



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202012361 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：108127976

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 07 日

(51) Int. Cl. :

*C07C219/14 (2006.01)**C07C229/48 (2006.01)**C07D207/08 (2006.01)**C07D211/06 (2006.01)**C07D211/22 (2006.01)**C07D211/46 (2006.01)**C07D235/12 (2006.01)**C07D295/088(2006.01)**C07D453/02 (2006.01)**C07D471/08 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/30 (2006.01)**G03F7/38 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/08/09 日本

2018-150050

(71) 申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72) 發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；藤原敬
之 FUJIWARA, TAKAYUKI (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：15 項 圖式數：0 共 121 頁

(54) 名稱

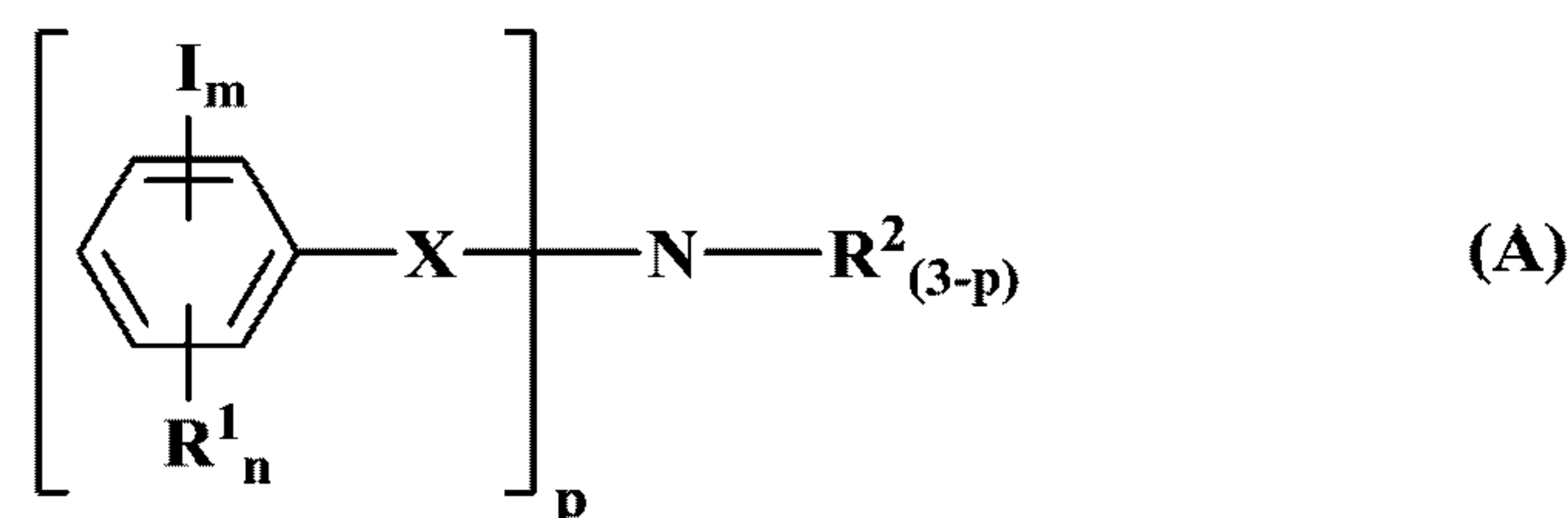
光阻材料及圖案形成方法

(57) 摘要

本發明之課題係提供一種光阻材料，無論在正型光阻材料中或在負型光阻材料中均為高感度且 LWR、CDU 小，以及提供使用該光阻材料之圖案形成方法。該課題之解決方法係一種光阻材料，含有基礎聚合物及淬滅劑，該淬滅劑係經碘原子取代之芳香環介隔也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少 1 種之碳數 1~20 之 2 價烴基而鍵結於氮原子之胺化合物。

A resist composition comprising a base polymer and a quencher in the form of an amine compound having an iodized aromatic ring bonded to the nitrogen atom via a divalent hydrocarbon group offers a high sensitivity and minimal LWR or improved CDU, independent of whether it is of positive or negative tone.

特徵化學式：





202012361

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光阻材料及圖案形成方法

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

【中文】

本發明之課題係提供一種光阻材料，無論在正型光阻材料中或在負型光阻材料中均為高感度且LWR、CDU小，以及提供使用該光阻材料之圖案形成方法。該課題之解決方法係一種光阻材料，含有基礎聚合物及淬滅劑，該淬滅劑係經碘原子取代之芳香環介隔也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種之碳數1~20之2價烴基而鍵結於氮原子之胺化合物。

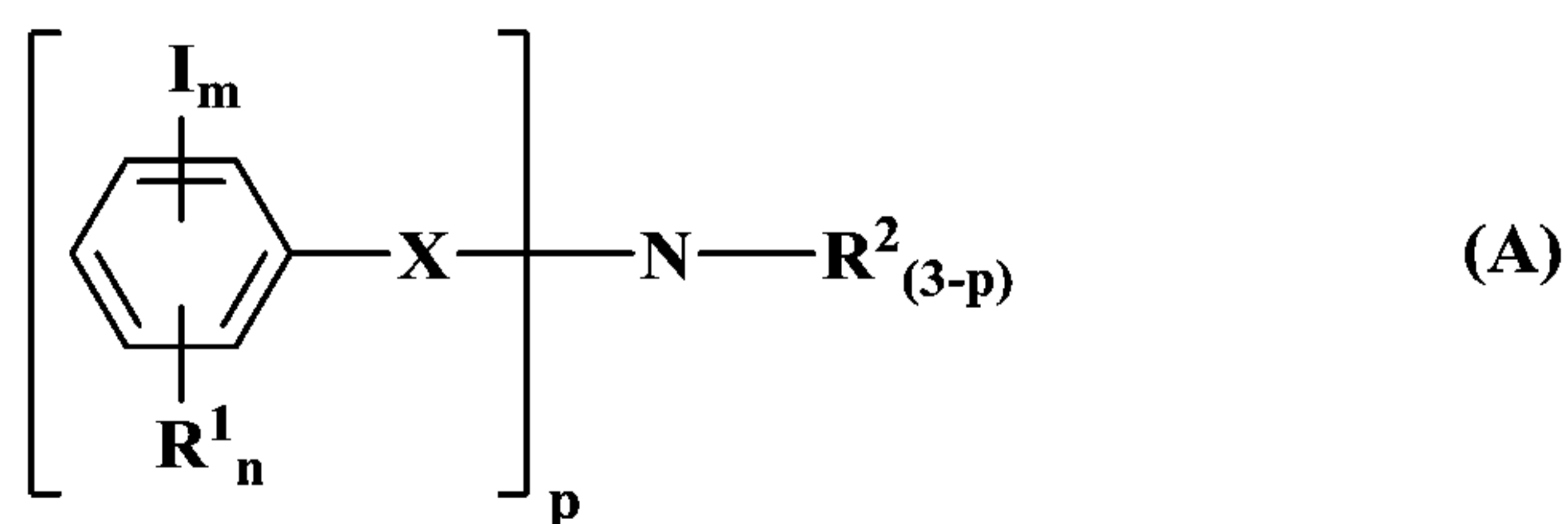
【英文】

A resist composition comprising a base polymer and a quencher in the form of an amine compound having an iodized aromatic ring bonded to the nitrogen atom via a divalent hydrocarbon group offers a high sensitivity and minimal LWR or improved CDU, independent of whether it is of positive or negative tone.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 光阻材料及圖案形成方法

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

【技術領域】

【0001】

本發明關於光阻材料及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI的高積體化與高速化，圖案規則的微細化也在急速進展。尤其，智慧型手機的普及所致邏輯記憶體市場的擴大引領著微細化。就最先進的微細化技術而言，ArF浸潤式微影之雙重圖案化所為之10nm節點的器件之量產已在實行，下個世代中相同以雙重圖案化所為之7nm節點的量產準備正在進行中。就下個世代之5nm節點而言，可舉極紫外線(EUV)微影為候選。

【0003】

微細化正在進行，且隨著已接近光的繞射極限，光的對比度逐漸降低。由於光的對比度之降低，在正型光阻膜中會造成孔洞圖案、溝圖案的解析度、或焦距寬容度之降低。為了防止光的對比度降低所導致光阻圖案的解析度降低之影響，正在實施使光阻膜之溶解對比度改善的嘗試。

【0004】

對於添加酸產生劑並利用光或電子束(EB)的照射使酸產生並引發脫保護反應之化學增幅正型光阻材料、及引發酸所為之極性變化反應或交聯反應之化學

增幅負型光阻材料而言，為了控制酸朝向未曝光部分之擴散並使對比度改善而添加淬滅劑非常有效。因此，已有人提出許多種胺淬滅劑(專利文獻1~3)。

【0005】

就ArF光阻材料用之(甲基)丙烯酸酯聚合物所用的酸不穩定基而言，藉由使用會產生 α 位經氟取代之磺酸的光酸產生劑，則脫保護反應會進行；而使用會產生 α 位未經氟取代之磺酸或羧酸的酸產生劑，則脫保護反應不會進行。在會產生 α 位經氟取代之磺酸的銻鹽或銻鹽中混合會產生 α 位未經氟取代之磺酸的銻鹽或銻鹽的話，會產生 α 位未經氟取代之磺酸的銻鹽或銻鹽會和 α 位經氟取代之磺酸發生離子交換。由於因光而產生的 α 位經氟取代之磺酸會利用離子交換而回復成銻鹽或銻鹽，故 α 位未經氟取代之磺酸或羧酸的銻鹽或銻鹽會作為淬滅劑而發揮功能。已有人提出使用會產生羧酸的銻鹽或銻鹽作為淬滅劑之光阻組成物(專利文獻4)。

【0006】

還有人提出含有經碘原子取代之苯胺作為淬滅劑之光阻組成物(專利文獻5)。苯胺由於鹼性低，故抑制酸擴散的效果不足。

【0007】

銻鹽或銻鹽型淬滅劑和光酸產生劑同樣為光分解性。亦即，曝光部分的淬滅劑量會變少。曝光部分會產生酸，故淬滅劑量減少的話，相對地酸濃度會變高，藉此而改善對比度。但由於無法抑制曝光部分的酸擴散，故酸擴散控制會變困難。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2001-194776號公報

第2頁，共115頁(發明說明書)

[專利文獻2]日本特開2002-226470號公報

[專利文獻3]日本特開2002-363148號公報

[專利文獻4]國際公開第2008/066011號

[專利文獻5]日本特開2018-97356號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

期望開發出在將酸作為觸媒之化學增幅光阻材料中，能使線圖案之邊緣粗糙度(LWR)、孔洞圖案之尺寸均勻性(CDU)減少，且也可使感度改善之淬滅劑。

【0010】

本發明係鑑於前述情事而成，目的為提供一種光阻材料，無論在正型光阻材料或負型光阻材料中均為高感度，且LWR、CDU小，以及提供使用了該光阻材料的圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0011】

本發明人們為了達成前述目的而反覆深入探討後之結果發現：藉由使用具有經碘原子取代之芳香環之胺化合物(以下也稱為含碘化芳香環之胺化合物)作為淬滅劑，可獲得LWR及CDU小、對比度高且解析度優良、製程寬容度大的光阻材料，乃至完成本發明。

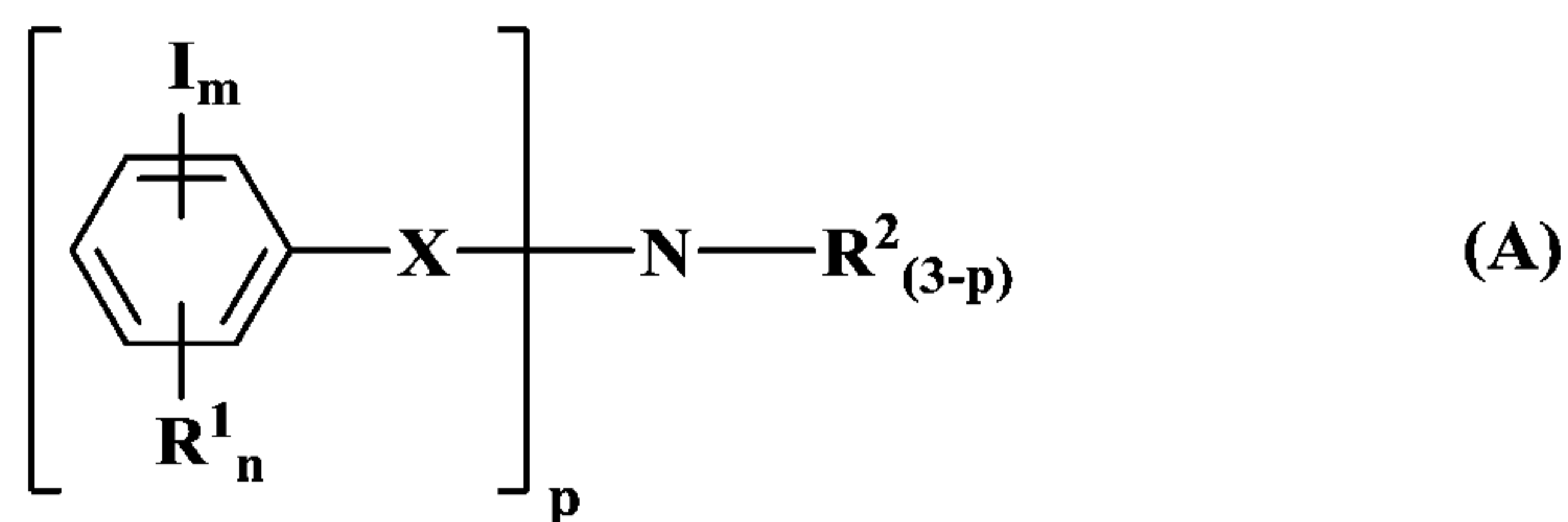
【0012】

亦即，本發明提供下述光阻材料及圖案形成方法。

1.一種光阻材料，含有基礎聚合物及淬滅劑，

前述淬滅劑係經碘原子取代之芳香環介隔也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種之碳數1~20之2價烴基而鍵結於氮原子之胺化合物。

2.如1.之光阻材料，其中，前述胺化合物為下式(A)表示之化合物。



式中， R^1 為烴基、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{1B}$ 或 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{1B}$ 。 R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之烷基。 R^{1B} 為碳數1~6之烷基、碳數2~8之烯基、碳數6~12之芳基或碳數7~13之芳烷基。

R^2 為氫原子、硝基或碳數1~20之1價烴基，且前述1價烴基也可含有選自於烴基、羧基、硫醇基、醚鍵、酯鍵、硝基、氰基、鹵素原子及胺基中之至少1種。 p 為1時， R^2 彼此也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子。或 R^2 與 X 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子。

X 為碳數1~20之2價烴基，且也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種。

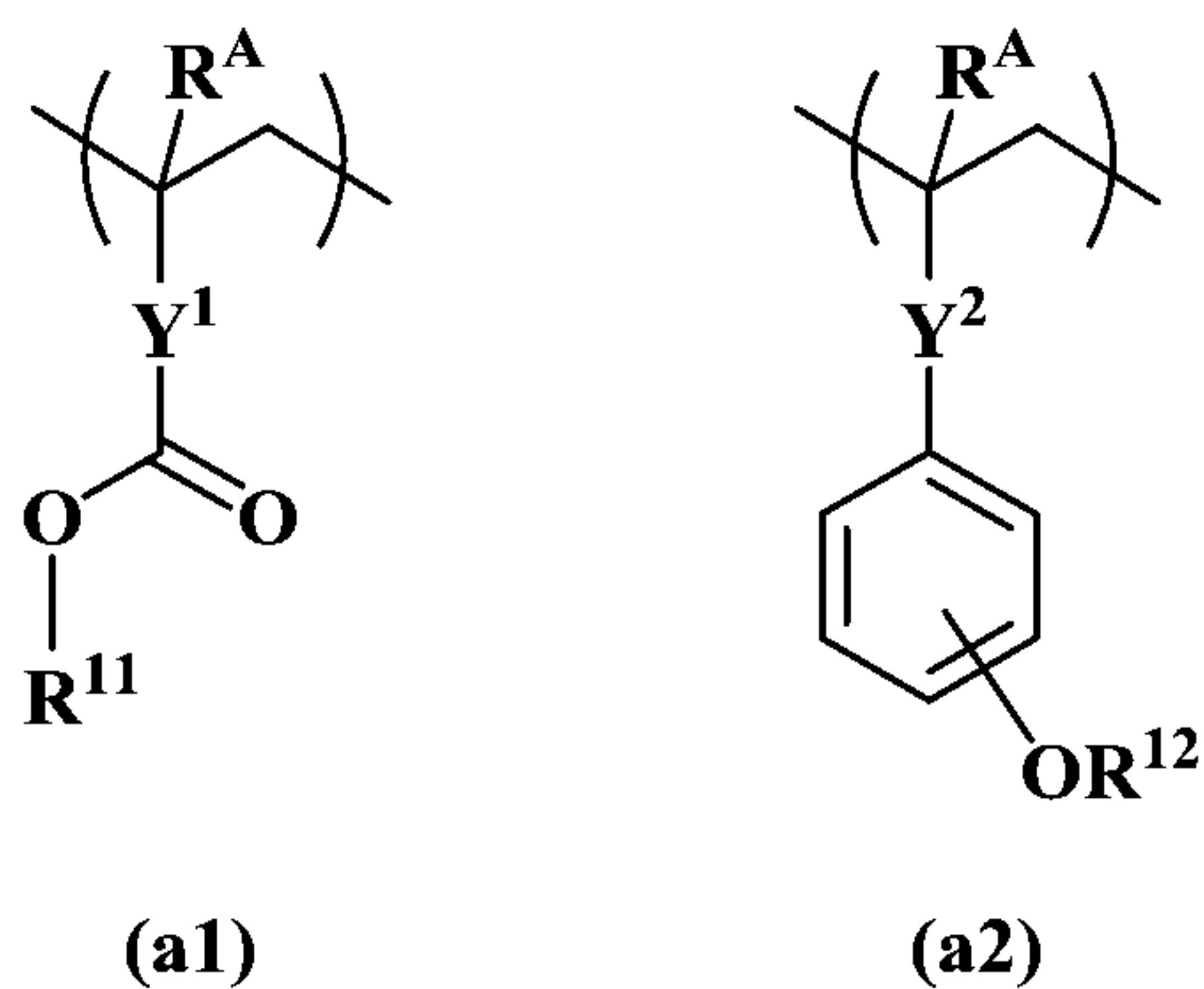
m 及 n 係符合 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及 $1 \leq m+n \leq 5$ 之整數。

p 為1、2或3。

3.如1.或2.之光阻材料，更含有會產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸之酸產生劑。

4.如1.~3.中任一項之光阻材料，更含有有機溶劑。

5.如1.~4.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物包含下式(a1)表示之重複單元或下式(a2)表示之重複單元。



式中， R^A 分別獨立地為氫原子或甲基。 R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基。 Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自於酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基。 Y^2 為單鍵或酯鍵。

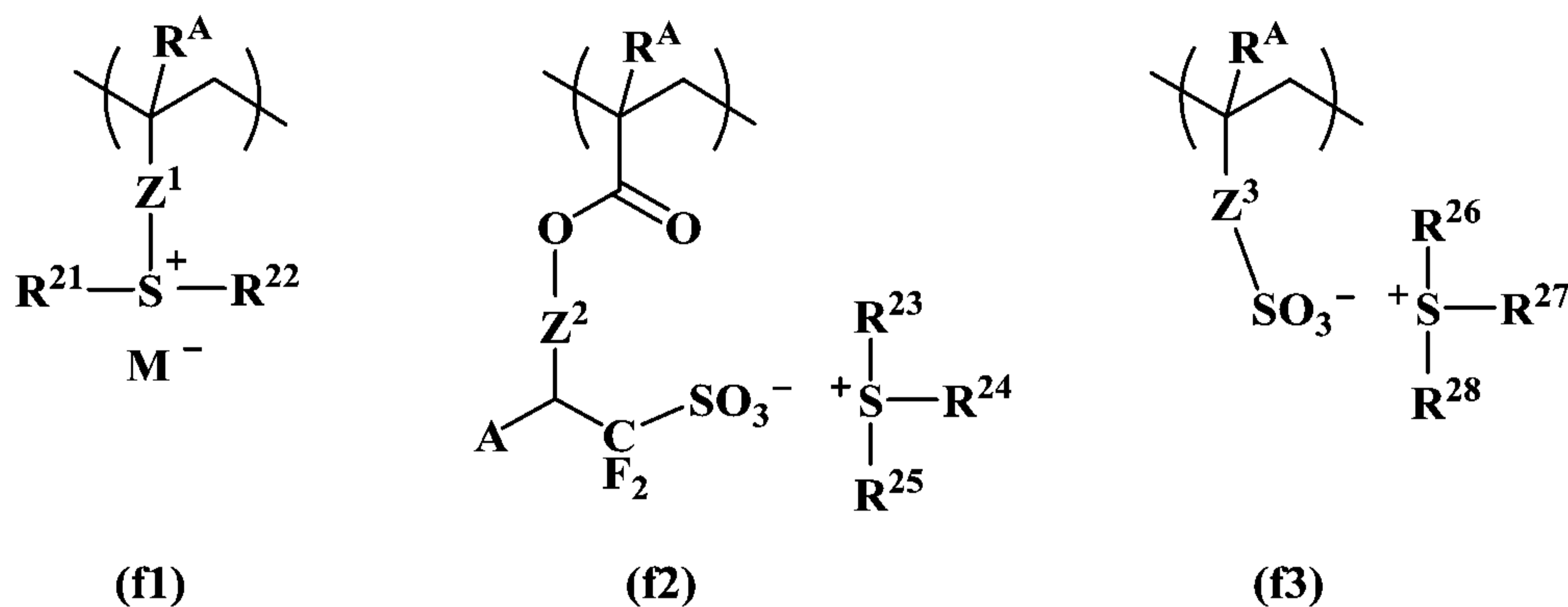
6.如5.之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

7.如1.~4.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物為不含酸不穩定基者。

8.如7.之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

9.如1.~8.中任一項之光阻材料，其中，前述基礎聚合物更含有選自於下式

(f1)~(f3)表示之重複單元中之至少1種。



式中， R^A 分別獨立地為氫原子或甲基。

Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基或伸苯基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羰基。

Z^2 為單鍵、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 或 $-Z^{21}-O-C(=O)-$ ， Z^{21} 為碳數1~12之烷二基，且也可含有羰基、酯鍵或醚鍵。

Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、伸苯基、氟化伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

$R^{21} \sim R^{28}$ 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。又， R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任2個或 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。

A為氫原子或三氟甲基。

M為非親核性相對離子。

10.如1.~9.中任一項之光阻材料，更含有界面活性劑。

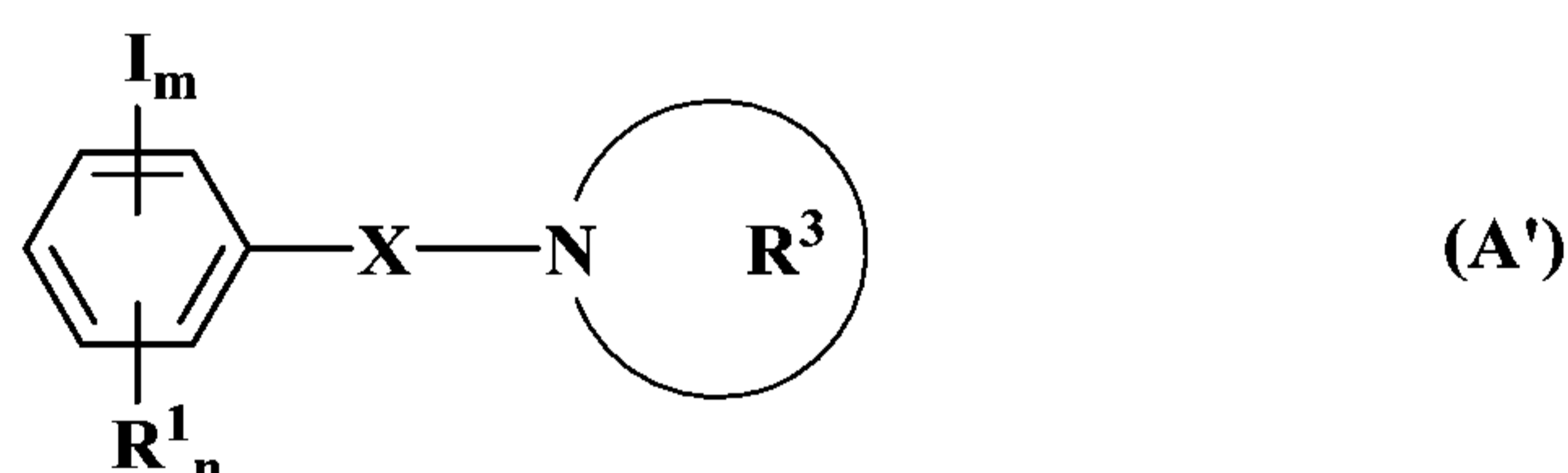
11.如1.~10.中任一項之光阻材料，更含有前述胺化合物以外之其他淬滅劑。

12.一種圖案形成方法，包含下列步驟：將如1~11中任一項之光阻材料塗佈於基板上，並進行加熱處理來形成光阻膜、以高能射線對該光阻膜進行曝光、以及使用顯影液對已曝光之光阻膜進行顯影。

13.如12.之圖案形成方法，其中，前述高能射線為波長193nm之ArF準分子雷射或波長248nm之KrF準分子雷射。

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

15.一種胺化合物，係以下式(A')表示。



式中， R^1 、X、m及n同前述。環 R^3 係和式中之氮原子一起形成之碳數4~6之雜環，且也可含有醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^4)-$ 、羰基或磺醯基。 R^4 為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~8之醯基、碳數7~20之芳烷基或碳數1~16之烷氧基羰基。

[發明之效果]

【0013】

前述含碘化芳香環之胺化合物由於具有碘原子，故EUV的吸收大，因此有增感效果，且由於碘原子之原子量大，故抑制酸擴散的效果亦高。此外，由於不具感光性，即使在曝光部分該化合物仍不會分解，故曝光區域之酸擴散控制能力也高，還可抑制因鹼顯影液導致之圖案的膜損失。因此，依據本發明，能建構出高感度、低LWR且低CDU之光阻材料。

【實施方式】

【0014】

[光阻材料]

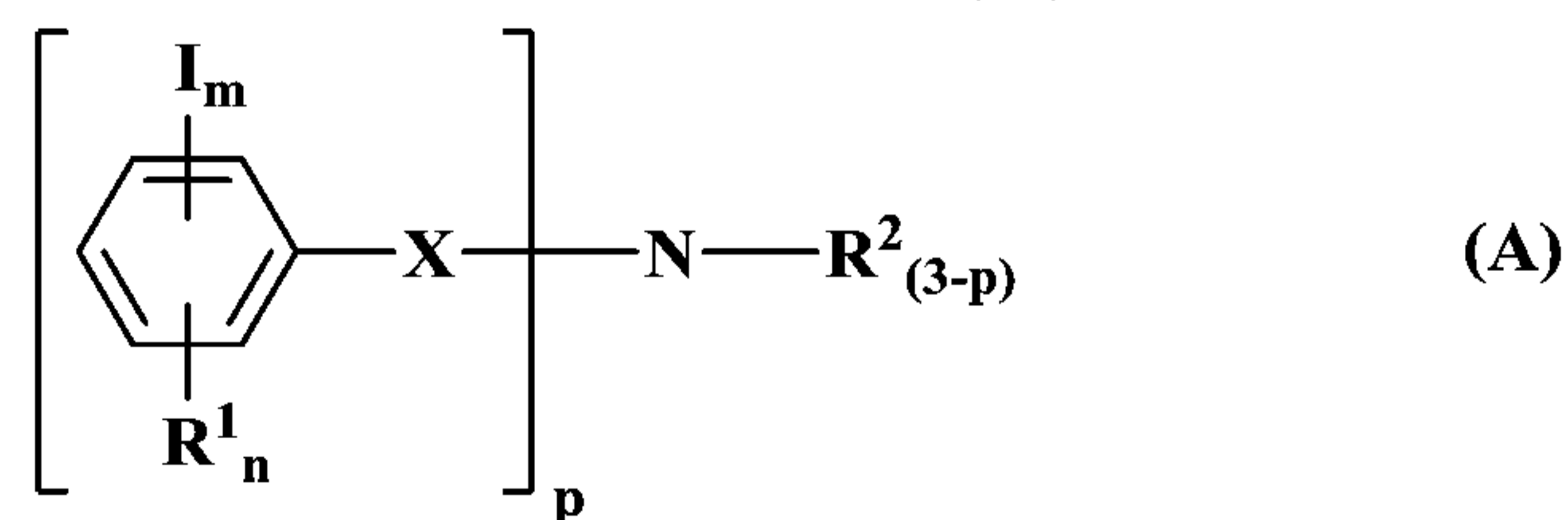
本發明之光阻材料含有基礎聚合物、及由含碘化芳香環之胺化合物構成的淬滅劑。

【0015】

[含碘化芳香環之胺化合物]

前述含碘化芳香環之胺化合物係經碘原子取代之芳香環介隔也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種之碳數1~20之2價烴基而鍵結於氮原子之胺化合物。

如此的胺化合物宜為以下式(A)表示者。



【0016】

式(A)中， R^1 為烴基、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{1B}$ 或 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{1B}$ 。

R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之烷基， R^{1B} 為碳數1~6之烷基、碳數2~8之烯基、碳數6~12之芳基或碳數7~13之芳烷基。

【0017】

前述碳數1~6之烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，就其具體例而言，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。又，就碳數1~6之烷氧基及碳數2~6之醯氧基之烷基部分而言，可列舉和前述烷基之具體例同樣者。

【0018】

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

【0019】

就前述碳數6~12之芳基而言，可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、1-萘基、2-萘基等。就前述碳數7~13之芳烷基而言，可列舉苜基、苜乙基等。

【0020】

它們之中，就 R^1 而言，宜為氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基、碳數1~3之烷基、碳數1~3之烷氧基、碳數2~4之醯氧基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等。另外， n 為2以上時，各 R^1 可為相同也可為相異。

【0021】

R^2 為氫原子、硝基或碳數1~20之1價烴基。前述碳數1~20之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，就其具體例而言，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等直鏈狀或分支狀之碳數1~20

之烷基；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、金剛烷基等碳數3~20之1價飽和環狀脂肪族烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等直鏈狀或分支狀之碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數2~20之1價不飽和環狀脂肪族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基、2-環己基乙炔基、2-苯基乙炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲苯基、乙苯基、正丙苯基、異丙苯基、正丁苯基、異丁苯基、二級丁苯基、三級丁苯基、萘基、甲萘基、乙萘基、正丙萘基、異丙萘基、正丁萘基、異丁萘基、二級丁萘基、三級丁萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苯乙基等碳數7~20之芳烷基等。前述1價烴基也可含有選自於羥基、羧基、硫醇基、醚鍵、酯鍵、硝基、氰基、鹵素原子及胺基中之至少1種。

【0022】

p為1時，各 R^2 可為相同也可為相異。又，p為1時， R^2 彼此也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子。或 R^2 與X也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子。

【0023】

X為碳數1~20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，就其具體例而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等直鏈狀或分支狀之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等碳數3~20之2價飽和環狀烴基；伸乙烯基、丙烯-1,3-二基等碳數2~20之2價不飽和脂肪族烴基；伸苯基、伸萘基等碳數6~20之2價芳

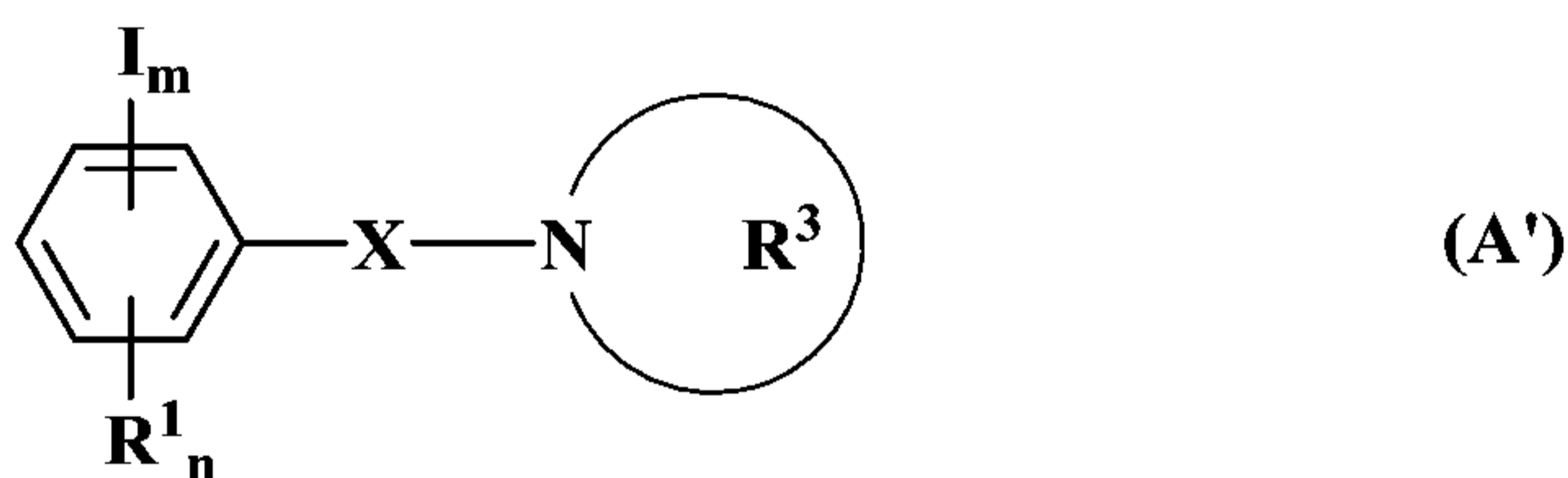
香族烴基；將它們組合可獲得之基等。又，前述2價烴基也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種。

【0024】

m及n係符合 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及 $1 \leq m+n \leq 5$ 之整數。m係宜符合 $2 \leq m \leq 4$ 之整數，n宜為0或1。p為1、2或3。

【0025】

式(A)表示之胺化合物宜為下式(A')表示之胺化合物。

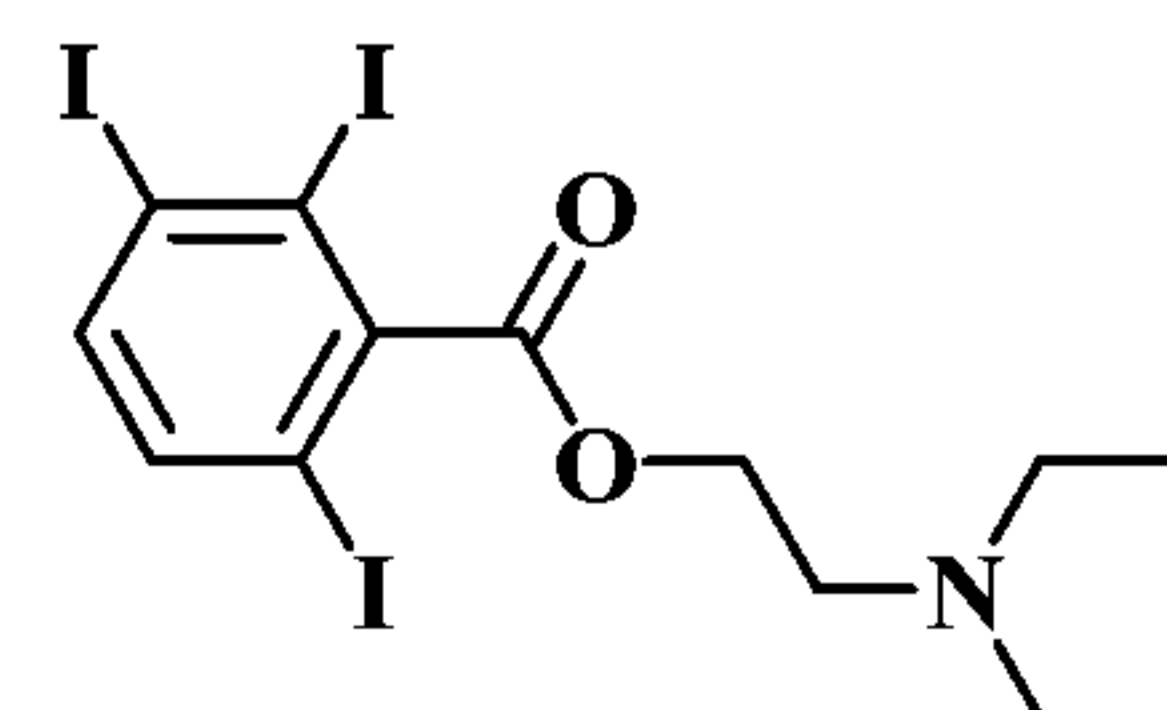
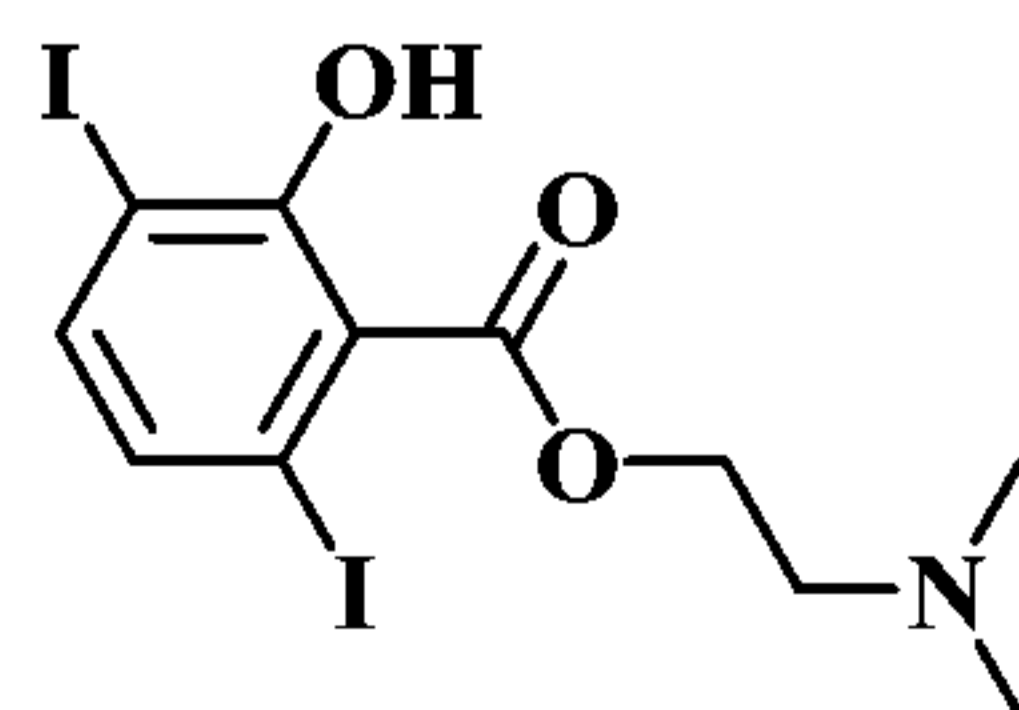
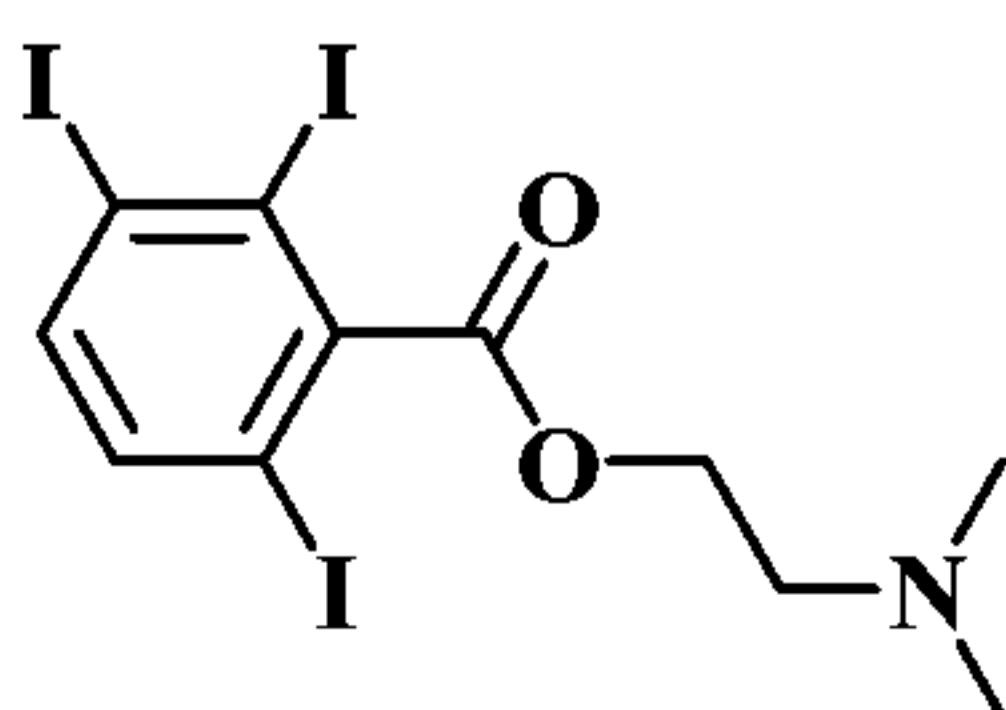
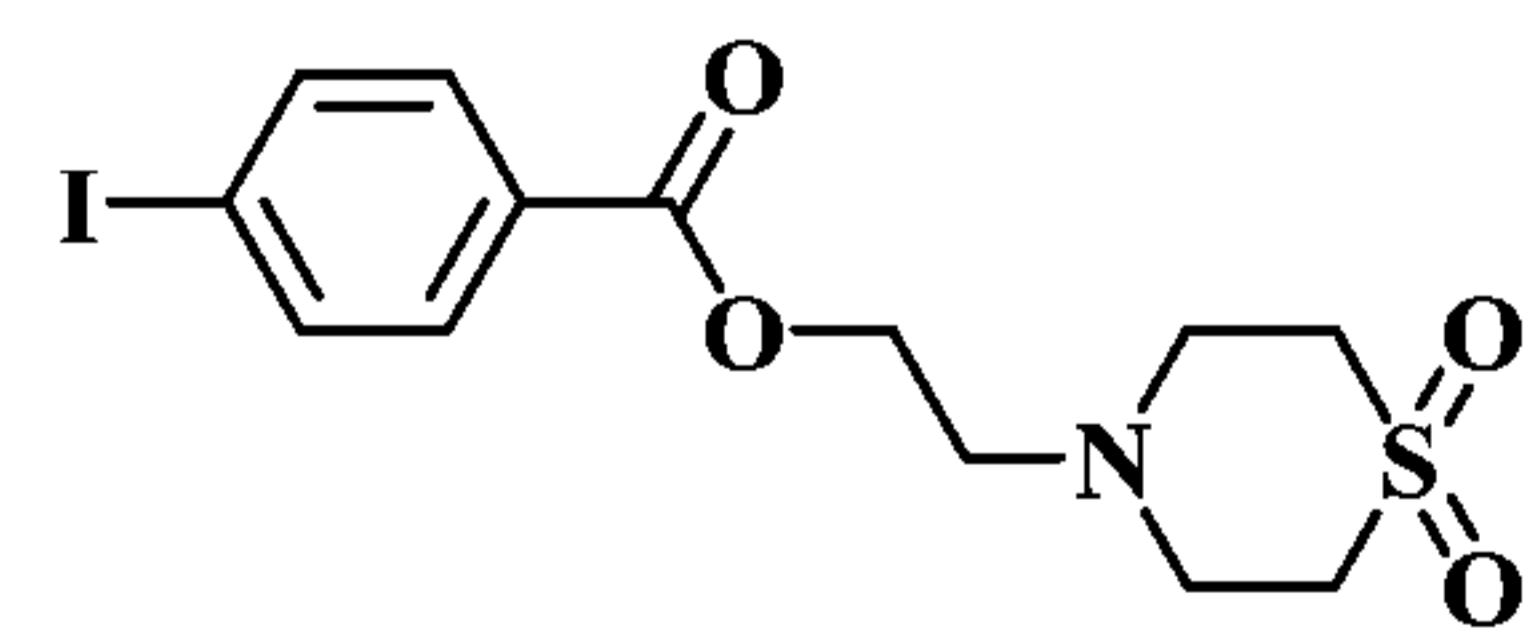
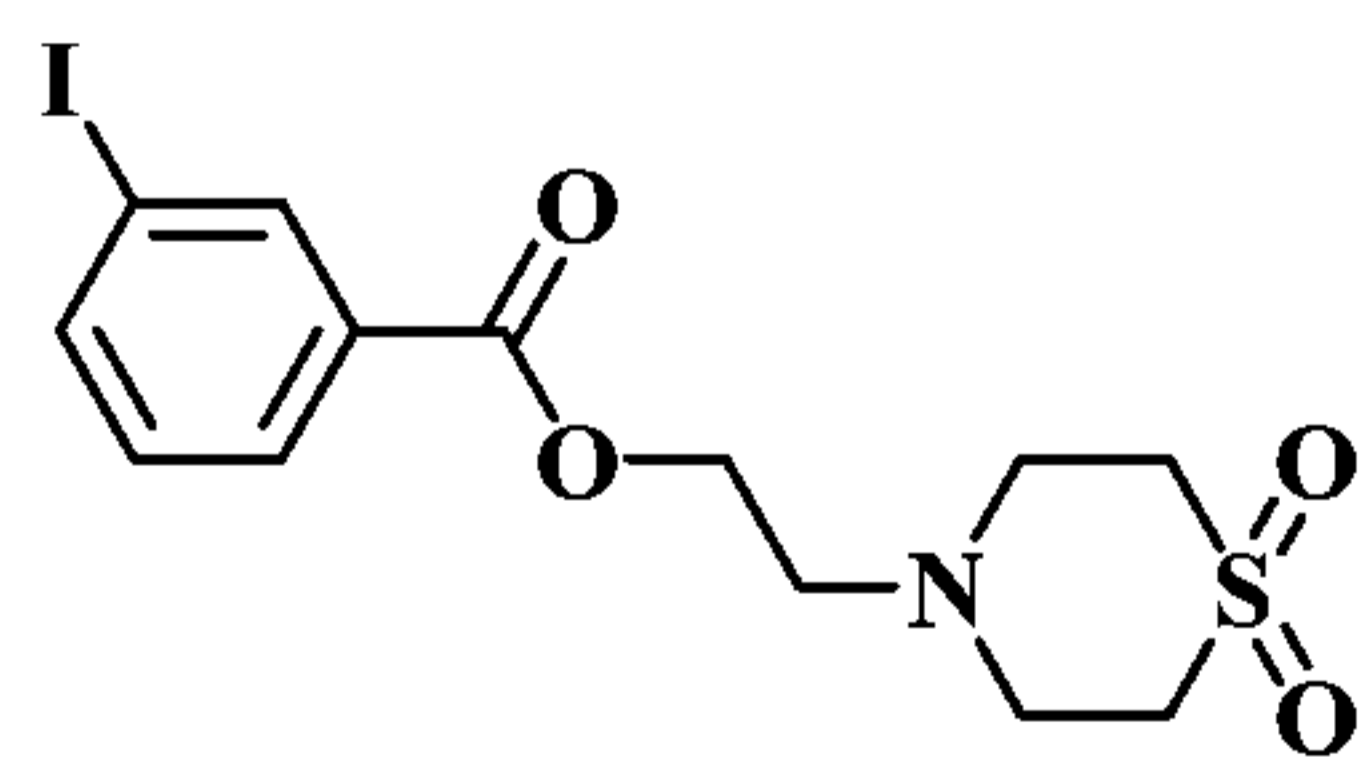
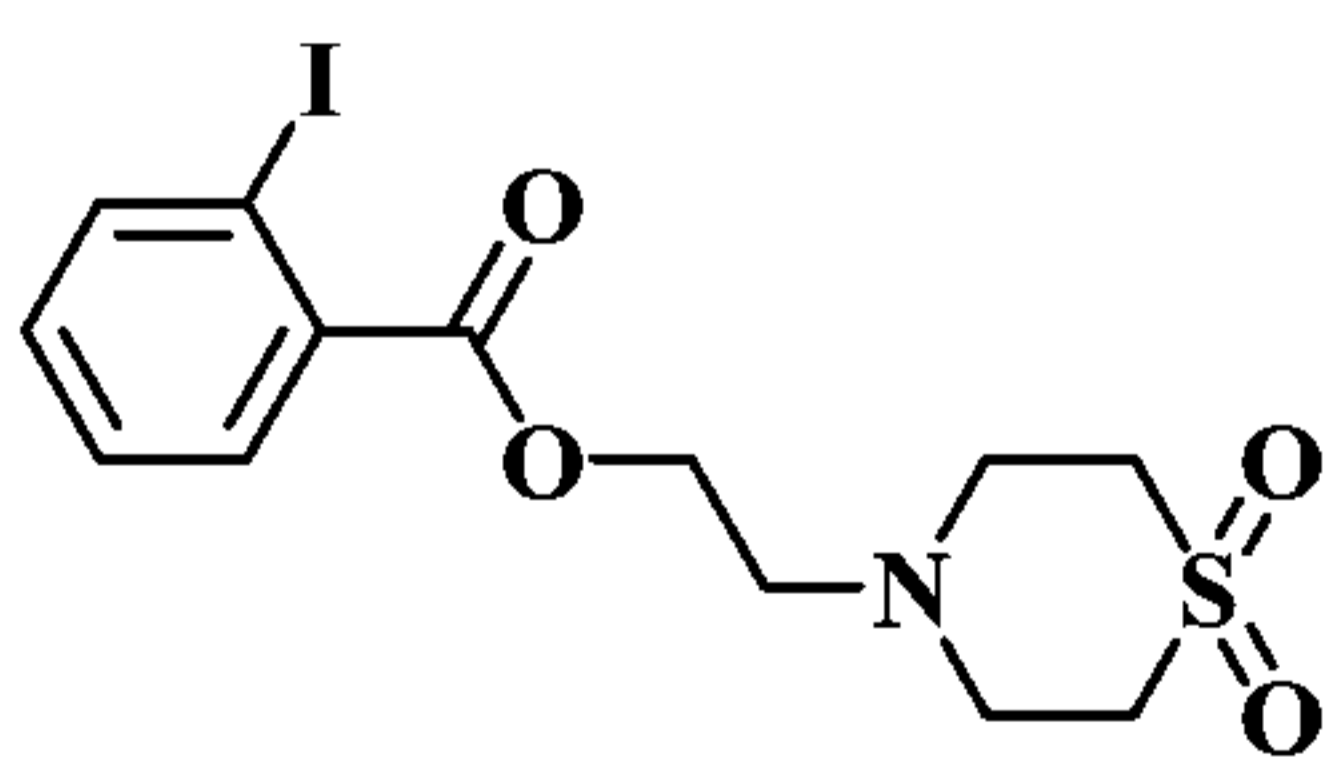
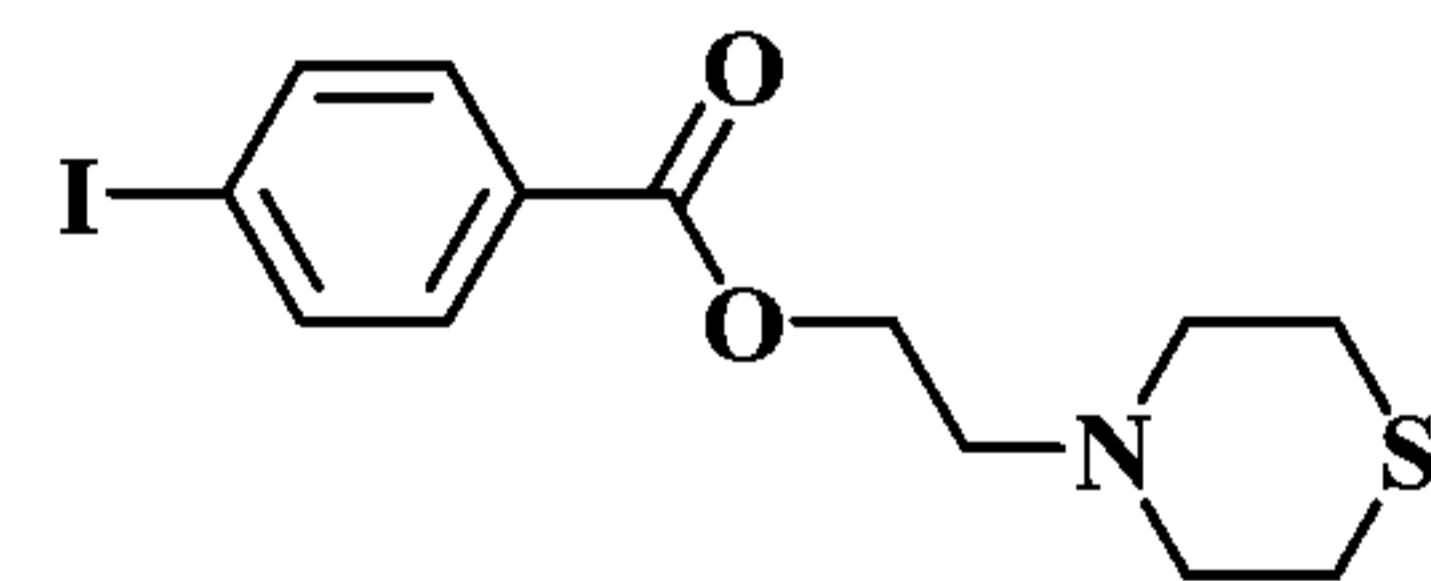
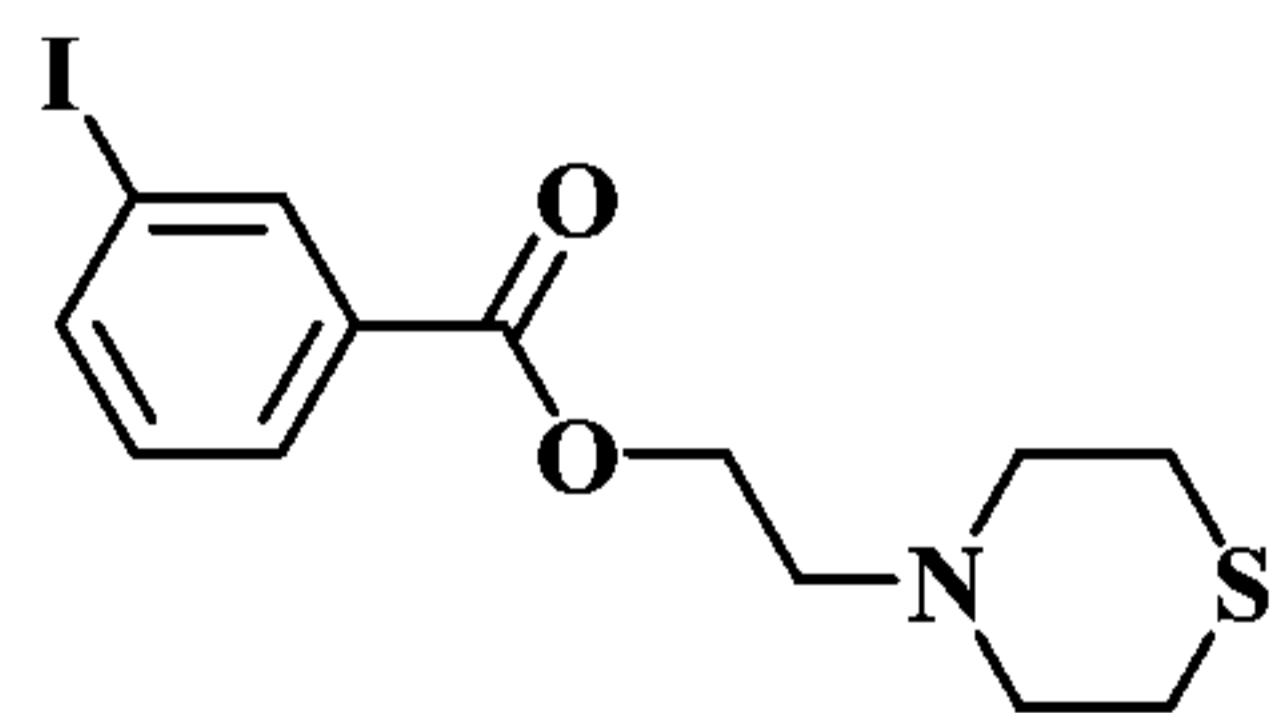
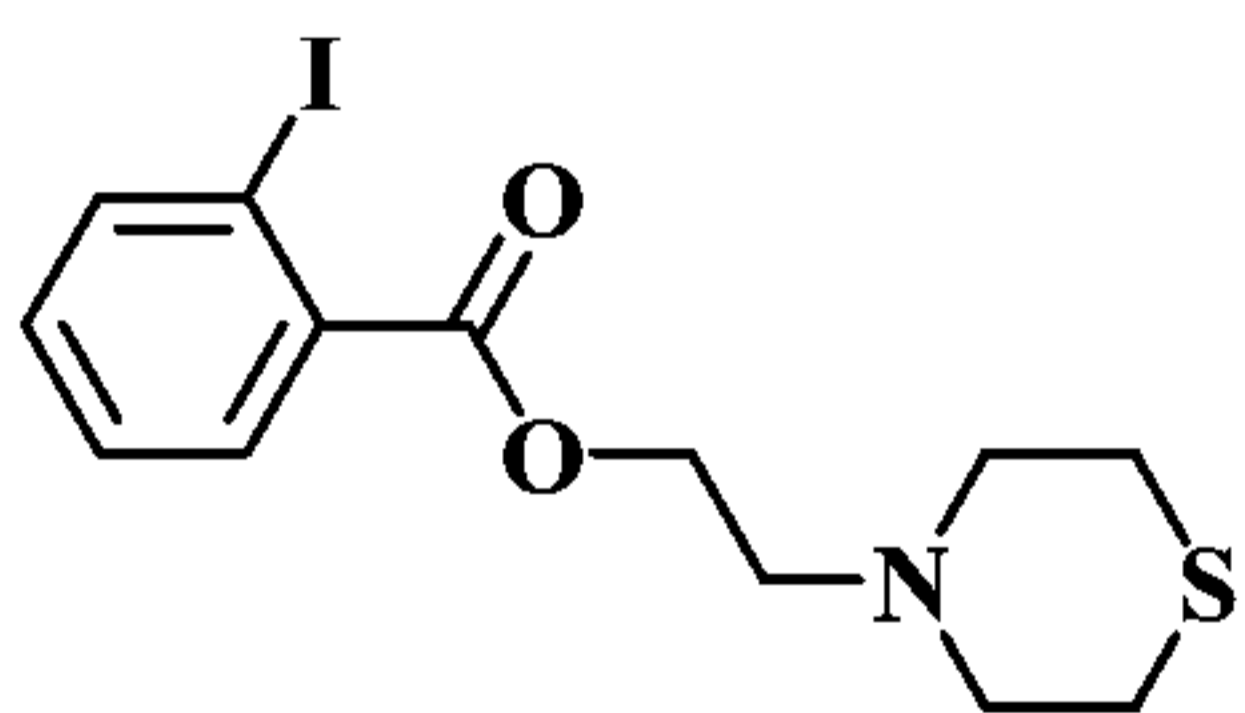
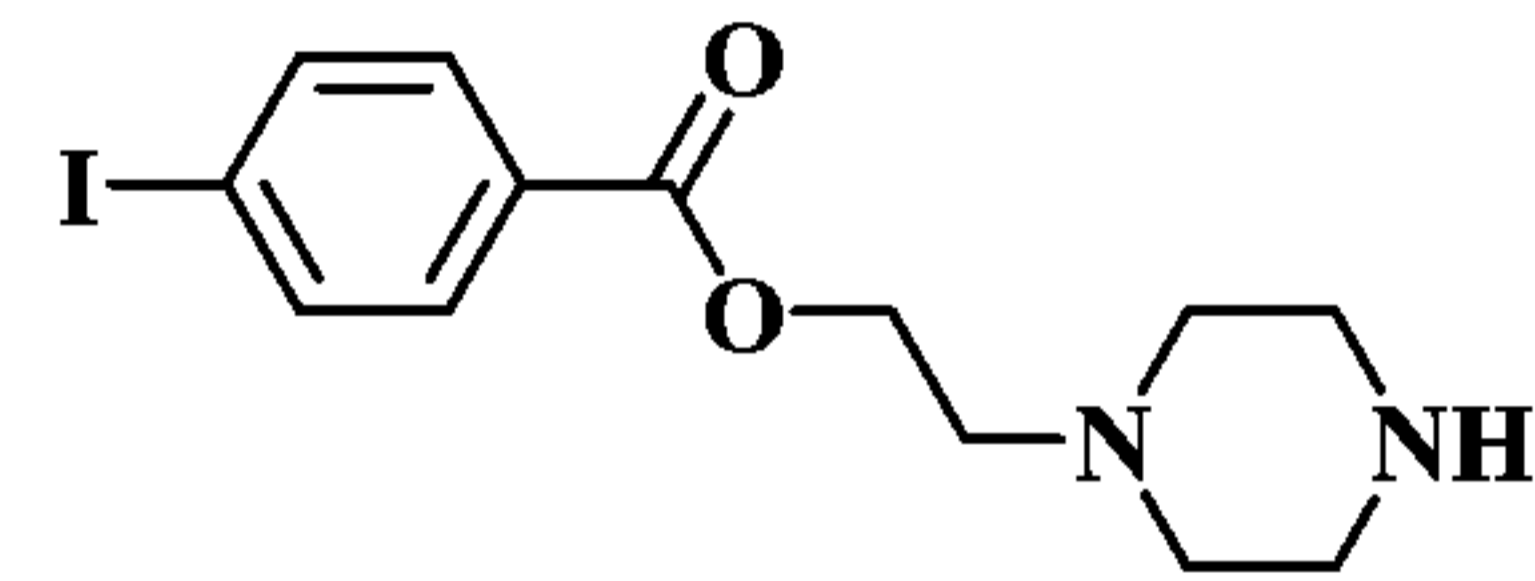
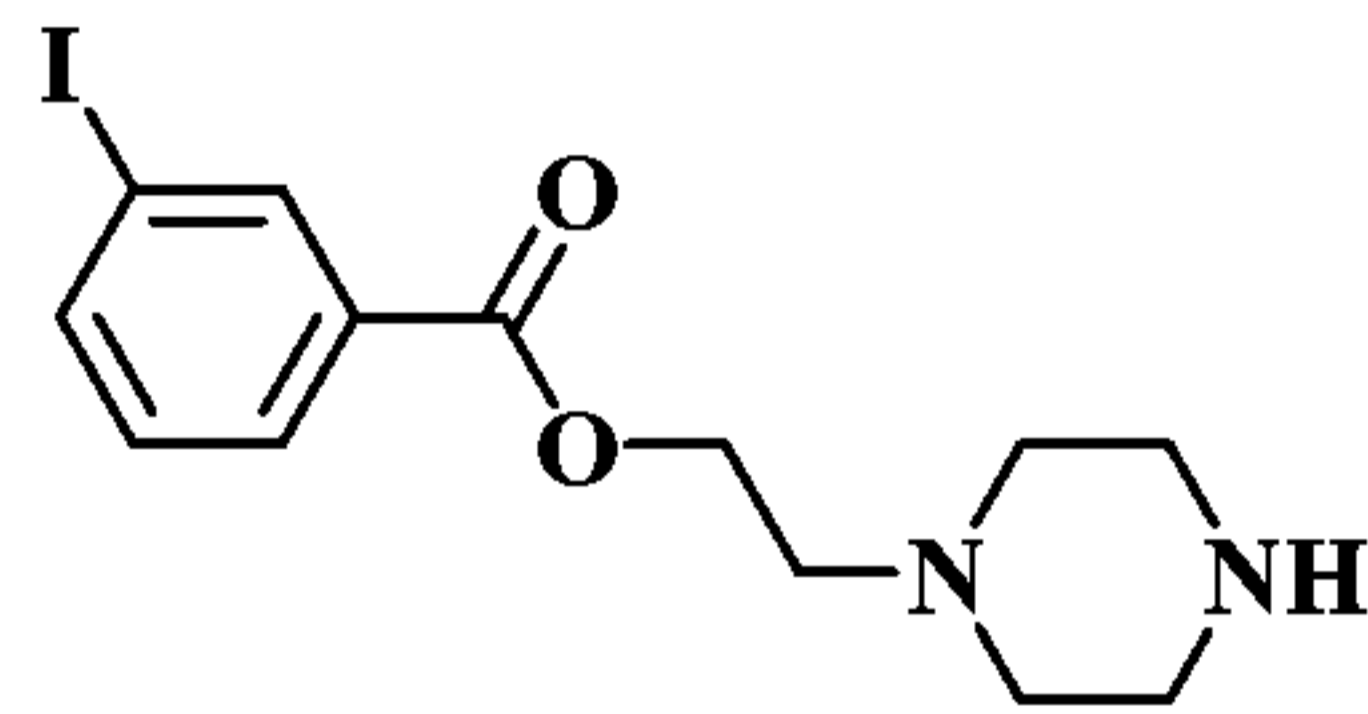
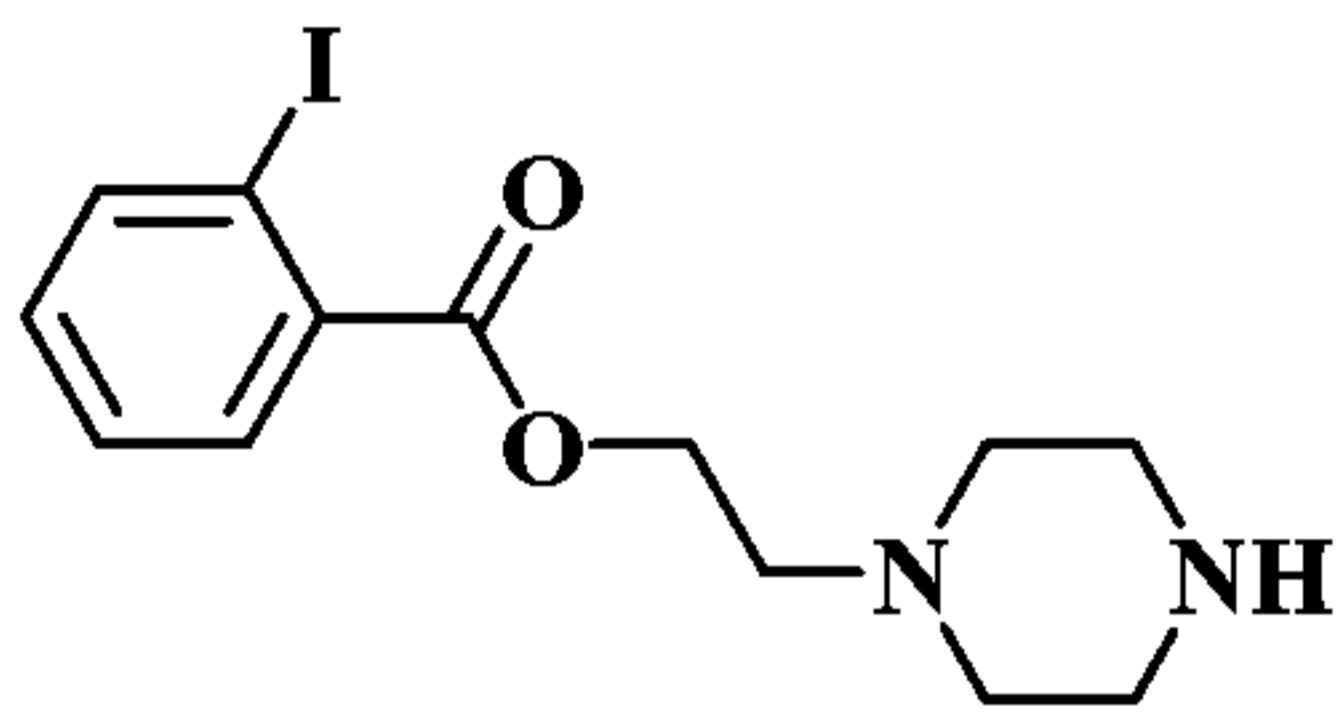
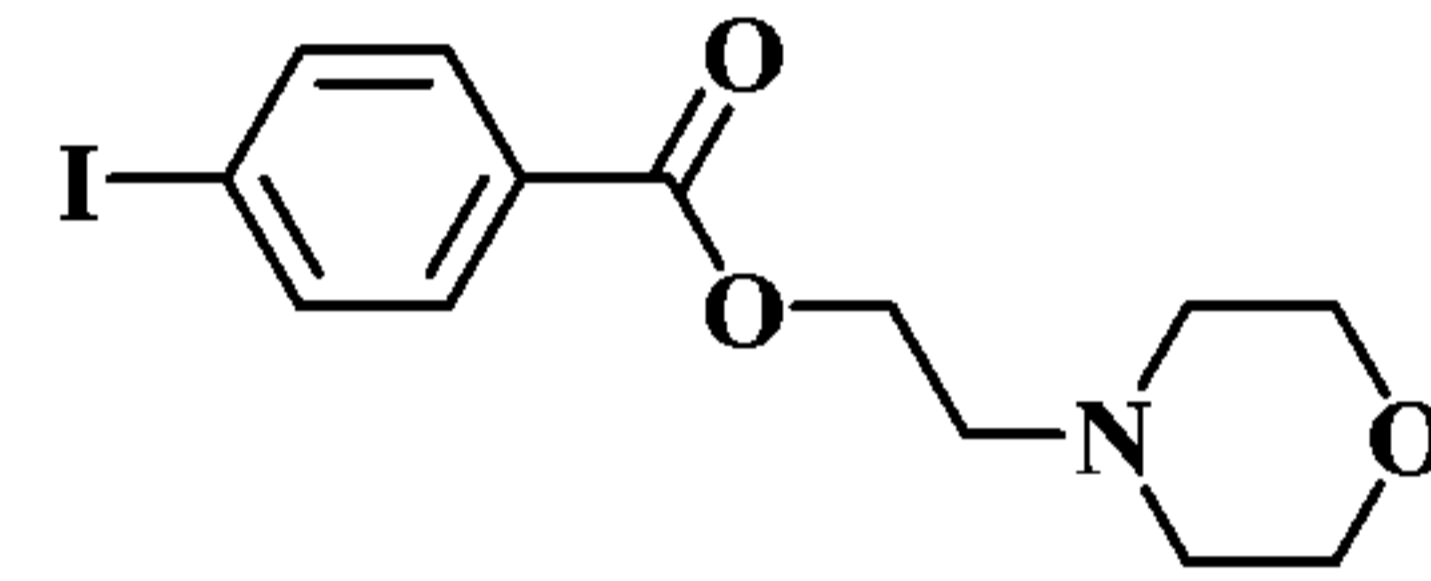
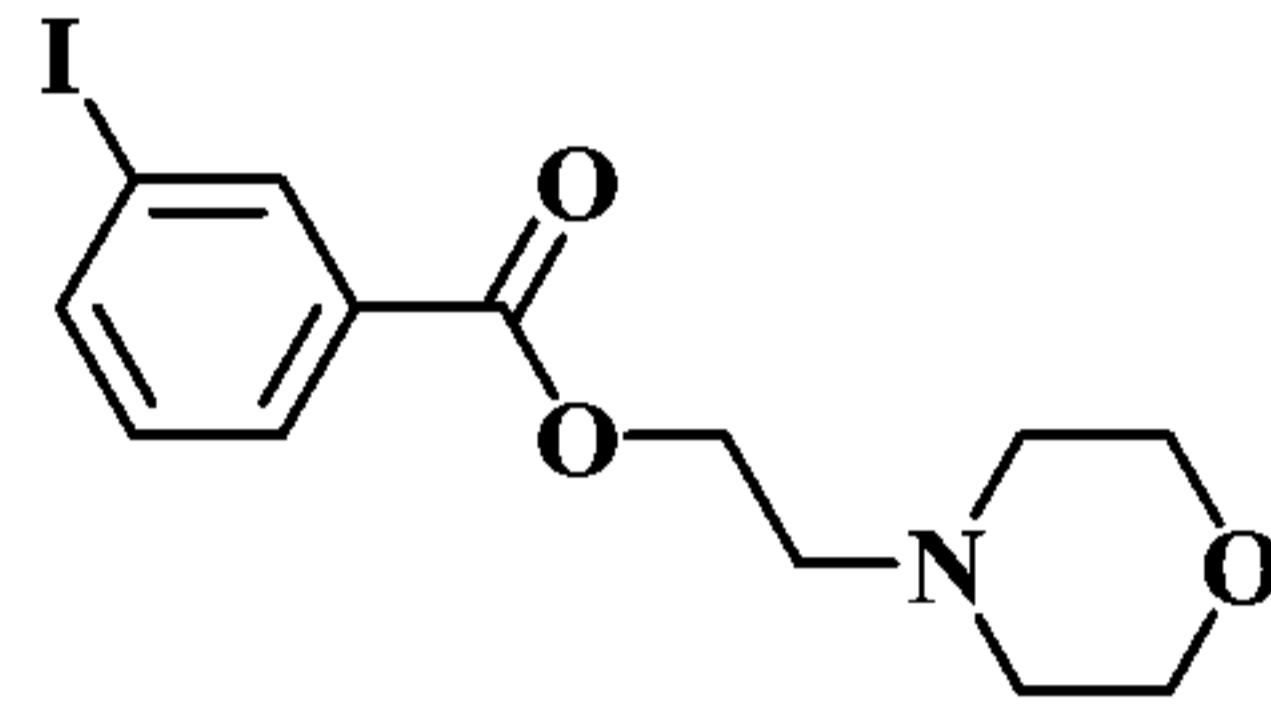
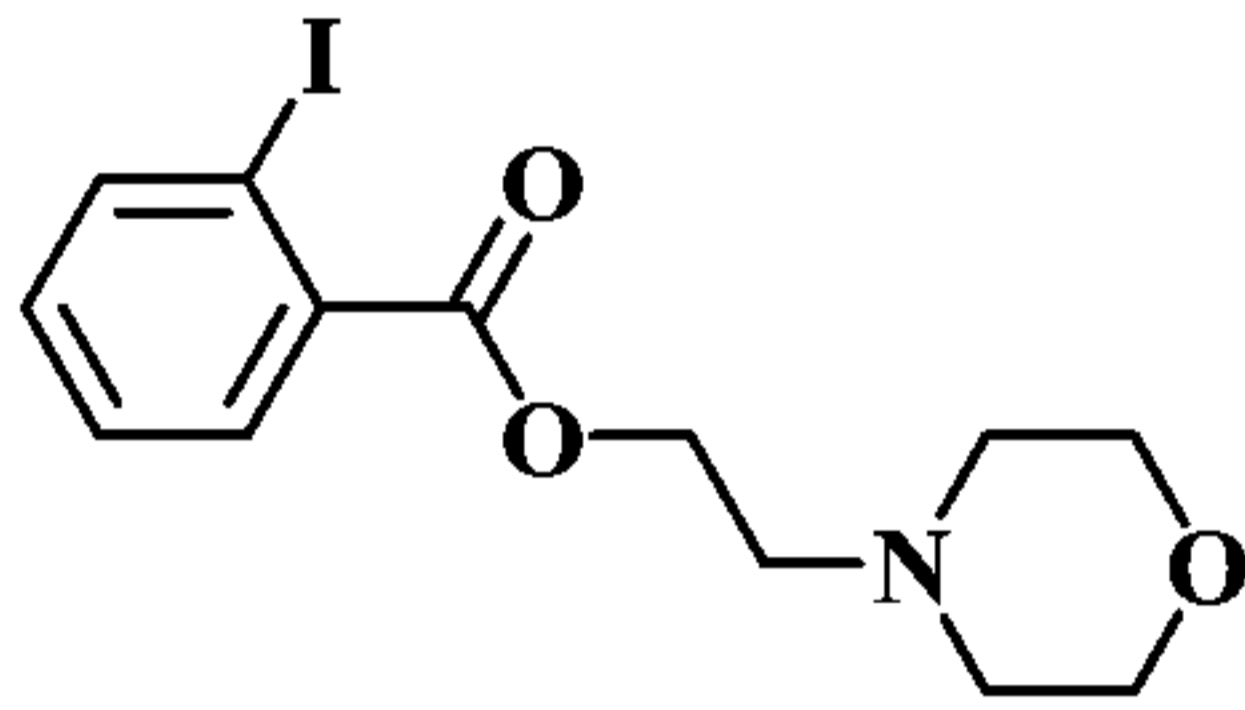
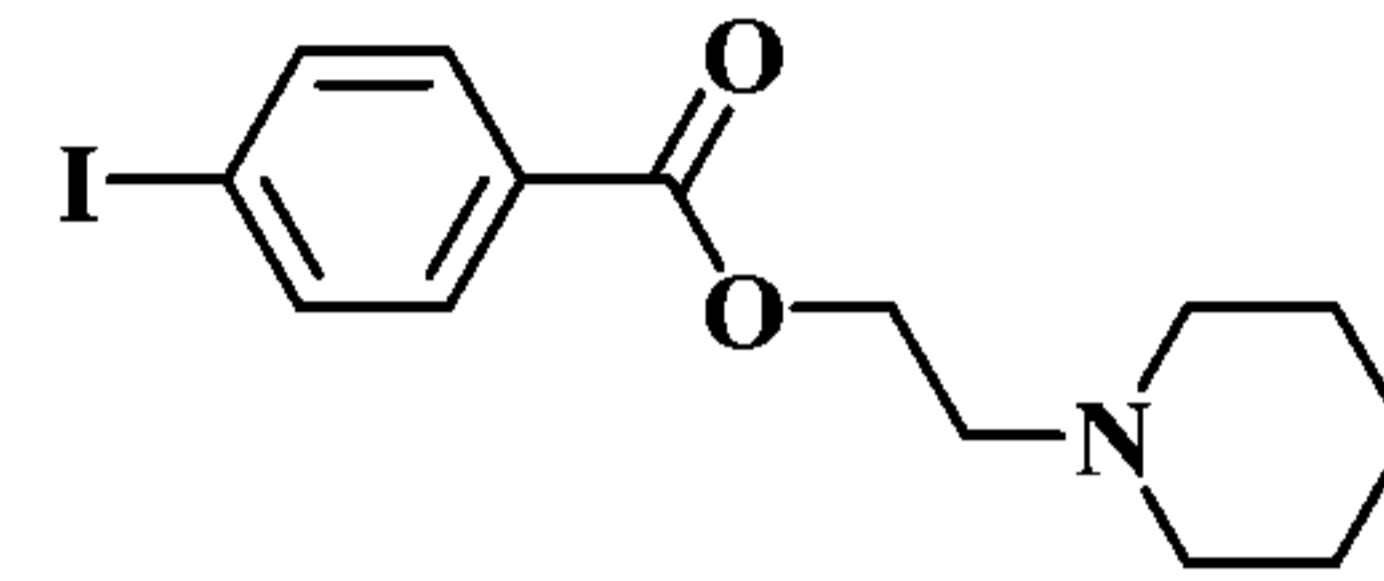
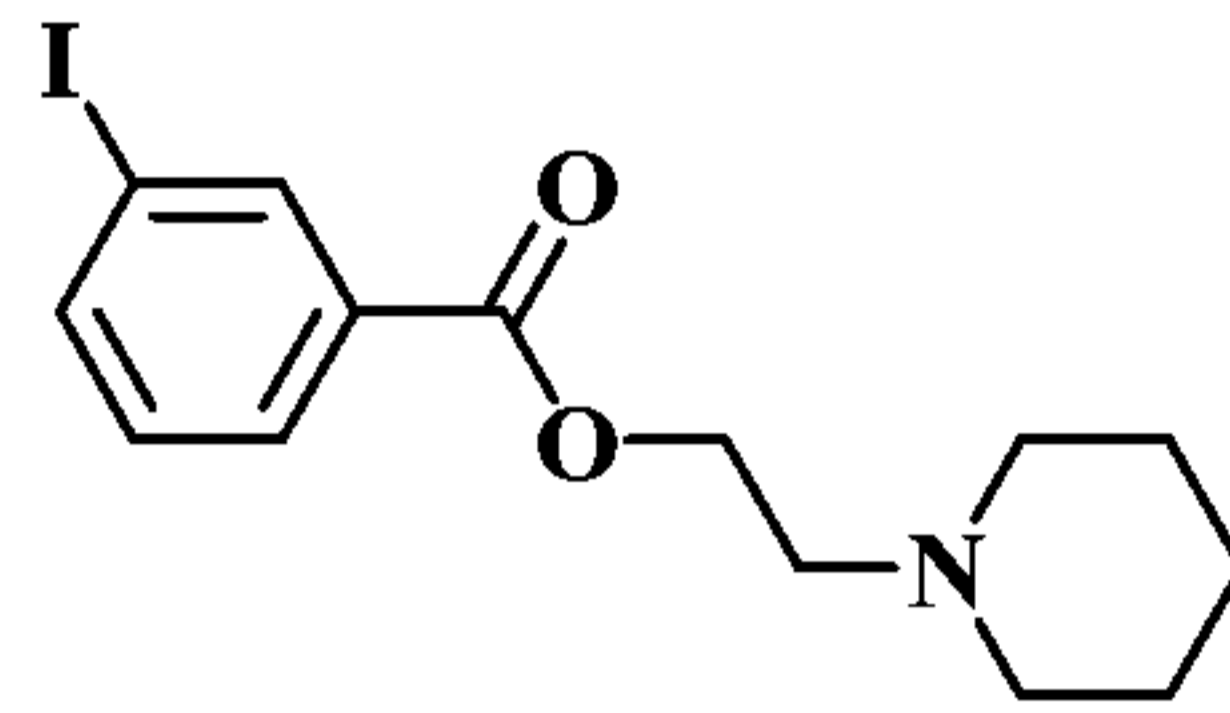
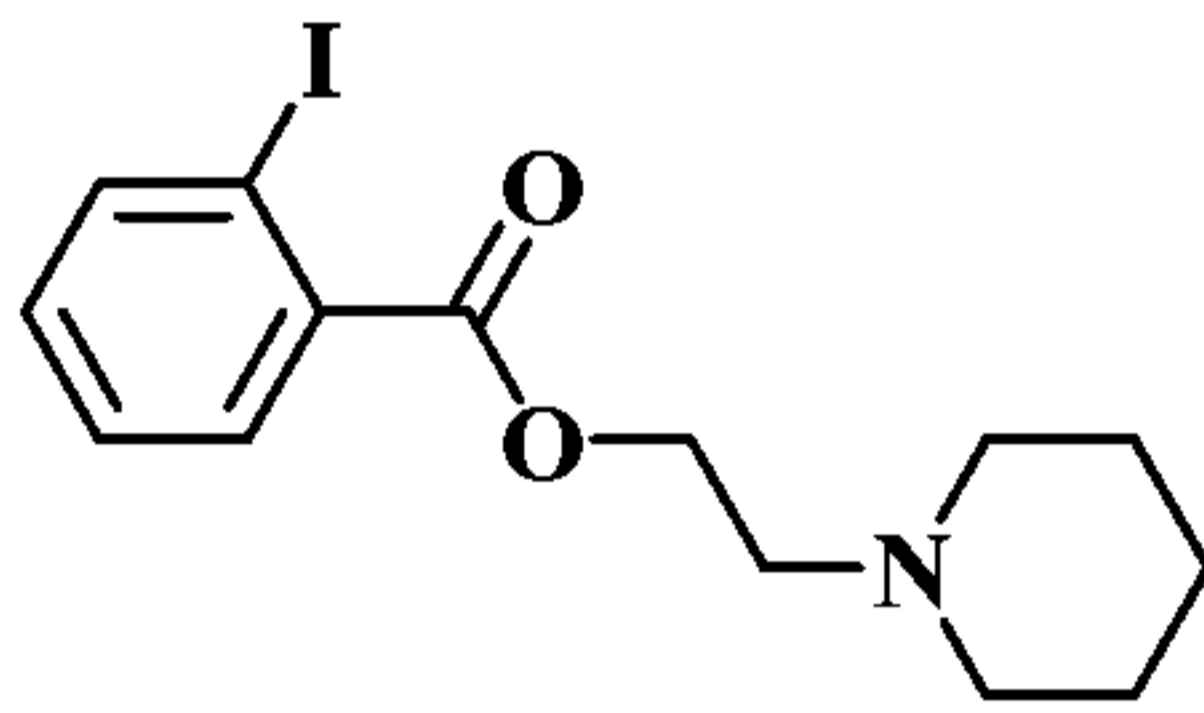
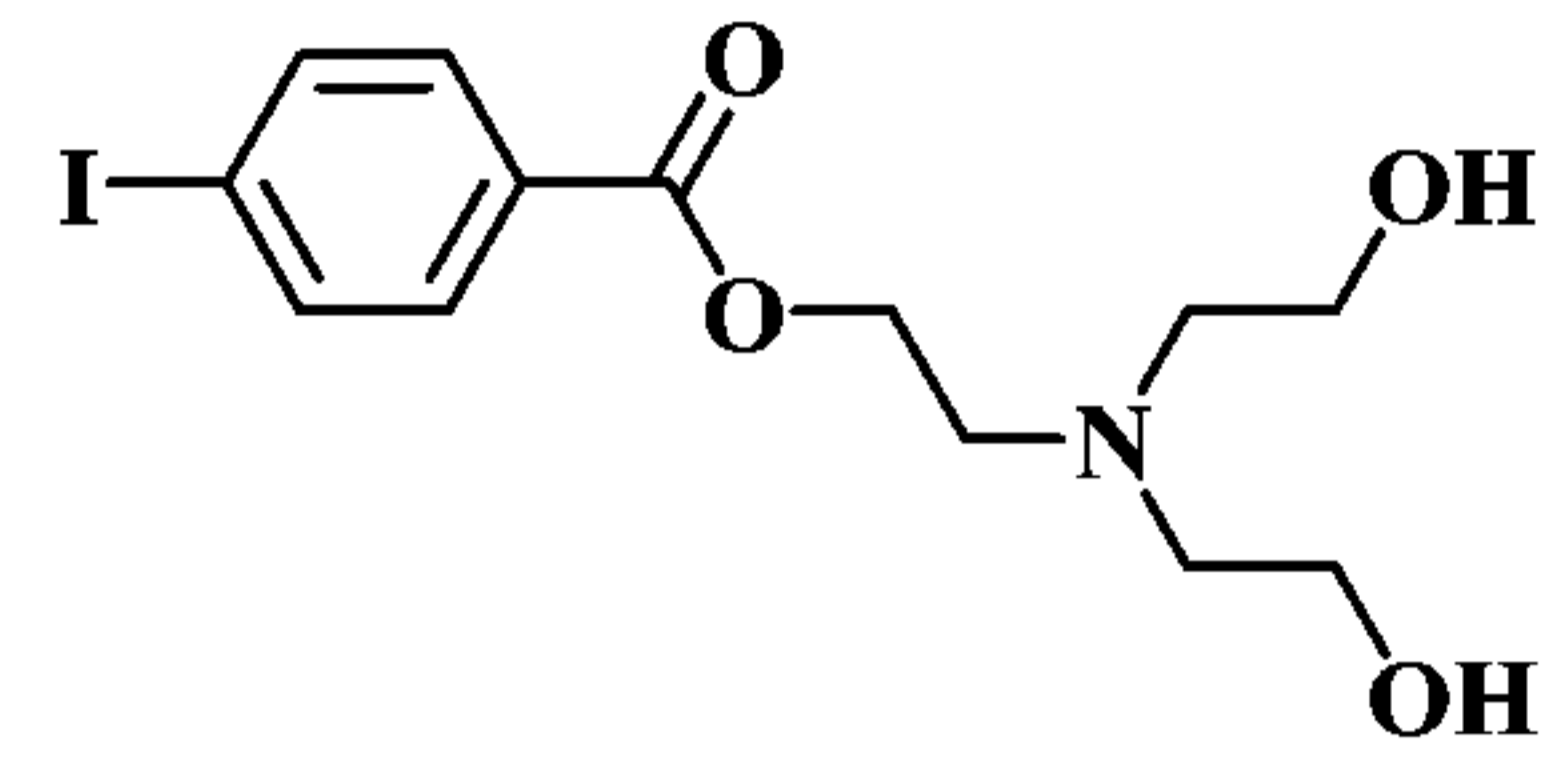
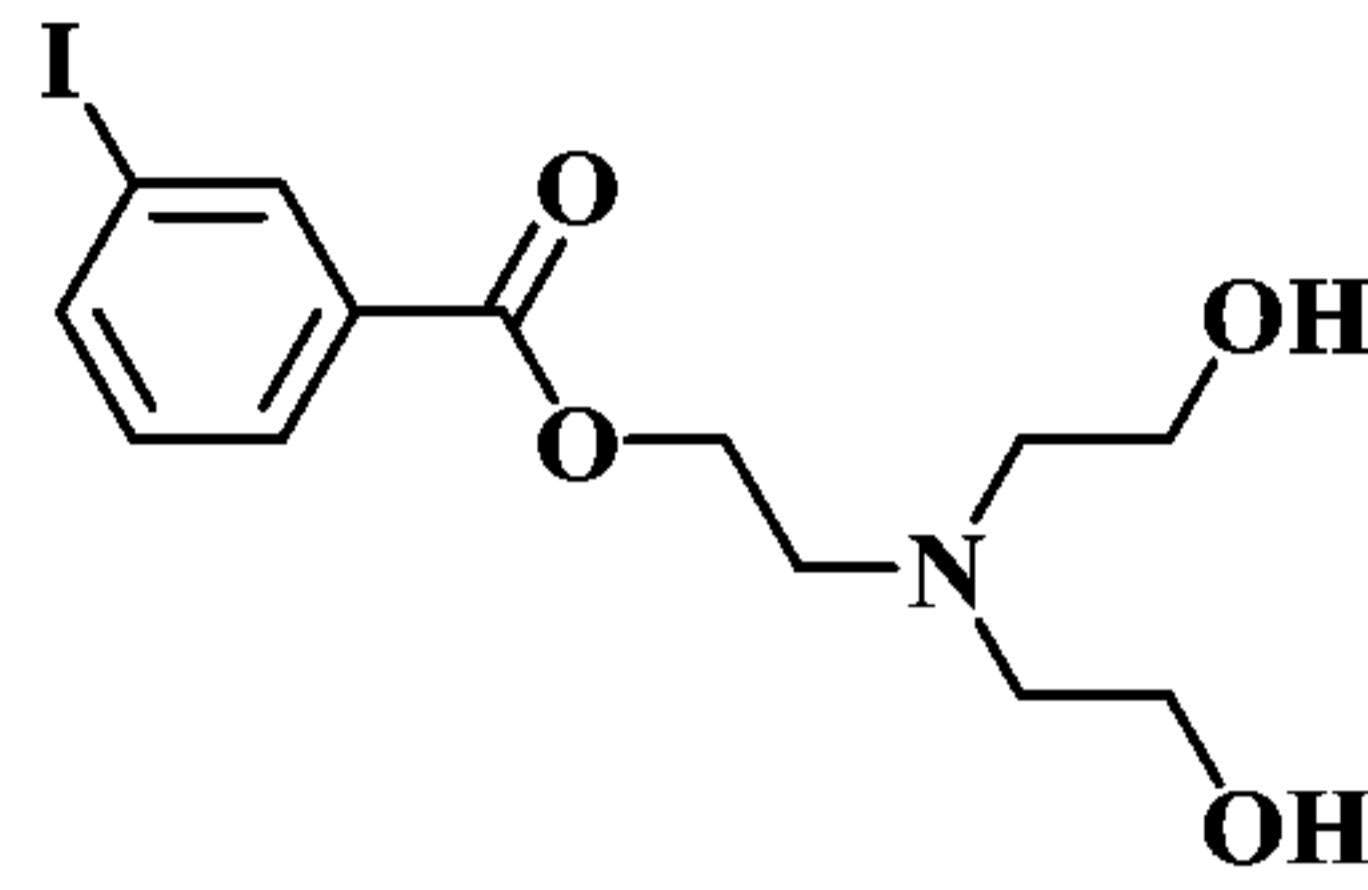
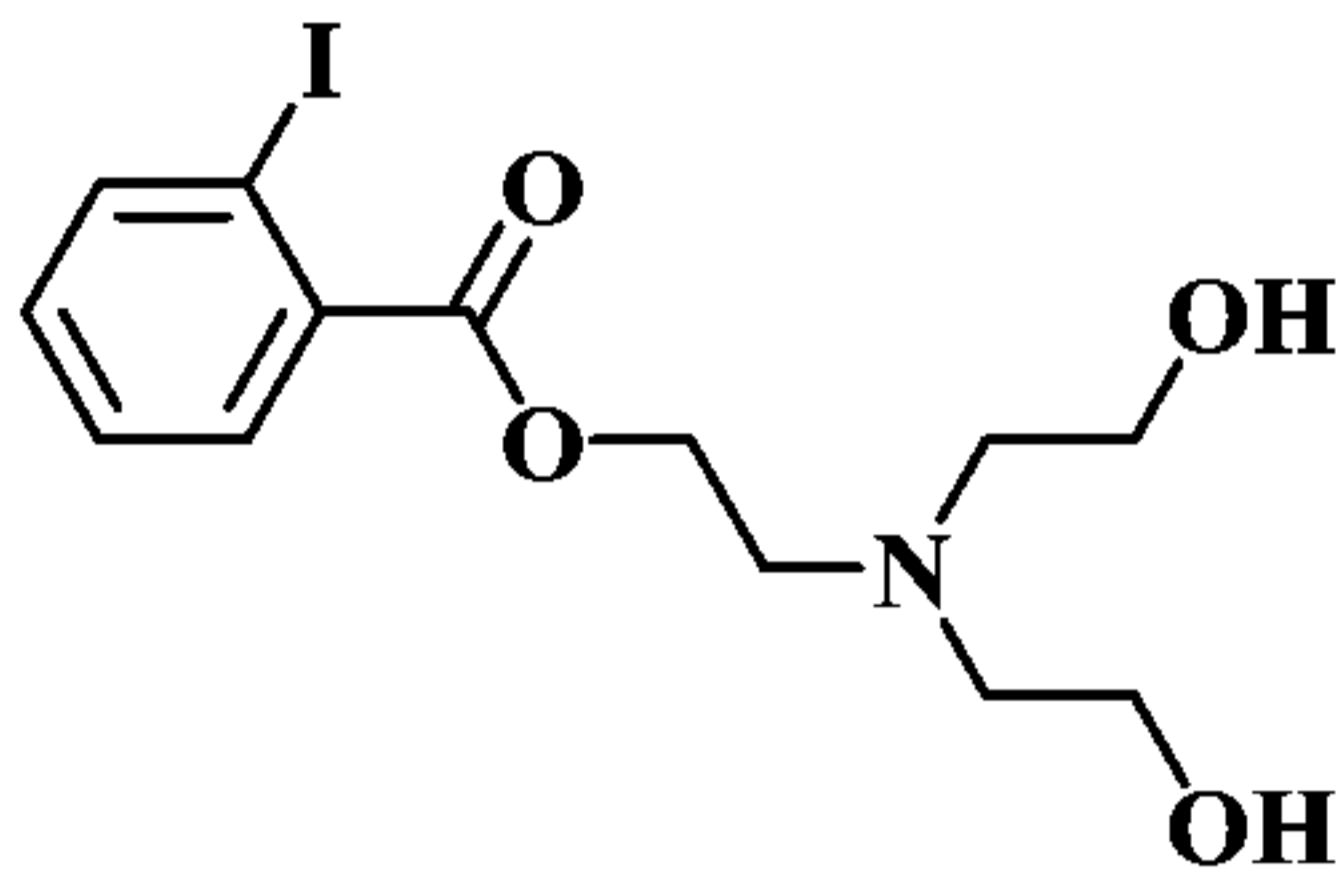
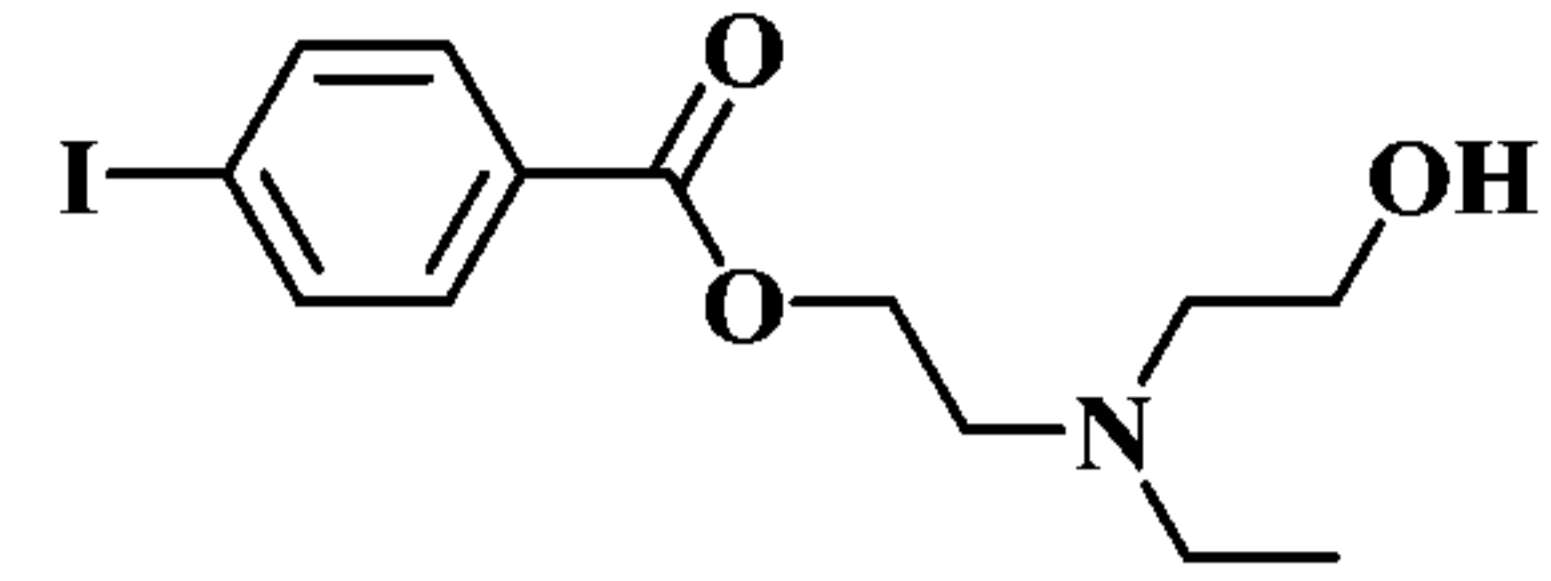
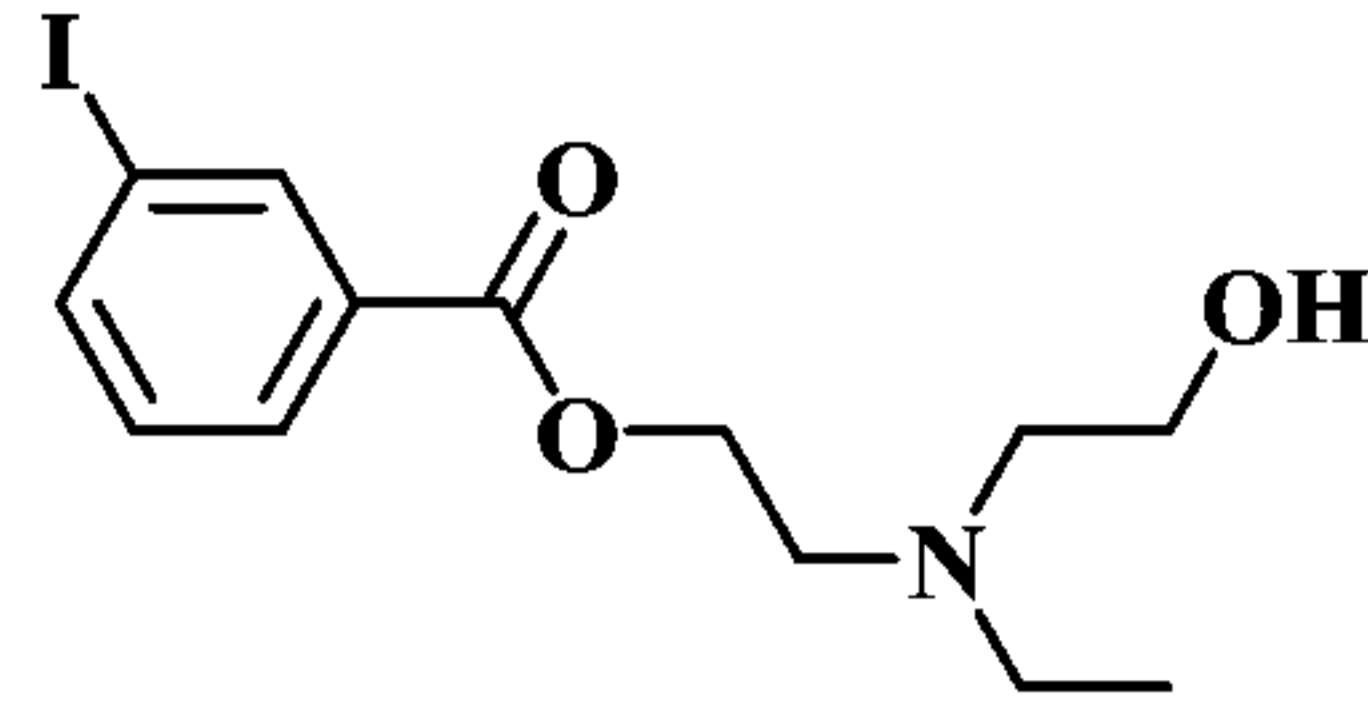
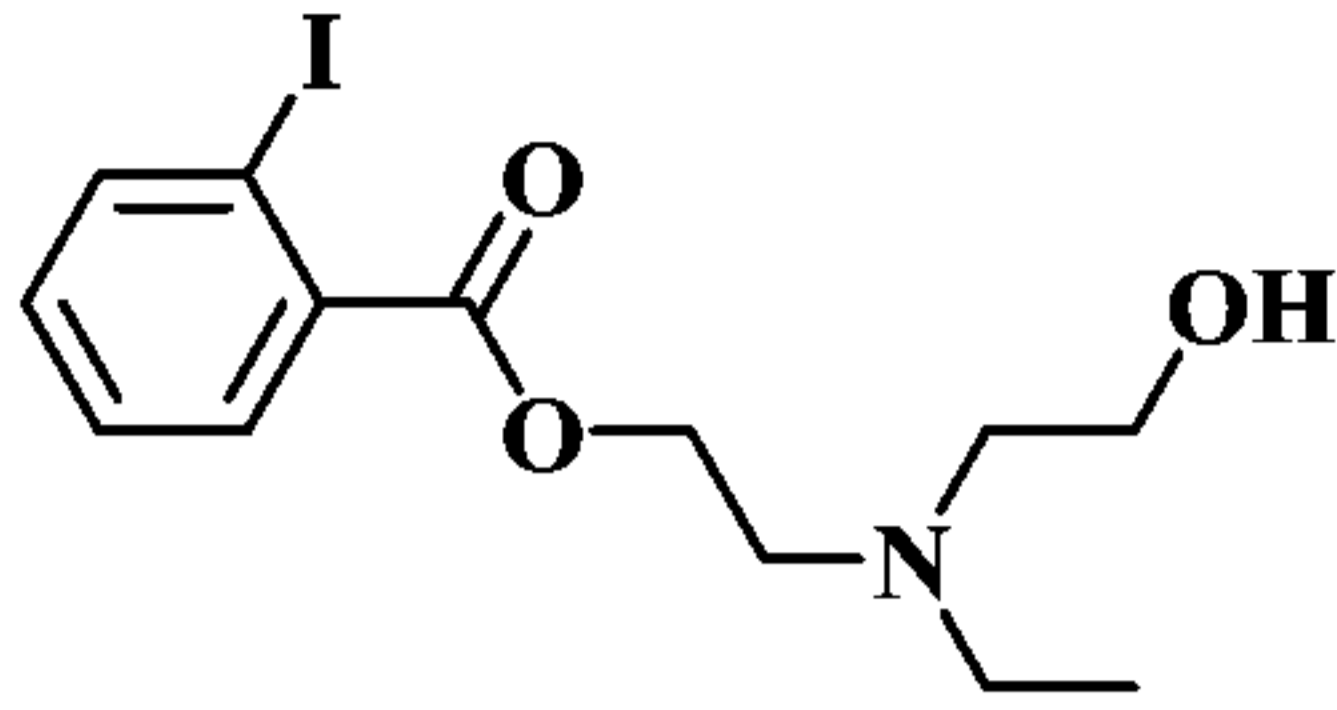
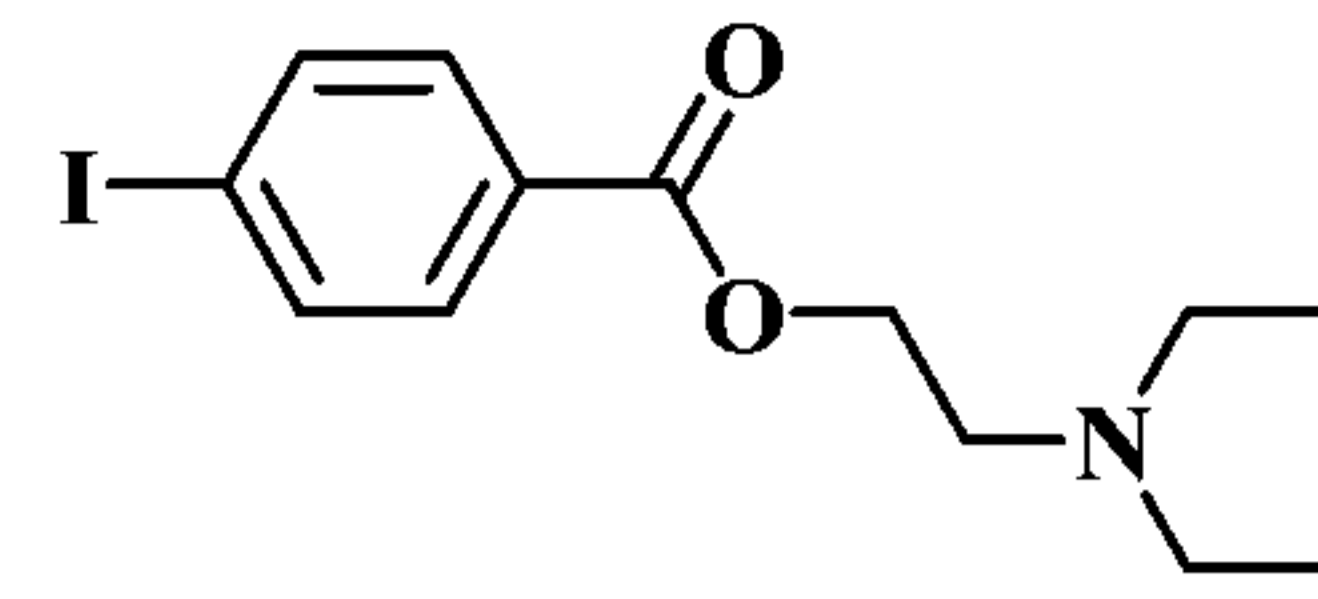
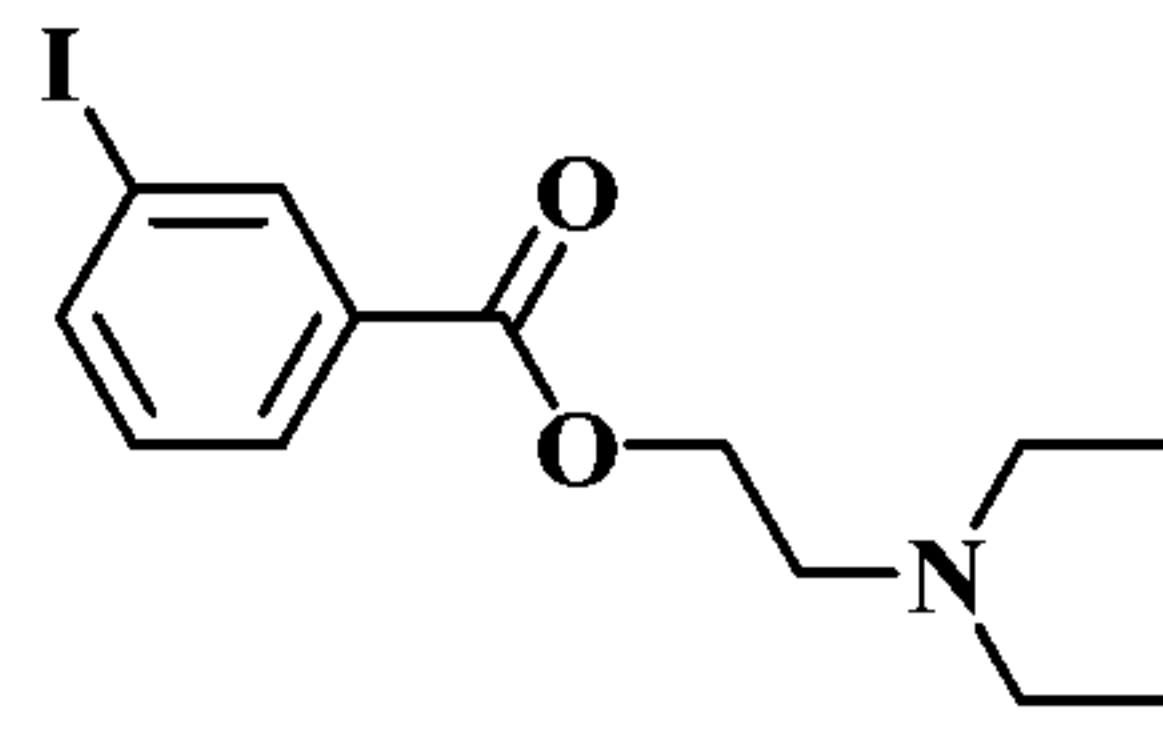
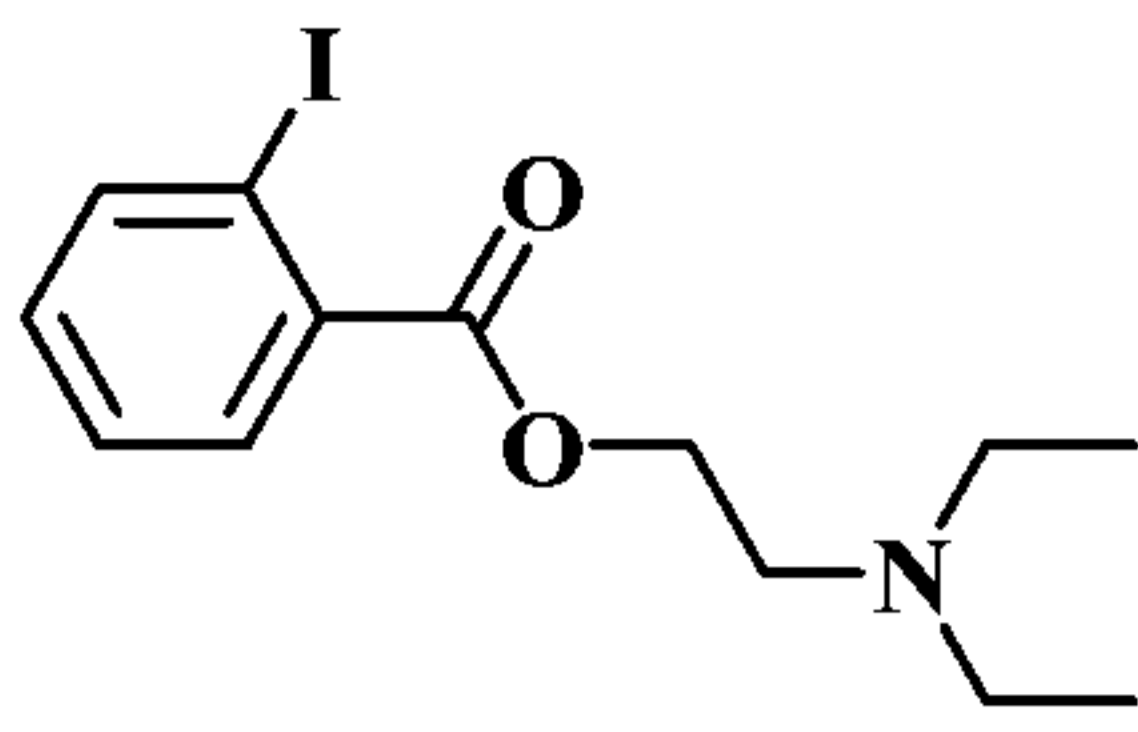


【0026】

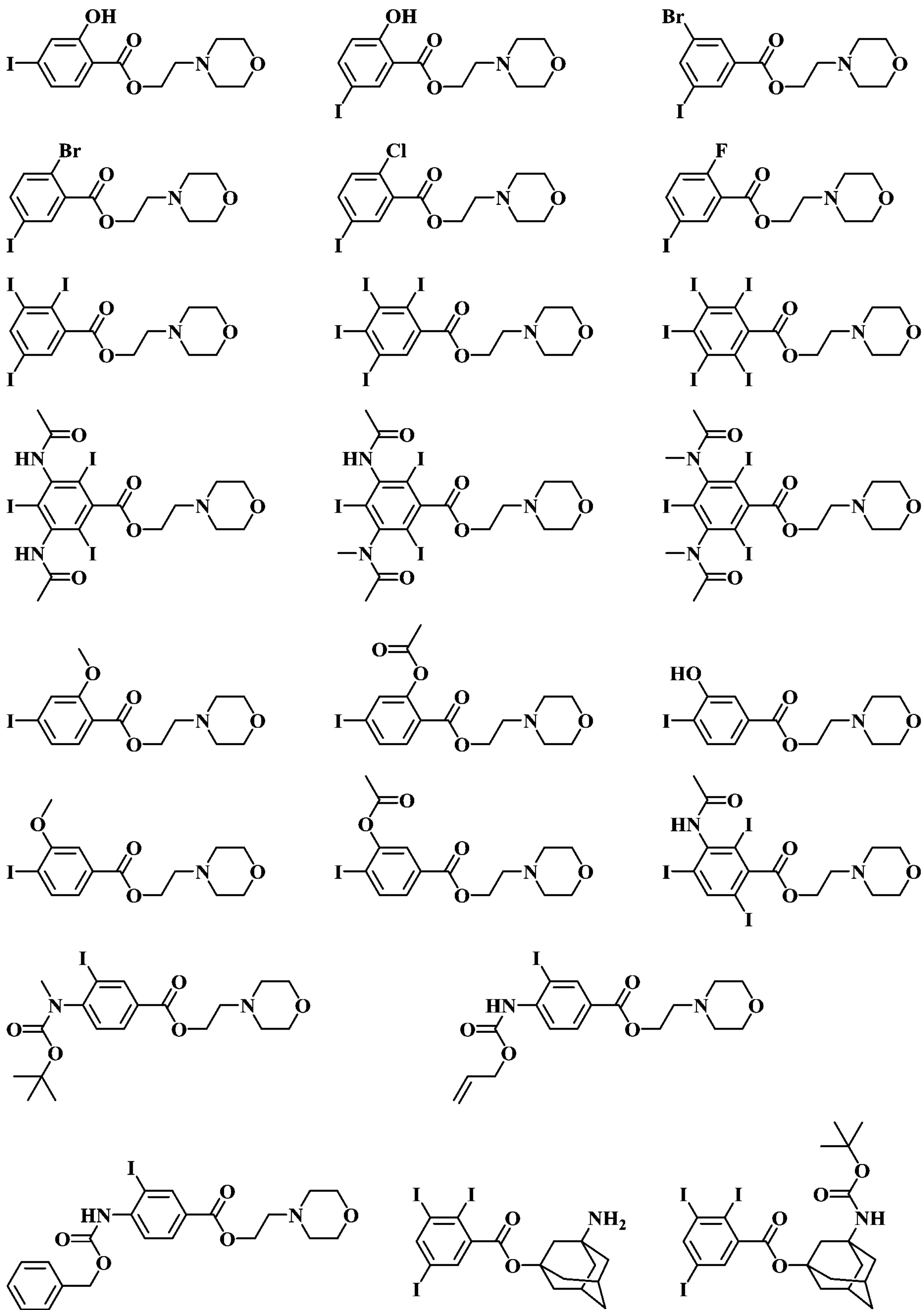
式(A')中， R^1 、X、m及n同前述。環 R^3 係和式中之氮原子一起形成之碳數4~6之雜環，且也可含有醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^4)-$ 、羰基或磺醯基。 R^4 為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~8之醯基、碳數7~20之芳烷基或碳數1~16之烷氧基羰基。前述烷基及醯基之烷基部分可列舉和前述烷基之具體例同樣者。前述烯基可列舉和前述烯基之具體例同樣者。前述芳烷基可列舉：苄基、苯乙基、9-芴甲基等。前述烷氧基羰基之烷氧基部分為脂肪族、芳香族中之任一者均可，脂肪族的情況，為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者均可。前述烷氧基羰基可列舉：烷基氧基羰基、烯基氧基羰基、芳烷基氧基羰基等，這些烷基部分、烯基部分及芳烷基部分可列舉分別和前述作為 R^4 表示之烷基、烯基及芳烷基所列舉者同樣者。

