



公告本

I749380

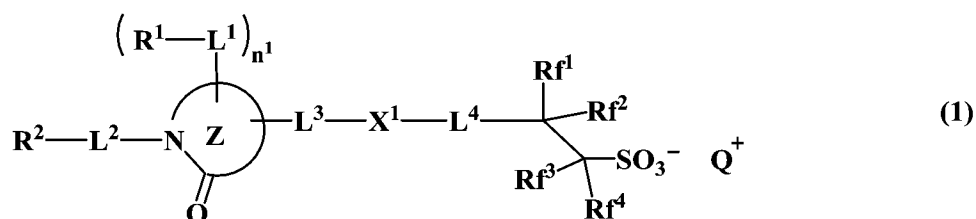
【發明摘要】

【中文發明名稱】 新穎鎩鹽、光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】 NOVEL ONIUM SALT, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明之課題為提供在以KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束、極端紫外線等高能射線作為光源的光微影中，酸擴散小，曝光裕度、遮罩誤差因子、線寬粗糙度等微影性能優異的光阻組成物所使用的新穎鎩鹽、及含有該鎩鹽作為光酸產生劑的光阻組成物、以及使用該光阻組成物的圖案形成方法。本發明之解決手段為下列式(1)表示之鎩鹽。



【英文】

A novel onium salt and a resist composition comprising the same as a PAG are provided. When processed by photolithography using KrF or ArF excimer laser, EB or EUV, the resist composition is reduced in acid diffusion and improved in exposure latitude, MEF, and LWR.

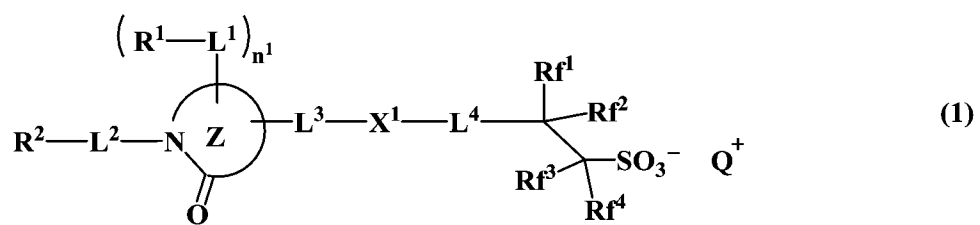
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 新穎鎊鹽、光阻組成物、以及圖案形成方法

【英文發明名稱】 NOVEL ONIUM SALT, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於由特定之結構構成之新穎鎊鹽、包含該鎊鹽之化學增幅光阻組成物、以及使用該光阻組成物的圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，伴隨LSI之高整合化與高速化，要求圖案規則之微細化，於此當中，作為次世代之微細加工技術，遠紫外線微影及極端紫外線(EUV)微影被視為有前景。其中，使用ArF準分子雷射的光微影係在 $0.13\mu\text{m}$ 以下之超微細加工不可欠缺的技術。

【0003】

ArF微影從130nm節點之器件製作開始部分地使用，從90nm節點器件起成為主要的微影技術。作為接下來的45nm節點之微影技術，起初使用F₂雷射的157nm微影被視為有前景，但有人指出其因諸多問題導致開發延遲，故藉由在投影透鏡與晶圓之間插入水、乙二醇、甘油等比起空氣有更高折射率的液體從而可將

投影透鏡之開口數(NA)設計為1.0以上並能達成高解像度的ArF浸潤微影急速崛起(非專利文獻1)，處於實用階段。此浸潤微影需要不易溶出於水的光阻組成物。

【0004】

ArF微影中，為了防止精密且昂貴的光學系材料劣化，需要較少的曝光量即可發揮充分的解像性的高感度的光阻組成物。就達成此需求的方案而言，最一般係選擇在波長193nm為高透明的物質作為其各成分。例如針對基礎樹脂，有人提出聚丙烯酸及其衍生物、降莖烯-馬來酸酐交替聚合物、聚降莖烯及開環複分解聚合物、開環複分解聚合物氫化物等，並在提高樹脂單一成分的透明性方面獲得一定程度的成果。

【0005】

近年來，利用鹼水溶液顯影之正調光阻及利用有機溶劑顯影之負調光阻均受到關注。為了以負調的曝光來解像正調無法達成的非常微細的孔洞圖案，係以使用高解像性的正型光阻組成物的有機溶劑顯影來形成負圖案。另外，也有人探討藉由組合鹼水溶液顯影與有機溶劑顯影之2次顯影以獲得2倍之解像力。

【0006】

作為利用有機溶劑之負調顯影用之ArF光阻組成物，可使用習知型之正型ArF光阻組成物，使用該光阻組成物的圖案形成方法記載於專利文獻1~3。

【0007】

為了能適應近年的急速微細化，處理技術及光阻組成物之開發也日益進展。也有各種關於光酸產生劑的研究，一般使用由三苯基銻陽離子與全氟烷磺酸陰離子構成的銻鹽。但其所產生之酸即全氟烷磺酸當中，全氟辛烷磺酸(PFOS)有難分解性、生物濃縮性、毒性的顧慮，難應用於光阻組成物，目前使用會產

生全氟丁烷磺酸的光酸產生劑。但將其用於光阻組成物的話，則所產生之酸的擴散大，難以達成高解像性。針對此問題，已有人開發出各種部分經氟取代之烷磺酸及其鹽，例如，專利文獻1記載作為習知技術的下列光酸產生劑：會因曝光而產生 α,α -二氟烷磺酸的光酸產生劑，具體為1,1-二氟-2-(1-萘基)乙烷磺酸二(4-第三丁基苯基)鎂；會產生 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟烷磺酸的光酸產生劑。惟，該等雖然氟取代率均有下降，但由於不具有酯結構等可分解的取代基，就因易分解性所獲致之環境安全性的觀點係不充分，而且在為了使烷磺酸之大小變化的分子設計方面有限制，此外，有含氟之起始物質昂貴等問題。

【0008】

又，伴隨電路線寬的縮小，光阻組成物中因酸擴散所造成的對比度劣化之影響更為嚴重。這是因為圖案尺寸逼近酸之擴散長所致，會造成因晶圓上之尺寸偏離相對於遮罩之尺寸偏離之值(遮罩誤差因子(MEF))增大所致之遮罩忠實性降低、圖案矩形性劣化。是以，為了充分獲得光源之短波長化及高NA化所帶來的效益，必須比起習知材料更增大溶解對比度或更抑制酸擴散。作為改善對策之一，若降低烘烤溫度則酸擴散會減小，就結果而言可改善MEF，但必然會造成低感度化。

【0009】

於光酸產生劑導入巨大的取代基、極性基對於抑制酸擴散係有效。專利文獻4記載對有機溶劑之溶解性、穩定性優異且可較不受限地進行分子設計的會產生2-醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸的光酸產生劑，特別是導入有巨大取代基的會產生2-(1-金剛烷基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸的光酸產生劑之酸擴散小。又，專利文獻5~7記載導入有作為極性基之縮合環內酯、磺內酯、硫內酯的

光酸產生劑。雖因極性基之導入所帶來的酸擴散抑制效果而確認到一定程度的性能改善，但在酸擴散的高度控制方面尚有不足，綜合地檢視MEF、圖案形狀、感度等，其微影性能並非令人滿意。

【0010】

另外，專利文獻8記載具有內醯胺環結構的光酸產生劑。然而，將內醯胺環上的氮原子作為連結基結構的一部分使用的同時其親水性高，尤其以使用水之浸潤曝光實施微影時，會有溶出於水的疑慮。因此，需要開發可高度控制酸擴散，具有充分的脂溶性，而且溶劑溶解性優異的光酸產生劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1]日本特開2008-281974號公報

[專利文獻2]日本特開2008-281975號公報

[專利文獻3]日本專利第4554665號公報

[專利文獻4]日本特開2007-145797號公報

[專利文獻5]日本專利5061484號公報

[專利文獻6]日本特開2016-147879號公報

[專利文獻7]日本特開2015-63472號公報

[專利文獻8]日本專利第5756672號公報

[非專利文獻]

【0012】

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

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0013】

對於近年之光阻圖案之高解像性之要求，使用習知的光酸產生劑的光阻組成物並無法充分地抑制酸擴散，其結果，對比度、MEF、線寬粗糙度(LWR)等微影性能劣化。

【0014】

本發明係鑑於前述情事而成，目的為提供在以KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束(EB)、EUV等高能射線作為光源的光微影中，酸擴散小，曝光裕度(EL)、MEF、LWR等微影性能優異的光阻組成物所使用的新穎鎢鹽、及含有該鎢鹽作為光酸產生劑的光阻組成物、以及使用該光阻組成物的圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0015】

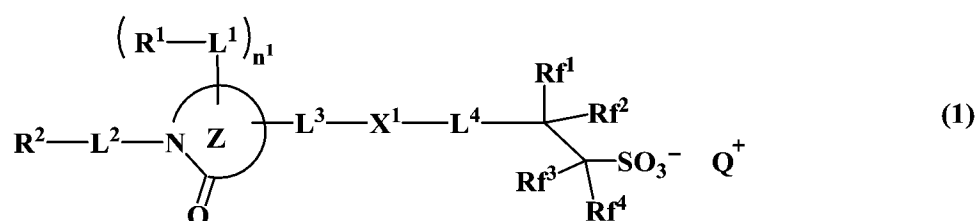
本案發明人為了達成前述目的反覆進行了深入探討，結果發現使用特定結構的鎢鹽作為光酸產生劑的光阻組成物，酸擴散小，EL、MEF、LWR等微影性能優異，作為光阻組成物在精密的微細加工方面極為有效，乃至完成本發明。

【0016】

亦即，本發明提供下列鎬鹽、含有該鎬鹽的化學增幅光阻組成物、以及圖案形成方法。

1. 一種鎬鹽，係以下列式(1)表示；

[化1]



式中，Z為具有內醯胺結構之單環或多環；

R^{f1}~R^{f4}各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該等當中的至少1個為氟原子或三氟甲基；

R¹為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；

R²為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；

L¹、L²及L³各自獨立地為單鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵；

L⁴為醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵；

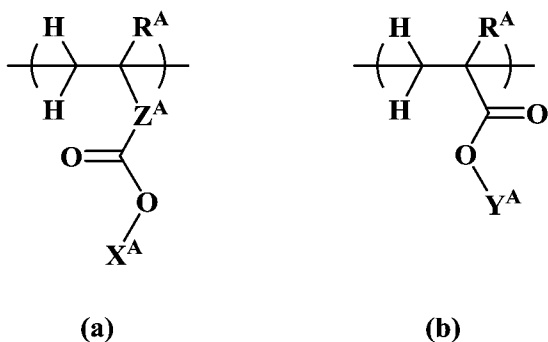
X¹為單鍵、或也可含有雜原子的碳數1~40之2價烴基；

n¹為0~6之整數；當n¹為1且R¹不為氫原子時，R¹與R²也可彼此鍵結並形成環結構；當n¹為2以上之整數且R¹不為氫原子時，2個R¹也可彼此鍵結並形成環結構；

Q⁺為鎬陽離子。

2. 如1.之鎬鹽，為下列式(1A)表示之鎬鹽；

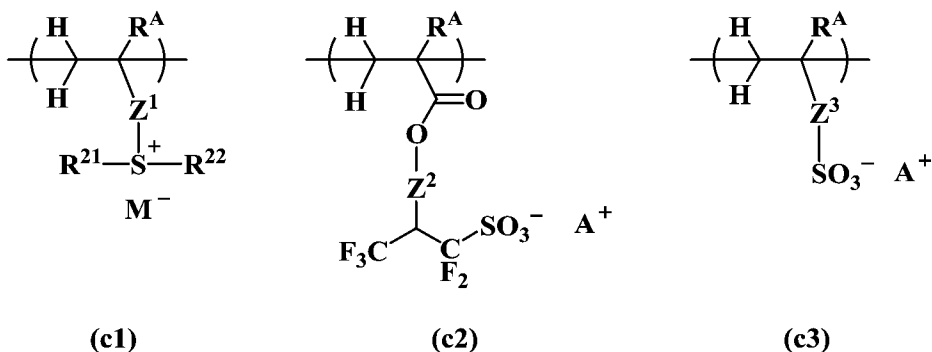
[化2]



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Z^A 為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)-C(=O)-O-Z'-，Z'為也可含有羥基、醚鍵、酯鍵或內酯環的碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基； X^A 為酸不穩定基； Y^A 為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基。

9.如8.之光阻組成物，其中，該基礎樹脂更含有選自下列式(c1)~(c3)表示之重複單元中之至少1種；

[化7]



式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Z^1 為單鍵、伸苯基、-O-Z¹¹-、-C(=O)-O-Z¹¹-或-C(=O)-NH-Z¹¹-； Z^{11} 為碳數1~20之烷二基、碳數2~20之烯二基或伸苯基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^2 為單鍵、或-Z²¹-C(=O)-O-； Z^{21} 為也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基；

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

R^{21} 及 R^{22} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基； R^{21} 與 R^{22} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環；

M^- 為非親核性相對離子；

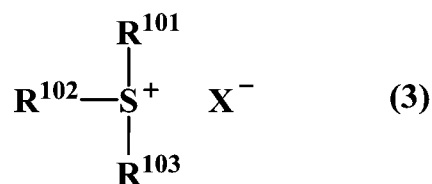
A^+ 為銻陽離子或銨陽離子。

10.如7.至9.中任一項之光阻組成物，更包含有機溶劑。

11.如7.至10.中任一項之光阻組成物，更包含其它的光酸產生劑。

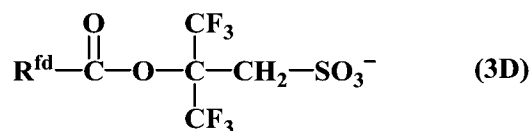
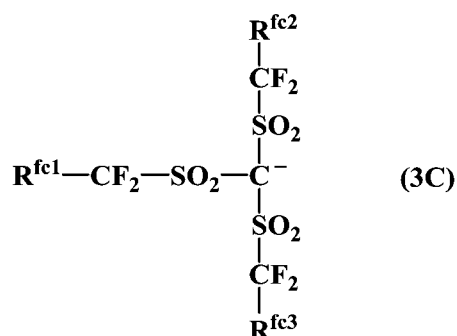
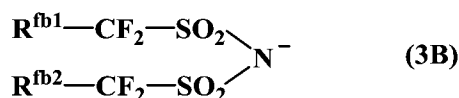
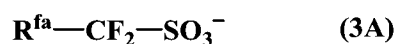
12.如11.之光阻組成物，其中，該其它的光酸產生劑為下列式(3)或式(4)表示者；

[化8]



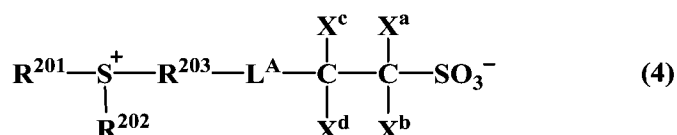
式中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；又， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環； X^- 為選自下列式(3A)~(3D)中之陰離子；

[化9]



式中， R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地為氟原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基；又， R^{fb1} 與 R^{fb2} 、及 R^{fc1} 與 R^{fc2} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結的碳原子及該等碳原子之間的原子一起形成環； R^{fd} 為也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基；

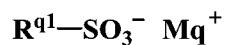
[化10]



式中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~30之1價烴基； R^{203} 為也可含有雜原子的碳數1~30之2價烴基；又， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環； L^{A} 為單鍵、醚鍵、或也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基； X^{a} 、 X^{b} 、 X^{c} 及 X^{d} 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但 X^{a} 、 X^{b} 、 X^{c} 及 X^{d} 當中的至少1個為氟原子或三氟甲基。

13.如7.至12.中任一項之光阻組成物，更包含下列式(5)或式(6)表示之化合物；

[化11]



(5)



(6)

式中， R^{q1} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基，但與磺基之 α 位之碳原子鍵結的氫原子被取代為氟原子或氟烷基者除外； R^{q2} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基； Mq^+ 為鎘陽離子。

14.如7.至13.中任一項之光阻組成物，更包含胺化合物。

15.如7.至14.中任一項之光阻組成物，更包含不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。

16. 一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如7.至15.中任一項之光阻組成物在基板上形成光阻膜；

用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束或極端紫外線將該光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對該已曝光之光阻膜進行顯影。

17.如16.之圖案形成方法，其中，使用鹼水溶液作為顯影液，使曝光部溶解，獲得未曝光部不溶解之正型圖案。

18.如16.之圖案形成方法，其中，使用有機溶劑作為顯影液，使未曝光部溶解，獲得曝光部不溶解之負型圖案。

19.如18.之圖案形成方法，其中，該有機溶劑為選自2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙

酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、
乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、
乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲
酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯及乙酸2-苯基乙酯中之至少1種。

20.如16.至19.中任一項之圖案形成方法，其中，該曝光為使折射率1.0以上
之液體插入於光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤曝光。

21.如20.之圖案形成方法，其中，於該光阻膜上進一步形成保護膜，並使該
液體插入於該保護膜與投影透鏡之間而進行浸潤曝光。

[發明之效果]

【0017】

使用含有本發明之鎬鹽作為光酸產生劑的光阻組成物進行圖案形成時，會
高度地抑制酸擴散，並可形成EL、MEF、LWR等微影性能優異的圖案。

【圖式簡單說明】

【0018】

[圖1]係實施例1-1-8中獲得之化合物之¹H-NMR光譜。

[圖2]係實施例1-2-1中獲得之化合物之¹H-NMR光譜。

[圖3]係實施例1-3-3中獲得之化合物之¹H-NMR光譜。

[圖4]係實施例1-4-3中獲得之化合物之¹H-NMR光譜。

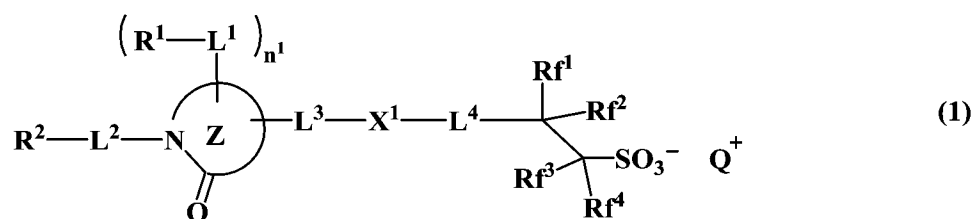
【實施方式】

【0019】

[銻鹽]

本發明之銻鹽係以下列式(1)表示。

[化12]



【0020】

式(1)中，Z為具有內醯胺結構的單環或多環。Rf¹~Rf⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該等當中的至少1個為氟原子或三氟甲基。

【0021】

式(1)中，R¹為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。R²為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。作為前述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、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等烷基；苯基、萘基、蔥基等芳基等。又，前述1價烴基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基的碳原子之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、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、胺甲酸酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、內酯環、磺內酯環、硫內酯環、內醯胺環、磺內醯胺(sultam)環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0022】

式(1)中， L^1 、 L^2 及 L^3 各自獨立地為單鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵。該等之中， L^1 宜為單鍵、醚鍵或酯鍵。 L^2 宜為單鍵或酯鍵。 L^3 宜為醚鍵或酯鍵。

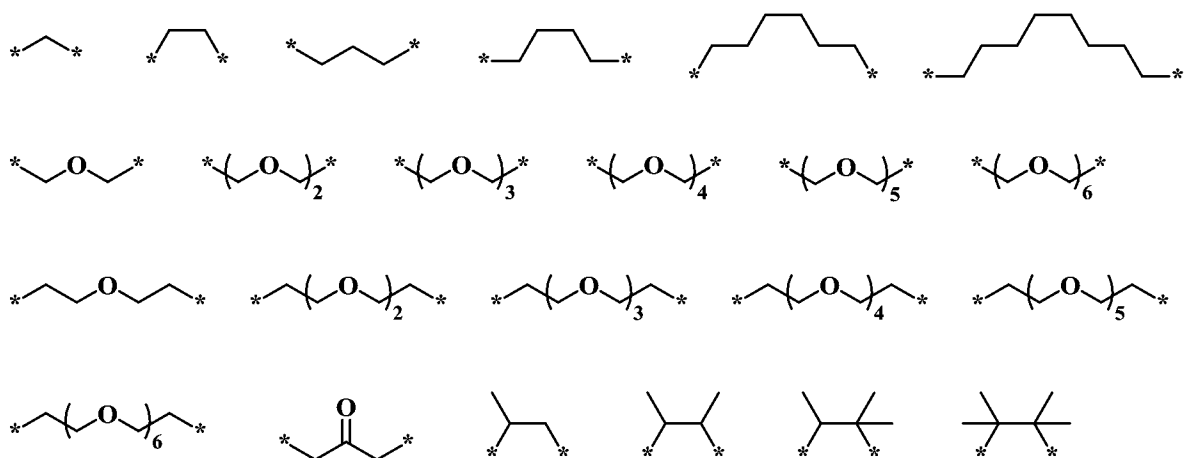
【0023】

式(1)中， L^4 為醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵。該等之中， L^4 宜為酯鍵。

【0024】

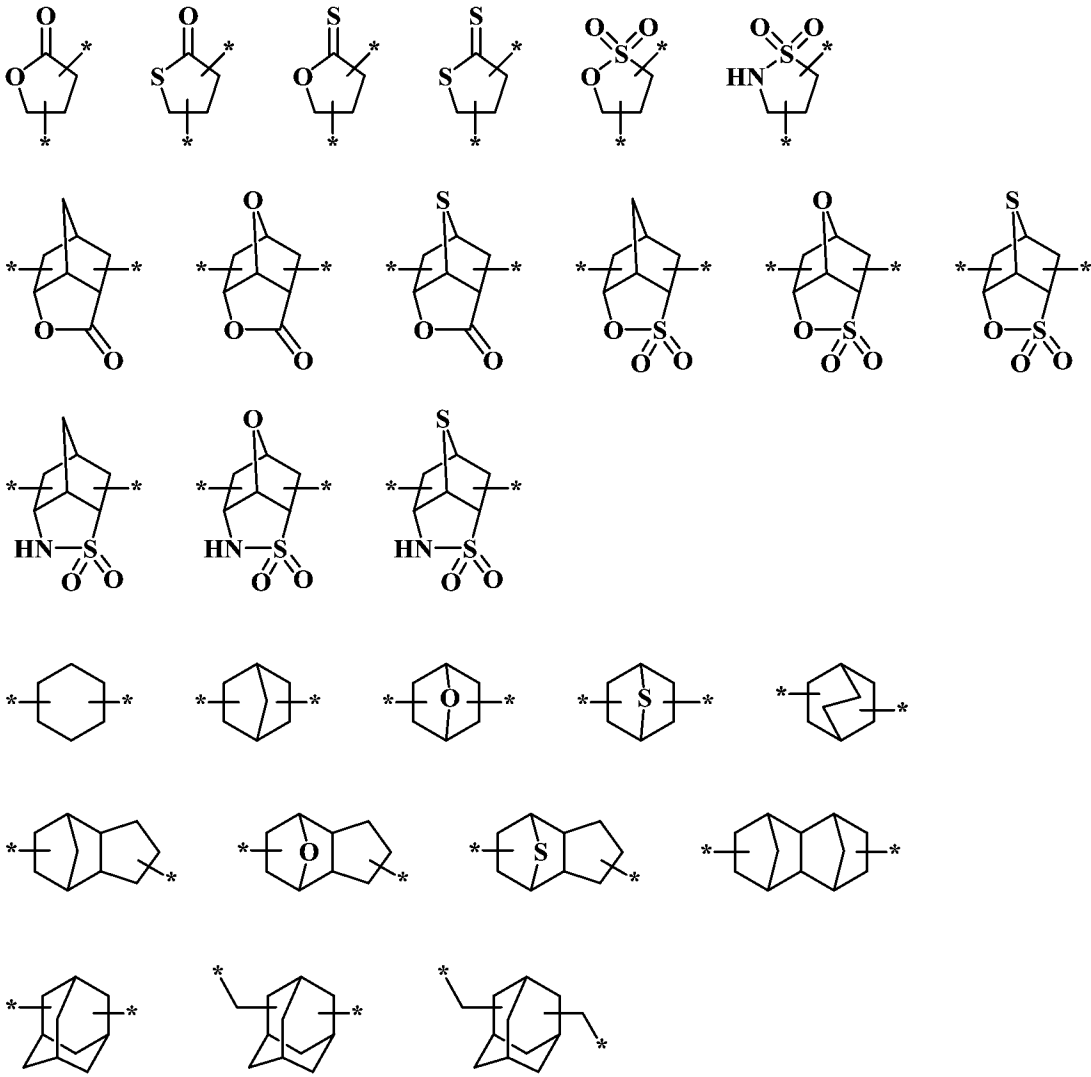
式(1)中， X^1 為單鍵、或也可含有雜原子的碳數1~40之2價烴基。適合作為 X^1 之基可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，*表示和 L^3 及 L^4 之鍵結。

[化13]



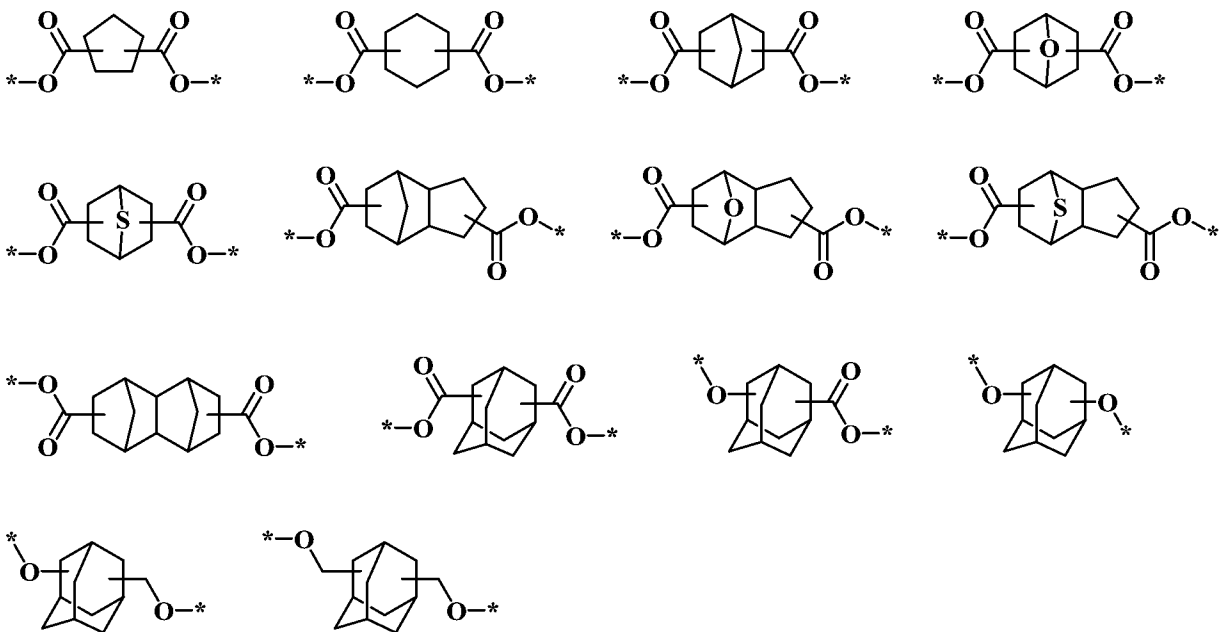
【0025】

[化14]



【0026】

[化15]



【0027】

式(1)中， n^1 為0~6之整數。當 n^1 為1且 R^1 不為氫原子時， R^1 與 R^2 也可彼此鍵結並形成環結構。此時所形成之環可列舉環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等。

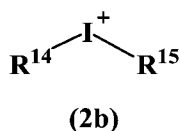
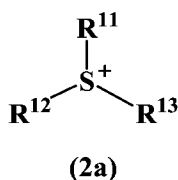
【0028】

又，當 n^1 為2以上之整數且 R^1 不為氫原子時，2個 R^1 也可彼此鍵結並形成環結構。此時所形成之環可列舉環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、降莖烷環、金剛烷環等。當2個 R^1 鍵結於同一碳原子時，該2個 R^1 也可彼此鍵結並與Z一起形成螺環結構。

【0029】

式(1)中， Q^+ 為鎬陽離子。前述鎬陽離子宜為下列式(2a)表示之鎬陽離子或下列式(2b)表示之鎬陽離子。

[化16]



【0030】

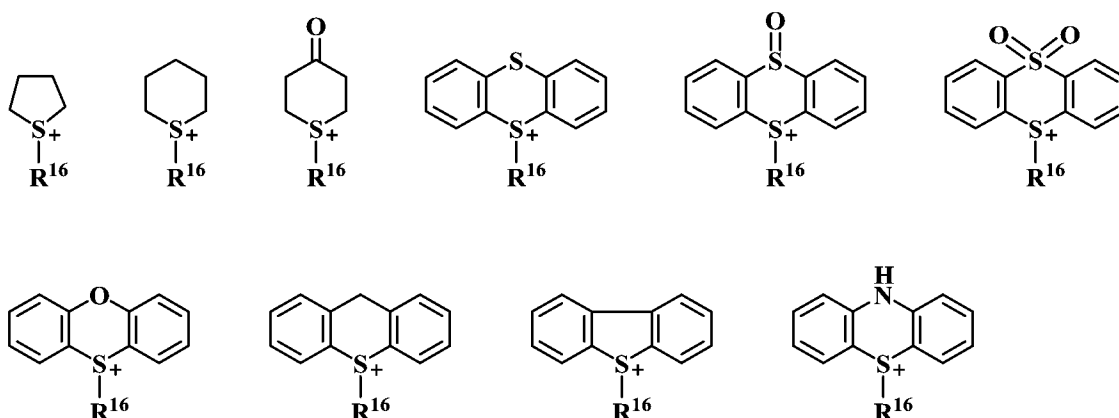
式(2a)及式(2b)中， R^{11} ~ R^{15} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等烯基；苯基、萘基、噻吩基等

芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。該等之中，宜為芳基。又，前述1價烴基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基的碳原子之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，也可含有經基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0031】

R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環。此時，式(2a)表示之銻陽離子可列舉下式表示者等。

[化17]



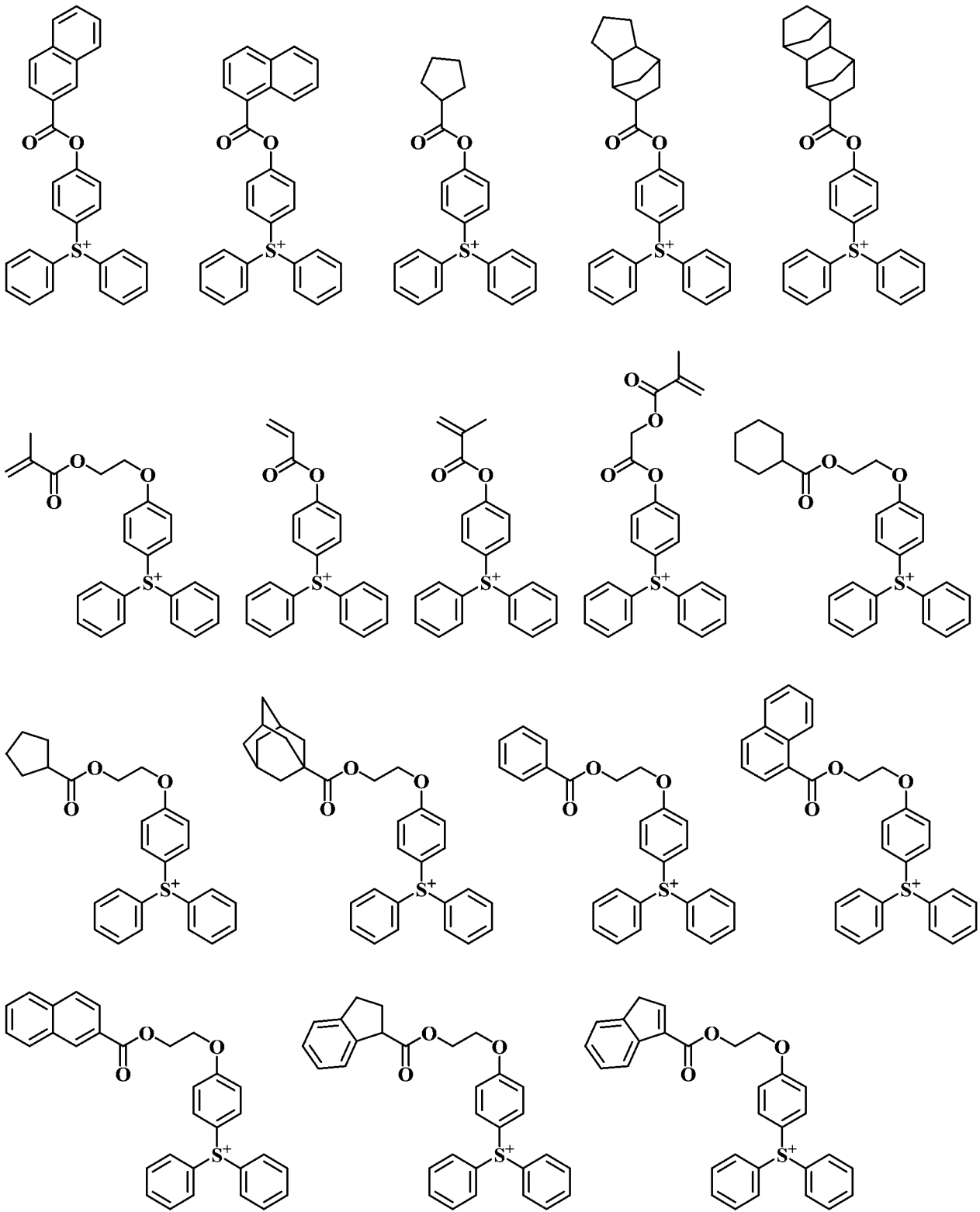
式中， R^{16} 為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。

【0032】

式(2a)表示之銻陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

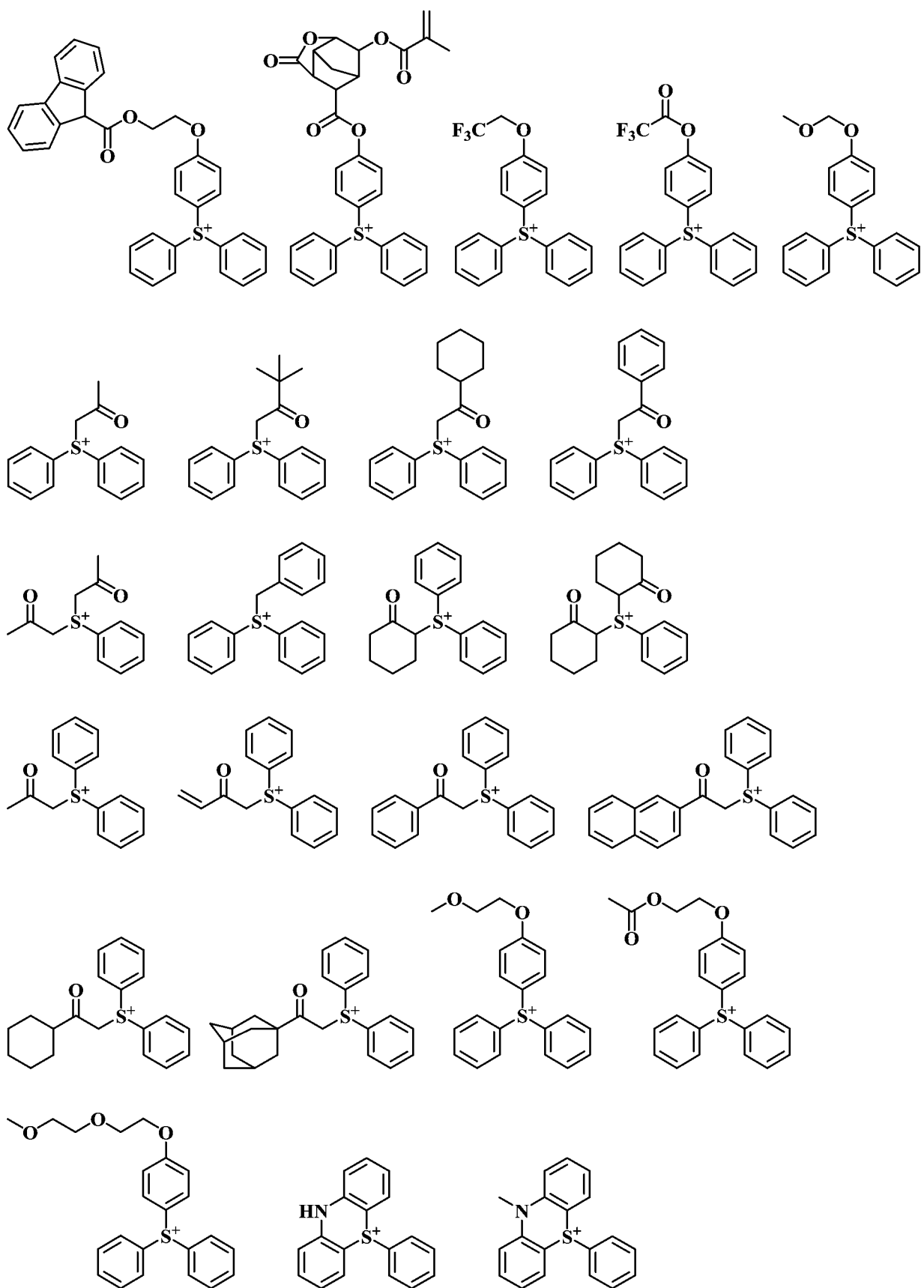
[化18]

[化19]



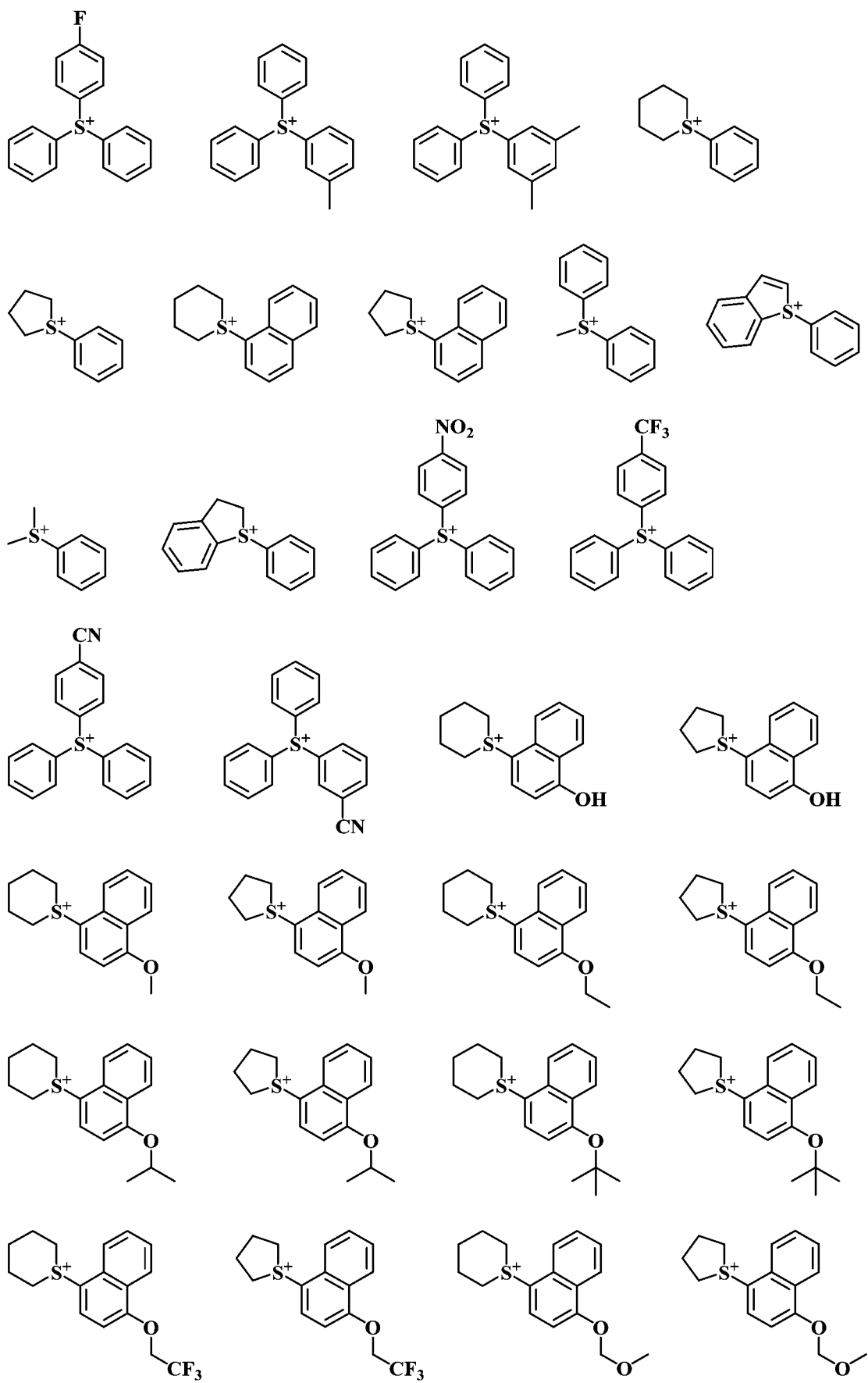
【0034】

[化20]



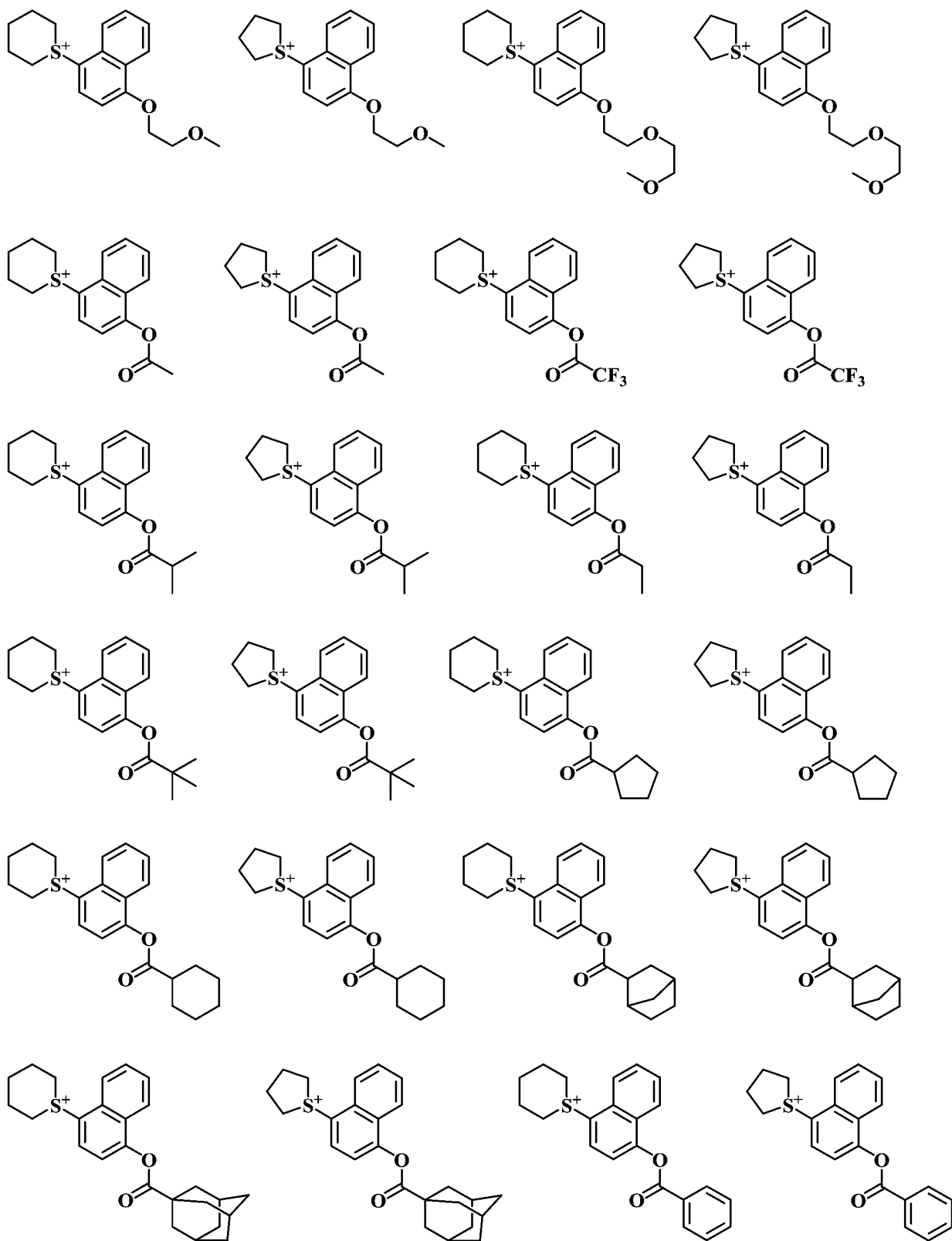
【0035】

[化21]



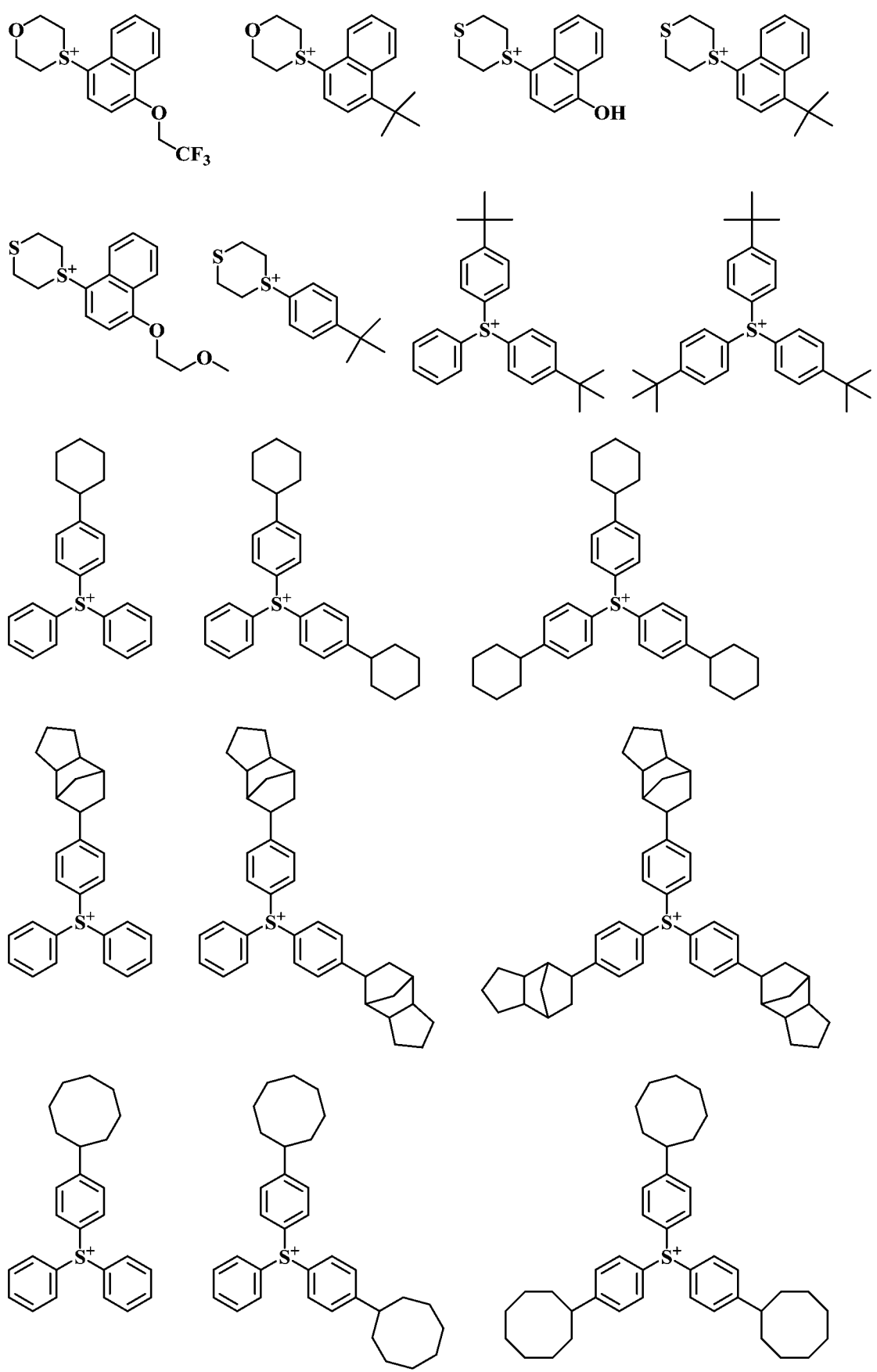
【0036】

[化22]



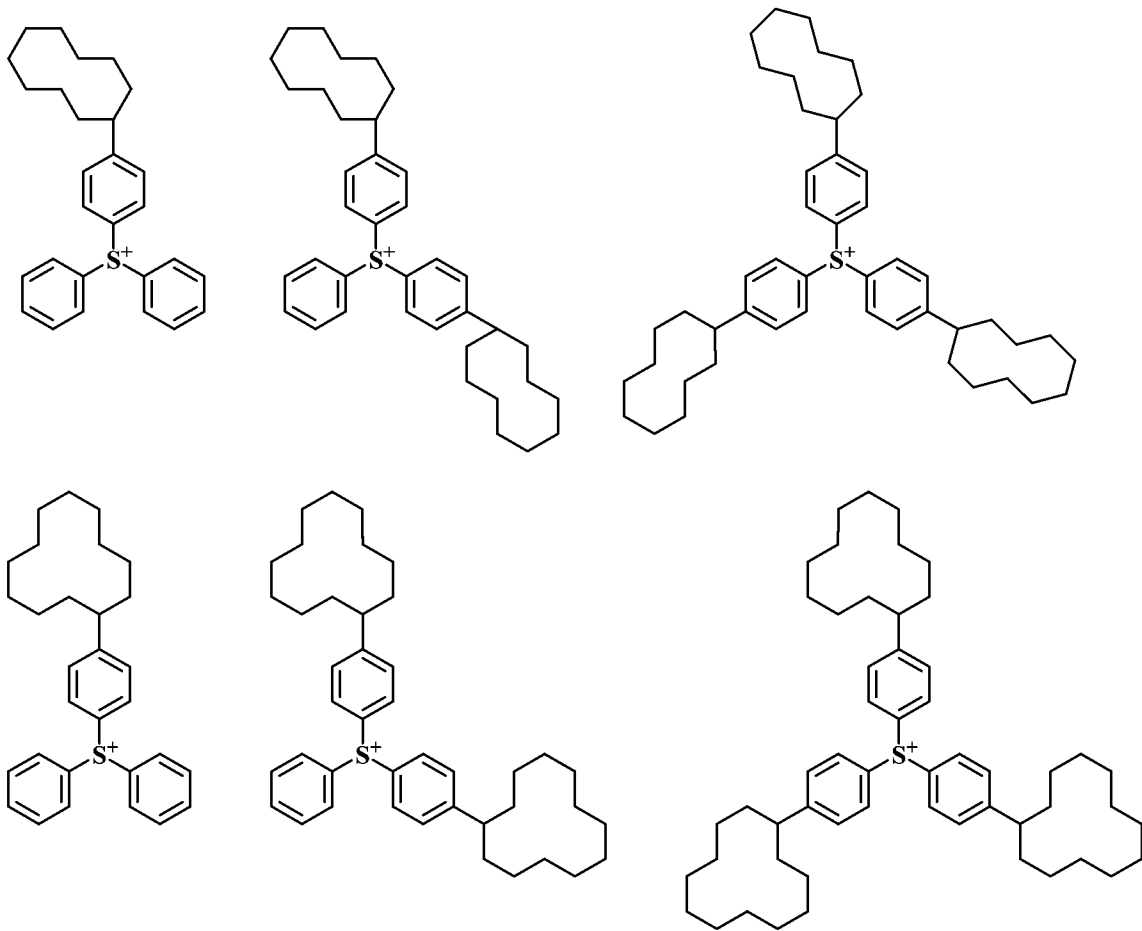
【0037】

[化23]



【0039】

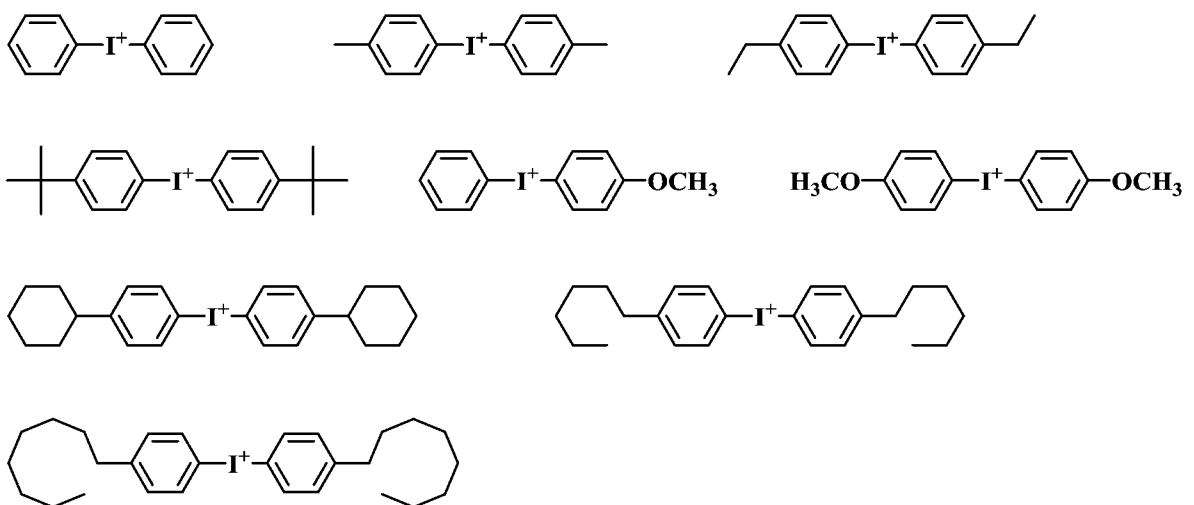
[化25]



【0040】

式(2b)表示之鏷陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化26]



