



- (21)申請案號：106134104 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 03 日
- (51)Int. Cl. : **C08K5/098 (2006.01)** **C08K5/435 (2006.01)**
G03F7/004 (2006.01) **G03F7/038 (2006.01)**
G03F7/039 (2006.01) **G03F7/20 (2006.01)**
H01L21/027 (2006.01)
- (30)優先權：2016/10/06 日本 2016-197752
- (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)；佐佐見武志 SASAMI, TAKESHI (JP)
- (74)代理人：周良謀；周良吉
- (56)參考文獻：
TW 201241556A JP 2013-25211A
- 審查人員：侯鈺玲
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 85 頁

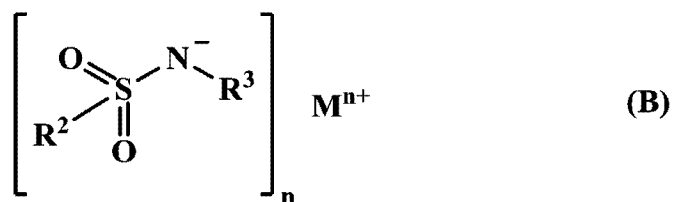
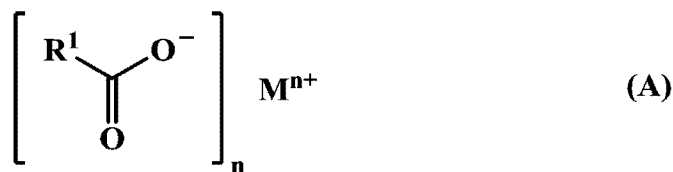
(54)名稱

光阻材料及圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

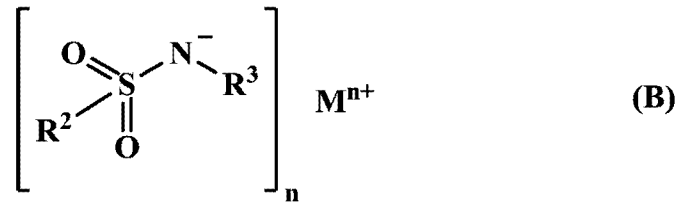
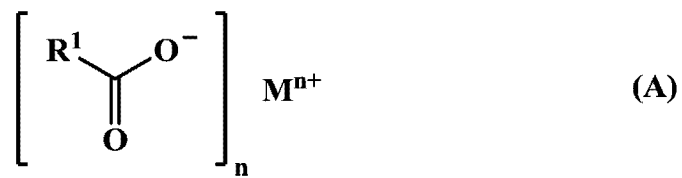
(57)摘要

本發明提供增感效果高，也具有抑制酸擴散之效果，解像性、LWR、CDU 良好的光阻材料，及提供使用該光阻材料之圖案形成方法。一種光阻材料，包含基礎聚合物、與下式(A)表示之羧酸鹽或下式(B)表示之磺醯胺鹽。



A resist composition comprising a base polymer and a metal salt of carboxylic acid or sulfonamide is provided, the metal being selected from calcium, strontium, barium, cerium, aluminum, indium, gallium, thallium, scandium, and yttrium. The resist composition exhibits a sensitizing effect and an acid diffusion suppressing effect and forms a pattern having improved resolution, LWR and CDU.

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】

本發明關於一種光阻材料，包含選自羧酸或磺醯胺之鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽、銻鹽、銻鹽、鋁鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽及鈾鹽中之金屬鹽；及關於使用該光阻材料之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高整合化與高速化，圖案規則之微細化急速進展。尤其，快閃記憶體市場之擴大與記憶容量之增大化牽引著微細化。就最先進的微細化技術而言，利用ArF微影所為之65nm節點之器件之量產已在進行，下一世代之利用ArF浸潤微影所為之45nm節點為量產準備中。就下一世代之32nm節點而言，有組合了比水有更高折射率之液體與高折射率透鏡、高折射率光阻材料之利用超高NA透鏡所為之浸潤微影、波長13.5nm之極端紫外線(EUV)微影、ArF微影之雙重曝光(雙重圖案化微影)等候選技術，已有人在進行研究。

【0003】

就遮罩製作用曝光裝置而言，為了提高線寬之精度，已將利用雷射束之曝光裝置改為使用利用電子束(EB)之曝光裝置。再者，由於可藉由提高EB之電子槍之加速電壓以實現更進一步之微細化，因此從10kV進展到30kV，最近50kV為主流，100kV也有人在探討當中。

【0004】

伴隨微細化進展並逼近光之繞射極限，光之對比度逐漸降低。隨著光之對比度降低，為正型光阻膜時會發生孔洞圖案、溝渠圖案之解像性、對焦寬容度下降。

【0005】

伴隨圖案之微細化，線圖案之邊緣粗糙度(LWR)及孔洞圖案之尺寸均勻性(CDU)已被視為問題。有人指摘基礎聚合物、酸產生劑之分佈不均或凝聚之影響、酸擴散之影響。再者，LWR隨著光阻膜的薄膜化而有變大的傾向，且伴隨微細化進展之薄膜化所導致的LWR之劣化已成為嚴重的問題。

【0006】

EUV微影用光阻材料必須同時達成高感度化、高解析度化及低LWR化。若縮短酸擴散距離則LWR變小，但會低感度化。例如，將曝光後烘烤(PEB)溫度降低會使LWR變小，但會造成低感度化。增加淬滅劑的添加量也會使LWR變小，但會造成低感度化。必須破除感度與LWR之取捨關係，希望開發高感度且解像性高，LWR與CDU優異之光阻材料。

【0007】

有人提出包含含有具經酸不穩定基取代之羧基、苯酚性羥基之重複單元之聚合物、酸產生劑、以及各種金屬之羧酸鹽或 β 二酮錯合物之光阻組成物(專利文獻1)。此時，從酸產生劑產生之酸，因與各種金屬之羧酸鹽或 β 二酮錯合物發生離子交換而被捕集。金屬之羧酸鹽或 β 二酮錯合物發揮作為酸觸媒之淬滅劑之作用。金屬淬滅劑對於控制酸擴散係有效果，但並未積極地改善感度。希望開發改善感度並且控制酸擴散之光阻。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0008】

〔專利文獻1〕日本特開2013-25211號公報

【發明內容】**【0009】**

〔發明所欲解決之課題〕

光越趨向短波長則能量密度越增加，故藉由曝光產生之光子數目減少。光子之變異已成為產生LWR與CDU之變異之要因。若提高曝光量則光子之數目增加，光子之變異變小。因此感度與解像性、LWR、CDU之間存在取捨關係。尤其，就EUV微影用光阻材料而言，有感度越低則LWR與CDU越良好之傾向。

【0010】

酸擴散增大也會導致解像性、LWR、CDU劣化。圖像模糊不僅是由於酸擴散，而且也是由於光阻膜中之酸擴散不均勻地進行所造成。為了減小酸擴散，降低PEB溫度、或使用不易擴散之巨大分子的酸、或增加淬滅劑之添加量係有效果。然而，採用該等減小酸擴散之方法時，感度皆會降低。無論採用減小光子之變異之方法、減小酸擴散之變異之方法中之哪一種方法，光阻之感度皆會變低。

【0011】

本發明係鑑於前述情事而成者，目的為：提供增感效果高，也具有抑制酸擴散之效果，解像性、LWR、CDU良好的光阻材料，以及提供使用該光阻材料之圖案形成方法。

〔解決課題之手段〕

【0012】

只要能更加提高酸之產生效率，且能更加抑制酸擴散，即能夠破除感度與解像性、LWR、CDU之取捨關係。

【0013】

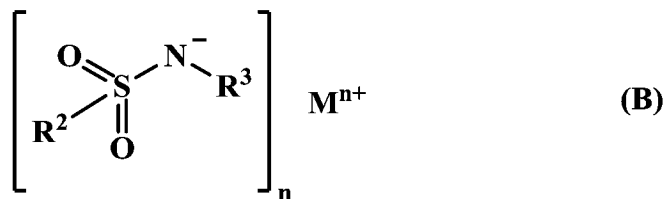
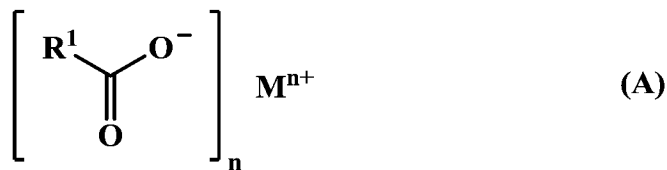
本案發明人等，為了達成前述目的而努力研究，結果發現藉由將選自羧酸或磺醯胺之鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽、銻鹽、鋁鹽、銻鹽、鎵鹽、鉍鹽、釷鹽及釷鹽中之金屬鹽添加於光阻材料中，會得到增感效果高，且也具有抑制酸擴散之效果，高感度且LWR與CDU小之光阻膜，乃完成本發明。

【0014】

是以，本發明提供下列光阻材料及圖案形成方法。

1.一種光阻材料，包含：基礎聚合物、與下式(A)表示之羧酸鹽或下式(B)表示之磺醯胺鹽；

【化1】



式中，R¹為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之炔基、或碳數6~20之芳基，也可含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基(sulfoxide group)、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基(sulfone group)、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、硝基或鹵素原子(惟，不包括碘化芳香族基)；R²為氟原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之氟化烷基、或氟化苯基，也可含有羥基、醚基、酯基或烷氧基；

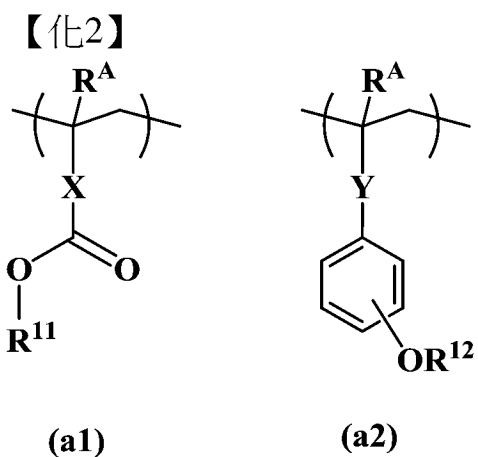
R^3 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~10之烯基、直鏈狀或分支狀之碳數2~10之炔基、或碳數6~10之芳基，也可含有羥基、醚基、酯基、烷氧基； M^{n+} 為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Sc^{3+} 或 Y^{3+} ； n 代表 M^{n+} 表示之金屬離子之價數，為1~3之整數。

2.如1之光阻材料，其中， R^1 含有1個以上之氟原子、溴原子或碘原子。

3.如1或2之光阻材料，更包含會產生磺酸、磺醯亞胺(sulfonimide)或磺甲基化物(sulfonmethide)之酸產生劑。

4.如1至3中任一項之光阻材料，更包含有機溶劑。

5.如1至4中任一項之光阻材料，其中，該基礎聚合物包括下式(a1)表示之重複單元或下式(a2)表示之重複單元；



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為酸不穩定基； X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基； Y 為單鍵或酯基。

6.如5之光阻材料，更包含溶解抑制劑。

7.如5或6之光阻材料，係為化學增幅正型光阻材料。

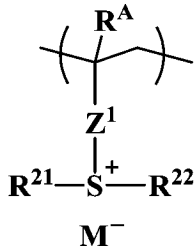
8.如1至4中任一項之光阻材料，其中，該基礎聚合物不含有酸不穩定基。

9.如8之光阻材料，更包含交聯劑。

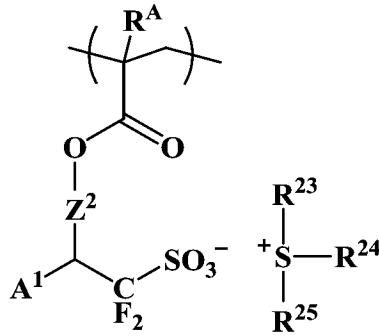
10.如8或9之光阻材料，係為化學增幅負型光阻材料。

11.如1至10中任一項之光阻材料，其中，該基礎聚合物更包括選自下式(f1)至(f3)表示之重複單元中之至少一種之重複單元。

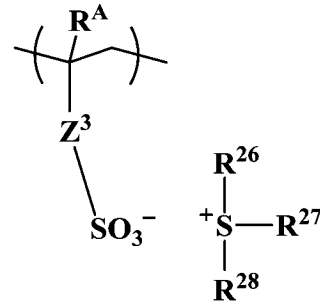
【化3】



(f1)



(f2)



(f3)

式中， R^{A} 各自獨立地為氫原子或甲基； Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{12}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為也可含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ； R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 各自獨立地為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基； Z^2 為單鍵、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ， Z^{21} 為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基； Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{32}-\text{Z}^{31}-$ ， Z^{31} 為也可含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基、經氟化之伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基， Z^{32} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ； A^1 為氫原子或三氟甲基； M^- 代表非親核性相對離子。

12.如1至11中任一項之光阻材料，更包含界面活性劑。

13.一種圖案形成方法，包括以下步驟：將如1至12中任一項之光阻材料塗佈於基板上；加熱處理後以高能射線進行曝光；及使用顯影液進行顯影。

14.如13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。

15.如13之圖案形成方法，其中，該高能射線為電子束或波長3~15nm之極端紫外線。

〔發明之效果〕

【0015】

含有羧酸或磺醯胺之前述金屬鹽之光阻膜，由於在曝光中有由此金屬鹽產生之二次電子所帶來的增感效果，而且前述金屬鹽相較於銨鹽、銻鹽、銻鹽等抑制酸擴散之效果更高，溶解對比度更高，故作為鹼顯影之正型光阻膜、負型光阻膜及有機溶劑顯影之負型光阻膜具有優異之解像性。尤其，氟羧酸、氟磺醯胺之金屬鹽會在光阻膜中均勻分散，故具有LWR小之特徵。

【實施方式】

【0016】

〔光阻材料〕

本發明之光阻材料包含：基礎聚合物、與選自羧酸或磺醯胺之鈣鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽、銻鹽及銻鹽中之金屬鹽(以下也稱為羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽。)。前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽，和從酸產生劑產生之磺酸、磺醯亞胺或磺甲基化物，尤其含有經氟化之烷基之磺酸、雙磺醯亞胺或參磺甲基化物發生離子交換而形成鹽，並釋出羧酸或磺醯胺。前述金屬，酸之捕集能力與抑制酸擴散之效果高。前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽無感光性，不會因照光而分解，即便於未曝光部分也有充分之捕捉酸之能力。因此，可抑制酸從曝光部朝未曝光部擴散。

【0017】

本發明之光阻材料中，除了添加前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽外，尚可另外添加其他之胺化合物、銨鹽、銻鹽或銲鹽作為淬滅劑。此時，就作為淬滅劑添加之銨鹽、銻鹽或銲鹽而言，羧酸、磺酸、磺醯胺及糖精(saccharin)之銻鹽或銲鹽為適當。此時之羧酸之 α 位可經氟化或未經氟化。

【0018】

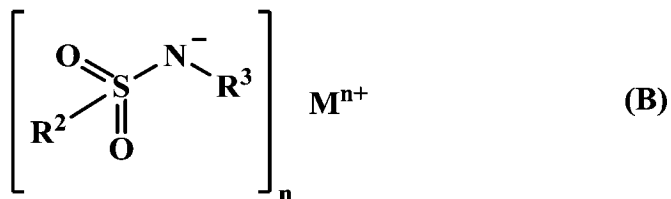
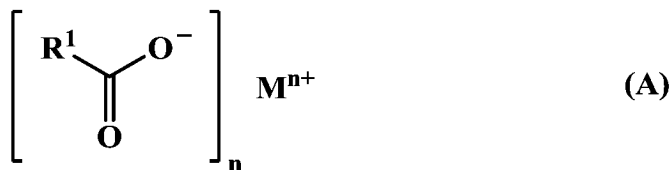
前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽所帶來的酸擴散抑制效果及對比度提升效果，無論在利用鹼顯影所為之正圖案形成、負圖案形成，還是在利用有機溶劑顯影所為之負圖案形成皆有效。

【0019】

〔羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽〕

本發明之光阻材料中含有之羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽係下式(A)表示者。

【化4】



【0020】

式中， R^1 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之炔基、或碳數6~20之芳基，也可含有酯基、醚基、硫醚基、亞砷基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、砷基、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、硝基或鹵素原子(惟，不包括碘化芳香族基。)。 R^2 為氟原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之氟化烷基、

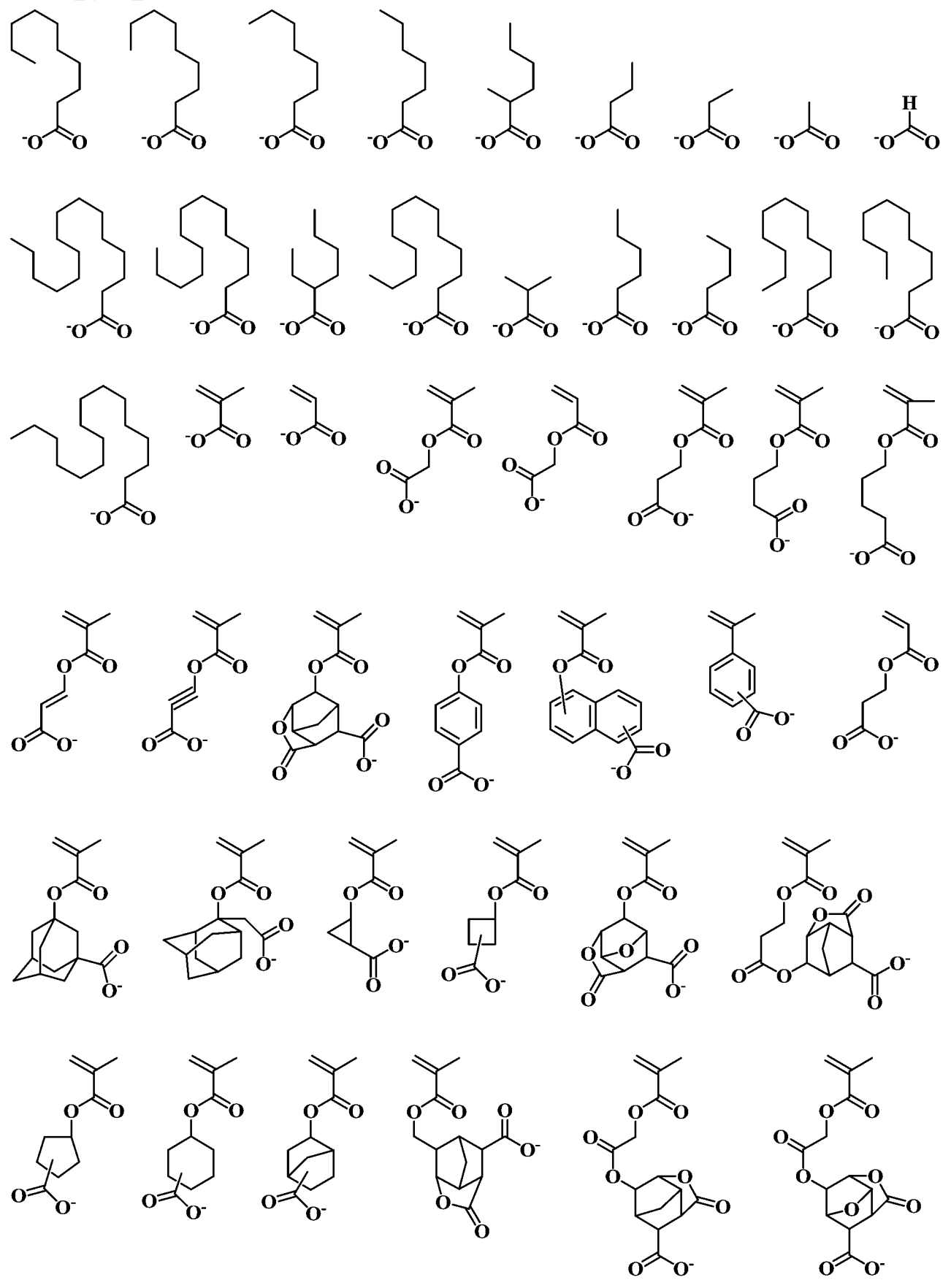
或氟化苯基，也可含有羥基、醚基、酯基或烷氧基。 R^3 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~10之烯基、直鏈狀或分支狀之碳數2~10之炔基、或碳數6~10之芳基，也可含有羥基、醚基、酯基、烷氧基。 M^{n+} 為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Sc^{3+} 或 Y^{3+} 。 n 代表 M^{n+} 表示之金屬離子之價數，為1~3之整數。

【0021】

就式(A)表示之羧酸金屬鹽之陰離子而言可列舉以下所示者，但不限於該等。

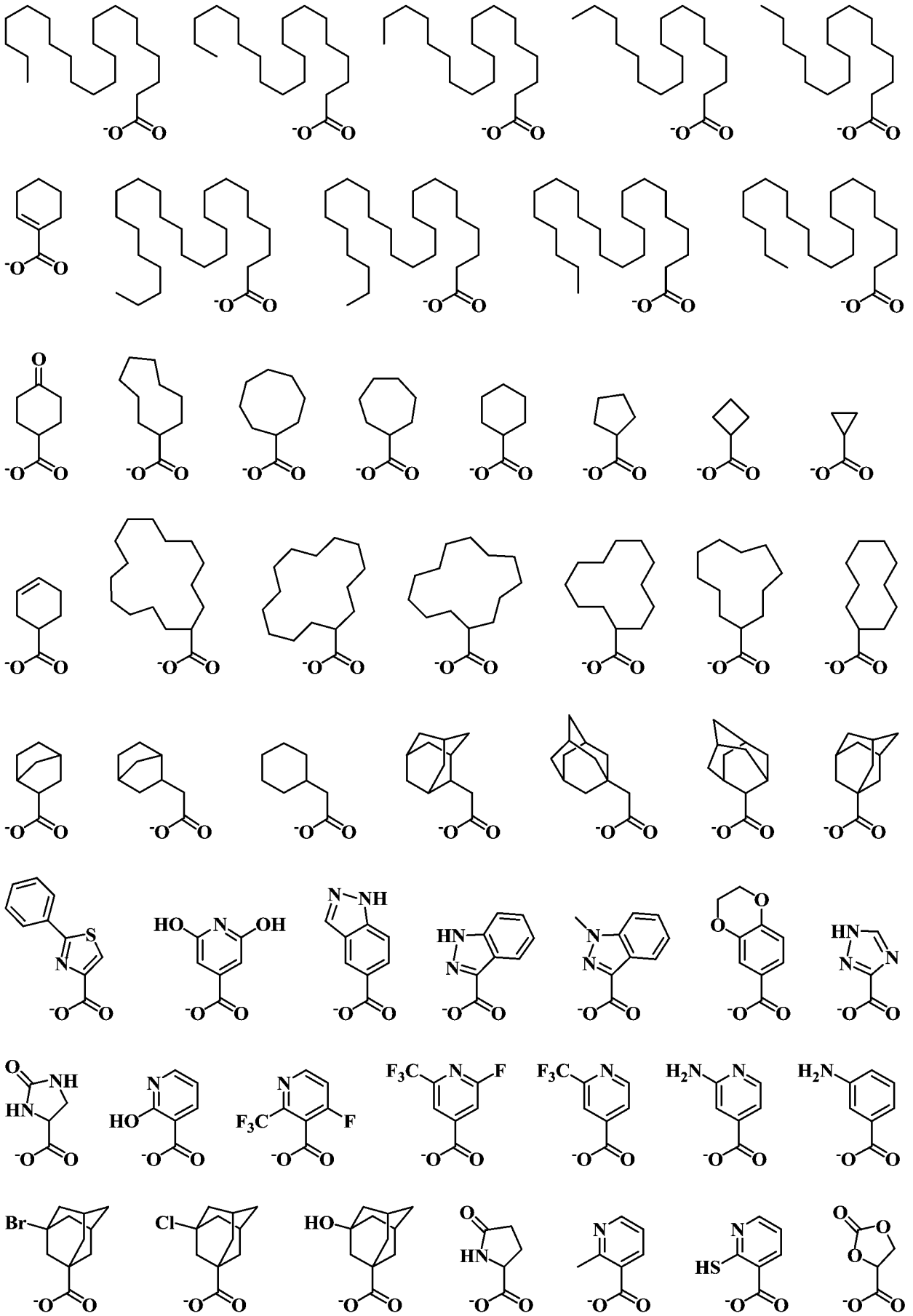
【0022】

【化5】



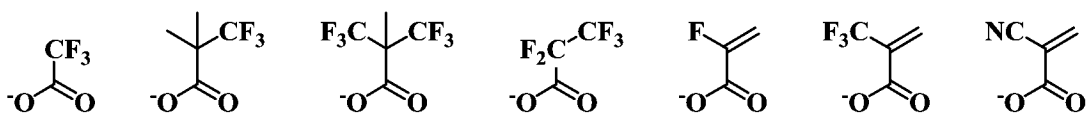
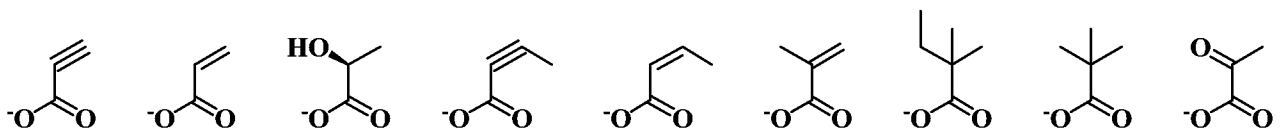
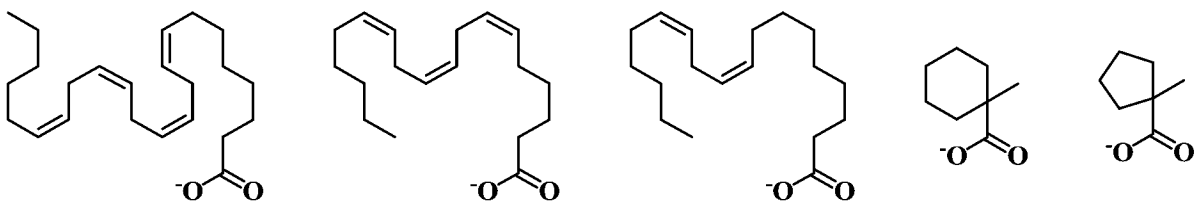
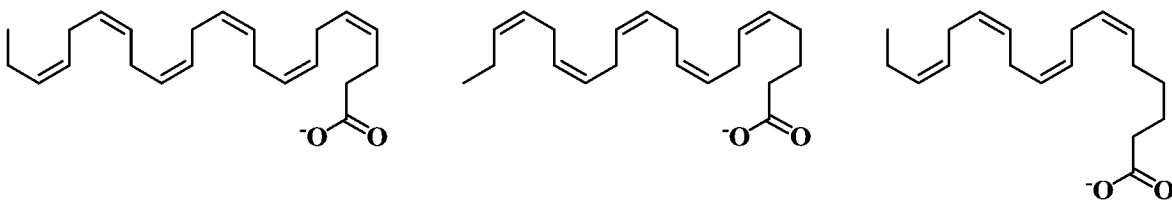
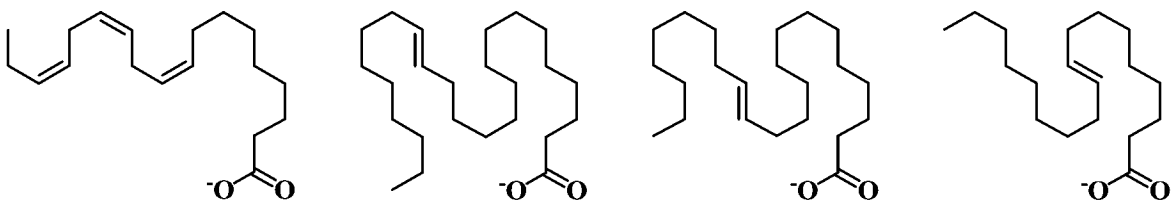
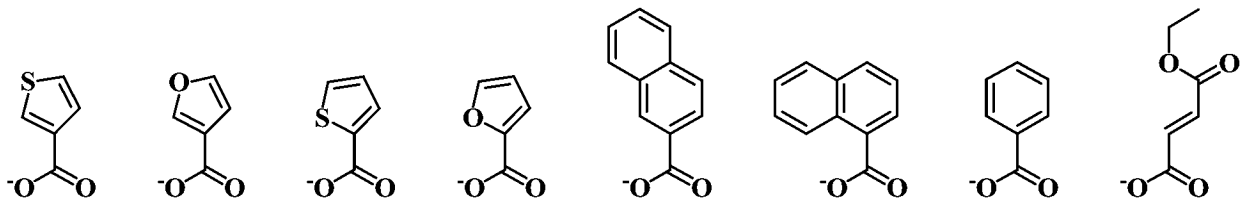
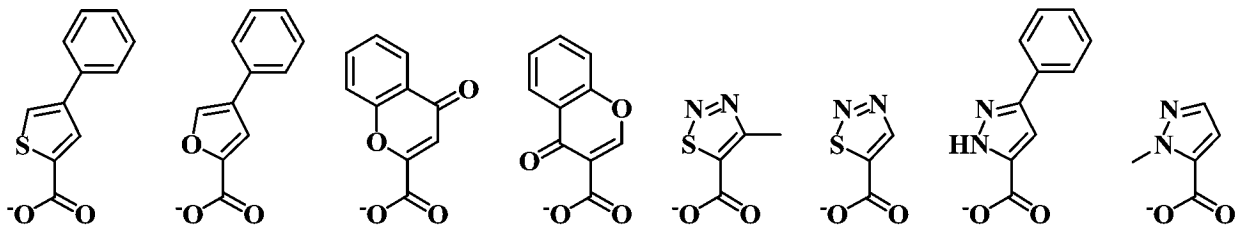
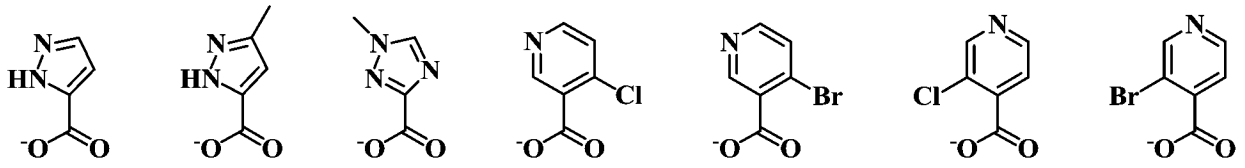
【0023】