【0027】

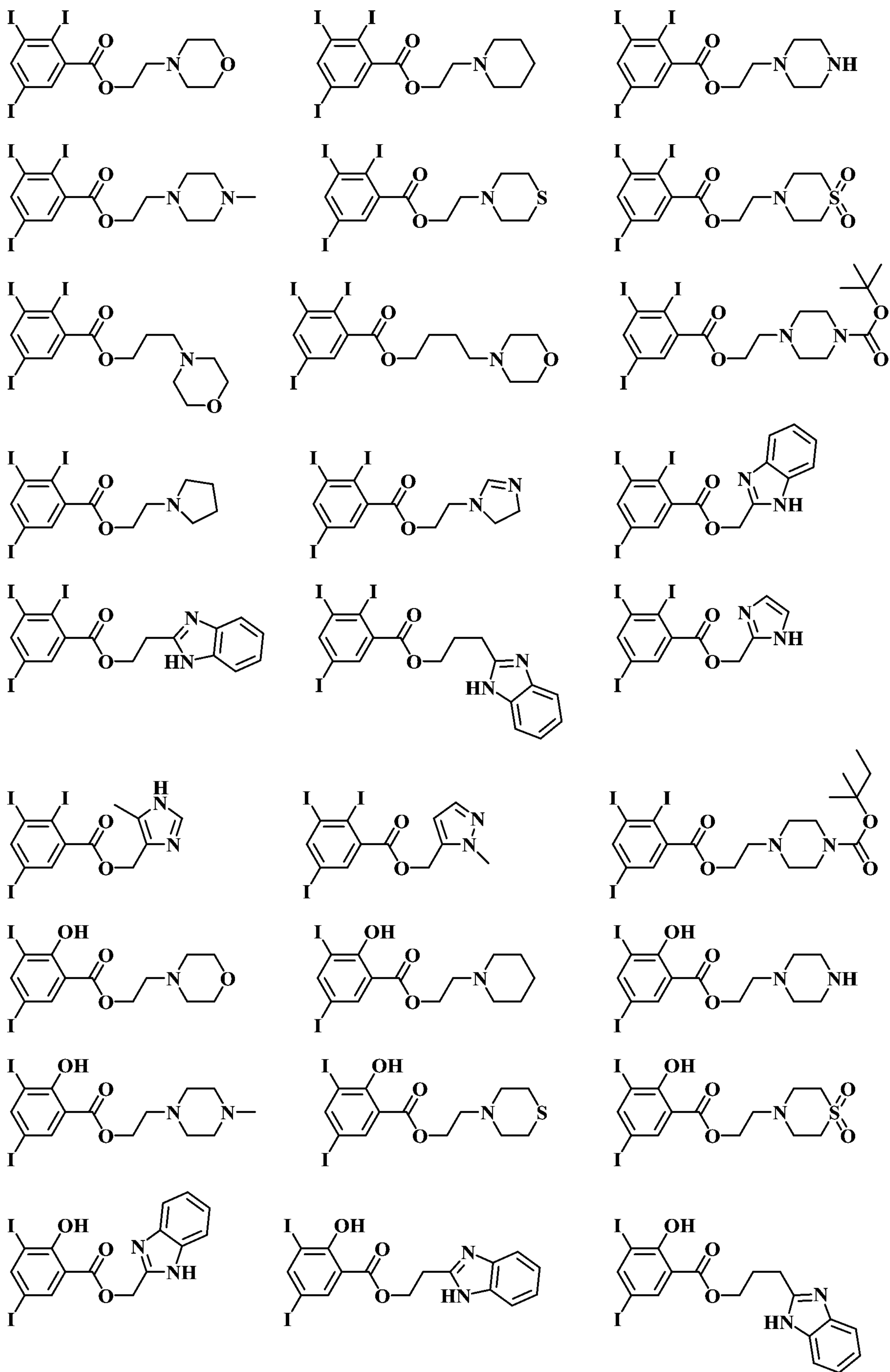
前述含碘化芳香環之胺化合物可列舉如下所示者，但不限於它們。



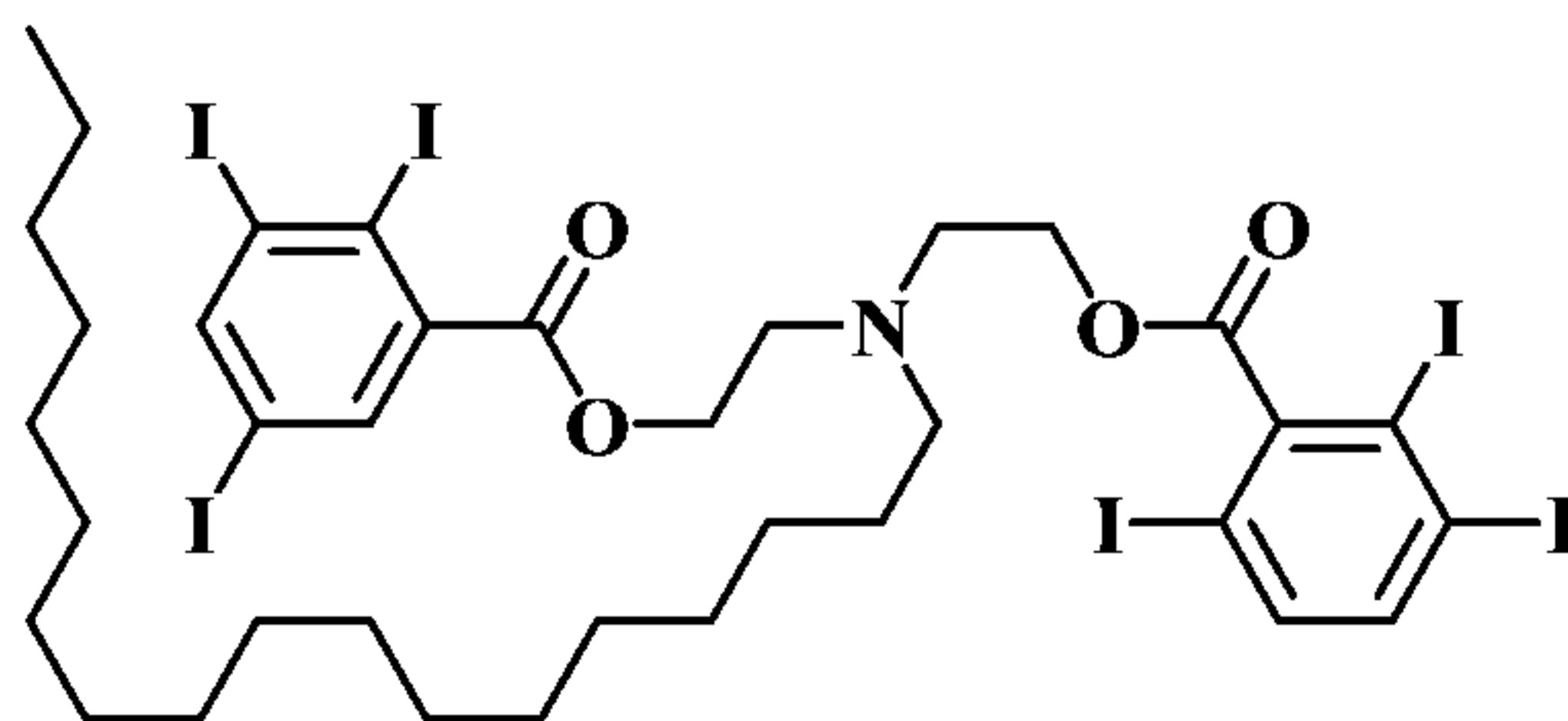
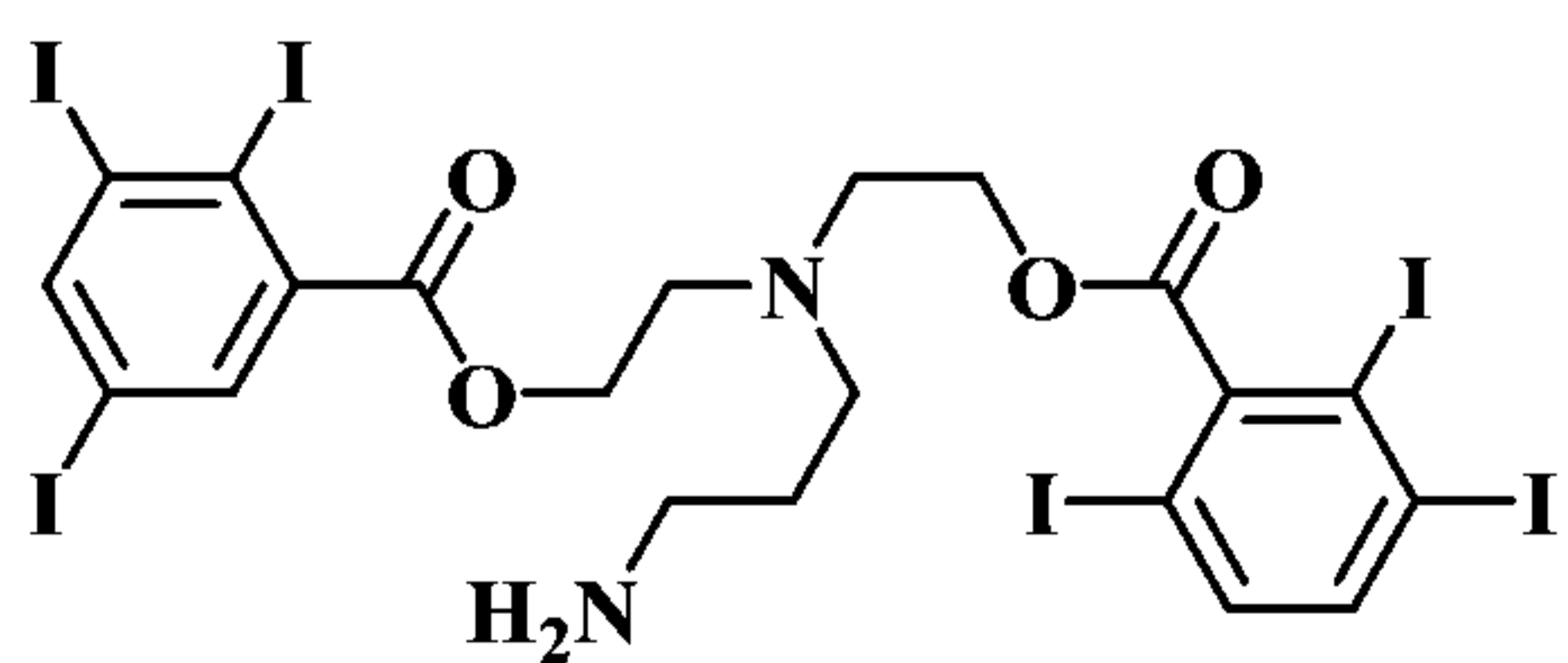
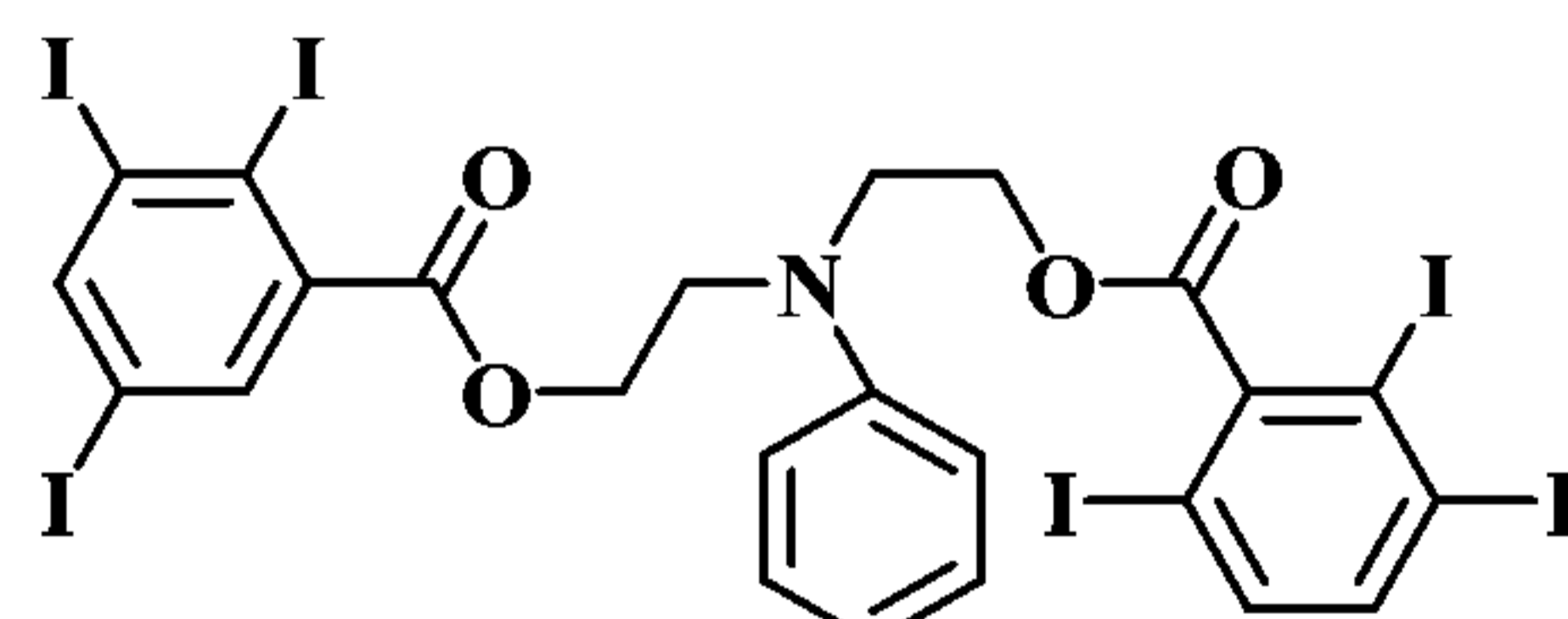
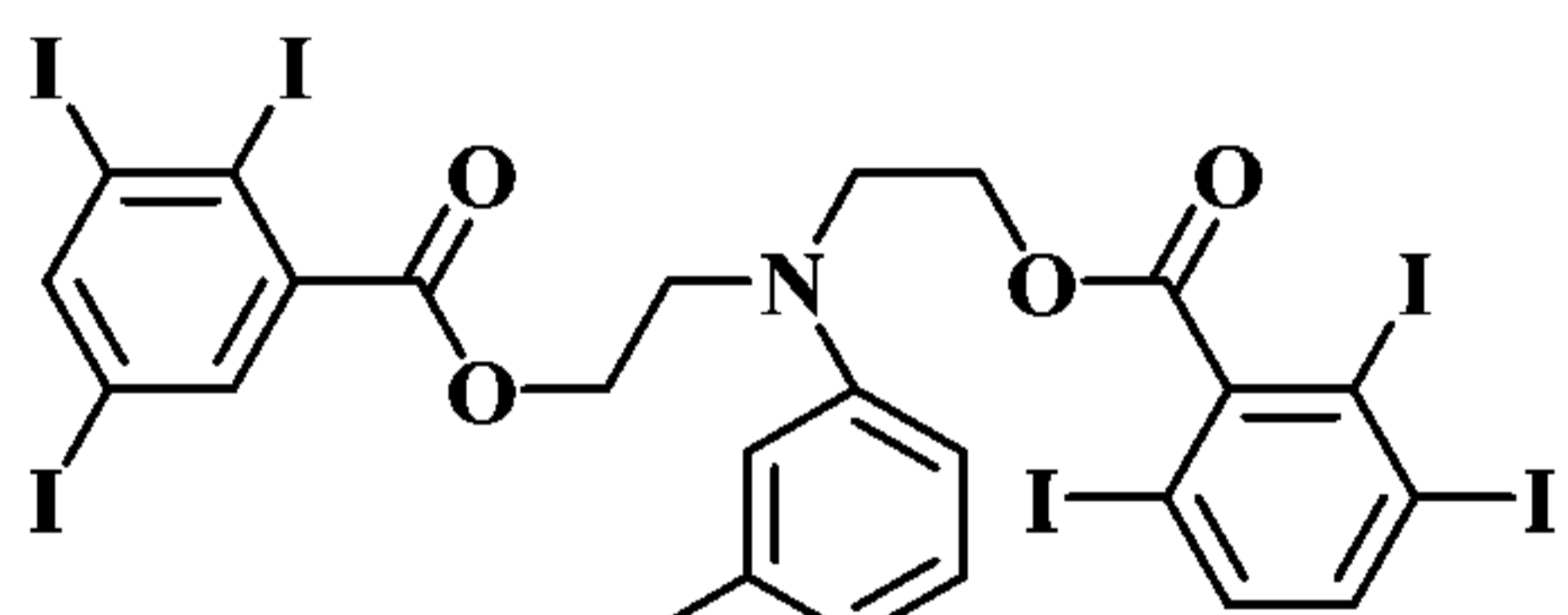
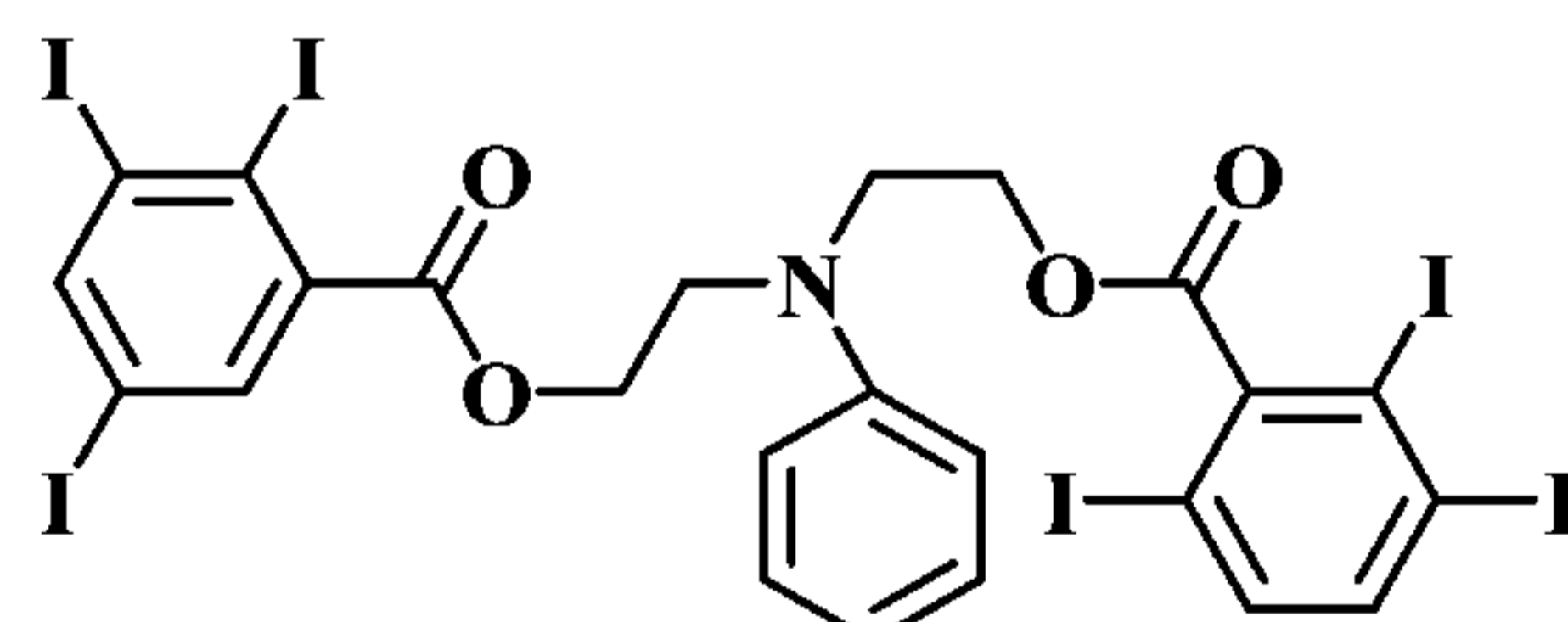
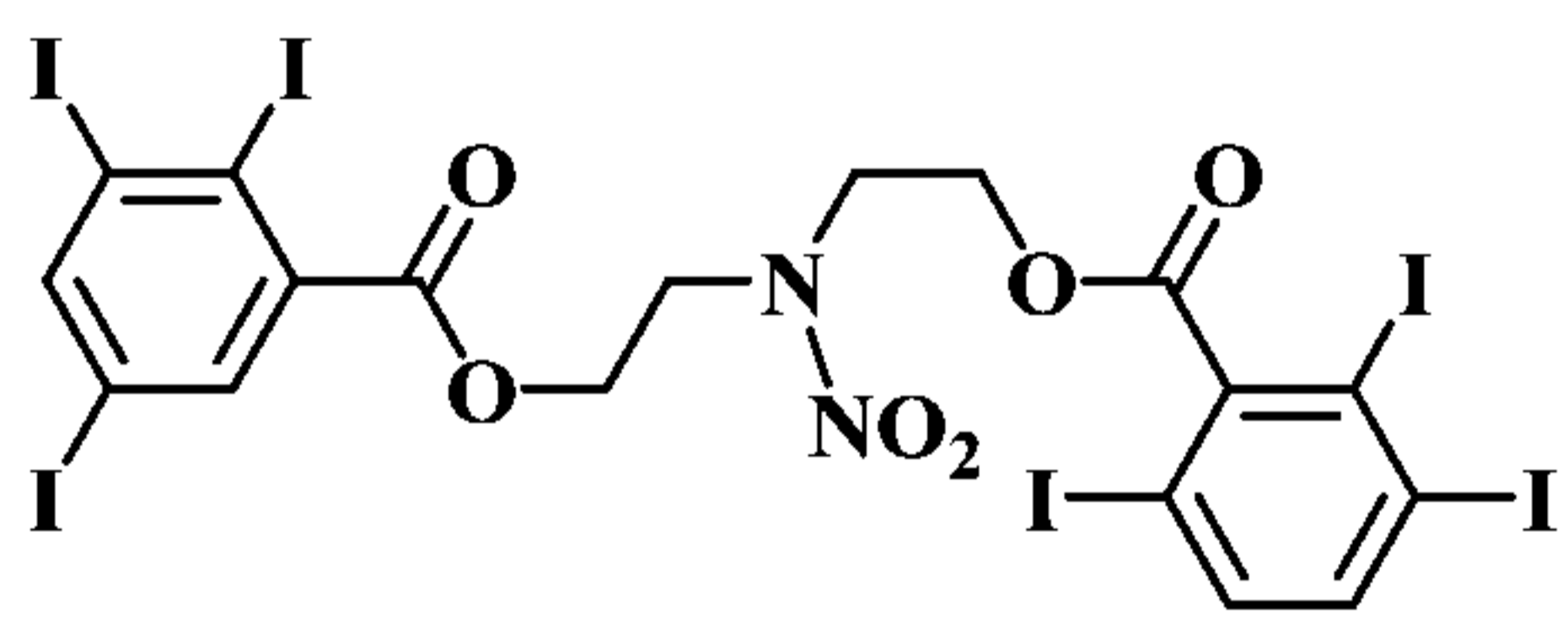
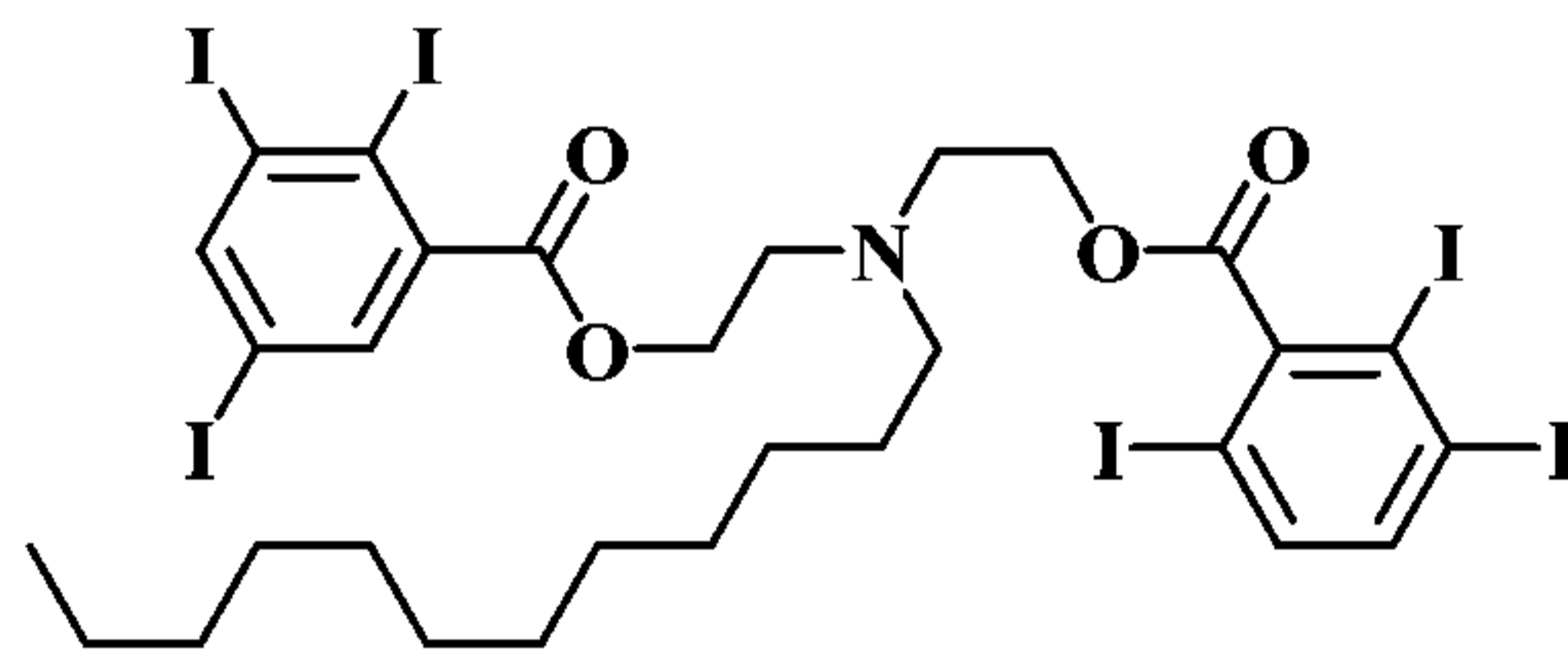
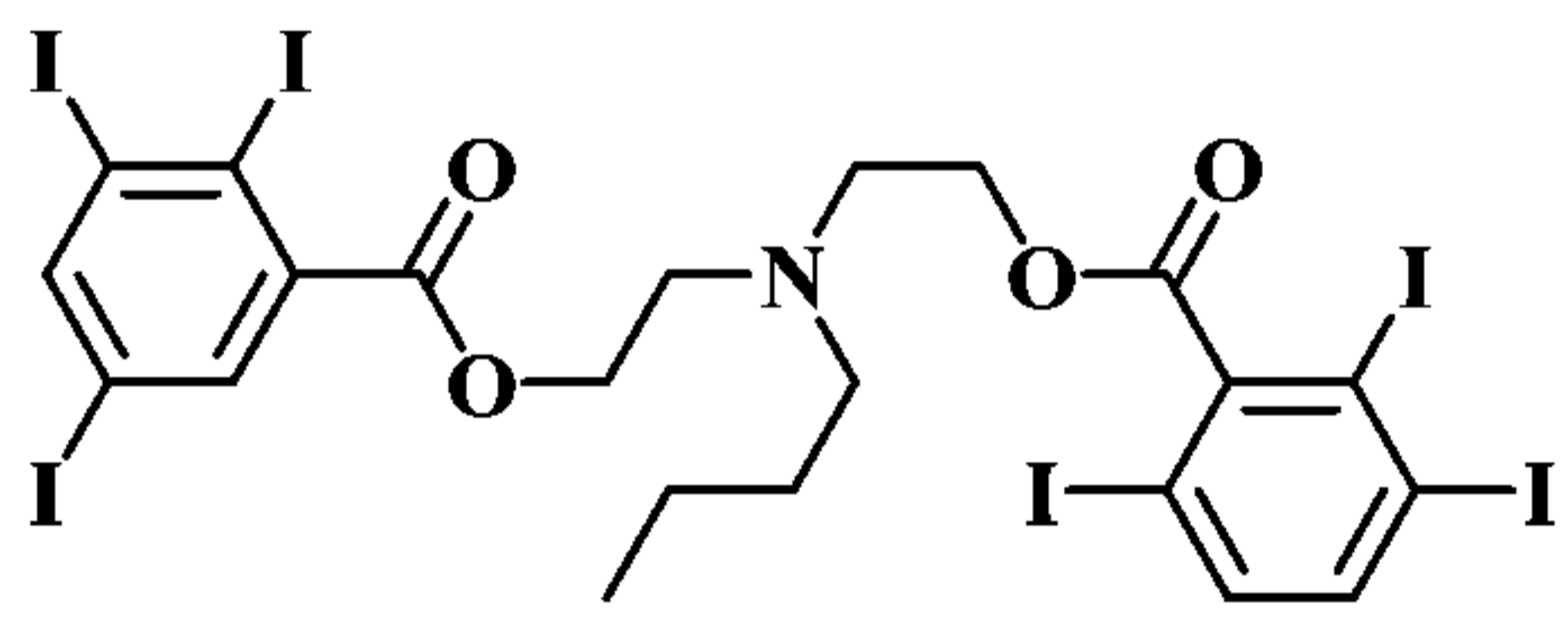
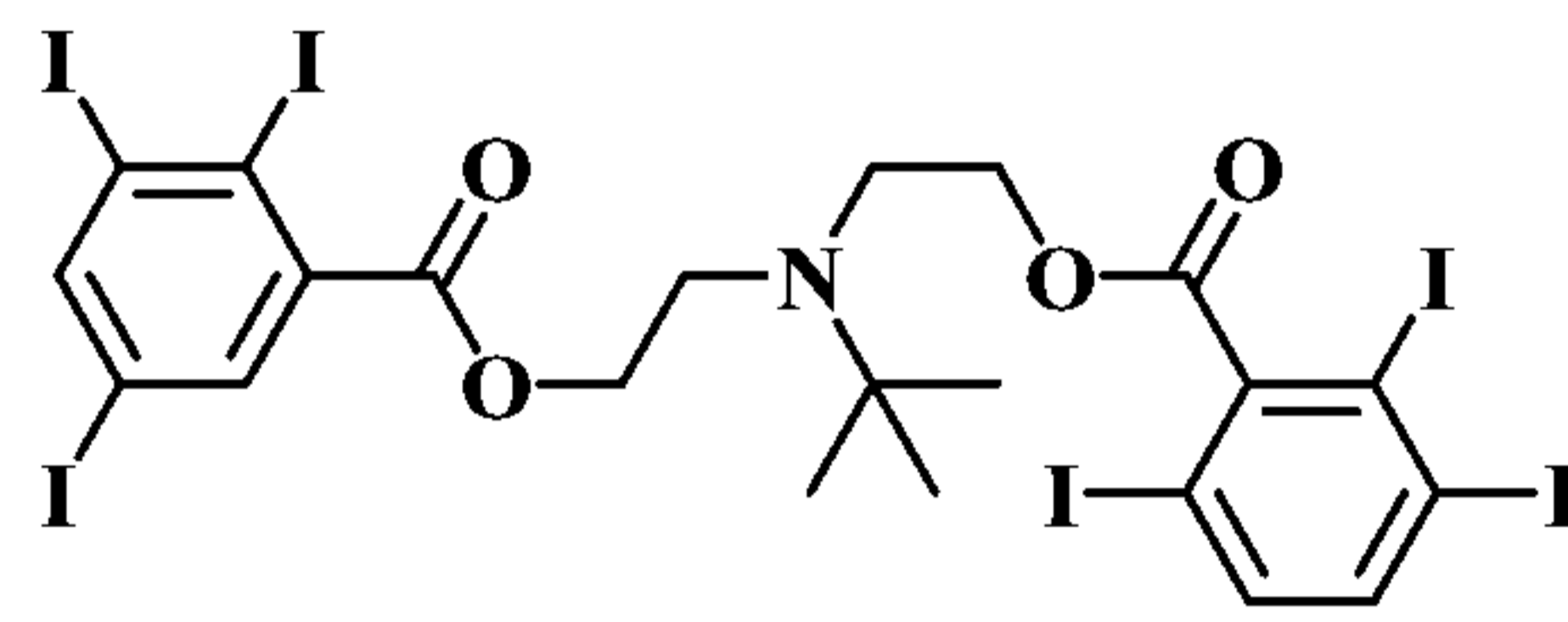
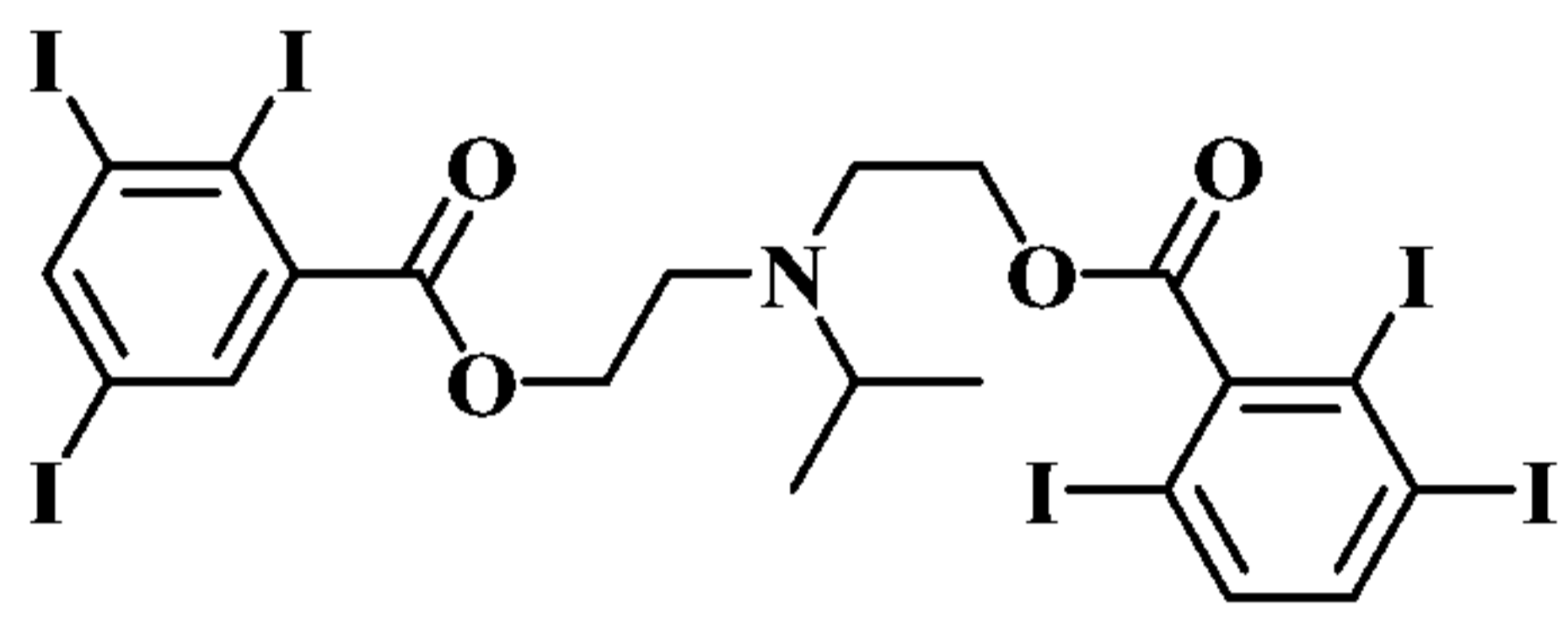
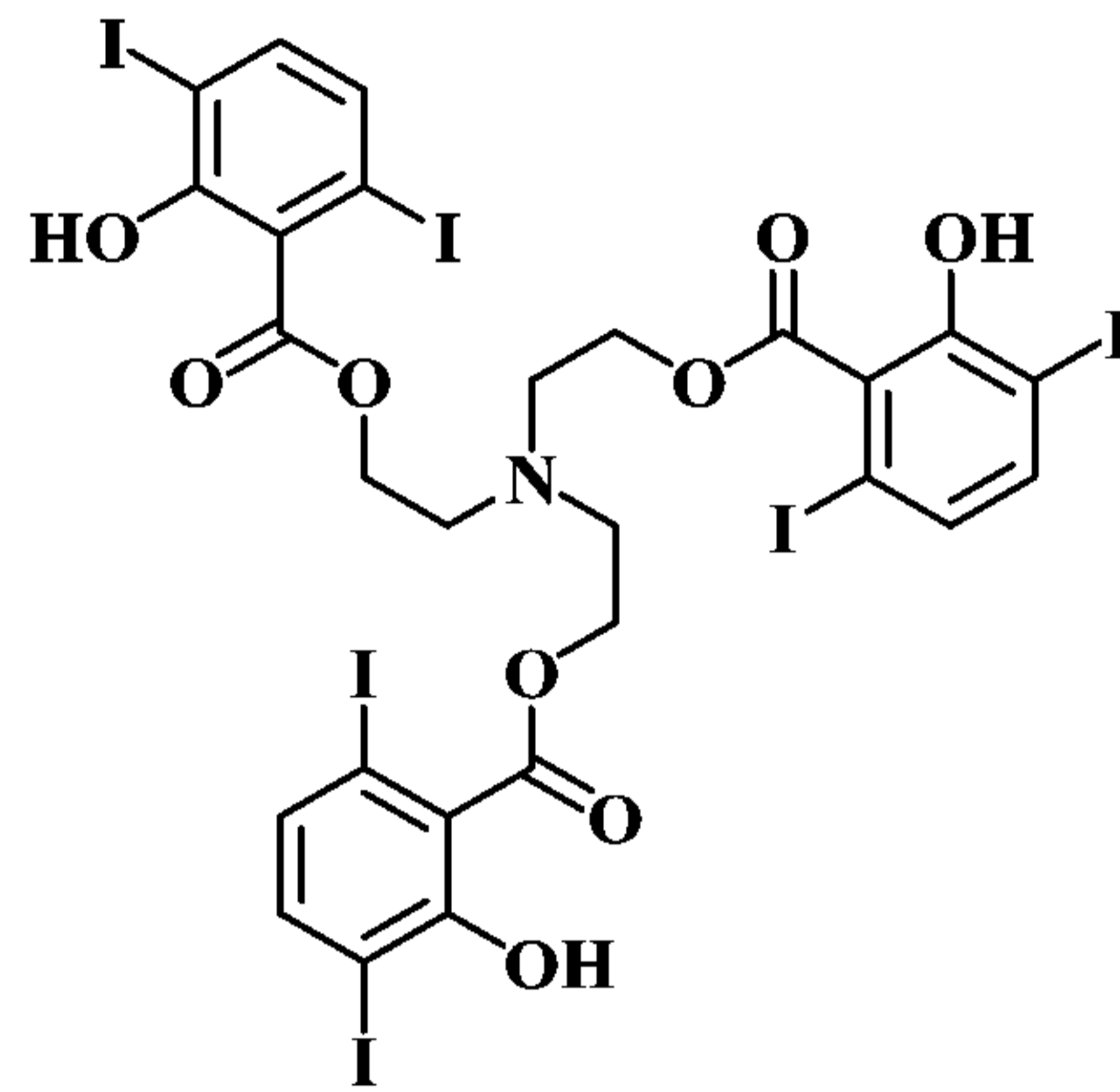
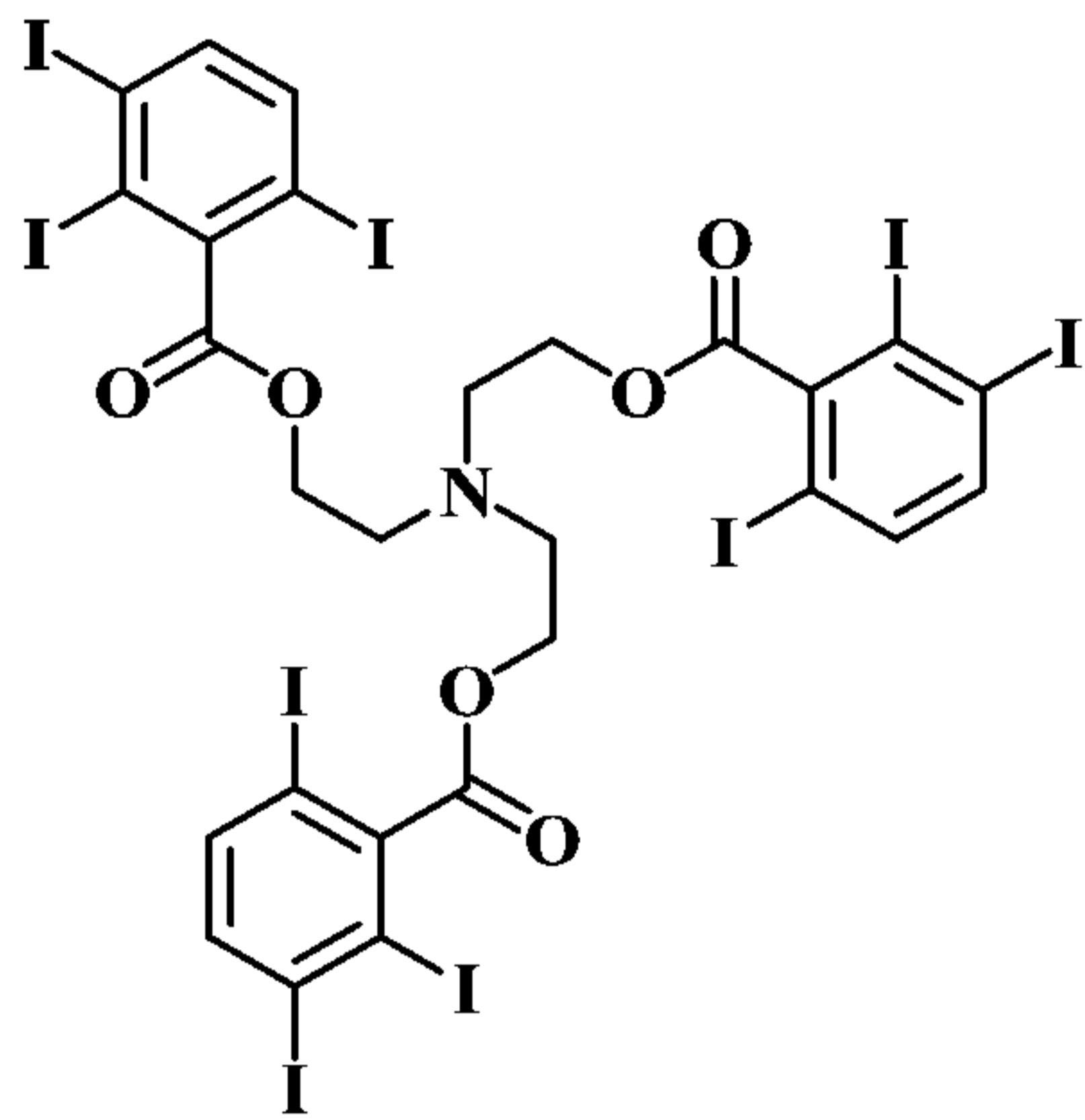
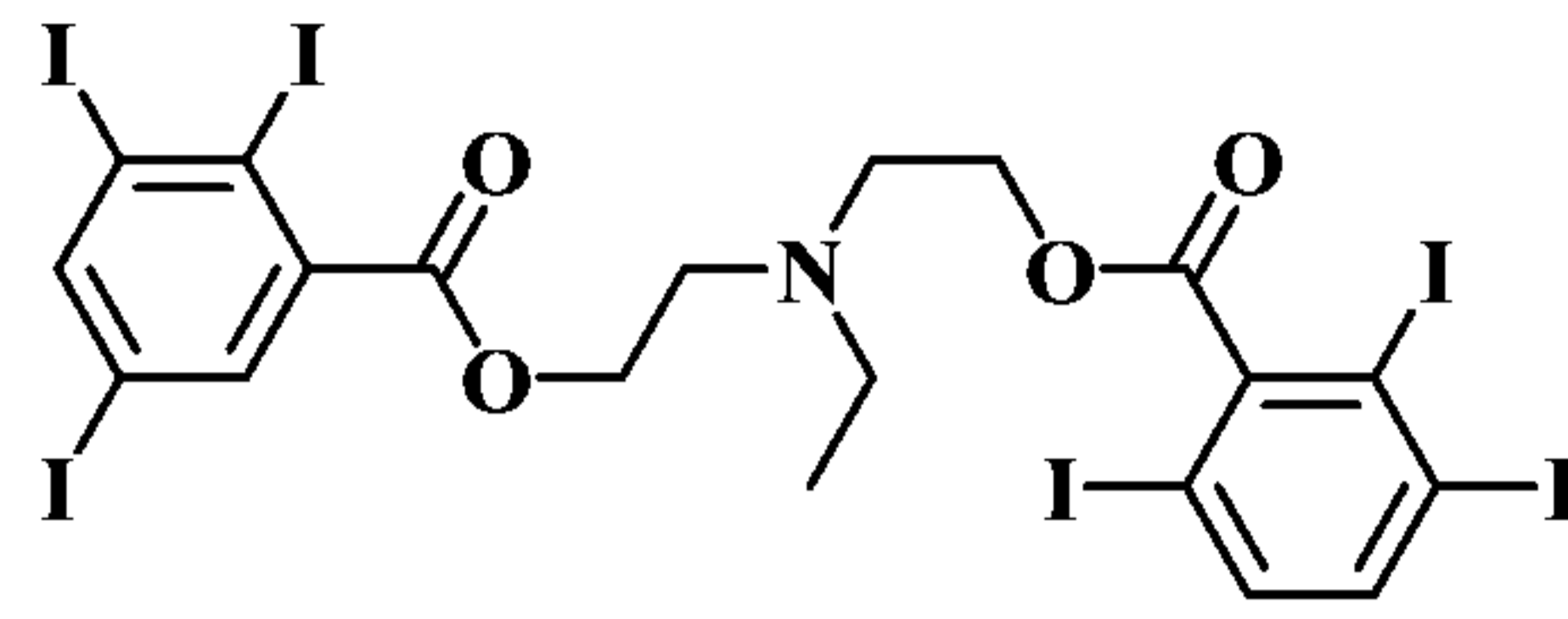
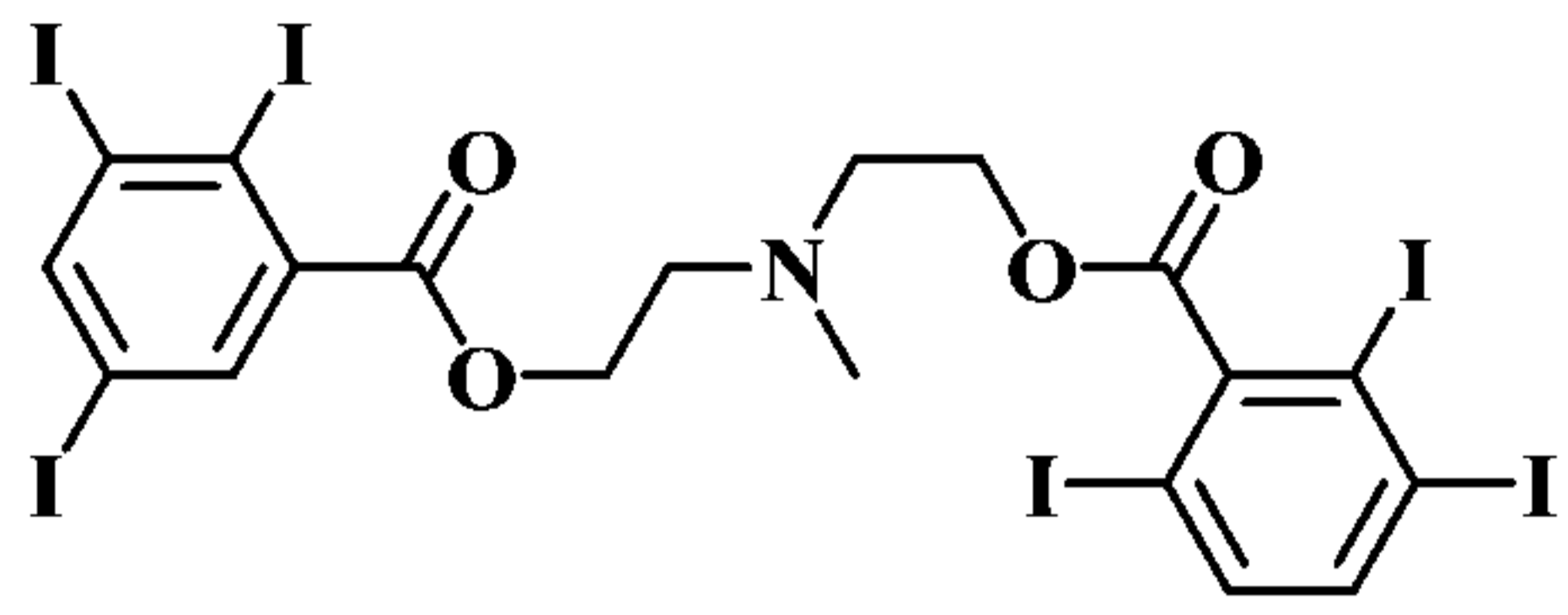
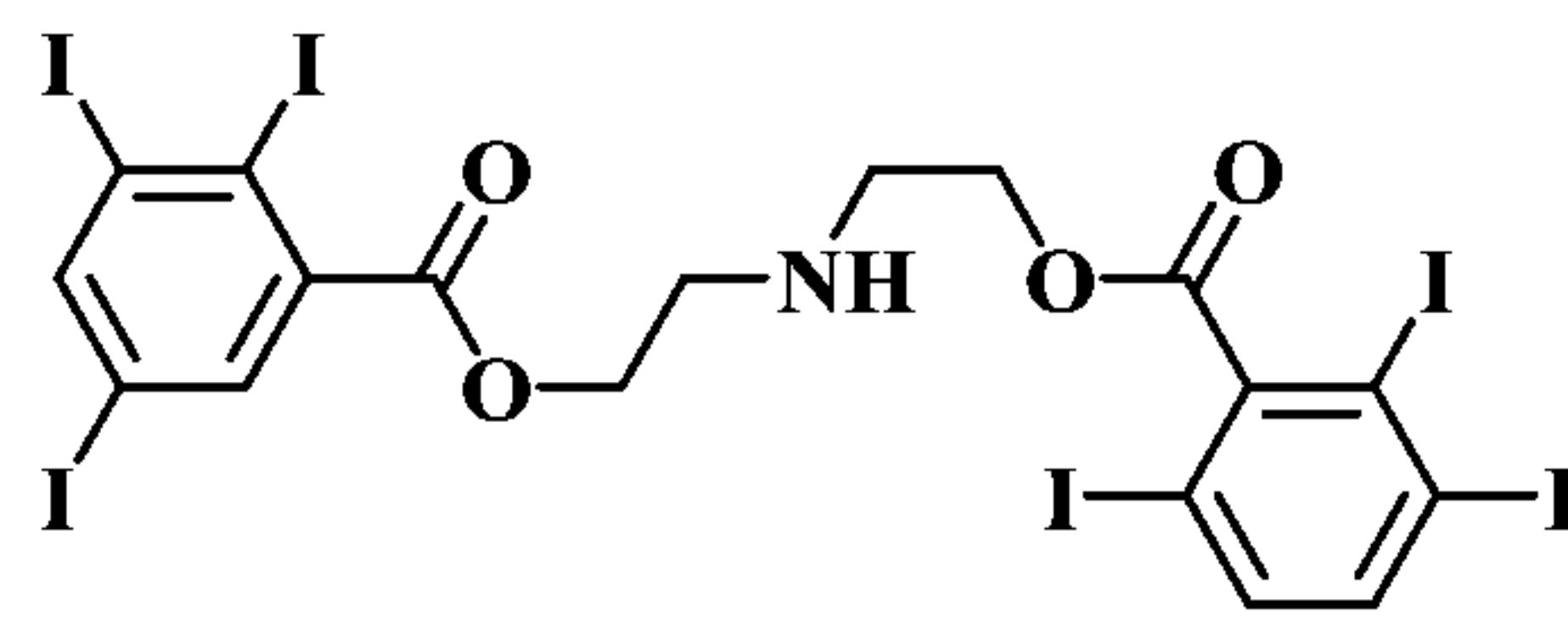
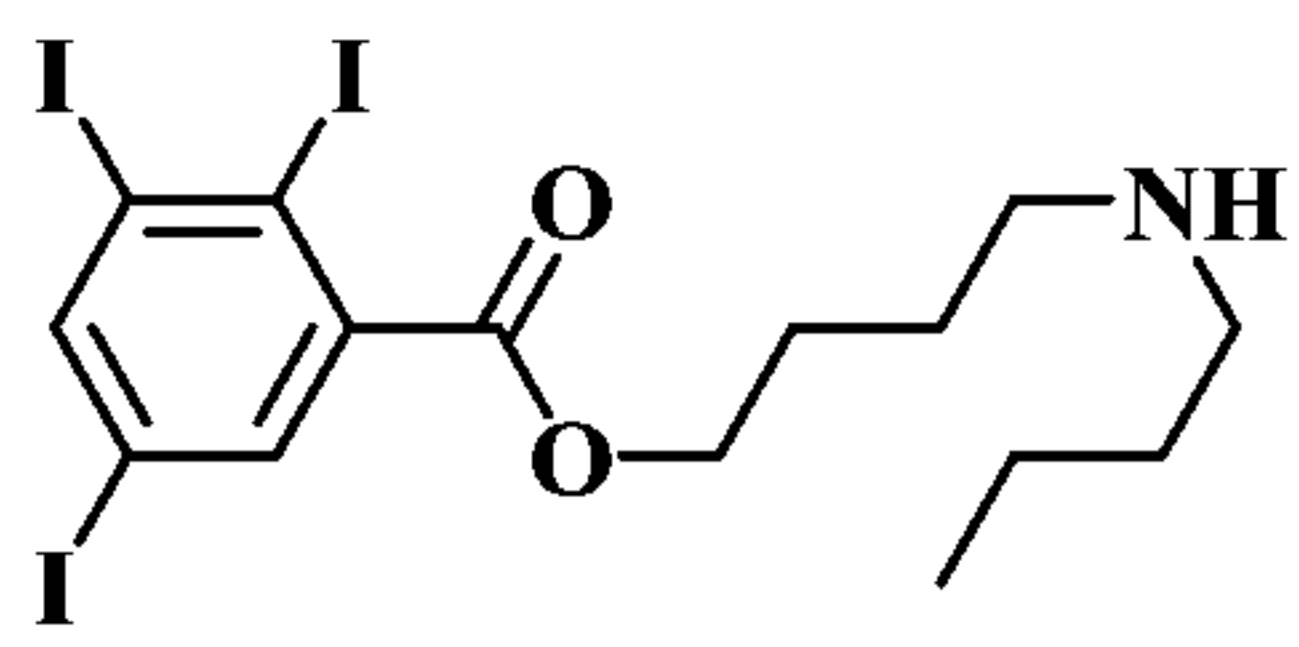
【0028】



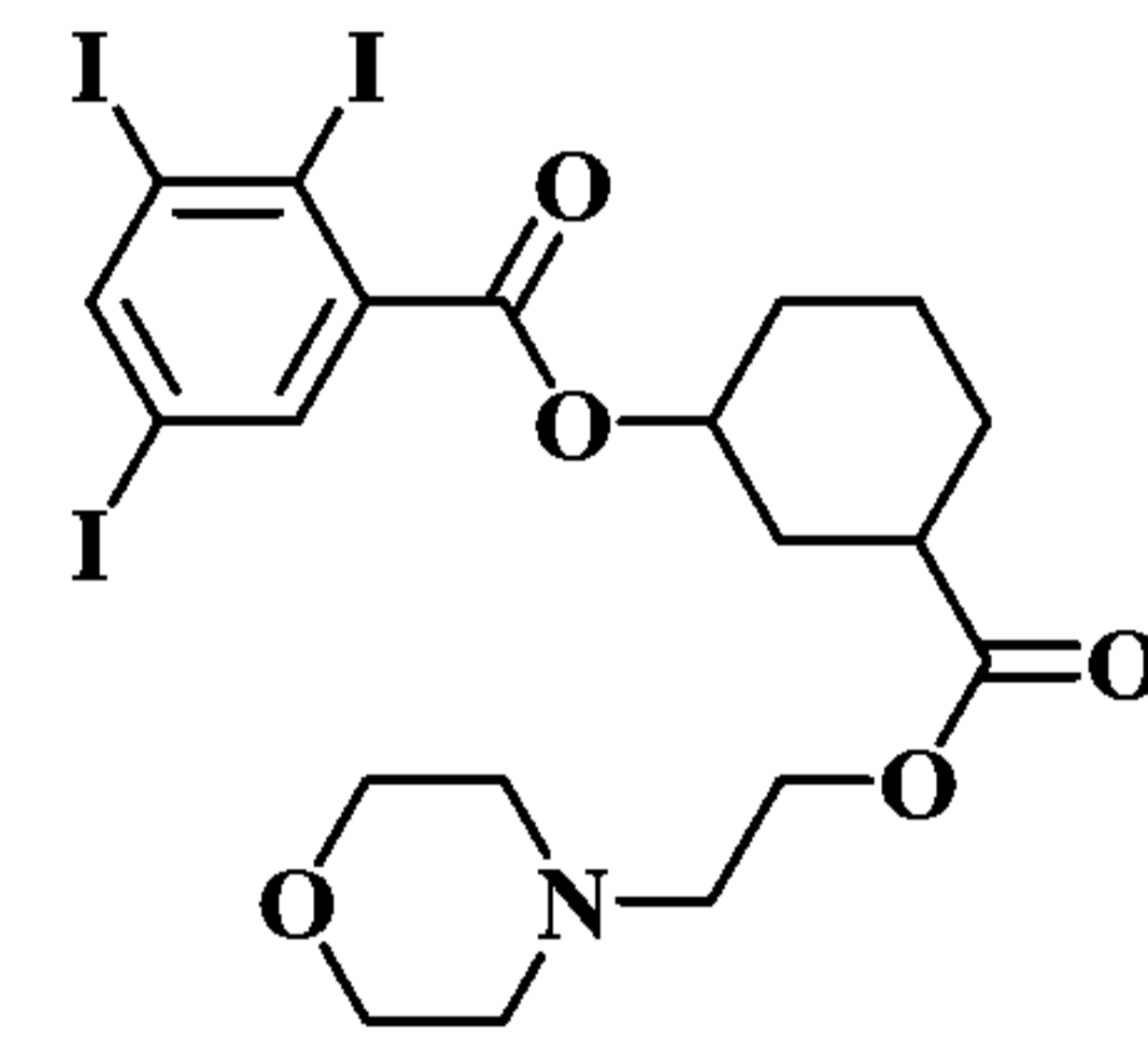
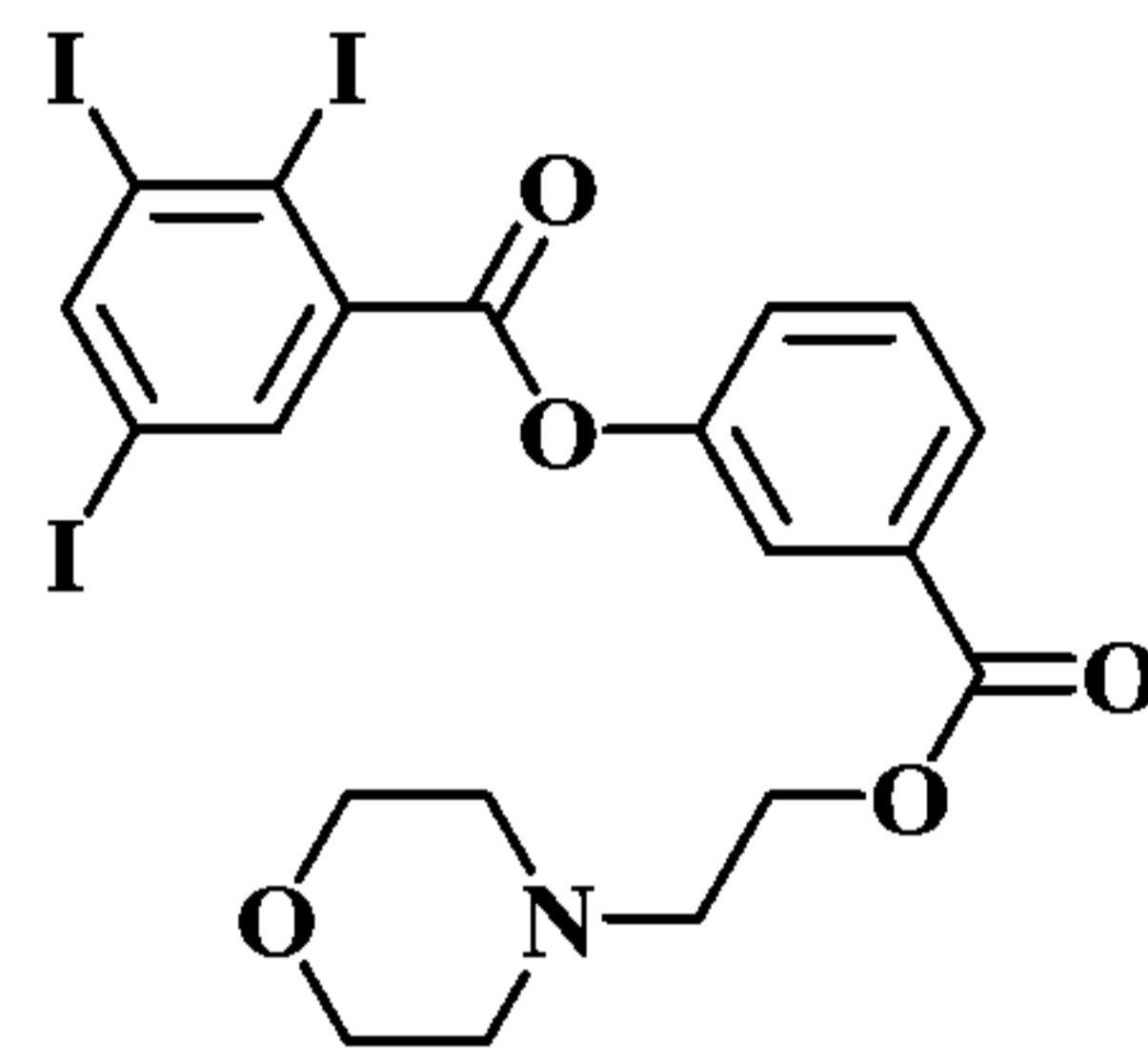
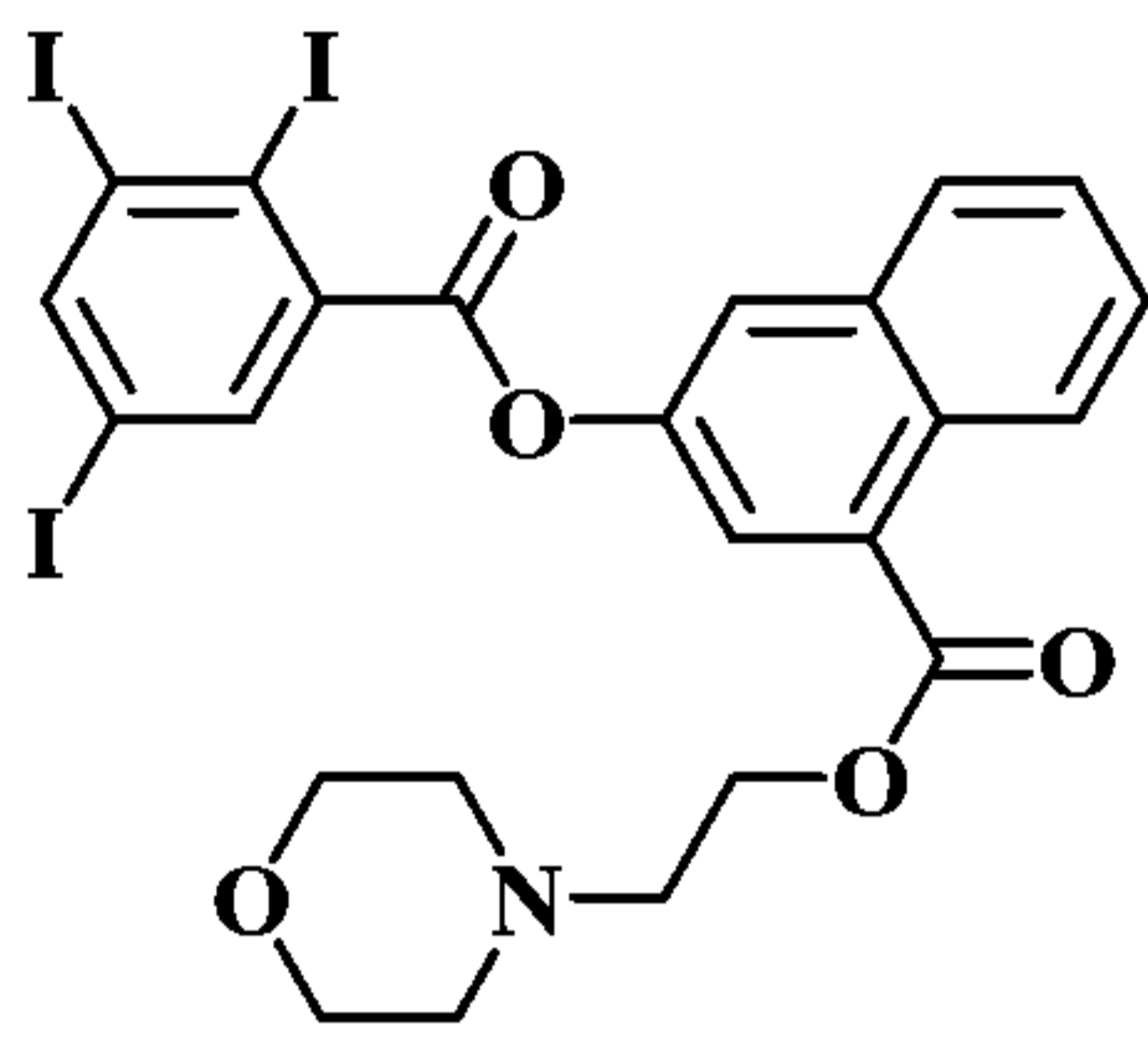
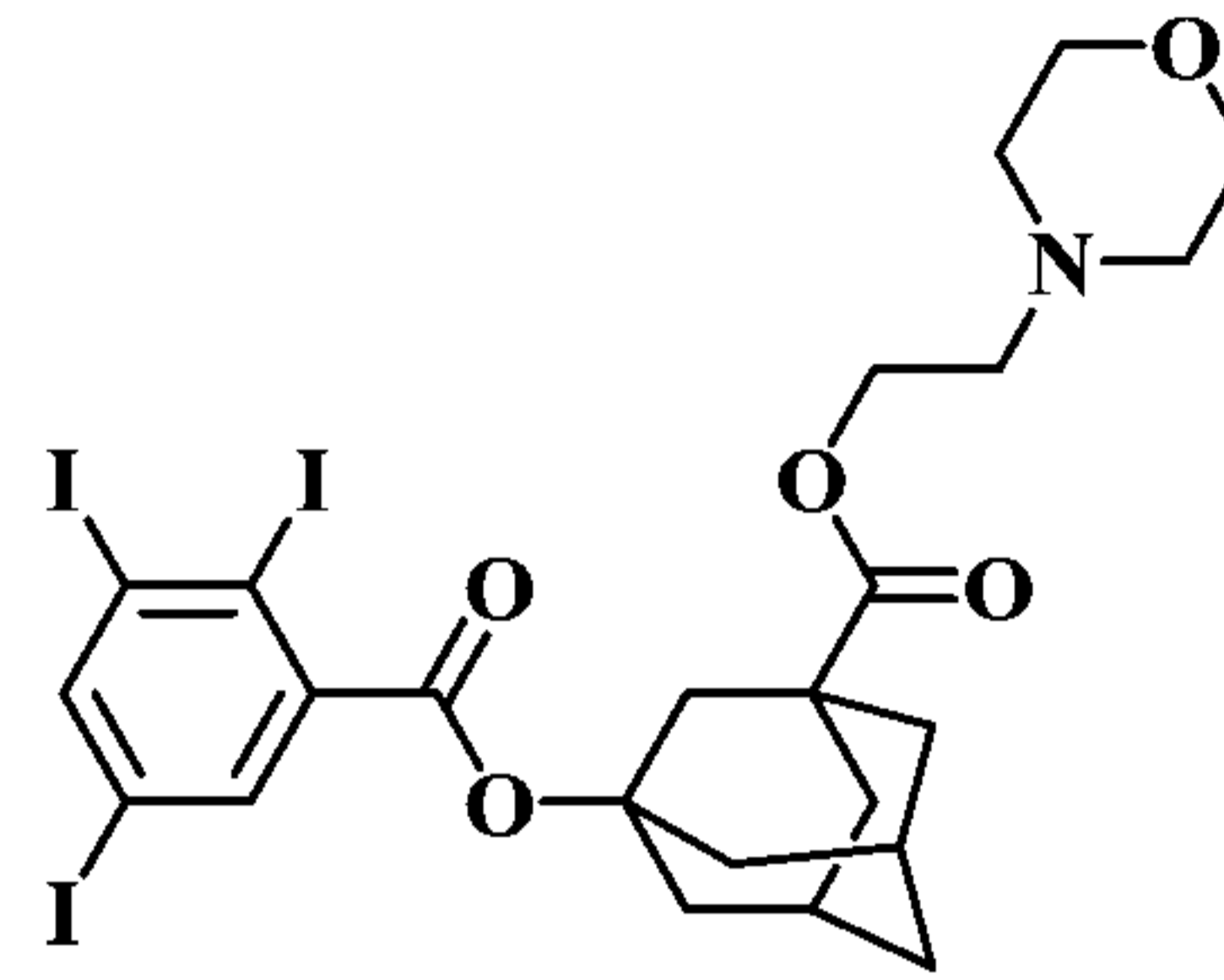
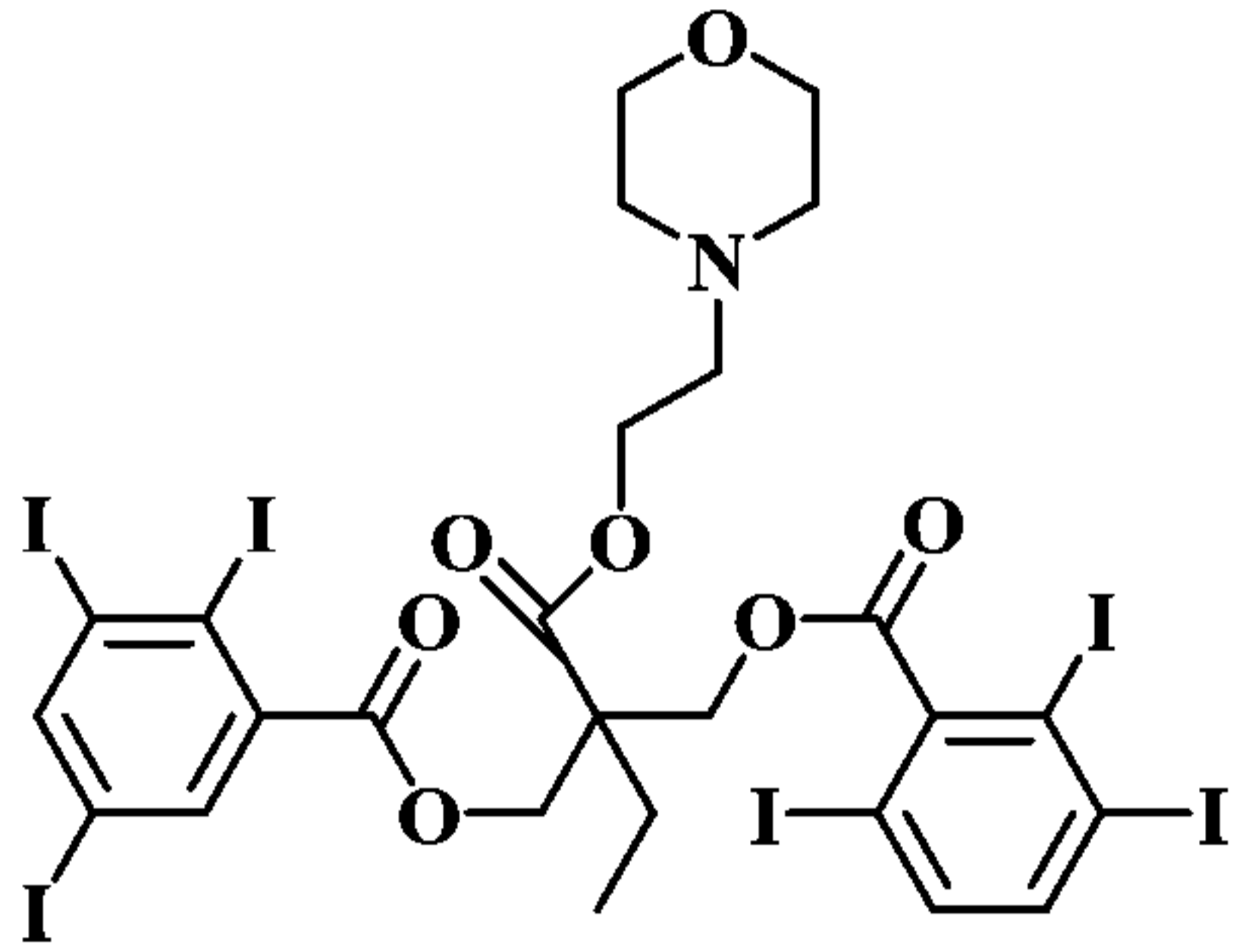
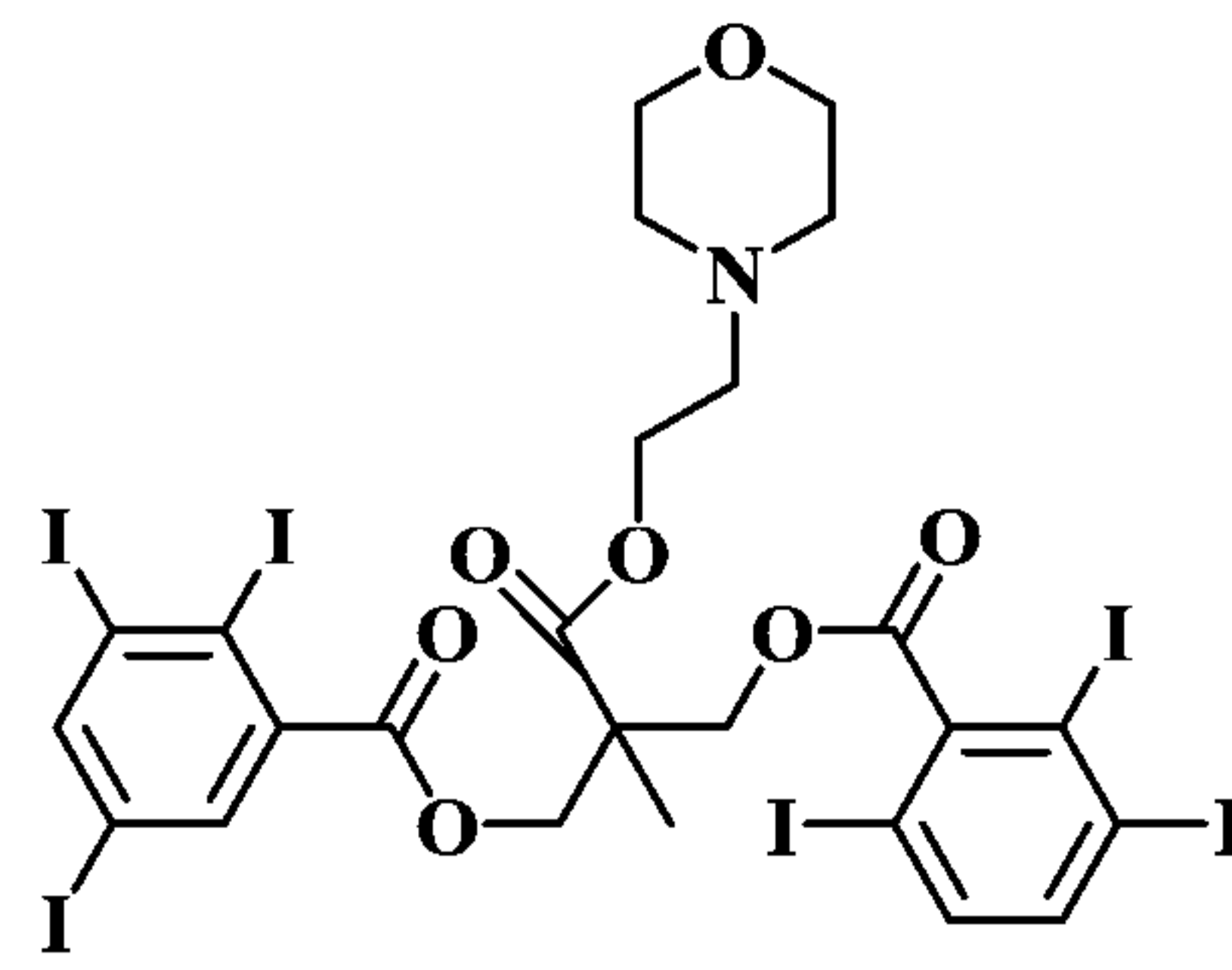
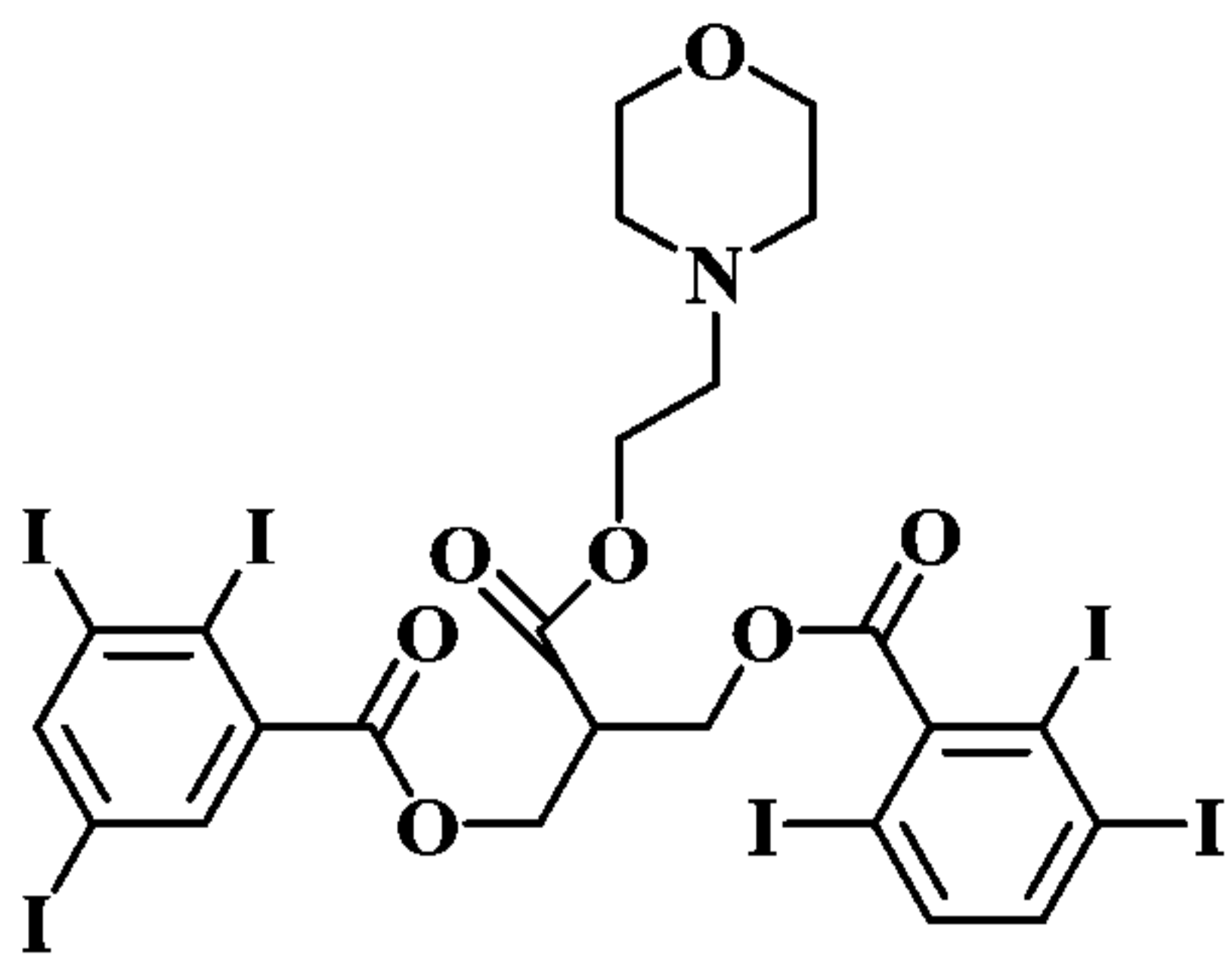
【0029】



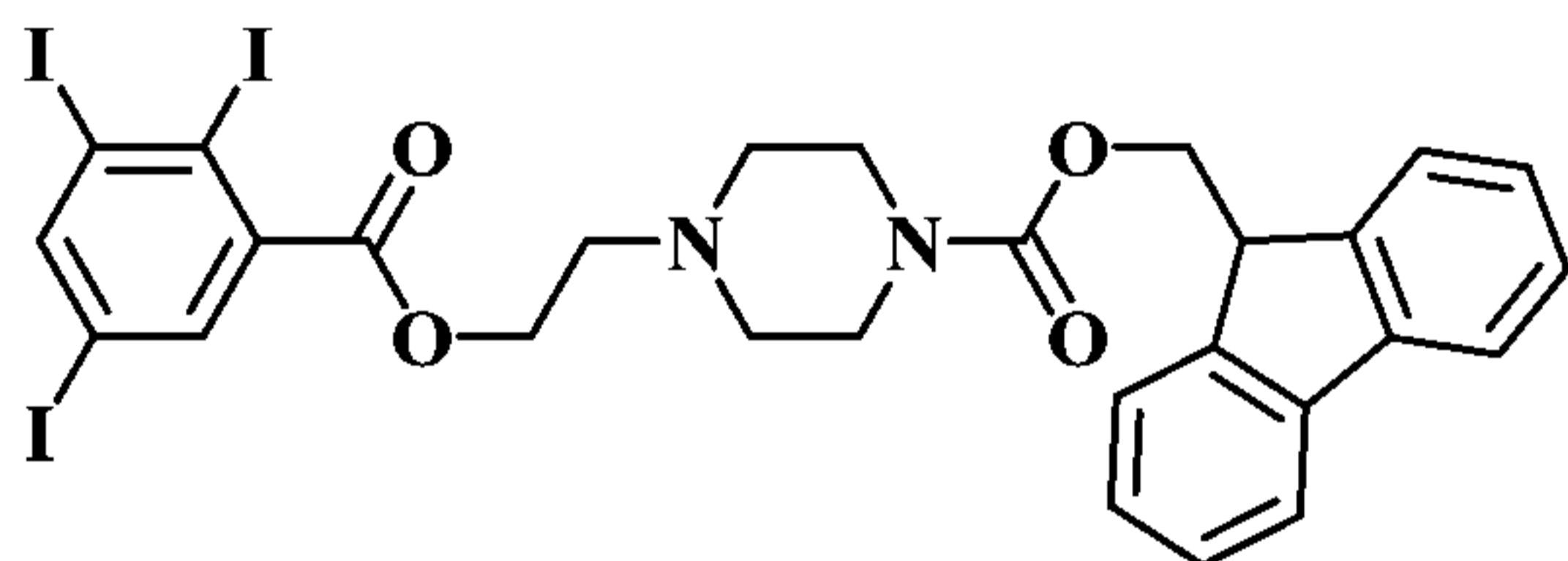
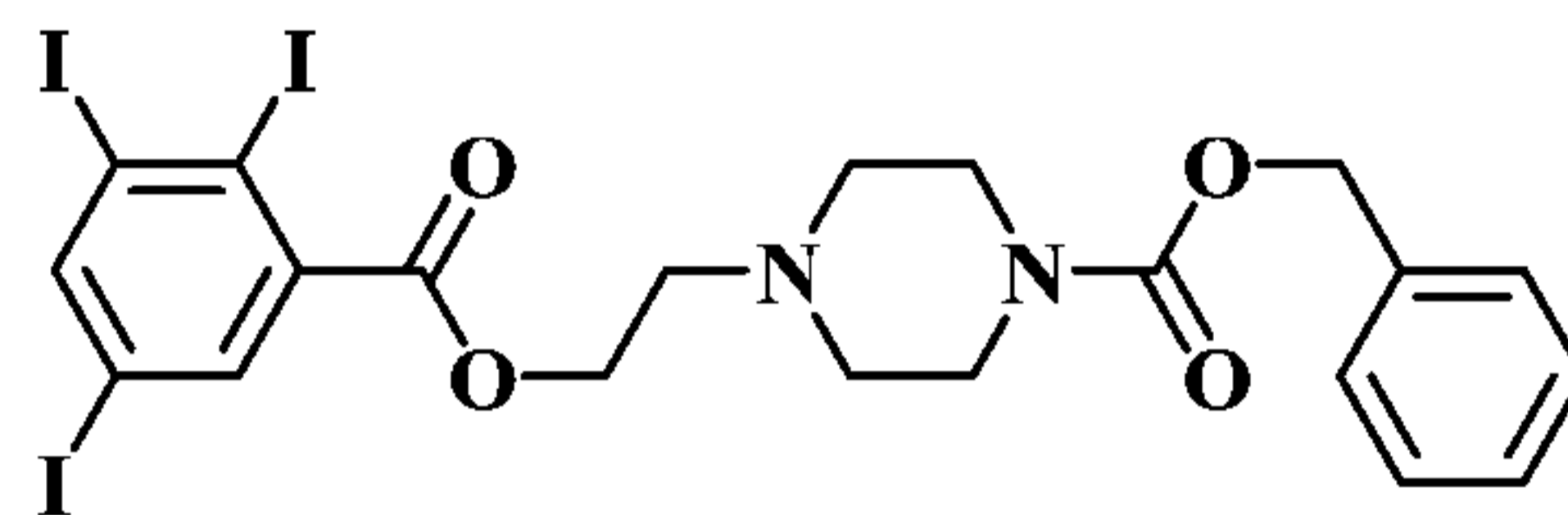
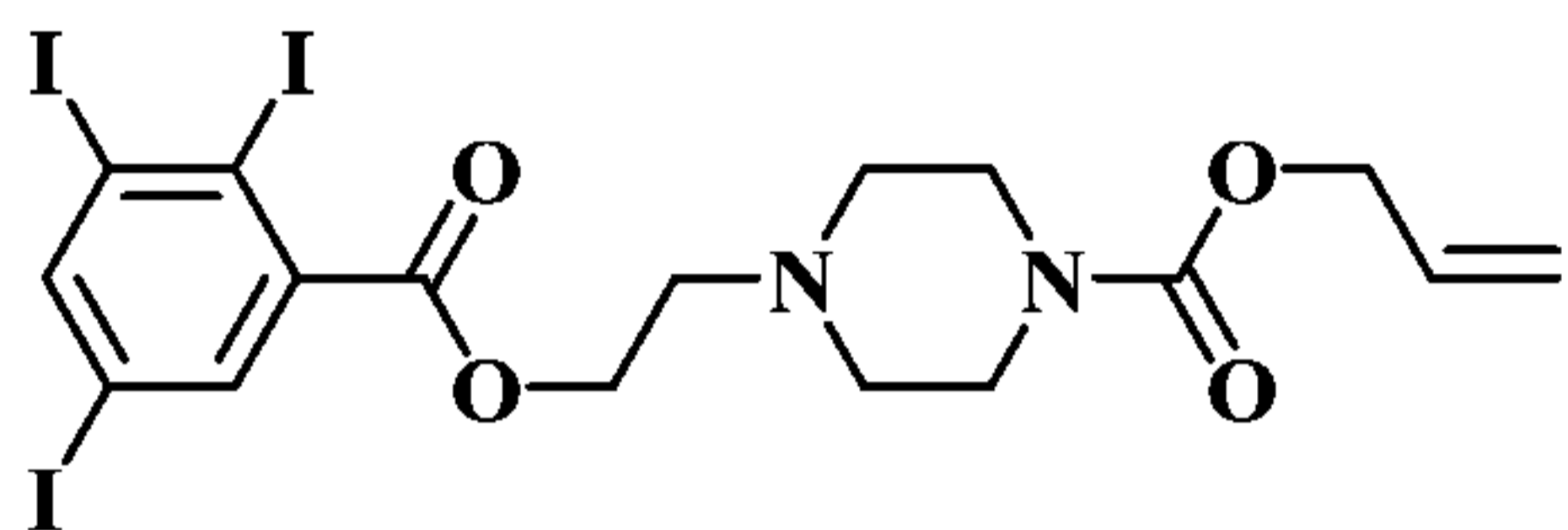
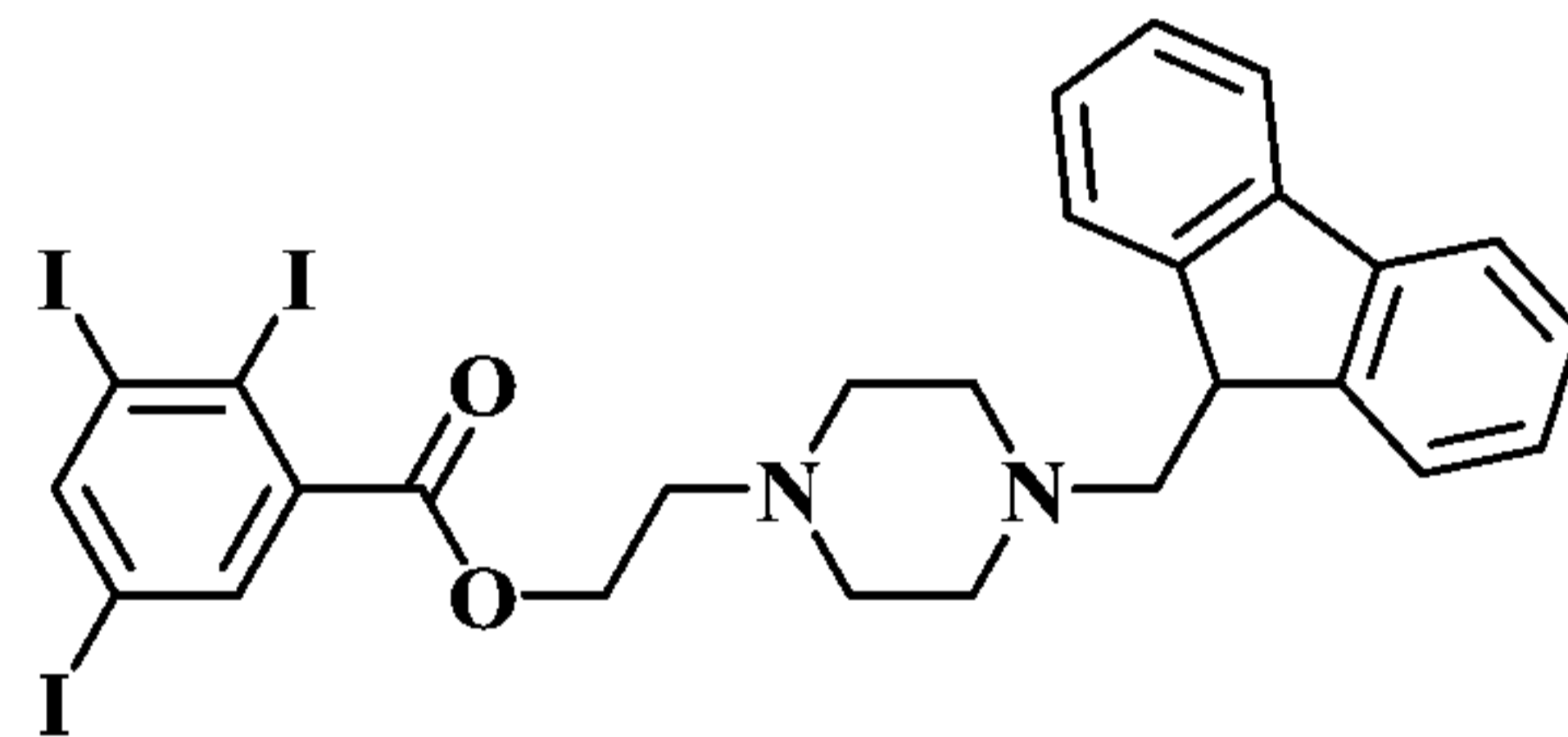
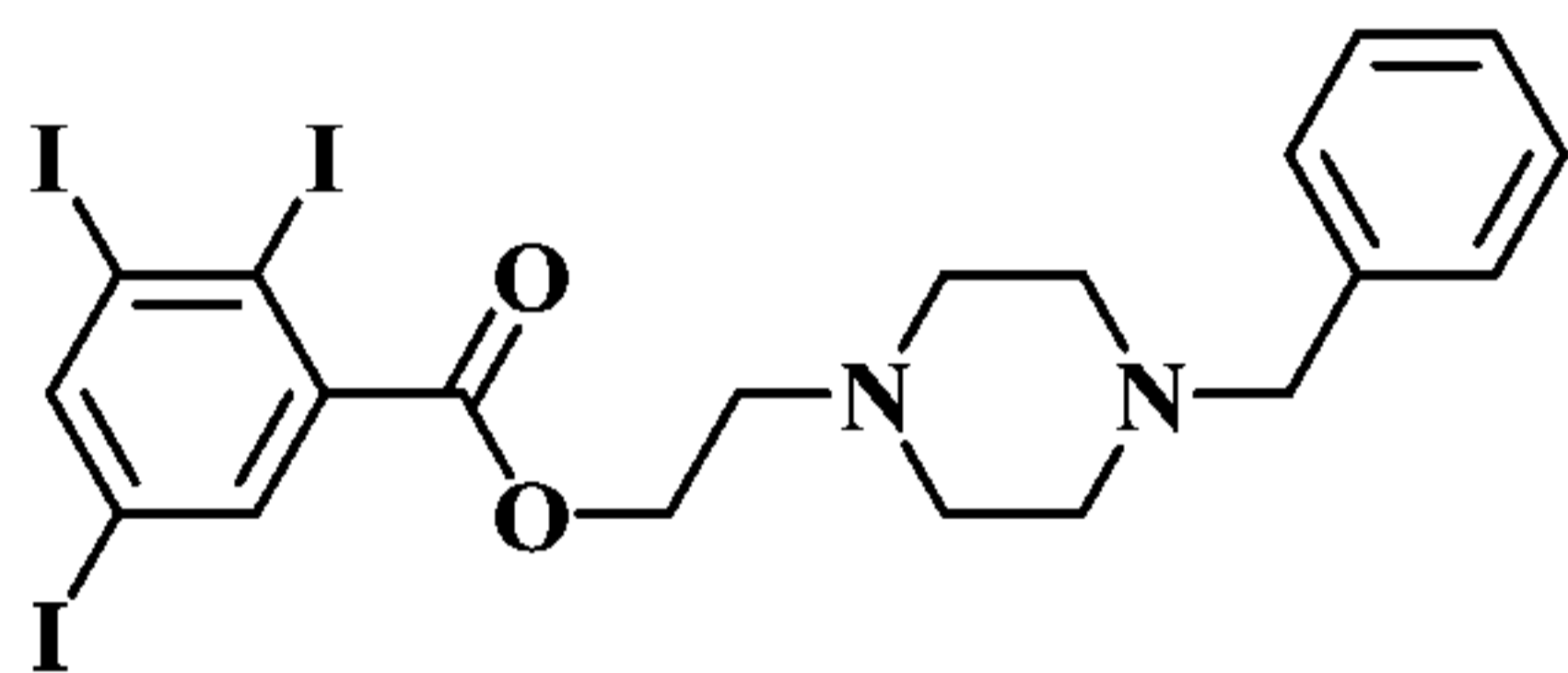
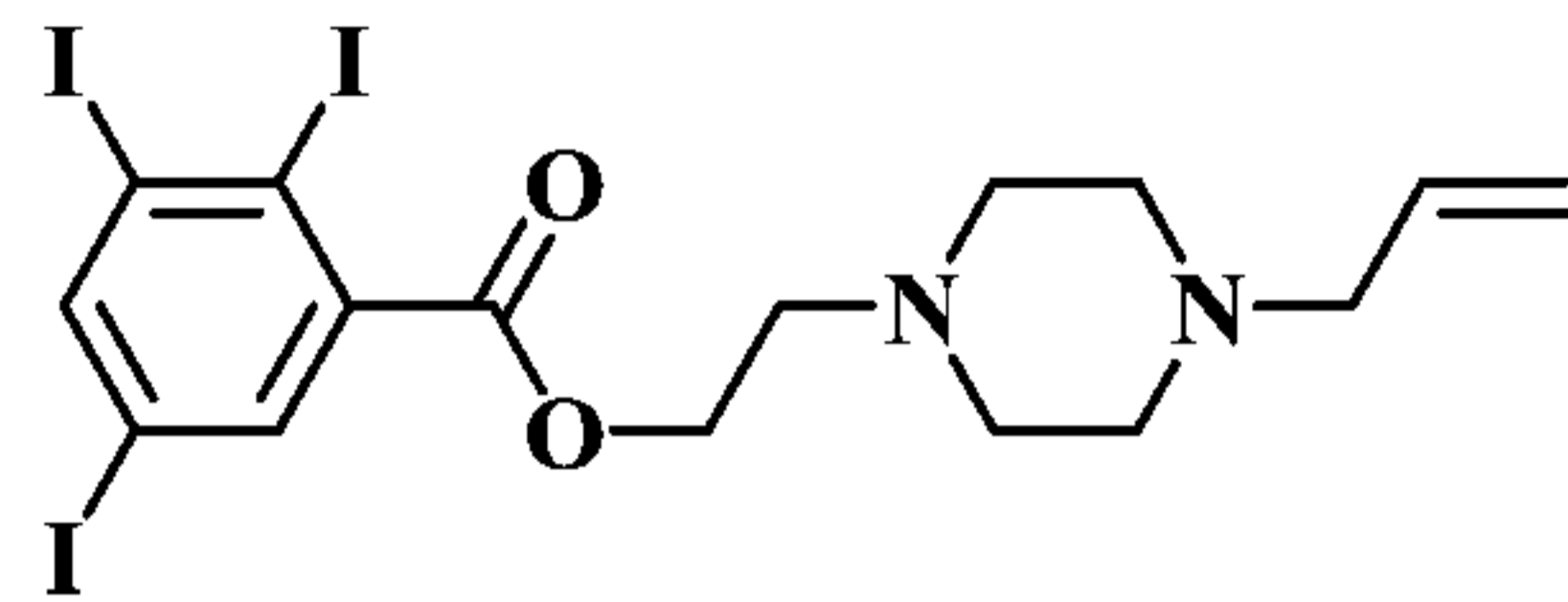
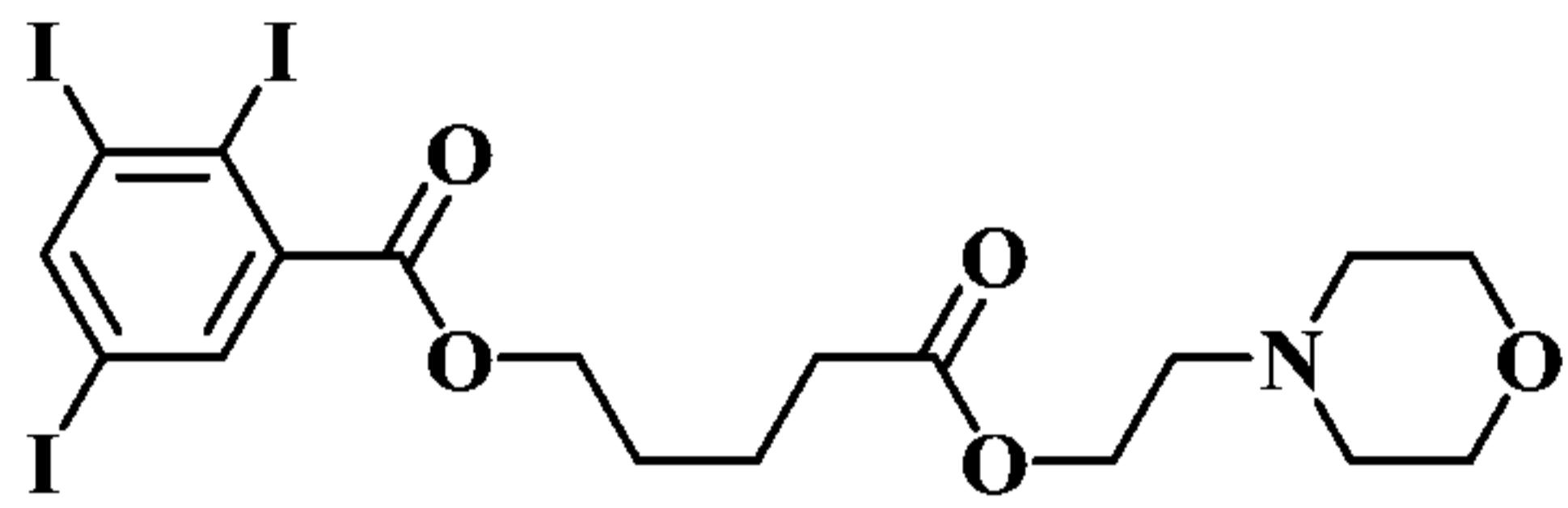
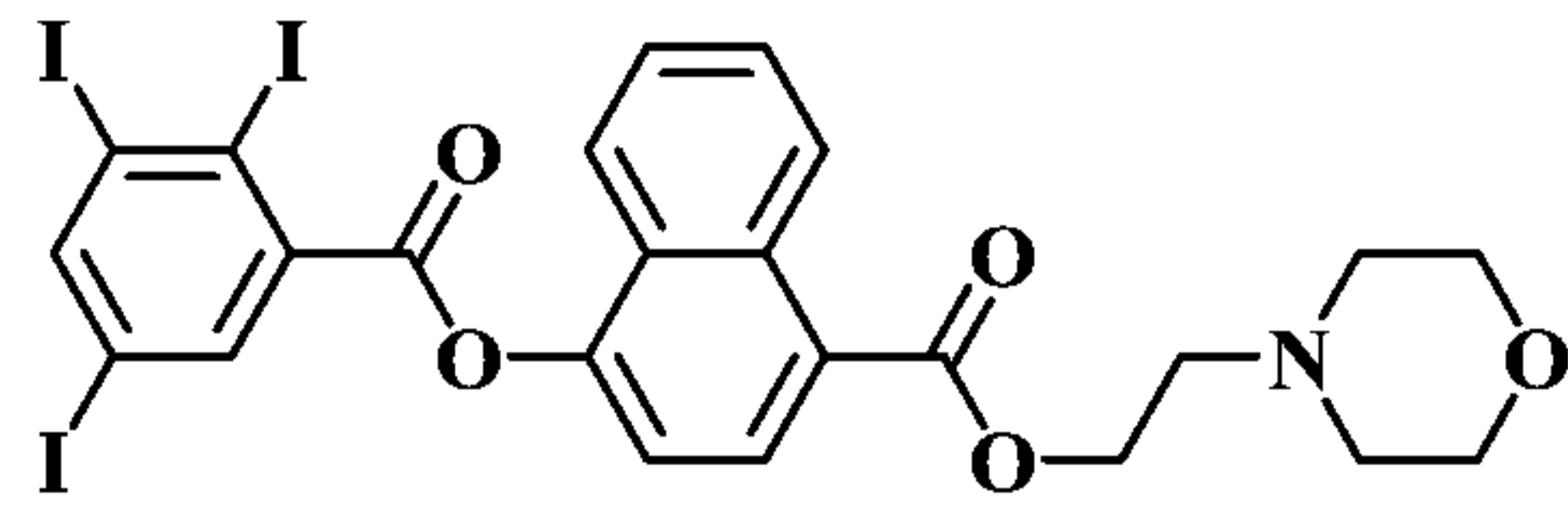
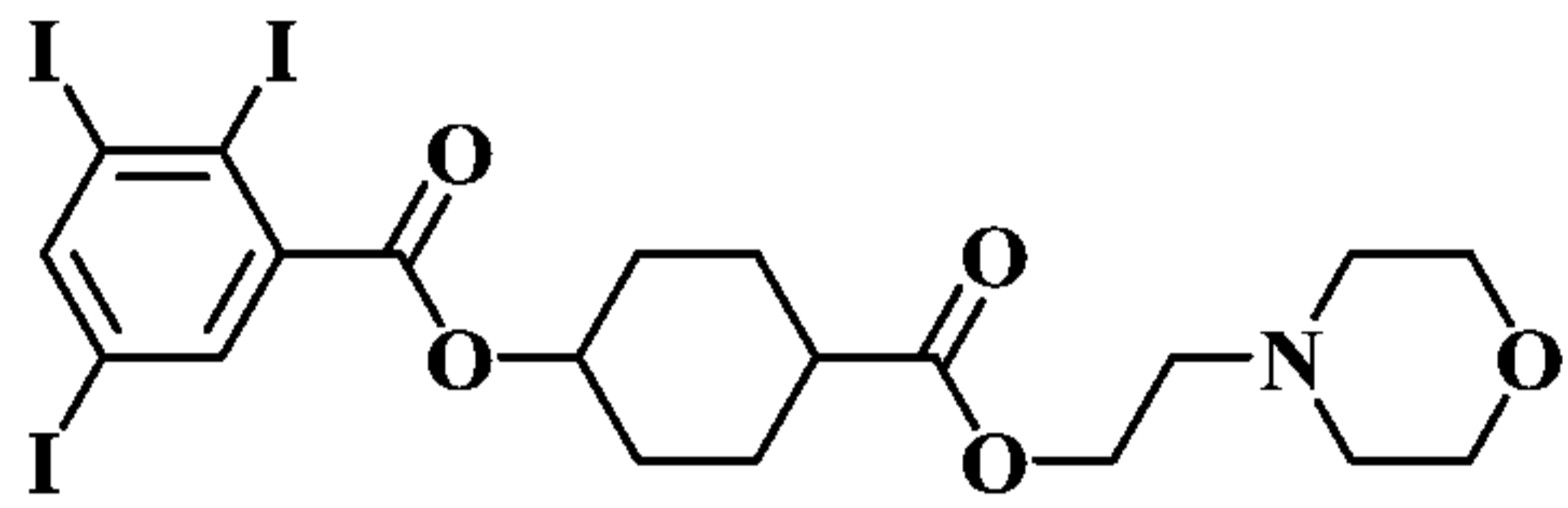
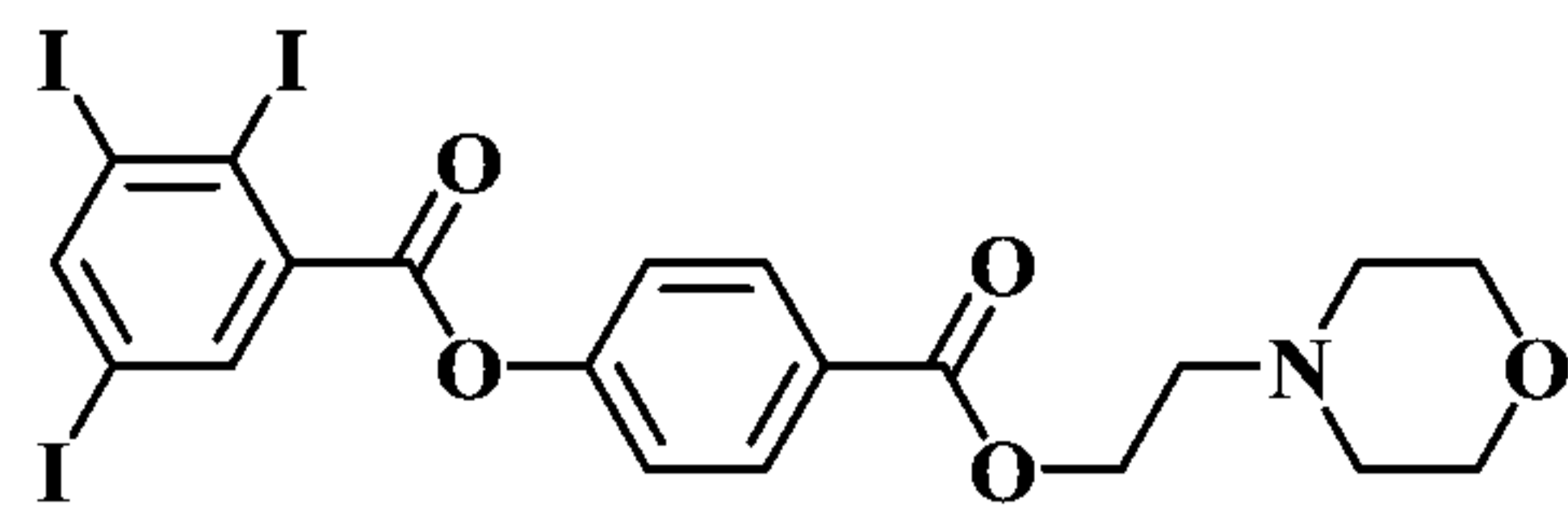
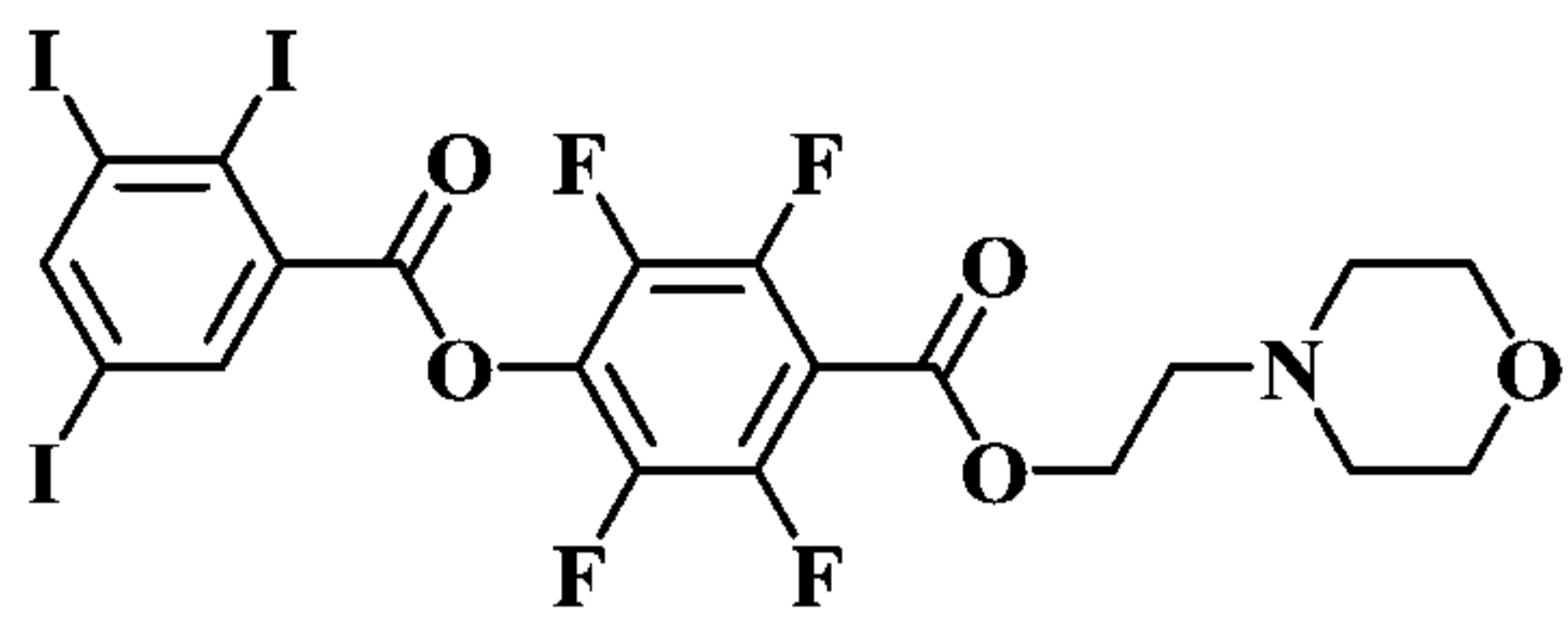
【0030】



