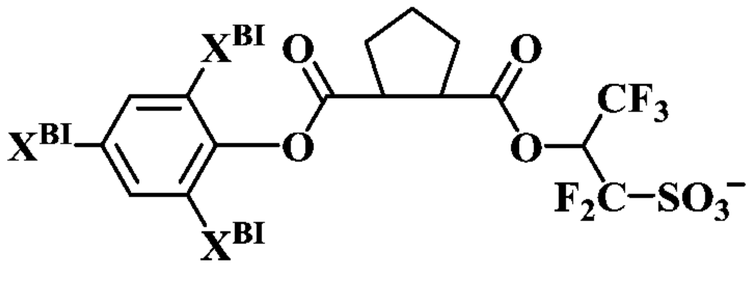
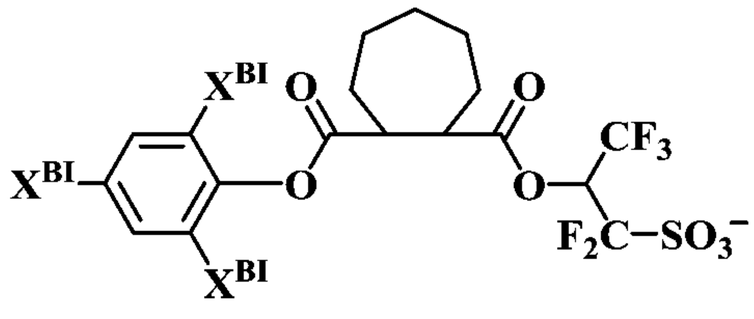
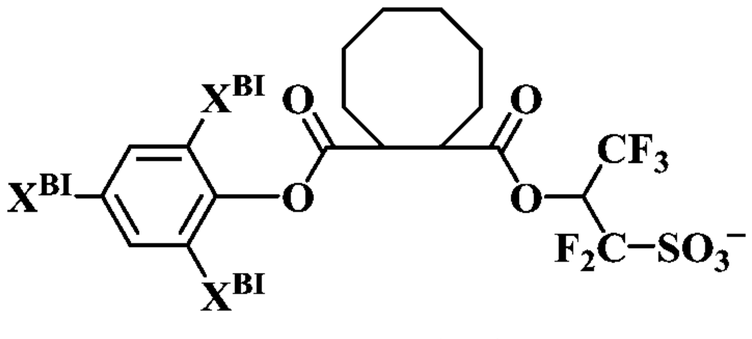
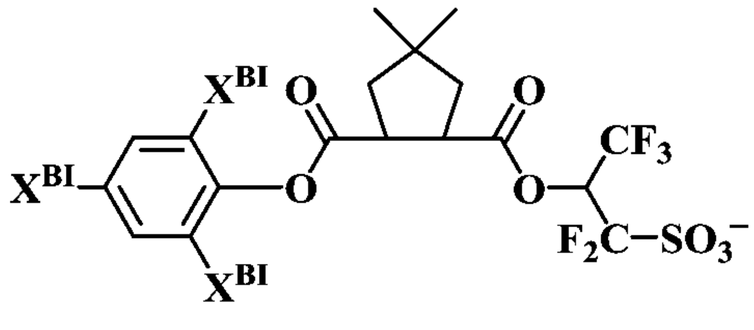
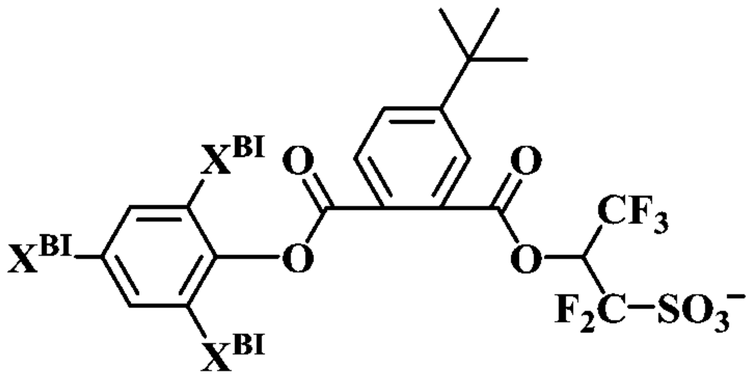
【0205】

[化116]

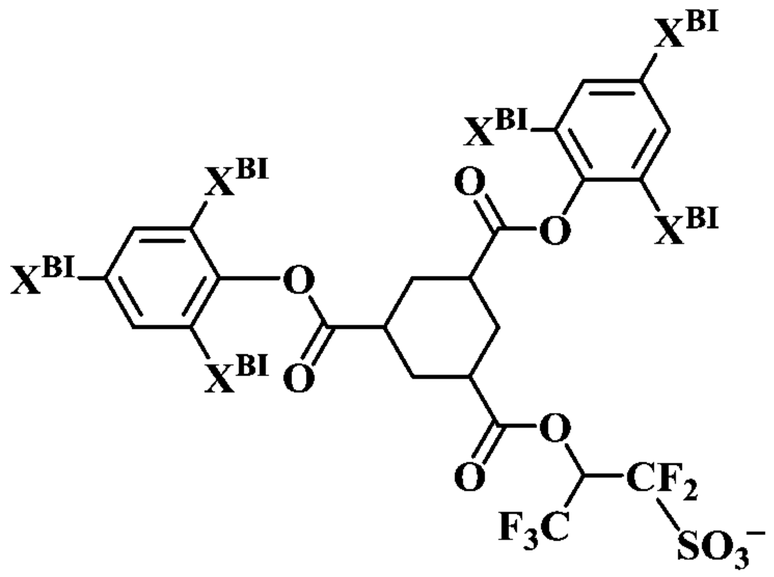
【0206】

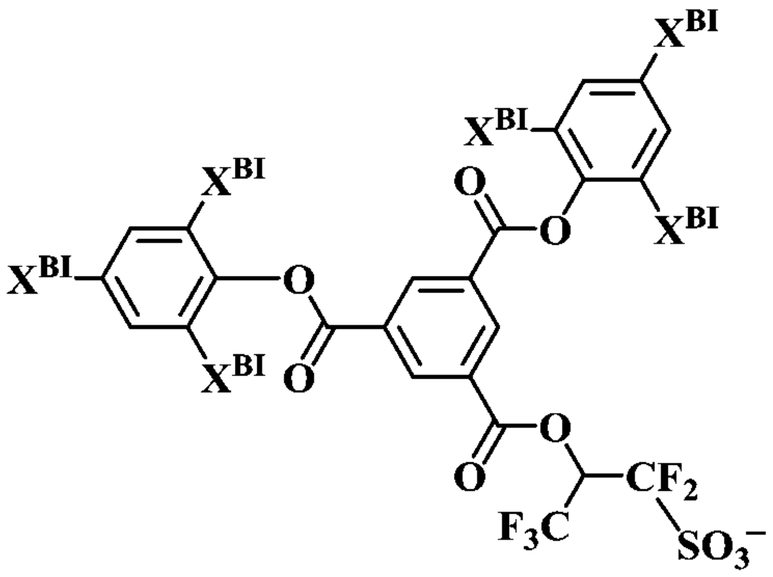
[化117]

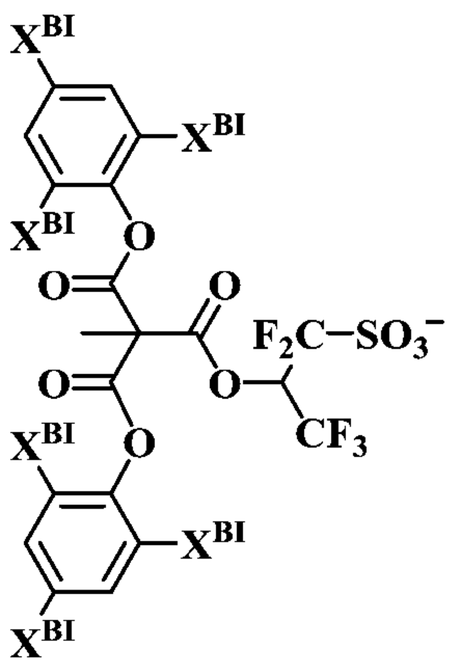
















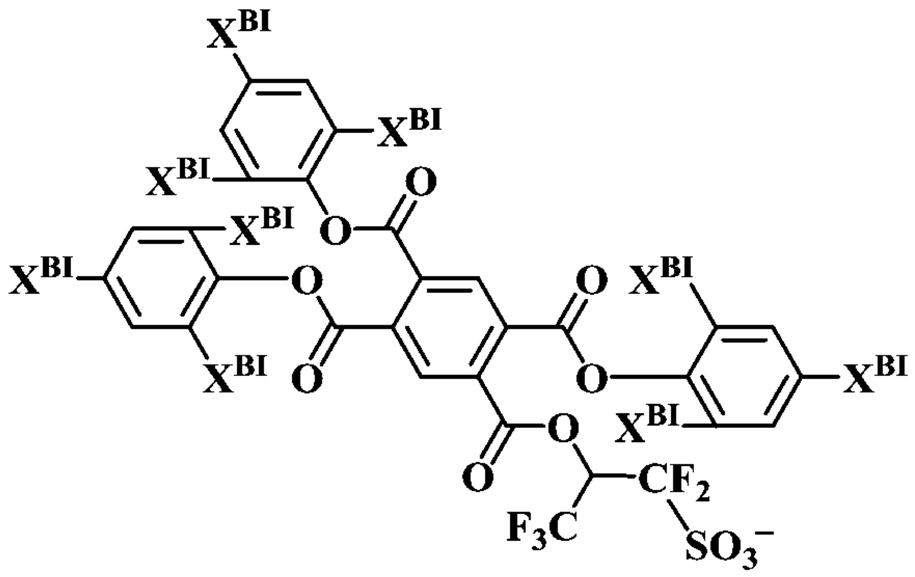
【0207】

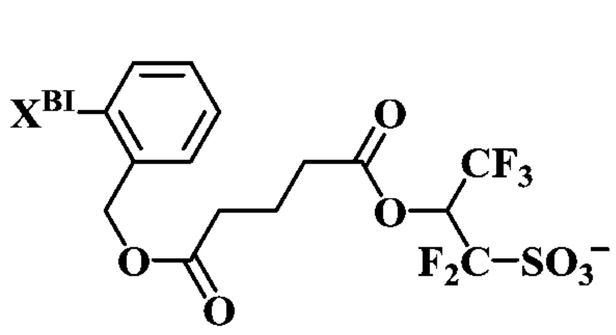
[化118]