【化6】



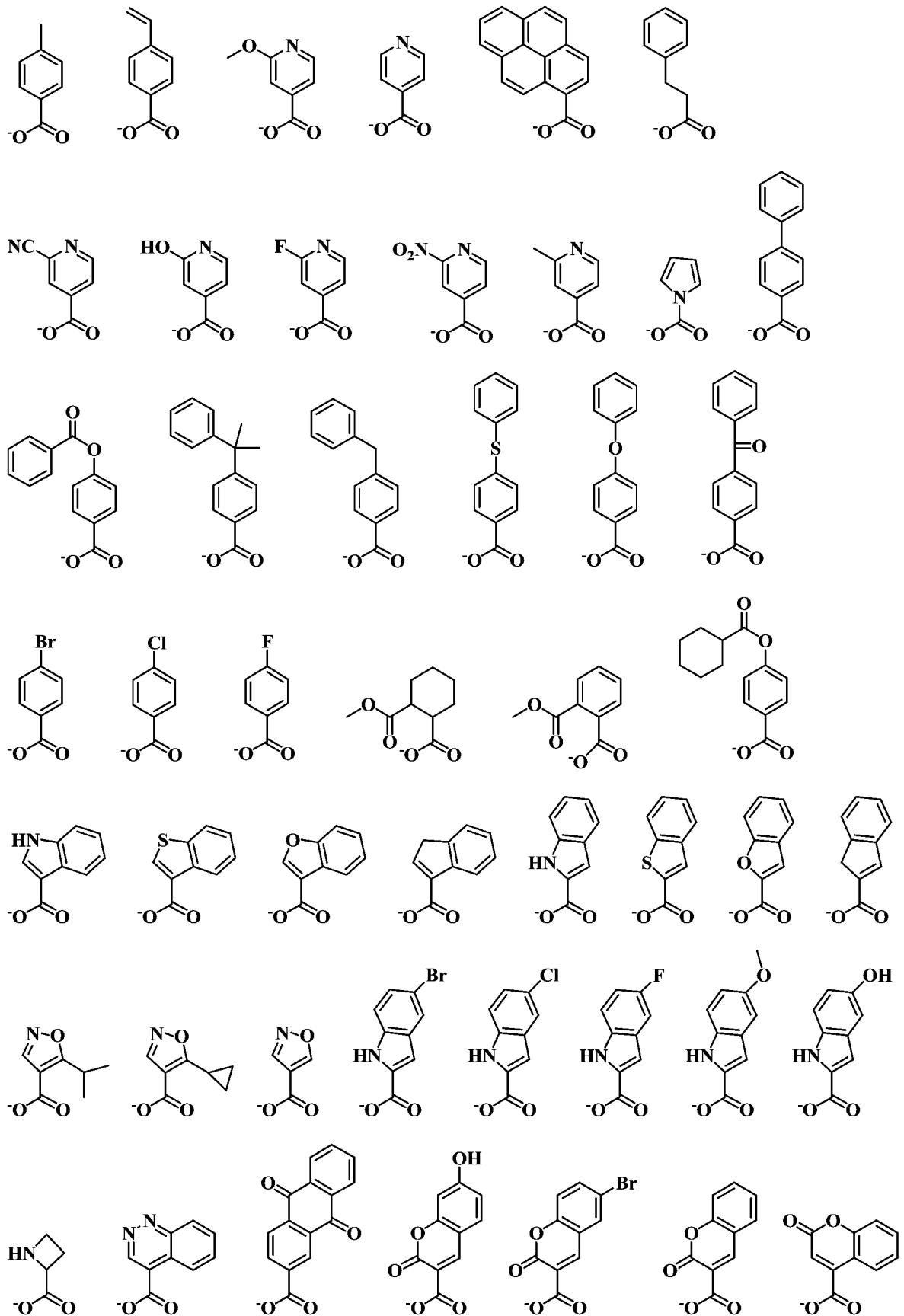
【0024】

【化7】



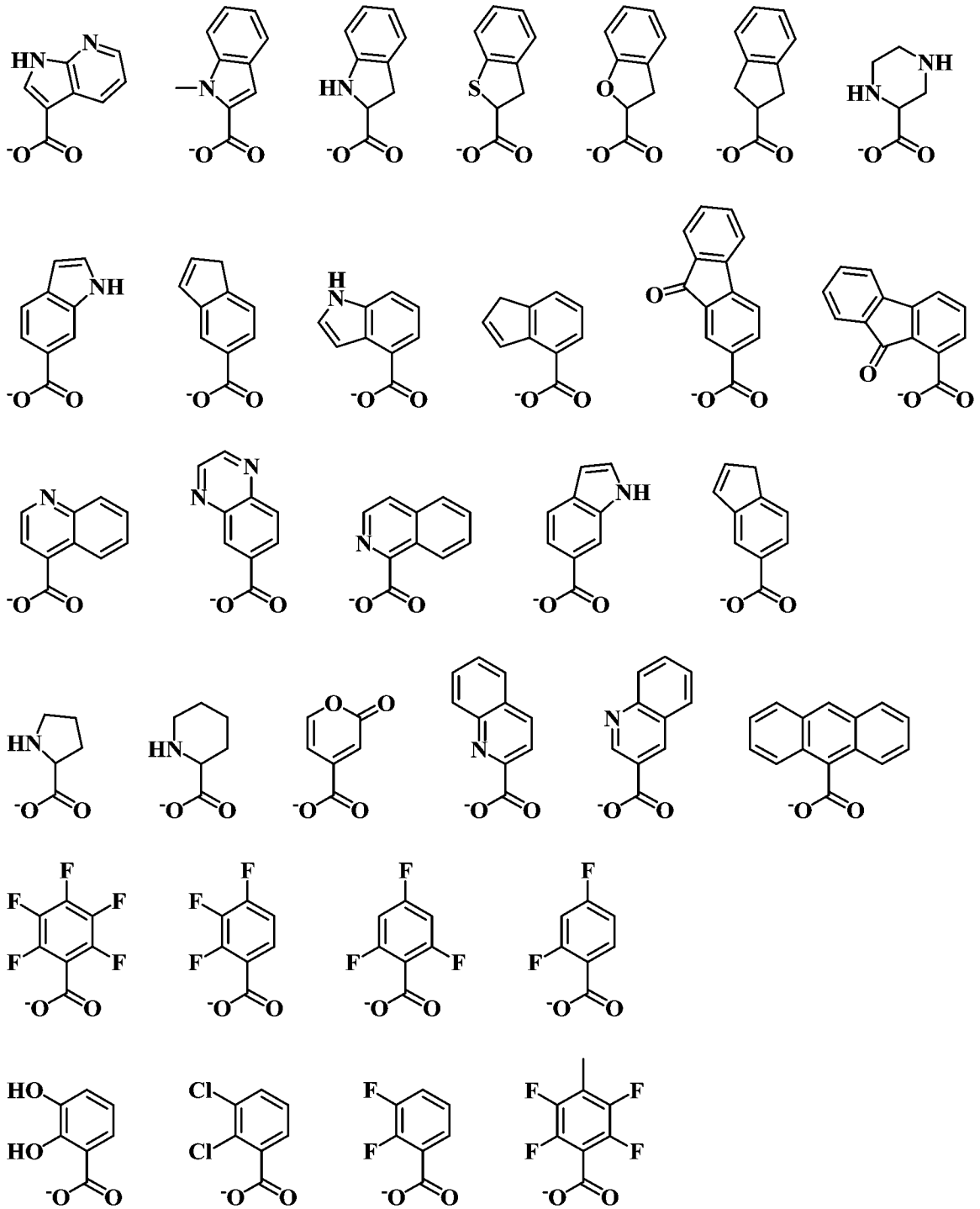
【0025】

【化8】



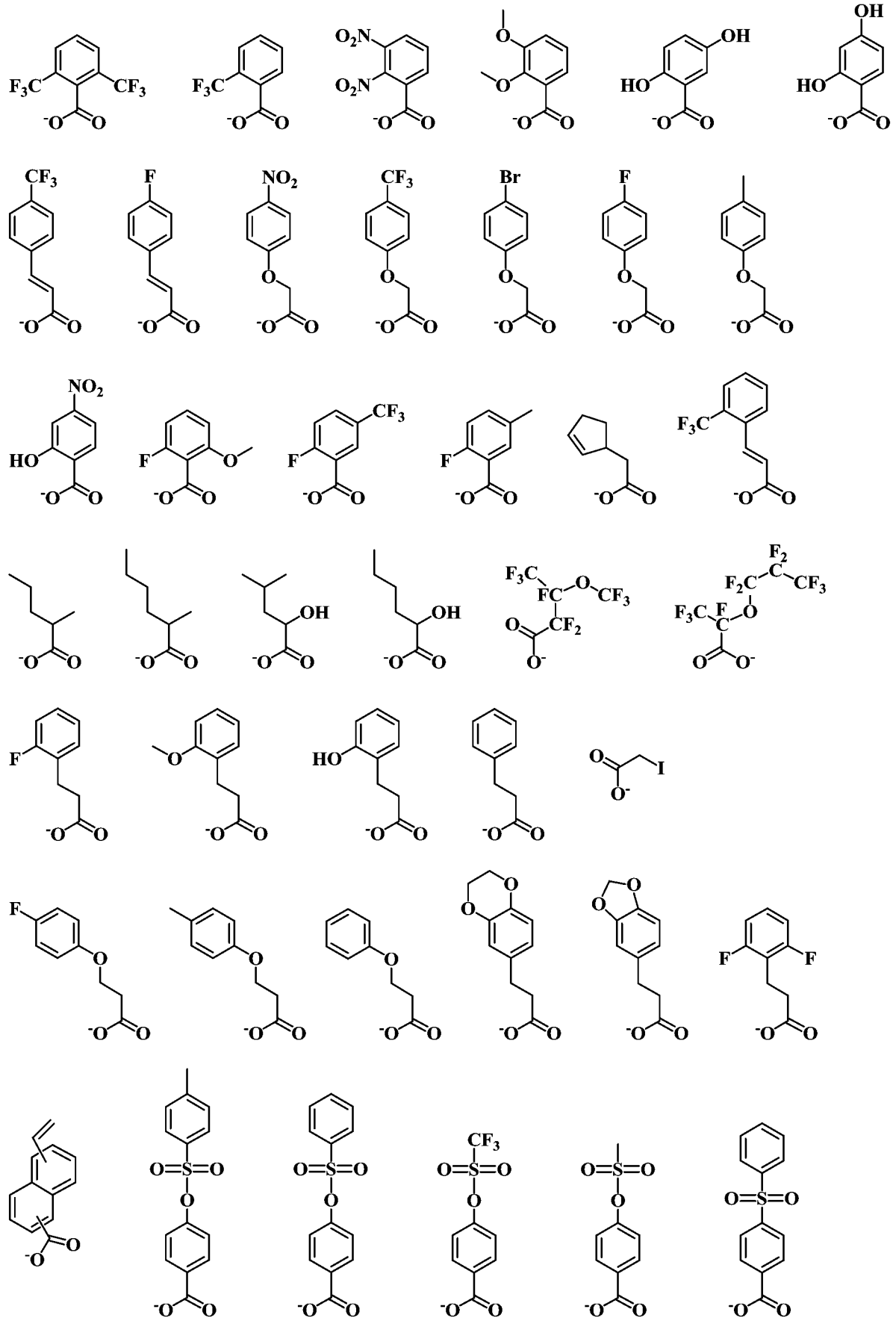
【0026】

【化9】



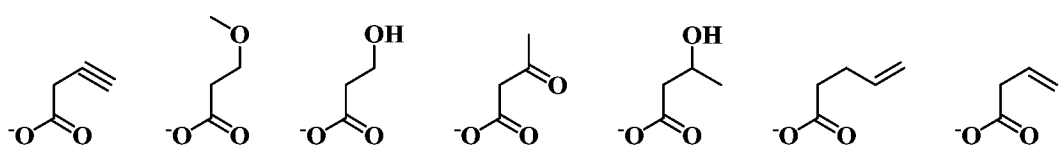
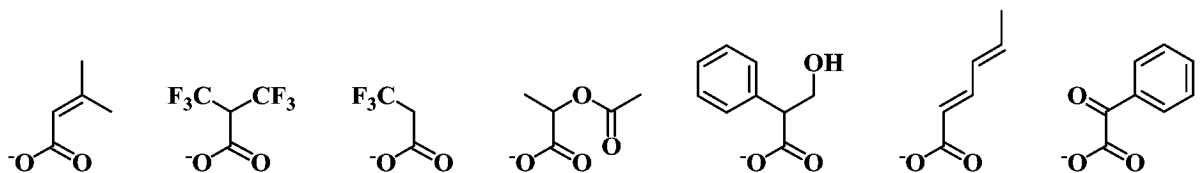
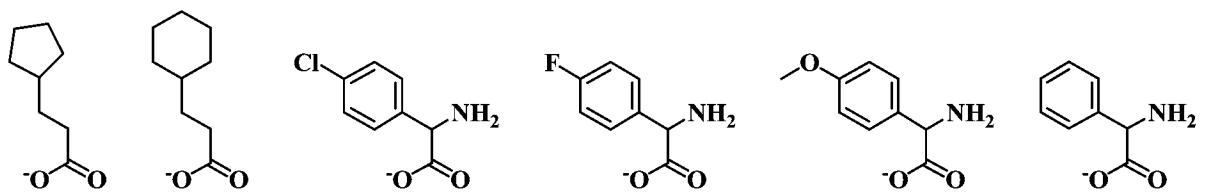
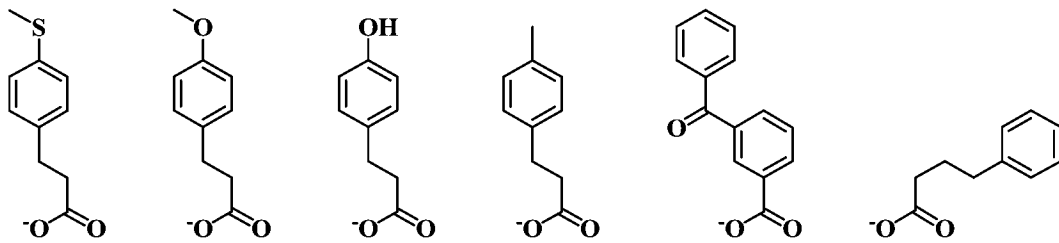
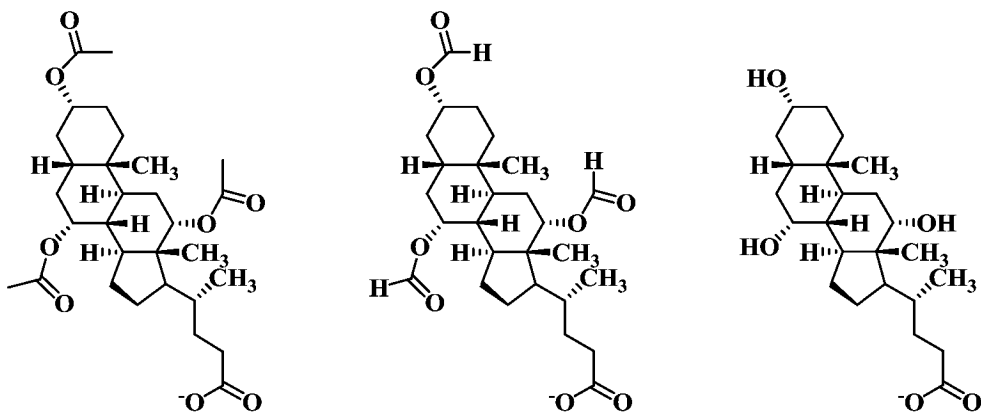
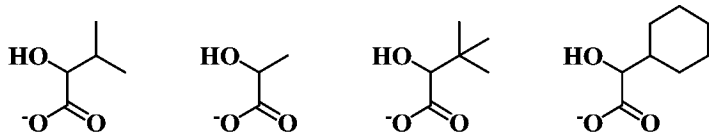
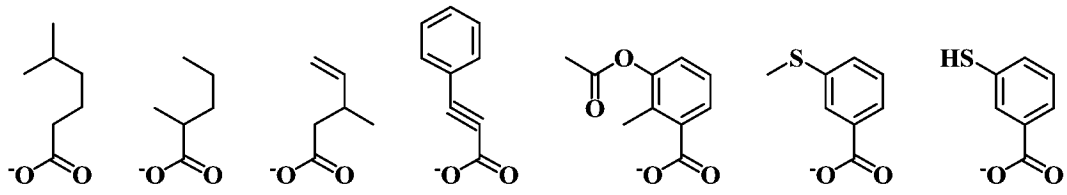
【0027】

【化10】



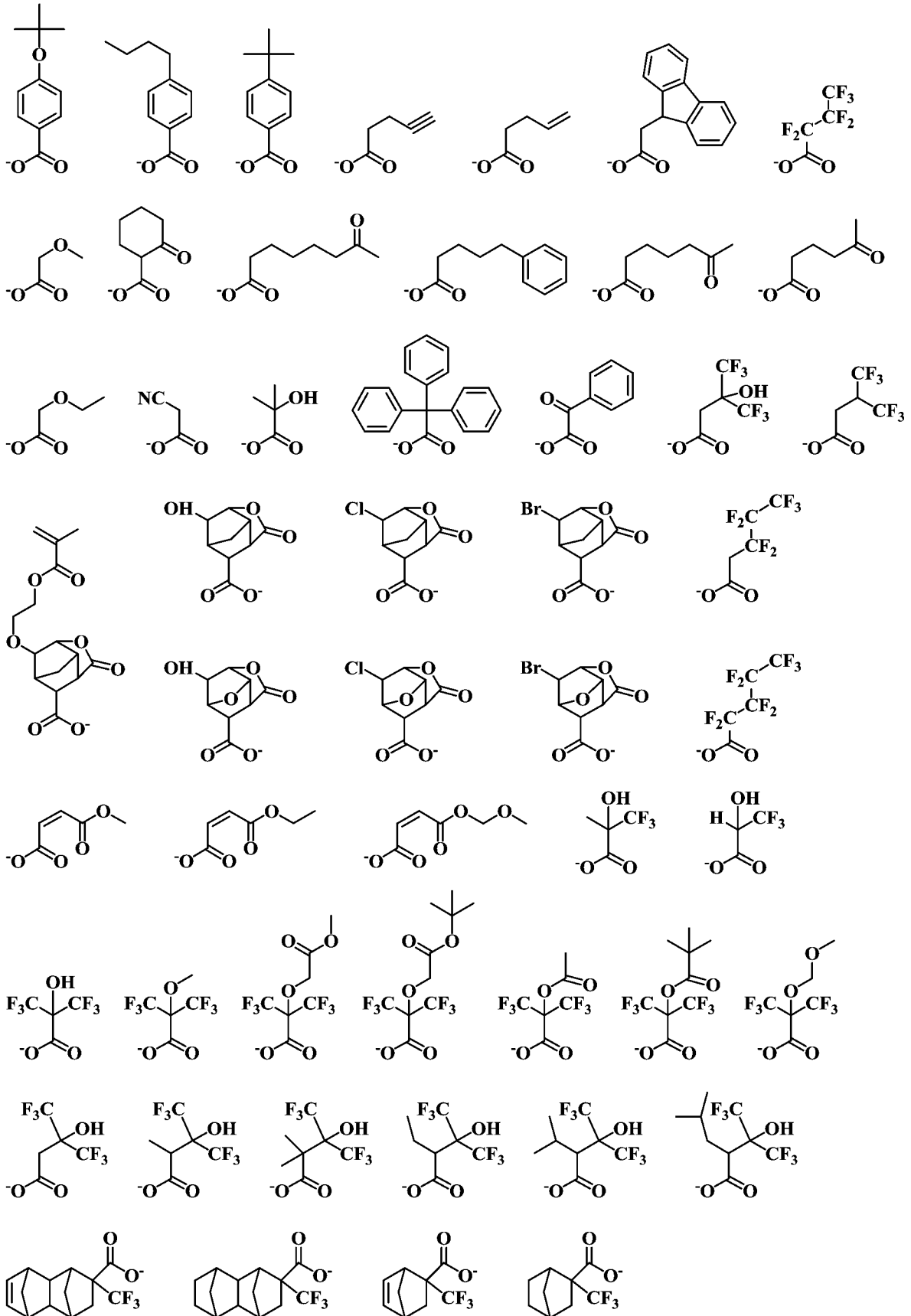
【0028】

【化11】



【0029】

【化12】



【0030】

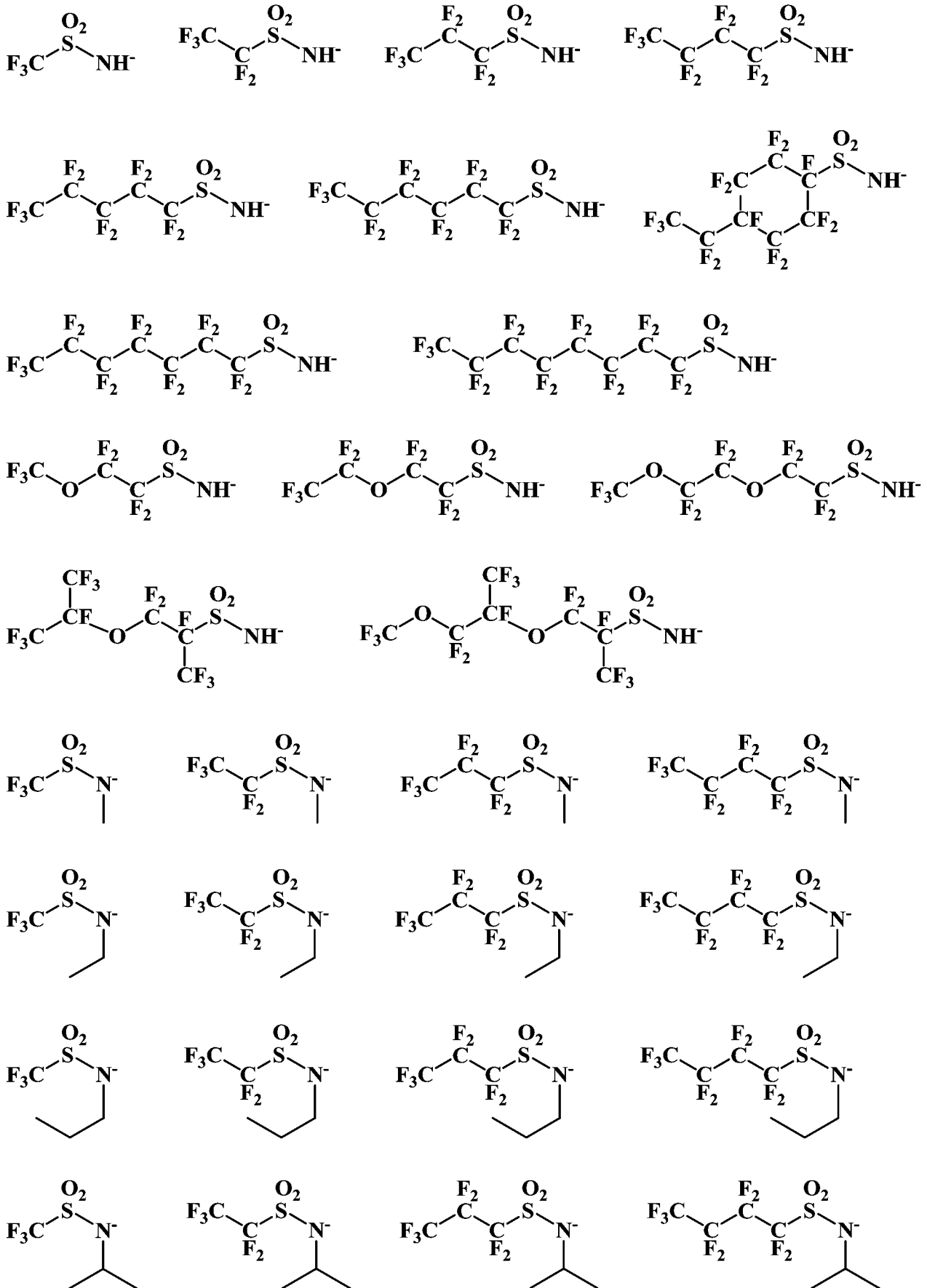
前述羧酸陰離子當中，具有至少1個氟原子、溴原子或碘原子者較佳。藉由具有氟原子、溴原子或碘原子，金屬鹽對於有機溶劑之溶解性提升，於光阻膜中之分散性提升。因此，顯影後之光阻圖案之邊緣粗糙度減低。

