

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光阻材料及圖案形成方法

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

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種光阻材料，含有：選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素(fluorescein)及該等之衍生物中之化合物之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽，並係關於使用其之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高整合化與高速化，圖案規則之微細化急速進展。尤其，快閃記憶體市場之擴大與記憶容量之增大化牽引著微細化。作為最先進的微細化技術，利用ArF微影所為之65nm節點之器件之量產已在進行，下一世代之利用ArF浸潤微影所為之45nm節點之量產準備正進行中。作為下一世代之32nm節點，將比起水為更高折射率之液體與高折射率透鏡、高折射率光阻材料組合而成之利用超高NA透鏡所為之浸潤微影、波長13.5nm之極紫外線(EUV)微影、ArF微影之雙重曝光(雙重圖案化微影)等為候選，正在研究當中。

【0003】

就遮罩製作用曝光裝置而言，為了提高線寬之精度，已逐漸從利用雷射束之曝光裝置替換為使用利用電子束(EB)之曝光裝置。藉由進一步提高EB之電子槍之加速電壓，能夠更微細化，因此10kV進展到30kV，最近50kV為主流，100kV之研究也在進行中。

【0004】

隨著微細化進行且逼近光之繞射極限，光之對比度降低。因為光之對比度下降，造成於正型光阻膜之孔圖案、溝渠圖案之解像性、對焦寬容度下降。

【0005】

伴隨圖案之微細化，線圖案之邊緣粗糙度(LWR)及孔圖案之尺寸均勻性(CDU)被視為問題。有人指摘基礎聚合物、酸產生劑之集中、凝聚之影響、酸擴散之影響。又，伴隨光阻膜之薄膜化，有LWR增大之傾向，伴隨微細化進行之薄膜化造成LWR之劣化，已成為嚴重的問題。

【0006】

EUV微影用光阻材料需要同時達成高感度化、高解像度化、低LWR化。酸擴散距離若短則LWR減小，但感度減低。例如：藉由降低曝光後烘烤(PEB)溫度，LWR會減小，但感度降低。即使增加淬滅劑之添加量，LWR小但感度低。需要破除感度與LWR間的取捨關係，希望開發出高感度且解像性高，LWR與CDU優良的光阻材料。

【0007】

酚酞會在鹼水中開環並產生羧基。有人提出利用藉此改善了鹼溶解速度的含有酚酞的正型光阻材料(專利文獻1)。也有人提出含有苯酚性羥基取代為酸不安定基的酚酞的正型光阻材料(專利文獻2)。

【0008】

有人提出產生雙胍鹽、膦氮烯鹽之鹼發生劑(專利文獻3)。藉由照光，產生係強鹼的雙胍、膦氮烯，促進環氧基等的交聯。又，有人提出含有酸產生劑，並含有雙胍作為捕捉酸之淬滅劑的光阻材料(專利文獻4)。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

【0009】

〔專利文獻1〕日本特開2005-338481號公報

〔專利文獻2〕日本特開平5-313371號公報

〔專利文獻3〕日本特開2010-84144號公報

〔專利文獻4〕日本特開2013-15565號公報

【發明內容】**【0010】**

〔發明欲解決之課題〕

波長越短則光之能量密度越增加，所以由於曝光而產生之光子數減少。光子的變異是產生LWR與CDU之變異的原因。若提高曝光量，則光子數增加，且光子的變異減小。因此，感度與解像性、LWR、CDU存在有取捨的關係。尤其EUV微影用光阻材料中，有感度低則LWR與CDU良好的傾向。

【0011】

由於酸擴散之增大也會造成解像性、LWR、CDU劣化。酸擴散不只是圖像模糊的原因，也是光阻膜中之酸擴散不均勻地進行的原因。為了使酸擴散減小，降低PEB溫度、或使用不易擴散之體積大的酸、或增加淬滅劑係有效。但是這些減小酸擴散之方法，皆會造成感度下降。減小光子之變異之方法、減小酸擴散之變異之方法，皆會造成光阻之感度降低。

【0012】

本發明有鑑於該情事，目的在於提供一種解像性、LWR、CDU良好之光阻材料，其增感效果高，且也有抑制酸擴散之效果，並提供使用此光阻材料之圖案形成方法。

〔解決課題之方式〕

【0013】

若能夠更提高酸之發生效率且更抑制酸擴散，則可破除感度與解像性、LWR、CDU的取舍關係。

【0014】

四碘酚酞、四碘磺酚酞及四碘螢光素在分子內有4個碘原子。碘因為原子數大，所以波長13.5nm之EUV及EB之吸收大，分子內有許多電子軌道，因此會由於曝光而產生許多二次電子。由於產生之二次電子對於酸產生劑能量移動，故可獲致高增感效果。但是四碘酚酞、四碘磺酚酞及四碘螢光素幾乎沒有抑制酸擴散的效果，而且鹼溶解性非常高，所以添加其的光阻於微細圖案會發生線的膜損失。

【0015】

本案發明人為了達成前述目的而努力研究，結果發現藉由將四碘酚酞、四碘磺酚酞或四碘螢光素)以2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷類、雙胍類或膦氮烯類(以下將它們總稱為有機鹼。)中和而獲得之鹽添加到光阻材料，則增感效果高、且也有抑制酸擴散的效果，能獲得高感度且LWR與CDU小的光阻膜，乃完成本發明。

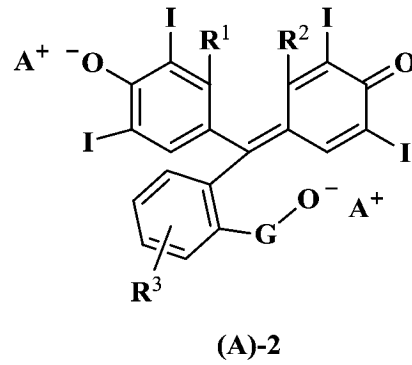
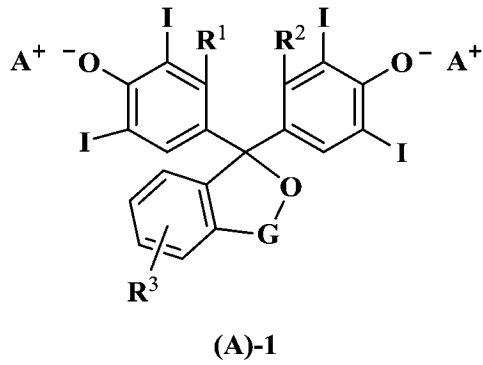
【0016】

因此本發明提供下列光阻材料及圖案形成方法。

1.一種光阻材料，包含：基礎聚合物；以及選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素(fluorescein)及該等之衍生物中的化合物的2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽。

2.如1.之光阻材料，其中，該鹽以下式(A)-1或(A)-2表示；

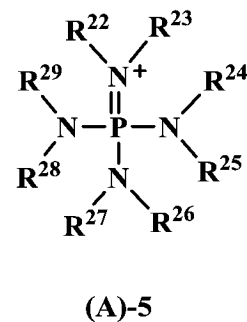
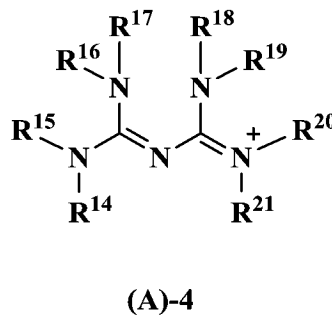
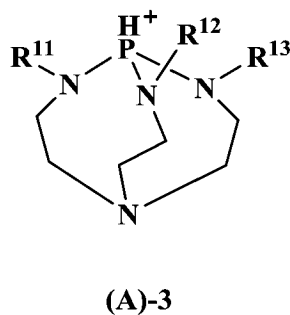
【化1】



式中， R^1 及 R^2 為氫原子，或也可 R^1 與 R^2 互相鍵結並形成醚基； R^3 為氫原子、鹵素原子、羥基或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~4之烷氧基；G為羰基或磺醯基；

A^+ 為下式(A)-3、(A)-4或(A)-5表示之陽離子；

【化2】

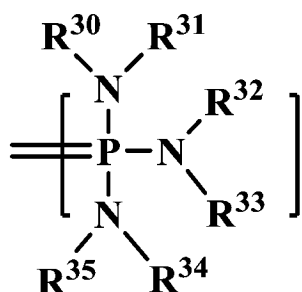


式中， R^{11} ~ R^{13} 各自獨立地為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基；

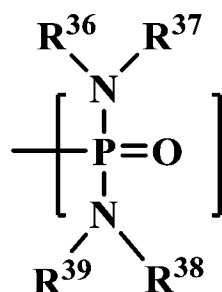
R^{14} ~ R^{21} 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，且在該等之中也可以含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基(sulfoxide group)、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基(sulfone group)、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{19} 與 R^{20} 、或 R^{20} 與 R^{21} 互相鍵結並形成環，在該環之中也可以含有醚基；

$R^{22} \sim R^{29}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，且在該等之中也可以含有酯基、醚基、硫醚基、亞砷基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、砷基、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可以 R^{22} 與 R^{23} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{24} 與 R^{25} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{26} 與 R^{27} 、或 R^{27} 與 R^{28} 互相鍵結並形成環，也可 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 、或 R^{28} 與 R^{29} 合在一起而形成下式(A)-5-1表示之基， R^{22} 為氫原子時， R^{23} 也可為下式(A)-5-2表示之基；

【化3】



(A)-5-1



(A)-5-2

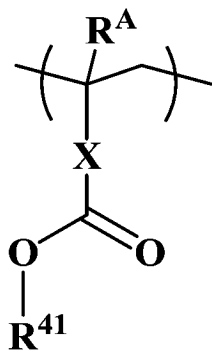
式中， $R^{30} \sim R^{39}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{34} 與 R^{35} 、 R^{36} 與 R^{37} 、或 R^{38} 與 R^{39} 彼此鍵結而形成環，又，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{32} 與 R^{33} 、或 R^{34} 與 R^{35} 合在一起而形成式(A)-5-1表示之基。

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

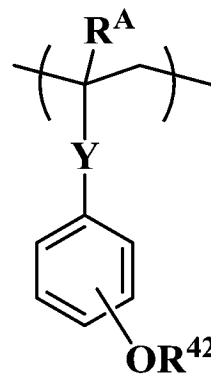
4.如1.至3.中任一項之光阻材料，更含有有機溶劑。

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

【化4】



(a1)



(a2)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； R^{41} 及 R^{42} 各自獨立地為酸不安定基； X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基； Y 為單鍵或酯基。

6.如5.之光阻材料，更含有溶解抑制劑。

7.如5.或6.之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

8.如1.至4.中任一項之光阻材料，其中，該基礎聚合物不含酸不安定基。

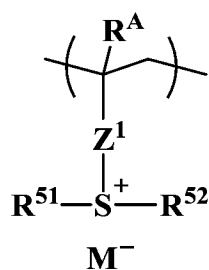
9.如8.之光阻材料，更含有交聯劑。

10.如8.或9.之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

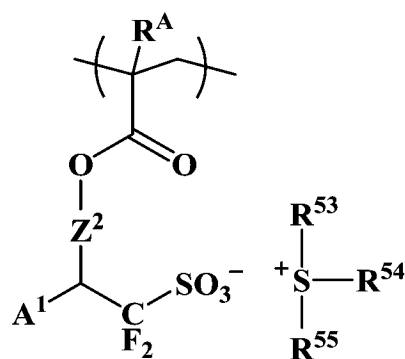
11.如1.至10.中任一項之光阻材料，其中，該基礎聚合物更含有選自下式

(f1)~(f3)表示之重複單元中之至少1個重複單元；

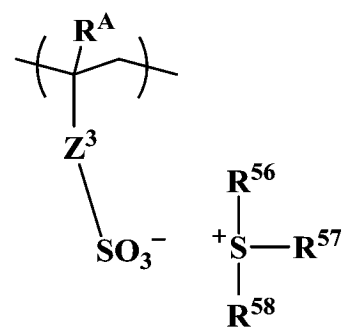
【化5】



(f1)



(f2)



(f3)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、或 $-C(=O)-Z^{12}-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為也可以含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-O-$ 或 $-NH-$ ； R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基； Z^2 為單鍵、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 或 $-Z^{21}-O-C(=O)-$ ， Z^{21} 為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基； Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化之伸苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、或 $-C(=O)-Z^{32}-Z^{31}-$ ， Z^{31} 為也可以含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基、氟化之伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基， Z^{32} 為 $-O-$ 或 $-NH-$ ； A^1 為氫原子或三氟甲基； M 表示非親核性相對離子。

12.如1.至11.中任一項之光阻材料，更含有界面活性劑。

13.一種圖案形成方法，包括下列步驟：

將如1.至12.中任一項之光阻材料塗佈在基板上；

加熱處理後以高能射線進行曝光；及

使用顯影液進行顯影。

14.如13.之圖案形成方法，其中，該高能射線係波長193nm之ArF準分子雷射或波長248nm之KrF準分子雷射。

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

〔發明之效果〕

【0017】

含有選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素及該等之衍生物中之化合物的2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽的光阻膜，因為含

有多量光吸收大的碘，因此，會有因曝光中從其產生之二次電子所獲致之增感效果，進而抑制酸擴散之效果高，溶解對比度高，因此就鹼顯影之正型光阻膜、負型光阻膜及有機溶劑顯影之負型光阻膜而言有優良的解像性且LWR小的特徵。

【實施方式】

【0018】

〔光阻材料〕

本發明之光阻材料，含有：基礎聚合物；及選自於四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素及該等之衍生物中之化合物之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽(以下也稱為酚酞系有機鹽)。前述酚酞系有機鹽，會和從酸產生劑產生之磺酸、磺醯亞胺或磺甲基化物，尤其是含有經氟化之烷基之磺酸、雙磺醯亞胺或參磺甲基化物起離子交換而形成鹽，例如：前述有機鹼與具有經氟化之烷基之磺酸、雙磺醯亞胺或參磺甲基化物形成鹽，並放出四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素。前述有機鹼之酸捕集能力與抑制酸擴散之效果高。前述酚酞系有機鹽，無感光性，也不會因光而分解，即使於曝光部分亦有充分的捕捉酸的能力。所以，能夠抑制酸從曝光部向未曝光部擴散。

【0019】

本發明之光阻材料中，除了前述酚酞系有機鹽以外，也可另外添加其他胺化合物、銨鹽、銻鹽或銲鹽作為淬滅劑。此時作為淬滅劑添加之銨鹽、銻鹽或銲鹽，宜為羧酸、磺酸、磺醯胺及糖精之銻鹽或銲鹽。此時之羧酸，即使 α 位未氟化亦無妨。

【0020】

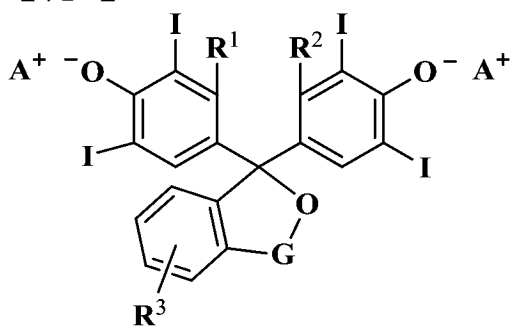
前述因酚酞系有機鹽所獲致之酸擴散抑制效果及對比度改善效果，在利用鹼顯影所為之正圖案形成、負圖案形成、在有機溶劑顯影之負圖案形成皆有效。

【0021】

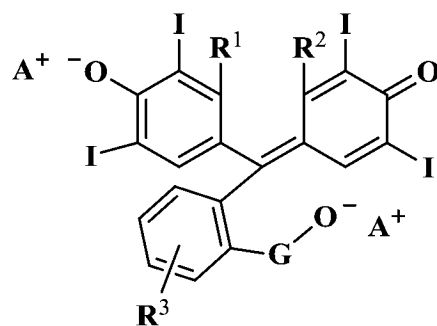
〔酚酞系有機鹽〕

本發明之光阻材料中含有的酚酞系有機鹽，係選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素及該等之衍生物中之化合物之2,5,8,9-四氫雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽，宜以下式(A)-1或(A)-2表示較佳。

【化6】



(A)-1



(A)-2

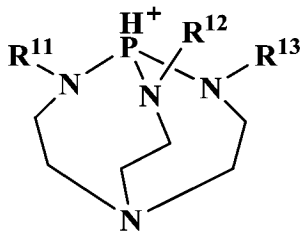
【0022】

式中， R^1 及 R^2 為氫原子，或也可 R^1 與 R^2 互相鍵結而形成醚基。 R^3 為氫原子、鹵素原子、羥基或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~4之烷氧基。 G 為羰基或磺醯基。

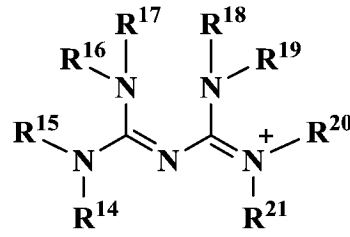
【0023】

式中， A^+ 係下式(A)-3、(A)-4或(A)-5表示之陽離子。

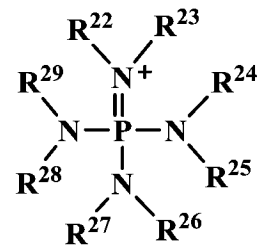
【化7】



(A)-3



(A)-4



(A)-5

【0024】

式(A)-3中， $R^{11} \sim R^{13}$ 各自獨立地為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基。

【0025】

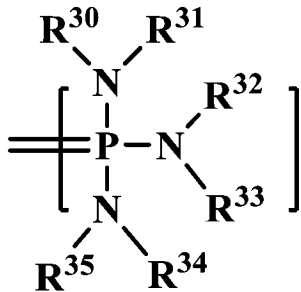
式(A)-4中， $R^{14} \sim R^{21}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，且該等中也可含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基(sulfoxide group)、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基(sulfone group)、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{19} 與 R^{20} 、或 R^{20} 與 R^{21} 互相鍵結並形成環，在該環中也可以含有醚基。

【0026】

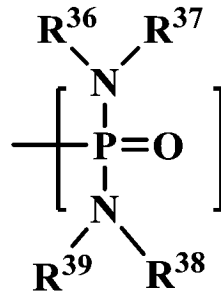
式(A)-5中， $R^{22} \sim R^{29}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，在該等中也可含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可 R^{22} 與 R^{23} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{24} 與 R^{25} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{26} 與 R^{27} 、或 R^{27} 與 R^{28} 互相

鍵結並形成環，也可 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 、或 R^{28} 與 R^{29} 合在一起而形成
下式(A)-5-1表示之基， R^{22} 為氫原子時， R^{23} 亦可為下式(A)-5-2表示之基。

【化8】



(A)-5-1



(A)-5-2

【0027】

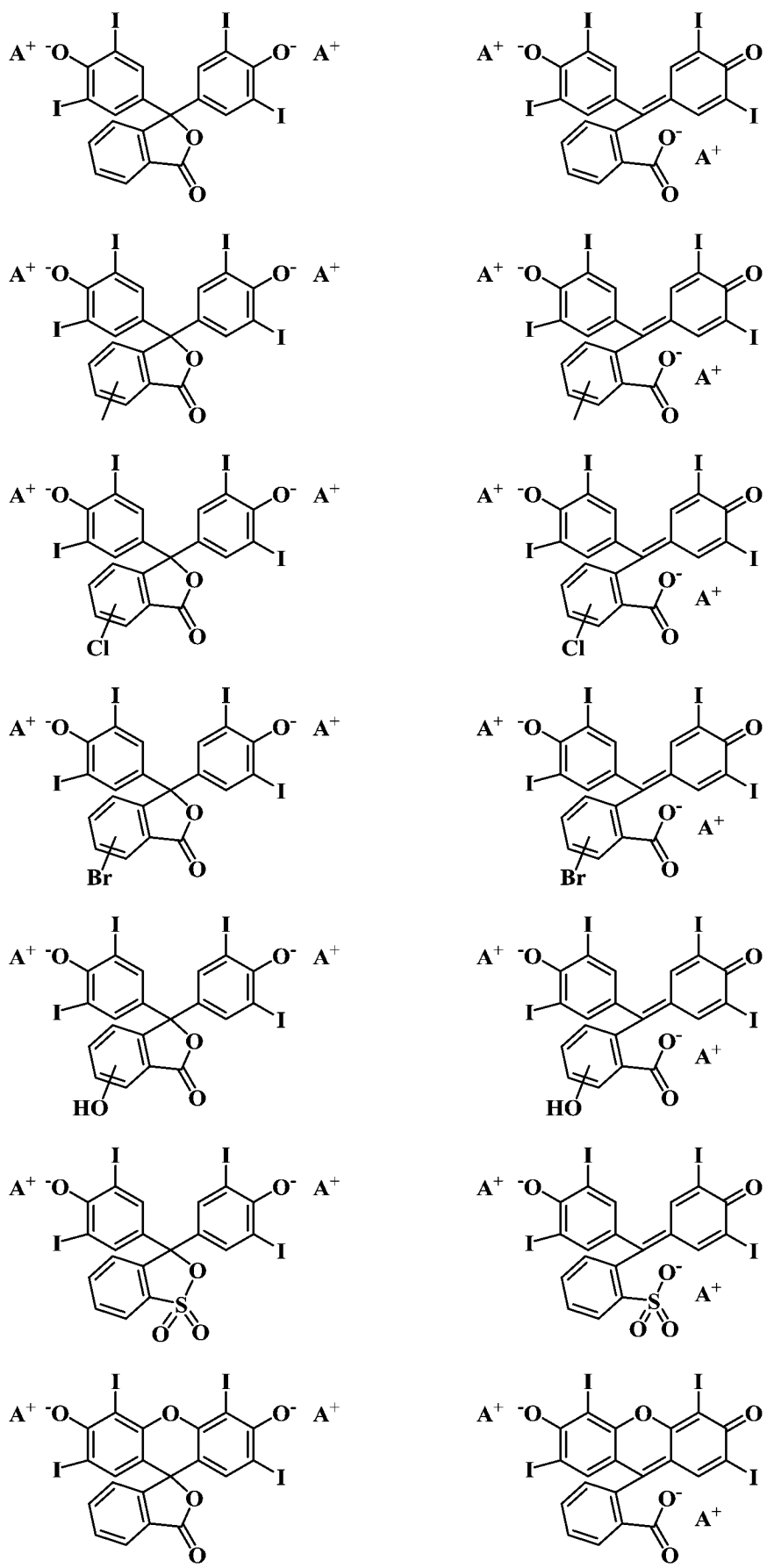
式中， $R^{30} \sim R^{39}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{34} 與 R^{35} 、 R^{36} 與 R^{37} 、或 R^{38} 與 R^{39} 互相鍵結並形成環，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{32} 與 R^{33} 、或 R^{34} 與 R^{35} 合在一起而形成式(A)-5-1表示之基。

