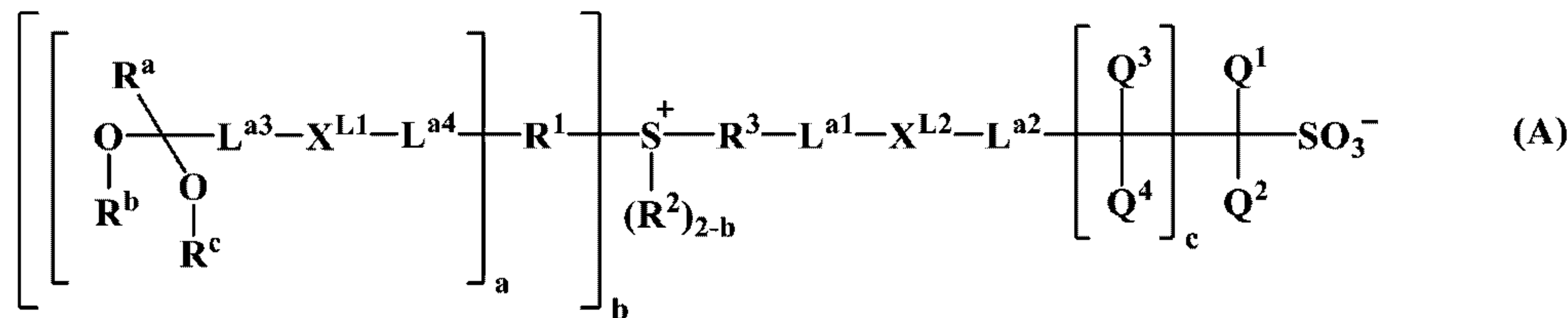




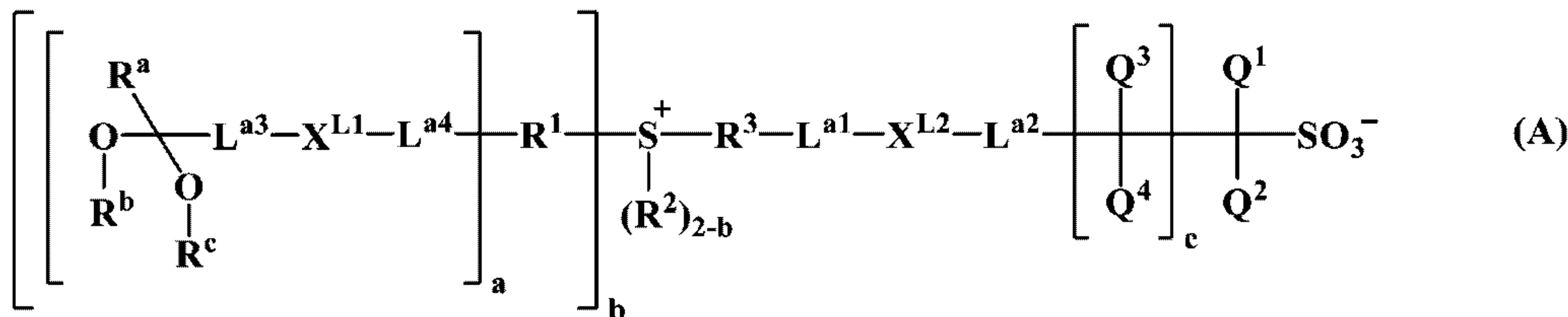
(21)申請案號：109110957 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 31 日
(51)Int. Cl. : C07C381/12 (2006.01) G03F7/004 (2006.01)
H01L21/027 (2006.01)
(30)優先權：2019/04/05 日本 2019-072757
(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：福島將大 FUKUSHIMA, MASAHIRO (JP)；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；片
山和弘 KATAYAMA, KAZUHIRO (JP)；計良祐紀 KERA, YUKI (JP)
(74)代理人：周良吉；周良謀
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 177 頁

(54)名稱
鎧化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法
(57)摘要

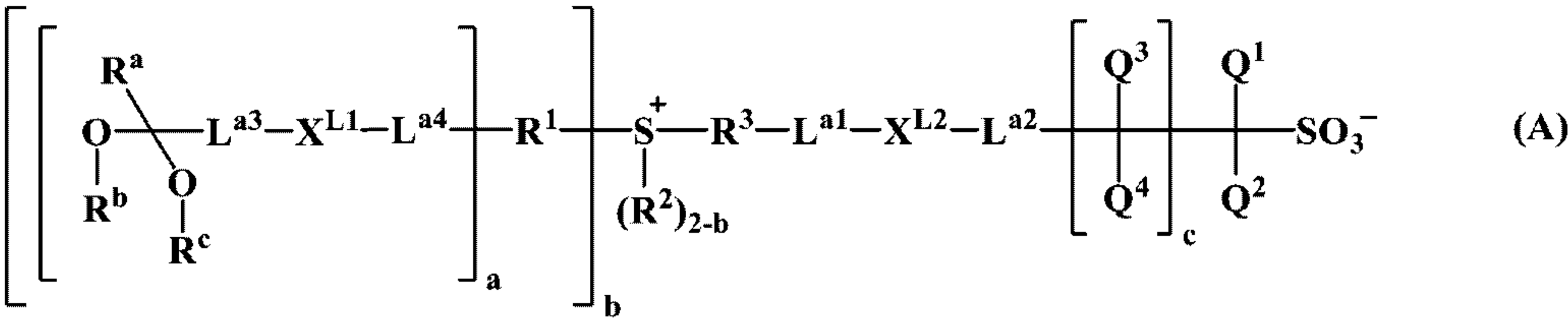
本發明之課題係提供一種新穎鎧化合物，其係在以高能量射線作為光源的光微影中，高感度且酸擴散小、各種微影性能優異的化學增幅光阻組成物中使用；並提供含有該鎧化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物、及使用了該化學增幅光阻組成物的圖案形成方法。本發明提供一種鎧化合物，係以下式(A)表示；以及提供一種化學增幅光阻組成物，含有由前述鎧化合物構成之光酸產生劑及基礎樹脂。



A novel sulfonium compound of formula (A) and a chemically amplified resist composition comprising the same as a PAG are provided. When processed by photolithography using KrF or ArF excimer laser, EB or EUV, the resist composition has a high sensitivity and reduced acid diffusion and is improved in lithography properties.



特徵化學式：



202043193

【發明摘要】

【中文發明名稱】

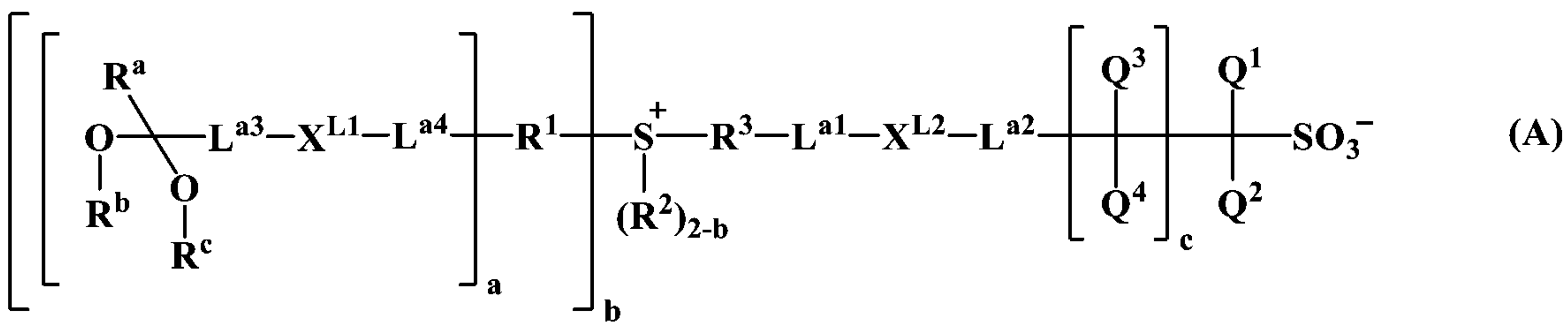
鎢化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】

SULFONIUM COMPOUND, CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

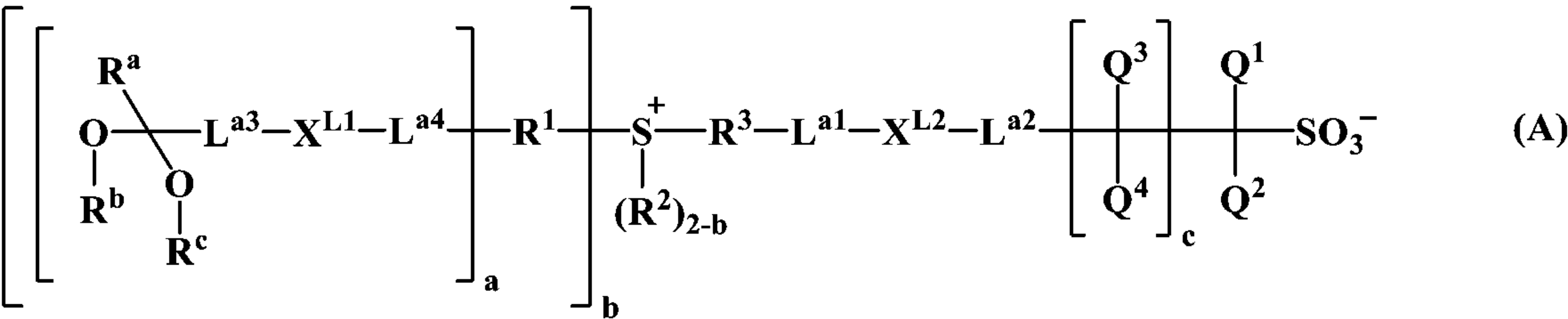
【中文】

本發明之課題係提供一種新穎鎢化合物，其係在以高能量射線作為光源的光微影中，高感度且酸擴散小、各種微影性能優異的化學增幅光阻組成物中使用；並提供含有該鎢化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物、及使用了該化學增幅光阻組成物的圖案形成方法。本發明提供一種鎢化合物，係以下式(A)表示；以及提供一種化學增幅光阻組成物，含有由前述鎢化合物構成之光酸產生劑及基礎樹脂。



【英文】

A novel sulfonium compound of formula (A) and a chemically amplified resist composition comprising the same as a PAG are provided. When processed by photolithography using KrF or ArF excimer laser, EB or EUV, the resist composition has a high sensitivity and reduced acid diffusion and is improved in lithography properties.

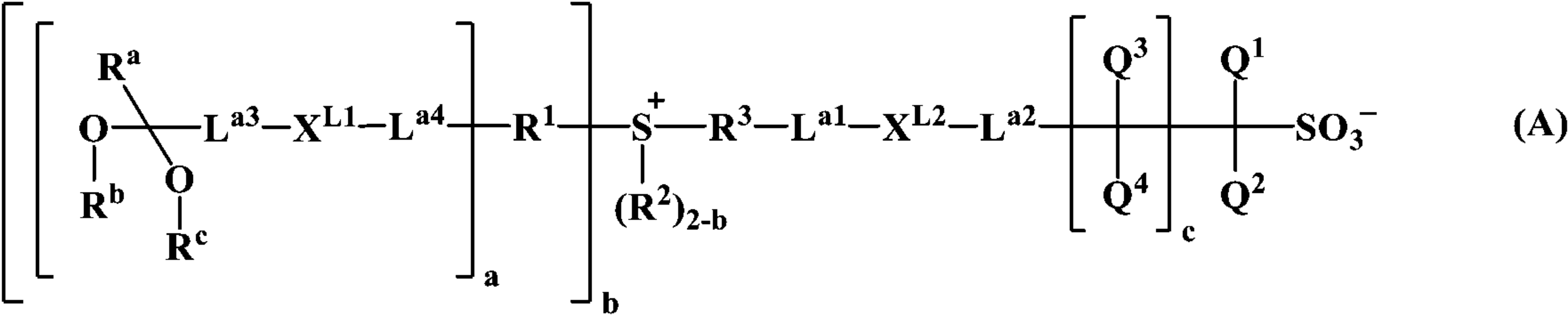


【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

銑化合物、化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】

SULFONIUM COMPOUND, CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST
COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於銑化合物、化學增幅光阻組成物、及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年來伴隨LSI之高整合化與高速化，要求圖案規則之微細化，於此當中，遠紫外線微影及極紫外線(EUV)微影被視為有希望的次世代之微細加工技術。其中，使用ArF準分子雷射的光微影於0.13μm以下之超微細加工係不可欠缺的技術。

【0003】

ArF微影從130nm節點之器件製作開始有部分會使用，從90nm節點器件開始成為主要的微影技術。作為下一45nm節點之微影技術，起初使用F₂雷射的157nm微影被視為有前景，但因為各種問題被指摘開發延宕，故藉由在投影透鏡與晶圓之間插入水、乙二醇、甘油等比起空氣有更高折射率的液體從而可將投影透鏡之開口數(NA)設計為1.0以上並能達成高解析度之ArF浸潤式微影快速崛起(非

專利文獻1)，並已處於實用階段。為了進行該浸潤式微影，尋求不易溶出於水的光阻組成物。

【0004】

ArF微影中，為了防止精密且昂貴的光學系材料劣化，尋求以較少曝光量即可發揮充分解析性的高感度之光阻組成物。就實現方法而言，一般係選擇在波長193nm為高透明者作為其各成分。例如針對基礎樹脂有人提出聚丙烯酸及其衍生物、降莖烯-馬來酸酐交替聚合物、聚降莖烯及開環複分解聚合物、開環複分解聚合物氫化物等，在提高樹脂本身之透明性方面已獲得某程度的成果。

【0005】

近年來，利用鹼水溶液顯影之正調光阻和利用有機溶劑顯影之負調光阻均受到關注。為了利用負調曝光將以正調無法達成之非常微細的孔圖案予以解析，係以使用高解析性之正型光阻組成物的有機溶劑顯影來形成負圖案。另外，也有人探討藉由組合鹼水溶液顯影與有機溶劑顯影之2次的顯影，來獲得2倍的解析力。作為利用有機溶劑之負調顯影用ArF光阻組成物，可使用習知型的正型ArF光阻組成物，而使用其的圖案形成方法記載於專利文獻1～3。

【0006】

為了適應近年的急速微細化，處理技術和光阻組成物的開發亦日益進步。也有各種關於光酸產生劑的研究，一般使用由三苯基銻陽離子與全氟烷磺酸陰離子構成之銻鹽。但是，所產生的酸即全氟烷磺酸，尤其全氟辛烷磺酸(PFOS)有難分解性、生物濃縮性、毒性的顧慮，難應用在光阻組成物，目前使用會產生全氟丁烷磺酸的光酸產生劑。但是將其使用在光阻組成物的話，所產生的酸的擴散大，難以達成高解析性。針對該問題，已開發出各種部分經氟取代之烷磺酸及其鹽，例如專利文獻1中，就習知技術而言記載了利用曝光產生 α,α -二氟烷磺酸的光酸產生劑，具體而言記載了1,1-二氟-2-(1-萘基)乙磺酸二(4-第三丁基

苯基)鎢、產生 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟烷磺酸的光酸產生劑。惟，該等的氟取代率雖均下降，但由於不具有酯結構等可分解的取代基，就因易分解性所獲致之環境安全性的觀點係不充分，而且，為了使烷磺酸的大小變化的分子設計有限制，又，存有含氟原子的起始物質昂貴等的問題。

【0007】

又，伴隨電路線寬的縮小，在光阻組成物中因為酸擴散導致對比度劣化的影響更為嚴重。原因在於圖案尺寸趨近酸擴散長度，故相對於遮罩之尺寸偏移之值的晶圓上之尺寸偏移(遮罩誤差因子(MEF))變大，導致遮罩忠實性降低、圖案矩形性劣化。故為了充分受惠光源之短波長化及高NA化而得之益處，須比習知材料更加增大溶解對比度、或抑制酸擴散。作為改善對策之一，若降低烘烤溫度則酸擴散會減小，就結果而言可改善MEF，但必然會導致低感度化。

【0008】

於光酸產生劑導入大體積的取代基、極性基的話，對於酸擴散的抑制係有效。專利文獻4中記載了對於光阻溶劑之溶解性、穩定性優異，且可進行寬範圍分子設計的會產生2-醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸的光酸產生劑，尤其會產生導入了大體積的取代基之2-(1-金剛烷氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸的光酸產生劑的酸擴散小。又，專利文獻5～7中記載導入了縮合環內酯、磺內酯、硫內酯作為極性基的光酸產生劑。藉由因導入極性基獲致之酸擴散抑制效果，可確認到某程度的性能改善，但對於酸擴散仍然不能高程度控制，就MEF、圖案形狀、感度等微影性能整體上並不令人滿意。

【0009】

專利文獻8～14中，就光酸產生劑而言，記載有在同一分子內具有陽離子部位與陰離子部位之甜菜鹼型光酸產生劑。曝光後，陽離子部位隨著酸產生而分解，但由於與陰離子部位鍵結，故可抑制酸擴散而不會明顯損及產生的酸的分

子量。但是，光酸產生劑本身欠缺對於光阻溶劑、顯影液之溶解性，故也存在於保存中析出，或顯影後產生缺陷等的問題。藉由如此之光酸產生劑，可確認到某程度的性能改善，但對於感度、酸擴散仍然不能高程度控制，希望開發出更高感度且更低酸擴散、溶劑溶解性優異的光酸產生劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]日本特開2008-281974號公報

[專利文獻2]日本特開2008-281975號公報

[專利文獻3]日本專利第4554665號公報

[專利文獻4]日本特開2007-145797號公報

[專利文獻5]日本專利5061484號公報

[專利文獻6]日本特開2016-147879號公報

[專利文獻7]日本特開2015-63472號公報

[專利文獻8]日本專利第5317181號公報

[專利文獻9]日本專利第5723802號公報

[專利文獻10]日本專利第5865725號公報

[專利文獻11]日本專利第6130109號公報

[專利文獻12]日本專利第6155013號公報

[專利文獻13]日本特開2013-8020號公報

[專利文獻14]日本特開2018-43977號公報

[非專利文獻]

【0011】

[非專利文獻1]Journal of photopolymer Science and Technology, Vol. 17, No.4,
p587(2004)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0012】

對應近年來光阻圖案之高解析性的要求，使用了習知光酸產生劑的光阻組成物無法充分抑制酸擴散，其結果，對比度、MEF、線寬粗糙度(LWR)等微影性能會劣化。

【0013】

本發明係鑒於前述情事而成，旨在提供一種新穎銻化合物，其係在以KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束(EB)、EUV等高能射線作為光源的光微影中，高感度且酸擴散小、曝光裕度(EL)、MEF、LWR等微影性能優異之化學增幅光阻組成物中使用；並提供含有該銻化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物、及使用了該化學增幅光阻組成物的圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0014】

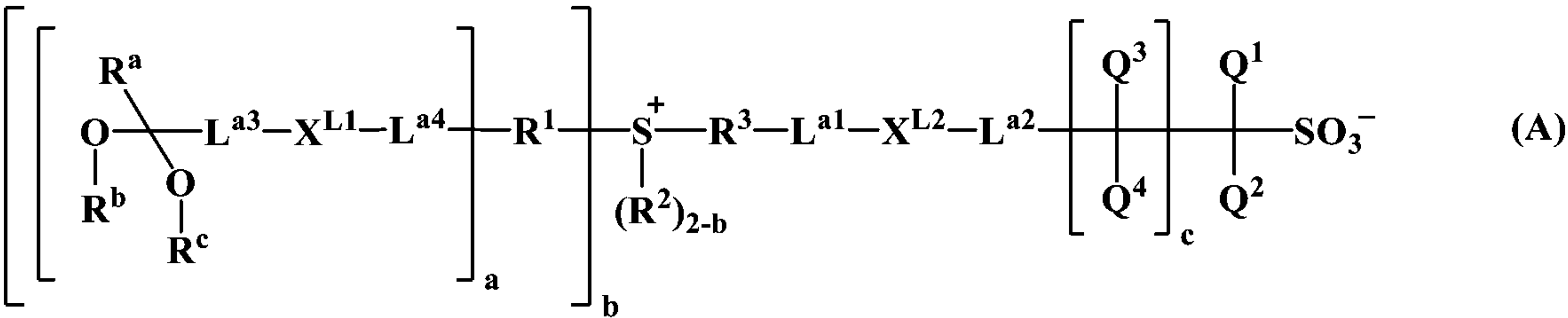
本案發明人等為了達成前述目的而努力研究的結果，發現使用了特定結構之銻化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物，係高感度且酸擴散小，EL、MEF、LWR等微影性能優異，對於精密的微細加工極為有效，而完成了本發明。

【0015】

亦即，本發明提供下列銻化合物、化學增幅光阻組成物、及圖案形成方法。

1.一種銻化合物，係以下式(A)表示。

[化1]



式中，Q¹及Q²各自獨立地為氟原子或碳數1～6之氟化烷基。

Q³及Q⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或碳數1～6之氟化烷基。

a為1～4之整數。

b為1或2。

c為0～3之整數。

L^{a1}～L^{a4}各自獨立地為單鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺基甲酸酯鍵。

X^{L1}及X^{L2}各自獨立地為單鍵、或亦可含有雜原子之碳數2～40之2價烴基。

R^a為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。

R^b及R^c各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數2～40之1價烴基，R^b與R^c亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之氧原子及此等間的碳原子一起形成環。

R¹為亦可含有雜原子之碳數1～50之(a+1)價烴基。

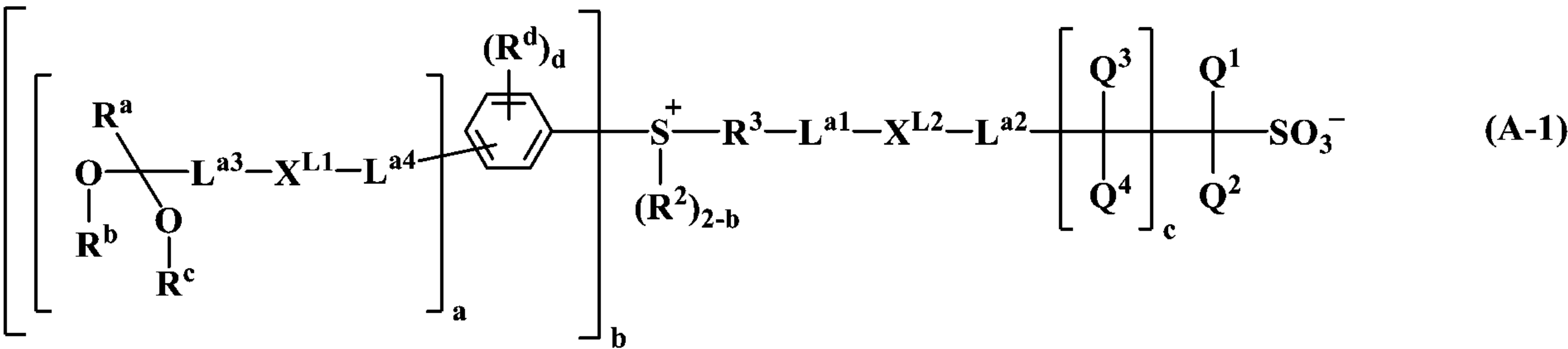
R²為亦可含有雜原子之碳數1～50之1價烴基。

R³為亦可含有雜原子之碳數1～50之2價烴基。

又，b=1時，R¹與R²或R²與R³亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，b=2時，R¹與R³或2個R¹亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

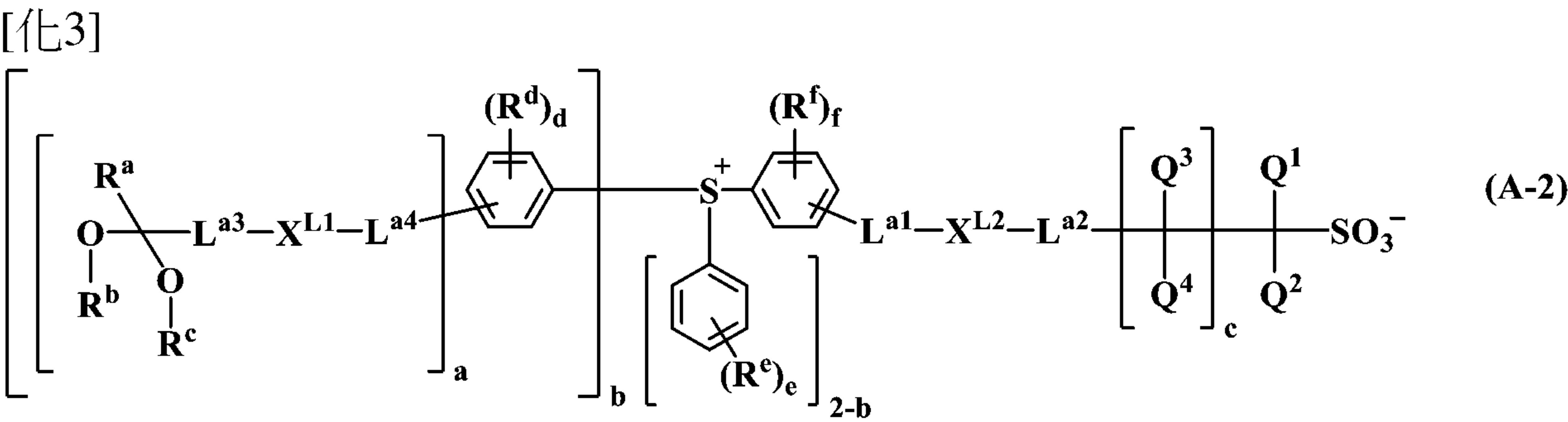
2.如1.之銑化合物，係以下式(A-1)表示。

[化2]



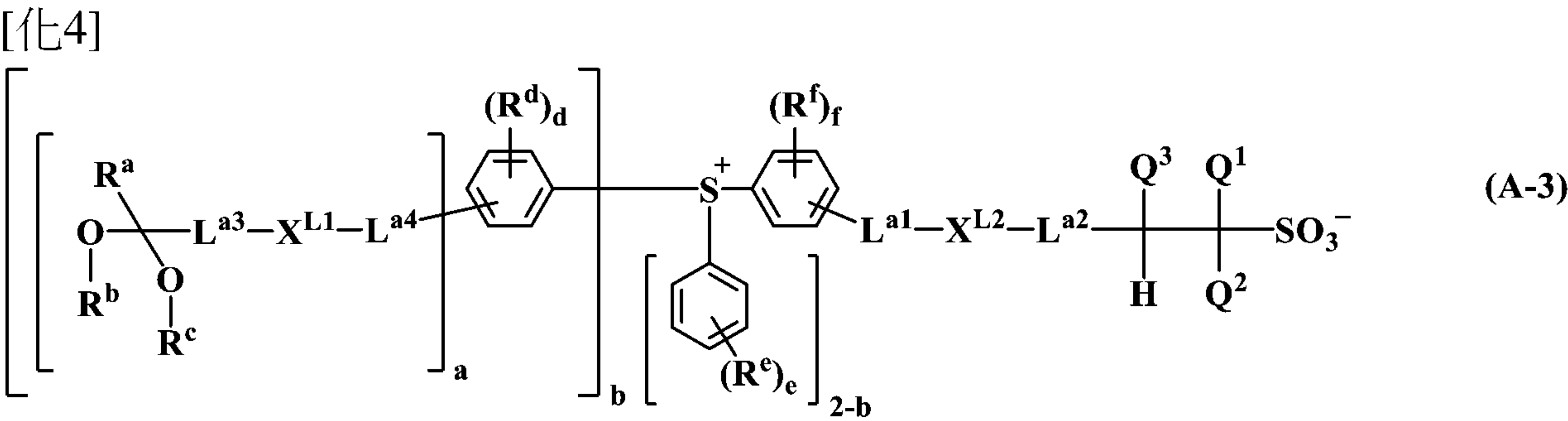
式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ 、 $\text{L}^{a1} \sim \text{L}^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b 及 c 與前述相同。 R^d 為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 d 為符合 $0 \leq d \leq 4$ 且 $1 \leq a+d \leq 5$ 之整數。 $d \geq 2$ 時，各 R^d 可彼此相同也可不同，2個 R^d 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

3.如2.之銑化合物，係以下式(A-2)表示。



式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ 、 $\text{L}^{a1} \sim \text{L}^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $\text{R}^a \sim \text{R}^d$ 、 a 、 b 、 c 及 d 與前述相同。 R^e 及 R^f 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 e 為0~5之整數。 f 為0~4之整數。 $e \geq 2$ 時，各 R^e 可彼此相同也可不同，2個 R^e 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。 $f \geq 2$ 時，各 R^f 可彼此相同也可不同，2個 R^f 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

4.如3.之銑化合物，係以下式(A-3)表示。



式中， $Q^1 \sim Q^3$ 、 $L^{a1} \sim L^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $R^a \sim R^f$ 、 a 、 b 、 d 、 e 及 f 與前述相同。

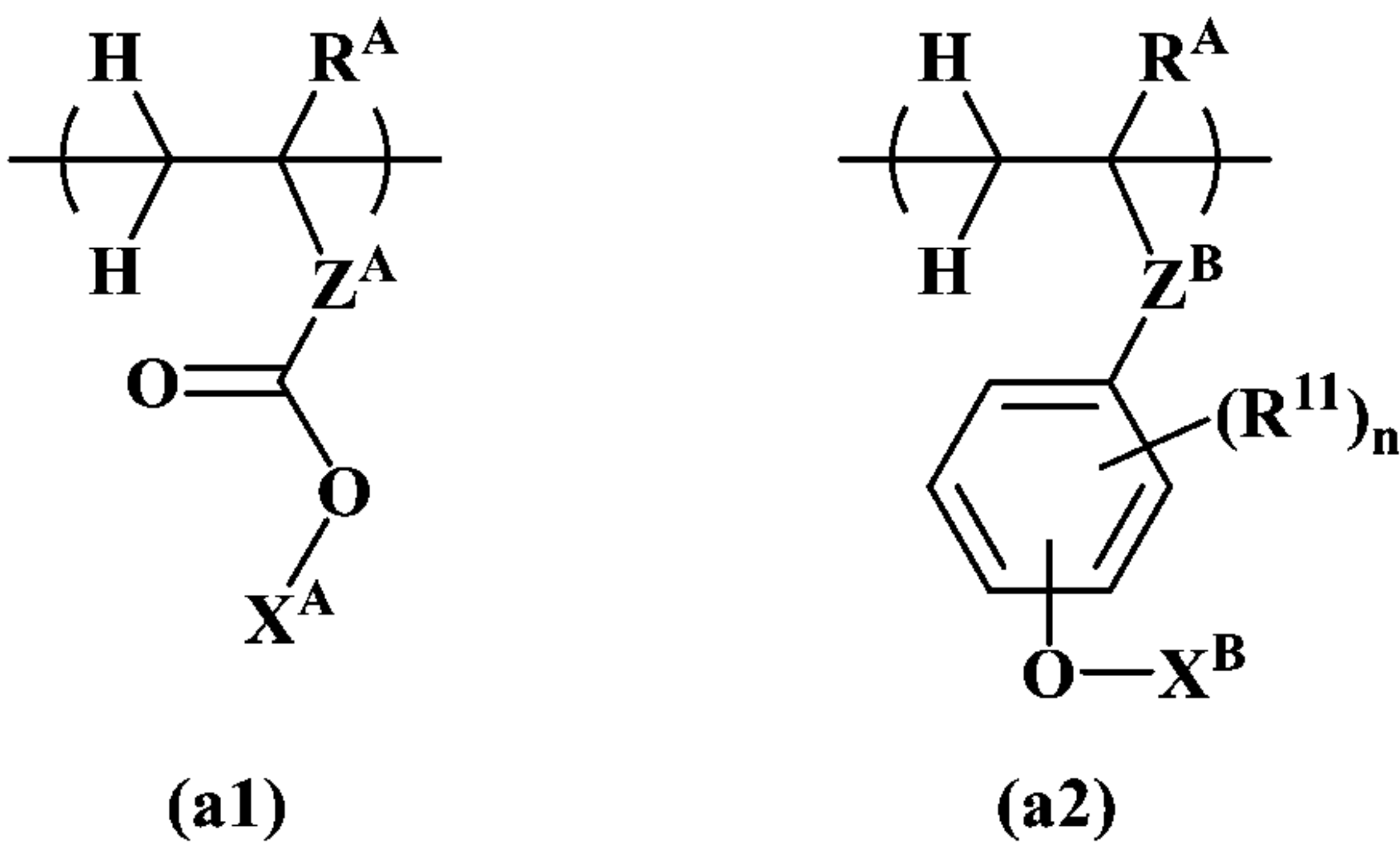
5.一種光酸產生劑，係由如1.~4.中任一項之銑化合物構成。

6.一種化學增幅光阻組成物，含有：

如5.之光酸產生劑；及

含有下式(a1)或(a2)表示之重複單元之基礎樹脂。

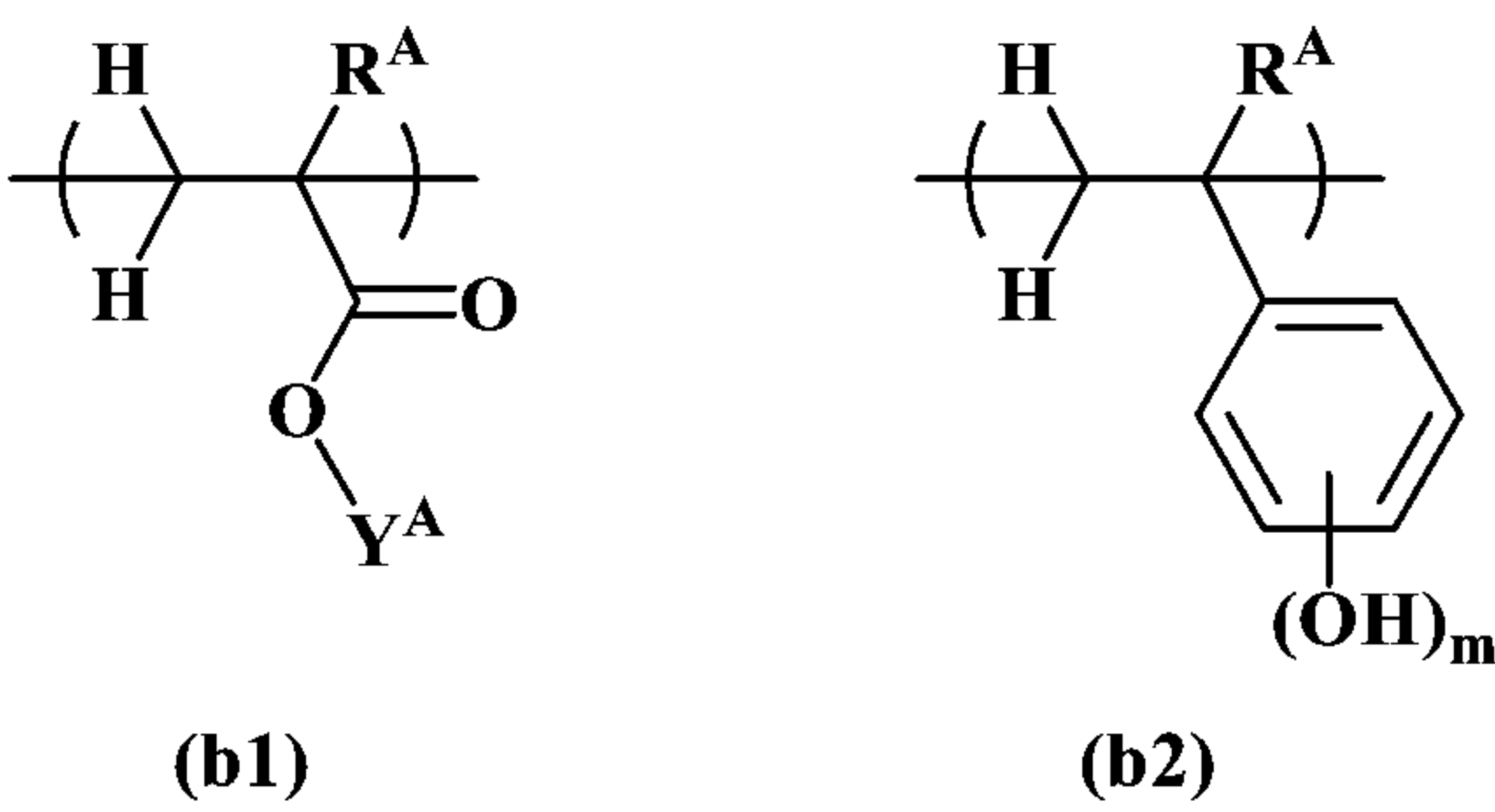
[化5]



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Z^A 為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)- $C(=O)-O-Z^{A1}$ ， Z^{A1} 為亦可含有羥基、醚鍵、酯鍵或內酯環之碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基。 Z^B 為單鍵或(主鏈)- $C(=O)-O$ 。 X^A 及 X^B 各自獨立地為酸不穩定基。 R^{11} 為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 n 為0~4之整數。

7.如6.之化學增幅光阻組成物，其中，前述基礎樹脂更含有下式(b1)或(b2)表示之重複單元。

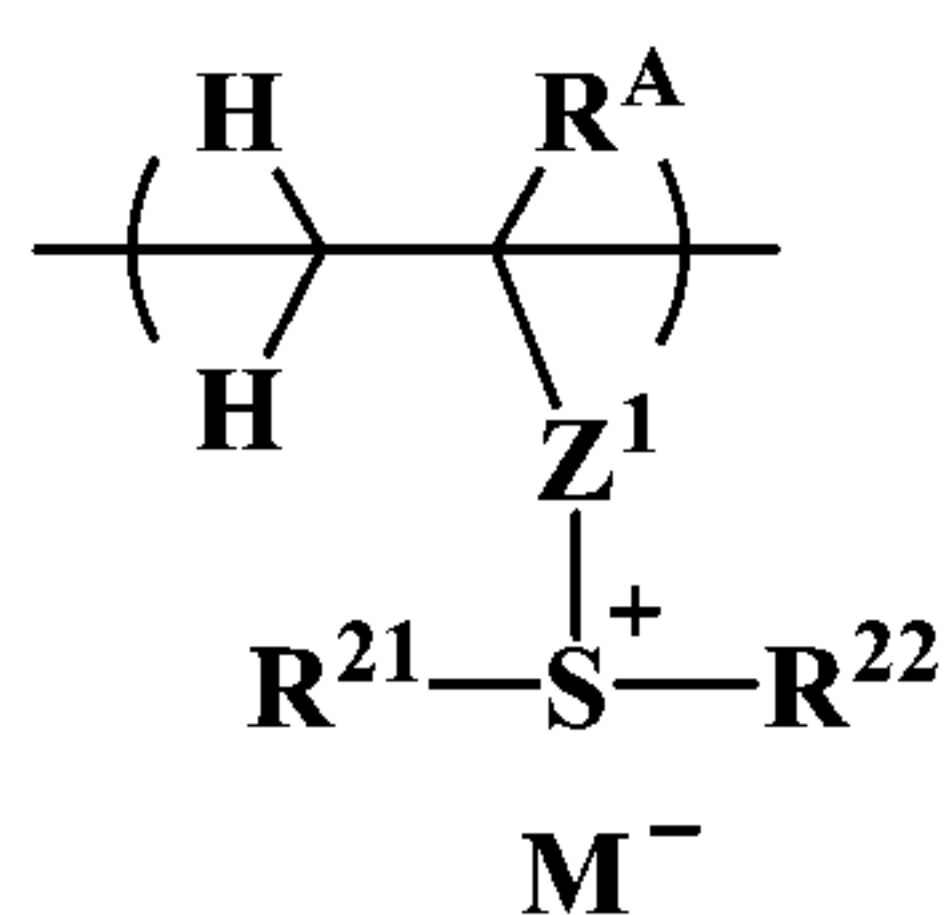
[化6]



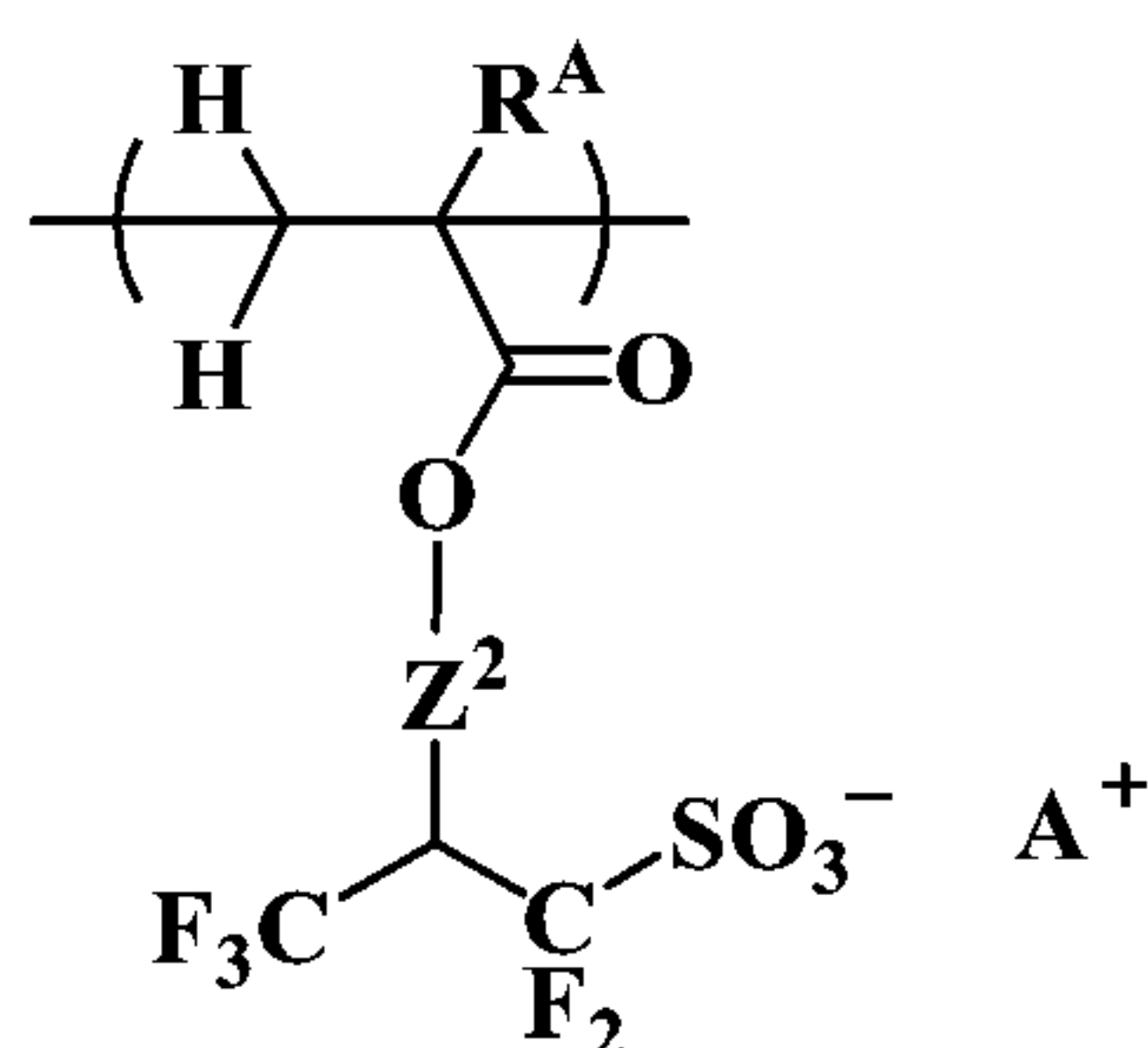
式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Y^A 為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基。 m 為1或2。

8.如6.或7.之化學增幅光阻組成物，其中，前述基礎樹脂更含有選自下式(c1)～(c3)表示之重複單元中之至少1種。

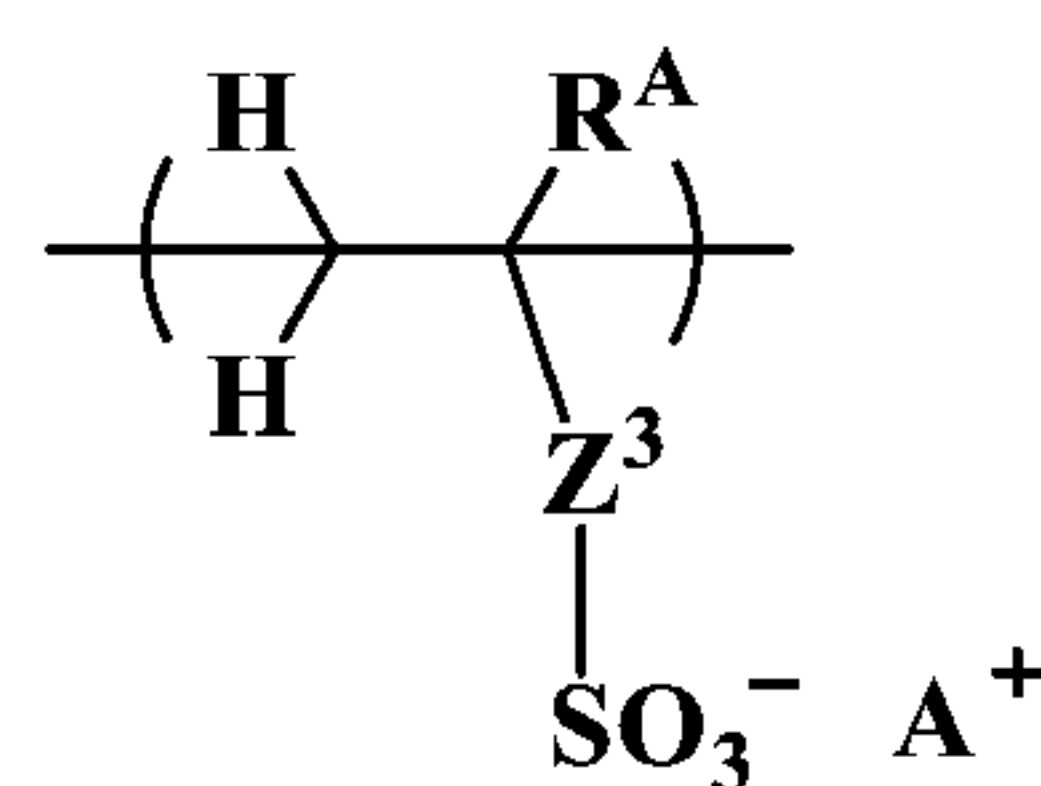
[化7]



(c1)



(c2)



(c3)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-Z^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{11}-$ 。 Z^{11} 為碳數1～20之烷二基、碳數2～20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、或 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 。 Z^{21} 為亦可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基。

Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-\text{O}-Z^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{31}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{31}-$ 。 Z^{31} 為碳數1～6之烷二基、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。

R^{21} 及 R^{22} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。 R^{21} 與 R^{22} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

M^- 為非親核性相對離子。

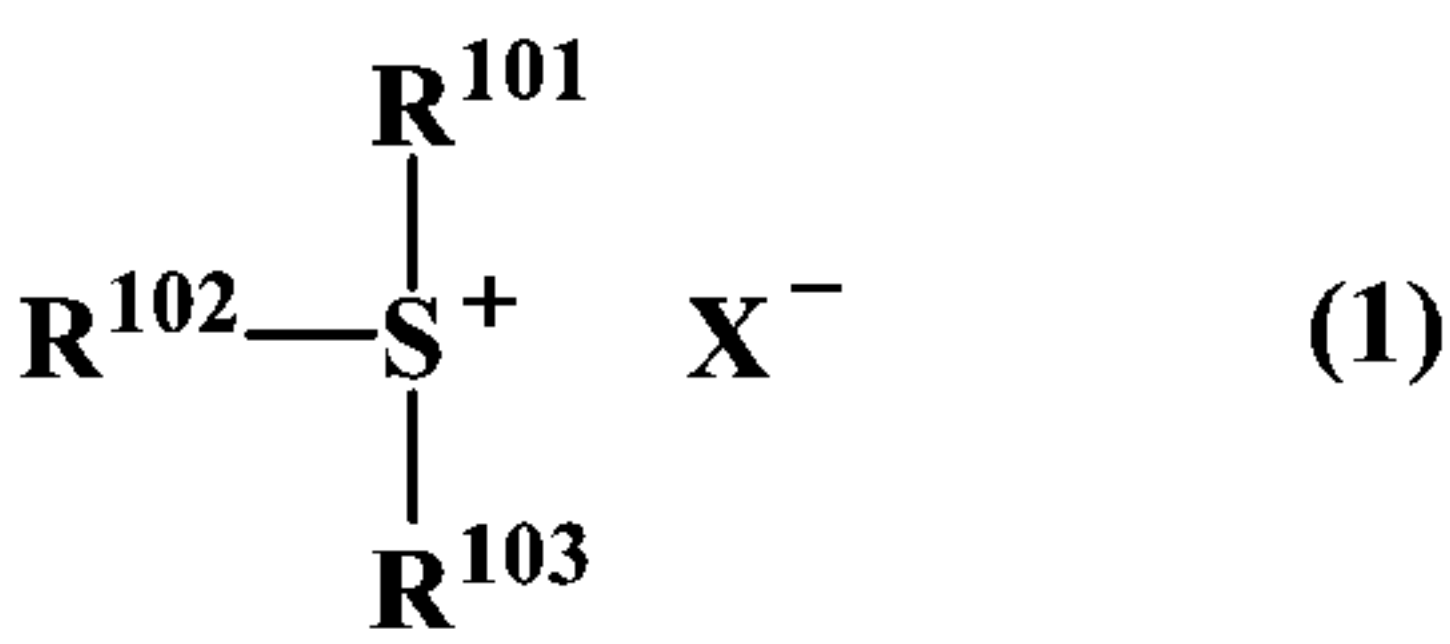
A^+ 為銨陽離子、銻陽離子或銻陽離子。

9.如6.～8.中任一項之化學增幅光阻組成物，更含有有機溶劑。

10.如6.~9.中任一項之化學增幅光阻組成物，更含有如5.之光酸產生劑以外之其他光酸產生劑。

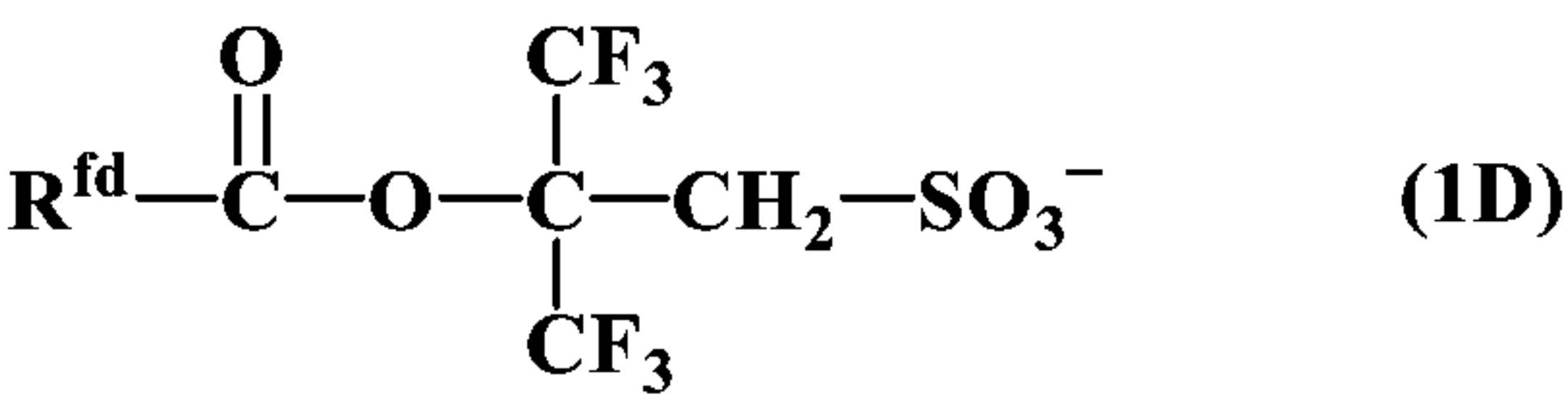
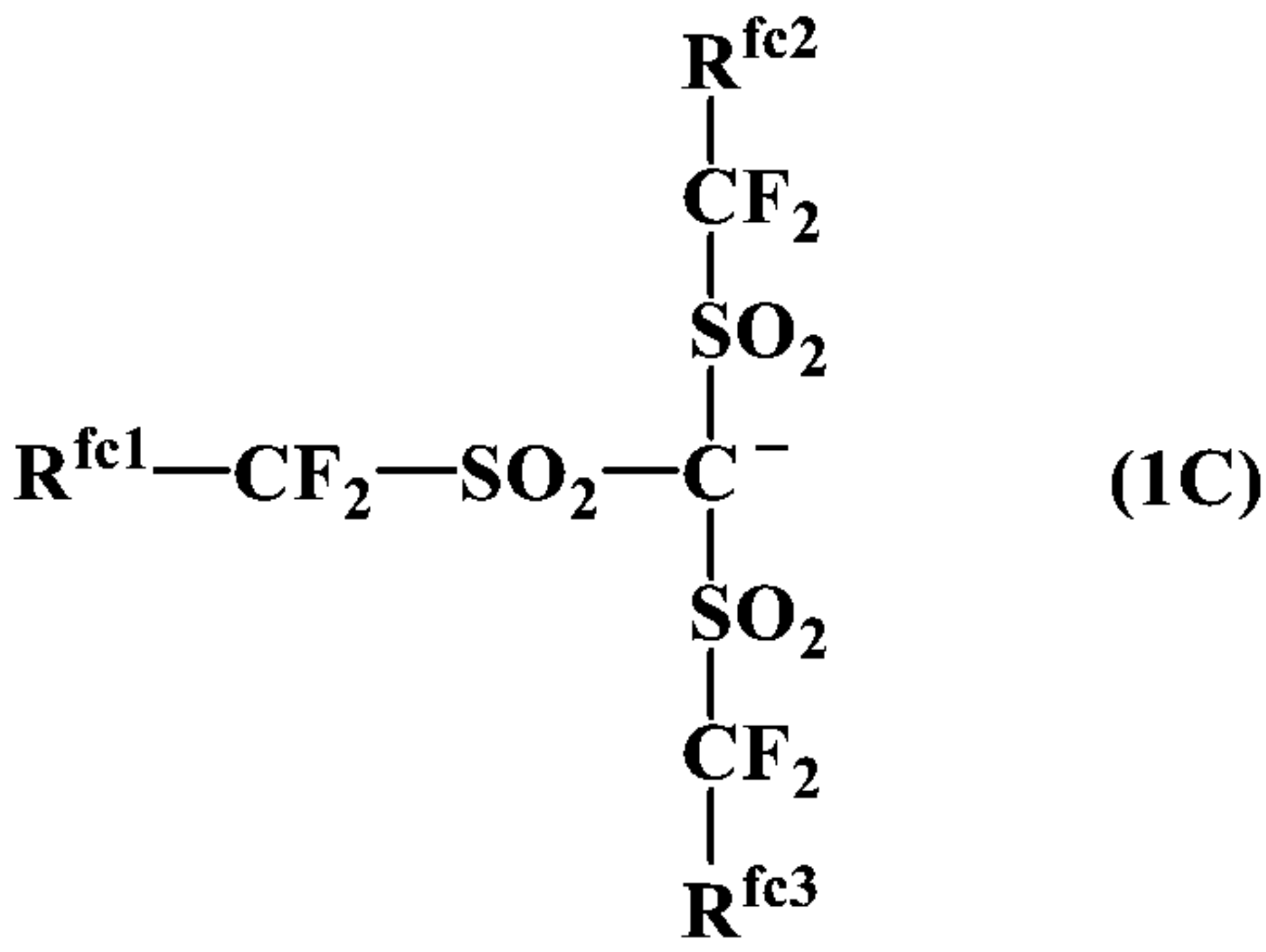
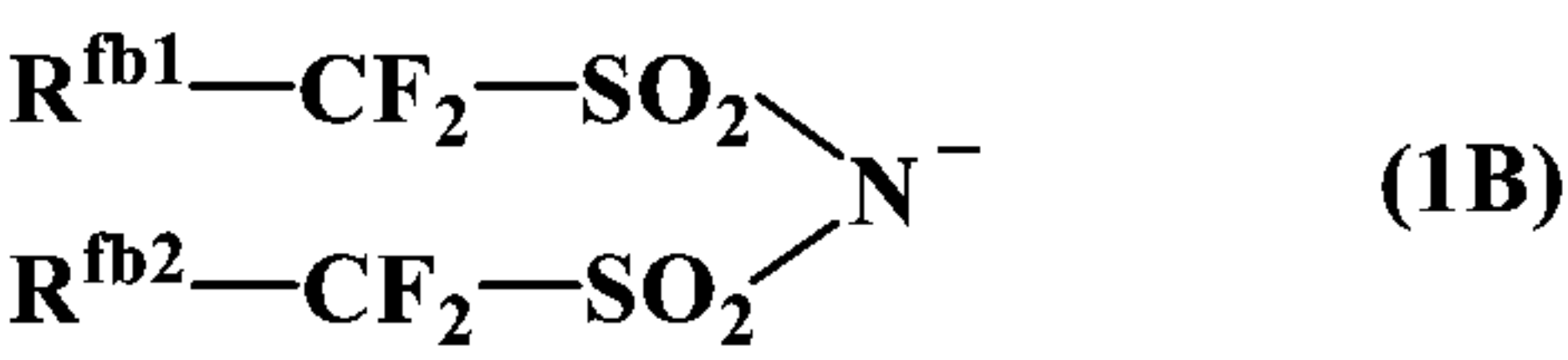
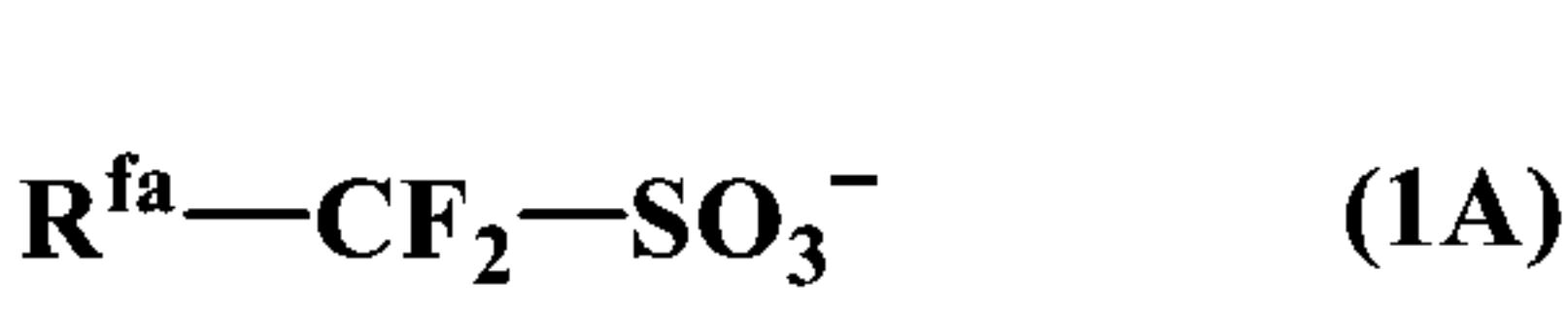
11.如10.之化學增幅光阻組成物，其中，前述其他光酸產生劑以下式(1)或(2)表示。

[化8]



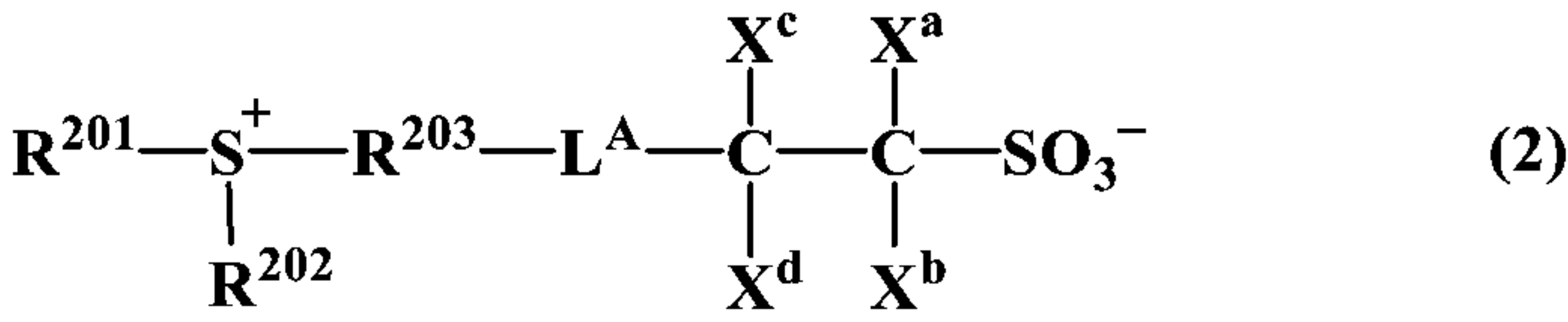
式中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。又， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 中之任2者亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。 X^{-} 為選自下式(1A)~(1D)之陰離子。

[化9]



式中， R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 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。又， R^{fb1} 與 R^{fb2} 、及 R^{fc1} 與 R^{fc2} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子及此等間的原子一起形成環。 R^{fd} 為亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。

[化10]



式中， 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者亦可彼此鍵結並和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，但 X^a 、 X^b 、 X^c 及 X^d 中之至少1者為氟原子或三氟甲基。

12.如6.~11.中任一項之化學增幅光阻組成物，更含有下式(3)或(4)表示之化合物。

[化11]



式中， R^{q1} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基，但磺基之 α 位之碳原子所鍵結的氫原子經氟原子或氟烷基取代者除外。 R^{q2} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。 Mq^+ 為鎘陽離子。

13.如6.~12.中任一項之化學增幅光阻組成物，更含有胺化合物。

14.如6.~13.中任一項之化學增幅光阻組成物，更含有不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。

15.一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如6.~14.中任一項之化學增幅光阻組成物在基板上形成光阻膜；

將前述光阻膜利用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB或EUV進行曝光；及

使用顯影液對前述經曝光之光阻膜進行顯影。

16.如15.之圖案形成方法，係使用鹼水溶液作為顯影液，使曝光部溶解，得到未曝光部不溶解的正型圖案。

17.如15.之圖案形成方法，係使用有機溶劑作為顯影液，使未曝光部溶解，得到曝光部不溶解的負型圖案。

18.如17.之圖案形成方法，其中，前述有機溶劑係選自2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、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、苯基乙酸乙酯及乙酸2-苯基乙酯中之至少1種。

19.如15.~18.中任一項之圖案形成方法，其中，前述曝光係將折射率1.0以上之液體插入在光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤式曝光。

20.如19.之圖案形成方法，其中，在前述光阻膜之上進一步形成保護膜，在該保護膜與投影透鏡之間插入前述液體並進行浸潤式曝光。

[發明之效果]

【0016】

本發明之銻化合物，作為化學增幅光阻組成物中使用之光酸產生劑係有用。使用含有本發明之銻化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物進行圖案形成時，酸擴散得到高程度抑制，可形成EL、MEF、LWR等微影性能優異的圖案。

【圖式簡單說明】

【0017】

[圖1]實施例1-1-6中獲得之PAG-1之¹H-NMR光譜。

[圖2]實施例1-2中獲得之PAG-2之¹H-NMR光譜。

[圖3]實施例1-4中獲得之PAG-4之¹H-NMR光譜。

[圖4]實施例1-5-3中獲得之PAG-5之¹H-NMR光譜。

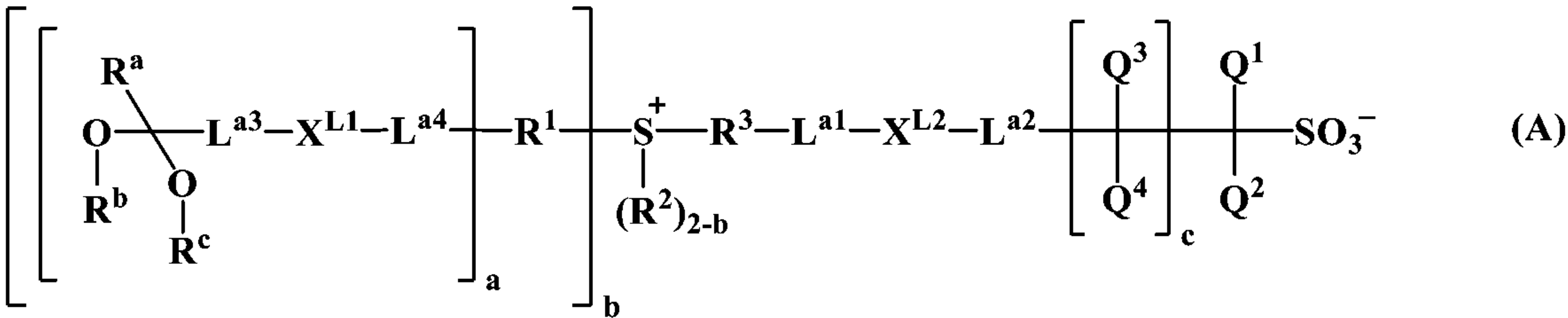
【實施方式】

【0018】

[銑化合物]

本發明之銑化合物係下式(A)表示者。

[化12]



【0019】

式(A)中，Q¹、Q²各自獨立地為氟原子或碳數1～6之氟化烷基。Q³、Q⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或碳數1～6之氟化烷基。

【0020】

式(A)中，a為1～4之整數，宜為1。b為1或2。c為0～3之整數，宜為1。

【0021】

式(A)中，L^{a1}～L^{a4}各自獨立地為單鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺基甲酸酯鍵。L^{a1}宜為單鍵、醚鍵或酯鍵，為單鍵更佳。L^{a2}宜為單鍵、醚鍵或酯鍵，為醚鍵更佳。L^{a3}宜為單鍵、醚鍵或酯鍵，為單鍵更佳。L^{a4}宜為單鍵、醚鍵或酯鍵，為單鍵更佳。

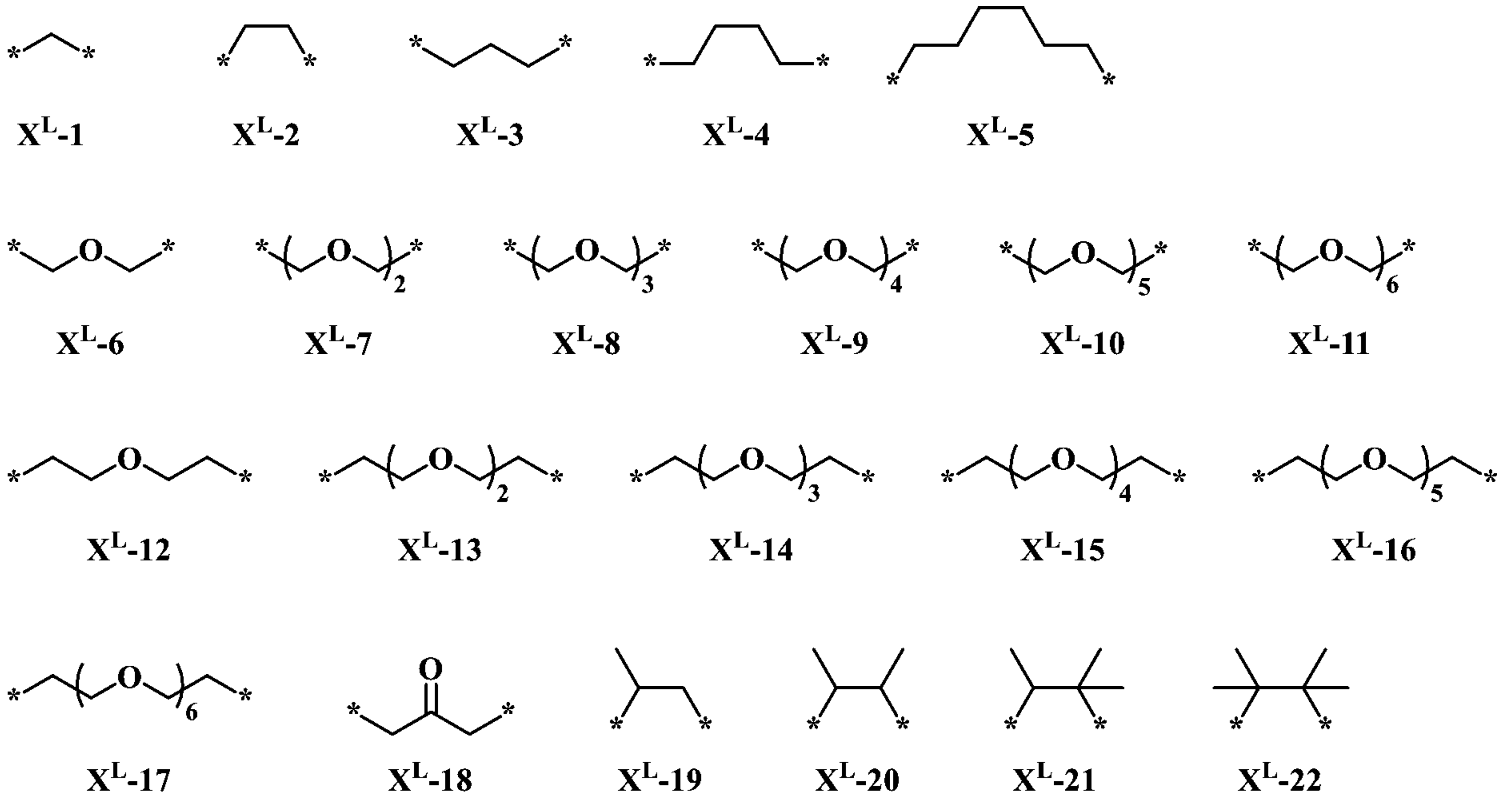
【0022】

式(A)中， X^{L1} 及 X^{L2} 各自獨立地為單鍵、或亦可含有雜原子之碳數2~40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，其具體例可列舉烷二基、2價飽和環式烴基等。前述雜原子可列舉氧原子、氮原子、硫原子等。 X^{L1} 及 X^{L2} 宜為單鍵。

【0023】

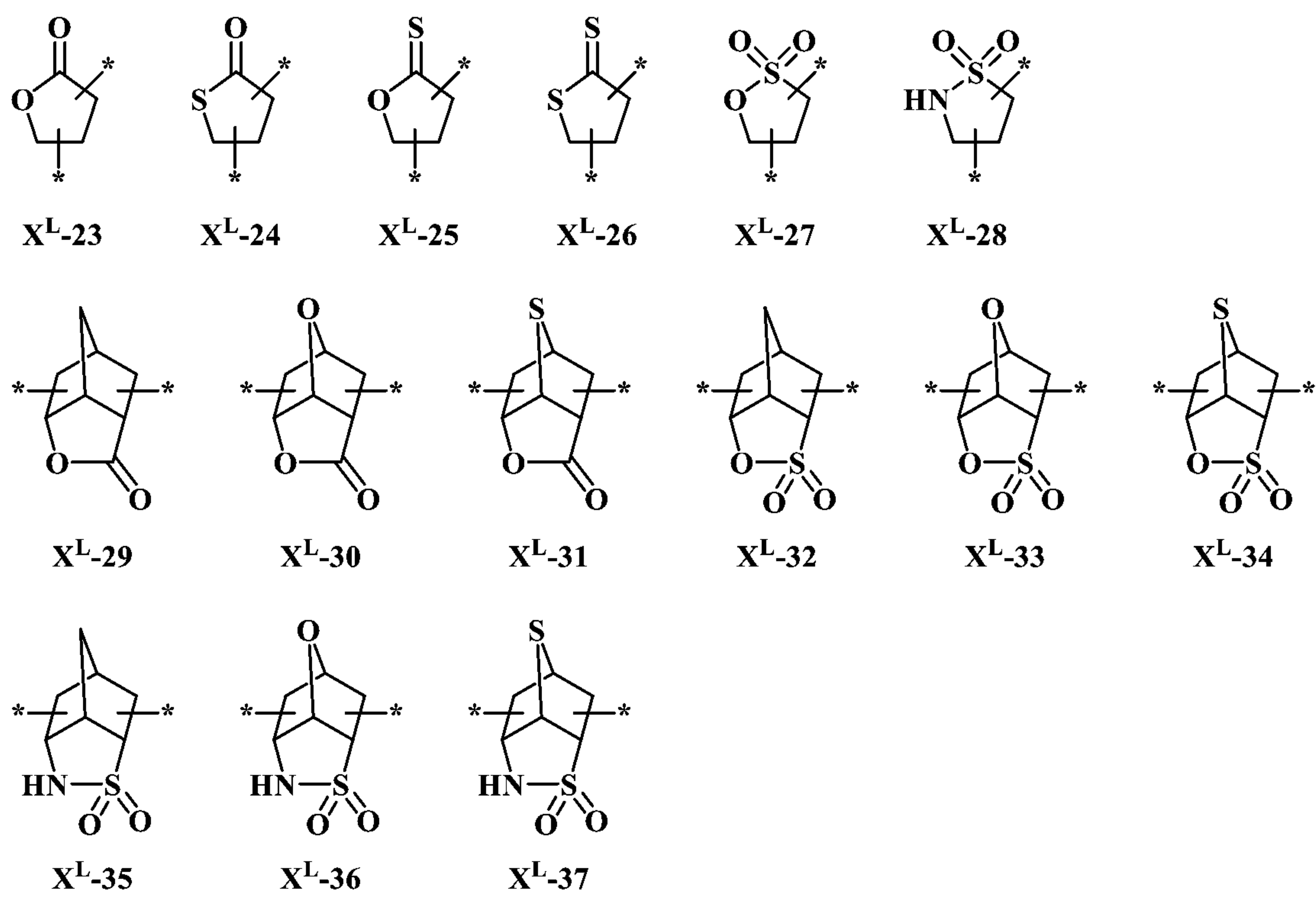
X^{L1} 及 X^{L2} 表示之亦可含有雜原子之碳數2~40之2價烴基宜為以下所示者。此外，下式中，*表示與 L^{a1} 及 L^{a2} 之鍵結、與 L^{a3} 及 L^{a4} 之鍵結。

[化13]



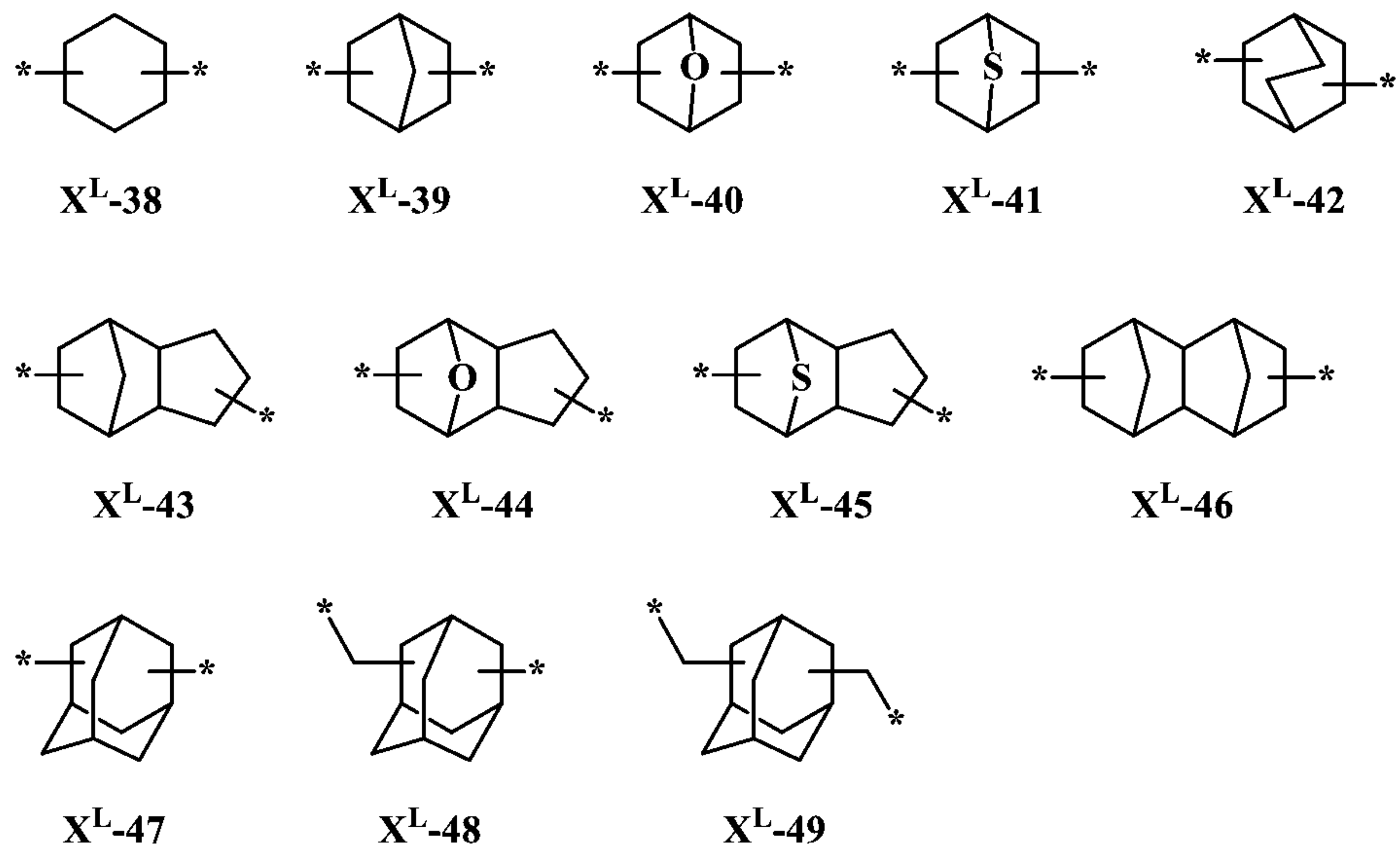
【0024】

[化14]



【0025】

[化15]



【0026】

該等之中，宜為X^L-1～X^L-22及X^L-47～X^L-49，為X^L-1～X^L-17更佳。

【0027】

式(A)中，R^a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：甲基、乙基、

丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、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、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等烷基；苯基、萘基、蒽基等芳基等。又，前述1價烴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，該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、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、碳酸酯鍵、胺基甲酸酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、內酯環、磺內酯環、硫內酯環、內醯胺環、磺內醯胺(sultam)環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。該等之中，R^a宜為氫原子、碳數1~6之烷基或碳數6~10之芳基，為氫原子或甲基更佳，為甲基又更佳。

【0028】

式(A)中，R^b及R^c各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數2~40之1價烴基，R^b與R^c亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之氧原子及此等間的碳原子一起形成環。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R^a之說明中所例示者同樣的1價烴基。前述1價烴基之氫原子之一部分經鹵素原子取代時，宜經氟原子取代。

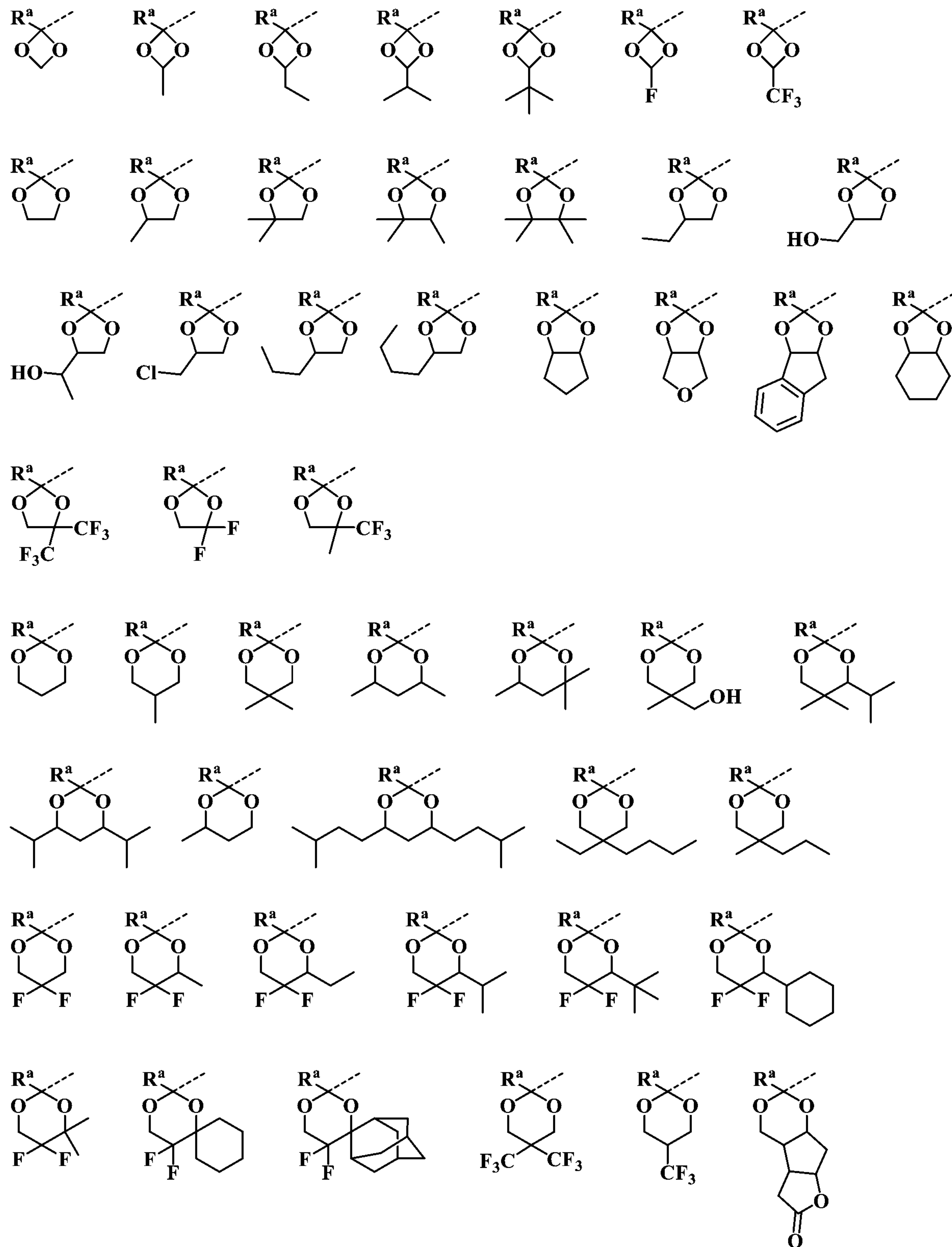
【0029】

R^b及R^c沒有彼此鍵結並形成環結構時，和各自相鄰的氧原子一起形成非環狀縮醛結構。R^b及R^c彼此鍵結並形成環時，和各自相鄰的氧原子一起形成環狀縮醛結構。該等中，考量縮醛結構之穩定性的方面，宜形成環狀縮醛結構，環狀縮醛結構之中，為五員環、六員環或七員環縮醛結構更佳。

【0030】

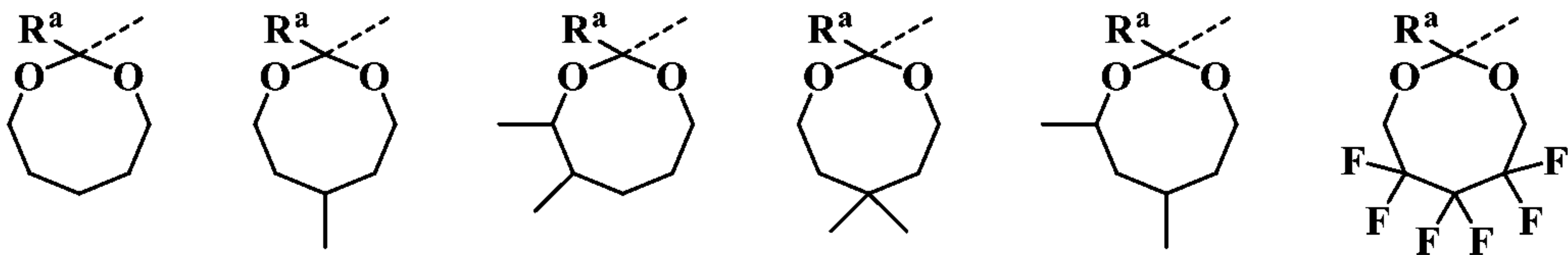
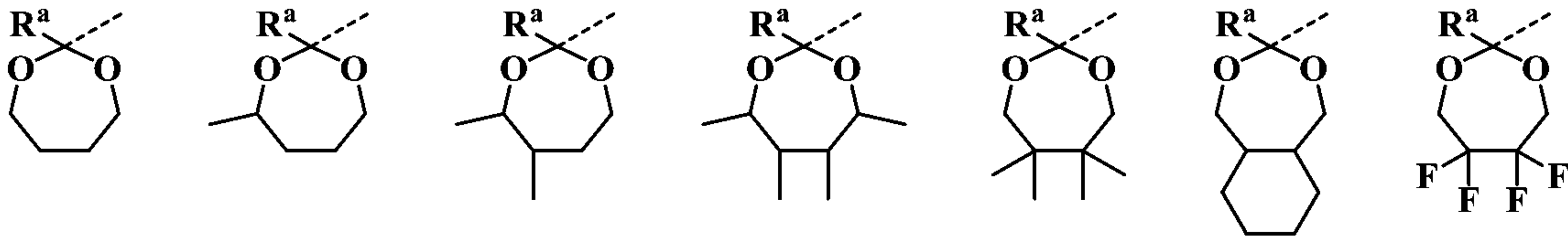
非環狀或環狀縮醛結構之具體例可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^a 與前述相同，虛線係與 L^{a3} 之原子鍵。

[化16]



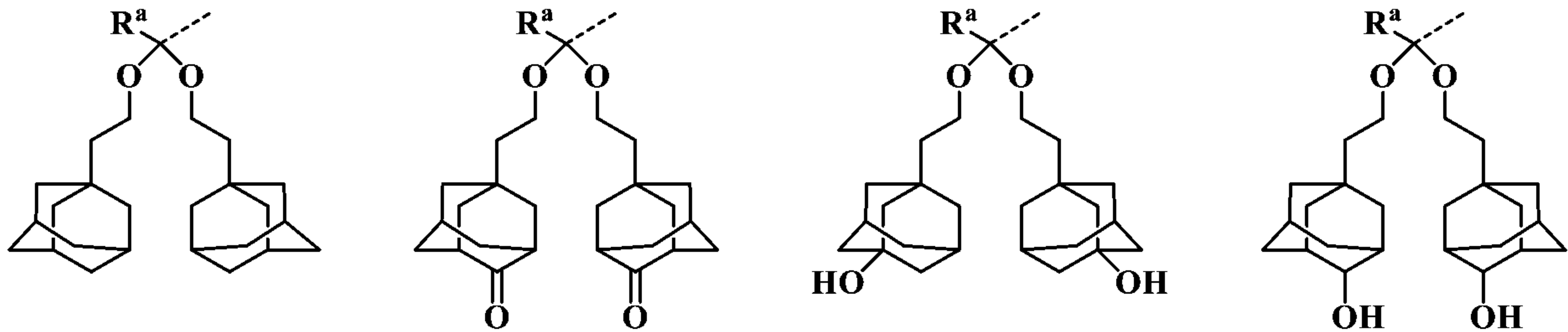
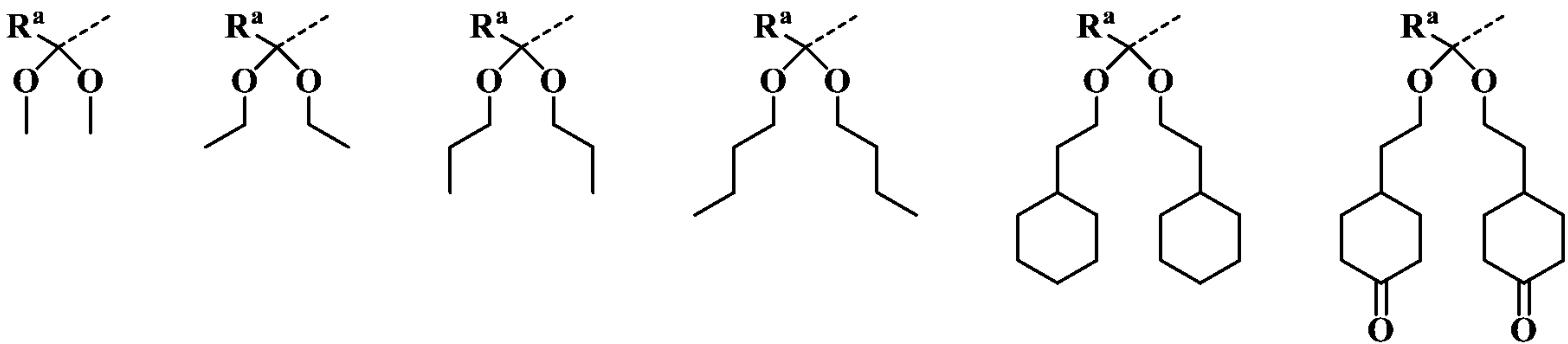
【0031】

[化17]



【0032】

[化18]



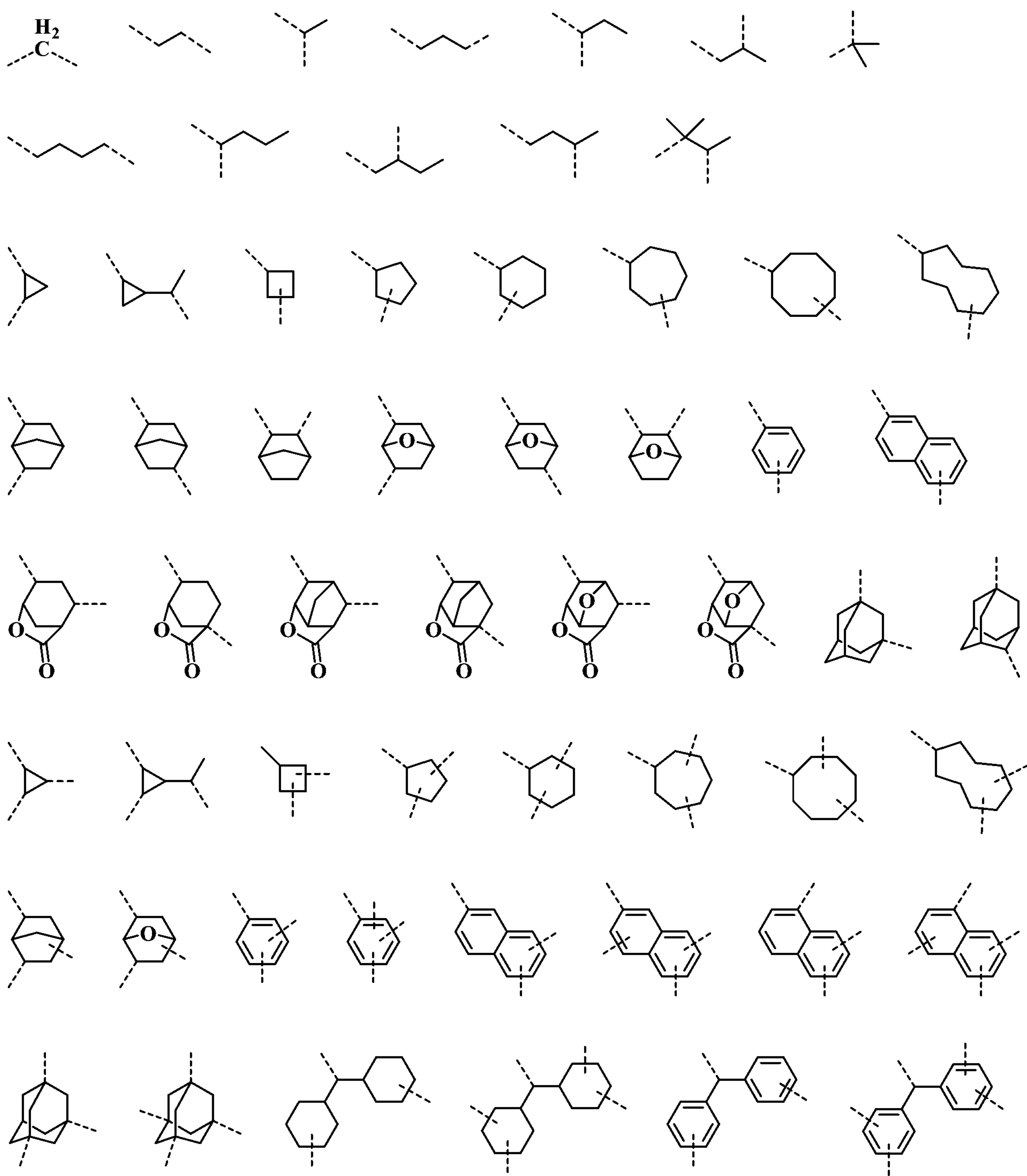
【0033】

式(A)中， R^1 為亦可含有雜原子之碳數1～50之(a+1)價烴基，宜為碳數為1～20者。

【0034】

R^1 表示之烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，又，可為脂肪族烴基亦可為芳香族烴基。其具體結構可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，虛線係和 S^+ 及 L^{a4} 之原子鍵。

[化19]



【0035】

R¹宜為芳香族烴基，為來自苯或萘之基更佳，為來自苯之基又更佳。

【0036】

式(A)中，R²為亦可含有雜原子之碳數1~50之1價烴基，宜為碳數為1~20者。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉烷基、烯基等1價脂肪族烴基、及芳基、芳烷基等1價芳香族烴基。

【0037】

前述烷基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等。前述烯基可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。

【0038】

前述芳基可列舉：苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基；萘基；甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基；二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基等。前述芳烷基可列舉苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。

【0039】

另外，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。

【0040】

含有雜原子之1價脂肪族烴基可列舉：2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等含側氧基之烷基。含有雜原子之1價芳香族烴基可列舉：噻吩基等雜芳基；4-羥基苯基等羥基苯基；氟苯基、二氟苯基等氟化苯基；4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧

基萘基；2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等芳基側氧基烷基等。

【0041】

該等之中， R^2 宜為亦可含有雜原子之1價芳香族烴基，為亦可含有雜原子之芳基更佳，為苯基、烷基苯基或氟化苯基又更佳。

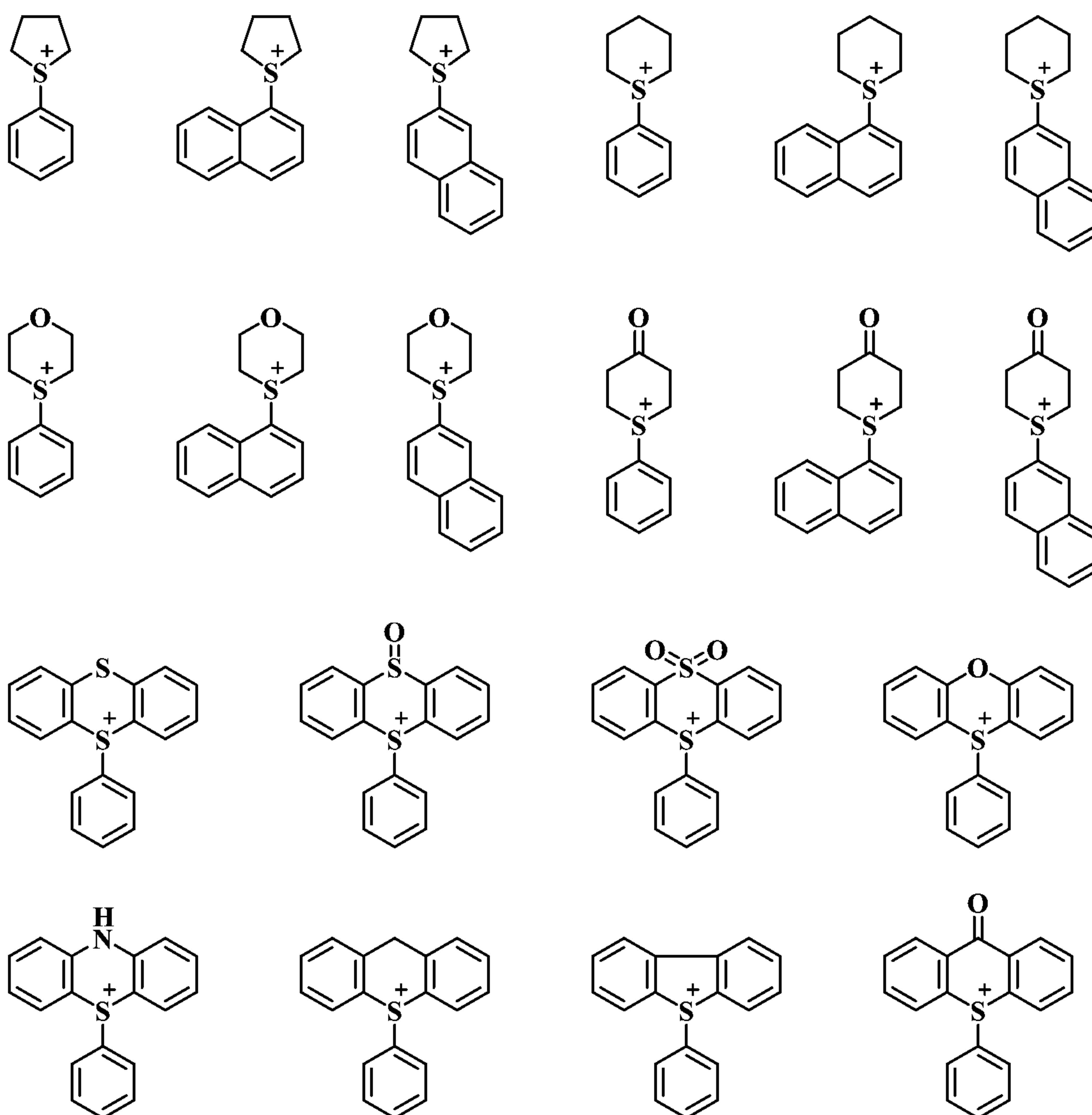
【0042】

式(A)中， R^3 為亦可含有雜原子之碳數1~50之2價烴基，宜為碳數1~20者。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-1,17-二基等直鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等2價飽和環式烴基；伸苯基、伸萘基等2價芳香族烴基等。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、或含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，其結果也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。該等之中， R^3 宜為2價芳香族烴基，為伸苯基、或經烷基或含雜原子之基取代的伸苯基更佳。

【0043】

式(A)中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之任2者亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時，銻陽離子部位可列舉下式表示者等。

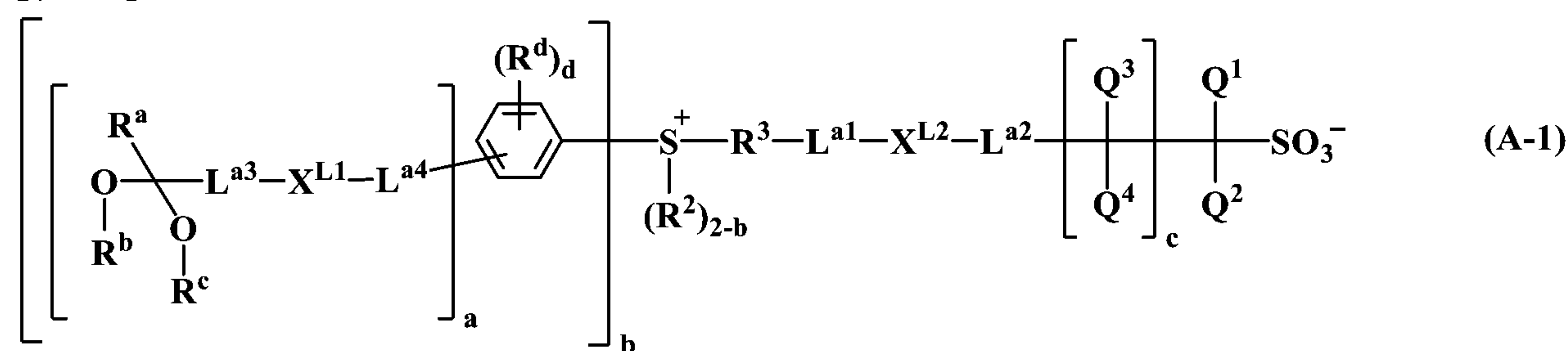
[化20]



【0044】

式(A)表示之銻化合物宜為下式(A-1)表示者。

[化21]



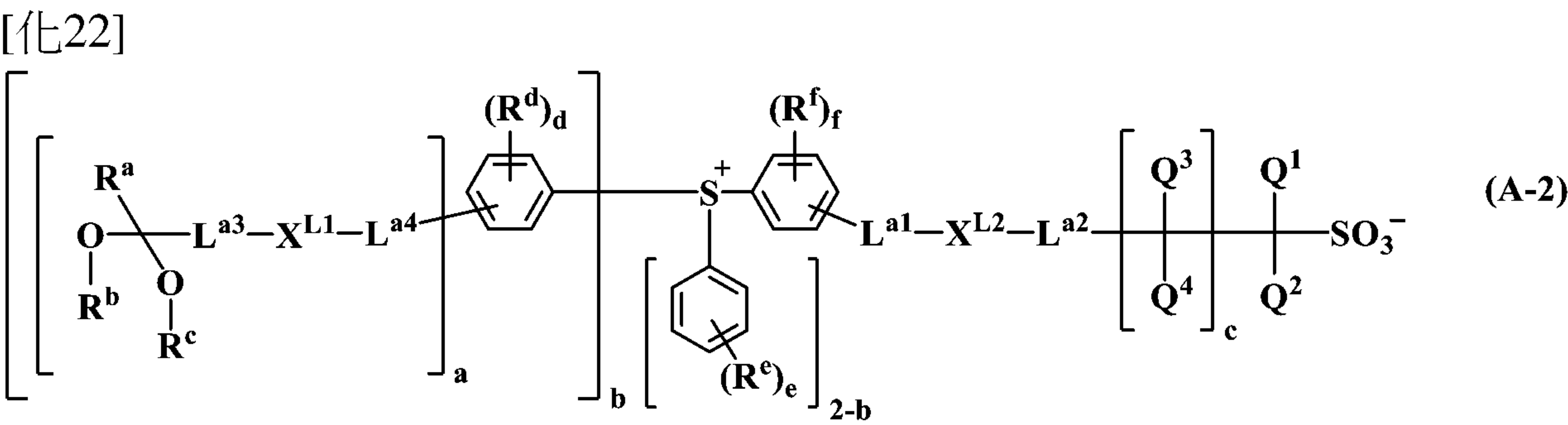
【0045】

式(A-1)中， $Q^1 \sim Q^4$ 、 $L^{a1} \sim L^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b 及 c 與前述相同。 R^d 為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 d 為符合 $0 \leq d \leq 4$ 且1

$\leq a+d \leq 5$ 之整數。 $d \geq 2$ 時，各 R^d 可彼此相同也可不同，2個 R^d 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

【0046】

式(A-1)表示之銻化合物中，為下式(A-2)表示者更佳。

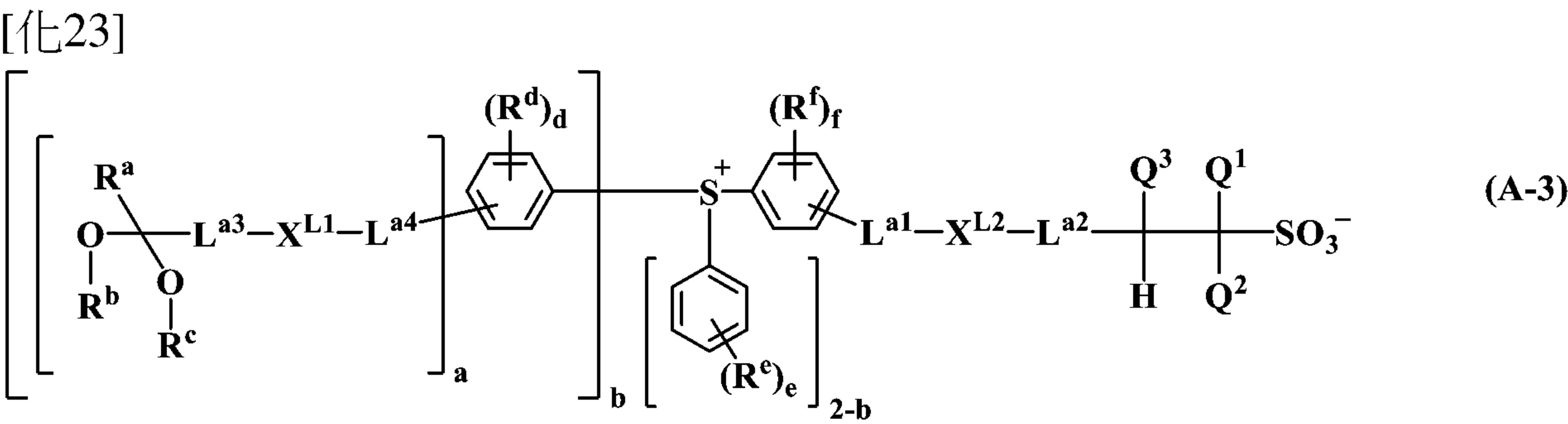


【0047】

式(A-2)中， $Q^1 \sim Q^4$ 、 $L^{a1} \sim L^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $R^a \sim R^d$ 、 a 、 b 、 c 及 d 與前述相同。 R^e 及 R^f 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。 e 為0~5之整數。 f 為0~4之整數。 $e \geq 2$ 時，各 R^e 可彼此相同也可不同，2個 R^e 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。 $f \geq 2$ 時，各 R^f 可彼此相同也可不同，2個 R^f 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

【0048】

式(A-2)表示之銻化合物中，為下式(A-3)表示者更佳。

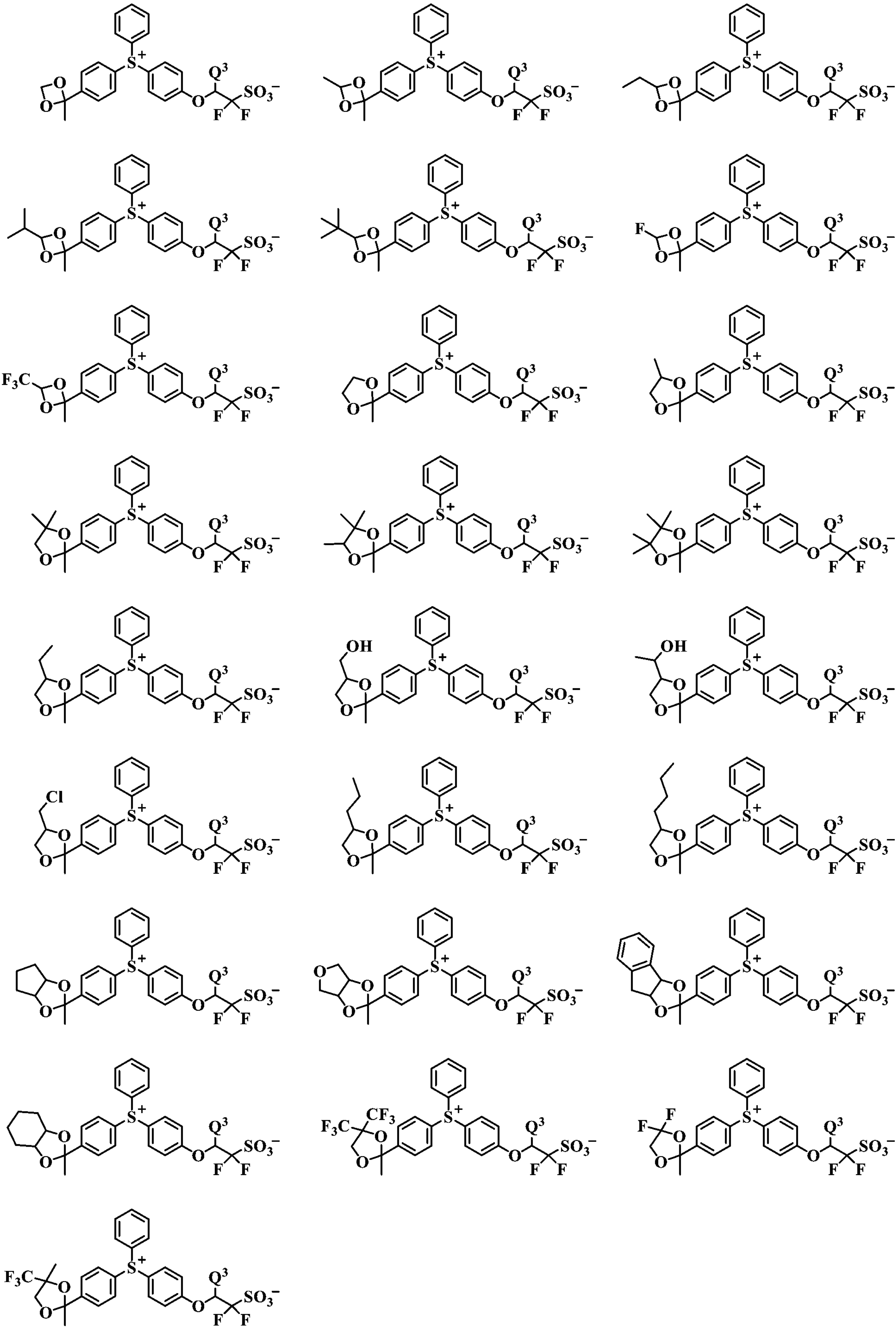


式中， $Q^1 \sim Q^3$ 、 $L^{a1} \sim L^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $R^a \sim R^f$ 、 a 、 b 、 d 、 e 及 f 與前述相同。

【0049】

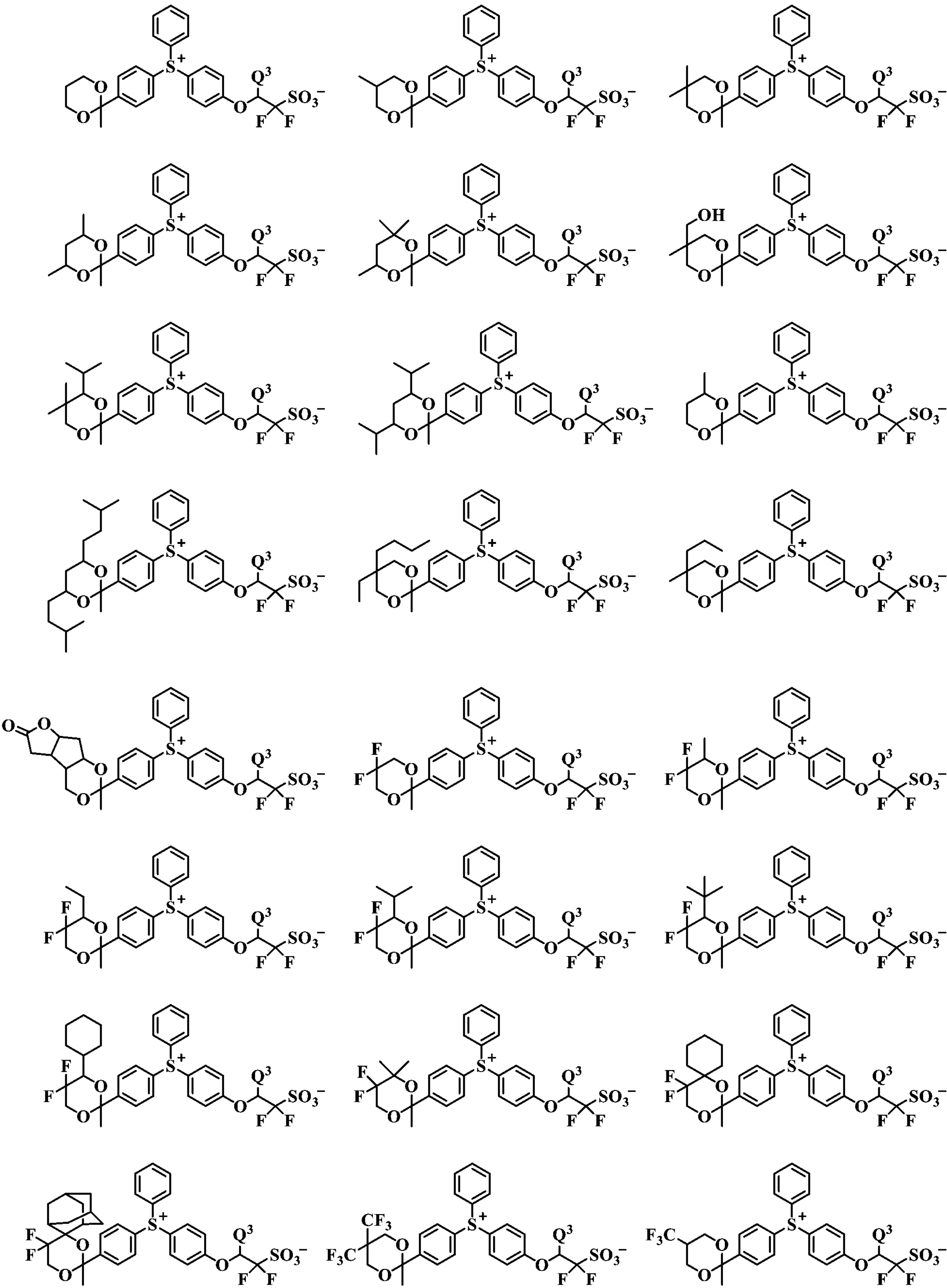
式(A)表示之銑化合物可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
Q³與前述相同，Me為甲基。

[化24]



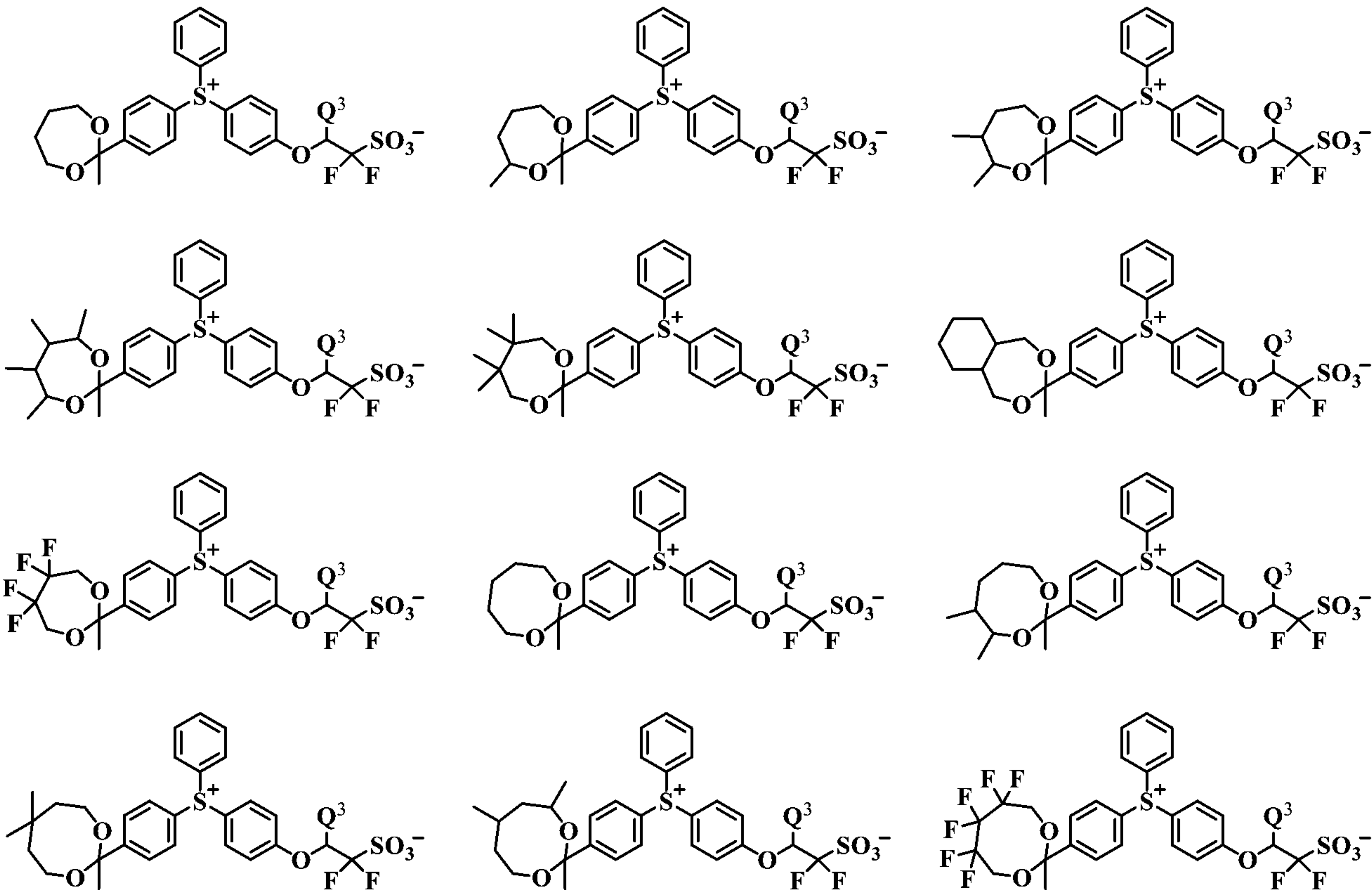
【0050】

[化25]