【0041】

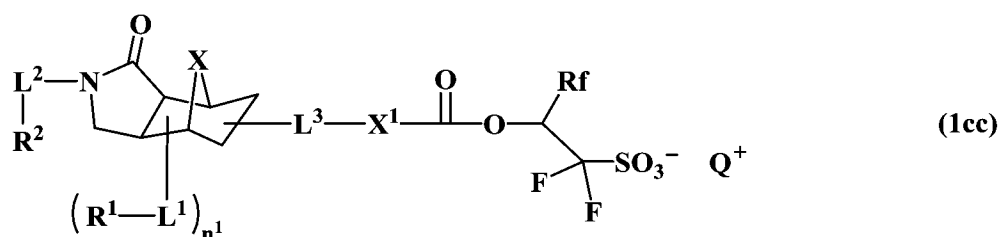
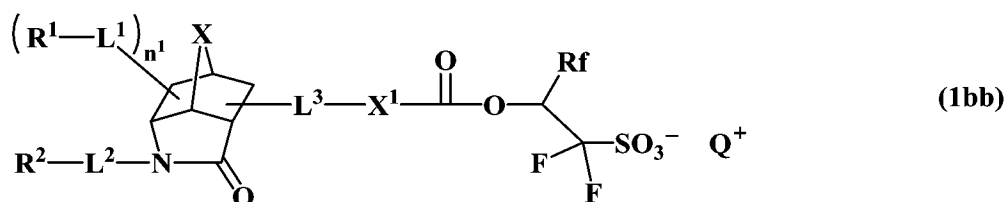
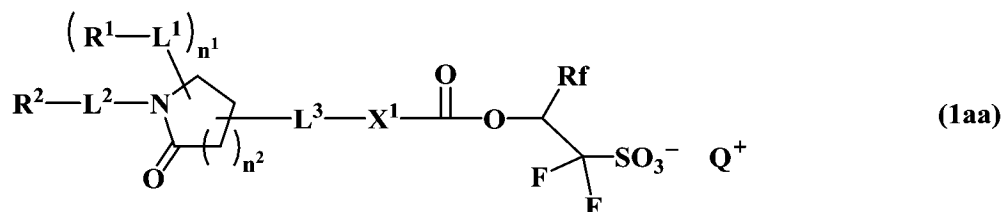
式(1)表示之鏷鹽當中，為下列式(1A)表示之鏷鹽較佳。

式(1a)~(1c)中， Rf^1 及 Rf^2 中之至少一者為三氟甲基較為理想， Rf^3 與 Rf^4 均為氟原子較為理想。

【0044】

式(1a)~(1c)表示之鎊鹽分別為下列式(1aa)~(1cc)表示之鎊鹽更佳。

[化29]



式中， R^1 、 R^2 、 L^1 ~ L^3 、 X 、 X^1 、 n^1 、 n^2 及 Q^+ 同前述。 Rf 為氫原子或三氟甲基。

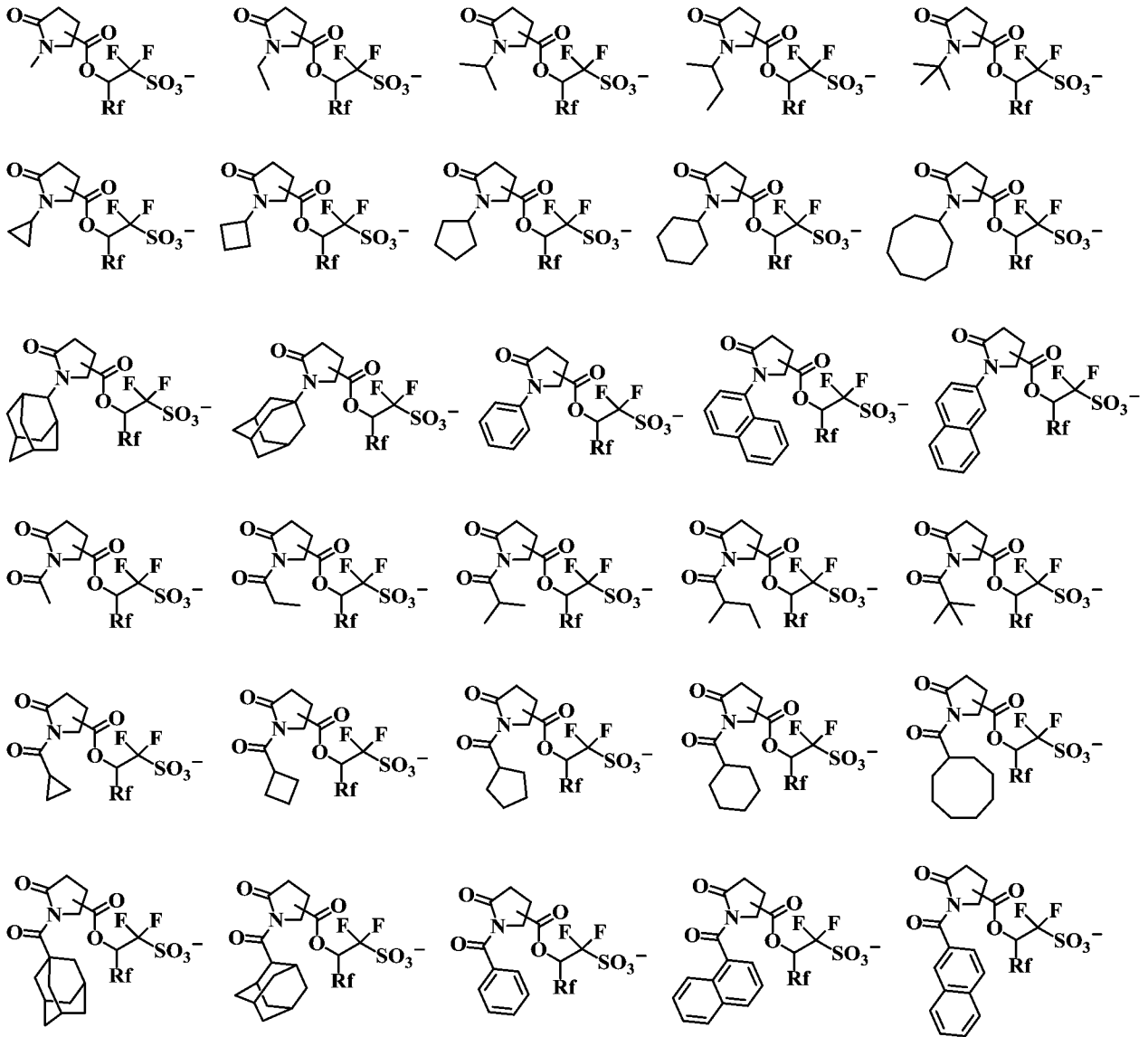
【0045】

式(1aa)~(1cc)中，考量產生酸之酸強度與溶劑溶解性的觀點， Rf 宜為三氟甲基。

【0046】

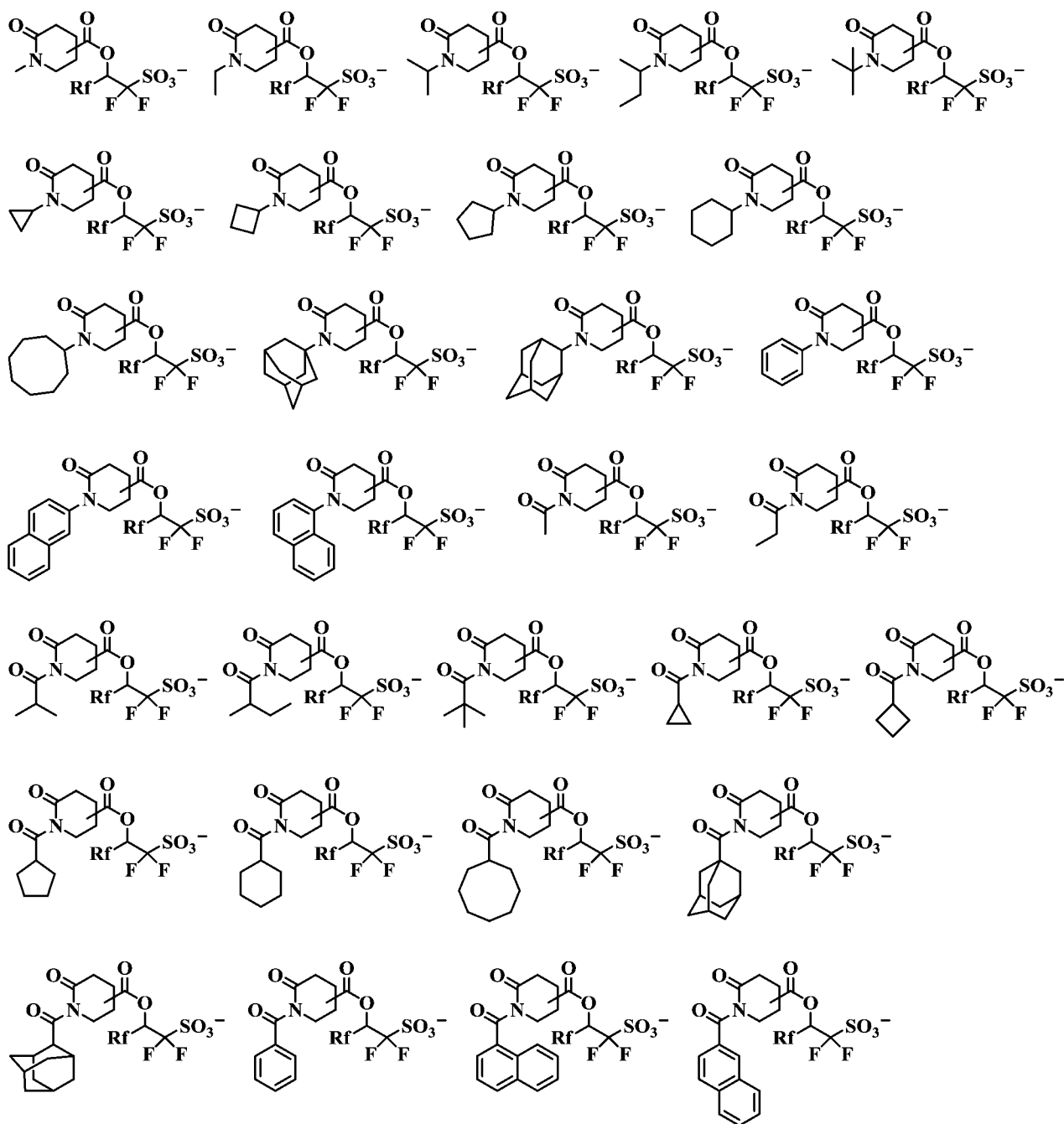
式(1)表示之鎊鹽之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。另外，下列式中， Rf 同前述。

[化30]



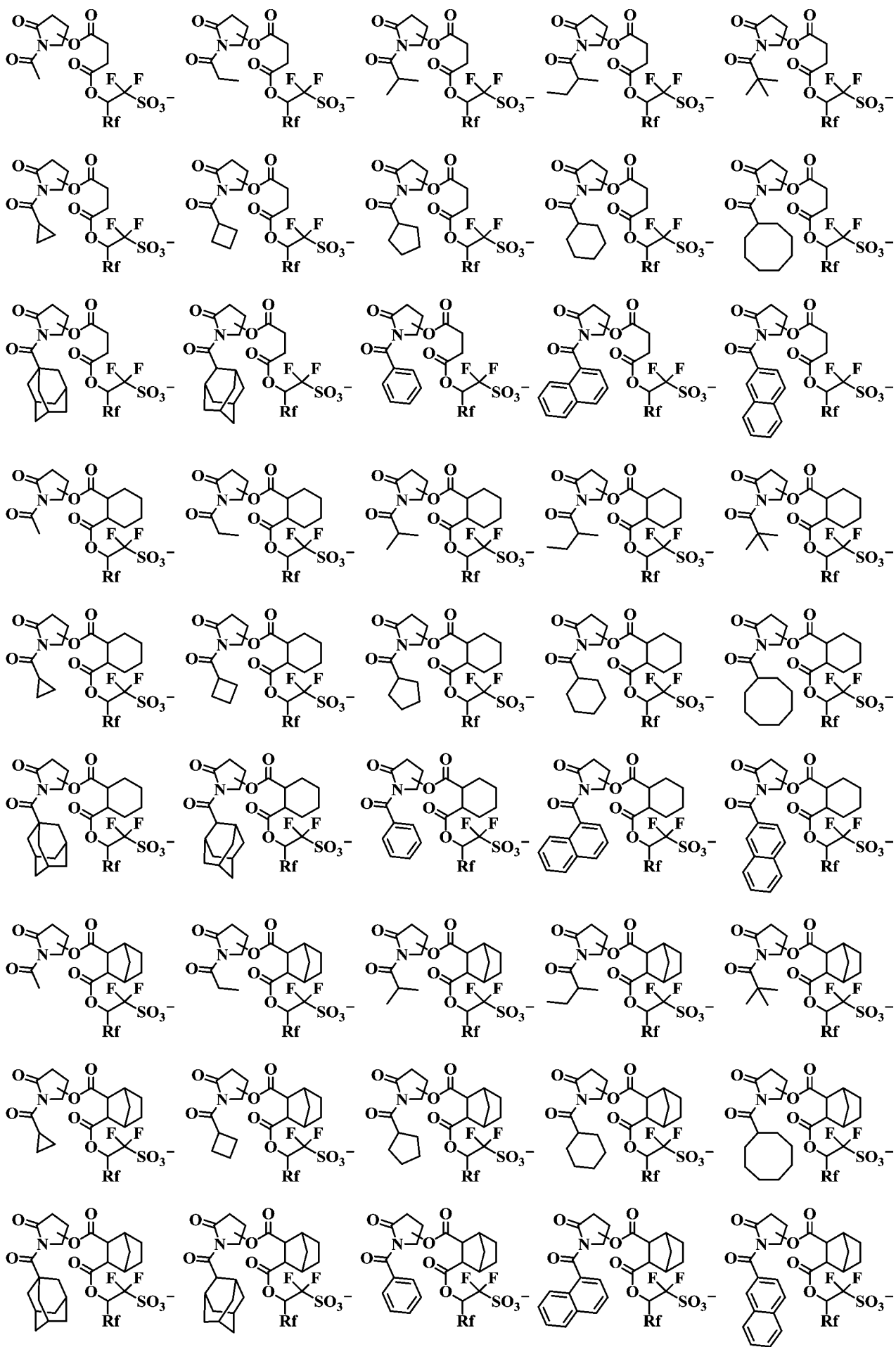
【0047】

[化31]



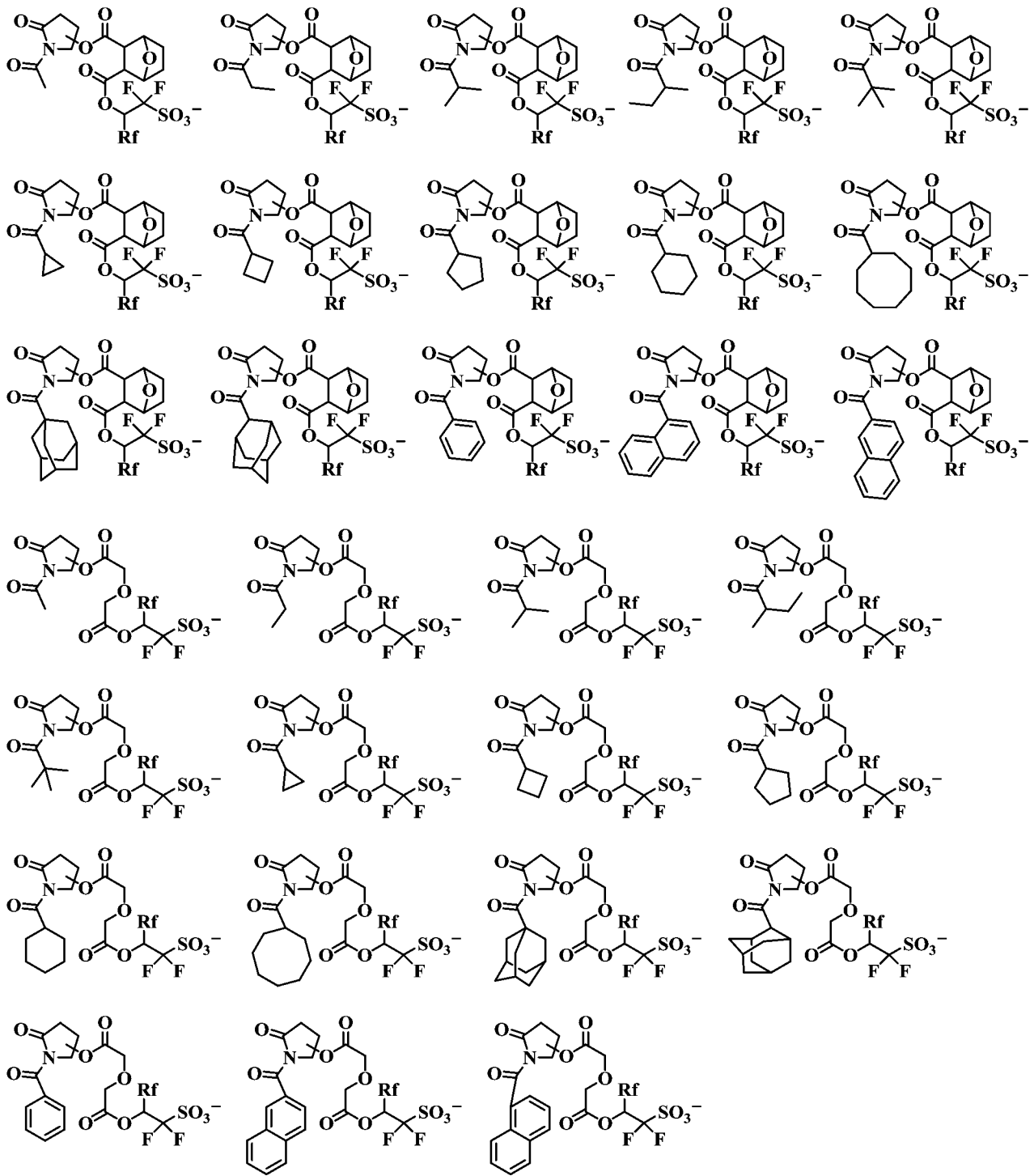
【0048】

[化32]



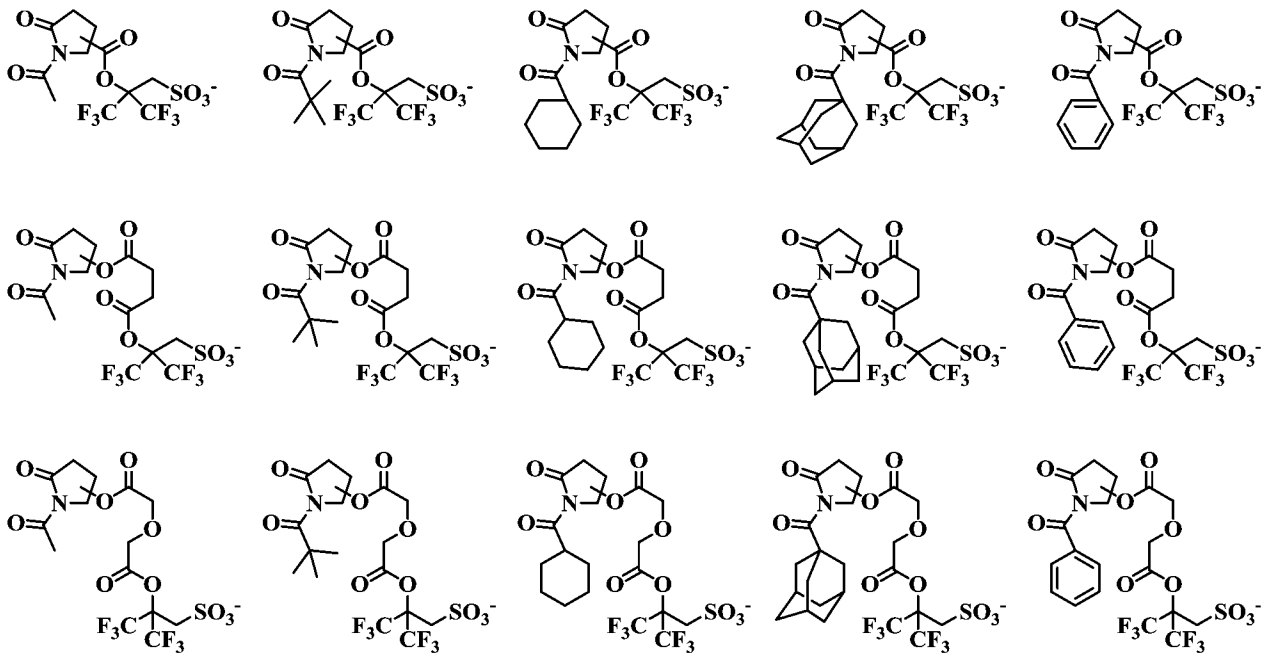
【0049】

[化33]



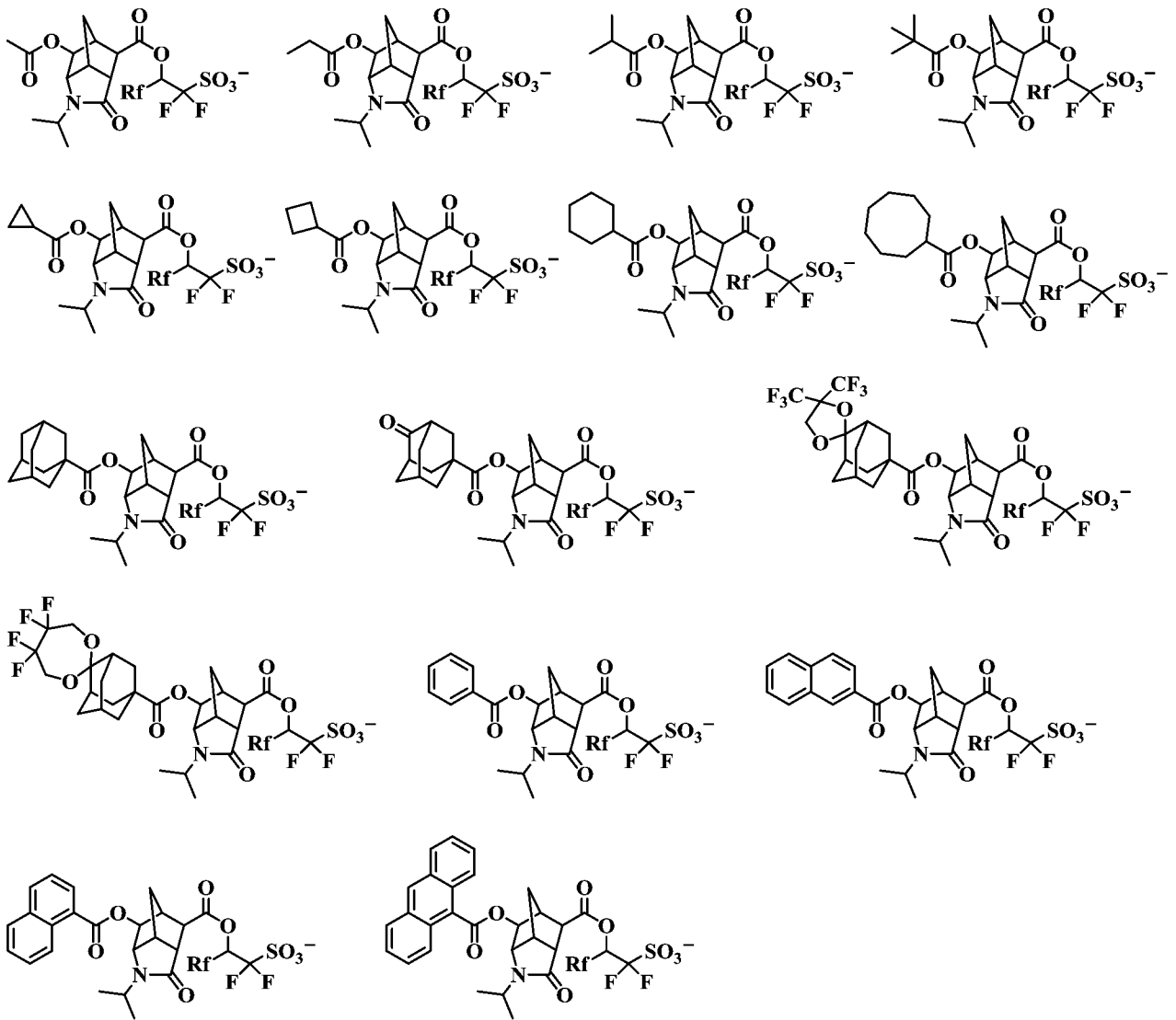
【0050】

[化34]



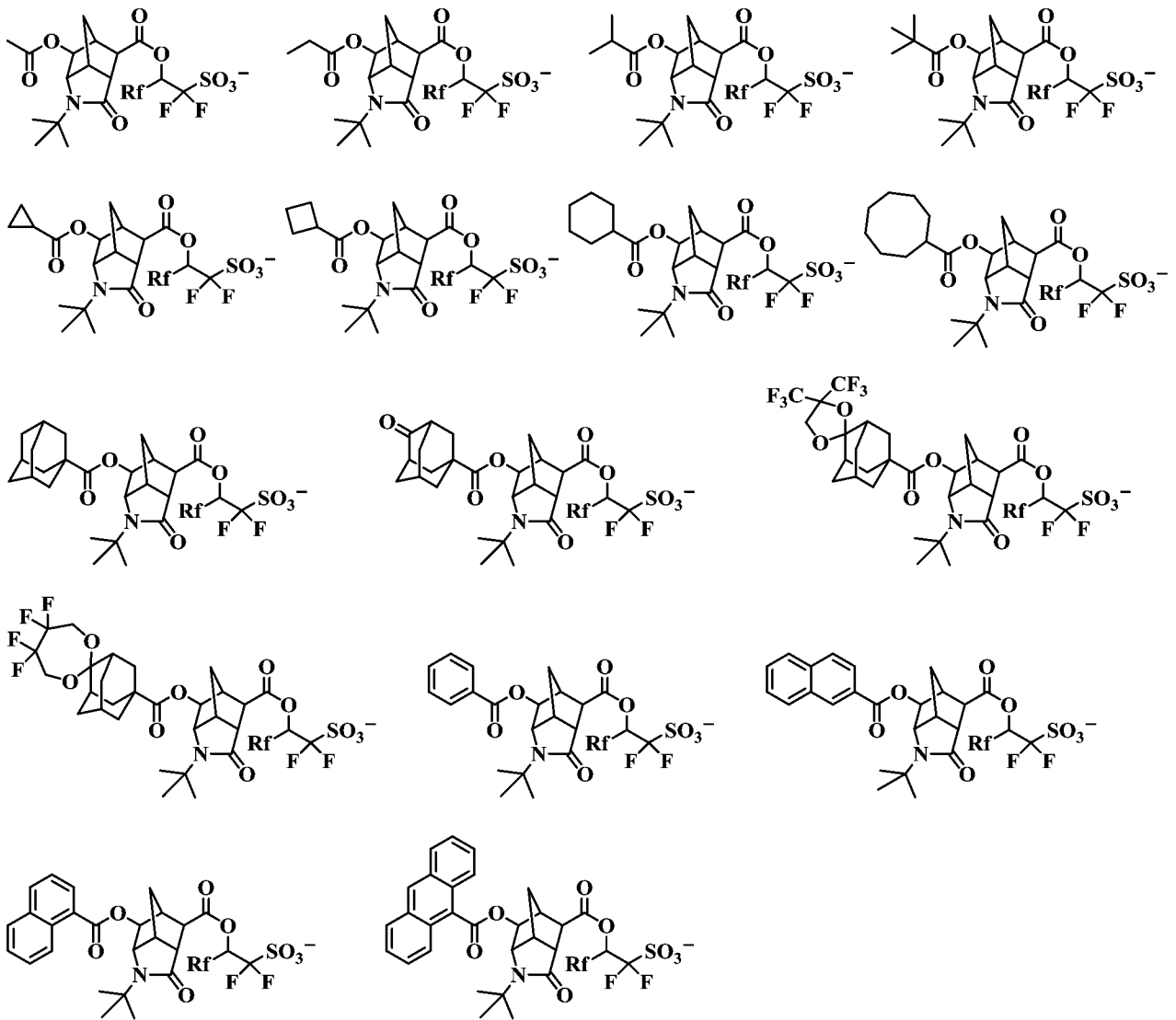
【0051】

[化35]



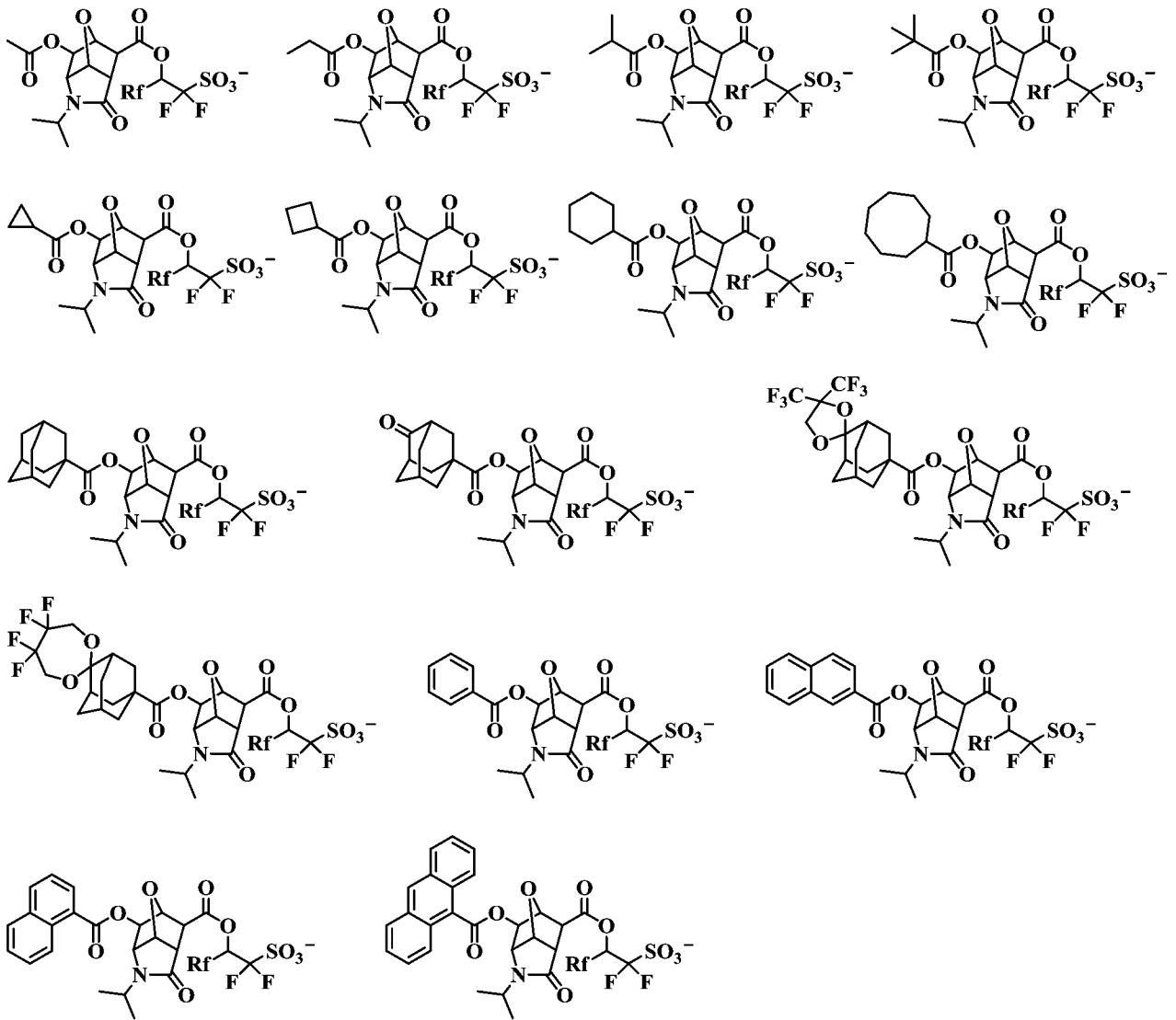
【0052】

[化36]



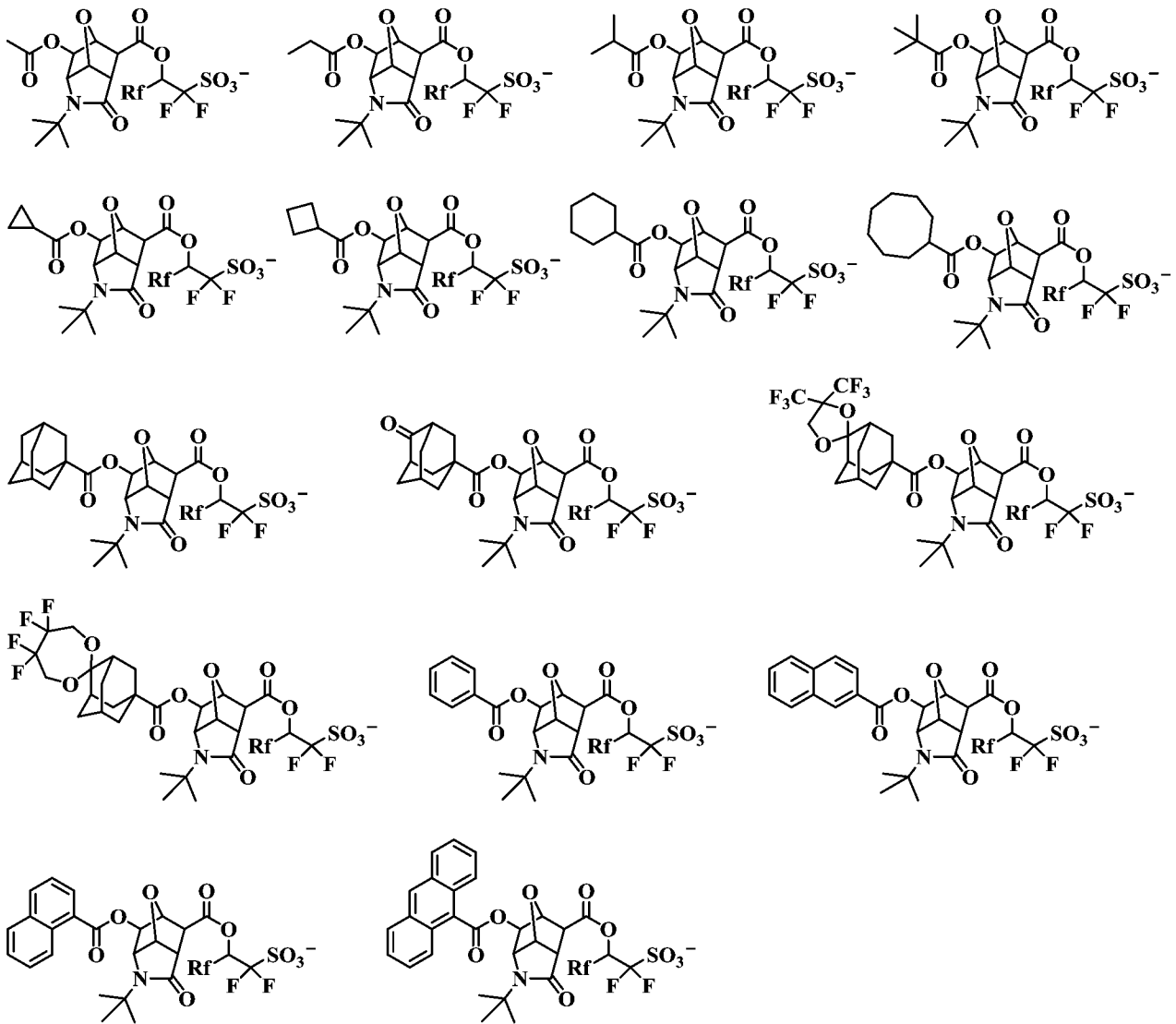
【0053】

[化37]



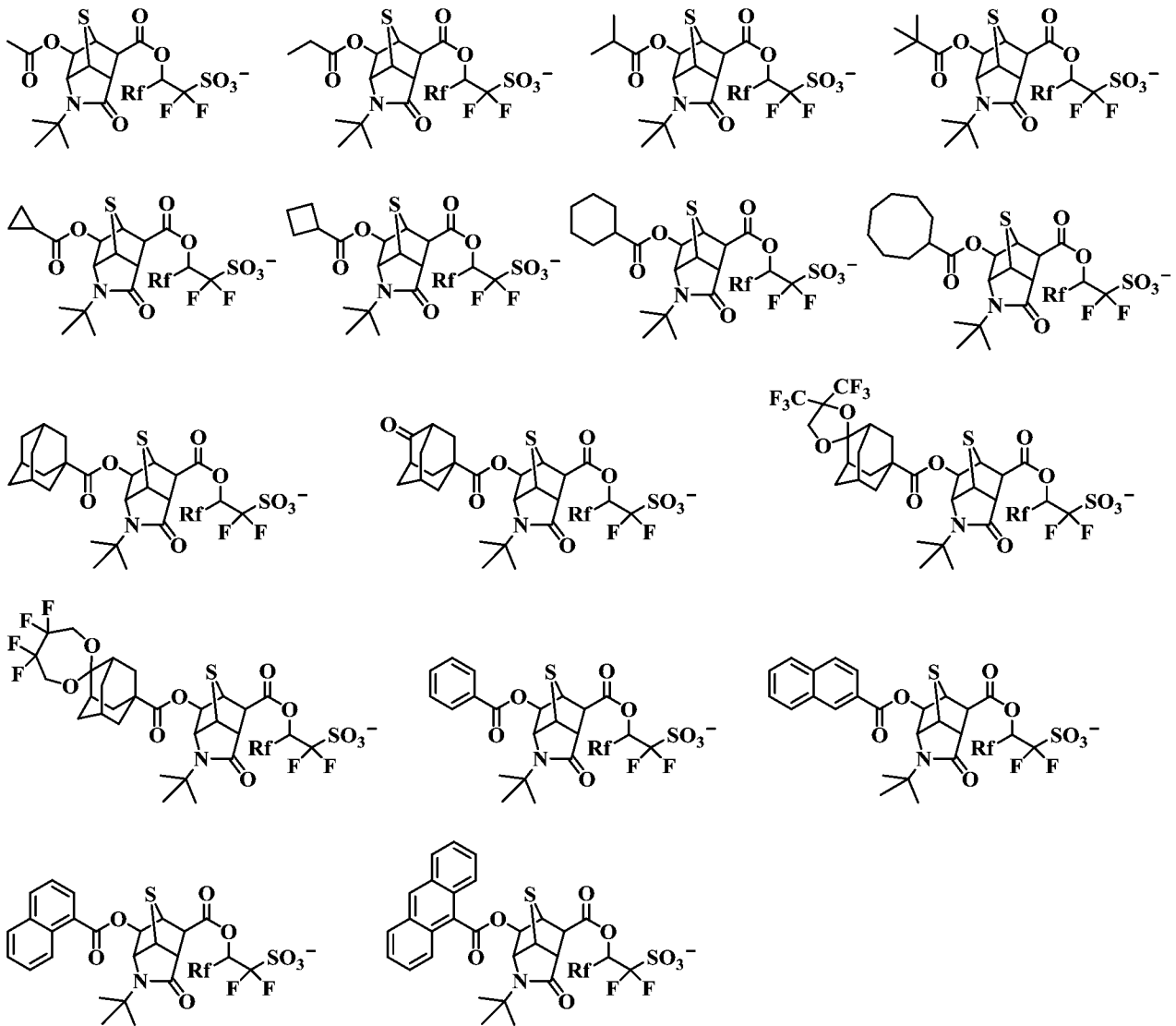
【0054】

[化38]



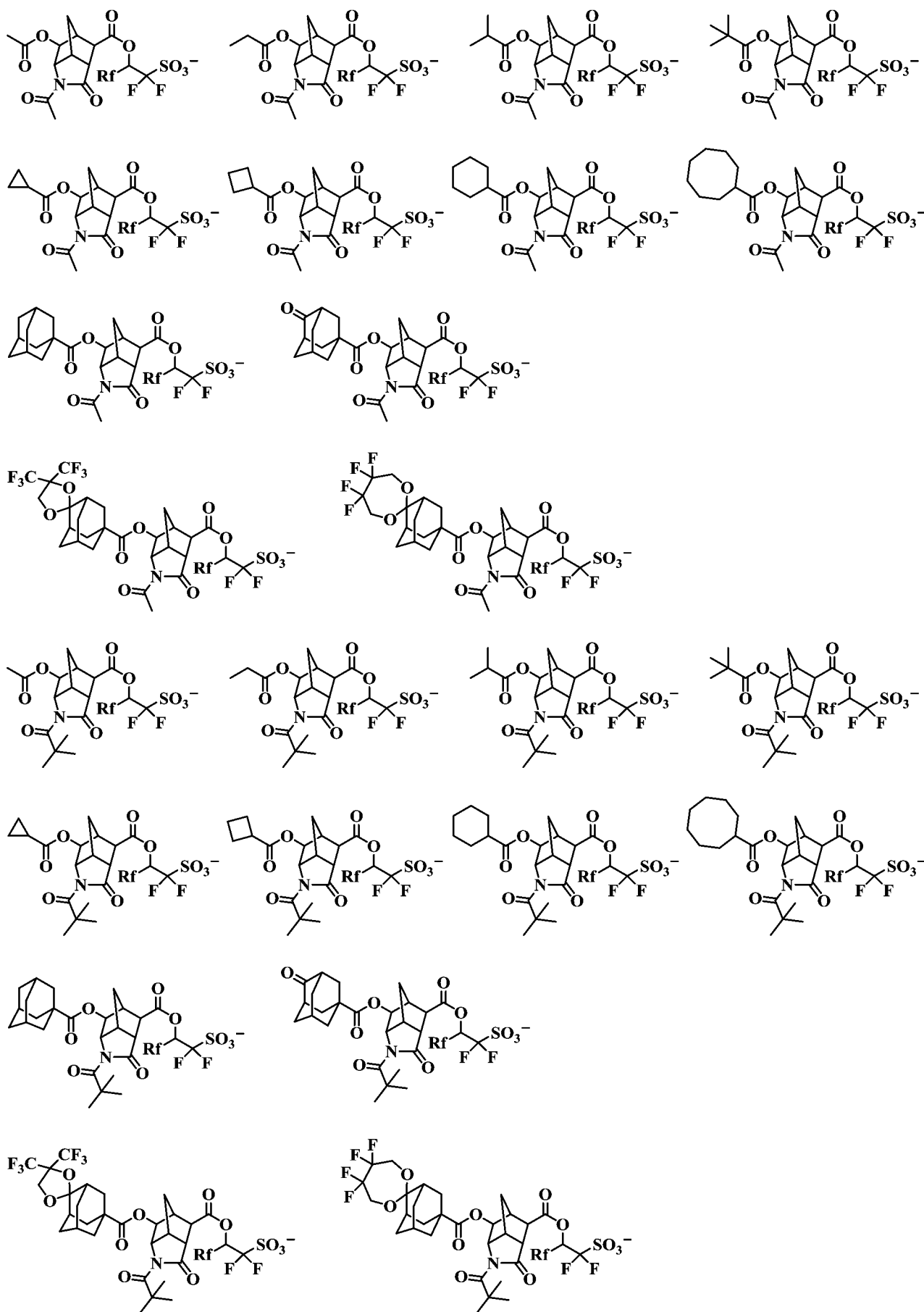
【0055】

[化39]



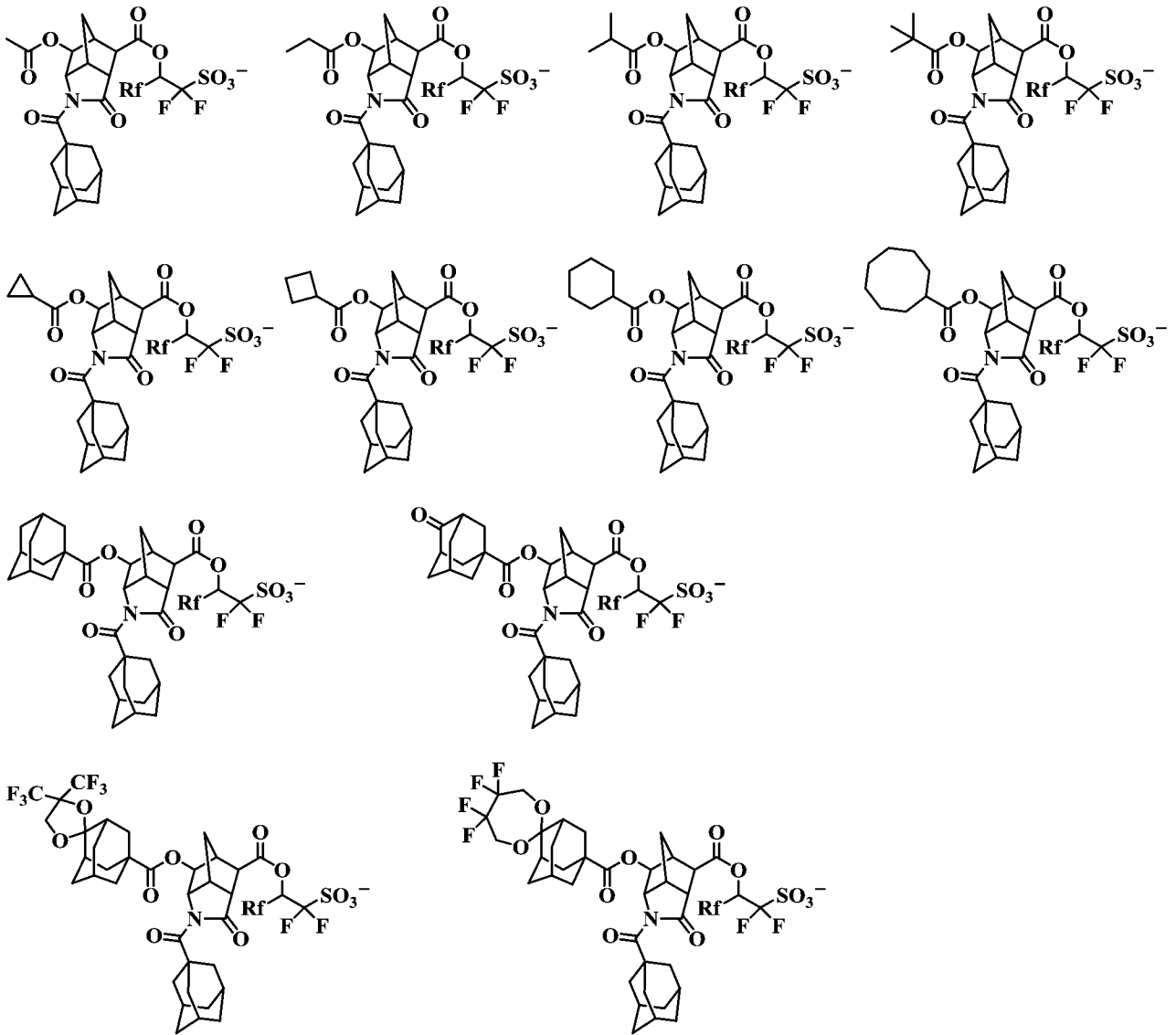
【0057】

[化41]



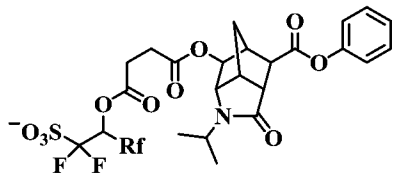
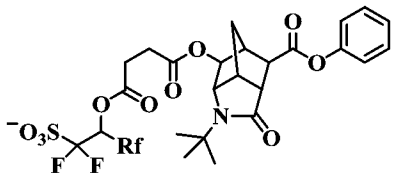
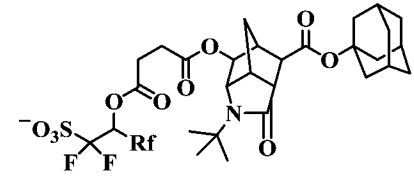
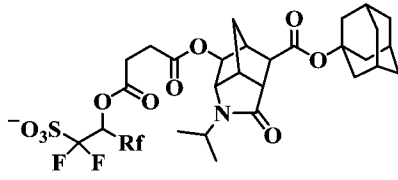
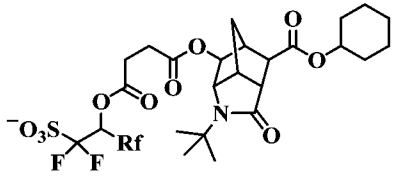
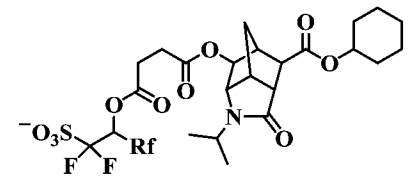
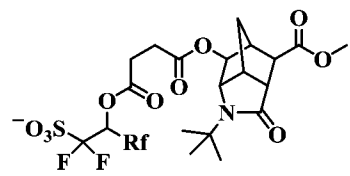
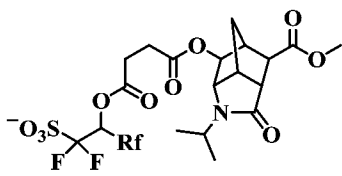
【0058】

[化42]



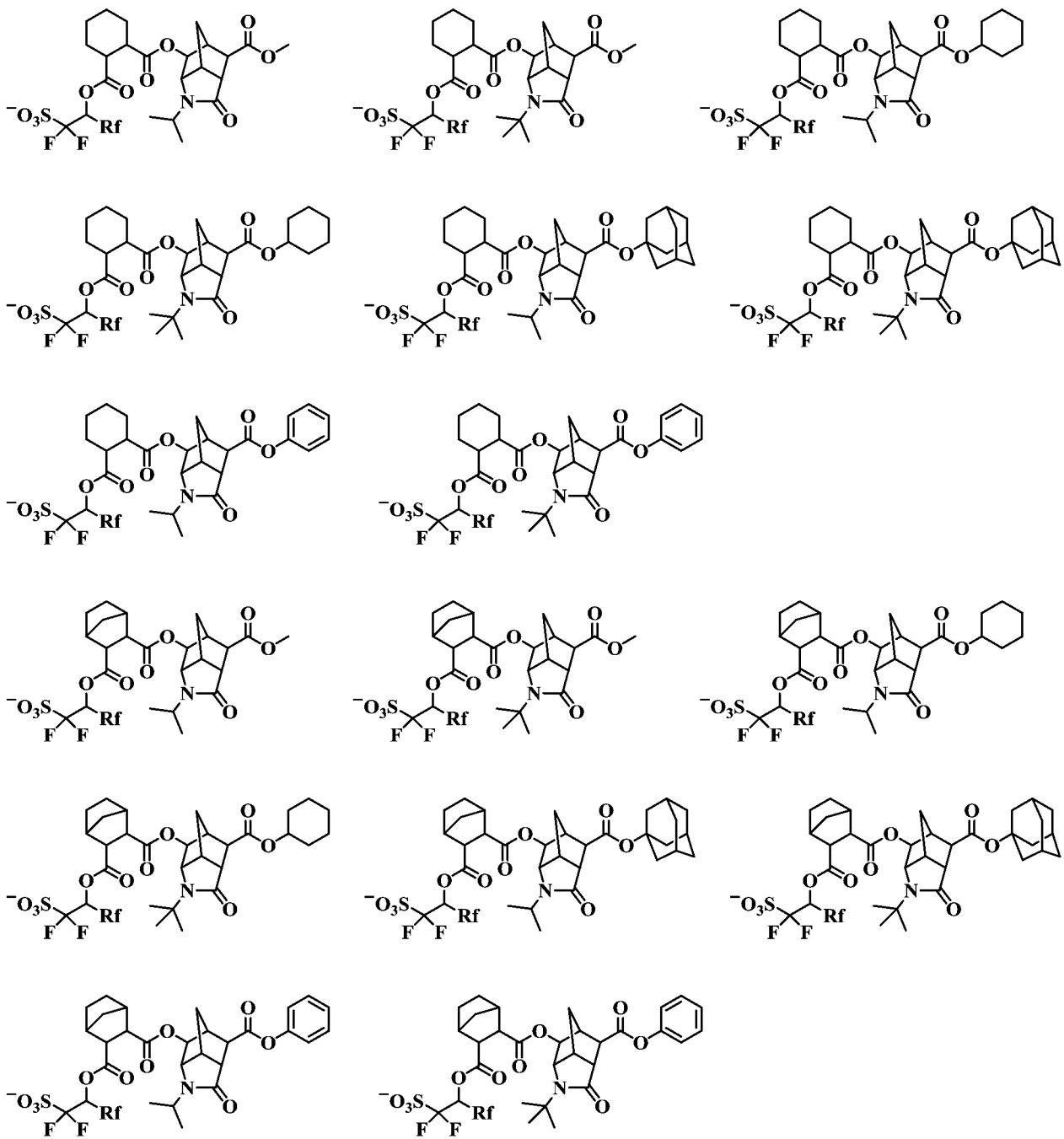
【0059】

[化43]