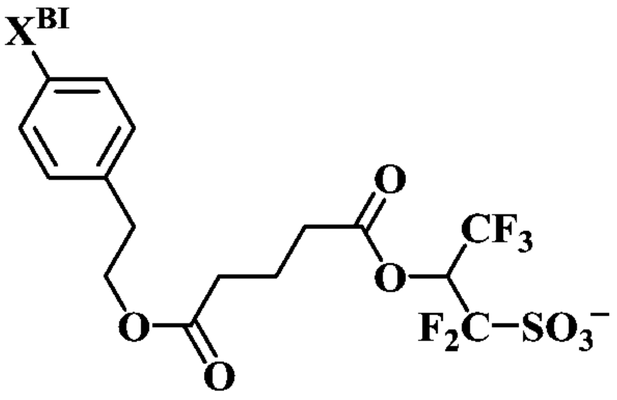


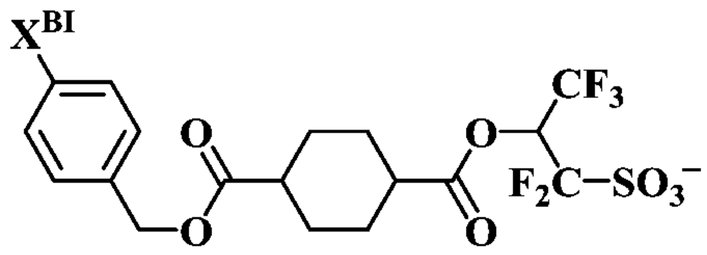


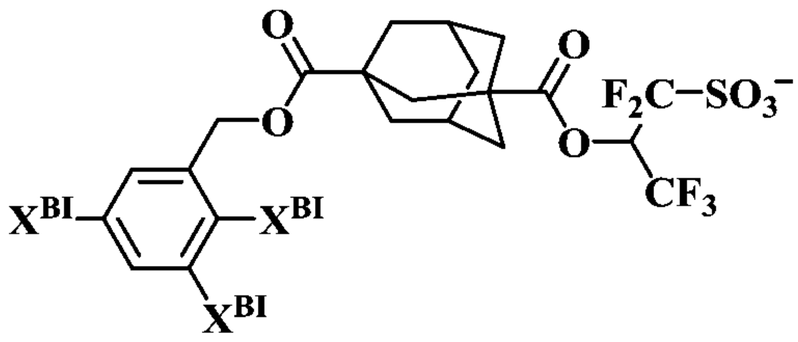






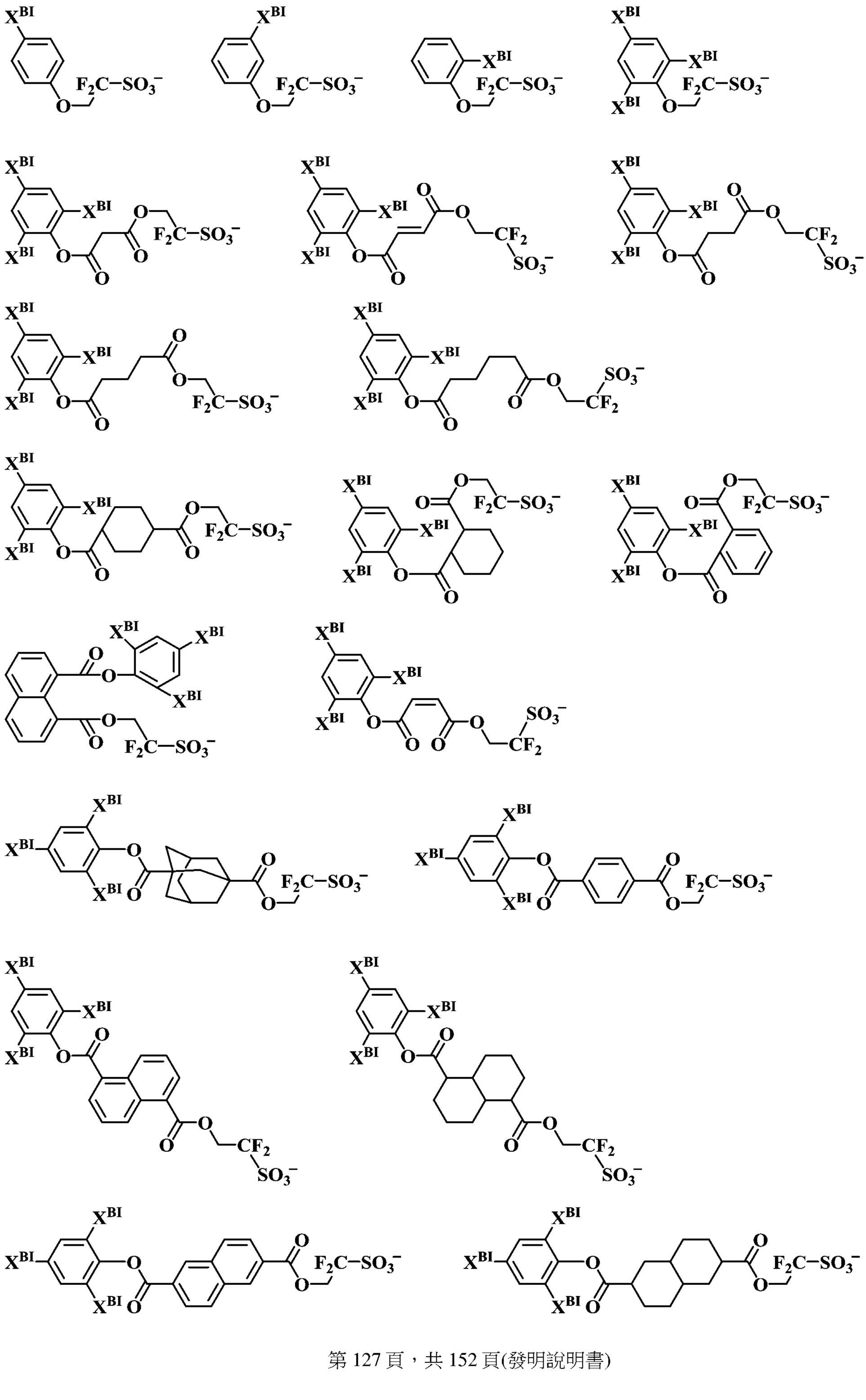






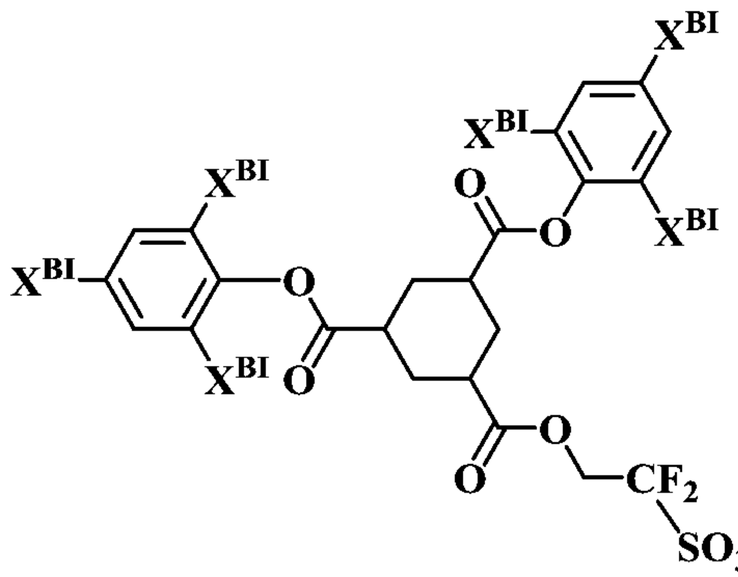
【0208】

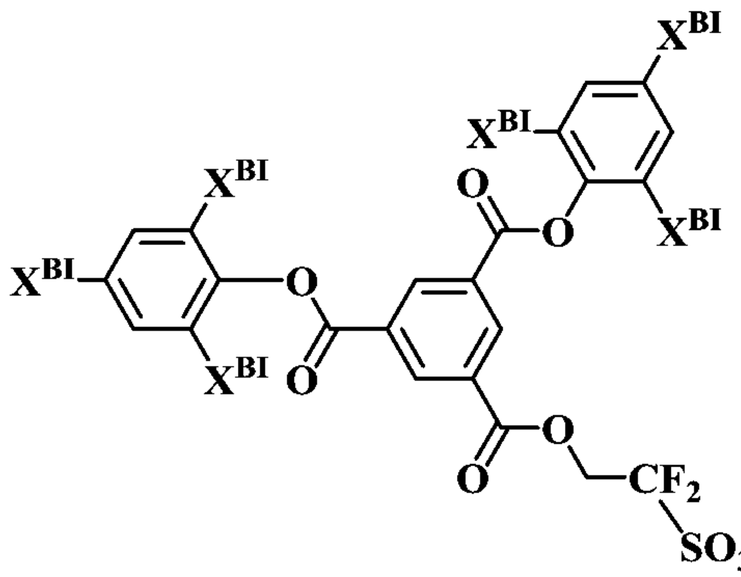
[化119]

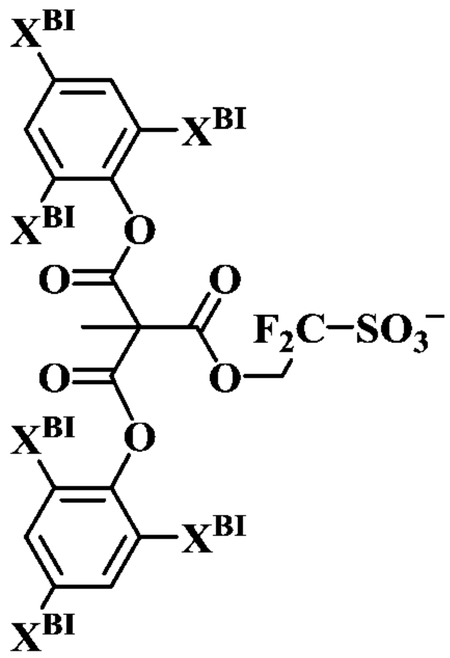


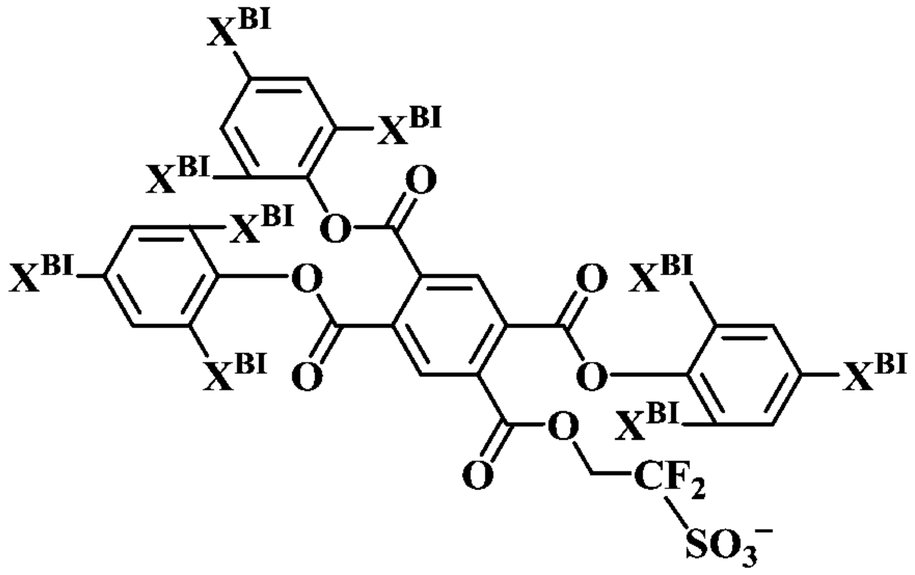
【0209】

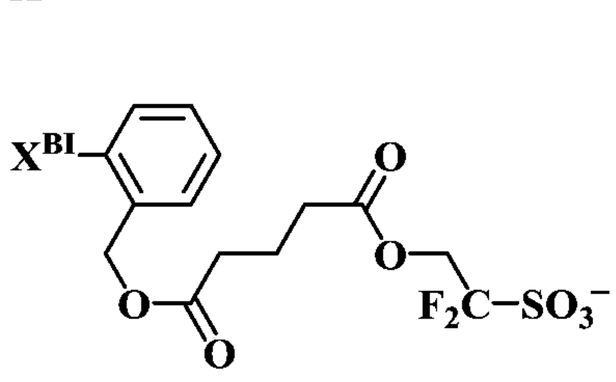
[化120]