【0028】

式(A)-1或(A)-2表示之鹽可列舉如下但不限於此等。又，下式中， A^+ 同前述。

【0029】

【化9】

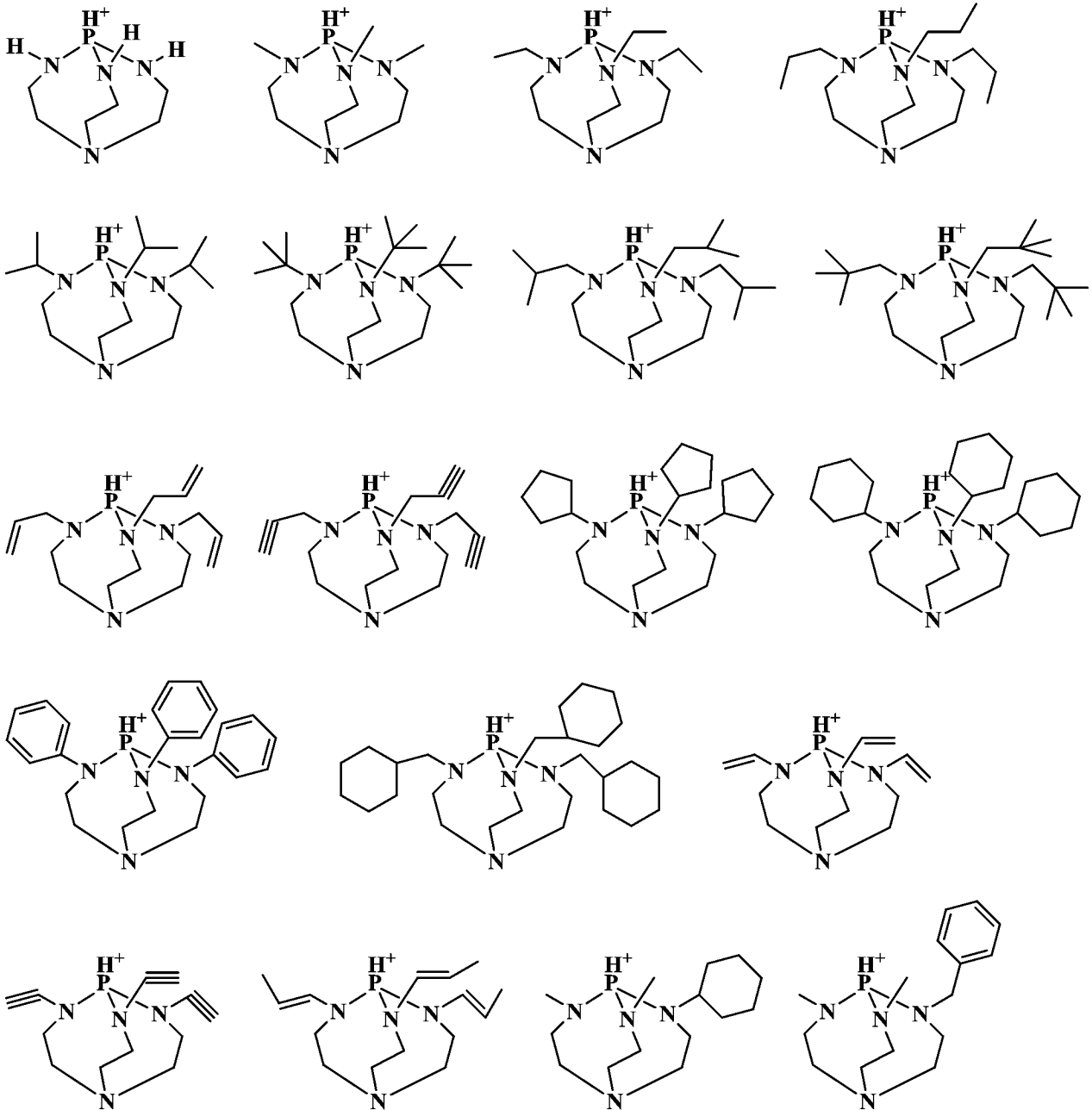


【0030】

式(A)-3表示之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷陽離子可列舉如下但不限於此等。

【0031】

【化10】

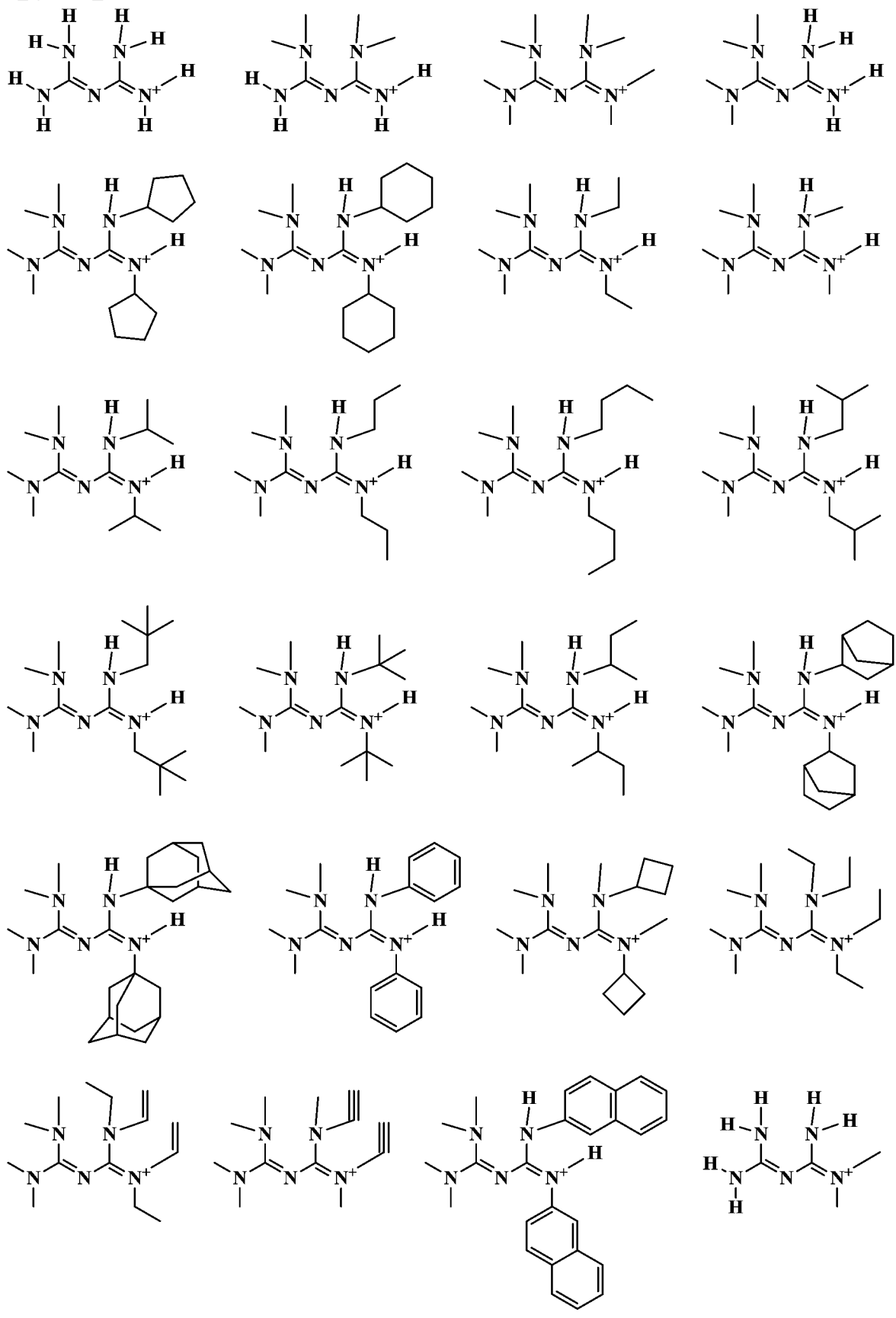


【0032】

式(A)-4表示之雙胍陽離子可列舉如下但不限於此等。

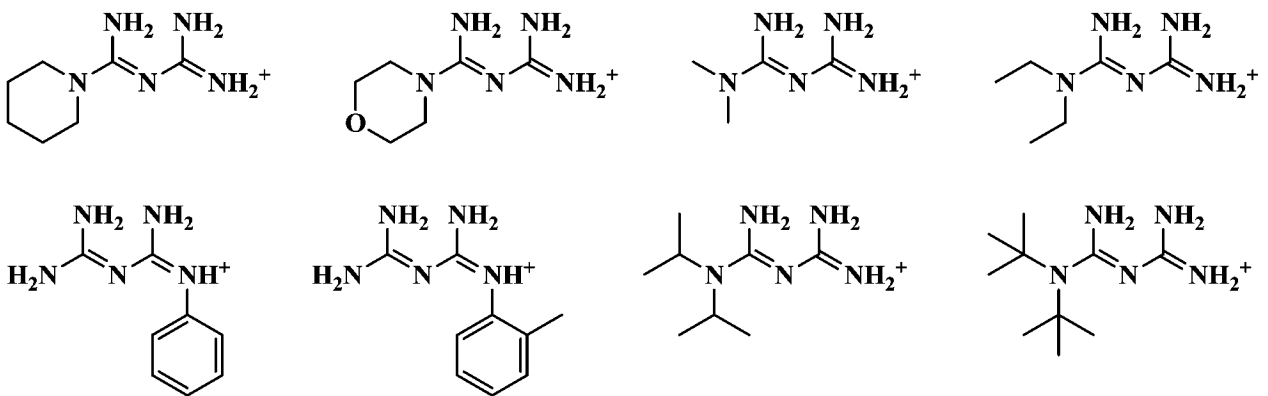
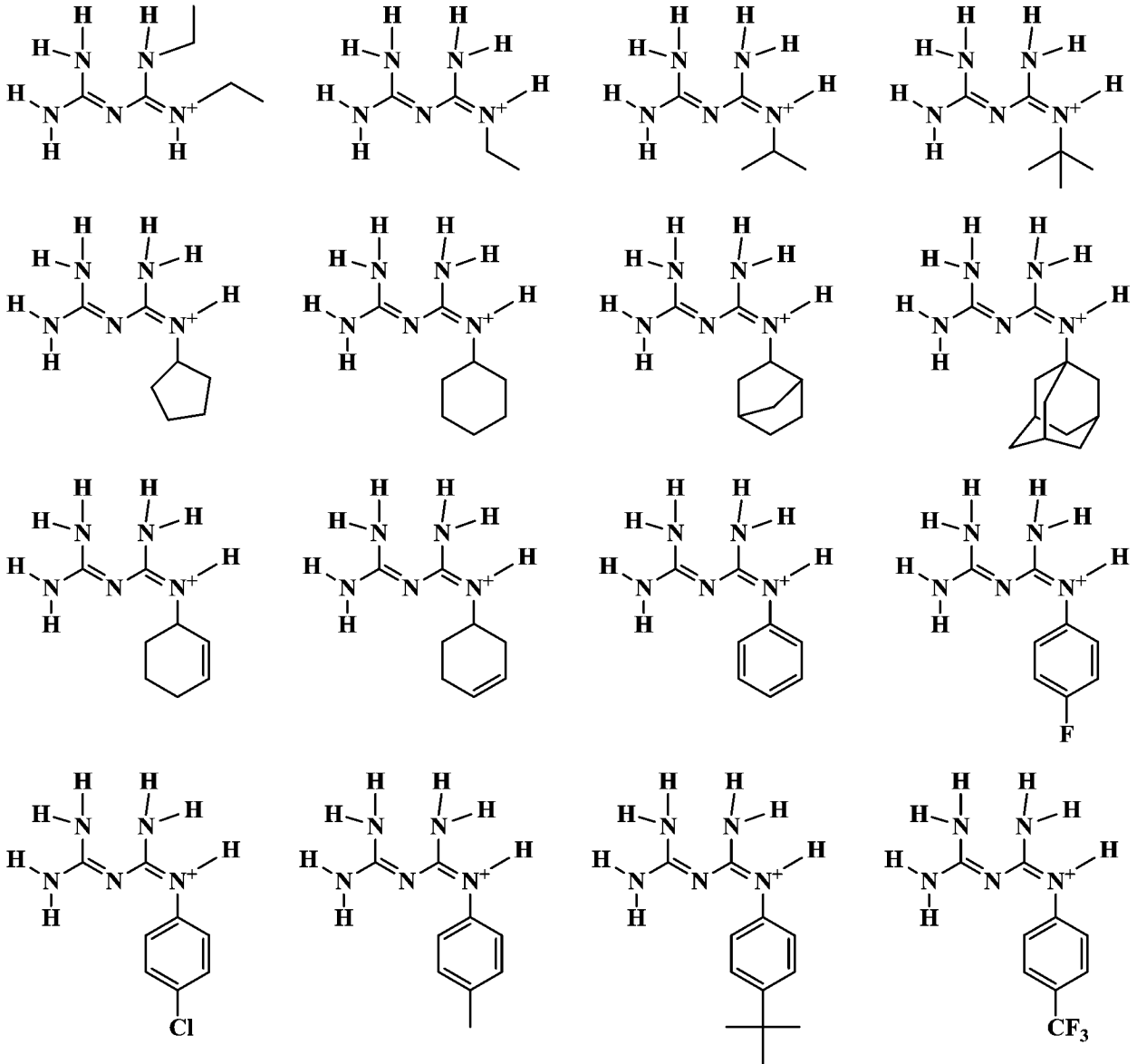
【0033】

【化11】



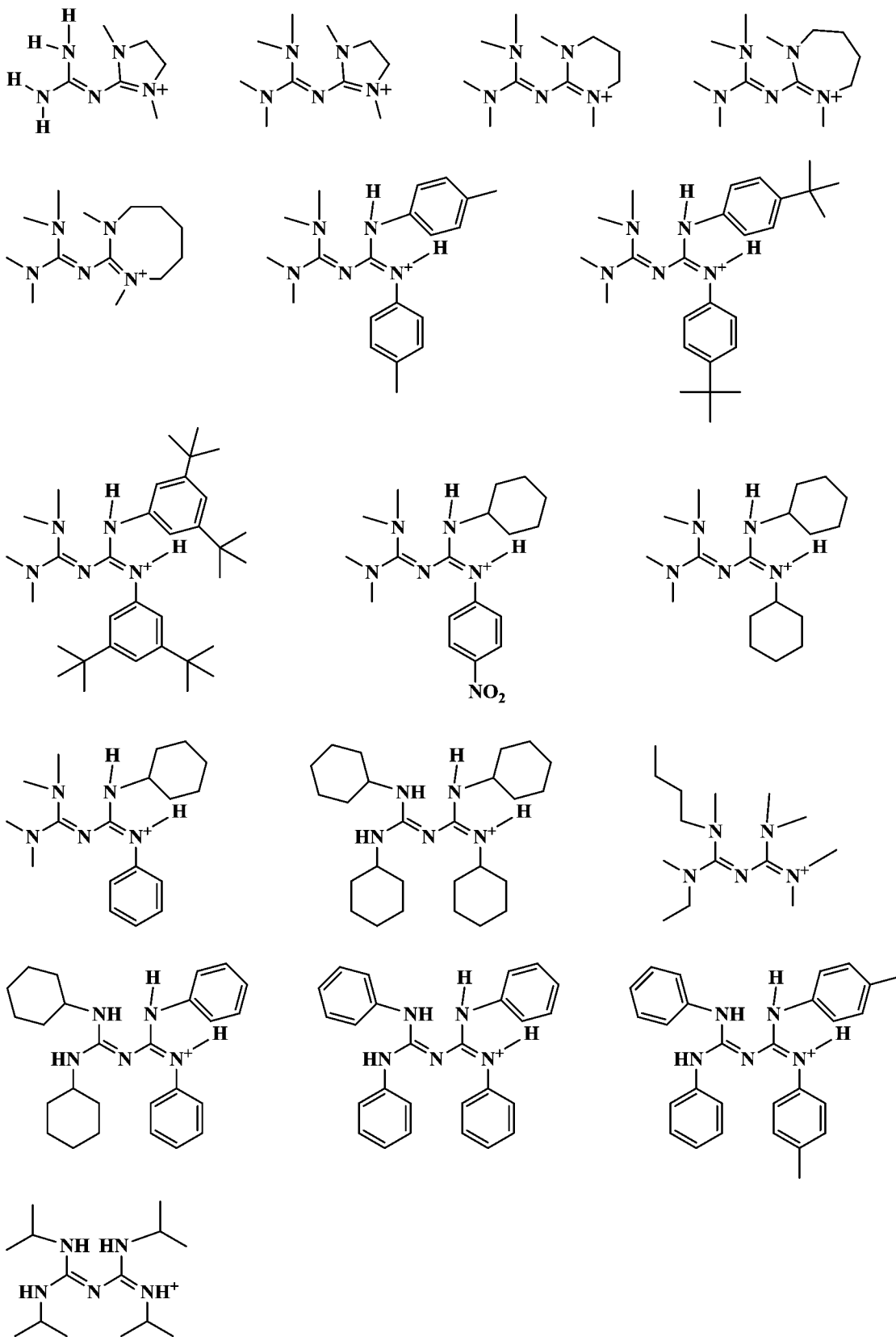
【0034】

【化12】



【0035】

【化13】

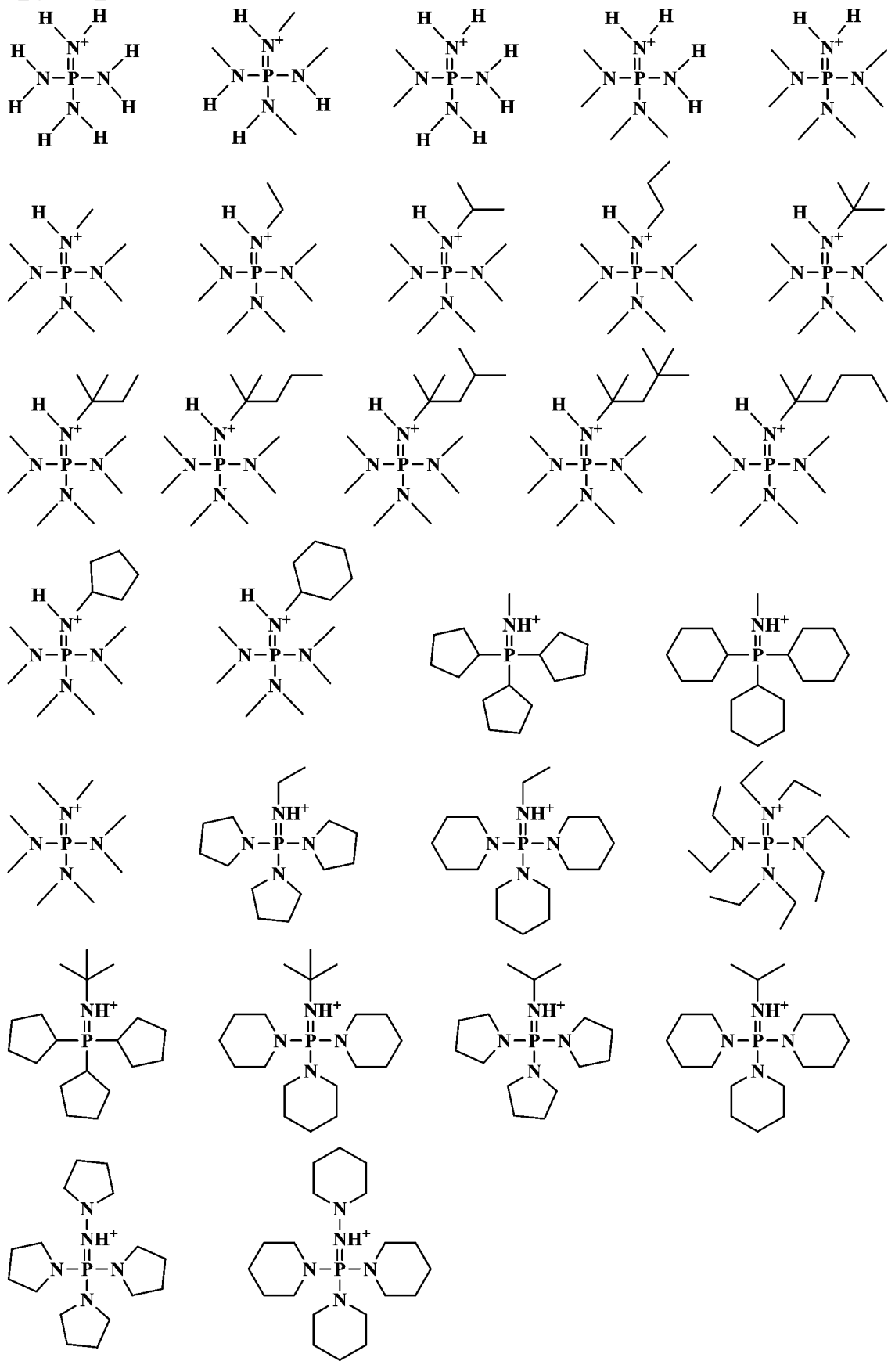


【0036】

式(A)-5表示之磷氮烯陽離子可列舉如下但不限於此等。

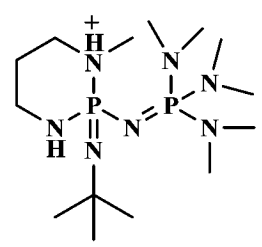
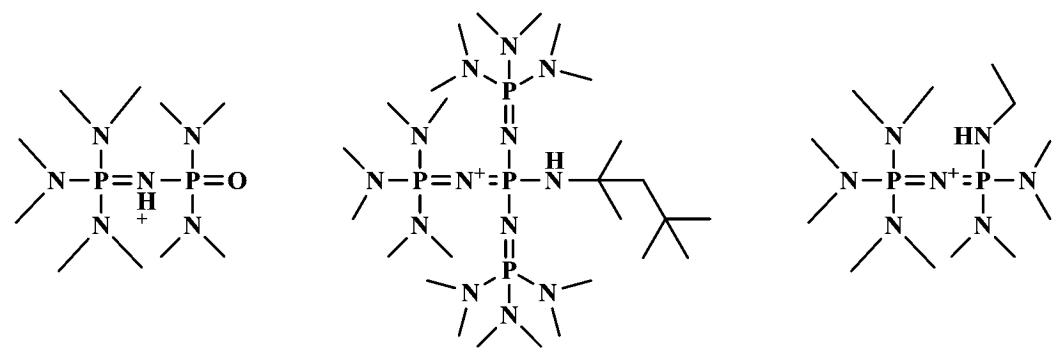
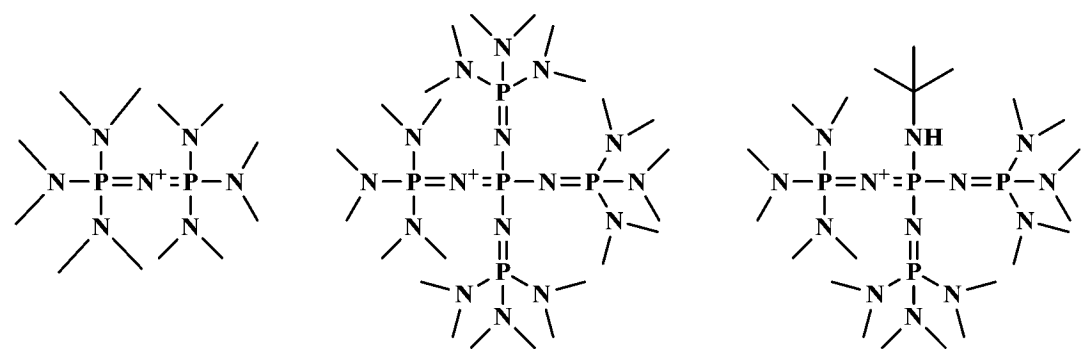
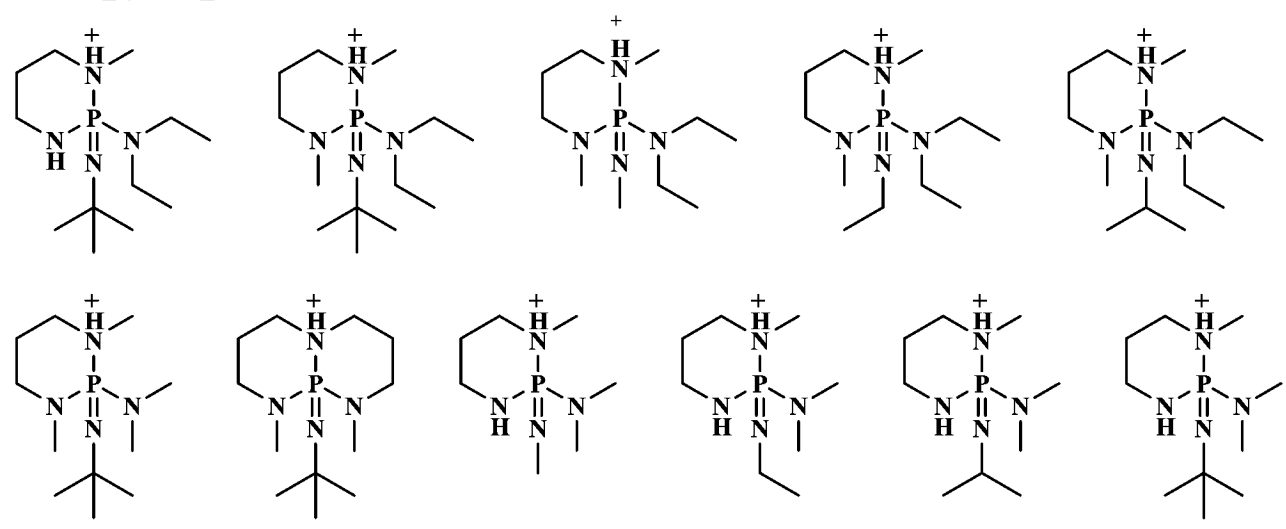
【0037】