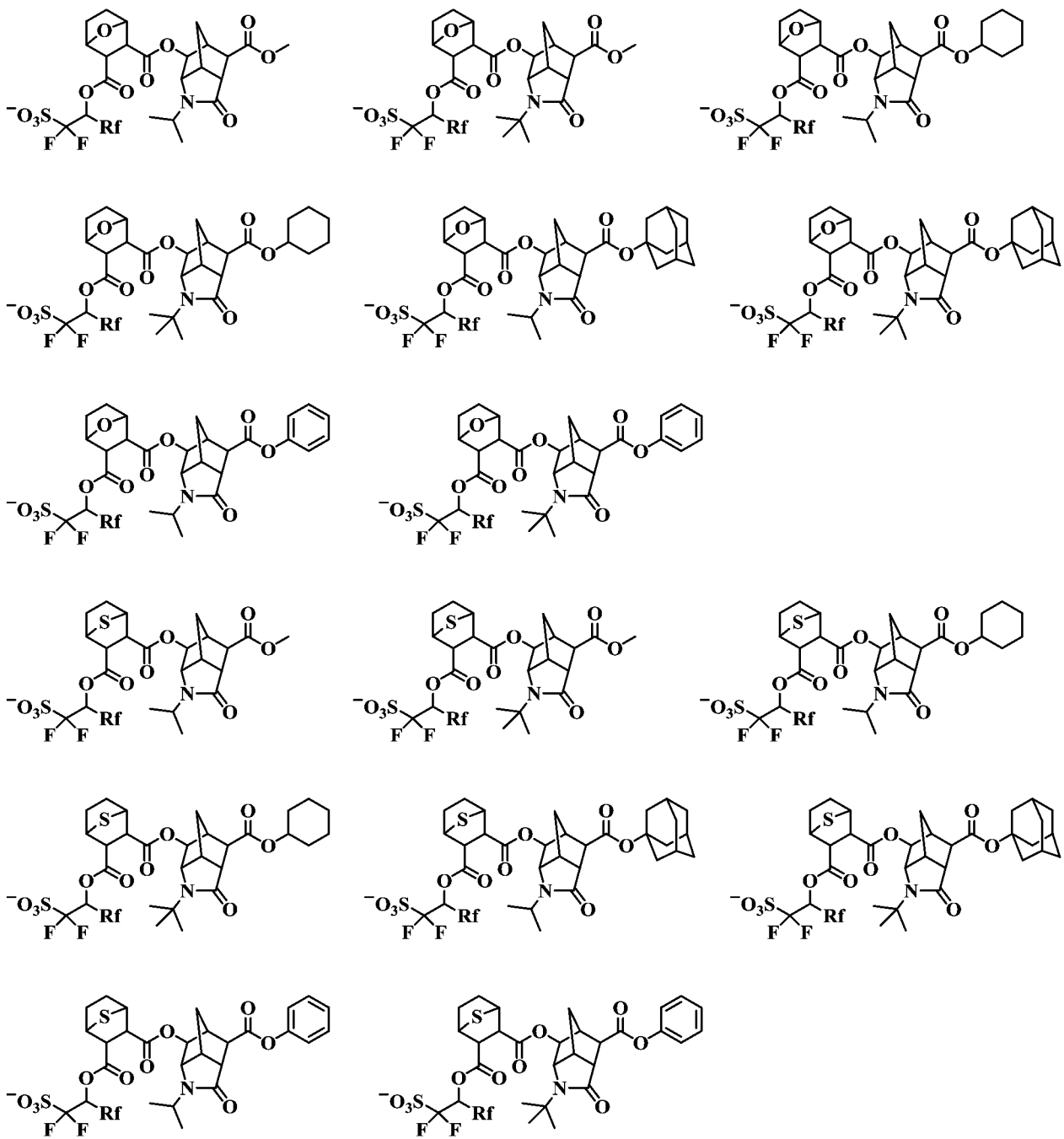
【0060】

[化44]



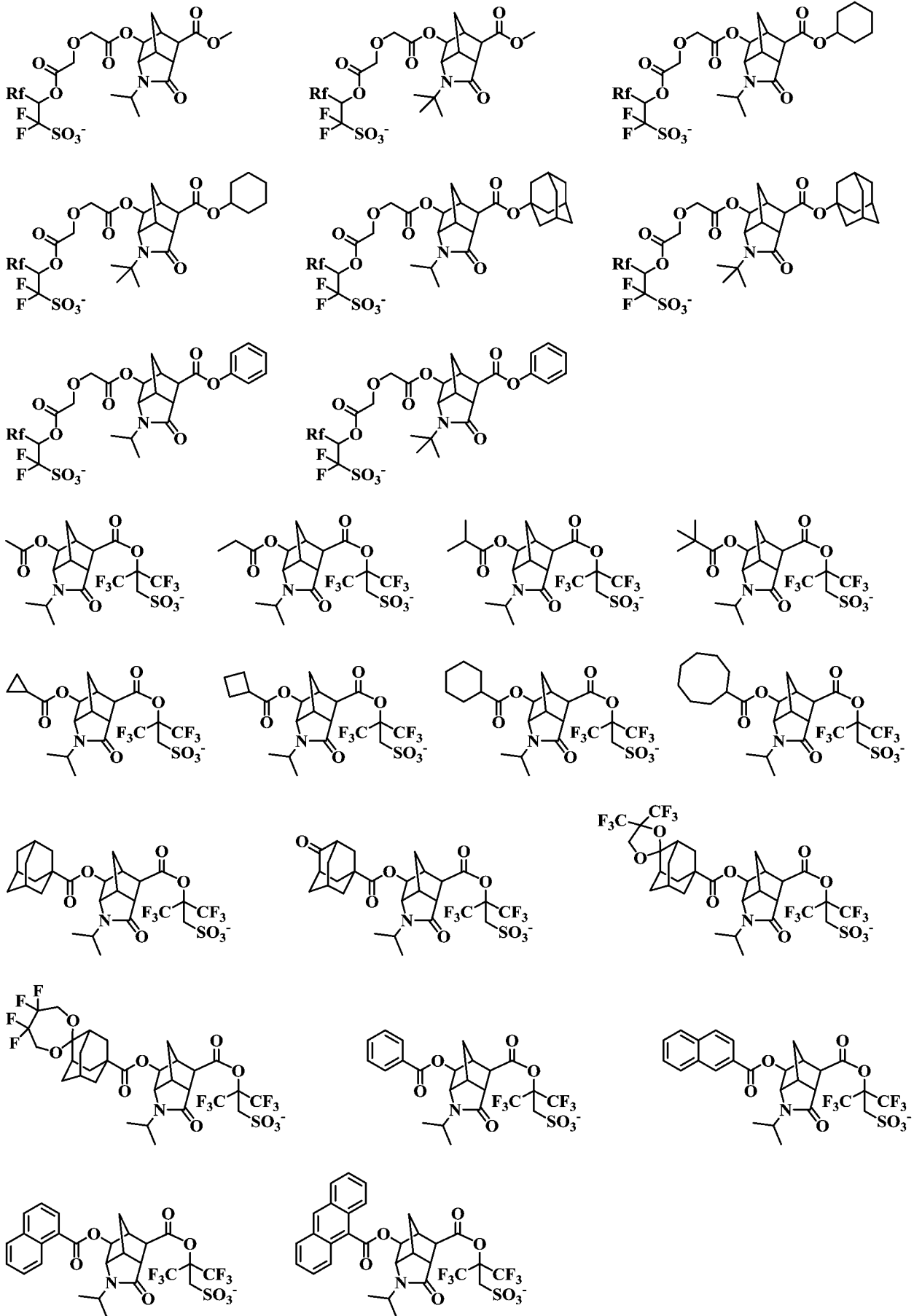
【0061】

[化45]



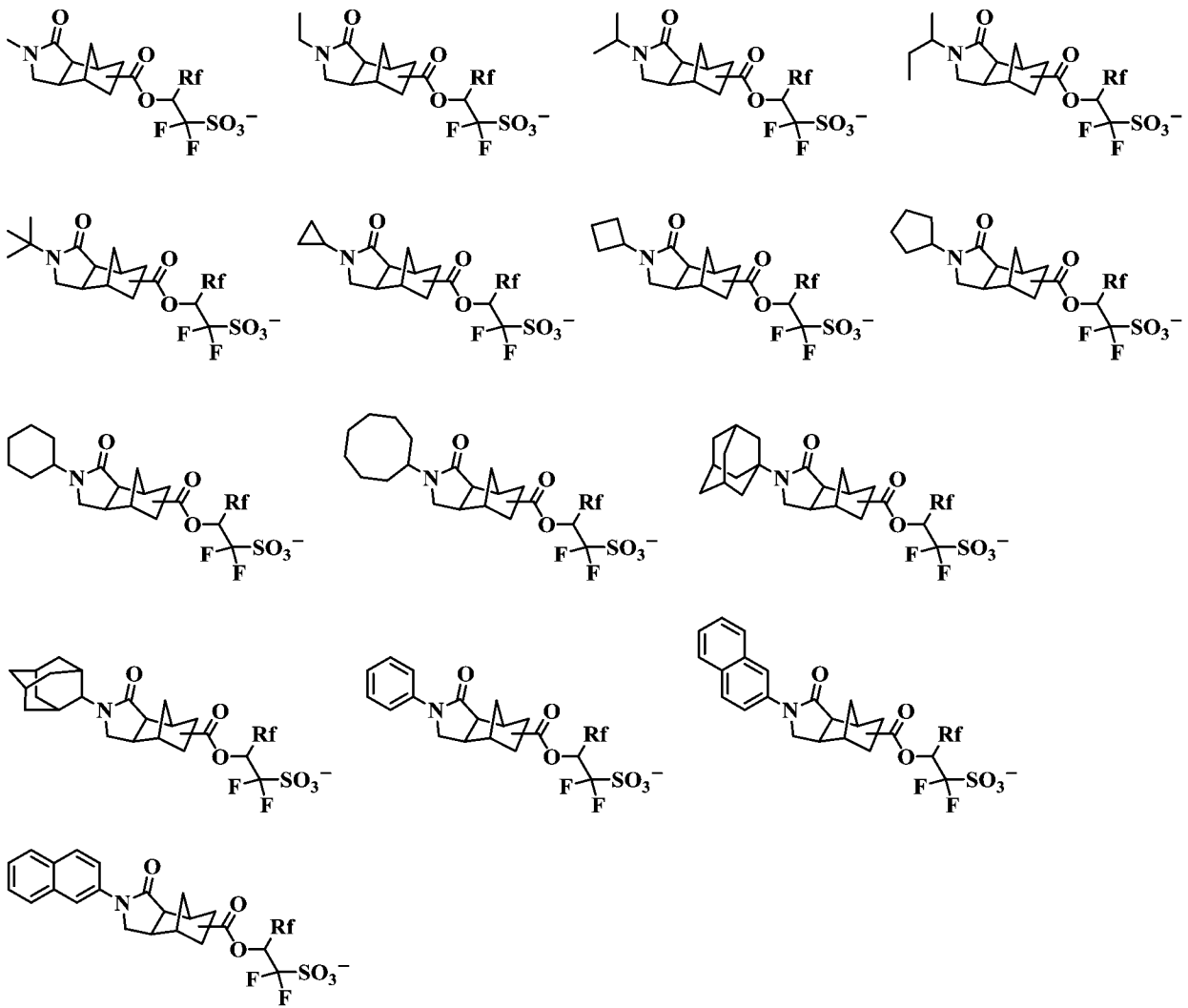
【0062】

[化46]



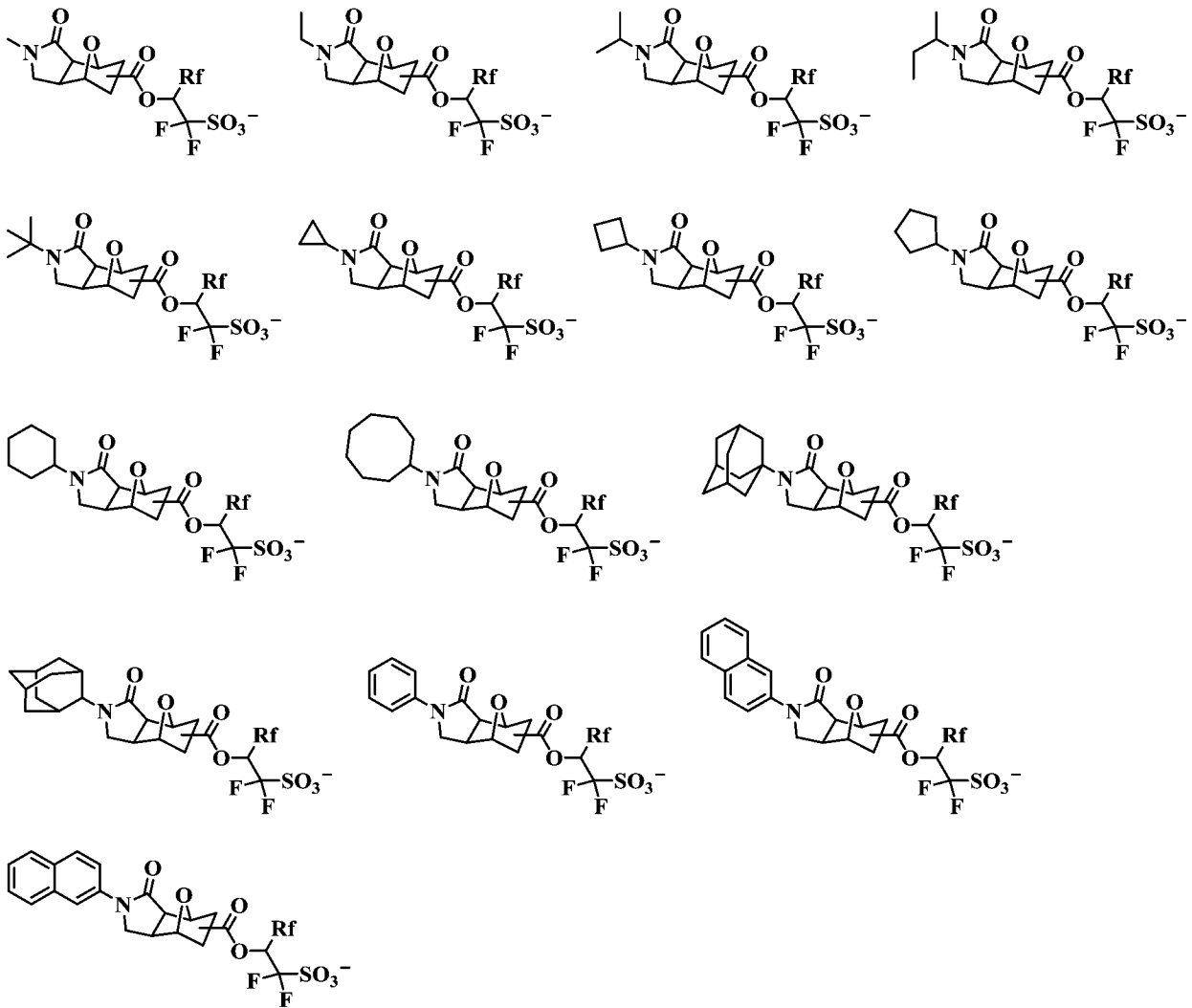
【0063】

[化47]



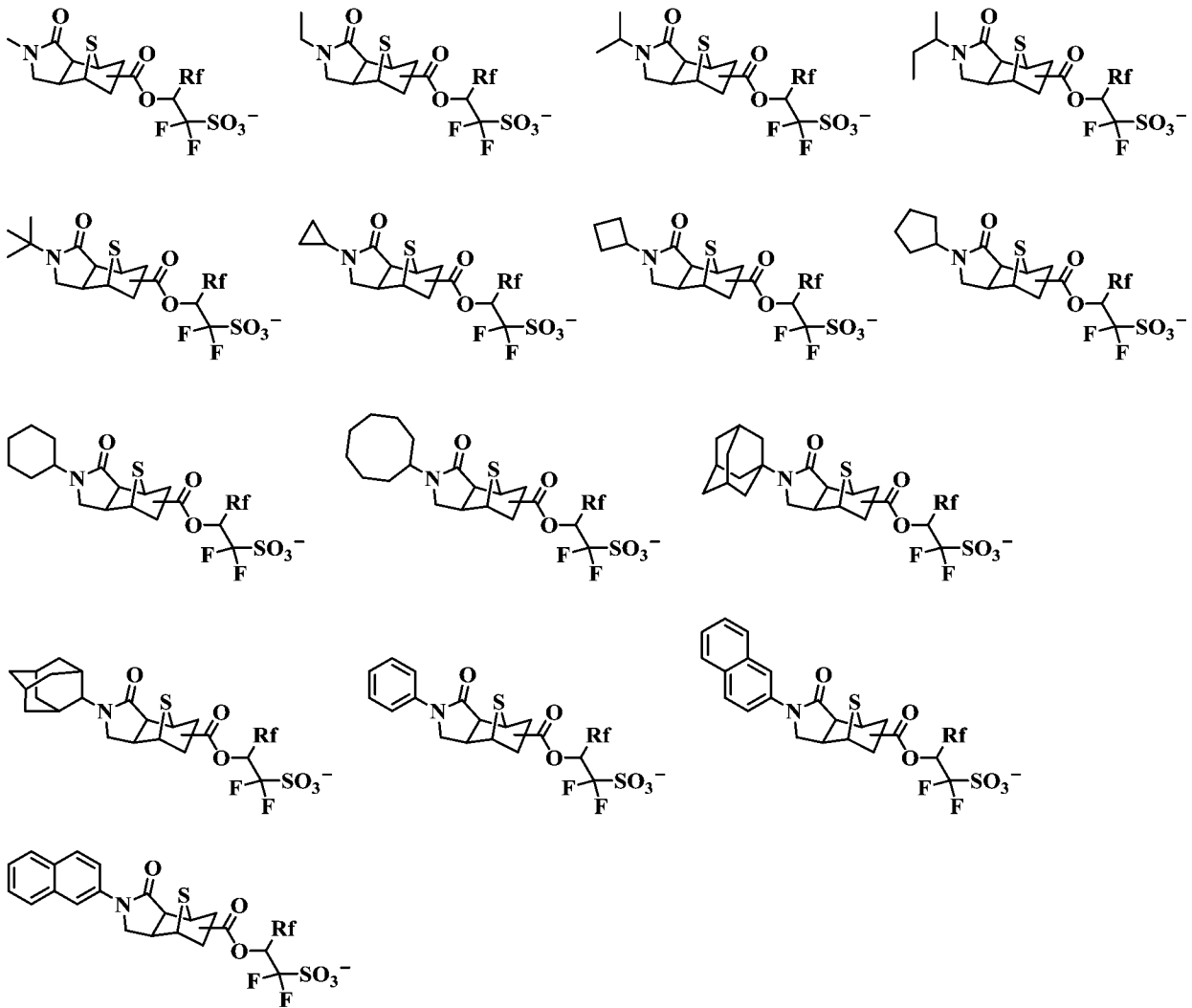
【0064】

[化48]



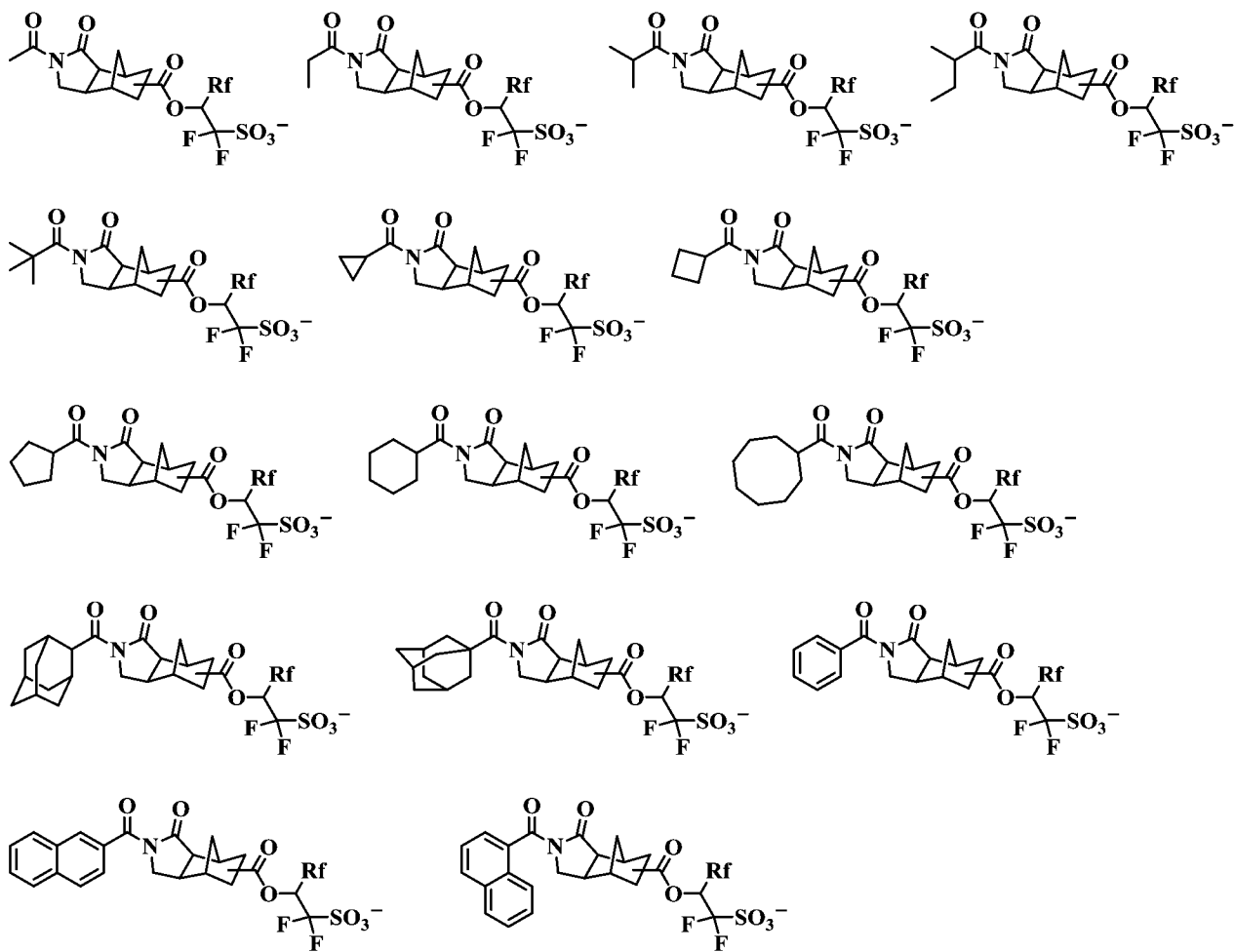
【0065】

[化49]



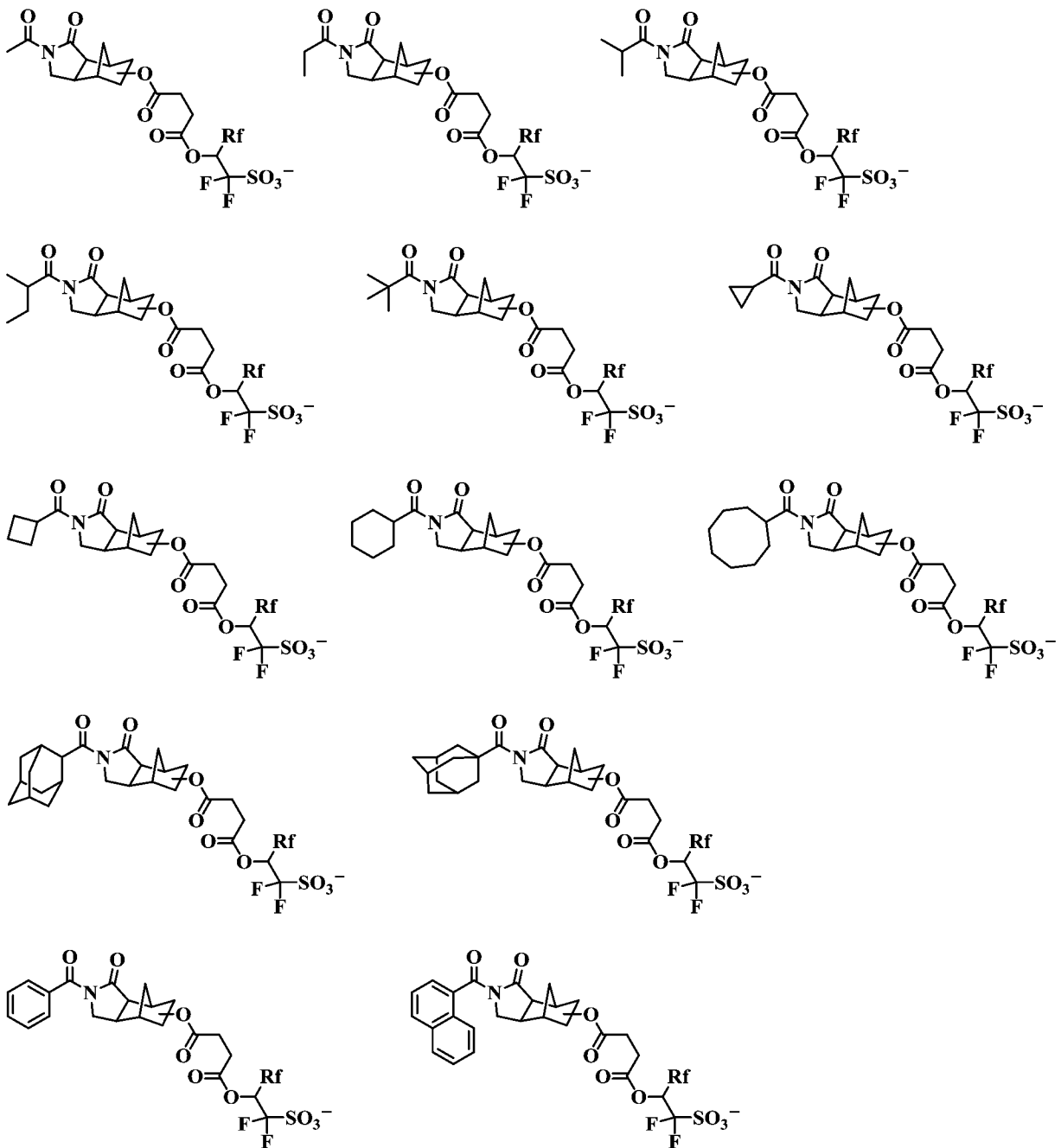
【0066】

[化50]



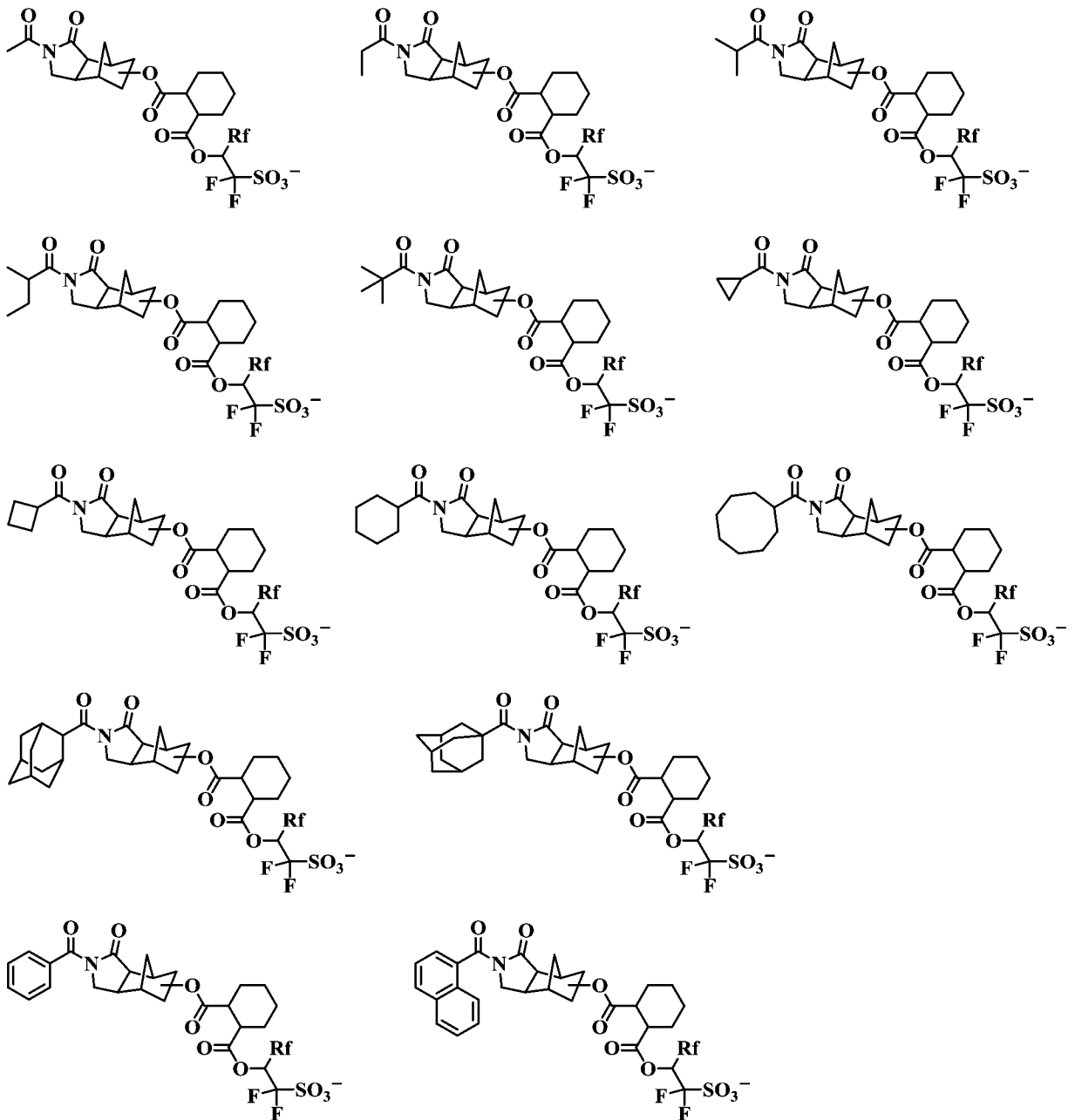
【0067】

[化51]



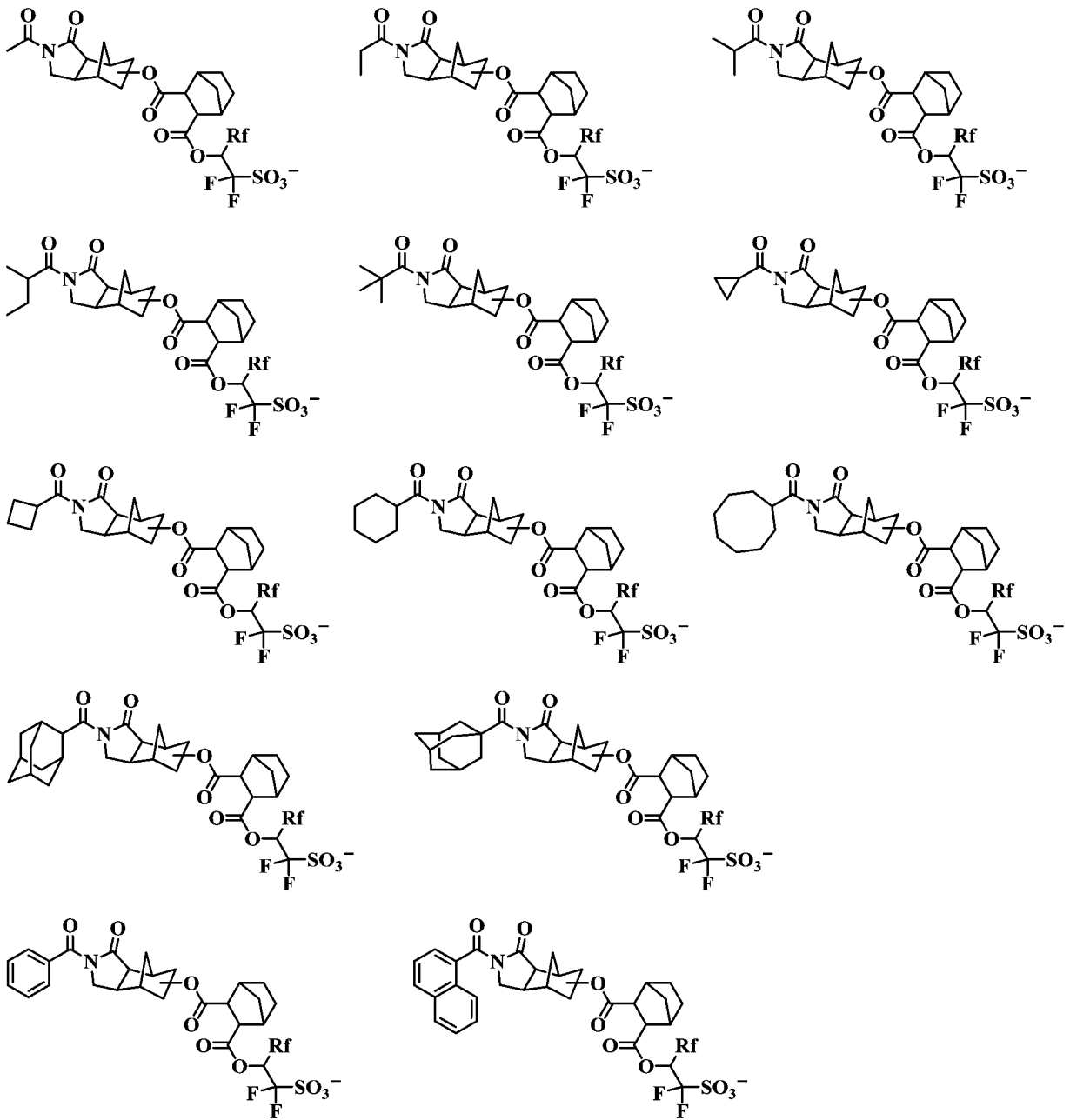
【0068】

[化52]



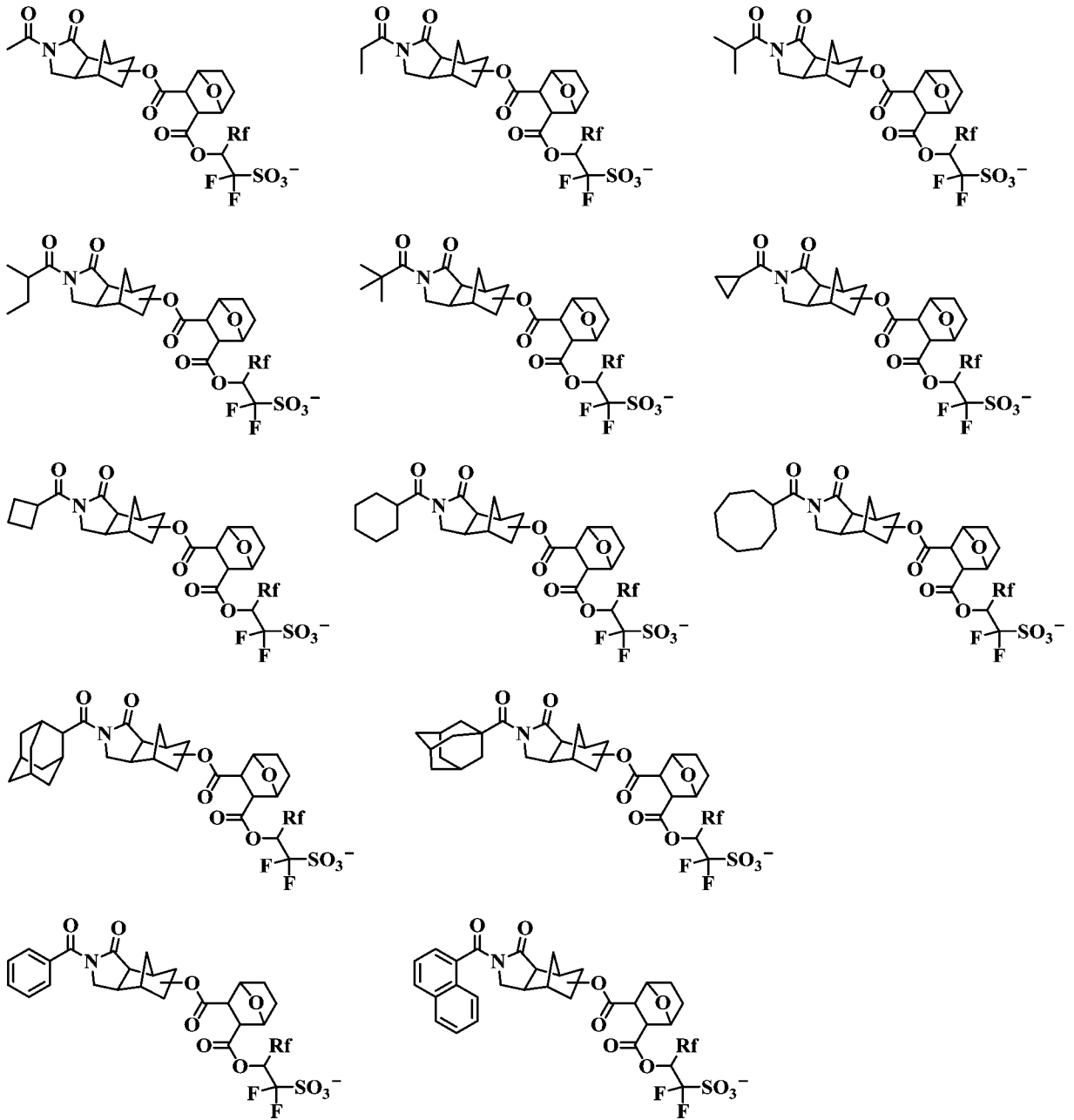
【0069】

[化53]



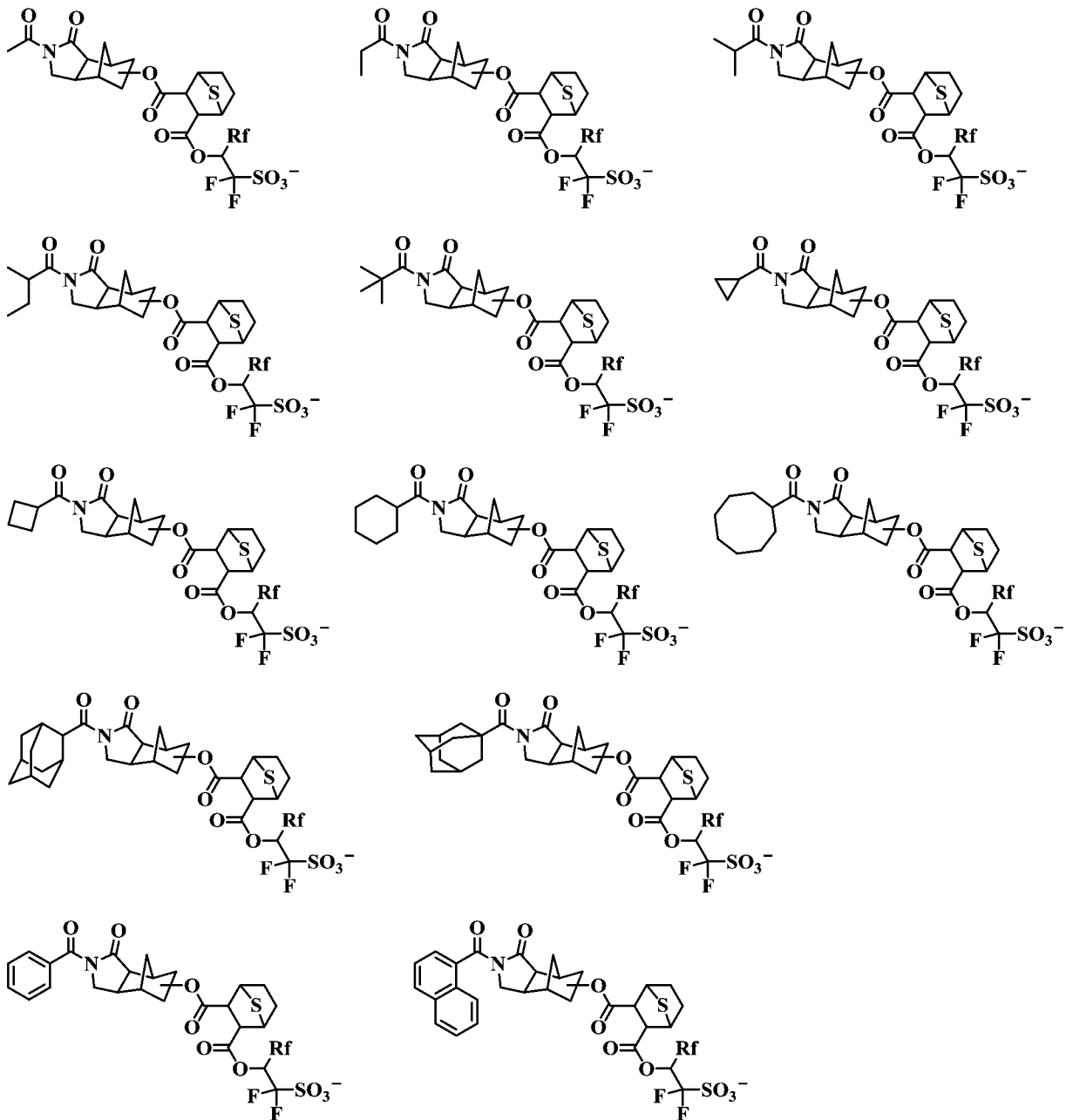
【0070】

[化54]



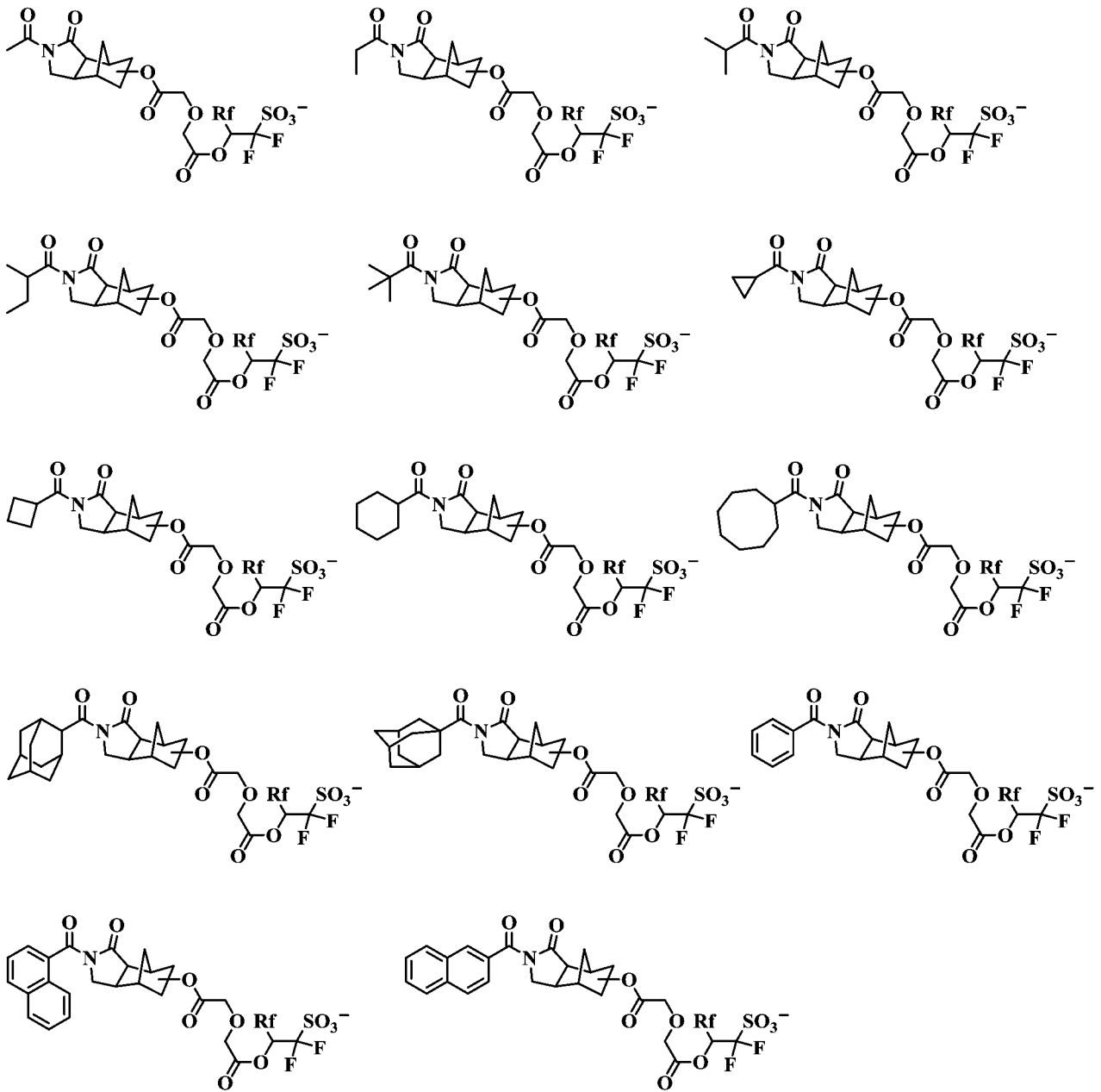
【0071】

[化55]



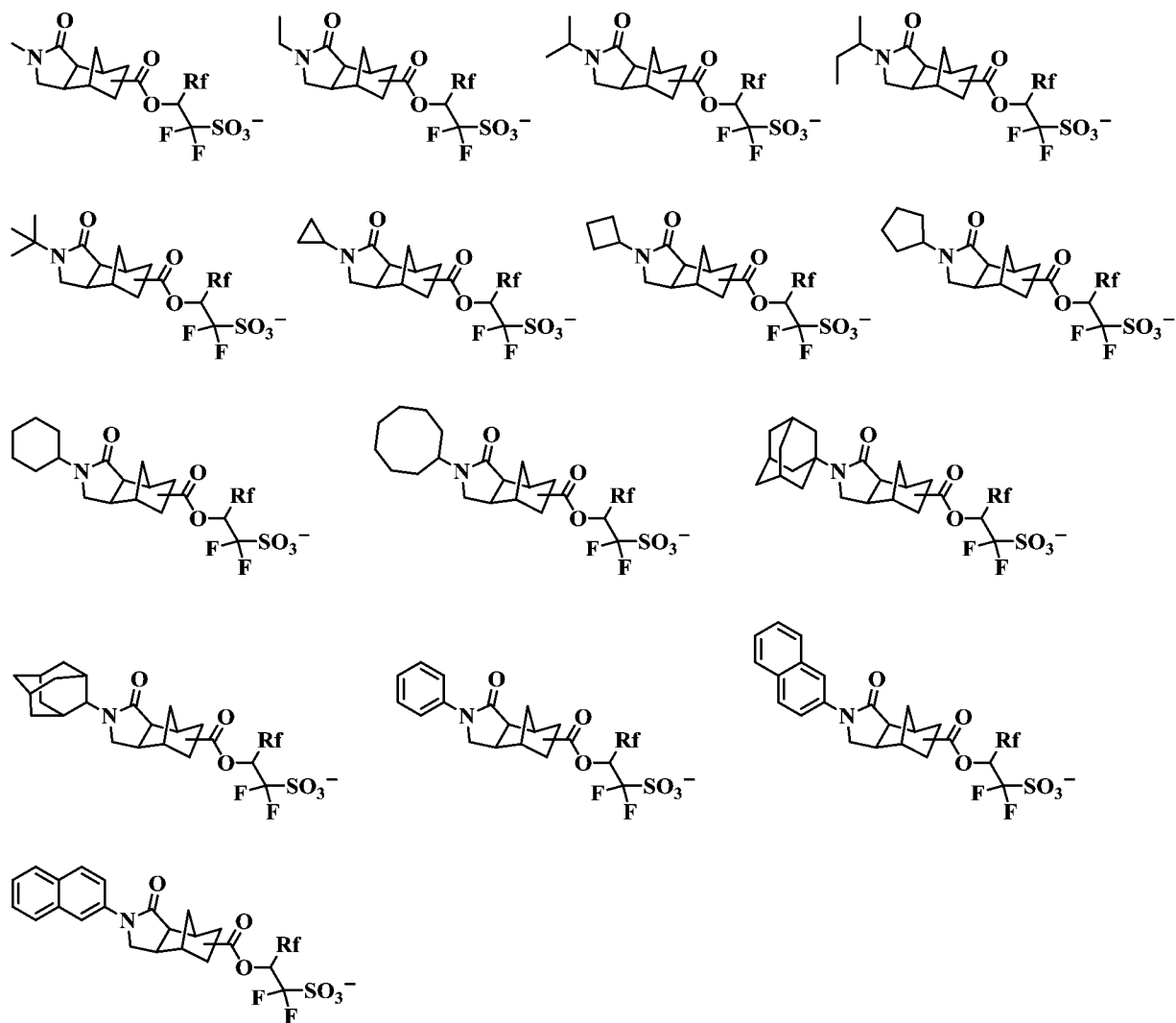
【0072】

[化56]



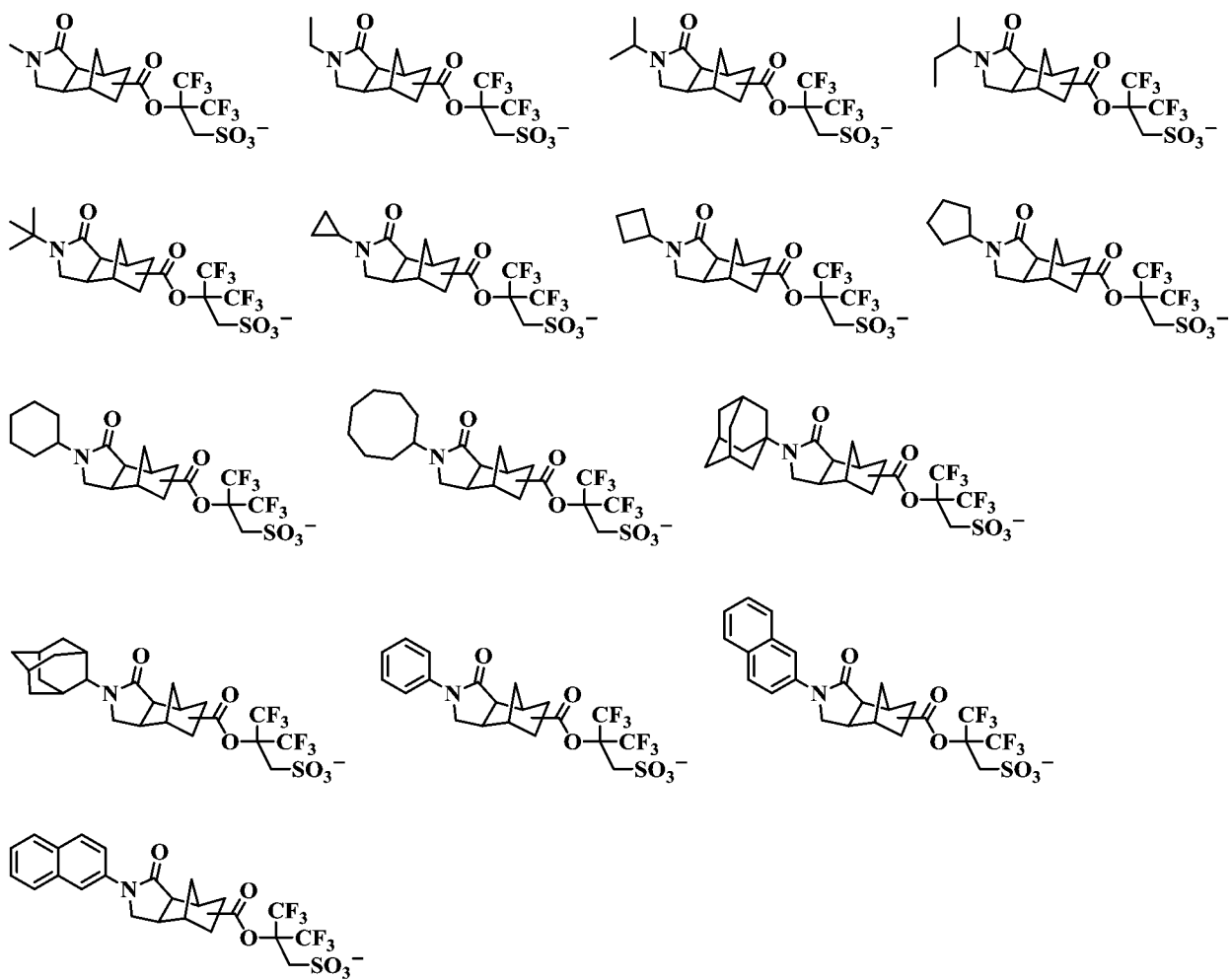
【0073】

[化57]



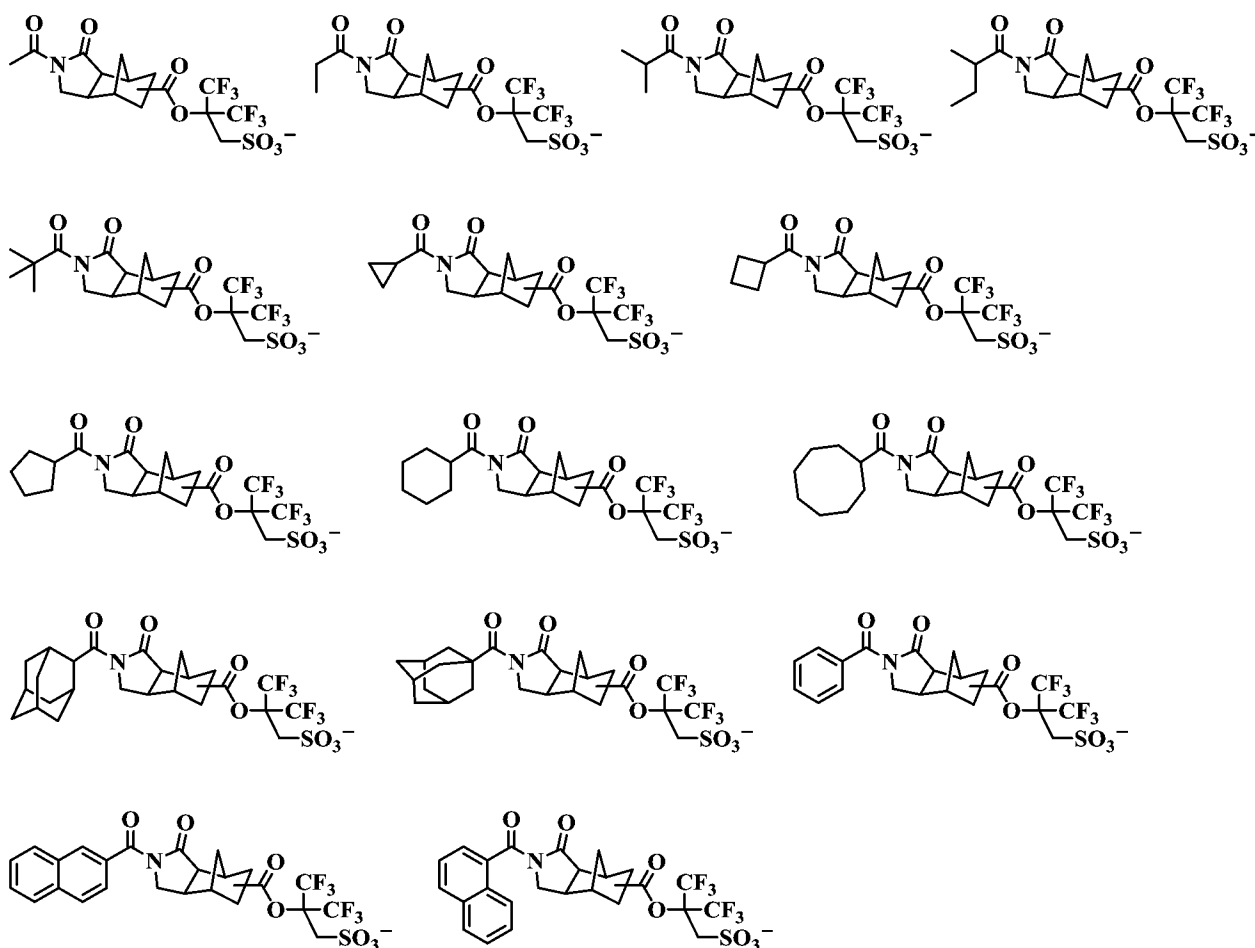
【0074】

[化58]



