



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I449687 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：100129773

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C381/12 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/23 日本

2010-185962

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：大澤洋一 OHSAWA, YOUICHI (JP)；提箸正義 SAGEHASHI, MASAYOSHI (JP)；
小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200707101A

JP 2004-341062A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：8 共 0 頁

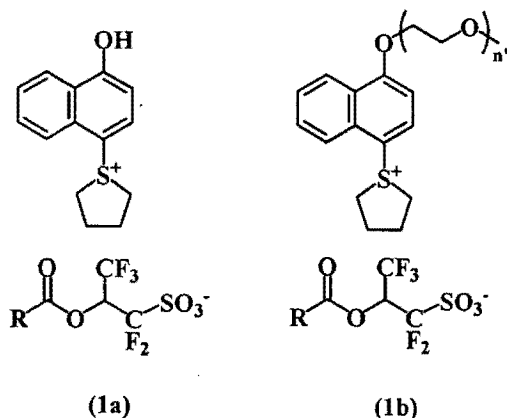
(54)名稱

銑鹽、光阻材料及圖案形成方法

SULFONIUM SALT, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

本發明係提供一種如下述通式(1a)或(1b)所示之銑鹽；



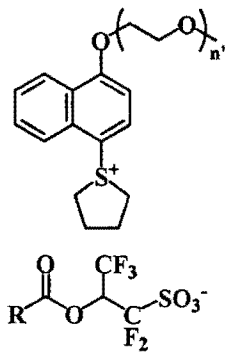
(式中，R 表示可包含雜原子之碳數 7 ~ 30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基，n' 表示 1 ~ 4 的整數。)

本發明的銑鹽，具有與通常的銑鹽不同之親水性高的酚性羥基或乙二醇鏈，在將與特定陰離子組合之本發明的銑鹽用於光阻材料時，對於浸液水之溶離亦少，而且圖案相依性(暗亮差)少，作為化學放大型光阻材料的光酸產生劑非常有用。

A sulfonium salt of a naphthylsulfonium cation having a hydrophilic phenolic hydroxyl group or ethylene glycol chain with a specific anion is provided. The sulfonium salt is used as a photoacid generator

The image displays two chemical structures. The top structure is a sulfonium salt consisting of a naphthalene ring system with a hydroxyl group (-OH) at the 1-position and a pentamethylthiopyran-5-yl cation at the 2-position. The bottom structure is a sulfonate ester, specifically a 2,2,2-trifluoroethyl sulfonate derivative, with the general formula $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-$.

(1a)



(1b)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於(1)具有羥基或乙二醇鏈之蔡基銻陽離子與特定陰離子的銻鹽、(2)含有該銻鹽的光阻材料、以及(3)使用該光阻材料的圖案形成方法。再者，本發明中，高能量射線係包含紫外線、遠紫外線、電子射線、EUV、X 射線、準分子雷射、 γ 射線、同步輻射。

【先前技術】

近年來伴隨 LSI 的高密度化與高速度化，在要求圖案規則之細微化中，吾人認為下一世代的細微加工技術之遠紫外線微影及真空紫外線微影有其可行性。其中，將 ArF 準分子雷射光作為光源的光微影，尤為 $0.13\mu\text{m}$ 以下之超細微加工中不可或缺的技術。

ArF 微影以 130nm 節點的元件製作部分地被使用為例，自 90nm 節點元件起成為主要的微影技術。次一 45nm 節點的微影技術，有人認為當初使用 F_2 雷射的 157nm 微影有其可行性，但由於諸多問題而使開發延遲，故藉由在投影透鏡與晶圓之間插入水、乙二醇、甘油等較空氣折射率高的液體，而可將投影透鏡之數值孔徑 (NA) 設計為 1.0 以上，且可達成高解析度的 ArF 浸液微影係受到重視 (例如，參照非專利文獻 1: Journal of photopolymer Science and Technology Vol.17, No.4, p587 (2004))，並居於實用階段。為了該浸液微影，故需要不容易在水中溶離的光阻材料。

ArF 微影中，為了防止精密且昂貴的光學系材料劣化，需要少量曝光量即可發揮充分的解析性之高感度的光阻材料，而作為實現之方法，一般而言，係選擇其各成分於波長 193nm 中之高透明者。例如基質樹脂，有人提出聚丙烯酸及其衍生物、降莢烯—馬來酸酐交替聚合物、聚降莢烯及開環置換聚合物、氫化開環置換聚合物等，於提高樹脂單體的透明性之方面，得到某種程度的成果。

再者，對於光酸產生劑亦有各種探討。ArF 化學放大型光阻

材料的光酸產生劑，一般係使用在光阻中之穩定性優異的三苯基銻鹽（專利文獻 1：日本特開 2007—145797 號公報）。然而，有於 ArF 曝光波長（193nm）之吸收變大，在光阻膜之透射率降低，有時解析性低的缺點。因此，以高感度、高解析性為目的而開發出 4—烷氧萘基—1—四氫噻吩鎰陽離子等（專利文獻 2：日本特許第 3632410 號公報），且亦揭示具有複數之酸不穩定基的樹脂等之組合的光阻組成物（專利文獻 3：日本特許第 3995575 號公報），但該萘基—1—四氫噻吩鎰，在易受到親核取代反應等之烷基銻鹽結構所致的光阻溶液中之穩定性低、密集圖案與孤立圖案之線寬、圖案形狀差係成為其問題。特別是在暗區、亮區之圖案形狀差係成為其問題。暗區，例如 10 個線與間距圖案之兩側為基體圖案的遮光區（正型光阻的情況下），亮區，例如 10 個線與間距圖案之兩側為寬廣的間距部之透射區（正型光阻的情況下）。線與間距圖案 10 個中之中央部的光學條件，維持暗區、亮區均同等而有暗區與亮區的圖案差，而成為問題。

[先前技術文件]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2007—145797 號公報

[專利文獻 2] 日本特許第 3632410 號公報

[專利文獻 3] 日本特許第 3995575 號公報

[非專利文獻]

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

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明有鑑於以上情事，故目的在於提供一種在將 ArF 準分子雷射光、EUV 等高能量射線作為光源的光微影中，解析性優異、圖案相依性（暗亮差）少的銻鹽、含有該銻鹽的光阻材料、以及使用該光阻材料的圖案形成方法。

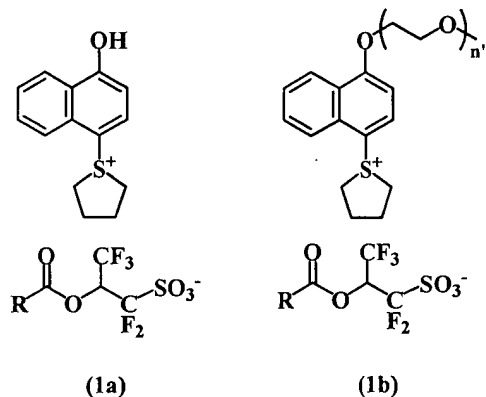
[解決問題之技術手段]

本案發明人為了達成前述目的而反覆仔細研究的結果發現：將以下述通式 (1a) 或 (1b) 表示之具有羥基或乙二醇鏈之萘基鎢陽離子與特定陰離子的鎢鹽作為光酸產生劑使用的光阻材料，其光阻的解析性佳，作為該光阻材料於精密的細微加工極為有效，進而完成本發明。

詳言之，本發明係提供一種下述鎢鹽、光阻材料及圖案形成方法。

[1]：

一種下述通式 (1a) 或 (1b) 所示之鎢鹽；



(式中，R 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基， n' 表示 1~4 的整數。)

[2]：

如[1]中以式 (1b) 表示的鎢鹽，其中， n' 為 2、3 或 4。

[3]：

一種化學放大型光阻材料，其特徵為：

包含如[1]或[2]記載之鎢鹽。

[4]：

一種化學放大正型光阻材料，其特徵為：

包含如[1]或[2]記載之鎢鹽。

[5]：

一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如[3]或[4]之光阻材料塗佈於基板上的步驟；

加熱處理後，介由光罩以高能量射線曝光的步驟；及
視需要而加熱處理後，使用顯影液顯影的步驟。

[6]：

一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如[3]或[4]之光阻材料塗佈於基板上的步驟；

加熱處理後，塗佈不溶於水而可溶於鹼性顯影液之保護膜的
步驟；

在該基板與投影透鏡之間插入水，並介由光罩以高能量射線
曝光的步驟；及

視需要而加熱處理後，使用顯影液顯影的步驟。

本發明的光阻材料亦可應用於浸液微影。浸液微影，在預烤
後之光阻膜與投影透鏡之間插入浸液媒體而曝光。在 ArF 浸液微
影中，主要使用純水作為浸液媒體。藉由與 NA 為 1.0 以上的投影
透鏡組合，而加速開發用以使 ArF 微影應用延長至 65nm 節點以
後的重要技術。

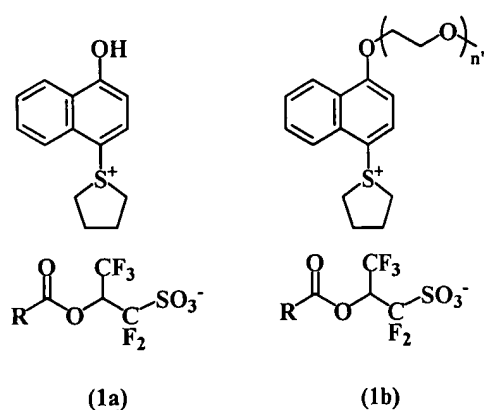
再者，本發明的光阻材料，可藉由種種的收縮方法而縮小顯
影後的圖案尺寸。例如，可藉由熱流、RELACS、SAFIRE、WASOOM
等已知的方法而收縮孔尺寸。特別是摻合聚合物 Tg 低的氫化
ROMP 聚合物（氫化環烯烴開環置換聚合物）等時，藉由熱流而
可有效地縮小孔尺寸。

