



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I805955 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：109136053

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 19 日

(51) Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2019/10/21 日本

2019-191782

(71) 申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：島山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP) ; 福島將大 FUKUSHIMA, MASAHIRO (JP)

(74) 代理人：周良吉；周良謀

(56) 參考文獻：

TW 201335697A1

TW 201922693A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 131 頁

(54) 名稱

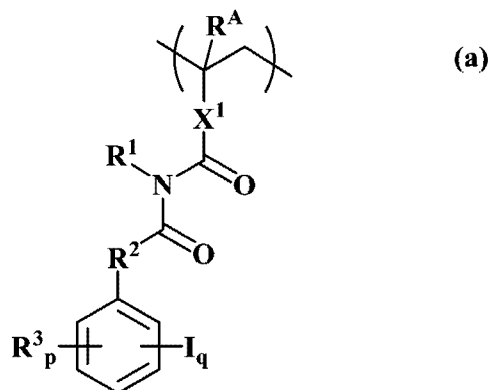
正型阻劑材料及圖案形成方法

(57) 摘要

本發明之課題係提供比起習知的正型阻劑材料具有更高的感度及解析度，邊緣粗糙度、尺寸變異小，曝光後之圖案形狀良好的正型阻劑材料、及圖案形成方法。一種正型阻劑材料，含有基礎聚合物，該基礎聚合物含有：具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元 a、及選自羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元 b1 及苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元 b2 中之至少 1 者。

A positive resist composition comprising a base polymer comprising recurring units(a) containing an imide group having an iodized aromatic group bonded thereto and recurring units(b1) having an acid labile group-substituted carboxyl group and/or recurring units(b2) having an acid labile group-substituted phenolic hydroxyl group has a high sensitivity and resolution and forms a pattern of good profile with reduced edge roughness and size variation.

特徵化學式：





公告本

I805955

【發明摘要】

【中文發明名稱】 正型阻劑材料及圖案形成方法

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

【中文】

本發明之課題係提供比起習知的正型阻劑材料具有更高的感度及解析度，邊緣粗糙度、尺寸變異小，曝光後之圖案形狀良好的正型阻劑材料、及圖案形成方法。一種正型阻劑材料，含有基礎聚合物，該基礎聚合物含有：具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元a、及選自羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b1及苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b2中之至少1者。

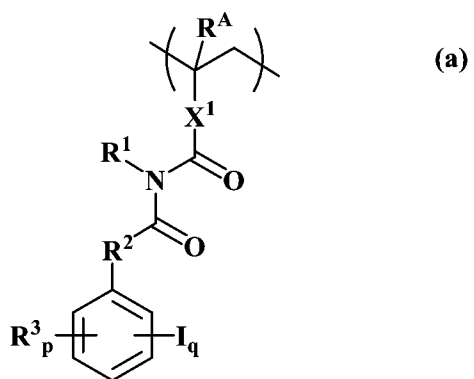
【英文】

A positive resist composition comprising a base polymer comprising recurring units(a) containing an imide group having an iodized aromatic group bonded thereto and recurring units(b1) having an acid labile group-substituted carboxyl group and/or recurring units(b2) having an acid labile group-substituted phenolic hydroxyl group has a high sensitivity and resolution and forms a pattern of good profile with reduced edge roughness and size variation.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 正型阻劑材料及圖案形成方法

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

【技術領域】

【0001】

本發明關於正型阻劑材料及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨LSI之高積體化與高速化，圖案規則之微細化亦急速發展。特別是智慧型手機等所使用之邏輯器件會推動微細化，已使用利用ArF微影之多重曝光(多圖案化微影)處理進行10nm節點之邏輯器件的量產。

【0003】

之後的7nm節點、5nm節點之微影，已顯見由於多重曝光所致之高成本、多重曝光中之重疊精度的問題，期待可減少曝光次數的極紫外線(EUV)微影的來臨。

【0004】

波長13.5nm之EUV相較於波長193nm之ArF微影，波長為1/10以下之短，故光之對比度高，可期待高解析。EUV為短波長且能量密度高，故少量光子即會使酸產生劑感光。EUV曝光中之光子數，據說是ArF曝光之1/14。EUV曝光中，由於光子的變異導致線之邊緣粗糙度(LER、LWR)、孔之尺寸均勻性(CDU)劣化的現象被視為問題。

【0005】

為了減小光子的變異，有人提出提高阻劑材料之光吸收以增加被吸收到阻劑膜內的光子數。例如，鹵素原子之中，碘原子對於波長13.5nm之EUV具有高吸收，故近年有人提出使用具有碘原子之樹脂作為EUV阻劑材料(專利文獻1~3)。使用專利文獻1~3記載之具有碘原子之聚合物時，由於EUV吸收的增加，被吸收到膜中的光子數增加，同時可期待酸的產生量增加，感度上升，LWR及CDU小。但是，實際上具有碘原子之聚合物對於係顯影液之鹼水溶液的溶解性極低，故溶解對比度降低，LWR及CDU劣化。尋求光的吸收及溶解對比度大的阻劑材料。

【0006】

為了防止因酸擴散所致之圖像模糊，控制酸朝未曝光部分之擴散係有效。為了抑制酸擴散，有人提出使用了含有具有亞胺基並在亞胺基之兩側中之一側具有羰基且在另一側具有羰基或硫羰基的重複單元之聚合物的阻劑材料(專利文獻4)。如此之基具有抑制酸擴散的效果高的特徵。但是，由於EUV的吸收不大，故並無藉由光子之吸收而改善LWR、CDU的效果。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2015-161823號公報

[專利文獻2]國際公開第2013/24777號

[專利文獻3]日本特開2018-4812號公報

[專利文獻4]日本特開2016-84350號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】

本發明係鑒於前述情事而成，旨在提供比起習知的正型阻劑材料具有更高的感度及解析度，邊緣粗糙度、尺寸變異小，曝光後之圖案形狀良好的正型阻劑材料、及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0009】

本案發明人等為了獲得近年期望之高解析度、邊緣粗糙度、尺寸變異小的正型阻劑材料而進行努力研究的結果，發現為此需將酸擴散距離縮短到極限，此時會有感度降低同時溶解對比度降低，而導致孔圖案等二維圖案之解析性降低的問題產生，但藉由使用含有具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元的聚合物作為基礎聚合物，可提高曝光光之吸收並提升酸的產生效率，同時將酸擴散距離抑制到極限，尤其作為化學增幅正型阻劑材料之基礎聚合物使用的話，會極為有效。

【0010】

另外發現：為了改善溶解對比度，藉由將羧基或苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得的重複單元導入至前述基礎聚合物中，可獲得高感度且曝光前後之鹼溶解速度對比度大幅提升，具有高解析性，曝光後之圖案形狀與邊緣粗糙度、尺寸變異良好，尤其適合作為超LSI製造用或光罩之微細圖案形成材料的正型阻劑材料；而完成了本發明。

【0011】

亦即，本發明提供下列正型阻劑材料及圖案形成方法。

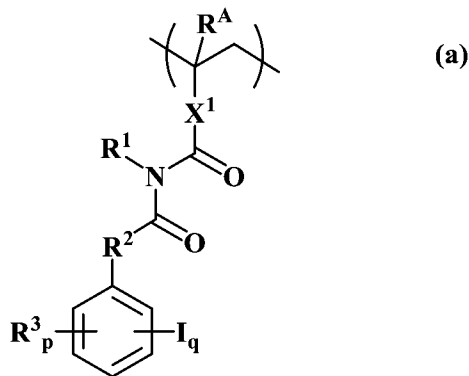
1.一種正型阻劑材料，含有基礎聚合物，該基礎聚合物含有：

具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元a；及

選自羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b1及苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b2中之至少1者。

2.如1.之正型阻劑材料，其中，具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元a為下式(a)表示者。

[化1]



式中， R^A 為氫原子或甲基。

X^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或具有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基。

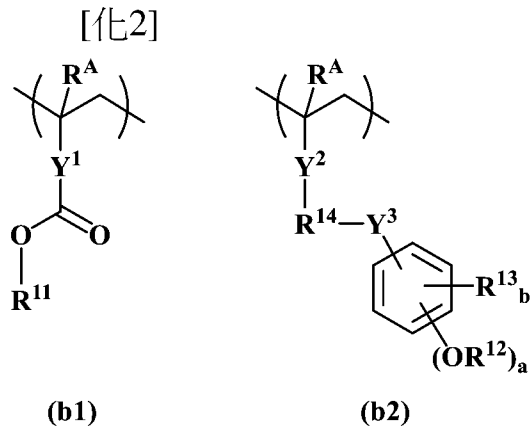
R^1 為氫原子或碳數1~4之烷基。

R^2 為單鍵或碳數1~6之烷二基。

R^3 為羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2~6之飽和烴基羰基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 。
 R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之飽和烴基。 R^{1B} 為碳數1~6之飽和烴基或碳數2~8之不飽和脂肪族烴基。

p及q為符合 $0 \leq p \leq 5$ 、 $1 \leq q \leq 5$ 、 $1 \leq p+q \leq 5$ 之整數。

3.如1.或2.之正型阻劑材料，其中，重複單元b1為下式(b1)表示者，重複單元b2為下式(b2)表示者。



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。

Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基。

Y^2 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵。

Y^3 為單鍵、醚鍵或酯鍵。

R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基。

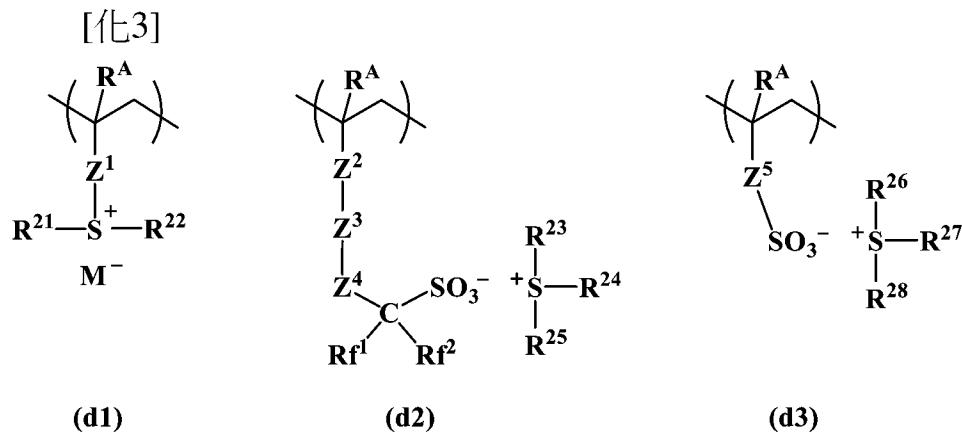
R^{13} 為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基。

R^{14} 為單鍵、或碳數1~6之飽和伸烴基，其一部分的碳原子亦可取代為醚鍵或酯鍵。

a為1或2。b為0~4之整數。

4.如1.~3.中任一項之正型阻劑材料，其中，前述基礎聚合物更含有重複單元c，該重複單元c含有選自羥基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-之密接性基。

5.如1.~4.中任一項之正型阻劑材料，其中，前述基礎聚合物更含有選自下式(d1)~(d3)表示之重複單元中之至少1種。



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。

Z^1 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

Z^2 為單鍵或酯鍵。

Z^3 為單鍵、 $-Z^{31}-C(=O)-O-$ 、 $-Z^{31}-O-$ 或 $-Z^{31}-O-C(=O)-$ 。 Z^{31} 為碳數1~12之伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵、碘原子或溴原子。

Z^4 為單鍵、亞甲基或2,2,2-三氟-1,1-乙烷二基。

Z^5 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-O-Z^{51}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 。 Z^{51} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

R^{f1} 及 R^{f2} 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，至少1者為氟原子。

$R^{21} \sim R^{28}$ 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基。又， R^{23} 及 R^{24} 或 R^{26} 及 R^{27} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。

M^- 為非親核性相對離子。

6.如1.~5.中任一項之正型阻劑材料，更含有酸產生劑。

7.如1.~6.中任一項之正型阻劑材料，更含有有機溶劑。

8.如1.~7.中任一項之正型阻劑材料，更含有淬滅劑。

9.如1.~8.中任一項之正型阻劑材料，更含有界面活性劑。

10.一種圖案形成方法，包含以下步驟：

使用如1.~9.中任一項之正型阻劑材料在基板上形成阻劑膜；

將前述阻劑膜利用高能量射線進行曝光；及

使用顯影液對前述經曝光之阻劑膜進行顯影。

11.如10.之圖案形成方法，其中，前述高能量射線為i射線、KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束(EB)或波長3~15nm之EUV。

[發明之效果]

【0012】

本發明之正型阻劑材料可提高酸產生劑的分解效率，故抑制酸擴散的效果高，係高感度且具有高解析性，曝光後之圖案形狀、邊緣粗糙度、尺寸變異良好。故，由於具有該等優異特性而實用性極高，尤其作為超LSI製造用或利用EB描繪之光罩之微細圖案形成材料、EB或EUV曝光用之圖案形成材料係非常有用。本發明之正型阻劑材料例如不僅應用在半導體電路形成中之微影，也可應用在遮罩電路圖案之形成、微型機器(micromachine)、薄膜磁頭電路形成。

【實施方式】

【0013】

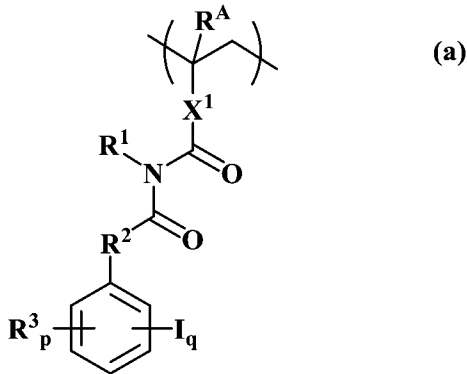
[正型阻劑材料]

本發明之正型阻劑材料之特徵為：含有基礎聚合物，該基礎聚合物含有具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元a、及選自羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b1及苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b2中之至少1者。

【0014】

重複單元a宜為下式(a)表示者。

[化4]



【0015】

式(a)中， R^A 為氫原子或甲基。 X^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或具有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基。 R^1 為氫原子或碳數1~4之烷基。 R^2 為單鍵或碳數1~6之烷二基。 R^3 為羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2~6之飽和烴基羰基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 。 R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之飽和烴基。 R^{1B} 為碳數1~6之飽和烴基或碳數2~8之不飽和脂肪族烴基。 p 及 q 為符合 $0 \leq p \leq 5$ 、 $1 \leq q \leq 5$ 、 $1 \leq p+q \leq 5$ 之整數。

【0016】

R^1 表示之碳數1~4之烷基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基。 R^1 宜為氫原子、甲基或乙基。

【0017】

R^2 表示之碳數1~6之烷二基可列舉：亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、

丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-2,2-二基、丁烷-2,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等。 R^2 宜為單鍵或亞甲基。

【0018】

R^3 表示之碳數1~6之飽和烴基可為直鏈狀、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、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基等烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環式飽和烴基。又，碳數1~6之飽和烴基氧基、碳數2~6之飽和烴基羰基氧基及碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基之飽和烴基部，可列舉與前述飽和烴基之具體例同樣者。

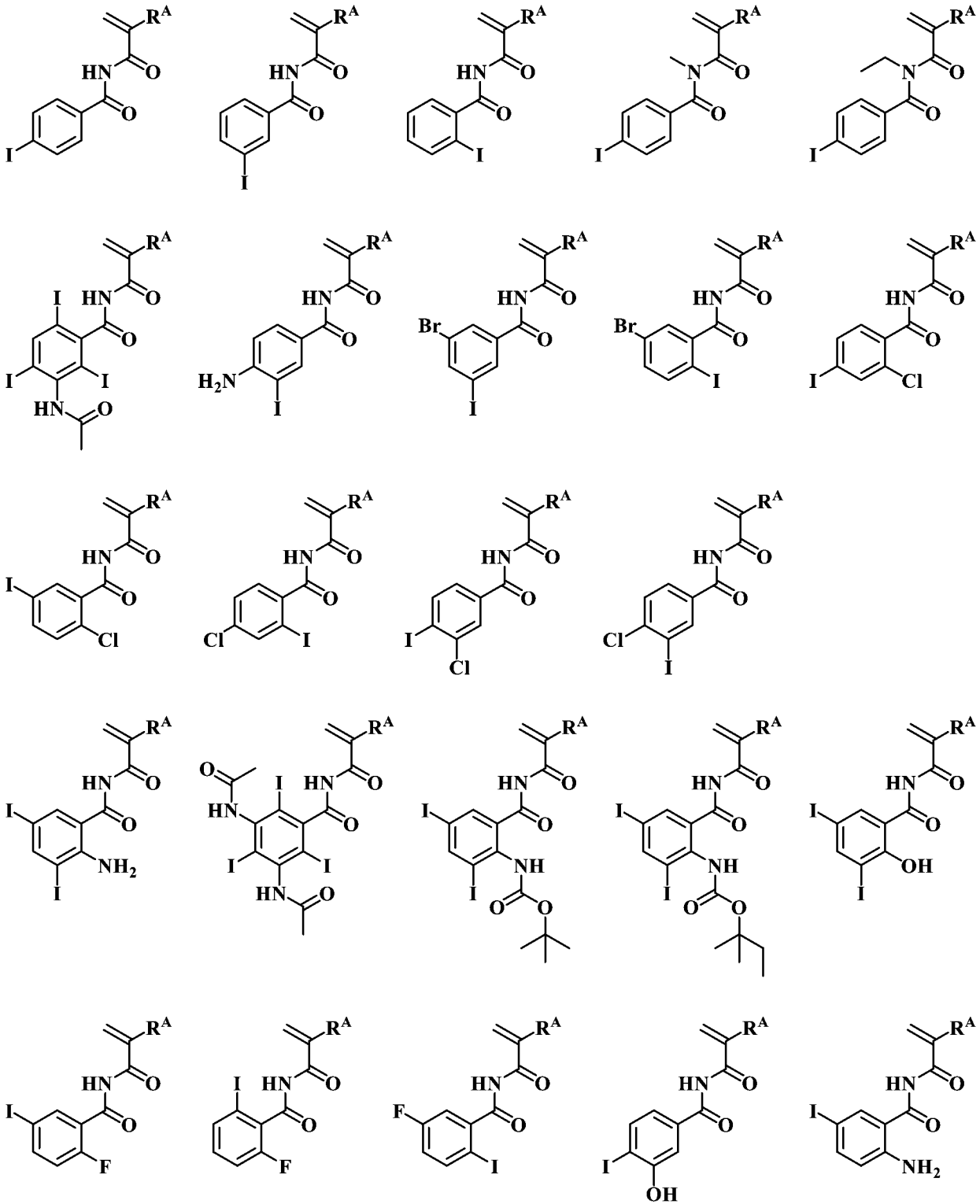
【0019】

R^{1A} 及 R^{1B} 表示之碳數1~6之飽和烴基，可列舉與前述飽和烴基之具體例同樣者。 R^{1B} 表示之碳數2~8之不飽和脂肪族烴基，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、丁烯基、己烯基等烯基；環己烯基等環式不飽和烴基。

【0020】

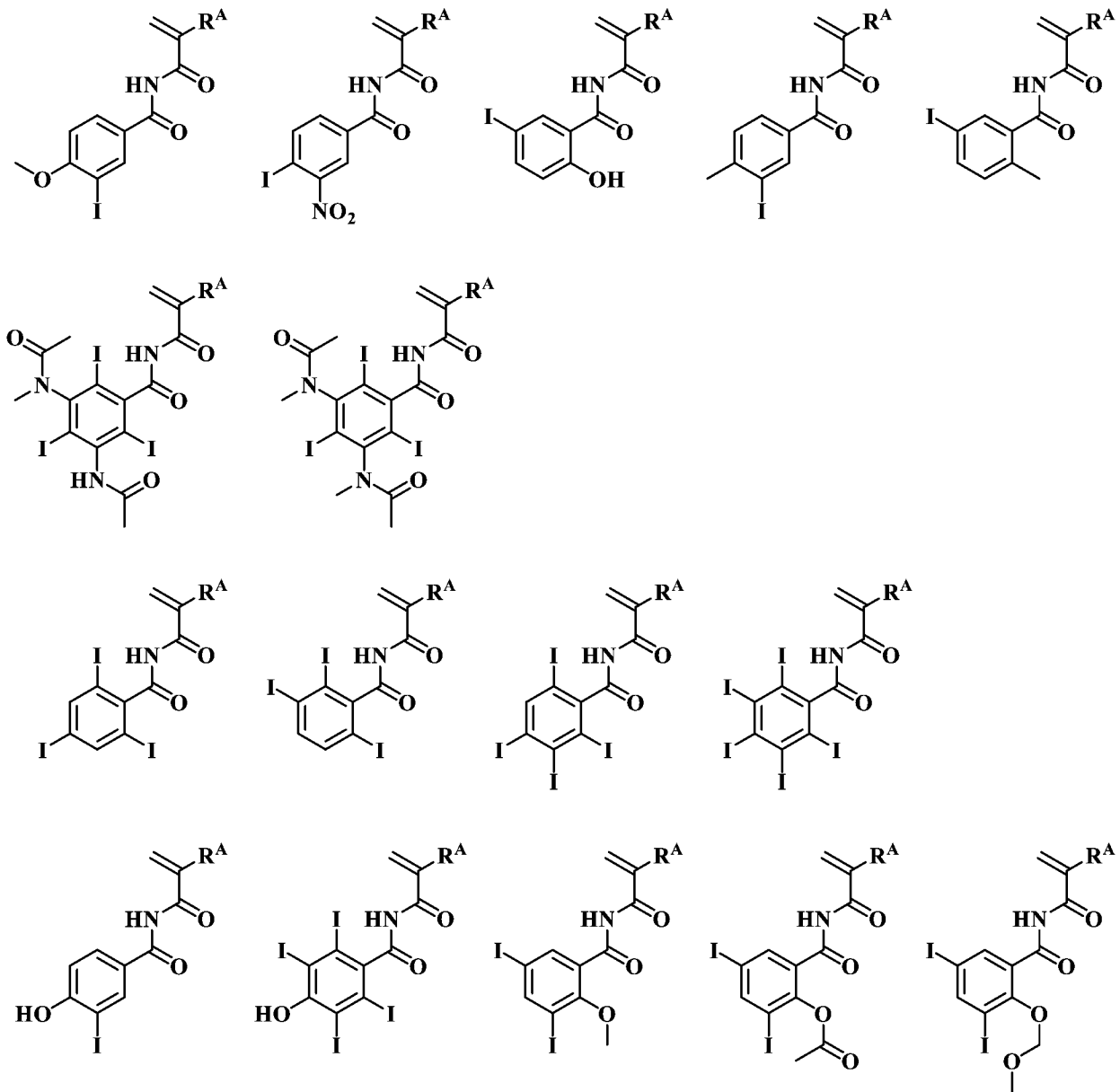
提供重複單元a之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化5]



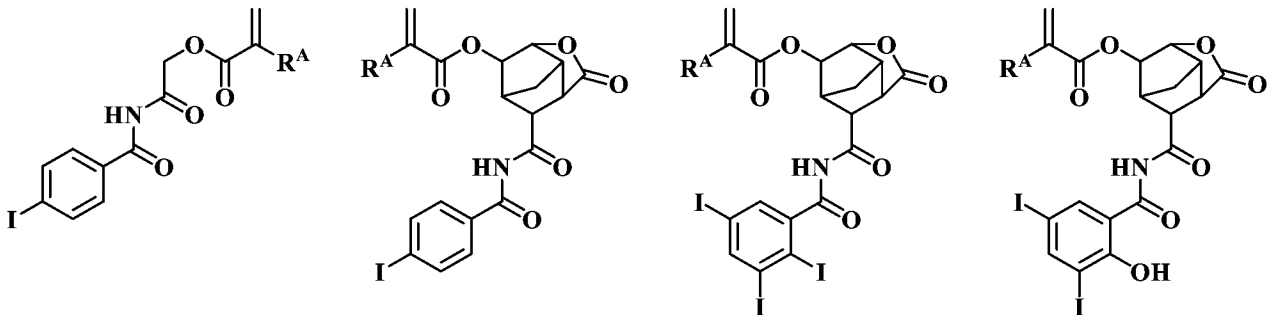
【0021】

[化6]



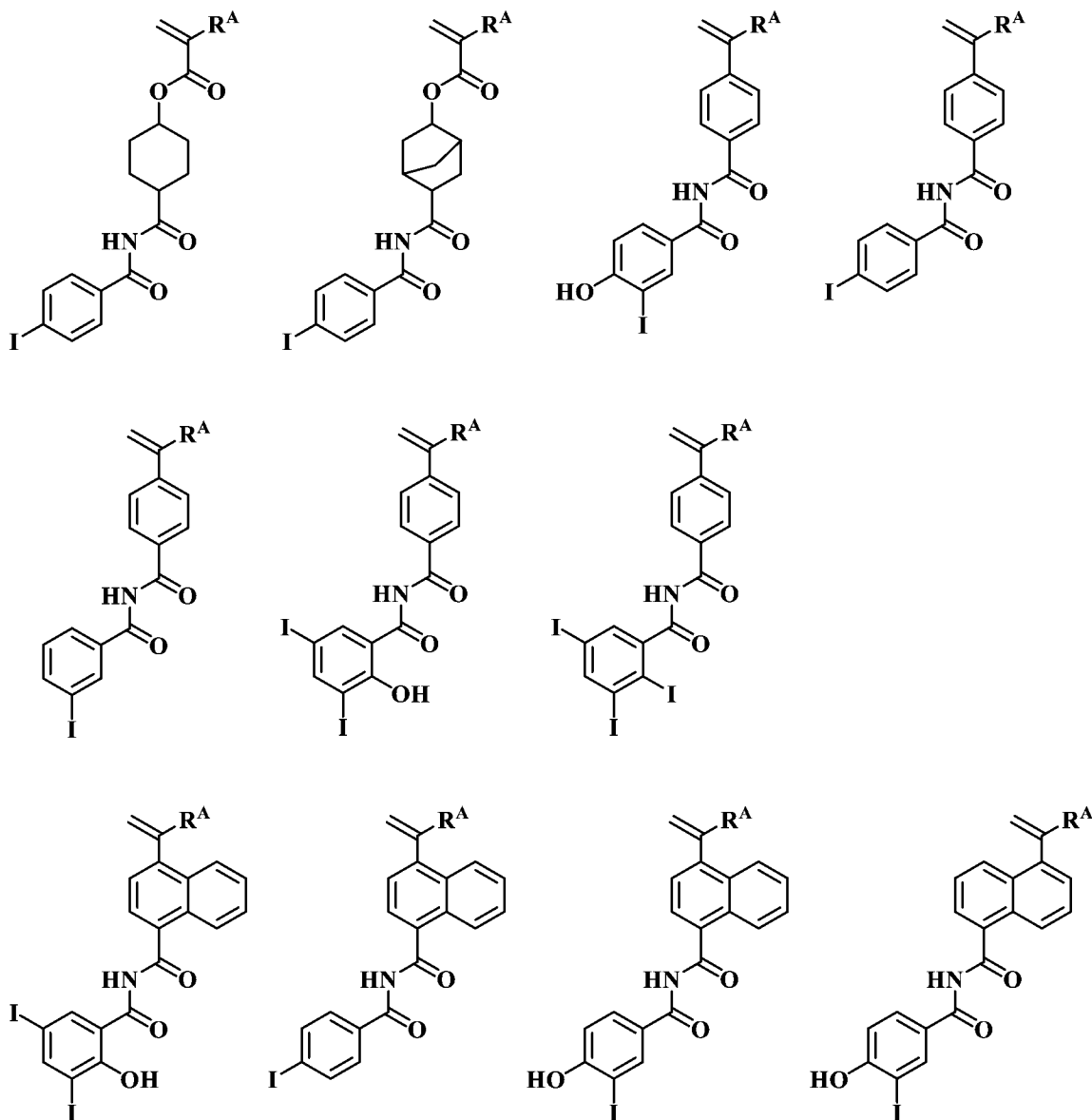
【0022】

[化7]



【0023】

[化8]



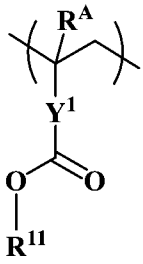
【0024】

重複單元a具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基，並具有酸擴散控制能力。重複單元a還具有高吸收之碘原子，故在曝光中會產生二次電子，並促進酸產生劑之分解，藉此高感度化。藉此，可同時達成高感度、高解析、低LWR/CDU。

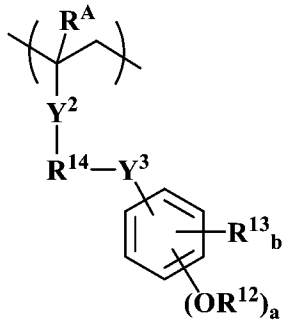
【0025】

重複單元b1及b2各自可列舉下式(b1)及(b2)表示者。

[化9]