【0031】

就式(B)表示之磺醯胺金屬鹽之陰離子而言可列舉以下所示者，但不限於該等。

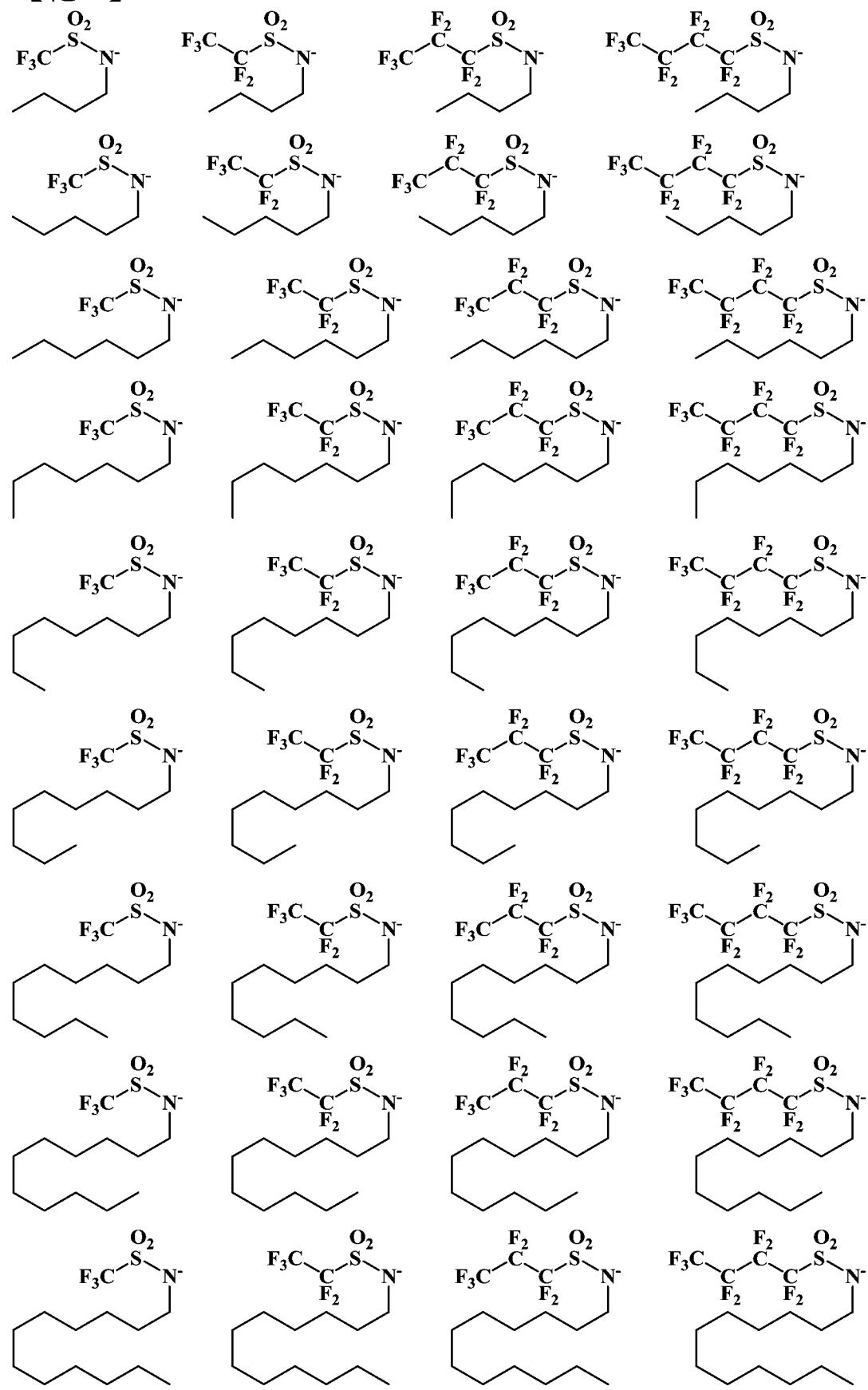
【0032】

【化13】



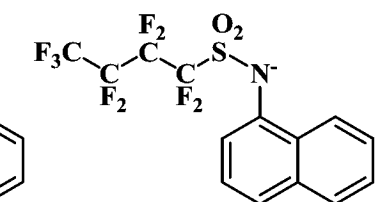
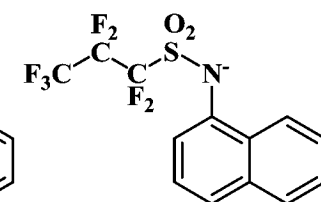
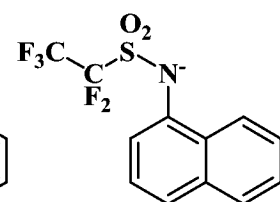
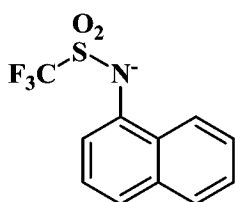
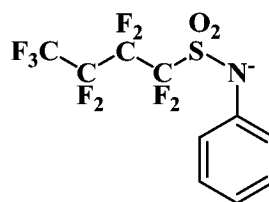
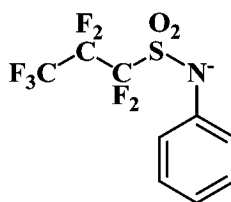
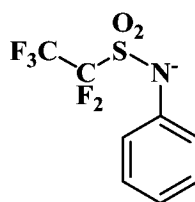
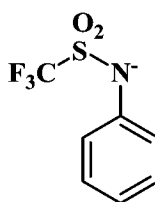
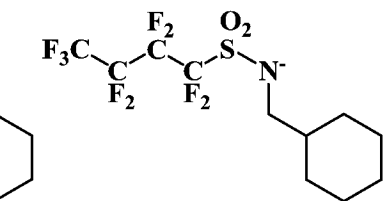
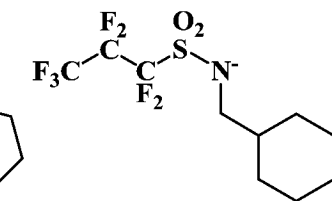
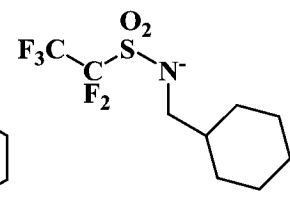
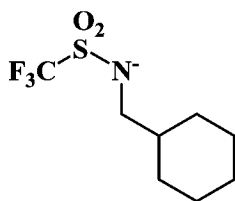
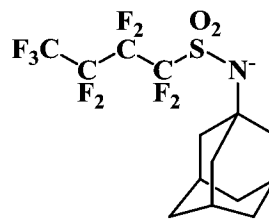
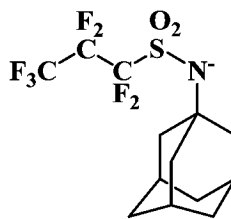
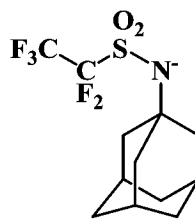
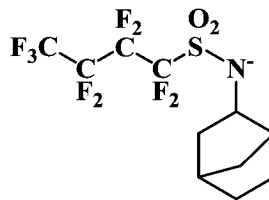
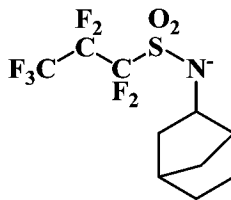
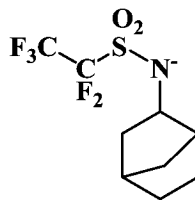
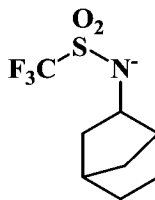
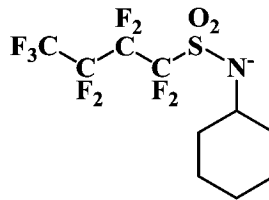
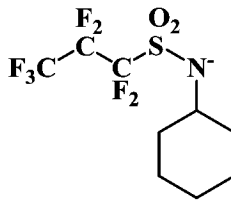
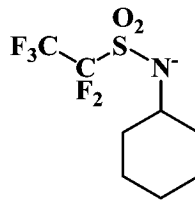
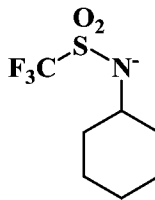
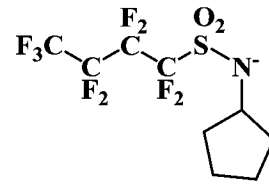
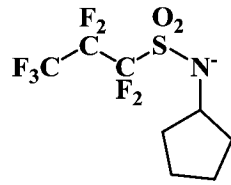
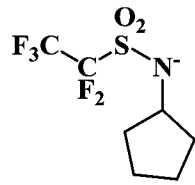
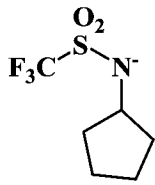
【0033】

【化14】



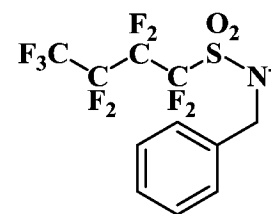
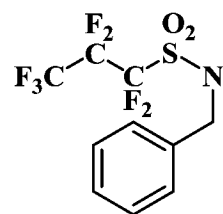
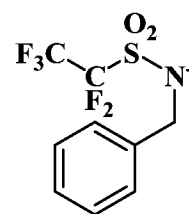
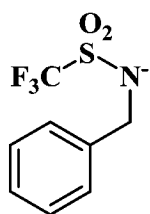
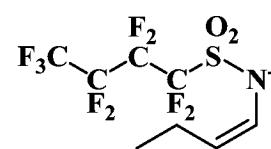
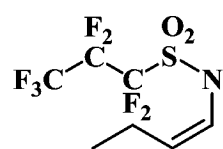
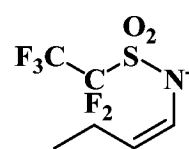
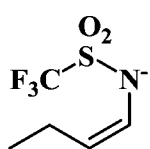
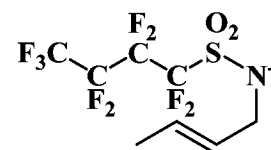
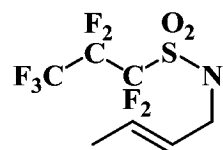
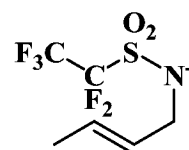
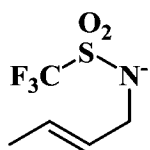
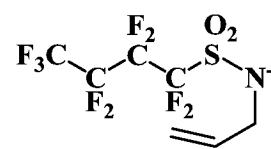
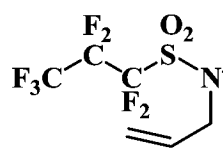
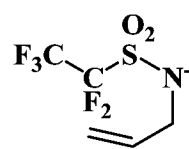
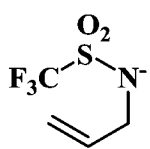
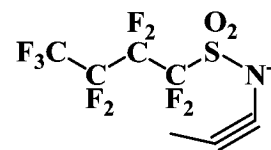
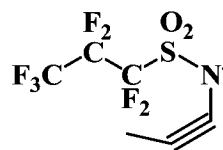
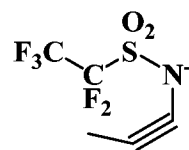
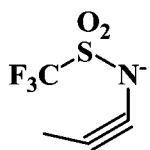
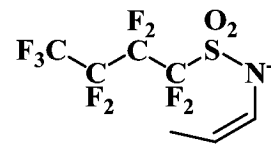
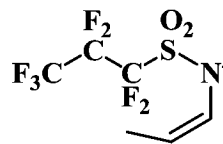
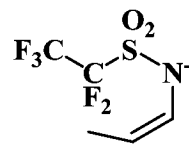
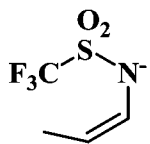
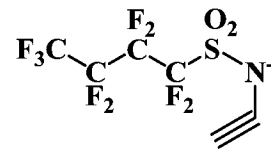
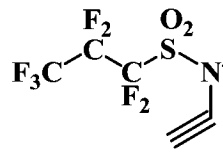
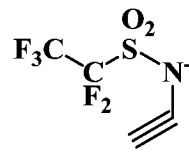
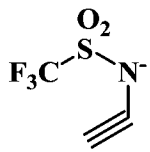
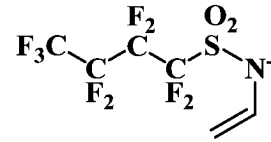
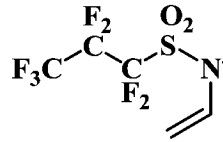
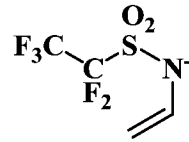
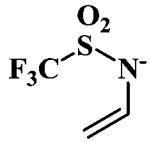
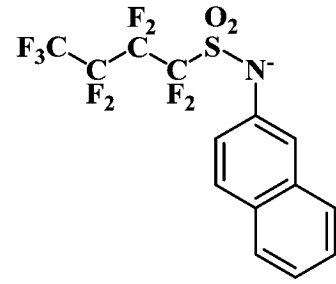
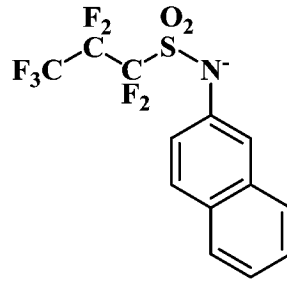
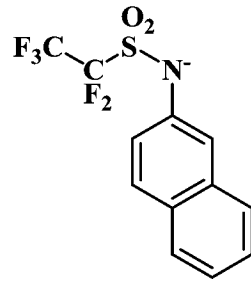
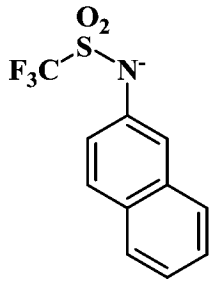
【0034】

【化15】



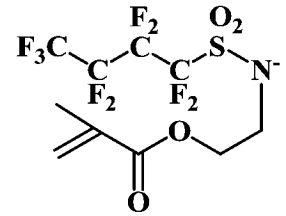
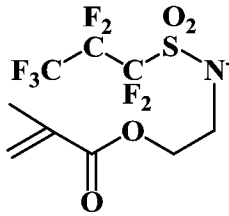
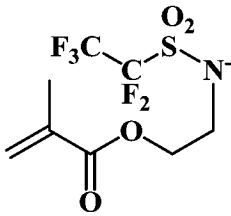
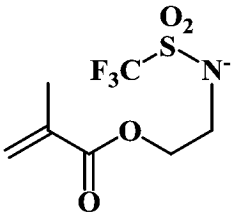
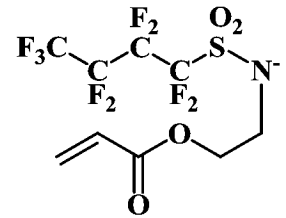
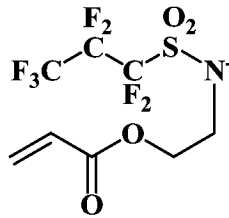
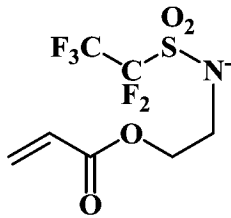
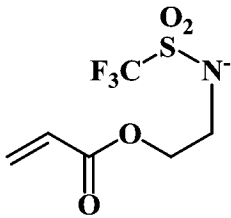
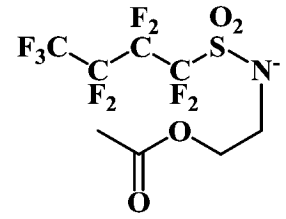
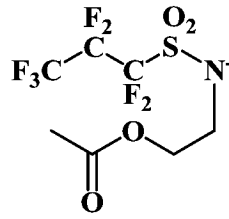
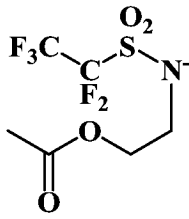
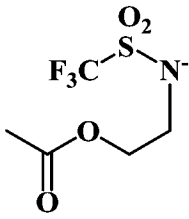
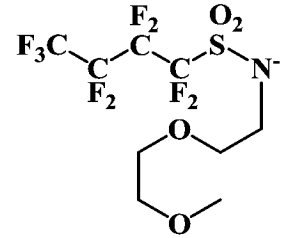
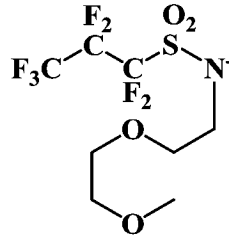
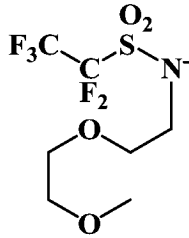
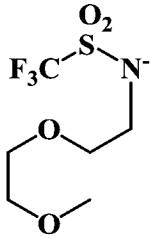
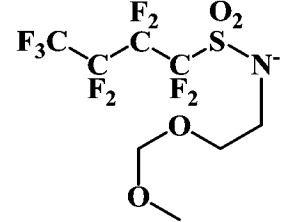
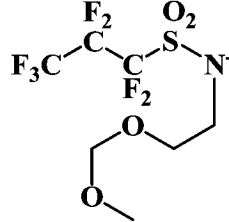
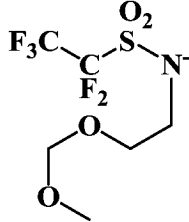
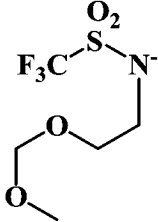
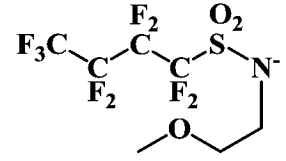
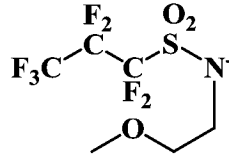
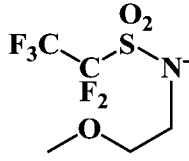
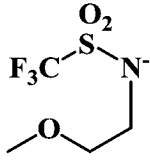
【0035】

【化16】



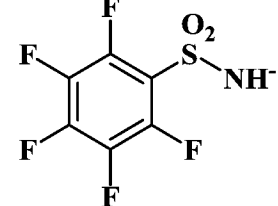
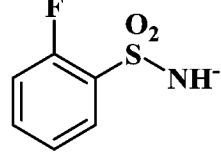
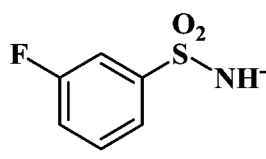
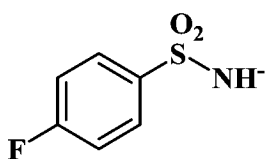
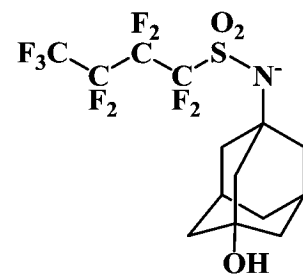
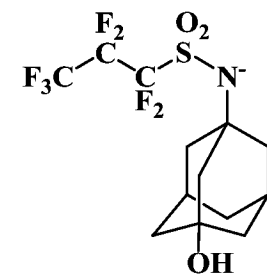
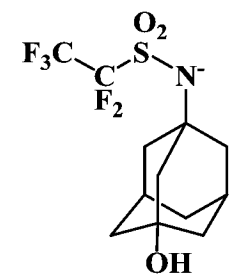
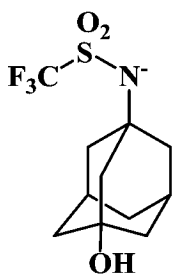
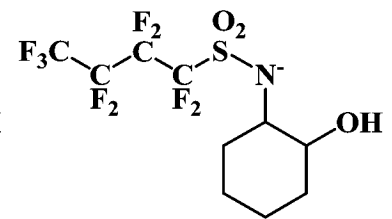
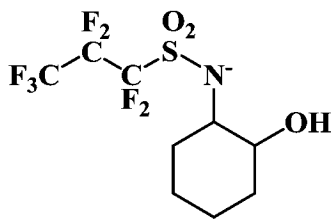
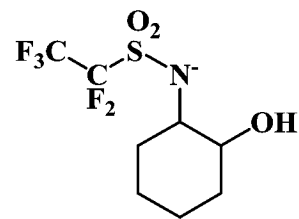
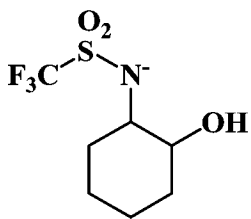
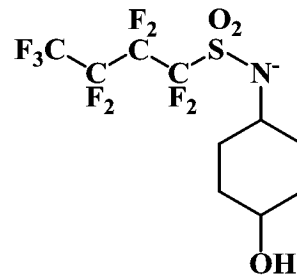
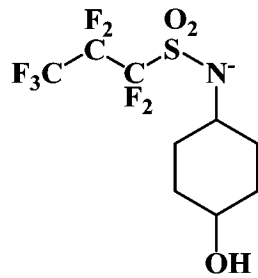
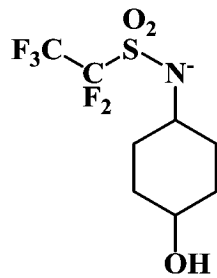
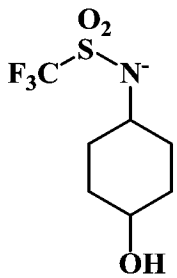
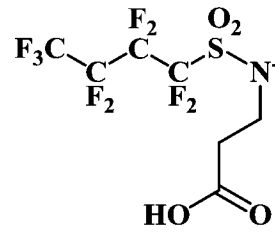
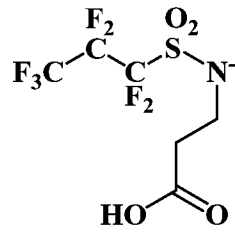
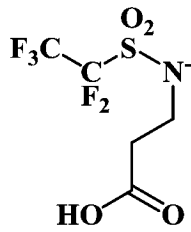
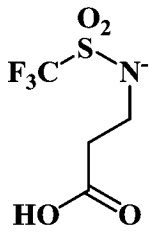
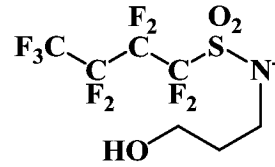
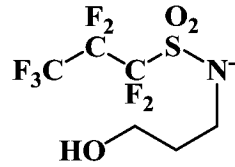
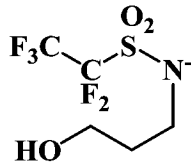
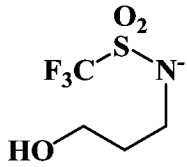
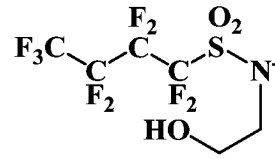
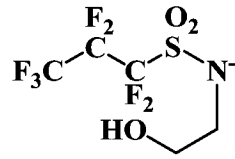
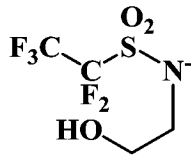
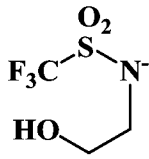
【0036】

【化17】



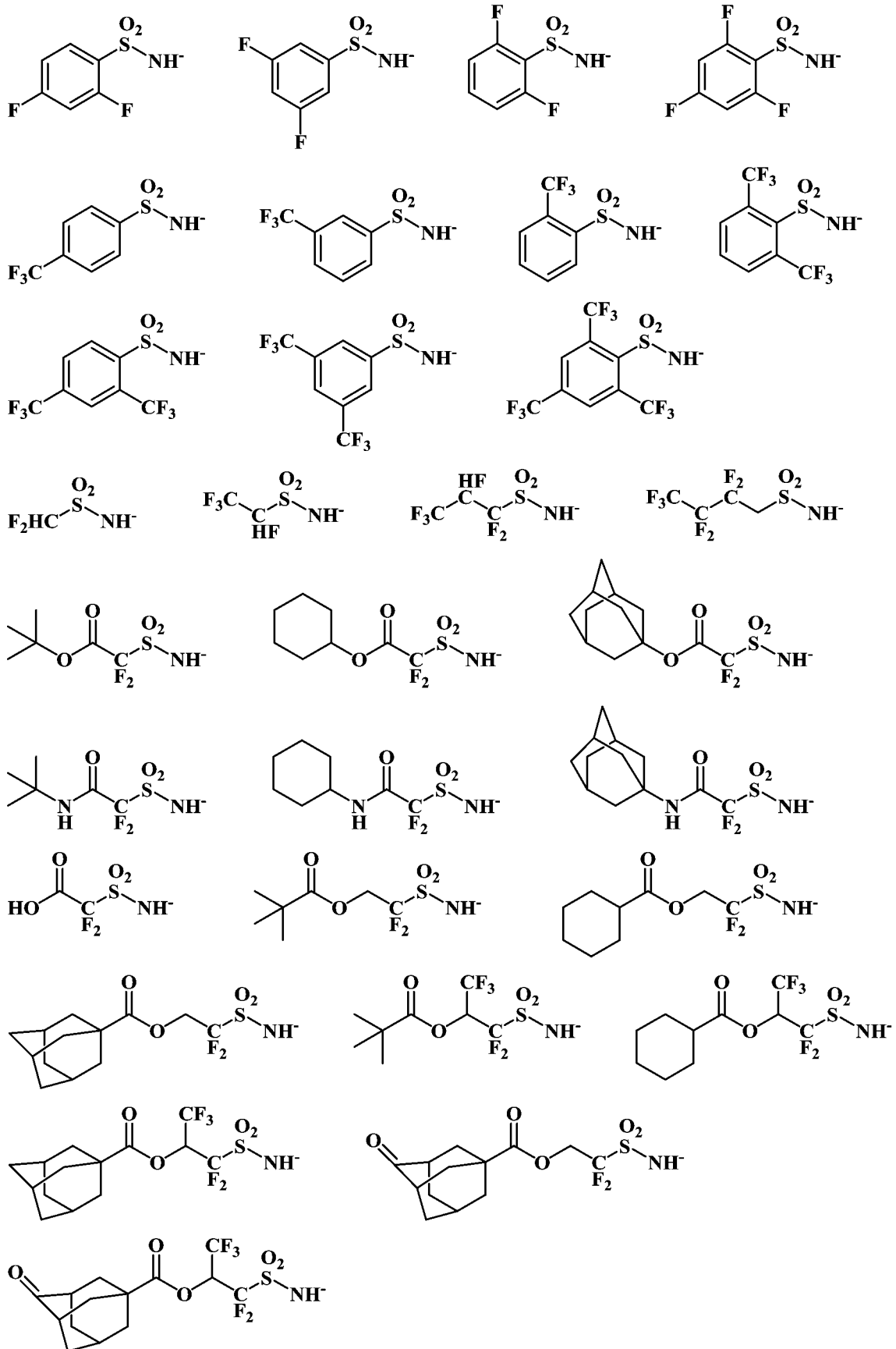
【0037】

【化18】



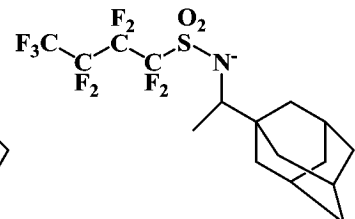
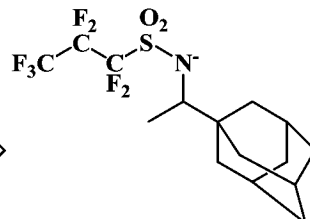
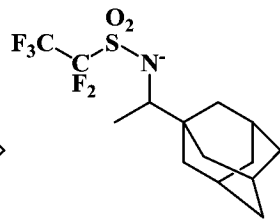
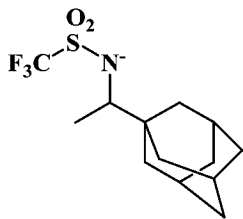
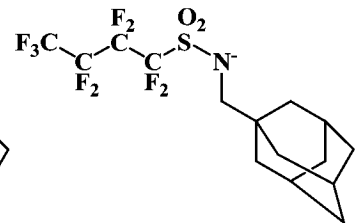
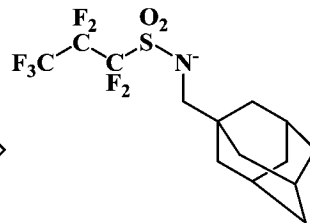
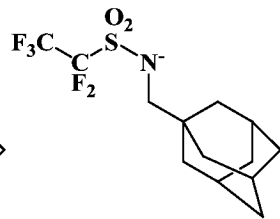
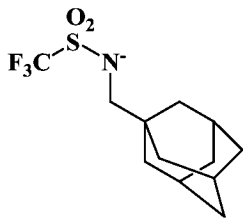
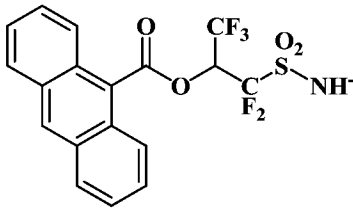
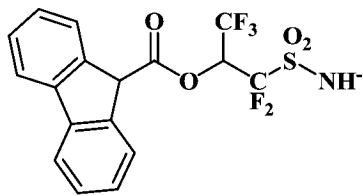
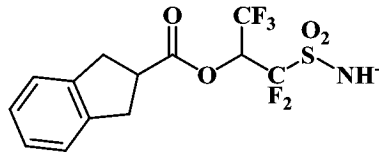
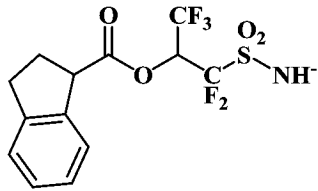
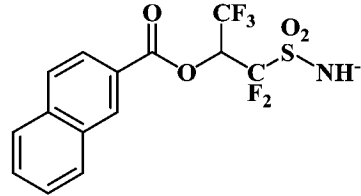
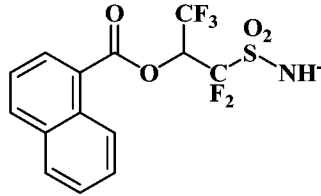
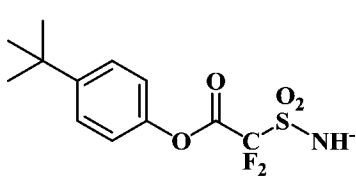
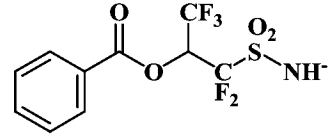
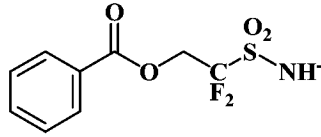
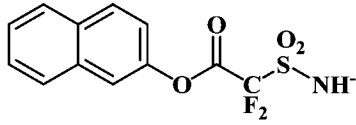
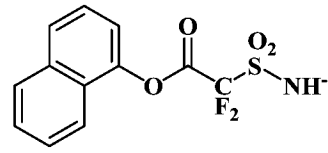
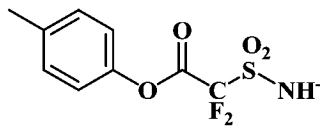
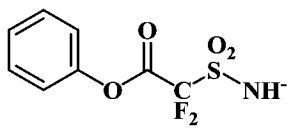
【0038】