[對照先前技術之功效]

本發明的銻鹽，具有與通常的銻鹽不同之親水性高的酚性羥
基或乙二醇鏈，在將與特定陰離子組合之本發明的銻鹽用於光阻
材料時，對於浸液水之溶離亦少，而且圖案相依性（暗亮差）少，
作為化學放大型光阻材料的光酸產生劑非常有用。

【實施方式】

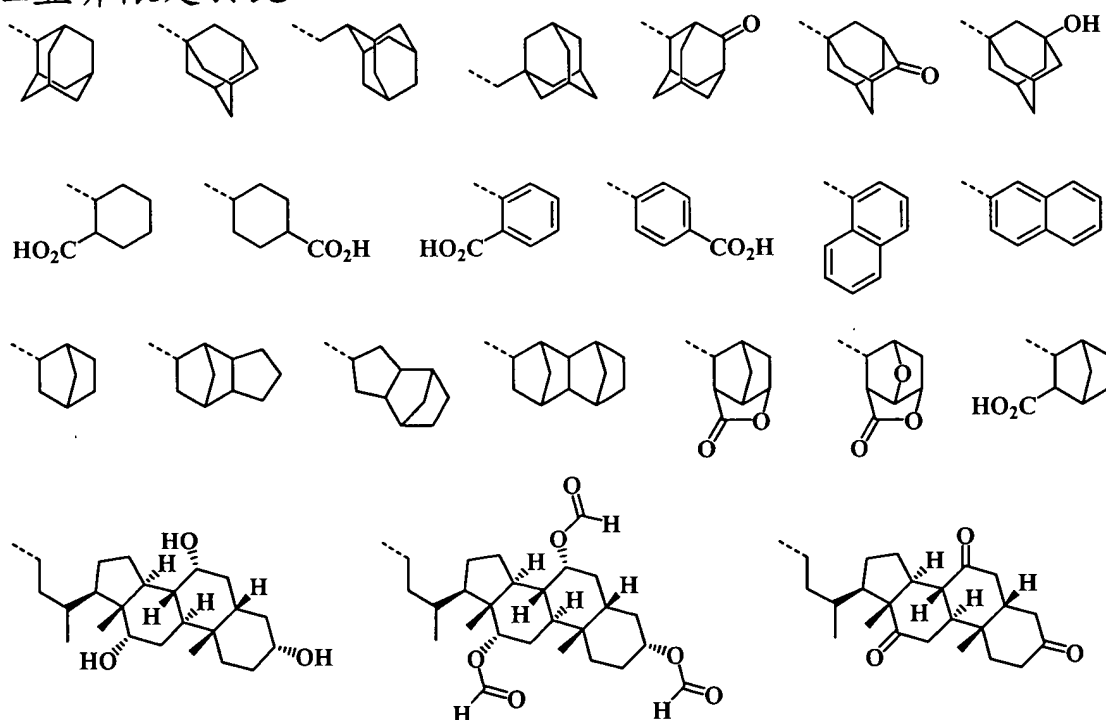
第一，本發明係提供一種以下述通式（1a）或（1b）表示的
銻鹽。



(式中，R 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基， n' 表示 1~4 的整數。)

以下詳述以通式 (1a) 或 (1b) 表示的銻鹽。

該式 (1a) 或 (1b) 中，R 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基，具體而言，可示列出下述者，但並非限定於此。



(式中，虛線表示鍵結手。)

n' 表示 1~4 的整數。較理想之樣態為 2、3 或 4。

該通式 (1a) 的銻陽離子之合成方法係為公知，可於甲醇中藉由利用 1-萘酚與四亞甲基亞砷之氯化氫氣體的反應合成。通式 (1b) 的銻陽離子之合成亦可藉由公知的方法合成。 $n' = 1$ 時，

具體而言，係使 2-甲氧基乙基氯與 1-萘酚於鹼性條件下反應，合成 1-(2-甲氧乙氧基)萘。接著，將其與四亞甲基亞砷於五氧化二磷／甲磺酸溶液中合成鎢陽離子。 n' 為 2~4 時，亦可藉由使用對應的取代烷基鹵化物等而合成。

以通式 (1a) 或 (1b) 表示的鎢鹽之陰離子，亦可參考日本特開 2007-145797 號公報或日本特開 2008-299069 號公報而合成。

該陽離子與陰離子的離子交換反應可藉由單獨使用二氯甲烷、乙酸乙酯、甲基異丁基酮、甲醇、乙醇、乙腈等之有機溶劑或並用水而進行。

第二，本發明係提供一種化學放大正型光阻材料，其特徵為：含有以該通式 (1a) 或 (1b) 表示的鎢鹽作為光酸產生劑。

在此之本發明的光阻材料為含有下述者作為特徵的化學放大正型光阻材料，

(A) 該光酸產生劑 (亦即，以式 (1a) 或 (1b) 表示的鎢鹽)、

(B) 有機溶劑、

(C) 由於酸的作用而對於鹼性顯影液之溶解性改變的基質樹脂、

視需要可含有：

(D) 淬滅劑、

並視需要可含有：

(S) 不溶或難溶於水而可溶於鹼性顯影液的界面活性劑、以及／或是不溶或難溶於水及鹼性顯影液的界面活性劑、

且視需要可含有：

(E) 該光酸產生劑以外的光酸產生劑、

並視需要可含有：

(F) 有機酸衍生物以及／或是氟化醇類、

且視需要可含有：

(G) 重量平均分子量 3,000 以下的抗溶解劑；

或者，本發明的光阻材料為含有下述者作為特徵的化學放大

負型光阻材料。

(A) 該光酸產生劑 (亦即, 以式 (1a) 或 (1b) 表示的鎢鹽)、

(B) 有機溶劑、

(C') 係為鹼可溶性樹脂, 藉由交聯劑而難溶於鹼的基質樹脂、

(H) 藉由酸而交聯的交聯劑、

視需要可含有:

(D) 淬滅劑、

並視需要可含有:

(S) 不溶或難溶於水而可溶於鹼性顯影液的界面活性劑、以及/或是不溶或難溶於水及鹼性顯影液的界面活性劑、

且視需要可含有:

(E) 該光酸產生劑以外的光酸產生劑。

本發明之 (A) 成分的光酸產生劑係如上所述, 但相對於光阻材料中的基質樹脂 100 份 (質量份、以下相同), 其摻含量為 0.1 ~ 40 份, 特別是 1 ~ 20 份。

本發明所使用之 (B) 成分有機溶劑、(C) 由於酸的作用而對於鹼性顯影液之溶解性改變的基質樹脂、(D) 淬滅劑、(S) 不溶或難溶於水而可溶於鹼性顯影液的界面活性劑、以及/或是不溶或難溶於水及鹼性顯影液的界面活性劑、(E) 該光酸產生劑以外的光酸產生劑、(F) 有機酸衍生物以及/或是氟化醇類、(G) 重量平均分子量 3,000 以下的抗溶解劑、(C') 係為鹼可溶性樹脂, 藉由交聯劑而難溶於鹼的基質樹脂、(H) 藉由酸而交聯的交聯劑等之細節, 係詳細記載於日本特開 2009-269953 號公報等。

(B) 成分有機溶劑之中, 尤能適用光阻成分中之酸產生劑的溶解性最佳之二乙二醇二甲醚、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚醋酸酯、環己酮、4-丁內酯及其混合溶劑。

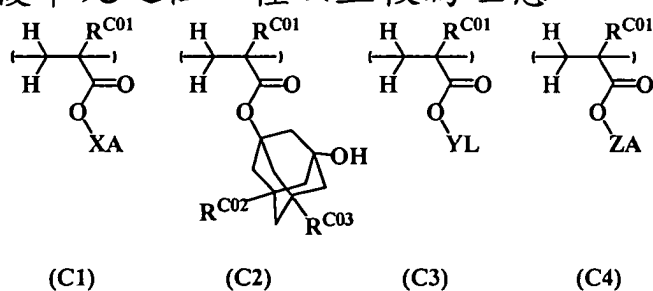
相對於基質樹脂 100 份, 有機溶劑的使用量為 200 ~ 5,000 份, 特別是 400 ~ 3,000 份最合適。

(C) 成分的基質樹脂, 可使用記載於該日本特開 2009-

269953 號公報者。酸不穩定基，較理想之樣態為使用記載於該公報的酸不穩定基定義之 (L3) 或 (L4)。作為樹脂，使用聚甲基丙烯酸酯較為理想，且基質樹脂不限於 1 種，可添加 2 種以上。藉由使用複數種而可調整光阻材料的性能。

更進一步敘述的話，本發明所使用之 (C) 成分或是 (C') 成分的基質樹脂，作為 KrF 準分子雷射光阻材料用，可舉出多羥基苯乙烯 (PHS) 以及 PHS 與苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、其他聚合性烯烴化合物等之共聚合物；作為 ArF 準分子雷射光阻材料用，可舉出聚(甲基)丙烯酸酯系、環烯烴與馬來酸酐的交替共聚合系、以及更包含乙烯醚類或(甲基)丙烯酸酯的共聚合系、聚降莖烯系、環烯烴開環置換聚合系、氫化環烯烴開環置換聚合物等；作為 F₂ 準分子雷射光阻材料用，可舉出該 KrF、ArF 用聚合物的氟取代物等，但並不限定於該等聚合系聚合物。基質樹脂可單獨使用或混合 2 種以上而使用。正型光阻材料的情況中，一般而言有以下情況：藉由以酸不穩定基取代酚或羧基、或是氟化烷醇之羥基而降低未曝光部的溶解速度。