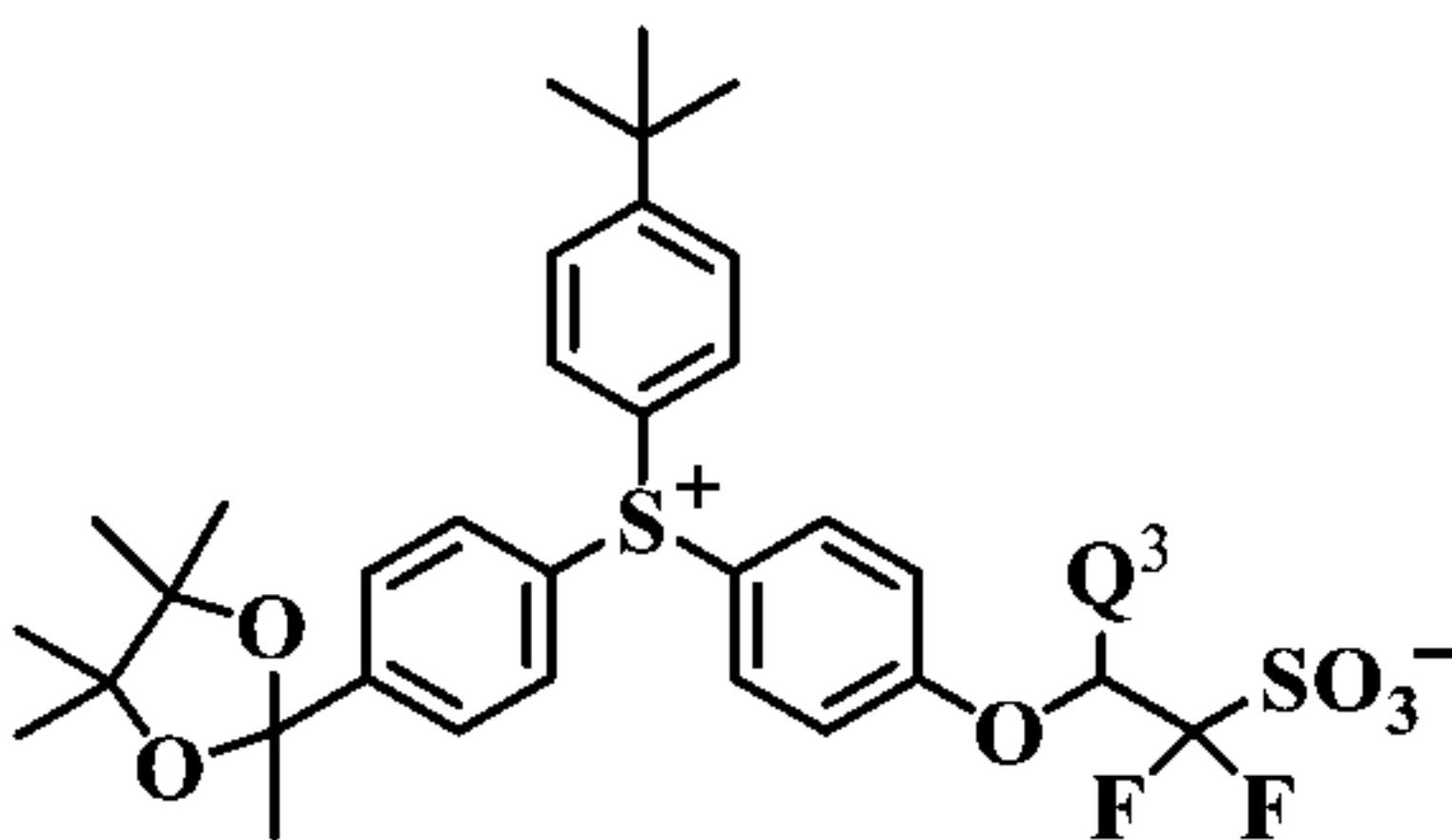
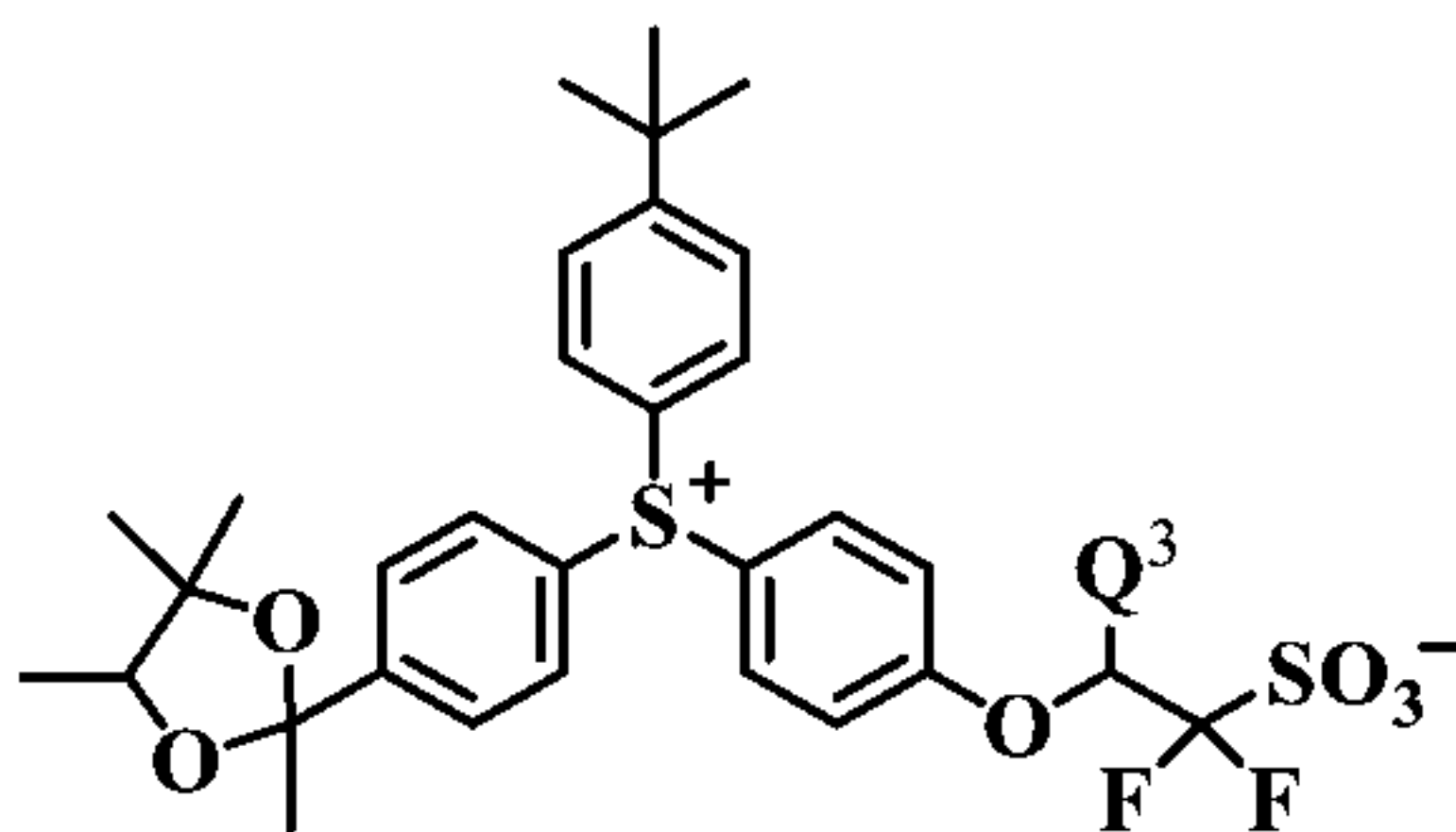
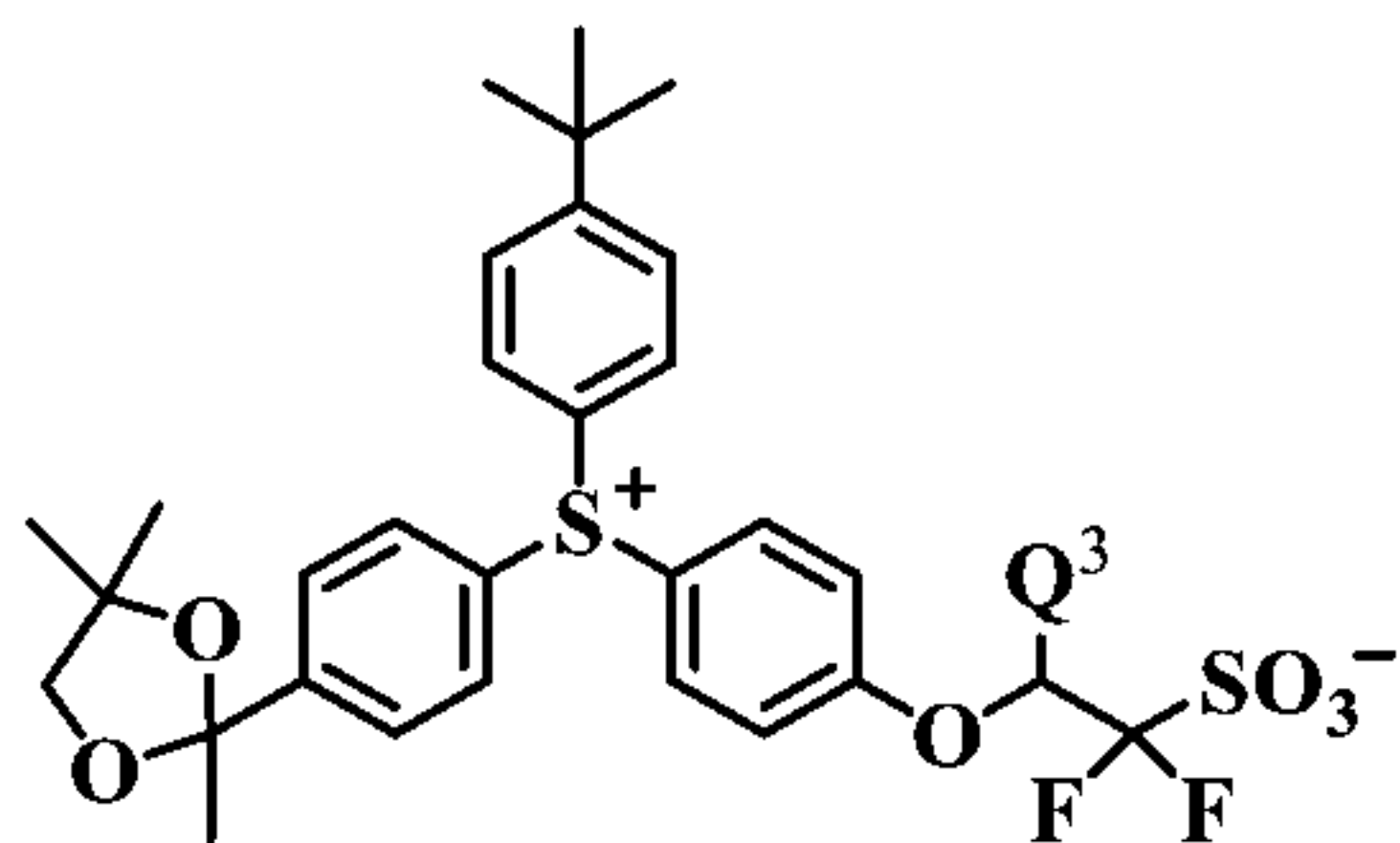
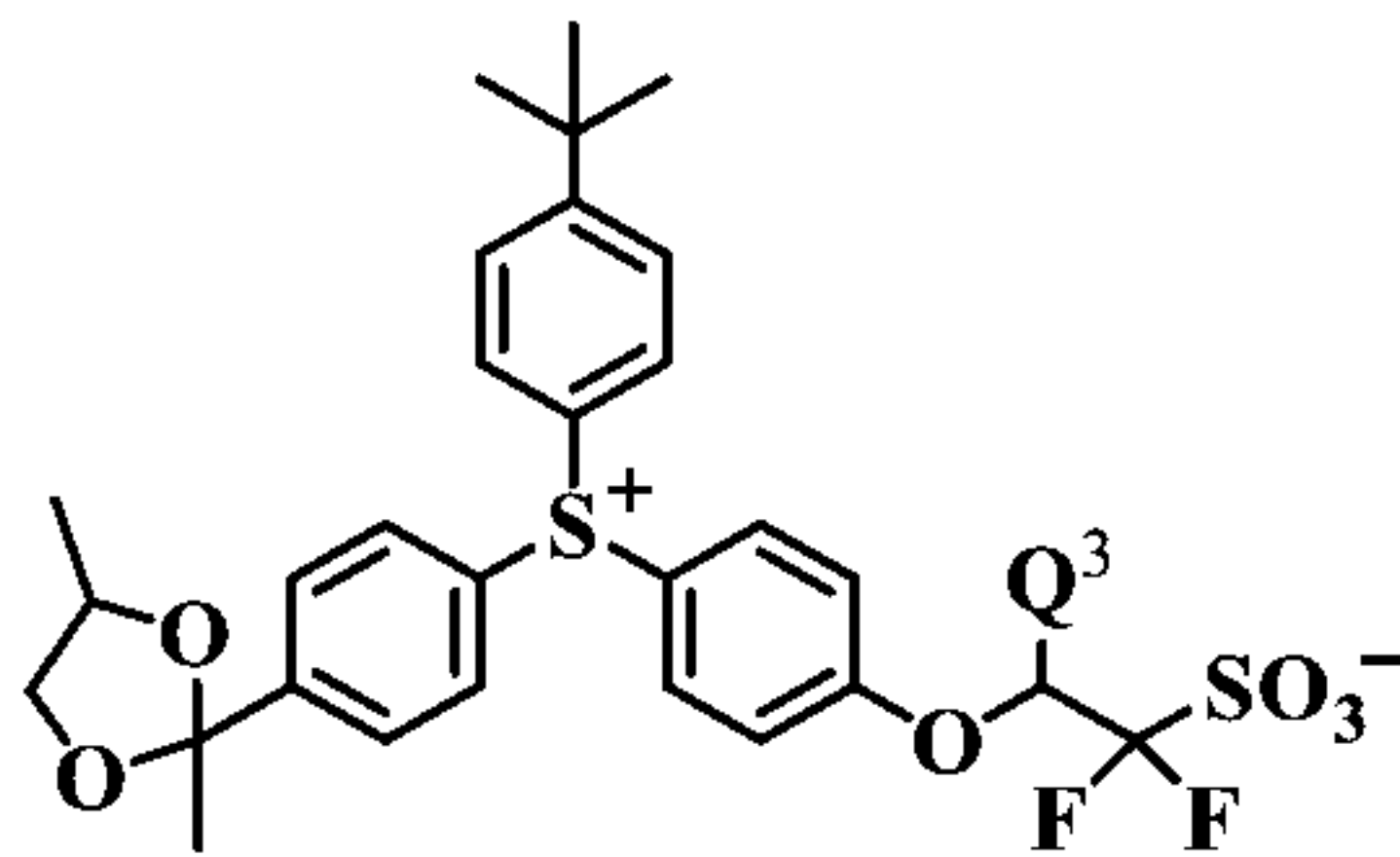
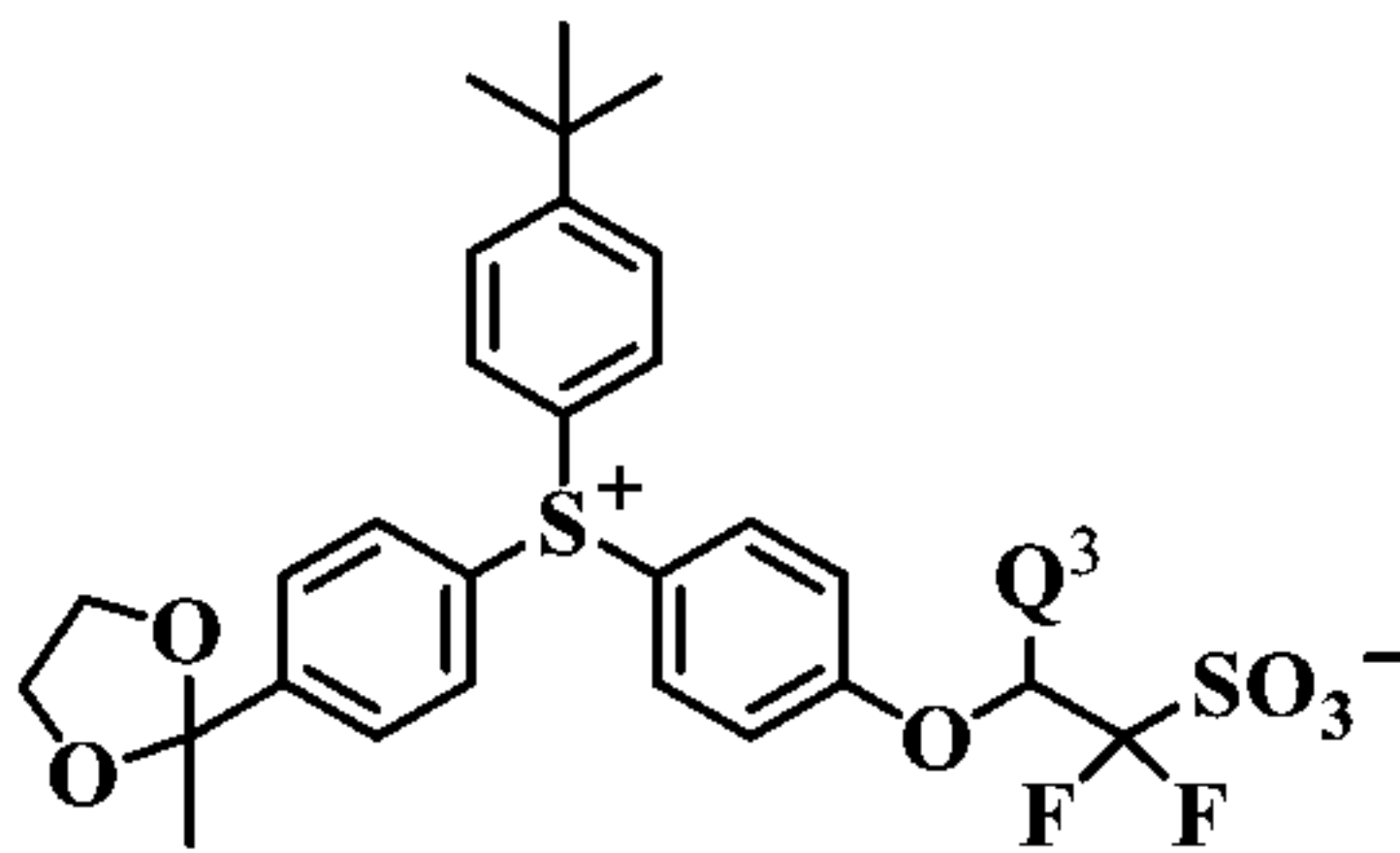
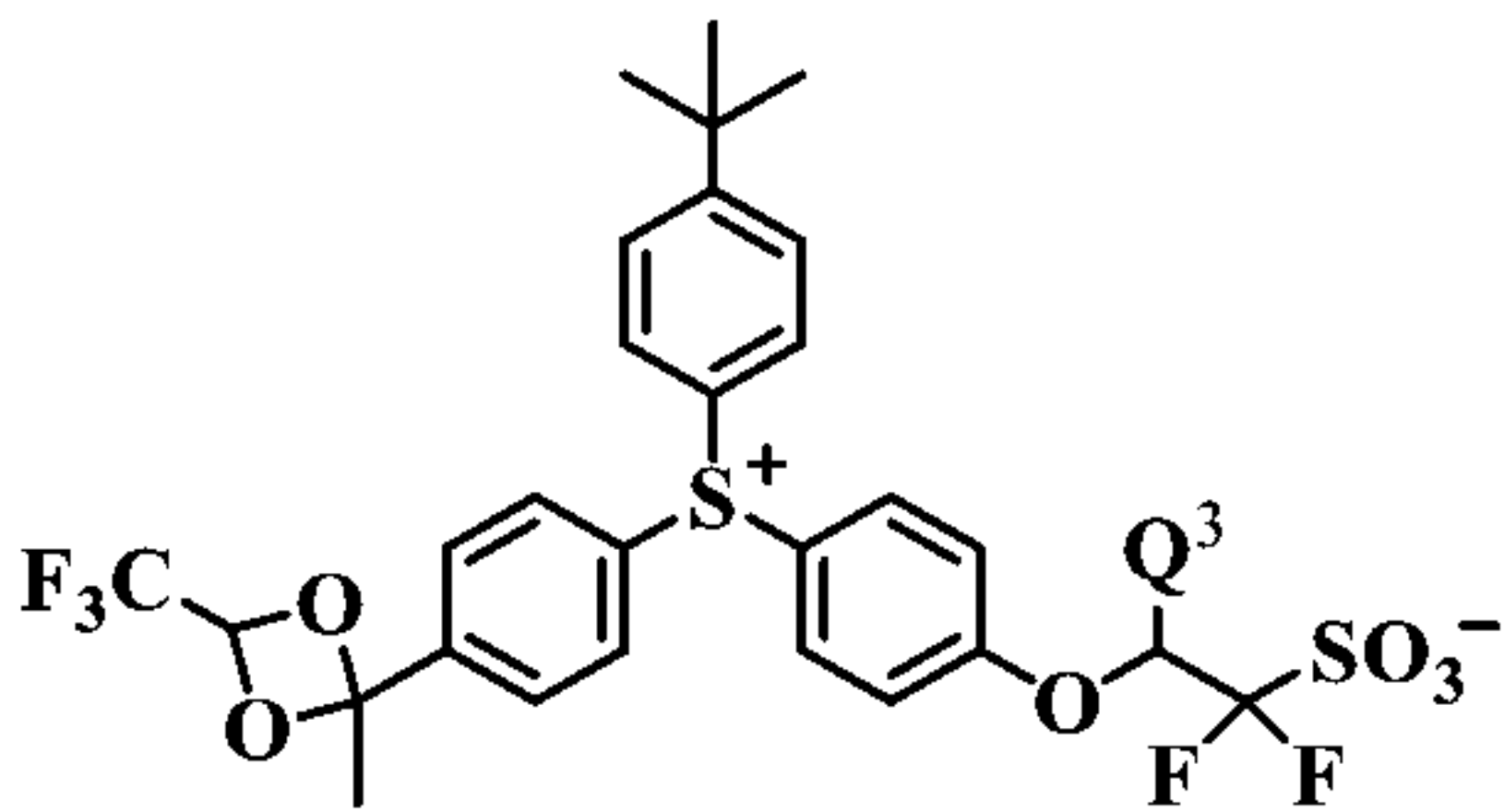
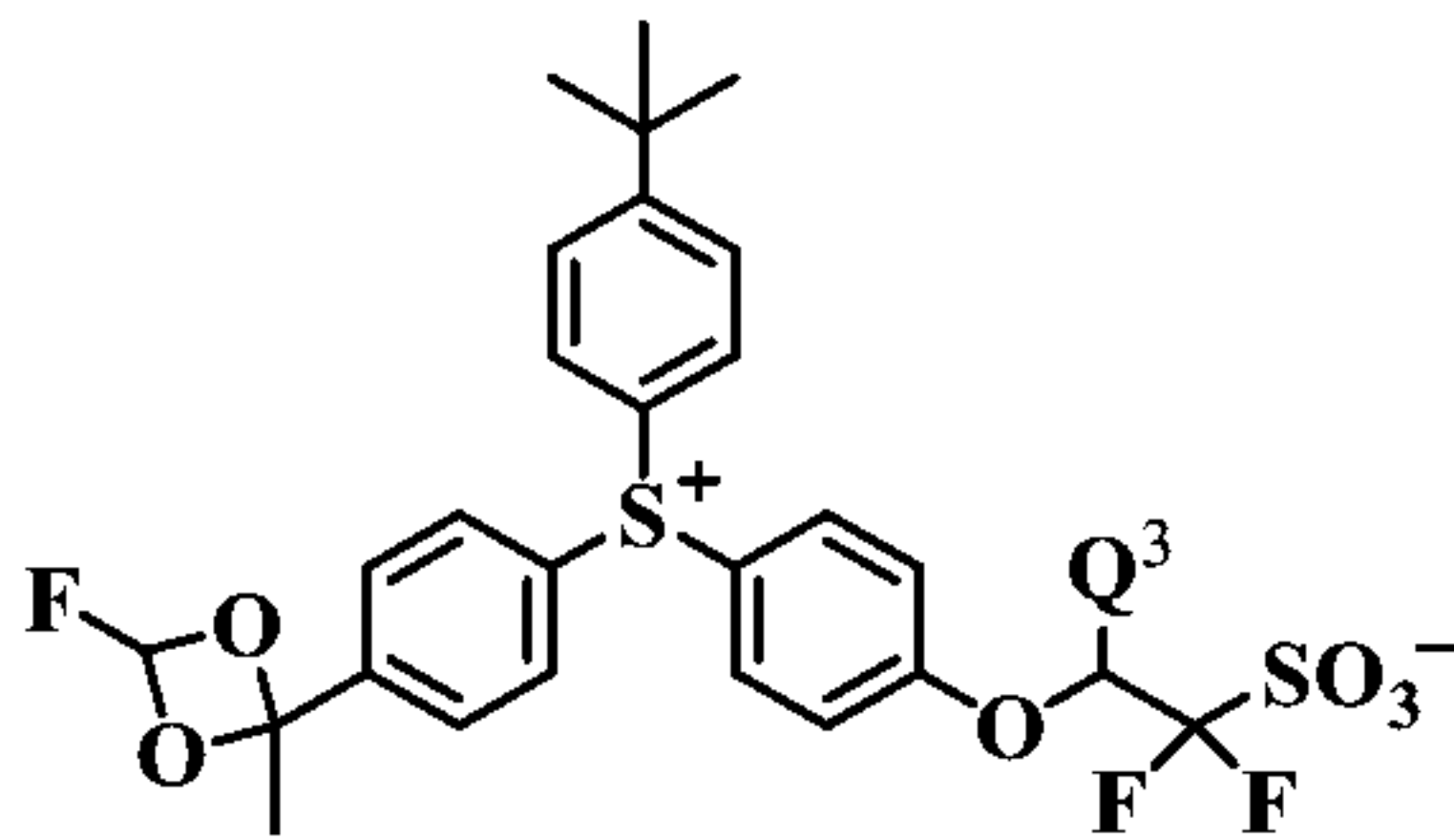
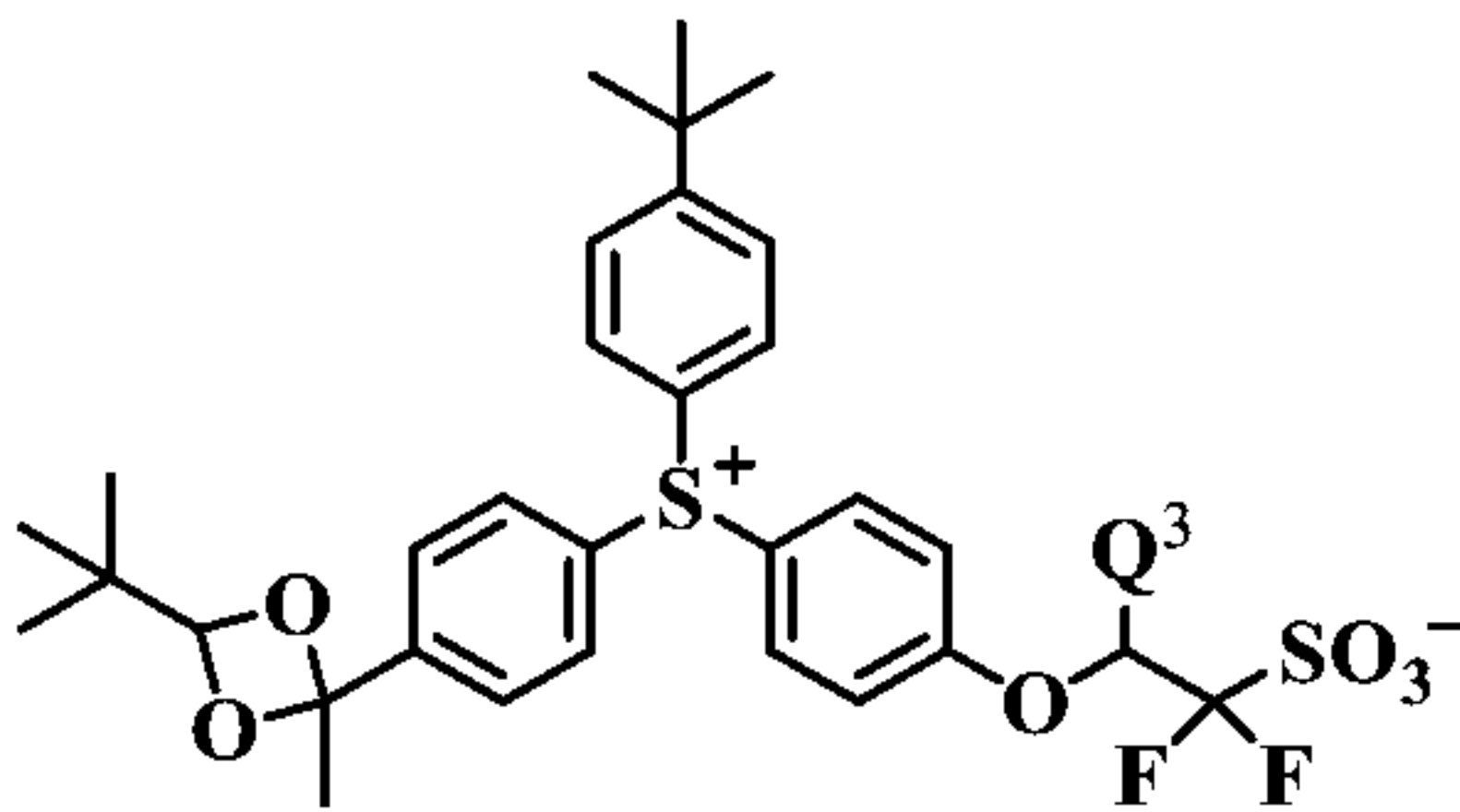
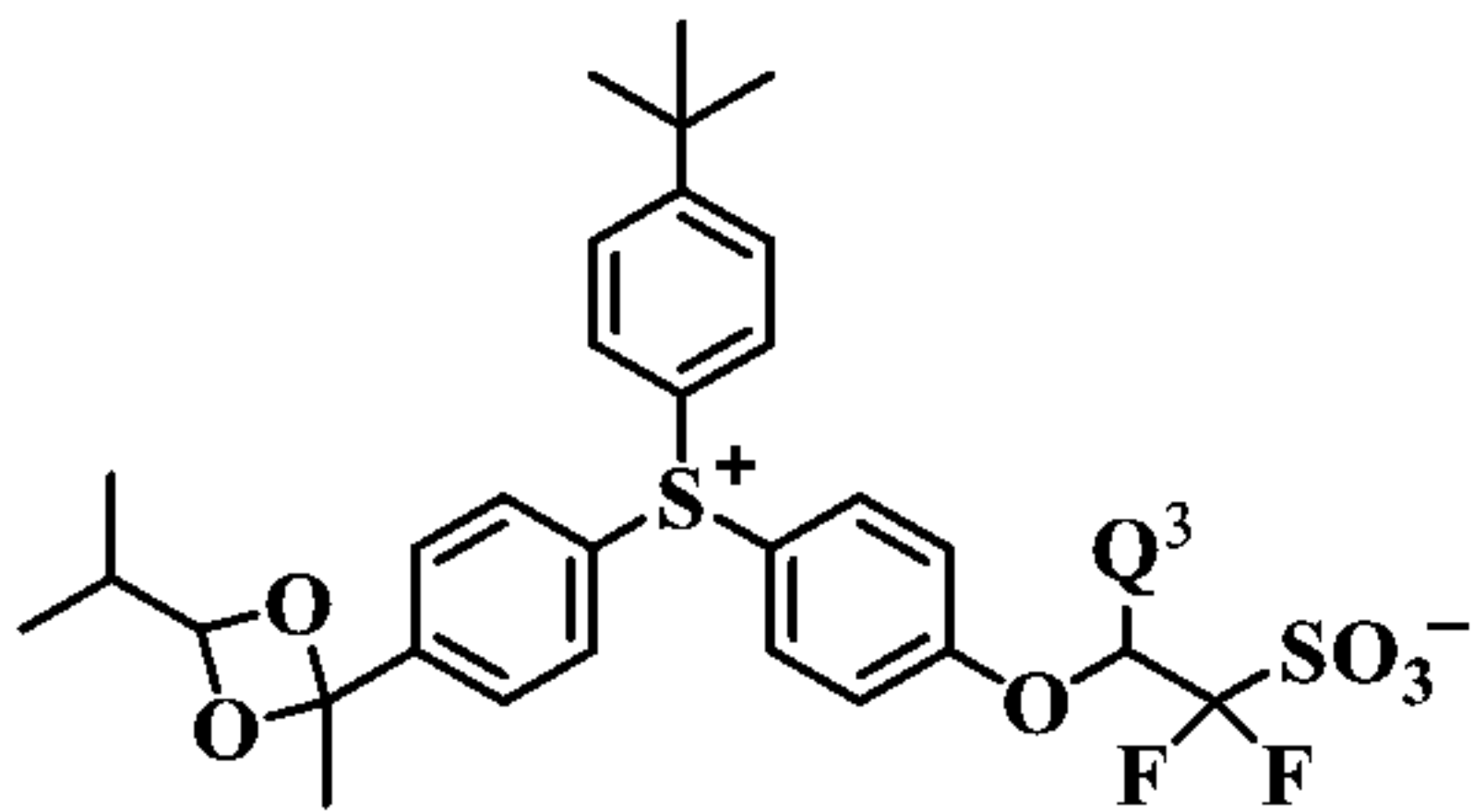
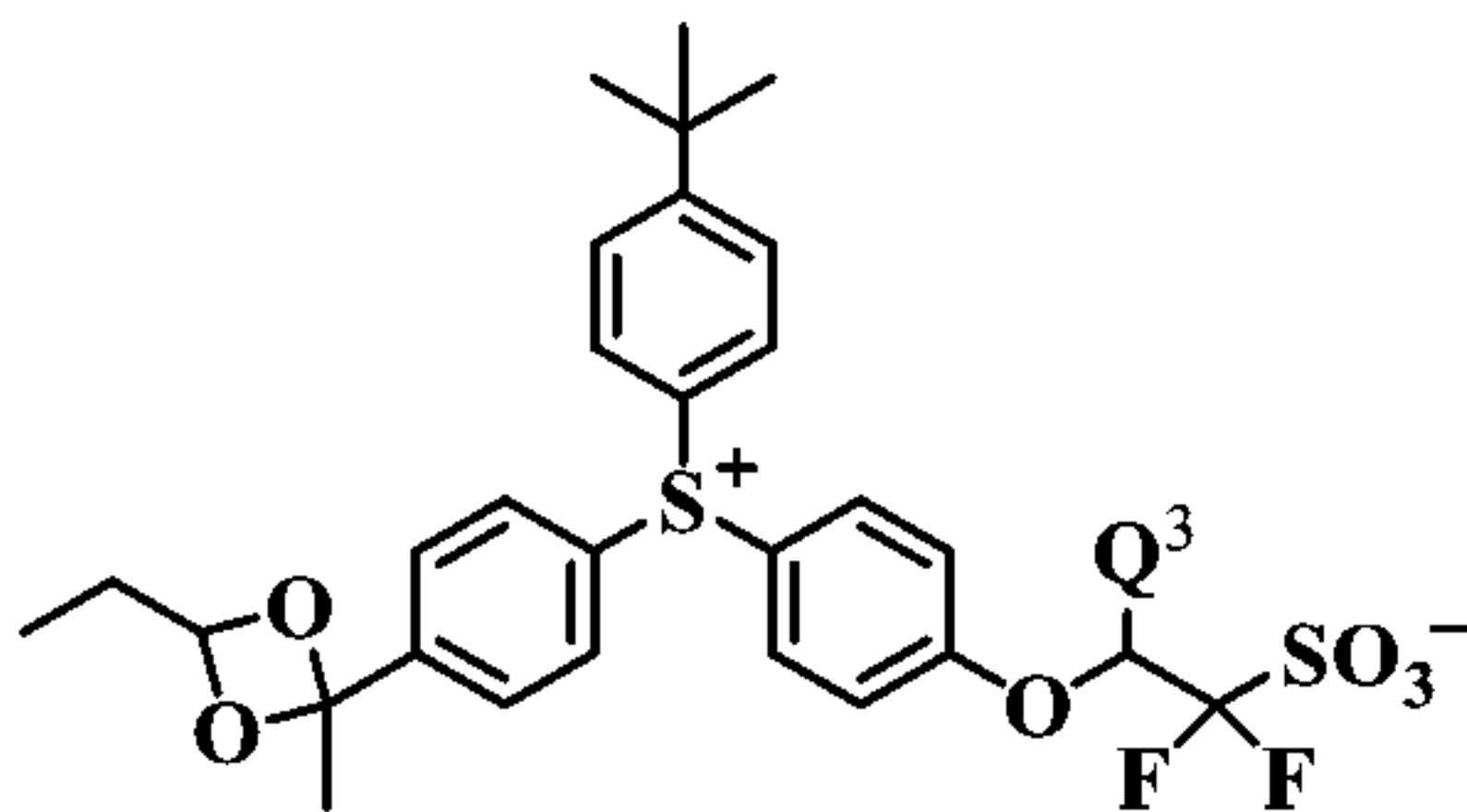
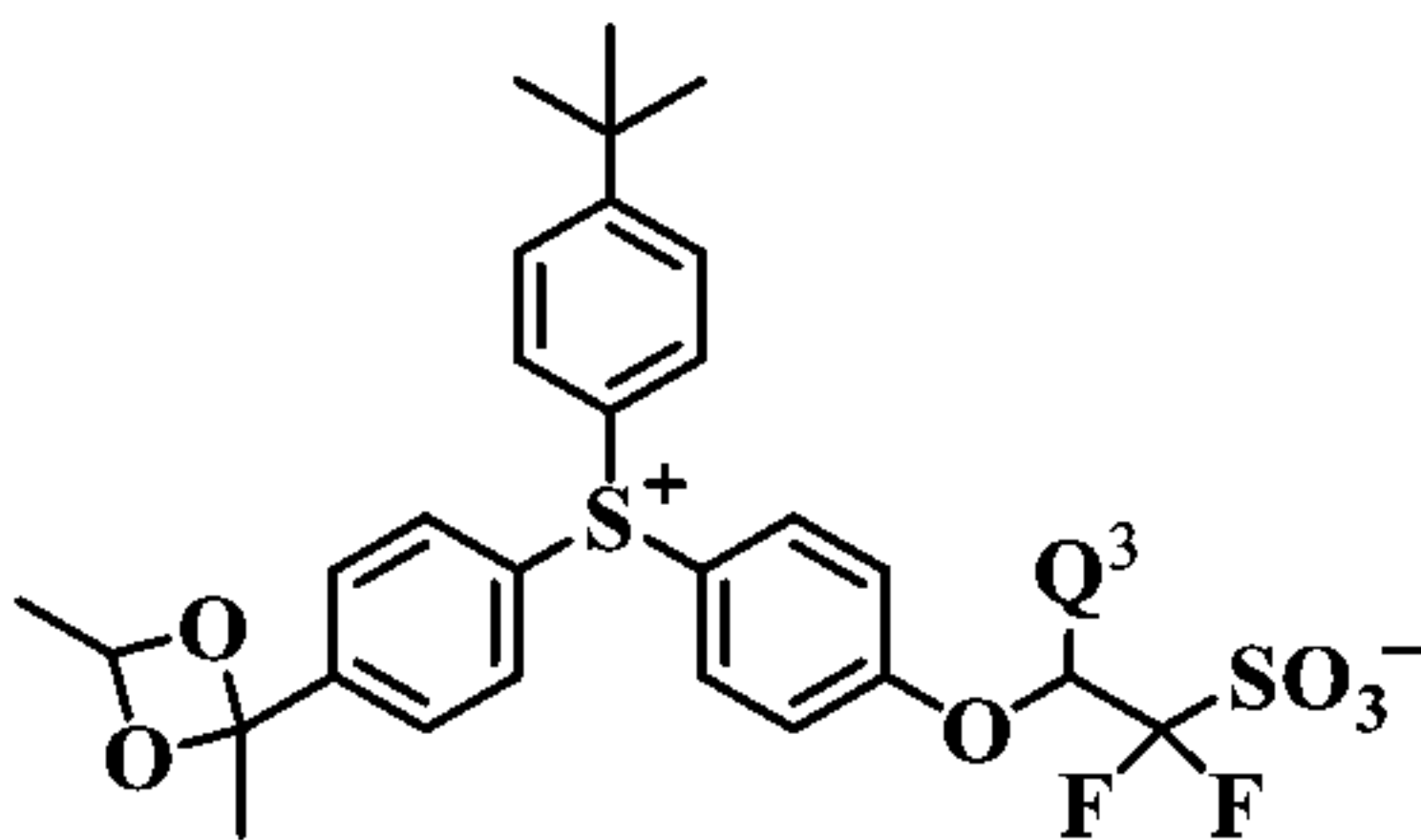
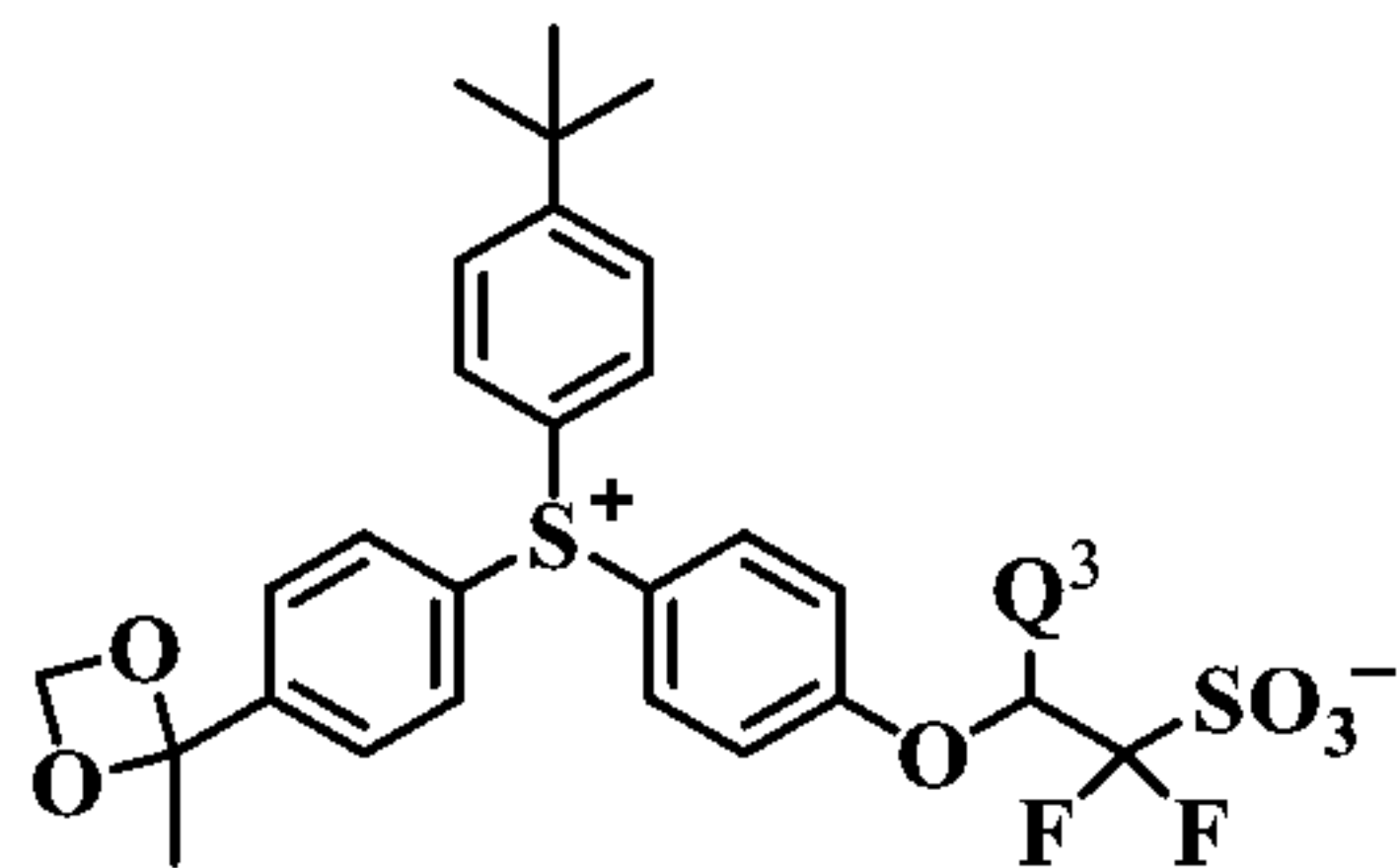
【0051】

[化26]



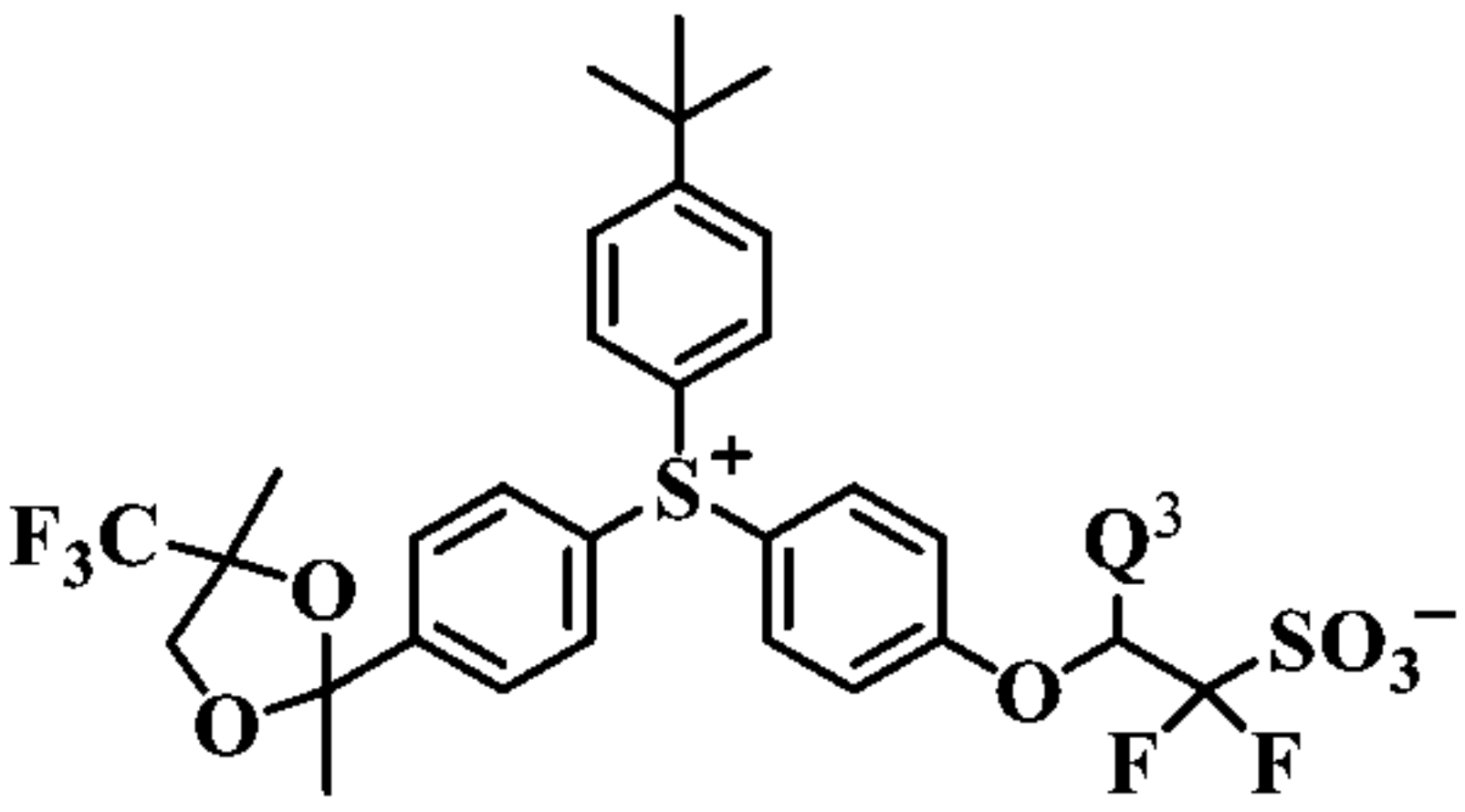
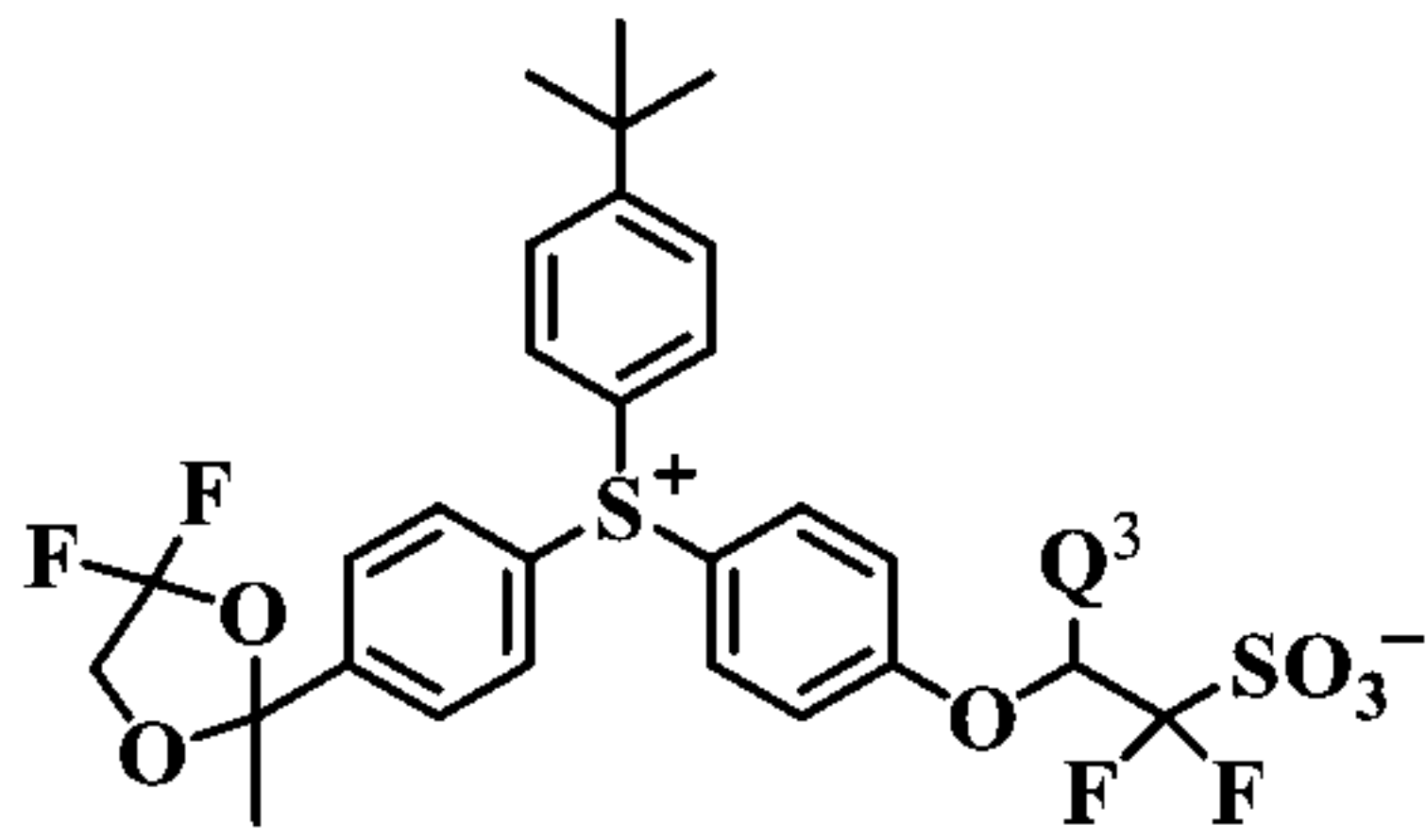
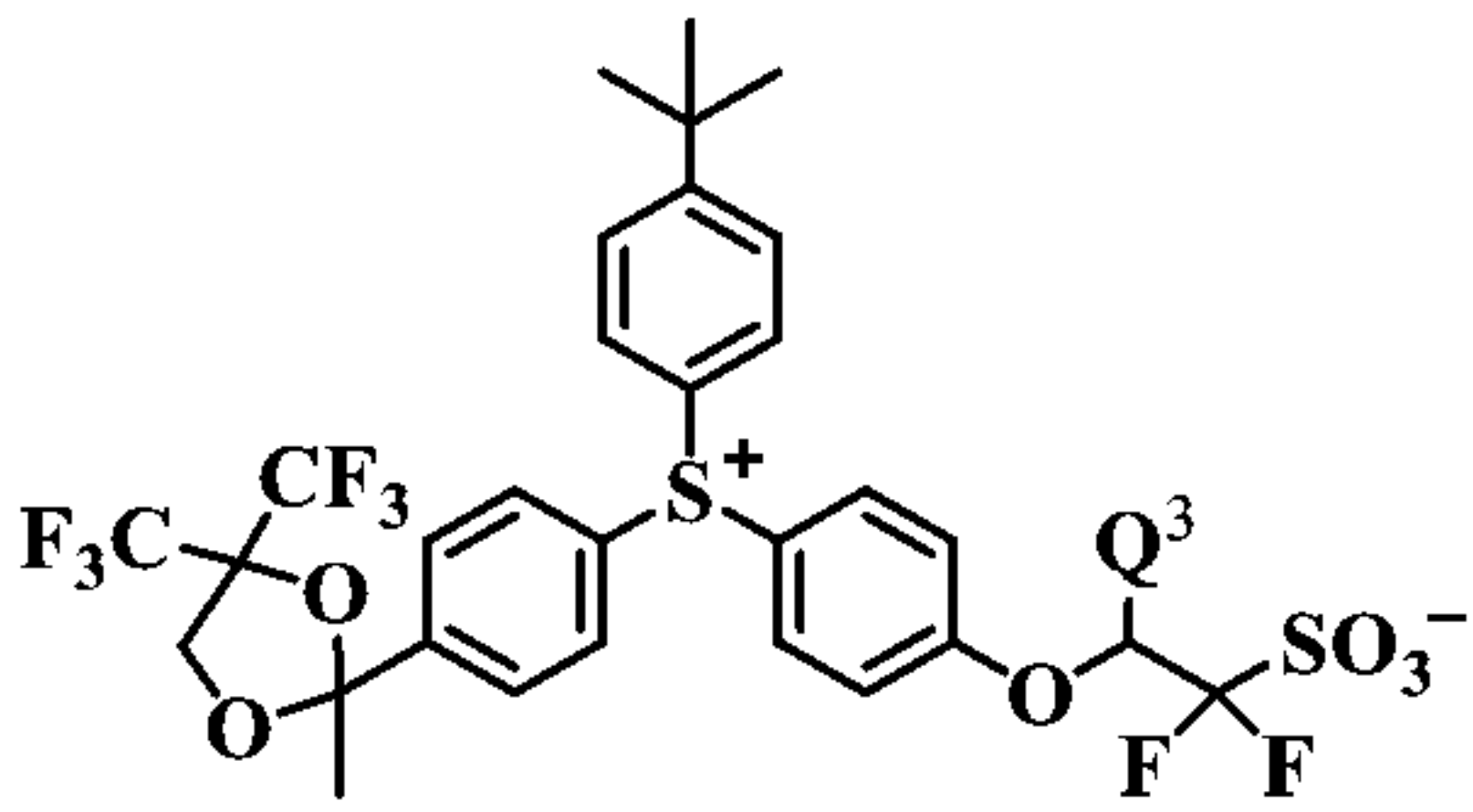
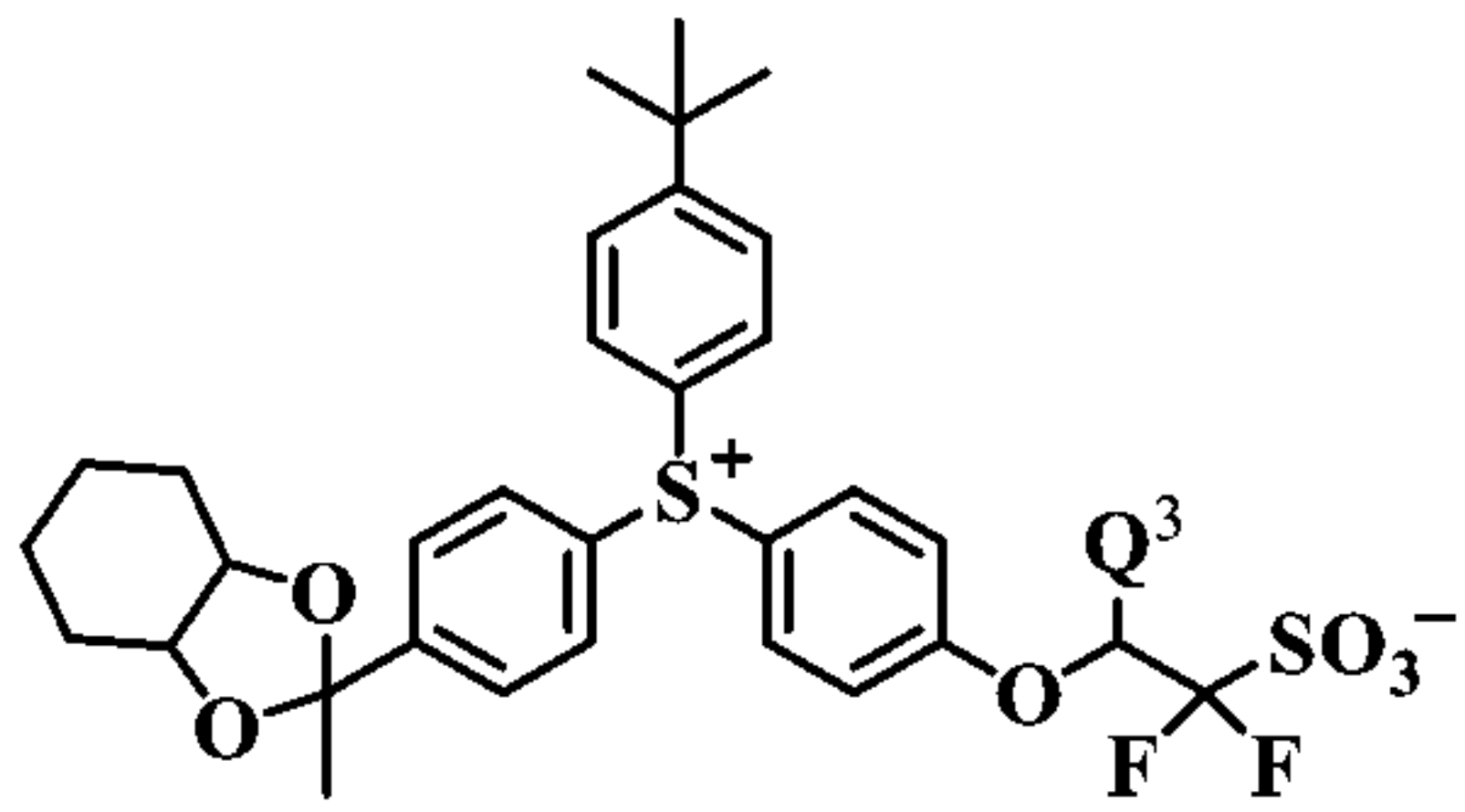
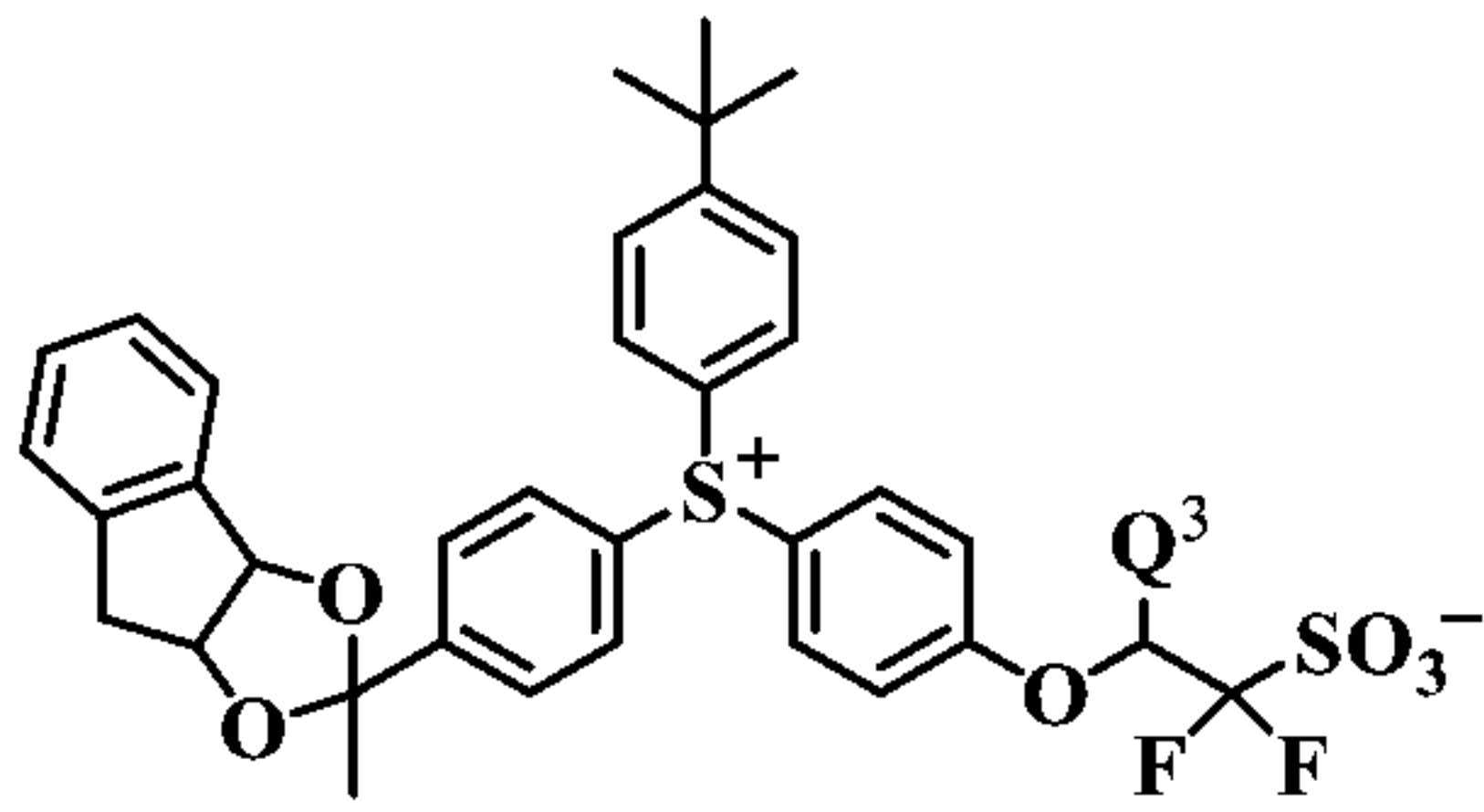
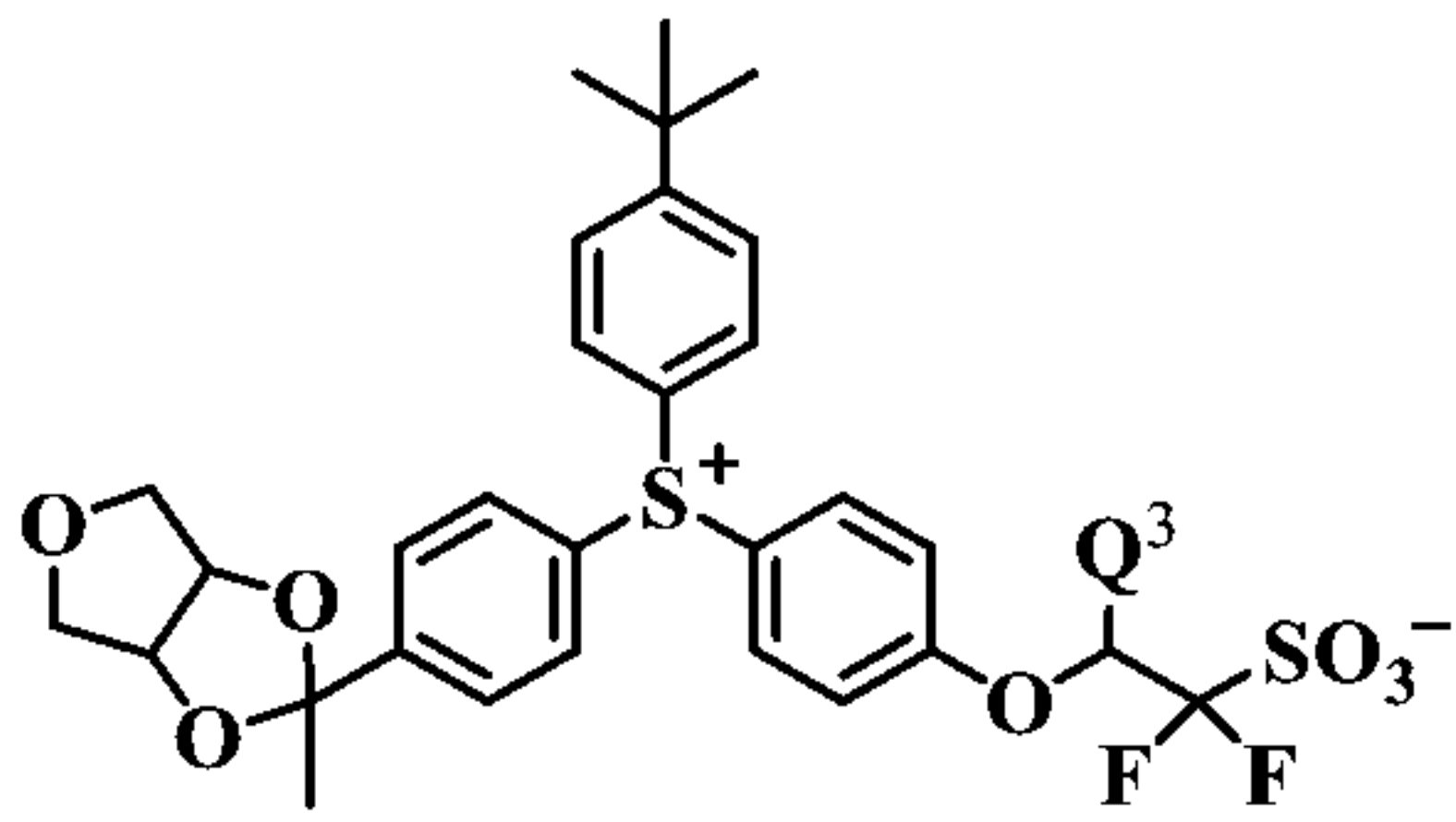
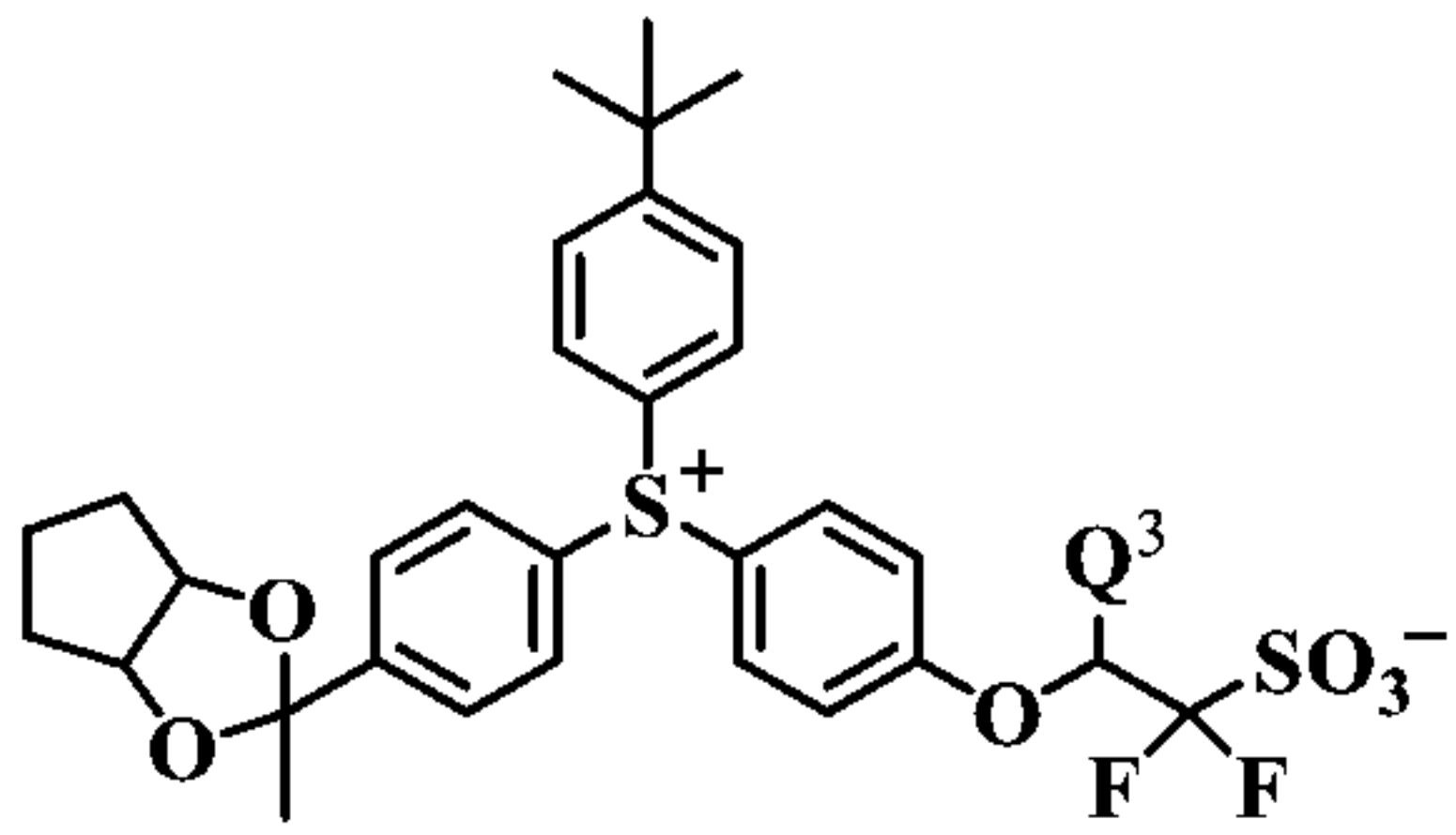
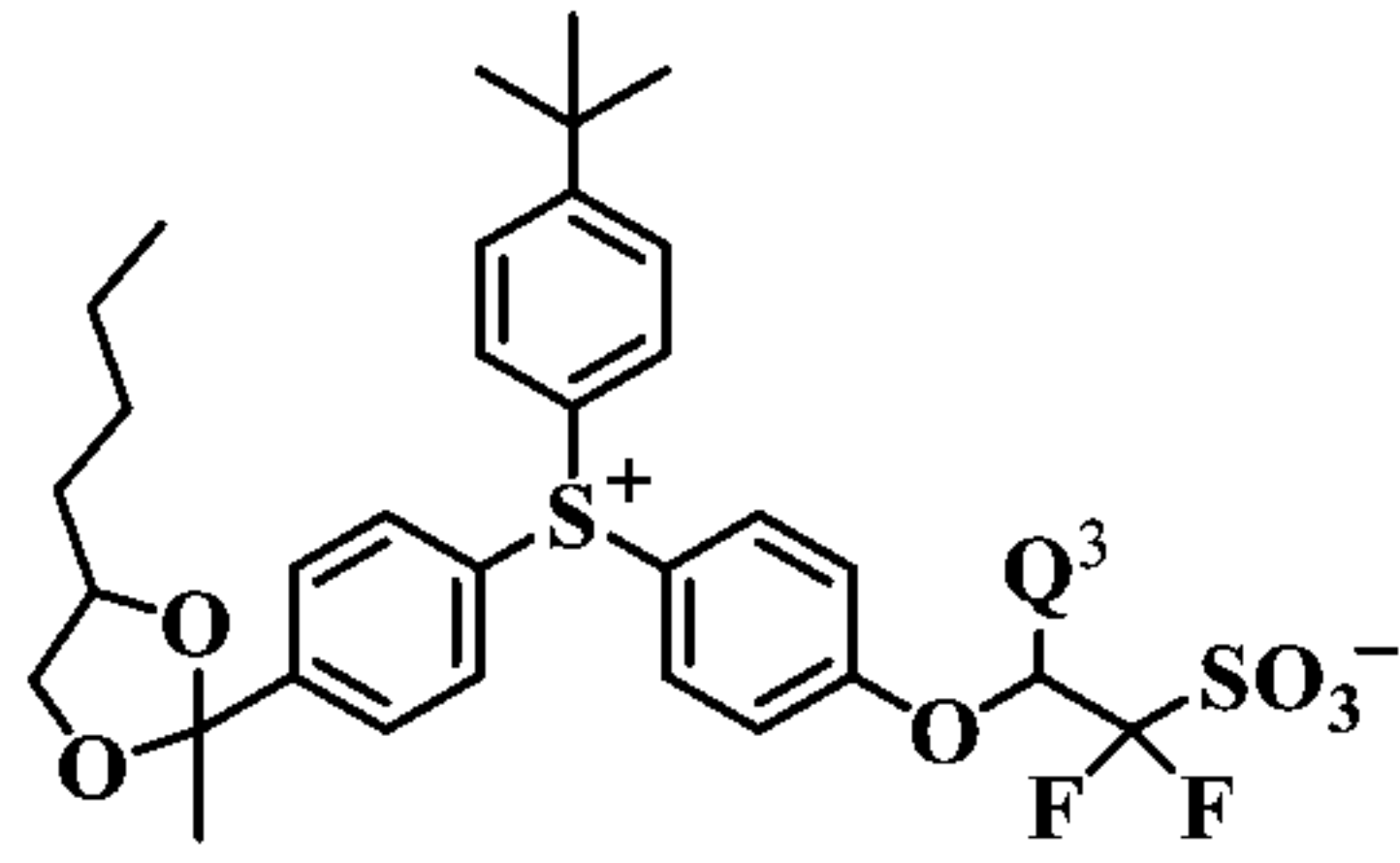
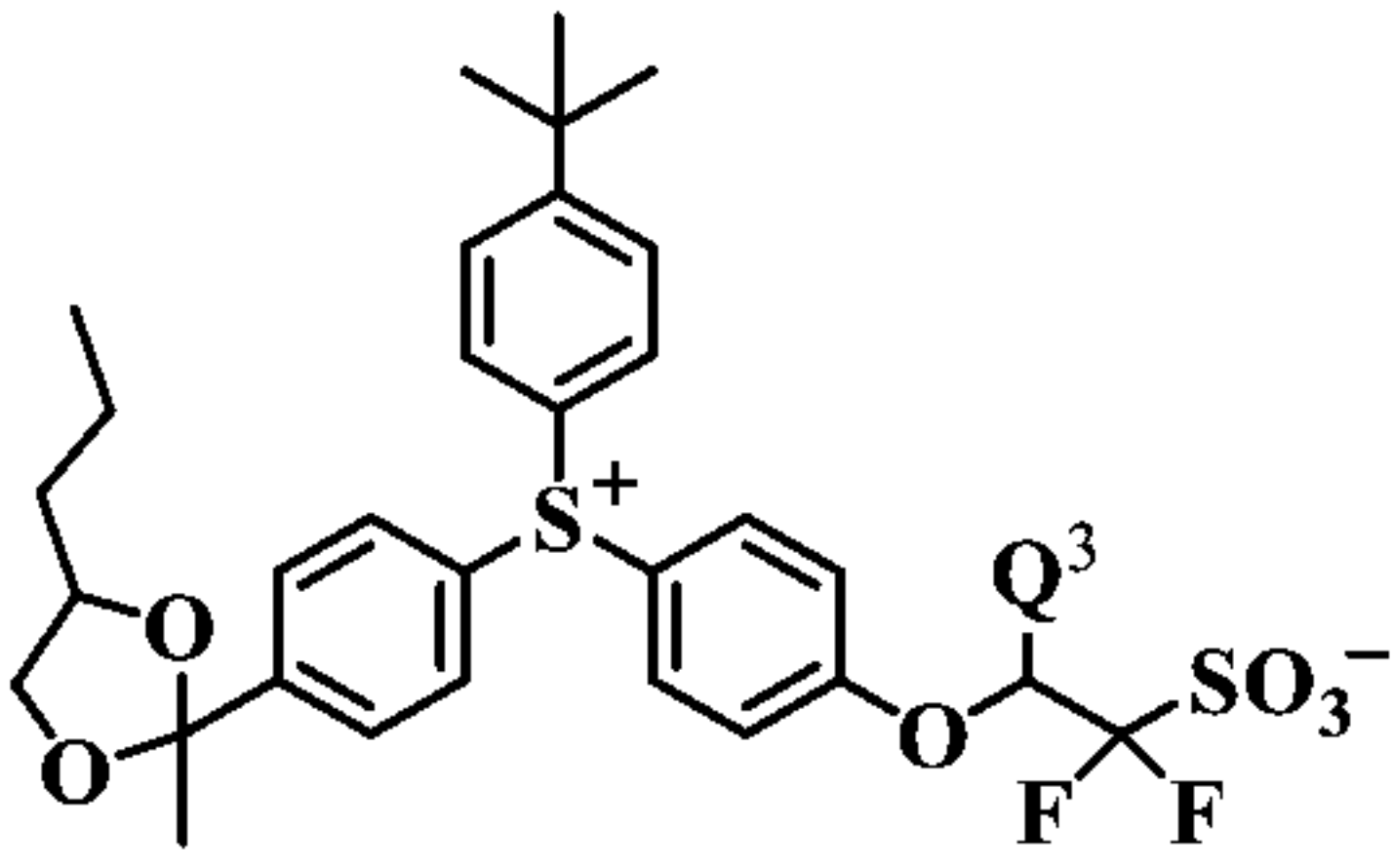
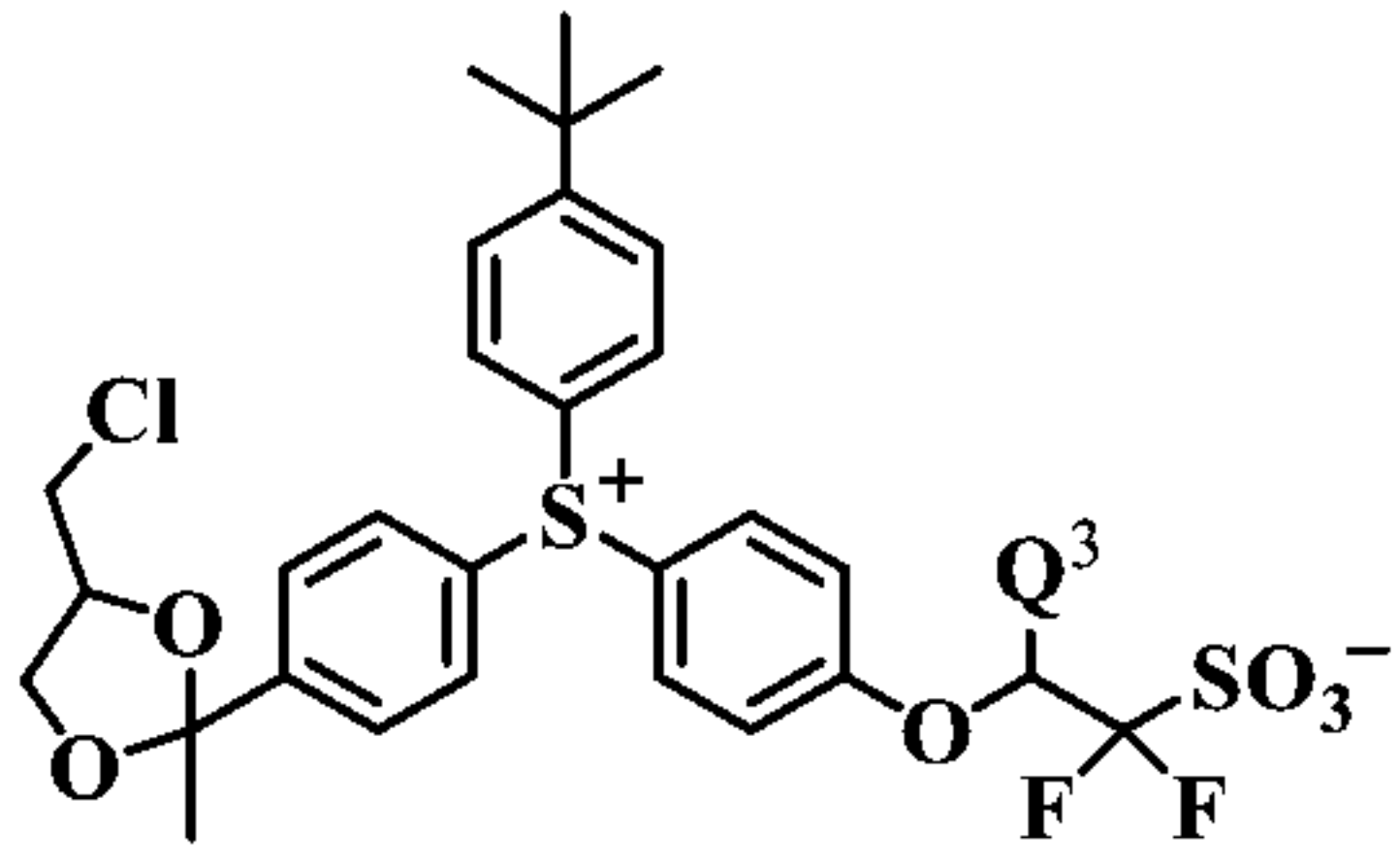
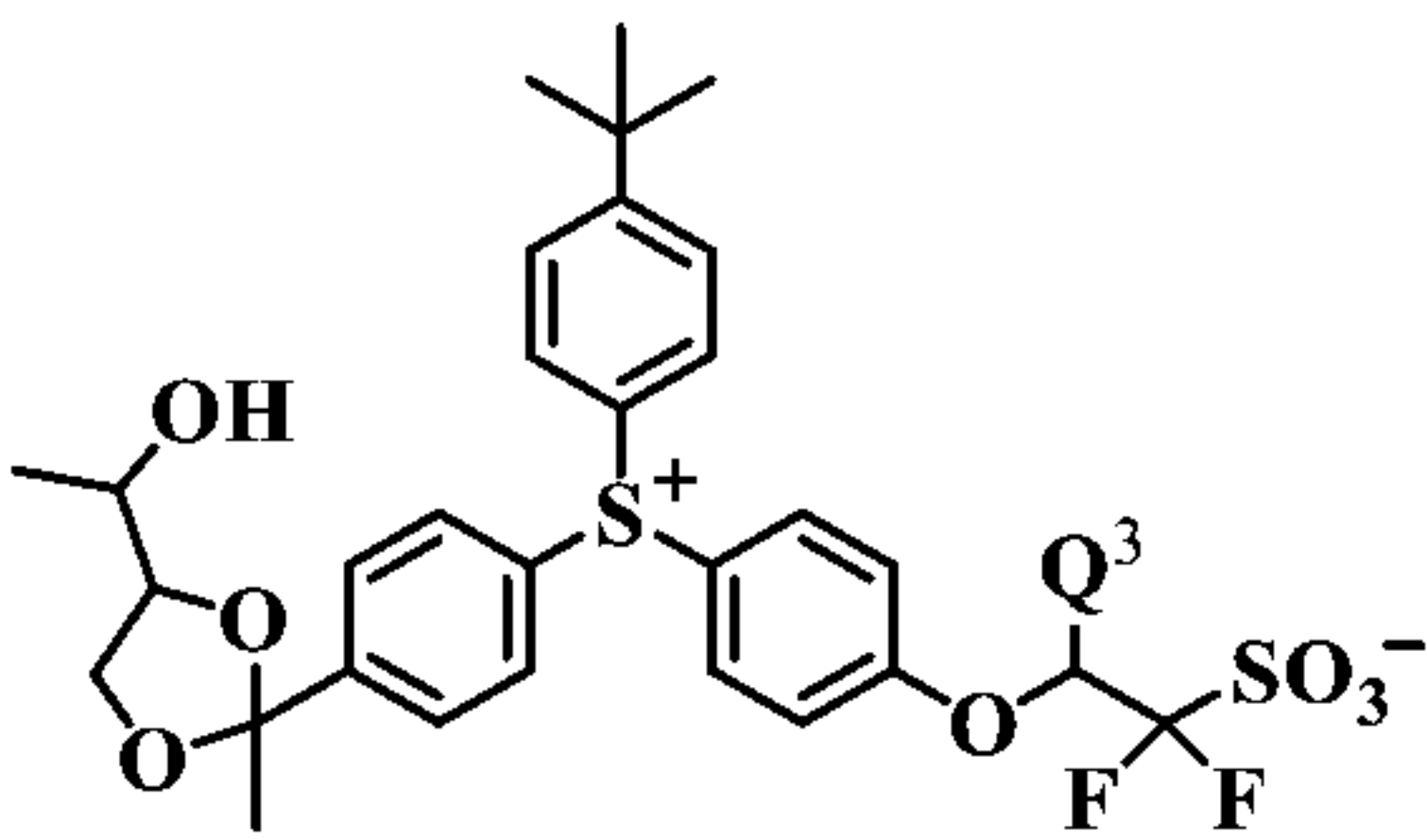
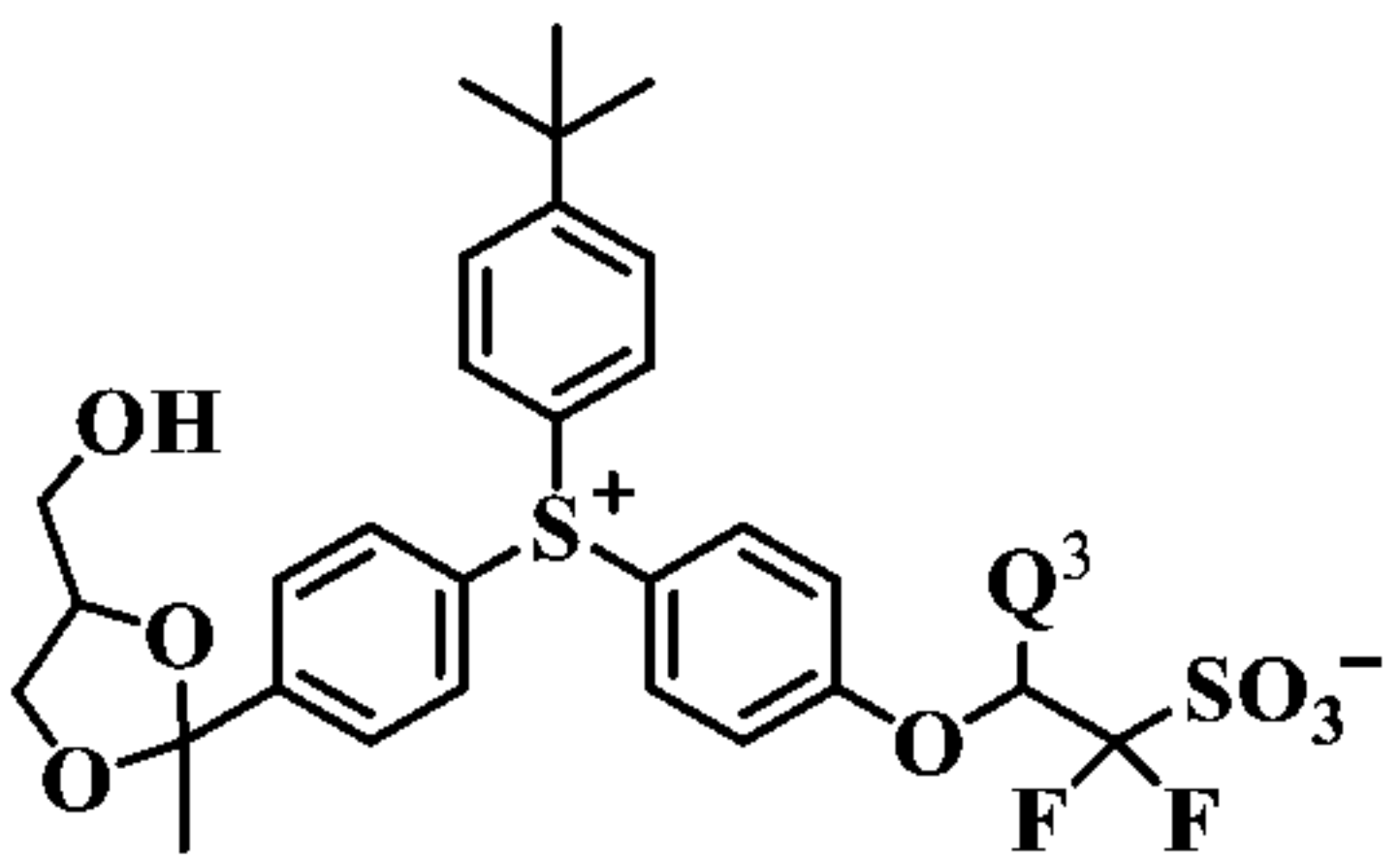
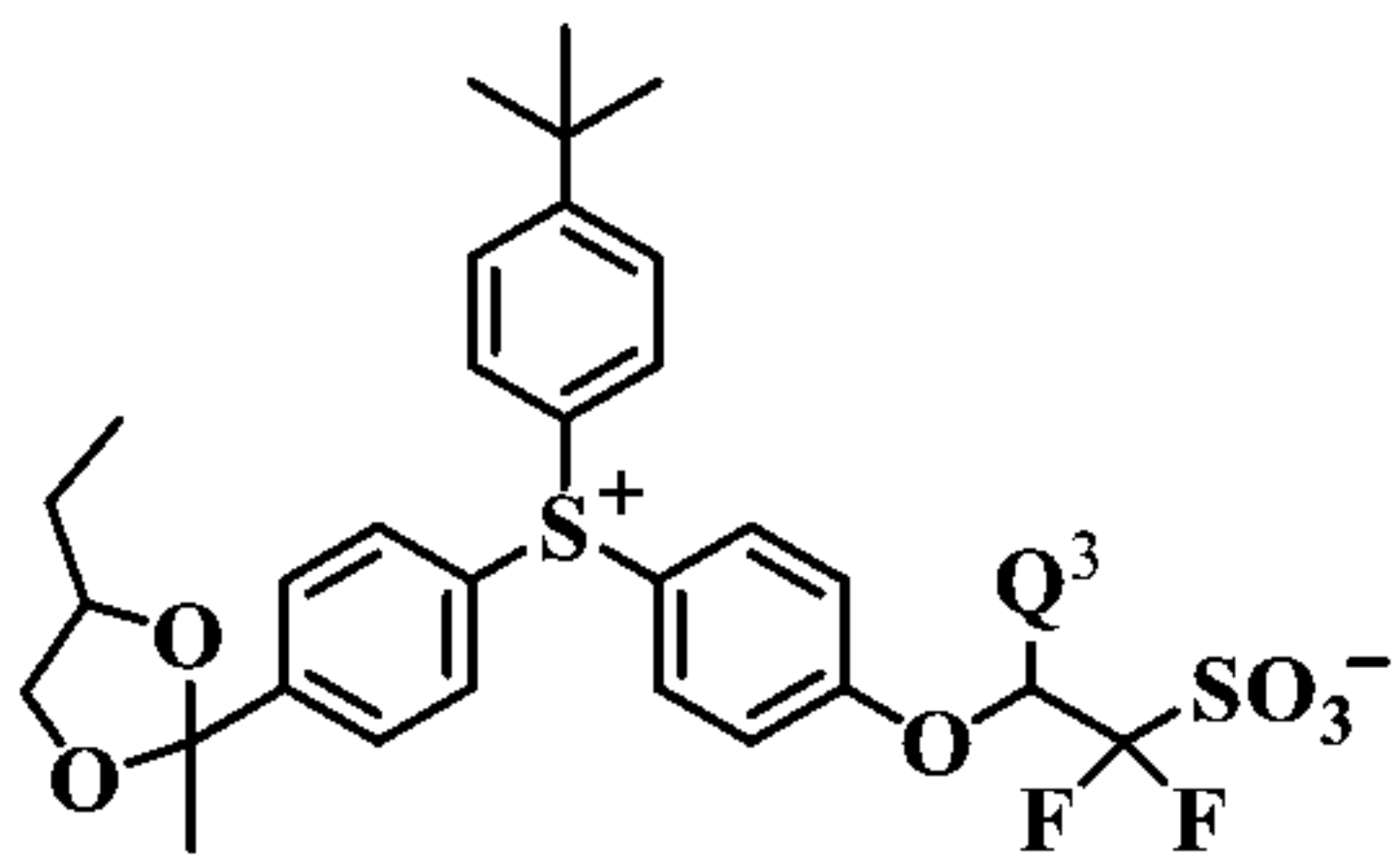
【0052】

[化27]



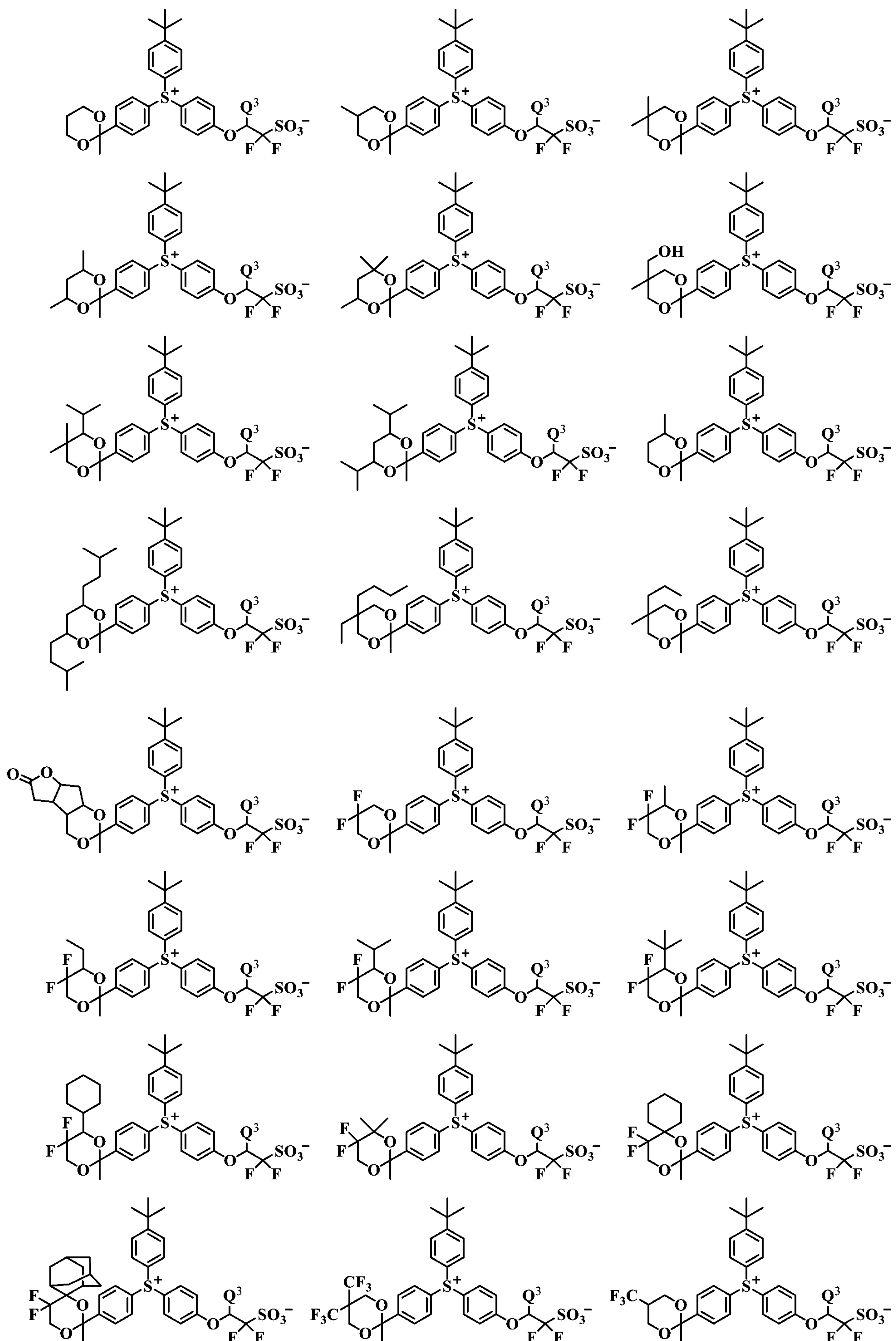
【0053】

[化28]



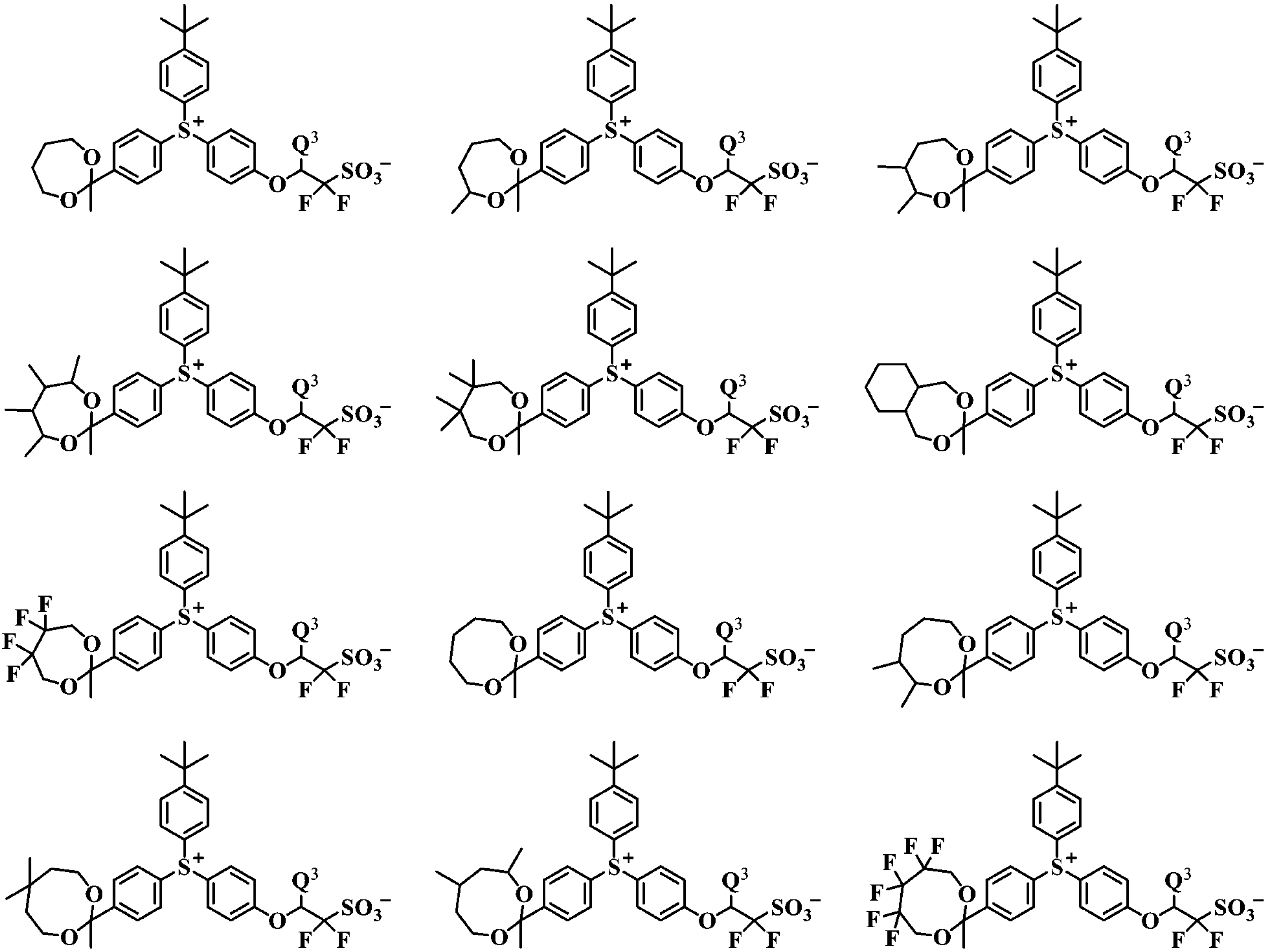
【0054】

[化29]



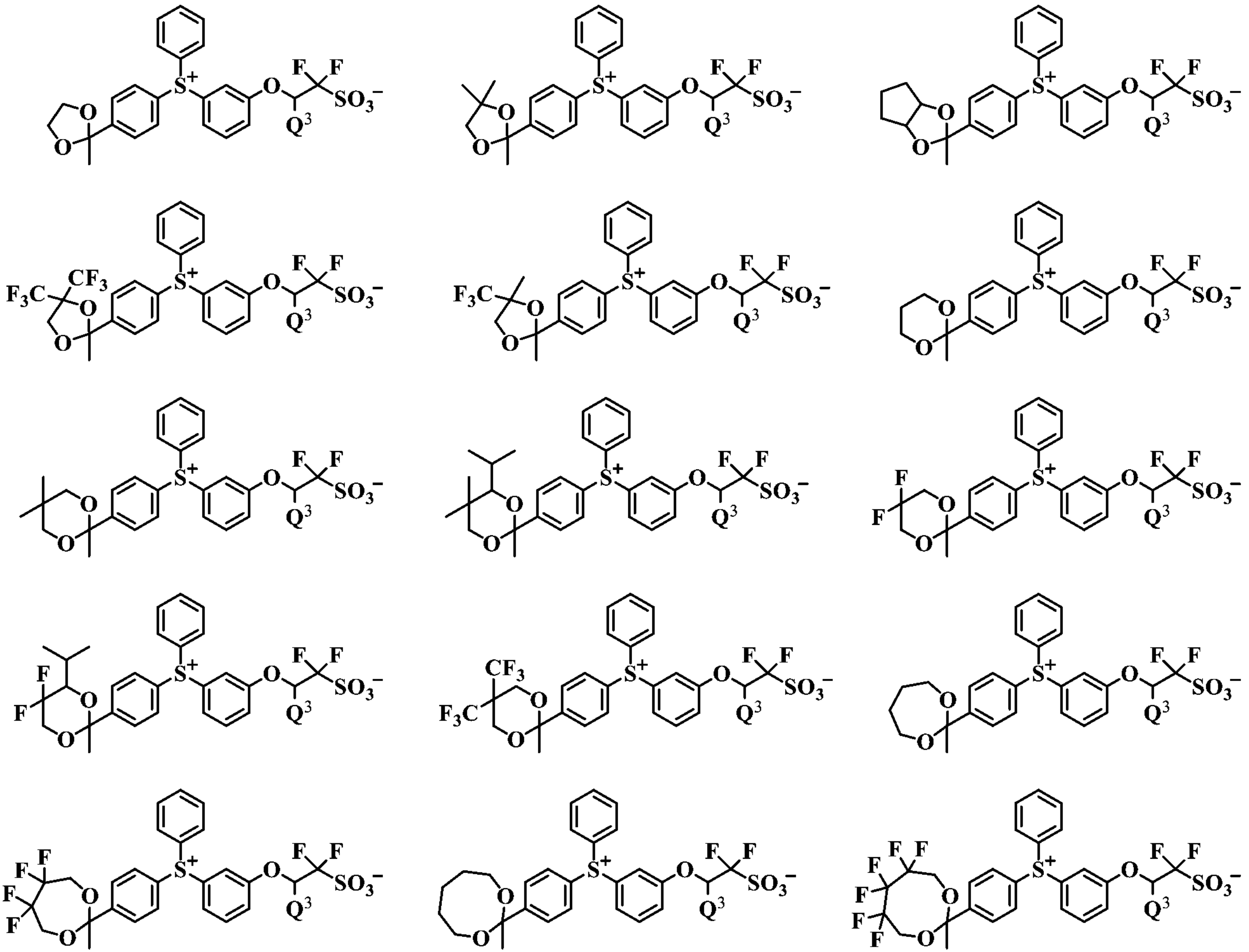
【0055】

[化30]



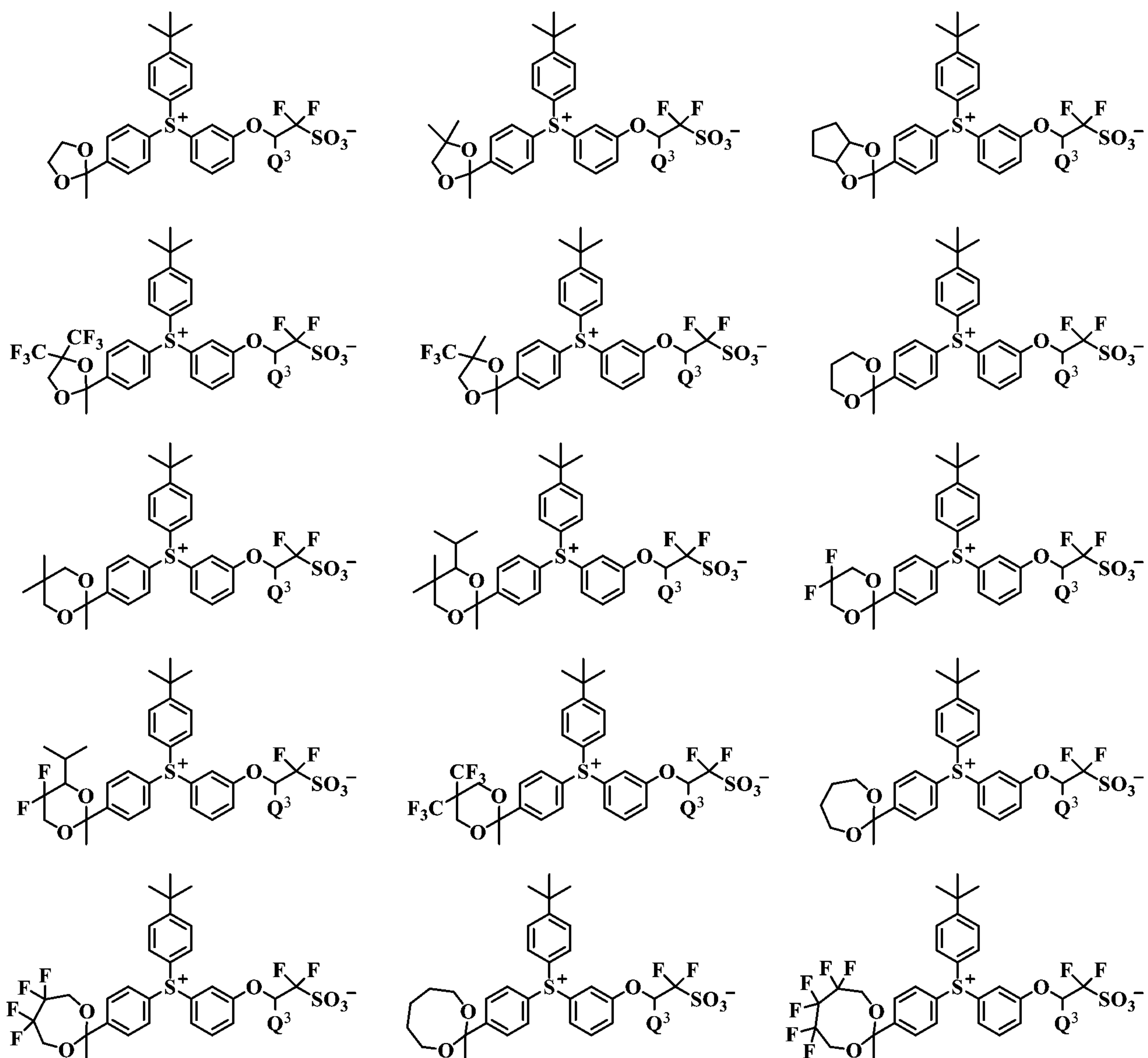
【0056】

[化31]



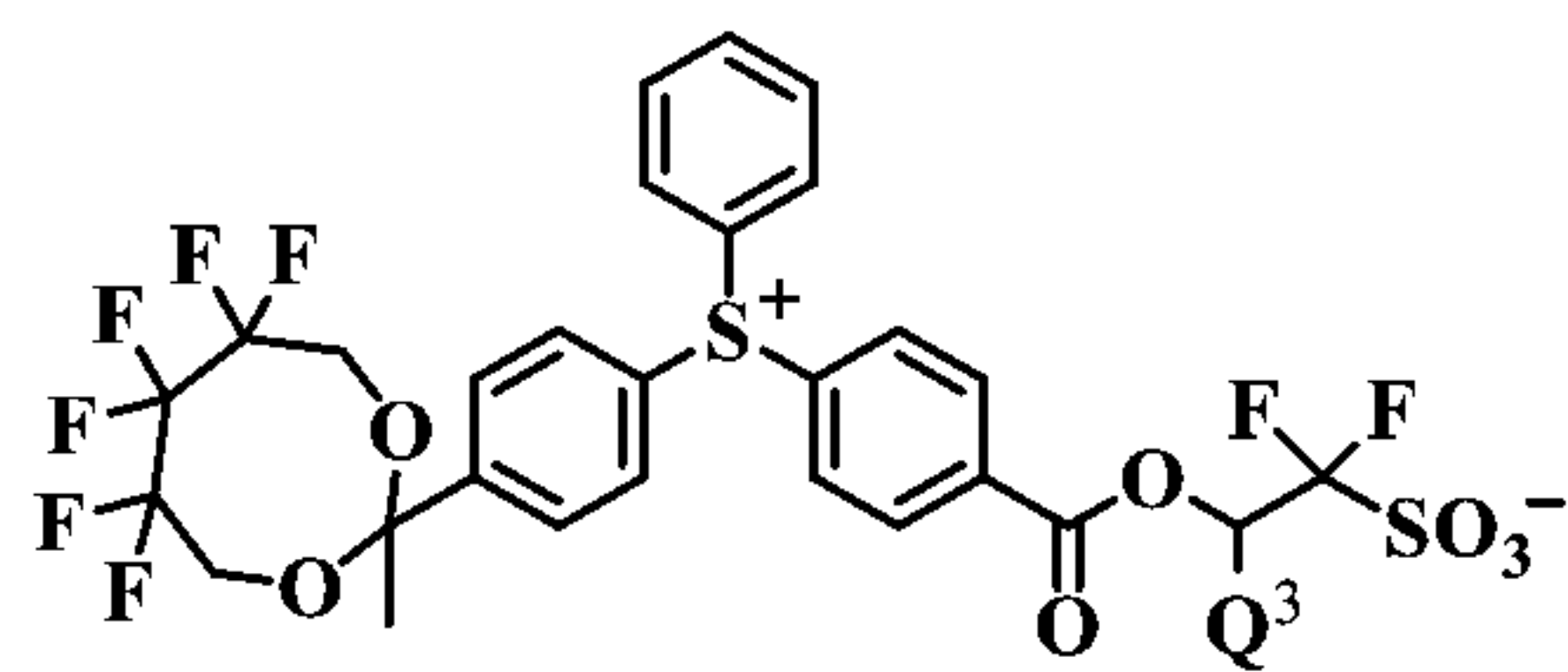
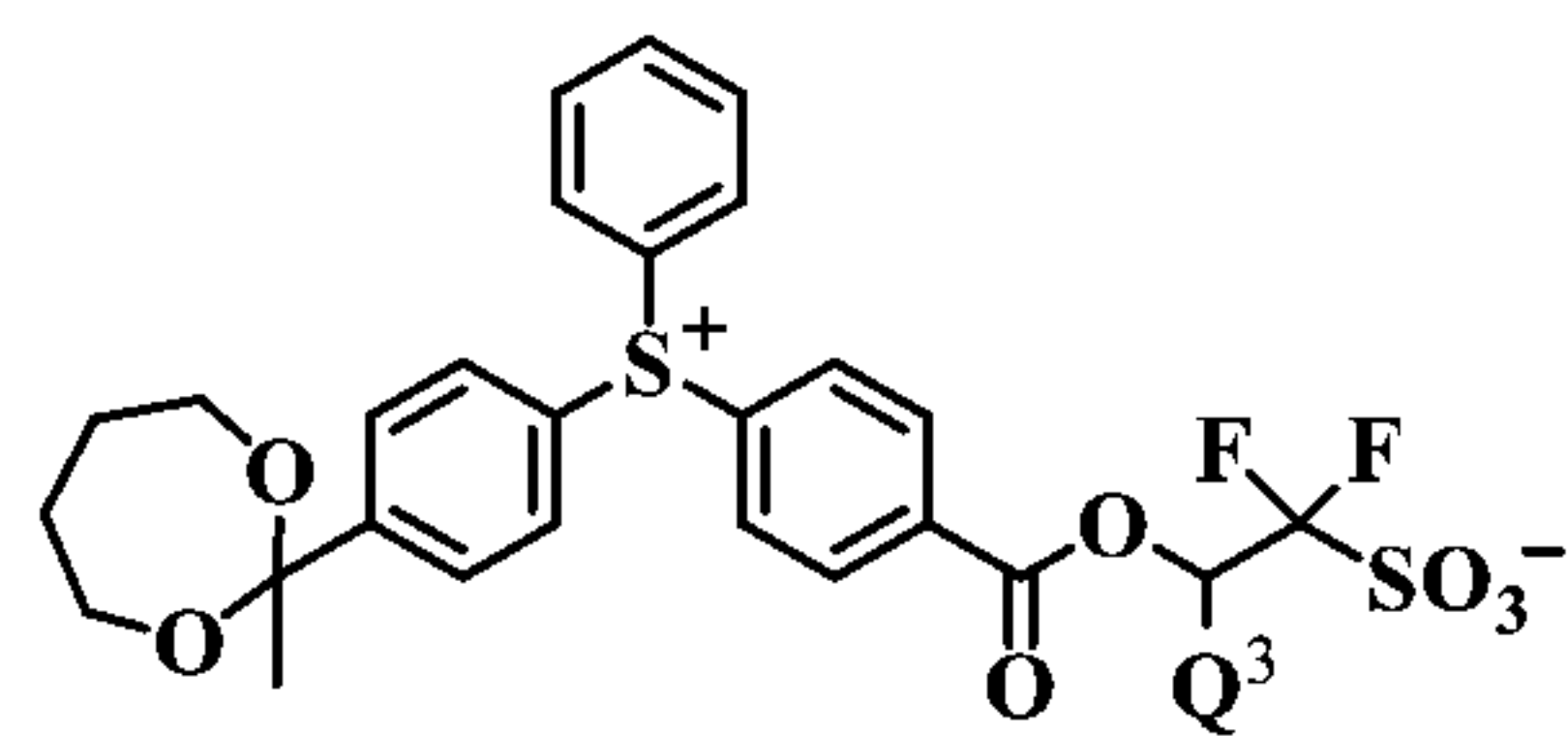
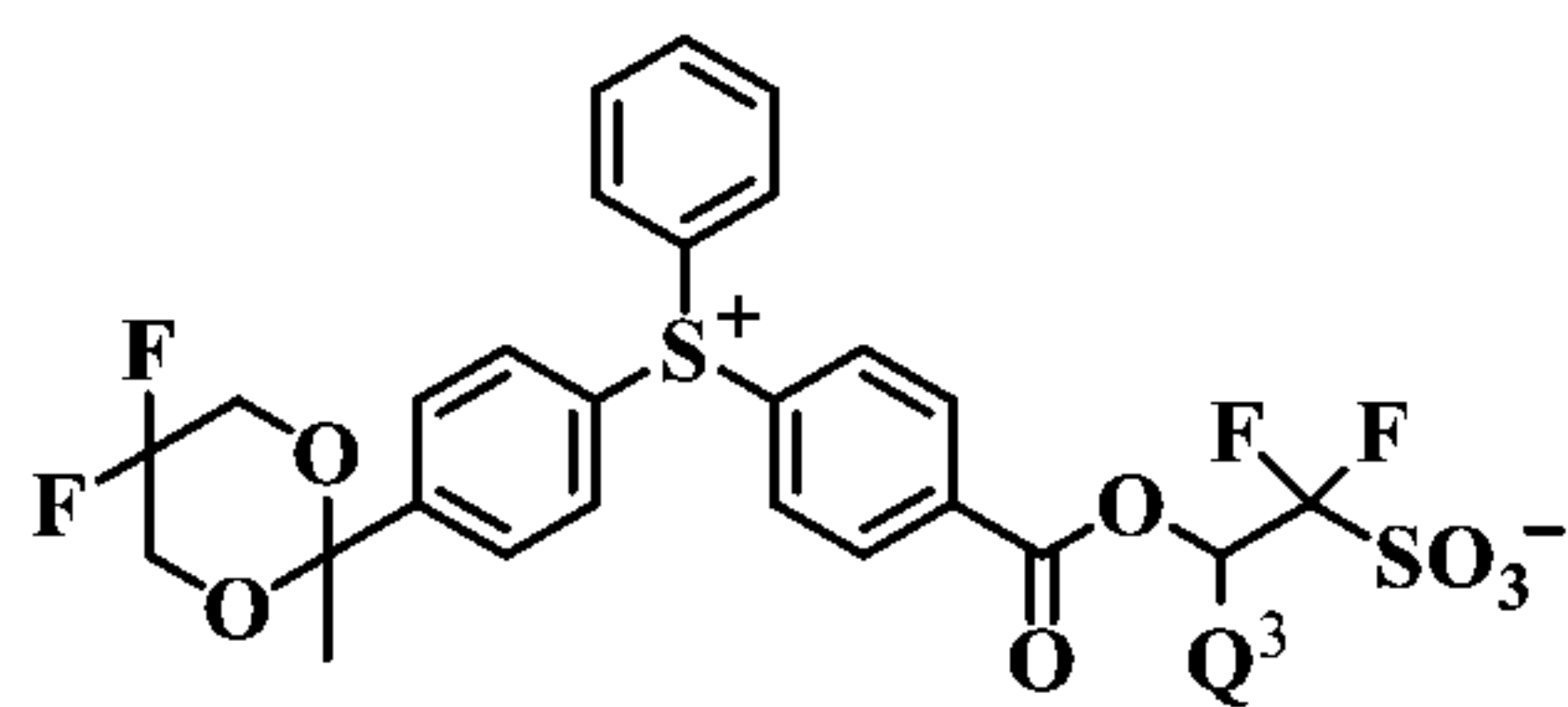
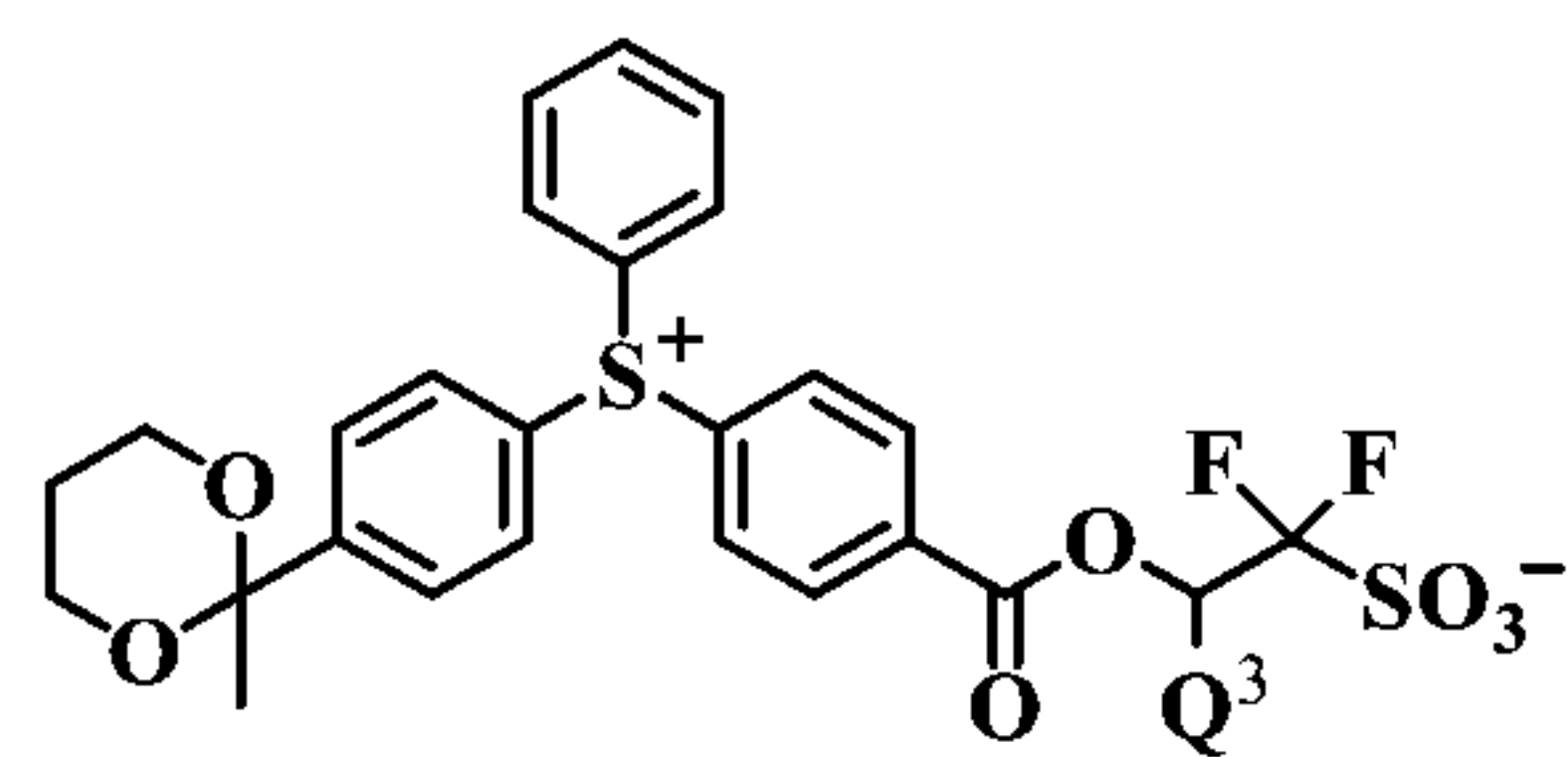
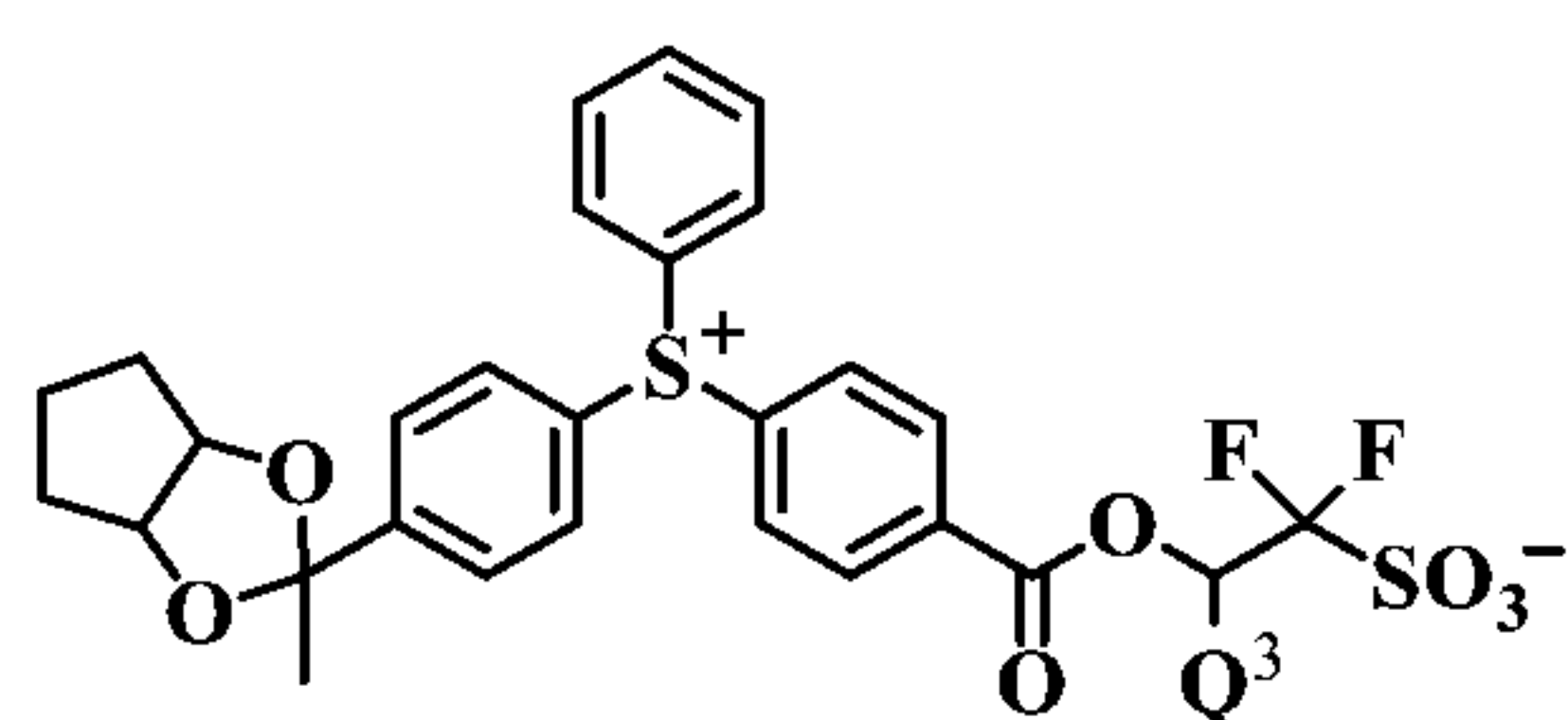
【0057】

[化32]



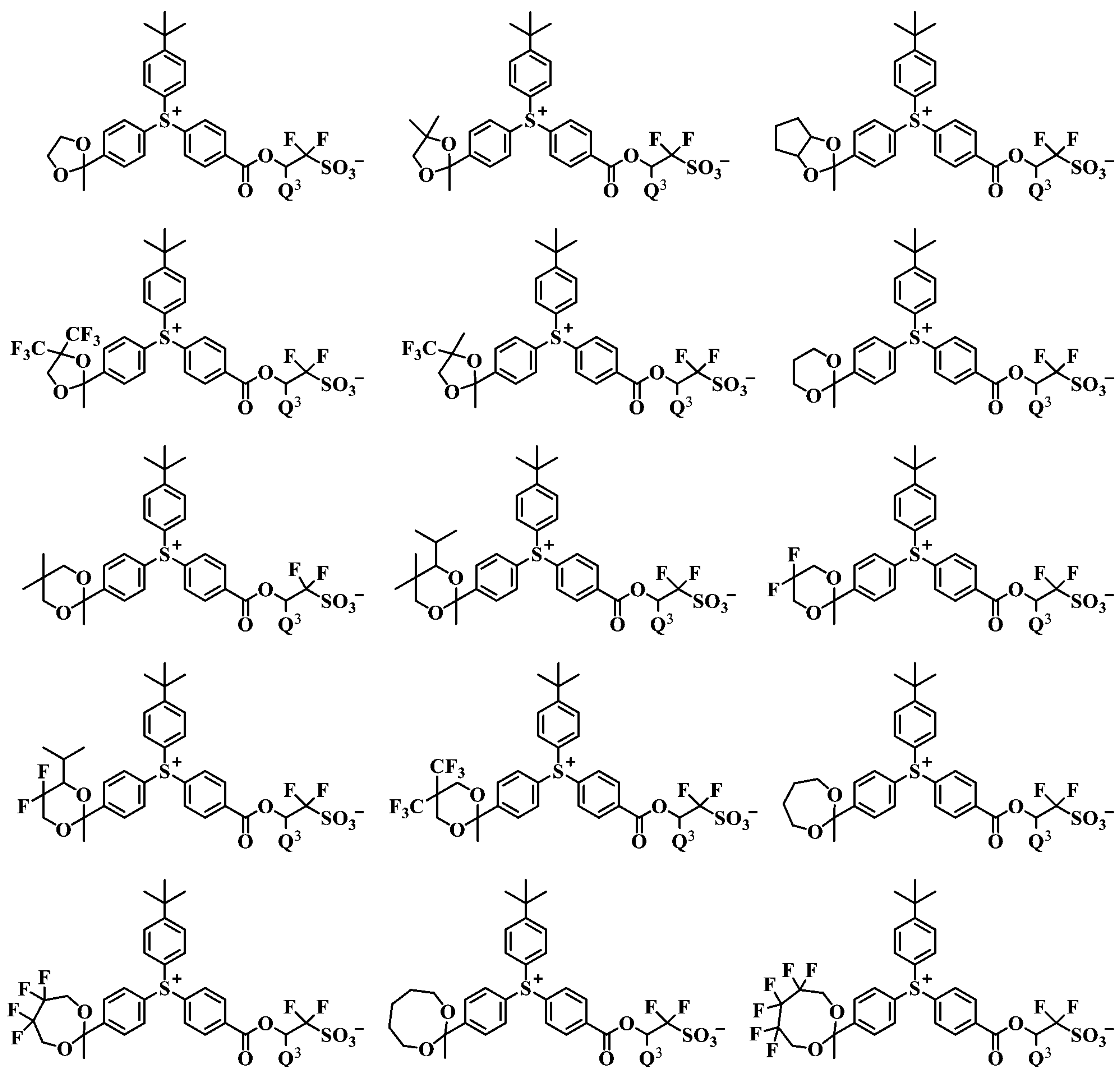
【0058】

[化33]