【0031】

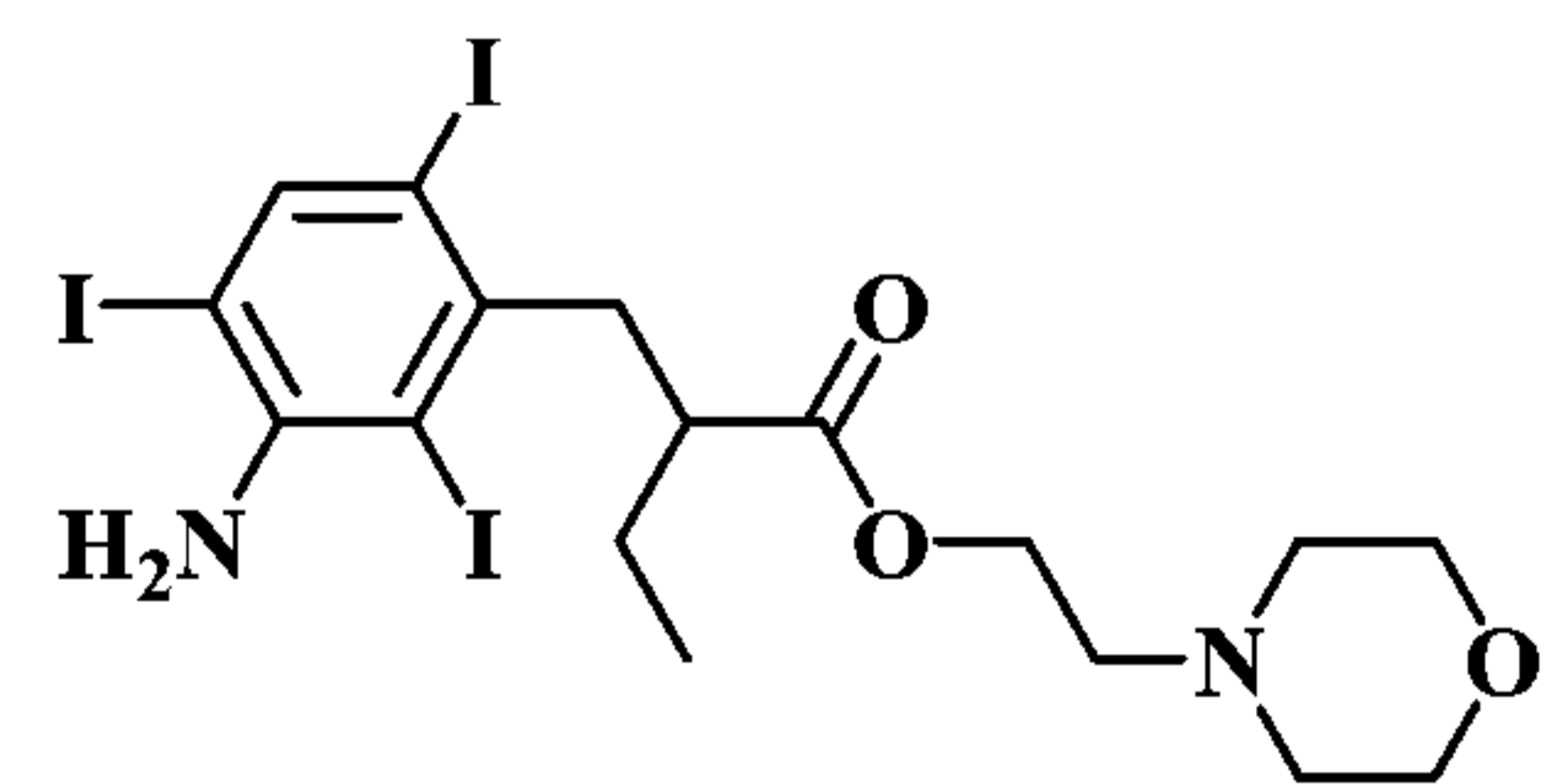
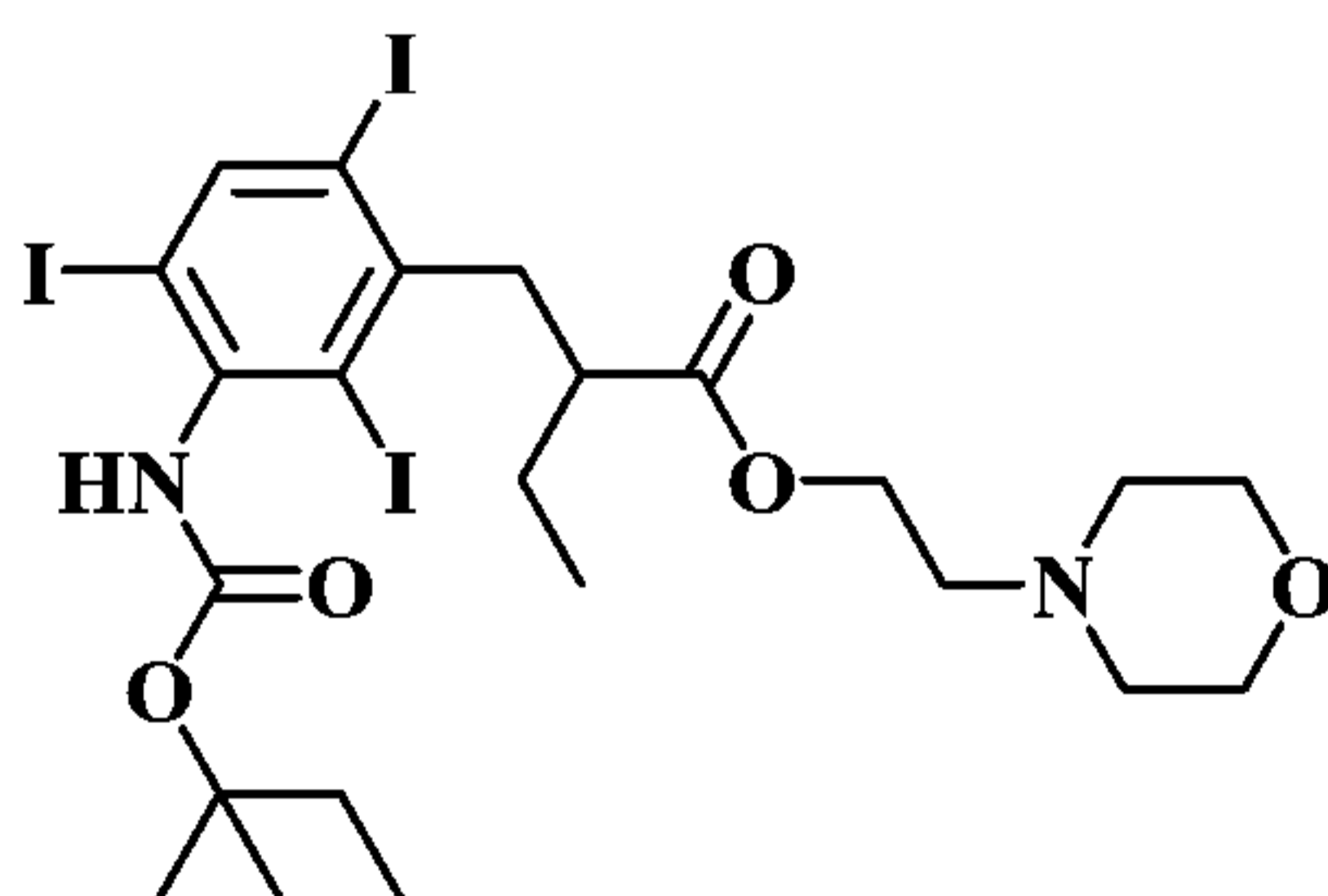
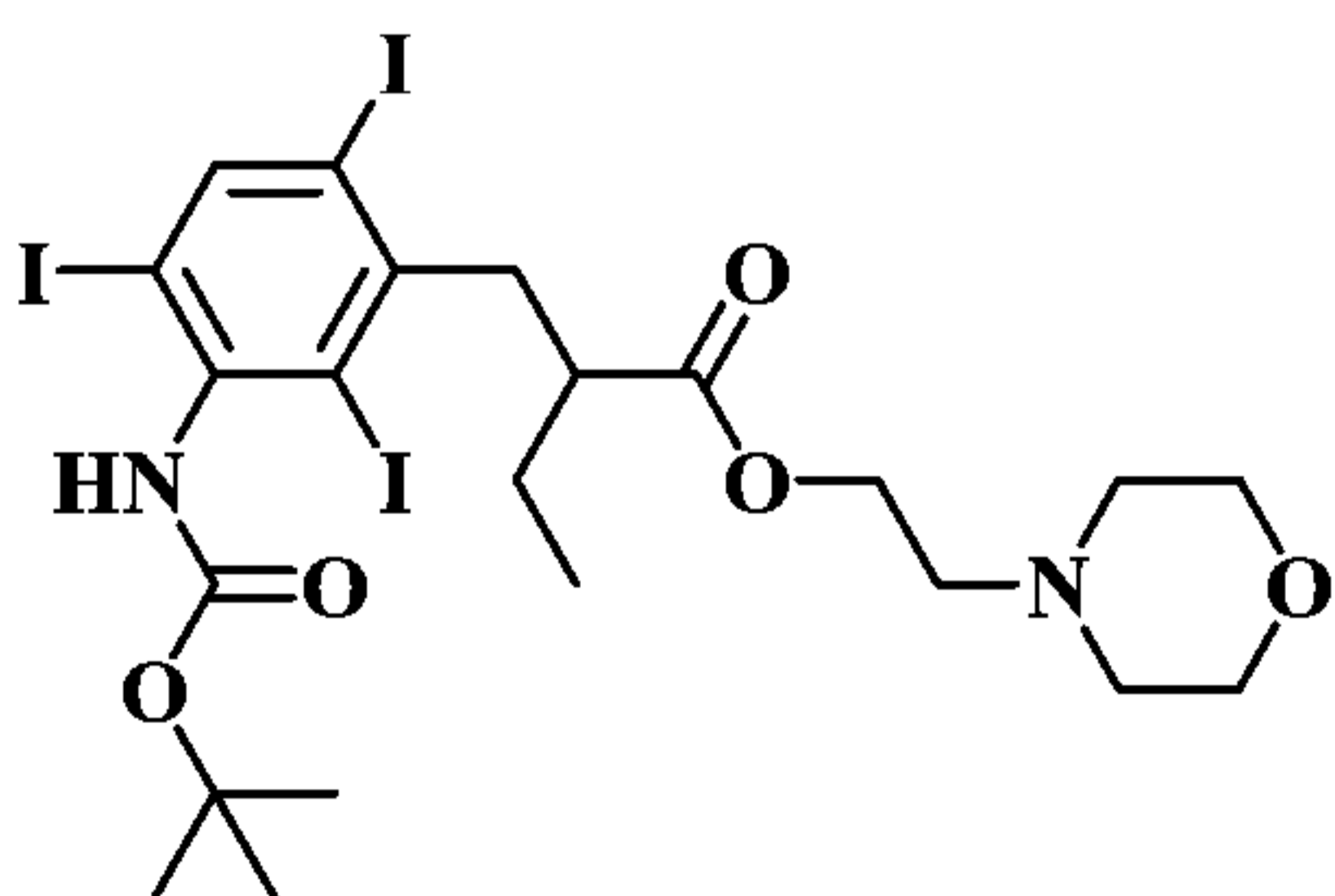
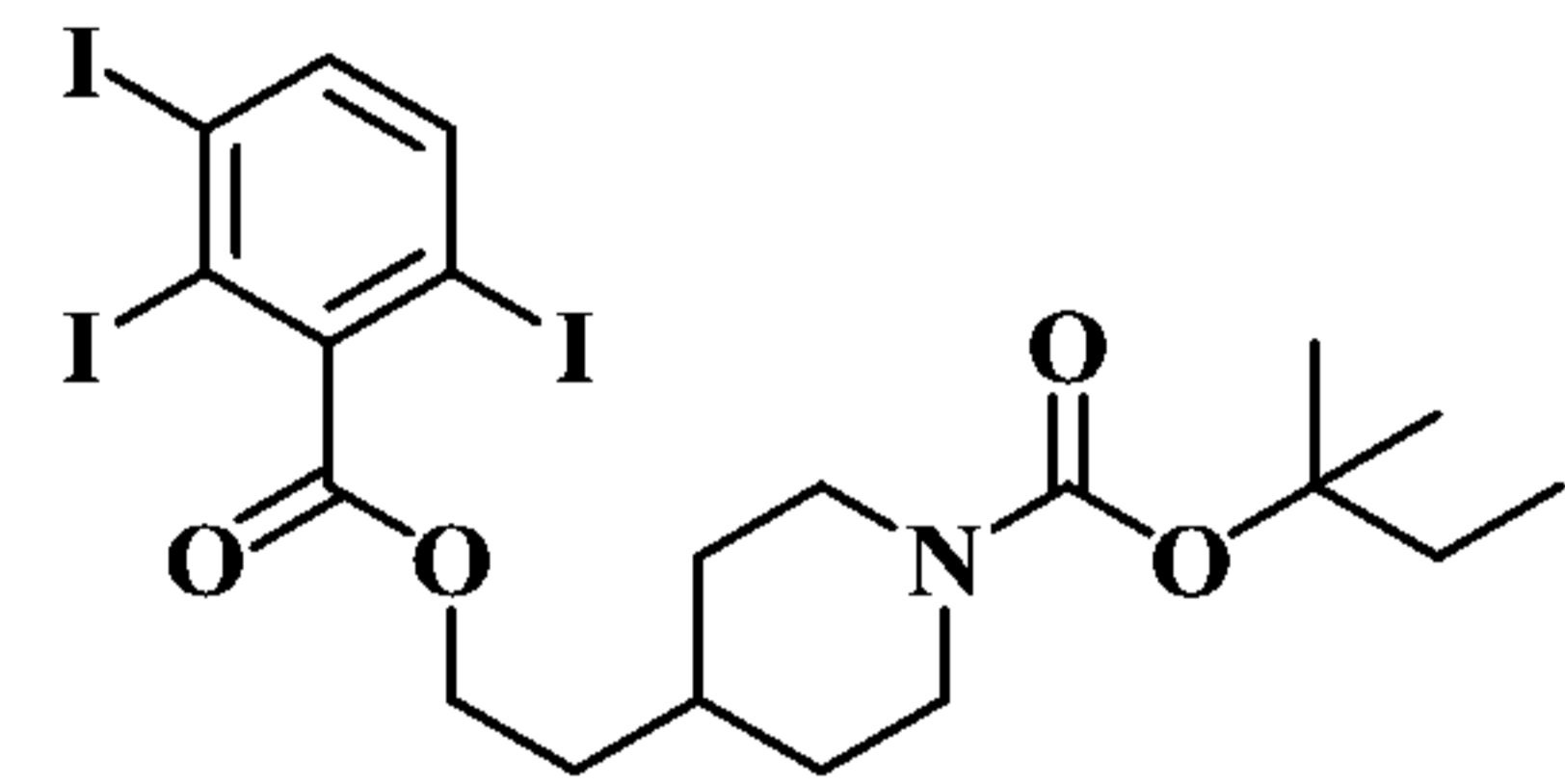
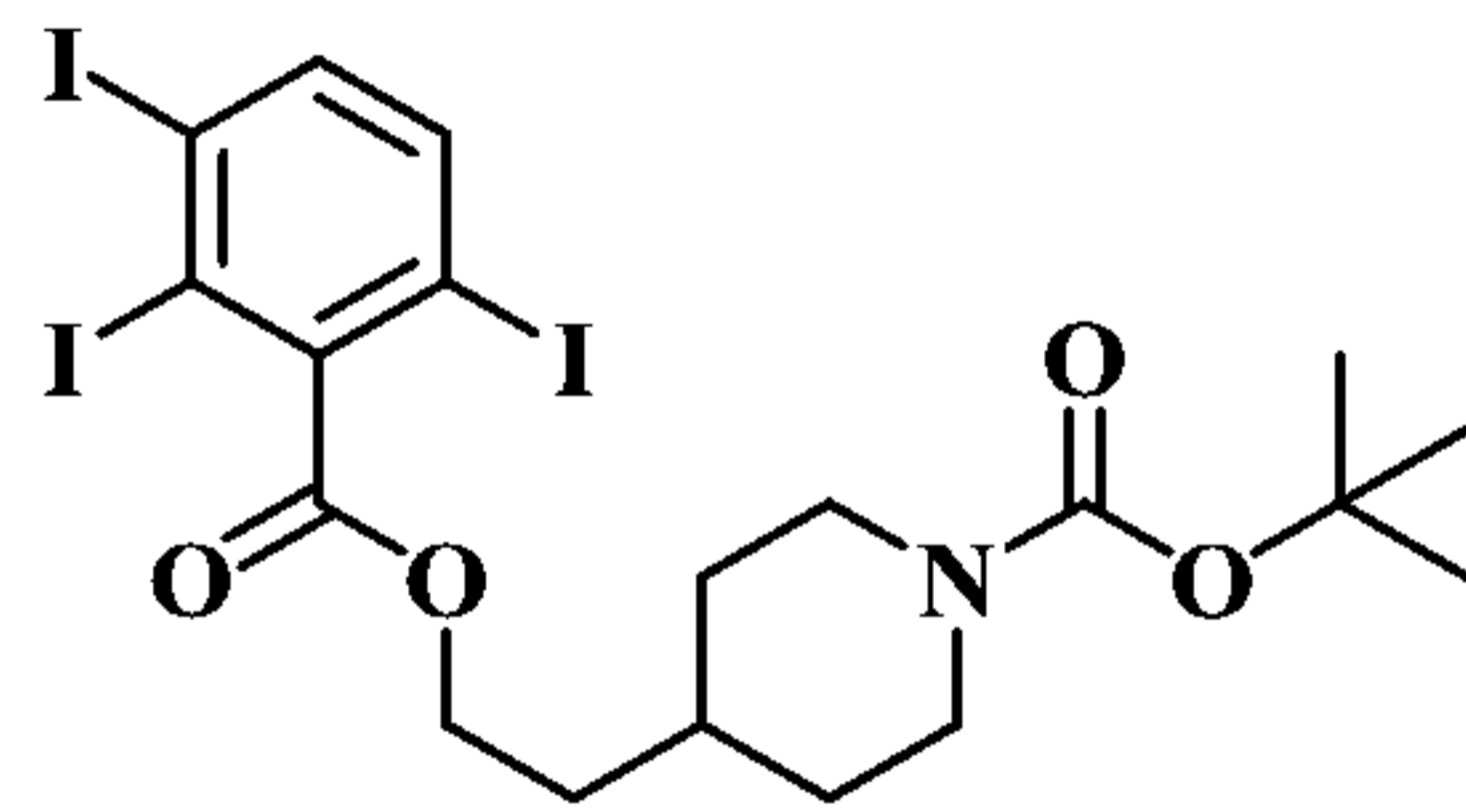
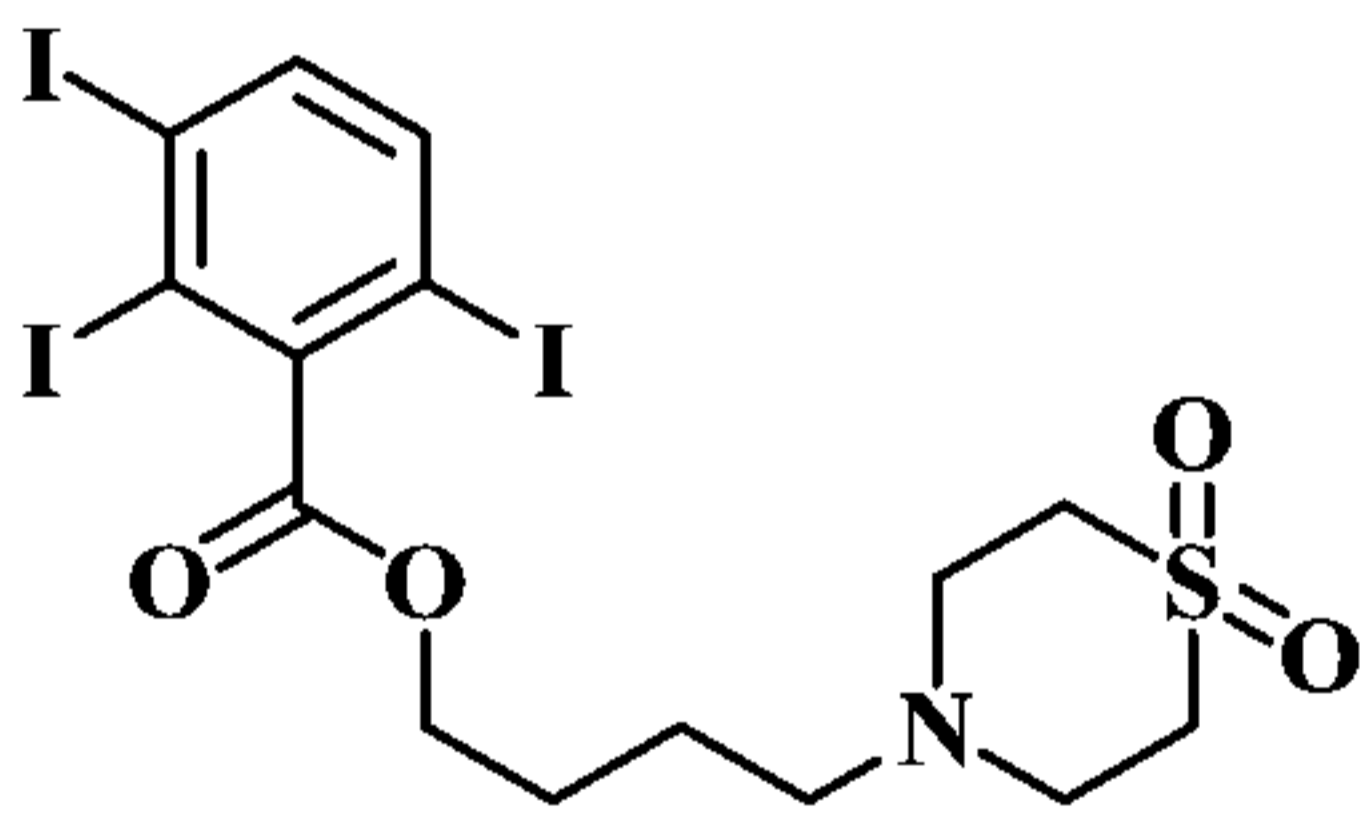
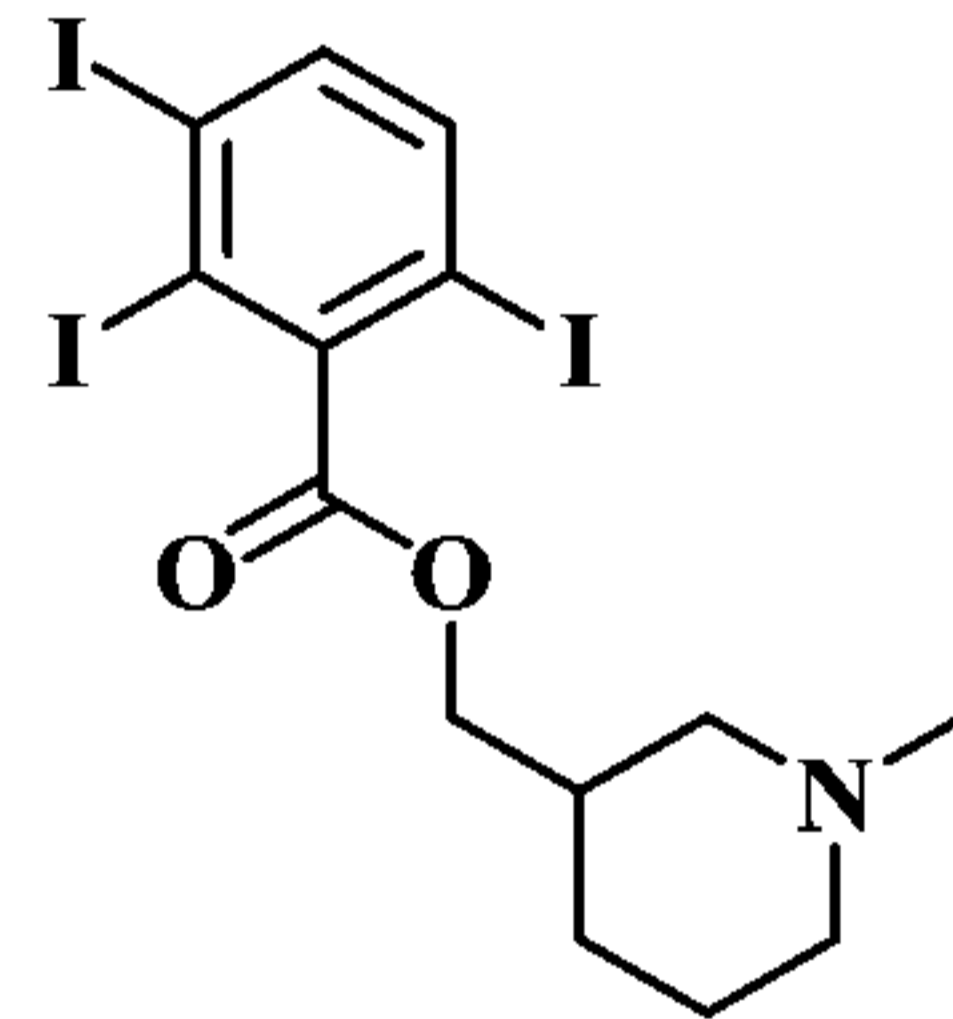
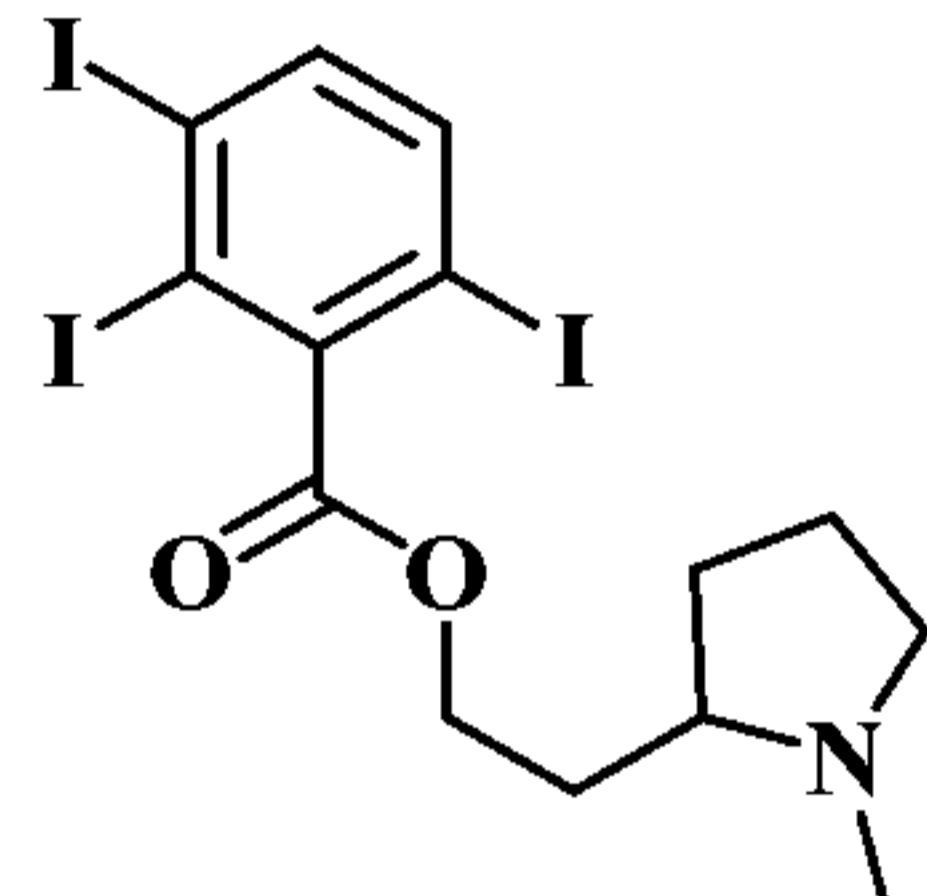
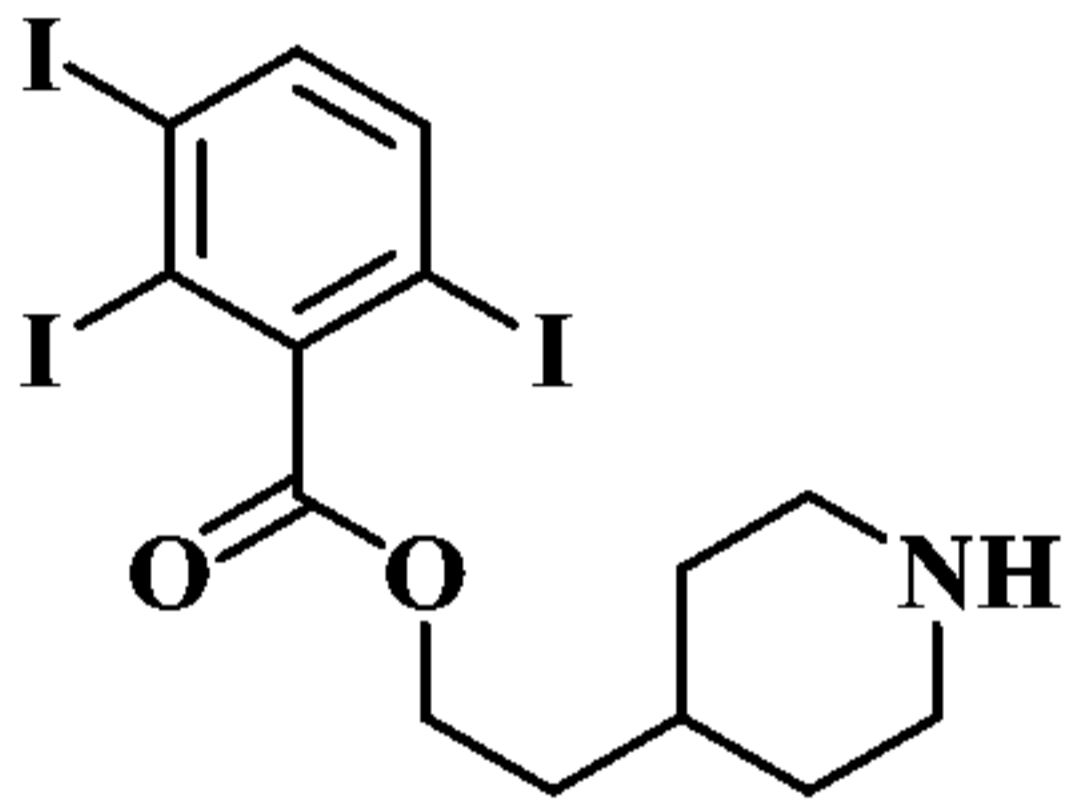
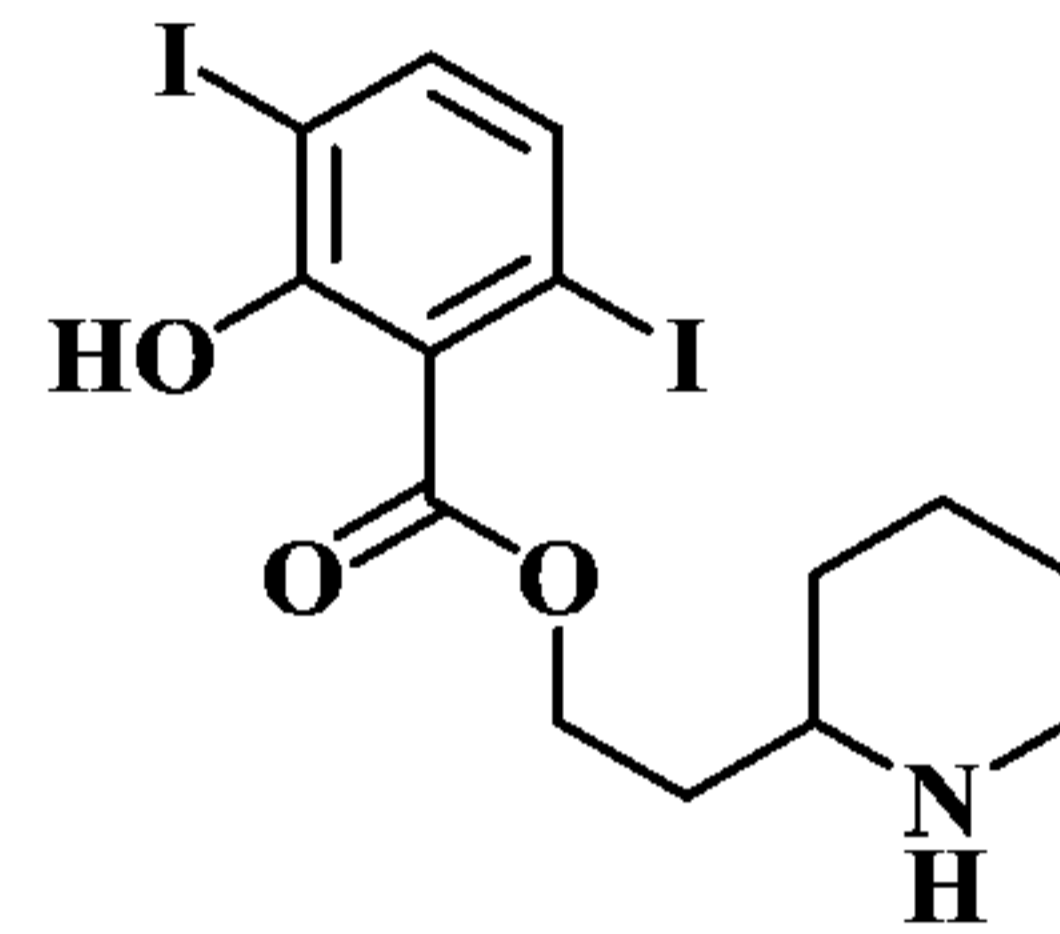
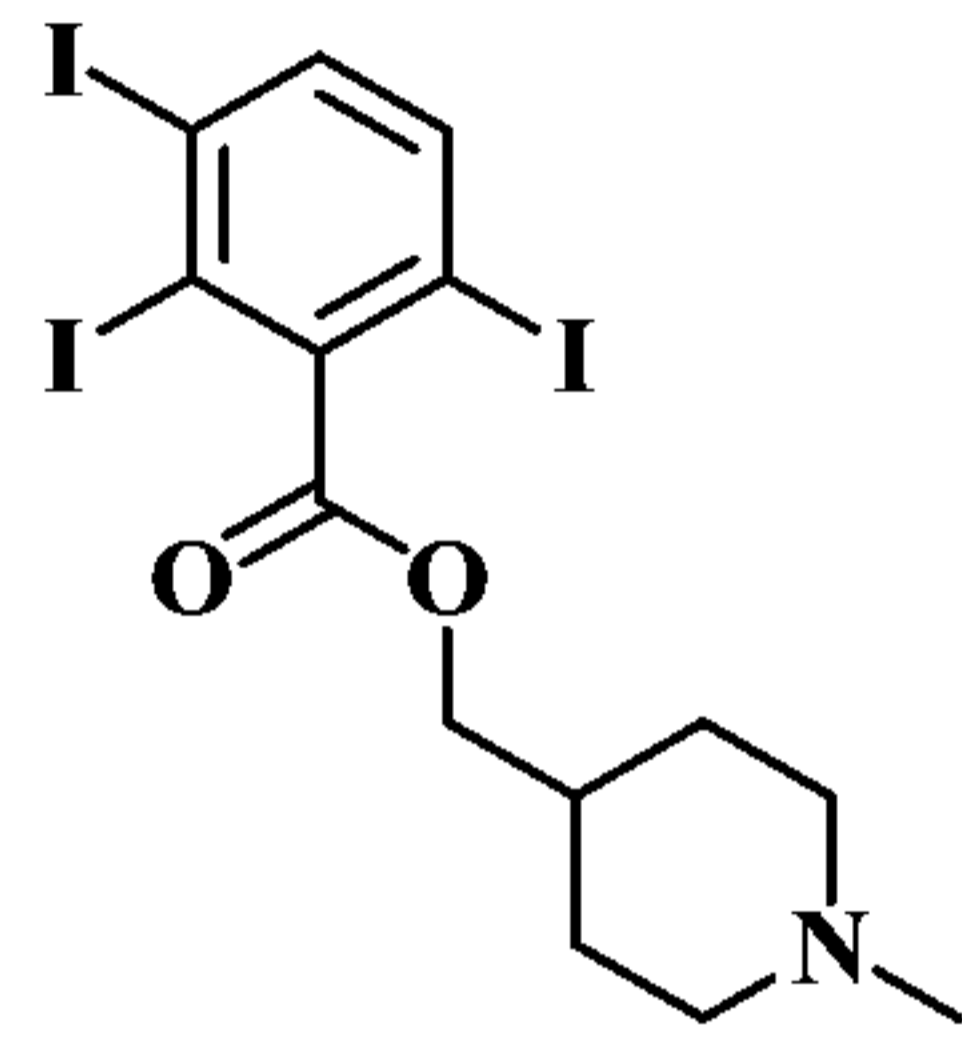
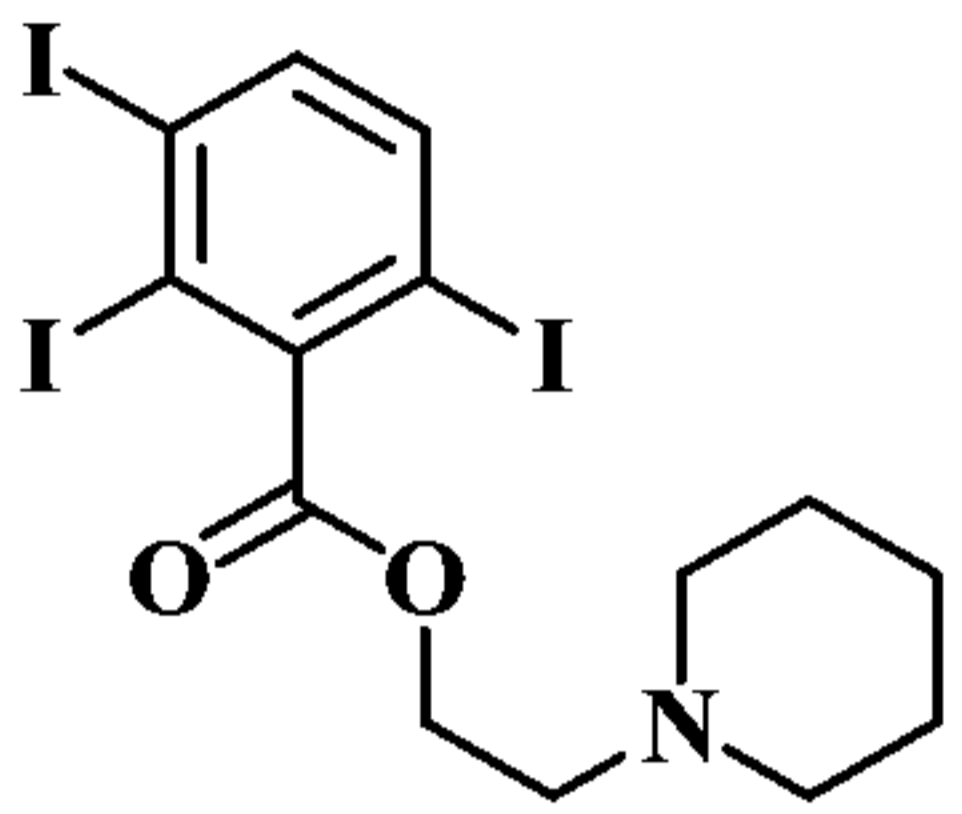
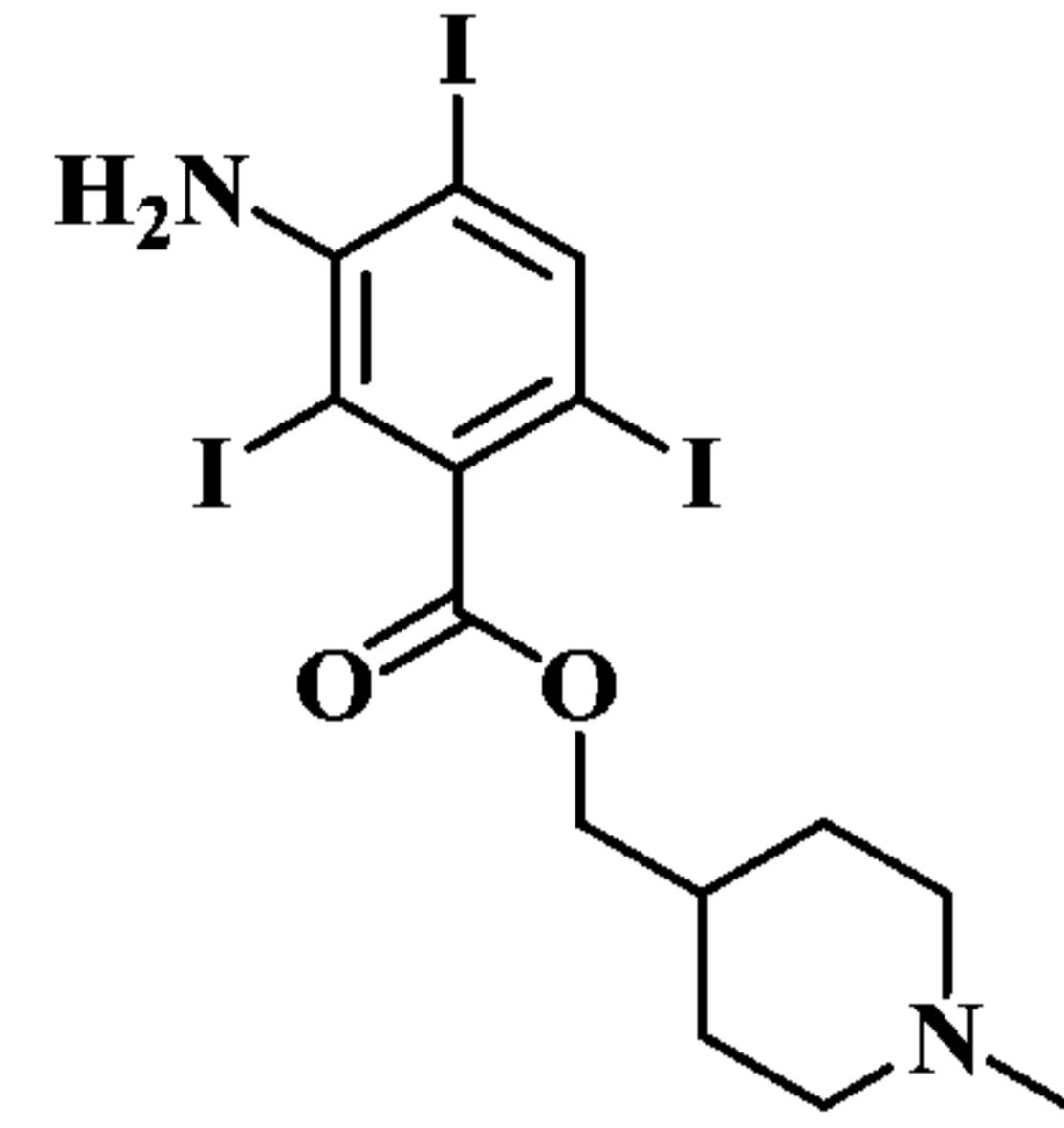
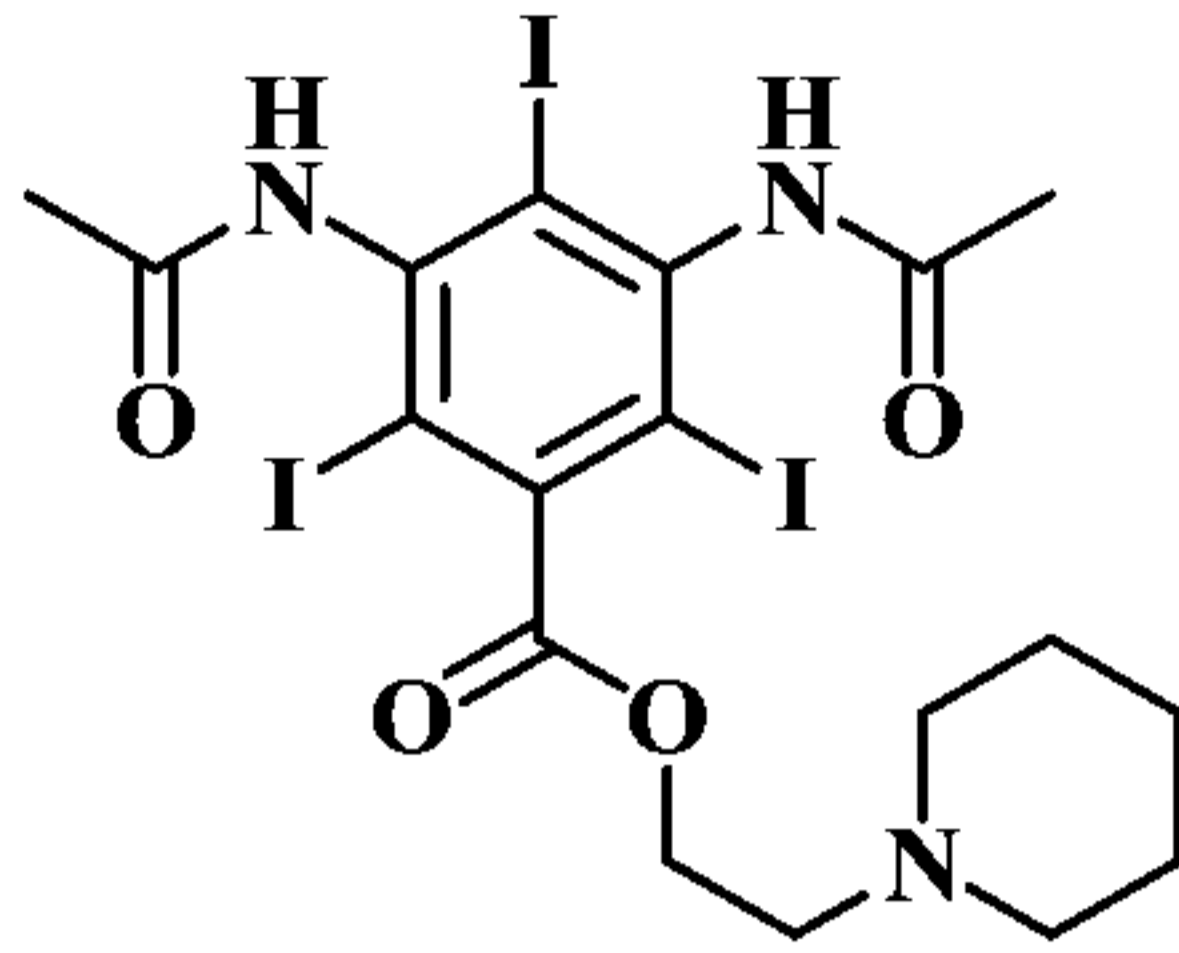
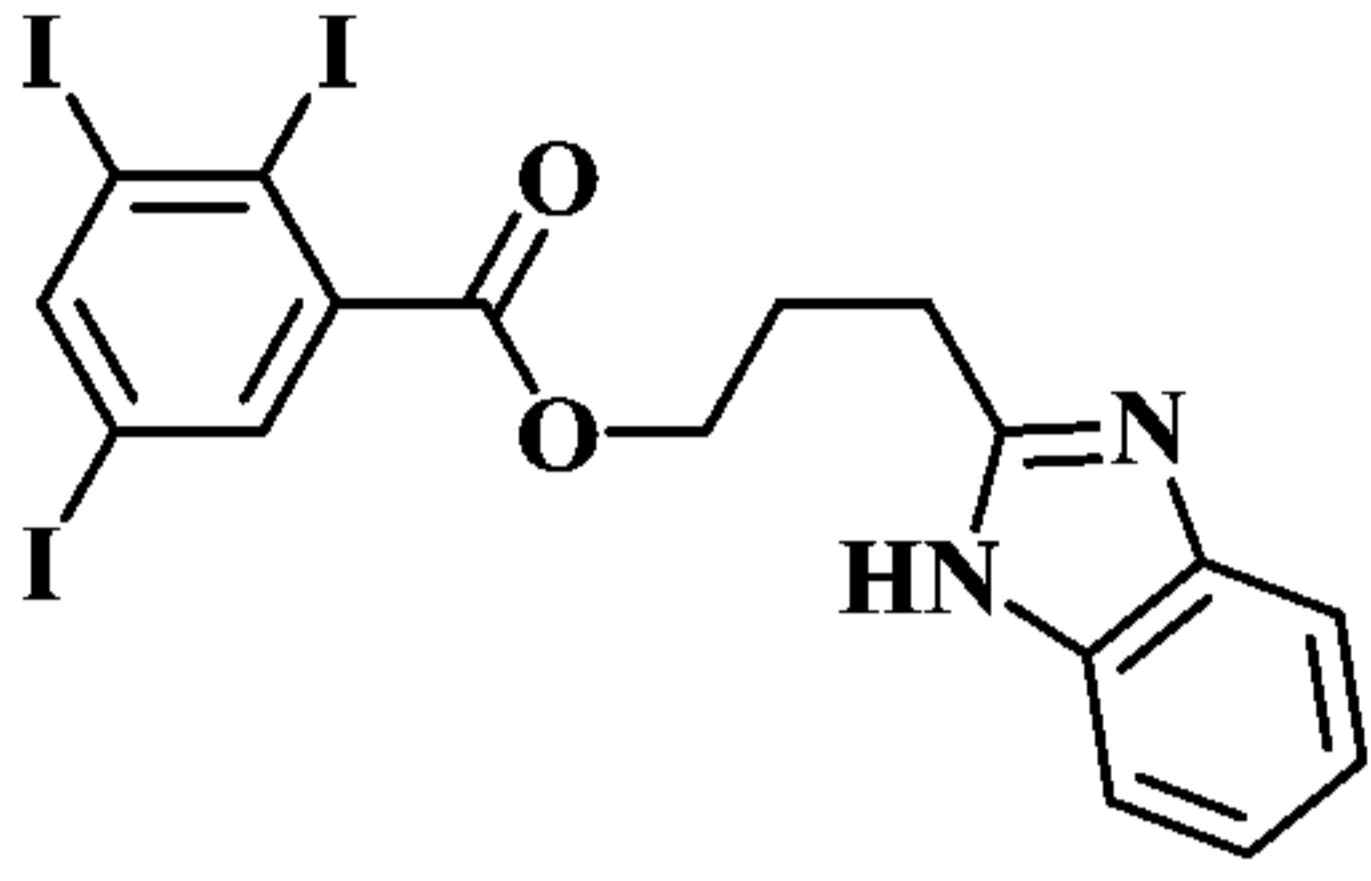
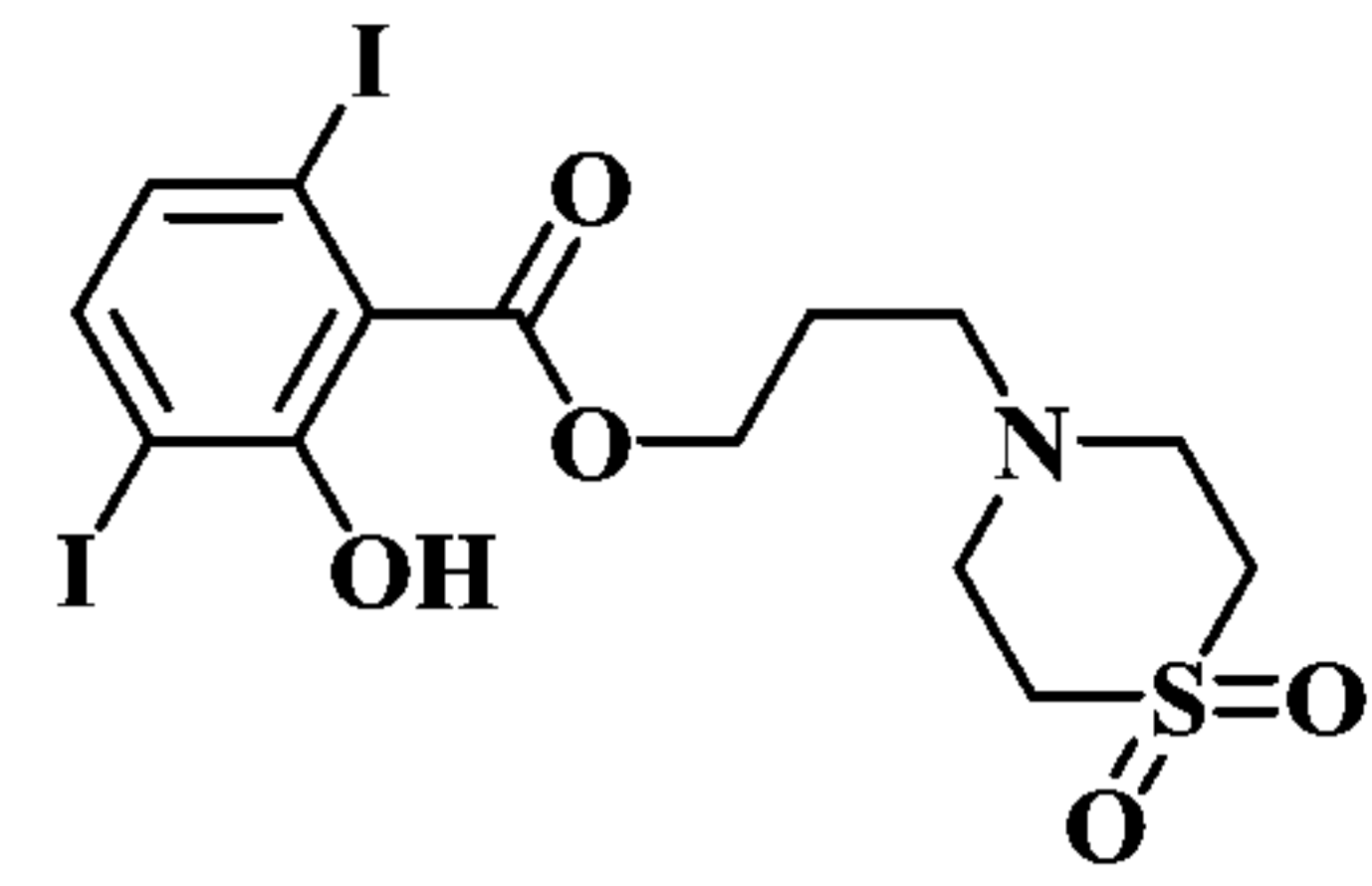
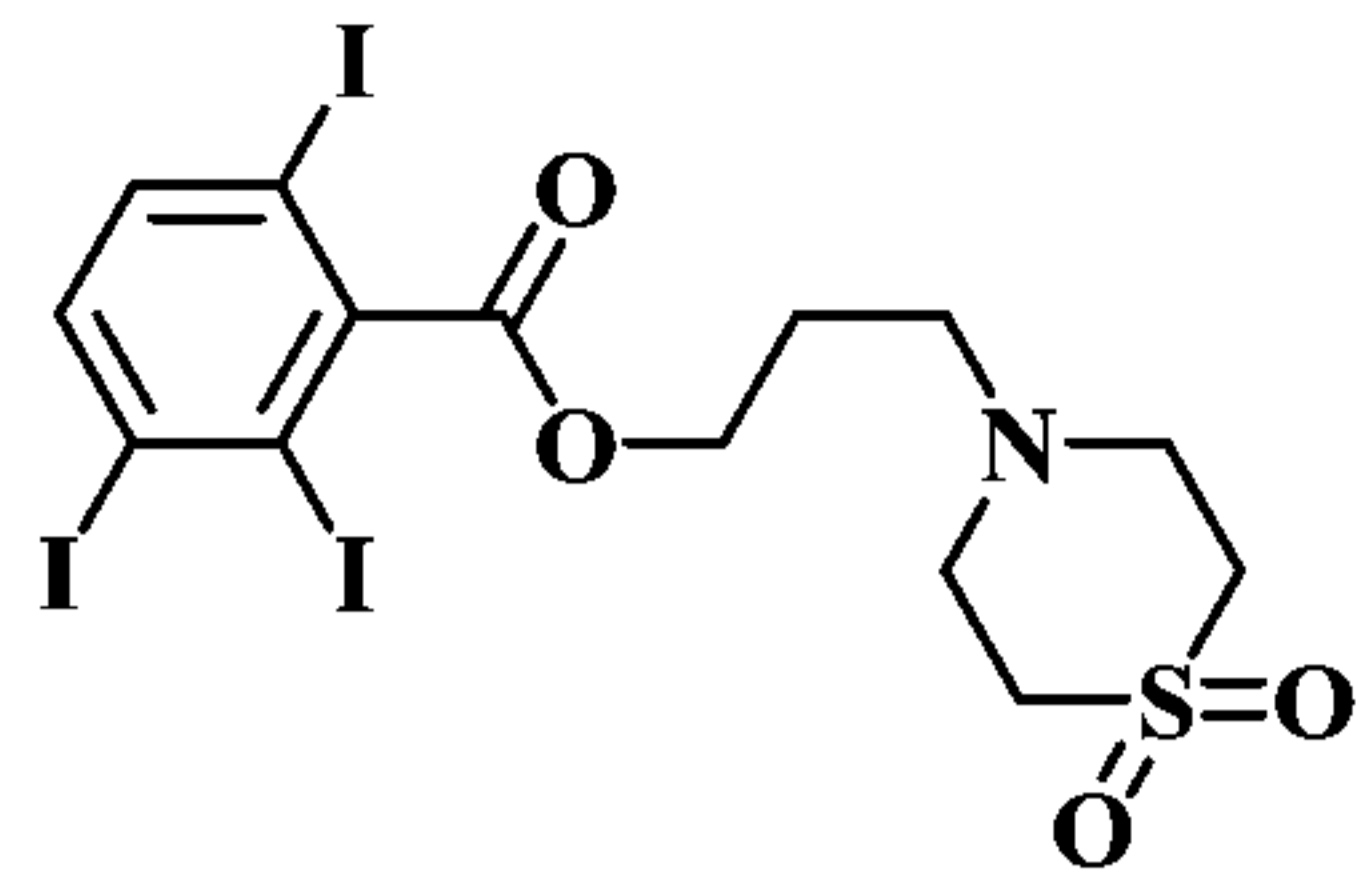
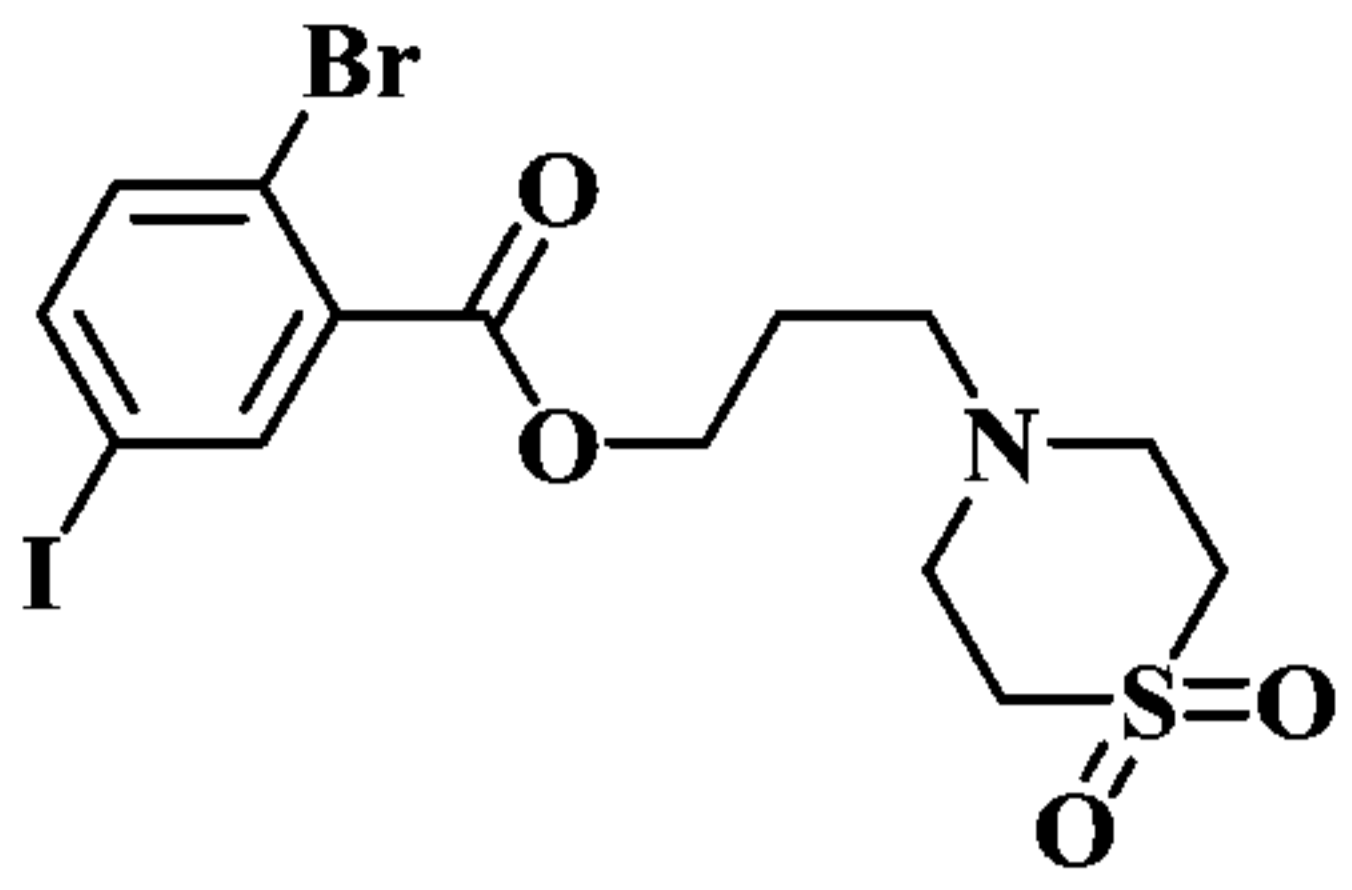


【0032】

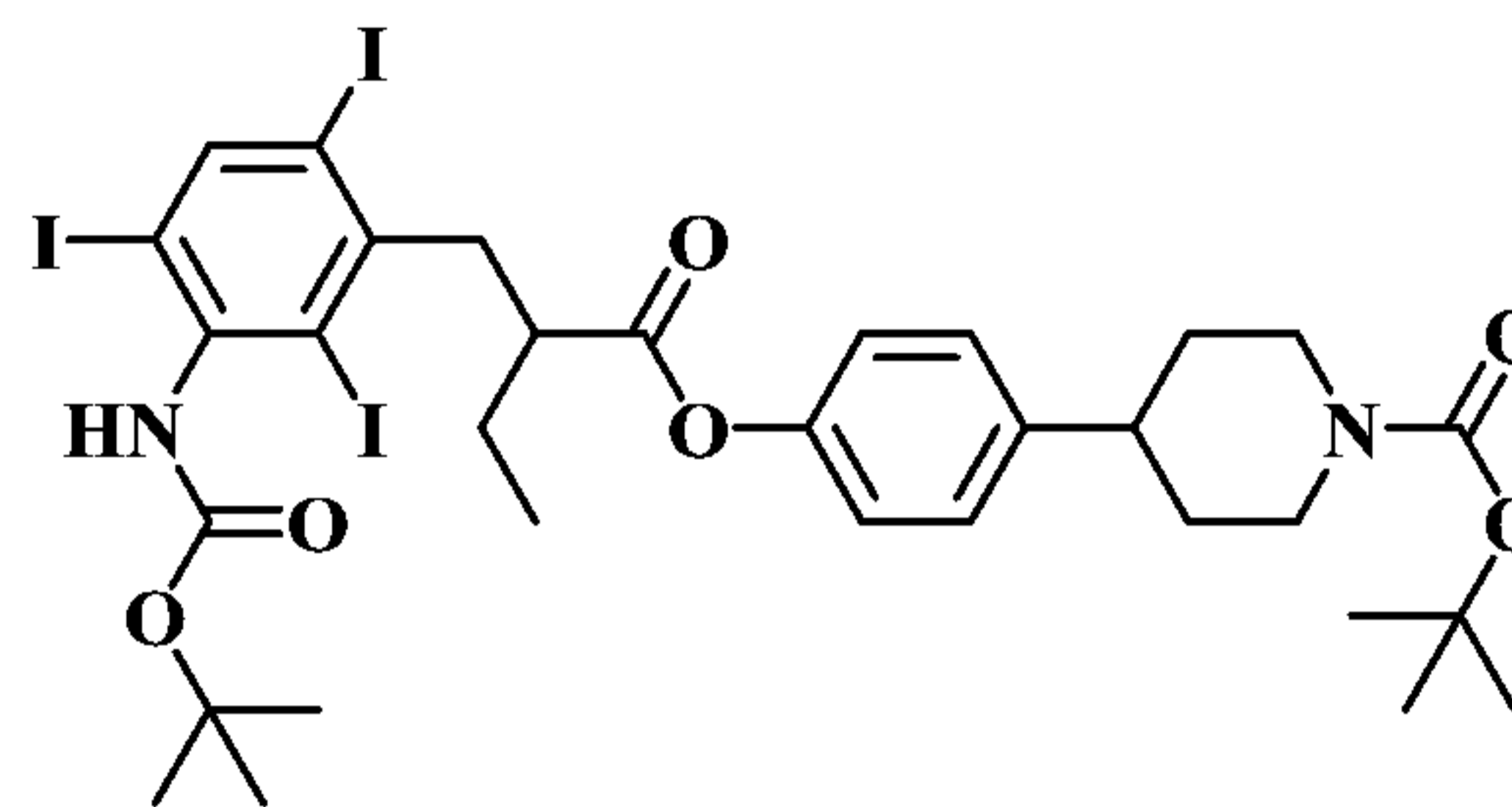
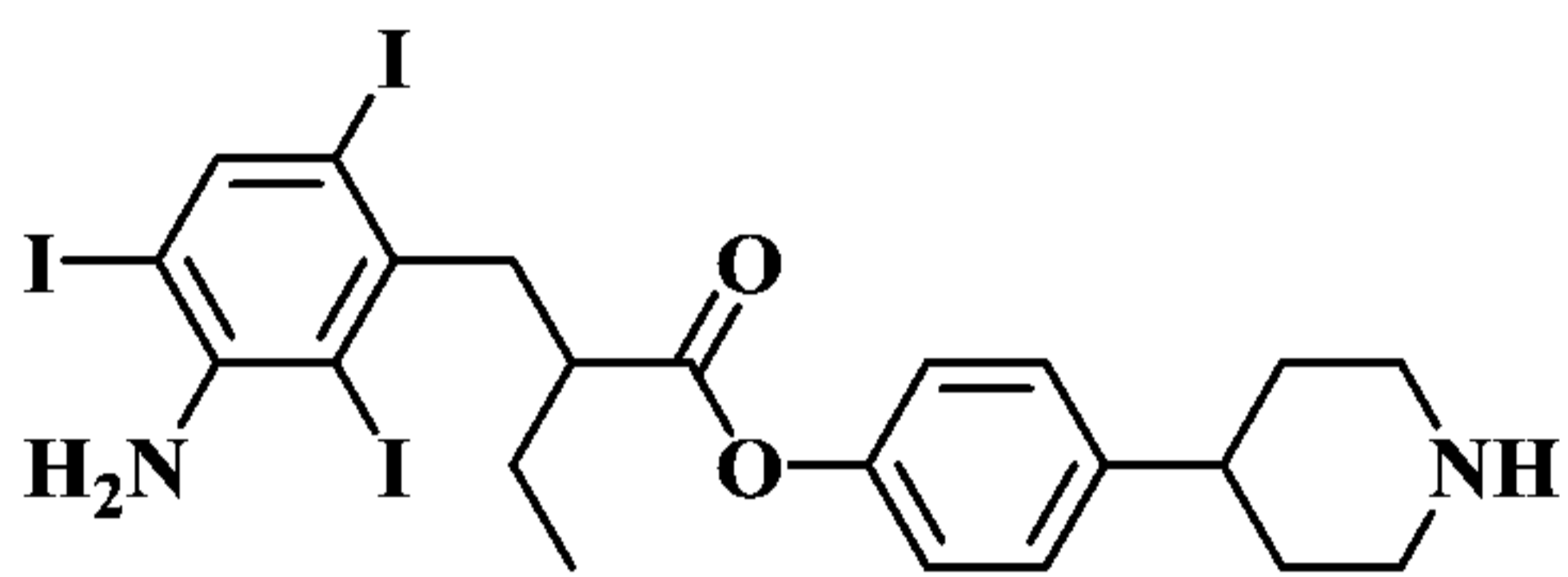
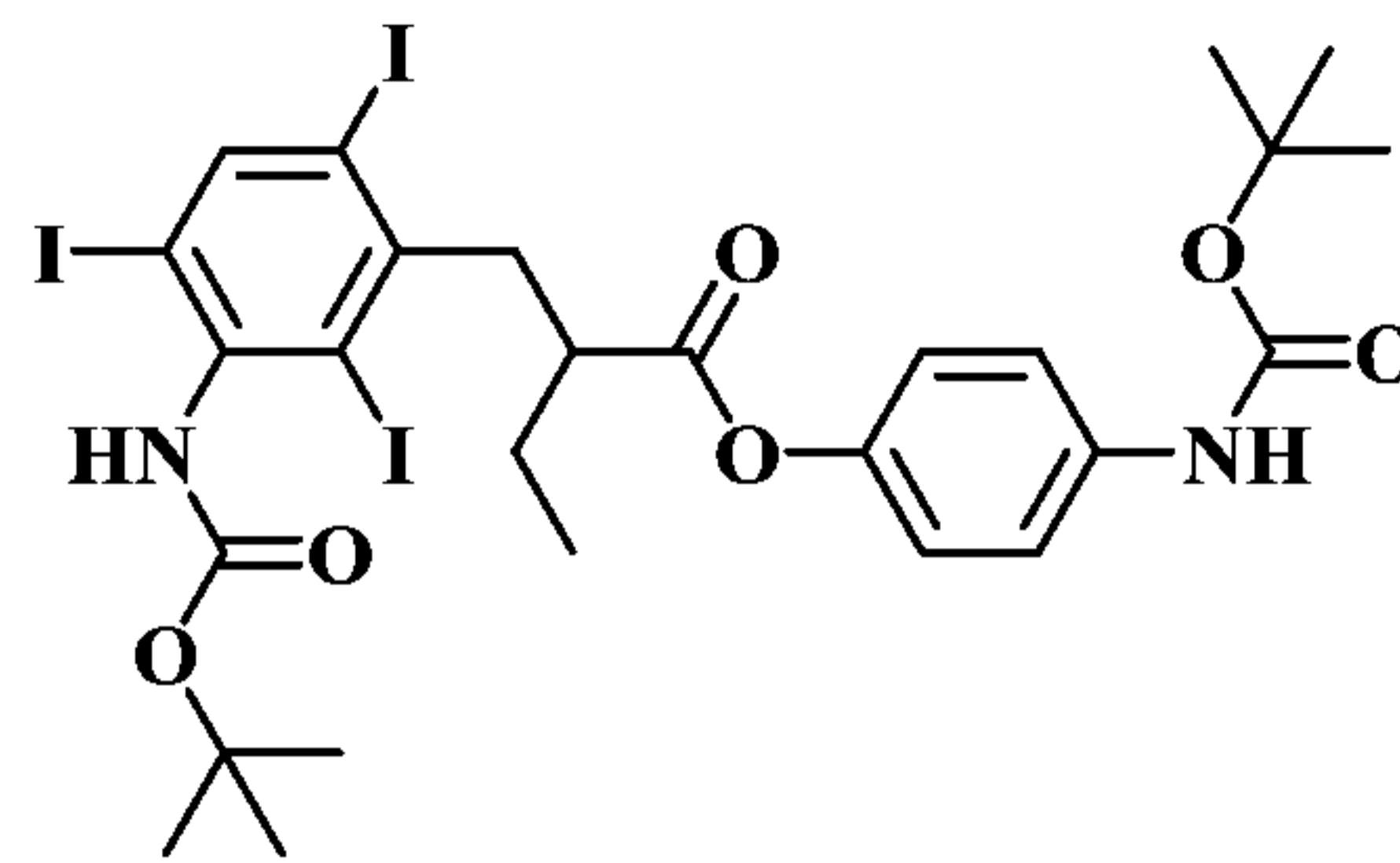
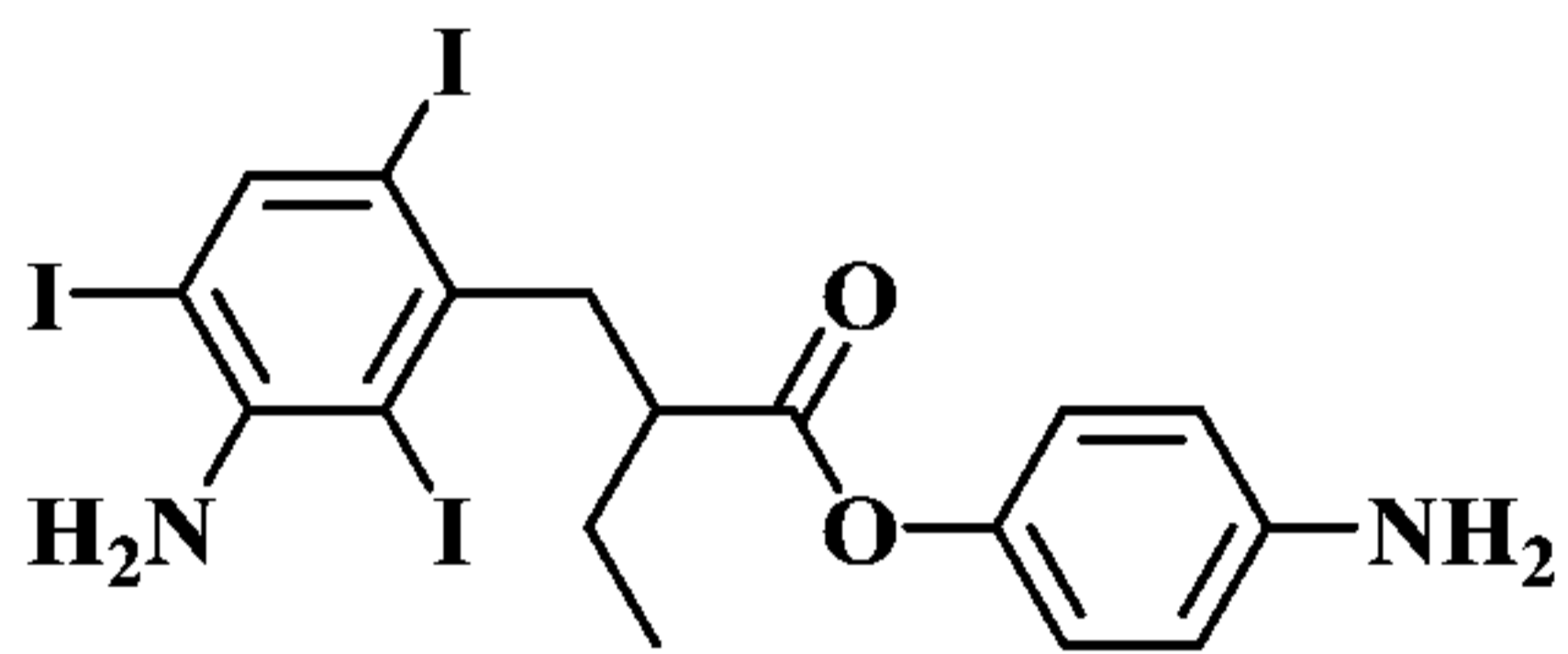
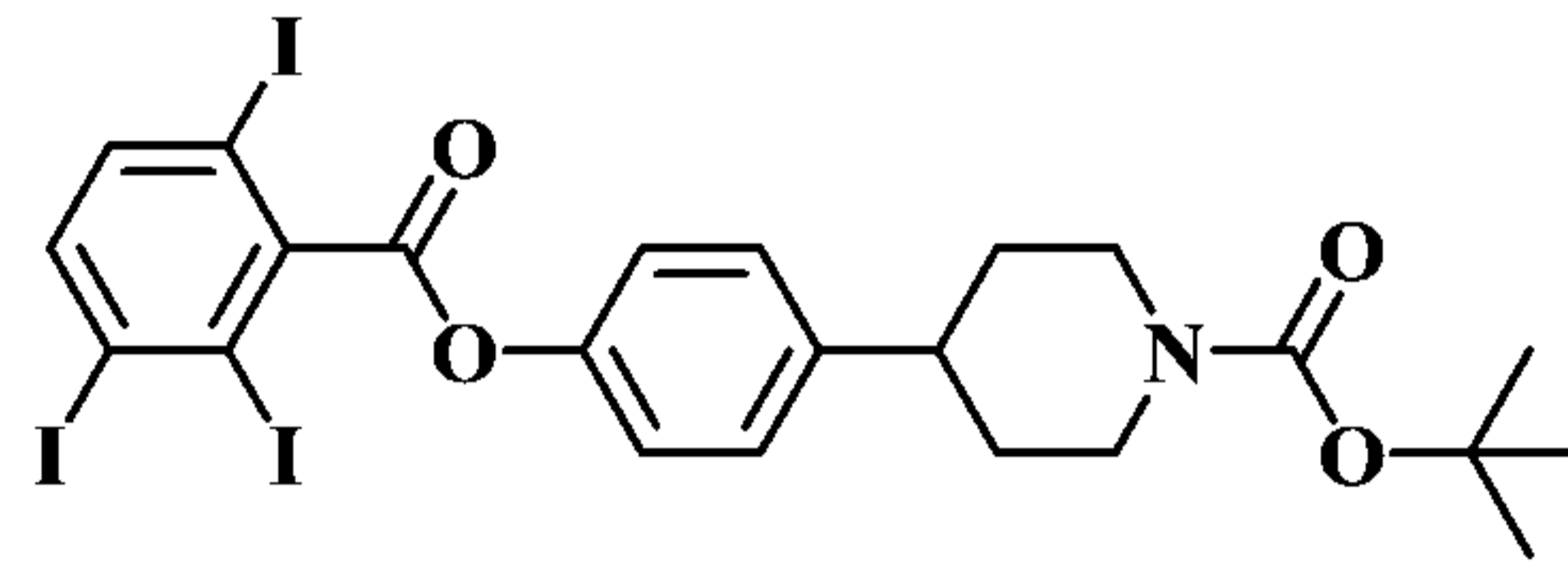
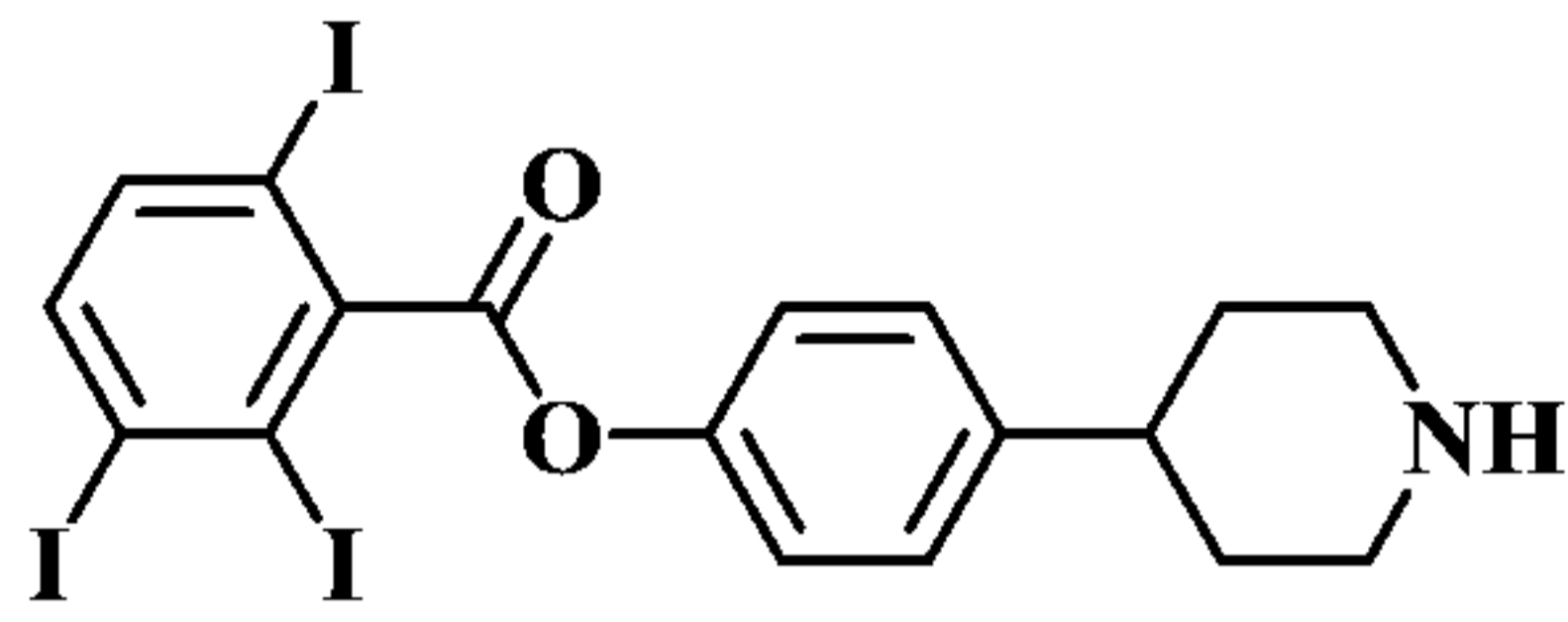
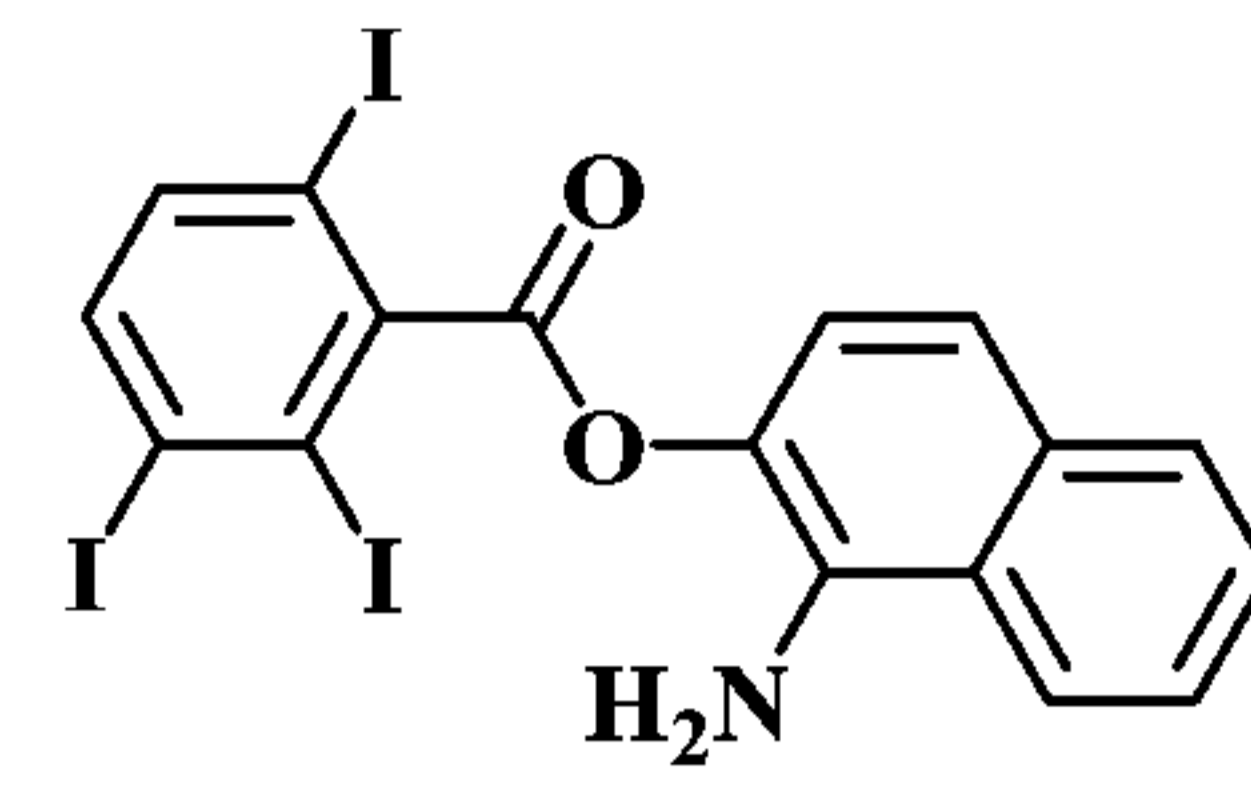
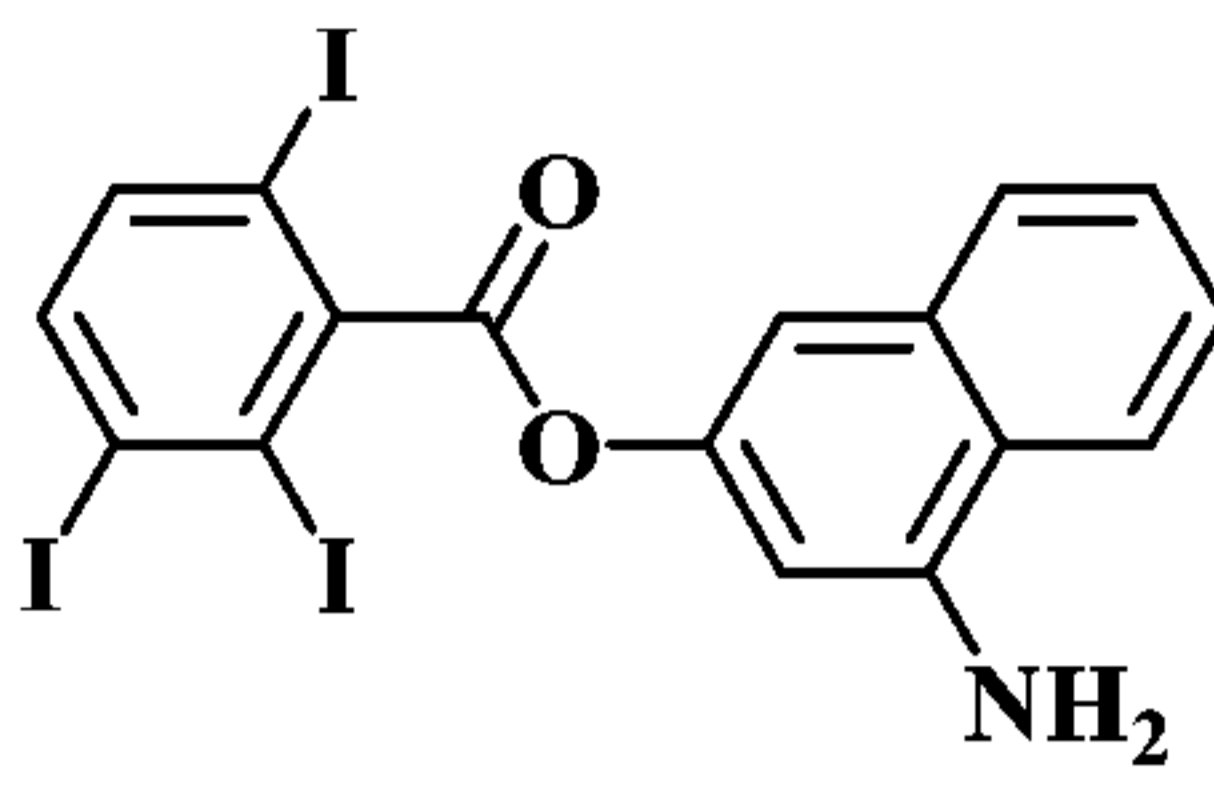
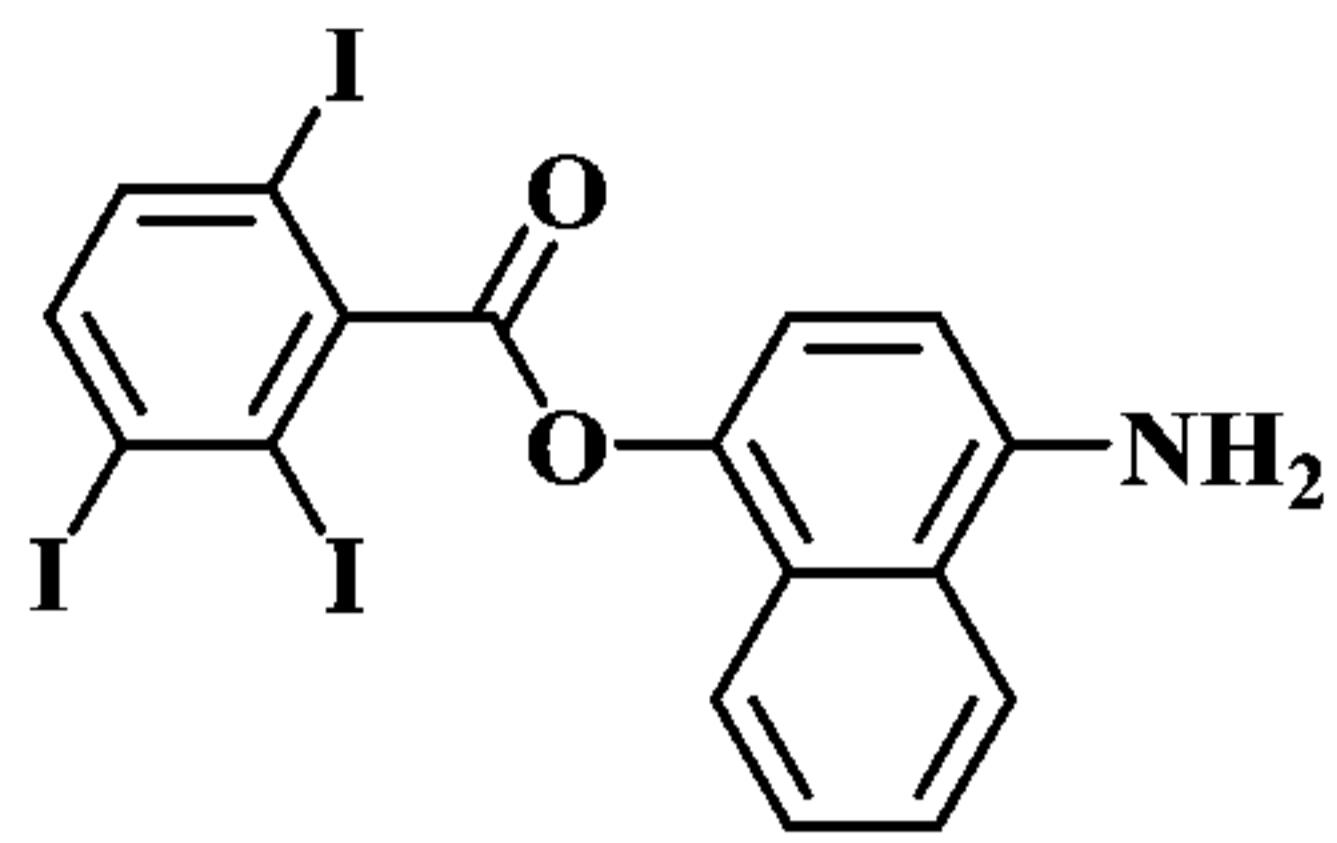
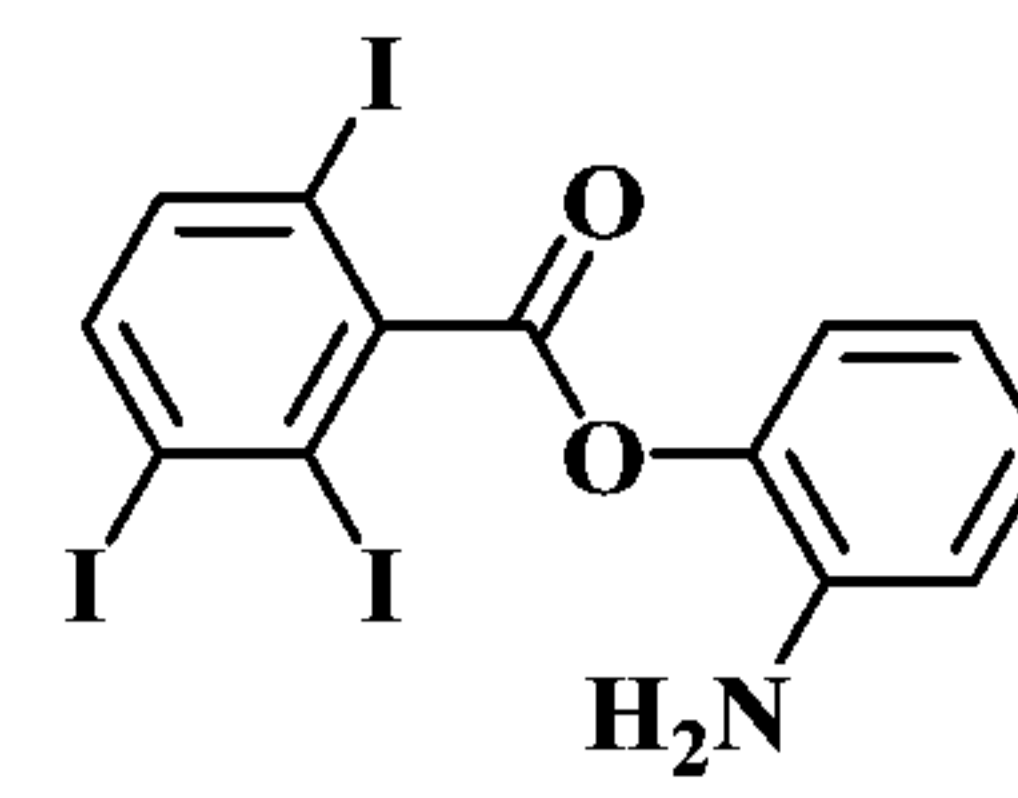
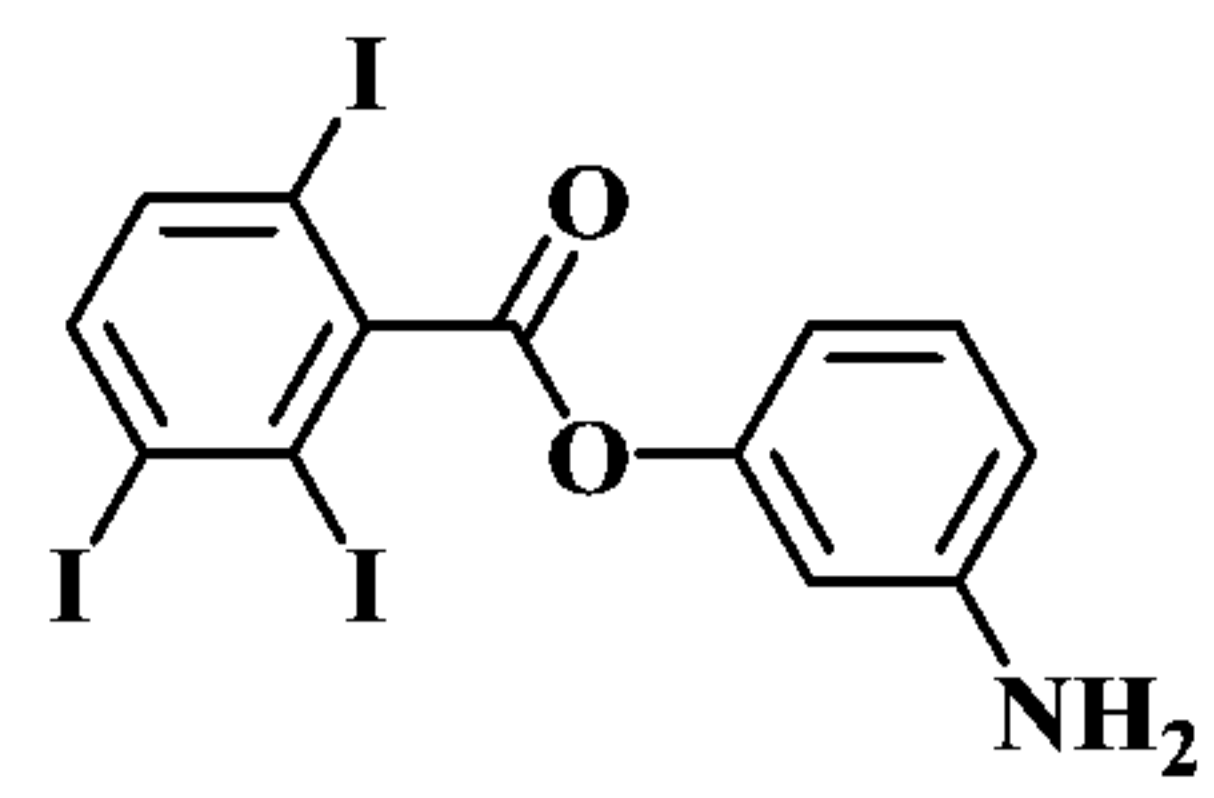
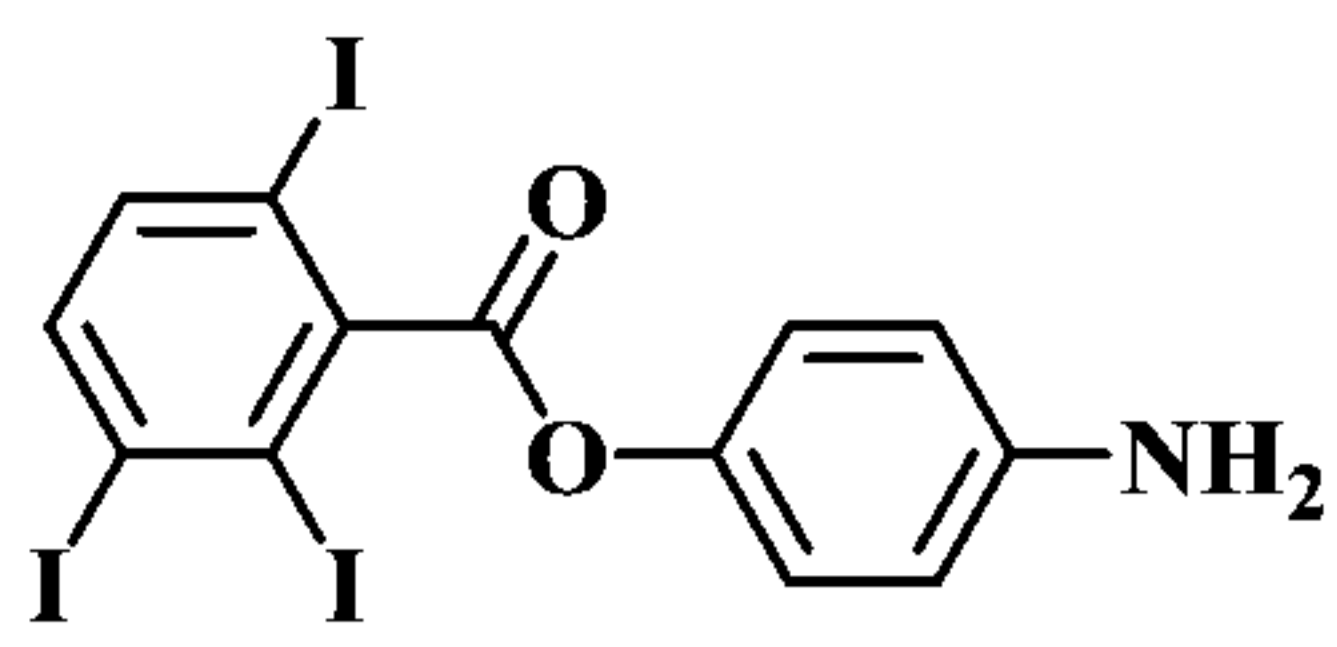


【0033】

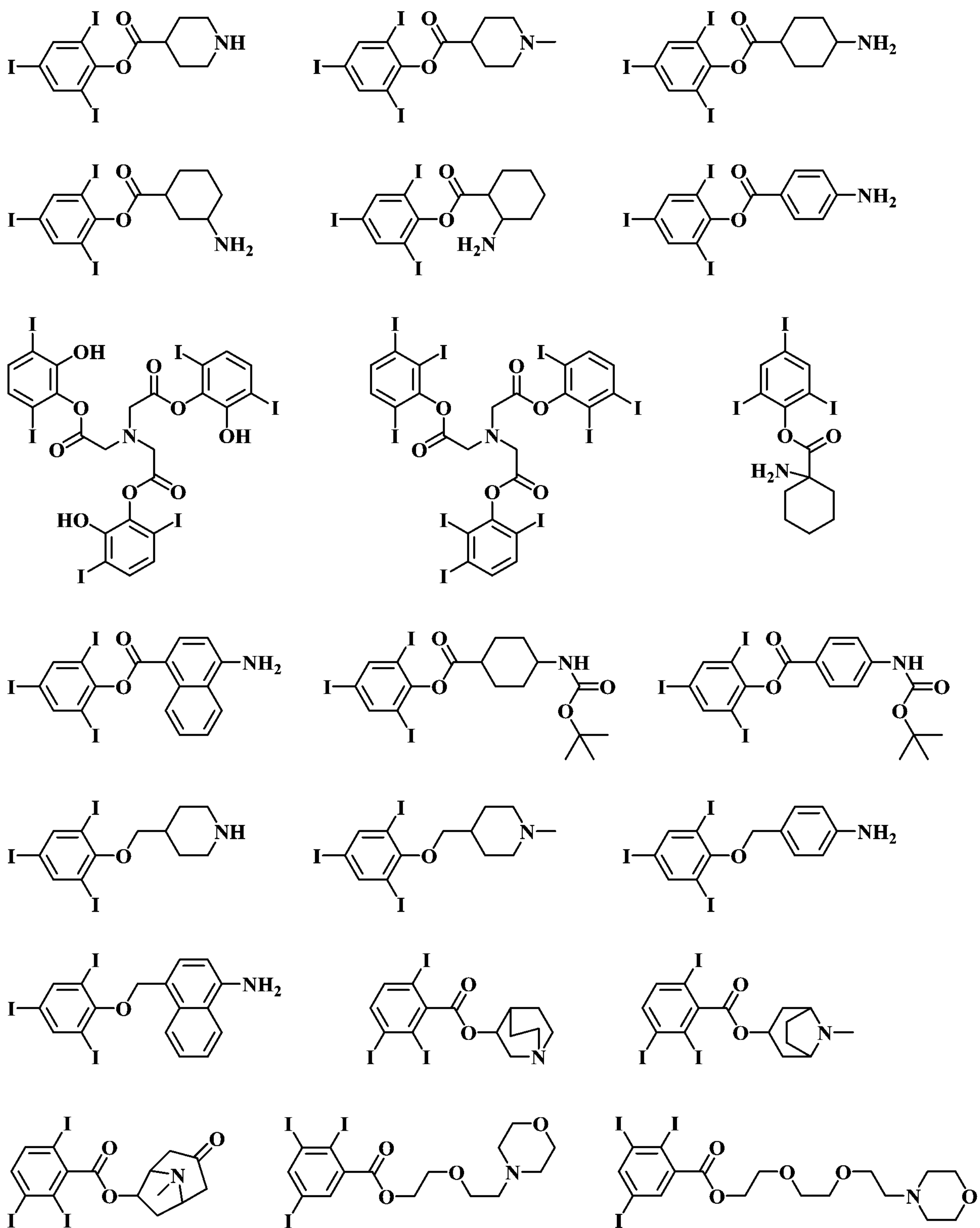
【0034】



【0035】



【0036】



【0037】

前述含碘化芳香環之胺化合物可利用例如具有經碘原子取代之芳香環之羧酸與胺化合物之酯化反應來合成。

【0038】

前述含碘化芳香環之胺化合物係於光阻材料中作為具有增感效果之淬滅劑而發揮功能。通常的淬滅劑係添加來控制酸擴散並使其低感度化，藉此減少LWR、CDU，但前述含碘化芳香環之胺化合物中，由於胺基與原子量大的碘具有酸擴散控制效果，同時還具有多個EUV之吸收大的碘原子，故也具有源於此之增感效果所致使感度改善的功能。

【0039】

考慮感度與酸擴散抑制效果的觀點，本發明之光阻材料中，前述含碘化芳香環之胺化合物的含量相對於後述基礎聚合物100質量份，宜為0.001~50質量份，為0.01~40質量份更佳。

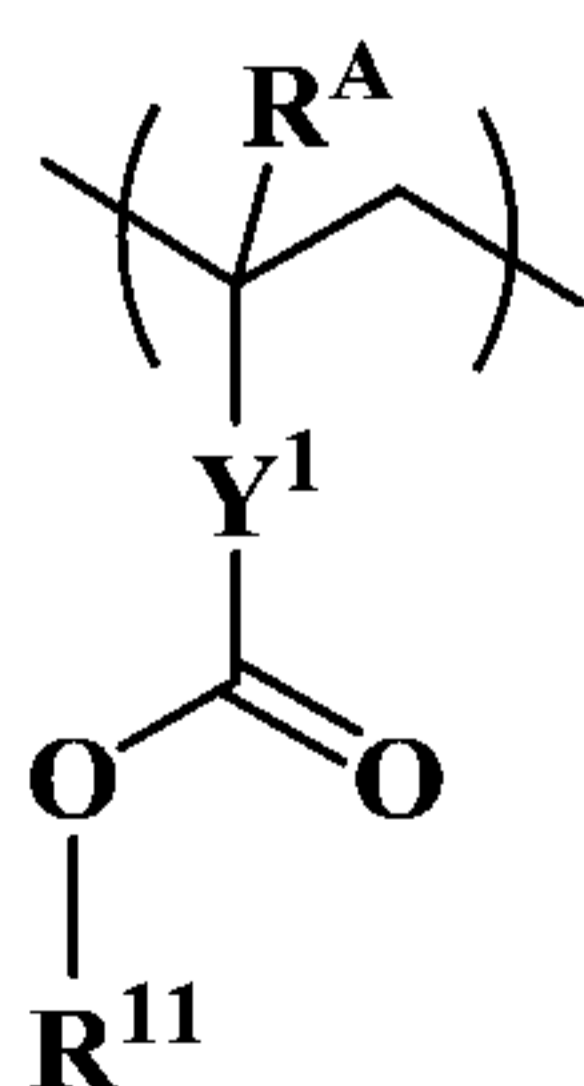
【0040】

前述含碘化芳香環之胺化合物無感光性，故不會因曝光而分解，而可抑制曝光部分之酸的擴散。又，其並非鹽，故不會有促進在鹼顯影液中的溶解性之效果，而有抑制圖案之膜損失的效果。

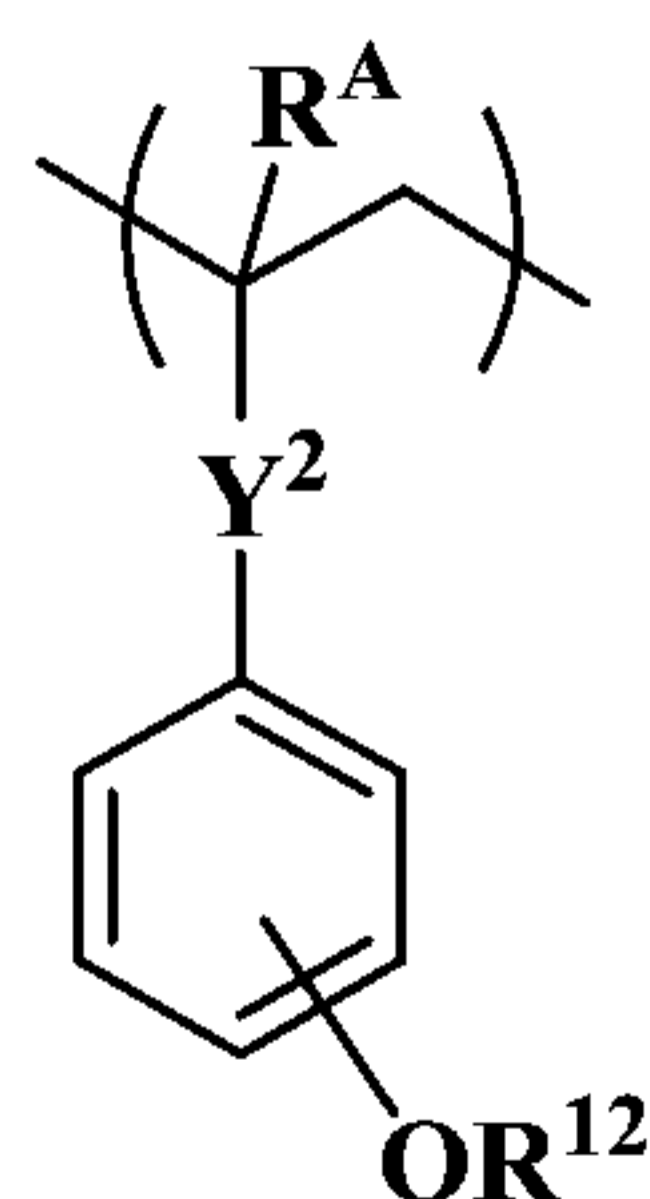
【0041】

[基礎聚合物]

本發明之光阻材料所含之基礎聚合物，在正型光阻材料的情況，包括含有酸不穩定基之重複單元。就含有酸不穩定基之重複單元而言，宜為下式(a1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元a1)或下式(a2)表示之重複單元(以下也稱為重複單元a2)。



(a1)



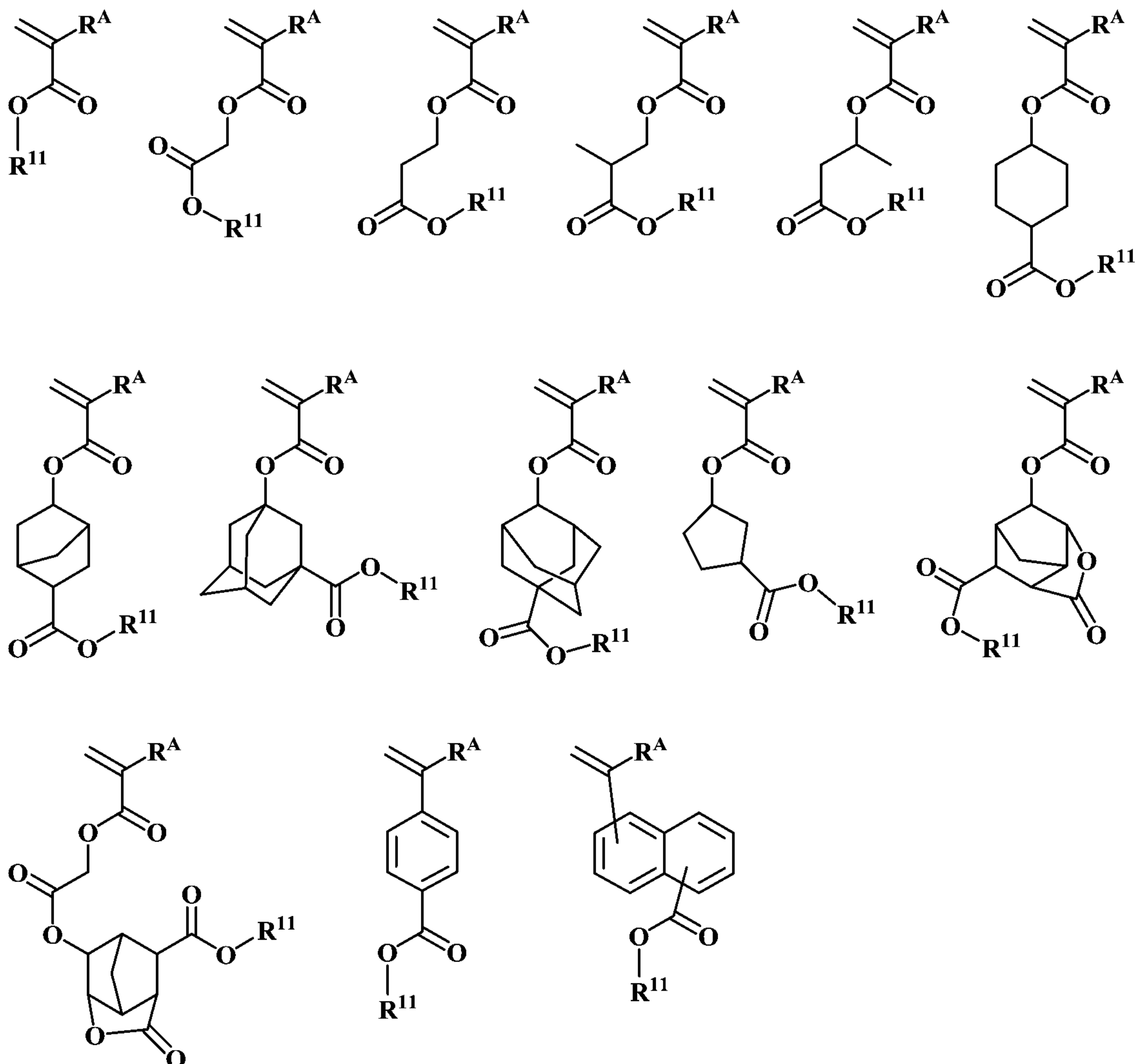
(a2)

【0042】

式(a1)及(a2)中， R^A 分別獨立地為氫原子或甲基。 R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基。 Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自於酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基。 Y^2 為單鍵或酯鍵。另外，前述基礎聚合物同時含有重複單元a1及重複單元a2時， R^{11} 及 R^{12} 可互為相同也可相異。

【0043】

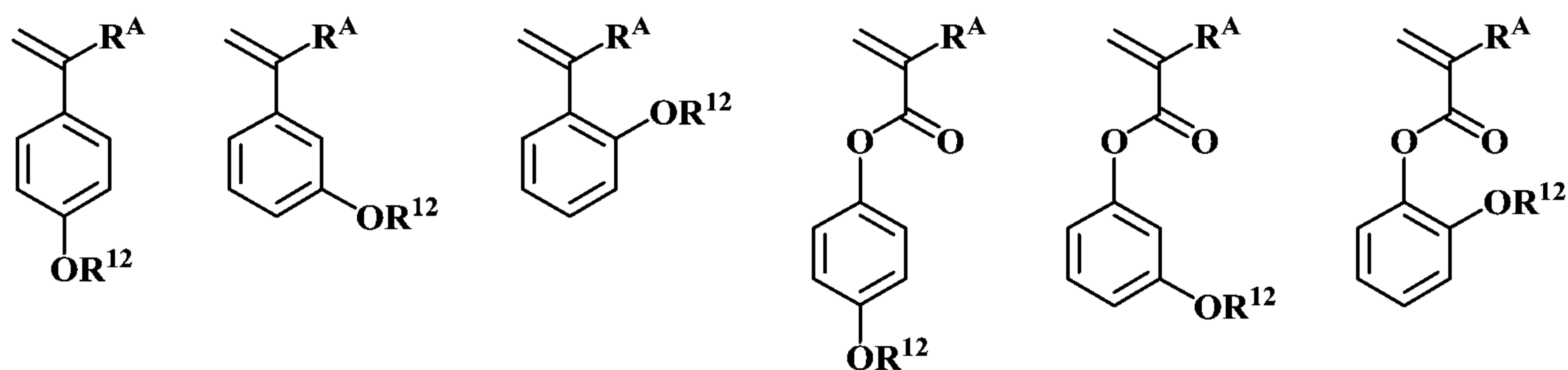
提供重複單元a1之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中， R^A 及 R^{11} 係同前述。