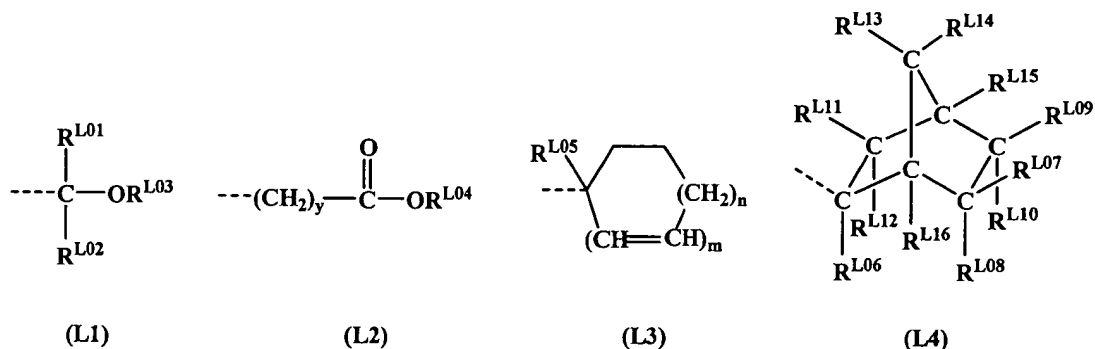
該情況中，本發明所使用的 (C) 成分，除了以下述通式 (C1) 表示的酸不穩定基以外，係包含以下述通式 (C2) ~ (C4) 表示的重複單元之任一種以上較為理想。



(式中，R^{C01} 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R^{C02} 及 R^{C03} 各別獨立地表示氫原子或羥基。XA 表示酸不穩定基。YL 表示具有內酯結構的取代基。ZA 表示氫原子、碳數 1~15 的氟烷基、或是碳數 1~15 之含有氟代醇的取代基。)

含有以該通式 (C1) 表示之重複單元的聚合物，藉由酸的作用分解而產生羧酸，並供給成為鹼可溶性的聚合物。可使用種種

酸不穩定基 XA，具體而言，可舉出以下述通式 (L1) ~ (L4) 所示的基、碳數 4~20，較理想之樣態為碳數 4~15 的三級烷基，各烷基各別可舉出碳數 1~6 的三烷矽基、碳數 4~20 的氧代烷基等。



在此之虛線表示鍵結手（以下相同）。

再者，式 (L1) 中， R^{L01} 、 R^{L02} 表示氫原子、或是碳數 1~18，較理想之樣態為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基。 R^{L03} 表示碳數 1~18，較理想之樣態為碳數 1~10 之可具有氧原子等之雜原子的 1 價烴基，且可舉出直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，該等一部分氫原子被羥基、烷氧基、氧基、胺基、烷胺基等取代者。 R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子或氧原子一起形成環；形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 中之關於環形成的基係各別表示碳數 1~18，較理想之樣態為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀的伸烷基。

在式 (L2) 中， R^{L04} 表示碳數 4~20，較理想之樣態為碳數 4~15 的三級烷基，各烷基各別表示碳數 1~6 的三烷矽基、碳數 4~20 的氧代烷基或是以該通式 (L1) 表示的基。 y 為 0~6 的整數。

在式 (L3) 中， R^{L05} 表示碳數 1~8 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、或是碳數 6~20 之可被取代的芳基。 m 為 0 或 1， n 為 0、1、2、3 中之任一者，且為滿足 $2m+n=2$ 或 3 的數。

在式 (L4) 中， R^{L06} 表示碳數 1~8 之可被取代的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、或是碳數 6~20 之可被取代的芳基。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 各別獨立地表示氫原子或碳數 1~15 的 1 價烴基。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 中之 2 個可相互鍵結，並與該等鍵結的碳原子一起形成環（例如，

R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等)，該情況中，關於其鍵結者係表示碳數 1~15 的 2 價烴基，具體而言，可示列出自該 1 價烴基所示列者中，除去 1 個氫原子者等。再者， $R^{L07} \sim R^{L16}$ 亦可與鍵結於鄰接的碳者直接鍵結，並形成雙鍵（例如， R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等）。

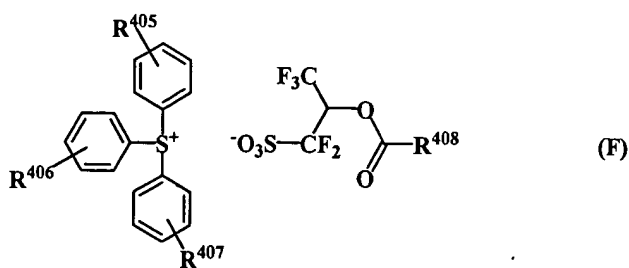
(D)成分的淬滅劑宜為可抑制因為光酸產生劑產生的酸等擴散至光阻膜中時的擴散速度之化合物，且根據摻合如前述之淬滅劑，除了光阻感度之調整變容易以外，更可抑制在光阻膜中之酸的擴散速度而提高解析度、抑制曝光後之感度變化、減少基板或環境相依性、增加曝光限度或圖案輪廓等。

如前述的淬滅劑，宜使用第一級、第二級、第三級脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類、銨鹽類等。

該情況中，由於親核性高的化合物或鹼性過強的化合物會與本發明的銻鹽反應，故不適合。宜舉出將 1 級或 2 級胺 tBOC（第三丁氧羰基）保護化的化合物。而且，尤能適用記載於日本特開 2007-298569 號公報、日本特開 2010-20204 號公報等之化合物。

再者，該等淬滅劑可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用，其摻合量相對於基質樹脂 100 份，係為 0.001~8 份，且尤以 0.01~4 份較為理想。摻合量少於 0.001 份時，無摻合效果，而超過 8 份時，有感度下降過多的情況。

添加 (E) 成分的光酸產生劑時，只要是藉由高能量射線照射而產生酸的化合物均可。作為適合的光酸產生劑，有銻鹽、鎂鹽、N-磺醯基氧二甲醯亞胺、肟-O-芳基磺酸鹽型酸產生劑等，且可使用以記載於日本特開 2009-269953 號公報之 (F-1) (下述的 (F)) 定義的化合物等。



在此之式中， R^{405} 、 R^{406} 、 R^{407} 各別獨立地表示氫原子、或是可包含雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基，特別是烷基或烷氧基；可包含雜原子的烴基，具體而言，可示列出甲基、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、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、以及在該等基之任意的碳—碳鍵結間插入—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—NH—、—C(=O)—、—C(=O)O—、—C(=O)NH—等之雜原子團的基、任意的氫原子取代為—OH、—NH₂、—CHO、—CO₂H 等之官能基的基。 R^{408} 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基。

再者，由於有損及本化合物之穩定性的可能性，故不適合使用三苯基鎂=4-甲苯磺酸鹽或三苯基鎂=10-樟腦磺酸鹽等之未被氟取代的烷磺酸或芳基磺酸。較理想之樣態為以記載於日本特開 2009-269953 號公報的 (F-1) 定義的化合物以及鹽亞胺磺酸鹽、脞磺酸鹽等之非鎂鹽系光酸產生劑。

本發明的化學放大型光阻材料之作為 (E) 成分添加的光酸產生劑之添加量，只要在不妨礙本發明之效果的範圍均可，而相對於光阻材料中之基質樹脂 100 質量份，係為 0~40 質量份，較理想之樣態為 0.1~40 份，更理想之樣態為 0.1~20 份。當 (E) 成分之光酸產生劑的比例過多時，有引起解析性劣化、或顯影/光阻剝離時之異物的問題之可能性。該 (E) 成分的光酸產生劑，可單獨使用亦可混合 2 種以上而使用。而且，使用曝光波長之透射率低的光酸產生劑，根據其添加量亦可控制光阻膜中的透射率。

再者，亦可於本發明的光阻材料添加藉由酸而分解並產生酸

的化合物(酸增殖化合物)。關於該等化合物，可參照日本特開 2009—269953 號公報。

本發明的光阻材料之酸增殖化合物的添加量，相對於光阻材料中的基質樹脂 100 份，係為 2 份以下，較理想之樣態為 1 份以下。當添加量過多時，係難於控制擴散，並引起解析性之劣化、圖案形狀之劣化。

可任意添加作為 (F) 成分的有機酸衍生物、(G) 成分之重量平均分子量 3,000 以下的化合物 (抗溶解劑)，但係與上述各成分同樣地參照記載於日本特開 2009—269953 號公報的化合物。

再者，負光阻材料用之 (C') 成分的基質樹脂以及 (H) 成分之利用酸的作用形成交聯結構的酸交聯劑，亦與上述各成分同樣地參照記載於日本特開 2009—269953 號公報的化合物。

在本發明的化學放大型光阻材料中，可添加界面活性劑 (S) 成分，且其亦可參照記載於日本特開 2009—269953 號公報的 (E) 定義成分。再者，亦可參照日本特開 2008—122932 號公報、日本特開 2010—134012 號公報、日本特開 2010—107695 號公報、日本特開 2009—276363 號公報、2009—192784 號公報、2009—191151 號公報、日本特開 2009—98638 號公報，且可使用通常的界面活性劑以及鹼可溶型界面活性劑。

該高分子型之界面活性劑的添加量，相對於光阻材料的基質樹脂 100 份，在 0.001~20 份的範圍，較理想之樣態為 0.01~10 份。該等係詳見於日本特開 2007—297590 號公報。

第三，本發明係提供一種使用該光阻材料的圖案形成方法。

欲使用本發明的光阻材料形成圖案，可採用公知的微影技術而進行，例如，在積體電路製造用的基板 (Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)、或是遮罩電路製造用的基板 (Cr、CrO、CrON、MoSi 等)，以旋轉塗佈等之方法塗佈，俾使膜厚成為 0.05~2.0 μm ，並使其於加熱板上在 60~150°C 預烤 1~10 分鐘，較理想之樣態為在 80~140°C 預烤 1~5 分鐘。接著，將用以形成目的之圖案的遮罩罩蓋於該光阻膜上，照射遠

