



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I400226B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098132543

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 25 日

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

C07C309/12 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/17 日本

2008-268147

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；大澤洋一 OHSAWA, YOUICHI (JP)；金生剛
KINSHO, TAKESHI (JP)；畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；橘誠一郎
TACHIBANA, SEIICHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200815484A

TW 200830038A

TW 201026653A

US 2008/0102407A1

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 0 頁

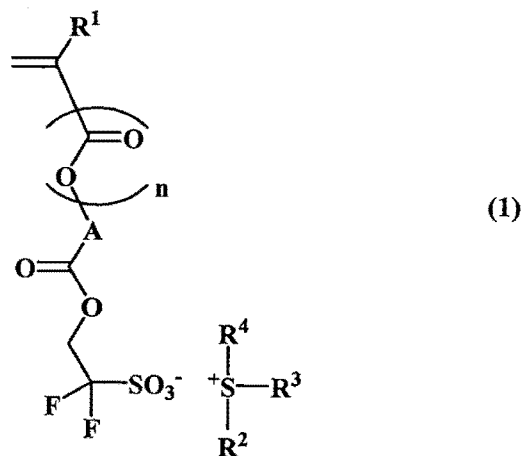
(54)名稱

具有聚合性陰離子之銻鹽及高分子化合物、光阻劑材料及圖案形成方法

POLYMERIZABLE ANION-CONTAINING SULFONIUM SALT AND POLYMER, RESIST
COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

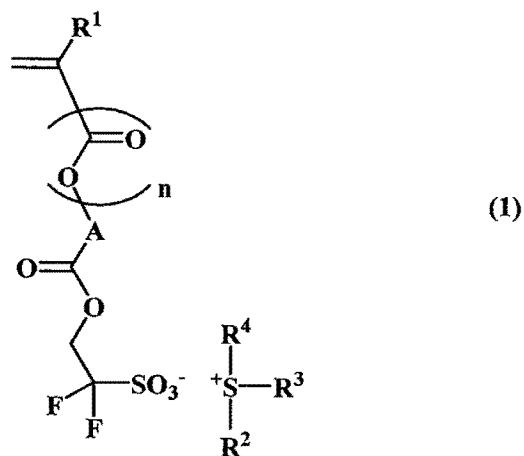
一種以通式(1)表示之銻鹽；



(R¹ 表示 H、F、甲基或三氟甲基。R²、R³ 及 R⁴ 表示 C1~10 之烷基、烯基或側氧烷基、或 C6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R²、R³ 及 R⁴ 與式中之硫原子一起形成環亦可。A 為二價烴基且具有可含雜原子之 C2~20 之環狀構造。n 為 0 或 1。)本發明之具有聚合性陰離子之銻鹽，能有效率地將化學放大型光阻劑材料中之酸不安定基切斷，作為感放射線光阻劑材料之基本樹

脂製造用單體為有用。本發明之高分子化合物作為感放射線光阻劑材料之基本樹脂使用時，高解像性、疏密依存性、曝光邊界(margin)優異，此高分子化合物作為光阻劑材料於精密微細加工為有效。

A polymerizable anion-containing sulfonium salt having formula (1) is provided wherein R^1 is H, F, methyl or trifluoromethyl, R^2 , R^3 and R^4 are C_1 - C_{10} alkyl, alkenyl or oxoalkyl or C_6 - C_{18} aryl, aralkyl or aryloxoalkyl, or two of R^2 , R^3 and R^4 may bond together to form a ring with S, A is a C_2 - C_{20} hydrocarbon group having cyclic structure, and n is 0 or 1. The sulfonium salt generates a very strong sulfonic acid upon exposure to high-energy radiation. A resist composition comprising a polymer derived from the sulfonium salt is also provided.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫) (2006.01)

※申請案號：98132543

G01K 33/2

(2006.01)

※申請日：98.9.25

※IPC 分類：G01K 33/2

一、發明名稱：(中文/英文)

G01K 33/2

(2006.01)

具有聚合性陰離子之鎂鹽及高分子化合物、光阻劑材料及圖案形成方法

G01K 33/2

(2006.01)

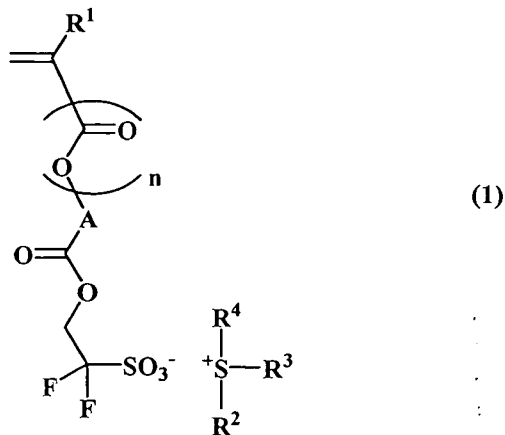
POLYMERIZABLE ANION-CONTAINING SULFONIUM SALT AND
POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

二、中文發明摘要：

H01L 21/07

(2006.01)

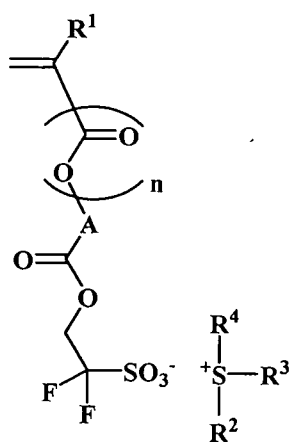
一種以通式(1)表示之鎂鹽；



(R¹ 表示 H、F、甲基或三氟甲基。R²、R³ 及 R⁴ 表示 C1~10 之烷基、烯基或側氧烷基、或 C6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R²、R³ 及 R⁴ 與式中之硫原子一起形成環亦可。A 為二價烴基且具有可含雜原子之 C2~20 之環狀構造。n 為 0 或 1。)本發明之具有聚合性陰離子之鎂鹽，能有效率地將化學放大型光阻劑材料中之酸不安定基切斷，作為感放射線光阻劑材料之基本樹脂製造用單體為有用。本發明之高分子化合物作為感放射線光阻劑材料之基本樹脂使用時，高解像性、疏密依存性、曝光邊界(margin)優異，此高分子化合物作為光阻劑材料於精密微細加工為有效。

三、英文發明摘要：

A polymerizable anion-containing sulfonium salt having formula (1) is provided wherein R^1 is H, F, methyl or trifluoromethyl, R^2 , R^3 and R^4 are C_1 - C_{10} alkyl, alkenyl or oxoalkyl or C_6 - C_{18} aryl, aralkyl or aryloxoalkyl, or two of R^2 , R^3 and R^4 may bond together to form a ring with S, A is a C_2 - C_{20} hydrocarbon group having cyclic structure, and n is 0 or 1. The sulfonium salt generates a very strong sulfonic acid upon exposure to high-energy radiation. A resist composition comprising a polymer derived from the sulfonium salt is also provided.

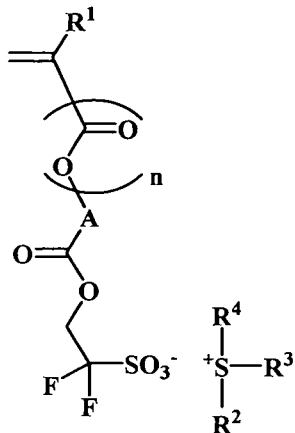


四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於(1)作為光酸發生劑及磺酸聚合物之原料為有用的具有聚合性陰離子的銻鹽、(2)含有此銻鹽作為單體，且對於高能量線或熱等感應，並產生磺酸的高分子化合物、(3)含有此高分子化合物之光阻劑材料，及(4)使用此光阻劑材料的圖案形成方法。

又，本發明中，高能量線包含：紫外線、遠紫外線、電子線、EUV、X射線、準分子雷射、 γ 線、同步加速器(synchrotron)放射線。

【先前技術】

近年來，隨著LSI的高密集化及高速度化，要求圖案規則的微細化中，遠紫外線微影及真空紫外線微影被認為有希望作為次世代的微細加工技術。其中，以ArF準分子雷射光作為光源的光微影，為0.13 μm 以下的超微細加工所不可欠缺的技術。

ArF微影從130nm節點的裝置(device)製作開始部分被使用，從90nm節點裝置起成為主流的微影技術。於次一45nm節點的微影技術，有人認為當初使用F₂雷射的157nm微影為有望的，但是由於諸多問題使開發延遲，故利用在投影透鏡與晶圓之間插入水、乙二醇、甘油等較空氣的折射率高的液體，能使投影透鏡的開口數(數值孔徑，NA)為1.0以上，能達成高解像度的ArF液浸微影受到重視(例如，參照非專利文獻1:Journal of photopolymer Science and Technology Vol. 17, No.4, p587 (2004))。

ArF微影中，為了防止精密且價格昂貴的光學系材料劣化，要求以少曝光量即能發揮充分的解像性的高感度光阻劑材料，就實現的方法而言，以選擇各成分於波長193nm為高透明者最為一般。例如關於基本樹脂，有人提出聚丙烯酸及其衍生物、降苾烯—馬來酸酐交替聚合物、聚降苾烯及開環複分解聚合物、開環複分解聚合物氫化物等，於提高樹脂單體的透明性的方面，得到某個程度的成果。

又，對於光酸發生劑也已有各種探討。於此情形已知當以習知的 KrF 準分子雷射光作為光源的化學放大型光阻劑材料中使用的產生烷或芳族烴(arene)磺酸的光酸發生劑作為上述 ArF 化學放大型光阻劑材料的成分時，用於將樹脂的酸不安定基切斷的酸強度不夠，完全無法解像，或不適於以低感度的裝置製造。

因此，一般而言，ArF 化學放大型光阻劑材料的光酸發生劑係使用發生酸強度高的全氟烷磺酸者。此等發生全氟烷磺酸的光酸發生劑，已開發為 KrF 光阻劑材料，例如於專利文獻 1：日本特開 2000-122296 號公報或專利文獻 2：日本特開平 11-282168 號公報中，記載發生全氟己磺酸、全氟辛磺酸、全氟-4-乙基環己磺酸、全氟丁磺酸的光酸發生劑。又，就新穎的酸發生劑而言，於專利文獻 3~5：日本特開 2002-214774 號公報、日本特開 2003-140332 號公報、美國專利申請案公開第 2002/0197558 號說明書中有人提出發生全氟烷基醚磺酸的酸發生劑。

於上述當中，全氟辛烷磺酸衍生物(PFOS)有於環境中為非分解性、濃縮性等環境問題，就代替品而言，各公司正開發減少氟取代率的部分氟取代烷磺酸。例如，於專利文獻 6：日本特表 2004-531749 號公報中，公開了：藉由 α,α -二氟烯烴與硫化合物開發 α,α -二氟烷磺酸鹽，並以曝光發生此磺酸的光酸發生劑，具體而言，公開了含有二(4-第三丁基苯基)鎂=1,1-二氟-2-(1-萘基)乙磺酸鹽(酯)的光阻劑材料，又，於專利文獻 7：日本特開 2004-2252 號公報中，公開以 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟- α -碘烷及硫化合物所開發的 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟烷磺酸鹽，及發生此磺酸的光酸發生劑及光阻劑材料。又，於上述專利文獻 3 中，雖無記載合成方法，但是本文中揭示二氟磺基乙酸烷基酯、二氟磺基乙醯胺等，又，於專利文獻 8：日本特開 2005-266766 號公報中，揭示含有具有由全氟伸烷基二磺基二氟化物衍生的磺基胺構造的發生部分氟化烷磺酸的化合物的感光性組成物。

但是，當欲形成間距(pitch)小於 200nm 的微細圖案時，光學對比度不同的稀疏圖案、緻密圖案的尺寸差(疏密依存性)的問題變

大。為了改善疏密依存性，使用發生低擴散性酸的光酸發生劑等可達成某程度目的，但是，未令人滿意。於要求圖案規則更微細化中，除了於感度、基板密合性、蝕刻耐性要求發揮優異的性能，尚要求不伴隨解像性劣化，根本的疏密依存性的改善對策。

於此當中，為了提高感度，有人將具有丙烯醯氧苯基二苯基鎂鹽作為單體的高分子化合物(專利文獻 9: 日本特開平 4-230645 號公報)或為了改善聚羰基苯乙烯系樹脂中的線寬粗糙度(line width roughness, LWR)，將上述單體納入基本樹脂(專利文獻 10: 日本特開 2005-84365 號公報)。但是，此等係陽離子側鏈結於高分子化合物，故由於高能量線照射產生的磺酸仍然一樣是從習知的光酸發生劑發生的磺酸，對於上述課題未令人滿意。又，就提高感度、改善光阻劑圖案形狀的目的，有人揭示將聚苯乙烯磺酸等陰離子側鏈納入於聚合物主鏈的鎂鹽(專利文獻 11: 日本特許第 3613491 號公報)，但是，發生的酸均為芳族烴磺酸、烷基磺酸衍生物，發生酸的酸強度低，因此，欲切斷酸不安定基，尤其 ArF 化學放大型光阻劑的酸不安定基方面並不夠。專利文獻 12: 日本特開 2006-178317 號公報中，揭示含有多數部分氟化磺酸陰離子作為聚合性單位的高分子化合物及光阻劑材料。專利文獻 13: 國際公開第 06/121096 號小冊中具體揭示 3 種具有部分氟化磺酸陰離子且與特定內酯化合物組合成的高分子化合物。又，於專利文獻 14: 日本特開 2007-197718 號公報具體記載 3 種陰離子，但是此等由於為強酸的羧酸酯，故可推想其水解性高，安定性低。又，獲得的共聚物的光阻劑溶劑溶解性也不足。又，專利文獻 15: 日本特開 2008-133448 號公報中記載具有部分氟化烷磺酸陰離子作為聚合性單體的鎂鹽，但是 LWR 的光阻劑性能並不夠。

又，於浸液曝光，會有曝光後的光阻劑晶圓上殘留微少水滴造成的缺陷造成的光阻劑圖案形狀不良、顯影後的光阻劑圖案崩壞或 T-top 形狀化這些問題點，於浸液微影也需要得到顯影後可獲得良好光阻劑圖案的圖案形成方法。

ArF 微影以後的曝光技術，以電子束(EB)微影、F₂ 微影、

EUV(極紫外光)微影、X射線微影等被認為有希望，但是由於必需在真空下(減壓下)進行曝光，故可能發生曝光中尺生的磺酸揮發，且得不到良好的圖案形狀等問題或者揮發的磺酸造成曝光裝置損害。又，為了因應近年來更進一步的圖案微細化，於 EB、EUV 微影，希望能夠開發更能抑制由於酸擴散所致影響的光阻劑材料。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開 2000-122296 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 11-282168 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2002-214774 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2003-140332 號公報

【專利文獻 5】美國專利申請案公開第 2002/0197558 號說明

書

【專利文獻 6】日本特表 2004-531749 號公報

【專利文獻 7】日本特開 2004-2252 號公報

【專利文獻 8】日本特開 2005-266766 號公報

【專利文獻 9】日本特開平 4-230645 號公報

【專利文獻 10】日本特開 2005-84365 號公報

【專利文獻 11】日本專利第 3613491 號公報

【專利文獻 12】日本特開 2006-178317 號公報

【專利文獻 13】國際公開第 06/121096 號小冊

【專利文獻 14】日本特開 2007-197718 號公報

【專利文獻 15】日本特開 2008-133448 號公報

【非專利文獻】

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

【發明內容】

【發明欲解決的課題】

本發明係有鑑於上述情事而生，目的在於提供於以 ArF 準分

子雷射、EUV 光、電子束等高能量線作為光源的光微影中，作為高解像性且曝光餘裕度優異的光阻劑材料的基本樹脂用單體為有用的具有聚合性陰離子的銻鹽、由此銻鹽得到的高分子化合物、含有此高分子化合物的光阻劑材料及使用此光阻劑材料的圖案形成方法。

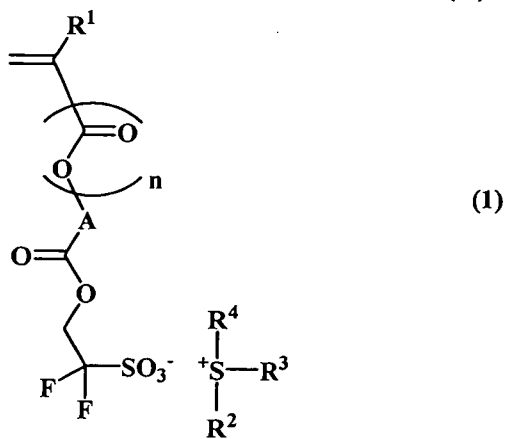
【解決課題之方式】

本案發明人等，為了達成上述目的努力探討，結果得到以下見解：可輕易製備以下列通式(1)表示之具有聚合性陰離子的銻鹽，將此具有聚合性陰離子之銻鹽導入作為重複單位得到的高分子化合物作為基本樹脂使用的光阻劑材料在曝光餘裕度、疏密依存性、線寬粗糙度這些各特性優異，作為光阻劑材料在精密微細加工極為有效，乃完成本發明。

亦即，本發明提供下列之具有聚合性陰離子的銻鹽及高分子化合物、光阻劑材料及圖案形成方法。

[1]：

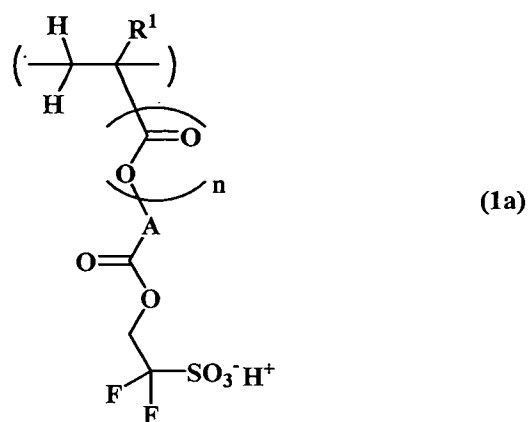
一種以下列通式(1)表示之銻鹽。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可。A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基。n 表示 0 或 1。)

[2]:

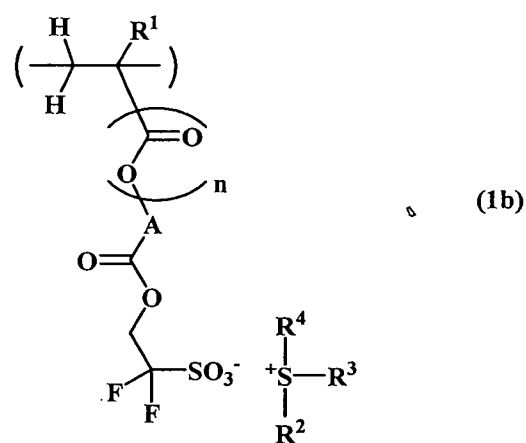
一種高分子化合物，對於高能量線或熱感應，且發生以下列通式(1a)表示之重複單位的磺酸。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基。 n 表示 0 或 1。)

[3]:

一種高分子化合物，特徵在於含有以下列通式(1b)表示之重複單位。

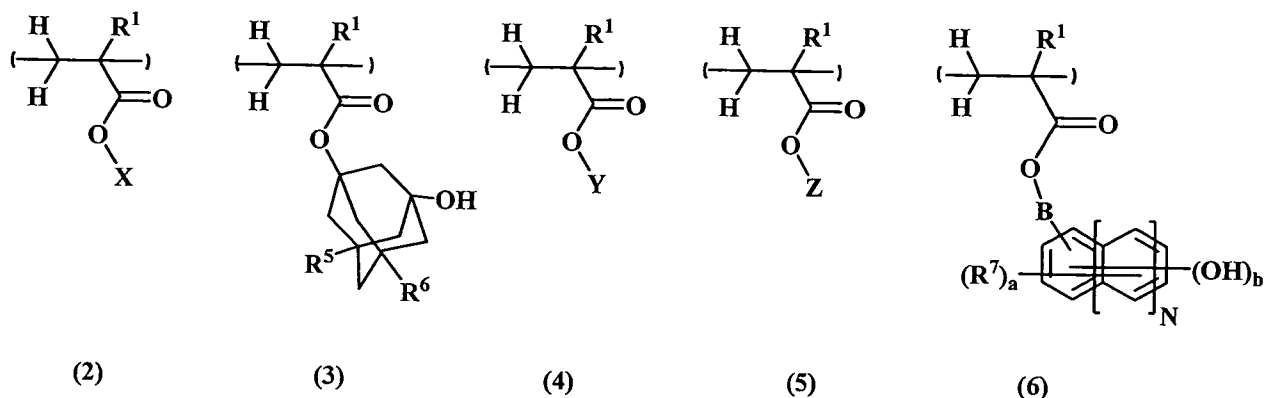


(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可。 A 表示具有也可含有雜原子之

碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基。n 表示 0 或 1。)

[4]:

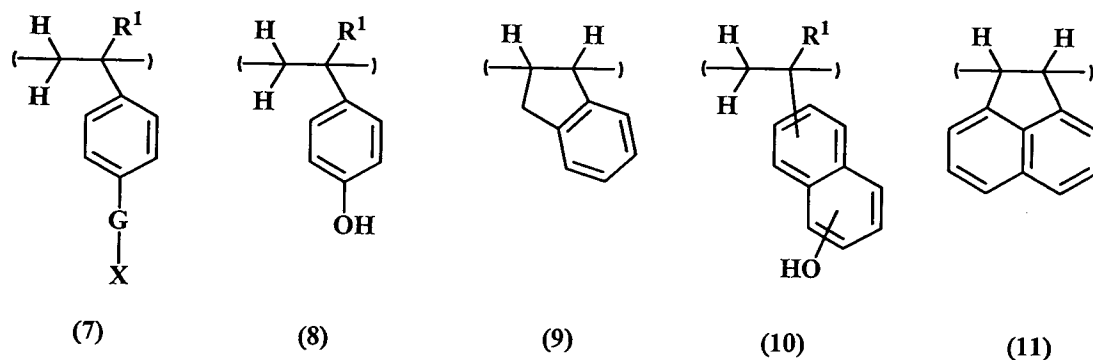
如[3]之高分子化合物，更包含以下列通式(2)~(6)表示之重複單位中任 1 種以上。



(式中， R^1 與上述同。 R^5 及 R^6 各自獨立地表示氫原子或烴基。 X 表示酸不安定基。 Y 表示具有內酯構造的取代基。 Z 表示氫原子、碳數 1~15 之氟烷基、或碳數 1~15 之含氟醇取代基。 N 表示 0~2 之整數。 R^7 表示氫原子、或碳數 1~10 之烷基。 B 表示單鍵或可經氧原子取代之碳數 1~10 之二價烴基。 a 為 0~3 之整數、 b 表示 1~3 之整數。)

[5]:

如[3]或[4]之高分子化合物，更含有以下列通式(7)~(11)表示之重複單位中任 1 種以上。



(式中， R^1 與上述同。 X 表示酸不安定基。 G 表示氧原子或羰氧基($-C(=O)O-$)。)

[6]:

一種光阻劑材料，特徵為：含有[3]至[5]中任一項之高分子化合物作為基本樹脂。

[7]：

一種光阻劑材料，特徵為：含有[3]至[5]中任一項之高分子化合物及不含上述通式(1b)之高分子化合物作為基本樹脂。

[8]：

如[6]或[7]之光阻劑材料，更包含對水不溶且對鹼性顯影液可溶之界面活性劑。

[9]：

一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：

將[6]至[8]中任一項之光阻劑材料塗佈在基板上；

加熱處理後隔著光罩以高能量線曝光；及

視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

[10]：

一種圖案形成方法，特徵為包含以下步驟：

將[6]至[8]中任一項之光阻劑材料塗佈於基板上；

加熱處理後，塗佈對水不溶且對鹼性顯影液為可溶之保護膜；

於該基板與投影透鏡之間插入水並隔著光罩以高能量線曝光；

及

視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

[11]：

一種圖案形成方法，特徵為包含以下步驟：

將[6]至[8]中任一項之光阻劑材料塗佈在基板上；

加熱處理後以電子束描繪；及

視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

又，本發明之光阻劑材料也可應用於浸液微影。浸液微影，係於預烘烤後之光阻劑膜與投影透鏡之間插入浸液媒體並進行曝光。於 ArF 浸液微影主要使用純水作為浸液介質。藉由與 NA 為 1.0 以上的投影透鏡組合，係使 ArF 微影可延用至 65nm 節點以後的重要技術，正在加速開發。

又，本發明之光阻劑材料可利用各種收縮的方法將顯影後的圖案尺寸縮小。例如，可利用熱流(thermal flow)、RELACS、SAFIRE、WASOOM 等已知方法，使整體尺寸收縮。尤其，將聚合物 Tg 低的氫化 ROMP 聚合物(環烯烴開環複分解聚合物氫化物)等調合時，可藉由熱流使整體尺寸有效果縮小。

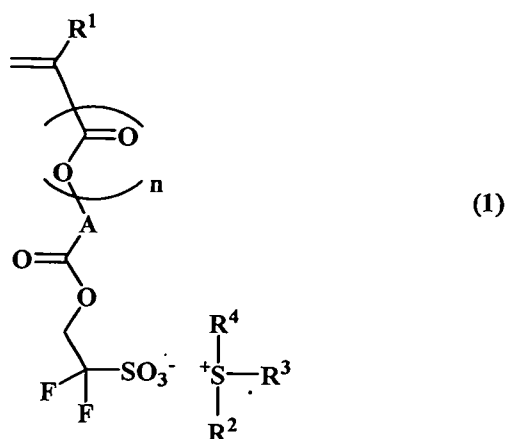
【發明之效果】

本發明之具有聚合性陰離子之鎢鹽，由於磺酸的 α 位具有氟原子，故當以高能量線照射發生酸時會產生強磺酸，可將化學放大型光阻劑材料中的酸不安定基有效率地切斷，作為用於製造感放射線光阻劑材料的基本樹脂的單體非常有用。又，當將本發明之高分子化合物作為感放射線光阻劑材料的基本樹脂使用時，高解像性且疏密依存性及曝光邊界(margin)優異，此高分子化合物作為光阻劑材料於精密微細加工極為有效。又，不僅於 ArF 浸液曝光時抑制對水溶出，殘留於晶圓上之水的影響亦少，也可抑制缺陷。裝置製作後的光阻劑廢液處理時，由於(甲基)丙烯酸酯部位會鹼水解，故可轉換為更低分子量的低蓄積性化合物，以燃燒廢棄時氟取代率也低，故燃燒性高。

【實施方式】

【實施發明之形態】

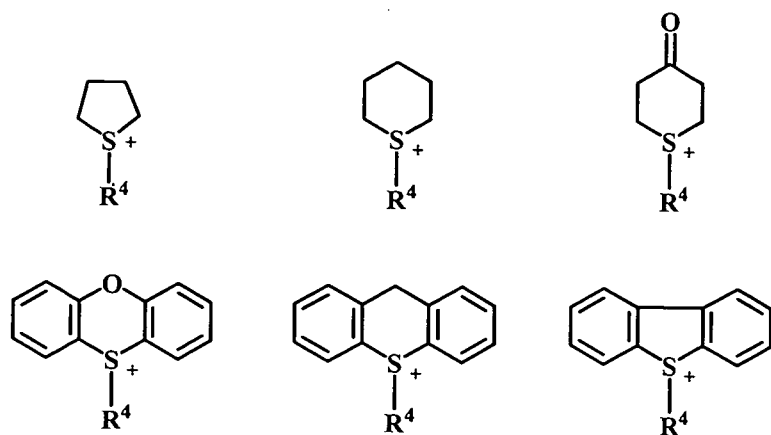
本發明之具有聚合性陰離子之鎢鹽，係以下列通式(1)表示者。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可。A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基。 n 表示 0 或 1。)

上述式(1)中， R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可。

具體而言，烷基例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛基等。烯基，例如：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。側氧烷基，例如：2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。芳基，例如：苯基、萘基、噻吩基等，或 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-第三丁氧基苯基、3-第三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-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基；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，例如：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。芳側氧烷基，例如：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， R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與硫原子一起形成環狀構造時，例如以下式表示之基。