【化19】



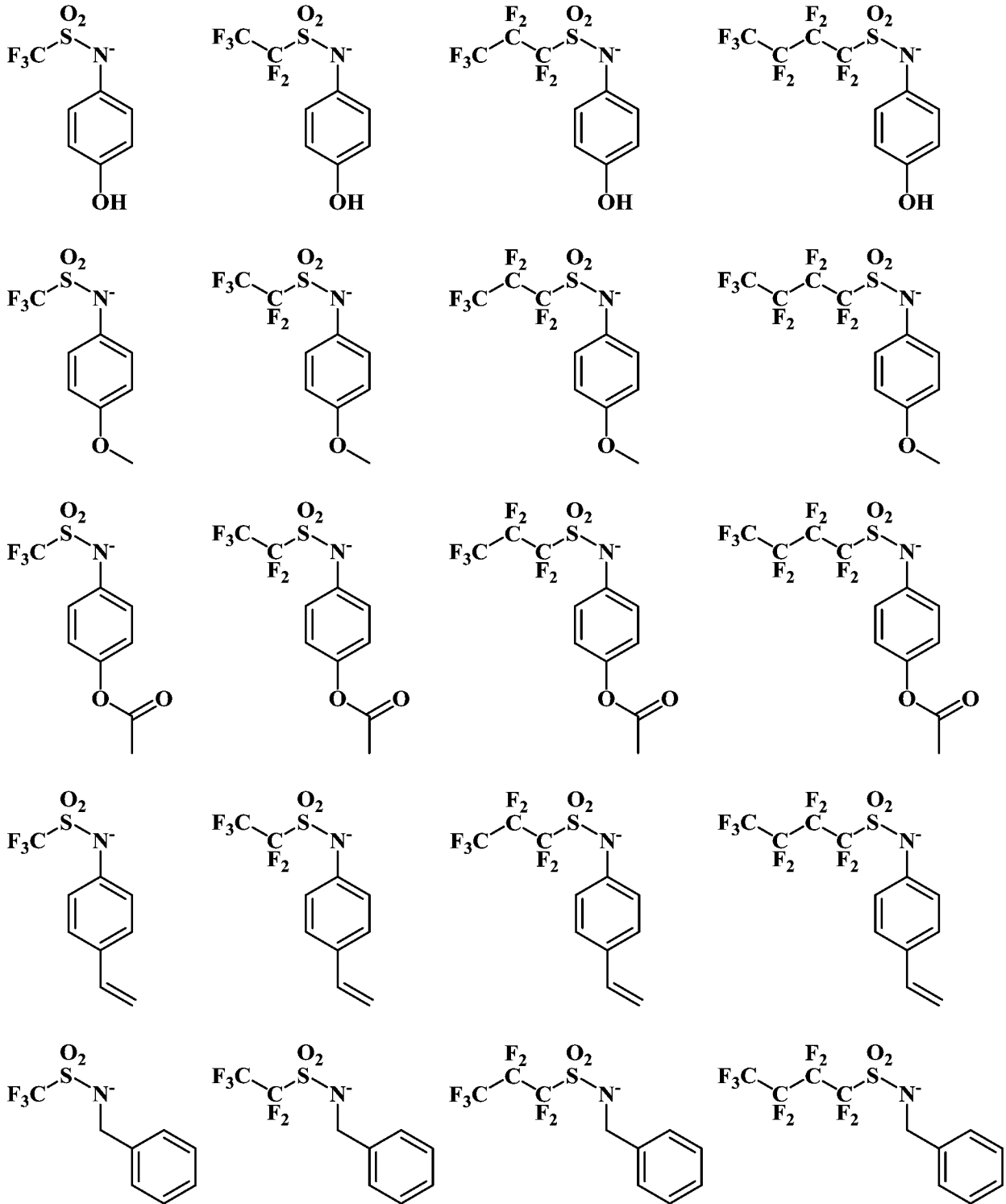
【0039】

【化20】



【0040】

【化21】



【0041】

式(A)及(B)中， M^{n+} 為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Sc^{3+} 或 Y^{3+} 。該等金屬陽離子係配合高鹼性度而有高捕集能力之優良淬滅劑。

【0042】

式(A)表示之羧酸金屬鹽之合成方法，例如可列舉使羧酸、與前述金屬之氫氧化物、醇鹽或碳酸鹽進行反應之方法。又，式(B)表示之磺醯胺金屬鹽之合成方法，例如可列舉使磺醯胺、與前述金屬之氫氧化物、醇鹽或碳酸鹽進行反應之方法。

【0043】

前述羧酸金屬鹽及磺醯胺金屬鹽會因曝光而產生二次電子，其能量轉移至酸產生劑而增感。藉此可實現高感度且低酸擴散，可提升LWR或CDU與感度兩方面之性能。

【0044】

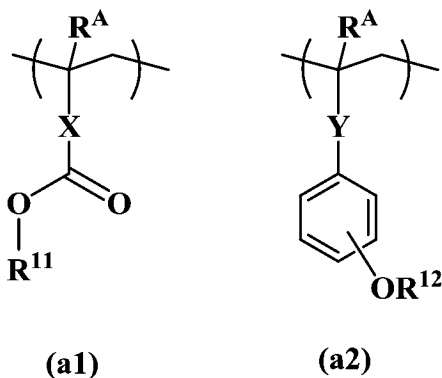
考慮感度與酸擴散抑制效果之觀點，本發明之光阻材料中，前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽之含量，相對於後述基礎聚合物100質量份宜為0.001~50質量份較佳，0.01~20質量份更佳。

【0045】

〔基礎聚合物〕

在為正型光阻材料之情形，本發明之光阻材料中包含之基礎聚合物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，下式(a1)表示之重複單元(以下稱為重複單元a1。)、或式(a2)表示之重複單元(以下稱為重複單元a2。)較佳。

【化22】



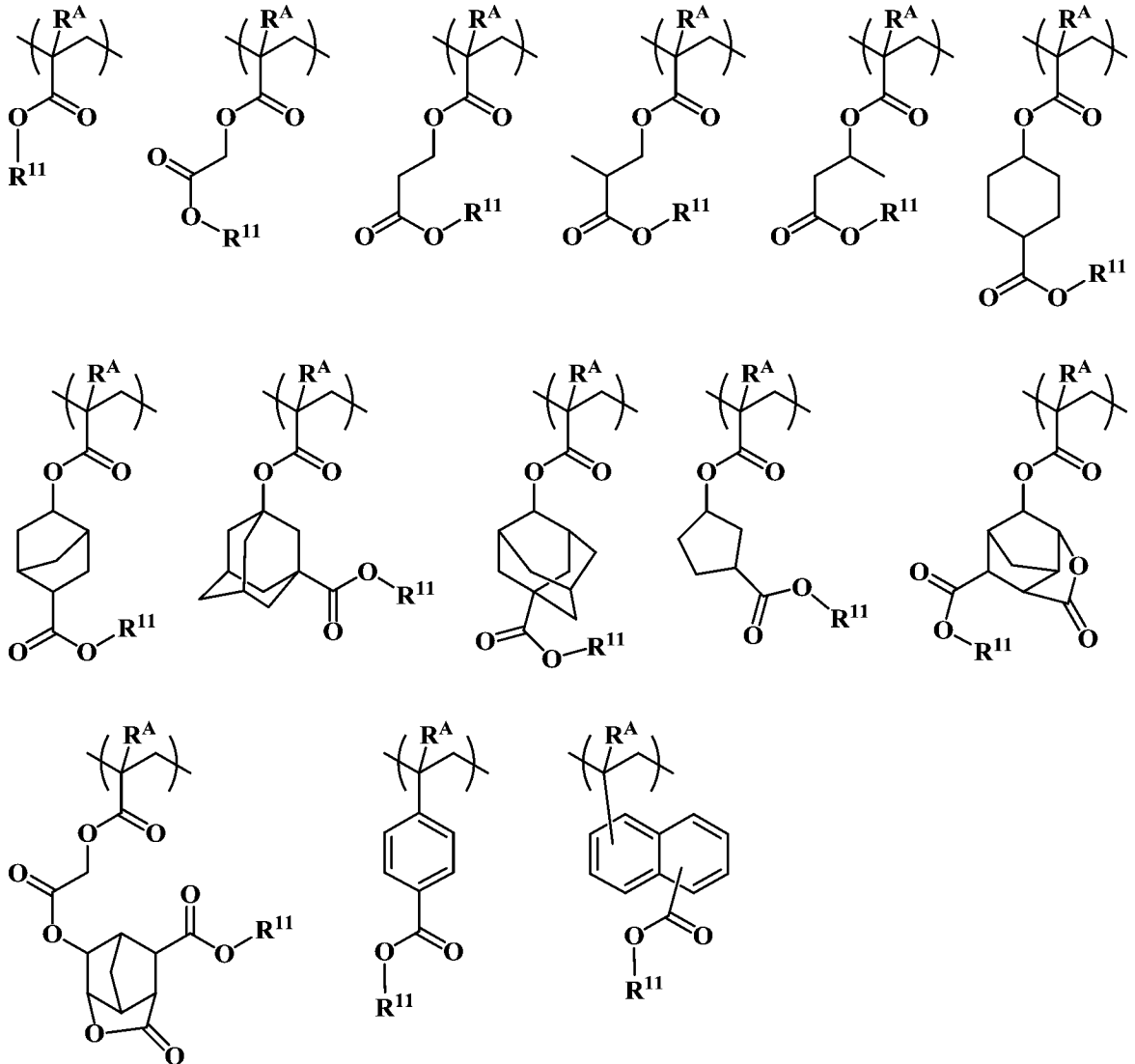
【0046】

式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。 R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為酸不穩定基。
 X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基。 Y 為單
 鍵或酯基。

【0047】

重複單元a1可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R^A 及 R^{11} 同
 前述。

【化23】



【0048】

重複單元a1及a2中之 R^{11} 及 R^{12} 表示之酸不穩定基有各種可以選用，例如可使用日本特開2013-80033號公報、日本特開2013-83821號公報記載之酸不穩定基。

【0049】

典型而言，前述酸不穩定基可列舉下式(AL-1)~(AL-3)表示者。

【化24】



【0050】

式(AL-1)及(AL-2)中， R^{13} 及 R^{16} 為直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等碳數1~40，尤其碳數1~20之1價烴基，也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。 R^{14} 及 R^{15} 各自獨立地為氫原子、或直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等碳數1~20之1價烴基，也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。 $A1$ 為0~10，尤其1~5之整數。也可 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{14} 與 R^{16} 、或 R^{15} 與 R^{16} 彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子或碳原子與氧原子一起形成碳數3~20，較佳為碳數4~16之環，尤其脂環。

【0051】

式(AL-3)中， R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自獨立地為直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等碳數1~20之1價烴基，也可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。也可

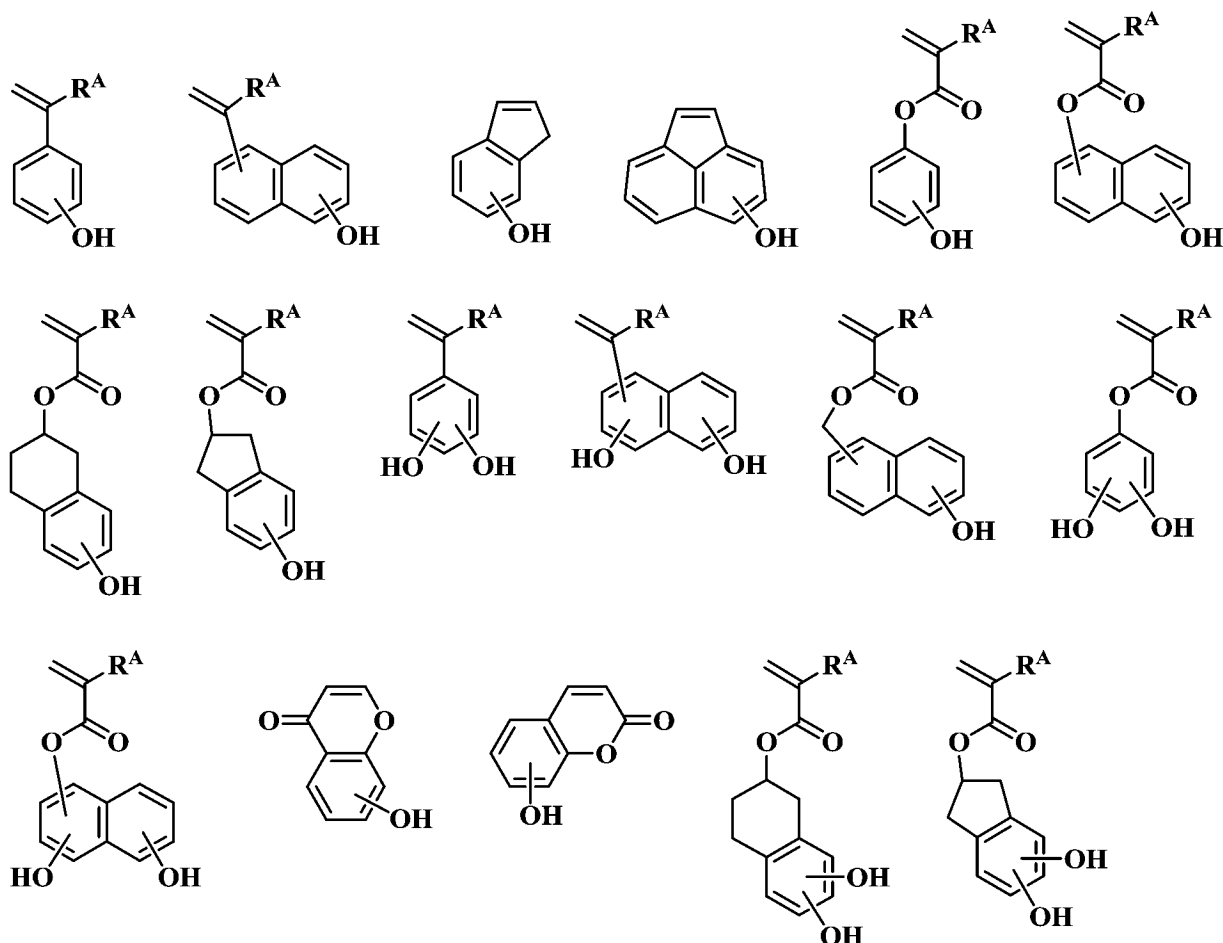
R^{17} 與 R^{18} 、 R^{17} 與 R^{19} 、或 R^{18} 與 R^{19} 彼此鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20，較佳為碳數4~16之環，尤其脂環。

【0052】

前述基礎聚合物也可更包括含有作為密合性基之苯酚性羥基之重複單元b。作為給予重複單元b之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R^A 同前述。

【0053】

【化25】

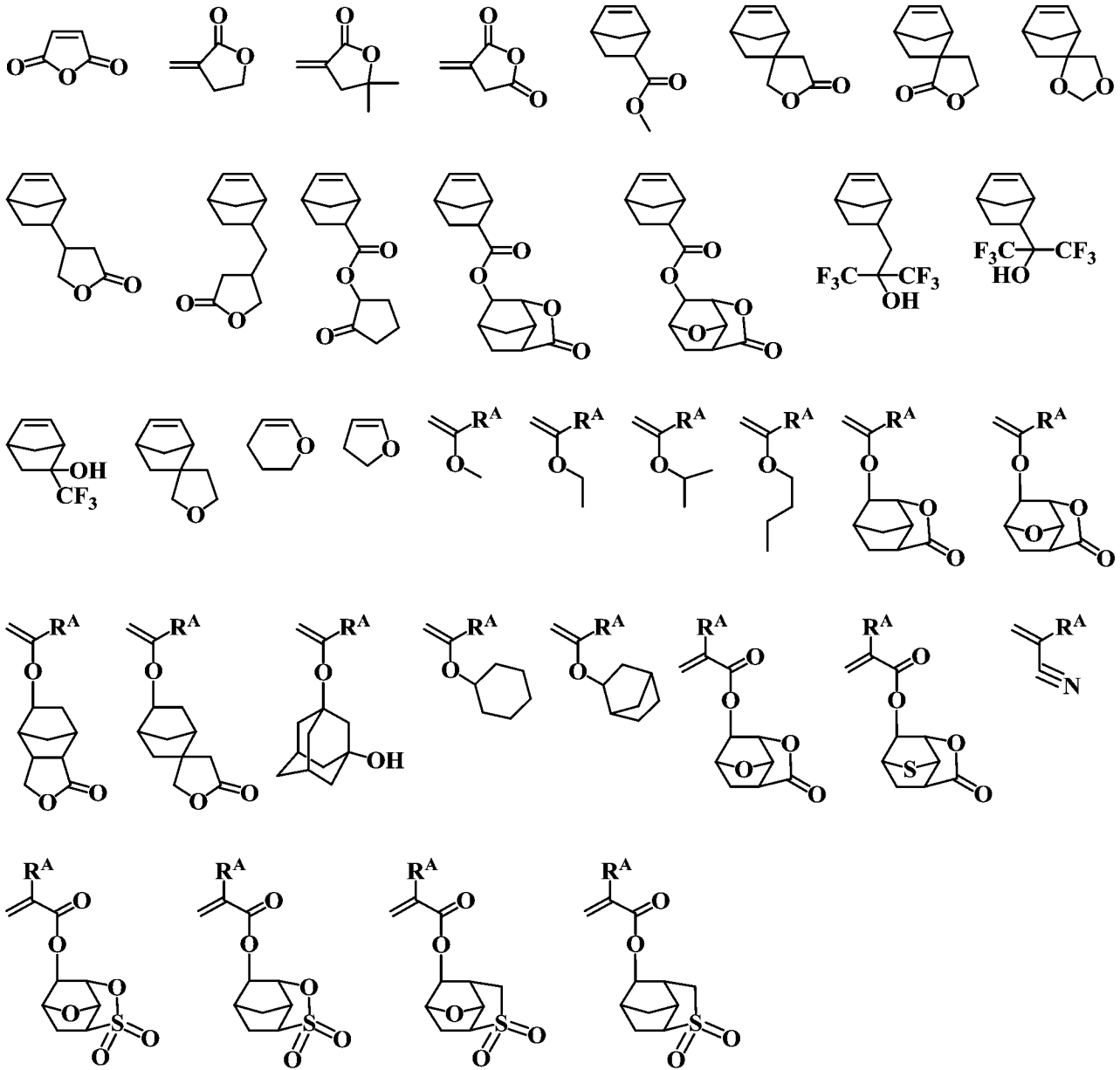


【0054】

前述基礎聚合物也可更包括含有作為其他密合性基之苯酚性羥基以外之羥基、內酯環、醚基、酯基、羰基或氰基之重複單元c。作為給予重複單元c之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R^A 同前述。