紫外線、準分子雷射、X 射線等高能量射線或電子射線，俾使曝光量為 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較理想之樣態為 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。或者，不介由用以圖案形成的遮罩，直接進行電子射線描繪。曝光除了通常曝光法以外，視情況亦可使用在遮罩與光阻之間進行浸液之浸液(Immersion)法。該情況中亦可使用不溶於水的保護膜。其次，在加熱板上，於 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 進行 $1\sim 5$ 分鐘，較理想之樣態為於 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 進行 $1\sim 3$ 分鐘的曝光後烘烤(PEB)。再者，使用 $0.1\sim 5$ 質量%，較理想之樣態為 $2\sim 3$ 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼性水溶液之顯影液，於 $0.1\sim 3$ 分鐘，較理想之樣態為 $0.5\sim 2$ 分鐘，藉由浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法而顯影，在基板上形成目的圖案。又，本發明之光阻材料，特別是在高能量射線之中，尤以利用 $250\sim 190\text{nm}$ 之遠紫外線或準分子雷射、X 射線及電子射線進行微細圖案化最為理想。而且，該範圍超出上限或下限時，有時無法得到目的圖案。

上述之不溶於水的保護膜係用於防止來自光阻膜的溶出物、提升膜表面之滑水性，而使用大致分為 2 種。1 種為藉由不溶解光阻膜之有機溶劑，在鹼顯影前必需剝離之有機溶劑剝離型，另 1 種為對鹼性顯影液為可溶，且於光阻膜可溶部之除去，同時除去保護膜的鹼可溶型。

後者，特別是將不溶於水而可溶於鹼性顯影液之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的高分子化合物作為基質，且溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、及該等之混合溶劑的材料較為理想。

上述之不溶於水而可溶於鹼性顯影液的界面活性劑，亦可為溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、或該等之混合溶劑的材料。

再者，圖案形成方法之方法，可於光阻膜形成後，藉由進行純水沖洗(post soak)，而萃取來自膜表面之酸產生劑等，或進行微粒的流洗，亦可於曝光後進行將膜上殘留的水除去之沖洗(post soak)。

[實施例]

以下表示合成例、實施例及比較例，並具體地說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。

[合成例 1]4-羥基萘基-1-四氫噻吩鎗氯之合成

使 1-萘酚 10g (0.069 莫耳)、四亞甲基亞砷 7.2g (0.069 莫耳) 溶解於甲醇 50g，並冷卻至 -16°C 。在不超過 20°C 的溫度下供給氯化氫的過剩量。使氫形成氣泡，在趕出過剩量的氯化氫氣體後濃縮反應液，並添加水及二異丙醚而分離水層。得到 4-羥基萘基-1-四氫噻吩鎗氯水溶液。前述不需進行更進一步的分離操作，係維持水溶液的樣態而使用於下一反應。

[合成例 2]4-羥基萘基-1-四氫噻吩鎗 2-(金剛烷-1-羧氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽 (PAG-1) 之合成

混合依據記載於日本特開 2007-145797 號公報的配方合成的 1,1,3,3,3-五氟-2-(金剛烷-1-羧氧基)丙烷磺酸鈉水溶液 (0.021 莫耳相當) 與以合成例 1 調製的 4-羥基萘基-1-四氫噻吩鎗氯水溶液 (0.023 莫耳相當)，並使用二氯甲烷 100g 與甲基異丁基酮 50g 進行萃取。水洗有機層，在將溶劑減壓餾去後加入異丙醚使其結晶化，並過濾、乾燥而得到目的物 (白色結晶 6.2g、產率 43%)。

以下表示得到之目的物的光譜數據。核磁共振光譜 (^1H -NMR、 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6) 的結果係示於圖 1 及圖 2。再者，在 ^1H -NMR 中觀測到微量的殘留溶劑 (二異丙醚、甲基異丁基酮)。又，在 ^{19}F -NMR 中觀測到微量的雜質，但如記載於日本特開 2007-145797 號公報所述，其為由目的物的陰離子脫離氯化氫者。

紅外線吸收光譜 (IR (KBr); cm^{-1})

3133、2933、2908、2855、1755、1572、1370、1352、1269、1213、1184、1168、1103、1088、1075、990、760、641

[合成例 3]1-(2-甲氧乙氧基)-萘之合成

將 1-萘酚 50.0g (0.347 莫耳)、2-甲氧基乙基氯 34.4g (0.364

莫耳)、氫氧化鈉 14.6g (0.364 莫耳)、碘化鈉 2.6g (0.017 莫耳) 溶解於乙醇 100g，並於 80°C 進行加熱攪拌 8 小時。在冷卻後加入水 100g 與甲苯 200g 分離有機層，以 5 質量% 氫氧化鈉水溶液 100g 清洗 5 次。接著，在以水 100g 清洗 4 次後濃縮有機層，得到油狀物 45g。將其減壓蒸餾 (110°C / 13Pa)，得到目的物 41g (產率 58%)。

[合成例 4] 4-(2-甲氧乙氧基) 萘-1-四氫噻吩鎗 2-(金剛烷-1-羧氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽 (PAG-2) 之合成

使合成例 3 之 1-(2-甲氧乙氧基)-萘 5.0g (0.024 莫耳) 分散於 Aldrich 公司製 Eaton's 試藥 (五氧化二磷-甲磺酸溶液) 10g，並滴加混合四亞甲基亞砷 5.1g (0.049 莫耳)。在室溫下進行熟成一晚，添加水 30g 與二異丙醚 30g 分離水層。將水層再度以二異丙醚 30g 清洗，並於該水溶液中加入依據記載於日本特開 2007-145797 號公報的配方合成的 1,1,3,3,3-五氟-2-(金剛烷-1-羧氧基) 丙烷磺酸鈉水溶液 (0.007 莫耳相當)，使用二氯甲烷 50g 進行 2 次萃取。水洗有機層，在將溶劑減壓餾去後加入異丙醚使其結晶化，並過濾、乾燥而得到目的物 (白色結晶 7.9g、產率 94%)。

以下表示得到之目的物的光譜數據。核磁共振光譜 (^1H -NMR、 ^{19}F -NMR / DMSO- d_6) 的結果係示於圖 3 及圖 4。再者，在 ^1H -NMR 中觀測到微量的殘留溶劑 (二異丙醚)。

紅外線吸收光譜 (IR (KBr); cm^{-1})

1744、1452、1375、1337、1314、1263、1212、1199、1062、961、942、767、742、692

[合成例 5] 1-(2-(2-甲氧乙氧基) 乙氧基)-萘之合成

使 1-萘酚 21.6g (0.15 莫耳)、2-(2-甲氧乙氧基) 乙基=4-甲苯磺酸鹽 27.4g (0.1 莫耳) 與碳酸鉀 20.7g (0.15 莫耳) 分散於二甲亞砷 110g，並於 80°C 進行加熱攪拌 3 小時。在冷卻後加入水 200g 與甲苯 200g 分離有機層，以水 50g 清洗 2 次，2.5 質量

% 氫氧化鈉水溶液 50g 清洗 5 次。接著，在以水 100g 清洗 4 次後濃縮有機層，得到油狀物 21g。將其減壓蒸餾 ($120^{\circ}\text{C}/0.06\text{Torr}$)，得到目的物 18.6g (產率 75%)。

[合成例 6] 4-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)萘-1-四氫噻吩鎘 2-(金剛烷-1-羧氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽 (PAG-3) 之合成

使合成例 5 的 1-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)-萘 7.4g (0.03 莫耳) 分散於 Aldrich 公司製 Eaton's 試藥 (五氧化二磷-甲磺酸溶液) 15g，並滴加混合四亞甲基亞砷 3.1g (0.03 莫耳)。在室溫下進行熟成一晚，添加水 30g 與二異丙醚 30g 分離水層。將水層再度以二異丙醚 30g 清洗，並於該水溶液中加入依據記載於日本特開 2010-113209 號公報的配方合成的三乙銨=1,1,3,3,3-五氟-2-(金剛烷-1-羧氧基)丙烷磺酸鹽 (0.015 莫耳相當)，使用二氯甲烷 50g 進行 2 次萃取。水洗有機層，在將溶劑減壓餾去後以矽凝膠管柱層析 (溶離液：二氯甲烷-甲醇) 進行精製。接著，溶解於二氯甲烷，在進行水洗後進行溶劑去除、減壓乾燥而得到作為油狀物的目的物 4.7g (產率 72%)。

以下表示得到之目的物的光譜數據。核磁共振光譜 (^1H -NMR、 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6) 的結果係示於圖 5 及圖 6。再者，在 ^1H -NMR 中觀測到微量的殘留溶劑 (二異丙醚、甲基異丁基酮等)。

紅外線吸收光譜 (IR (KBr); cm^{-1})

2908、2854、1754、1571、1509、1454、1373、1328、1268、1248、1216、1183、1164、1139、1103、1089、991、641

[合成例 7] 1-(2-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)乙氧基)-萘之合成

使三乙二醇單甲醚 82.1g (0.5 莫耳)、吡啶 47.5g (0.5 莫耳) 分散於甲苯 240g，並於冰冷下滴加亞硫酸氯 71.3g (0.6 莫耳)。接著，將反應液於 60°C 加熱攪拌 1 小時，於 80°C 加熱攪拌 2 小時，並進行熟成。在反應液中添加水 50g 進行分液，分離有機層。以

乙酸乙酯 50g 分離水層，在與之前的有機層混合後以飽和氯化鈉水溶液 30g 進行 2 次清洗。濃縮有機層並進行減壓蒸餾，得到中間產物的 2-（2-（2-甲氧乙氧基）乙氧基）氯乙烷 82g（產率 92%）。其次，使其與合成例 4 同樣地與 1-萘酚反應，得到目的之 1-（2-（2-（2-甲氧乙氧基）乙氧基）乙氧基）-萘。

[合成例 8]4-（2-（2-（2-甲氧乙氧基）乙氧基）乙氧基）-萘-1-四氫噻吩鎗 2-（金剛烷-1-羧氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽（PAG-4）之合成