【化14】



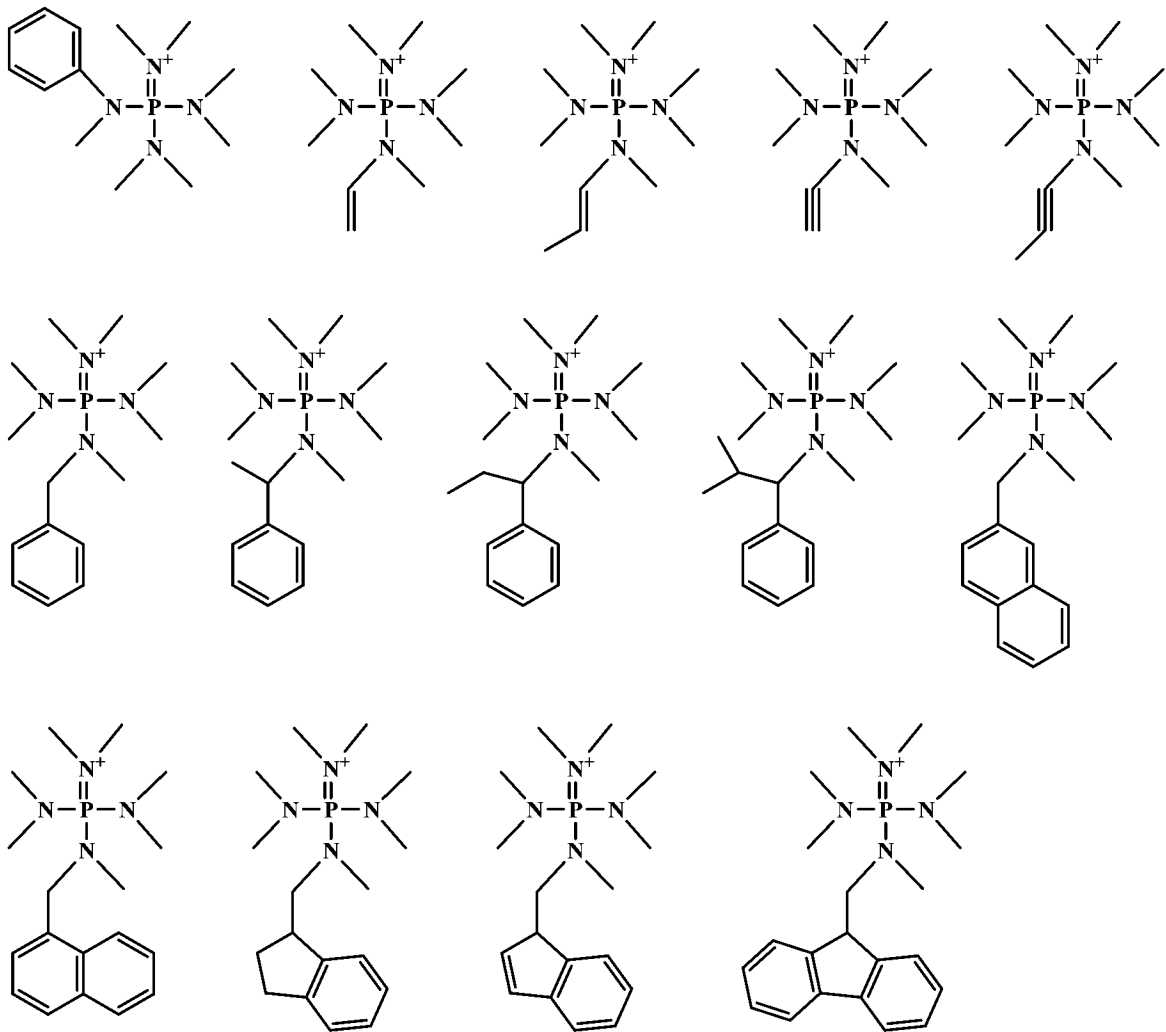
【0038】

【化15】



【0039】

【化16】



【0040】

已陽離子化之前述有機鹼之正電荷，非集中在多數氮原子。所以，到處存在捕捉磺酸、磺醯亞胺、磺甲基化物之陰離子並中和之點，藉此，可以快速地捕捉陰離子。前述有機鹼係有高鹼性度及高捕捉能力之優良的淬滅劑。

【0041】

作為前述酚酞系有機鹽係具式(A)-3表示之陽離子時之合成方法，可列舉將2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷類與四碘酚酞、四碘磺酚酞或四碘螢光素予以混合之方法。

【0042】

前述酚酞系有機鹽為具式(A)-4表示之陽離子時之合成方法，可列舉將使胍類與碳二亞胺類反應獲得之雙胍類和四碘酚酞、四碘磺酚酞或四碘螢光素予以混合之方法。

【0043】

前述酚酞系有機鹽為具式(A)-5表示之陽離子時之合成方法可列舉將膦氮烯類與四碘酚酞、四碘磺酚酞或四碘螢光素予以混合之方法。

【0044】

前述酚酞系有機鹽在分子內有4個碘原子，所以EUV之吸收大。藉由EUV曝光產生二次電子，其向酸產生劑進行能量移動而增感。

【0045】

四碘酚酞、四碘磺酚酞及四碘螢光素因為在苯酚性羥基的兩鄰側附有電子吸引基之碘，故酸性度高、鹼顯影速度大。因此，含有它們的光阻膜，會發生鹼顯影後之線圖案之膜損失。又，沒有抑制酸擴散的效果，所以，會因為酸擴散增大而導致解像性、LWR、CDU劣化。

【0046】

另一方面，前述酚酞系有機鹽被中和，故鹼溶解速度不是那麼地高。所以，即使含有前述酚酞系有機鹽，也不發生鹼顯影後之線圖案之膜損失。

【0047】

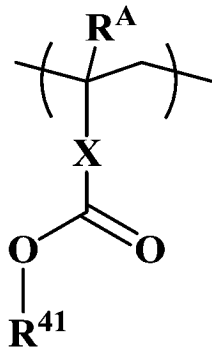
考量感度與酸擴散抑制效果之觀點，本發明之光阻材料中，前述酚酞系有機鹽之含量相對於後述基礎聚合物100質量份宜為0.001~50質量份較理想，0.01~20質量份更理想。

【0048】

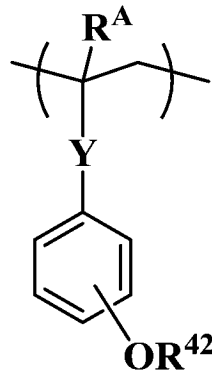
〔基礎聚合物〕

本發明之光阻材料中含有的基礎聚合物，為正型光阻材料時，包含含酸不安定基之重複單元。作為含酸不安定基之重複單元，宜為下式(a1)表示之重複單元(以下稱為重複單元a1)、或式(a2)表示之重複單元(以下稱為重複單元a2)較佳。

【化17】



(a1)



(a2)

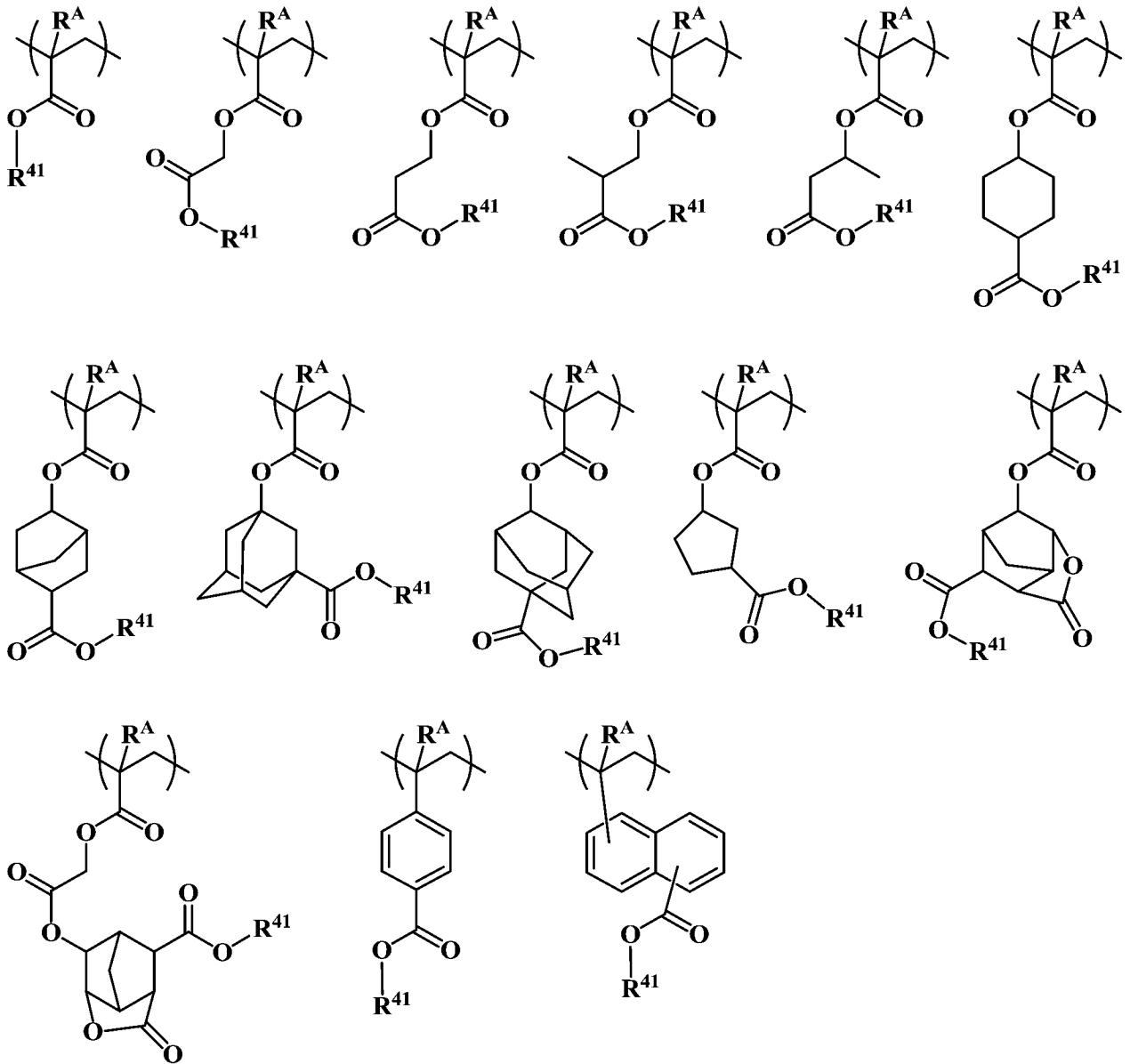
【0049】

式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。 R^{41} 及 R^{42} 各自獨立地為酸不安定基。 X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基。 Y 為單鍵或酯基。

【0050】

重複單元a1可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 及 R^{41} 同前述。

【化18】



【0051】

重複單元a1及a2中之 R^{41} 及 R^{42} 表示之酸不安定基有各種可以選擇，例如可使用日本特開2013-80033號公報、日本特開2013-83821號公報記載之酸不安定基。

【0052】

典型而言，前述酸不安定基可列舉以下式(AL-1)~(AL-3)表示者。

【化19】



【0053】

式(AL-1)及(AL-2)中， R^{43} 及 R^{46} 係直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~40，尤其1~20之烷基等1價烴基，也可以含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。 R^{44} 及 R^{45} 各自獨立地為氫原子、或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之烷基等1價烴基，也可以含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。A1為0~10，尤其1~5之整數。 R^{44} 與 R^{45} 、 R^{44} 與 R^{46} 、或 R^{45} 與 R^{46} 也可以互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子或碳原子及氧原子一起形成碳數3~20，較佳為4~16之環，尤其脂環。

【0054】

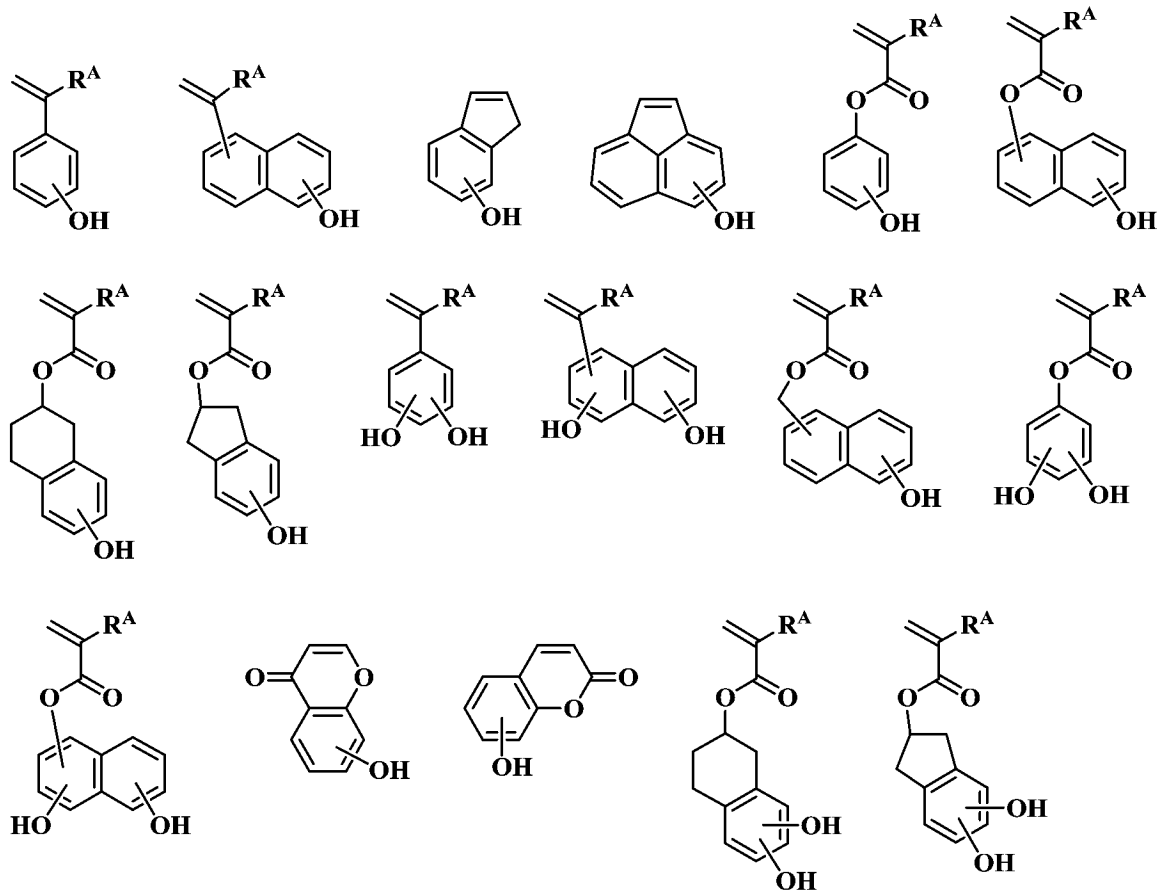
式(AL-3)中， R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 各自獨立地為直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之烷基等1價烴基，也可以含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。 R^{47} 與 R^{48} 、 R^{47} 與 R^{49} 、或 R^{48} 與 R^{49} 也可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20，較佳為4~16之環，尤其脂環。

【0055】

前述基礎聚合物也可以更含有具有苯酚性烴基作為密合性基之重複單元b。給予重複單元b之單體可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^{A} 同前述。

【0056】

【化20】

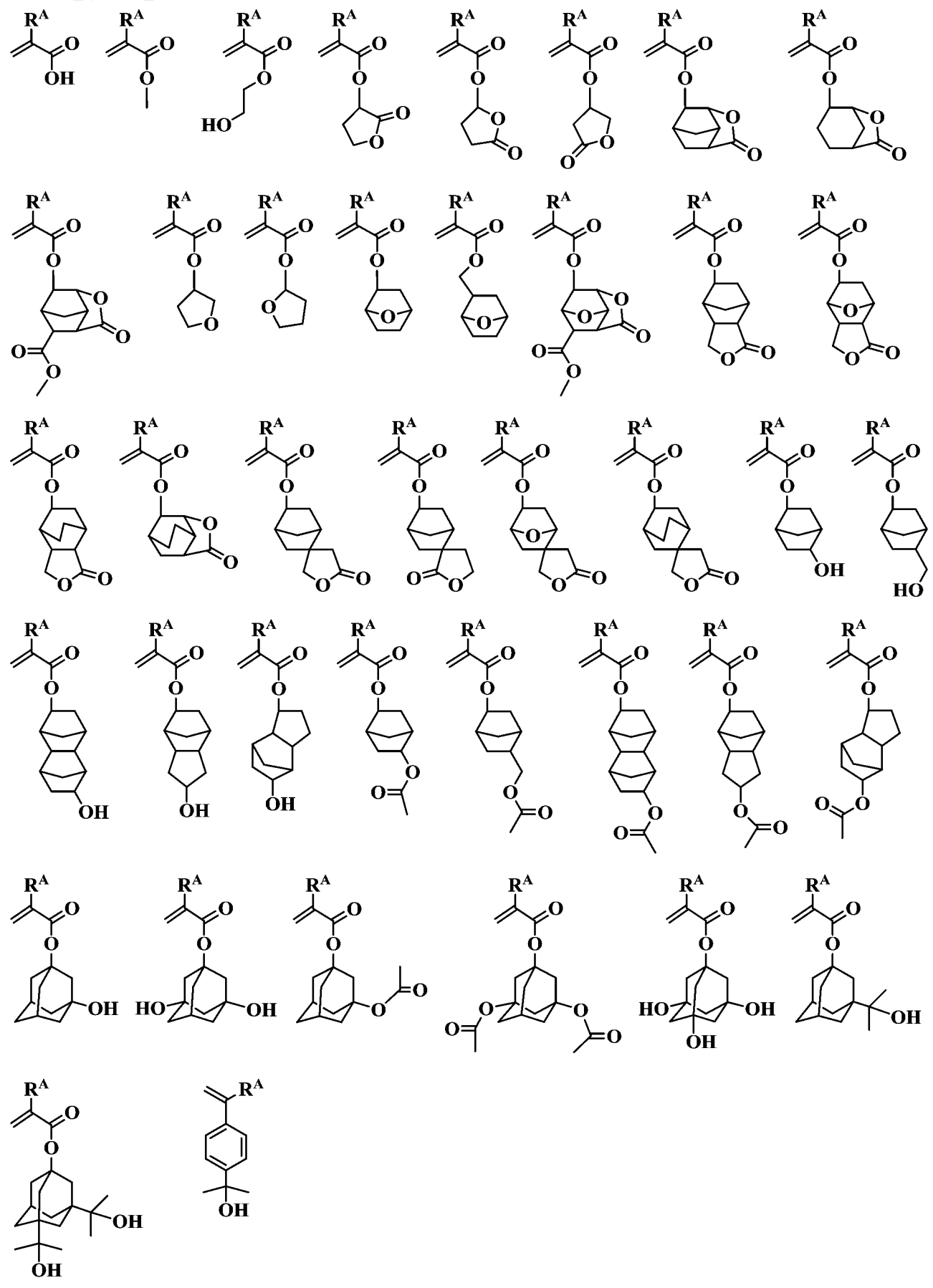


【0057】

前述基礎聚合物也可更含有具有苯酚性羥基以外之羥基、內酯環、醚基、酯基、羰基或氰基作為其他密合性基的重複單元c。給予重複單元c之單體可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 同前述。