【0075】

[化59]



【0076】

本發明之鎬鹽之具體結構可列舉前述之陰離子與陽離子的任意組合。

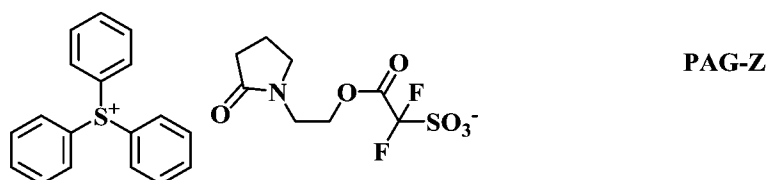
【0077】

就本發明之鎬鹽之陰離子的結構特徵而言，可列舉具有高極性的內醯胺環結構。本發明之鎬鹽作為光酸產生劑發揮功能，曝光後產生酸時，酸會致使基礎樹脂之酸不穩定基的脫保護反應進行，同時酸會擴散。此時，由於陰離子中具有內醯胺環結構，該內醯胺環結構中的氮原子與產生酸會形成氫鍵。據認為內醯胺環中的氮原子的鹼性會因共軛的羰基而降低，故不至於將酸完全地捕捉，會抑制過度的酸擴散。其結果，會作為適度的酸擴散長之光酸產生劑發揮功能，並會在不損及感度的情況下改善LWR、MEF。

【0078】

就與本發明之鎊鹽類似的先前技術而言，日本專利第5756672號公報記載下列酸產生劑(PAG-Z)。

[化60]



【0079】

與本發明之鎊鹽同樣，PAG-Z中也含有內醯胺環結構，但其和本發明之鎊鹽的結構上的差異點為其將內醯胺環之氮原子使用於與二氟磺酸根部位之連結基結構。其結果，能與產生酸形成氫鍵的內醯胺環中的醯胺鍵會朝向分子內之內側，無法形成有效的氫鍵。此外，由於單環之內醯胺環的水溶性高，若為如此之結構則鎊鹽整體的水溶性高，尤其在實施利用浸潤曝光所為之微影時，有可能會溶出(淋溶)至浸潤水中。就結果而言，有時會引起微影性能劣化、及裝置之污染。

【0080】

本發明之鎊鹽有於內醯胺環中的氮原子導入不含二氟磺酸根結構的取代基之特徵。導入的取代基宜為：醯基；或者2級或3級之烷基。導入前者之結構時會形成醯亞胺結構，故醯亞胺結構與產生酸之間會形成氫鍵，能控制酸擴散。又，導入後者之結構時，會於內醯胺環上導入龐大的取代基，鎊鹽整體之結構會變得龐大而且內醯胺環之醯胺鍵之電子密度也會提高，故會與產生酸形成有效的氫鍵從而可抑制酸擴散。又，藉由於內醯胺環上之氮原子導入各種的取代

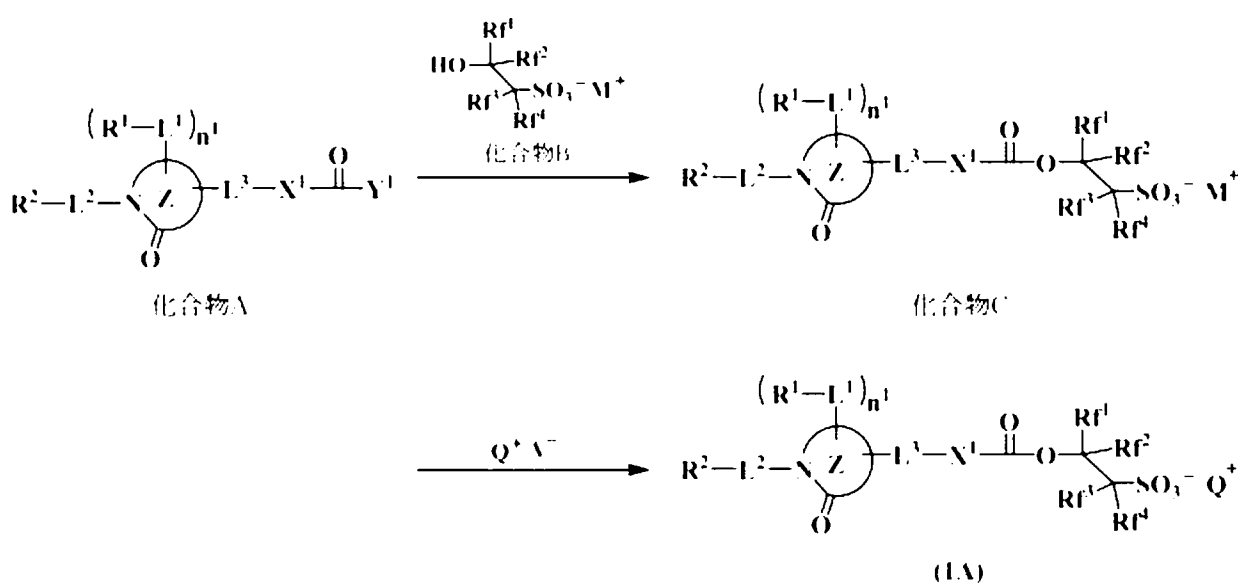
基，可抑制水溶性並同時適當地控制脂溶性，故在利用浸潤曝光所為之微影中也能抑制溶出(淋溶)至浸潤水中。

【0081】

本發明之鎩鹽可藉由組合已知的有機化學方法來合成。作為一例，式(1A)表示之鎩鹽可依下列流程A進行製造。

[化61]

流程A



式中，Z、 R^1 、 R^2 、 $Rf^1 \sim Rf^4$ 、 $L^1 \sim L^3$ 、 X^1 、 n^1 及 Q^+ 同前述。 Y^1 為羥基或鹵素原子。 M^+ 為相對陽離子。 A^- 為相對陰離子。

【0082】

第一步驟係藉由從市售品取得或能以公知的合成方法合成的化合物A、與為醇化合物的化合物B之反應而得到化合物C的步驟。

【0083】

第一步驟中，化合物A之 Y^1 為羥基時，化合物A之羧基與化合物B之羥基會形成酯鍵。反應可利用公知的有機合成方法實施。具體而言，將化合物A與化合

物B溶解於1,2-二氯乙烷等鹵素系溶劑中，並在酸觸媒之存在下實施反應。所使用之酸觸媒可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、甲烷磺酸、對甲苯磺酸等。關於反應溫度，可在約50°C至所使用之溶劑之沸點的範圍內進行。可在反應進行的同時將生成之水去除至系外、或於反應系中添加硫酸鈉、硫酸鎂等脫水劑，以使反應之平衡偏向產物側。關於反應時間，利用二氧化矽凝膠薄層層析(TLC)來追蹤反應並使反應完結的話，就產率的觀點較為理想，通常為約12~24小時。從反應混合物經通常的水系處理(aqueous work-up)後，可得到化合物C。得到的化合物C視需要可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0084】

化合物A之羧基與化合物B之羥基形成酯鍵時，也可使用各種的縮合劑。使用之縮合劑可列舉N,N'-二環己基碳二亞胺、N,N'-二異丙基碳二亞胺、1-[3-(二甲基胺基)丙基]-3-乙基碳二亞胺、鹽酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺等，但考量反應後以副產物的形式生成的脲化化合物的去除容易性之觀點，宜使用鹽酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺。關於反應，係將化合物A與化合物B溶解於二氯甲烷等鹵素系溶劑中並添加縮合劑而實施。若添加4-二甲基胺基吡啶作為反應之觸媒，可提升反應速度。關於反應時間，利用TLC來追蹤反應並使反應完結的話，就產率的觀點較為理想，通常為約12~24小時。將反應停止後，視需要以過濾去除副生的脲化合物後，對反應液進行通常的水系處理(aqueous work-up)，藉此可得到化合物C。得到的化合物C視需要可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0085】

作為第一步驟的另一方法，也可使用化合物A中Y¹為鹵素原子的醯鹵化物。將羧酸轉換成醯鹵化物時，Y¹為氯原子較為理想。具體而言，可依照使用草醯氯、亞硫醯氯的公知的有機合成方法來製備醯鹵化物。可將製得之醯鹵化物、化合物B、及三乙胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶等鹼，在無溶劑下或者依序或同時地予以加入至二氯甲烷、乙腈、四氫呋喃等溶劑中，並視需要進行冷卻或加熱等來實施反應。關於反應時間，利用TLC來追蹤反應並使反應完結的話，就產率的觀點較為理想，通常為約0.5~24小時。從反應混合物經通常的水系處理(aqueous work-up)後，可得到化合物C。得到的化合物C視需要可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0086】

第二步驟係使得到的化合物C與Q⁺A⁻表示之鎊鹽進行鹽交換而得到鎊鹽(1A)的步驟。此外，A⁻為氯離子、溴離子、碘離子或甲基硫酸陰離子的話，交換反應容易定量地進行，較為理想。利用TLC來確認反應之進行的話，就產率的觀點較為理想。從反應混合物經通常的水系處理(aqueous work-up)後，可得到鎊鹽(1A)。視需要，可依層析、再結晶等常法進行精製。

【0087】

流程A中，第二步驟之離子交換可利用公知的方法輕易地實施，例如可參考日本特開2007-145797號公報。

【0088】

此外，基於流程A之製造方法僅係一例，本發明之鎊鹽之製造方法不限於此。又，流程A係關於酯化合物之合成例，如為本領域的技術人員，藉由使用常

識範圍內的有機化學方法，也可合成醚鍵型鎊鹽、具有磺酸酯鍵、碳酸酯鍵或胺甲酸酯鍵的鎊鹽。

【0089】

[光阻組成物]

本發明之光阻組成物包含：

(A)由式(1)表示之鎊鹽構成之光酸產生劑作為必要成分；

包含：

(B)基礎樹脂、及

(C)有機溶劑作為其它成分。

視需要也可包含：

(D)其它的光酸產生劑、及

(E)淬滅劑；

視需要也可更包含：

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

此外，視需要也可更包含：

(G)其它的成分。

【0090】

(A)成分之由式(1)表示之鎊鹽構成之光酸產生劑之摻含量，相對於後述之(B)基礎樹脂80質量份，宜為0.1~20質量份，為0.5~10質量份更佳。若(A)成分之含量為前述範圍內，則感度、解像性良好，在光阻膜之顯影後或剝離時不會有發

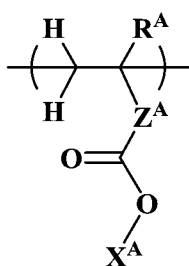
生異物問題的疑慮，故較佳。(A)成分之光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0091】

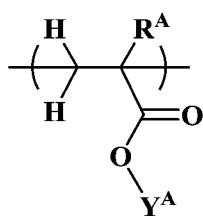
[(B)基礎樹脂]

(B)成分之基礎樹脂包含含有下列式(a)表示之重複單元及下列式(b)表示之重複單元的聚合物。

[化62]



(a)



(b)

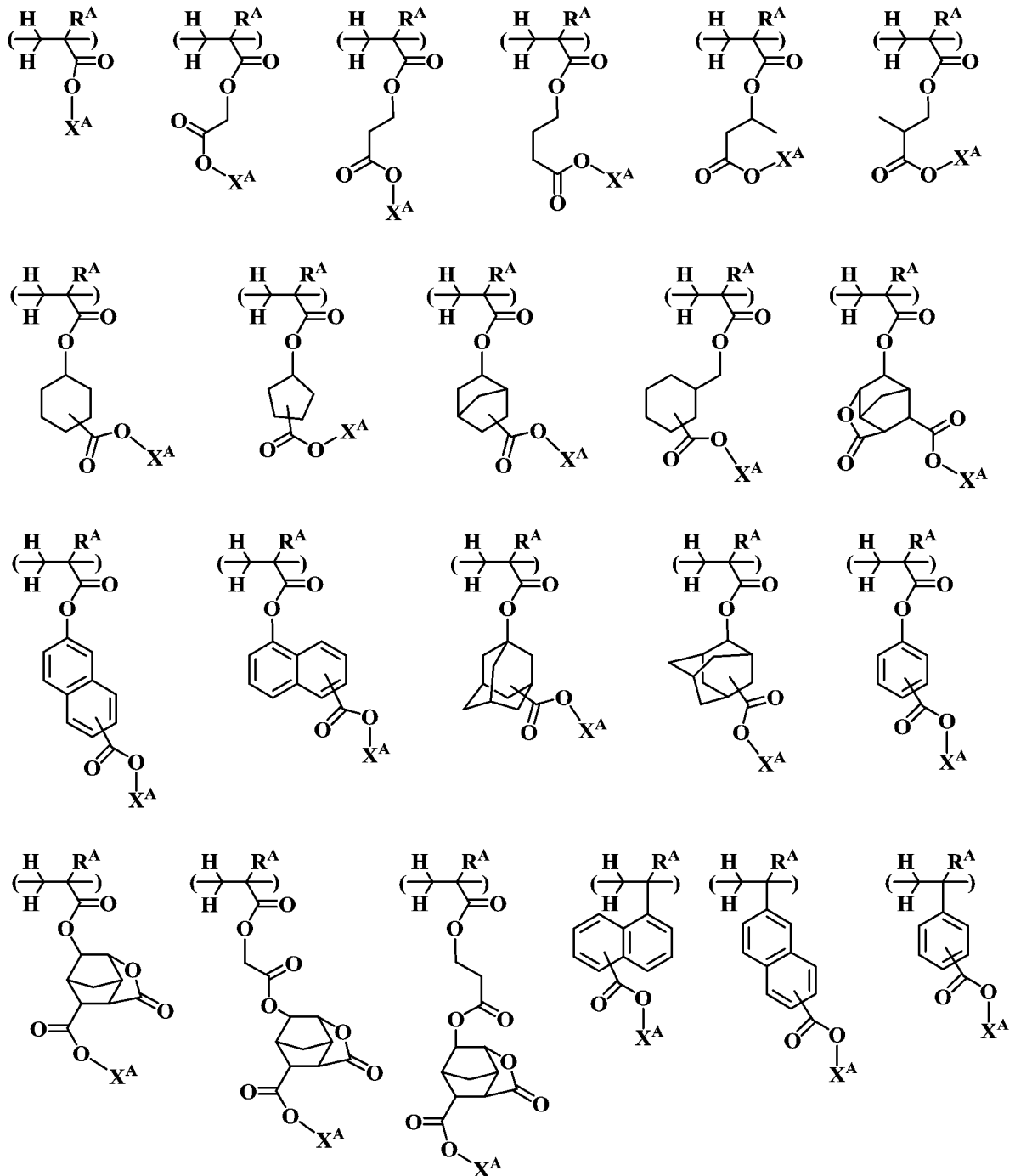
【0092】

式(a)及式(b)中，R^A各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。Z^A為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)-C(=O)-O-Z'-，Z'為也可含有羥基、醚鍵、酯鍵或內酯環的碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基。X^A為酸不穩定基。Y^A為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基。

【0093】

改變式(a)中的Z^A而得之結構可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，R^A及X^A同前述。

[化63]



【0094】

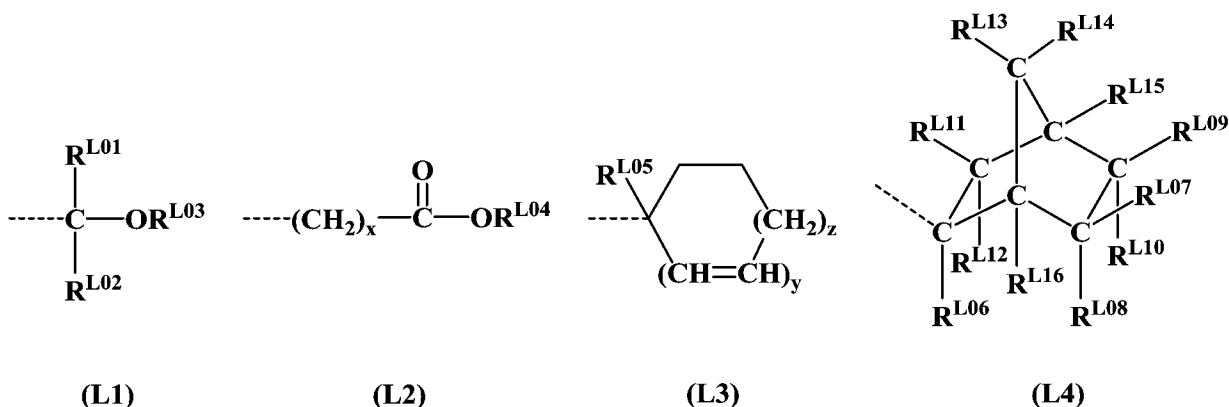
含有式(a)表示之重複單元的聚合物會因酸的作用而分解並產生羧酸，進而成為鹼可溶性。

【0095】

酸不穩定基 X^A 並不特別限定，例如宜為：選自下列式(L1)~(L4)之基；碳數4~20，較佳為碳數4~15之3級烷基；各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基；碳數4~20之側氧基烷基等。

【0096】

[化64]



式中，虛線為原子鍵。

【0097】

式(L1)中， R^{L01} 及 R^{L02} 為：氫原子；或碳數1~18，較佳為碳數1~10之烷基。前述烷基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莖基、三環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等。

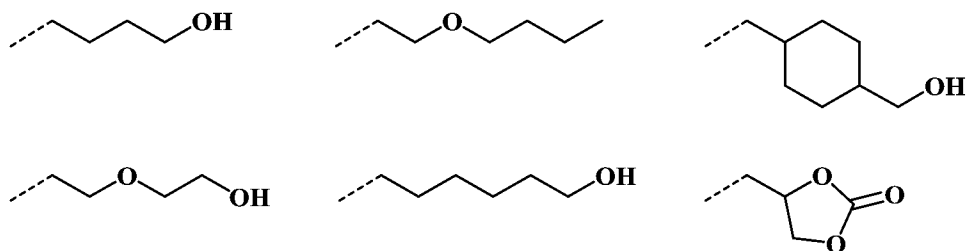
【0098】

R^{L03} 為也可含有氧原子等雜原子的碳數1~18，較佳為碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可列舉：直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；將該等烷基的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基等而得者；將該等烷基的一部分碳原子取代為含有氧原子等雜原子之基而得者等。前述烷基可列舉和前述

作為 R^{L01} 及 R^{L02} 表示之烷基者同樣的烷基。又，經取代之烷基可列舉以下所示之基等。

【0099】

[化65]



式中，虛線為原子鍵。

【0100】

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

【0101】

式(L2)中， R^{L04} 為：碳數4~20，較佳為碳數4~15之3級烷基；各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基；碳數4~20之側氧基烷基；或式(L1)表示之基。前述3級烷基可列舉：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等。前述三烷基矽基可列舉：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等。前述側氧基烷基可列舉：3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基氧雜環己烷-4-基、5-甲基-2-側氧基氧雜環戊烷-5-基等。 x 為0~6之整數。

【0102】

式(L3)中， R^{L05} 為也可經取代的碳數1~8之烷基、或也可經取代的碳數6~20之芳基。前述也可經取代的烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、將該等基的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。前述也可經取代的芳基可列舉：苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基、將該等基的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。 y 為0或1， z 為0~3之整數， $2y+z=2$ 或3。

【0103】

式(L4)中， R^{L06} 為也可經取代的碳數1~8之烷基、或也可經取代的碳數6~20之芳基。前述烷基及芳基之具體例分別可列舉和針對 R^{L05} 表示之烷基、芳基所說明之示例同樣者。

【0104】

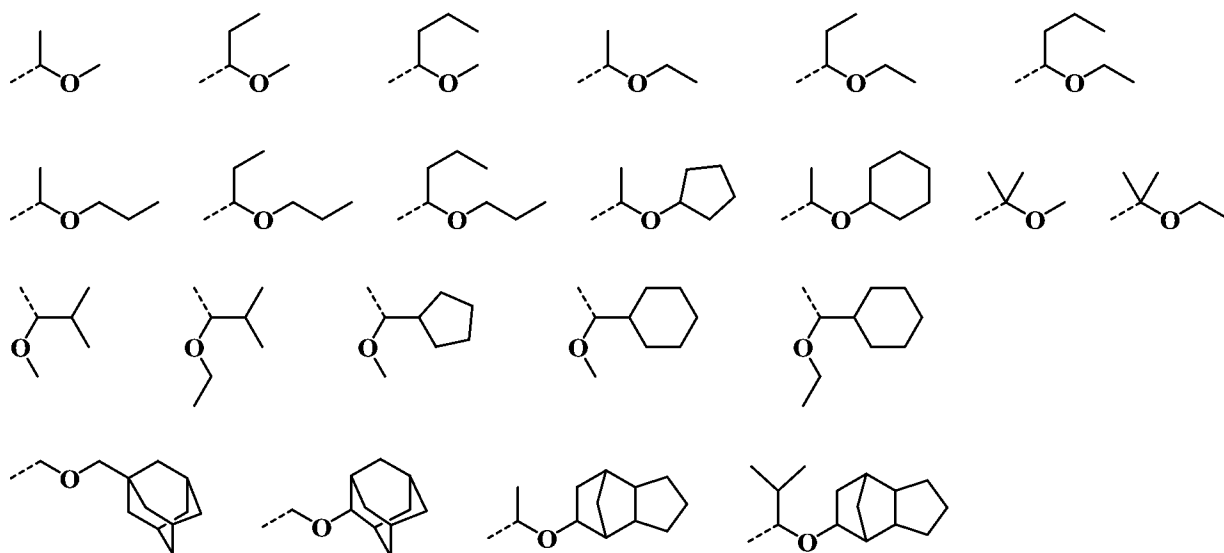
$R^{L07} \sim R^{L16}$ 各自獨立地為氫原子、或也可經取代的碳數1~15之1價烴基。前述1價烴基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、將該等基的一部分氫原子取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等而得者等。選自 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 中的2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一

起形成環(例如, R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L07} 與 R^{L10} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等), 此時, 參與環之形成的基為碳數1~15之2價烴基。前述2價烴基可列舉從就前述1價烴基所列舉者去掉1個氫原子而得之基等。又, R^{L07} ~ R^{L16} 中鍵結於相鄰之碳者彼此也可直接鍵結並形成雙鍵(例如, R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 、 R^{L14} 與 R^{L15} 等)。

【0105】

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

[化66]



式中, 虛線為原子鍵。

【0106】

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

【0107】

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

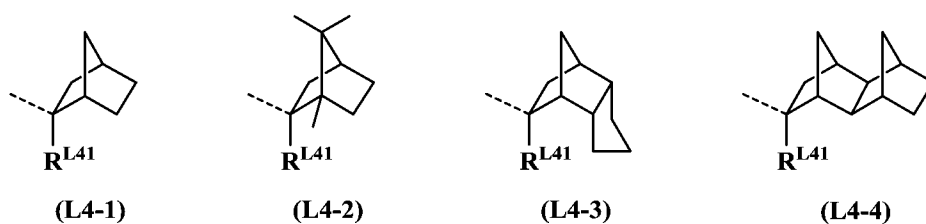
【0108】

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

【0109】

式(L4)表示之酸不穩定基為下列式(L4-1)~(L4-4)表示之基特佳。

[化67]



【0110】

式(L4-1)~(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。 R^{L41} 各自獨立地為碳數1~10之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等烷基等。

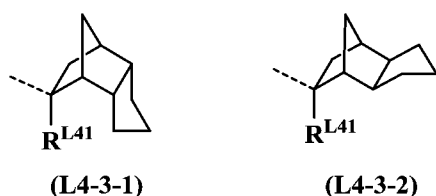
【0111】

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

【0112】

例如，式(L4-3)係代表選自下列式(L4-3-1)及式(L4-3-2)表示之基中的1種或2種之混合物。

[化68]

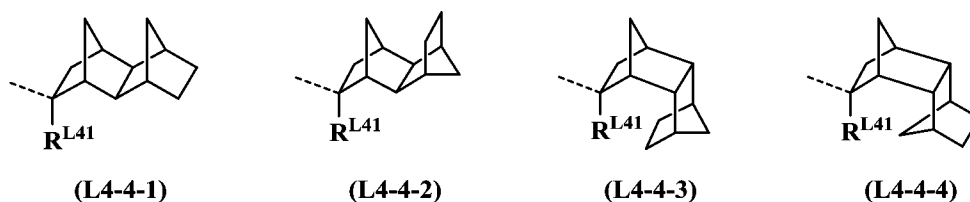


式中， R^{L41} 同前述。

【0113】

又，式(L4-4)係代表選自下列式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基中的1種或2種以上之混合物。

[化69]



式中， R^{L41} 同前述。

【0114】

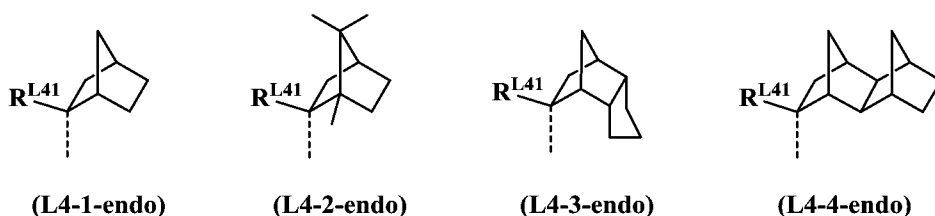
式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)係也代表它們的鏡像異構物及鏡像異構物之混合物。

【0115】

此外，藉由式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)之鍵結方向各相對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，可實現酸觸媒脫離反應時之高反應性(參照日本特開2000-336121號公報)。在製造以具有雙環[2.2.1]庚烷骨架的3級exo-烷基作為取代基的單體時，有時會含有經下列式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)表示之內向(endo)-烷基取代的單體，但為了實現良好的反應性，exo比率宜為50莫耳%以上，exo比率為80莫耳%以上更佳。

【0116】

[化70]

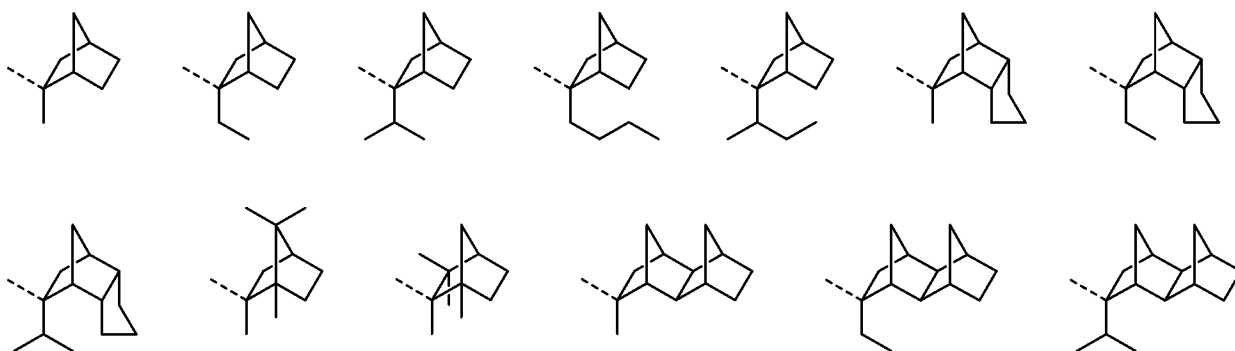


式中， R^{L41} 同前述。

【0117】

式(L4)表示之酸不穩定基可列舉以下所示之基，但不限於該等。

[化71]



【0118】

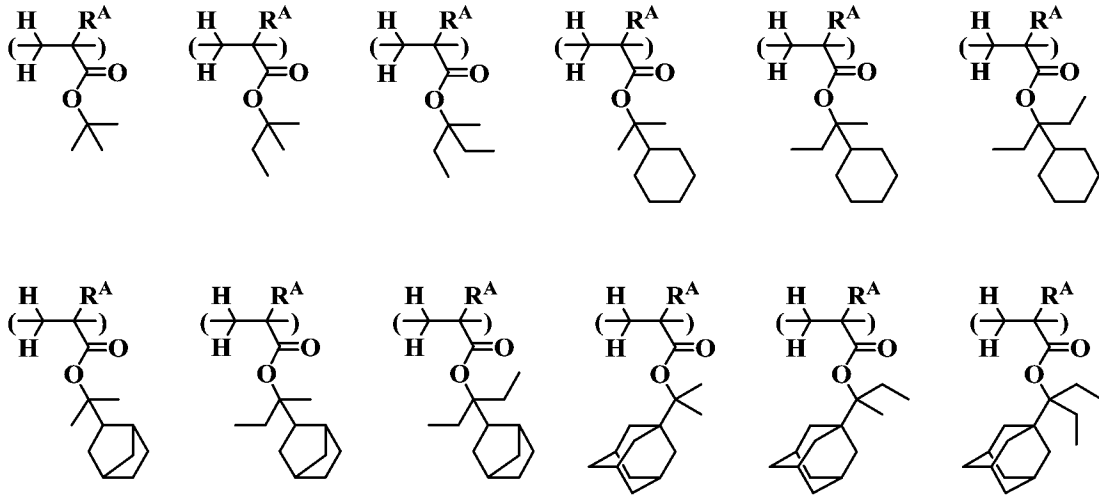
又， X^A 表示之碳數4~20之3級烷基、各烷基分別為碳數1~6之烷基之三烷基砒基、及碳數4~20之側氧基烷基分別可列舉與 R^{L04} 之說明中所列舉者同樣之基。

【0119】

式(a)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，

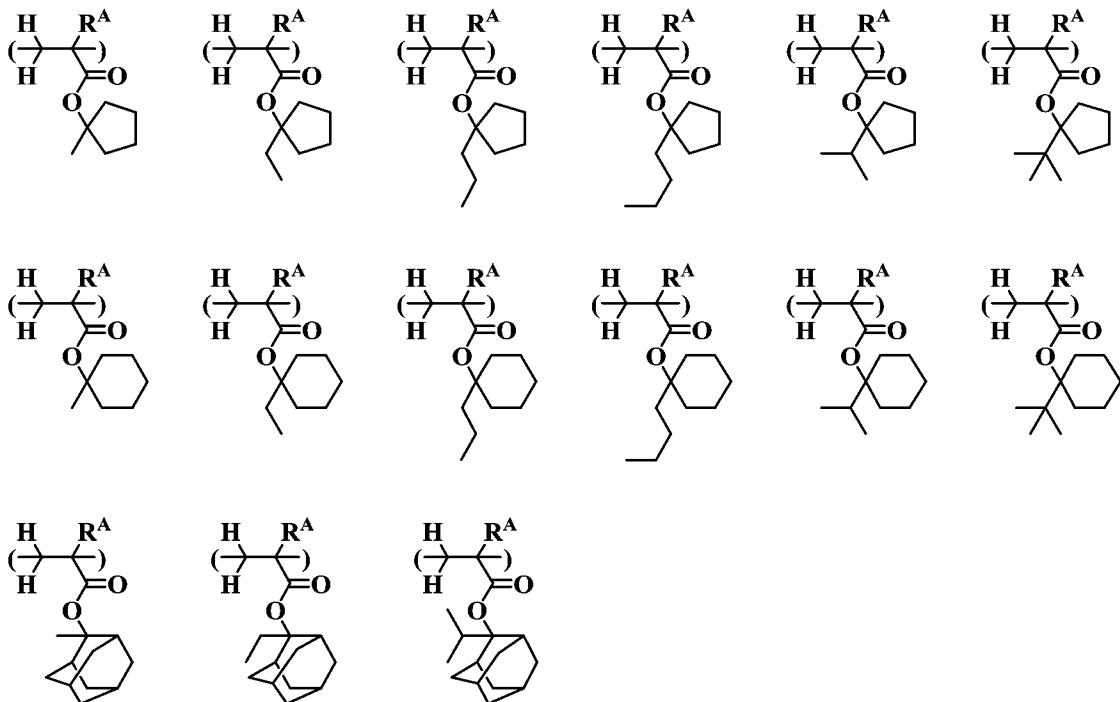
R^A 同前述。

[化72]



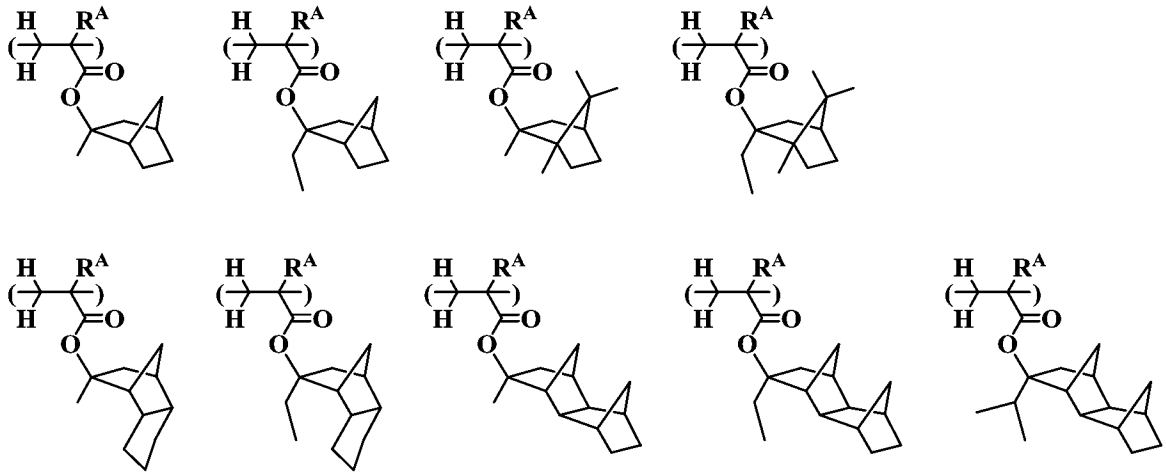
【0120】

[化73]



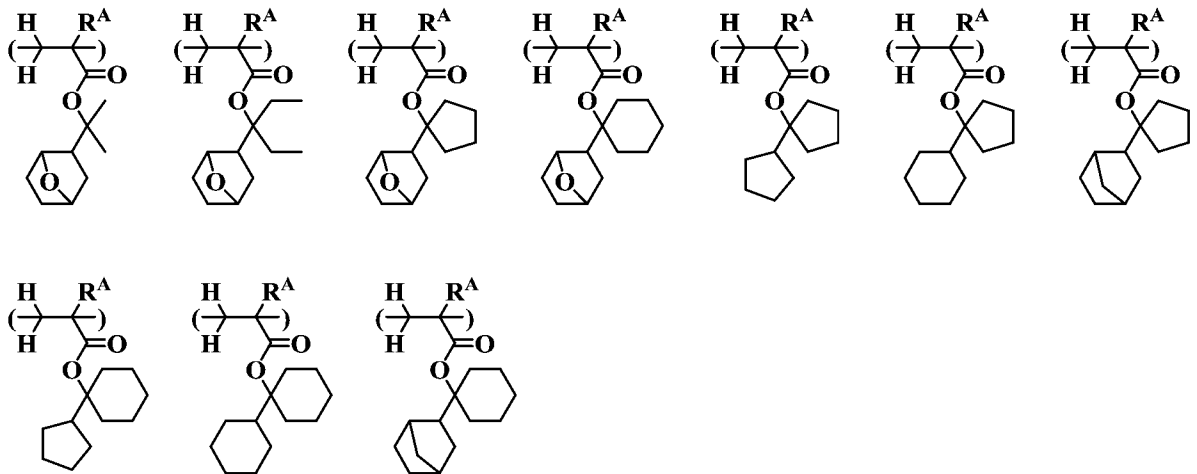
【0121】

[化74]



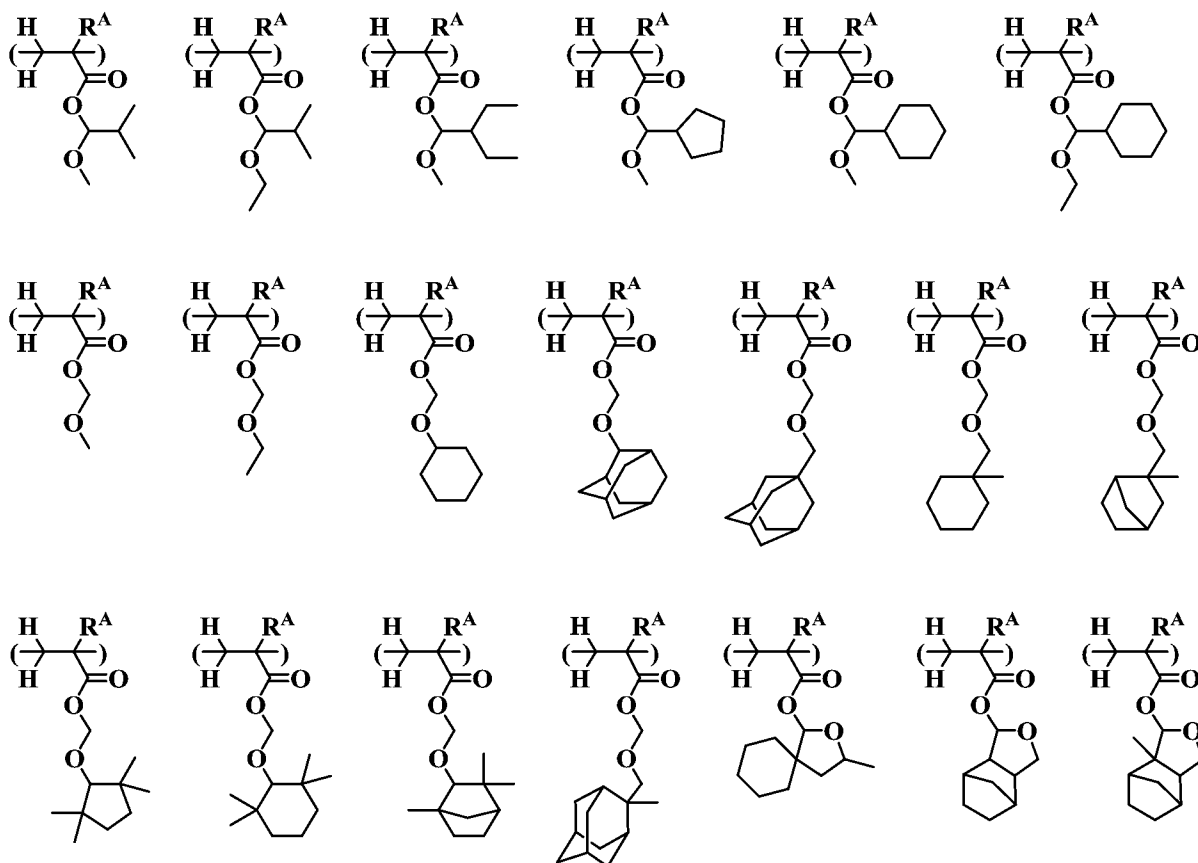
【0122】

[化75]



【0123】

[化76]



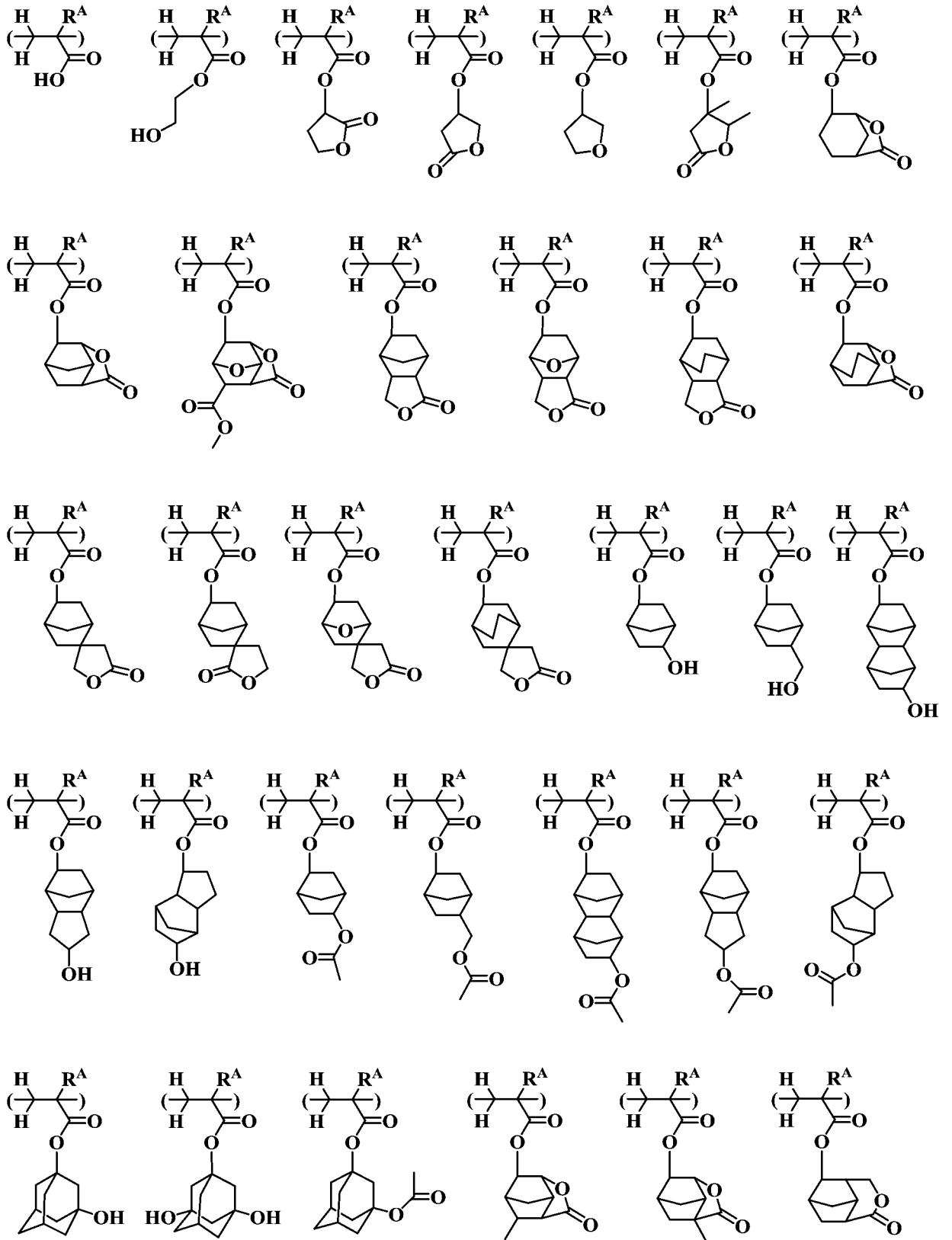
【0124】

此外，該等具體例係 Z^A 為單鍵的情況，但在 Z^A 為非單鍵的情況下仍可與同樣的酸不穩定基組合。 Z^A 為非單鍵時之具體例同前述。

【0125】

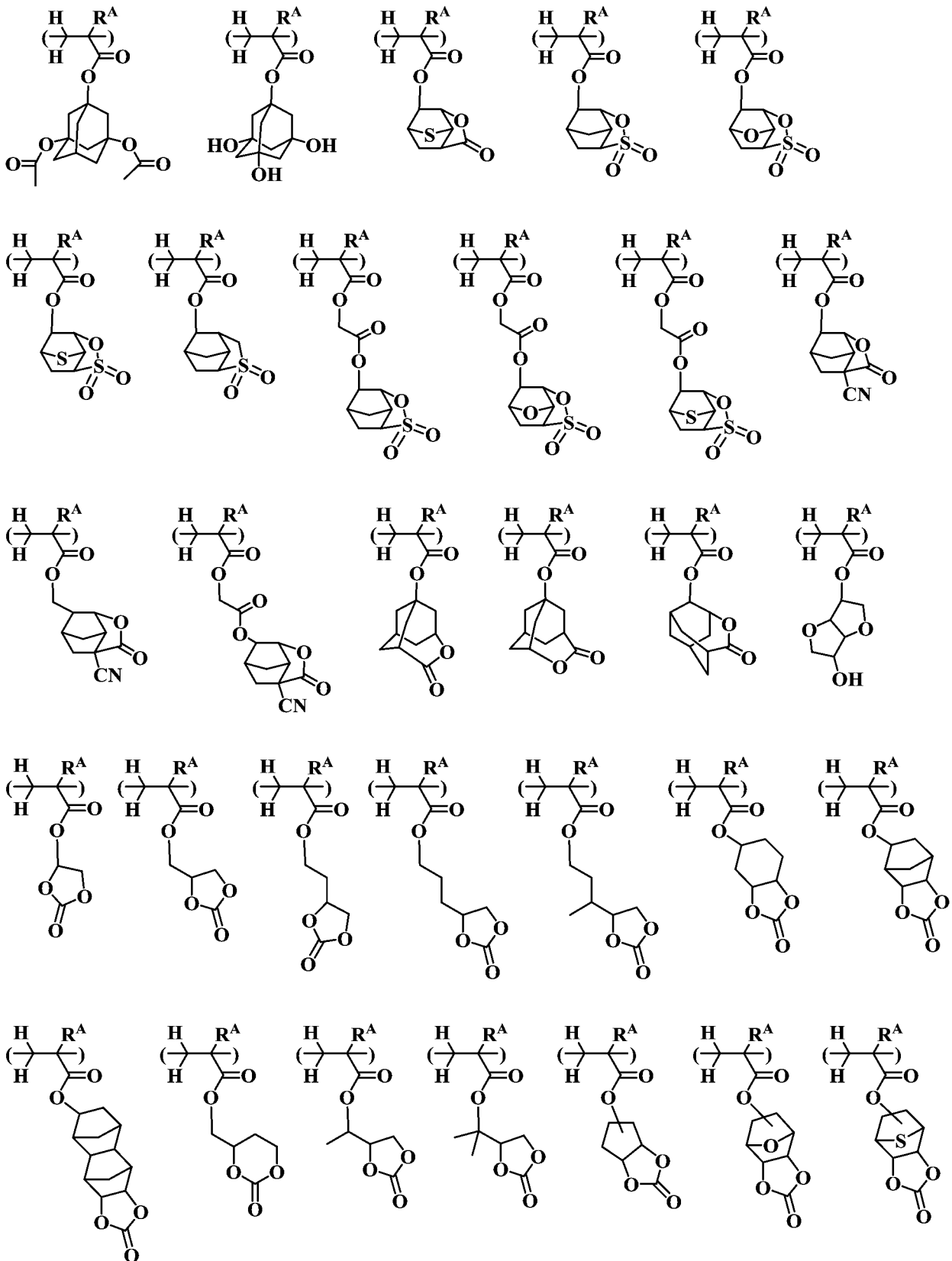
式(b)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中， R^A 同前述。

[化77]



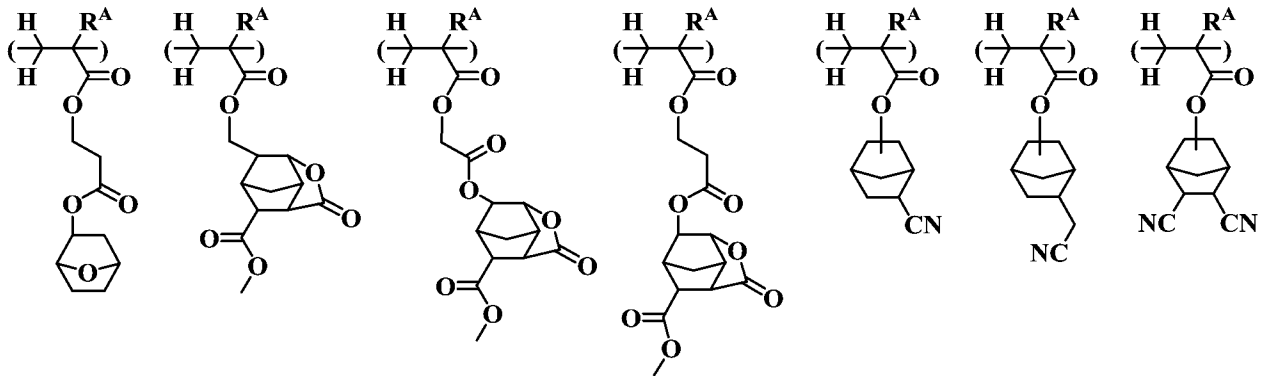
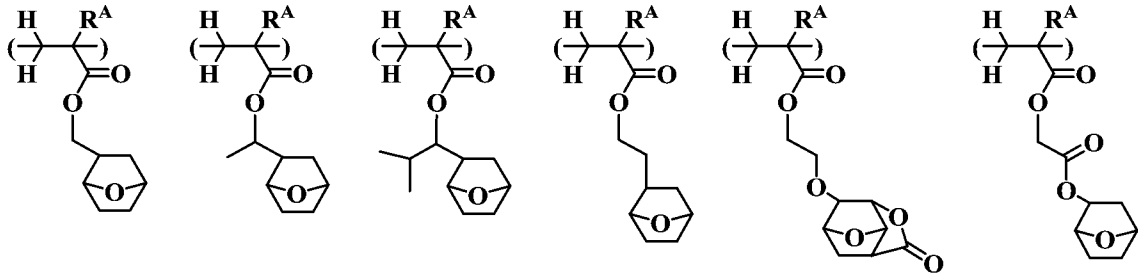
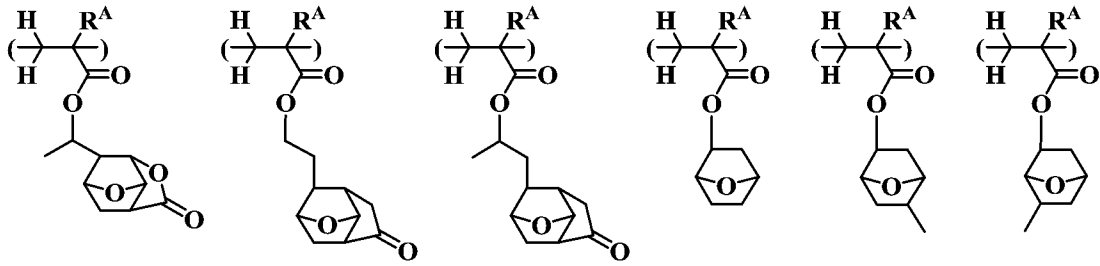
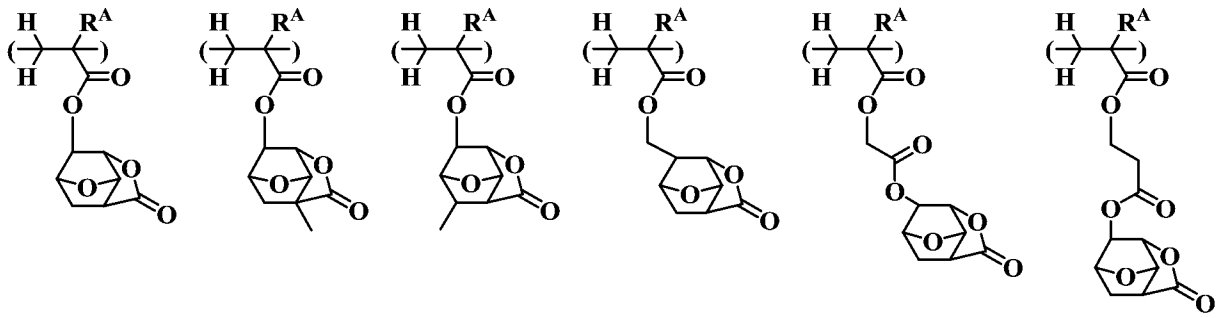
【0126】

[化78]



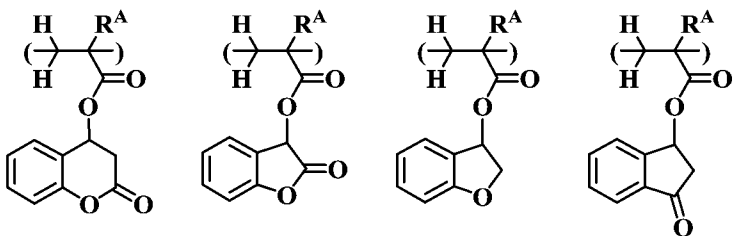
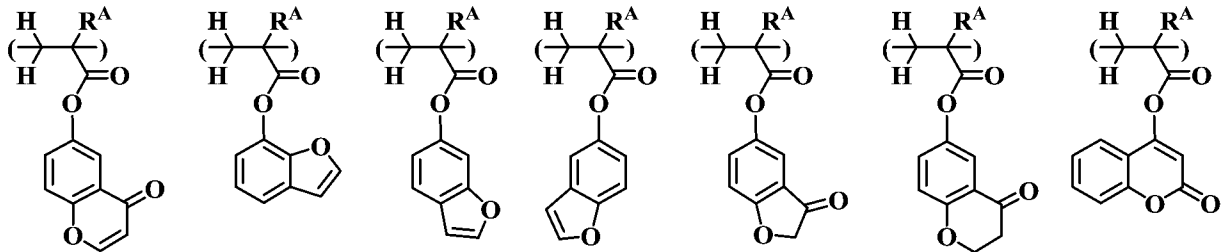
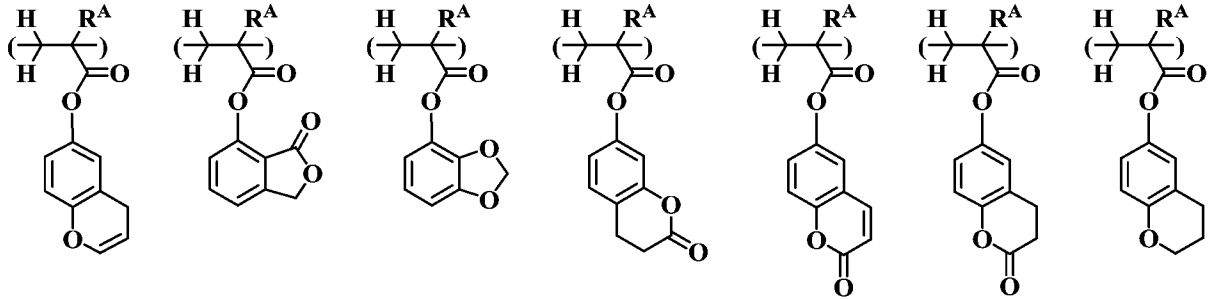
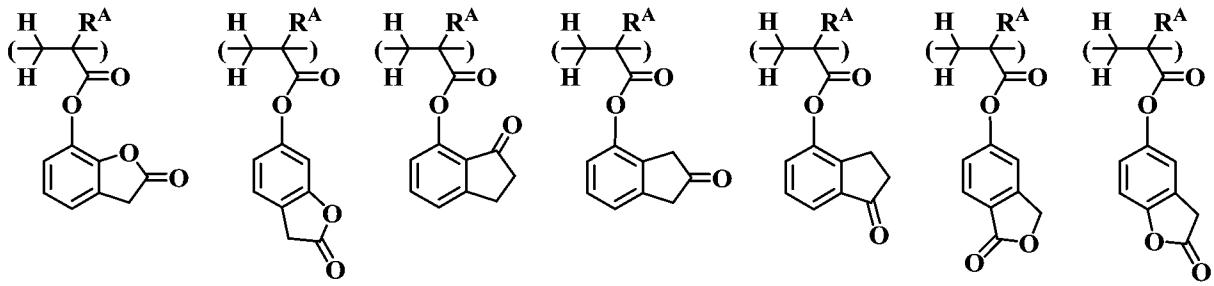
【0127】