使合成例 7 的 1-（2-（2-（2-甲氧乙氧基）乙氧基）乙氧基）-萘 8.1g（0.03 莫耳）分散於 Aldrich 公司製 Eaton's 試藥（五氧化二磷-甲磺酸溶液）17.4g，並滴加混合四亞甲基亞砷 3.1g（0.03 莫耳）。在室溫下進行熟成一晚，添加水 100g 與二異丙醚 30g 分離水層。將水層再度以二異丙醚 30g 清洗，並於該水溶液中加入依據記載於日本特開 2010-113209 號公報的配方合成的苯甲基三甲基銨=1,1,3,3,3-五氟-2-（金剛烷-1-羧氧基）丙烷磺酸鹽（0.015 莫耳相當），使用甲基異丁基酮 80g 進行萃取。水洗有機層，在將溶劑減壓餾去後以矽凝膠管柱層析（溶離液：二氯甲烷-甲醇）進行精製。接著，溶解於二氯甲烷-甲基異丁基酮，在進行水洗後去除溶劑，並於以二異丙醚清洗濃縮物以及傾析（decantation）後進行減壓乾燥而得到作為油狀物的目的物（9.2g、產率 80%）。

以下表示得到之目的物的光譜數據。核磁共振光譜（ ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6 ）的結果係示於圖 7 及圖 8。再者，在 ^1H -NMR 中觀測到微量的殘留溶劑（二異丙醚、甲基異丁基酮、二氯甲烷、水）與微量的苯甲基三甲基銨陽離子。

紅外線吸收光譜（IR（NaCl）； cm^{-1} ）

2908、2855、1754、1588、1571、1509、1453、1428、1374、1324、1267、1247、1217、1184、1164、1090、1034、992、917、764、642

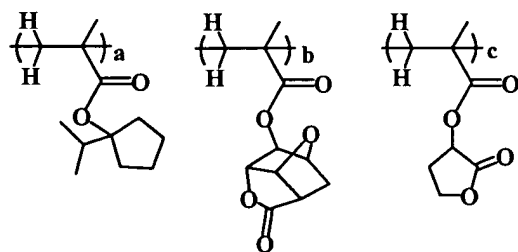
以示於下述的配方合成使用於本發明之光阻材料的高分子化

合物。

[合成例 9] 聚合物 1 之合成

量取 50.6g 的甲基丙烯酸=1-(1-甲基乙基)環戊酯、23.1g 的甲基丙烯酸=2-氧代-4-氧雜六氫-3,5-橋亞甲基-2H-環戊[b]呋喃-6-酯、26.3g 的甲基丙烯酸 2-氧代四氫呋喃-3-酯、1.19g 的 V-601 (和光純藥工業(股)製)、1.51g 的 2-硫醇乙醇、175g 的 PMA (丙二醇甲醚醋酸酯) 至定為氮環境的燒瓶中，調製單體-聚合起始劑溶液。量取 58.3g 的 PMA (丙二醇甲醚醋酸酯) 至定為氮環境的另一個燒瓶中，一邊攪拌一邊加熱至 80°C 後，花費 4 小時滴加該單體-聚合起始劑溶液。滴加結束後，將聚合液的溫度保持於 80°C 並持續攪拌 2 小時，接著冷卻至室溫。將得到的聚合液滴加至經激烈攪拌的 1.6kg 甲醇，並過濾析出的共聚合物。將共聚合物以甲醇 0.6kg 清洗 2 次後，在 50°C 真空乾燥 20 小時而得到 83.3g 白色粉末狀的共聚合物。以 ^{13}C -NMR 分析共聚合物，而其共聚合組成比依該單體順序為 46.4/22.2/31.4/莫耳%。以 GPC 分析，而聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (Mw) 為 6,100。

聚合物 1



(a=0.464, b=0.222, c=0.314)

[實施例 1~6 及比較例 1~4]

將以上述合成例表示的光酸產生劑與聚合物 1 作為基質樹脂使用，將淬滅劑以示於表 1 的組成溶解於包含下述界面活性劑 A (Omnova 公司製) 0.01 質量%的溶劑中而調合光阻材料，並且藉由將光阻材料以 0.2 μm 的鐵氟龍 (註冊商標) 製過濾器過濾而調製各別的光阻液。

再者，表 1 中，溶劑及淬滅劑、比較例所使用的光酸產生劑、鹼可溶型界面活性劑（SF）係如下所述。

P-01：聚合物 1

PAG-1、PAG-2、PAG-3、PAG-4：如上述

PGMEA：丙二醇單甲醚醋酸酯

CyHO：環己酮

GBL： γ -丁內酯

BASE-1：N-第三丁氧羰化 2-苯基苯并咪唑

PAG-X：

三苯基銻 2-（金剛烷-1-羰氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽

PAG-Y：

4-丁氧萘基-1-四氫噻吩鎗 2-（金剛烷-1-羰氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽

PAG-Z1：

4-（2-甲氧乙氧基）萘基-1-四氫噻吩鎗三氟甲烷磺酸鹽

PAG-Z2：

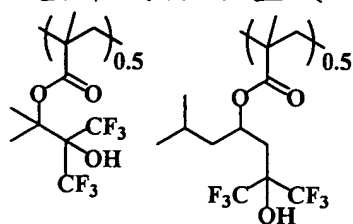
4-羥基萘基-1-四氫噻吩鎗九氟-1-丁烷磺酸鹽

SF-1：

下述聚合物 11（記載於日本特開 2008-122932 號公報的化合物）

聚（甲基丙烯酸=3,3,3-三氟-2-羥基-1,1-二甲基-2-三氟甲基丙基·甲基丙烯酸=1,1,1-三氟-2-羥基-6-甲基-2-三氟甲基庚-4-基）

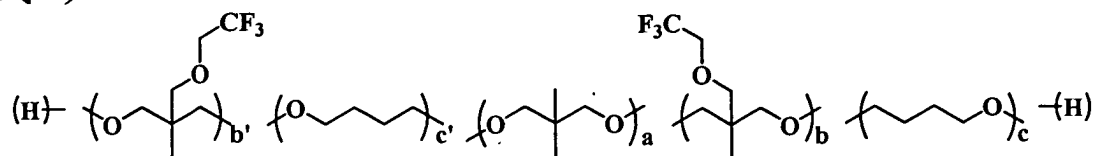
重量平均分子量（Mw）=7,300、分散度（Mw/Mn）=1.86



聚合物 11

界面活性劑 A：

3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基)環氧丙烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚合物 (Omnova 公司製) (以下表示結構式。)



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

重量平均分子量 1,500

[表 1]

	光阻材料	樹脂 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	添加劑 1 (質量份)	添加劑 2 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)
實施例 1	R-01	P-01 (80)	PAG-1 (12.0)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
實施例 2	R-02	P-01 (80)	PAG-2 (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
實施例 3	R-03	P-01 (80)	PAG-2 (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	CyHO (300)
實施例 4	R-04	P-01 (80)	PAG-3 (14.0)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
實施例 5	R-05	P-01 (80)	PAG-4 (14.8)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
實施例 6	R-06	P-01 (80)	PAG-2 (6.5) PAG-X (6.5)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 1	R-101	P-01 (80)	PAG-X (12.6)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 2	R-102	P-01 (80)	PAG-Y (13.1)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 3	R-103	P-01 (80)	PAG-Z1 (8.5)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)
比較例 4	R-104	P-01 (80)	PAG-Z2 (10.2)	BASE-1 (4.0)	SF-1 (5.0)	PGMEA (2,700)	GBL (300)

光阻材料的解析性及暗圖案輪廓的評價：ArF 曝光

在矽基板上塗佈抗反射膜溶液 (日產化學工業 (股) 製、ARC-29A), 並於 200°C 烘烤 60 秒鐘而製作的抗反射膜 (100nm 膜厚)

基板上，旋轉塗佈光阻溶液，使用加熱板在 100°C 烘烤 60 秒鐘，製作 120nm 膜厚的光阻膜。將其使用 ArF 準分子雷射掃描器（（股）Nikon 製、NSR-S610C、NA=1.30、偶極、Cr 遮罩）浸液曝光，並於 80°C 實施 60 秒鐘烘烤（PEB），以 2.38 質量％四甲基氫氧化銨的水溶液進行 60 秒鐘顯影。

光阻的評價，將以 1：1 解析 40nm 群組之線與間距的曝光量定為最適曝光量（Eop、mJ/cm²）。用於該評價者為暗區之線與間距圖案（10 個線與間距圖案之兩側被基體圖案遮光）。以電子顯微鏡觀察該最適曝光量之暗區及亮區（10 個線與間距圖案之兩側寬廣的間距部之透射區）的圖案形狀，並評價。

暗區圖案形狀的評價基準係定為下述者。

矩形：

線側壁為垂直，由底部（基板附近）至頂端的尺寸變化少，良好。

錐形：

在線側壁有傾斜，由底部至頂端尺寸逐漸減小，不佳。

T 型頂：

線頂端附近尺寸變大，不佳。

頂端圓形：

線頂端附近帶有圓弧而尺寸變小，不佳。

再者，測定該 Eop 之亮區的線與間距圖案之線寬，作為暗／亮偏差。數值越小表示在暗區、亮區之尺寸差越小且良好。

各光阻材料的評價結果係示於表 2。

[表 2]

	光阻材料	最大曝光量 (mJ/cm ²)	暗區 圖案形狀	暗／亮 偏差 (nm)
實施例 1	R-01	50	矩形	0
實施例 2	R-02	39	矩形	2
實施例 3	R-03	38	矩形	2
實施例 4	R-04	36	矩形	1
實施例 5	R-05	33	矩形	1
實施例 6	R-06	28	矩形	2
比較例 1	R-101	20	錐形	6
比較例 2	R-102	33	T 形頂	9