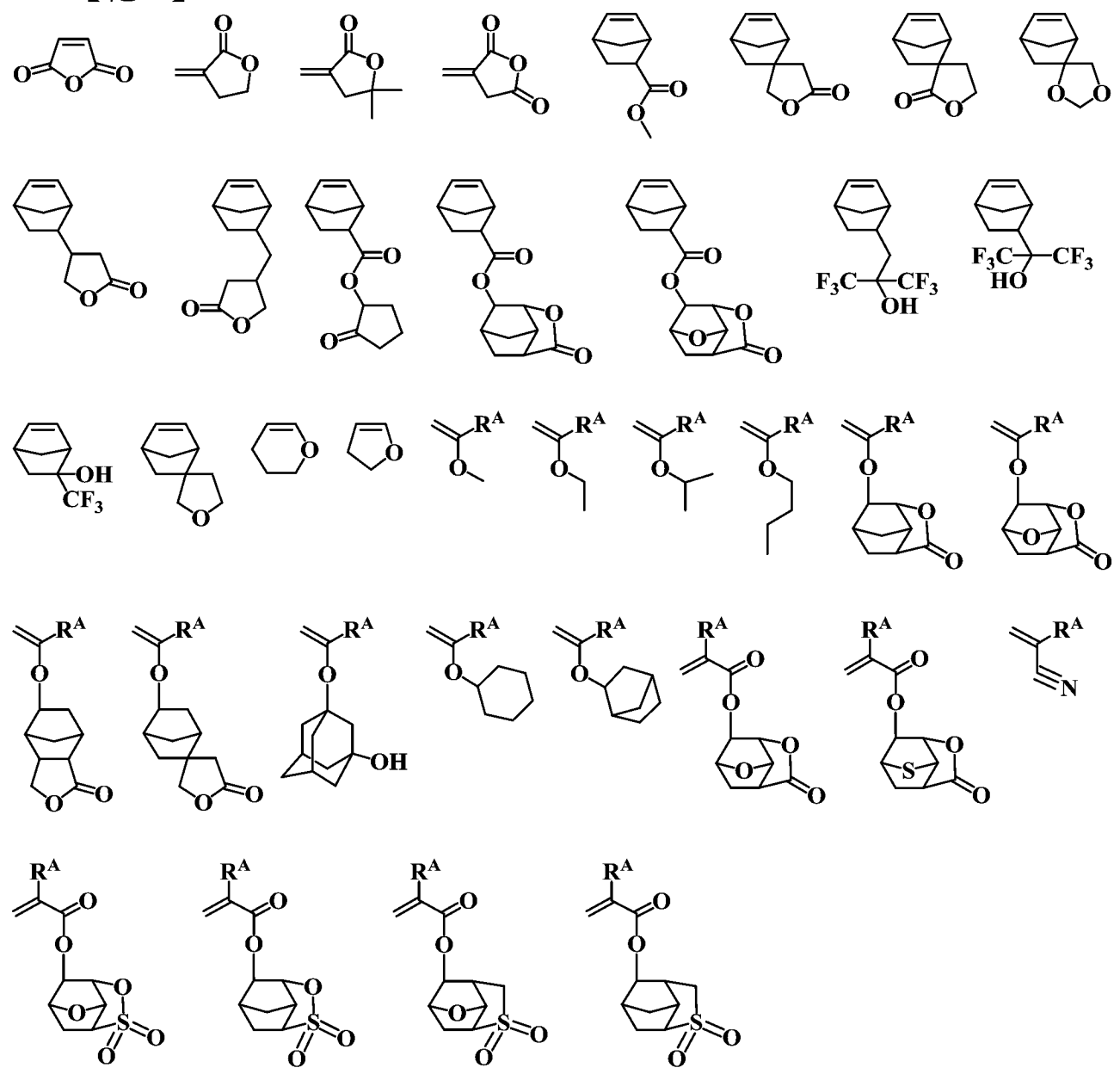
【0058】

【化21】



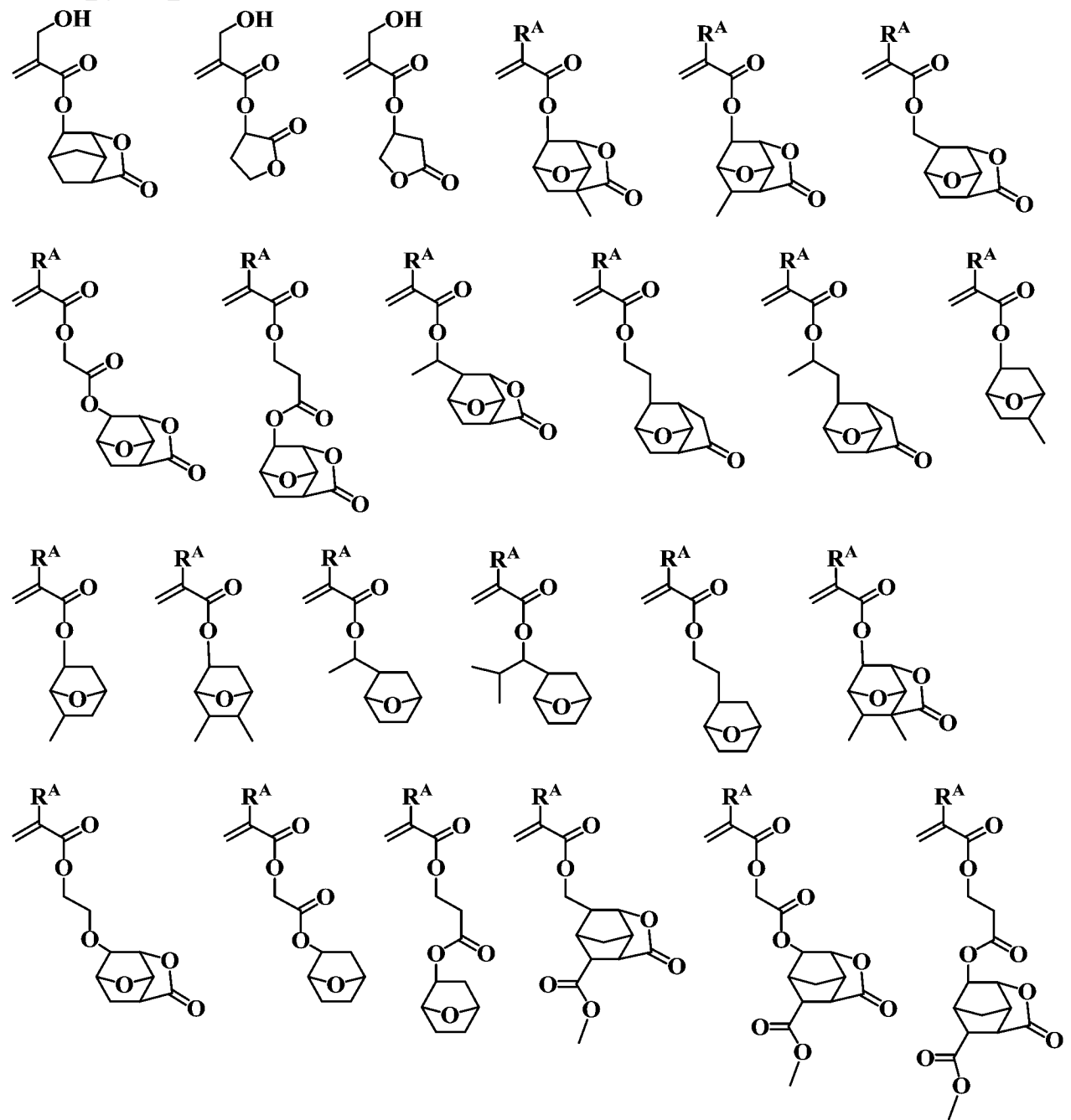
【0059】

【化22】



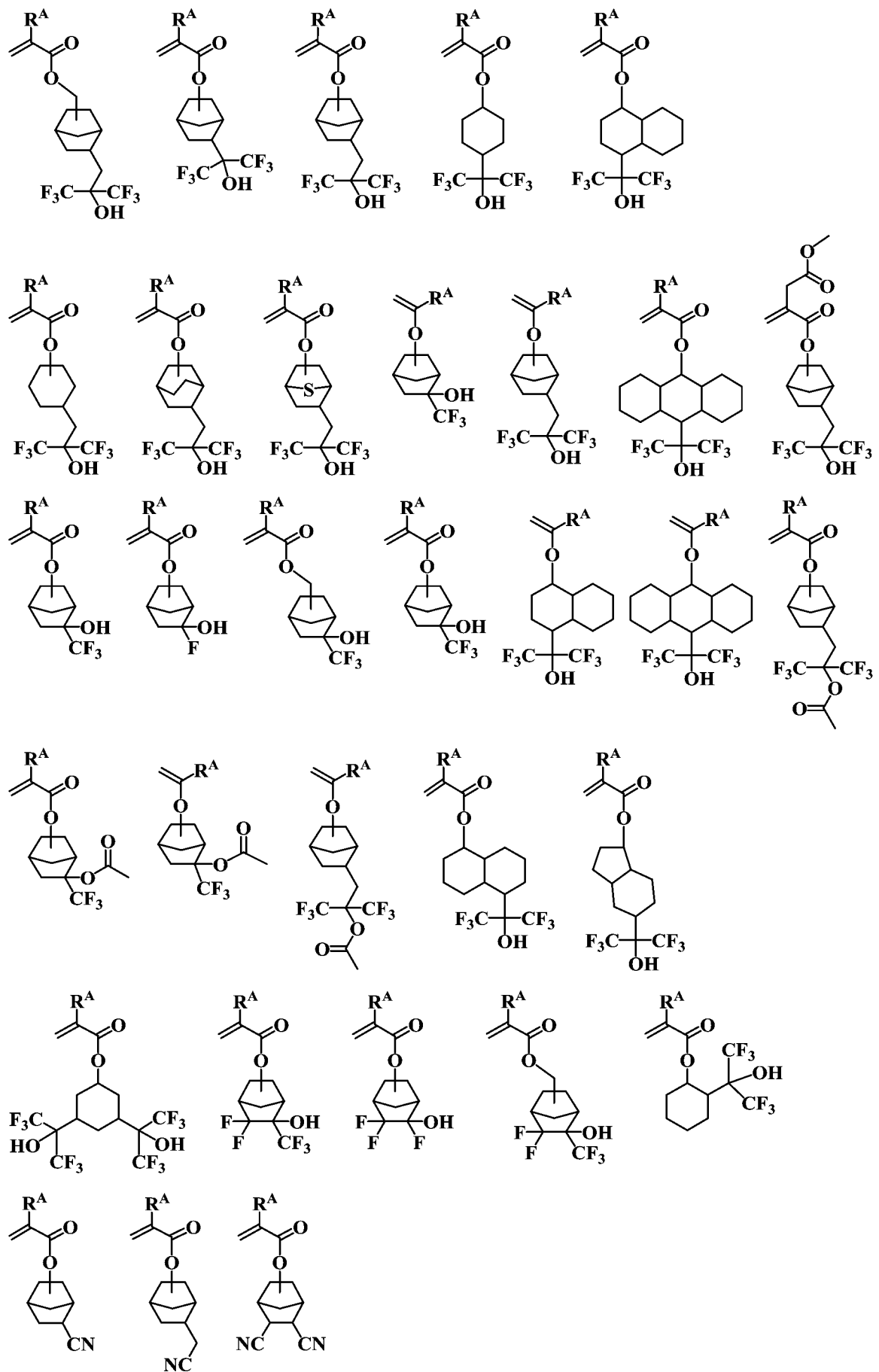
【0060】

【化23】



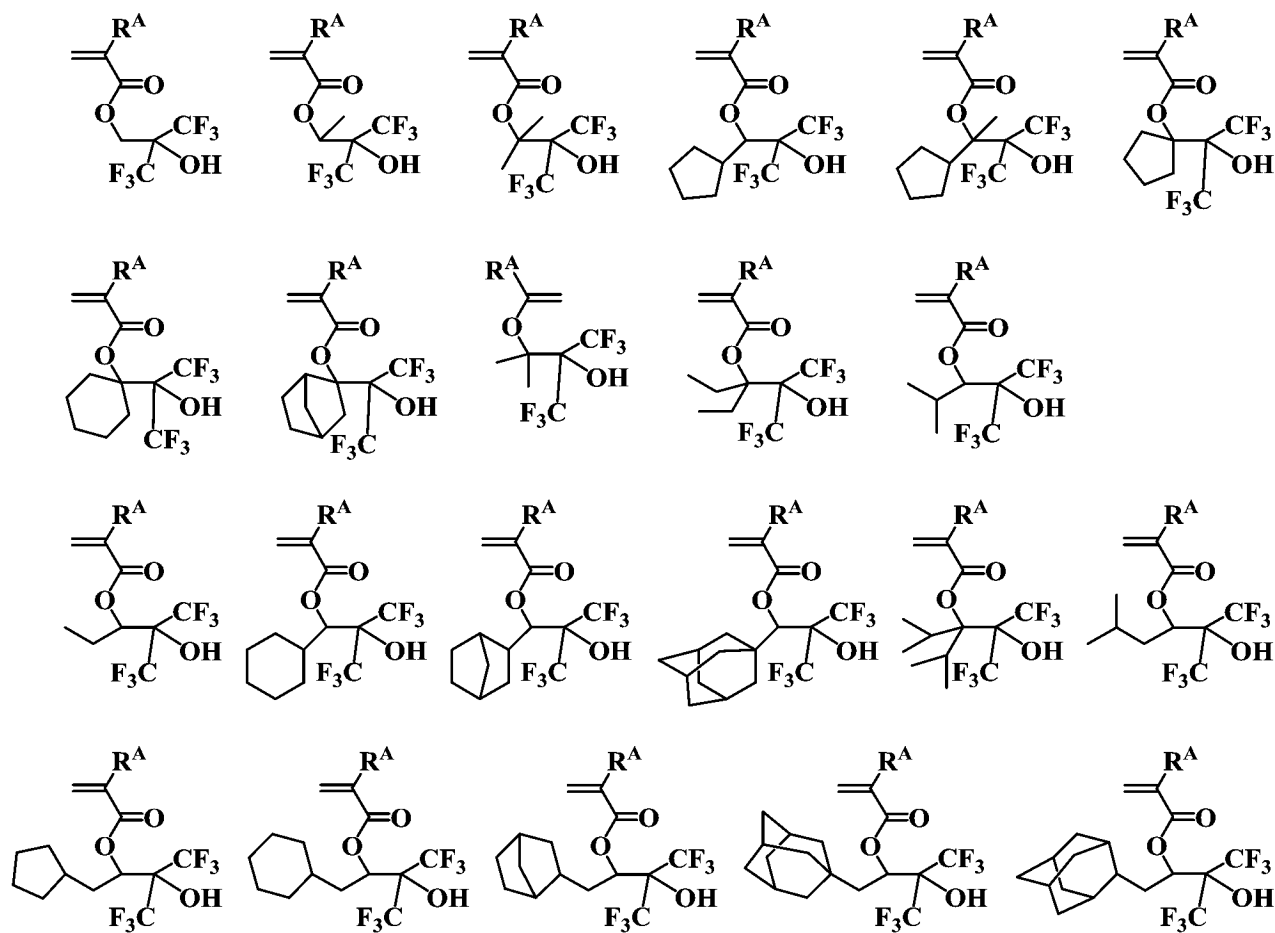
【0061】

【化24】



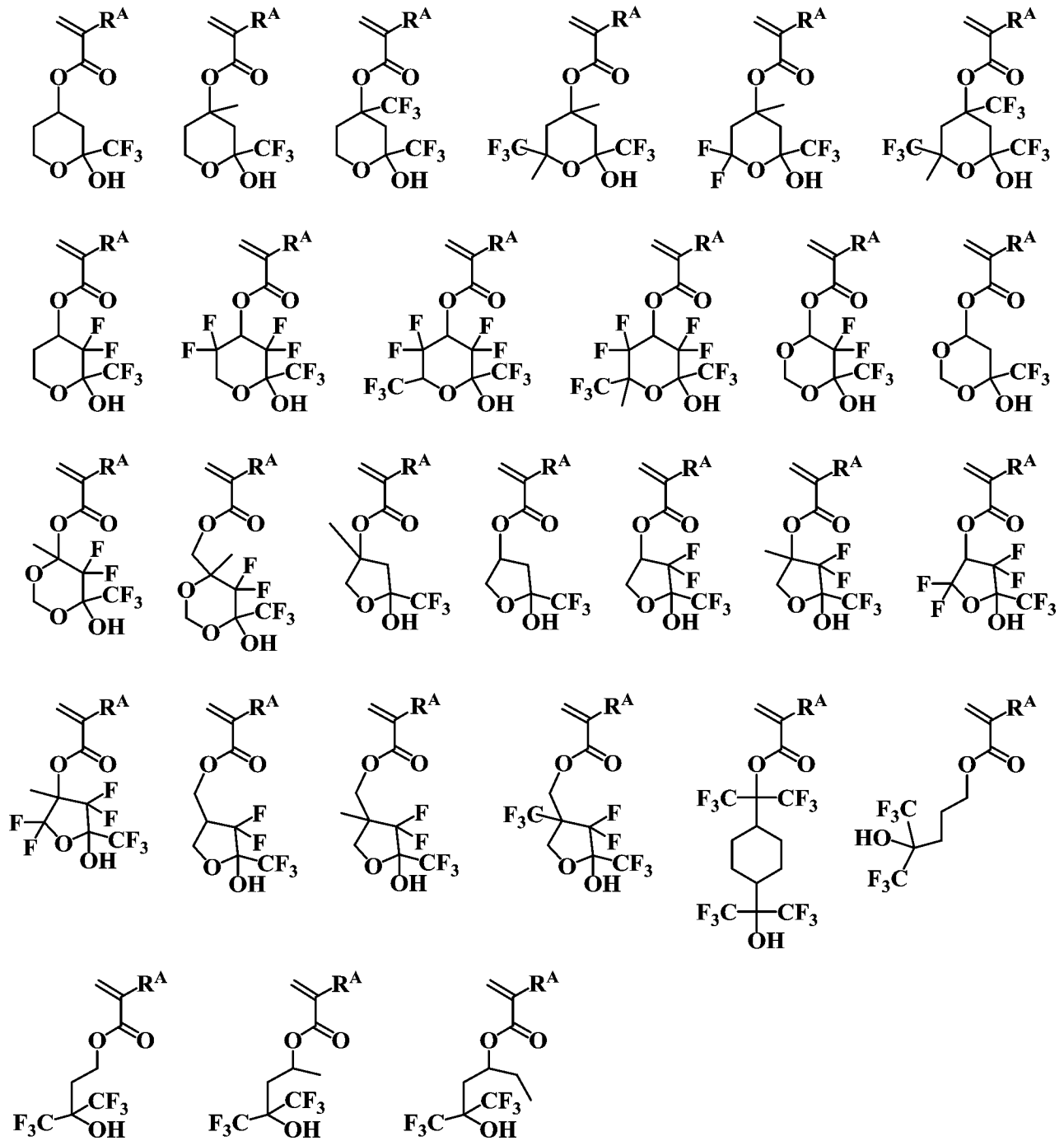
【0062】

【化25】



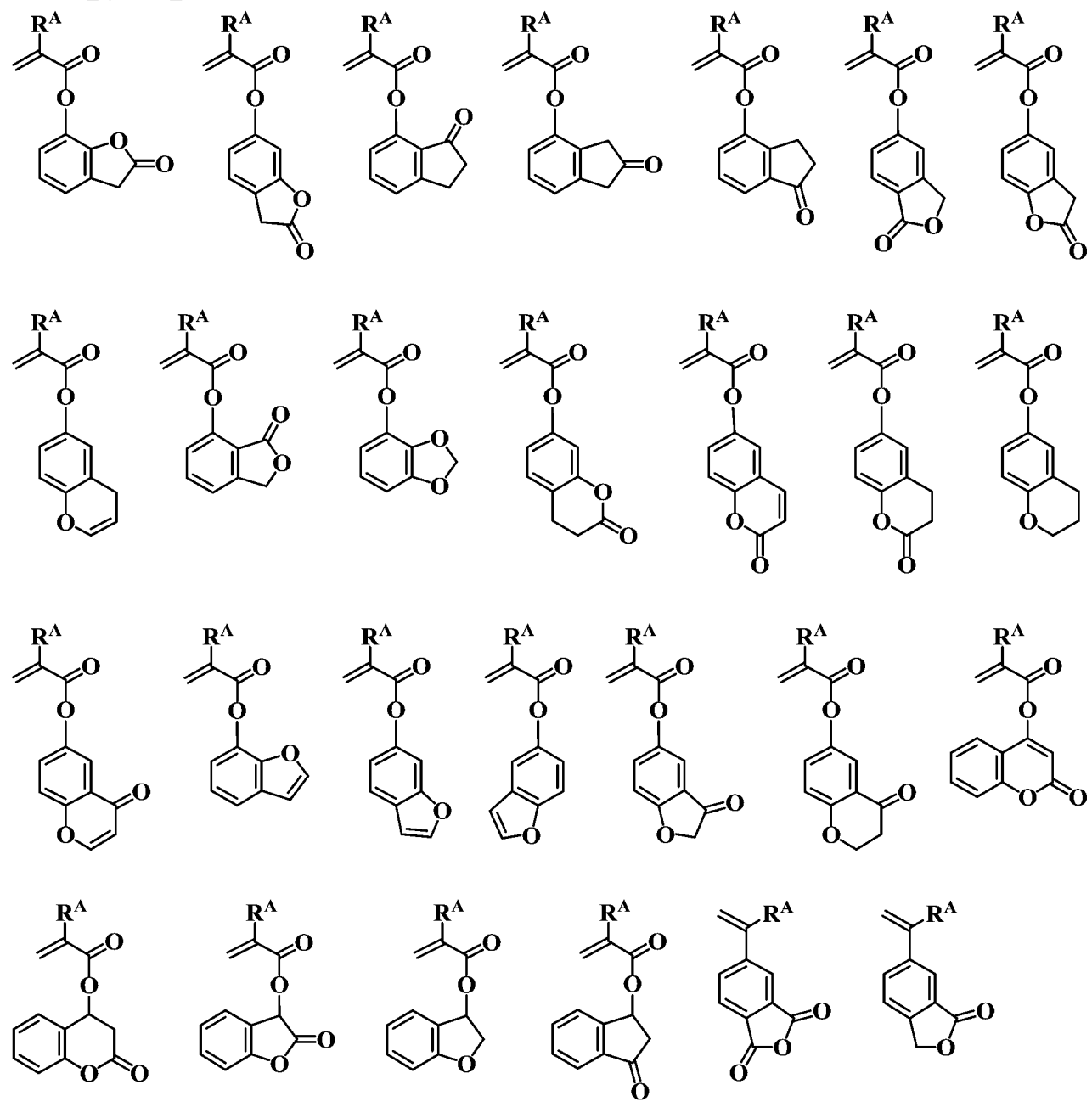
【0063】

【化26】



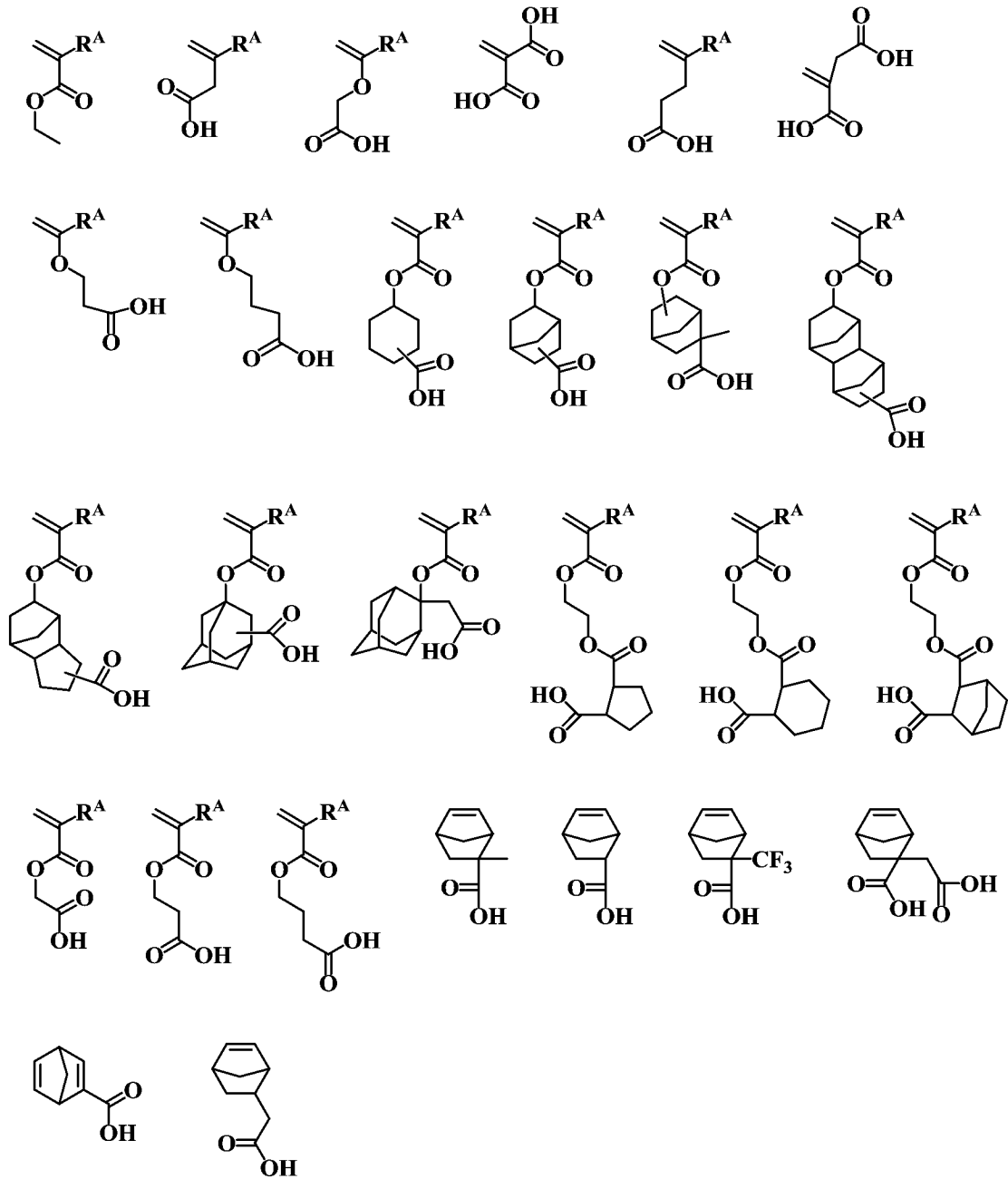
【0064】

【化27】



【0065】

【化28】



【0066】

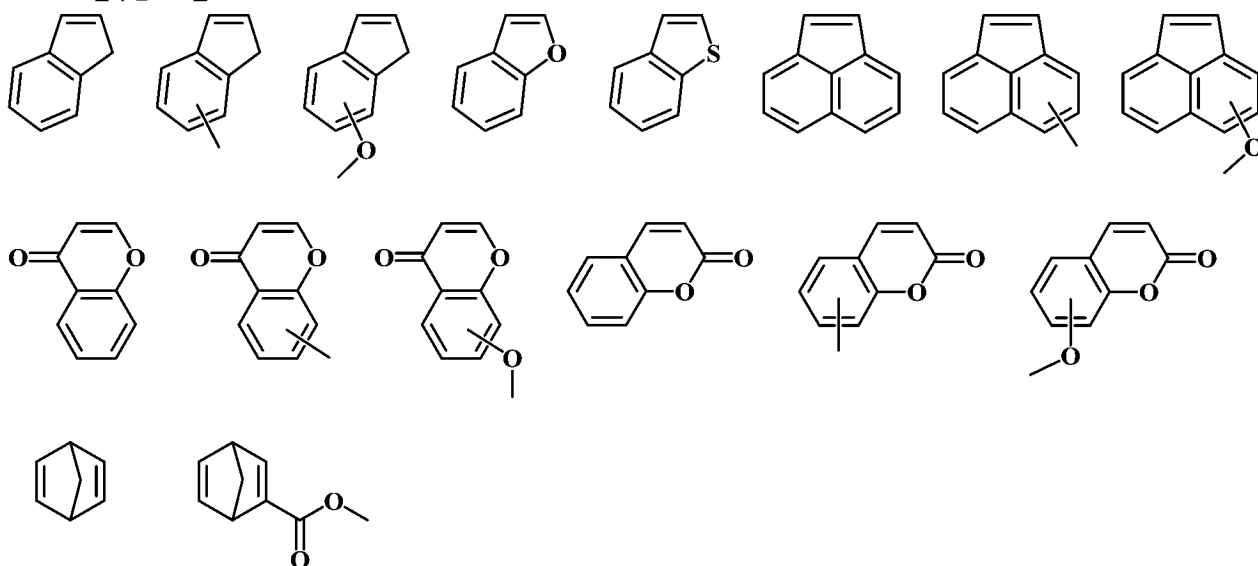
為含有羥基的單體時，聚合時可預先將羥基以乙氧基乙氧基等易因酸脫保護的縮醛基取代，於聚合後利用弱酸與水進行脫保護，也可先以乙醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等取代，於聚合後進行鹼水解。

【0067】

前述基礎聚合物也可以更含有來自茚、苯并呋喃、苯并噻吩、乙烯合萘、色酮、香豆素、降茞二烯或該等之衍生物之重複單元d。給予重複單元d之單體可列舉如下但不限於此等。

【0068】

【化29】



【0069】

前述基礎聚合物也可以更含有來自苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘、亞甲基二氫茚、乙烯基吡啶或乙烯基咪唑之重複單元e。