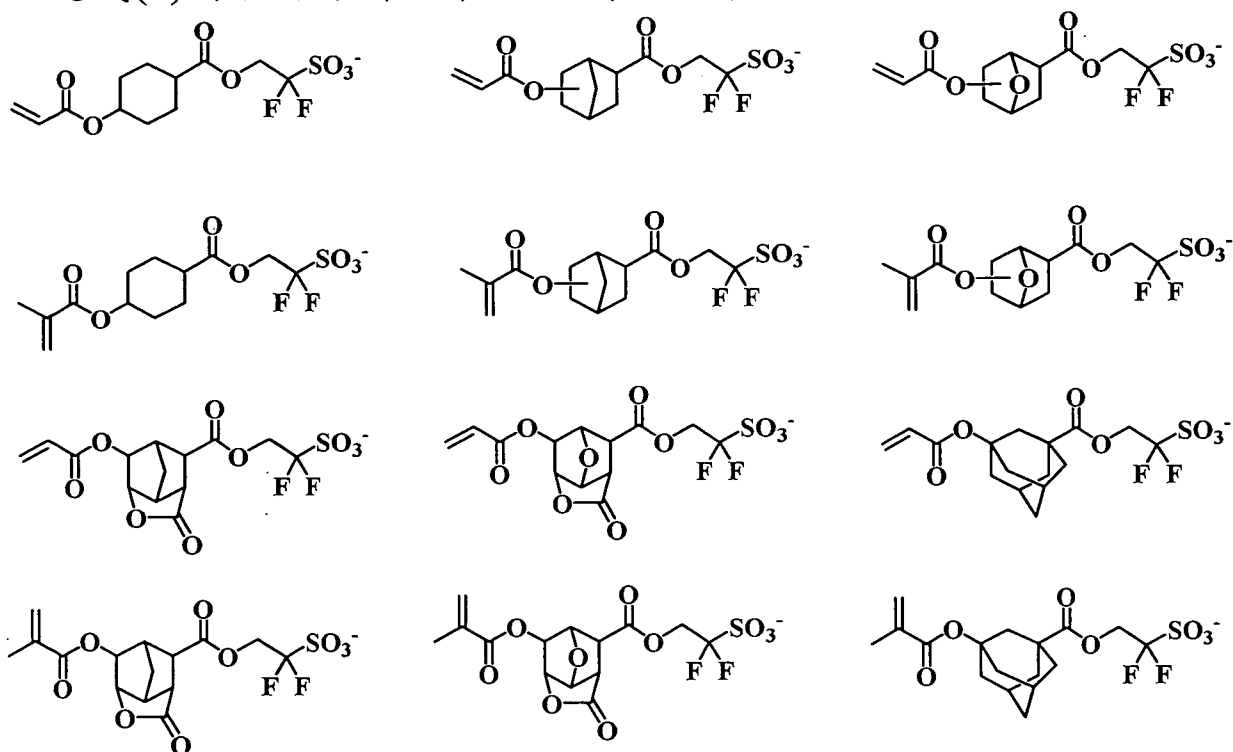


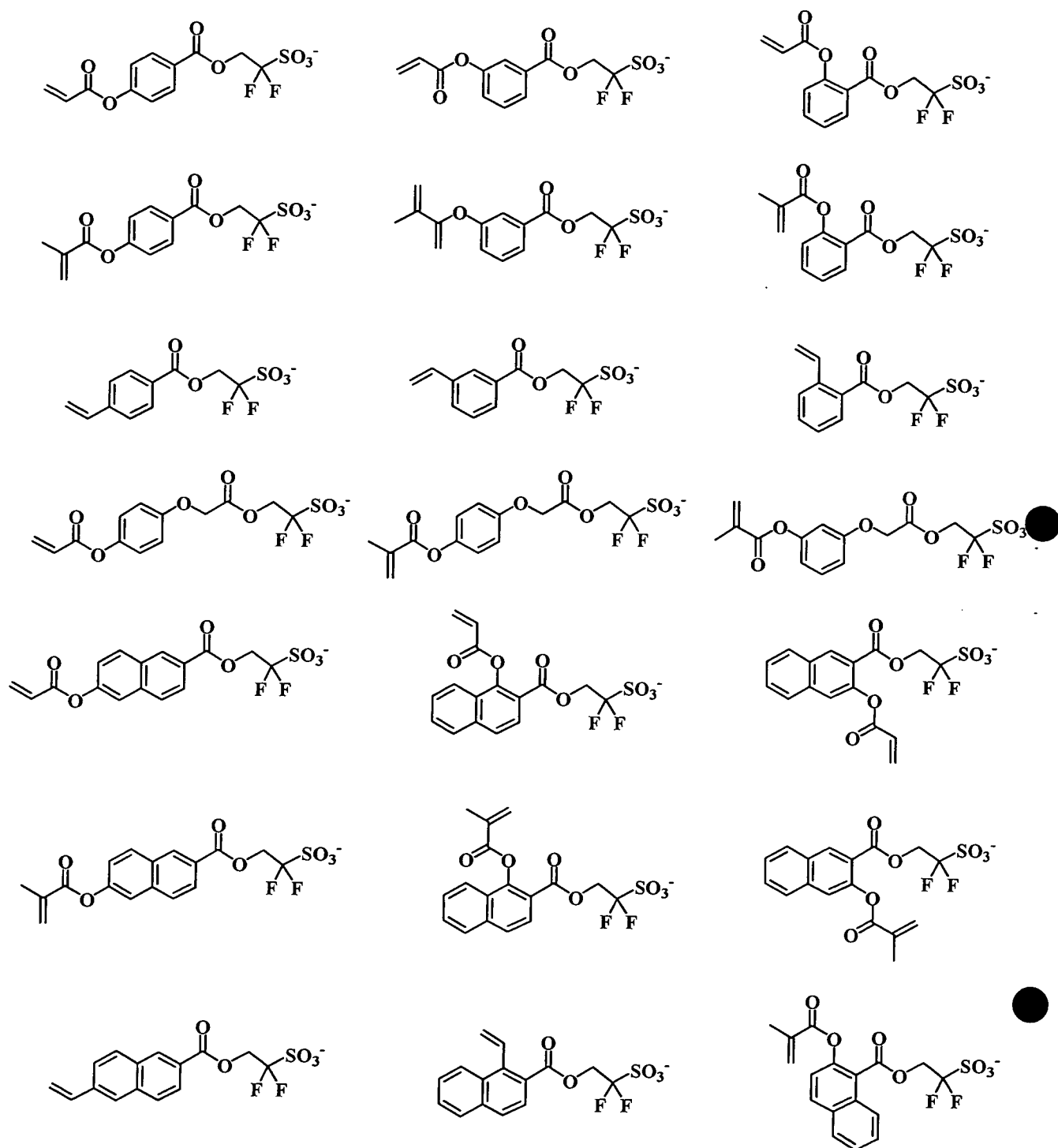
(式中， R^4 與上述同。)

若更具體例示銻陽離子，例如：三苯基銻、4-羥基苯基二苯基銻、雙(4-羥基苯基)苯基銻、參(4-羥基苯基)銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(4-第三丁氧基苯基)銻、3-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(3-第三丁氧基苯基)銻、3,4-二-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(3,4-二-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(3,4-二-第三丁氧基苯基)銻、二苯基(4-硫苯氧基苯基)銻、4-第三丁氧羰基甲氧基苯基二苯基銻、參(4-第三丁氧羰基甲氧基苯基)銻、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)銻、參(4-二甲基胺基苯基)銻、2-萘基二苯基銻、(4-羥基-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、(4-正己氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、二甲基(2-萘基)銻、4-羥基苯基二甲基銻、4-甲氧基苯基二甲基銻、三甲基銻、2-側氧基環己基環己基甲基銻、三萘基銻、三苄基銻、二苯基甲基銻、二甲基苯基銻、2-側氧基-2-苯基乙基硫雜環正戊烷離子(2-oxo-2-phenylethylthiacyclopentanium)、二苯基 2-噻吩基銻、4-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、2-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、4-甲氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、2-甲氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子等。更佳為三苯基銻、4-第三丁基苯基二苯基銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、參(4-第三丁基苯基)銻、參(4-第三丁氧基苯基)銻、二甲基苯基銻等。

上述式(1)中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，較佳為氫原子、甲基。 n 為 0 或 1。 A 表示具有也可含雜原子之碳數

2~20 之環狀構造的二價烴基，可為脂環式烴也可為芳香族烴。於此情形，脂環式烴例如：環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、環癸烷、環十一烷、環十二烷、環十三烷、環十四烷、環十五烷、十氫萘、雙環[4.3.0]壬烷、三環[5.3.1.0^{2,6}]癸烷、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]癸烷、全氫化戊搭烯(perhydropentalene)、全氫化庚搭烯(perhydroheptalene)、全氫化萸(perhydroazulene)、全氫化 (perhydroindene)、螺[3.3]庚烷、螺[3.4]辛烷、螺[4.5]癸烷、雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、金剛烷、降金剛烷等，芳香族烴例如：苯、萘、菲、蒽、萸、乙烯合萘(acenaphthylene)等，具有雜原子之環狀化合物，例如：環氧乙烷、環氧丙烷、呋茂烷(oxolane)、二呋茂烷(dioxolane)、呋烷(oxane)、1,3-二呋烷、1,4-二呋烷、7-呋-雙環[2.2.1]庚烷、噻吩、吡咯啉、哌啉、咪啉等，其他例如：四氫化萘、滿等。又，例如此等的氫原子一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者。又，也可將從此等烴脫離 2 個氫原子獲得的基作為上述二價烴基。具體而言，以通式(1)的陰離子部位表示之構造，例如下列者，但不限於此等。





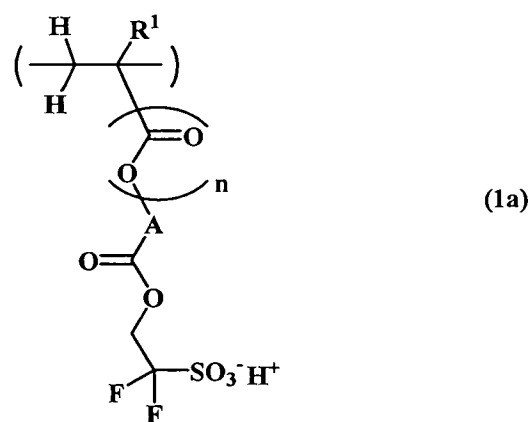
又，本發明之以上述通式(1)表示之具有聚合性陰離子之銻鹽係為例示，也可與本發明以同樣手法合成具有聚合性陰離子之鎂鹽、銨鹽等，也可應用於後述高分子化合物或光阻劑材料、圖案形成方法等。

更具體的鎂陽離子，例如：二苯基鎂、雙(4-甲基苯基)鎂、雙(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)鎂、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)鎂、(4-(1,1-二甲基乙氧基)苯基)苯基鎂等，銨鹽例如三甲基銨、

三乙基銨、三丁基銨、N,N-二甲基苯銨鎘等 3 級銨鹽，或四甲基銨、四乙基銨、四丁基銨等 4 級銨鹽等。

具有上述聚合性陰離子之銨鹽及具有此作為重複單位之高分子化合物，具有光酸發生效果或熱酸發生效果，具有聚合性陰離子之銨鹽及具有此作為重複單位之高分子化合物，可作為熱酸發生劑。

本發明之對於紫外線、遠紫外線、電子束、EUV、X 射線、準分子雷射、 γ 線、或同步加速器放射線的高能量線或熱感應且發生磺酸的高分子化合物，係發生以下列通式(1a)表示之重複單位者。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基。n 表示 0 或 1。)

具體而言， R^1 、A、n 與上述同。通常，將發生酸納入聚合物單位時(以下記載為聚合物結合 PAG)，由於酸擴散受抑制，故可改善曝光餘裕度、遮罩錯誤因子(mask error factor)這些參數，但是，線寬粗糙度劣化。但是，使用將本發明之銨鹽導入聚合物所獲得的光阻劑材料時，藉由隔著上述通式(1a)中之 A 的連結單位，可對於聚合物結合 PAG 提供適度的機動性，也可改善線寬粗糙度。又，本發明之酸發生劑由於在磺酸的 α 位具有氟原子，故當以高能量線照射產生酸時可產生非常強的磺酸，故能有效率地將化學放大型光阻劑材料中的酸不安定基切斷，作為用於製造感放射線光阻劑材料的基本樹脂的單體非常有用。

以下記載本發明之以上述通式(1)表示之具有聚合性陰離子的

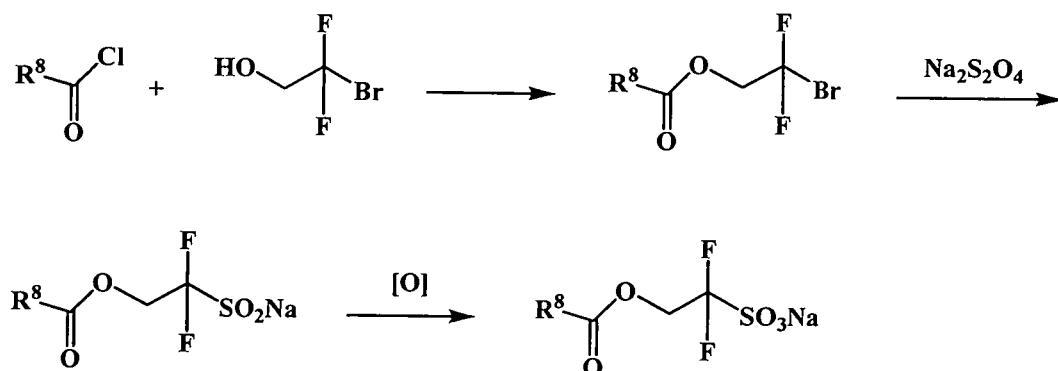
銻鹽之合成方法。

將具有(甲基)丙烯醯基或乙烯基等聚合性官能基之羧酸化合物 $[\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - (\text{COO})_n - \text{A} - \text{COOH}]$ 為醯氯(acid chloride)，使其與以後述方式合成之 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻於鹼性條件下反應，藉此可得到具有聚合性陰離子之上述通式(1)的銻鹽。反應溶劑，使用二氯甲烷、四氫呋喃、乙腈等，鹼宜使用三乙胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶等。反應視需要在於冷卻或加熱等進行較佳。

關於前述之合成處方的說明僅是舉一例，本發明之內容不限於此。

在此，簡單記載 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻之合成。

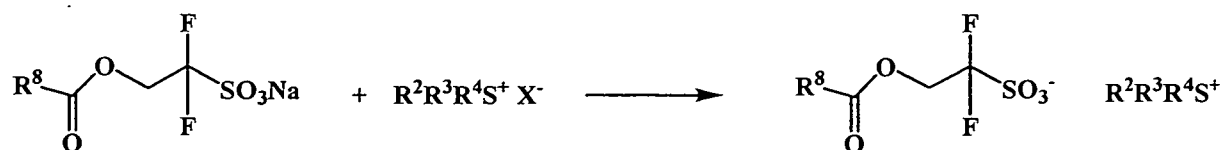
於 2-溴化-2,2-二氟乙醇與羧酸氯之反應得到 2-溴化-2,2-二氟乙基烷羧酸酯、或 2-溴化-2,2-二氟乙基芳族烴羧酸酯，其次，以二硫亞磺酸鈉(sodium dithionite)等硫化化合物將溴化基變成亞磺酸鈉，接著以過氧化氫等氧化劑將亞磺酸轉換為磺酸。



(上述式中， R^8 表示可含雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。)

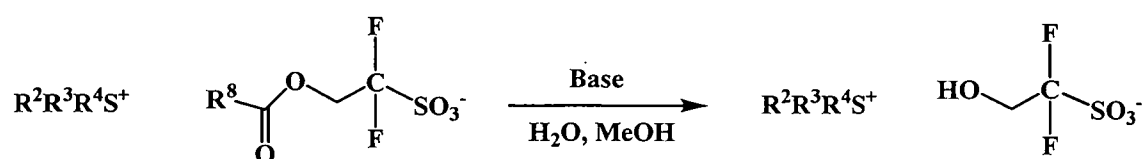
從酯化、鹵化烷進行亞磺酸鈉化、磺酸化雖為公知，但是後者二個處方詳載於日本特開 2004-2252 號公報等。

可從得到的磺酸鈉與銻鹽化合物之離子交換反應獲得目的之銻鹽。離子交換反應詳載於日本特開 2007-145797 號公報等。



(上述式中， R^8 、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 與上述同義。 X^- 為平衡陰離子，例如： I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等鹵素離子、硫酸陰離子、甲基硫酸陰離子等硫酸或烷基硫酸陰離子、乙酸根、苯甲酸根等羧酸陰離子、甲磺酸根、丙磺酸根等烷磺酸根、苯磺酸根、對甲苯磺酸根等芳族烴磺酸根、氫氧根等，但不限於此等。)

又，藉由將如上述方式導入之以 $\text{R}^8\text{CO}-$ 表示之醯基進行酯水解或加溶劑分解，可合成 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻。概略步驟如下。



(上述式中， $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 、 R^8 與上述同義。Me 表示甲基。)

藉由此處方，即使 R^8 為不安定的取代基，也可藉由將 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸酯酯化而導入 R^8 。

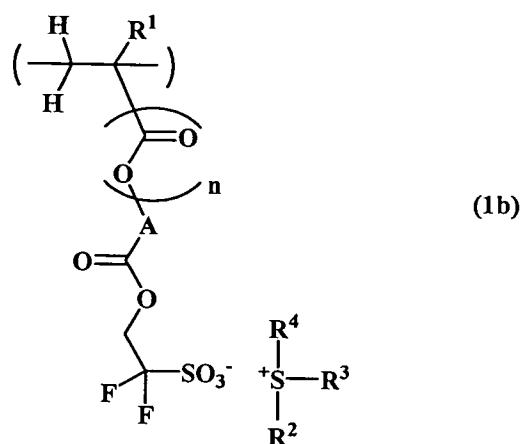
以同樣手法，也可合成三苯基銻以外的銻鹽、鏷鹽。

原料之銻鹽或鏷鹽，可參考 The Chemistry of sulfonium group Part 1 John—Wiley & Sons (1981)、Advanced Photochemistry, vol.17 John—Wiley & Sons (1992)、J. Org. Chem., 1988. 53. 5571—5573 或日本特開平 8—311018 號公報、日本特開平 9—15848 號公報、日本特開 2001—122850 號公報、日本特開平 7—25846 號公報、日本特開 2001—181221 號公報、日本特開 2002—193887 號公報、日本特開 2002—193925 號公報等合成。又，就可聚合之取代基而言，具有丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基之鎊陽離子，可以利用日本特開平 4—230645 號公報、日本特開 2005—84365 號公報等記載的方法，使現存的羥基苯基二苯基銻鹵化物於鹼性條件下與丙

烯醯氯或甲基丙烯醯氯反應而合成。

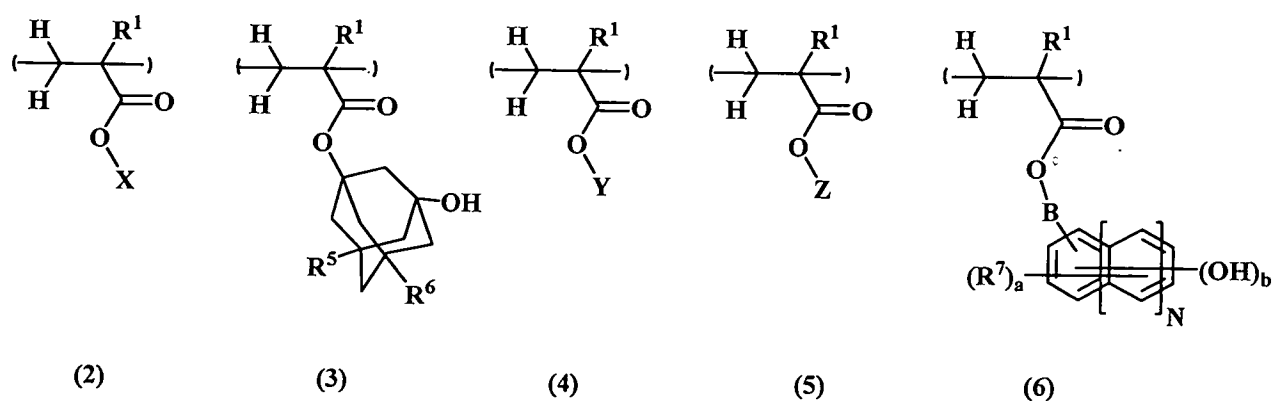
本發明之高分子化合物，含有由以通式(1)表示之具有聚合性陰離子之銻鹽得到的重複單位。

由以通式(1)表示之具有聚合性陰離子之銻鹽得到的重複單位，具體而言，例如下列通式(1b)。



(式中，R¹~R⁴、A、n與上述同。)

又，本發明之高分子化合物中，除了以上述通式(1b)表示之重複單位，尚可含有以下列通式(2)~(6)表示之重複單位中任1種以上。

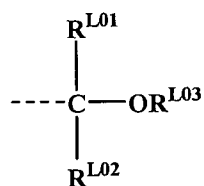


(式中，R¹與上述同。R⁵及R⁶各自獨立地表示氫原子或羥基。X表示酸不安定基。Y表示具有內酯構造的取代基。Z表示氫原子、碳數1~15之氟烷基、或碳數1~15之含氟醇取代基。N表示0~2之整數。R⁷表示氫原子、或碳數1~10之烷基。B表示單鍵

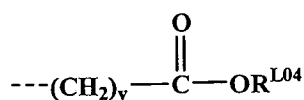
或可經氧原子取代之碳數 1~10 之二價烴基。a 為 0~3 之整數、b 表示 1~3 之整數。)

含有以上述通式(2)表示之重複單位之聚合物，以酸作用而分解並發生羧酸，提供鹼可溶性的聚合物。X 表示酸不安定基。

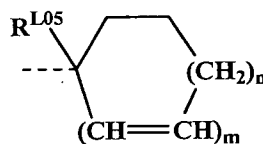
酸不安定基 X 可使用各種種類，具體而言例如以下列通式(L1)~(L4)及(L2-2)表示之基、碳數 4~20、較佳為 4~15 之三級烷基，各烷基例如各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧烷基等。



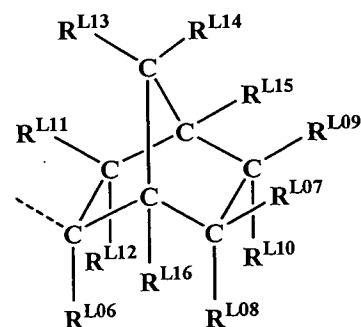
(L1)



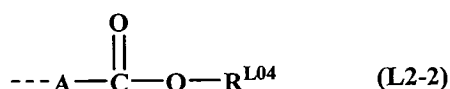
(L2)



(L3)

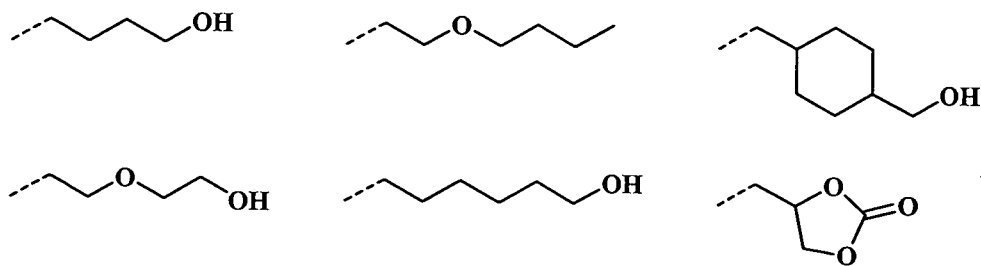


(L4)



(在此，虛線表示鍵結手(以下同)。)

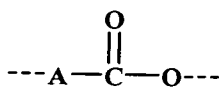
式(L1)中， R^{L01} 、 R^{L02} 表示氫原子，或碳數 1~18 較佳為 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莖基、三環癸基、四環十二烷基、金剛基等。 R^{L03} 表示碳數 1~18、較佳為 1~10 之也可具有氧原子等雜原子的一價烴基，例如直鏈狀、分支狀或環狀烷基、此等的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基者等，具體而言例如以下取代烷基等。



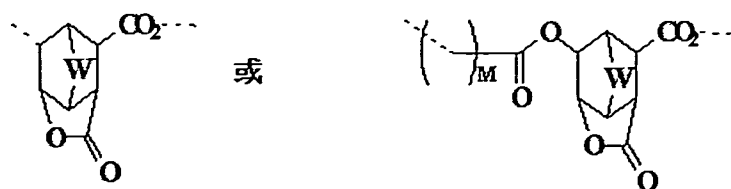
R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可彼此鍵結並與此等所鍵結的碳原子或氧原子一起形成環，形成環時，涉及環形成的 R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} ，各表示碳數 1~18 較佳為 1~10 之直鏈狀或分支狀伸烷基。

式(L2)中， R^{L04} 表示碳數 4~20、較佳為 4~15 之三級烷基，各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧烷基或以上述通式(L1)表示之基，三級烷基具體而言，例：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙-2-基、2-環己基丙-2-基、2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)丙-2-基、2-(金剛-1-基)丙-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛基、2-乙基-2-金剛基等，三烷基矽基具體而言，例如：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等，側氧烷基，具體而言，例如：3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基呋喃-4-基、5-甲基-2-側氧基呋喃-5-基等。 y 為 0~6 之整數。

式(L2-2)中，



為下列基， R^{L04} 與上述同義。



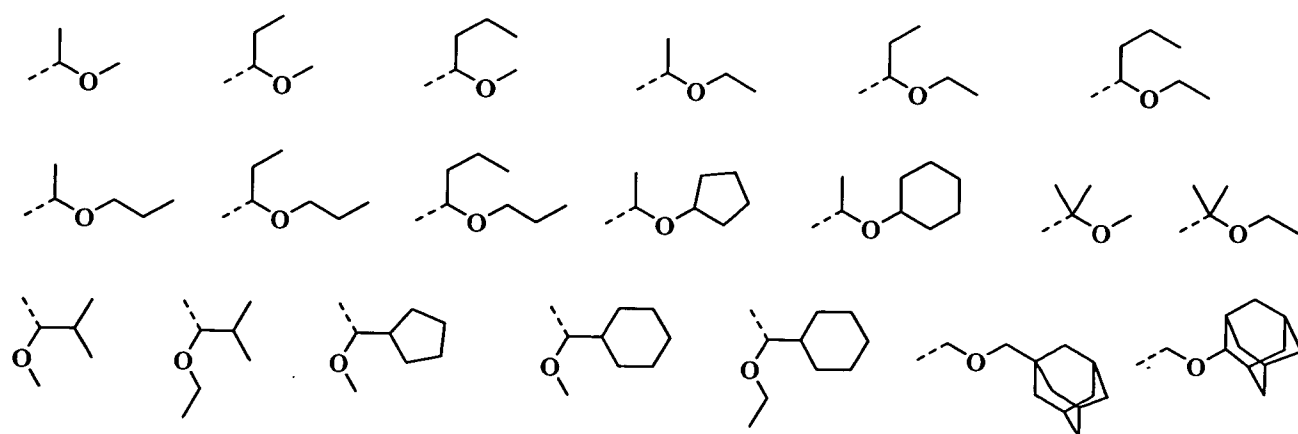
(式中，虛線表示鍵結手。W 表示氧原子或 CH_2 ，M 為 1~3 之整數。)

式(L3)中， $\text{R}^{\text{L}05}$ 表示碳數 1~8 之亦可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或碳數 6~20 之亦可經取代之芳基；且亦可經取代之烷基具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，此等一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者等；亦可經取代之芳基，具體而言，例如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等，m 為 0 或 1、n 為 0、1、2、3 其中之一，為滿足 $2m+n=2$ 或 3 之數。

式(L4)中， $\text{R}^{\text{L}06}$ 表示碳數 1~8 之亦可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或碳數 6~20 之亦可經取代之芳基，具體而言，例如與 $\text{R}^{\text{L}05}$ 同樣者等。 $\text{R}^{\text{L}07} \sim \text{R}^{\text{L}16}$ 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~15 之一價烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、此等的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者等。將 $\text{R}^{\text{L}07} \sim \text{R}^{\text{L}16}$ 此等的 2 個彼此鍵結並與此等所鍵結的碳原子一起形成環亦可(例如， $\text{R}^{\text{L}07}$ 與 $\text{R}^{\text{L}08}$ 、 $\text{R}^{\text{L}07}$ 與 $\text{R}^{\text{L}09}$ 、 $\text{R}^{\text{L}08}$ 與 $\text{R}^{\text{L}10}$ 、 $\text{R}^{\text{L}09}$ 與 $\text{R}^{\text{L}10}$ 、 $\text{R}^{\text{L}11}$ 與 $\text{R}^{\text{L}12}$ 、 $\text{R}^{\text{L}13}$ 與 $\text{R}^{\text{L}14}$ 等)，於此情形，涉及此鍵結者表示碳數 1~15 的二價烴基，具體而言，例如從於上述一價烴基例示者除去 1 個氫原子後者等。又，也可 $\text{R}^{\text{L}07} \sim \text{R}^{\text{L}16}$ 為鍵結於鄰接的碳不經過任何其他元素而彼此直接鍵結，並形成雙鍵(例如， $\text{R}^{\text{L}07}$ 與 $\text{R}^{\text{L}09}$ 、 $\text{R}^{\text{L}09}$ 與 $\text{R}^{\text{L}15}$ 、

R^{L13} 與 R^{L15} 等)。

以上述式(L1)表示之酸不安定基當中，直鏈狀或分支狀者具體而言，例如下列基。



以上述式(L1)表示之酸不安定基之中，環狀者具體而言，例如：四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

上述式(L2)之酸不安定基，具體而言，例如：第三丁氧羰基、第三丁氧羰基甲基、第三戊氧羰基、第三戊氧羰基甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰基甲基、1-乙基環戊氧羰基、1-乙基環戊氧羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧羰基甲基、1-乙氧基乙氧羰基甲基、2-四氫吡喃氧羰基甲基、2-四氫呋喃基氧羰基甲基等。

上述式(L2-2)之酸不安定基，具體而言，例如：

9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(第三戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(2-(金剛-1-基)丙-2-基氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(1-乙基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(1-丁基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-

2-基、

9-(1-乙基環己氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-

2-基、

9-(1-丁基環己氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-

2-基、

9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環
[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環
[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

9-(4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基氧羰基)-5-側氧基
-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、

2-(9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-
-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(第三戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-
-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(2-(金剛-1-基)丙-2-基氧羰基)-5-側氧基-4-喹
三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-乙基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]
壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-丁基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]
壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-乙基環己氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]
壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-丁基環己氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環[4.2.1.0^{3,7}]
壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環
[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

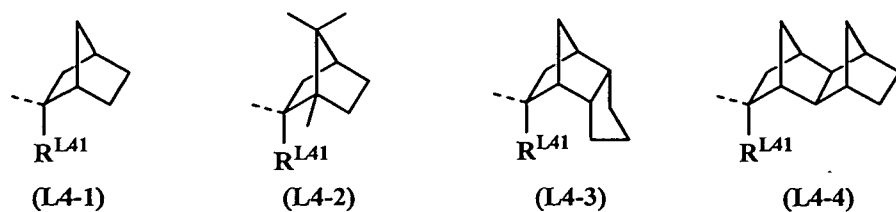
2-(9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-喹三環
[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、

2-(9-(4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基氧羰基)-5-側

氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-2-側氧基乙基、
 4-(9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(第三戊氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(2-(金剛-1-基)丙-2-基氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(1-乙基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(1-丁基環戊氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(1-乙基環己氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(1-丁基環己氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基、
 4-(9-(4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基氧羰基)-5-側氧基-4-呔三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基氧)-4-側氧基丁基等。