【0044】

提供重複單元a2之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中，

R^A 及 R^{12} 係同前述。

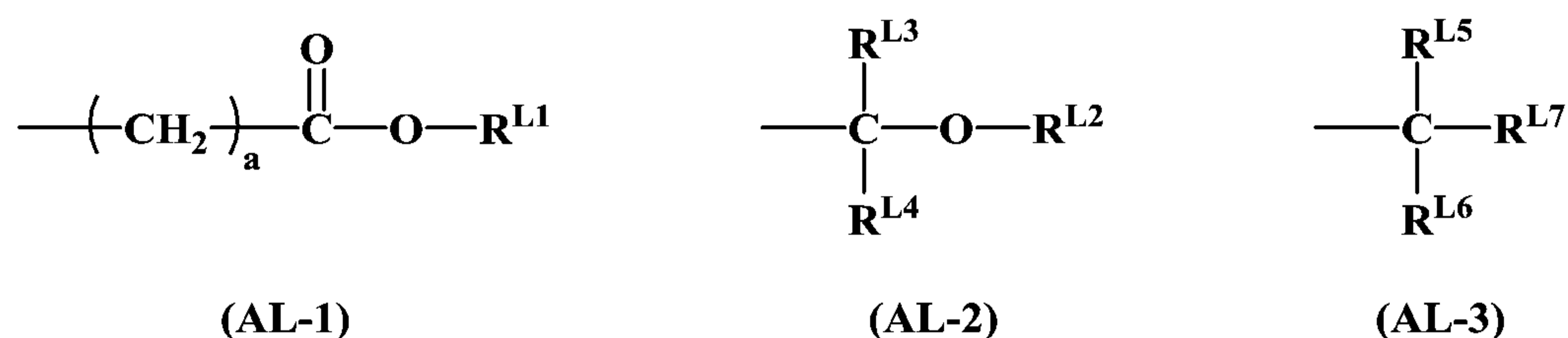


【0045】

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

【0046】

具代表性之前述酸不穩定基可列舉下式(AL-1)~(AL-3)表示者。



【0047】

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

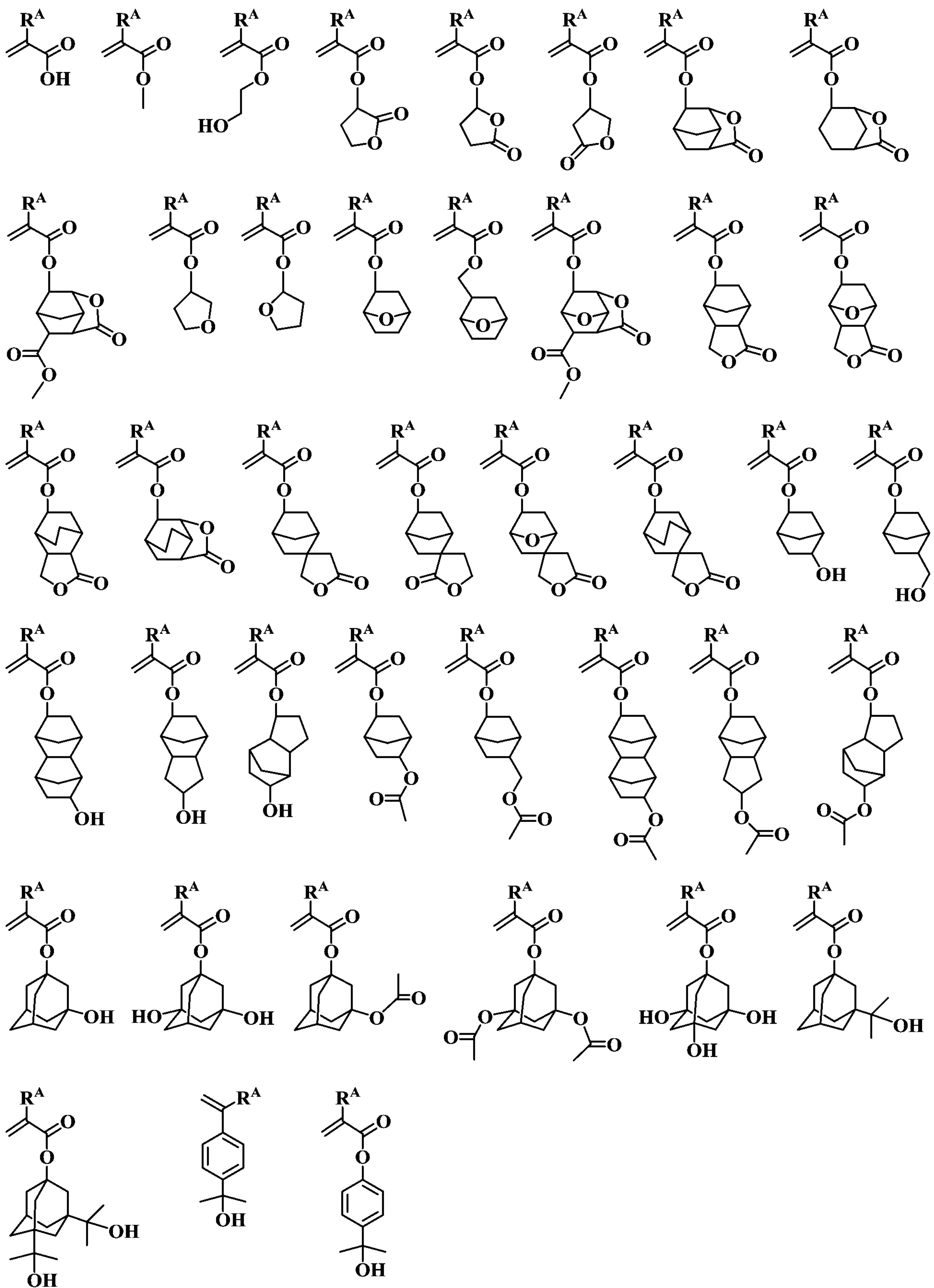
【0048】

式(AL-2)中， R^{L3} 及 R^{L4} 分別獨立地為氫原子或碳數1~20之1價烴基，且也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，宜為碳數1~20之烴基。又， R^{L2} 、 R^{L3} 及 R^{L4} 中之任2個也

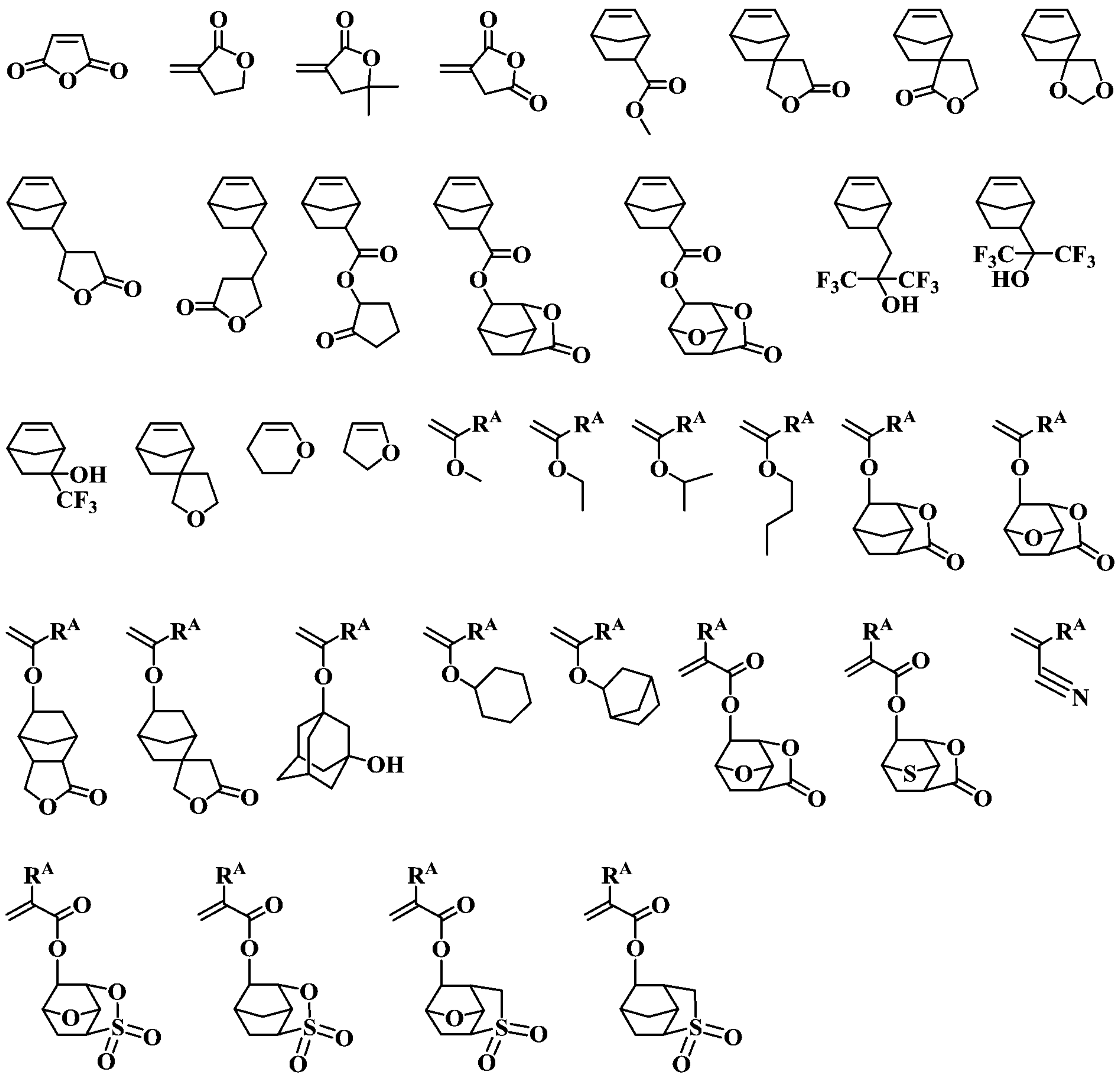
【0051】

前述基礎聚合物也可更包括含有酚性羥基以外之羥基、內酯環、醚鍵、酯鍵、羰基、氰基或羧基作為其他黏合性基之重複單元c。提供重複單元c之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中， R^A 係同前述。

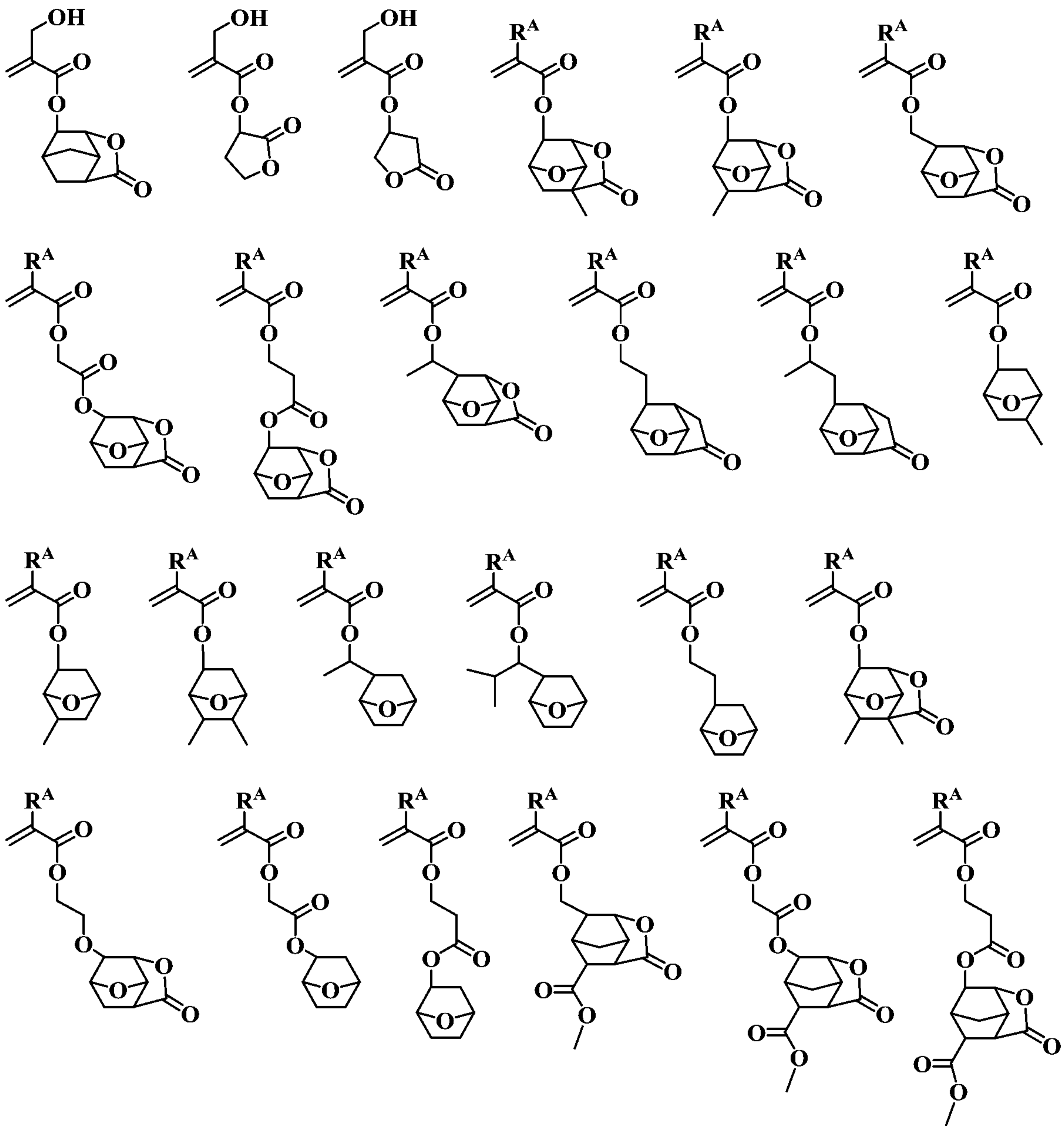
【0052】



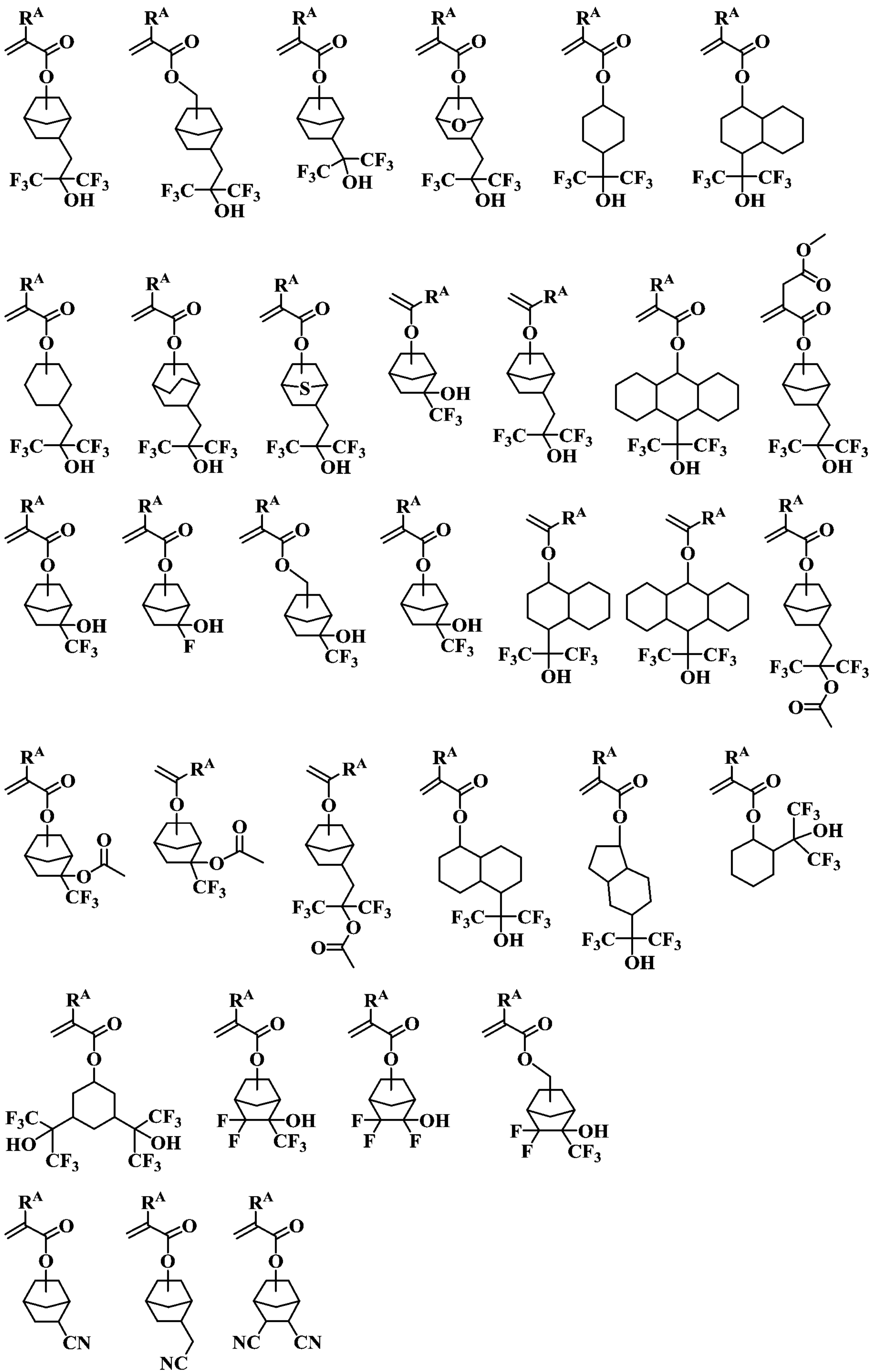
【0053】



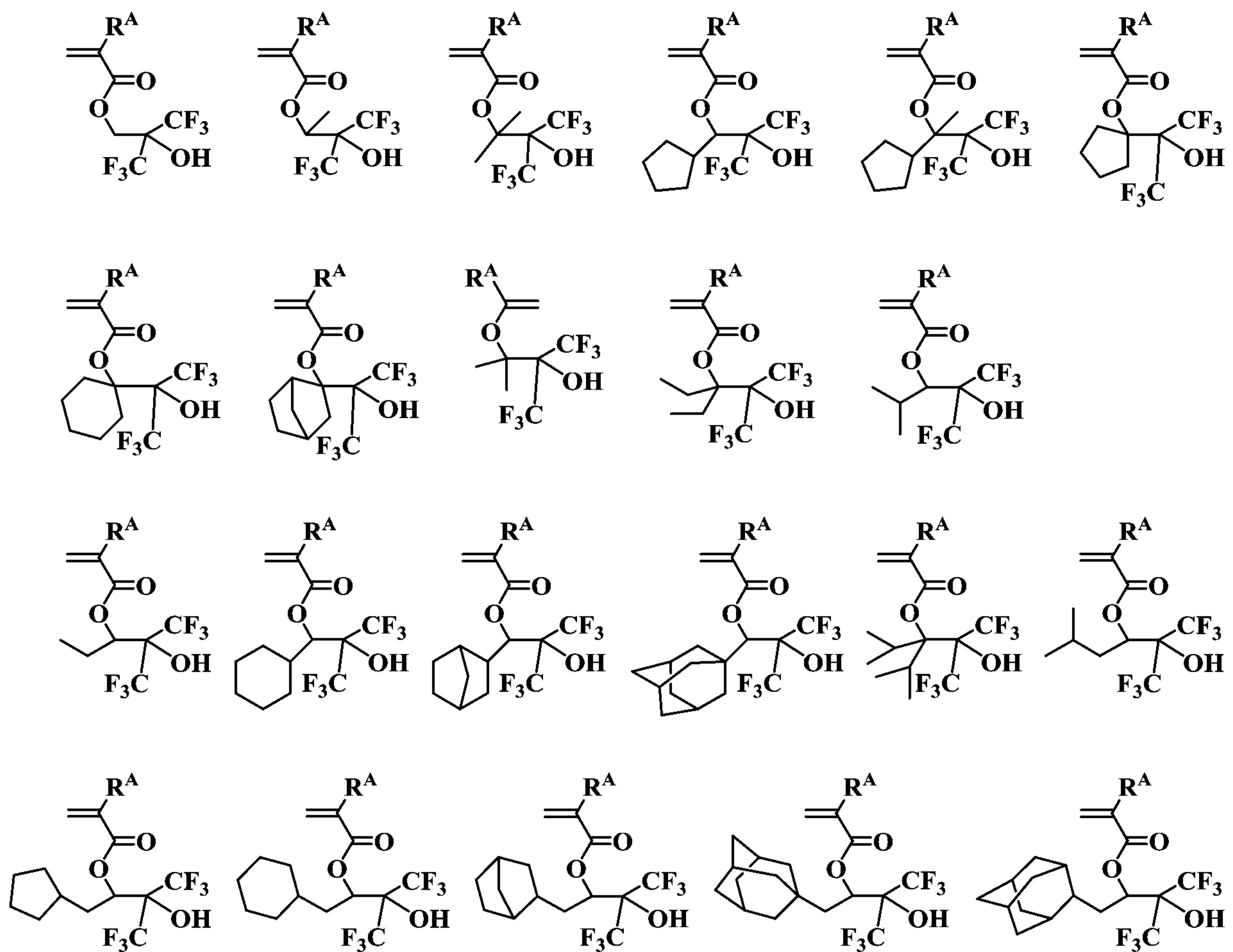
【0054】



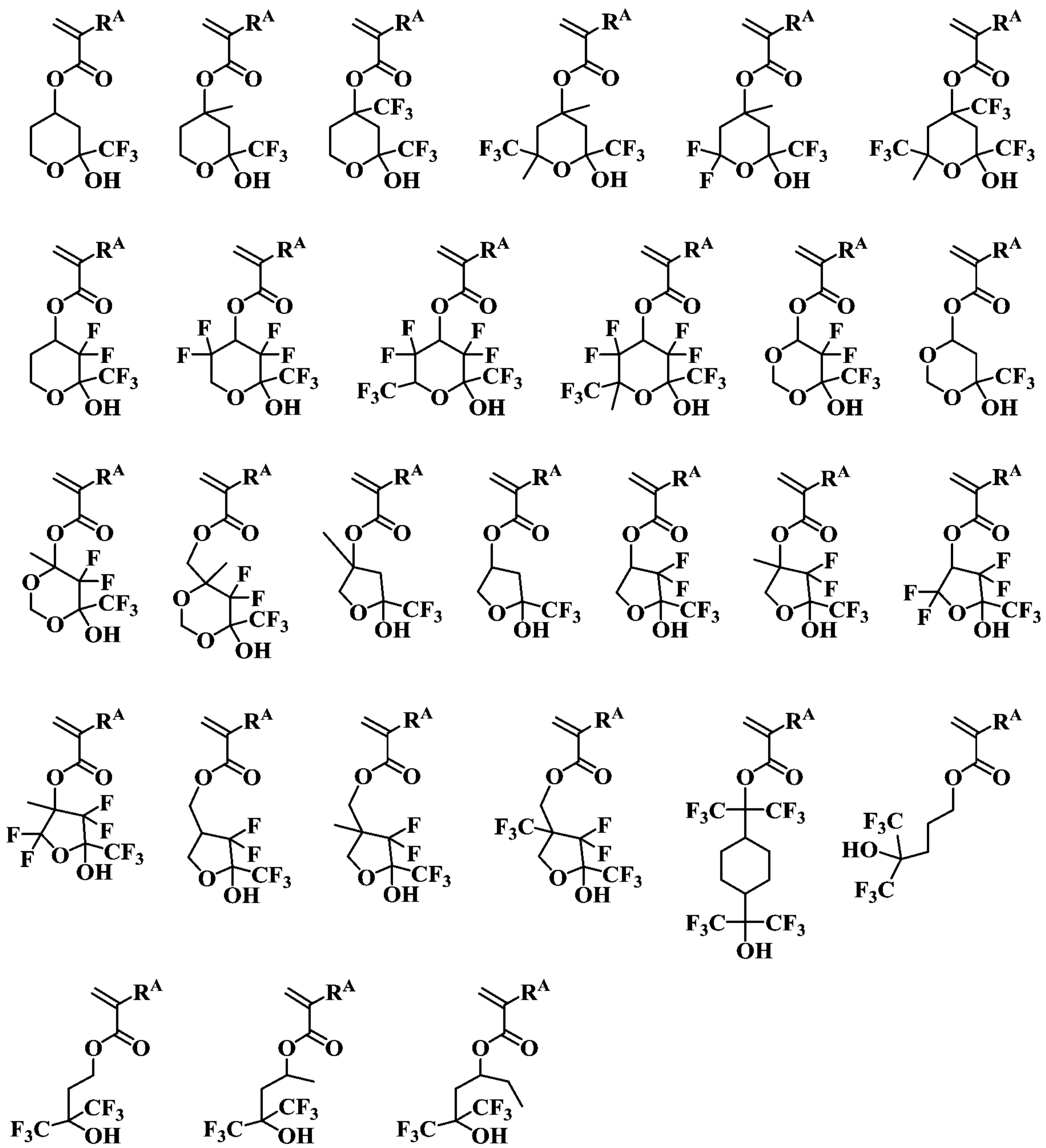
【0055】



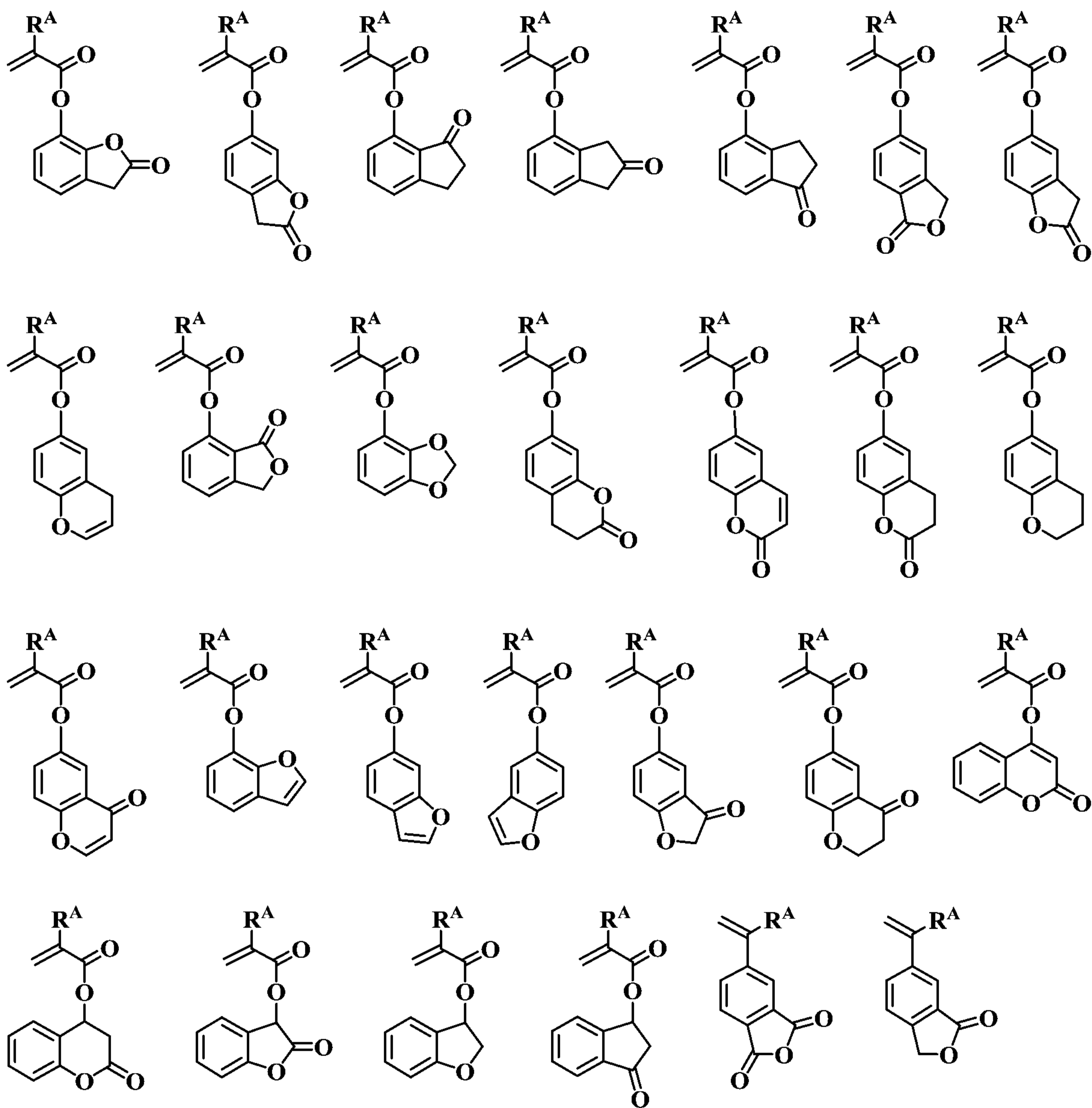
【0056】



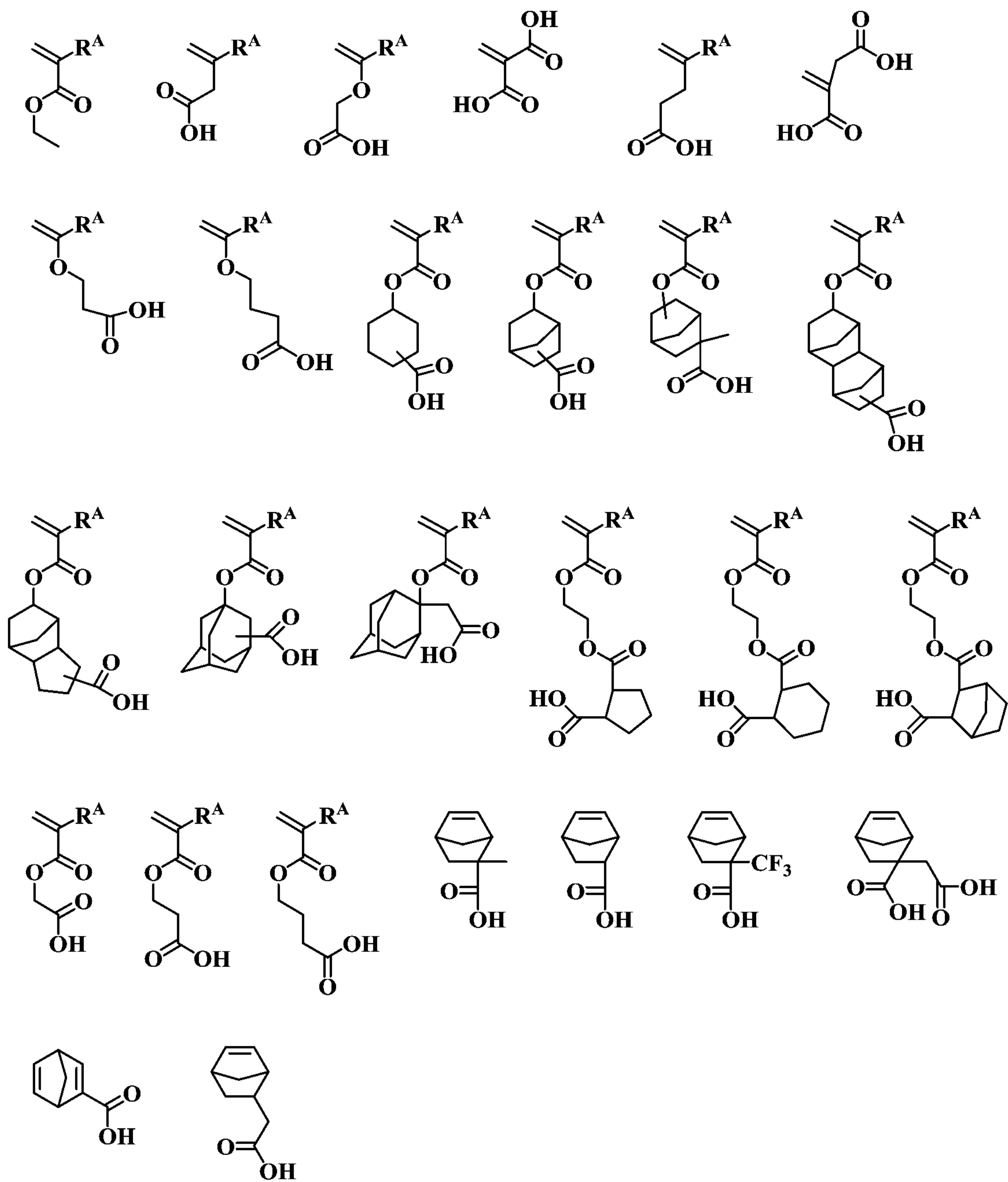
【0057】



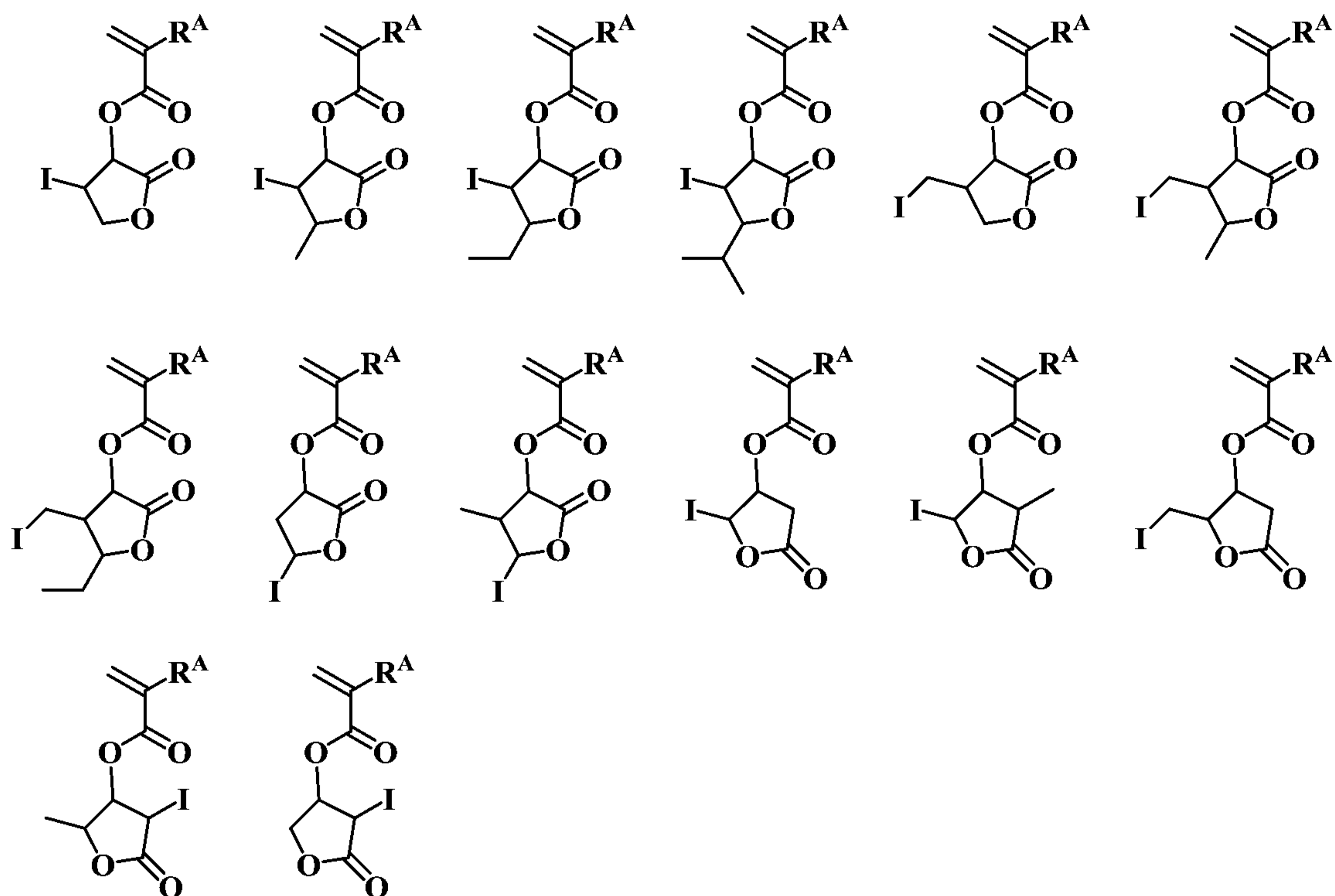
【0058】



【0059】

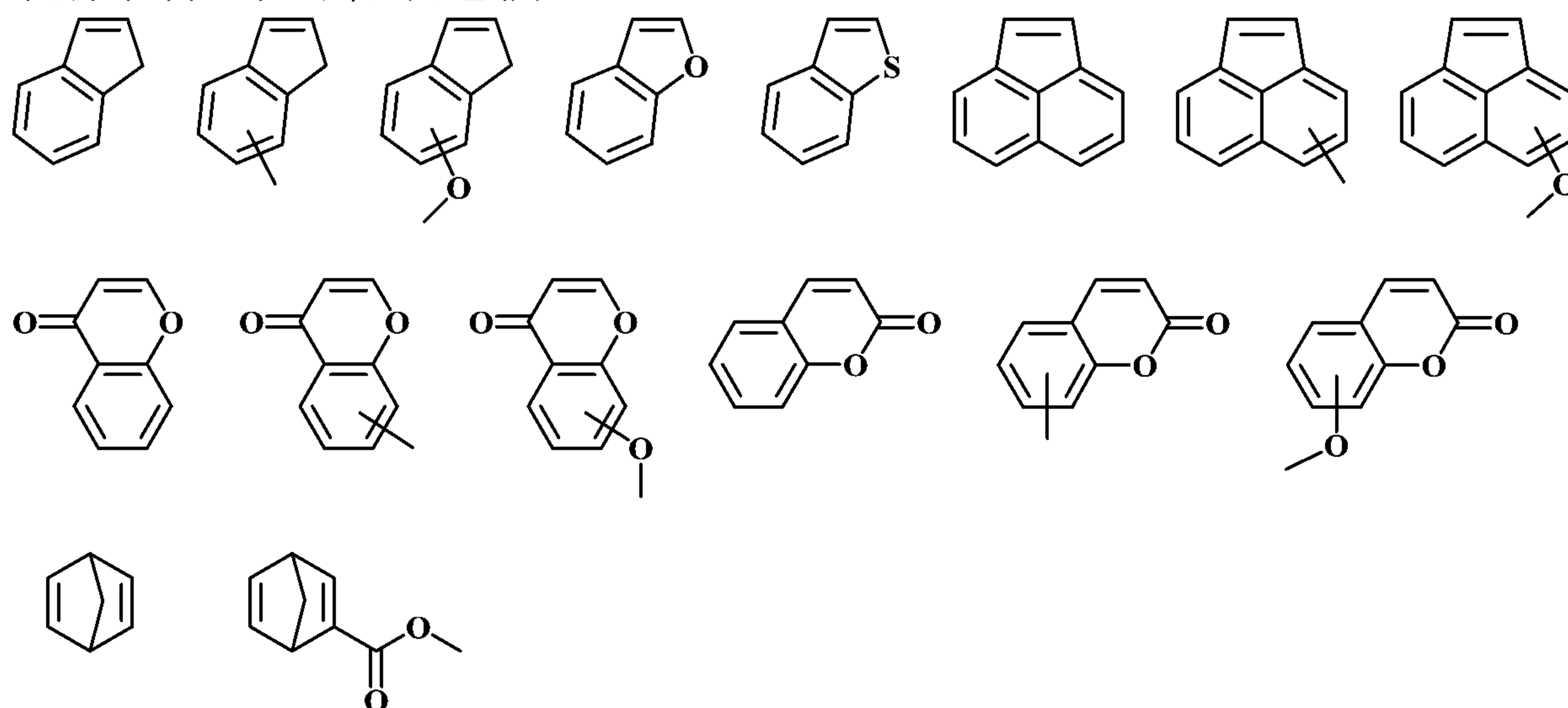


【0060】



【0061】

前述基礎聚合物也可更包含來自茚、苯并呋喃、苯并噻吩、茈、色酮、香豆素、降茈二烯或它們的衍生物之重複單元d。提供重複單元d之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。

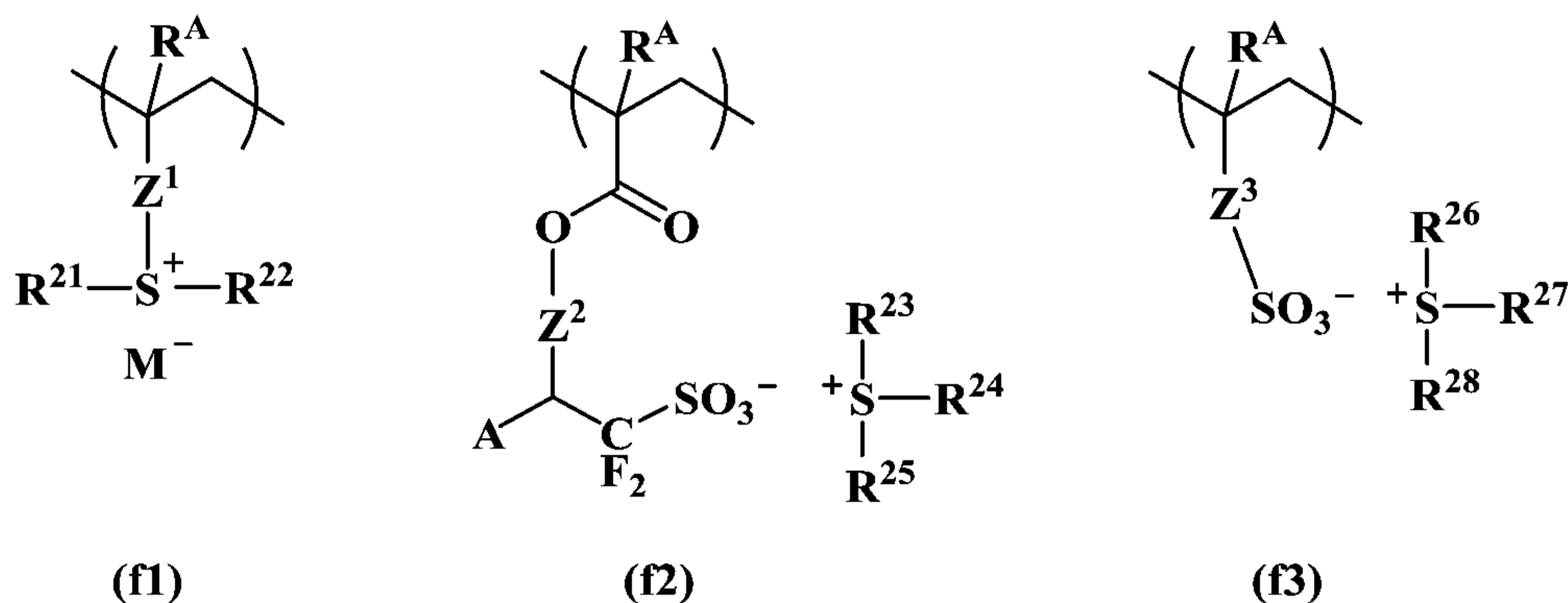


【0062】

前述基礎聚合物也可更包含來自苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘、亞甲基二氫茚、乙烯基吡啶或乙烯基呋唑之重複單元e。

【0063】

前述基礎聚合物也可更包含來自含有聚合性不飽和鍵之鎊鹽之重複單元f。理想的重複單元f可列舉：下式(f1)表示之重複單元(以下也稱為重複單元f1)、下式(f2)表示之重複單元(以下也稱為重複單元f2)及下式(f3)表示之重複單元(以下也稱為重複單元f3)。另外，重複單元f1~f3可單獨使用1種或將2種以上組合使用。



【0064】

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

【0065】

式(f1)~(f3)中， $R^{21} \sim R^{28}$ 分別獨立地為也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，就其具體例而言，可列舉：碳數1~12之烷基、碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基等。又，這些基

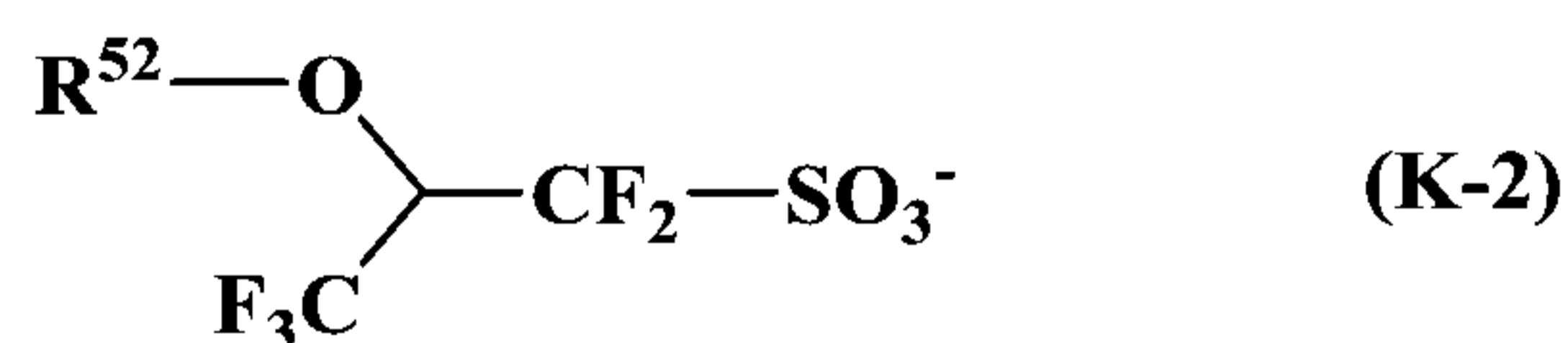
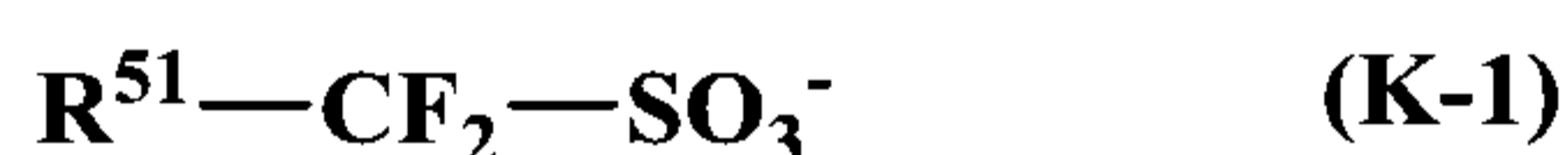
的一部分或全部氫原子也可被取代為碳數1~10之烷基、鹵素原子、三氟甲基、氰基、硝基、羥基、巯基、碳數1~10之烷氧基、碳數2~10之烷氧基羰基或碳數2~10之醯氧基，且這些基的一部分碳原子也可經羰基、醚鍵或酯鍵取代。又， R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任2個或 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。

【0066】

式(f1)中， M^- 為非親核性相對離子。前述非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸鹽離子、1,1,1-三氟乙磺酸鹽離子、九氟丁磺酸鹽離子等氟烷基磺酸鹽離子；甲苯磺酸鹽離子、苯磺酸鹽離子、4-氟苯磺酸鹽離子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸鹽離子等芳基磺酸鹽離子；甲磺酸鹽離子、丁磺酸鹽離子等烷基磺酸鹽離子；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。

【0067】

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



【0068】

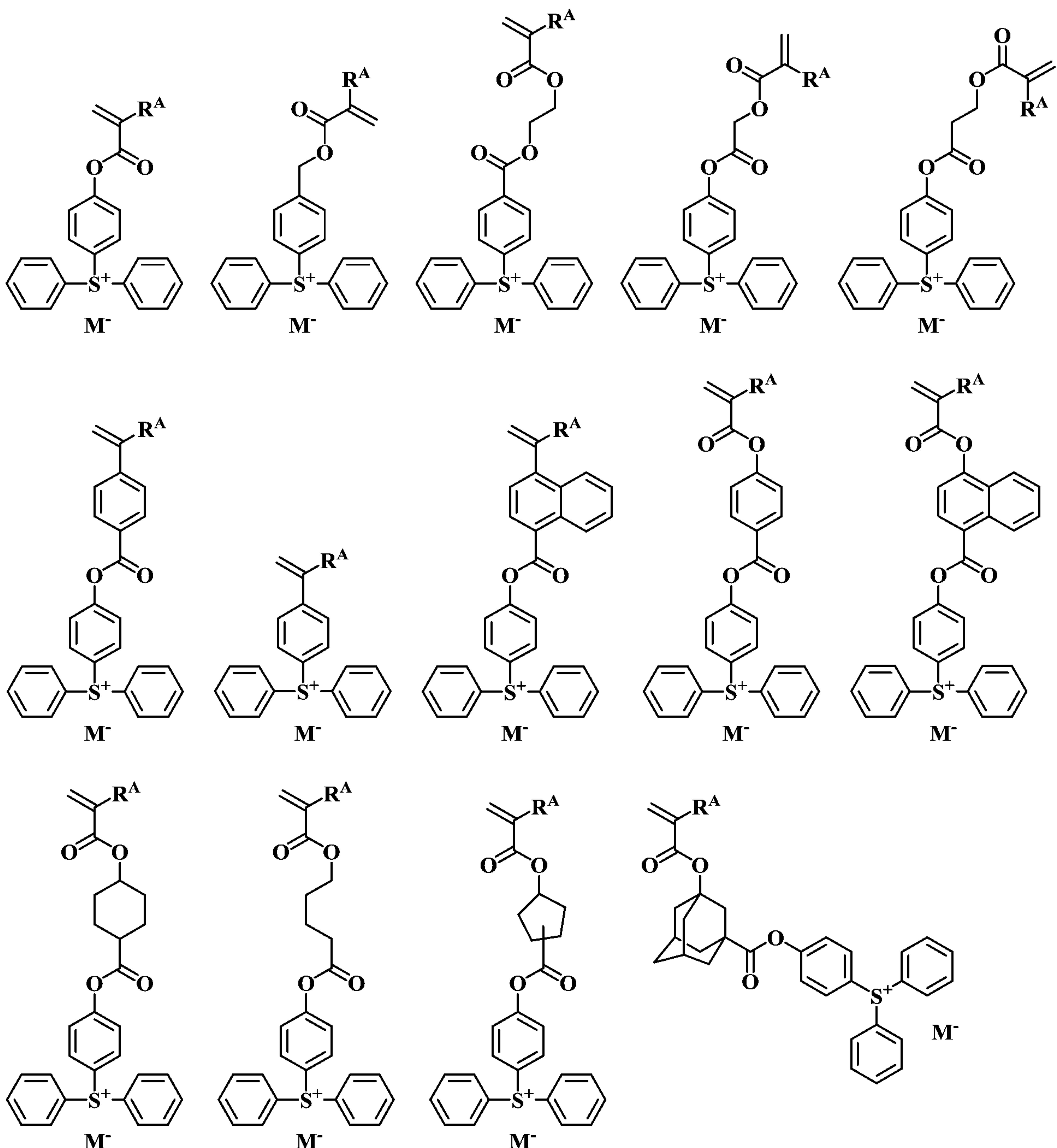
式(K-1)中， R^{51} 為氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或碳數6~20之芳基，且也可含有醚鍵、酯鍵、羰基、內酯環或氟原子。前述烷基及烯基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者均可。

【0069】

式(K-2)中， R^{52} 為氫原子、碳數1~30之烷基、碳數2~20之醯基、碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基或芳氧基，且也可含有醚鍵、酯鍵、羰基或內酯環。前述烷基、醯基及烯基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者均可。

【0070】

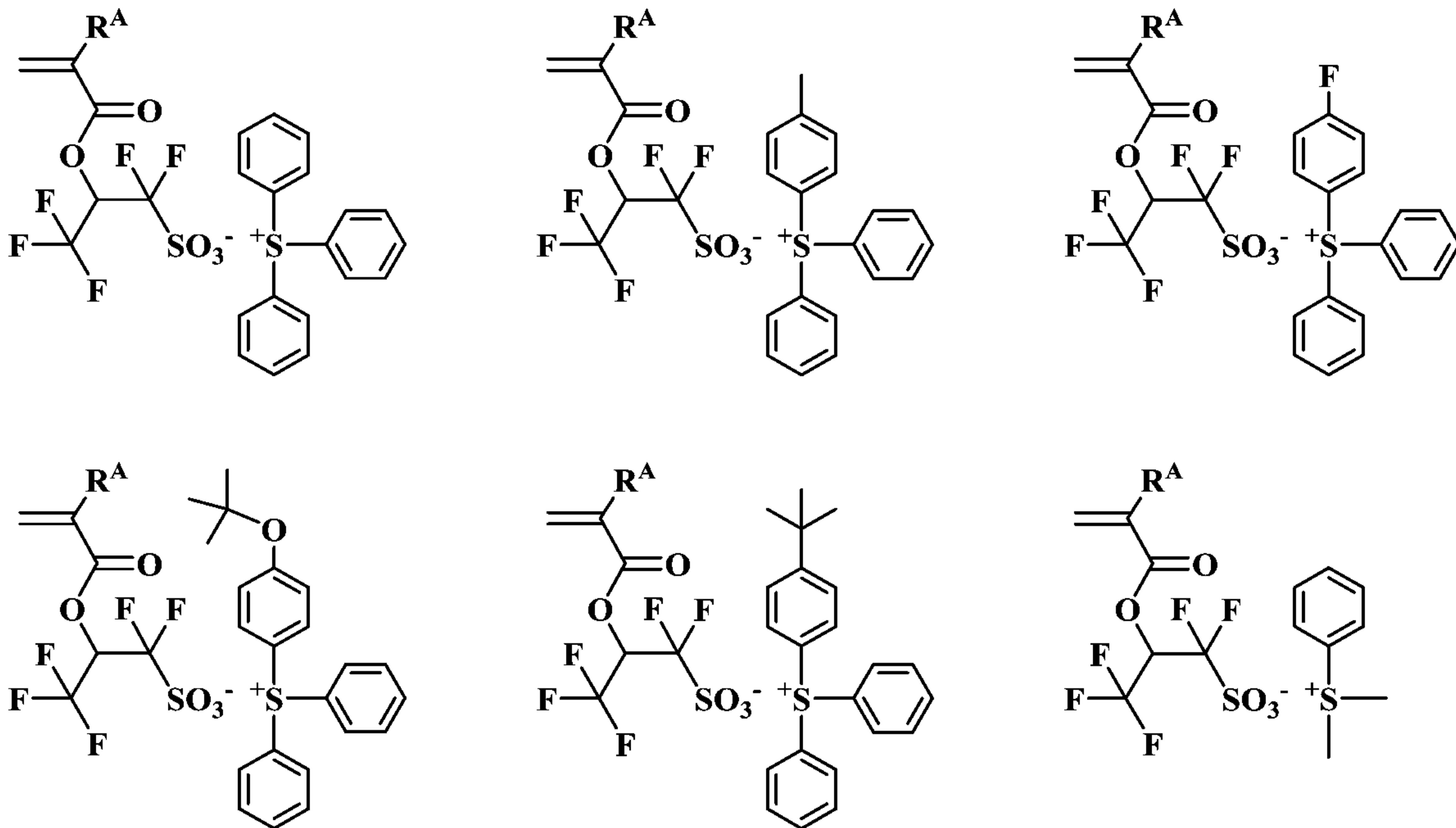
提供重複單元f1之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中， R^A 及 M^- 係同前述。



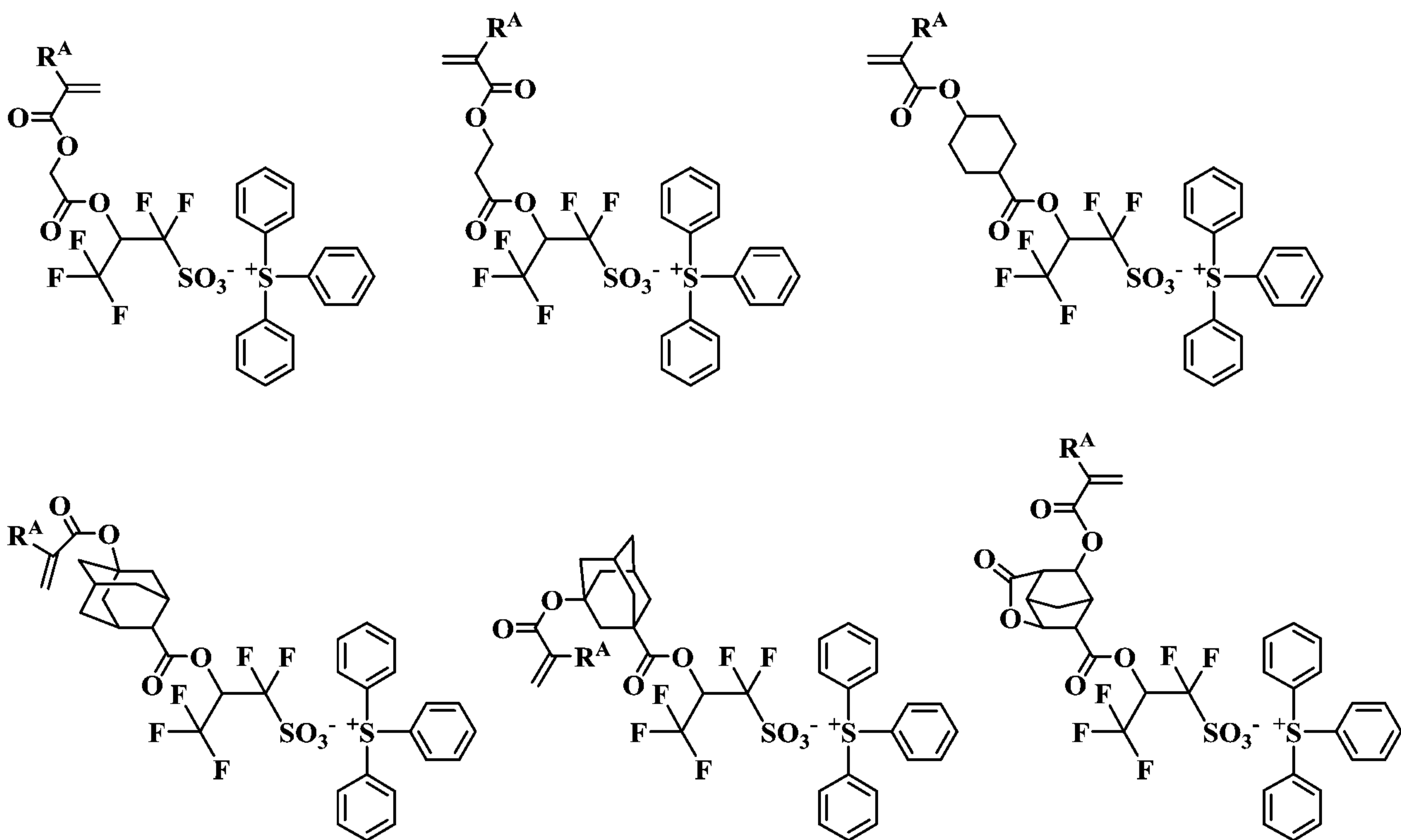
【0071】

提供重複單元f2之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中，

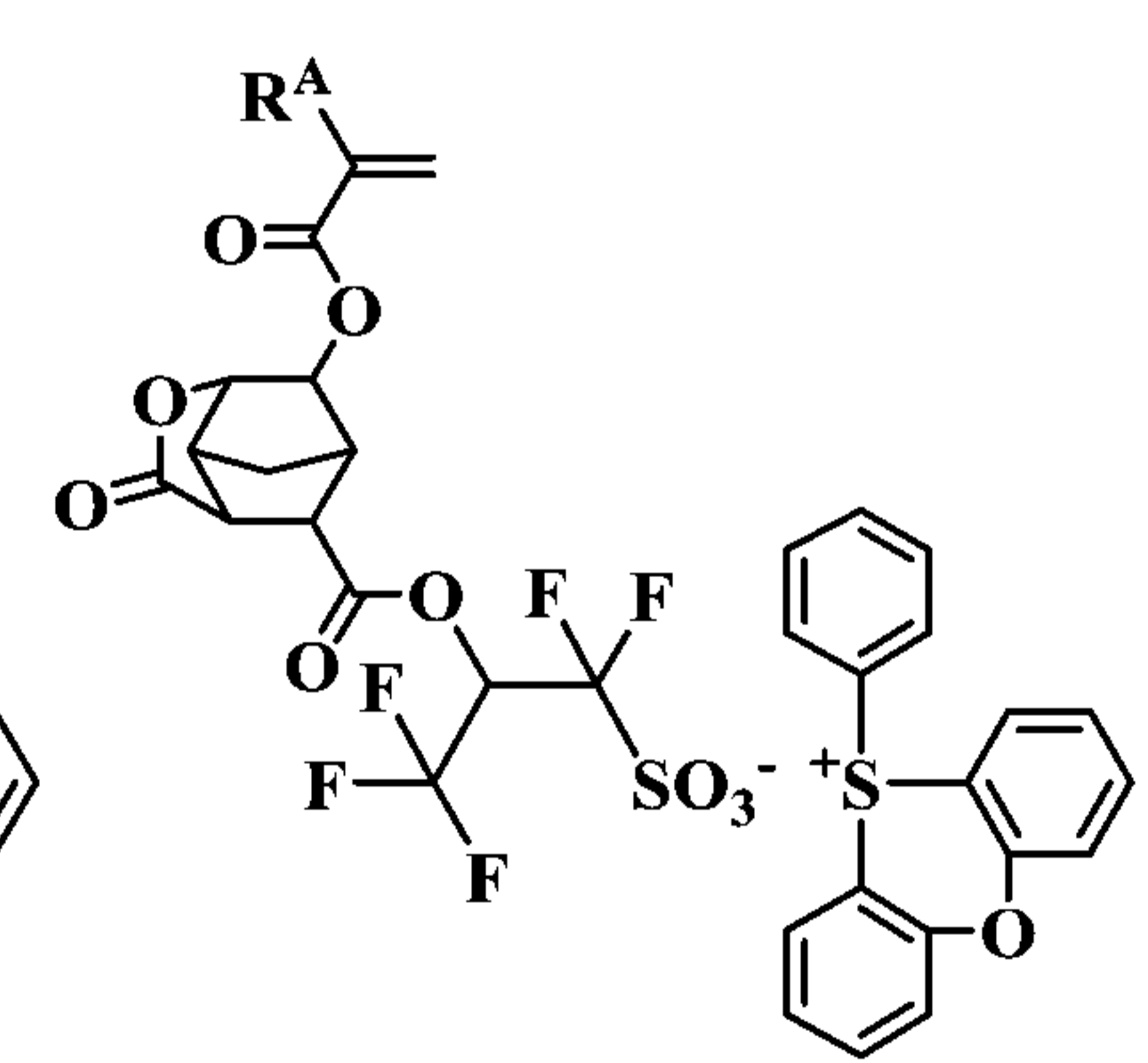
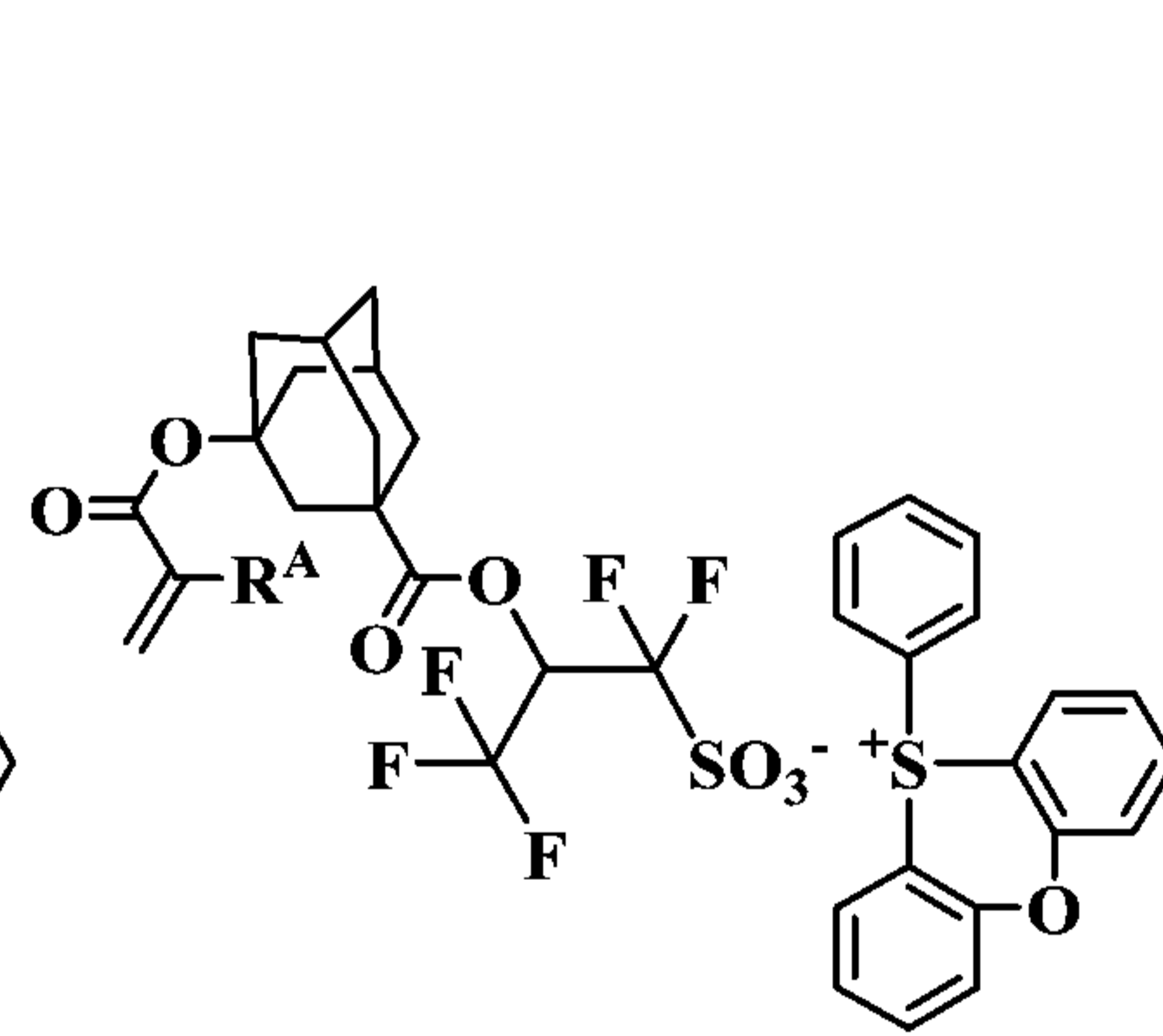
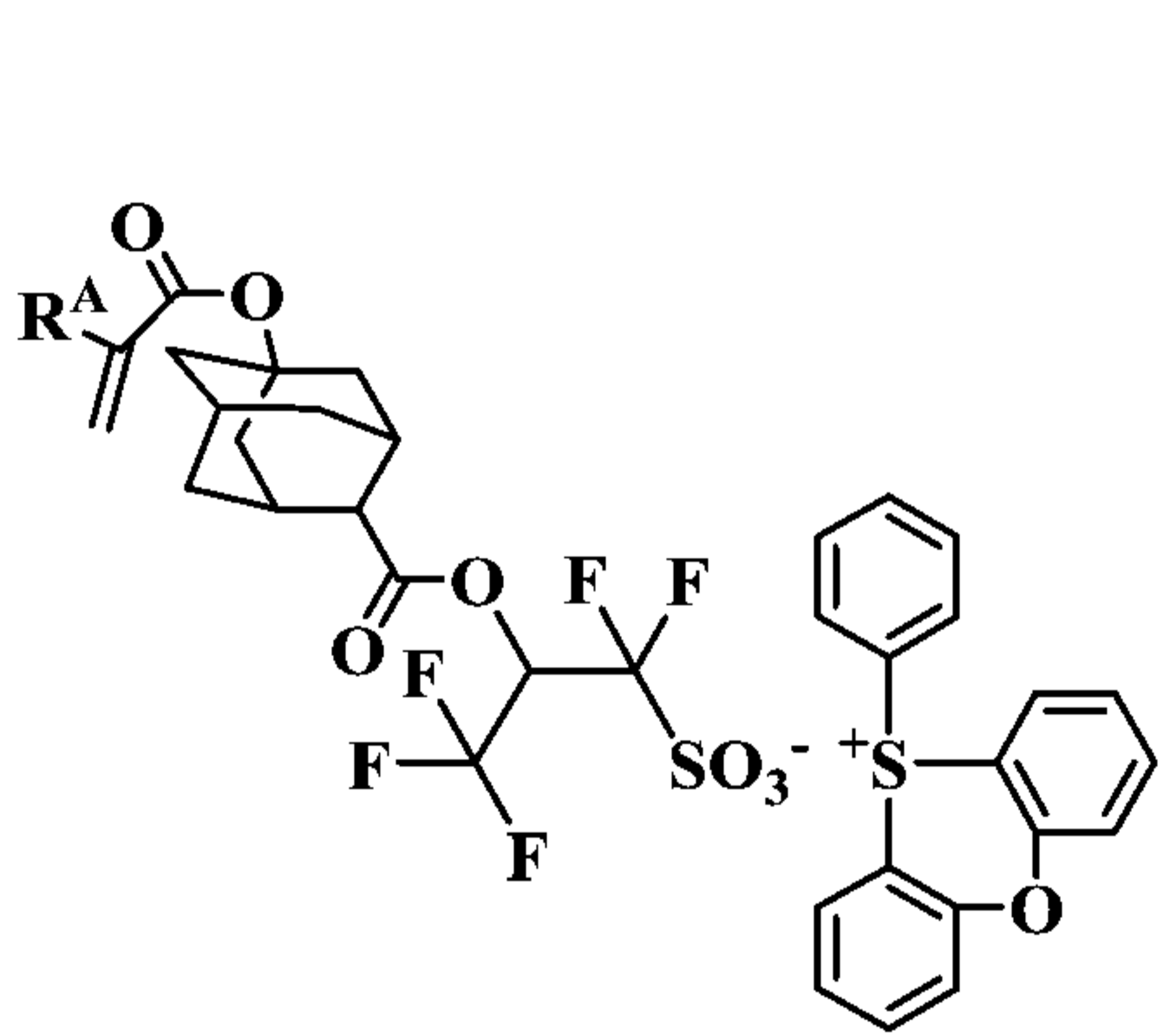
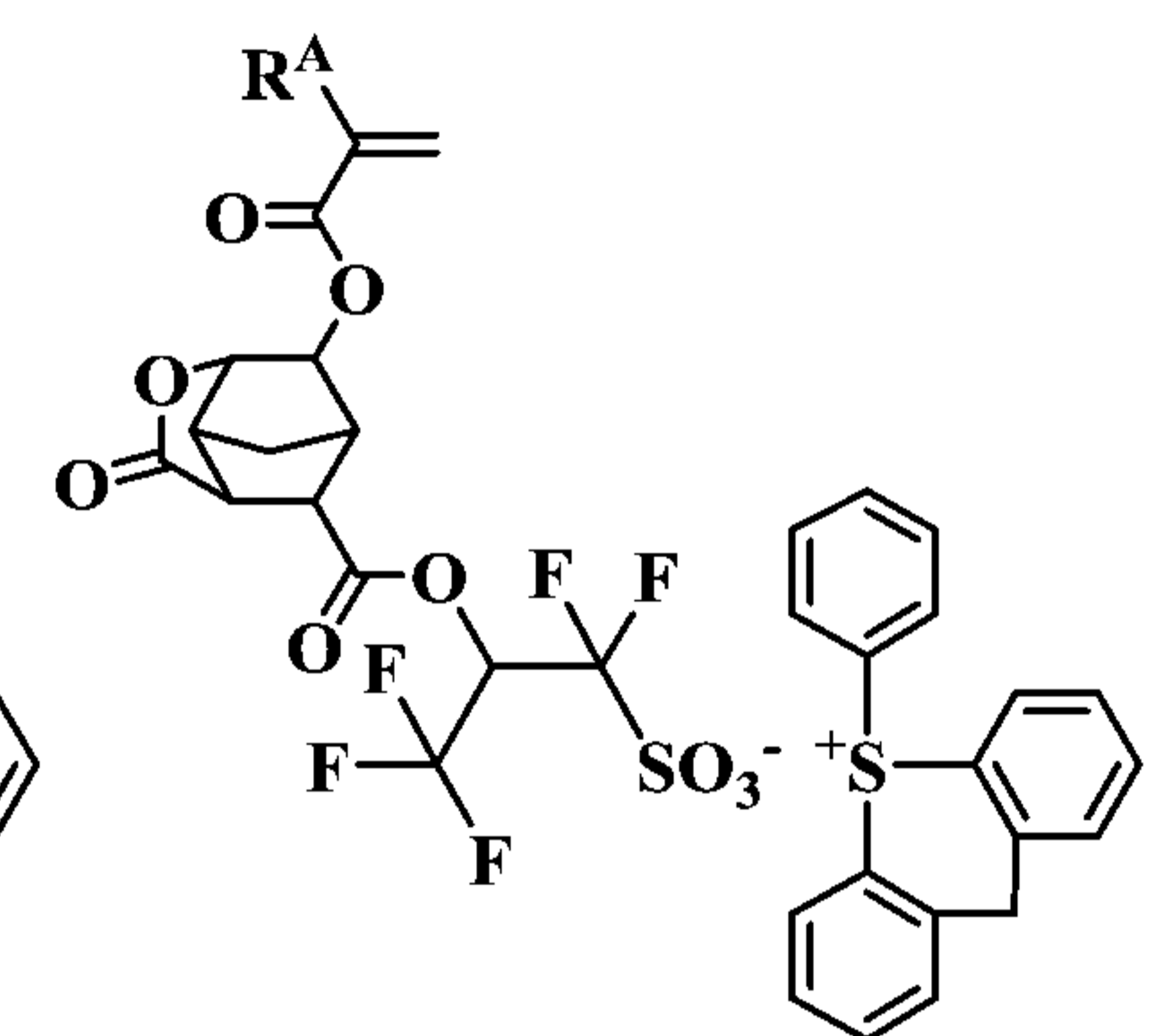
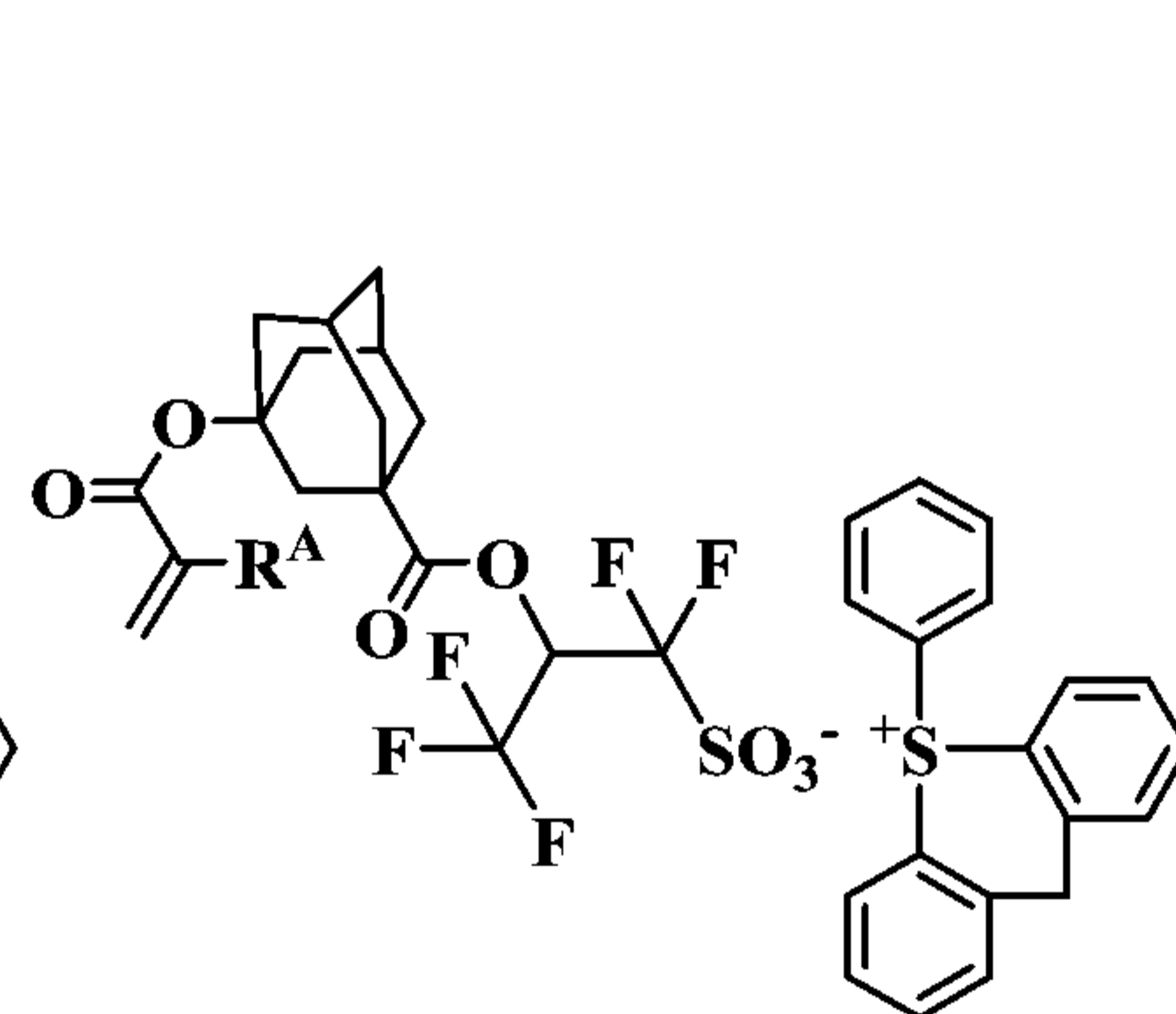
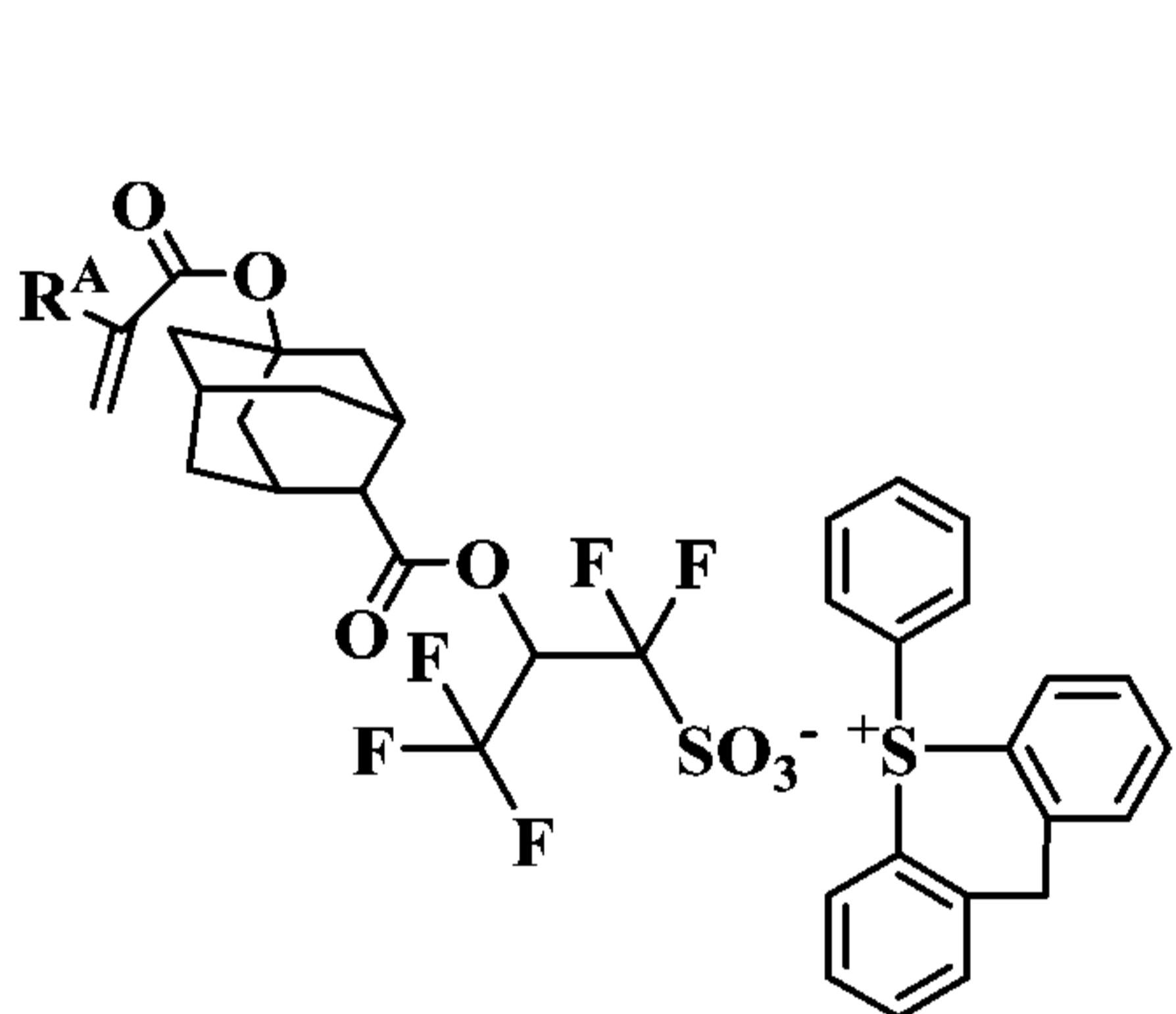
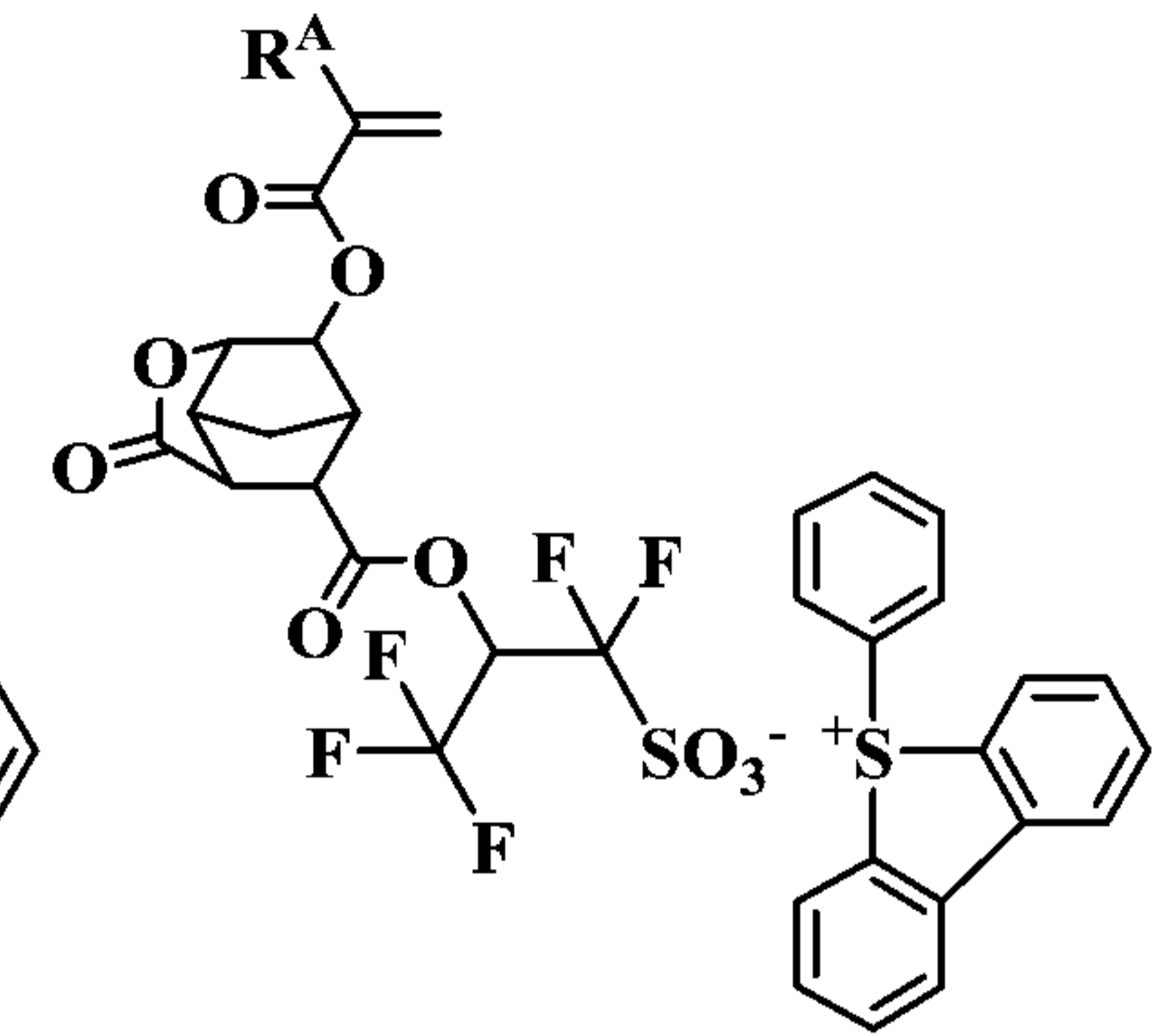
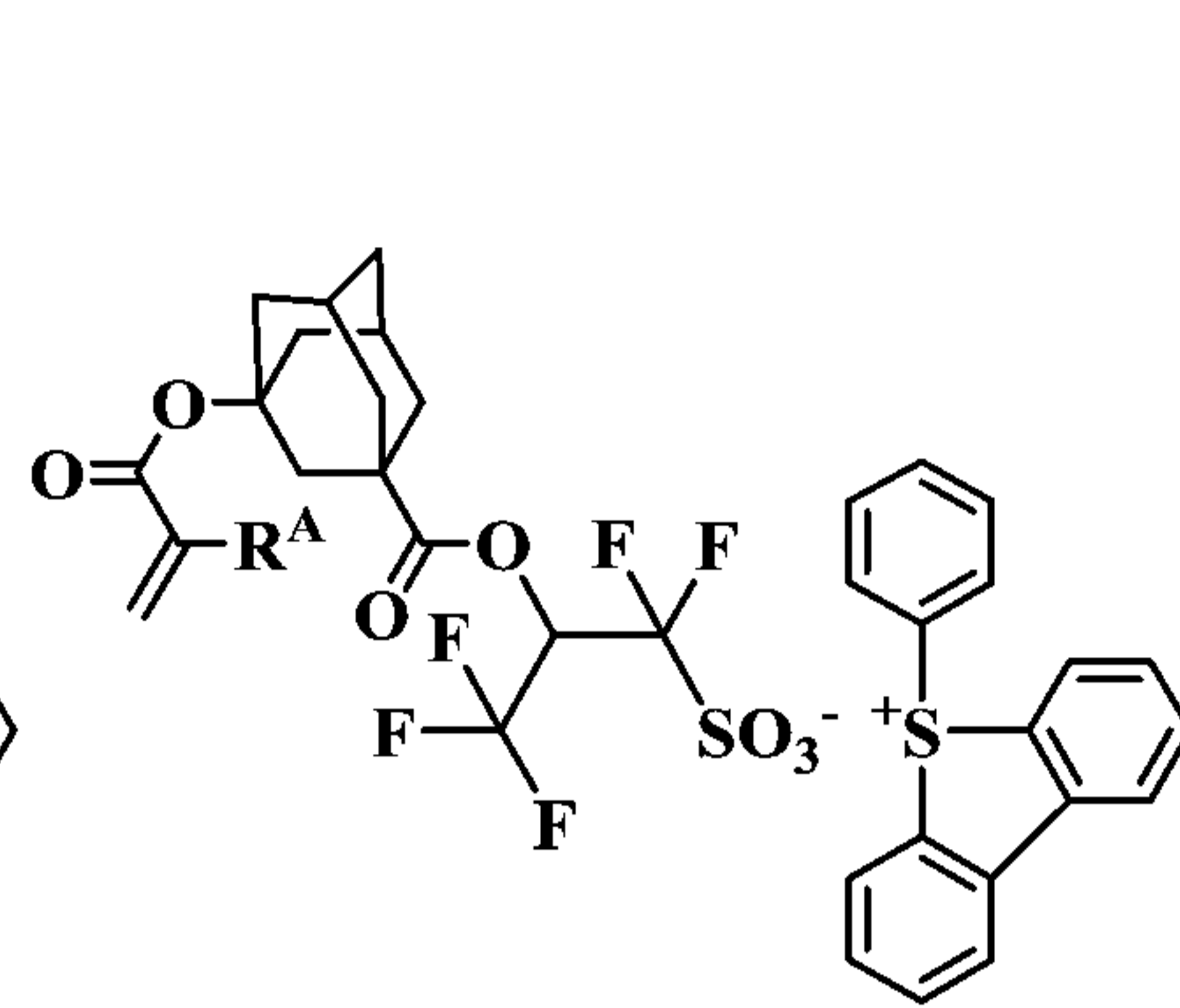
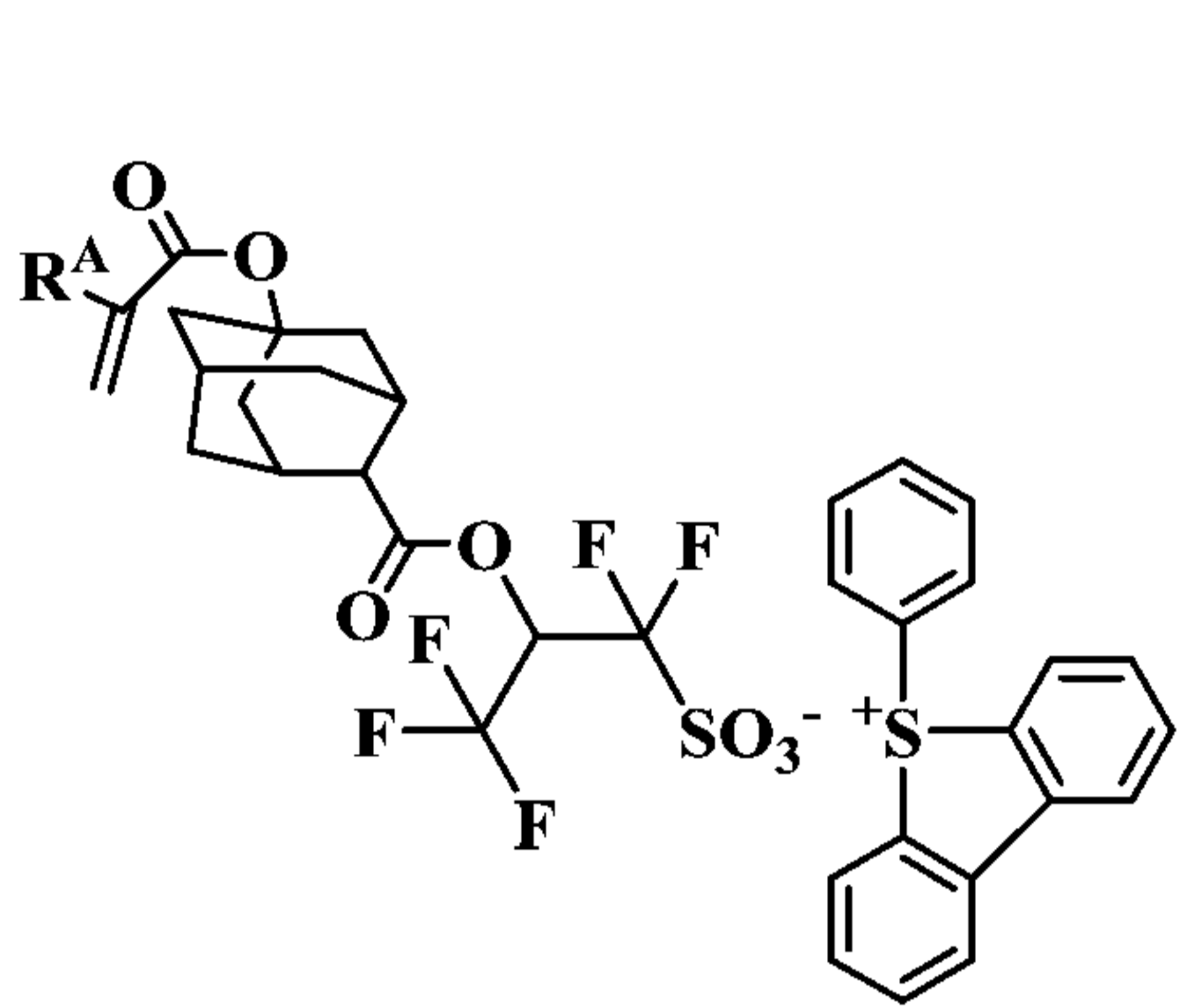
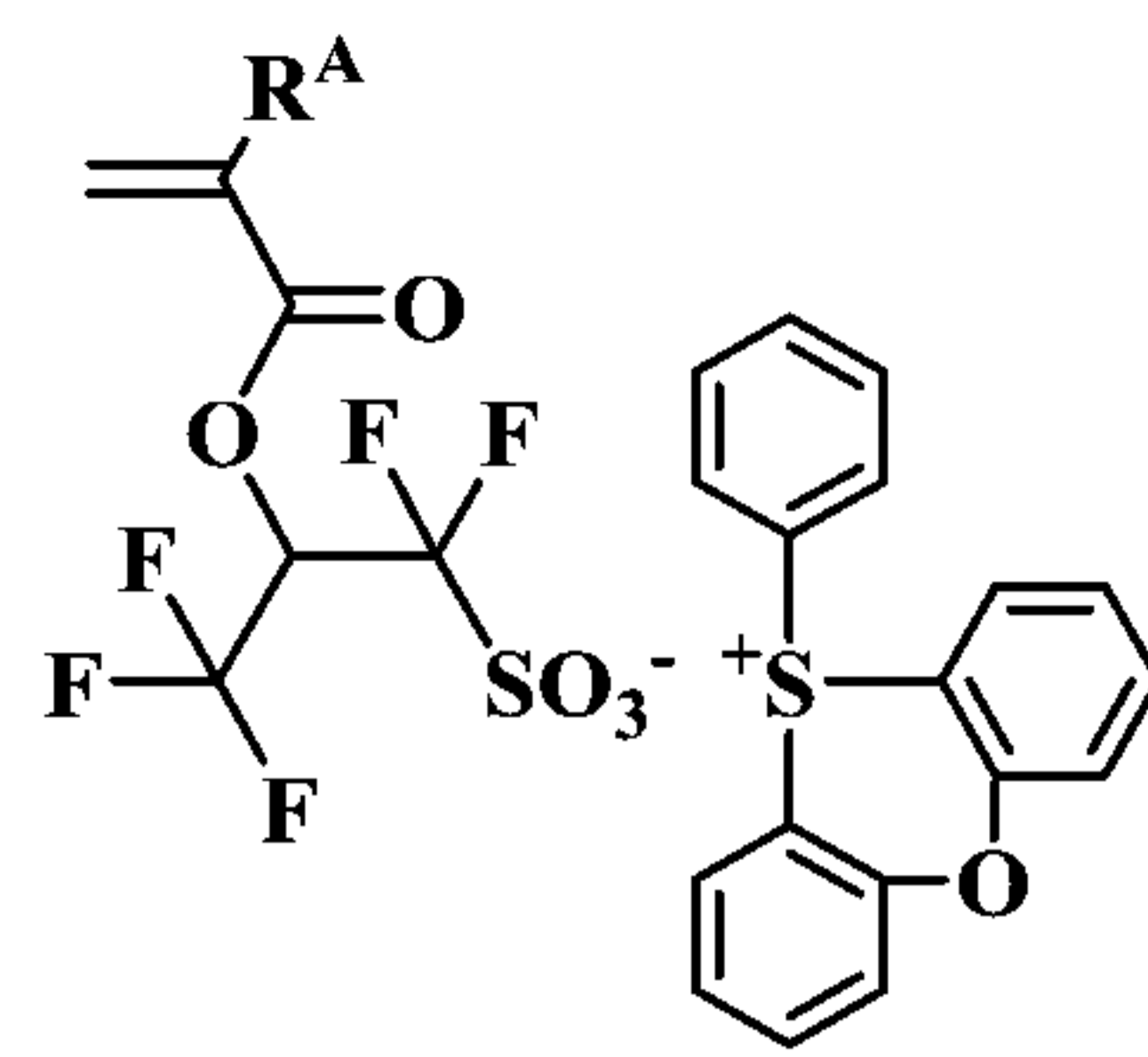
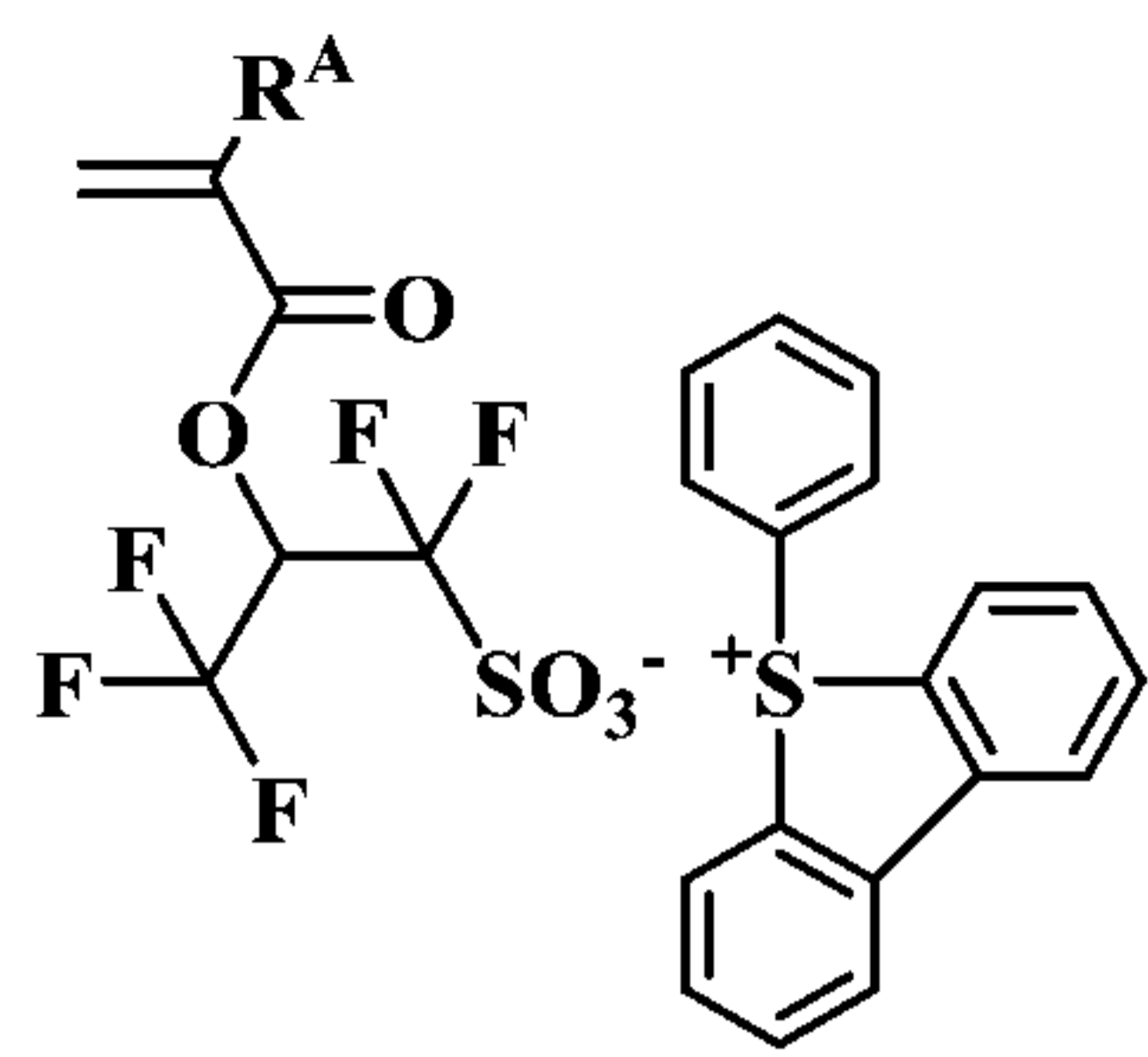
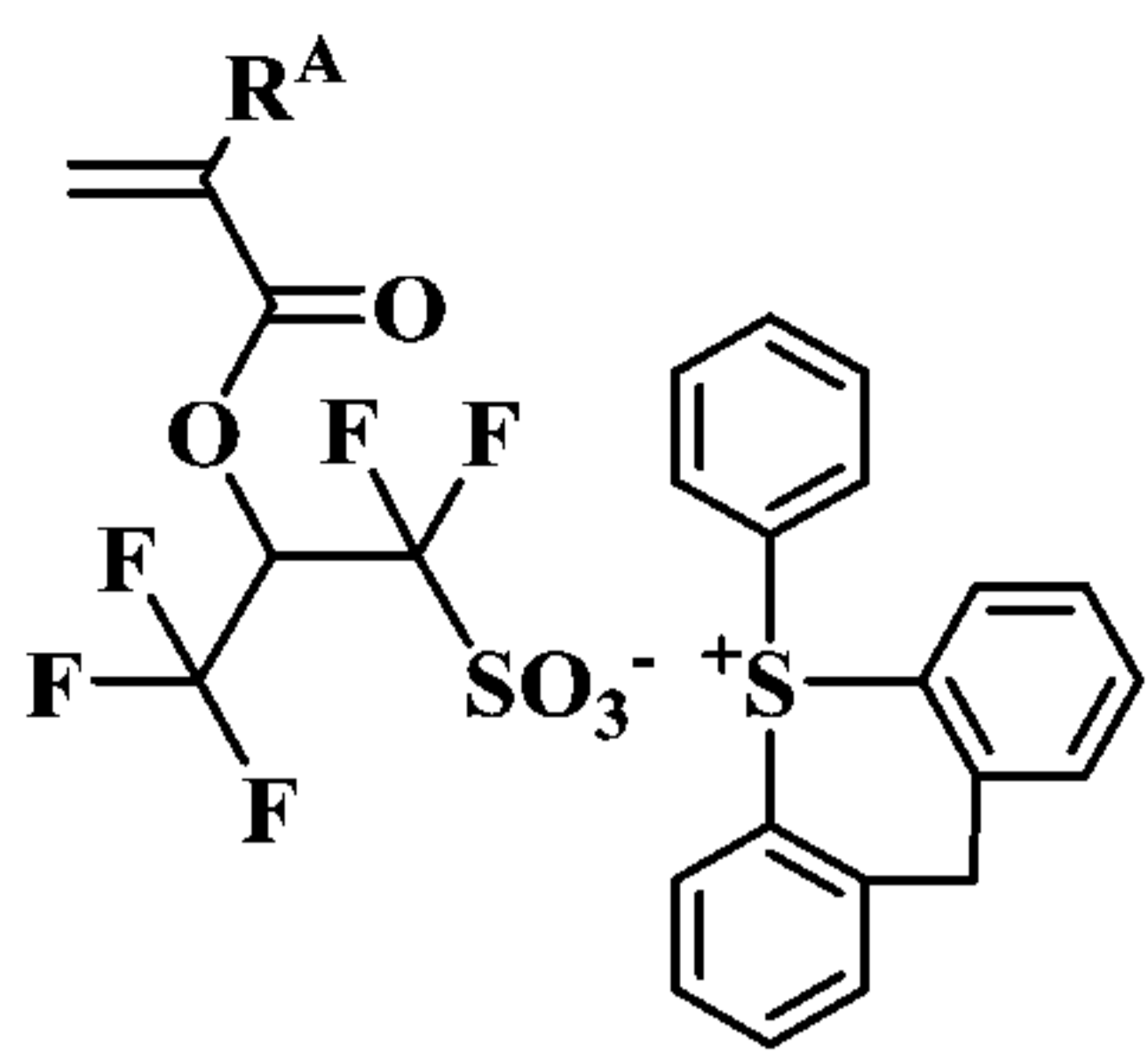
R^A 係同前述。