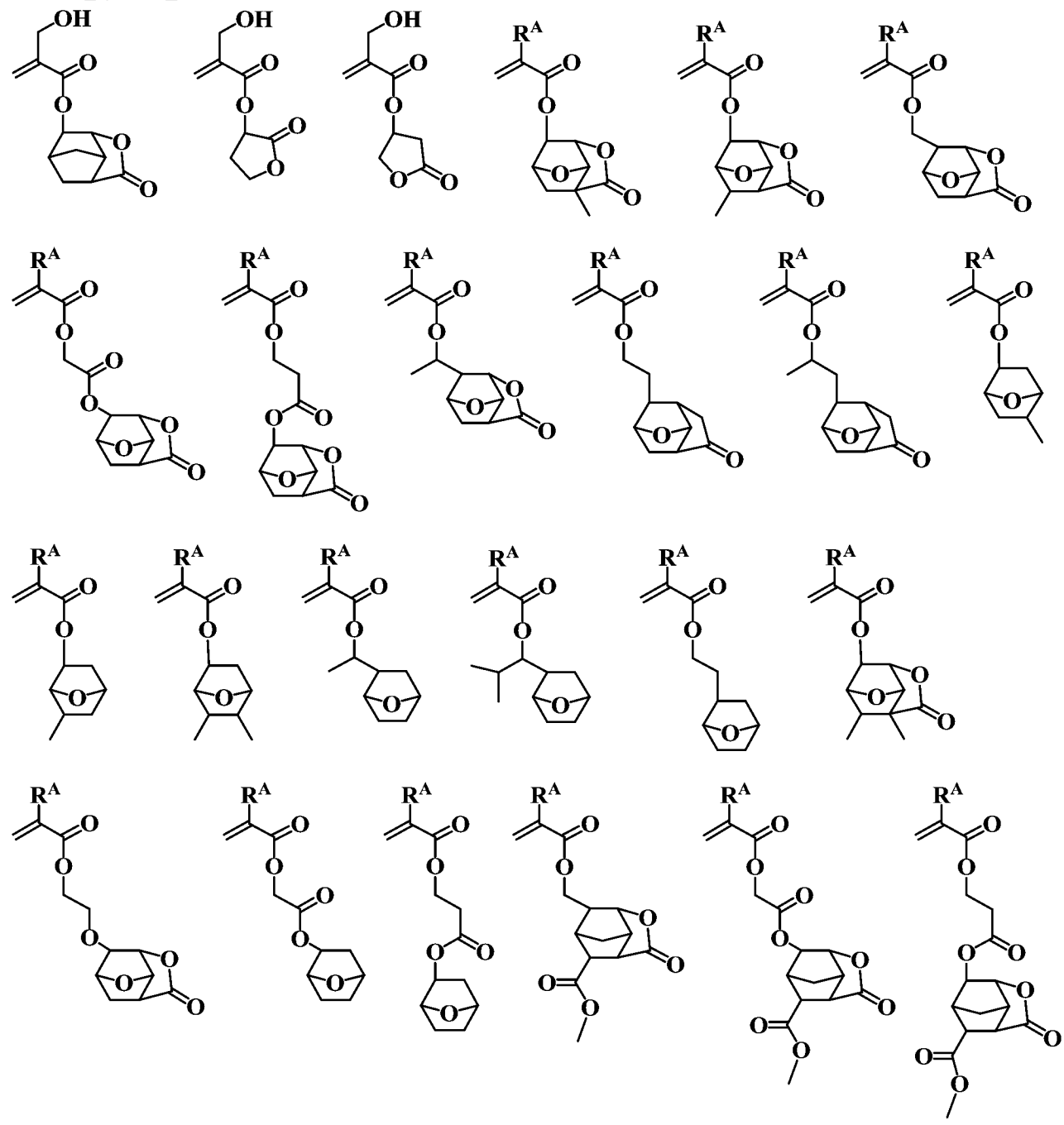
【0056】

【化27】



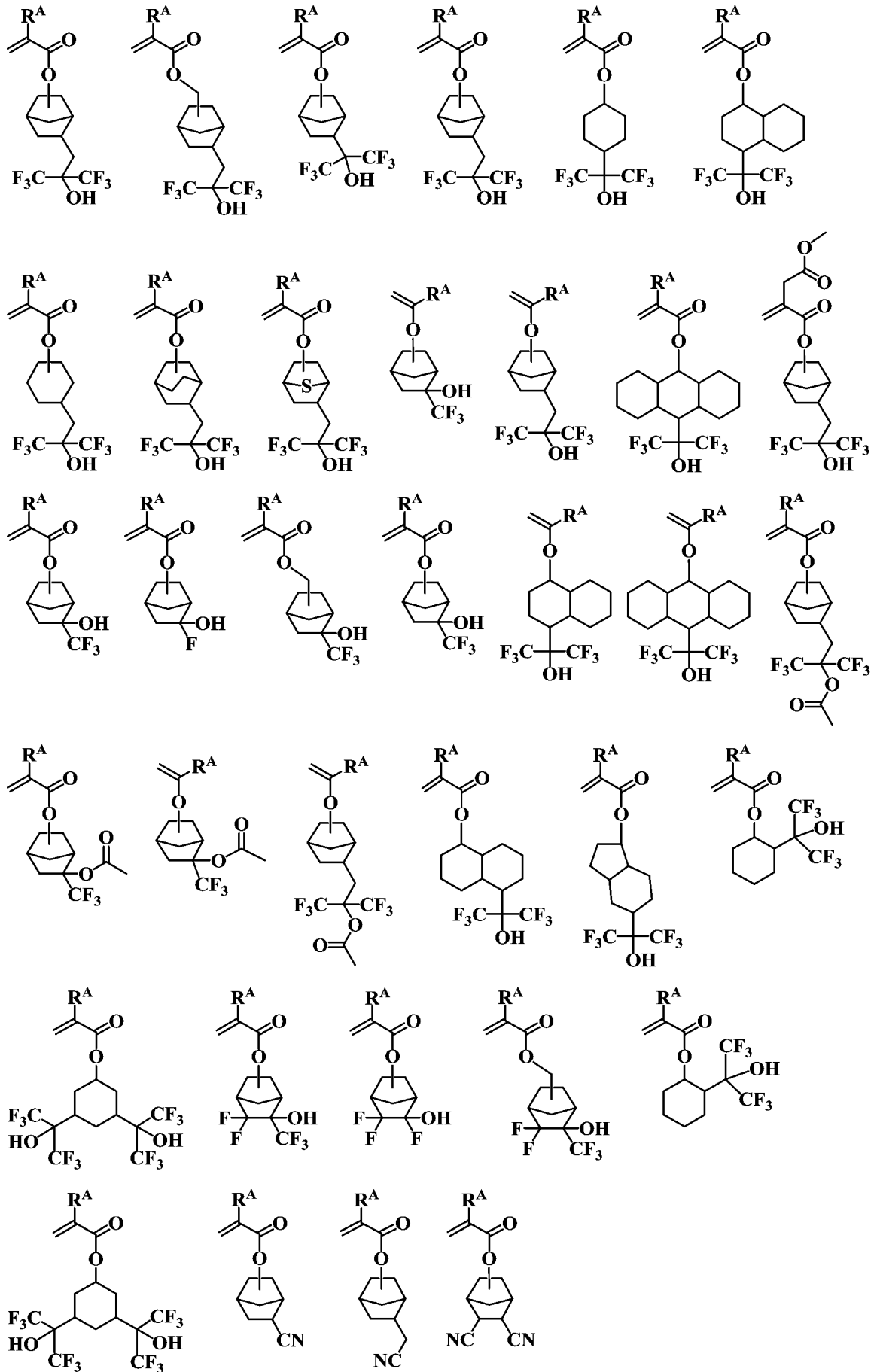
【0057】

【化28】



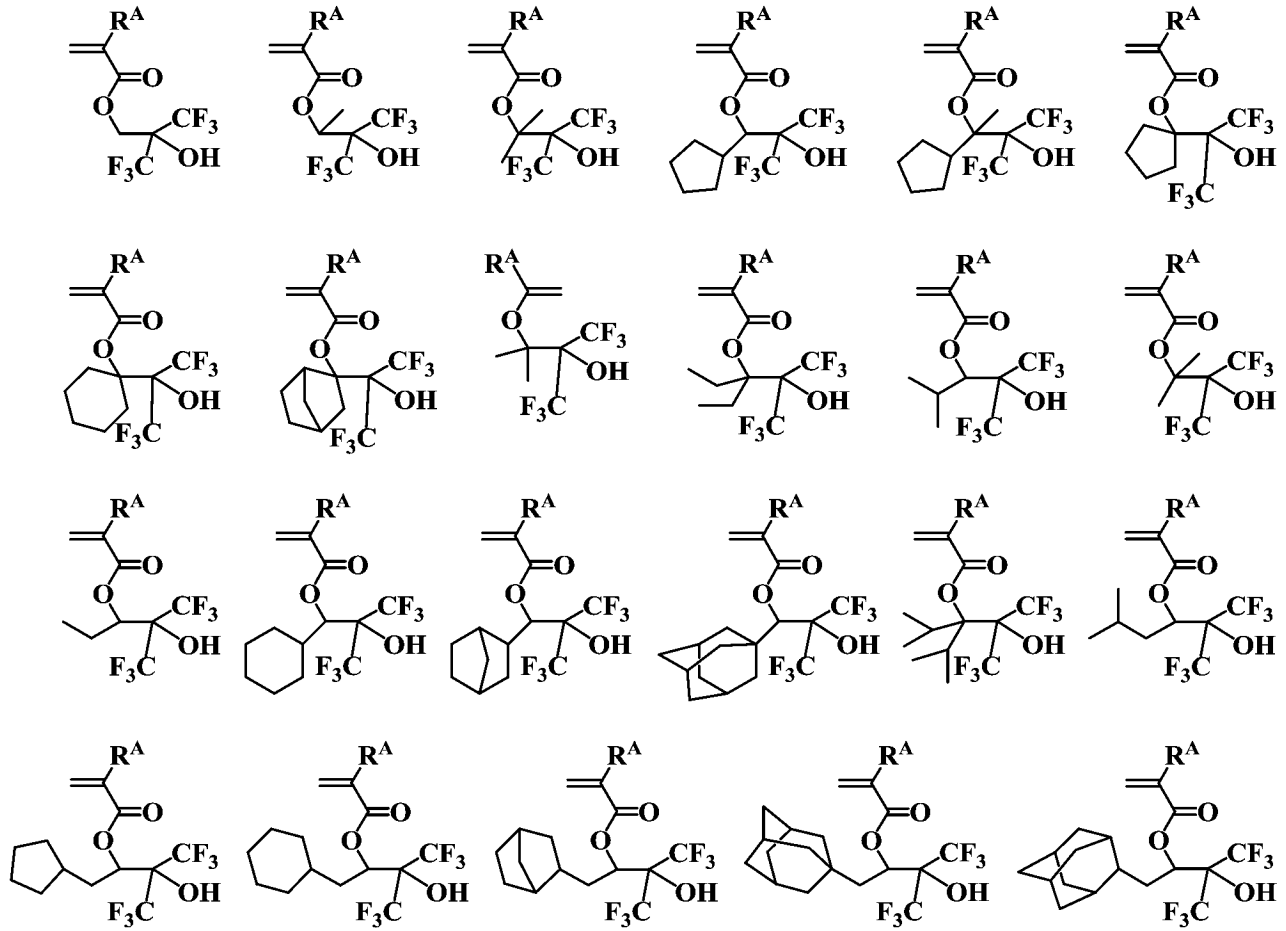
【0058】

【化29】



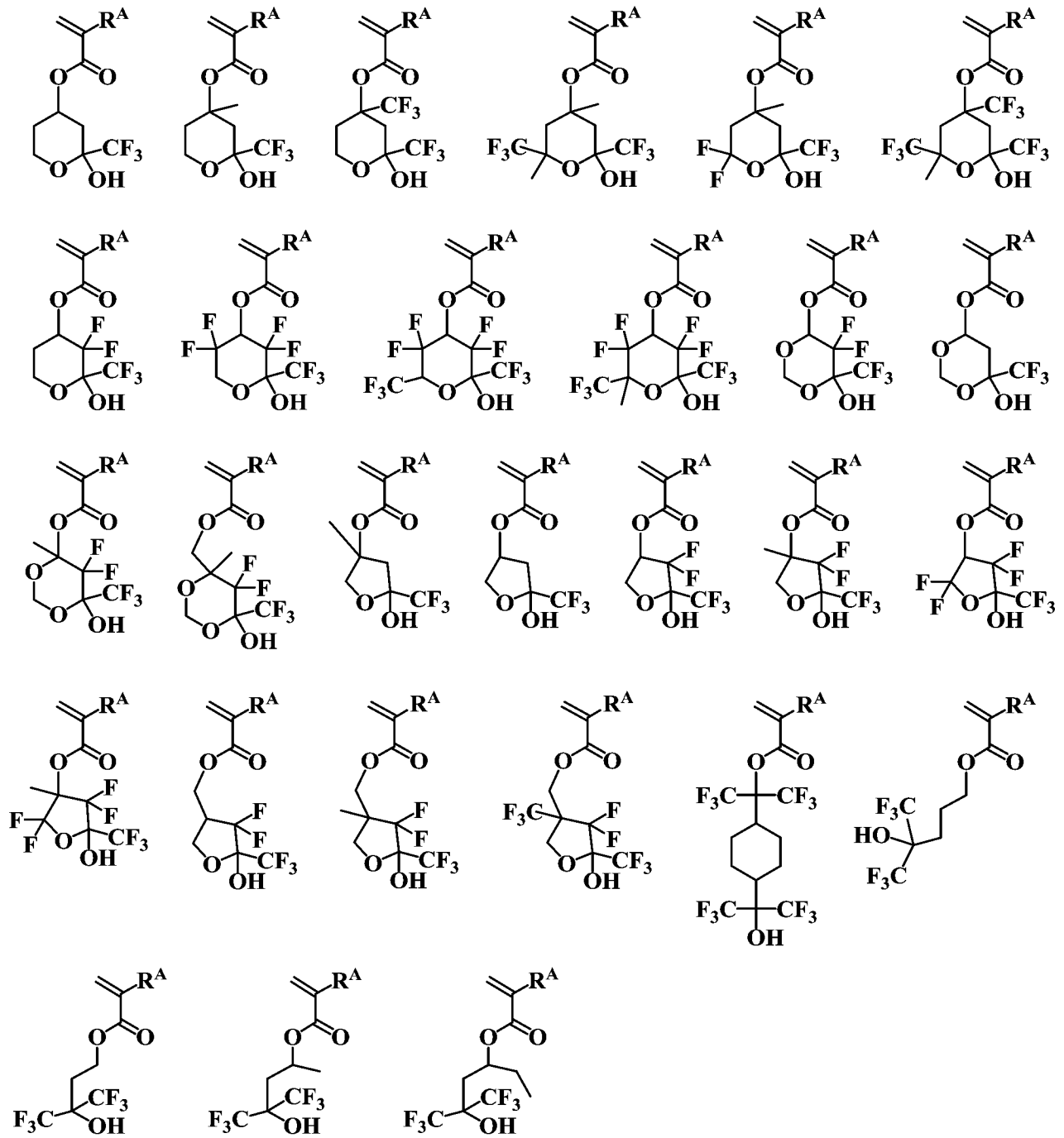
【0059】

【化30】



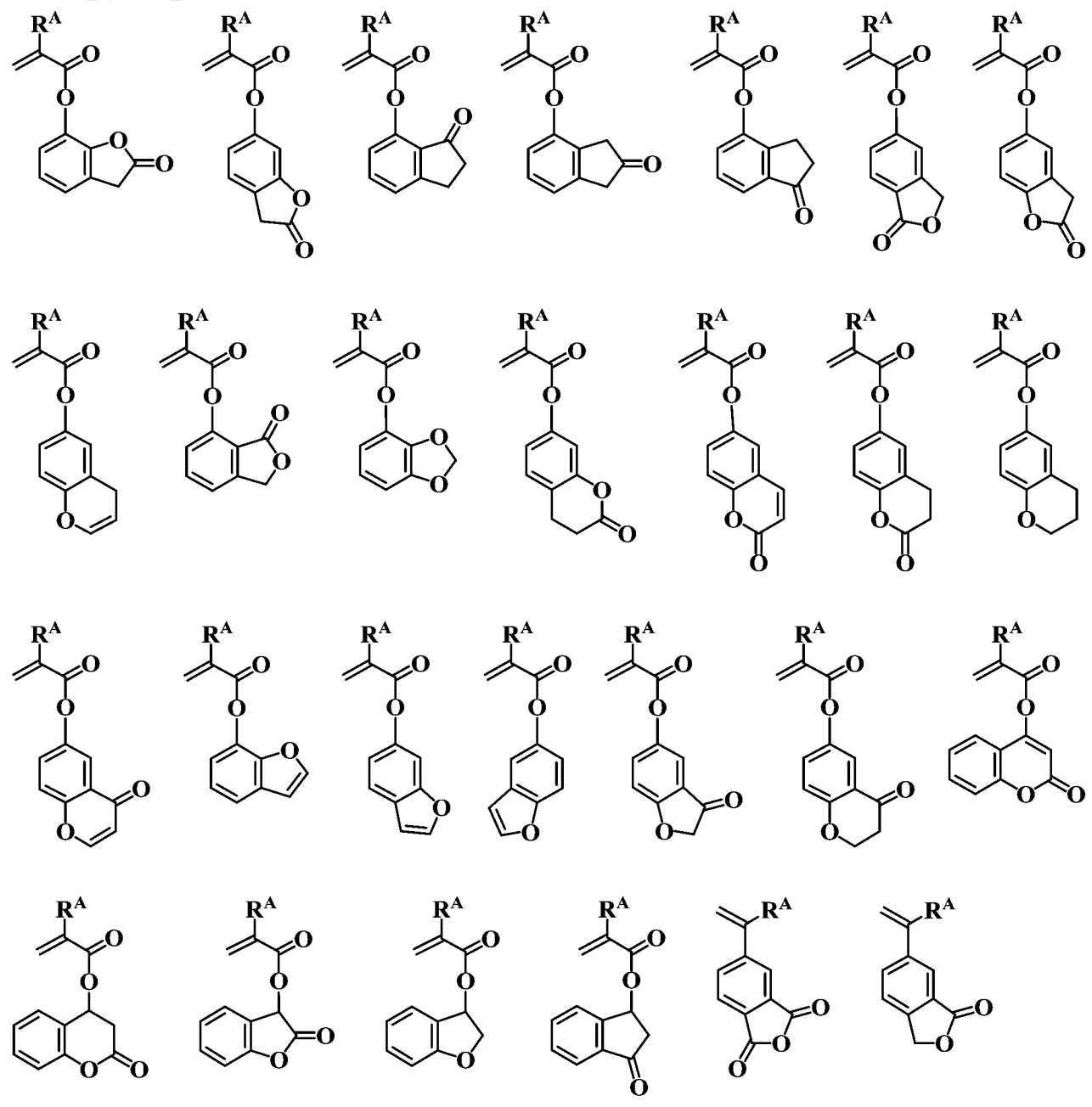
【0060】

【化31】



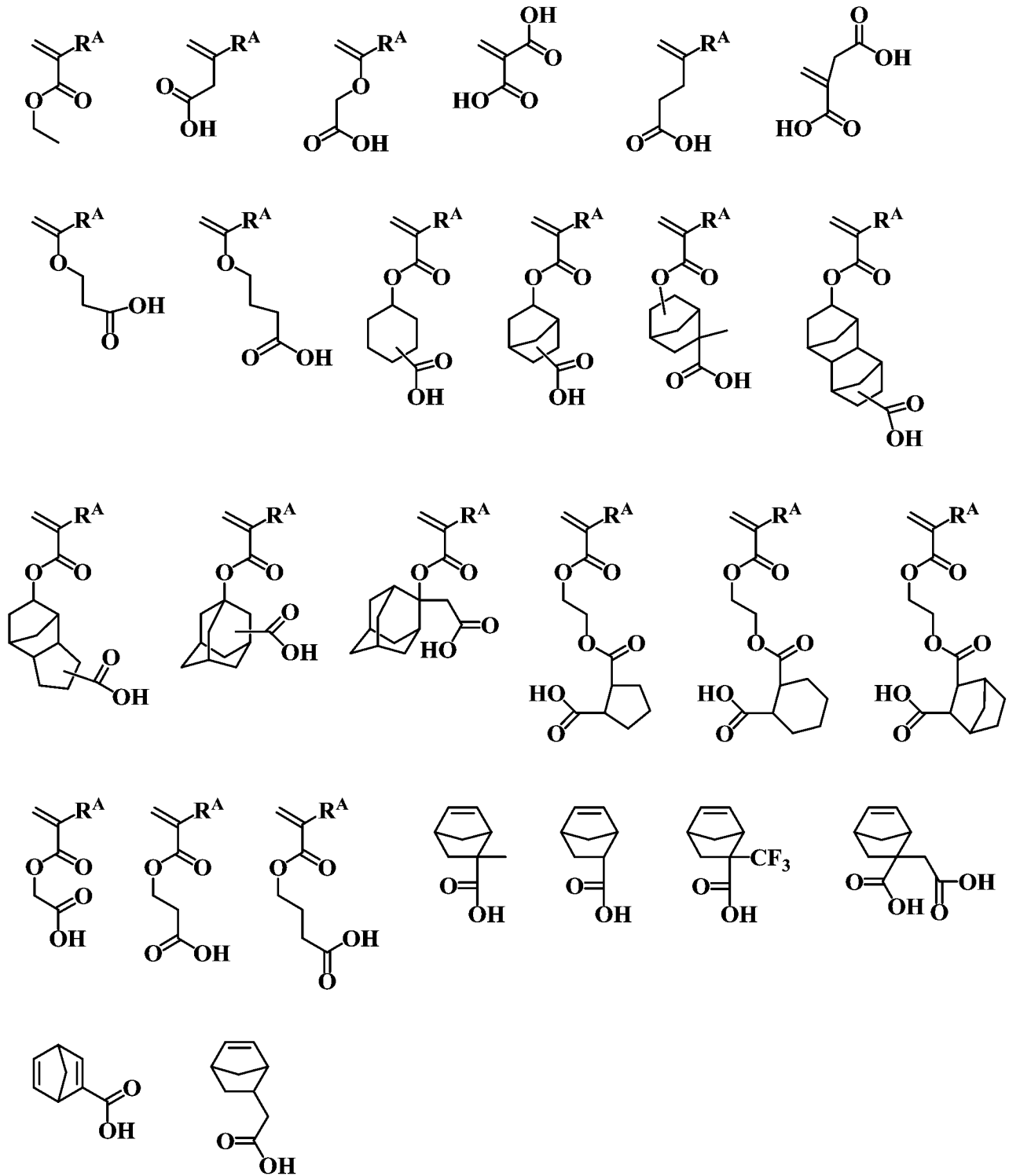
【0061】

【化32】



【0062】

【化33】



【0063】

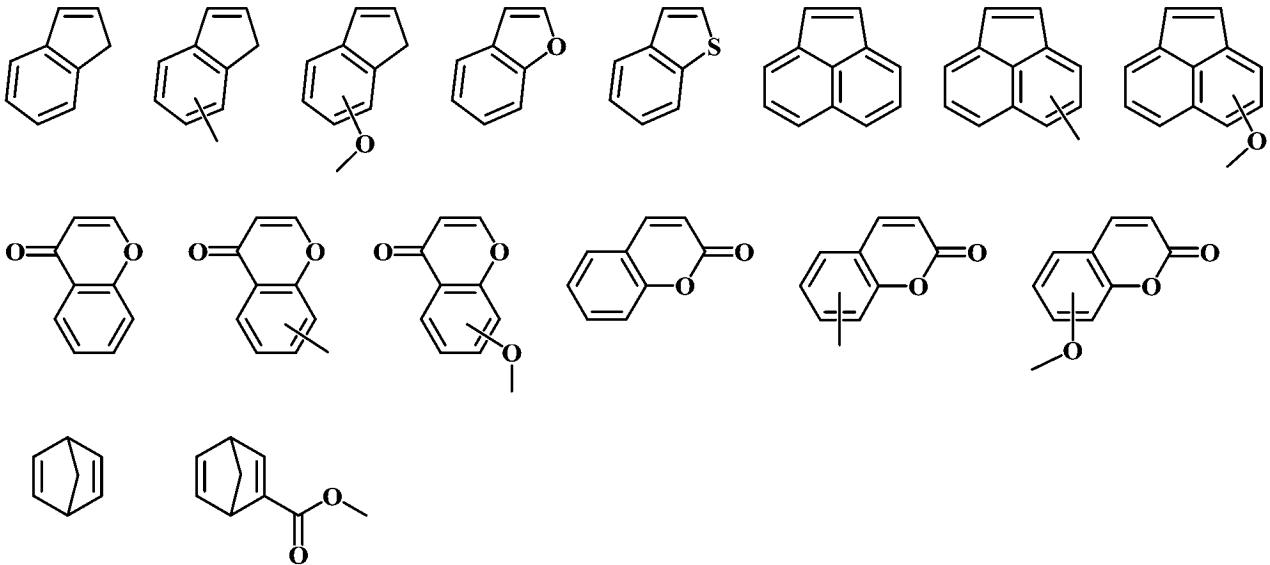
含有羥基之單體之情況，也可於聚合時預先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基取代，於聚合後利用弱酸與水進行脫保護，也可預先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等予以取代，於聚合後進行鹼水解。

【0064】

前述基礎聚合物也可更包括來自茛、苯并呋喃、苯并噻吩、乙烯合萘、色酮、香豆素、降茞二烯或它們的衍生物之重複單元d。作為給予重複單元d之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。

【0065】

【化34】



【0066】

前述基礎聚合物也可更包括來自苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蔥、乙烯基茞、亞甲基二氫茛、乙烯基吡啶或乙烯基咪唑之重複單元e。

【0067】

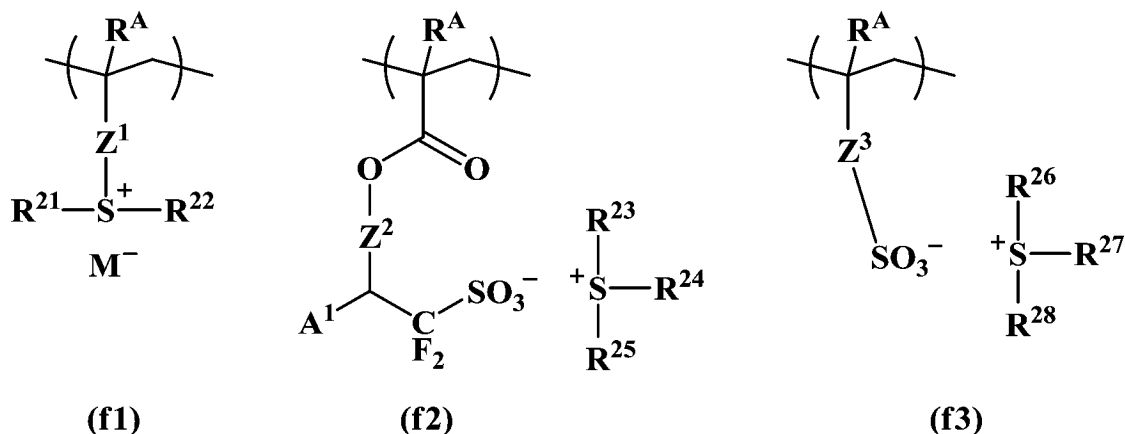
前述基礎聚合物也可更包括來自含有聚合性碳-碳雙鍵之鎊鹽之重複單元f。日本特開2005-84365號公報提出會產生特定磺酸之含有聚合性碳-碳雙鍵之鎊鹽、銨鹽。日本特開2006-178317號公報提出主鏈直接鍵結有磺酸之鎊鹽。

【0068】

較佳之重複單元f可列舉下式(f1)表示之重複單元(以下稱為重複單元f1。)、下式(f2)表示之重複單元(以下稱為重複單元f2。)、及下式(f3)表示之重複單元(以

下稱為重複單元f3。)。另外，重複單元f1~f3可單獨使用1種也可組合使用2種以上。

【化35】



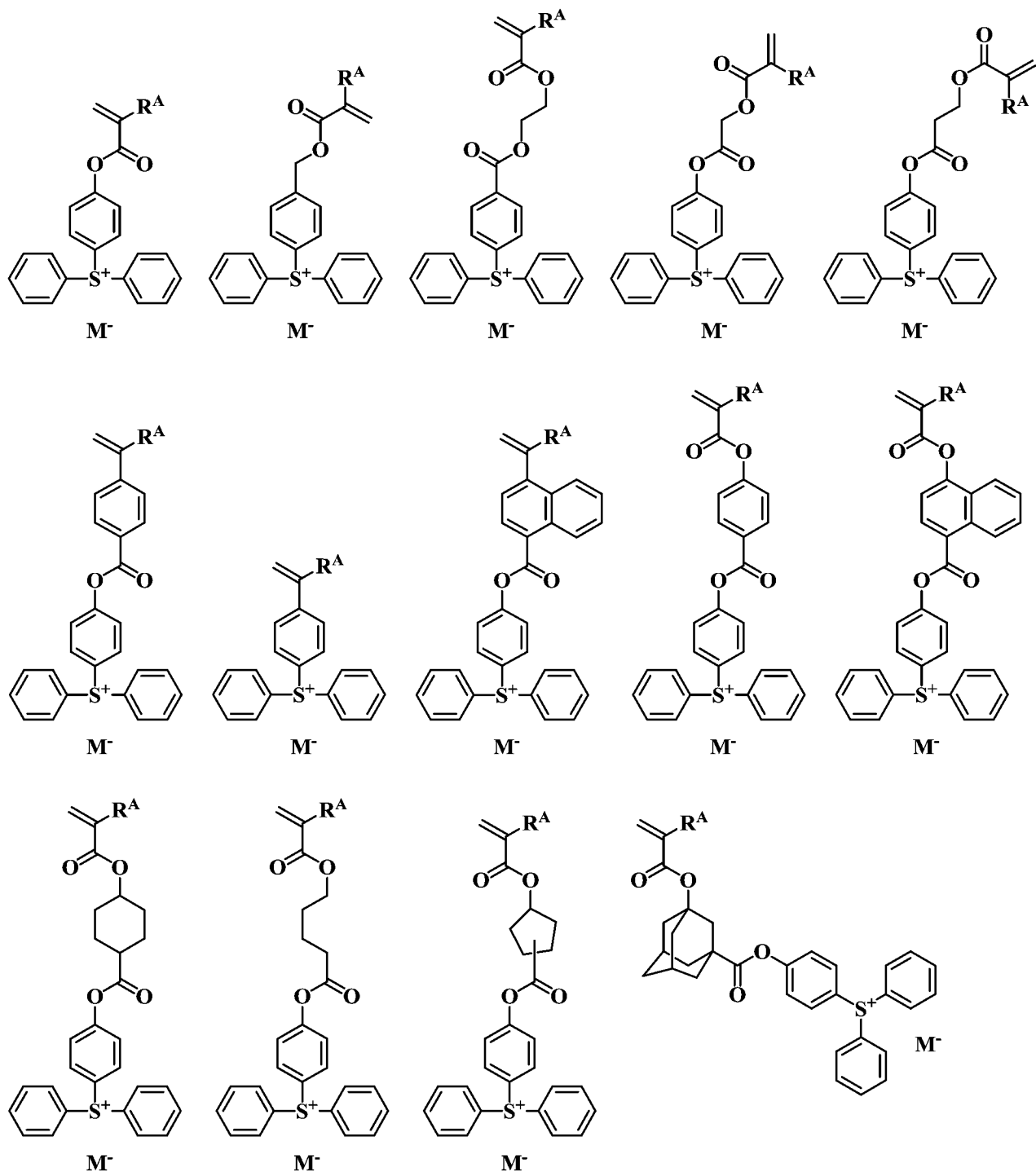
【0069】

式中， R^{A} 各自獨立地為氫原子或甲基。 Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{12}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為也可含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 各自獨立地為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基。 Z^2 為單鍵、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ， Z^{21} 為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基。 Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{32}-\text{Z}^{31}-$ ， Z^{31} 為也可含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基、經氟化之伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基， Z^{32} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 A^1 為氫原子或三氟甲基。 M 代表非親核性相對離子。

【0070】

作為給予重複單元f1之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， M 及 R^{A} 同前述。

【化36】



【0071】

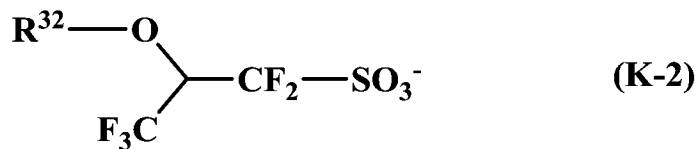
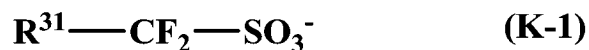
M⁻代表之非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子、三氟甲烷磺酸根、1,1,1-三氟乙烷磺酸根、九氟丁烷磺酸根等氟烷基磺酸根、甲苯磺酸根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根等芳基磺酸根、甲磺酸根、丁烷磺酸根等烷基磺酸根、雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、雙(全氟乙

基磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁基磺醯基)醯亞胺等磺醯亞胺、參(三氟甲基磺醯基)甲基化物、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物等磺甲基化物。

【0072】

前述非親核性相對離子可更列舉下式(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。

【化37】



【0073】

式(K-1)中， R^{31} 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~20之烯基、或碳數6~20之芳基，也可含有醚基、酯基、羰基、內酯環或氟原子。

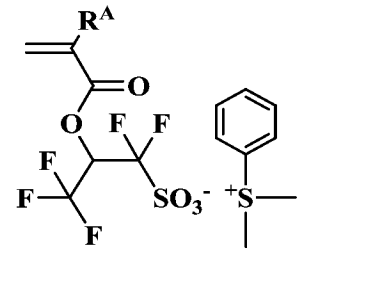
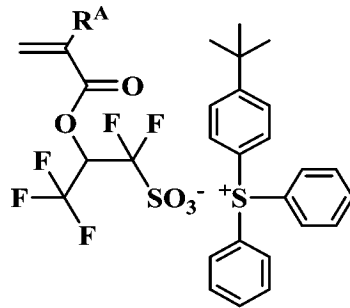
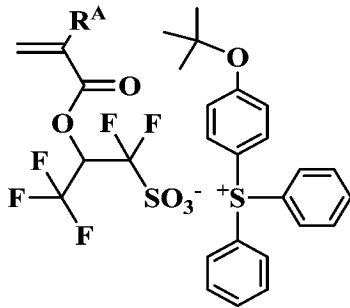
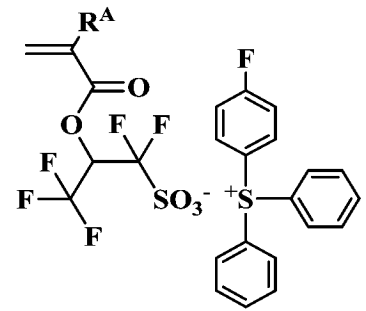
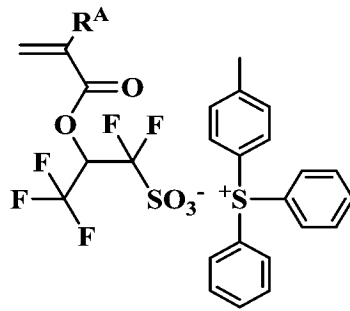
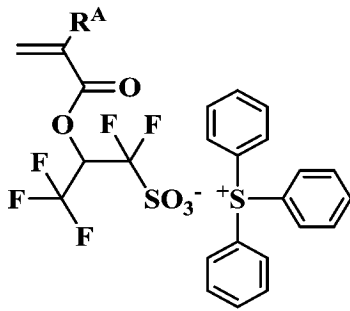
【0074】