上述式(L3)之酸不安定基，具體而言，例如：1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

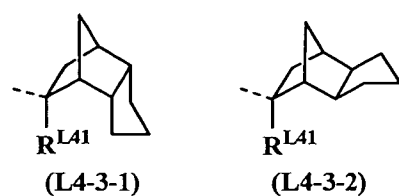
上述式(L4)之酸不安定基，以下式(L4-1)~(L4-4)表示之基尤佳。



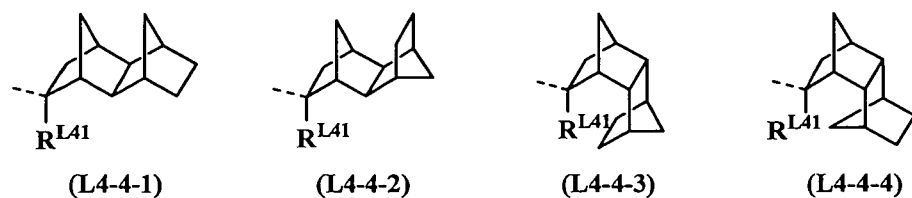
前述通式(L4-1)~(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。 R^{L41} 各自獨立地表示碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等。

前述通式(L4-1)~(L4-4)，可存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，前述通式(L4-1)~(L4-4)代表所有此等的立體異構物。此等立體異構物可單獨使用，也可以混合物的形式使用。

例如，前述通式(L4-3)代表表示選自下列通式(L4-3-1)、(L4-3-2)表示之基的1種或2種的混合物。



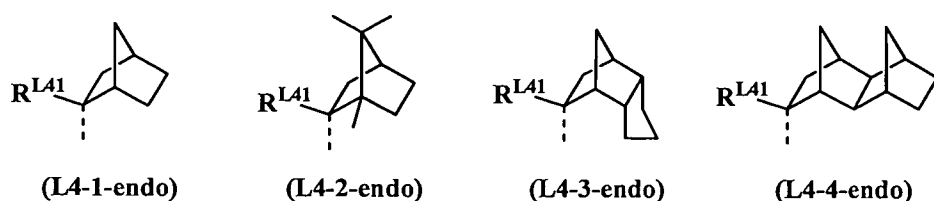
又，上述通式(L4-4)代表表示以選自下列通式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基中的1種或2種以上的混合物。



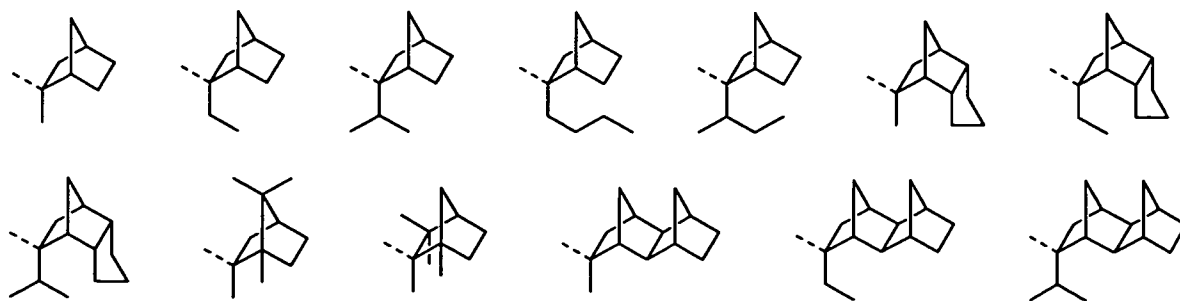
上述通式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)代表表示此等的鏡像異構物及鏡像異構物混

合物。

又，藉由使(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)的鍵結方向，各相對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，於酸觸媒脫離反應可達成高反應性(參照日本特開 2000-336121 號公報)。於以具有此等雙環[2.2.1]庚烷骨架之 3 級 exo-烷基作為取代基之單體之製造，有時會含有以下列通式(L4-1~內向(endo))~(L4-4-endo)表示之經 endo-烷基取代的單體，但為了實現良好的反應性，exo 比率為 50 莫耳%以上較佳，exo 比率為 80 莫耳%以上更佳。

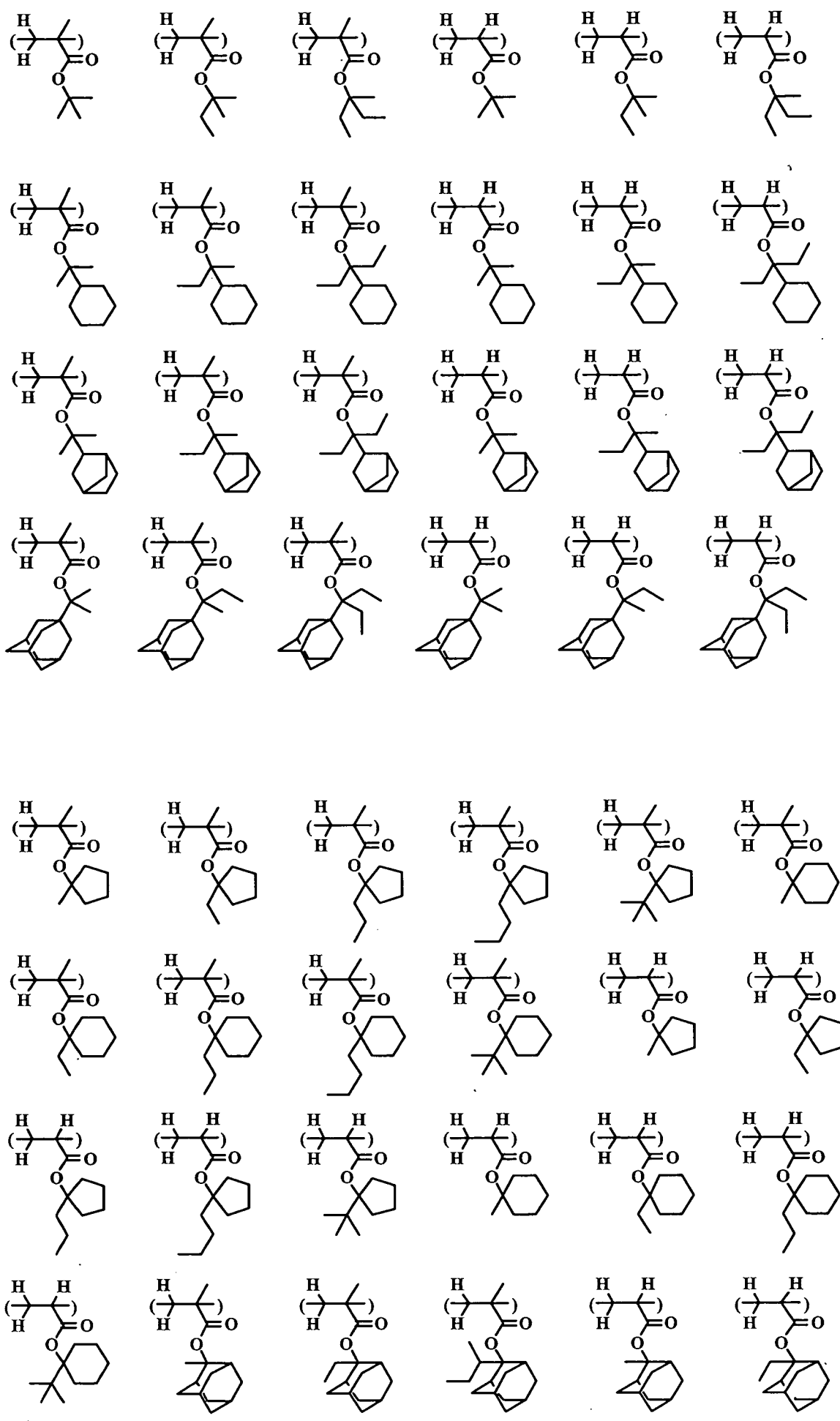


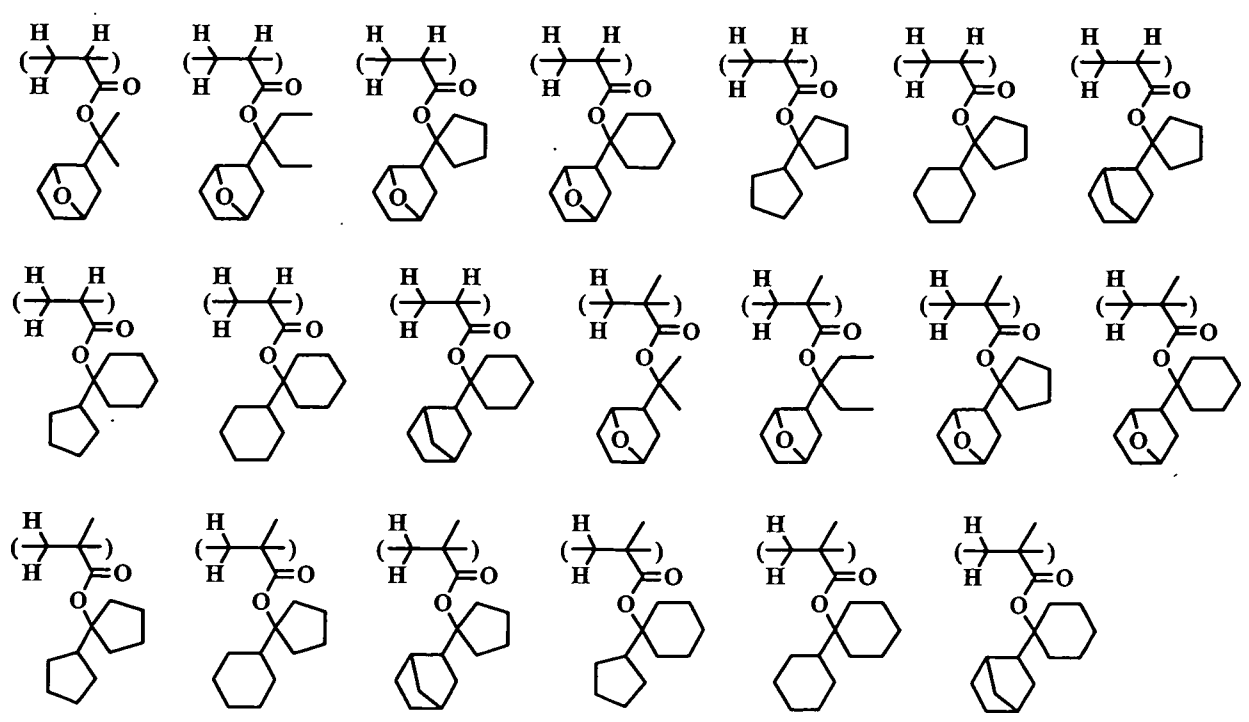
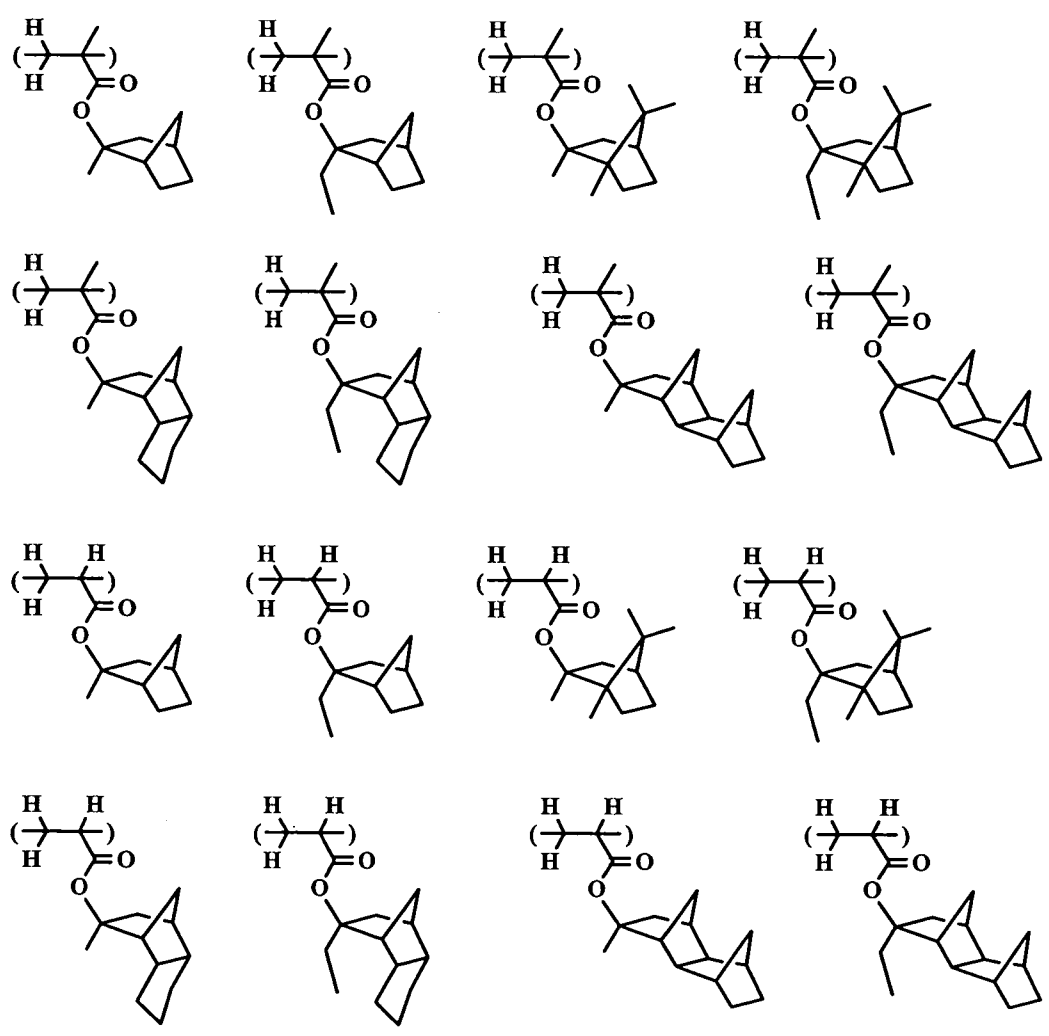
上述式(L4)之酸不安定基，具體而言例如下列的基。

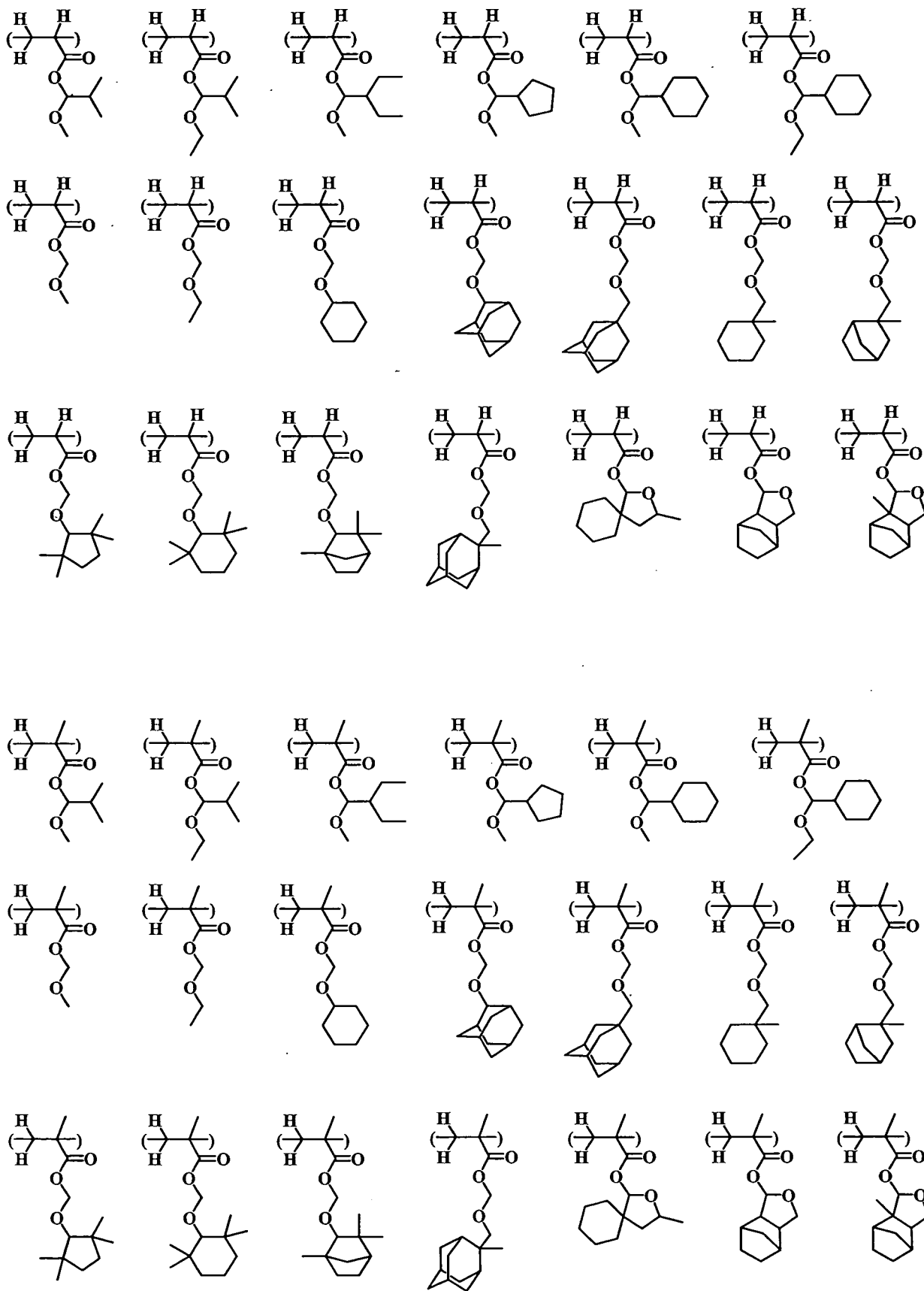


又，碳數 4~20 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧烷基，具體而言例如與於 R^{L04} 列舉者為同樣者等。

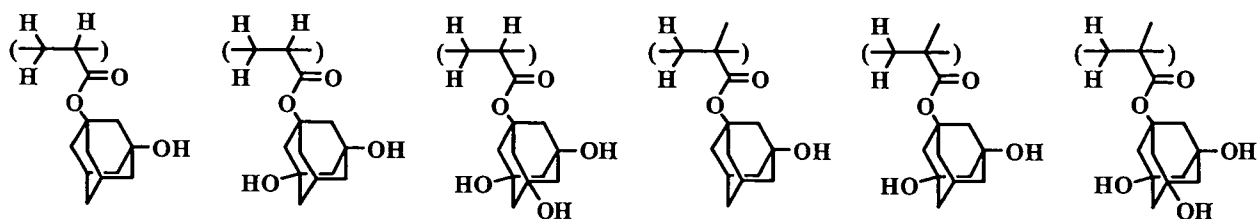
以前述通式(2)表示之重複單位，具體而言，例如下列者，但不限於此等。僅顯示(甲基)丙烯酸酯，但是也可使用隔著以上述式(L-2)或(L-2-2)表示之二價連結基者。



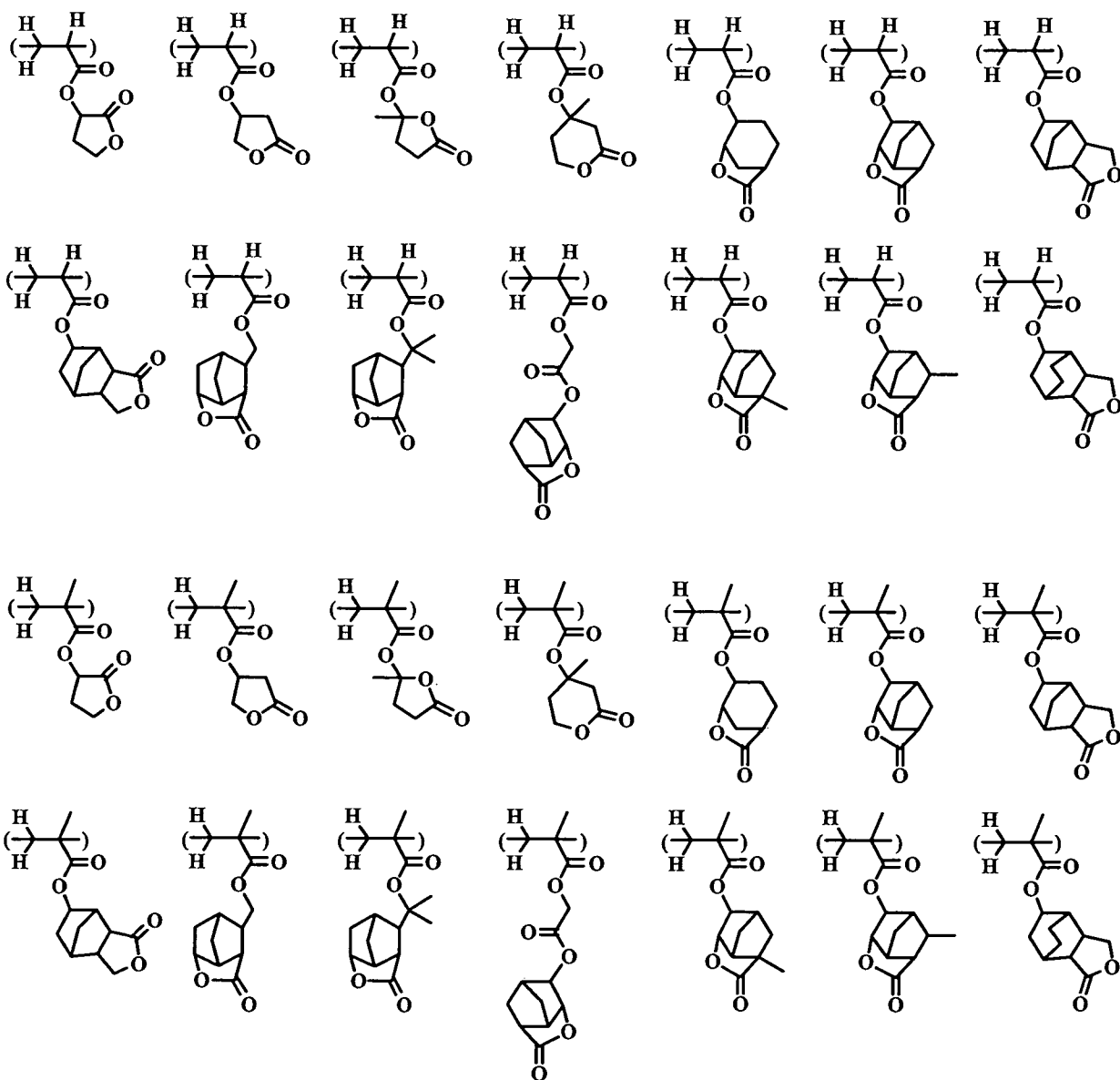


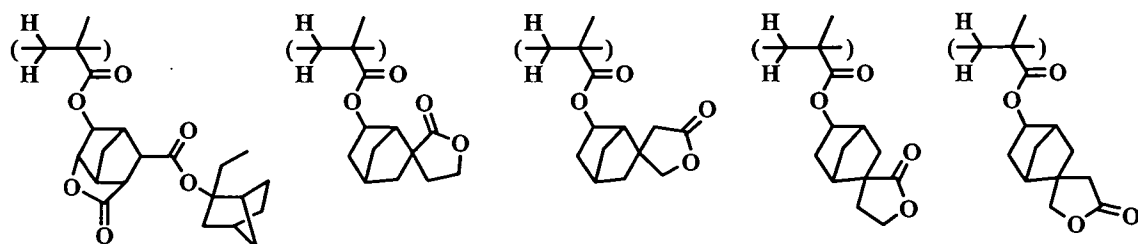
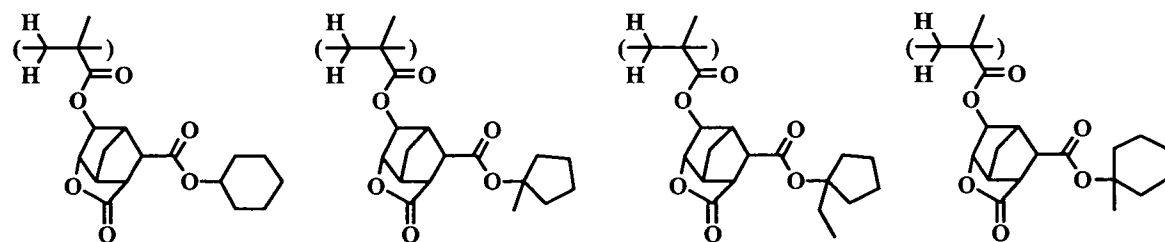
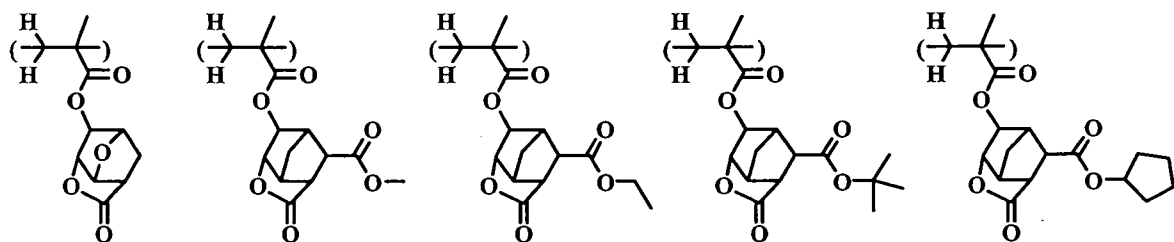
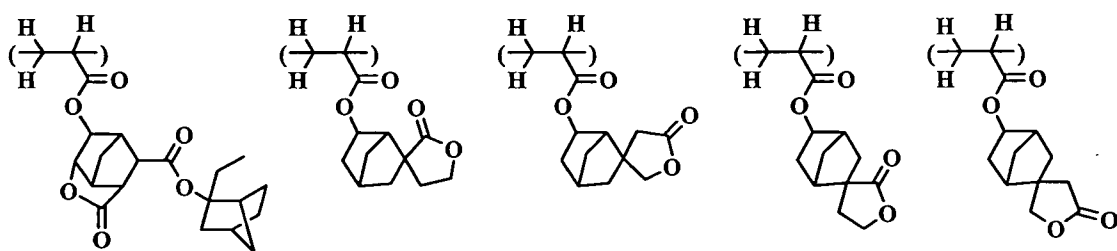
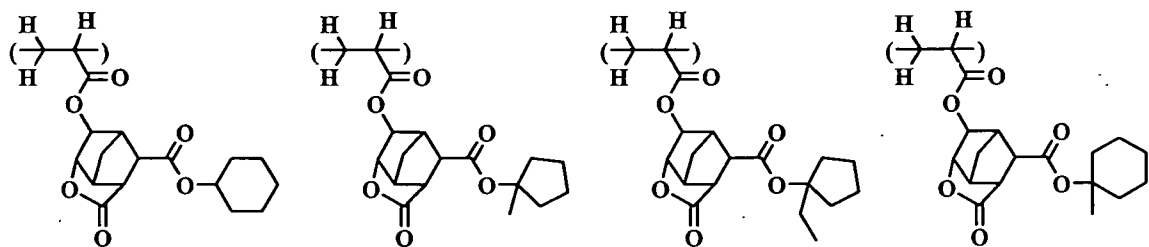
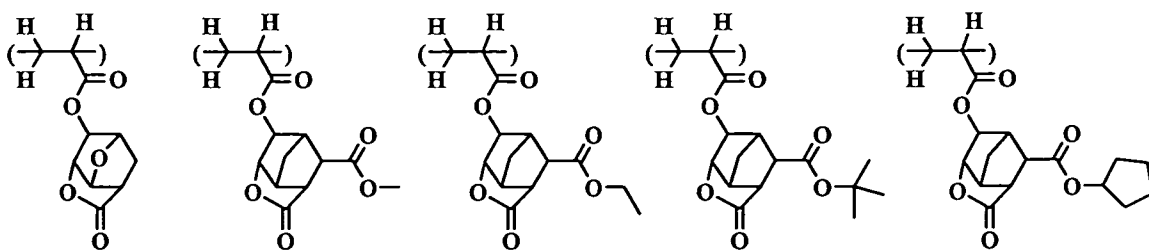


以前述通式(3)表示之重複單位，具體而言，為以下者。

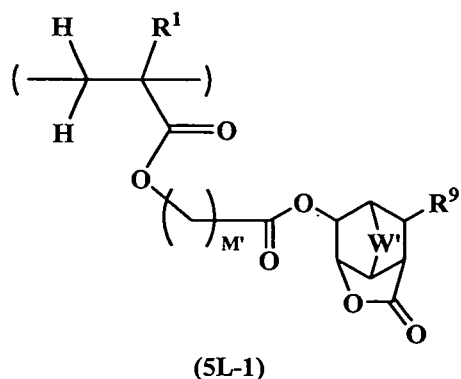


以前述通式(4)表示之重複單位，具體而言，為以下者。又，也存在具有酸不安定基的重複單位。具體而言，與就上述酸不安定基說明的式(L2-2)重複，但也可作為內酯單位，也可作為具有酸不安定基之單位使用。