[化79]



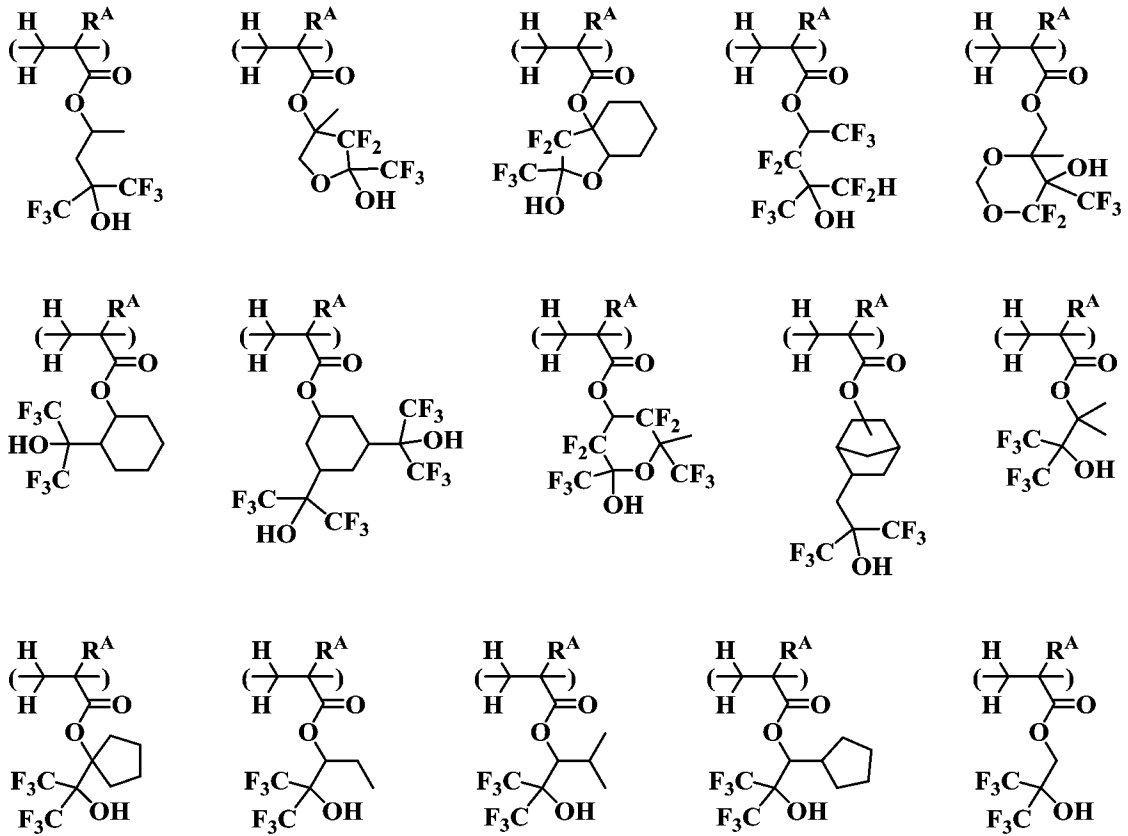
【0128】

[化80]



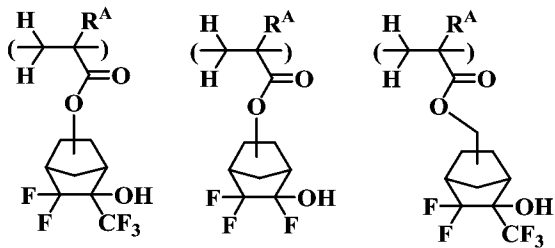
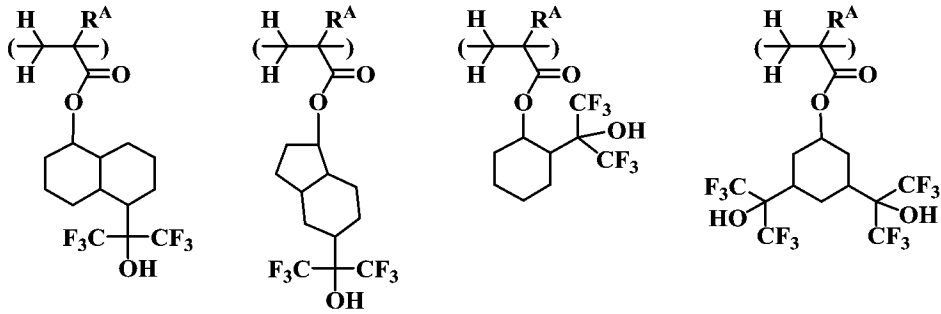
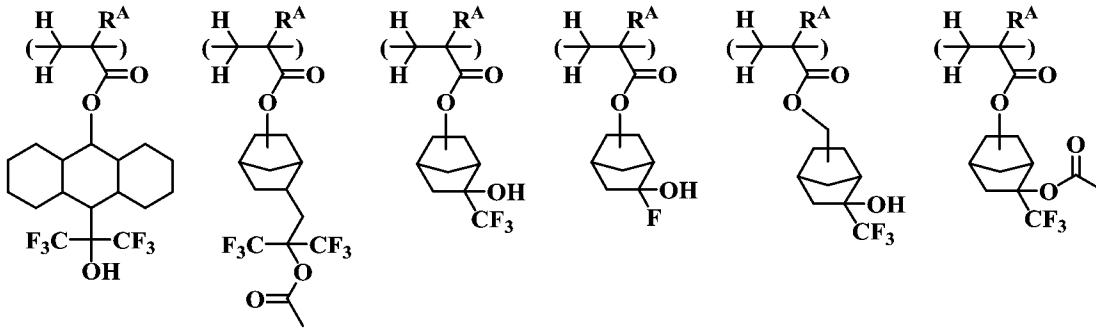
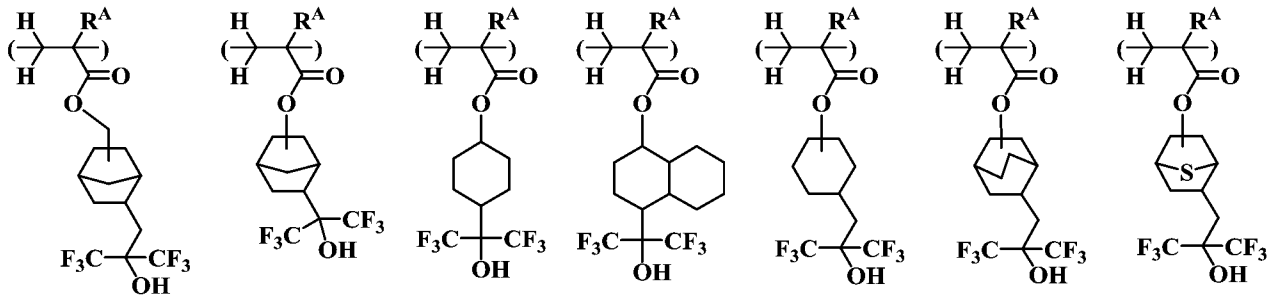
【0129】

[化81]



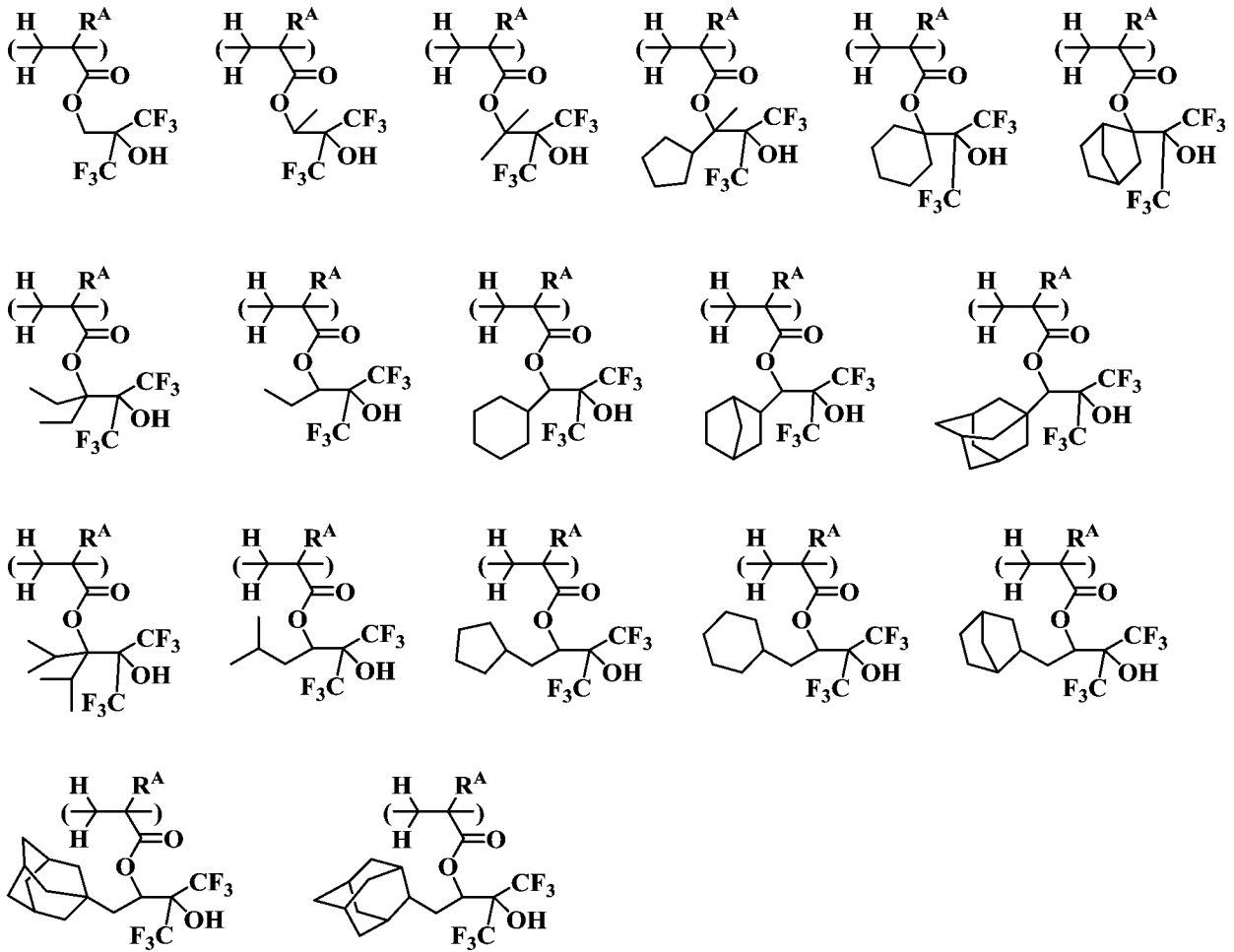
【0130】

[化82]



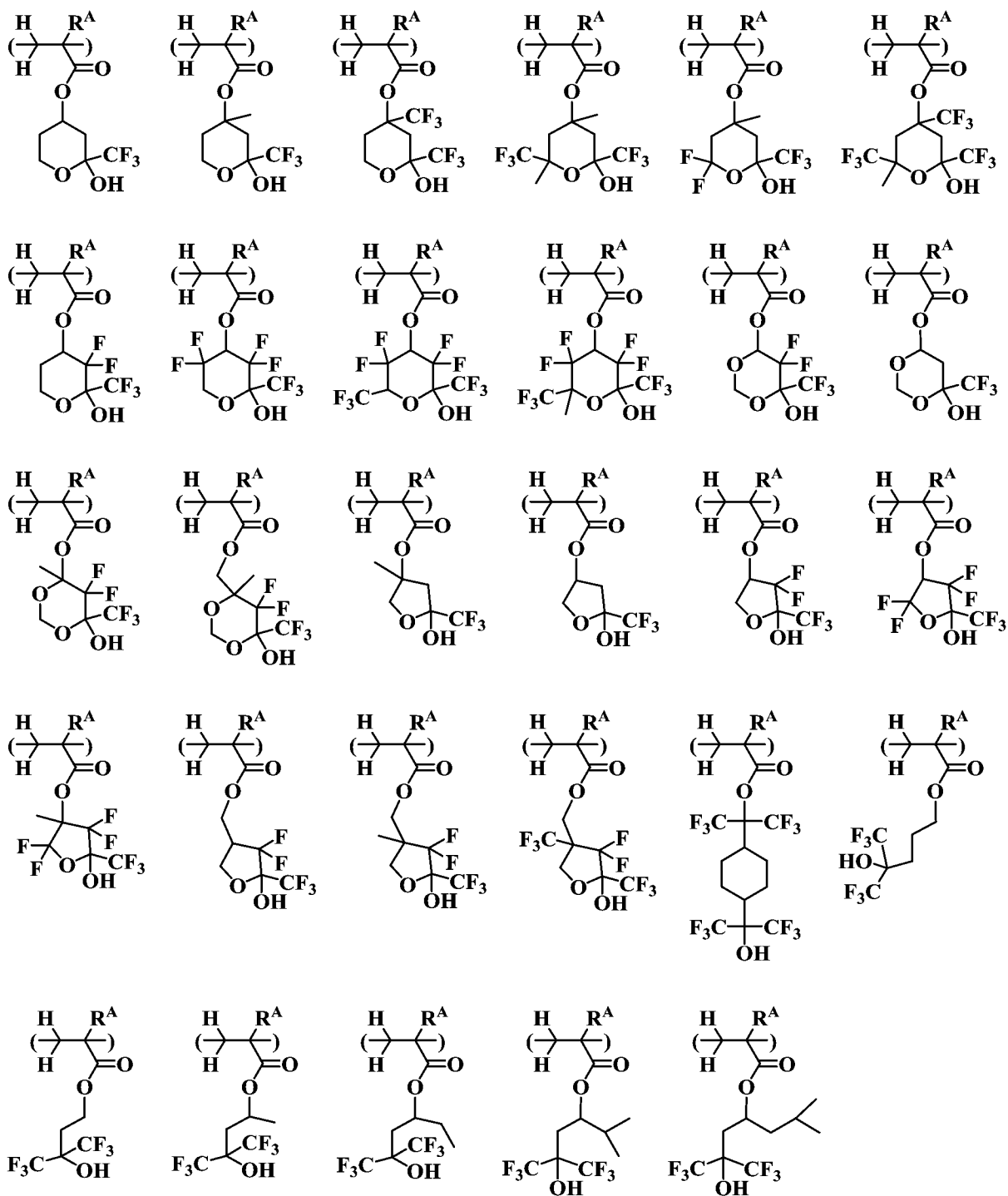
【0131】

[化83]



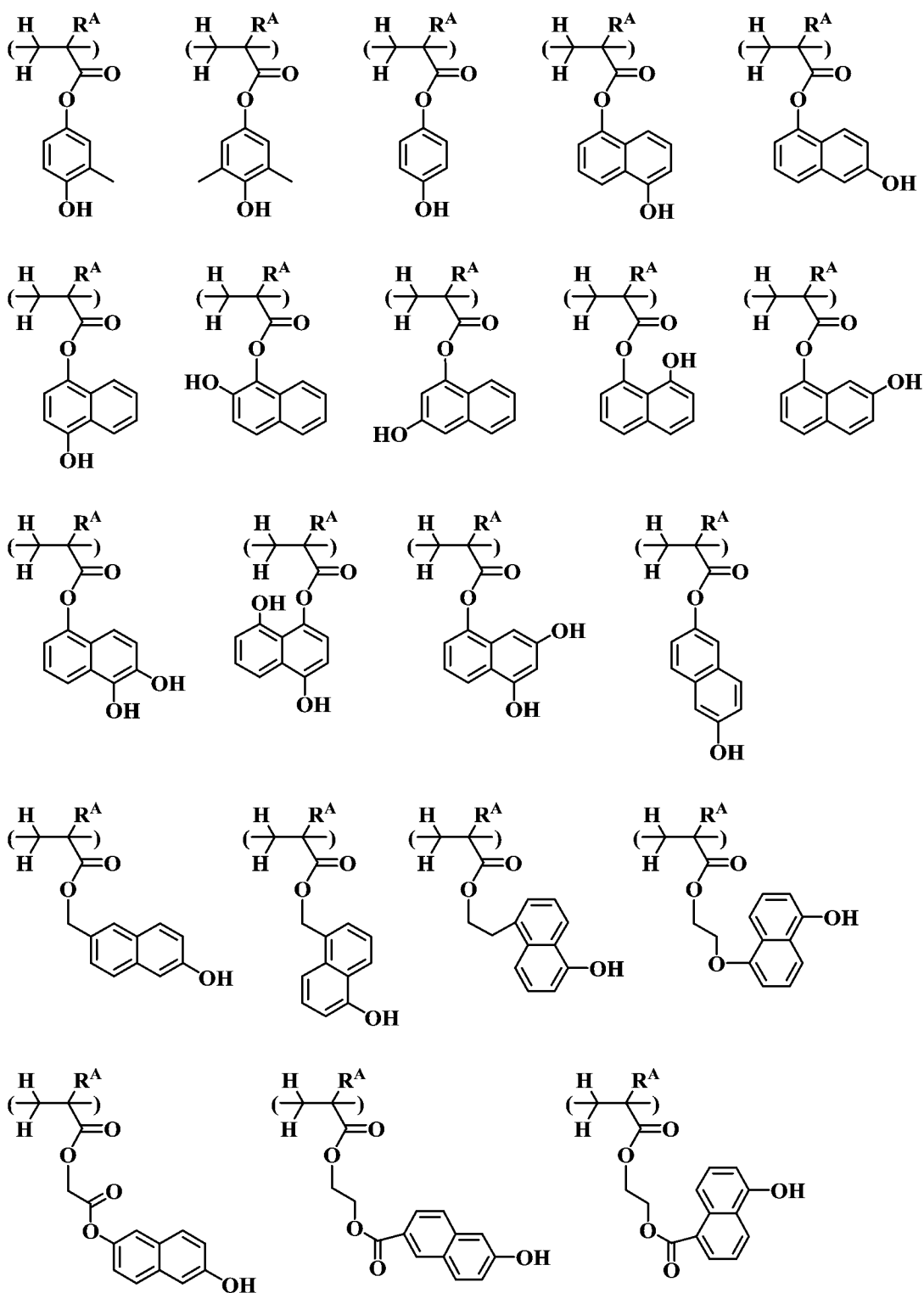
【0132】

[化84]



【0133】

[化85]



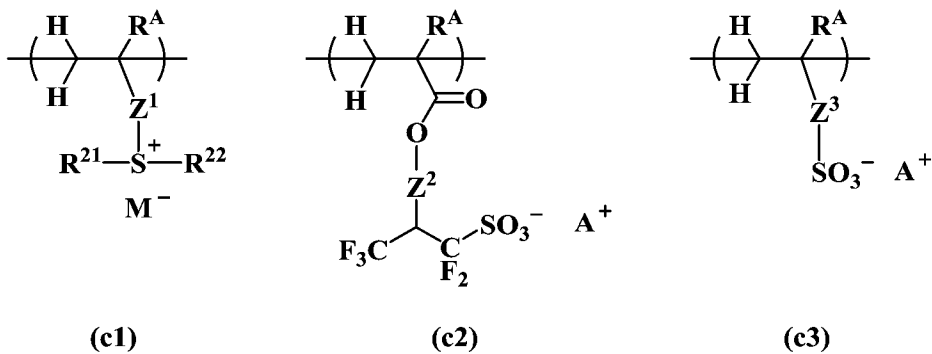
【0134】

式(b)表示之重複單元為具有內酯環作為極性基者最佳。

【0135】

前述聚合物也可更含有選自下列式(c1)~(c3)表示之重複單元中之至少1種。

[化86]



【0136】

式(c1)~(c3)中， R^A 同前述。 Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ 。 Z^{11} 為碳數1~20之烷二基、碳數2~20之烯二基或伸苯基，也可含有羰基($-\text{CO}-$)、酯鍵($-\text{COO}-$)、醚鍵($-\text{O}-$)或羟基。 Z^2 為單鍵、或 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 。 Z^{21} 為也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基。 Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$ 。 Z^{31} 為碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基或伸苯基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羟基。

【0137】

式(c1)中， R^{21} 及 R^{22} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。又， R^{21} 與 R^{22} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環。

【0138】

R^{21} 及 R^{22} 表示之1價烴基可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等烯基；苯基、萘基、噻吩基等芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等；宜為芳基。前述1價烴基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原

子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基的碳原子之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、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

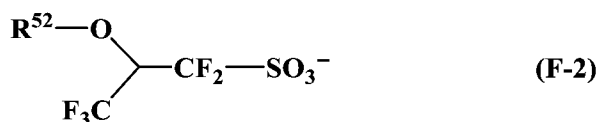
【0139】

式(c1)中，M表示之非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸根離子、1,1,1-三氟乙烷磺酸根離子、九氟丁烷磺酸根離子等氟烷基磺酸根離子；甲苯磺酸根離子、苯磺酸根離子、4-氟苯磺酸根離子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根離子等芳基磺酸根離子；甲磺酸根離子、丁烷磺酸根離子等烷基磺酸根離子；雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟乙基磺醯基)醯亞胺離子、雙(全氟丁基磺醯基)醯亞胺離子等醯亞胺離子；參(三氟甲基磺醯基)甲基化物離子、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物離子等甲基化酸離子等。

【0140】

此外，前述非親核性相對離子可列舉下列式(F-1)表示之 α 位經氟原子取代的磺酸陰離子及下列式(F-2)表示之 α 位及 β 位經氟原子取代的磺酸陰離子。

[化87]



【0141】

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

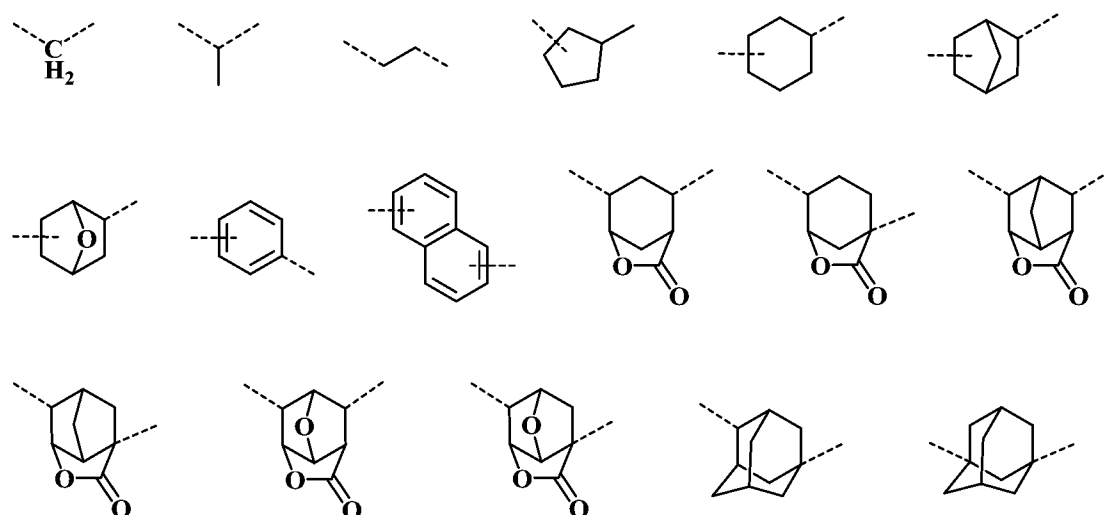
【0142】

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

【0143】

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

[化88]



式中，虛線為原子鍵。

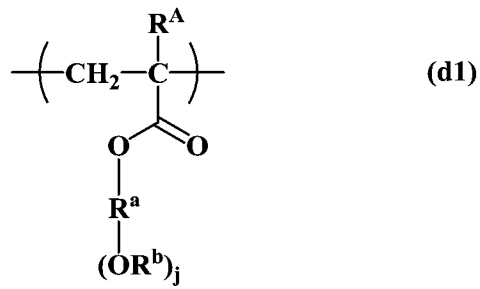
【0144】

式(c2)及式(c3)中， A^+ 為銻陽離子或鏷陽離子。前述銻陽離子及鏷陽離子分別可列舉前述式(2a)表示之銻陽離子及式(2b)表示之鏷陽離子。

【0145】

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

[化89]



【0146】

式(d1)中， R^{A} 同前述。 R^{a} 為也可含有雜原子的碳數1~30之(j+1)價之烴基。

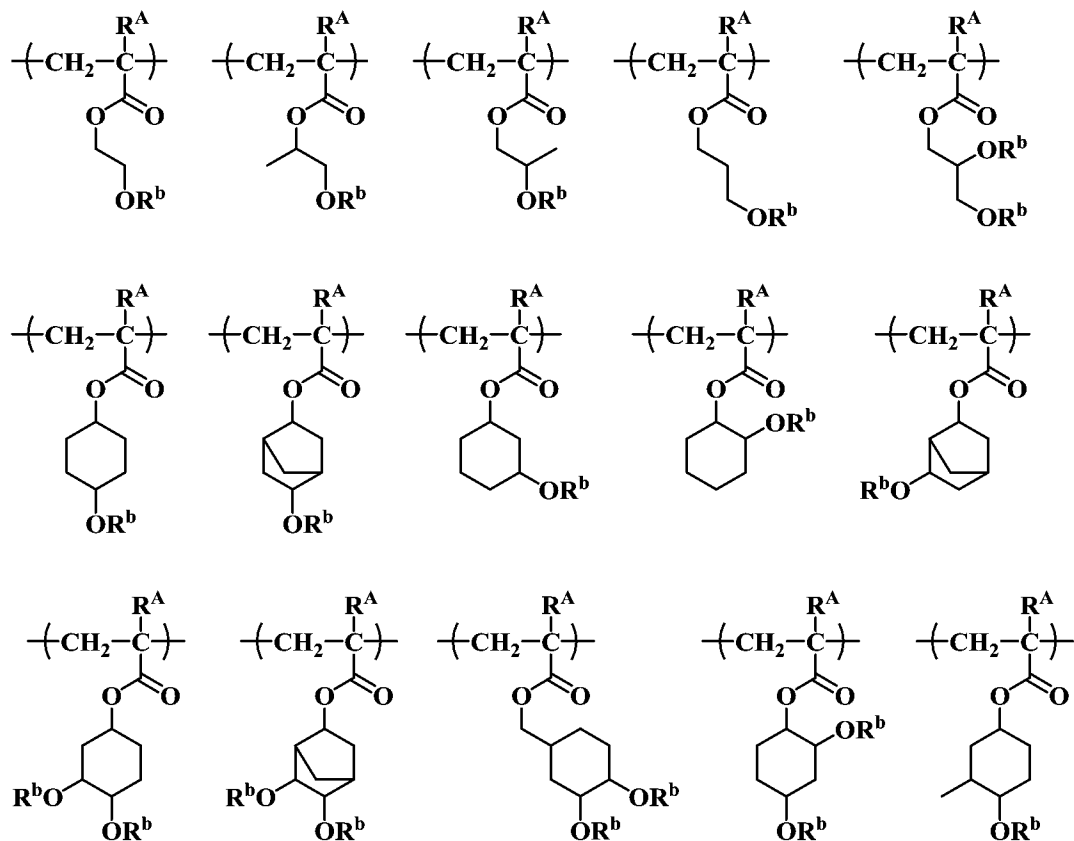
R^{b} 為酸不穩定基。 j 為1~4之整數。

【0147】

式(d1)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，

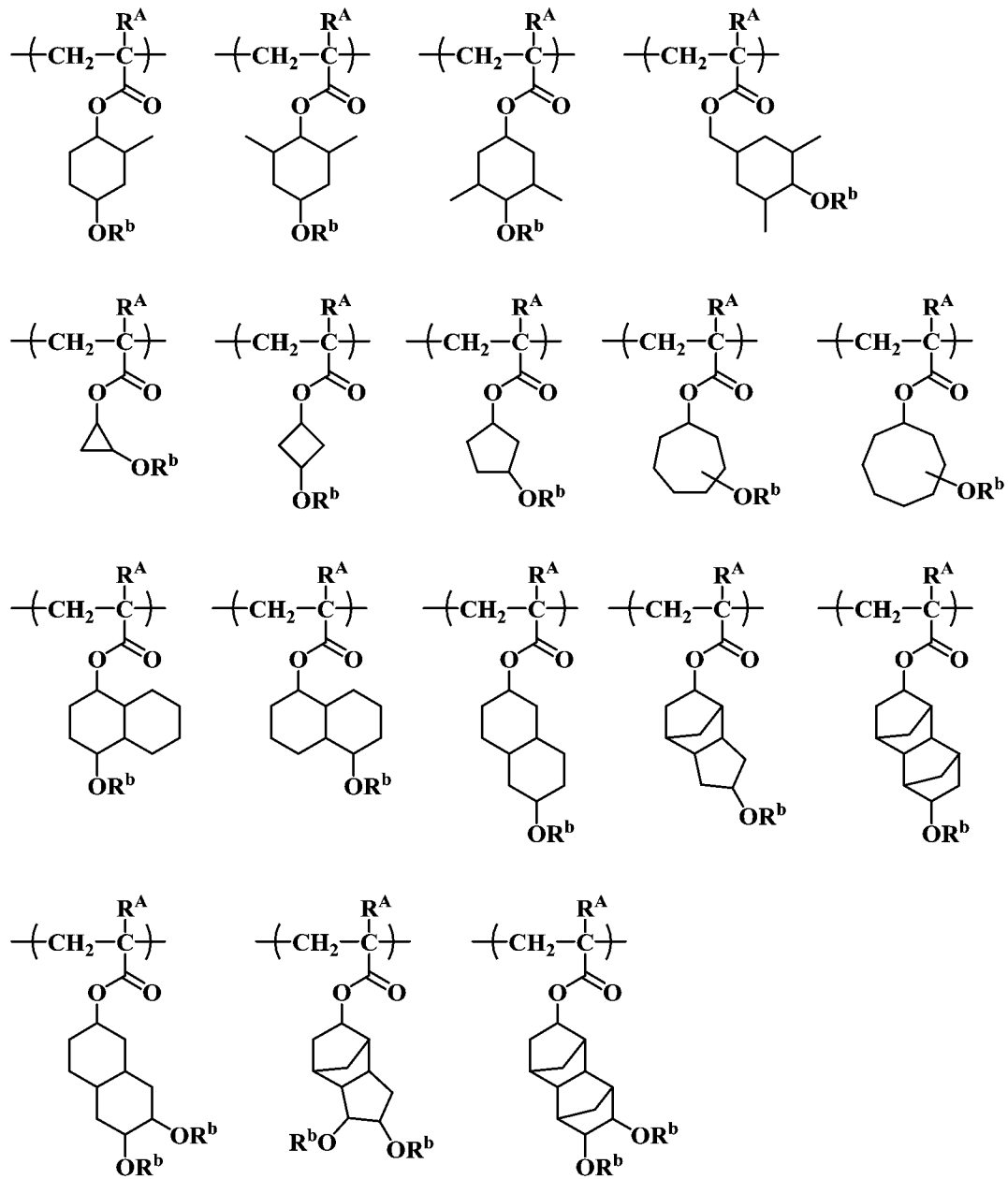
R^{A} 及 R^{b} 同前述。

[化90]



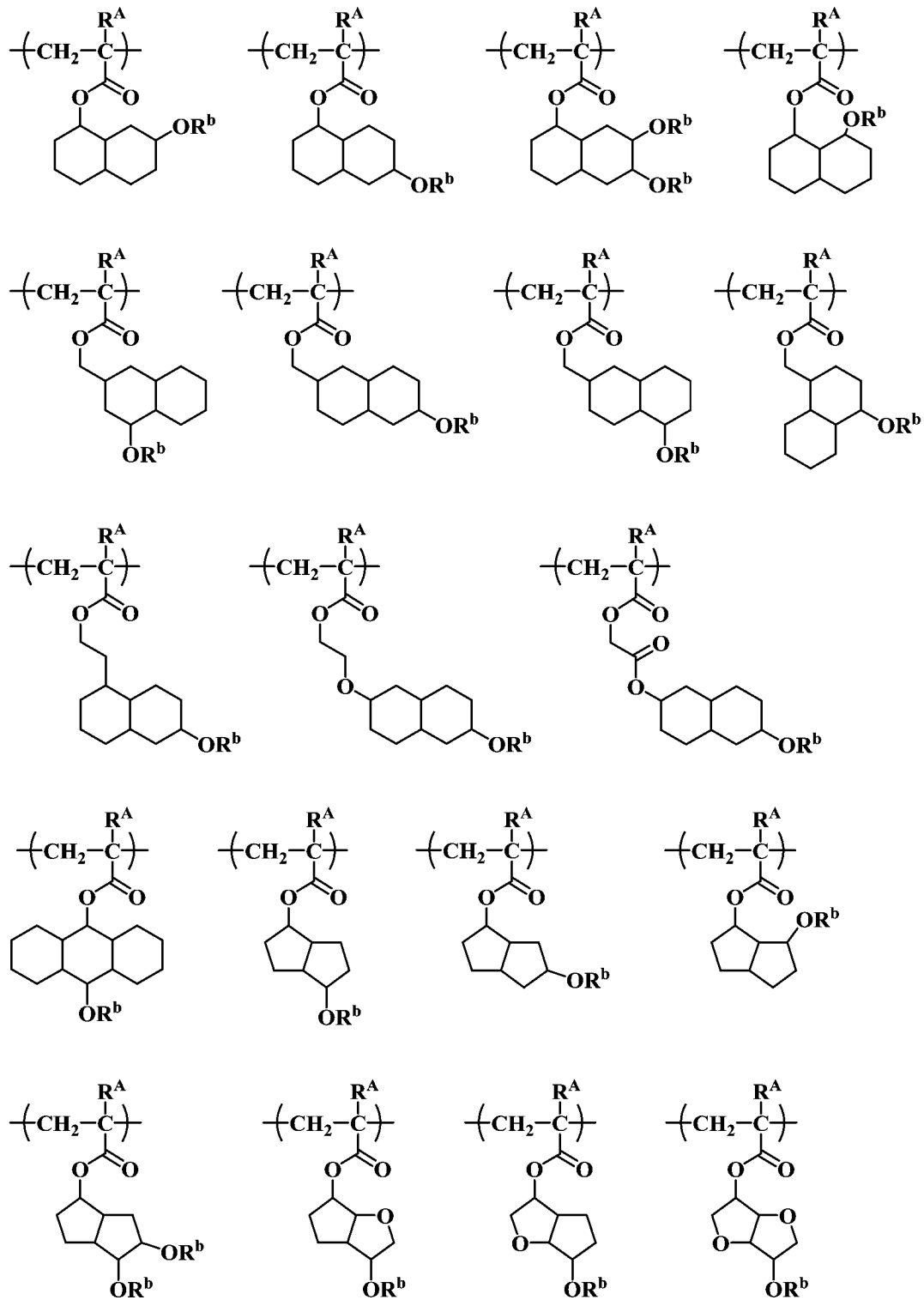
【0148】

[化91]



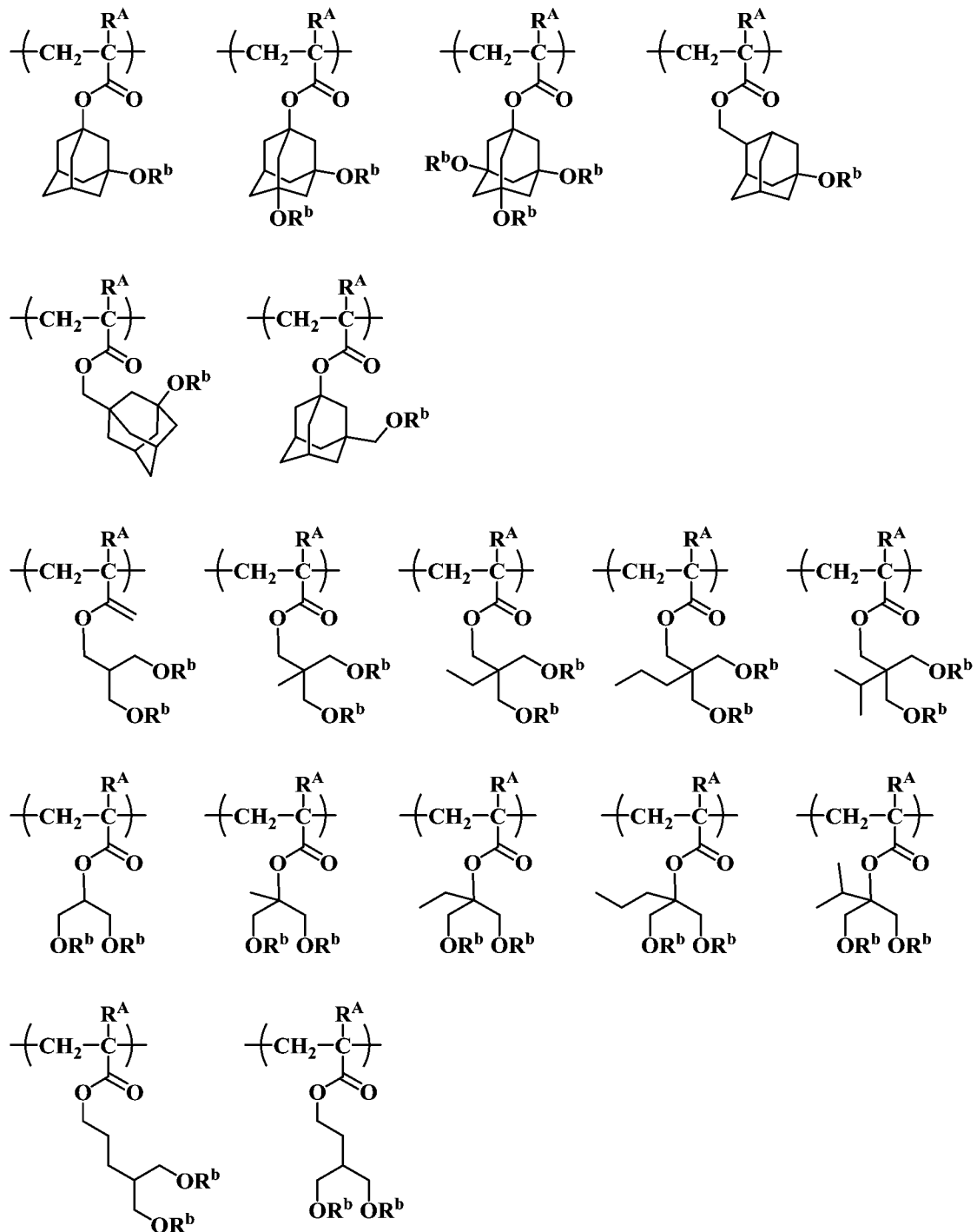
【0149】

[化92]



【0150】

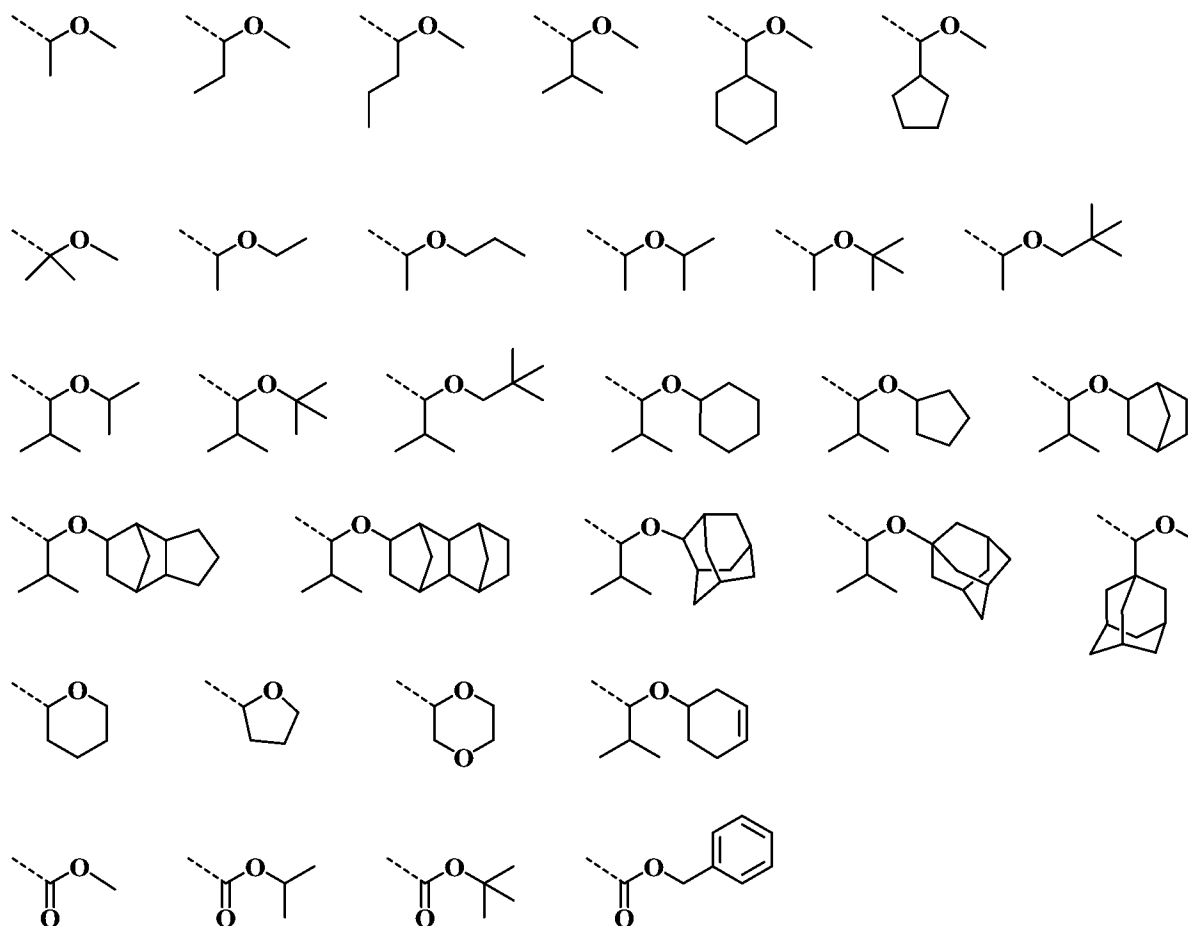
[化93]



【0151】

式(d1)中，酸不穩定基 R^{b} 只要是會因酸的作用脫保護並使羥基產生者即可。
 R^{b} 之結構不特別限定，宜為縮醛結構、縮酮結構、或烷氧基羰基等，具體而言
 可列舉以下所示者等。

[化94]



式中，虛線為原子鍵。

【0152】

作為 R^b 特別理想的酸不穩定基為下列式(d2)表示之烷氧基甲基。

[化95]

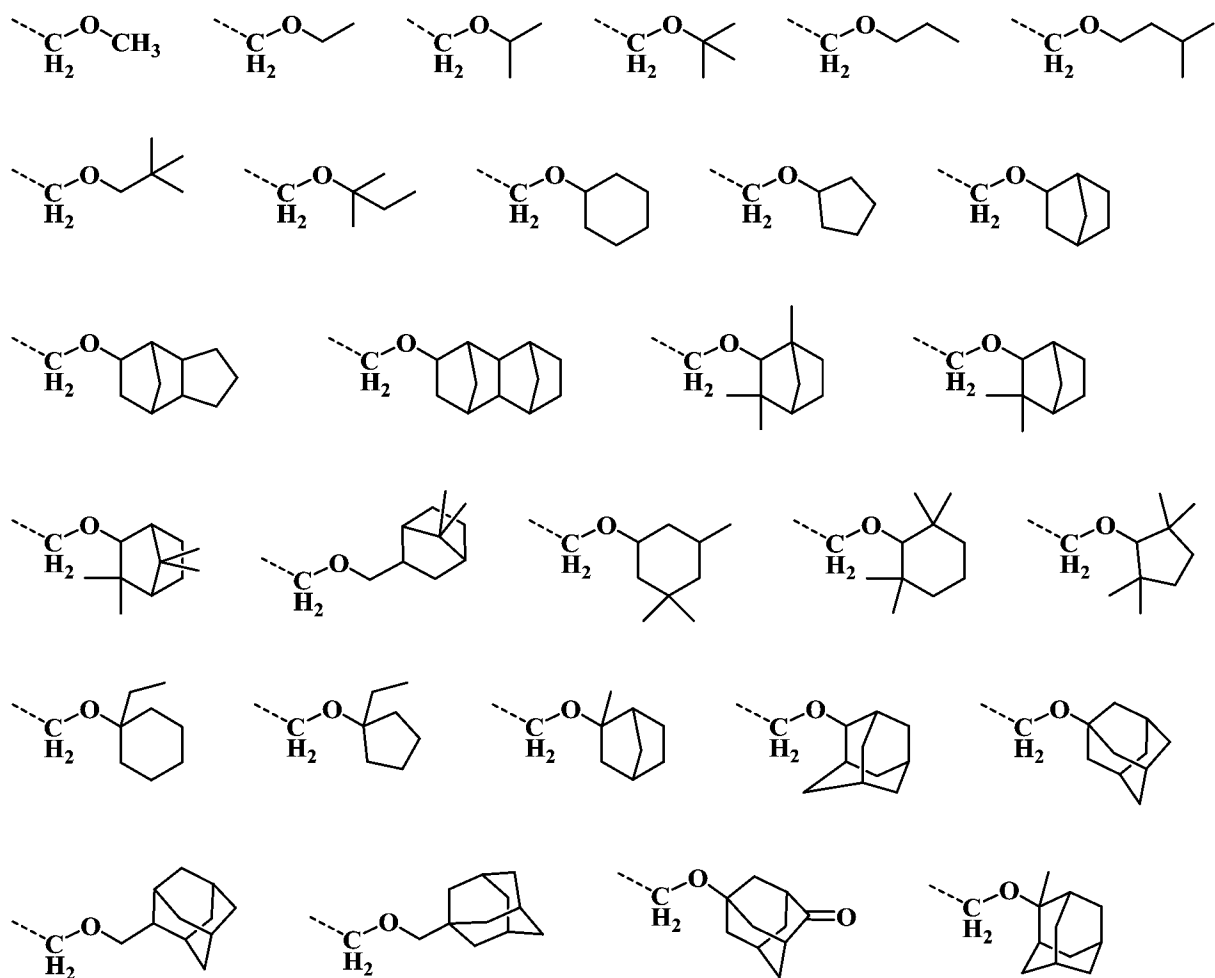


式中，虛線為原子鍵。 R^c 為碳數1~15之1價烴基。

【0153】

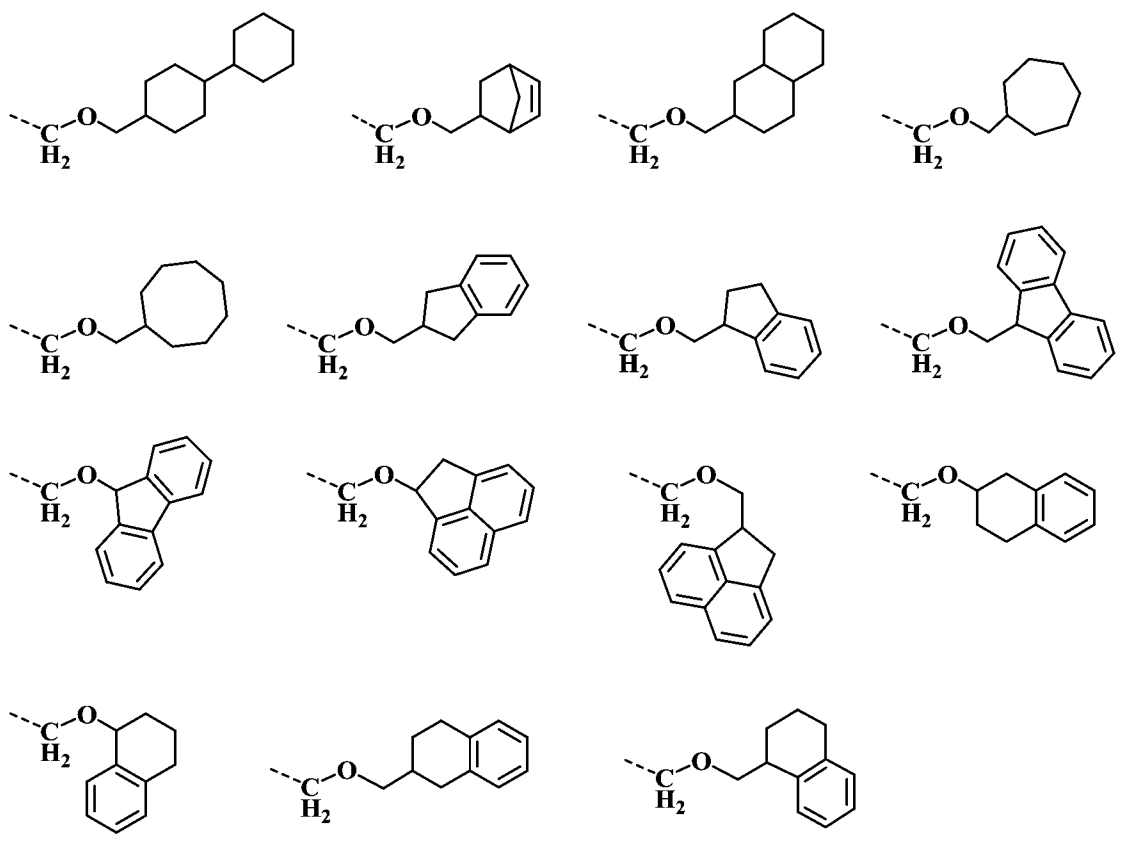
式(d2)表示之酸不穩定基可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化96]



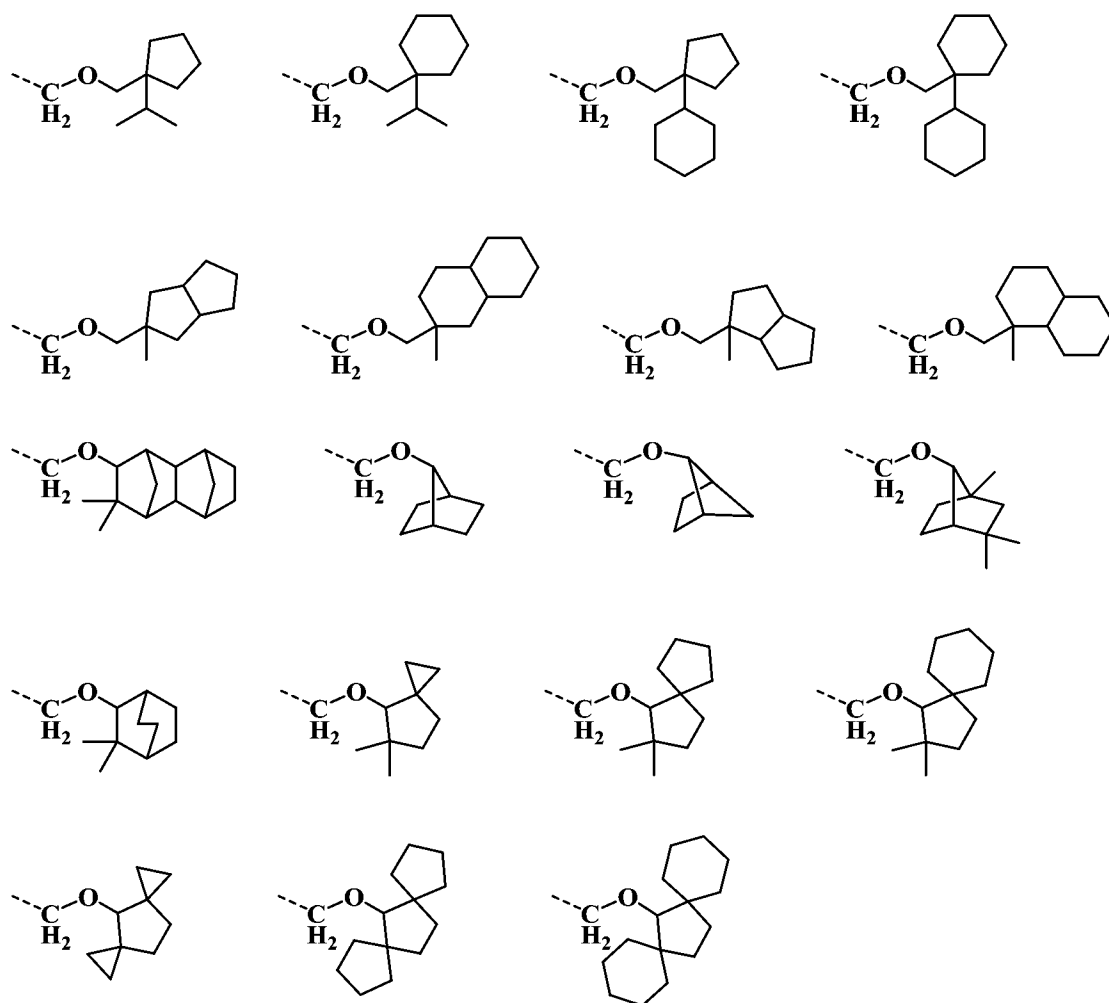
【0154】

[化97]



【0155】

[化98]



【0156】

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

【0157】

前述聚合物之重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，為3,000~100,000更佳。若Mw為該範圍內，可獲得充分的蝕刻耐性，且無因無法確保曝光前後的溶

解速度差而導致解像性降低之虞。此外，本發明中 M_w 為藉由使用四氫呋喃(THF)作為溶劑的凝膠滲透層析(GPC)得到的聚苯乙烯換算測定值。

【0158】

另外，前述聚合物之分子量分布(M_w/M_n)廣時，會存在低分子量、高分子量之聚合物，故會有曝光後在圖案上觀察到異物、或圖案形狀惡化之虞。因此，隨著圖案規則微細化， M_w/M_n 之影響容易變大，故為了獲得適合用於微細圖案尺寸的光阻組成物，前述聚合物之 M_w/M_n 宜為1.0~2.0之窄分散。