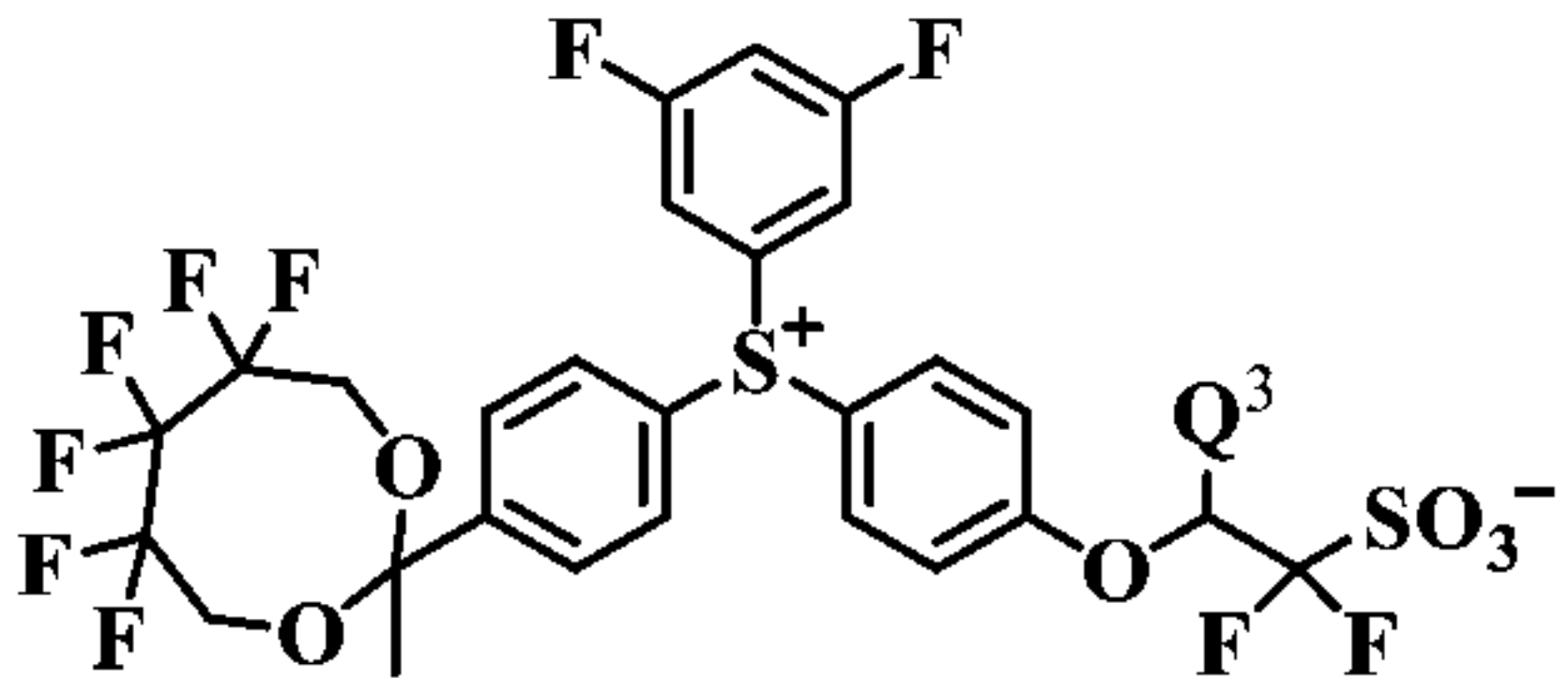
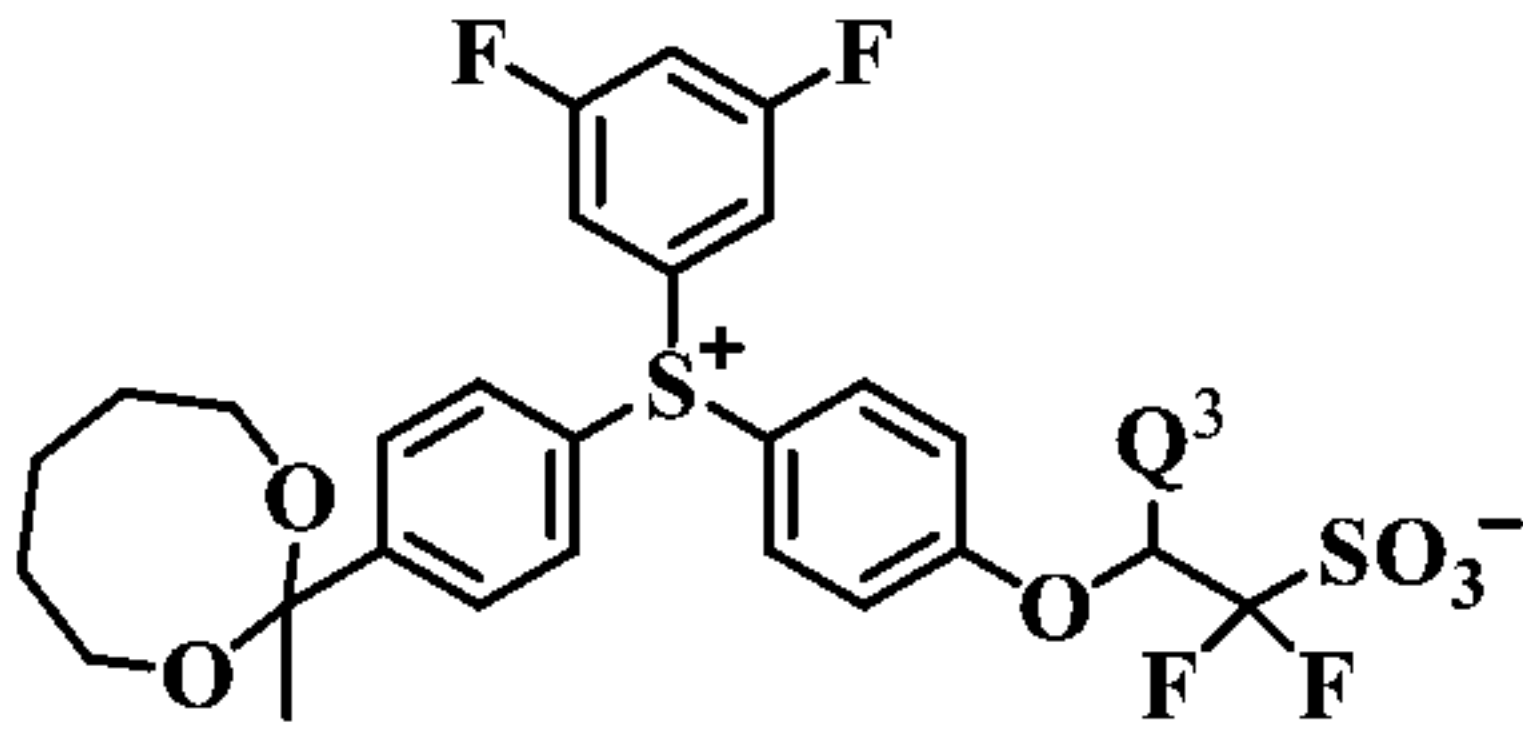
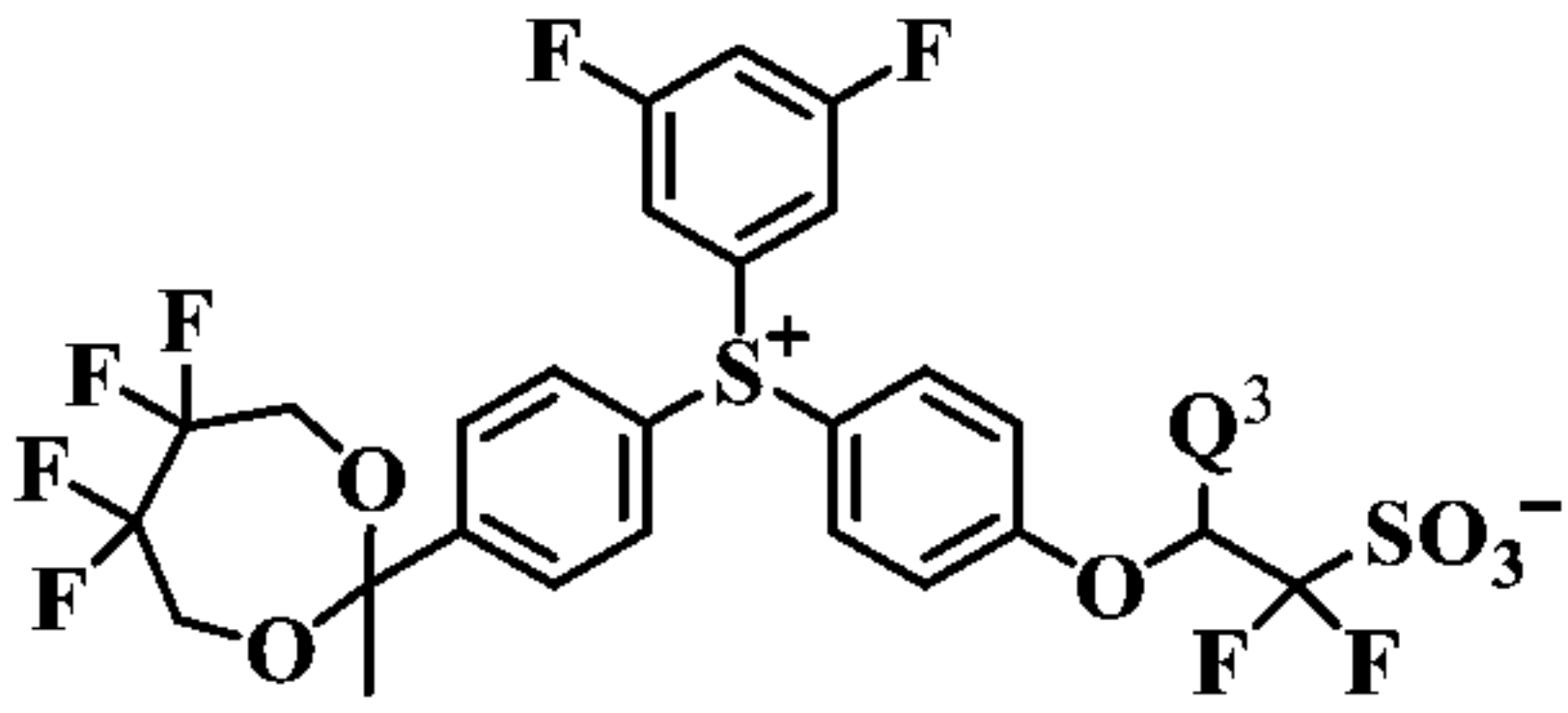
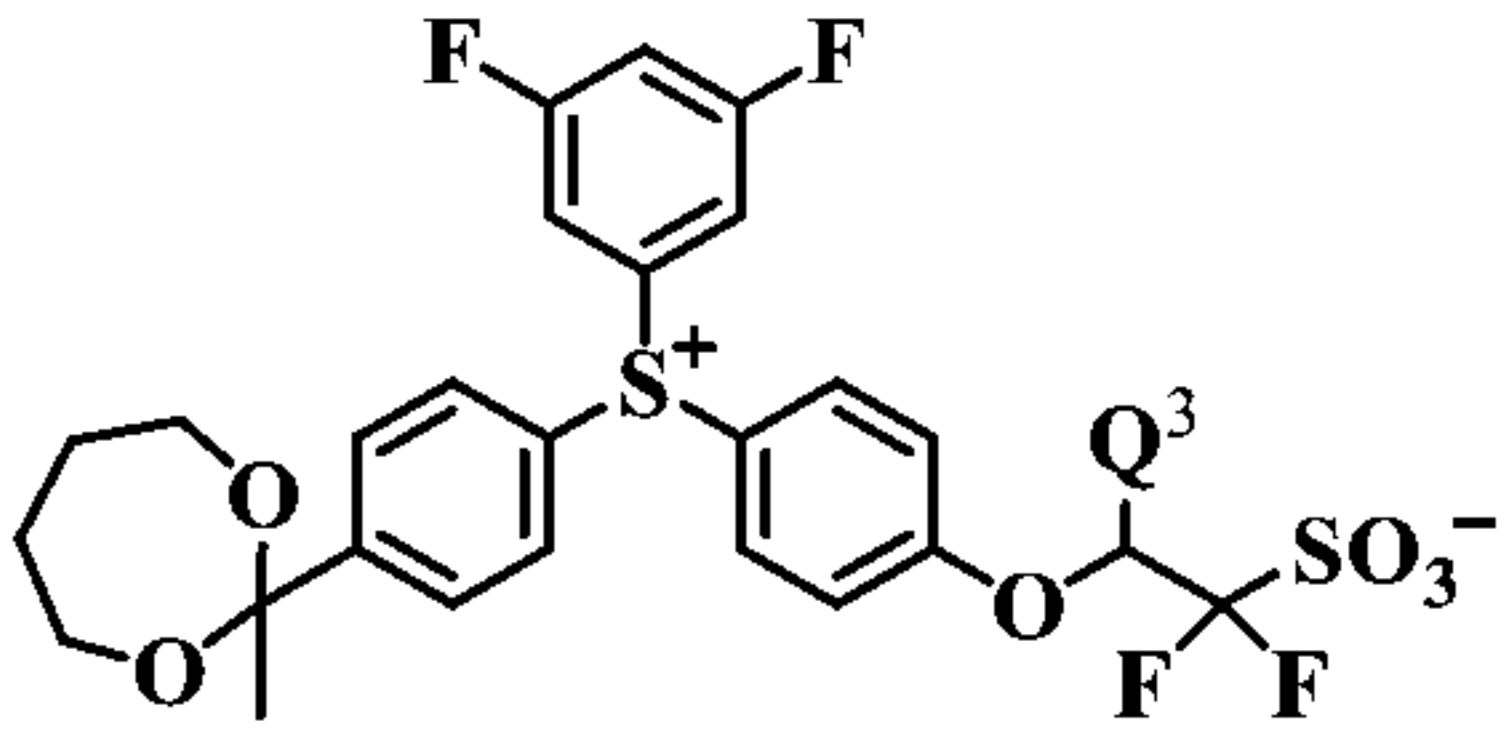
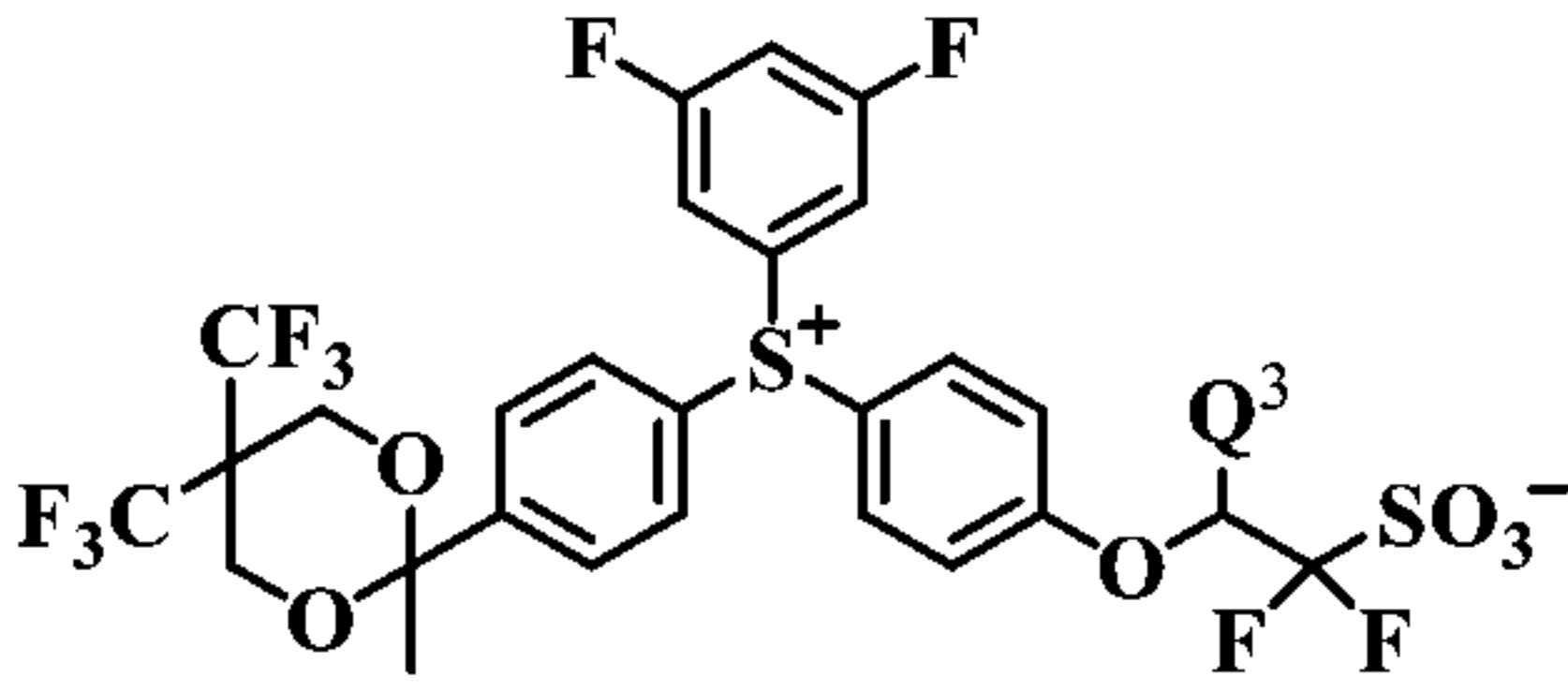
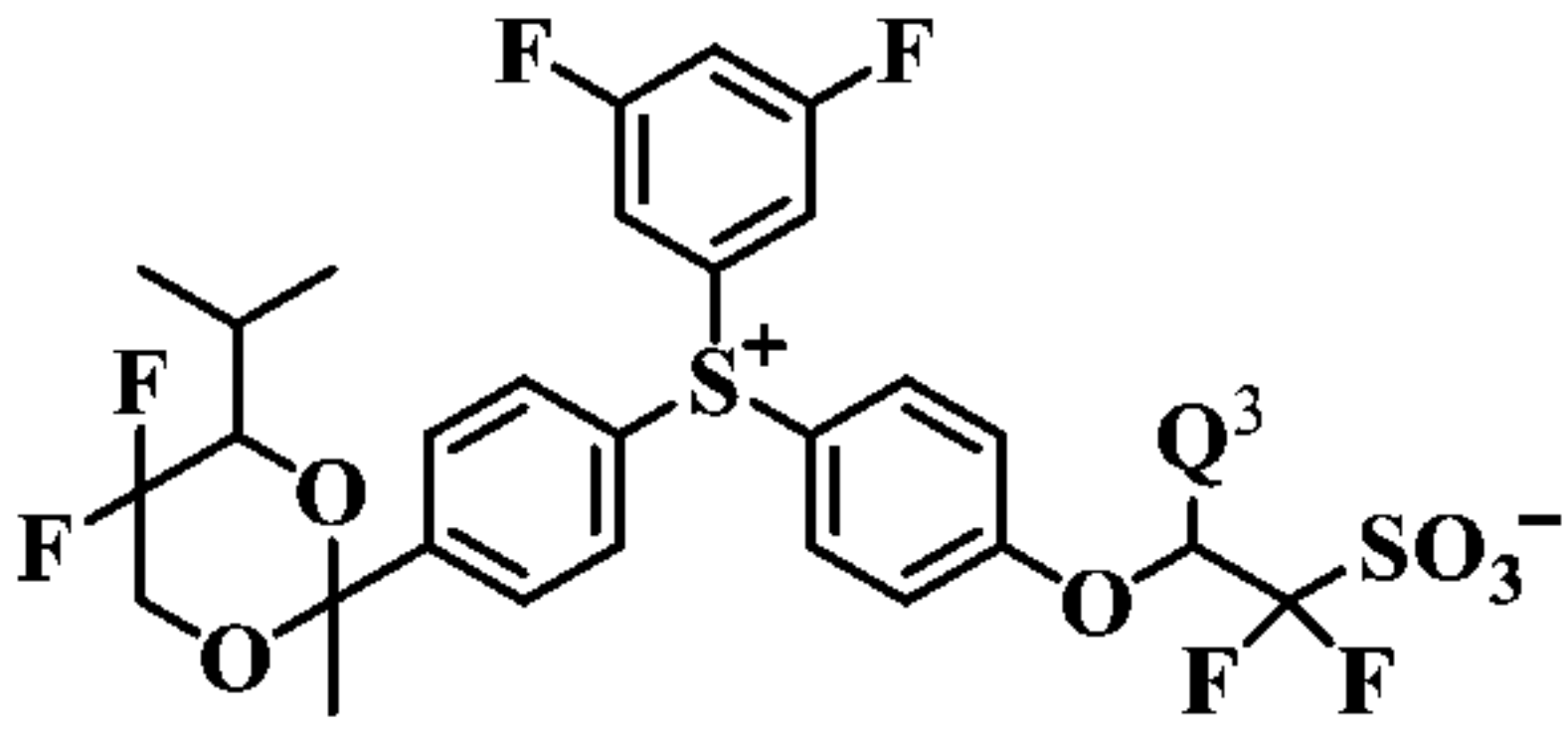
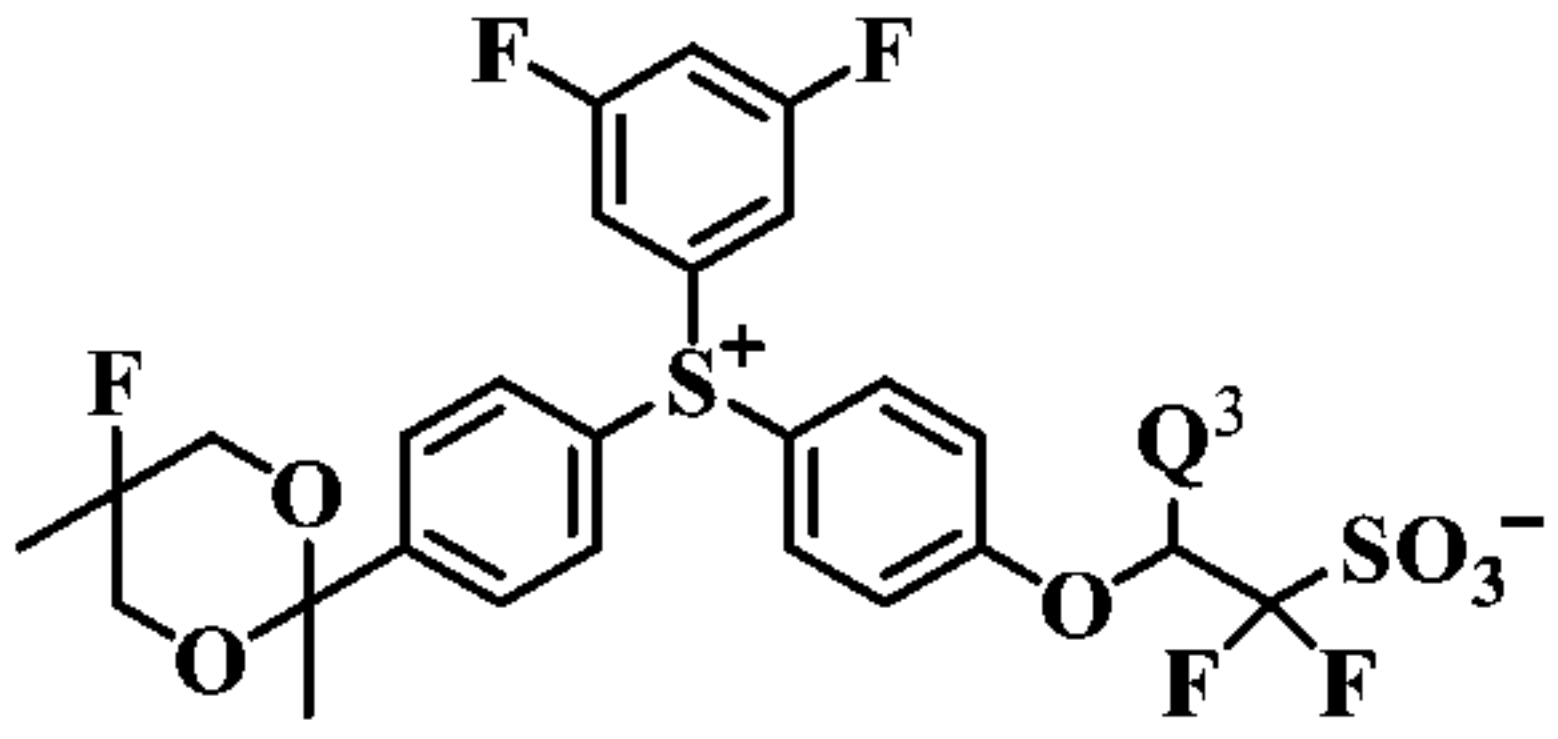
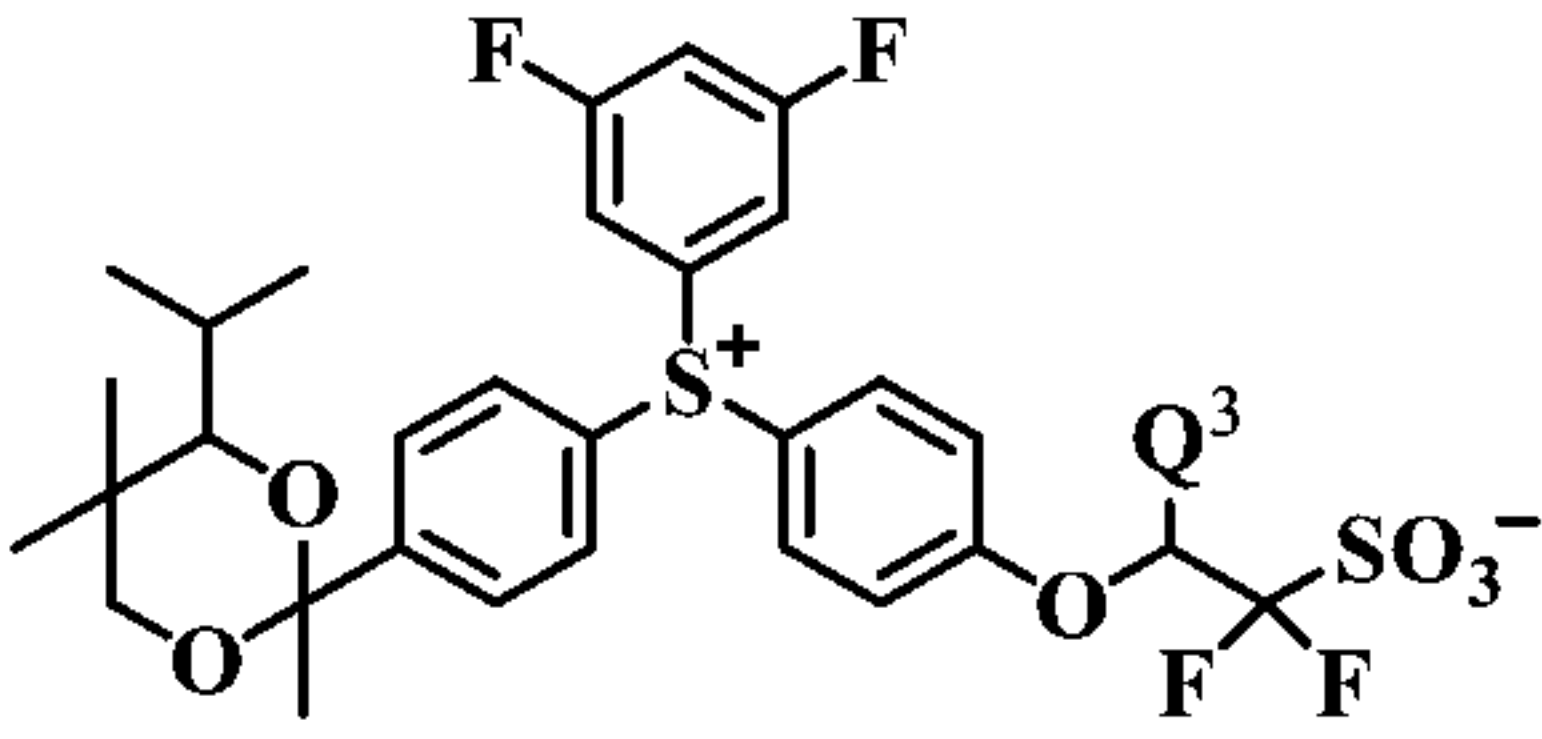
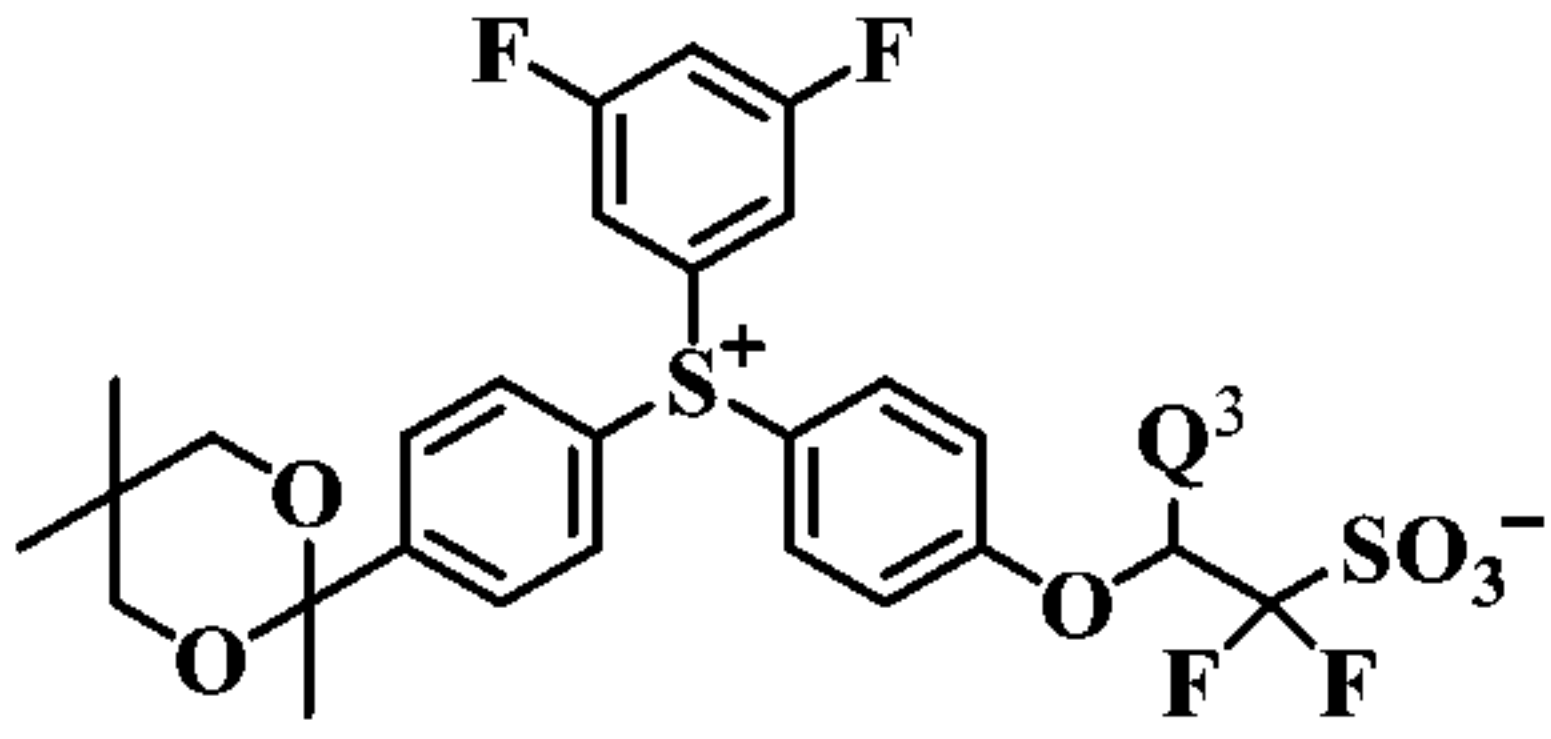
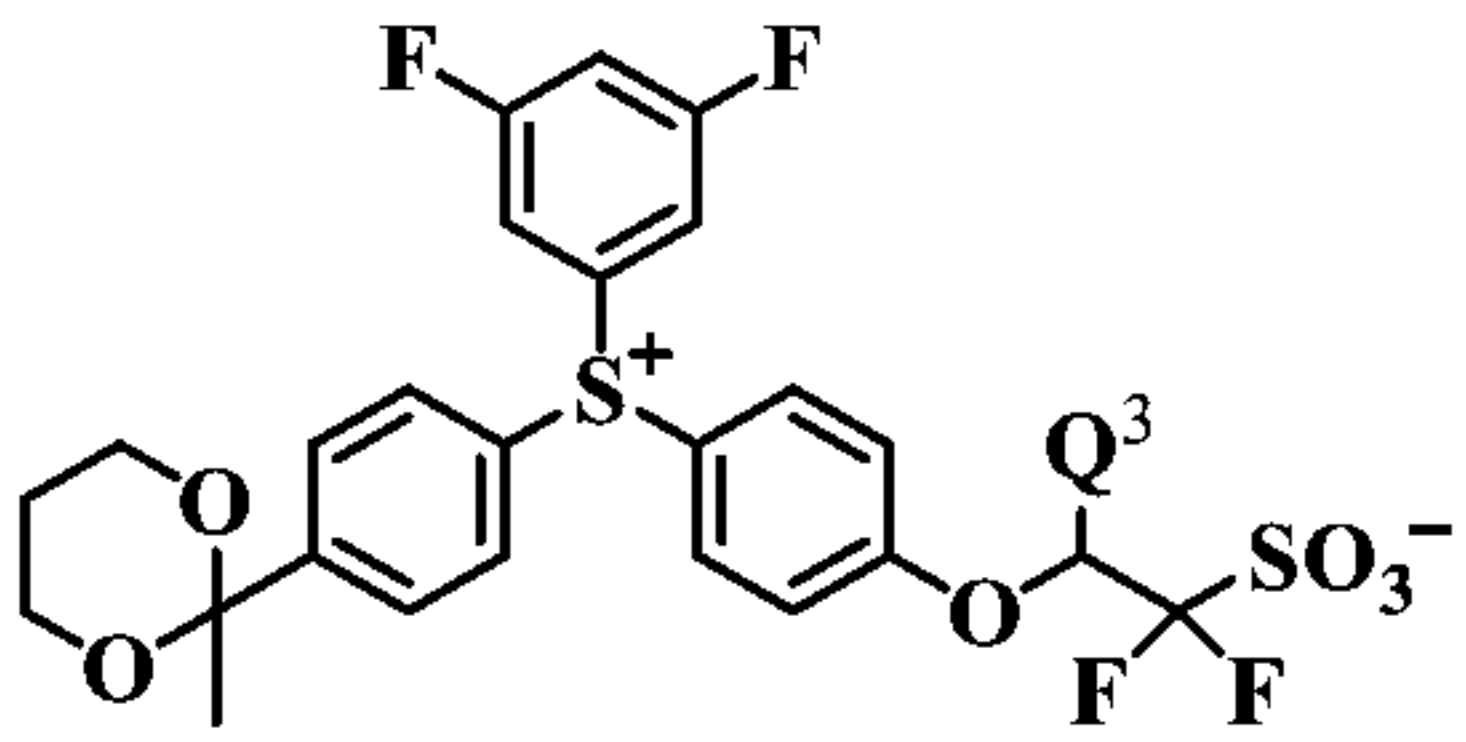
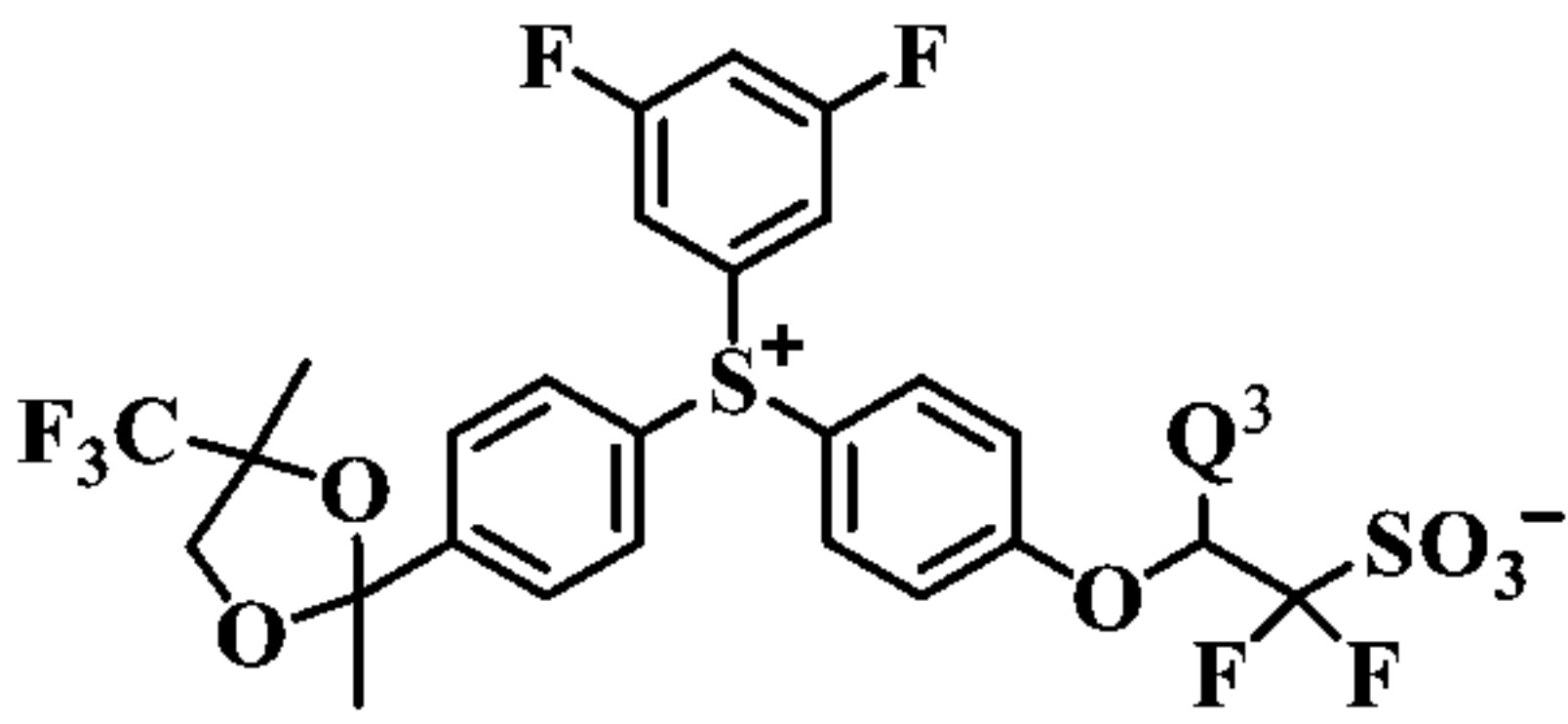
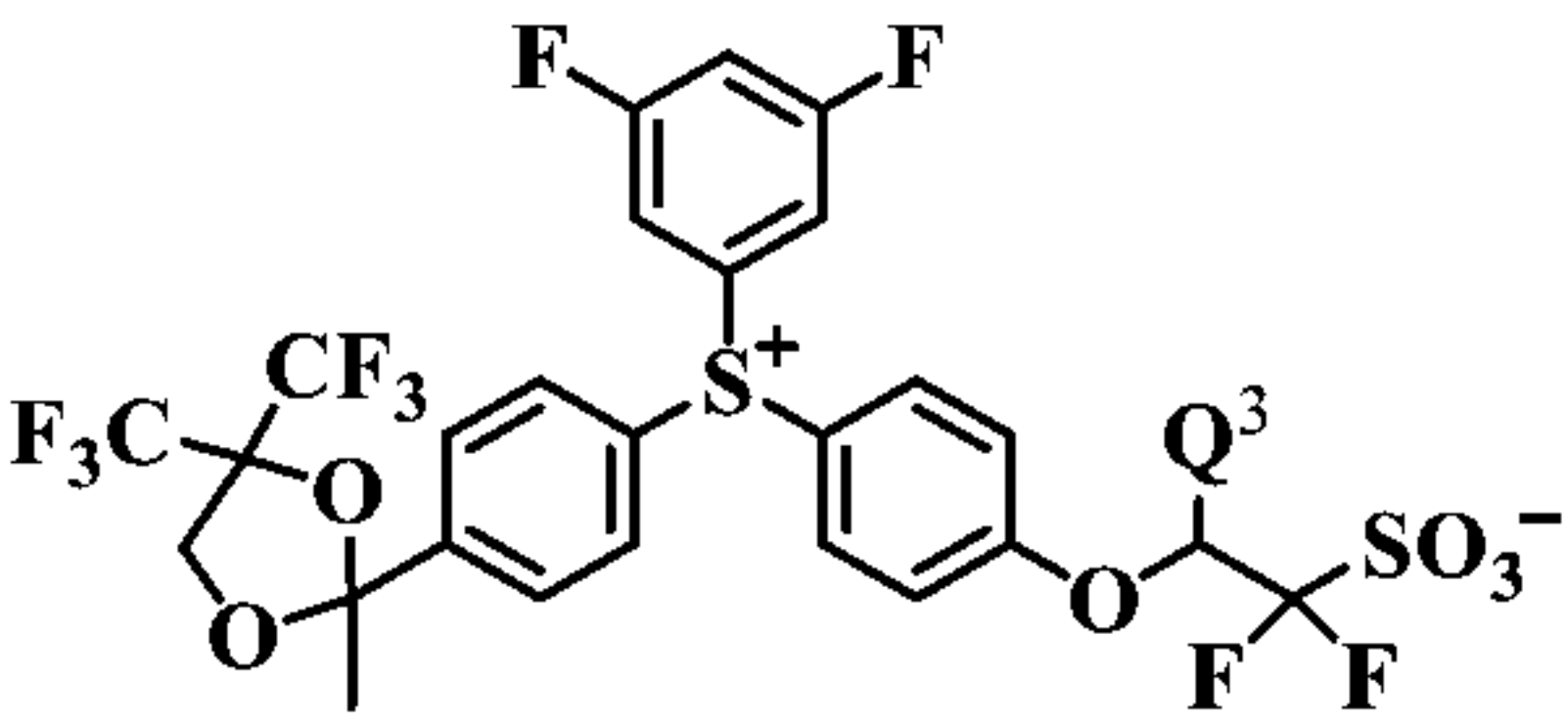
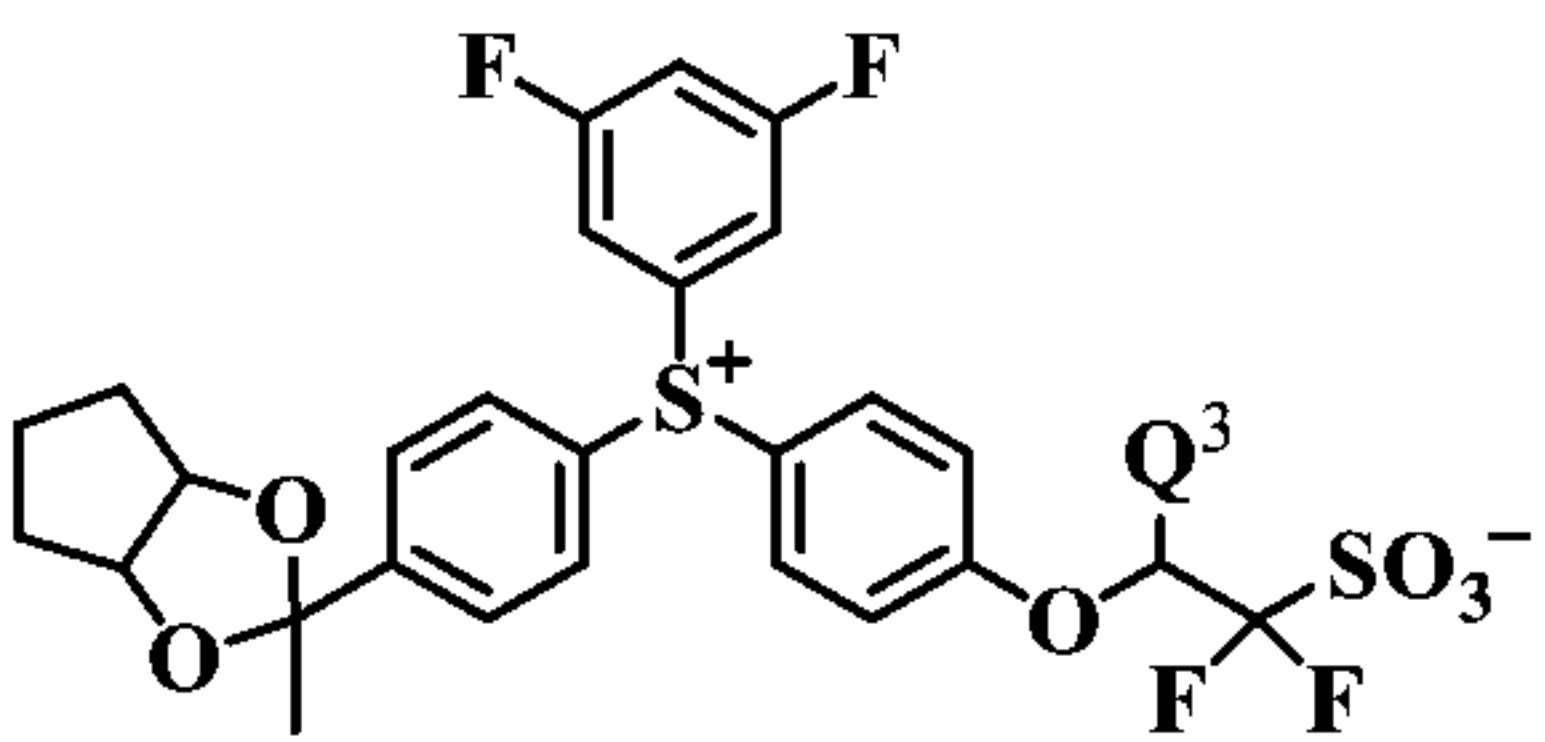
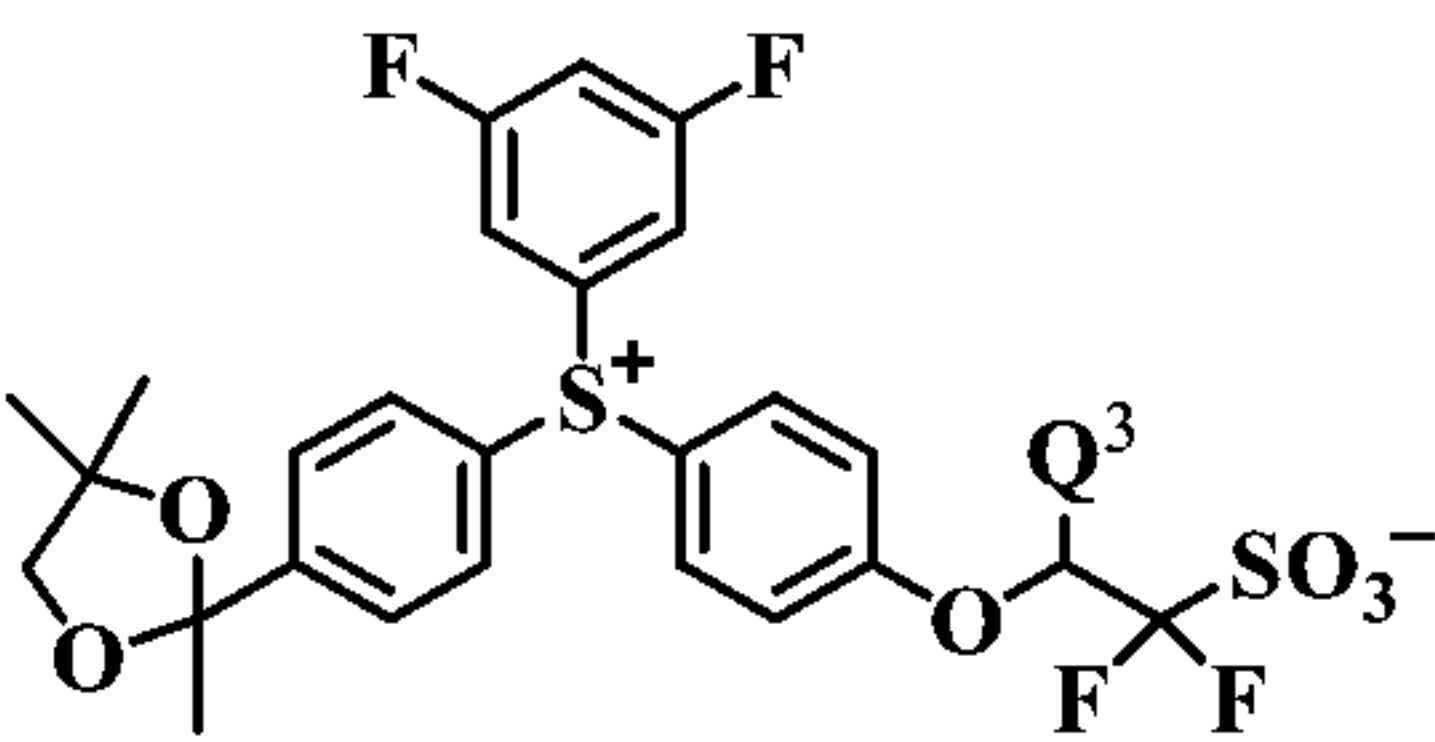
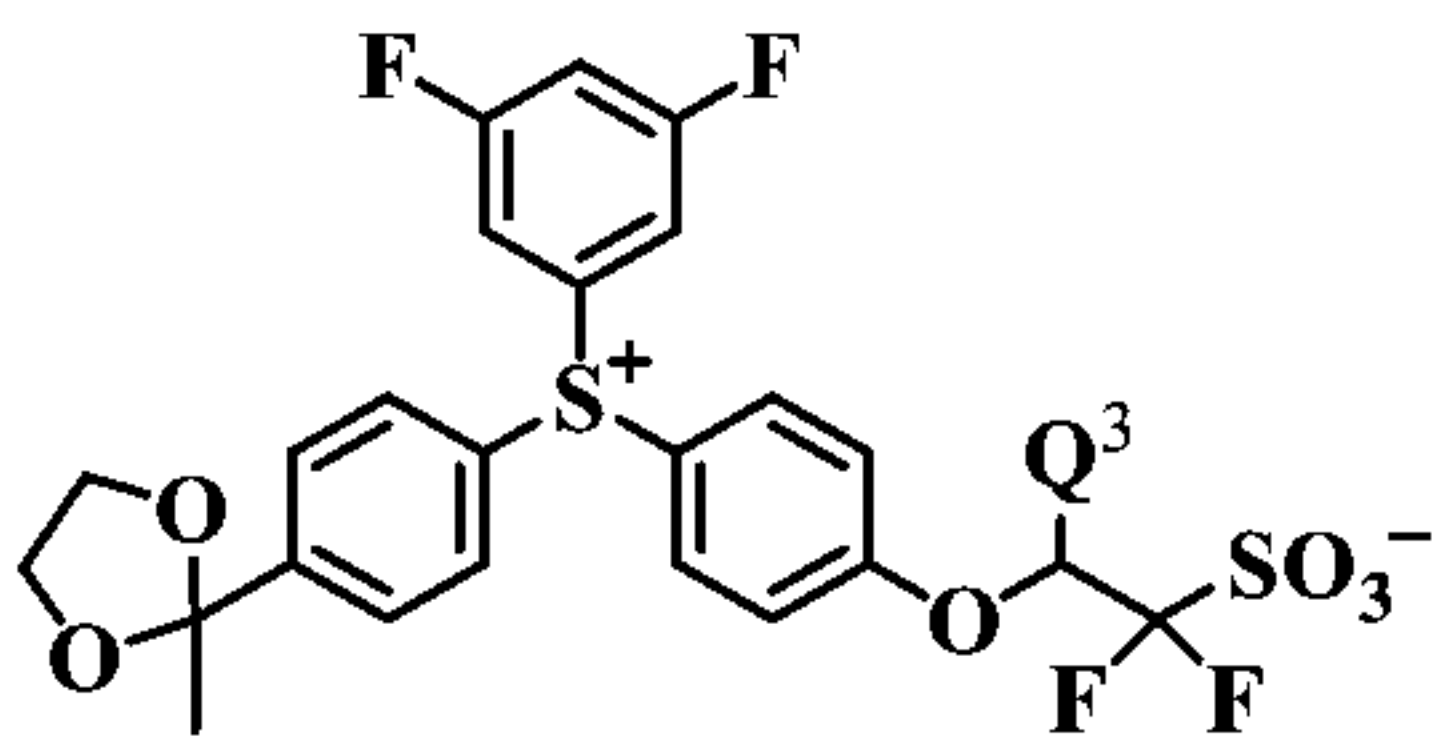
【0059】

[1734]



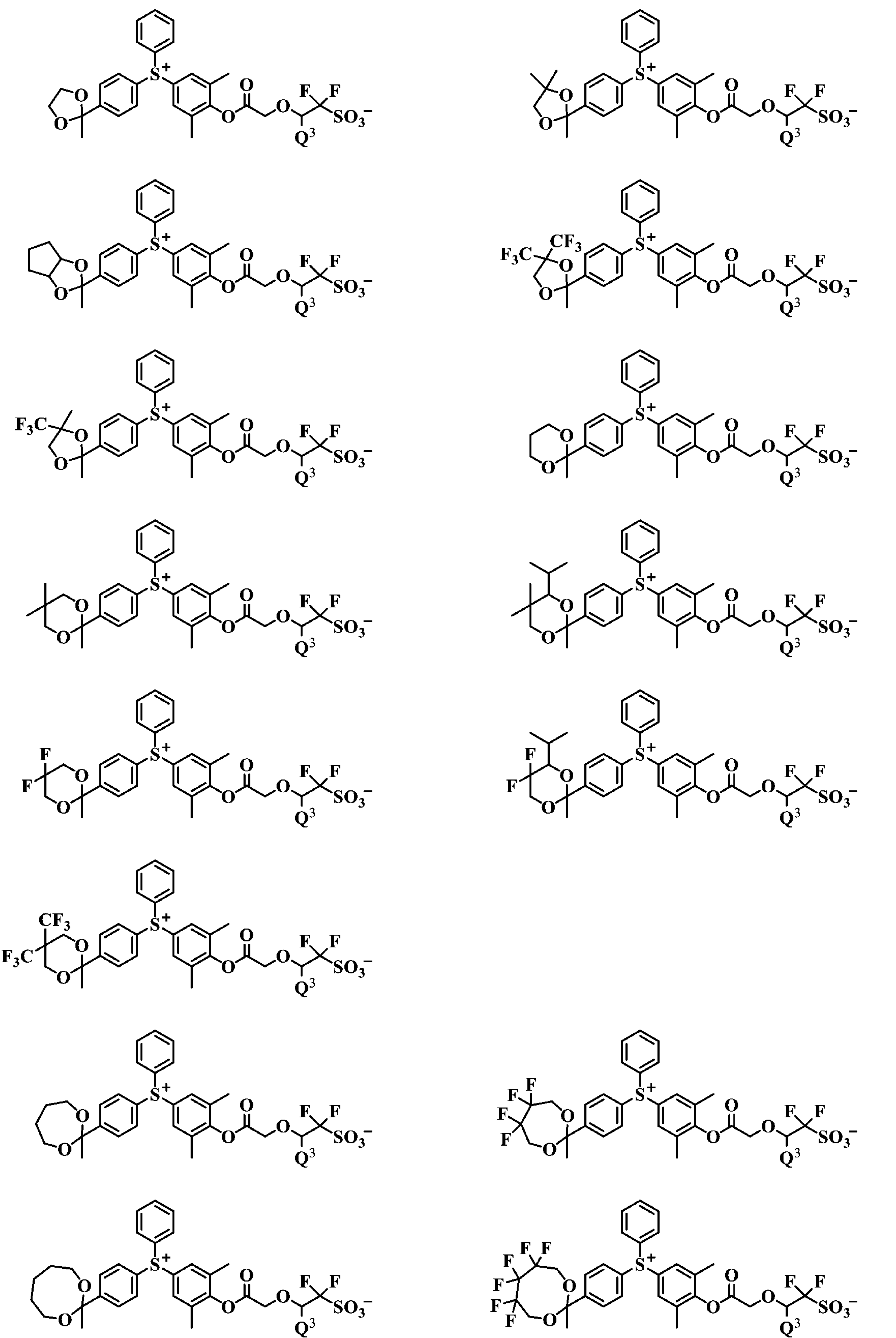
【0060】

[化35]



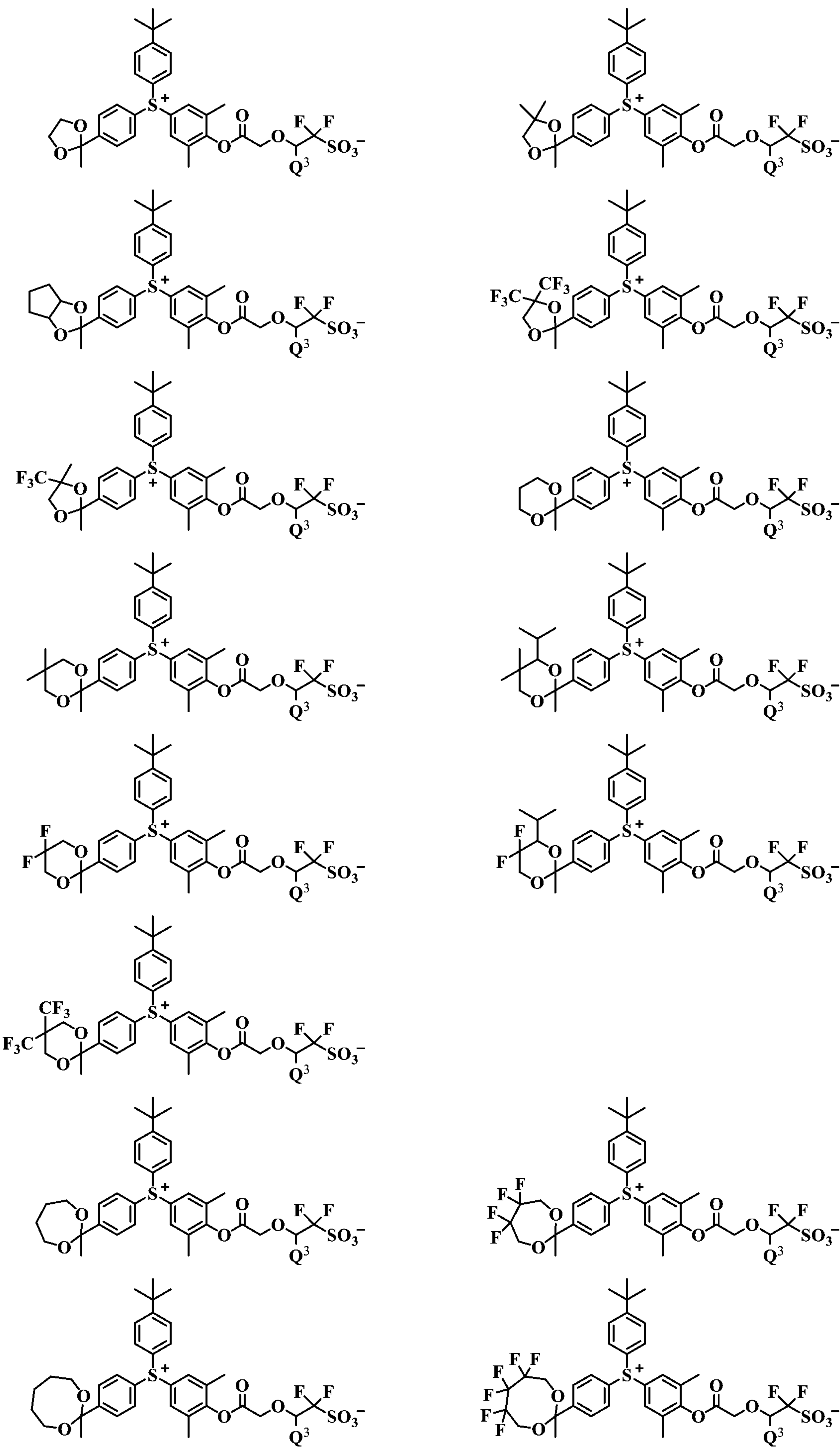
【0061】

[化36]



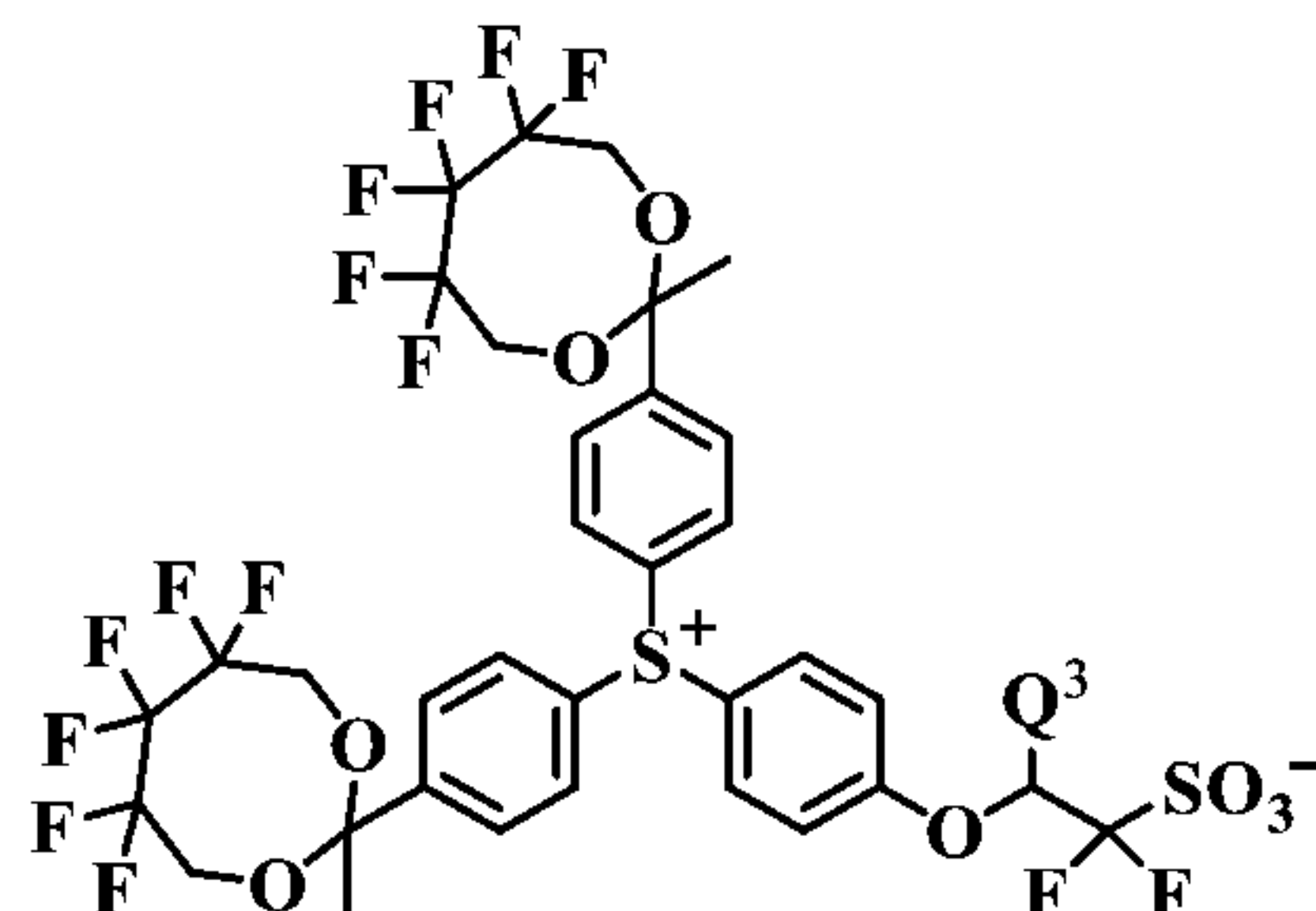
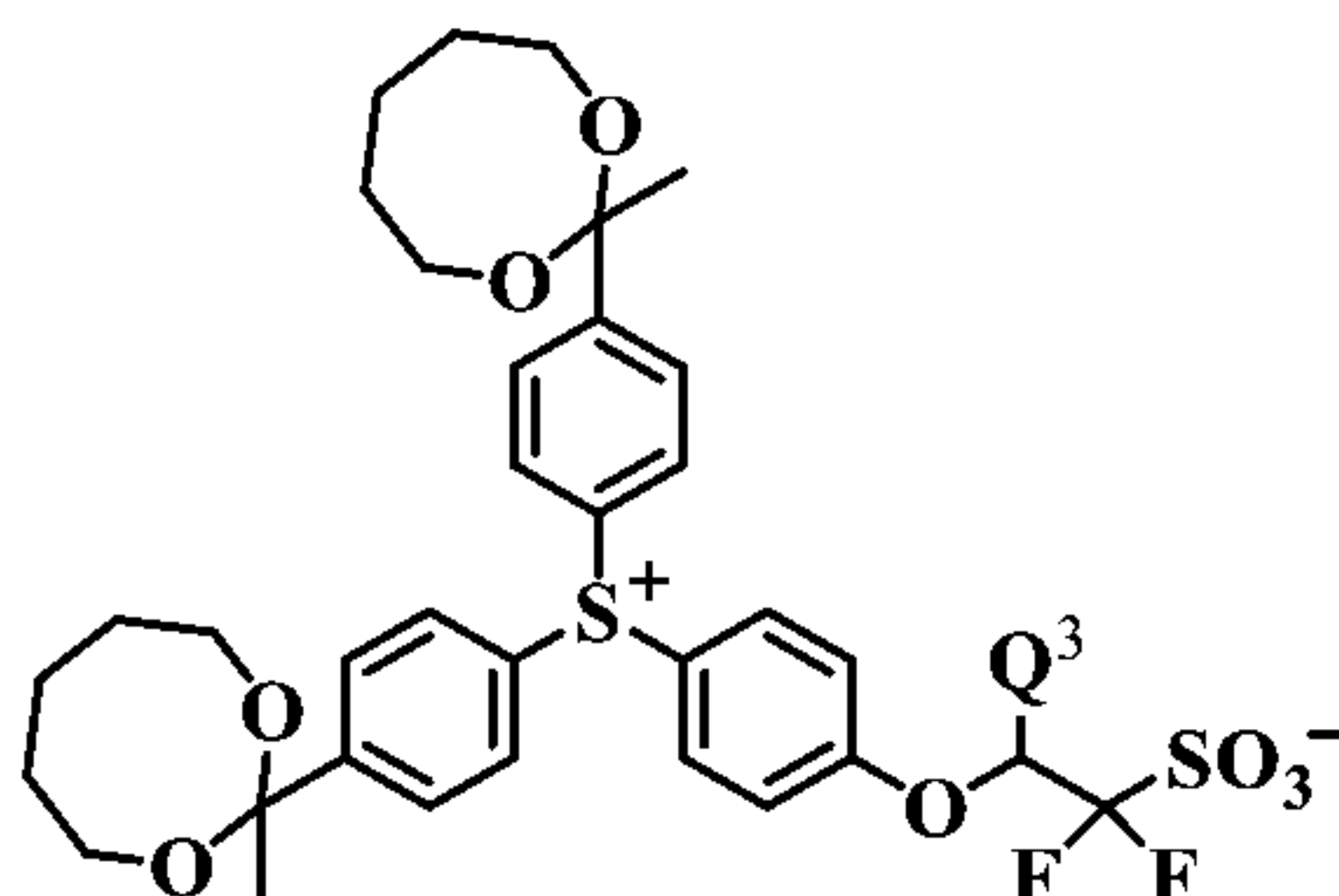
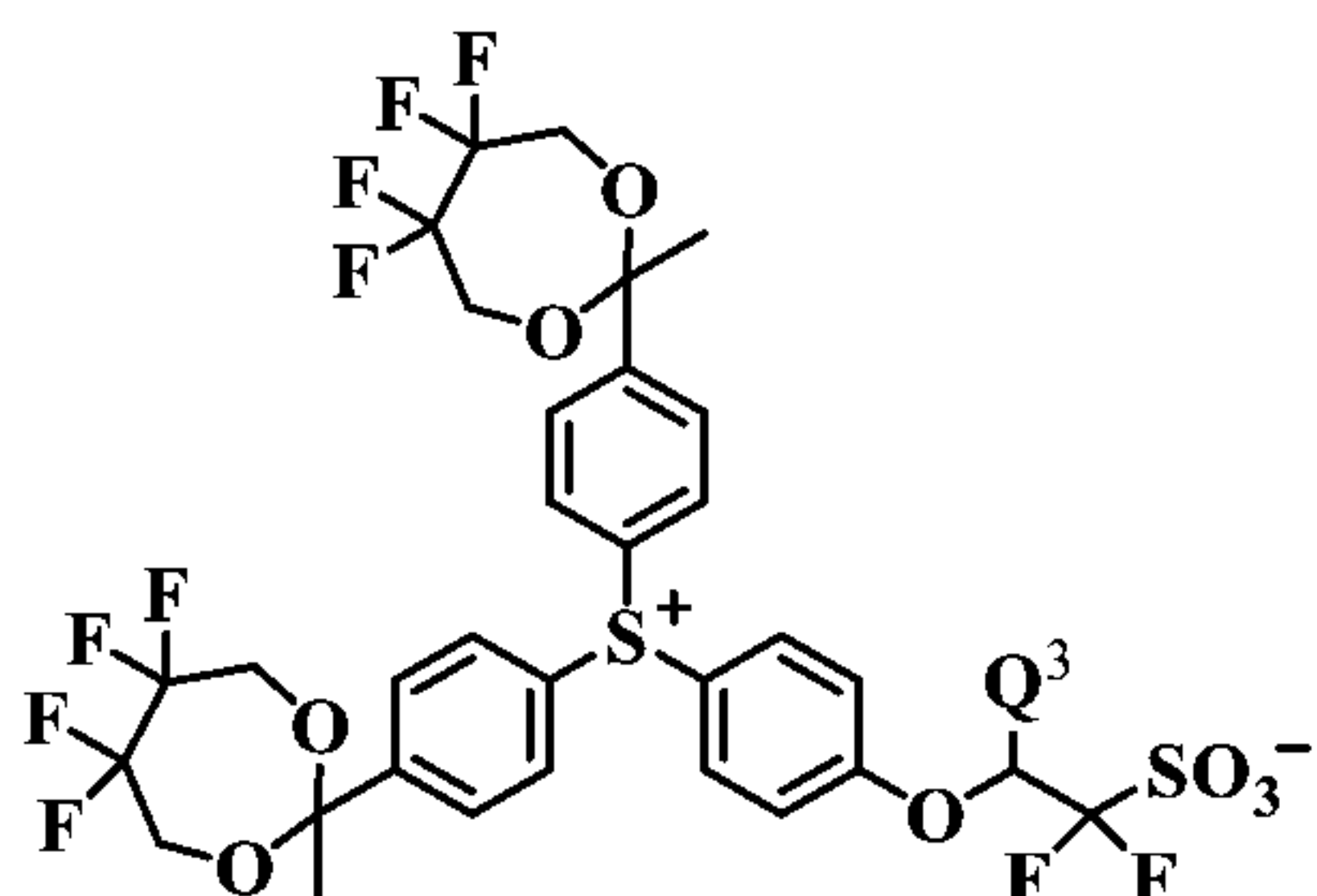
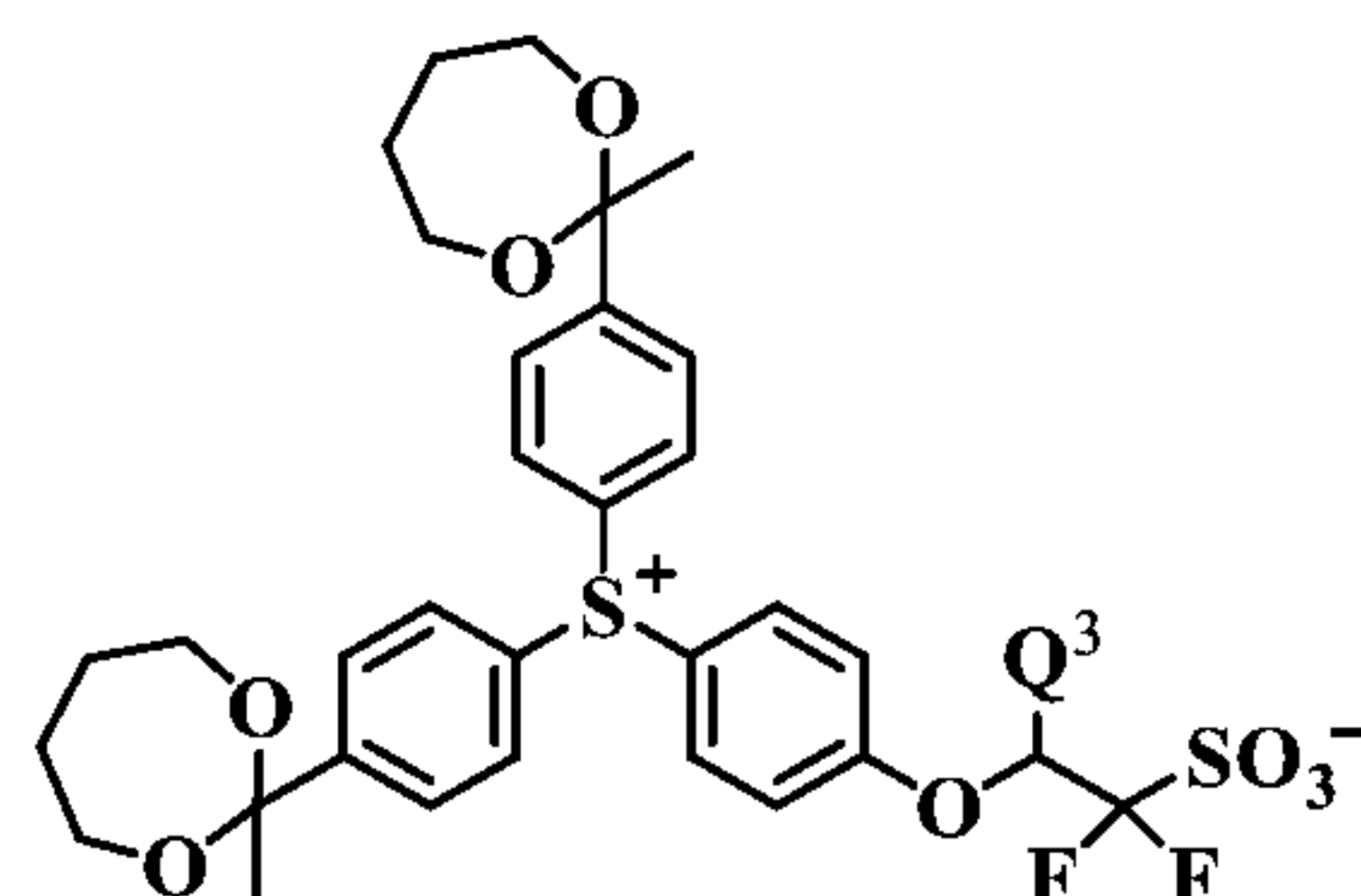
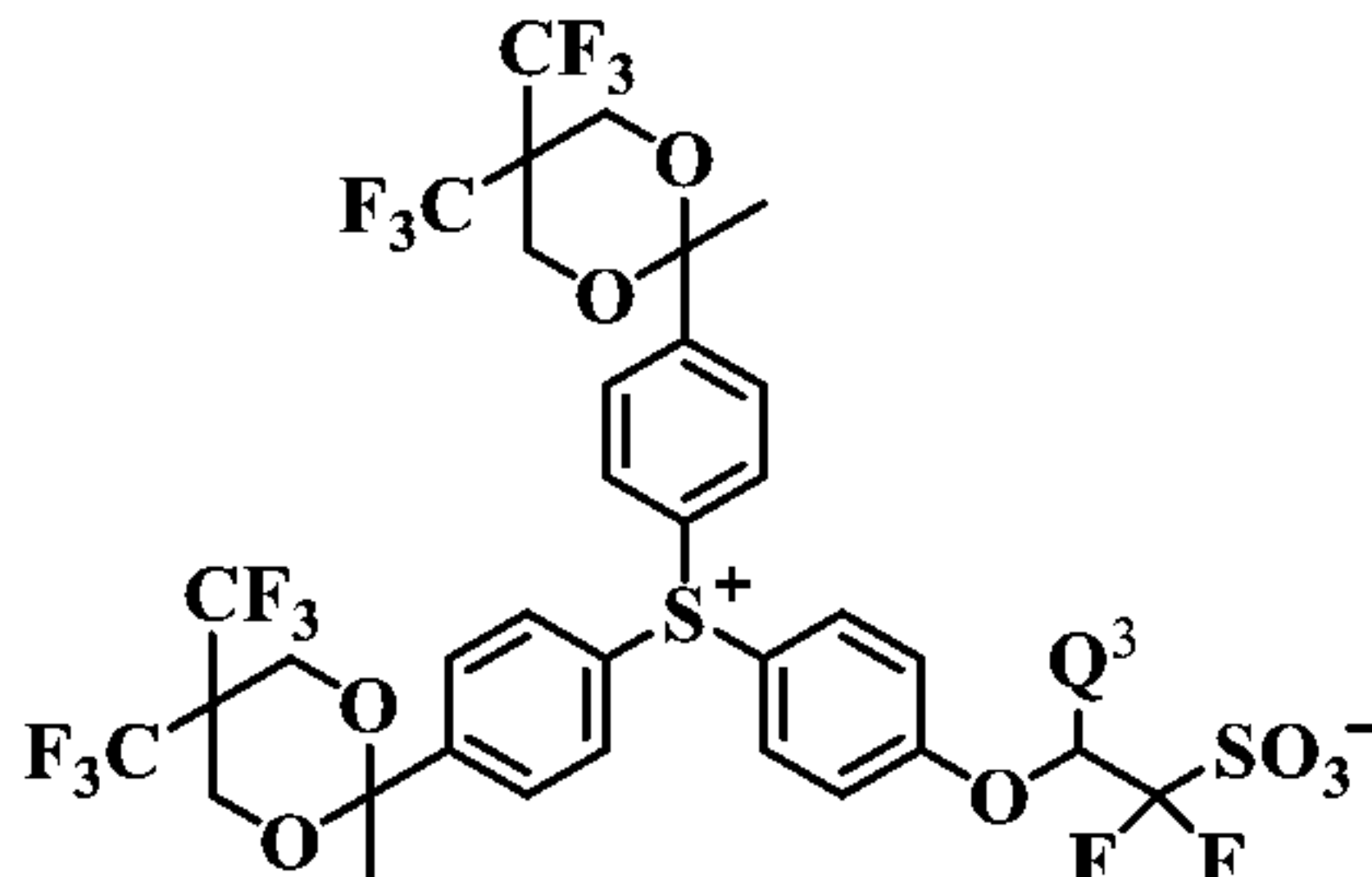
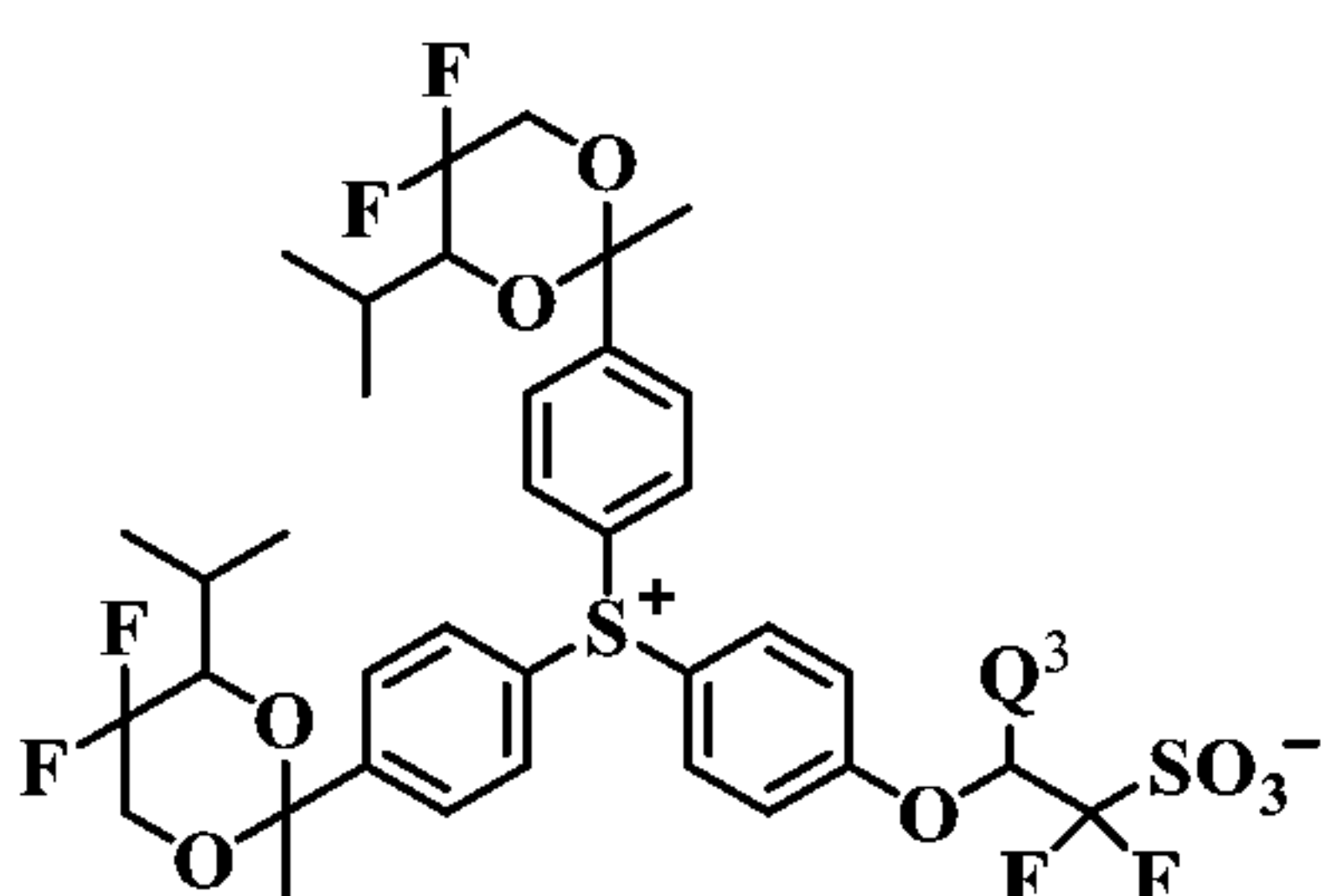
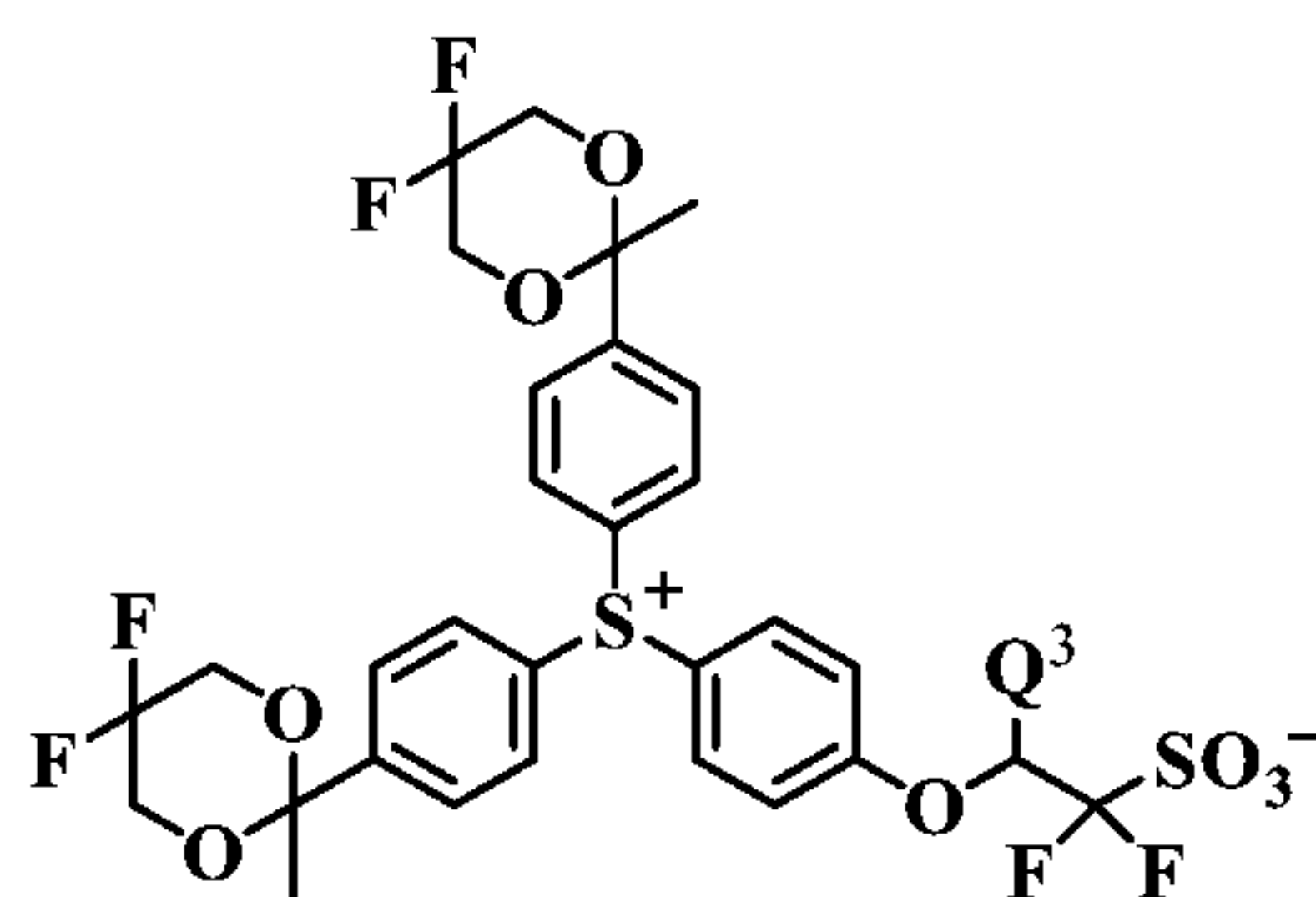
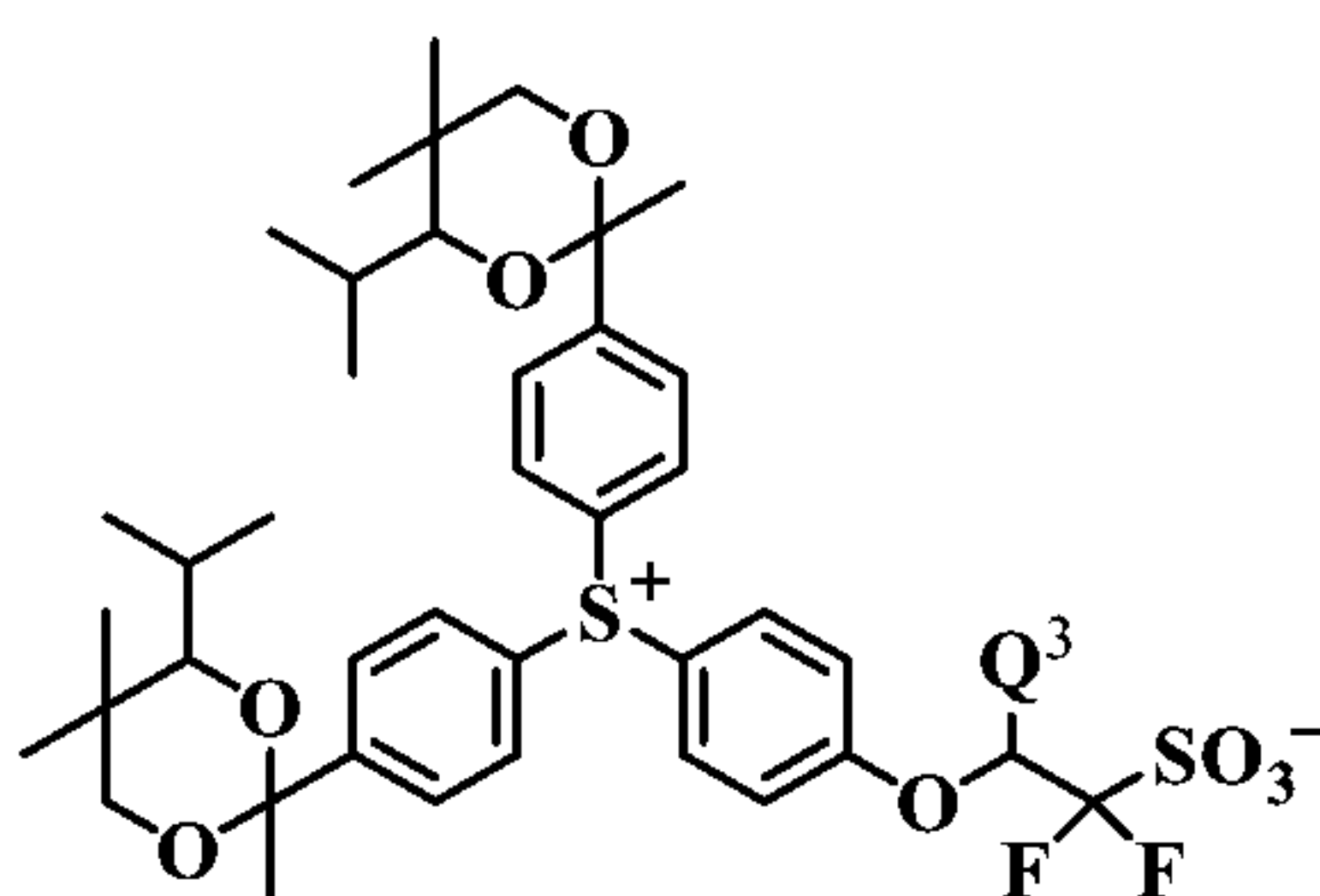
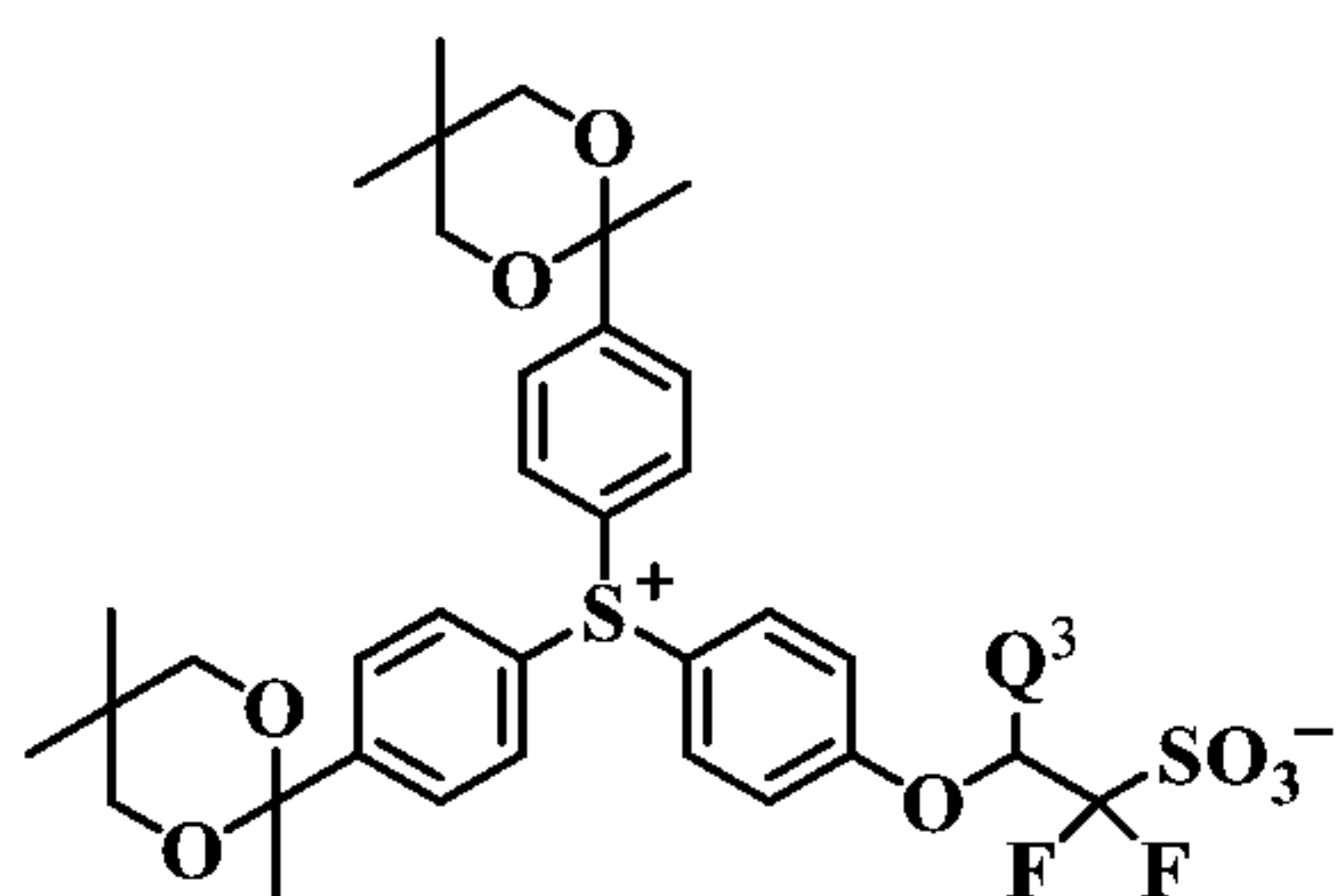
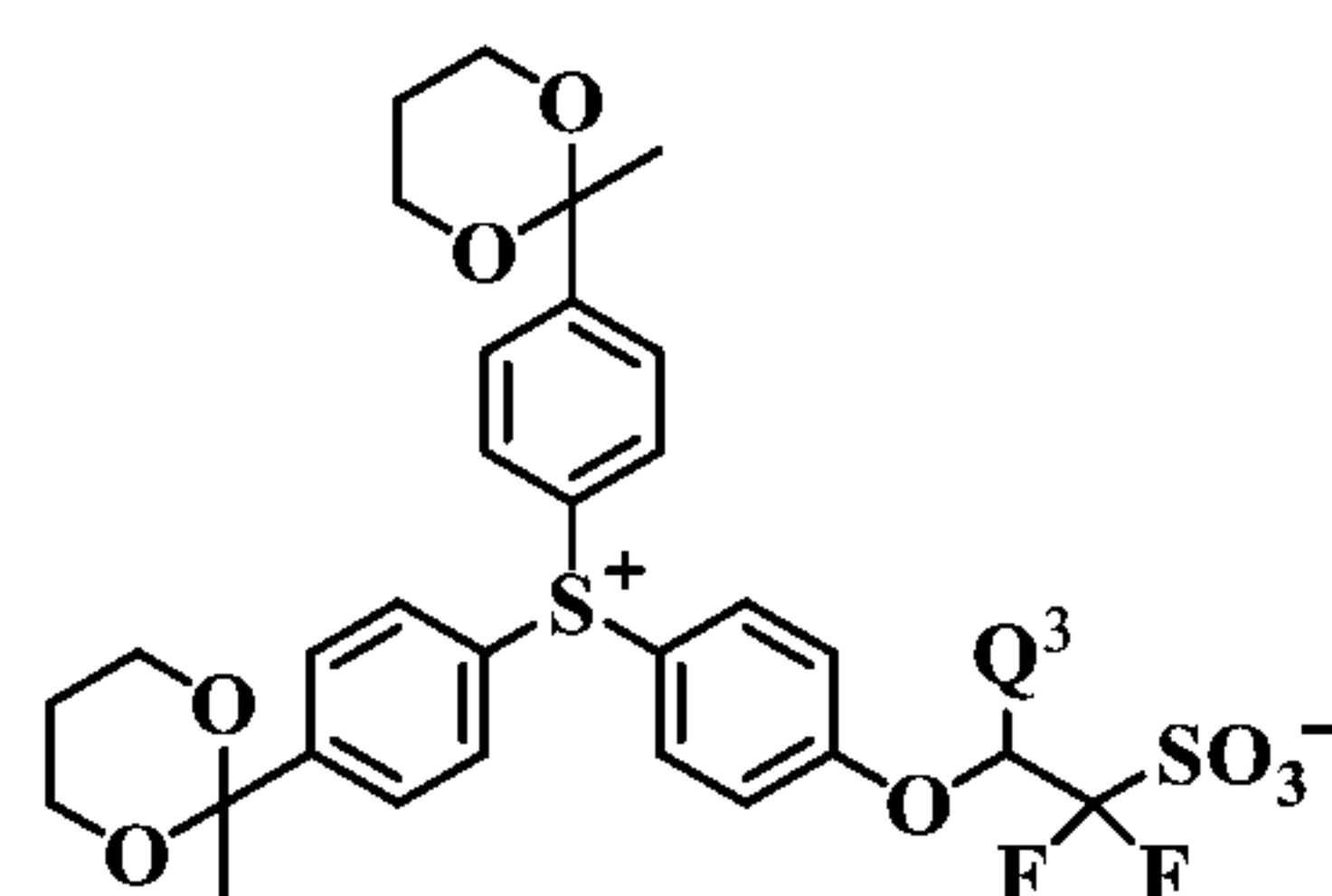
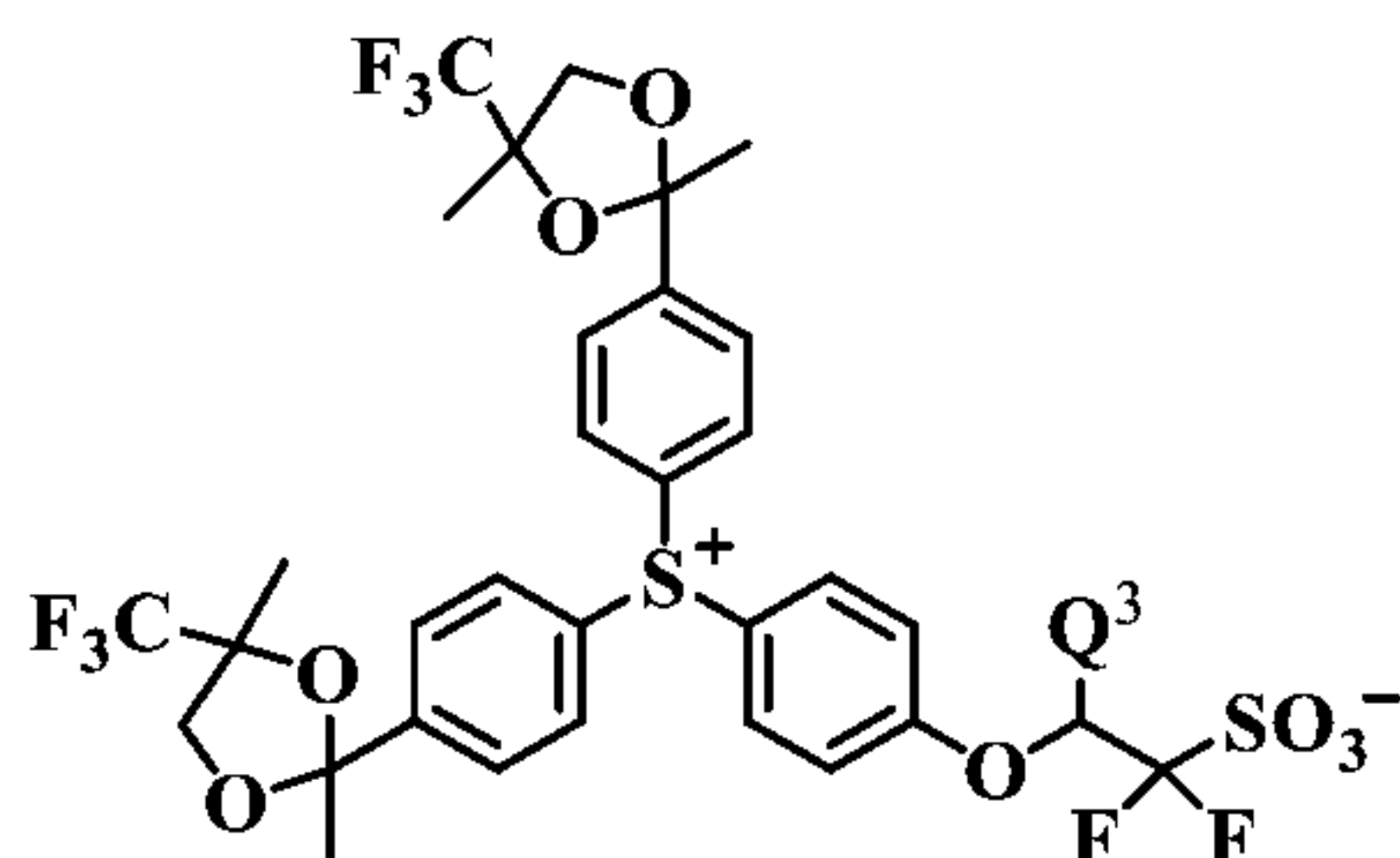
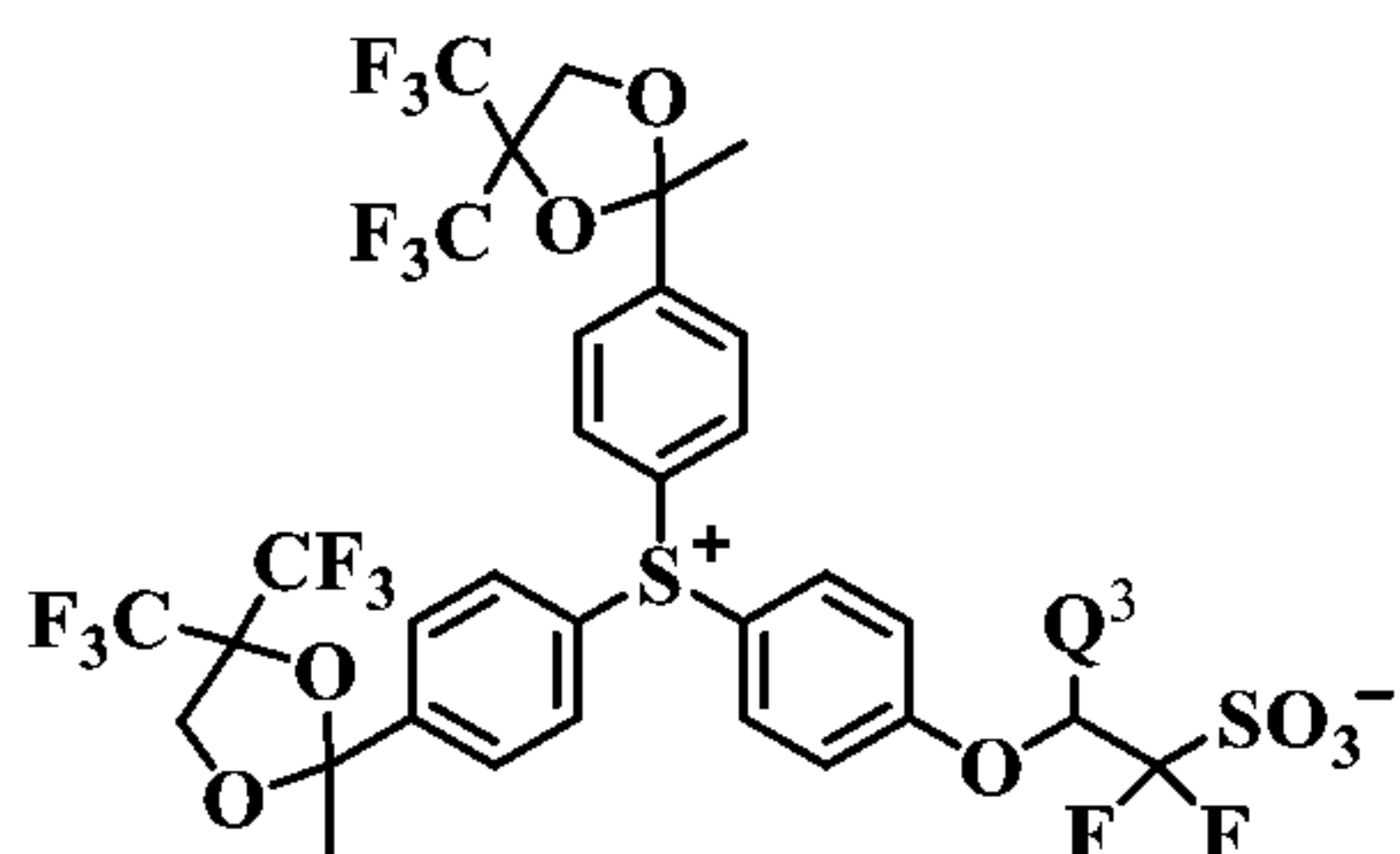
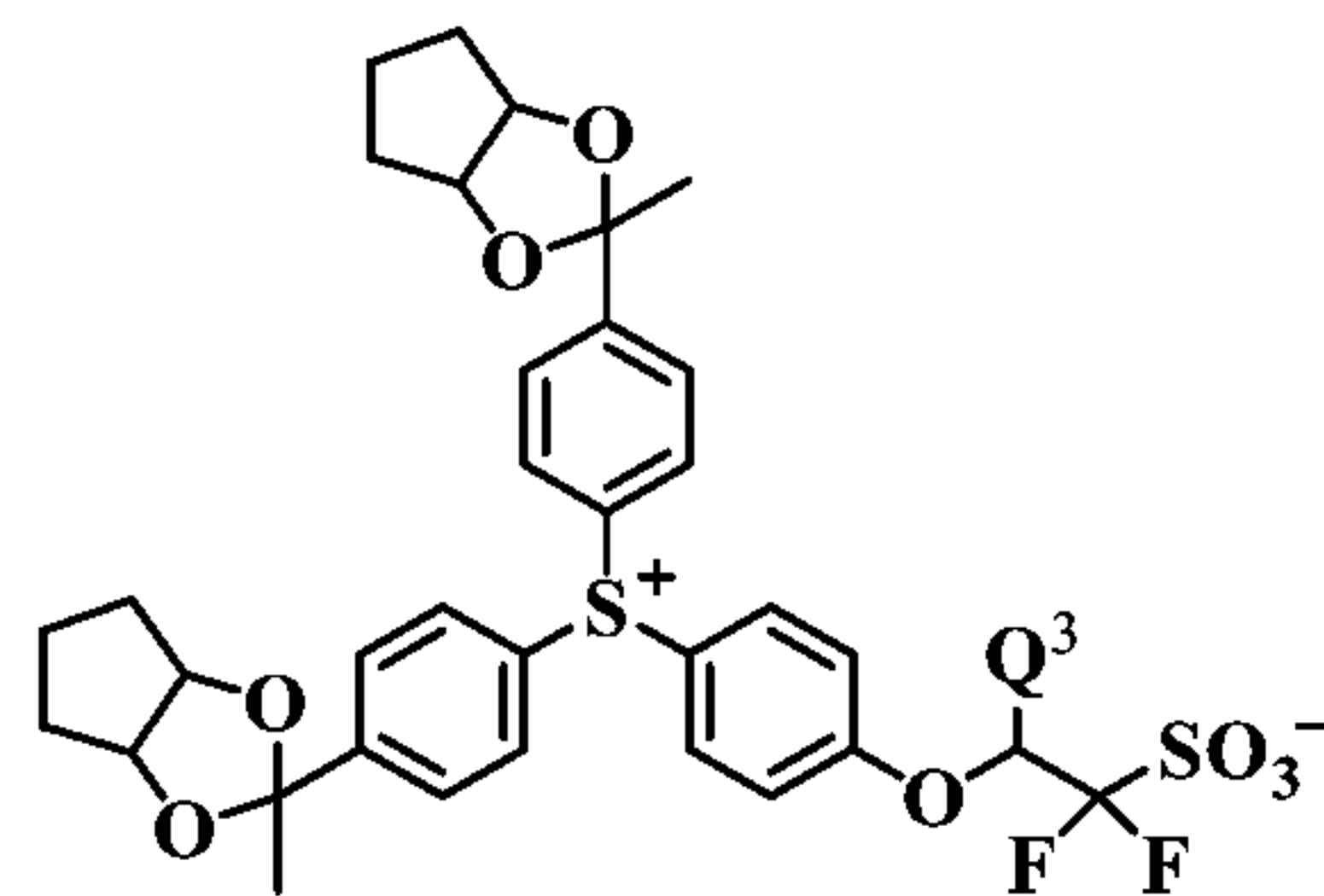
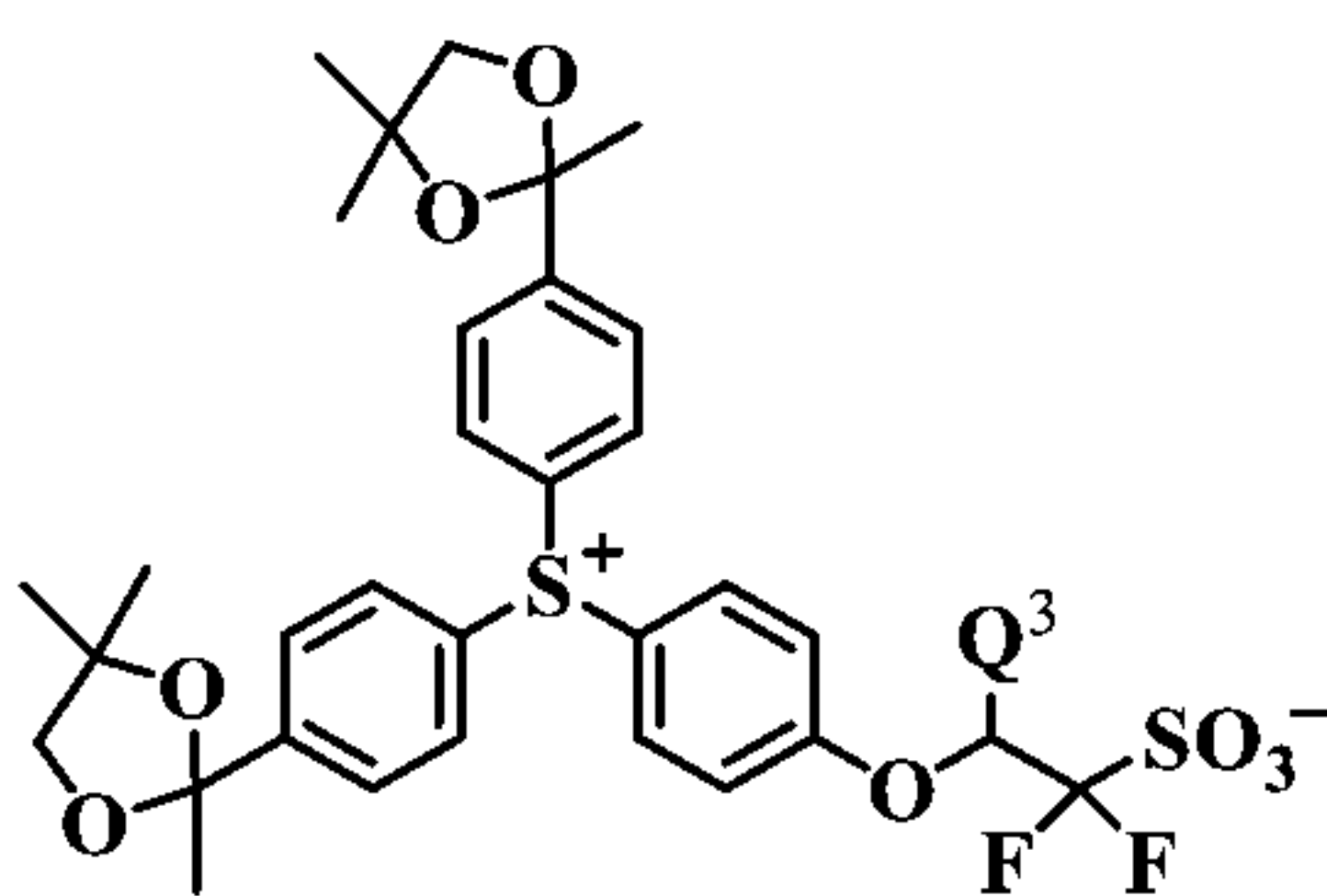
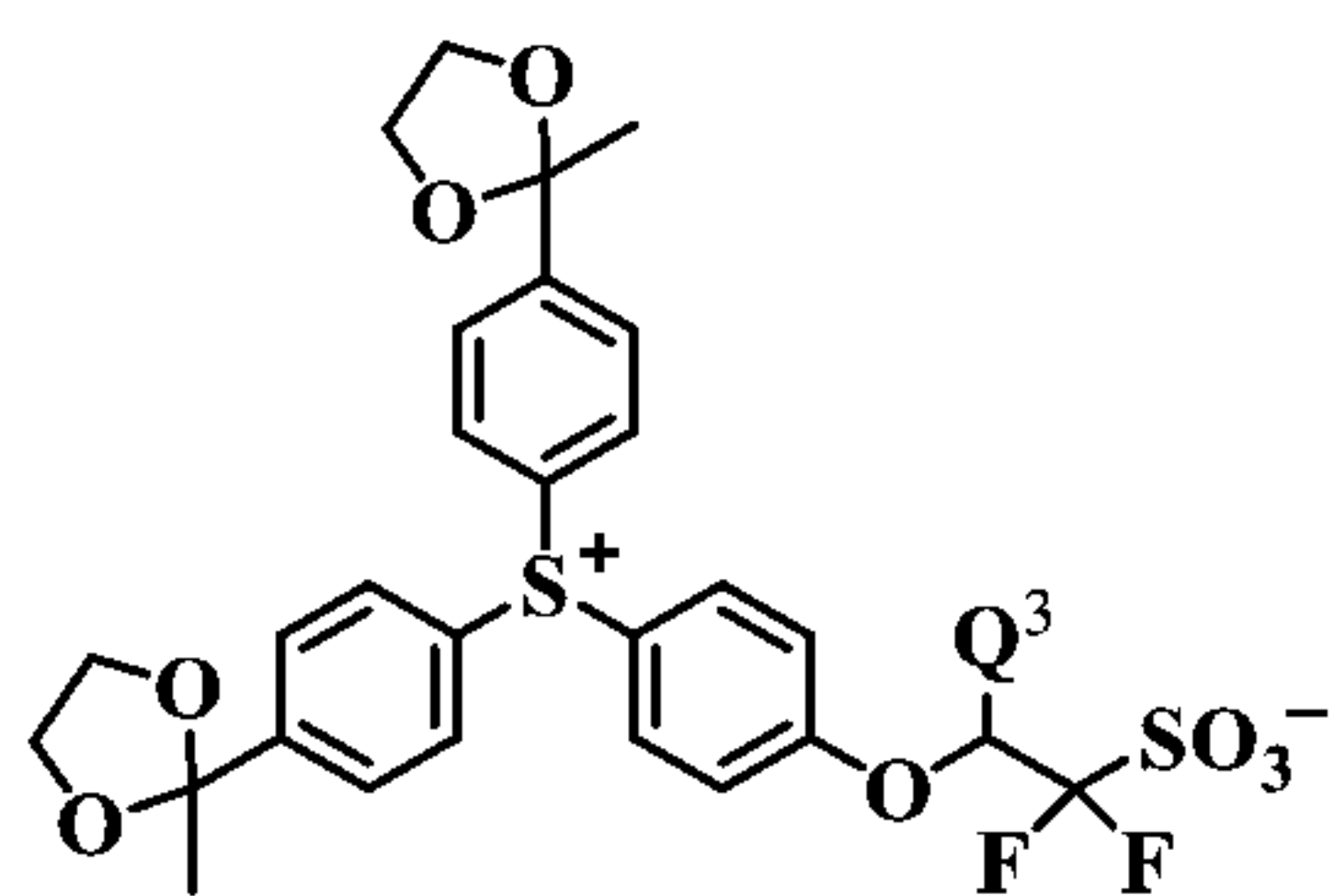
【0062】

[化37]



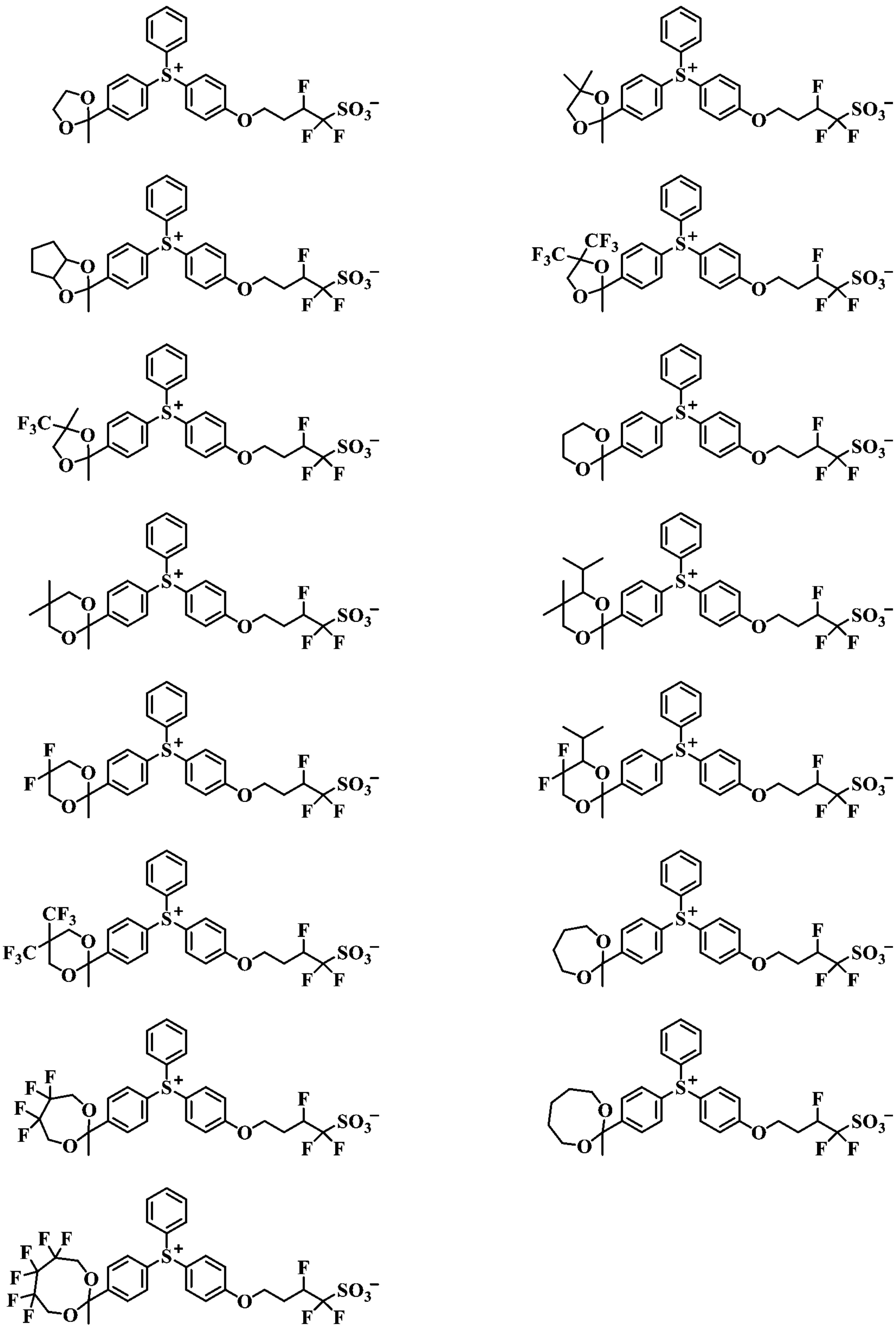
【0063】

[化38]



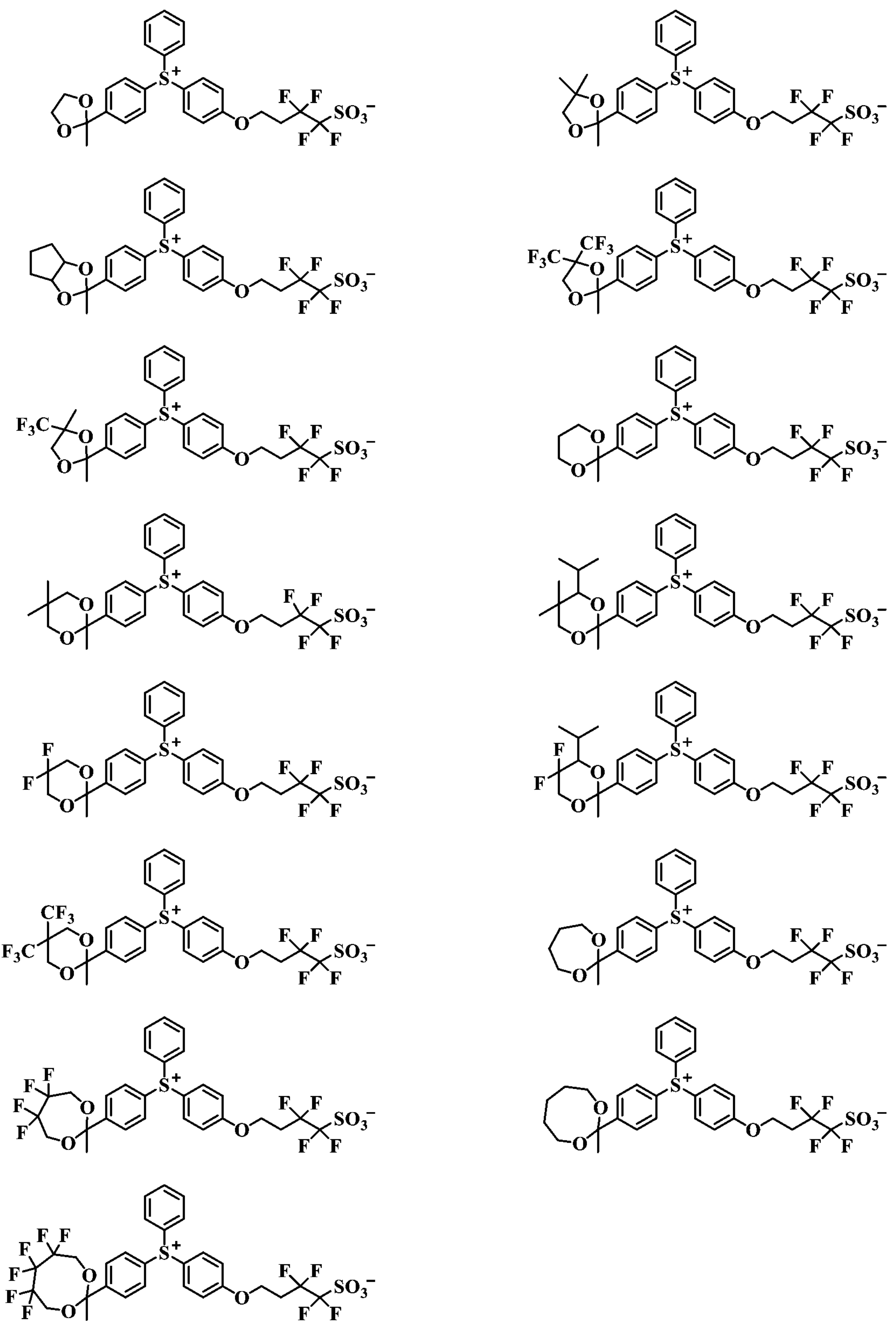
【0064】

[化39]



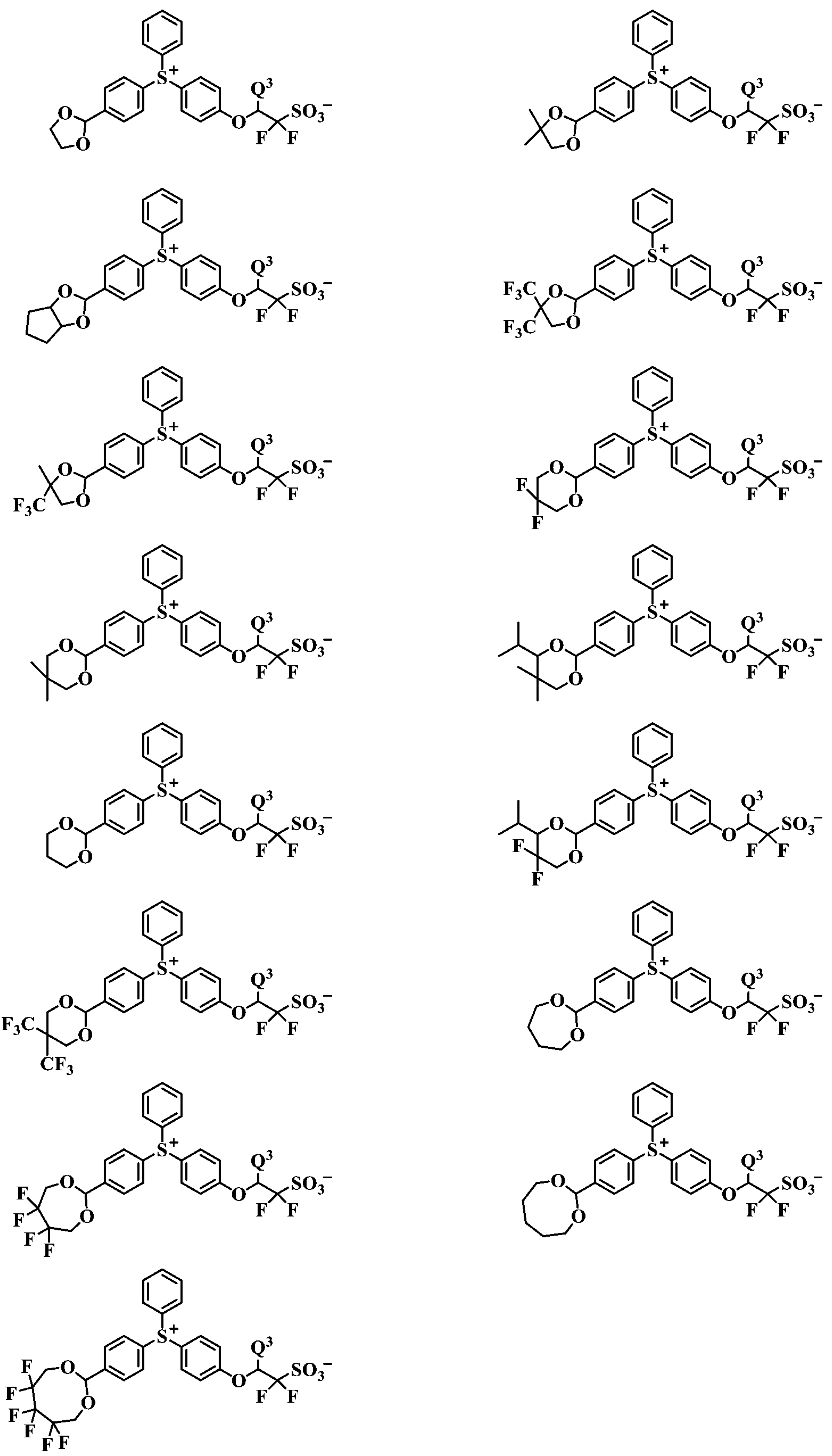
【0065】

[化40]



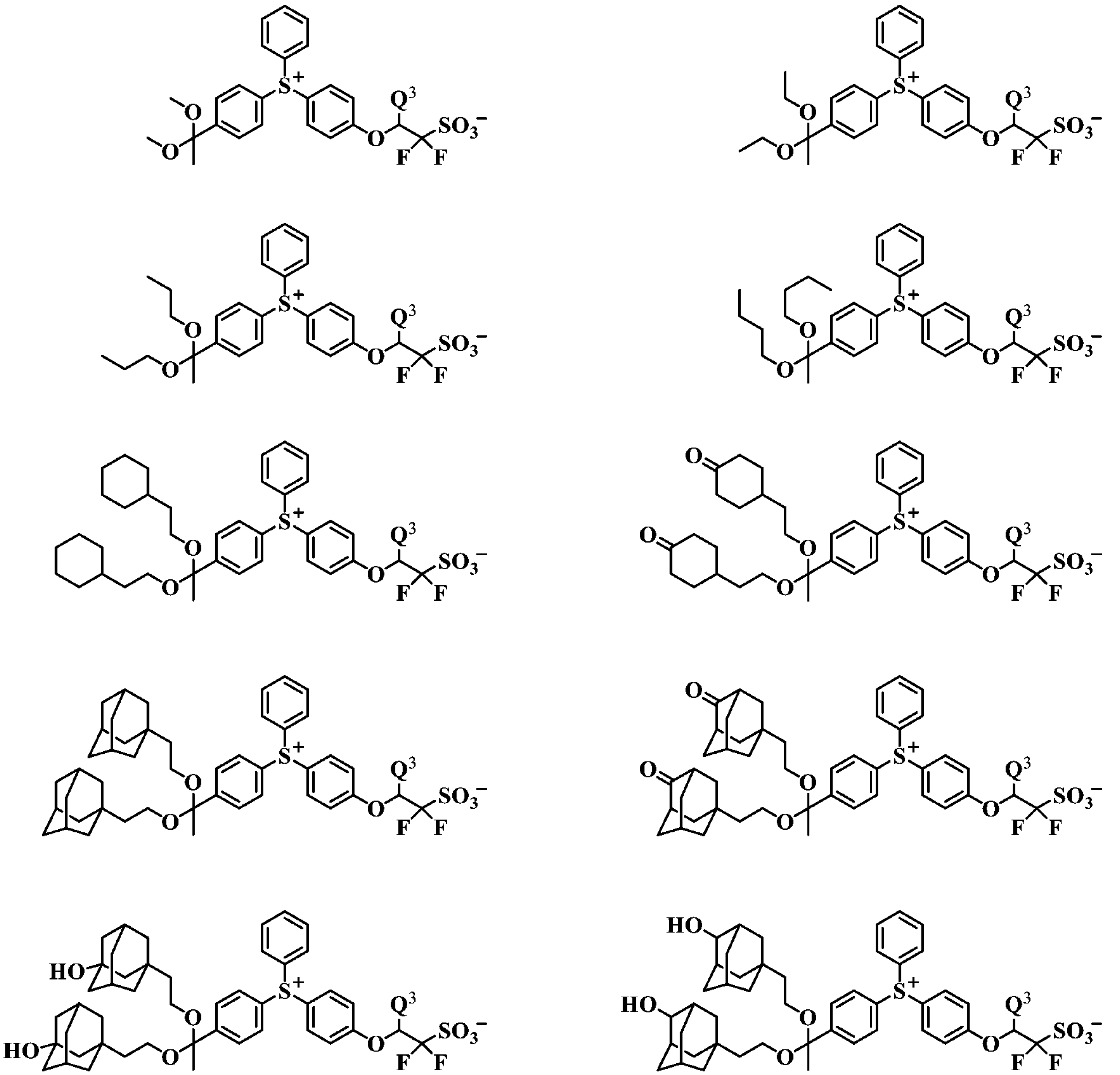
【0066】

[化41]



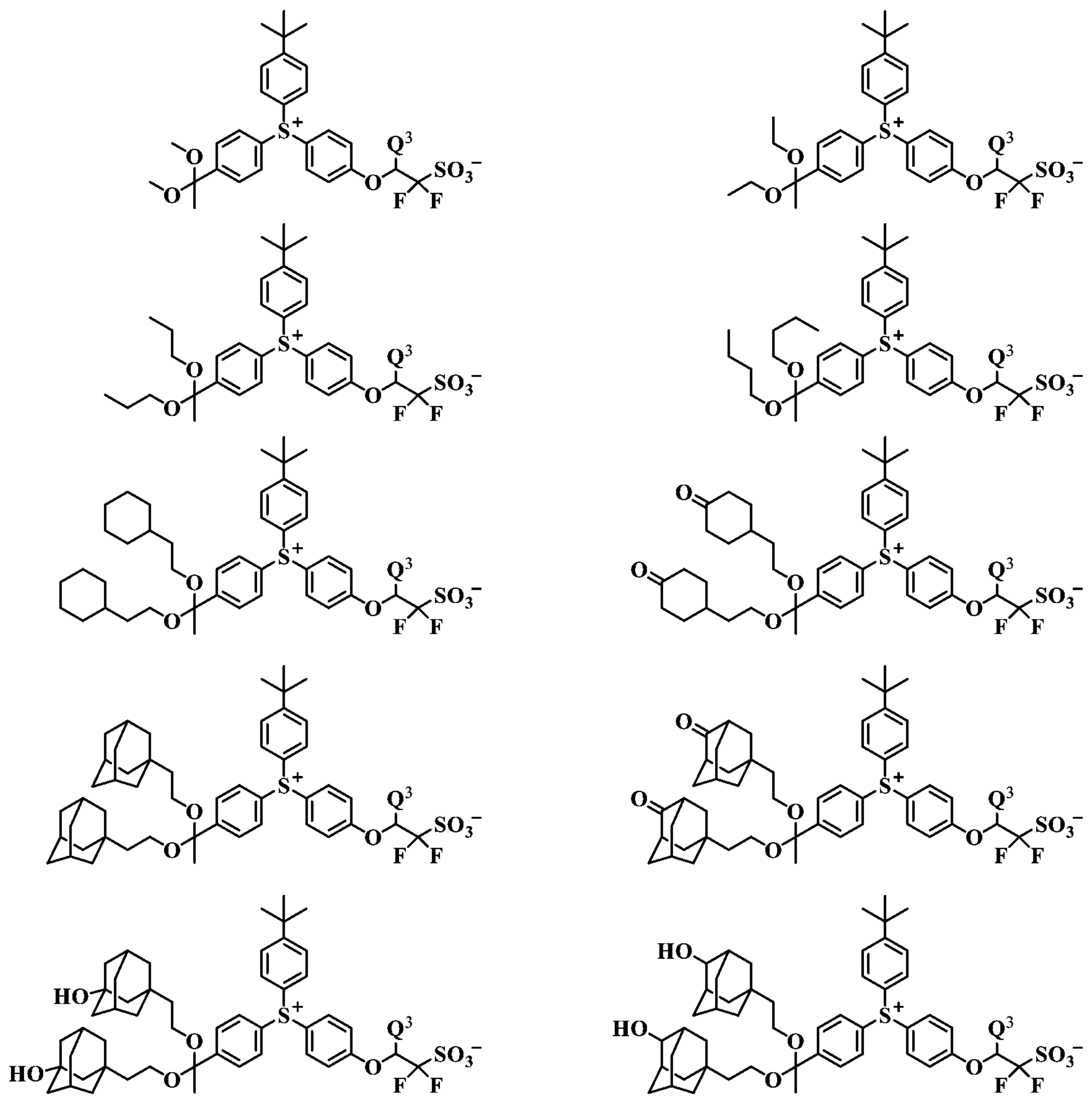
【0067】

[化42]