(b1)



(b2)

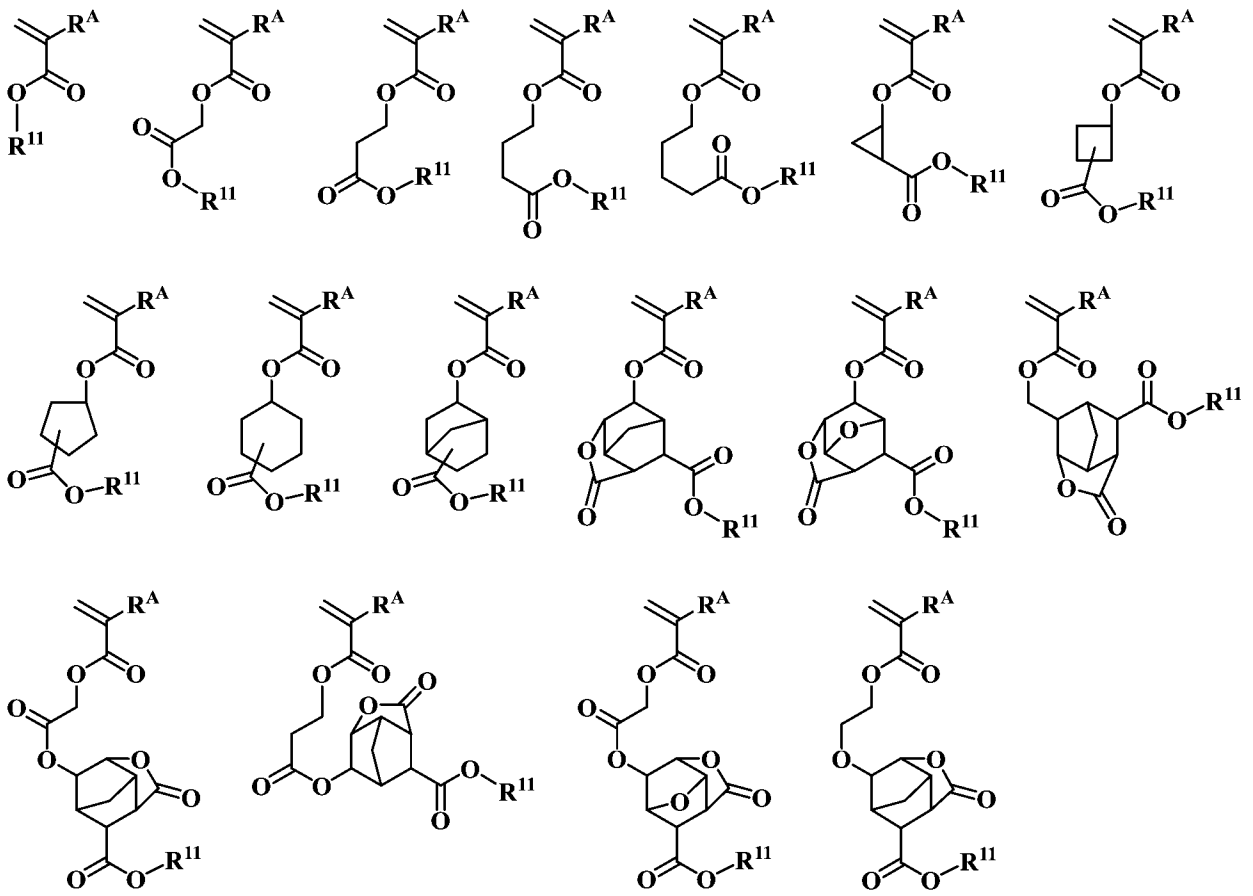
【0026】

式(b1)及(b2)中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。 Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基。 Y^2 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵。 Y^3 為單鍵、醚鍵或酯鍵。 R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基。 R^{13} 為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基。 R^{14} 為單鍵、或碳數1~6之飽和伸烴基，其一部分的碳原子亦可取代為醚鍵或酯鍵。 a 為1或2。 b 為0~4之整數。

【0027】

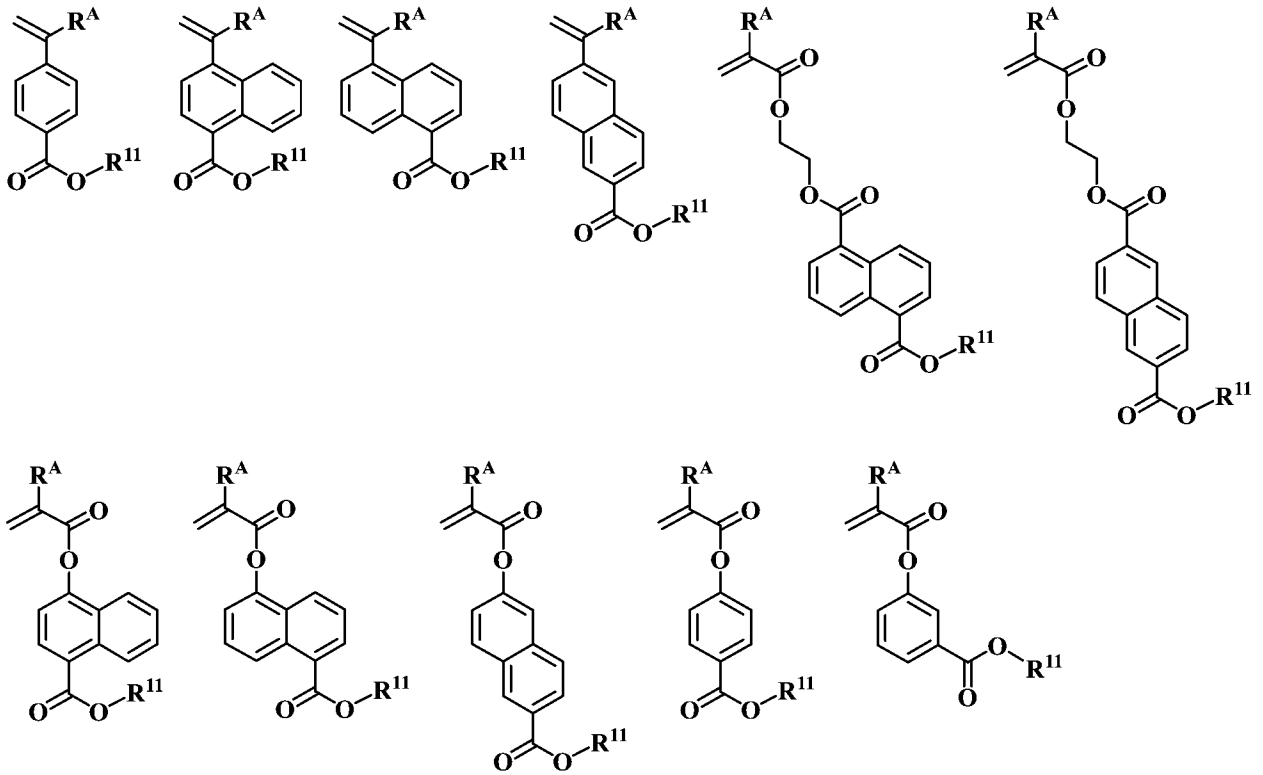
提供重複單元b1之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 及 R^{11} 與前述相同。

[化10]



【0028】

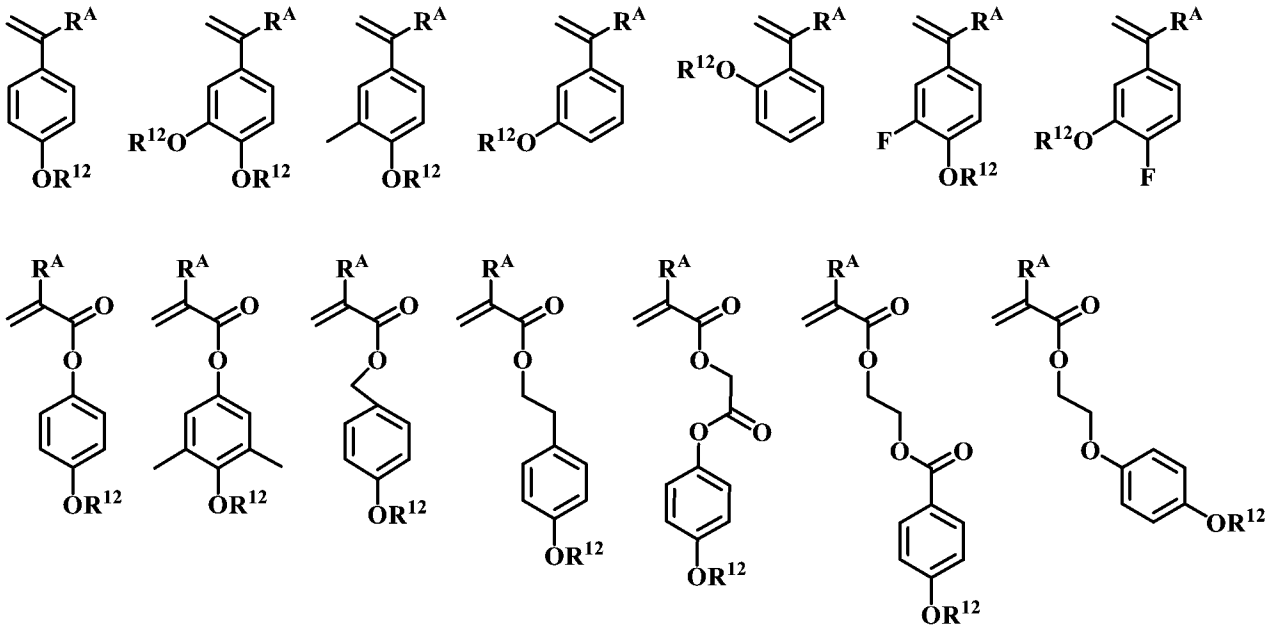
[化11]



【0029】

提供重複單元b2之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 及 R^{12} 與前述相同。

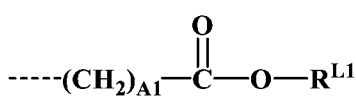
[化12]



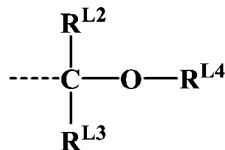
【0030】

R^{11} 或 R^{12} 表示之酸不穩定基可選擇各種基，例如可列舉下式(AL-1)~(AL-3)表示者。

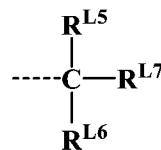
[化13]



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

式中，虛線為原子鍵。

【0031】

式(AL-1)中， R^{L1} 為碳數4~20，宜為碳數4~15之3級烴基、各烷基分別為碳數1~6之烷基的三烷基矽基、含有羰基、醚鍵或酯鍵之碳數4~20之飽和烴基、

或式(AL-3)表示之基。A1為0~6之整數。此外，3級烴基意指從烴之3級碳原子去除氫原子而獲得之基。

【0032】

R¹表示之3級烴基可為分支狀亦可為環狀，其具體例可列舉：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、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。前述含有羰基、醚鍵或酯鍵之飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，宜為環狀者，其具體例可列舉：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、2-四氫吡喃基、2-四氫呋喃基等。

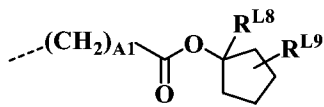
【0033】

式(AL-1)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。

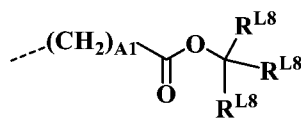
【0034】

另外，式(AL-1)表示之酸不穩定基亦可列舉下式(AL-1)-1~(AL-1)-10表示之基。

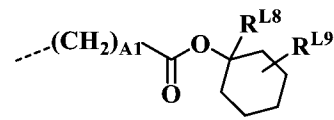
[化14]



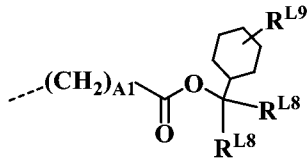
(AL-1)-1



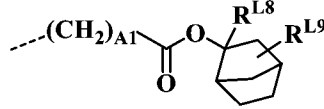
(AL-1)-2



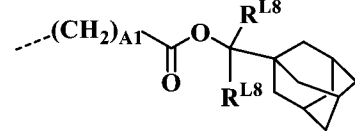
(AL-1)-3



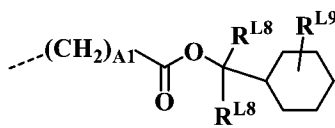
(AL-1)-4



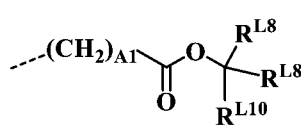
(AL-1)-5



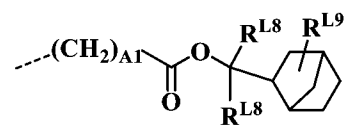
(AL-1)-6



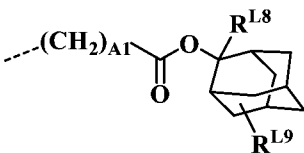
(AL-1)-7



(AL-1)-8



(AL-1)-9



(AL-1)-10

式中，虛線為原子鍵。

【0035】

式(AL-1)-1~(AL-1)-10中，A1與前述相同。R^{L8}各自獨立地為碳數1~10之飽和烴基或碳數6~20之芳基。R^{L9}為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。R^{L10}為碳數2~10之飽和烴基或碳數6~20之芳基。前述飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

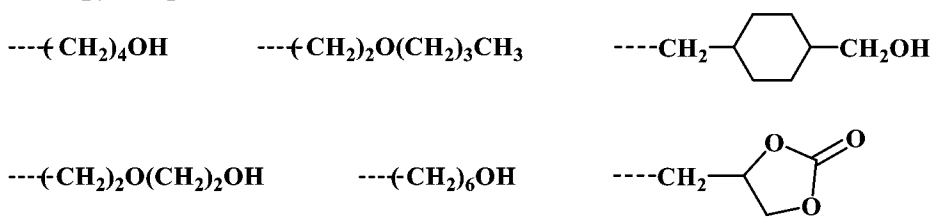
【0036】

式(AL-2)中，R^{L2}及R^{L3}各自獨立地為氫原子、或碳數1~18，宜為碳數1~10之飽和烴基。前述飽和烴基可為直鏈狀、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、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基等。

【0037】

式(AL-2)中， R^{L4} 為亦可含有雜原子之碳數1~18，宜為1~10之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。前述烴基可列舉碳數1~18之飽和烴基等，該等之一部分的氫原子亦可取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基等。如此之經取代之飽和烴基可列舉以下所示者等。

[化15]



式中，虛線為原子鍵。

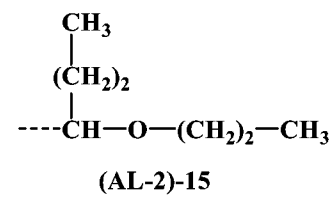
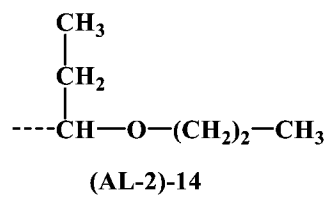
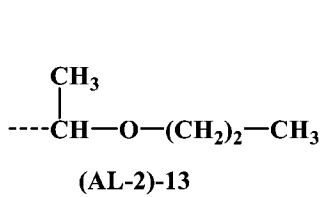
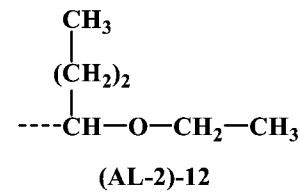
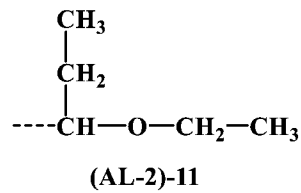
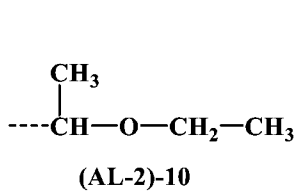
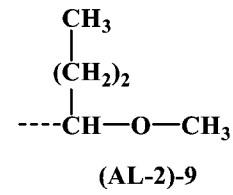
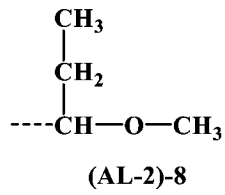
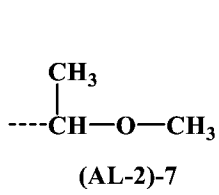
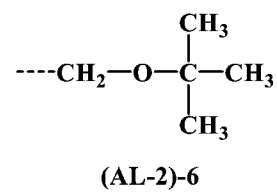
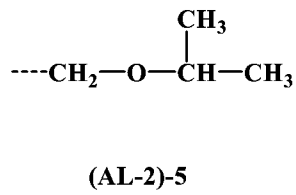
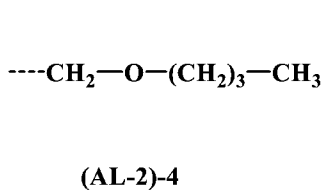
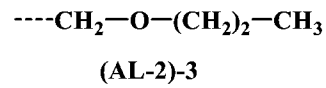
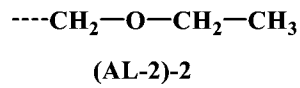
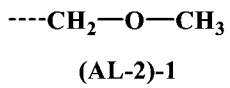
【0038】

R^{L2} 與 R^{L3} 、 R^{L2} 與 R^{L4} 、或 R^{L3} 與 R^{L4} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子，或與碳原子及氧原子一起形成環，此時，參與環形成之 R^{L2} 及 R^{L3} 、 R^{L2} 及 R^{L4} 、或 R^{L3} 及 R^{L4} 各自獨立地為碳數1~18，宜為碳數1~10之烷二基。該等鍵結所獲得之環之碳數宜為3~10，更佳為4~10。

【0039】

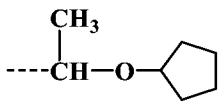
式(AL-2)表示之酸不穩定基中，直鏈狀或分支狀者可列舉下式(AL-2)-1~(AL-2)-69表示者，但不限於該等。此外，下式中，虛線為原子鍵。

[化16]

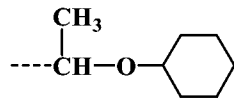


【0040】

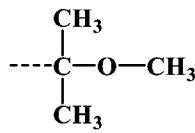
[化17]



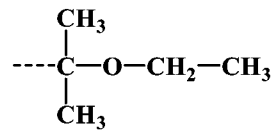
(AL-2)-16



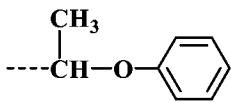
(AL-2)-17



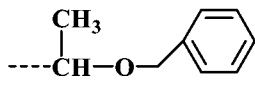
(AL-2)-18



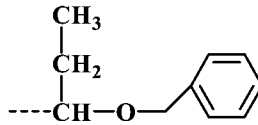
(AL-2)-19



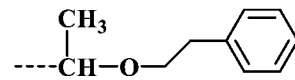
(AL-2)-20



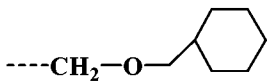
(AL-2)-21



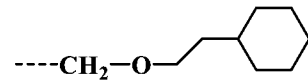
(AL-2)-22



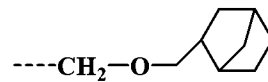
(AL-2)-23



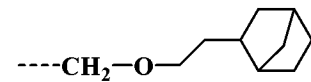
(AL-2)-24



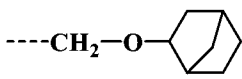
(AL-2)-25



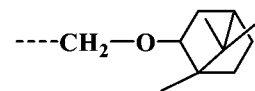
(AL-2)-26



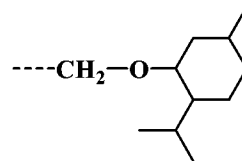
(AL-2)-27



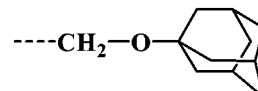
(AL-2)-28



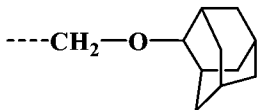
(AL-2)-29



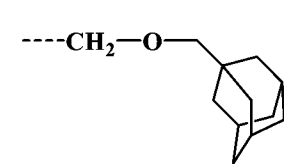
(AL-2)-30



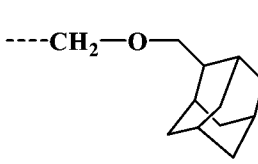
(AL-2)-31



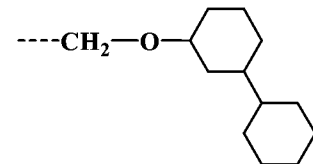
(AL-2)-32



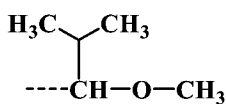
(AL-2)-33



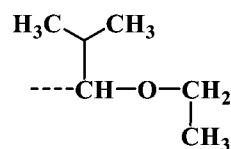
(AL-2)-34



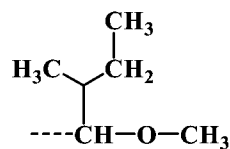
(AL-2)-35



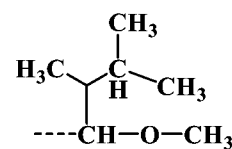
(AL-2)-36



(AL-2)-37



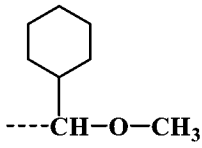
(AL-2)-38



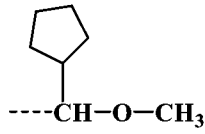
(AL-2)-39

【0041】

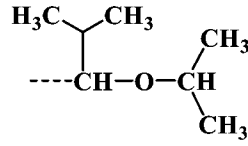
[化18]



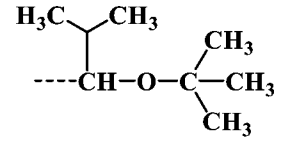
(AL-2)-40



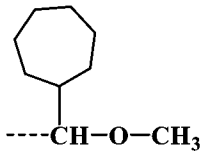
(AL-2)-41



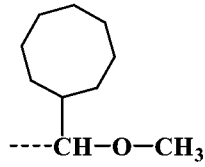
(AL-2)-42



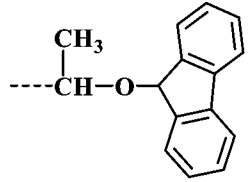
(AL-2)-43



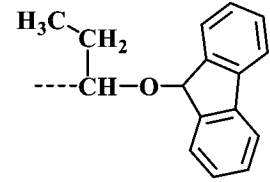
(AL-2)-44



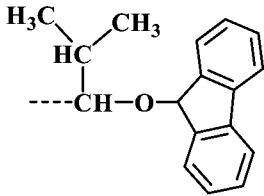
(AL-2)-45



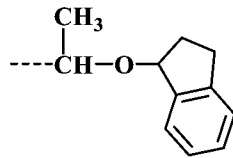
(AL-2)-46



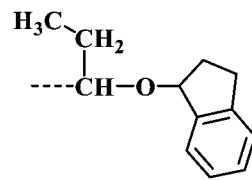
(AL-2)-47



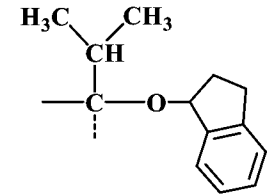
(AL-2)-48



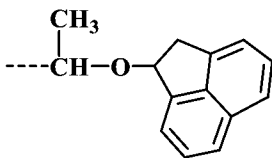
(AL-2)-49



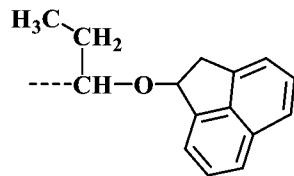
(AL-2)-50



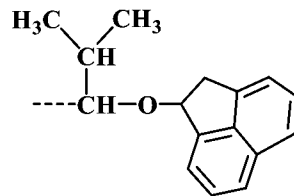
(AL-2)-51



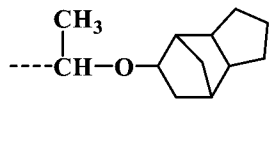
(AL-2)-52



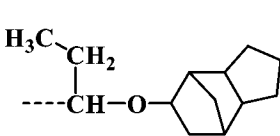
(AL-2)-53



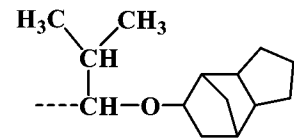
(AL-2)-54



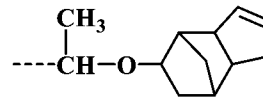
(AL-2)-55



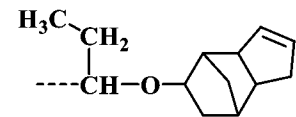
(AL-2)-56



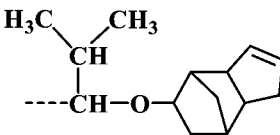
(AL-2)-57



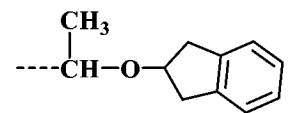
(AL-2)-58



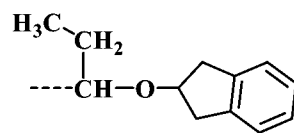
(AL-2)-59



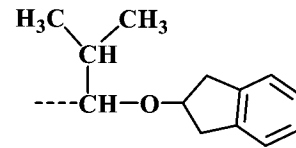
(AL-2)-60



(AL-2)-61



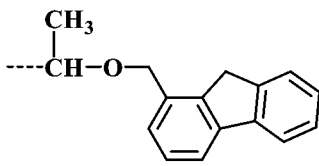
(AL-2)-62



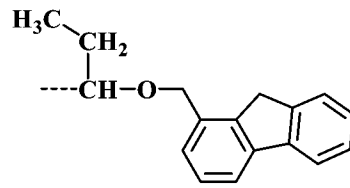
(AL-2)-63

【0042】

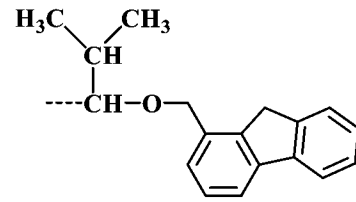
[化19]



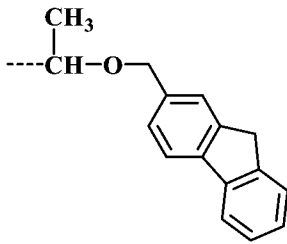
(AL-2)-64



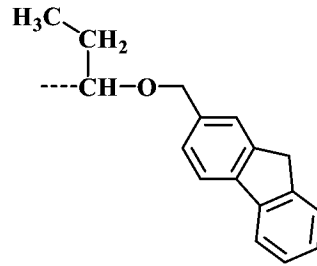
(AL-2)-65



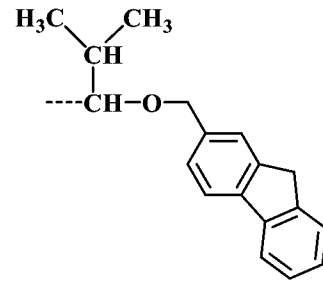
(AL-2)-66



(AL-2)-67



(AL-2)-68



(AL-2)-69

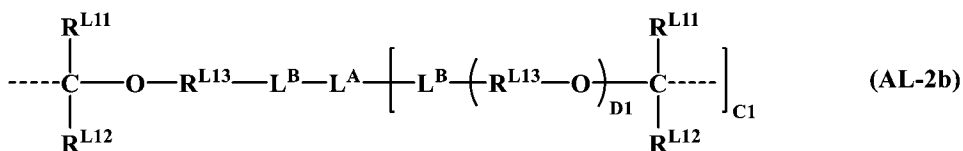
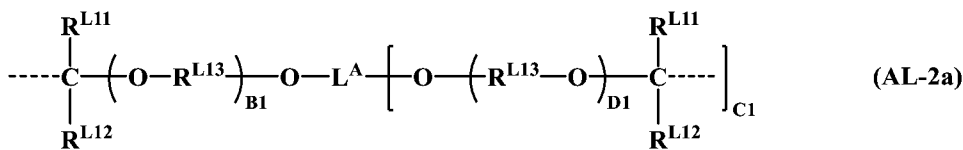
【0043】

式(AL-2)表示之酸不穩定基中，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。

【0044】

又，酸不穩定基可列舉下式(AL-2a)或(AL-2b)表示之基。藉由前述酸不穩定基，基礎聚合物亦可進行分子間或分子內交聯。

[化20]



式中，虛線為原子鍵。

【0045】

式(AL-2a)或(AL-2b)中， R^{L11} 及 R^{L12} 各自獨立地為氫原子、或碳數1~8之飽和烴基。前述飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。又， R^{L11} 與 R^{L12} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成環，此時， R^{L11} 及 R^{L12} 各自獨立地為碳數1~8之烷二基。 R^{L13} 各自獨立地為碳數1~10之飽和伸烴基，前述飽和伸烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 $B1$ 及 $D1$ 各自獨立地為0~10之整數，宜為0~5之整數， $C1$ 為1~7之整數，宜為1~3之整數。