【0159】

作為前述聚合物之合成方法之一例，可列舉對1種或多種具有不飽和鍵之單體在有機溶劑中加入自由基起始劑並予以加熱來進行聚合的方法。聚合反應所使用的有機溶劑可列舉甲苯、苯、THF、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。反應溫度宜為50~80°C。反應時間宜為2~100小時，更佳為5~20小時。酸不穩定基可直接使用已導入至單體者，也可於聚合後予以保護化或部分保護化。

【0160】

前述聚合物中的各重複單元之較佳含有比例例如可設為以下所示之範圍(莫耳%)，但不限於此。

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

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

(III)選自於式(c1)~(c3)中的重複單元之1種或2種以上宜設為0~30莫耳%，更佳為0~20莫耳%，又更佳為0~10莫耳%；及

(IV)來自於其它單體的重複單元之1種或2種以上宜設為0~80莫耳%，更佳為0~70莫耳%，又更佳為0~50莫耳%。

【0161】

(B)基礎樹脂可單獨使用1種、或將組成比率、Mw及/或Mw/Mn不同的2種以上組合使用。又，(B)基礎樹脂除包含前述聚合物以外，也可包含開環複分解聚合物的氫化物，關於此可使用日本特開2003-66612號公報記載者。

【0162】

[(C)有機溶劑]

(C)成分之有機溶劑只要是能溶解前述各成分及後述各成分者即可，不特別限定。作為如此之有機溶劑，例如可列舉：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]記載之環己酮、甲基-2-正戊基酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類； γ -丁內酯等內酯類；及它們的混合溶劑。使用縮醛系之酸不穩定基時，為了加速縮醛之脫保護反應，也可加入高沸點之醇系溶劑，具體而言可加入二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇等。

【0163】

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

【0164】

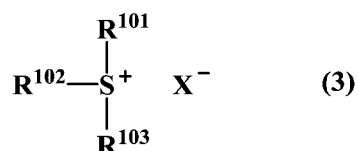
有機溶劑的使用量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為200~5,000質量份，為400~3,000質量份更佳。

【0165】

[(D)其它的光酸產生劑]

本發明之光阻組成物也可包含 (A)成分以外的光酸產生劑(以下也稱為其它的光酸產生劑。)作為(D)成分。其它的光酸產生劑只要是會因高能射線照射而產生酸的化合物即可，不特別限定。較理想之其它的光酸產生劑可列舉下列式(3)表示者。

[化99]



【0166】

式(3)中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。又， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環。前述1價烴基可列舉與式(2a)中的 R^{11} ~ R^{15} 之說明中所述者同樣的1價烴基。

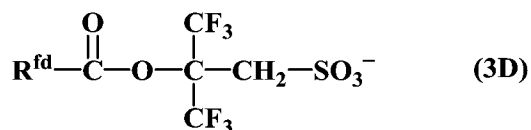
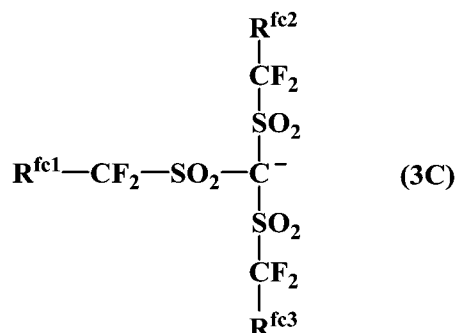
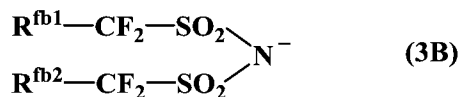
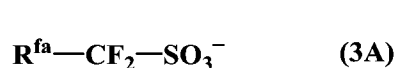
【0167】

式(3)中，鎢陽離子之具體例可列舉與針對前述式(2a)表示之鎢陽離子之具體例所述者同樣的鎢陽離子。

【0168】

式(3)中，X為選自下列式(3A)~(3D)中之陰離子。

[化100]



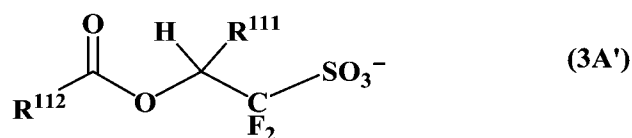
【0169】

式(3A)中， R^{fa} 為氟原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與後述式(3A')之 R^{112} 之說明中所例示者同樣的1價烴基。

【0170】

式(3A)表示之陰離子宜為下列式(3A')表示者。

[化101]



【0171】

式(3A')中， R^{111} 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{112} 為也可含有雜原子的碳數1~38之1價烴基。前述雜原子宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等，為氧原子更佳。就前述1價烴基而言，考量在微細圖案形成時獲得高解像性

的觀點，為碳數6~30者尤佳。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、環戊基、己基、環己基、3-環己烯基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基、二十烷基、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，該等基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基的一部分碳原子之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、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

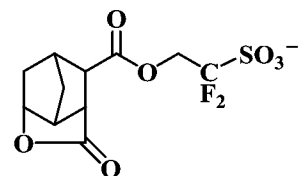
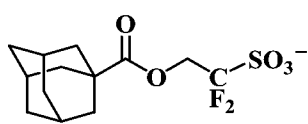
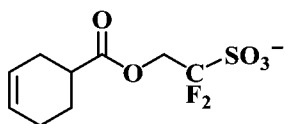
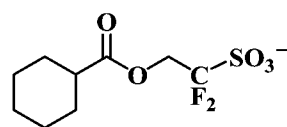
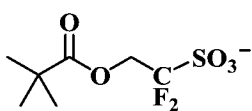
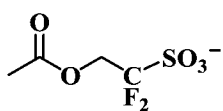
【0172】

關於具有式(3A')表示之陰離子的銻鹽之合成，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，也可理想地使用日本特開2010-215608號公報、日本特開2012-41320號公報、日本特開2012-106986號公報、日本特開2012-153644號公報等記載之銻鹽。

【0173】

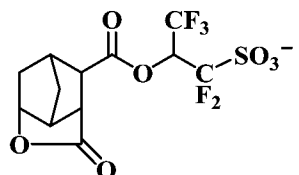
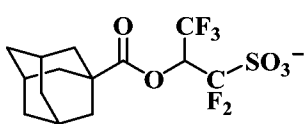
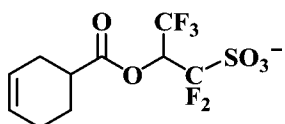
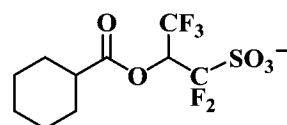
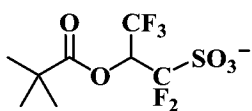
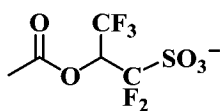
式(3A)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，Ac為乙醯基。

[化102]



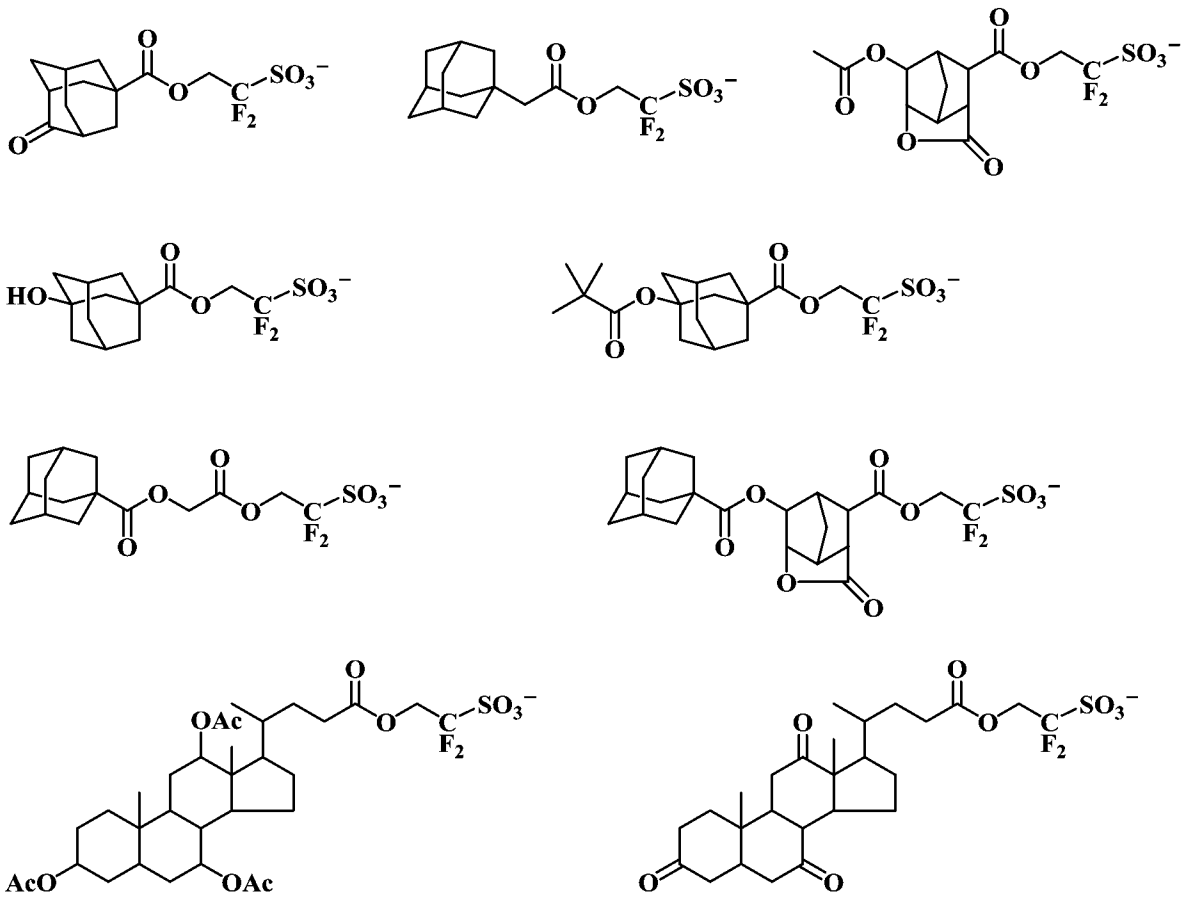
【0174】

[化103]



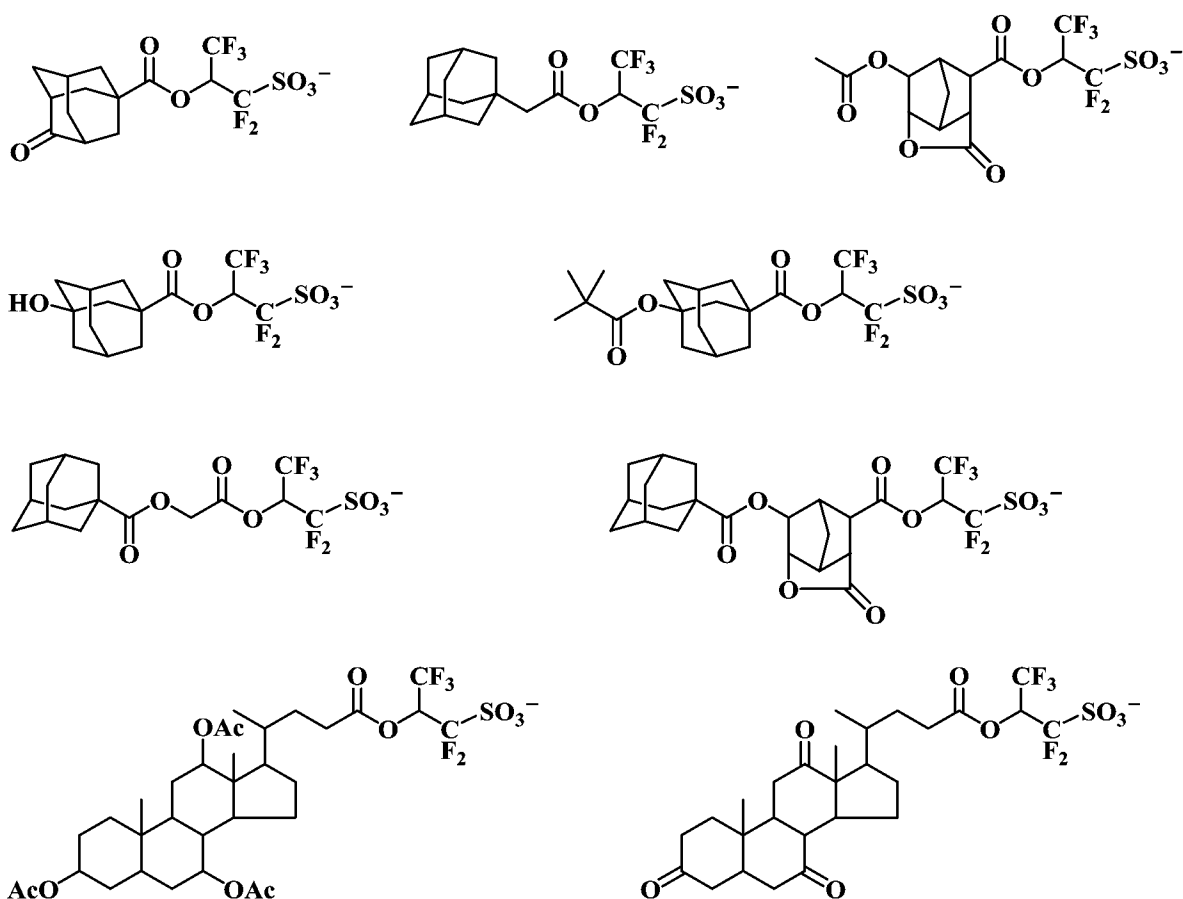
【0175】

[化104]



【0176】

[化105]



【0177】

式(3B)中， R^{fb1} 及 R^{fb2} 各自獨立地為氟原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述 R^{112} 之說明中所列舉者同樣的1價烴基。 R^{fb1} 及 R^{fb2} 宜為氟原子或碳數1~4之直鏈狀氟化烷基。又， R^{fb1} 及 R^{fb2} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結之基(-CF₂-SO₂-N-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時，就 R^{fb1} 與 R^{fb2} 彼此鍵結所獲得之基而言，為氟化伸乙基、氟化伸丙基尤佳。

【0178】

式(3C)中， R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地為氟原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述 R^{112} 之說明中所列舉者同樣的1價烴基。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 宜為氟原

子或碳數1~4之直鏈狀氟化烷基。又， R^{fc1} 及 R^{fc2} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結之基(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)一起形成環，此時，就 R^{fc1} 與 R^{fc2} 彼此鍵結所獲得之基而言，宜以氟化仲乙基、氟化仲丙基形成環結構。

【0179】

式(3D)中， R^{fd} 為也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述 R^{112} 之說明中所列舉者同樣的1價烴基。

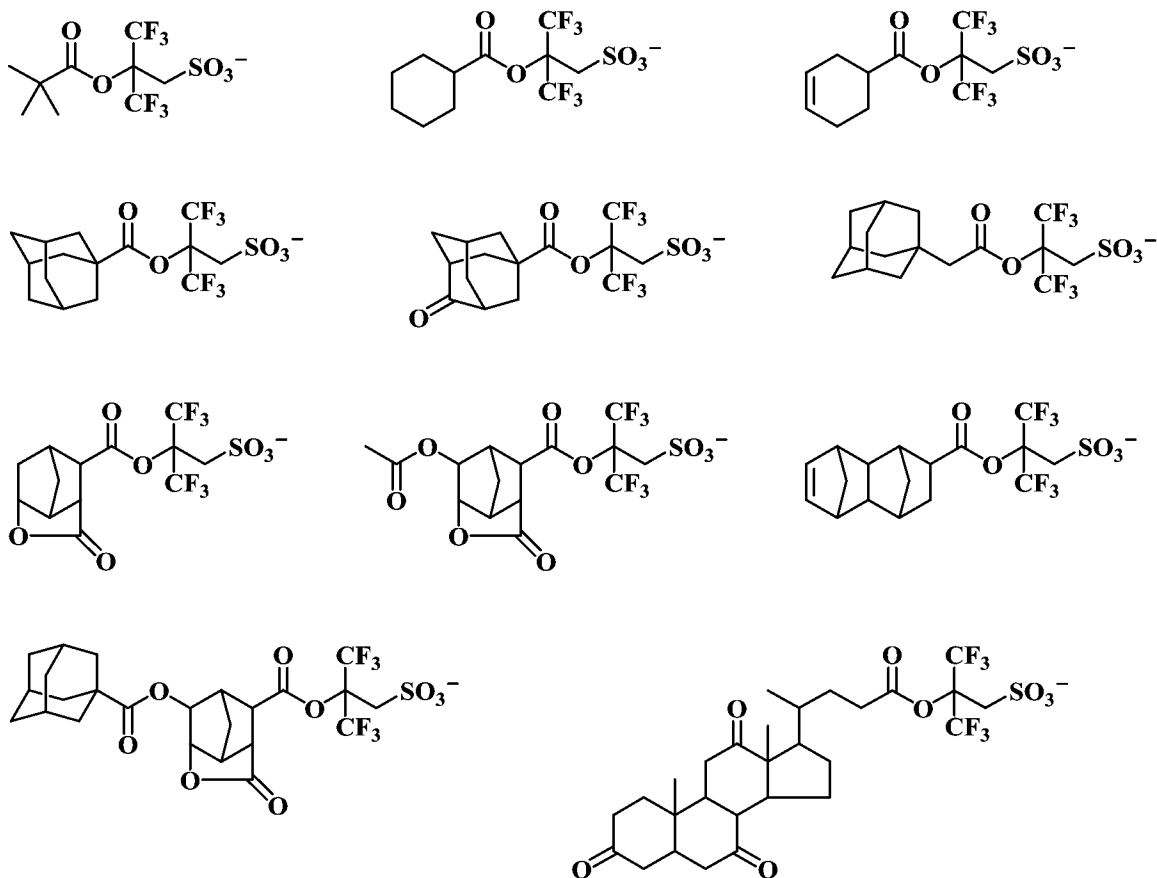
【0180】

關於具有式(3D)表示之陰離子的銻鹽之合成，詳見日本特開2010-215608號公報及日本特開2014-133723號公報。

【0181】

式(3D)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化106]



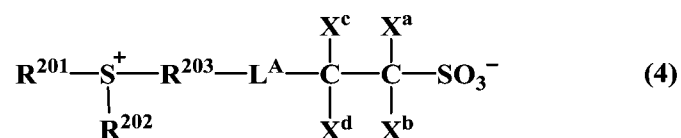
【0182】

另外，具有式(3D)表示之陰離子的光酸產生劑，雖然在磺基之 α 位不具有氟，但在 β 位具有2個三氟甲基，故具有充分的酸性度足以將光阻聚合物中的酸不穩定基切斷。因此，可作為光酸產生劑使用。

【0183】

又，(D)成分之光酸產生劑為下列式(4)表示者亦佳。

[化107]



【0184】

式(4)中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~30之1價烴基。 R^{203} 為也可含有雜原子的碳數1~30之2價烴基。又， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環。 L^A 為單鍵、醚鍵、或也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基。 X^a 、 X^b 、 X^c 及 X^d 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。惟， X^a 、 X^b 、 X^c 及 X^d 當中的至少1個為氟原子或三氟甲基。

【0185】

R^{201} 及 R^{202} 表示之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蔥基等。又，該等基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基的碳原子之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、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0186】

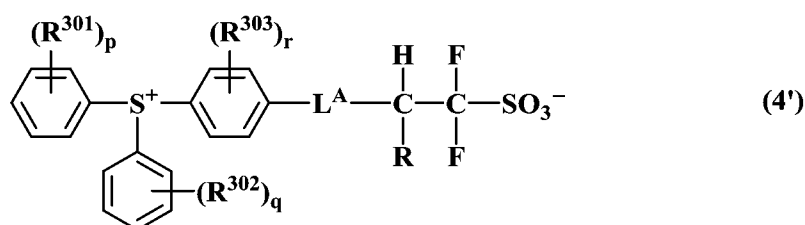
R^{203} 表示之2價烴基可列舉：亞甲基、仲乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等飽和環狀2價烴基；伸苯基、伸萘基等不飽和環狀2價烴基等。又，該等基的一部分氫原子

也可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基。又，該等基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基的碳原子之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、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子。

【0187】

式(4)表示之光酸產生劑宜為下列式(4')表示者。

[化108]



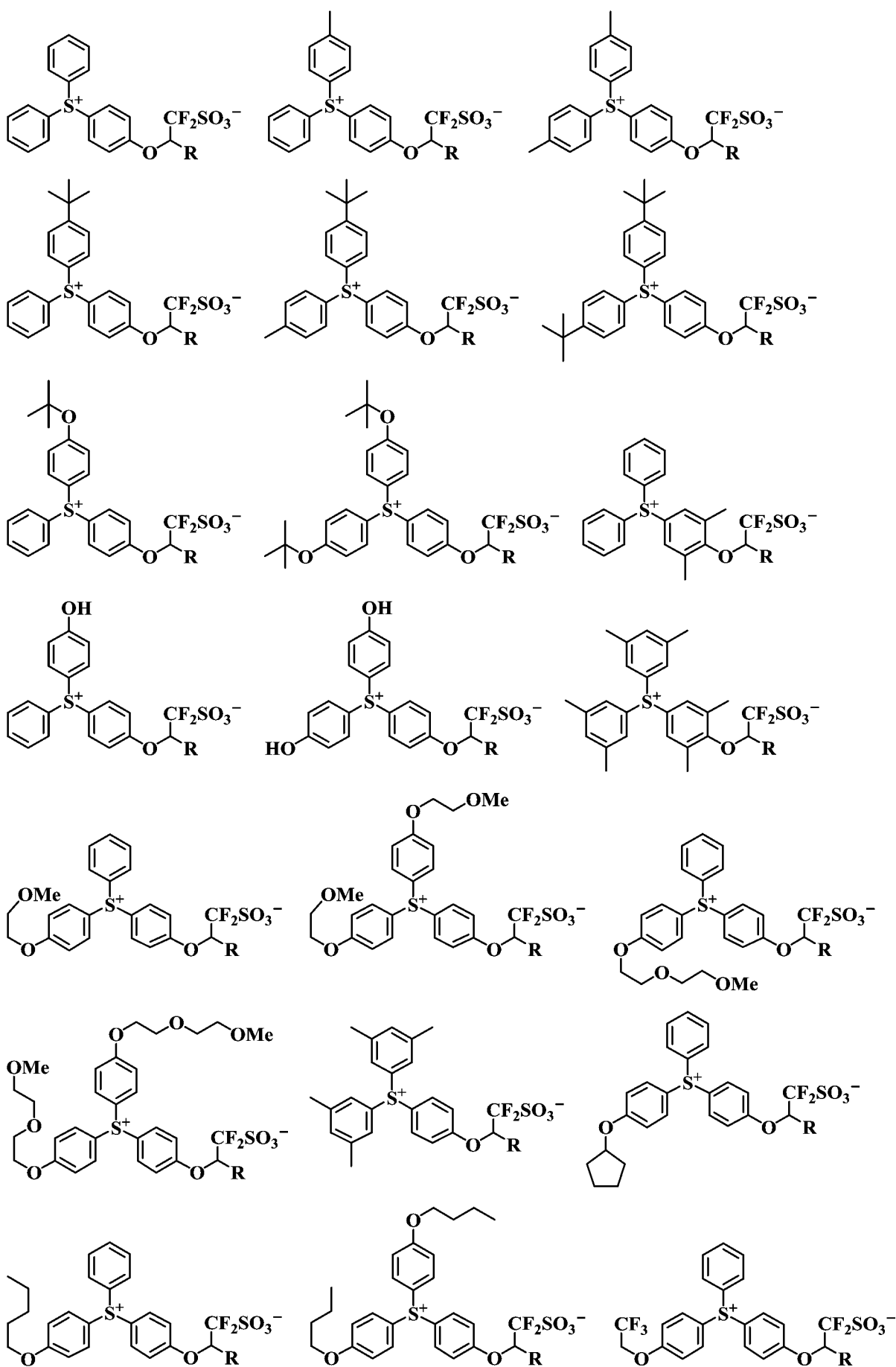
【0188】

式(4')中， L^A 同前述。R為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。R³⁰¹、R³⁰²及R³⁰³各自獨立地為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與前述R¹¹²之說明中所列舉者同樣的1價烴基。p及q各自獨立地為0~5之整數，r為0~4之整數。

【0189】

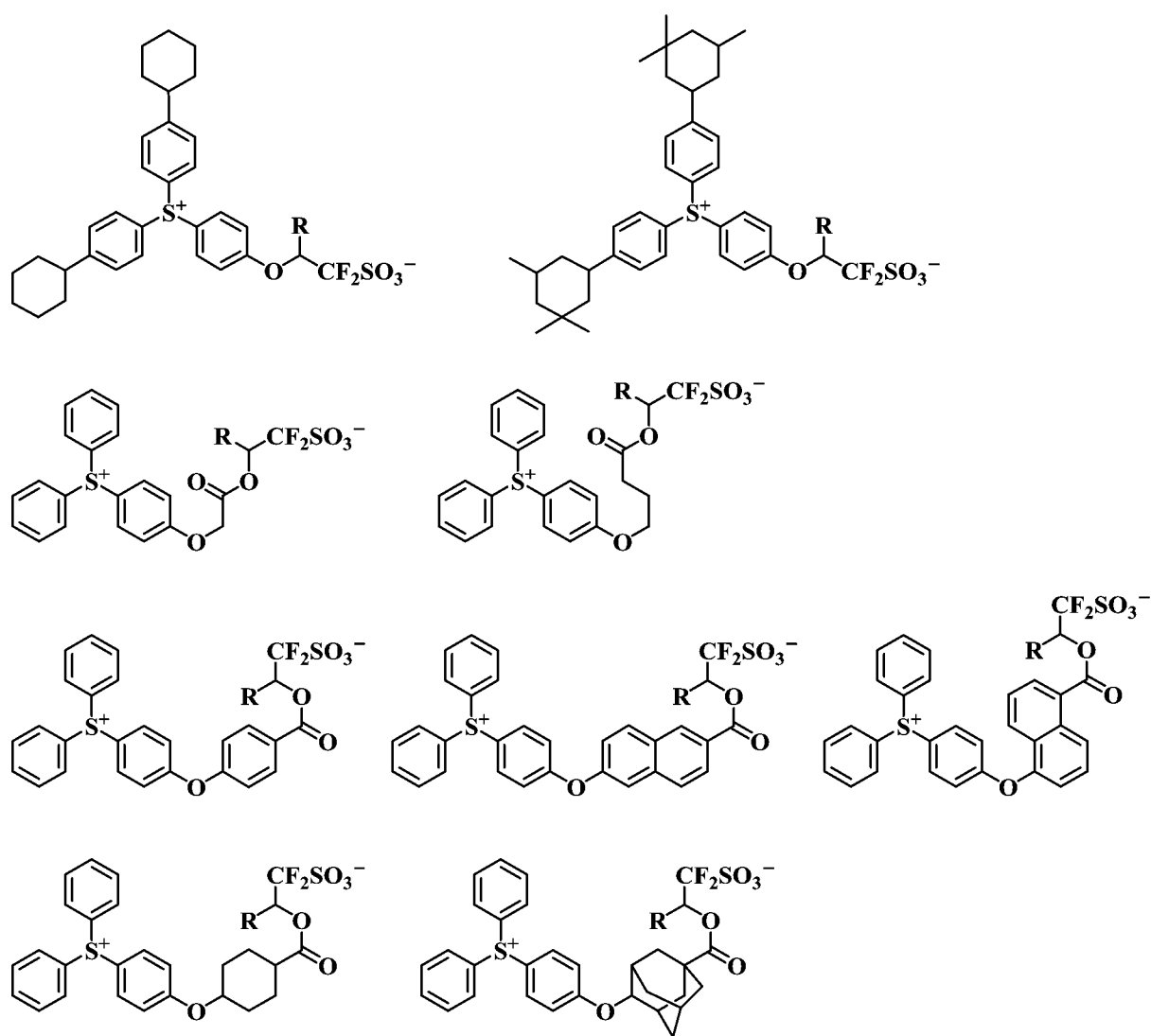
式(4)表示之光酸產生劑可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中，R同前述，Me為甲基。

[化109]



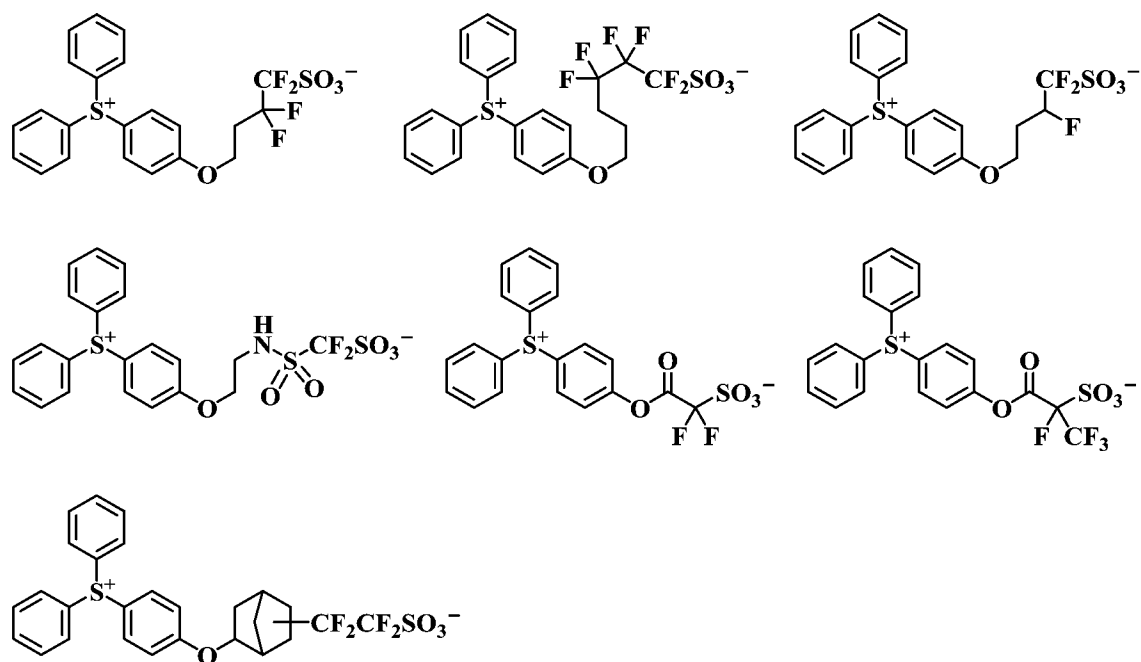
【0190】

[化110]



【0191】

[化111]



【0192】

前述其它的光酸產生劑當中，含有式(3A')或式(3D)表示之陰離子者的酸擴散小，且於光阻溶劑之溶解性亦優異，特別理想。又，含有式(4')表示之陰離子者的酸擴散極小，特別理想。

【0193】

包含(D)成分之光酸產生劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1~40質量份，為0.5~20質量份更佳。若(D)成分之光酸產生劑之添加量為前述範圍內，則解像性良好，在光阻膜之顯影後或剝離時不會有發生異物問題的疑慮，故較佳。(D)成分之光酸產生劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0194】

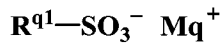
[(E)淬滅劑]

本發明之光阻組成物也可更包含淬滅劑(酸擴散控制劑)。此外，本發明中，淬滅劑係指用以捕捉由光阻組成物中的光酸產生劑產生之酸從而防止酸朝未曝光部擴散並形成所希望之圖案的材料。

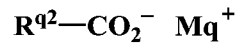
【0195】

(E)淬滅劑可列舉下列式(5)或式(6)表示之鎊鹽。

[化112]



(5)



(6)

【0196】

式(5)中， R^{q1} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基，但與磺基之 α 位之碳原子鍵結的氫原子被取代為氟原子或氟烷基者除外。式(6)中， R^{q2} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。前述1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與式(3A')中的 R^{112} 之說明中所述者同樣的1價烴基。

【0197】

作為 R^{q1} 表示之1價烴基，具體而言可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第三戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蔥基等。又，該等基的一部分氫原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基的碳原子之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，也可含有烴基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

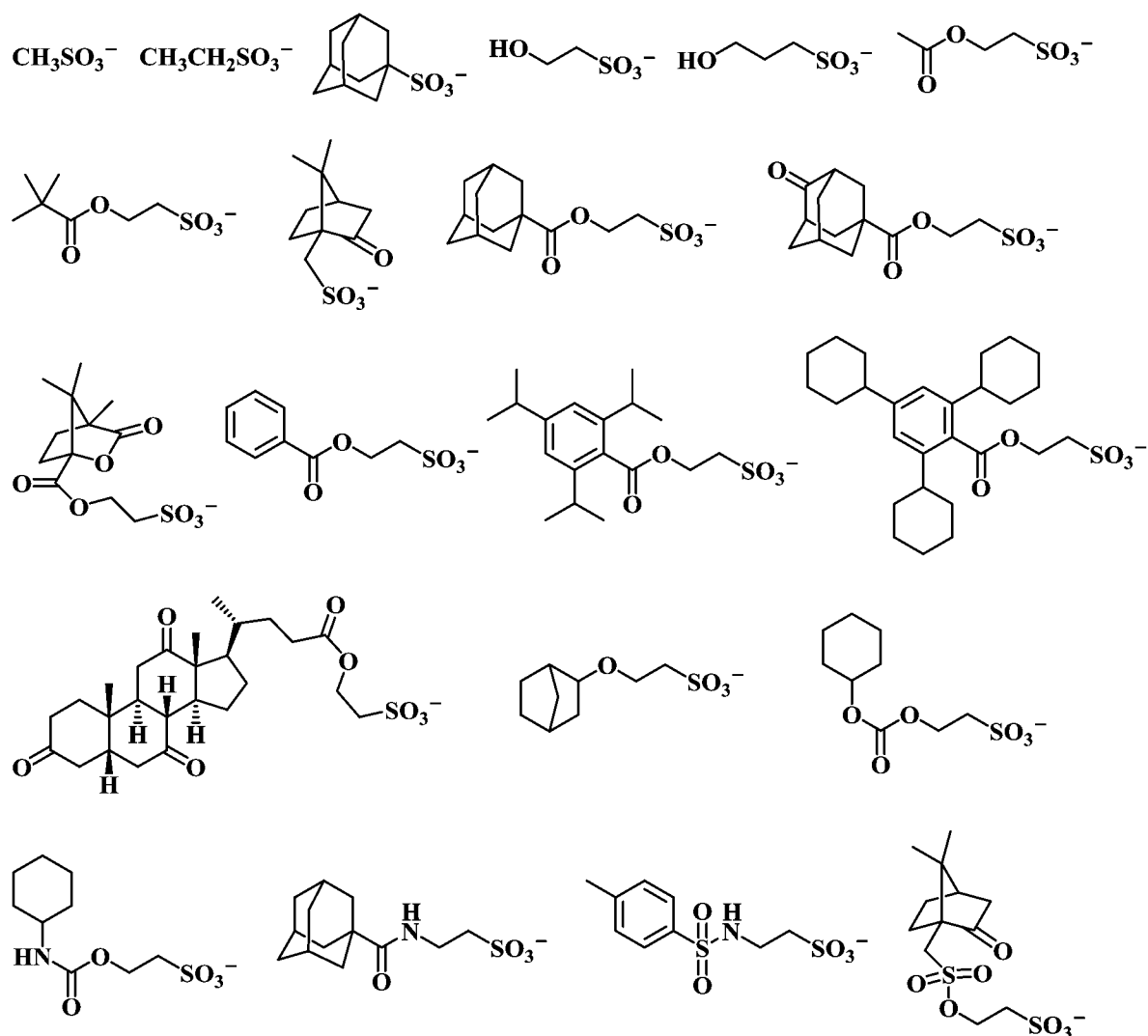
【0198】

作為 R^{q2} 表示之1價烴基，具體而言，除可列舉作為 R^{q1} 之具體例所例示之取代基以外，尚可列舉三氟甲基、三氟乙基等含氟烷基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基等含氟芳基。

【0199】

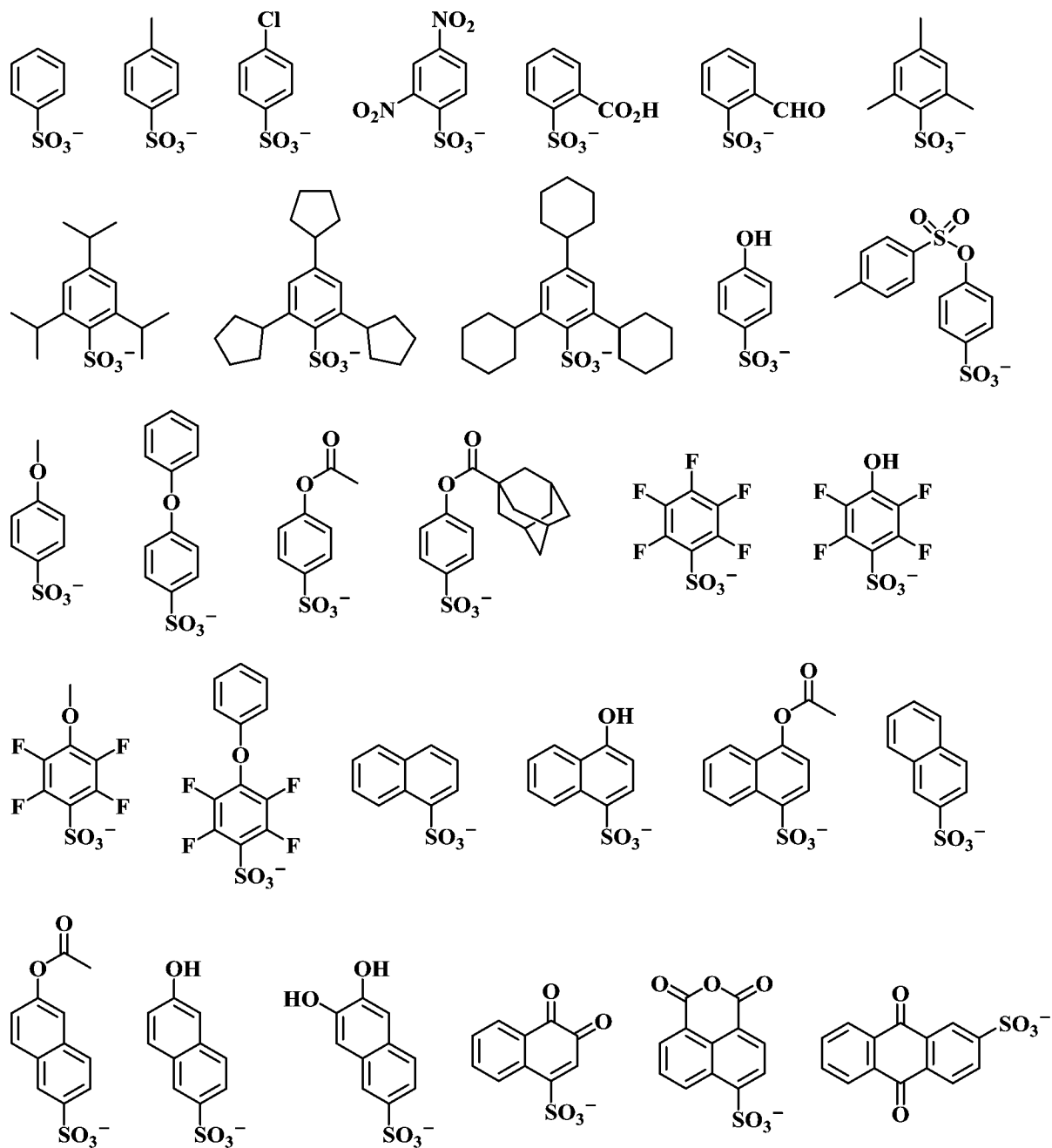
式(5)表示之鎬鹽之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化113]



【0200】

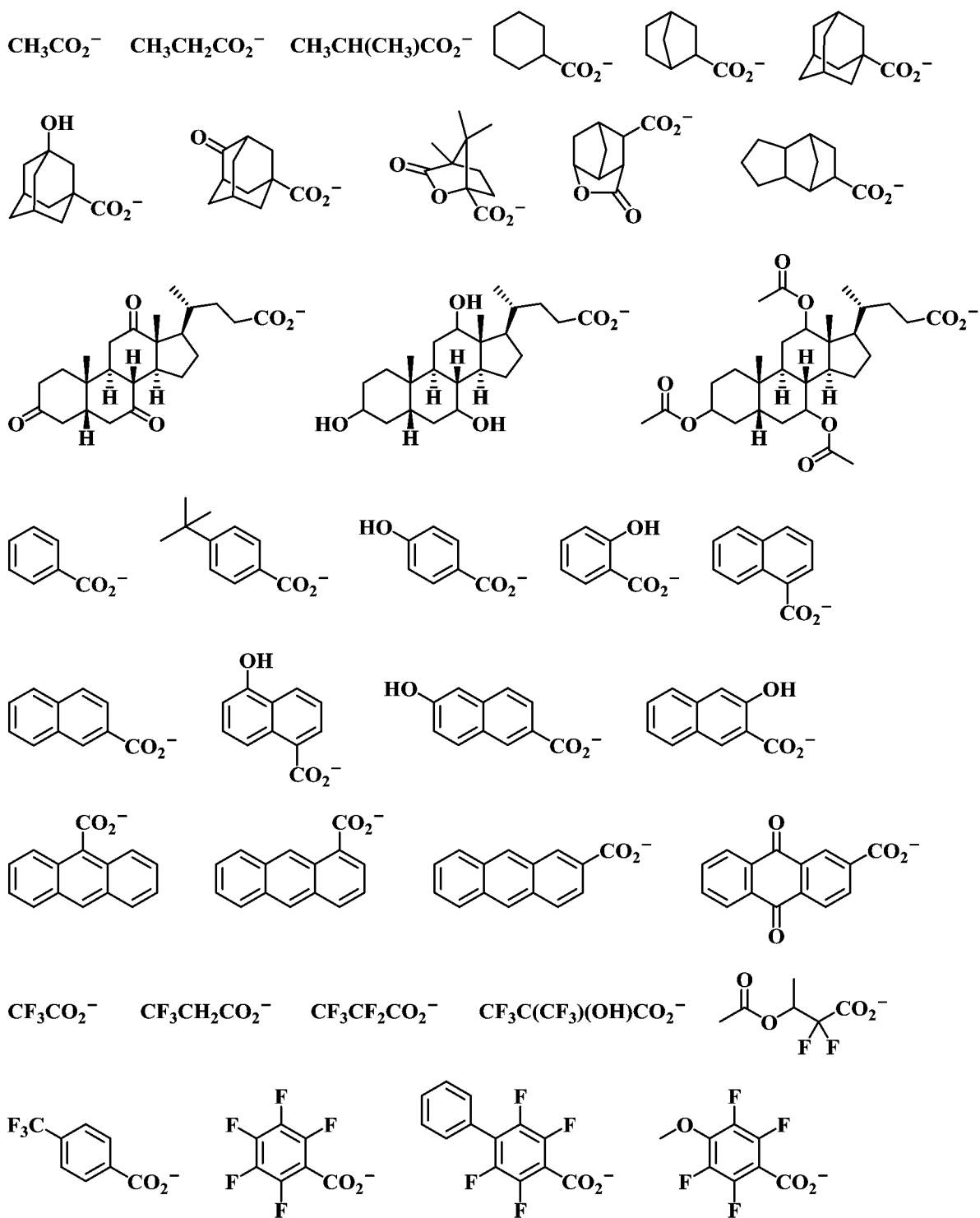
[化114]



【0201】

式(6)表示之鎘鹽之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

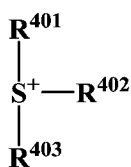
[化115]



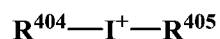
【0202】

式(5)及式(6)中， Mq^+ 為鎘陽離子。前述鎘陽離子宜為下列式(7a)、式(7b)或式(7c)表示者。

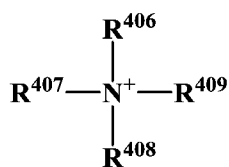
[化116]



(7a)



(7b)



(7c)

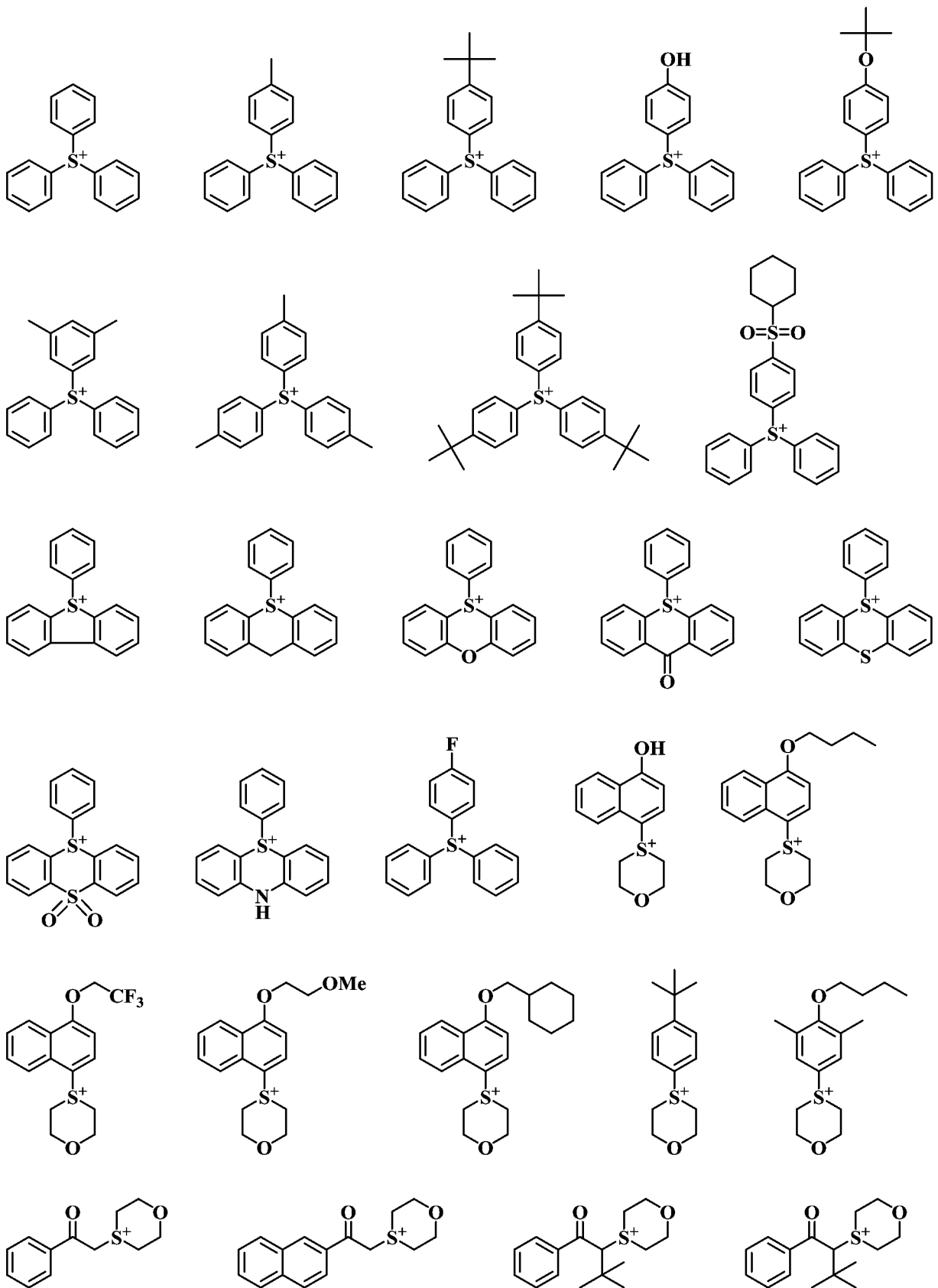
【0203】

式(7a)~(7c)中， $\text{R}^{401} \sim \text{R}^{409}$ 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基。又， R^{401} 與 R^{402} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{406} 與 R^{407} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結之氮原子一起形成環。前述1價烴基可列舉與式(5)中的 R^{q1} 之說明中所述者同樣的1價烴基。

【0204】

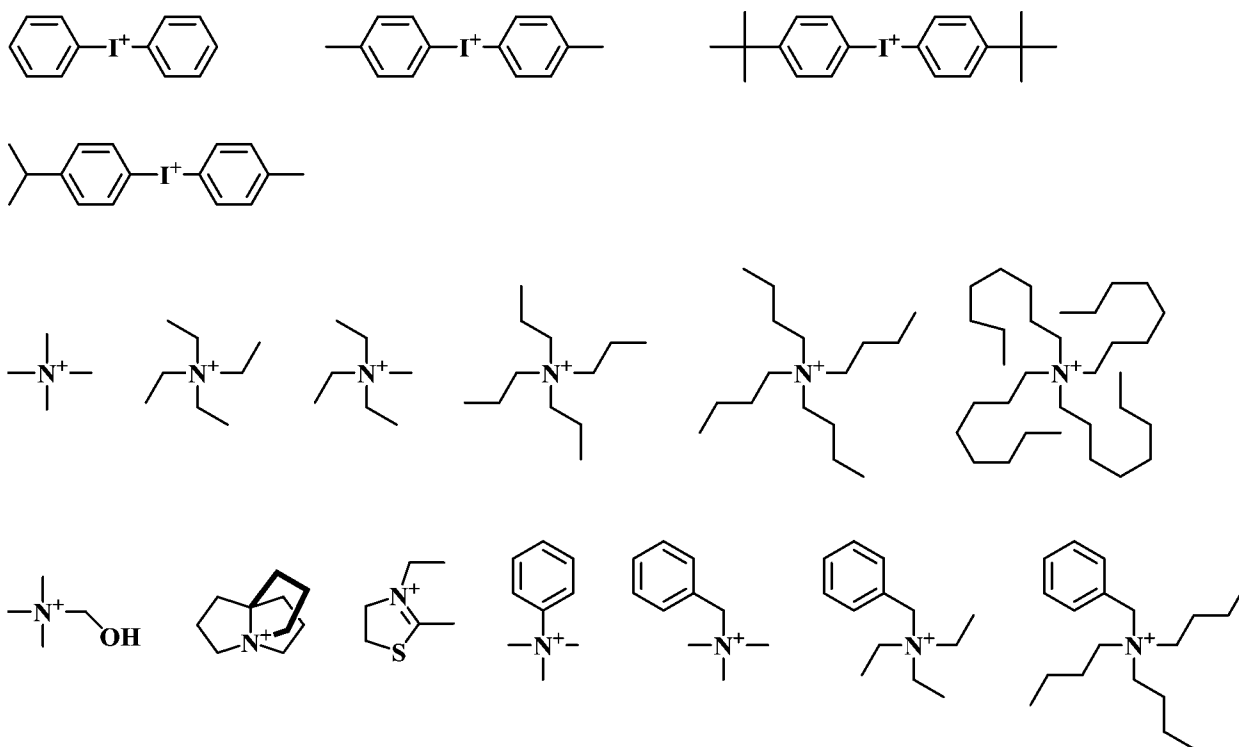
作為 Mq^+ 表示之鎘陽離子，具體而言可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中， Me 為甲基。

[化117]



【0205】

[化118]



【0206】

式(5)或式(6)表示之鎩鹽之具體例可列舉前述陰離子及陽離子的任意組合。此外，該等鎩鹽可藉由使用了已知的有機化學方法的離子交換反應輕易地製備。關於離子交換反應，例如可參考日本特開2007-145797號公報。

【0207】

式(5)或式(6)表示之鎩鹽在本發明之光阻組成物中作為淬滅劑發揮作用。這是由於前述鎩鹽的各相對陰離子為弱酸的共軛鹼之緣故。在此所稱弱酸係指呈現無法使基礎樹脂中使用之含有酸不穩定基之單元的酸不穩定基脫保護的酸性度者。式(5)或式(6)表示之鎩鹽，當和具有 α 位經氟化之磺酸之類的強酸的共軛鹼作為相對陰離子的鎩鹽型光酸產生劑併用時，會作為淬滅劑發揮功能。亦即，將會產生 α 位經氟化之磺酸之類的強酸的鎩鹽、與會產生未經氟取代的磺酸、羧酸之類的弱酸的鎩鹽混合使用時，若因高能射線照射而從光酸產生劑產生之強酸與未反應之具有弱酸陰離子之鎩鹽碰撞的話，會因為鹽交換而釋放出弱酸並

產生具有強酸陰離子之鎊鹽。在此過程中，強酸被交換成催化能力較低的弱酸，所以表觀上酸失活而能進行酸擴散之控制。

【0208】

在此，當會產生強酸之光酸產生劑為鎊鹽時，如前述因高能射線照射而產生之強酸可交換成弱酸，另一方面，據認為因高能射線照射而產生之弱酸難以和未反應之會產生強酸之鎊鹽碰撞並進行鹽交換。這是因為鎊陽離子容易和更強酸的陰離子形成離子對之現象所致。

【0209】

包含式(5)或式(6)表示之鎊鹽作為(E)淬滅劑時，其含量相對於(B)基礎樹脂80質量份宜為0.1~10質量份，為0.1~5質量份更佳。若(E)成分之淬滅劑為前述範圍內，則解像性良好且不會有感度顯著降低之情形，故較佳。式(5)或式(6)表示之鎊鹽可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0210】

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

【0211】

又，也可使用具有含氮取代基的磺酸鎊鹽作為含氮化合物。如此之化合物在未曝光部會作為淬滅劑發揮功能，在曝光部則會因為和本身的產生酸中和而失去淬滅劑能力，即作為所謂光崩壞性鹼發揮功能。藉由使用光崩壞性鹼，可

更增強曝光部與未曝光部之對比度。光崩壞性鹼例如可參考日本特開2009-109595號公報、日本特開2012-46501號公報等。

【0212】

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

【0213】

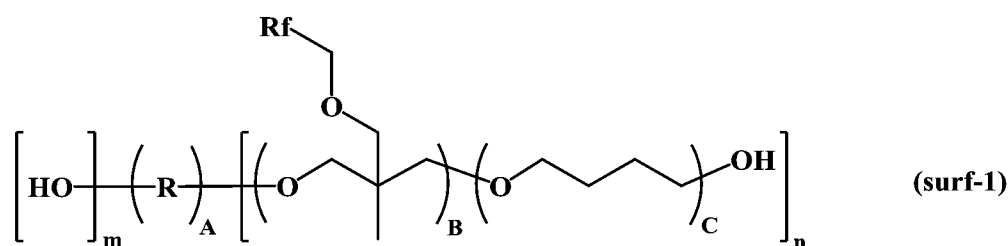
[(F)不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑]