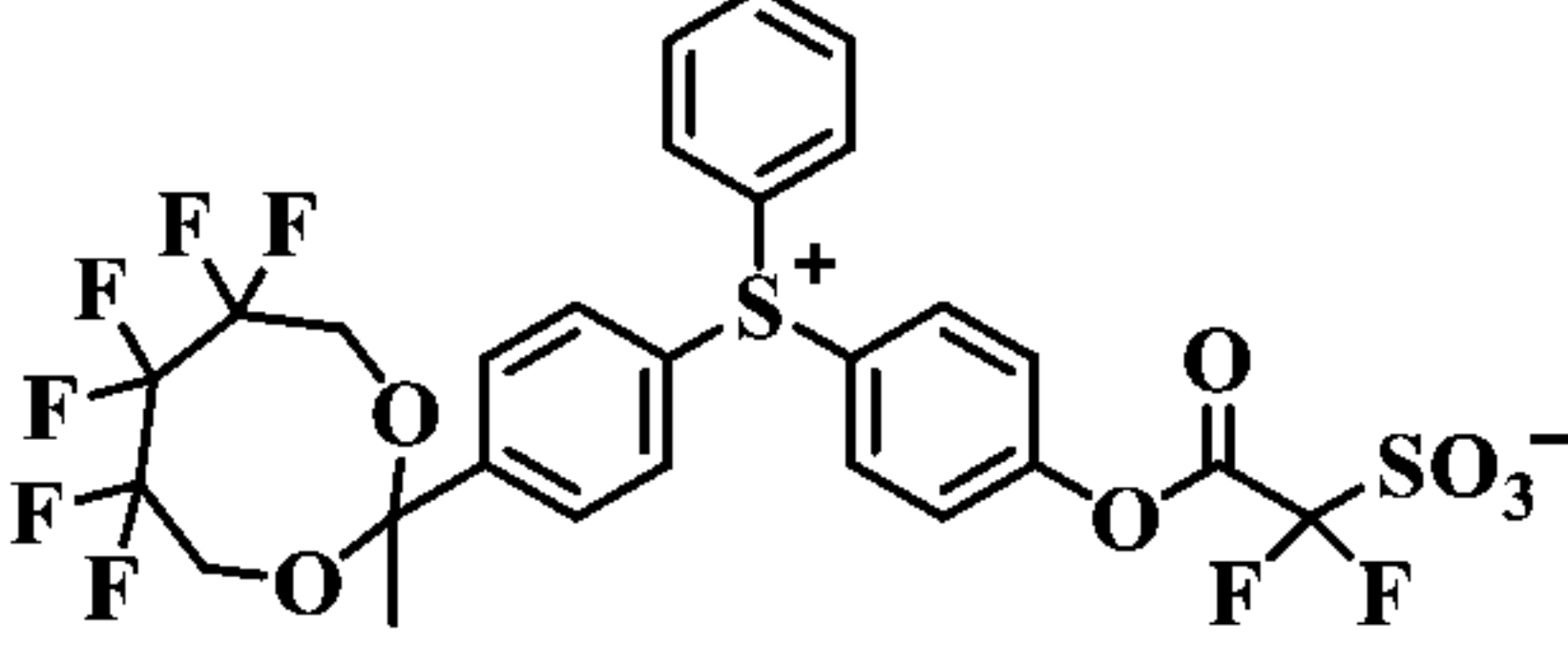
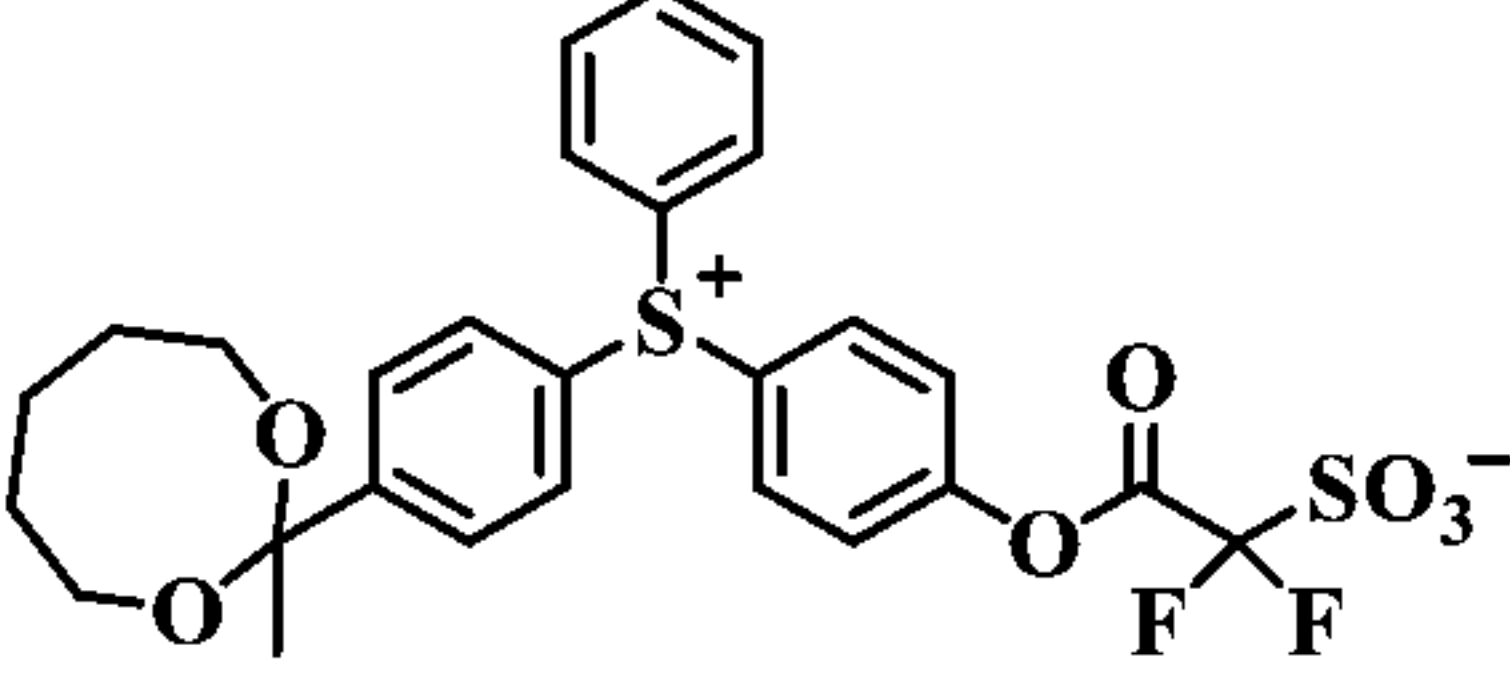
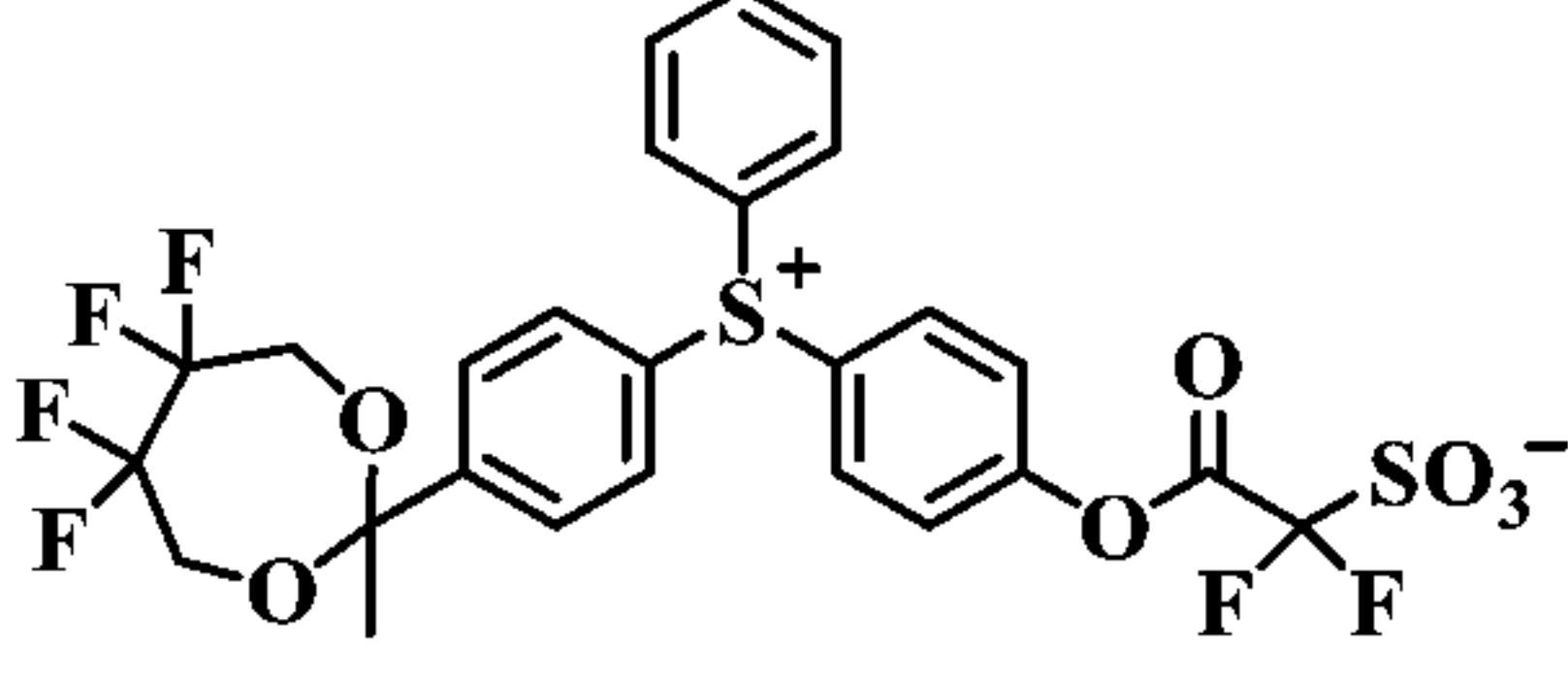
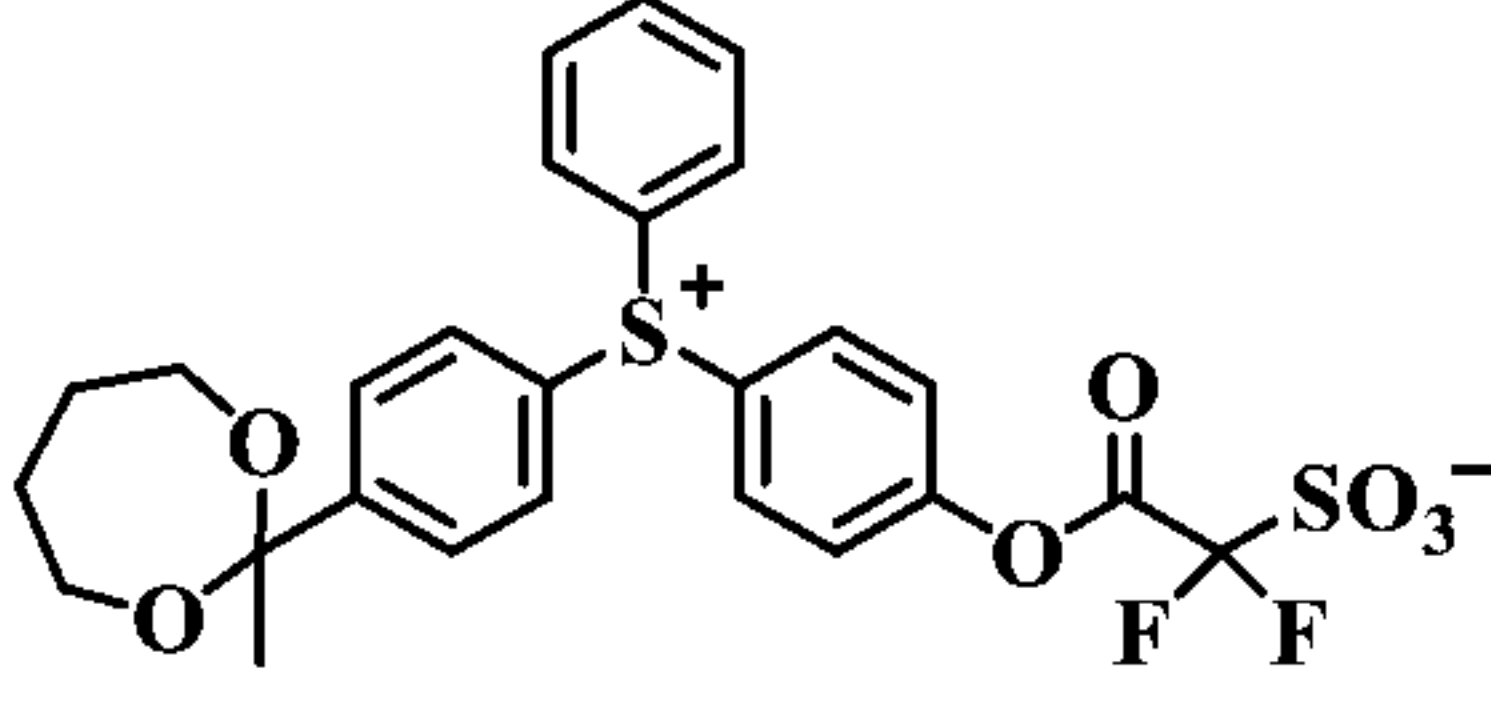
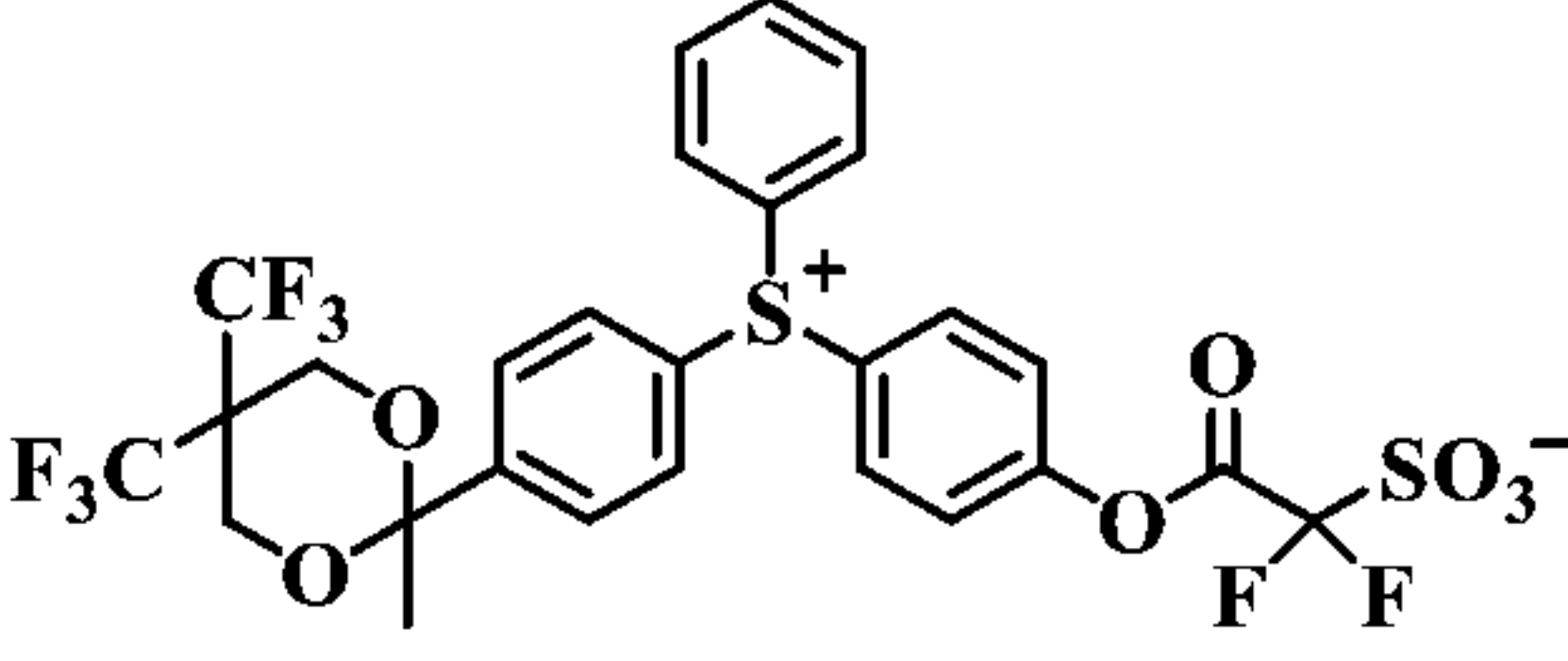
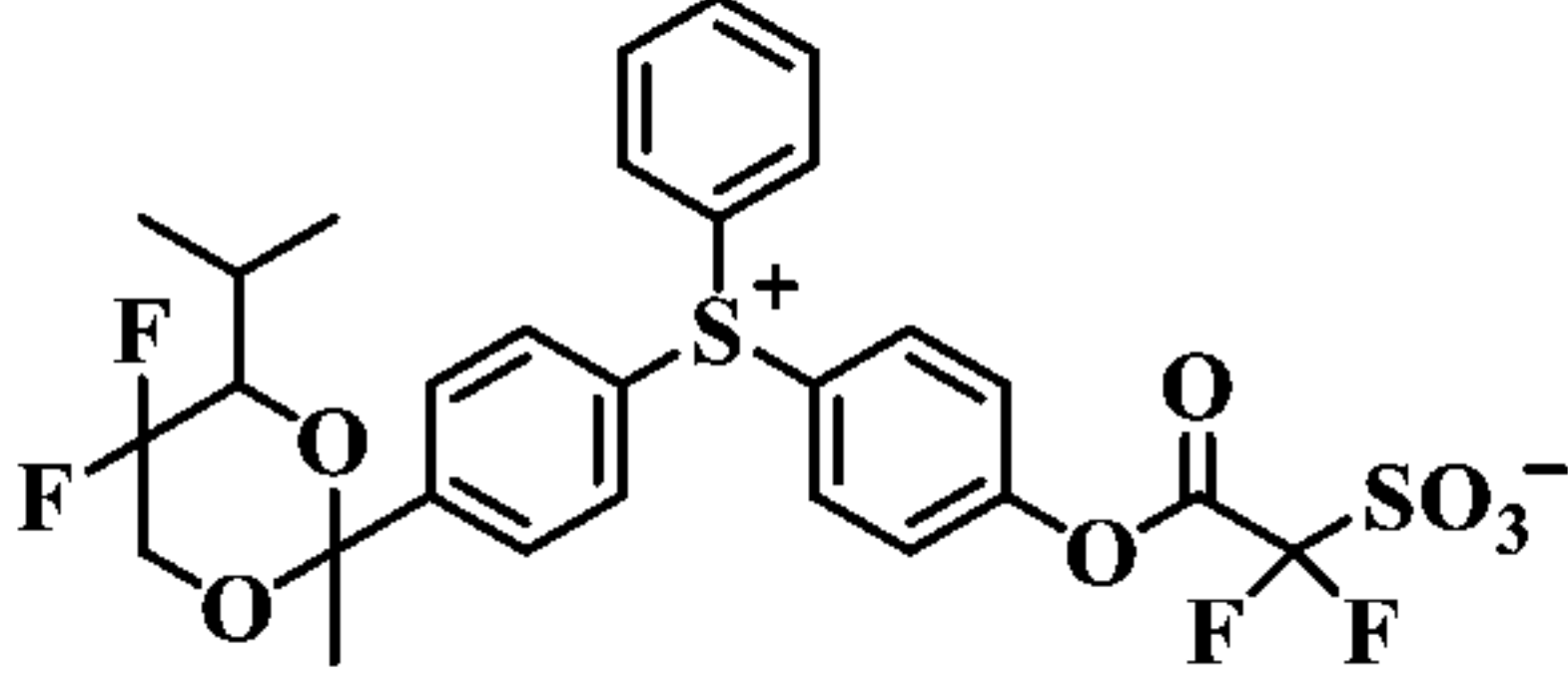
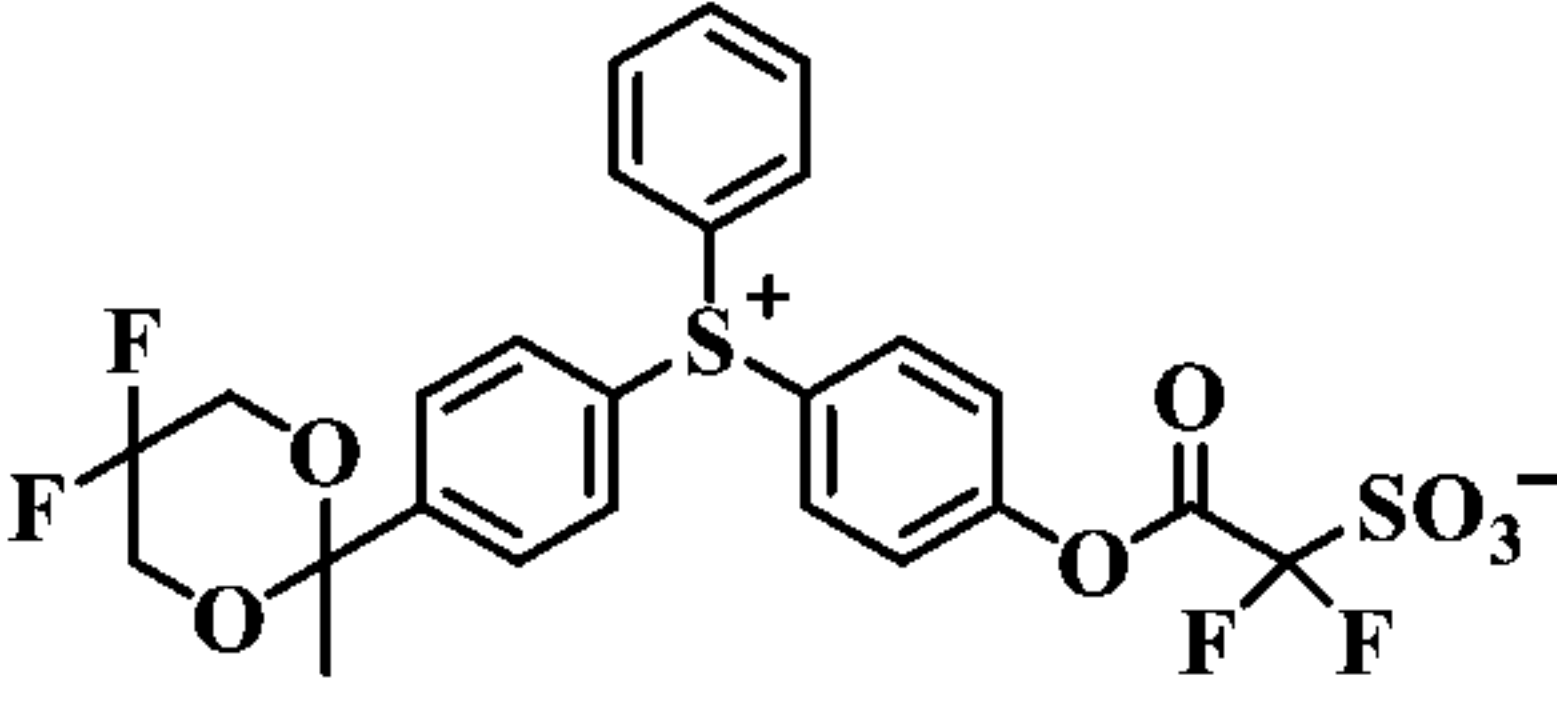
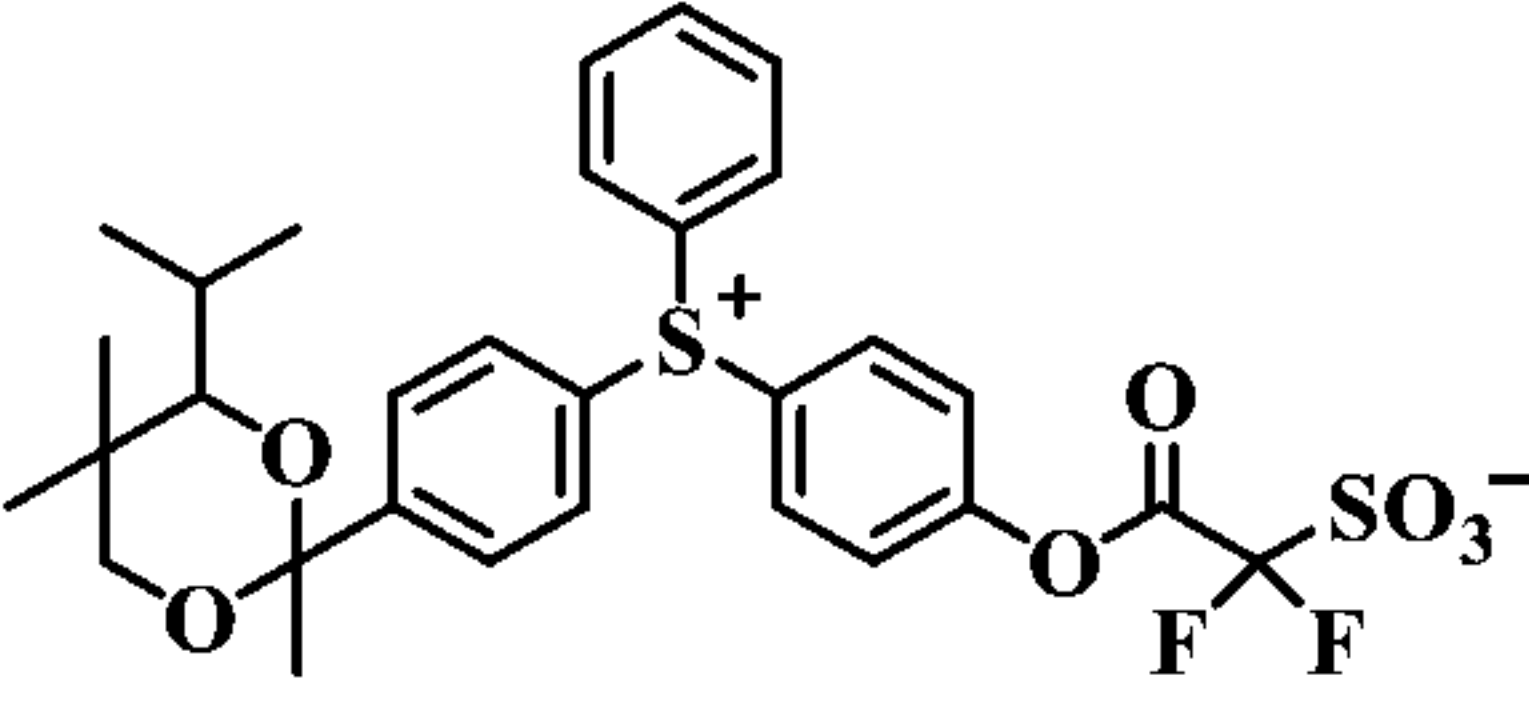
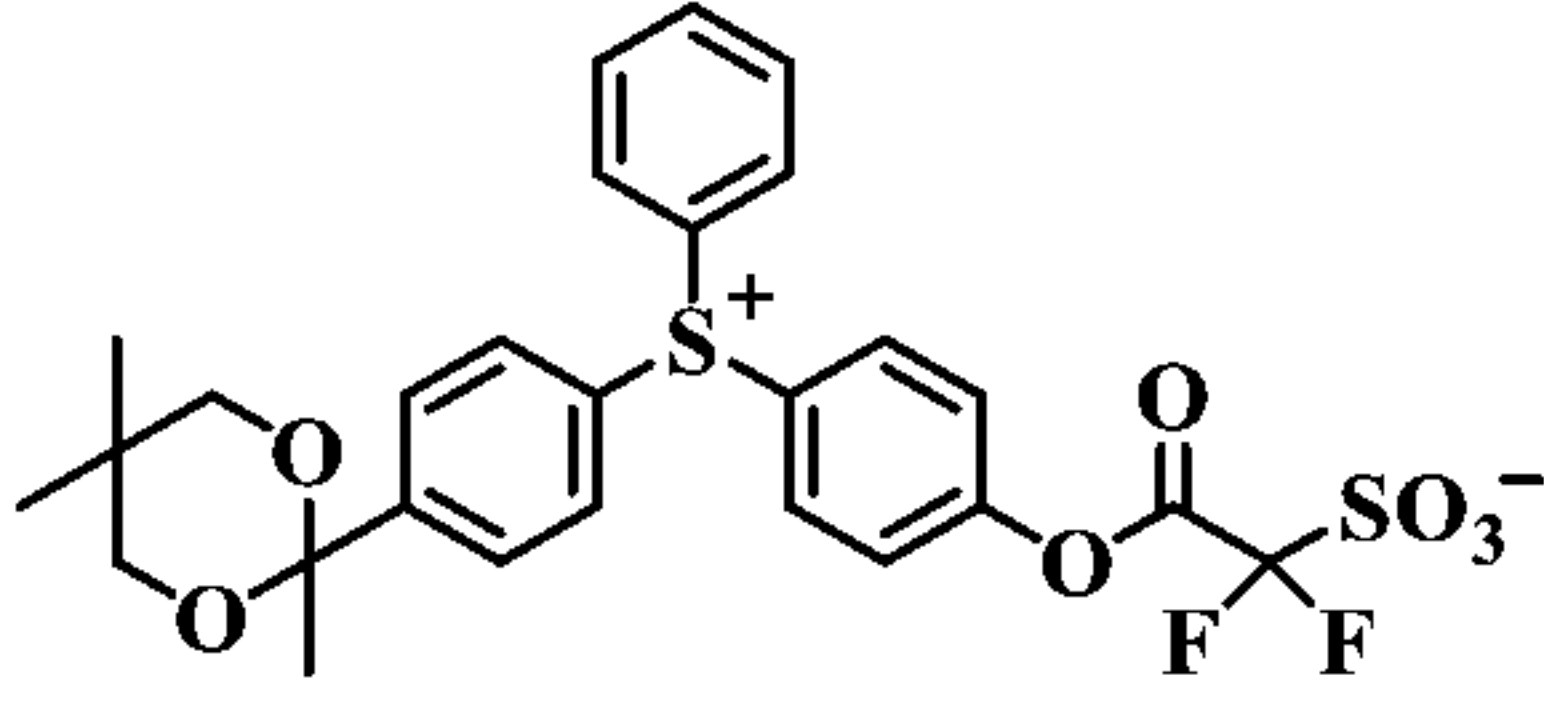
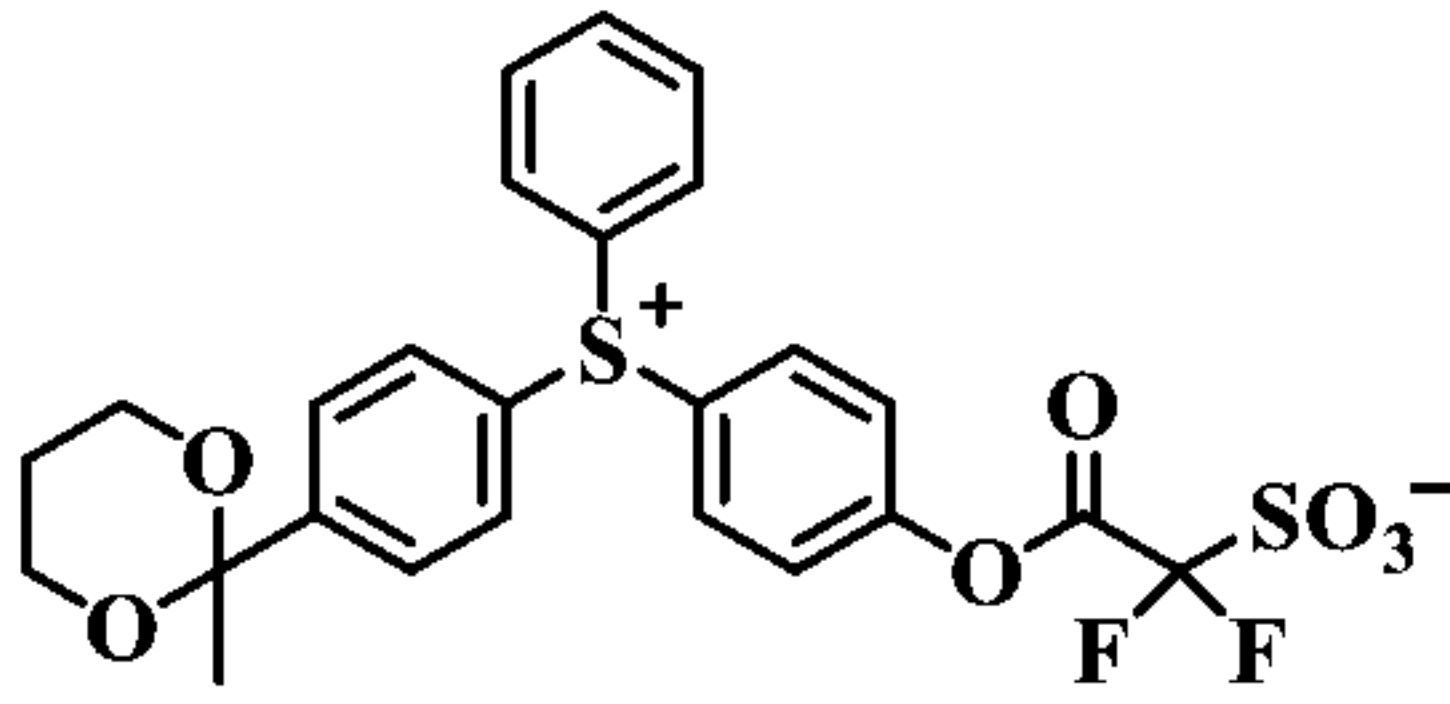
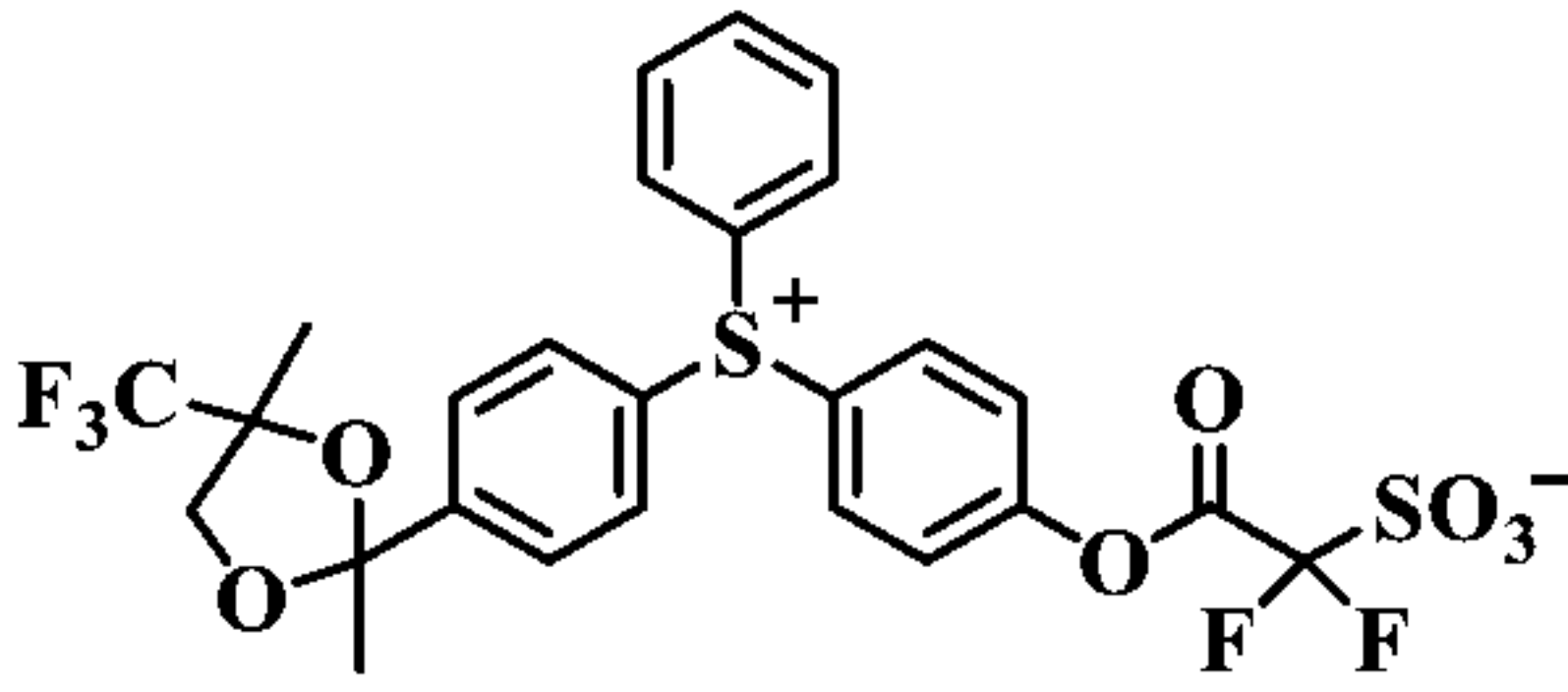
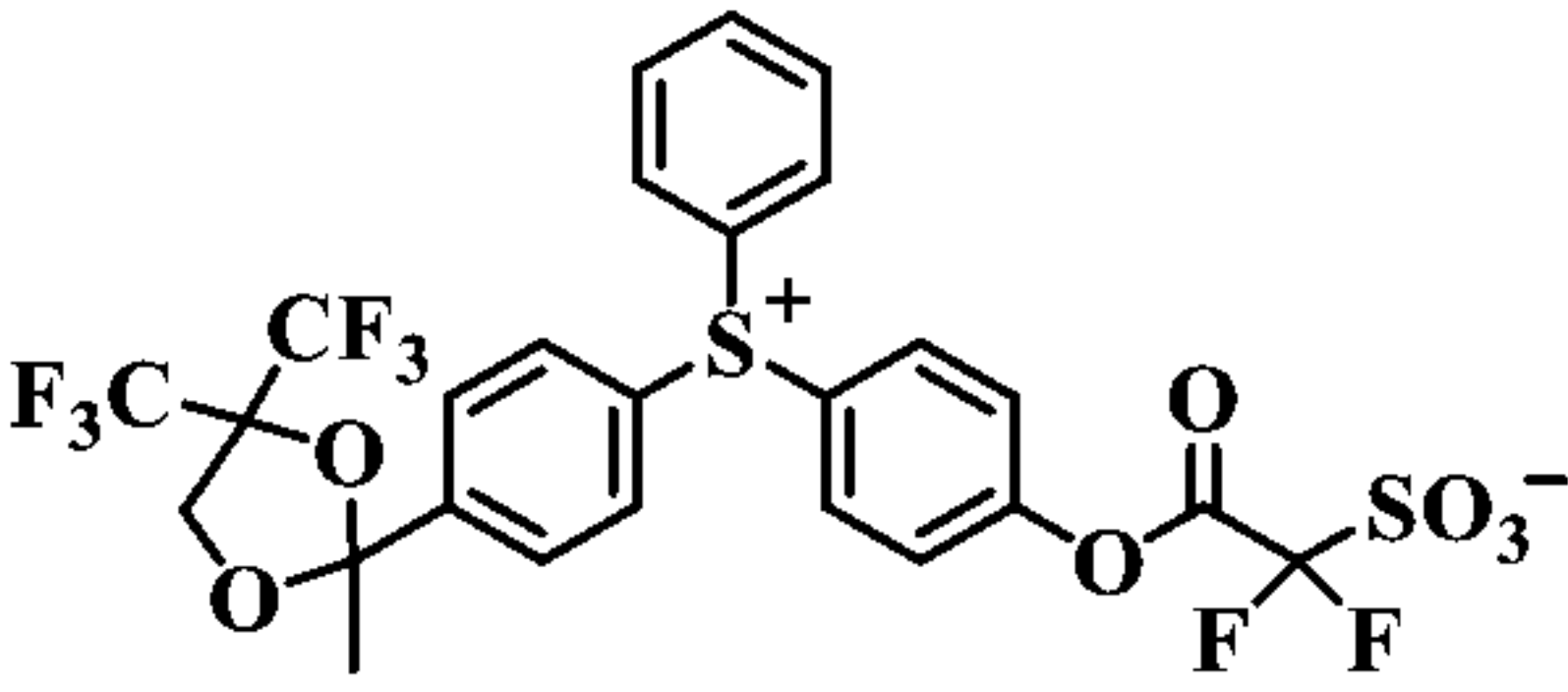
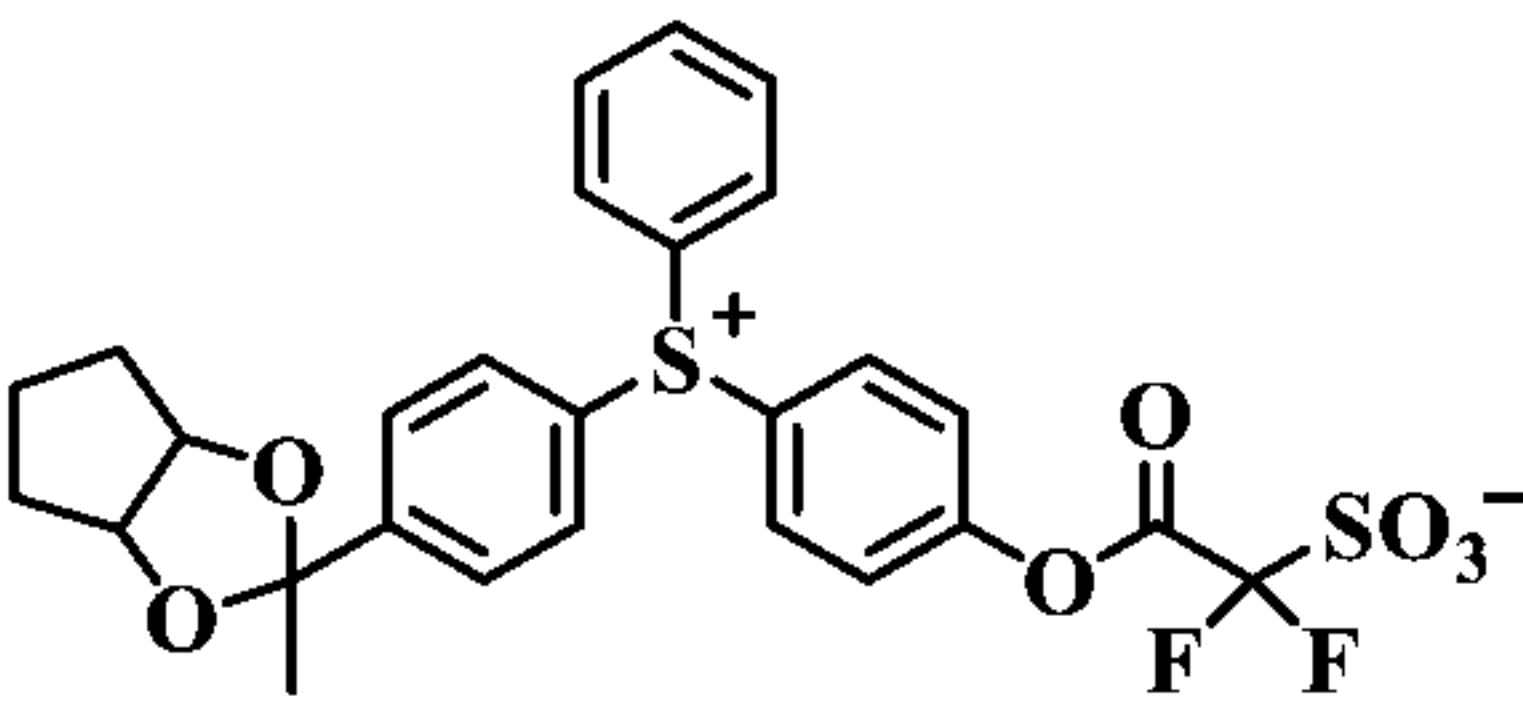
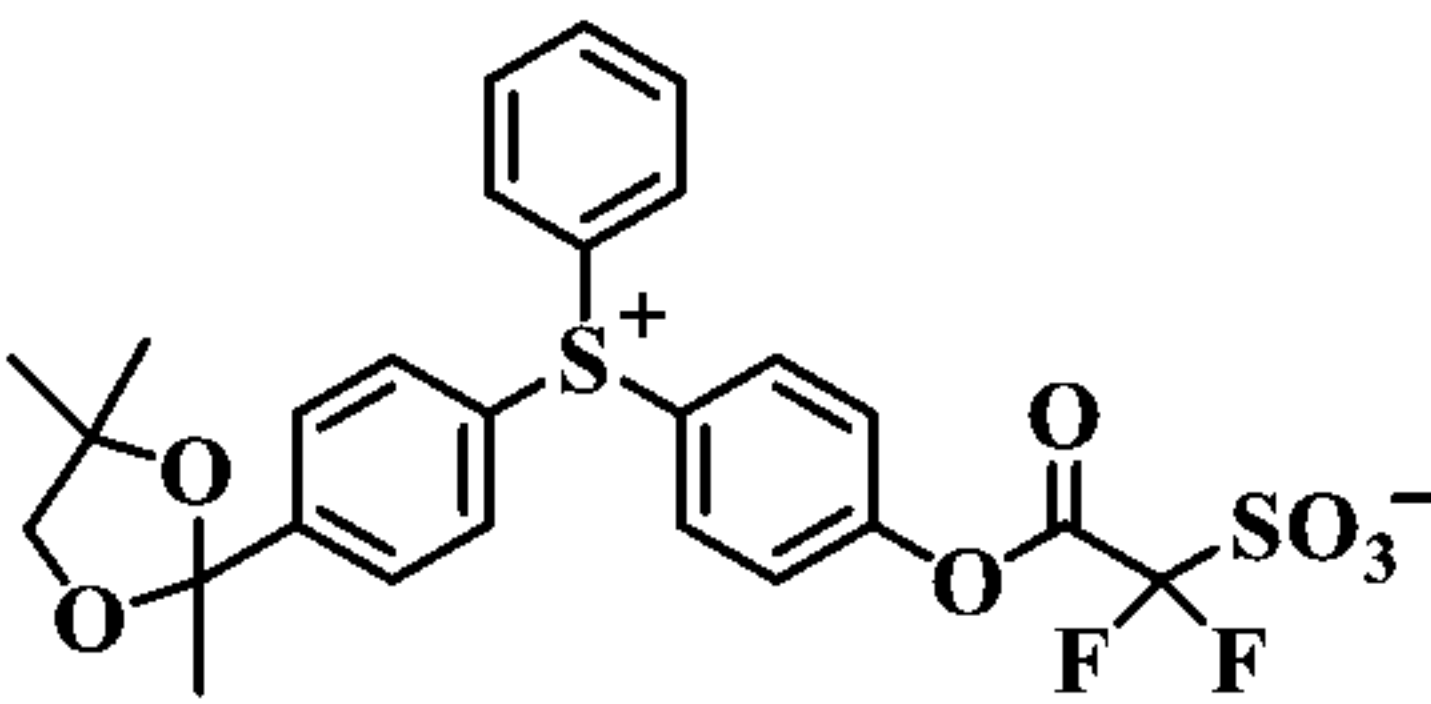
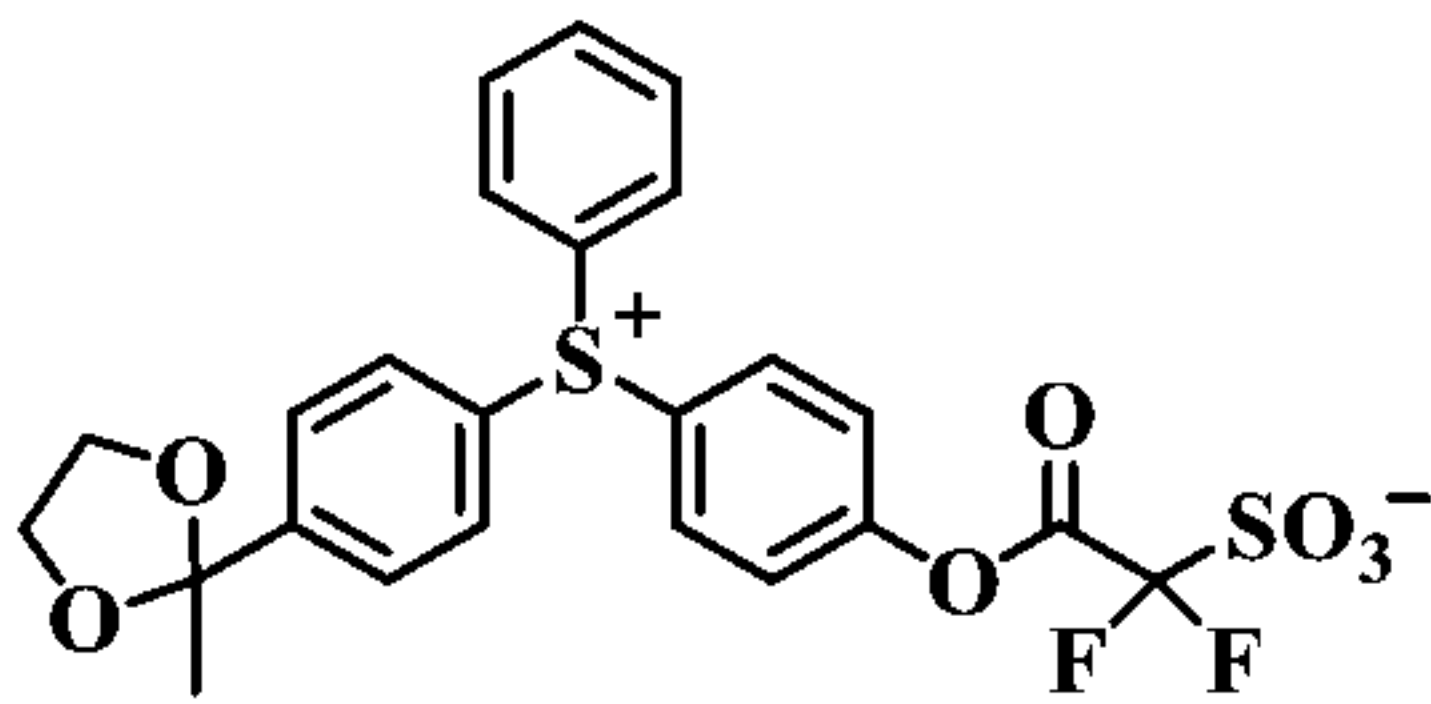
【0068】

[化43]



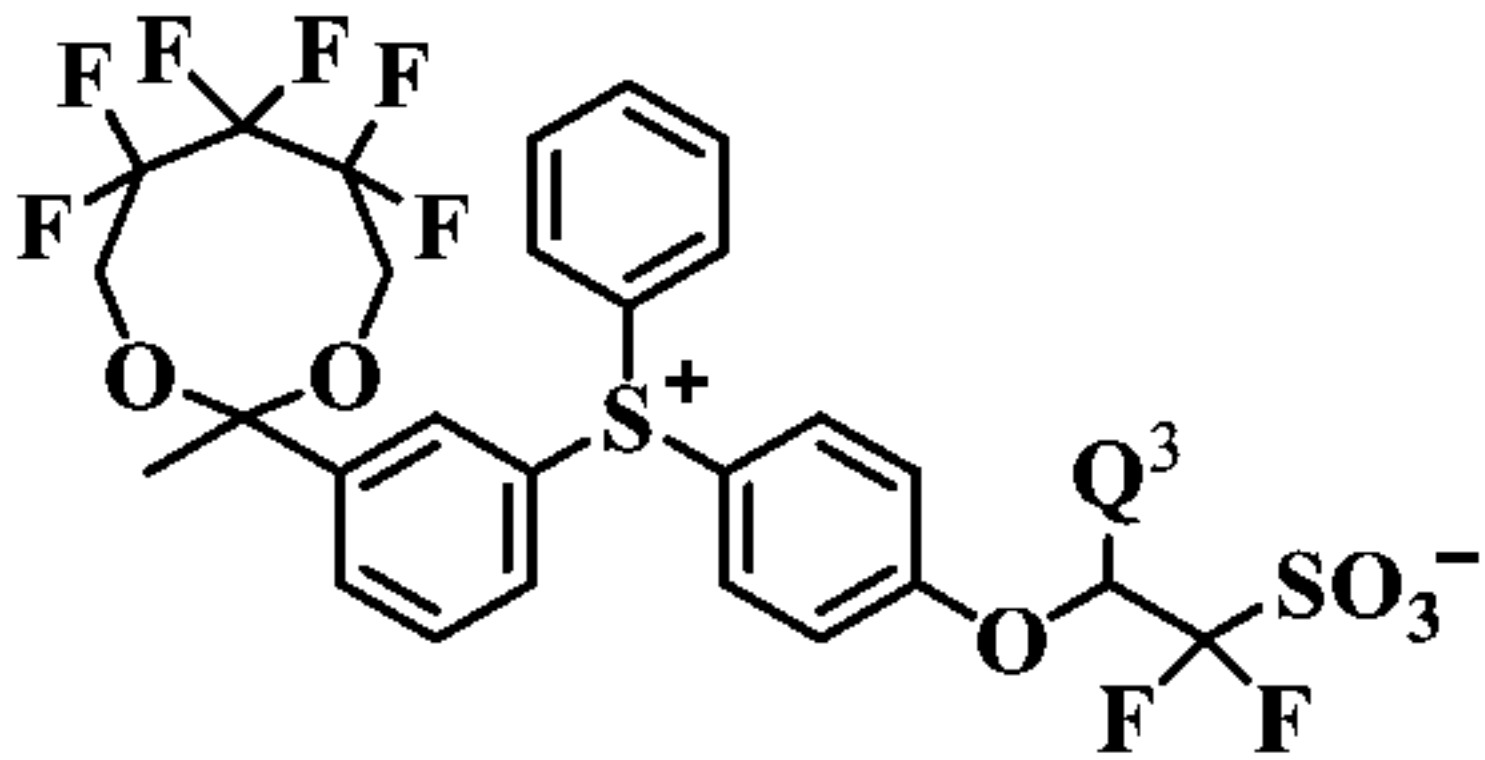
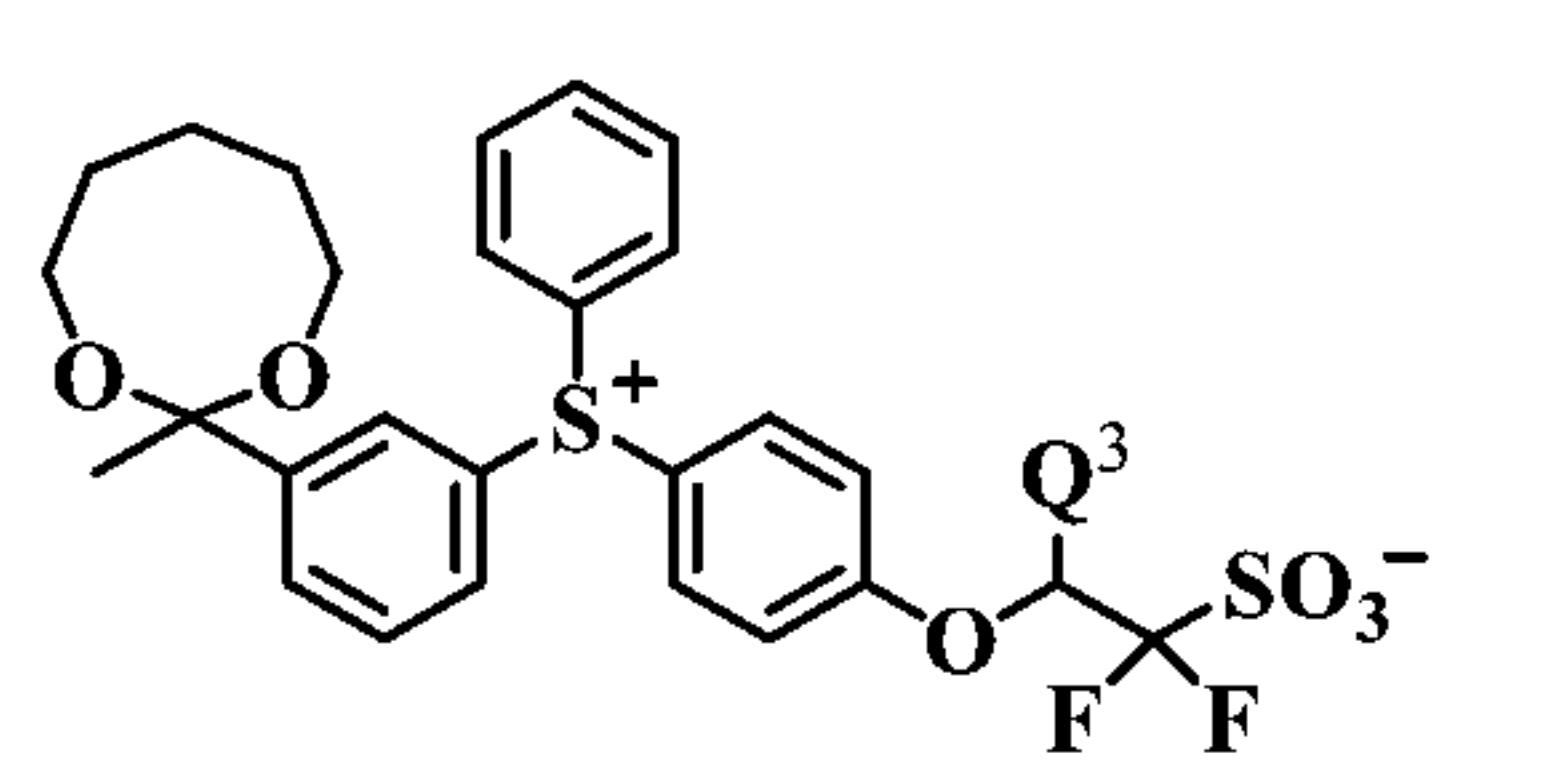
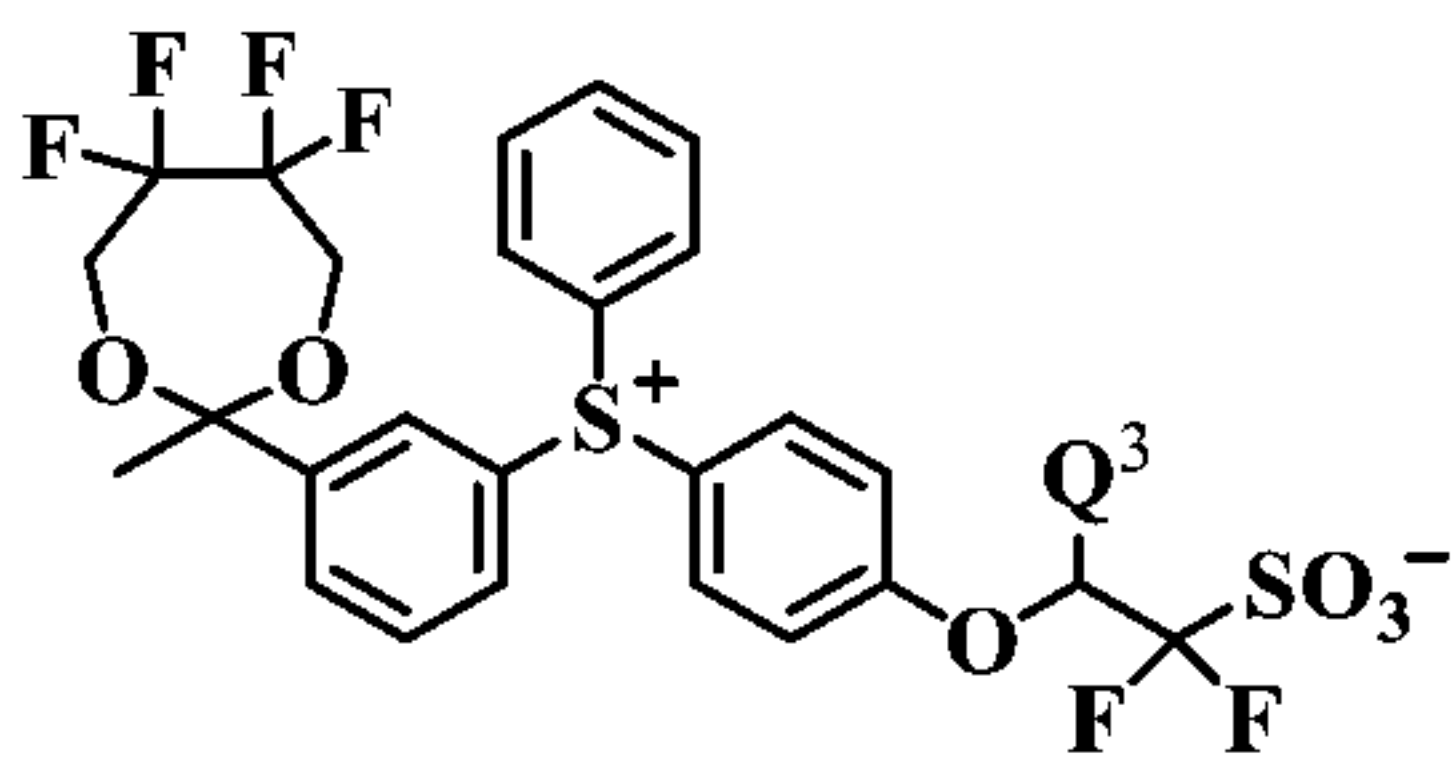
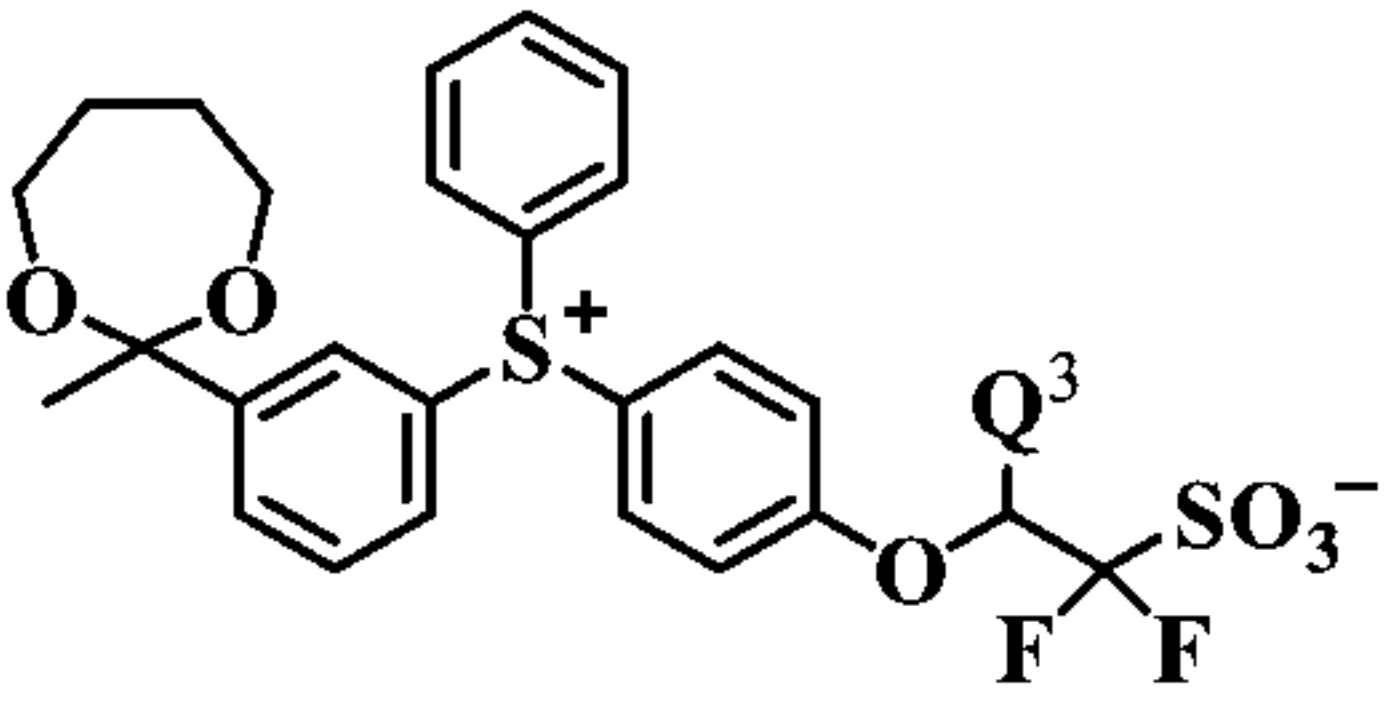
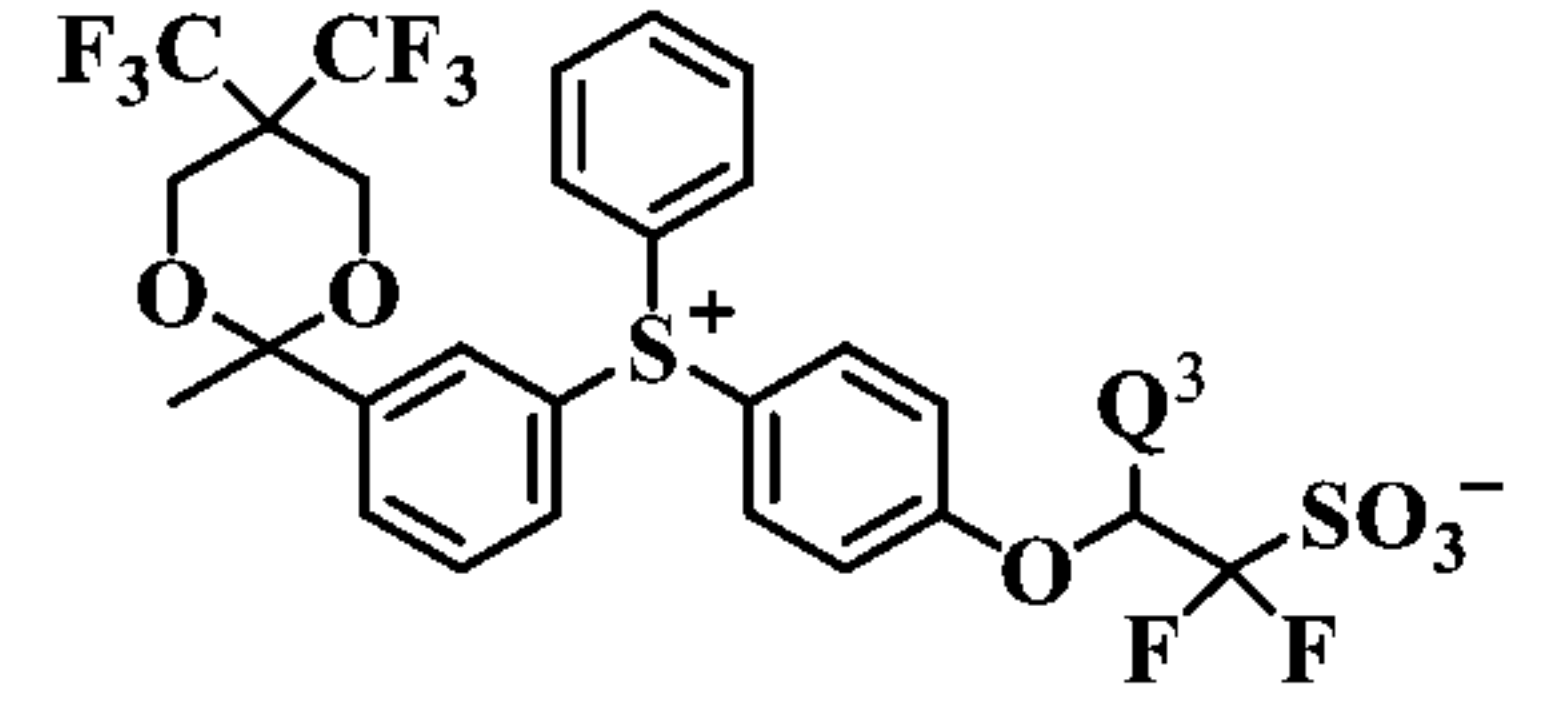
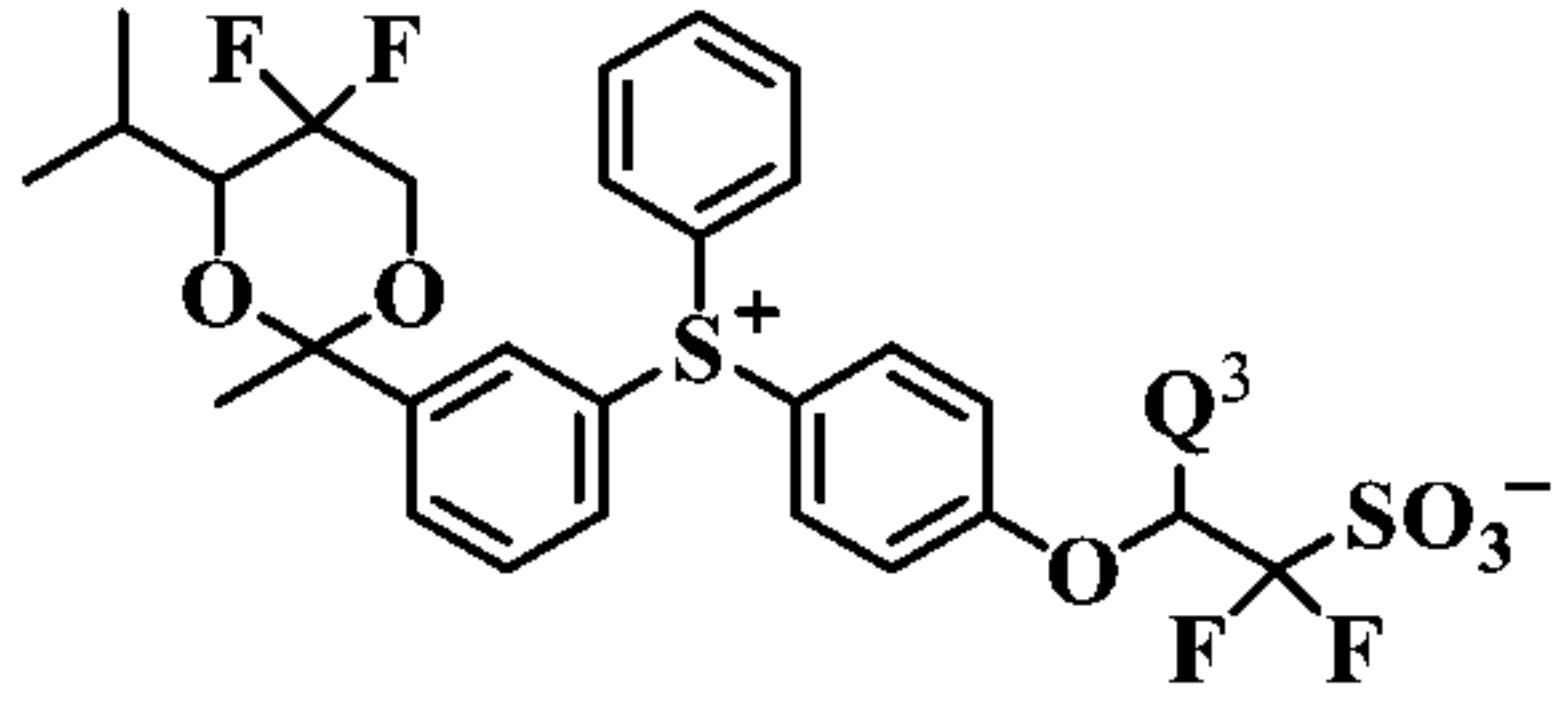
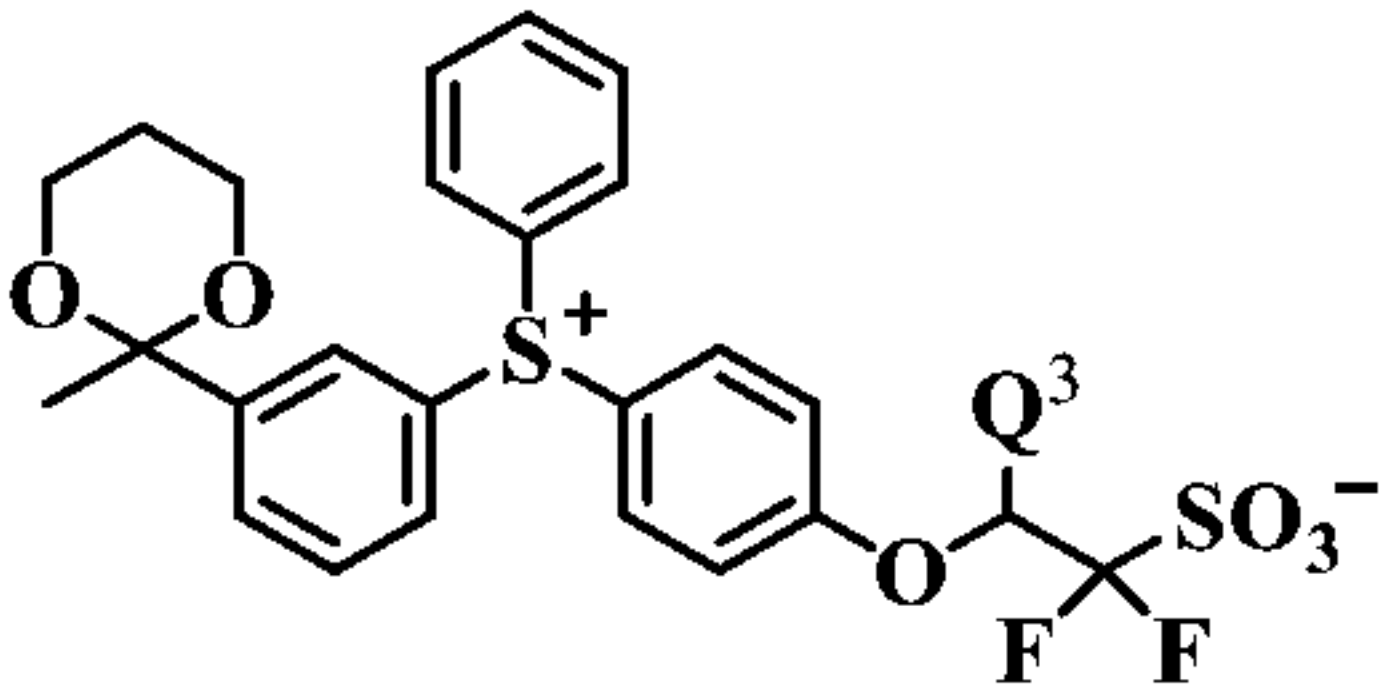
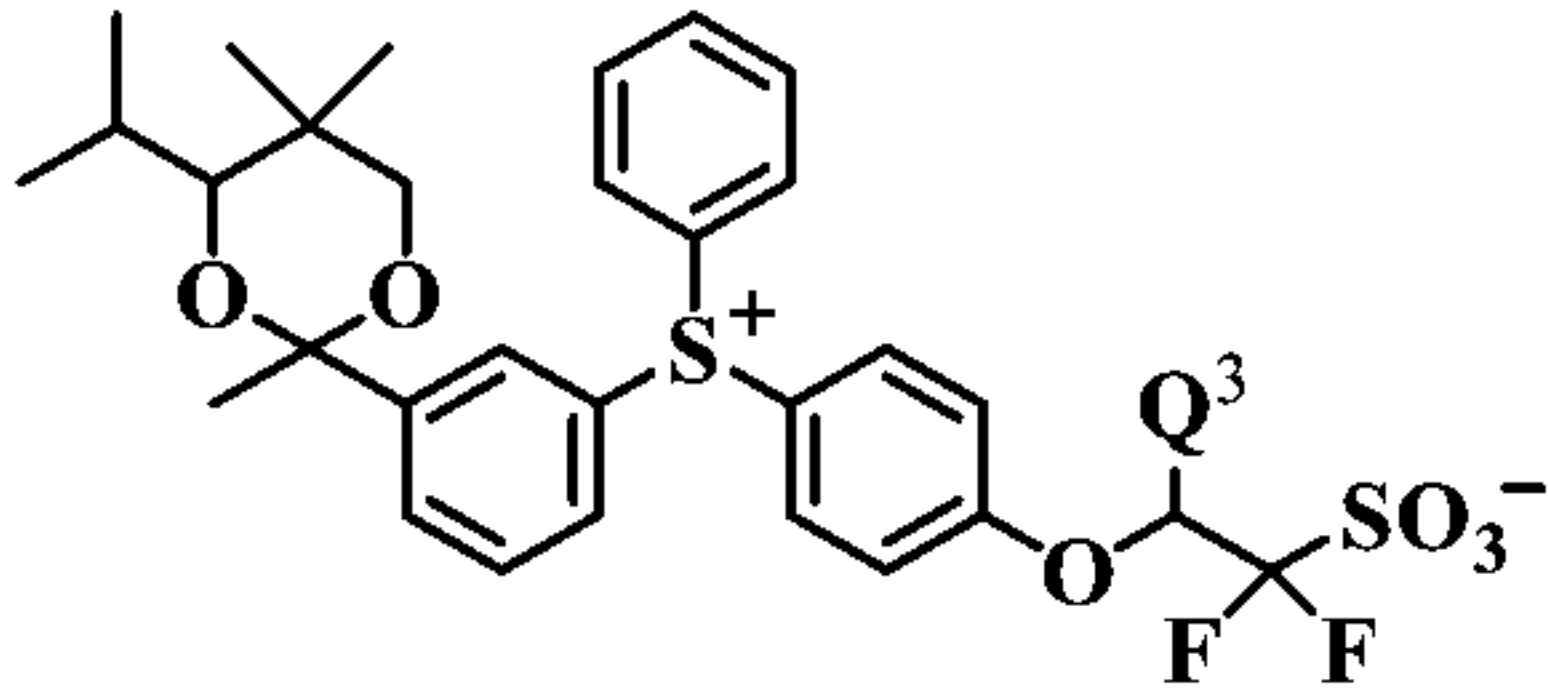
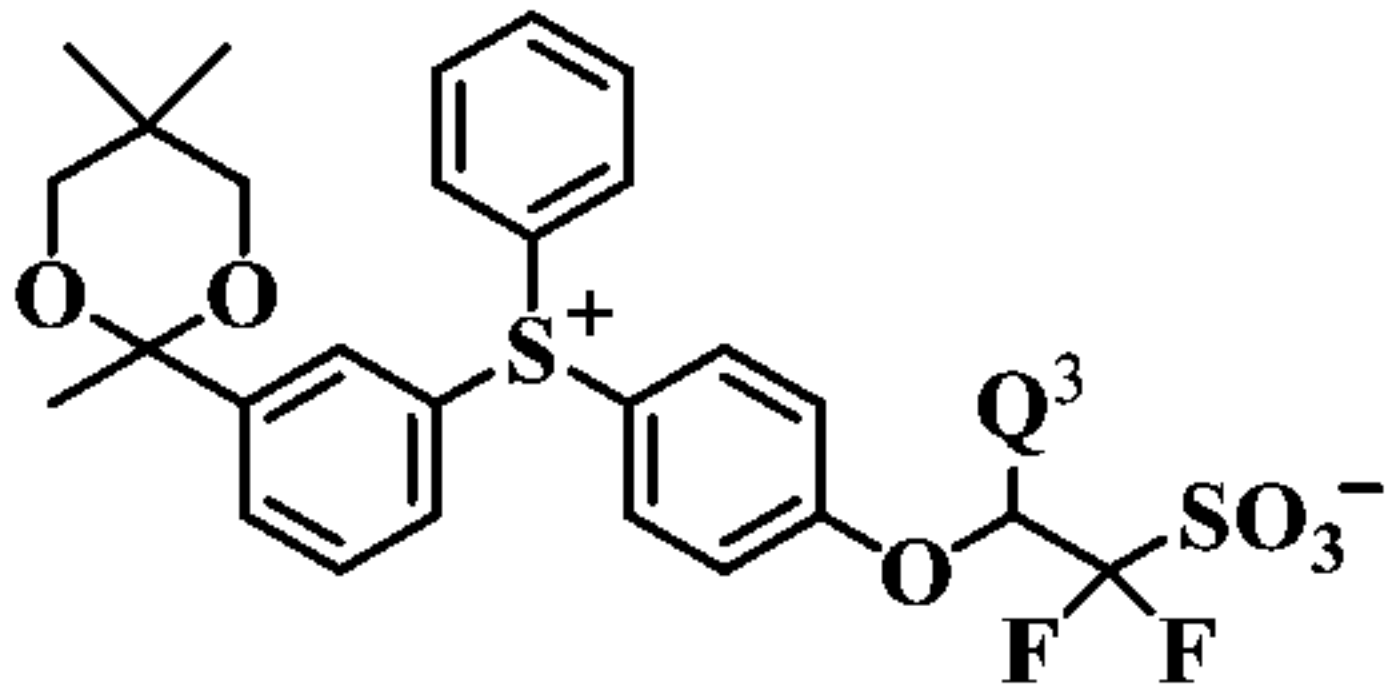
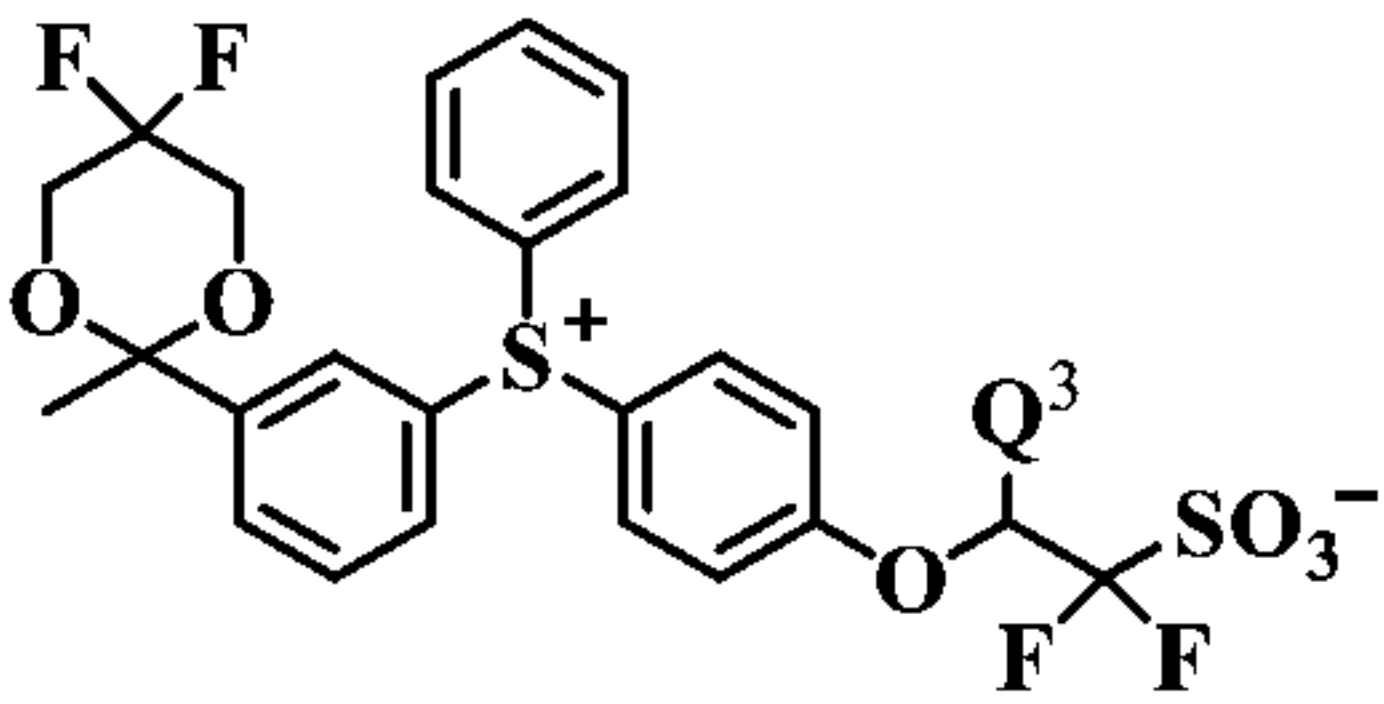
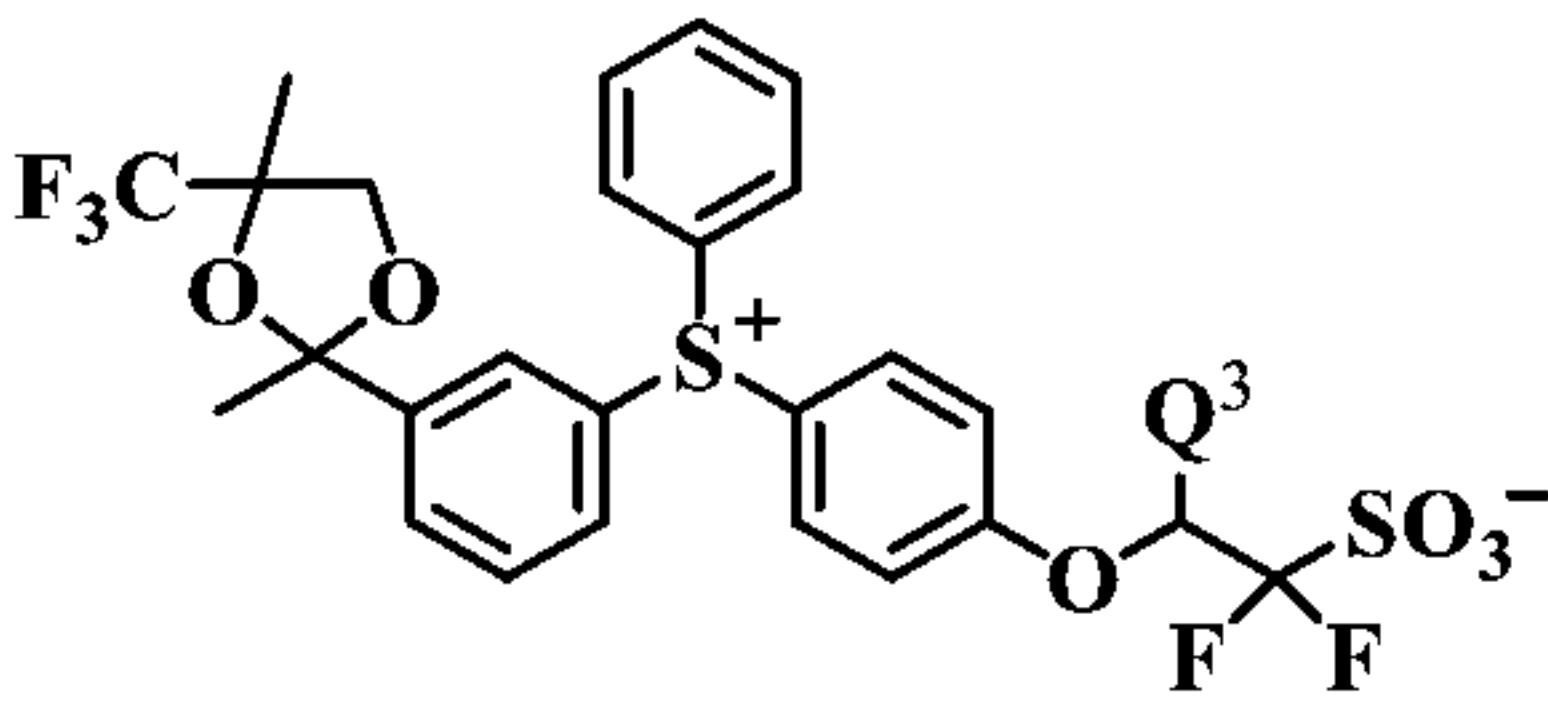
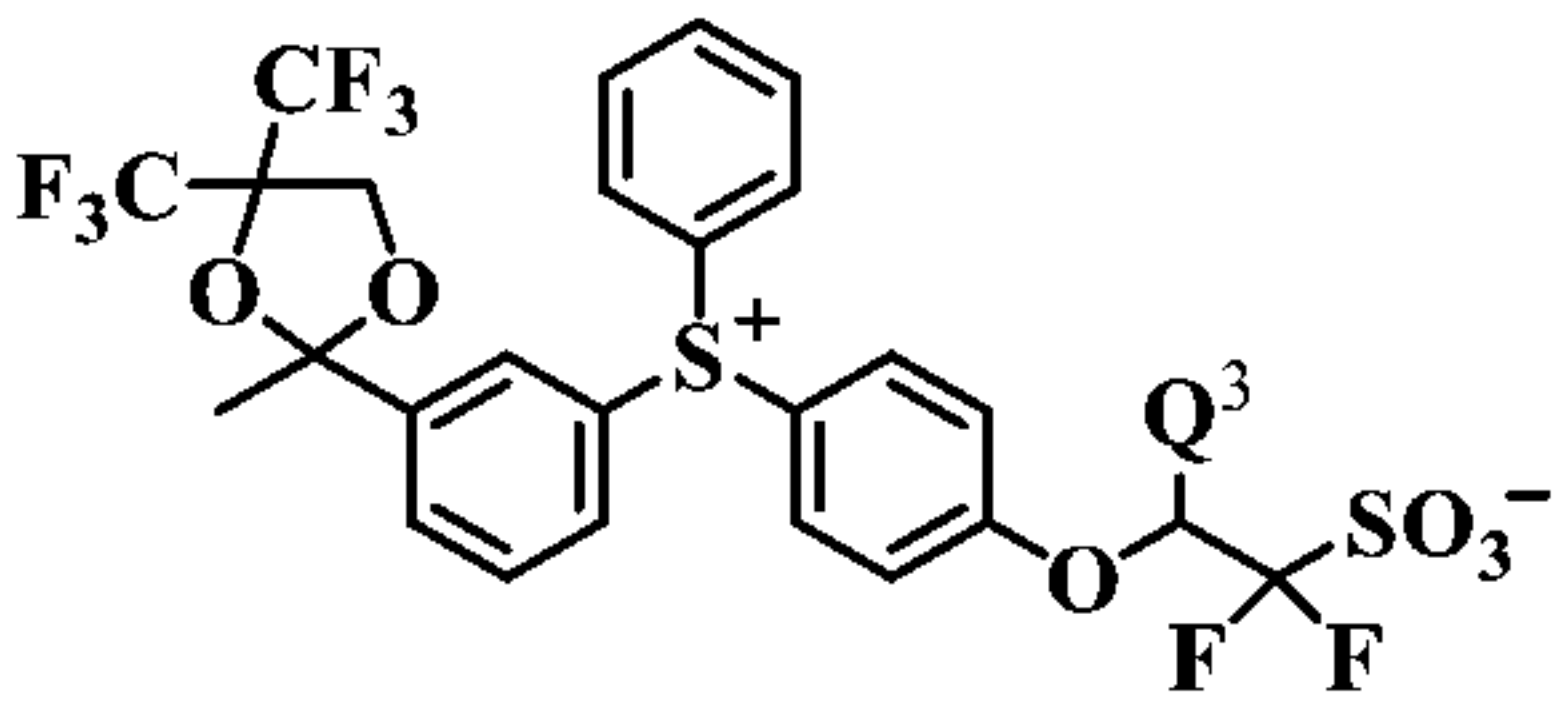
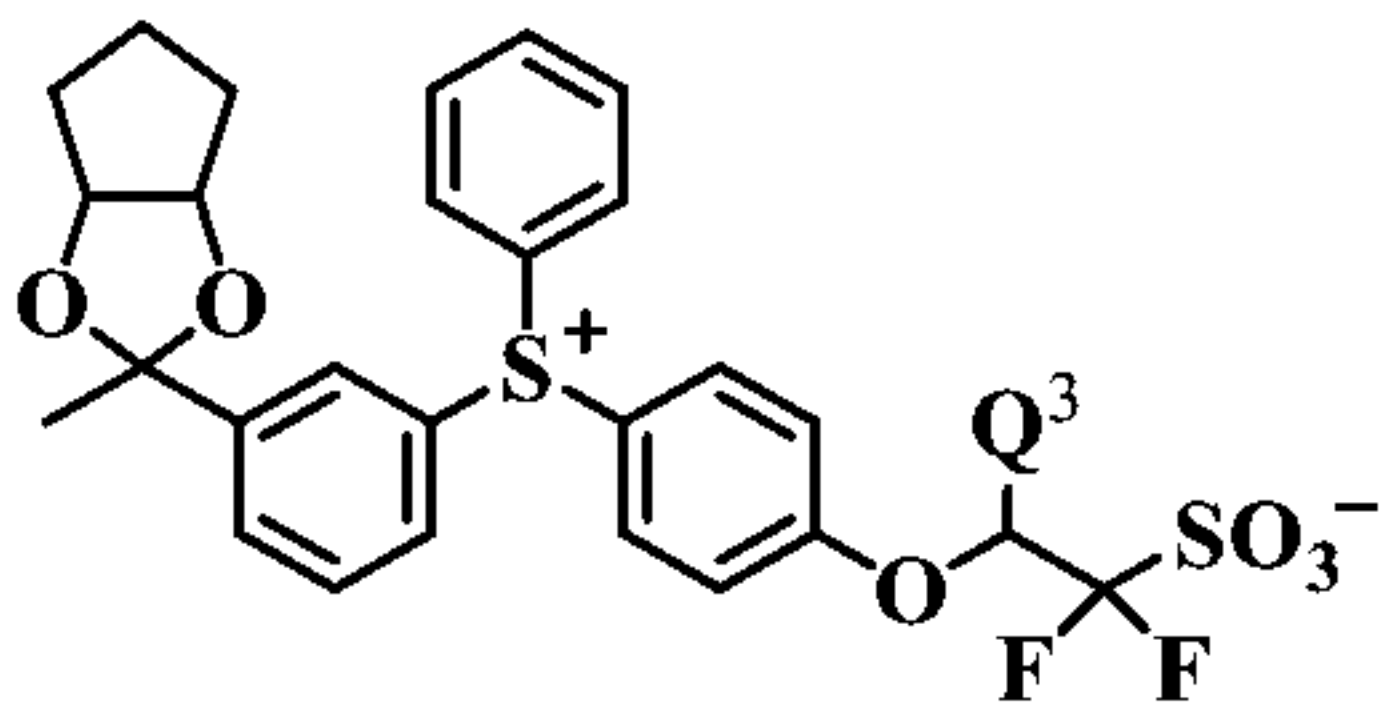
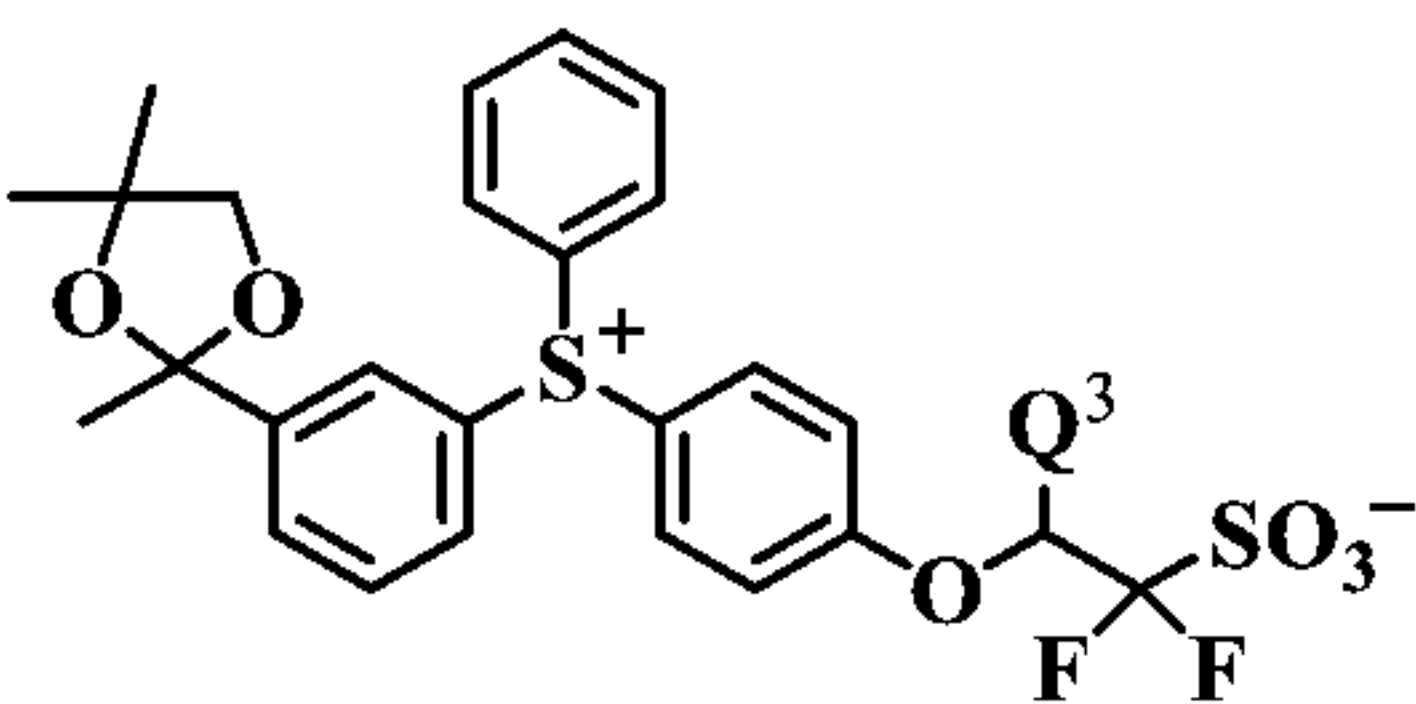
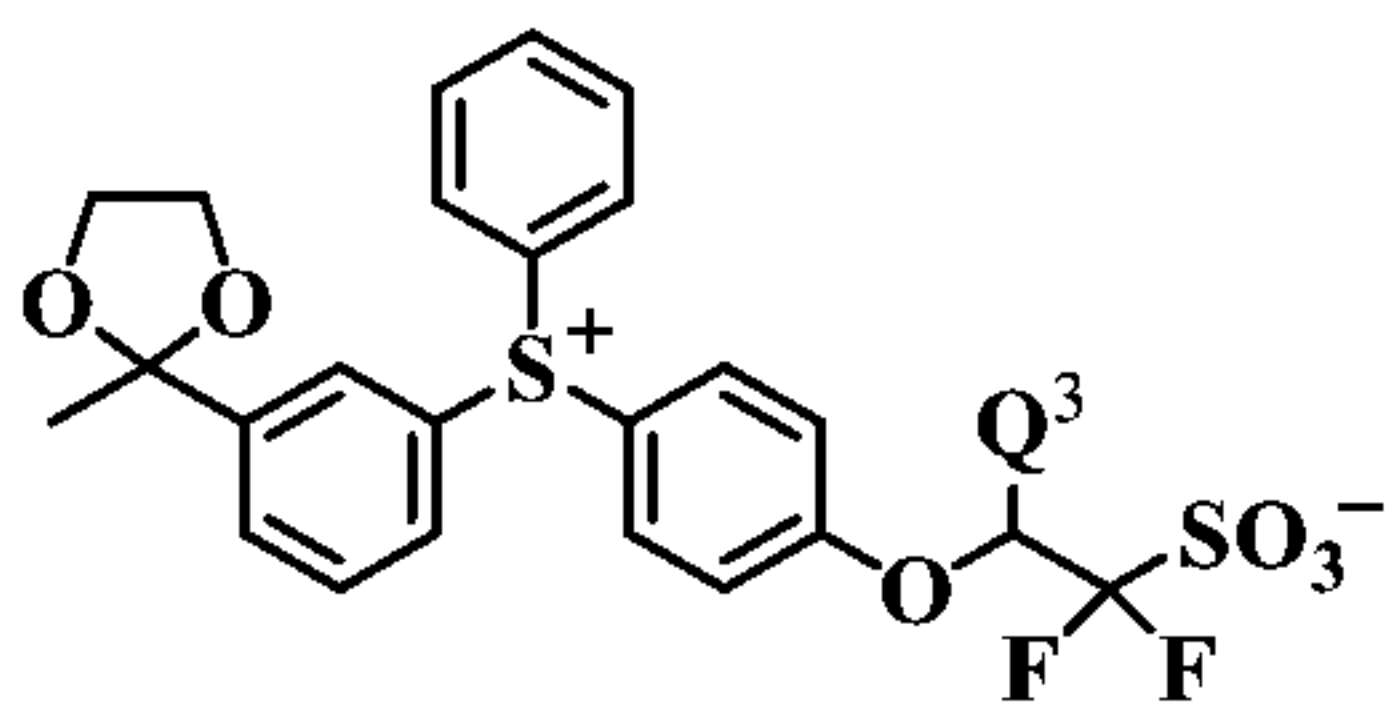
【0069】

[化44]



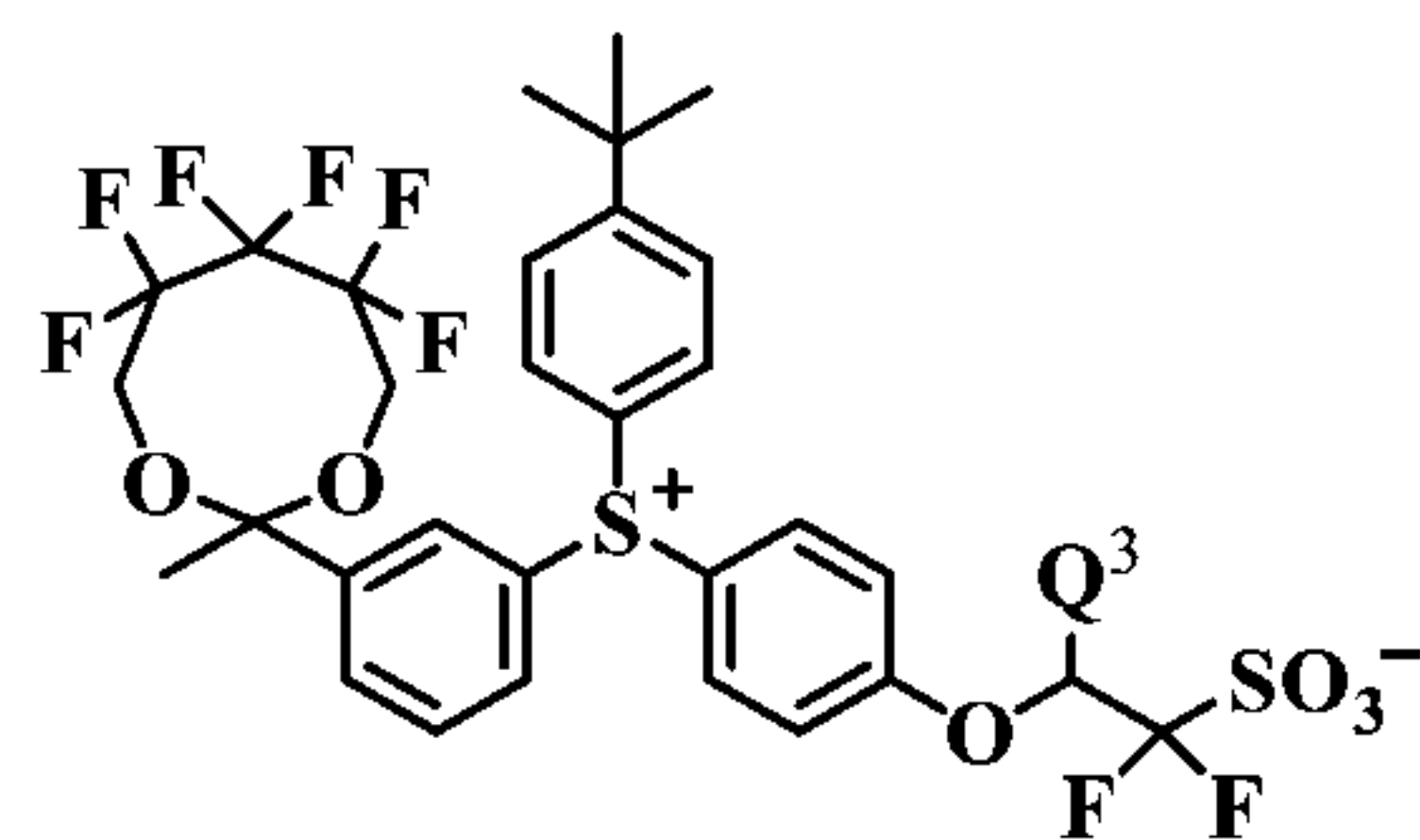
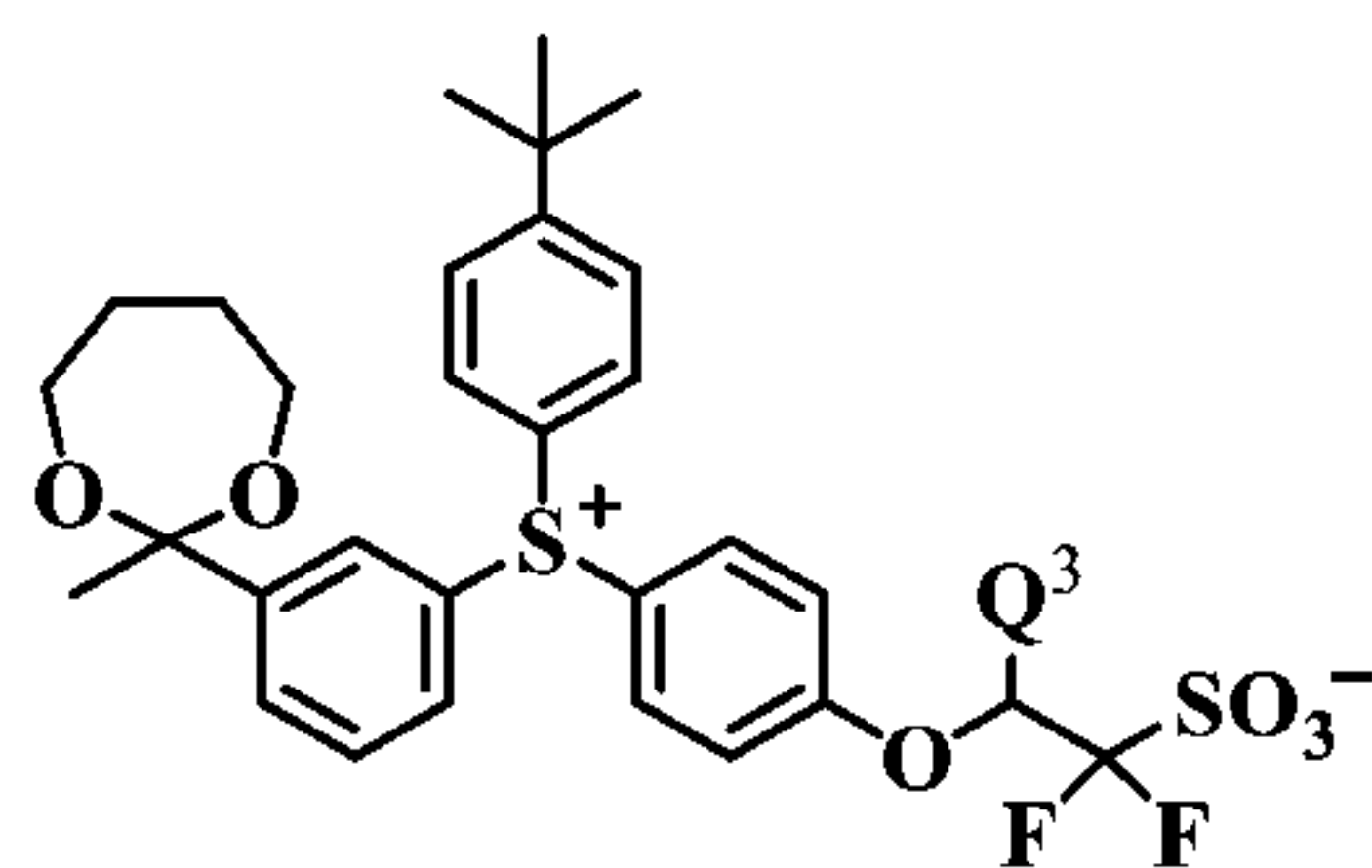
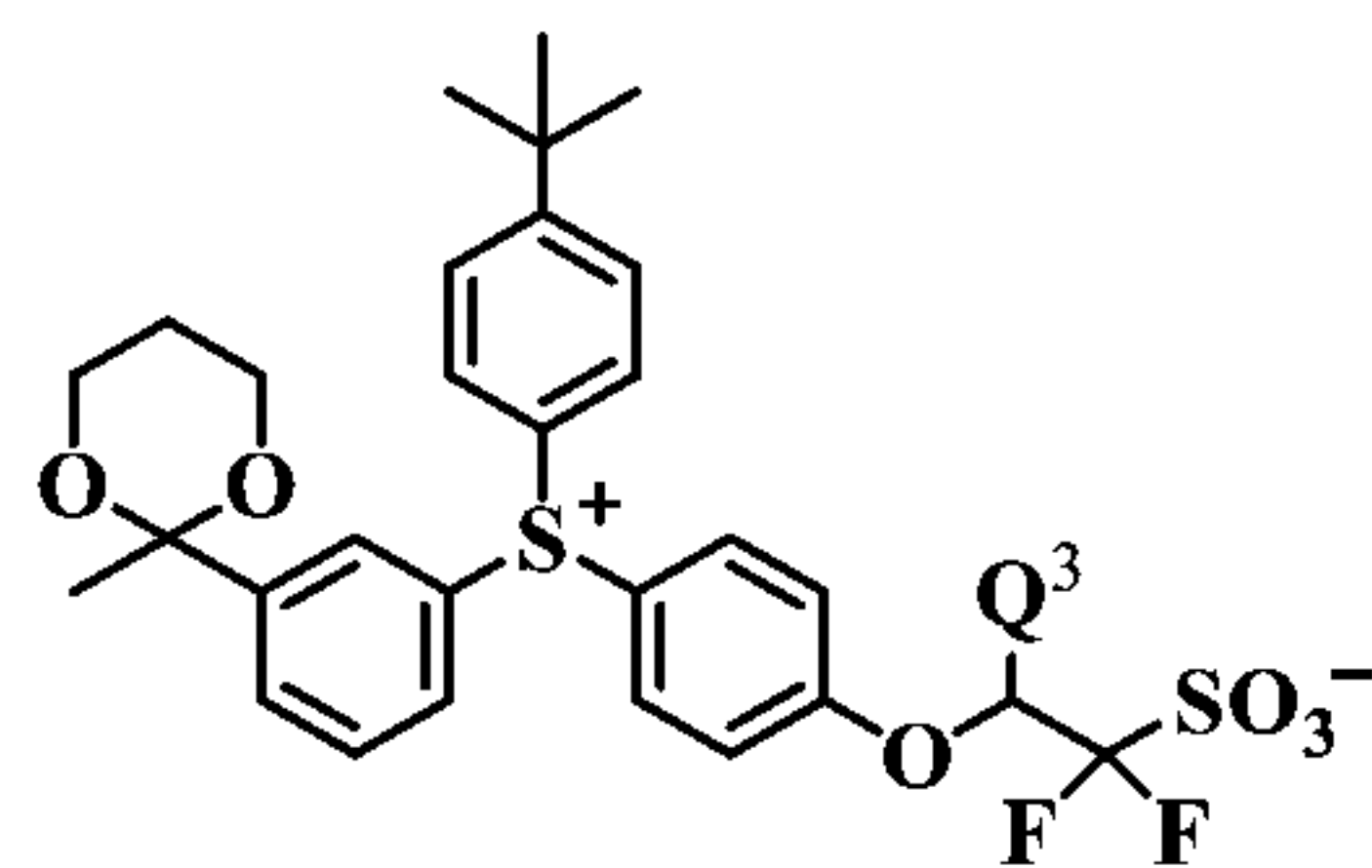
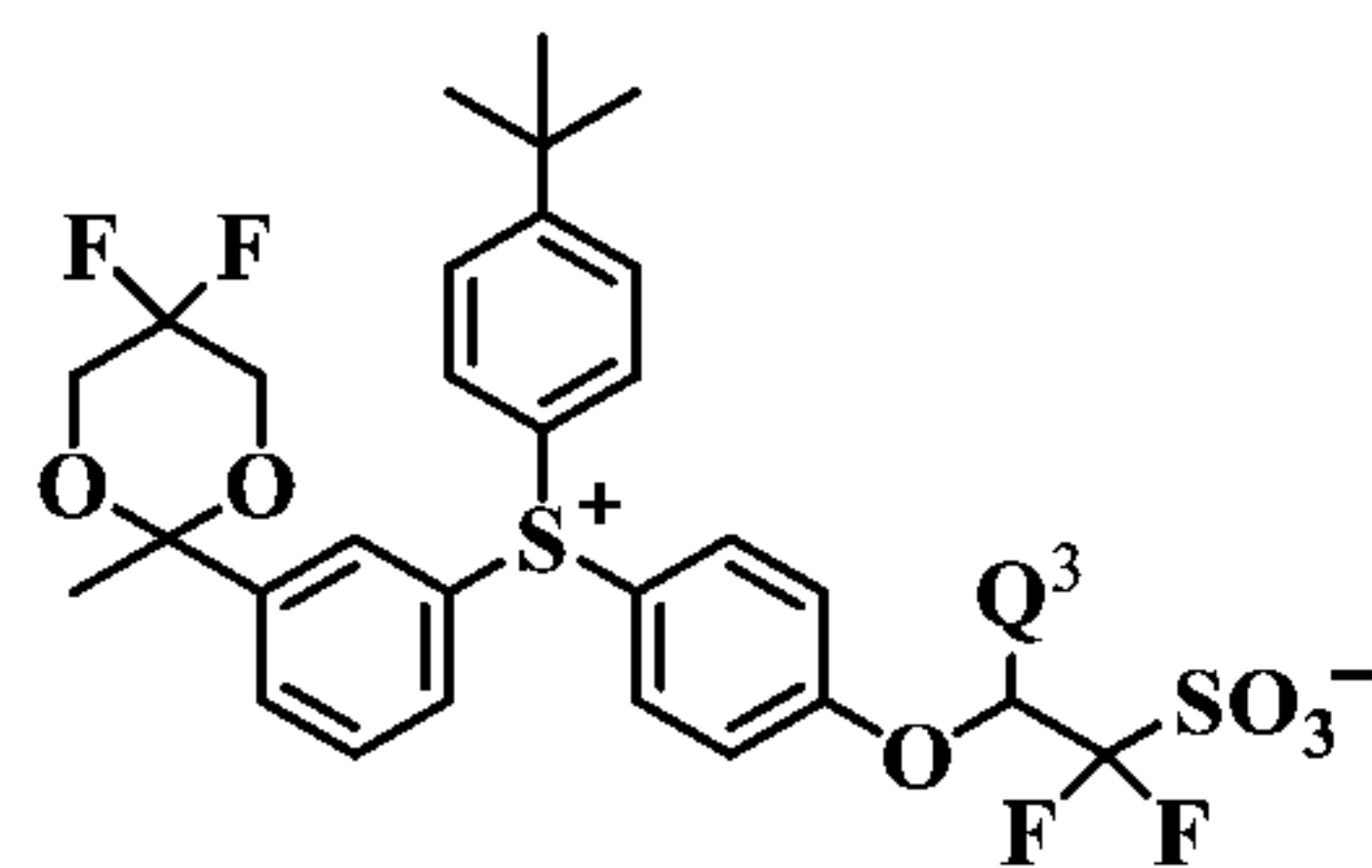
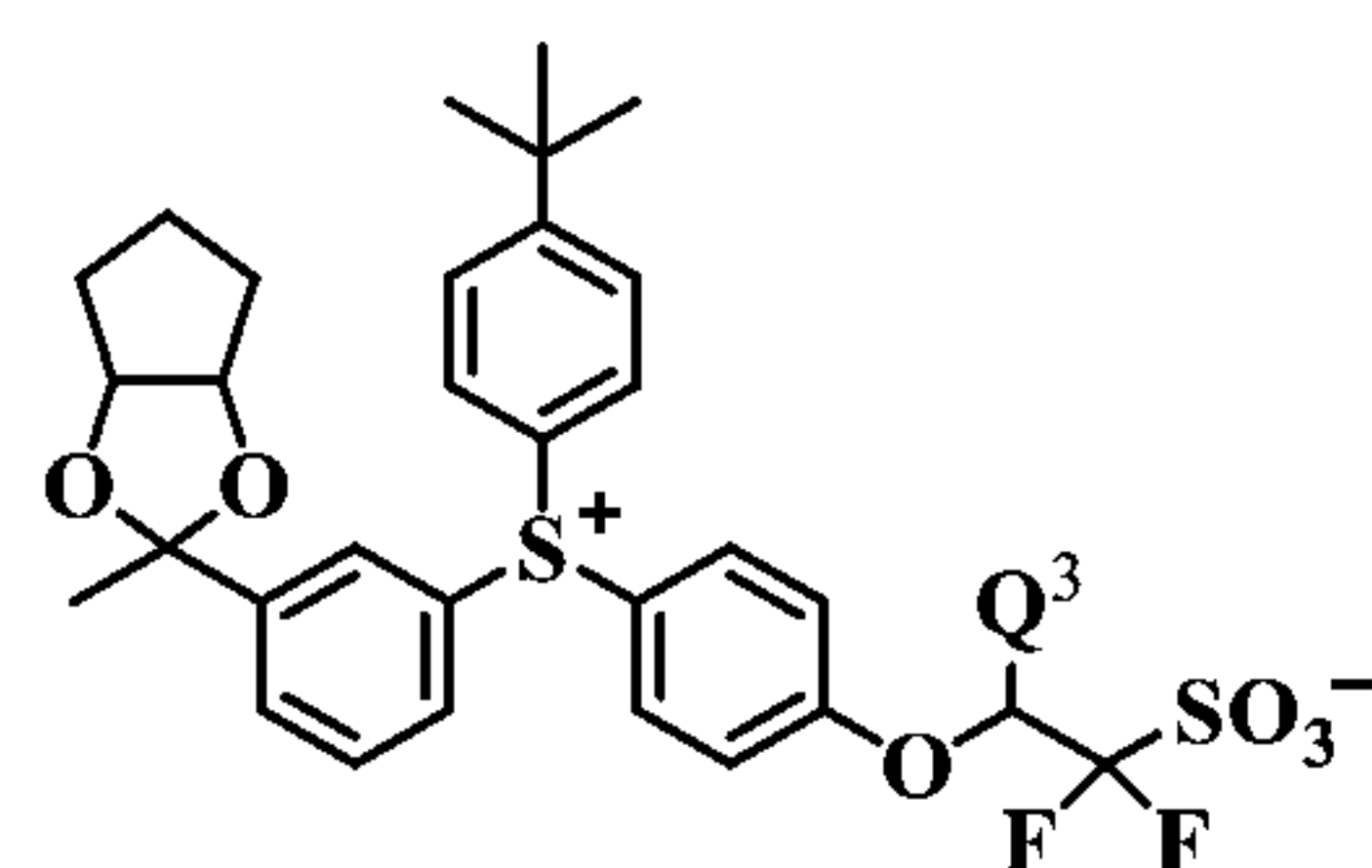
【0070】

[化45]



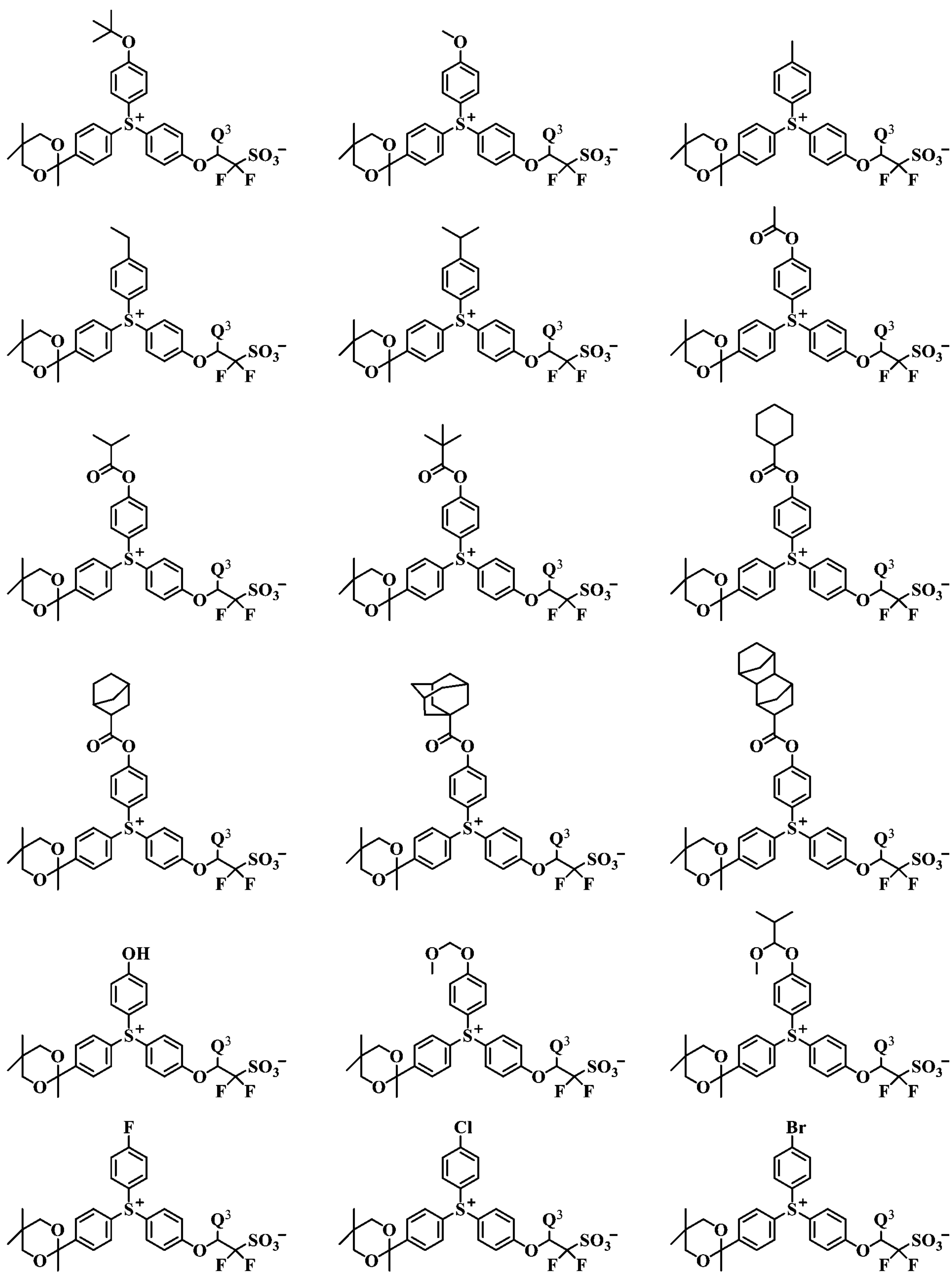
【0071】

[化46]



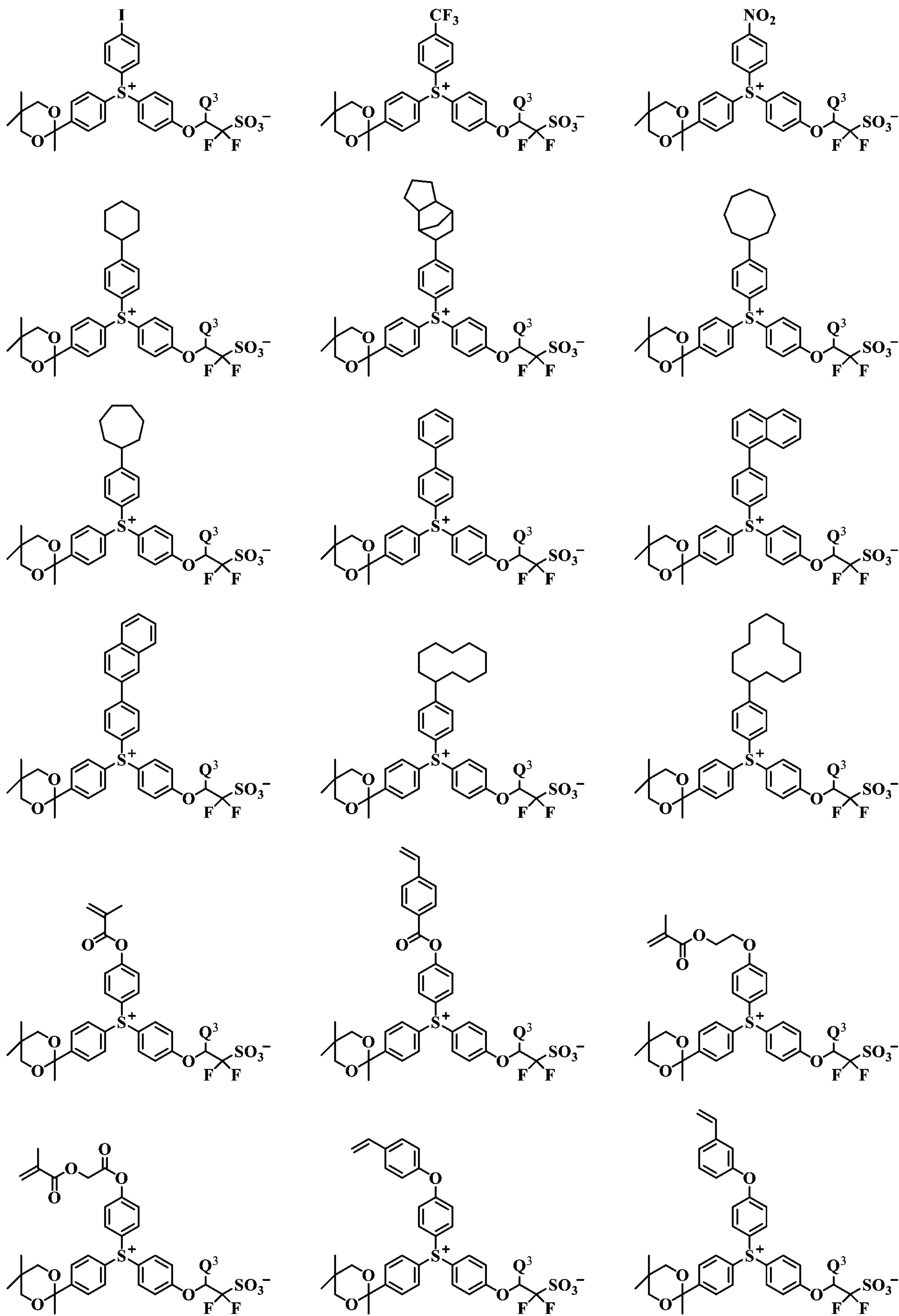
【0072】

[化47]



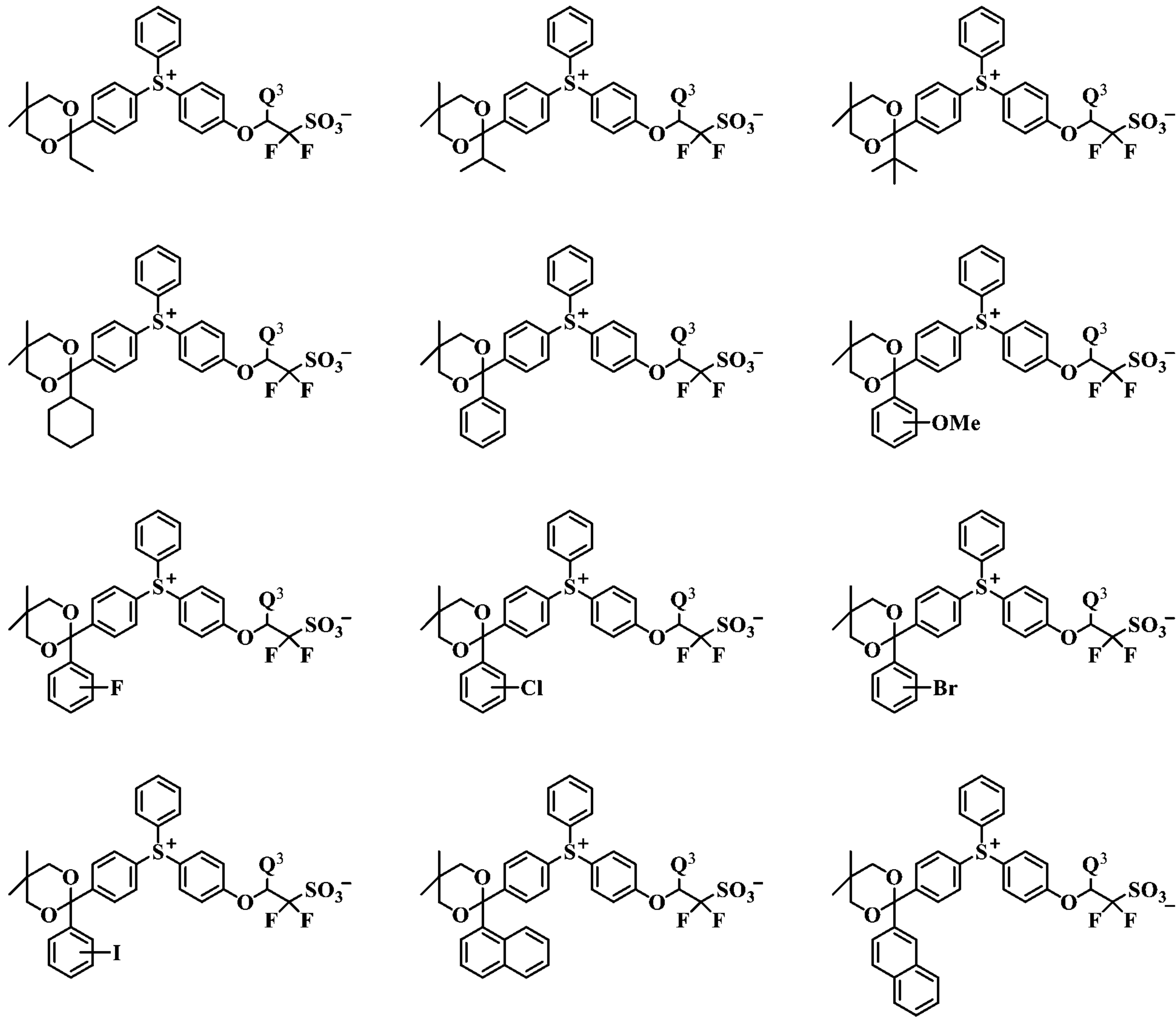
【0073】

[化48]



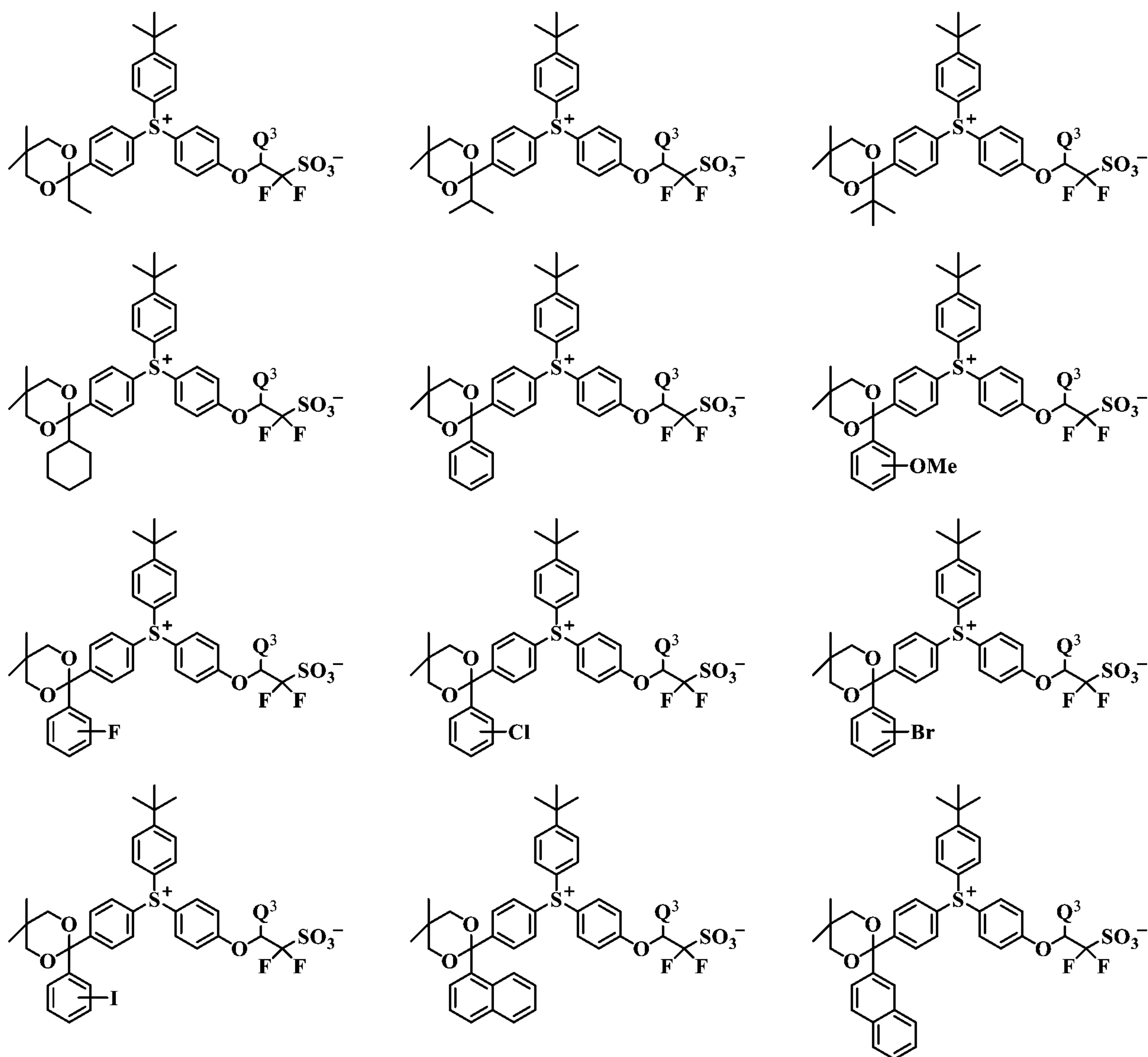
【0074】

[化49]



【0075】

[化50]



【0076】

本發明之銑化合物作為光酸產生劑係有用。就本發明之銑化合物之結構特徵而言，可列舉係於同一分子內具有陽離子部位與陰離子部位之甜菜鹼結構、及於分子內具有縮醛結構。酸產生時在分子間形成鹽化合物，併用光酸產生劑時與該光酸產生劑形成鹽化合物，而可成為表觀上巨大的化合物。又，據推測酸產生時，隨著陽離子部位分解，會進行因酸所致之縮醛結構的脫保護反應，而成為係極性基之酮(或醛)結構，藉此溶解對比度得到改善。

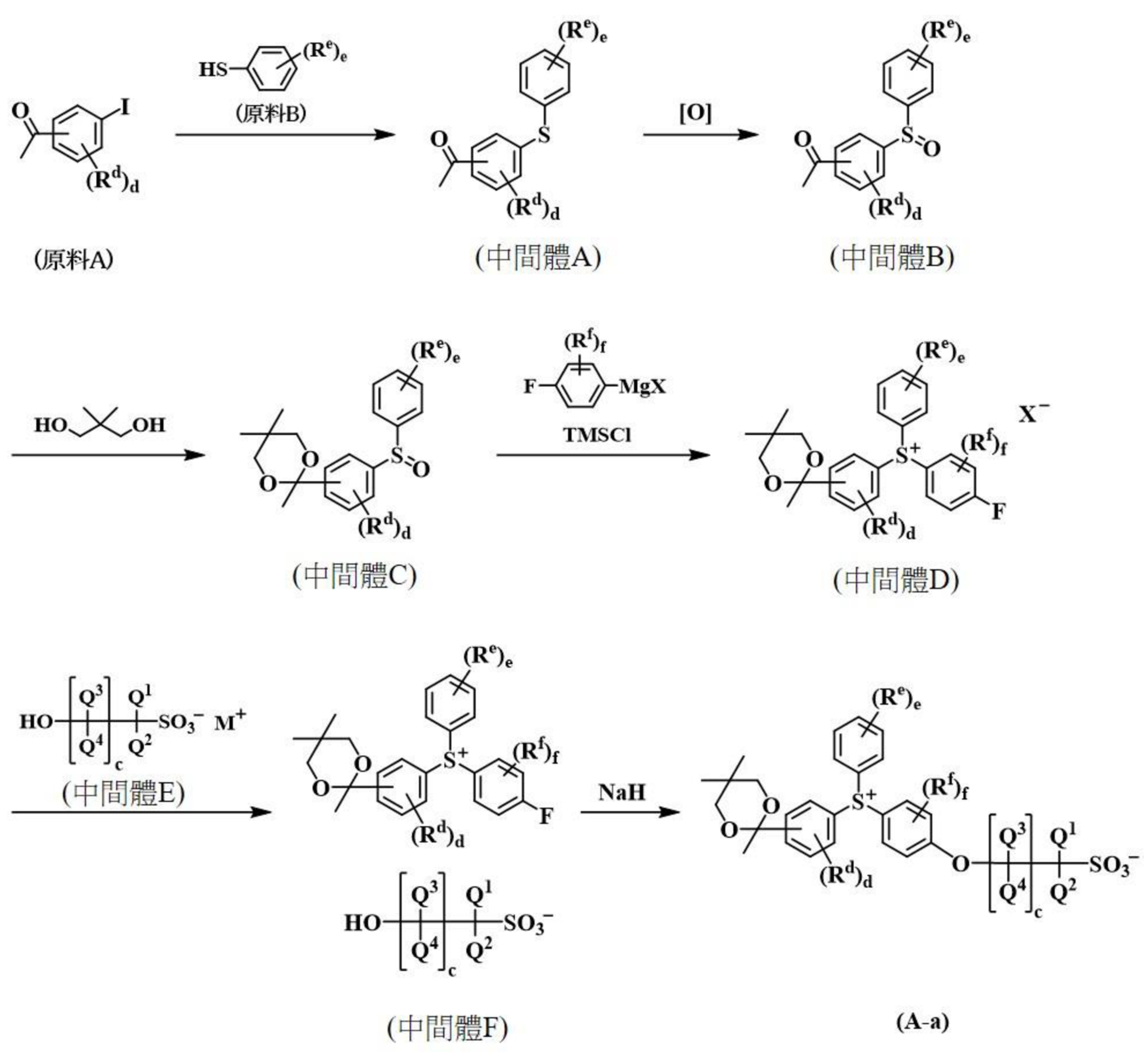
【0077】

又，由前述理由可推測出酸擴散亦變小的行為，除了EL、MEF、LWR得到改善，亦可改善焦點深度(DOF)、尺寸均勻性(CDU)。以往，在解析性能與酸擴散控制的權衡下，DOF及CDU處於取捨的關係，但本發明之化學增幅光阻組成物可同時改善該等兩者，可謂係非常有用。另外，藉由由縮醛結構形成具有極性之酮(或醛)結構，在正型鹼顯影處理中，與鹼顯影液之親和性得到改善，曝光部之顯影缺陷得以抑制。反之，在負型有機溶劑顯影處理中，對於有機溶劑之溶解性降低，曝光部之殘膜率得到改善。

【0078】

本發明之銻化合物，例如可依下列方案進行製造。以下，針對具有環狀縮醛結構之下式(A-a)表示之銻化合物的合成舉例加以說明，但合成方法不限於此。

[化51]



式中， R^d 、 R^e 、 R^f 、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ 、 c 、 d 、 e 及 f 與前述相同。 X 為鹵素原子。 X^- 為鹵化物離子。 M^+ 為相對陽離子。

【0079】

第1步驟係藉由能以市售品的形式或以公知的合成方法取得之原料A與原料B之偶聯反應而獲得中間體A之二芳基硫醚的步驟。

【0080】

反應可利用公知的有機合成方法進行。具體而言，將原料A與原料B溶解於N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等溶劑，並添加銅觸媒、鹼而進行反應。所使用之銅觸媒可列舉碘化銅(I)、溴化銅(I)、氯化銅(I)等。又，所

使用之鹼可列舉三乙胺、吡啶、二異丙基乙胺等有機鹼、氫氧化鈉、碳酸鉀、氫氧化鋰等無機鹼。反應溫度係從80°C至約所使用之溶劑的沸點進行。就反應時間而言，考量產率的觀點，宜利用氣相層析(GC)、矽膠薄層層析(TLC)追蹤反應以完成反應較理想，通常為約6~24小時。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得中間體A。獲得之中間體A視需要可依蒸餾、矽膠管柱層析、再結晶等常法進行精製。

【0081】

第2步驟係將中間體A之二芳基硫醚予以氧化而獲得二芳基亞砷的步驟。

【0082】

反應可利用公知的有機合成方法進行。具體而言，將中間體A溶解於甲酸、乙酸等，並添加過氧化氫水而進行反應。對於硫醚使用過量的過氧化氫水的話，會導致過度氧化成磺內酯。也可將硫醚溶解於二氯甲烷，並使用間氯過苯甲酸進行反應。反應溫度係從室溫至約50°C進行。就反應時間而言，考量產率的觀點，宜利用GC、TLC追蹤反應以完成反應較理想，通常為約6~24小時。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得中間體B。獲得之中間體B視需要可依矽膠管柱層析、再結晶等常法進行精製。

【0083】

第3步驟係對中間體B之羰基使用對應之二醇而獲得環狀縮醛中間體C的步驟。

【0084】

反應可利用公知的有機合成方法進行。具體而言，將中間體B溶解於甲苯、二甲苯等，並添加對應之二醇而進行反應。反應時，藉由添加鹽酸、硫酸、硝酸、對甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸等酸觸媒，可改善反應速度。又，藉由將反應系中生成的水除去至系外，而使反應系之平衡移向產物側，可縮短反應

時間。反應溫度係於約80~150°C進行。就反應時間而言，考量產率的觀點，宜利用GC、TLC追蹤反應以完成反應較理想，通常為約6~24小時。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得中間體C。獲得之中間體C視需要可依矽膠管柱層析、再結晶等常法進行精製。

【0085】

第4步驟係對中間體C加成由鹵化氟苯製得之Grignard試劑而獲得中間體D之三芳基銻鹽的步驟。

【0086】

反應可利用公知的有機合成方法進行。具體而言，由鹵化氟苯依常法製備Grignard試劑，並添加已溶解於二氯甲烷、四氫呋喃(THF)等之中間體C。之後，滴加三甲基氯矽烷。反應溫度係於約10~30°C進行。就反應時間而言，考量產率的觀點，宜利用TLC追蹤反應以完成反應較理想，通常為約1~2小時。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得中間體D。獲得之中間體D視需要可依矽膠管柱層析、再結晶等常法進行精製。此外，中間體D之X⁻宜為氯化物離子或溴化物離子。

【0087】

第5步驟係使獲得之中間體D與中間體E進行鹽交換而獲得中間體F的步驟。

【0088】

反應可利用公知的有機合成方法進行。具體而言，使中間體D與中間體E溶解或懸浮於二氯甲烷、甲基異丁基酮等，進一步加入水並攪拌。考量產率的觀點，反應的進行宜利用TLC進行確認較理想。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得中間體F。視需要可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0089】

前述方案中，第5步驟之離子交換可利用公知的方法輕易地進行，例如可參考日本特開2007-145797號公報。

【0090】

第6步驟係藉由獲得之中間體F之芳香族親核取代反應而獲得銑化合物(A-a)的步驟。

【0091】

就反應而言，係使氫化鈉懸浮於THF，邊冷卻反應系邊滴加中間體F之THF溶液。考量產率的觀點，反應的進行宜利用TLC進行確認較理想。反應結束後，從反應混合物利用通常的水系處理(aqueous work-up)可獲得銑化合物(A-a)。視需要可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0092】

此外，基於前述方案之製造方法僅係一例，本發明之銑化合物之製造方法不限於此。又，前述方案係關於具有醚鍵之化合物的合成例，如為本領域的技術人員，藉由使用常識範圍內的有機化學方法，也可合成具有酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺基甲酸酯鍵的銑化合物。

【0093】

[化學增幅光阻組成物]

本發明之化學增幅光阻組成物含有：

(A)由式(A)表示之銑化合物構成的光酸產生劑；及

(B)基礎樹脂作為必要成分，

並含有：

(C)有機溶劑作為其他成分。

視需要亦可含有：

(D)其他光酸產生劑；

(E)淬滅劑；

另外，視需要還可含有：

(F)不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑；

此外，視需要更可含有：

(G)其他成分。

【0094】

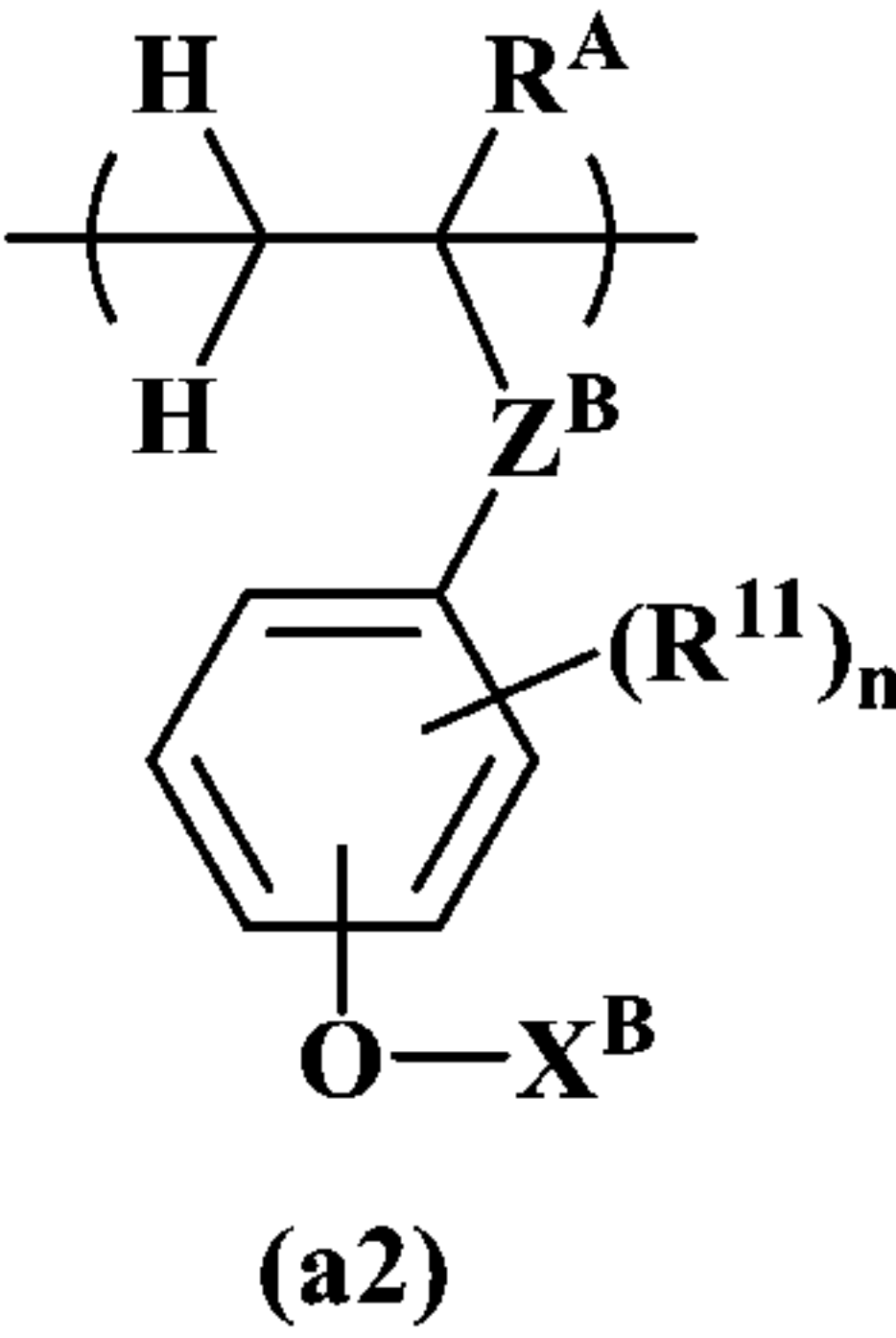
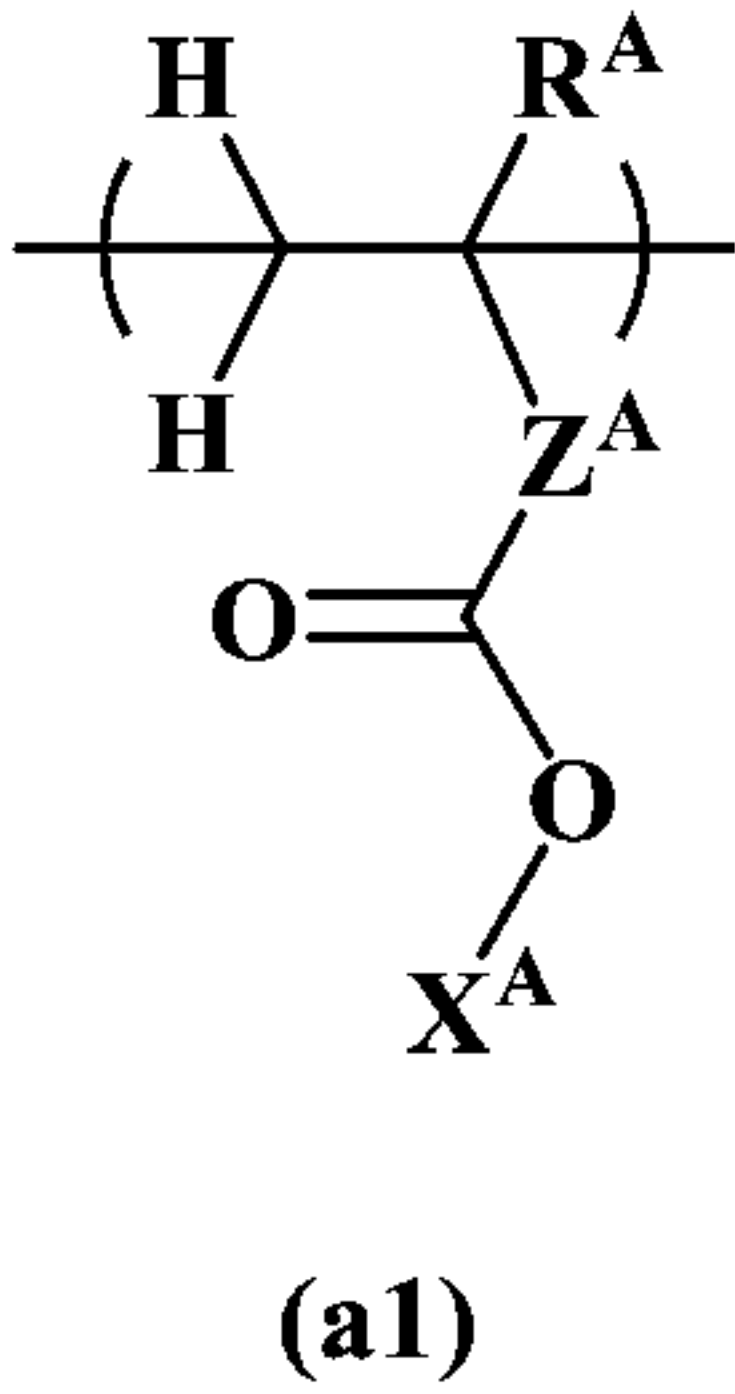
(A)成分之由式(A)表示之鎰化合物構成的光酸產生劑之含量，相對於後述(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1～20質量份，為0.5～10質量份更佳。(A)成分之含量為前述範圍的話，感度、解析性良好，在光阻膜之顯影後或剝離時不會有產生異物問題之虞，故較佳。(A)成分之光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0095】