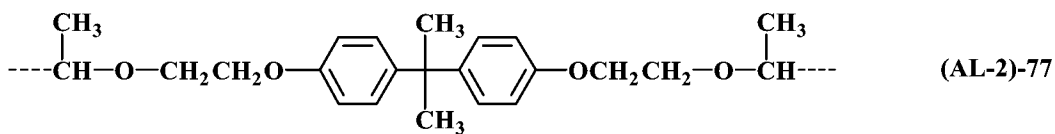
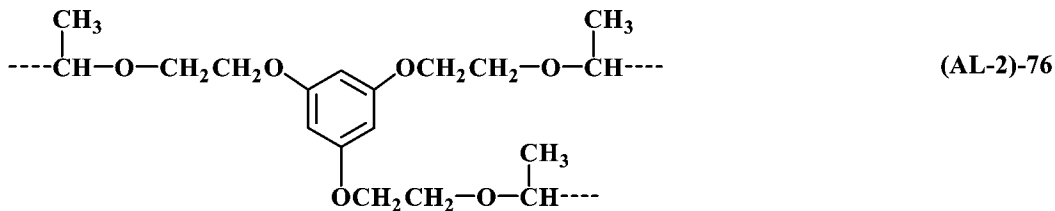
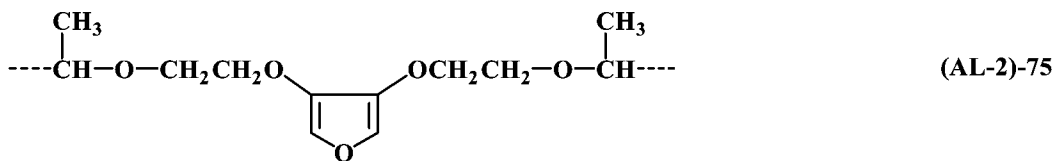
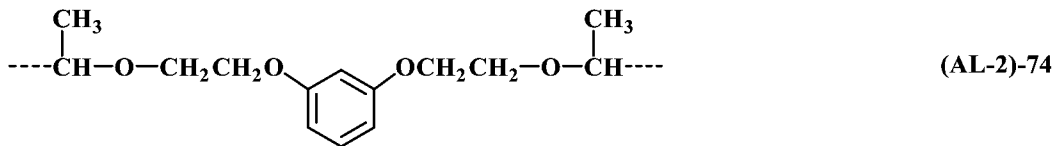
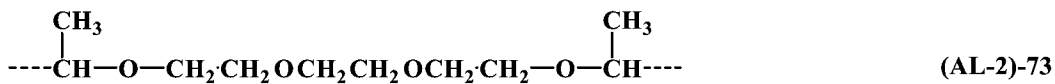
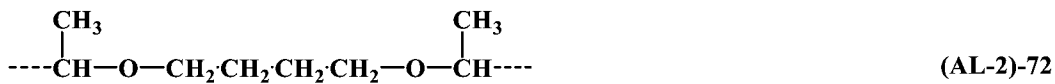
【0046】

式(AL-2a)或(AL-2b)中， L^A 為 $(C1 + 1)$ 價之碳數1~50之脂肪族或脂環族飽和烴基、芳香族烴基、或雜環基。又，該等基之一部分的碳原子亦可取代為含雜原子之基，或該等基之碳原子所鍵結之一部分的氫原子亦可取代為烴基、羧基、醯基或氟原子。 L^A 宜為碳數1~20之飽和伸烴基、3價飽和烴基、4價飽和烴基等飽和烴基、碳數6~30之伸芳基等。前述飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 L^B 為-CO-O-、-NHCO-O-或-NHCONH-。

【0047】

式(AL-2a)或(AL-2b)表示之交聯型縮醛基，可列舉下式(AL-2)-70~(AL-2)-77表示之基等。

[化21]



式中，虛線為原子鍵。

【0048】

式(AL-3)中， R^{L5} 、 R^{L6} 及 R^{L7} 各自獨立地為碳數1~20之烴基，亦可含有氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉：碳數1~20之烷基、碳數3~20之環式飽和烴基、碳數2~20之烯基、碳數3~20之環式不飽和烴基、碳

數6~10之芳基等。又， R^{L5} 與 R^{L6} 、 R^{L5} 與 R^{L7} 、或 R^{L6} 與 R^{L7} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成碳數3~20之脂環。

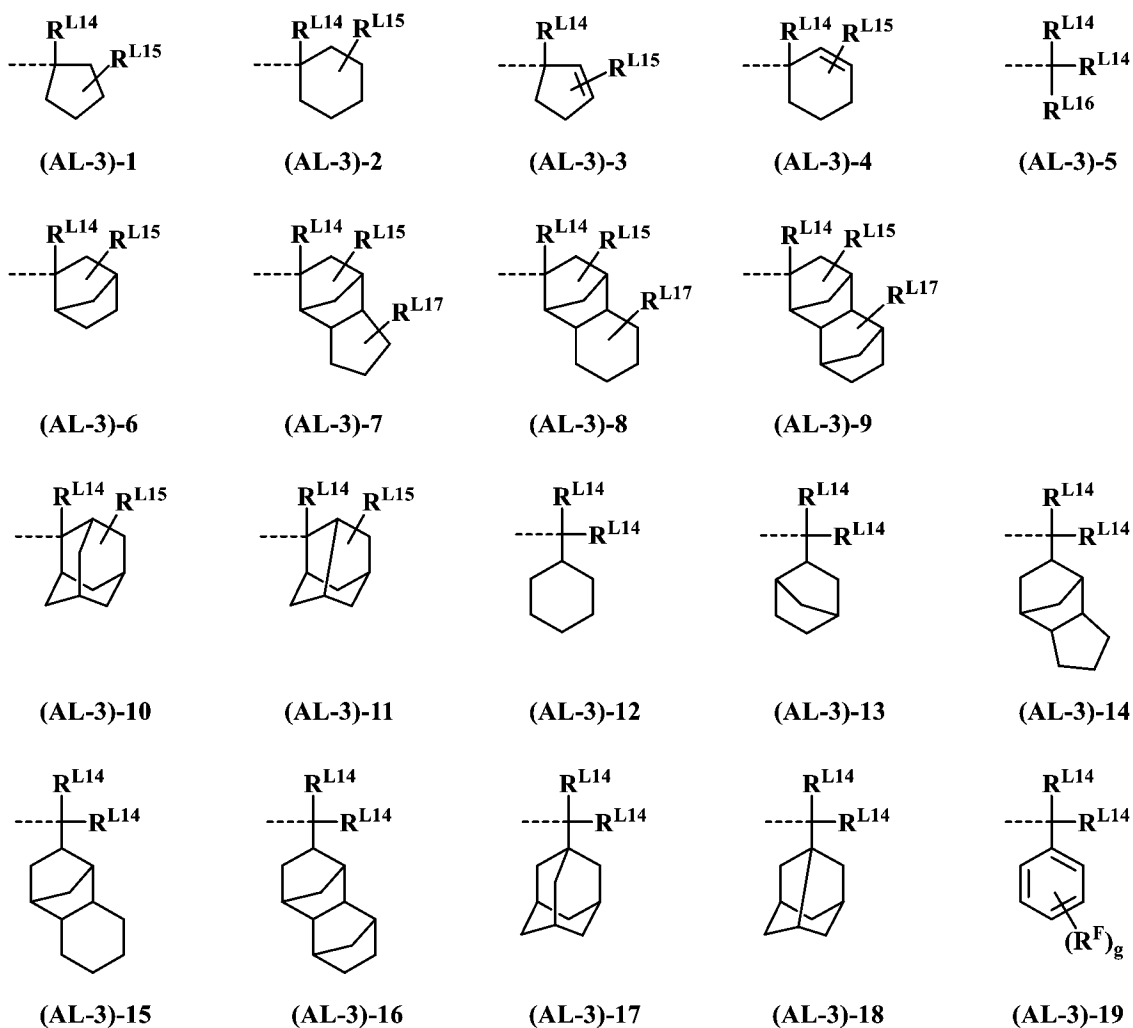
【0049】

式(AL-3)表示之基可列舉：第三丁基、1,1-二乙基丙基、1-乙基降莖基、1-甲基環己基、1-乙基環戊基、2-(2-甲基)金剛烷基、2-(2-乙基)金剛烷基、第三戊基等。

【0050】

又，式(AL-3)表示之基亦可列舉下式(AL-3)-1~(AL-3)-19表示之基。

[化22]



式中，虛線為原子鍵。

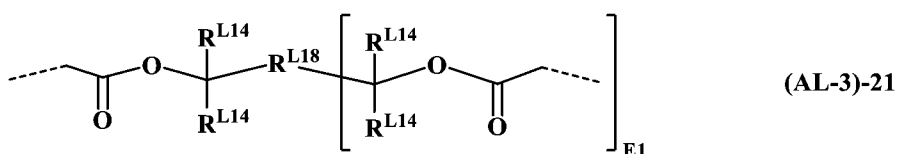
【0051】

式(AL-3)-1~(AL-3)-19中， R^{L14} 各自獨立地為碳數1~8之飽和烴基或碳數6~20之芳基。 R^{L15} 及 R^{L17} 各自獨立地為氫原子或碳數1~20之飽和烴基。 R^{L16} 為碳數6~20之芳基。前述飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。又，前述芳基宜為苯基等。 R^F 為氟原子或三氟甲基。 g 為1~5之整數。

【0052】

另外，酸不穩定基可列舉下式(AL-3)-20或(AL-3)-21表示之基。藉由前述酸不穩定基，聚合物亦可進行分子內或分子間交聯。

[化23]



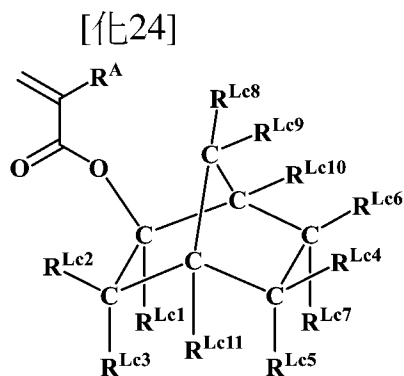
式中，虛線為原子鍵。

【0053】

式(AL-3)-20及(AL-3)-21中， R^{L14} 與前述相同。 R^{L18} 為碳數1~20之 $(E1 + 1)$ 價飽和伸烴基、或碳數6~20之 $(E1 + 1)$ 價伸芳基，亦可含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子。前述飽和伸烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 $E1$ 為1~3之整數。

【0054】

提供含有式(AL-3)表示之酸不穩定基之重複單元的單體，可列舉下式(AL-3)-22表示之含有外向(exo)體結構的(甲基)丙烯酸酯。



(AL-3)-22

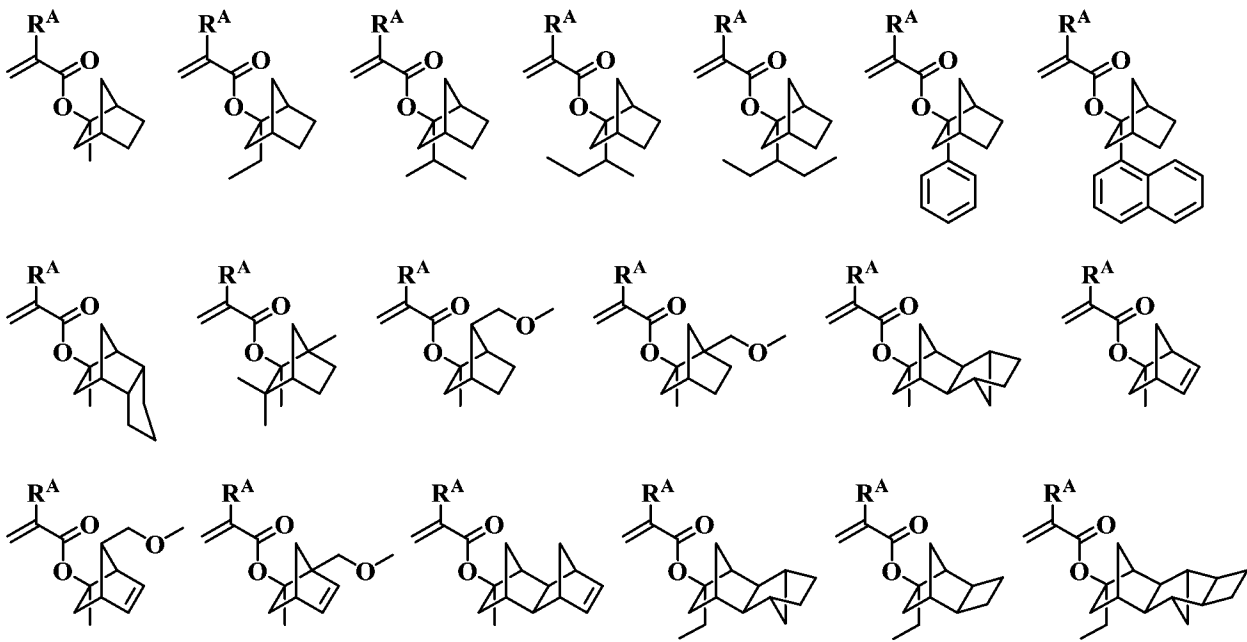
【0055】

式(AL-3)-22中， R^{A} 與前述相同。 $\text{R}^{\text{Lc}1}$ 為碳數1~8之飽和烴基或亦可經取代之碳數6~20之芳基。前述飽和烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 $\text{R}^{\text{Lc}2}$ ~ $\text{R}^{\text{Lc}11}$ 各自獨立地為氫原子或亦可含有雜原子之碳數1~15之烴基。前述雜原子可列舉氧原子等。前述烴基可列舉碳數1~15之烷基、碳數6~15之芳基等。 $\text{R}^{\text{Lc}2}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}3}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}4}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}6}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}4}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}7}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}5}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}7}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}5}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}11}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}6}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}10}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}8}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}9}$ 或 $\text{R}^{\text{Lc}9}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}10}$ 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成環，此時，參與鍵結之基為碳數1~15之亦可含有雜原子之伸烴基。又， $\text{R}^{\text{Lc}2}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}11}$ 、 $\text{R}^{\text{Lc}8}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}11}$ 、或 $\text{R}^{\text{Lc}4}$ 與 $\text{R}^{\text{Lc}6}$ 中之與相鄰碳鍵結者彼此可直接鍵結並形成雙鍵。此外，亦利用本式表示鏡像體。

【0056】

此處，提供式(AL-3)-22表示之重複單元的單體，可列舉日本特開2000-327633號公報記載者等。具體而言，可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^{A} 與前述相同。

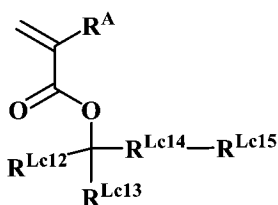
[化25]



【0057】

提供含有式(AL-3)表示之酸不穩定基之重複單元的單體，亦可列舉下式(AL-3)-23表示之含有呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基的(甲基)丙烯酸酯。

[化26]



(AL-3)-23

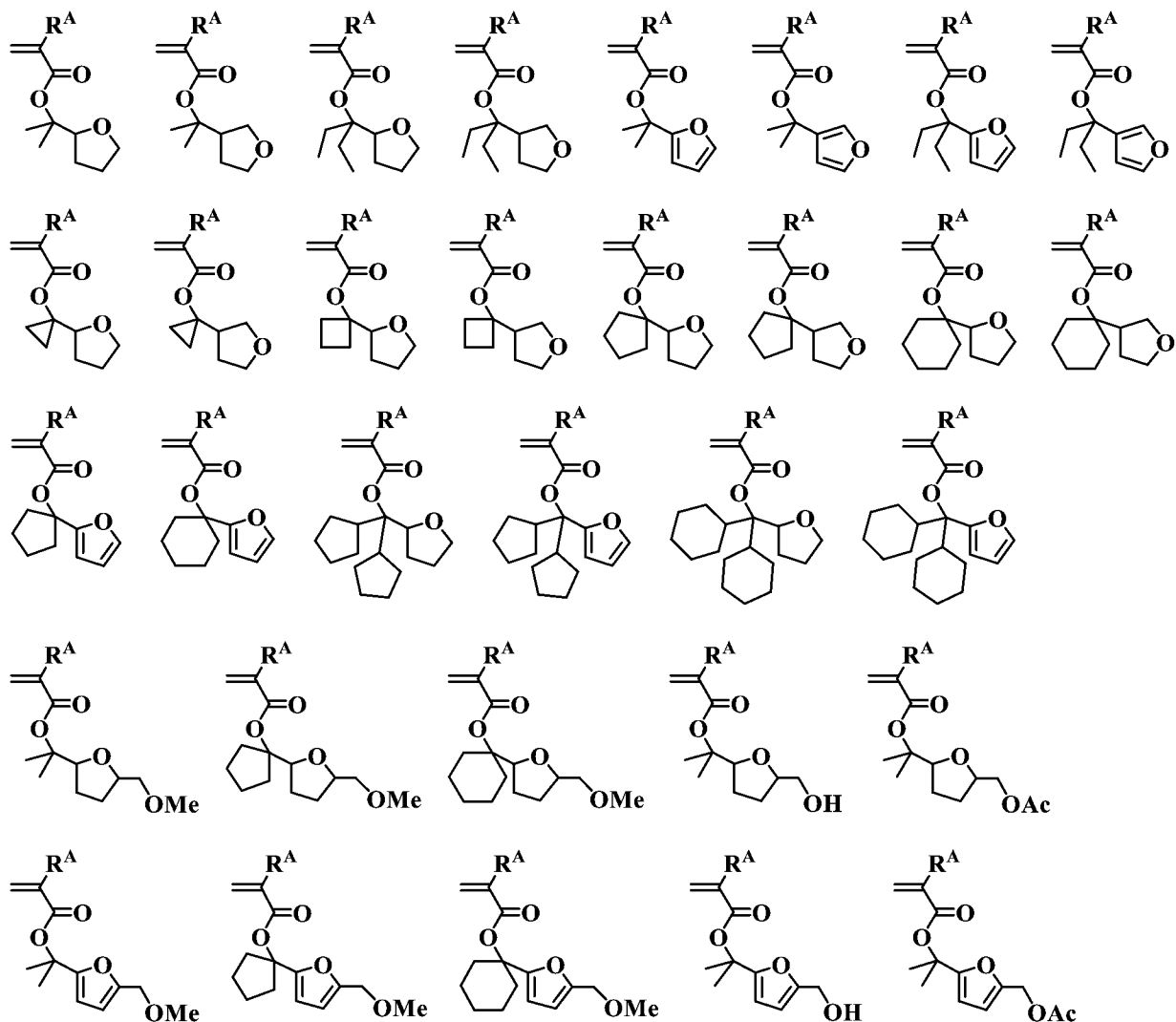
【0058】

式(AL-3)-23中， R^A 與前述相同。 R^{Lc12} 及 R^{Lc13} 各自獨立地為碳數1~10之烴基。 R^{Lc12} 與 R^{Lc13} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之碳原子一起形成脂環。 R^{Lc14} 為呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜降莖烷二基。 R^{Lc15} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~10之烴基。前述烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉碳數1~10之飽和烴基等。

【0059】

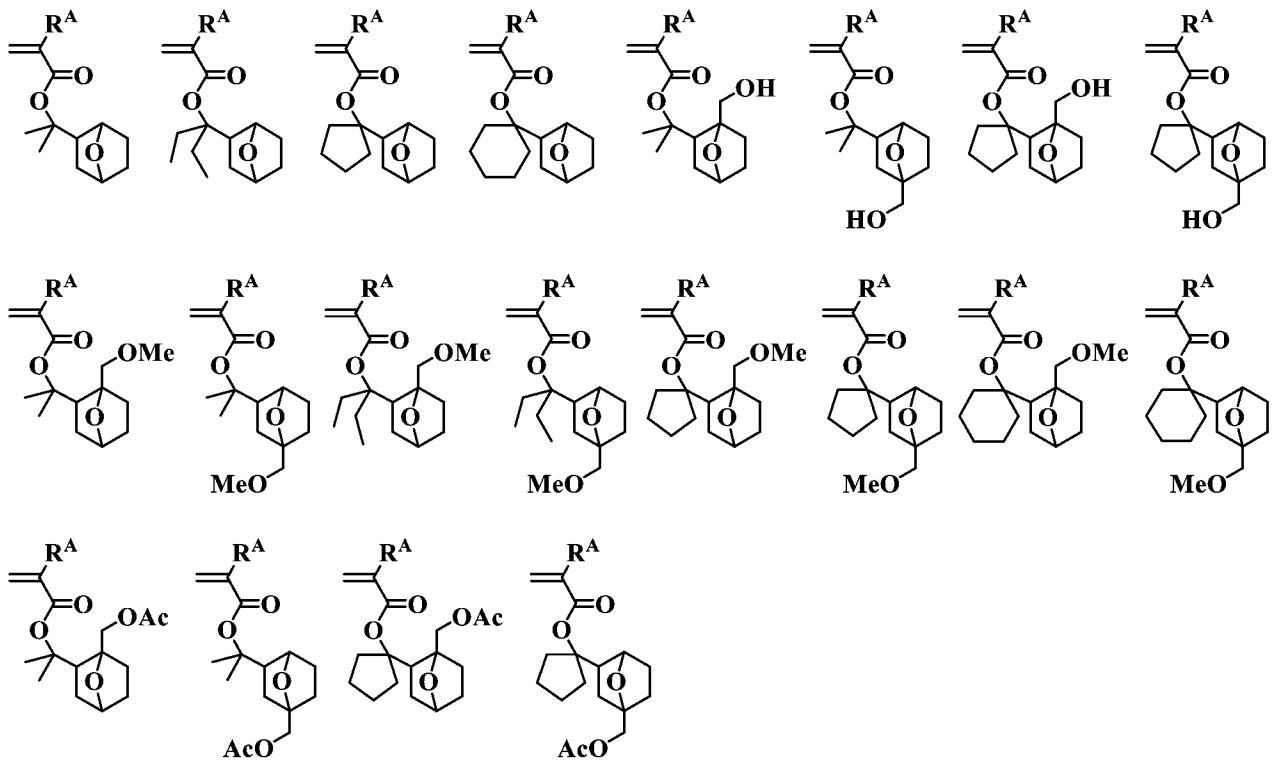
提供式(AL-3)-23表示之重複單元的單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同，Ac為乙醯基，Me為甲基。

[化27]



【0060】

[化28]



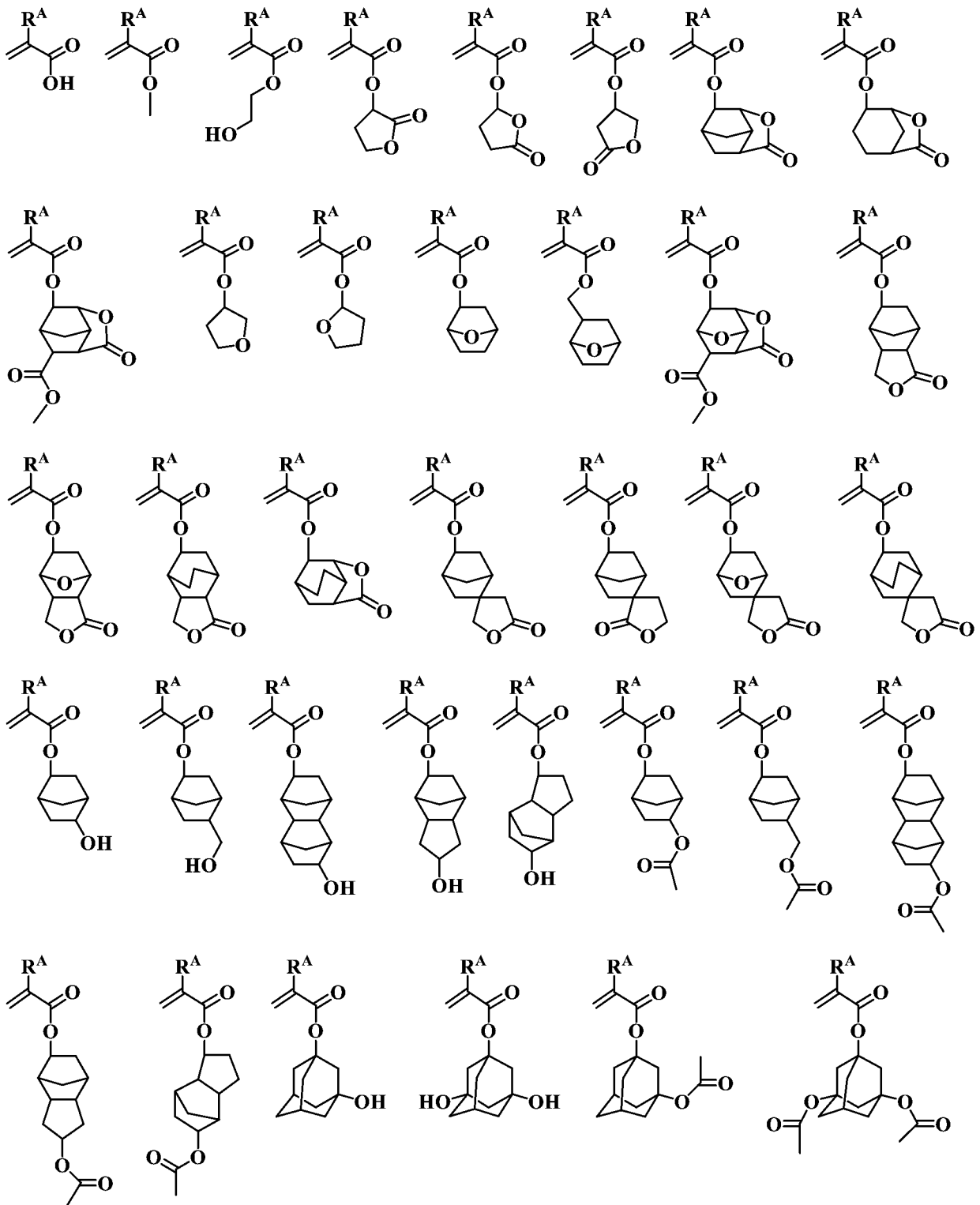
【0061】

前述基礎聚合物亦可更含有重複單元c，該重複單元c含有選自羥基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-之密接性基。

【0062】

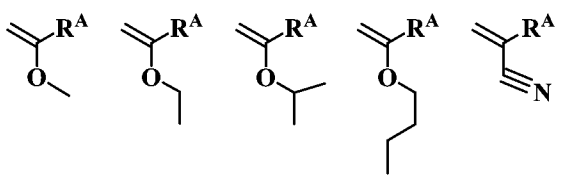
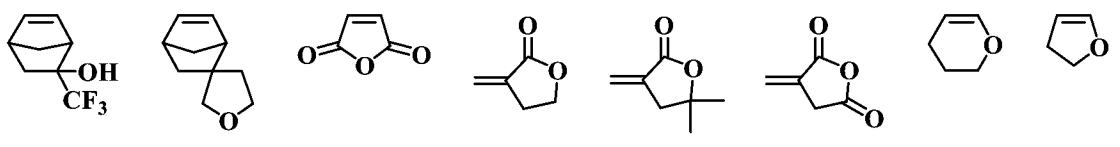
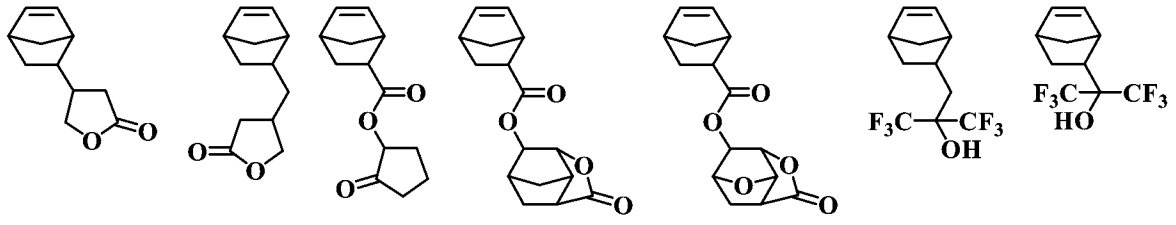
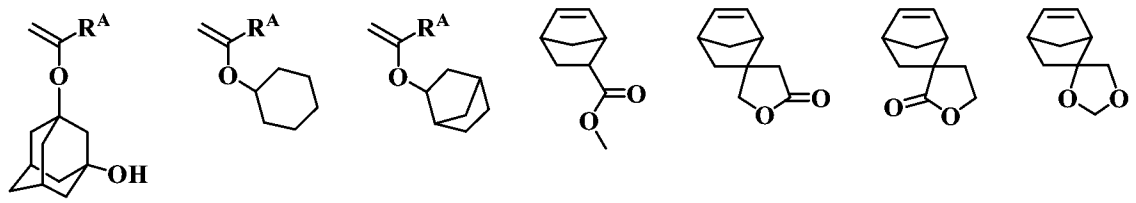
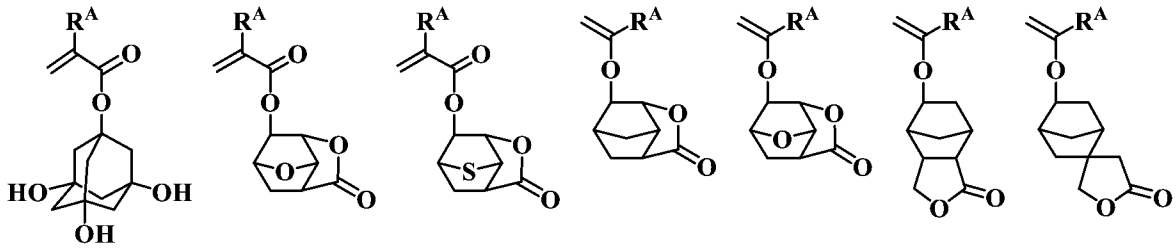
提供重複單元c之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化29]