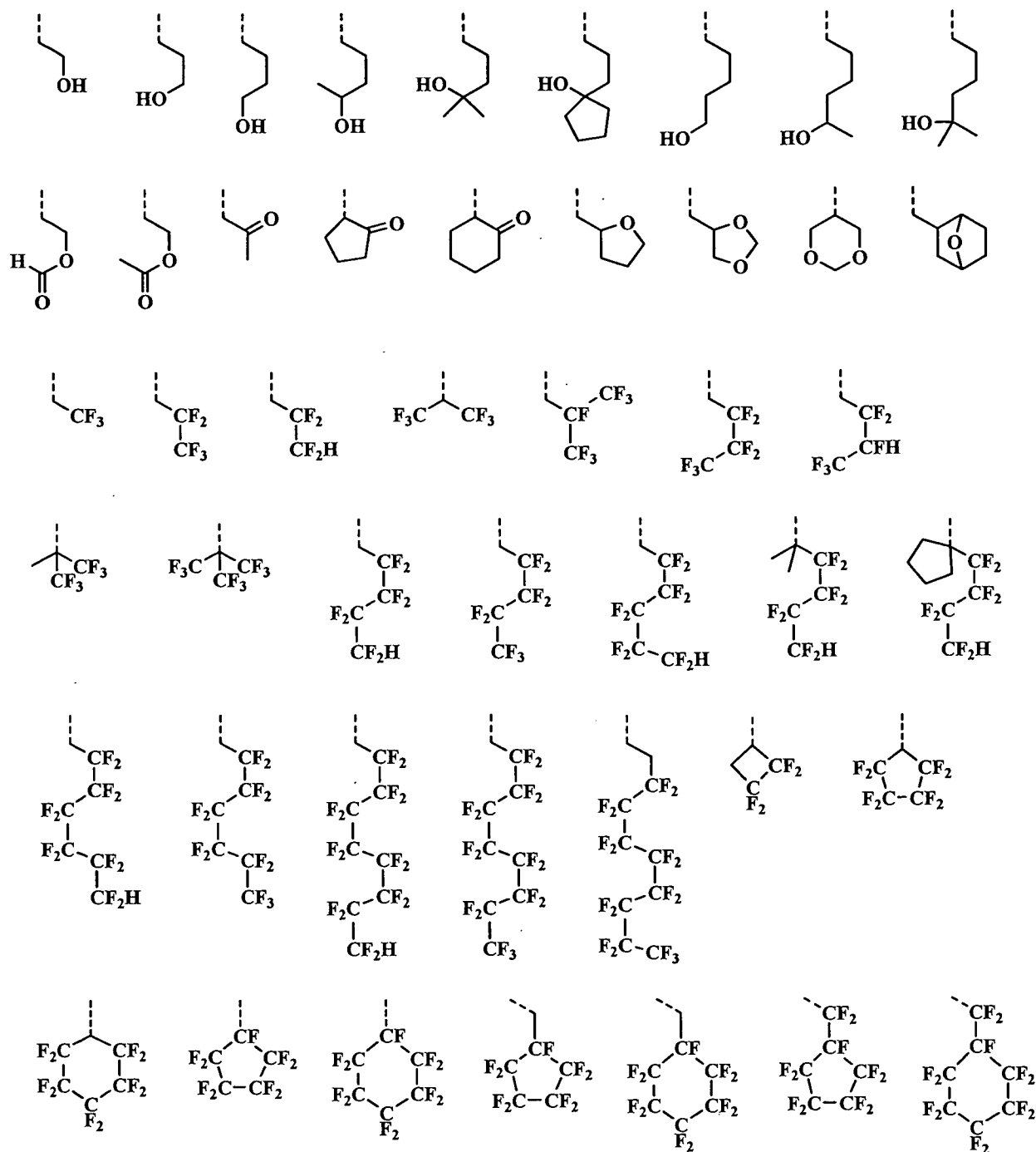


又，以下列通式(5L-1)表示者也為較佳可使用者。



在此，上述通式(5L-1)中之 R^1 ，表示氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。更佳為甲基。 R^9 表示氫原子或 CO_2R^{10} 。 R^{10} 表示氫原子、可具有鹵素原子或氧原子之碳數1~15之直鏈狀、分支狀或環狀一價烴基。 W' ，表示 CH_2 、O或S。 M' 為1~3之整數。

R^{10} ，具體而言，例如：氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環己基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、2-乙基己基、正辛基、2-甲基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-甲基金剛-2-基、2-乙基金剛-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、4-甲基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基、4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、及下列之基等。

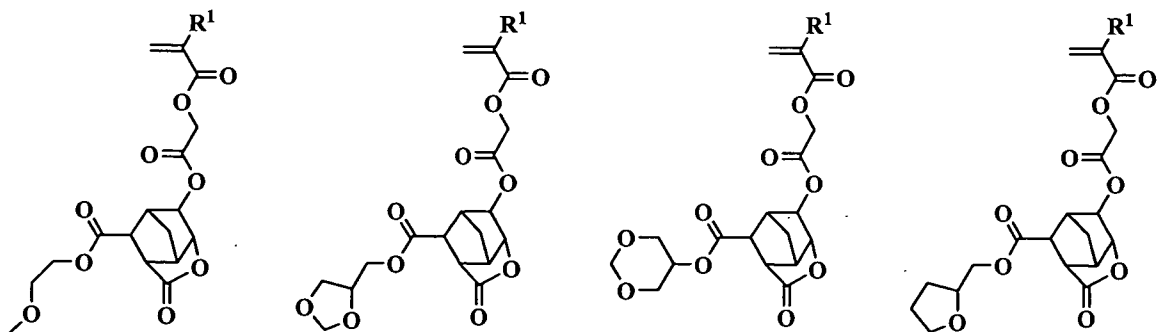
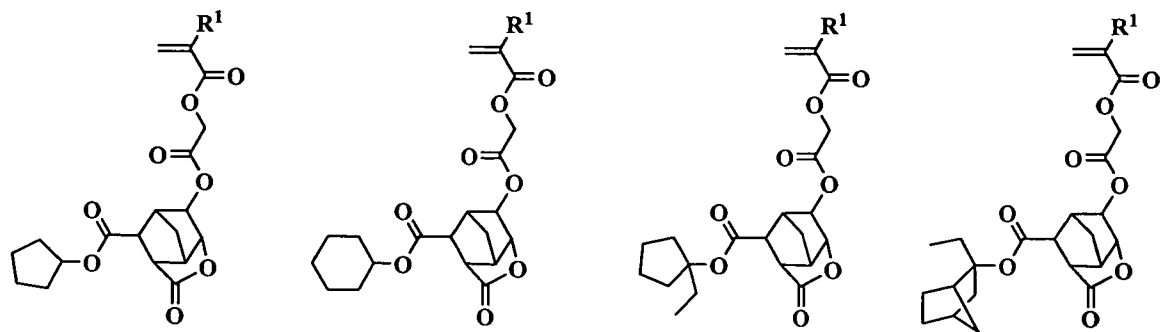
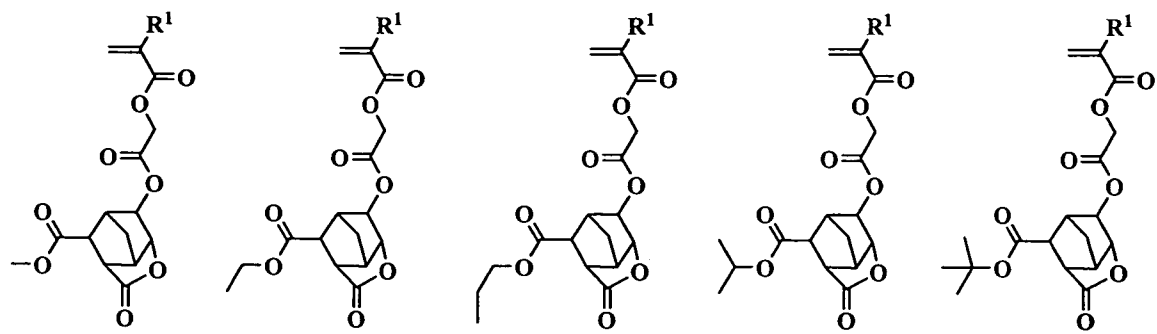


(在此，虛線表示鍵結手。)

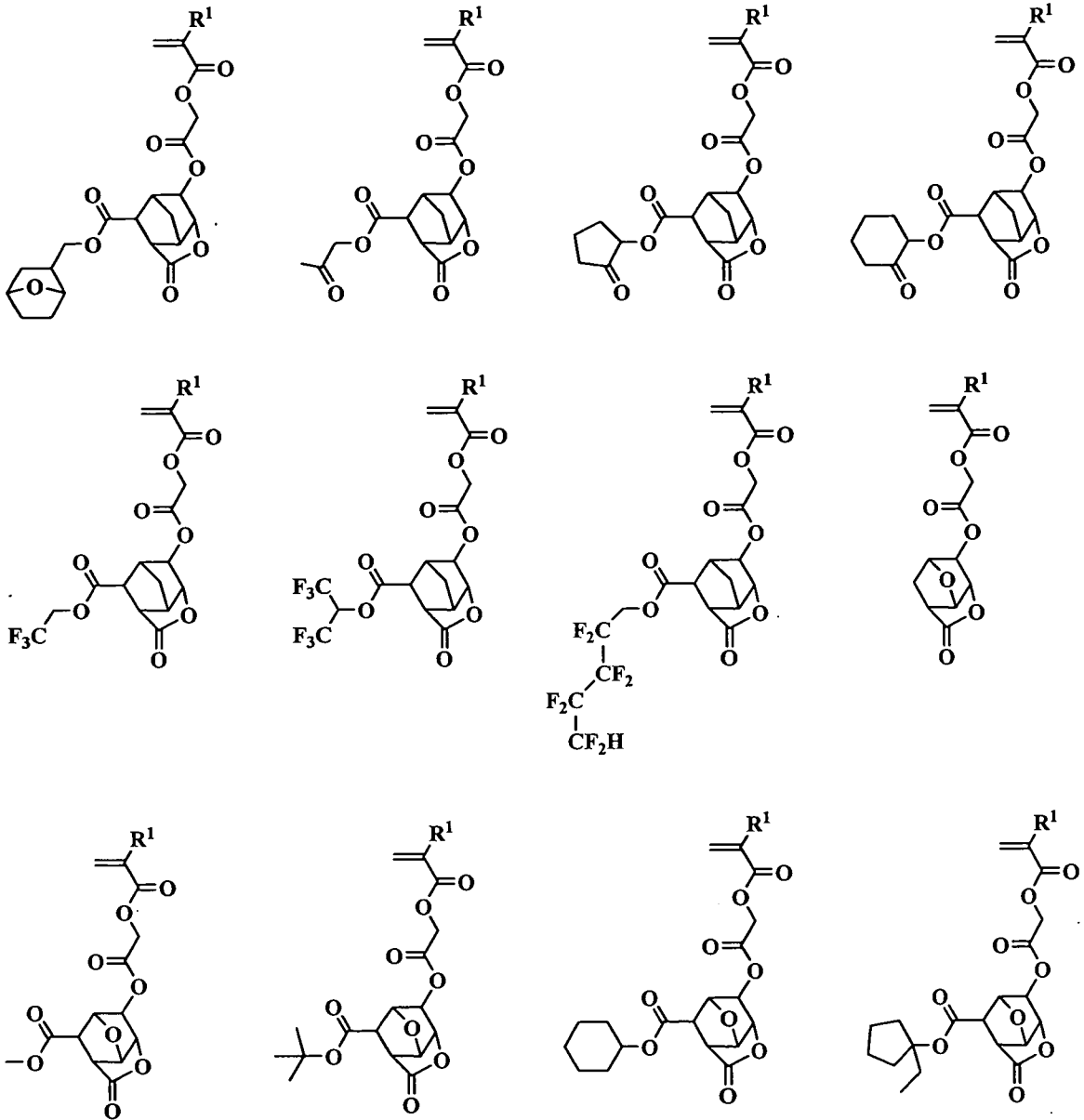
此等之中， R^{10} 較佳為例如：甲基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、2-甲基金剛-2-基、2-乙基金剛-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基等。W'較佳例如為 CH_2 。

構成以上述通式(5L-1)表示之重複單位的單體，具體而言，

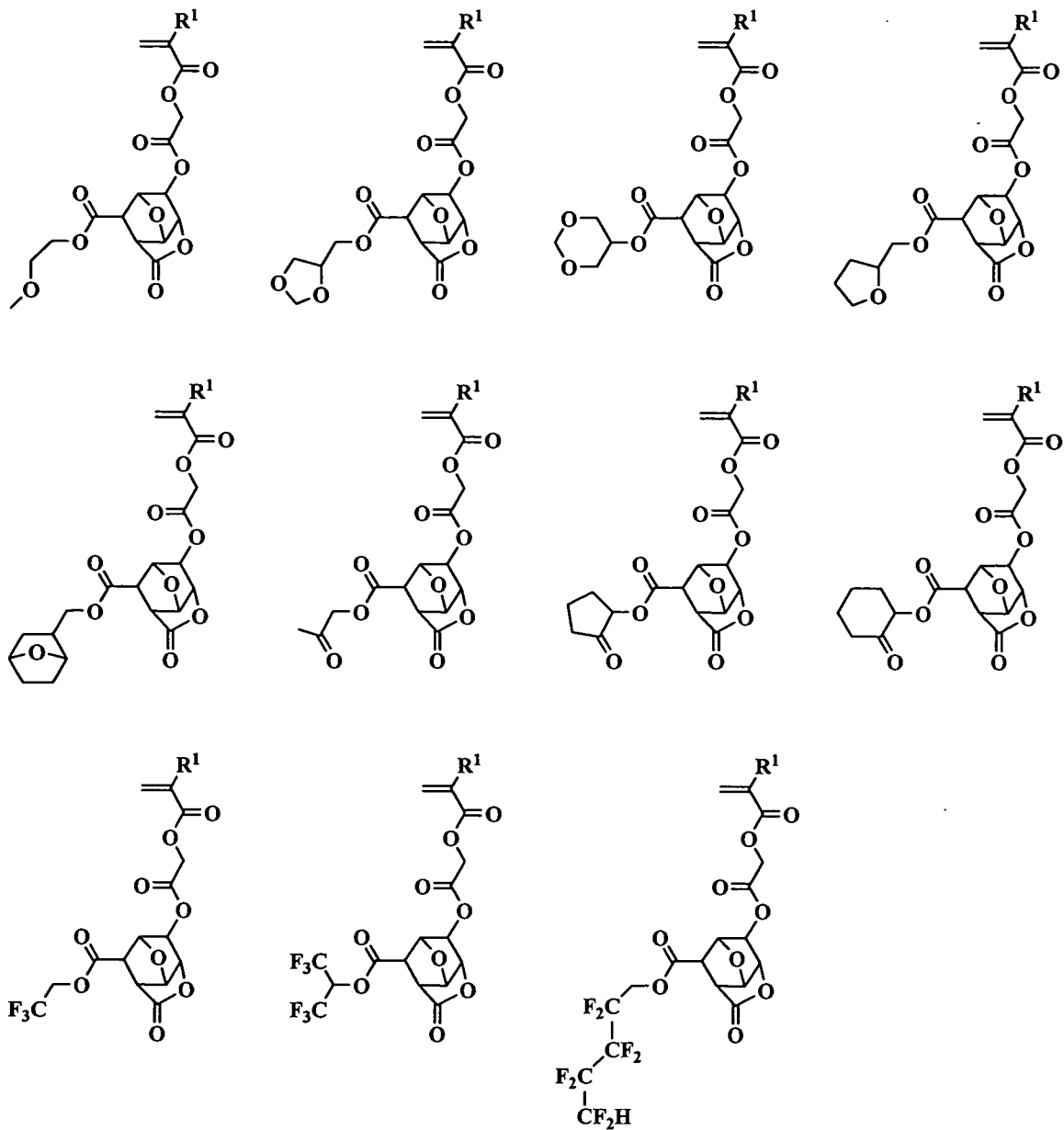
例如以下者。



(式中， R^1 與上述同。)



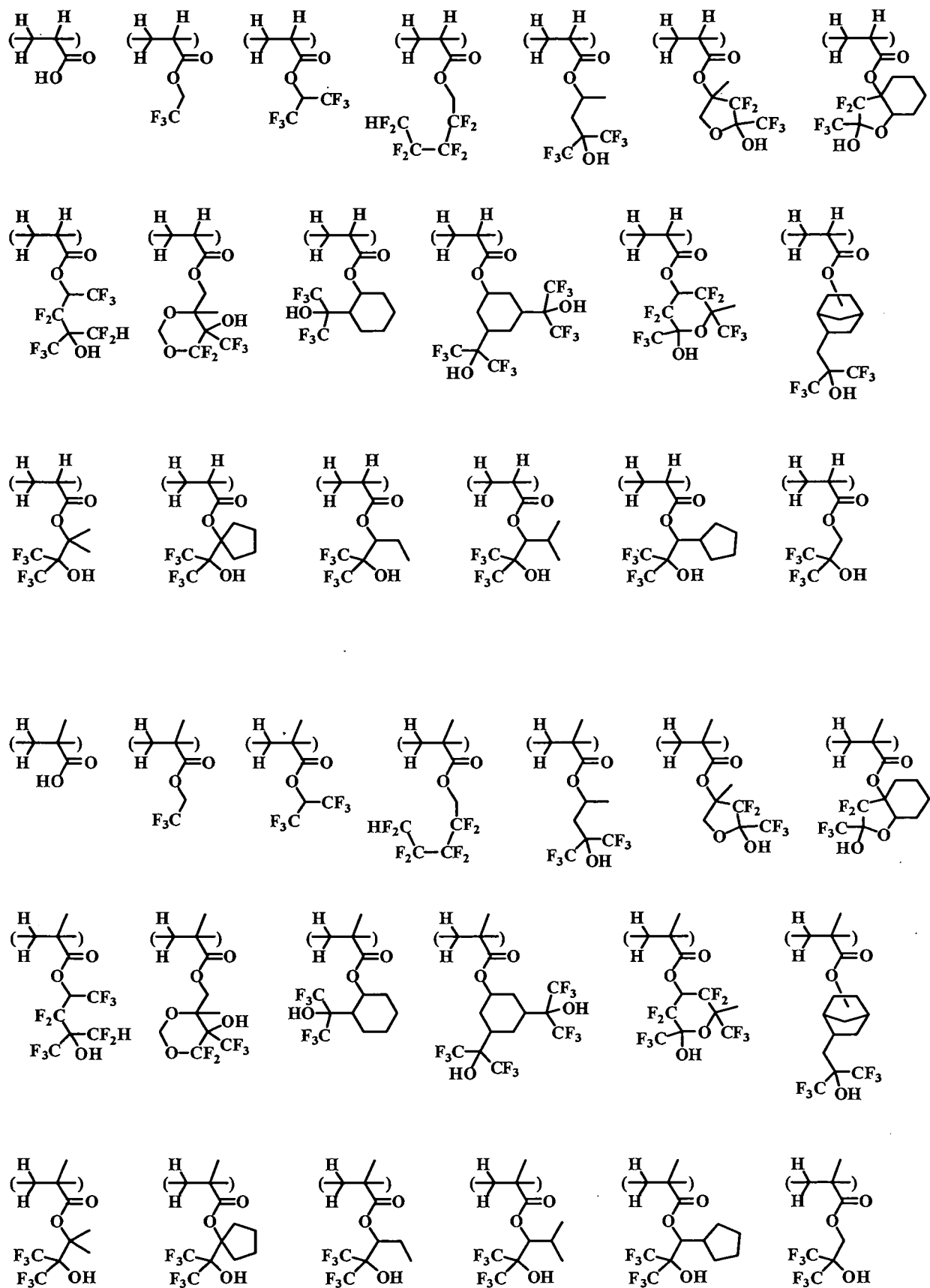
(式中， R^1 與上述同。)



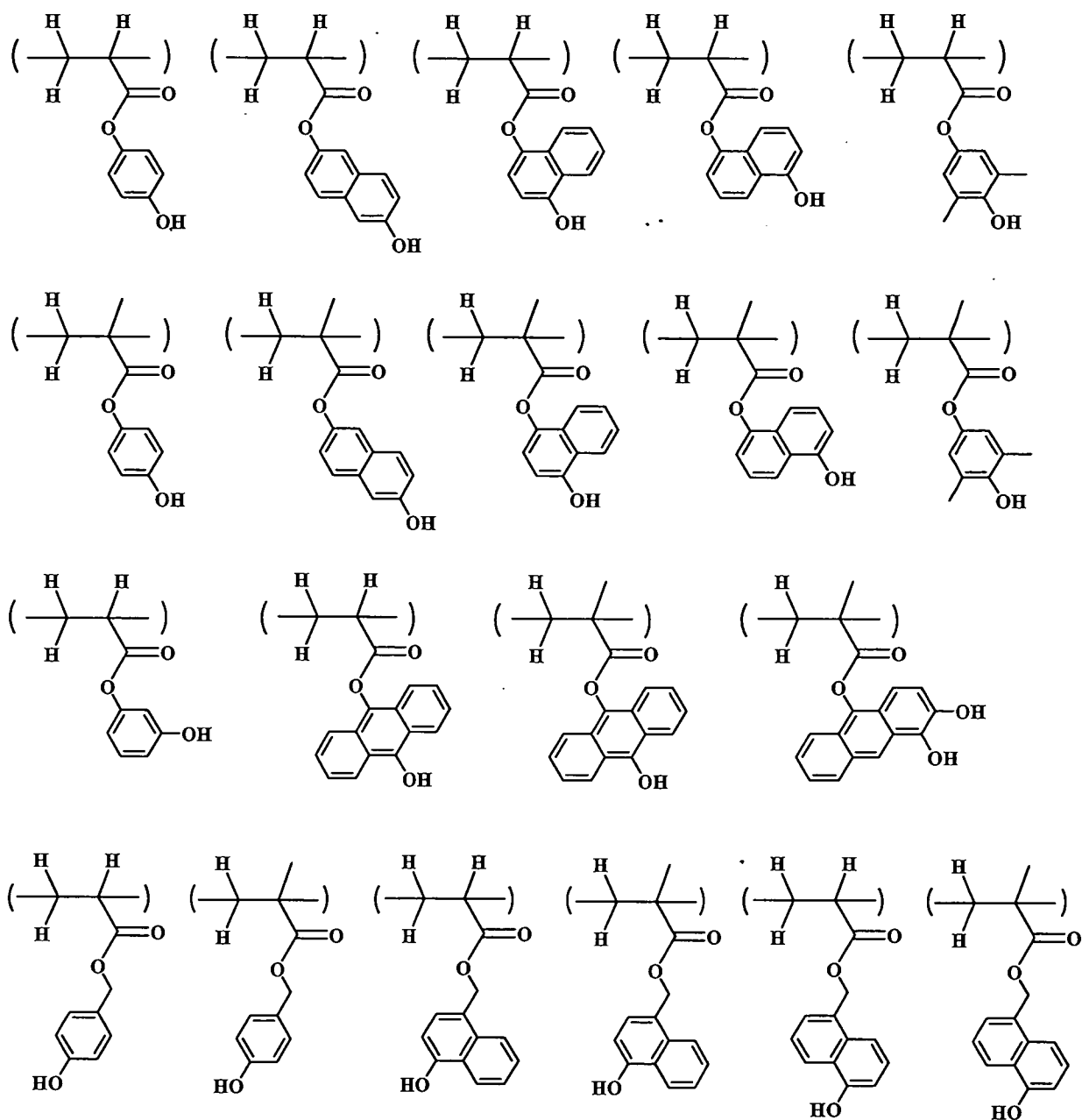
(式中， R^1 與上述同。)

又，關於為構成以上述通式(5L-1)表示之重複單位的單體類且 $M'=1$ 之化合物，於日本特開 2008-031298 號公報有詳細記載。又，關於 $M'=3$ 的化合物，可藉由將 $M'=1$ 的化合物中的原料的乙醯氯轉變為丁醯氯，而同樣地合成。

以前述通式(5)表示之重複單位，具體而言，例如以下者。



以前述通式(6)表示之重複單位，具體而言為以下者。

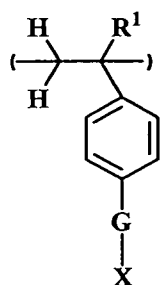


本發明之高分子化合物，可含有由上述以外之含碳—碳雙鍵的單體得到的重複單位，例如甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、衣康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、衣康酸等不飽和羧酸、降苾烯、降苾烯衍生物、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烯衍生物等環狀烯烴類、衣康酸酐等不飽和酸酐、其他單體得到的重複單位。

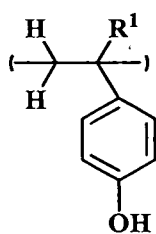
又，本發明之高分子化合物，也可應用於 ArF 曝光以外的微影，例如 KrF 微影、電子束微影、EUV 微影等。

即，本發明之高分子化合物中，除了以上述通式(1b)表示之重

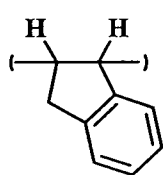
複單位，也可更含有以下列通式(7)~(11)表示之重複單位中任 1 種以上，也可更含有以上述通式(2)~(6)表示之重複單位中任 1 種以上。



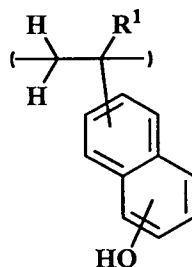
(7)



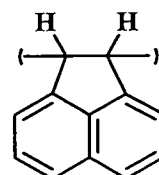
(8)



(9)



(10)

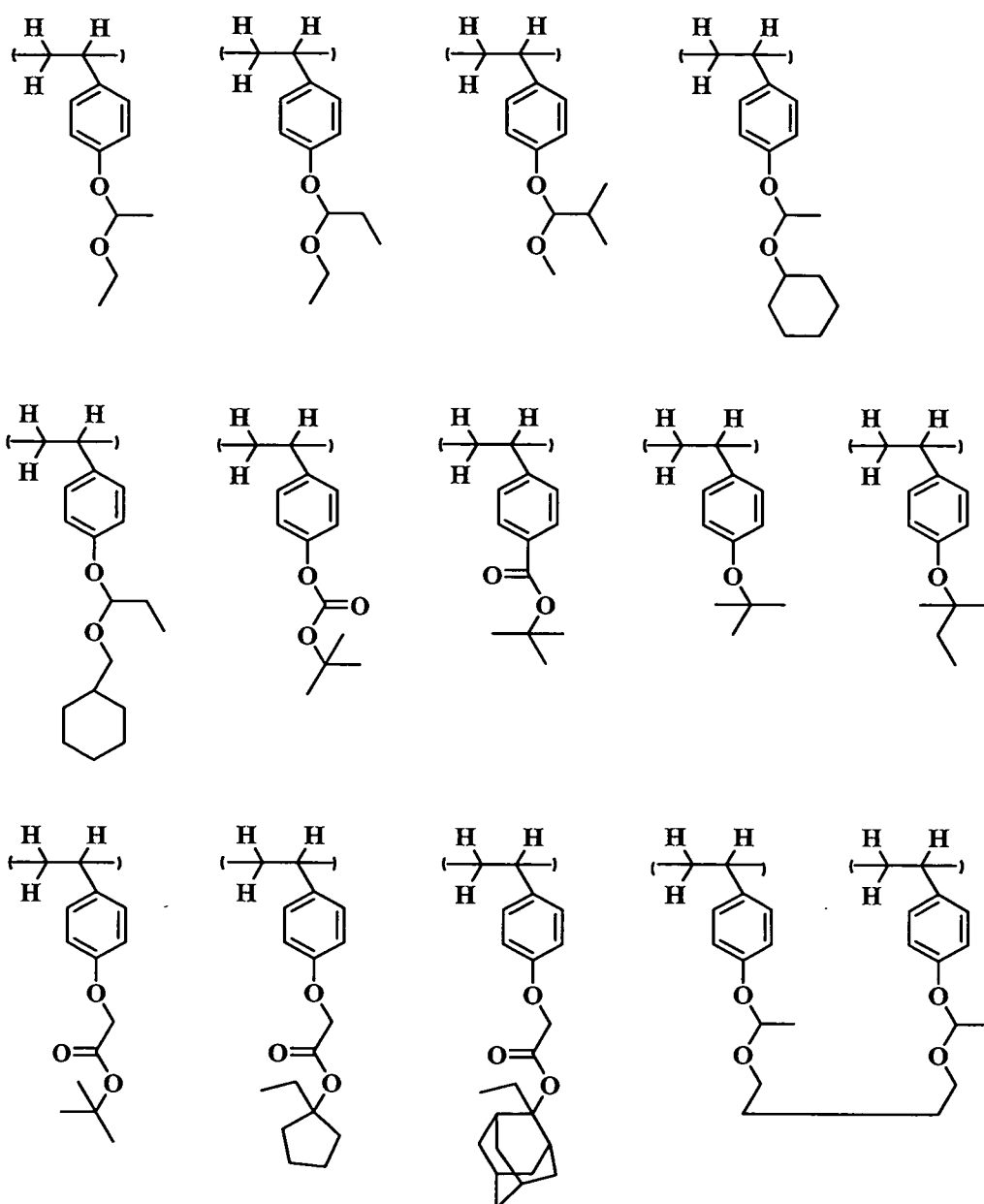


(11)

(式中， R^1 與上述同。X 表示酸不安定基。G 表示氧原子或羰氧基 ($-C(=O)O-$)。)

含有以上述通式(7)表示之重複單位之聚合物，於酸作用會分解而發生苯酚性羥基及/或羧酸，提供鹼可溶性聚合物。酸不安定基 X，可使用各種種類，具體而言，例如以上述通式(L1)~(L4)表示之基、碳數 4~20、較佳為 4~15 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧烷基等。

以前述通式(7)表示之重複單位，具體而言，例如下列者，但不限於此等。



以上述通式(10)表示之羥基乙烯基萘之取代位置為任意，例如 6-羥基-2-乙烯基萘、4-羥基-1-乙烯基萘等，其中，較佳為 6-羥基-2-乙烯基萘。

又，加上以上述通式(7)~(11)表示之重複單位中任 1 種，以上述通式(2)~(6)表示之重複單位之中，尤佳為使用含有以上述通式(2)表示之重複單位者。

含有本發明之具有聚合性陰離子之銻鹽作為重複單位且含有以上述通式(7)~(11)表示之重複單位中任 1 種以上之高分子化合物中，也可含有由含有上述以外之碳-碳雙鍵之單體得到的重複