[(B)基礎樹脂]

(B)成分之基礎樹脂含有下式(a1)或(a2)表示之重複單元。

[化52]



【0096】

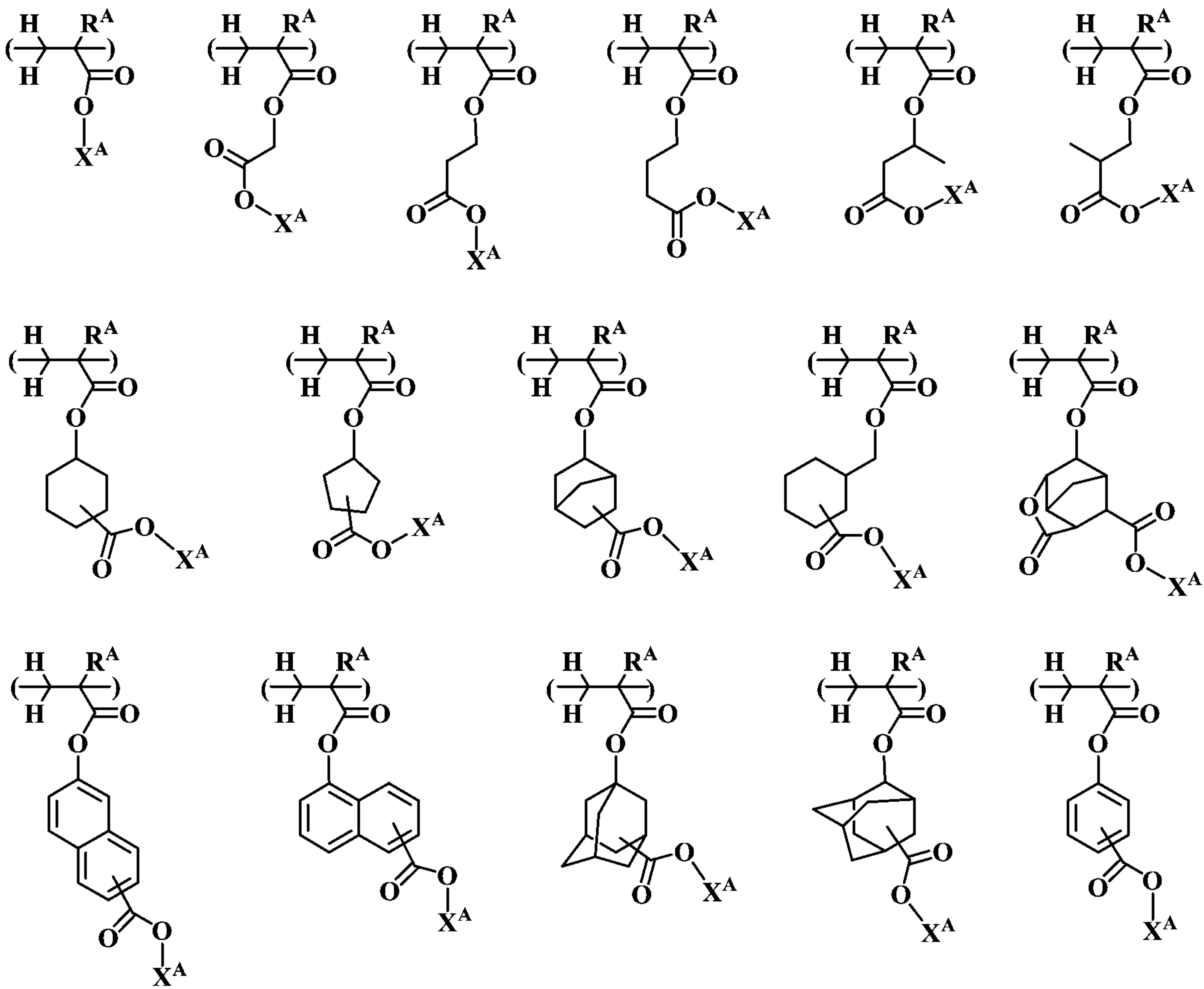
式(a1)及(a2)中，R^A各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。Z^A為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)-C(=O)-O-Z^{A1}-，Z^{A1}為亦可含有羥基、醚鍵、酯

鍵或內酯環之碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基。Z^B為單鍵或(主鍵)-C(=O)-O-。X^A及X^B各自獨立地為酸不穩定基。R¹¹為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。n為0~4之整數。

【0097】

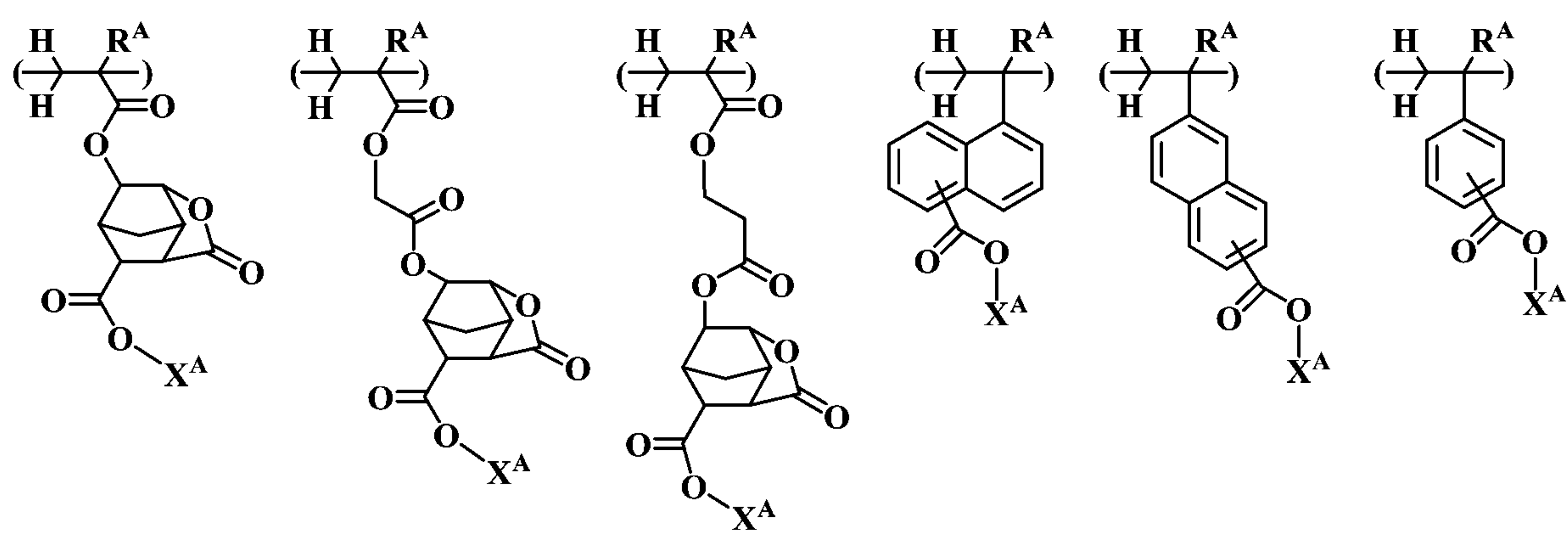
改變式(a1)中之Z^A而得的結構可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A及X^A與前述相同。

[化53]



【0098】

[化54]



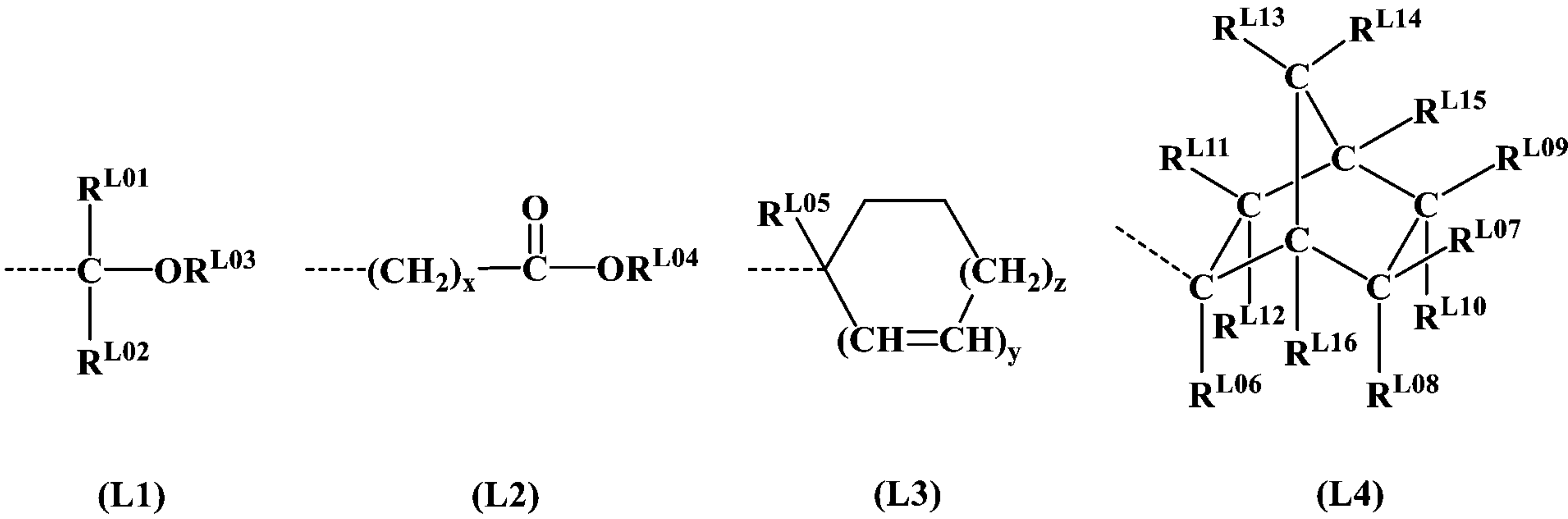
【0099】

含有式(a1)表示之重複單元的聚合物，會因酸的作用而分解並生成羧基，成為鹼可溶性。

【0100】

酸不穩定基並無特別限定，例如宜為：選自下式(L1)～(L4)之基；碳數4～20，較佳為碳數4～15之3級烷基；各烷基分別為碳數1～6之烷基的三烷基矽基；碳數4～20之含側氧基之烷基等。

[化55]



式中，虛線為原子鍵(以下相同)。

【0101】

式(L1)中，R^{L01}及R^{L02}為：氫原子；或碳數1～18，較佳為碳數1～10之烷基。前述烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙

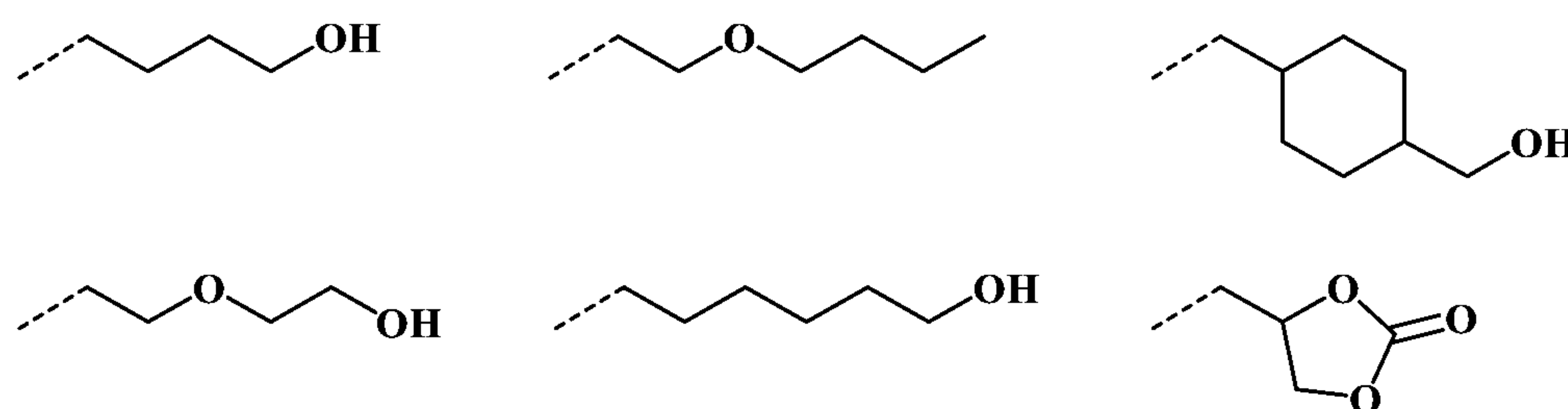
基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莧基、三環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等。

【0102】

R^{L03} 為亦可含有含氧原子等雜原子之基的碳數1~18，較佳為碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可列舉：直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；該等之氫原子之一部分取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基等而得者；該等之碳原子之一部分取代為含氧原子等雜原子之基而得者等。前述烷基可列舉與前述作為 R^{L01} 及 R^{L02} 表示之烷基者同樣的烷基。又，取代烷基可列舉以下所示之基等。

【0103】

[化56]



【0104】

R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、或 R^{L02} 與 R^{L03} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子、氧原子一起形成環，形成環時參與環形成之 R^{L01} 、 R^{L02} 及 R^{L03} 分別為直鏈狀或分支狀之碳數1~18，較佳為碳數1~10之烷二基。

【0105】

式(L2)中， R^{L04} 為：碳數4~20，較佳為碳數4~15之3級烷基；各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基；碳數4~20之含側氧基之烷基；或式(L1)表示之基。前述3級烷基可列舉：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-

乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等。前述三烷基矽基可列舉：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等。前述含側氧基之烷基可列舉：3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基氧雜環己烷-4-基、5-甲基-2-側氧基氧雜環戊烷-5-基等。x為0~6之整數。

【0106】

式(L3)中， R^{L05} 為亦可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~8之烷基、或亦可經取代之碳數6~20之芳基。前述亦可經取代之烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；該等基之氫原子之一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。前述亦可經取代之芳基可列舉：苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基；該等基之氫原子之一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。y為0或1，z為0~3之整數， $2y+z=2$ 或3。

【0107】

式(L4)中， R^{L06} 為亦可經取代之碳數1~8之烷基、或亦可經取代之碳數6~20之芳基。前述烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。前述烷基及芳基之具體例可分別列舉與作為 R^{L05} 表示者所說明者同樣的烷基及芳基。

【0108】

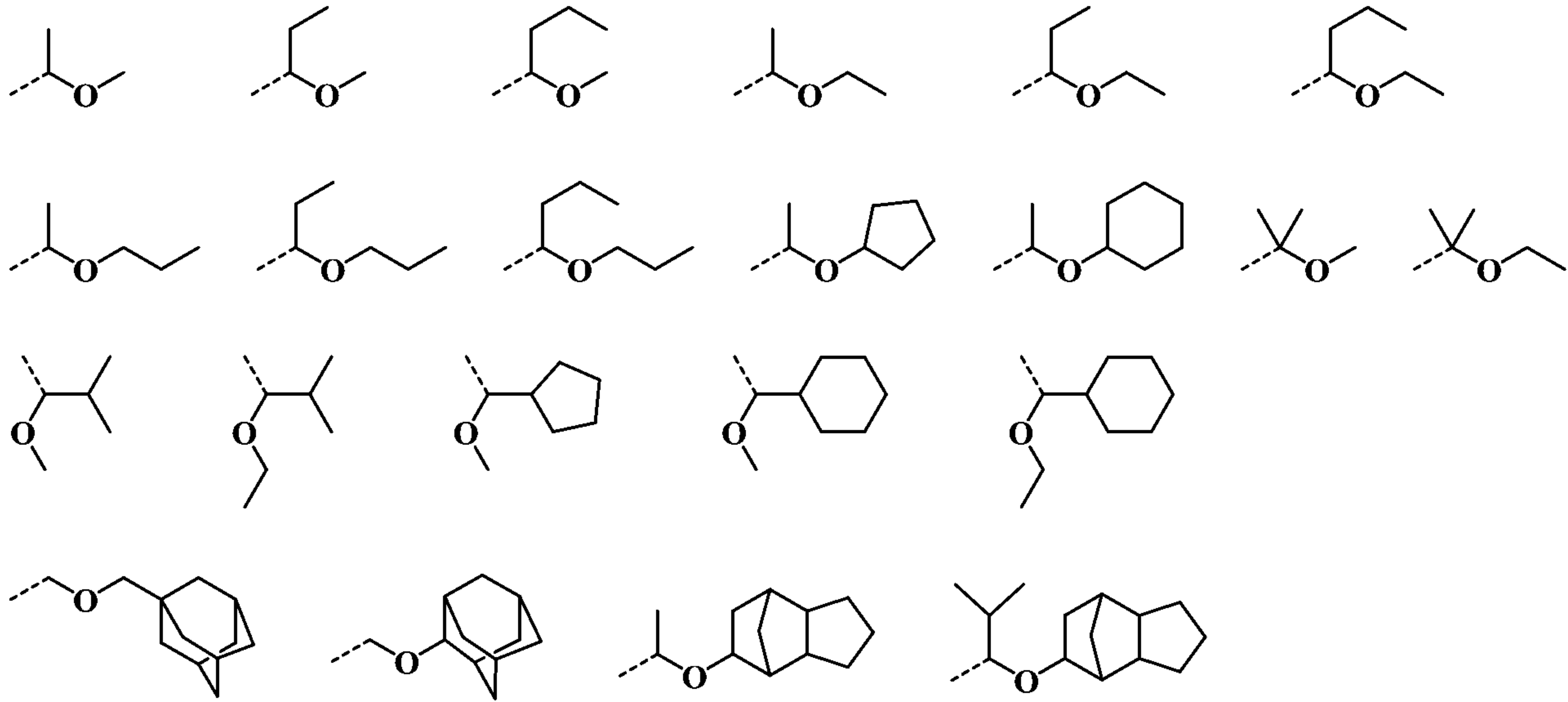
$R^{L07} \sim R^{L16}$ 各自獨立地為氫原子、或亦可經取代之碳數1~15之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、

環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；該等之氫原子之一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。選自 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 中之2個亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環(例如， R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L07} 與 R^{L10} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等)，此時參與環形成之基為碳數1~15之2價烴基。前述2價烴基可列舉從作為前述1價烴基所列舉者除去1個氫原子而得者等。又， $R^{L07} \sim R^{L16}$ 中與相鄰碳鍵結者彼此亦可直接鍵結並形成雙鍵(例如， R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 、 R^{L14} 與 R^{L15} 等)。

【0109】

式(L1)表示之酸不穩定基中直鏈狀或分支狀者可列舉以下所示之基，但不限於該等。

[化57]



【0110】

式(L1)表示之酸不穩定基中環狀者可列舉四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

【0111】

式(L2)表示之酸不穩定基可列舉：第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、第三戊基氧基羰基、第三戊基氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙基氧基羰基、1,1-二乙基丙基氧基羰基甲基、1-乙基環戊基氧基羰基、1-乙基環戊基氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基羰基甲基等。

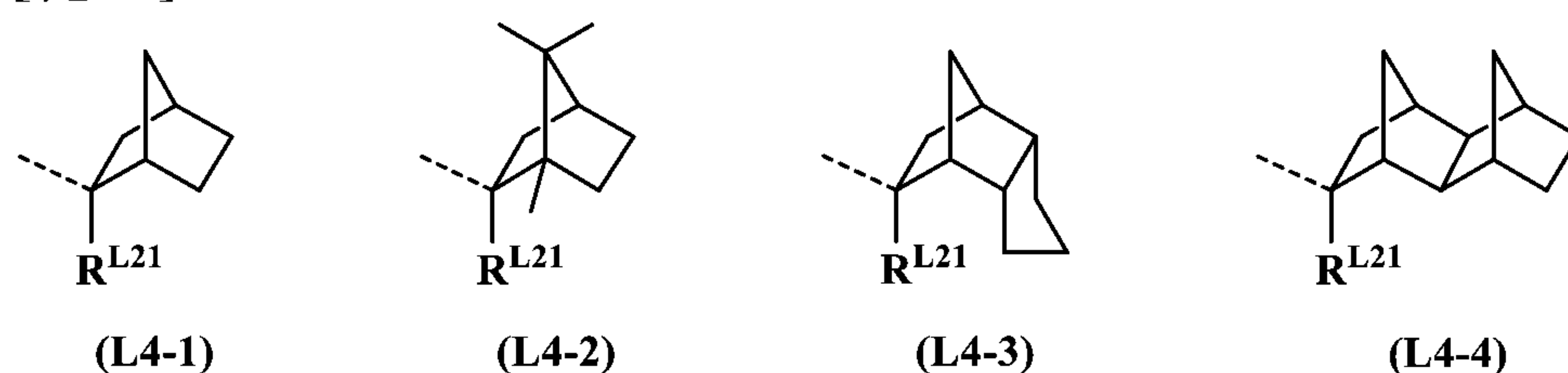
【0112】

式(L3)表示之酸不穩定基可列舉：1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

【0113】

式(L4)表示之酸不穩定基為下式(L4-1)～(L4-4)表示之基特佳。

[化58]



【0114】

式(L4-1)～(L4-4)中，虛線為鍵結位置及鍵結方向。 R^{L21} 各自獨立地為碳數1～10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：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等烷基等。

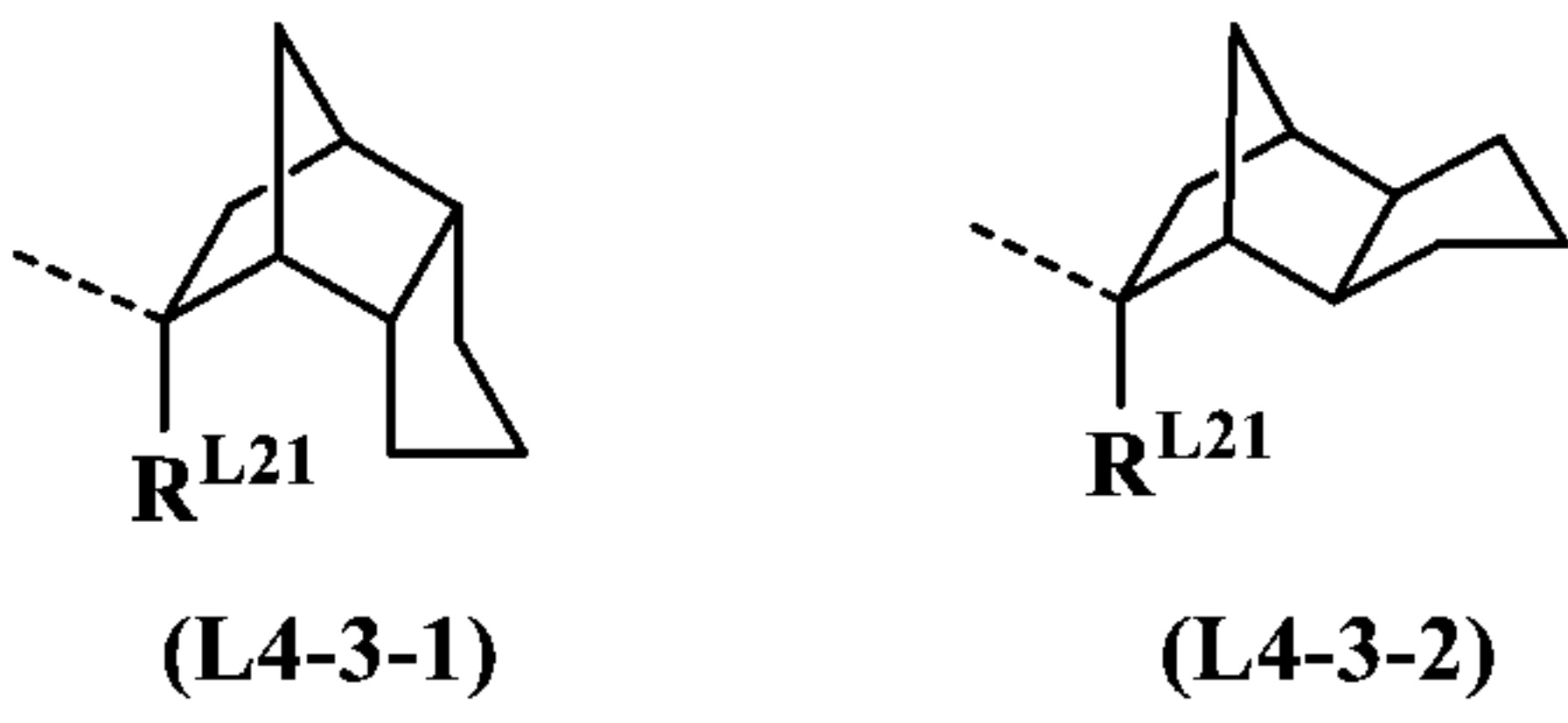
【0115】

式(L4-1)~(L4-4)表示之基可能存在立體異構物(鏡像異構物或非鏡像異構物)，但以式(L4-1)~(L4-4)來代表表示該等立體異構物全部。酸不穩定基X^A為式(L4)表示之基時，也可含有多種立體異構物。

【0116】

例如，式(L4-3)係代表表示選自下式(L4-3-1)及(L4-3-2)表示之基中之1種或2種之混合物。

[化59]

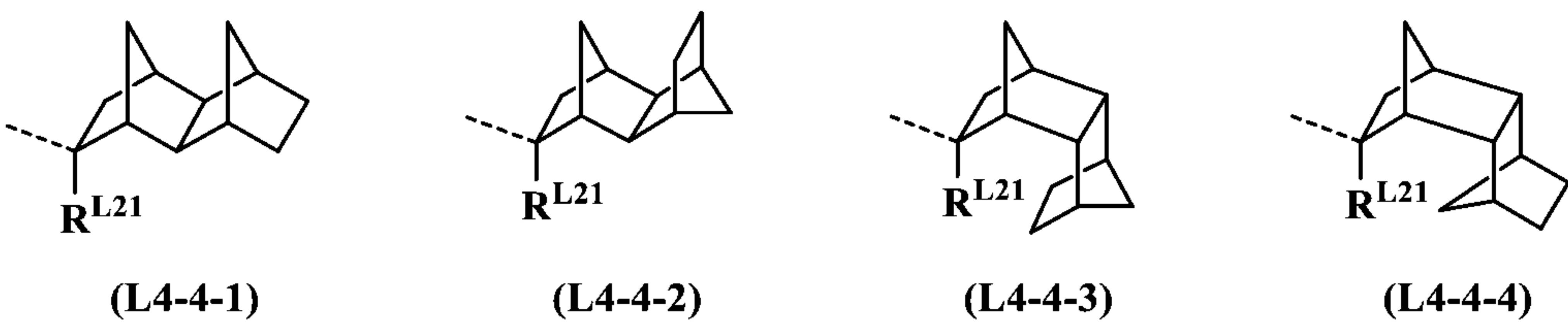


式中，R^{L21}與前述相同。

【0117】

又，式(L4-4)係代表表示選自下式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基中之1種或2種以上之混合物。

[化60]



式中，R^{L21}與前述相同。

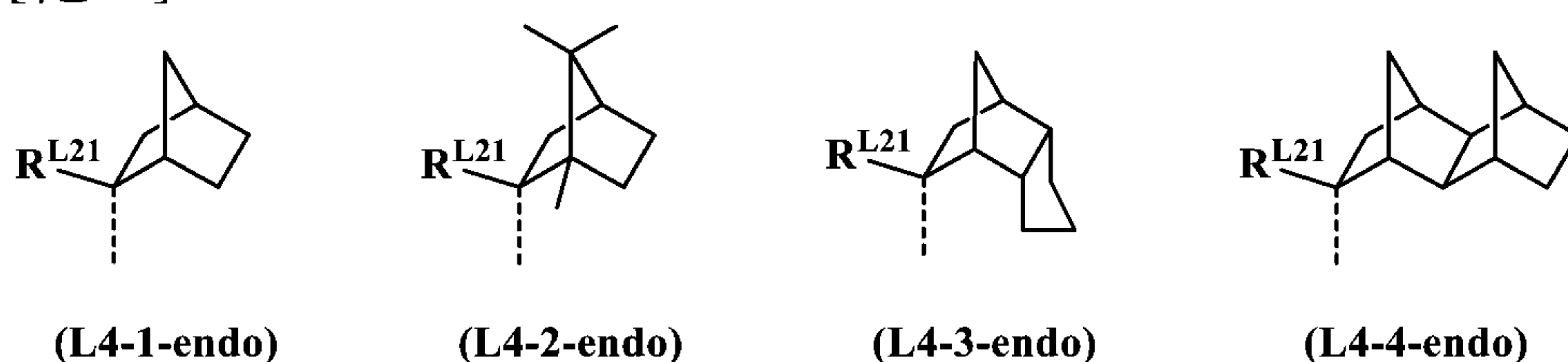
【0118】

式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)係代表表示它們的鏡像異構物及鏡像異構物之混合物。

【0119】

此外，式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)之鍵結方向，各相對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，藉此會在酸觸媒脫離反應中實現高反應性(參照日本特開2000-336121號公報)。在製造以具有雙環[2.2.1]庚烷骨架之3級exo-烷基作為取代基之單體時，有時會含有經下式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)表示之內向(endo)-烷基取代之單體，但為了實現良好的反應性，exo比率宜為50莫耳%以上，exo比率為80莫耳%以上更佳。

[化61]

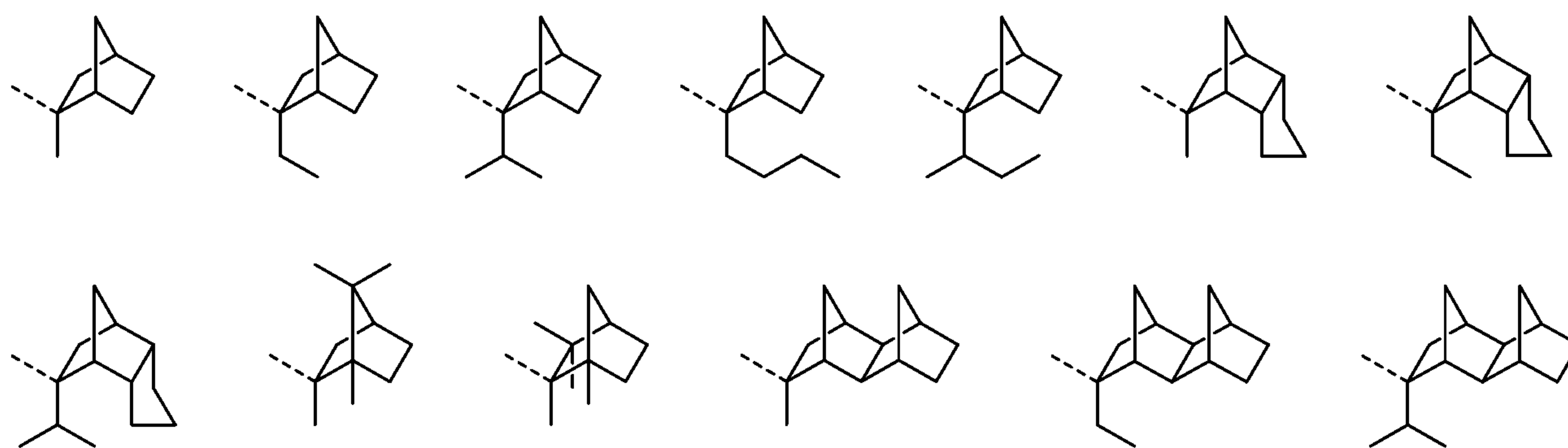


式中， R^{L21} 與前述相同。

【0120】

式(L4)表示之酸不穩定基可列舉以下所示之基，但不限於該等。

[化62]



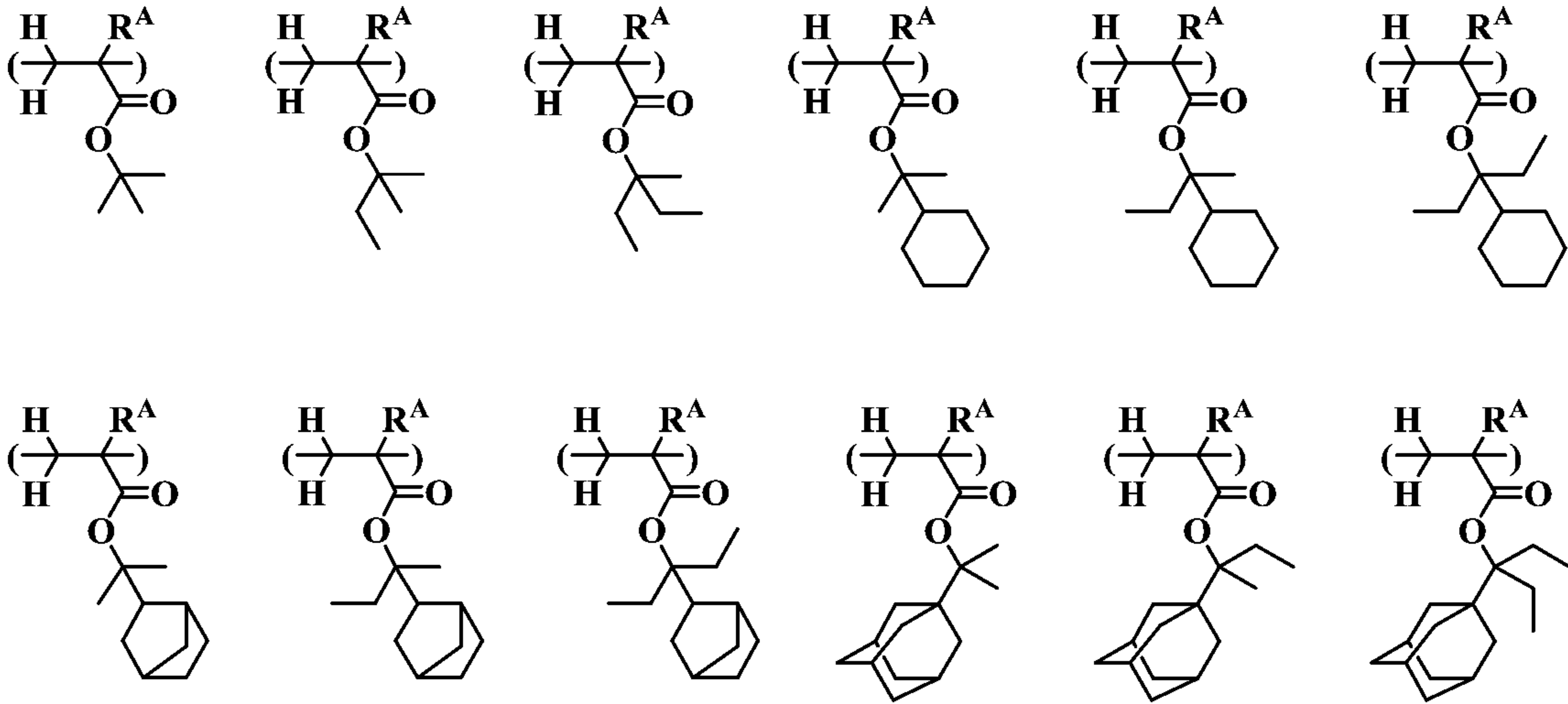
【0121】

又， X^A 表示之碳數4~20之3級烷基、各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基、及碳數4~20之含側氧基之烷基，分別可列舉與 R^{L04} 之說明中所列舉者同樣之基。

【0122】

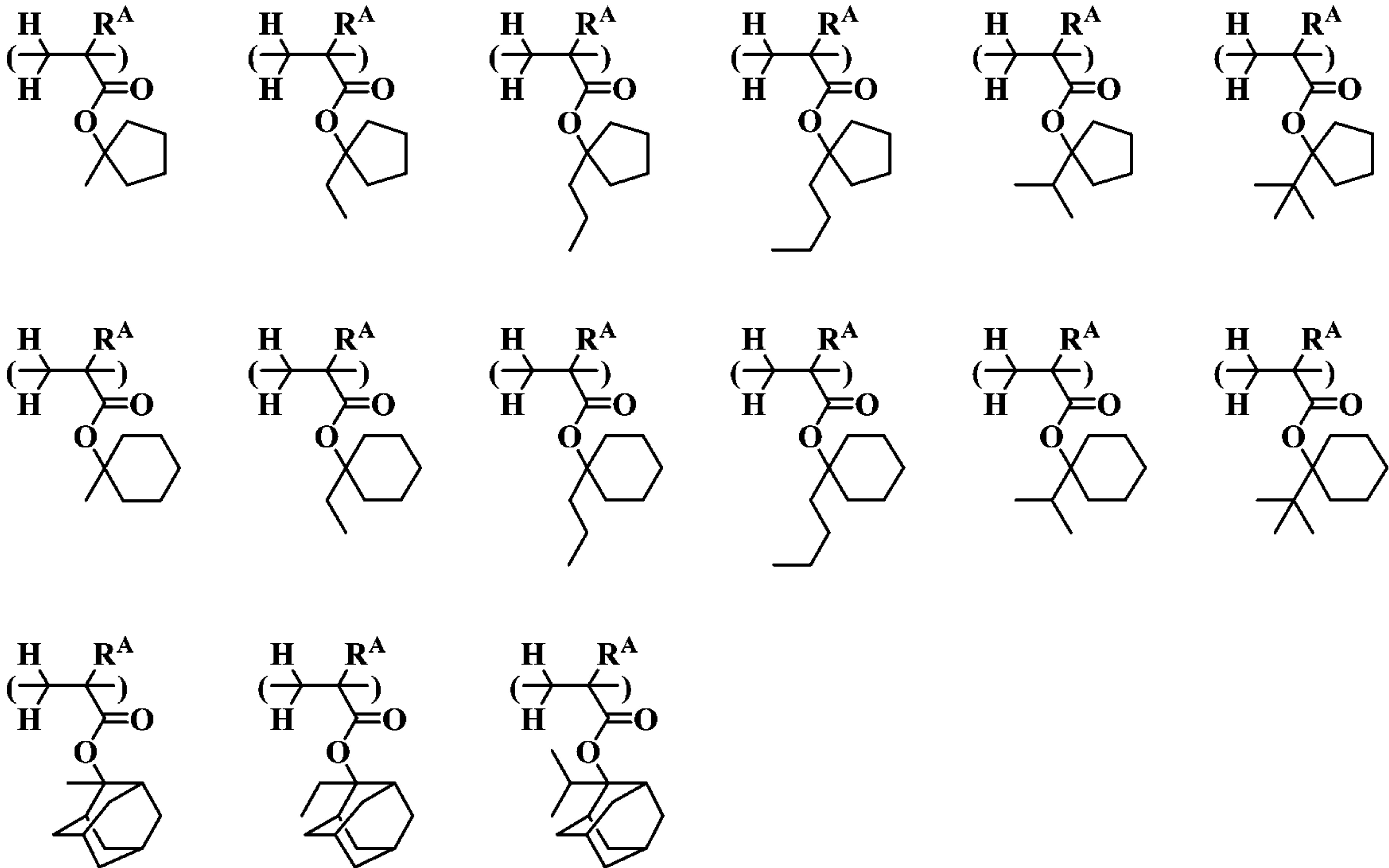
式(a1)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
R^A與前述相同。

[化63]



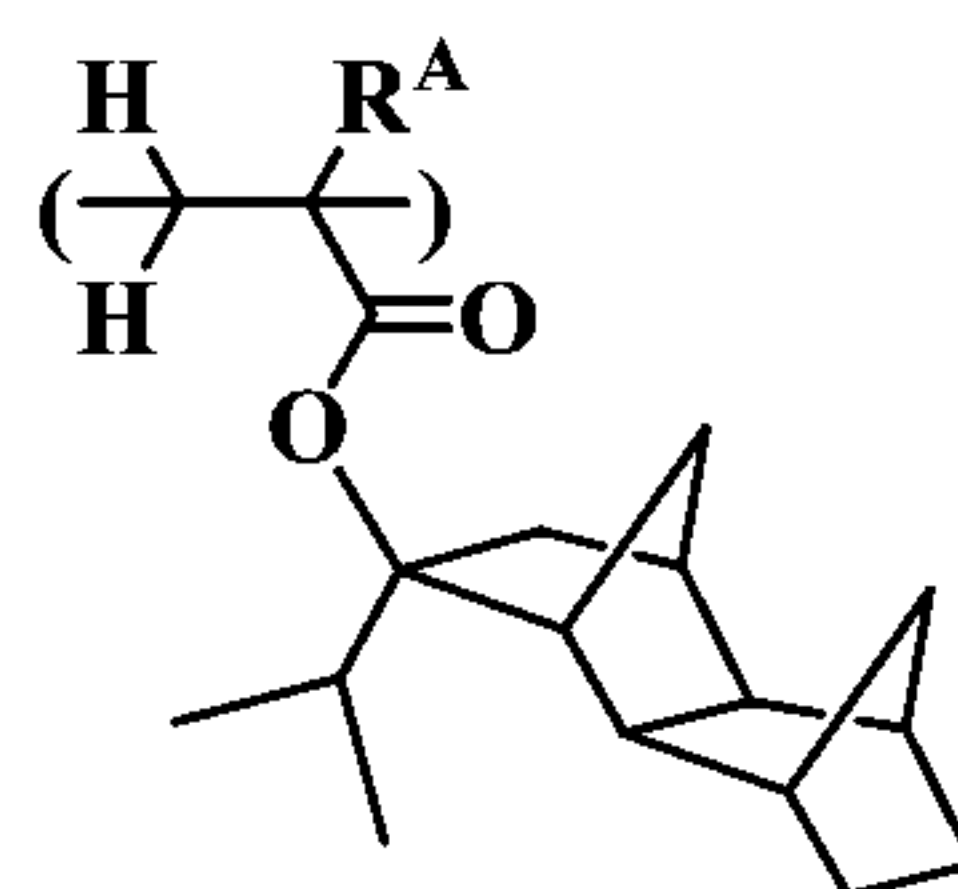
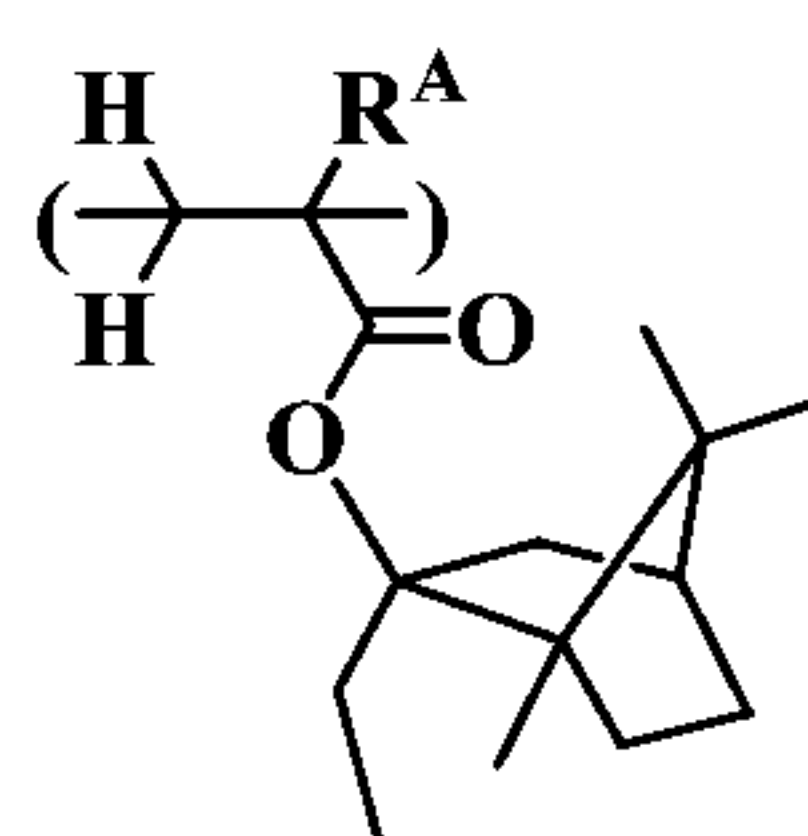
【0123】

[化64]



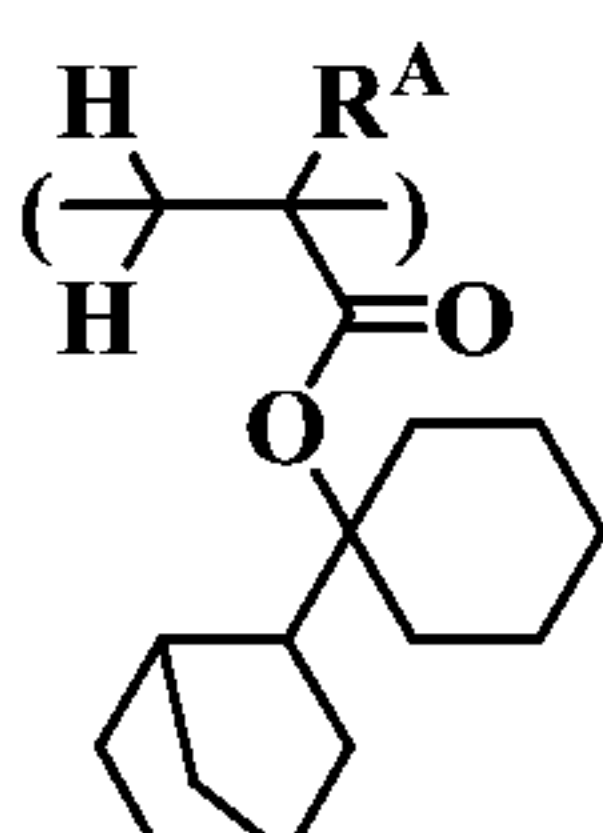
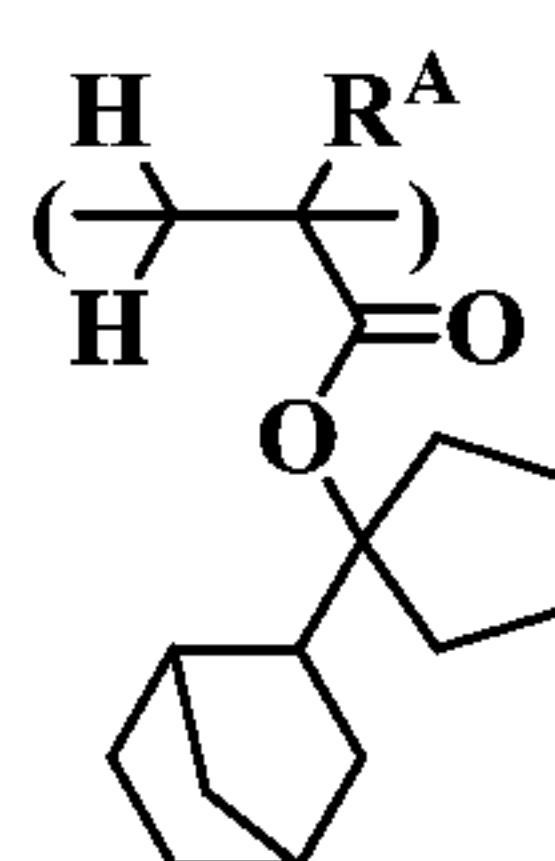
【0124】

[化65]



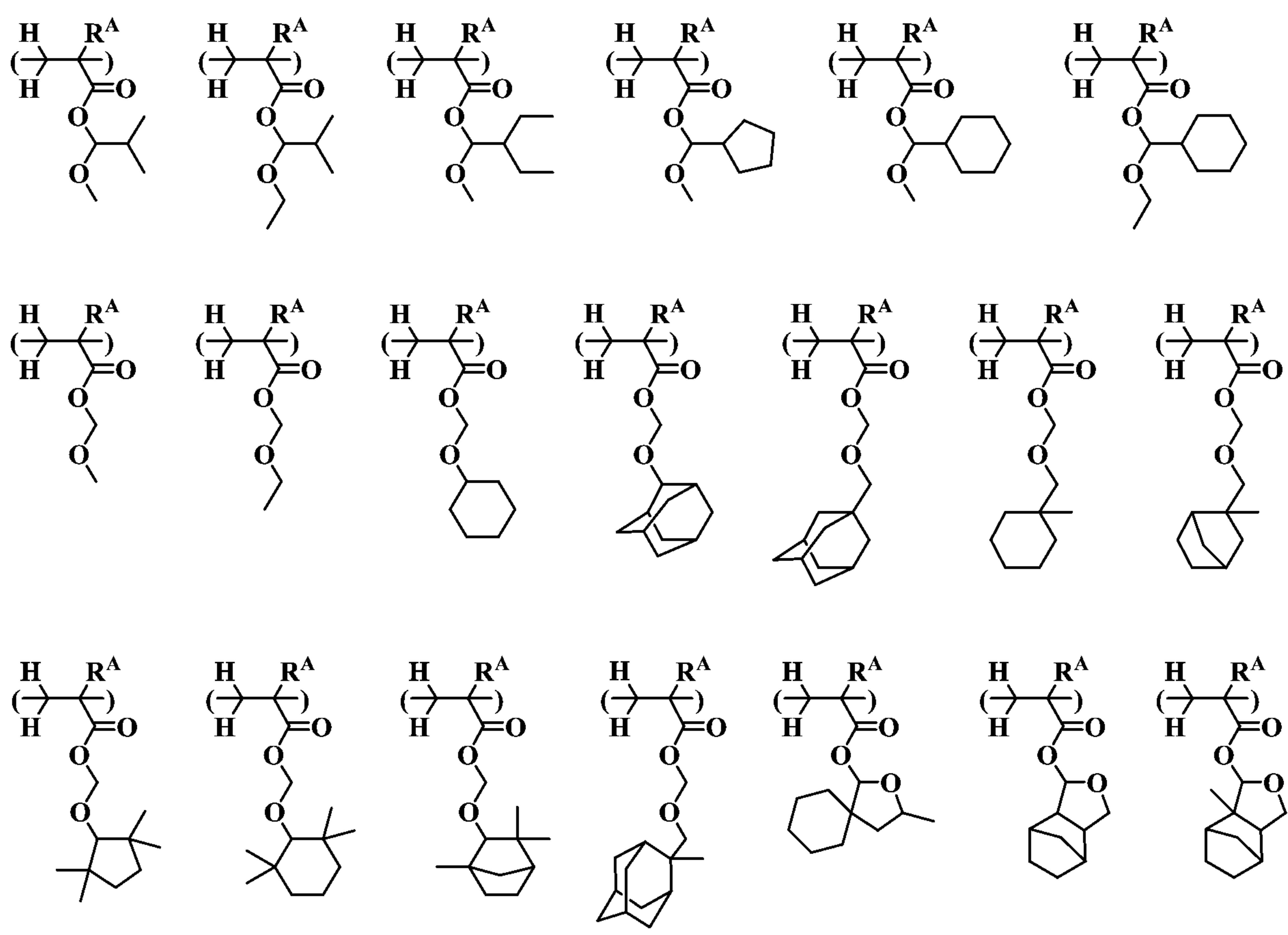
【0125】

[化66]



【0126】

[化67]



【0127】

此外，該等具體例係 Z^A 為單鍵的情形，但 Z^A 為單鍵以外的情形亦可和同樣的酸不穩定基組合。 Z^A 為單鍵以外時的具體例如前述。

【0128】

式(a2)中，n為0~4之整數，宜為0或1。

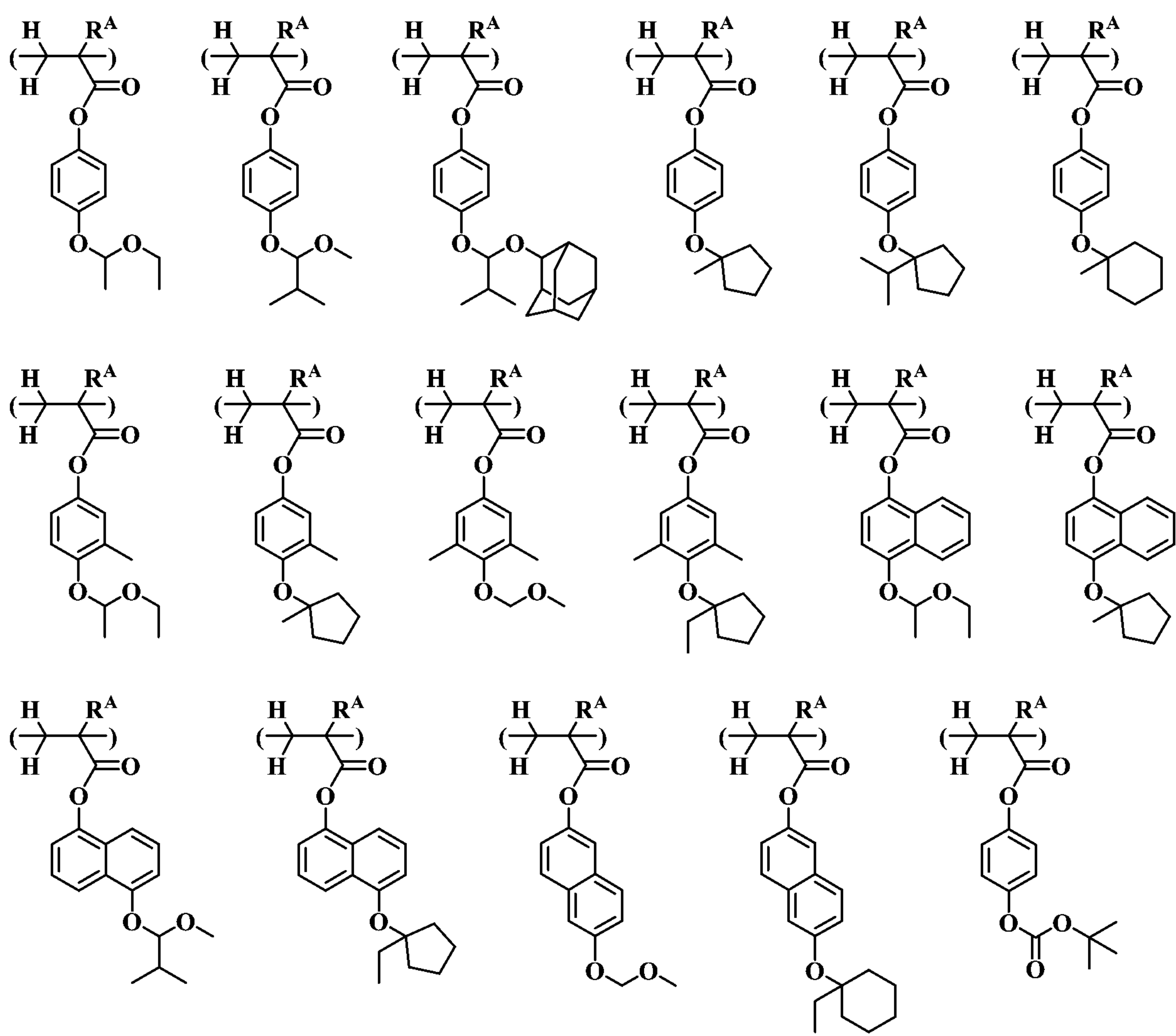
【0129】

含有式(a2)表示之重複單元的聚合物，與式(a1)表示之重複單元同樣，會因酸的作用而分解並生成羥基，成為鹼可溶性。

【0130】

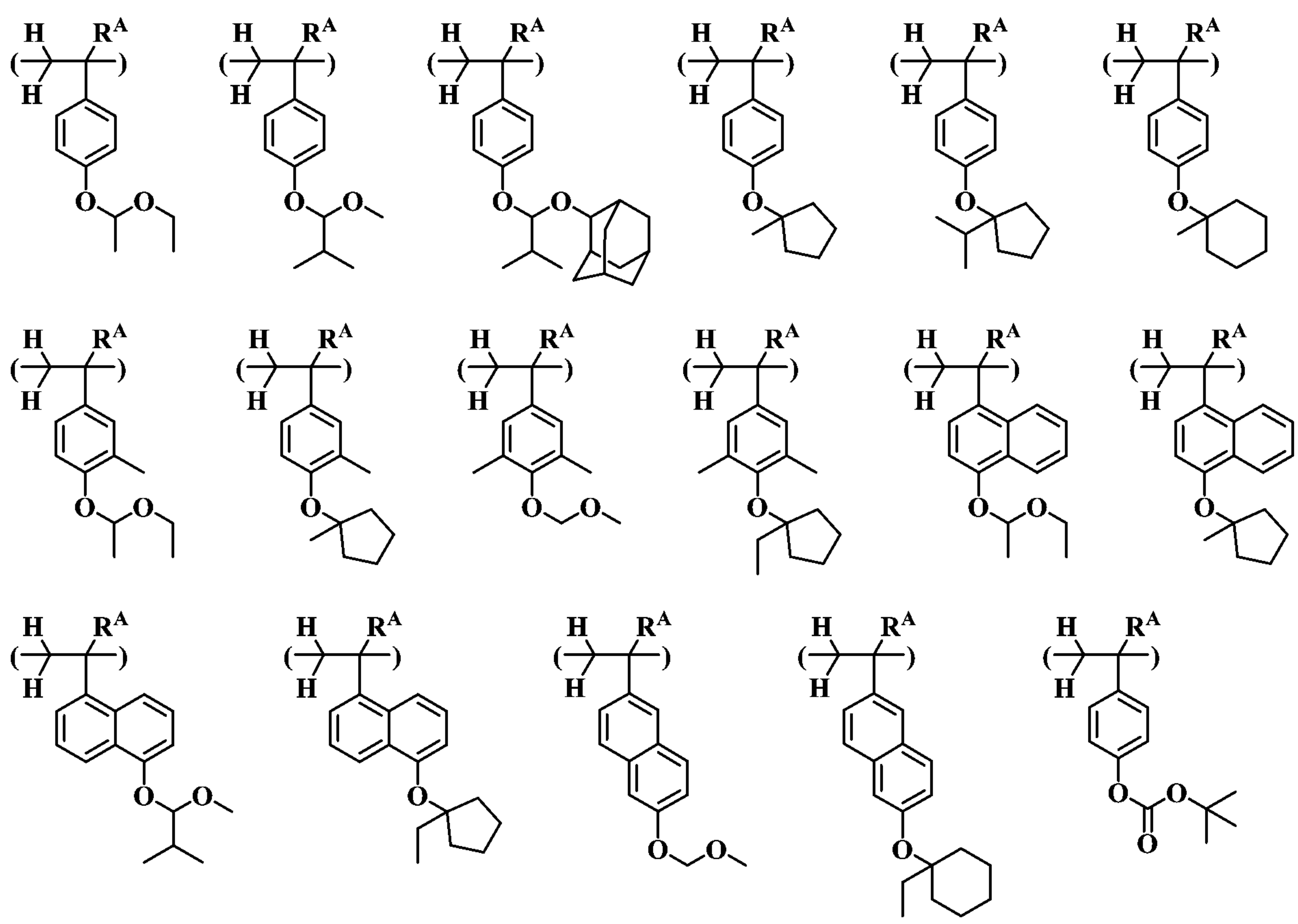
式(a2)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化68]



【0131】

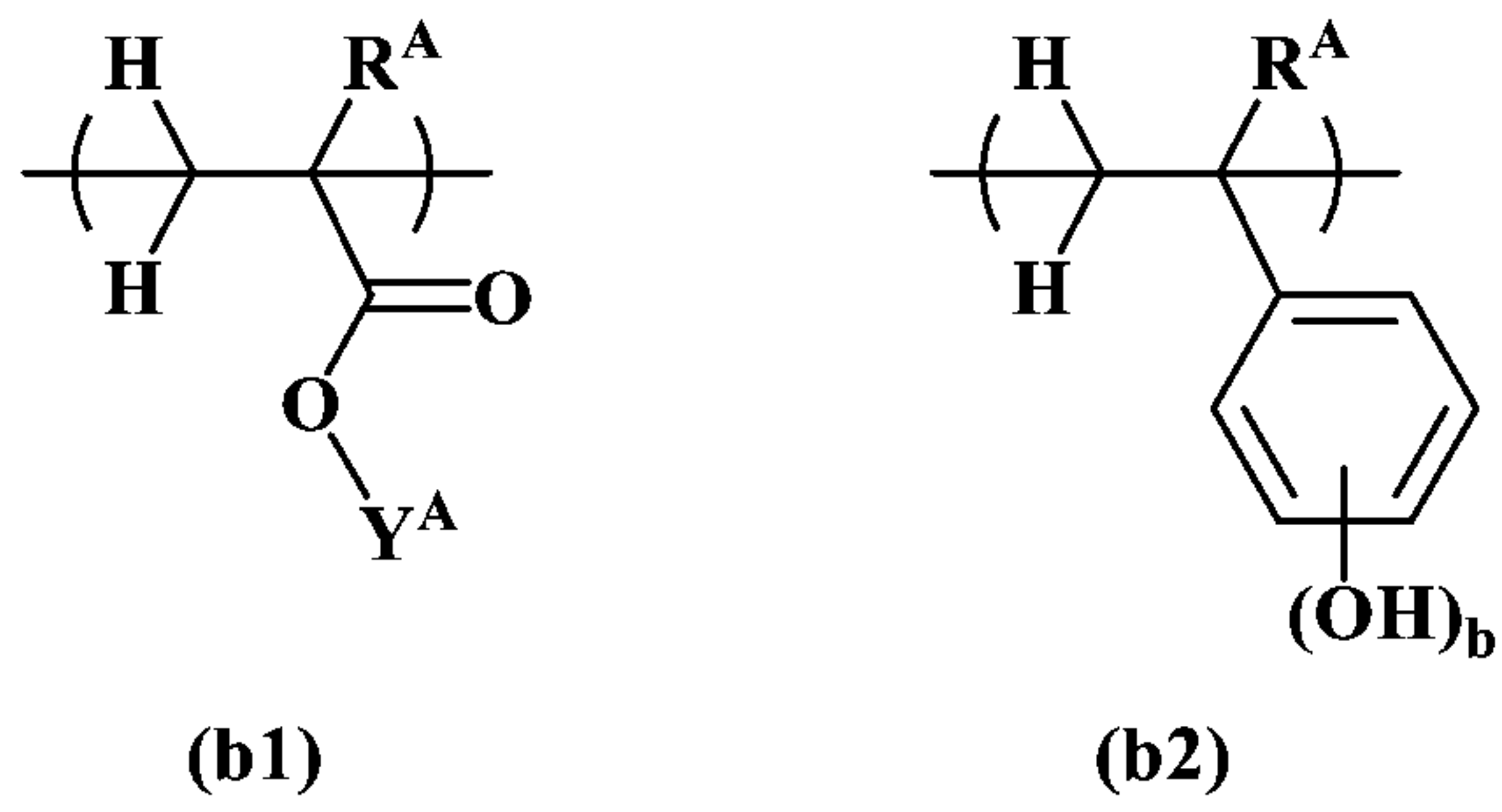
[化69]



【0132】

前述聚合物宜更含有下式(b1)或(b2)表示之重複單元。

[化70]



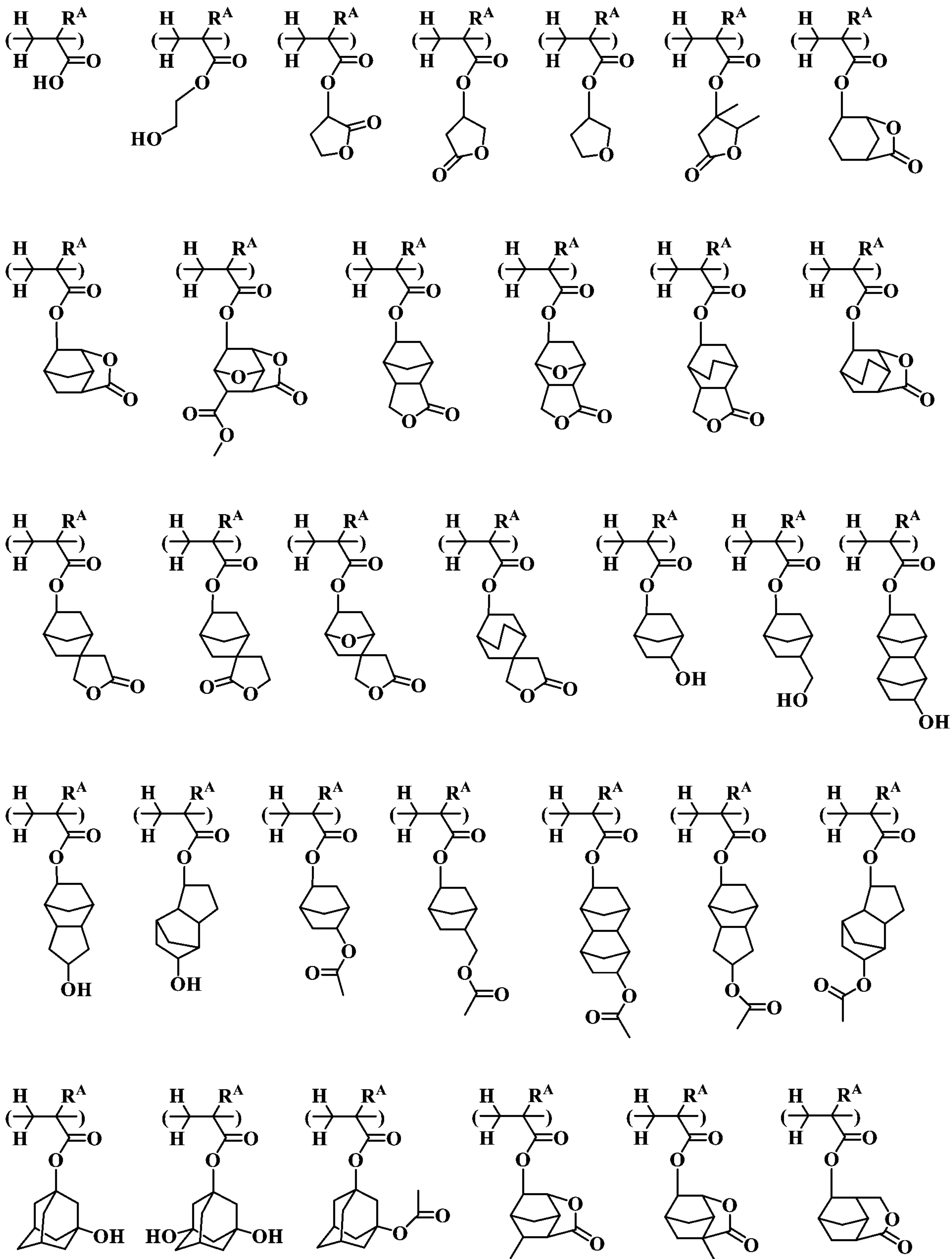
【0133】

式(b1)及(b2)中， R^{A} 與前述相同。 Y^{A} 為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基。 b 為1或2。

【0134】

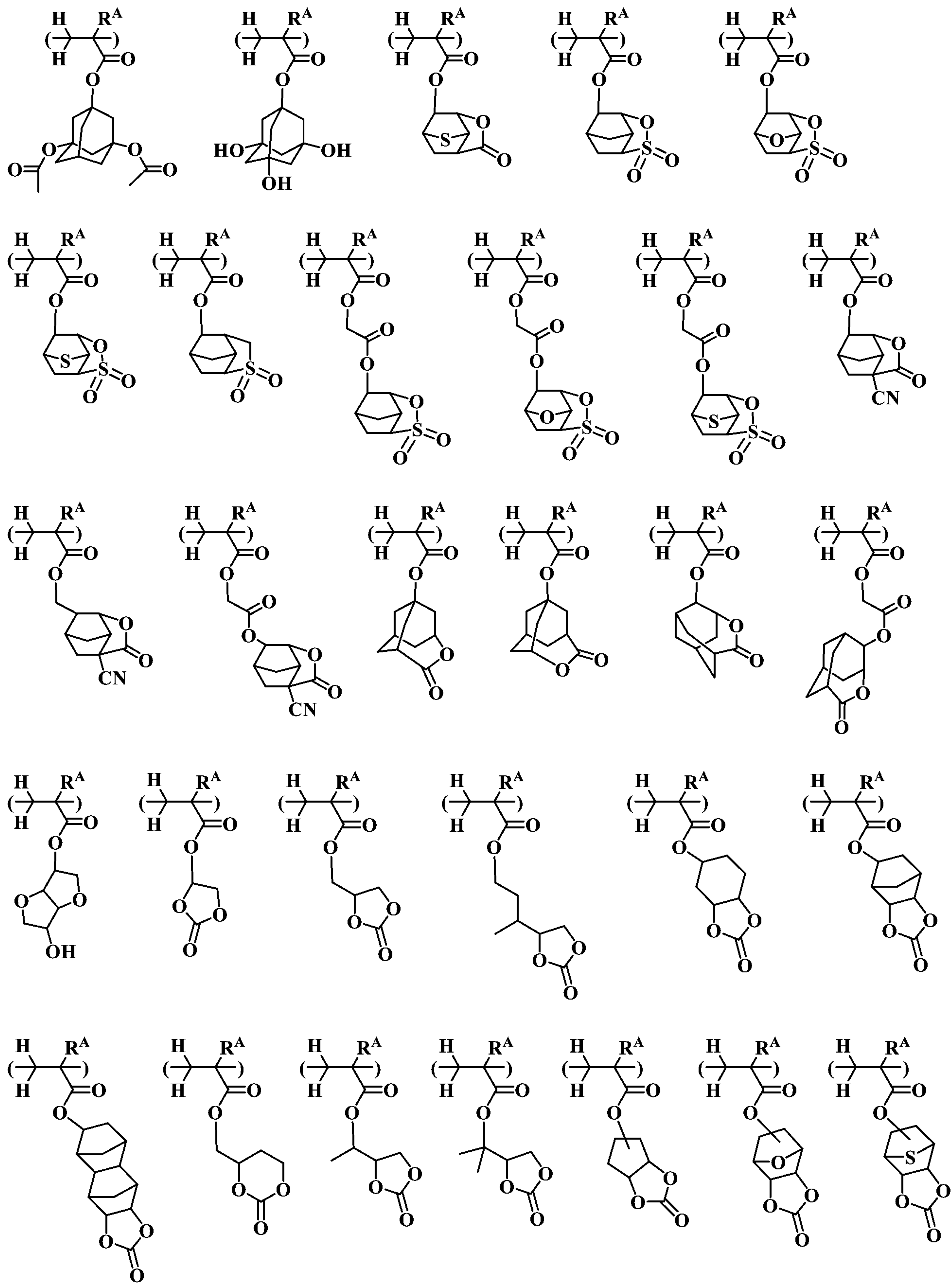
式(b1)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
R^A與前述相同。

[化71]



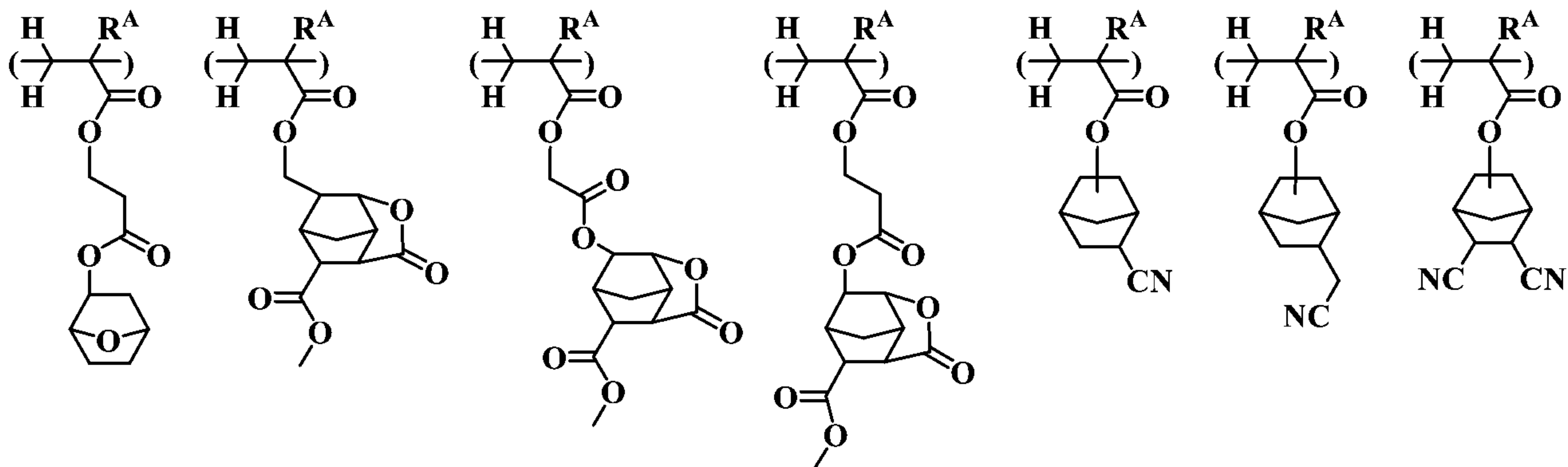
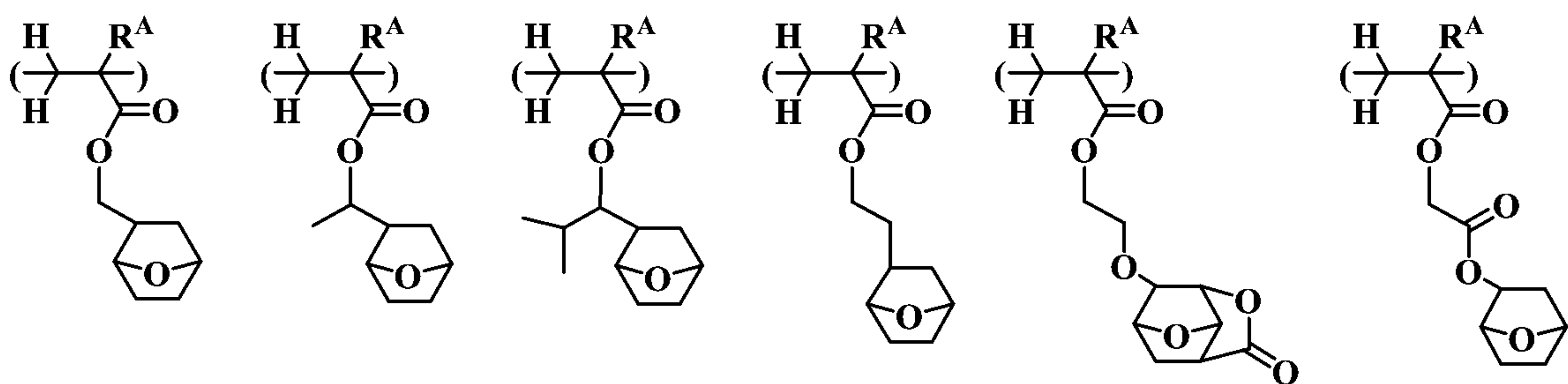
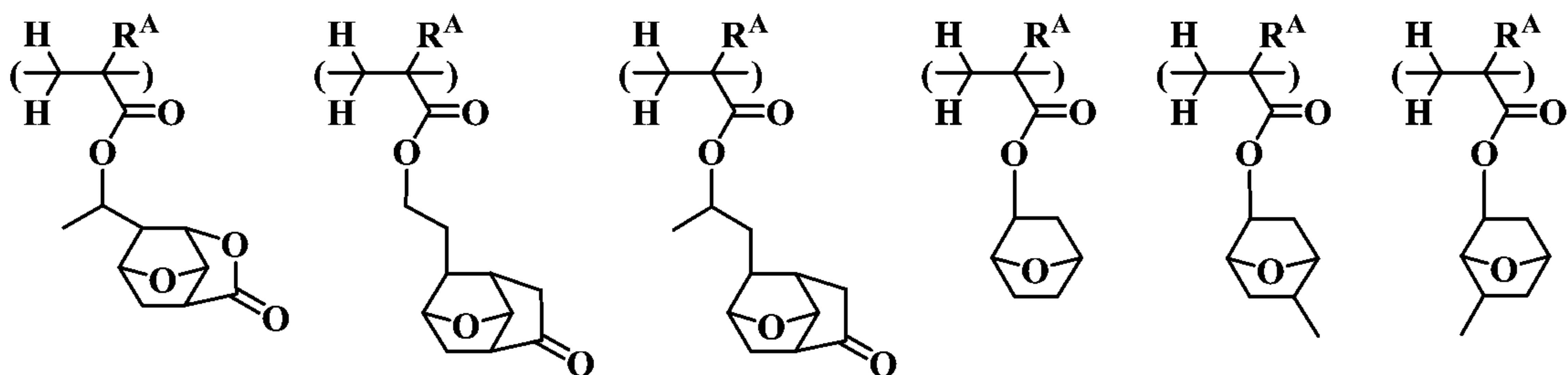
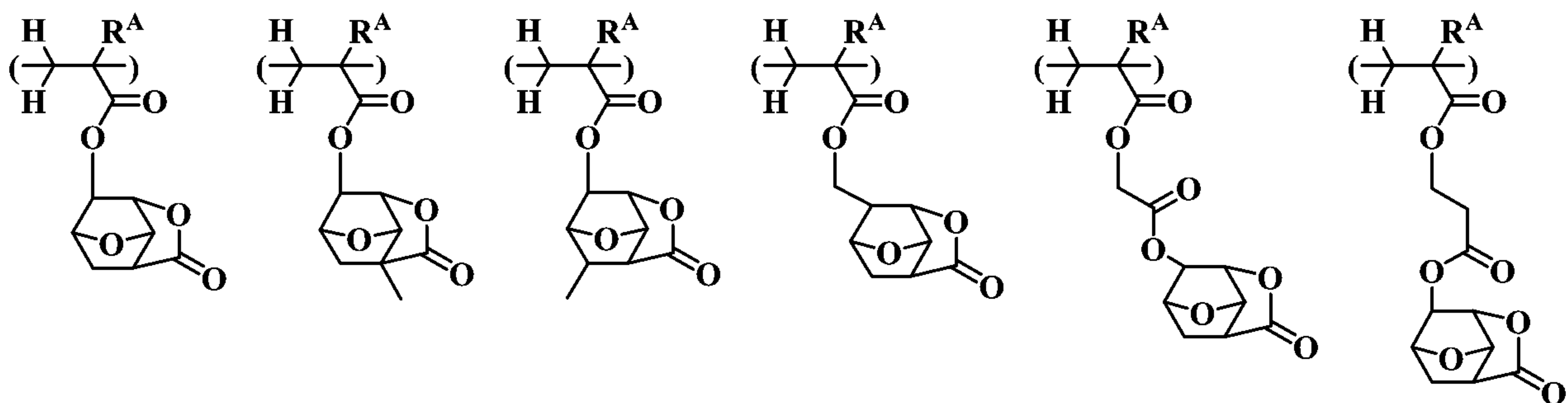
【0135】

[化72]



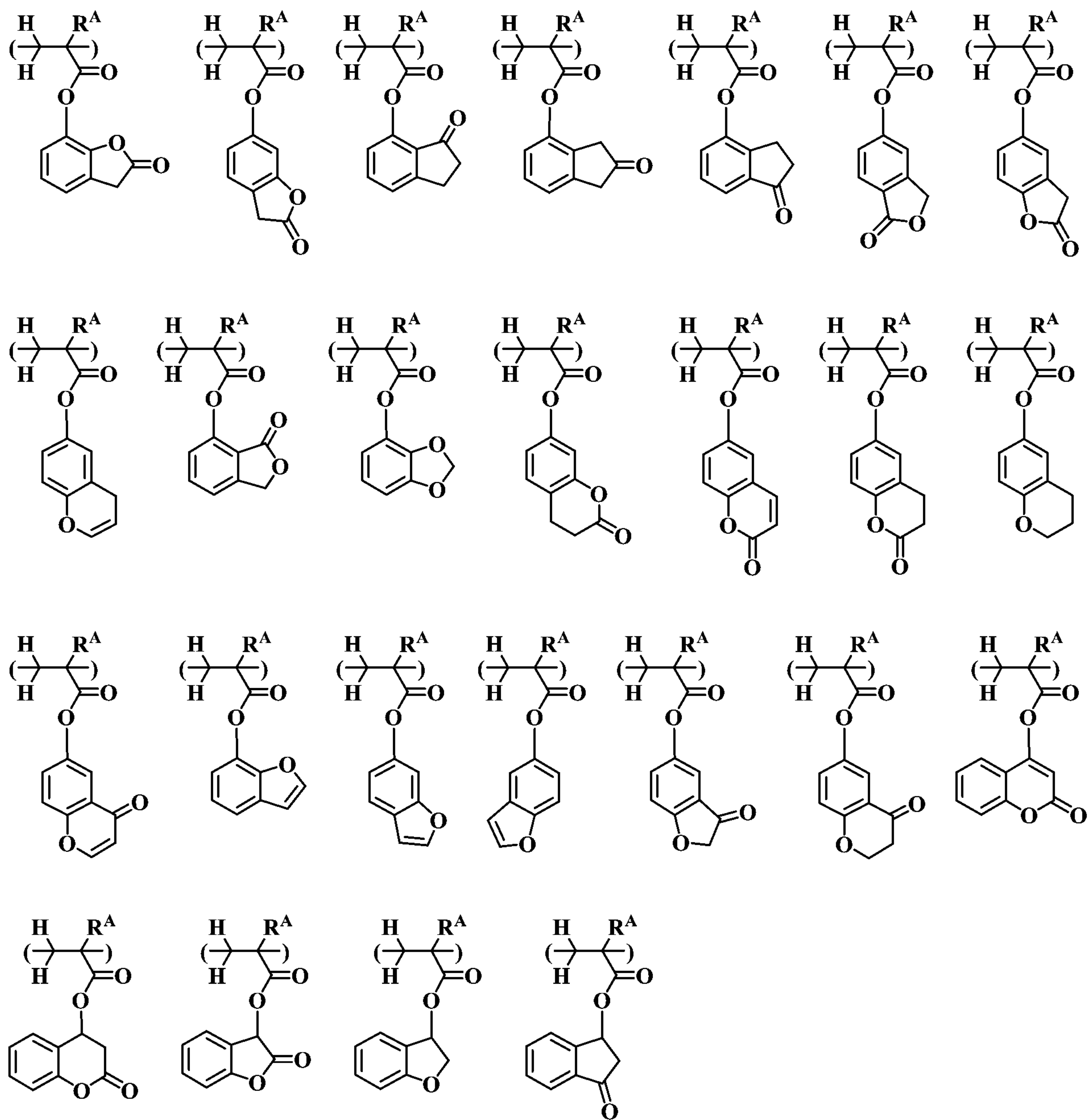
【0136】

[化73]



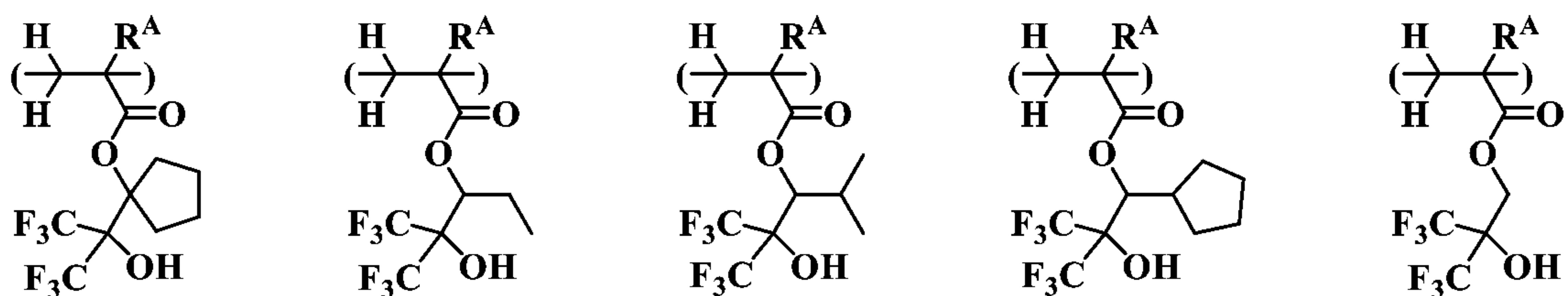
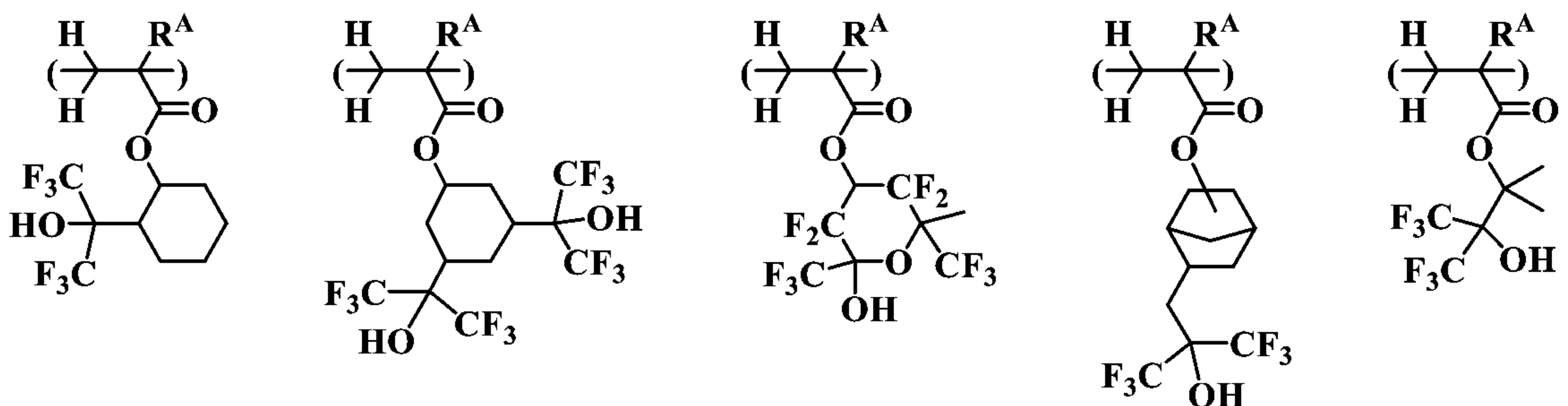
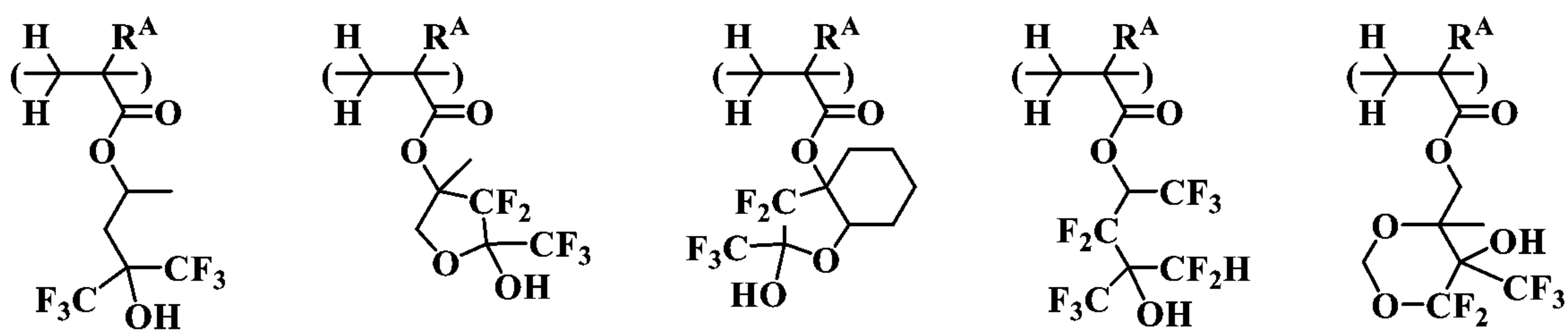
【0137】

[化74]



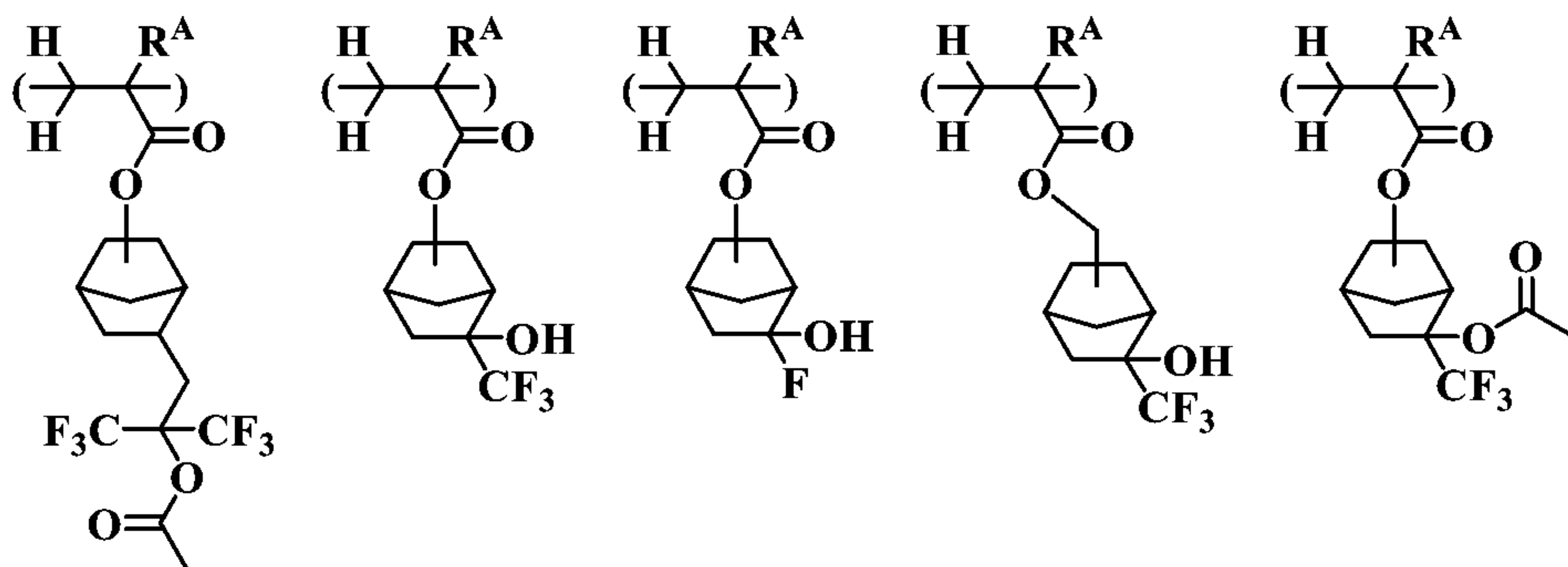
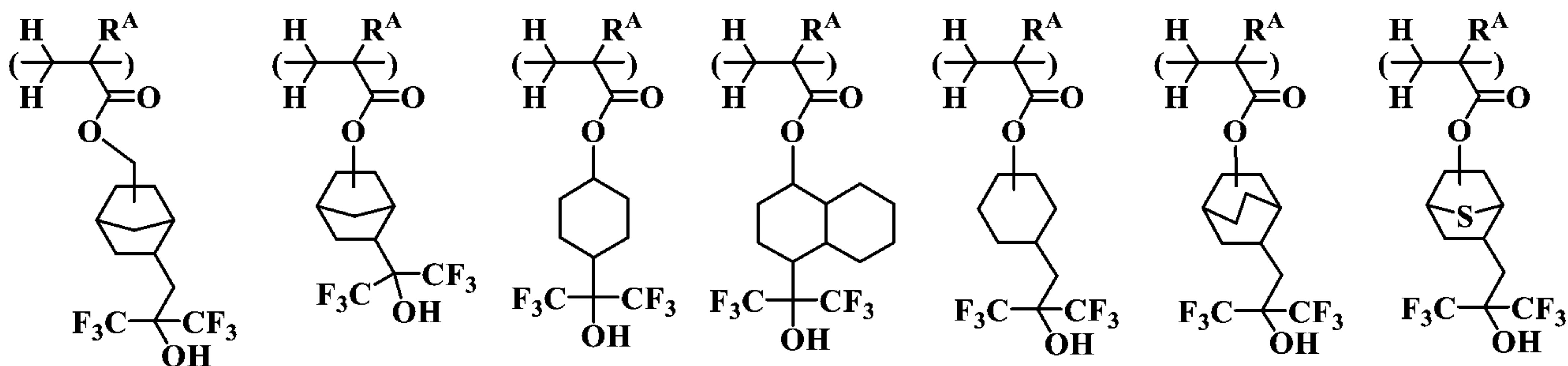
【0138】

[化75]



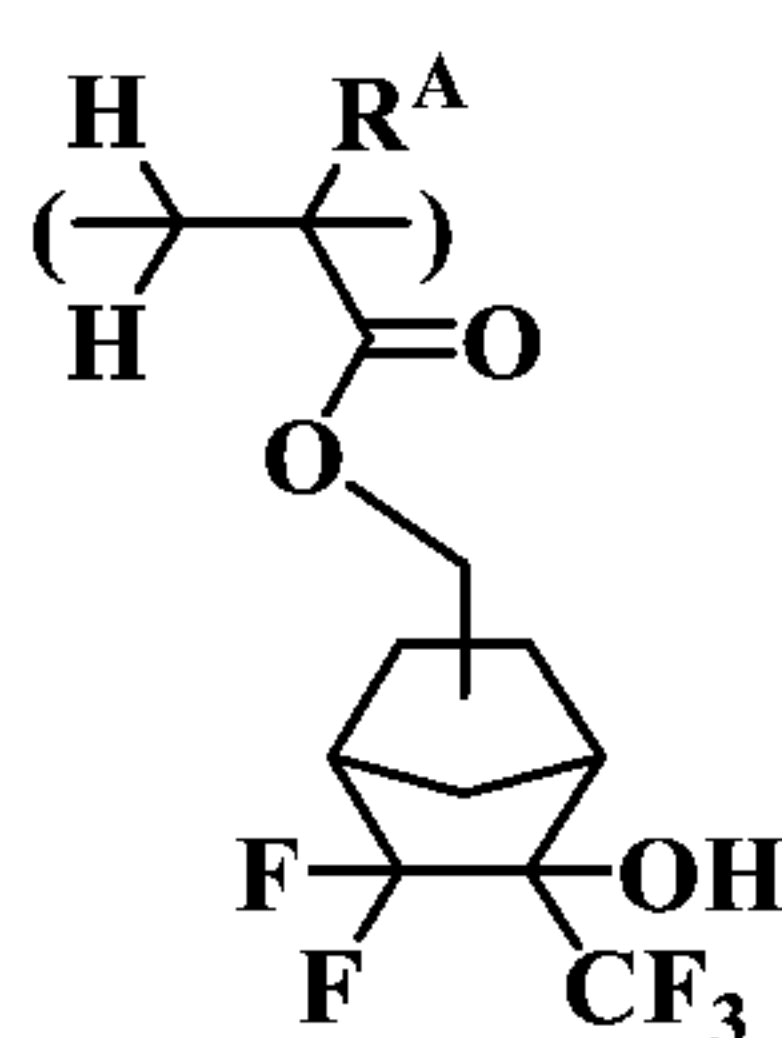
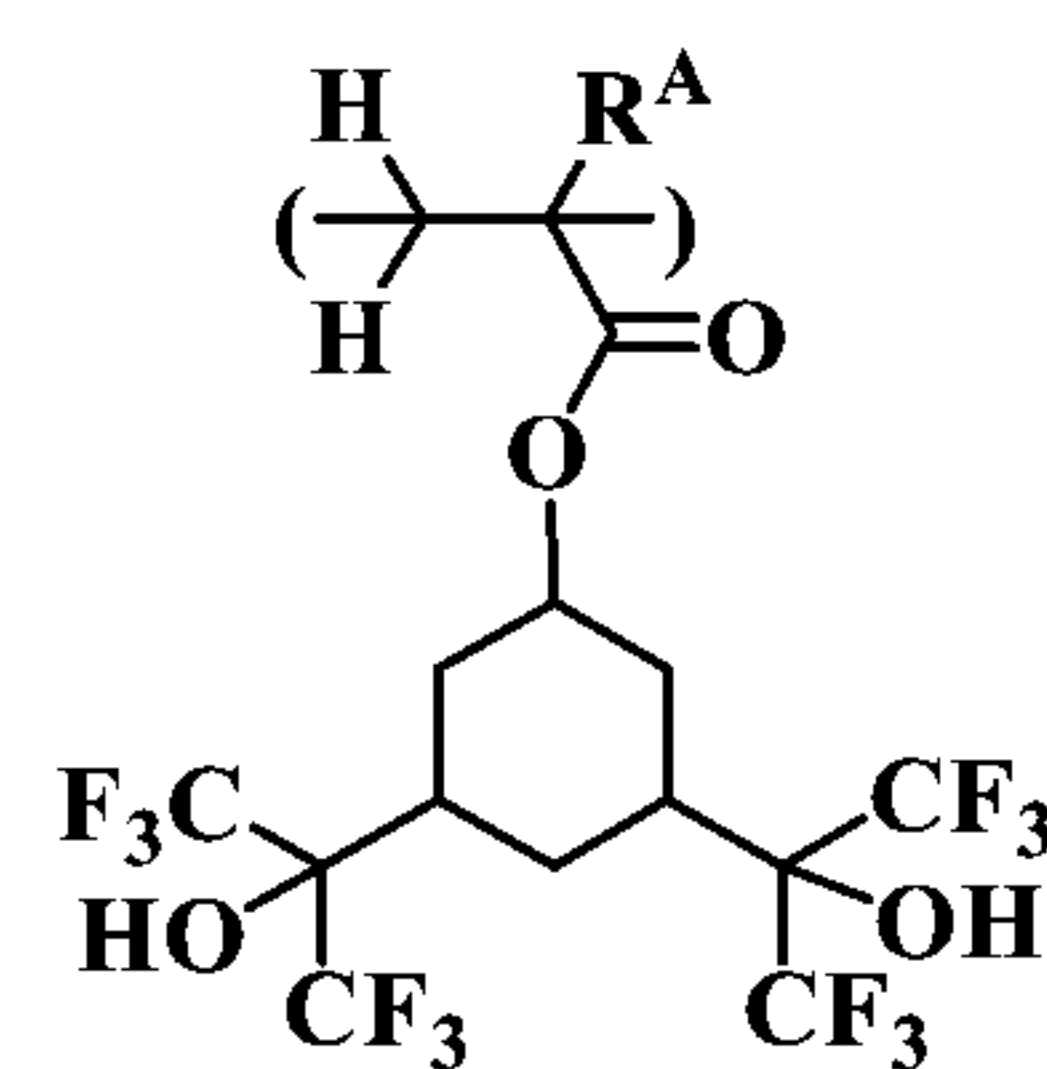
【0139】

[化76]



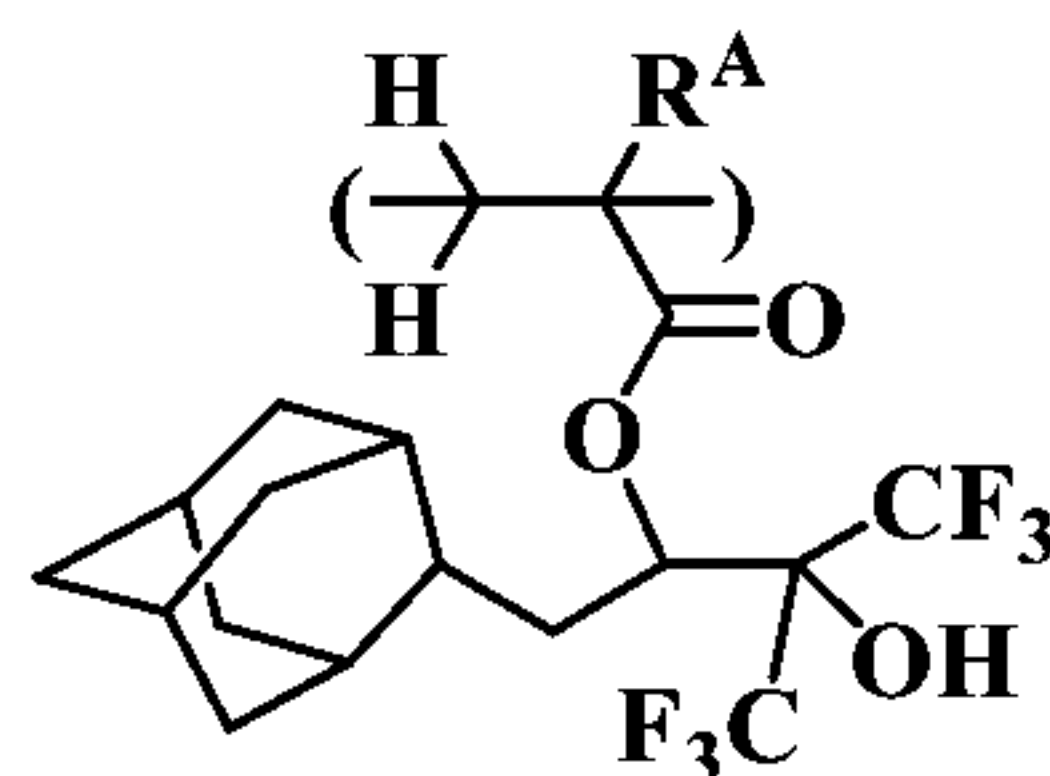
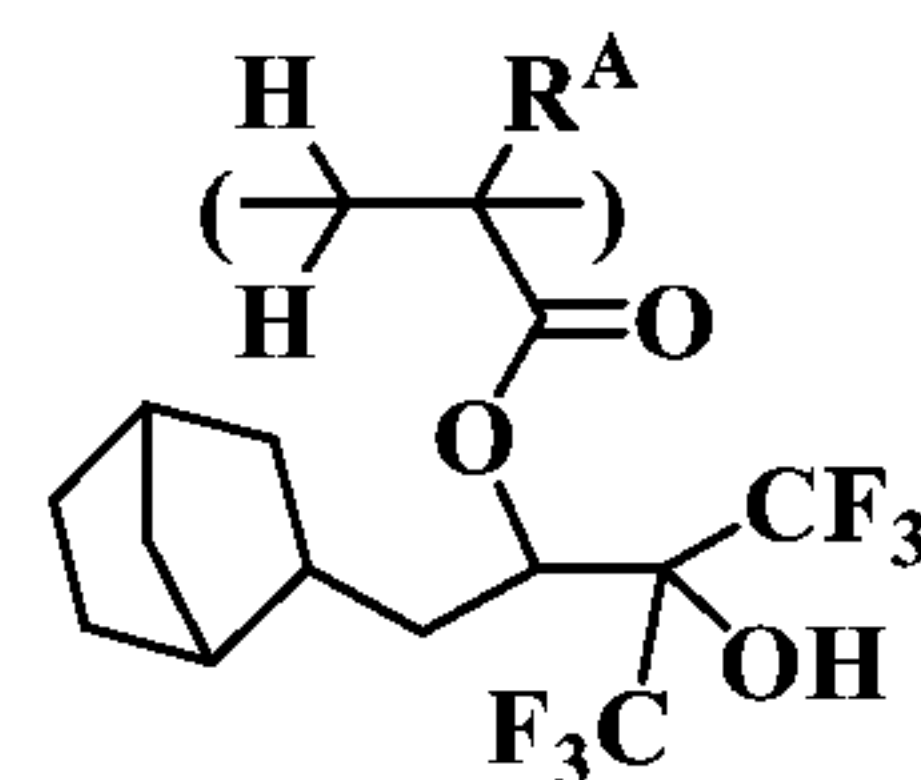
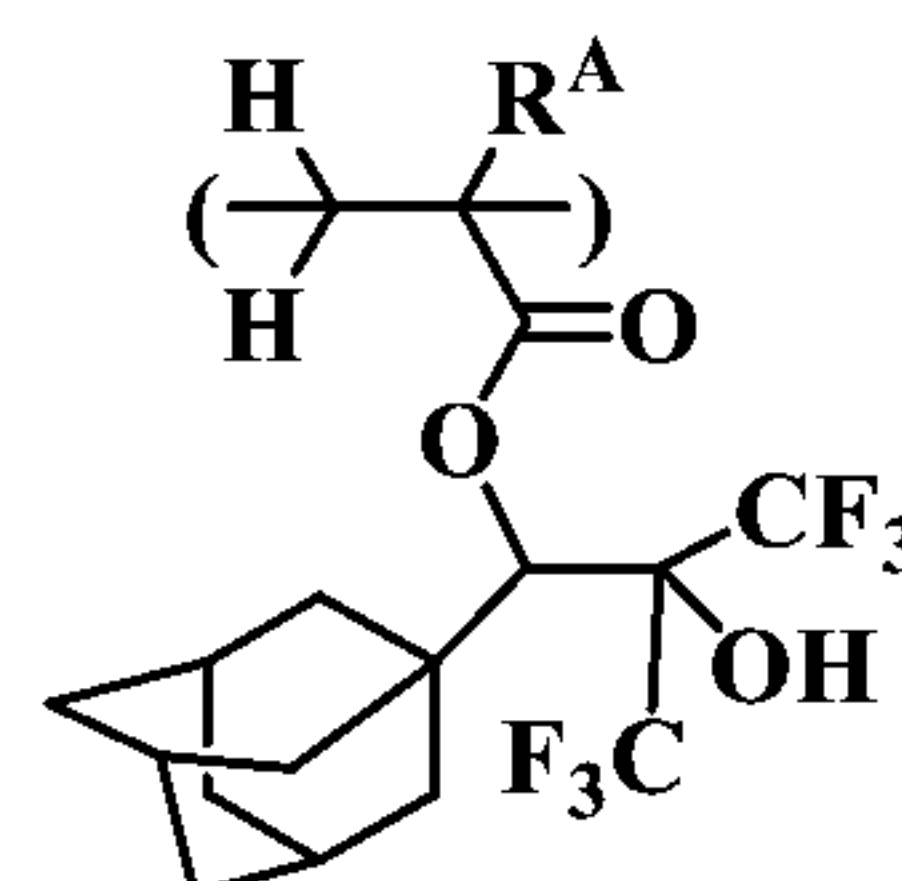
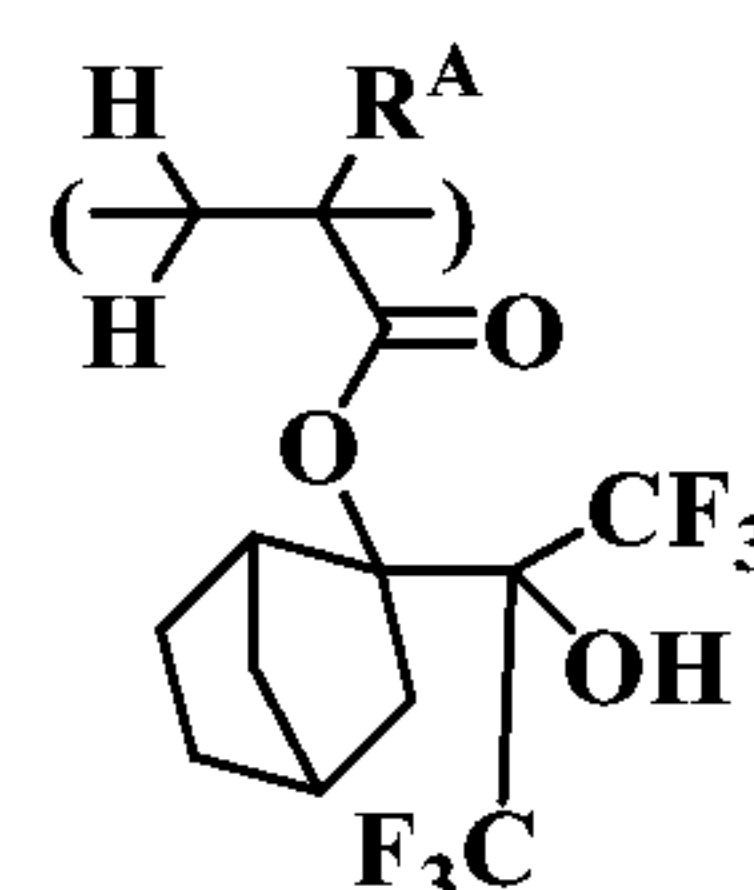
【0140】

[化77]



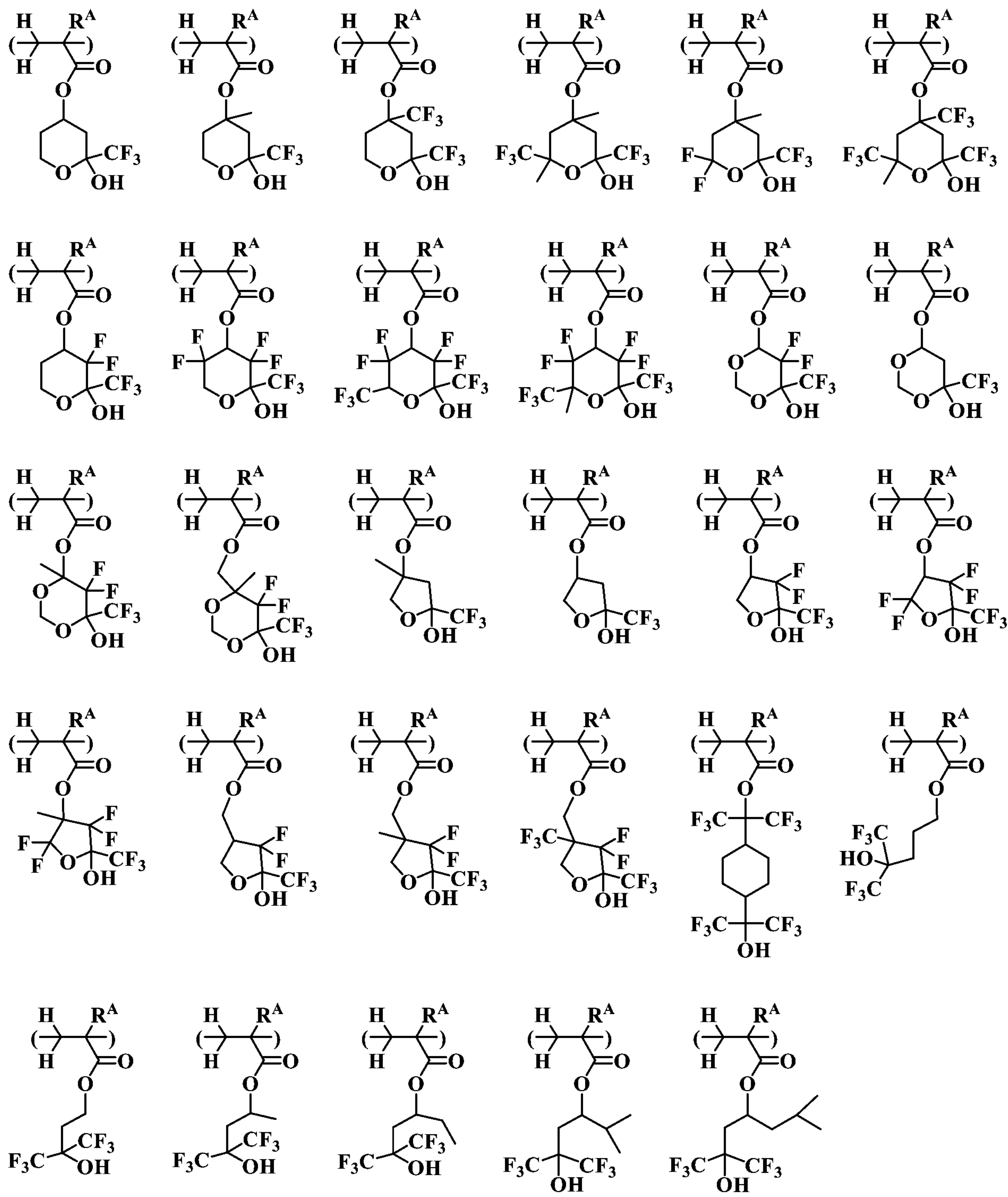
【0141】

[化78]



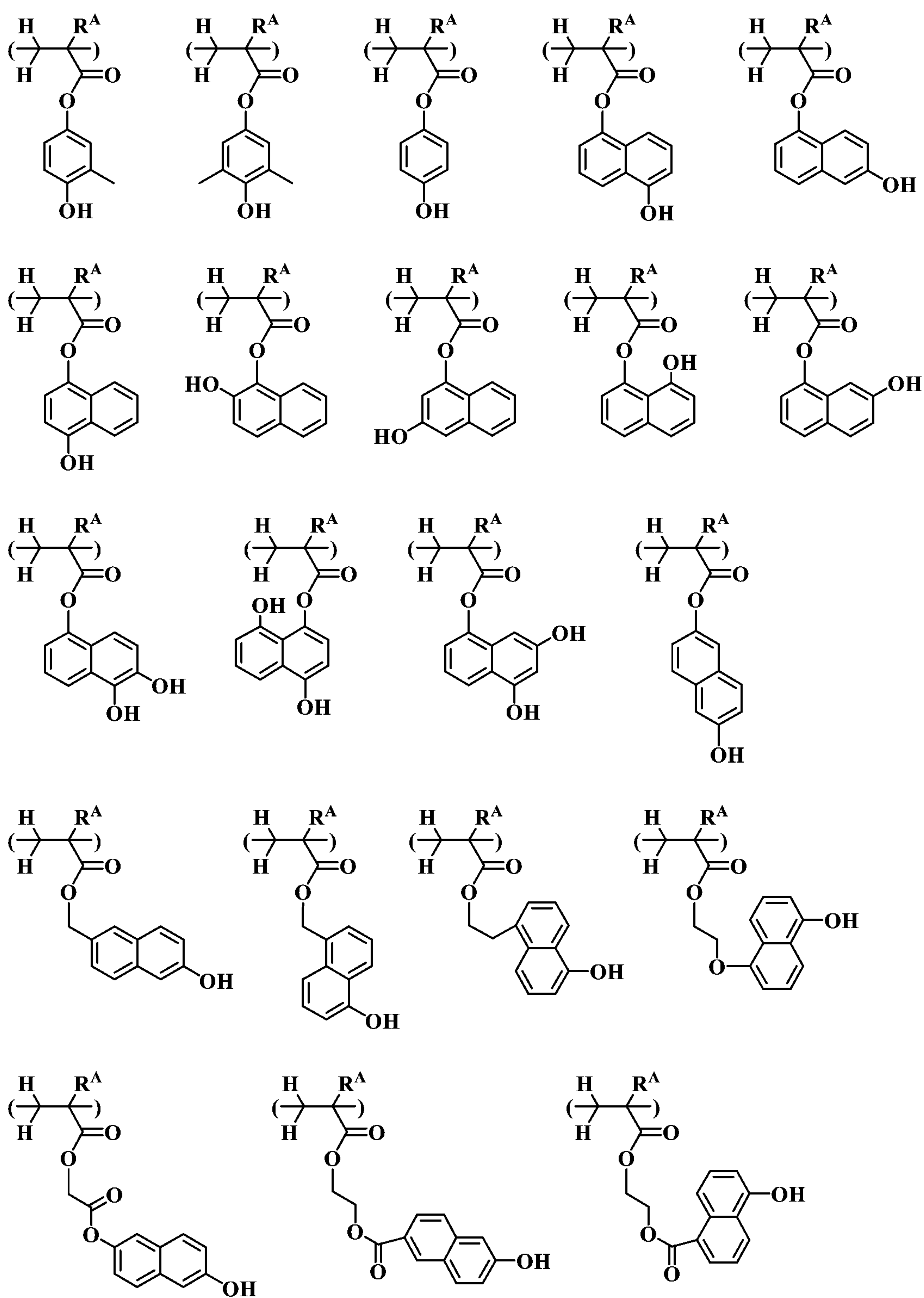
【0142】

[化79]



【0143】

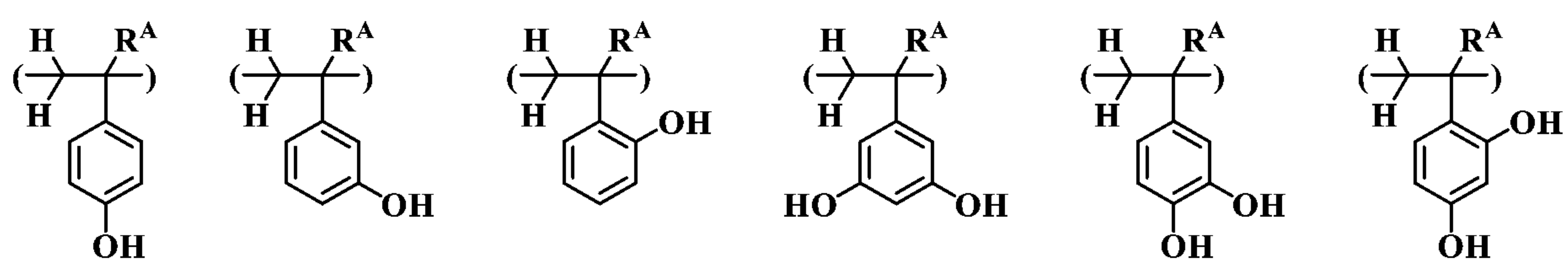
[化80]



【0144】

式(b2)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
R^A與前述相同。

[化81]



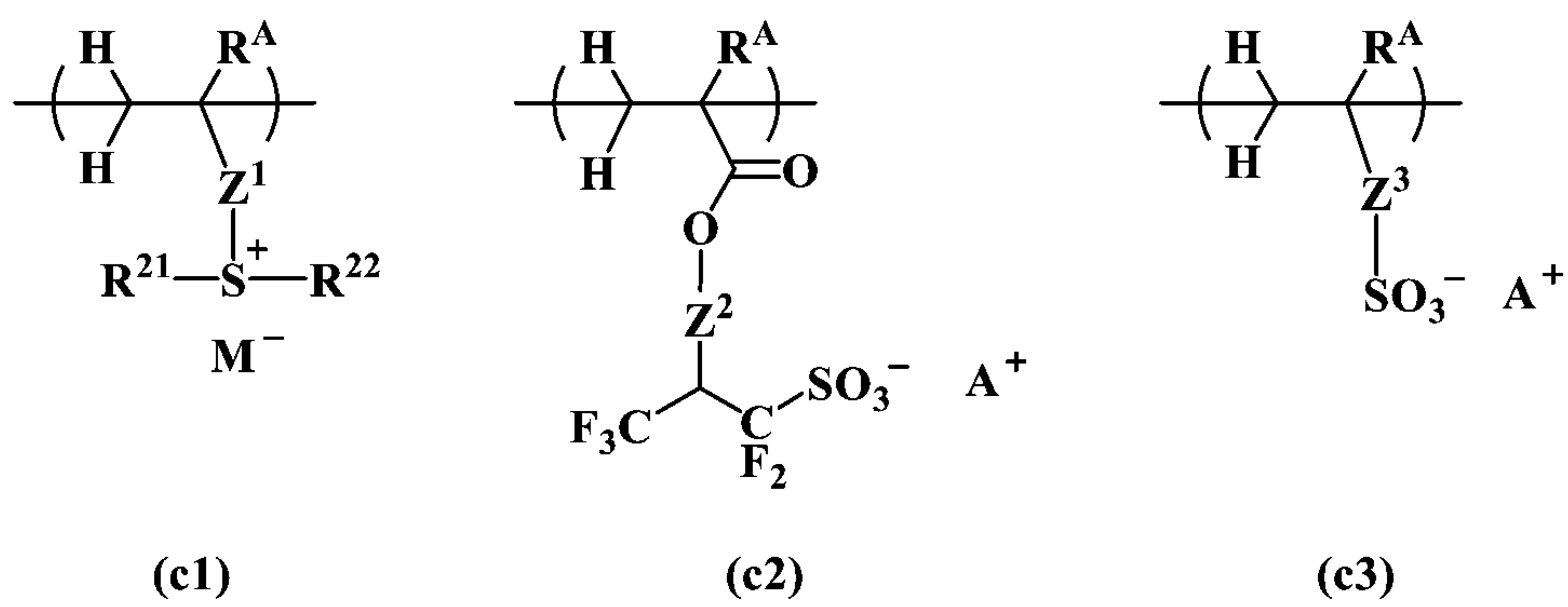
【0145】

就式(b1)或(b2)表示之重複單元而言，在ArF微影中，為具有內酯環作為極性基者特佳，在KrF、EB及EUV微影中，宜為具有苯酚部位者。

【0146】

前述聚合物亦可更含有選自下式(c1)～(c3)表示之重複單元中之至少1種。

[化82]



【0147】

式(c1)～(c3)中，RA與前述相同。Z¹為單鍵、伸苯基、-O-Z¹¹-、-C(=O)-O-Z¹¹-或-C(=O)-NH-Z¹¹-。Z¹¹為碳數1～20之烷二基、碳數2～20之烯二基或伸苯基，亦可含有羰基(-CO-)、酯鍵(-COO-)、醚鍵(-O-)或羟基。Z²為單鍵、或-Z²¹-C(=O)-O-。Z²¹為亦可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基。Z³為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、-O-Z³¹-、-C(=O)-O-Z³¹-或-C(=O)-NH-Z³¹-。Z³¹為碳數1～6之烷二基、碳數2～6之烯二基或伸苯基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羟基。

【0148】

式(c1)中，R²¹及R²²各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。又，R²¹與R²²亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【0149】

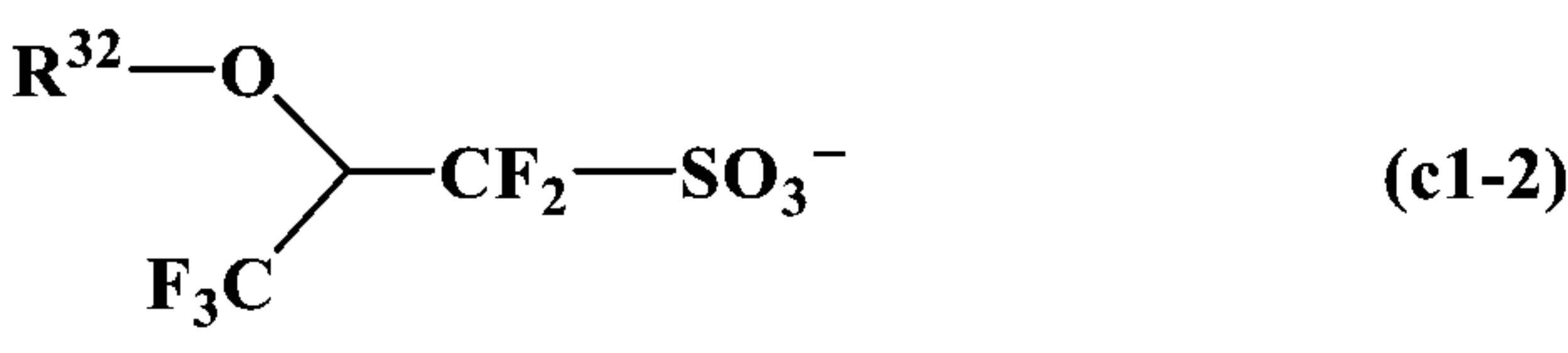
R^{21} 及 R^{22} 表示之1價烴基可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等烯基；苯基、萘基、噻吩基等芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等，宜為芳基。前述1價烴基之氫原子之一部分亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0150】

式(c1)中， M^- 表示之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。

【0151】

另外，作為前述非親核性相對離子，可列舉下式(c1-1)表示之 α 位經氟原子取代之磺酸陰離子及下式(c1-2)表示之 α 位及 β 位經氟原子取代之磺酸陰離子。



【0152】

式(c1-1)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。

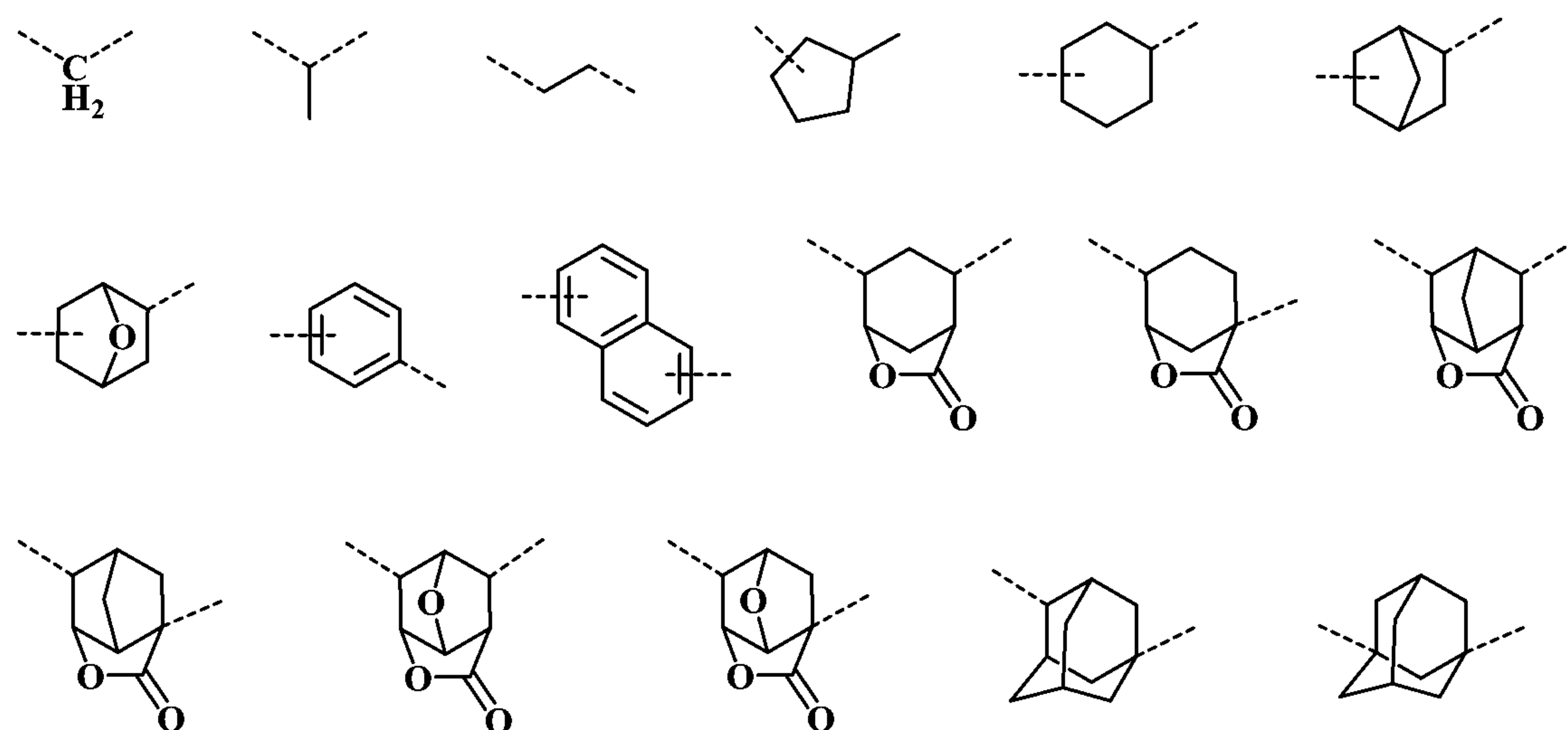
【0153】

式(c1-2)中， R^{32} 為氫原子、碳數1～30之烷基、碳數2～30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。

【0154】

式(c2)中， Z^2 為 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 時， Z^{21} 表示之亦可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化84]

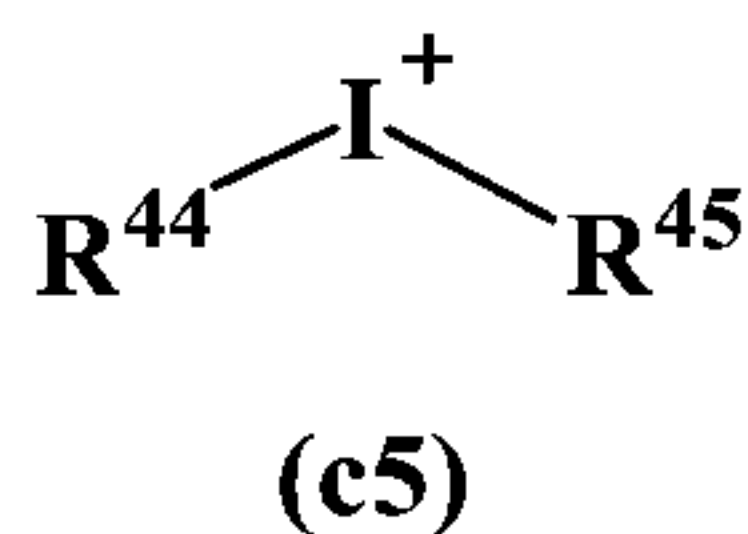
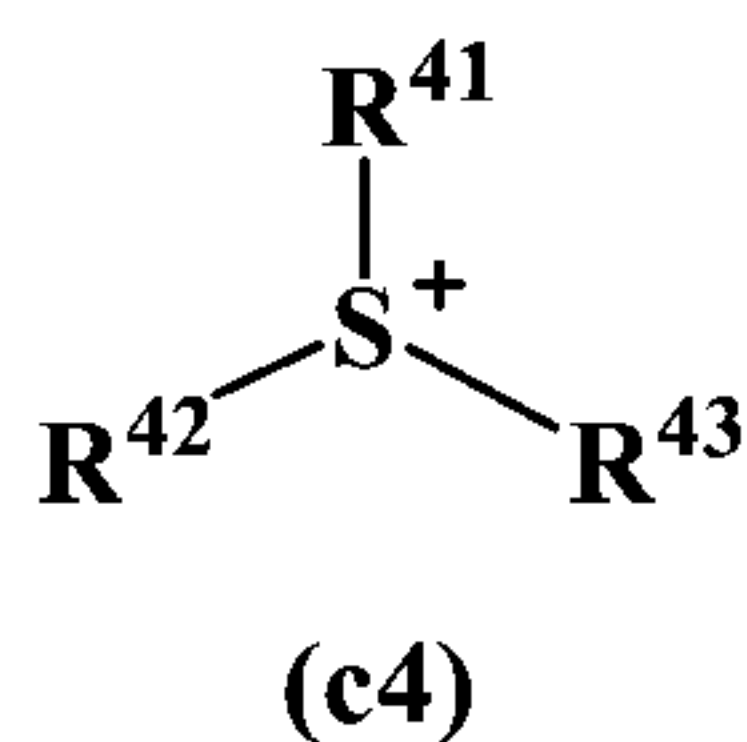


式中，虛線為原子鍵。

【0155】

式(c2)及(c3)中， A^+ 為銻陽離子或銨陽離子。前述銻陽離子及銨陽離子分別宜為下式(c4)表示者及下式(c5)表示者。

[化85]



【0156】

式(c4)中， R^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 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^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 中之任2者亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。式(c5)中， R^{44} 及 R^{45} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。

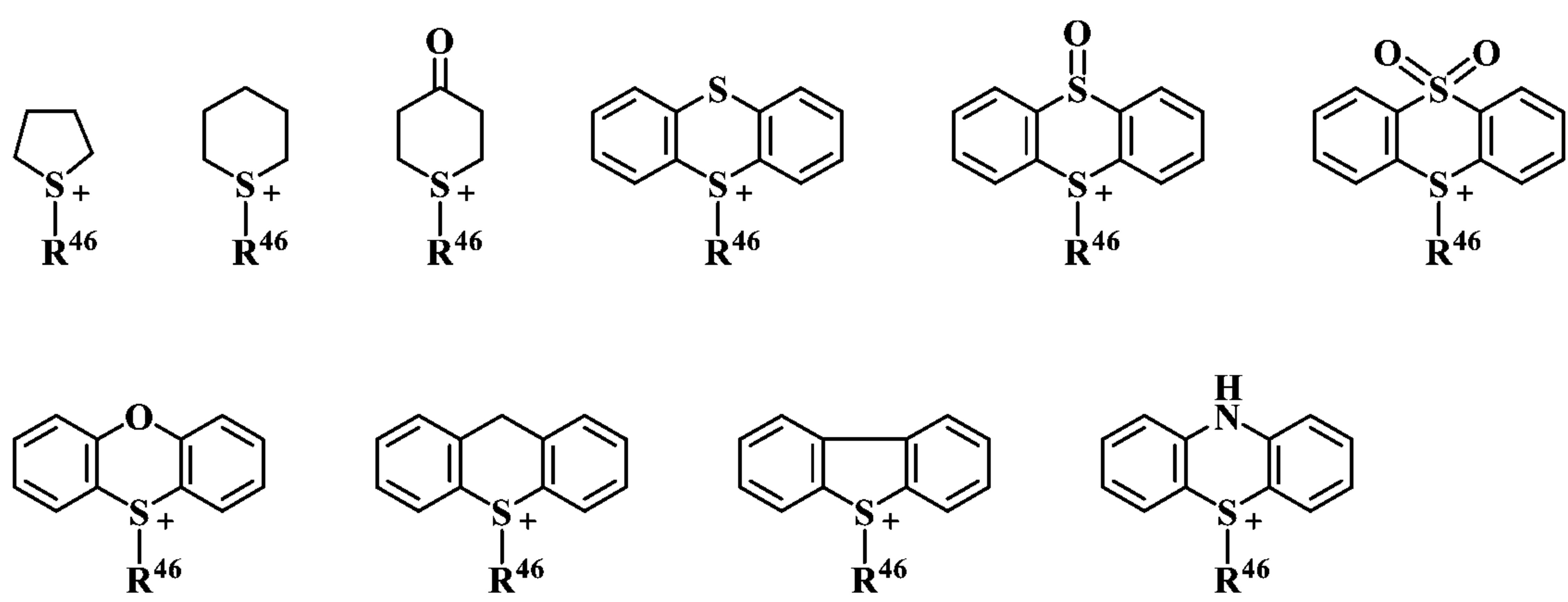
【0157】

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、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等烯基；苯基、萘基、噻吩基等芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。該等之中，宜為芳基。又，前述1價烴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，該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、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、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0158】