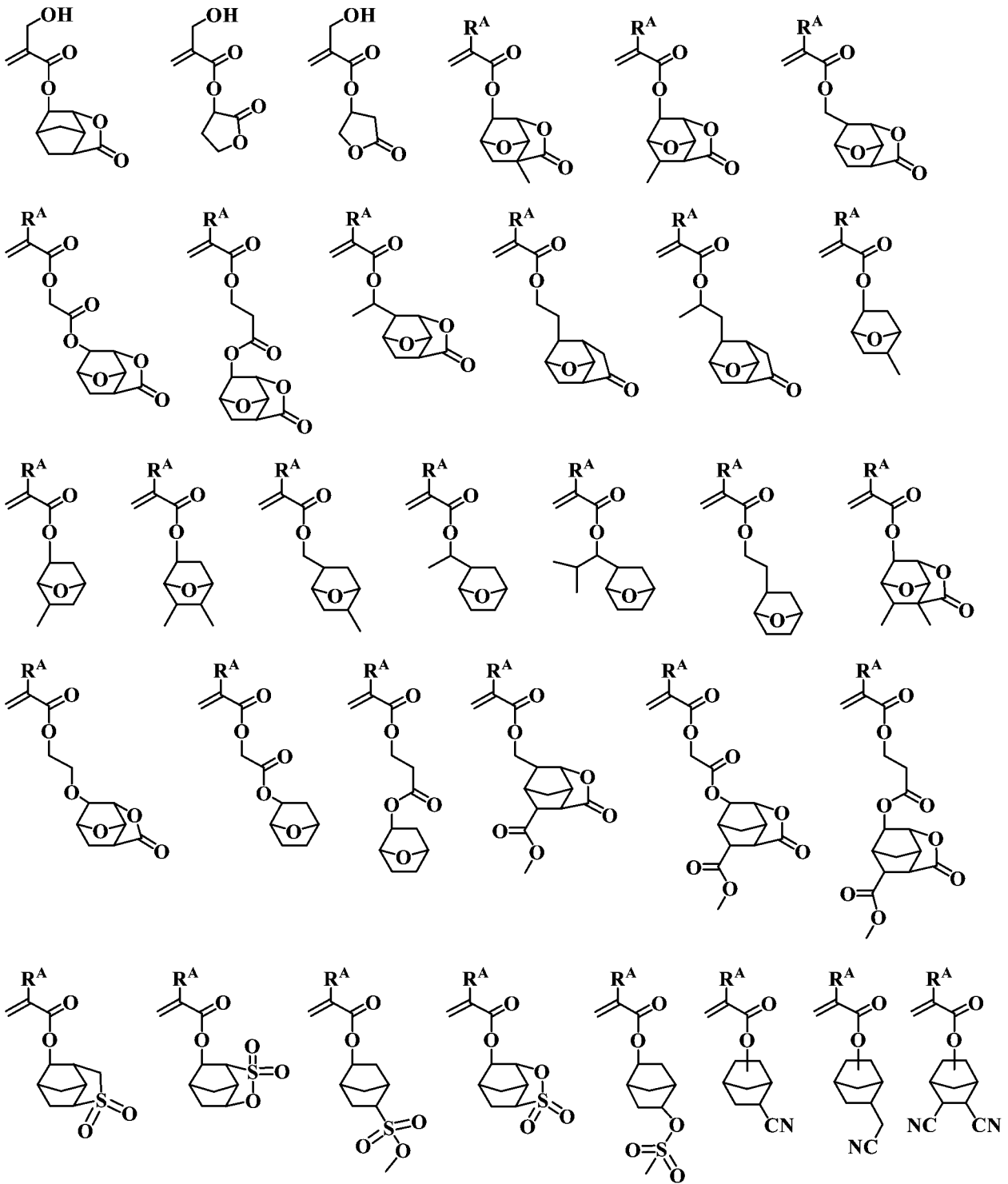
【0063】

[化30]



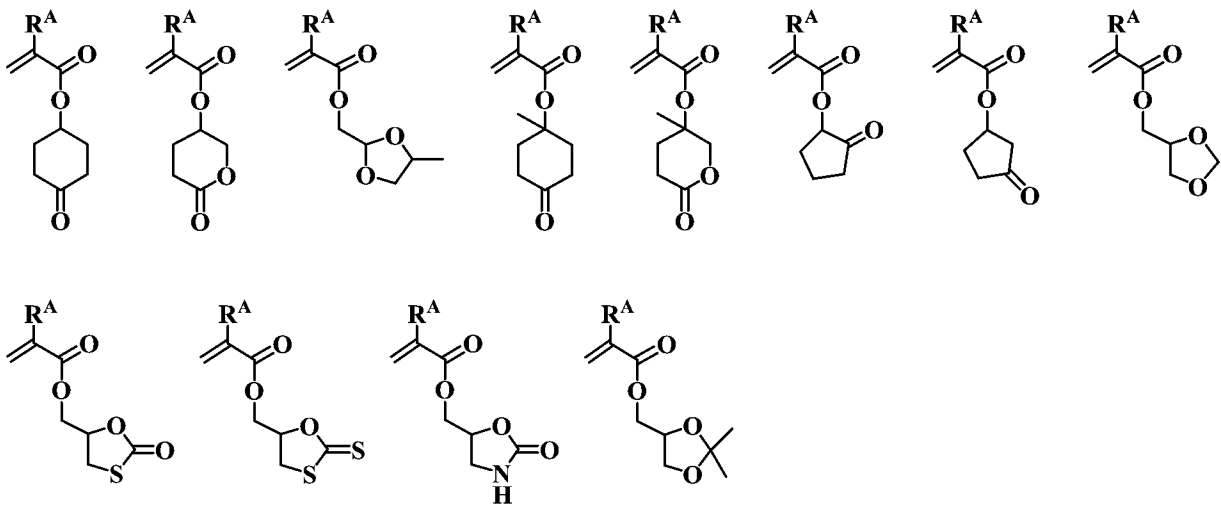
【0064】

[化31]



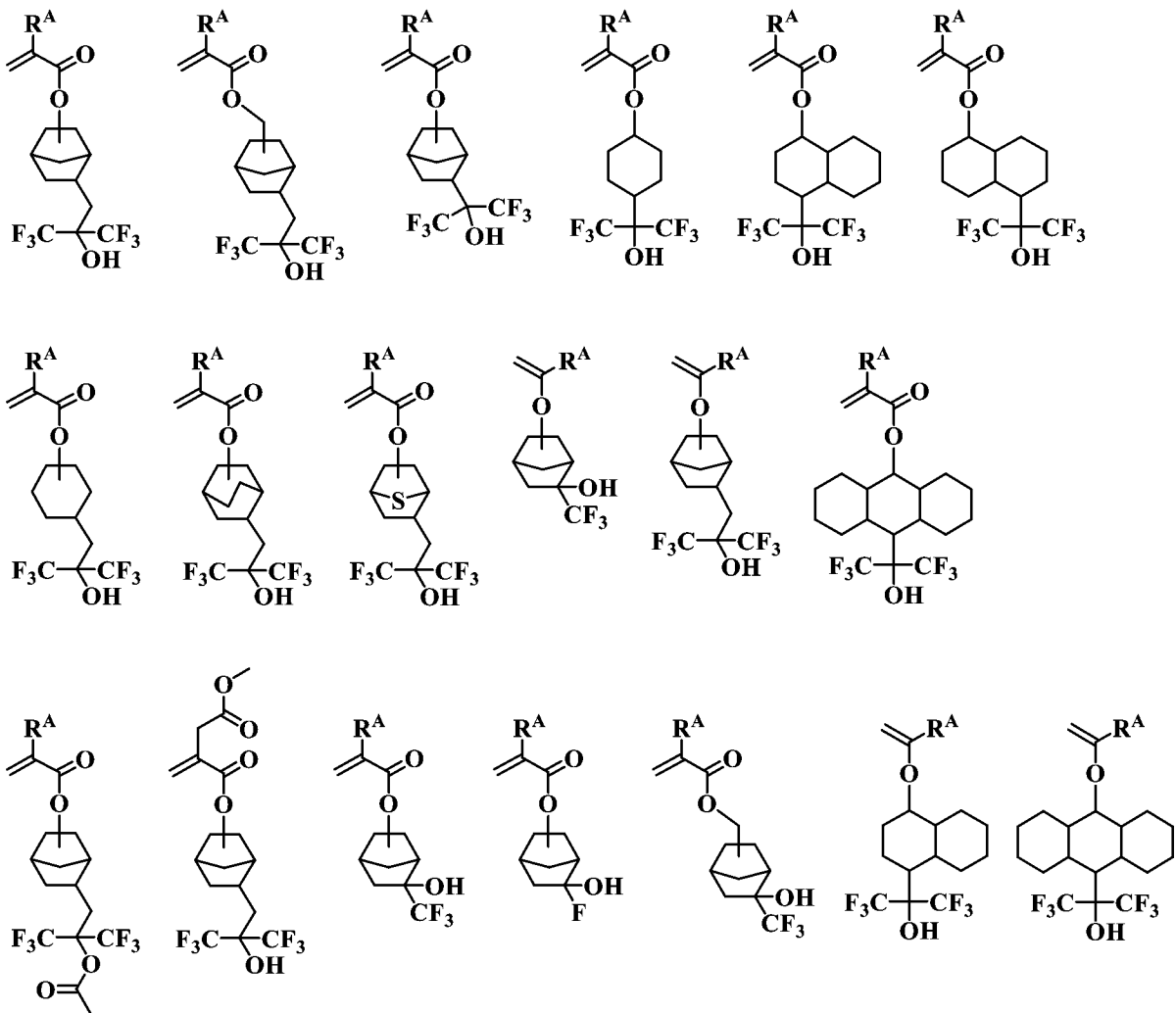
【0065】

[化32]



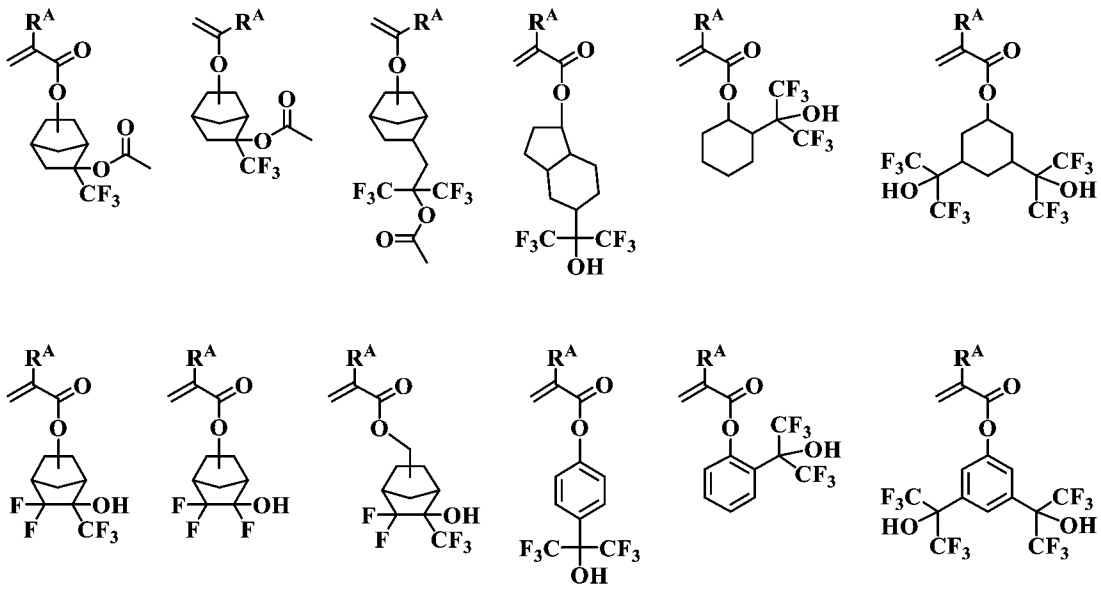
【0066】

[化33]



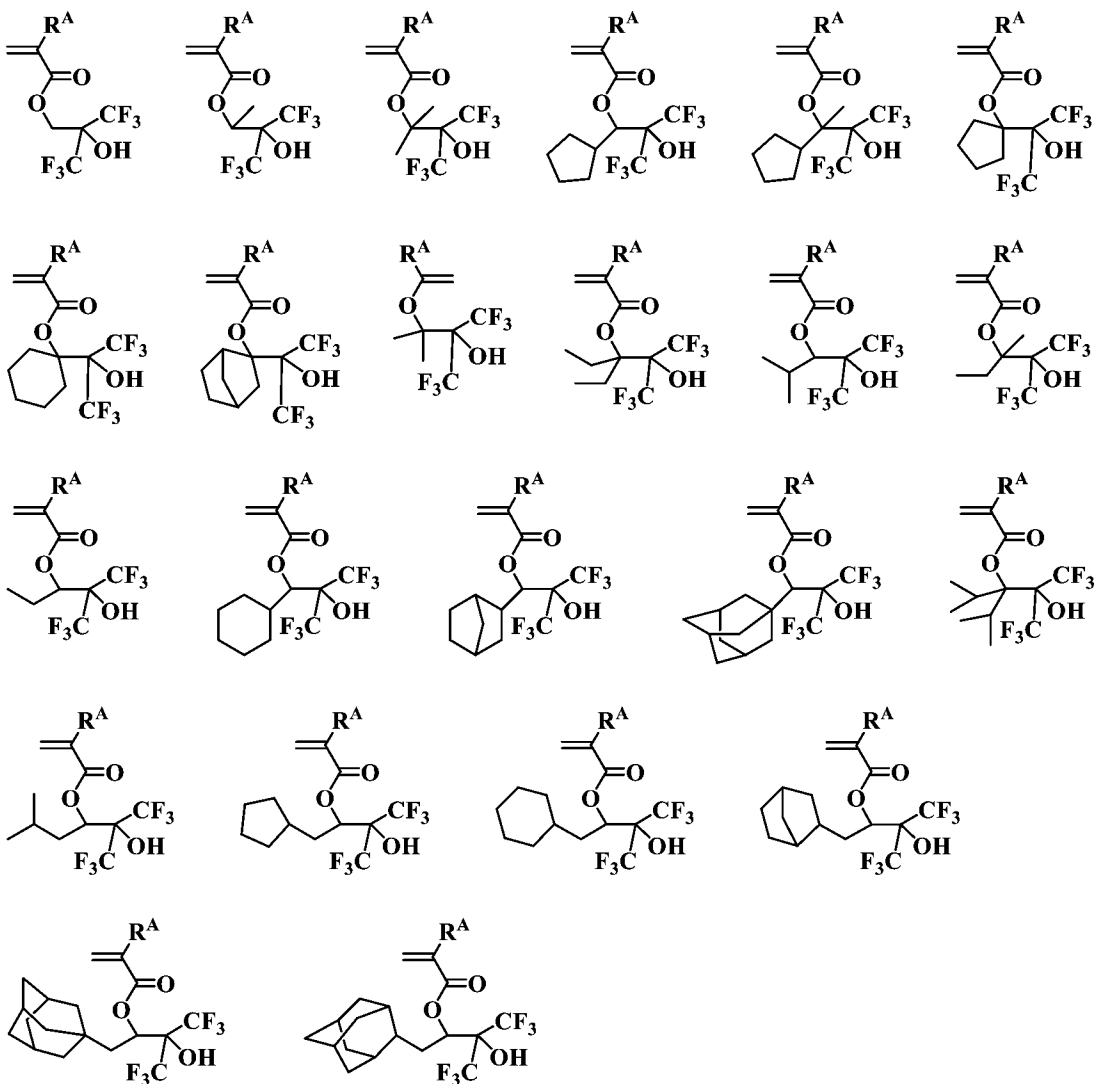
【0067】

[化34]



【0068】

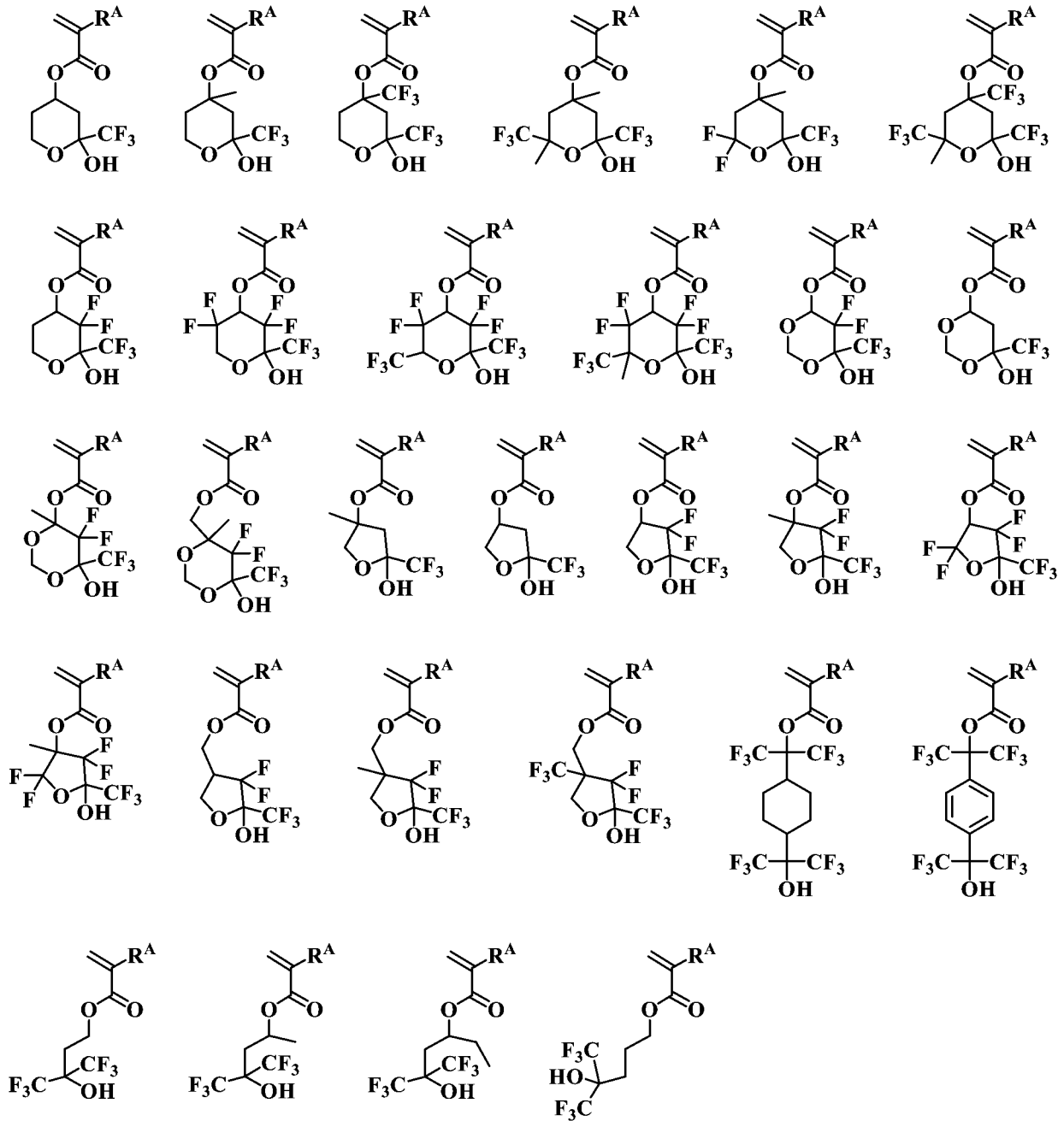
[化35]



第 35 頁，共 125 頁(發明說明書)

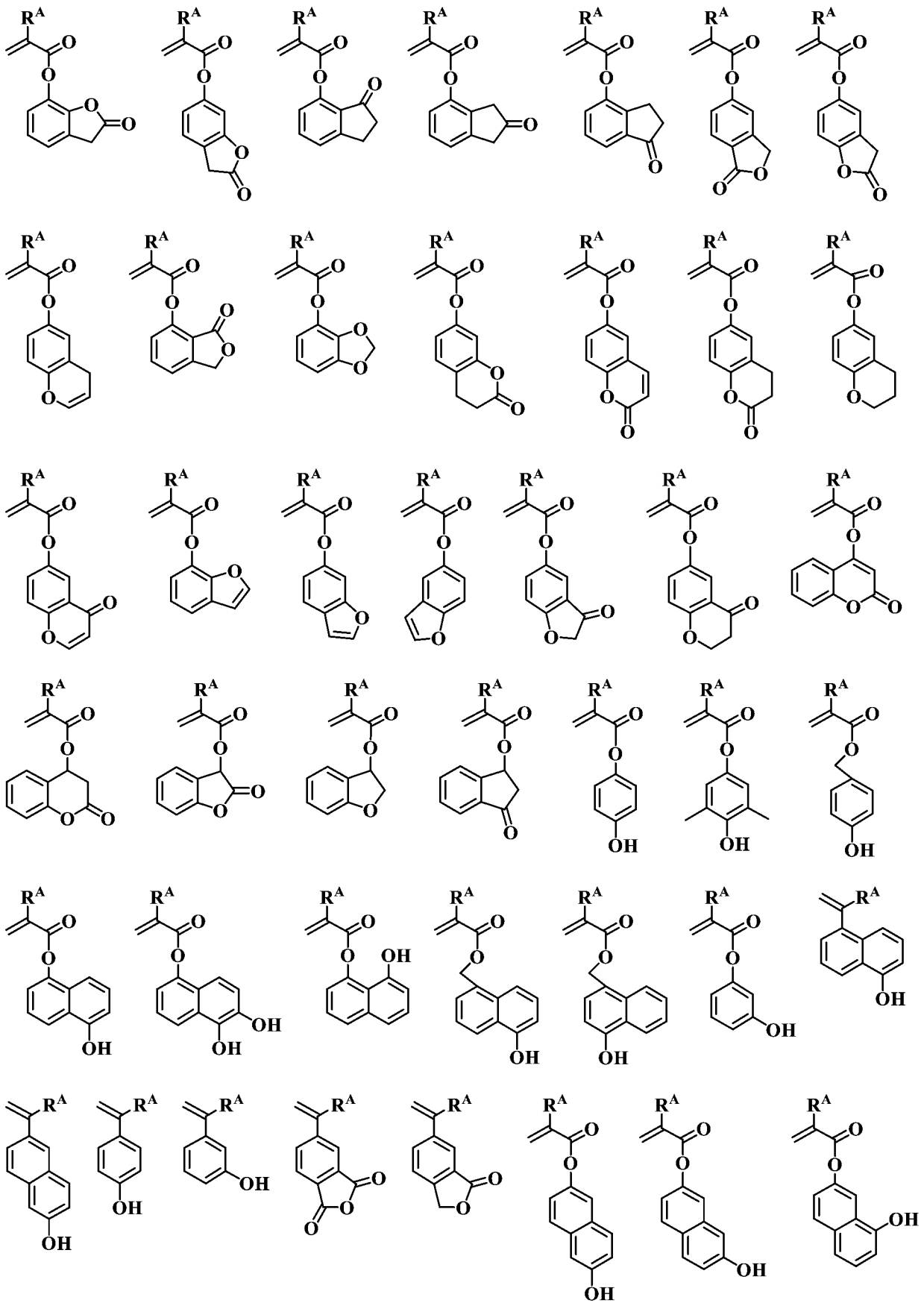
【0069】

[化36]



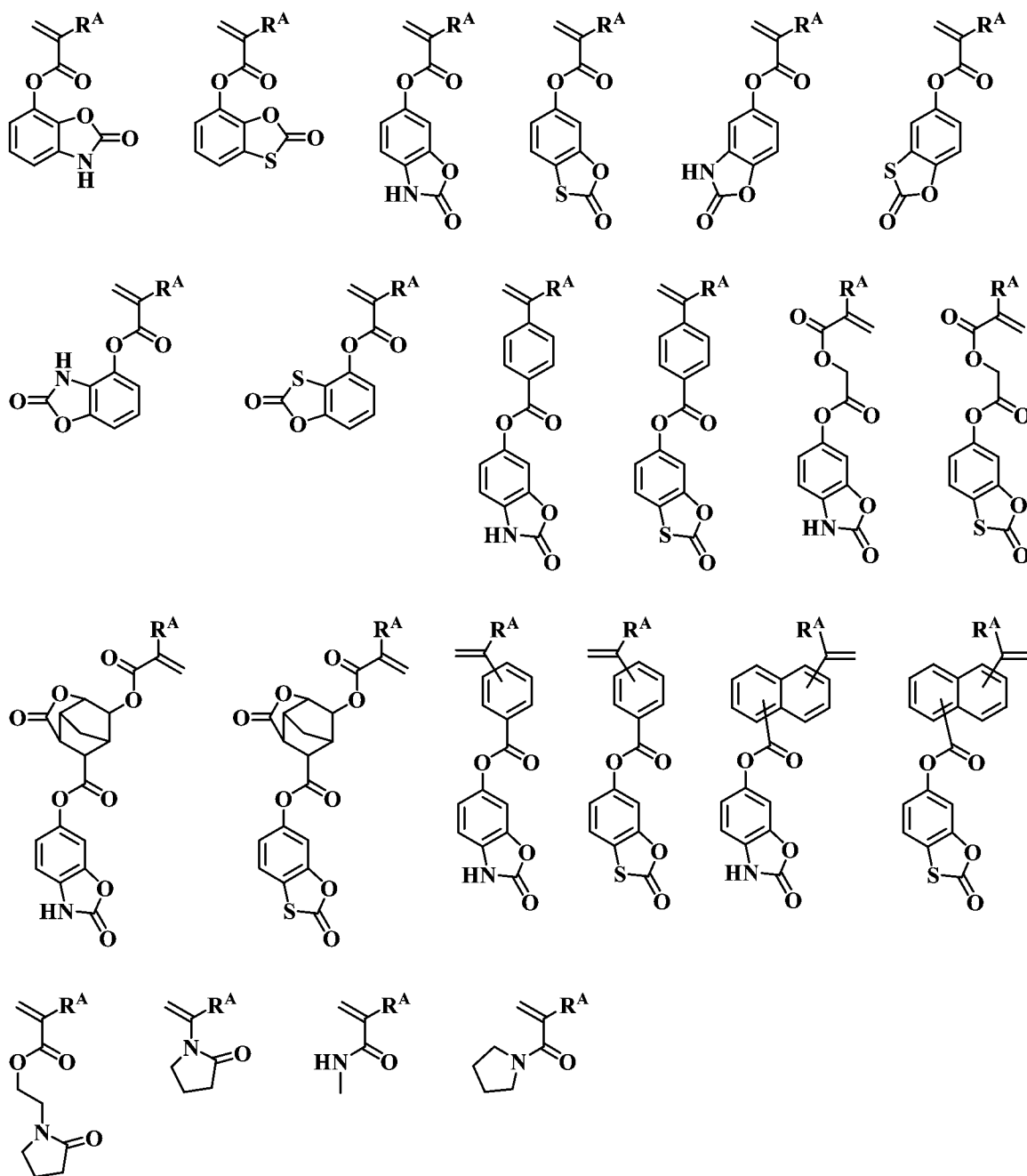
【0070】

[化37]



【0071】

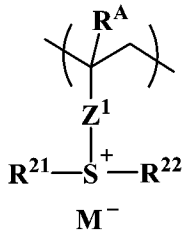
[化38]



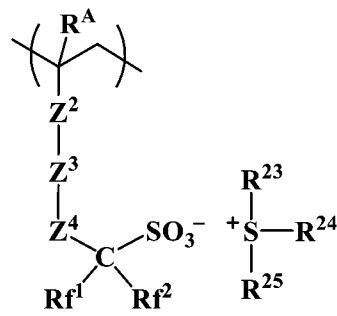
【0072】

前述基礎聚合物亦可更含有來自含聚合性不飽和鍵之鎘鹽的重複單元d。理想的重複單元d可列舉下式(d1)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元d1。)、下式(d2)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元d2。°)及下式(d3)表示之重複單元(以下，亦稱為重複單元d3。°)。此外，重複單元d1~d3可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