單位，例如：由甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、衣康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、衣康酸等不飽和羧酸、降苾烯、降苾烯衍生物、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烯衍生物、降苾二烯類等環狀烯烴類、衣康酸酐等不飽和酸酐、苯乙烯、乙烯合萘、乙烯基萘、其他單體得到的重複單位。

又，本發明之高分子化合物之重量平均分子量，為 1,000~500,000，較佳為 3,000~100,000。若脫離此範圍，有時蝕刻耐性會極端降低、或曝光前後之溶解速度差無法確保而解像性降低。分子量之測定方法，例如以聚苯乙烯換算的凝膠滲透層析(GPC)。

本發明之高分子化合物中，從各單體得到的各重複單位的較佳含有比例，例如可定為以下所示之範圍(莫耳%)，但不限於此等。

(I)依據上述式(1)之單體以式(1b)表示之構成單位的 1 種或 2 種以上含量超過 0 莫耳%且為 100 莫耳%以下，較佳為 1~30 莫耳%，更佳為 5~20 莫耳%，

(II)以上述式(2)~(6)、及/或(7)~(11)表示之構成單位的 1 種或 2 種以上含量 0 莫耳%以上且小於 100 莫耳%，較佳為 70~99 莫耳%，更佳為 80~95 莫耳%，視需要

(III)依據其他單體之構成單位的 1 種或 2 種以上含量 0~80 莫耳%，較佳為 0~70 莫耳%，更佳為 0~50 莫耳%。

本發明之高分子化合物之製造，係以上述通式(1)表示之化合物作為第 1 單體，將具有聚合性雙鍵的化合物作為第 2 以後的單體，以共聚合反應進行。

製造本發明之高分子化合物之共聚合反應例如有各種反應，較佳為自由基聚合、陰離子聚合或配位聚合。

自由基聚合反應之反應條件，宜定為(1)溶劑使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類、或甲基異丁基酮等酮類，(2)聚合開始劑使用 2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物、或過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基等過氧化物，(3)反應溫度保持約 0~100°C，(4)反應時間定為 0.5~48 小時，但也不排除脫離此範圍的情形。

陰離子聚合反應之反應條件，宜為(1)溶劑使用苯等烴類、四

氫呋喃等醚類、或液體氫，(2)聚合起始劑使用鈉、鉀等金屬、正丁基鋰、第二丁基鋰等烷基金屬、羰(ketyl)、或格里亞反應劑，(3)反應溫度保持於約 $-78\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，(4)反應時間定為 $0.5\sim 48$ 小時，(5)停止劑使用甲醇等質子提供性化合物、碘甲烷等鹵素化物、其他求電子性物質，但也不排除脫離此範圍的情形。

配位聚合之反應條件，宜定為(1)溶劑使用正庚烷、甲苯等烴類，(2)觸媒使用由鈦等過渡金屬與烷基鋁構成之 Ziegler-Natta 觸媒、將鉻及鎳化合物載持於金屬氧化物得到的 philips 觸媒、以鎢及銻混合觸媒代表之烯烴-複分解混合觸媒等，(3)反應溫度保持約 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，(4)反應時間定為約 $0.5\sim 48$ 小時，但也不排除脫離此範圍的情形。

又，可將以上述聚合方法製造之高分子化合物之一部分或全部酸不安定基脫保護，使用為後述負型材料。又，可對已將酸不安定基脫保護後的高分子化合物再度導入酸不安定基，導入與聚合時導入之酸不安定基不同的取代基。

例如，可將4-乙氧基乙氧基苯乙烯及本發明之以上述通式(1)表示之具聚合性陰離子之鎰鹽以上述自由基聚合製成高分子化合物，接著，以乙酸、甲苯磺酸吡啶鎰鹽等除去乙氧基乙氧基，成為與聚羥基苯乙烯之共聚物。此可作為負型光阻劑材料的基本樹脂。又，藉由使上述共聚物之羥基苯乙烯單位與二第三丁基二碳酸酯、氯乙酸第三丁酯、各種乙烯基醚等反應，可導入與聚合時之酸不安定基(乙氧基乙氧基)不同的酸不安定基。

本發明之高分子化合物，適用於作為光阻劑材料、尤其化學放大正型光阻劑材料的基礎聚合物，因此本發明提供含有上述高分子化合物之光阻劑材料，尤其正型光阻劑材料。

於此情形，正型光阻劑材料，宜含有

(A)含有上述高分子化合物之基本樹脂、

(B)有機溶劑

及視需要更含有

(C)酸發生劑、

2010 年 1 月 14 日修訂

09 年 1 月 14 日 修正
補充

(D) 淬滅劑、

(E) 界面活性劑。

又，本發明之高分子化合物，可作為化學放大負型光阻劑材料之基礎聚合物使用。

於此情形，負型光阻劑材料，宜含有

(A) 含有上述高分子化合物之基本樹脂、

(B) 有機溶劑、

(F) 因為酸而進行交聯之交聯劑

視需要更含有

(C) 酸發生劑、

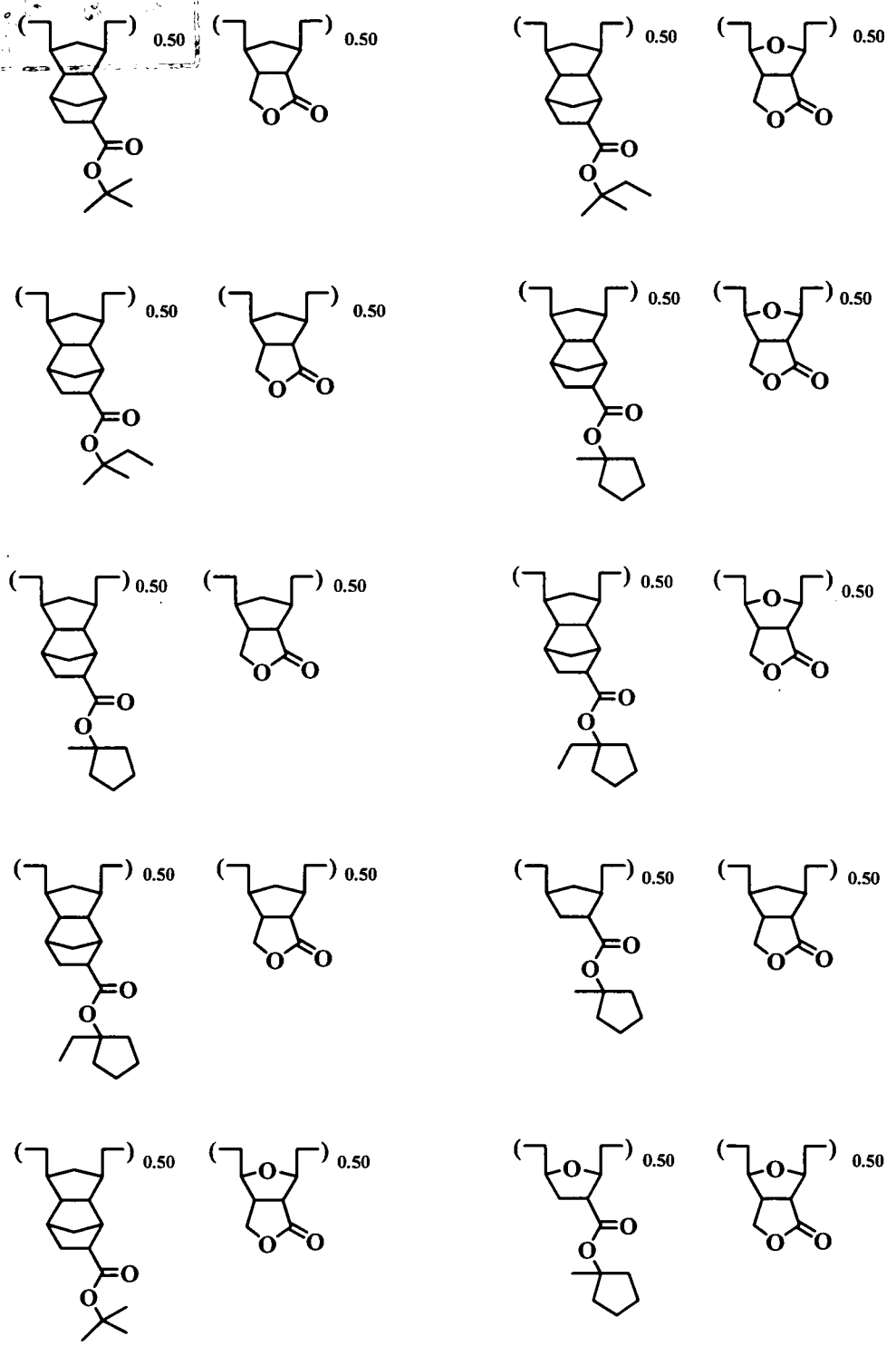
(D) 淬滅劑、

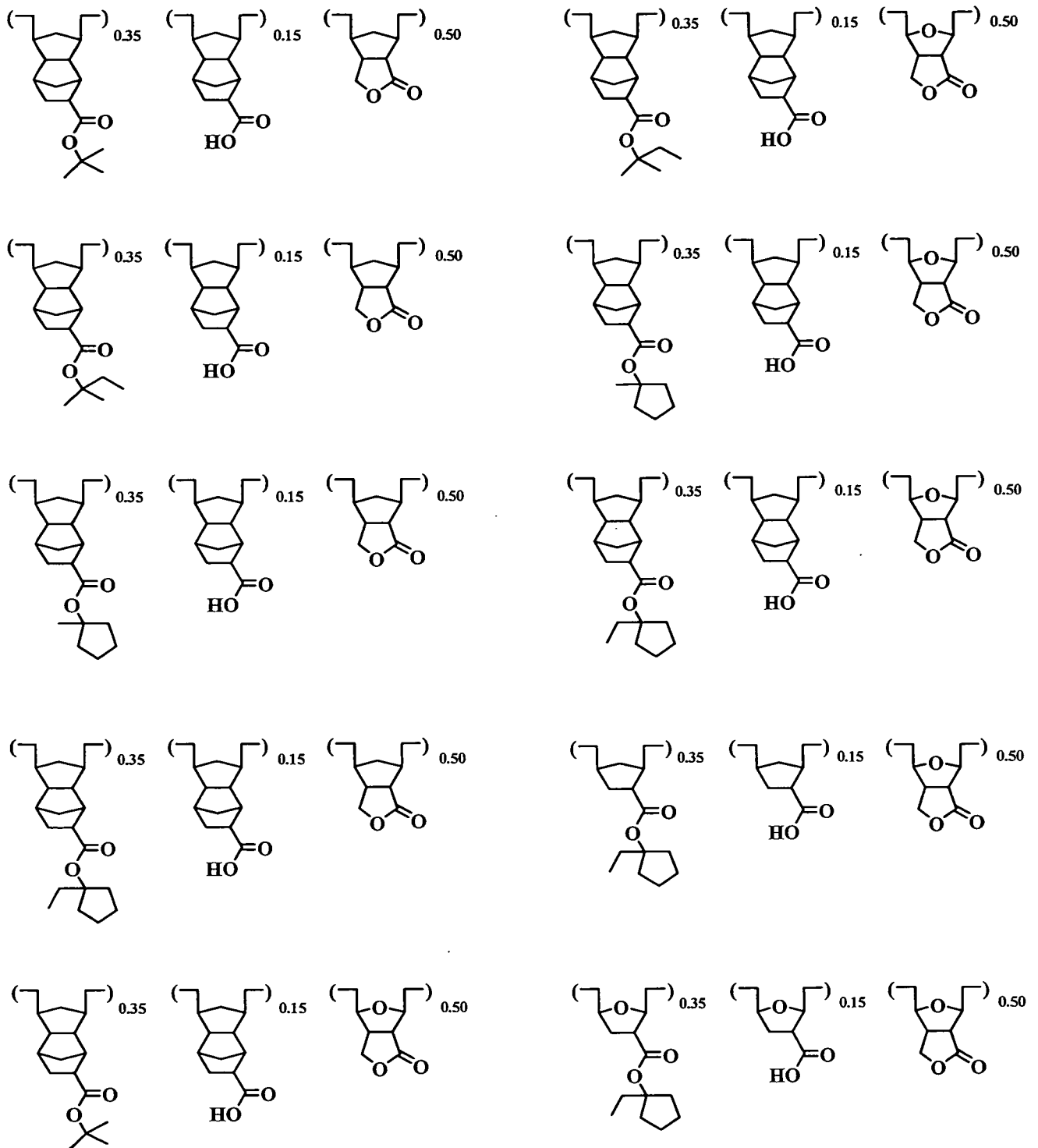
(E) 界面活性劑。

構成上述正型光阻劑材料時，上述(A)成分之基本樹脂，於本發明之高分子化合物以外，尚可視需要加入其他因為酸作用而對於鹼性顯影液之溶解速度增加之樹脂。舉例而言，例如：i) 聚(甲基)丙烯酸衍生物、ii) 降苾烯衍生物—馬來酸酐之共聚物、iii) 開環複分解聚合物之氫化物、iv) 乙基基醚—馬來酸酐—(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物、v) 聚羥基苯乙烯衍生物等，但不限於此等。

i) 之聚(甲基)丙烯酸衍生物係上述通式(2)~(6)等組合得到的高分子化合物，v) 之聚羥基苯乙烯衍生物係上述通式(7)~(11)之組合，及(2)~(11)之組合得到的高分子化合物。此等高分子化合物之酸不安定基相關的單位，例如上述通式(2)及/或(7)之 1 種或 2 種以上之單體單位之含有比例超過 0 莫耳%，為 80 莫耳%以下。較佳為 1~50 莫耳%，更佳為 10~40 莫耳%。

其中，開環複分解聚合物之氫化物之合成法，於日本特開 2003-66612 號公報之實施例有具體記載。又，具體例例如具有以下重複單位者，但不限於此。





本發明之高分子化合物與其他的高分子化合物的配合比率，宜為 100 : 0 ~ 10 : 90，尤佳為位於 100 : 0 ~ 20 : 80 之質量比的範圍內。本發明之高分子化合物之配合比若較此為少，可能得不到作為光阻劑材料的較佳性能。藉由適當變化上述配合比率，可調整光阻劑材料的性能。

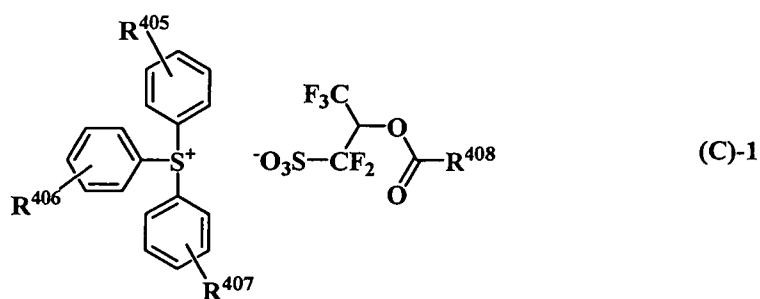
又，上述高分子化合物不限添加 1 種，也可添加 2 種以上。藉由使用多種高分子化合物，可調整光阻劑材料之性能。

本發明使用之(B)成分之有機溶劑，只要是可溶解基本樹脂、酸發生劑、其他添加劑等的有機溶劑均可。有機溶劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之[0144]~[0145]段落。又，其配合量相對於基本樹脂 100 質量份，宜為 200~15,000 質量份，尤其 400~8,000 質量份。

本發明中添加視需要使用之作為(C)成分之酸發生劑的光酸發生劑時，只要是由於高能量線照射發生酸之化合物均可。適當的光酸發生劑，有鎘鹽、鋇鹽、磺醯基二偶氮甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸發生劑等。此等可單獨使用或混合 2 種以上使用。

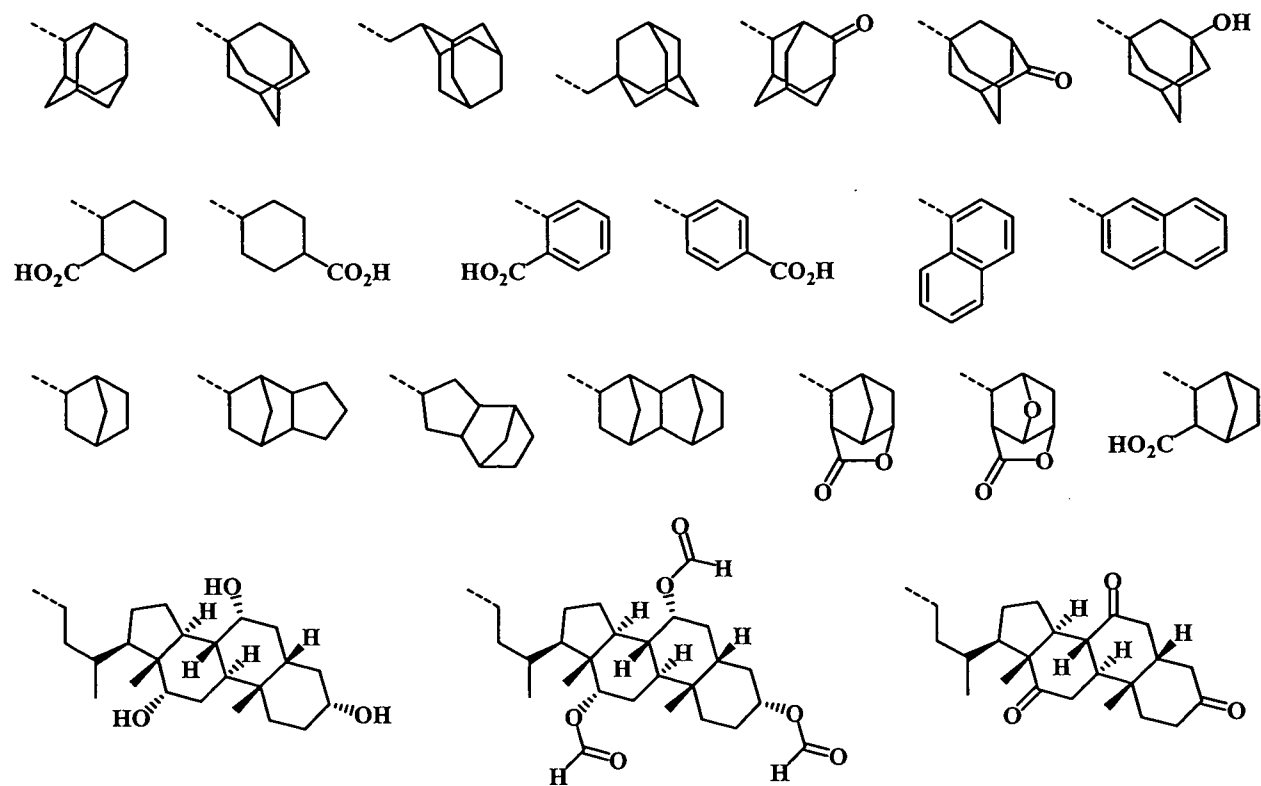
酸發生劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之[0122]~[0138]段落。

其中，較佳使用的為以下列通式(C)-1 表示之酸發生劑。

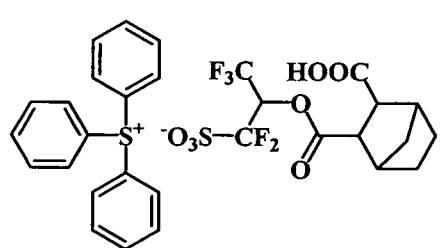
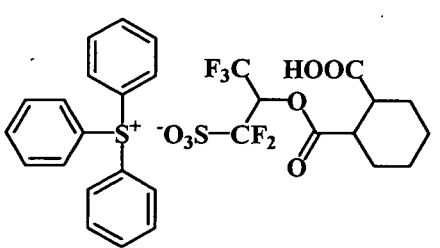
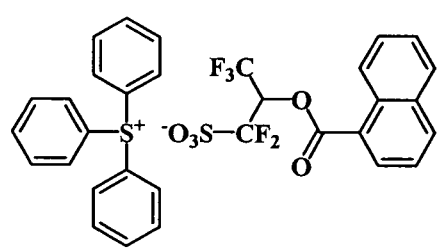
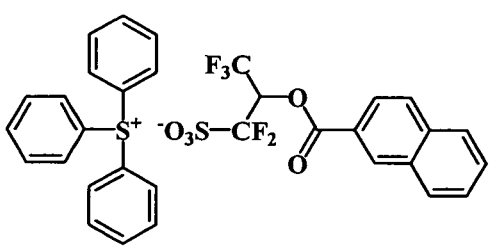
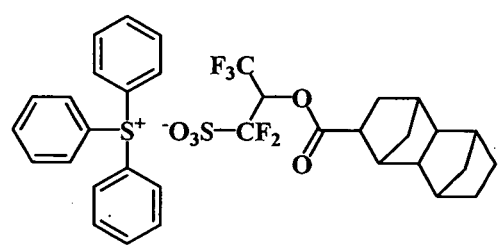
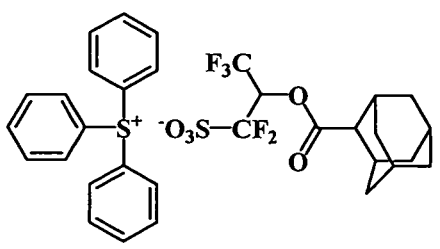
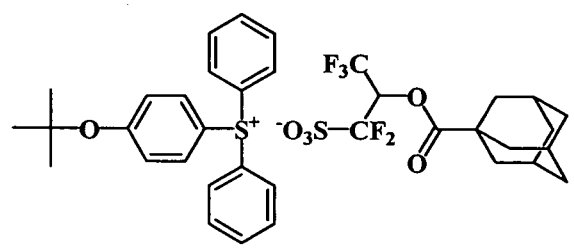
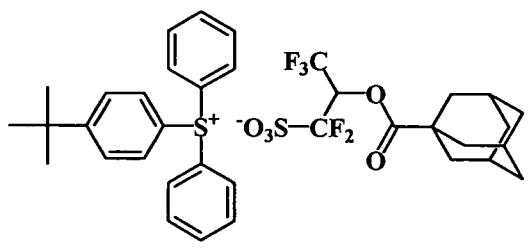
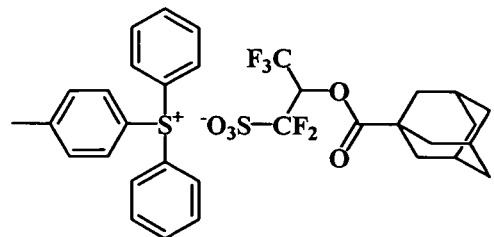
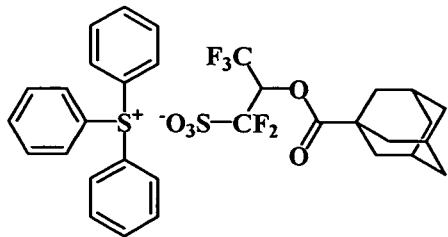


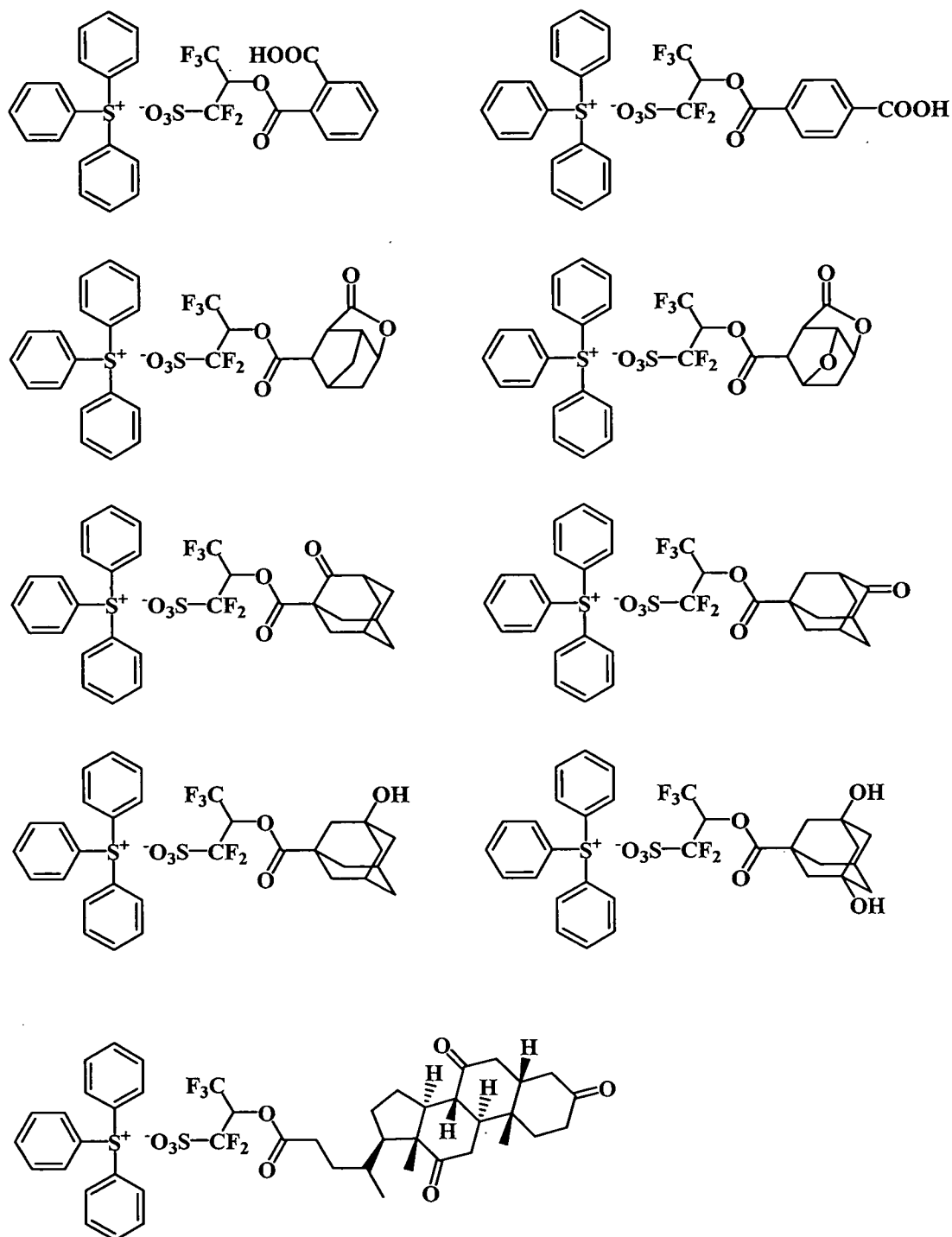
在此，式中， R^{405} 、 R^{406} 、 R^{407} 各自獨立地表示氫原子、或也可含雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀一價烴基，尤其烷基或烷氧基；也可含雜原子之烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛基、乙基金剛基、丁基金剛基、及此等基之任意碳-碳鍵結間插入有 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH- 等雜原子團的基，或任意氫原子取代為 -OH、-NH₂、-CHO、-

CO₂H 等官能基之基。R⁴⁰⁸ 表示也可含雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀一價烴基，具體而言，例如以下者，但不限於此等。



更具體而言，例如以下者。





本發明之化學放大型光阻劑材料中，作為(C)成分添加之光酸發生劑之添加量，只要是不妨礙本發明之效果之範圍均可，相對於光阻劑材料中之基本樹脂 100 質量份，為 0.1~10 質量份，較佳為 0.1~5 質量份。(C)成分之光酸發生劑比例若過多時，可能發生解像性劣化或顯影/光阻劑剝離時的異物的問題。上述(C)成分之光

酸發生劑可單獨使用也可混合 2 種以上使用。又，也可使用曝光波長中穿透率低的光酸發生劑，以其添加量控制光阻劑膜中之穿透率。

又，當混合 2 種以上光酸發生劑使用，其中之一之光酸發生劑係發生所謂弱酸之鎊鹽時，也可使其帶有酸擴散控制之功能。即，當混合發生強酸(例如經氟取代之磺酸)之光酸發生劑及發生弱酸(例如未經氟取代之磺酸或羧酸)之鎊鹽使用時，由於高能量線照射從光酸發生劑產生之強酸若與具有未反應弱酸陰離子之鎊鹽碰撞，會利用鹽交換而釋放弱酸且產生具有強酸陰離子之鎊鹽。於此過程中，由於強酸交換為觸媒能力較低之弱酸，故外觀上，酸失活可進行酸擴散之控制。

在此，發生強酸之光酸發生劑為鎊鹽時，雖可如上所述，將由高能量線照射產生的強酸交換為弱酸，但是，由於高能量線照射而產生的弱酸不能與未反應之產生強酸之鎊鹽碰撞而進行鹽交換。此等係起因於由於鎊陽離子容易與更強酸之陰離子形成離子對的現象。

又，本發明之光阻劑材料中，也可添加由於酸而分解並產生酸之化合物(酸增殖化合物)。此等化合物，記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43—44, 45—46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29—30 (1996)。

酸增殖化合物之例，例如：第三丁基—2—甲基—2—甲苯磺醯氧基甲基乙醯乙酸酯、2—苯基—2—(2—甲苯磺醯氧基乙基)—1,3—二噁茂烷等，但不限於此等。公知之光酸發生劑中，安定性尤其熱安定性差的化合物多顯示酸增殖化合物性的性質。

本發明之光阻劑材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於光阻劑材料中之基本樹脂 100 質量份，為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量若過多則難以控制擴散，會發生解像性劣化、圖案形狀劣化。

又，本發明之光阻劑材料中，可配合 1 種或 2 種以上(D)成分之淬滅劑。

淬滅劑，係在本技術領域中廣泛一般使用之用語，指能夠抑制由酸發生劑發生之酸等在光阻劑膜中擴散時之擴散速度的化合物。藉由配合淬滅劑，容易調整光阻劑感度，而且酸於光阻劑膜中之擴散速度受抑制而解像度提高，且抑制曝光後之感度變化，或減少基板或環境依存性，可提升曝光餘裕度或圖案輪廓(pattern profile)等。