R^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 中之任2者彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環時，式(c4)表示之銻陽離子可列舉下式表示者等。

[化86]

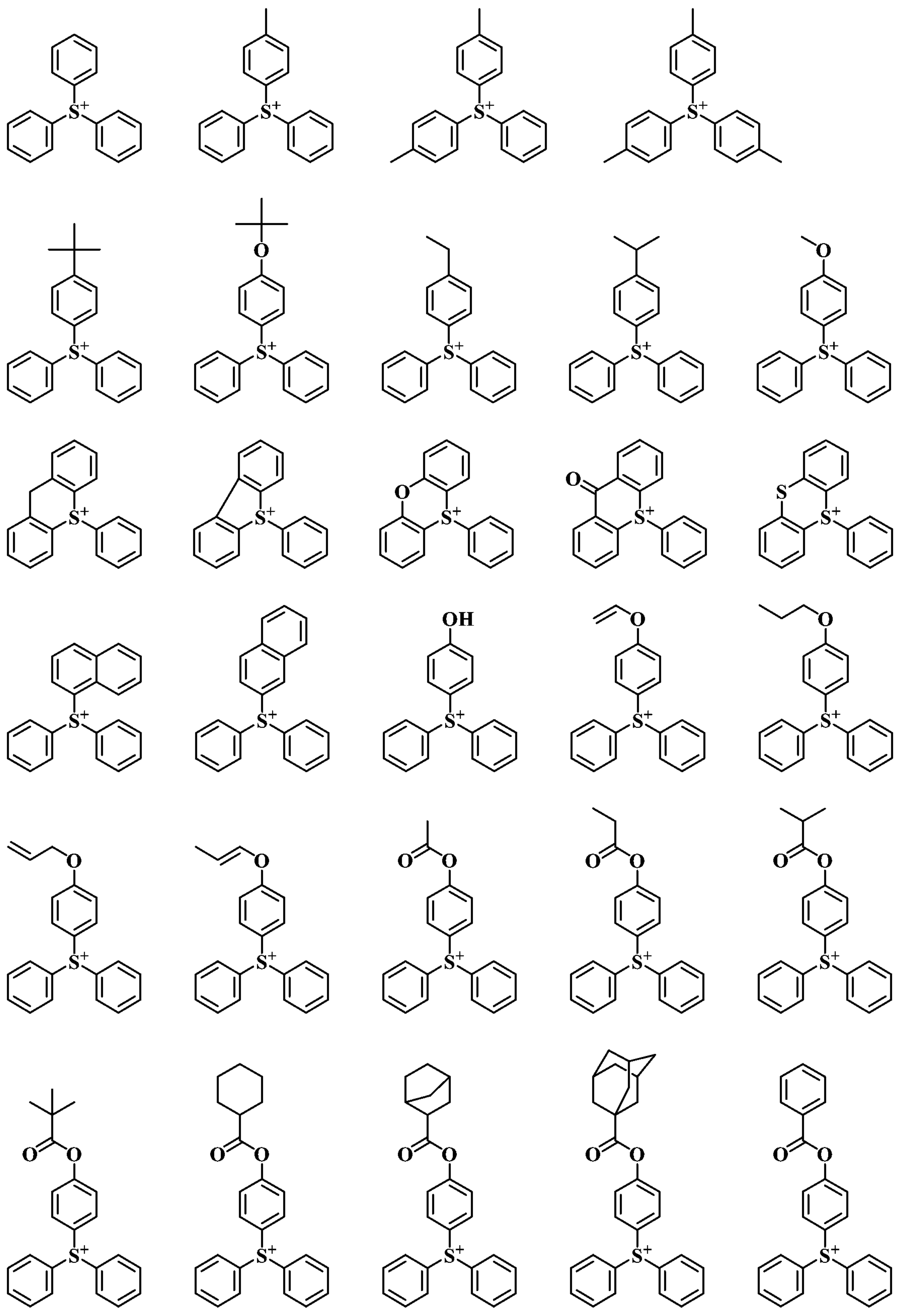


式中，R⁴⁶為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基。

【0159】

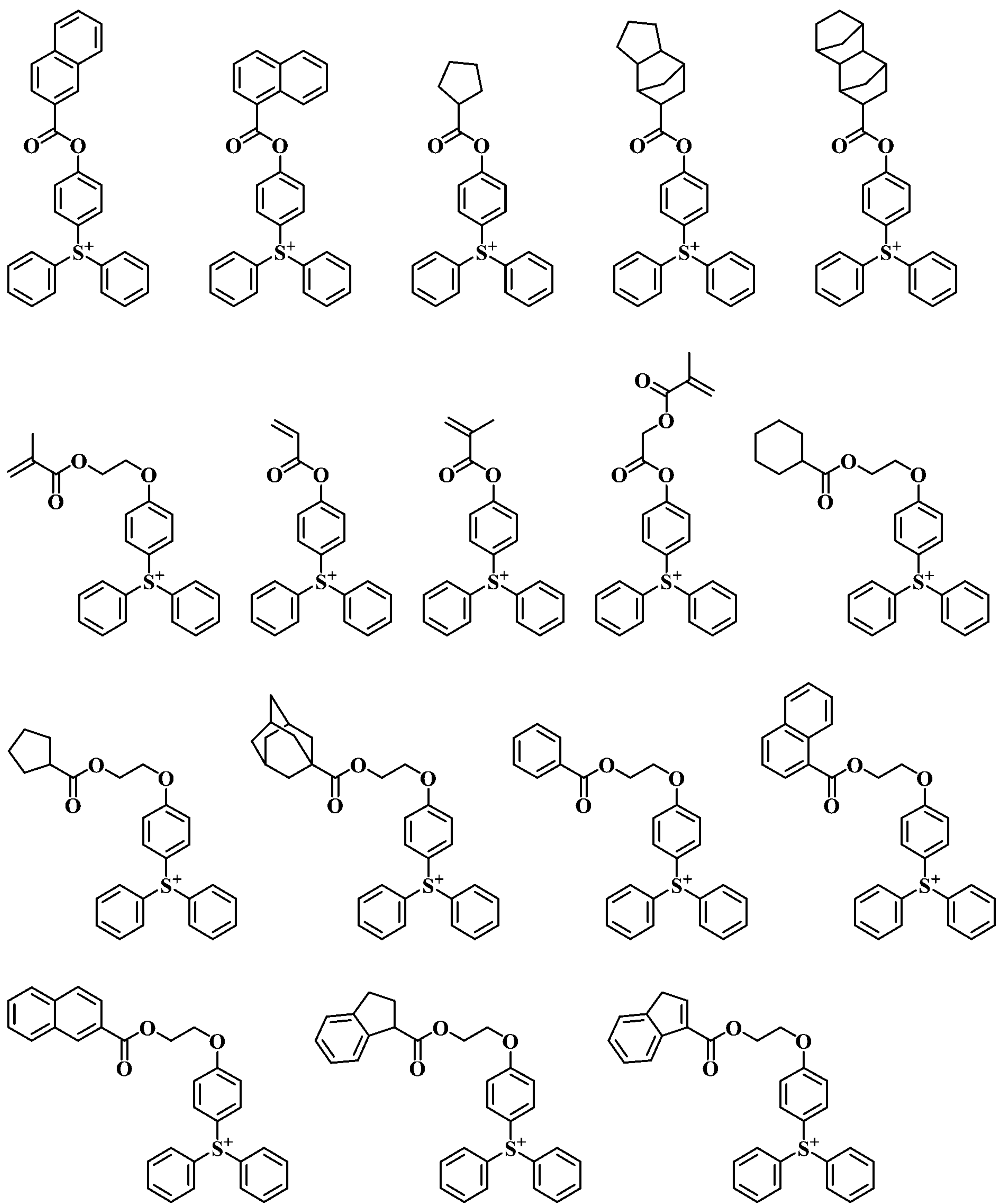
式(c4)表示之鎰陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化87]



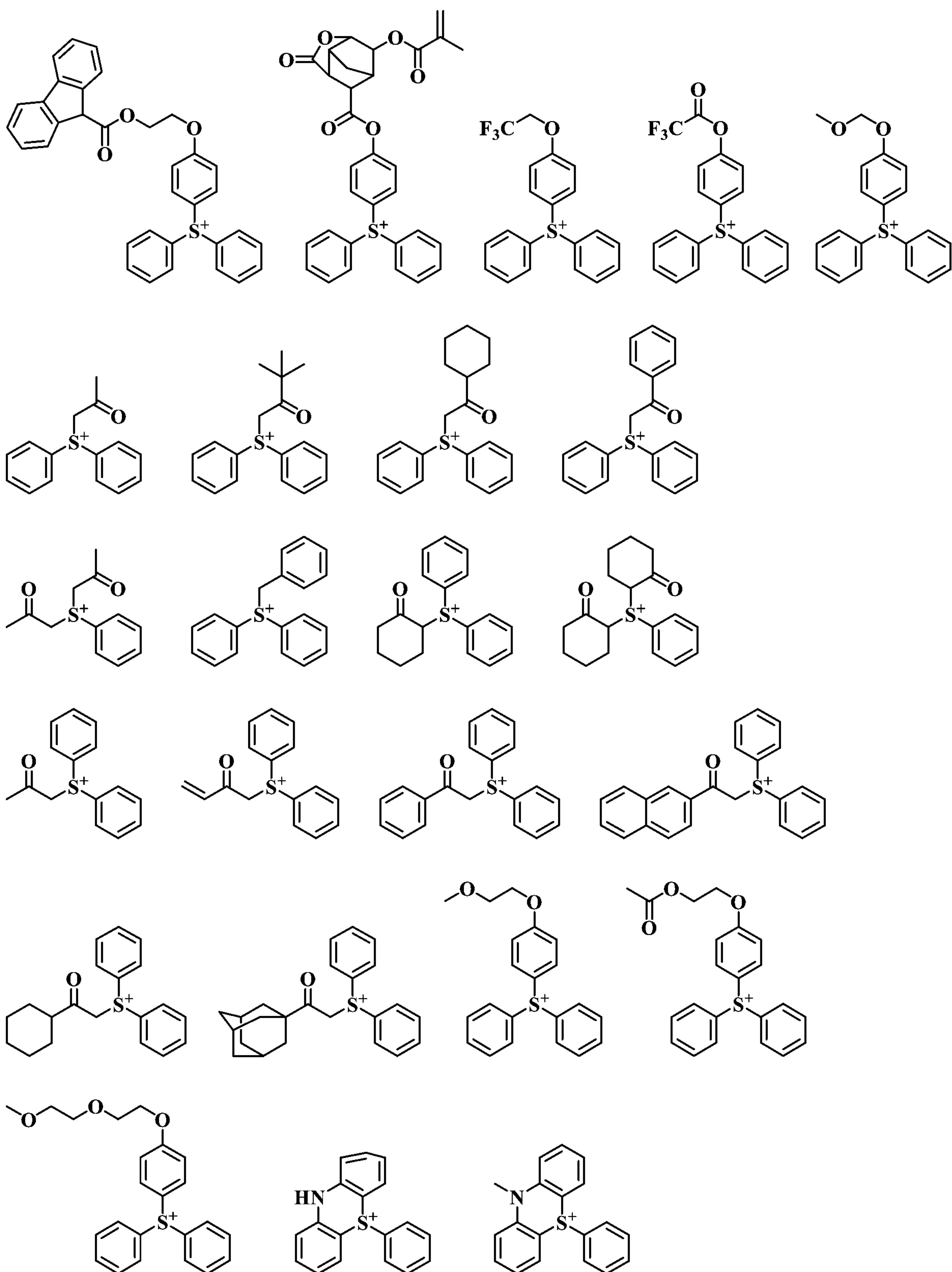
【0160】

[化88]



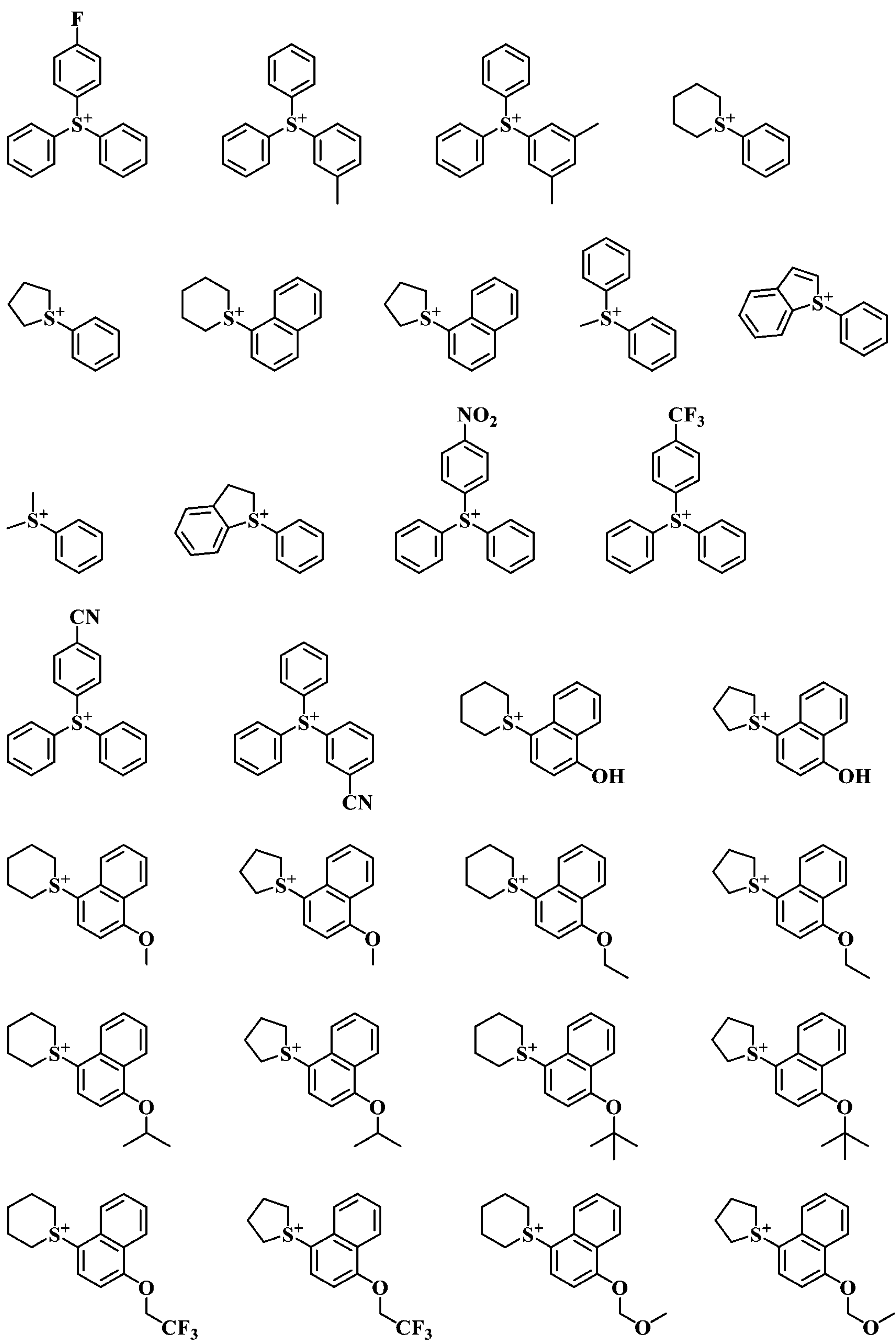
【0161】

[化89]



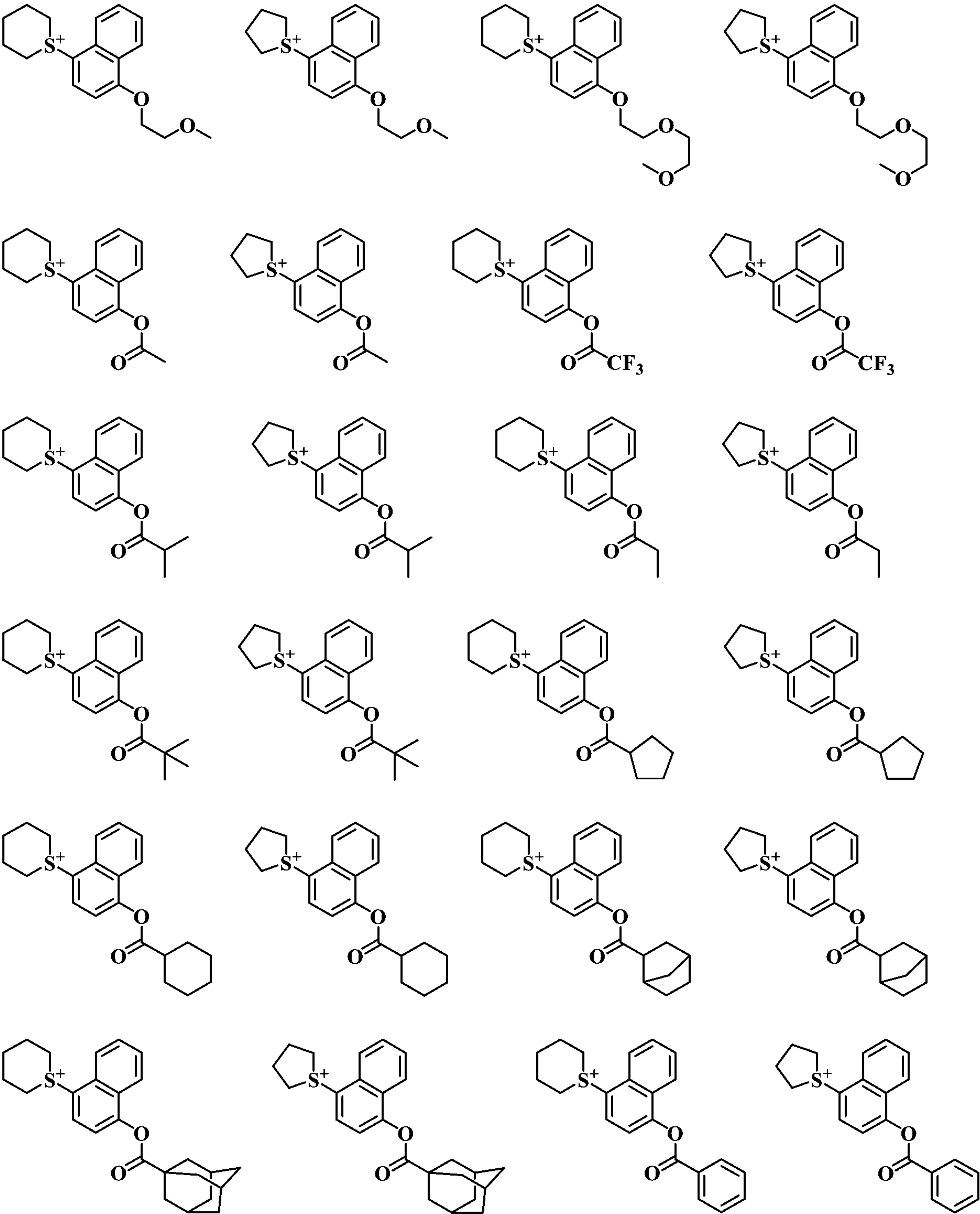
【0162】

[化90]



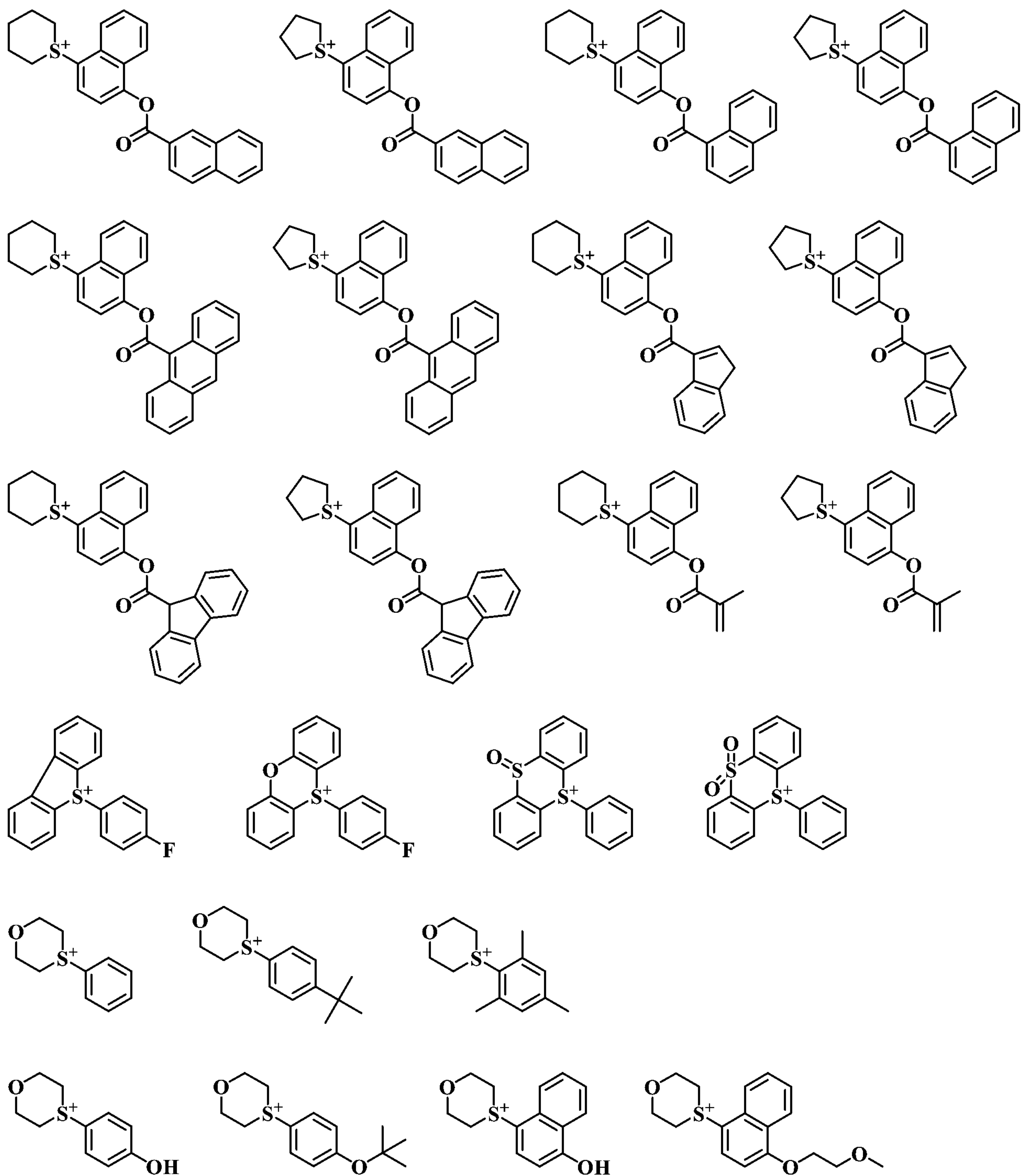
【0163】

[化91]



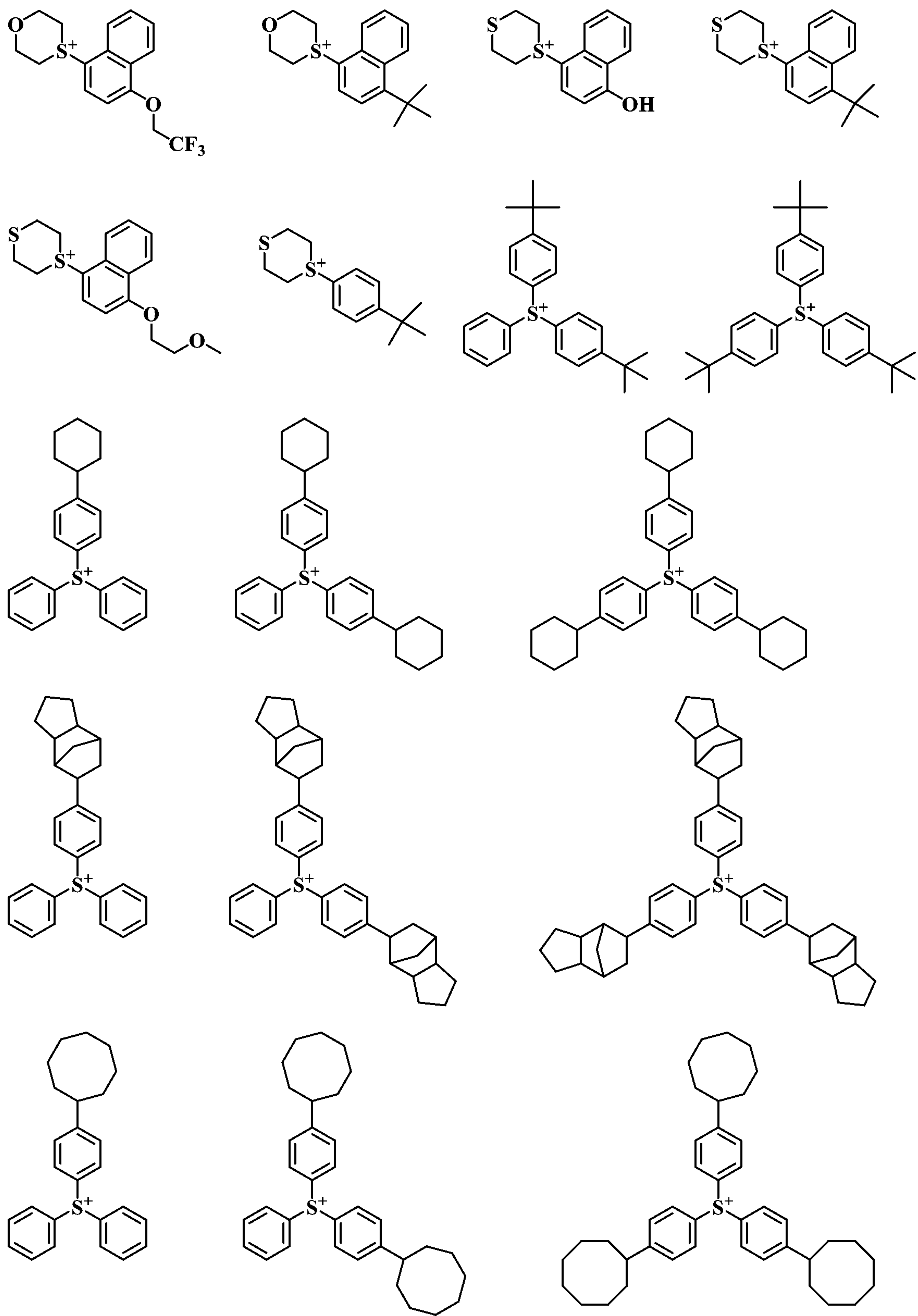
【0164】

[化92]



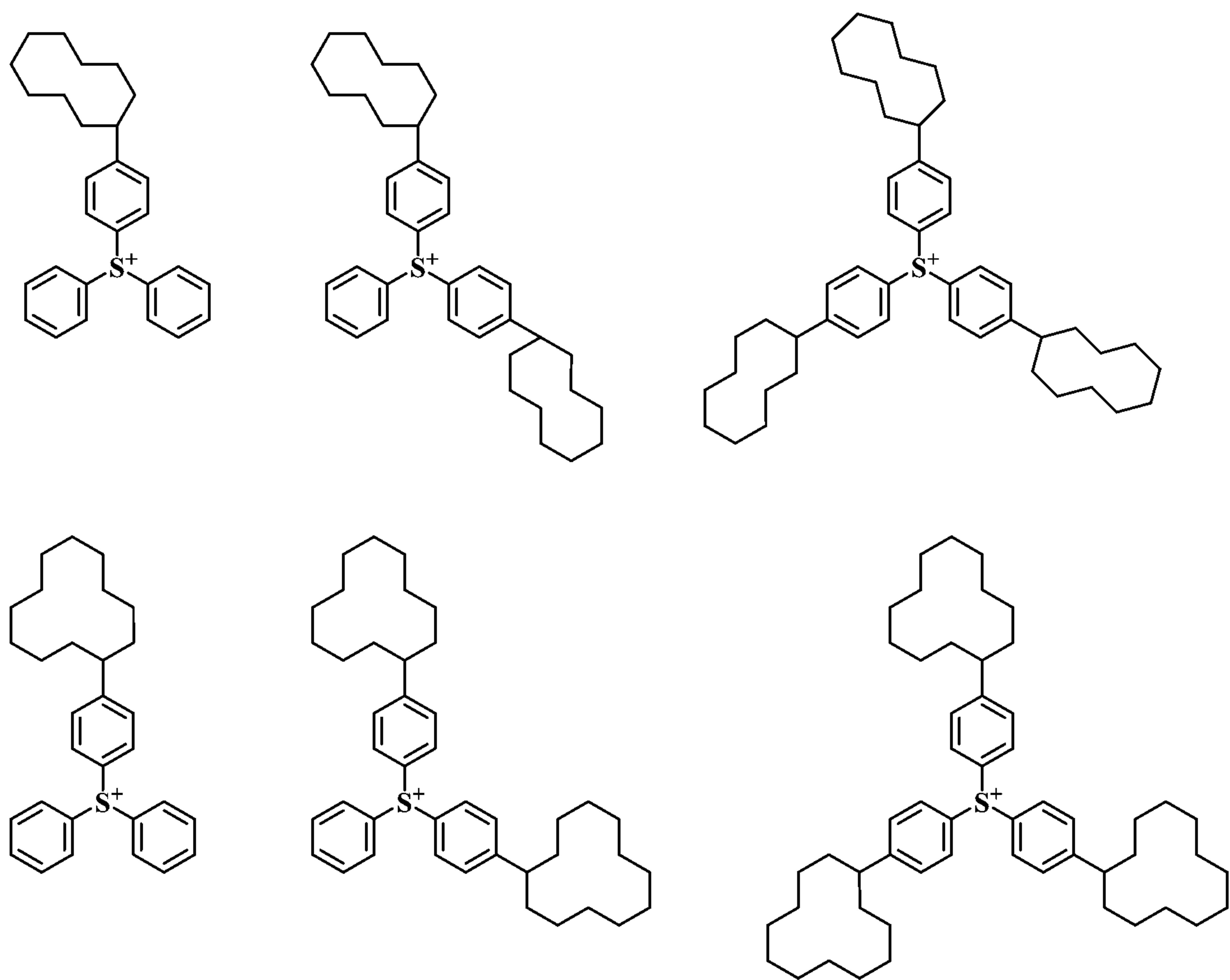
【0165】

[化93]



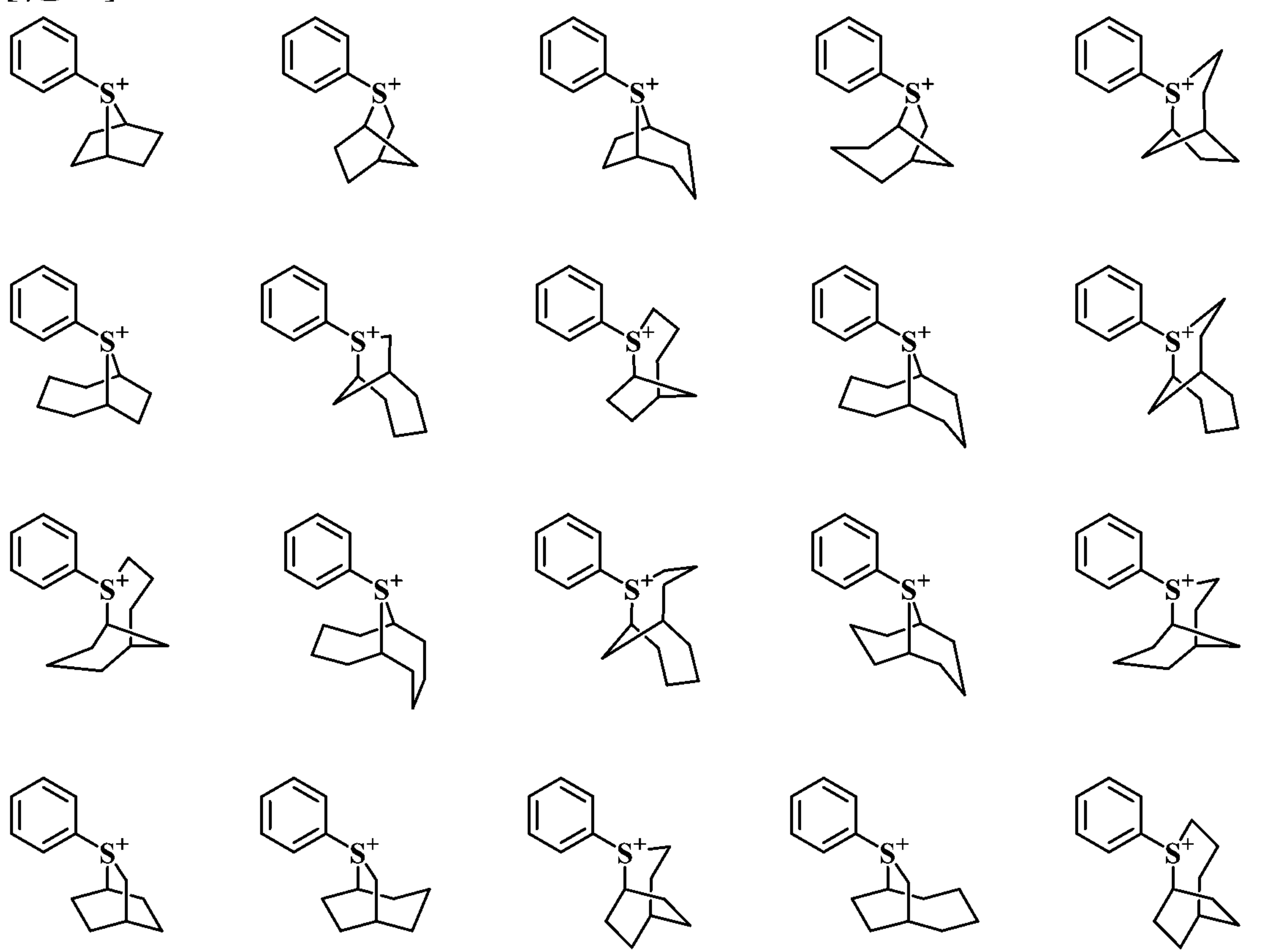
【0166】

[化94]



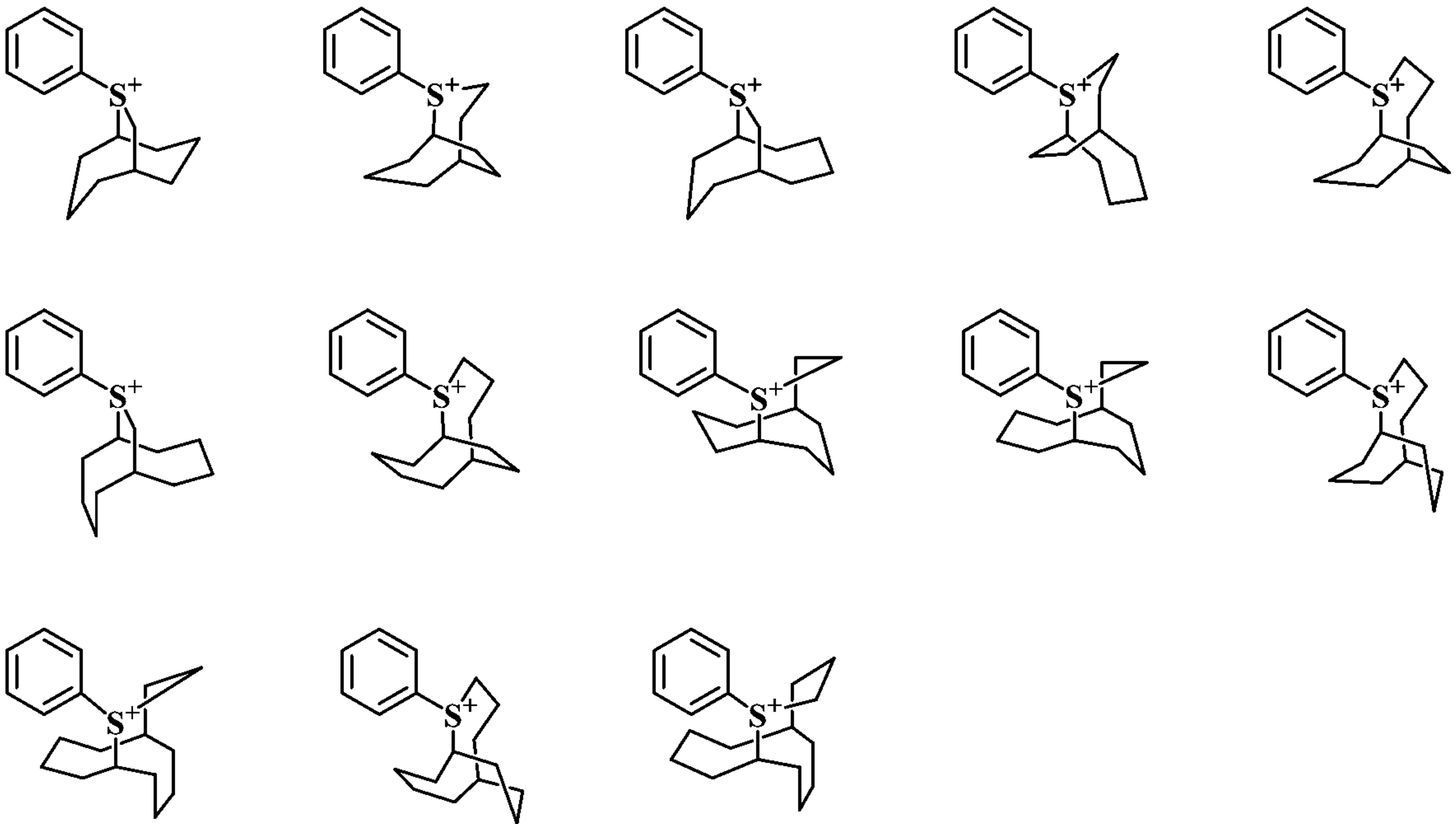
【0167】

[化95]



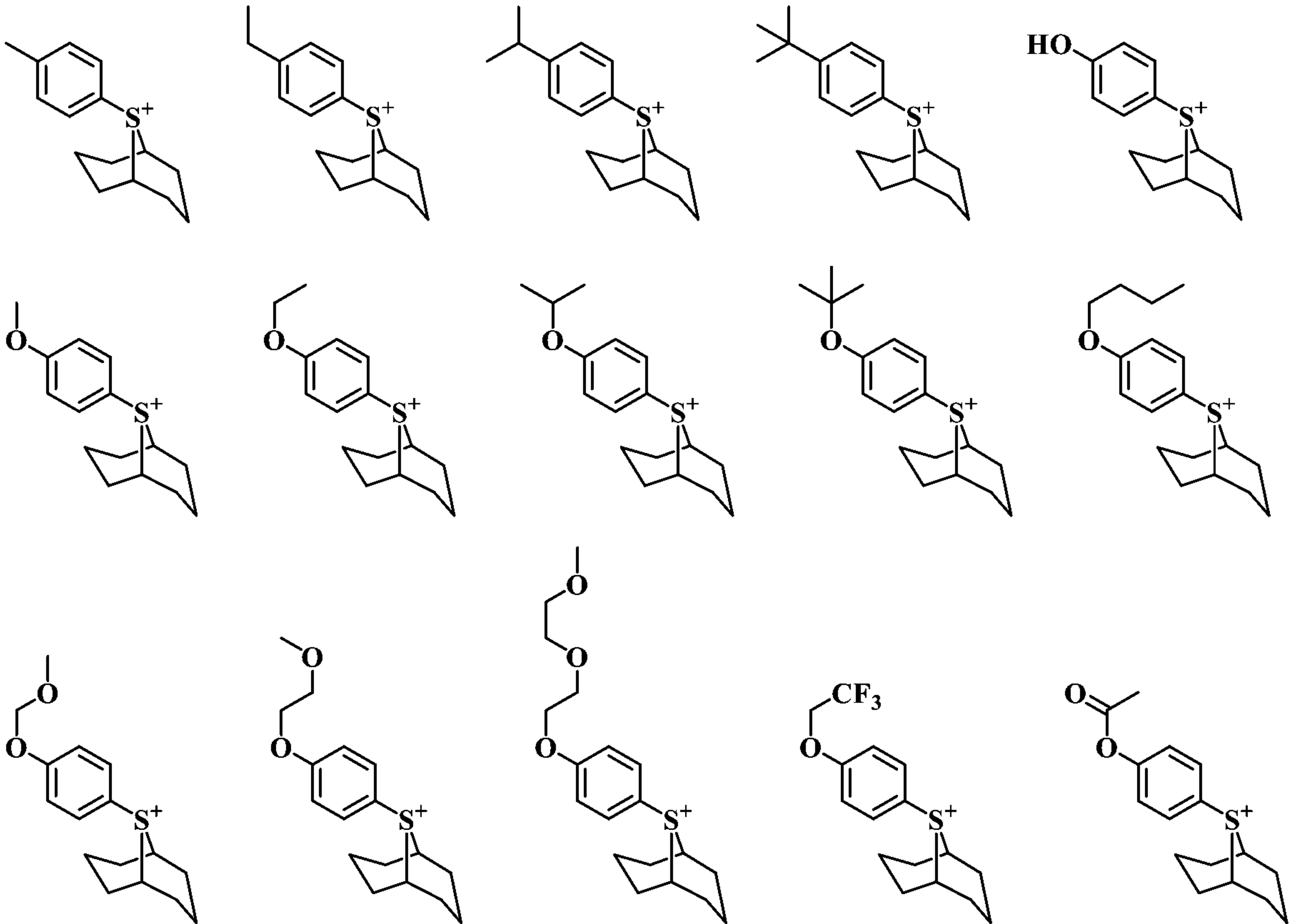
【0168】

[化96]



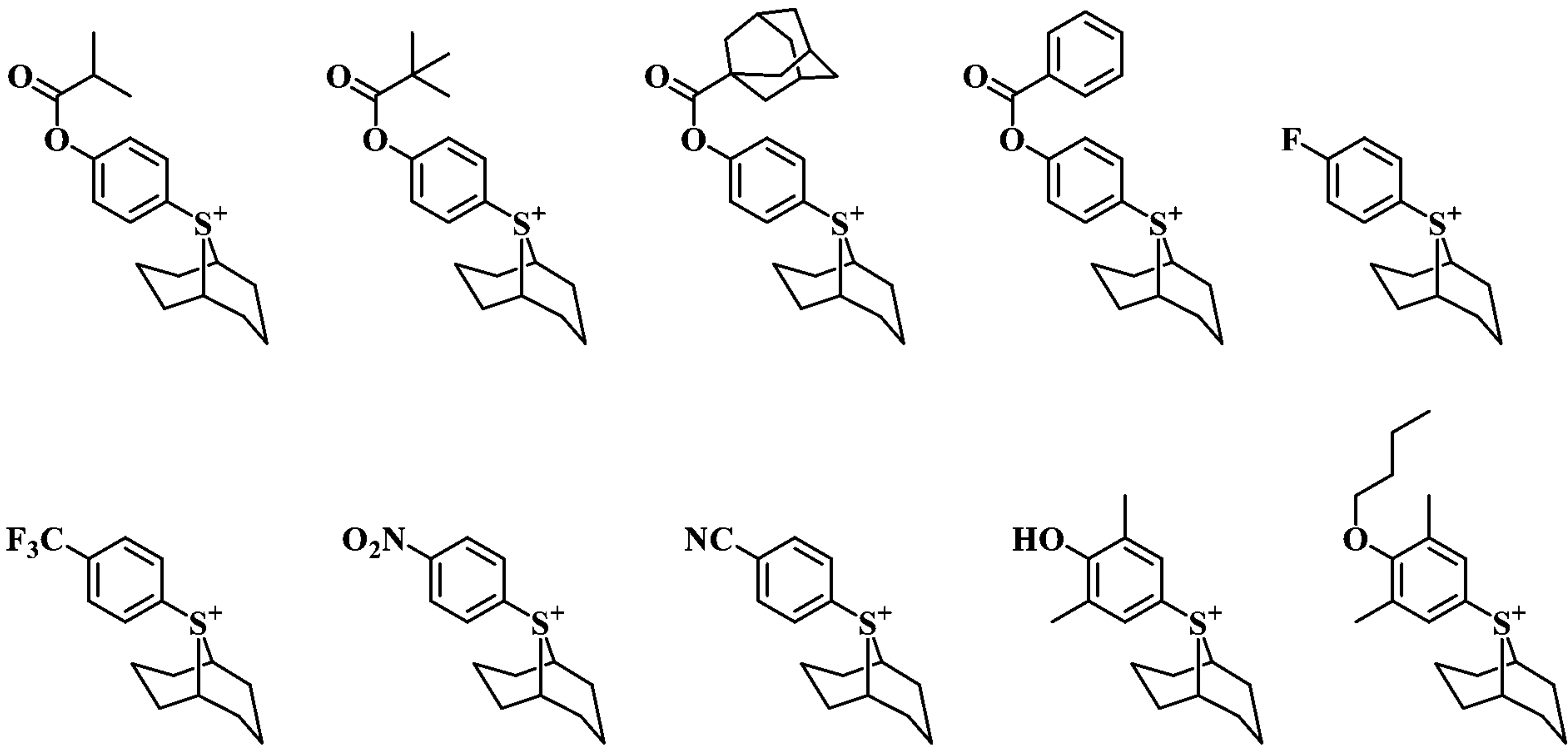
【0169】

[化97]



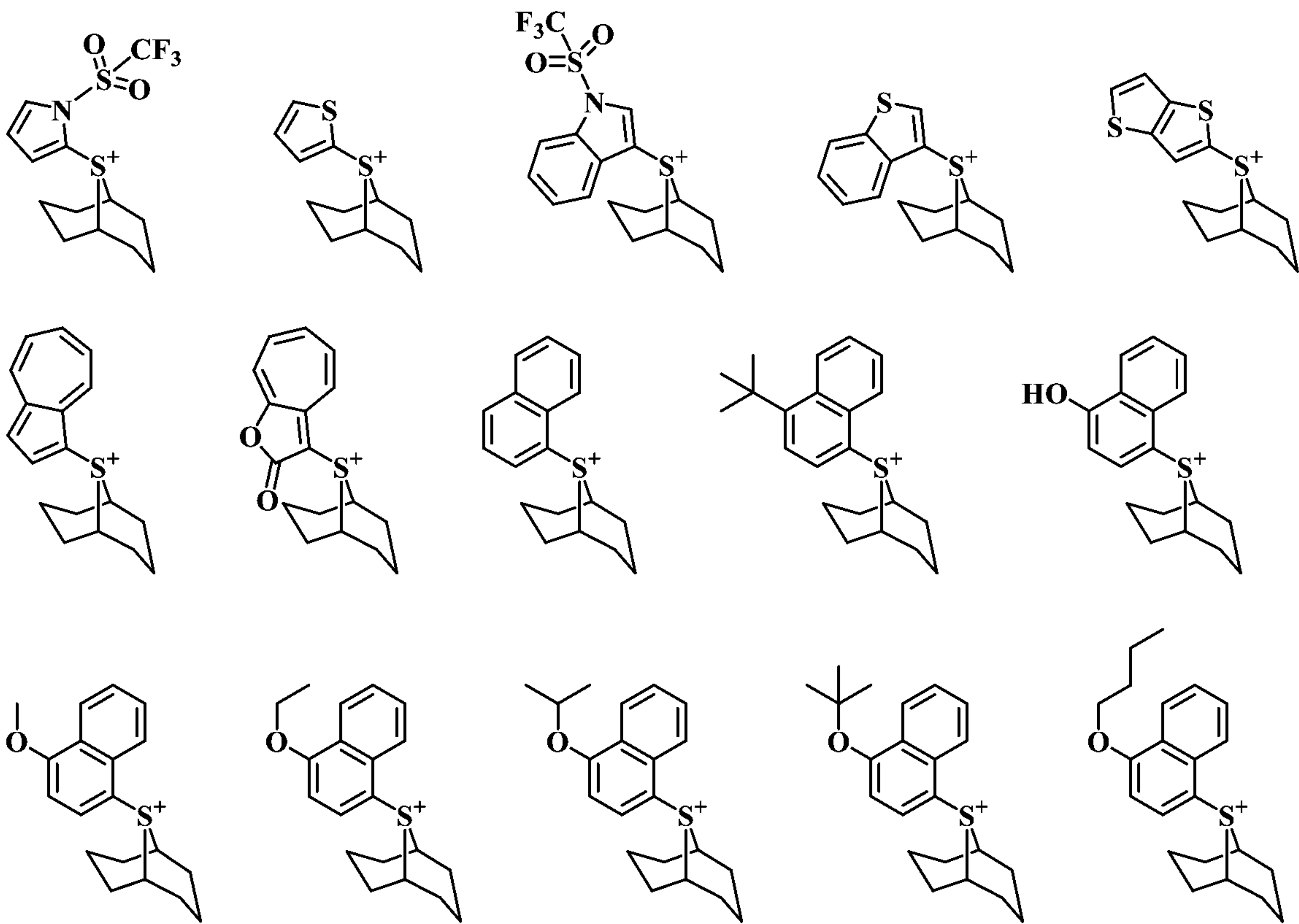
【0170】

[化98]



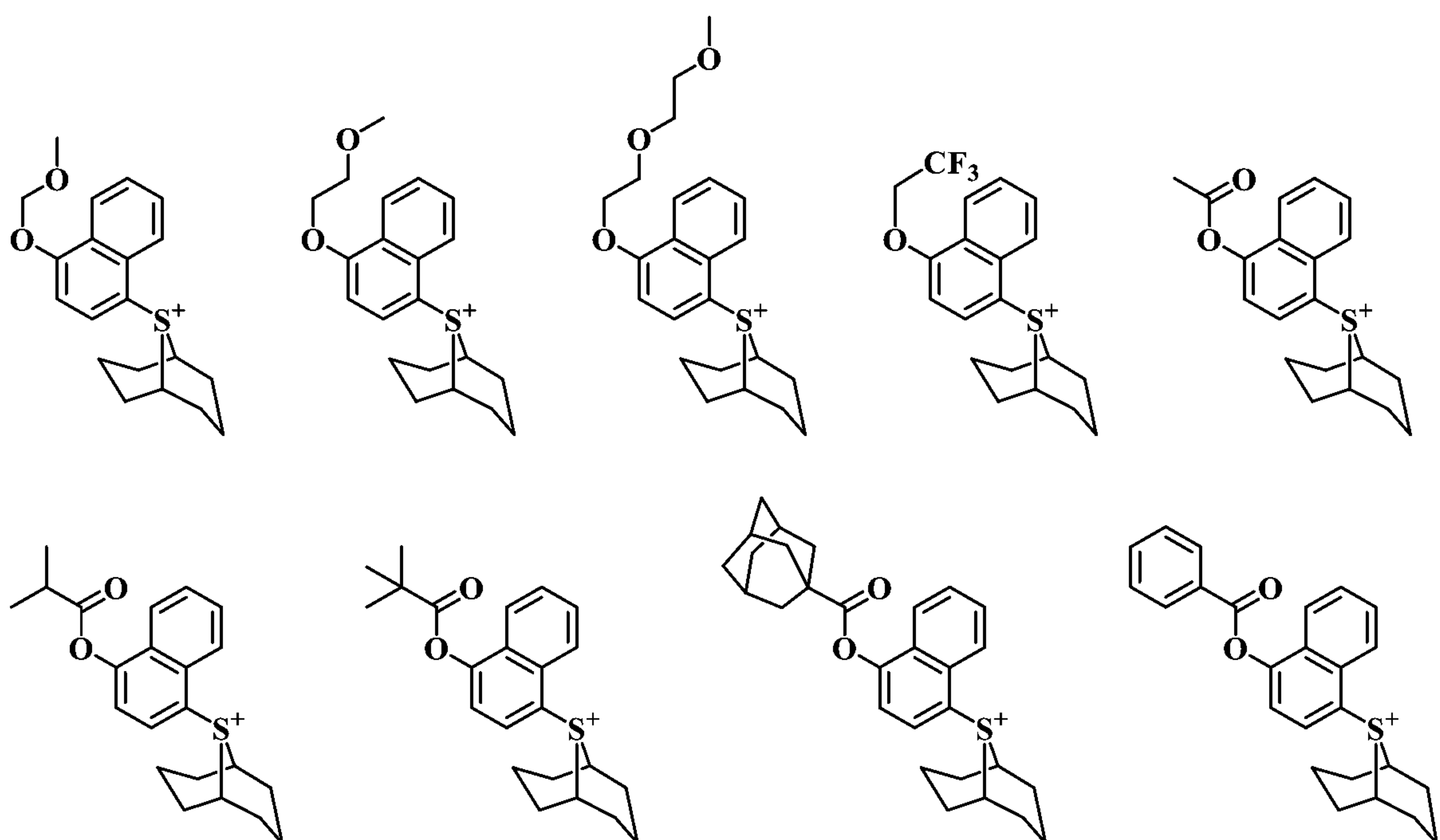
【0171】

[化99]



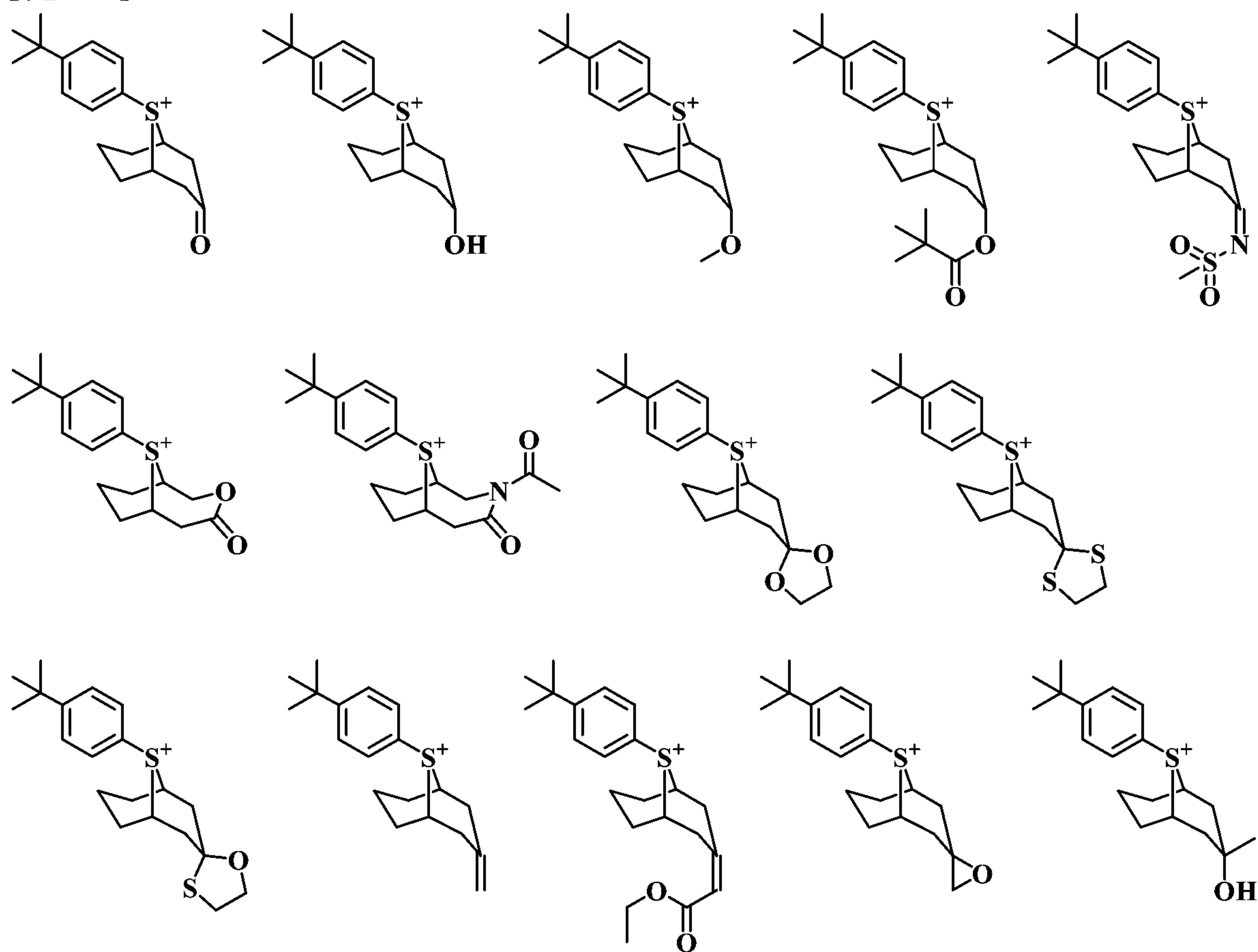
【0172】

[化100]



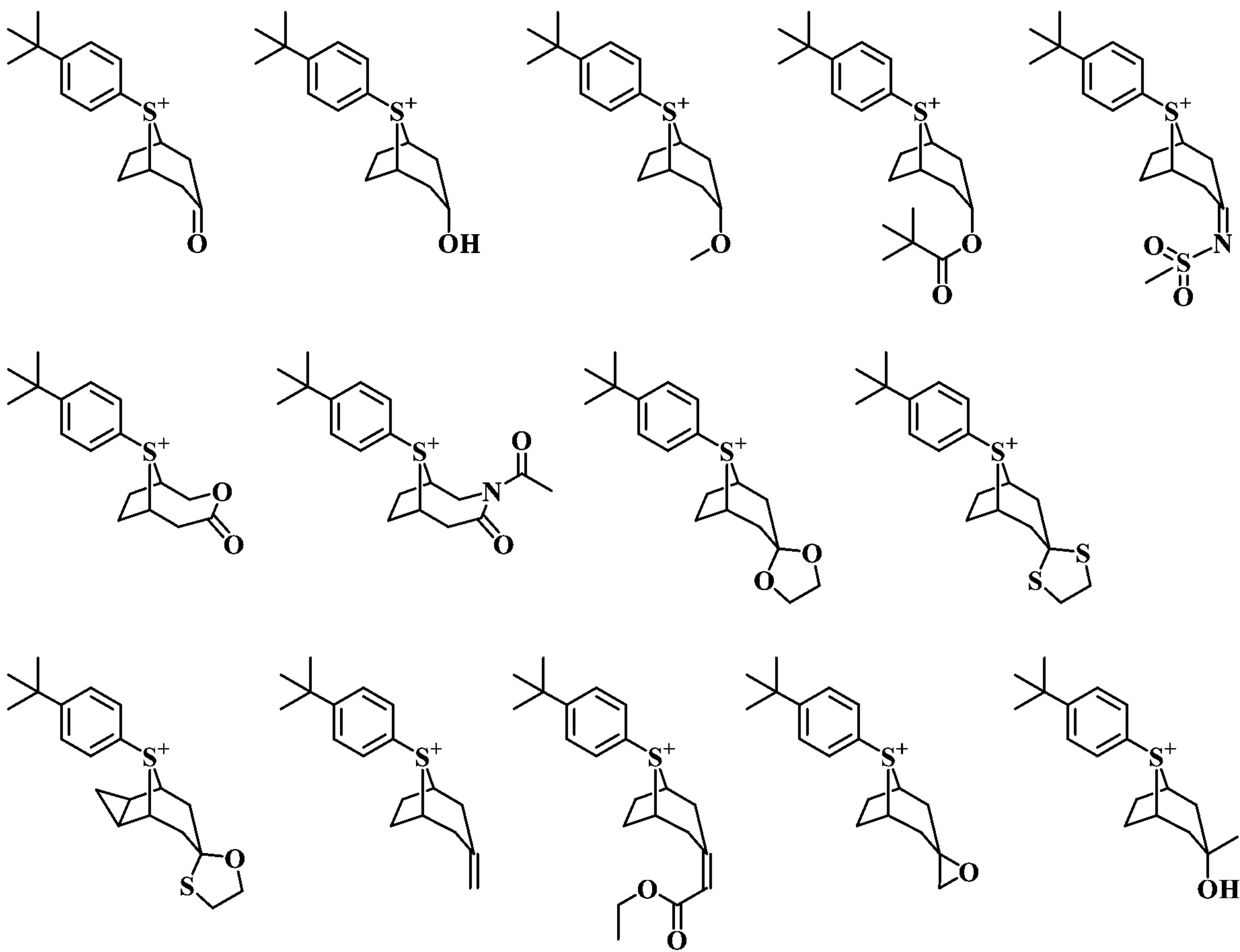
【0173】

[化101]



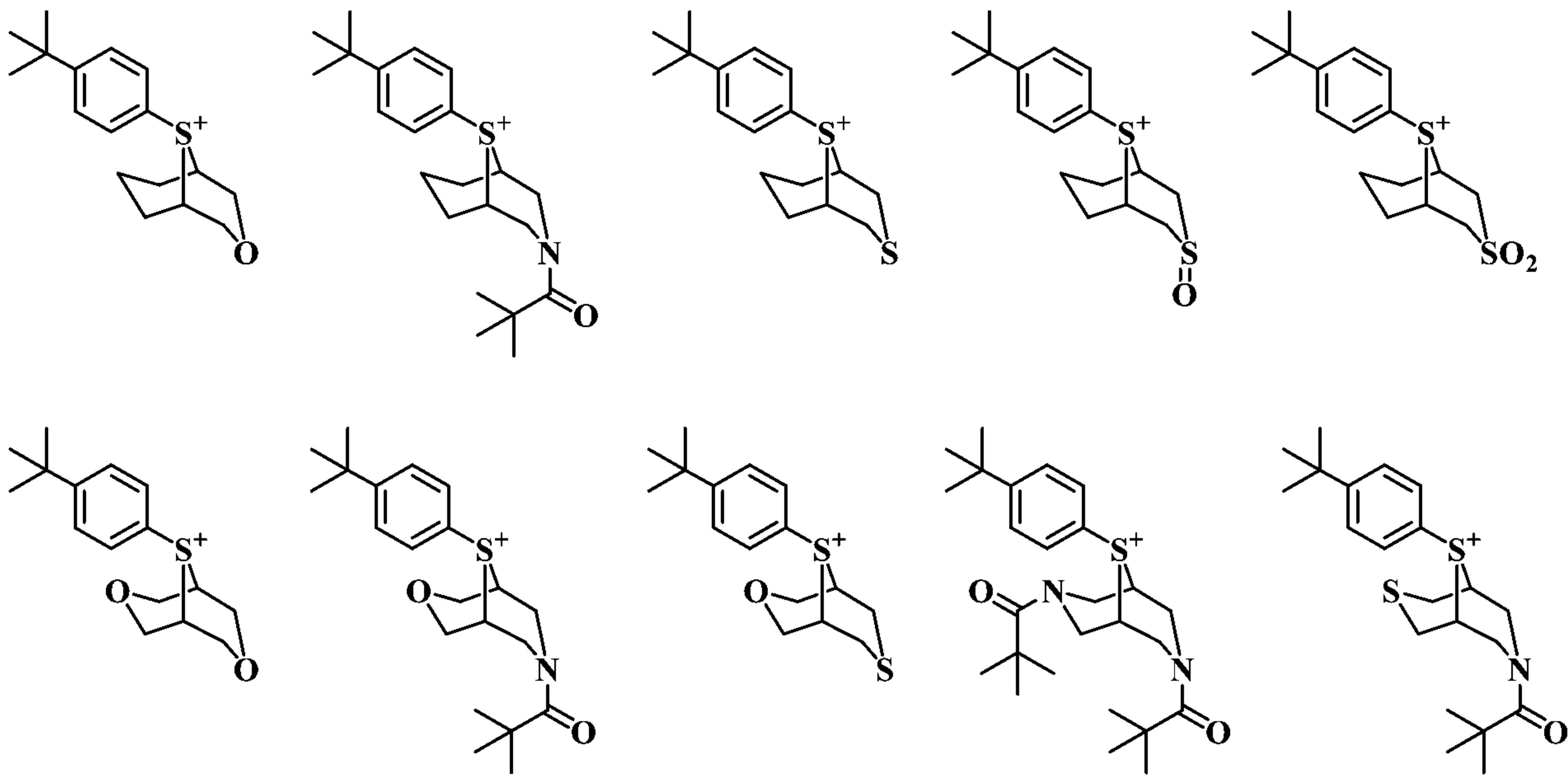
【0174】

[化102]



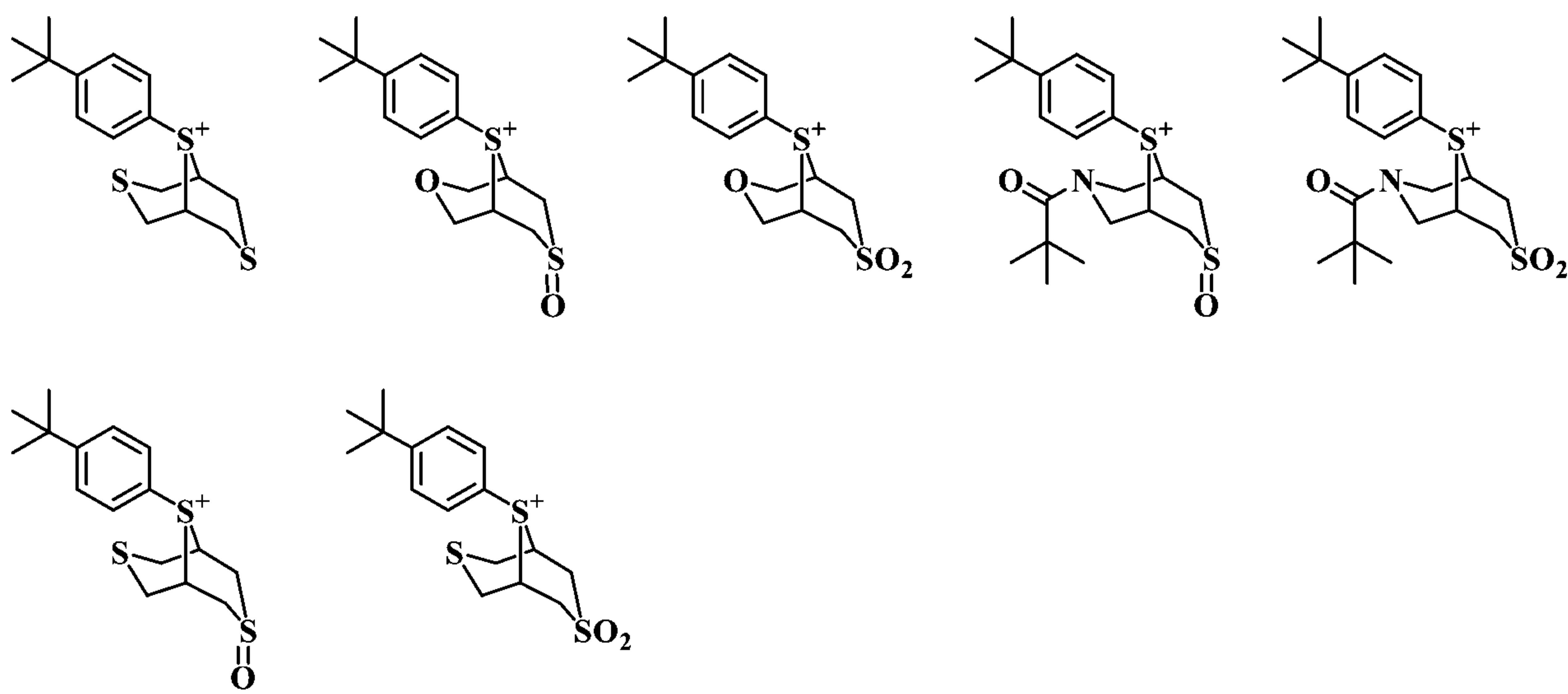
【0175】

[化103]



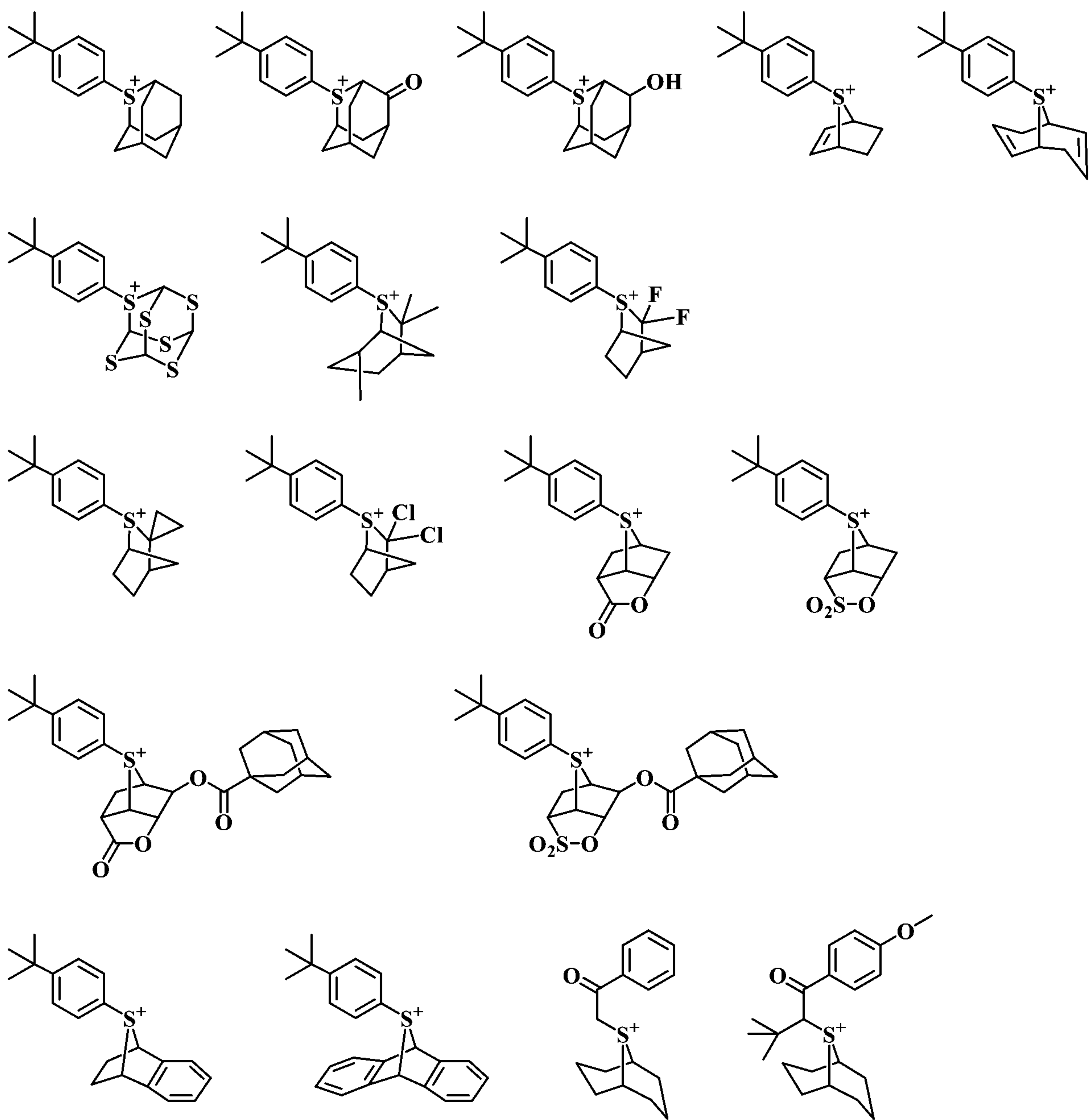
【0176】

[化104]



【0177】

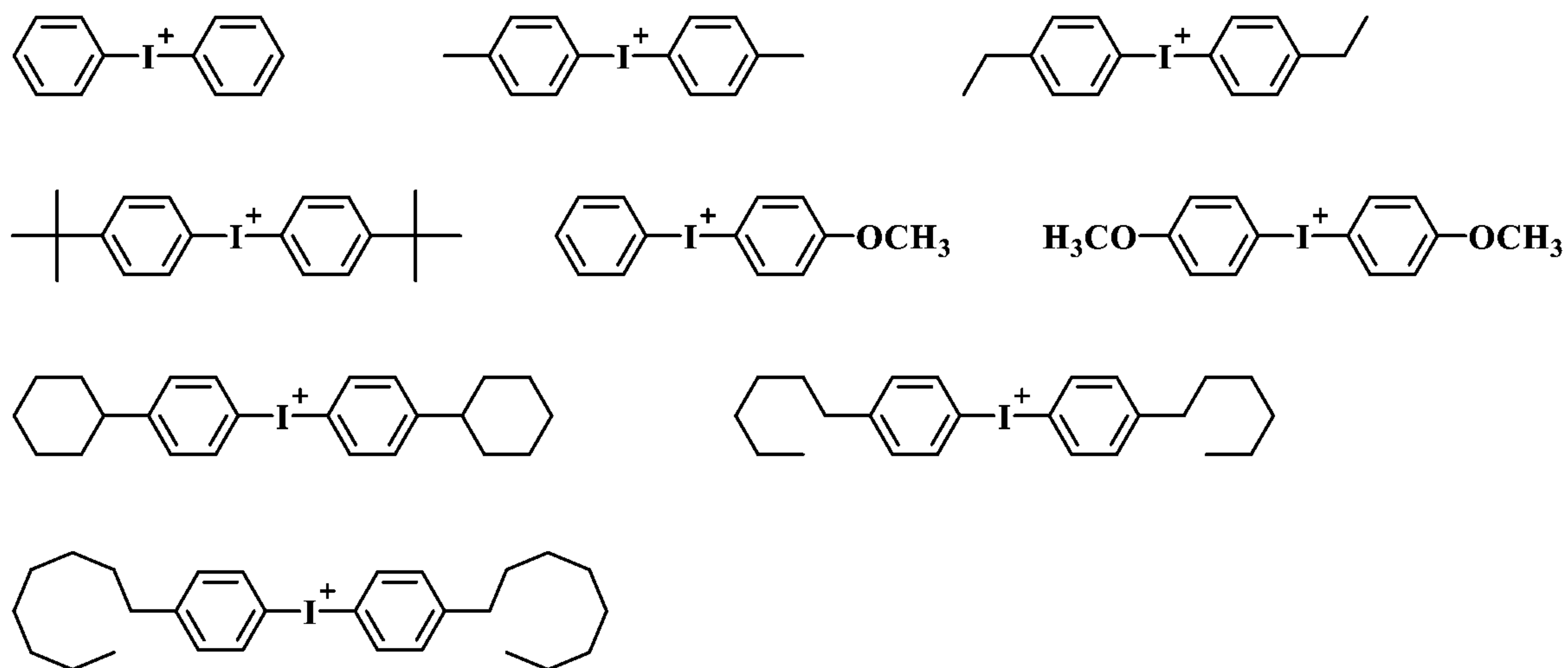
[化105]



【0178】

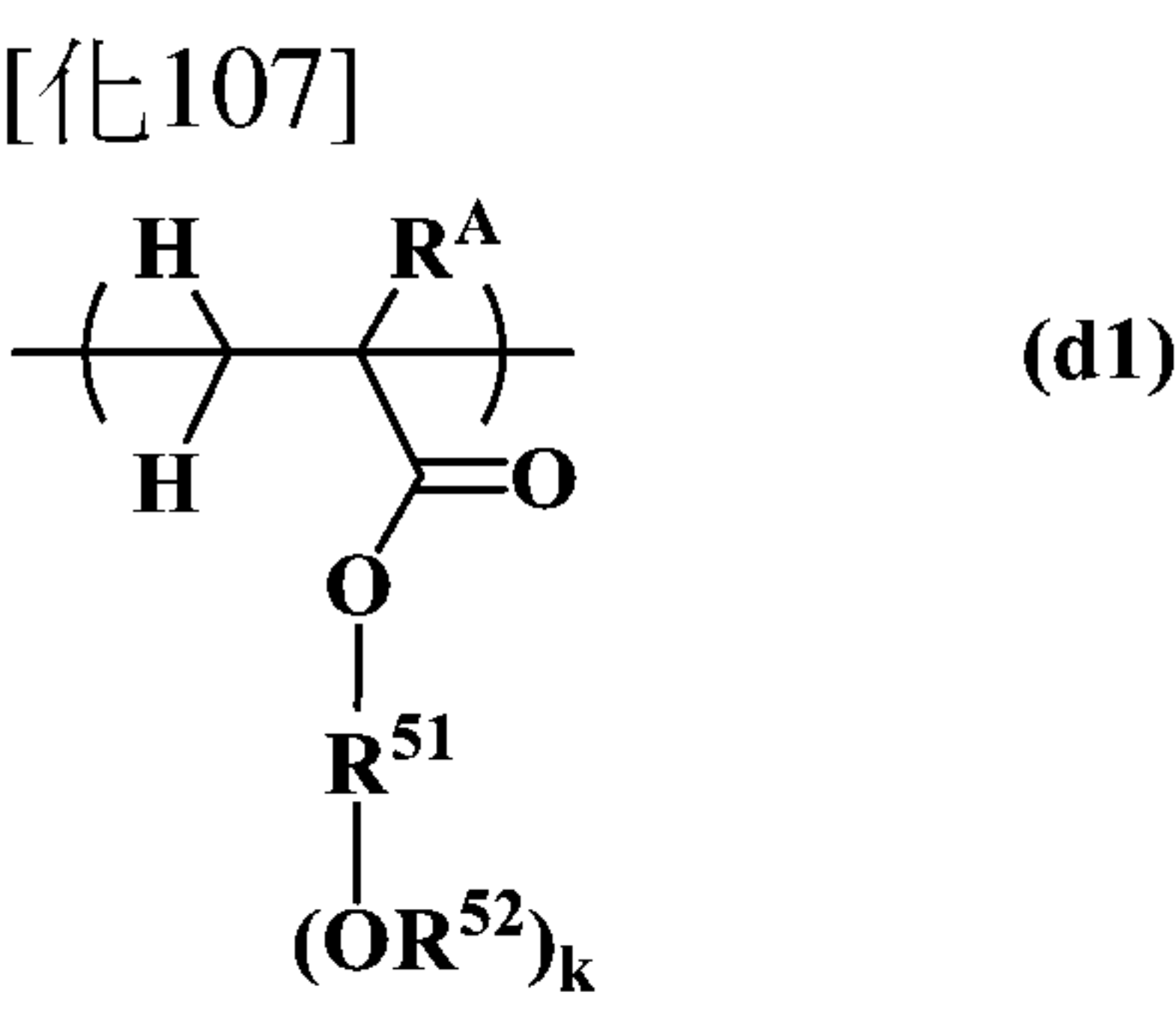
式(c5)表示之鎢陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化106]



【0179】

前述聚合物亦可更含有具有以酸不穩定基保護了羥基之結構的重複單元。
如此之重複單元只要是具有1個或2個以上之羥基被保護之結構且保護基會因酸的作用而分解並生成羥基者，則無特別限定，宜為下式(d1)表示者。

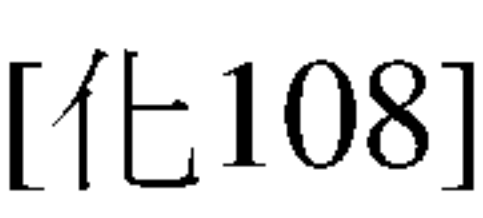


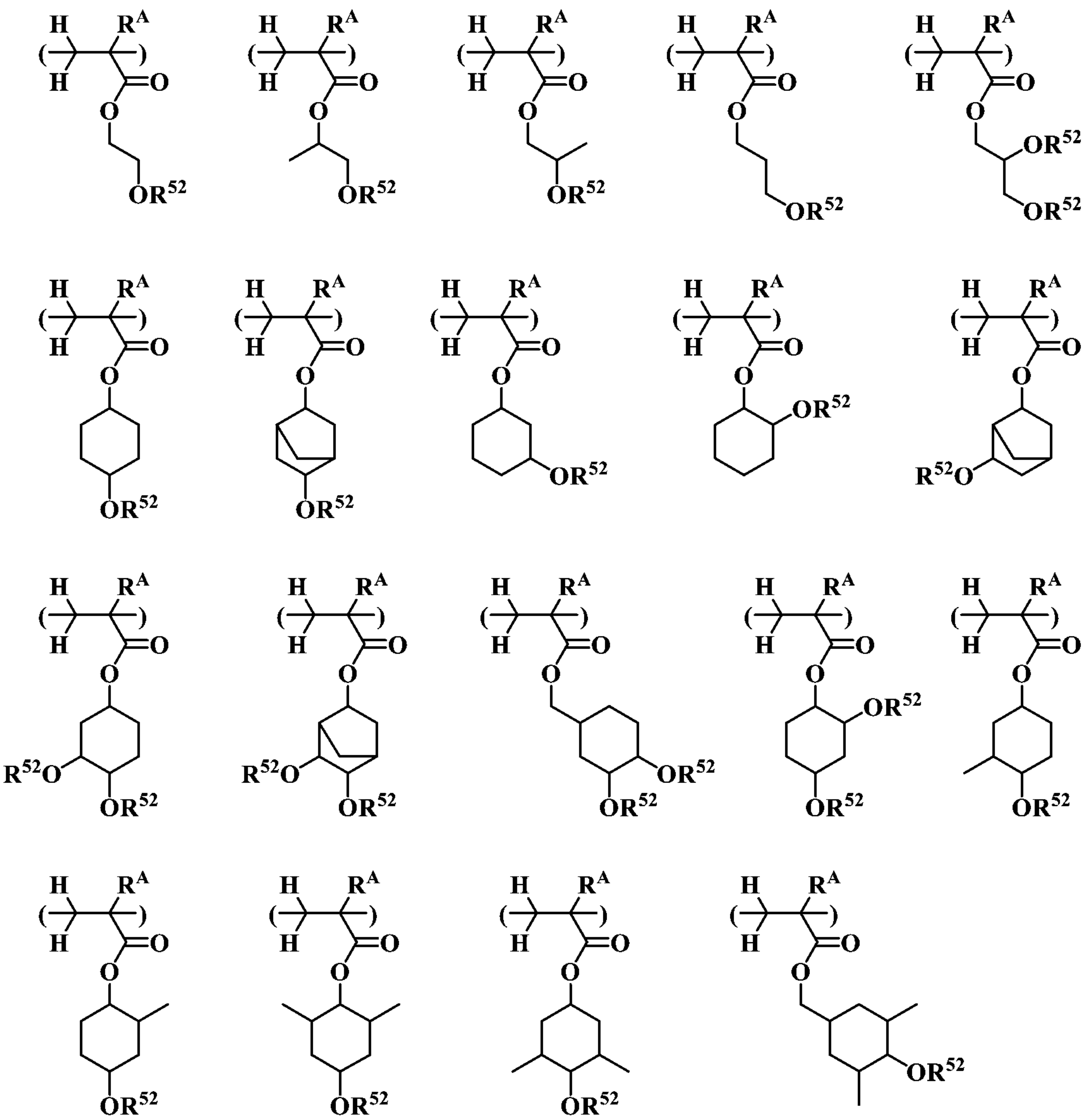
【0180】

式(d1)中， R^A 與前述相同。 R^{51} 為亦可含有雜原子之碳數1~30之(j+1)價烴基。 R^{52} 為酸不穩定基。 k 為1~4之整數。

【0181】

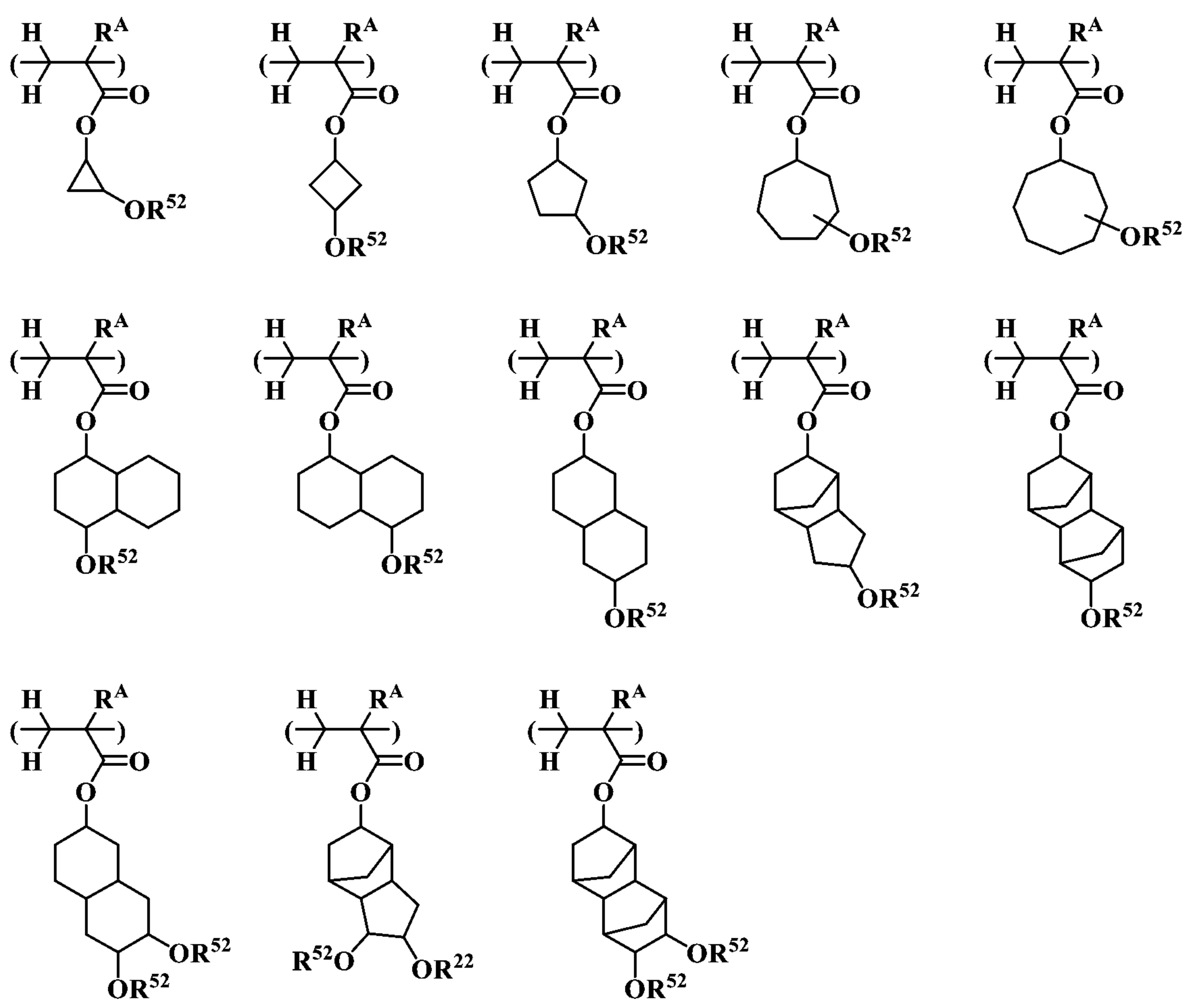
式(d1)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 及 R^{52} 與前述相同。





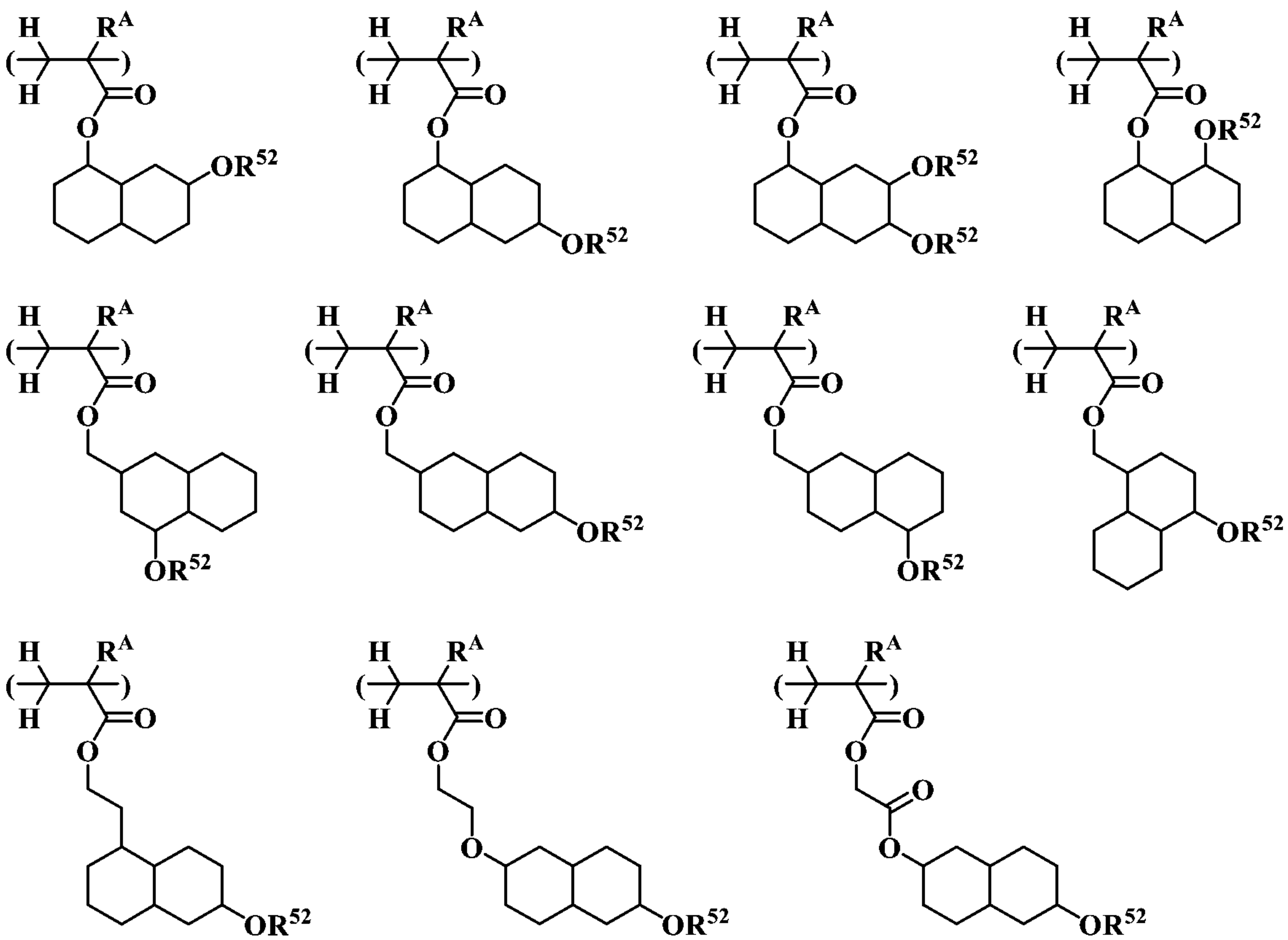
【0182】

[化109]



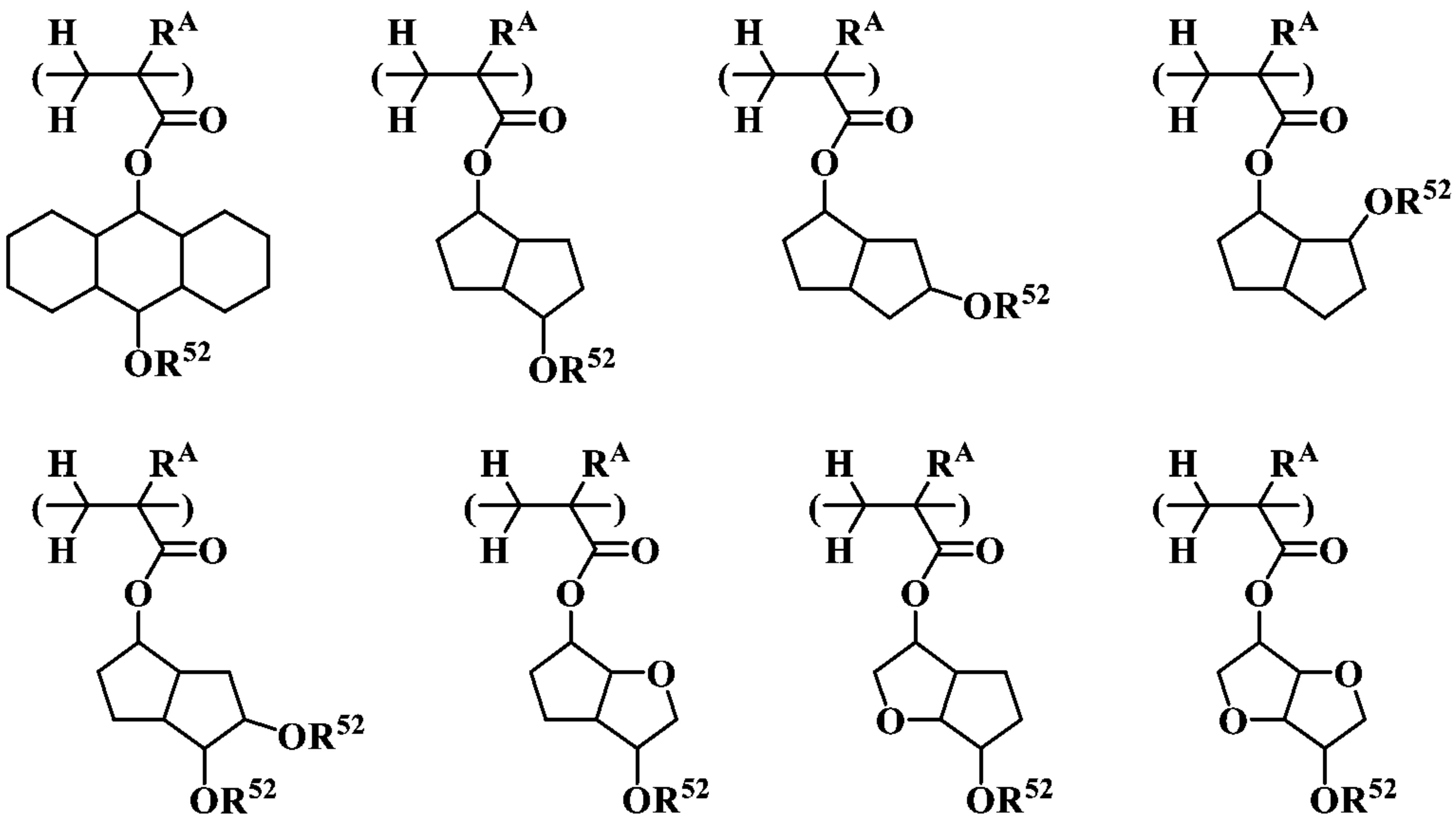
【0183】

[化110]



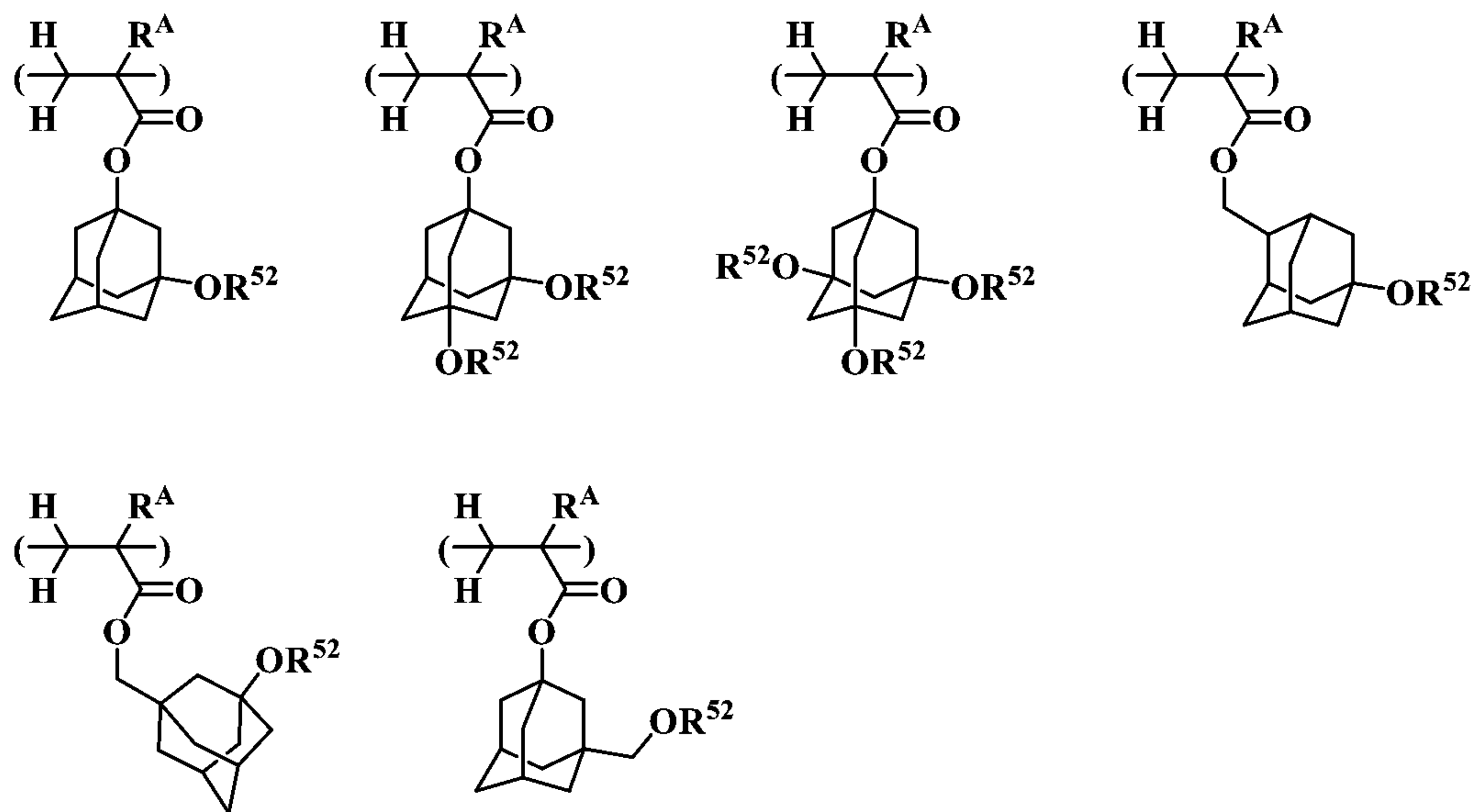
【0184】

[化111]



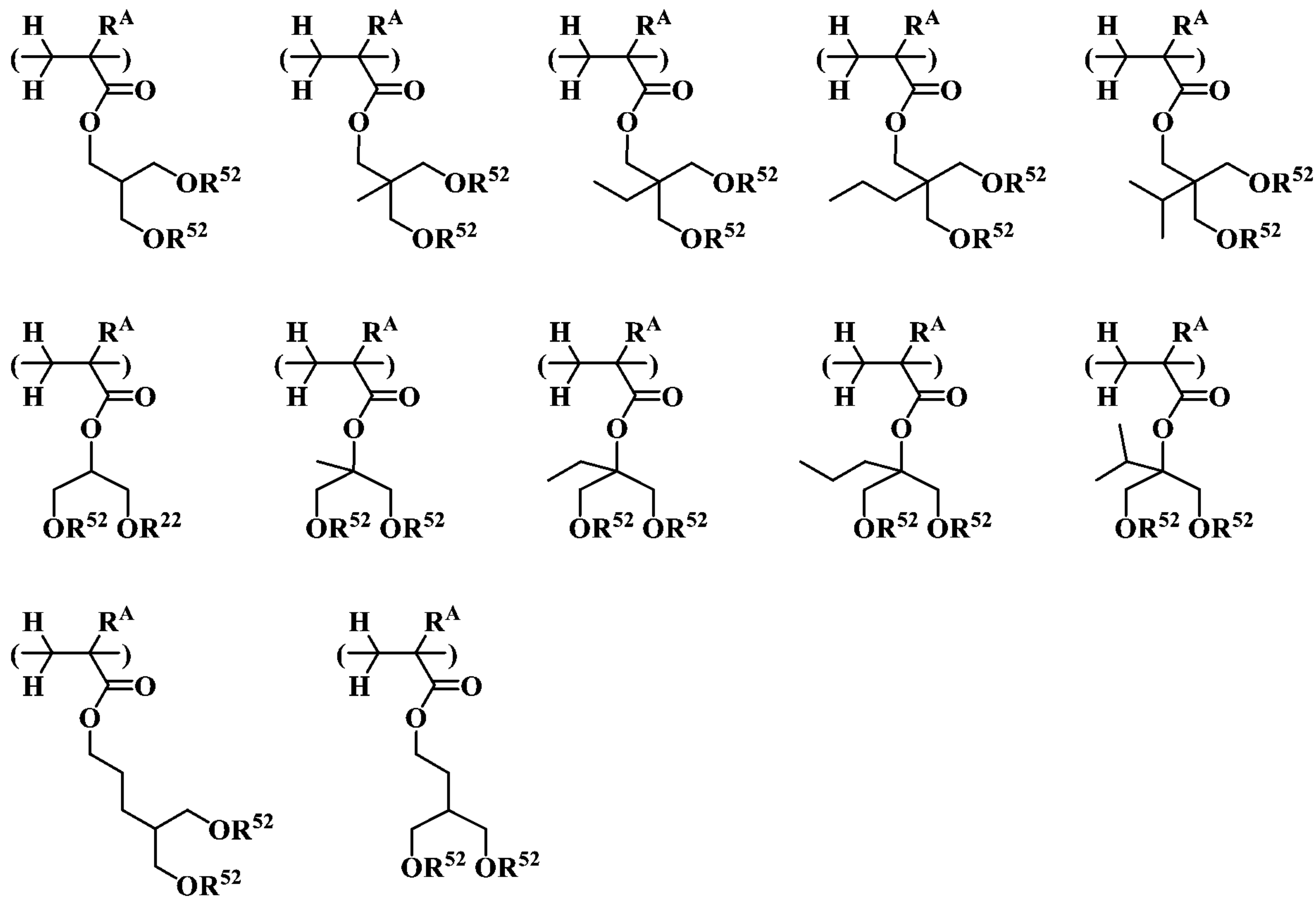
【0185】

[化112]



【0186】

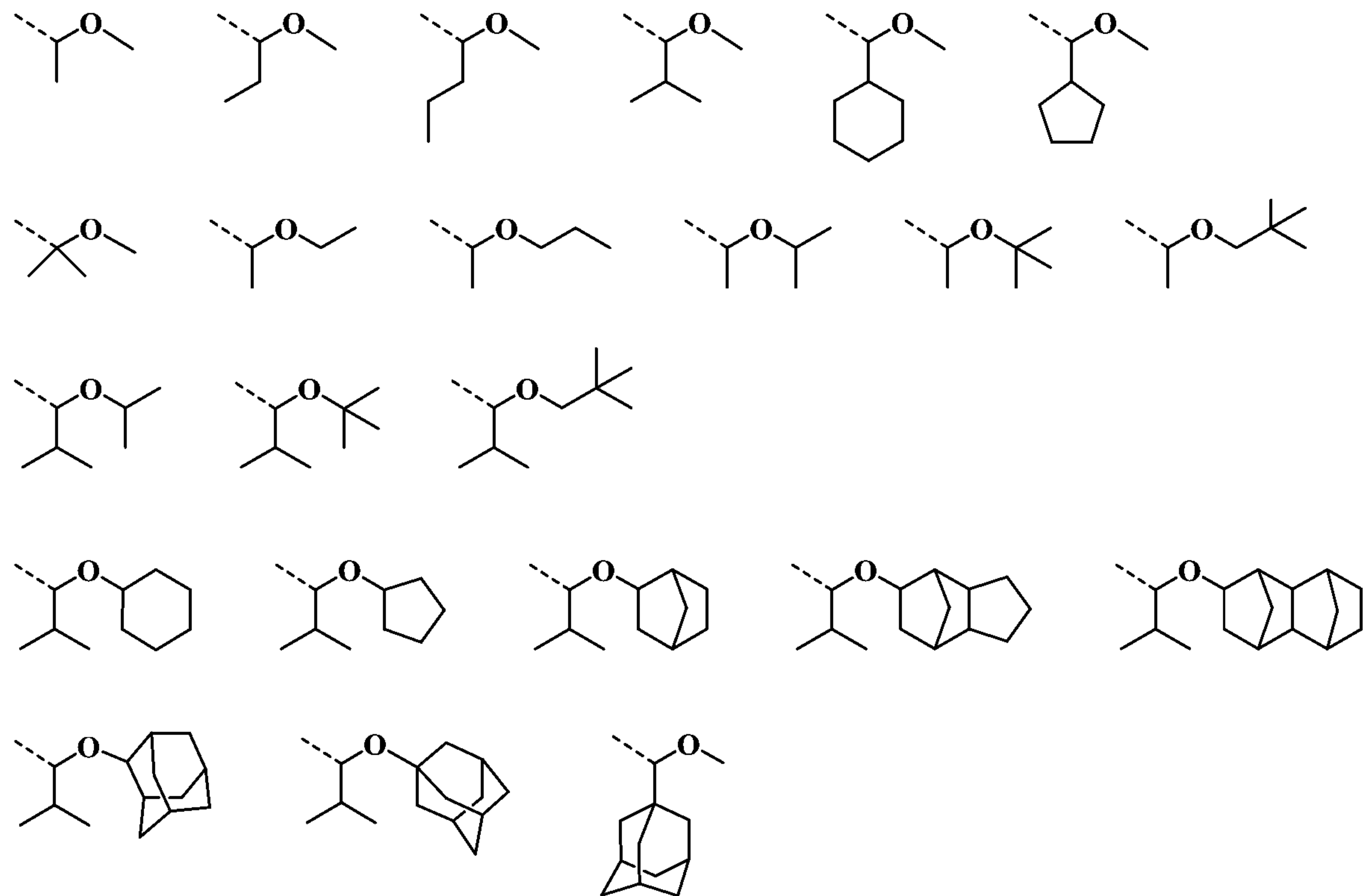
[化113]



【0187】

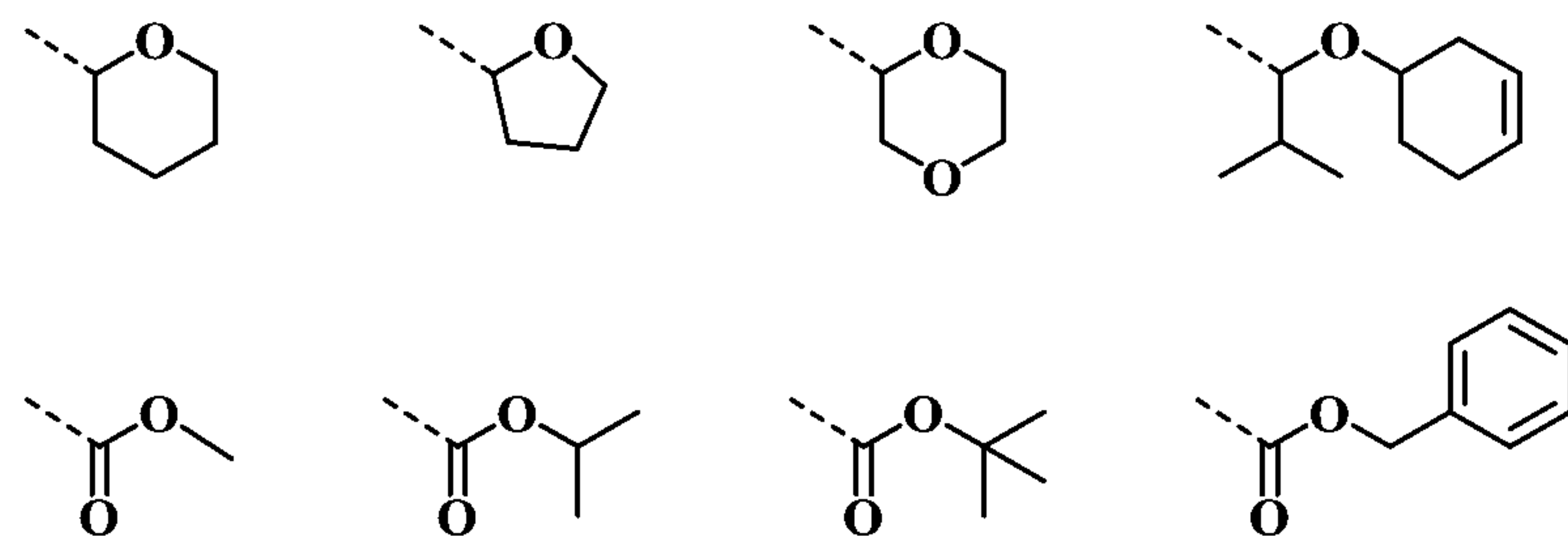
式(d1)中，酸不穩定基 R^{52} 只要是會因酸的作用而脫保護並產生羟基者即可。 R^{52} 的結構並無特別限定，宜為縮醛結構、縮酮結構、或烷氧基羰基等，具體而言可列舉以下所示者等。此外，下式中，虛線為原子鍵。

[化114]



【0188】

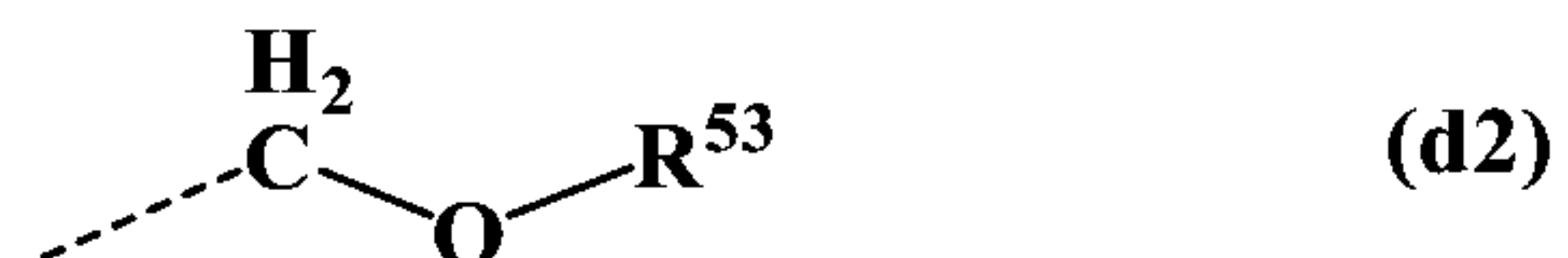
[化115]



【0189】

作為 R^{52} 特別理想的酸不穩定基係下式(d2)表示之烷氧基甲基。

[化116]

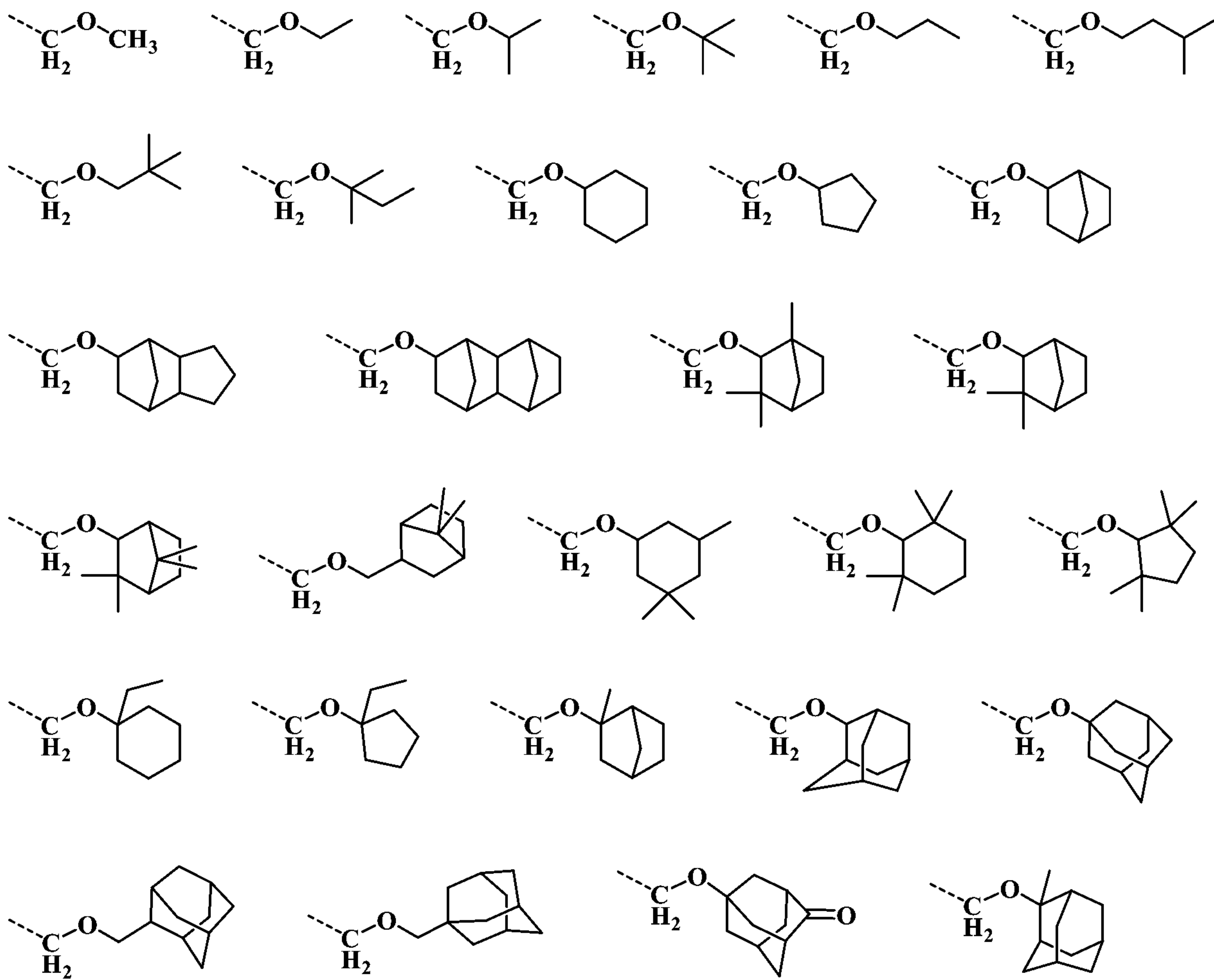


式中，虛線為原子鍵。 R^{53} 為碳數1~15之1價烴基。

【0190】

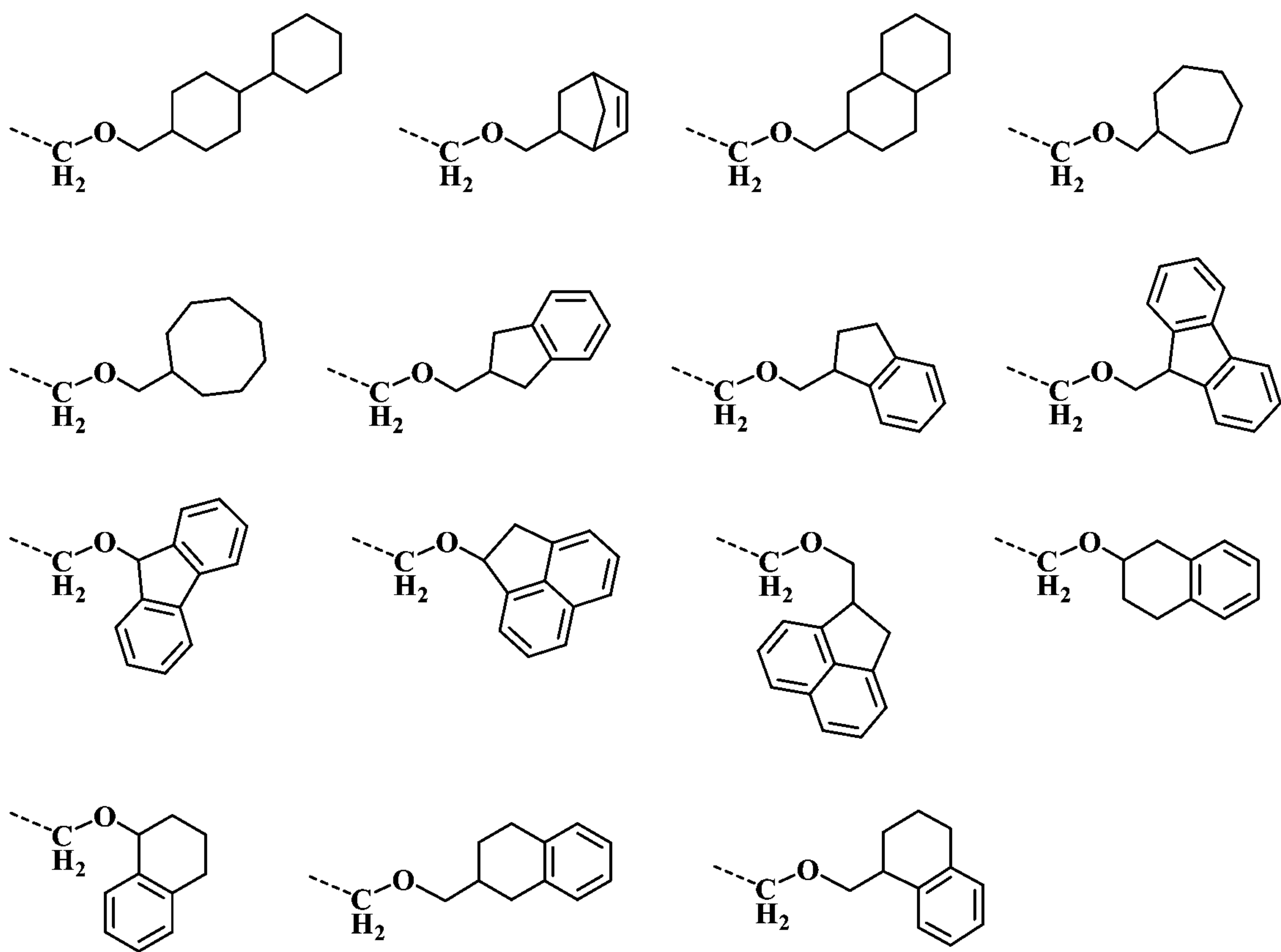
式(d2)表示之酸不穩定基可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化117]



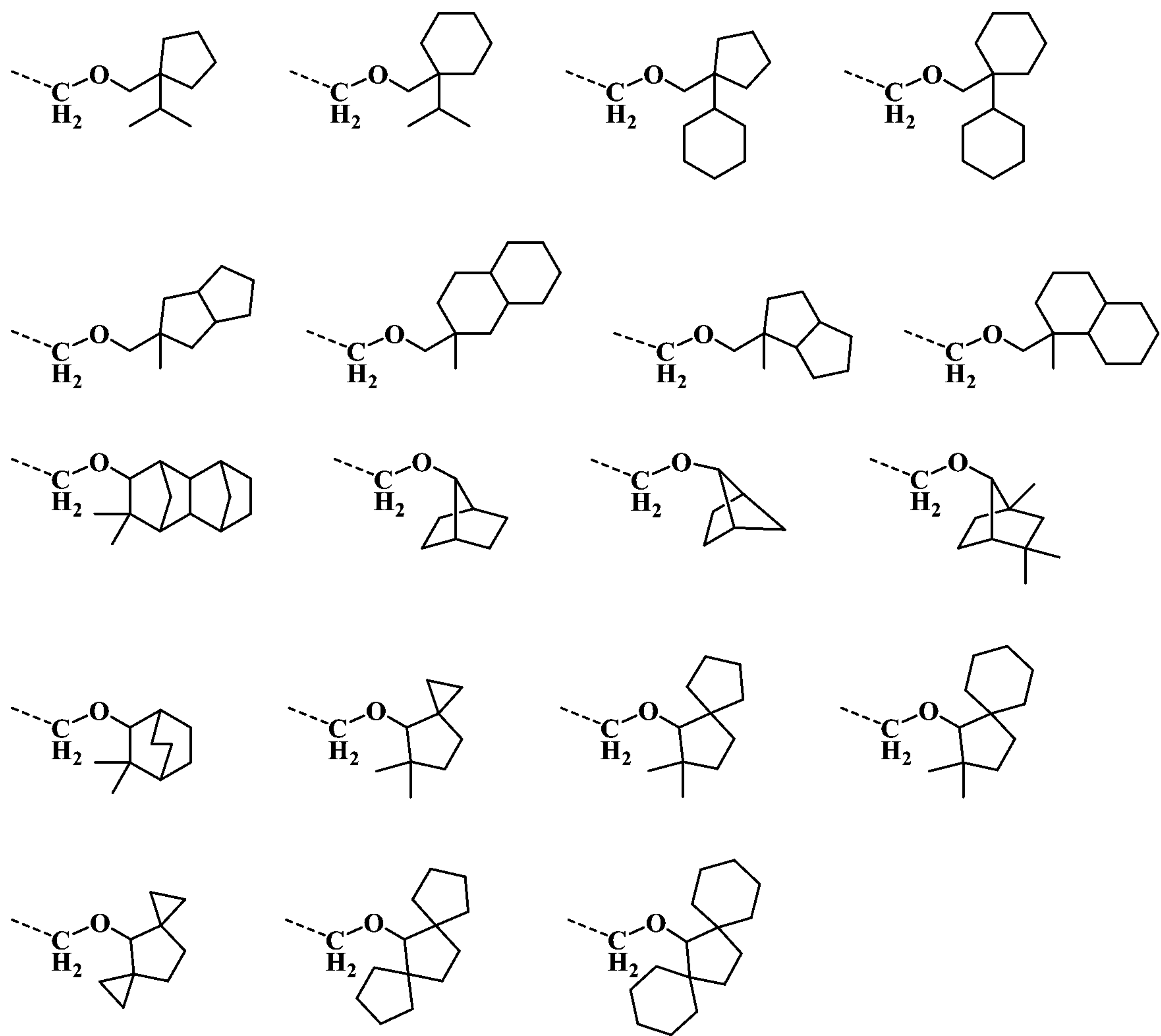
【0191】

[化118]



【0192】

[化119]



【0193】

前述聚合物亦可更含有前述者以外的其他重複單元。例如可含有來自下列物質的重複單元：甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、伊康酸二甲酯等經取代之丙烯酸酯類；馬來酸、富馬酸、伊康酸等不飽和羧酸；降莖烯、降莖烯衍生物、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烯衍生物等環狀烯烴類；伊康酸酐等不飽和酸酐；其他單體。

【0194】

前述聚合物之重量平均分子量(Mw)宜為1,000～500,000，為3,000～100,000更佳。Mw為該範圍的話，可獲得充分的蝕刻耐性，不會有由於無法確保曝光前後之溶解速度差而導致解析性降低之虞。此外，本發明中，Mw係利用使用THF作為溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)獲得的聚苯乙烯換算測定值。

【0195】

另外，前述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。因此，隨著圖案規則微細化，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組成物，前述聚合物的Mw/Mn宜為1.0～2.0之窄分散。

【0196】

前述聚合物之合成方法之一例，可列舉對1種或多種具有不飽和鍵之單體，在有機溶劑中加入自由基引發劑並予以加熱來進行聚合的方法。聚合反應所使用的有機溶劑，可列舉甲苯、苯、THF、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。反應溫度宜為50～80℃。反應時間宜為2～100小時，更佳為5～20小時。酸不穩定基可直接使用已導入到單體者，也可於聚合後予以保護化或部分保護化。

【0197】

前述聚合物中之各重複單元的理想含有比例，例如可設定為以下所示之範圍(莫耳%)，但不限於此。

(I)式(a1)或(a2)表示之重複單元之1種或2種以上宜設定為1～60莫耳%，更佳為5～50莫耳%，又更佳為10～50莫耳%；

(II)式(b1)或(b2)表示之重複單元之1種或2種以上宜設定為40～99莫耳%，更佳為50～95莫耳%，又更佳為50～90莫耳%；

(III)選自式(c1)～(c3)之重複單元之1種或2種以上宜設定為0～30莫耳%，更佳為0～20莫耳%，又更佳為0～10莫耳%；及

(IV)來自其他單體之重複單元之1種或2種以上宜設定為0～80莫耳%，更佳為0～70莫耳%，又更佳為0～50莫耳%。

【0198】

就(B)基礎樹脂而言，可單獨使用1種，或可將組成比率、Mw及/或Mw/Mn不同的2種以上組合使用。又，(B)基礎樹脂除含有前述聚合物外，亦可含有開環複分解聚合物之氫化物，其可使用日本特開2003-66612號公報記載者。

【0199】**[(C)有機溶劑]**

作為(C)成分之有機溶劑，只要是可溶解前述各成分及後述各成分者，則無特別限定。作為如此之有機溶劑，例如可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]～[0145]記載的環己酮、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。使用縮醛系酸不穩定基時，為了使縮醛的脫保護反應加速，亦可加入高沸點的醇系溶劑，具體而言可加入二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇等。

【0200】

該等有機溶劑之中，宜為(A)成分之光酸產生劑之溶解性特別優異的1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、 γ -丁內酯、及它們的混合溶劑。

【0201】

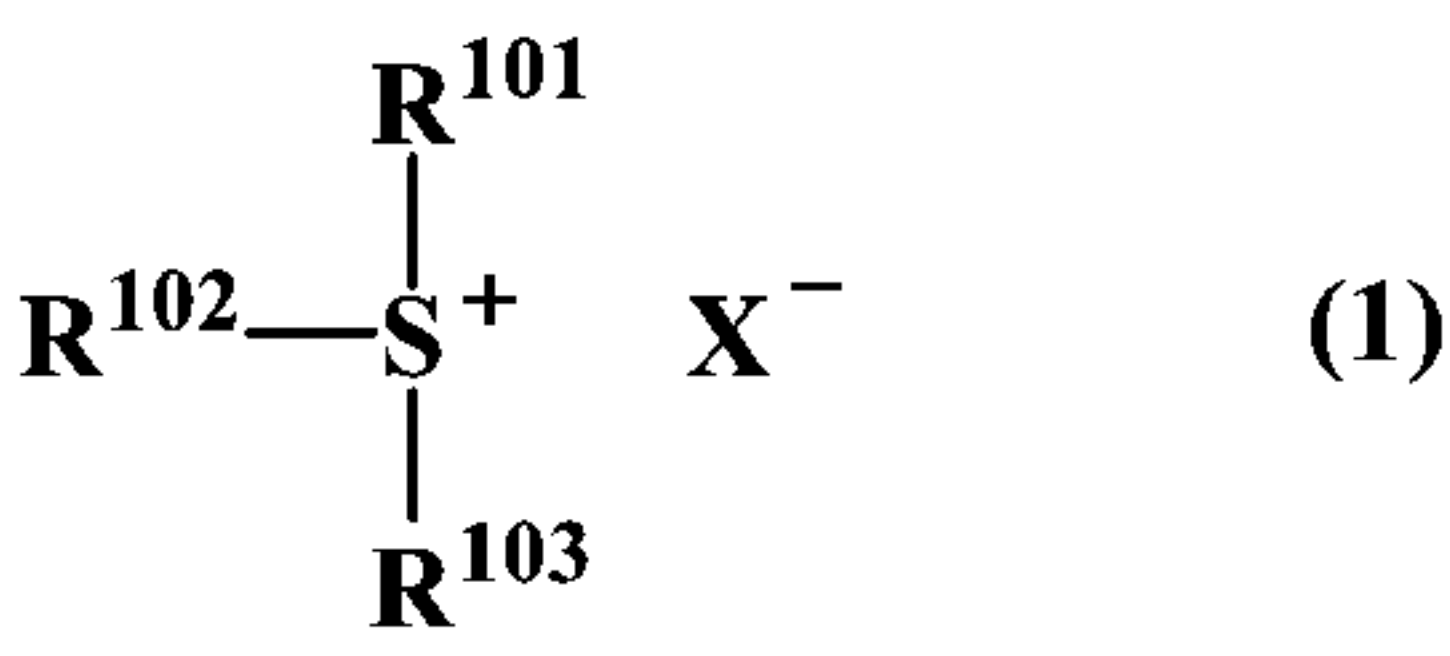
有機溶劑的使用量相對於(B)基礎樹脂80質量份，宜為200～5,000質量份，為400～3,000質量份更佳。

【0202】

[(D)其他光酸產生劑]

本發明之化學增幅光阻組成物亦可含有(A)成分以外之光酸產生劑(以下，亦稱為其他光酸產生劑。)作為(D)成分。其他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，則無特別限定。理想的其他光酸產生劑可列舉下式(1)表示者。

[化120]



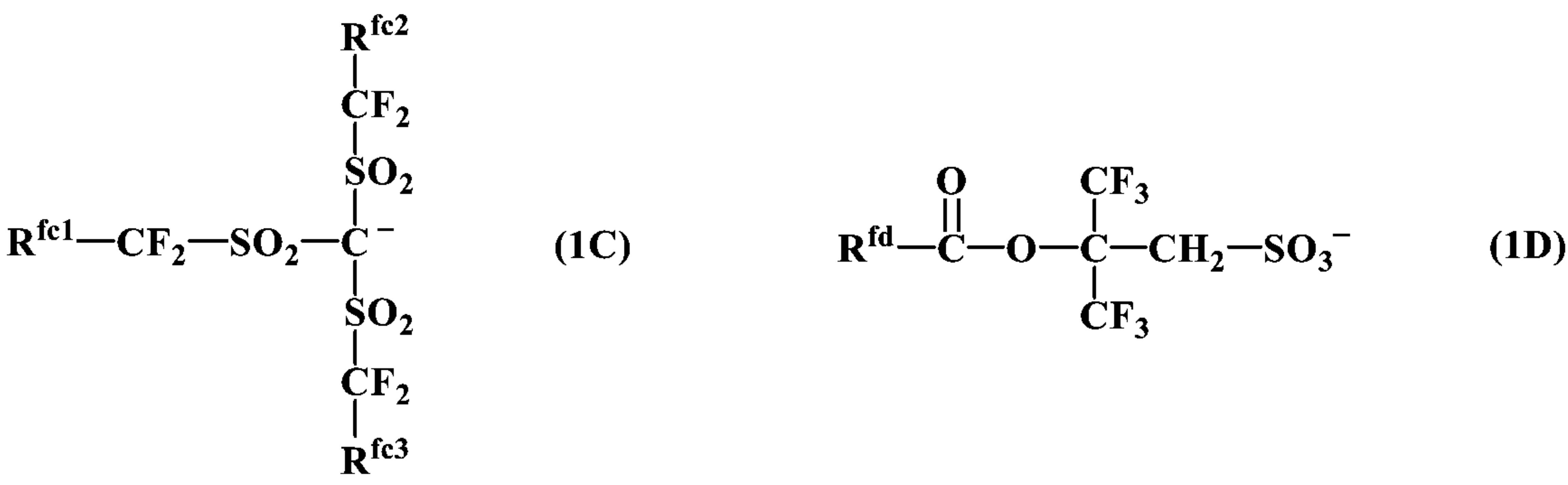
【0203】

式(1)中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 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者亦可彼此鍵結並和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，其具體例可列舉與式(c4)之說明中所例示者同樣的1價烴基。又，式(1)表示之鎢鹽之陽離子之具體例，可列舉與式(c4)表示之鎢陽離子之具體例同樣者。

【0204】

式(1)中， X^{-} 為選自下式(1A)~(1D)之陰離子。

[化121]



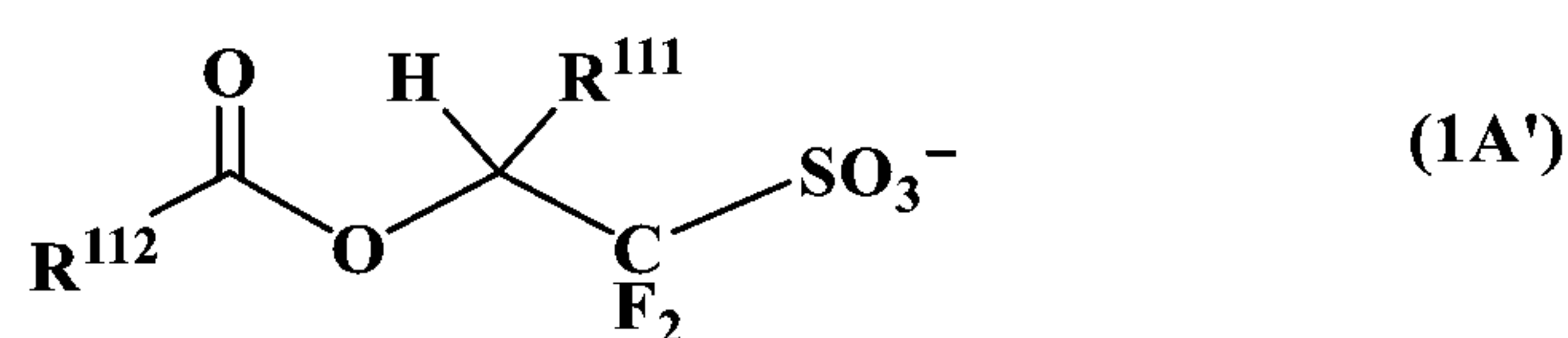
【0205】

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式(1A')之 R^{112} 之說明中所例示者同樣的1價烴基。