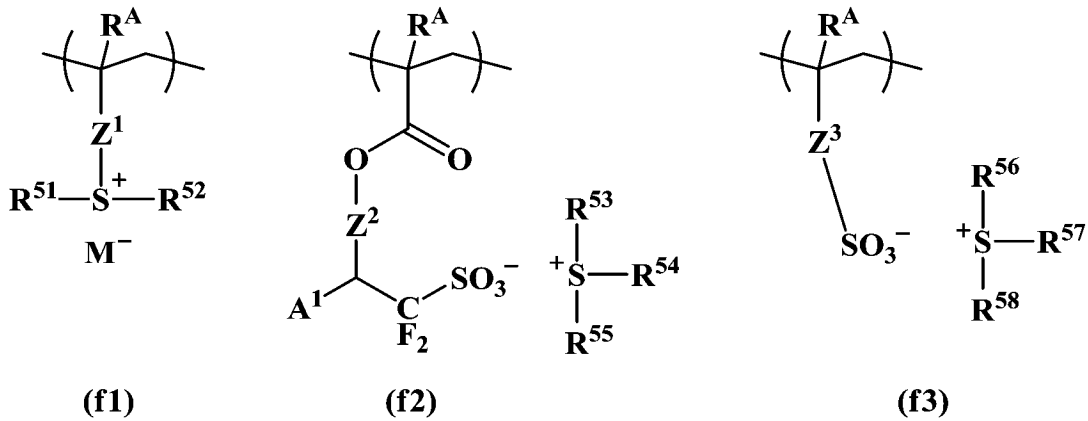
【0070】

前述基礎聚合物也可以更含有來自含有聚合性碳-碳雙鍵之鎢鹽的重複單元f。日本特開2005-84365號公報中提出含有會產生特定磺酸之含有聚合性碳-碳雙鍵之鎢鹽、鈦鹽。日本特開2006-178317號公報中提出磺酸直接鍵結在主鏈的鎢鹽。

【0071】

作為理想的重複單元f，可列舉下式(f1)表示之重複單元(以下稱為重複單元f1)、下式(f2)表示之重複單元(以下稱為重複單元f2)、及下式(f3)表示之重複單元(以下稱為重複單元f3)。又，重複單元f1~f3可單獨使用1種也可組合使用2種以上。

【化30】



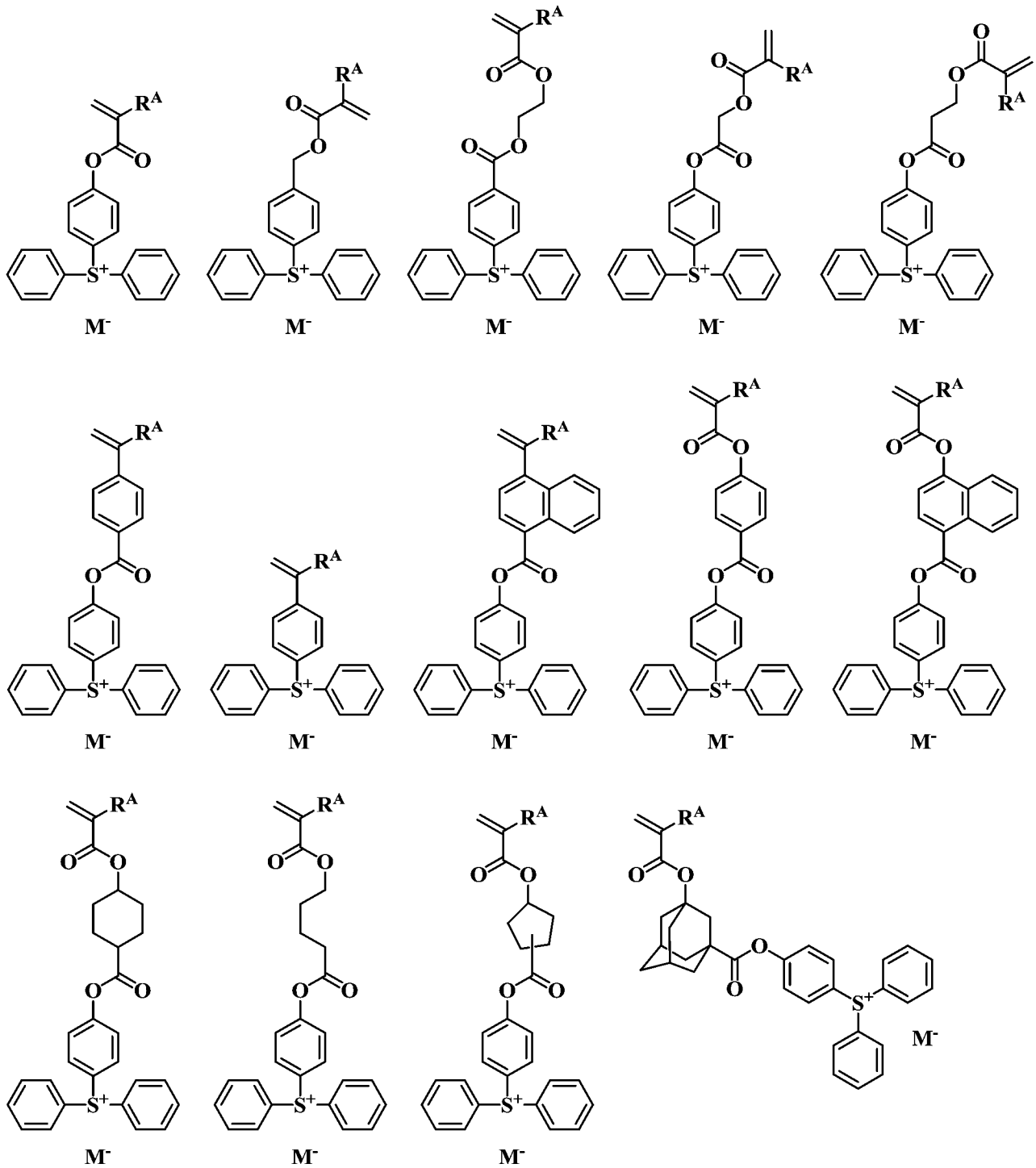
【0072】

式中， R^{A} 各自獨立地為氫原子或甲基。 Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{12}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為也可以含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基。 Z^2 為單鍵、 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ， Z^{21} 為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基。 Z^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化之伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^{32}-\text{Z}^{31}-$ ， Z^{31} 為也可以含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基、氟化之伸苯基、或經三氟甲基取代之伸苯基， Z^{32} 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 A^1 為氫原子或三氟甲基。 M^- 表示非親核性相對離子。

【0073】

給予重複單元f1之單體可列舉如下但不限於此等。又，下式中， M^- 及 R^{A} 同前述。

【化31】



【0074】

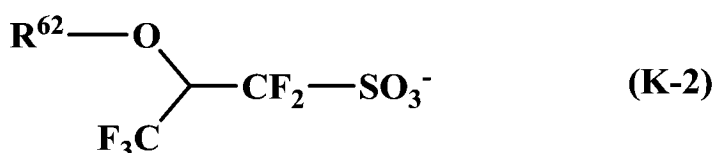
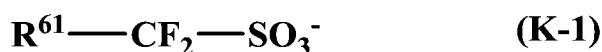
作為 M^- 表示之非親核性相對離子，可列舉氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子、三氟甲磺酸根、1,1,1-三氟乙磺酸根、九氟丁磺酸根等氟烷基磺酸根、甲苯磺酸根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根等芳基磺酸根、

甲磺酸根、丁磺酸根等烷基磺酸根、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)醯亞胺離子等磺醯亞胺離子(sulfone imide ion)、參(三氟甲基磺醯基)甲基化物離子、參(全氟乙基磺醯基)甲基化物離子等磺甲基化物離子(sulfone methide ion)。

【0075】

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

【化32】



【0076】

式(K-1)中， R^{61} 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~20之烯基、或碳數6~20之芳基，也可含有醚基、酯基、羰基、內酯環或氟原子。

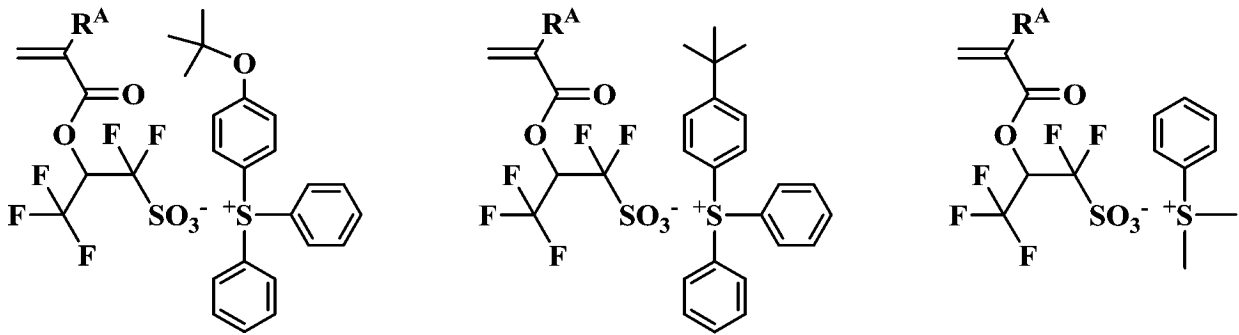
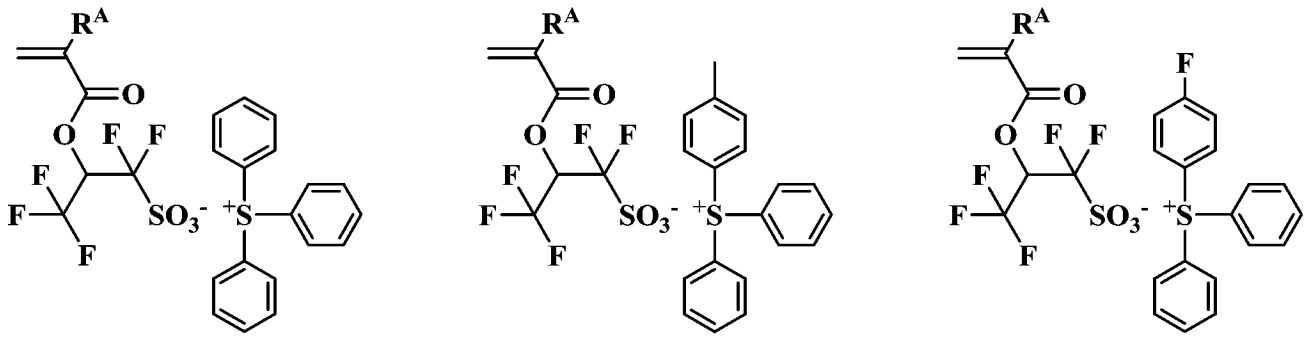
【0077】

式(K-2)中， R^{62} 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~30之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~30之醯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基、或碳數6~20之芳氧基，也可含有醚基、酯基、羰基或內酯環。

【0078】

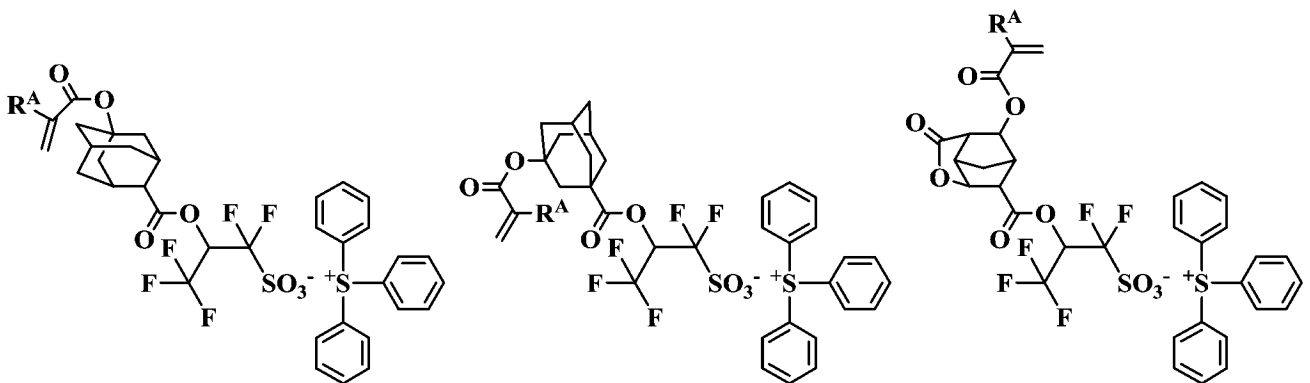
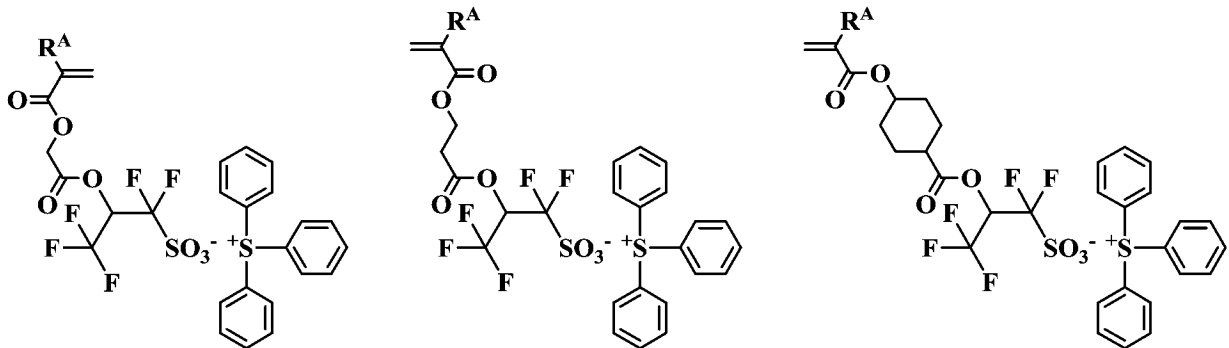
作為給予重複單元f2之單體可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 同前述。