如此種淬滅劑，宜使用第一級、第二級、第三級脂肪族胺類、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、銨鹽類等。

淬滅劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之 [0146]~[0163]段落。

尤佳使用之淬滅劑為第三級胺，具體而言，例如三正丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、三正辛基胺、N,N-二甲基苯胺、參(2-甲氧基乙氧基乙基)胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、參(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、參[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六喙-1,10-二氮雜雙環[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四喙-1,10-二氮雜雙環[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四喙-7,16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、參(2-甲醯基氧乙基)胺、參(2-乙醯氧基乙基)胺、參(2-丙醯基氧乙基)胺、參(2-丁醯基氧乙基)胺、參(2-異丁醯基氧乙基)胺、參(2-戊醯基氧乙基)胺、參(2-三甲基乙醯基氧乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙醯氧基乙醯氧基)乙胺、參(2-甲氧羰基氧乙基)胺、參(2-第三丁氧羰基氧乙基)胺、參[2-(2-側氧基丙氧基)乙基]胺、參[2-(甲氧羰基甲基)氧乙基]胺、參[2-(第三丁氧羰基甲氧基)乙基]胺、參[2-

(環己氧羰基甲氧基)乙基]胺、參(2-甲氧羰基乙基)胺、參(2-乙氧羰基乙基)胺、參(2-苯甲醯基氧乙基)胺、參[2-(4-甲氧基苯甲醯基氧)乙基]胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-羥基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-乙醯氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-側氧基丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-側氧基丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(四氫糠基氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(四氫糠基氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(2-側氧基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-[(2-側氧基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)2-(4-甲醯基氧丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)2-(2-甲醯基氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N-(2-羥基乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧基乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-羥基乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧基乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(3-羥基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-甲氧基乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙基]胺、N-甲基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-乙基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯基氧乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧羰基氧)乙基]胺、N-乙基雙[2-(第三丁氧羰基氧)乙基]胺、參(甲氧羰基甲基)胺、參(乙氧羰基甲基)胺、N-丁基雙(甲氧羰基甲基)

胺、N-己基雙(甲氧羰基甲基)胺、 β -(二乙胺基)- δ -戊內酯。

又，例如：1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吡咯啉、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]哌啉、4-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]咪啉、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]咪唑、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]苯并咪唑、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-2-苯基苯并咪唑、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]哌啉、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]咪啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]咪唑、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]苯并咪唑、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]-2-苯基苯并咪唑、1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]哌啉、4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪啉、1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪唑、1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]苯并咪唑、1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]-2-苯基苯并咪唑、1-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]哌啉、4-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪啉、1-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪唑、1-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]苯并咪唑、1-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]-2-苯基苯并咪唑、1-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]哌啉、4-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]咪啉、1-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]咪唑、1-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]苯并咪唑、1-[2-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基]-2-苯基苯并咪唑、4-[2-{2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙基]咪啉、乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、乙酸 2-哌啉基乙酯、乙酸 2-咪啉基乙酯、乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯、乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、咪啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(1-

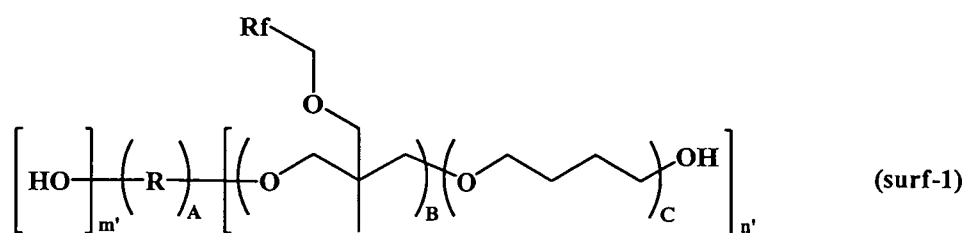
-吡咯啉基)乙酯、2-甲氧基乙酸 2-哌啉基乙酯、2-甲氧基乙
 酸 2-咪啉基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯、2-甲氧
 基乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(2-苯基-1
 -苯并咪唑基)乙酯 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-吡咯啉基)
 乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-哌啉基乙酯、2-(2-甲氧基
 乙氧基)乙酸 2-咪啉基乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-
 咪唑基)乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙
 酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙
 酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙
 酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-哌啉基乙酯、2-
 [2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-咪啉基乙酯、2-[2-(2-
 甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯 2-[2-(2-甲氧
 基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯 2-[2-(2-甲氧
 基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、丁酸 2
 -咪啉基乙酯、己烷酸 2-咪啉基乙酯、辛烷酸 2-咪啉基乙酯、
 癸烷酸 2-咪啉基乙酯、月桂酸 2-咪啉基乙酯、肉豆蔻酸 2-咪
 啉基乙酯、棕櫚酸 2-咪啉基乙酯、硬脂酸 2-咪啉基乙酯、二十二
 酸 2-咪啉基乙酯、膽酸 2-咪啉基乙酯、參(O-乙醯基)膽酸 2
 -咪啉基乙酯、參(O-甲醯基)膽酸 2-咪啉基乙酯、去氫膽酸 2
 -咪啉基乙酯、環戊烷羧酸 2-咪啉基乙酯、環己烷羧酸 2-咪啉
 基乙酯、7-喹降莖烷-2-羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、7-喹降
 莖烷-2-羧酸 2-哌啉基乙酯、7-喹降莖烷-2-羧酸 2-咪啉
 基乙酯、7-喹降莖烷-2-羧酸 2-(1-咪唑基)乙酯、7-喹降莖
 烷-2-羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、7-喹降莖烷-2-羧酸 2
 -(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、金剛烷羧酸 2-咪啉基乙酯、
 甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、丙酸 2-哌啉基乙酯、乙醯氧基乙酸
 2-咪啉基乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、苯甲酸 2-
 (1-吡咯啉基)乙酯、苯甲酸 2-哌啉基乙酯、苯甲酸 2-咪啉基乙
 酯、苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙酯、苯甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、
 苯甲酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2

—(1-吡咯啉基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-哌啉基乙酯、4-甲
 氧基苯甲酸 2-咪啉基乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙
 酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、4-甲氧基苯甲
 酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(1-吡
 咯啉基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-哌啉基乙酯、4-苯基苯甲酸 2
 -咪啉基乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙酯、4-苯基苯
 甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(2-苯基-1-
 苯并咪唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、1-萘羧酸
 2-哌啉基乙酯、1-萘羧酸 2-咪啉基乙酯、1-萘羧酸 2-(1-咪
 唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(2
 -苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、2-萘羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、
 2-萘羧酸 2-哌啉基乙酯、2-萘羧酸 2-咪啉基乙酯、2-萘羧
 酸 2-(1-咪唑基)乙酯、2-萘羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2
 -萘羧酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-[2-(甲氧羰基
 氧)乙基]咪啉、1-[2-(第三丁氧羰基氧)乙基]哌啉、4-[2-(2-
 甲氧基乙氧羰基氧)乙基]咪啉、3-(1-吡咯啉基)丙酸甲基、3-哌
 啉基丙酸甲基、3-咪啉基丙酸甲基、3-(硫咪啉基)丙酸甲基、2
 -甲基-3-(1-吡咯啉基)丙酸甲基、3-咪啉基丙酸乙酯、3-哌
 啉基丙酸甲氧羰基甲基、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-羥基乙酯、3
 -咪啉基丙酸 2-乙醯氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-側氧
 基四氫呋喃-3-基、3-咪啉基丙酸四氫糠基、3-哌啉基丙酸環
 氧丙酯、3-咪啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2
 -(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-咪啉基丙酸丁酯、3-哌啉基丙酸
 環己酯、 α -(1-吡咯啉基)甲基- γ -丁內酯、 β -哌啉基- γ -丁
 內酯、 β -咪啉基- δ -戊內酯、1-吡咯啉基乙酸甲基、哌啉基乙
 酸甲酯、咪啉基乙酸甲酯、硫咪啉基乙酸甲酯、1-吡咯啉基乙酸
 乙酯等。

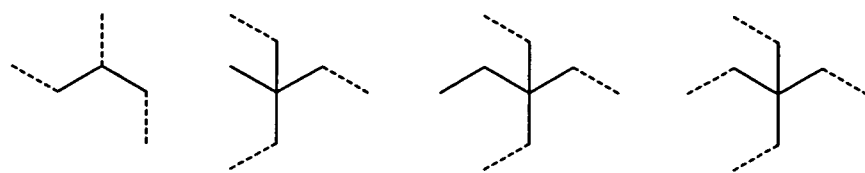
又，淬滅劑之配合量相對於全基本樹脂 100 質量份，宜為 0.001
 ~5 質量份，尤佳為 0.01~3 質量份。配合量若少於 0.001 質量份，
 則無配合效果，超過 5 質量份則有時感度會降低太多。

本發明之光阻劑材料中，在上述成分以外也可添加用於使塗佈性提升的慣用的界面活性劑(E)作為任意成分。又，任意成分之添加量，在不妨礙本發明效果之範圍可定為通常量。

界面活性劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之[0165]~[0166]段落。又，下列構造式(surf-1)之部分氟化環氧丙烷開環聚合物系之界面活性劑也為較佳使用者。



在此，儘管 R、Rf、A、B、C、m'、n' 為上述界面活性劑以外之記載，其僅適用於上述式(surf-1)。R 表示 2~4 價碳數 2~5 之脂肪族基，具體而言，2 價者例如伸乙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,5-伸戊基，3 或 4 價者例如下列者。



(式中，虛線表示鍵結手，各為由甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇衍生的部分構造。)

其中，較佳者為 1,4-伸丁基或 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。

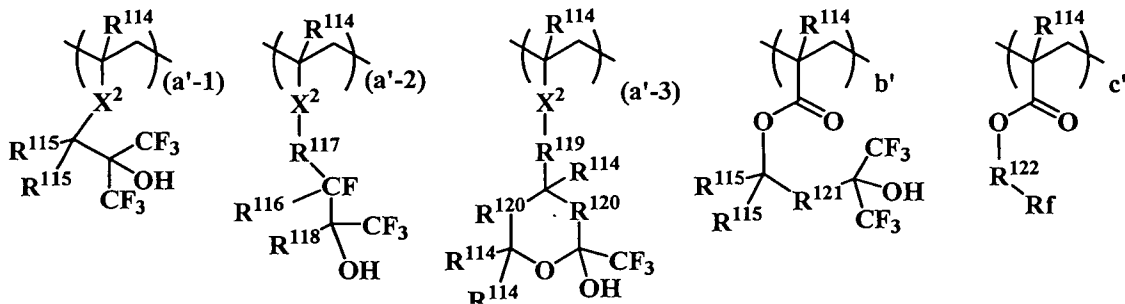
Rf 表示三氟甲基或五氟乙基，較佳為三氟甲基。m' 為 0~3 之整數、n' 為 1~4 之整數，m' 與 n' 之和表示 R 之價數，為 2~4 之整數。A 為 1、B 為 2~25 之整數、C 為 0~10 之整數。較佳為 B 表示 4~20 之整數，C 為 0 或 1。又，上述構造之各構成單位並非規定其排列，可嵌段鍵結也可無規鍵結。關於部分氟化環氧丙烷開環聚合物系之界面活性劑的製造，詳見美國專利第 5650483

號說明書等。

上述界面活性劑中，較佳者為 FC-4430、Surflon S-381、Surfinol E1004、KH-20、KH-30、及以上述構造式(surf-1)表示之環氧丙烷開環聚合物。此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

本發明之化學放大型光阻劑材料中，界面活性劑之添加量，相對於光阻劑材料中之基本樹脂 100 質量份為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下，配合時，宜定為 0.01 質量份以上。

本發明之光阻劑材料中，當使用水進行浸液曝光尤其不使用光阻劑保護膜時，可添加具有藉由配向於旋塗後之光阻劑表面而減少水滲入或溶出之功能的界面活性劑。此界面活性劑為高分子型界面活性劑，具有不溶於水而溶解於鹼性顯影液之性質，尤其，較佳為撥水性高且使滑水性提高者。如此的高分子型界面活性劑可如下所示。



(式中， R^{114} 可各相同也可不同，表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基， R^{115} 可各相同也可不同，表示氫原子、或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或氟化烷基，同一單體內的 R^{115} 彼此鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成環亦可，於此情形，表示合計為碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基或氟化伸烷基。 R^{116} 為氟原子或氫原子、或與 R^{117} 鍵結且與此等所鍵結之碳原子一起形成碳數和為 3~10 之非芳香環亦可。 R^{117} 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基，亦可 1 個以上氫原子取代為氟原子。 R^{118} 為 1 個以上氫原子取代為氟原子之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基， R^{117} 與 R^{118} 鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成非芳香環亦可，於此情形， R^{117} 、 R^{118} 及此等所鍵結

之碳原子表示碳數總和為 2~12 之三價有機基。 R^{119} 為單鍵或碳數 1~4 之伸烷基， R^{120} 可相同也可不同，為單鍵、 $-O-$ 、或 $-CR^{114}R^{114}-$ 。 R^{121} 為碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀伸烷基，也可與同一單體內之 R^{115} 鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成碳數 3~6 之非芳香環。 R^{122} 表示 1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、或 1,4-伸丁基， R_f 為碳數 3~6 之直鏈狀全氟烷基、或 3H-全氟丙基、4H-全氟丁基、5H-全氟戊基、或 6H-全氟己基。 X^2 可各相同或不同，為 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-$ 、或 $-C(=O)-R^{123}-C(=O)-O-$ ， R^{123} 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基。又， $0 \leq (a'-1) < 1$ 、 $0 \leq (a'-2) < 1$ 、 $0 \leq (a'-3) < 1$ 、 $0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) < 1$ 、 $0 \leq b' < 1$ 、 $0 \leq c' < 1$ ，且 $0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) + b' + c' \leq 1$ 。

上述高分子型界面活性劑之添加量，相對於光阻劑材料之基本樹脂 100 質量份為 0.001~20 質量份，較佳為 0.01~10 質量份之範圍。此等詳見於日本特開 2007-297590 號公報。

本發明之高分子化合物用於化學放大負型光阻劑材料時，除了以上述通式(2)表示之重複單位以外，也需要具有可因酸交聯劑而成為交聯構造之取代基的重複單位。更具體而言，例如源自丙烯酸、甲基丙烯酸、羥基苯乙烯(取代位置為任意)、羥基乙烯基萘(取代位置為任意)之重複單位等，但不限於此等。

又，上述高分子化合物以外也可添加鹼可溶性樹脂。

例如：聚(對羥基苯乙烯)、聚(間羥基苯乙烯)、聚(4-羥基-2-甲基苯乙烯)、聚(4-羥基-3-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基-對羥基苯乙烯)、部分氫化(對羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯- α -甲基-對羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯- α -甲基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-間羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸)共聚物、(對羥基苯乙烯-甲基丙烯酸)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(對

羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、(丙烯酸-丙烯酸甲酯)共聚物、(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、(丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(甲基丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(對羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物等，但不限於此等組合。

本發明之高分子化合物及除此以外其他的鹼可溶性樹脂的配合比率，宜為 100:0~10:90，尤其 100:0~20:80 之質量比之範圍內。本發明之高分子化合物之配合比若較此為少，則可能得不到作為光阻劑材料之較佳性能。藉由適當改變上述配合比率，可調整光阻劑材料之性能。

又，上述鹼可溶性樹脂不限 1 種，也可添加 2 種以上。藉由使用多種高分子化合物，可調整光阻劑材料之性能。

又，利用(F)成分之酸之作用形成交聯構造之酸交聯劑，例如分子內具有 2 個以上羥基甲基、烷氧基甲基、環氧基或乙烯基醚基之化合物，取代 glycouril 衍生物、尿素衍生物、六(甲氧基甲基)三聚氰胺等適用於作為本發明之化學放大負型光阻劑材料之酸交聯劑。例如 N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺、四羥基甲基取代甘脲類及四甲氧基甲基甘脲(tetramethoxy methyl glycoluril)之四烷氧基甲基取代甘脲類、取代及未取代雙羥基甲基苯酚類、雙酚 A 等苯酚性化合物與環氧氯丙烷等縮合物。尤佳之交聯劑，為 1,3,5,7-四甲氧基甲基甘脲等 1,3,5,7-四烷氧基甲基甘脲或 1,3,5,7-四羥基甲基甘脲、2,6-二羥基甲基對甲酚、2,6-二羥基甲基苯酚、2,2',6,6'-四羥基甲基-雙酚 A 及 1,4-雙-[2-(2-羥基丙基)]-苯、N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺等。

本發明之化學放大型光阻劑材料中，(F)成分之酸交聯劑之添加量為任意，但宜相對於光阻劑材料中之基本樹脂 100 質量份為 1~20 質量份，較佳為 5~15 質量份。該等交聯劑可單獨使用也可併用 2 種以上。

本發明之光阻劑材料之基本構成成分，為上述高分子化合物(基本樹脂)、酸發生劑、有機溶劑及淬滅劑，但上述成分以外，也可視需要添加作為任意成分的界面活性劑、交聯劑，又，溶解阻止劑、酸性化合物、安定劑、色素等其他成分。又，該等任意成分之添加量，在不妨礙本發明之效果之範圍可定為通常量。

使用本發明之光阻劑材料並形成圖案時，可採用公知之微影技術，例如於積體電路製造用基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG，抗有機反射膜等)、或遮罩電路製造用基板(Cr、CrO、CrON、MoSi 等)，利用旋塗等方法塗佈使膜厚為 0.05~2.0 μ m，並將其於熱板上於 60~150°C 預烘 1~10 分鐘，較佳為於 80~140°C 預烘 1~5 分鐘。其次，將用於形成目的圖案之遮罩罩蓋於上述光阻劑膜上，將遠紫外線、準分子雷射、X 射線等高能量射線或電子束以曝光量 1~200mJ/cm²，較佳為 10~100mJ/cm² 照射。或，不隔著用於形成圖案之遮罩，直接進行電子束描繪。曝光除了通常曝光法以外，視情形可使用在遮罩與光阻劑之間進行浸液之浸液(Immersion)法。此情形，也可使用不溶於水的保護膜。其次，於熱板上，進行 60~150°C、1~5 分鐘，較佳為 80~140°C、1~3 分鐘的曝光後烘烤(PEB)。又，使用 0.1~5 質量%，較佳為 2~3 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼性水溶液之顯影液，以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法進行 0.1~3 分鐘，較佳為 0.5~2 分鐘顯影，在基板上形成目的圖案。又，本發明之光阻劑材料，對於尤其於高能量射線之中利用 250~190nm 之遠紫外線或準分子雷射、X 射線及電子束進行微細圖案化為最適。又，上述範圍超出上限或下限時，有時得不到目的圖案。

上述對水為不溶的保護膜係用於防止來自光阻劑膜之溶出物、為了提升膜表面之滑水性而使用，大致分為 2 種。1 種為利用藉由不溶解光阻劑膜之有機溶劑，在鹼顯影前必需剝離之有機溶劑剝離型，另 1 種為對鹼性顯影液為可溶且於光阻劑膜可溶部除去同時將保護膜除去之鹼可溶型。

後者，尤其對水為不溶且溶解於鹼性顯影液之以具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的高分子化合物為基質且溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、及該等之混合溶劑的材料為佳。

上述對水為不溶且對於鹼性顯影液為可溶之界面活性劑也可為溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、或該等之混合溶劑的材料。

又，圖案形成方法之方法，可於光阻膜形成後，進行純水沖洗(postsoak)，藉此萃取來自膜表面之酸發生劑等，或進行微粒的流洗，也可於曝光後進行將膜上殘留之水除去的沖洗(postsoak)。

【實施例】

以下，舉合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於以下實施例。

[合成例 1-1]三苯基氯化銻之合成

使二苯基亞砷 40g(0.2 莫耳)溶解於二氯甲烷 400g，於冰冷下攪拌。於不超過 20°C 的溫度滴加氯化三甲基矽烷 65g(0.6 莫耳)，又，於此溫度進行 30 分鐘熟成。其次，於不超過 20°C 之溫度滴加由金屬鎂 14.6g(0.6 莫耳)及氯苯 67.5g(0.6 莫耳)、四氫呋喃(THF)168g 另外製備的 Grignard 試劑。進行 1 小時反應熟成後，於不超過 20°C 的溫度加入水 50g 使反應停止，再加入水 150g 及 12N 鹽酸 10g 及二乙醚 200g。

分取水層，以二乙醚 100g 清洗，得三苯基氯化銻水溶液。對此不再進行單離操作，直接以水溶液狀態用於之後的反應。

[合成例 1-2]4-第三丁基苯基二苯基銻溴化物之合成

將合成例 1-1 之氯苯改為使用 4-第三丁基溴苯，於萃取時增加水量，除此以外與合成例 1-1 以同樣方式進行，得目的物。

[合成例 1-3]4-第三丁氧基苯基二苯基銻氯化物之合成

將合成例 1-1 之氯苯改為使用 4-第三丁氧基氯苯，溶劑使用含有三乙胺 5 質量%之二氯甲烷溶劑，萃取時增加水量，除此以外與合成例 1-1 以同樣方式進行，得目的物。

[合成例 1-4] 參(4-甲基苯基)銻氯化物之合成

將合成例 1-1 之二苯基亞砷改為使用雙(4-甲基苯基)亞砷，將氯苯改為使用 4-氯甲苯，萃取時增加水量，除此以外與合成例 1-1 以同樣方式進行，得到目的物。

[合成例 1-5] 參(4-第三丁基苯基)銻溴化物之合成

將合成例 1-1 之二苯基亞砷改為使用雙(4-第三丁基苯基)亞砷，氯苯改為使用 4-第三丁基溴苯，萃取時增加水量，除此以外與合成例 1-1 以同樣方式進行，得目的物。

[合成例 1-6] 雙(4-第三丁基苯基)硫酸氫銶鹽之合成

將第三丁基苯 84g(0.5 莫耳)、碘酸鉀 53g(0.25 莫耳)、乙酸酐 50g 之混合物於冰冷下攪拌，並於不超過 30°C 之溫度下滴加乙酸酐 35g 與濃硫酸 95g 之混合物。其次，於室溫進行 3 小時熟成，再度冰冷並滴加水 250g，停止反應。將此反應液使用二氯甲烷 400g 萃取，並於有機層中加入亞硫酸氫鈉 6g 並脫色。再重複 3 次將此有機層以水 250g 清洗的步驟。將經清洗之有機層進行減壓濃縮，藉此得到目的粗產物。不再進行進一步的精製而直接進行之後的反應。

[合成例 1-7] 二甲基苯基銻硫酸鹽之合成

將苯基甲基硫醚 6.2g(0.05 莫耳)及二甲基硫酸 6.9g(0.055 莫耳)於室溫攪拌 12 小時。於反應液中添加水 100g 及二乙醚 50ml，分取水層，得到目的之二甲基苯基硫酸銻鹽水溶液。

[合成例 1-8] 苯甲醯甲基溴化四氫噻吩鎊鹽之合成

將苯甲醯甲基溴 88.2g(0.44 莫耳)、四氫噻吩 39.1g(0.44 莫耳)溶解於硝基甲烷 220g，並於室溫攪拌 4 小時。於反應液加入水 800g 及二乙醚 400g，分取分離的水層，得目的之苯甲醯甲基溴化四氫噻吩鎊鹽水溶液。

[合成例 1-9] 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸鈉之合成
[Anion-1]

將三甲基乙醯氯與 2-溴化-2,2-二氟乙醇於四氫呋喃中混合並冰冷。加入三乙胺，進行通常的分液操作與溶劑餾去，得到

三甲基乙酸=2-溴化-2,2-二氟乙酯。其次，以二硫亞磺酸鈉 (sodium dithionite) 予以亞磺酸鈉化，以過酸化氫進行氧化，得到目的之 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸鈉。

羧酸酯之合成為公知，且由鹵烷合成亞磺酸、磺酸為公知。後者例如記載於日本特開 2004-2252 號公報等。

[合成例 1-10] 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸三苯基銻之合成

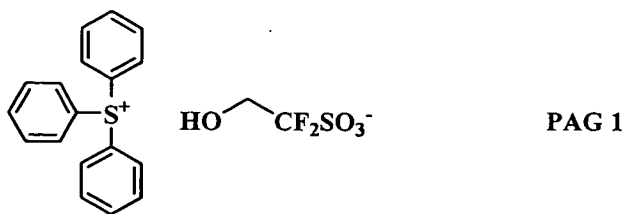
將 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸鈉(純度 63%) 159g(0.37 莫耳) 與三苯基銻=碘化物 132g(0.34 莫耳) 溶解於二氯甲烷 700g 與水 400g。將分離的有機層以水 200g 清洗 3 次，並將有機層濃縮。於殘渣中加入二乙醚進行再結晶，得到目的物白色結晶。164g(產率 95%)

[合成例 1-11] 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸 4-第三丁基苯基二苯基銻之合成

將 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸鈉(純度 70%) 20g(0.052 莫耳) 與 4-第三丁基苯基二苯基銻=溴化物水溶液 217g(0.052 莫耳) 溶解於二氯甲烷 150g。將分離的有機層以水 50g 清洗 3 次，將有機層濃縮。於殘渣中加入二乙醚，進行再結晶，得到目的物白色結晶。26g(產率 79%)

[合成例 1-12] 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻之合成 [PAG1]

將 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸三苯基銻 243.5g(0.48 莫耳) 溶解於甲醇 760g 並冰冷之。於不超過 5°C 的溫度滴加氫氧化鈉水溶液[將氫氧化鈉 40g 溶於水 120g 得到者]。於室溫進行 8 小時熟成，於不超過 10°C 之溫度加入稀鹽酸(12N 鹽酸 99.8g 及水 200g)，使反應停止，將甲醇減壓除去。加入二氯甲烷 1,000g，以飽和食鹽水 30g 將有機層清洗 3 次後，將有機層濃縮，於殘渣加入二異丙醚 1L 使結晶化。將其結晶過濾、乾燥，藉此得到目的物。187g(純度 78%、換算產率 78%) 目的物(PAG1) 之構造如下所示。

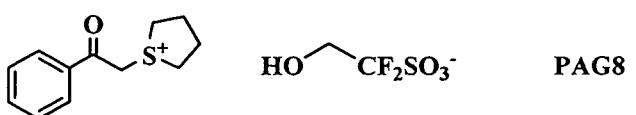
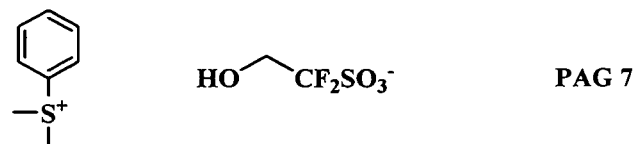
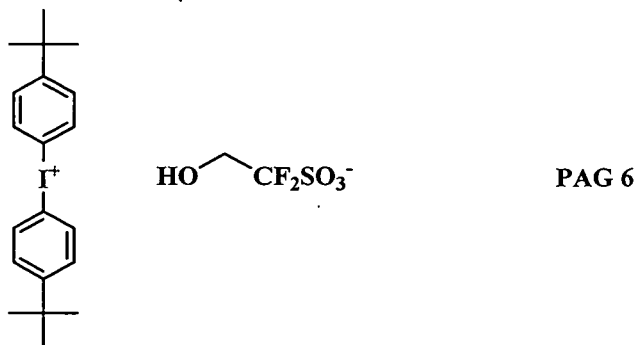
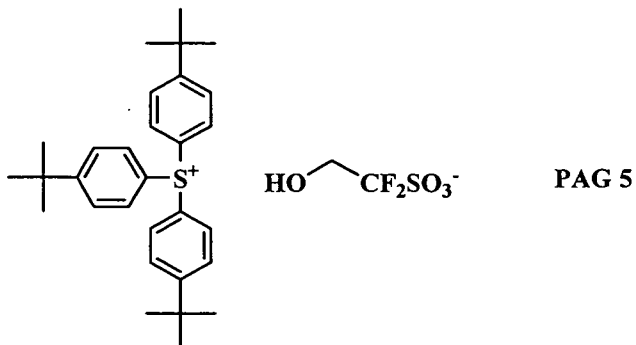
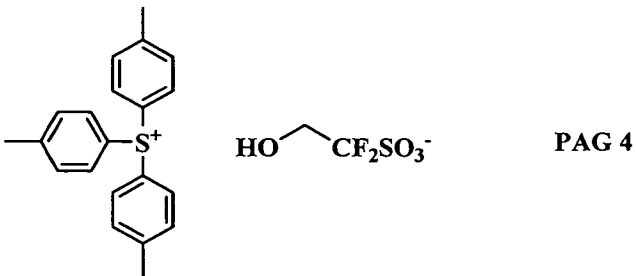
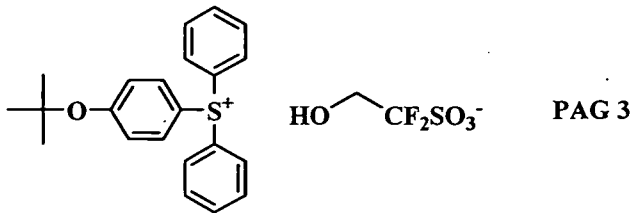
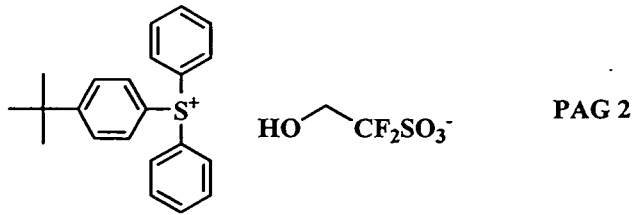


[合成例 1-13]1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基鎰之合成[PAG1]

將 2-(三甲基乙醯基氧)-1,1-二氟乙磺酸三苯基鎰 50.9g(0.1 莫耳)溶於甲醇 200g 並冰冷之。加入 28wt% 甲醇鈉·甲醇溶液 2.0g，於室溫進行 24 小時熟成，於不超過 10°C 之溫度加入 12N 鹽酸 1.0g 使反應停止，將甲醇減壓除去。加入二氯甲烷 250g，將無機鹽過濾後，濃縮濾液並於殘渣中加入二異丙醚 150g 使結晶化。將此結晶過濾、乾燥，得目的物。42g(純度 99%、換算產率 99%)。