比較例 3	R-103	32	頂端圓形	10
比較例 4	R-104	43	頂端圓形	8

根據表 2 的結果，係確認相較於現存的光酸產生劑，本發明的光阻材料作為光酸產生劑發揮充分的作用，且暗區的圖案形狀良好，暗區與亮區的尺寸差小。

如以上所述，本發明之使用光酸產生劑的光阻材料，其解析性佳，特別是暗部的線與間距圖案形狀優異。

【圖式簡單說明】

[圖 1]表示合成例 2 的[PAG-1]之 ^1H -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 2]表示合成例 2 的[PAG-1]之 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 3]表示合成例 4 的[PAG-2]之 ^1H -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 4]表示合成例 4 的[PAG-2]之 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 5]表示合成例 6 的[PAG-3]之 ^1H -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 6]表示合成例 6 的[PAG-3]之 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 7]表示合成例 8 的[PAG-4]之 ^1H -NMR/DMSO- d_6 的圖。

[圖 8]表示合成例 8 的[PAG-4]之 ^{19}F -NMR/DMSO- d_6 的圖。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100129773

C07C 381/12 (2006.01)

※ 申請日： 100.8.19

※IPC 分類： G03F 7/63P (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

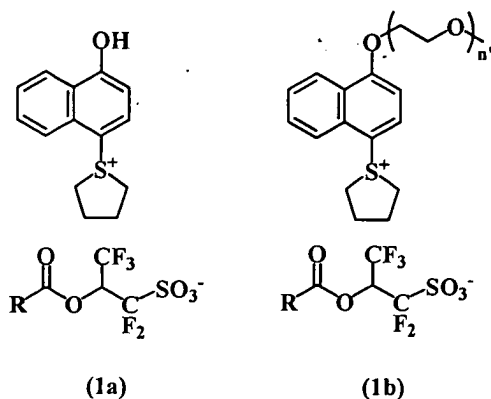
H01L 21/627 (2006.01)

銑鹽、光阻材料及圖案形成方法

SULFONIUM SALT, RESIST COMPOSITION, AND
PATTERNING PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種如下述通式 (1a) 或 (1b) 所示之銑鹽；



(式中，R 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基，n' 表示 1~4 的整數。)

本發明的銑鹽，具有與通常的銑鹽不同之親水性高的酚性羥基或乙二醇鏈，在將與特定陰離子組合之本發明的銑鹽用於光阻材料時，對於浸液水之溶離亦少，而且圖案相依性（暗亮差）少，作為化學放大型光阻材料的光酸產生劑非常有用。

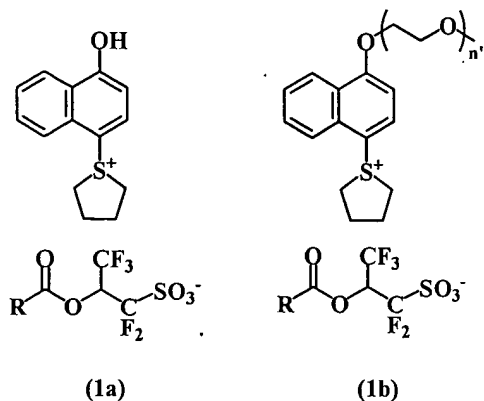
三、英文發明摘要：

A sulfonium salt of a naphthylsulfonium cation having a hydrophilic phenolic hydroxyl group or ethylene glycol chain with a specific anion is provided. The sulfonium salt is used as a photoacid

generator to form a resist composition which when processed by immersion lithography, offers advantages of restrained dissolution in the immersion water and less pattern dependence or dark-bright difference.

七、申請專利範圍：

1. 一種鎢鹽，如下述通式 (1a) 或 (1b) 所示；



(式中，R 表示可包含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基， n' 表示 1~4 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項中以式 (1b) 表示的鎢鹽，其中， n' 為 2、3 或 4。