【化33】



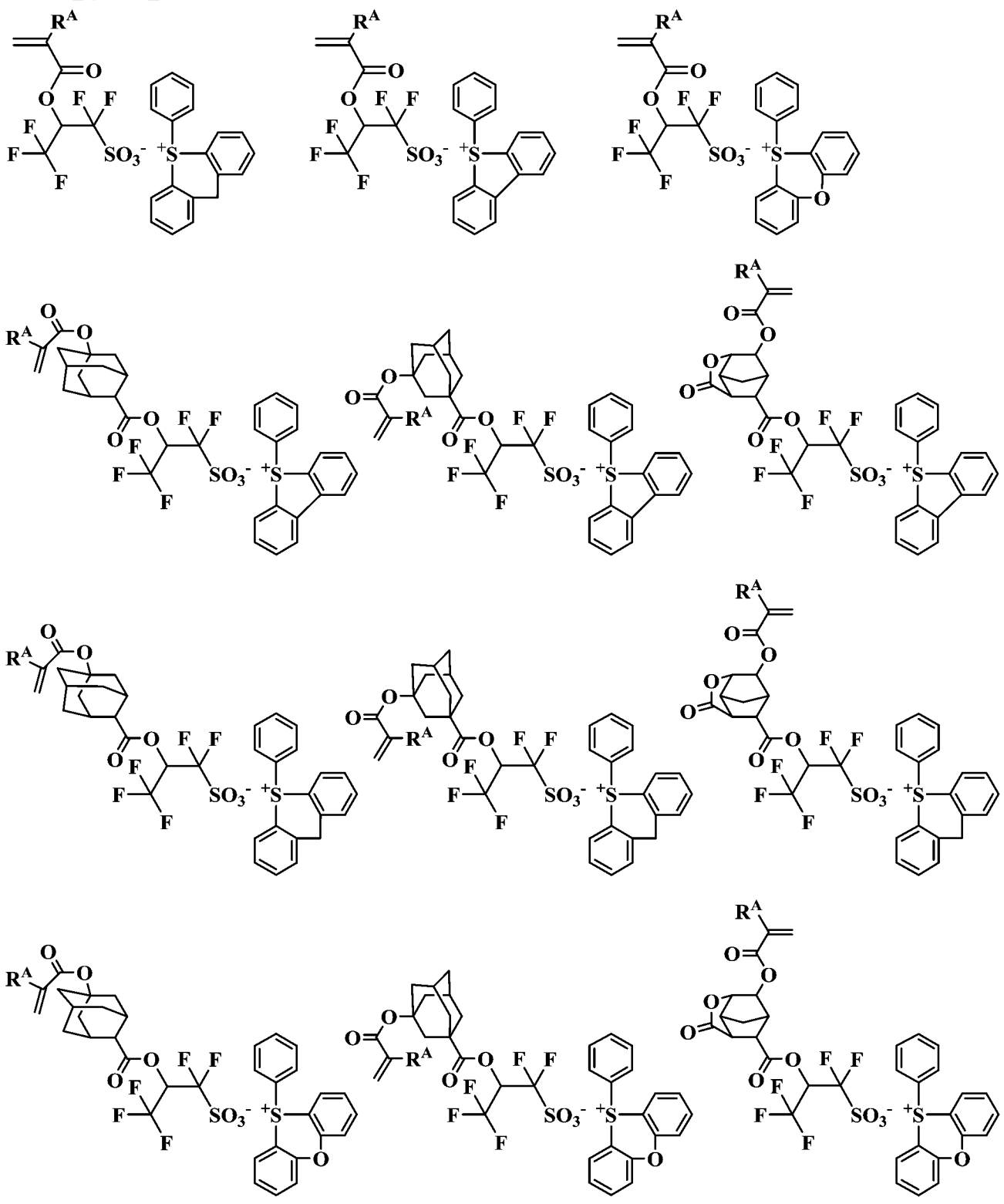
【0079】

【化34】



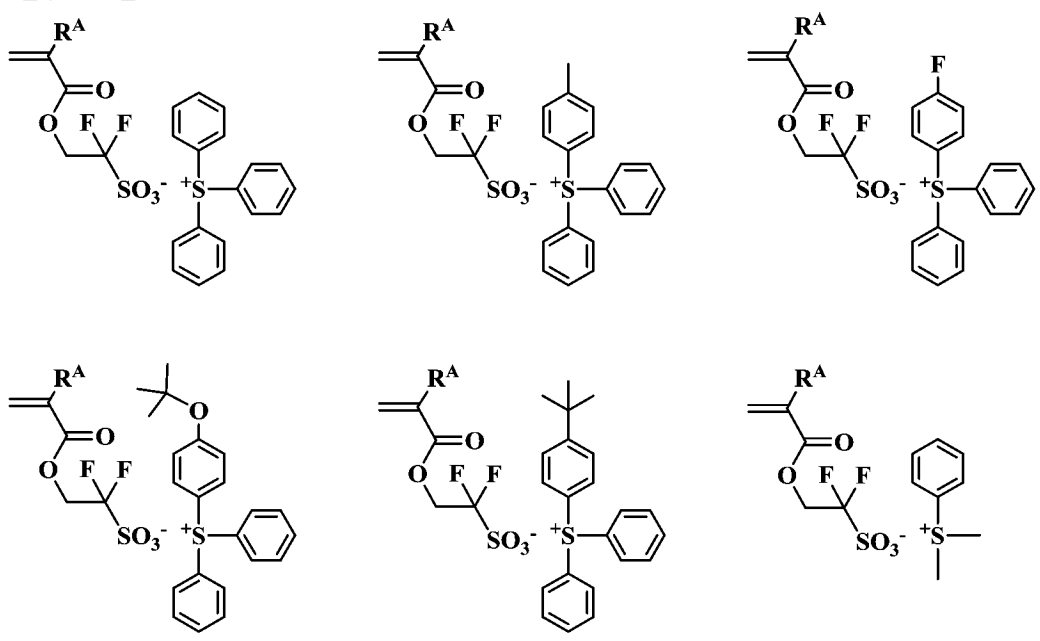
【0080】

【化35】



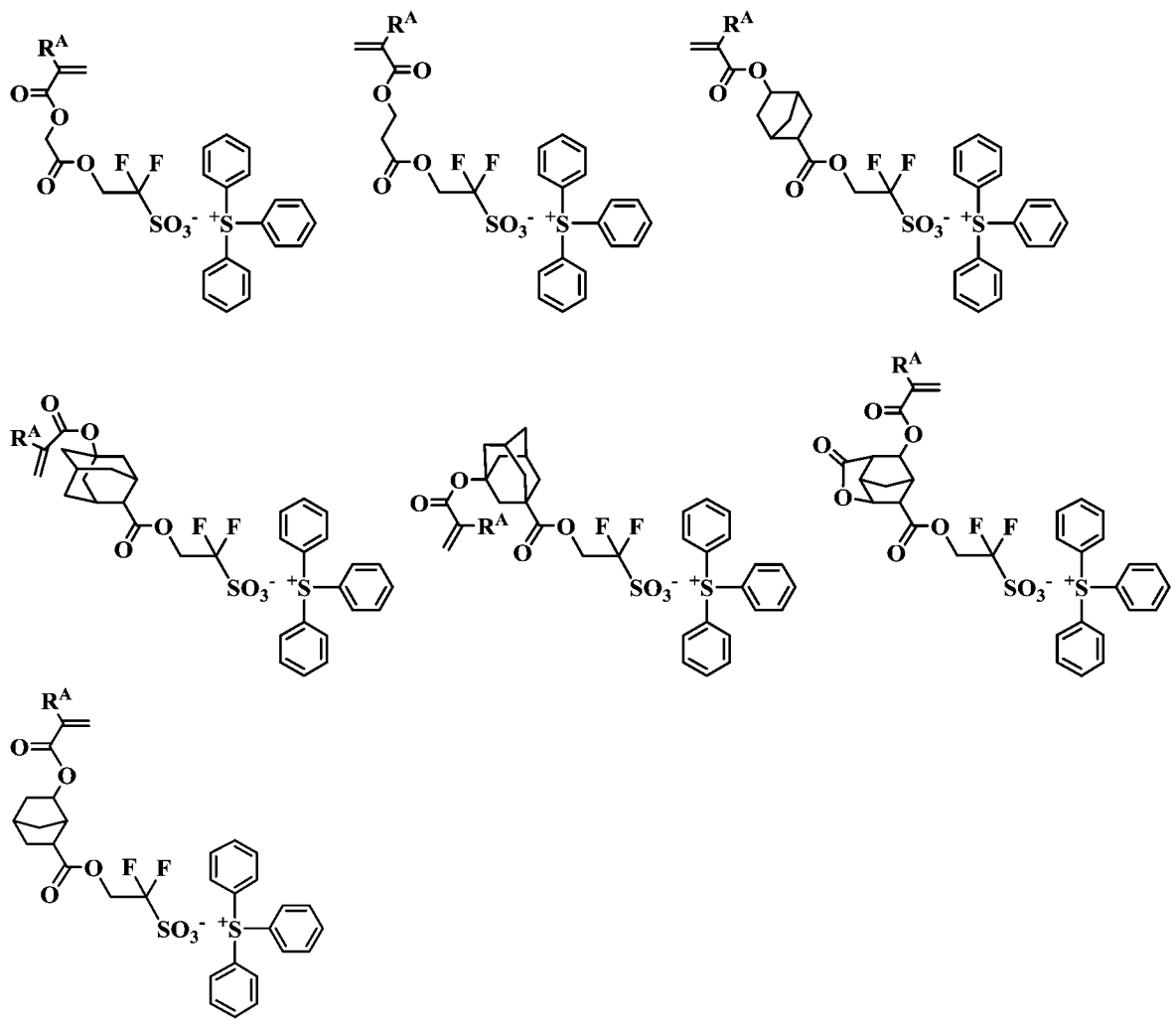
【0081】

【化36】



【0082】

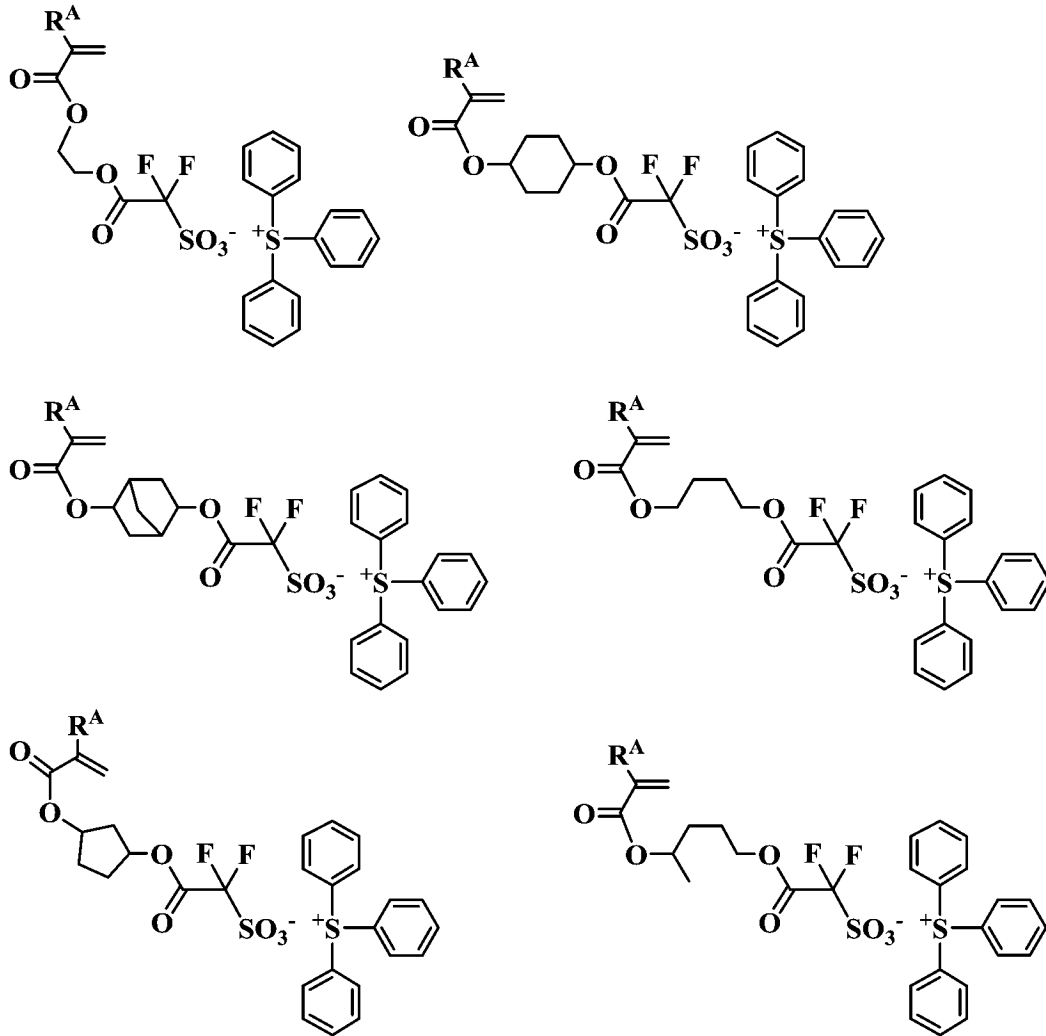
【化37】



【0083】

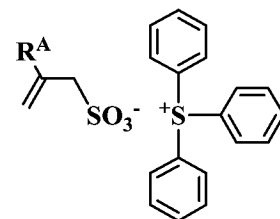
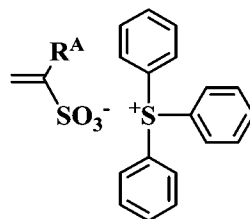
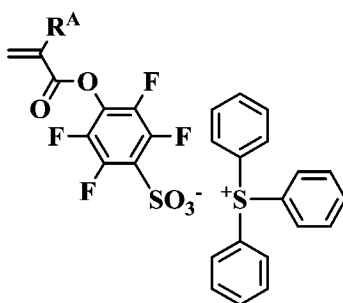
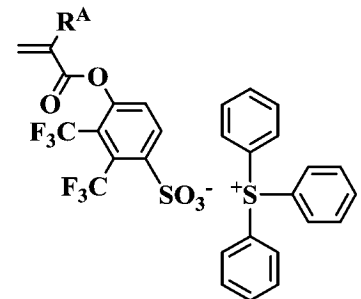
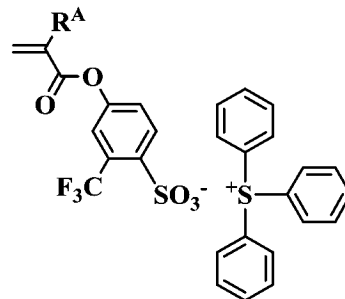
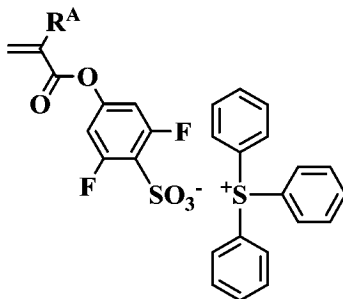
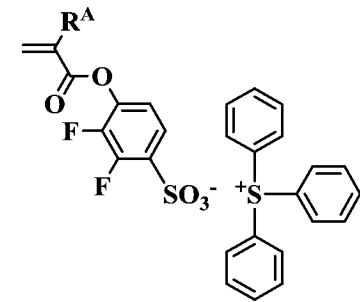
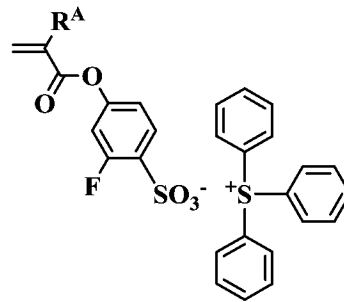
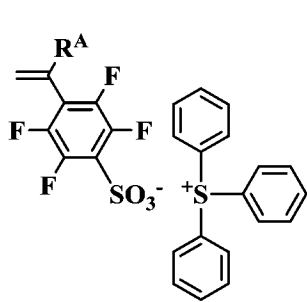
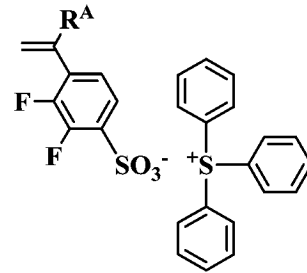
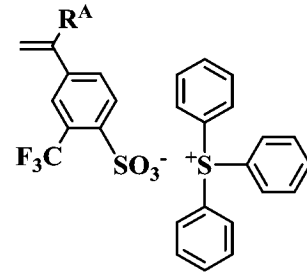
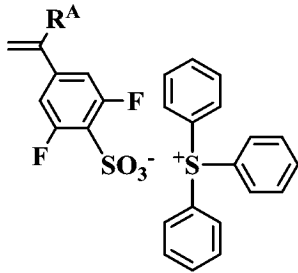
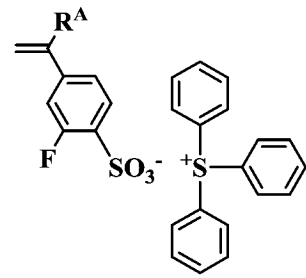
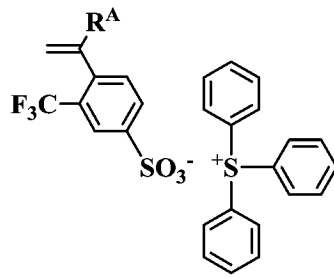
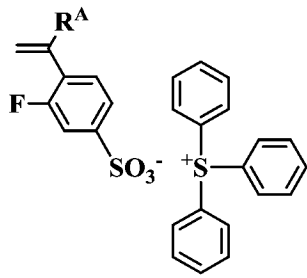
作為給予重複單元f3之單體可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 同前述。

【化38】



【0084】

【化39】



【0085】

藉由使酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可減小酸擴散並防止由於酸擴散之模糊導致解像性下降。又，酸產生劑均勻分散，藉此，邊緣粗糙度改善。

【0086】

正型光阻材料用之基礎聚合物需含有含酸不安定基之重複單元a1或a2。於此情形，重複單元a1、a2、b、c、d、e及f之含有比率為 $0 \leq a1 < 1.0$ 、 $0 \leq a2 < 1.0$ 、 $0 < a1 + a2 < 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、及 $0 \leq f \leq 0.5$ 較理想， $0 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、及 $0 \leq f \leq 0.4$ 更佳， $0 \leq a1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.75$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、及 $0 \leq f \leq 0.3$ 更理想。又，重複單元f係選自重複單元f1~f3中之至少1種時， $f = f1 + f2 + f3$ 。又， $a1 + a2 + b + c + d + e + f = 1.0$ 。

【0087】

另一方面，負型光阻材料用之基礎聚合物不一定需要酸不安定基。就如此的基礎聚合物而言，可列舉含有重複單元b並視需要更含有重複單元c、d、e及/或f者。該等重複單元之含有比率為 $0 < b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.8$ 、 $0 \leq e \leq 0.8$ 、及 $0 \leq f \leq 0.5$ 較理想， $0.2 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.7$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、及 $0 \leq f \leq 0.4$ 更佳， $0.3 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ 、 $0 \leq d \leq 0.6$ 、 $0 \leq e \leq 0.6$ 、及 $0 \leq f \leq 0.3$ 更理想。又，重複單元f為選自重複單元f1~f3中之至少1種時， $f = f1 + f2 + f3$ 。又， $b + c + d + e + f = 1.0$ 。

【0088】

為了合成前述基礎聚合物，例如將已給予前述重複單元之單體，於有機溶劑中，加入自由基聚合起始劑進行加熱聚合即可。

【0089】

聚合時使用之有機溶劑可列舉甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2-

偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。聚合時之溫度較佳為50~80°C。反應時間較佳為2~100小時，更佳為5~20小時。

【0090】

將羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘共聚合時，可以將羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘替換成使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘，於聚合後進行前述鹼水解以將乙醯氧基脫保護而成為羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘。

【0091】

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

【0092】

前述基礎聚合物，使用四氫呋喃(THF)作為溶劑並利用凝膠滲透層析(GPC)測得之聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)較佳為1,000~500,000，更佳為2,000~30,000。Mw若過小，則光阻材料的耐熱性不佳，若過大，則鹼溶解性降低，圖案形成後易發生拖尾現象。

【0093】

又，前述基礎聚合物中，分子量分布(Mw/Mn)廣時，存在低分子量、高分子量之聚合物，所以曝光後會有在圖案上出現異物、或圖案之形狀惡化之虞。伴隨圖案規則微細化，Mw、分子量分布之影響易增大，所以為了獲得適合微細圖案尺寸使用的光阻材料，前述基礎聚合物之分子量分布宜為1.0~2.0，尤其宜為1.0~1.5之窄分散較佳。

【0094】

前述基礎聚合物，也可以含有組成比率、Mw、分子量分布不同之2種以上之聚合物。

【0095】

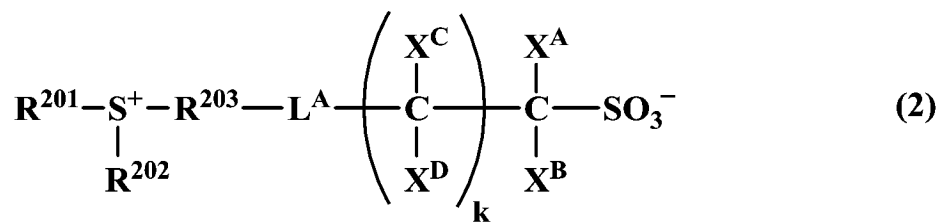
〔酸產生劑〕

藉由在含有前述酚酞系有機鹽、及前述基礎聚合物之光阻材料添加酸產生劑，能作為化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料的作用。前述酸產生劑可列舉例如感應活性光線或放射線而產生酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑只要是因高能射線照射而產生酸之化合物皆可，但宜為產生磺酸、磺醯亞胺或磺甲基化物者較佳。作為理想的光酸產生劑，有：銻鹽、銨鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。光酸產生劑之具體例可列舉日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]記載者。

【0096】

又，光酸產生劑也宜使用下式(1)或(2)表示者。

【化40】



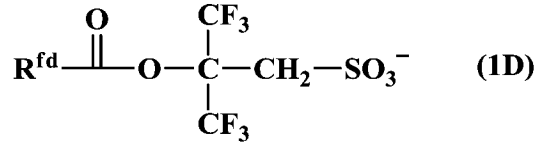
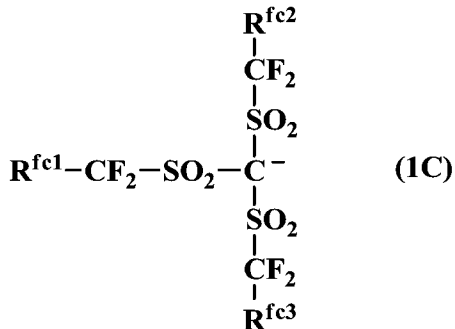
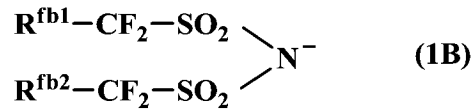
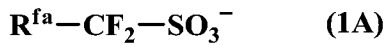
【0097】

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

【0098】

式(1)中， X 表示選自下式(1A)~(1D)中之陰離子。

【化41】



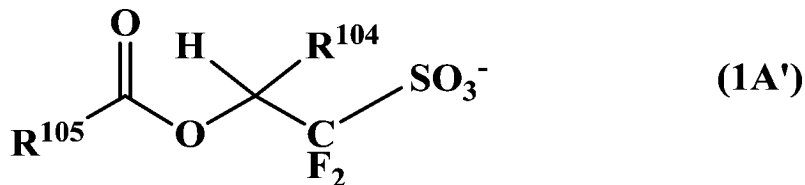
【0099】

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

【0100】

式(1A)表示之陰離子宜以下式(1A')表示者較佳。

【化42】



【0101】

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

降苄基、降苄基甲基、三環癸基、四環十二基、四環十二基甲基、二環己基甲基、二十基、烯丙基、苄基、二苯基甲基、四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基等。又，該等基之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，或該等基之一部分碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可以含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

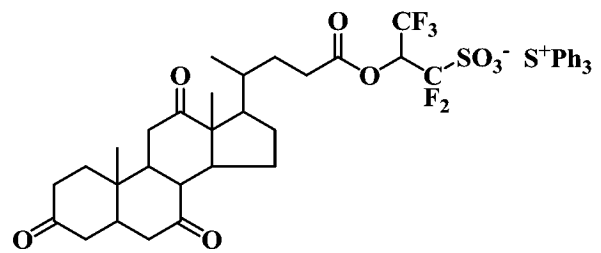
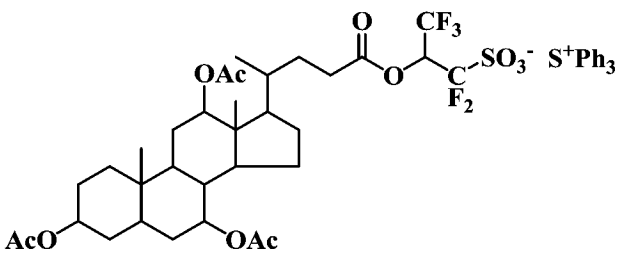
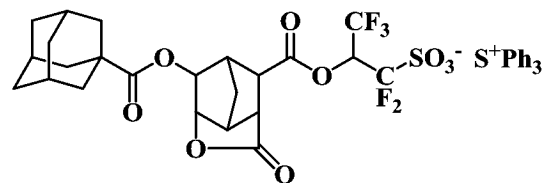
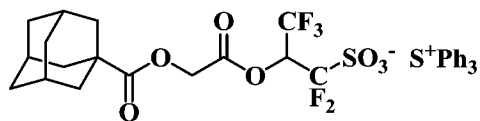
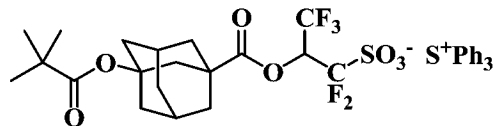
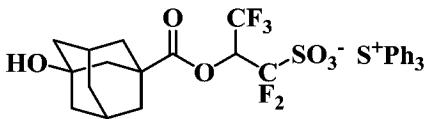
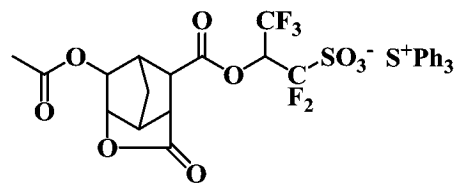
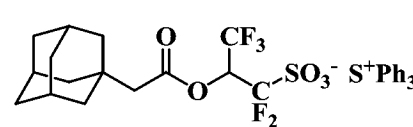
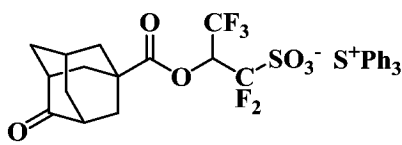
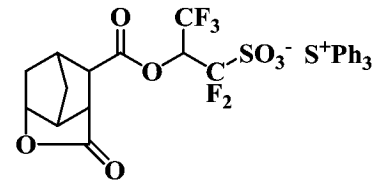
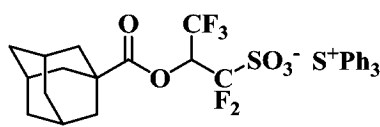
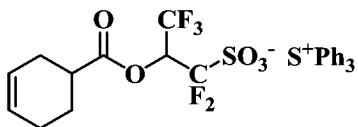
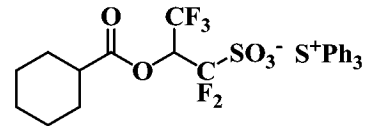
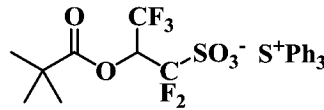
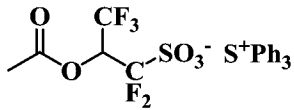
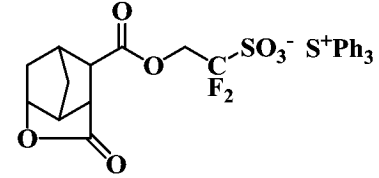
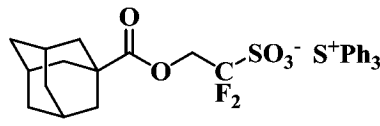
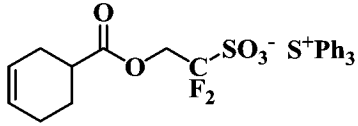
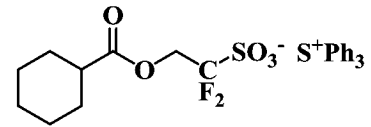
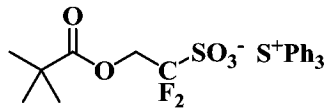
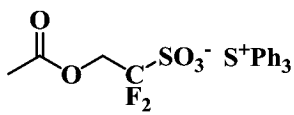
【0102】

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

【0103】

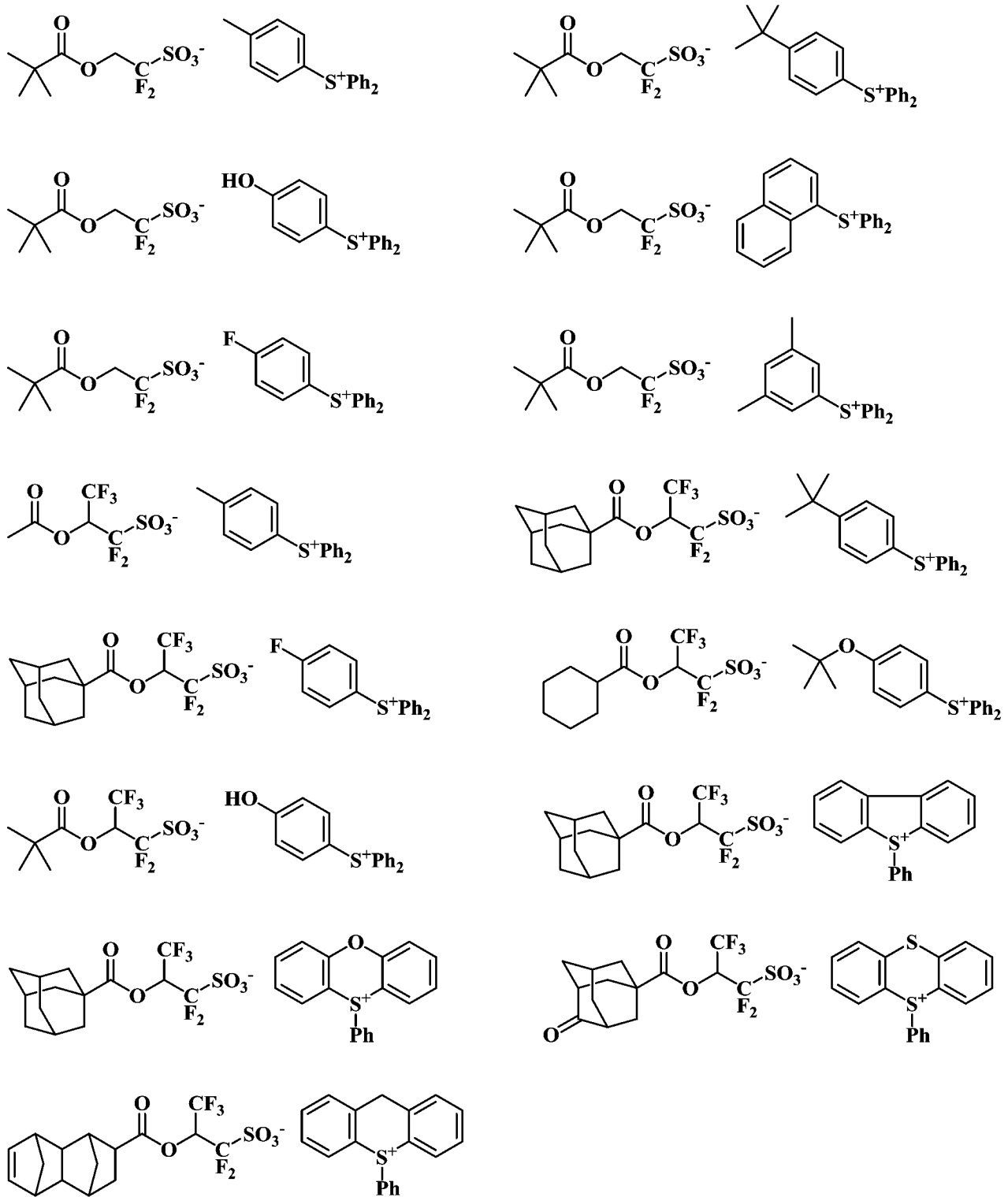
作為含有式(1A)表示之陰離子之銻鹽可列舉如下但不限於此等。又，下式中，Ac表示乙醯基、Ph表示苯基。

【化43】



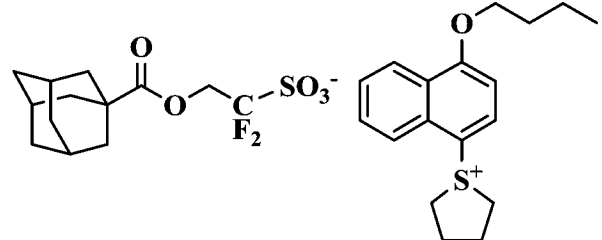
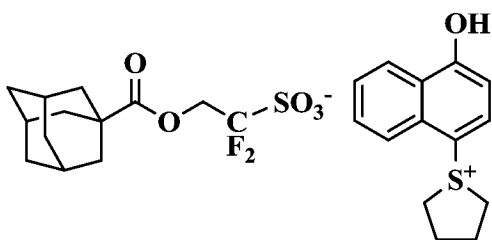
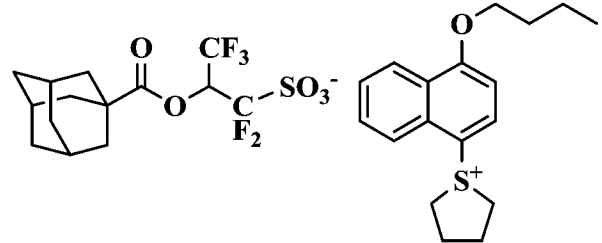
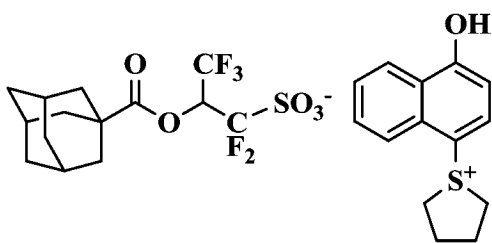
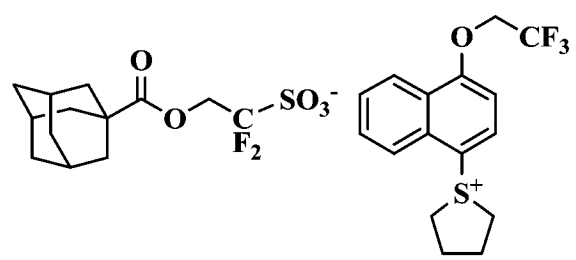
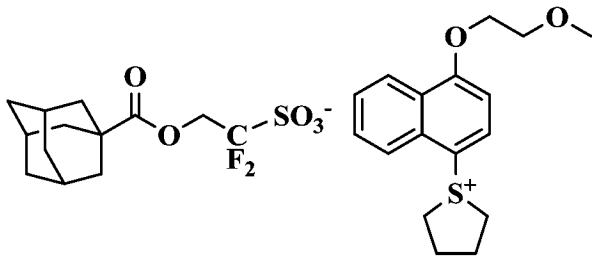
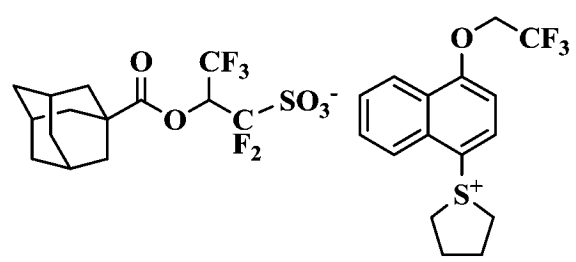
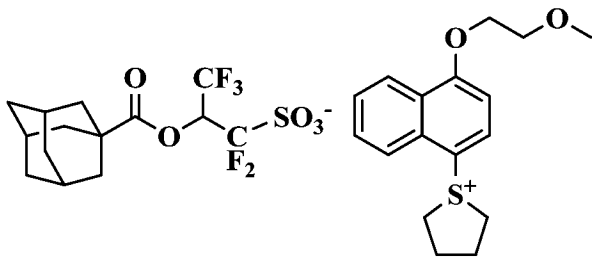
【0104】