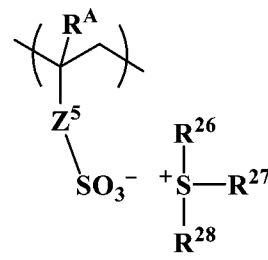
[化39]



(d1)



(d2)



(d3)

【0073】

式(d1)~(d3)中， R^{A} 各自獨立地為氫原子或甲基。 Z^1 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。 Z^2 為單鍵或酯鍵。 Z^3 為單鍵、 $-\text{Z}^{31}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{31}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{31}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 。 Z^{31} 為碳數1~12之伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵、碘原子或溴原子。 Z^4 為單鍵、亞甲基或2,2,2-三氟-1,1-乙烷二基。 Z^5 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{51}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{51}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{51}-$ 。 Z^{51} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。

【0074】

式(d2)中， Rf^1 及 Rf^2 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，至少1者為氟原子。 Rf^1 及 Rf^2 均為氟原子特佳。

【0075】

式(d1)~(d3)中， $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{28}$ 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者，其具體例可列舉與後述式(1-1)及(1-2)中之 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ 之說明中所例示者同樣的烴基。

【0076】

又， R^{23} 及 R^{24} 或 R^{26} 及 R^{27} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時，前述環可列舉與就式(1-1)之說明中 R^{101} 與 R^{102} 鍵結並可與它們所鍵結之硫原子一起形成之環所述者同樣的環。

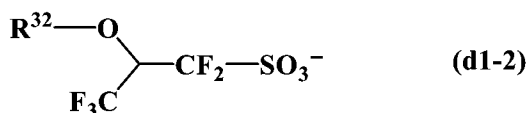
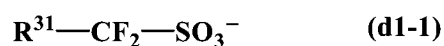
【0077】

式(d1)中， M 為非親核性相對離子。前述非親核性相對離子可列舉：氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟甲磺酸根離子、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酸離子；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。

【0078】

就前述非親核性相對離子而言，進一步可列舉下式(d1-1)表示之 α 位經氟原子取代之磺酸離子、下式(d1-2)表示之 α 位經氟原子取代且 β 位經三氟甲基取代之磺酸離子等。

[化40]



【0079】

式(d1-1)中， R^{31} 為氫原子、或碳數1~20之烴基，亦可含有醚鍵、酯鍵、羰基、內酯環或氟原子。前述烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉就式(1A')中之 R^{107} 表示之烴基所述者同樣的烴基。

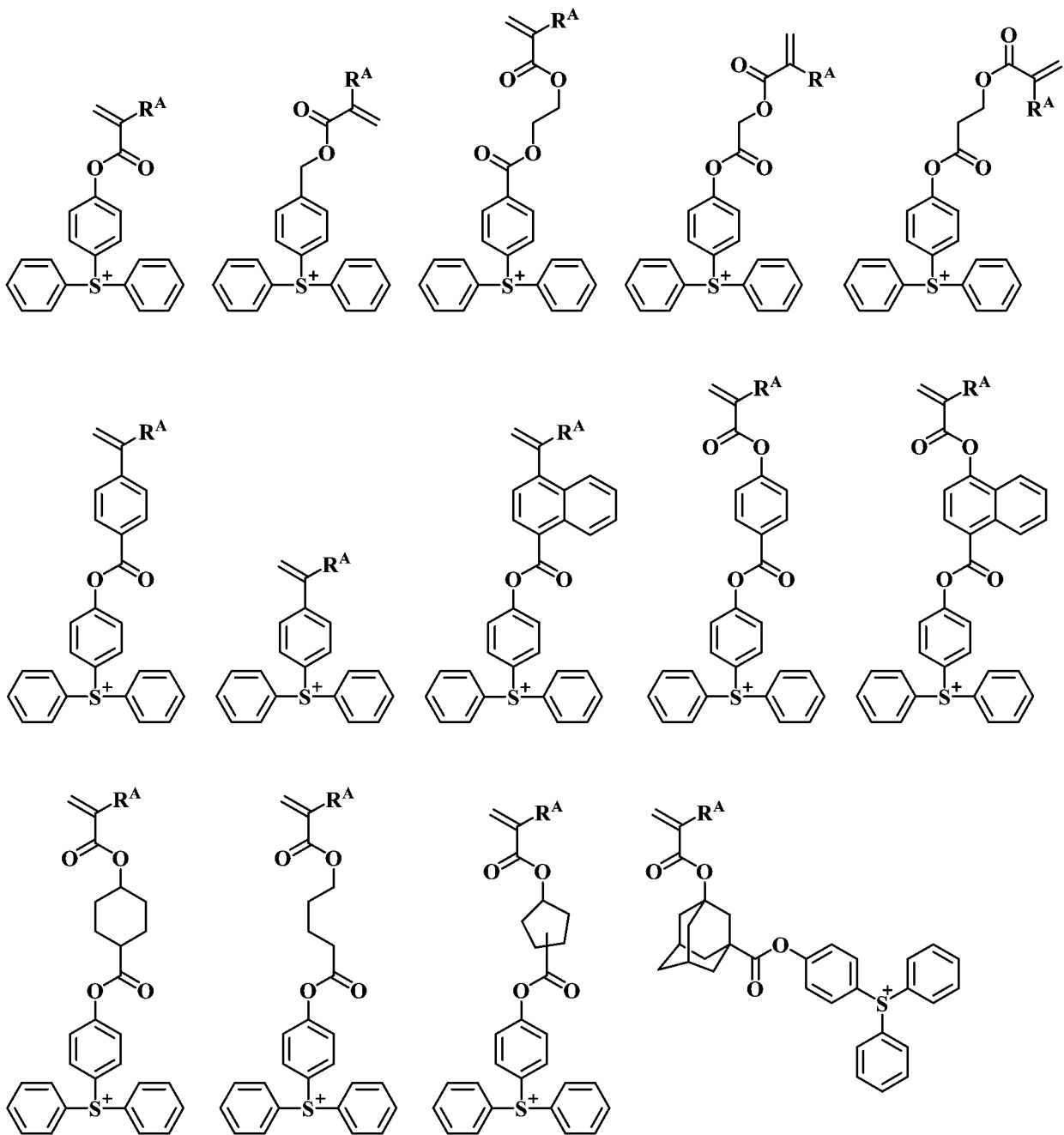
【0080】

式(d1-2)中， R^{32} 為氫原子、碳數1~30之烴基或碳數2~30之烴基羰基，亦可含有醚鍵、酯鍵、羰基或內酯環。前述烴基及烴基羰基之烴基部可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。前述烴基之具體例可列舉與就式(1A')中之 R^{107} 表示之烴基所述者同樣的烴基。

【0081】

提供重複單元d1之單體的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化41]



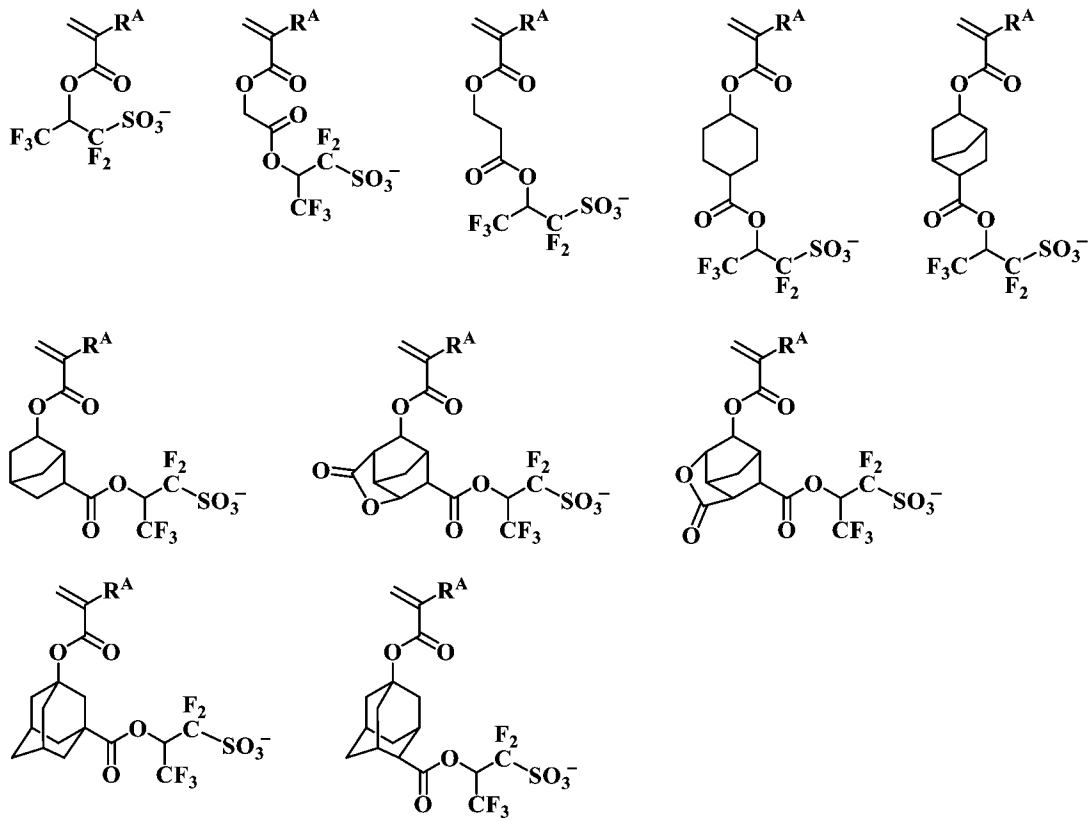
【0082】

提供重複單元d2或d3之單體的陽離子之具體例，可列舉與就式(1-1)表示之銻鹽之陽離子所述者同樣的陽離子。

【0083】

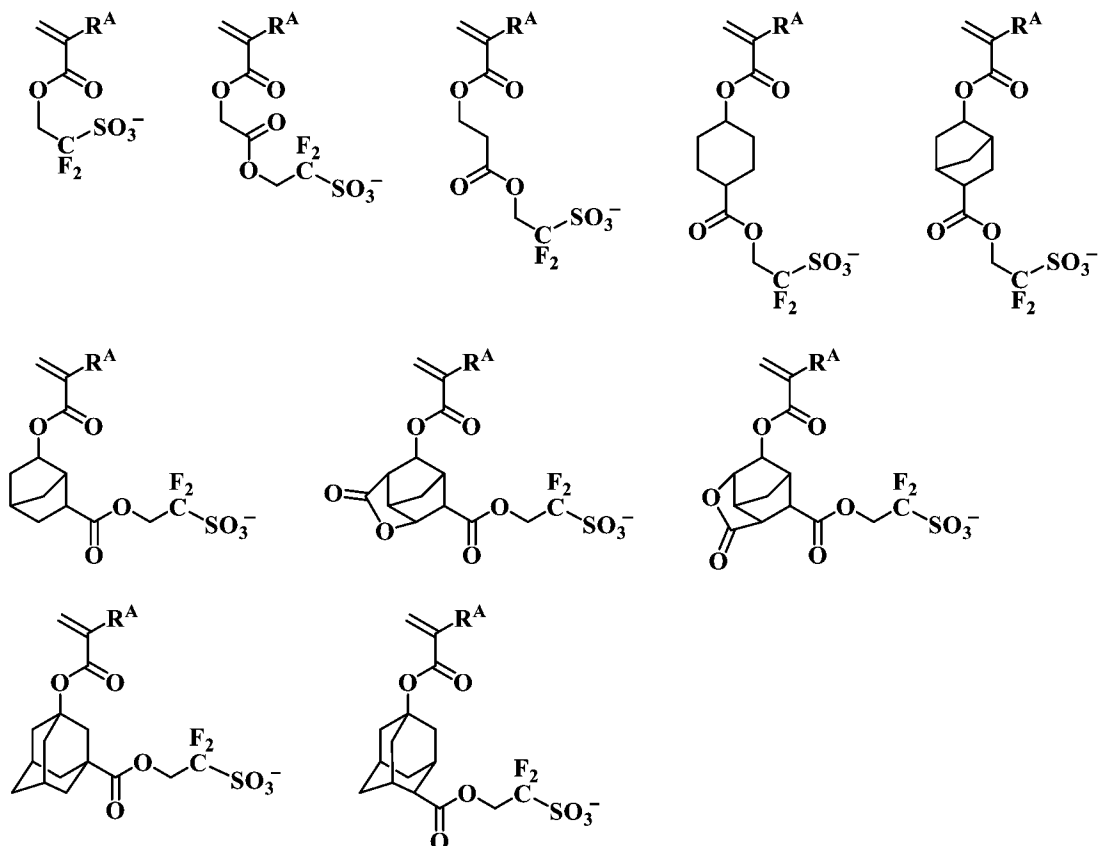
提供重複單元d2之單體的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化42]



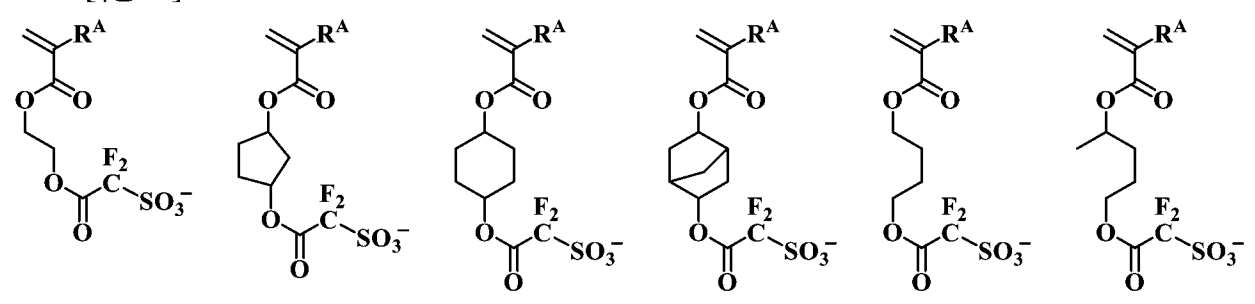
【0084】

[化43]



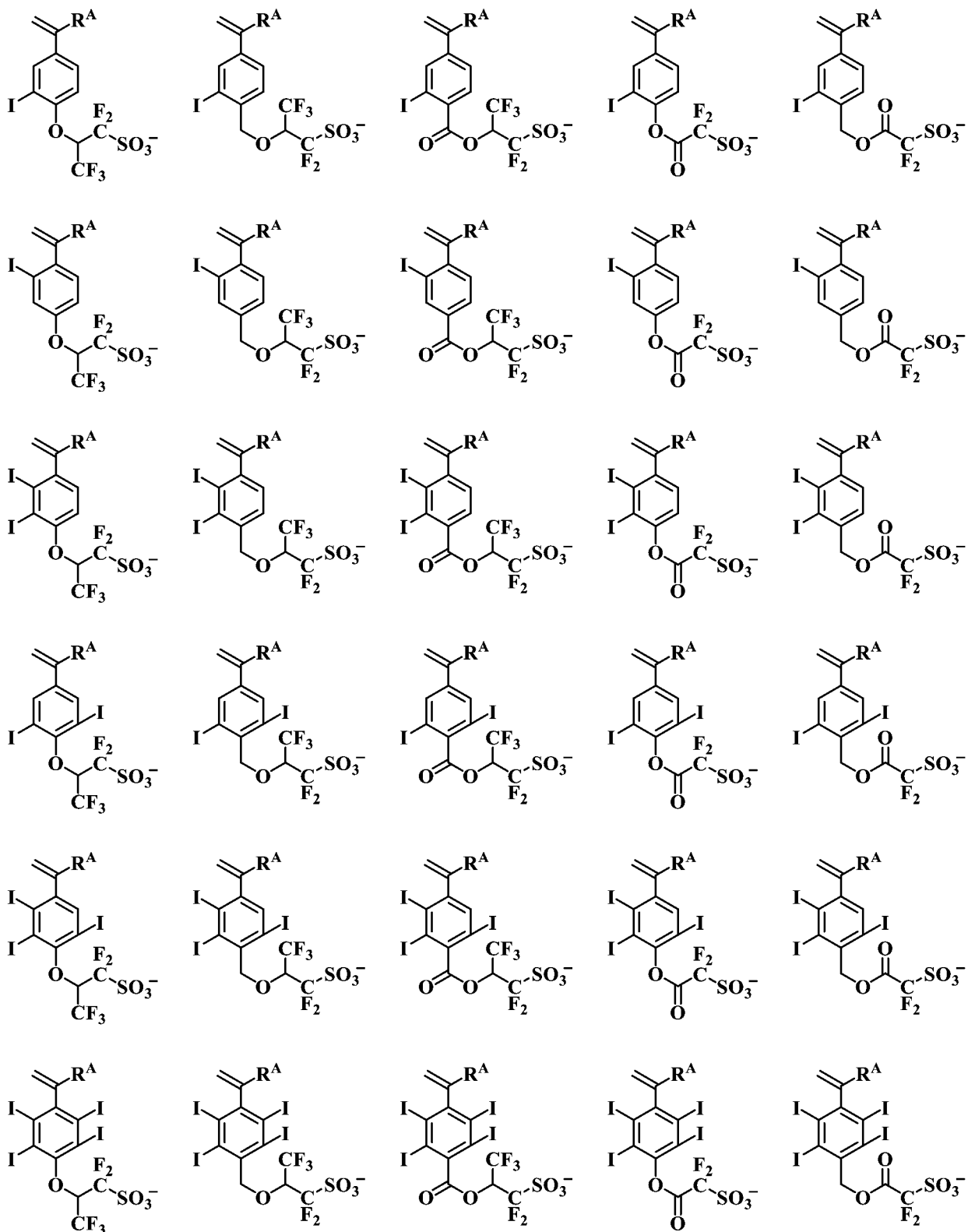
【0085】

[化44]



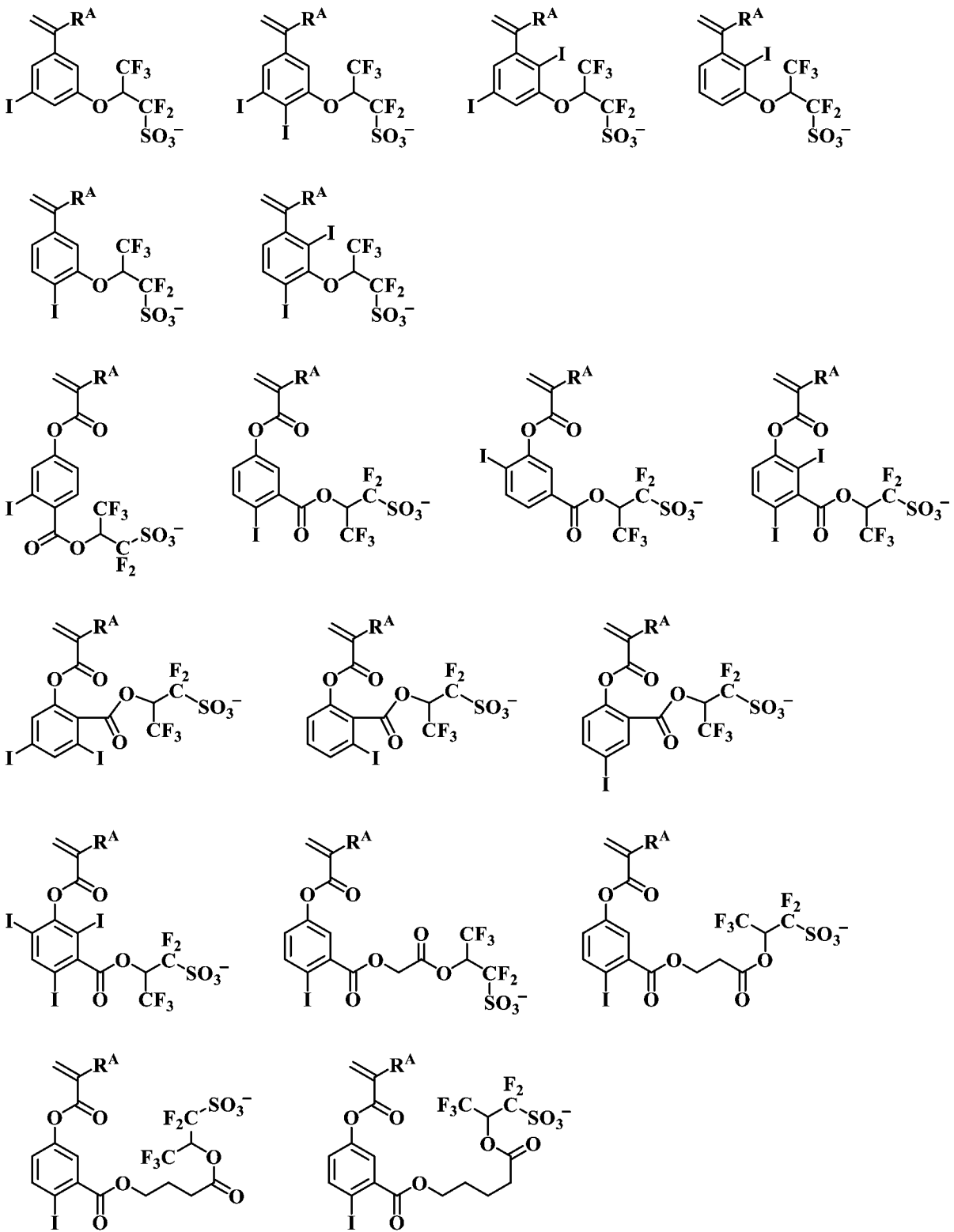
【0086】

[化45]



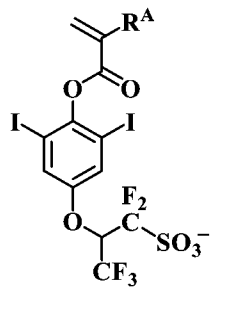
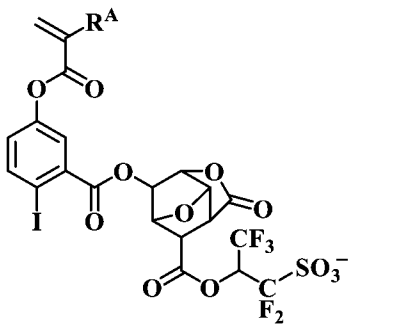
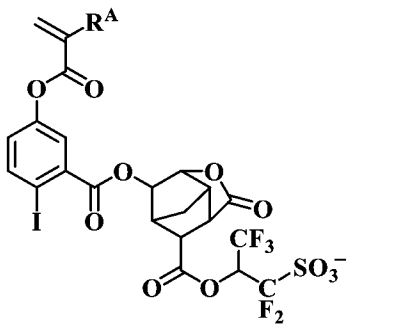
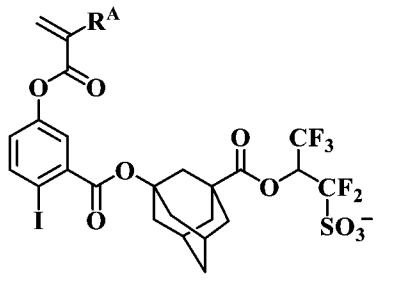
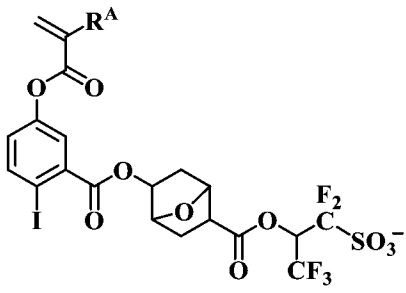
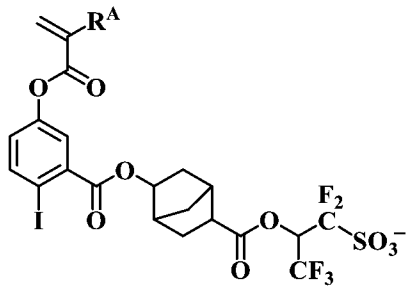
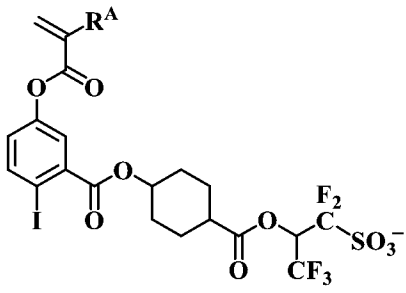
【0087】

[化46]



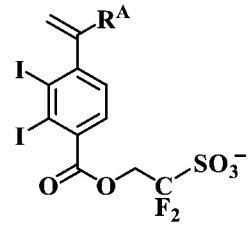
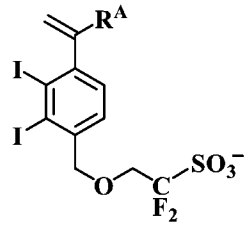
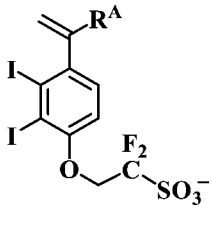
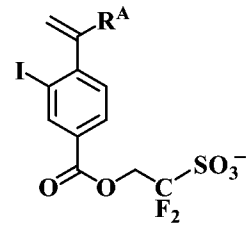
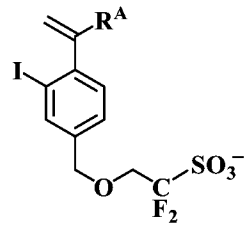
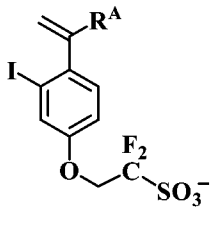
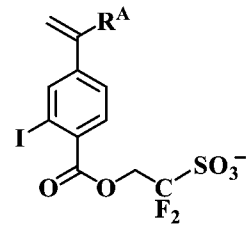
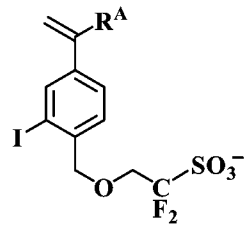
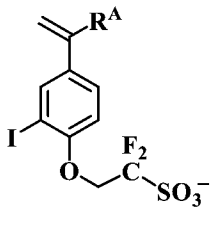
【0088】

[化47]



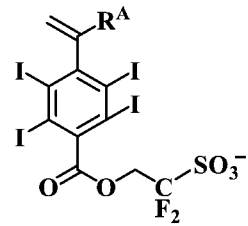
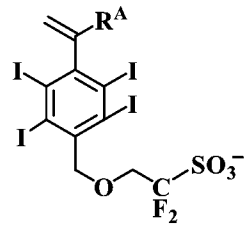
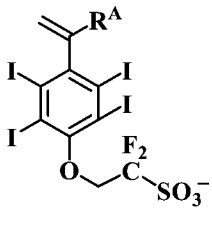
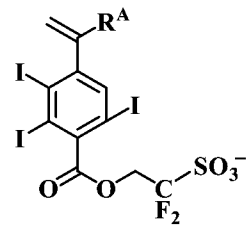
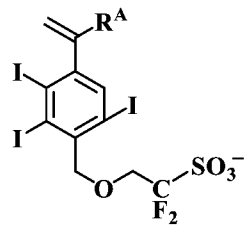
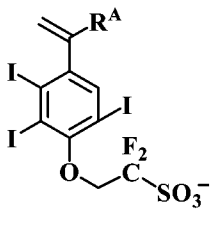
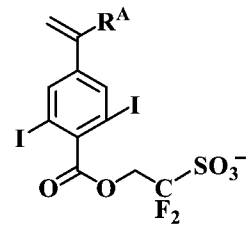
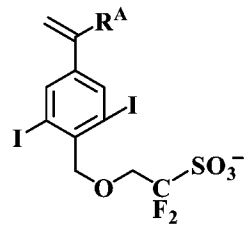
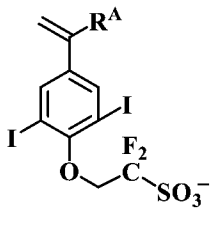
【0089】

[化48]



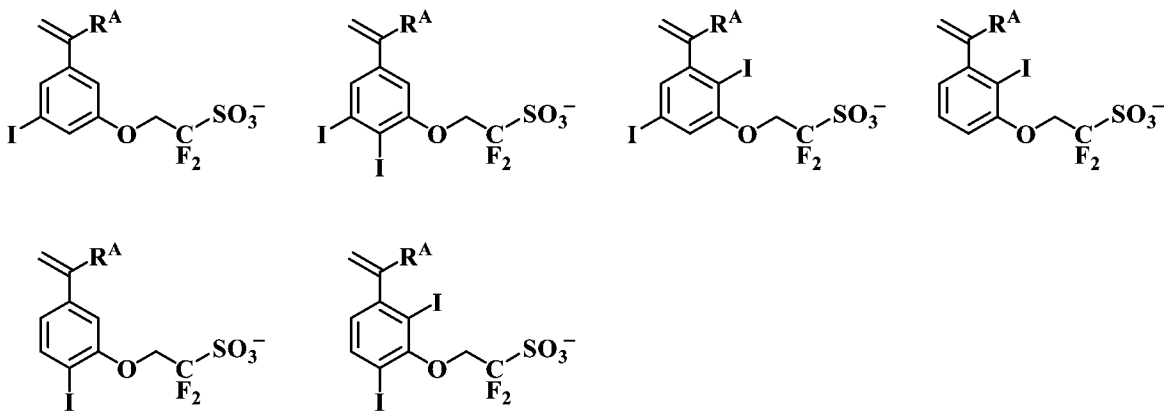
【0090】

[化49]