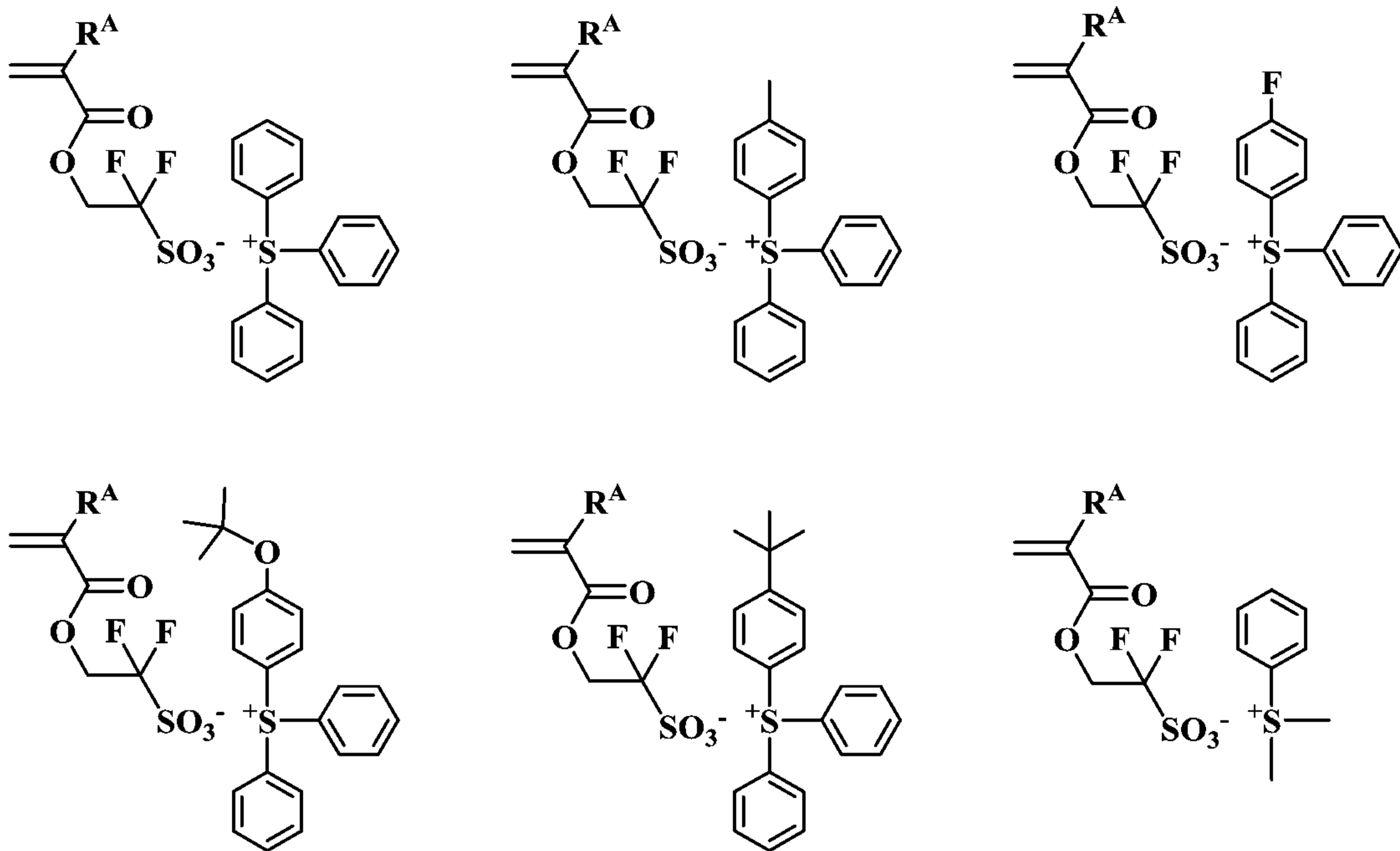
【0072】



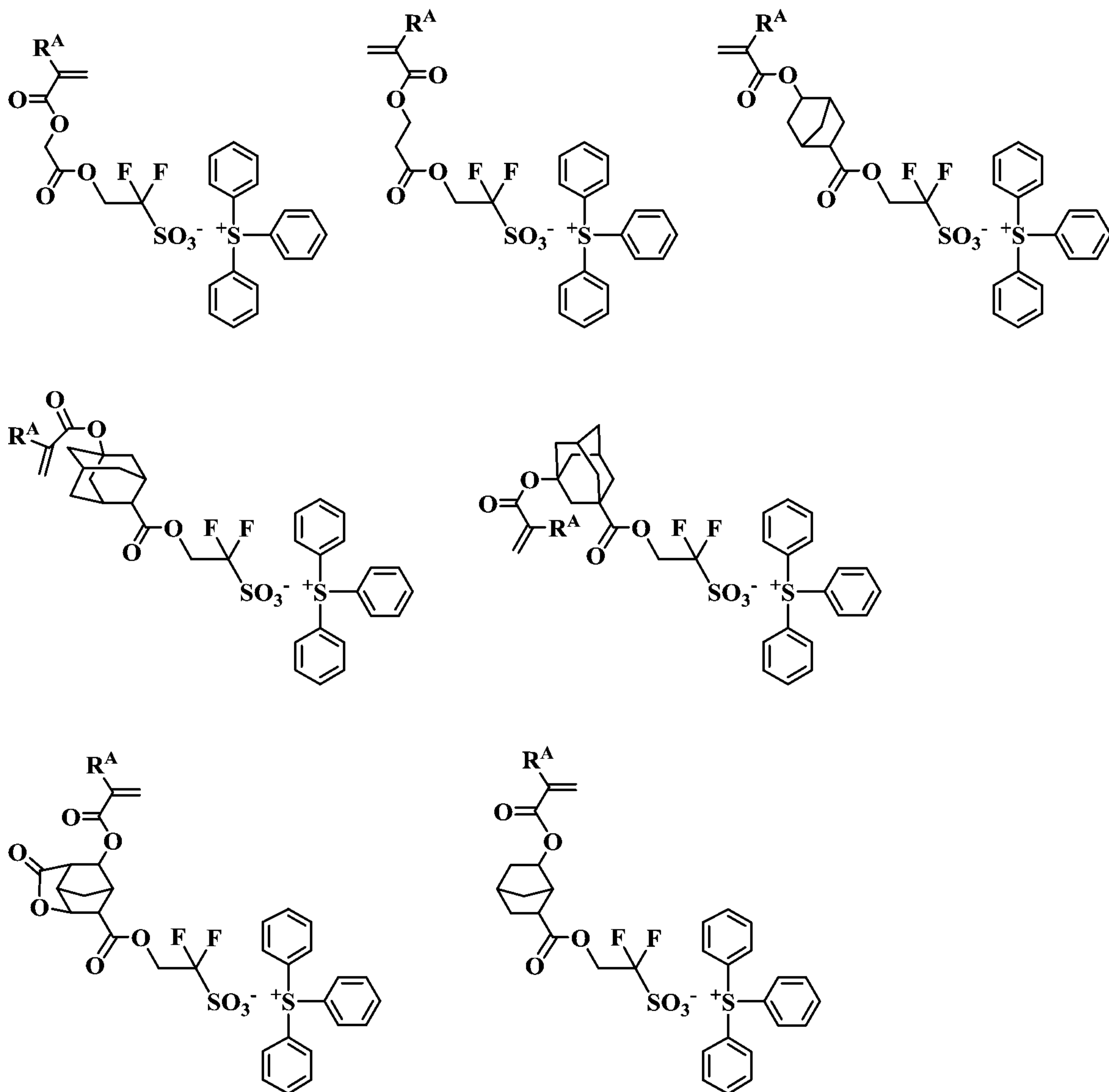
【0073】



【0074】



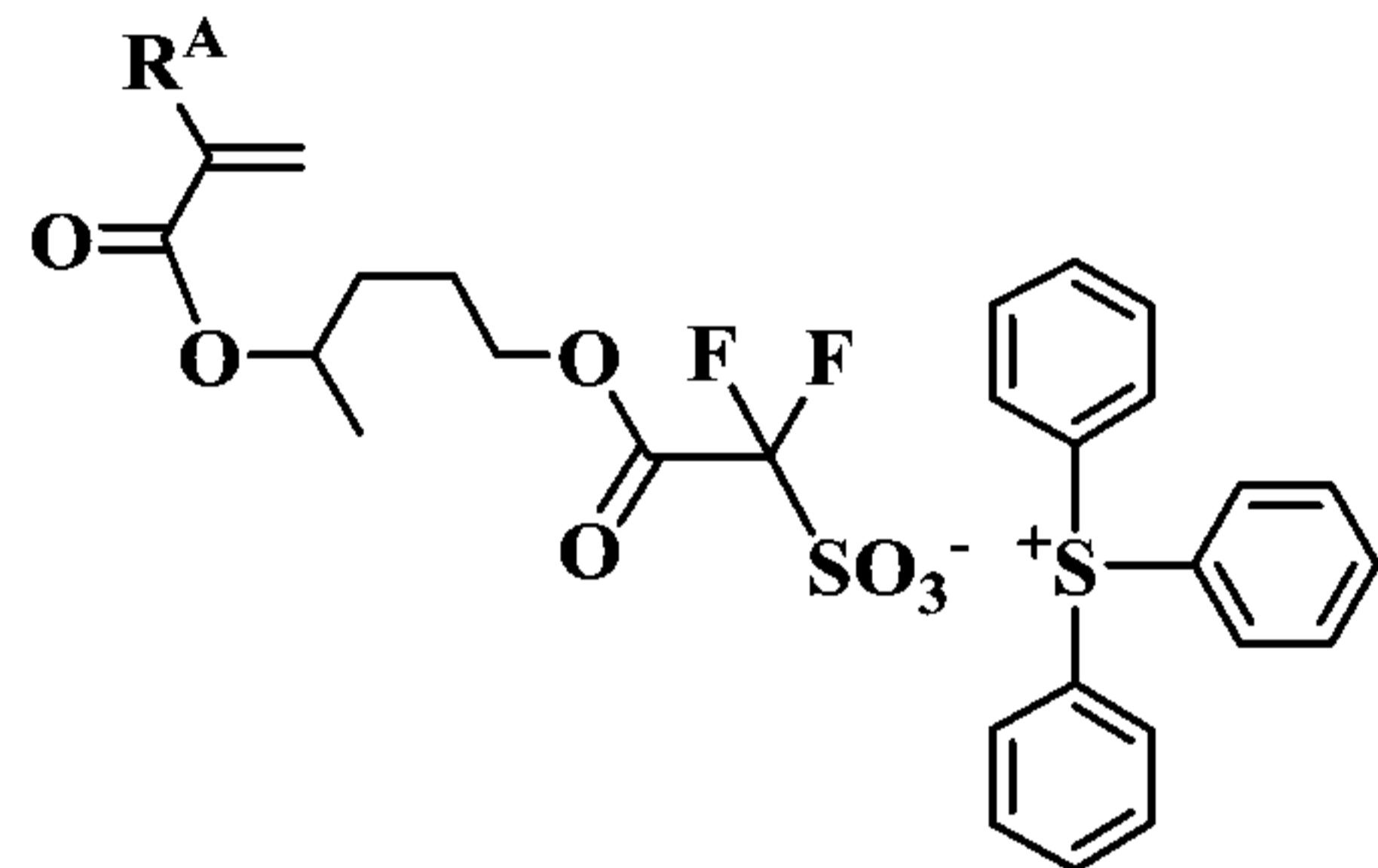
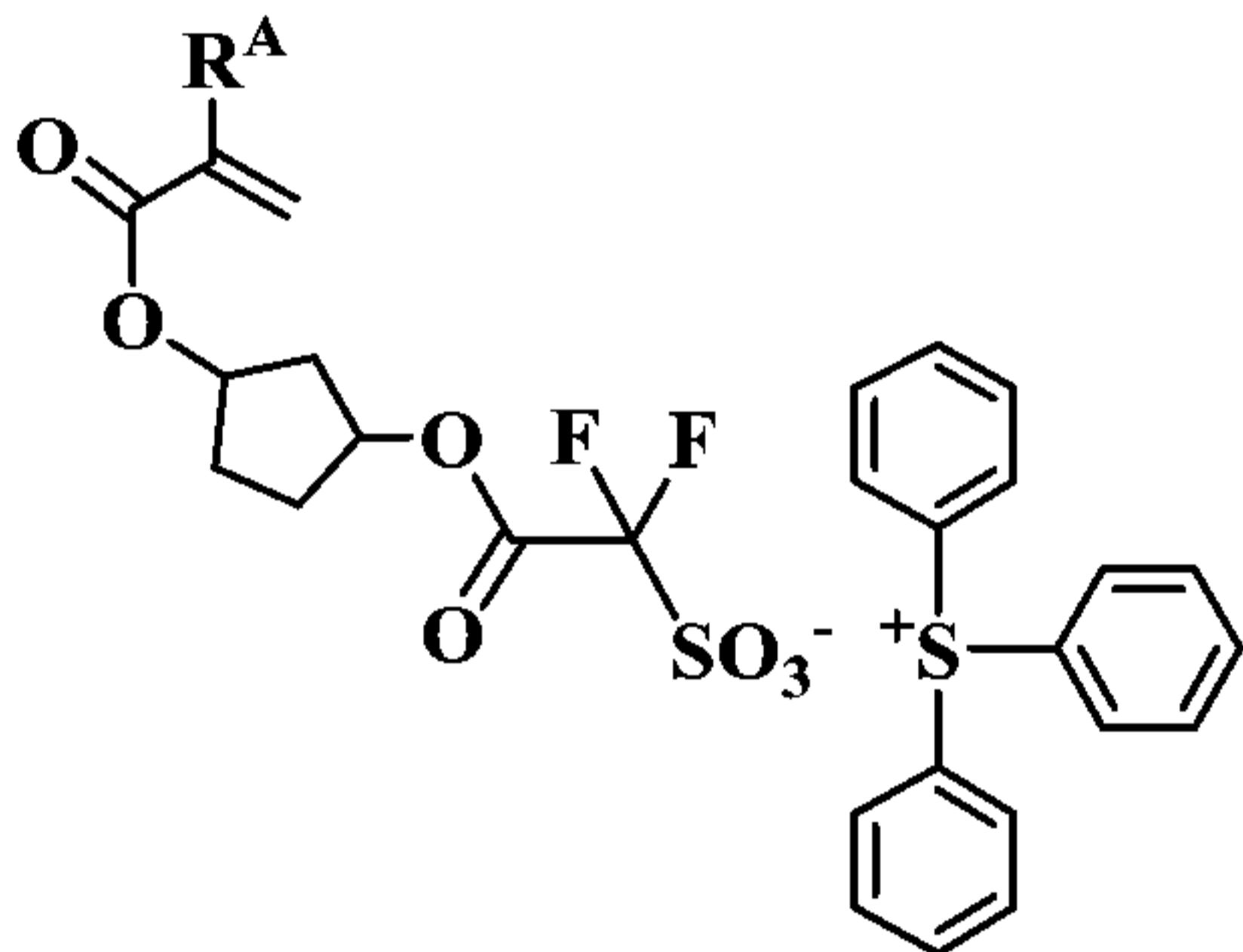
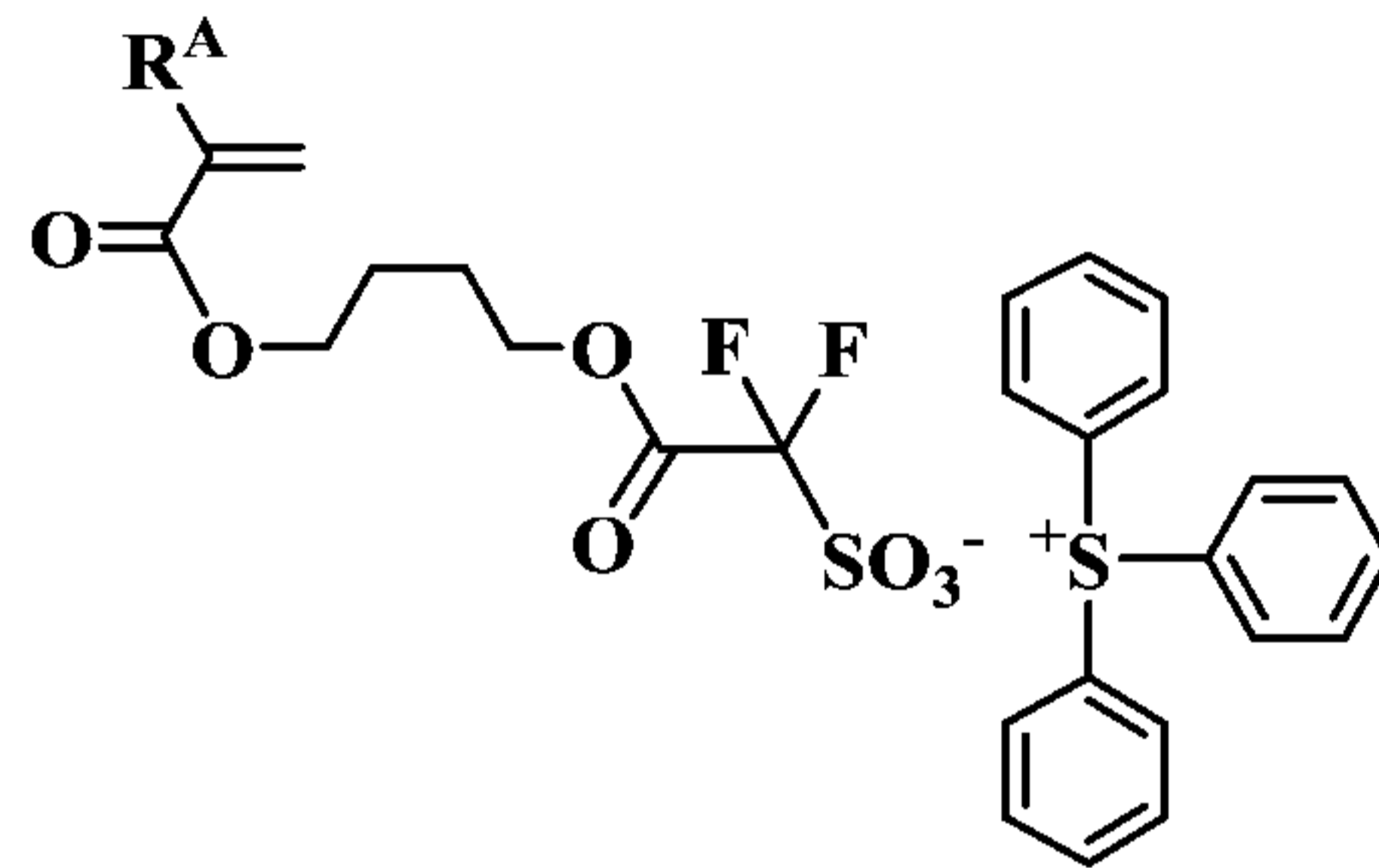
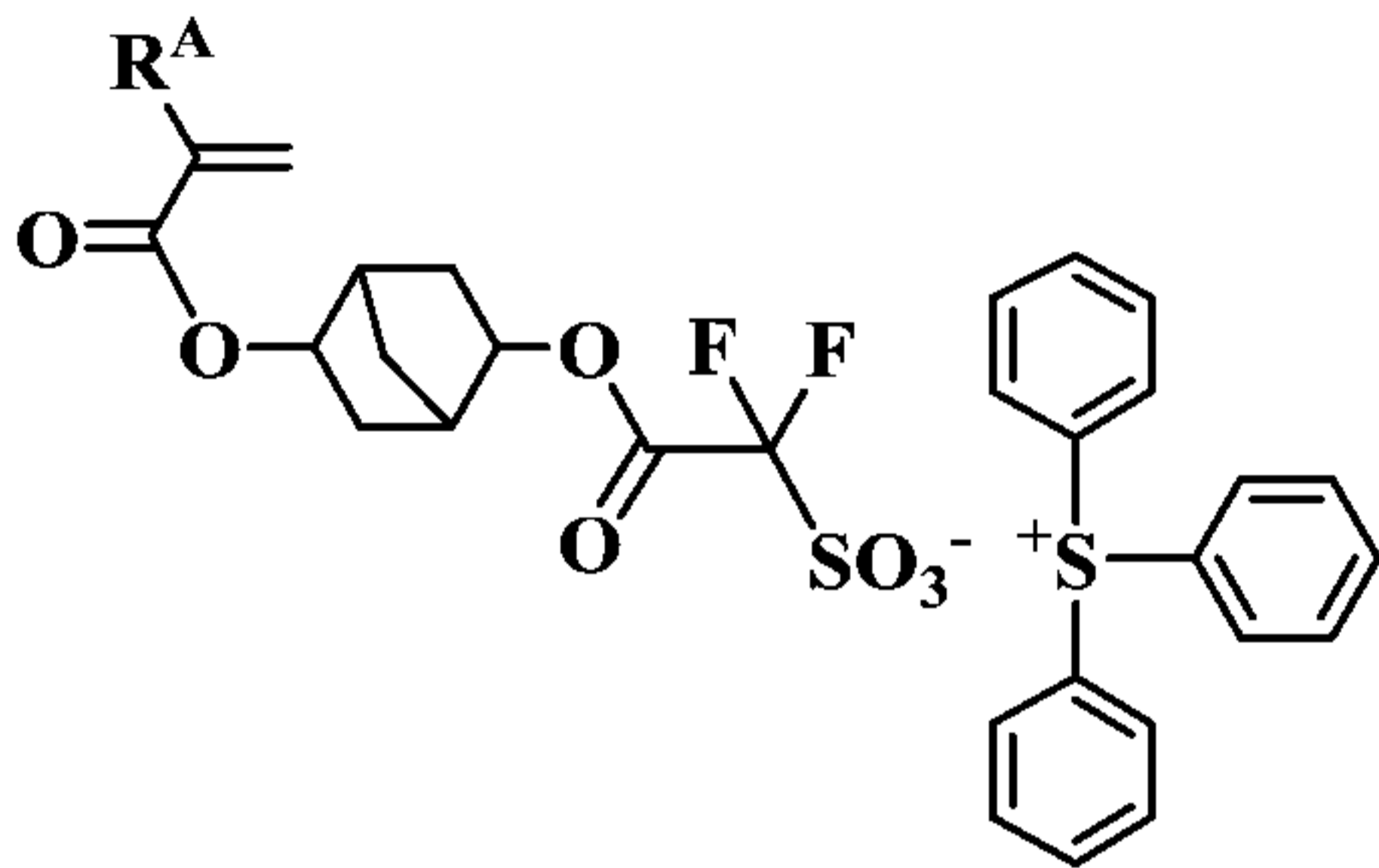
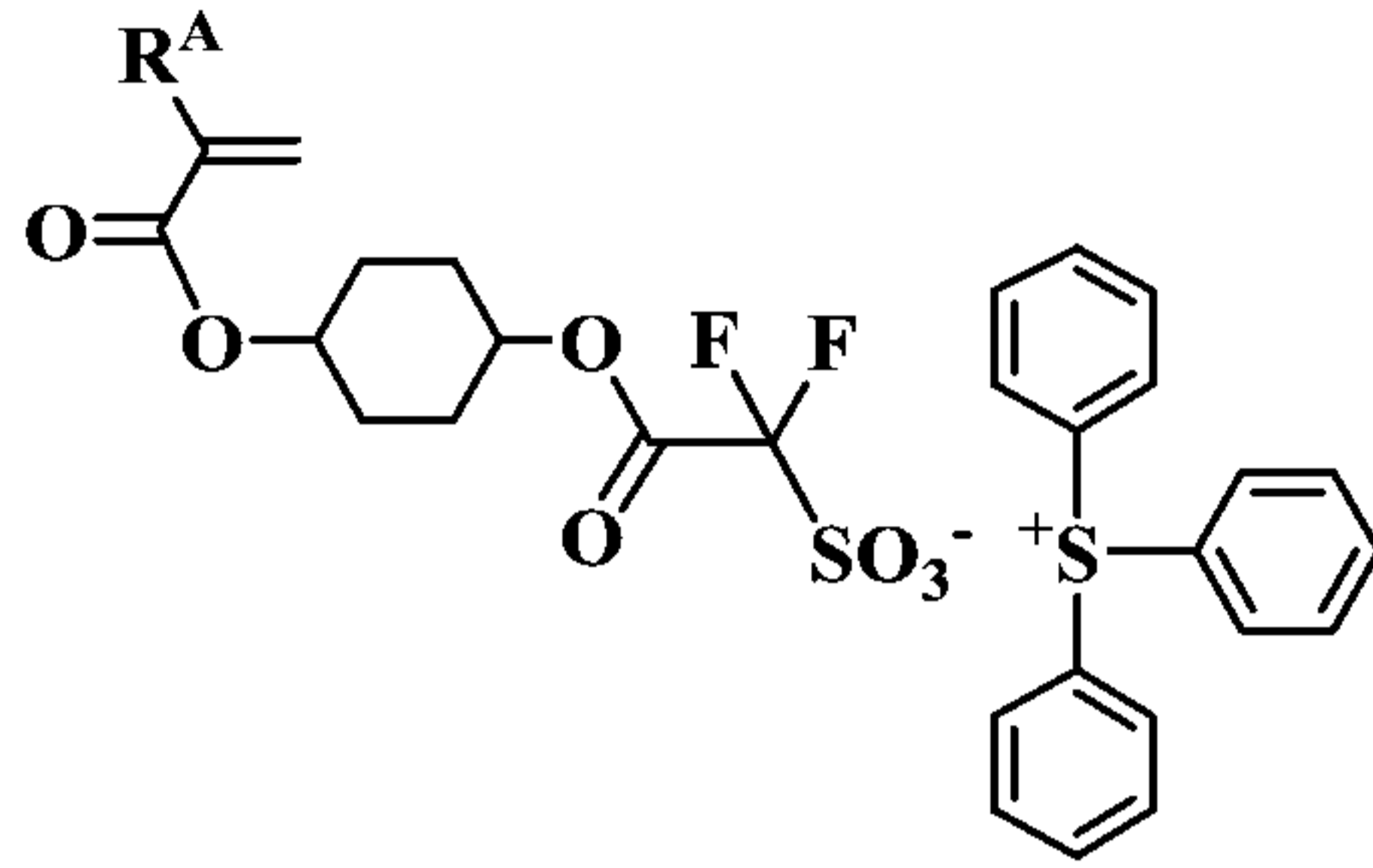
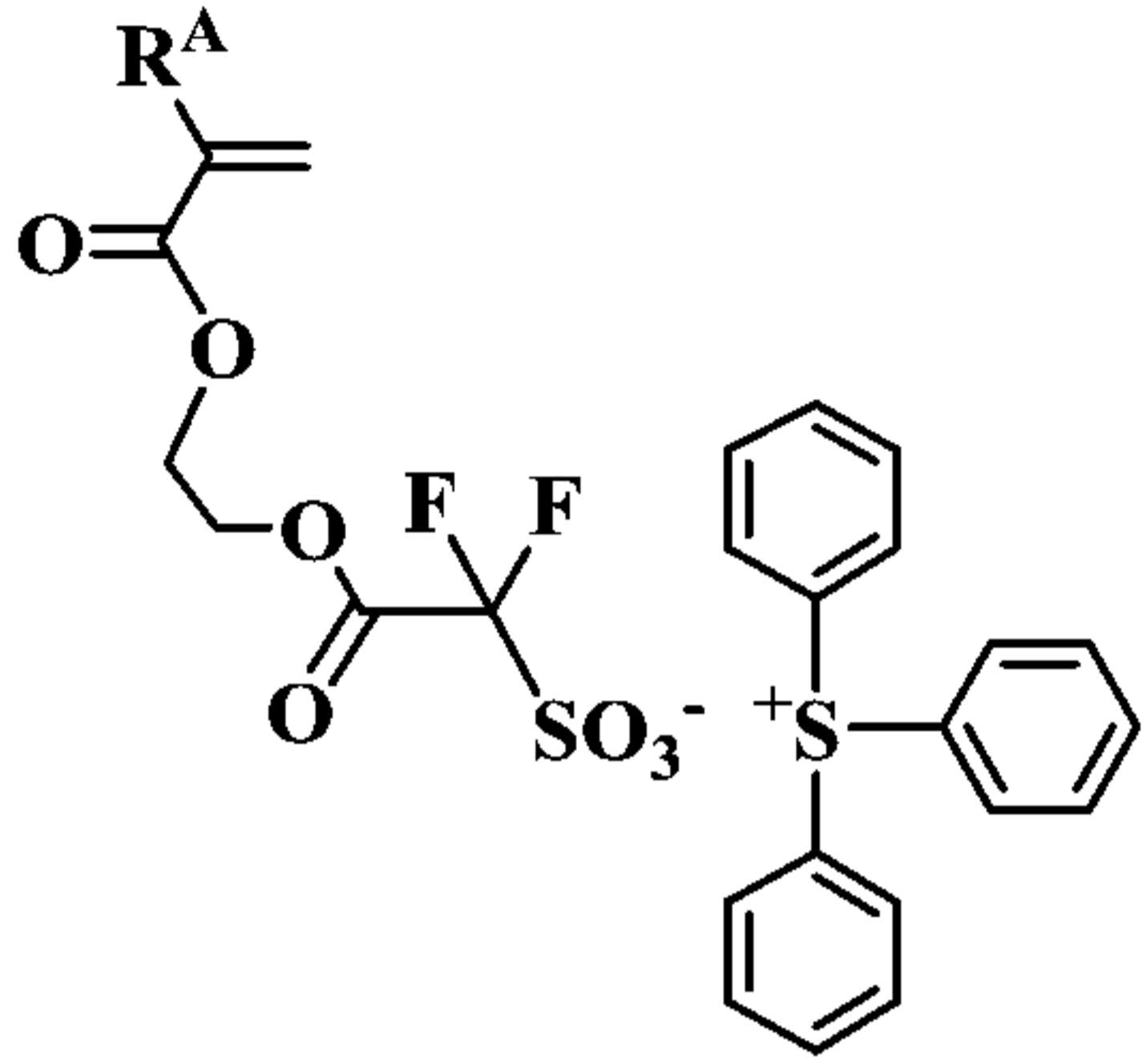
【0075】



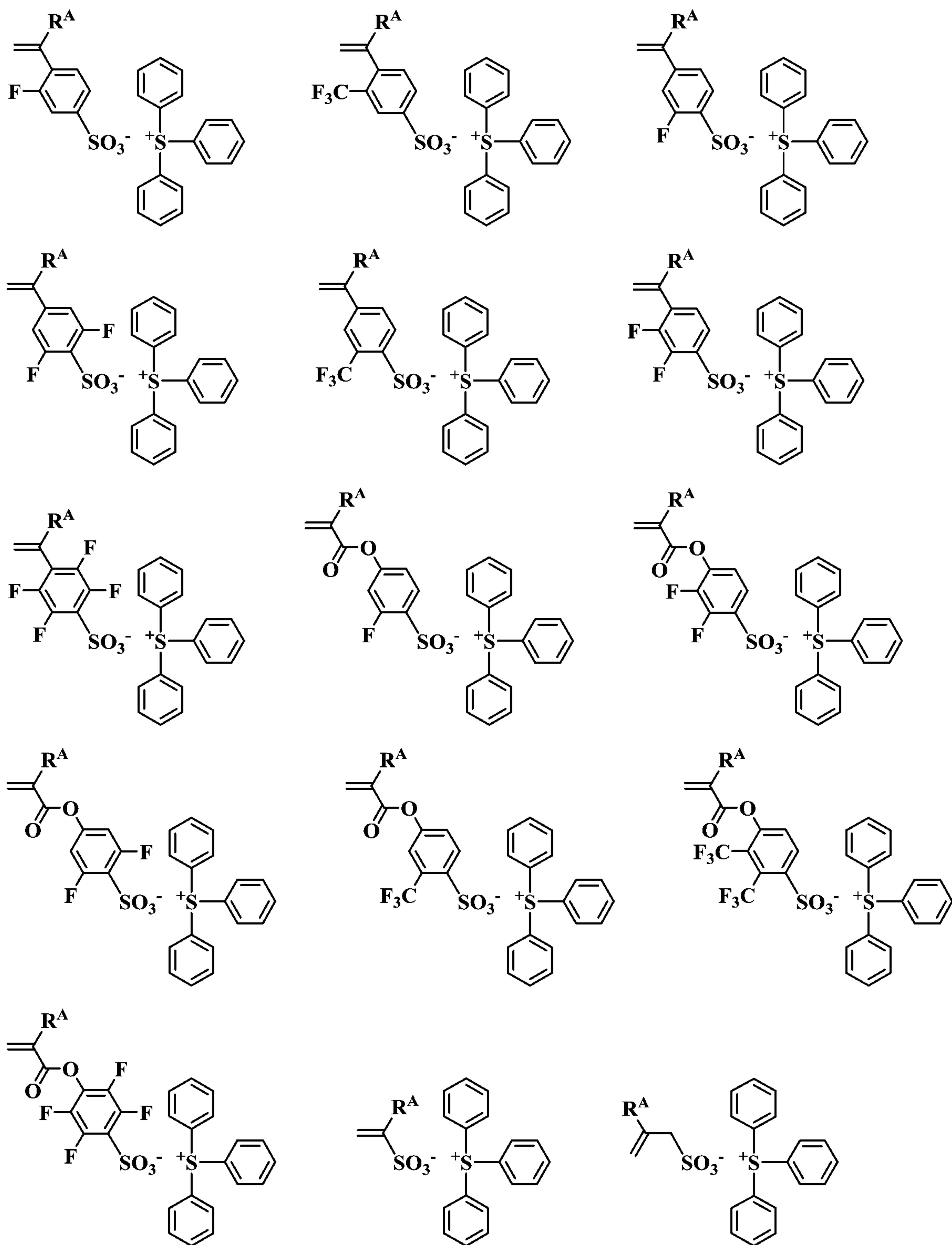
【0076】

提供重複單元f3之單體可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中，

R^A 係同前述。



【0077】



【0078】

藉由使酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可減少酸擴散，並防止因酸擴散的模糊所導致之解析度的降低。又，酸產生劑藉由均勻地分散會改善LWR。另外，使用含有重複單元f之基礎聚合物時，能省略後述添加型酸產生劑的摻合。

【0079】

正型光阻材料用之基礎聚合物必須包含含有酸不穩定基之重複單元a1或a2。此時，重複單元a1、a2、b、c、d、e及f之含有比率宜為 $0 \leq a1 < 1.0$ ， $0 \leq a2 < 1.0$ ， $0 < a1 + a2 < 1.0$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.8$ ， $0 \leq e \leq 0.8$ 及 $0 \leq f \leq 0.5$ ，為 $0 \leq a1 \leq 0.9$ ， $0 \leq a2 \leq 0.9$ ， $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.9$ ， $0 \leq b \leq 0.8$ ， $0 \leq c \leq 0.8$ ， $0 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.7$ 及 $0 \leq f \leq 0.4$ 更佳，為 $0 \leq a1 \leq 0.8$ ， $0 \leq a2 \leq 0.8$ ， $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.8$ ， $0 \leq b \leq 0.75$ ， $0 \leq c \leq 0.75$ ， $0 \leq d \leq 0.6$ ， $0 \leq e \leq 0.6$ 及 $0 \leq f \leq 0.3$ 再更佳。另外，重複單元f係選自於重複單元f1~f3中之至少1種時， $f=f1 + f2 + f3$ 。又， $a1 + a2 + b + c + d + e + f=1.0$ 。

【0080】

另一方面，負型光阻材料用之基礎聚合物則不必一定要有酸不穩定基。就如此的基礎聚合物而言，可列舉含有重複單元b，因應需要更含有重複單元c、d、e及/或f者。該等重複單元之含有比率宜為 $0 < b \leq 1.0$ ， $0 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.8$ ， $0 \leq e \leq 0.8$ 及 $0 \leq f \leq 0.5$ ，為 $0.2 \leq b \leq 1.0$ ， $0 \leq c \leq 0.8$ ， $0 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.7$ 及 $0 \leq f \leq 0.4$ 更佳，為 $0.3 \leq b \leq 1.0$ ， $0 \leq c \leq 0.75$ ， $0 \leq d \leq 0.6$ ， $0 \leq e \leq 0.6$ 及 $0 \leq f \leq 0.3$ 再更佳。另外，重複單元f係選自於重複單元f1~f3中之至少1種時， $f=f1 + f2 + f3$ 。又， $b + c + d + e + f=1.0$ 。

【0081】

就合成前述基礎聚合物而言，例如若將提供前述重複單元之單體，在有機溶劑中，添加自由基聚合起始劑後進行加熱，並實施聚合即可。

【0082】

聚合時所使用的有機溶劑可列舉：甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。就聚合起始劑而言，可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。聚合時的溫度宜為50~80°C。反應時間宜為2~100小時，為5~20小時更佳。

【0083】

將含有羥基之單體予以共聚合時，可在聚合時事先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基進行取代，並於聚合後利用弱酸與水來實施脫保護，也可事先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等進行取代，並於聚合後實施鹼水解。

【0084】

將羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘予以共聚合時，也可使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘替代羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘，並於聚合後利用前述鹼水解來將乙醯氧基脫保護而製成羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘。

【0085】

就鹼水解時的鹼而言，可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度宜為-20~100℃，為0~60℃更佳。反應時間宜為0.2~100小時，為0.5~20小時更佳。

【0086】

就前述基礎聚合物而言，以使用四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)所為之聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，為2,000~30,000更佳。Mw過小的話，光阻材料之耐熱性不良，過大的話，鹼溶解性會降低，且圖案形成後容易發生拖尾現象。

【0087】

此外，前述基礎聚合物中，分子量分佈(Mw/Mn)較廣時，會存在低分子量、高分子量之聚合物，故會有於曝光後在圖案上看見異物、或圖案的形狀惡化的疑慮。由於Mw、Mw/Mn的影響容易跟隨圖案規則之微細化而變大，故為了獲得適用於微細的圖案尺寸之光阻材料，前述基礎聚合物之Mw/Mn宜為1.0~2.0，尤其宜為1.0~1.5之狹窄分散。

【0088】

前述基礎聚合物也可包含組成比率、Mw、Mw/Mn不同的2個以上之聚合物。

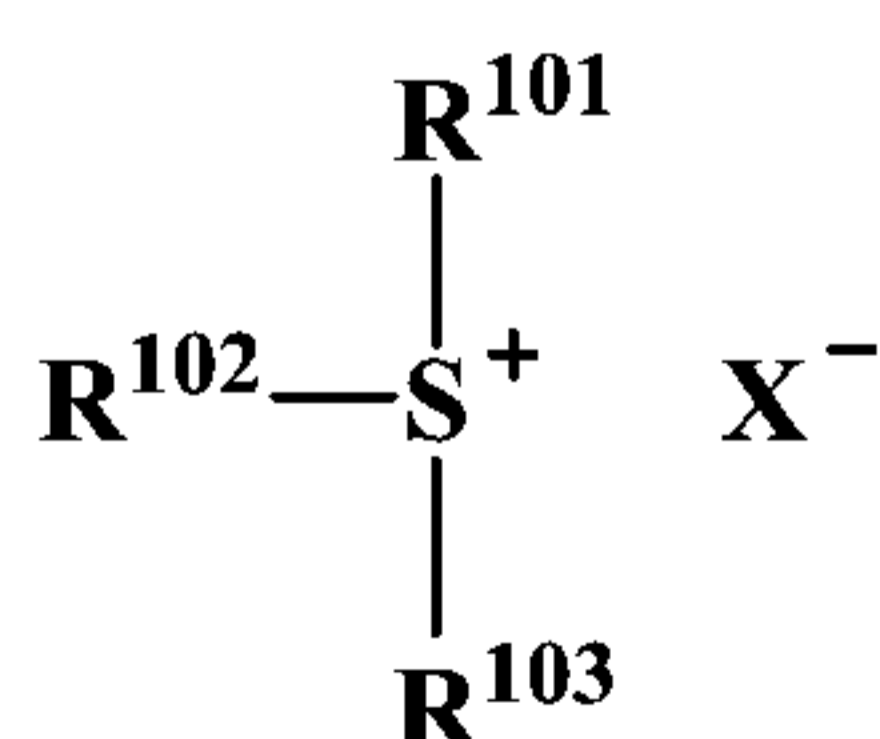
【0089】

[酸產生劑]

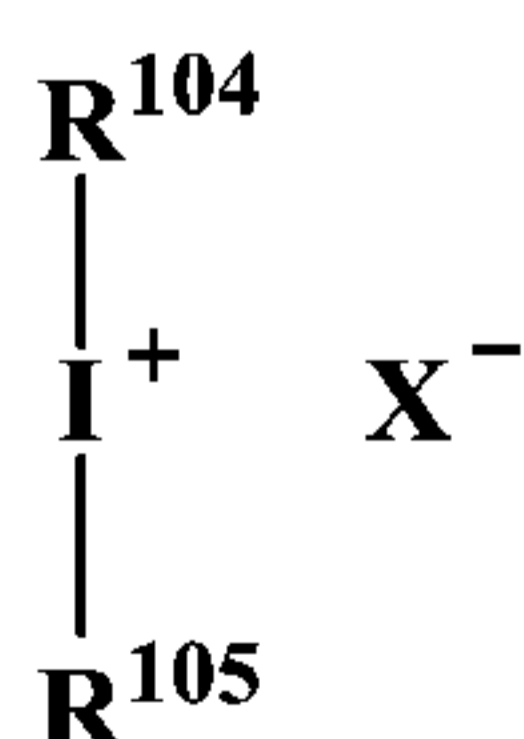
本發明之光阻材料也可含有會產生強酸之酸產生劑(以下也稱為添加型酸產生劑)。此處所稱強酸，若在化學增幅正型光阻材料的情況，係指具有足以引起基礎聚合物之酸不穩定基的脫保護反應之酸度的化合物，在化學增幅負型光阻材料的情況，係指具有足以引起因酸所致之極性變化反應或交聯反應之酸度的化合物。藉由含有如此的酸產生劑，前述含碘化芳香環之胺化合物可作為淬滅劑而發揮功能，而本發明之光阻材料可製成化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料並發揮功能。前述酸產生劑可列舉例如感應活性光線或放射線而產生酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑若為因高能射線照射而產生酸之化合物，則為任意者均無妨，但宜為產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸者。理想的光酸產生劑有銻鹽、鏷鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。光酸產生劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]所記載者。

【0090】

又，可適當地使用下式(1-1)表示之銻鹽、或下式(1-2)表示之鏷鹽作為光酸產生劑。



(1-1)



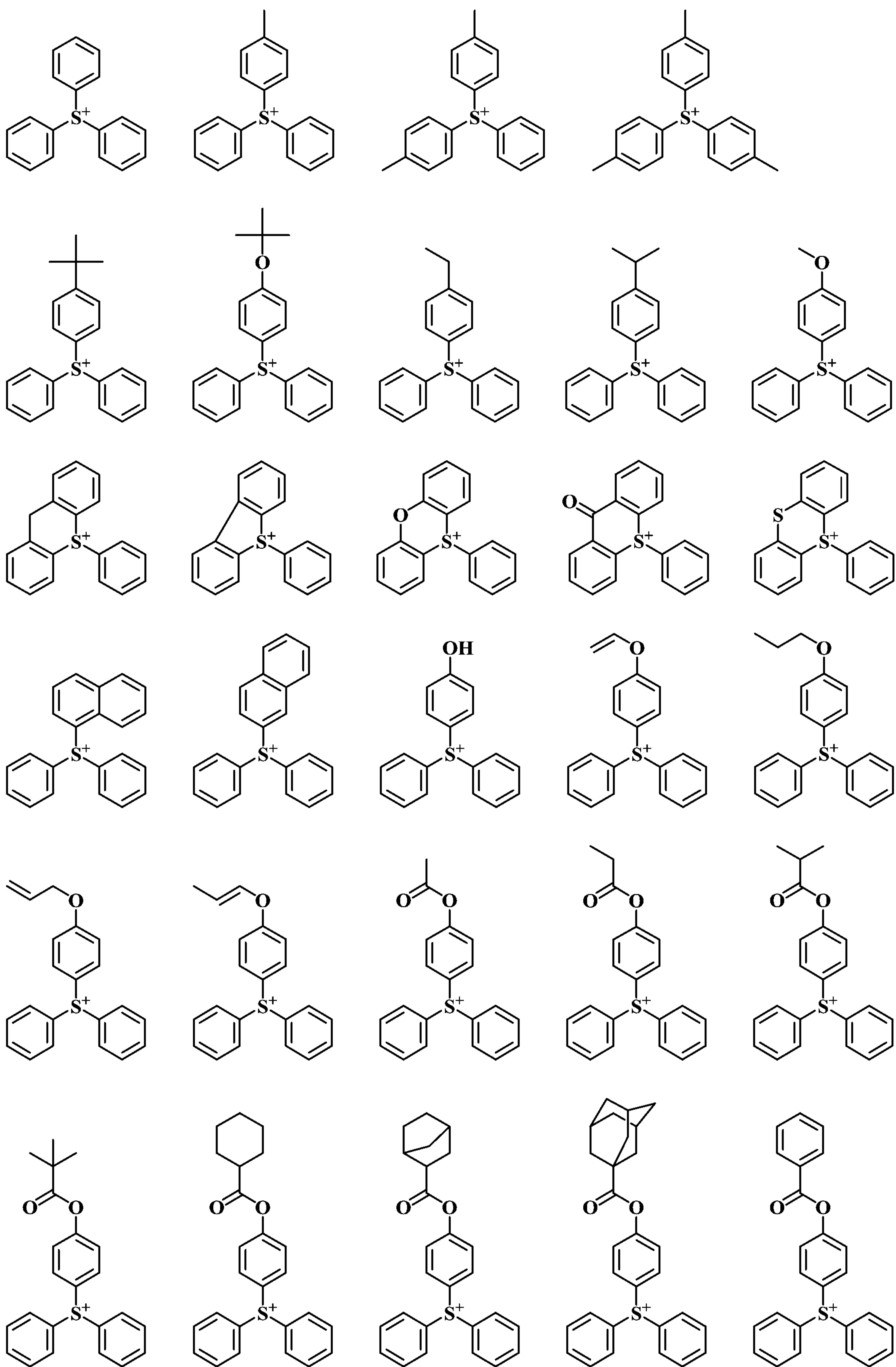
(1-2)

【0091】

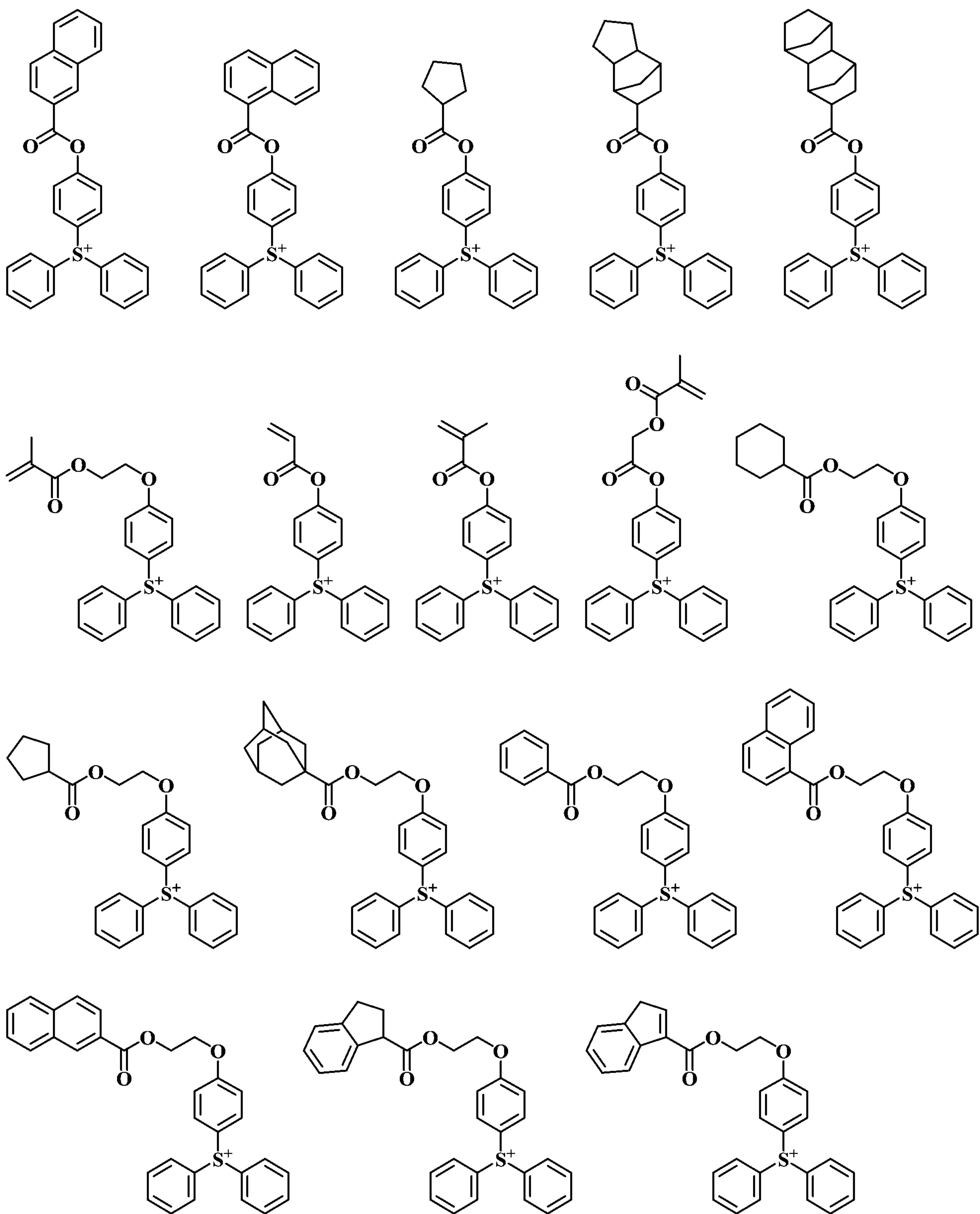
式(1-1)及(1-2)中， R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 及 R^{105} 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。又， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，就其具體例而言，可列舉和前述式(f1)~(f3)中之 R^{21} ~ R^{28} 的說明中所述者同樣者。

【0092】

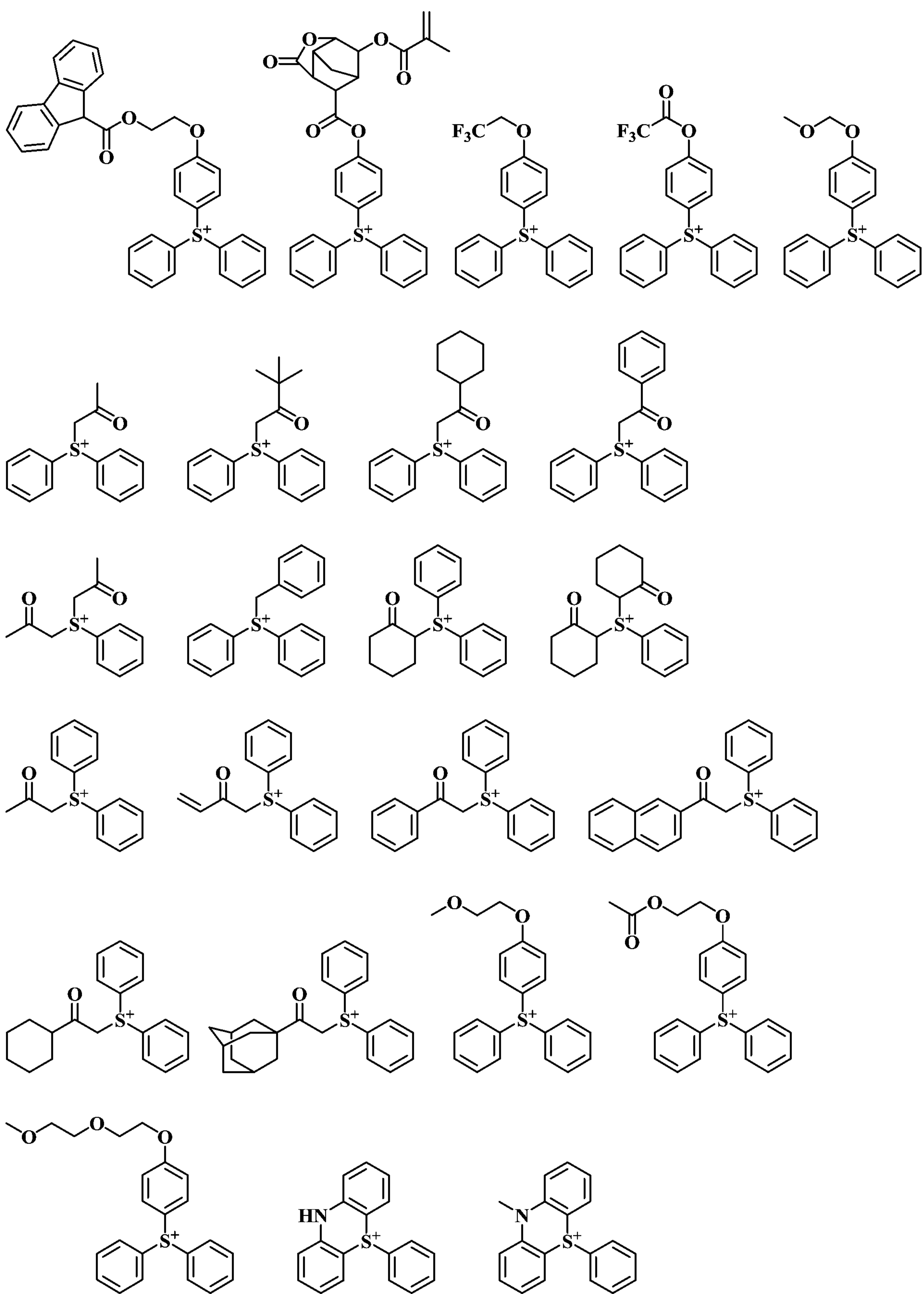
式(1-1)表示之銻鹽的陽離子可列舉如下所示者，但不限於它們。



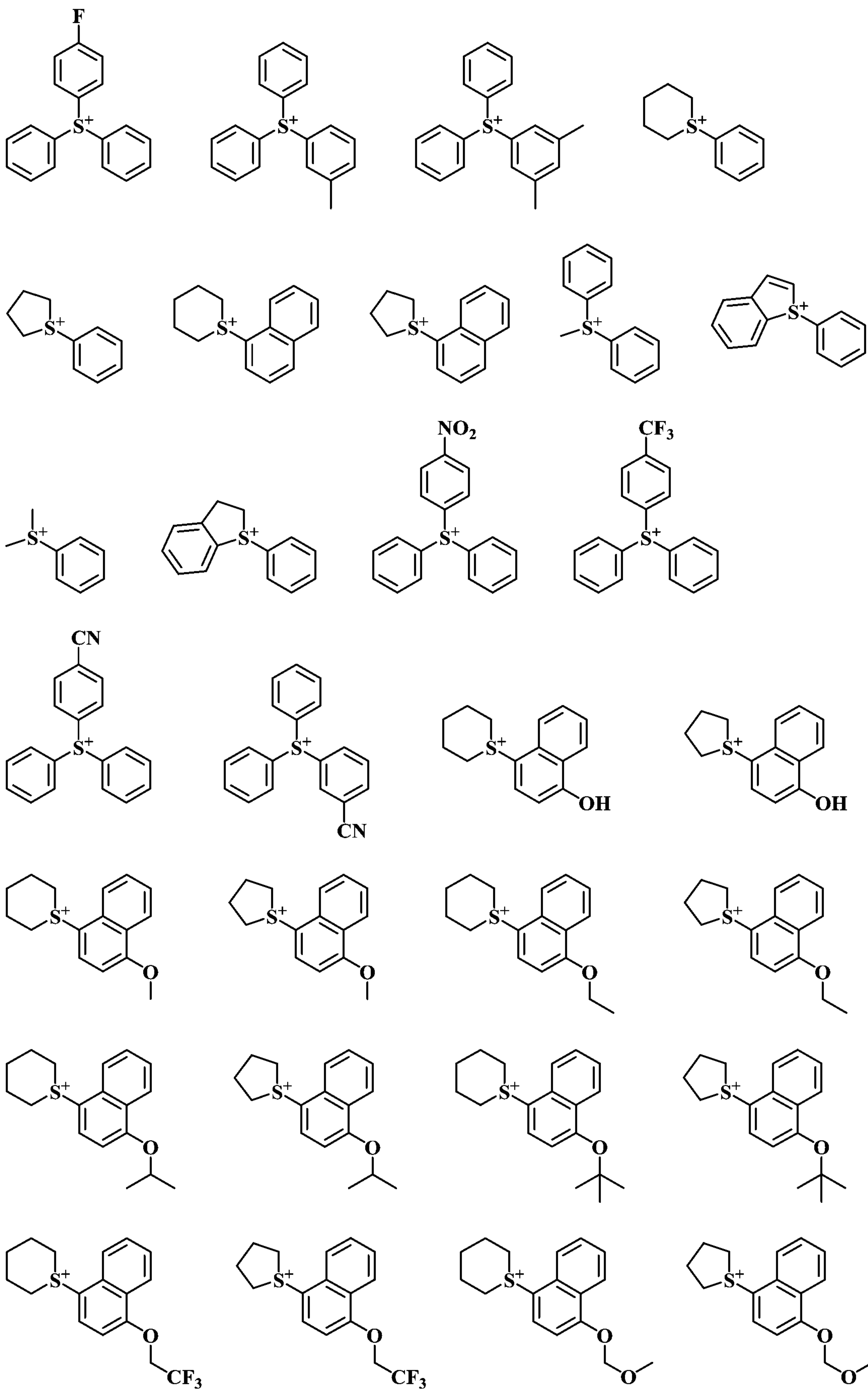
【0093】



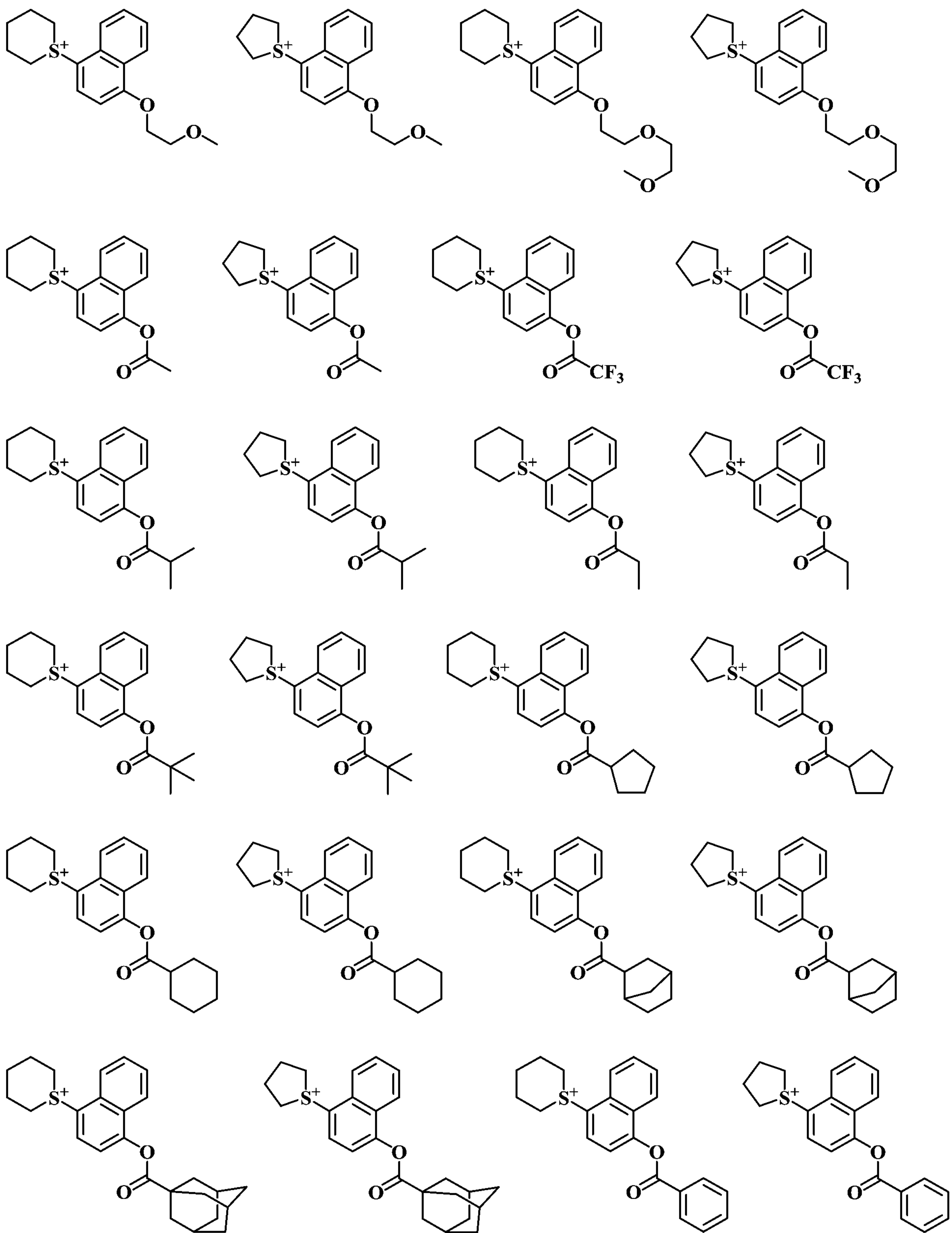
【0094】



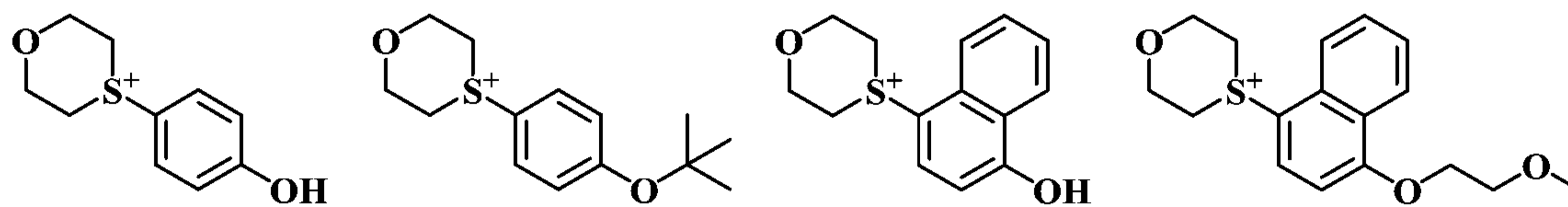
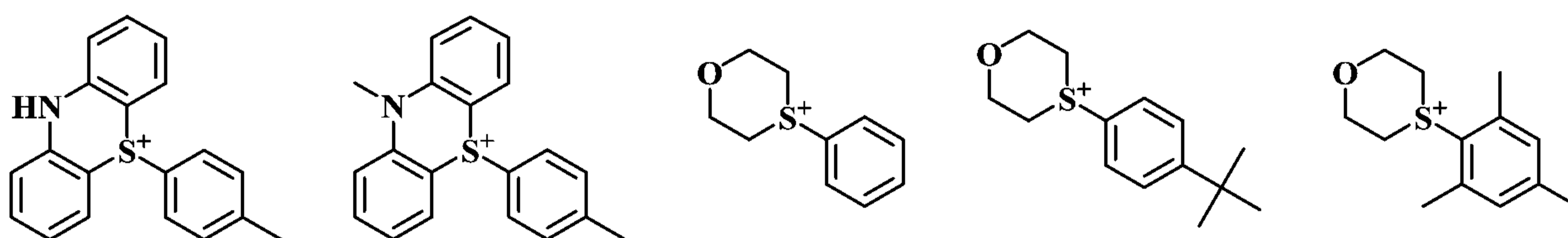
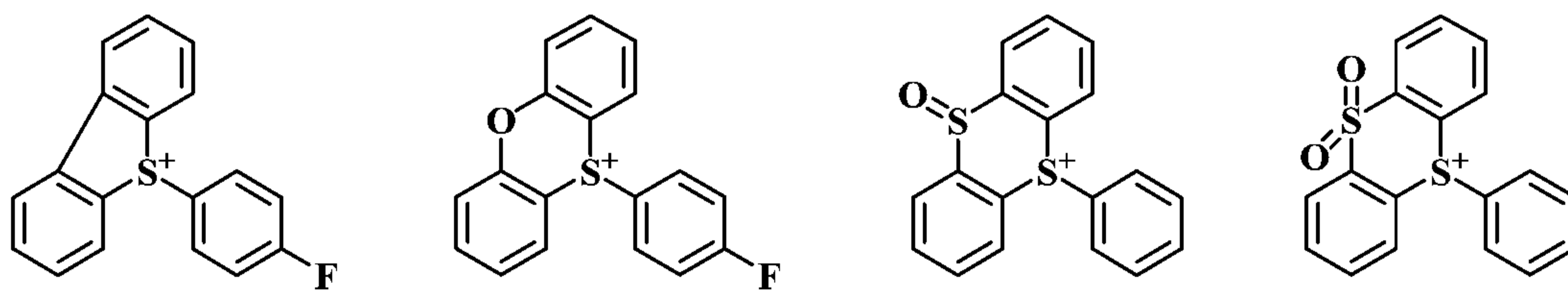
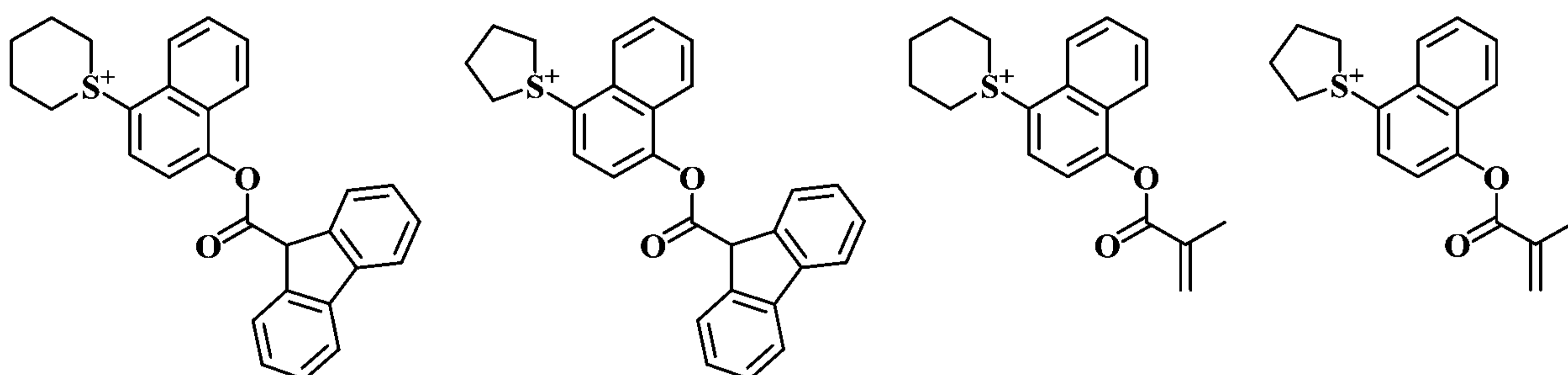
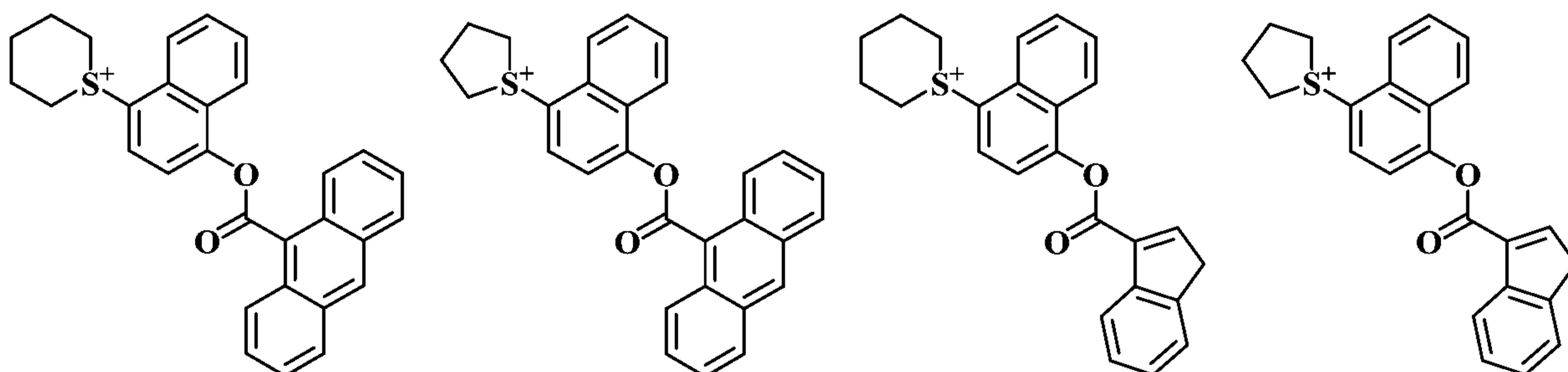
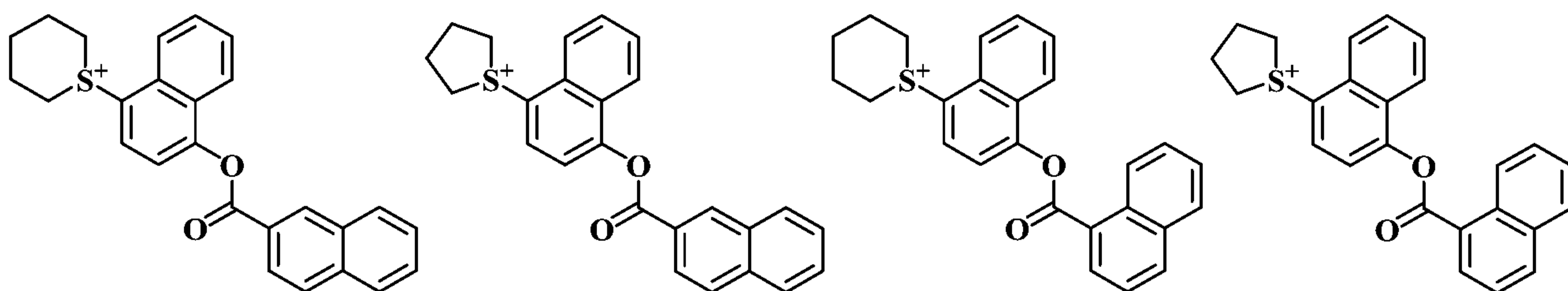
【0095】



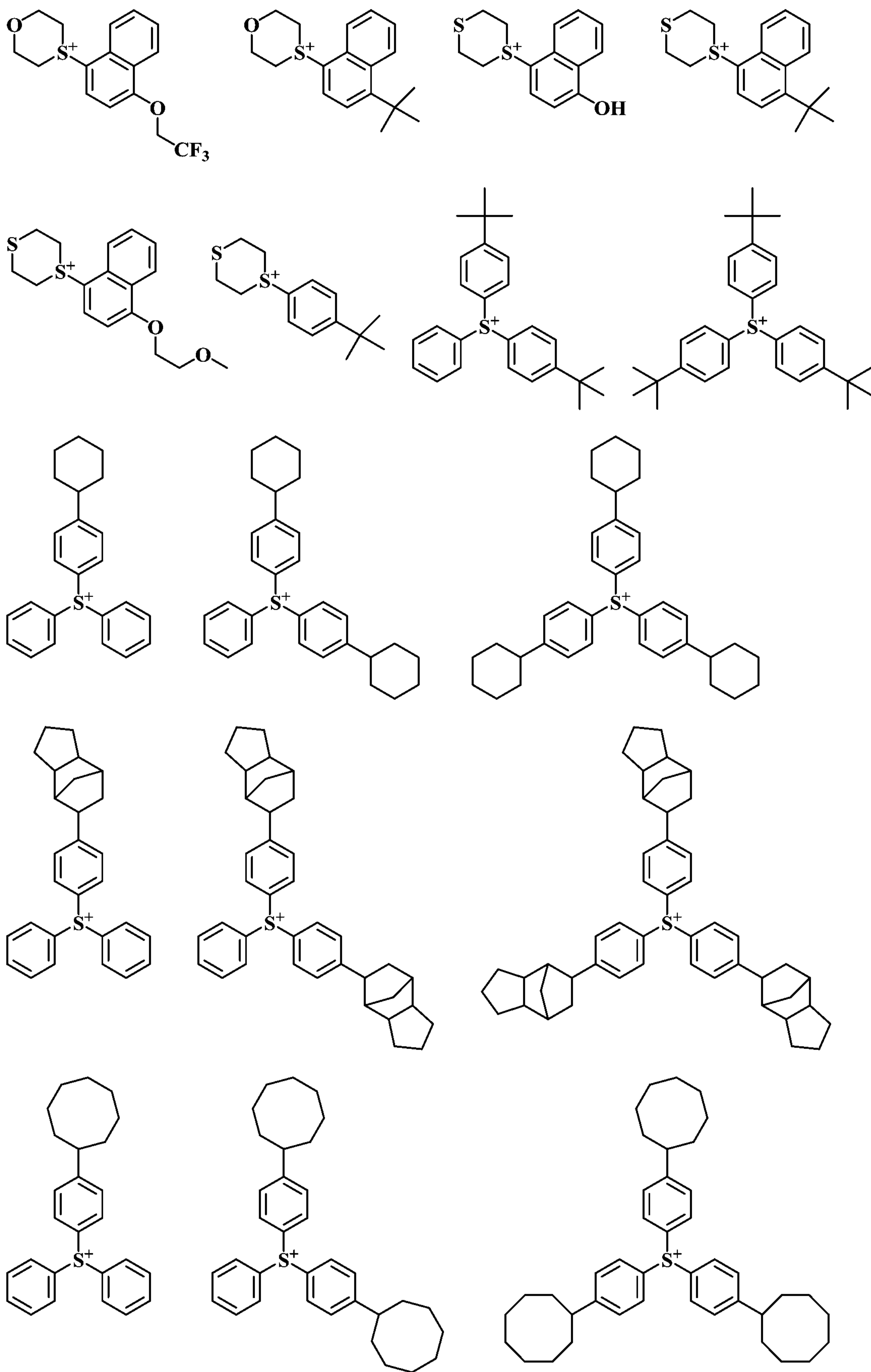
【0096】



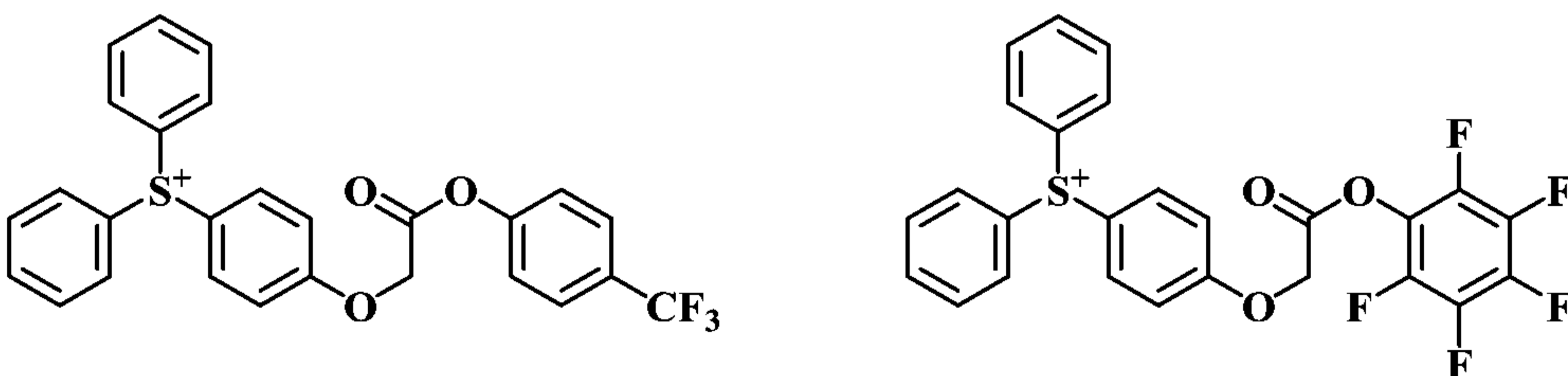
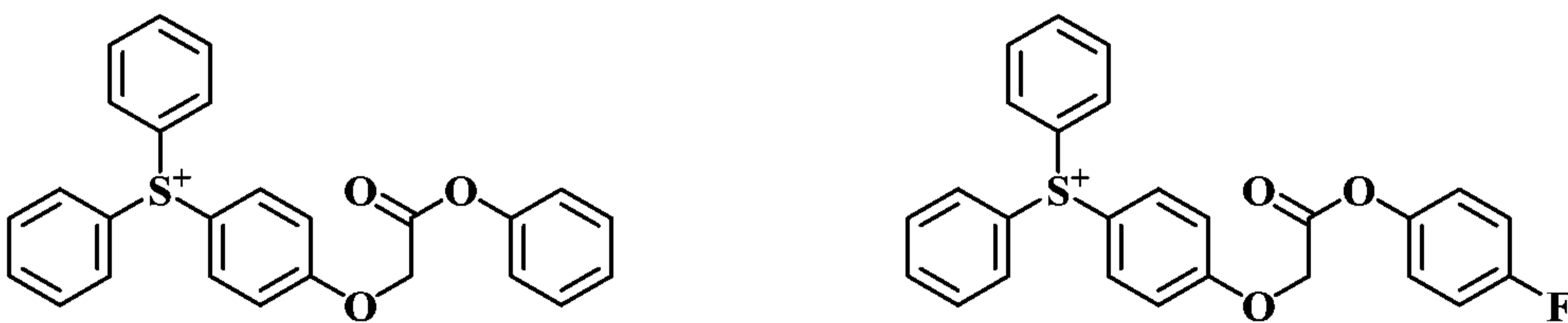
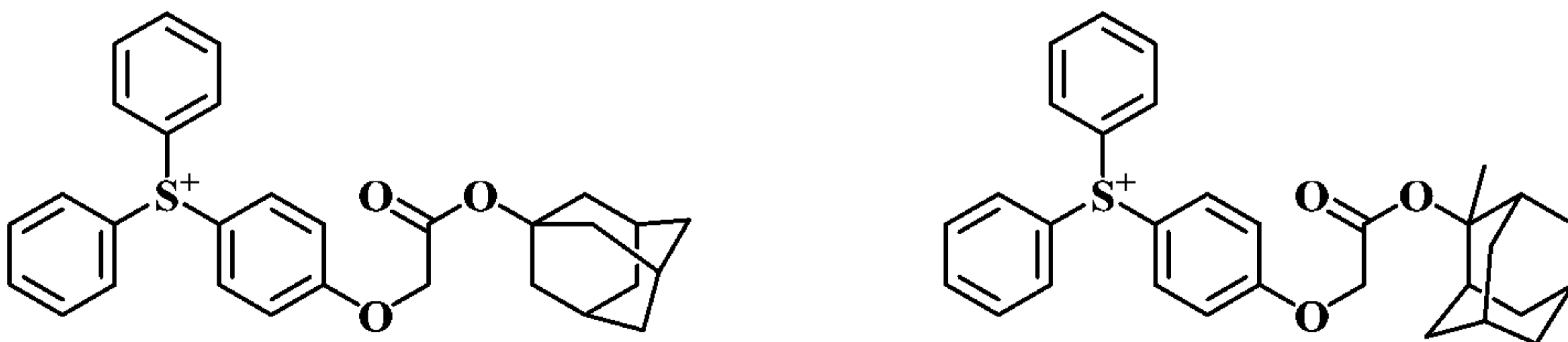
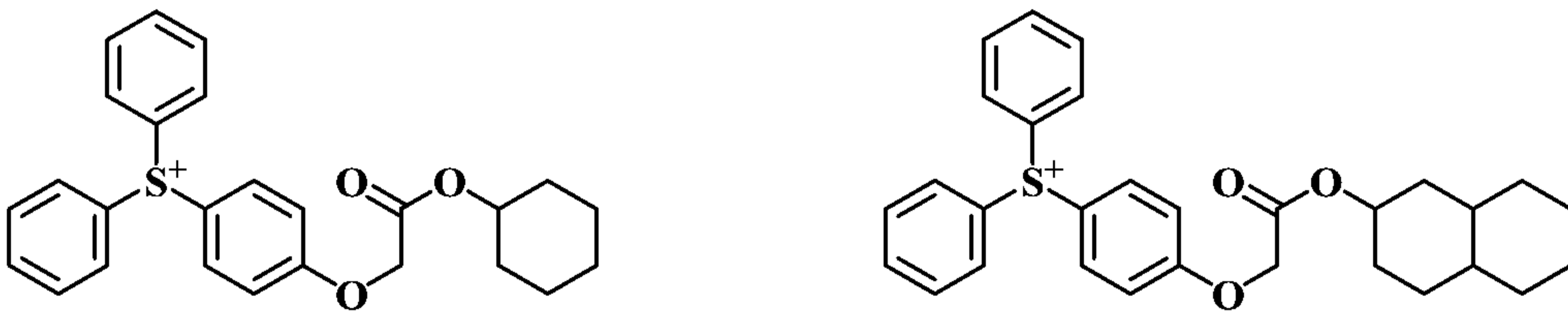
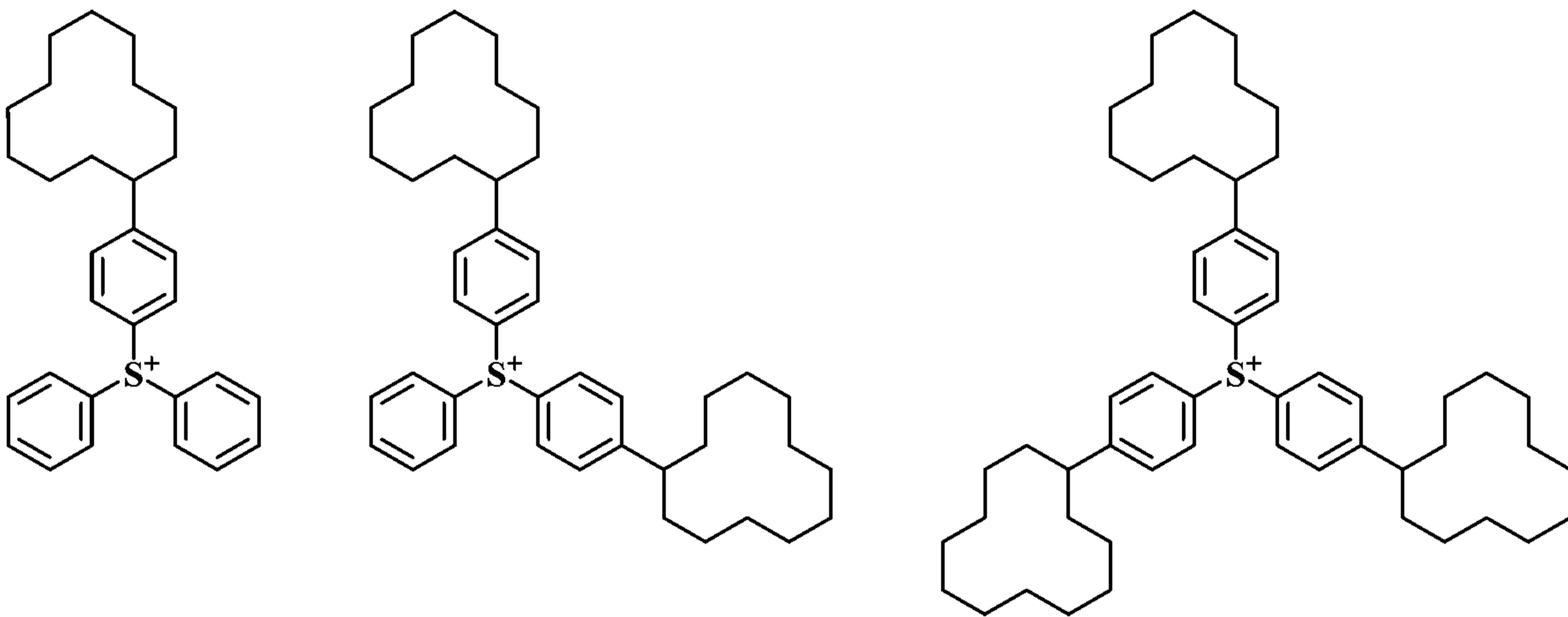
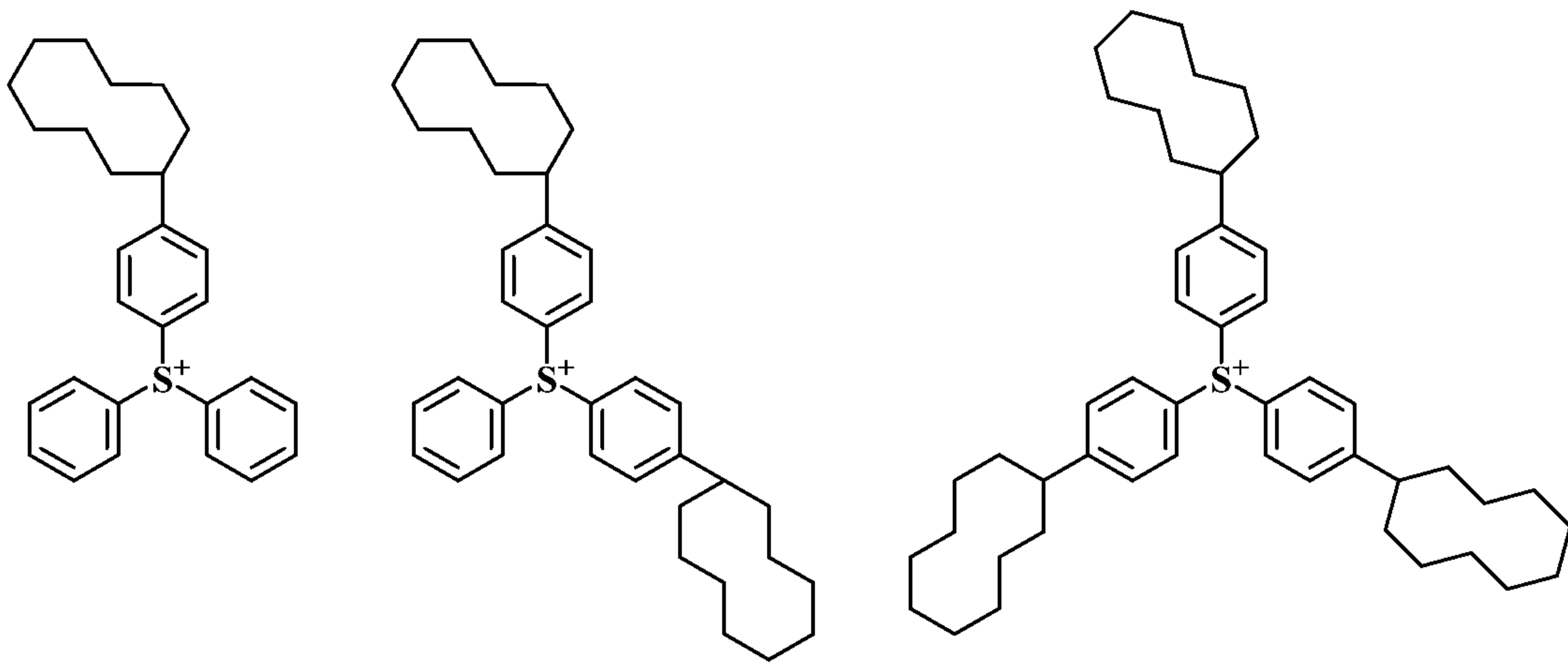
【0097】



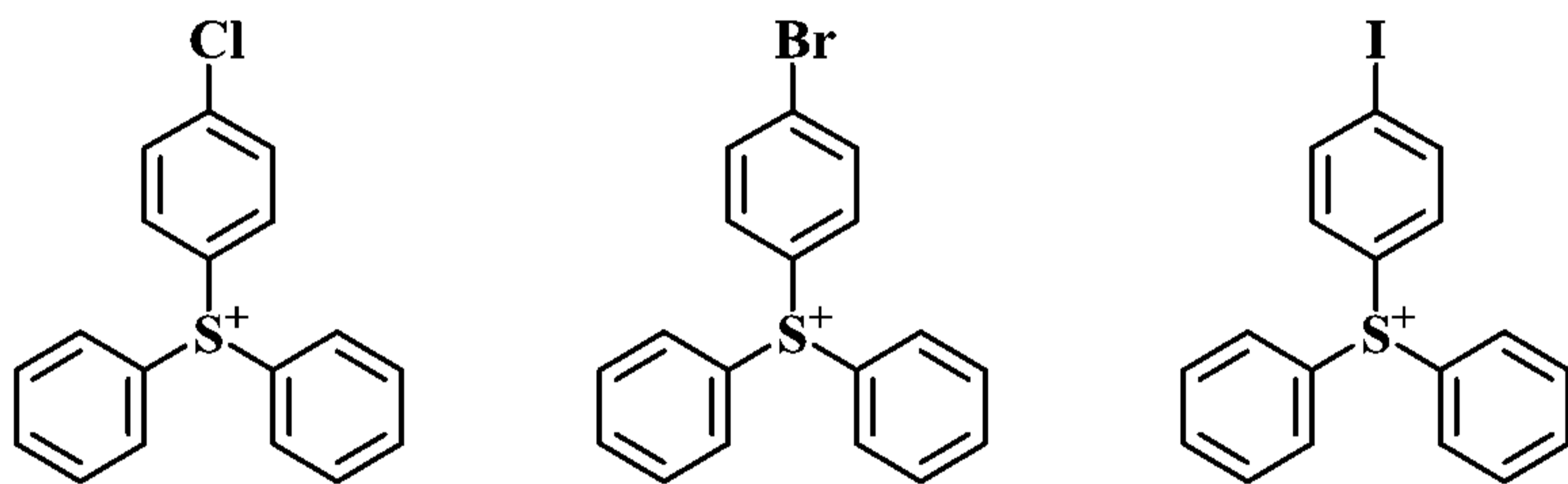
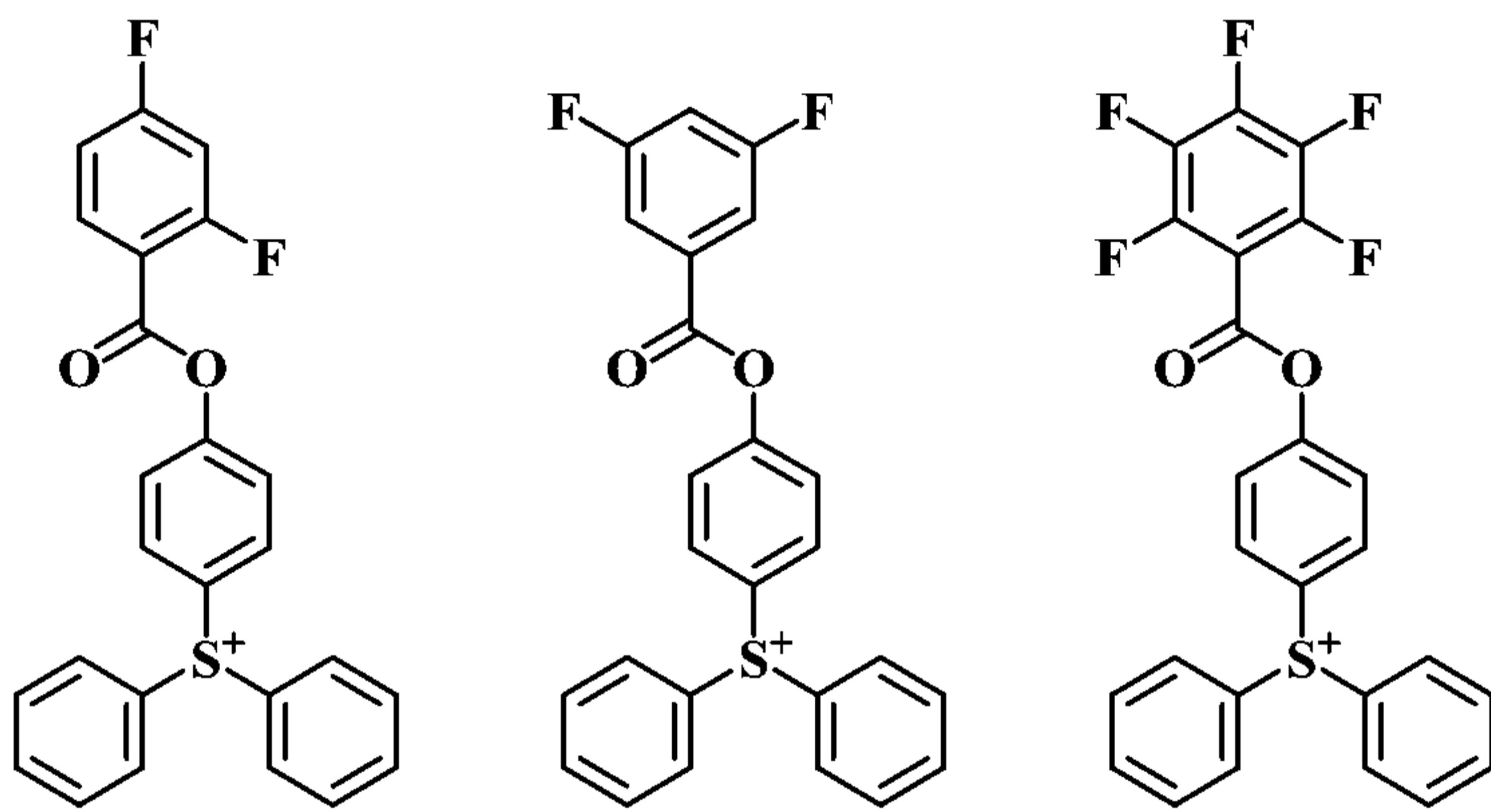
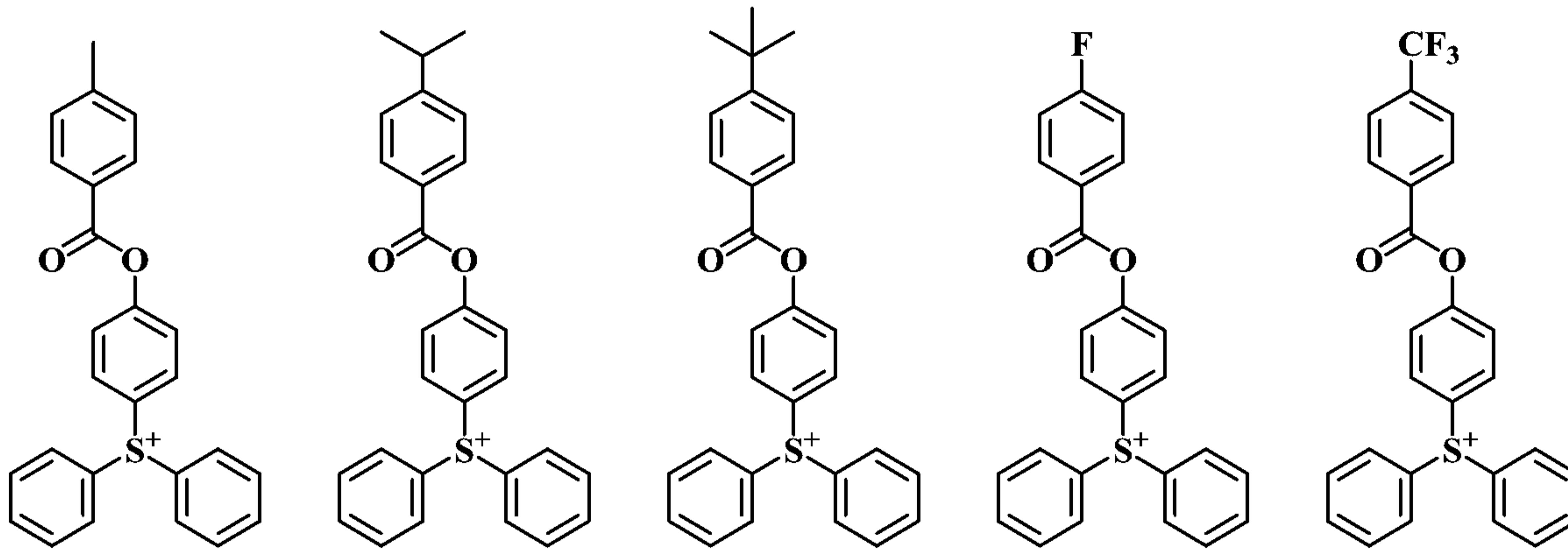
【0098】



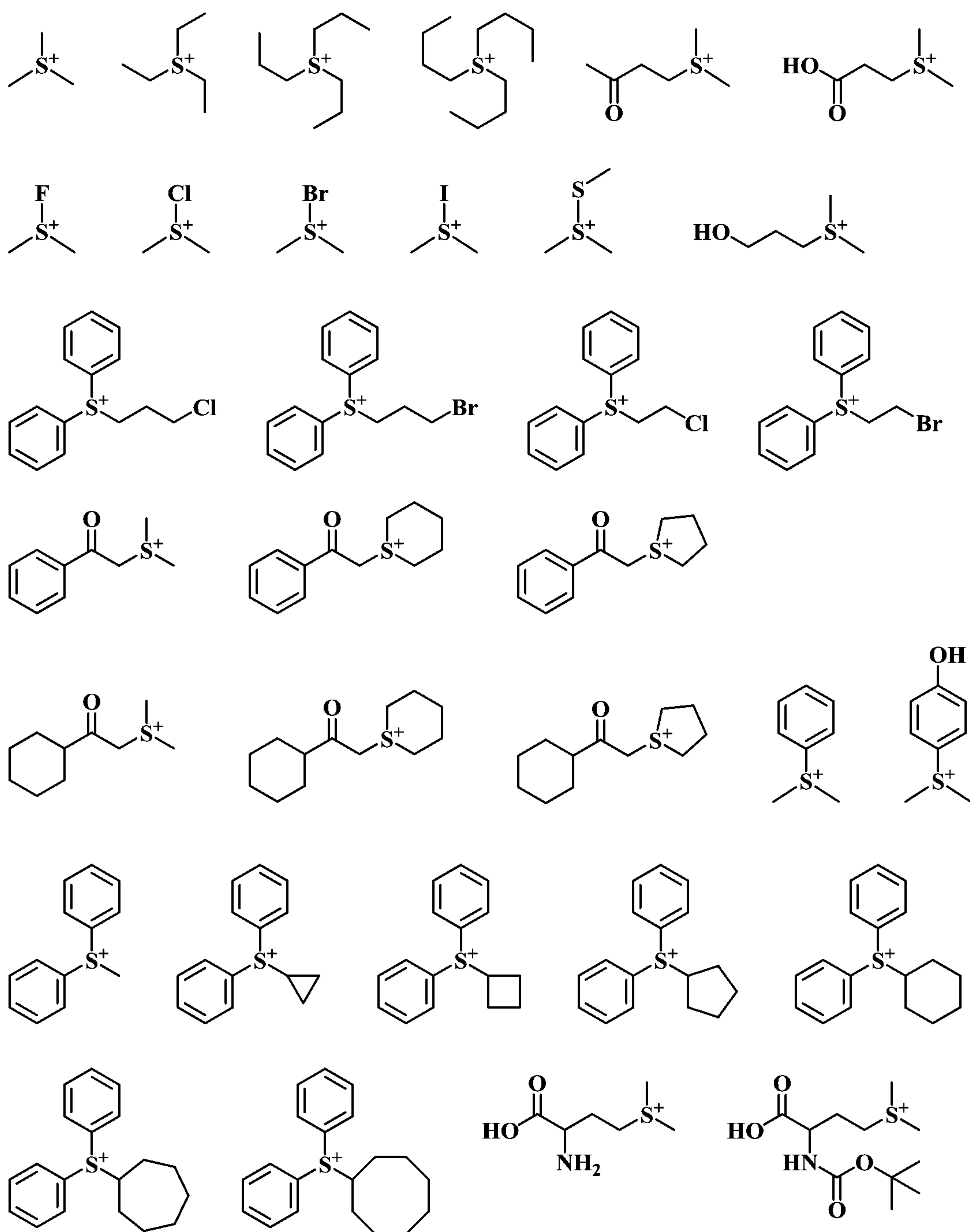
【0099】



【0100】

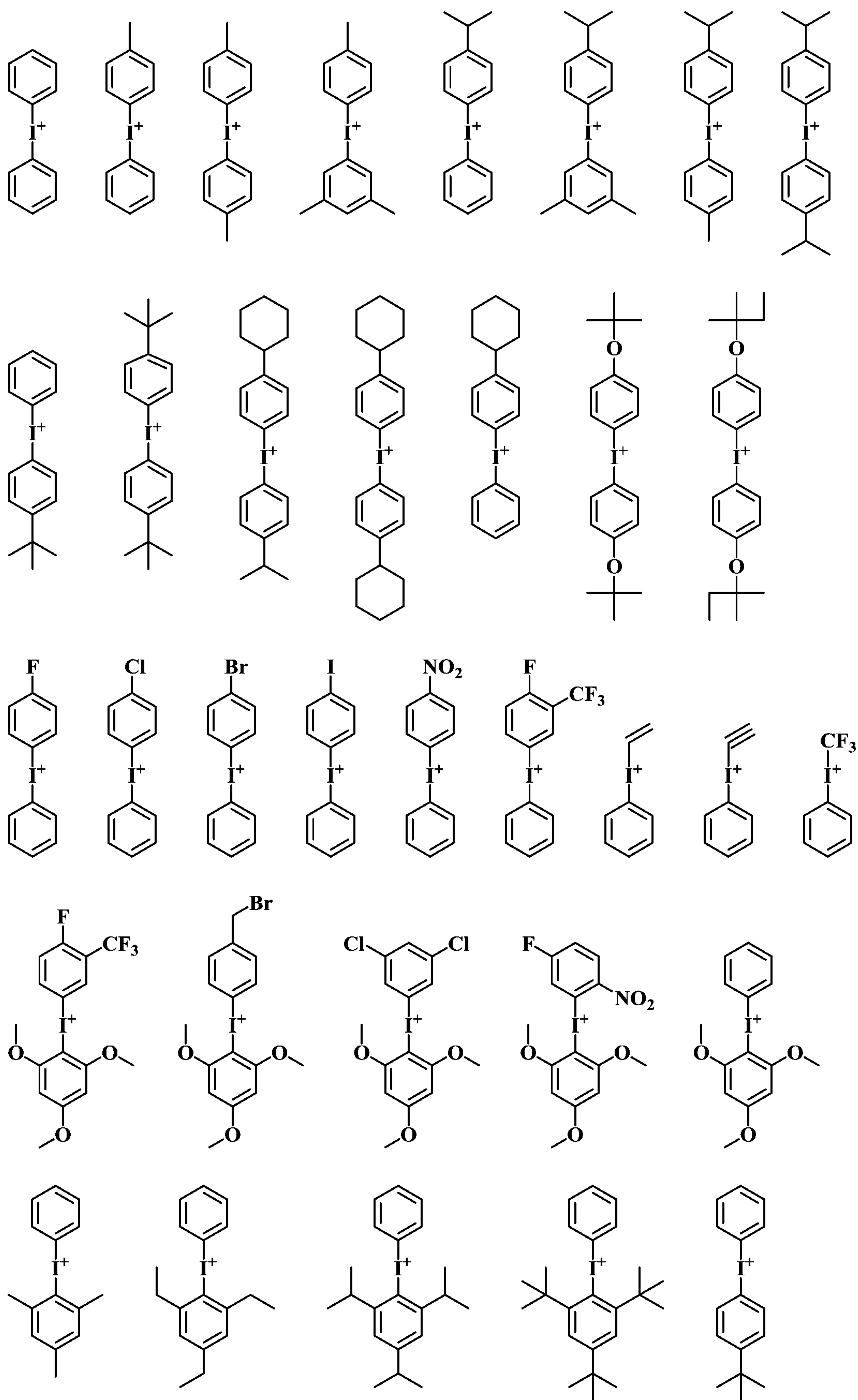


【0101】



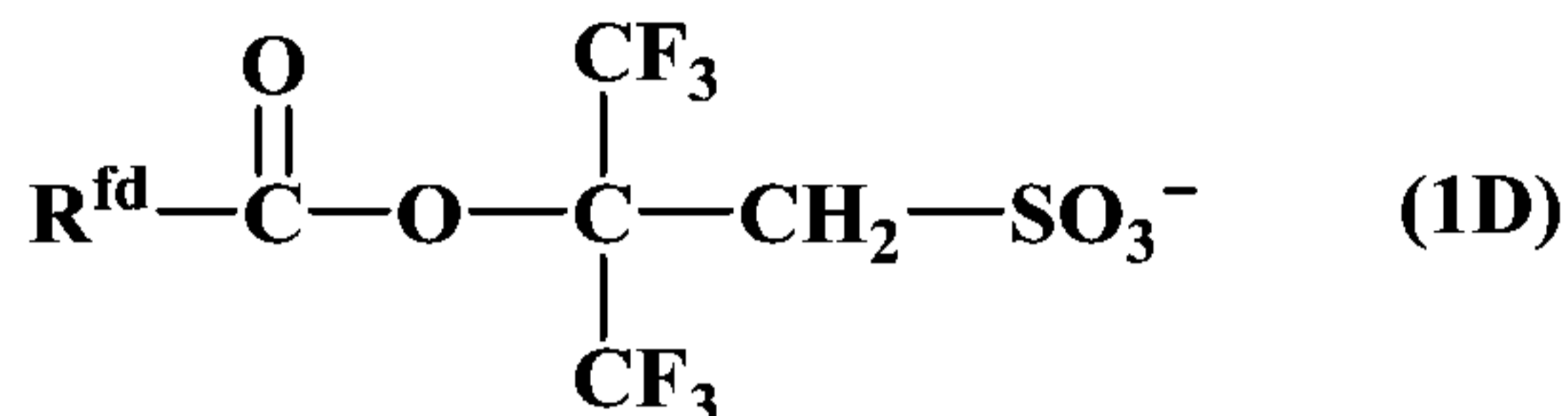
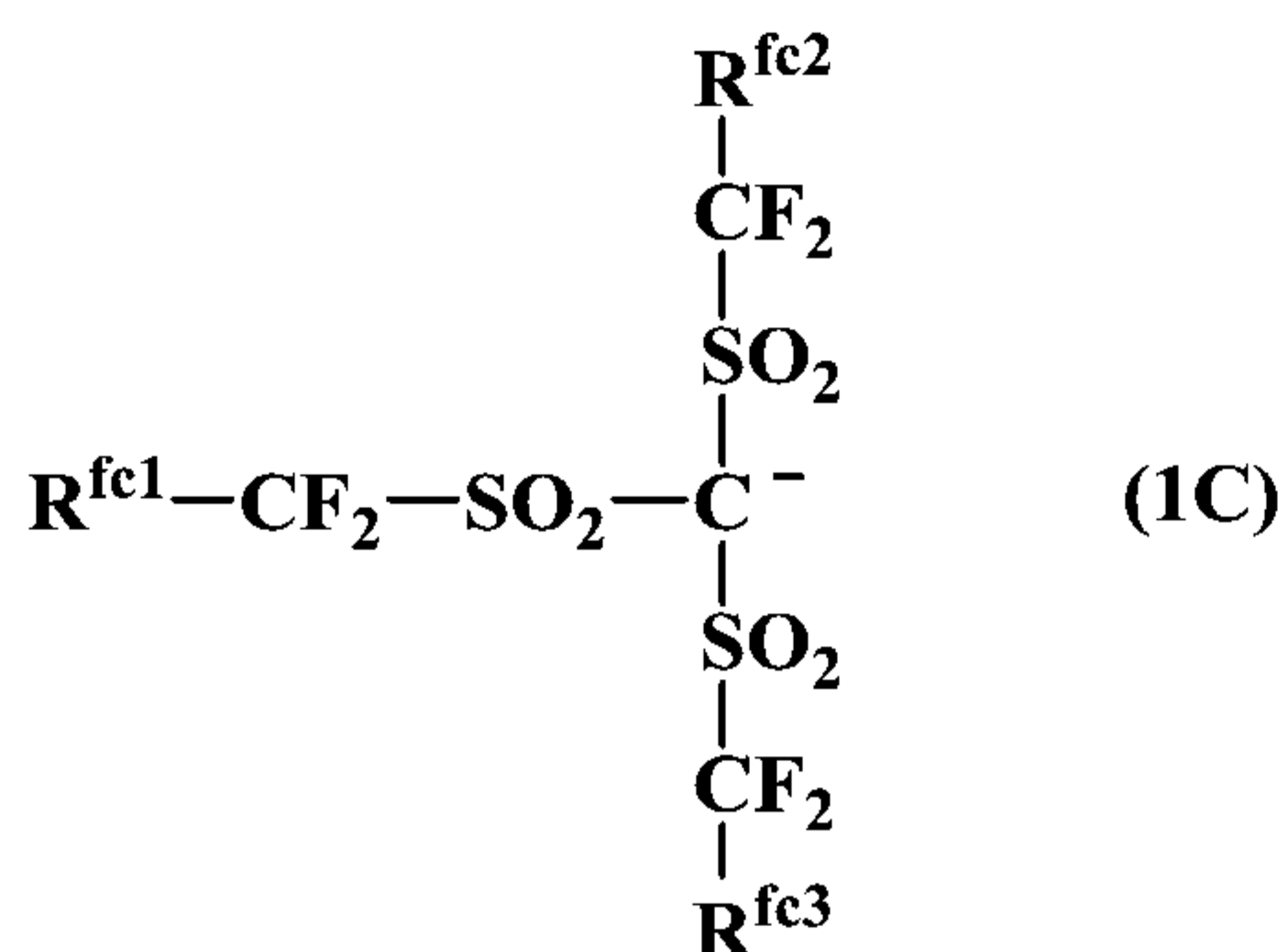
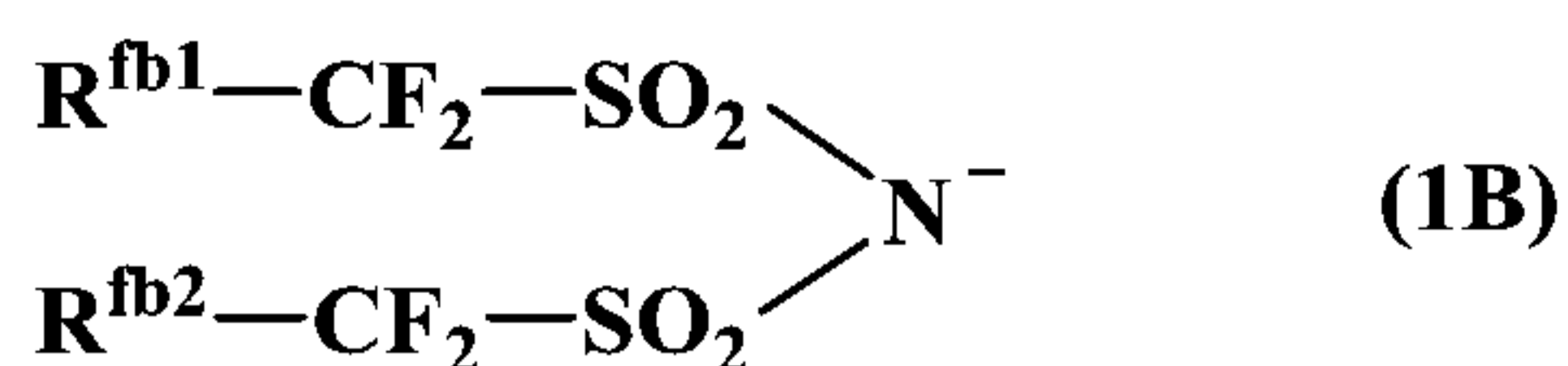
【0102】

式(1-2)表示之鏷鹽的陽離子可列舉如下所示者，但不限於它們。



【0103】

式(1-1)及(1-2)中，X係選自於下式(1A)~(1D)之陰離子。

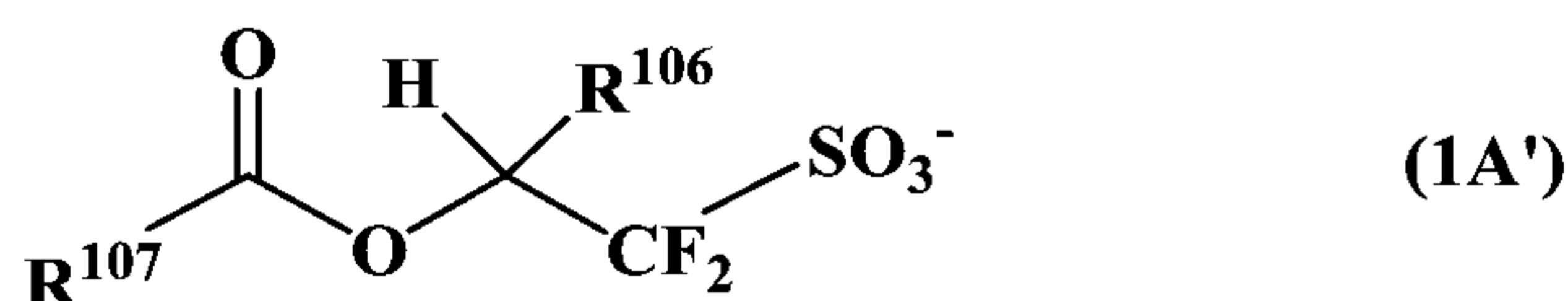


【0104】

式(1A)中， R^{fa} 為氟原子、或也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，就其具體例而言，可列舉和後述 R^{107} 之說明中所述者同樣者。

【0105】

式(1A)表示之陰離子宜為下式(1A')表示者。



【0106】

式(1A')中， R^{106} 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{107} 表示也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。考慮在微細圖案形成中獲得高解析度之觀點，前述1價烴基為碳數6~30者特佳。

【0107】

前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、二十烷基等直鏈狀或分支狀之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷

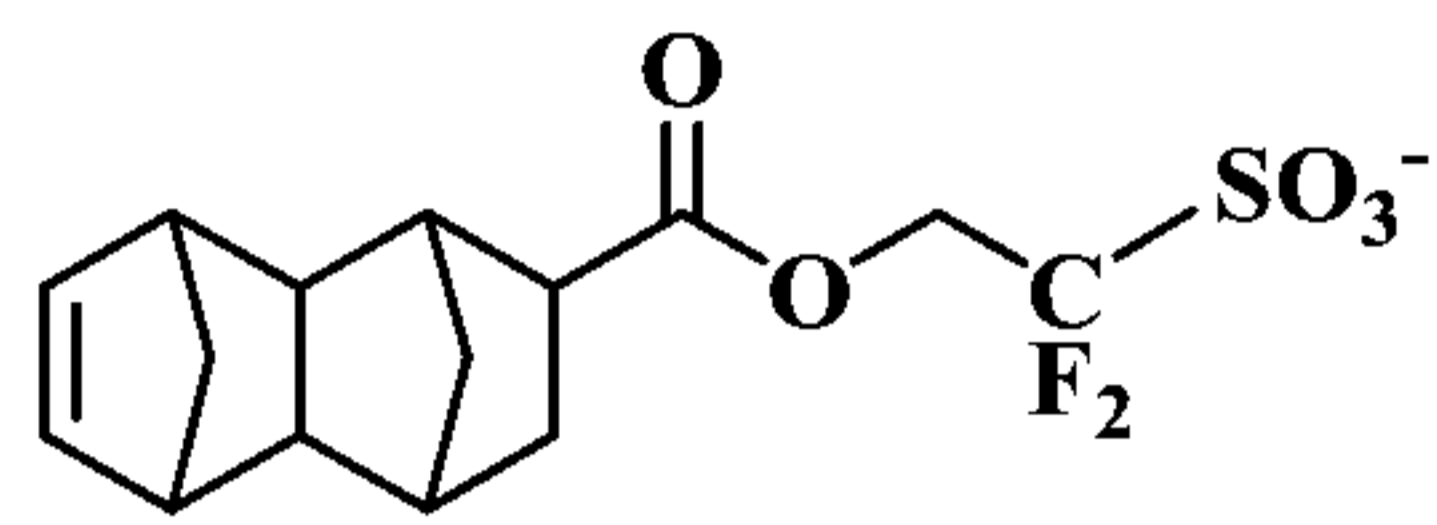
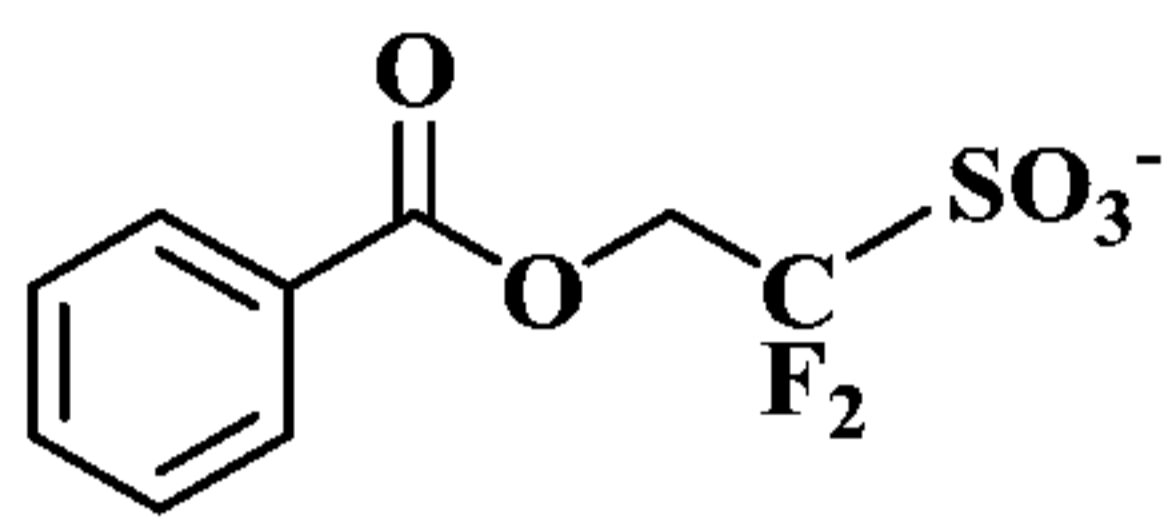
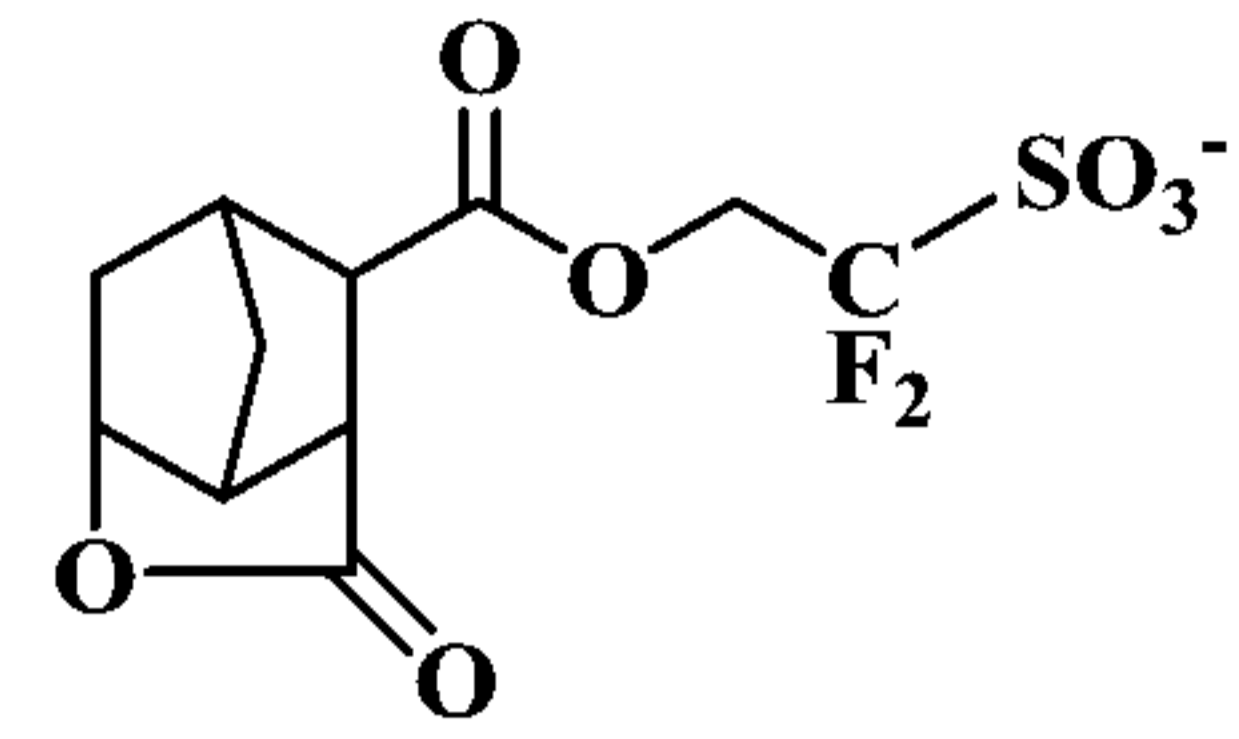
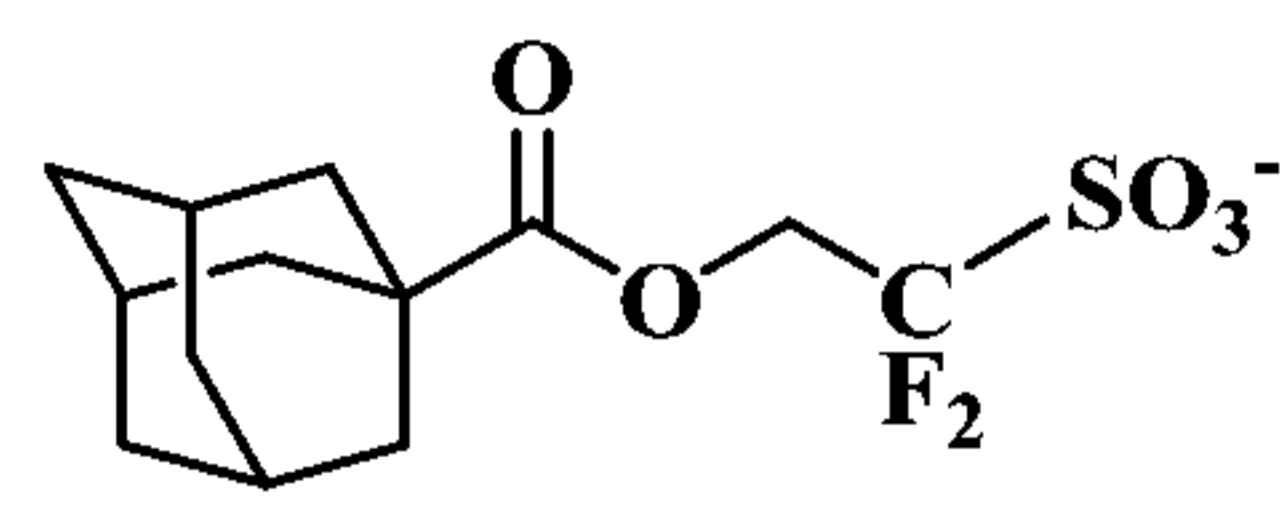
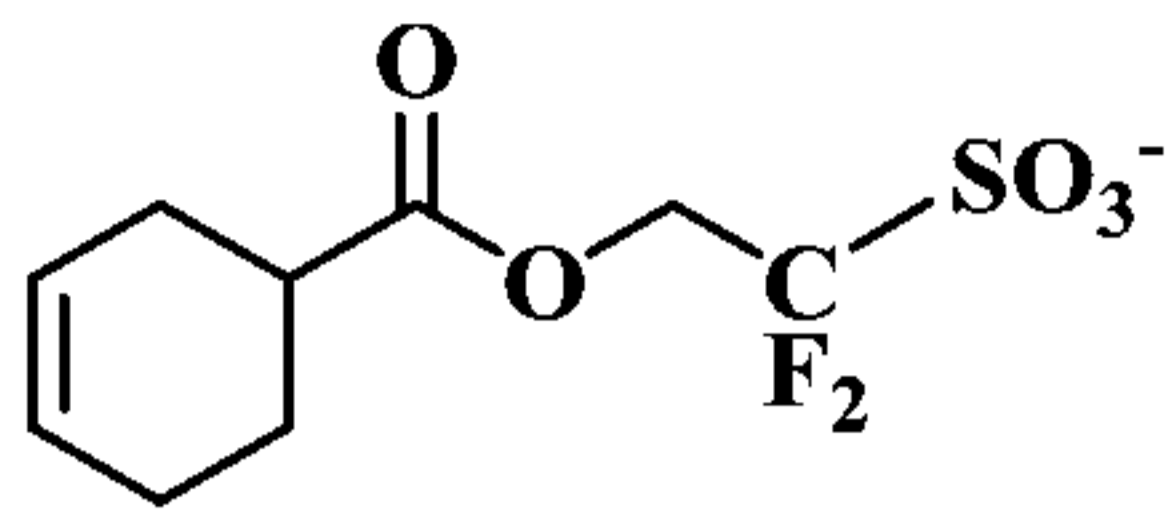
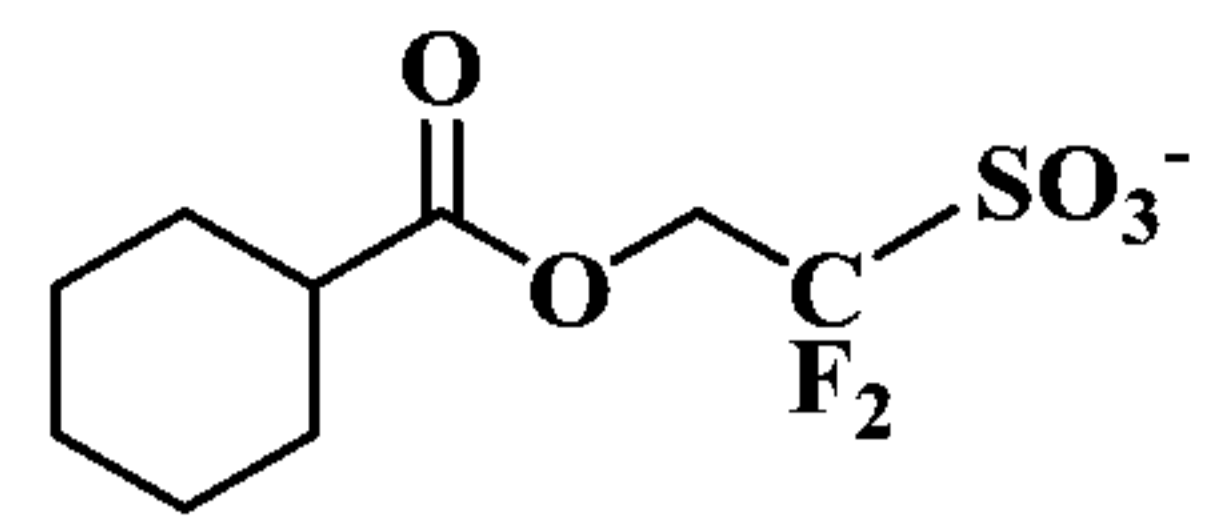
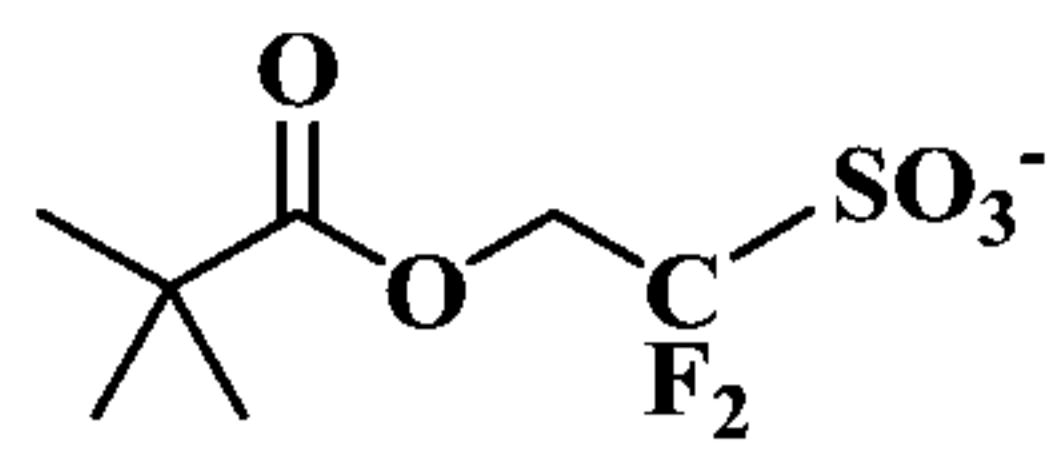
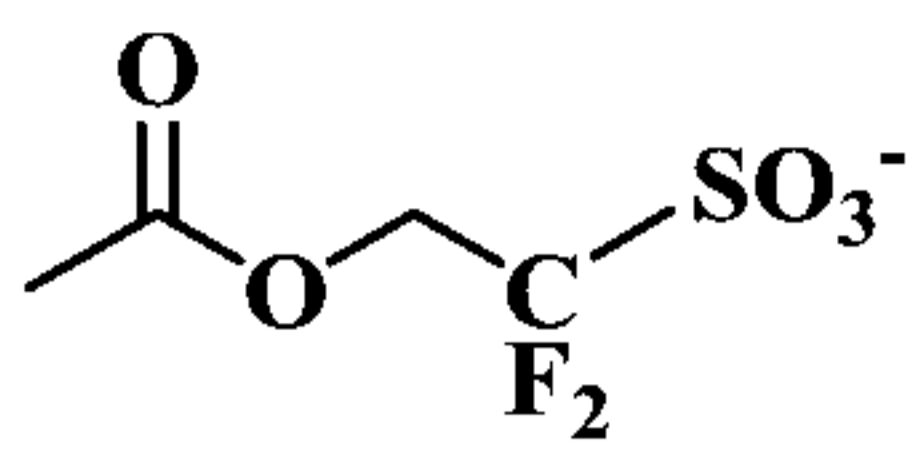
基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基等1價飽和環狀脂肪族烴基；烯丙基、3-環己烯基等1價不飽和脂肪族烴基；苯基、1-萘基、2-萘基等芳基；苄基、二苯基甲基等芳烷基等。又，含有雜原子之1價烴基可列舉：四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲基硫代甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或這些基的一部分碳原子也可經含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果為也可含有羥基、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。