本發明之光阻組成物也可更包含(F)不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。如此之界面活性劑可參考日本特開2010-215608號公報、日本特開2011-16746號公報記載者。

【0214】

就不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑而言，宜為前述公報記載之界面活性劑當中的FC-4430(3M公司製)、Surflon(註冊商標)S-381(AGC Seimi Chemical(股)製)、Olfine(註冊商標)E1004(日信化學工業(股)製)、KH-20、KH-30(AGC Seimi Chemical(股)製)、及下列式(surf-1)表示之氧雜環丁烷開環聚合物等。

[化119]

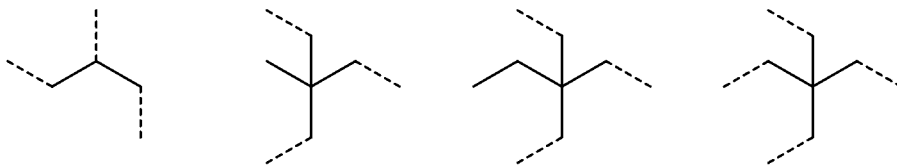


第 119 頁，共 155 頁(發明說明書)

【0215】

在此，R、R_f、A、B、C、m、n與前述之記載無關，僅適用於式(surf-1)。R為2~4價之碳數2~5之脂肪族基。作為前述脂肪族基，就2價者可列舉伸乙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,5-伸戊基等，就3價或4價者可列舉下列者。

[化120]



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

【0216】

該等之中，1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基等為較佳。

【0217】

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

【0218】

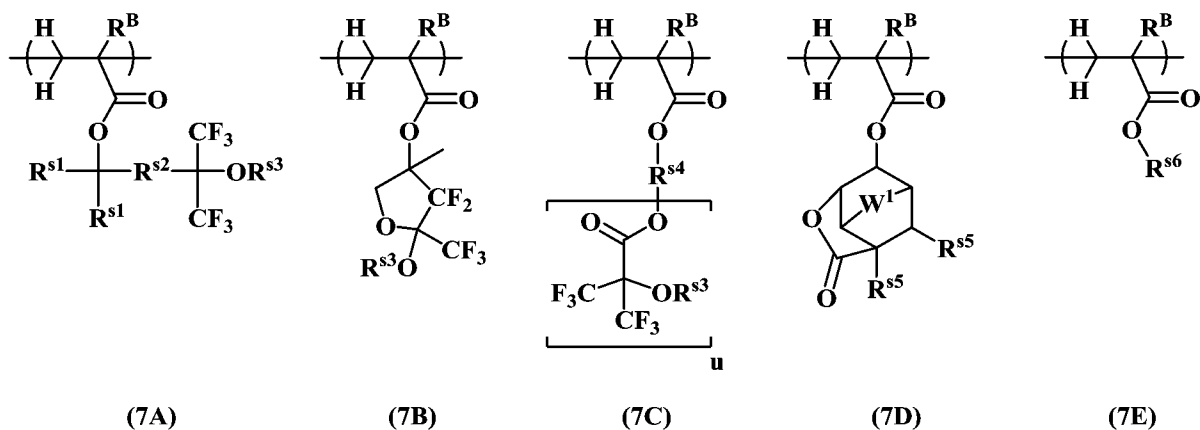
不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑，在ArF浸潤曝光時不使用光阻保護膜的情況下，會配向於光阻膜之表面，從而有減少水滲入、淋溶的功能。因此，對於抑制水溶性成分從光阻膜溶出並減少對曝光裝置之損害係有用，

而且在曝光後、曝光後烘烤(PEB)後之鹼水溶液顯影時會增溶，也不易成為變成缺陷之原因的異物，故係有用。如此的界面活性劑有不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的性質，為聚合物型之界面活性劑，也稱為疏水性樹脂，尤其撥水性高且會增進滑水性者較佳。

【0219】

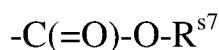
作為如此的聚合物型界面活性劑，可列舉含有選自下列式(7A)~(7E)表示之重複單元中之至少1種者。

[化121]



【0220】

式中，R為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。W¹為-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-或彼此分離的2個-H。R^{s1}各自獨立地為氫原子、或碳數1~10之1價烴基。R^{s2}為單鍵、或碳數1~5之直鏈狀或分支狀之2價烴基。R^{s3}各自獨立地為氫原子、碳數1~15之1價烴基或氟化1價烴基、或酸不穩定基。R^{s3}為1價烴基或氟化1價烴基時，碳-碳鍵之間也可插入醚鍵(-O-)或羰基(-C(=O)-)。R^{s4}為碳數1~20之(u+1)價之烴基或氟化烴基。u為1~3之整數。R^{s5}各自獨立地為氫原子、或下列式表示之基。



式中，R^{s7}為碳數1~20之氟化烴基。

R^{s6} 為碳數1~15之1價烴基或氟化1價烴基，碳-碳鍵之間也可插入醚鍵(-O-)或羰基(-C(=O)-)。

【0221】

R^{s1} 表示之1價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、金剛烷基、降莖基等。該等之中，宜為碳數1~6者。

【0222】

R^{s2} 表示之2價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基等。

【0223】

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

【0224】

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

【0225】

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

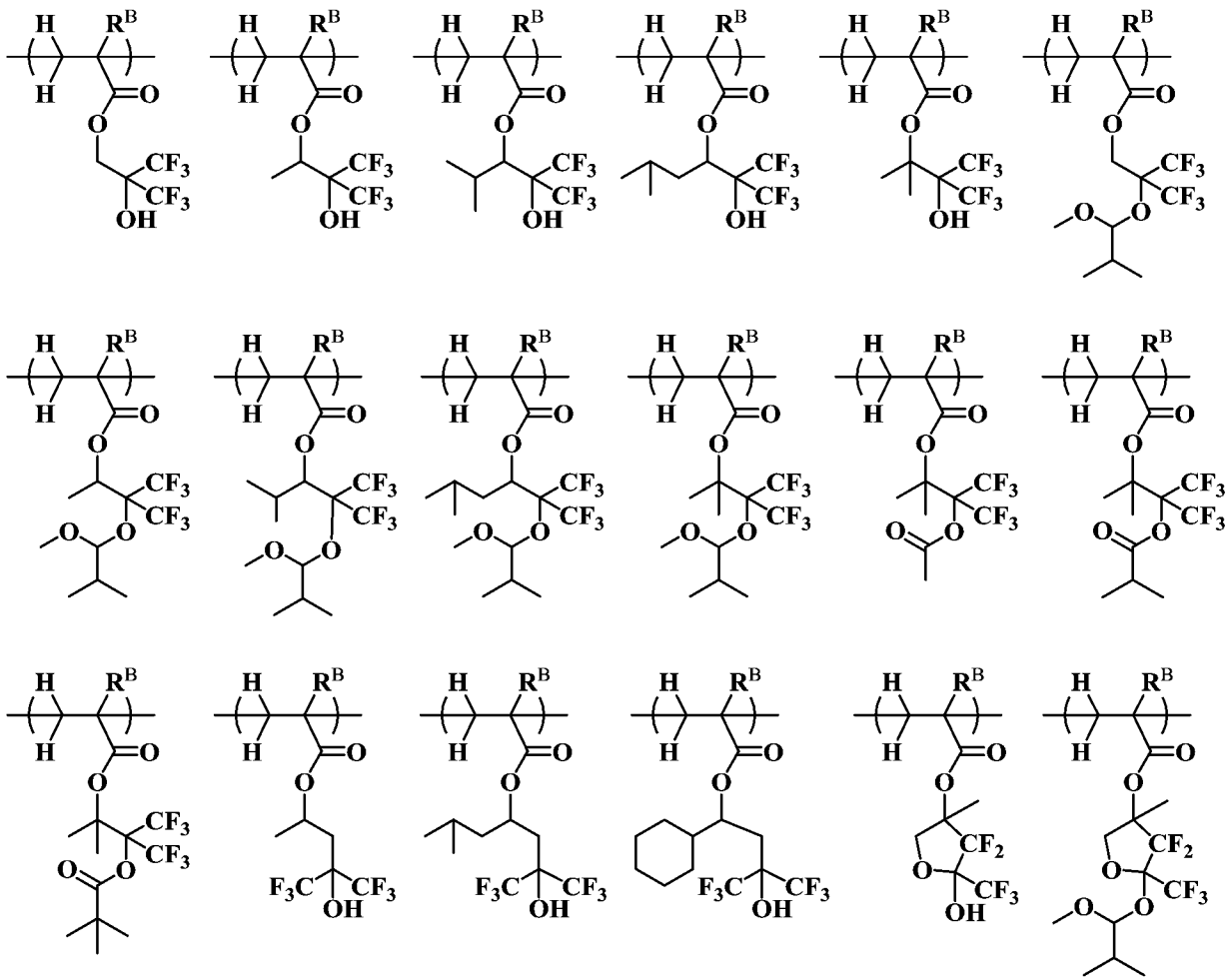
【0226】

R^{s7} 表示之氟化烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉將前述1價烴基之氫原子之一部分或全部取代為氟原子而成之基，具體例可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟-1-丙基、3,3,3-三氟-2-丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟己基)乙基、2-(全氟辛基)乙基、2-(全氟癸基)乙基等。

【0227】

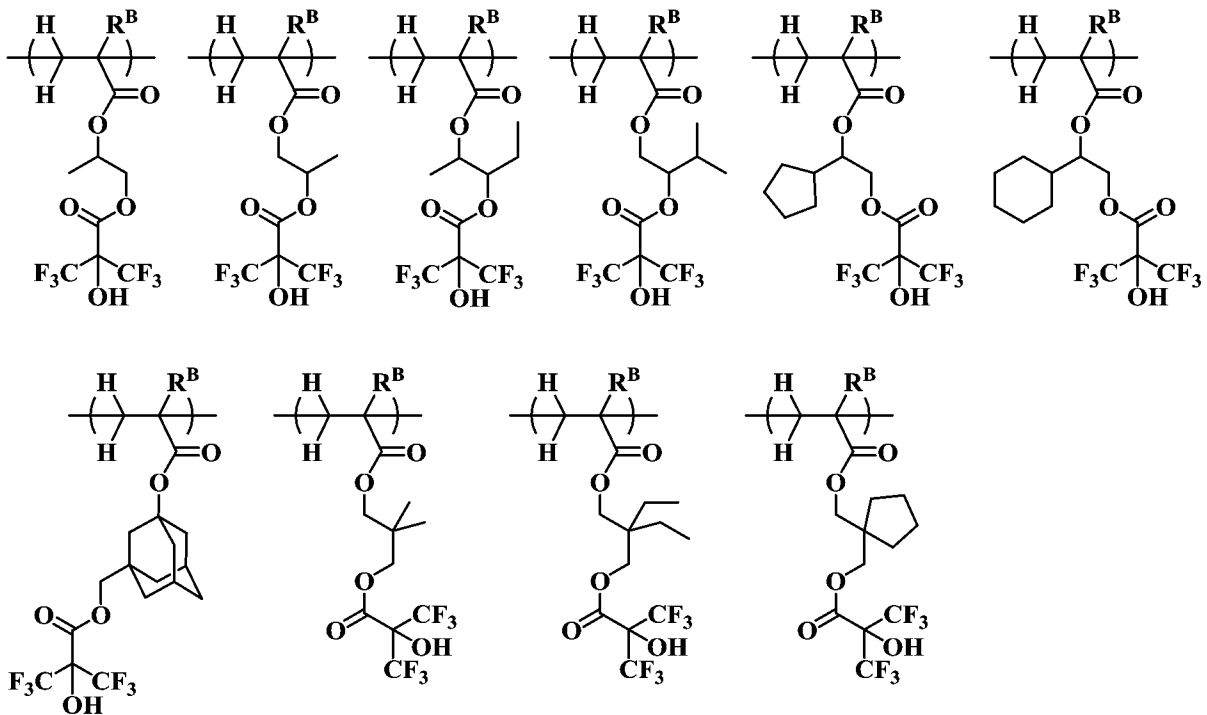
式(7A)~(7E)表示之重複單元可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下列式中， R^B 同前述。

[化122]



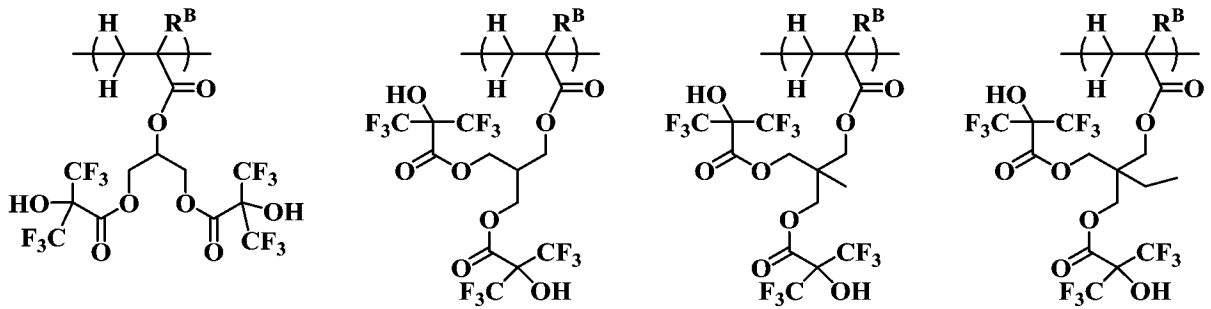
【0228】

[化123]



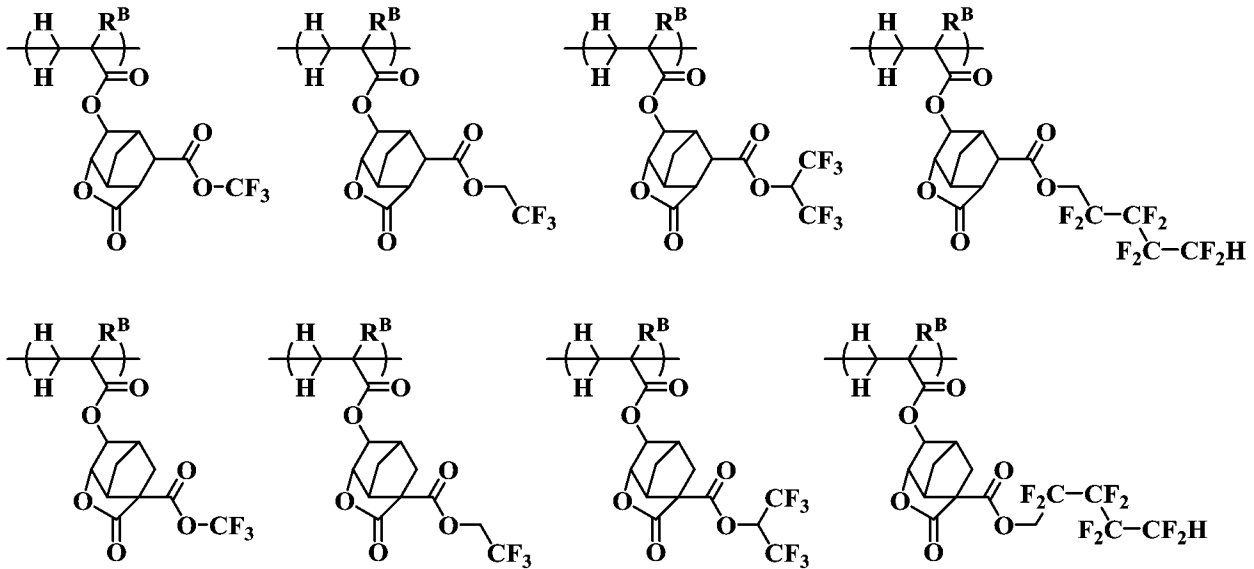
【0229】

[化124]



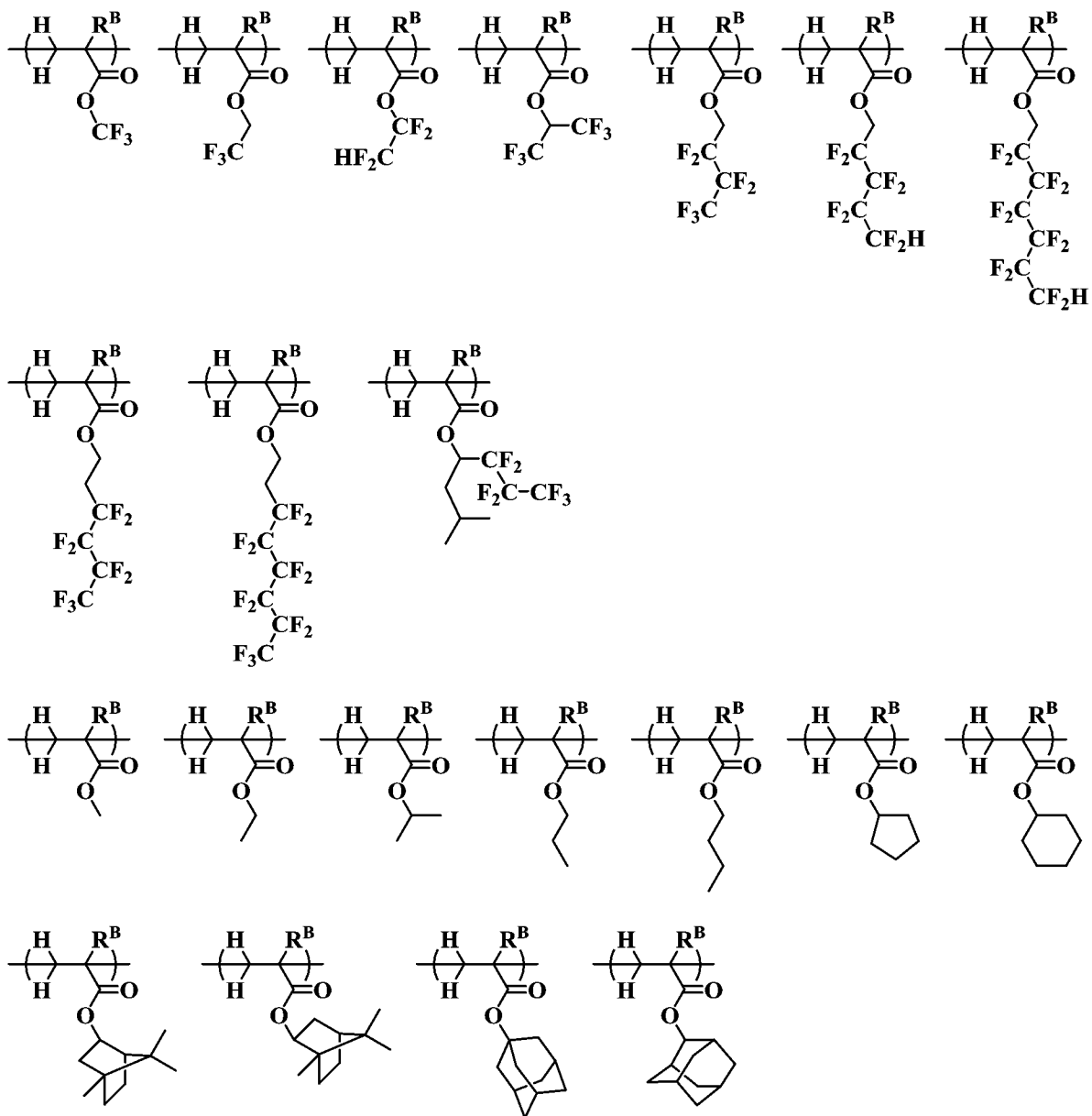
【0230】

[化125]



【0231】

[化126]



【0232】

前述聚合物型界面活性劑也可更含有式(7A)~(7E)表示之重複單元以外之其它重複單元。其它重複單元可列舉由甲基丙烯酸、 α -三氟甲基丙烯酸衍生物等獲得之重複單元。聚合物型界面活性劑中，式(7A)~(7E)表示之重複單元之含量在全部重複單元中宜為20莫耳%以上，為60莫耳%以上更佳，為100莫耳%又更佳。

【0233】

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

【0234】

就合成前述聚合物型界面活性劑之方法而言，可列舉對提供式(7A)~(7E)表示之重複單元、視需要之其它重複單元的含不飽和鍵之單體在有機溶劑中加入自由基起始劑並予以加熱而使其聚合的方法。聚合時使用之有機溶劑可列舉：甲苯、苯、THF、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑可列舉：AIBN、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。反應溫度宜為50~100°C。反應時間宜為4~24小時。酸不穩定基可直接使用已導入至單體者，也可於聚合後予以保護化或部分保護化。

【0235】

合成前述聚合物型界面活性劑時，也可使用如十二基硫醇、2-巰基乙醇之公知的鏈移轉劑來調整分子量。此時，該等鏈移轉劑之添加量，相對於待聚合之單體之總莫耳數宜為0.01~10莫耳%。

【0236】

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

【0237】

[(G)其它的成分]

本發明之光阻組成物也可包含會因酸而分解並產生酸的化合物(酸增殖化合物)、有機酸衍生物、經氟取代之醇、對於顯影液之溶解性會因酸之作用而變化的Mw3,000以下之化合物(溶解抑制劑)等作為(G)其它的成分。前述酸增殖化合物

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

【0238】

[圖案形成方法]

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

【0239】

作為前述基板，例如可使用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)。

【0240】

光阻膜，例如可藉由利用旋塗等方法以使膜厚成為0.05~2 μ m的方式塗佈前述光阻組成物，並將其於熱板上，較佳為於60~150°C預烤1~10分鐘，更佳為於80~140°C預烤1~5分鐘而形成。

【0241】

關於光阻膜之曝光，若使用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光或EUV的話，則可藉由使用用以形成目的之圖案的遮罩並以使曝光量成為較佳

1~200mJ/cm²，更佳10~100mJ/cm²的方式進行照射來實施。若使用EB的話，則是使用用以形成目的之圖案的遮罩或直接以使曝光量成為較佳1~300μC/cm²，更佳10~200μC/cm²的方式進行照射。

【0242】

另外，曝光除了可使用通常之曝光法以外，也可使用使折射率1.0以上之液體插入於光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤法。此時，也可使用不溶於水的保護膜。

【0243】

前述不溶於水的保護膜係用以防止來自光阻膜之溶出物並提高膜表面之滑水性，大致分為2種。1種是須在鹼水溶液顯影前利用不會溶解光阻膜的有機溶劑予以剝離的有機溶劑剝離型；另1種是可溶於鹼顯影液，在去除光阻膜可溶部的同時也一併將保護膜去除的鹼水溶液可溶型。後者尤其以將不溶於水且溶於鹼顯影液的具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的聚合物作為基礎，並使其溶於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8~12之醚系溶劑、及該等之混合溶劑而得之材料較佳。也可製作成將前述不溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑溶於碳數4以上之醇系溶劑、碳數8~12之醚系溶劑、或該等之混合溶劑而得之材料。

【0244】

曝光後也可實施PEB。PEB例如可藉由在熱板上較佳為於60~150°C加熱1~5分鐘，更佳為於80~140°C加熱1~3分鐘以實施。

【0245】

關於顯影，例如使用較佳為0.1~5質量%，更佳為2~3質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)等之鹼水溶液之顯影液，並依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)

法等常法進行較佳為0.1~3分鐘，更佳為0.5~2分鐘之顯影，從而在基板上形成目的之圖案。

【0246】

又，作為圖案形成方法之方式，可於光阻膜形成後實施純水淋洗(postsoak)以從膜表面萃取酸產生劑等、或進行微粒之洗去，也可在曝光後實施用以將殘留於膜上之水去除的淋洗(postsoak)。

【0247】

另外，也可利用雙重圖案化法形成圖案。雙重圖案化法可列舉：溝渠法，係利用第1次曝光與蝕刻對1：3溝渠圖案之基底進行加工，偏移位置並利用第2次曝光形成1：3溝渠圖案而形成1：1之圖案；線法，係利用第1次曝光與蝕刻對1：3孤立殘留圖案之第1基底進行加工，偏移位置並利用第2次曝光對在第1基底形成有1：3孤立殘留圖案的基底進行加工，而形成節距一半之1：1之圖案。

【0248】

本發明之圖案形成方法中也可使用負調顯影之方法，係將作為顯影液之前述鹼水溶液之顯影液替換成使用有機溶劑以使未曝光部顯影/溶解。

【0249】

該有機溶劑顯影中，顯影液可使用：2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基

異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯、乙酸2-苯基乙酯等。該等有機溶劑可單獨使用1種或混用2種以上。

[實施例]

【0250】

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

- IR：Thermo Fisher Scientific公司製，NICOLET 6700
- ¹H-NMR：日本電子(股)製ECA-500
- ¹⁹F-NMR：日本電子(股)製ECA-500
- MALDI TOF-MS：日本電子(股)製S3000

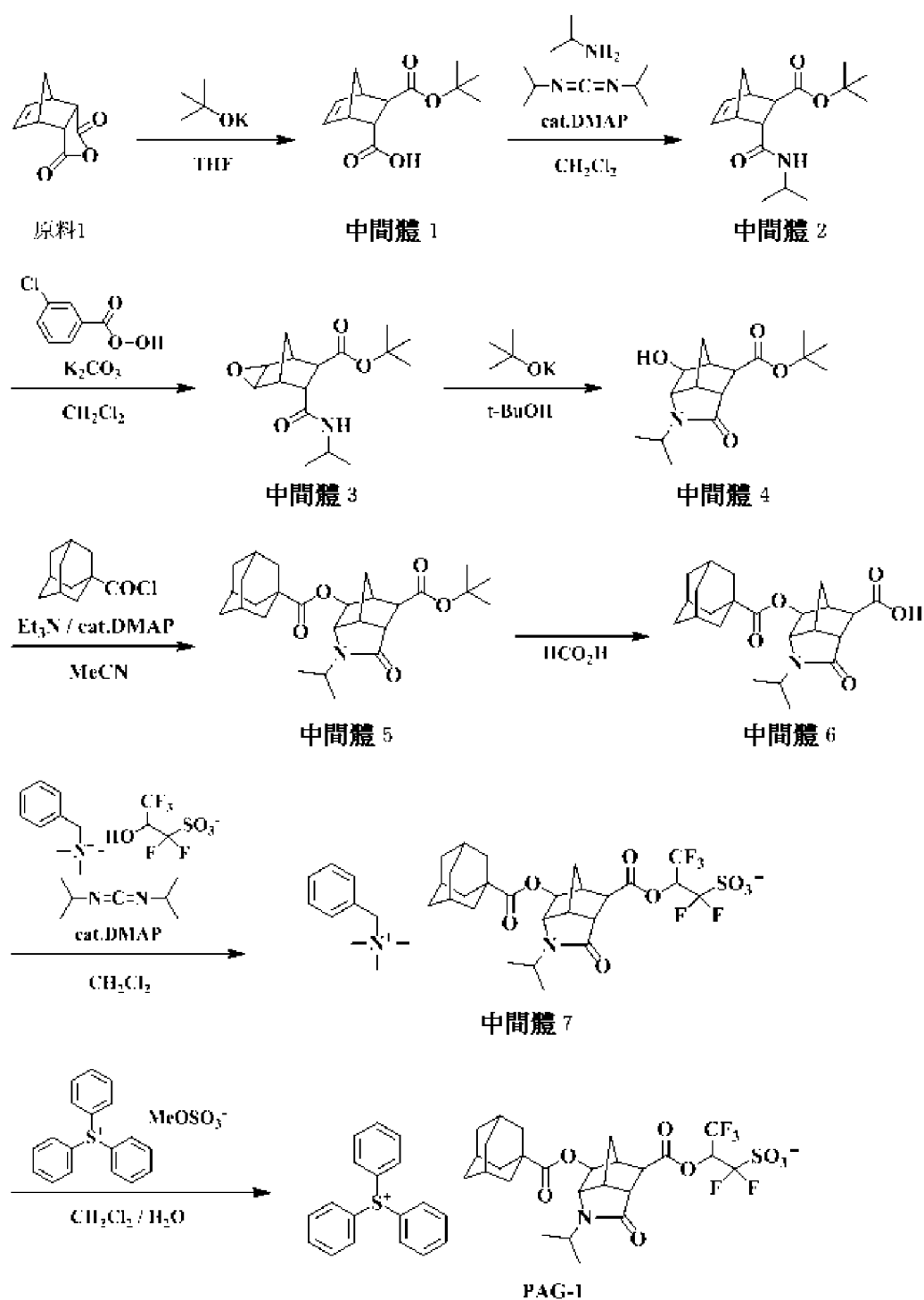
【0251】

[1]鎊鹽之合成

[實施例1-1]PAG-1之合成

依下列流程合成PAG-1。

[化127]



【0252】

[實施例1-1-1]中間體1之合成

在氮氣環境下，使第三丁醇鉀(269g)懸浮於THF(625mL)並予以冷卻。然後，於此在內溫 15°C 以下滴加將原料1(328g)溶解於THF(1,000mL)而得之溶液，並熟成6小時。邊進行冷卻邊利用10質量%鹽酸(1,050g)使反應停止。然後，以甲苯

(700mL)萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，利用己烷實施再結晶，藉此得到400g白色結晶的中間體1(產率84%)。

【0253】

[實施例1-1-2]中間體2之合成

在氮氣環境下，將中間體1(11.9g)及作為觸媒之DMAP(0.3g)溶解於二氯甲烷(50g)並予以冷卻。邊進行冷卻邊滴加二異丙基碳二亞胺(6.9g)後，滴加異丙基胺(3.0g)。然後，於室溫熟成12小時。熟成後，利用水(25mL)使反應停止，分濾不溶成分。將濾液進行分液並分取有機層，餾去溶劑後，予以溶解於乙酸乙酯/甲苯=2/1之混合溶劑中。然後，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，以己烷及乙酸乙酯之混合溶劑(己烷/乙酸乙酯=10/1)實施再結晶，藉此得到16.4g白色結晶的中間體2(產率85%)。

【0254】

[實施例1-1-3]中間體3之合成

在氮氣環境下，將中間體2(11.2g)、碳酸鉀(18.8g)、二氯甲烷(60g)及水(120g)加入到燒瓶中並予以冷卻。然後，滴加由間氯過氧苯甲酸(15.7g)及二氯甲烷(240g)構成之溶液，於室溫熟成12小時。熟成後，將反應液進行冰冷，滴加飽和亞硫酸鈉水溶液(100g)使反應停止。實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，以己烷及乙酸乙酯之混合溶劑(己烷/乙酸乙酯=10/1)實施再結晶，藉此得到9.5g白色結晶的中間體3(產率80%)。

【0255】

[實施例1-1-4]中間體4之合成

在氮氣環境下，將使第三丁醇鉀(7.2g)溶解於第三丁醇(120g)而得之溶液加熱至50°C，並將中間體3(9.5g)以粉體的形式直接添加。然後，於50°C熟成12小時。熟成後，將反應液冷卻，加入水(30g)使反應停止。以乙酸乙酯及甲苯之混合溶劑(乙酸乙酯/甲苯=2/1)萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，以己烷及乙酸乙酯之混合溶劑(己烷/乙酸乙酯=10/1)實施再結晶，藉此得到8.3g白色結晶的中間體4(產率88%)。

【0256】

[實施例1-1-5]中間體5之合成

在氮氣環境下，加入金剛烷羧醯氯(3.6g)、中間體4(4.9g)及乙腈(30mL)並進行冰冷，滴加由三乙胺(2.3g)、二甲基胺基吡啶(0.2g)、乙腈(10mL)構成之溶液。滴加後，於室溫熟成12小時。熟成後，將反應液冷卻，加入飽和小蘇打水(30mL)使反應停止。以乙酸乙酯萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，以己烷及乙酸乙酯之混合溶劑(己烷/乙酸乙酯=10/1)實施再結晶，藉此得到7.0g白色結晶的中間體5(產率90%)。

【0257】

[實施例1-1-6]中間體6之合成

在氮氣環境下，加入中間體5(4.7g)及甲酸(25g)，於內溫40°C熟成12小時。熟成後，加入甲苯(50mL)並將溶劑濃縮。對於析出之固體加入己烷並實施固液洗淨，然後將結晶進行過濾、乾燥，藉此得到3.6g白色結晶的中間體6(產率85%)。

【0258】

[實施例1-1-7]中間體7之合成

在氮氣環境下，加入中間體6(3.6g)、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸苄基三甲基銨(3.4g)、作為觸媒之DMAP(0.1g)及作為溶劑之二氯甲烷(30g)，並在冰浴中予以冷卻。於內溫20°C以下滴加二異丙基碳二亞胺(1.3g)。滴加後，升溫至室溫，熟成12小時。熟成後，加入水使反應停止，將析出的脲雜質分濾去除。對濾液實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，利用二異丙醚實施再結晶，藉此得到6.2g白色結晶的中間體7(產率93%)。

【0259】

[實施例1-1-8]PAG-1之合成

在氮氣環境下，加入中間體7(3.0g)、甲基硫酸三苯基銻(1.7g)、二氯甲烷(30g)及水(20g)，攪拌30分鐘後，分取有機層並實施水洗，然後進行減壓濃縮。於濃縮液中加入甲基異丁基酮(30g)，實施濃縮、共沸脫水後，於濃縮液中加入二異丙醚來實施再結晶，藉此得到3.3g白色結晶的目的物PAG-1(產率98%)。

【0260】

得到的目的物之IR光譜數據及TOF-MS之結果如下所示。又，核磁共振光譜(¹H-NMR/DMSO-d₆)之結果示於圖1。

IR(D-ATR)： $\nu = 3064, 2972, 2907, 2853, 1766, 1725, 1690, 1582, 1477, 1448, 1418, 1369, 1324, 1267, 1250, 1229, 1184, 1144, 1117, 1104, 1075, 1018, 995, 936, 899, 878, 840, 749, 683, 641, 573, 552, 502 \text{ cm}^{-1}$.

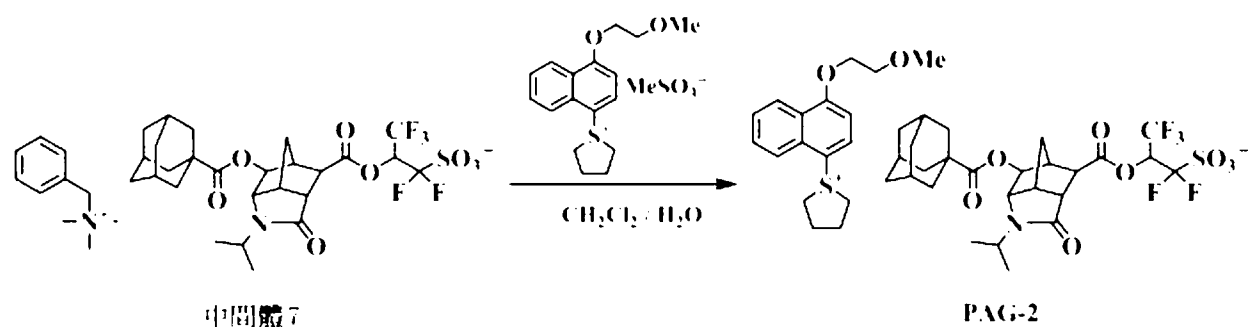
MALDI TOF-MS：POSITIVE M⁺263 (相當於C₁₈H₁₅S⁺)

NEGATIVE M⁻612 (相當於C₂₆H₃₁F₅NO₈S⁻)

【0261】

[實施例1-2]PAG-2之合成

[化128]



【0262】

[實施例1-2-1]PAG-2之合成

將甲基硫酸三苯基銻替換成使用甲烷磺酸1-[4-(2-甲氧基乙氧基)-萘-1-基]-四氫噻吩鎘之水溶液，除此以外，以與實施例1-1-8同樣的方法得到3.4g白色結晶的PAG-2(產率98%)。

【0263】

得到的目的物之IR光譜數據及TOF-MS之結果如下所示。又，核磁共振光譜($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)之結果示於圖2。

IR(D-ATR) : $\nu = 3502, 2971, 2908, 2853, 1766, 1726, 1692, 1621, 1589, 1572, 1510, 1454, 1426, 1370, 1324, 1269, 1249, 1186, 1121, 1077, 1019, 993, 951, 936, 879, 840, 764, 741, 679, 642, 574, 553, 525 \text{ cm}^{-1}$.

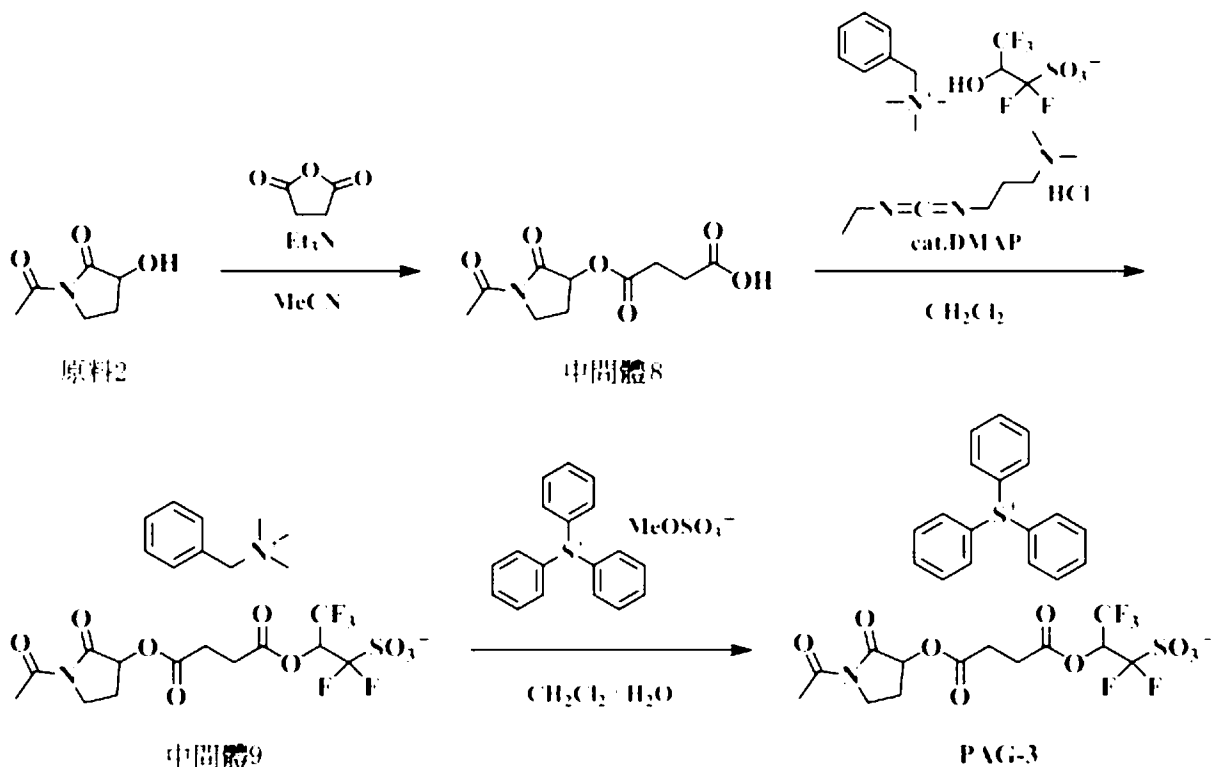
MALDI TOF-MS : POSITIVE M^+289 (相當於 $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}^+$)

NEGATIVE M^-612 (相當於 $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{NO}_8\text{S}^-$)

【0264】

[實施例1-3]PAG-3之合成

[化129]



【0265】

[實施例1-3-1]中間體8之合成

在氮氣環境下，將原料2(15.5g)及琥珀酸酐(11.0g)溶解於乙腈(35g)中，並予以加熱至內溫30°C。然後，滴加三乙胺(6.0g)。滴加後，於內溫45°C熟成1小時。熟成後，將反應液冷卻，加入2.1質量%鹽酸使反應停止。以乙酸乙酯萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑，得到23.5g油狀物的中間體8(粗產率100%)。中間體8不進一步進行精製，直接用於下一步驟。

【0266】

[實施例1-3-2]中間體9之合成

將中間體6替換成使用中間體8(23.5g)，將二異丙基碳二亞胺替換成使用鹽酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺，除此以外，以與實施例1-1-7同樣的方法得到56.2g油狀物的中間體9(產率93%)。

【0267】

[實施例1-3-3]PAG-3之合成

將中間體7替換成使用中間體9(6.0g)，除此以外，以與實施例1-1-8同樣的方法得到6.7g油狀物的PAG-3(產率92%)。

【0268】

得到的目的物之IR光譜數據及TOF-MS之結果如下所示。又，核磁共振光譜($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)之結果示於圖3。

IR(D-ATR) : $\nu = 3494, 3064, 2969, 1747, 1703, 1582, 1477, 1448, 1418, 1375, 1304, 1254, 1215, 1169, 1135, 1073, 1022, 996, 908, 841, 751, 685, 642, 607, 552 \text{ cm}^{-1}$.

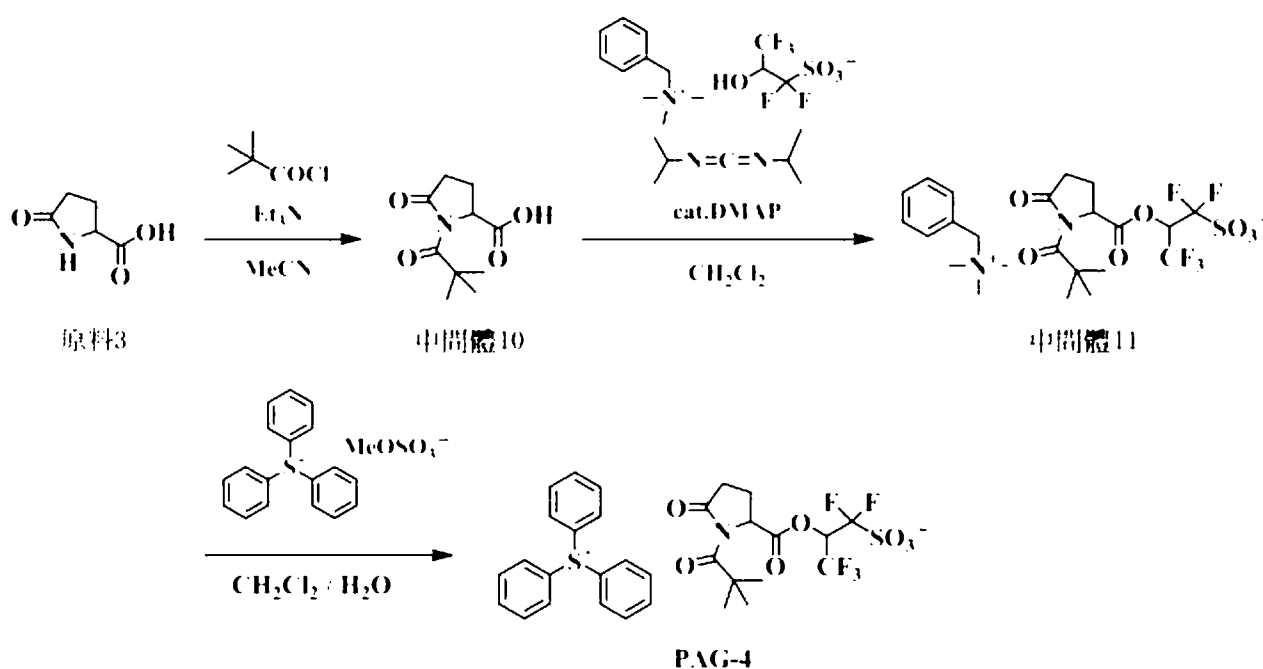
MALDI TOF-MS : POSITIVE M^+263 (相當於 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$)

NEGATIVE M^-454 (相當於 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{NO}_9\text{S}^-$)

【0269】

[實施例1-4]PAG-4之合成

[化130]



【0270】

[實施例1-4-1]中間體10之合成

在氮氣環境下，將原料3(12.9g)及三乙胺(20.2g)溶解於乙腈(50g)中，並在冰浴中予以冷卻。然後，於此滴加三甲基乙醯氯(12.6g)。滴加後，升溫至室溫，熟成1小時。熟成後，將反應液冷卻，加入水(30g)使反應停止。以乙酸乙酯萃取，實施通常的水系處理(aqueous work-up)，餾去溶劑後，利用二異丙醚實施再結晶，藉此得到14.4g白色結晶的中間體10(產率68%)。

【0271】

[實施例1-4-2]中間體11之合成

將中間體6替換成使用中間體10(6.5g)，除此以外，以與實施例1-1-7同樣的方法得到14.7g油狀物的中間體11(產率88%)。

【0272】

[實施例1-4-3]PAG-4之合成

將中間體7替換成使用中間體11(3.9g)，除此以外，以與實施例1-1-8同樣的方法得到4.6g油狀物的PAG-4(產率99%)。

【0273】

得到的目的物之IR光譜數據及TOF-MS之結果如下所示。又，核磁共振光譜(¹H-NMR/DMSO-d₆)之結果示於圖4。

IR(D-ATR) : $\nu=3499, 3369, 3065, 2973, 1779, 1747, 1682, 1548, 1477, 1448, 1396, 1368, 1330, 1252, 1217, 1183, 1146, 1074, 1023, 995, 945, 909, 856, 814, 749, 684, 642, 553, 524 \text{ cm}^{-1}$.

MALDI TOF-MS : POSITIVE M⁺263 (相當於C₁₈H₁₅S⁺)

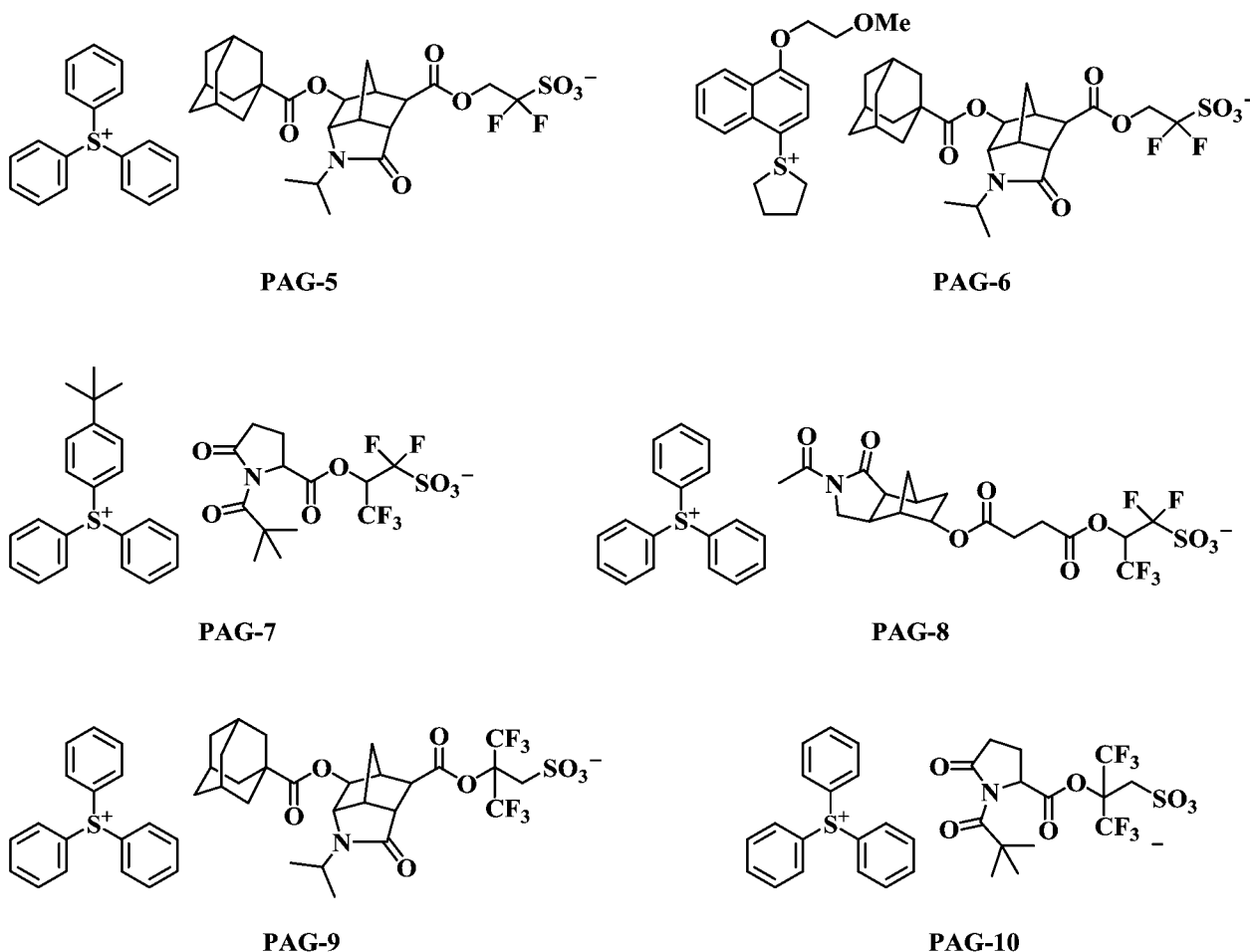
NEGATIVE M⁻424 (相當於C₁₃H₁₅F₅NO₇S⁻)

【0274】

[實施例1-5~1-10]其它PAG(PAG-5~PAG-10)之合成

使用對應之原料，以公知的有機合成方法合成PAG-5~PAG-10。

[化131]



【0275】

[2]聚合物之合成

將本發明之光阻組成物中使用之聚合物按以下所示之方法進行合成。此外，獲得之聚合物之M_w係藉由使用THF作為溶劑的GPC以聚苯乙烯換算值的形式測得。

【0276】

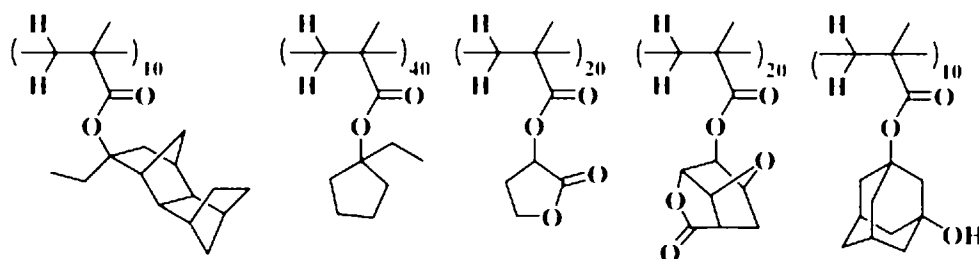
[合成例1]聚合物P1之合成

在氮氣環境下，取甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯4.7g、 α -甲基丙烯酸醯氧基- γ -丁內酯6.7g、甲基丙烯酸3-乙基-3-exo-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷酯5.4g、甲基丙烯酸1-乙基環戊酯14.4g、甲基丙烯酸4,8-二氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-5-酮-2-酯8.8g、V-601(和光純藥工業(股)製)0.45g、2-巯基乙醇0.39g、及丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)56g至燒瓶中，製備單體-聚合起始劑溶液。取19g之PGMEA至已設成氮氣環境的另一燒瓶中，邊攪拌邊加熱到80°C後，歷時4小時滴加前述單體-聚合起始劑溶液。滴加結束後，將聚合液之溫度保持在80°C，繼續攪拌2小時，然後冷卻到室溫。將得到的聚合液滴加至劇烈攪拌的甲醇640g中，分濾析出之聚合物。將得到的聚合物以甲醇240g洗淨2次後，於50°C進行20小時真空乾燥，得到白色粉末狀的聚合物P1(產量35.3g，產率88%)。利用GPC進行分析，結果聚合物P1之M_w為8,100，M_w/M_n為1.73。

【0277】

[化132]

聚合物 P1
M_w-8,100
M_w/M_n-1.73



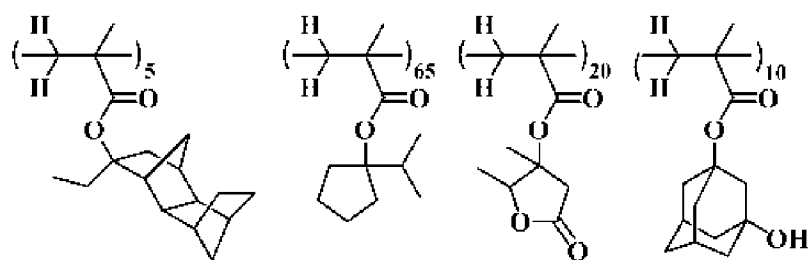
【0278】

[合成例2~10]聚合物P2~P10之合成

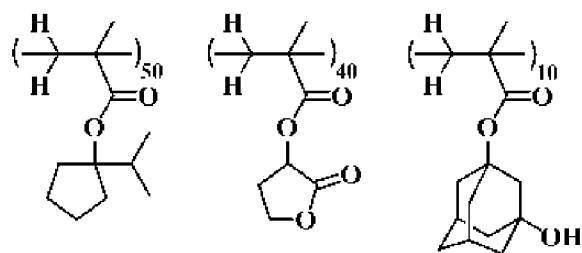
改變單體之種類、摻合比，除此以外，以與合成例1同樣的方法製造以下所示之聚合物P2~P10。

[化133]