式(K-2)中， R^{32} 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之醯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基、或碳數6~20之芳氧基，也可含有醚基、酯基、羰基或內酯環。

【0075】

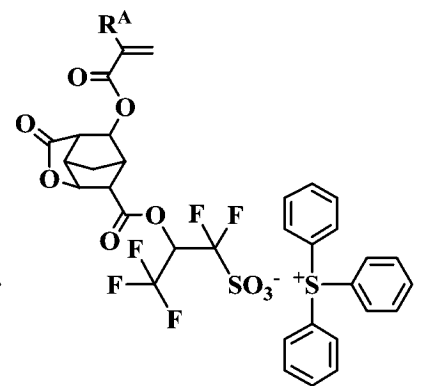
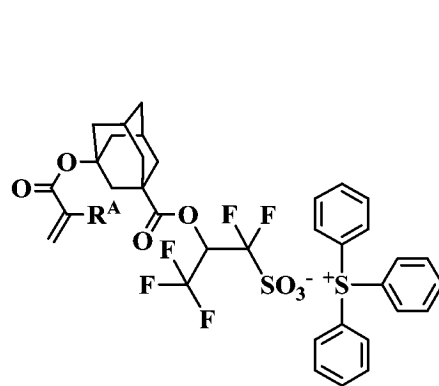
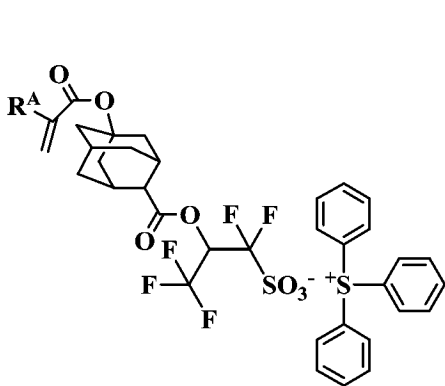
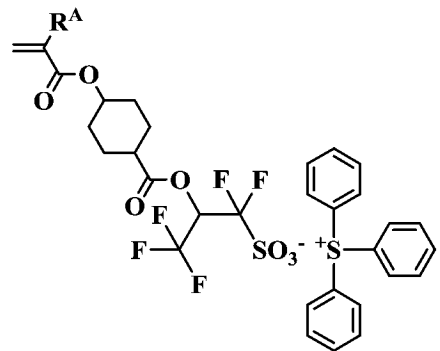
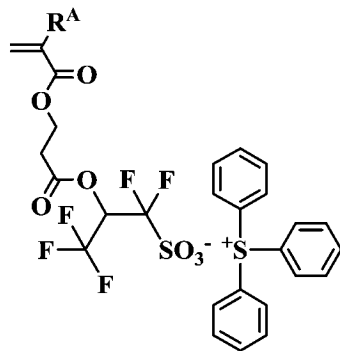
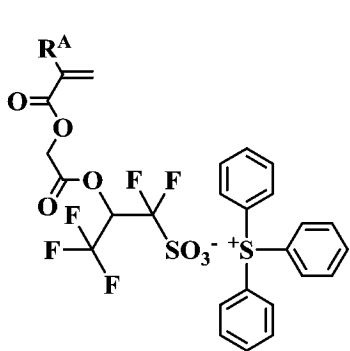
作為給予重複單元f2之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R^A 同前述。

【化38】



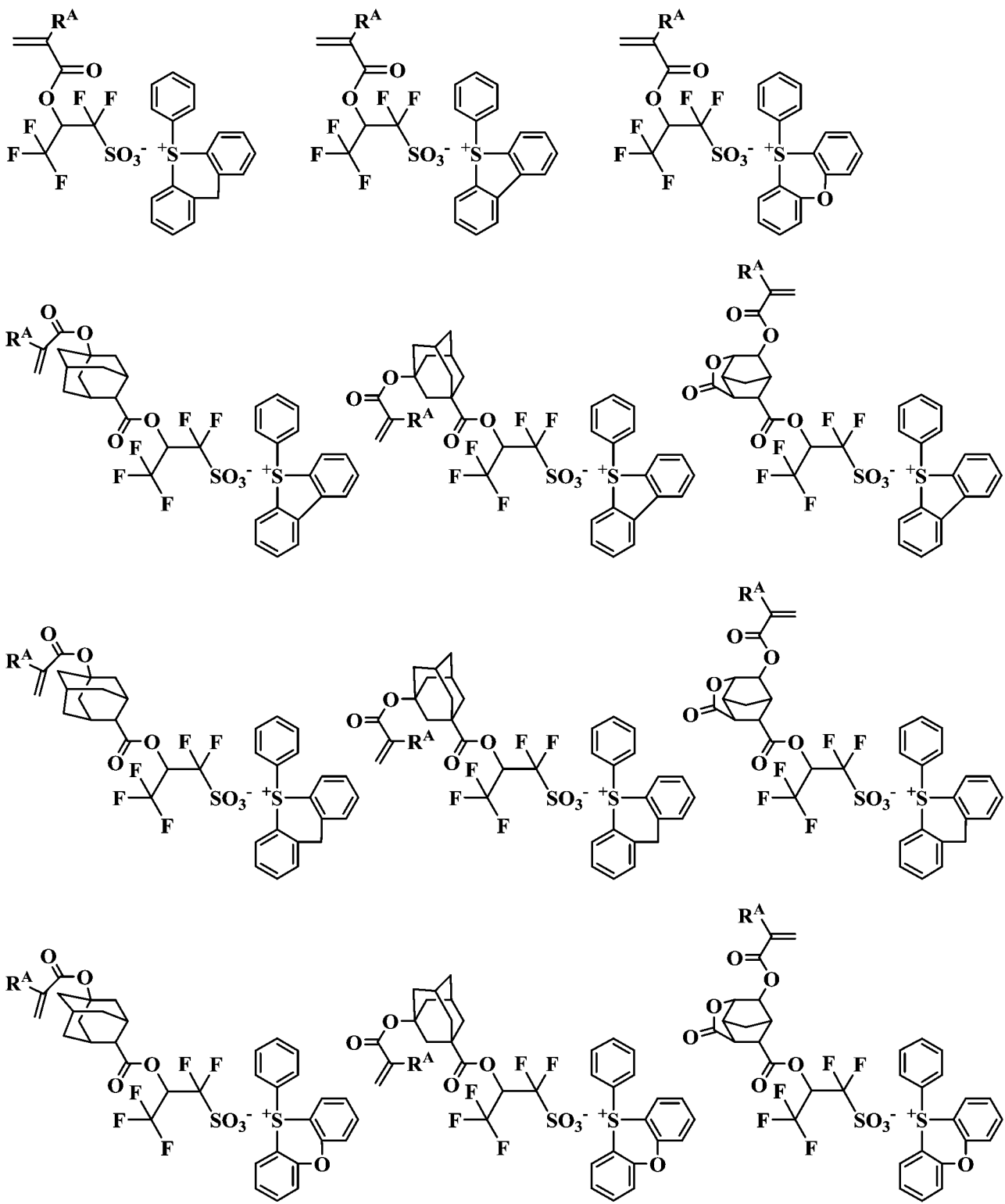
【0076】

【化39】



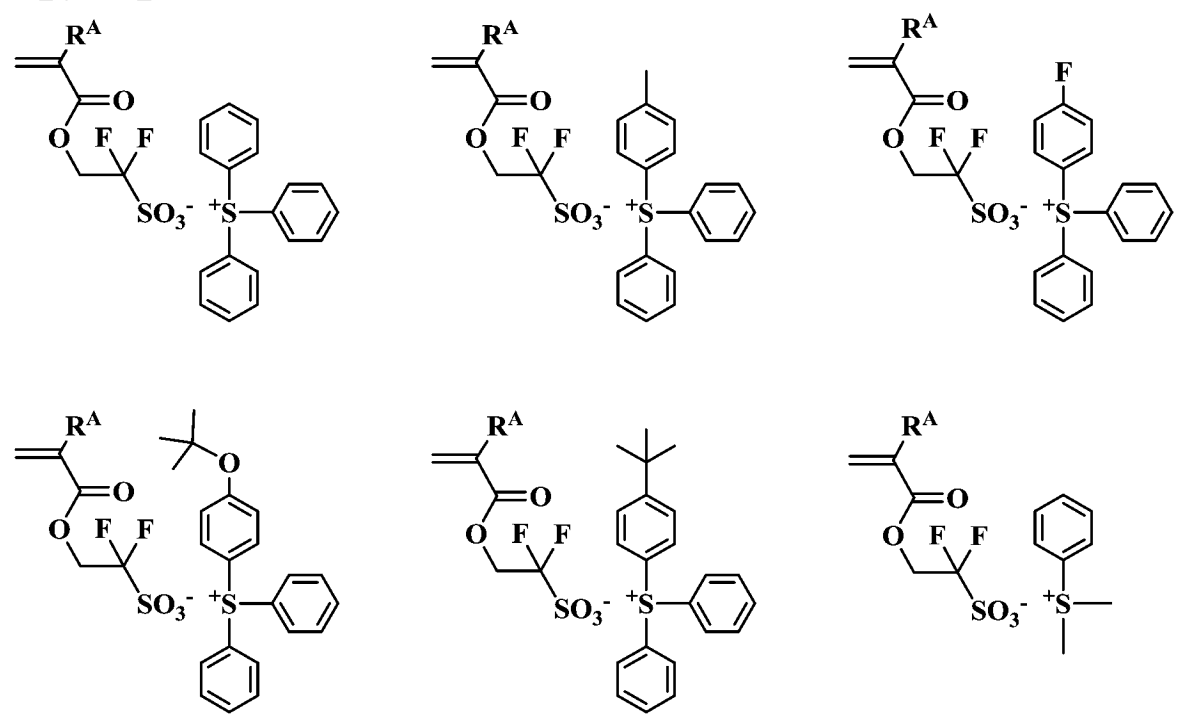
【0077】

【化40】



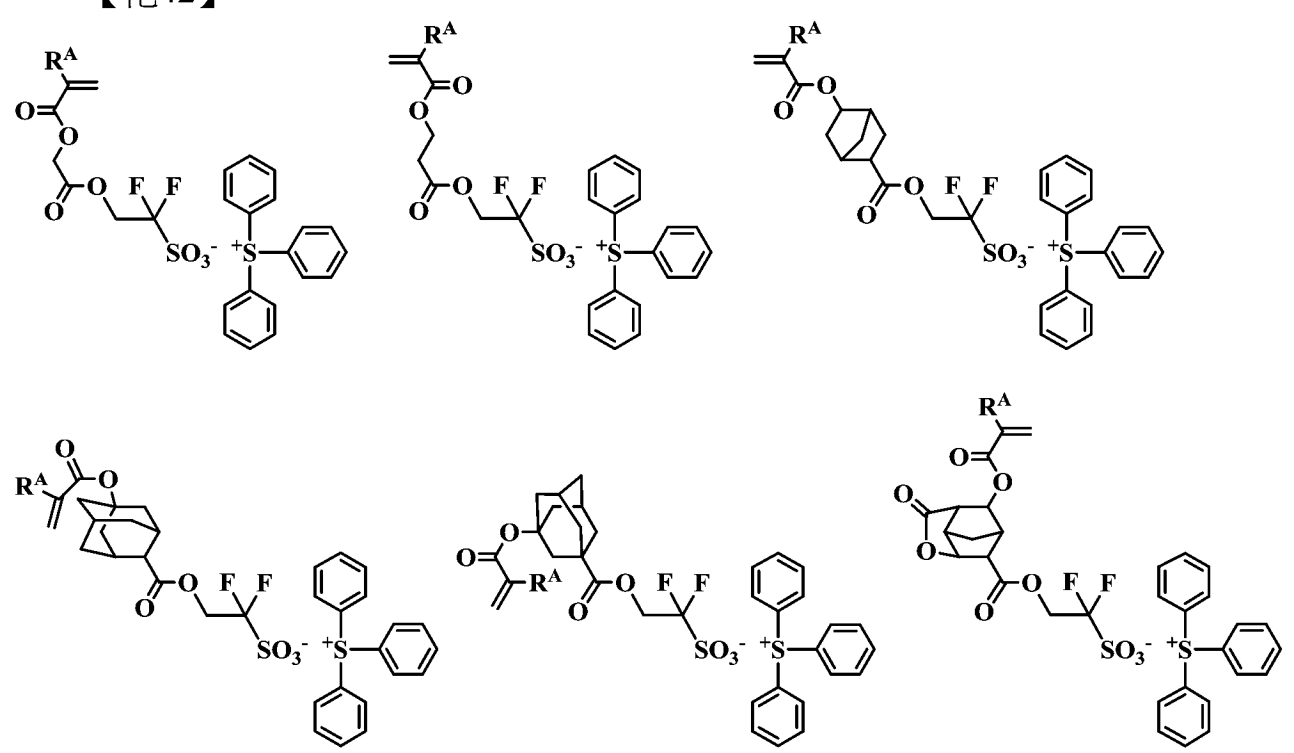
【0078】

【化41】



【0079】

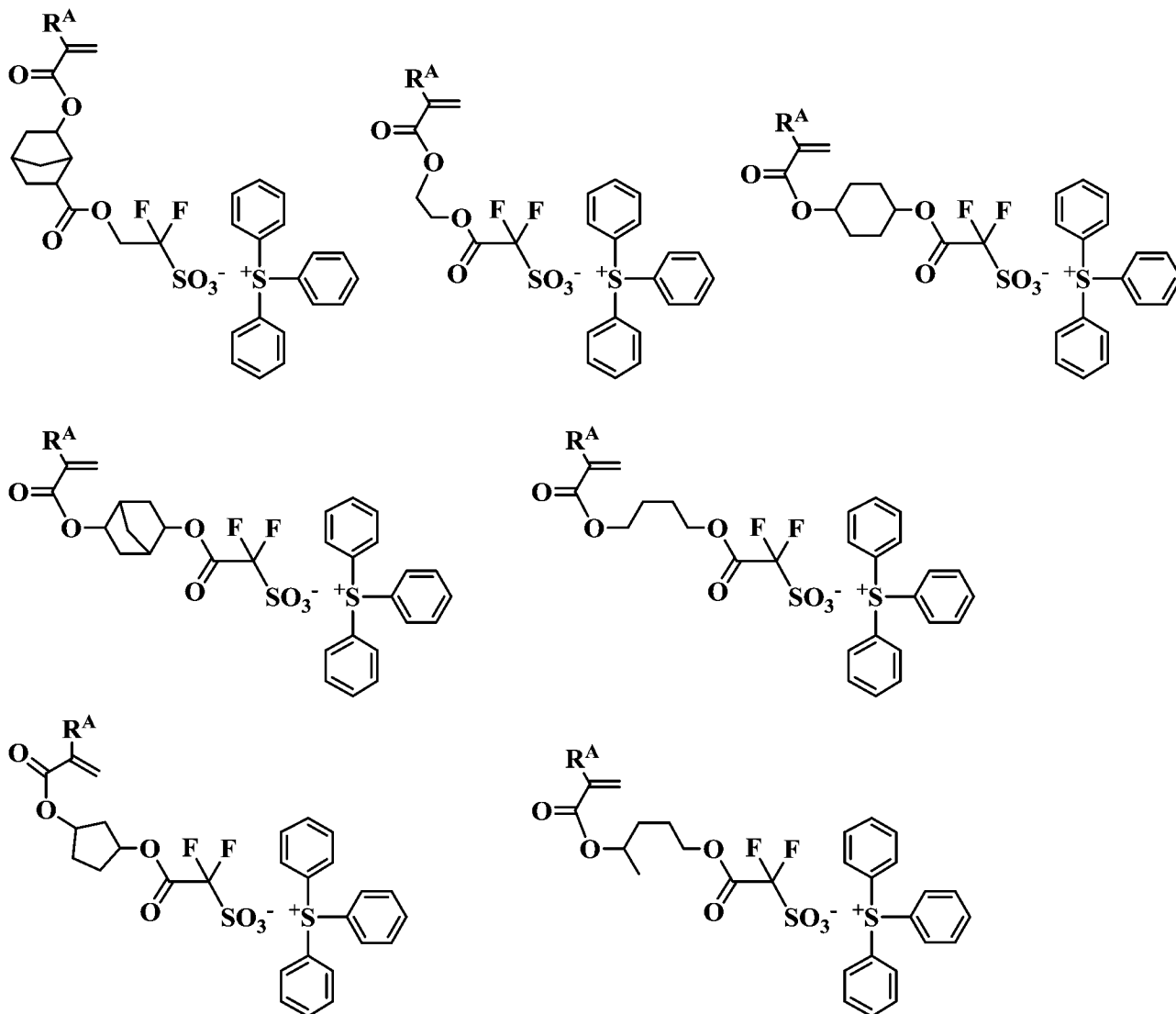
【化42】



【0080】

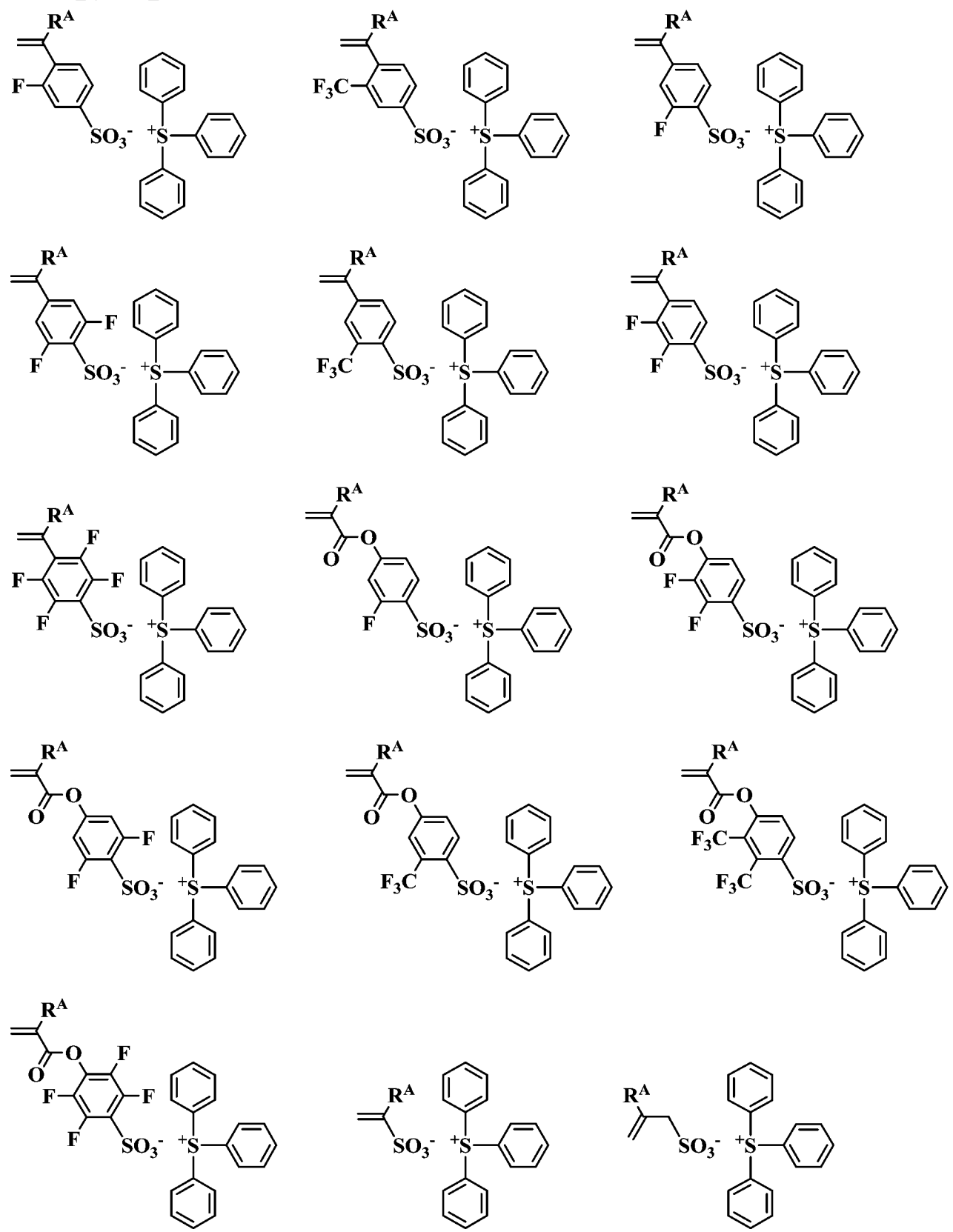
作為給予重複單元f3之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R^A 同前述。

【化43】



【0081】

【化44】



【0082】

藉由使酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可減小酸擴散並防止因酸擴散之模糊導致之解像性降低。又，藉由酸產生劑均勻地分散可改善邊緣粗糙度。

【0083】

正型光阻材料用之基礎聚合物須包括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之含有比率宜滿足 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、及 $0 \leq f \leq 0.5$ ，較佳係滿足 $0 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、及 $0 \leq f \leq 0.4$ ，更佳係滿足 $0 \leq a1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.75$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、及 $0 \leq f \leq 0.3$ 。另外，重複單元f為選自重複單元f1~f3中之至少1種時， $f = f1 + f2 + f3$ 。又， $a1 + a2 + b + c + d + e + f = 1.0$ 。

【0084】

另一方面，負型光阻材料用之基礎聚合物並不一定需有酸不穩定基。如此之基礎聚合物可列舉包括重複單元b，視需要更包括重複單元c、d、e及/或f者。此等重複單元之含有比率宜滿足 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、及 $0 \leq f \leq 0.5$ ，較佳係滿足 $0.2 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、及 $0 \leq f \leq 0.4$ ，更佳係滿足 $0.3 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、及 $0 \leq f \leq 0.3$ 。另外，重複單元f為選自重複單元f1~f3中之至少1種時， $f = f1 + f2 + f3$ 。又， $b + c + d + e + f = 1.0$ 。

【0085】

合成前述基礎聚合物時，例如將給予前述重複單元之單體於有機溶劑中加入自由基聚合起始劑並進行加熱聚合即可。

【0086】

聚合時使用之有機溶劑可列舉甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、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。聚合時之溫度較佳為50~80°C。反應時間較佳為2~100小時，更佳為5~20小時。

【0087】

將羥基苯乙炔、羥基乙炔基萘共聚合時，也可將羥基苯乙炔、羥基乙炔基萘替換為使用乙醯氧基苯乙炔、乙醯氧基乙炔基萘，於聚合後利用前述鹼水解將乙醯氧基予以脫保護而成為羥基苯乙炔、羥基乙炔基萘。

【0088】

鹼水解時之鹼可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度較佳為-20~100°C，更佳為0~60°C。反應時間較佳為0.2~100小時，更佳為0.5~20小時。

【0089】

前述基礎聚合物，利用以四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)獲得的聚苯乙炔換算重量平均分子量(Mw)，較佳為1,000~500,000，更佳為2,000~30,000。Mw若過小則光阻材料的耐熱性不佳，若過大則鹼溶解性降低，圖案形成後易發生拖尾現象。

【0090】

再者，當前述基礎聚合物的分子量分布(Mw/Mn)廣時，由於存在低分子量、高分子量之聚合物，會有曝光後在圖案上出現異物、或圖案之形狀惡化之虞。Mw、分子量分布之影響易隨著圖案規則微細化而增大，故為了獲得適用於微細圖案尺寸的光阻材料，前述基礎聚合物之分子量分布為1.0~2.0，尤其宜為1.0~1.5之窄分散較佳。

【0091】

前述基礎聚合物也可含有組成比率、Mw、分子量分布不同之2種以上之聚合物。

【0092】

〔酸產生劑〕

藉由在包含前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽、及前述基礎聚合物之光阻材料中添加酸產生劑，可發揮作為化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料之作用。前述酸產生劑例如可列舉感應活性光線或放射線而產生酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑只要是藉由高能射線照射而產生酸之化合物則皆可使用，但宜為產生磺酸、磺醯亞胺或磺甲基化物者較佳。理想的光酸產生劑有銻鹽、銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。光酸產生劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]記載者。

【0093】

又，光酸產生劑亦宜使用下式(1)表示者。

【化45】



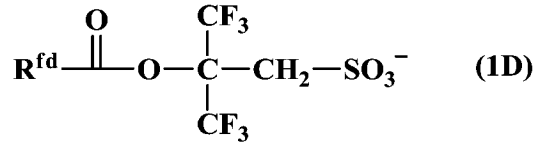
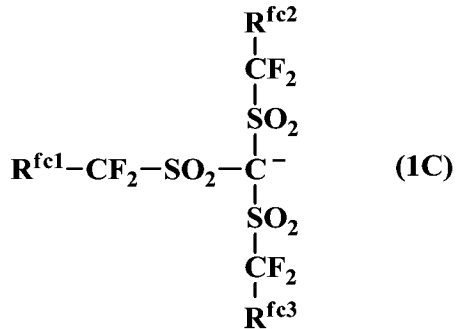
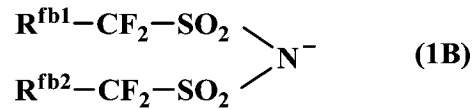
【0094】

式(1)中， \mathbf{R}^{101} 、 \mathbf{R}^{102} 及 \mathbf{R}^{103} 各自獨立地表示也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之1價烴基。又，也可 \mathbf{R}^{101} 、 \mathbf{R}^{102} 及 \mathbf{R}^{103} 中之任二者彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【0095】

式(1)中， \mathbf{X}^- 表示選自下式(1A)~(1D)中之陰離子。

【化46】



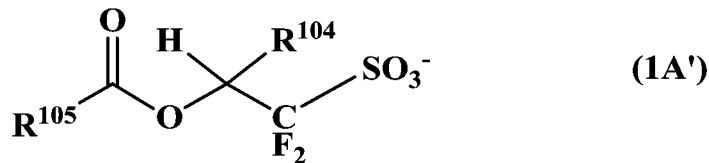
【0096】

式(1A)中， R^{fa} 表示氟原子、或也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~40之1價烴基。

【0097】

式(1A)表示之陰離子宜為下式(1A')表示者較佳。

【化47】



【0098】

式(1A')中， R^{104} 表示氫原子或三氟甲基，較佳為三氟甲基。 R^{105} 表示也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~38之1價烴基。前述雜原子宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等較佳，氧原子更佳。就前述1價烴基而言，考慮在微細圖案形成獲得高解像性之觀點，尤其碳數6~30者較佳。前述1價烴基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、環戊基、己基、環己基、3-環己烯基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一基、十三基、十五基、十七基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降菝基、降菝基甲基、三環癸基、四環十二基、四環十二基甲基、二環己基甲基、

二十基、烯丙基、苄基、二苯基甲基、四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基等。又，該等基之氫原子之一部分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，或該等基之一部分之碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