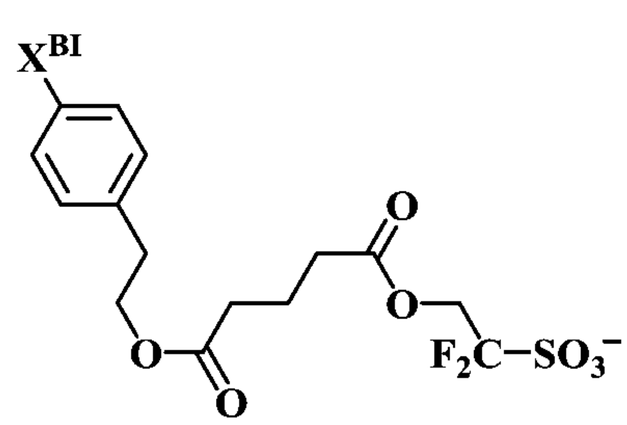


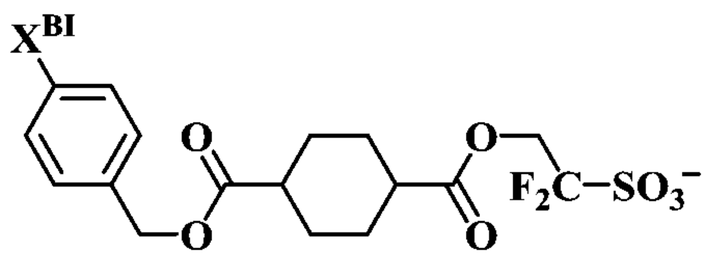






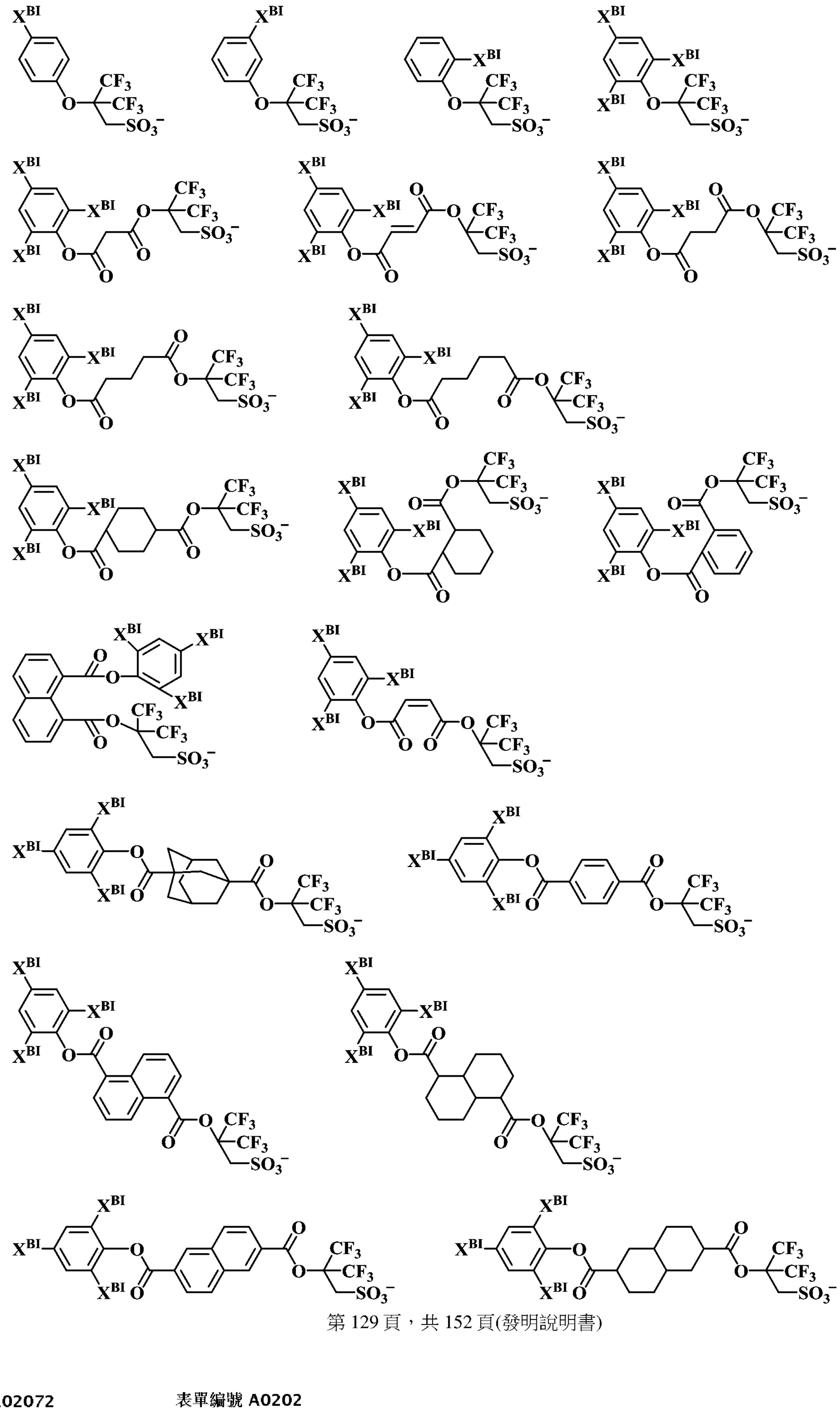






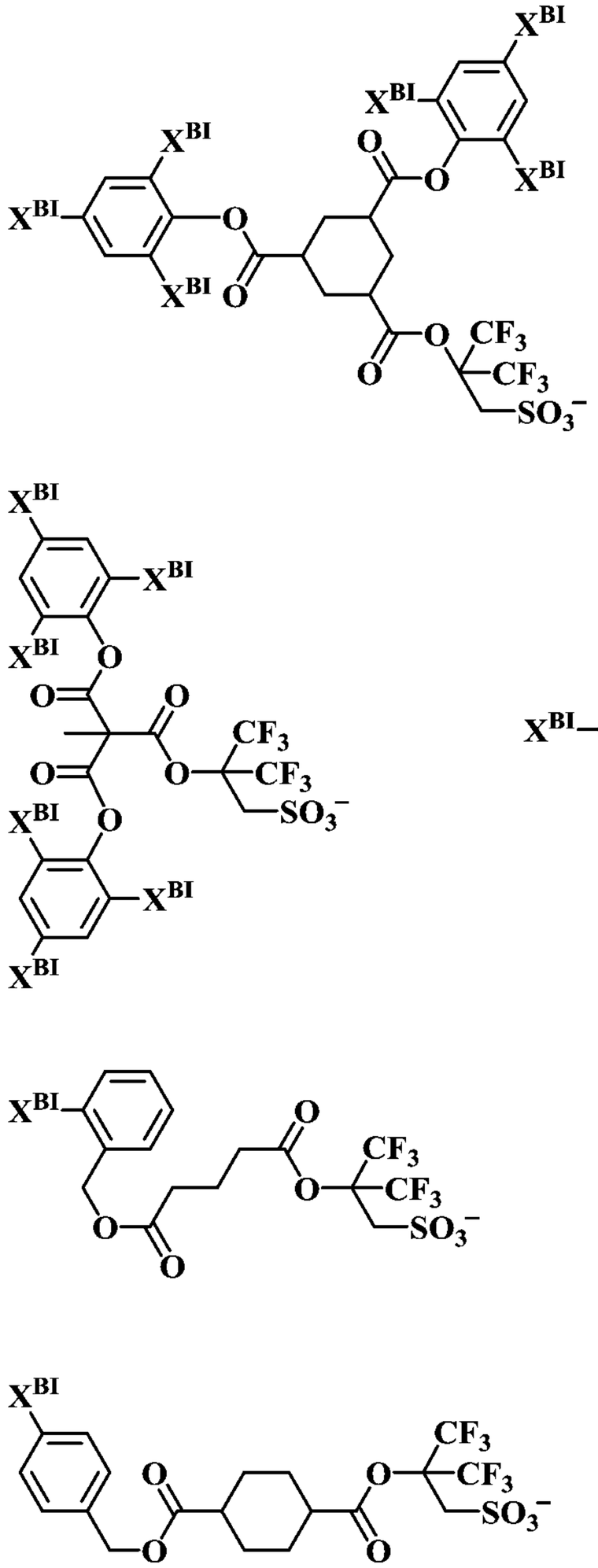
【0210】

[化121]



【0211】

[化122]



【0212】

本發明之光阻材料中，添加型酸產生劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0.1～50質量份，為1～40質量份更佳。藉由前述基礎聚合物含有重複單元f，及/或含有添加型酸產生劑，本發明之正型光阻材料可作為化學增幅正型光阻材料發揮功能。

【0213】

[有機溶劑]

本發明之光阻材料中亦可摻合有機溶劑。前述有機溶劑只要是可溶解前述各成分及後述各成分者，則無特別限定。如此之有機溶劑可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]～[0145]記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊基酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類；γ-丁內酯等內酯類；及它們的混合溶劑。

【0214】

本發明之光阻材料中，前述有機溶劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為100～10,000質量份，為200～8,000質量份更佳。

【0215】

[其他成分]

除前述成分外，藉由因應目的適當組合並摻合界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑等而構成正型光阻材料及負型光阻材料，於曝光部因觸媒反應而使得前述基礎聚合物對於顯影液之溶解速度加速，故可製成感度極高的正型光阻材料及負型光阻材料。此時，光阻膜之溶解對比度及解析性高，並具有曝光余裕度，製程適應性優異，曝光後之圖案形狀良好，尤其可抑制酸擴散，故疏密尺寸差小，由於該等情事，可製成實用性高，作為超LSI用光阻材料係非常有效的光阻材料。

【0216】

前述界面活性劑可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0165]～[0166]記載者。藉由添加界面活性劑，可進一步改善或控制光阻材料的塗布性。界面活性劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。本發明之光阻材料中，前述界面活性劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0.0001～10質量份。

【0217】

正型光阻材料的情況下，藉由摻合溶解抑制劑，可進一步增大曝光部與未曝光部之溶解速度的差，能進一步改善解析度。另一方面，負型光阻材料的情況下，藉由添加交聯劑，可降低曝光部的溶解速度，從而獲得負圖案。

【0218】

就前述溶解抑制劑而言，可列舉：分子量宜為100～1,000，更佳為150～800，且分子內含有2個以上之苯酚性羥基的化合物，且該化合物之該苯酚性羥基之氫原子以就整體而言為0～100莫耳%的比例取代為酸不穩定基的化合物；或分子內含有羧基的化合物，且該化合物之該羧基之氫原子以就整體而言為平均50～100莫耳%的比例取代為酸不穩定基的化合物。具體而言，可列舉：雙酚A、參酚、酚酞、甲酚酚醛清漆、萘羧酸、金剛烷羧酸、膽酸之羥基、羧基之氫原子取代為酸不穩定基的化合物等，例如，記載於日本特開2008-122932號公報之段落[0155]～[0178]。

【0219】

本發明之光阻材料為正型光阻材料時，前述溶解抑制劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0～50質量份，為5～40質量份更佳。前述溶解抑制劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0220】

前述交聯劑可列舉：經選自羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中之至少1種基取代之環氧化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物或脲化合物、

異氰酸酯化合物、疊氮化合物、含有烯基醚基等雙鍵之化合物等。該等可作為添加劑使用，也可作為懸垂基(pendant group)而導入到聚合物側鏈。又，含有羥基之化合物亦可作為交聯劑使用。交聯劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0221】

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

【0222】

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

【0223】

胍胺化合物可列舉：四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺中之1～4個羥甲基經甲氧基甲基化而得的化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺中之1～4個羥甲基經醯氧基甲基化而得的化合物或其混合物等。

【0224】

甘脲化合物可列舉：四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲中之1～4個羥甲基經甲氧基甲基化而得的化合物或其混合物、四羥甲基甘脲中之1～4個羥甲基經醯氧基甲基化而得的化合物或其混合物等。脲化合物可列舉：四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲中之1～4個羥甲基經甲氧基甲基化而得的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0225】

異氰酸酯化合物可列舉：二異氰酸甲苯酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二異氰酸六亞甲酯、環己烷二異氰酸酯等。

【0226】

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

【0227】

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

【0228】

本發明之光阻材料為負型光阻材料時，交聯劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.1～50質量份，為1～40質量份更佳。

【0229】

本發明之光阻材料中也可摻合前述銨鹽化合物以外的淬滅劑(以下，稱為其他淬滅劑。)。前述淬滅劑可列舉習知型的鹼性化合物。習知型的鹼性化合物可列舉：1級、2級、3級脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類等。尤其宜為日本特開2008-111103號公報之段落[0146]～[0164]記載之1級、2級、3級胺化合物，特別是具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物或日本專利第3790649號公報記載之具有胺基甲酸酯基之化合物等較佳。藉

由添加如此之鹼性化合物，例如可進一步抑制酸在光阻膜中之擴散速度，或修正形狀。

【0230】

又，其他淬滅劑可列舉日本特開2008-158339號公報記載之α位未經氟化之磺酸及羧酸的銃鹽、鏻鹽、銨鹽等鎓鹽。α位經氟化之磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸，為了使羧酸酯之酸不穩定基脫保護係必須，但藉由和α位未經氟化之鎓鹽的鹽交換，會放出α位未經氟化之磺酸或羧酸。α位未經氟化之磺酸及羧酸不會發生脫保護反應，故作為淬滅劑發揮功能。

【0231】

就其他淬滅劑而言，進一步可列舉日本特開2008-239918號公報記載之聚合物型淬滅劑。其配向於塗覆後之光阻表面，從而提高圖案化後之光阻的矩形性。聚合物型淬滅劑也有防止在應用浸潤式曝光用之保護膜時圖案之膜損失、圖案頂部之圓化的效果。

【0232】

本發明之光阻材料中，其他淬滅劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0～5質量份，為0～4質量份更佳。淬滅劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0233】

本發明之光阻材料中也可摻合用以改善旋塗後之光阻表面之撥水性的撥水性改善劑。前述撥水性改善劑可使用於未利用表面塗層(top coat)之浸潤式微影。前述撥水性改善劑宜為含有氟化烷基之高分子化合物、特定結構之含有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物等，為日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等所例示者更佳。前述撥水性改善劑須溶解於鹼顯影液、有機溶劑顯影液。前述特定之具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑對於顯影液的溶解性良好。作為撥水性改善劑，包含含有胺基、胺鹽