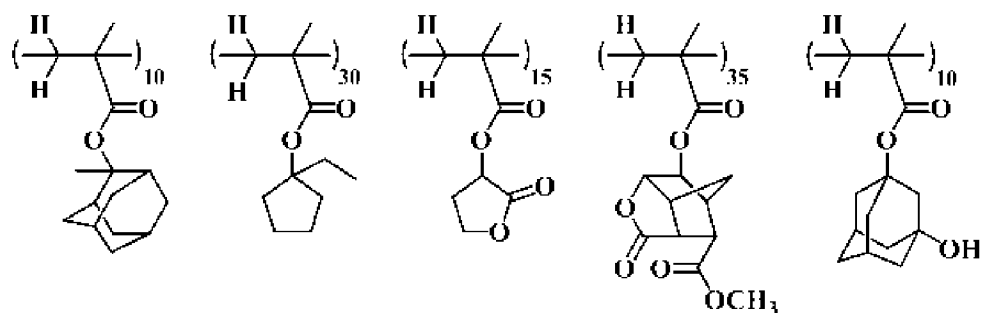
聚合物P2
Mw=8,400
Mw/Mn=1.62



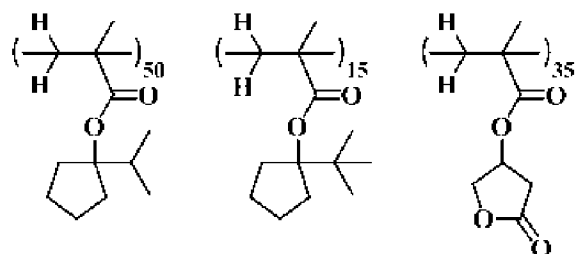
聚合物P3
Mw=8,500
Mw/Mn=1.58



聚合物P4
Mw=8,600
Mw/Mn=1.83



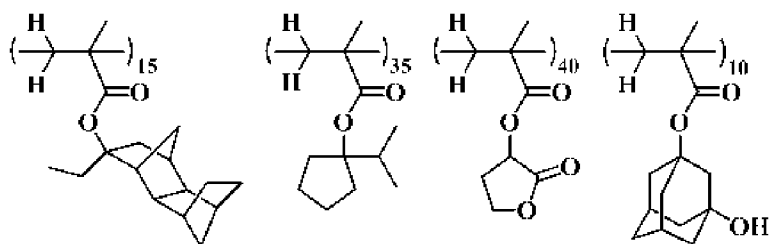
聚合物P5
Mw=8,100
Mw/Mn=1.77



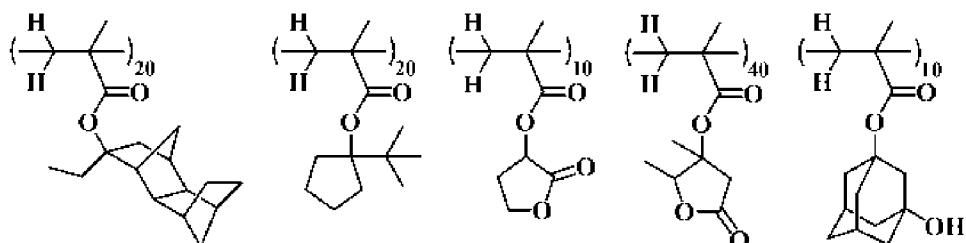
【0279】

[化134]

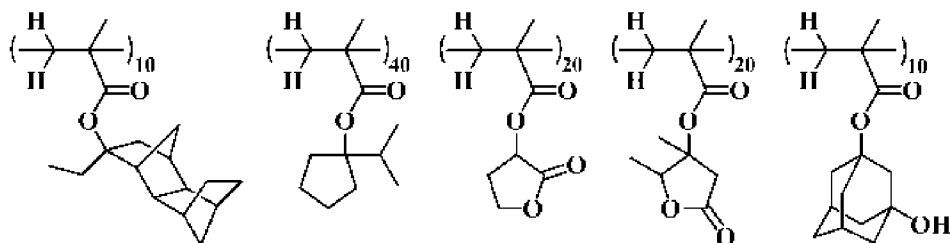
聚合物P6
Mw=8,400
Mw/Mn=1.62



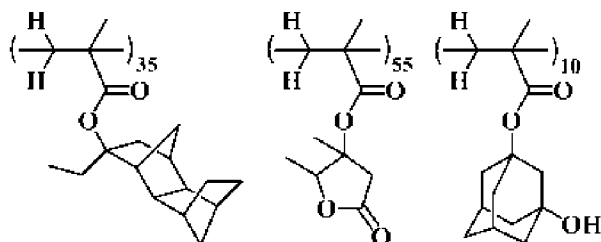
聚合物P7
Mw=8,100
Mw/Mn=1.57



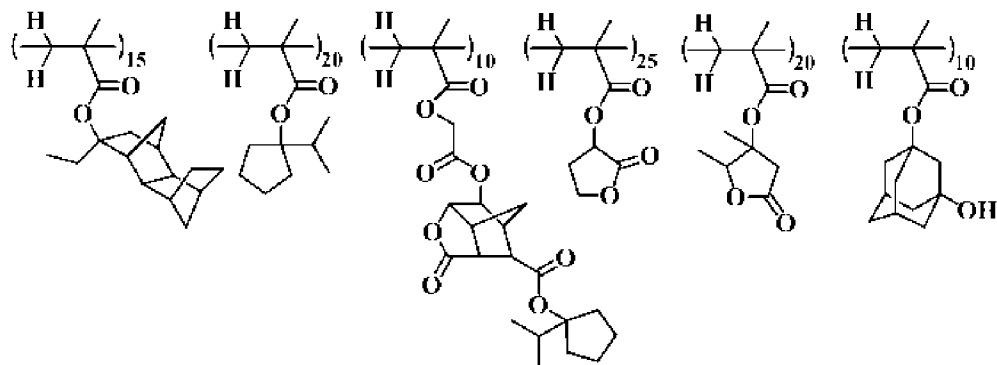
聚合物P8
Mw=8,300
Mw/Mn=1.68



聚合物P9
Mw=8,000
Mw/Mn=1.64



聚合物P10
Mw=9,000
Mw/Mn=1.63



【0280】

[3]光阻組成物之製備

[實施例2-1~2-28、比較例1-1~1-12]

將本發明之鎢鹽(PAG-1~PAG-10)、比較用光酸產生劑PAG-A~PAG-F、聚合物P1~P10、其它的光酸產生劑PAG-X~PAG-Z、淬滅劑Q-1~Q-4、及鹼可溶型界面活性劑SF-1依下列表1及表2所示之組成溶解於含有界面活性劑A(Omnova公司製)0.01質量%的溶劑中以製備溶液，將該溶液以0.2 μm 之鐵氟龍(註冊商標)製過濾器進行過濾，藉此製備光阻組成物。

【0281】

[表1]

序號	品名	單位	數量	材料代號	材料名稱	規格	單位	數量	材料代號	材料名稱	規格	單位	數量
0001	鋼螺絲	個	800	PM-1	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0002	鋼螺絲	個	800	PM-2	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0003	鋼螺絲	個	800	PM-3	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0004	鋼螺絲	個	800	PM-4	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0005	鋼螺絲	個	800	PM-5	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0006	鋼螺絲	個	800	PM-6	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0007	鋼螺絲	個	800	PM-7	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0008	鋼螺絲	個	800	PM-8	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0009	鋼螺絲	個	800	PM-9	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0010	鋼螺絲	個	800	PM-10	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0011	鋼螺絲	個	800	PM-11	PM-Y	Q-2	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0012	鋼螺絲	個	800	PM-12	PM-X	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0013	鋼螺絲	個	800	PM-13	PM-X	Q-2	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0014	鋼螺絲	個	800	PM-14	PM-X	Q-3	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0015	鋼螺絲	個	800	PM-15	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0016	鋼螺絲	個	800	PM-16	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0017	鋼螺絲	個	800	PM-17	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0018	鋼螺絲	個	800	PM-18	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0019	鋼螺絲	個	800	PM-19	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0020	鋼螺絲	個	800	PM-20	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0021	鋼螺絲	個	800	PM-21	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0022	鋼螺絲	個	800	PM-22	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0023	鋼螺絲	個	800	PM-23	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0024	鋼螺絲	個	800	PM-24	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0025	鋼螺絲	個	800	PM-25	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0026	鋼螺絲	個	800	PM-26	PM-Z	Q-2	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0027	鋼螺絲	個	800	PM-27	PM-3	Q-3	SI-1	90MM-A	0.7			0.92	
0028	鋼螺絲	個	800	PM-28	PM-1	PM-Z	Q-1	SI-1	90MM-A	0.7		0.92	

【0282】

[表2]

比較例 編號	比較例 名稱	原料物 質量(g)	光酸產生劑 質量(g)	阻聚劑 (醃漬液) 質量(g)	淬滅劑 質量(g)	表面活性劑 質量(g)	溶劑 質量(g)	比較例 編號
比較例 1-1	K-29	1-1	PAG-A	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-1
比較例 1-2	K-29	1-1	PAG-B	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-2
比較例 1-3	K-31	1-1	PAG-C	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-3
比較例 1-4	K-32	1-1	PAG-D	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-4
比較例 1-5	K-23	1-1	PAG-E	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-5
比較例 1-6	K-24	1-1	PAG-F	PAG-X	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-6
比較例 1-7	K-25	1-3	PAG-A	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-7
比較例 1-8	K-26	1-3	PAG-B	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-8
比較例 1-9	K-27	1-3	PAG-C	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-9
比較例 1-10	K-28	1-3	PAG-D	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-10
比較例 1-11	K-29	1-3	PAG-E	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-11
比較例 1-12	K-31	1-3	PAG-F	PAG-Z	Q-1	SF-1	PGMEA	比較例 1-12

【0283】

此外，表1及表2中的溶劑、比較用光酸產生劑PAG-A~PAG-F、其它的光酸產生劑PAG-X~PAG-Z、淬滅劑Q-1~Q-4、及鹼可溶型界面活性劑SF-1如下。

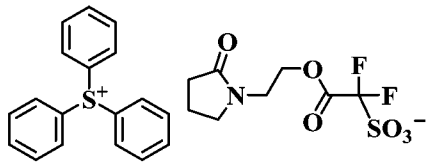
・溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

GBL(γ -丁內酯)

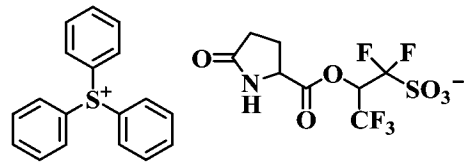
【0284】

・PAG-A~PAG-F

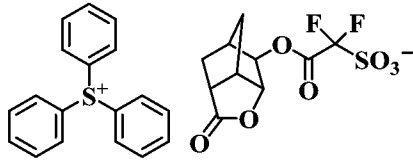
[化135]



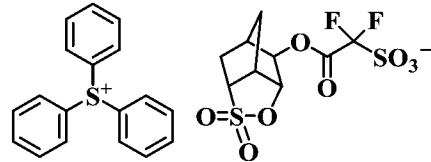
PAG-A



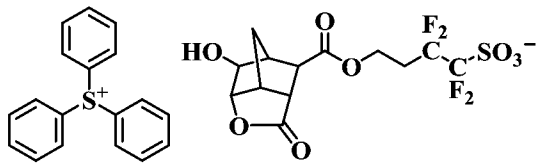
PAG-B



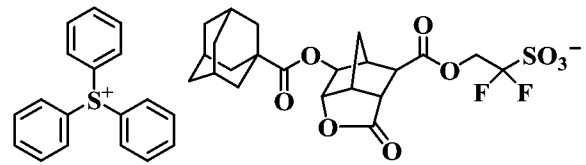
PAG-C



PAG-D



PAG-E

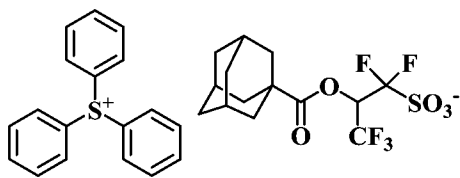


PAG-F

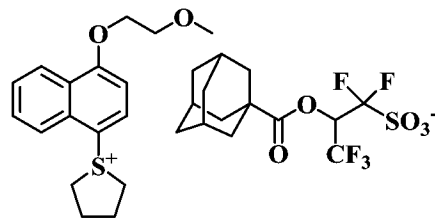
【0285】

·PAG-X~PAG-Z

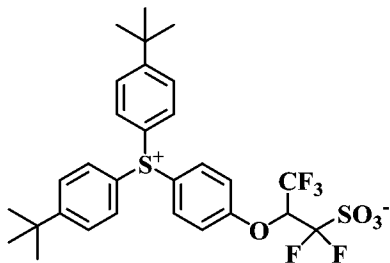
[化136]



PAG-X



PAG-Y



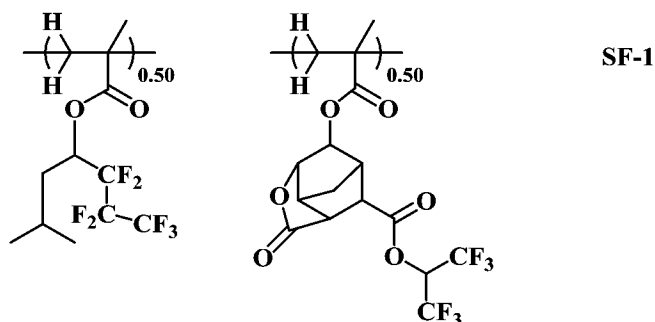
PAG-Z

【0286】

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

M_w=7,700，M_w/M_n=1.82

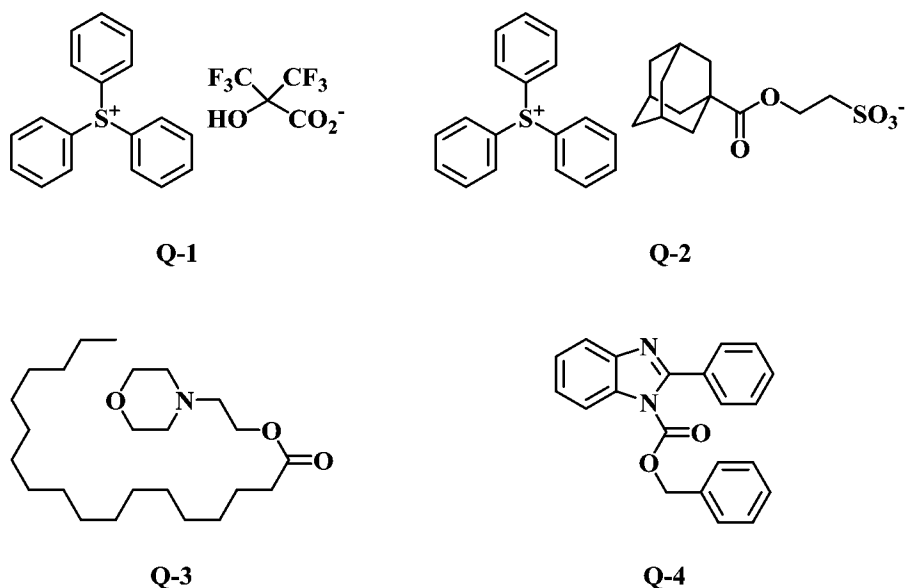
[化137]



【0287】

·Q-1~Q-4

[化138]

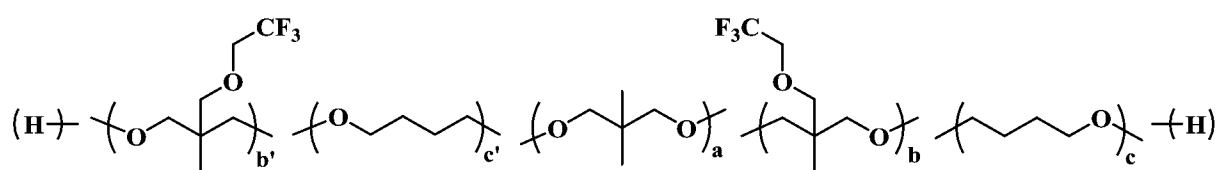


【0288】

·界面活性劑A：

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

[化139]



$$a : (b+b') : (c+c') = 1 : 4\sim 7 : 0.01\sim 1 \text{ (莫耳比)}$$
M_w=1,500

【0289】

[4]光阻組成物之評價：ArF曝光圖案化評價(1)

[實施例3-1~3-14、比較例2-1~2-6]

形成抗反射膜(100nm膜厚)，係在矽基板上塗佈抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製ARC29A)並於200°C烘烤60秒而製得。於前述抗反射膜上旋塗各光阻組成物(R-01~R-14、R-29~R-34)，使用熱板於100°C烘烤60秒，製得膜厚90nm之光阻膜。對其使用ArF準分子雷射掃描曝光機(Nikon(股)製，NSR-S610C，NA=1.30，偶極，Cr遮罩)，邊改變曝光量與焦點(曝光量節距：1mJ/cm²，焦點節距：0.025μm)邊將晶圓上尺寸為線寬40nm、節距80nm之線與間距圖案(LS圖案)進行浸潤曝光，曝光後於表3所示之溫度烘烤60秒(PEB)。此外，使用水作為浸潤液。然後，以2.38質量%之TMAH水溶液實施30秒浸置顯影，以純水進行淋洗，並予以旋乾，得到正型圖案。利用日立先端科技(股)製測長SEM(CG4000)觀察顯影後之LS圖案，並依下列方法評價感度、曝光裕度、遮罩誤差因子(MEF)、線寬粗糙度(LWR)及形狀。結果示於表3。

【0290】

[感度評價]

就感度而言，求出獲得線寬40nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量 E_{op} (mJ/cm^2)，並將其定義為感度。

【0291】

[曝光裕度(EL)評價]

就EL評價而言，由在前述LS圖案中之40nm之間距寬的 $\pm 10\%$ (36~44nm)之範圍內形成所相應之曝光量，依下式求出EL(單位：%)。

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

E_1 ：形成線寬36nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

E_2 ：形成線寬44nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

E_{op} ：形成線寬40nm、節距80nm之LS圖案的最適曝光量

【0292】

[MEF評價]

固定節距，改變遮罩之線寬，觀察以 E_{op} 照射後得到的各圖案之線寬。由遮罩之線寬與圖案之線寬的變化，依下式求出MEF之值。該值越接近1，代表性能越良好。

$$MEF = (\text{圖案之線寬} / \text{遮罩之線寬}) - b$$

b：常數

【0293】

[LWR評價]

針對以 E_{op} 照射後得到的LS圖案，於線之長邊方向測定10處的尺寸，由該結果求出標準偏差(σ)之3倍值(3σ)作為LWR。該值越小，代表獲得粗糙度越小且線寬越均勻的圖案。

【0294】

[形狀評價]

利用日立先端科技(股)製SEM(S-4800)觀察以 E_{op} 照射後得到的LS圖案的剖面，線圖案之形狀接近矩形者評為良好，另一方面，形狀變圓、或圖案頂部突出之形狀(T-頂部形狀)評為不良。

【0295】

[表3]

實施例	EL (%)	MEF (%)	CD (nm)	LWR	EL (%)	LWR	評價
比較例3-1	8.04	90	28	20.5	2.4	2.4	良好
比較例3-2	8.05	93	29	19.8	2.5	2.6	良好
比較例3-3	8.05	90	29	19.0	2.4	2.6	良好
比較例3-4	8.04	90	28	20.1	2.3	2.5	良好
實施例3-5	8.05	95	27	19.7	2.4	2.6	良好
實施例3-6	8.06	90	29	19.8	2.5	2.5	良好
實施例3-7	8.05	90	30	20.7	2.4	2.7	良好
實施例3-8	8.08	90	29	20.1	2.4	2.4	良好
實施例3-9	8.09	95	30	19.1	2.5	2.5	良好
實施例3-10	8.10	90	30	20.6	2.5	2.4	良好
實施例3-11	8.11	95	28	20.1	2.4	2.4	良好
實施例3-12	8.12	90	31	19.5	2.4	2.5	良好
實施例3-13	8.13	90	30	20.1	2.4	2.6	良好
實施例3-14	8.14	95	28	19.5	2.4	2.7	良好
比較例3-15	8.29	90	32	18.1	2.4	2.1	不良
比較例3-16	8.30	95	33	17.0	2.7	2.0	不良
比較例3-17	8.31	90	30	17.8	2.9	2.5	良好
比較例3-18	8.31	90	29	17.7	2.8	2.5	良好
比較例3-19	8.31	90	29	17.4	2.3	2.9	良好
比較例3-20	8.34	90	30	17.9	2.2	2.8	良好

【0296】

由表3所示之結果可知，包含本發明之鎢鹽作為光酸產生劑的光阻組成物，感度良好，EL、MEF及LWR亦優異，且圖案形狀也良好，適合作為ArF浸潤微影之材料。

【0297】

[5]光阻組成物之評價：ArF曝光圖案化評價(2)

[實施例4-1~4-14、比較例3-1~3-6]

將各光阻組成物(R-15~R-28、R35~R40)旋塗於已形成有180nm之信越化學工業(股)製旋塗式碳膜ODL-180(碳之含量為80質量%)並於其上成膜有35nm之膜厚的含矽之旋塗式硬遮罩SHB-A941(矽之含量為43質量%)的三層處理用之基板上，使用熱板於100°C烘烤60秒，形成膜厚100nm之光阻膜。對其使用ArF準分子雷射浸潤掃描曝光機(Nikon(股)製，NSR-S610C，NA=1.30， σ 0.90/0.72，交叉極開口35度，Azimuthally偏光照明，6%半階調相位偏移遮罩，交叉極照明)，邊改變曝光量與焦點(曝光量節距：1mJ/cm²，焦點節距：0.025 μ m)邊實施晶圓上尺寸為45nm、節距110nm之接觸孔洞圖案(CH圖案)的曝光，曝光後，於表4所示之溫度進行60秒PEB。此外，使用水作為浸潤液。然後，利用乙酸正丁酯實施30秒浸置顯影，以4-甲基-2-戊醇進行淋洗，並予以旋乾，得到負型圖案。利用日立先端科技(股)製測長SEM(CG4000)觀察顯影後之CH圖案，並依下列方法評價感度、MEF、尺寸均勻性(CDU)及焦點深度(DOF)。結果示於表4。

【0298】

[感度評價]

求出獲得孔洞尺寸45nm、節距110nm之CH圖案的最適曝光量 E_{op} (mJ/cm²)作為感度。該值越小，代表感度越高。

【0299】

[MEF評價]

固定節距，改變遮罩之尺寸，觀察以 E_{op} 照射後得到的各CH圖案。由遮罩之尺寸與CH圖案之尺寸的變化，依下式求出MEF之值。該值越接近1，代表性能越良好。

$$MEF=(\text{圖案之尺寸}/\text{遮罩之尺寸})-b$$

b：常數

【0300】

[CDU評價]

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

【0301】

[DOF評價]

求出在前述CH圖案中之45nm之尺寸的 $\pm 10\%$ (41~49nm)之範圍形成所相應之焦點範圍。該值越大，代表焦點深度越寬廣。

【0302】

[表4]

實施例	曝光劑	曝光溫度 (°C)	曝光劑 曝光量 (mJ/cm ²)	MEF	CDU (nm)	DOF (nm)
實施例 1-1	3-15	95	10	2.4	2.9	150
實施例 1-2	3-16	90	11	2.5	2.8	140
實施例 1-3	3-17	90	20	2.5	2.9	150
實施例 1-4	3-18	95	10	2.4	2.7	130
實施例 1-5	3-19	90	11	2.6	2.6	140
實施例 1-6	3-10	90	10	2.4	2.8	150
實施例 1-7	3-1	95	10	2.5	2.9	150
實施例 1-8	3-12	90	10	2.5	2.7	140
實施例 1-9	3-23	95	12	2.4	2.7	130
實施例 1-10	3-24	95	28	2.6	2.9	150
實施例 1-11	3-25	90	20	2.4	2.8	140
實施例 1-12	3-26	95	11	2.5	2.9	150
實施例 1-13	3-27	100	17	2.6	2.7	140
實施例 1-14	3-18	95	11	2.4	2.9	150
比較例 2-1	3-35	90	17	3.4	4.4	70
比較例 2-2	3-36	95	11	3.7	4.5	80
比較例 2-3	3-37	95	13	3.5	4.6	80
比較例 2-4	3-38	95	12	3.5	3.7	100
比較例 2-5	3-39	90	12	3.4	3.5	90
比較例 2-6	3-19	95	11	2.9	3.4	100

【0303】

由表4所示之結果可知，包含本發明之鎬鹽作為光酸產生劑的光阻組成物，在利用有機溶劑顯影所為之負圖案形成時，感度亦良好且CDU、MEF、DOF也優異。由以上顯示本發明之光阻組成物在有機溶劑顯影處理中亦為有用。

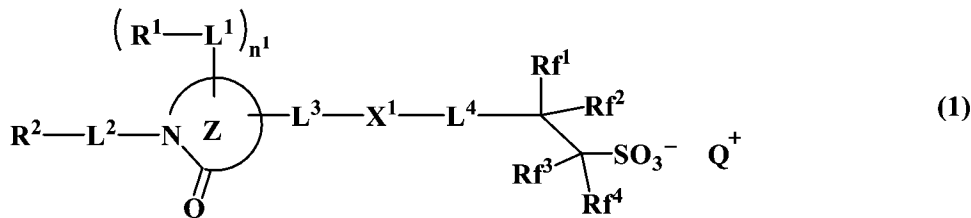
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種鎊鹽，係以下列式(1)表示；



式中，Z為具有內醯胺結構之單環或多環；

Rf¹~Rf⁴各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該等當中的至少1個為氟原子或三氟甲基；

R¹為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；

R²為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；

L¹、L²及L³各自獨立地為單鍵、醚鍵、或酯鍵；

L⁴為酯鍵；

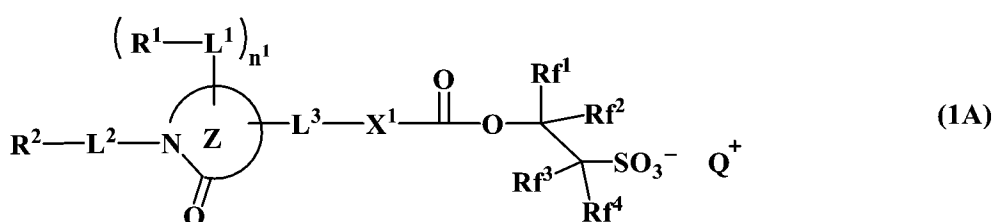
X¹為單鍵、或也可含有雜原子的碳數1~40之2價烴基；

n¹為0~6之整數；當n¹為1且R¹不為氫原子時，R¹與R²也可彼此鍵結並形成環結構；當n¹為2以上之整數且R¹不為氫原子時，2個R¹也可彼此鍵結並形成環結構；

Q⁺為鎊陽離子。

【請求項2】

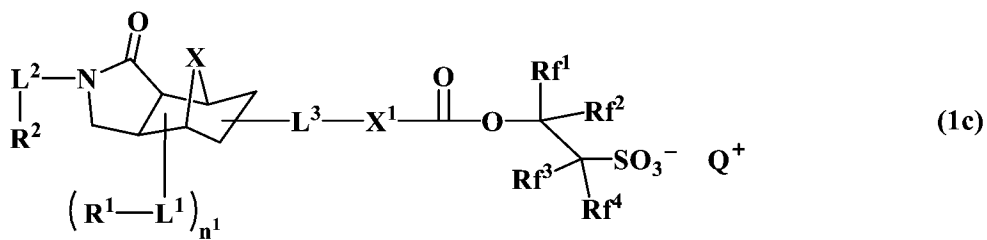
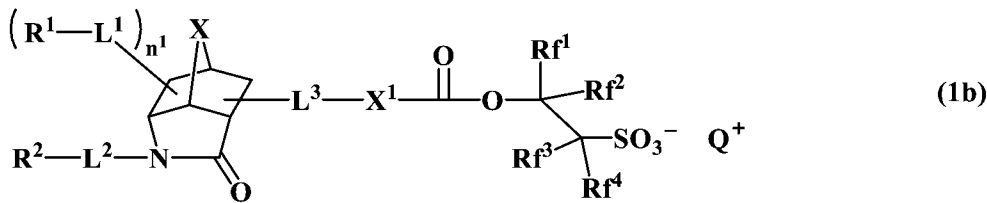
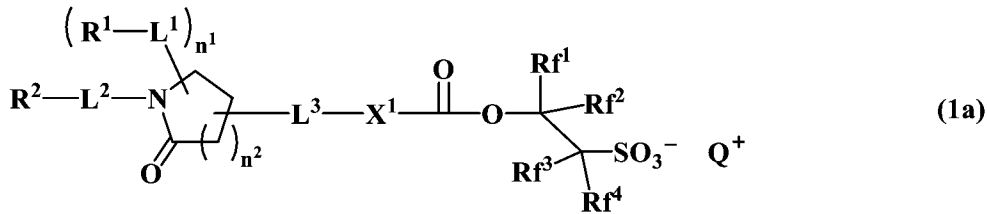
如申請專利範圍第1項之鎊鹽，為下列式(1A)表示之鎊鹽；



式中，Z、Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及Q⁺同前述。

【請求項3】

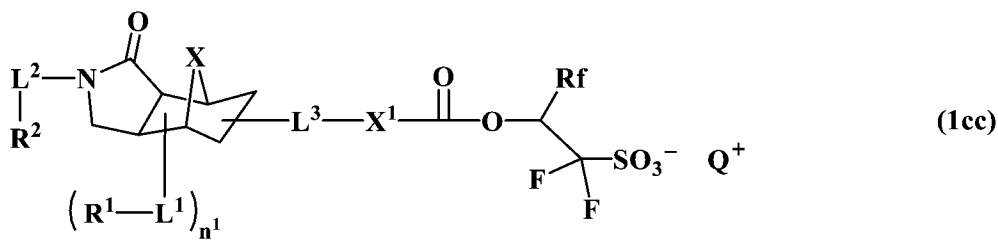
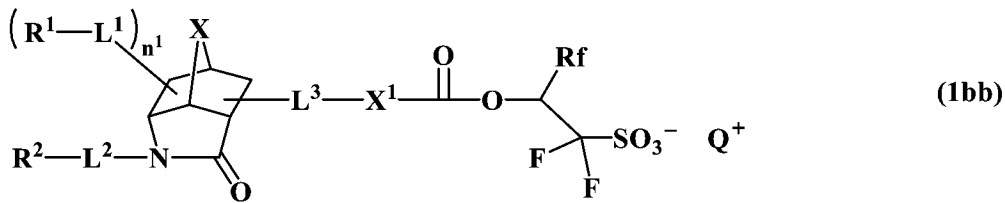
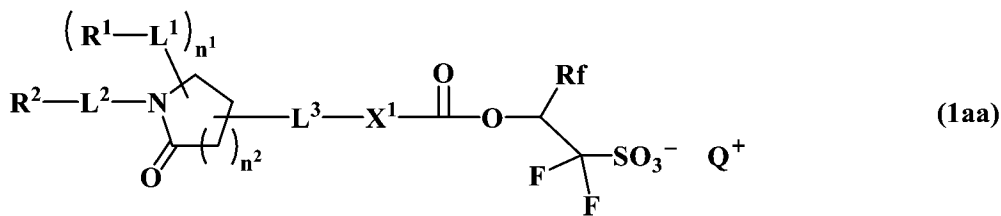
如申請專利範圍第2項之鎊鹽，為下列式(1a)~(1c)中之任一者表示之鎊鹽；



式中，Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及Q⁺同前述；X為-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-S-或彼此分離的2個-H；n²為1~4之整數。

【請求項4】

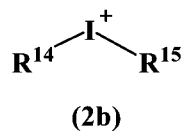
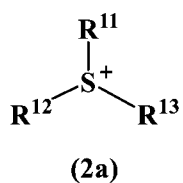
如申請專利範圍第3項之鎊鹽，其中，式(1a)~(1c)表示之鎊鹽分別為下列式(1aa)~(1cc)表示之鎊鹽；



式中， R^1 、 R^2 、 $L^1 \sim L^3$ 、 X 、 X^1 、 n^1 、 n^2 及 Q^+ 同前述； R^f 為氫原子或三氟甲基。

【請求項5】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之鎬鹽，其中， Q^+ 為下列式(2a)表示之銻陽離子或下列式(2b)表示之銲陽離子；



式中， $R^{11} \sim R^{15}$ 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；又， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環。

【請求項6】

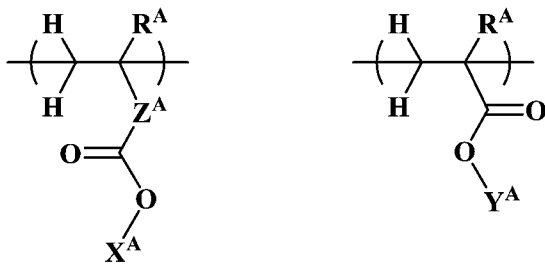
一種光酸產生劑，係由如申請專利範圍第1至5項中任一項之鎬鹽構成。

【請求項7】

一種光阻組成物，包含如申請專利範圍第6項之光酸產生劑。

【請求項8】

如申請專利範圍第7項之光阻組成物，更包含基礎樹脂；該基礎樹脂包含具有下列式(a)表示之重複單元及下列式(b)表示之重複單元的聚合物；



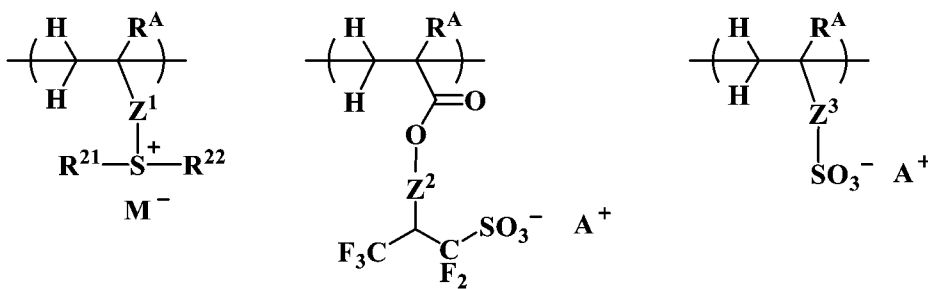
(a)

(b)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Z^A 為單鍵、伸苯基、伸萘基或(主鏈)-C(=O)-O-Z'-，Z'為也可含有羥基、醚鍵、酯鍵或內酯環的碳數1~10之烷二基、或伸苯基或伸萘基； X^A 為酸不穩定基； Y^A 為氫原子、或含有選自羥基、氰基、羰基、羧基、醚鍵、酯鍵、內酯環及羧酸酐中之至少1個以上之結構的極性基。

【請求項9】

如申請專利範圍第8項之光阻組成物，其中，該基礎樹脂更含有選自下列式(c1)~(c3)表示之重複單元中之至少1種；



(c1)

(c2)

(c3)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Z^1 為單鍵、伸苯基、-O- Z^{11} -、-C(=O)-O- Z^{11} -或-C(=O)-NH- Z^{11} -； Z^{11} 為也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基的碳數1~20之烷二基、碳數2~20之烯二基或伸苯基；

Z^2 為單鍵、或 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ ； Z^{21} 為也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基；

Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ ； Z^{31} 為也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或烴基的碳數1~6之烷二基、碳數2~6之烯二基或伸苯基；

R^{21} 及 R^{22} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基； R^{21} 與 R^{22} 也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環；

M 為非親核性相對離子；

A^+ 為銻陽離子或銨陽離子。

【請求項10】

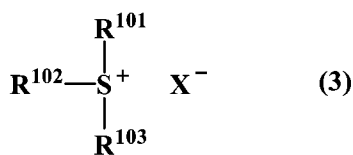
如申請專利範圍第7至9項中任一項之光阻組成物，更包含有機溶劑。

【請求項11】

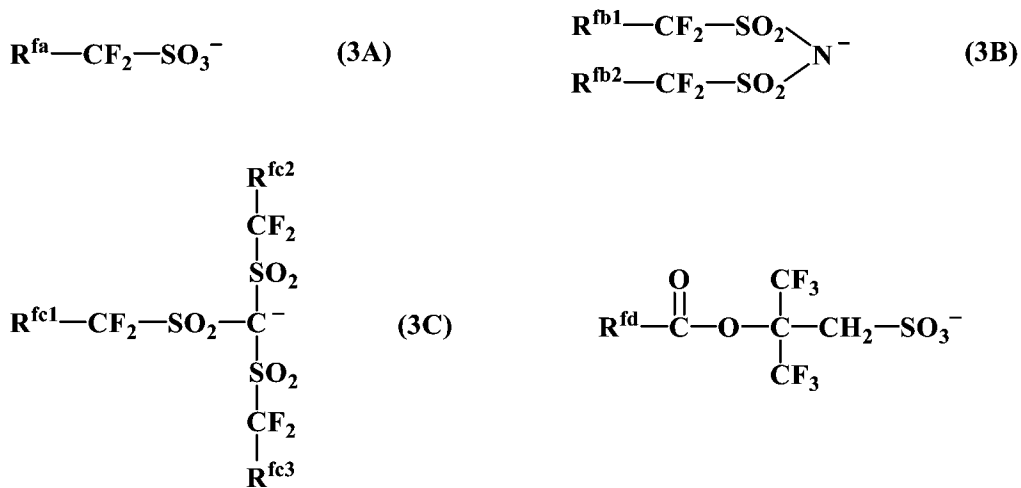
如申請專利範圍第7至9項中任一項之光阻組成物，更包含其它的光酸產生劑。

【請求項12】

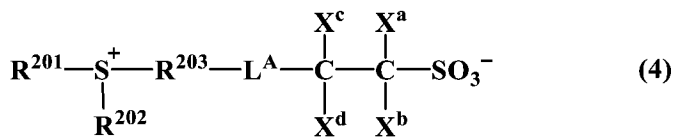
如申請專利範圍第11項之光阻組成物，其中，該其它的光酸產生劑為下列式(3)或式(4)表示者；



式中， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~20之1價烴基；又， R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環； X^- 為選自下列式(3A)~(3D)中之陰離子；



式中， R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地為氟原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基；又， R^{fb1} 與 R^{fb2} 、及 R^{fc1} 與 R^{fc2} 也可彼此鍵結並和它們所鍵結的碳原子及該等碳原子之間的原子一起形成環； R^{fd} 為也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基；



式中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地為也可含有雜原子的碳數1~30之1價烴基； R^{203} 為也可含有雜原子的碳數1~30之2價烴基；又， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 當中的任2個也可彼此鍵結並與它們所鍵結的硫原子一起形成環； L^{A} 為單鍵、醚鍵、或也可含有雜原子的碳數1~20之2價烴基； X^{a} 、 X^{b} 、 X^{c} 及 X^{d} 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但 X^{a} 、 X^{b} 、 X^{c} 及 X^{d} 當中的至少1個為氟原子或三氟甲基。

【請求項13】

如申請專利範圍第7至9項中任一項之光阻組成物，更包含下列式(5)或式(6)表示之化合物；



式中， R^{q1} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基，但與磺基之 α 位之碳原子鍵結的氫原子被取代為氟原子或氟烷基者除外； R^{q2} 為氫原子、或也可含有雜原子的碳數1~40之1價烴基； Mq^+ 為鎘陽離子。

【請求項14】

如申請專利範圍第7至9項中任一項之光阻組成物，更包含胺化合物。

【請求項15】

如申請專利範圍第7至9項中任一項之光阻組成物，更包含不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液的界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液的界面活性劑。

【請求項16】

一種圖案形成方法，包括下列步驟：

使用如申請專利範圍第7至15項中任一項之光阻組成物在基板上形成光阻膜；

用KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束或極端紫外線將該光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對該已曝光之光阻膜進行顯影。

【請求項17】

如申請專利範圍第16項之圖案形成方法，其中，使用鹼水溶液作為顯影液，使曝光部溶解，獲得未曝光部不溶解之正型圖案。

【請求項18】

如申請專利範圍第16項之圖案形成方法，其中，使用有機溶劑作為顯影液，使未曝光部溶解，獲得曝光部不溶解之負型圖案。

【請求項19】

如申請專利範圍第18項之圖案形成方法，其中，該有機溶劑為選自2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯基乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯基乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯基乙酸乙酯及乙酸2-苯基乙酯中之至少1種。

【請求項20】

如申請專利範圍第16至19項中任一項之圖案形成方法，其中，該曝光為使折射率1.0以上之液體插入於光阻膜與投影透鏡之間而進行的浸潤曝光。

【請求項21】

如申請專利範圍第20項之圖案形成方法，其中，於該光阻膜上進一步形成保護膜，並使該液體插入於該保護膜與投影透鏡之間而進行浸潤曝光。

【發明圖式】

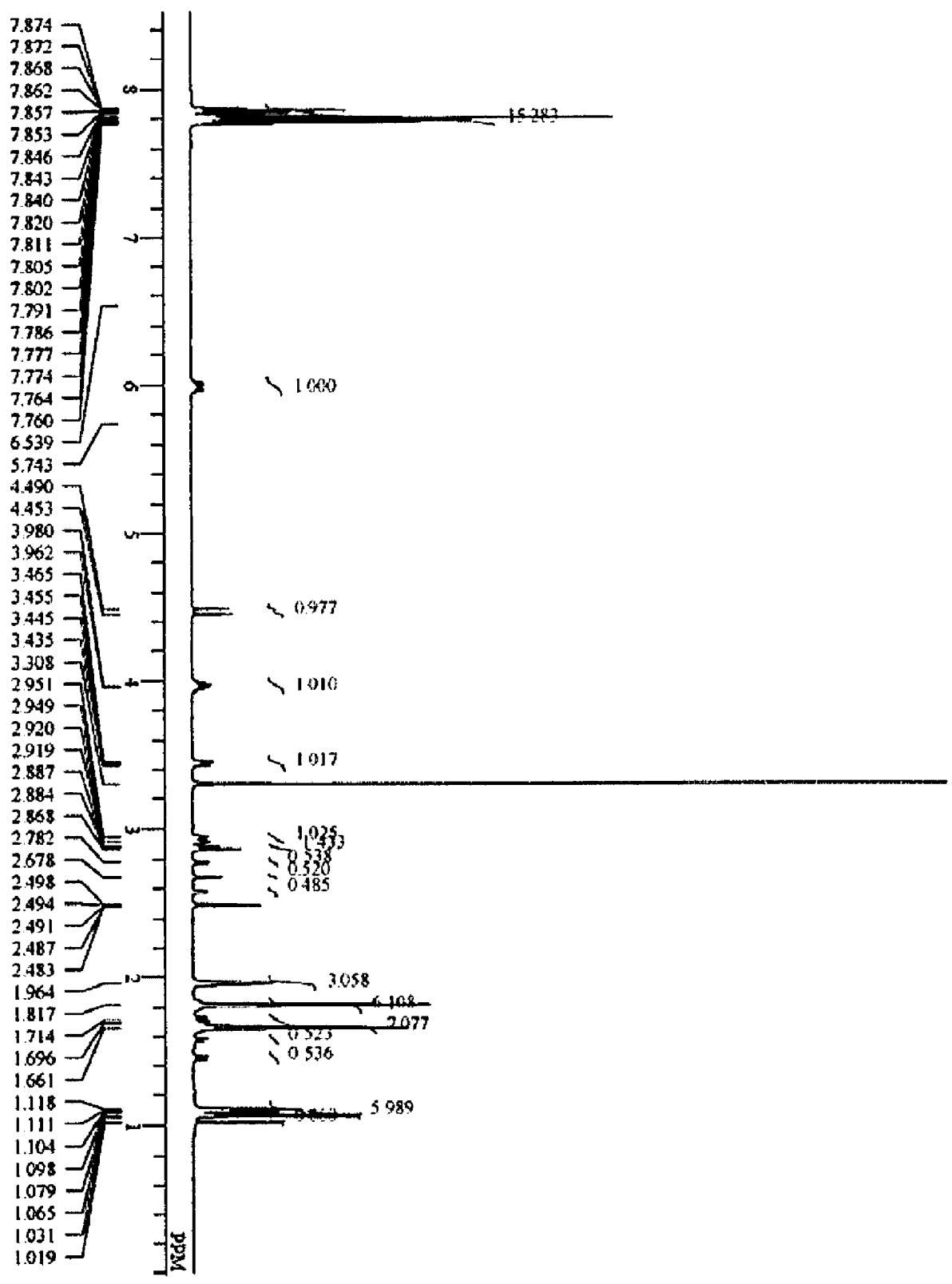


圖 1

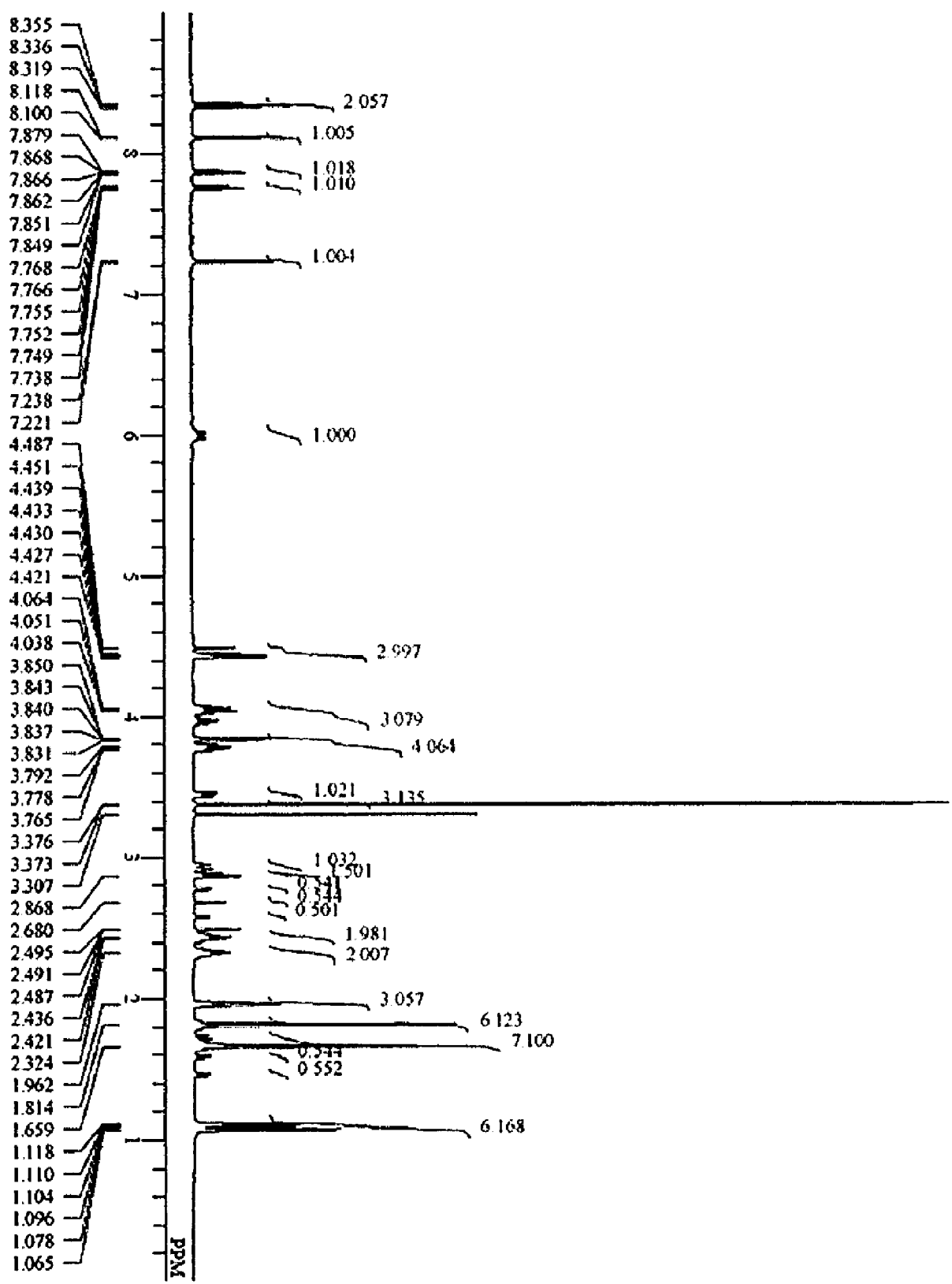


圖 2

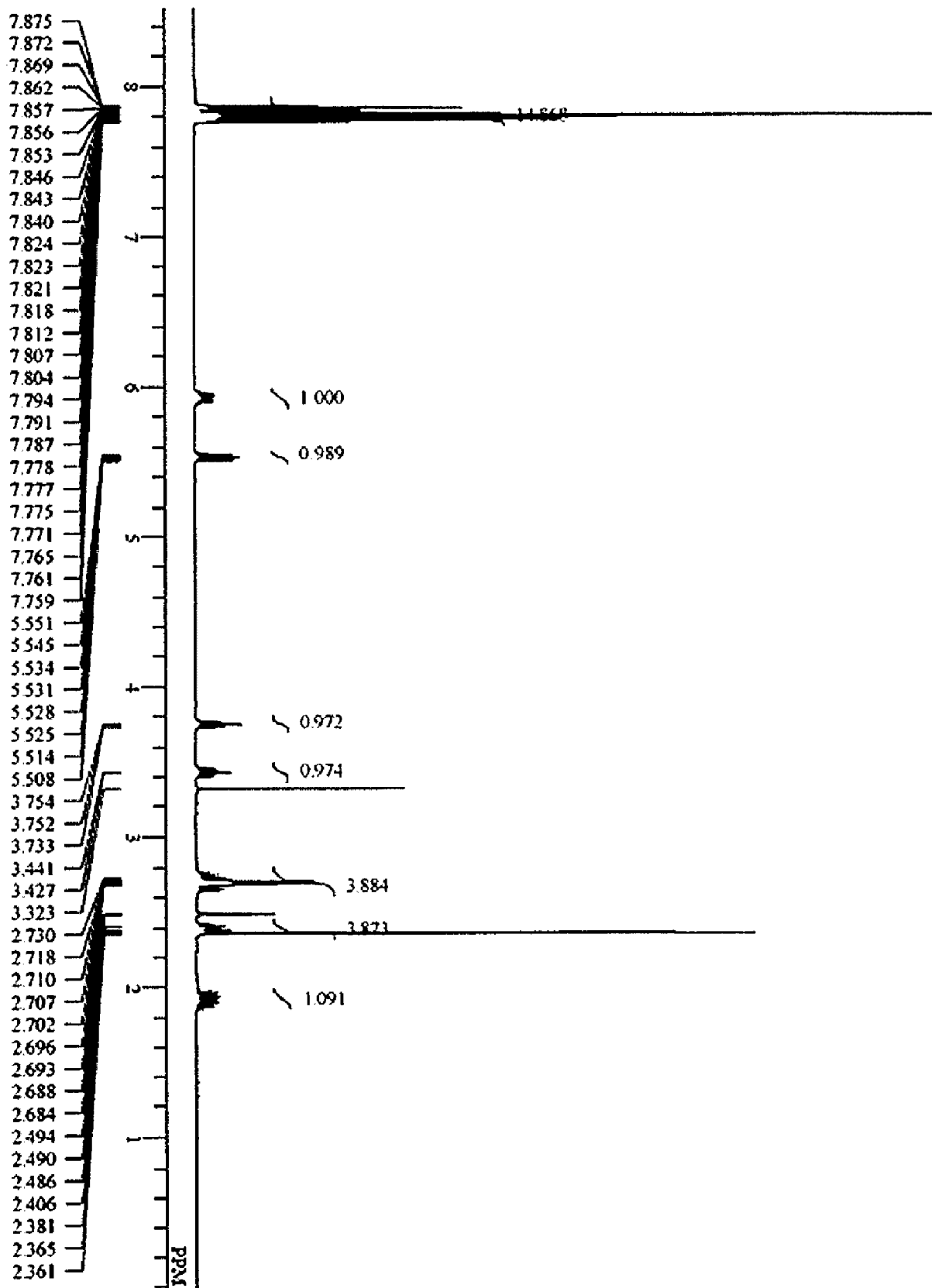


圖 3

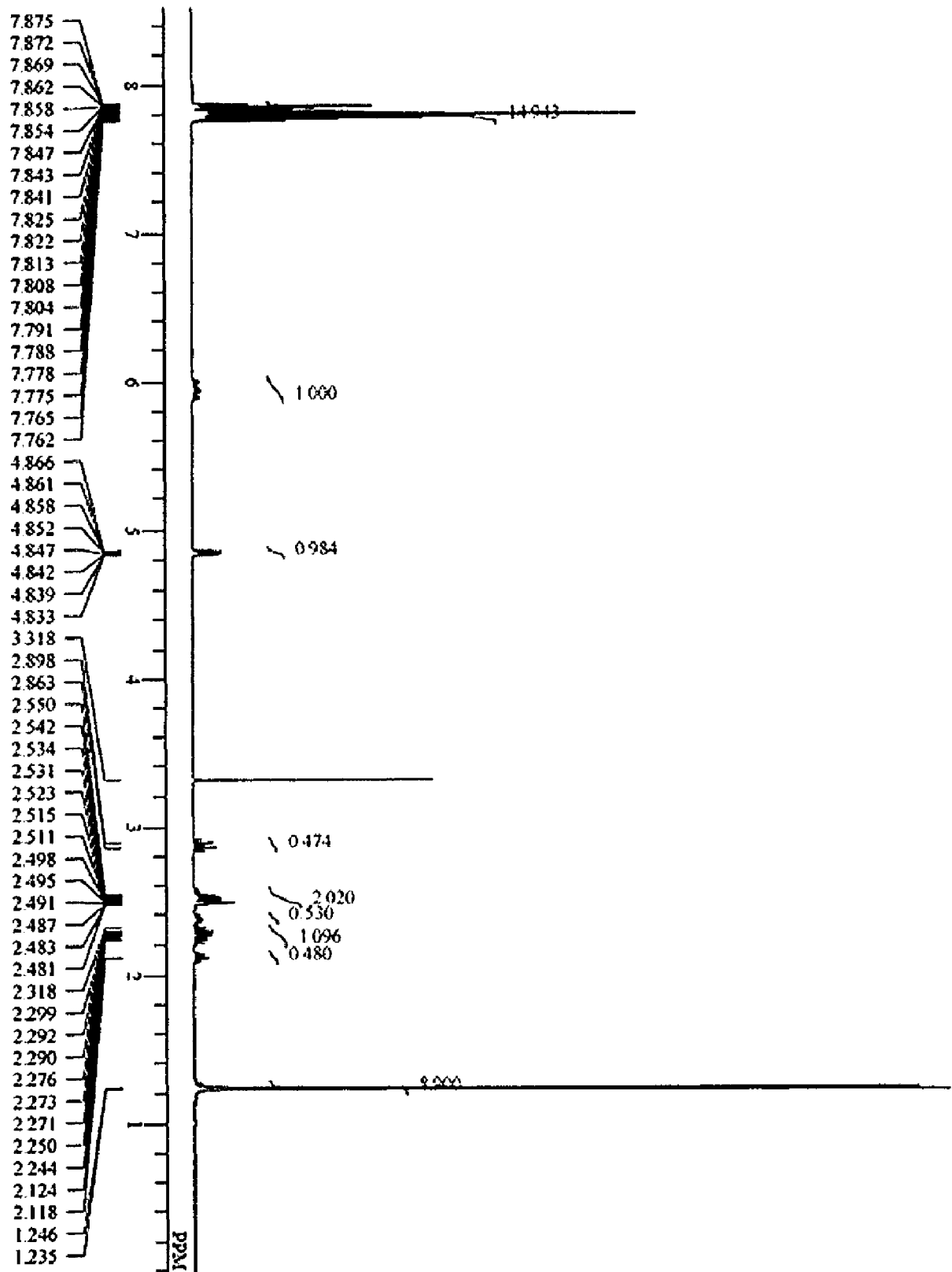


圖 4