【0108】

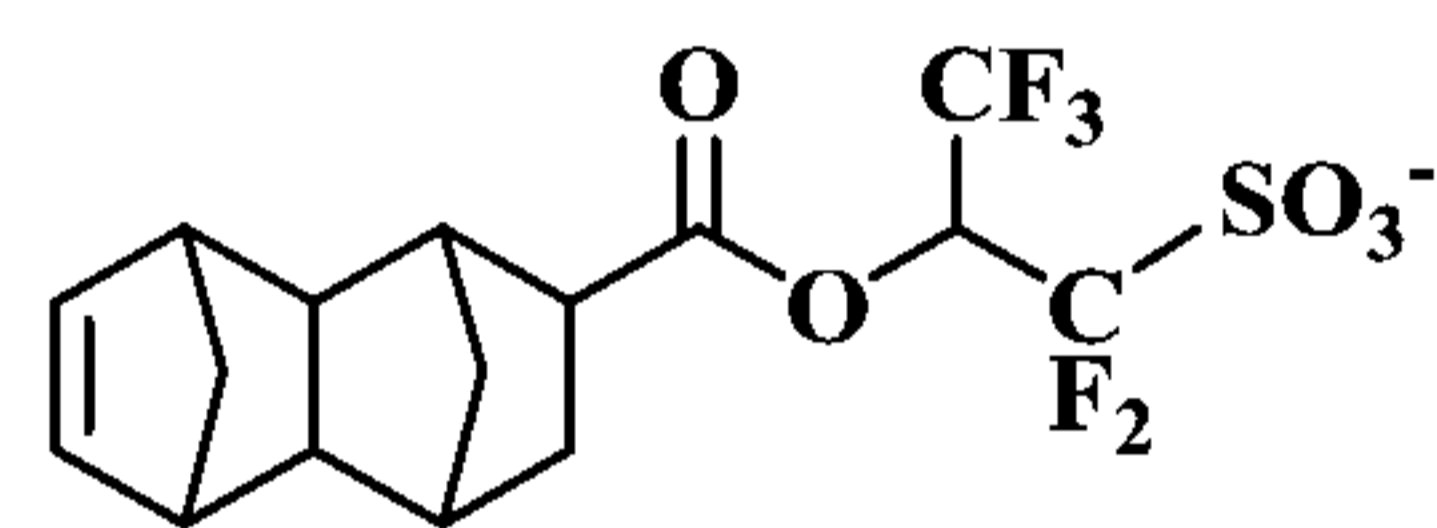
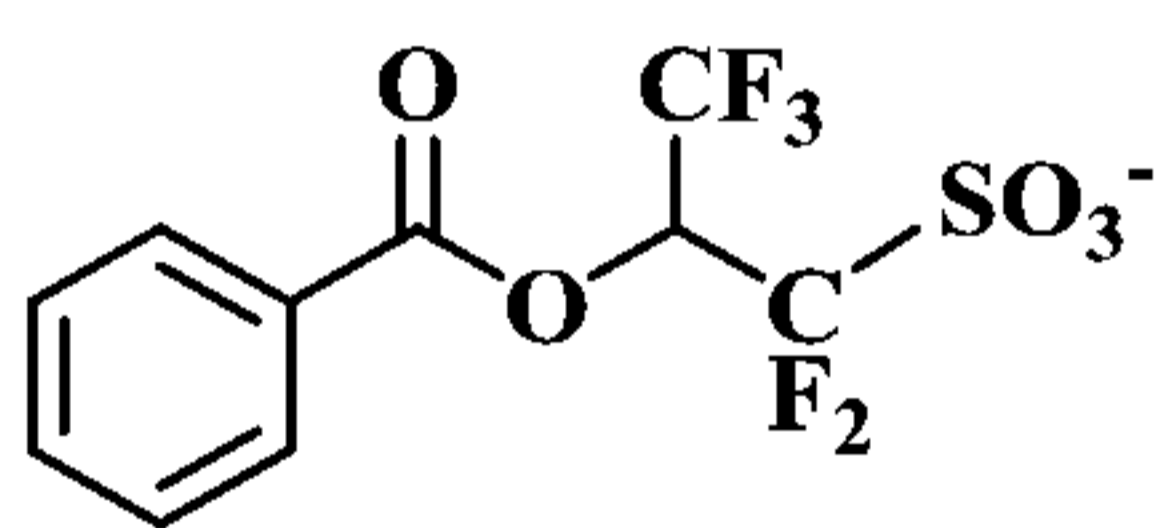
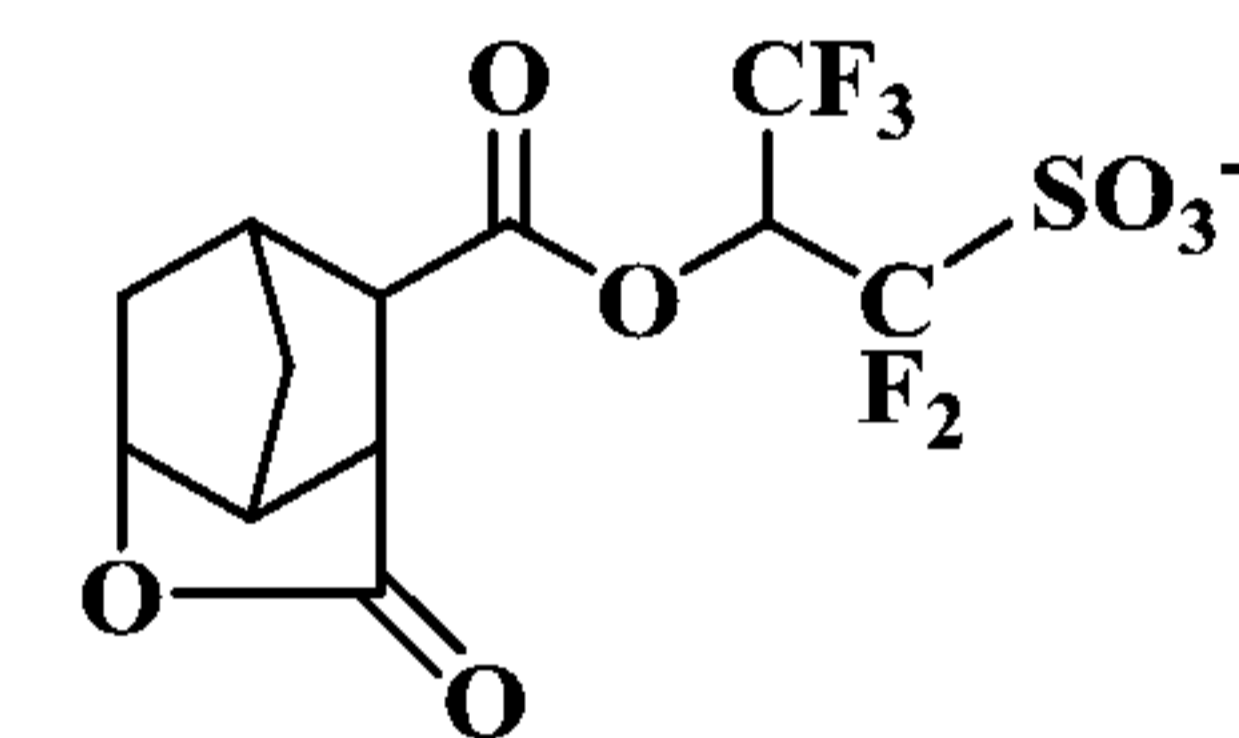
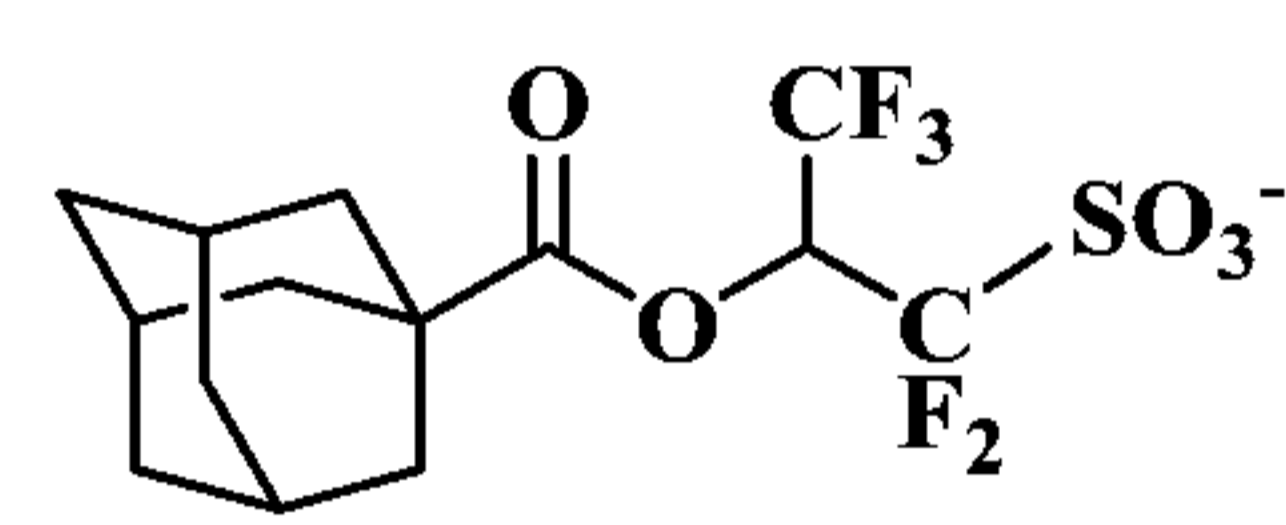
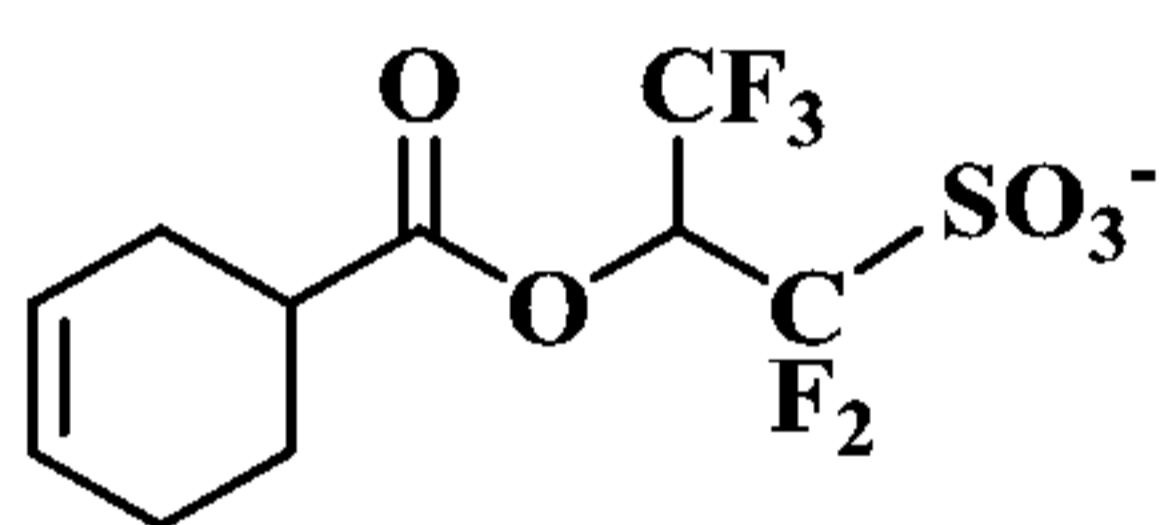
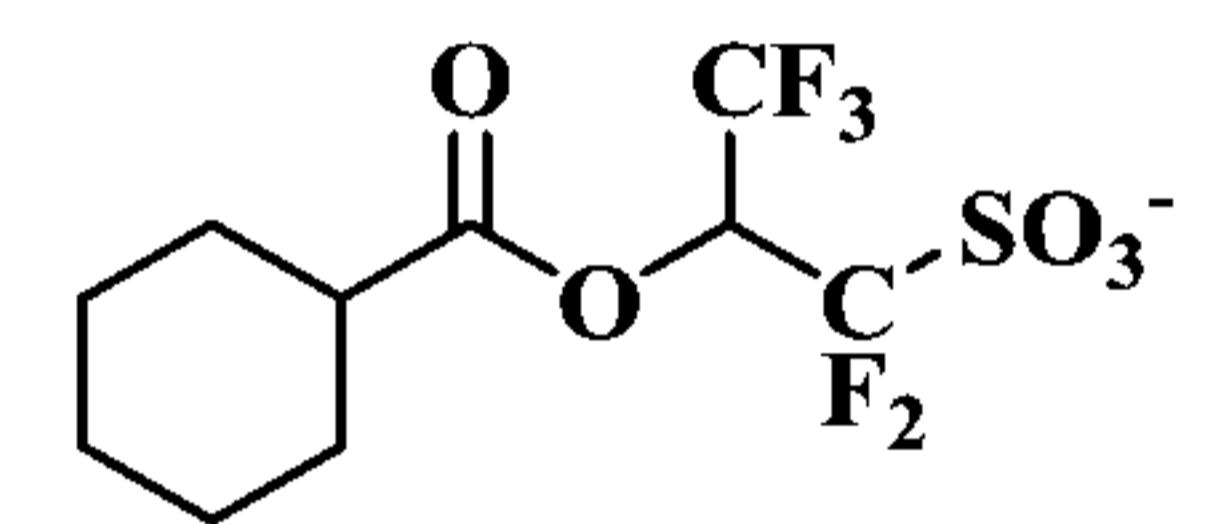
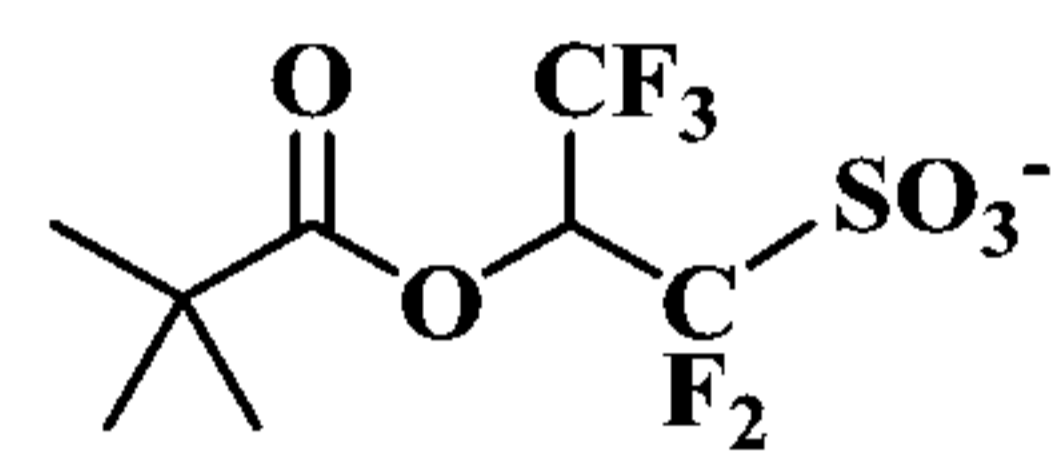
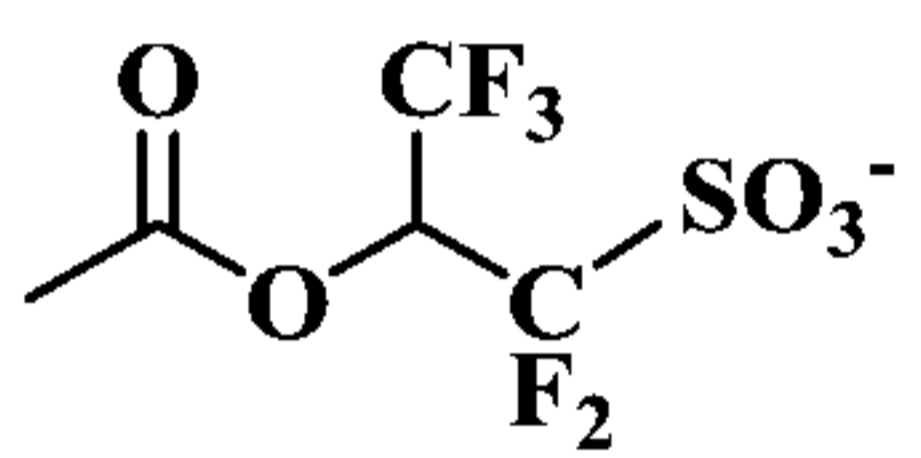
關於含有式(1A')表示之陰離子的銻鹽之合成，詳見於日本特開2007-145797號公報、日本特開2008-106045號公報、日本特開2009-7327號公報、日本特開2009-258695號公報等。又，也可適當地使用日本特開2010-215608號公報、日本特開2012-41320號公報、日本特開2012-106986號公報、日本特開2012-153644號公報等所記載之銻鹽。

【0109】

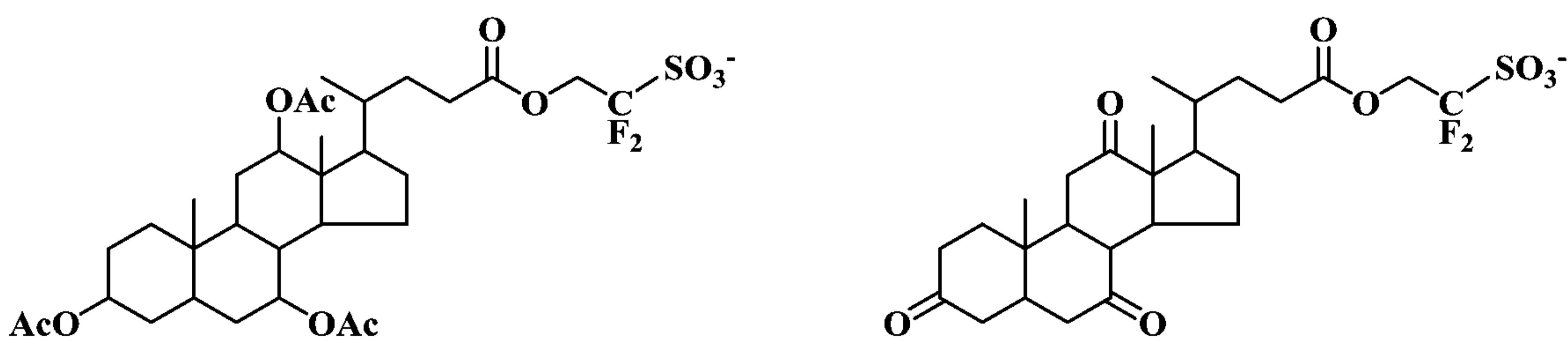
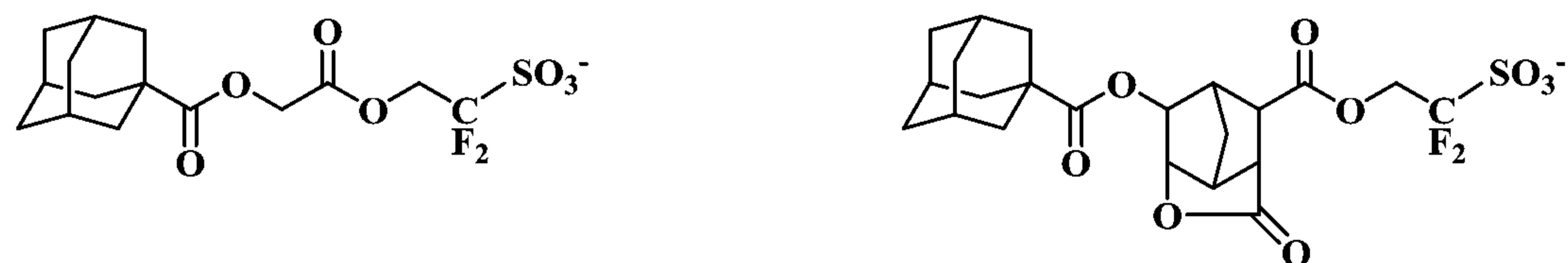
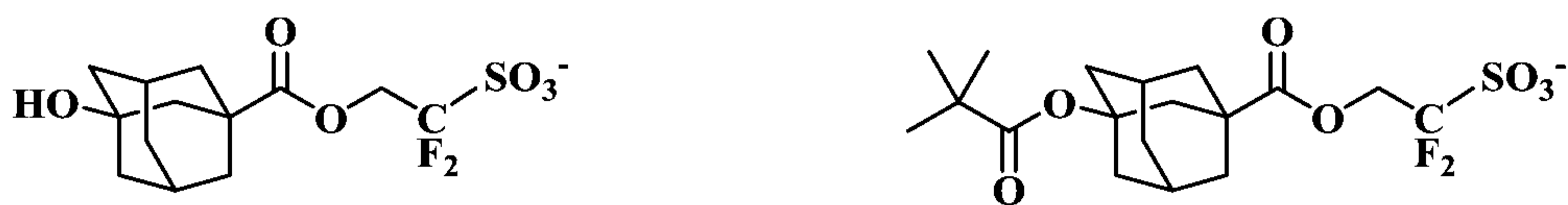
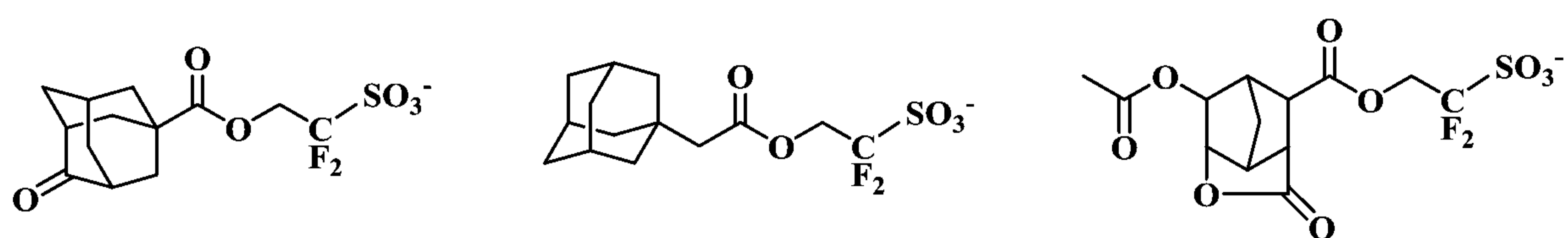
式(1A)表示之陰離子可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中，Ac為乙醯基。



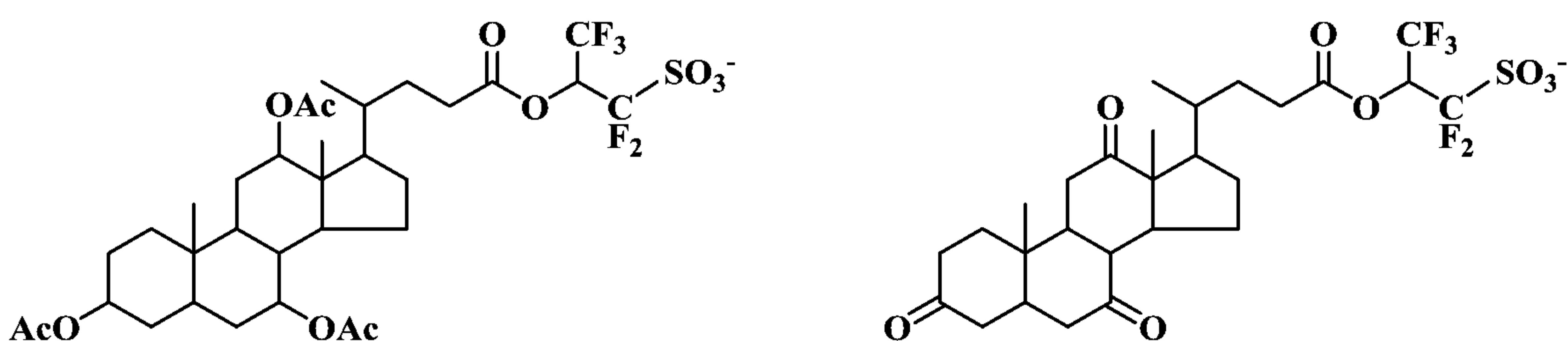
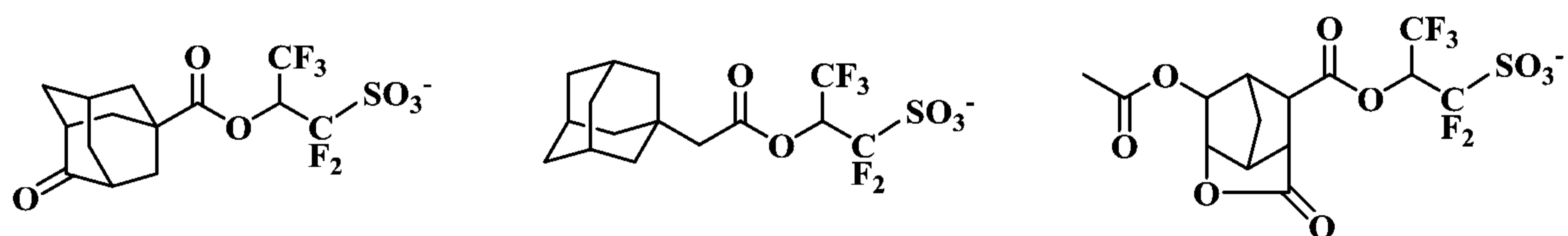
【0110】



【0111】



【0112】



【0113】

式(1B)中， R^{fb1} 及 R^{fb2} 分別獨立地表示氟原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉和前述 R^{107} 之說明中所列舉者同樣者。 R^{fb1} 及 R^{fb2} 宜為氟原子或碳數1~4之直鏈狀氟化烷基。又， R^{fb1} 與 R^{fb2} 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的基(-CF₂-SO₂-N⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時， R^{fb1} 與 R^{fb2} 互相鍵結而得的基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0114】

式(1C)中， R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 分別獨立地為氟原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉和前述 R^{107} 之說明中所列舉者同樣者。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 宜為氟原子或碳數1~4之直鏈狀氟化烷基。又， R^{fc1} 與 R^{fc2} 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的基(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時， R^{fc1} 與 R^{fc2} 互相鍵結而得的基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0115】

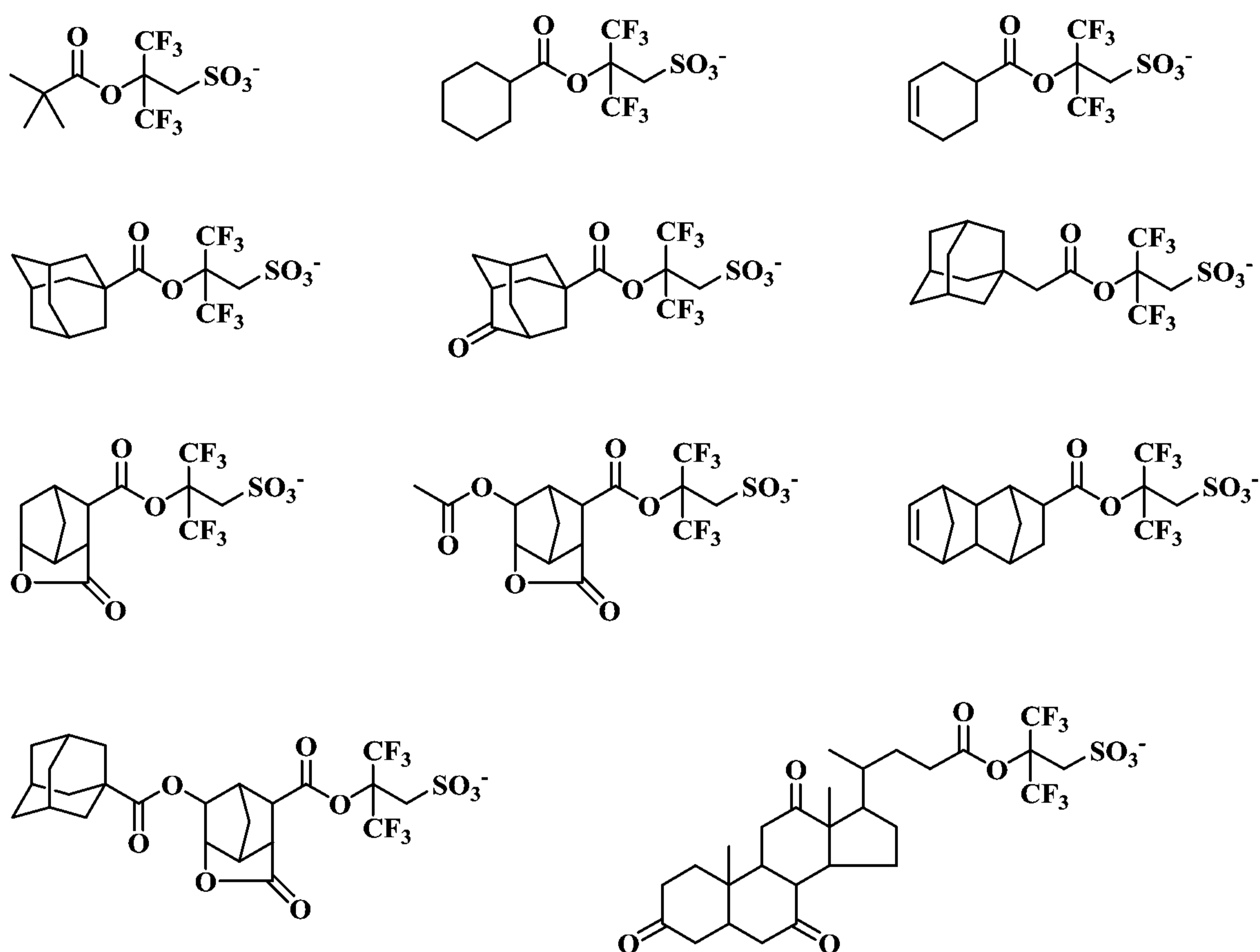
式(1D)中， R^{fd} 為也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉和前述 R^{107} 之說明中所列舉者同樣者。

【0116】

關於含有式(1D)表示之陰離子的銻鹽之合成，詳見於日本特開2010-215608號公報及日本特開2014-133723號公報。

【0117】

式(1D)表示之陰離子可列舉如下所示者，但不限於它們。

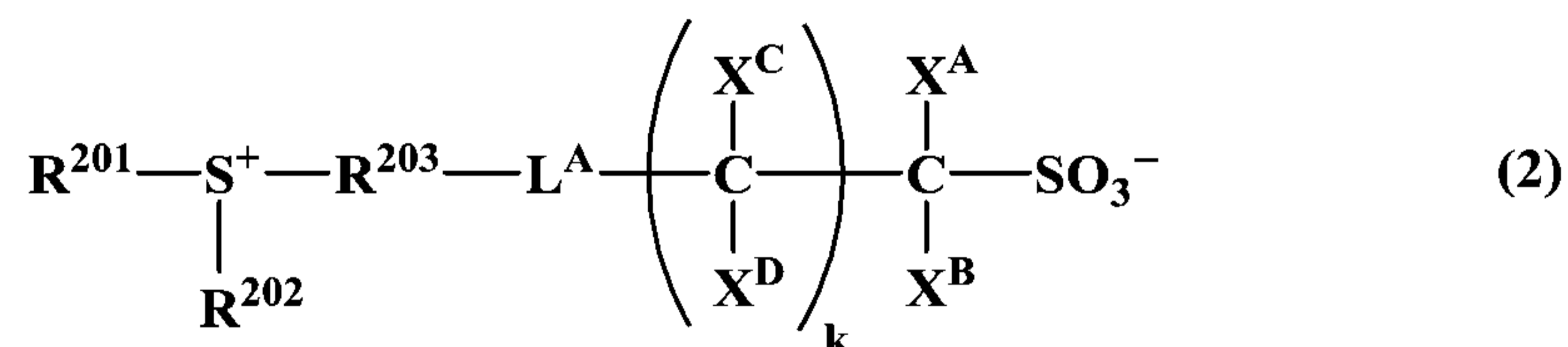


【0118】

另外，含有式(1D)表示之陰離子的光酸產生劑中，雖然磺基之 α 位不具有氟，但由於 β 位具有2個三氟甲基，造成其具有足以裂解光阻聚合物中之酸不穩定基的酸度。因此，可使用作為光酸產生劑。

【0119】

此外，也可適當地使用下式(2)表示者作為光酸產生劑。



【0120】

式(2)中， R^{201} 及 R^{202} 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~30之1價烴基。 R^{203} 為也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個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。 L^A 為單鍵、醚鍵、或也可

含有雜原子之碳數1~20之2價烴基。 X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。惟， X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 中之至少1個為氟原子或三氟甲基。 k 為0~3之整數。

【0121】

前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、三級戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、2-乙基己基等直鏈狀或分支狀之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基等1價飽和環狀烴基；苯基、萘基、蒽基等芳基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，且這些基的一部分碳原子也可經含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果為也可含有羥基、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。

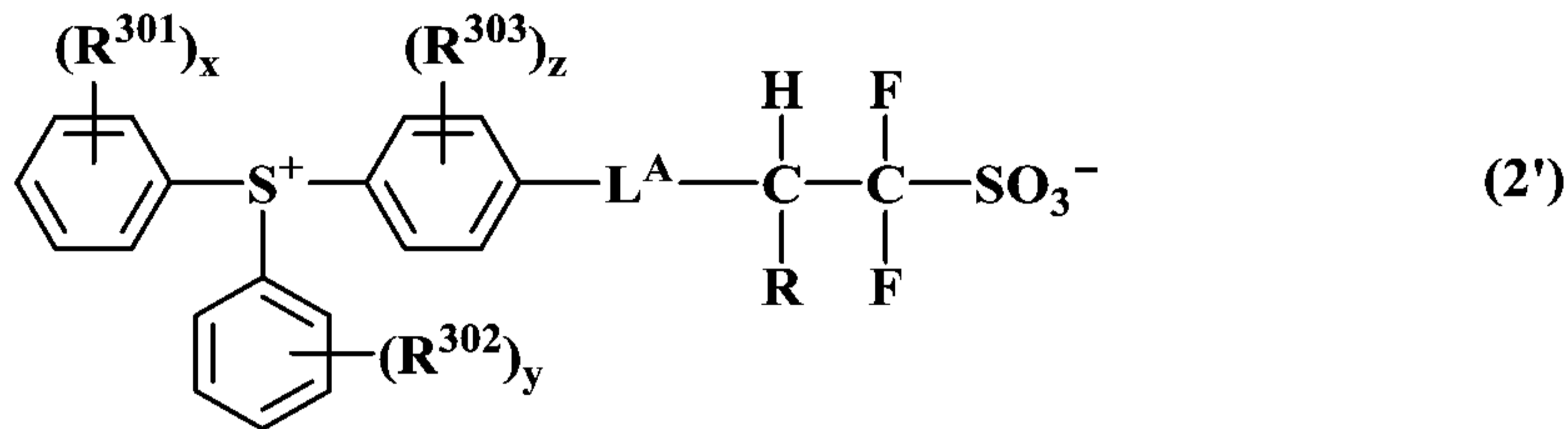
【0122】

前述2價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀或分支狀之烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等2價飽和環狀烴基；伸苯基、伸萘基等2價不飽和環狀烴基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、三級丁基等烷基，且這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，且這些基的一部

分碳原子也可經含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果為也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子。

【0123】

式(2)表示之光酸產生劑宜為下式(2')表示者。

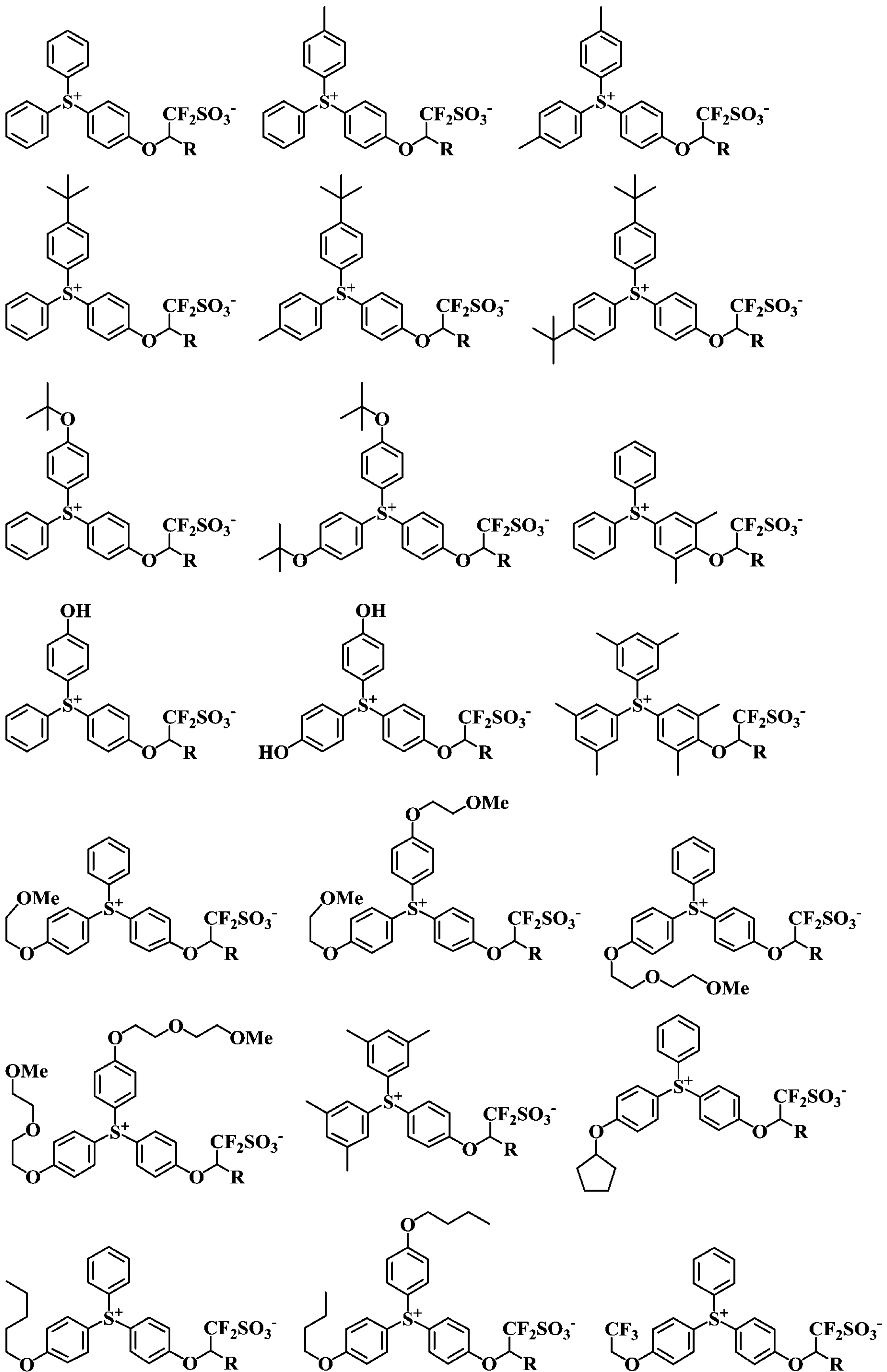


【0124】

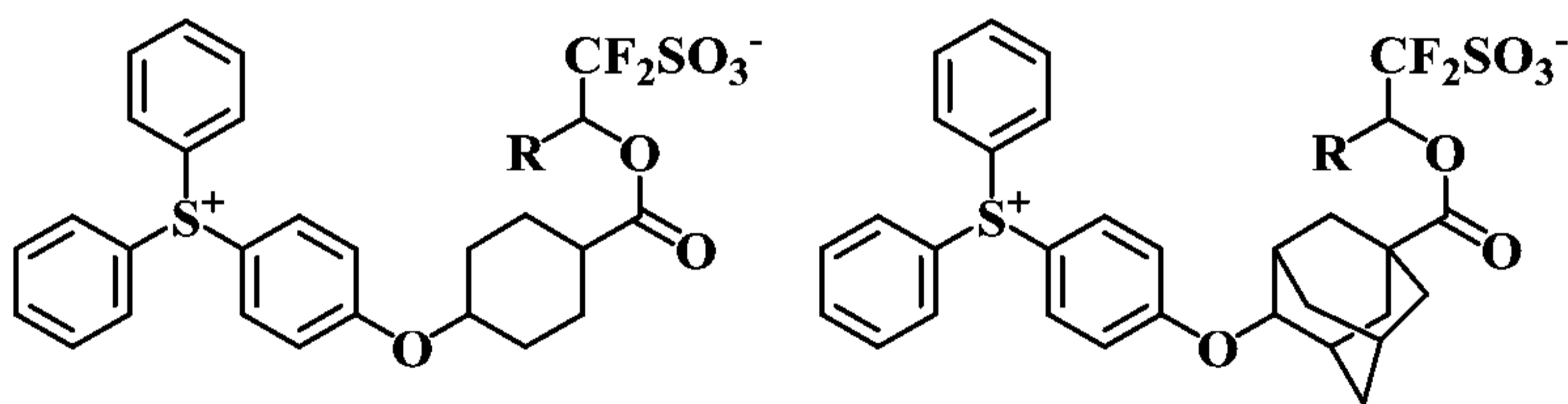
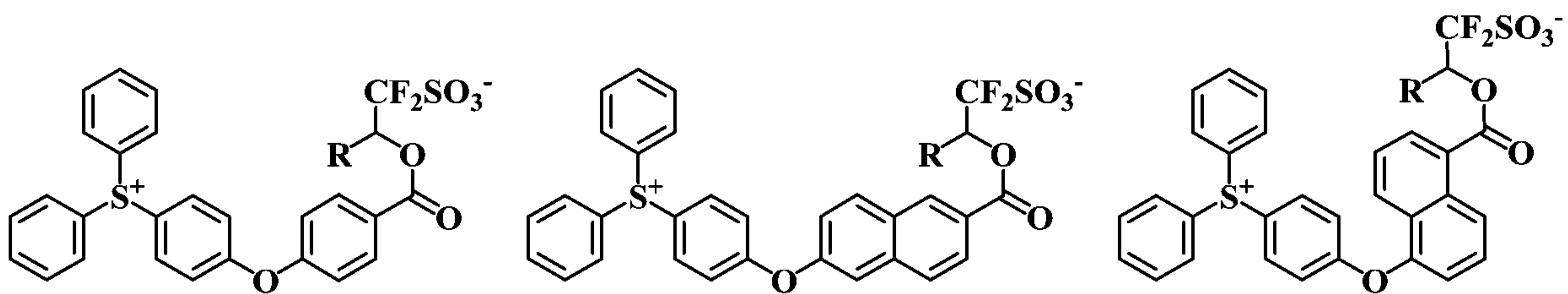
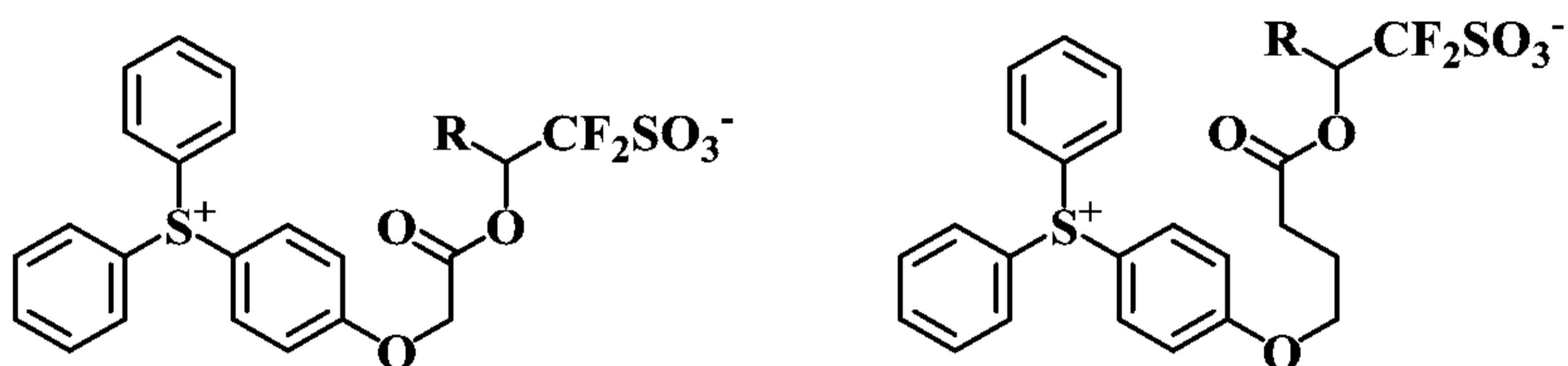
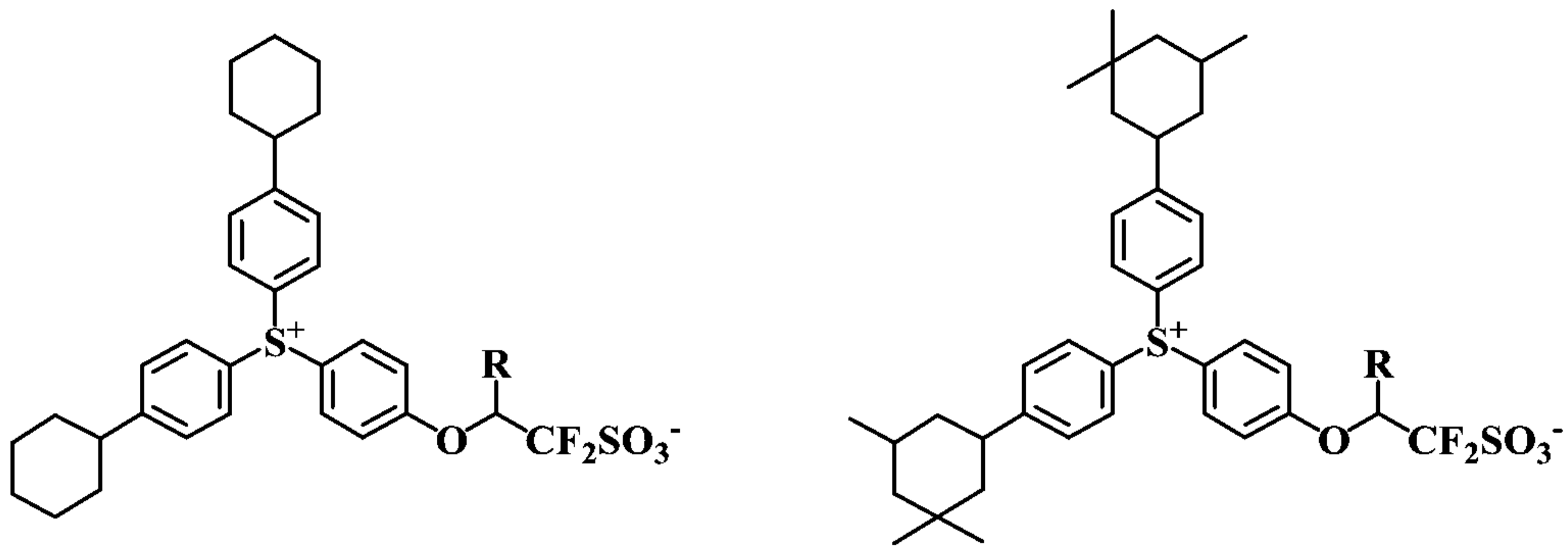
式(2')中， L^A 係同前述。 R 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{301} 、 R^{302} 及 R^{303} 分別獨立地為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基。前述1價烴基為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者均可，就其具體例而言，可列舉和前述 R^{107} 之說明中所列舉者同樣者。 x 及 y 分別獨立地為0~5之整數， z 為0~4之整數。

【0125】

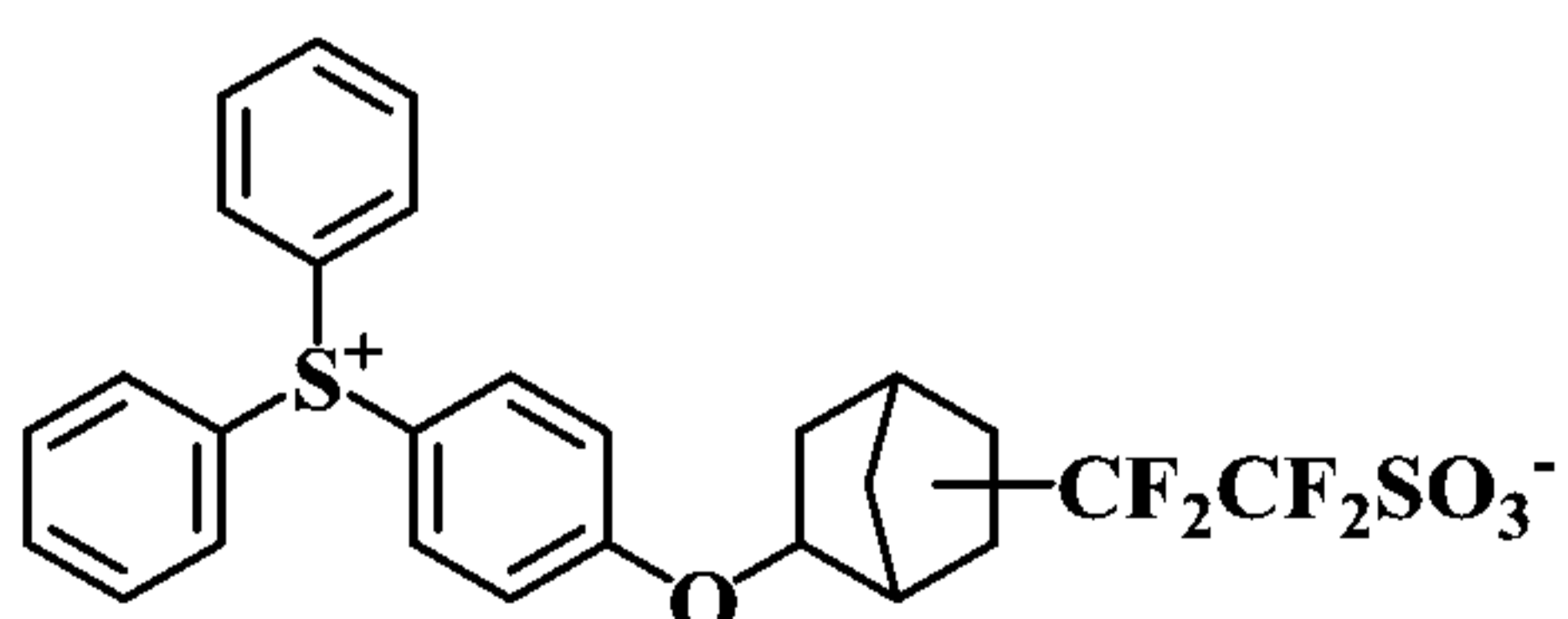
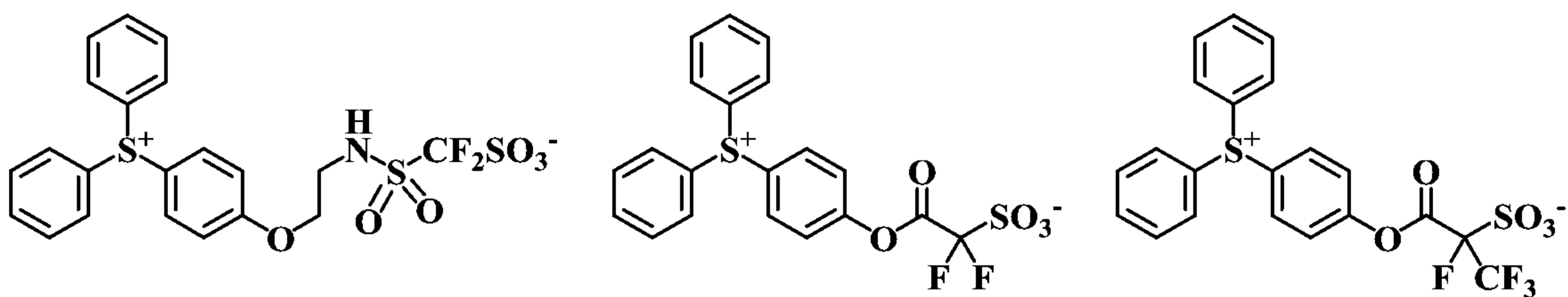
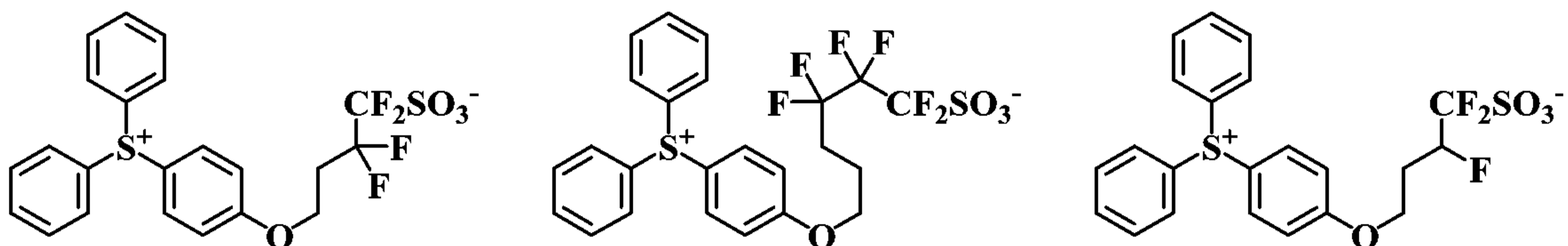
式(2)表示之光酸產生劑可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中， R 係同前述， Me 為甲基。



【0126】



【0127】

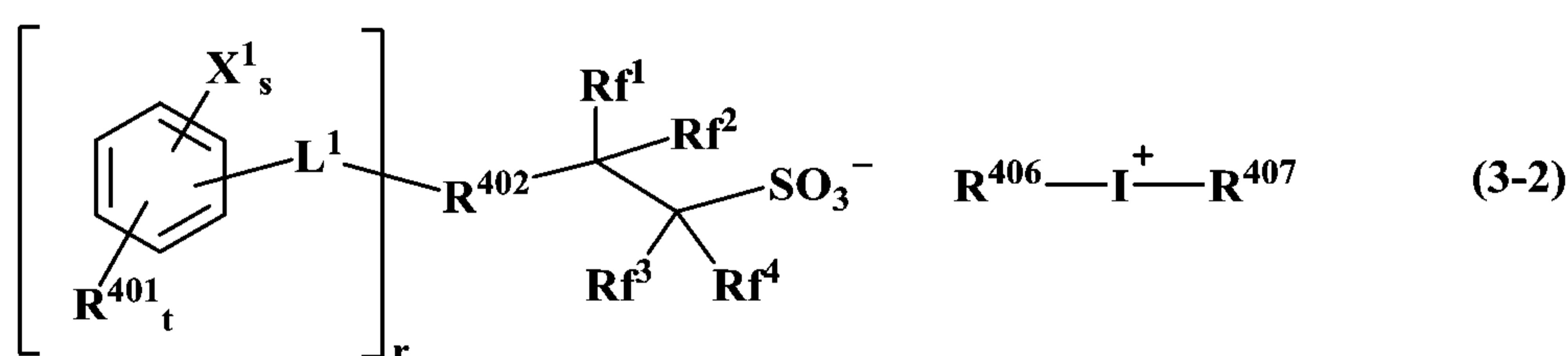
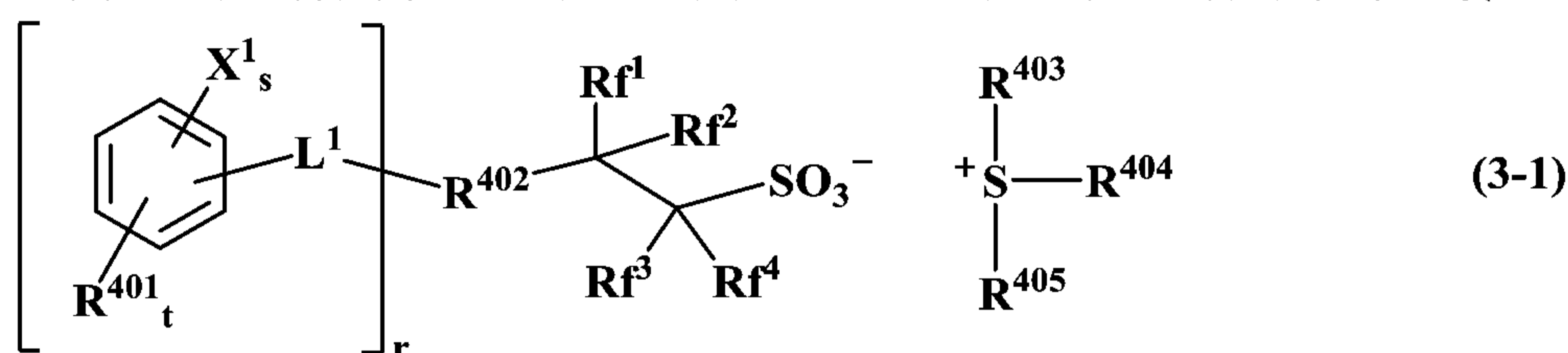


【0128】

前述光酸產生劑之中，含有式(1A')或(1D)表示之陰離子者，其酸擴散小，且溶解到光阻溶劑中之溶解性亦優良，特別理想。又，含有式(2')表示之陰離子者，其酸擴散極小，尤其理想。

【0129】

此外，就前述光酸產生劑而言，也可使用具有含有經碘原子或溴原子取代之芳香環的陰離子之銻鹽或鏷鹽。如此的鹽可列舉下式(3-1)或(3-2)表示者。



【0130】

式(3-1)及(3-2)中， X^1 為碘原子或溴原子， s 為2以上時，可互為相同也可相異。

【0131】

L^1 為單鍵、醚鍵或酯鍵、或也可含有醚鍵或酯鍵之碳數1~6之烷二基。前述烷二基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者均可。

【0132】

R^{401} 為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或也可含有氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數1~10之烷氧基之碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數2~20之烷氧基羰基、碳數2~20之醯氧基或碳數1~20之烷基磺醯基氧基、或 $-\text{NR}^{401A}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{401B}$ 或 $-\text{NR}^{401A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{401B}$ 。 R^{401A} 為氫原子、或也

可含有鹵素原子、羥基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯基或碳數2~6之醯氧基之碳數1~6之烷基， R^{401B} 為碳數1~16之烷基、碳數2~16之烯基或碳數6~12之芳基，且也可含有鹵素原子、羥基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯基或碳數2~6之醯氧基。前述烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者均可。t為2以上時，各 R^{401} 可互為相同也可相異。

【0133】

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

【0134】

R^{402} 在r為1時係單鍵或碳數1~20之2價連結基，在r為2或3時係碳數1~20之3價或4價連結基，且該連結基也可含有氧原子、硫原子或氮原子。

【0135】

$Rf^1 \sim Rf^4$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，惟，它們之中至少1個為氟原子或三氟甲基。又， Rf^1 與 Rf^2 也可合併形成羰基。 Rf^3 及 Rf^4 均為氟原子特佳。

【0136】

R^{403} 、 R^{404} 、 R^{405} 、 R^{406} 及 R^{407} 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之1價羥基。又， R^{403} 、 R^{404} 及 R^{405} 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環。前述1價羥基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，就其具體例而言，可列舉碳數1~12之烷基、碳數2~12之烯基、碳數2~12之炔基、碳數6~20之芳基、碳數7~12之芳烷基等。又，這些基的一部分或全部氫原子也可取代為羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、砒基或含有銻鹽之基，且這些基的一部分碳原子也可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

【0137】

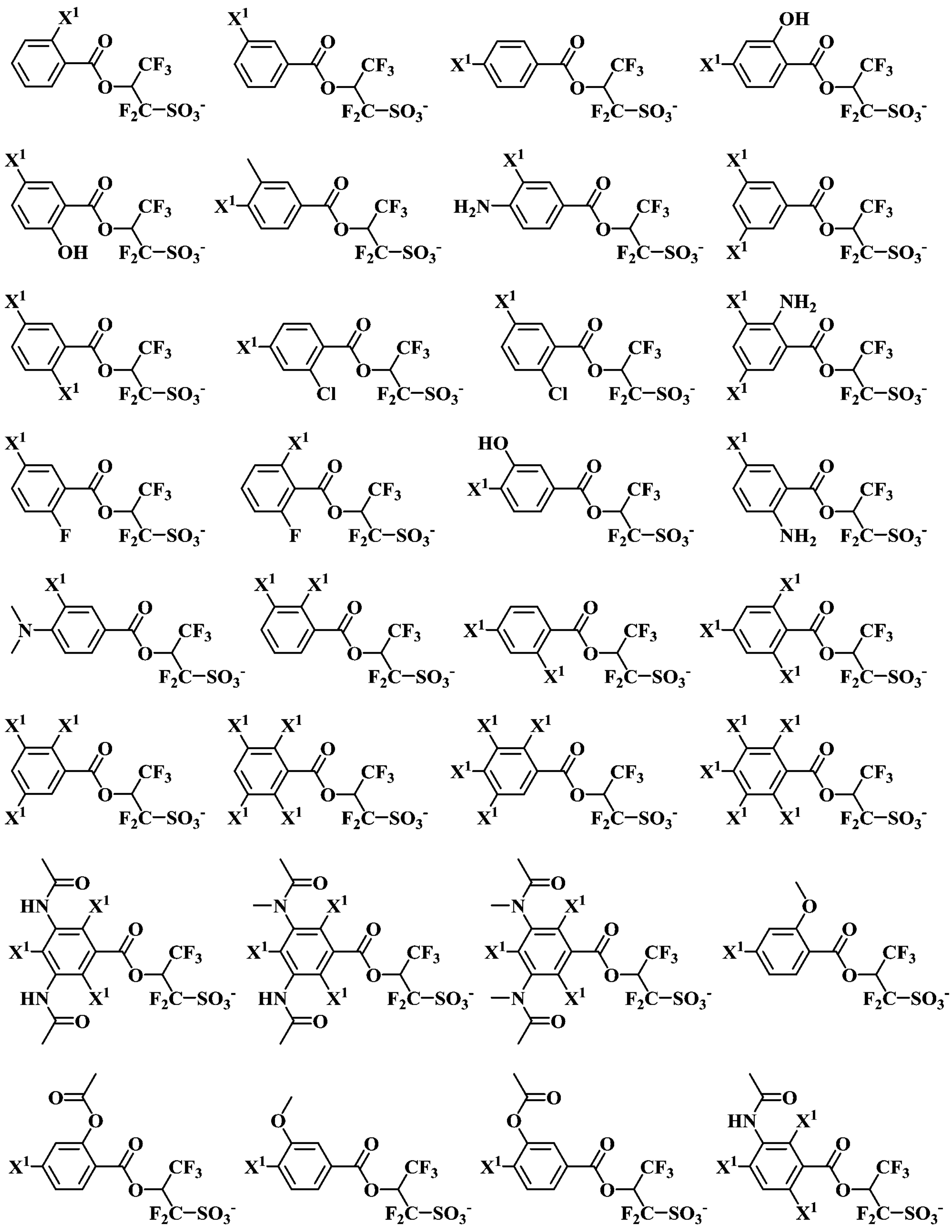
r 為符合 $1 \leq r \leq 3$ 之整數。 s 及 t 為符合 $1 \leq s \leq 5$ 、 $0 \leq t \leq 3$ 及 $1 \leq s+t \leq 5$ 之整數。
 s 宜為符合 $1 \leq s \leq 3$ 之整數，為2或3更佳。 t 宜為符合 $0 \leq t \leq 2$ 之整數。

【0138】

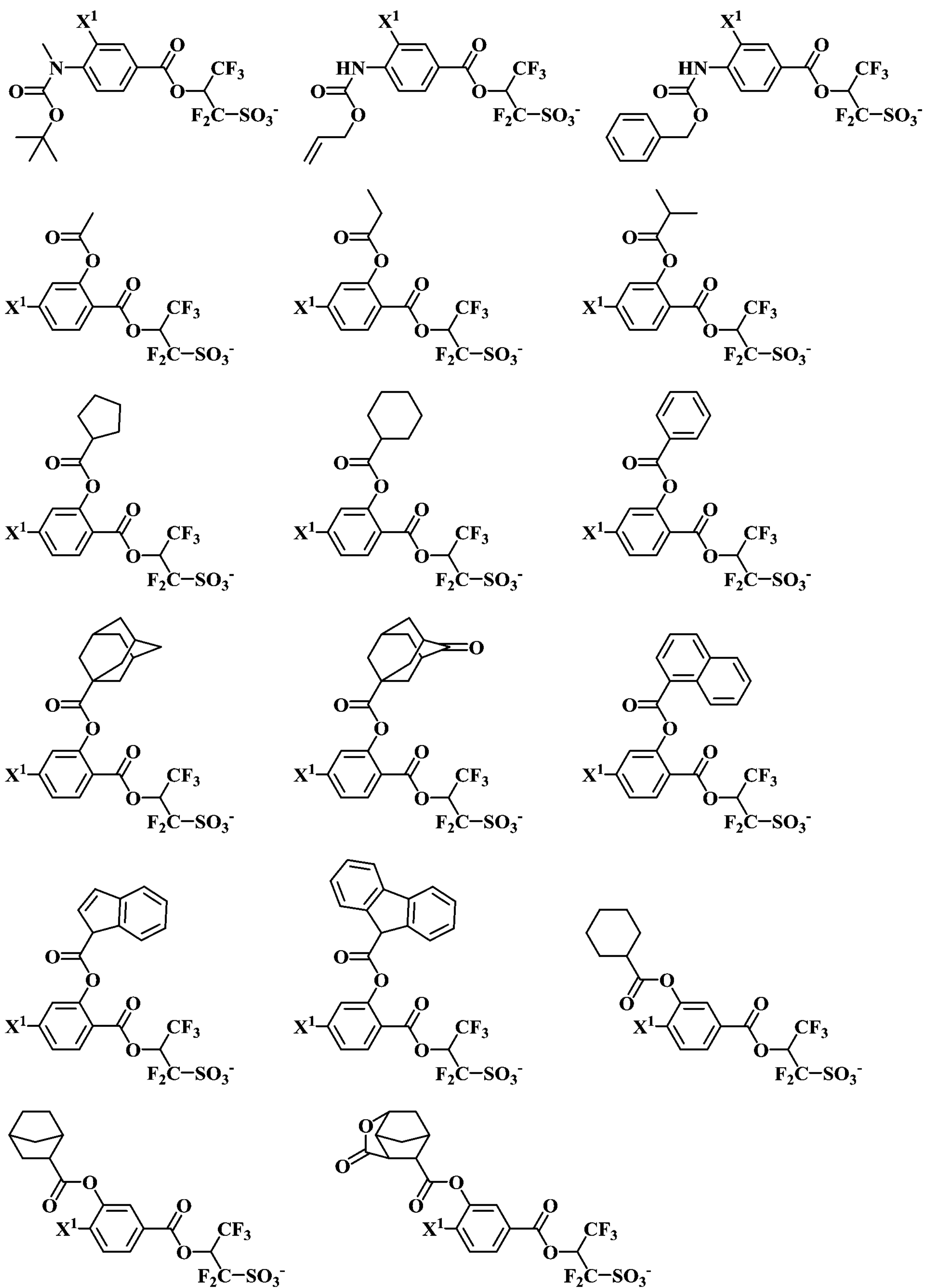
式(3-1)表示之銻鹽的陽離子可列舉和前述式(1-1)表示之銻鹽的陽離子所述者同樣者。又，式(3-2)表示之銻鹽的陽離子可列舉和前述式(1-2)表示之銻鹽的陽離子所述者同樣者。

【0139】

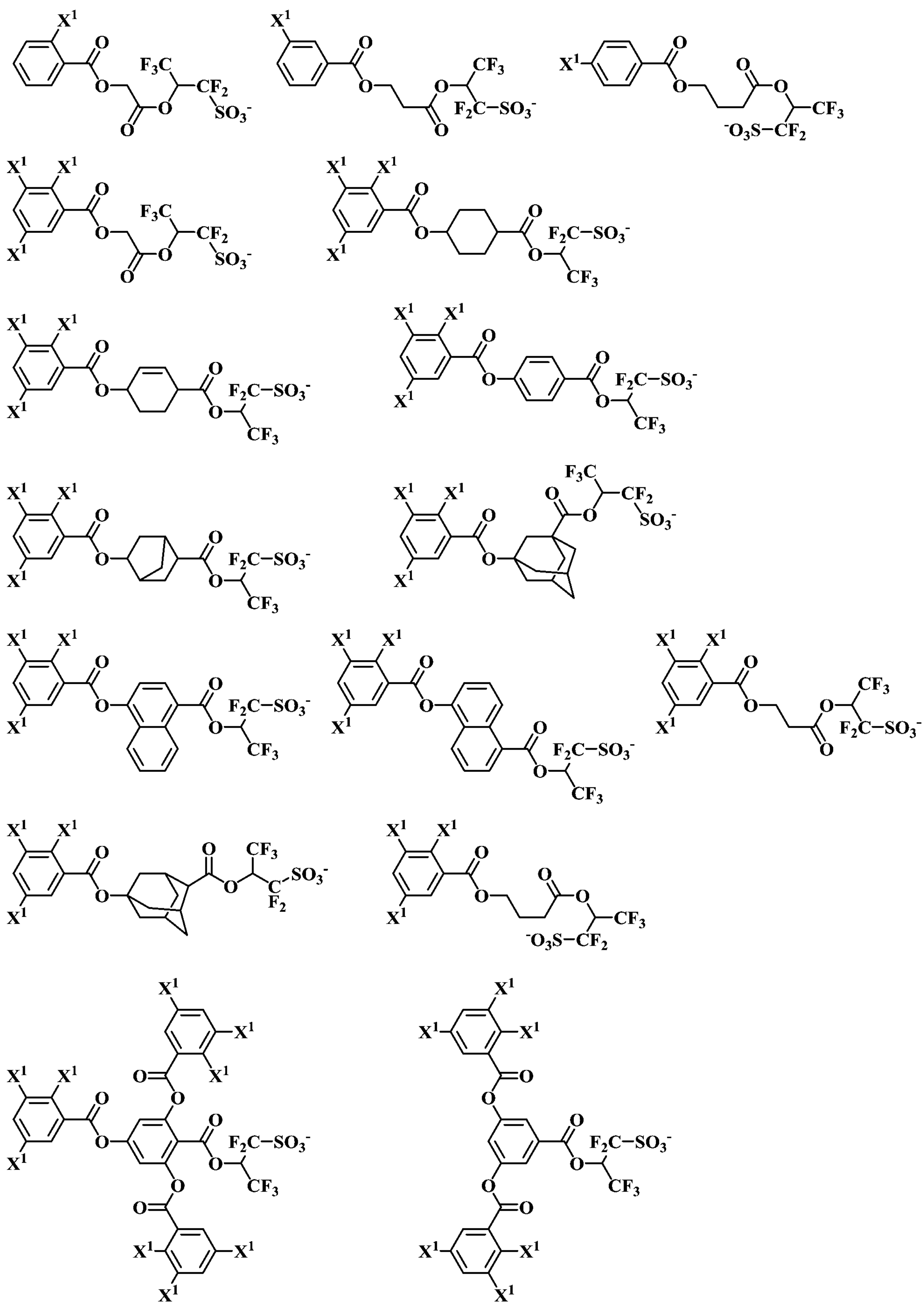
式(3-1)或(3-2)表示之銻鹽的陰離子可列舉如下所示者，但不限於它們。另外，下式中， X^1 係同前述。