之重複單元的高分子化合物，其防止曝光後烘烤(PEB)中之酸的蒸發並防止顯影後之孔圖案的開口不良的效果高。撥水性改善劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。本發明之光阻材料中，撥水性改善劑之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0～20質量份，為0.5～10質量份更佳。

【0234】

本發明之光阻材料中亦可摻合乙炔醇類。前述乙炔醇類可列舉日本特開2008-122932號公報之段落[0179]～[0182]記載者。本發明之光阻材料中，乙炔醇類之含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0～5質量份。

【0235】

[圖案形成方法]

將本發明之光阻材料用於各種積體電路製造時，可使用公知的微影技術。

【0236】

例如，利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗布方法，將本發明之正型光阻材料塗布在積體電路製造用基板(Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用基板(Cr、CrO、CrON、$MoSi_2$、SiO_2等)上，使塗布膜厚成為0.01～2μm。將其在加熱板上，較佳為以60～150℃、10秒～30分鐘，更佳為以80～120℃、30秒～20分鐘之條件進行預烘，形成光阻膜。

【0237】

然後，使用高能量射線對前述光阻膜進行曝光。前述高能量射線可列舉：紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、γ射線、同步加速放射線等。使用紫外線、遠紫外線、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、γ射線、同步加速放射線等作為前述高能量射線時，使用用以形成目的圖案之遮罩，以使曝光量較佳為約1～200mJ/cm^2，更佳為約10～100mJ/cm^2的方式進行照

射。使用EB作為高能量射線時，以使曝光量較佳為約0.1～100μC/cm^2，更佳為約0.5～50μC/cm^{2}直接或使用用以形成目的圖案之遮罩進行描繪。此外，本發明之光阻材料尤其適合於在高能量射線中利用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB、EUV、X射線、軟X射線、γ射線、同步加速放射線所為之微細圖案化，特別適合於利用EB或EUV所為之微細圖案化。

【0238】

曝光後，也可在加熱板上或烘箱中進行較佳為30～150℃、10秒～30分鐘，更佳為50～120℃、30秒～20分鐘的PEB，也可不進行PEB。

【0239】

曝光後或PEB後，正型光阻材料的情況下，使用0.1～10質量%，較佳為2～5質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法顯影3秒～3分鐘，較佳為顯影5秒～2分鐘，藉此，照射光的部分溶解於顯影液，未曝光的部分不溶解，在基板上形成目的之正型圖案。負型光阻材料的情況下，和正型光阻材料的情形相反，亦即照射光的部分不溶於顯影液，未曝光的部分溶解於顯影液。

【0240】

也可使用包含含有酸不穩定基之基礎聚合物的正型光阻材料，利用有機溶劑顯影來實施獲得負圖案的負顯影。此時使用之顯影液可列舉：2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊

酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸2-苯基乙酯等。該等有機溶劑可單獨使用1種或將2種以上混合使用。

【0241】

顯影結束時進行淋洗。淋洗液宜為會與顯影液混溶，且不會溶解光阻膜的溶劑。如此之溶劑可理想地使用碳數3～10之醇、碳數8～12之醚化合物、碳數6～12之烷、烯、炔、芳香族系溶劑。

【0242】

具體而言，碳數3～10之醇可列舉：正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

【0243】

碳數8～12之醚化合物可列舉：二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚等。

【0244】

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

【0245】

芳香族系溶劑可列舉：甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、第三丁苯、均三甲苯等。

【0246】

藉由進行淋洗，可減少光阻圖案的崩塌、缺陷的產生。又，淋洗並非必要，藉由不淋洗，可減少溶劑的使用量。

【0247】

也可利用熱流(thermal flow)、RELACS技術或DSA技術使顯影後之孔圖案、溝渠圖案收縮。在孔圖案上塗布收縮劑，藉由來自烘烤中之光阻層之酸觸媒的擴散，在光阻的表面發生收縮劑的交聯，收縮劑附著在孔圖案側壁。烘烤溫度宜為70～180℃，更佳為80～170℃，時間宜為10～300秒，將多餘的收縮劑除去並使孔圖案縮小。

[實施例]

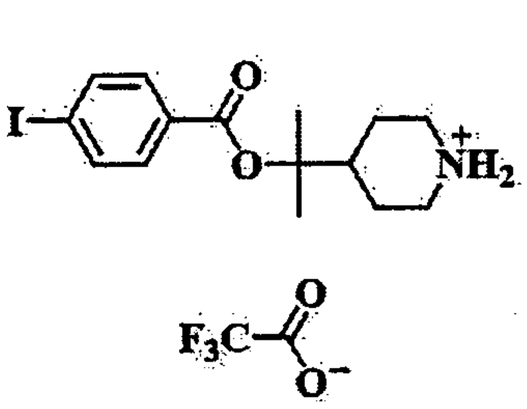
【0248】

以下，舉合成例、實施例及比較例具體地說本發明，但本發明並不限定於下列實施例。

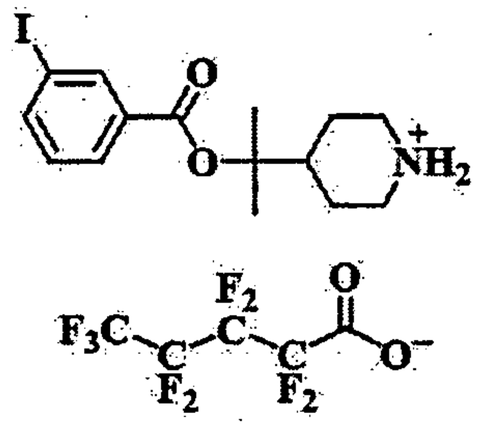
【0249】

光阻材料所使用之淬滅劑1～33、胺化合物1、酸化合物1的結構如下所示。

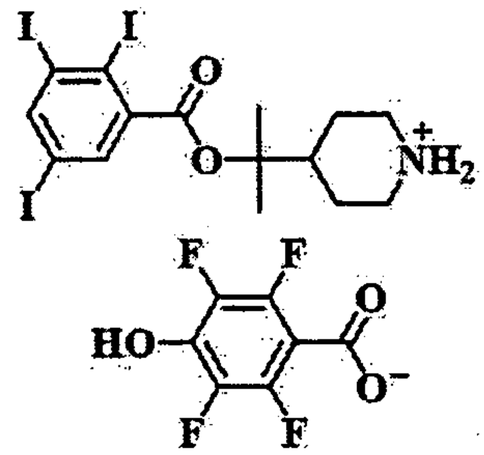
[化123]



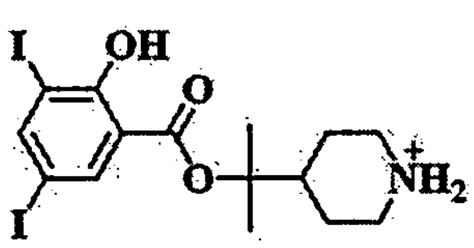
淬滅劑1



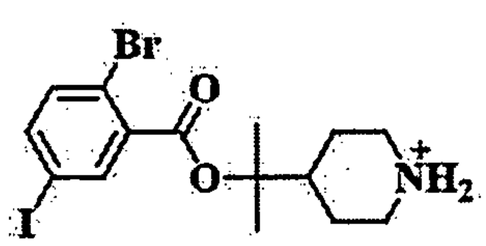
淬滅劑2



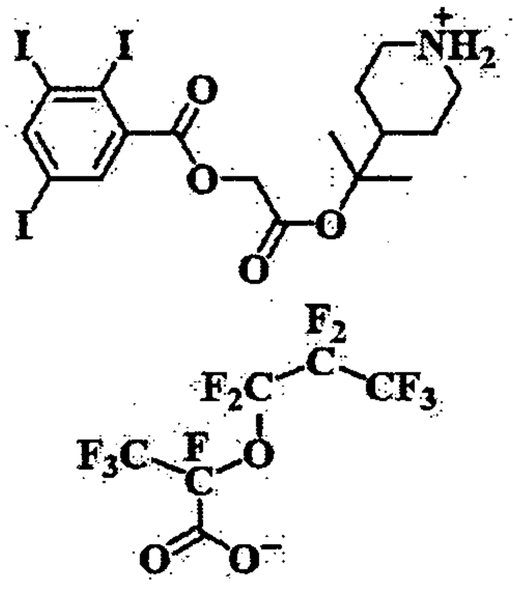
淬滅劑3



淬滅劑4



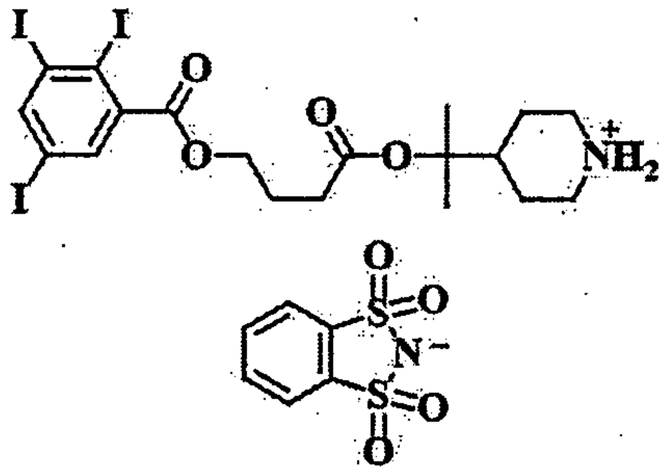
淬滅劑5



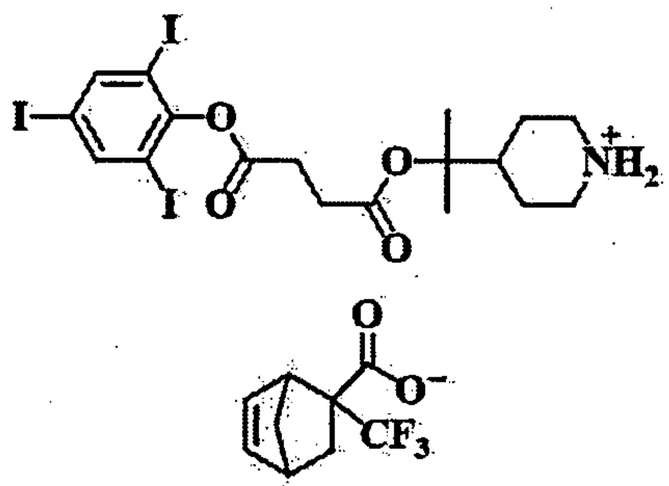
淬滅劑6

【0250】

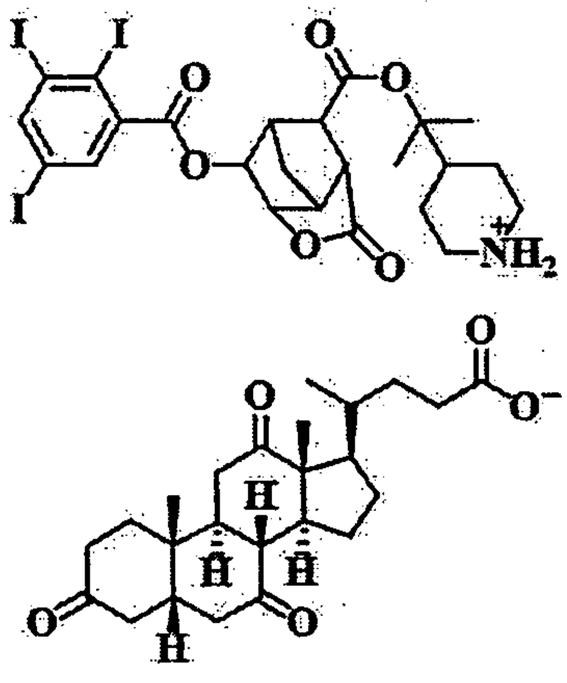
[化124]