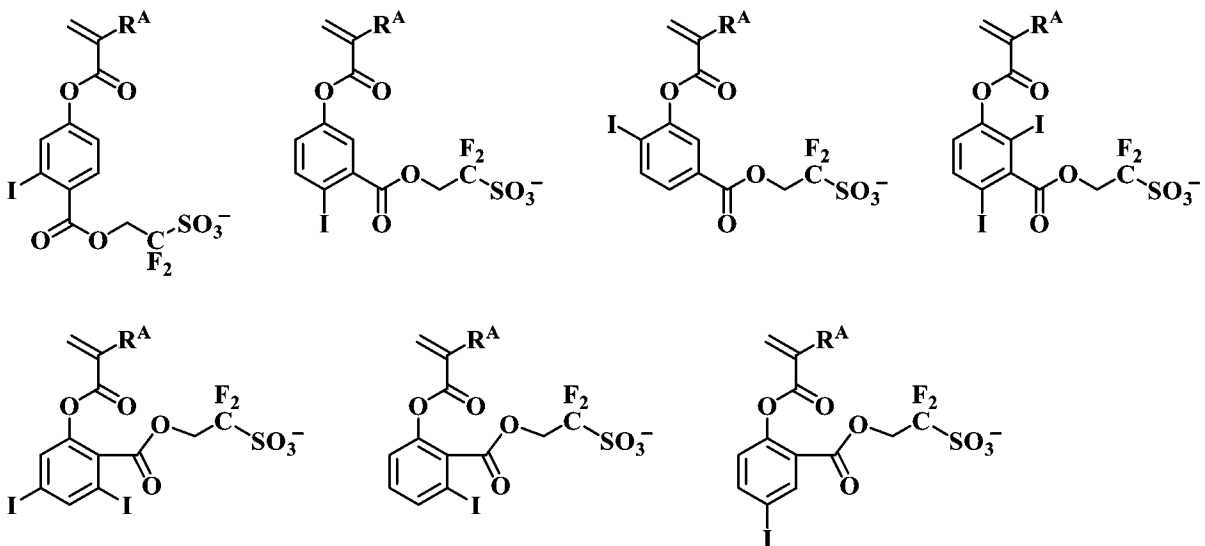
【0091】

[化50]



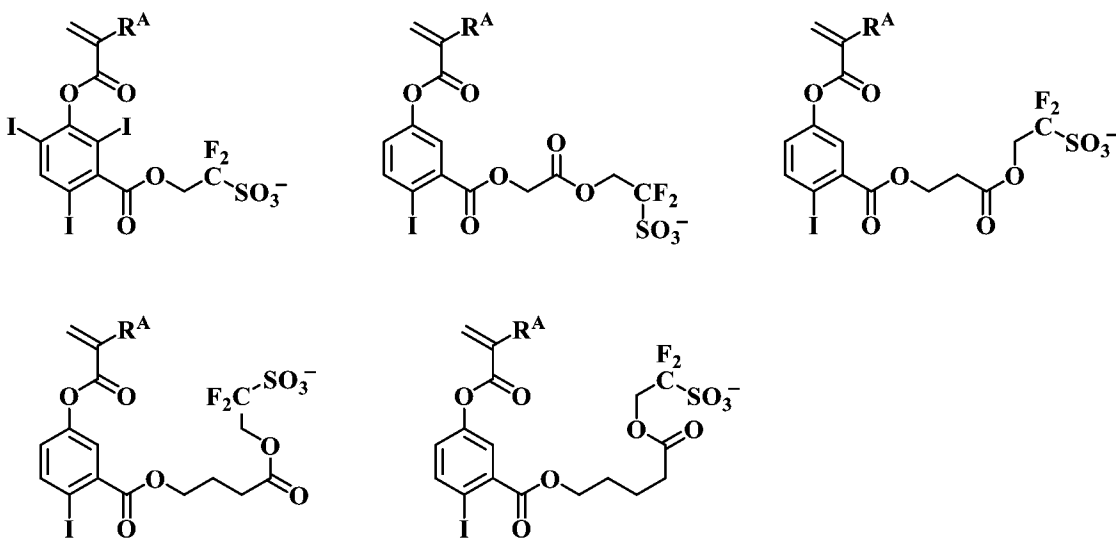
【0092】

[化51]



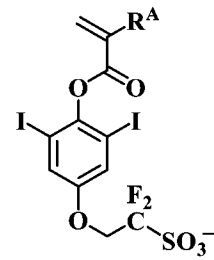
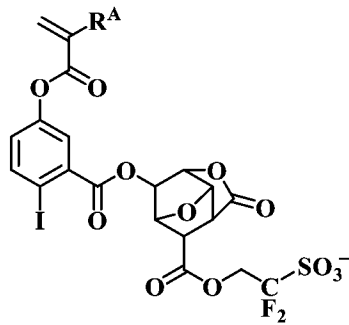
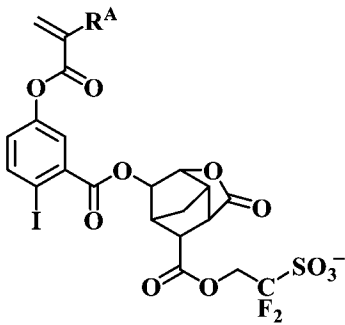
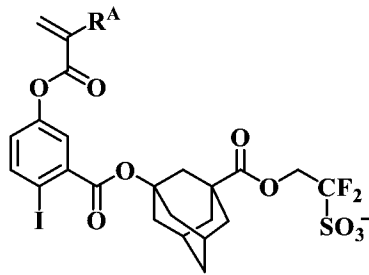
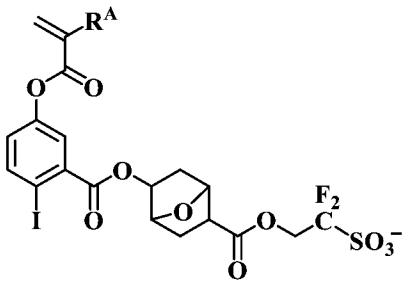
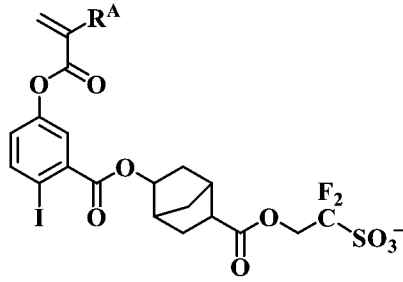
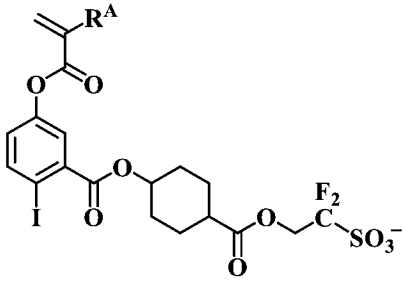
【0093】

[化52]



【0094】

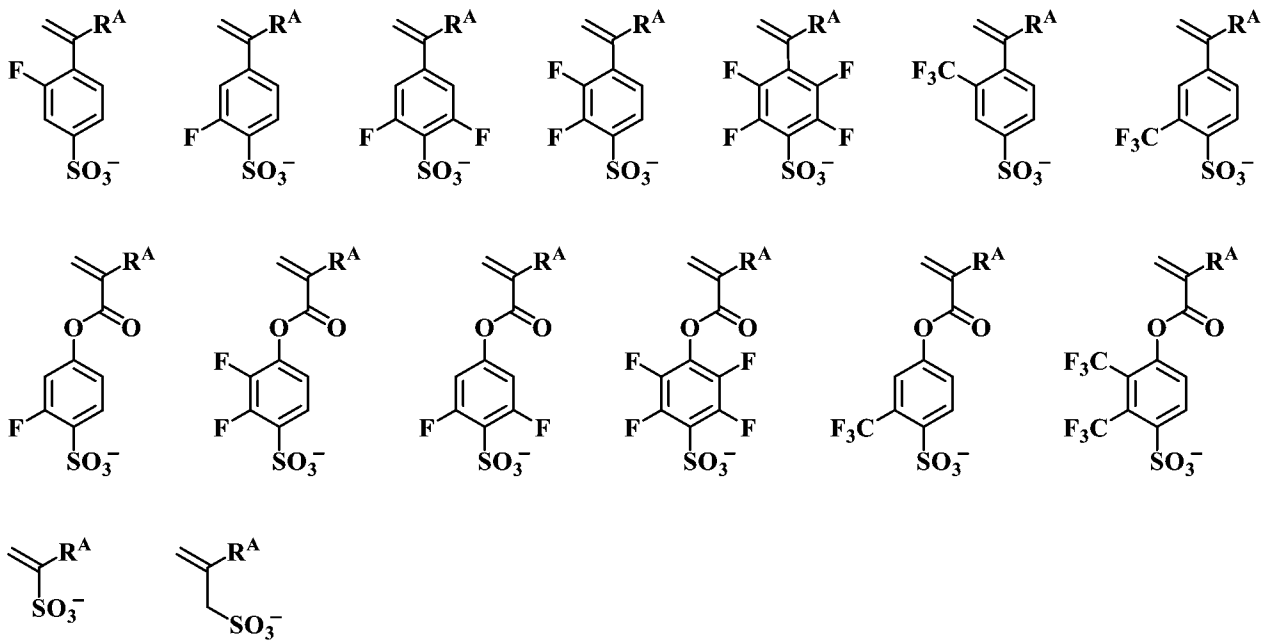
[化53]



【0095】

提供重複單元d3之單體的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， R^A 與前述相同。

[化54]



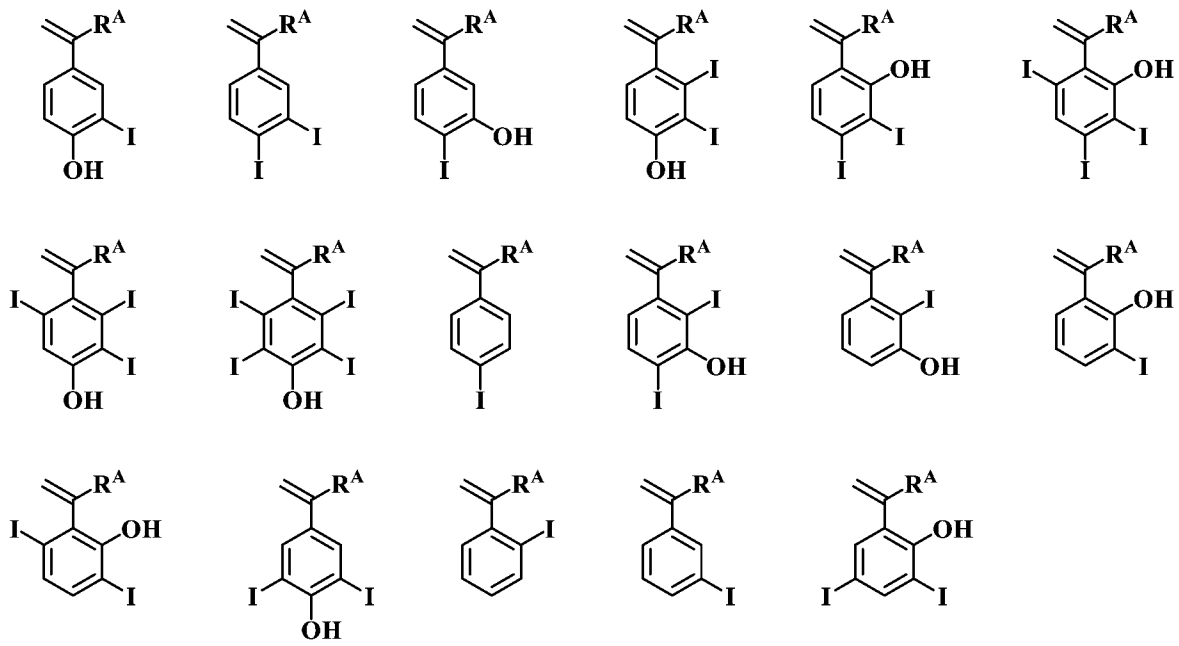
【0096】

重複單元d1～d3具有酸產生劑的功能。藉由使酸產生劑鍵結於聚合物主鏈，可減小酸擴散，並防止因酸擴散之模糊所致之解析性降低。又，藉由酸產生劑均勻地分散，LWR得到改善。此外，使用含有重複單元d之基礎聚合物時，可省略後述添加型酸產生劑的摻合。

【0097】

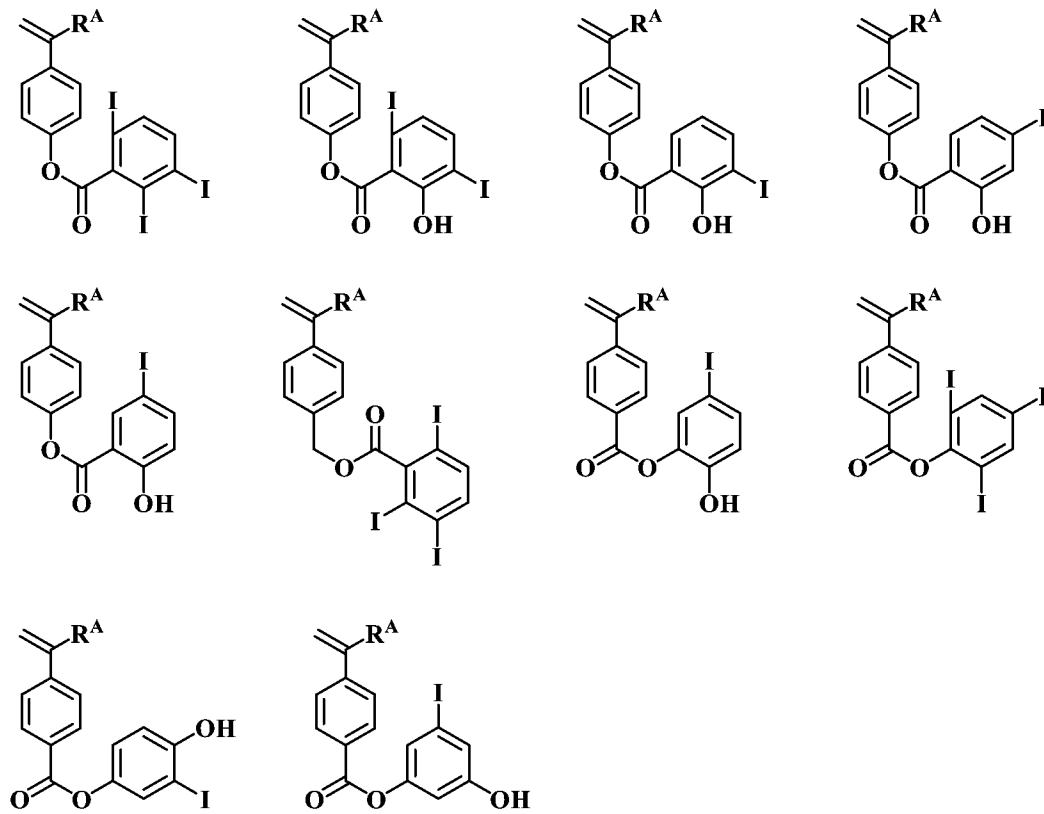
前述基礎聚合物亦可更含有不含胺基而含碘原子之重複單元e。提供重複單元e之單體可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，R^A與前述相同。

[化55]



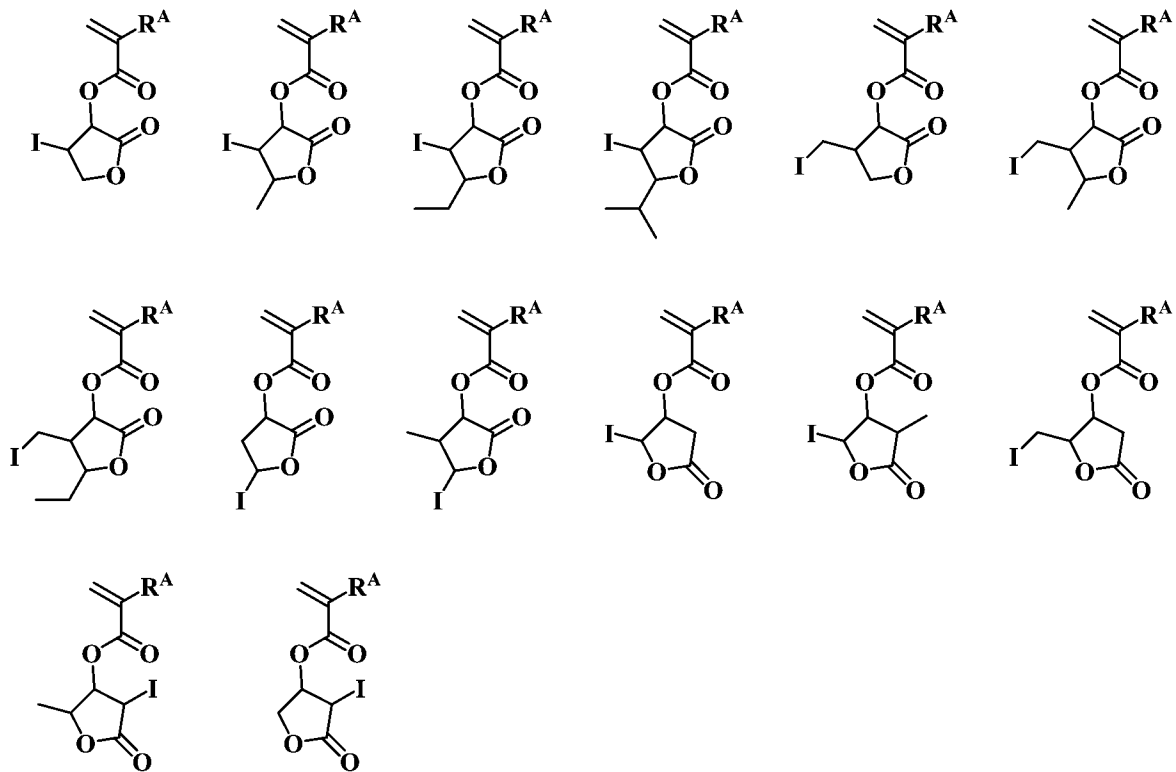
【0098】

[化56]



【0099】

[化57]



【0100】

前述基礎聚合物亦可含有前述重複單元以外之重複單元f。重複單元f可列舉來自苯乙烯、乙烯合萘、茛、香豆素、香豆酮等者。

【0101】

前述基礎聚合物中，重複單元a、b1、b2、c、d1、d2、d3、e及f之含有比率宜為 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.9$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.9$ 、 $0 < b1 + b2 \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d1 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq d1 + d2 + d3 \leq 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.5$ 及 $0 \leq f \leq 0.5$ ，為 $0.01 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq b1 + b2 \leq 0.8$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d2 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d3 \leq 0.4$ 、 $0 \leq d1 + d2 + d3 \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.4$ 及 $0 \leq f \leq 0.4$ 更佳，為 $0.02 \leq a \leq 0.7$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq b1 + b2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d1 + d2 + d3 \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 及 $0 \leq f \leq 0.3$ 更佳。惟， $a + b1 + b2 + c + d1 + d2 + d3 + e + f = 1.0$ 。

【0102】

為了合成前述基礎聚合物，例如將提供前述重複單元之單體，在有機溶劑中加入自由基聚合引發劑並進行加熱、聚合即可。

【0103】

聚合時使用之有機溶劑可列舉甲苯、苯、四氫呋喃(THF)、二乙醚、二噁烷等。聚合引發劑可列舉：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。聚合時之溫度宜為50~80°C。反應時間宜為2~100小時，更佳為5~20小時。

【0104】

使含羥基之單體共聚的情況下，聚合時可先將羥基以乙氧基乙氧基等容易因酸而脫保護之縮醛基取代，聚合後再以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，聚合後再進行鹼水解。

【0105】

使羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘共聚時，也可使用乙醯氧基苯乙烯、乙醯氧基乙烯基萘代替羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘，聚合後藉由前述鹼水解將乙醯氧基予以脫保護，而製成羥基苯乙烯、羥基乙烯基萘。

【0106】

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

【0107】

就前述基礎聚合物而言，利用使用THF作為溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)獲得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，更佳為2,000~30,000。Mw過小的話，阻劑材料的耐熱性差，過大的話，鹼溶解性降低，圖案形成後容易產生拖尾現象。

【0108】

另外，前述基礎聚合物中分子量分布(Mw/Mn)廣時，由於存在低分子量、高分子量之聚合物，會有曝光後在圖案上觀察到異物，或圖案形狀惡化之虞。隨著圖案規則微細化，Mw、Mw/Mn的影響容易變大，故為了獲得適合用於微細圖案尺寸之阻劑材料，前述基礎聚合物的Mw/Mn宜為1.0~2.0，尤其宜為1.0~1.5之窄分散。

【0109】

前述基礎聚合物亦可含有組成比率、Mw、Mw/Mn不同的2種以上之聚合物。又，亦可將含有重複單元a之聚合物、與不含重複單元a之聚合物予以摻配。

【0110】

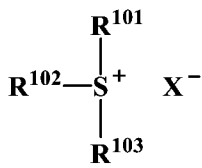
[酸產生劑]

本發明之正型阻劑材料亦可更含有產生強酸之酸產生劑(以下，亦稱為添加型酸產生劑。)。此處所稱強酸，意指具有足以引起基礎聚合物之酸不穩定基之脫保護反應之酸性度的化合物。作為前述酸產生劑，例如可列舉對於活性光線或放射線感應而產生酸的化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑只要是會因高能量射線照射而產生酸的化合物，則皆無妨，宜為產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸者。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、胍-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。

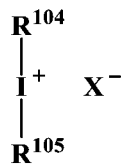
【0111】

又，光酸產生劑亦可理想地使用下式(1-1)表示之銻鹽、下式(1-2)表示之銨鹽。

[化58]



(1-1)



(1-2)

【0112】

式(1-1)及(1-2)中， $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ 各自獨立地為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、或亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基。

【0113】

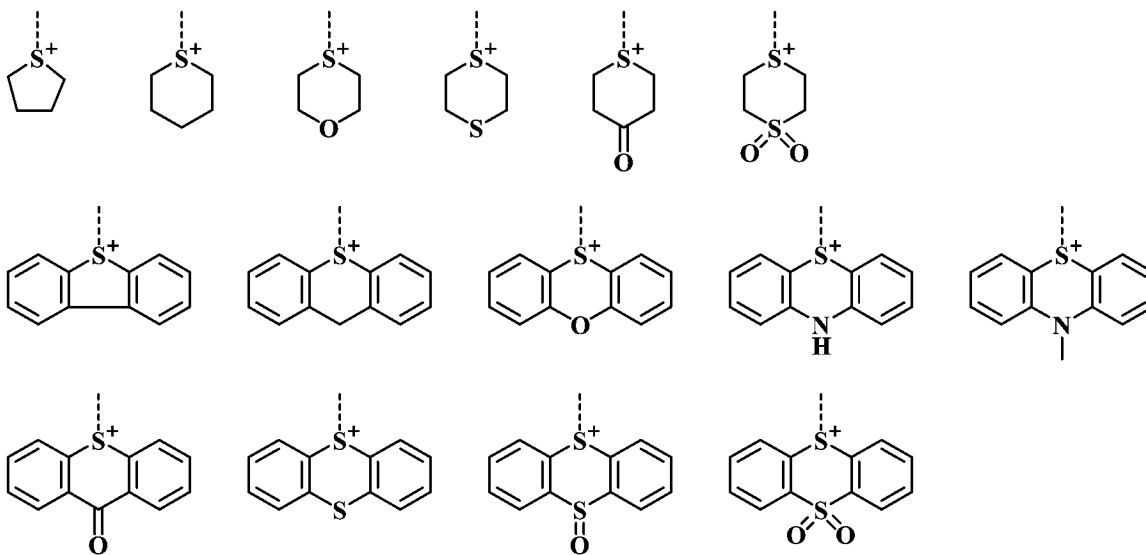
$\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ 表示之烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳數1~20之烷基；環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等碳數3~20之環式飽和烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~20之烯基；環己烯基、降莖烯基等碳數3~20之環式不飽和脂肪族烴基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳數2~20之炔基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、第二丁基苯基、第三丁基苯基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、異丙基萘基、正丁基萘基、異丁基萘基、第二丁基萘基、第三丁基萘基等碳數6~20之芳基；苄基、苯乙基等碳數7~20之芳烷基等。又，該等基之一部分的氫原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為含氧原子、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、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0114】

又， R^{101} 與 R^{102} 亦可鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時，前述環宜為以下所示之結構者。

[化59]

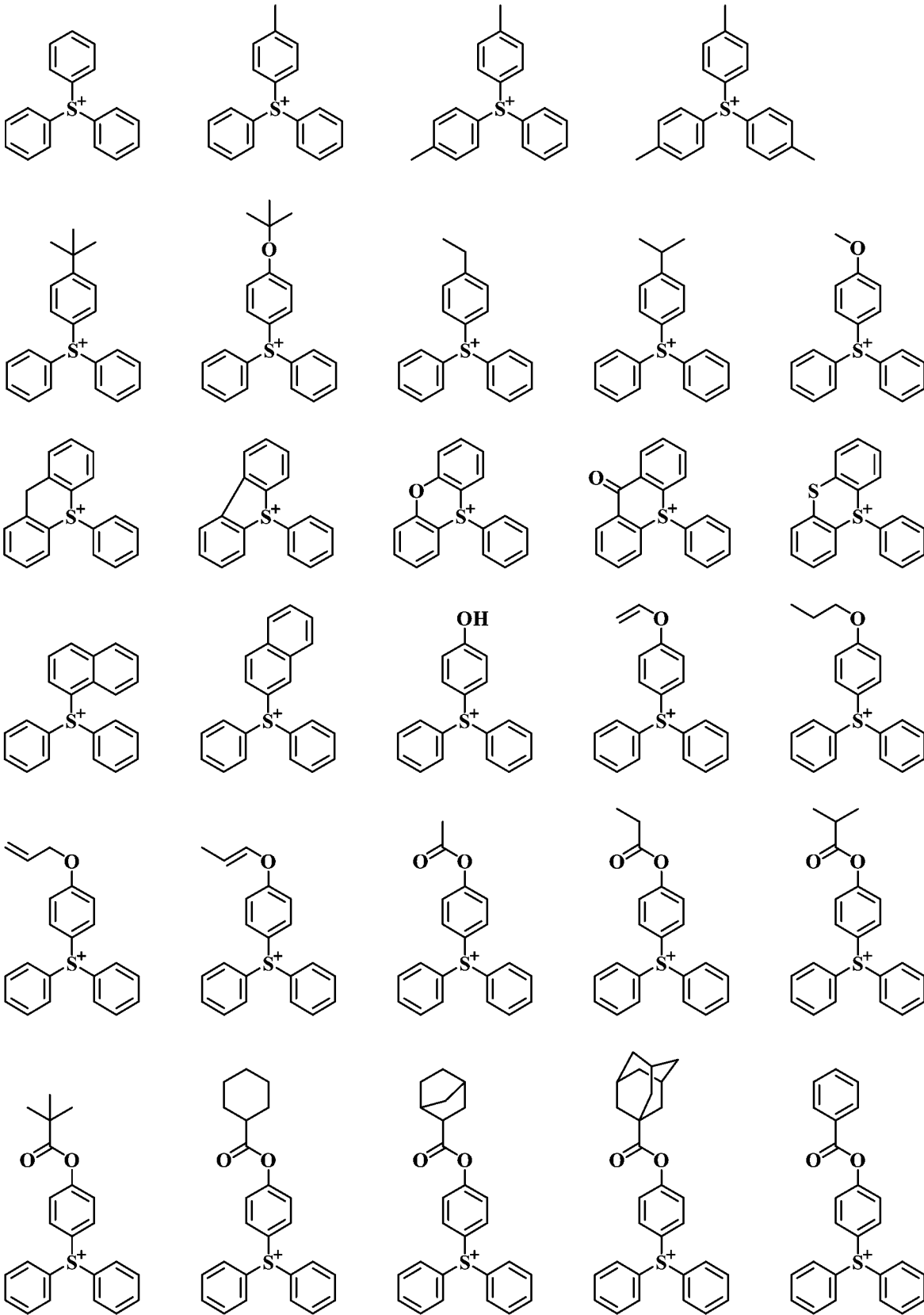


式中，虛線為與 R^{103} 之原子鍵。

【0115】

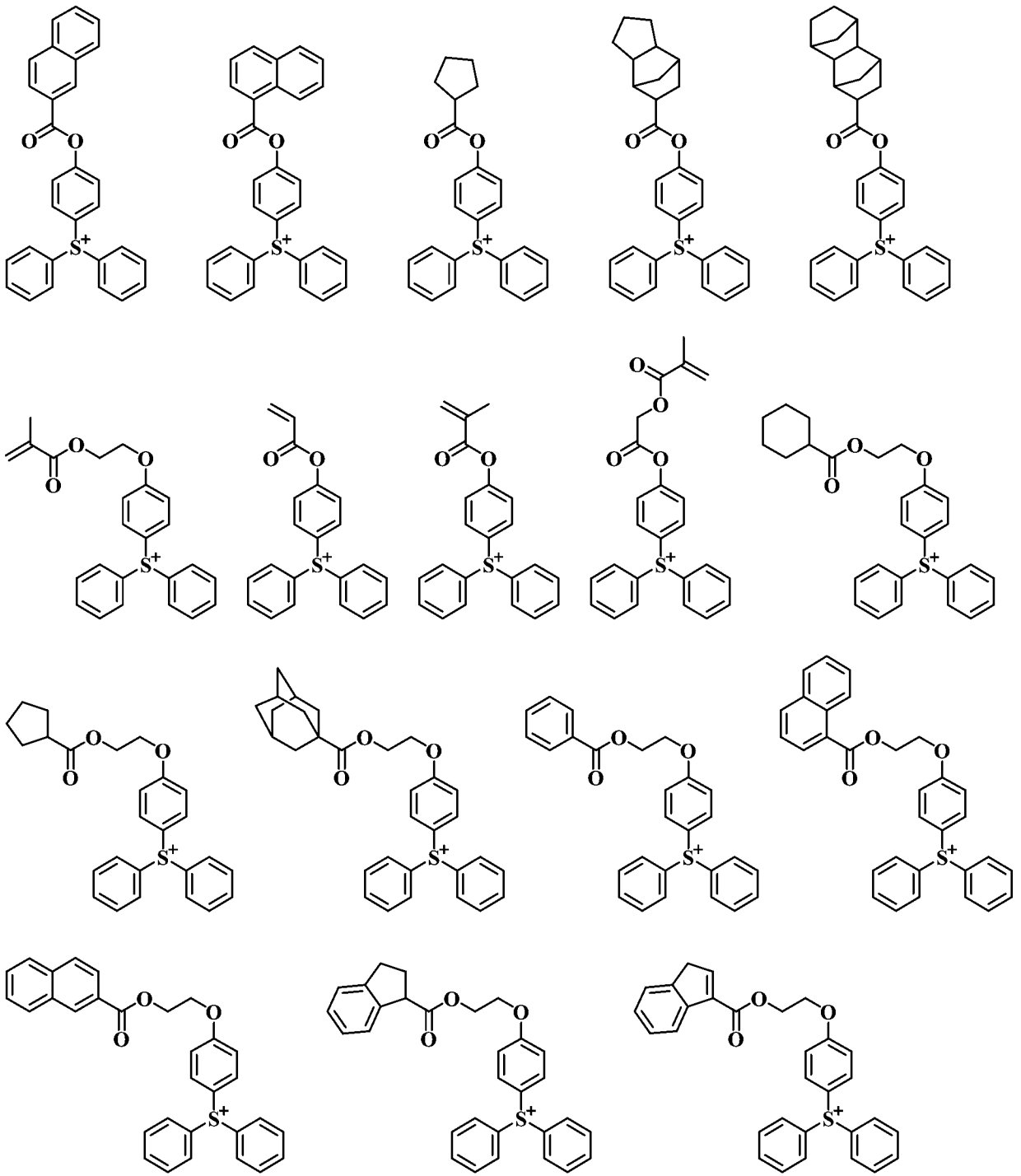
式(1-1)表示之銻鹽的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化60]