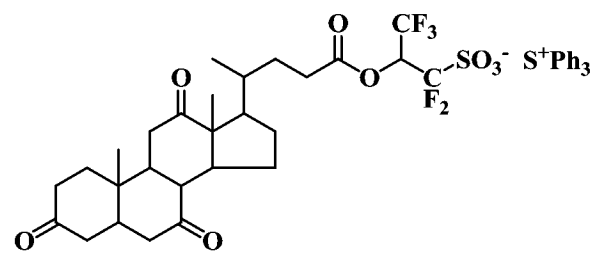
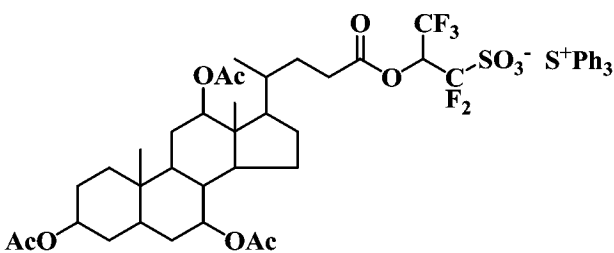
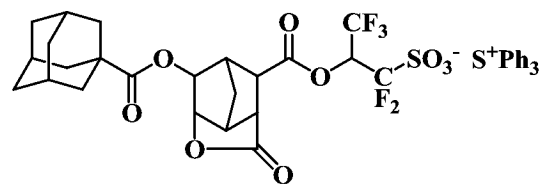
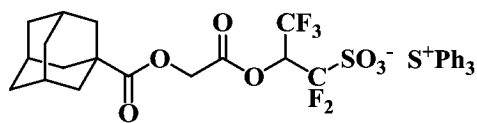
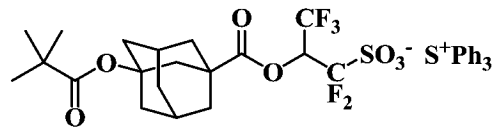
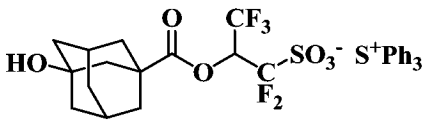
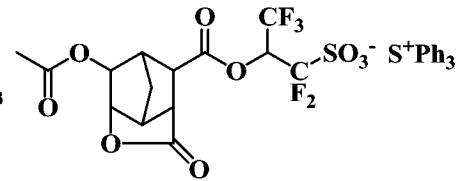
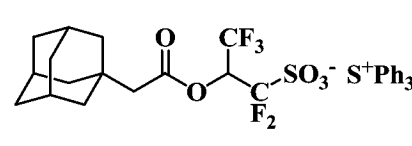
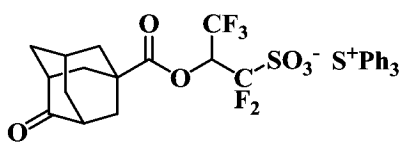
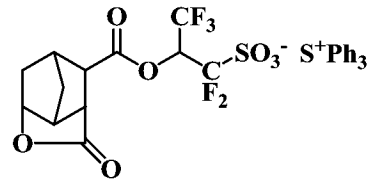
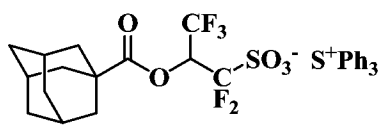
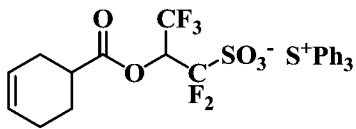
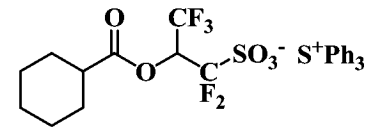
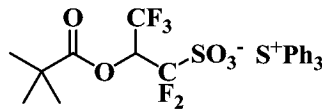
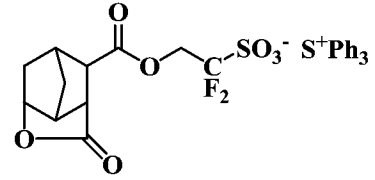
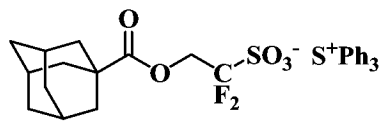
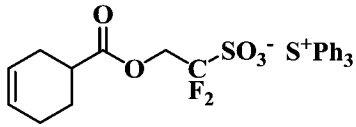
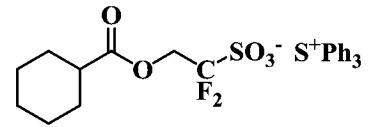
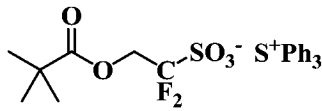
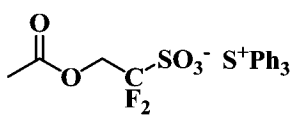
【0099】

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

【0100】

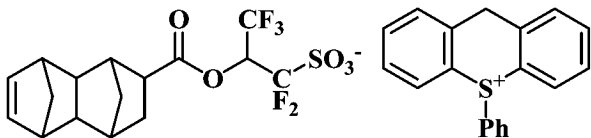
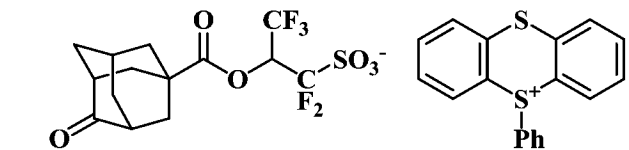
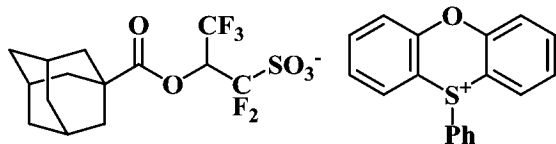
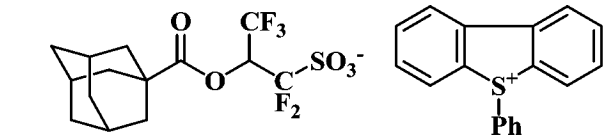
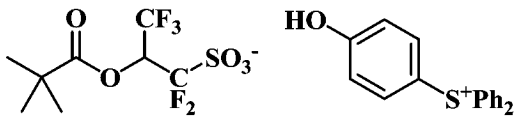
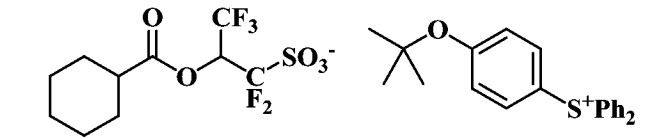
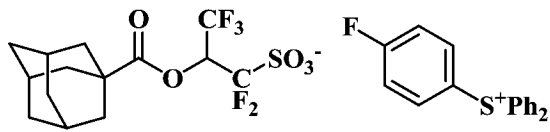
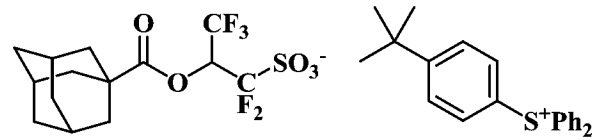
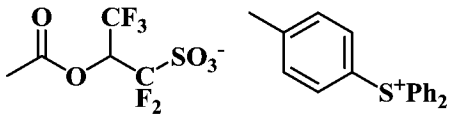
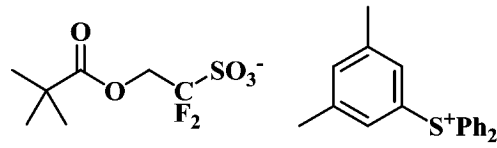
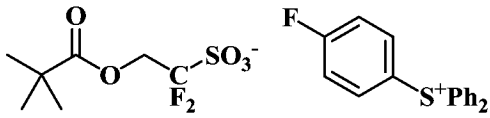
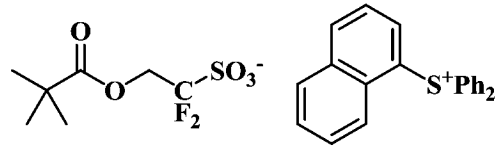
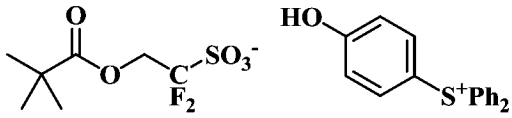
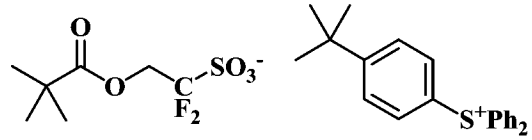
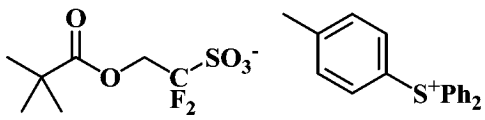
含有式(1A)表示之陰離子之銻鹽可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中，Ac表示乙醯基，Ph表示苯基。

【化48】



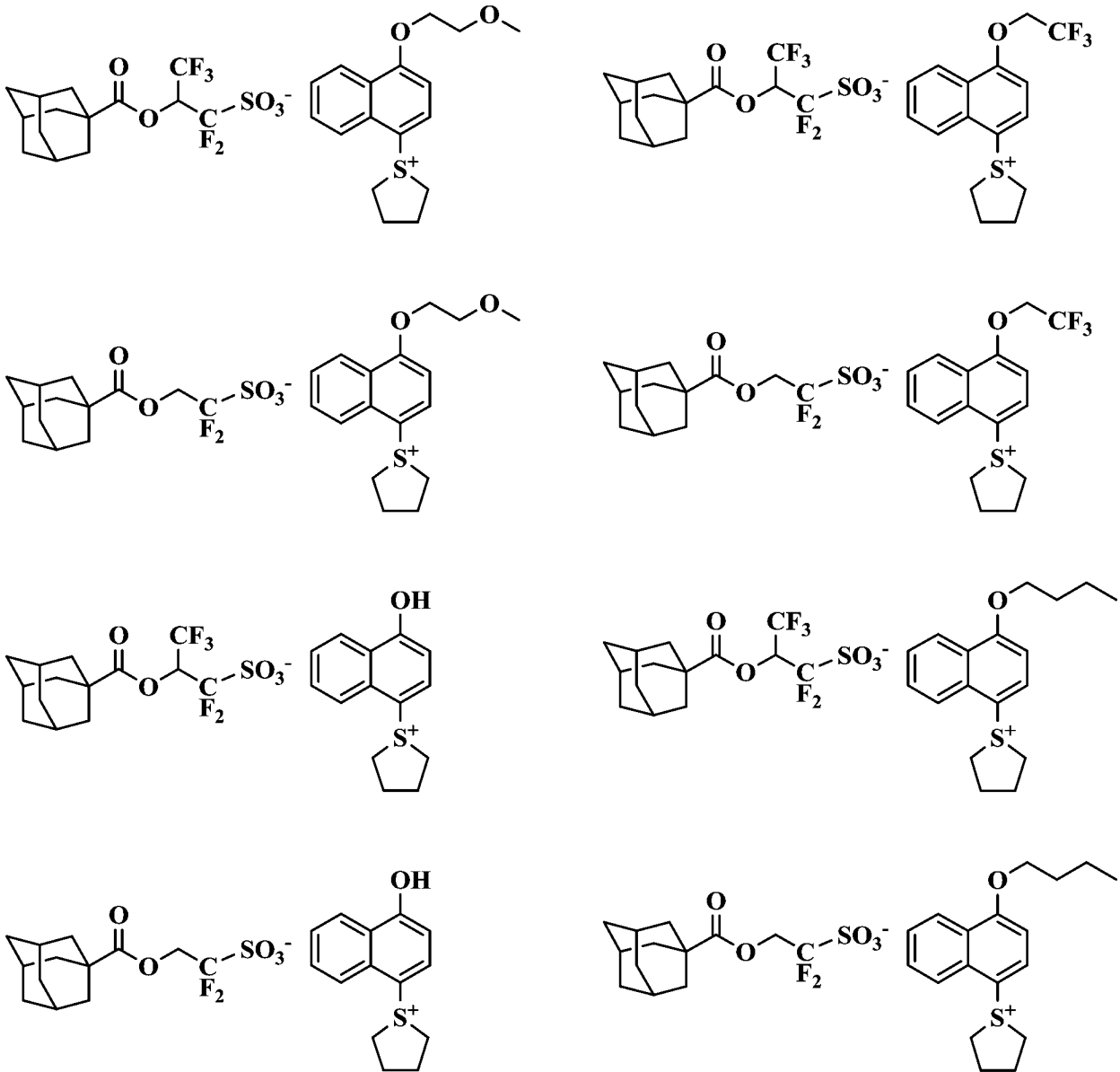
【0101】

【化49】



【0102】

【化50】



【0103】

式(1B)中， R^{fb1} 及 R^{fb2} 各自獨立地表示氟原子、或也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可列舉和在前述 R^{105} 之說明列舉者為同樣者。 R^{fb1} 及 R^{fb2} 較佳為氟原子或碳數1~4之直鏈狀氟化烴基。又，也可 R^{fb1} 與 R^{fb2} 彼此鍵結並和它們所鍵結之基(-CF₂-SO₂-N-SO₂-CF₂-)一起形成環，尤其以氟化仲乙基或氟化仲丙基形成環結構較佳。

【0104】

式(1C)中， R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地表示氟原子、或也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可列舉和在前述 R^{105} 之說明列舉者為同樣者。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 較佳為氟原子或碳數1~4之直鏈狀氟化烷基。又，也可 R^{fc1} 與 R^{fc2} 彼此鍵結並和它們所鍵結之基(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，尤其宜以氟化伸乙基、氟化伸丙基形成環結構較佳。

【0105】

式(1D)中， R^{fd} 表示也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可列舉和在前述 R^{105} 之說明列舉者為同樣者。

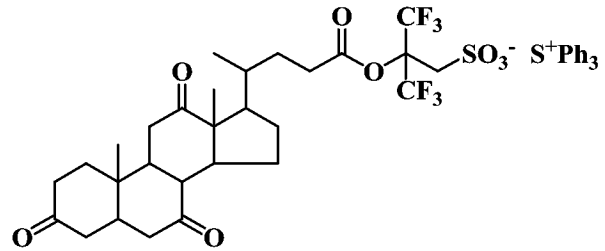
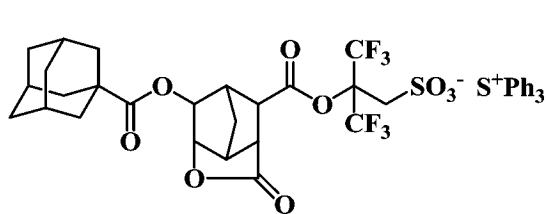
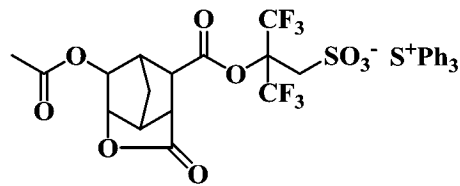
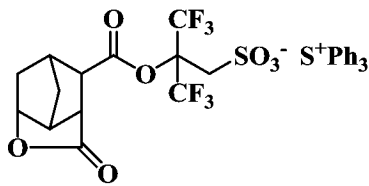
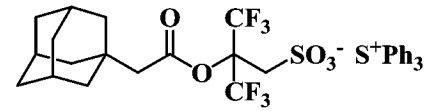
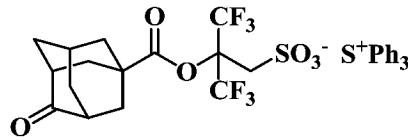
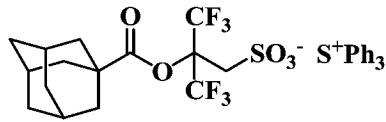
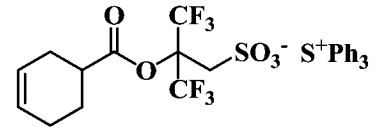
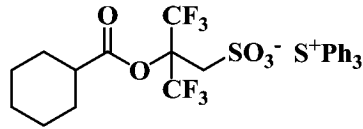
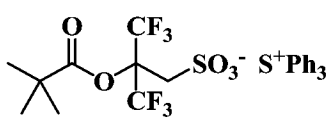
【0106】

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

【0107】

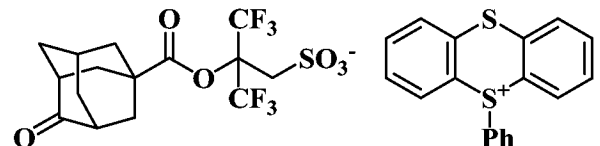
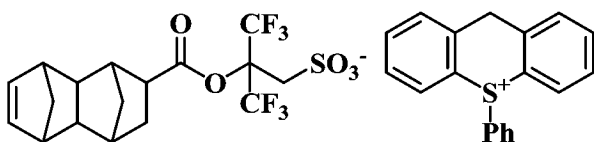
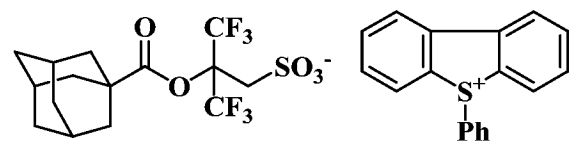
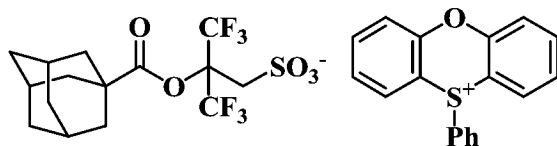
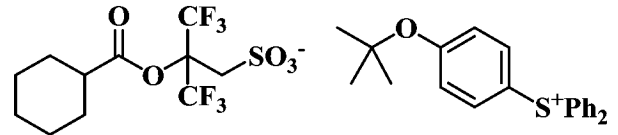
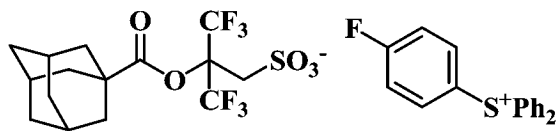
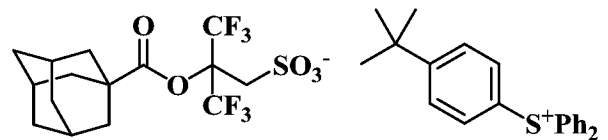
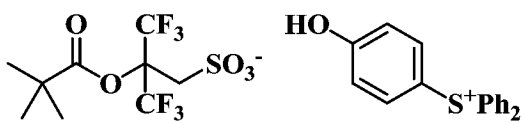
含有式(1D)表示之陰離子之銻鹽可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中，Ph表示苯基。

【化51】



【0108】

【化52】



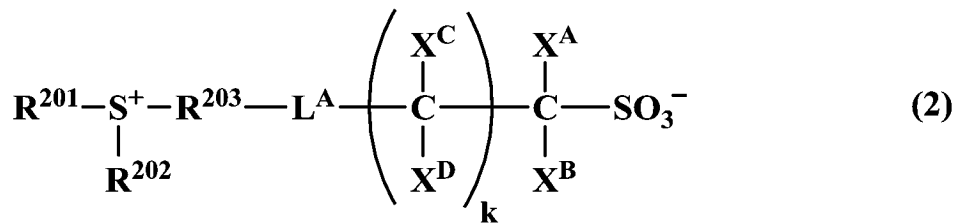
【0109】

另外，含有式(1D)表示之陰離子之光酸產生劑，在磺基之 α 位不具氟，但因為在 β 位有2個三氟甲基，具有足夠將光阻聚合物中之酸不穩定基切斷之酸性度。所以，可作為光酸產生劑使用。

【0110】

再者，光酸產生劑亦宜使用下式(2)表示者。

【化53】



【0111】

式(2)中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地表示也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之1價烴基。 R^{203} 表示也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之2價烴基。又，也可 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 中之任二者彼此鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。 L^A 表示單鍵、醚基、或也可以含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之2價烴基。 X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 各自獨立地表示氫原子、氟原子或三氟甲基。惟 X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 中之至少一者代表氫原子以外之取代基。 k 表示0~3之整數。

【0112】

前述1價烴基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基等。又，該等基之氫原子之一部分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，或碳原子之一部分也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

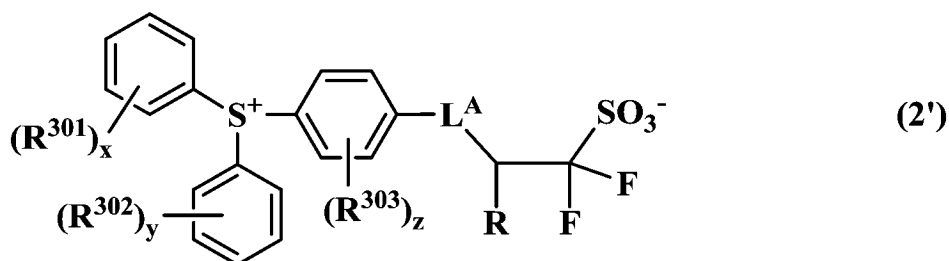
【0113】

前述2價烴基可列舉亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等飽和環狀2價烴基；伸苯基、伸萘基等不飽和環狀2價烴基等。又，該等基之氫原子之一部分也可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基。又，該等基之氫原子之一部分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，或該等基之一部分之碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、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較佳。

【0114】

式(2)表示之光酸產生劑宜為下式(2')表示者較佳。

【化54】



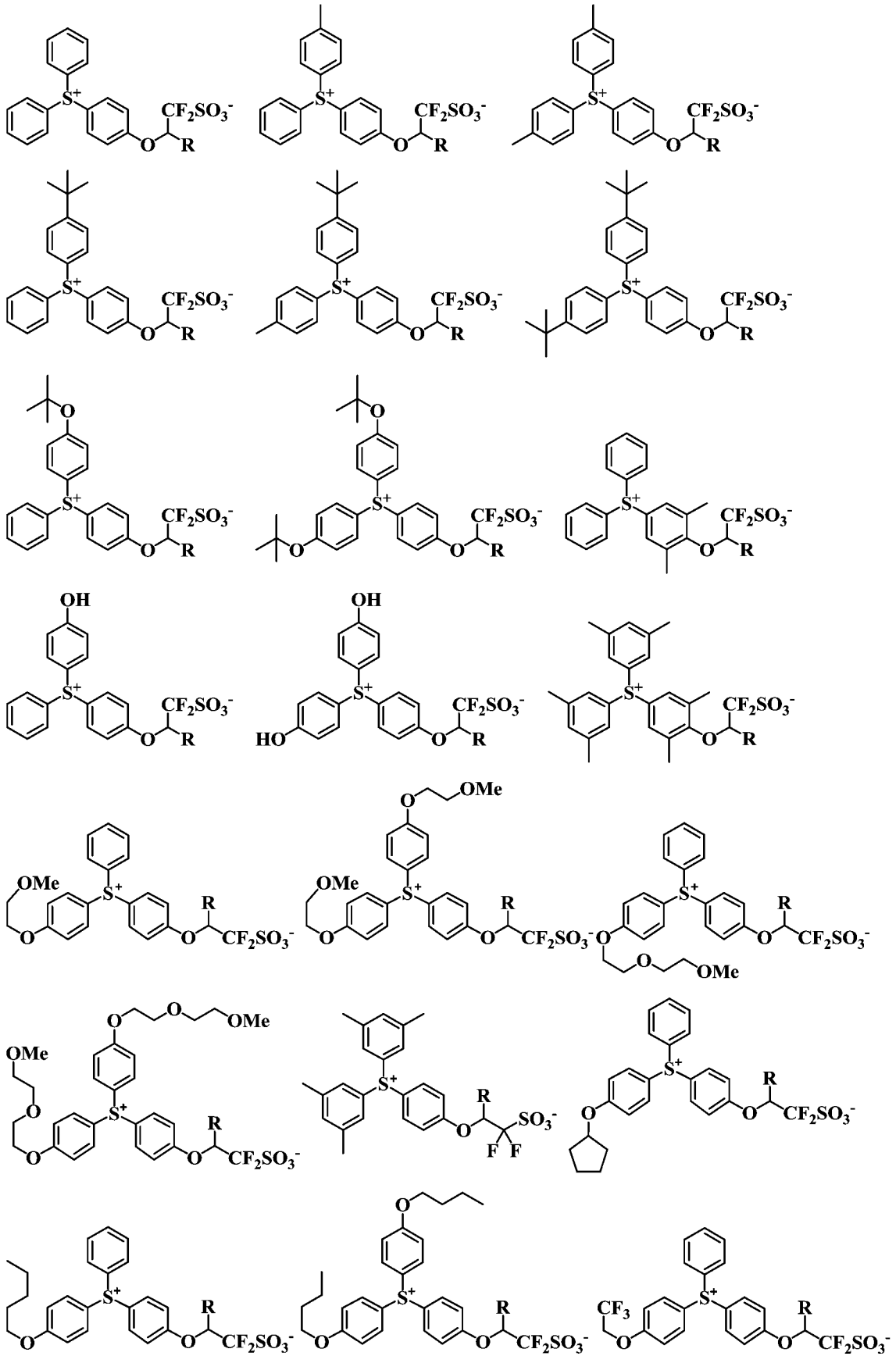
【0115】

式(2')中， L^A 同前述。 R 表示氫原子或三氟甲基，較佳為三氟甲基。 R^{301} 、 R^{302} 及 R^{303} 各自獨立地表示氫原子、或也可含有雜原子之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之1價烴基。前述1價烴基可列舉和在前述 R^{105} 之說明列舉者為同樣者。 x 及 y 各自獨立地表示0~5之整數， z 表示0~4之整數。

【0116】

式(2)表示之光酸產生劑可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下式中， R 同前述， Me 表示甲基。

【化55】



【0117】

【0119】

前述光酸產生劑當中，含有式(1A')或(1D)表示之陰離子者，酸擴散小，且對於光阻溶劑之溶解性亦優良，特別理想。又，式(2')表示之含陰離子之光酸產生劑，酸擴散極小，特別理想。

【0120】

酸產生劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份宜為0.1~50質量份較佳，1~40質量份更佳。

【0121】

〔其他成分〕

藉由在包含前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽、基礎聚合物及酸產生劑之化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料中，因應目的適宜地組合摻有機溶劑、界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑等而構成正型光阻材料及負型光阻材料，從而在曝光部因觸媒反應而加快前述基礎聚合物對於顯影液之溶解速度，故能製成極高感度之正型光阻材料及負型光阻材料。於此情形，光阻膜之溶解對比度及解像性高，有曝光余裕度，處理適應性優異，曝光後之圖案形狀良好且特別能抑制酸擴散，因此疏密尺寸差小，因而實用性高，作為超LSI用光阻材料非常有效。尤其，若製成含有酸產生劑並利用了酸觸媒反應之化學增幅正型光阻材料，能成為更高感度，且各特性更優良，極有用。

【0122】

正型光阻材料之情形，藉由摻合溶解抑制劑，可更加大曝光部與未曝光部之溶解速度之差距，可更改善解像度。負型光阻材料之情形，藉由添加交聯劑以使曝光部之溶解速度下降，從而可獲得負圖案。

【0123】

前述有機溶劑可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]記載之、環己酮、環戊酮、甲基-2-正戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類、 γ -丁內酯等內酯類、及該等之混合溶劑。

【0124】

前述有機溶劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份宜為100~10,000質量份較佳，200~8,000質量份更佳。

【0125】

前述界面活性劑可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0165]~[0166]記載者。可藉由添加界面活性劑以更改善或控制光阻材料之塗佈性。界面活性劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份宜為0.0001~10質量份較佳。

【0126】

前述溶解抑制劑可列舉：將分子量較佳為100~1,000，更佳為150~800，且分子內含有2個以上之苯酚性羥基之化合物之該苯酚性羥基之氫原子以就全體而言為0~100莫耳%之比例取代為酸不穩定基而得之化合物；或將分子內含有羧基之化合物之該羧基之氫原子以就全體而言為平均50~100莫耳%之比例取代為酸不穩定基而得之化合物。具體而言，可列舉將雙酚A、參苯酚、苯酚酚酞、甲酚酚醛清漆、萘羧酸、金剛烷羧酸、膽酸(cholic acid)之羥基、羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之化合物等，例如記載於日本特開2008-122932號公報之段落[0155]~[0178]。

【0127】

為正型光阻材料之情形，溶解抑制劑之摻含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0~50質量份較佳，5~40質量份更佳。

【0128】

交聯劑可列舉經選自羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中之至少1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、疊氮化物化合物、含有烯醚基等雙鍵之化合物等。它們可作為添加劑使用，也可導入到聚合物側鏈作為懸吊基。又，含有羥基之化合物也可作為交聯劑使用。