[合成例 1-14~1-20]

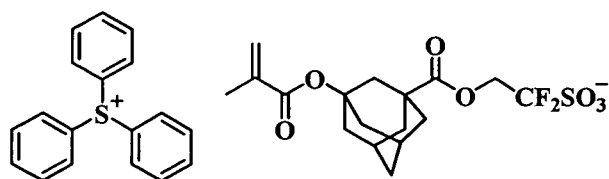
使用合成例 1-2~1-8 製備的鎰鹽或鎂鹽，除此以外以與合成例 1-10 及合成例 1-12 同樣方式合成目的物。此等鎰鹽(PAG2~8)如下所示。



[合成例 1-21]1,1-二氟-2-(3-甲基丙烯醯氧基-金剛烷-1-羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻之合成[單體 1]

將 3-甲基丙烯醯氧基金剛烷羧酸於甲苯溶劑中與草醯氯反應，藉此成為對應的羧醯氯。

於上述 3-甲基丙烯醯氧基金剛烷羧基氯 3.3g(11 毫莫耳)中加入合成例 1-13 之 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻 4.2g(10 毫莫耳)、二氯甲烷 20g 並冰冷之。於其中，於不超過 5°C 的溫度添加溶於二氯甲烷 5g 之三乙胺 1.1g(11 毫莫耳)、N,N-二甲基胺基吡啶 0.25g(2 毫莫耳)，於室溫攪拌 2 小時。之後，加入 5%稀鹽酸水溶液 11g，分取有機層並進行水清洗，將二氯甲烷減壓餾去。於殘渣中加入甲基異丁基酮 30g，將殘存的水與甲基異丁基酮一起減壓餾去。於得到的殘渣中加入二乙醚進行再結晶，回收得到的結晶，之後使乾燥，藉此得到目的物 1,1-二氟-2-(3-甲基丙烯醯氧基-金剛烷-1-羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻[白色結晶 5.5g(產率 82%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物之光譜資料如下。核磁共振光譜($^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$)之結果如圖 1 及圖 2。又， $^1\text{H-NMR}$ 中，觀測到微量的殘留溶劑(二氯甲烷、甲基異丁基酮、水)。

紅外吸收光譜(IR(KBr); cm^{-1})

2942、2927、2861、1731、1708、1635、1479、1448、1375、1328、1303、1274、1261、1232、1178、1151、1135、1103、1087、1024、1010、995、950、765、750、682、644、549、530、514、499 cm^{-1}

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

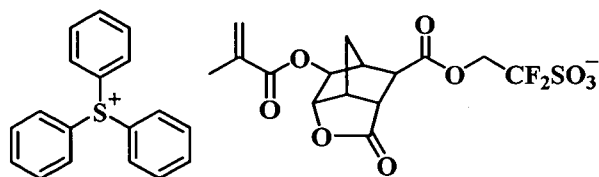
POSITIVE M^+ 263($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ 相當)

NEGATIVE M^- 407($\text{CH}_2(\text{OCO}-\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 相當)

[合成例 1-22]1,1-二氟-2-(9-甲基丙烯醯氧基-4-側氧基-5-呔三環[4.2.1.0^{3.7}]壬-2-基羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻之合成[單體 2]

使 2-甲基丙烯醯氧基-5-側氧基-4-呔-三環[4.2.1.0^{3.7}]壬烷-9-羧酸於甲苯溶劑中與草醯氯反應，藉此成為對應的羧醯氯。

於上述 2-甲基丙烯醯氧基-5-側氧基-4-呔-三環[4.2.1.0^{3.7}]壬-9-基羰醯氯 2.8g(10 毫莫耳)中加入合成例 1-13 之 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻 4.2g(10 毫莫耳)、二氯甲烷 20g 並使冰冷。於其中於不超過 5°C 之溫度添加溶於二氯甲烷 5g 之三乙胺 1.0g(10 毫莫耳)、N,N-二甲基胺基吡啶 0.25g(2 毫莫耳)，並於室溫攪拌 2 小時。之後，加入 5%稀鹽酸水溶液 11g，分取有機層，進行水清洗，將二氯甲烷減壓餾去。於殘渣中加入甲基異丁基酮 30g，將殘存的水與甲基異丁基酮一起減壓餾去。將得到的殘渣進行矽膠層析精製，藉此得到目的物 1,1-二氟-2-(9-甲基丙烯醯氧基-4-側氧基-5-呔三環[4.2.1.0^{3.7}]壬-2-基羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻[無色固體 4.0g(產率 61%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物之光譜資料如下。核磁共振光譜(¹H-NMR, ¹⁹F-NMR/DMSO-d₆)之結果如圖 3 及圖 4。又，¹H-NMR 中觀測到微量的殘留溶劑(二氯甲烷、甲基異丁基酮、二異丙醚、水)。紅外吸收光譜(IR(KBr); cm⁻¹)

1785、1747、1718、1635、1477、1448、1382、1340、1321、1255、1157、1112、1066、1016、997、946、929、750、684、642、549、522、501cm⁻¹

飛行時間型質量分析(TOFMS ; MALDI)

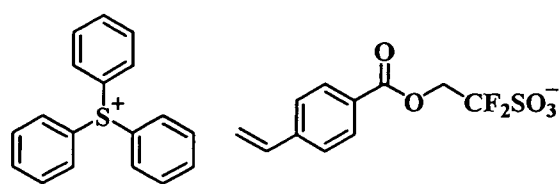
POSITIVE $M^+ 263((C_6H_5)_3S^+$ 相當)

NEGATIVE $M^- 409(CH_2(OCO-C_{12}H_{13}O_4)CF_2SO_3^-$ 相當)

[合成例 1-23]1,1-二氟-2-(4-乙烯基-苯甲醯基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻之合成[單體 3]

使 4-乙烯基苯甲酸於甲苯溶劑中與草醯氯反應，藉此成為對應的羧醯氯。

將上述 4-乙烯基苯甲醯氯 2.0g(12 毫莫耳)之二氯甲烷溶液於冰冷下滴加於合成例 1-13 之 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻 4.2g(10 毫莫耳)、三乙胺 1.21g(12 毫莫耳)、N,N-二甲基胺基吡啶 0.24g(2 毫莫耳)、二氯甲烷 20g 之混合溶液中，於室溫攪拌 2 小時。之後，加入 5%稀鹽酸水溶液 11g，分取有機層進行水清洗，並將二氯甲烷減壓餾去。於殘渣中加入甲基異丁基酮 30g，以稀氨水清洗，接著進行水清洗，之後將甲基異丁基酮減壓餾去。於得到之殘渣中加入二異丙醚，進行傾析，藉此得到目的物 1,1-二氟-2-(4-乙烯基-苯甲醯基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻[無色油 5.1g(產率 86%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物之光譜資料如下。核磁共振光譜(^1H-NMR , $^{19}F-NMR/DMSO-d_6$)之結果如圖 5 及圖 6。又， ^1H-NMR 觀測到微量之殘留溶劑(二氯甲烷、二異丙醚、水)。

紅外吸收光譜(IR(D-ATR) ; cm^{-1})

3086, 3061, 1719, 1606, 1475, 1446, 1235, 1178, 1101, 1031, 1006, 995, 966, 933, 861, 781, 745, 713, 700, 681, 640, 611, 584 cm^{-1}

飛行時間型質量分析(TOFMS ; MALDI)

POSITIVE $M^+ 263((C_6H_5)_3S^+$ 相當)

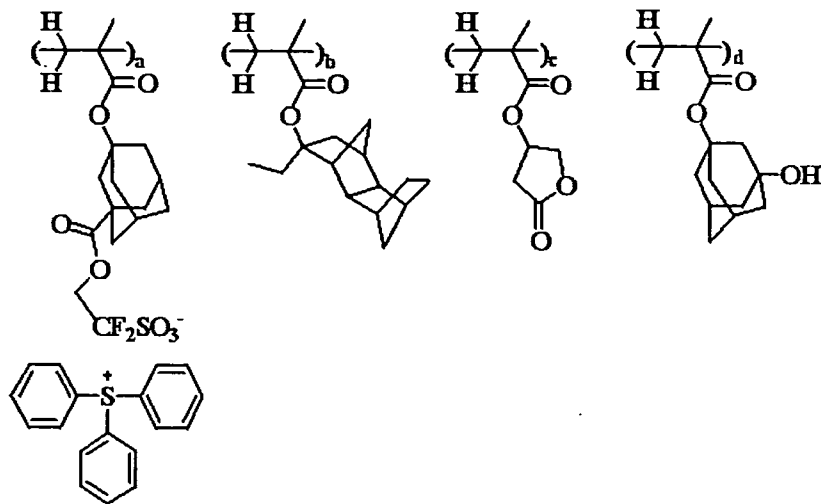
NEGATIVE $M^- 291(CH_2(OCO-C_8H_7)CF_2SO_3^-$ 相當)

將 PAG1 即 1,1-二氟-2-羥基乙磺酸三苯基銻改為使用 PAG2~8 其中之一，除此以外，與合成例 1-21、1-22、1-23 進行同樣操作，藉此可合成單體 1, 2, 3 之陽離子種各改變為 4-第三丁基苯基二苯基銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、參(4-甲基苯基)銻、參(4-第三丁基苯基)銻、雙(4-第三丁基苯基)銻、二甲基苯基銻、苯甲醯甲基溴化四氫噻吩鎊鹽其中之一的化合物。

本發明之高分子化合物以下列處方合成。

[合成例 2-1] 聚合物 1 之合成

於為氮氣氛圍之燒瓶中加入 2.55g 的 1,1-二氟-2-(3-甲基丙烯醯氧基-金剛烷-1-羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻、3.13g 的甲基丙烯酸 4-乙基-4-外向(exo)-四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-酯、2.59g 的甲基丙烯酸 5-側氧基四氫呋喃-3-酯、1.80g 的甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛酯、0.31g 的 2,2'-偶氮雙異丁腈、18.2g 的 1-甲氧基-2-丙醇，製備為單體溶液。於為氮氣氛圍之另一燒瓶中，加入 6.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇，於攪拌狀態加熱至 80°C 後，花費 4 小時滴加上述單體溶液。滴加終了後，維持聚合液之溫度為 80°C，繼續攪拌 2 小時，其次，冷卻至室溫。將得到的聚合液滴加於 100g 的己烷中，分濾析出的共聚物。將共聚物以己烷 60g 清洗 2 次後，於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，得到以下式聚合物 1 表示之白色粉末固體狀高分子化合物。產量 9.41g、產率 93%。



聚合物1

(a=0.10, b=0.30, c=0.40, d=0.20)

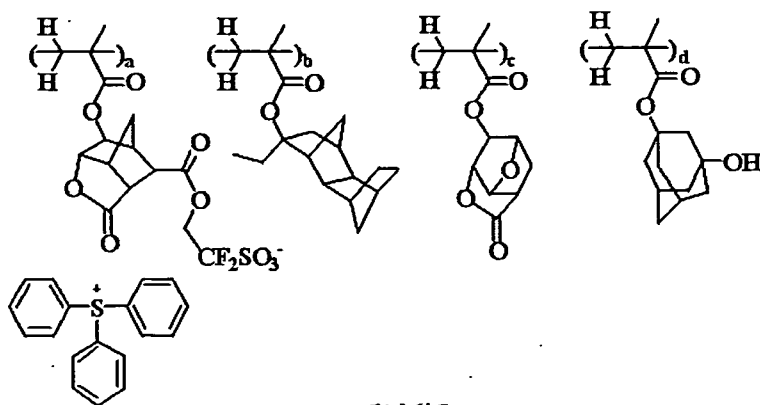
[合成例 2-2~4] 聚合物 2~4 之合成

改變各單體之種類、配合比，除此以外與合成例 2-1 以同樣程序製備表 1 所示之樹脂。表 1 中各單位之構造如表 2~6。又，表 1 中，導入比表示莫耳比。

[合成例 2-5] 聚合物 5 之合成

於為氮氣氛圍之燒瓶中加入 2.55g 之 1,1-二氟-2-(2-甲基丙烯醯氧基-5-側氧基-4-噁-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷-9-羰基氧)-乙-1-磺酸三苯基銻、3.13g 之甲基丙烯酸 4-乙基-4-外向(exo)-四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-酯、2.54g 之甲基丙烯酸 5-側氧基-4,8-二噁三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-酯、2.68g 之甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛酯、0.31g 之 2,2'-偶氮雙異丁腈、19.6g 之甲乙酮(MEK)，製備為單體溶液。於為氮氣氛圍之另一燒瓶中加入 6.6g MEK，於攪拌狀態加熱至 80°C 後，花費 4 小時滴加上述單體溶液。滴加終了後，維持聚合液溫度為 80°C，繼續攪拌 2 小時，接著，冷卻至室溫。將得到的聚合液滴加於 10g 之 MEK 及 90g 之己烷的混合溶劑，並分濾析出之共聚物。將共聚物以 MEK 18.5g 與己烷 41.5g 之混合溶劑清洗 2 次後，於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，得到以下式聚合物 5 表示之白色粉末固體狀高分

子化合物。產量 9.81g、產率 90%。



聚合物5

(a=0.10, b=0.30, c=0.30, d=0.30)

[合成例 2-6~22、29、30、比較合成例 1-1、2] 聚合物 6~22、29、30、33、34 之合成

改變各單體種類、配合比，除此以外，與合成例 2-5 以同樣程序製造表 1 所示之樹脂。表 1 中之各單位構造如表 2~6 所示。又，表 1 中，導入比表示莫耳比。

[合成例 2-23~26、比較合成例 1-3] 聚合物 23~26、聚合物 31 之合成

將由上述處方得到的聚合物 18~22 溶於甲醇、四氫呋喃混合溶劑，加入草酸，於 40°C 進行脫保護反應。以吡啶進行中和處理後，進行通常的再沈澱精製，藉此得到具有羥基苯乙烯單位之高分子化合物。

[合成例 2-27、28、31、32、比較合成例 1-4] 聚合物 27、28、32、35、36 之合成

使聚合物 25、聚合物 26、聚合物 23 與 1-氯-1-甲氧基-2-甲基丙烷於鹼性條件下反應，得到目的之聚合物 27、28、32。對於聚合物 35、36，除了變更 PAG 種類以外，可以同樣手法得到。

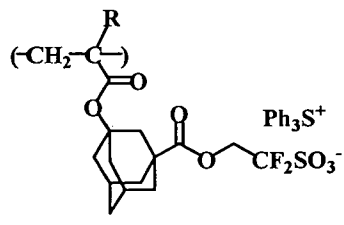
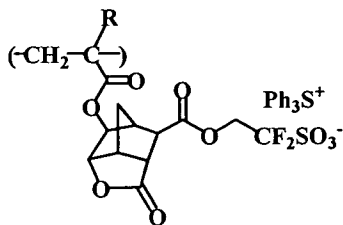
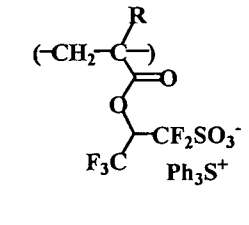
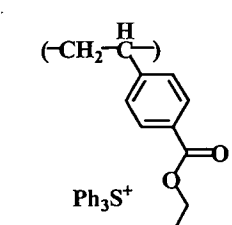
合成例 2-18~28 及比較例 1-3、4 中，聚羥基苯乙烯衍生物之脫保護及保護，詳見日本特開 2004-115630 號公報、日本特開 2005-8766 號公報等。

【表 1】

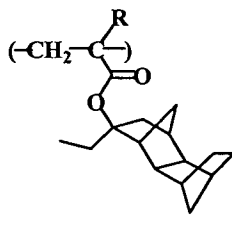
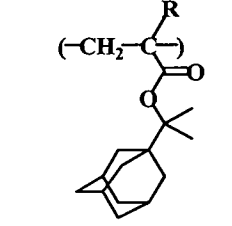
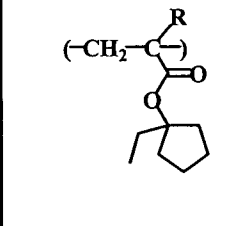
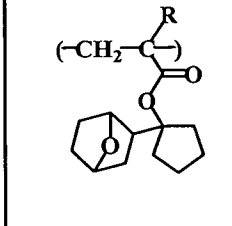
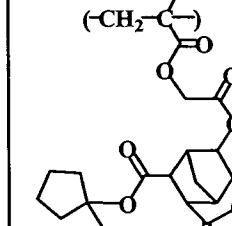
	樹脂	單位 1(導入比)		單位 2(導入比)		單位 3(導入比)		單位 4(導入比)		單位 5(導入比)		單位 6(導入比)	
合成例 2-1	聚合物 1	PM-1M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-6M	(0.40)	B-1M	(0.20)	—	—	—	—
合成例 2-2	聚合物 2	PM-1M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-7M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-3	聚合物 3	PM-1M	(0.10)	A-1M	(0.20)	B-6M	(0.15)	B-1M	(0.30)	B-5M	(0.25)	—	—
合成例 2-4	聚合物 4	PM-1M	(0.10)	A-1M	(0.10)	B-6M	(0.25)	B-1M	(0.20)	B-5M	(0.15)	A-5M	(0.20)
合成例 2-5	聚合物 5	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-6	聚合物 6	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-6M	(0.40)	B-1M	(0.20)	—	—	—	—
合成例 2-7	聚合物 7	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-7M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-8	聚合物 8	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-6M	(0.30)	B-7M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-9	聚合物 9	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.20)	B-3M	(0.30)	B-7M	(0.30)	A-3M	(0.10)	—	—
合成例 2-10	聚合物 10	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-2M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-11	聚合物 11	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.20)	C-3M	(0.10)	—	—
合成例 2-12	聚合物 12	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.20)	C-1M	(0.10)	—	—
合成例 2-13	聚合物 13	PM-2M	(0.10)	A-3M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.20)	C-2M	(0.10)	—	—
合成例 2-14	聚合物 14	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.20)	C-4M	(0.10)	—	—
合成例 2-15	聚合物 15	PM-2M	(0.10)	A-4M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.20)	C-3M	(0.10)	—	—
合成例 2-16	聚合物 16	PM-2M	(0.10)	A-2M	(0.20)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.30)	A-3M	(0.10)	—	—
合成例 2-17	聚合物 17	PM-2M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-4M	(0.30)	B-1M	(0.30)	—	—	—	—
合成例 2-18	聚合物 18	D-2M	(0.70)	D-4M	(0.30)	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 2-19	聚合物 19	D-2M	(0.90)	D-6M	(0.10)	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 2-20	聚合物 20	PM-2M	(0.05)	D-2M	(0.60)	D-4M	(0.35)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-21	聚合物 21	PM-2M	(0.05)	D-2M	(0.85)	D-6M	(0.10)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-22	聚合物 22	PM-2M	(0.05)	D-2M	(0.85)	D-7M	(0.10)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-23	聚合物 23	D-1M	(0.90)	D-6M	(0.10)	—	—	—	—	—	—	—	—
合成例 2-24	聚合物 24	PM-2M	(0.05)	D-1M	(0.60)	D-4M	(0.35)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-25	聚合物 25	PM-2M	(0.05)	D-1M	(0.85)	D-6M	(0.10)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-26	聚合物 26	PM-2M	(0.05)	D-1M	(0.85)	D-7M	(0.10)	—	—	—	—	—	—
合成例 2-27	聚合物 27	PM-2M	(0.05)	D-1M	(0.65)	D-6M	(0.10)	D-3M	(0.20)	—	—	—	—

合成例 2-28	聚合物 28	PM-2M	(0.05)	D-1M	(0.65)	D-7M	(0.10)	D-3M	(0.20)	-	-
合成例 2-29	聚合物 33	PM-1M	(0.05)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-7M	(0.30)		
合成例 2-30	聚合物 34	PM-4M	(0.05)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-7M	(0.30)		
合成例 2-31	聚合物 35	PM-1M	(0.05)	D-1M	(0.65)	D-6M	(0.10)	D-3M	(0.20)		
合成例 2-32	聚合物 36	PM-4M	(0.05)	D-1M	(0.65)	D-6M	(0.10)	D-3M	(0.20)		
比較 合成例 1-1	聚合物 29	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.45)	B-1M	(0.25)	-	-	-	-
比較 合成例 1-2	聚合物 30	PM-3M	(0.10)	A-1M	(0.30)	B-3M	(0.30)	B-1M	(0.30)	-	-
比較 合成例 1-3	聚合物 31	D-1M	(0.70)	D-4M	(0.30)	-	-	-	-	-	-
比較 合成例 1-4	聚合物 32	D-1M	(0.70)	D-6M	(0.10)	D-3M	(0.20)	-	-	-	-

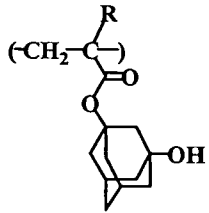
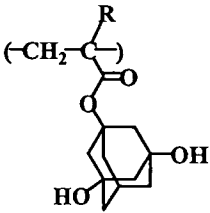
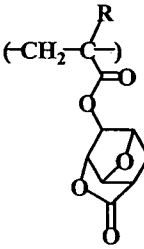
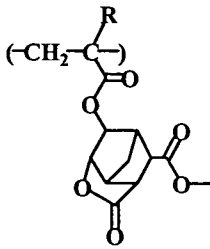
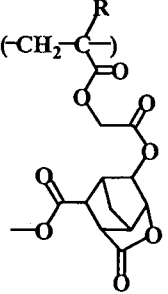
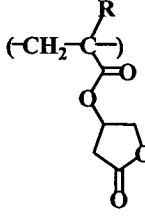
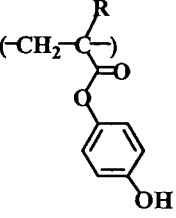
【表 2】

PM-1M (R=CH ₃)	PM-2M (R=CH ₃)	PM-3M (R=CH ₃)	PM-4M
			

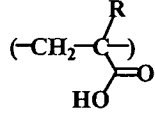
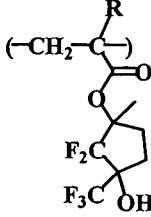
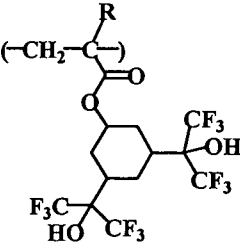
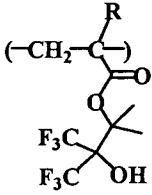
【表 3】

A-1M (R=CH ₃)	A-2M (R=CH ₃)	A-3M (R=CH ₃)	A-4M (R=CH ₃)	A-5M (R=CH ₃)
				

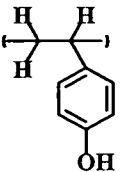
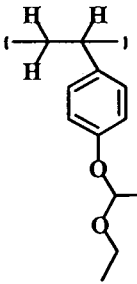
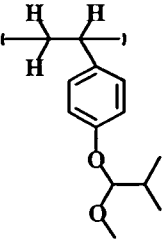
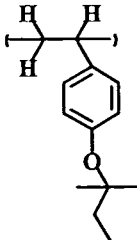
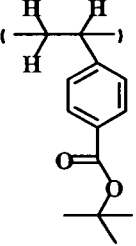
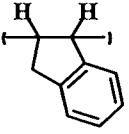
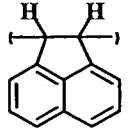
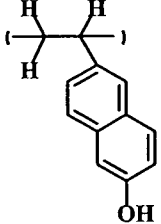
【表 4】

B-1M (R=CH ₃)	B-2M (R=CH ₃)	B-3M (R=CH ₃)	B-4M (R=CH ₃)
			
B-5M (R=CH ₃)	B-6M (R=CH ₃)	B-7M (R=CH ₃)	
			

【表 5】

C-1M (R=CH ₃)	C-2M (R=CH ₃)	C-3M (R=CH ₃)	C-4M (R=CH ₃)
			

【表 6】

D-1M	D-2M	D-3M	D-4M
			
D-5M	D-6M	D-7M	D-8M
			

<光阻劑材料之製備>

[實施例 1-1~24、比較例 1-1~4]

使用上述製造之本發明之樹脂[聚合物 1~17、24、27、28、33~36(P-01~17、24、27、28、33~36)]及比較例用之樹脂[聚合物 29~32(P-29~32)]作為基本樹脂，將酸發生劑、淬滅劑(鹼)、及溶劑以表 7 所示組成添加，於混合溶解後將此等以鐵氟龍(註冊商標)製濾器(孔徑 0.2 μ m)過濾，得到光阻劑材料(R-01~20、25~28)及比較例用之光阻劑材料(R-21~24)。又，溶劑均使用含有後述 OMNOVA 公司製界面活性劑(界面活性劑-1) 0.01 質量%者作為界面活性劑者。

【表 7】

	光阻劑	樹脂 (質量份)	酸發生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)
實施例 1-1	R-01	P-01 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-2	R-02	P-02 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-3	R-03	P-03 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-4	R-04	P-04 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-5	R-05	P-05 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-6	R-06	P-06 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-7	R-07	P-07 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-8	R-08	P-08 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-9	R-09	P-09 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-10	R-10	P-10 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-11	R-11	P-11 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-12	R-12	P-12 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-13	R-13	P-13 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-14	R-14	P-14 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-15	R-15	P-15 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-16	R-16	P-16 (80)	—	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-17	R-17	P-17 (80)	PAG-II (3.0)	Base-2 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-18	R-18	P-24 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
實施例 1-19	R-19	P-27 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
實施例 1-20	R-20	P-28 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
實施例 1-21	R-25	P-33 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-22	R-26	P-34 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-23	R-27	P-35 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
實施例 1-24	R-28	P-36 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
比較例 1-1	R-21	P-29 (80)	PAG-II (7.6)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 1-2	R-22	P-30 (80)	—	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 1-3	R-23	P-31 (80)	PAG-I (6.5)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)
比較例 1-4	R-24	P-32 (80)	PAG-I (6.5)	Base-1 (1.10)	PGMEA (896)	EL (364)

表 7 中，以簡稱代表的酸發生劑、淬滅劑(鹼)及溶劑，各如下所示。

PAG-I	: 全氟-1-丁烷磺酸三苯基銻
PAG-II	: 2-(金剛烷-1-羰基氧)-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸三苯基銻 (日本特開 2007-145797 號公報記載之化合物)
Base-1	: 三(2-甲氧基甲氧基乙基)胺
Base-2	: 月桂酸 2-咪啉基乙酯
PGMEA	: 乙酸 1-甲氧基異丙酯
CyHO	: 環己酮
EL	: 乳酸乙酯
界面活性劑-1	: 3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)環氧丙烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚物 (OMNOVA 公司製)

<解像性、曝光餘裕度及線寬粗糙度(LWR)之評價：ArF 曝光>

[實施例 2-1~19、比較例 2-1、2]

於矽基板上塗佈抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)且於 200°C 烘烤 60 秒所製作之抗反射膜(78nm 膜厚)基板上，旋轉塗佈本發明之光阻劑材料(R-01~17、25、26)及比較例用光阻劑材料(R-21、22)，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，製作為 100nm 膜厚之光阻劑膜。將其使用 ArF 準分子雷射掃描機(Nikon(股)製、NSR-S307E、NA=0.85、4/5 輪帶照明、6%半階調相位偏移遮罩)曝光，於 100°C 施以 60 秒烘烤(PEB: post exposure bake)，並以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液顯影 60 秒。

光阻劑之評價，以 80nm 之群組之線及間隔(line and space)以 1:1 解像之曝光量作為最適曝光量(E_{op} 、 mJ/cm^2)，以該曝光量為分離之線及間隔之最小線寬(nm)作為評價光阻劑之解像度。曝光餘裕度之評價，係求出使上述最適曝光量變化時圖案尺寸容許為 $80nm \pm 10\%$ 之曝光量範圍，將該值除以最適曝光量，以百分率表示。值愈大，則由於曝光量變化所造成性能變化小，曝光餘裕度

良好。又，使用日立 High technologies(股)製、測長 SEM(S-9380)，測定 80nm 線及間距之線寬粗糙度(LWR)。結果如下表 8。

【表 8】

	光阻劑	最適曝光量 (mJ/cm ²)	極限解像性(nm)	曝光餘裕度 (%)	LWR (nm)
實施例 2-1	R-01	31	70	14.0	5.2
實施例 2-2	R-02	32	70	13.5	5.4
實施例 2-3	R-03	30	75	13.9	5.3
實施例 2-4	R-04	34	75	13.7	5.4
實施例 2-5	R-05	33	70	14.2	4.4
實施例 2-6	R-06	33	75	14.5	4.0
實施例 2-7	R-07	32	70	13.8	4.6
實施例 2-8	R-08	31	75	14.0	4.9
實施例 2-9	R-09	33	70	13.9	4.8
實施例 2-10	R-10	35	75	13.8	5.0
實施例 2-11	R-11	31	70	14.0	4.9
實施例 2-12	R-12	32	70	13.6	4.3
實施例 2-13	R-13	34	75	14.7	4.8
實施例 2-14	R-14	36	70	14.1	5.0
實施例 2-15	R-15	33	75	14.7	4.4
實施例 2-16	R-16	30	70	13.8	4.2
實施例 2-17	R-17	32	75	14.4	5.2
實施例 2-18	R-25	35	75	13.8	5.3
實施例 2-19	R-26	32	70	14.7	4.4
比較例 2-1	R-21	30	80	11.7	7.5
比較例 2-2	R-22	37	80	10.8	8.2

從表 8 中之實施例之結果，確認本發明之光阻劑材料於 ArF 準分子雷射中之曝光解像性能優異，同時，曝光餘裕度優異，且線寬粗糙度亦為低值。

<解像性之評價：EB 曝光>

[實施例 3-1~5、比較例 3-1、3-2]