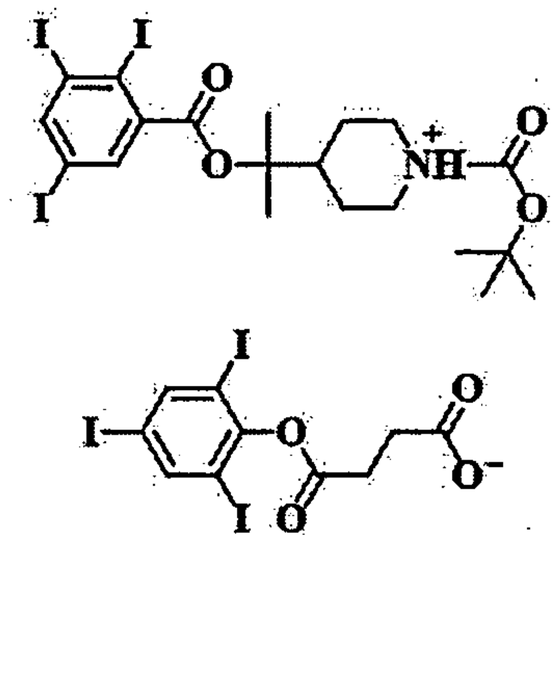
淬滅劑7



淬滅劑8



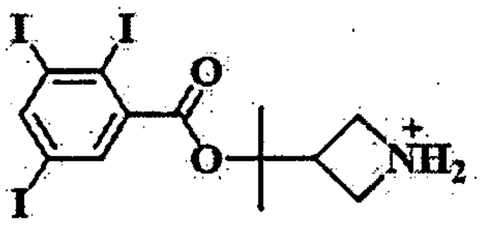
淬滅劑9



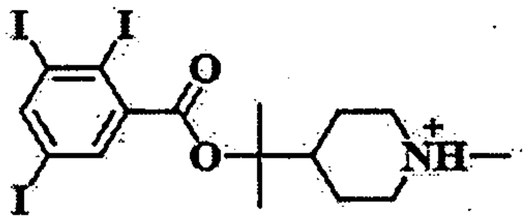
淬滅劑10

【0251】

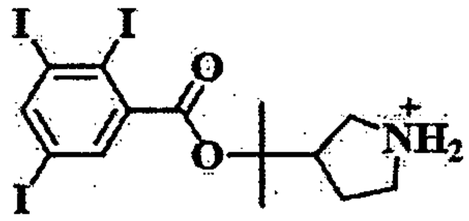
[化125]



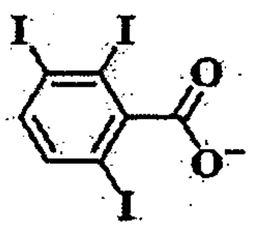
淬滅劑11

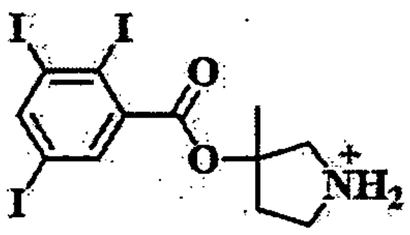


淬滅劑12

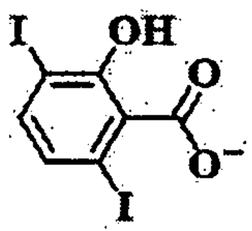


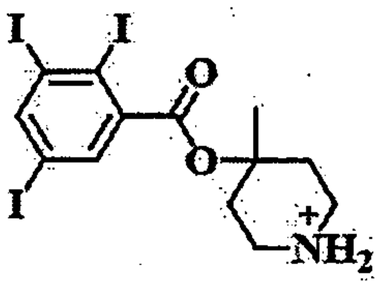
淬滅劑13



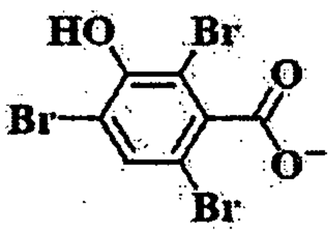


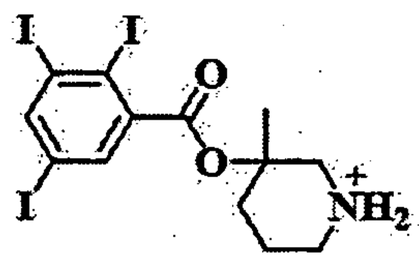
淬滅劑14





淬滅劑15

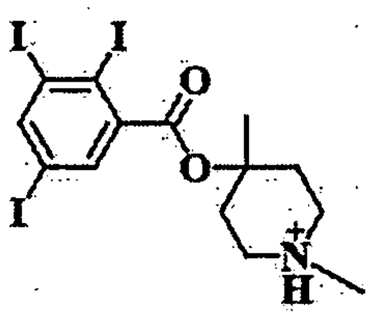




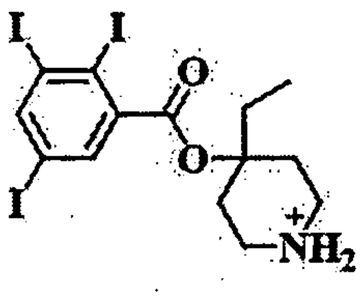
淬滅劑16

【0252】

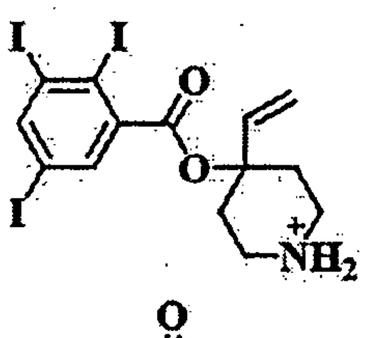
[化126]



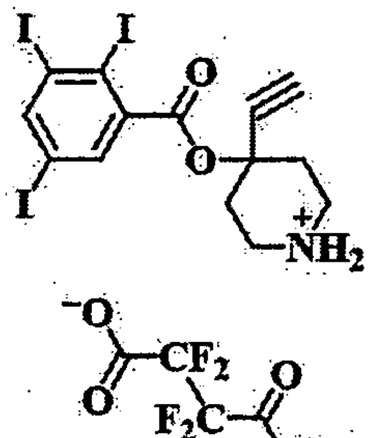
淬滅劑17



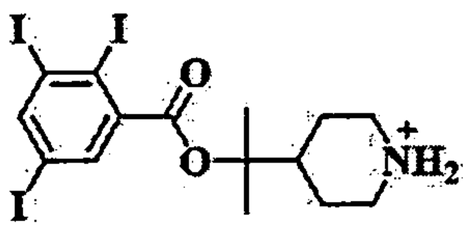
淬滅劑18



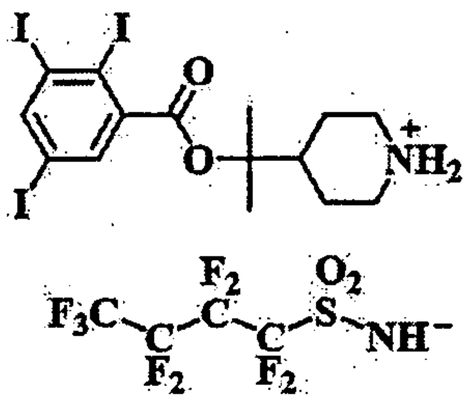
淬滅劑19



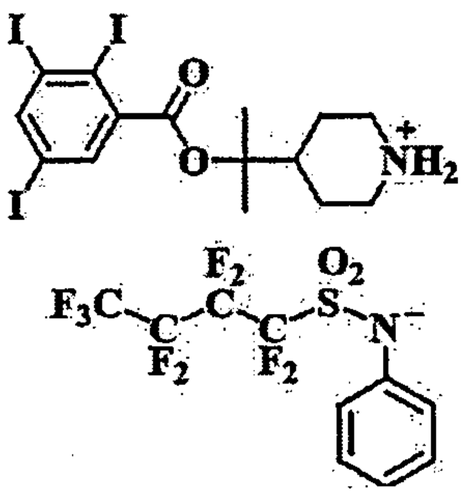
淬滅劑20



淬滅劑21



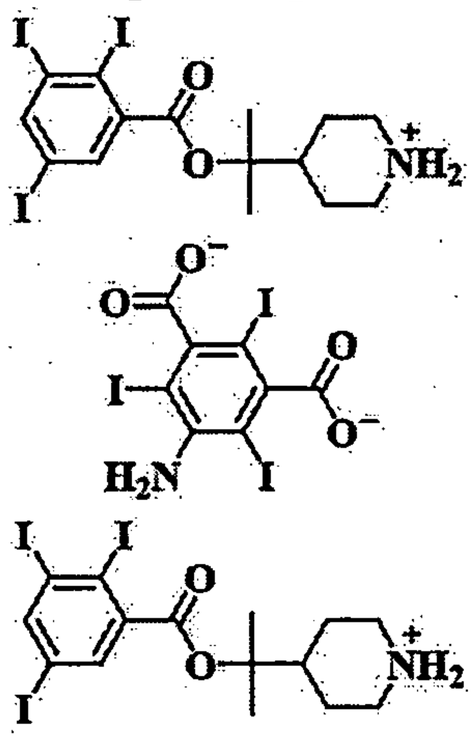
淬滅劑22



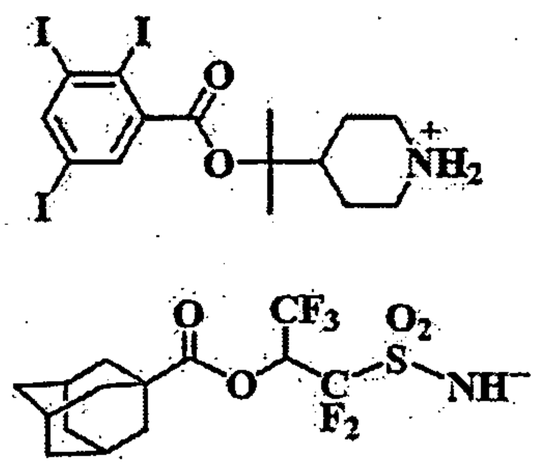
淬滅劑23

【0253】

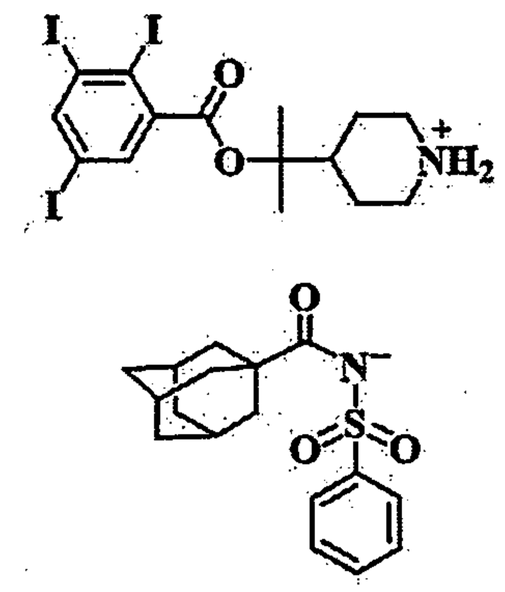
[化127]