3. 一種化學放大型光阻材料，其特徵為：

包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之鎢鹽。

4. 一種化學放大正型光阻材料，其特徵為：

包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之鎢鹽。

5. 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 3 或 4 項之光阻材料塗佈於基板上的步驟；

加熱處理後，介由光罩以高能量射線曝光的步驟；及

視需要而加熱處理後，使用顯影液顯影的步驟。

6. 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 3 或 4 項之光阻材料塗佈於基板上的步驟；

加熱處理後，塗佈不溶於水而可溶於鹼性顯影液之保護膜的步驟；

在該基板與投影透鏡之間插入水，並介由光罩以高能量射線曝光的步驟；及

視需要而加熱處理後，使用顯影液顯影的步驟。

八、圖式：

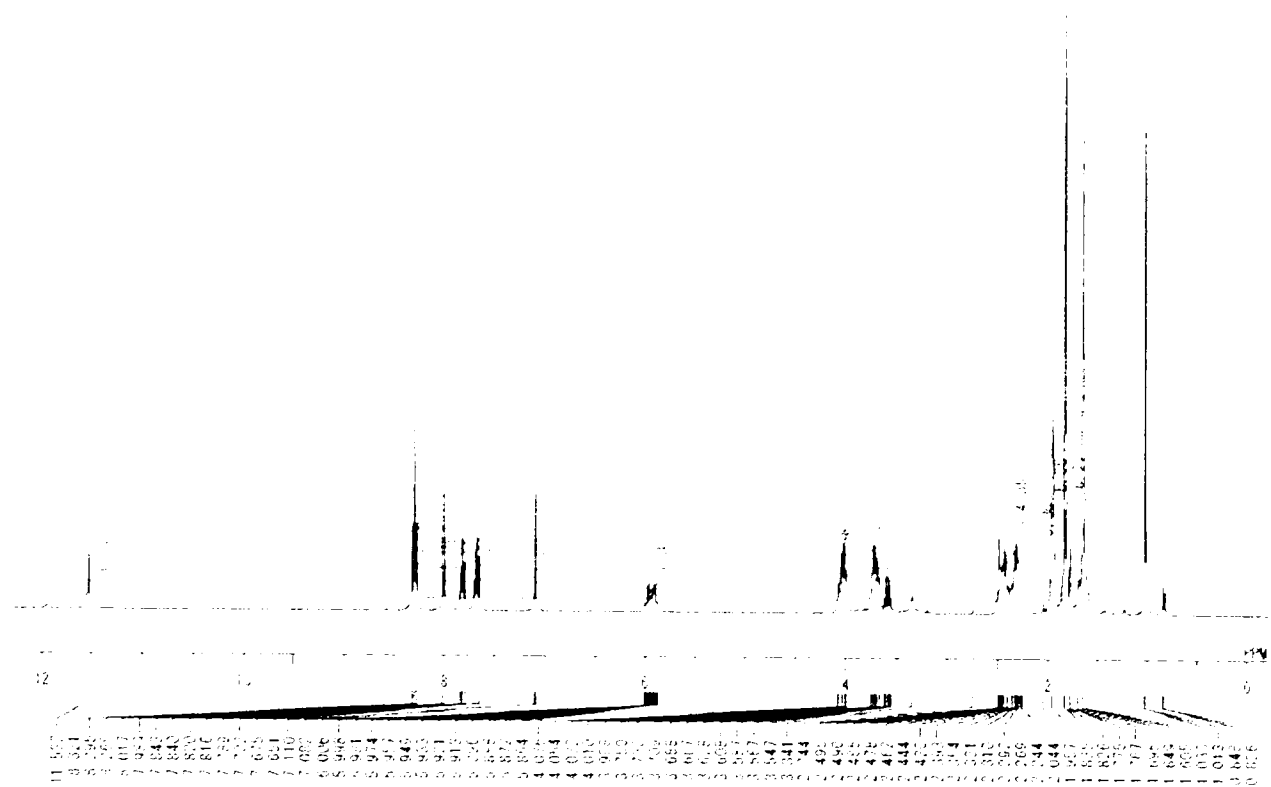


圖 1

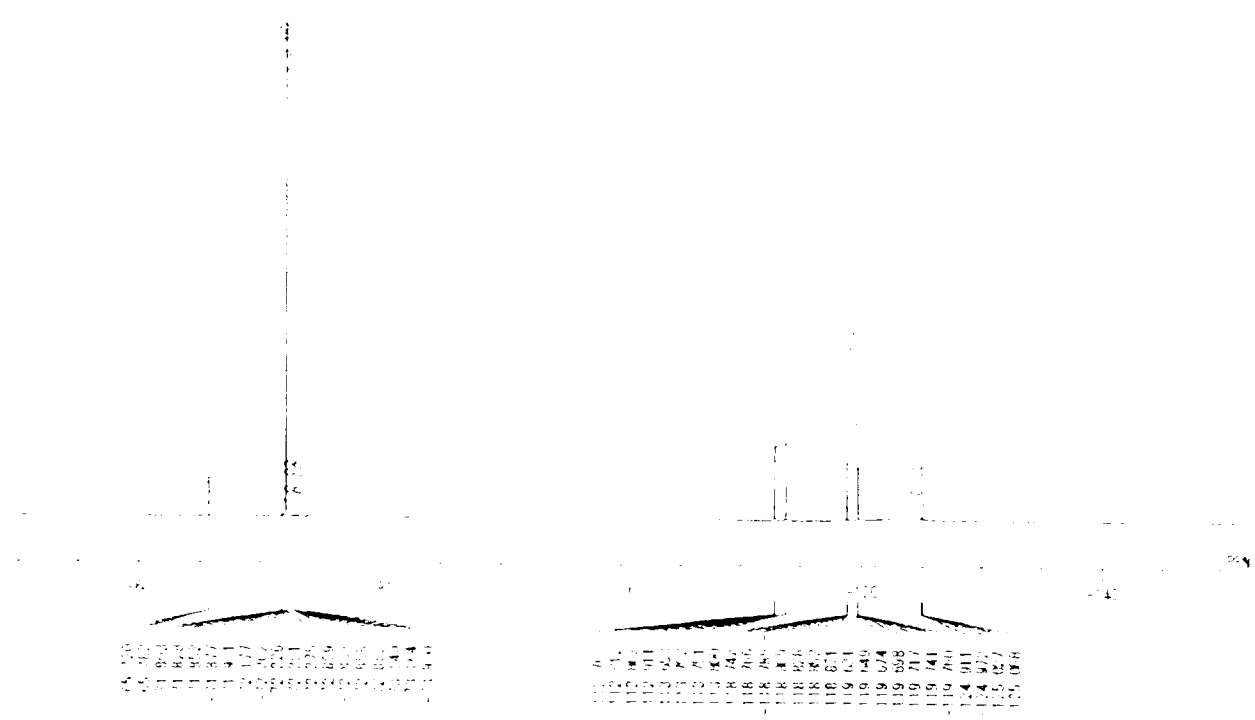


圖 2

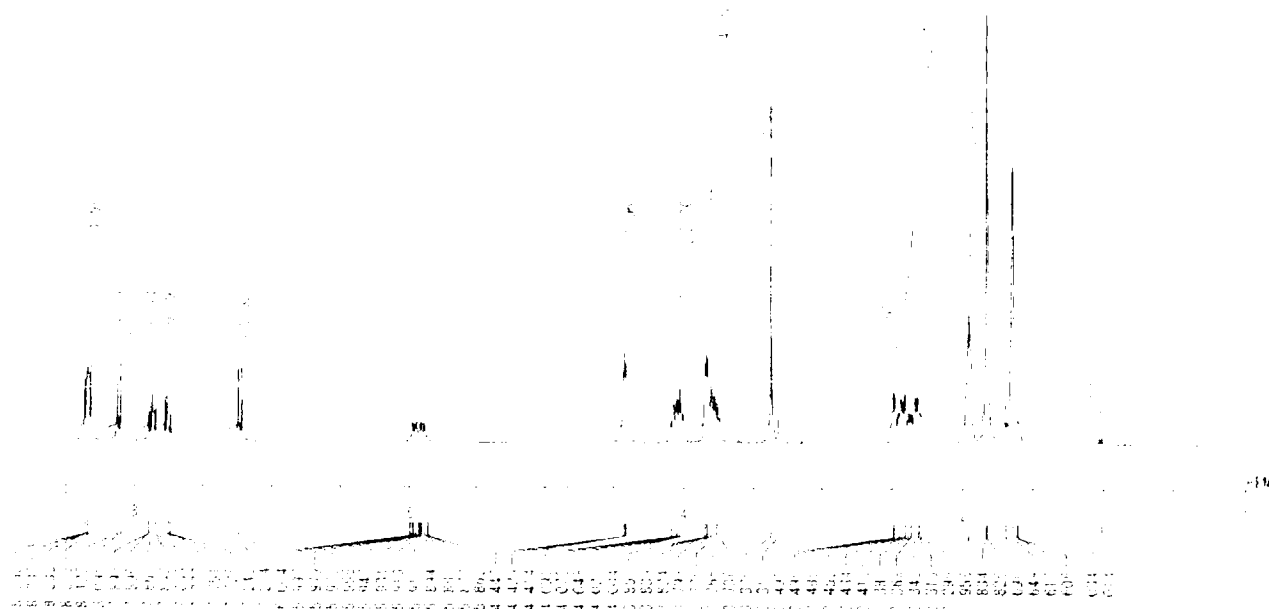


圖 3

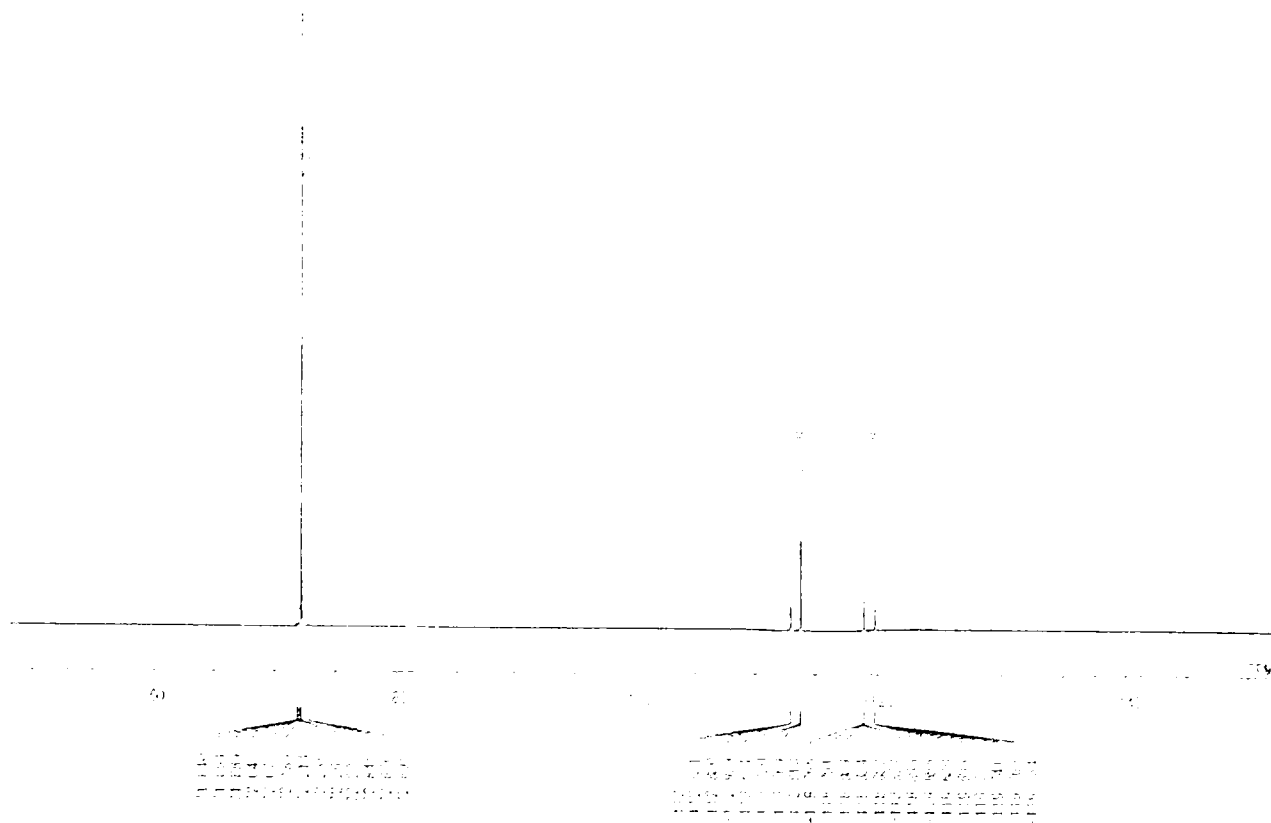
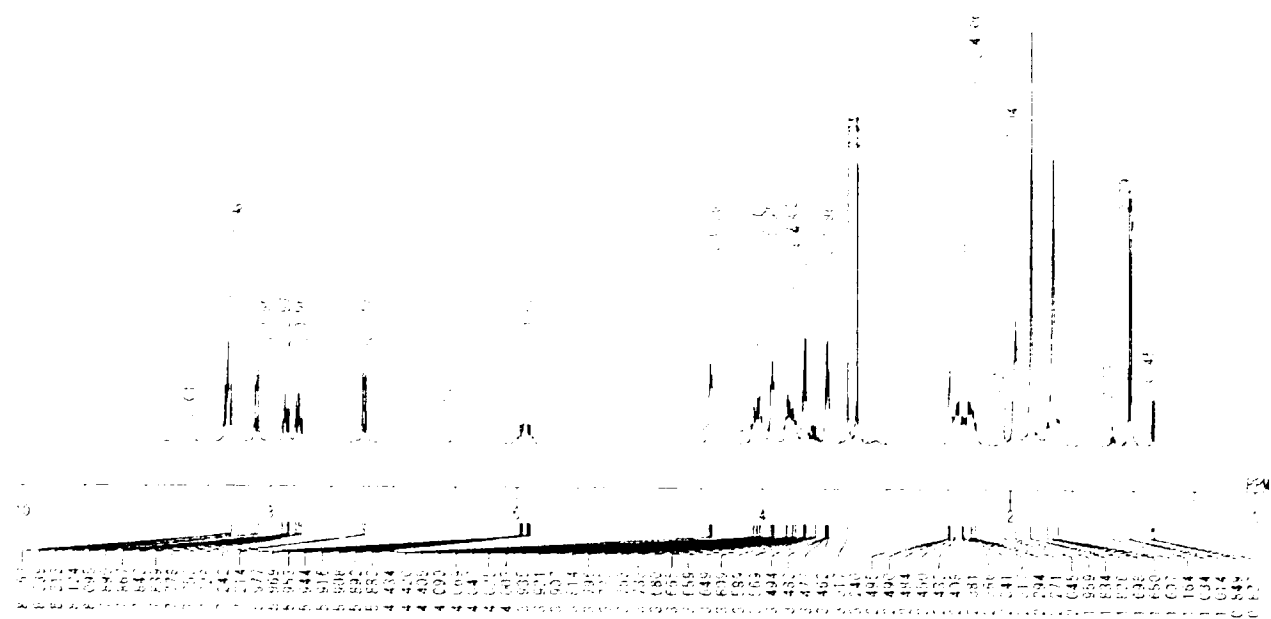
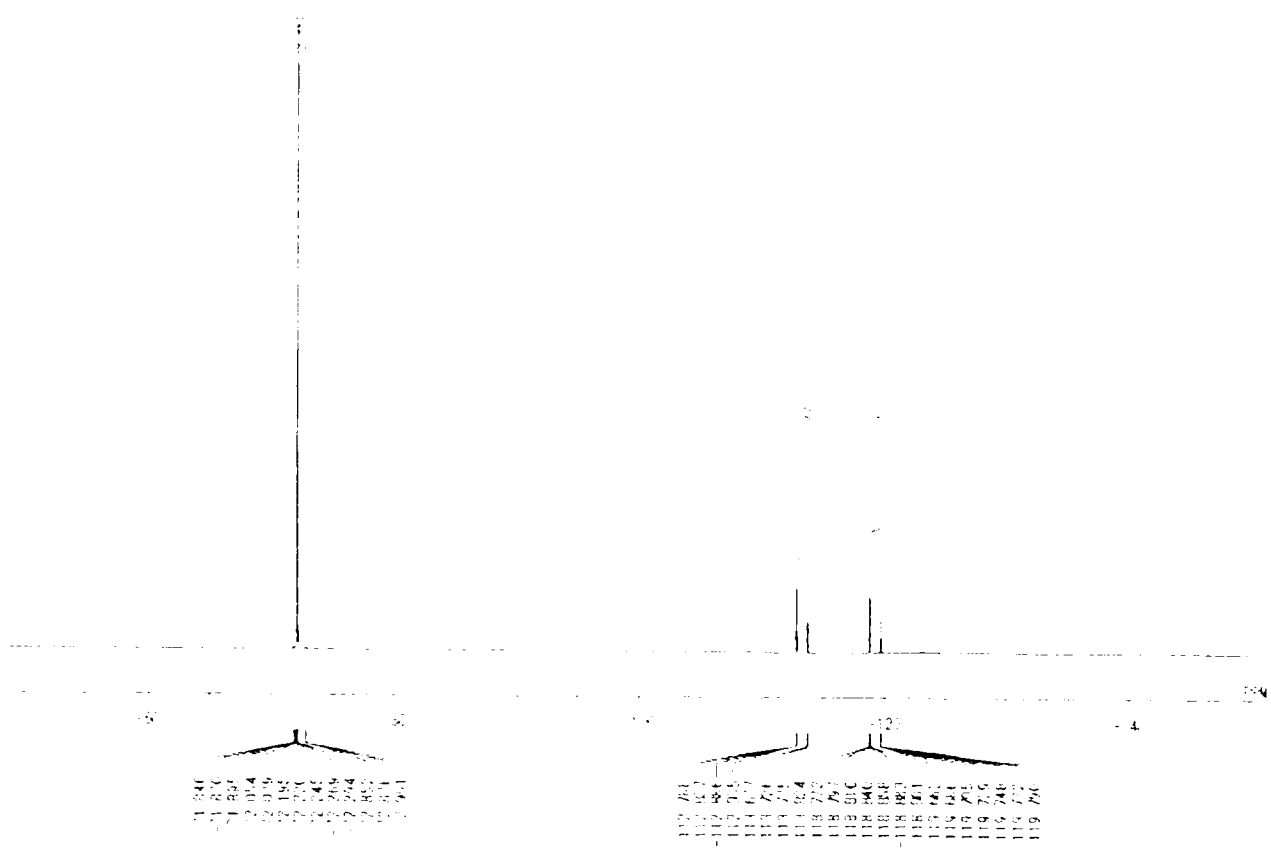