將本發明之光阻劑材料(R-18~20、27、28)及比較例用之光阻劑材料(R-23、24)，以旋轉塗佈於塗佈著有機抗反射膜(Brewerscience 公司製、DUV-42)610 埃之 8 吋矽晶圓上，於 100°C 施加 60 秒熱處理，形成厚度 2,000 埃之光阻劑膜。又，使用電子束曝光裝置(日立 High technologies (股)製、HL-800D、加速電壓 50keV)進行曝光，於 120°C 實施 60 秒熱處理(PEB:曝光後烘烤(post exposure bake))，並以 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨水溶液進行顯影，則可得到正型圖案。

將得到之光阻劑圖案如以下方式評價。

以 120nm 之線與間隔的頂部與底部以 1:1 解像之曝光量作為最適曝光量(感度：Eop)，以該曝光量中為分離之線與間隔的最小線寬作為評價光阻劑的解像度。又，解像的光阻劑圖案形狀係使用掃描型電子顯微鏡觀察光阻劑剖面。

為了評價真空中之 PED(曝光後延遲(post exposure delay))，以電子束曝光裝置曝光後，放置於抽真空 24 小時的裝置內，之後進行 PEB 及顯影。顯示得到的 120nm 的線與間隔圖案的線部的尺寸變化率。例如增加 12nm 之情形，記載為 +10%。變化愈少，表示安定性愈優異。結果如表 9 所示。

【表 9】

	光阻劑	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	圖案形狀	於 PED 之線尺寸變化率
實施例 3-1	R-18	18	80	矩形	0
實施例 3-2	R-19	20	80	矩形	0
實施例 3-3	R-20	20	80	矩形	0
實施例 3-4	R-27	20	80	矩形	0
實施例 3-5	R-28	18	80	矩形	0
比較例 3-1	R-23	25	100	稍微圓頭	+10%
比較例 3-2	R-24	25	100	稍微圓頭	+10%

由表 9 中之結果，確認本發明之光阻劑材料即使於 EB 曝光，解像性能、真空中之 PED 亦為優異。

<感度、解像性之評價：EUV 曝光>

[實施例 4-1~10、比較例 4-1、2]

將本發明之光阻劑材料(R-01~08、25、26)及比較例用之光阻劑材料(R-21, 22)以旋轉塗佈於經六甲基二矽氮烷(HMDS)處理之矽晶圓上，於 110°C 實施 60 秒熱處理，形成厚度 50nm 之光阻劑膜。又，使用 EUV 微型步進曝光機(NA0.3、單極照明)曝光，於 95°C 實施 60 秒熱處理(PEB：post exposure bake)，以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液實施 30 秒顯影，則可得到正型圖案。

得到之光阻劑圖案評價如下。

將 32nm 之線與間隔的頂部與底部以 1:1 解像之曝光量定為最適曝光量(感度：Eop)，以該曝光量中為分離之線與間隔的最小線寬作為評價光阻劑之解像度。結果如表 10。

【表 10】

	光阻劑	Eop (mJ/cm ²)	解像度 (nm)
實施例 4-1	R-01	17	24
實施例 4-2	R-02	15	25
實施例 4-3	R-03	14	25
實施例 4-4	R-04	16	26
實施例 4-5	R-05	18	24
實施例 4-6	R-06	17	24
實施例 4-7	R-07	18	26
實施例 4-8	R-08	16	25
實施例 4-9	R-25	18	26
實施例 4-10	R-26	15	25
比較例 4-1	R-21	27	32
比較例 4-2	R-22	24	30

由表 10 中之結果，確認本發明之光阻劑材料即使於 EUV 曝光，仍為高感度且解像性能優異。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示合成例 1-21 之[單體 1]之 ^1H -NMR 圖。

圖 2 顯示合成例 1-21 之[單體 1]之 ^{19}F -NMR 圖。

圖 3 顯示合成例 1-22 之[單體 2]之 ^1H -NMR 圖。

圖 4 顯示合成例 1-22 之[單體 2]之 ^{19}F -NMR 圖。

圖 5 顯示合成例 1-23 之[單體 3]之 ^1H -NMR 圖。

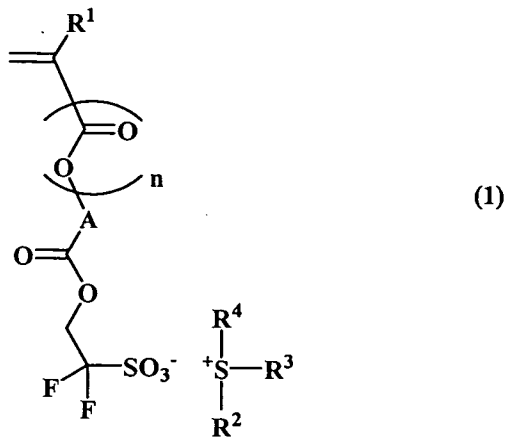
圖 6 顯示合成例 1-23 之[單體 3]之 ^{19}F -NMR 圖。

【主要元件符號說明】

無

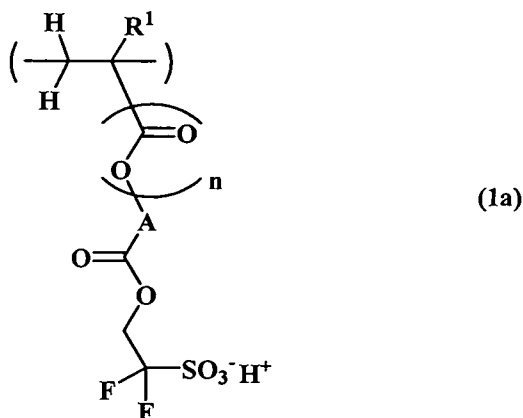
七、申請專利範圍：

1. 一種以下列通式(1)表示之銻鹽：



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可；A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基；n 表示 0 或 1)。

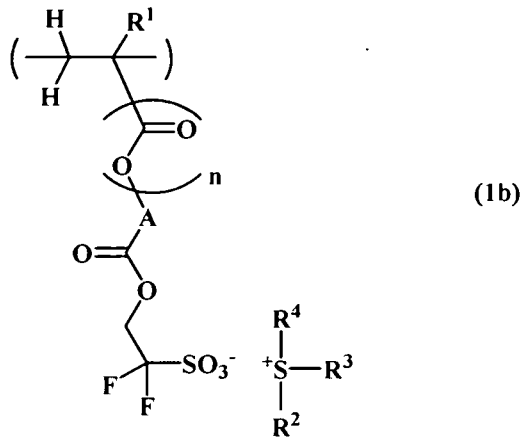
2. 一種高分子化合物，對於高能量線或熱感應，且發生以下列通式(1a)表示之重複單位之磺酸；



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基；n 表示 0

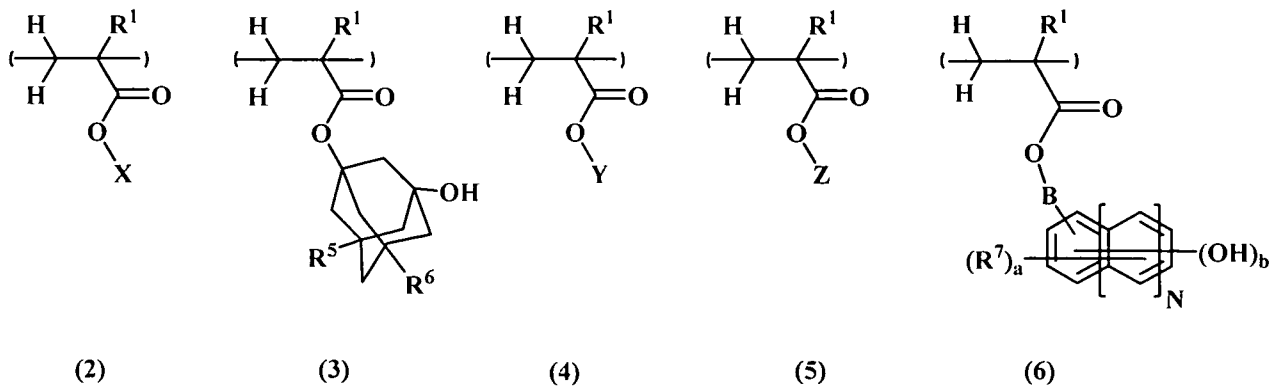
或 1)。

3. 一種高分子化合物，特徵在於含有以下列通式(1b)表示之重複單位：



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳側氧烷基，或 R^2 、 R^3 及 R^4 當中任 2 個以上彼此鍵結而與式中之硫原子一起形成環亦可；A 表示具有也可含有雜原子之碳數 2~20 之環狀構造的二價烴基；n 表示 0 或 1)。

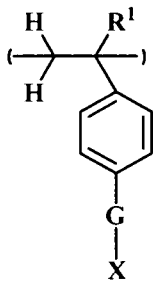
4. 如申請專利範圍第 3 項之高分子化合物，更包含以下列通式(2)~(6)表示之重複單位中任一種以上；



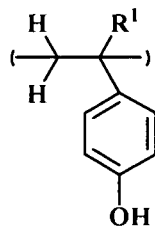
(式中， R^1 與上述同； R^5 及 R^6 各自獨立地表示氫原子或羥基；X

表示酸不安定基;Y 表示具有內酯構造的取代基;Z 表示氫原子、碳數 1~15 之氟烷基、或碳數 1~15 之含氟醇取代基;N 表示 0~2 之整數; R^7 表示氫原子、或碳數 1~10 之烷基;B 表示單鍵或可經氧原子取代之碳數 1~10 之二價烴基;a 為 0~3 之整數、b 表示 1~3 之整數)。

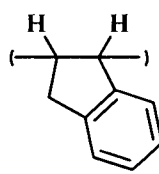
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之高分子化合物，更包含以下列通式(7)~(11)表示之重複單位中任 1 種以上;



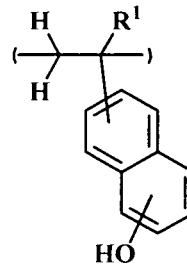
(7)



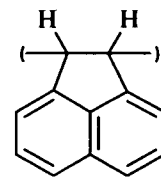
(8)



(9)



(10)



(11)

(式中， R^1 與上述同;X 表示酸不安定基;G 表示氧原子或羰氧基 ($-C(=O)O-$))。

6. 一種光阻劑材料，特徵在於包含申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之高分子化合物作為基本樹脂 (base resin)。
7. 一種光阻劑材料，特徵在於包含申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之高分子化合物與不含該通式(1b)之高分子化合物作為基本樹脂。
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之光阻劑材料，更包含對水為不溶且對鹼性顯影液為可溶之界面活性劑。
9. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：
將申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之光阻劑材料塗佈於基板上；
於加熱處理後隔著光罩以高能量線曝光；及
視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。
10. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：

將申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之光阻劑材料塗佈於基板上;

加熱處理後，塗佈對水為不溶且對鹼性顯影液為可溶之保護膜;

於該基板與投影透鏡之間插入水並隔著光罩以高能量線曝光;

視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

11. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟:

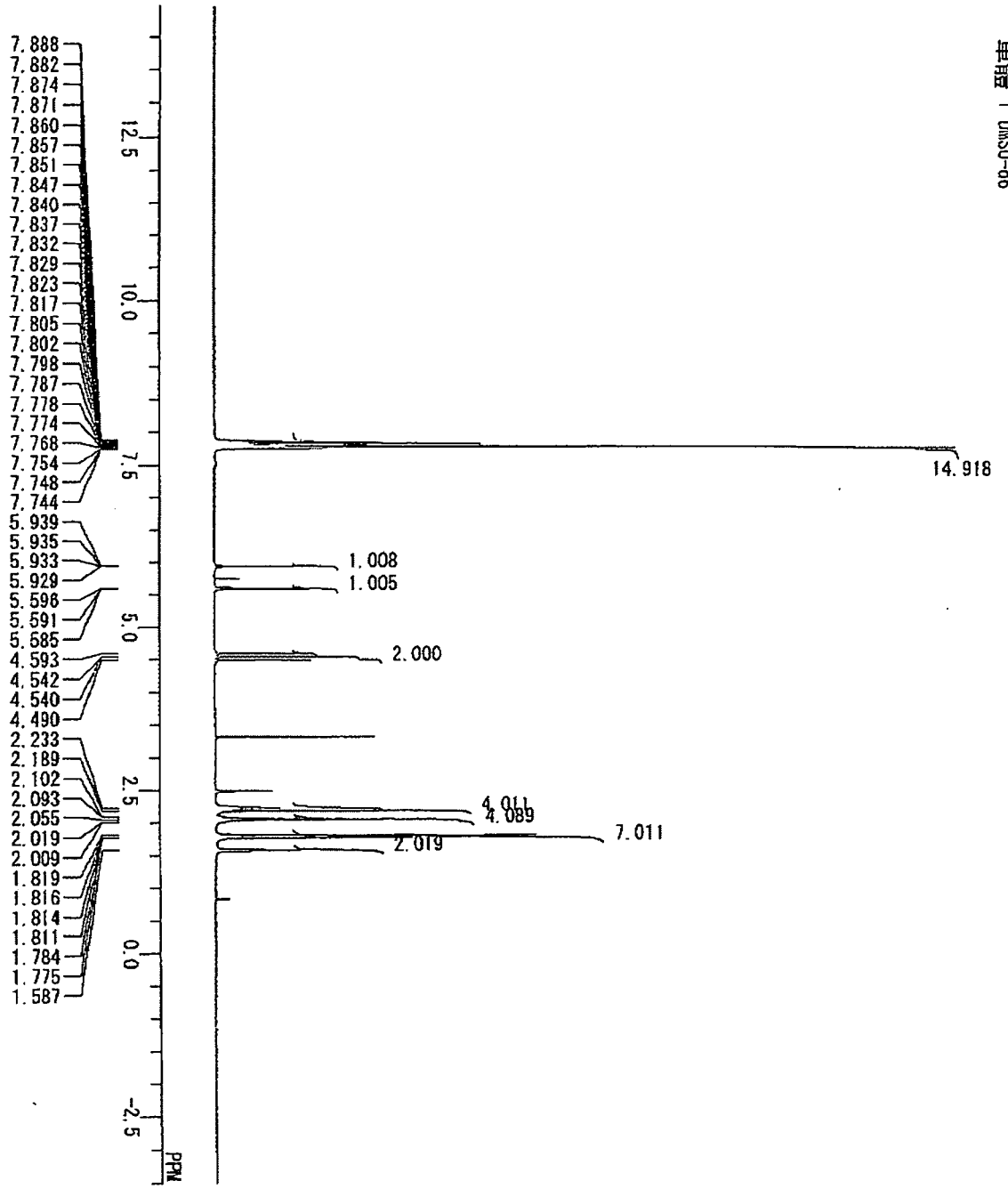
將申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之光阻劑材料塗佈在基板上;

加熱處理後以電子束描繪;及

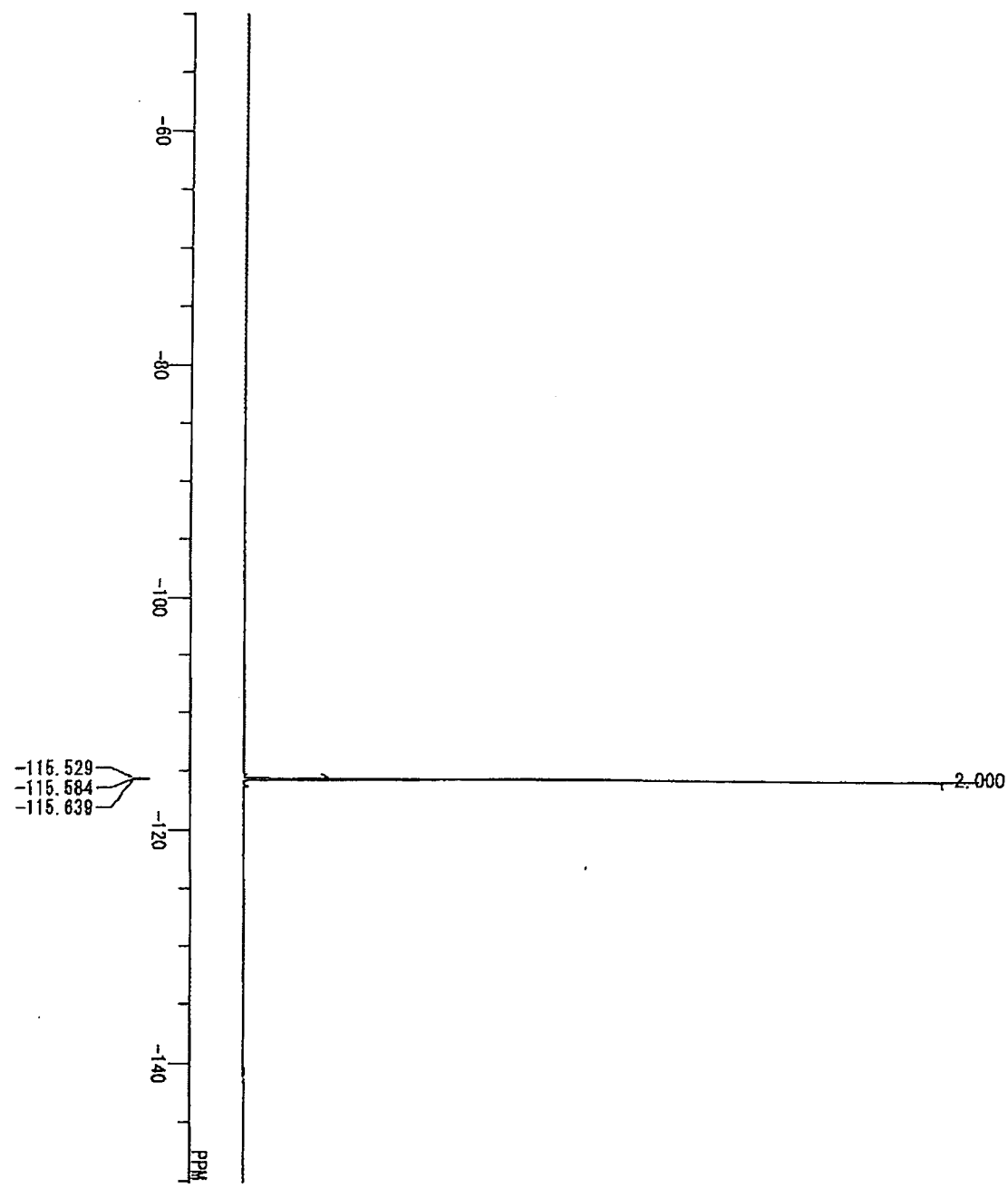
視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

八、圖式：

單體 1 DMCO-d6

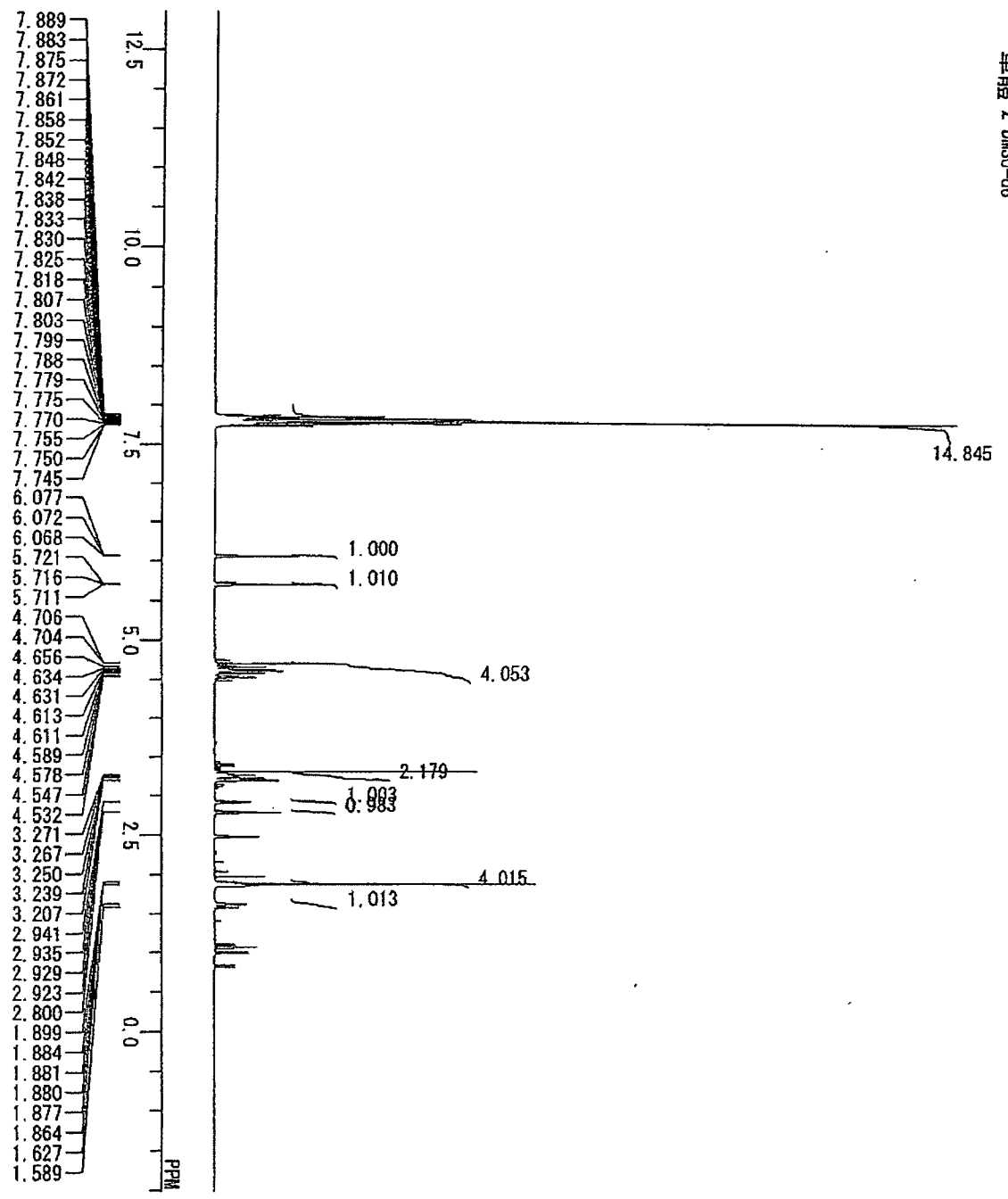


單體 1 DMSO-d6



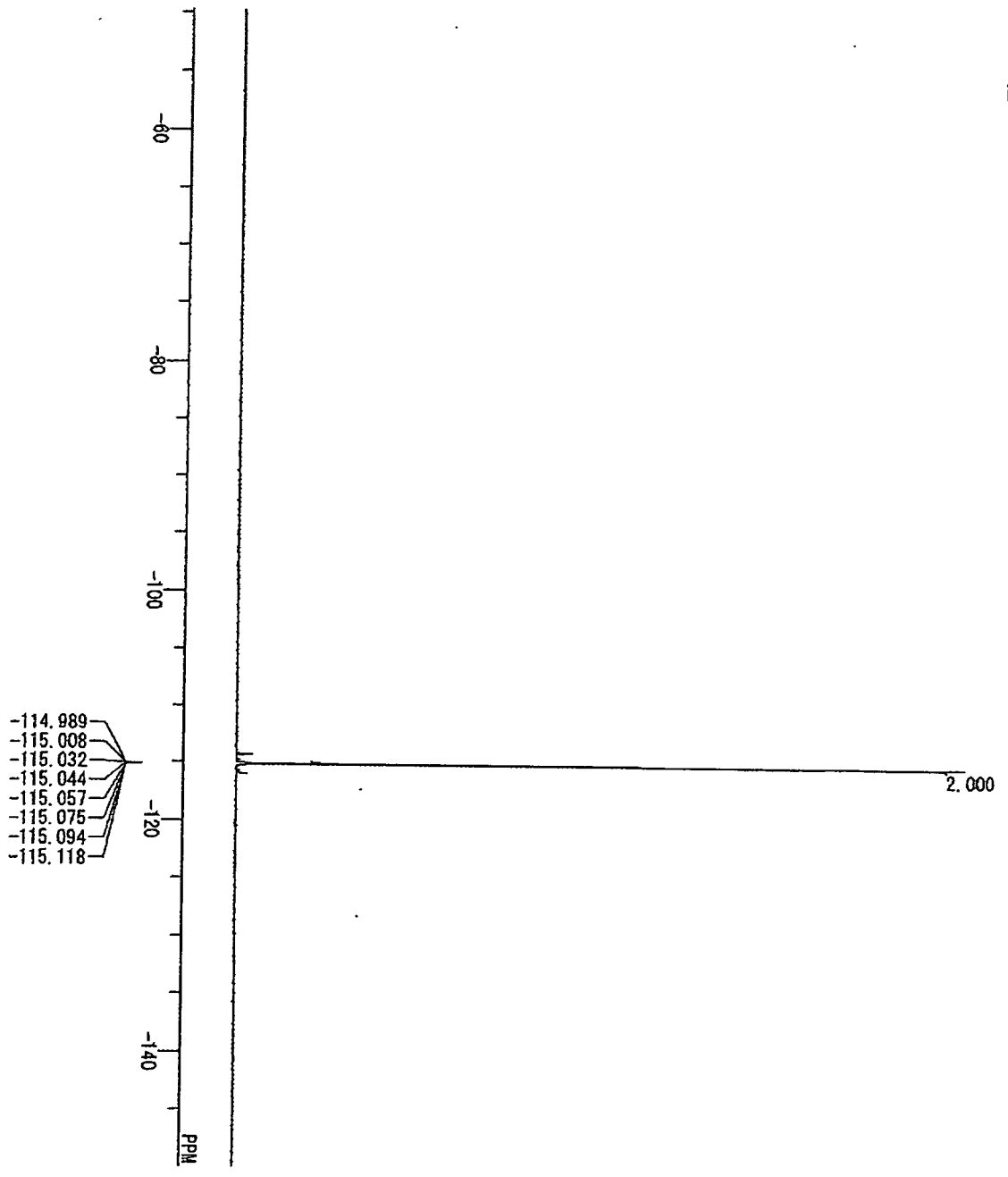
2

單體 2 DMSO-d6



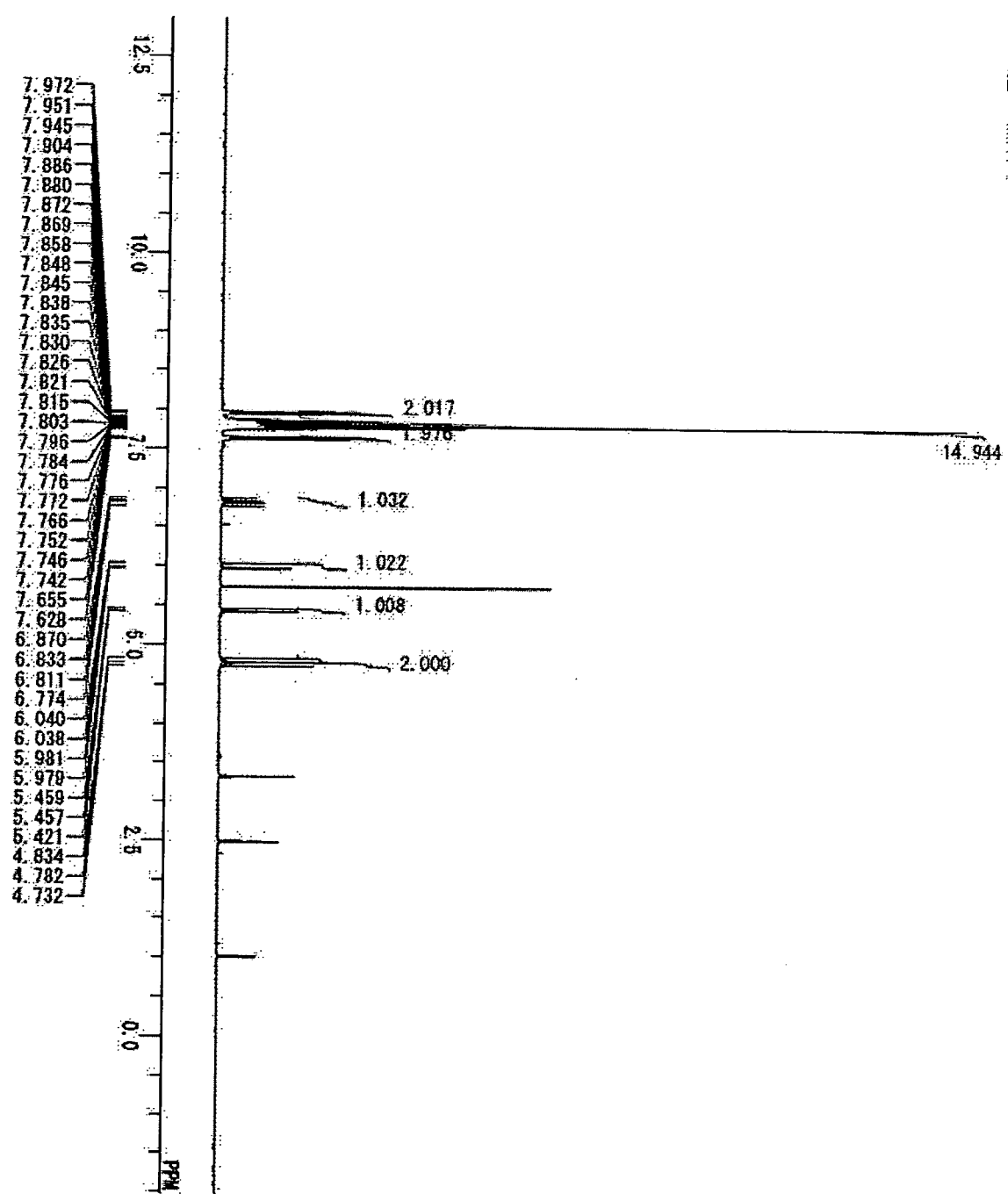
3

單體 2 DMSO-d6



4

圖 3 DMSO-d6



5

單體 3 DMSO-d6

6