淬滅劑24



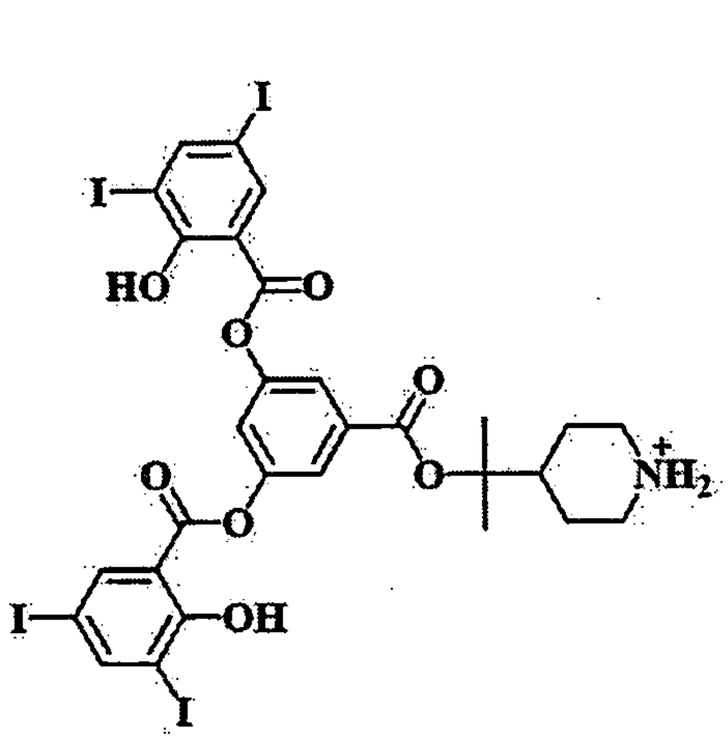
淬滅劑25



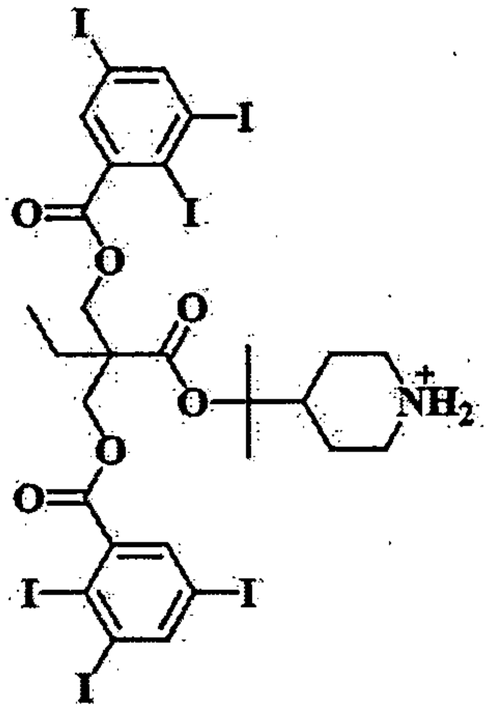
淬滅劑26

【0254】

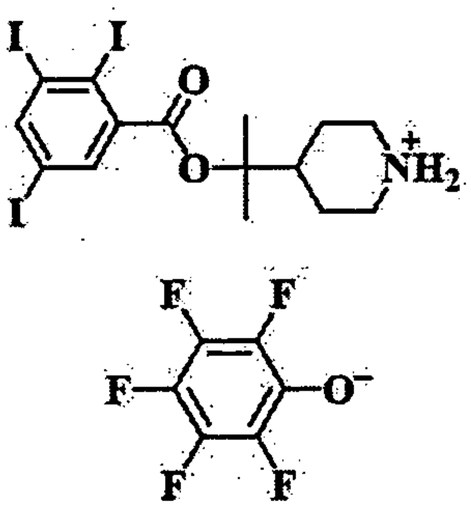
[化128]



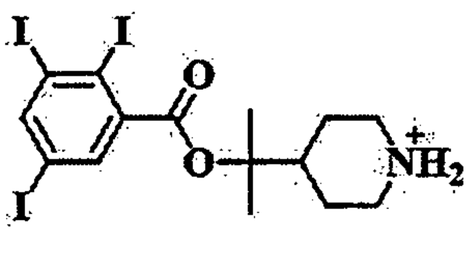
淬滅劑27

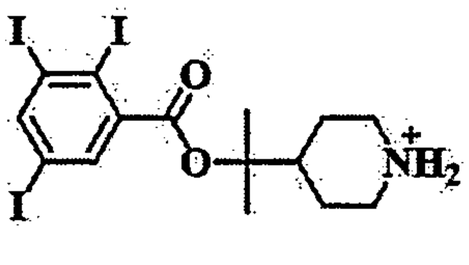


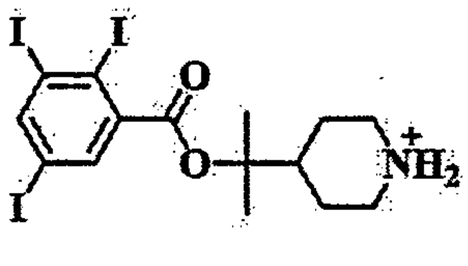
淬滅劑28

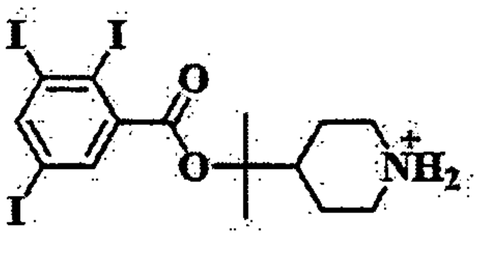


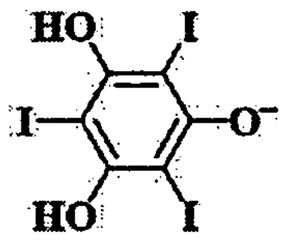
淬滅劑29



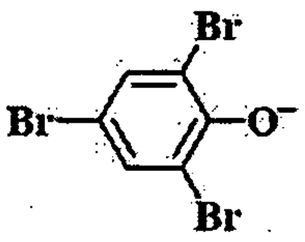




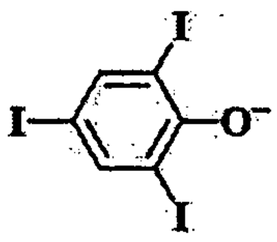




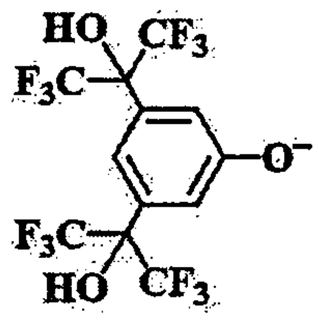
淬滅劑30



淬滅劑31



淬滅劑32



淬滅劑33

【0255】

[化129]

胺化合物1

酸化合物1

【0256】

[合成例]基礎聚合物(聚合物1～4)之合成

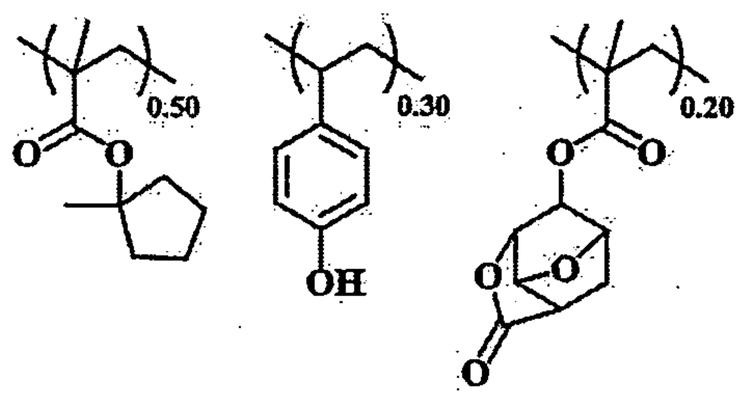
組合各單體在作為溶劑之THF中實施共聚反應，於甲醇中進行晶析，進一步，以己烷重複洗淨後，進行單離、乾燥，得到以下所示之組成的基礎聚合物(聚合物1～4)。獲得之基礎聚合物之組成利用^{1}H-NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC(溶劑：THF、標準：聚苯乙烯)確認。

【0257】

[化130]

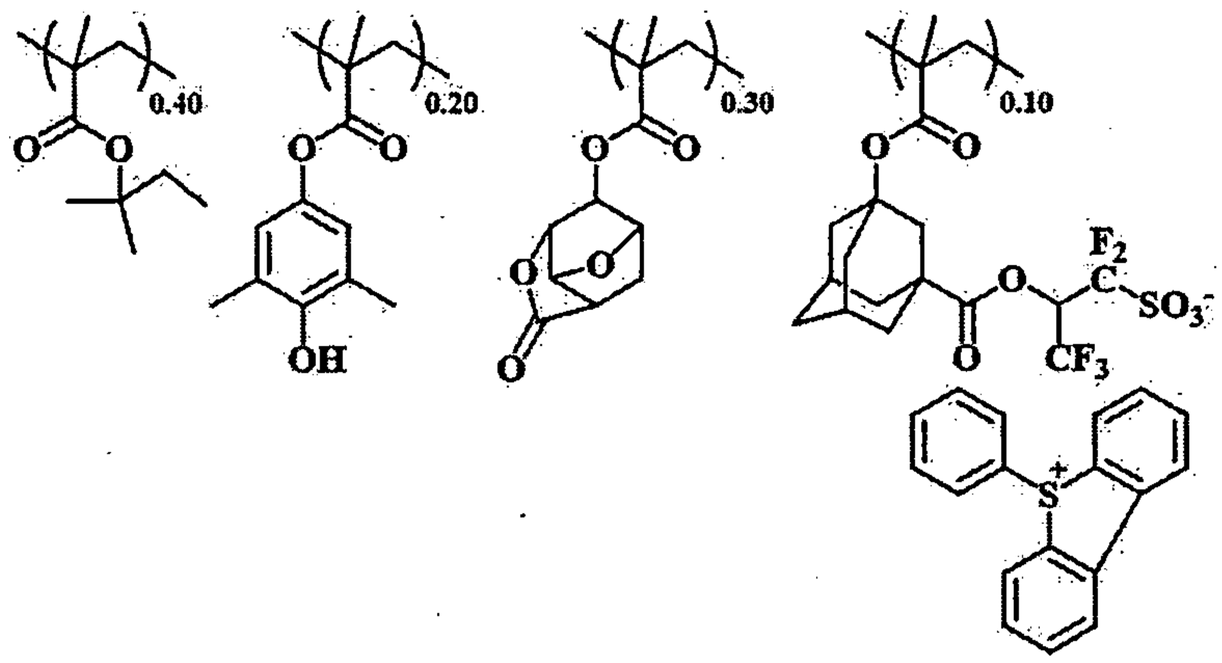
聚合物1

Mw=8,600
Mw/Mn=1.73



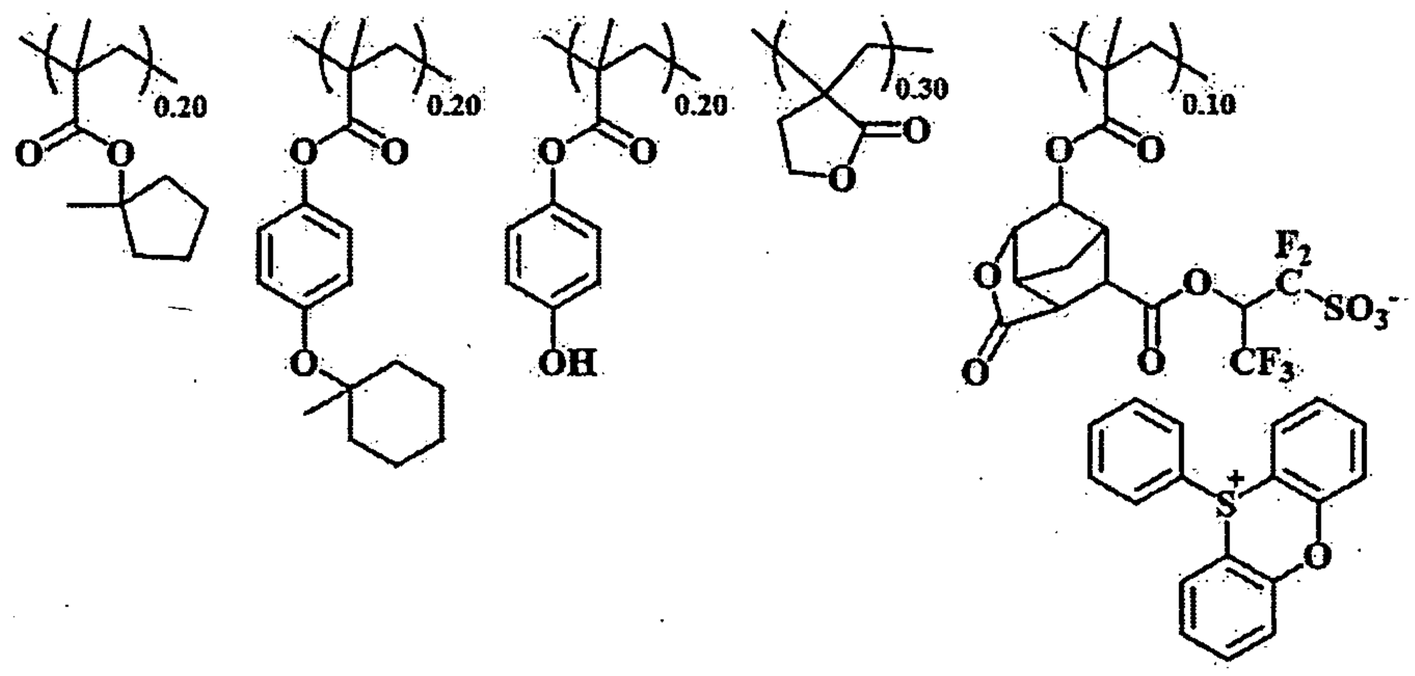
聚合物2

Mw=8,900
Mw/Mn=1.89



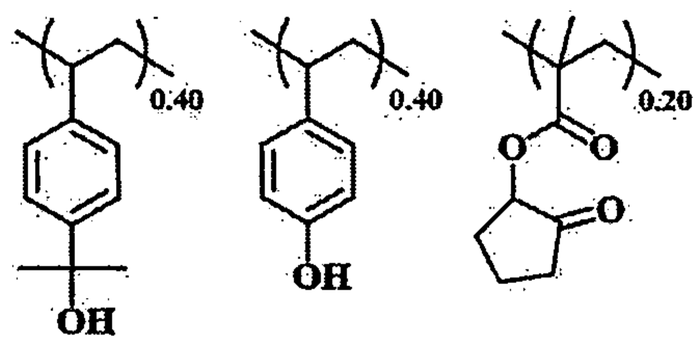
聚合物3

Mw=7,600
Mw/Mn=1.73



聚合物4

Mw=6,900
Mw/Mn=1.62



【0258】

[實施例1～41、比較例1～7]