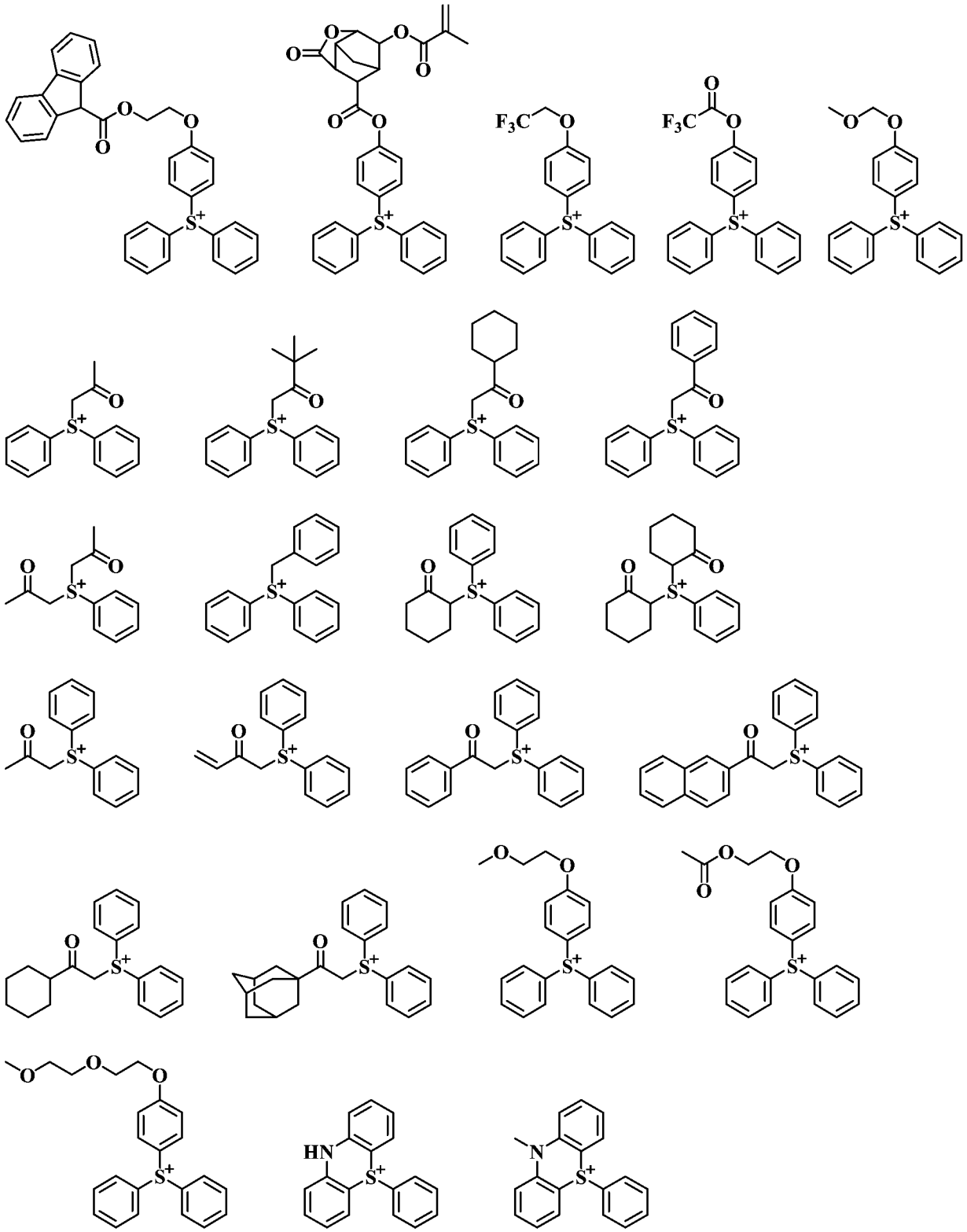
【0116】

[化61]



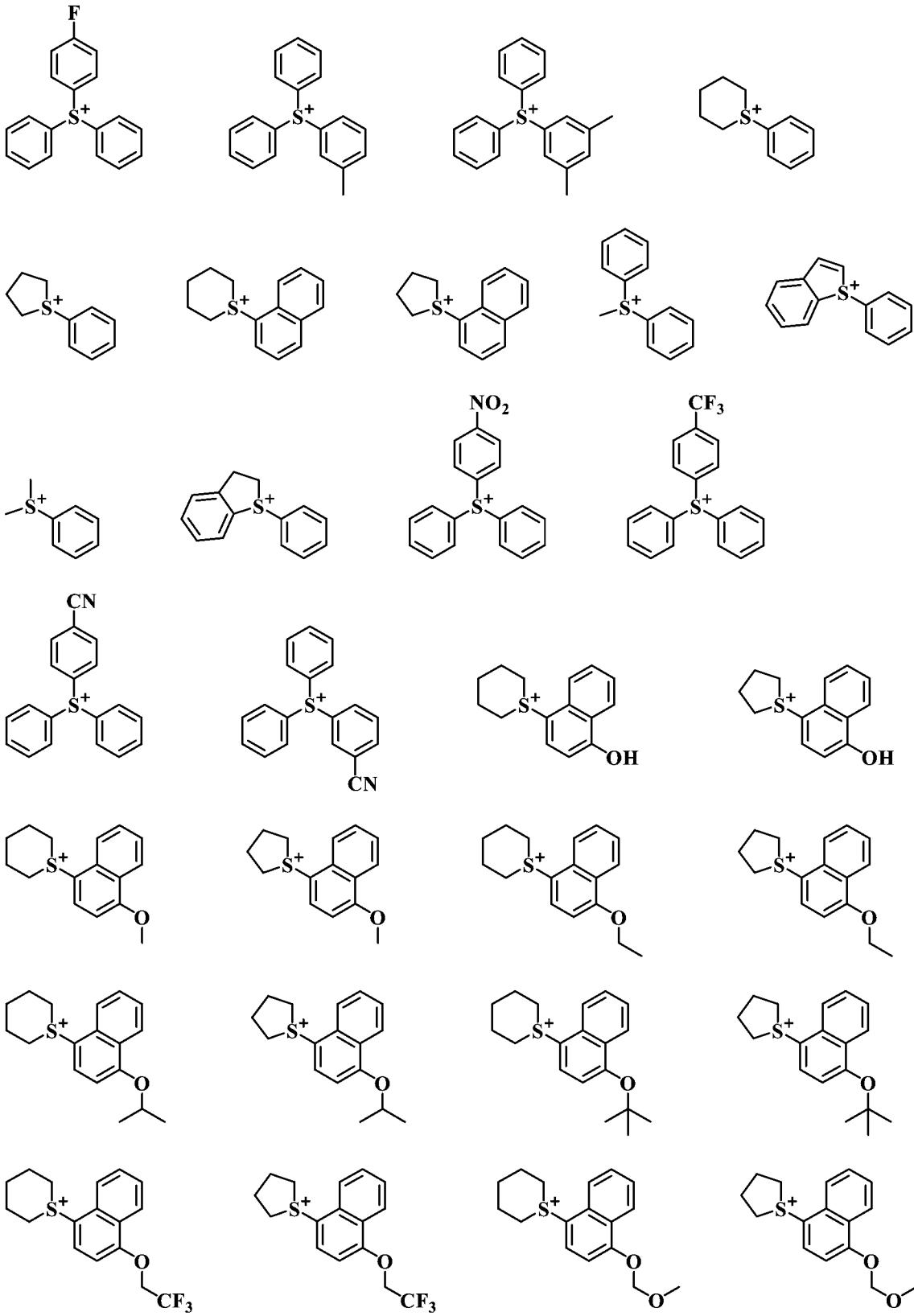
【0117】

[化62]



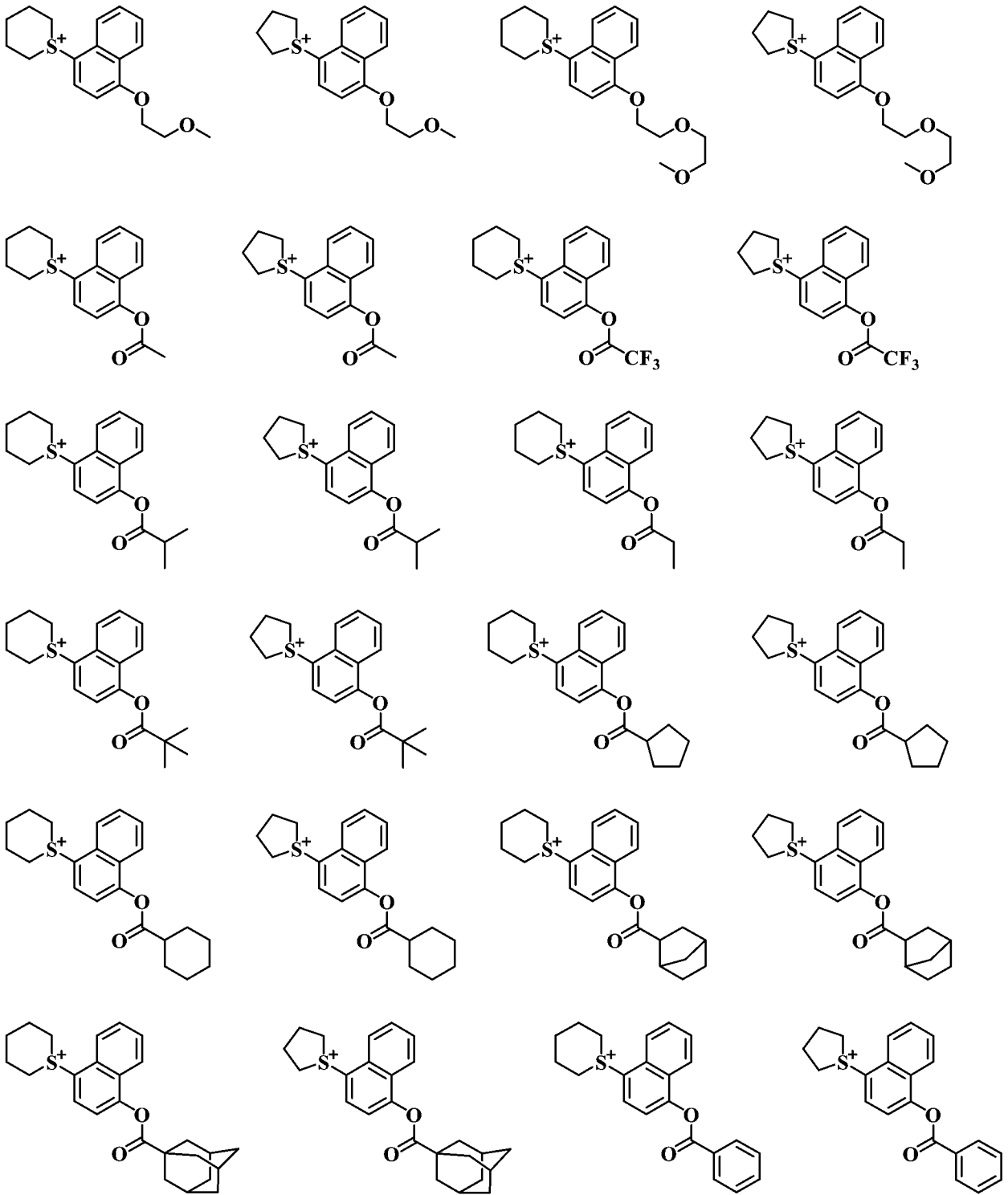
【0118】

[化63]



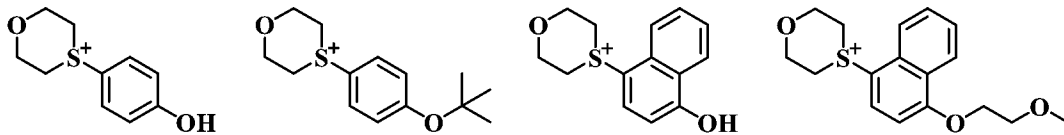
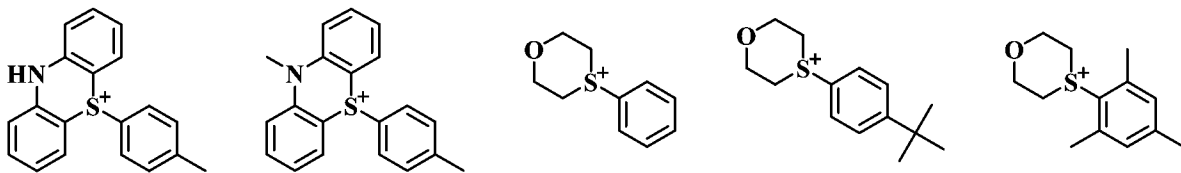
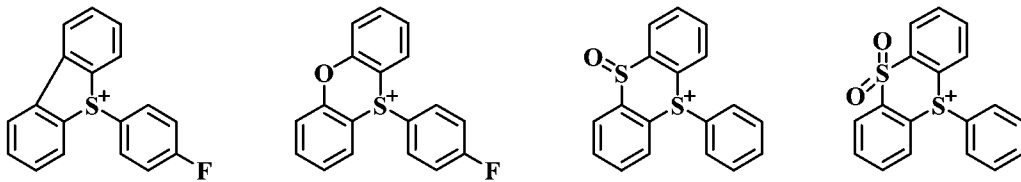
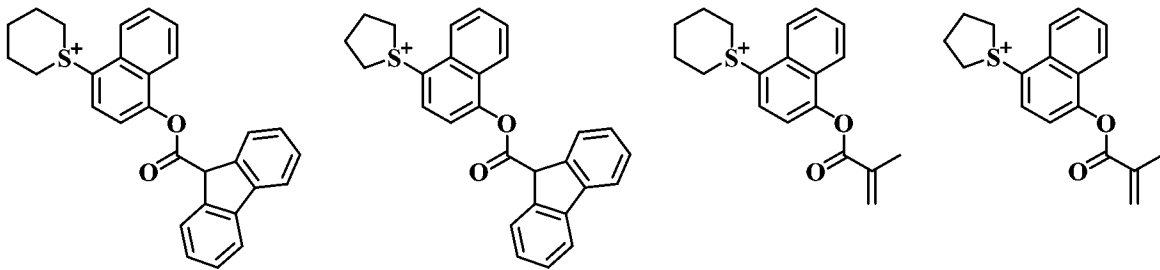
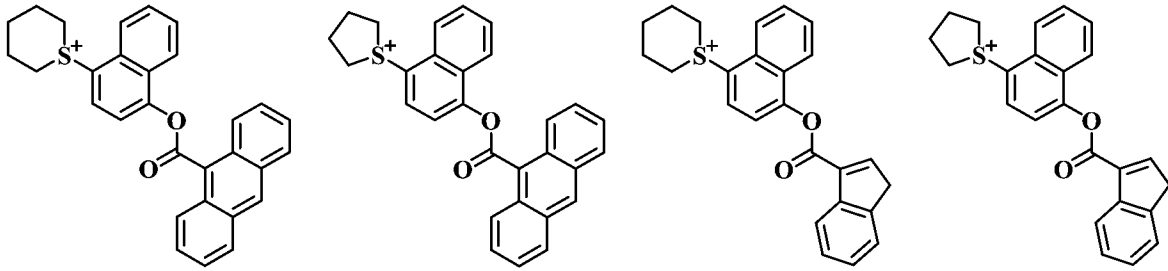
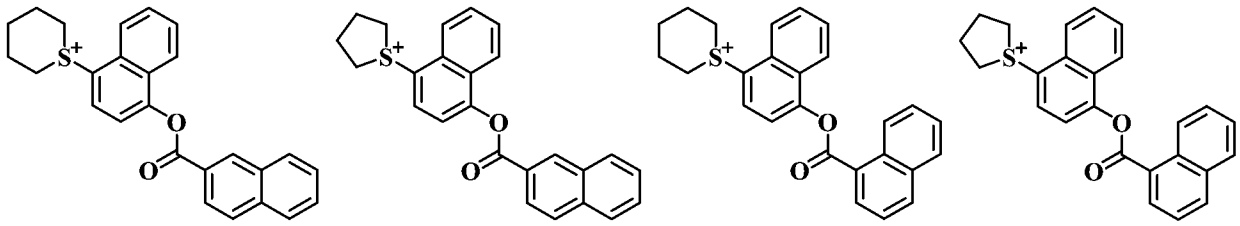
【0119】

[化64]



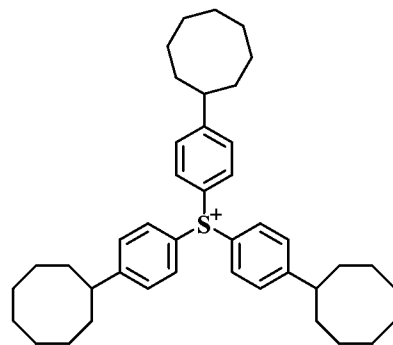
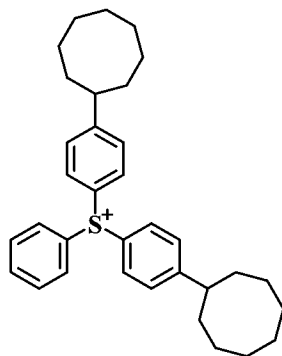
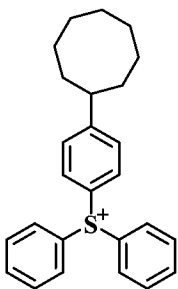
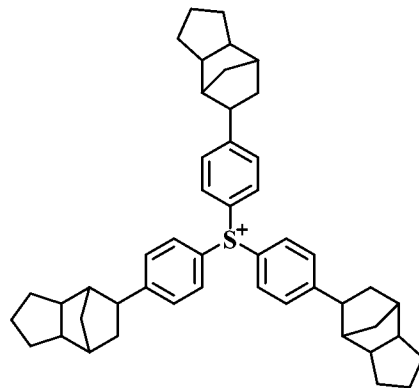
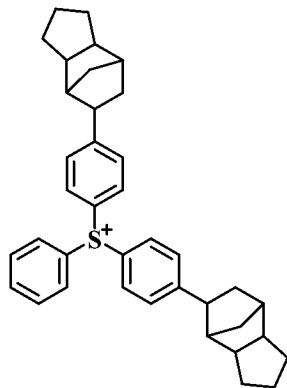
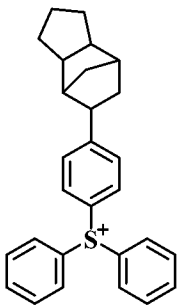
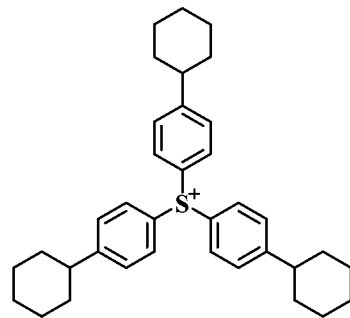
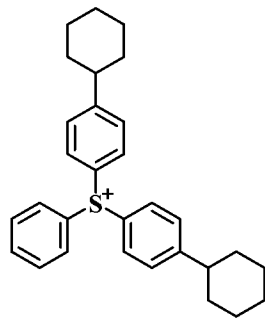
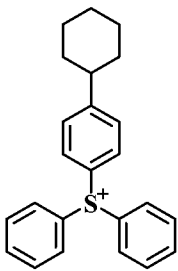
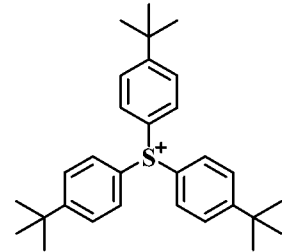
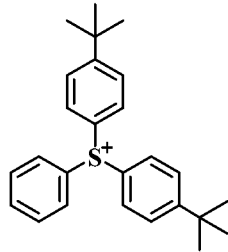
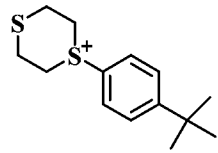
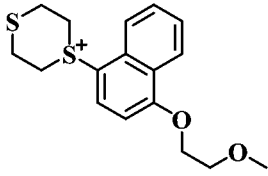
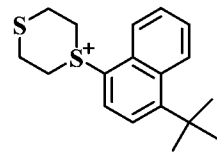
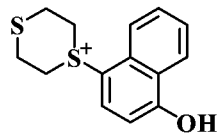
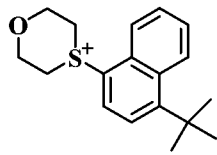
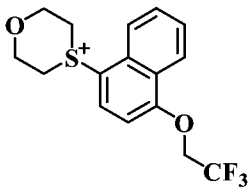
【0120】

[化65]



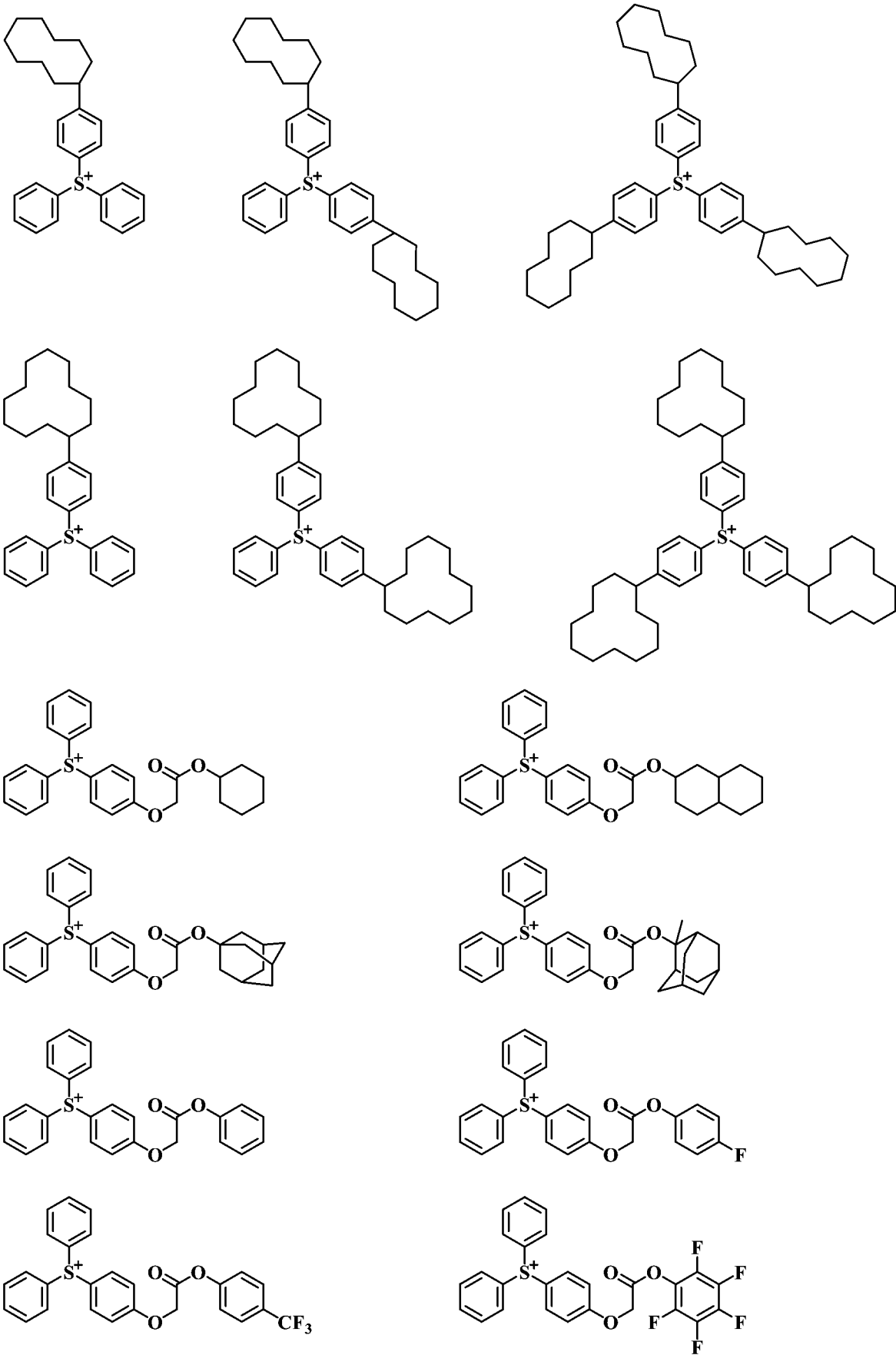
【0121】

[化66]