【0129】

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

【0130】

前述三聚氰胺化合物可列舉六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之1~6個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之1~6個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0131】

胍胺化合物可列舉四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0132】

甘脲化合物可列舉四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基甘脲之1~4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。脲化合物可列舉四羥甲

基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲之1~4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0133】

異氰酸酯化合物可列舉甲仲苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯等。

【0134】

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

【0135】

含有烯醚基之化合物可列舉乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,2-丙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、四亞甲基二醇二乙烯醚、新戊二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-環己烷二醇二乙烯醚、新戊四醇三乙烯醚、新戊四醇四乙烯醚、山梨醇四乙烯醚、山梨醇五乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚等。

【0136】

為負型光阻材料之情形，交聯劑之摻含量相對於基礎聚合物100質量份宜為0.1~50質量份較佳，1~40質量份更佳。

【0137】

也可於本發明之光阻材料中摻合前述羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽以外之淬滅劑(以下稱為其他淬滅劑。)。其他淬滅劑可列舉習知型之鹼性化合物。習知型之鹼性化合物可列舉1級、2級、3級脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類等。尤其，日本特開2008-111103號公報之段落[0146]~[0164]記載之1

級、2級、3級胺化合物，尤其具有羥基、醚基、酯基、內酯環、氰基、磺酸酯基之胺化合物或日本專利第3790649號公報記載之具有胺甲酸酯基之化合物等較佳。藉由添加如此的鹼性化合物，例如可更抑制酸在光阻膜中之擴散速度、或可校正形狀。

【0138】

其他淬滅劑可更列舉日本特開2008-239918號公報記載之聚合物型淬滅劑。其藉由配向在塗佈後之光阻表面而提高圖案化後之光阻之矩形性。聚合物型淬滅劑也有防止採用浸潤曝光用之保護膜時之圖案之膜損失、防止圖案頂部變圓的效果。

【0139】

其他淬滅劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份為0~5質量份較佳，0~4質量份更佳。

【0140】

也可於本發明之光阻材料中摻合用以改善旋塗後之光阻表面之撥水性之高分子化合物(撥水性改善劑)。撥水性改善劑可使用在不採用面塗之浸潤微影。撥水性改善劑宜為含氟化烷基之高分子化合物、有特定結構之含1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物等較理想，日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等中有例示。前述撥水性改善劑需溶於有機溶劑顯影液。前述特定之具1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑對於顯影液之溶解性良好。就撥水性改善劑而言，包括含胺基、胺鹽之重複單元之高分子化合物防止酸在PEB中蒸發且防止顯影後之孔洞圖案之開口不良之效果高。撥水性改善劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份為0~20質量份較佳，0.5~10質量份更佳。

【0141】

也可於本發明之光阻材料中摻合乙炔醇類。前述乙炔醇類可列舉日本特開2008-122932號公報之段落[0179]~[0182]記載者。乙炔醇類之摻含量相對於基礎聚合物100質量份為0~5質量份較佳。

【0142】

〔圖案形成方法〕

將本發明之光阻材料使用在各種積體電路製造時，可以採用公知之微影技術。

【0143】

例如利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當塗佈方法將本發明之正型光阻材料以塗佈膜厚成為0.1~2 μm 之方式塗佈在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。將其於熱板上，較佳於60~150 $^{\circ}\text{C}$ 進行10秒~30分鐘，更佳於80~120 $^{\circ}\text{C}$ 進行30秒~20分鐘預烘。然後，以紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、 γ 線、同步加速器放射線等高能射線，將目的圖案通過預定之遮罩曝光或直接曝光。宜以曝光量成為約1~200mJ/cm²，尤其10~100mJ/cm²，或約0.1~100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，尤其0.5~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之方式進行曝光較佳。然後在熱板上較佳於60~150 $^{\circ}\text{C}$ 進行10秒~30分鐘，更佳於80~120 $^{\circ}\text{C}$ 進行30秒~20分鐘PEB。

【0144】

再者，使用0.1~10質量%，較佳為2~5質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴灑(spray)法等常法進行3秒~3分鐘，較佳為5秒~2分鐘顯影，藉此，受光照射之部分溶於顯影液，未曝光之部分不溶解，在基板上形成目的之正型圖案。負光阻之情形，和正光阻的情形

相反，亦即受光照射之部分不溶於顯影液，未曝光之部分則溶解。另外，本發明之光阻材料，尤其最適合利用高能射線中之KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EB、EUV、X射線、軟X射線、 γ 射線、同步加速器放射線所為之微細圖案化。

【0145】

也可使用包含含酸不安定基之基礎聚合物之正型光阻材料，利用有機溶劑顯影實施獲得負圖案之負顯影。此時使用之顯影液可列舉2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸2-苯基乙酯等。該等有機溶劑可單獨使用1種也可混用2種以上。

【0146】

於顯影結束時實施淋洗。淋洗液宜為和顯影液混溶且不溶解光阻膜之溶劑較佳。如此的溶劑宜使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑較佳。

【0147】

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

甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、1-辛醇等。

【0148】

碳數8~12之醚化合物可列舉選自二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚中之1種以上之溶劑。

【0149】

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

【0150】

芳香族系之溶劑可列舉甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、第三丁基苯、均三甲苯等。

【0151】

藉由實施淋洗可減少光阻圖案崩塌、缺陷之發生。又，淋洗並非必要，藉由不實施淋洗可減少溶劑之使用量。

【0152】

也可將顯影後之孔洞圖案、溝渠圖案利用熱流、RELACS技術或DSA技術進行收縮。藉由在孔洞圖案上塗佈收縮劑，因來自烘烤中之光阻層之酸觸媒擴散而造成收縮劑在光阻之表面交聯，收縮劑附著於孔洞圖案之側壁。烘烤溫度較佳為70~180℃，更佳為80~170℃，時間較佳為10~300秒，將多餘的收縮劑除去，使孔洞圖案縮小。

〔實施例〕

【0153】

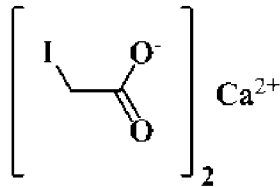
以下舉合成例、實施例及比較例對於本發明具體說明，但本發明不限於下列實施例。

【0154】

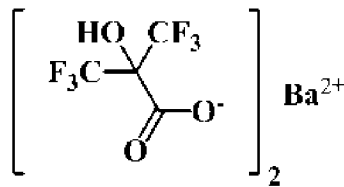
將光阻材料中使用之由羧酸金屬鹽或磺醯胺金屬鹽構成之淬滅劑1~17之結構顯示於以下。淬滅劑1~17係藉由將給予下列陰離子之羧酸或磺醯胺、與給予下列陽離子之金屬氫氧化物混合以製備。

【0155】

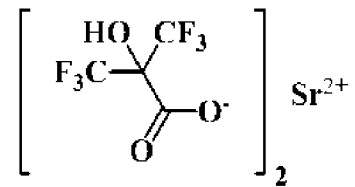
【化58】



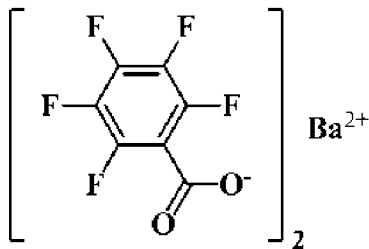
淬滅劑1



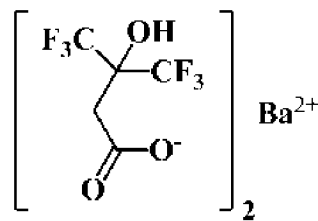
淬滅劑2



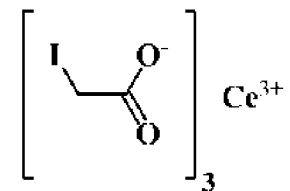
淬滅劑3



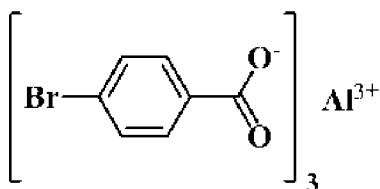
淬滅劑4



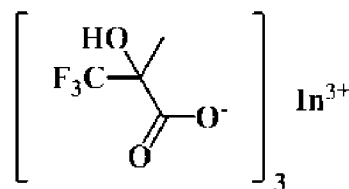
淬滅劑5



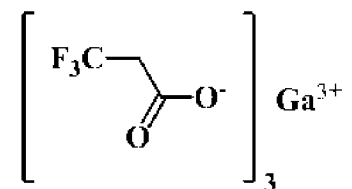
淬滅劑6



淬滅劑7



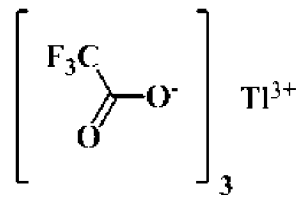
淬滅劑8



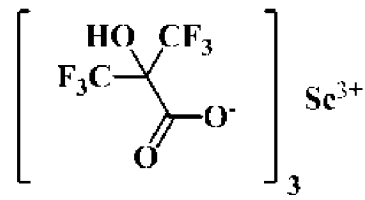
淬滅劑9

【0156】

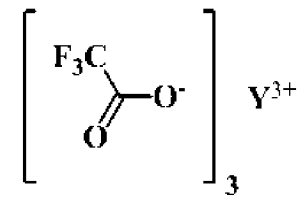
【化59】



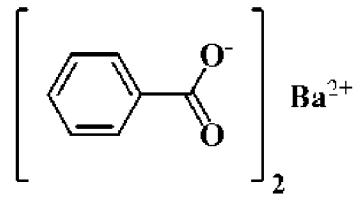
淬滅劑10



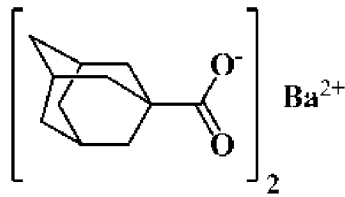
淬滅劑11



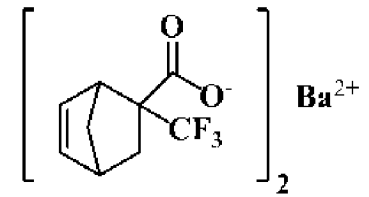
淬滅劑12



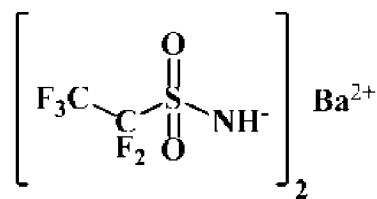
淬滅劑13



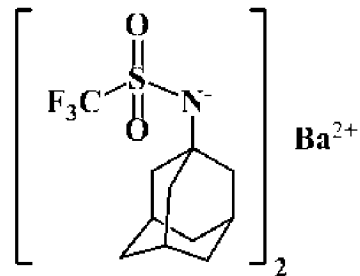
淬滅劑14



淬滅劑15



淬滅劑16



淬滅劑17

【0157】

〔合成例〕基礎聚合物(聚合物1~3)之合成

將各單體組合並於THF溶劑下進行共聚合反應，晶析於甲醇，再以己烷重複洗淨後，進行單離、乾燥，獲得以下所示組成之基礎聚合物(聚合物1~3)。獲得之基礎聚合物之組成利用¹H-NMR確認，Mw及分散度(Mw/Mn)則利用GPC(溶劑：THF，標準：聚苯乙烯)確認。

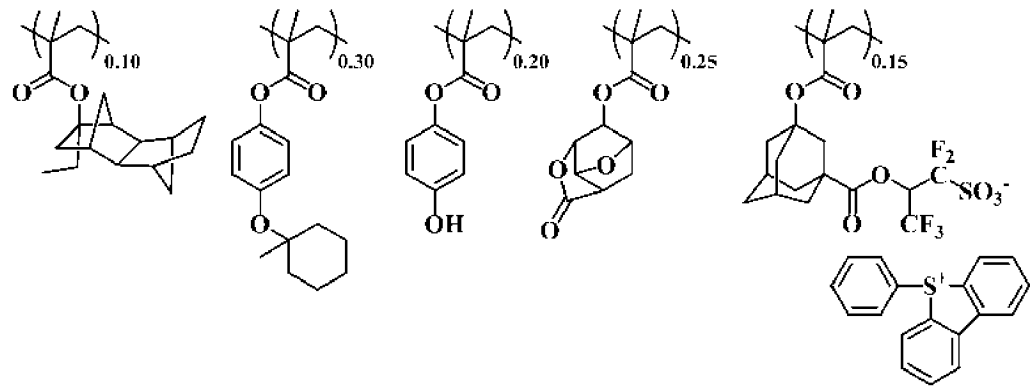
【0158】

【化60】

聚合物1

Mw=7,500

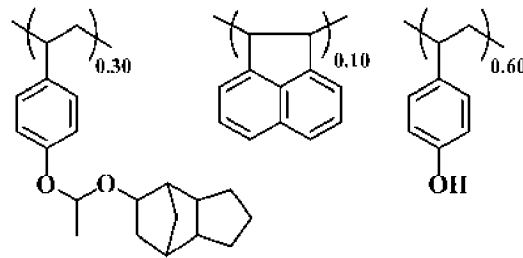
Mw/Mn=1.76



聚合物2

Mw=5,100

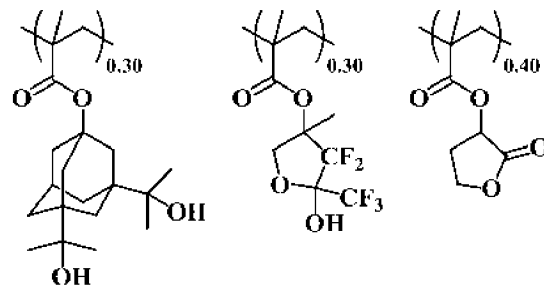
Mw/Mn=1.46



聚合物3

Mw=8,100

Mw/Mn=1.65



【0159】

〔實施例、比較例〕

將依表1~3所示之組成使各成分溶解於溶有100ppm之作為界面活性劑之3M公司製FC-4430之溶劑中而得之溶液，以0.2 μ m尺寸之濾器過濾，製備成光阻材料。

【0160】

表1及2中，各成分如以下。

聚合物1~3(參照前述結構式)

有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

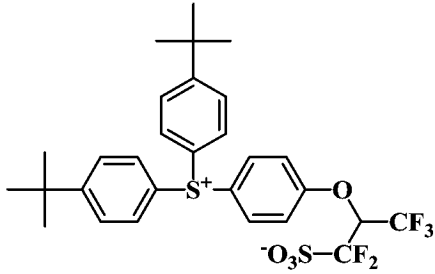
CyH(環己酮)

PGME(丙二醇單甲醚)

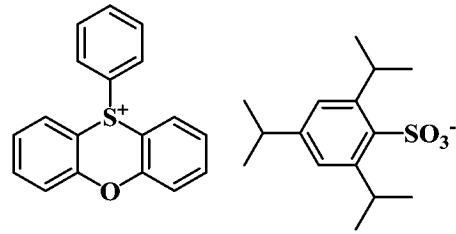
【0161】

酸產生劑：PAG1、PAG2(參照下列結構式)

【化61】



PAG 1

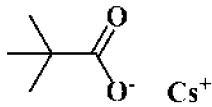


PAG 2

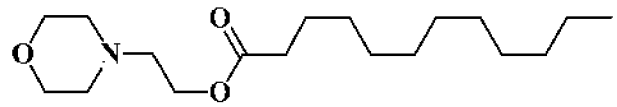
【0162】

比較淬滅劑1~4

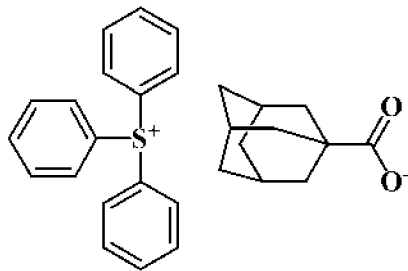
【化62】



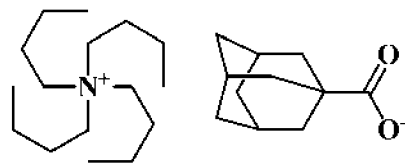
比較淬滅劑1



比較淬滅劑2



比較淬滅劑3



比較淬滅劑4

【0163】

〔EB描繪評價〕

將表1及表2所示之光阻材料旋塗在經六甲基二矽氮烷蒸汽預處理之Si基板上，使用熱板於110°C預烘60秒，製得80nm之光阻膜。對其使用日立製作所(股)製HL-800D，於加速電壓50kV進行真空腔室內描繪。描繪後立即在熱板上於表1~3所示之溫度進行60秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行30秒顯影，獲得圖案。

針對獲得之光阻圖案，進行以下的評價。

為正型光阻膜的情形，定義在將120nm之溝渠按尺寸進行解像之曝光量時的最小的溝渠的尺寸為解像力。為負型光阻膜的情形，定義在將120nm之孤立線按尺寸進行解像之曝光量時的最小的孤立線的尺寸為解像力。又，為正型光阻膜的情形，定義解像120nm之溝渠圖案之感度為光阻感度，為負型光阻膜的情形，定義解像120nm之孤立線圖案之感度為光阻感度，以SEM測定LWR。另外，實施例1~18、比較例1~5為正型光阻材料，實施例19、比較例6為負型光阻材料。

結果一併示於表1~3。

【0164】

【表1】

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像力 (nm)
實施例1	聚合物1 (100)	-	淬滅劑1 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	35	3.9	75
實施例2	聚合物1 (100)	-	淬滅劑2 (3.10)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	36	3.2	75
實施例3	聚合物1 (100)	-	淬滅劑3 (2.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	35	3.6	75
實施例4	聚合物1 (100)	-	淬滅劑4 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	35	3.8	75
實施例5	聚合物1 (100)	-	淬滅劑5 (3.40)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	37	3.3	75
實施例6	聚合物1 (100)	-	淬滅劑6 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	3.9	75
實施例7	聚合物1 (100)	-	淬滅劑7 (2.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	31	3.9	75
實施例8	聚合物1 (100)	-	淬滅劑8 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	3.7	75
實施例9	聚合物1 (100)	-	淬滅劑9 (2.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	31	3.6	75
實施例10	聚合物1 (100)	-	淬滅劑10 (5.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	3.4	75

【0165】

【表2】

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像力 (nm)
實施例11	聚合物1 (100)	-	淬滅劑11 (2.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	29	3.3	75
實施例12	聚合物1 (100)	-	淬滅劑12 (2.00)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	26	3.0	75
實施例13	聚合物1 (100)	-	淬滅劑13 (2.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	39	4.5	75
實施例14	聚合物1 (100)	-	淬滅劑14 (2.70)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	32	4.3	75
實施例15	聚合物1 (100)	-	淬滅劑15 (3.20)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	33	3.3	75
實施例16	聚合物1 (100)	-	淬滅劑16 (2.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	31	3.2	75
實施例17	聚合物1 (100)	-	淬滅劑17 (3.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	28	3.0	75
實施例18	聚合物2 (100)	PAG2(10)	淬滅劑6 (3.20)	PGMEA(2,000) CyH(500)	90	36	3.8	80
實施例19	聚合物3 (100)	PAG1(10)	淬滅劑6 (3.20)	PGMEA(2,000) CyH(500)	100	43	3.9	80

【0166】

【表3】

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像力 (nm)
比較例1	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑1 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	57	5.5	85
比較例2	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑2 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	56	5.8	85
比較例3	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑3 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	50	4.6	80
比較例4	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑4 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	52	4.9	80
比較例5	聚合物2 (100)	PAG2(10)	比較淬滅劑1 (3.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	90	48	7.5	85
比較例6	聚合物3 (100)	PAG1(10)	比較淬滅劑1 (3.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	100	65	8.0	90

【0167】

從表1~3所示之結果可知，包含選自羧酸或磺醯胺之鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽、鈾鹽、鈾鹽、鋁鹽、銻鹽、鎳鹽、鈦鹽、鈦鹽及鈦鹽中之金屬鹽之本發明之光阻材料，為高感度且具有充分的解像力，LWR亦小。

I657106

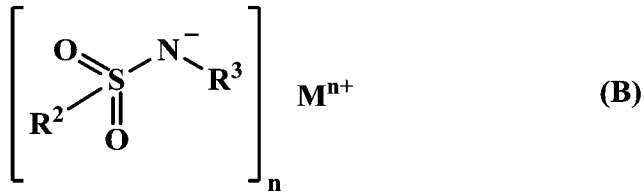
【發明摘要】

【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】

本發明提供增感效果高，也具有抑制酸擴散之效果，解像性、LWR、CDU良好的光阻材料，及提供使用該光阻材料之圖案形成方法。一種光阻材料，包含基礎聚合物、與下式(A)表示之羧酸鹽或下式(B)表示之磺醯胺鹽。



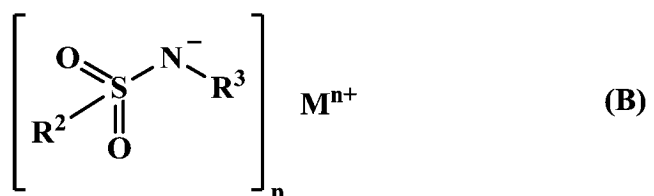
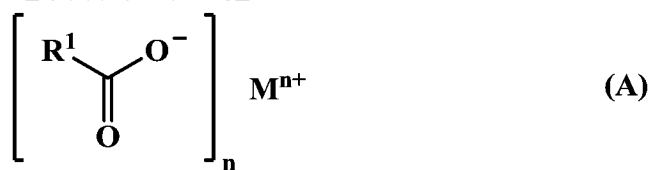
【英文】

A resist composition comprising a base polymer and a metal salt of carboxylic acid or sulfonamide is provided, the metal being selected from calcium, strontium, barium, cerium, aluminum, indium, gallium, thallium, scandium, and yttrium. The resist composition exhibits a sensitizing effect and an acid diffusion suppressing effect and forms a pattern having improved resolution, LWR and CDU.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

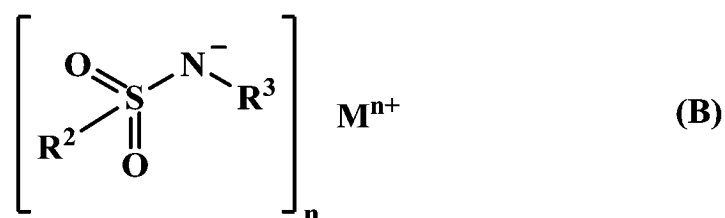
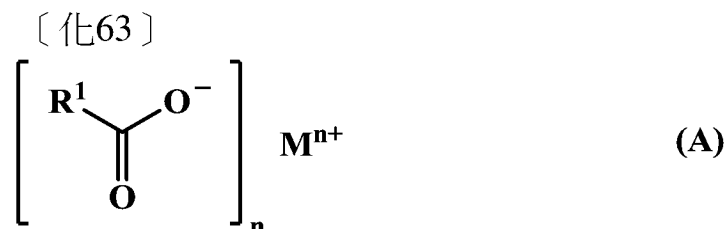
【特徵化學式】



【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光阻材料，包含：基礎聚合物、與下式(A)表示之羧酸鹽或下式(B)表示之磺醯胺鹽；



式中， R^1 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之炔基、或碳數6~20之芳基，也可含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基(sulfoxide group)、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基(sulfone group)、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、硝基或鹵素原子(惟，不包括碘化芳香族基)； R^2 為氟原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之氟化烷基、或氟化苯基，也可含有羥基、醚基、酯基或烷氧基； R^3 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~10之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~10之烯基、直鏈狀或分支狀之碳數2~10之炔基、或碳數6~10之芳基，也可含有羥基、醚基、酯基、烷氧基； M^{n+} 為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Sc^{3+} 或 Y^{3+} ；n代表 M^{n+} 表示之金屬離子之價數，為1~3之整數。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中， R^1 含有1個以上之氟原子、溴原子或碘原子。

【第3項】

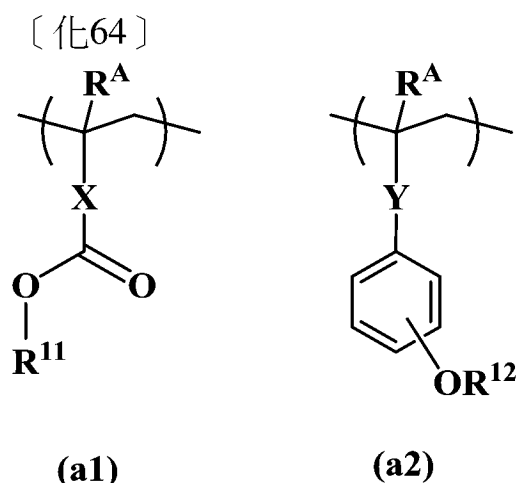
如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更包含會產生磺酸、磺醯亞胺(sulfonimide)或磺甲基化物(sulfonmethide)之酸產生劑。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更包含有機溶劑。

【第5項】

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



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為酸不穩定基； X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基； Y 為單鍵或酯基。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之光阻材料，更包含溶解抑制劑。

【第7項】

如申請專利範圍第5項之光阻材料，係為化學增幅正型光阻材料。

【第8項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物不含有酸不穩定基。

【第9項】

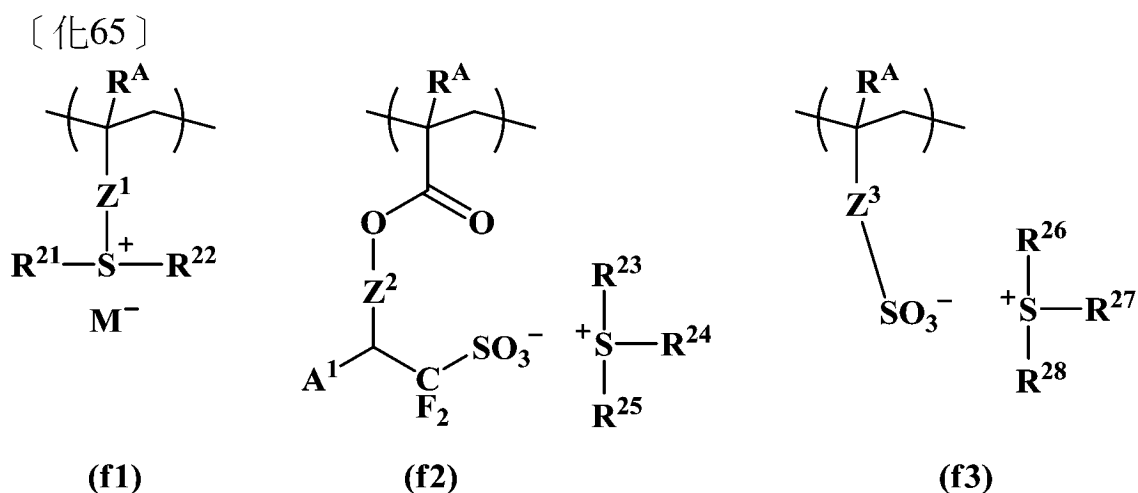
如申請專利範圍第8項之光阻材料，更包含交聯劑。

【第10項】

如申請專利範圍第8項之光阻材料，係為化學增幅負型光阻材料。

【第11項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物更包括選自下式(f1)至(f3)表示之重複單元中之至少一種之重複單元；



式中， R^{A} 各自獨立地為氫原子或甲基； Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{12}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為也可含有羰基、酯基、醚基或經基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ； R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 各自獨立地為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基； Z^2 為單鍵、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ， Z^{21} 為也可含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基； Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、經氟化之伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{32}-\text{Z}^{31}-$ ，

Z^{31} 為也可含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基、經氟化之伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基， Z^{32} 為-O-或-NH-； A^1 為氫原子或三氟甲基； M 代表非親核性相對離子。

【第12項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更包含界面活性劑。

【第13項】

一種圖案形成方法，包括以下步驟：將如申請專利範圍第1至12項中任一項之光阻材料塗佈於基板上；加熱處理後以高能射線進行曝光；及使用顯影液進行顯影。

【第14項】

如申請專利範圍第13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15項】

如申請專利範圍第13項之圖案形成方法，其中，該高能射線為電子束或波長3~15nm之極端紫外線。