將各成分依表1～3所示之組成溶解在溶解有100ppm之作為界面活性劑之Omnova公司製Polyfox636之溶劑中而得的溶液，利用0.2μm大小之過濾器進行過濾，製備光阻材料。實施例1～31、33～41及比較例1～6之光阻材料係正型，實施例32及比較例7之光阻材料係負型。實施例27中，胺化合物1與酸化合物1之摻合比，以莫耳比計為1：1。

【0259】

表1～3中，各成分如下。

·有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

CyH(環己酮)

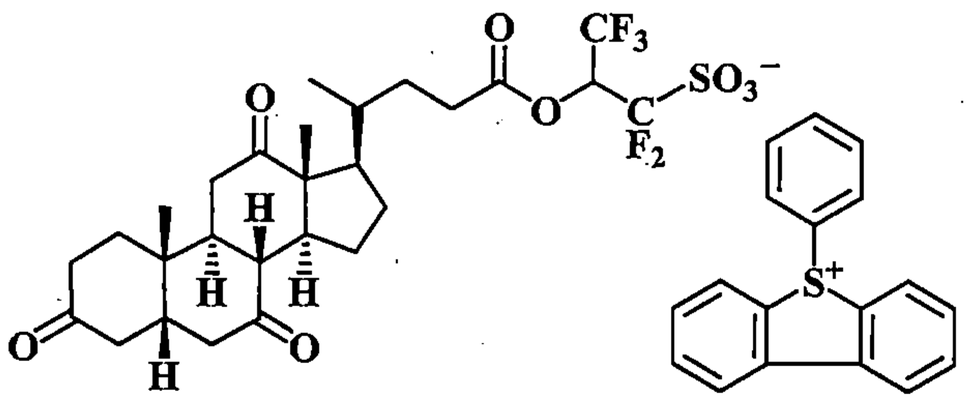
PGME(丙二醇單甲醚)

DAA(二丙酮醇)

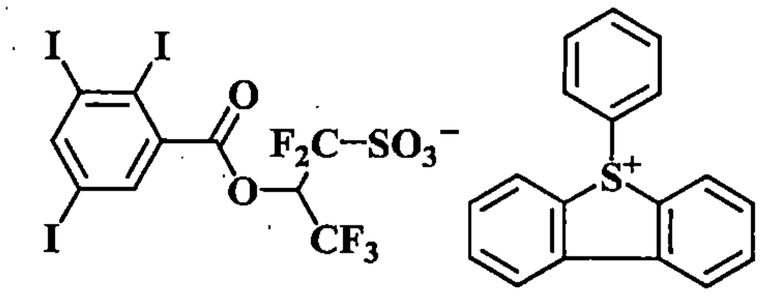
【0260】

·酸產生劑：PAG1～4

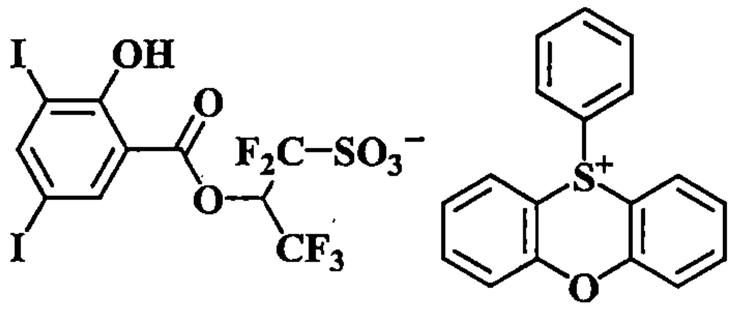
[化131]



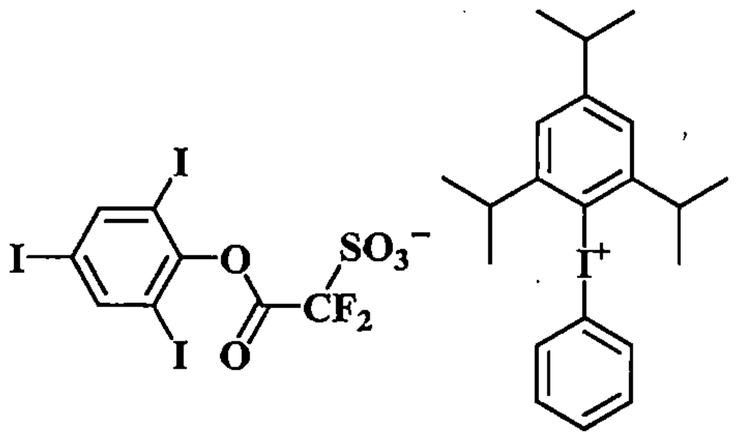
PAG 1



PAG 2



PAG3

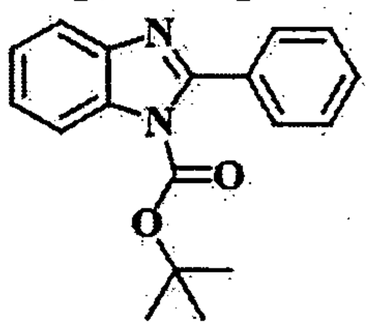


PAG 4

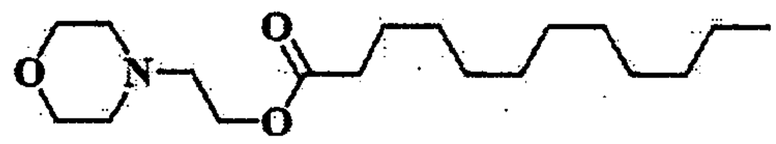
【0261】

·比較淬滅劑1～7

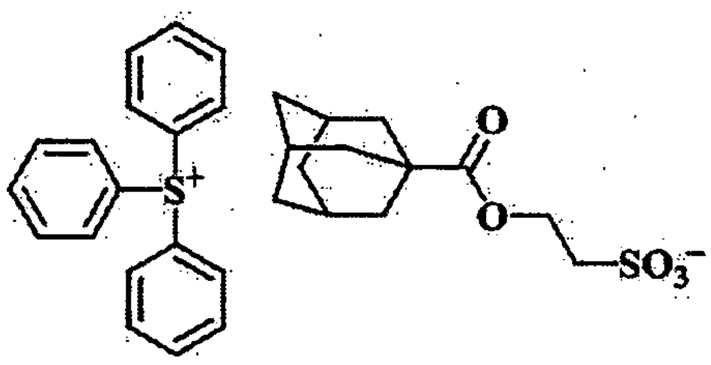
[化132]



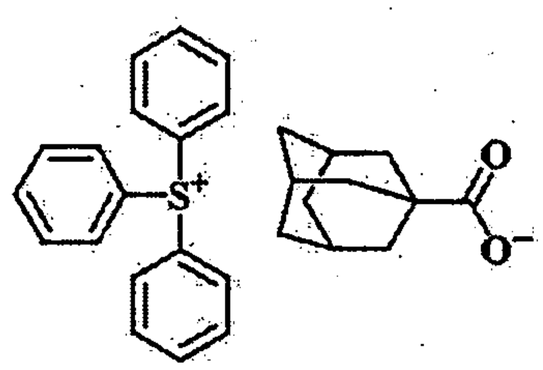
比較淬滅劑1



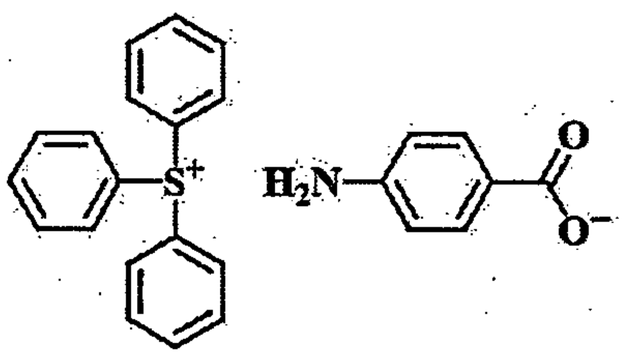
比較淬滅劑2



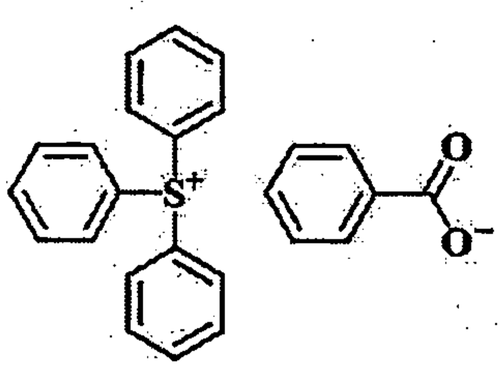
比較淬滅劑3



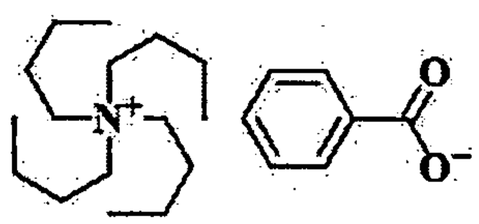
比較淬滅劑4



比較淬滅劑5



比較淬滅劑6

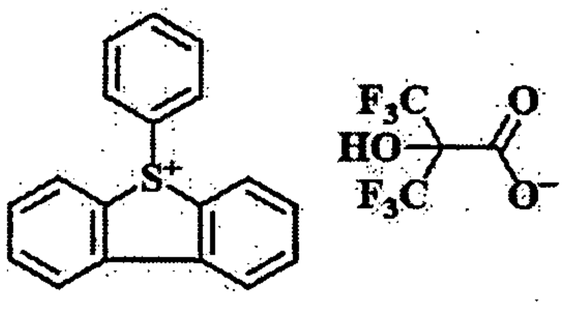


比較淬滅劑7

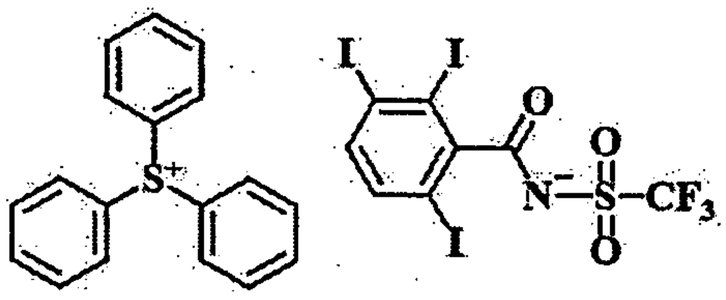
【0262】

·添加淬滅劑1、2

[化133]



添加淬滅劑1



添加淬滅劑2

【0263】

[EUV曝光評價]

將表1～3所示之各光阻材料旋塗於已形成膜厚20nm之信越化學工業(股)製含矽之旋塗式硬遮罩SHB-A940(矽之含量為43質量%)的Si基板上，使用加熱板於

105℃進行60秒預烘，製得膜厚60nm之光阻膜。將其使用ASML公司製EUV掃描曝光機NXE3300(NA0.33、σ0.9/0.6、四極照明、晶圓上尺寸為節距46nm、＋20%偏差之孔圖案的遮罩)進行曝光，在加熱板上於表1～3記載之溫度進行60秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行30秒顯影，實施例1～31、33～41及比較例1～6中獲得尺寸23nm之孔圖案，實施例32及比較例7中獲得尺寸23nm之點圖案。

使用Hitachi High-Technologies(股)製的測長SEM(CG5000)測定孔或點尺寸以23nm形成時的曝光量，將其定義為感度，又，此時測定50個孔或點的尺寸，求出尺寸變異(CDU、3σ)。結果一併示於表1～3。