圖 4



5



6

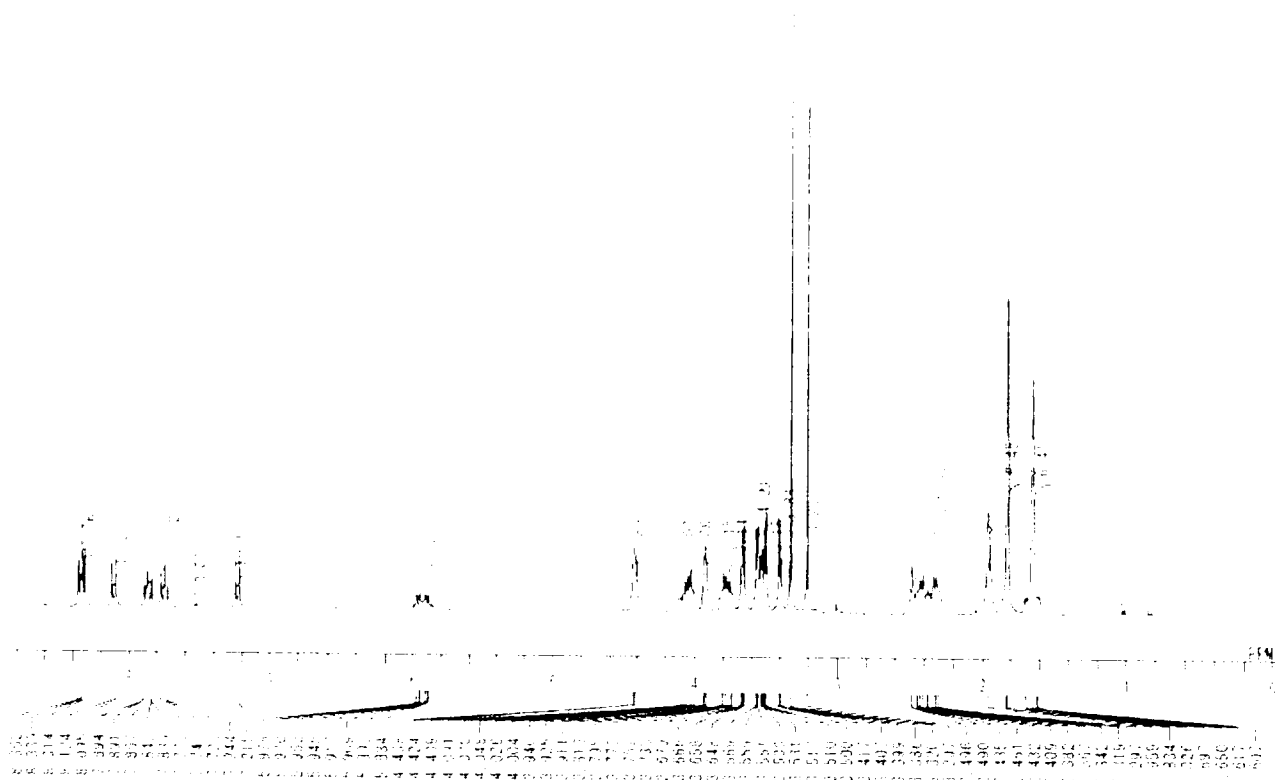


圖 7

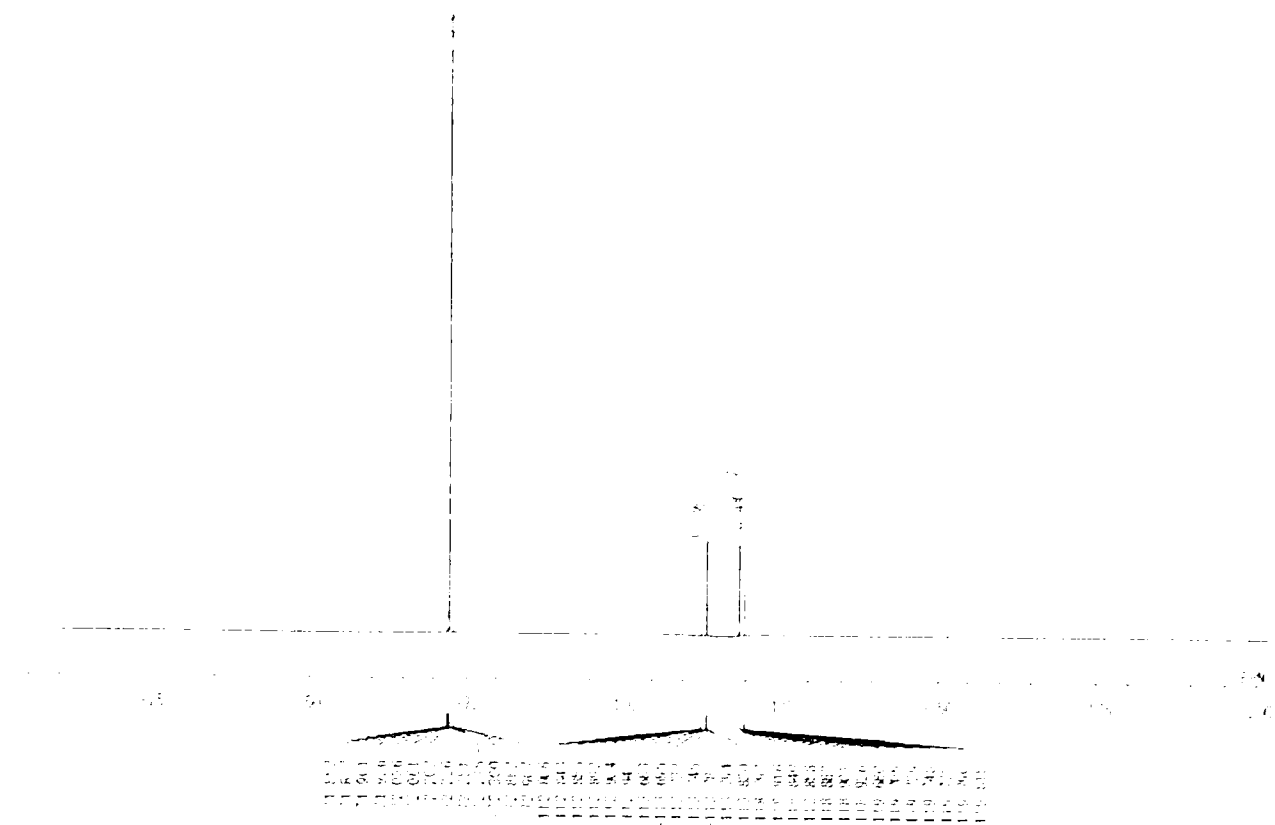


圖 8

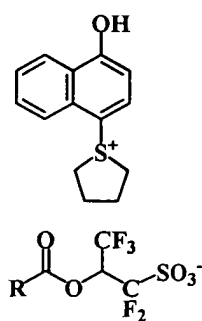
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

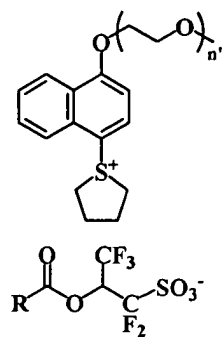
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1a)



(1b)