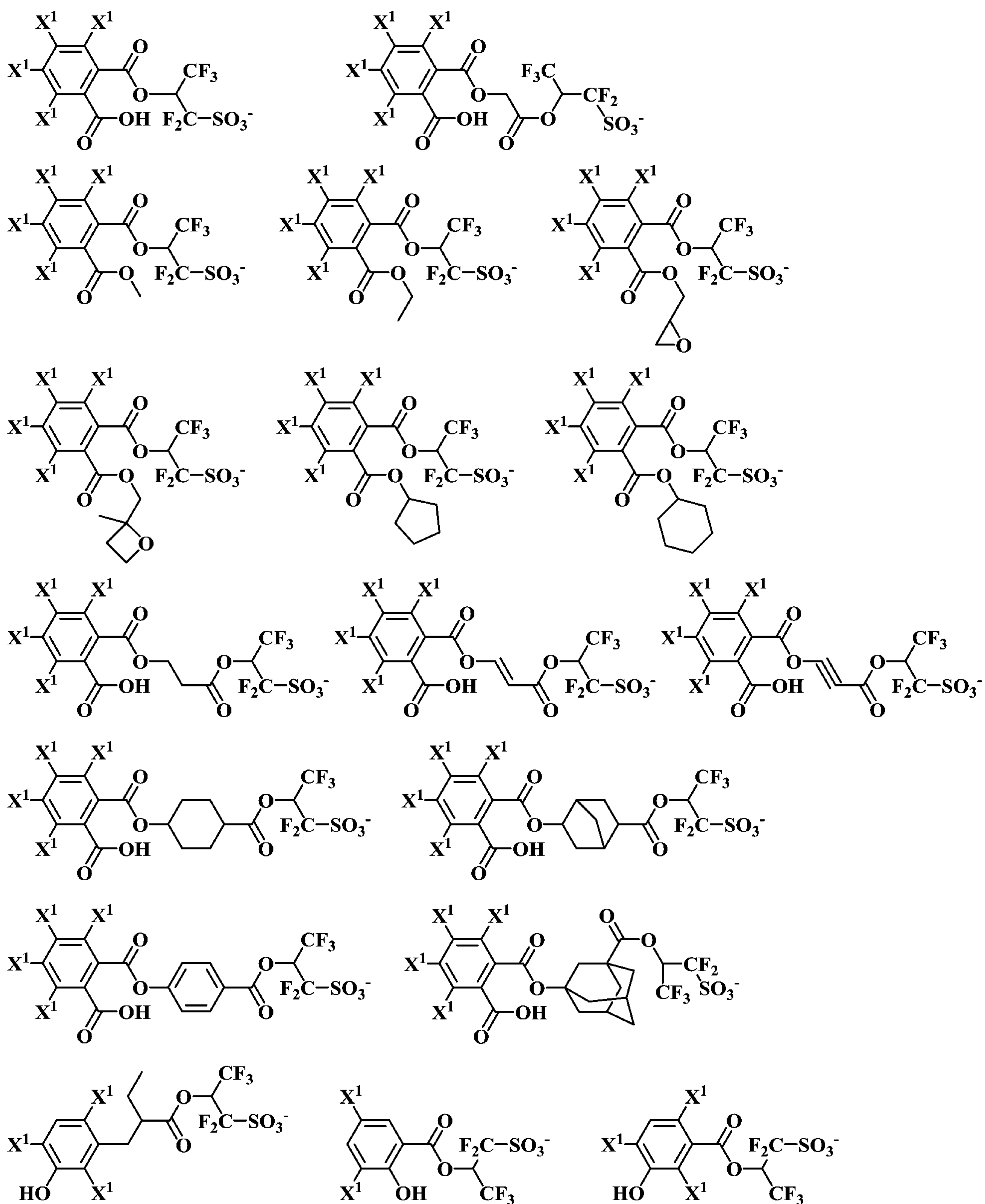
【0140】



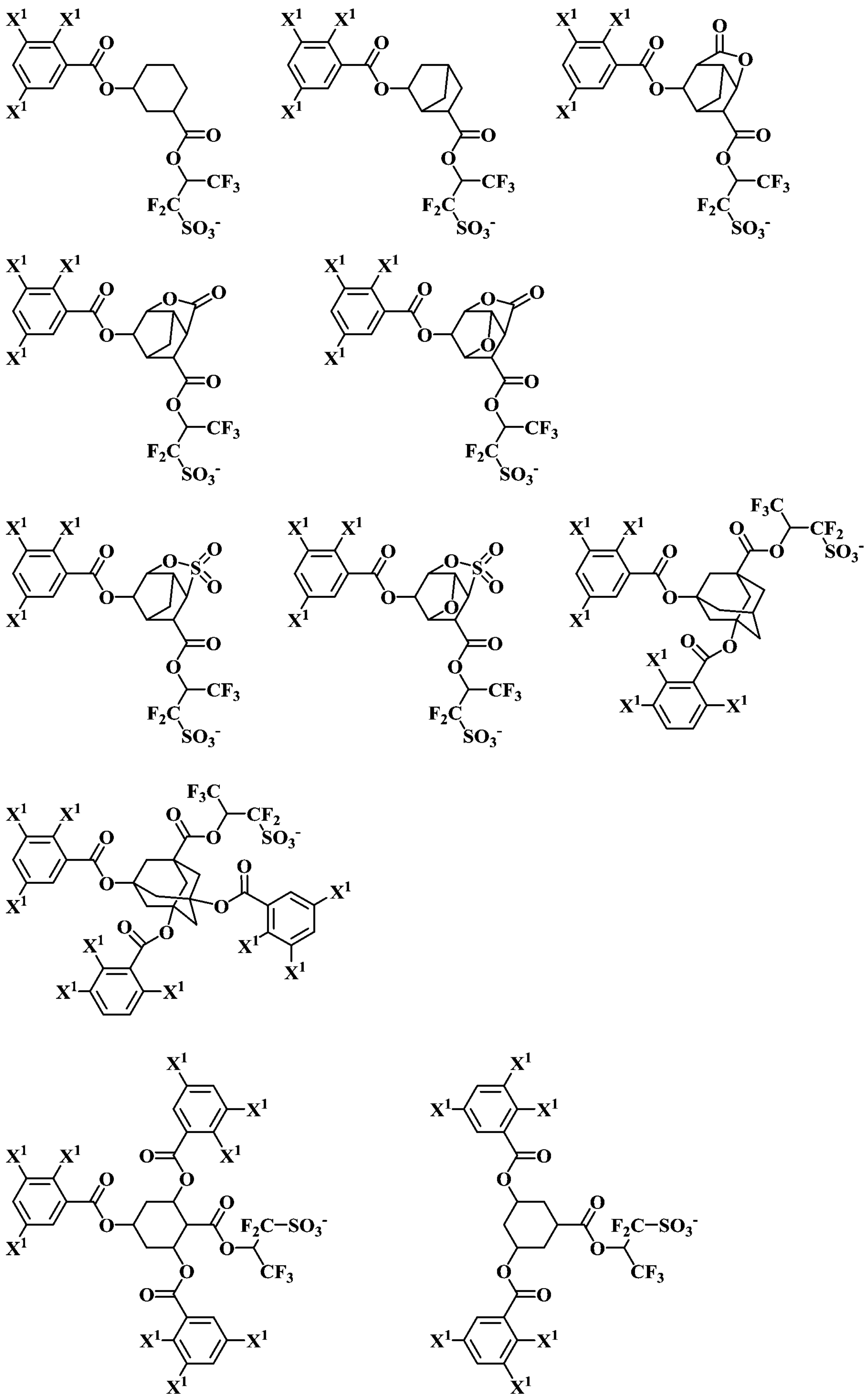
【0141】



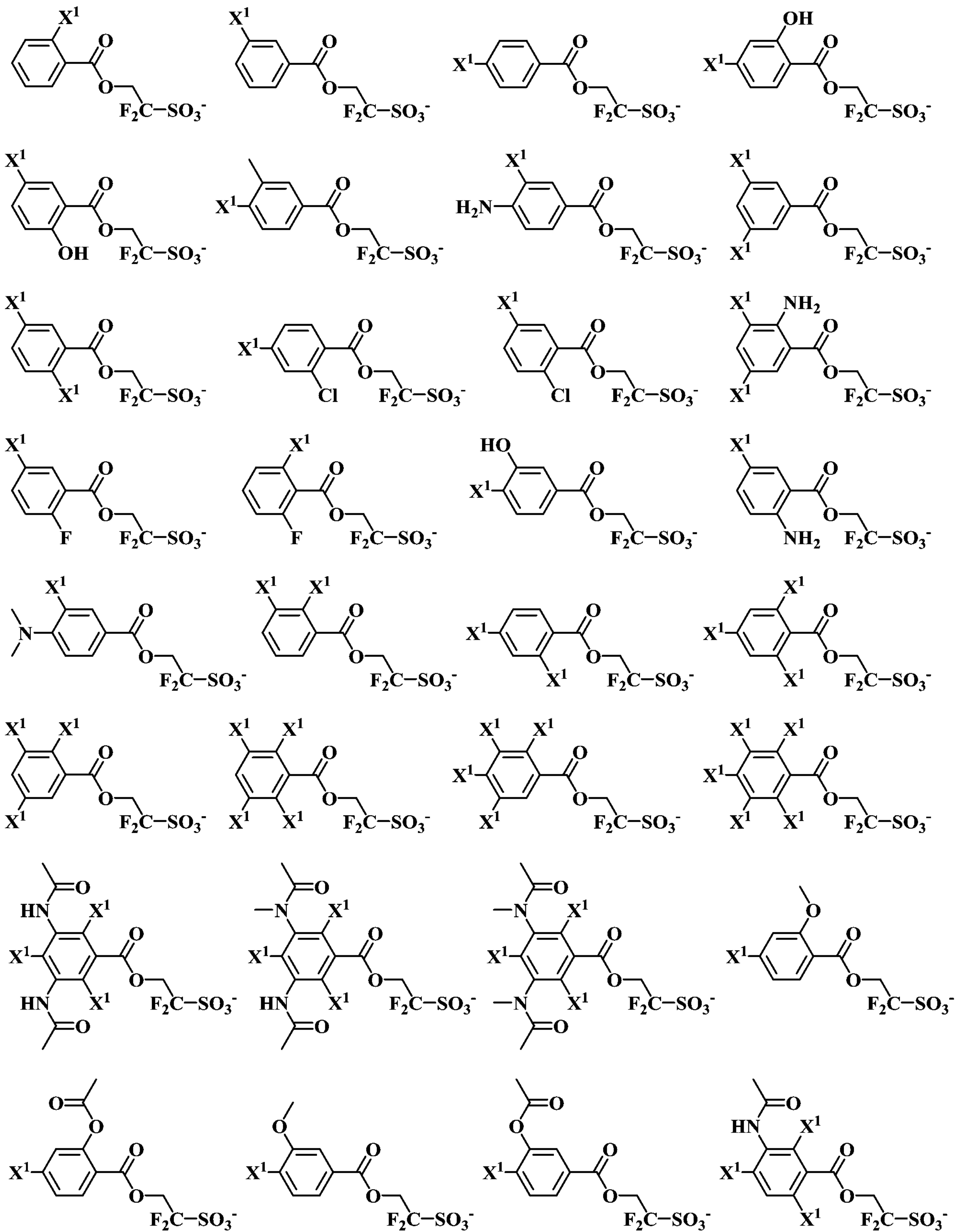
【0142】



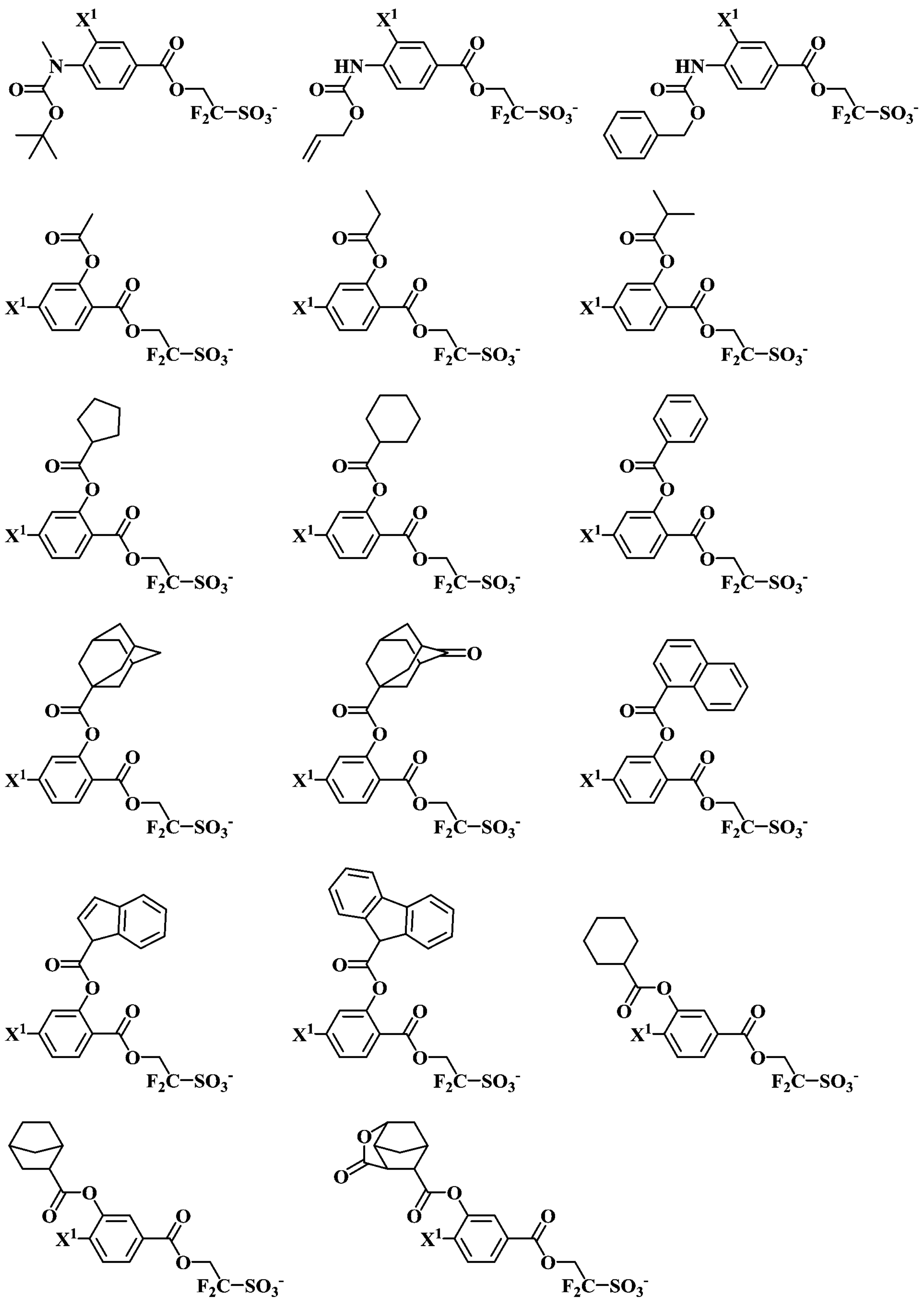
【0143】



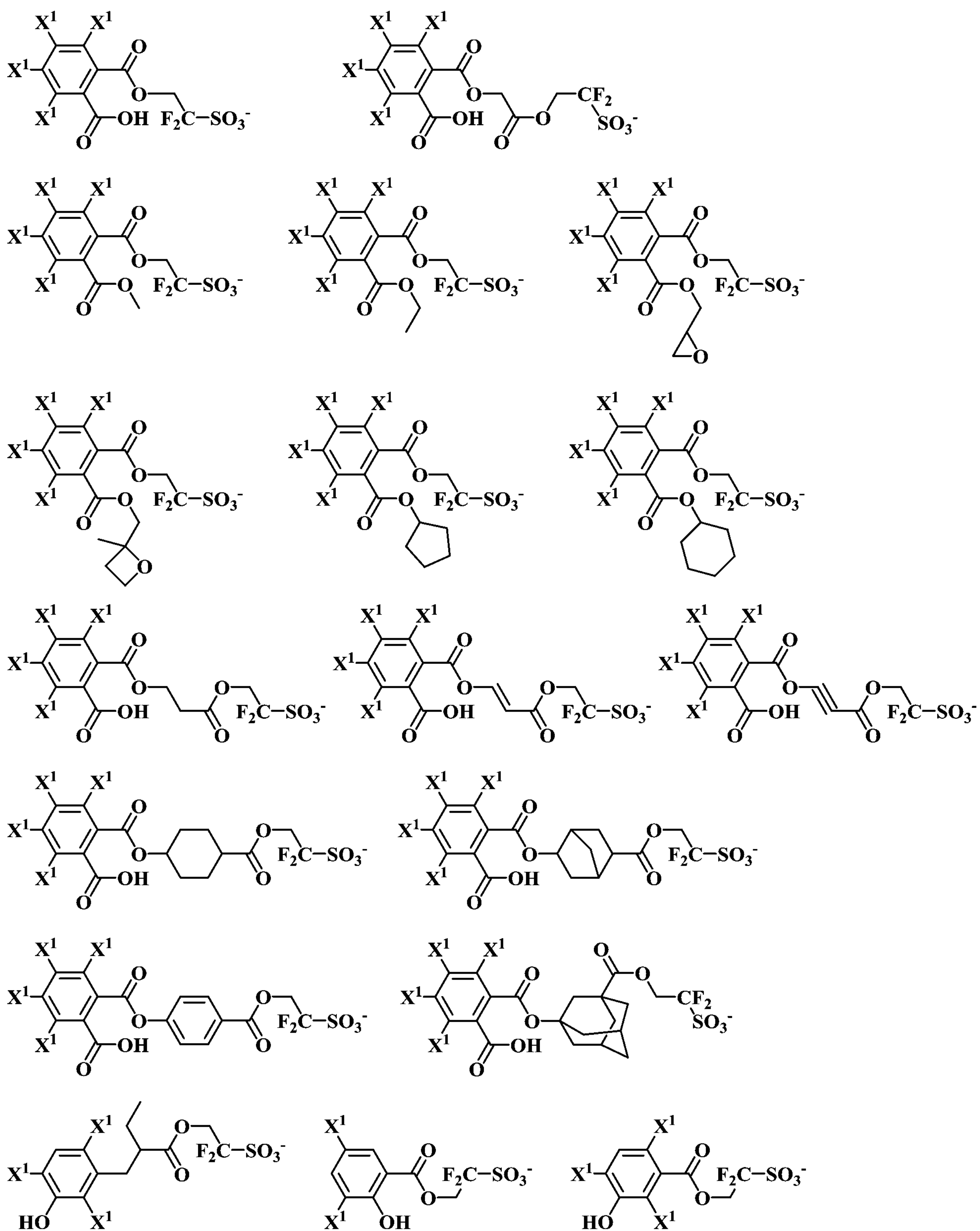
【0144】



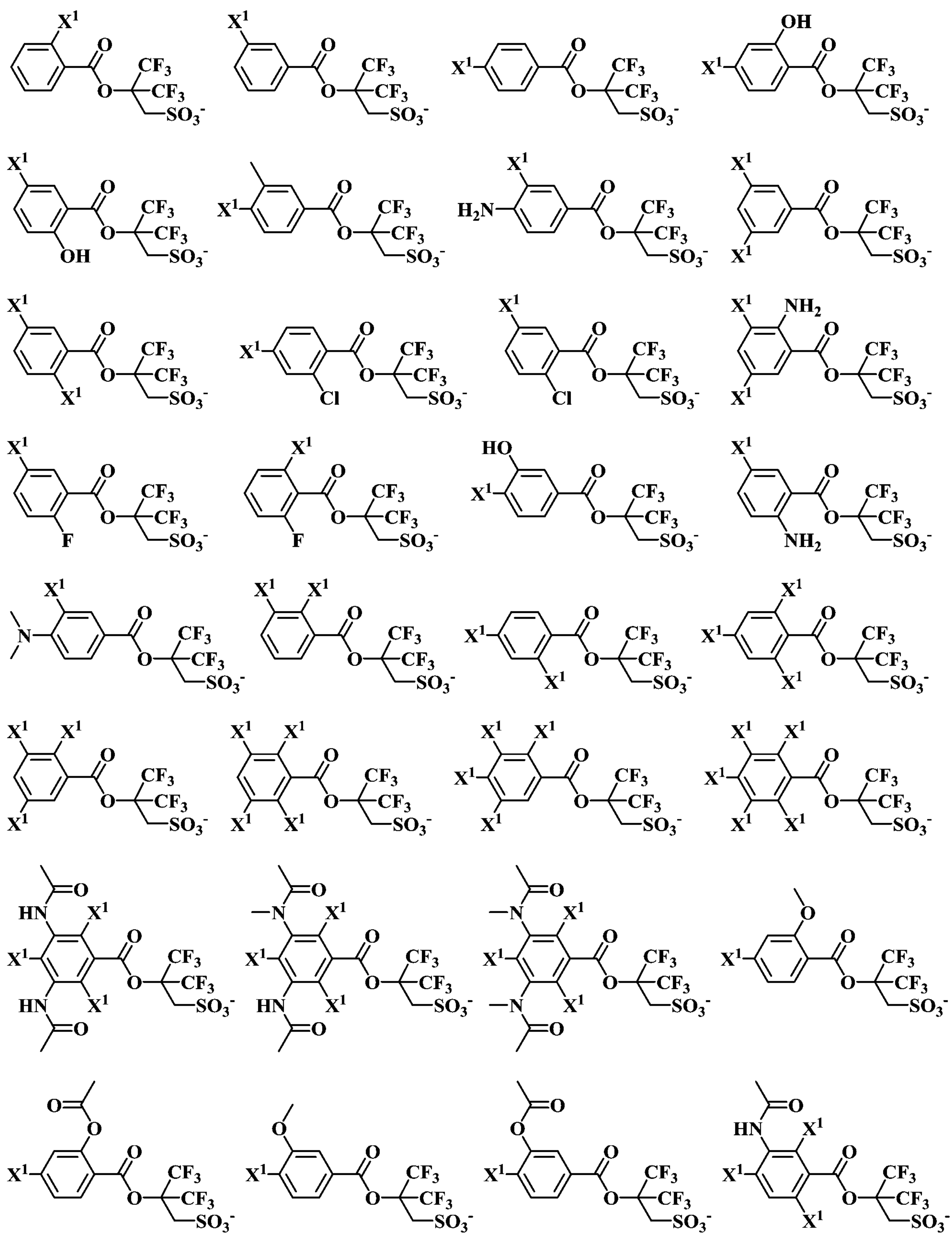
【0145】



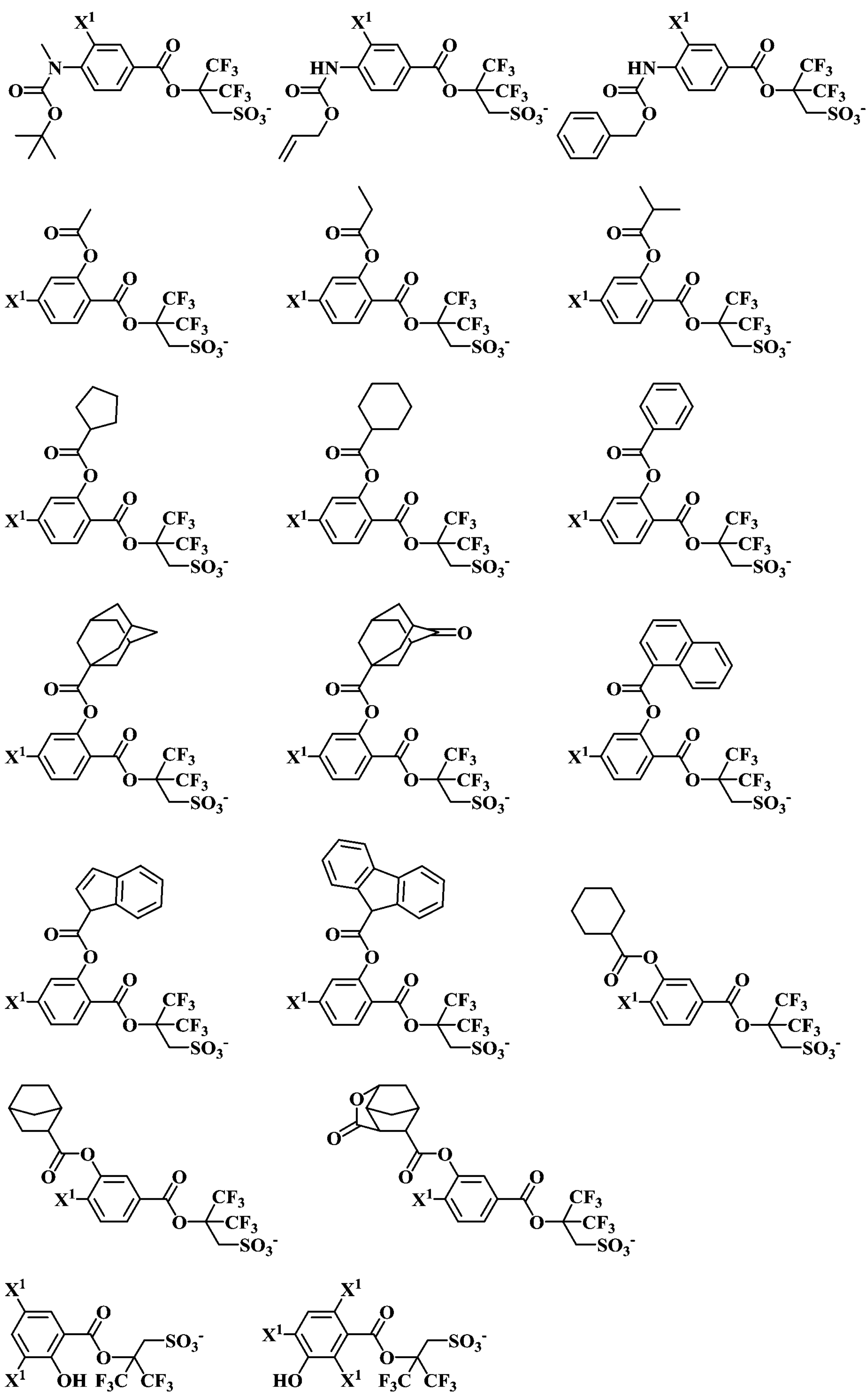
【0146】



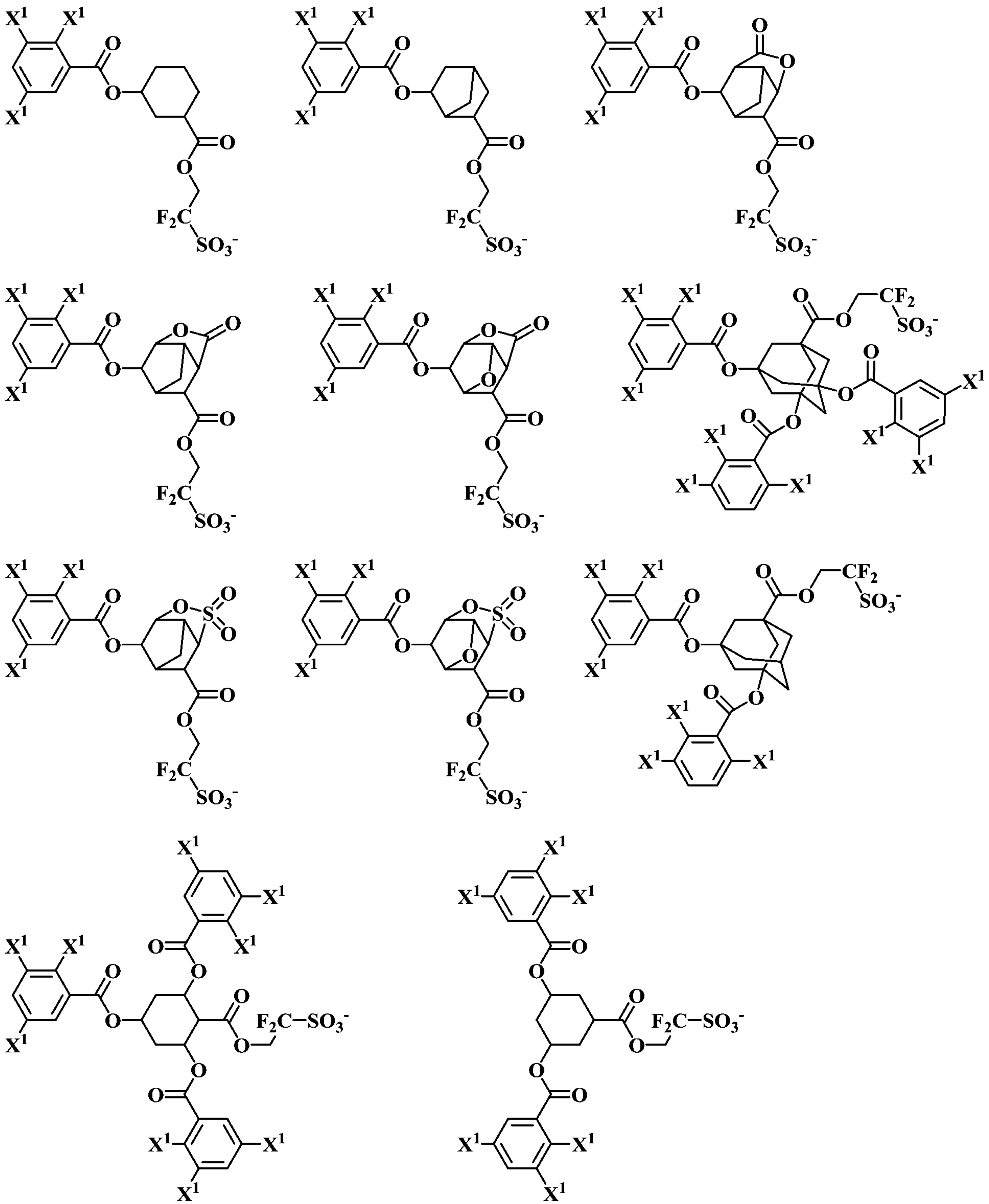
【0147】



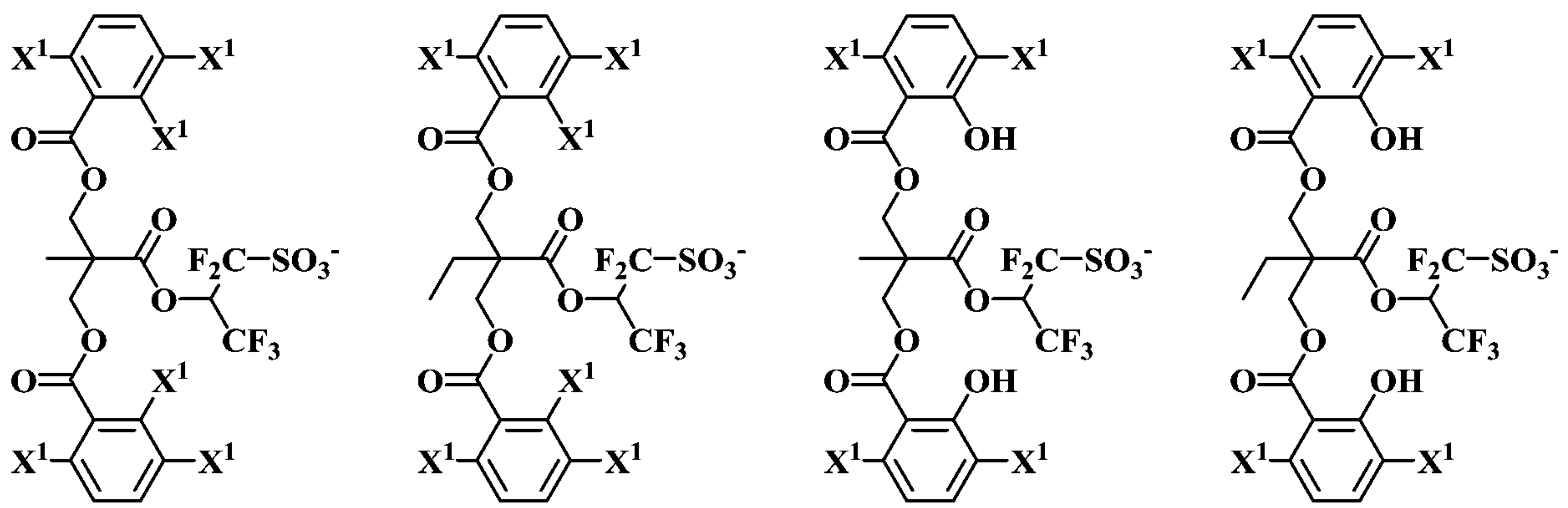
【0148】



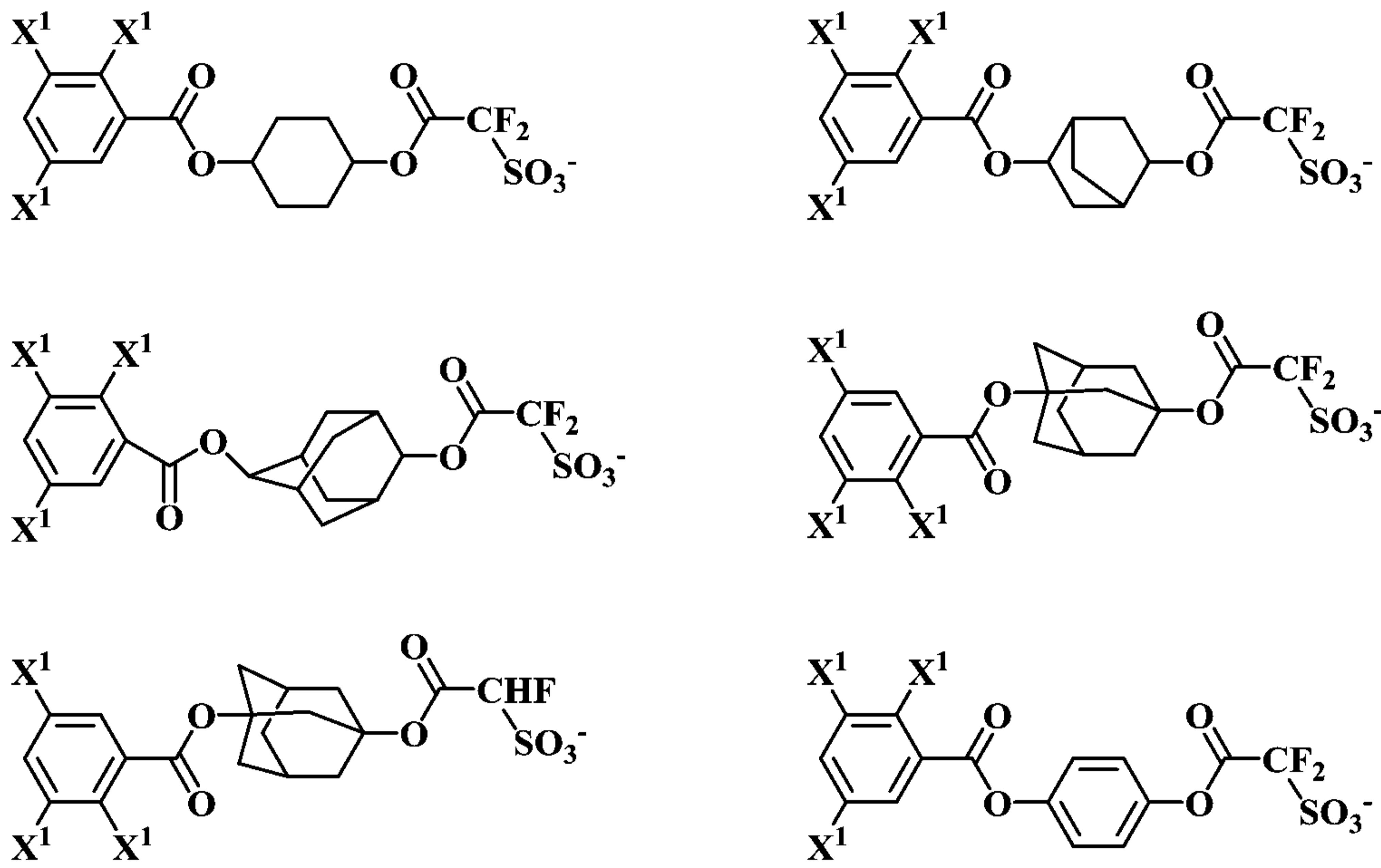
【0150】



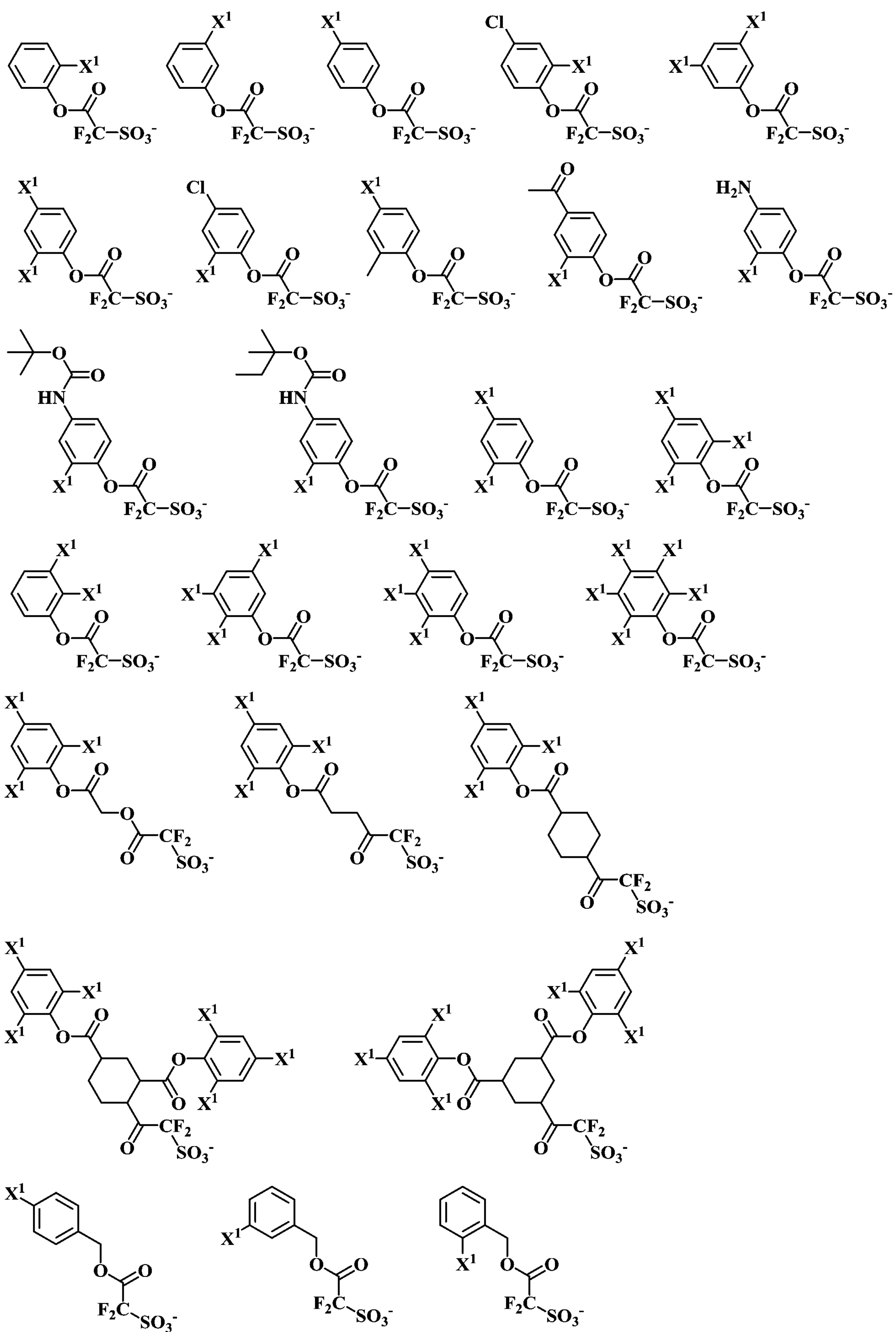
【0151】



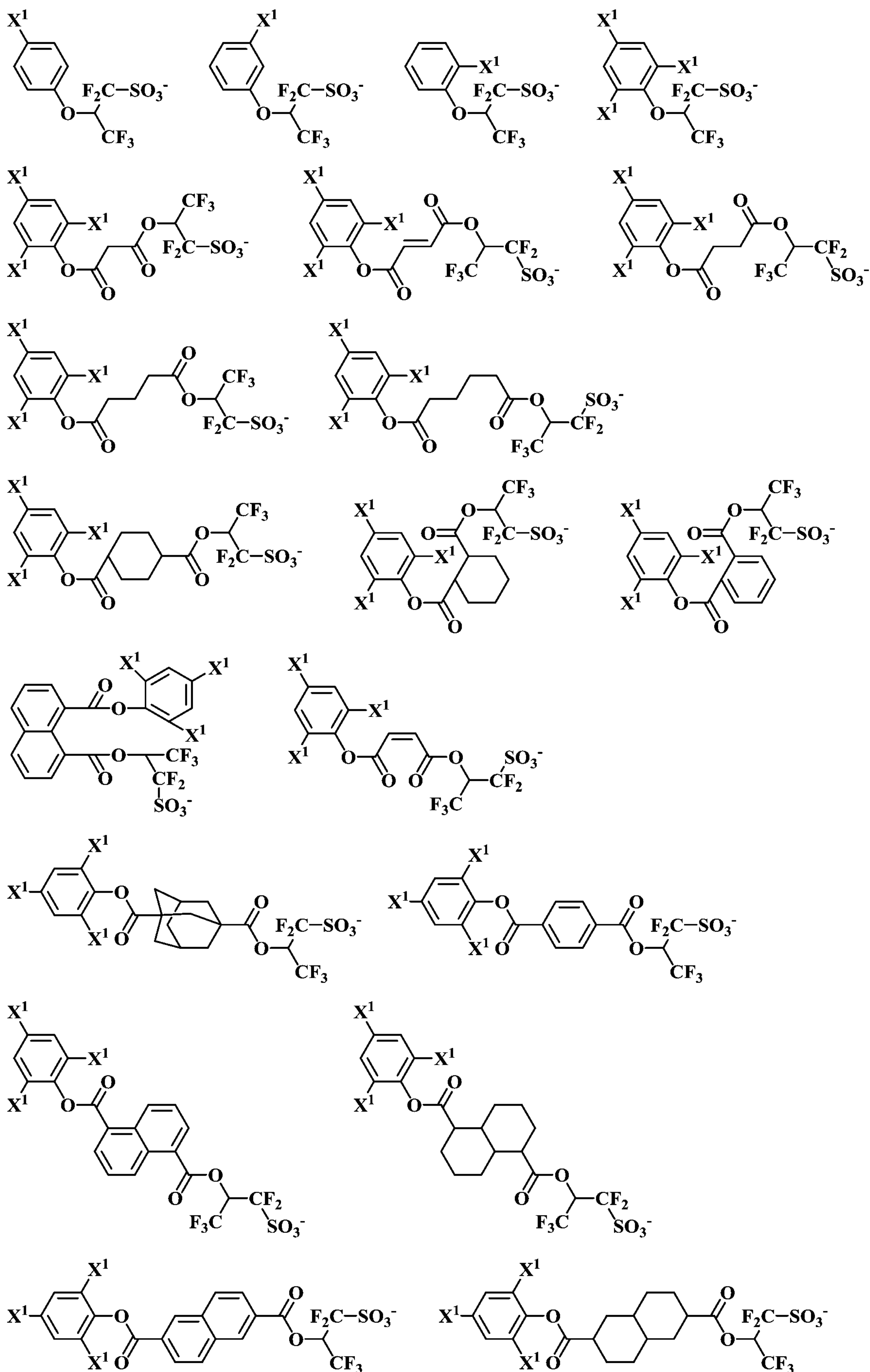
【0152】



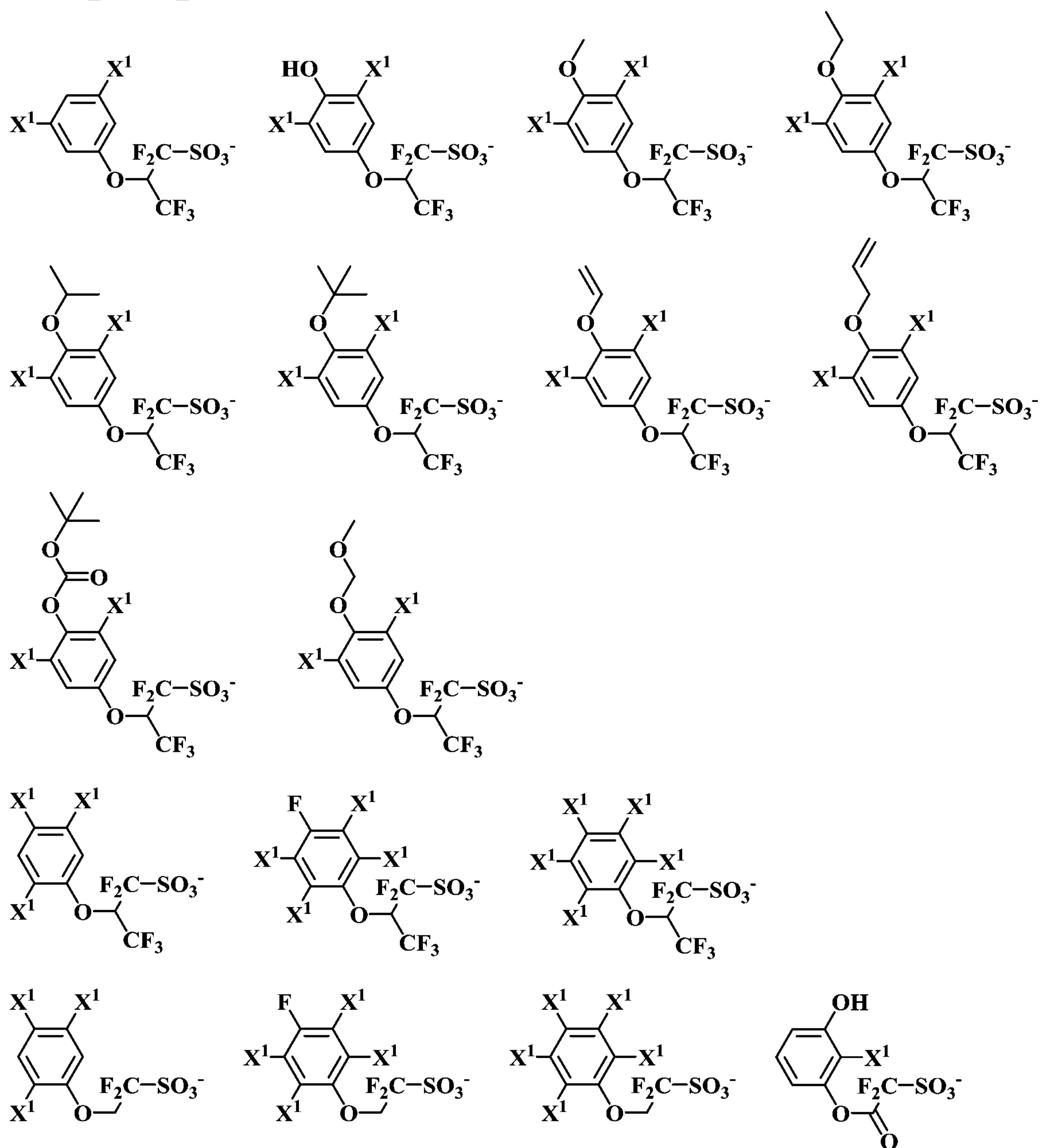
【0153】



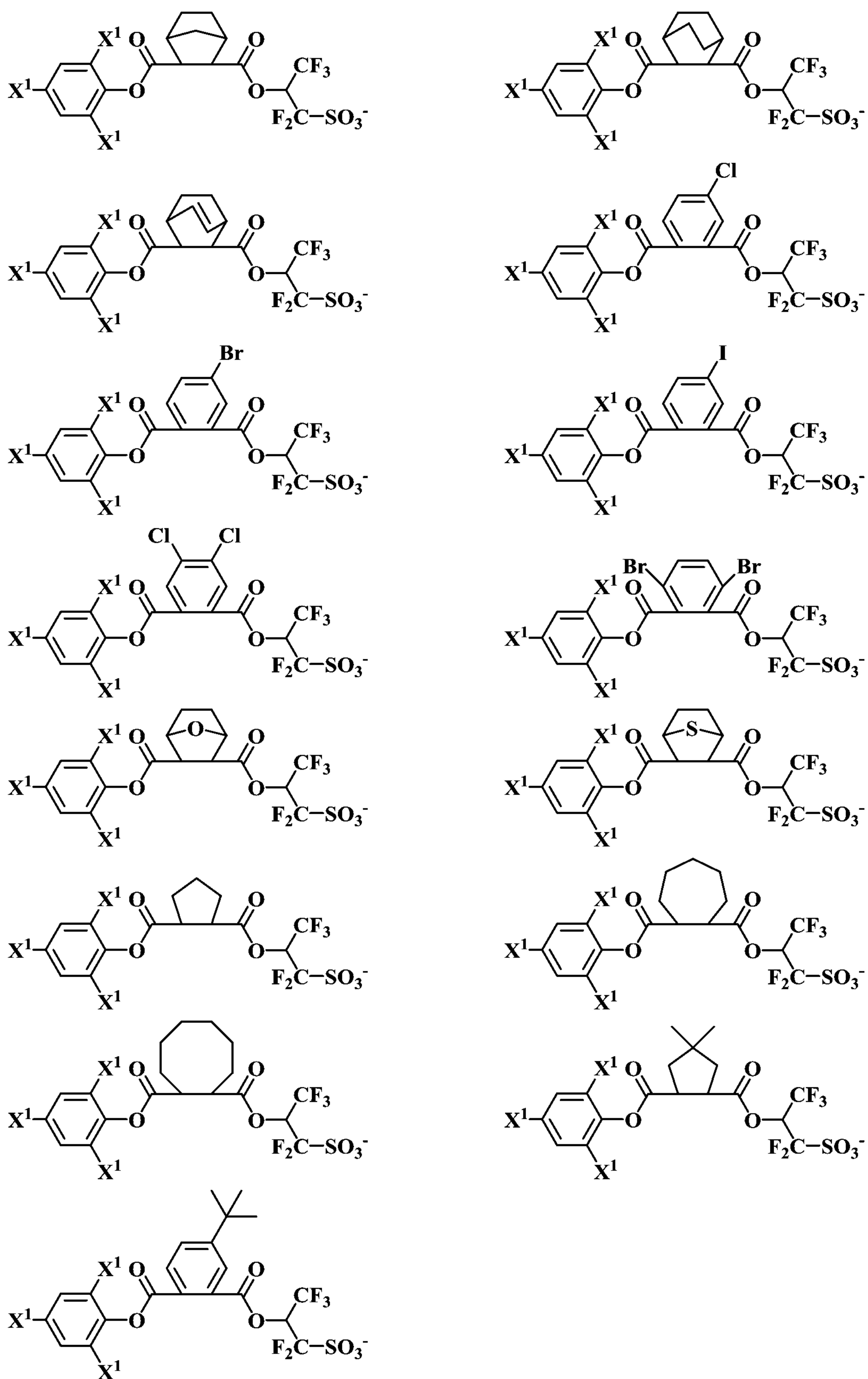
【0154】



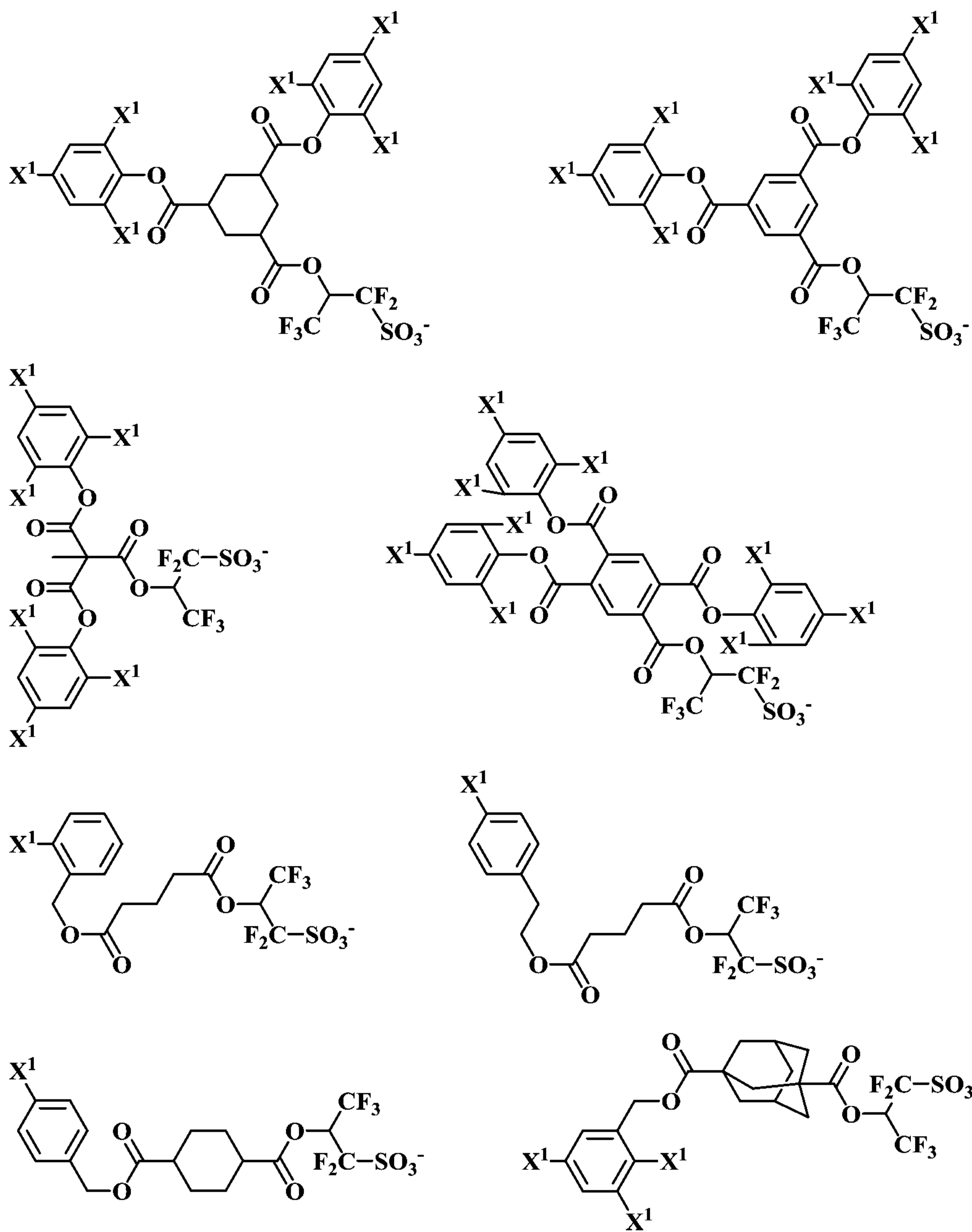
【0155】



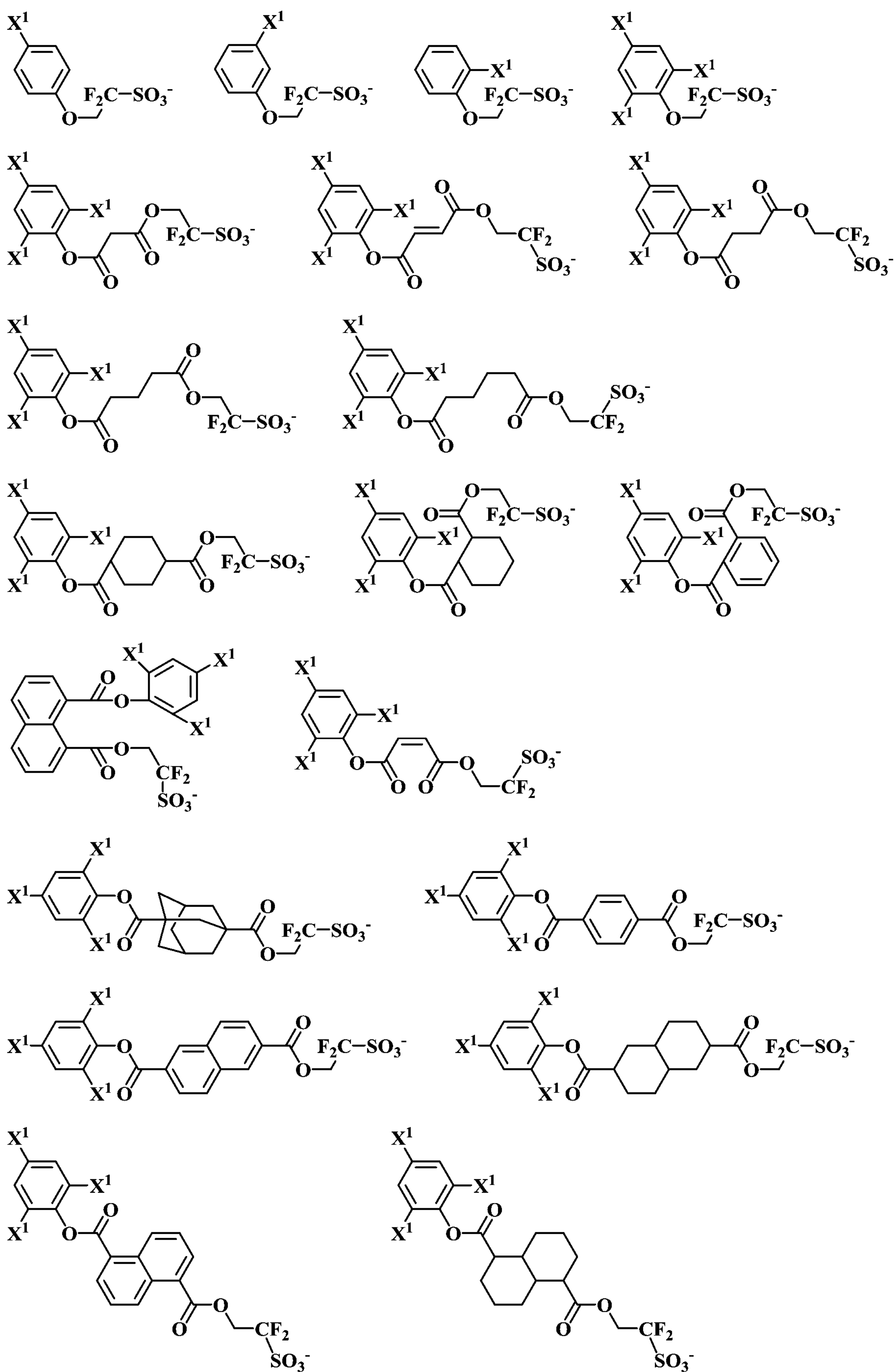
【0156】



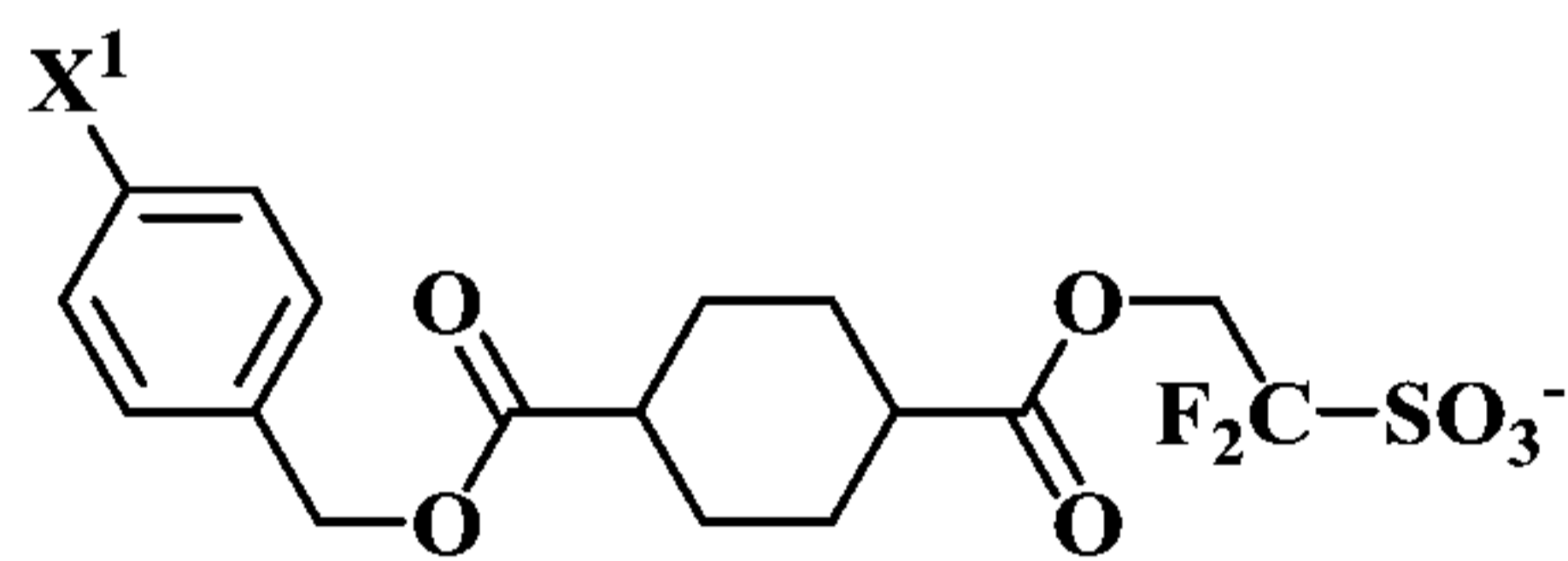
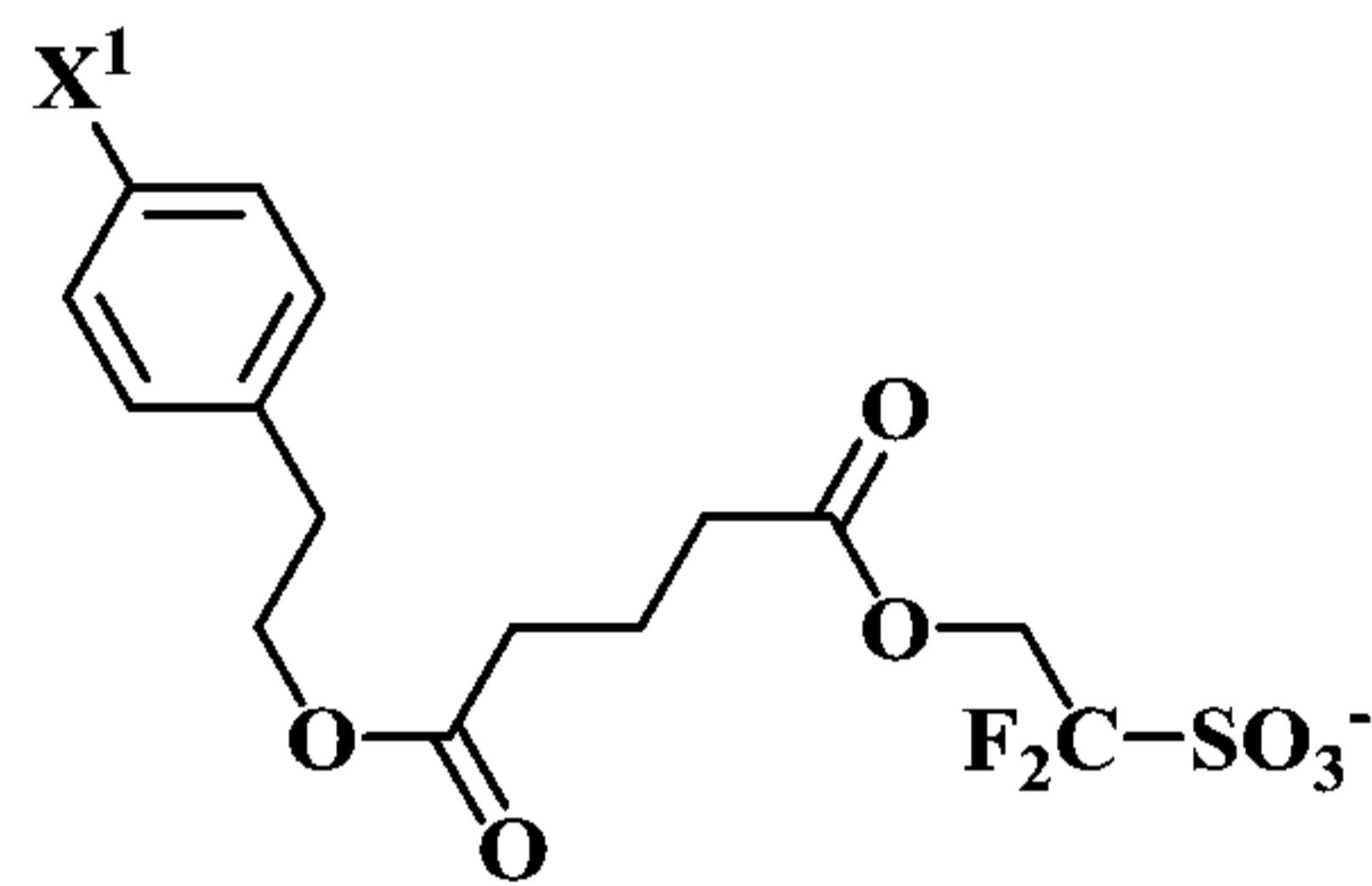
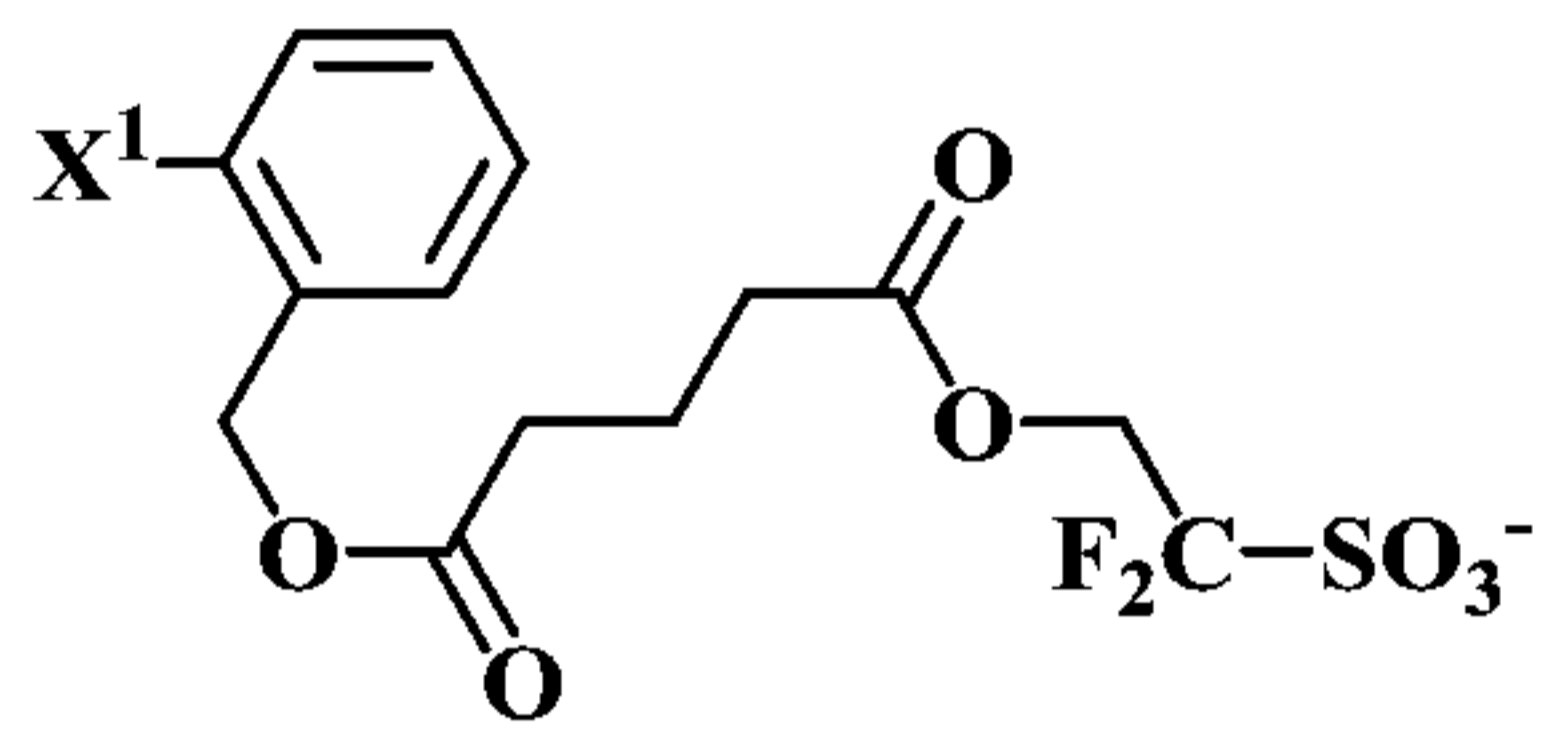
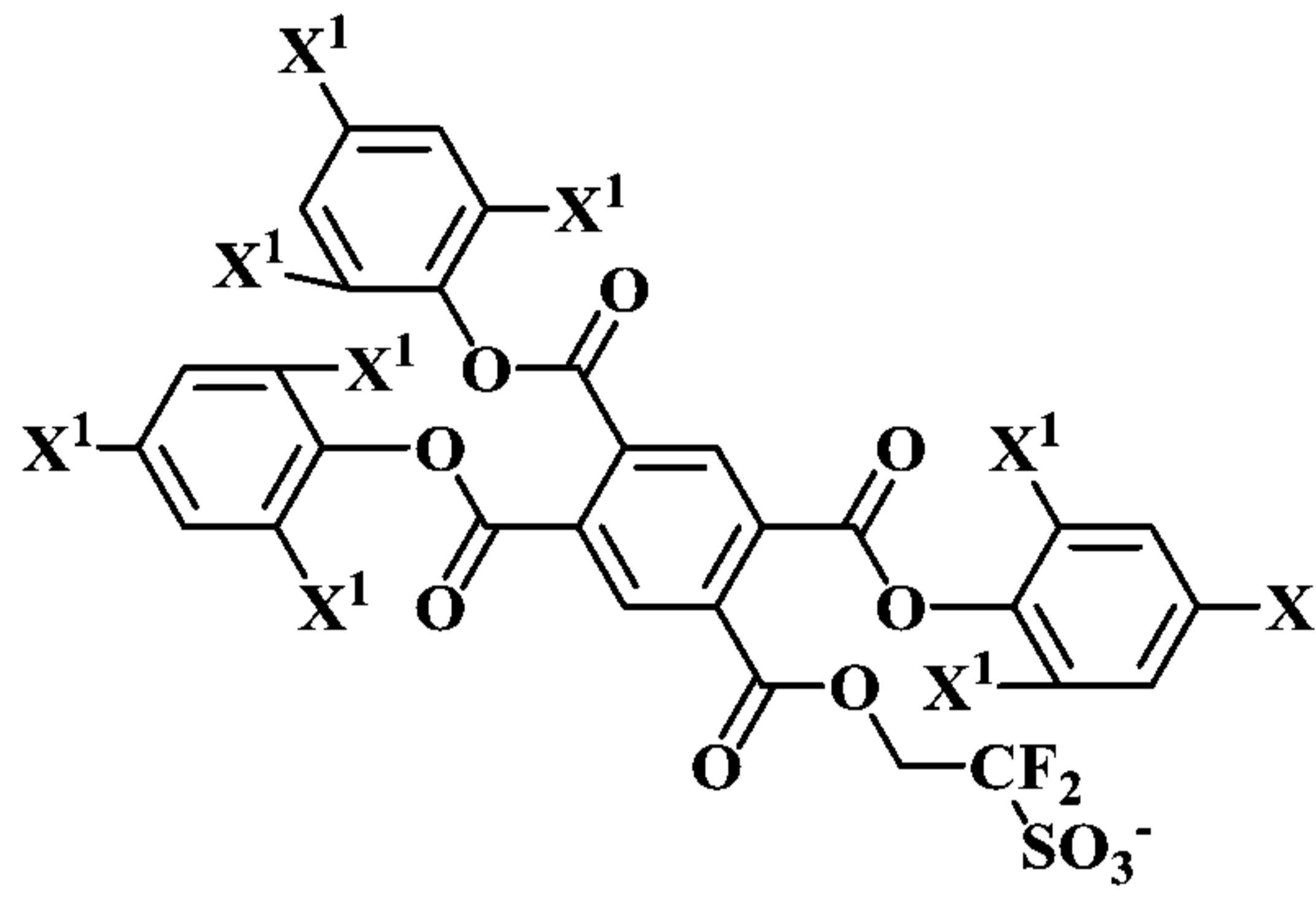
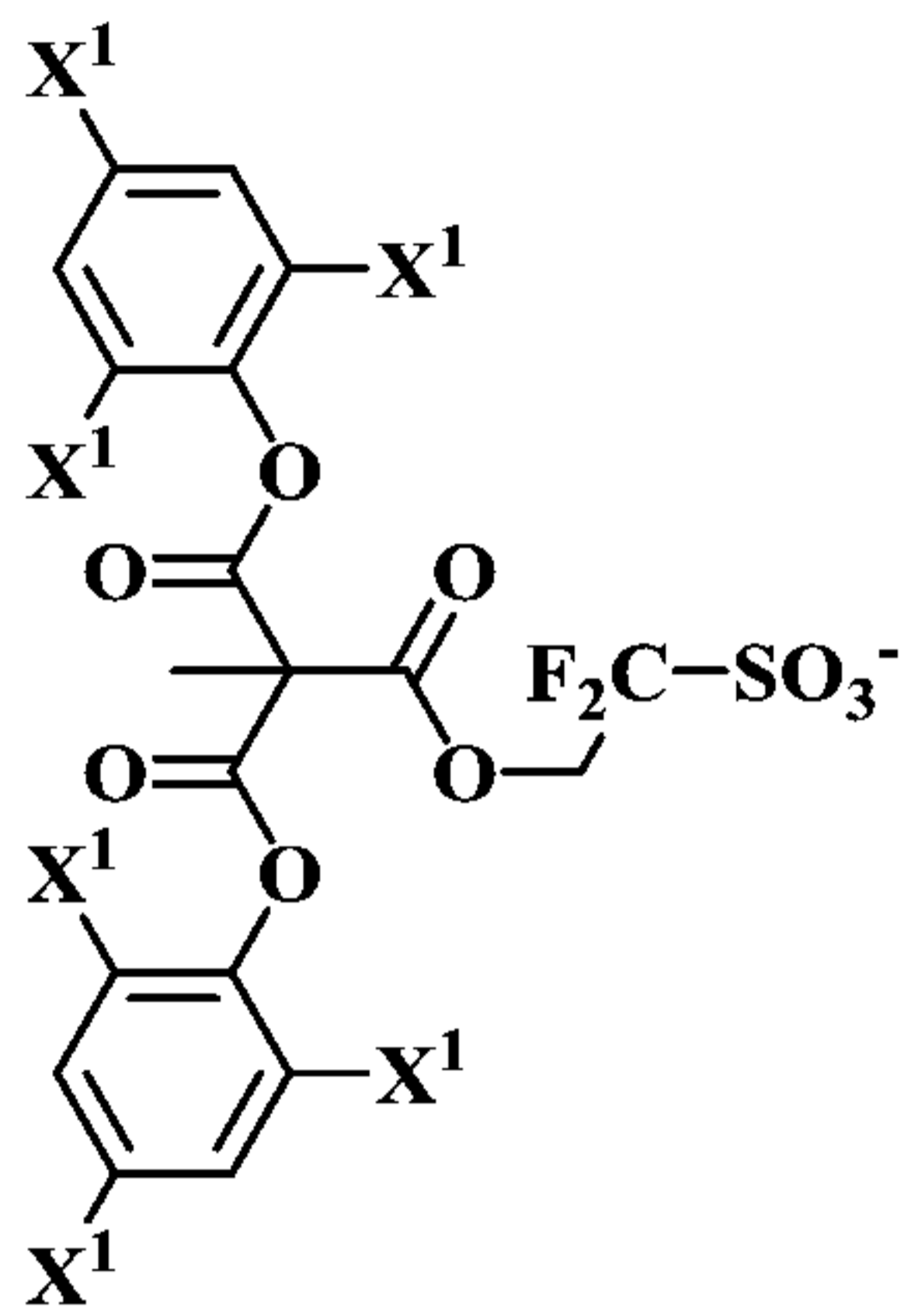
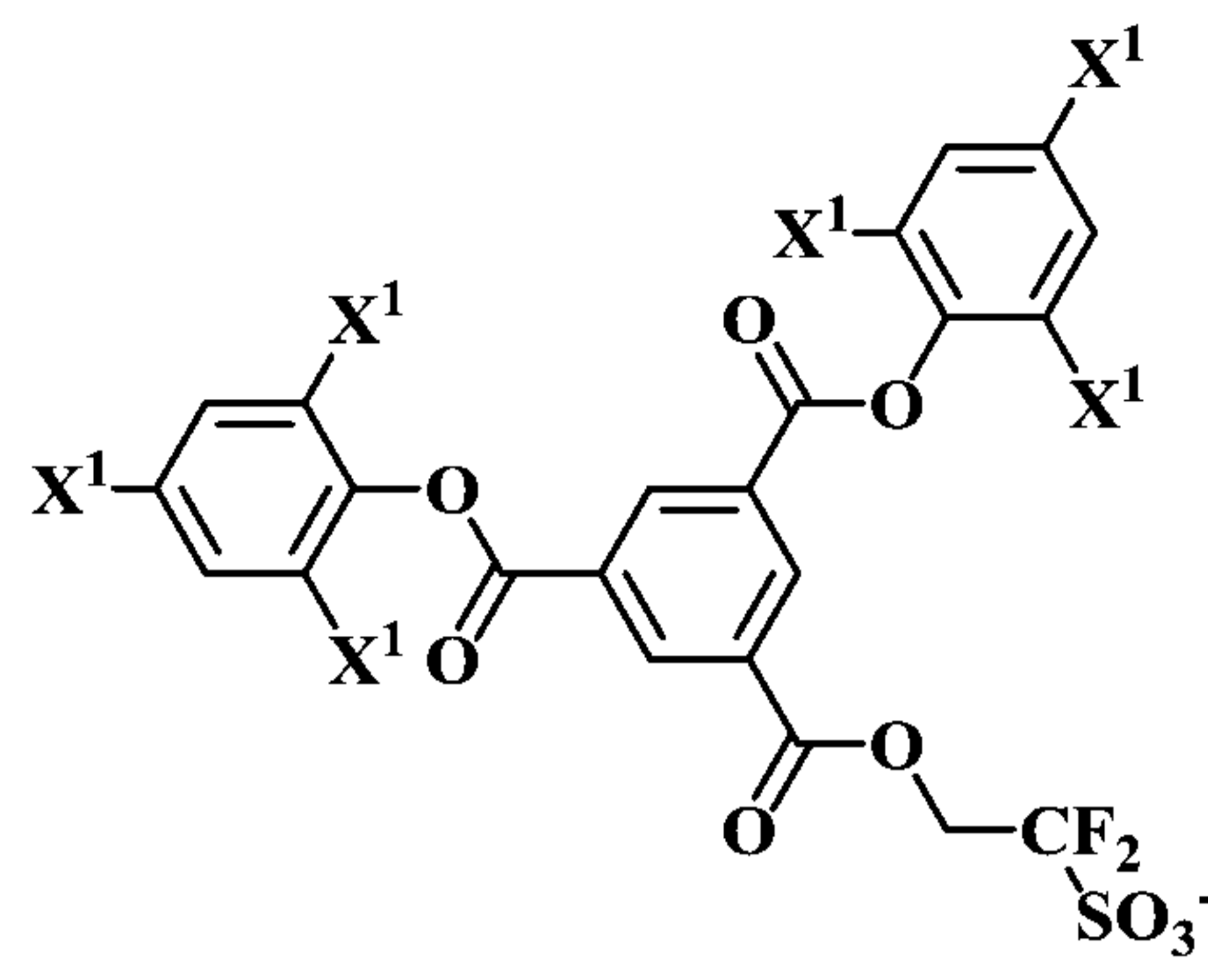
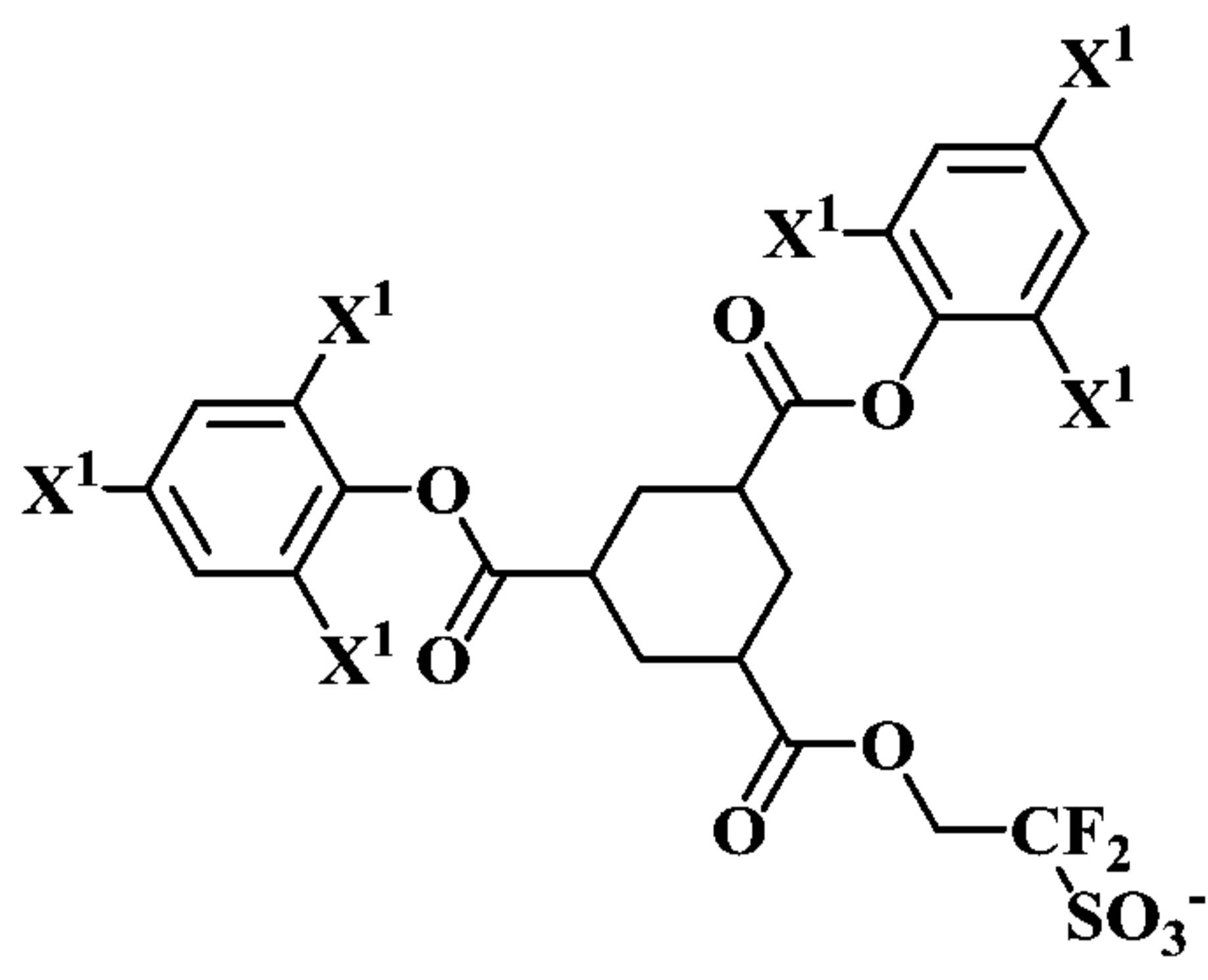
【0157】



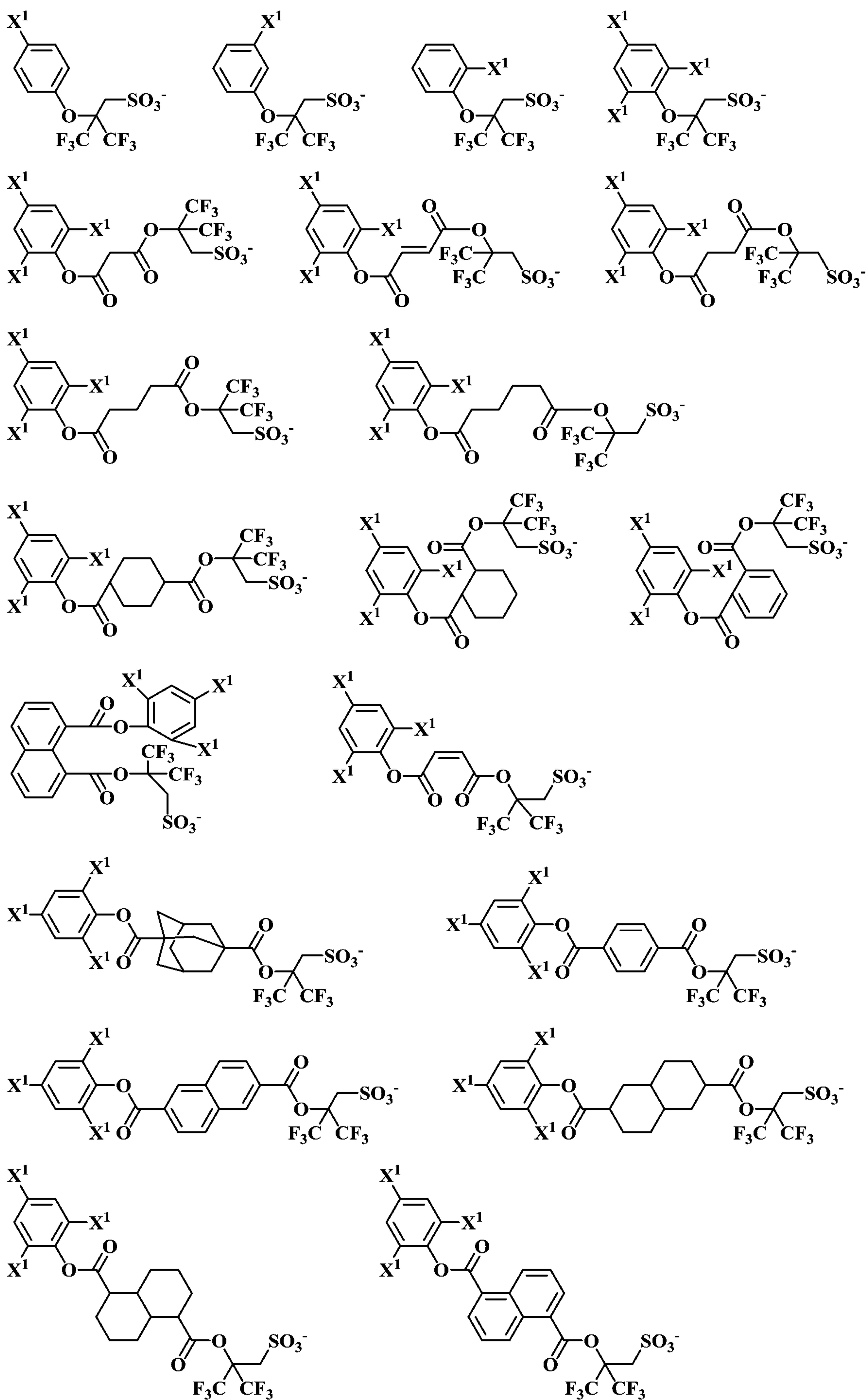
【0158】



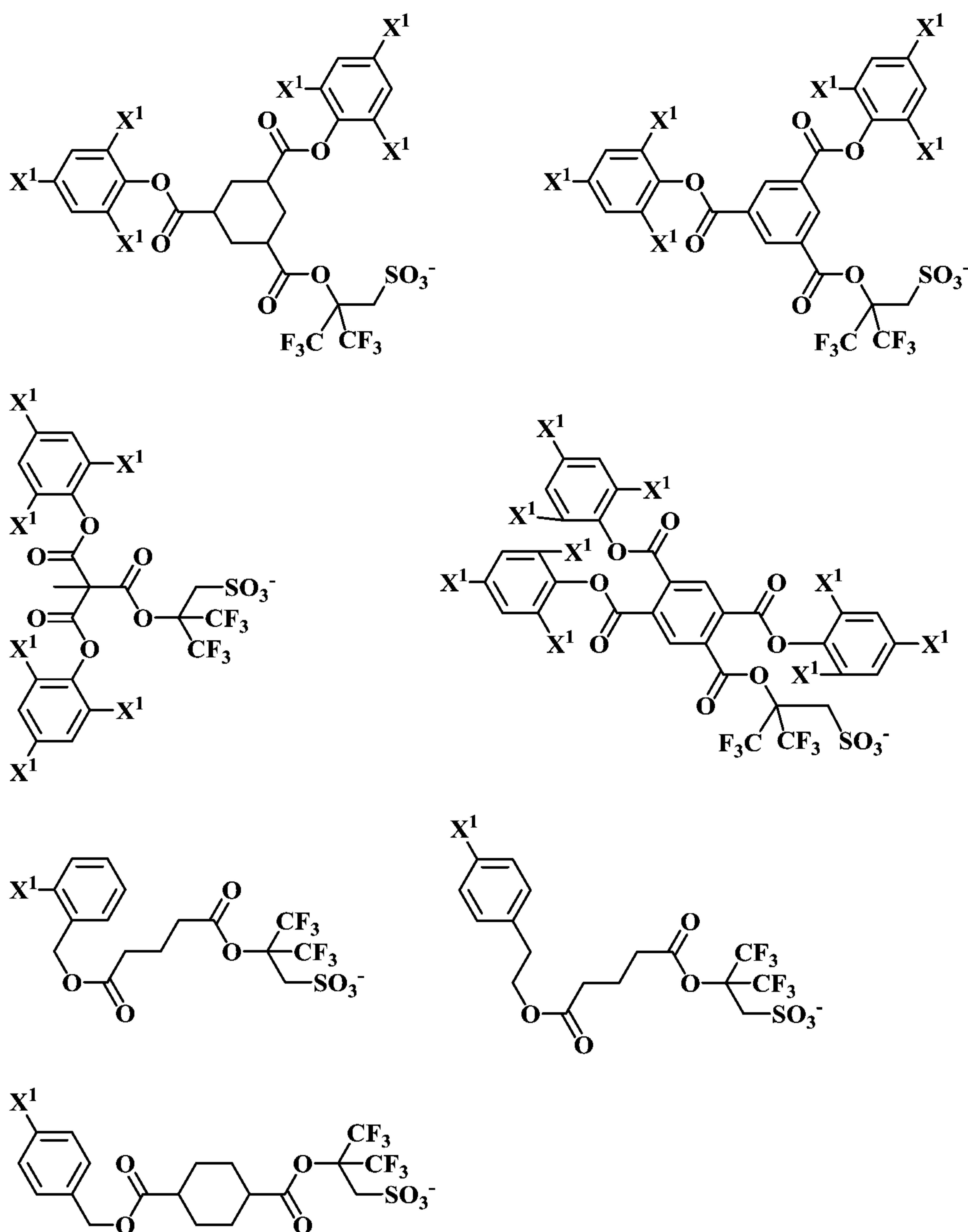
【0159】



【0160】



【0161】



【0162】

本發明之光阻材料中，添加型酸產生劑的含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.1~50質量份，為1~40質量份更佳。又，含有前述重複單元f，且酸產生劑包含於基礎聚合物中時，添加型酸產生劑則非必要。

【0163】

[有機溶劑]

本發明之光阻材料中也可摻合有機溶劑。就前述有機溶劑而言，若為能溶解前述各成分及後述各成分者，則無特別限制。就如此的有機溶劑而言，可列

舉日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]所記載之環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊基酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；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、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯等酯類； γ -丁內酯等內酯類；以及它們的混合溶劑。

【0164】

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

【0165】

[其他成分]

除了摻合前述成分之外，藉由因應目的適當組合摻合界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑等來構成正型光阻材料及負型光阻材料，由於在曝光部會因觸媒反應以致前述基礎聚合物對顯影液之溶解速度加快，故可製成極高感度之正型光阻材料及負型光阻材料。此時，光阻膜之溶解對比度及解析度高並具有曝光寬容度，製程適應性優良，曝光後之圖案形狀良好，且尤其可抑制酸擴散，故疏密尺寸差小，基於上述而可製成實用性高、作為超大型積體電路(VLSI)用光阻材料非常有效之光阻材料。

【0166】

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

【0167】

為正型光阻材料時，藉由摻合溶解抑制劑，可使曝光部與未曝光部之溶解速度的差更為擴大，可使解析度更為改善。另一方面，為負型光阻材料時，藉由添加交聯劑來使曝光部的溶解速度降低，而可獲得負圖案。

【0168】

就前述溶解抑制劑而言，可列舉：分子量宜為100~1,000，為150~800更佳，而且分子內含有2個以上之酚性羥基之化合物，且該酚性羥基之氫原子以就整體而言為0~100莫耳%之比例被取代為酸不穩定基之化合物、或分子內含有羧基之化合物，且該羧基之氫原子以就整體而言為平均50~100莫耳%之比例被取代為酸不穩定基之化合物。具體而言可列舉雙酚A、參酚、酚酞、甲酚酚醛清漆樹脂、萘羧酸、金剛烷羧酸、膽酸中之羥基、羧基之氫原子取代為酸不穩定基之化合物等，例如日本特開2008-122932號公報之段落[0155]~[0178]所記載。

【0169】

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

【0170】

就前述交聯劑而言，可列舉經選自於羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中之至少1個基取代之環氧化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物或脲化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、含有烯基醚基等雙鍵之化合物等。它們可作為添加劑使用，也可作為懸垂基(pendant group)而導入到聚合物側鏈中。又，含有羥基之化合物也可作為交聯劑使用。交聯劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0171】

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

【0172】

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

【0173】

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

【0174】

就甘脲化合物而言，可列舉：四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲中之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、四羥甲基甘脲中之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化而成的化合物或其混合物等。就脲化合物而言，可列舉：四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲中之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化而成的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0175】

就異氰酸酯化合物而言，可列舉：二異氰酸甲苯酯、二異氰酸二苯基甲烷酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸環己烷酯等。

【0176】

就疊氮化合物而言，可列舉：1,1'-聯苯-4,4'-雙疊氮化物、4,4'-亞甲基雙疊氮化物、4,4'-氧基雙疊氮化物等。

【0177】

就含有烯基醚基之化合物而言，可列舉：乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、四亞甲基二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-環己二醇二乙烯基醚、新戊四醇三乙烯基醚、新戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚等。

【0178】

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

【0179】

本發明之光阻材料中也可摻合前述含碘化芳香環之胺化合物以外的淬滅劑(以下稱為其他淬滅劑)。就前述淬滅劑而言，可列舉習知類型的鹼性化合物。就習知類型的鹼性化合物而言，可列舉：一級、二級、三級脂肪族胺類、混成胺類(hybrid amines)、芳香族胺類、雜環胺類、含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、胺基甲酸酯類等。尤其宜為日本特開2008-111103號公報之段落[0146]~[0164]所記載之一級、二級、三級胺化合物，為具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物或日本專利第3790649號公報所記載之具有胺基甲酸酯基之化合物等特佳。藉由添加如此的鹼性化合物，例如可更抑制光阻膜中之酸的擴散速度、或可修正形狀。

【0180】

又，其他淬滅劑可列舉日本特開2008-158339號公報所記載之 α 位未經氟化之磺酸及羧酸的銻鹽、銻鹽、銻鹽等銻鹽。 α 位經氟化之磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸係為了使羧酸酯之酸不穩定基脫保護所必要，但藉由和 α 位未經氟化之銻鹽

進行鹽交換，會釋放出 α 位未經氟化之磺酸或羧酸。 α 位未經氟化之磺酸及羧酸不會引起脫保護反應，而作為淬滅劑發揮功能。

【0181】

銻鹽、鏷鹽型的淬滅劑會因光分解性而在曝光區域降低淬滅劑性能進而提高酸的活性。藉此而改善對比度。前述含碘化芳香環之胺化合物不僅在未曝光部，即使在曝光部其抑制酸擴散的效果仍非常高，但改善對比度的效果低。藉由合併使用前述含碘化芳香環之胺化合物與前述銻鹽、鏷鹽型淬滅劑，可平衡良好地實現低酸擴散且高對比度的特性。

【0182】

前述鎘鹽型淬滅劑可列舉下式(4-1)表示之化合物及下式(4-2)表示之化合物。



(4-1)



(4-2)

【0183】

式(4-1)中， R^{q1} 為氫原子、或也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基，惟，排除磺基之 α 位的碳原子所鍵結之氫原子被取代為氟原子或氟烷基者。 R^{q1} 表示之1價烴基可列舉烷基、烯基、芳基、芳烷基、芳基側氧基烷基等。具體而言，烷基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、三級戊基、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、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等。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。芳基可列舉苯基、萘基、噻吩基等；4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-三級丁氧基苯基、3-三級丁氧基苯基等烷氧基苯基；2-甲基苯基、

3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-三級丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三異丙基苯基等烷基苯基；甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基；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；二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基可列舉苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。芳基側氧基烷基可列舉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2-芳基-2-側氧基乙基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，且這些基的一部分碳原子也可經含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果為也可含有羥基、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。

【0184】

式(4-2)中， R^{q2} 為也可含有雜原子之碳數1~40之1價烴基。 R^{q2} 表示之1價烴基可列舉和 R^{q1} 表示之1價烴基所例示者同樣者。又，其他具體例可列舉：三氟甲基、三氟乙基、2,2,2-三氟-1-甲基-1-羥基乙基、2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-1-羥基乙基等含氟烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、4-三級丁基苯基、萘基等芳基；五氟苯基、4-三氟甲基苯基、4-胺基-2,3,5,6-四氟苯基等含氟芳基等。

【0185】

式(4-1)及(4-2)中， Mq^+ 為鎘陽離子。前述鎘陽離子可列舉銻陽離子、銻陽離子、銻陽離子等，宜為銻陽離子或銻陽離子。

【0186】

就其他淬滅劑而言，更可列舉日本特開2008-239918號公報所記載之聚合物型淬滅劑。該聚合物型淬滅劑係藉由配向於塗佈後之光阻表面來提高圖案化後

之光阻的矩形性。聚合物型淬滅劑在使用浸潤式曝光用之保護膜時，也有防止圖案膜之損失、圖案之圓頂化的效果。

【0187】

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

【0188】

本發明之光阻材料中也可摻合用來改善旋塗後之光阻表面的撥水性之撥水性改善劑。前述撥水性改善劑可使用在未利用表面塗層(top coat)之浸潤式微影。就前述撥水性改善劑而言，宜為含有氟化烷基之高分子化合物、具有特定結構之含有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物等，為日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等所例示者更佳。前述撥水性改善劑必須溶解於有機溶劑顯影液中。前述特定之具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑溶解到顯影液中之溶解性良好。作為撥水性改善劑，包括含有胺基、胺鹽之重複單元之高分子化合物，其防止曝光後烘烤(PEB)中之酸的蒸發進而防止顯影後之孔洞圖案的開口不良之效果高。撥水性改善劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。本發明之光阻材料中，撥水性改善劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~20質量份，為0.5~10質量份更佳。

【0189】

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

【0190】**[圖案形成方法]**

將本發明之光阻材料使用於各種積體電路製造時可使用公知的微影技術。

【0191】

例如，將本發明之正型光阻材料利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮塗等適當的塗佈方法塗佈於積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上，並使其塗佈膜厚成為0.01~2 μ m。將其於加熱板上宜以60~150 $^{\circ}$ C、10秒~30分鐘條件預烘，更佳為以80~120 $^{\circ}$ C、30秒~20分鐘條件預烘，形成光阻膜。

【0192】

然後，使用高能射線來曝光前述光阻膜。就前述高能射線而言，可列舉：紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、 γ 射線、同步輻射等。使用紫外線、遠紫外線、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、 γ 射線、同步輻射等作為前述高能射線時，係使用用以形成目的圖案之遮罩，並使曝光量宜成為約1~200mJ/cm²，成為約10~100mJ/cm²更佳的方式進行照射。使用EB作為高能射線時，係以曝光量宜為約0.1~100 μ C/cm²，為約0.5~50 μ C/cm²更佳的條件，使用用以形成目的圖案之遮罩來描繪或直接描繪。另外，本發明之光阻材料尤其適合高能射線中之KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EB、EUV、X射線、軟X射線、 γ 射線、同步輻射所為之微細圖案化，特別適合EB或EUV所為之微細圖案化。

【0193】

曝光後，也可於加熱板上實施宜為60~150 $^{\circ}$ C、10秒~30分鐘，為80~120 $^{\circ}$ C、30秒~20分鐘更佳之PEB。

【0194】

曝光後或PEB後，若為正型光阻材料的情況，係使用0.1~10質量%，宜使用2~5質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化

銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等之鹼水溶液之顯影液，以3秒~3分鐘條件，宜以5秒~2分鐘條件，利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴霧(spray)法等常用方法進行顯影，藉此將光照射過的部分溶解於顯影液，未曝光部分則不溶解，而於基板上形成為目的之正型圖案。負型光阻材料的情況則與正型光阻材料的情況相反，亦即光照射過的部分不溶於顯影液，未曝光部分則會溶解。

【0195】

也可使用包括含有酸不穩定基之基礎聚合物之正型光阻材料來實施利用有機溶劑顯影獲得負圖案之負顯影。就此時使用的顯影液而言，可列舉：2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、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、乙酸苄酯、乙酸苳酯、苯乙酸甲酯、甲酸苳酯、甲酸苳乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苳酯、苯乙酸乙酯、乙酸-2-苳乙酯等。該等有機溶劑可單獨使用1種或將2種以上混合使用。

【0196】

顯影結束時實施淋洗。就淋洗液而言，宜為與顯影液混溶且不溶解光阻膜之溶劑。就如此的溶劑而言，宜使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑。

【0197】

具體就碳數3~10之醇而言，可列舉：正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、

3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

【0198】

就碳數8~12之醚化合物而言，可列舉：二正丁醚、二異丁醚、二(二級丁醚)、二正戊醚、二異戊醚、二(二級戊醚)、二(三級戊醚)、二正己醚等。

【0199】

就碳數6~12之烷而言，可列舉：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷等。就碳數6~12之烯而言，可列舉：己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、環庚烯、環辛烯等。就碳數6~12之炔而言，可列舉：己炔、庚炔、辛炔等。

【0200】

就芳香族系之溶劑而言，可列舉：甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、三級丁苯、均三甲苯等。

【0201】

藉由實施淋洗可使光阻圖案之崩塌、缺陷的發生減少。又，淋洗並不一定需要，藉由不實施淋洗可減少溶劑的使用量。

【0202】

也可將顯影後之孔洞圖案、溝圖案以熱流(thermal flow)、RELACS技術或DSA技術進行收縮。將收縮劑塗佈於孔洞圖案上，由於烘烤中來自光阻層之酸觸媒的擴散，在光阻的表面引發收縮劑之交聯，收縮劑會附著於孔洞圖案之側

壁。烘烤溫度宜為70~180°C，為80~170°C更佳，時間宜為10~300秒，將多餘的收縮劑去除並使孔洞圖案縮小。

[實施例]

【0203】

以下，例示合成例、實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明不限於下述實施例。另外，使用的裝置如下所示。

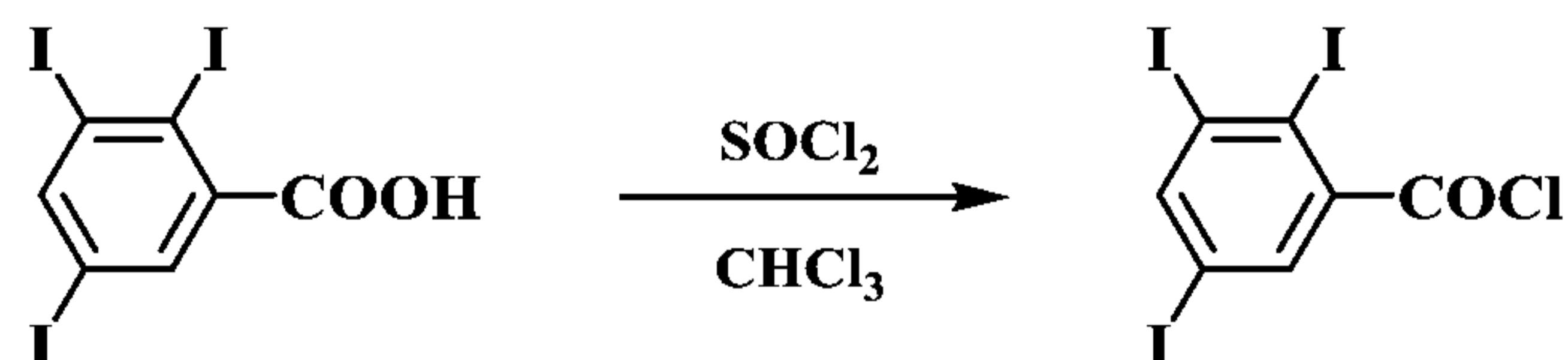
·IR：Thermo Fisher Scientific公司製，NICOLET 6700

·¹H-NMR：日本電子(股)製ECA-500

【0204】

[合成例1] 淬滅劑之合成

(1) 2,3,5-三碘苯甲酰氯之合成

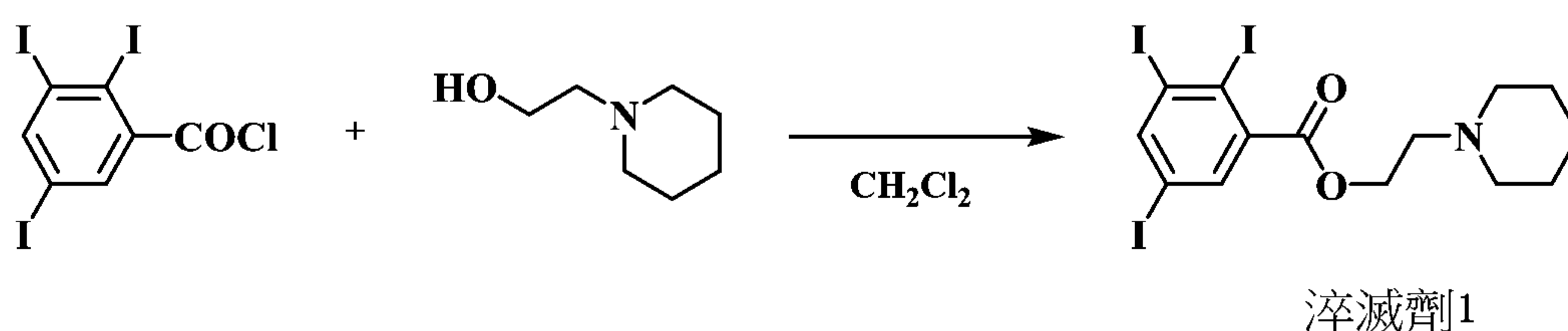


【0205】

混合2,3,5-三碘苯甲酸50.0g、二甲基甲醯胺0.4g及氯仿350g，加熱至60°C後，滴加亞硫酰氯23.8g。於60°C攪拌23小時後，停止加熱並回復到室溫。將反應液進行減壓濃縮後，對析出之固體添加己烷500g並進行攪拌。分濾後，將得到的固體利用己烷進行清洗，藉此獲得目的之2,3,5-三碘苯甲酰氯51.6g。另外，得到的固體不進行減壓乾燥並以100%純度使用於下個步驟。

【0206】

(2) 淬滅劑1之合成



【0207】

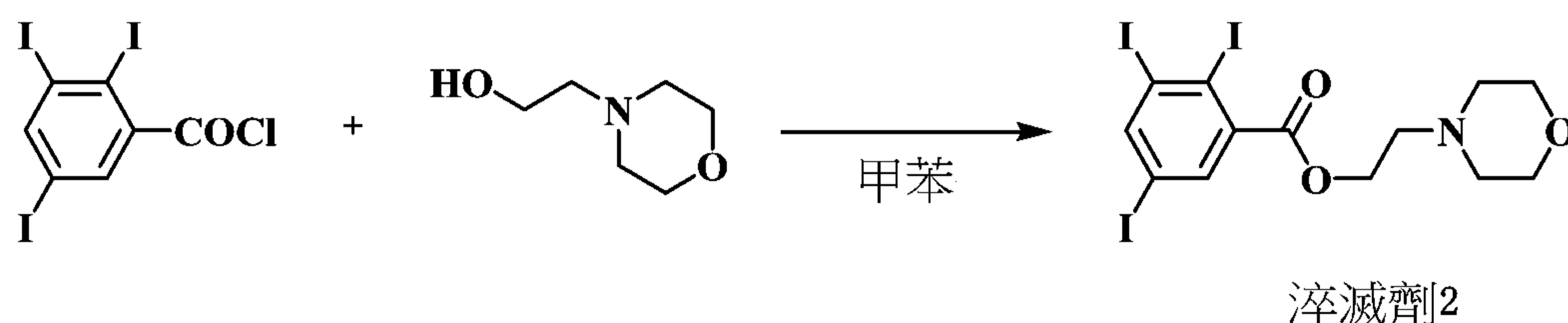
將(1)所合成的2,3,5-三碘苯甲醯氯4.4g溶解於二氯甲烷20g中，並將N-(2-羥基乙基)哌啶2.4g滴加至得到的溶液中。於室溫攪拌整夜後，添加純水20g將反應予以淬滅。分離提取有機層後，以純水20g清洗6次，以1質量%鹽酸20g清洗1次，再以純水20g清洗3次，以1質量%氨水20g清洗1次，再以純水20g清洗5次。將得到的有機層進行減壓濃縮後，添加己烷30g並進行攪拌，並使固體析出。分濾後，將得到的固體利用己烷清洗2次，並於50°C進行減壓乾燥，藉此以固體形式獲得目的之淬滅劑1(產量3.6g，二步驟產率69%)。淬滅劑1之IR圖譜及¹H-NMR圖譜資料如下所示。

IR(D-ATR) : $\nu=3107$ 、 3053 、 2936 、 2848 、 2778 、 2754 、 2700 、 1716 、 1521 、 1465 、 1452 、 1439 、 1398 、 1387 、 1357 、 1303 、 1285 、 1275 、 1235 、 1191 、 1131 、 1105 、 1051 、 1026 、 1005 、 939 、 869 、 778 、 760 、 730 、 708 、 518cm^{-1} 。

¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆) : $\delta=1.35(2\text{H}, \text{m})$ 、 $1.47(4\text{H}, \text{m})$ 、 $2.38(4\text{H}, \text{m})$ 、 $2.59(2\text{H}, \text{t})$ 、 $4.33(2\text{H}, \text{t})$ 、 $7.79(1\text{H}, \text{d})$ 、 $8.36(1\text{H}, \text{d})\text{ppm}$

【0208】

(3) 淬滅劑2之合成



【0209】

將(1)所合成的2,3,5-三碘苯甲醯氯11.3g溶解於二氯甲烷20g及甲苯35g之混合溶劑中，並將N-(2-羥基乙基)哌啶5.7g滴加至得到的溶液中。於室溫攪拌整夜後，添加純水40g將反應予以淬滅。添加二氯甲烷100g並進行攪拌後，分離提取有機層。以純水30g清洗2次後，於有機層添加活性碳0.5g並攪拌2小時後，進行

過濾。將濾液以鹽酸30g(相當於0.1莫耳當量/對淬滅劑2)清洗1次，再以純水30g清洗2次，以稀氨水30g清洗2次，再以純水30g清洗5次。減壓濃縮後，對析出的固體添加己烷100g使其分散後，攪拌10分鐘後進行分濾，以己烷清洗2次，並於50°C進行減壓乾燥，藉此以固體形式獲得目的之淬滅劑2(產量7.3g，二步驟產率55%)。淬滅劑2之IR圖譜及¹H-NMR圖譜資料如下所示。

IR(D-ATR)： $\nu=3103$ 、 3066 、 3025 、 2962 、 2931 、 2855 、 2826 、 2782 、 2687 、 1714 、 1546 、 1521 、 1451 、 1411 、 1395 、 1380 、 1358 、 1305 、 1286 、 1234 、 1203 、 1193 、 1145 、 1132 、 1116 、 1069 、 1025 、 1004 、 949 、 911 、 898 、 860 、 780 、 768 、 729 、 708 、 611cm^{-1} 。

¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆)： $\delta=2.42(4\text{H}, \text{m})$ 、 $2.64(2\text{H}, \text{t})$ 、 $3.56(4\text{H}, \text{t})$ 、 $4.36(2\text{H}, \text{t})$ 、 $7.79(1\text{H}, \text{d})$ 、 $8.36(1\text{H}, \text{d})\text{ppm}$

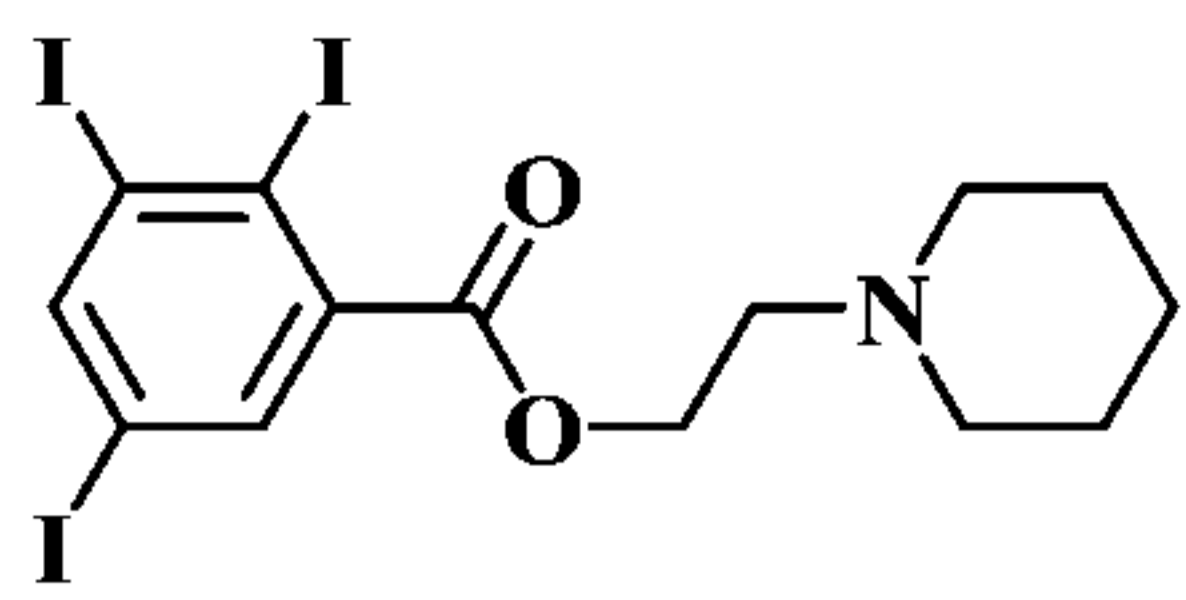
【0210】

(4)淬滅劑3~28之合成

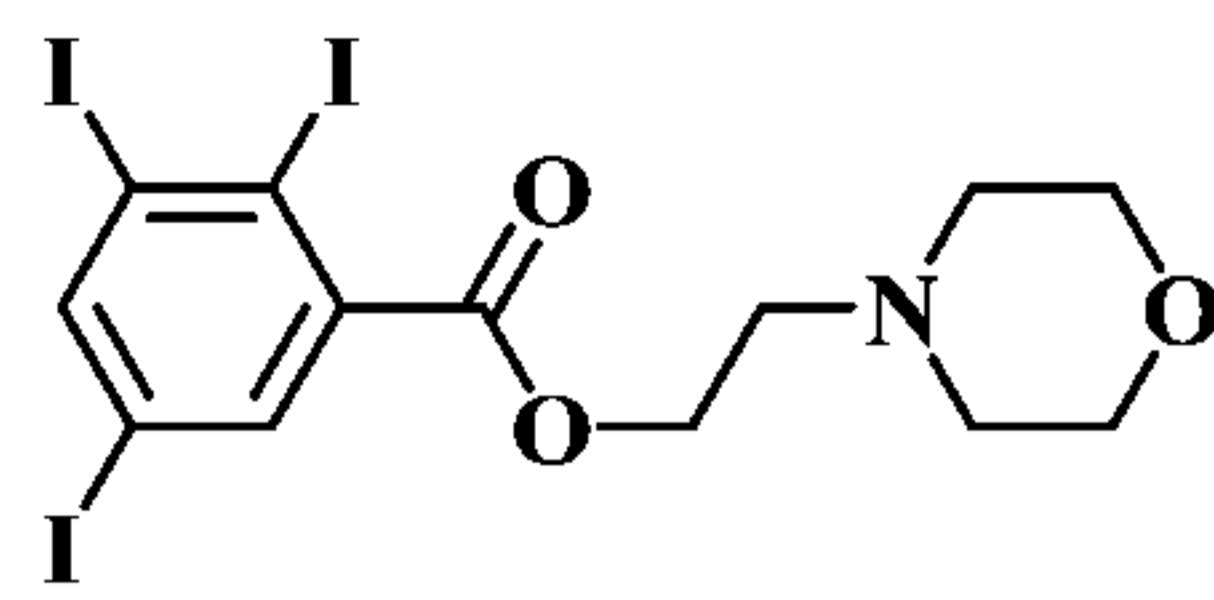
使用對應的化合物來替換N-(2-羥基乙基)哌啶或N-(2-羥基乙基)咪啉，並以和(2)或(3)同樣的方法來合成淬滅劑3~28。