【0264】

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (℃)	感度 (mJ/cm^2)	CDU (nm)
實施例 1	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 1 (4.87)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.6
實施例 2	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 2 (6.37)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	27	2.7
實施例 3	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 3 (8.34)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	2.6
實施例 4	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 4 (7.40)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.6
實施例 5	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 5 (6.52)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.7
實施例 6	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 6 (10.13)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.4
實施例 7	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 7 (9.30)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.5
實施例 8	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 8 (9.03)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
實施例 9	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 9 (12.07)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.5
實施例 10	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 10 (12.96)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.6
實施例 11	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 11 (10.96)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.7
實施例 12	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 12 (10.28)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.6
實施例 13	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 13 (9.86)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.7
實施例 14	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 14 (11.96)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.6
實施例 15	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 15 (7.35)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.6
實施例 16	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 16 (7.77)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.6
實施例 17	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑 17 (8.23)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.4
實施例 18	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 18 (8.37)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.7
實施例 19	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 19 (7.72)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 20	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 20 (7.02)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6

【0265】

[表2]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (℃)	感度 (mJ/cm^2)	CDU (nm)
實施例 21	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 21 (7.53)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 22	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 23	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 23 (10.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 24	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 24 (9.04)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.7
實施例 25	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 25 (10.16)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 26	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑 26 (9.44)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.6
實施例 27	聚合物 1 (100)	PAG1 (30)	胺化合物 1 (6.26) 酸化合物 1 (3.90)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.6
實施例 28	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.1
實施例 29	聚合物 3 (100)	-	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.1
實施例 30	聚合物 3 (100)	PAG3 (15)	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	21	2.4
實施例 31	聚合物 3 (100)	PAG4 (15)	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	95	22	2.3
實施例 32	聚合物 4 (100)	PAG1 (20)	淬滅劑 22 (9.24)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	29	3.4
實施例 33	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 27 (14.24)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.3
實施例 34	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 28 (11.87)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	24	2.3
實施例 35	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 29 (8.10)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.5
實施例 36	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 30 (11.30)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.3
實施例 37	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 31 (9.56)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	26	2.3
實施例 38	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 32 (10.98)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	25	2.3
實施例 39	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 32 (5.49) 添加淬滅劑 1 (2.36)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	26	2.2
實施例 40	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 32 (5.49) 添加淬滅劑 2 (4.46)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	23	2.2
實施例 41	聚合物 2 (100)	-	淬滅劑 33 (5.27) 添加淬滅劑 2 (4.46)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	22	2.3

【0266】

[表3]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (℃)	感度 (mJ/cm^2)	CDU (nm)
比較例 1	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 1 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.5
比較例 2	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 2 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.2
比較例 3	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 3 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	30	2.9
比較例 4	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 4 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.8
比較例 5	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 5 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	38	3.0
比較例 6	聚合物 1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 6 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	30	3.0
比較例 7	聚合物 4 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑 7 (3.65)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	30	4.9

【0267】

由表1～3所示結果可知，含有具有經碘原子取代之芳香環及3級酯結構之銨鹽化合物的本發明之光阻材料，係高感度且CDU小。

【發明申請專利範圍】

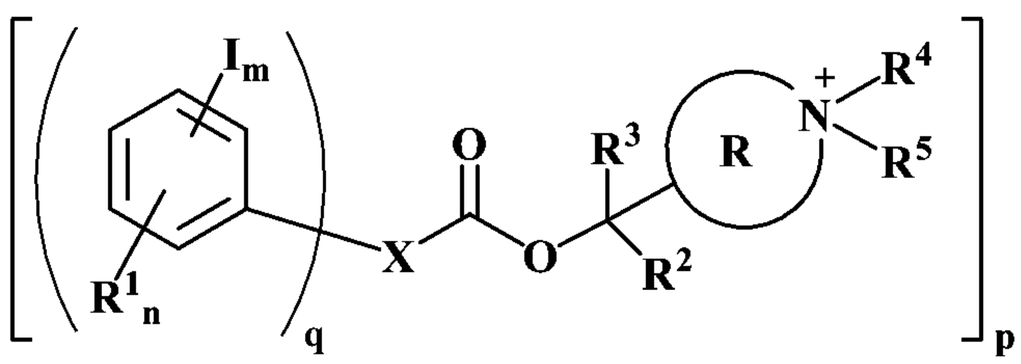
【請求項1】

一種光阻材料，含有：

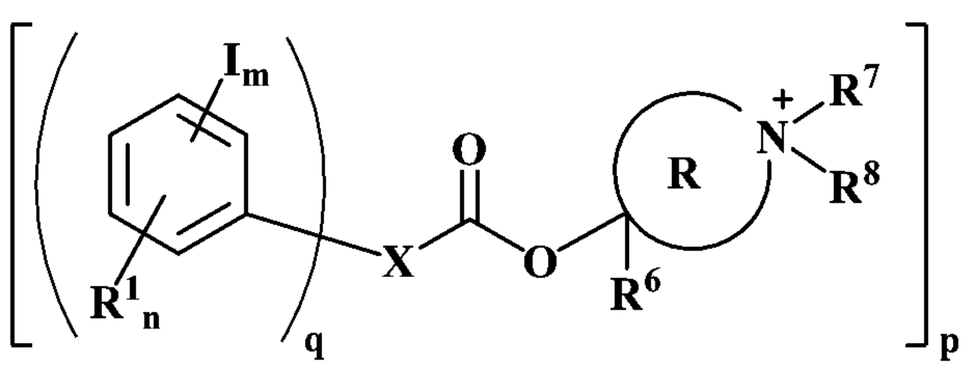
基礎聚合物；及

淬滅劑，包含選自下式(A-1)表示之銨鹽化合物及下式(A-2)表示之銨鹽化合物中之至少1種；

該銨鹽化合物之含量相對於該基礎聚合物100質量份為0.001～50質量份；



(A-1)



(A-2)

式中，X為單鍵、或碳數1～20之2價連接基，亦可具有醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基；

R^1為氫原子、羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～6之烷氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2～6之醯氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1～4之烷基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、$-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$或$-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$，R^{1A}為氫原子或碳數1～6之烷基，R^{1B}為碳數1～6之烷基或碳數2～8之烯基；

R^2及R^3各自獨立地為碳數1～6之烷基，R^2與R^3亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成環；

R^4、R^5、R^7及R^8各自獨立地為氫原子、直鏈狀或分支狀之碳數1～4之烷基、直鏈狀或分支狀之碳數2～12之烷氧基羰基、碳數7～15之芳氧基羰基或碳數8～14之芳烷基氧基羰基；

R^6為碳數1～6之烷基、碳數2～6之烯基、碳數2～6之炔基或碳數6～12之芳基；

環R係與式中之氮原子一起構成的碳數2～10之脂環族基；

A^{p-}為羧酸陰離子、不含氟原子之磺醯亞胺陰離子、磺醯胺陰離子、鹵化酚氧陰離子或鹵化物離子；

m及n為符合$1 \leqq m \leqq 5$、$0 \leqq n \leqq 4$及$1 \leqq m+n \leqq 5$的整數；p為1或2；q為1或2。

【請求項2】

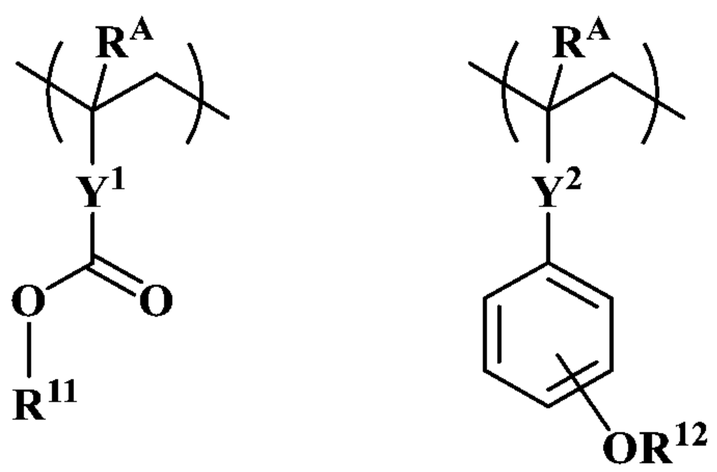
如請求項1之光阻材料，更含有會產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸的酸產生劑。

【請求項3】

如請求項1或2之光阻材料，更含有有機溶劑。

【請求項4】

如請求項1或2之光阻材料，其中，該基礎聚合物含有下式(a1)表示之重複單元、或下式(a2)表示之重複單元；



(a1)

(a2)

式中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基；R^{11}及R^{12}為酸不穩定基；Y^1為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自酯鍵及內酯環中之至少1種的碳數1～12之連接基；Y^2為單鍵或酯鍵。

【請求項5】

如請求項4之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

【請求項6】

如請求項1或2之光阻材料，其中，該基礎聚合物不含酸不穩定基。

【請求項7】

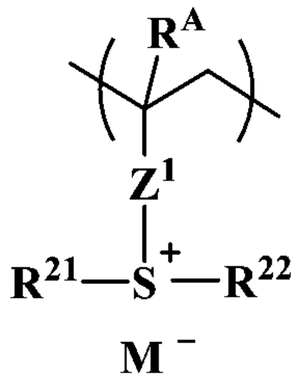
如請求項6之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

【請求項8】

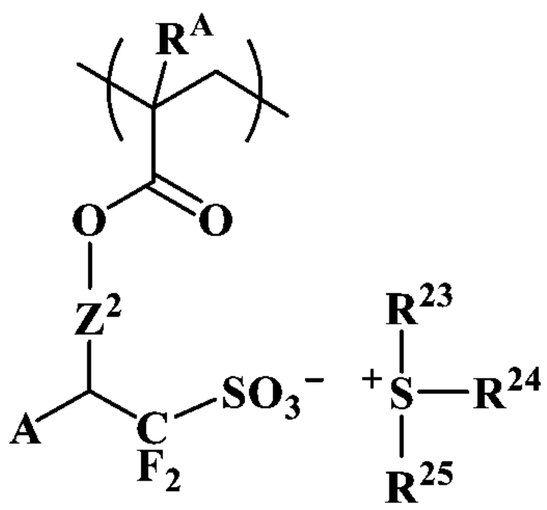
如請求項1或2之光阻材料，更含有界面活性劑。

【請求項9】

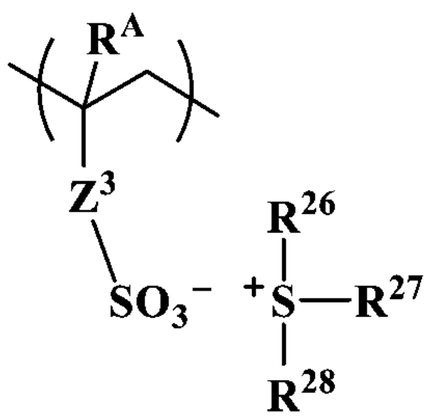
如請求項1或2之光阻材料，其中，該基礎聚合物更含有選自下式(f1)～(f3)表示之重複單元中之至少1種；



(f1)



(f2)



(f3)

式中，R^A各自獨立地為氫原子或甲基；Z^1為單鍵、伸苯基、-O-Z^{11}-、-C(＝O)-O-Z^{11}-或-C(＝O)-NH-Z^{11}-，Z^{11}為碳數1～6之烷二基或碳數2～6之烯二基、或伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；Z^2為單鍵、-Z^{21}-C(＝O)-O-、-Z^{21}-O-或-Z^{21}-O-C(＝O)-，Z^{21}為碳數1～12之烷二基，亦可含有羰基、酯鍵或醚鍵；Z^3為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、-O-Z^{31}-、-C(＝O)-O-Z^{31}-或-C(＝

O)-NH-Z^{31}-，Z^{31}為碳數1～6之烷二基、碳數2～6之烯二基、伸苯基、氟化伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；R^{21}～R^{28}各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基；又，R^{23}、R^{24}及R^{25}中之任2者或R^{26}、R^{27}及R^{28}中之任2者也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環；A為氫原子或三氟甲基；M^-為非親核性相對離子。

【請求項10】

一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如請求項1至9中任一項之光阻材料在基板上形成光阻膜；

將該光阻膜利用高能量射線進行曝光；及

使用顯影液對經曝光之光阻膜進行顯影。

【請求項11】

如請求項10之圖案形成方法，其中，該高能量射線為波長193nm之ArF準分子雷射光或波長248nm之KrF準分子雷射光。

【請求項12】

如請求項10之圖案形成方法，其中，該高能量射線為電子束或波長3～15nm之極紫外線。