【化44】



【0105】

【化45】



【0106】

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

【0107】

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

【0108】

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

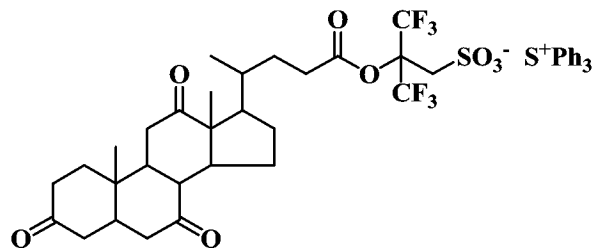
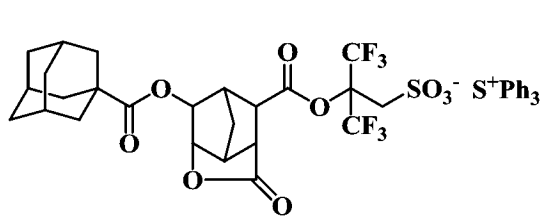
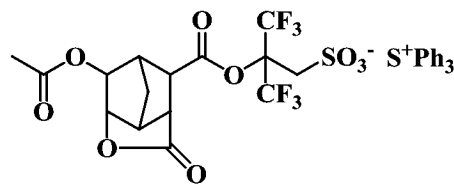
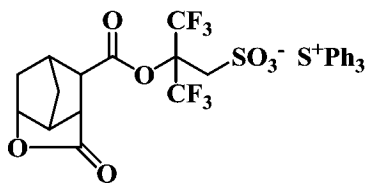
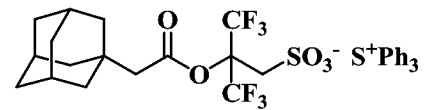
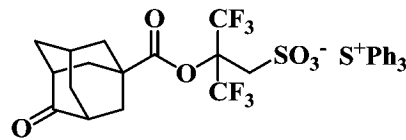
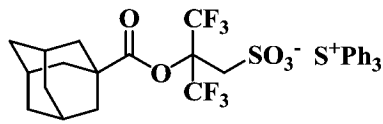
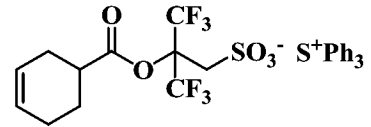
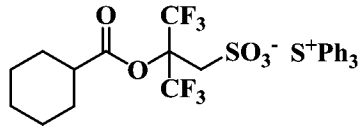
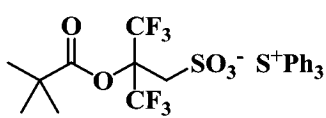
【0109】

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

【0110】

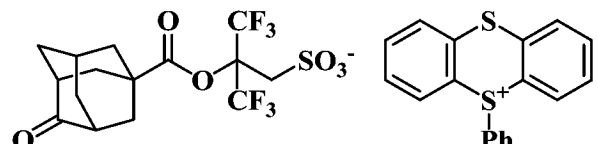
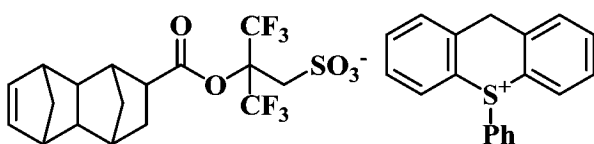
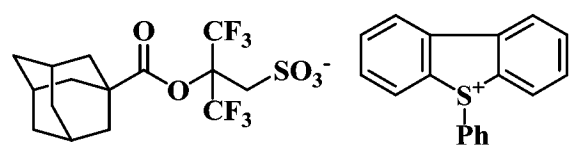
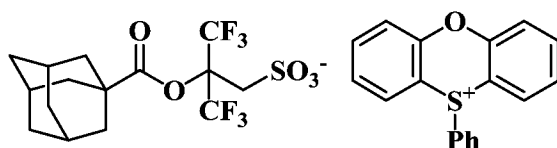
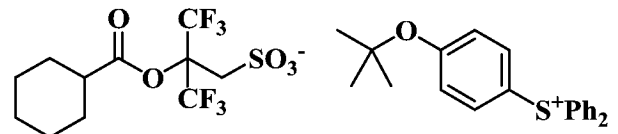
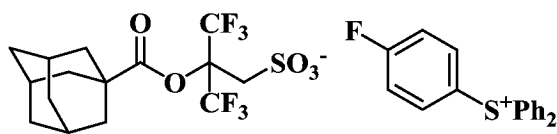
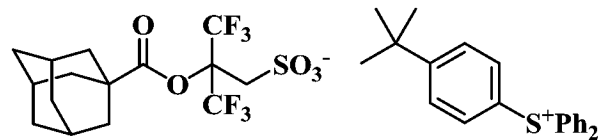
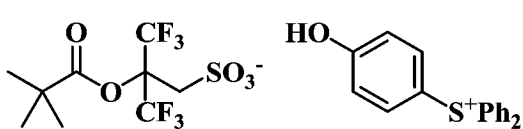
作為含有式(1D)表示之陰離子之銻鹽可列舉如下但不限於此等。又，下式中，Ph表示苯基。

【化46】



【0111】

【化47】



【0112】

又，含有式(1D)表示之陰離子之光酸產生劑，在磺基之 α 位無氟，但是在 β 位有2個三氟甲基，因此具有為了將光阻聚合物中之酸不安定基切斷所需要的充分的酸性度。所以，可以作為光酸產生劑使用。

【0113】

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

【0114】

前述1價烴基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、苯基、萘基、蒽基等。又，該等基之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，或一部分碳原子也可取代為含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可以含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0115】

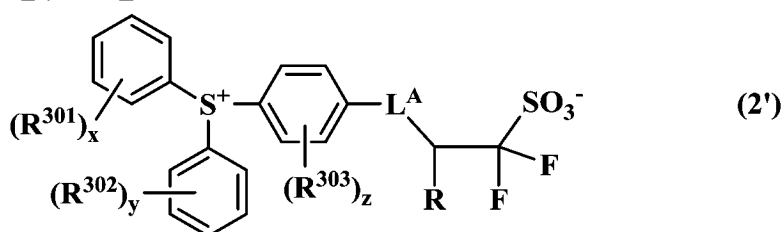
前述2價烴基可列舉亞甲基、仲乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷

-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，該等基之一部分氫原子也可以取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基。又，該等基之一部分氫原子也可以取代為含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之一部分碳原子間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可以含有羥基、氰基、羰基、醚基、酯基、磺酸酯基、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。前述雜原子宜為氧原子較佳。

【0116】

式(2)表示之光酸產生劑宜以下式(2')表示者較佳。

【化48】



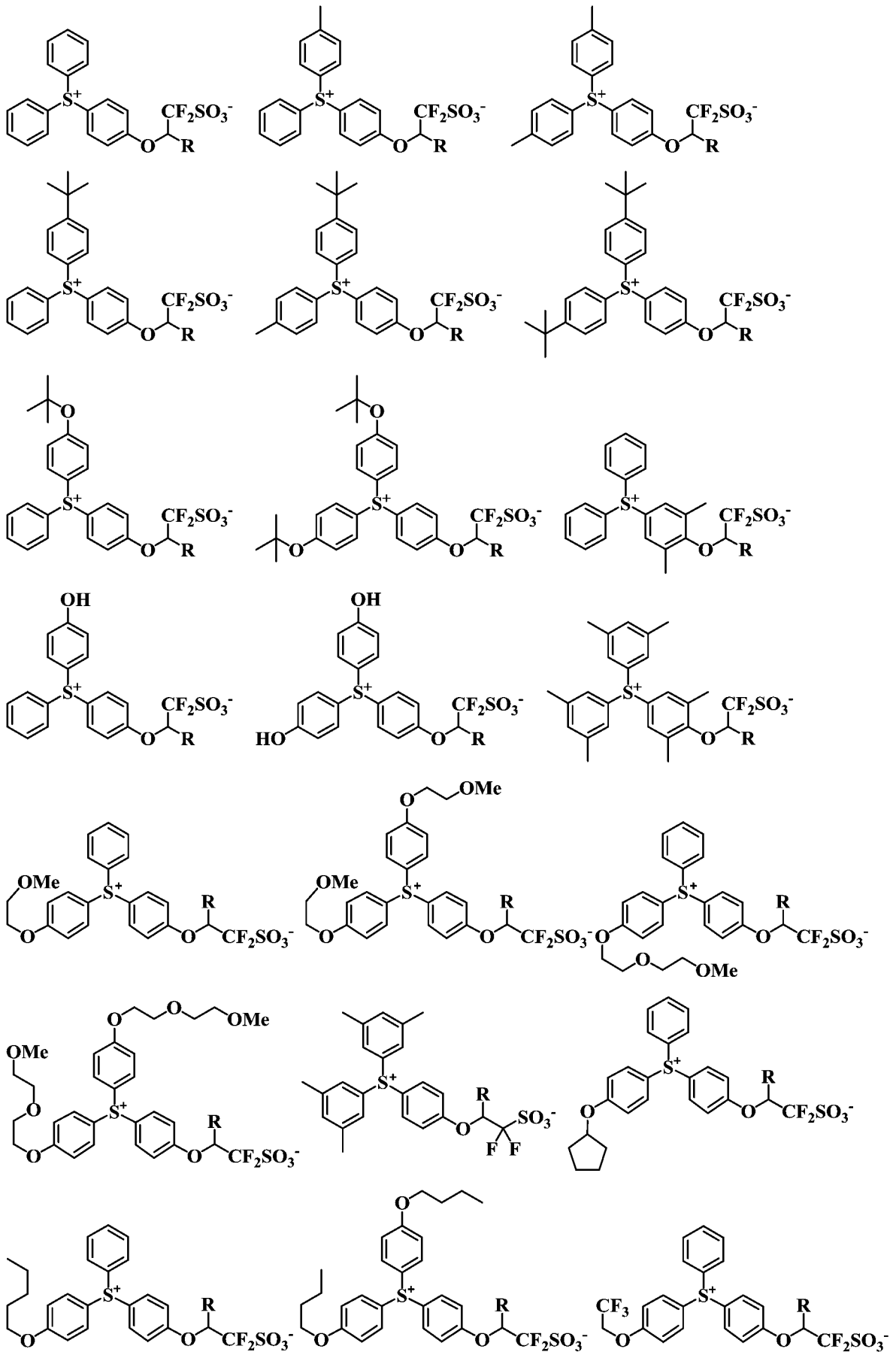
【0117】

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

【0118】

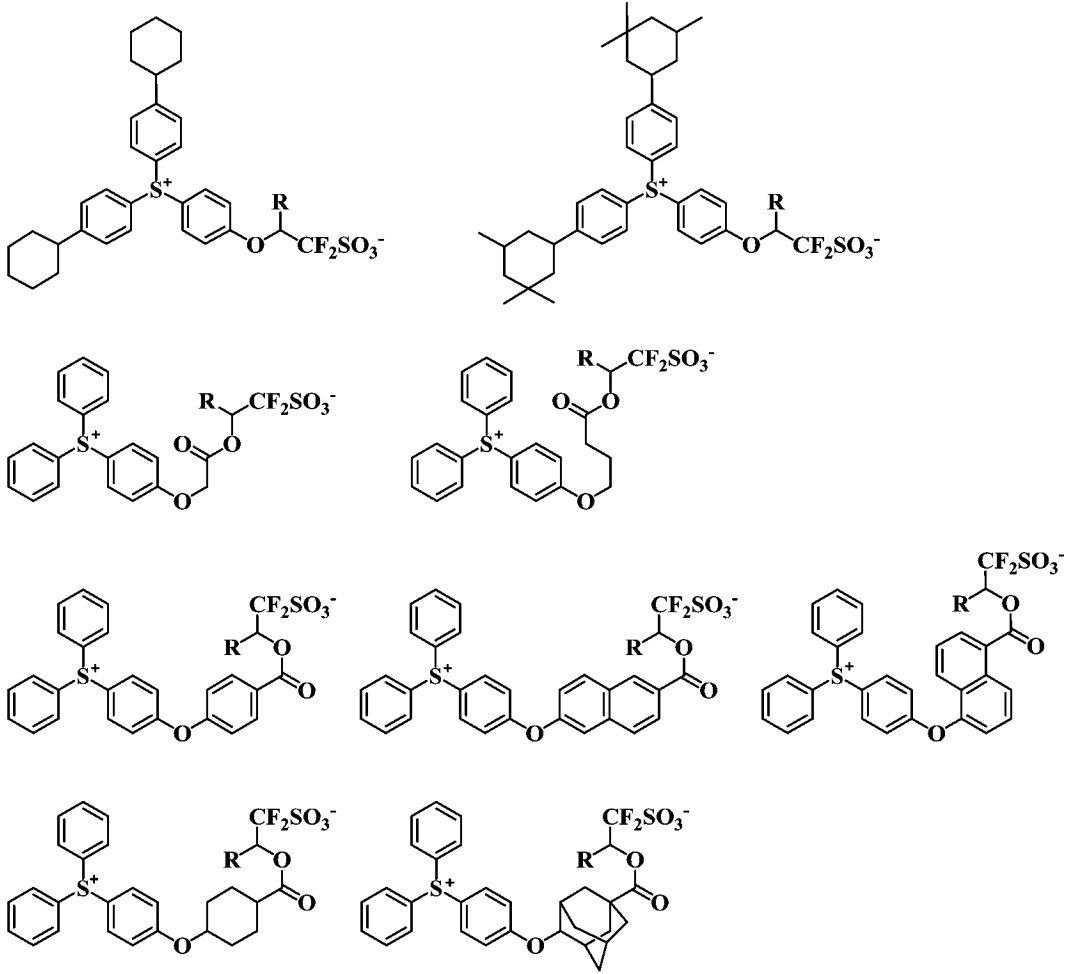
式(2)表示之光酸產生劑可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R 同前述， Me 表示甲基。

【化49】



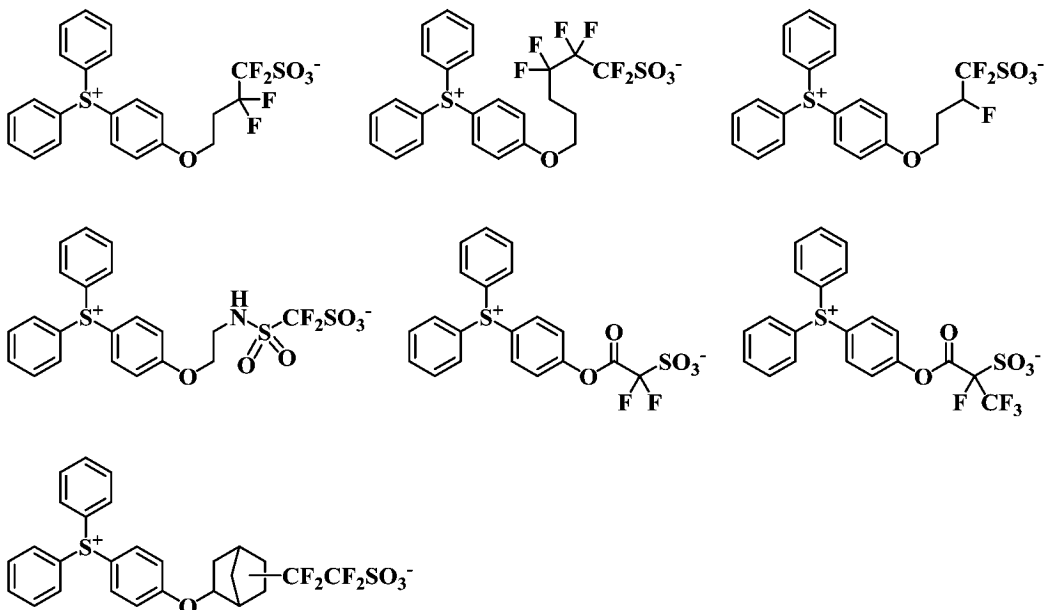
【0119】

【化50】



【0120】

【化51】



【0121】

前述光酸產生劑之中，含有式(1A')或(1D)表示之陰離子者，酸擴散小且對於光阻溶劑之溶解性也優良，特別理想。又，含有式(2')表示之陰離子者，酸擴散極小，特別理想。

【0122】

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

【0123】

〔其他成分〕

藉由在含有前述酚酞系有機鹽、基礎聚合物及酸產生劑之化學增幅正型光阻材料或化學增幅負型光阻材料中，因應目的而適當組合並摻合有機溶劑、界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑等以構成正型光阻材料及負型光阻材料，於曝光部，前述基礎聚合物因為觸媒反應而對於顯影液之溶解速度加快，可成為極高感度之正型光阻材料及負型光阻材料。於此情形，光阻膜之溶解對比度及解像性高、有曝光余裕度，處理適應性優異、曝光後之圖案形狀良好而且尤其能抑制酸擴散，疏密尺寸差可小，因而實用性高，作為超LSI用光阻材料非常有效。尤其若含有酸產生劑並製成利用了酸觸媒反應之化學增幅正型光阻材料，可成為更高感度，且各特性更優良，極為有用。

【0124】

正型光阻材料的情形，藉由摻合溶解抑制劑，曝光部與未曝光部之溶解速度之差距可更加大，解像度能更改善。負型光阻材料的情形，藉由添加交聯劑，使曝光部之溶解速度降低，藉此可獲得負圖案。

【0125】

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

【0126】

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

【0127】

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

【0128】

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

【0129】

溶解抑制劑之摻含量，於正型光阻材料的情形，相對於基礎聚合物100質量份為0~50質量份較理想，5~40質量份更理想。

【0130】

就交聯劑而言，可列舉經從羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基選出之至少1個基取代之環氧化合物、三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物或脲化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化物化合物、含烯醚基等雙鍵之化合物等。可將它們作為添加劑使用，也可導入到聚合物側鏈作為懸吊基。又，也可使用含羥基之化合物作為交聯劑。

【0131】

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

【0132】

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

【0133】

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

【0134】

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

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

【0135】

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

【0136】

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

【0137】

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

【0138】

交聯劑之摻含量，於負型光阻材料的情形，相對於基礎聚合物100質量份宜為0.1~50質量份較理想，1~40質量份更理想。

【0139】

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

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

【0140】

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

【0141】

其他淬滅劑之摻含量，相對於基礎聚合物100質量份宜為0~5質量份較理想，0~4質量份更理想。

【0142】

本發明之光阻材料中也可以摻合用以增進旋塗後之光阻表面之撥水性之高分子化合物(撥水性增進劑)。撥水性增進劑可採用在不使用面塗之浸潤微影。撥水性增進劑宜為含氟化烷基之高分子化合物、特定結構之含1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物等較理想，列示於日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等。前述撥水性增進劑需溶於有機溶劑顯影液。前述特定之具1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性增進劑，對於顯影液之溶解性良好。就撥水性增進劑而言，包含含有胺基、胺鹽之重複單元之高分子化合物，防止PEB中之酸蒸發，且防止顯影後之孔圖案之開口不良之效果高。撥水性增進劑之摻含量相對於基礎聚合物100質量份為0~20質量份較理想，0.5~10質量份更理想。

【0143】

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

【0144】

〔圖案形成方法〕

本發明之光阻材料使用在製造各種積體電路時，可以採用公知之微影技術。

【0145】

例如：本發明之正型光阻材料利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗佈方法以塗佈膜厚成為0.1~2 μm 的方式塗佈在積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用之基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上。將其於熱板上，較佳為於60~150°C進行10秒~30分鐘，更佳為於80~120°C進行30秒~20分鐘預烘。然後，以紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、 γ 線、同步加速器放射線等高能射線將目的圖案通過預定遮罩曝光或直接曝光。宜進行曝光使曝光量為1~200mJ/cm²左右，尤其10~100mJ/cm²、或0.1~100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右，尤其0.5~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 較佳。然後在熱板上較佳為於60~150°C進行10秒~30分鐘，更佳為於80~120°C進行30秒~20分鐘PEB。

【0146】

又，使用0.1~10質量%，較佳為2~5質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴灑(spray)法等常法顯影3秒~3分鐘，較佳為5秒~2分鐘，藉此，已照光之部分會溶解於顯影液，未曝光之部分不溶解，在基板上形成目的之正型圖案。於負光阻時，和正光阻的情形相反，亦即已照光之部分不溶於顯影液，且未曝光之部分溶解。又，本發明之光阻材

料，尤其適合利用高能射線中之KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EB、EUV、X射線、軟X射線、 γ 射線、同步加速器放射線所為之微細圖案化。

【0147】

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

【0148】

顯影之結束時實施淋洗。淋洗液宜為和顯影液混溶且不會使光阻膜溶解之溶劑較佳。如此的溶劑宜使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系之溶劑較理想。

【0149】

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

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

【0150】

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

【0151】

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

【0152】

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

【0153】

藉由實施淋洗可減小光阻圖案崩塌、缺陷發生。又，淋洗並非必要，藉由不實施淋洗可以減少溶劑之使用量。

【0154】

也可將顯影後之孔圖案、溝渠圖案利用熱流、RELACS技術或DSA技術收縮。在孔圖案上塗佈收縮劑，利用烘烤中之來自光阻層之酸觸媒之擴散，造成在光阻之表面發生收縮劑之交聯，收縮劑會附著在孔圖案之側壁。烘烤溫度較佳為70~180℃，更佳為80~170℃，時間較佳為10~300秒，去除多餘的收縮劑並使孔圖案縮小。

〔實施例〕

【0155】

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

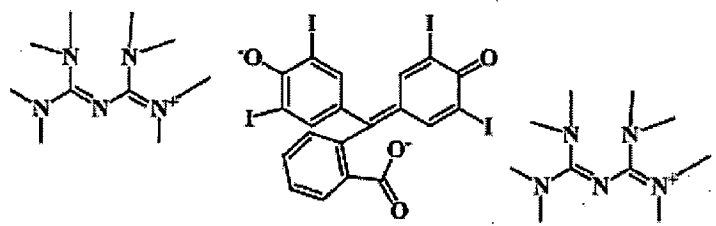
【0156】

光阻材料使用之由四碘酚酞系有機鹽構成之淬滅劑1~12之結構如以下所示。淬滅劑1~12，係藉由將給予下列陰離子之四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素或該等之衍生物、與給予下列陽離子之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷類、雙胍類或膦氮烯類予以混合以製備。