【0211】

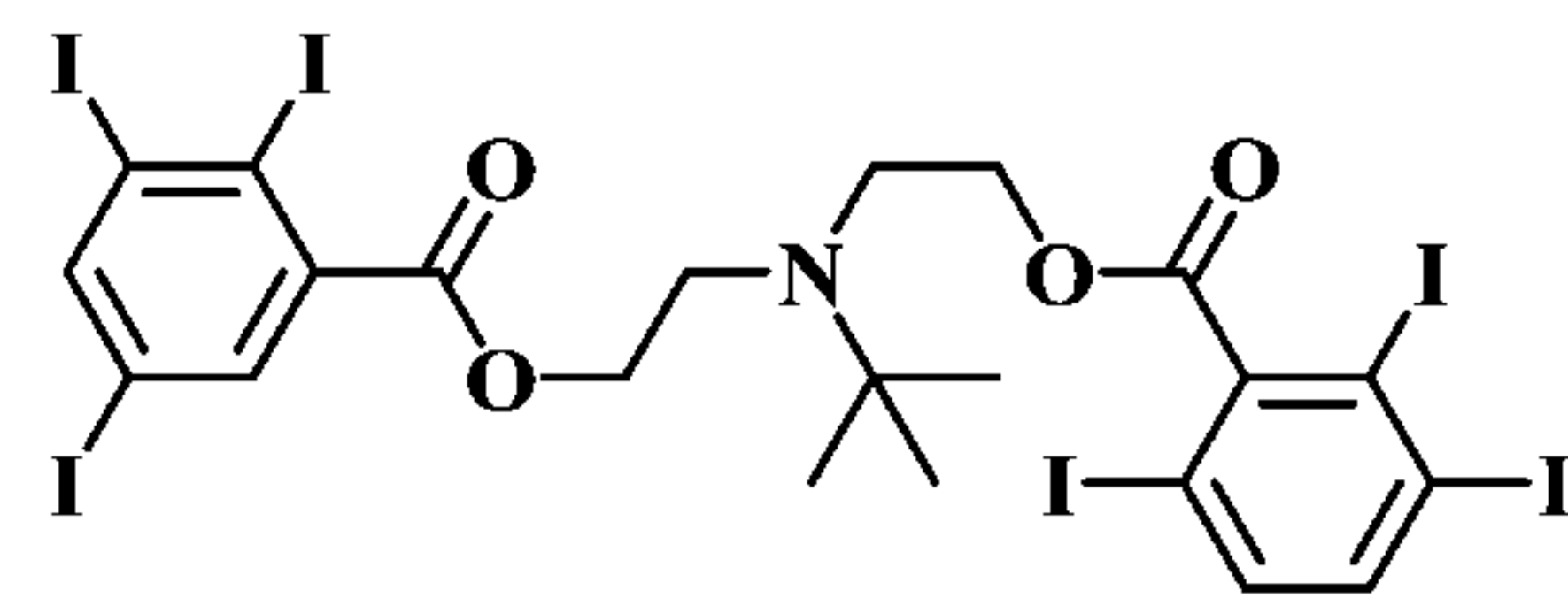
淬滅劑1~28的結構如下所示。



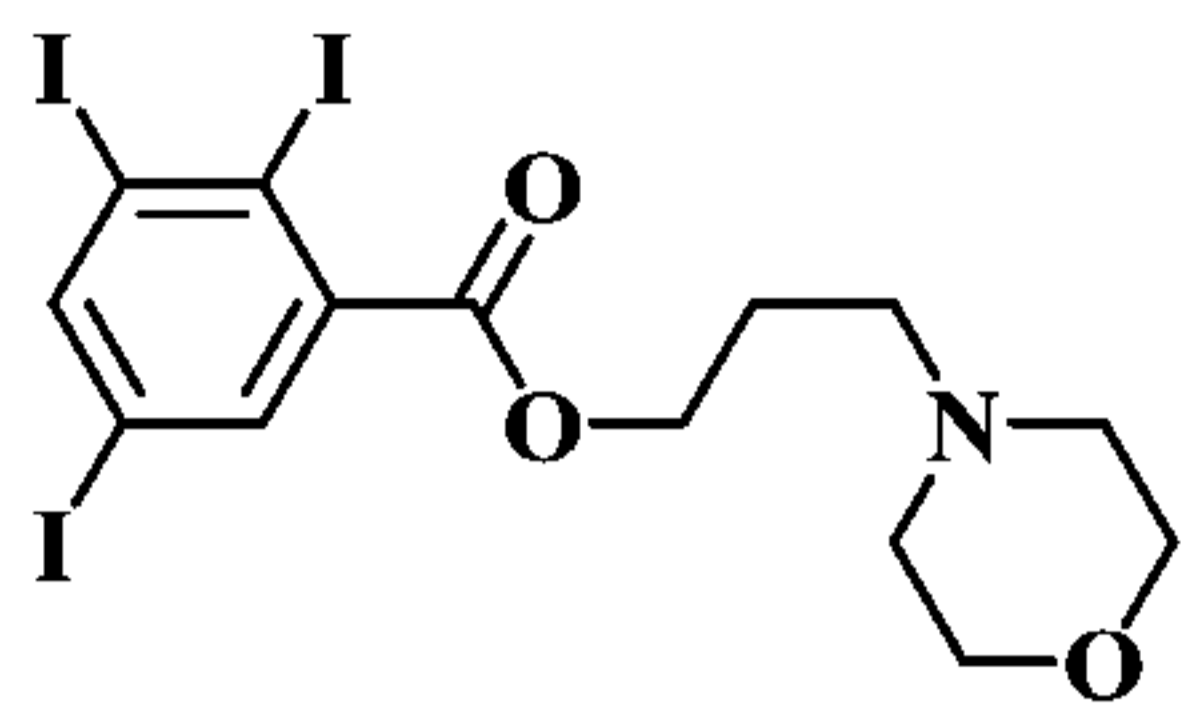
icide 1



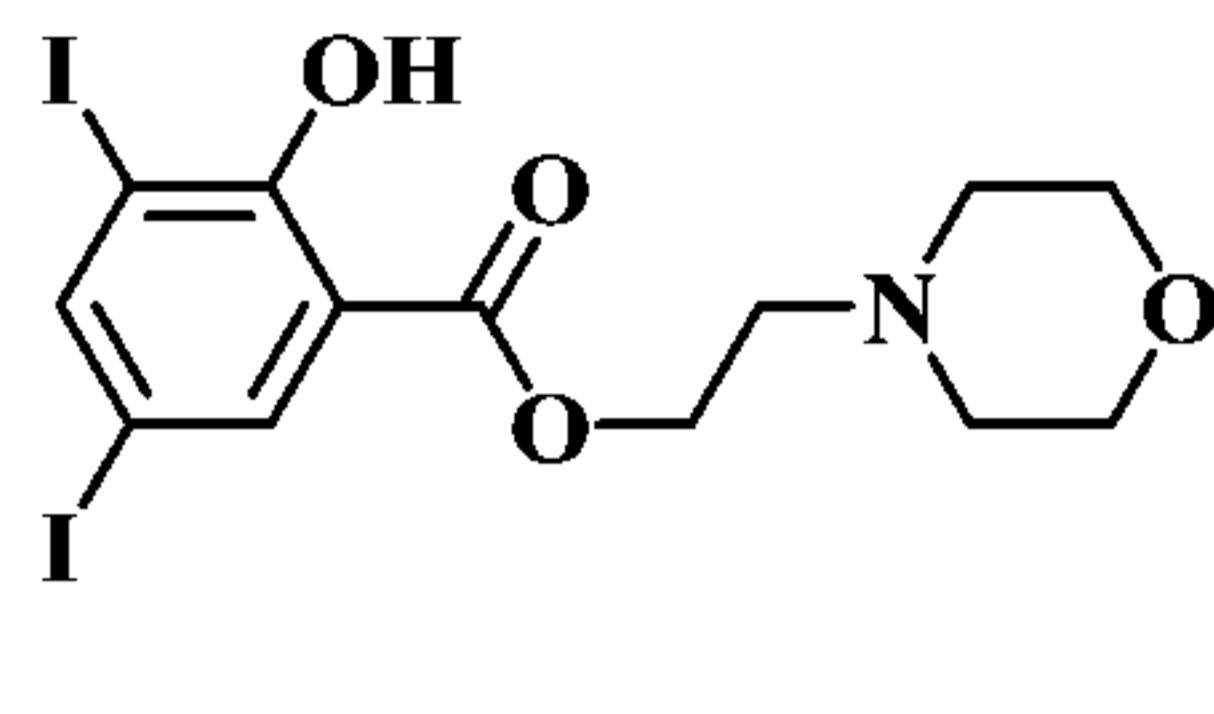
icide 2



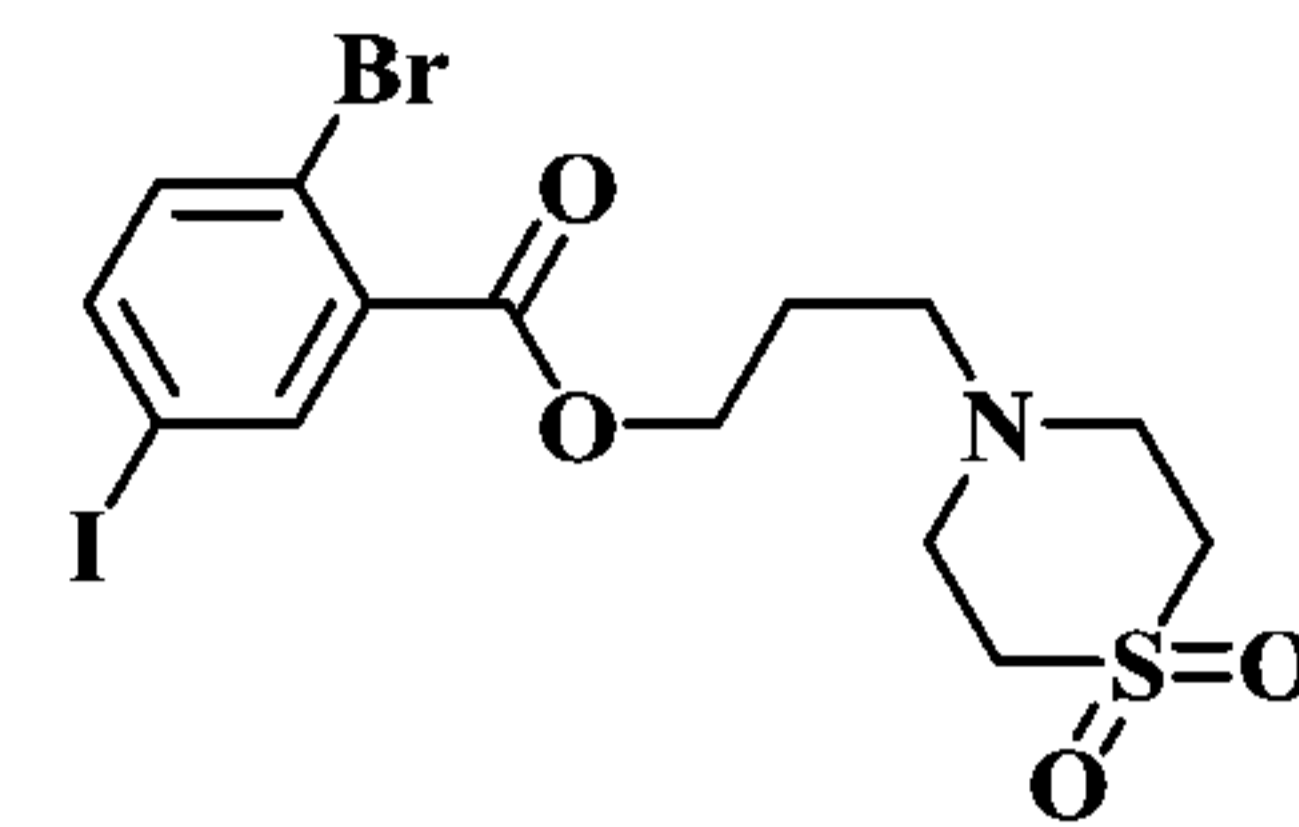
icide 3



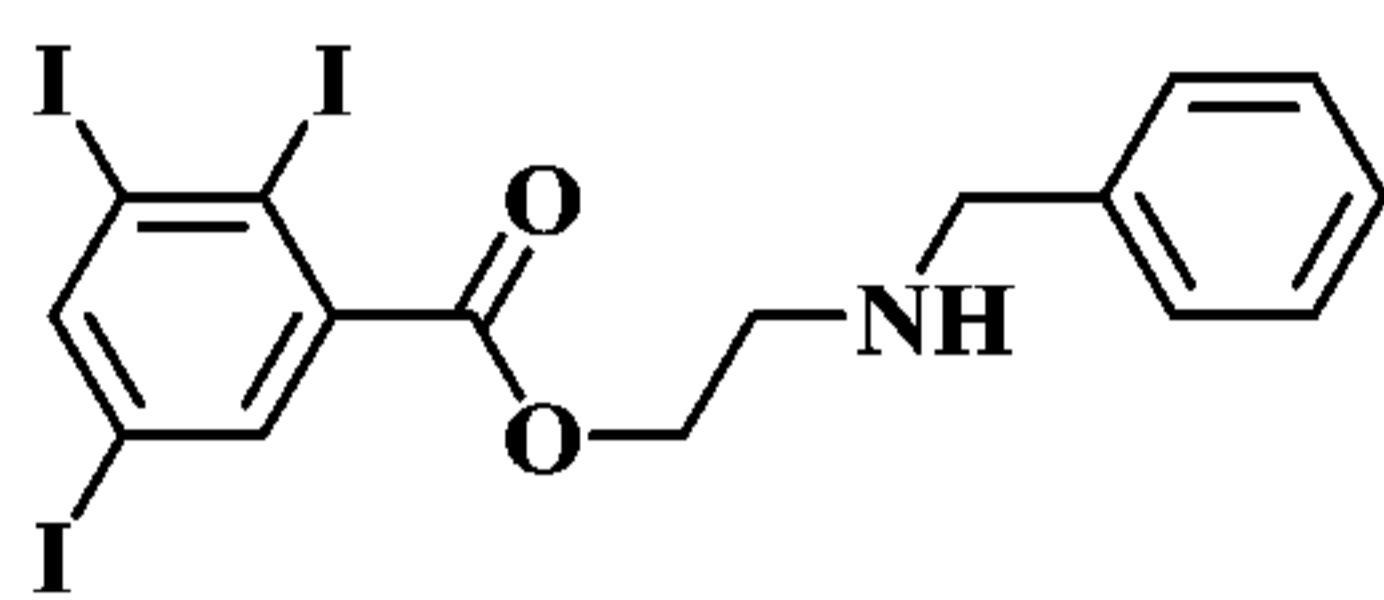
icide 4



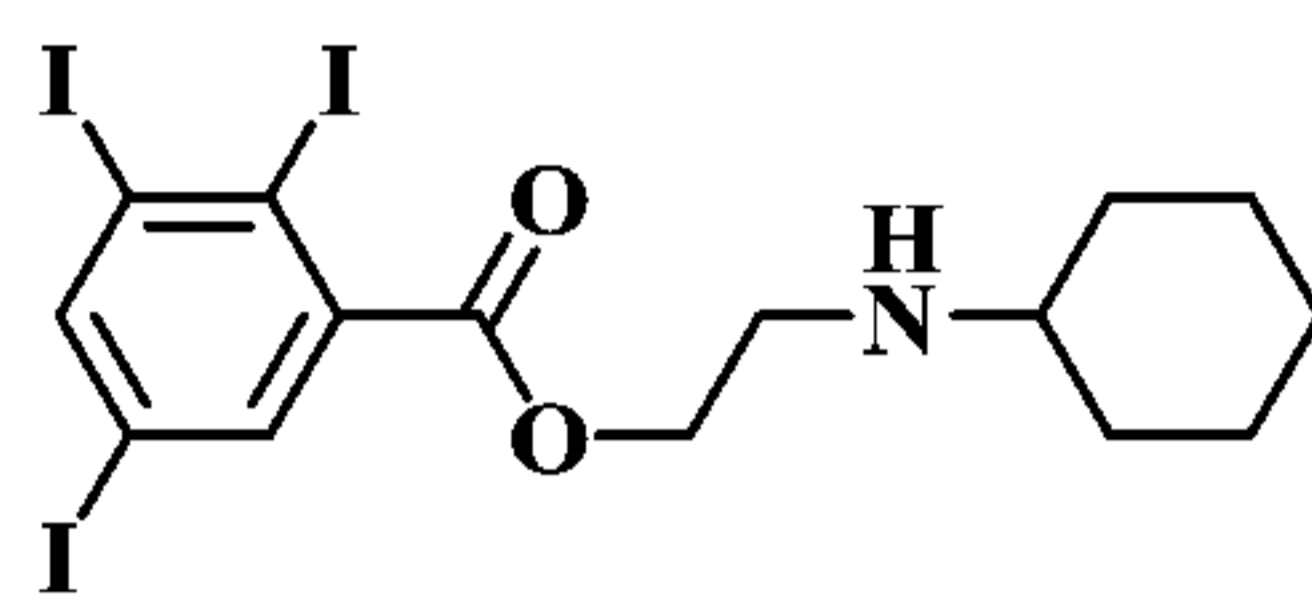
icide 5



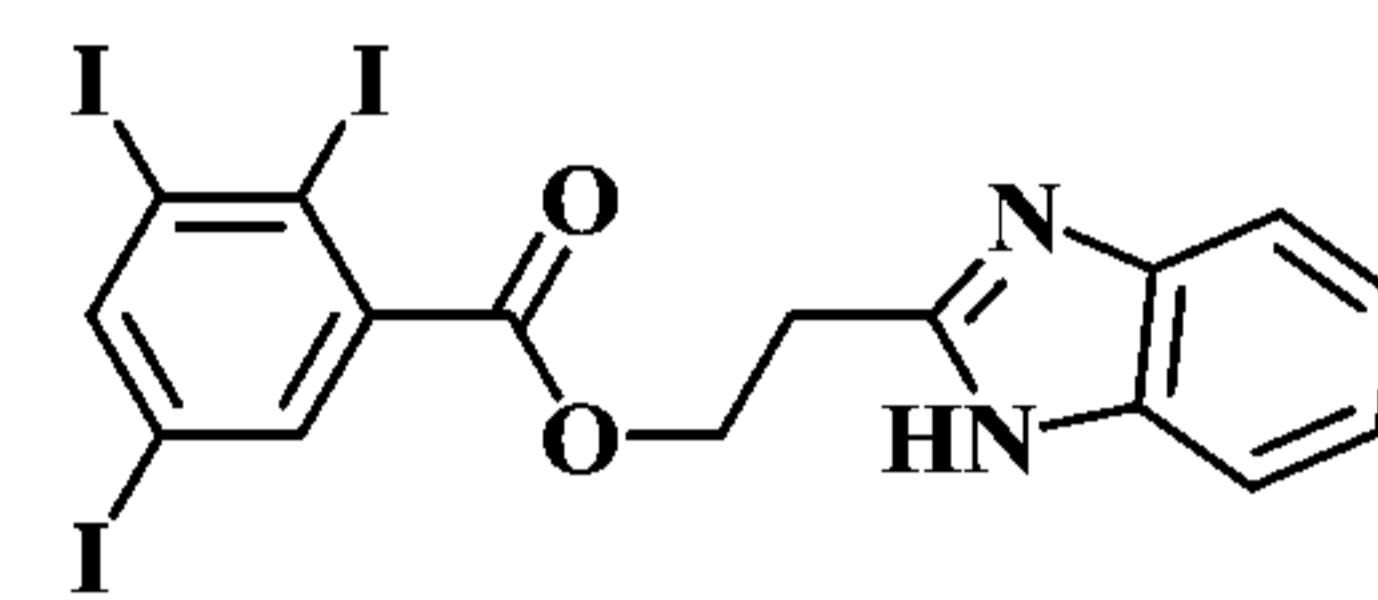
icide 6



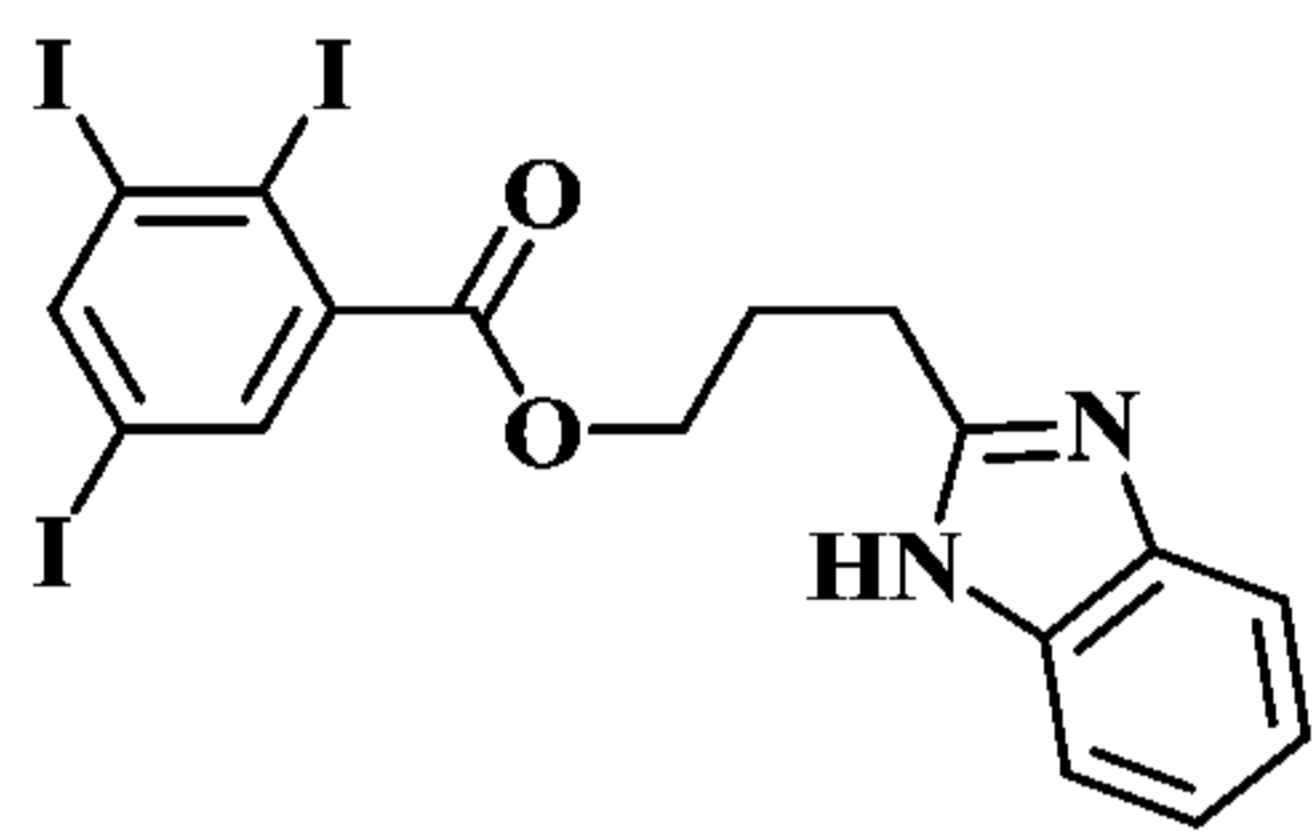
icide 7



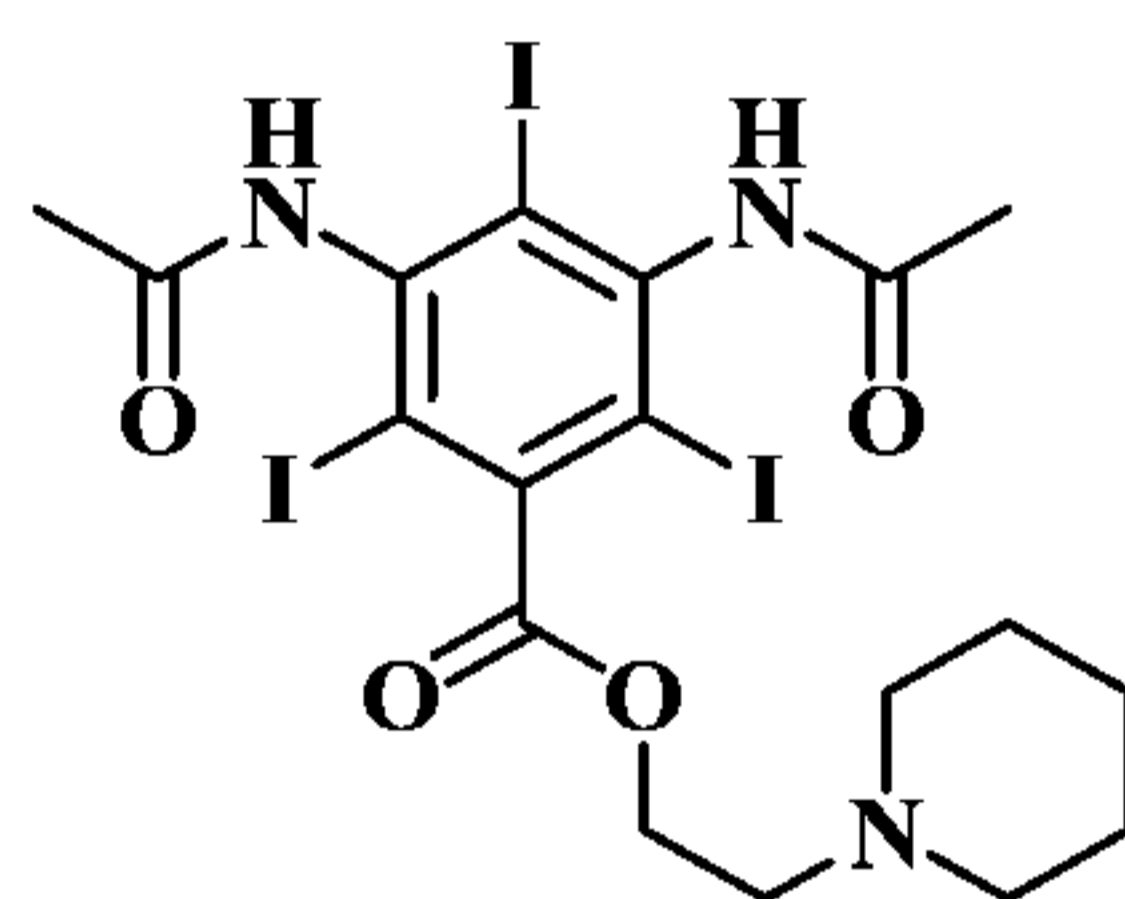
icide 8



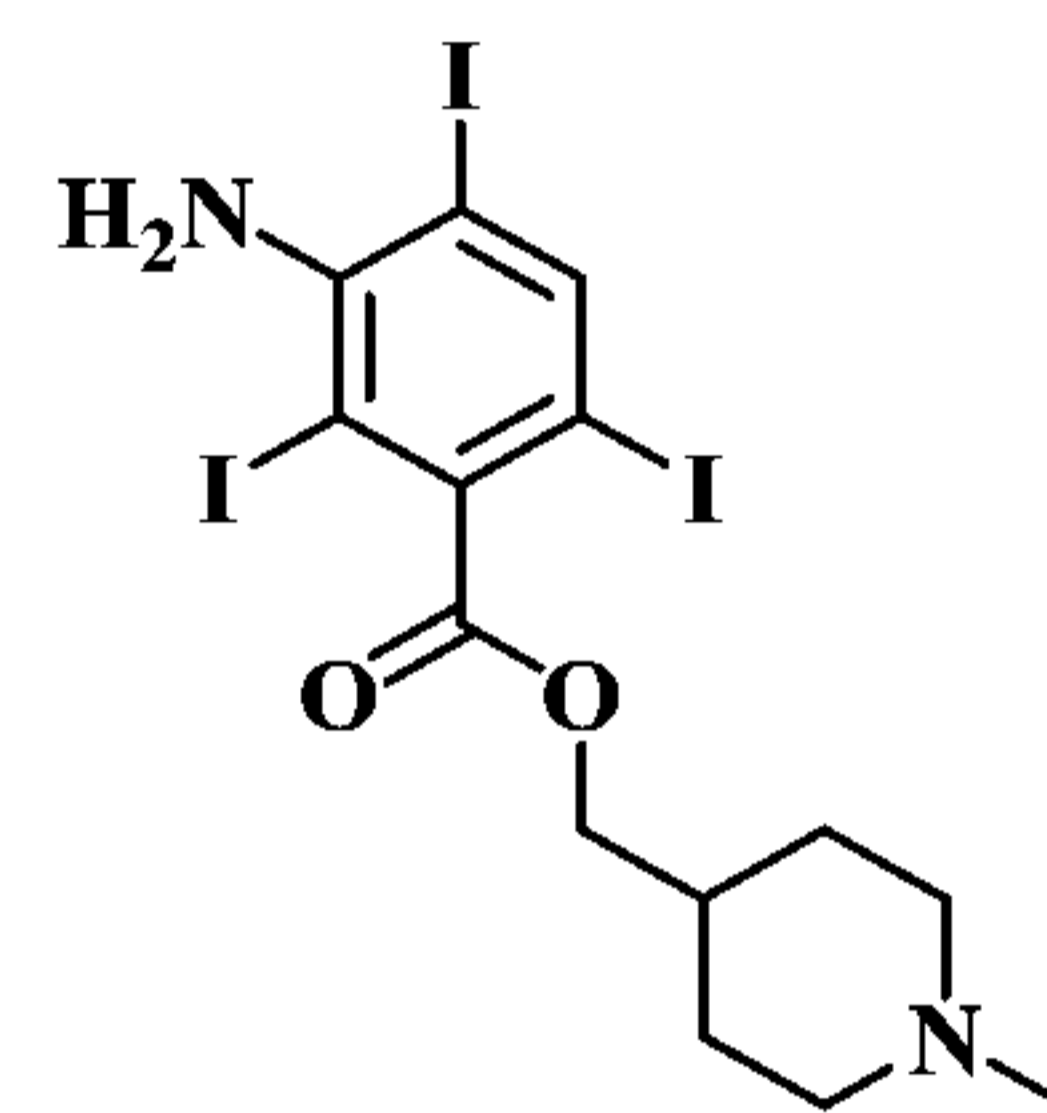
icide 9



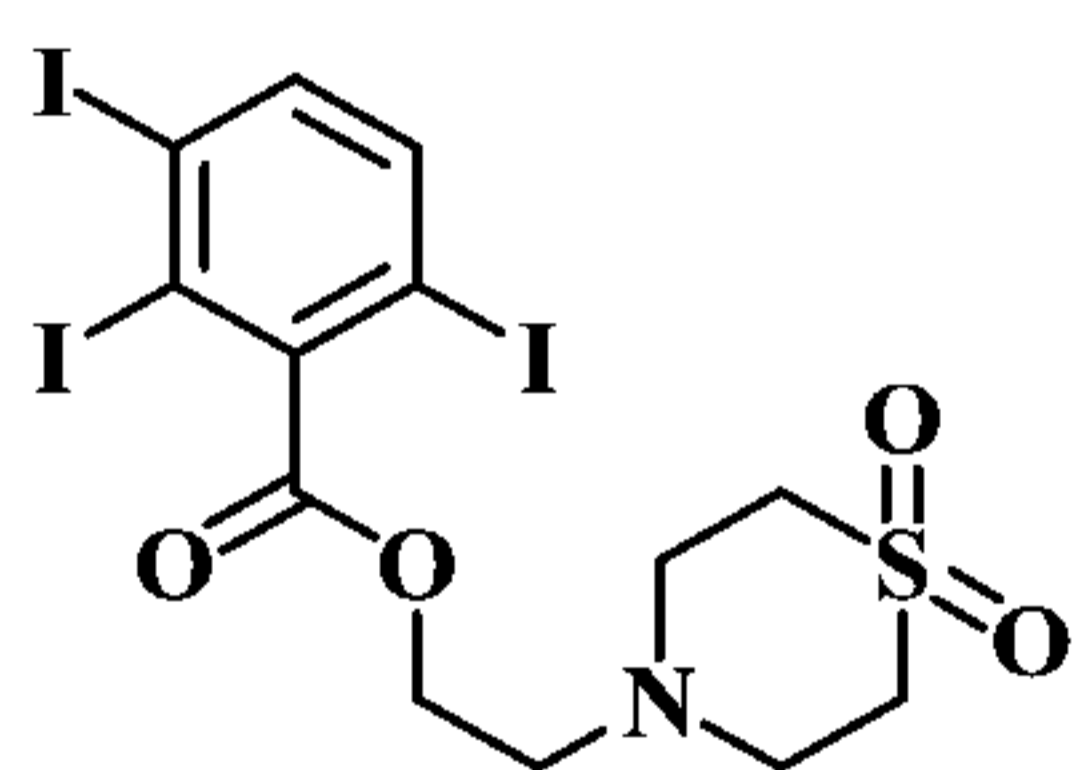
icide 10



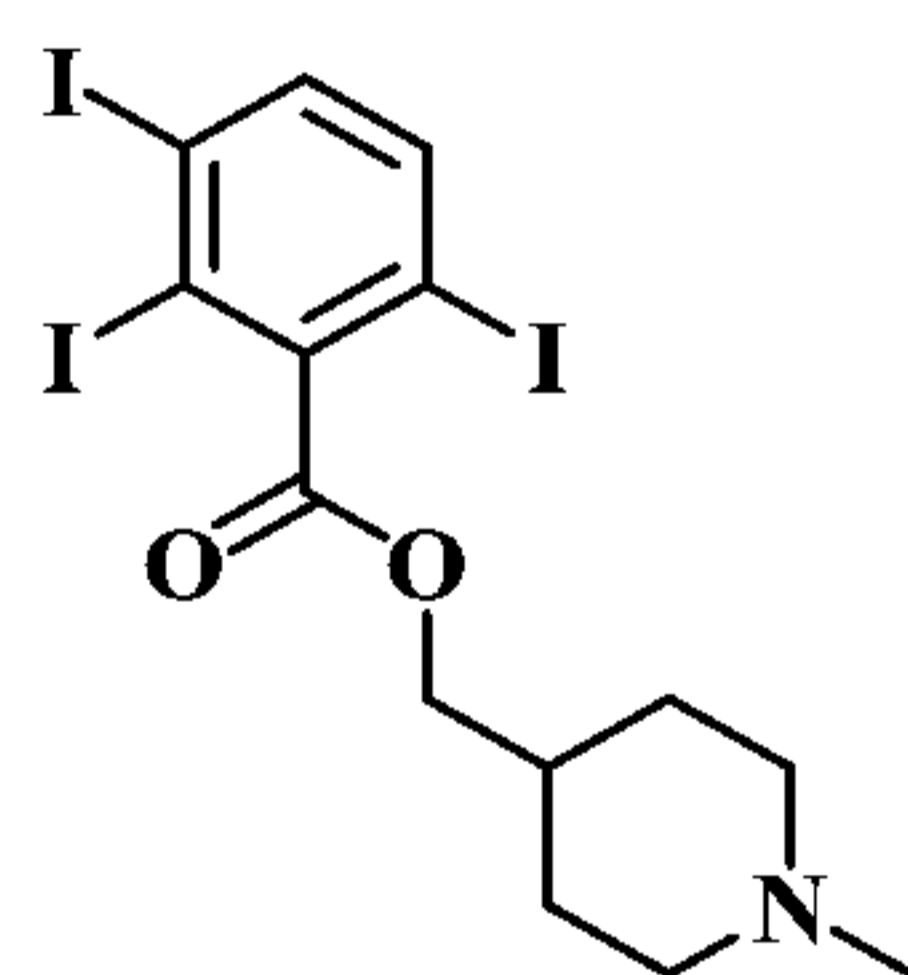
icide 11



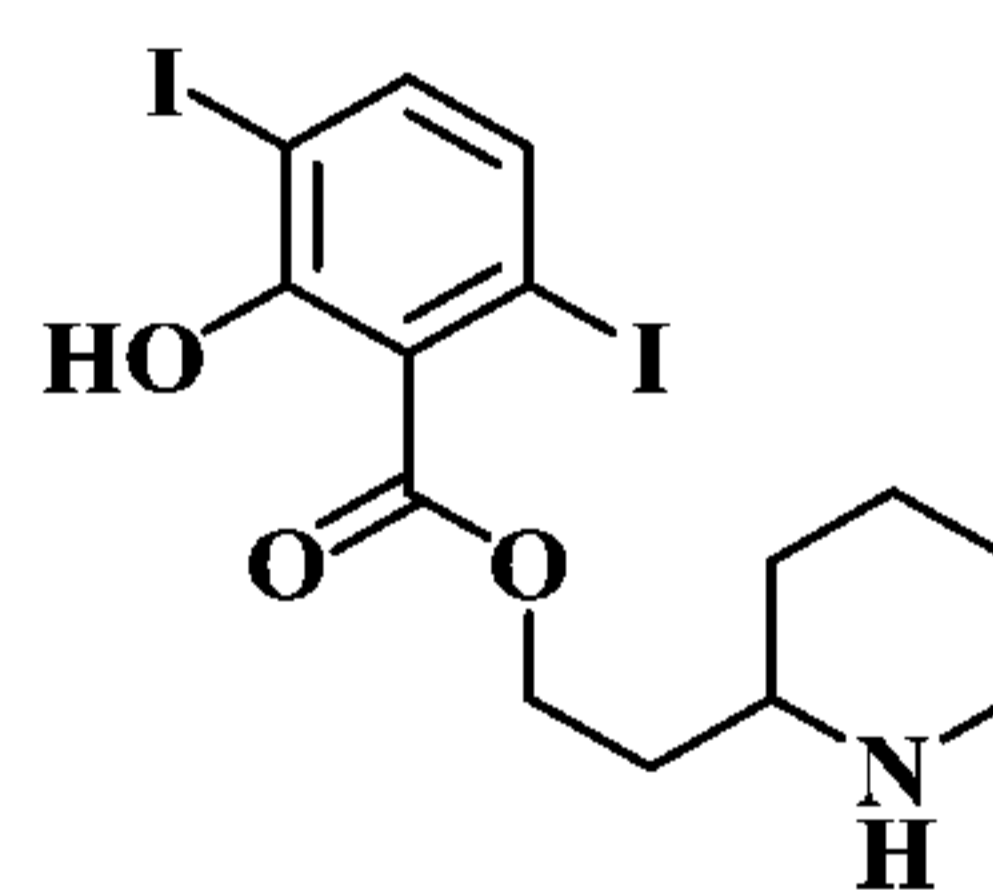
icide 12



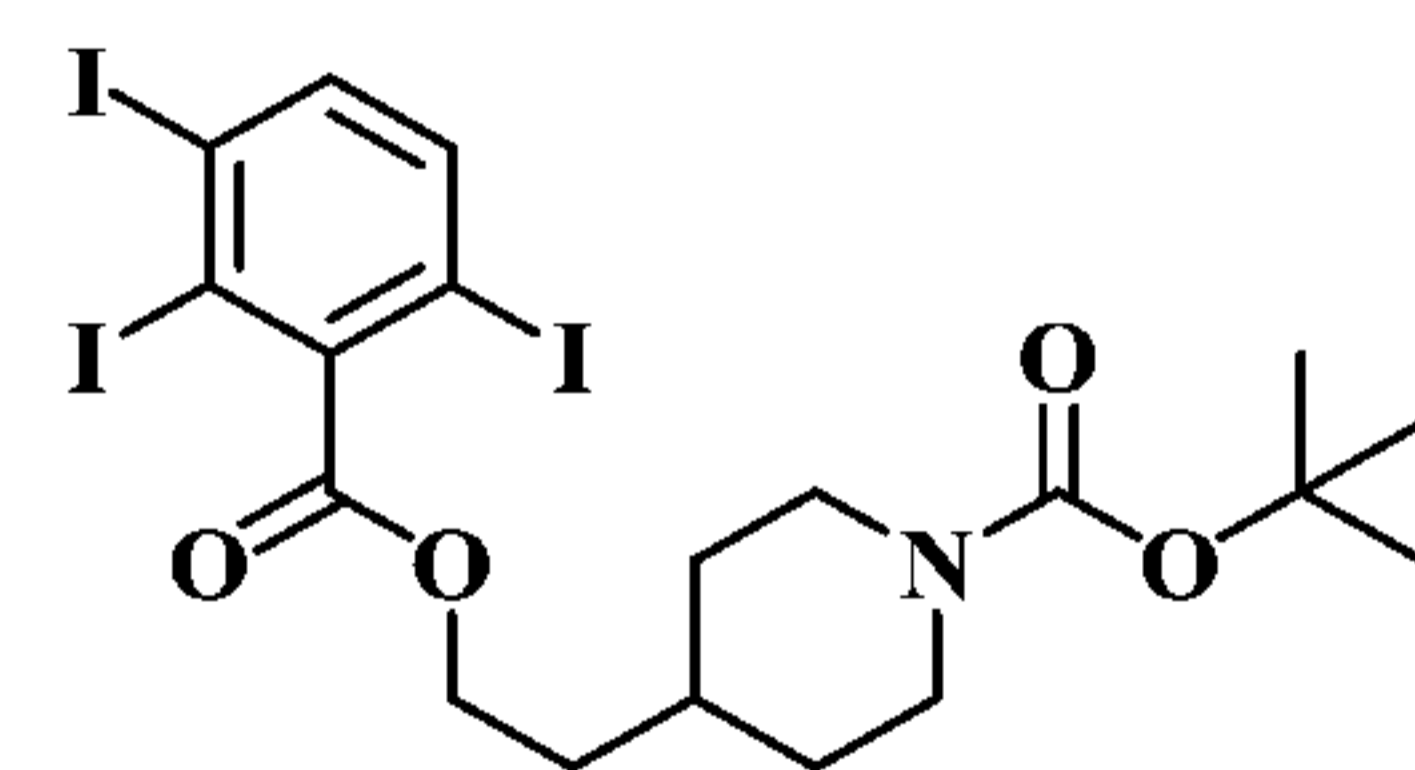
icide 13



icide 14

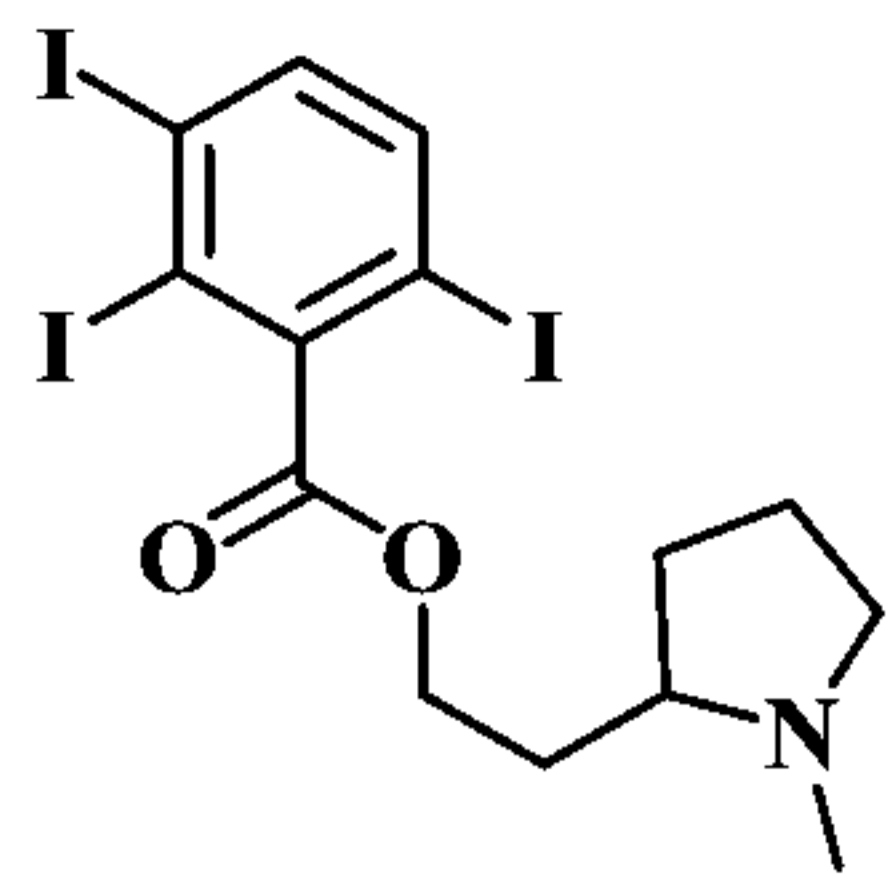


icide 15

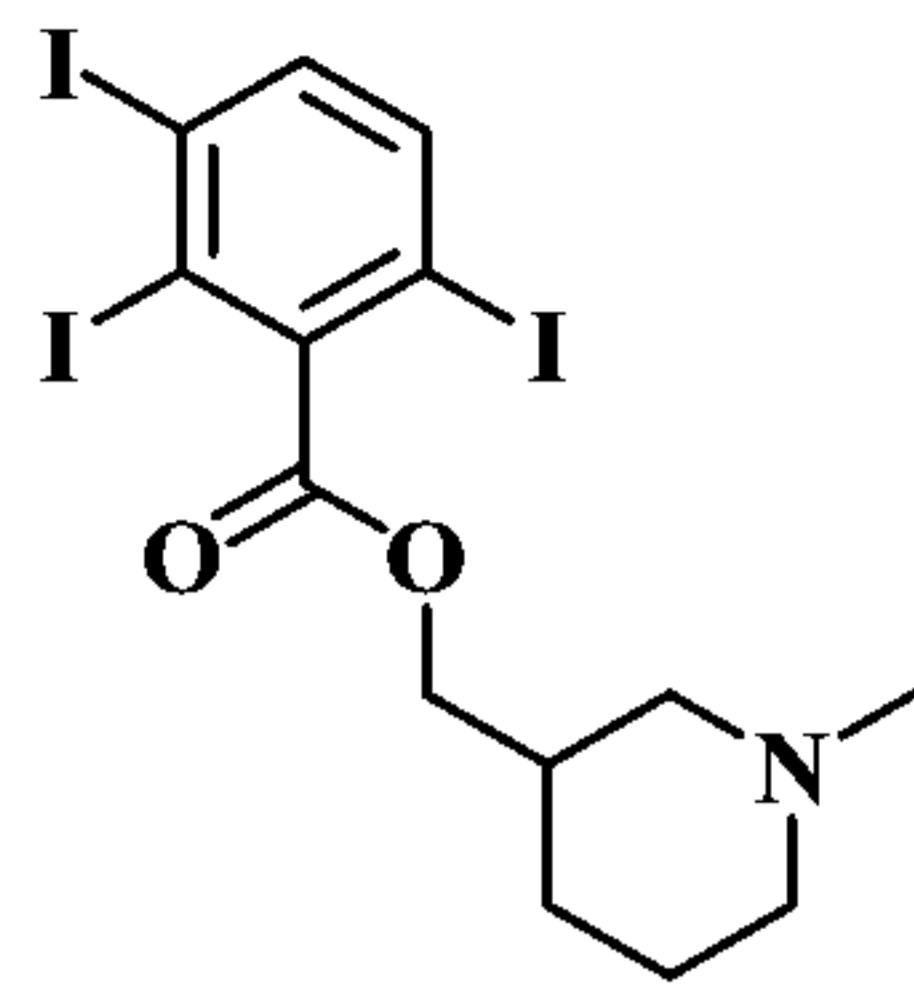


icide 16

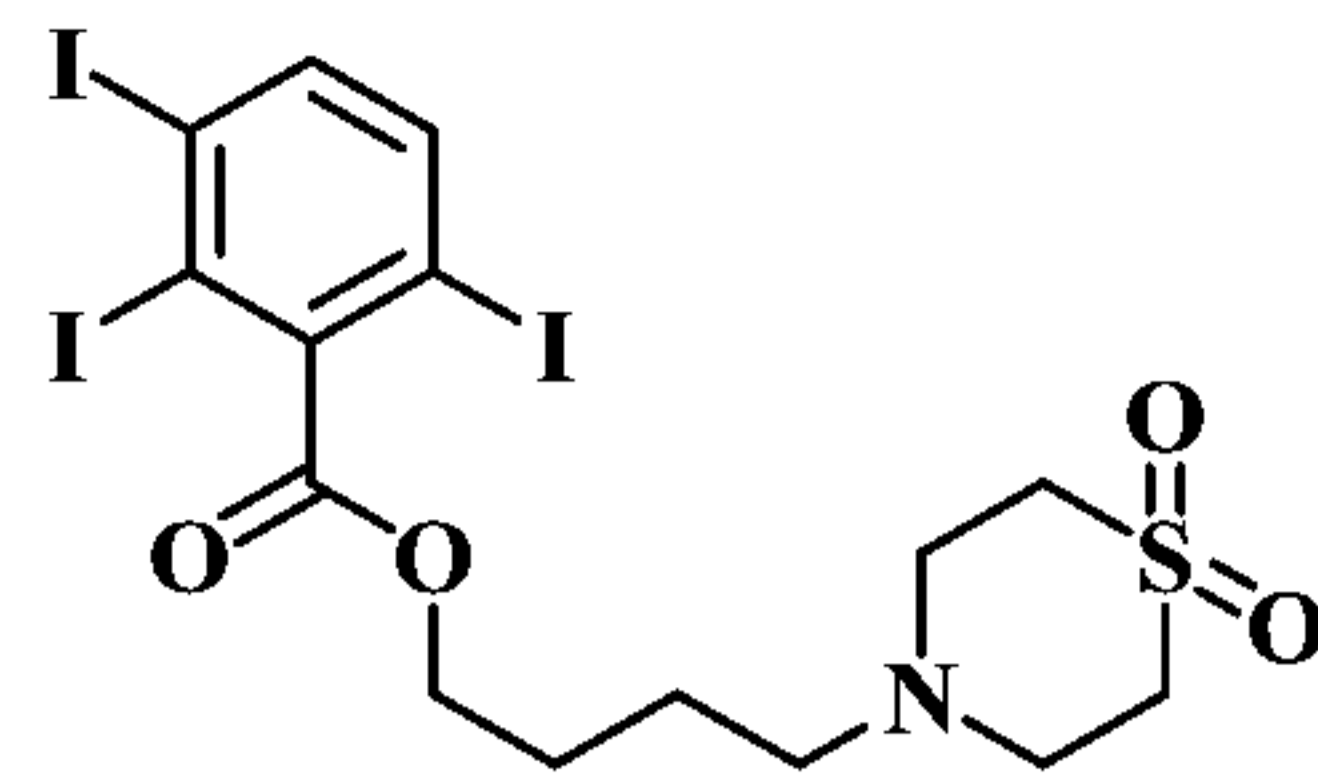
【0212】



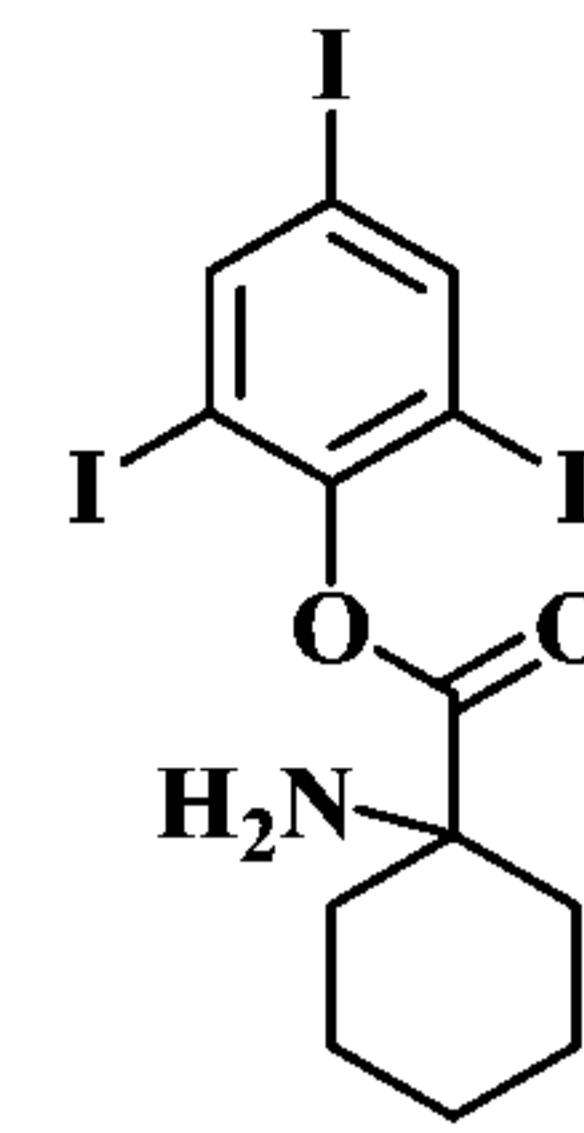
淬滅劑17



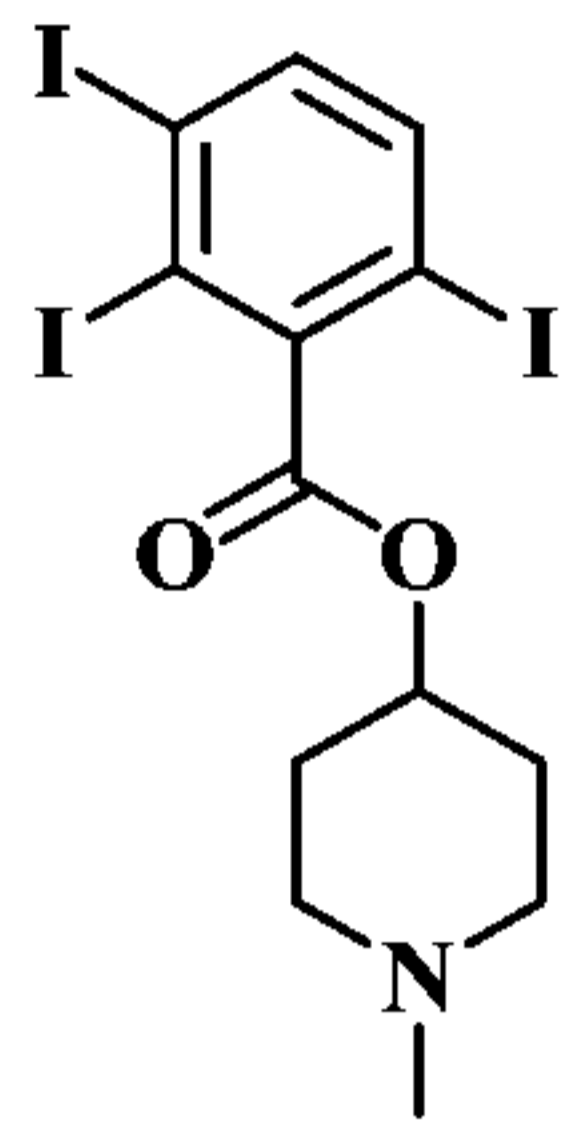
淬滅劑18



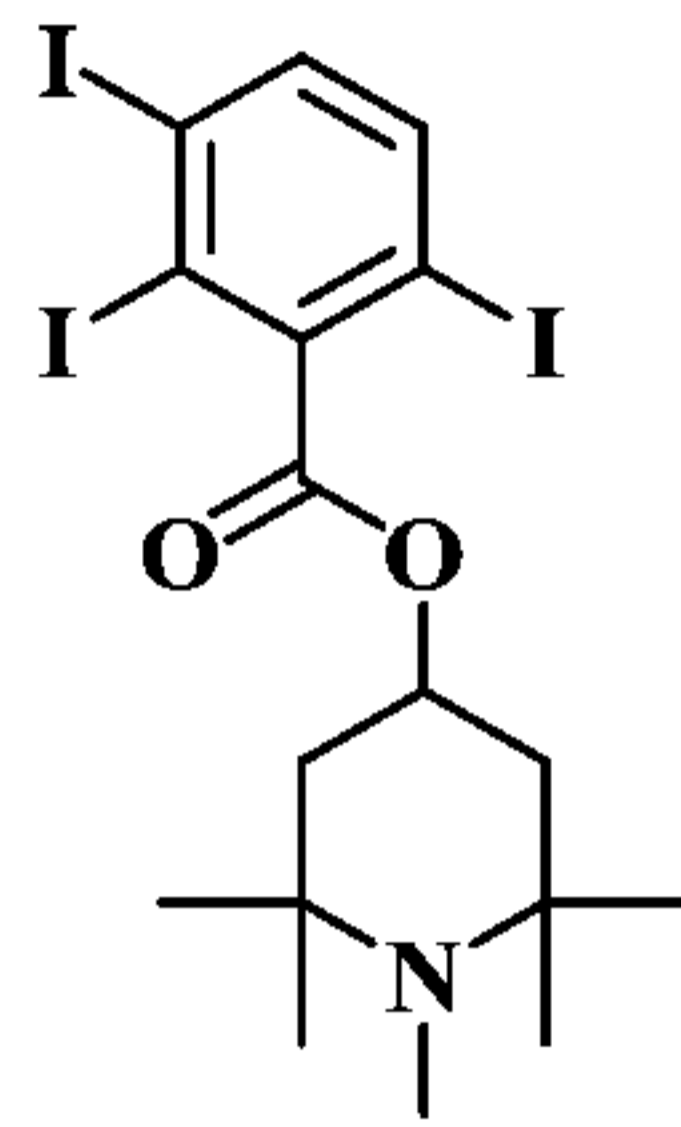
淬滅劑19



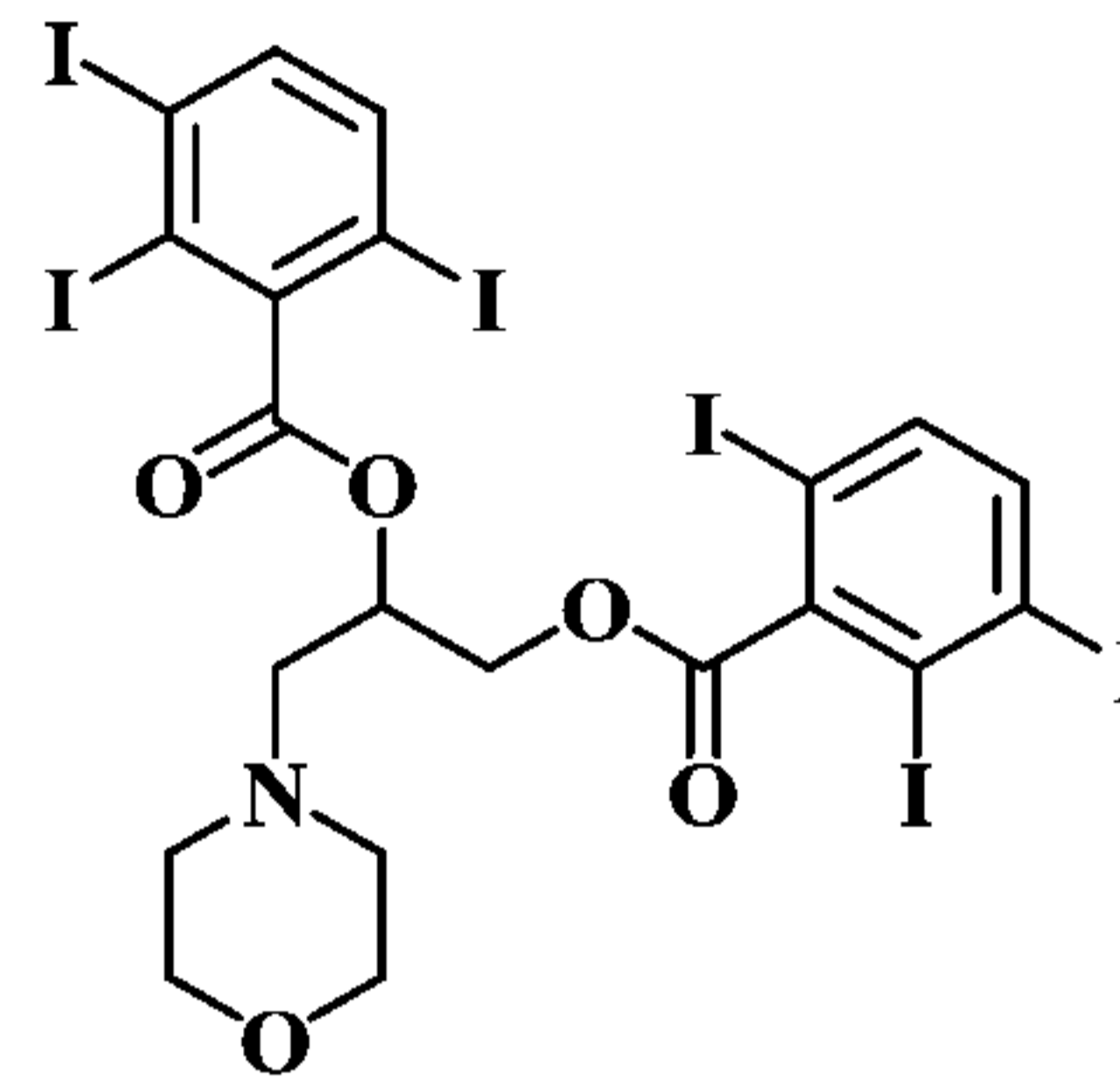
淬滅劑20



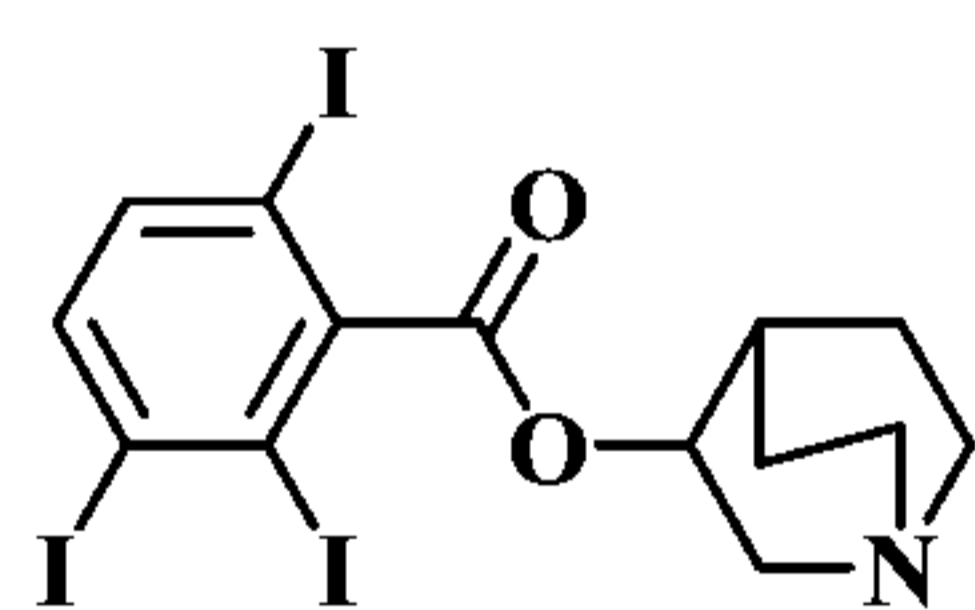
淬滅劑21



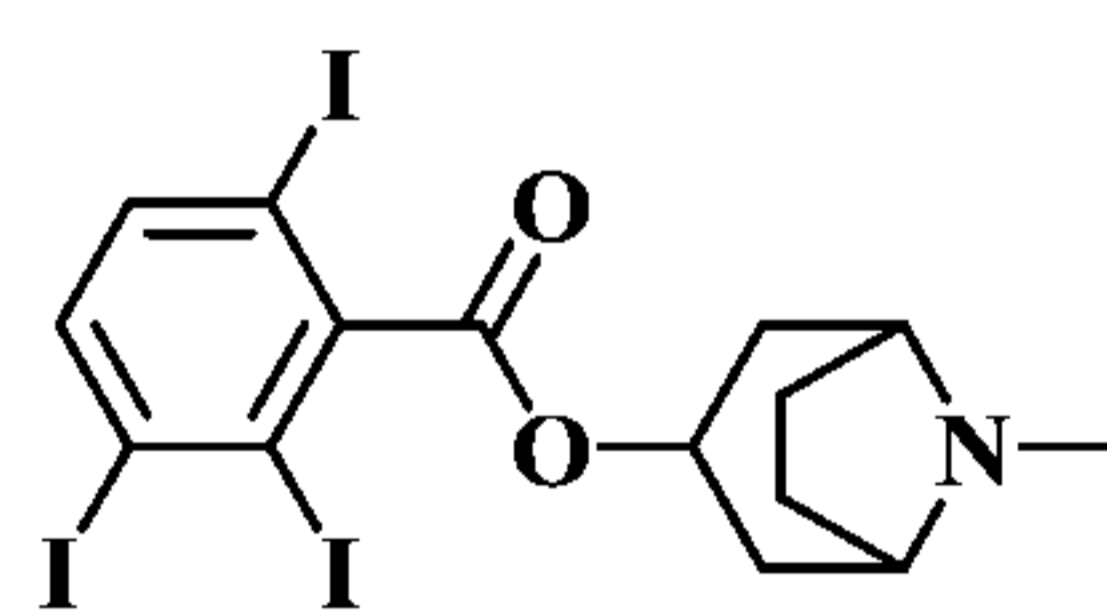
淬滅劑22



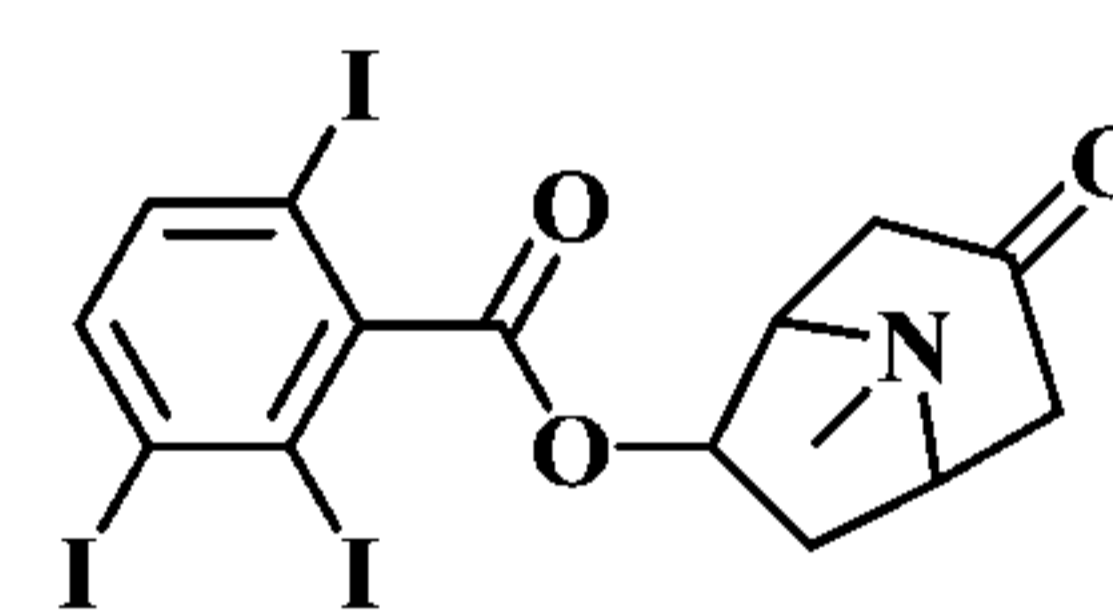
淬滅劑23



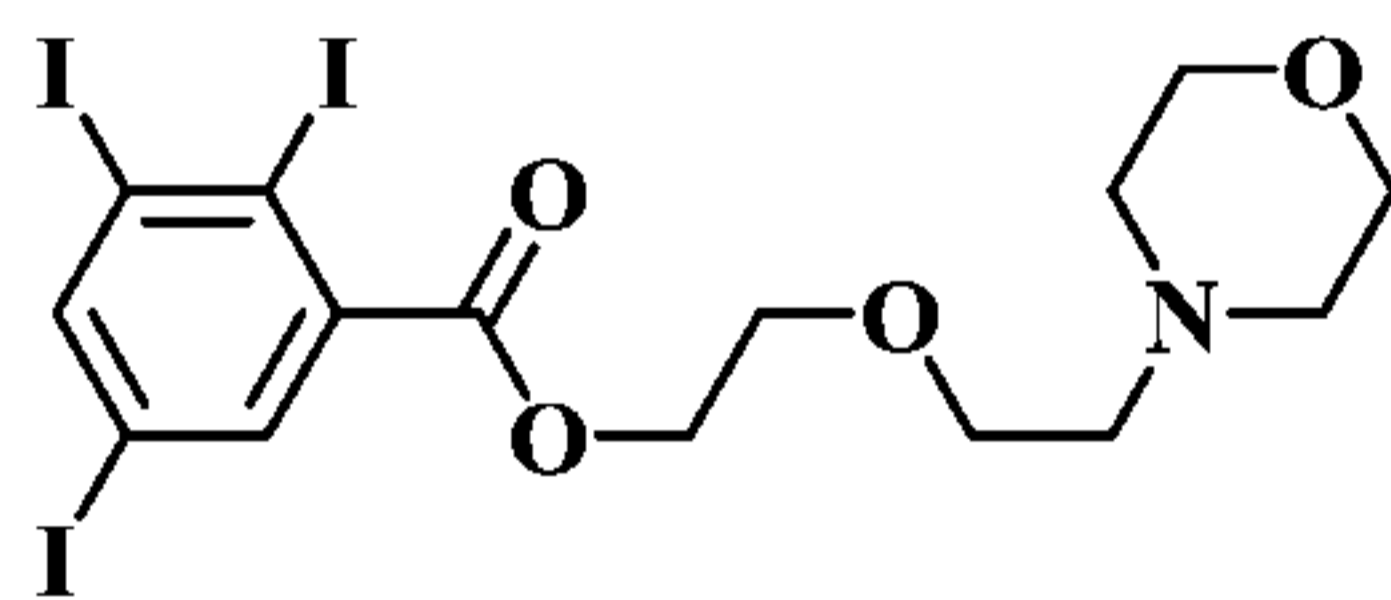
淬滅劑24



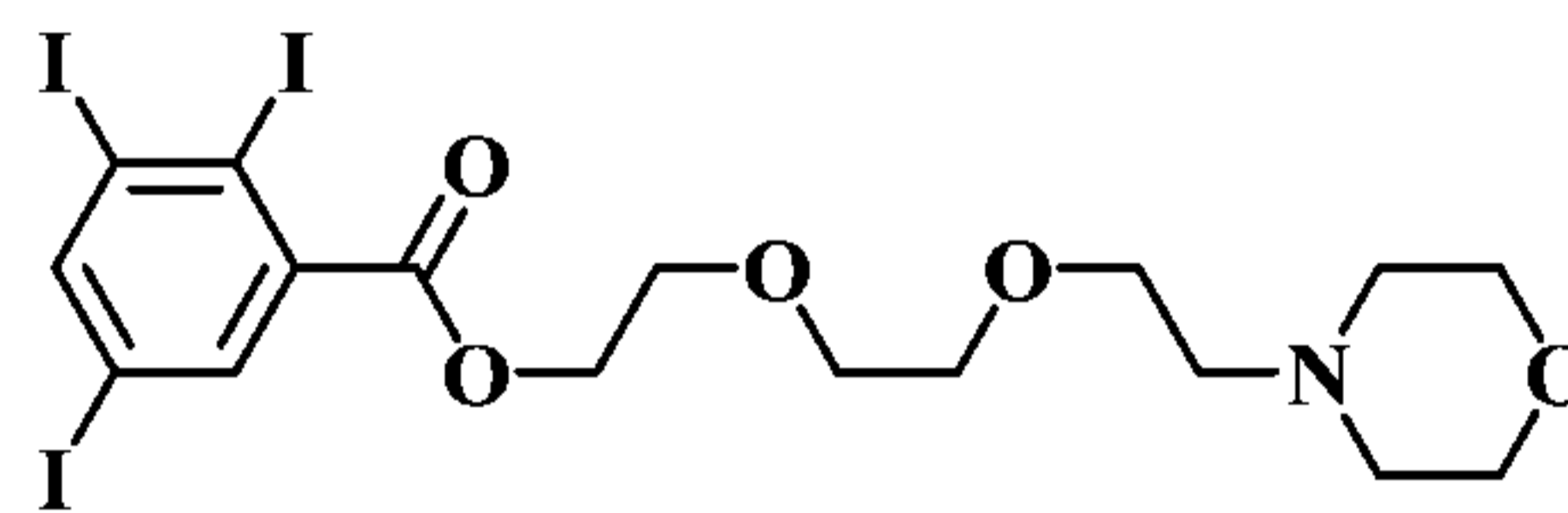
淬滅劑25



淬滅劑26



淬滅劑27



淬滅劑28

【0213】

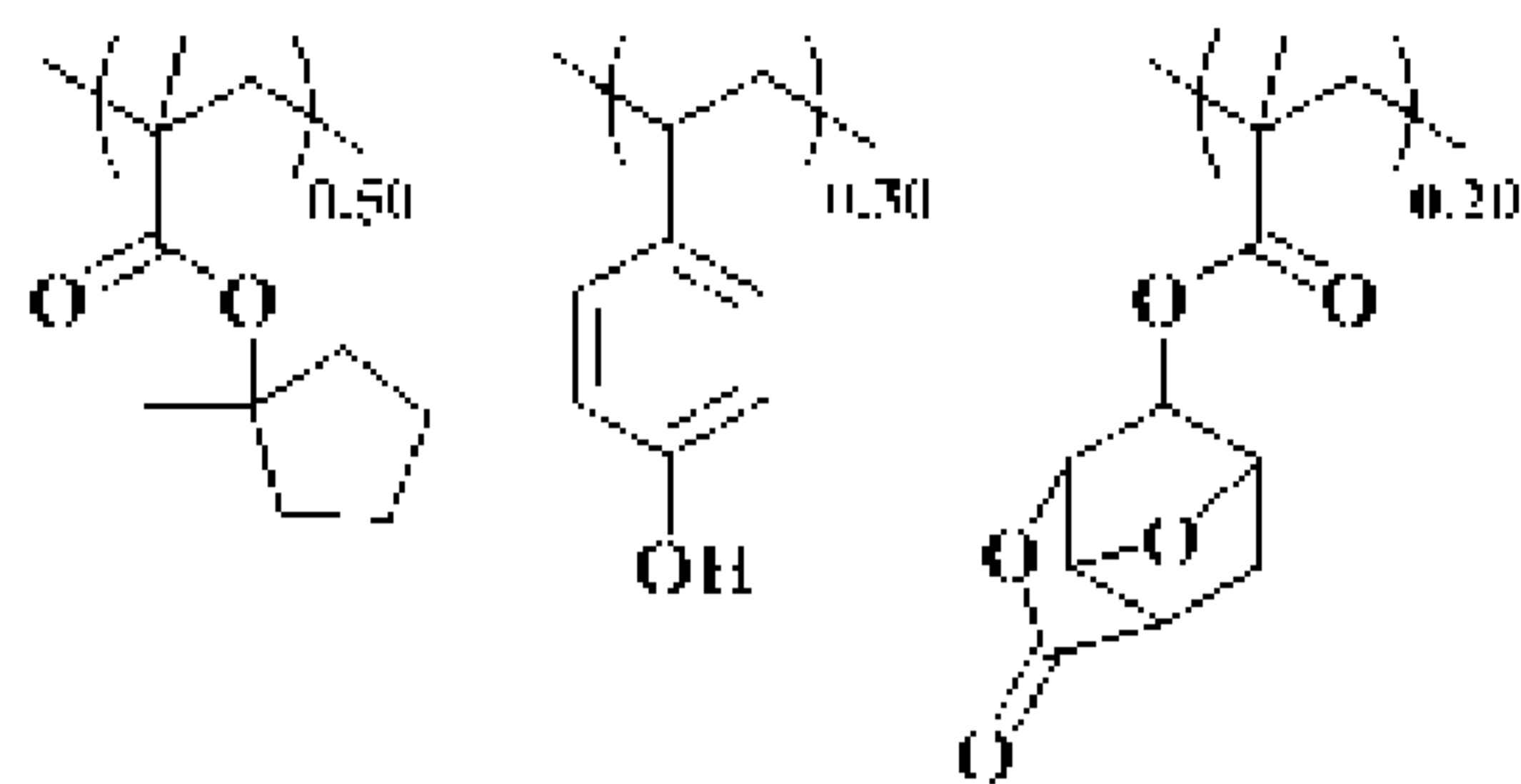
[合成例2]基礎聚合物(聚合物1~4)之合成

將各別的單體組合並於作為溶劑之THF中實施共聚合反應，於甲醇中析出結晶，再以己烷重複清洗後進行分離、乾燥，獲得如下所示之組成的基礎聚合物(聚合物1~4)。得到的基礎聚合物之組成係利用¹H-NMR進行確認，M_w及M_w/M_n係利用GPC(溶劑：THF，標準品：聚苯乙烯)進行確認。

【0214】

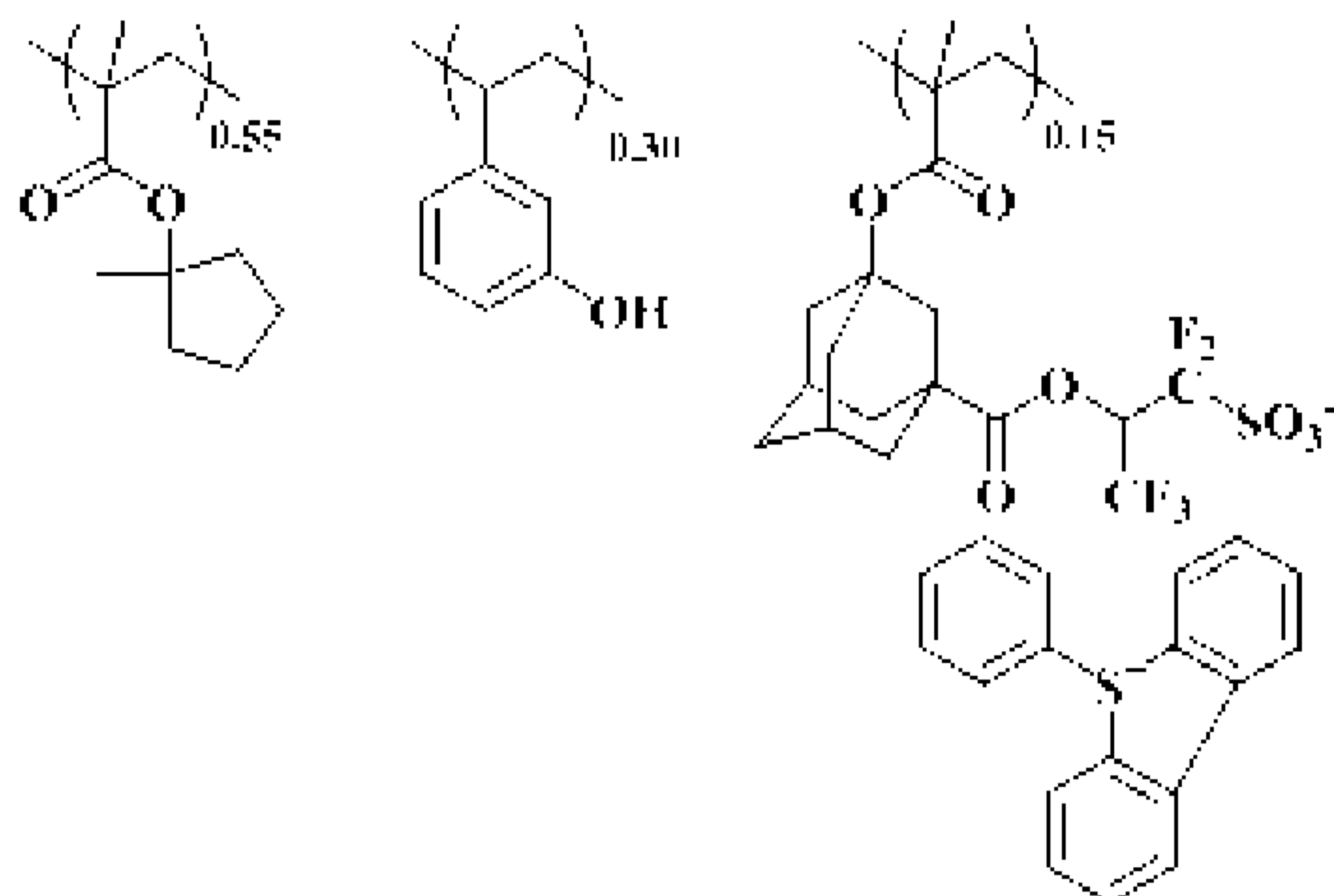
聚合物¹

Mw=8,600
Mw/Mn=1.73



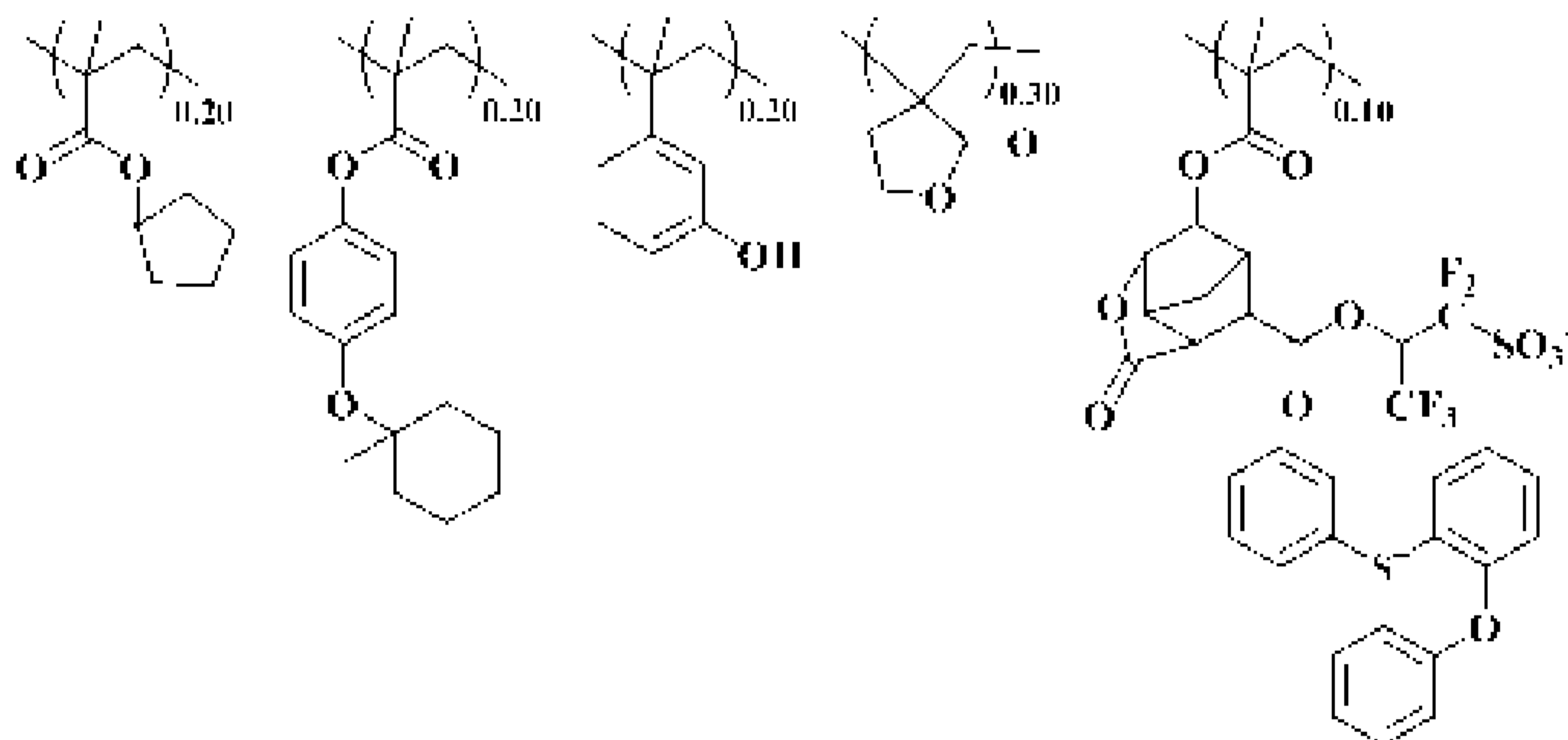
聚合物²

Mw=8,900
Mw/Mn=1.89



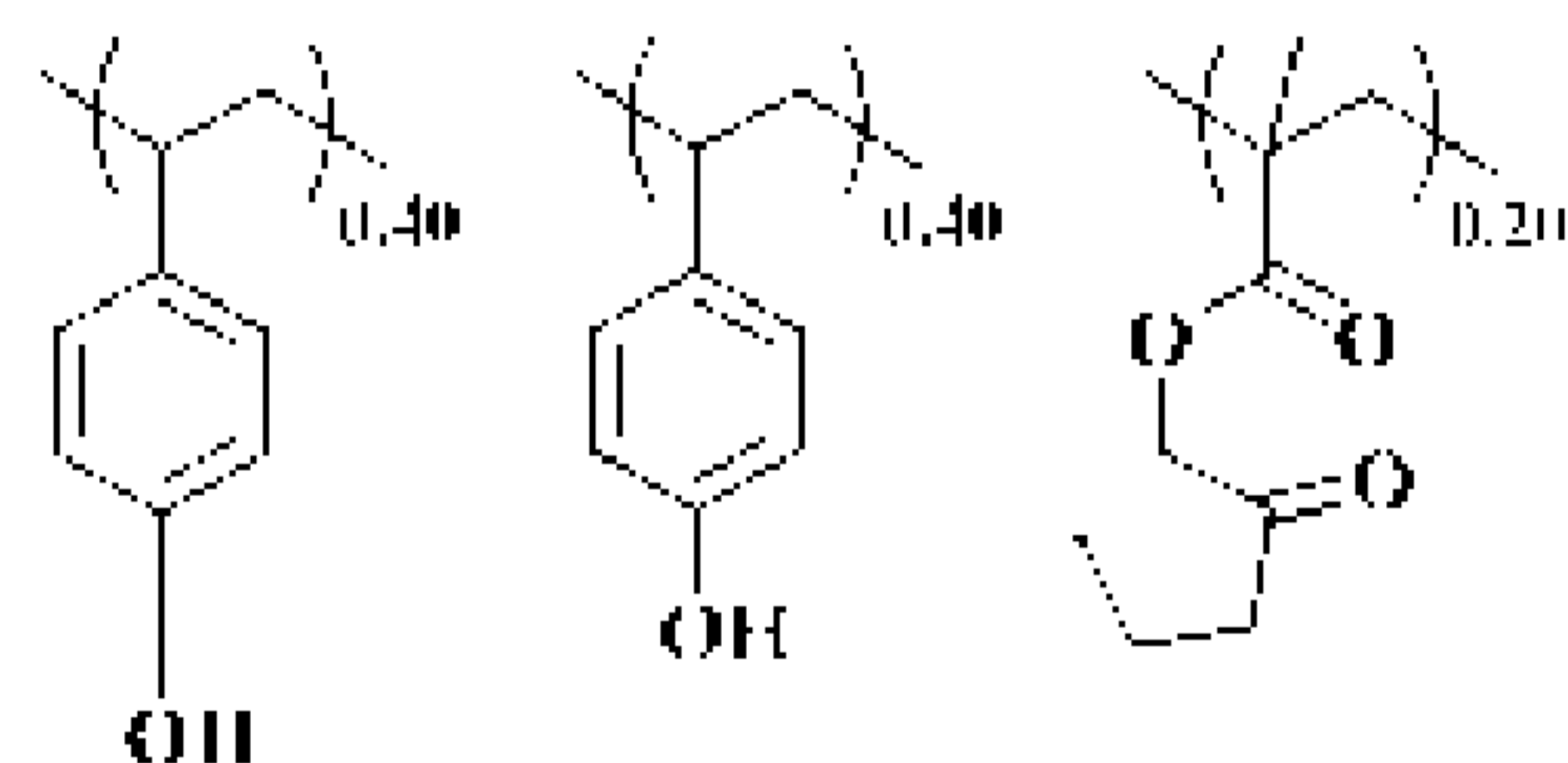
聚合物³

Mw=7,600
Mw/Mn=1.73



聚合物¹

Mw=6,900
Mw/Mn=1.62



【0215】

[實施例1~33、比較例1~8]光阻材料的調製及其評價

(1)光阻材料的調製

在將波長400nm以下之紫外線予以阻隔後之LED照明下，於溶解有100ppm之作為界面活性劑之OMNOVA公司製Polyfox PF-636的溶劑中，以表1~3所示之組成使各成分溶解成為溶液，並將該溶液以0.2 μ m尺寸之過濾器進行過濾，製得光阻材料。實施例1~21、實施例23~33及比較例1~6、8之光阻材料為正型，實施例22及比較例7之光阻材料為負型。

【0216】

表1~3中，各成分係如下所示。

·有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

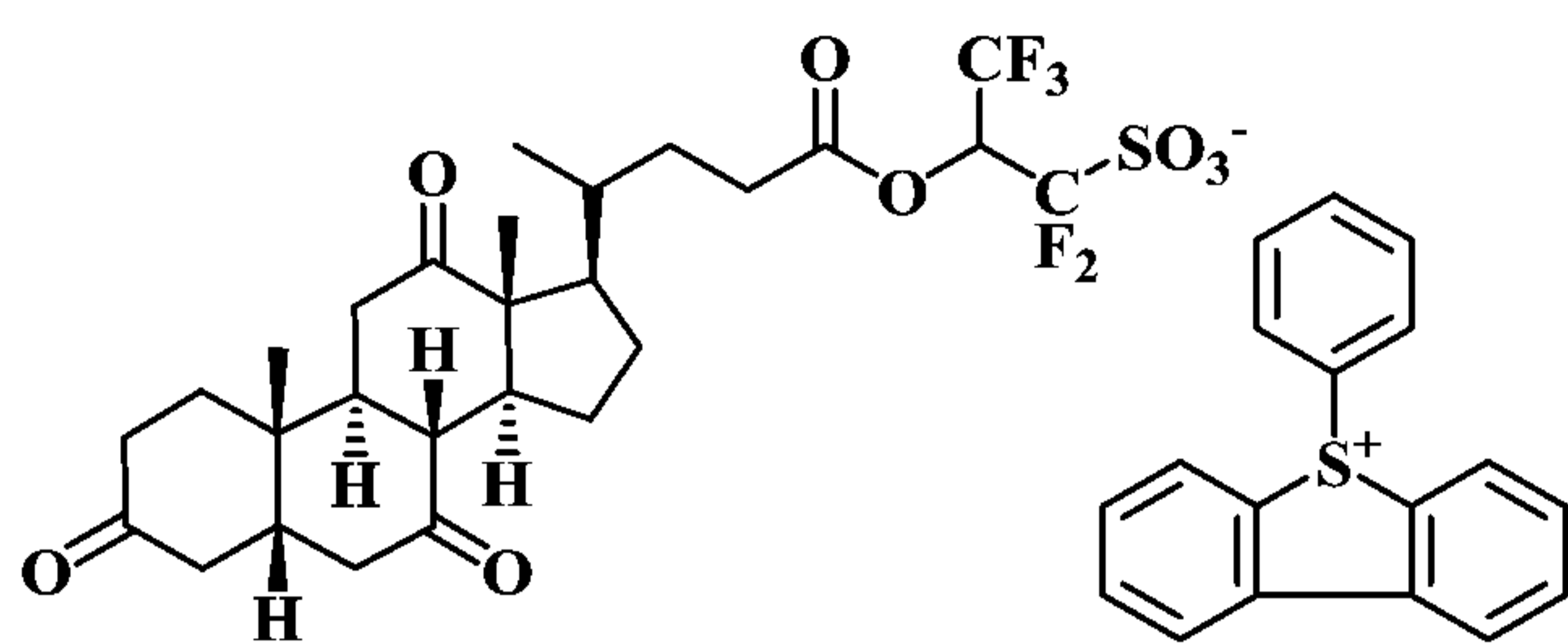
CyH(環己酮)

PGME(丙二醇單甲醚)

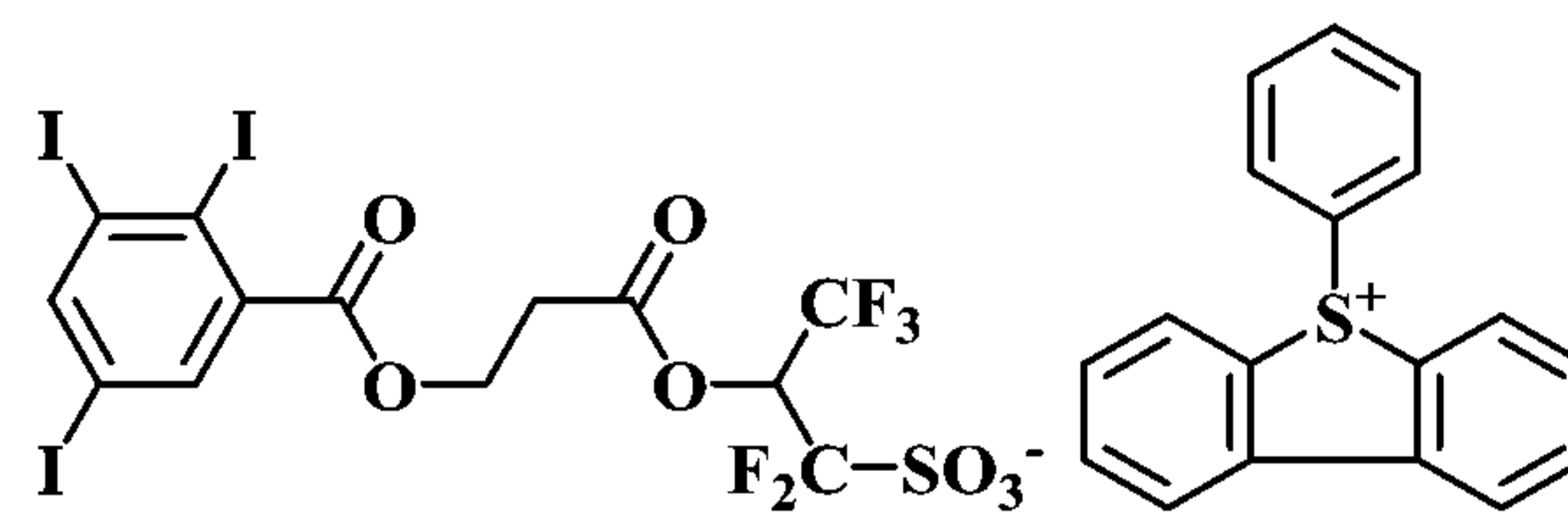
DAA(二丙酮醇)

【0217】

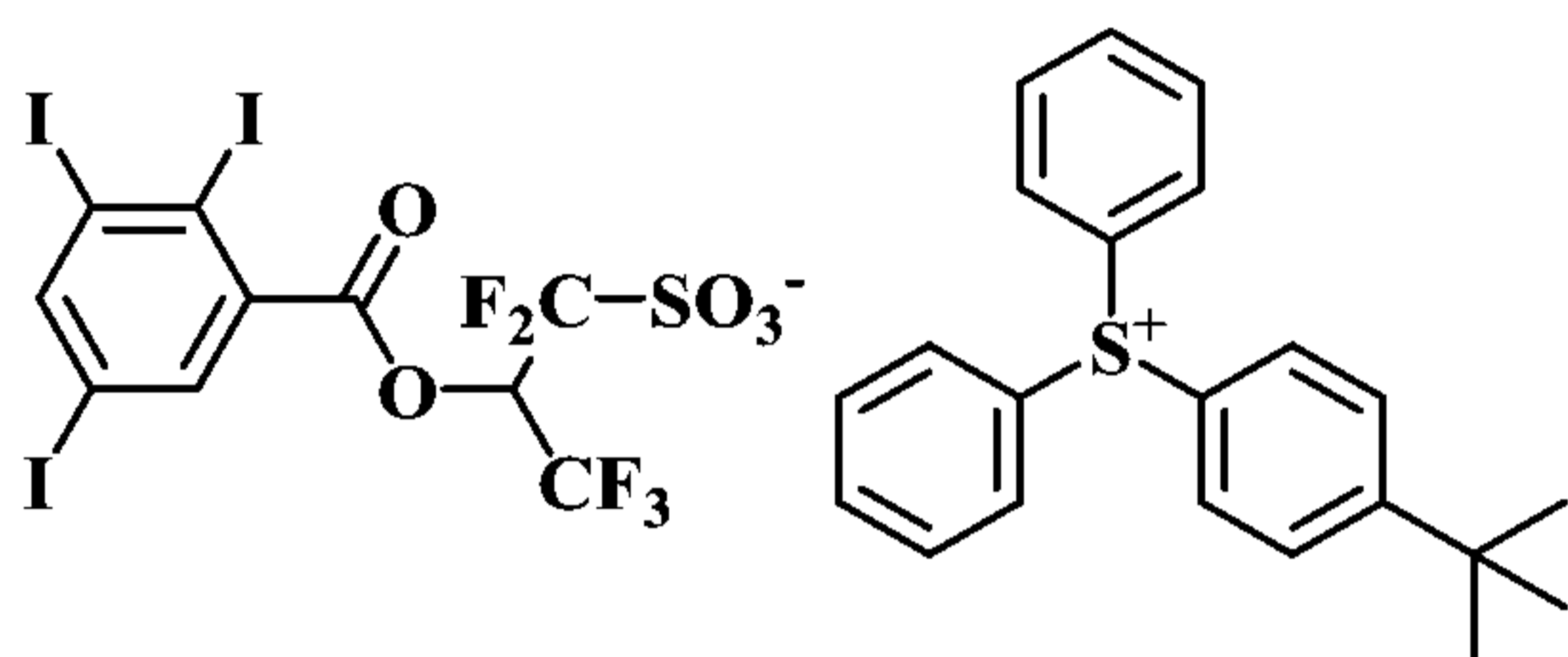
·酸產生劑：PAG1~6(參照下述結構式)



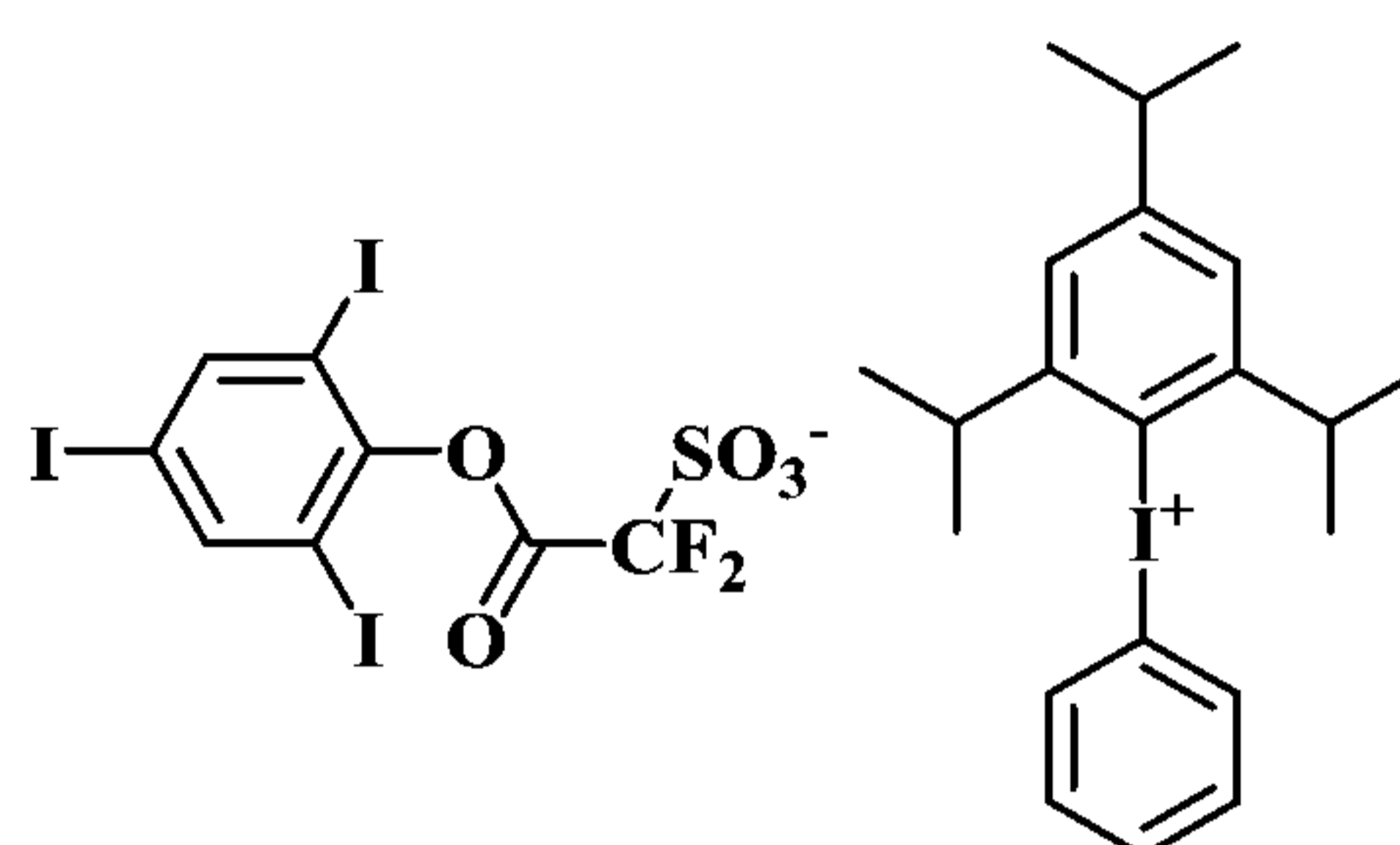
PAG 1



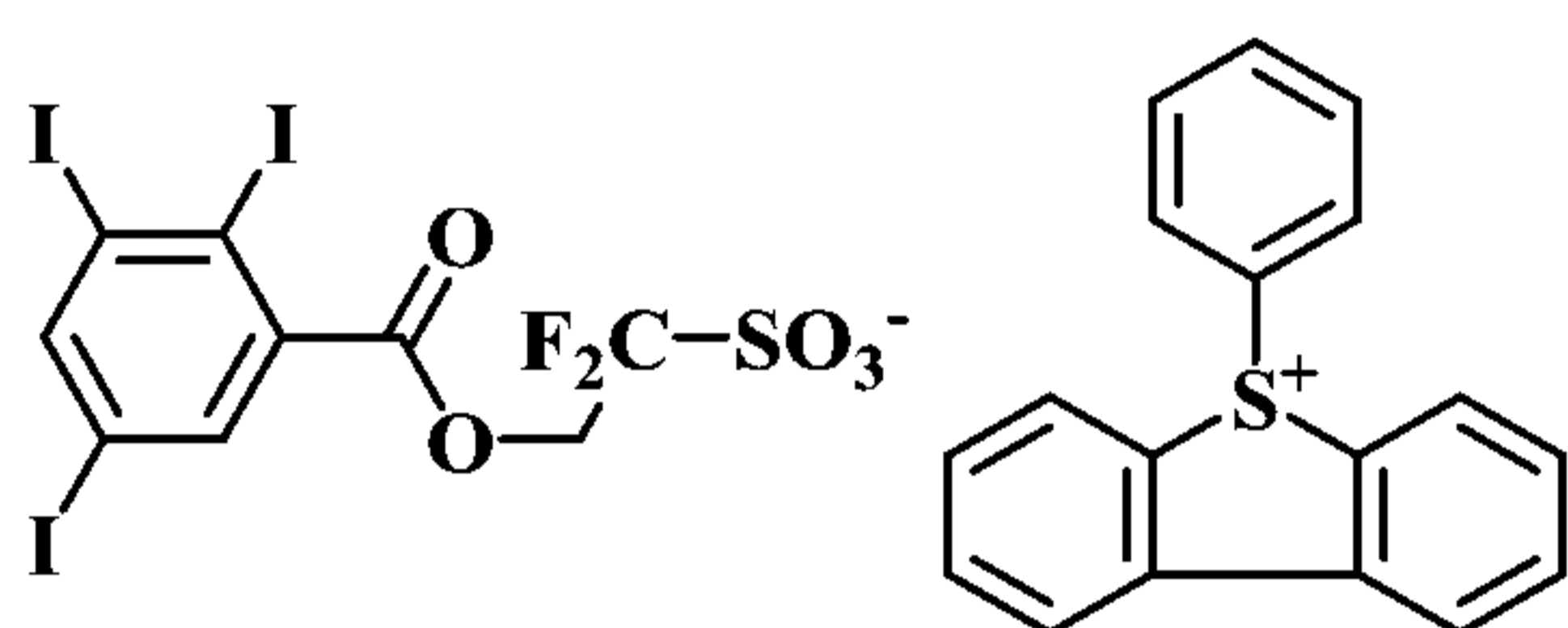
PAG 2



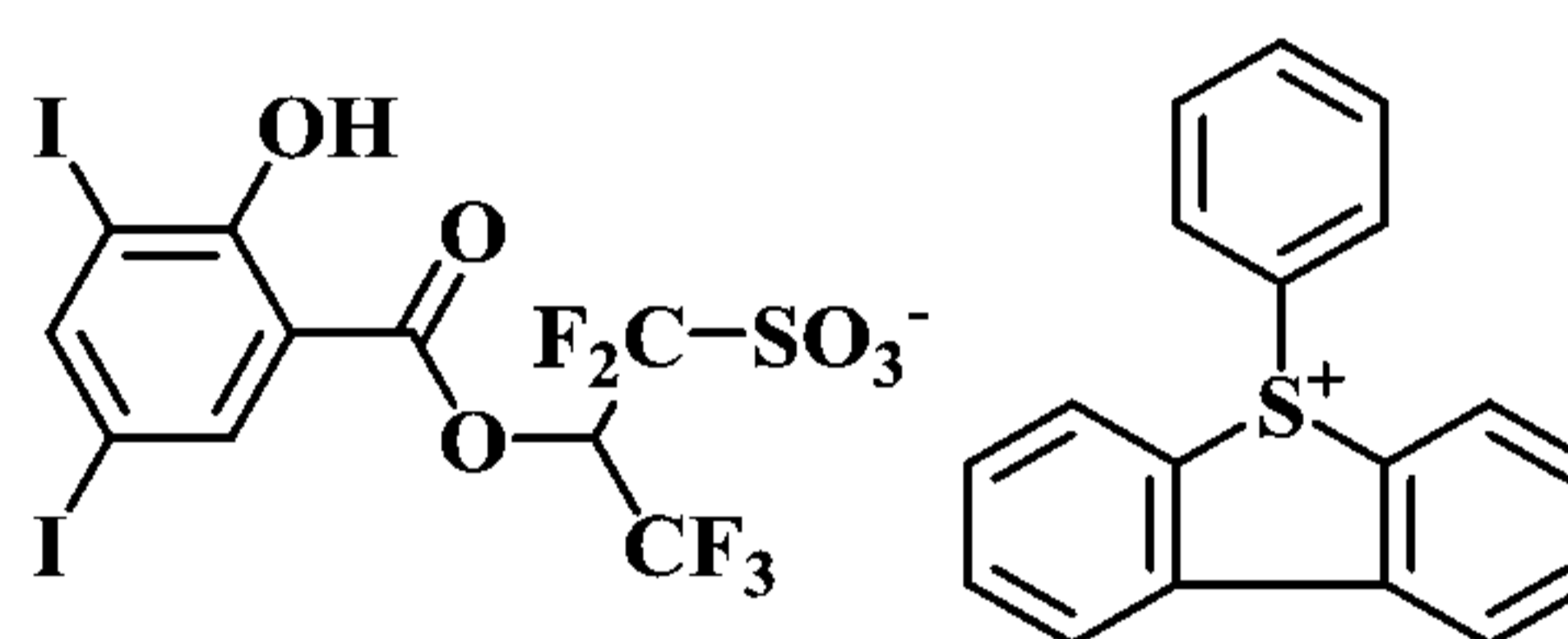
PAG 3



PAG 4



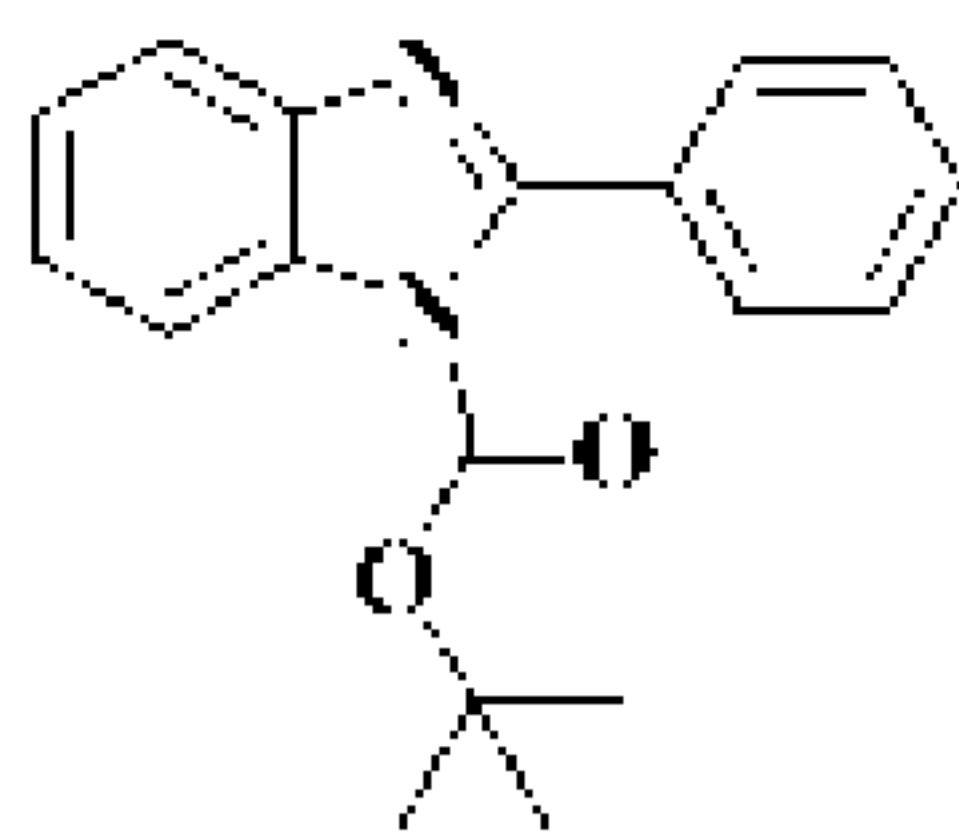
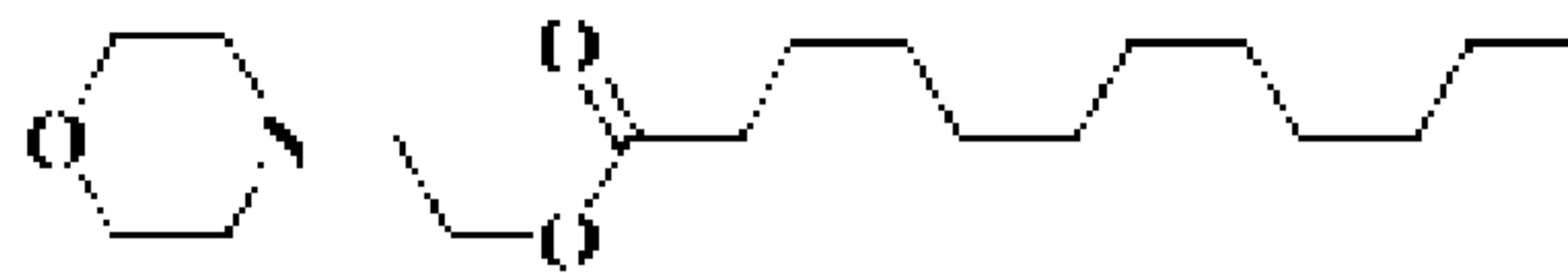
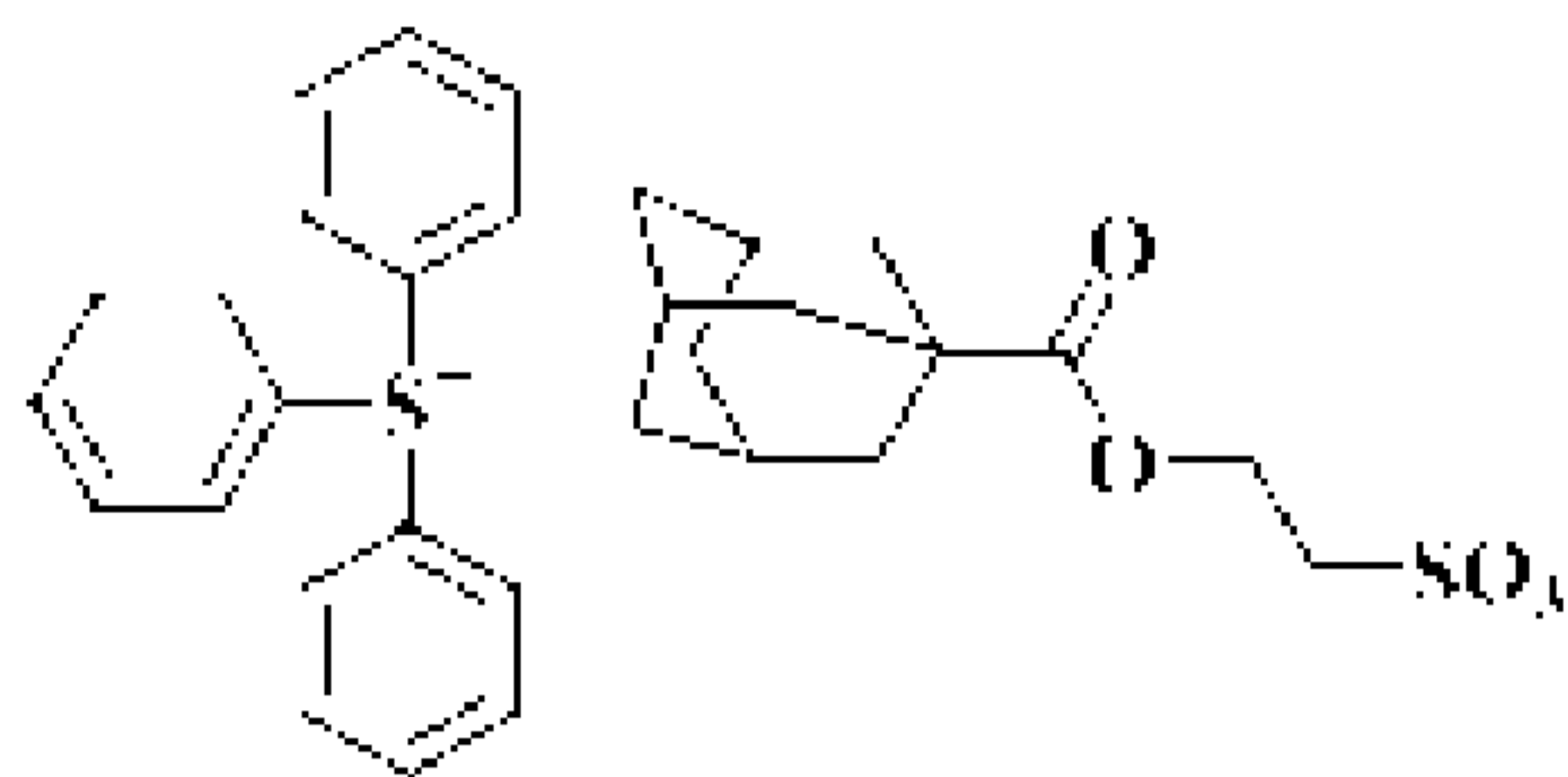
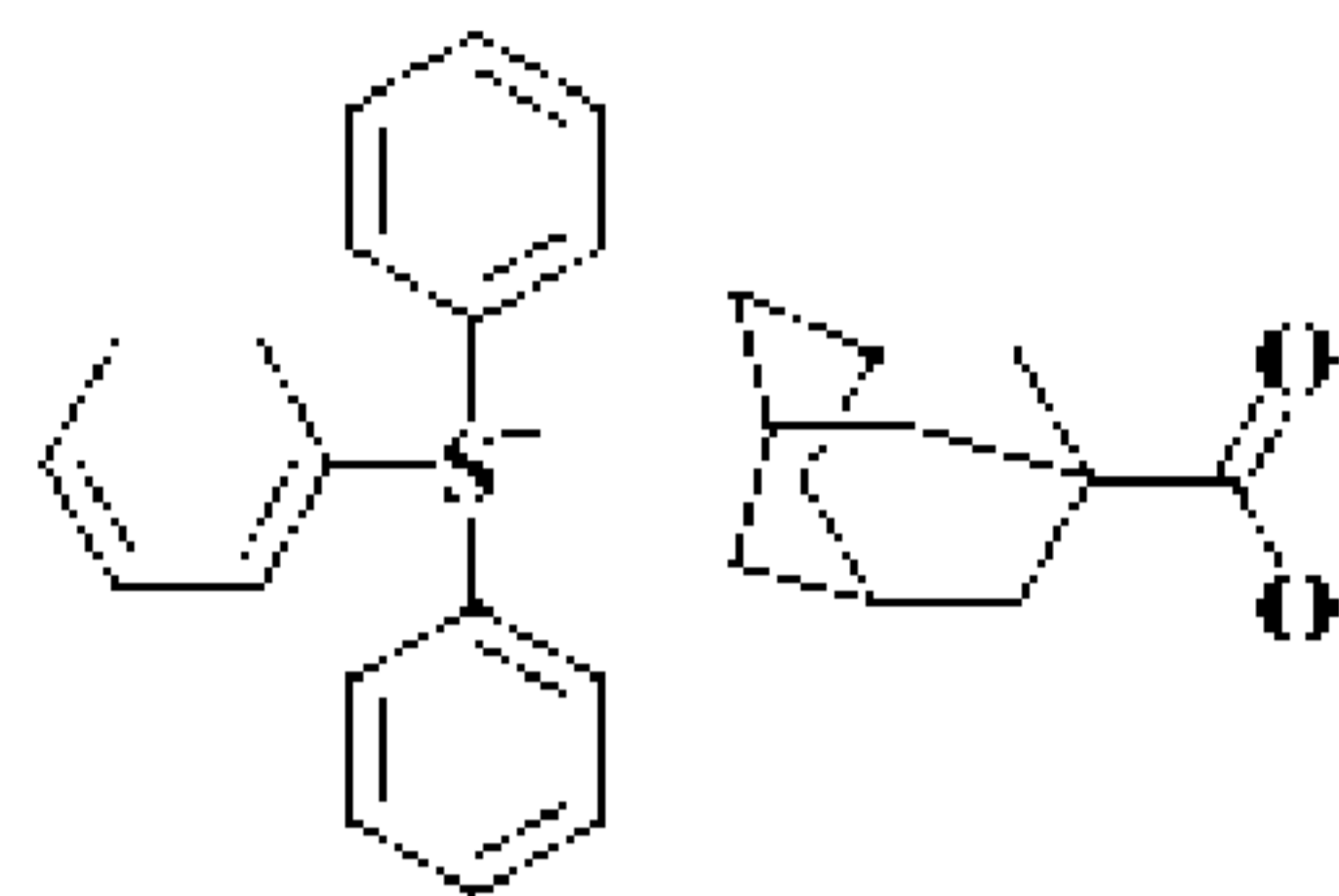
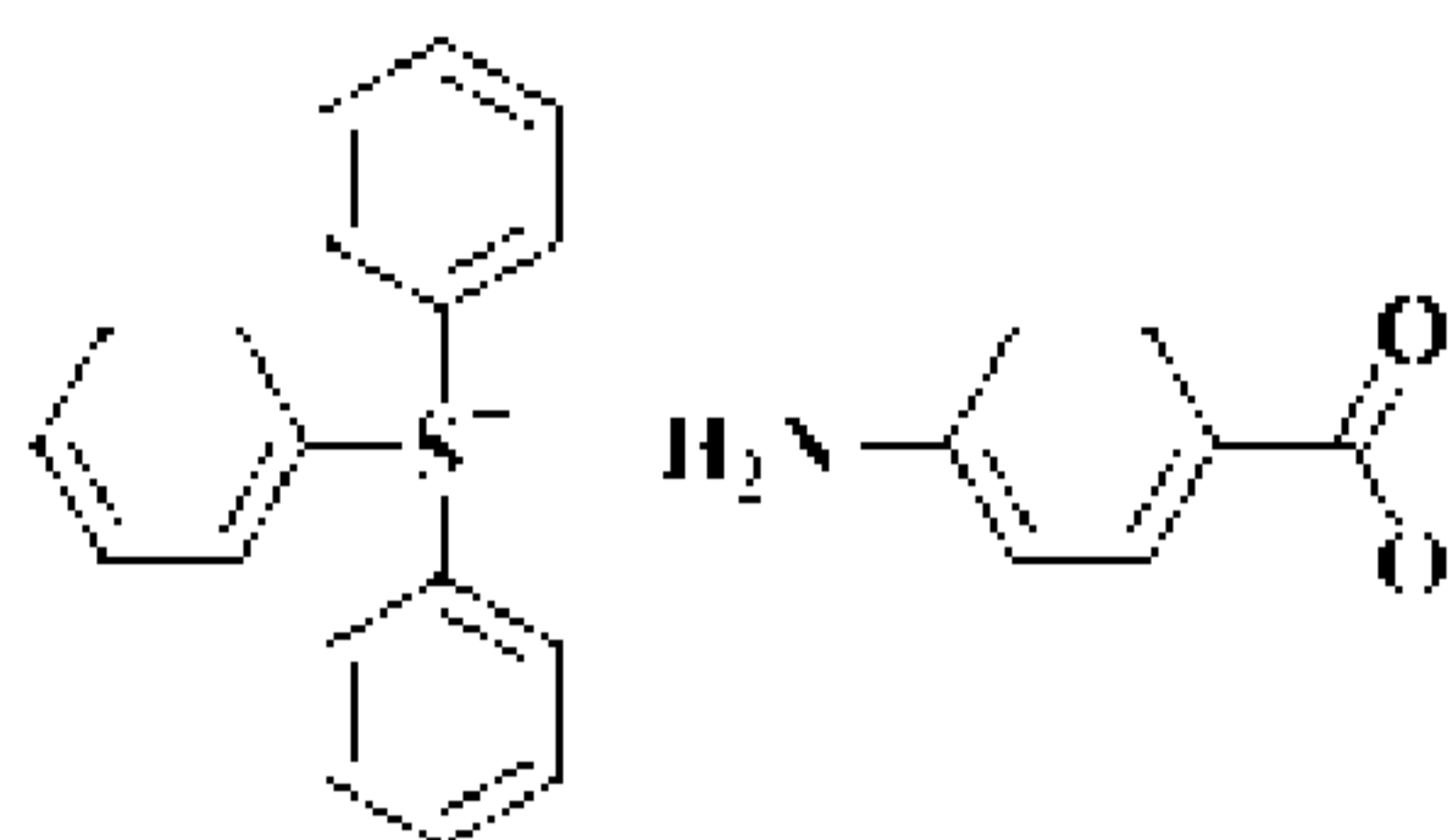
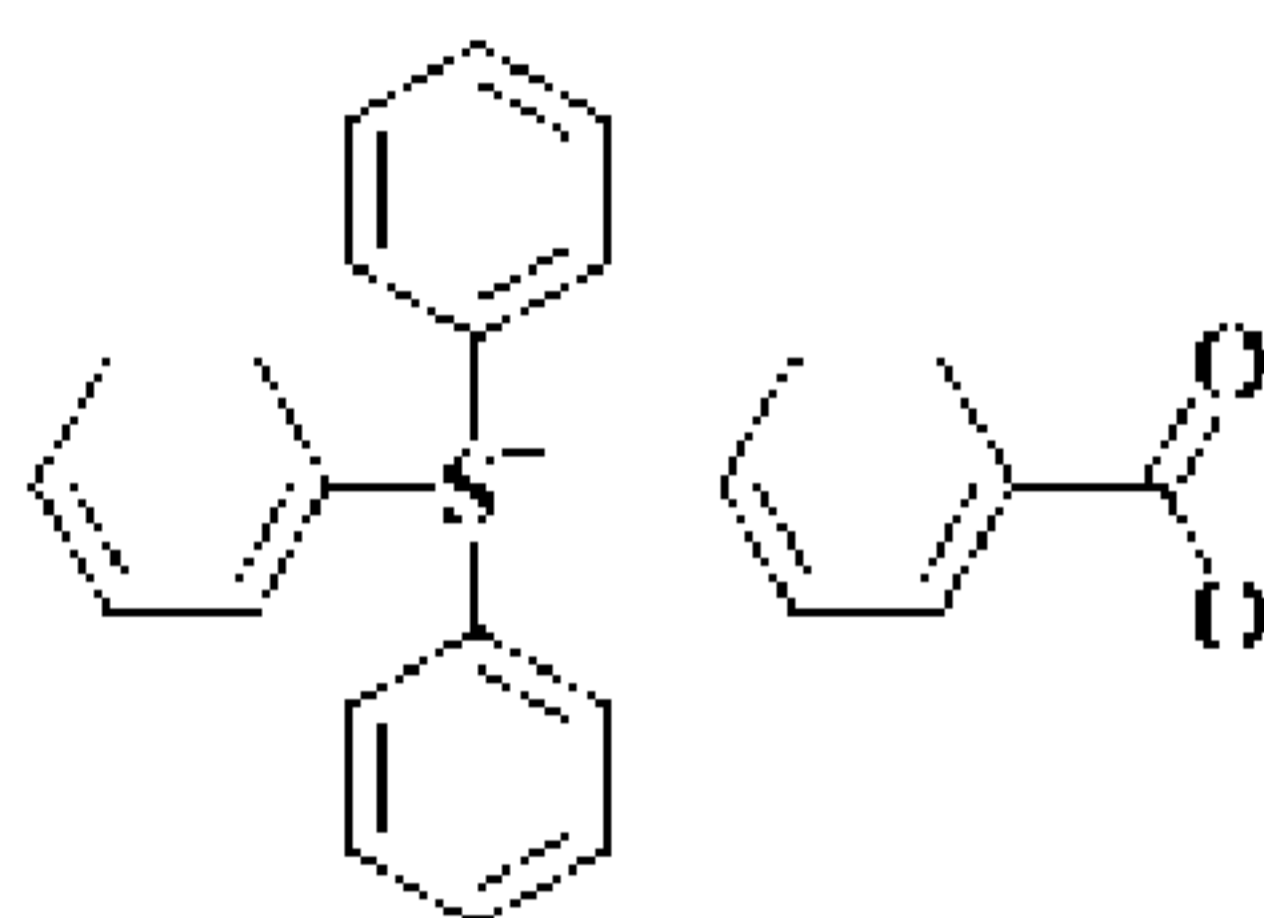
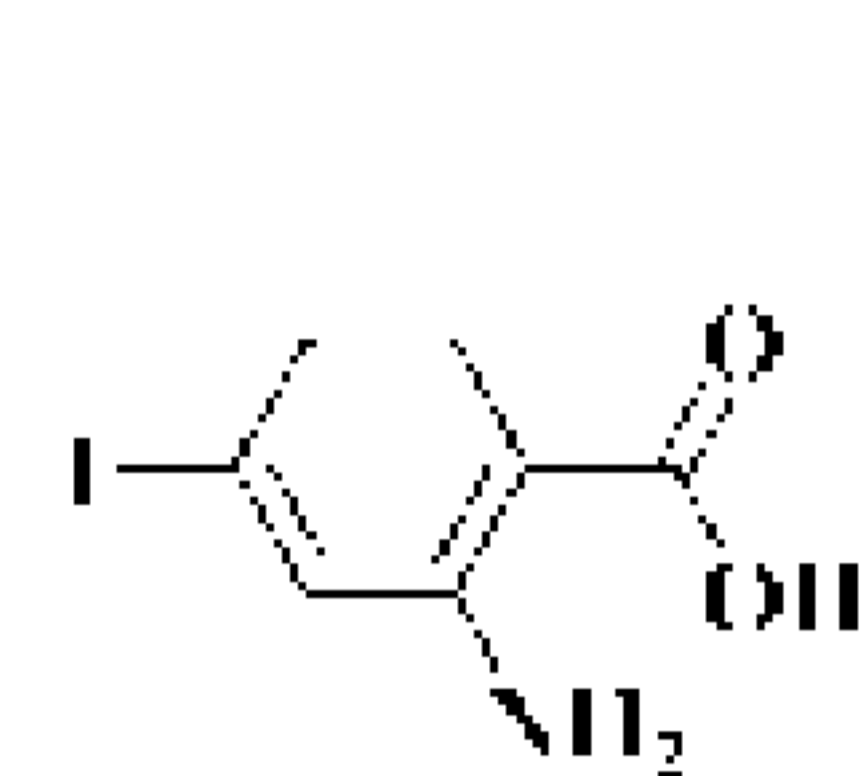
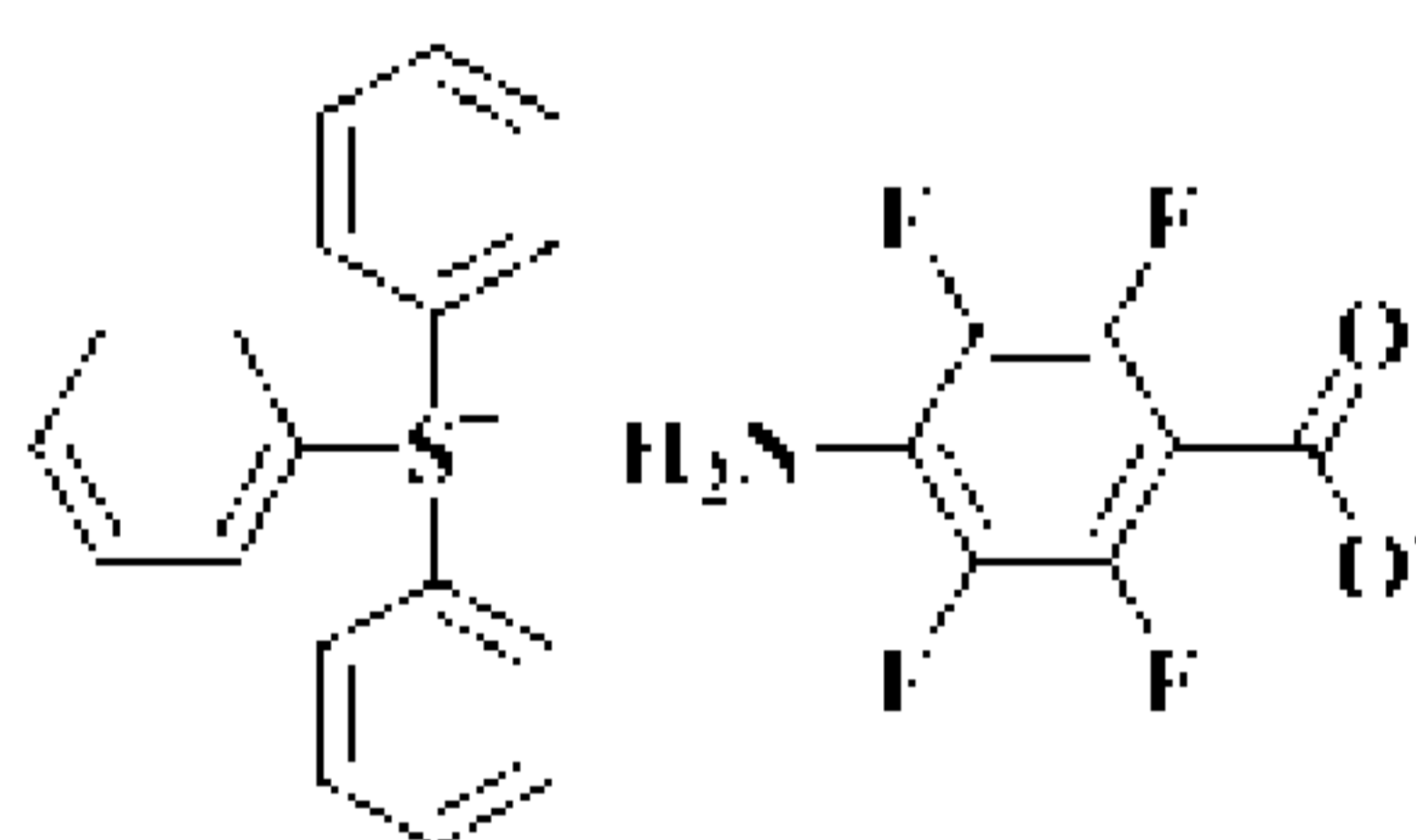
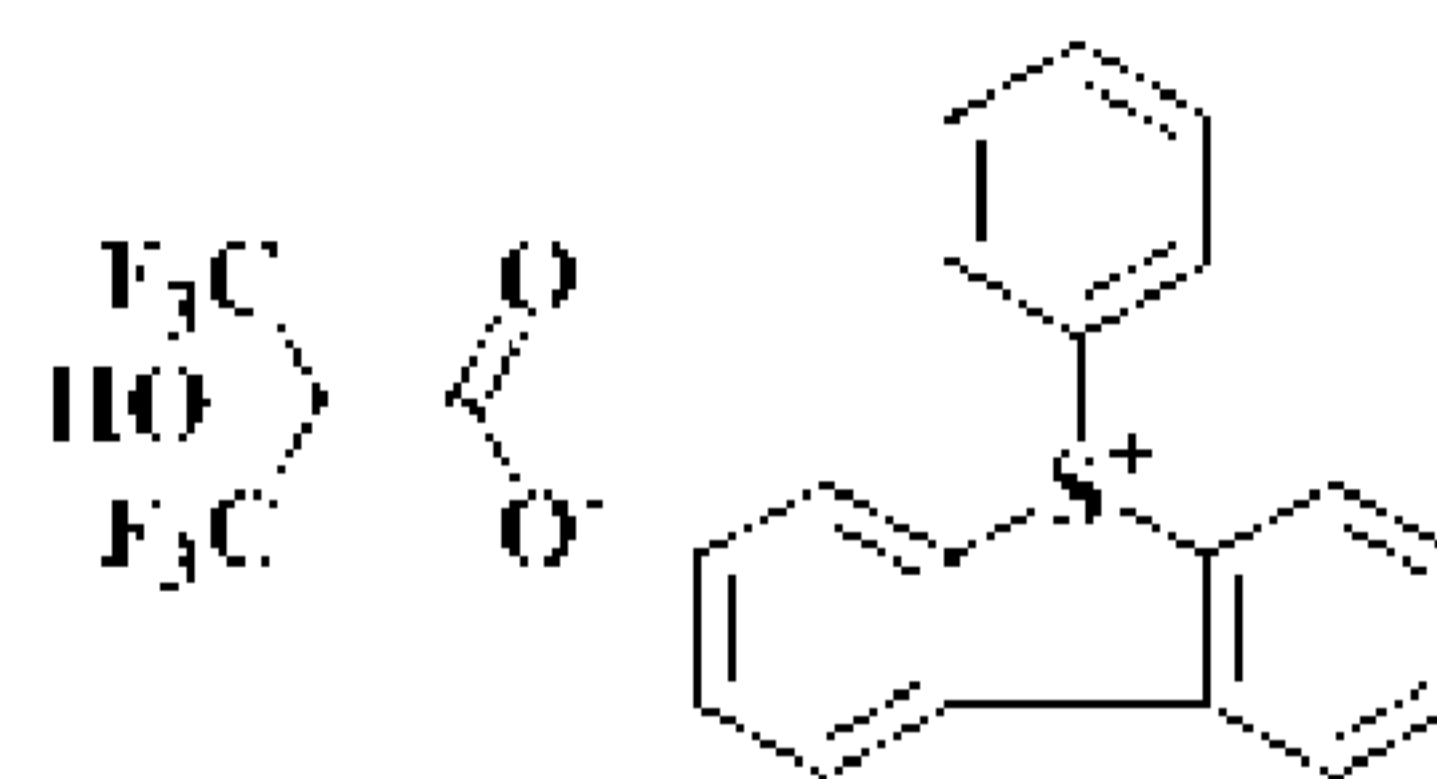
PAG 5



PAG 6

【0218】

・比較淬滅劑1~8、摻混淬滅劑1、2(參照下述結構式)

比較淬滅劑¹比較淬滅劑²比較淬滅劑³比較淬滅劑⁴比較淬滅劑⁵比較淬滅劑⁶比較淬滅劑⁷比較淬滅劑⁸摻混淬滅劑¹摻混淬滅劑²

【0219】

(2) EUV 曝光評價

將表1~3所示之各光阻材料旋塗於以20nm膜厚形成有信越化學工業(股)製含矽之旋塗式硬遮罩SHB-A940(矽含量為43質量%)之Si基板上,再使用加熱板於105°C預烘60秒,製得膜厚60nm之光阻膜。使用ASML公司製EUV掃描式曝光機NXE3300(NA0.33, σ 0.9/0.6, 四極照明, 晶圓上尺寸為節距46nm, +20%偏差之孔洞圖案之遮罩)對上述光阻膜進行曝光,且於加熱板上以表1~3記載之溫度實施60秒PEB,再於2.38質量%TMAH水溶液中實施30秒顯影,於實施例1~21、實

施例23~33及比較例1~6、8獲得尺寸23nm之孔洞圖案，並於實施例22及比較例7獲得尺寸23nm之網點圖案。

使用日立先端科技(股)製之測長SEM(CG5000)，測定孔洞或網點尺寸為23nm來形成時之曝光量，並令其為感度，且測定此時之50個孔洞或網點的尺寸，求得尺寸偏差(CDU， 3σ)。結果一併記載於表1~3。

【0220】

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB溫度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
實施例 1	聚合物1 (100)	PAG1 (30)	淬滅劑1 (6.61)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.6
實施例 2	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑2 (6.12)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	2.5
實施例 3	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑3 (11.27)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.6
實施例 4	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑4 (6.27)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.7
實施例 5	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑5 (5.03)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.7
實施例 6	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑6 (5.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.5
實施例 7	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑7 (6.33)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.5
實施例 8	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑8 (6.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.6
實施例 9	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑9 (6.43)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.7
實施例 10	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑10 (6.57)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.4
實施例 11	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑11 (7.25)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.7
實施例 12	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑12 (4.26)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.3
實施例 13	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑13 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.4
實施例 14	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑14 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.3
實施例 15	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑15 (5.01)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.3
實施例 16	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑16 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.2
實施例 17	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	淬滅劑17 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.2
實施例 18	聚合物2 (100)	-	淬滅劑7 (6.33)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	25	2.1

【0221】

[表2]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB溫度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
實施例 19	聚合物3 (100)	-	淬滅劑7 (6.33)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	22	1.8
實施例 20	聚合物3 (100)	PAG3 (15)	淬滅劑7 (6.33)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	21	2.4
實施例 21	聚合物3 (100)	PAG4 (15)	淬滅劑16 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.3
實施例 22	聚合物4 (100)	PAG1 (20)	淬滅劑7 (6.33)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	29	3.4
實施例 23	聚合物2 (100)	PAG5 (5.0)	淬滅劑18 (6.11)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.1
實施例 24	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑19 (6.89)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	23	2.3
實施例 25	聚合物2 (100)	-	淬滅劑20 (5.96) 摻混淬滅劑1 (3.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	29	1.8
實施例 26	聚合物2 (100)	-	淬滅劑21 (4.33) 摻混淬滅劑2 (3.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	1.9
實施例 27	聚合物2 (100)	PAG5 (5.0)	淬滅劑22 (6.53)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	24	2.2
實施例 28	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑23 (10.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	23	2.3
實施例 29	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑24 (6.08)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	27	2.3
實施例 30	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑25 (6.23)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	28	2.2
實施例 31	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑26 (6.36)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	28	2.3
實施例 32	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑27 (6.57)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	26	2.2
實施例 33	聚合物2 (100)	PAG6 (5.0)	淬滅劑28 (7.01)	PGMEA(2,000) DAA(500)	100	26	2.3

【0222】

[表3]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB溫度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
比較例 1	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑1 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.5
比較例 2	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑2 (1.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	3.2
比較例 3	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑3 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	30	2.9
比較例 4	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑4 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	28	2.8
比較例 5	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑5 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	38	3.0
比較例 6	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑6 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	30	3.0
比較例 7	聚合物4 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑7 (3.65)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	120	30	4.9
比較例 8	聚合物1 (100)	PAG2 (30)	比較淬滅劑8 (2.60)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	100	26	3.2

【0223】

表1~3所示之結果可知：含有具有經碘原子取代之芳香環之胺化合物之本發明之光阻材料，係高感度且CDU小。

【發明申請專利範圍】

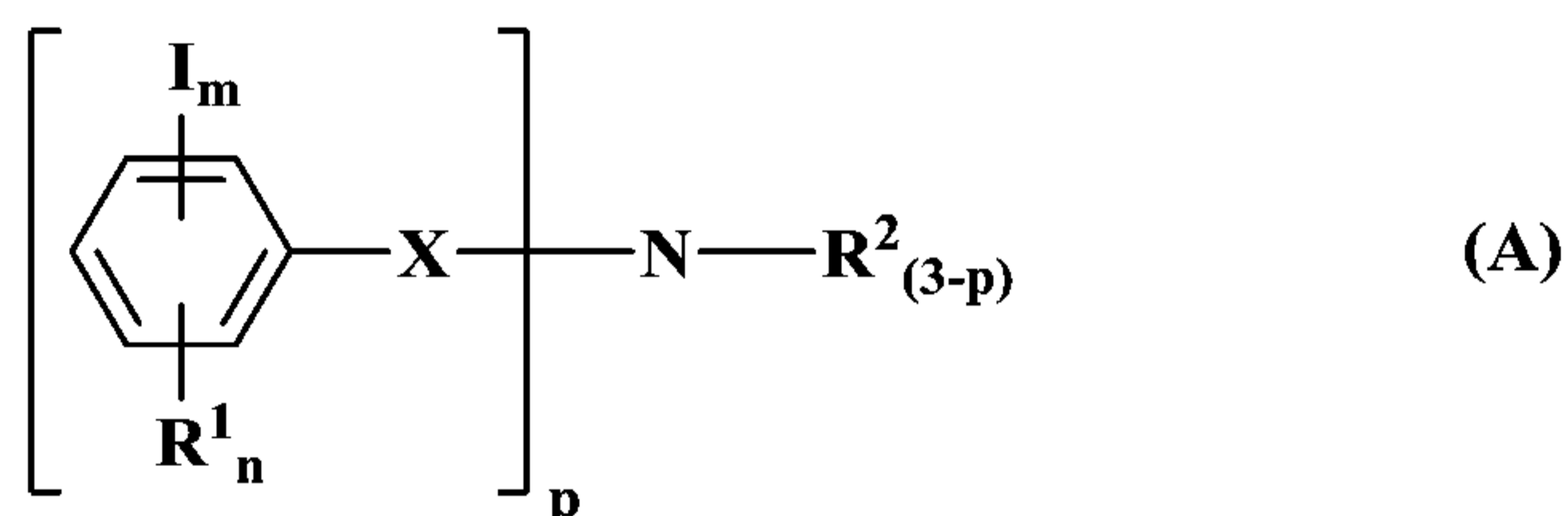
【第1項】

一種光阻材料，含有基礎聚合物及淬滅劑，

該淬滅劑係經碘原子取代之芳香環介隔也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種之碳數1~20之2價烴基而鍵結於氮原子之胺化合物。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中，該胺化合物為下式(A)表示之化合物：



式中， R^1 為烴基、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{1B}$ 或 $-\text{NR}^{1A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{1B}$ ； R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之烷基； R^{1B} 為碳數1~6之烷基、碳數2~8之烯基、碳數6~12之芳基或碳數7~13之芳烷基；

R^2 為氫原子、硝基或碳數1~20之1價烴基，且該1價烴基也可含有選自於烴基、羧基、硫醇基、醚鍵、酯鍵、硝基、氰基、鹵素原子及胺基中之至少1種； p 為1時， R^2 彼此也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子；或 R^2 與 X 也可互相鍵結，並和它們所鍵結的氮原子一起形成環，此時該環之中也可含有雙鍵、氧原子、硫原子或氮原子；

X 為碳數1~20之2價烴基，且也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種；

m 及 n 係符合 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及 $1 \leq m+n \leq 5$ 之整數；

p 為1、2或3。

【第3項】

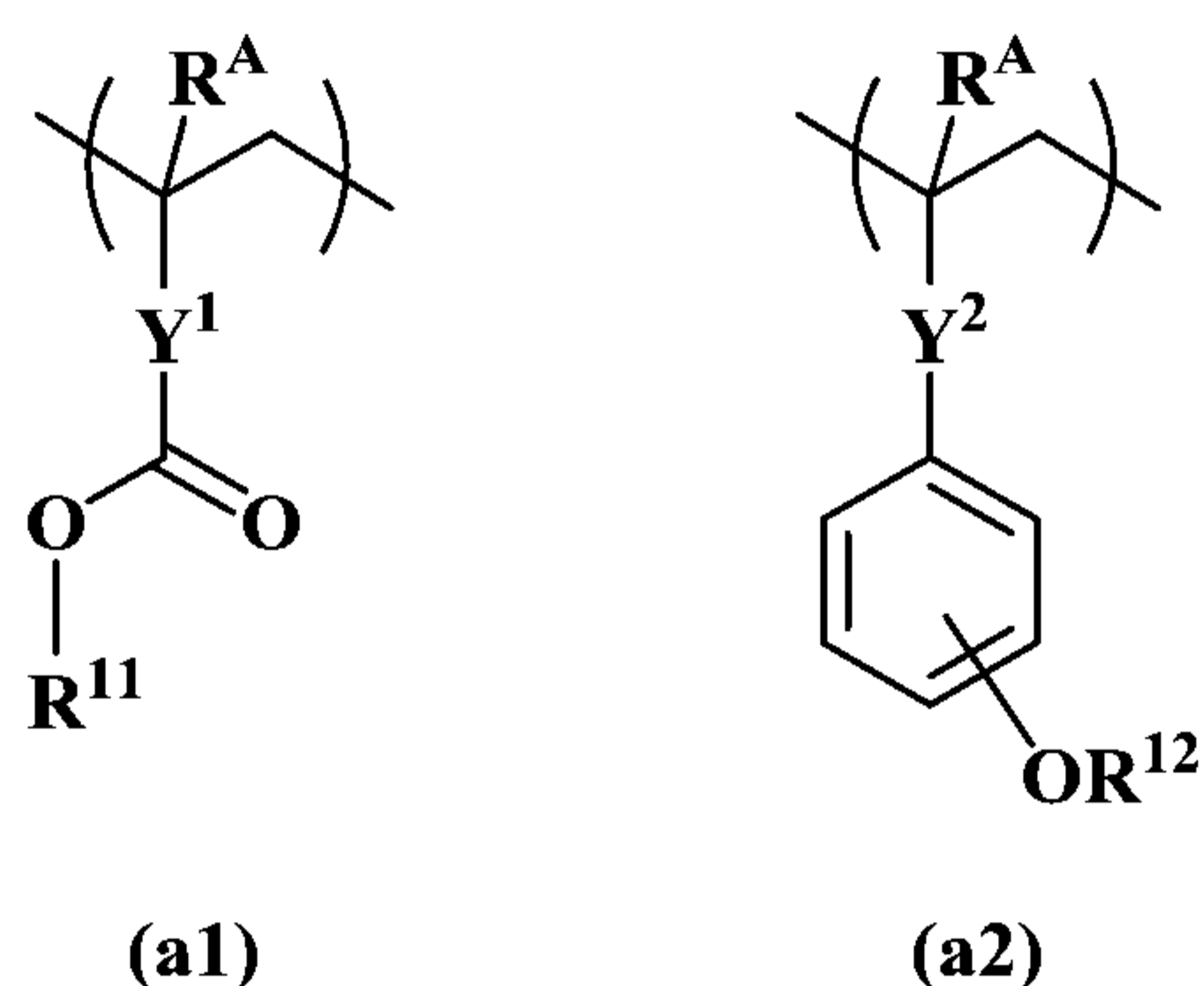
如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有會產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸之酸產生劑。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有有機溶劑。

【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物係含有下式(a1)表示之重複單元或下式(a2)表示之重複單元者；



式中， R^A 分別獨立地為氫原子或甲基； R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基； Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有選自於酯鍵及內酯環中之至少1種之碳數1~12之連結基； Y^2 為單鍵或酯鍵。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

【第7項】

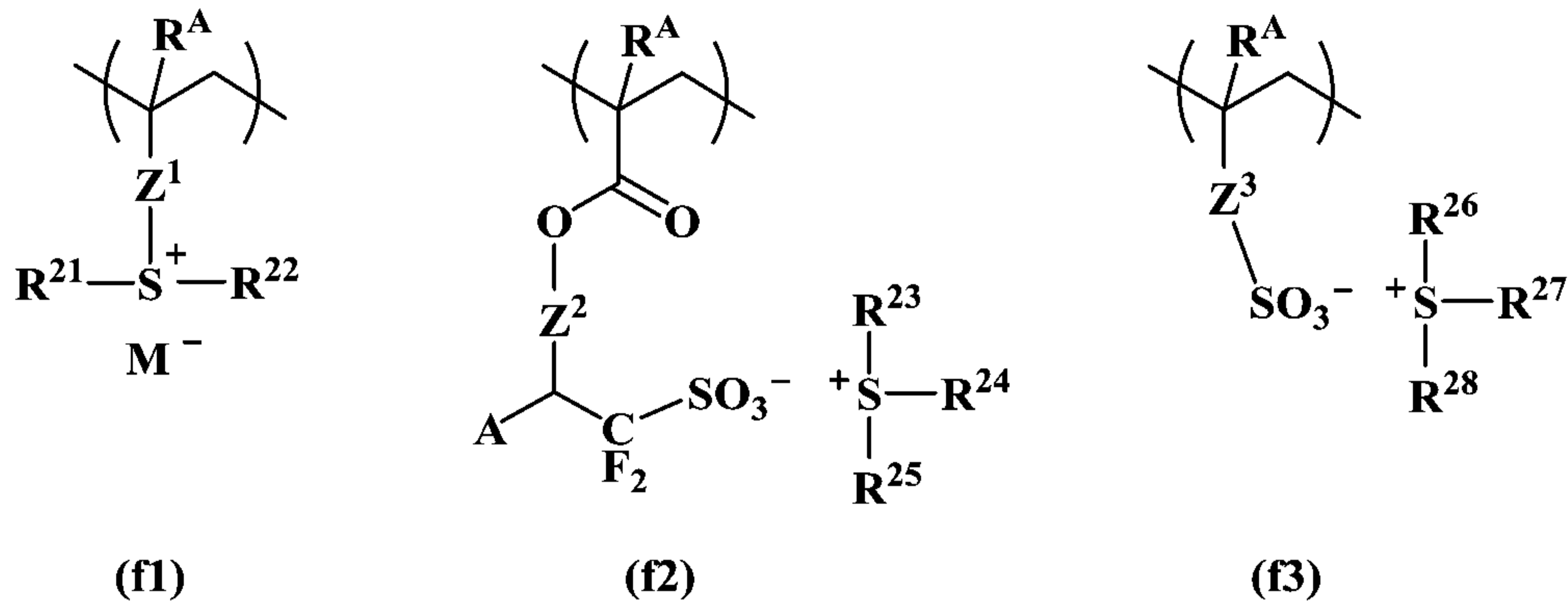
如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物為不含酸不穩定基者。

【第8項】

如申請專利範圍第7項之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

【第9項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物更含有選自於下式(f1)~(f3)表示之重複單元中之至少1種；



式中， R^A 分別獨立地為氫原子或甲基；

Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基或伸苯基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^2 為單鍵、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 或 $-Z^{21}-O-C(=O)-$ ， Z^{21} 為碳數1~12之烷二基，且也可含有羰基、酯鍵或醚鍵；

Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基、伸苯基、氟化伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基，且也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

$R^{21} \sim R^{28}$ 分別獨立地為也可含有雜原子之碳數1~20之1價烴基；又， R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中之任2個或 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 中之任2個也可互相鍵結，並和它們所鍵結的硫原子一起形成環；

A為氫原子或三氟甲基；

M為非親核性相對離子。

【第10項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有界面活性劑。

【第11項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有該胺化合物以外之其他淬滅劑。

【第12項】

一種圖案形成方法，包含下列步驟：

將如申請專利範圍第1至11項中任一項之光阻材料塗佈於基板上並進行加熱處理來形成光阻膜，

以高能射線對該光阻膜進行曝光，及

使用顯影液對已曝光之光阻膜進行顯影。

【第13項】

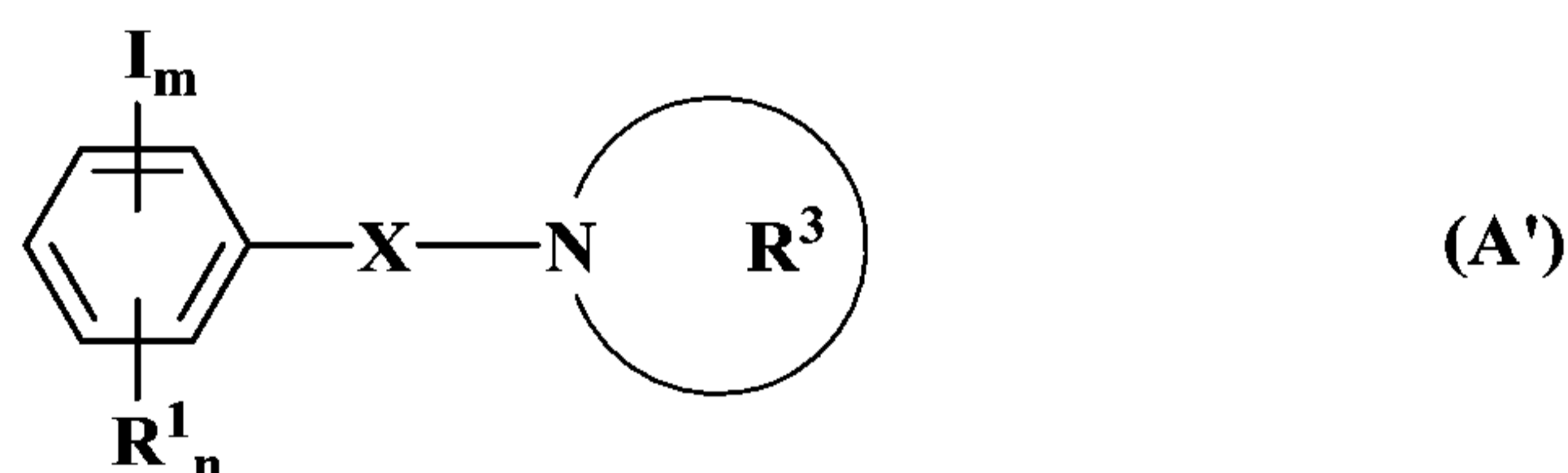
如申請專利範圍第12項之圖案形成方法，其中，該高能射線為波長193nm之ArF準分子雷射或波長248nm之KrF準分子雷射。

【第14項】

如申請專利範圍第12項之圖案形成方法，其中，該高能射線為電子束或波長3~15nm之極紫外線。

【第15項】

一種胺化合物，係以下式(A')表示：



式中， R^1 為羥基、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ ； R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之烷基； R^{1B} 為碳數1~6之烷基、碳數2~8之烯基、碳數6~12之芳基或碳數7~13之芳烷基；

X為碳數1~20之2價烴基，且也可含有選自於酯鍵及醚鍵中之至少1種；

環 R^3 係和式中之氮原子一起形成之碳數4~6之雜環，且也可含有醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^4)-$ 、羰基或磺醯基； R^4 為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~8之醯基、碳數7~20之芳烷基或碳數1~16之烷氧基羰基；

m 及 n 係符合 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 4$ 及 $1 \leq m+n \leq 5$ 之整數。