【0206】

式(1A)表示之陰離子宜為下式(1A')表示者。

[化122]



【0207】

式(1A')中， R^{111} 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{112} 為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。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、環戊基、己基、環己基、3-環己烯基、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、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、二十烷基、烯丙基、苺基、二苯基甲基、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，或該等基之一部分碳原子間亦可插入有含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有烴基、氘

基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

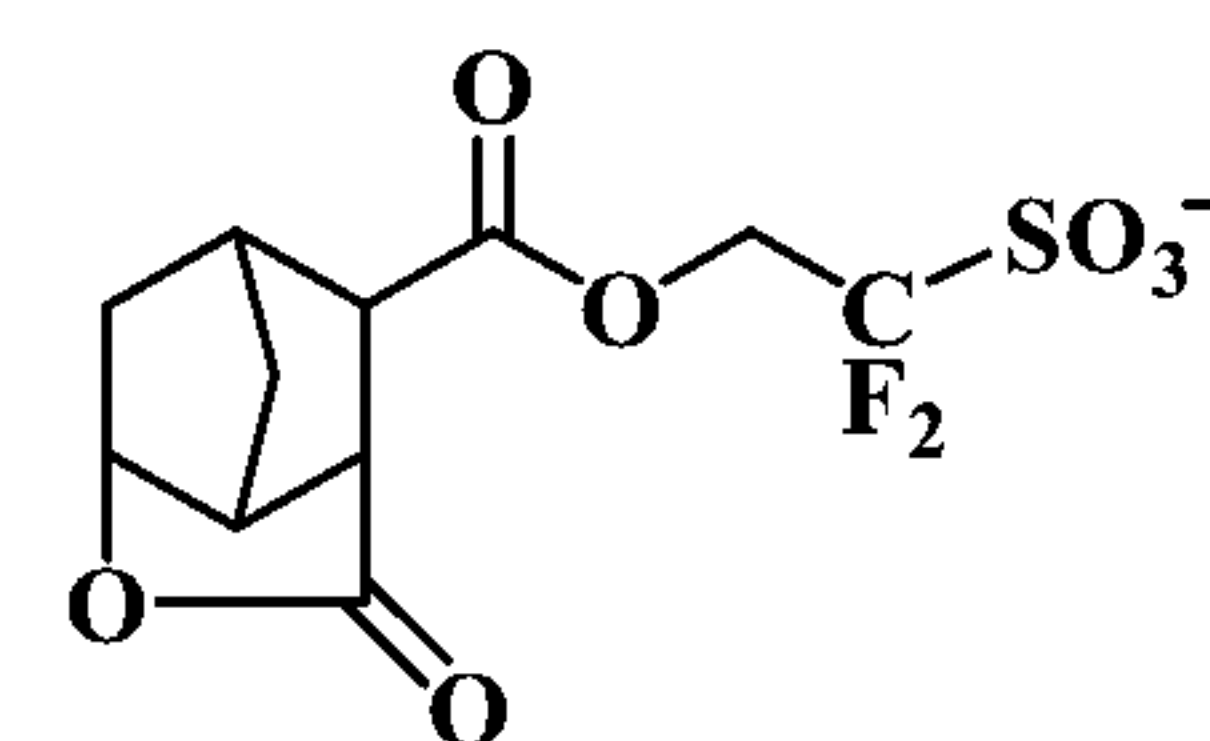
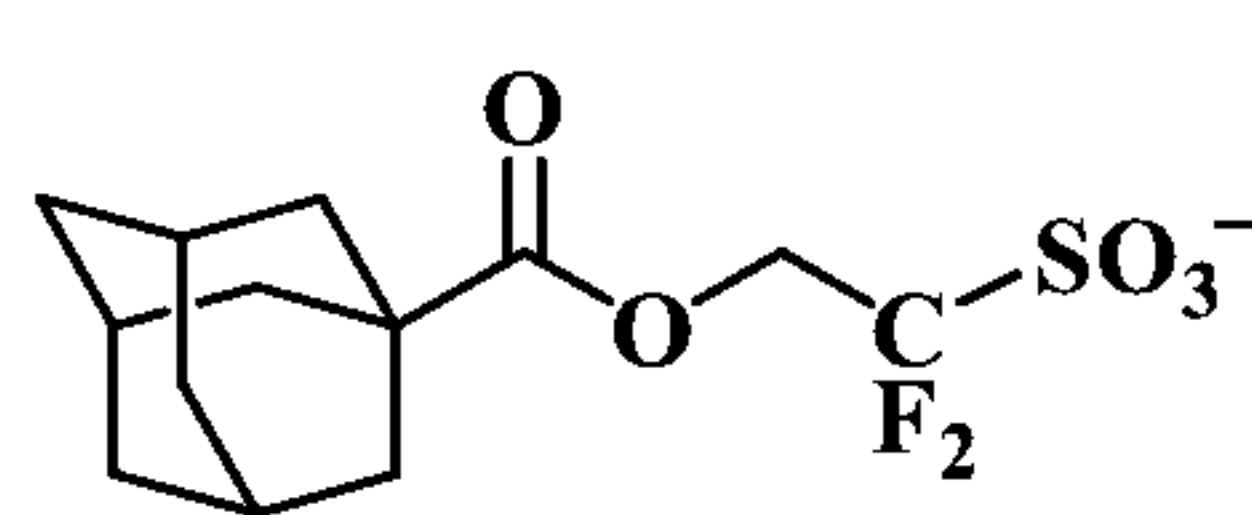
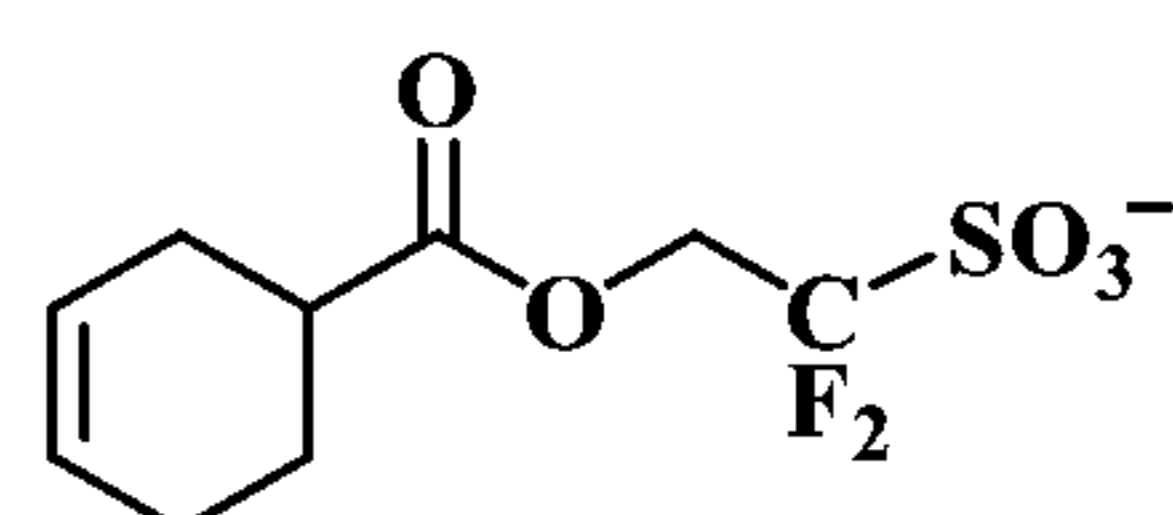
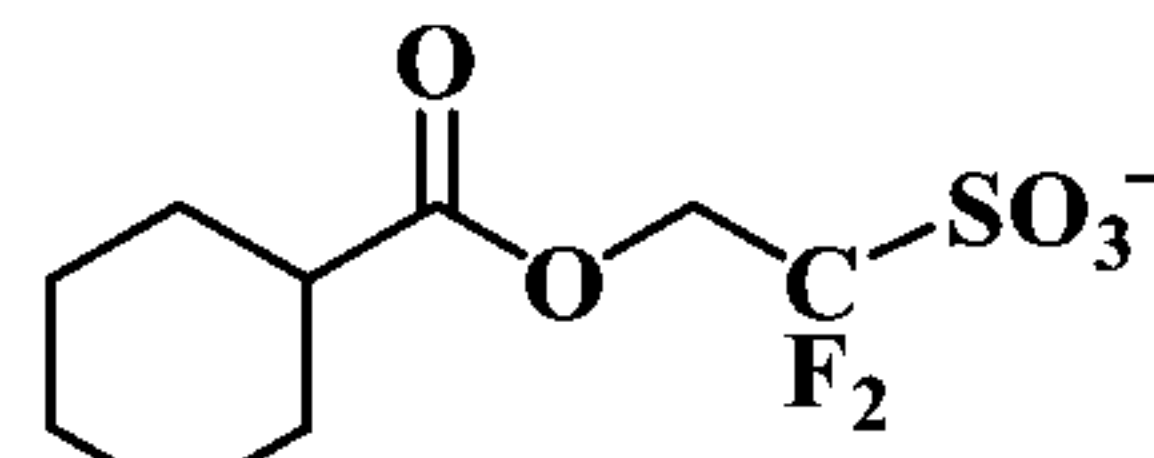
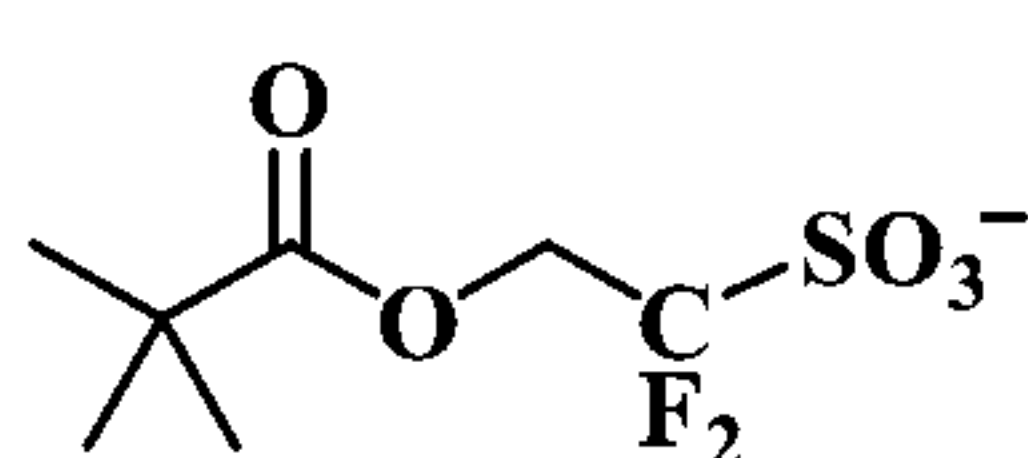
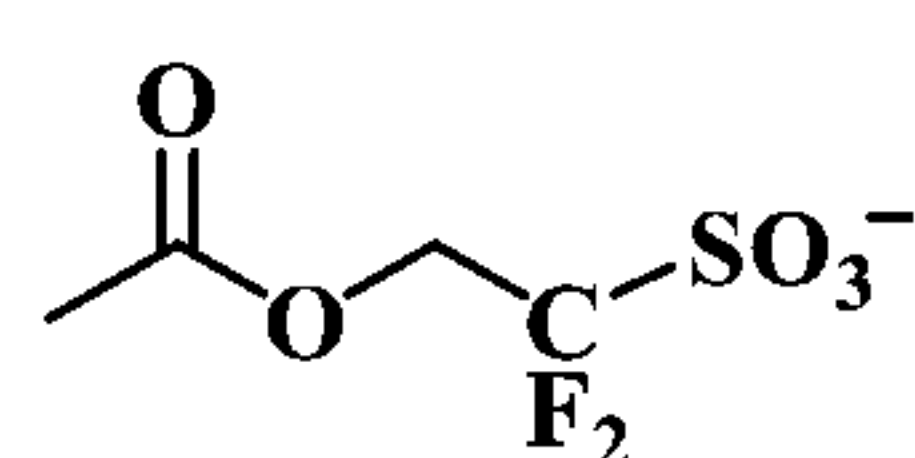
【0208】

關於具有式(1A')表示之陰離子之銻鹽的合成，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號公報等記載之銻鹽。

【0209】

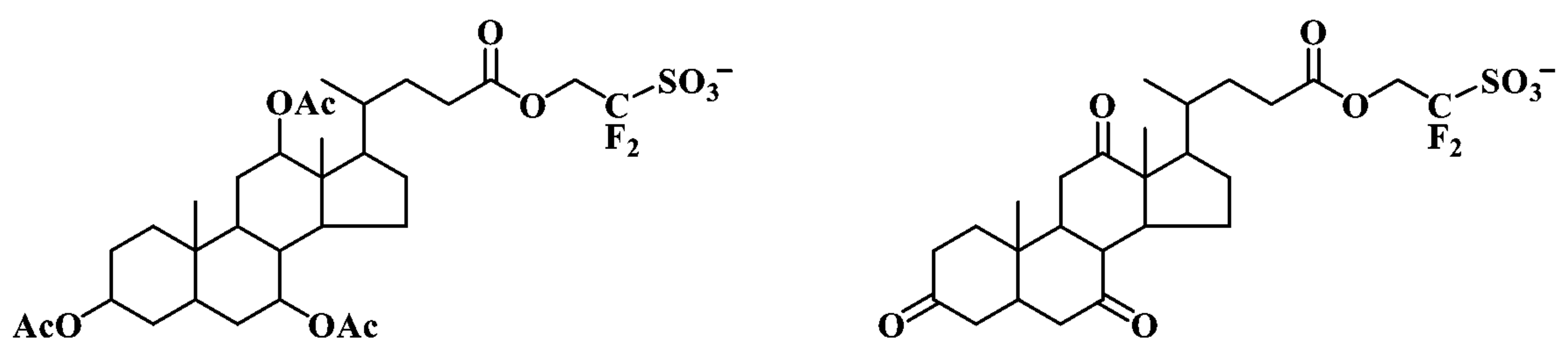
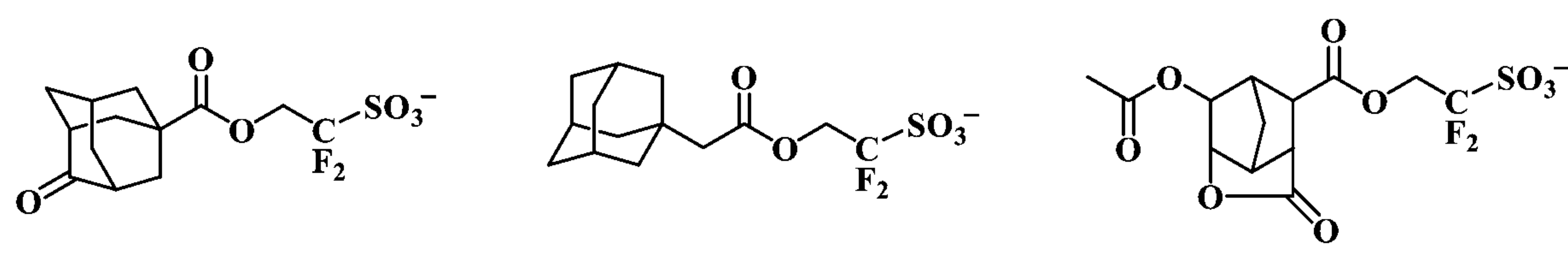
式(1A)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，Ac為乙醯基。

[化123]



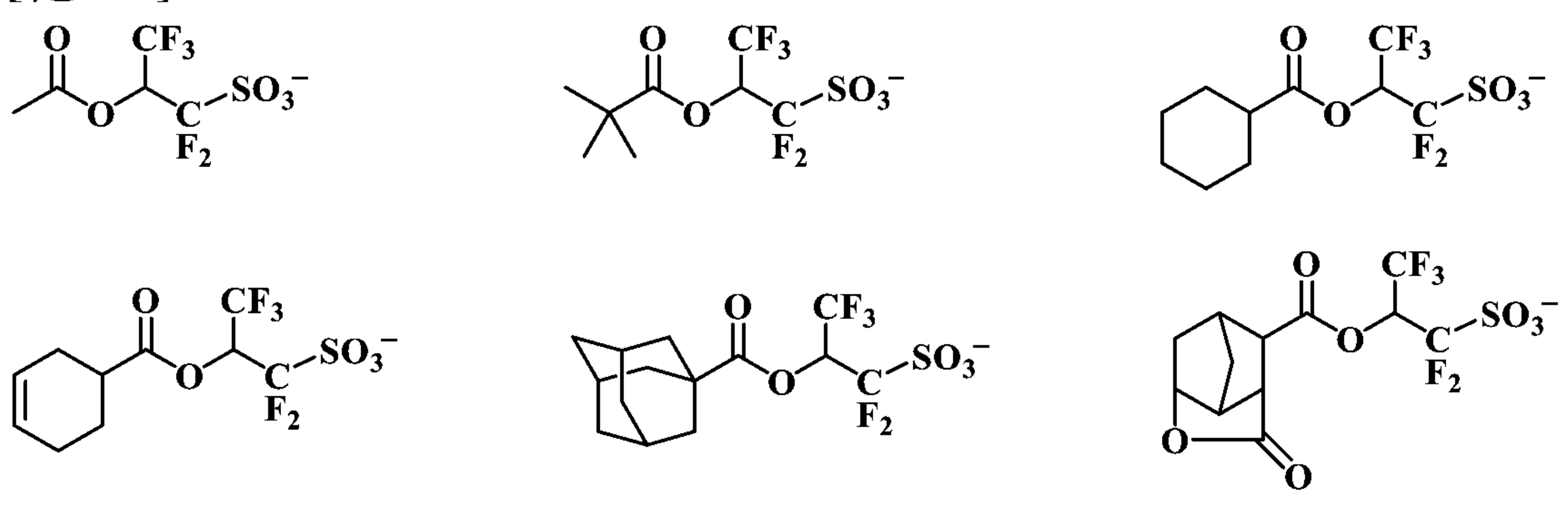
【0210】

[化124]



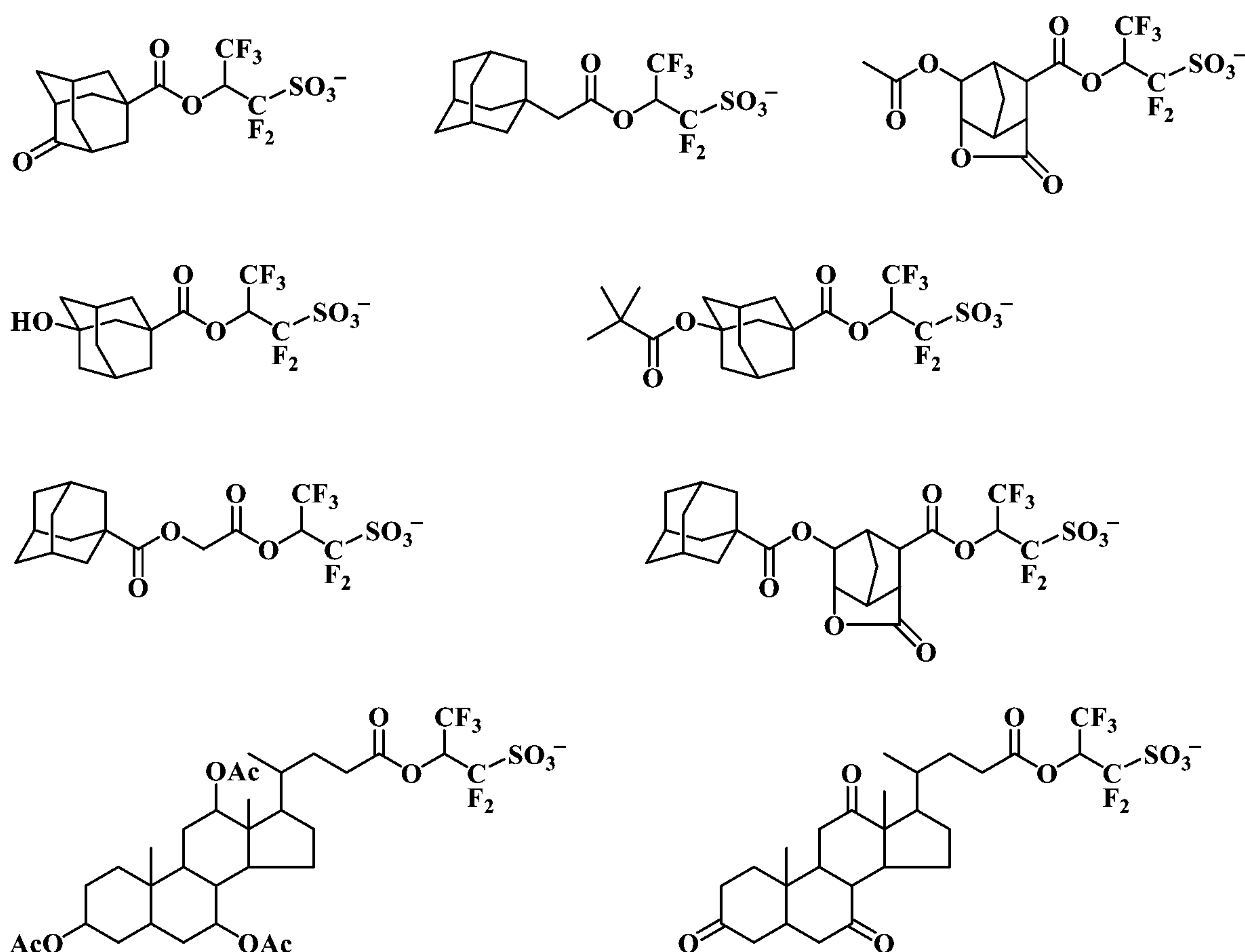
【0211】

[化125]



【0212】

[化126]



【0213】

式(1B)中， R^{fb1} 及 R^{fb2} 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^{112} 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} 及 R^{fb2} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之基(-CF₂-SO₂-N⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時， R^{fb1} 與 R^{fb2} 彼此鍵結而獲得之基為氟化伸乙基、氟化伸丙基特佳。

【0214】

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^{112} 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} 及 R^{fc2} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結

之基(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時，R^{fc1}與R^{fc2}彼此鍵結而獲得之基宜為以氟化仲乙基、氟化仲丙基形成環結構者。

【0215】

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R¹¹²之說明中所列舉者同樣的1價烴基。

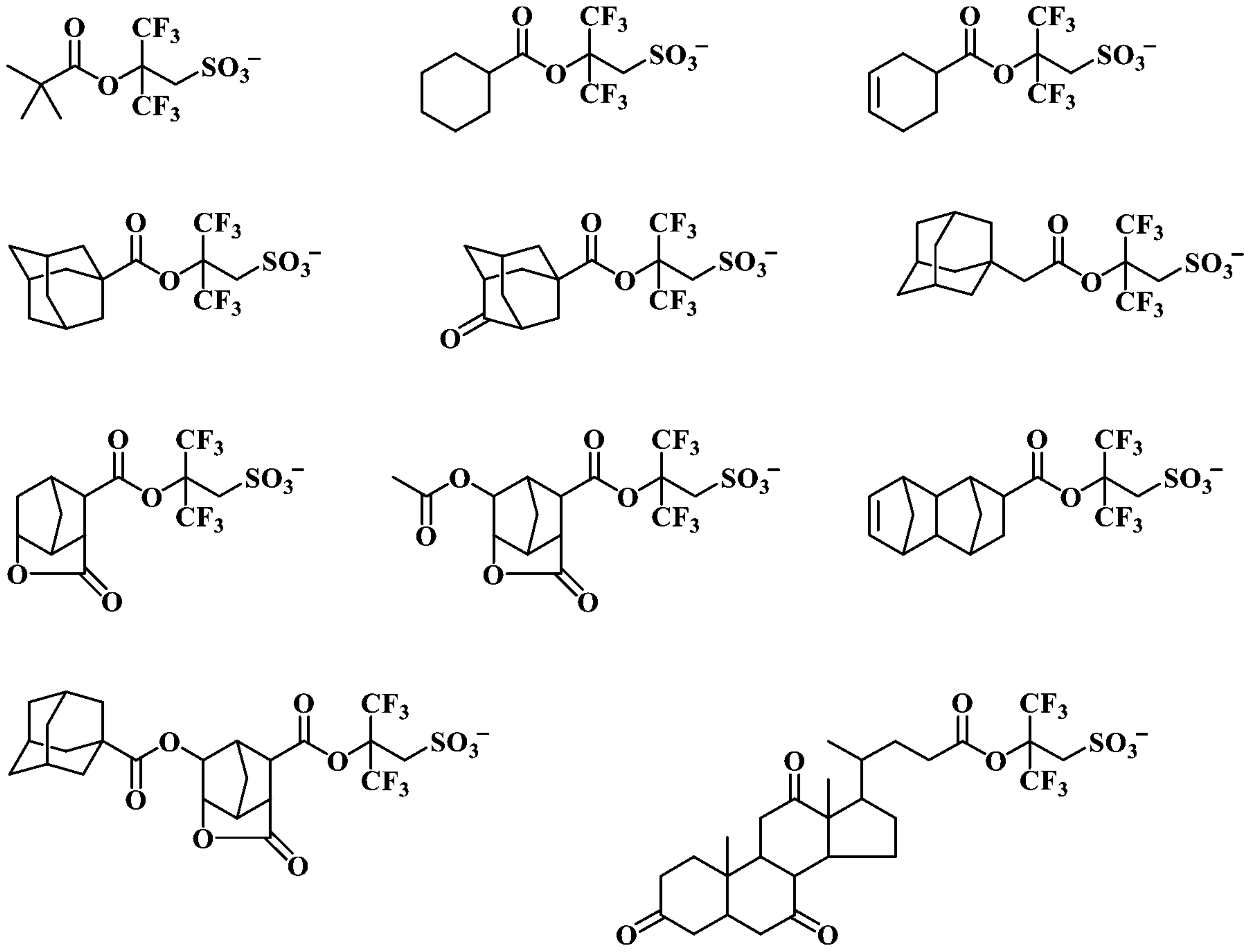
【0216】

關於具有式(1D)表示之陰離子之銹鹽的合成，詳見日本特開2010-215608號公報及日本特開2014-133723號公報。

【0217】

式(1D)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化127]



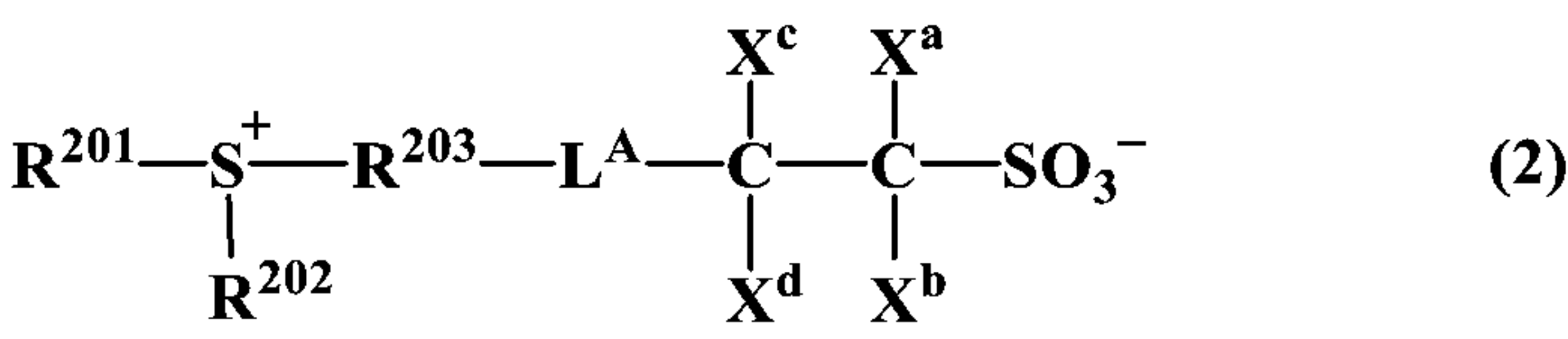
【0218】

此外，具有式(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。

【0219】

又，(D)成分之光酸產生劑為下式(2)表示者亦佳。

[化128]



【0220】

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者亦可彼此鍵結並和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。

【0221】

R^{201} 及 R^{202} 表示之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、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基等。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，該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

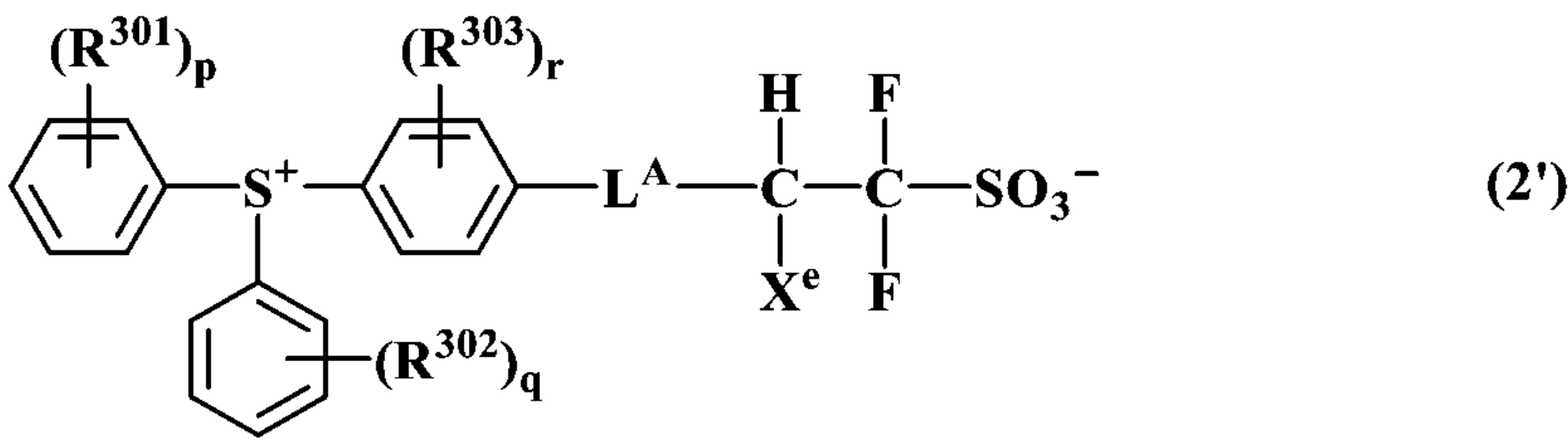
【0222】

R^{203} 表示之2價烴基可列舉：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-1,17-二基等直鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等2價飽和環式烴基；伸苯基、伸萘基等伸芳基等。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。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，該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、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、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子。

【0223】

式(2)表示之光酸產生劑宜為下式(2')表示者。

[化129]



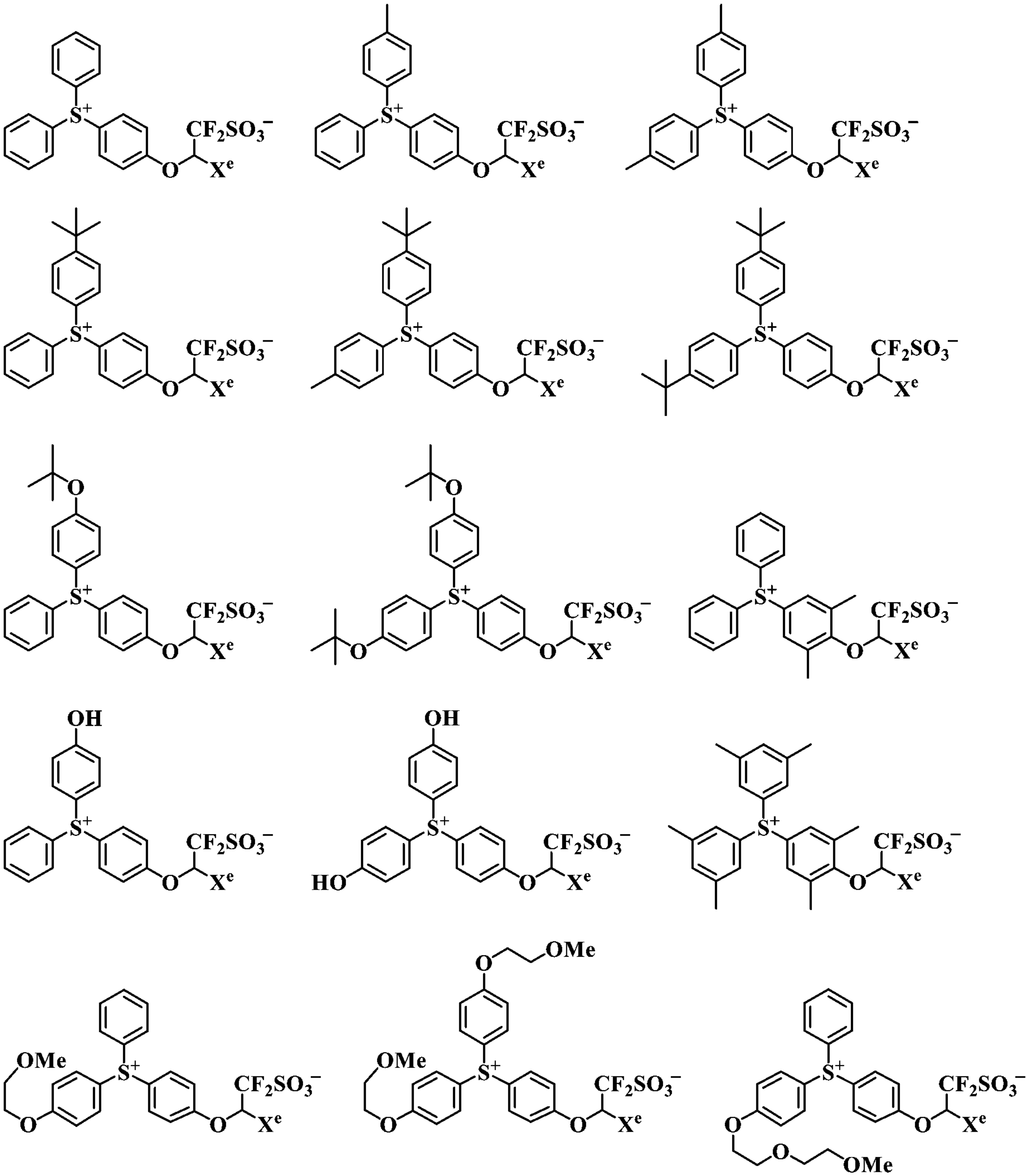
【0224】

式(2')中， L^A 與前述相同。 X^e 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^{112} 之說明中所列舉者同樣的1價烴基。 p 及 q 各自獨立地為0~5之整數， r 為0~4之整數。

【0225】

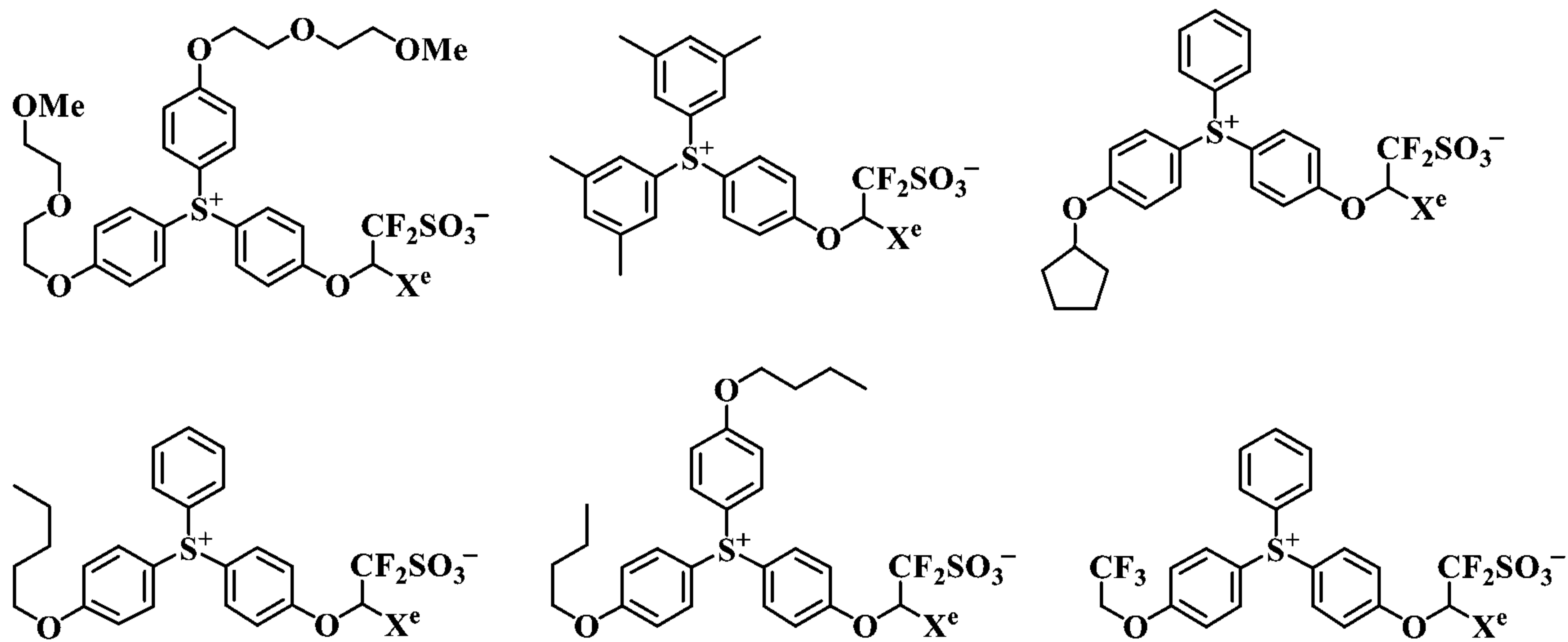
式(2)表示之光酸產生劑可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
 X^e 與前述相同，Me為甲基。

[化130]



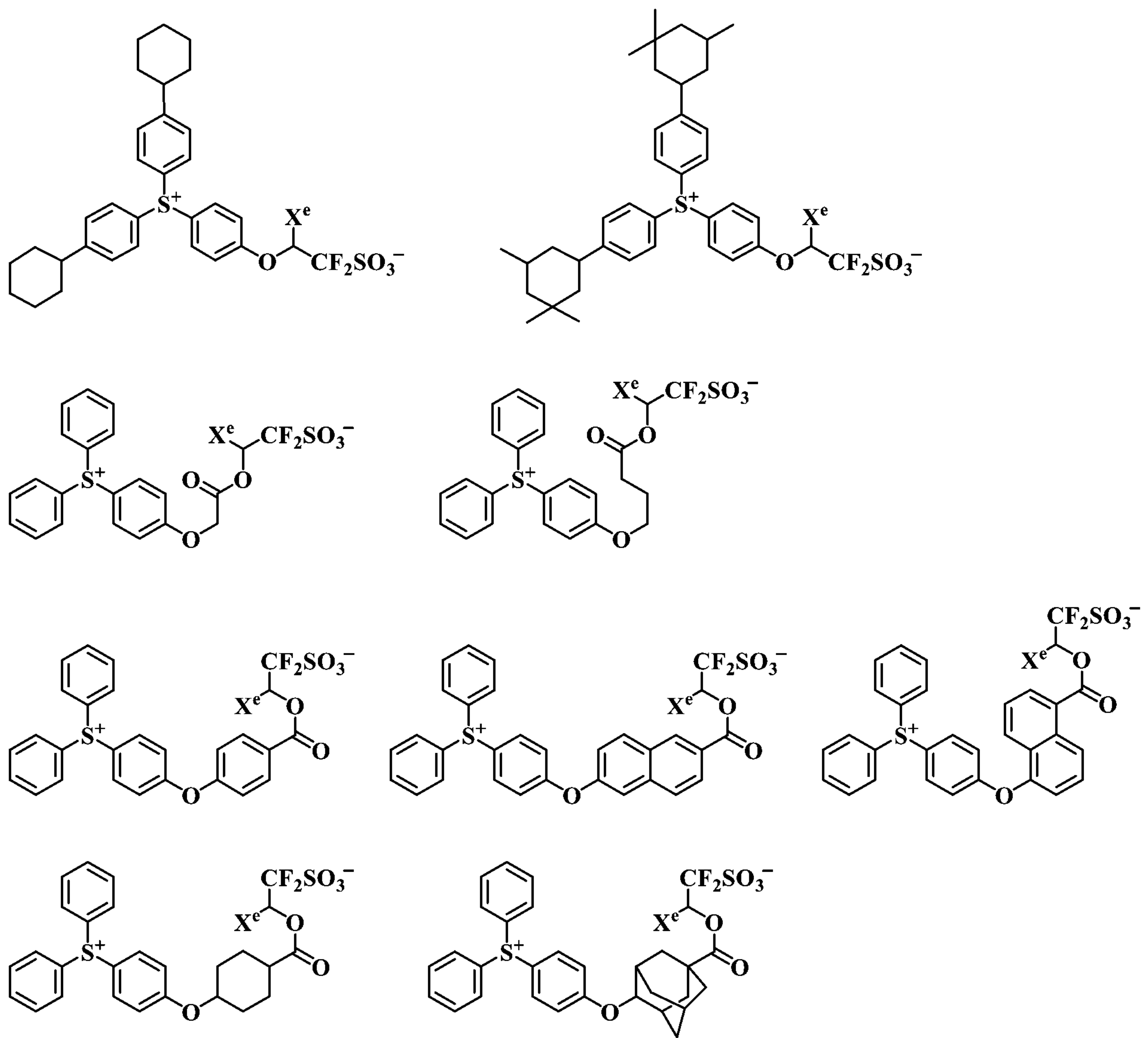
【0226】

[化131]



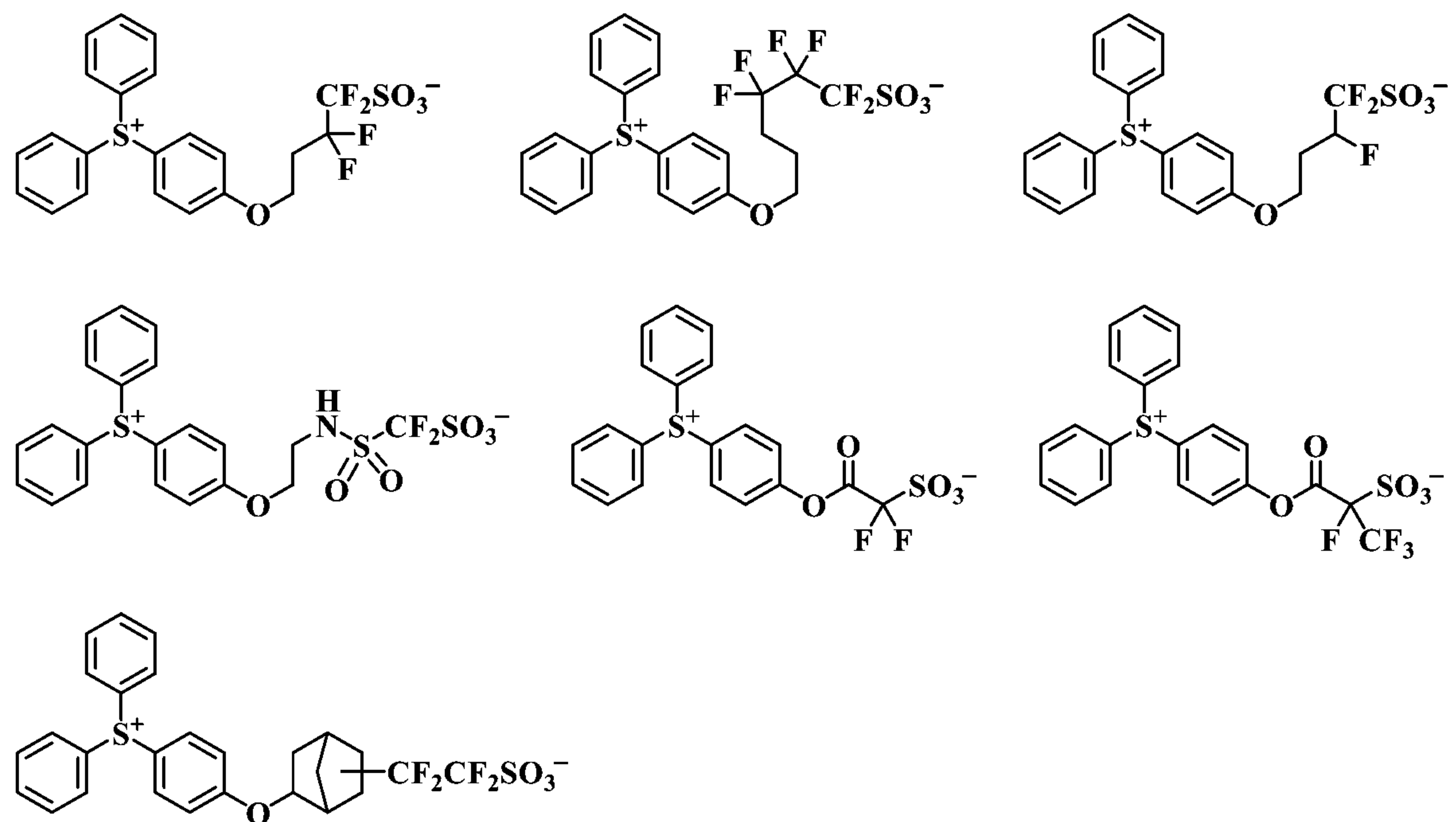
【0227】

[化132]



【0228】

[化133]



【0229】

前述其他光酸產生劑中，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。

【0230】

含有(D)成分之光酸產生劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1~40質量份，為0.5~20質量份更佳。(D)成分之光酸產生劑的添加量為前述範圍的話，解析性良好，光阻膜之顯影後或剝離時不會有產生異物問題之虞，故較佳。(D)成分之光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0231】

[(E)淬滅劑]

本發明之化學增幅光阻組成物也可更含有淬滅劑(酸擴散控制劑)。此外，本發明中，淬滅劑係指藉由捕捉由化學增幅光阻組成物中之光酸產生劑產生之酸而防止其朝未曝光部之擴散，並用以形成所期望之圖案的材料。

【0232】

(E)淬滅劑可列舉下式(3)或(4)表示之鎘鹽。

[化134]



【0233】

式(3)中，R^{q1}為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基，但磺基之α位之碳原子所鍵結的氫原子經氟原子或氟烷基取代者除外。式(4)中，R^{q2}為氫原子、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，其具體例可列舉與式(1A')中之R¹¹²之說明中所例示者同樣的1價烴基。

【0234】

作為R^{q1}表示之1價烴基，具體而言，可列舉：氫原子、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、環戊基、環己基、2-乙基己基、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、苯基、萘基、蒽基等。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，或該等基之碳原子間亦可插入有含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

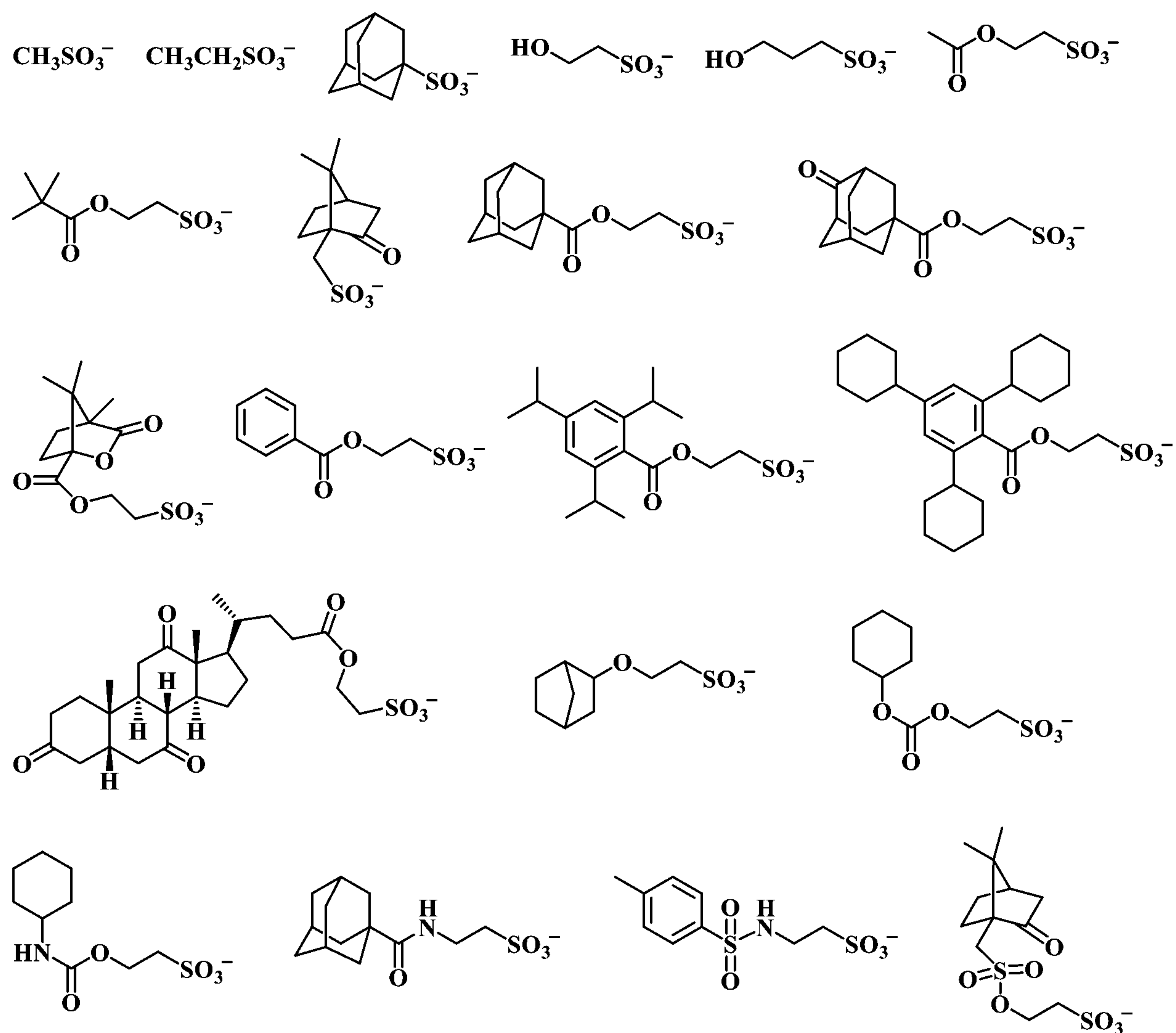
【0235】

作為 R^{q2} 表示之1價烴基，具體而言，除可列舉作為 R^{q1} 之具體例所例示之取代基外，也可列舉三氟甲基、三氟乙基等氟化烷基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基等氟化芳基。

【0236】

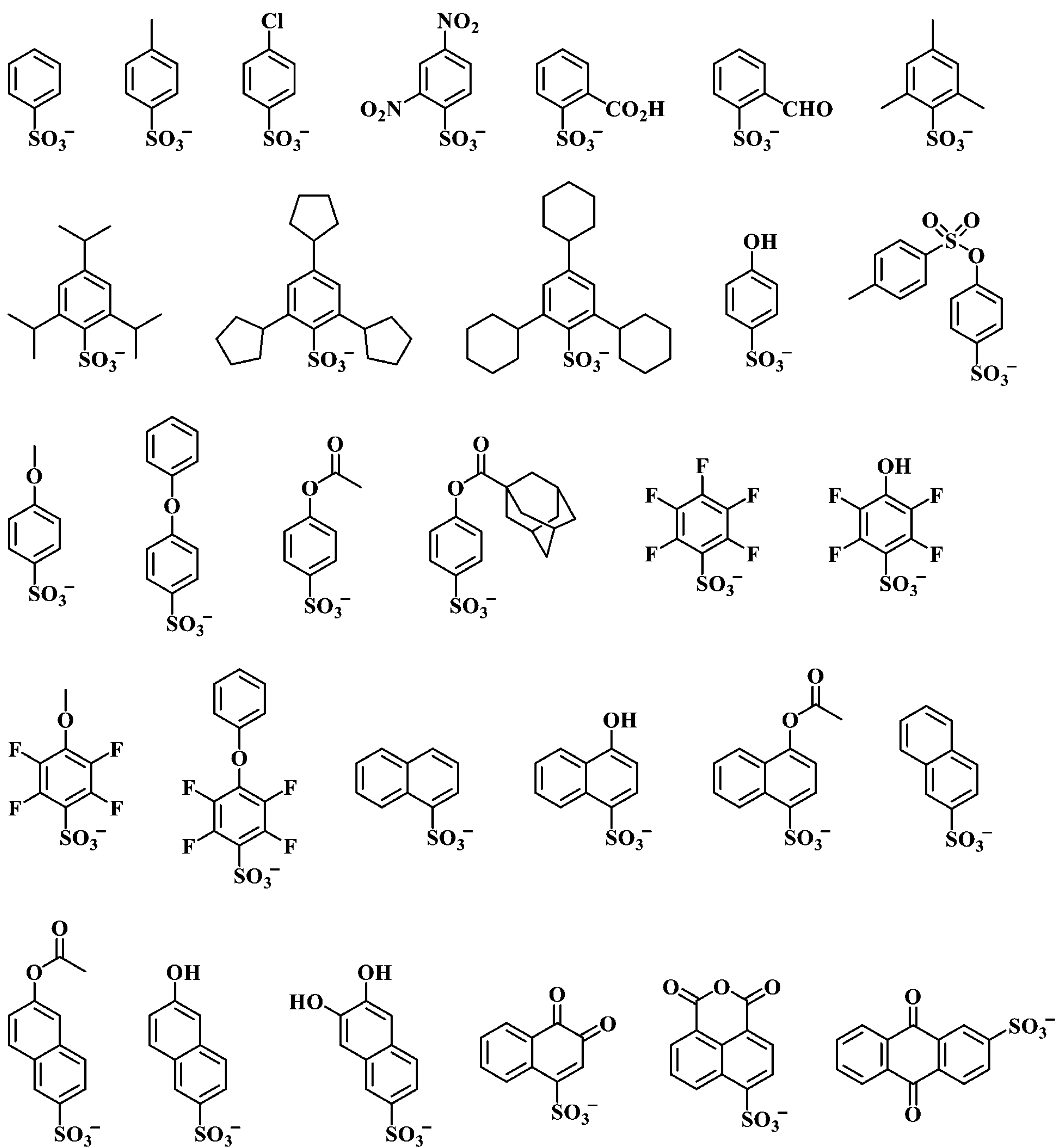
式(3)表示之鎢鹽的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化135]



【0237】

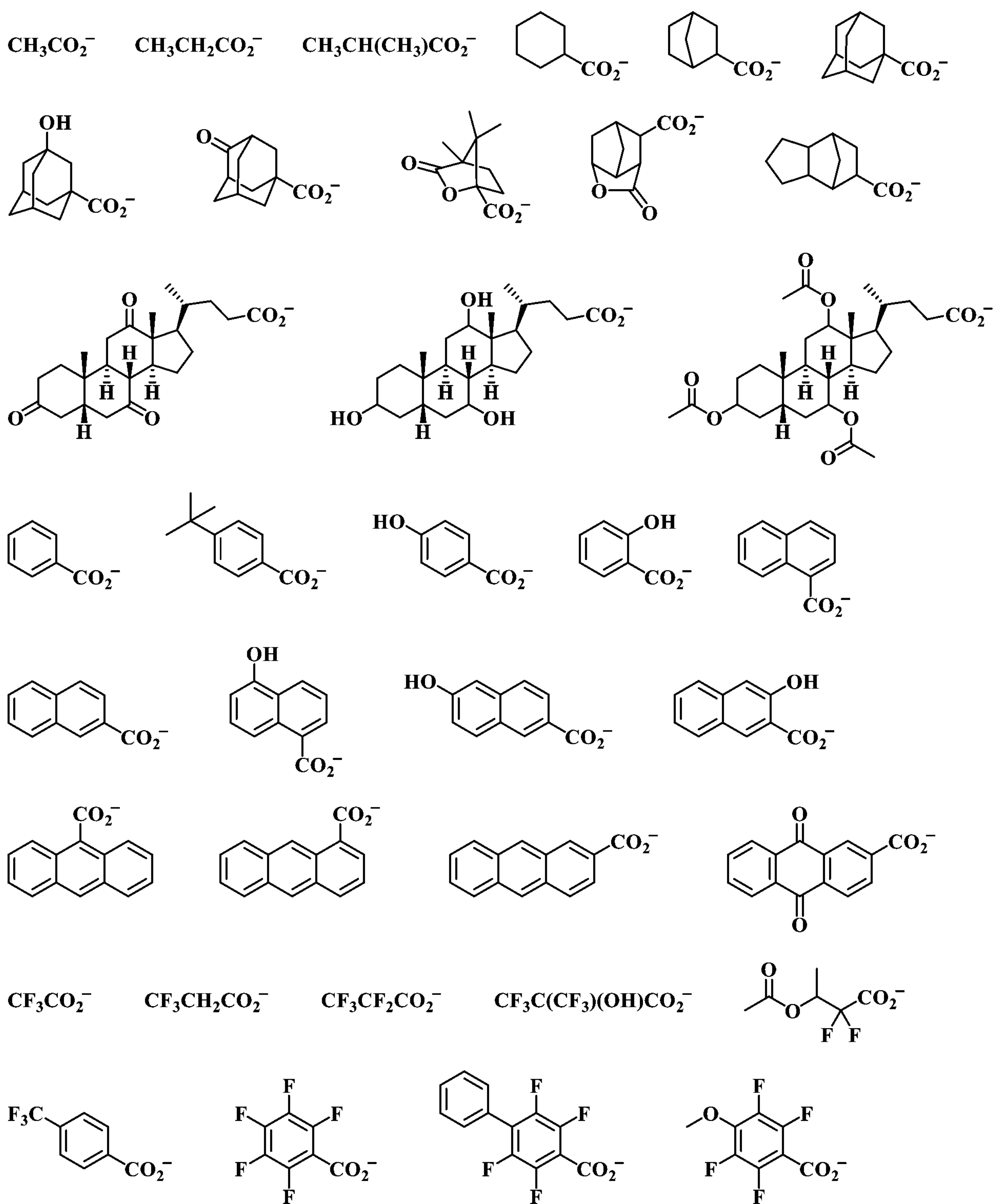
[化136]



【0238】

式(4)表示之鎘鹽的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

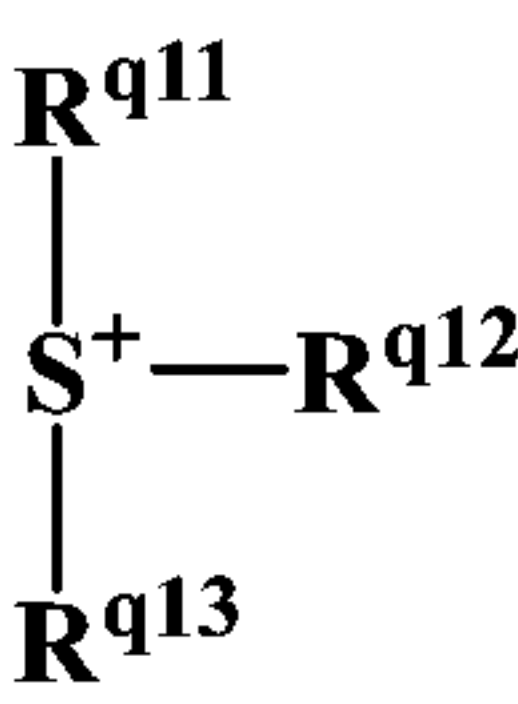
[化137]



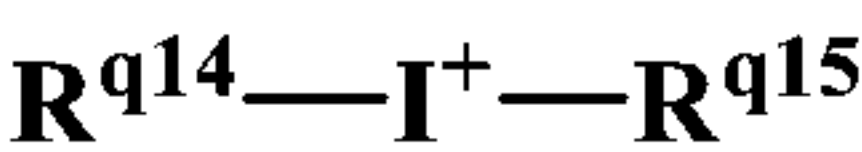
【0239】

式(3)及(4)中， Mq^+ 為鎘陽離子。前述鎘陽離子宜為下式(5a)、(5b)或(5c)表示者。

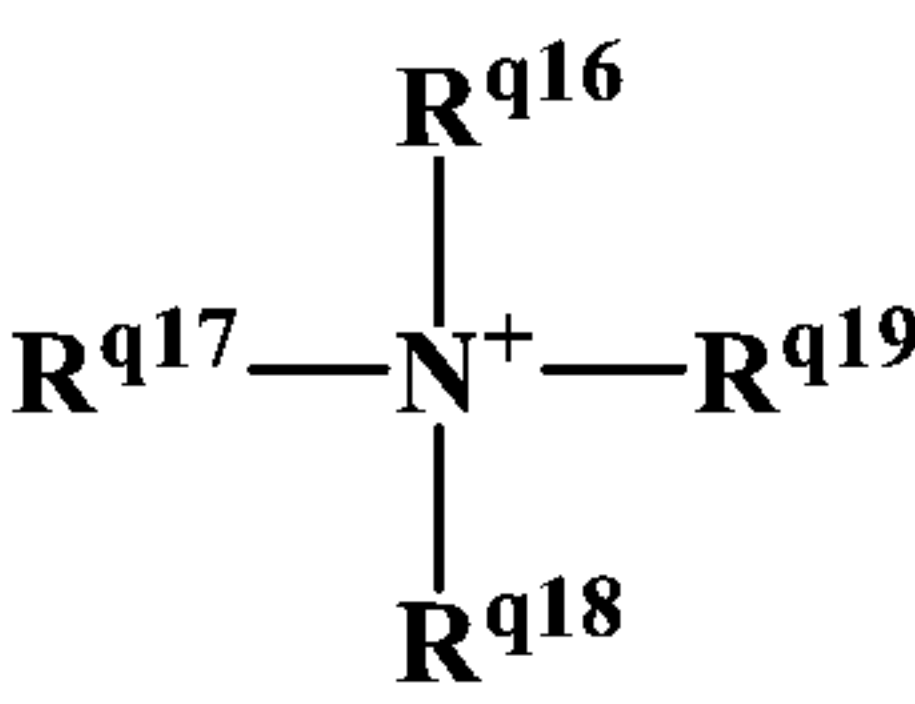
[化138]



(5a)



(5b)



(5c)

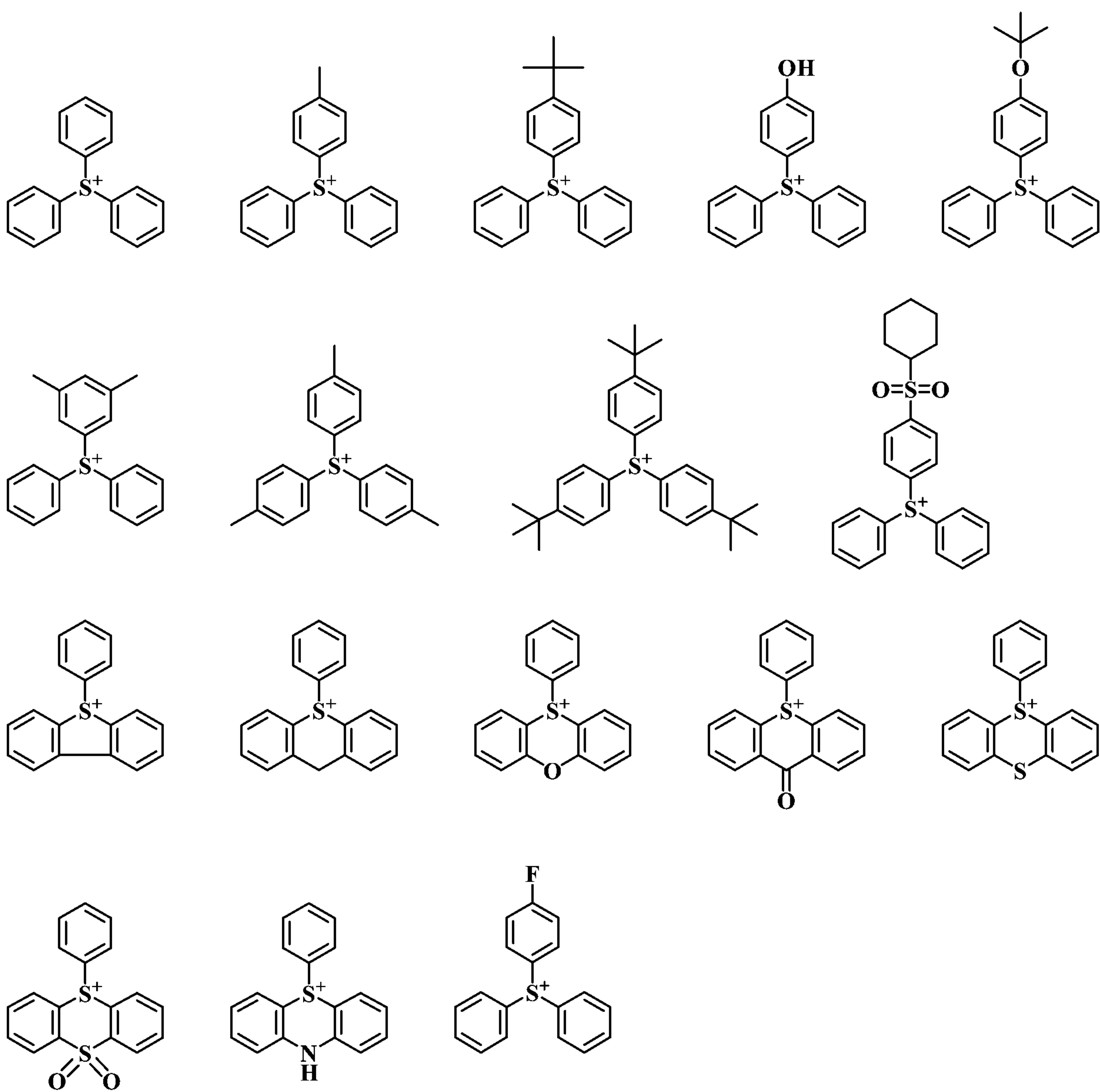
【0240】

式(5a)~(5c)中， $\text{R}^{\text{q11}} \sim \text{R}^{\text{q19}}$ 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~40之1價
烴基。又， R^{q11} 與 R^{q12} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{q16}
與 R^{q17} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之氮原子一起形成環。前述1價烴基可列舉
與式(3)中之 R^{q1} 之說明所述者同樣的1價烴基。

【0241】

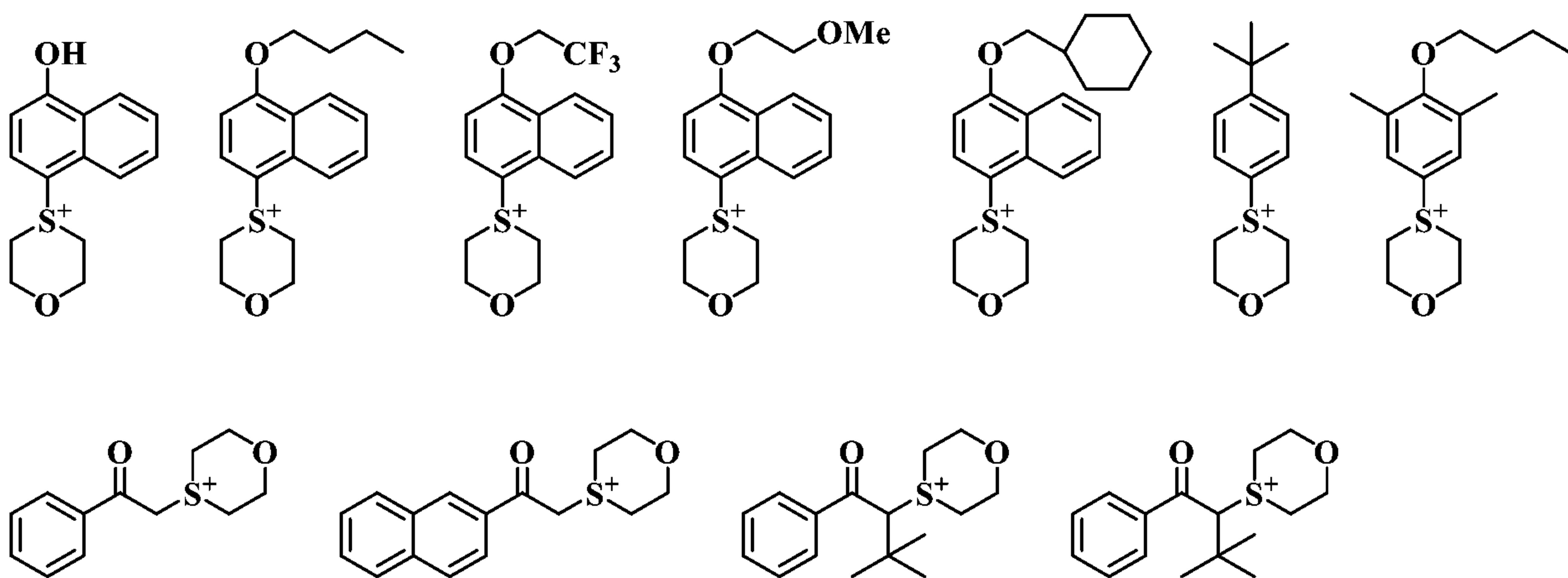
Mq^+ 表示之鎢陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，
 Me 為甲基。

[化139]



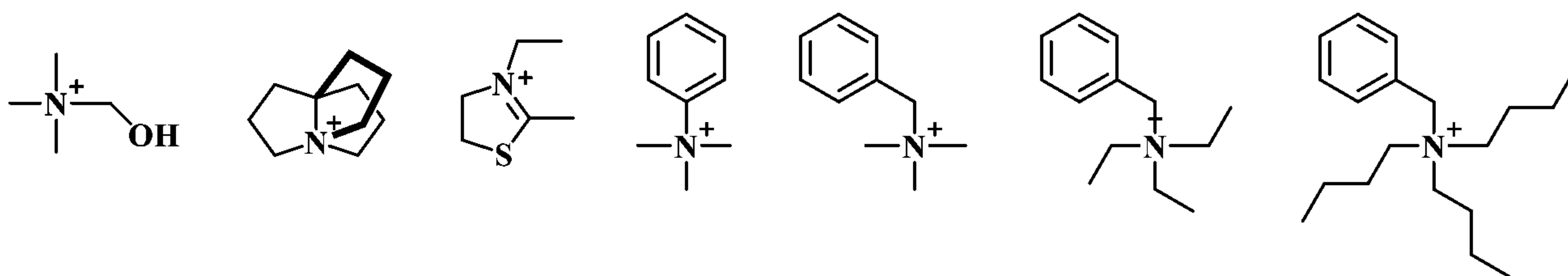
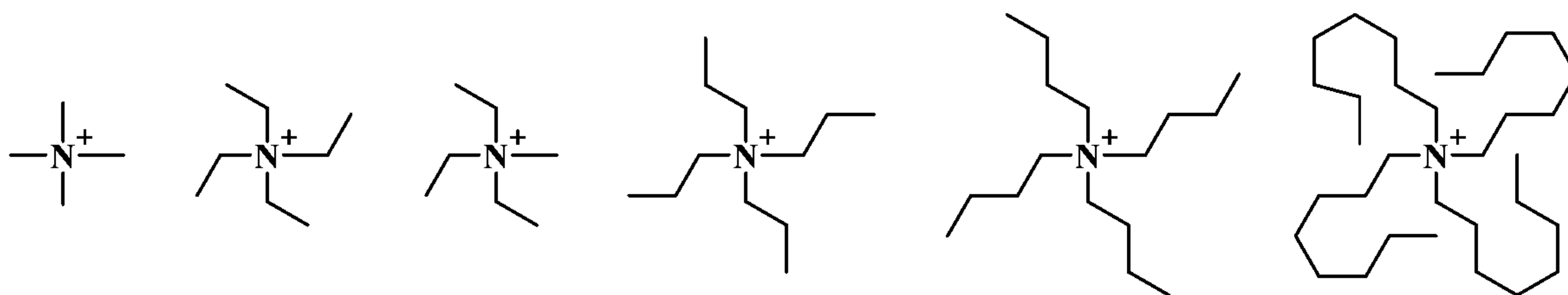
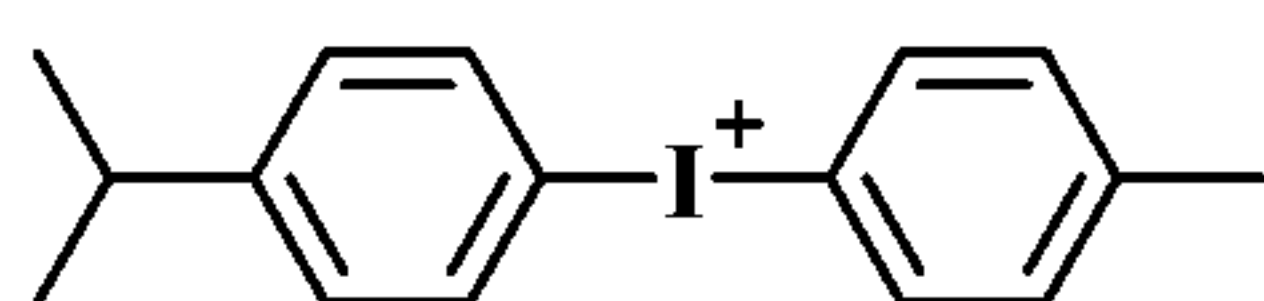
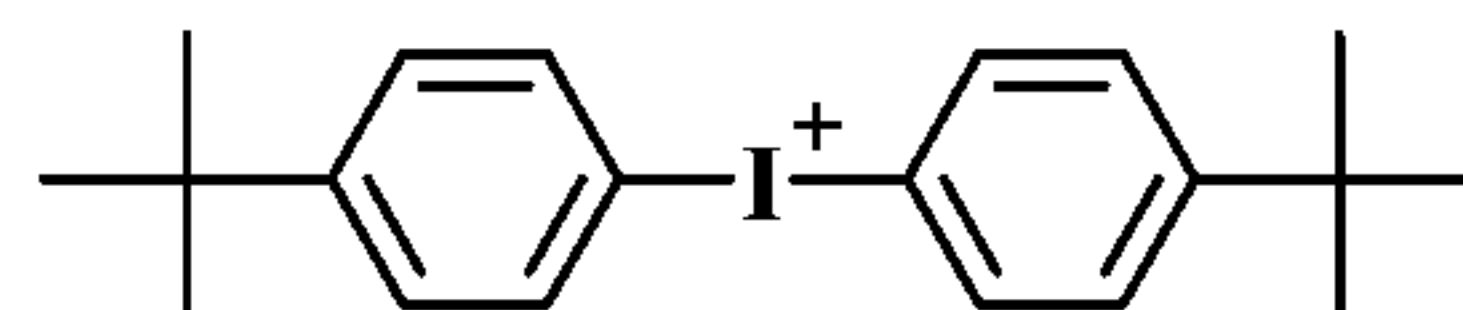
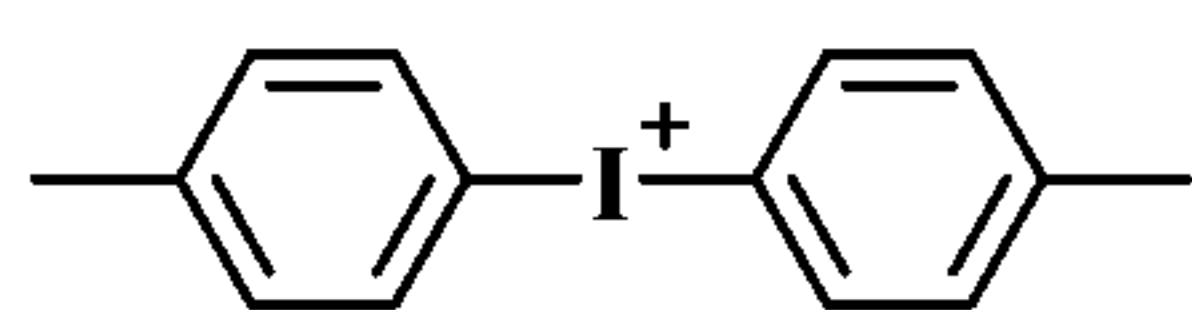
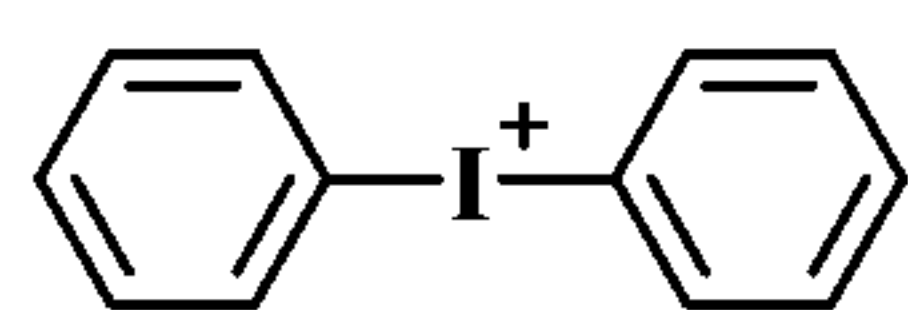
【0242】

[化140]



【0243】

[化141]



【0244】

式(3)或(4)表示之鎔鹽之具體例可列舉前述陰離子及陽離子的任意組合。此外，該等鎔鹽可藉由使用了已知有機化學方法之離子交換反應輕易地製備。關於離子交換反應，例如可參考日本特開2007-145797號公報。

【0245】

式(3)或(4)表示之鎔鹽，在本發明之化學增幅光阻組成物中作為淬滅劑發揮作用。這是因為前述鎔鹽之各相對陰離子係弱酸之共軛鹼。此處所稱弱酸，係指呈現無法使基礎樹脂所使用之含酸不穩定基之單元的酸不穩定基脫保護的酸度者。式(3)或(4)表示之鎔鹽，當和具有如 α 位經氟化之磺酸之強酸之共軛鹼作為相對陰離子的鎔鹽型光酸產生劑併用時，作為淬滅劑發揮功能。亦即，將產生如 α 位經氟化之磺酸之強酸的鎔鹽，和產生如未經氟取代之磺酸、羧酸之弱酸的鎔鹽混合使用時，因高能量射線照射而從光酸產生劑產生之強酸碰撞未反應的具弱酸陰離子之鎔鹽的話，則會因鹽交換而釋放出弱酸，生成具強酸陰離子之

鎘鹽。於此過程，強酸交換成觸媒能力較低的弱酸，故表觀上酸失活，可進行酸擴散的控制。

【0246】

此處，產生強酸之光酸產生劑為鎘鹽時，如前述，因高能量射線照射而產生之強酸可交換成弱酸，另一方面，據認為因高能量射線照射而產生之弱酸難以和未反應的產生強酸之鎘鹽碰撞而進行鹽交換。係因為鎘陽離子容易和較強酸之陰離子形成離子對的現象所致。

【0247】

含有式(3)或(4)表示之鎘鹽作為(E)淬滅劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1～10質量份，為0.1～5質量份更佳。(E)成分之淬滅劑為前述範圍的話，解析性良好，感度不會顯著降低，故較佳。式(3)或(4)表示之鎘鹽可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0248】

又，(E)成分之淬滅劑亦可使用含氮化合物。作為如此之含氮化合物，可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0146]～[0164]記載的1級、2級或3級胺化合物，尤其具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物。又，也可列舉如日本專利第3790649號公報記載之化合物般將1級或2級胺以胺基甲酸酯基進行保護而得的化合物。

【0249】

又，含氮化合物亦可使用具有含氮取代基的磺酸鎘鹽。如此之化合物於未曝光部作為淬滅劑發揮功能，曝光部則因與其本身產生的酸中和而失去淬滅劑能力，而作為所謂光崩壞性鹼發揮功能。藉由使用光崩壞性鹼，可進一步提高曝光部與未曝光部的對比度。光崩壞性鹼例如可參考日本特開2009-109595號公報、日本特開2012-46501號公報等。

【0250】

含有含氮化合物作為(E)成分之淬滅劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.001～12質量份，為0.01～8質量份更佳。前述含氮化合物可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0251】

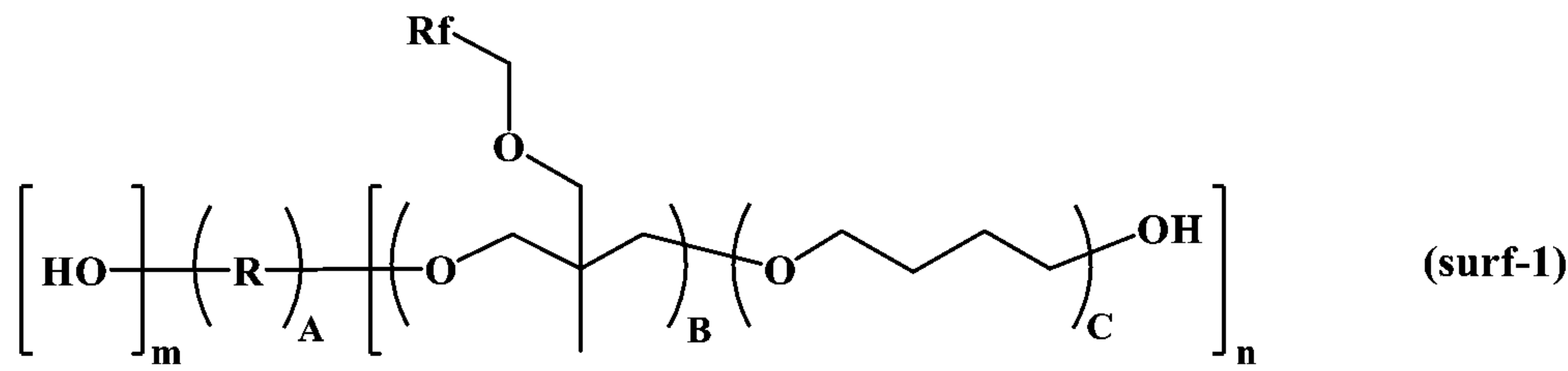
[(F)不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑]

本發明之化學增幅光阻組成物亦可更含有(F)不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。如此之界面活性劑可參照日本特開2010-215608號公報、日本特開2011-16746號公報記載者。

【0252】

作為不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑，前述公報記載之界面活性劑之中，宜為FC-4430(3M公司製)、surflon(註冊商標)S-381(AGC SEIMI CHEMICAL(股)製)、OLFINE(註冊商標)E1004(日信化學工業(股)製)、KH-20、KH-30(AGC SEIMI CHEMICAL(股)製)、及下式(surf-1)表示之氧雜環丁烷開環聚合物等。

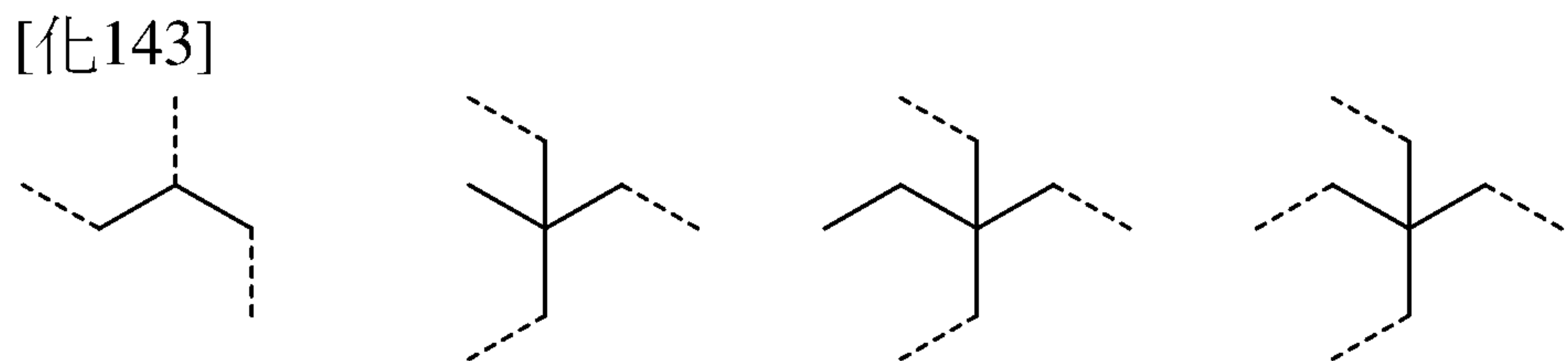
[化142]



【0253】

此處，R、Rf、A、B、C、m、n不拘於前述記載，僅適用在式(surf-1)。R為2～4價之碳數2～5之脂肪族基。前述脂肪族基，就2價者可列舉伸乙基、1,4-伸

丁基、1,2-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,5-伸戊基等，就3價或4價者可列舉下列者。



式中，虛線為原子鍵，各為從甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇衍生的次結構。

【0254】

該等之中，宜為1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基等。

【0255】

Rf為三氟甲基或五氟乙基，宜為三氟甲基。m為0~3之整數，n為1~4之整數，n與m之和係R之價數，為2~4之整數。A為1。B為2~25之整數，宜為4~20之整數。C為0~10之整數，宜為0或1。又，式(surf-1)中之各構成單元其排列並無規定，可嵌段地鍵結也可無規地鍵結。關於部分氟化氧雜環丁烷開環聚合物系界面活性劑之製造，詳見美國專利第5650483號說明書等。

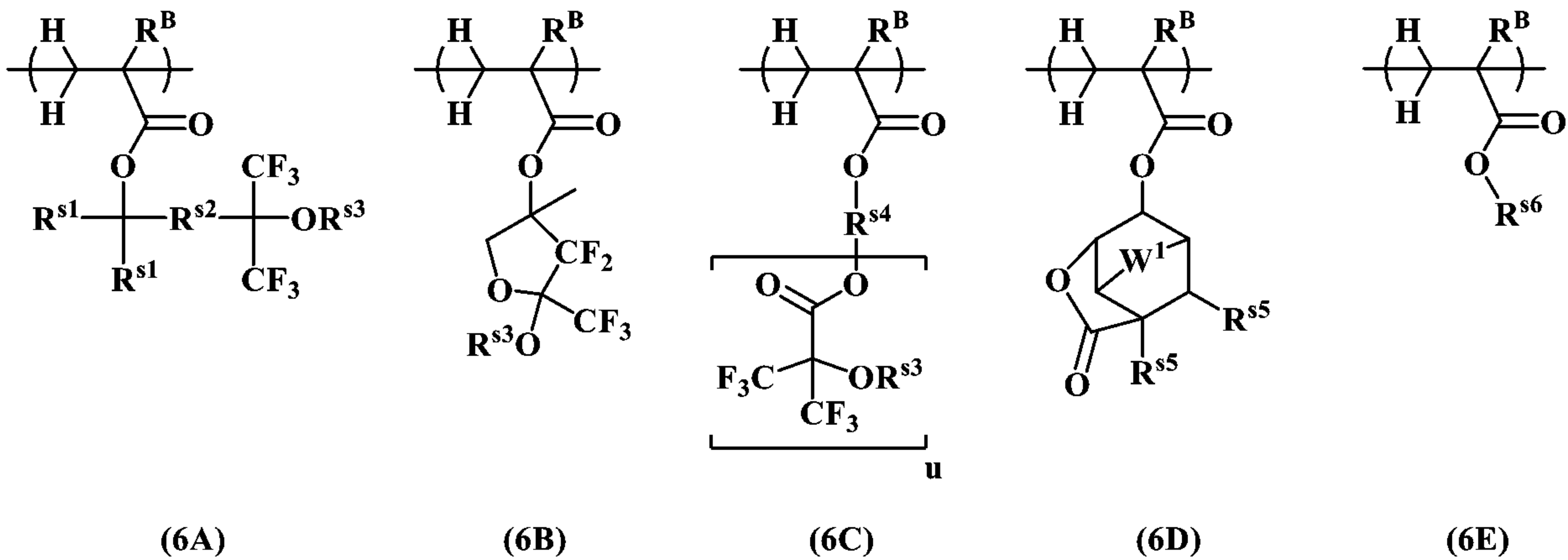
【0256】

不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑，當ArF浸潤式曝光中不使用光阻保護膜時，藉由配向在光阻膜表面，而具有使水之滲入、淋溶減少之功能。因此，會抑制來自光阻膜之水溶性成分的溶出，於減小對曝光裝置之損傷係有用，又，曝光後、曝光後烘烤(PEB)後之鹼水溶液顯影時成為可溶化，不易成為變成缺陷之原因的異物，故係有用。如此之界面活性劑，有不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的性質，宜為聚合物型界面活性劑，也稱為疏水性樹脂，尤其撥水性高，使滑水性提升者較佳。

【0257】

如此之聚合物型界面活性劑，可列舉含有選自下式(6A)～(6E)表示之重複單元中之至少1種者。

[化144]



【0258】

式(6A)～(6E)中， R^B 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 W^1 為 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 或彼此分離的2個 $-H$ 。 R^{s1} 各自獨立地為氫原子、或碳數1～10之1價烴基。 R^{s2} 為單鍵、或碳數1～5之直鏈狀或分支狀之2價烴基。 R^{s3} 各自獨立地為氫原子、碳數1～15之1價烴基或氟化1價烴基、或酸不穩定基。 R^{s3} 為1價烴基或氟化1價烴基時，碳-碳鍵間也可插入醚鍵($-O-$)或羰基($-C(=O)-$)。 R^{s4} 為碳數1～20之 $(u+1)$ 價烴基或氟化烴基。 u 為1～3之整數。 R^{s5} 各自獨立地為氫原子、或式 $-C(=O)-O-R^{sa}$ 表示之基， R^{sa} 為碳數1～20之氟化烴基。 R^{s6} 為碳數1～15之1價烴基或氟化1價烴基，碳-碳鍵間也可插入醚鍵($-O-$)或羰基($-C(=O)-$)。

【0259】

R^{s1} 表示之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、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、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、金剛烷基、降莖基等。該等之中，宜為碳數1～6者。

【0260】

R^{s2} 表示之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、伸丙基、伸丁基、伸戊基等。

【0261】

R^{s3} 或 R^{s6} 表示之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉烷基、烯基、炔基等，宜為烷基。前述烷基除了可列舉作為 R^{s1} 表示之1價烴基所例示者，還可列舉正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基等。作為 R^{s3} 或 R^{s6} 表示之氟化1價烴基，可列舉與前述1價烴基之碳原子鍵結的氫原子之一部分或全部取代為氟原子之基。如前述，該等之碳-碳鍵之間也可含有醚鍵(-O-)或羰基(-C(=O)-)。

【0262】

R^{s3} 表示之酸不穩定基可列舉：前述式(L1)～(L4)表示之基；碳數4～20，較佳為碳數4～15之3級烷基；各烷基分別為碳數1～6之烷基的三烷基矽基；碳數4～20之含側氧基之烷基等。

【0263】

R^{s4} 表示之(u+1)價烴基或氟化烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉從前述1價烴基或氟化1價烴基等進一步除去u個氫原子而得之基。

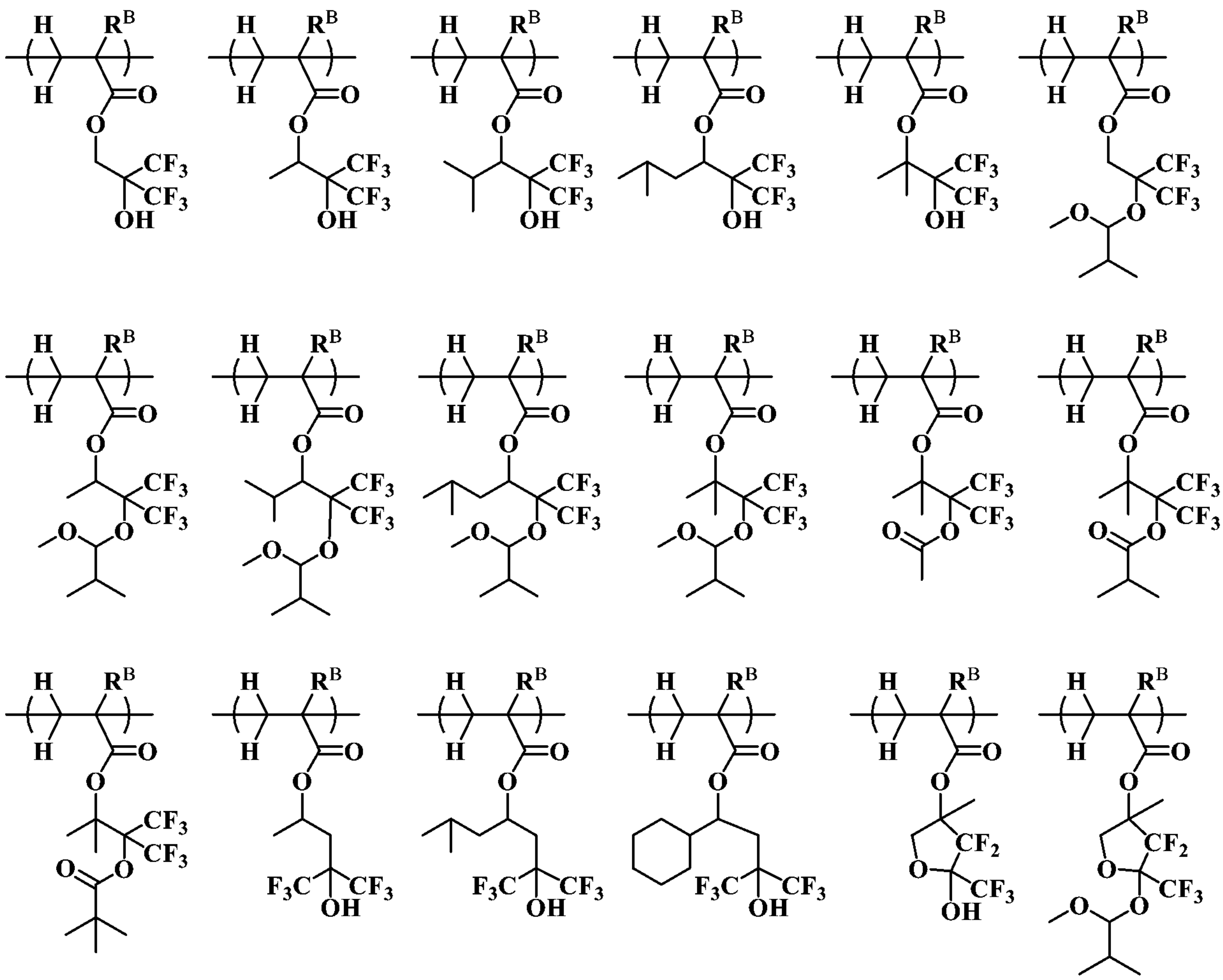
【0264】

R^{sa} 表示之氟化烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉前述1價烴基之氫原子之一部分或全部取代為氟原子者，具體例可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟-1-丙基、3,3,3-三氟-2-丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟己基)乙基、2-(全氟辛基)乙基、2-(全氟癸基)乙基等。

【0265】

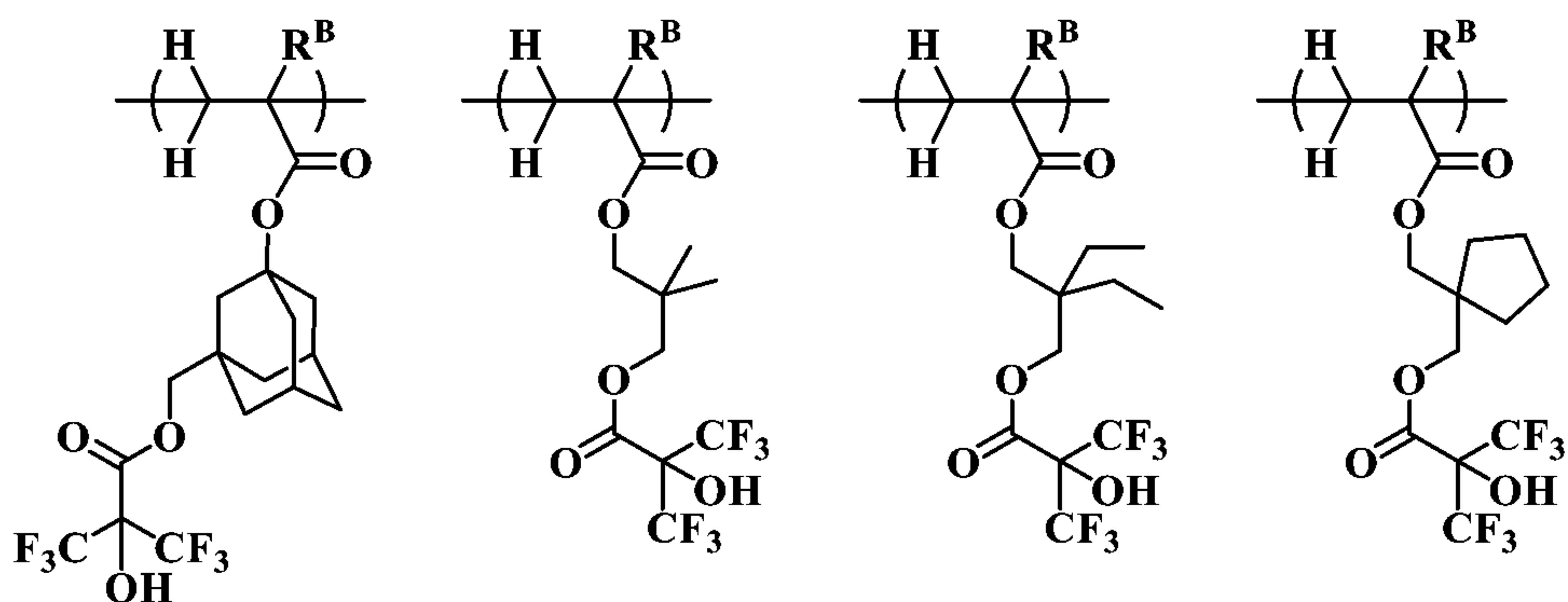
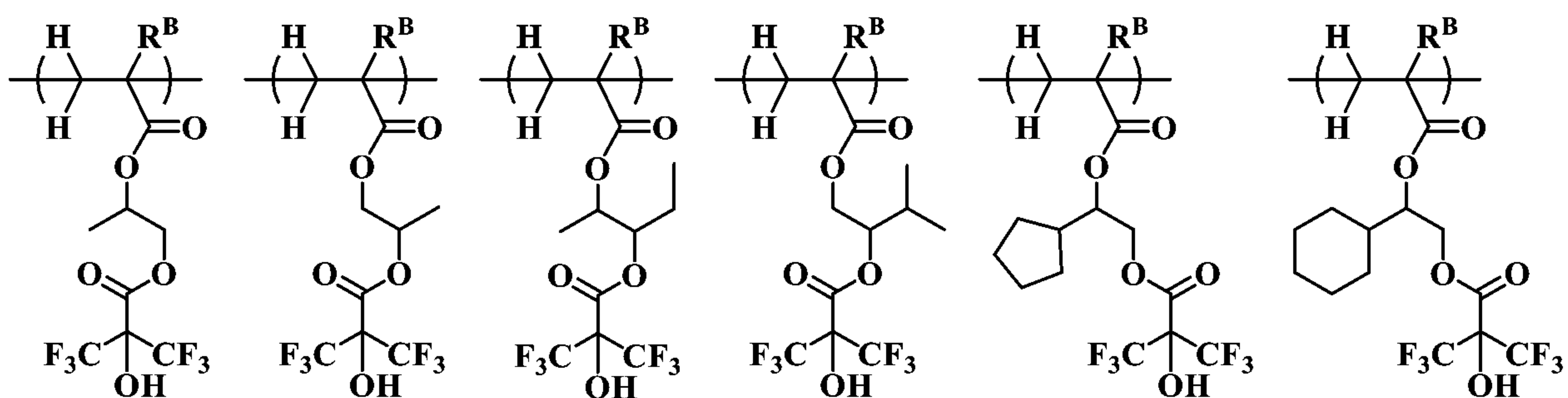
式(6A)～(6E)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下
式中，R^B與前述相同。

[化145]



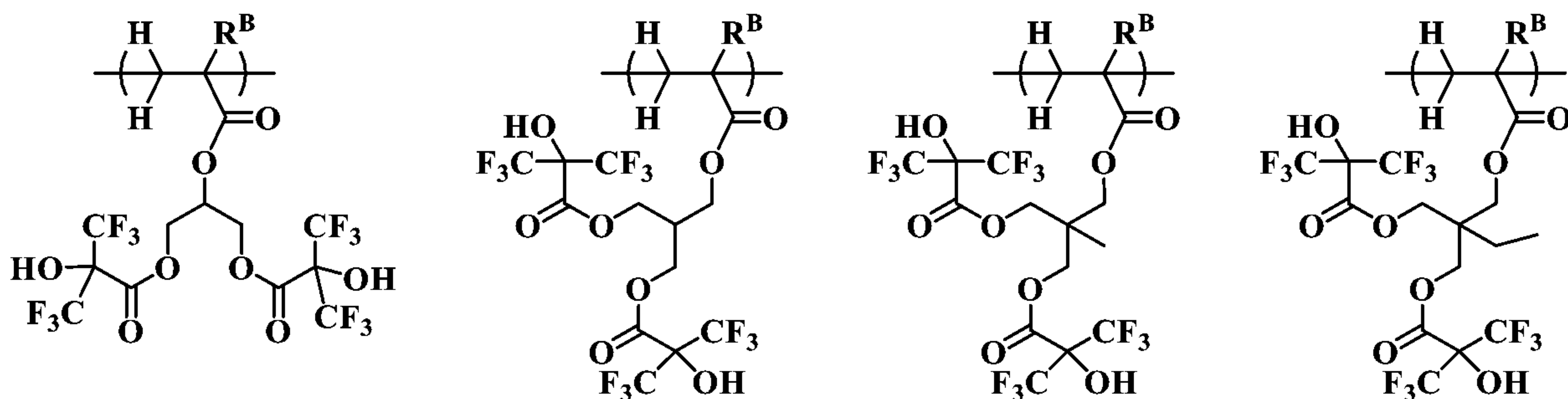
【0266】

[化146]



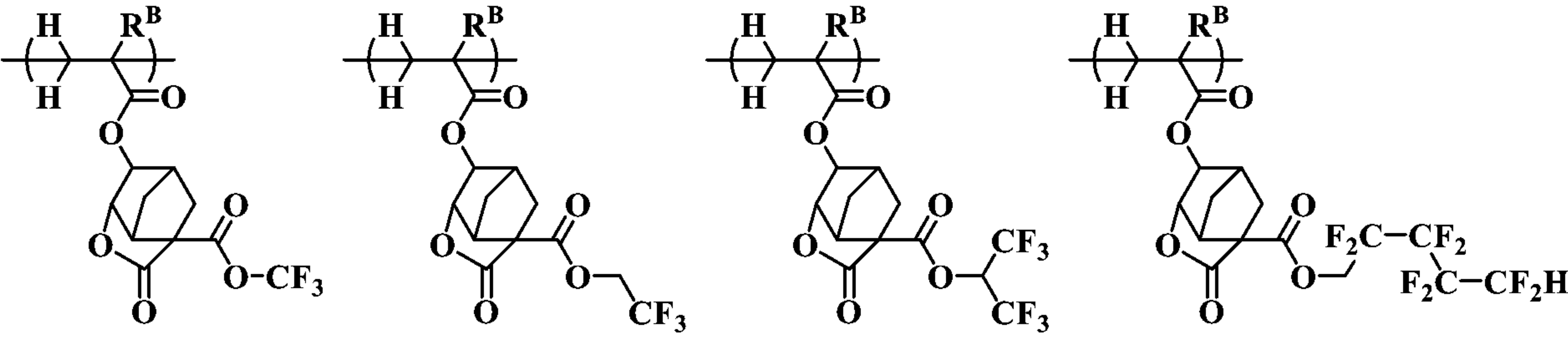
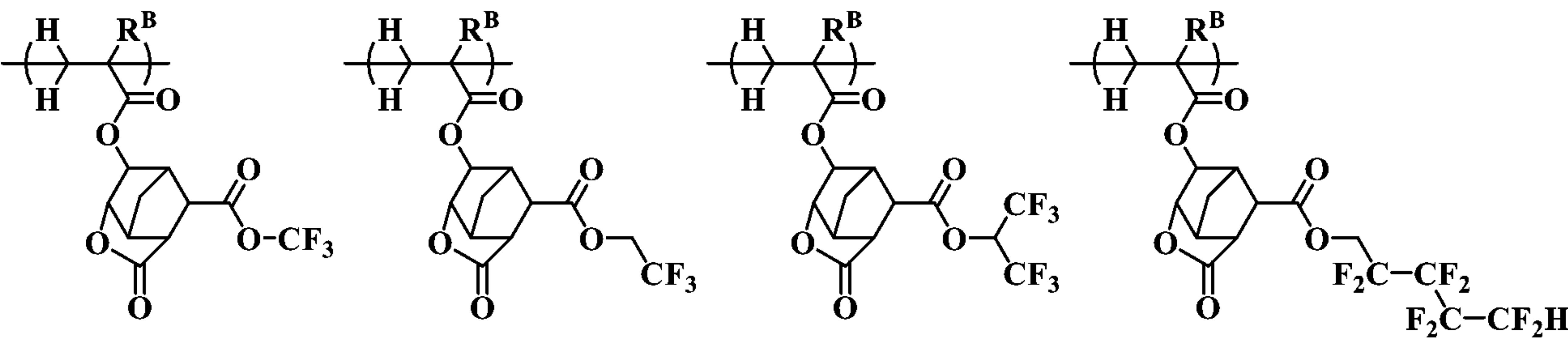
【0267】

[化147]



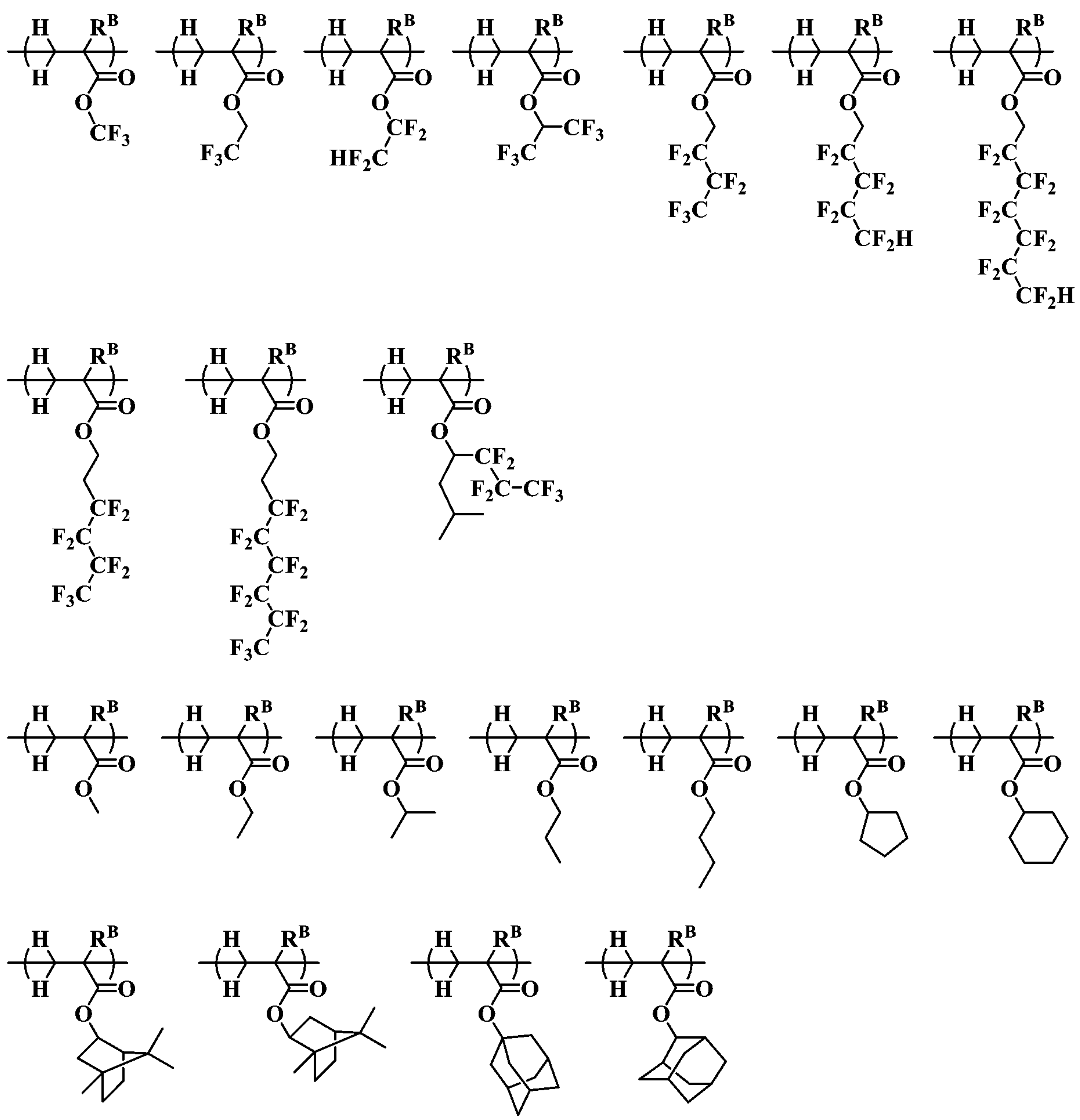
【0268】

[化148]



【0269】

[化149]



【0270】

前述聚合物型界面活性劑也可更含有式(6A)～(6E)表示之重複單元以外的其他重複單元。其他重複單元可列舉由甲基丙烯酸、 α -三氟甲基丙烯酸衍生物等獲得的重複單元。聚合物型界面活性劑中，式(6A)～(6E)表示之重複單元之含量在全部重複單元中宜為20莫耳%以上，為60莫耳%以上更佳，為100莫耳%又更佳。

【0271】

前述聚合物型界面活性劑的Mw宜為1,000～500,000，為3,000～100,000更佳。Mw/Mn宜為1.0～2.0，為1.0～1.6更佳。

【0272】

作為合成前述聚合物型界面活性劑的方法，可列舉對提供式(6A)～(6E)表示之重複單元、視需要之其他重複單元之含不飽和鍵之單體，在有機溶劑中加入自由基引發劑並予以加熱來進行聚合的方法。聚合時所使用的有機溶劑，可列舉甲苯、苯、THF、二乙醚、二噁烷等。聚合引發劑可列舉：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。反應溫度宜為50～100℃。反應時間宜為4～24小時。酸不穩定基可直接使用已導入到單體者，也可於聚合後予以保護化或部分保護化。

【0273】

合成前述聚合物型界面活性劑時，為了調整分子量，也可使用如十二烷基硫醇、2-巰基乙醇之公知的鏈轉移劑。此時，該等鏈轉移劑的添加量，相對於待聚合之單體之總莫耳數宜為0.01～10莫耳%。

【0274】

含有(F)成分之界面活性劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1～50質量份，為0.5～10質量份更佳。添加量為0.1質量份以上的話，光阻膜表面與水之後退接觸角充分改善，為50質量份以下的話，光阻膜表面對於顯影液之溶解速度小，所形成之微細圖案的高度得以充分保持。

【0275】

[(G)其他成分]

本發明之化學增幅光阻組成物亦可含有因酸而分解並產生酸的化合物(酸增殖化合物)、有機酸衍生物、經氟取代之醇、對於顯影液之溶解性會因酸的作用而變化的Mw3,000以下之化合物(溶解抑制劑)等作為(G)其他成分。前述酸增殖化

合物可參照日本特開2009-269953號公報或日本特開2010-215608號公報記載之化合物。含有前述酸增殖化合物時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0～5質量份，為0～3質量份更佳。含量過多的話，有時會有擴散的控制困難，發生解析性的劣化、圖案形狀的劣化的情況。作為前述有機酸衍生物、經氟取代之醇及溶解抑制劑，可參照日本特開2009-269953號公報或日本特開2010-215608號公報記載之化合物。

【0276】

[圖案形成方法]

本發明之圖案形成方法包含下列步驟：使用前述光阻組成物在基板上形成光阻膜；將前述光阻膜利用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB或EUV進行曝光；及使用顯影液對前述經曝光之光阻膜進行顯影。

【0277】

作為前述基板，例如可使用積體電路製造用基板(Si、SiO₂、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、MoSi₂、SiO₂等)。

【0278】

就光阻膜而言，例如可藉由利用旋塗等方法以使膜厚成為0.05～2μm的方式塗布前述光阻組成物，將其在加熱板上較佳為以60～150℃、1～10分鐘，更佳為以80～140℃、1～5分鐘的條件進行預烘而形成。

【0279】

光阻膜的曝光使用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光或EUV時，可藉由使用用以形成目的圖案的遮罩，以使曝光量較佳為1～200mJ/cm²，更佳為10～100mJ/cm²的方式進行照射而實施。使用EB時，係使用用以形成目的圖案的遮罩

或直接以使曝光量較佳為 $1\sim 300\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳為 $10\sim 200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的方式進行照射。

【0280】

此外，曝光除使用通常的曝光法外，也可使用將折射率1.0以上之液體插入在光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤法。此時，亦可使用不溶於水的保護膜。

【0281】

前述不溶於水的保護膜，係為了防止來自光阻膜之溶出物並提高膜表面之滑水性而使用，大致分為2種。其中一種是需以不溶解光阻膜之有機溶劑在鹼水溶液顯影前進行剝離之有機溶劑剝離型，另一種是可溶於鹼顯影液，在光阻膜可溶部除去的同时將保護膜除去之鹼水溶液可溶型。後者尤其宜為以不溶於水但溶解於鹼顯影液之具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之聚合物為基礎且溶解於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8～12之醚系溶劑、及它們的混合溶劑而得之材料。亦可製成將前述不溶於水但可溶於鹼顯影液之界面活性劑溶解於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8～12之醚系溶劑、或它們的混合溶劑而得的材料。

【0282】

曝光後亦可進行PEB。PEB例如可藉由在加熱板上進行較佳為 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、1～5分鐘，更佳為 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 、1～3分鐘的加熱而實施。

【0283】

就顯影而言，例如使用較佳為0.1～5質量%，更佳為2～3質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼水溶液之顯影液，利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法顯影較佳為0.1～3分鐘，更佳為0.5～2分鐘，而在基板上形成目的圖案。

【0284】

又，就圖案形成方法之方式而言，可於光阻膜形成後實施純水淋洗(postsoak)以從膜表面萃取酸產生劑等，或實施微粒之洗去，也可在曝光後實施為了將膜上殘留之水去除之淋洗(postsoak)。

【0285】

另外，也可利用雙圖案法形成圖案。雙圖案法可列舉：溝渠法，係利用第1次曝光與蝕刻對1：3溝渠圖案之基底進行加工，偏移位置並以第2次曝光形成1：3溝渠圖案，而形成1：1之圖案；線法，係利用第1次曝光與蝕刻對1：3孤立殘留圖案之第1基底進行加工，偏移位置並以第2次曝光對在第1基底下形成有1：3孤立殘留圖案之第2基底進行加工，形成一半節距之1：1之圖案。

【0286】

本發明之圖案形成方法中，亦可使用將作為顯影液之前述鹼水溶液之顯影液替換成使用有機溶劑以使未曝光部溶解並顯影之負調顯影的方法。

【0287】

該有機溶劑顯影中，顯影液可使用：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。

[實施例]

【0288】

以下，舉合成例、實施例及比較例對本發明進行具體地說明，但本發明不限定於下列實施例。此外，所使用之裝置如下。

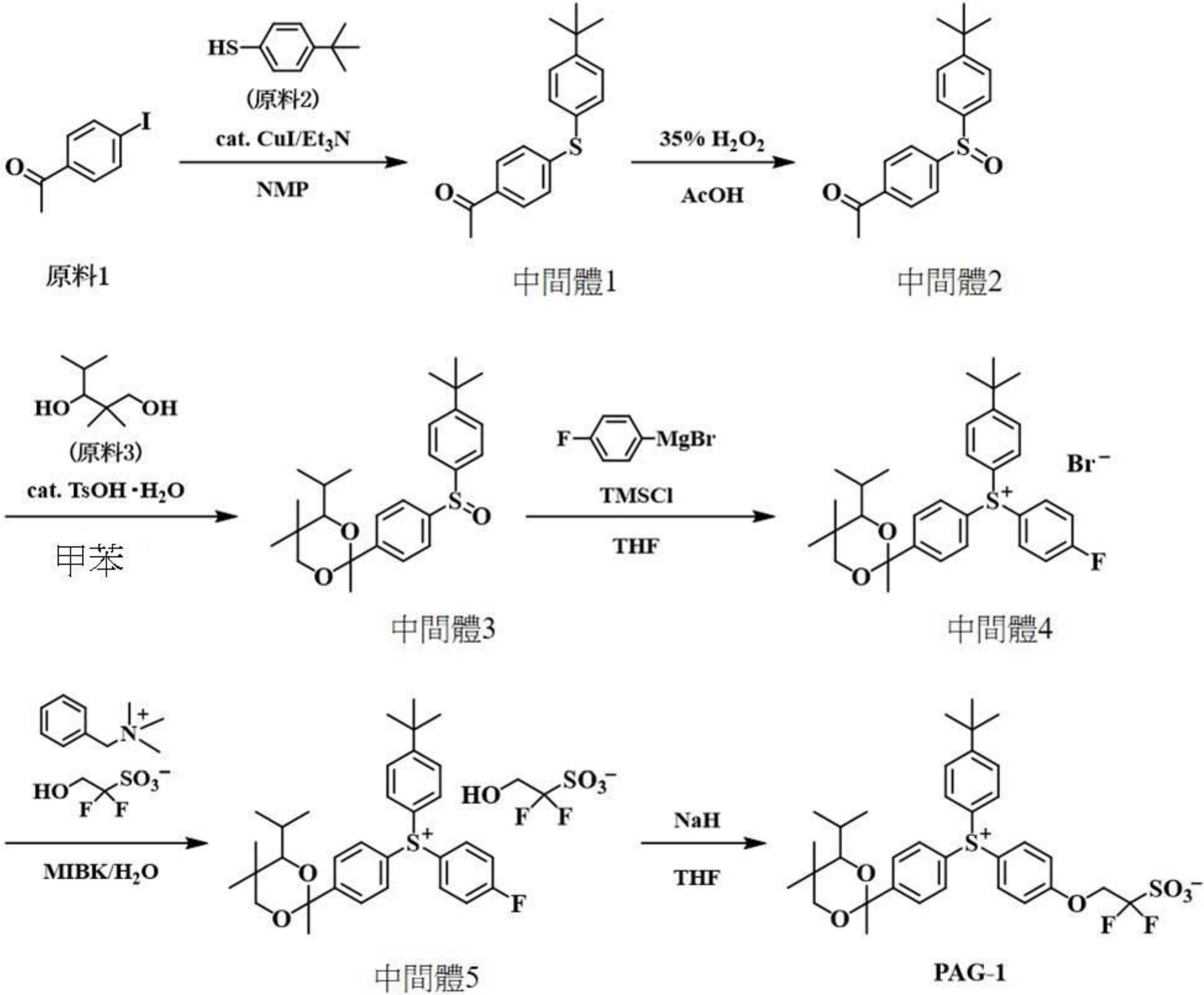
- IR：Thermo Fisher Scientific公司製、NICOLET 6700
- ¹H-NMR：日本電子(股)製ECA-500
- LC-MS：Waters公司製、ACQUITY UPLC H-Class System及ACQUITY QDa

【0289】

[1] 銑化合物之合成

[實施例1-1] PAG-1之合成

[化150]



【0290】**[實施例1-1-1]中間體1之合成**

在氮氣環境下，於燒瓶中將原料1(225g)、原料2(182g)及碘化銅(I)(4.4g)溶解於N-甲基吡咯烷酮(700g)，加熱至70°C。之後，滴加三乙胺(102g)，於80°C熟成24小時。利用GC確認原料1消失後，將反應系冷卻，滴加水(1,000g)使反應停止。之後，以甲苯(2,000mL)萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)並餾去溶劑後，利用己烷進行再結晶，藉此得到白色結晶的中間體1(產量233g、產率90%)。

【0291】**[實施例1-1-2]中間體2之合成**

在氮氣環境下，將中間體1(119g)及乙酸(500g)加入至燒瓶，於30°C進行溶解。之後，於維持40°C以下之狀態滴加35質量%之過氧化氫水(41g)。滴加後，於40°C熟成20小時。熟成後，將反應系冷卻，滴加由硫代硫酸鈉5水合物(20g)與水(400g)組成之溶液使反應停止。之後，加入甲苯(1,300mL)及乙酸乙酯(300mL)以萃取目的物，實施通常的水系處理(aqueous work-up)並餾去溶劑後，利用己烷進行再結晶，藉此得到白色結晶的中間體2(產量115g、產率92%)。

【0292】**[實施例1-1-3]中間體3之合成**

在氮氣環境下，將中間體2(15.6g)、對甲苯磺酸1水合物(1.0g)、原料3(15.2g)、甲苯(70g)加入至燒瓶，於105°C加熱回流7小時。利用TLC確認中間體2的消失，並將反應液進行冰冷後，添加三乙胺(1.0g)使反應停止。另外，加入飽和碳酸氫鈉水溶液(50mL)，以甲苯(50mL)萃取目的物，實施通常的水系處理(aqueous work-up)並餾去溶劑後，利用矽膠管柱層析法進行精製(洗提液：己烷/乙酸乙酯=15/1)，得到無色油狀物的中間體3(產量21.8g、產率98%)。

【0293】

[實施例1-1-4]中間體4之合成

在氮氣環境下，於燒瓶中由4-溴氟苯(26.8g)、金屬鎂(3.7g)及THF(60g)製備Grignard試劑。製備後，將反應系冷卻，添加由中間體3(21.8g)及THF(25g)組成的溶液。之後，在20°C以下滴加三甲基氯矽烷(16.6g)，於冰浴中熟成2小時。熟成後，邊將反應系冷卻，邊滴加飽和氯化銨水溶液(100mL)使反應停止。以甲基異丁基酮(150mL)萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)並餾去溶劑後，利用己烷進行再結晶，藉此得到白色結晶的中間體4(產量28.3g、產率94%)。

【0294】**[實施例1-1-5]中間體5之合成**

在氮氣環境下，將中間體4(14.2g)、1,1-二氟-2-羥基乙烷-1-磺酸苄基三甲基銨(9.0g)、甲基異丁基酮(70g)及水(50g)加入至燒瓶，攪拌30分鐘後，分取有機層並實施水洗，之後進行減壓濃縮。在濃縮液中加入己烷並洗淨，藉此得到油狀物的中間體5(產量15.2g、產率94%)。

【0295】**[實施例1-1-6]PAG-1之合成**

在氮氣環境下，使氫化鈉(0.6g)懸浮於THF(56g)中，將反應系冷卻。在5°C以下滴加由中間體5(7.9g)及THF(55.5g)組成的溶液。之後，於室溫熟成12小時。熟成後，將反應系冷卻，滴加水(60mL)使反應停止。以甲基異丁基酮(150g)萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)並餾去溶劑後，利用己烷進行再結晶，藉此得到白色結晶的PAG-1(產量7.1g、產率92%)。

【0296】

PAG-1之IR光譜數據及LC-MS的結果如下所示。又，核磁共振光譜(¹H-NMR/DMSO-d₆)的結果示於圖1。

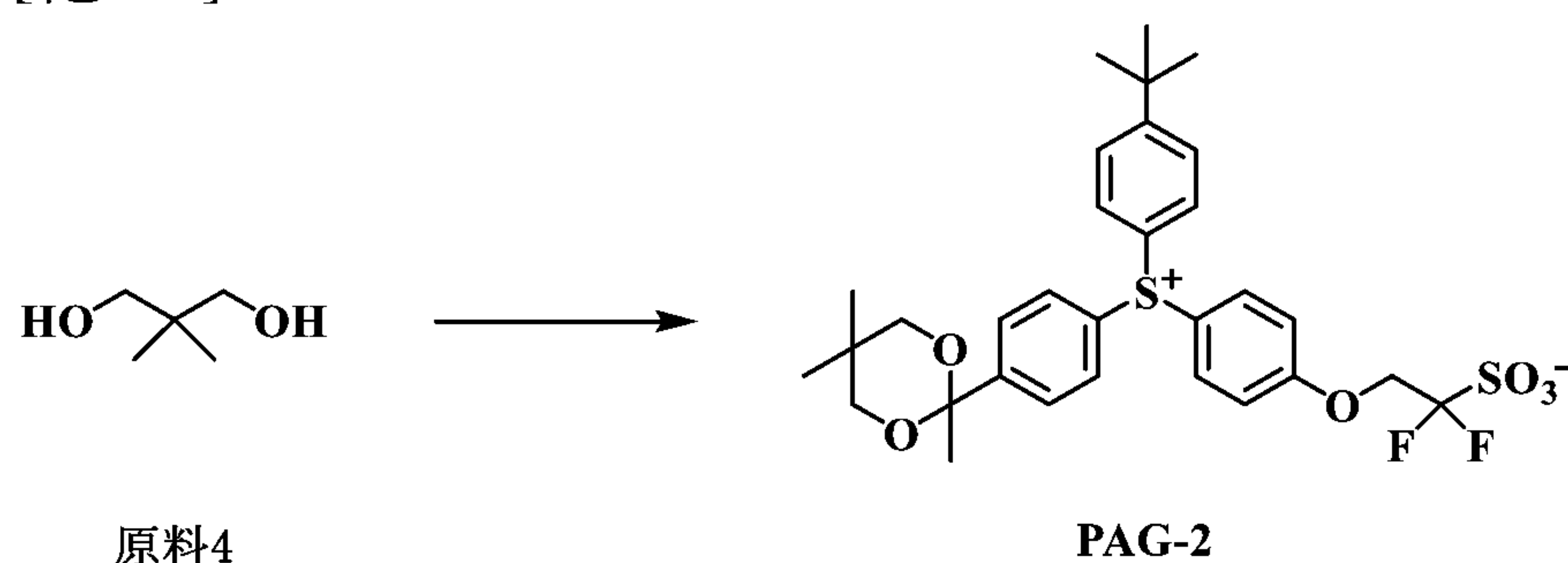
IR(D-ATR)： $\nu=3484$ 、 3094 、 2963 、 2872 、 1589 、 1494 、 1397 、 1368 、 1316 、 1259 、 1237 、 1180 、 1152 、 1110 、 1068 、 1035 、 989 、 932 、 879 、 833 、 779 、 689 、 667 、 649 、 635 、 619 、 591 、 552 、 524 cm^{-1} 。

LC-MS：POSITIVE $[M+H]^+649$

【0297】

[實施例1-2]PAG-2之合成

[化151]



【0298】

使用原料4替代原料3，除此以外，以與實施例1-1同樣之方法得到PAG-2(產量5.0g、最終步驟的產率94%)。

【0299】

PAG-2之IR光譜數據及LC-MS的結果如下所示。又，核磁共振光譜($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)的結果示於圖2。

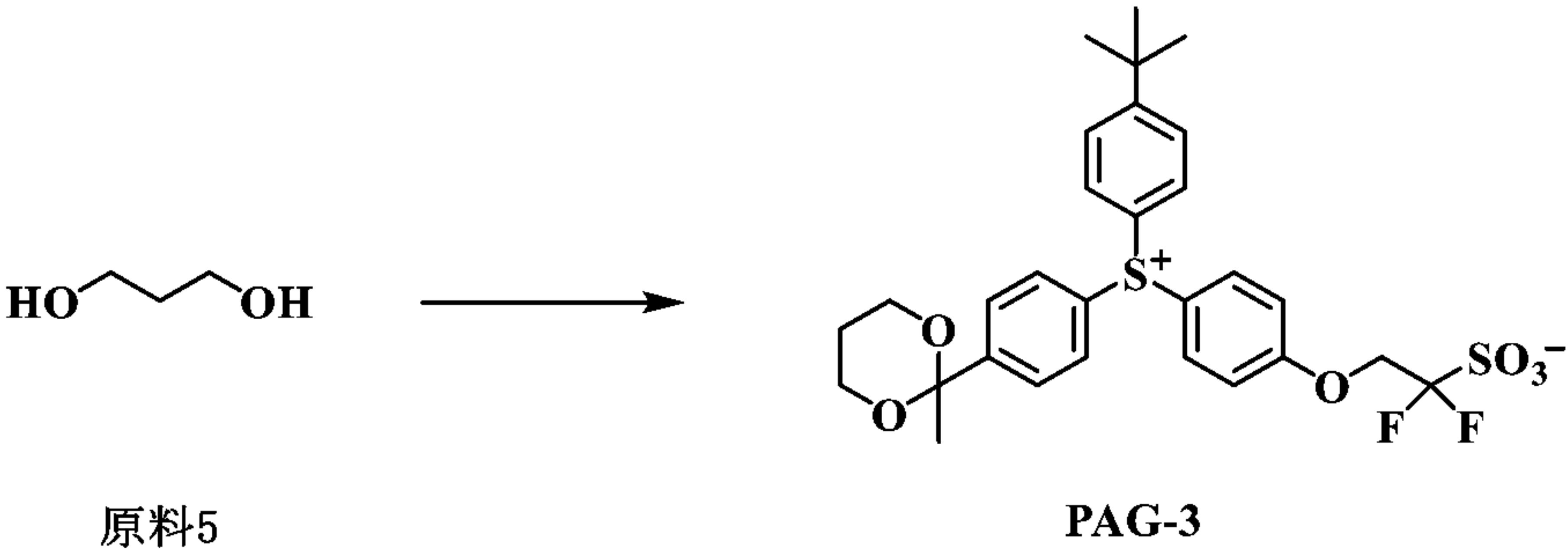
IR(D-ATR)： $\nu=3492$ 、 3064 、 2963 、 2870 、 1589 、 1494 、 1398 、 1365 、 1317 、 1256 、 1237 、 1215 、 1181 、 1125 、 1104 、 1078 、 1034 、 1009 、 988 、 949 、 914 、 876 、 834 、 777 、 743 、 726 、 670 、 651 、 635 、 619 、 590 、 552 、 524 cm^{-1} 。

LC-MS：POSITIVE $[M+H]^+607$

【0300】

[實施例1-3]PAG-3之合成

[化152]



【0301】

使用原料5替代原料3，除此以外，以與實施例1-1同樣之方法得到PAG-3(產量4.3g、最終步驟的產率95%)。

【0302】

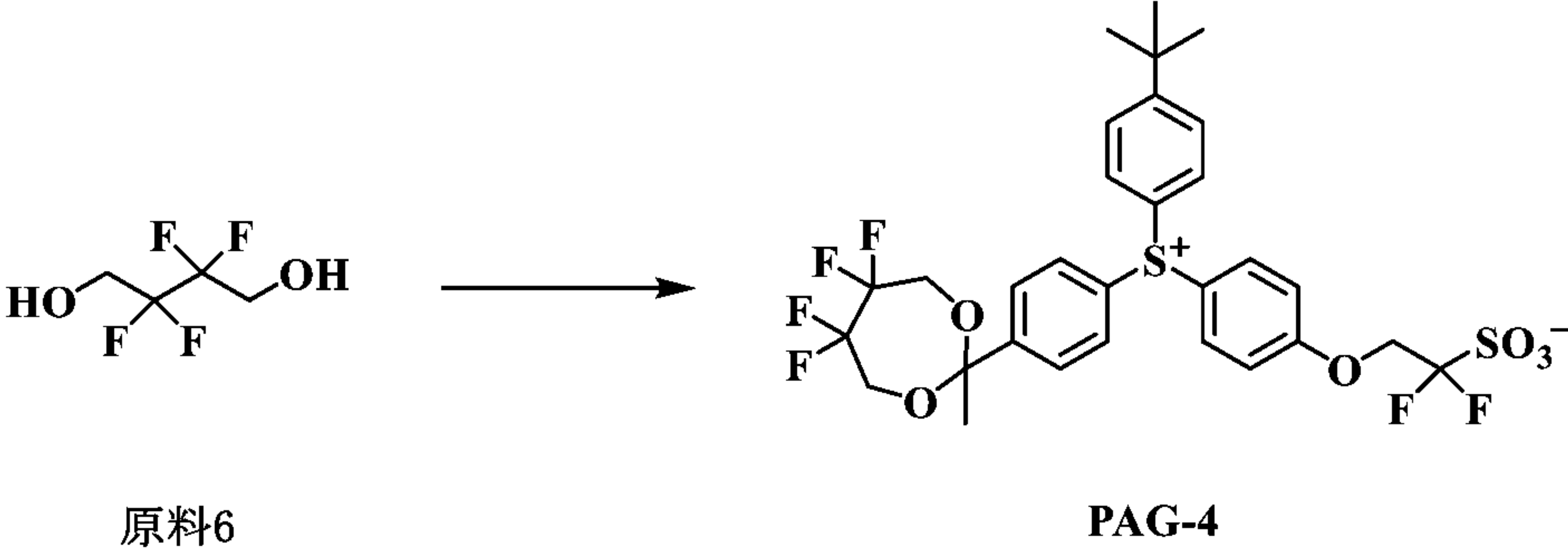
PAG-3之LC-MS的結果如下所示。

LC-MS：POSITIVE [M+H]⁺579

【0303】

[實施例1-4]PAG-4之合成

[化153]