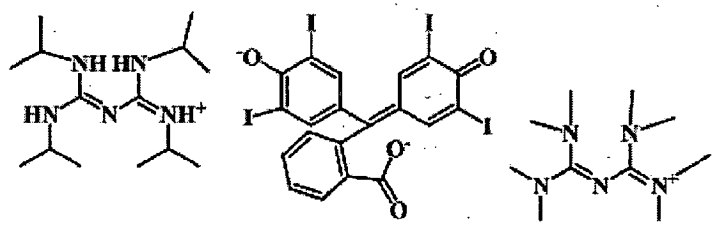
【0157】

【化52】

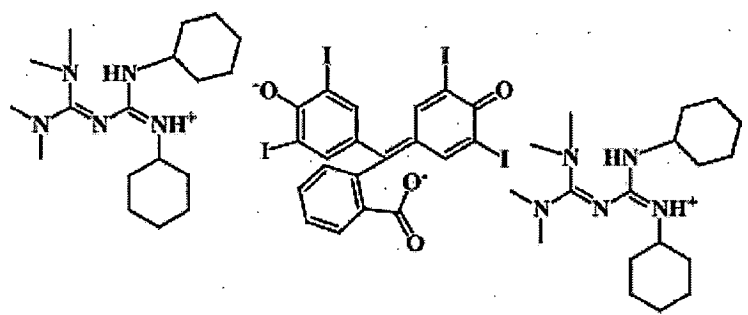
淬滅劑1



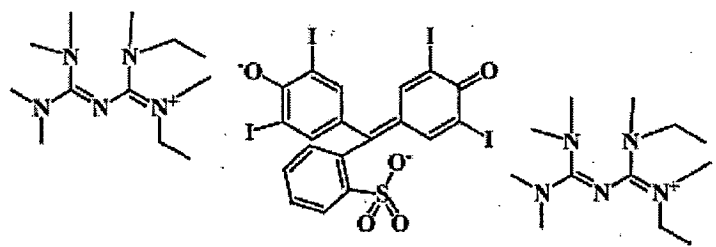
淬滅劑2



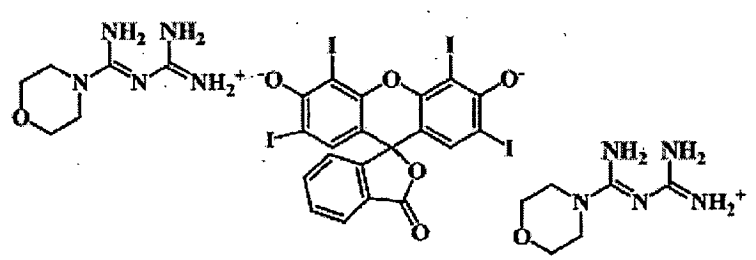
淬滅劑3



淬滅劑4



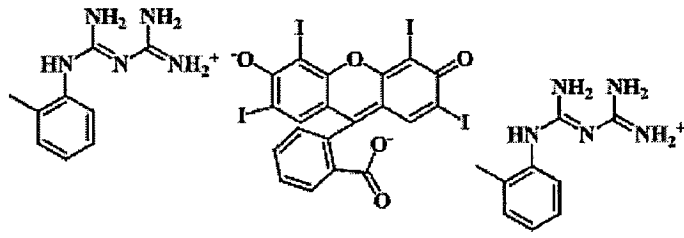
淬滅劑5



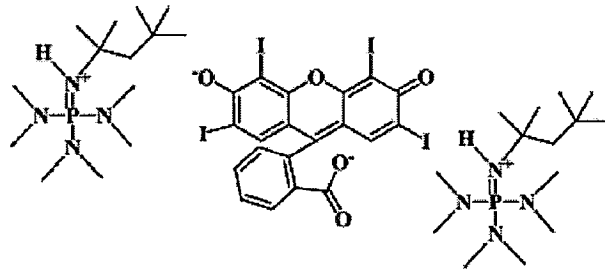
【0158】

【化53】

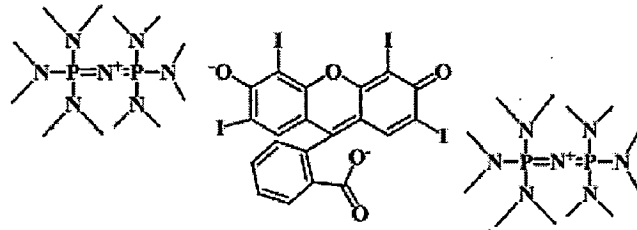
淬滅劑6



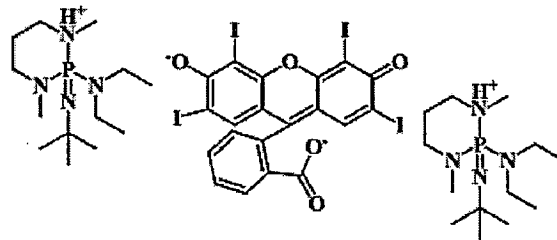
淬滅劑7



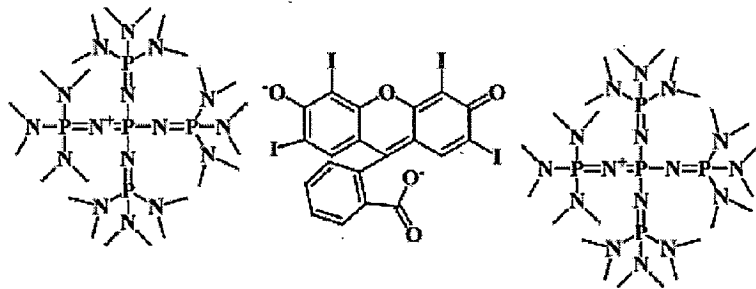
淬滅劑8



淬滅劑9



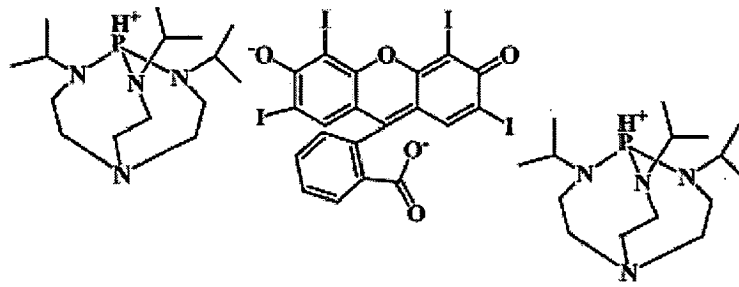
淬滅劑10



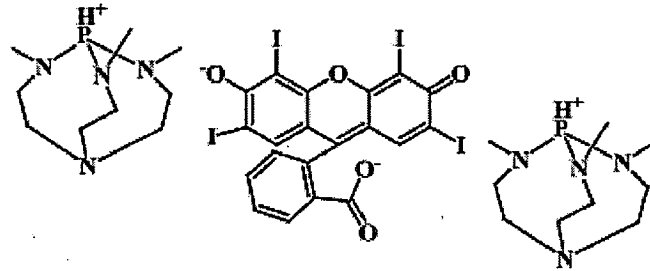
【0159】

【化54】

淬滅劑11



淬滅劑12



【0160】

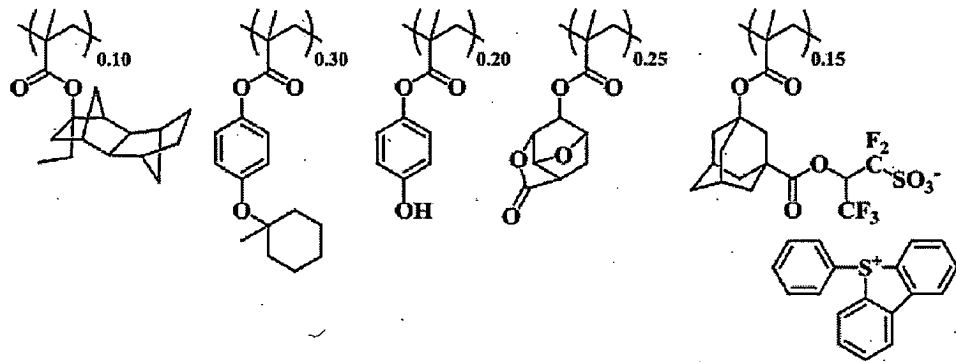
〔合成例〕基礎聚合物(聚合物1~3)之合成

將各個單體組合，於THF溶劑下進行共聚合反應，析出於甲醇，再重複實施以己烷洗淨後，單離、乾燥，獲得以下所示組成之基礎聚合物(聚合物1~3)。獲得之基礎聚合物之組成，利用¹H-NMR確認，M_w及分散度(M_w/M_n)利用GPC(溶劑：THF、標準：聚苯乙烯)確認。

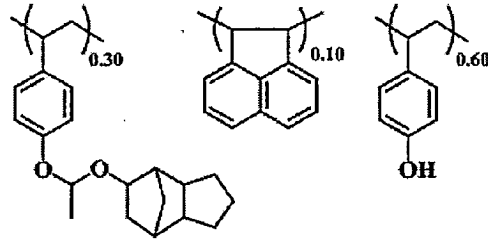
【0161】

【化55】

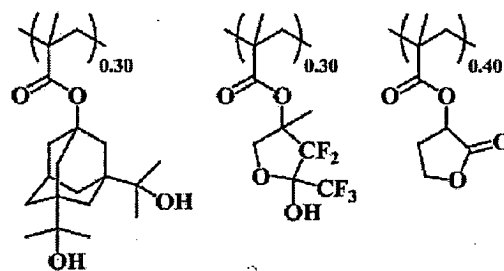
聚合物1

Mw=7,500
Mw/Mn=1.76

聚合物2

Mw=5,100
Mw/Mn=1.46

聚合物3

Mw=8,100
Mw/Mn=1.65

【0162】

〔實施例、比較例〕

以表1及2所示組成使各成分溶解於溶有作為界面活性劑之100ppm之3M公司製FC-4430的溶劑中形成溶液，以0.2 μ m尺寸之濾器過濾，製備成光阻材料。

【0163】

表1及2中，各成分如下列所示。

聚合物1~3(參照前述結構式)

有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

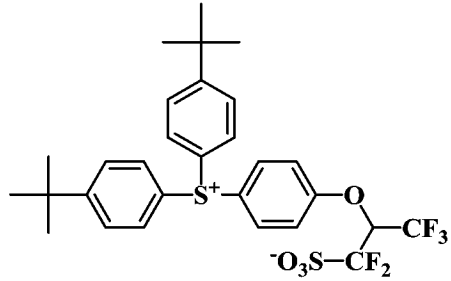
CyH(環己酮)

PGME(丙二醇單甲醚)

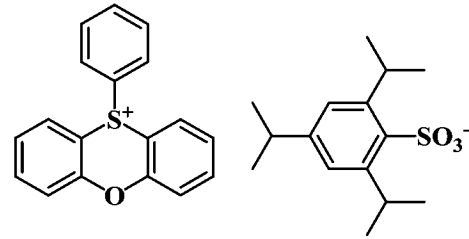
【0164】

酸產生劑：PAG1、PAG2(參照下列結構式)

【化56】



PAG 1

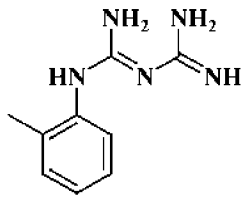


PAG 2

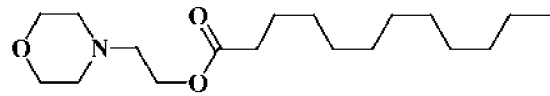
【0165】

比較淬滅劑1~6

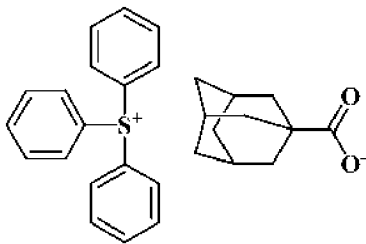
【化57】



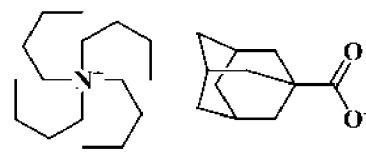
比較淬滅劑1



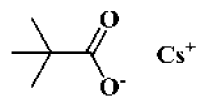
比較淬滅劑2



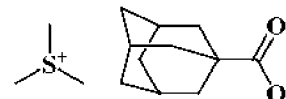
比較淬滅劑3



比較淬滅劑4



比較淬滅劑5

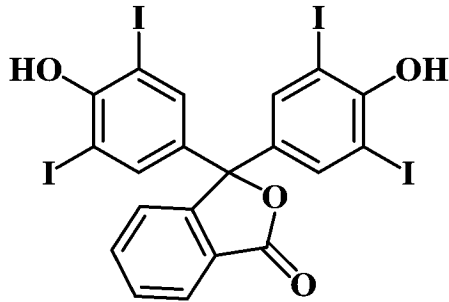


比較淬滅劑6

【0166】

比較添加劑1(參照下列結構式)

【化58】



比較添加劑1

【0167】

〔EB描繪評價〕

將表1及2所示之光阻材料旋塗在經六甲基二矽氮烷蒸汽預處理的Si基板上，使用熱板於110°C預烘60秒，製成80nm之光阻膜。於其中使用日立製作所製(股)HL-800D以加速電壓50kV實施真空腔室內描繪。描繪後立即在熱板上以表1及2所示之溫度實施60秒PEB，並以2.38質量%TMAH水溶液進行30秒顯影，獲得圖案。

針對獲得之光阻圖案，實施下列評價。

正型光阻膜的情形，定義120nm之溝渠以如同尺寸解像之曝光量中之最小之溝渠之尺寸作為解像力。負型光阻膜之情形，定義120nm之孤立線以如同尺寸解像之曝光量中之最小之孤立線之尺寸作為解像力。又，正型光阻膜之情形，定義解像120nm之溝渠圖案之感度為光阻感度，負型光阻膜之情形，定義解像120nm之孤立線圖案之感度為光阻感度，並以SEM測定LWR。又，實施例1~13、比較例1~8係正型光阻材料，實施例14、比較例9係負型光阻材料。

結果併記在表1及2。

【0168】

【表1】

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 /添加劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像力 (nm)
實施例1	聚合物1 (100)	-	淬滅劑1 (3.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	4.1	75
實施例2	聚合物1 (100)	-	淬滅劑2 (3.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	32	4.2	75
實施例3	聚合物1 (100)	-	淬滅劑3 (3.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	33	4.0	75
實施例4	聚合物1 (100)	-	淬滅劑4 (3.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	31	3.8	75
實施例5	聚合物1 (100)	-	淬滅劑5 (3.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	34	4.0	75
實施例6	聚合物1 (100)	-	淬滅劑6 (3.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	4.4	75
實施例7	聚合物1 (100)	-	淬滅劑7 (3.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	4.4	75
實施例8	聚合物1 (100)	-	淬滅劑8 (4.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	30	4.4	75
實施例9	聚合物1 (100)	-	淬滅劑9 (4.80)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	27	4.4	75
實施例10	聚合物1 (100)	-	淬滅劑10 (4.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	28	4.5	75
實施例11	聚合物1 (100)	-	淬滅劑11 (4.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	34	4.3	75
實施例12	聚合物1 (100)	-	淬滅劑12 (4.90)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	31	4.3	75
實施例13	聚合物2 (100)	PAG2(10)	淬滅劑6 (3.80)	PGMEA(2,000) CyH(500)	90	34	5.2	80
實施例14	聚合物3 (100)	PAG1(10)	淬滅劑6 (3.80)	PGMEA(2,000) CyH(500)	100	40	5.9	80

【0169】

【表2】

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 /添加劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	解像力 (nm)
比較例1	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑1 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	59	5.8	85
比較例2	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑2 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	56	5.8	85
比較例3	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑3 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	50	4.6	80
比較例4	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑4 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	52	4.9	80
比較例5	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑5 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	64	4.6	80
比較例6	聚合物1 (100)	-	比較淬滅劑6 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	54	4.8	80
比較例7	聚合物1 (100)	比較添加劑1 (5.0)	比較淬滅劑1 (3.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	80	33	8.5	100
比較例8	聚合物2 (100)	PAG2(10)	比較淬滅劑1 (3.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	90	48	7.5	85
比較例9	聚合物3 (100)	PAG1(10)	比較淬滅劑1 (3.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	100	65	8.0	90

【0170】

由表1及2所示之結果，得知：包含選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素及該等之衍生物中之化合物之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或膦氮烯鹽之本發明之光阻材料，為高感度且有充分的解像力，LWR亦小。



公告本

I647536

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光阻材料及圖案形成方法

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

【中文】

本發明提供增感效果高，也有抑制酸擴散之效果，解像性、LWR、CDU良好之光阻材料、及使用此光阻材料之圖案形成方法。一種光阻材料，包含：基礎聚合物；及選自四碘酚酞、四碘磺酚酞、四碘螢光素(fluorescein)及該等之衍生物中之化合物之2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環[3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或磷氮烯鹽。

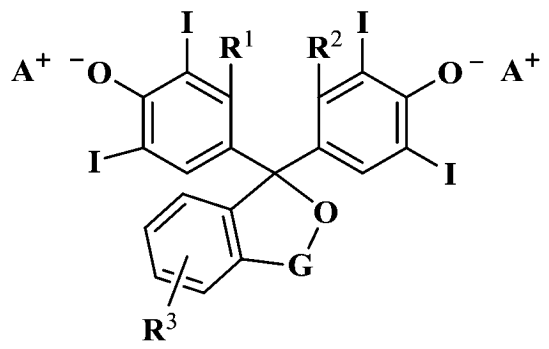
【英文】

A resist composition comprising a 2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3,3,3]undecane, biguanide or phosphazene salt of tetraiodophenolphthalein, tetraiodophenolsulfonphthalein or tetraiodofluorescein exhibits a sensitizing effect and an acid diffusion suppressing effect and forms a pattern having improved resolution, LWR and CDU.

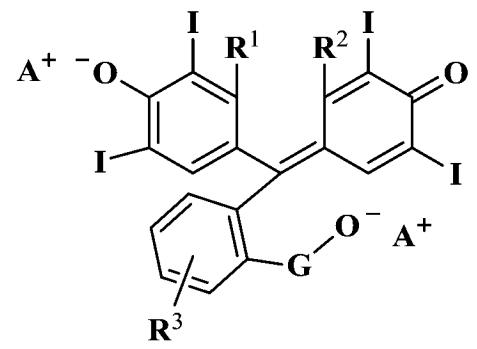
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



(A)-1



(A)-2

【發明申請專利範圍】

【第1項】

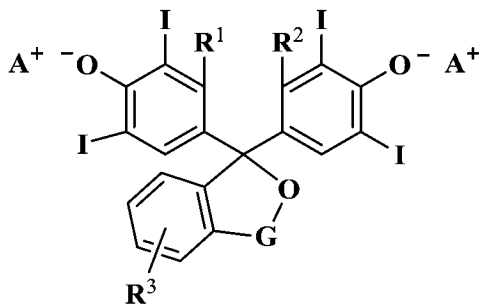
一種光阻材料，包含：基礎聚合物；以及選自四碘酚酞、四碘磺酞、四碘螢光素 (fluorescein) 及該等之衍生物中的化合物的2,5,8,9-四氮雜-1-磷雙環 [3.3.3]十一烷鹽、雙胍鹽或磷氮烯鹽；

該基礎聚合物，重量平均分子量為2,000~30,000，且分子量分布為1.0~2.0。

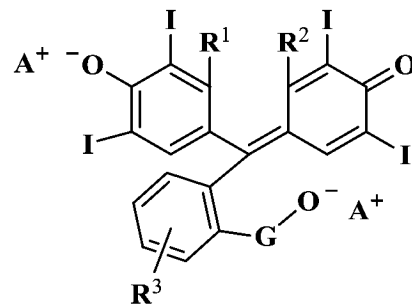
【第2項】

如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中，該鹽以下式(A)-1或(A)-2表示；

〔化59〕



(A)-1

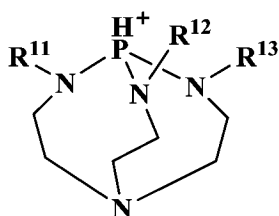


(A)-2

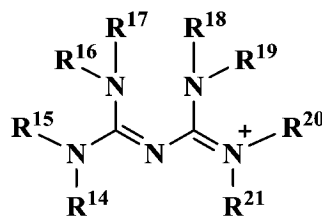
式中， R^1 及 R^2 為氫原子，或也可 R^1 與 R^2 互相鍵結並形成醚基； R^3 為氫原子、鹵素原子、羥基或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~4之烷氧基；G為羰基或磺醯基；

A^+ 為下式(A)-3、(A)-4或(A)-5表示之陽離子；

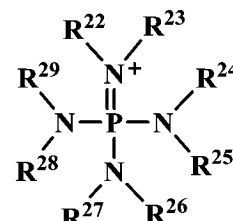
〔化60〕



(A)-3



(A)-4



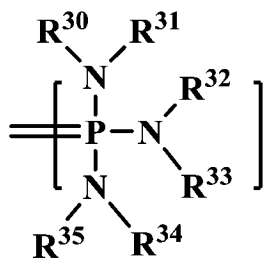
(A)-5

式中， $R^{11} \sim R^{13}$ 各自獨立地為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基；

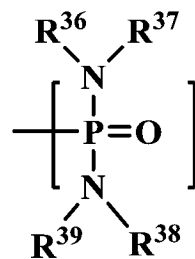
$R^{14} \sim R^{21}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，且在該等之中也可以含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基(sulfoxide group)、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基(sulfone group)、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可 R^{14} 與 R^{15} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{19} 與 R^{20} 、或 R^{20} 與 R^{21} 互相鍵結並形成環，在該環之中也可以含有醚基；

$R^{22} \sim R^{29}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔基、或碳數6~20之芳基，且在該等之中也可以含有酯基、醚基、硫醚基、亞磺基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、磺基、鹵素原子、胺基、醯胺基、羥基、硫醇基、或硝基，也可以 R^{22} 與 R^{23} 、 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{24} 與 R^{25} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{26} 與 R^{27} 、或 R^{27} 與 R^{28} 互相鍵結並形成環，也可 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{25} 與 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 、或 R^{28} 與 R^{29} 合在一起而形成下式(A)-5-1表示之基， R^{22} 為氫原子時， R^{23} 也可為下式(A)-5-2表示之基；

[化61]



(A)-5-1



(A)-5-2

式中， $R^{30} \sim R^{39}$ 為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~24之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之烯基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數2~24之炔

基、或碳數6~20之芳基，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{31} 與 R^{32} 、 R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{34} 與 R^{35} 、 R^{36} 與 R^{37} 、或 R^{38} 與 R^{39} 彼此鍵結而形成環，又，也可 R^{30} 與 R^{31} 、 R^{32} 與 R^{33} 、或 R^{34} 與 R^{35} 合在一起而形成式(A)-5-1表示之基。

【第3項】

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

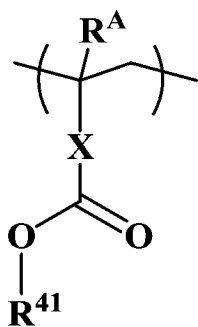
【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有有機溶劑。

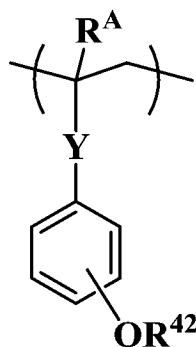
【第5項】

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

[化62]



(a1)



(a2)

式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； R^{41} 及 R^{42} 各自獨立地為酸不安定基； X 為單鍵、伸苯基、伸萘基、或含有酯基或內酯環之碳數1~12之連結基； Y 為單鍵或酯基。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之光阻材料，更含有溶解抑制劑。

【第7項】

如申請專利範圍第5項之光阻材料，係化學增幅正型光阻材料。

【第8項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，其中，該基礎聚合物不含酸不安定基。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之光阻材料，更含有交聯劑。

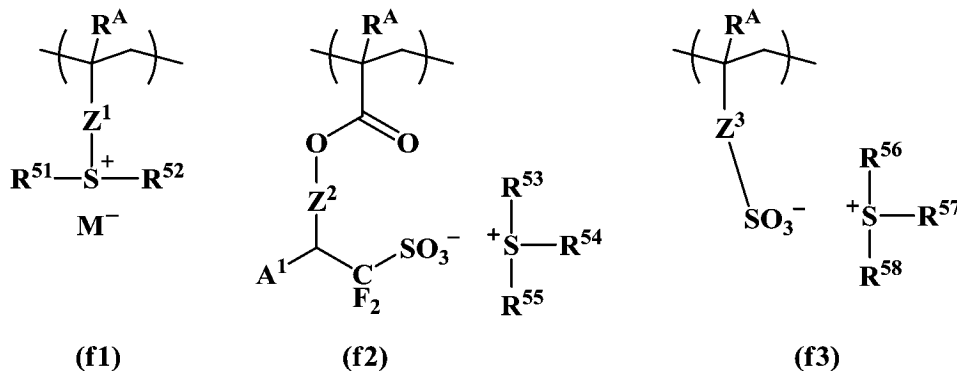
【第10項】

如申請專利範圍第8項之光阻材料，係化學增幅負型光阻材料。

【第11項】

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

[化63]



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基； Z^1 為單鍵、伸苯基、 $-O-Z^{11}-$ 、或 $-C(=O)-Z^{12}-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為也可以含有羰基、酯基、醚基或羥基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基、或伸苯基， Z^{12} 為 $-O-$ 或 $-NH-$ ； R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及 R^{58} 各自獨立地為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之烷基、或碳數6~12之芳基、碳數7~20之芳烷基、或巯基苯基； Z^2 為單鍵、 $-Z^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{21}-O-$ 或 $-Z^{21}-O-C(=O)-$ ， Z^{21} 為也可以含有羰基、酯基或醚基之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基； Z^3 為單

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

【第12項】

如申請專利範圍第1或2項之光阻材料，更含有界面活性劑。

【第13項】

一種圖案形成方法，包括下列步驟：

將如申請專利範圍第1至12項中任一項之光阻材料塗佈在基板上；

加熱處理後以高能射線進行曝光；及

使用顯影液進行顯影。

【第14項】

如申請專利範圍第13項之圖案形成方法，其中，該高能射線係波長193nm之ArF準分子雷射或波長248nm之KrF準分子雷射。

【第15項】

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