【0304】

使用原料6替代原料3，除此以外，以與實施例1-1同樣之方法得到PAG-4(產量8.4g、最終步驟的產率78%)。

【0305】

PAG-4之IR光譜數據及LC-MS的結果如下所示。又，核磁共振光譜(¹H-NMR/DMSO-d₆)的結果示於圖3。

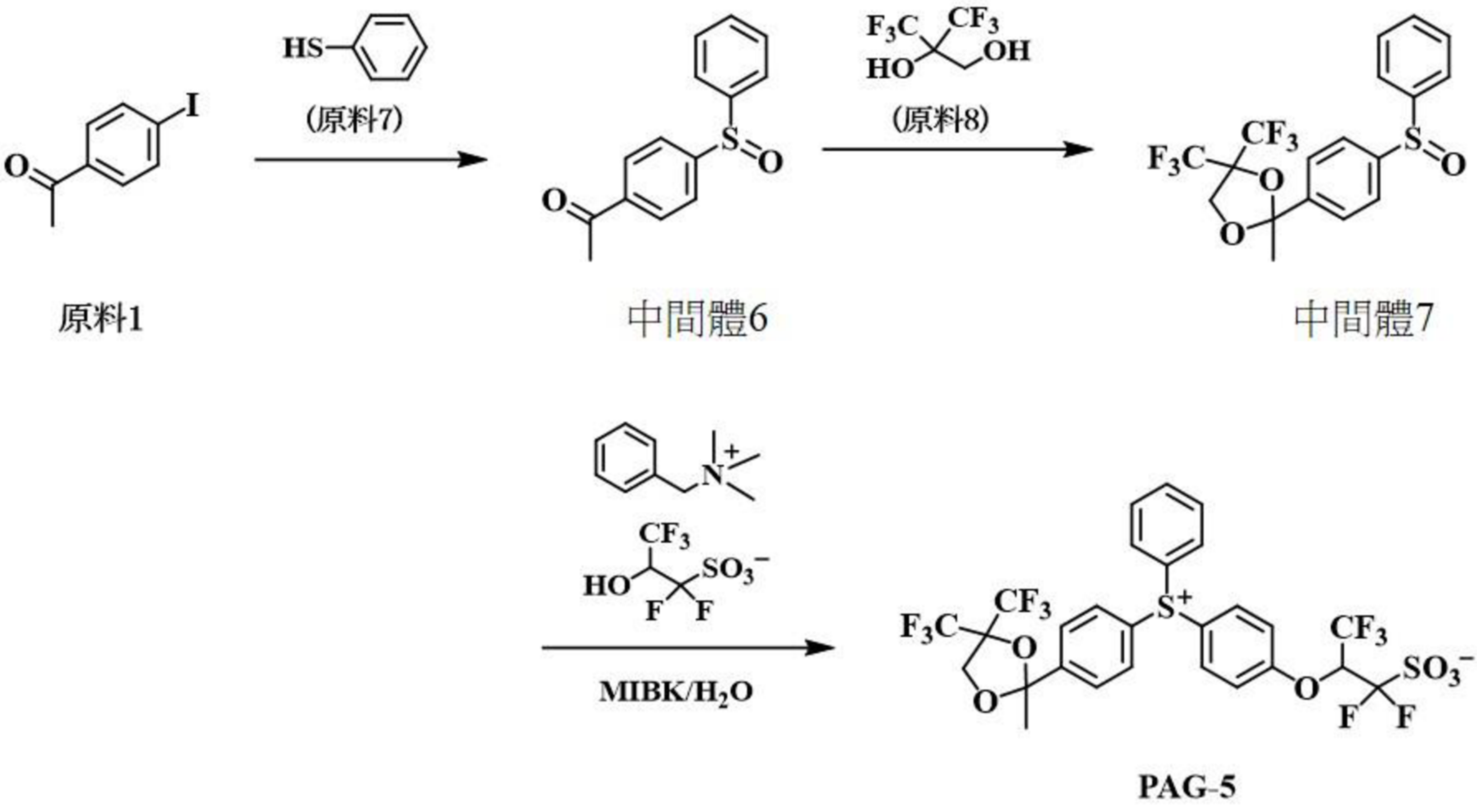
IR(D-ATR)： $\nu=3488、3096、2961、2873、1589、1494、1454、1399、1315、1261、1236、1172、1135、1115、1073、1032、1009、989、935、834、778、712、678、651、636、620、591、573、545、524\text{ cm}^{-1}$ 。

LC-MS：POSITIVE $[M+H]^+665$

【0306】

[實施例1-5]PAG-5之合成

[化154]



【0307】

[實施例1-5-1]中間體6之合成

使用原料7替代原料2，除此以外，以與實施例1-1-1～1-1-2同樣之方法合成中間體6。

【0308】

[實施例1-5-2]中間體7之合成

使用原料8替代原料3，除此以外，以與實施例1-1-3同樣之方法合成中間體7。

【0309】

[實施例1-5-3]PAG-5之合成

使用1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷-1-磺酸苄基三甲基铵替代1,1-二氟-2-羟基乙烷-1-磺酸苄基三甲基铵，除此以外，以与实施例1-1-4~1-1-6同样之方法合成PAG-5。

【0310】

PAG-5之IR光谱数据及LC-MS的结果如下所示。又，核磁共振光谱($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)的结果示于图4。

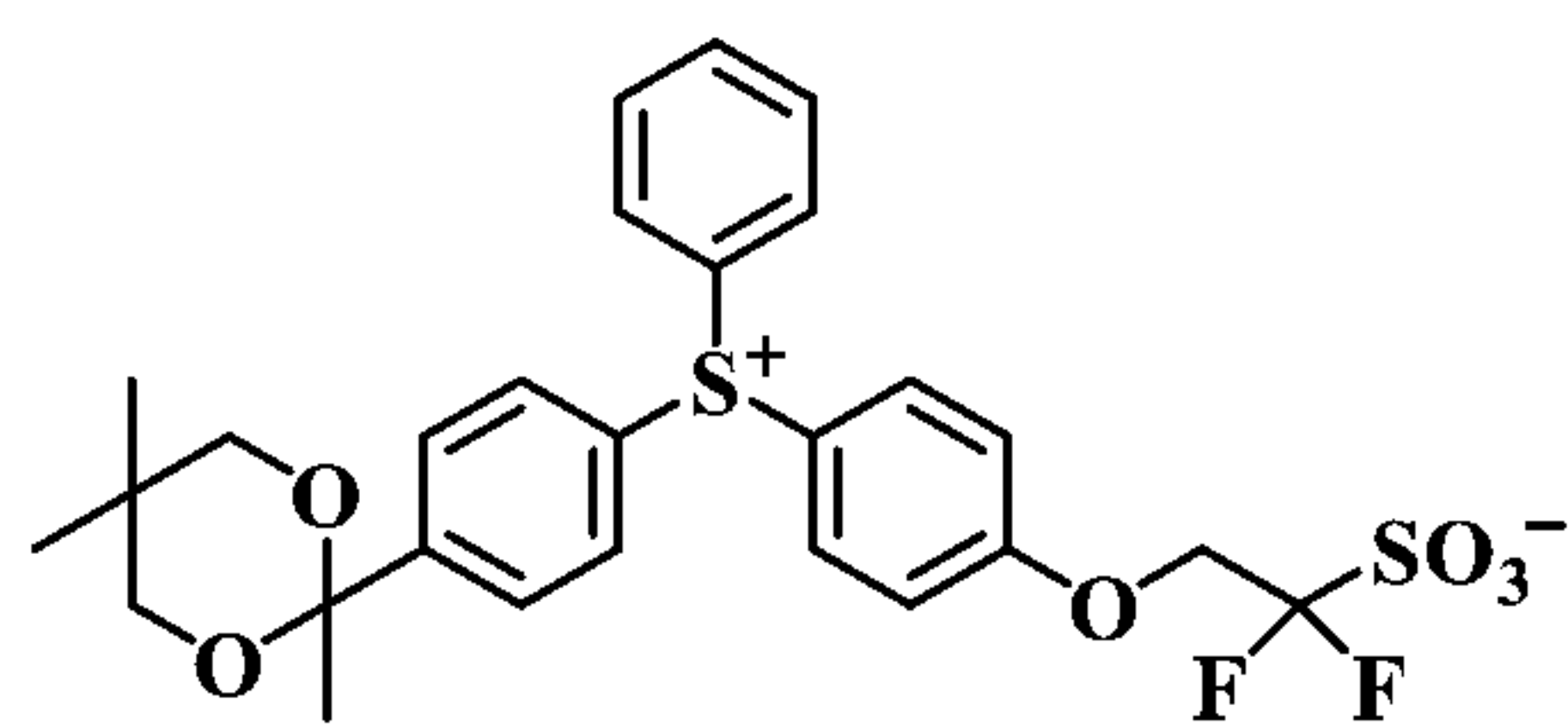
IR(D-ATR): $\nu=3486$ 、 3097 、 2976 、 1587 、 1493 、 1448 、 1401 、 1369 、 1318 、 1245 、 1161 、 1107 、 1087 、 1060 、 1012 、 998 、 913 、 884 、 834 、 751 、 741 、 690 、 642 、 593 、 553 、 525 cm^{-1} 。

LC-MS: POSITIVE $[\text{M}+\text{H}]^+713$

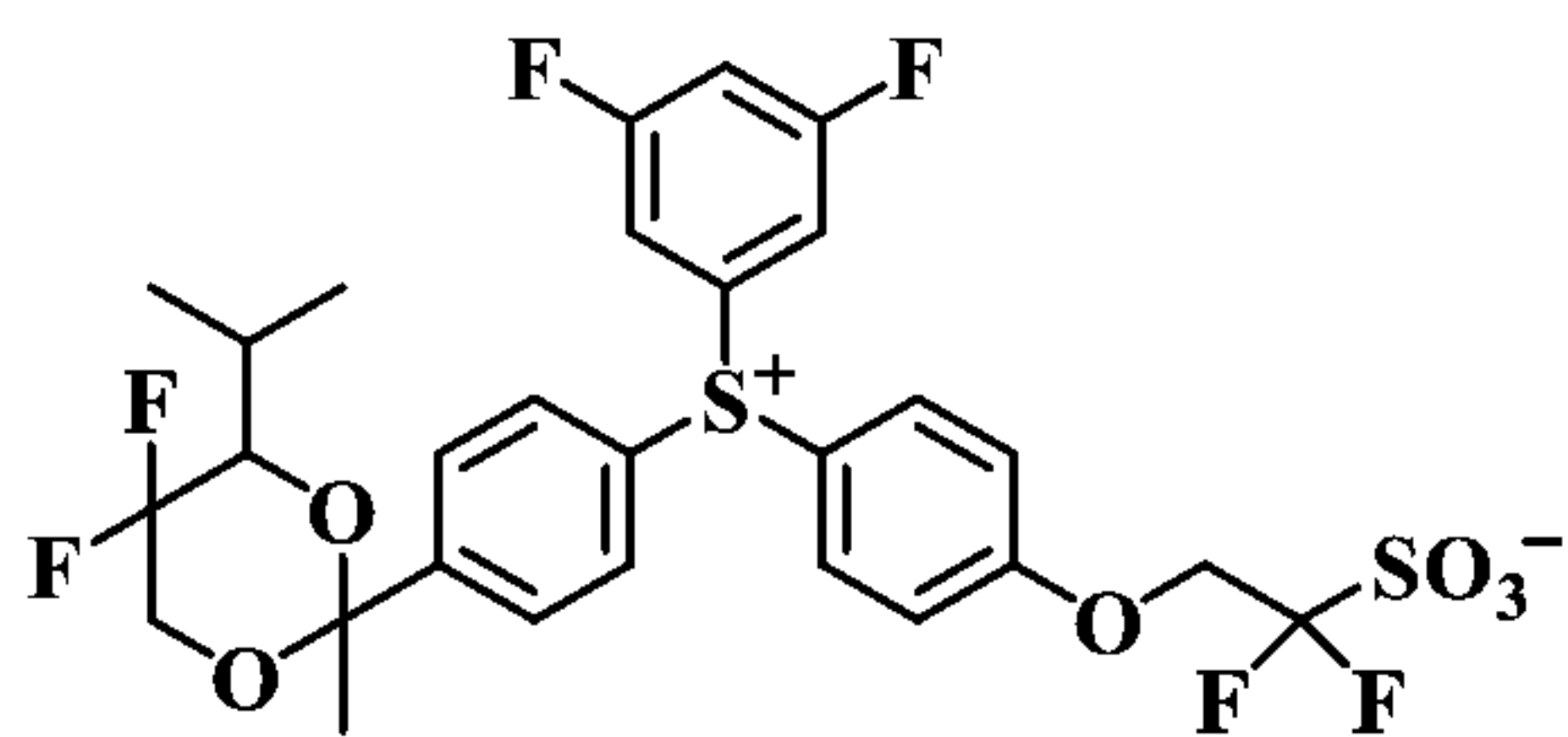
【0311】

[实施例1-6~1-11]其他PAG(PAG-6~PAG-11)之合成

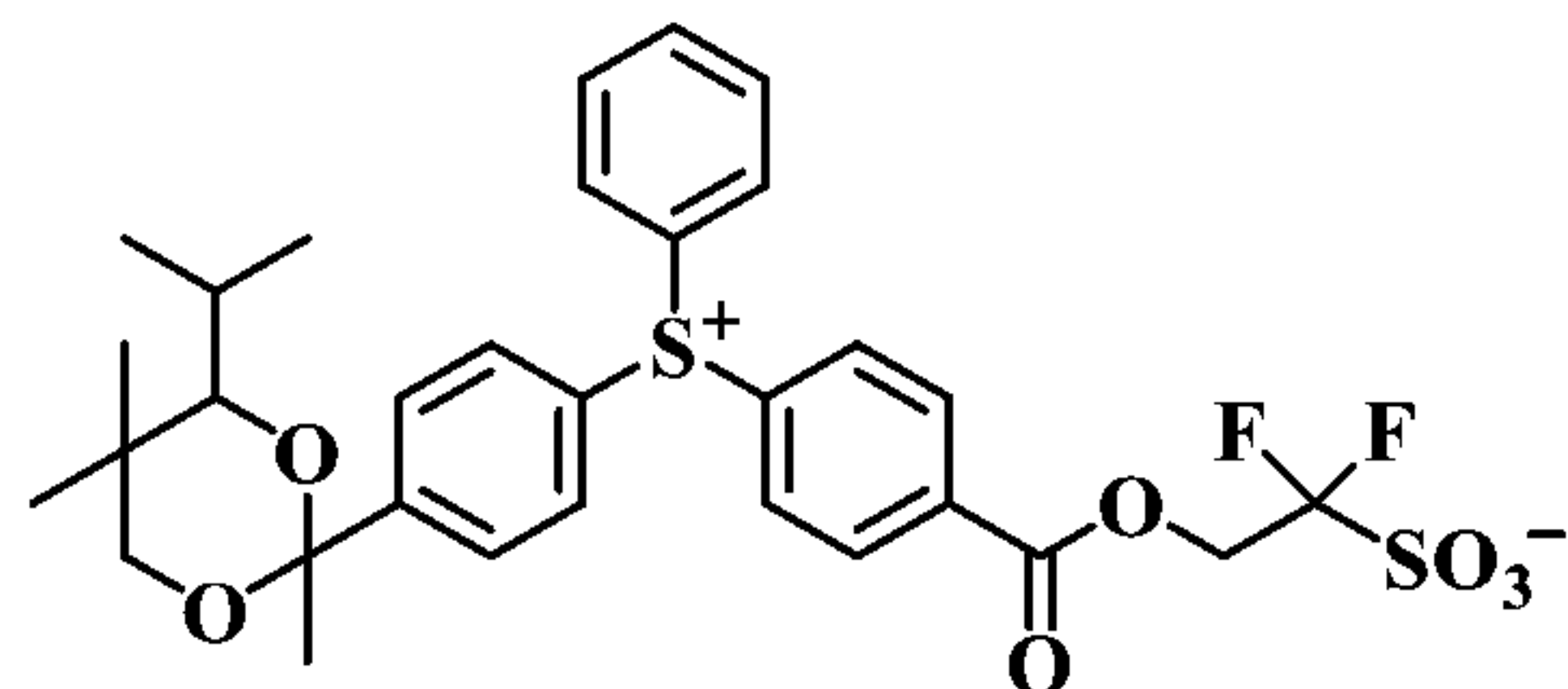
[化155]



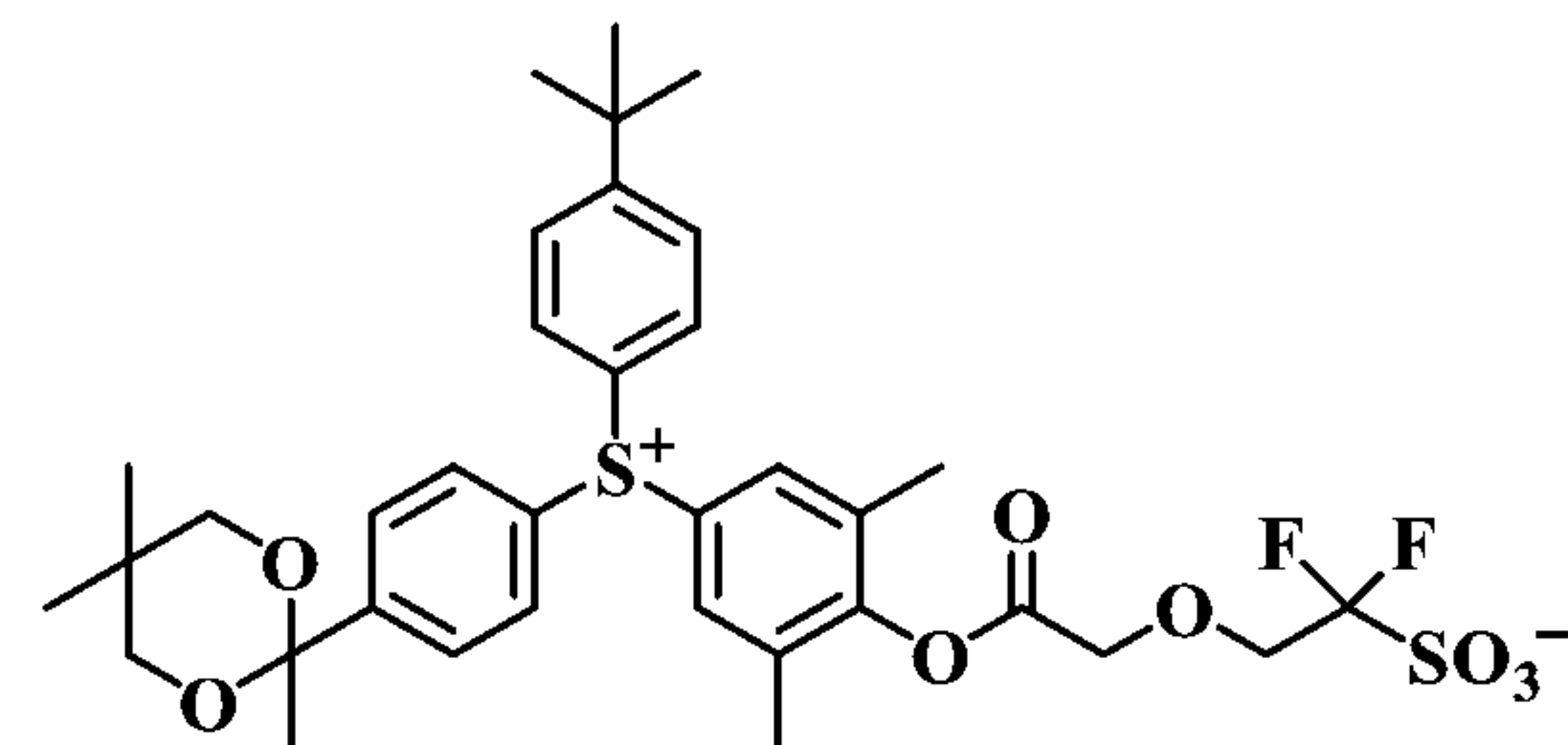
PAG-6



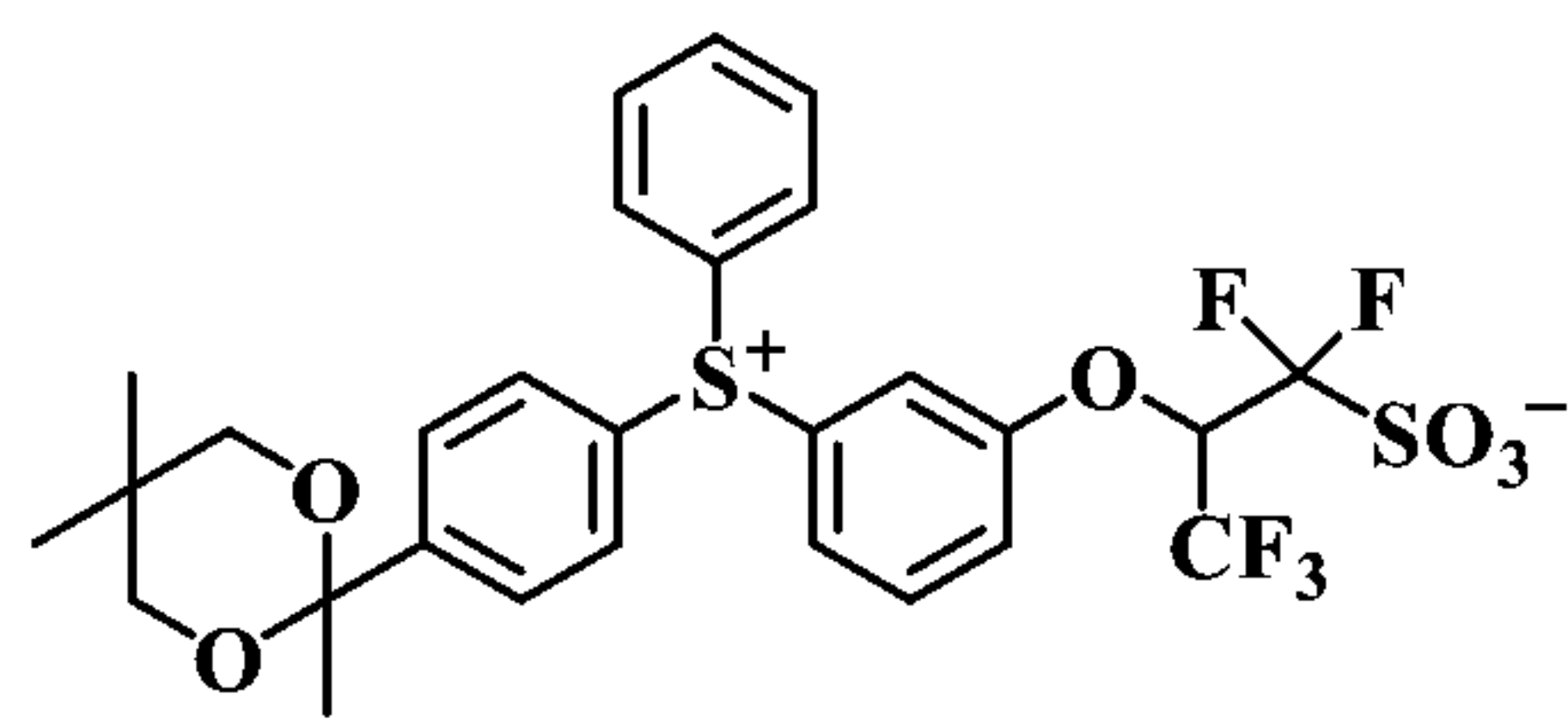
PAG-7



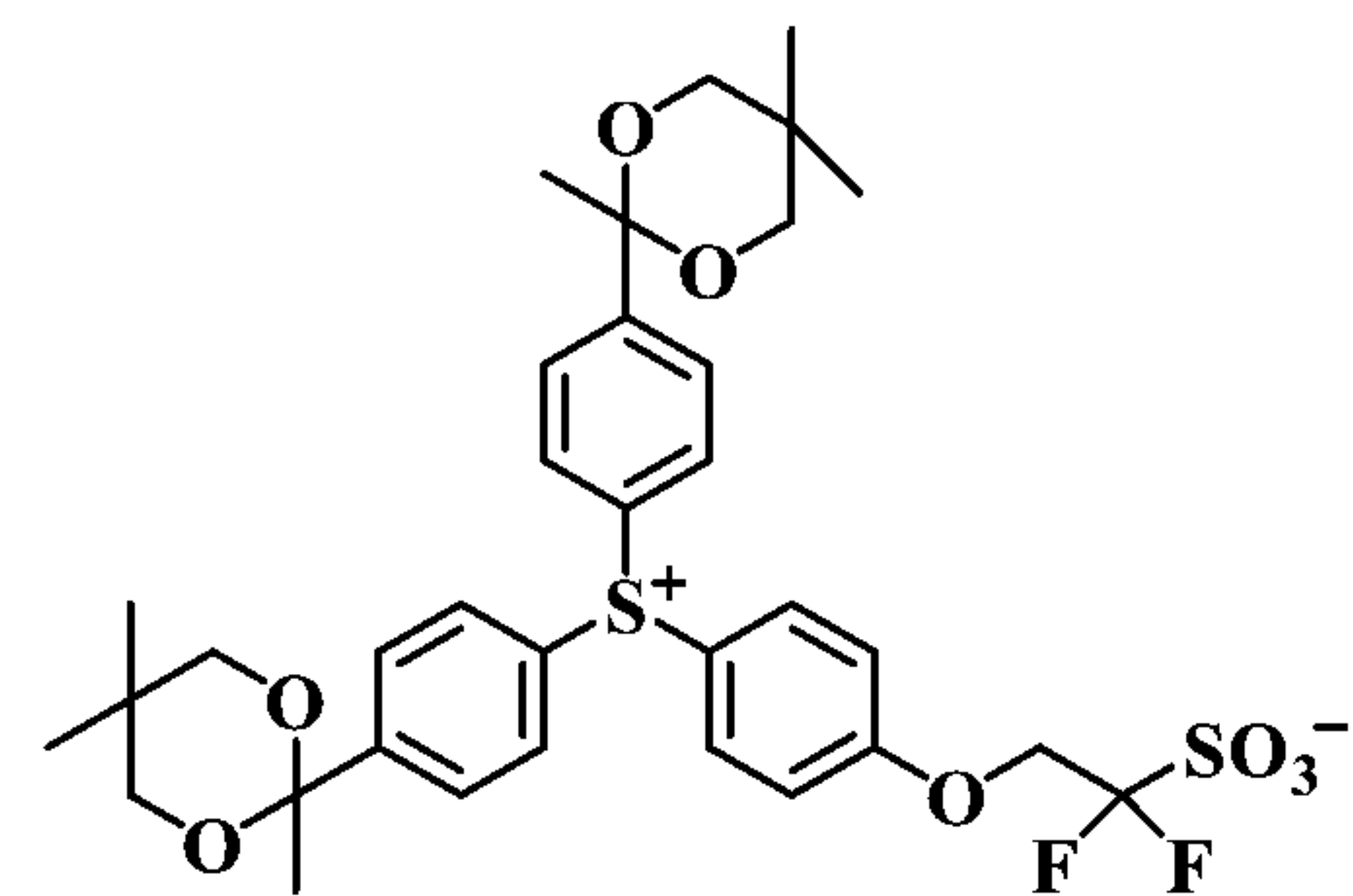
PAG-8



PAG-9



PAG-10



PAG-11

【0312】

使用對應的原料及公知的有機合成方法合成PAG-6～PAG-11。

【0313】

[2]聚合物之合成

利用以下所示之方法合成光阻組成物所使用之基礎樹脂。此外，獲得之聚合物之重量平均分子量(Mw)係藉由使用THF作為溶劑之GPC以聚苯乙烯換算值的形式進行測定。

【0314】

[合成例1]聚合物P-1之合成

在氮氣環境下，於燒瓶中取甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯5.0g、α-甲基丙烯酸醯氧基-γ-丁內酯14.4g、甲基丙烯酸1-異丙基環戊酯20.8g、V-601(和光純藥工業

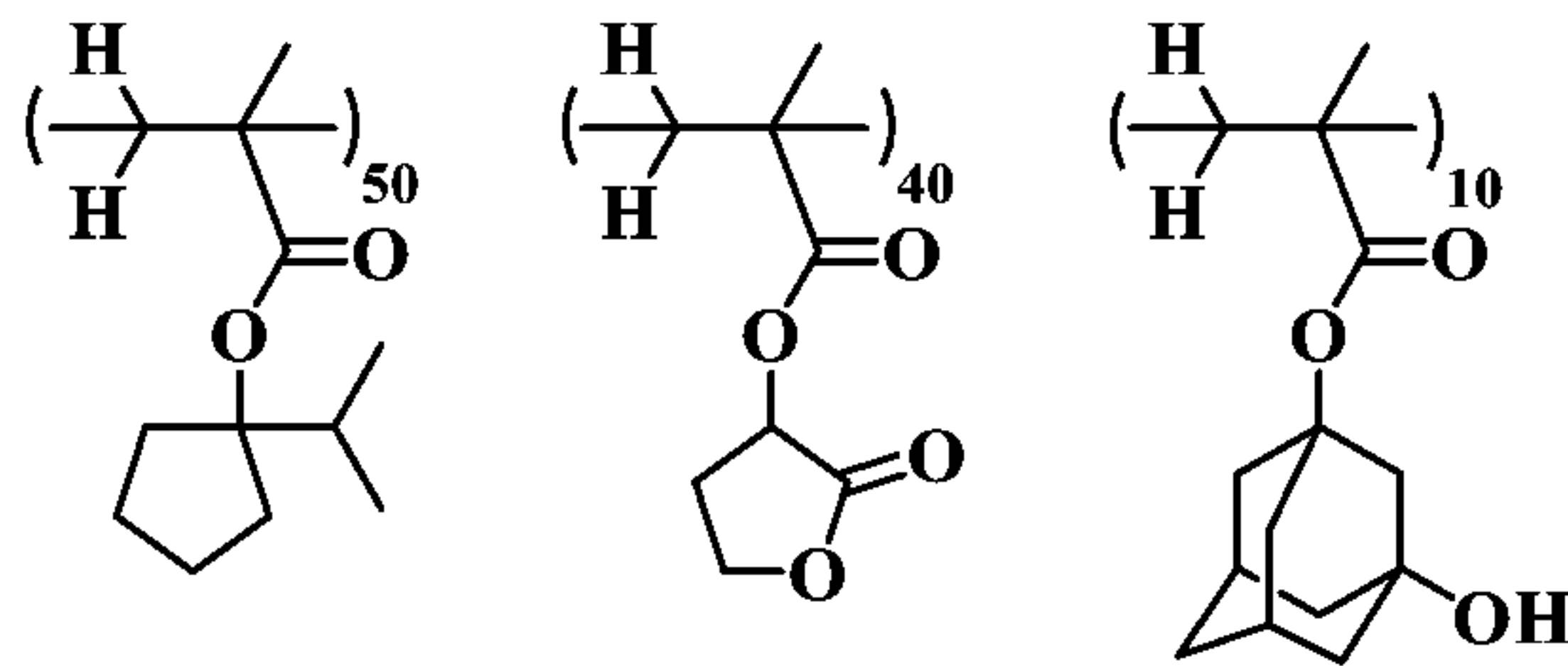
(股)製)0.49g、2-巯基乙醇0.41g及丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)56g，製備單體-聚合引發劑溶液。在另外的氮氣環境之燒瓶中加入19g之PGMEA，邊攪拌邊加熱至80°C後，歷時4小時滴加前述單體-聚合引發劑溶液。滴加結束後，於將聚合液之溫度保持在80°C之狀態繼續攪拌2小時，然後冷卻至室溫。將獲得之聚合液滴加至經劇烈攪拌的甲醇640g中，分濾析出的聚合物。將獲得之聚合物以甲醇240g洗淨2次後，在50°C真空乾燥20小時，得到白色粉末狀的聚合物P-1(產量35.3g、產率88%)。利用GPC進行分析，結果聚合物P-1的Mw為8,500，Mw/Mn為1.58。

[化156]

P-1

Mw=8,500

Mw/Mn=1.58



【0315】

[合成例2~6]聚合物P-2~P-6之合成

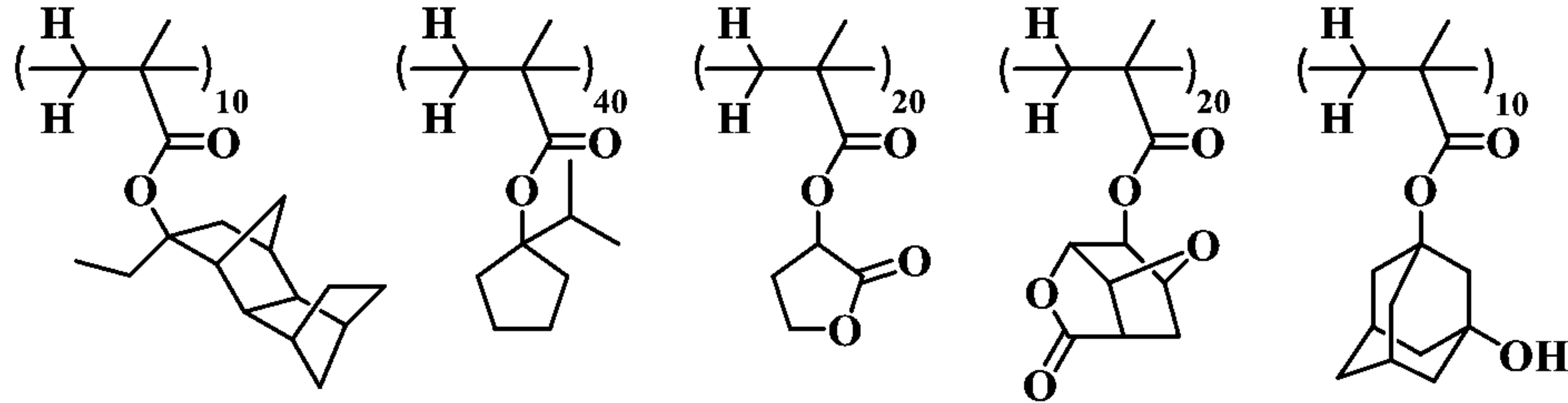
改變單體的種類及摻合比，除此以外，利用與合成例1同樣之方法合成以下所示之聚合物P-2~P-6。

[化157]

P-2

Mw=8,100

Mw/Mn=1.73

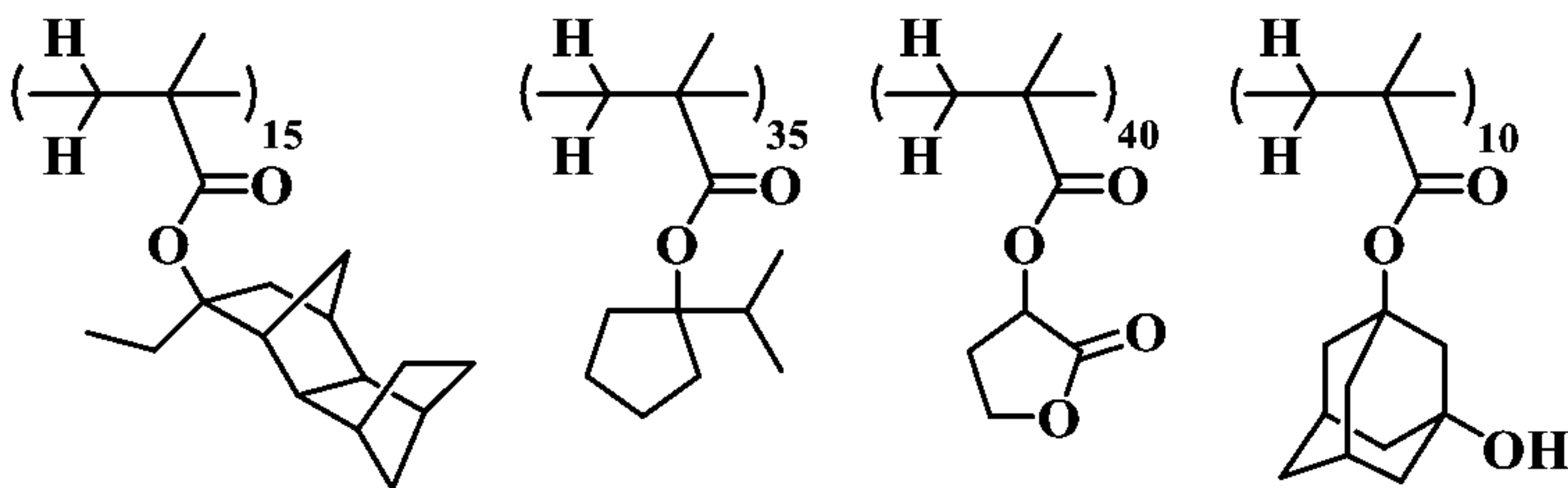


【0316】

[化158]

P-3

Mw=8,300
Mw/Mn=1.67

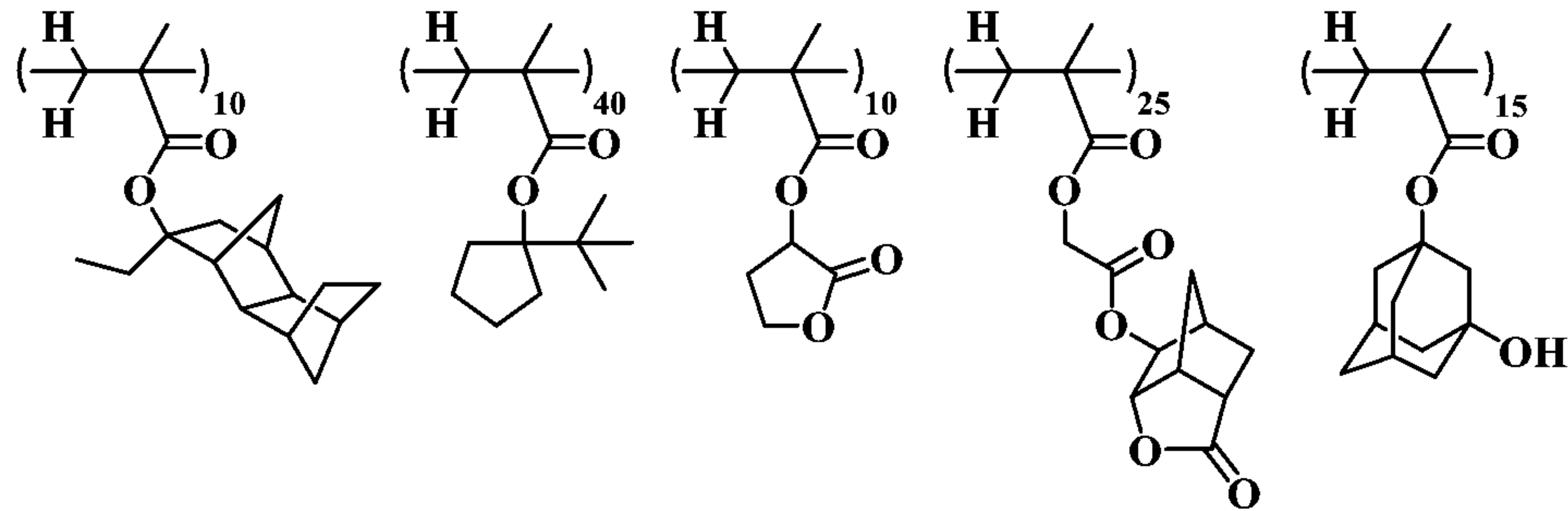


【0317】

[化159]

P-4

Mw=9,400
Mw/Mn=1.71

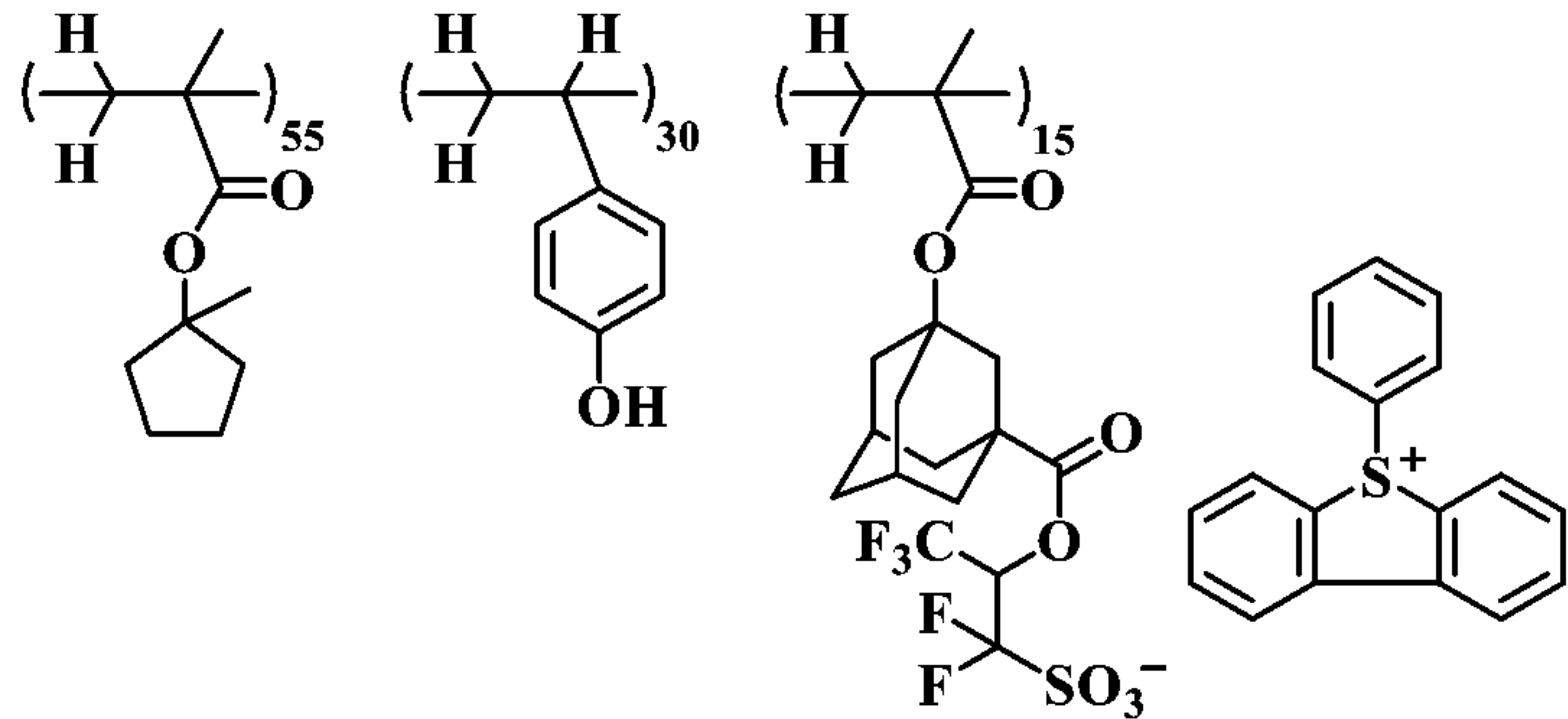


【0318】

[化160]

P-5

Mw=11,400
Mw/Mn=2.07

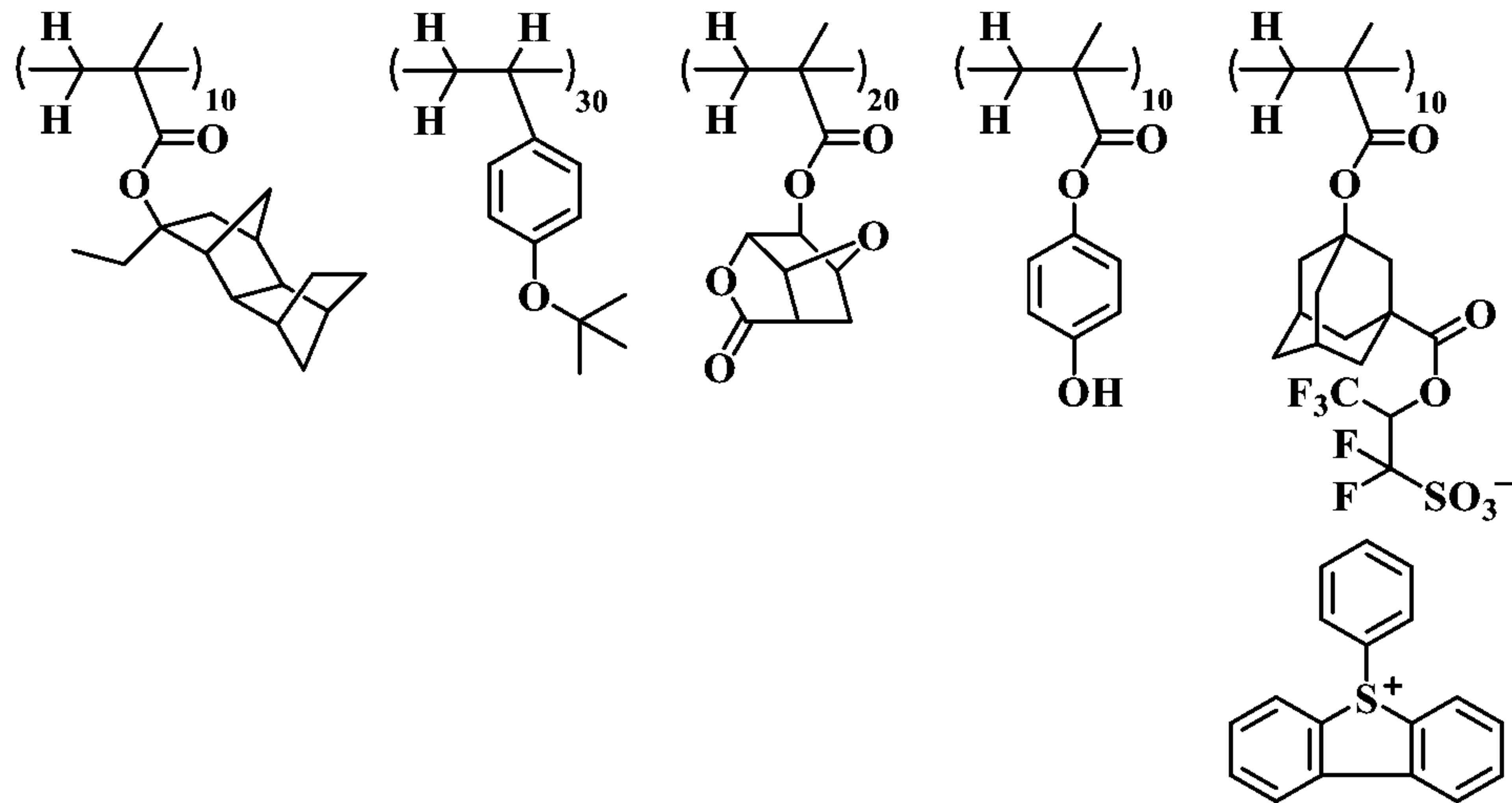


【0319】

[化161]

P-6

Mw=10,800
Mw/Mn=2.14



【0320】

[3]光阻組成物之製備

[實施例2-1～2-44、比較例1-1～1-18]

將本發明之銻化合物(PAG-1～PAG-11)、比較用光酸產生劑(PAG-A～PAG-E)、聚合物(P-1～P-6)、其他光酸產生劑(PAG-X、PAG-Y)、淬滅劑(Q-1～Q-4)及鹼可溶型界面活性劑SF-1，依下列表1～3所示之組成溶解在含有界面活性劑A(Omnova公司製)0.01質量%之溶劑中而製備溶液，將該溶液利用0.2μm之Teflon(註冊商標)製過濾器進行過濾，藉此製備光阻組成物。

【0321】

[表1]

	光阻 組成物	聚合物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	其他 光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	溶劑1 (質量份)	溶劑2 (質量份)
實施例 2-1	R-01	P-1 (80)	PAG-1 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-2	R-02	P-1 (80)	PAG-2 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-3	R-03	P-1 (80)	PAG-3 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-4	R-04	P-1 (80)	PAG-4 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-5	R-05	P-1 (80)	PAG-6 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-6	R-06	P-1 (80)	PAG-7 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-7	R-07	P-1 (80)	PAG-8 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-8	R-08	P-1 (80)	PAG-10 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-9	R-09	P-1 (80)	PAG-11 (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-10	R-10	P-2 (80)	PAG-1 (4.5)	PAG-X (5.0)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-11	R-11	P-2 (80)	PAG-2 (4.0)	PAG-X (4.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-12	R-12	P-2 (80)	PAG-4 (3.5)	PAG-Y (5.0)	Q-1 (4.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-13	R-13	P-2 (80)	PAG-5 (4.0)	PAG-X (5.5)	Q-2 (4.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-14	R-14	P-2 (80)	PAG-6 (4.0)	PAG-X (4.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-15	R-15	P-2 (80)	PAG-9 (4.0)	PAG-X (5.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-16	R-16	P-2 (80)	PAG-10 (4.0)	PAG-Y (4.5)	Q-4 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-17	R-17	P-2 (80)	PAG-11 (3.0)	PAG-Y (4.0)	Q-3 (3.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-18	R-18	P-3 (80)	PAG-1 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-19	R-19	P-3 (80)	PAG-2 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-20	R-20	P-3 (80)	PAG-3 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-21	R-21	P-3 (80)	PAG-4 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-22	R-22	P-3 (80)	PAG-5 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)

【0322】

[表2]

	光阻 組成物	聚合物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	其他 光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	溶劑1 (質量份)	溶劑2 (質量份)
實施例 2-23	R-23	P-3 (80)	PAG-6 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-24	R-24	P-3 (80)	PAG-7 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-25	R-25	P-3 (80)	PAG-8 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-26	R-26	P-3 (80)	PAG-9 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-27	R-27	P-3 (80)	PAG-10 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-28	R-28	P-3 (80)	PAG-11 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-29	R-29	P-4 (80)	PAG-1 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-30	R-30	P-4 (80)	PAG-2 (4.5)	PAG-Y (8.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-31	R-31	P-4 (80)	PAG-4 (5.0)	PAG-X (5.5)	Q-3 (3.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-32	R-32	P-4 (80)	PAG-5 (5.5)	PAG-X (6.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-33	R-33	P-4 (80)	PAG-7 (4.5)	PAG-Y (7.0)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-34	R-34	P-4 (80)	PAG-9 (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-3 (4.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-35	R-35	P-4 (80)	PAG-10 (5.0)	PAG-Y (7.5)	Q-2 (4.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-36	R-36	P-4 (80)	PAG-11 (3.0)	PAG-X (6.5)	Q-4 (3.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
實施例 2-37	R-37	P-5 (80)	PAG-1 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-38	R-38	P-5 (80)	PAG-7 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-39	R-39	P-5 (80)	PAG-11 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-40	R-40	P-6 (80)	PAG-1 (3.0)	PAG-Y (3.5)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-41	R-41	P-6 (80)	PAG-1 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-42	R-42	P-6 (80)	PAG-7 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-43	R-43	P-6 (80)	PAG-11 (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
實施例 2-44	R-44	P-1 (80)	PAG-1 (3.0)	PAG-Y (2.0)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)

【0323】

[表3]

	光阻 組成物	聚合物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	其他 光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	溶劑1 (質量份)	溶劑2 (質量份)
比較例 1-1	R-45	P-1 (80)	PAG-A (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-2	R-46	P-1 (80)	PAG-B (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-3	R-47	P-1 (80)	PAG-C (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-4	R-48	P-1 (80)	PAG-D (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-5	R-49	P-1 (80)	PAG-E (4.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (7.0)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-6	R-50	P-3 (80)	PAG-A (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-7	R-51	P-3 (80)	PAG-B (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-8	R-52	P-3 (80)	PAG-C (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-9	R-53	P-3 (80)	PAG-D (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-10	R-54	P-3 (80)	PAG-E (5.0)	PAG-Y (8.0)	Q-1 (2.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-11	R-55	P-5 (80)	PAG-B (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-12	R-56	P-5 (80)	PAG-C (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-13	R-57	P-5 (80)	PAG-D (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-14	R-58	P-5 (80)	-	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-15	R-59	P-6 (80)	PAG-B (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-16	R-60	P-6 (80)	PAG-C (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-17	R-61	P-6 (80)	PAG-D (3.0)	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)
比較例 1-18	R-62	P-6 (80)	-	-	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	DAA (192)

【0324】

此外，表1～3中，溶劑、其他光酸產生劑(PAG-X、PAG-Y)、比較用光酸產生劑(PAG-A～PAG-E)、淬滅劑(Q-1～Q-4)、鹼可溶型界面活性劑SF-1、及界面活性劑A如下。

・溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

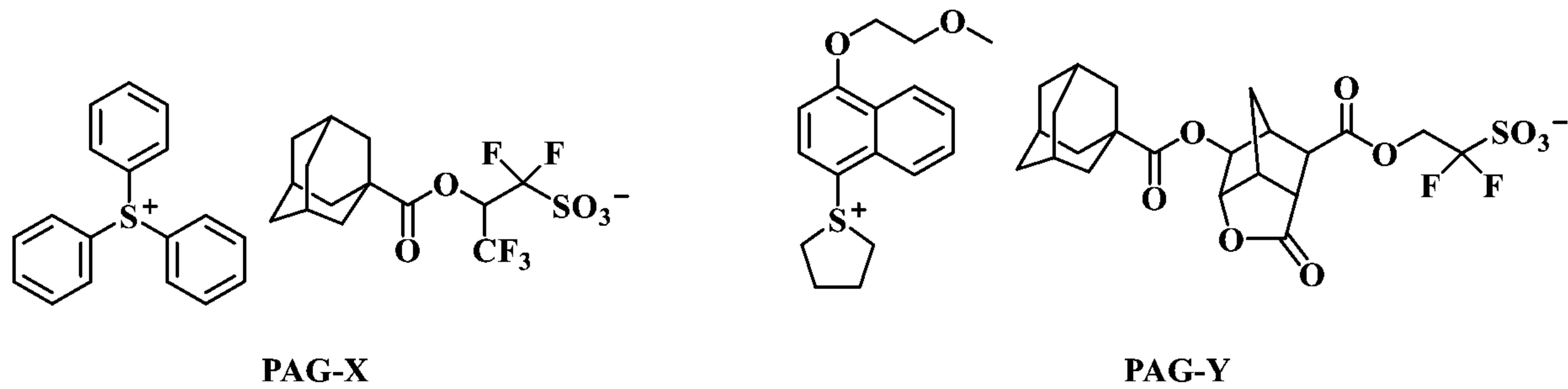
GBL(γ-丁内酯)

DAA(二丙酮醇)

【0325】

・其他光酸產生劑：PAG-X、PAG-Y

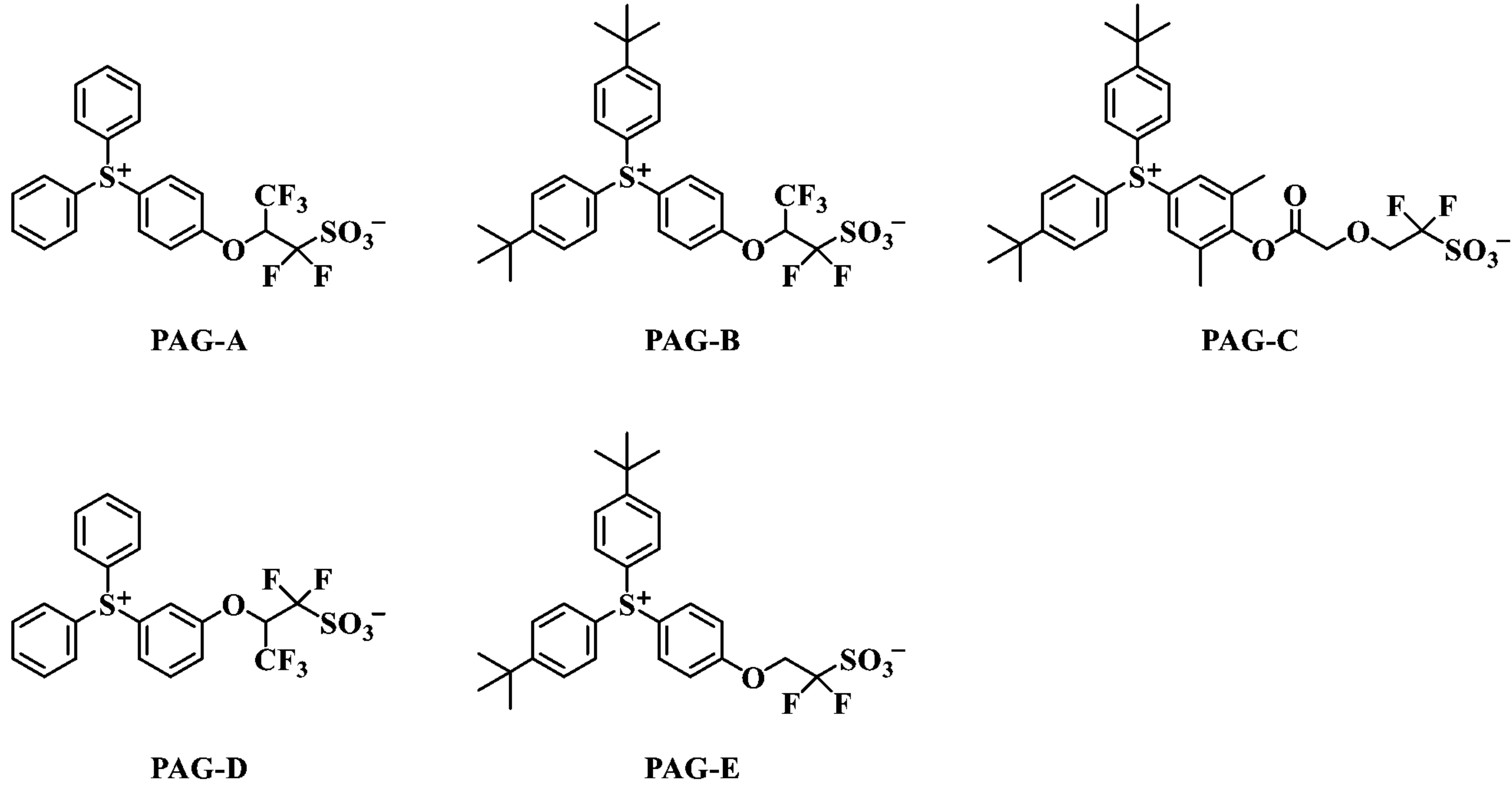
[化162]



【0326】

・比較用光酸產生劑：PAG-A～PAG-E

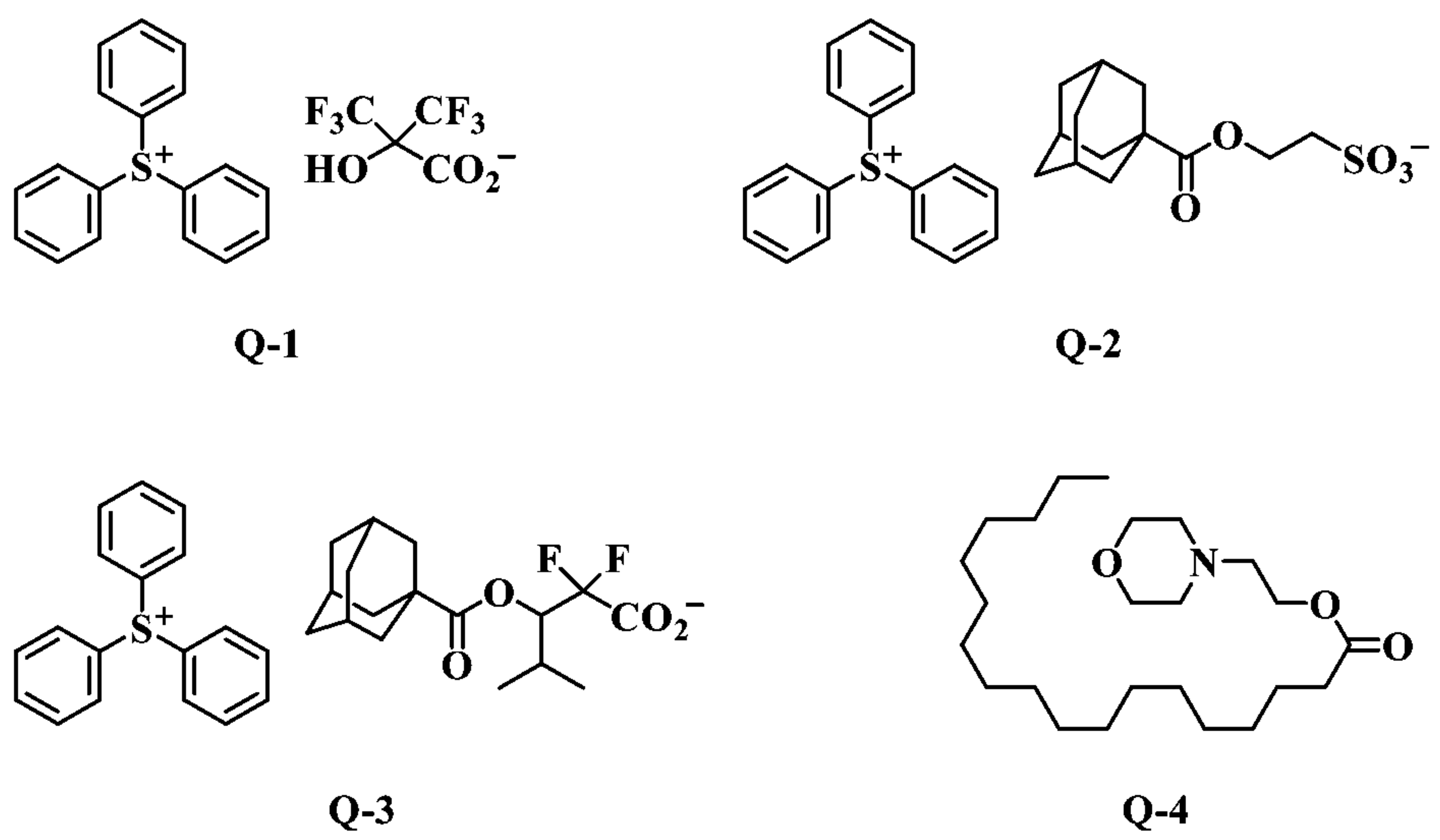
[化163]



【0327】

・淬滅劑：Q-1～Q-4

[化164]



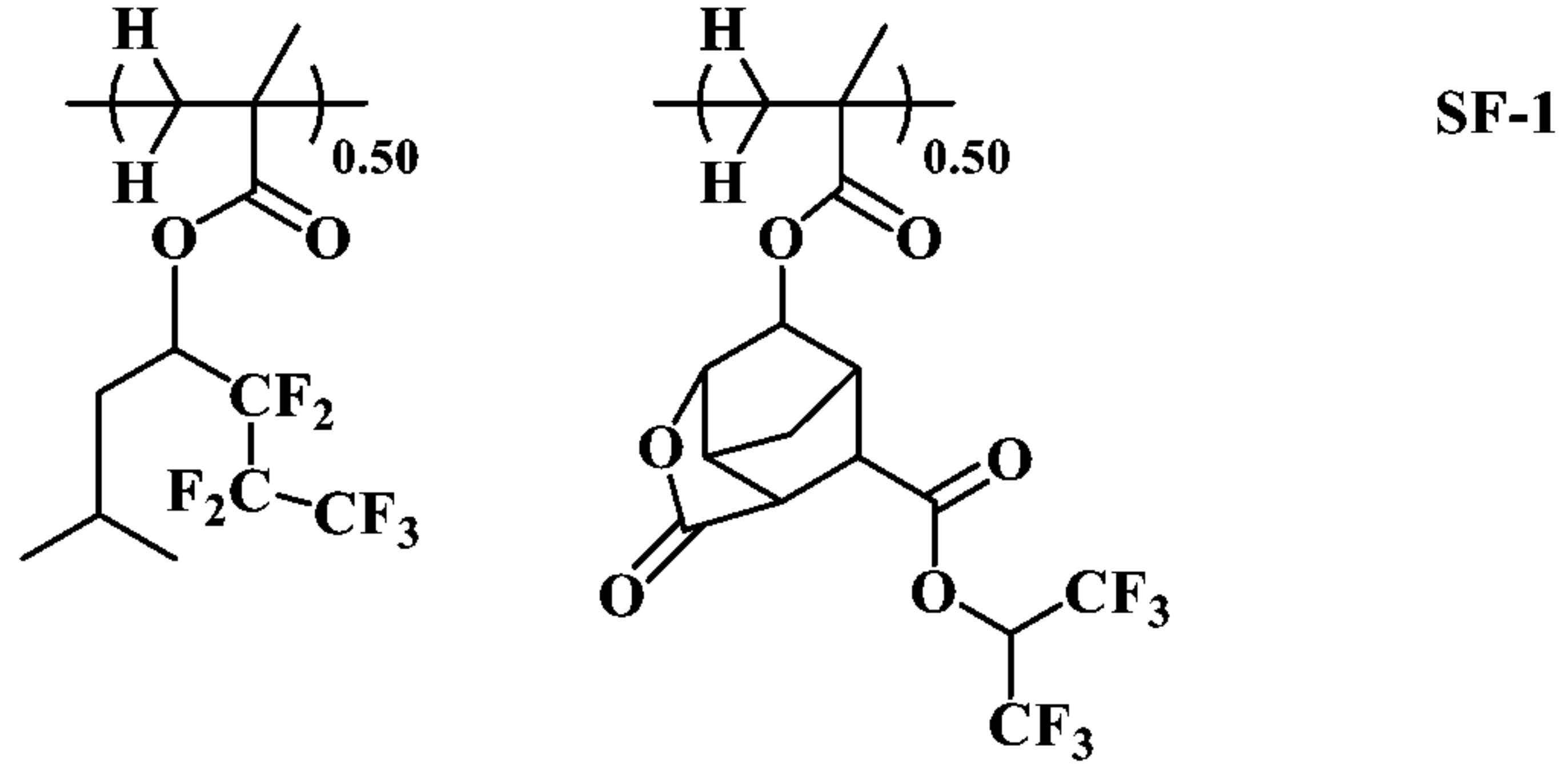
【0328】

・鹼可溶型界面活性劑SF-1：

聚(甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-異丁基-1-丁酯·甲基丙烯酸9-(2,2,2-三氟-1-三氟乙基氧基羰基)-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷-5-酮-2-酯)

Mw=7,700、Mw/Mn=1.82

[化165]

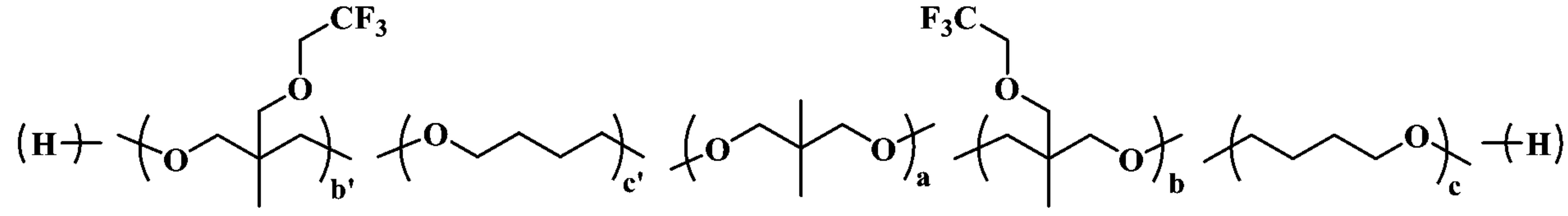


【0329】

・界面活性劑A：

3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)氧雜環丁烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇共聚物(Omnova公司製)

[化166]



$a : (b+b') : (c+c') = 1 : 4 \sim 7 : 0.01 \sim 1$ (莫耳比)

$M_w = 1,500$

【0330】

[4]光阻組成物的評價：ArF曝光圖案化評價(1)

[實施例3-1～3-17、比較例2-1～2-5]

在矽基板上塗布抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製ARC29A)，於200℃烘烤60秒，形成抗反射膜(膜厚100nm)。在前述抗反射膜上旋塗各光阻組成物(R-01～R-17、R-45～R-49)，使用加熱板於100℃烘烤60秒，製作膜厚90nm之光阻膜。將其使用ArF準分子雷射掃描曝光機(Nikon(股)製NSR-S610C、NA=1.30、偶極、Cr遮罩)，邊改變曝光量與焦點(曝光量節距：1mJ/cm²、焦點節距：0.025μm)邊將晶圓上尺寸為線寬40nm、節距80nm之線與間距圖案(LS圖案)進行浸潤式曝光，曝光後於表4所示之溫度進行60秒PEB。此外，使用水作為浸潤液。之後，以2.38質量%之TMAH水溶液實施30秒浸置顯影，以純水淋洗並實施旋乾，得到正型圖案。利用Hitachi High-Technologies(股)製測長SEM(CG4000)觀察顯影後之LS圖案，依下列方法評價感度、曝光裕度(EL)、遮罩誤差因子(MEF)、線寬粗糙度(LWR)及缺陷密度。結果示於表4。

【0331】

[感度評價]

就感度而言，求出獲得線寬40nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量E_{op}(mJ/cm²)。該值越小則感度越高。

【0332】

[EL評價]

由在前述LS圖案中之40nm之間距寬的±10%(36～44nm)之範圍內形成的曝光量，依下式求出EL(單位：%)。

$$EL(\%)=(|E_1-E_2|/E_{op})\times 100$$

E_1 ：形成線寬36nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

E_2 ：形成線寬44nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

E_{op} ：形成線寬40nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

【0333】

[MEF評價]

固定節距，改變遮罩的線寬，觀察以 E_{op} 照射得到的各圖案之線寬。由遮罩之線寬與圖案之線寬的變化，依下式求出MEF之值。該值越接近1，則性能越好。

$$MEF=(\text{圖案之線寬}/\text{遮罩之線寬})-b$$

b ：常數

【0334】

[LWR評價]

對以 E_{op} 照射得到之LS圖案，於線之長邊方向測定10處的尺寸，由該結果求出標準偏差(σ)之3倍值(3σ)作為LWR。該值越小，則越會獲得粗糙度小且線寬均勻的圖案。

【0335】

[缺陷密度評價]

利用缺陷檢查裝置KLA2800(KLA-Tencor公司製)檢查顯影後形成之圖案中的缺陷數，並依下式求出缺陷密度。

$$\text{缺陷密度(個/cm}^2\text{)}=\text{檢測到的總缺陷數}/\text{檢查面積}$$

形成之圖案：50nm之1：1線與間距之重複圖案

缺陷檢查條件：光源UV、檢查像素尺寸0.28 μm 、胞對胞(cell to cell)模式

本評價中，良好：未達0.05個/cm²；不良：0.05個/cm²以上。

【0336】

[表4]

	光阻 組成物	PEB 溫度 (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	EL (%)	MEF	LWR (nm)	缺陷密度
實施例 3-1	R-01	90	35	17.5	2.5	2.6	良好
實施例 3-2	R-02	90	38	18.0	2.4	2.4	良好
實施例 3-3	R-03	90	36	16.5	2.2	2.3	良好
實施例 3-4	R-04	90	34	13.5	2.8	2.9	良好
實施例 3-5	R-05	90	35	18.5	2.6	2.2	良好
實施例 3-6	R-06	90	34	14.3	2.7	2.5	良好
實施例 3-7	R-07	90	35	17.5	2.5	2.7	良好
實施例 3-8	R-08	90	39	19.2	2.1	2.3	良好
實施例 3-9	R-09	95	38	19.1	1.9	2.3	良好
實施例 3-10	R-10	95	35	18.5	2.4	2.4	良好
實施例 3-11	R-11	95	36	17.3	2.3	2.3	良好
實施例 3-12	R-12	95	33	14.1	2.9	2.8	良好
實施例 3-13	R-13	95	36	13.8	2.8	2.9	良好
實施例 3-14	R-14	95	38	19.7	2.4	2.1	良好
實施例 3-15	R-15	95	36	15.6	2.3	2.6	良好
實施例 3-16	R-16	95	39	16.9	1.9	2.5	良好
實施例 3-17	R-17	95	38	17.4	2.0	2.3	良好
比較例 2-1	R-45	90	32	9.1	3.3	4.2	不良
比較例 2-2	R-46	90	33	11.2	3.2	4.0	不良
比較例 2-3	R-47	90	30	10.8	3.9	3.9	不良
比較例 2-4	R-48	90	29	8.9	3.8	4.0	不良
比較例 2-5	R-49	90	29	8	3.3	4.1	不良

【0337】

由表4所示結果可知，含有本發明之銑化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物，感度良好，且EL、MEF及LWR亦優異。又，可知對於減少顯影缺陷亦係有效。因此，作為ArF浸潤微影材料係理想。

【0338】

[5]光阻組成物的評價：ArF曝光圖案化評價(2)

[實施例4-1～4-19、比較例3-1～3-5]

將各光阻組成物(R-18～R-36、R-50～R-54)旋塗在已成膜有180nm之信越化學工業(股)製旋塗式碳膜ODL-180(碳之含量為80質量%)且於其上已成膜有膜厚35nm之含矽之旋塗式硬遮罩SHB-A941(矽之含量為43質量%)的三層處理用之基板上，使用加熱板於100°C烘烤60秒，形成膜厚100nm之光阻膜。將其使用ArF準分子雷射浸潤掃描曝光機(Nikon(股)製NSR-S610C、NA=1.30、 σ 0.90/0.72、交叉極開口35度、Azimuthally偏光照明、6%半階度相位偏移遮罩、交叉極照明)，邊改變曝光量與焦點(曝光量節距：1mJ/cm²、焦點節距：0.025 μ m)邊實施晶圓上尺寸為45nm、節距110nm之接觸孔圖案(CH圖案)的曝光，曝光後，於表5所示之溫度進行60秒PEB。此外，使用水作為浸潤液。之後，利用乙酸正丁酯實施30秒浸置顯影，以4-甲基-2-戊醇淋洗並進行旋乾，得到負型圖案。利用Hitachi High-Technologies(股)製測長SEM(CG4000)觀察顯影後之CH圖案，依下列方法評價感度、MEF、尺寸均勻性(CDU)及焦點深度(DOF)。結果示於表5。

【0339】

[感度評價]

就感度而言，求出獲得孔尺寸45nm、節距110nm之CH圖案的最適曝光量E_{op}(mJ/cm²)。該值越小，則感度越高。

【0340】

[MEF評價]

固定節距，改變遮罩的尺寸，觀察以E_{op}照射得到的各CH圖案。由遮罩之尺寸與CH圖案之尺寸的變化，依下式求出MEF之值。該值越接近1，則性能越好。

MEF=(圖案之尺寸/遮罩之尺寸)-b

b：常數

【0341】

[CDU評價]

針對以E_{op}照射得到之CH圖案，測定同一曝光批次(shot)內10處(每1處9個CH圖案)之尺寸，由該結果求出標準偏差(σ)之3倍值(3 σ)作為CDU。該值越小，則CH圖案之尺寸均勻性越優異。

【0342】

[DOF評價]

求出在前述CH圖案中之45nm之尺寸的±10%(41～49nm)之範圍形成之焦點範圍。該值越大，則焦點深度越寬廣。

【0343】

[殘膜率評價]

利用Hitachi High-Technologies(股)製測長SEM(S-4800)觀察以E_{op}照射得到之CH圖案的剖面，求出相對於旋塗後之膜厚100nm的膜厚作為殘膜率。該值越大，則殘膜率越優異。

【0344】

[表5]

	光阻 組成物	PEB 溫度 (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	MEF	CDU (nm)	DOF (nm)	殘膜率 (%)
實施例 4-1	R-18	95	35	2.3	3.1	150	71
實施例 4-2	R-19	95	36	2.5	2.9	140	75
實施例 4-3	R-20	95	34	2.2	3.3	150	68
實施例 4-4	R-21	95	38	2.7	3.5	130	65
實施例 4-5	R-22	95	40	2.8	3.4	120	70
實施例 4-6	R-23	95	38	2.4	3.0	150	70
實施例 4-7	R-24	95	39	2.7	3.4	110	72
實施例 4-8	R-25	95	35	2.2	3.1	140	70
實施例 4-9	R-26	95	38	2.4	3.1	130	69
實施例 4-10	R-27	95	38	2.3	3.3	150	73
實施例 4-11	R-28	95	39	2.4	2.8	160	70
實施例 4-12	R-29	85	41	2.5	2.9	130	68
實施例 4-13	R-30	85	42	2.1	3.1	140	69
實施例 4-14	R-31	85	41	2.8	3.6	120	68
實施例 4-15	R-32	85	45	2.8	3.5	130	72
實施例 4-16	R-33	85	44	2.9	3.7	120	70
實施例 4-17	R-34	85	43	2.4	3.1	150	70
實施例 4-18	R-35	85	42	2.4	3.3	140	72
實施例 4-19	R-36	85	42	2.3	3.2	150	71
比較例 3-1	R-50	85	38	2.5	4.0	80	60
比較例 3-2	R-51	85	37	3.0	4.1	90	59
比較例 3-3	R-52	85	35	2.9	3.8	70	63
比較例 3-4	R-53	85	38	3.3	3.9	80	62
比較例 3-5	R-54	85	41	3.4	4.2	90	63

【0345】

由表5所示結果可知，含有本發明之銑化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物，即使在利用有機溶劑顯影之負圖案形成中，感度亦良好，且CDU、MEF、DOF優異。又，可知殘膜率亦優異。由上可知，本發明之光阻組成物在有機溶劑顯影處理中亦係有用。

【0346】

[6]光阻組成物的評價：EB描繪評價

[實施例5-1～5-8、比較例4-1～4-8]

在矽基板上塗布抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製DUV-42)，於200℃烘烤60秒，形成抗反射膜(膜厚61nm)。在前述抗反射膜上旋塗各光阻組成物(R-37～R-44、R-55～R-62)，使用加熱板於100℃烘烤60秒，製作膜厚45nm之光阻膜。將其使用ELIONIX公司製EB描繪裝置ELS-F125(加速電壓125kV)，邊使曝光量由50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以步長5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 變化邊實施晶圓上尺寸為24nm、節距48nm之接觸孔圖案(CH圖案)的描繪，曝光後，於表6所示之溫度進行60秒PEB。之後，以2.38質量%之TMAH水溶液實施30秒浸置顯影，利用純水淋洗並旋乾，得到正型圖案。利用Hitachi High-Technologies(股)製測長SEM(S-9380)觀察顯影後之CH圖案，依下列方法評價感度、EL及CDU。結果示於表6。

【0347】

[感度評價]

就感度而言，求出獲得孔尺寸24nm、節距48nm之CH圖案的最適曝光量 $E_{\text{op}}(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ 。該值越小，則感度越高。

【0348】

[EL評價]

由在前述CH圖案中之24nm之孔尺寸的±10%(21.6～26.4nm)之範圍內形成的曝光量，依下式求出EL(單位：%)。

$$EL(\%) = (|E_1 - E_2| / E_{op}) \times 100$$

E₁：形成孔尺寸21.6nm、節距48nm之CH圖案的最適曝光量

E₂：形成孔尺寸26.4nm、節距48nm之CH圖案的最適曝光量

E_{op}：形成孔尺寸24nm、節距48nm之CH圖案的最適曝光量

【0349】

[CDU評價]

針對以E_{op}照射得到之CH圖案，測定同一曝光批次內10處(每1處9個CH圖案)之尺寸，由該結果求出標準偏差(σ)之3倍值(3σ)作為CDU。該值越小，則CH圖案之尺寸均勻性越優異。

【0350】

[表6]

	光阻 組成物	PEB 溫度 (°C)	E _{op} (μC/cm ²)	EL (%)	CDU
實施例 5-1	R-37	105	153	13.5	3.3
實施例 5-2	R-38	105	158	12.3	3.6
實施例 5-3	R-39	105	160	15.6	3.2
實施例 5-4	R-40	105	155	16.3	3.1
實施例 5-5	R-41	105	157	15.8	3.5
實施例 5-6	R-42	105	160	15.3	3.3
實施例 5-7	R-43	105	154	13.2	3.1
實施例 5-8	R-44	105	155	15.3	3.4
比較例 4-1	R-55	105	130	9.0	4.2
比較例 4-2	R-56	105	135	10.1	3.9
比較例 4-3	R-57	105	145	8.8	4.3
比較例 4-4	R-58	105	144	9.5	3.8
比較例 4-5	R-59	105	151	10.2	4.1
比較例 4-6	R-60	105	133	9.8	4.0
比較例 4-7	R-61	105	142	8.3	4.2
比較例 4-8	R-62	105	120	9.6	4.5

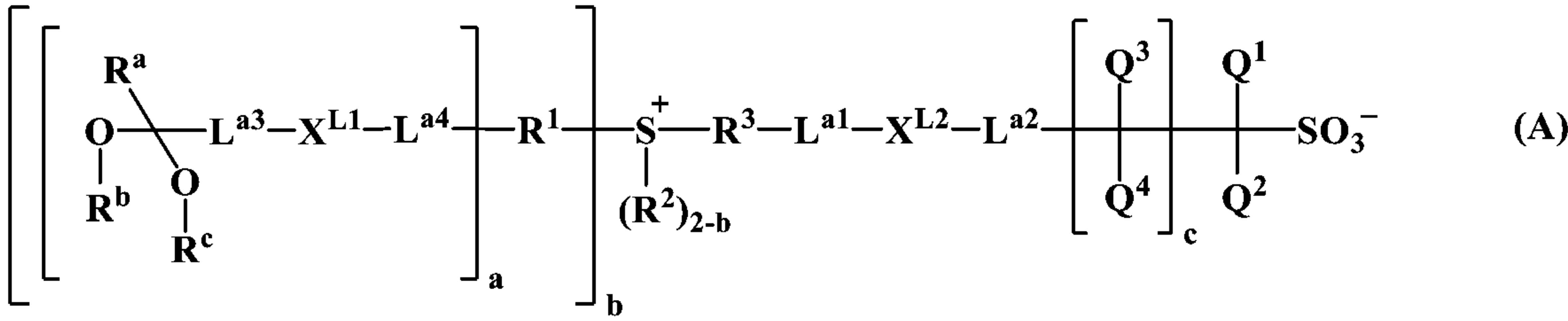
【0351】

由表6所示結果可知，含有本發明之銑化合物作為光酸產生劑的化學增幅光阻組成物，感度良好，且EL及CDU優異，適合作為EB微影材料及EUV微影材料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

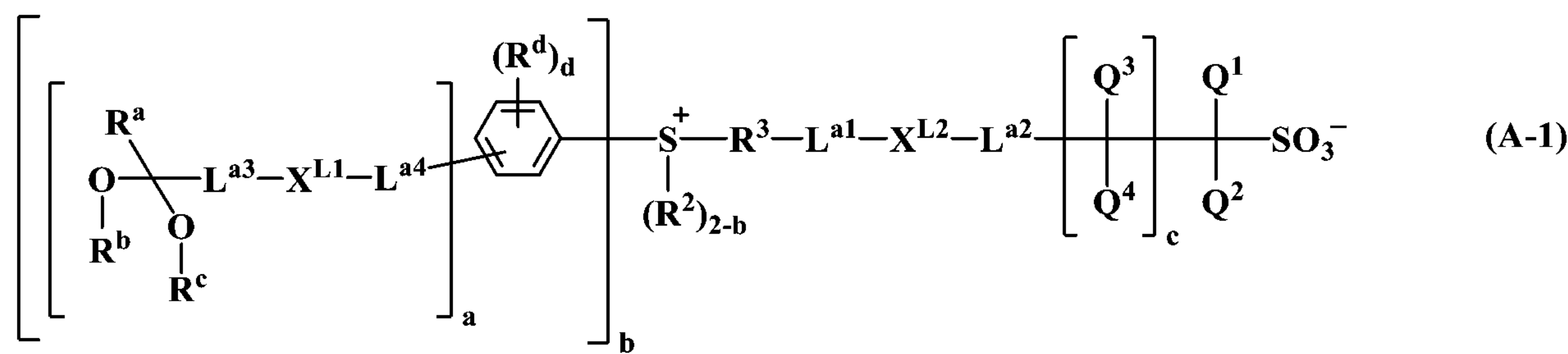
一種銑化合物，係以下式(A)表示；



式中，Q¹及Q²各自獨立地為氟原子或碳數1～6之氟化烷基；
Q³及Q⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或碳數1～6之氟化烷基；
a為1～4之整數；
b為1或2；
c為0～3之整數；
L^{a1}～L^{a4}各自獨立地為單鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺基甲酸酯鍵；
X^{L1}及X^{L2}各自獨立地為單鍵、或亦可含有雜原子之碳數2～40之2價烴基；
R^a為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基；
R^b及R^c各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數2～40之1價烴基，R^b與R^c亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之氧原子及此等間的碳原子一起形成環；
R¹為亦可含有雜原子之碳數1～50之(a+1)價烴基；
R²為亦可含有雜原子之碳數1～50之1價烴基；
R³為亦可含有雜原子之碳數1～50之2價烴基；
又，b=1時，R¹與R²或R²與R³亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，b=2時，R¹與R³或2個R¹亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【請求項2】

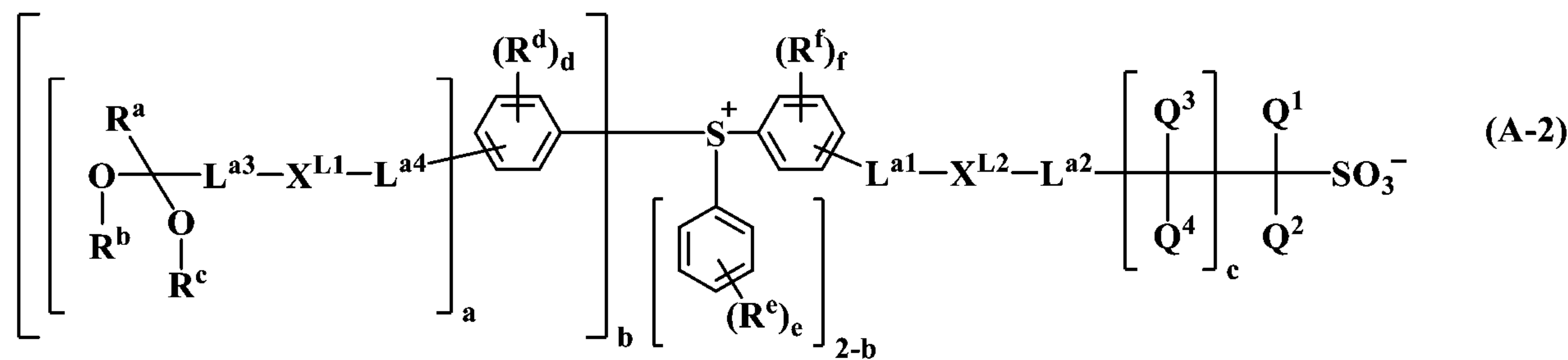
如請求項1之銑化合物，係以下式(A-1)表示；



式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ 、 $\text{L}^{a1} \sim \text{L}^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b 及 c 與前述相同； R^d 為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基； d 為符合 $0 \leq d \leq 4$ 且 $1 \leq a+d \leq 5$ 之整數； $d \geq 2$ 時，各 R^d 可彼此相同也可不同，2個 R^d 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

【請求項3】

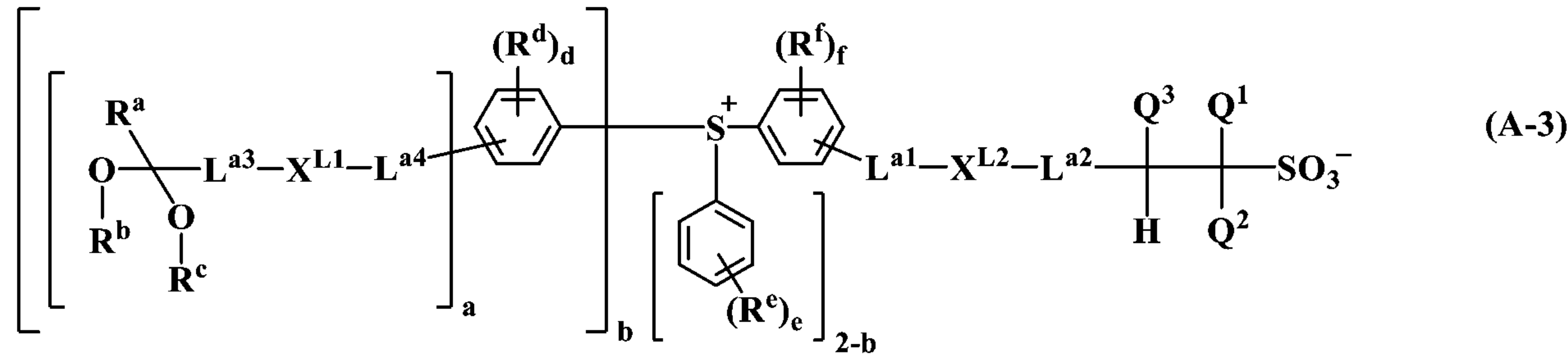
如請求項2之銑化合物，係以下式(A-2)表示；



式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ 、 $\text{L}^{a1} \sim \text{L}^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $\text{R}^a \sim \text{R}^d$ 、 a 、 b 、 c 及 d 與前述相同； R^e 及 R^f 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基； e 為0~5之整數； f 為0~4之整數； $e \geq 2$ 時，各 R^e 可彼此相同也可不同，2個 R^e 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環； $f \geq 2$ 時，各 R^f 可彼此相同也可不同，2個 R^f 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之原子一起形成環。

【請求項4】

如請求項3之銑化合物，係以下式(A-3)表示；



式中， $Q^1 \sim Q^3$ 、 $L^{a1} \sim L^{a4}$ 、 X^{L1} 、 X^{L2} 、 $R^a \sim R^f$ 、 a 、 b 、 d 、 e 及 f 與前述相同。

【請求項5】

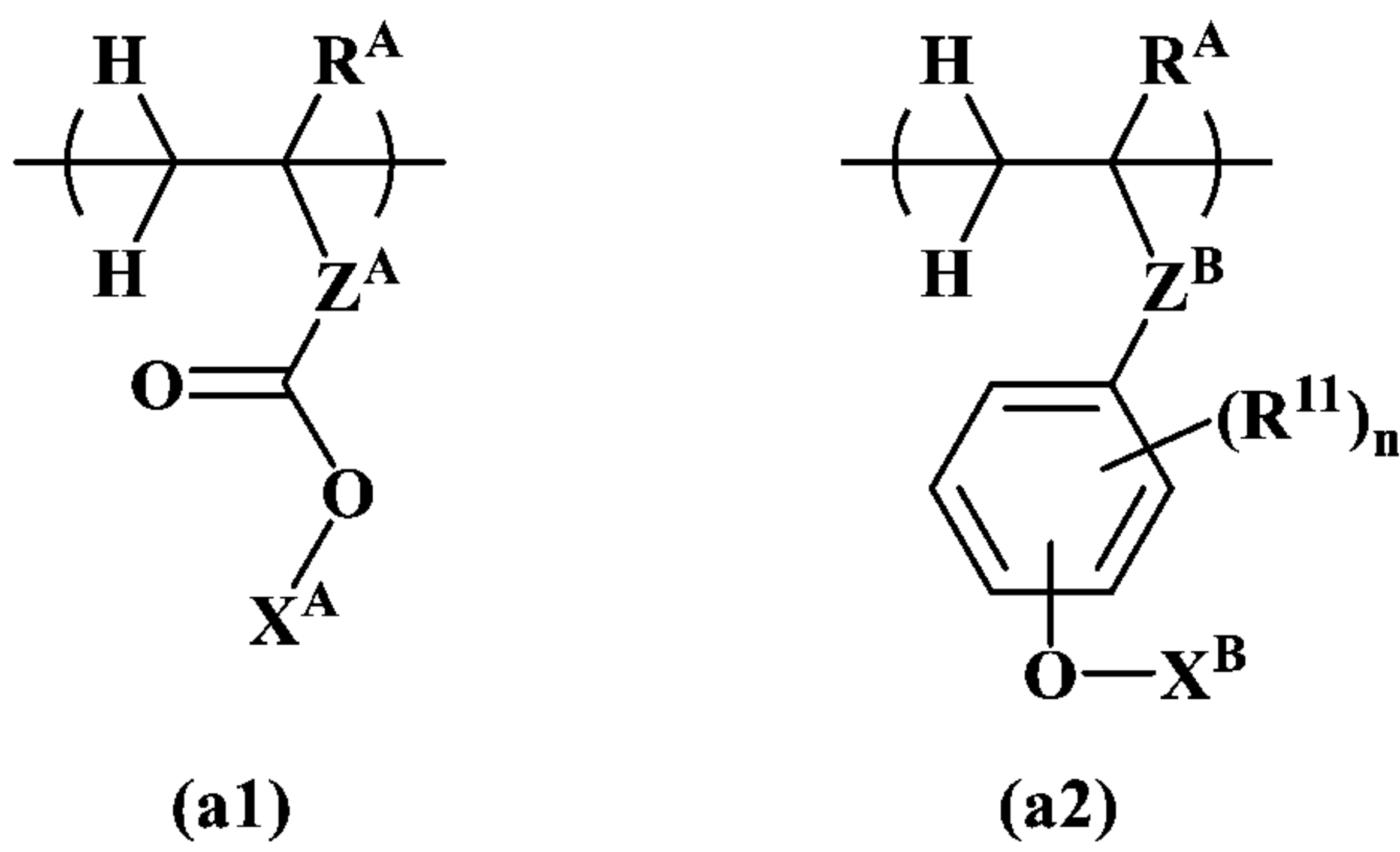
一種光酸產生劑，係由如請求項1至4中任一項之銻化合物構成。

【請求項6】

一種化學增幅光阻組成物，含有：

如請求項5之光酸產生劑；及

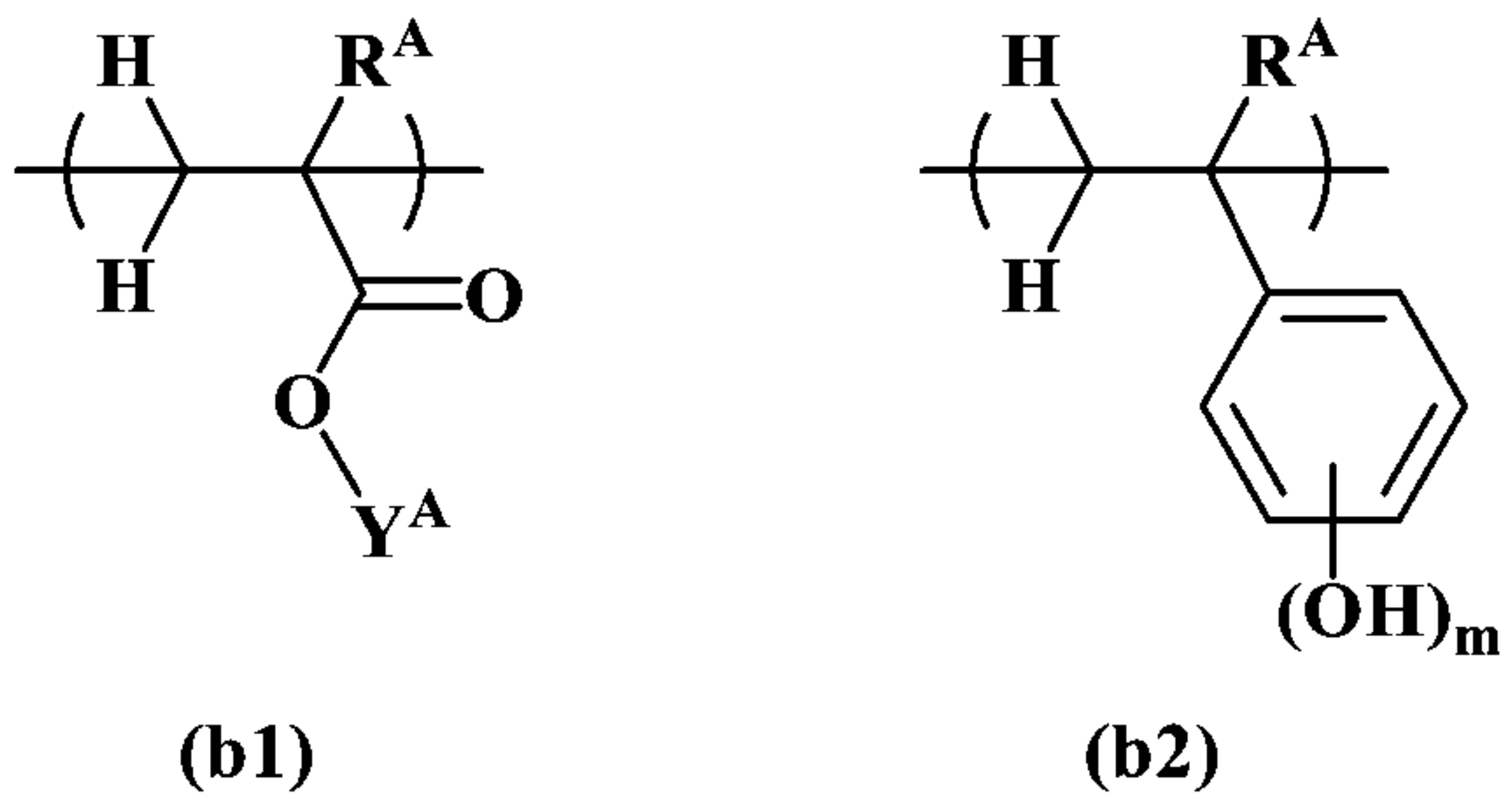
含有下式(a1)或(a2)表示之重複單元之基礎樹脂；



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Z^A 為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)-C(=O)-O- Z^{A1} -， Z^{A1} 為亦可含有羥基、醚鍵、酯鍵或內酯環之碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基； Z^B 為單鍵或(主鏈)-C(=O)-O-； X^A 及 X^B 各自獨立地為酸不穩定基； R^{11} 為亦可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基； n 為0~4之整數。

【請求項7】

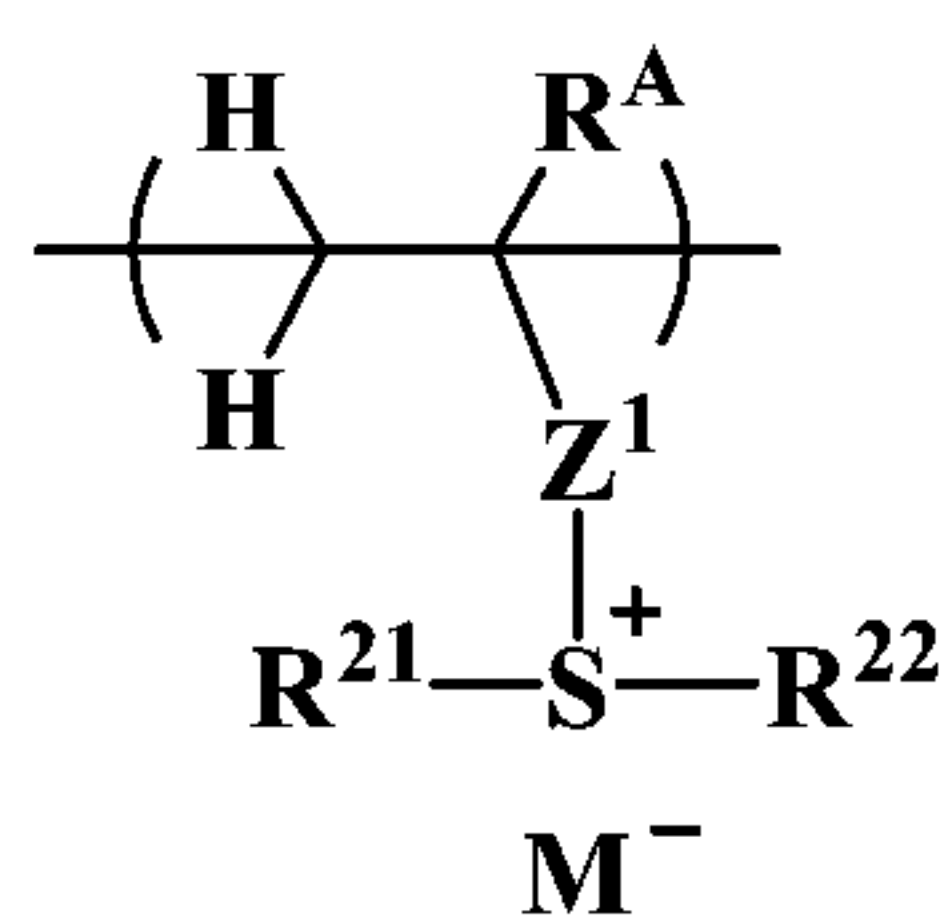
如請求項6之化學增幅光阻組成物，其中，該基礎樹脂更含有下式(b1)或(b2)表示之重複單元；



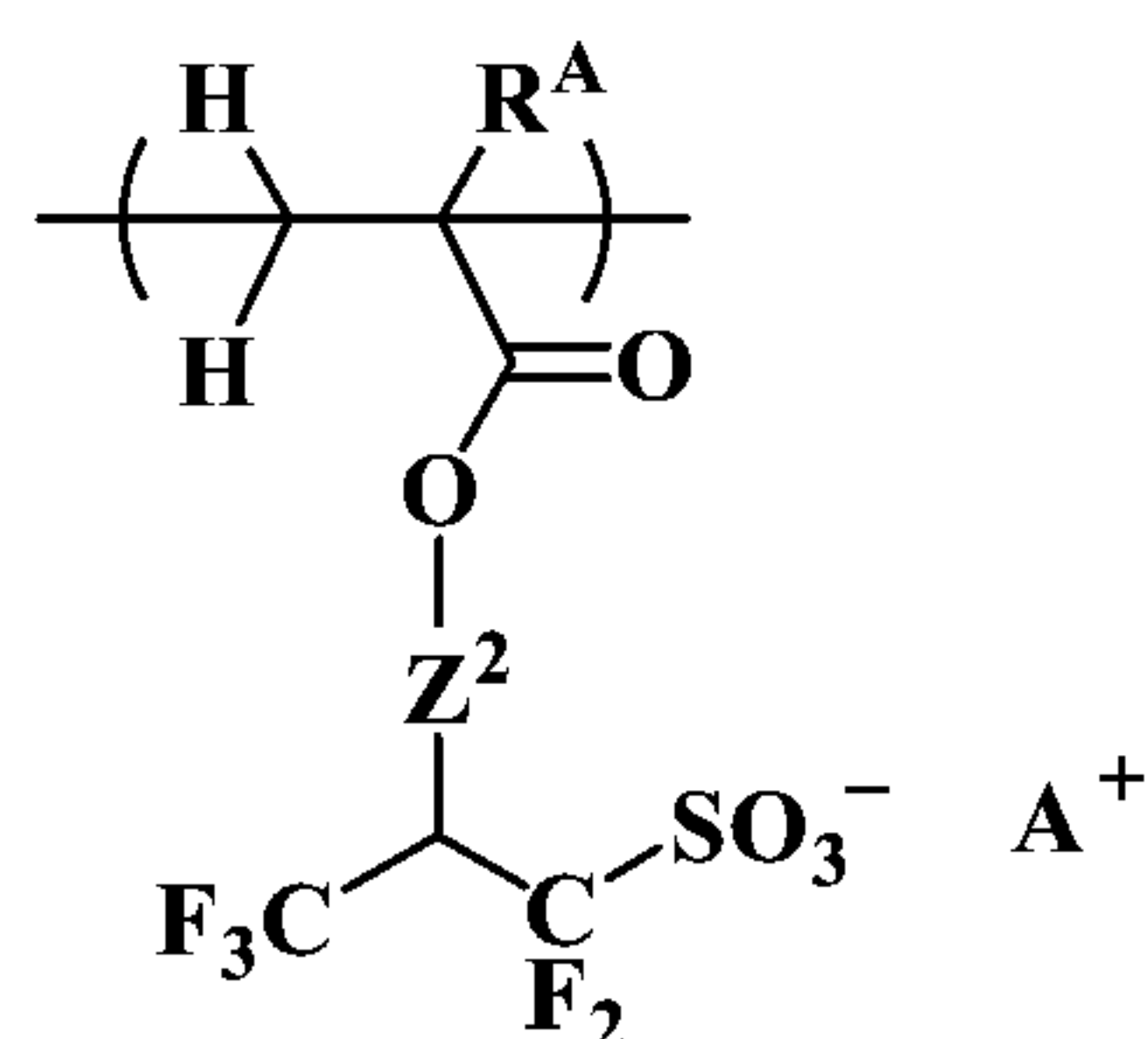
式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Y^A 為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基； m 為1或2。

【請求項8】

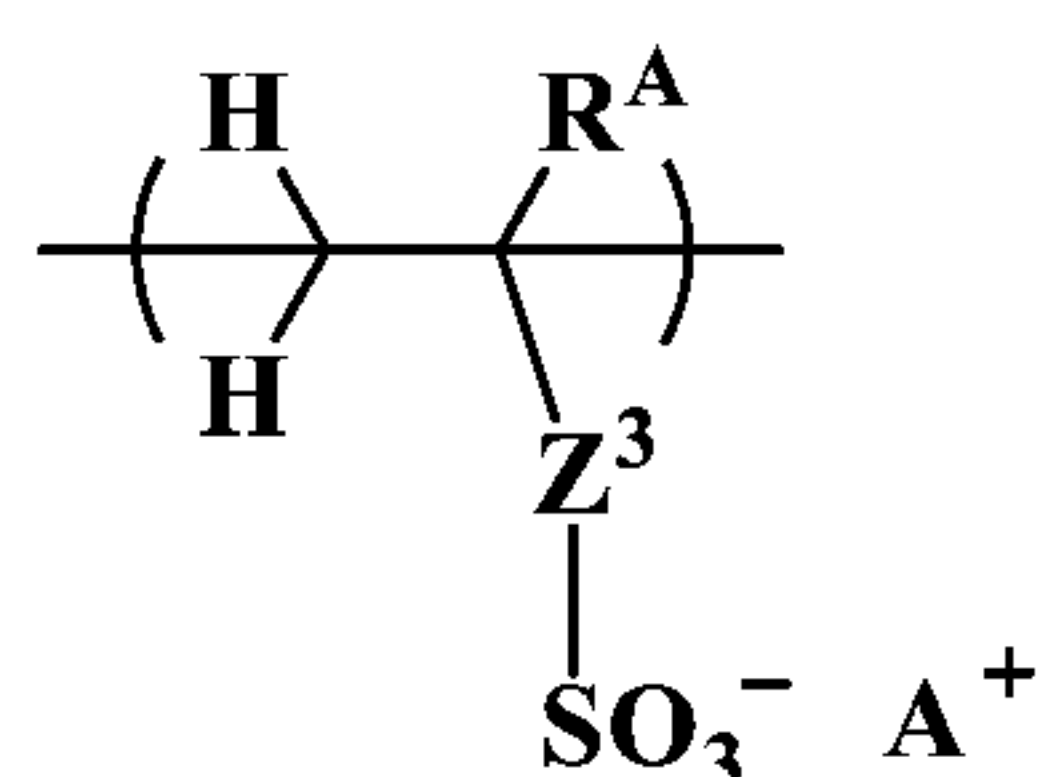
如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，其中，該基礎樹脂更含有選自下式(c1)～(c3)表示之重複單元中之至少1種；



(c1)



(c2)



(c3)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-Z^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{11}-$ ； Z^{11} 為碳數1～20之烷二基、碳數2～20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、或 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ； Z^{21} 為亦可含有雜原子之碳數1～20之2價烴基；

Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-\text{O}-Z^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{31}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{31}-$ ； Z^{31} 為碳數1～6之烷二基、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；

R^{21} 及 R^{22} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1～20之1價烴基； R^{21} 與 R^{22} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環；

M^- 為非親核性相對離子；

A^+ 為銨陽離子、銻陽離子或鏷陽離子。

【請求項9】

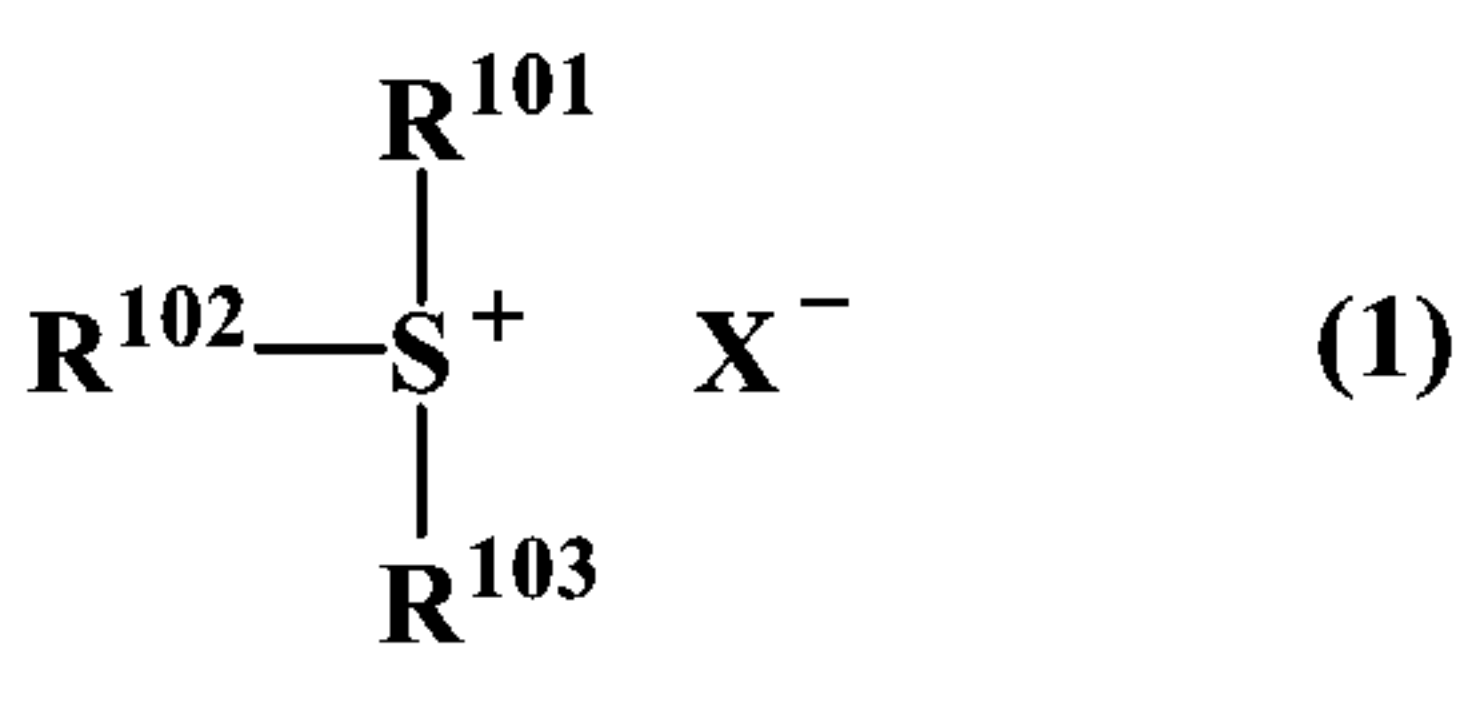
如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，更含有有機溶劑。

【請求項10】

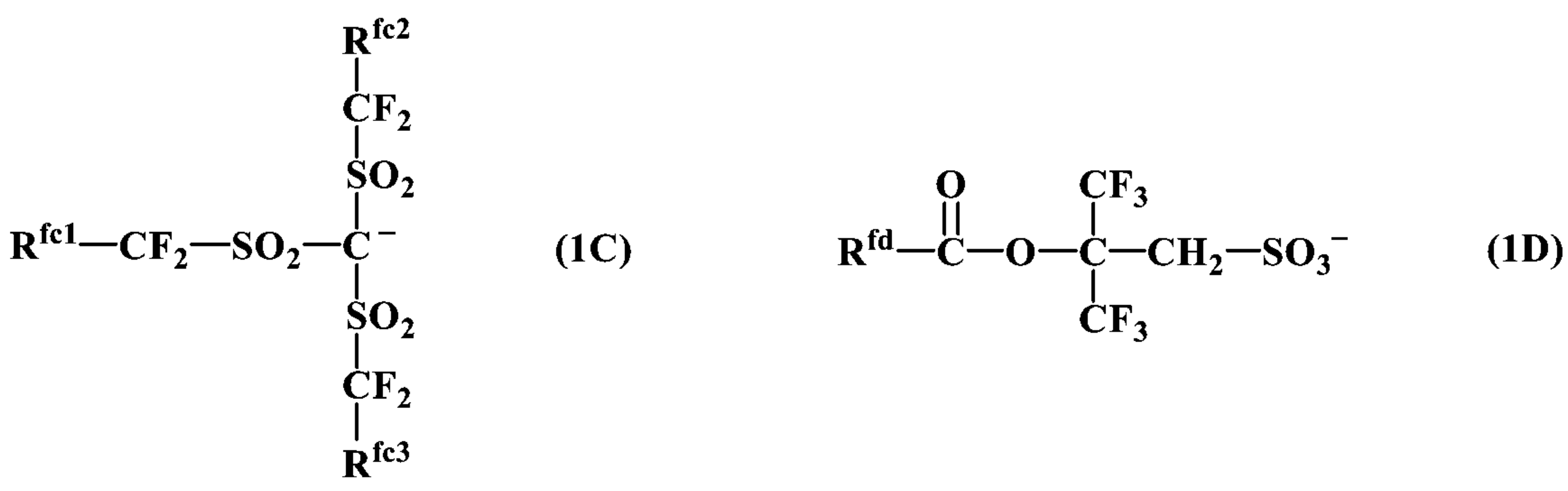
如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，更含有如申請專利範圍第5項之光酸產生劑以外之其他光酸產生劑。

【請求項11】

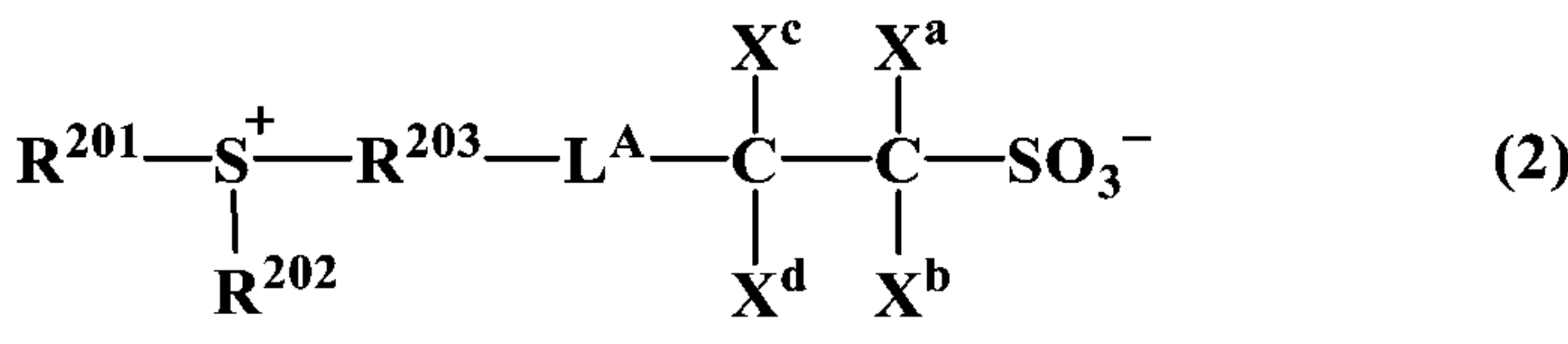
如請求項10之化學增幅光阻組成物，其中，該其他光酸產生劑以下式(1)或(2)表示；



式中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 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者亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環； X^{-} 為選自下式(1A)~(1D)之陰離子；



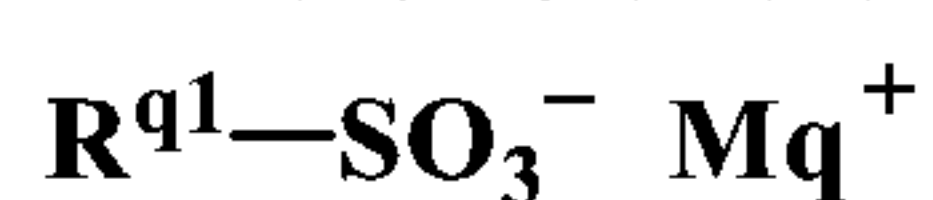
式中， R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基；又， R^{fb1} 與 R^{fb2} 、及 R^{fc1} 與 R^{fc2} 亦可彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子及此等間的原子一起形成環； R^{fd} 為亦可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基；



式中， 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者亦可彼此鍵結並和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，但 X^a 、 X^b 、 X^c 及 X^d 中之至少1者為氟原子或三氟甲基。

【請求項12】

如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，更含有下式(3)或(4)表示之化合物；



(3)



(4)

式中， R^{q1} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基，但磺基之 α 位之碳原子所鍵結的氫原子經氟原子或氟烷基取代者除外； R^{q2} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1～40之1價烴基； Mq^+ 為鎘陽離子。

【請求項13】

如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，更含有胺化合物。

【請求項14】

如請求項6或7之化學增幅光阻組成物，更含有不溶或難溶於水但可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。

【請求項15】

一種圖案形成方法，包含下列步驟：

使用如請求項6至14中任一項之化學增幅光阻組成物在基板上形成光阻膜；

將該光阻膜利用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束或極紫外線進行曝光；及

使用顯影液對該經曝光之光阻膜進行顯影。

【請求項16】

如請求項15之圖案形成方法，係使用鹼水溶液作為顯影液，使曝光部溶解，得到未曝光部不溶解的正型圖案。

【請求項17】

如請求項15之圖案形成方法，係使用有機溶劑作為顯影液，使未曝光部溶解，得到曝光部不溶解的負型圖案。

【請求項18】

如請求項17之圖案形成方法，其中，該有機溶劑係選自2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、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、苯基乙酸乙酯及乙酸2-苯基乙酯中之至少1種。

【請求項19】

如請求項15至18中任一項之圖案形成方法，其中，該曝光係將折射率1.0以上之液體插入在光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤式曝光。

【請求項20】

如請求項19之圖案形成方法，其中，在該光阻膜之上進一步形成保護膜，在該保護膜與投影透鏡之間插入該液體並進行浸潤式曝光。

【發明圖式】

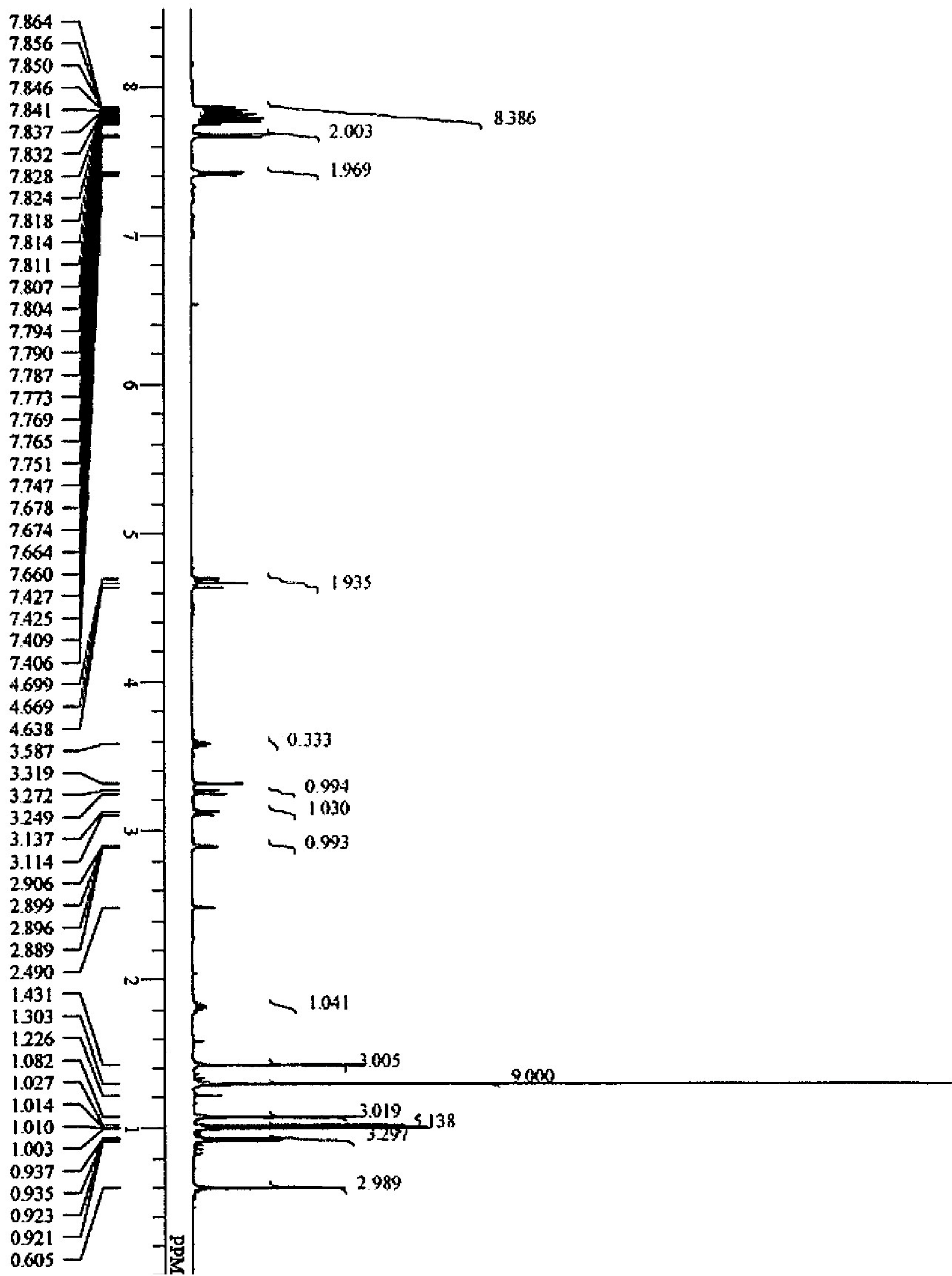


圖 1

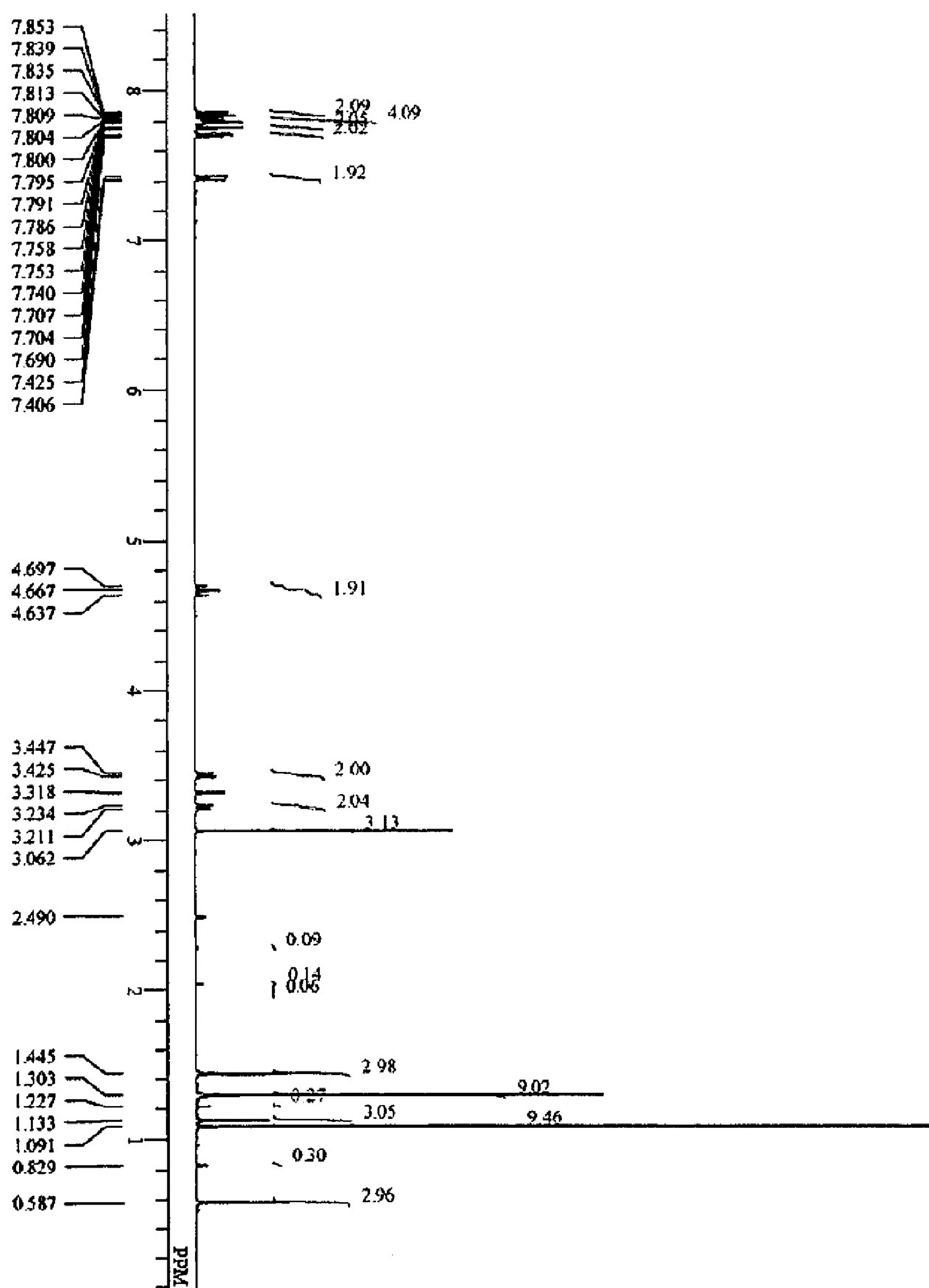


圖 2

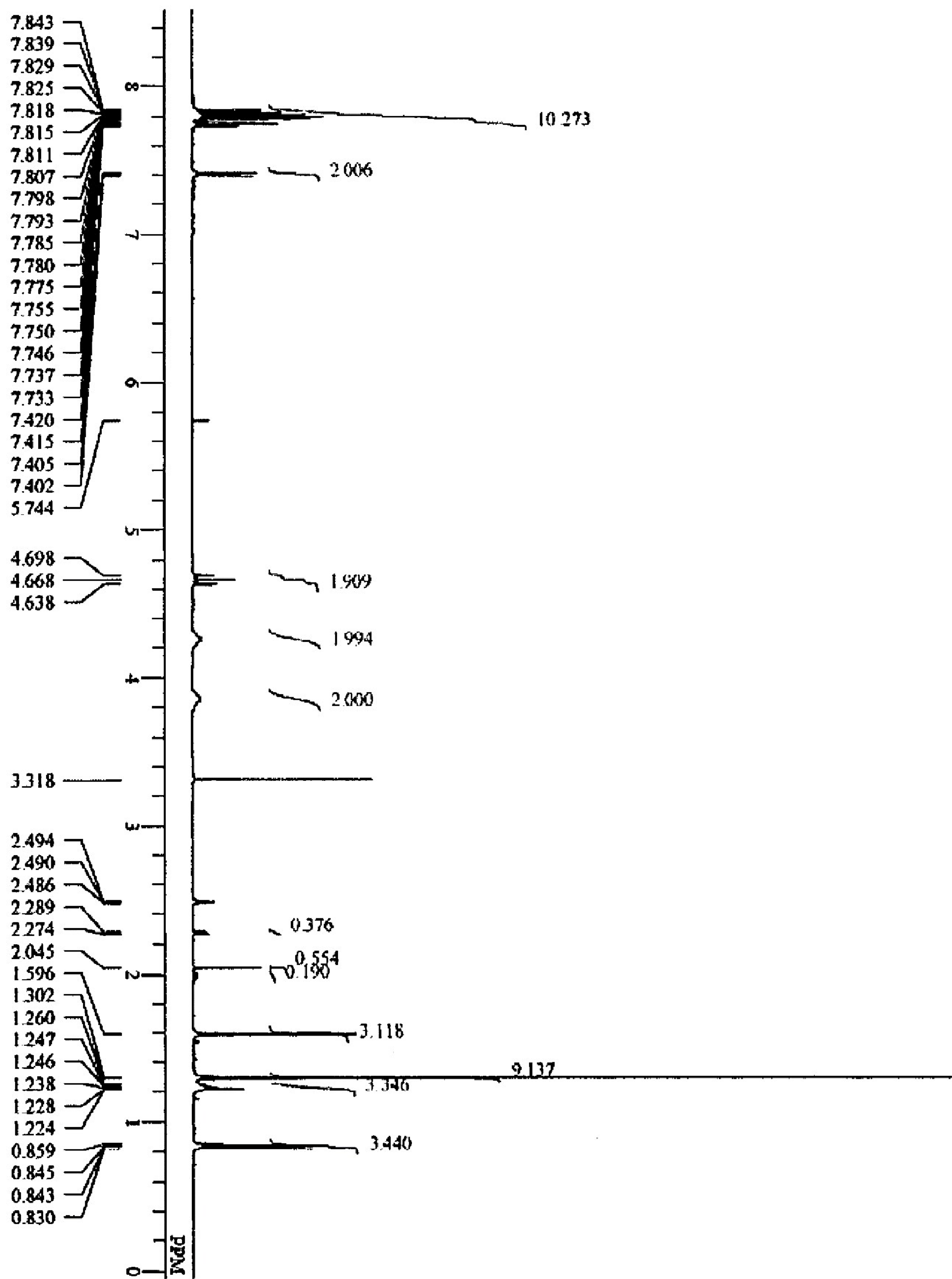


圖 3

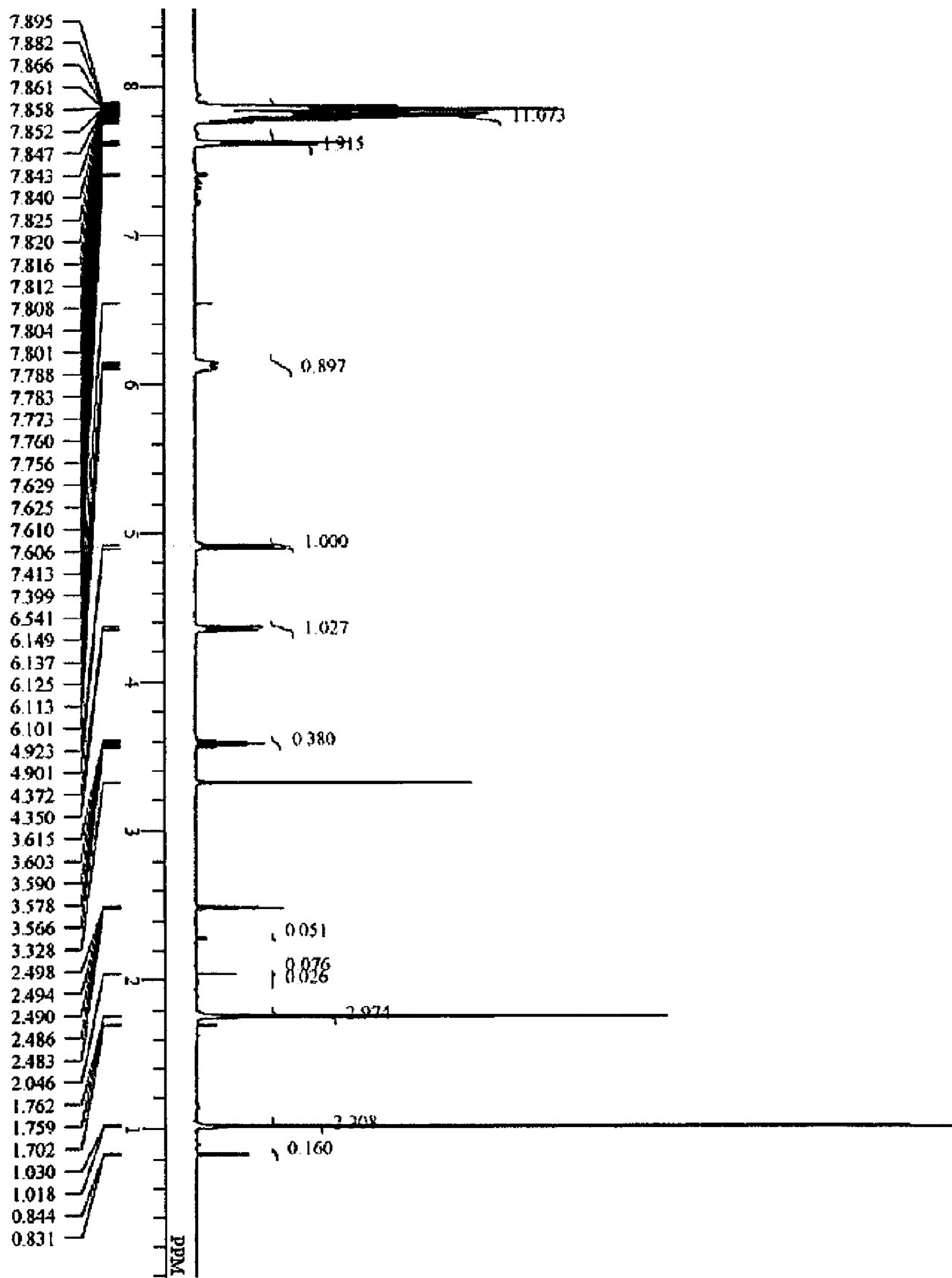


圖 4