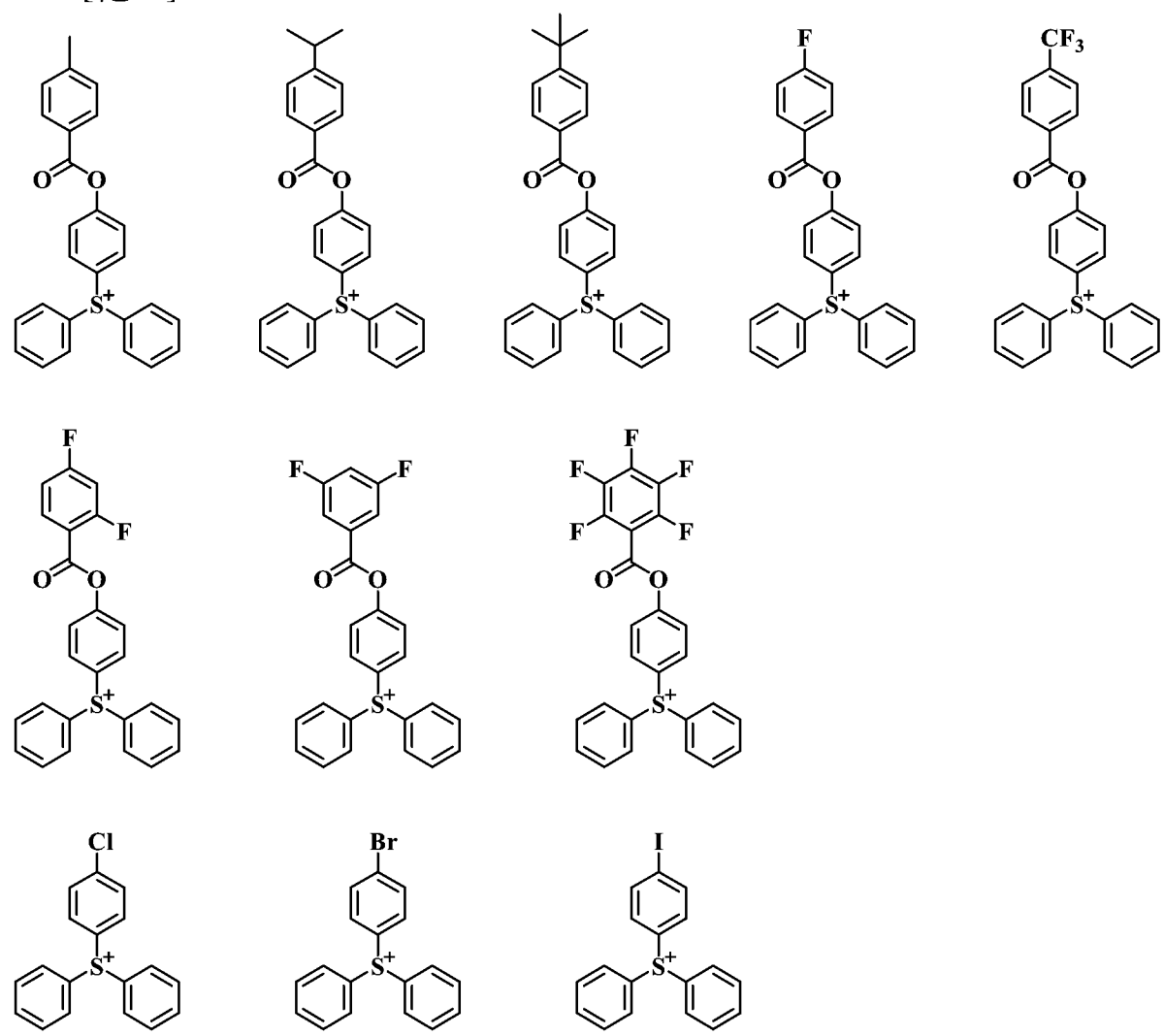
【0122】

[化67]



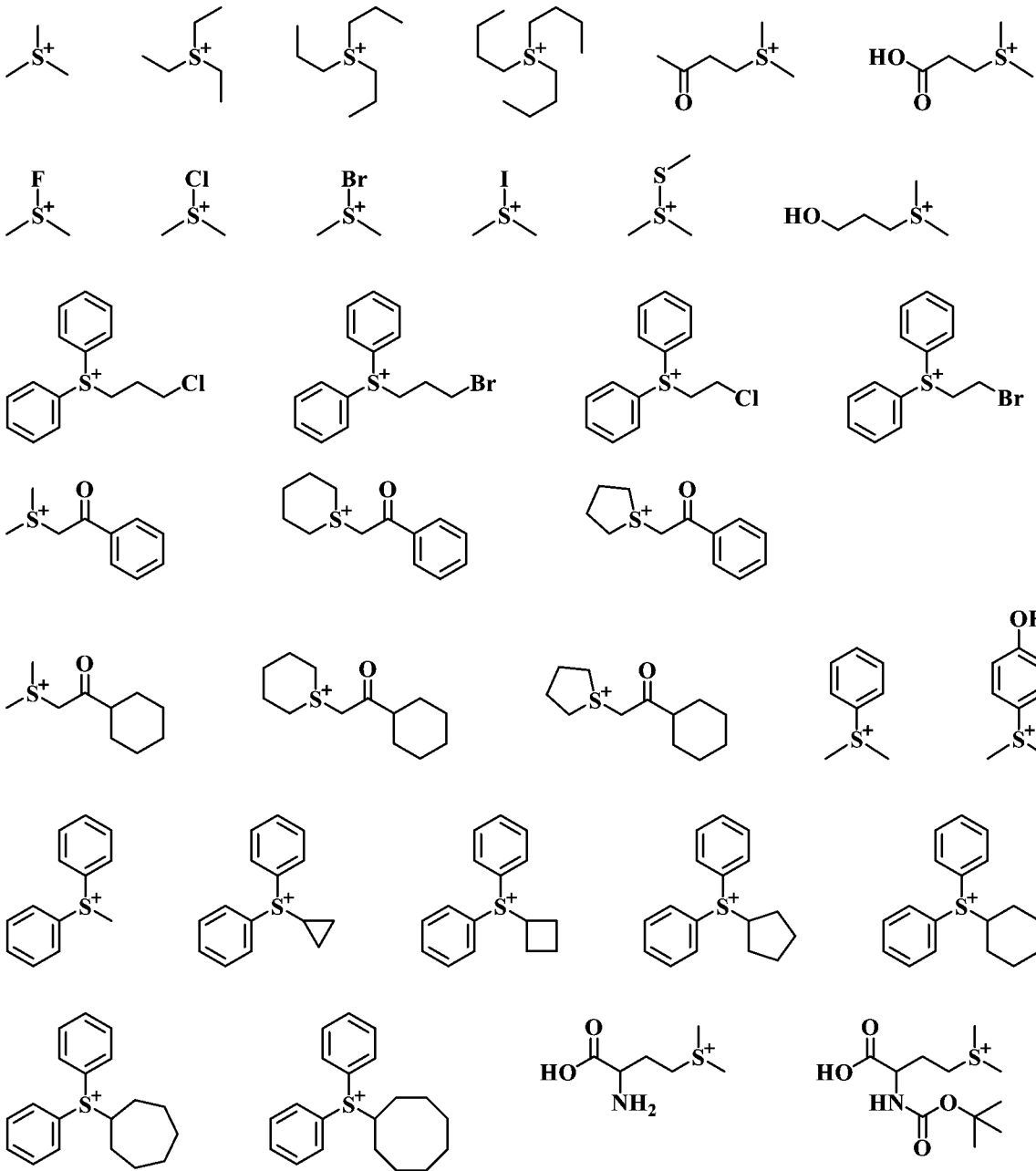
【0123】

[化68]



【0124】

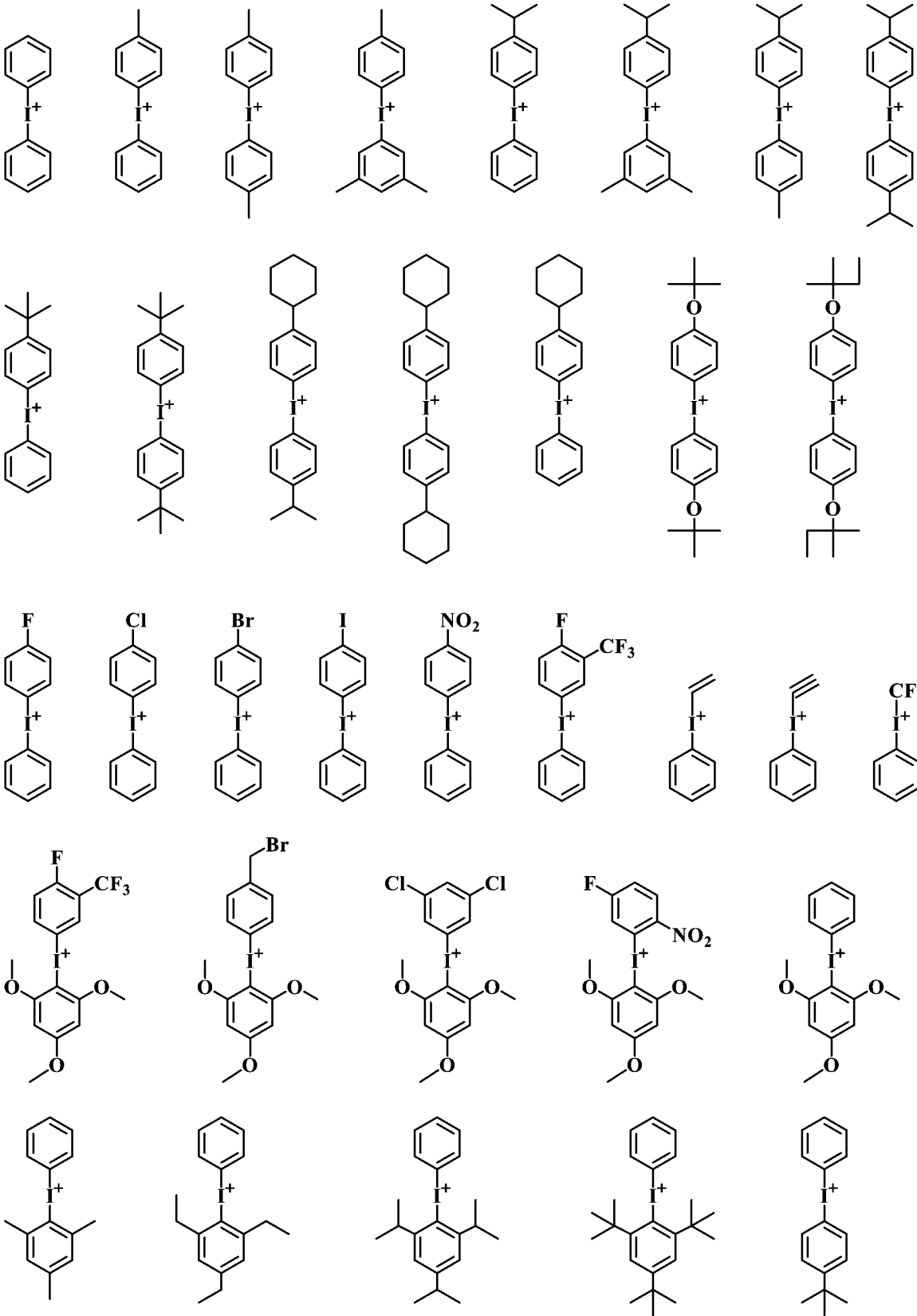
[化69]



【0125】

式(1-2)表示之鏷鹽的陽離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

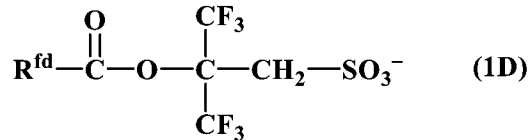
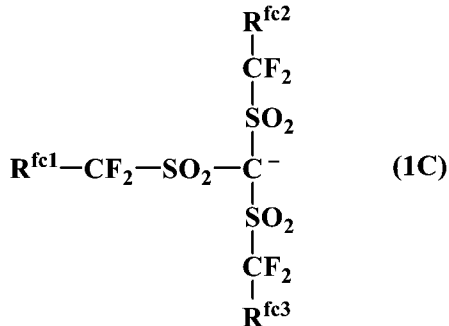
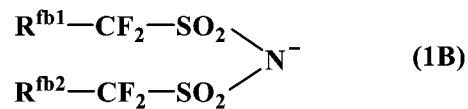
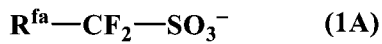
[化70]



【0126】

式(1-1)及(1-2)中，X為選自下式(1A)~(1D)之陰離子。

[化71]

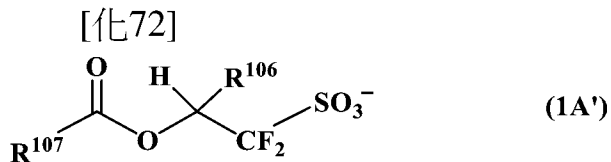


【0127】

式(1A)中， R^{fa} 為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，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 R^{107} 之說明中所述者同樣的烴基。

【0128】

式(1A)表示之陰離子宜為下式(1A')表示者。



【0129】

式(1A')中， R^{106} 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{107} 為亦可含有雜原子之碳數1~38之烴基。前述雜原子宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等，為氧原子更佳。考量在微細圖案形成中獲得高解析性的觀點，前述烴基為碳數6~30者特佳。

【0130】

R^{107} 表示之烴基可為飽和亦可為不飽和，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、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、二十烷基等烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、降莧基、降莧基甲基、三環癸基、四環十二烷基、四環十二烷基甲基、二環己基甲基等環式飽和烴基；烯丙基、3-環己烯基等不飽和烴基；苯基、1-萘基、2-萘基等芳基；苄基、二苯基甲基等芳烷基等。

【0131】

又，該等基之一部分或全部的氫原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為含氧原子、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、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。含雜原子之烴基可列舉：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。

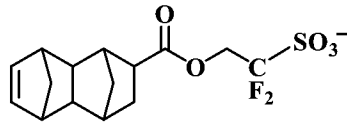
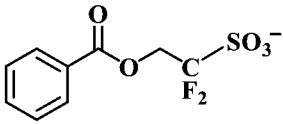
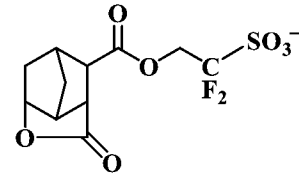
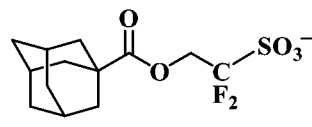
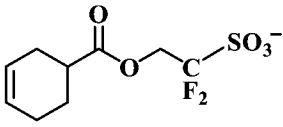
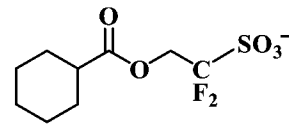
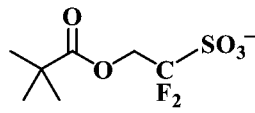
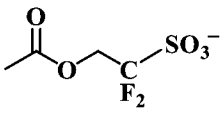
【0132】

關於含有式(1A')表示之陰離子之銻鹽的合成，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，亦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。

【0133】

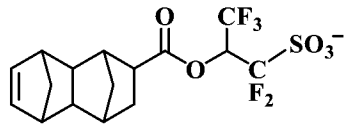
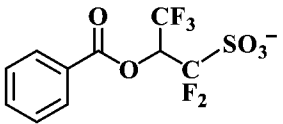
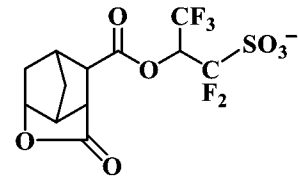
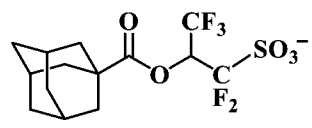
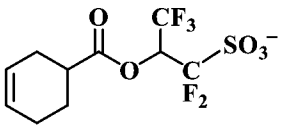
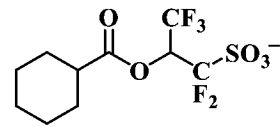
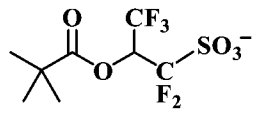
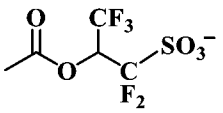
式(1A)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中，Ac為乙醯基。

[化73]



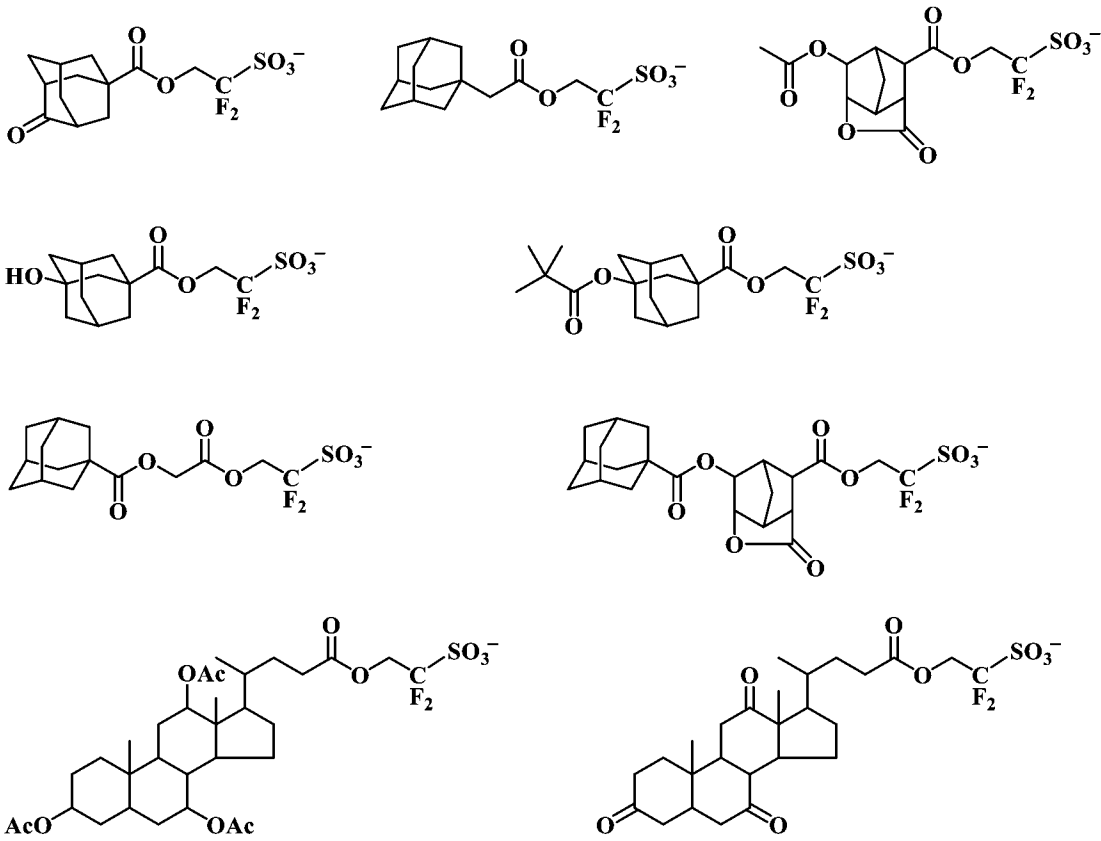
【0134】

[化74]



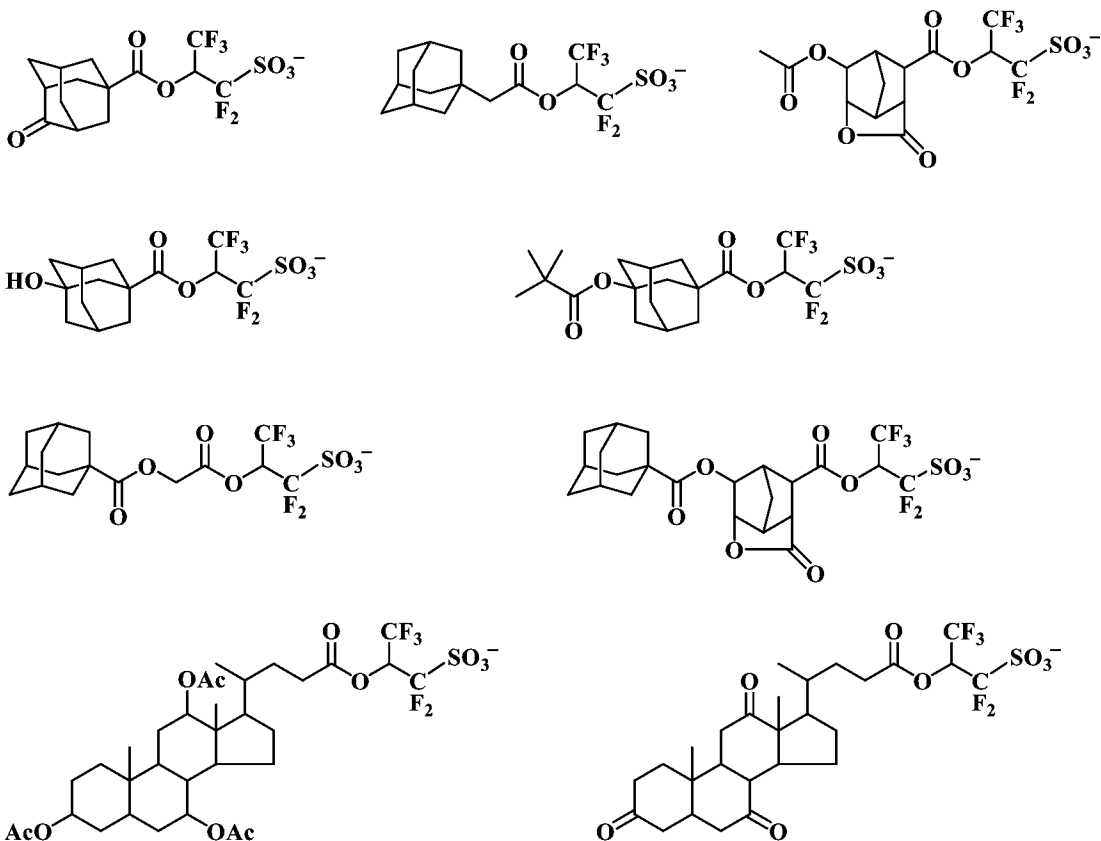
【0135】

[化75]



【0136】

[化76]



【0137】

式(1B)中， R^{fb1} 及 R^{fb2} 各自獨立地為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉與式(1A')中之 R^{107} 之說明中所例示者同樣的烴基。 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} 與 R^{fb2} 亦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， R^{fb1} 與 R^{fb2} 彼此鍵結所獲得之基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0138】

式(1C)中， R^{fc1} 、 R^{fc2} 及 R^{fc3} 各自獨立地為氟原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉與式(1A')中之 R^{107} 之說明中所例示者同樣的烴基。 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} 與 R^{fc2} 亦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， R^{fc1} 與 R^{fc2} 彼此鍵結所獲得之基宜為氟化伸乙基或氟化伸丙基。

【0139】

式(1D)中， R^{fd} 為亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉與式(1A')中之 R^{107} 之說明中所例示者同樣的烴基。

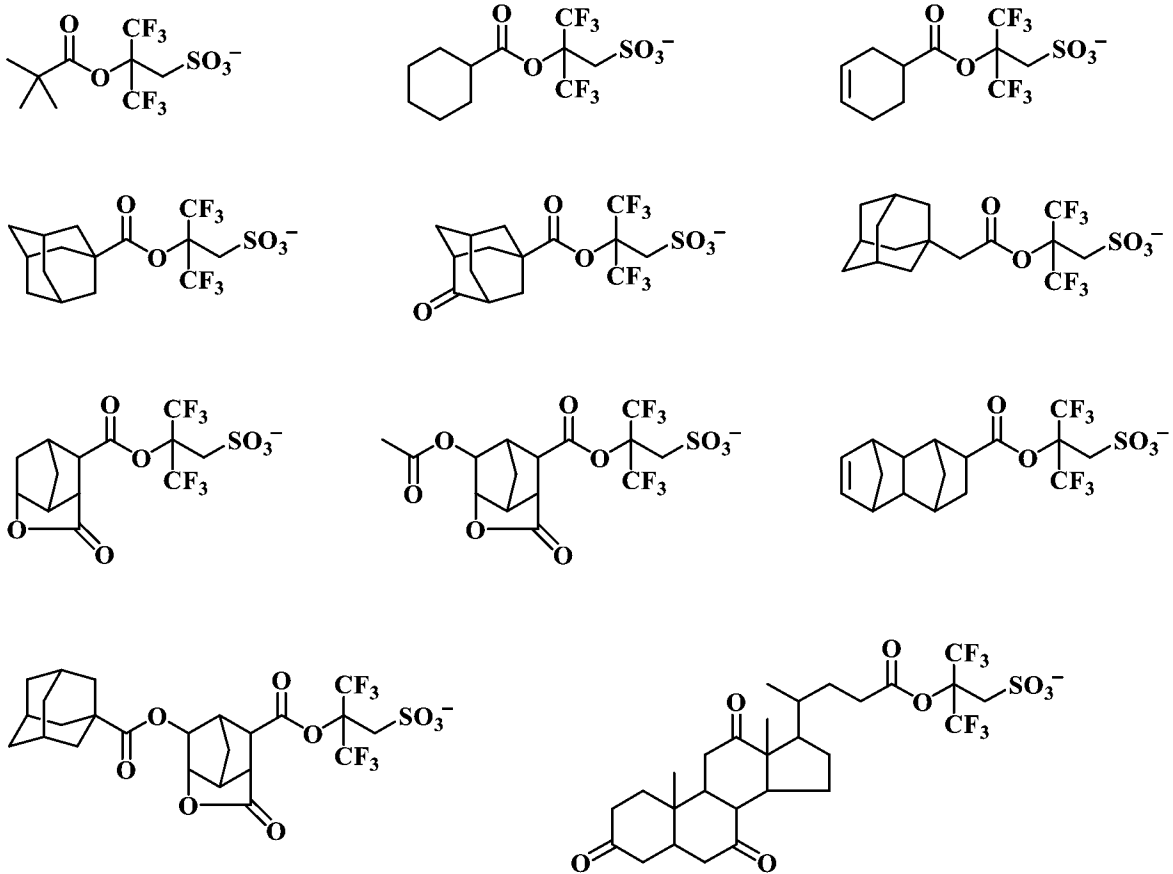
【0140】

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

【0141】

式(1D)表示之陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。

[化77]



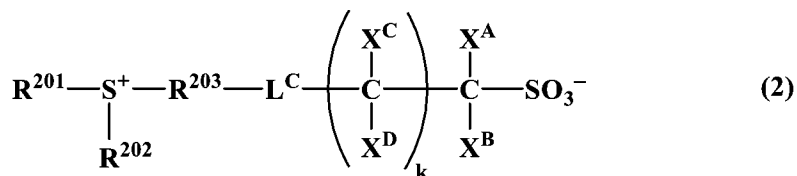
【0142】

此外，含有式(1D)表示之陰離子的光酸產生劑，雖然在磺基之 α 位不具有氟，但由於在 β 位具有2個三氟甲基，故具有充分的酸性度足以將基礎聚合物中之酸不穩定基切斷。因此，可作為光酸產生劑使用。

【0143】

光酸產生劑亦可理想地使用下式(2)表示者。

[化78]



【0144】

式(2)中， R^{201} 及 R^{202} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~30之烴基。 R^{203} 為亦可含有雜原子之碳數1~30之伸烴基。又， R^{201} 及 R^{202} 或 R^{201} 及 R^{203} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時，前述環可列舉與式(1-1)之說明中就 R^{101} 與 R^{102} 鍵結並可與它們所鍵結之硫原子一起形成之環所例示者同樣的環。

【0145】

R^{201} 及 R^{202} 表示之烴基可為飽和亦可為不飽和，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、正戊基、第三戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基等環式飽和烴基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、第二丁基苯基、第三丁基苯基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、異丙基萘基、正丁基萘基、異丁基萘基、第二丁基萘基、第三丁基萘基、蒽基等芳基等。又，該等基之一部分的氫原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為含氧原子、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、碳酸酯基、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0146】

R^{203} 表示之伸烴基可為飽和亦可為不飽和，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、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-1,17-二基等烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等環式飽和伸烴基；伸苯基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、正丙基伸苯基、異丙基伸苯基、正丁基伸苯基、異丁基伸苯基、第二丁基伸苯基、第三丁基伸苯基、伸萘基、甲基伸萘基、乙基伸萘基、正丙基伸萘基、異丙基伸萘基、正丁基伸萘基、異丁基伸萘基、第二丁基伸萘基、第三丁基伸萘基等伸芳基等。又，該等基之一部分的氫原子亦可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、第三丁基等烷基，該等基之一部分的氫原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，或該等基之一部分的碳原子亦可取代為含氧原子、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。

【0147】

式(2)中， L^C 為單鍵、醚鍵、或亦可含有雜原子之碳數1~20之伸烴基。前述伸烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉與就 R^{203} 表示之伸烴基所例示者同樣的伸烴基。

【0148】

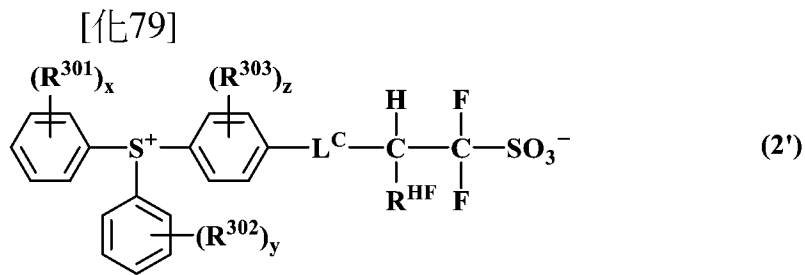
式(2)中， X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基。惟， X^A 、 X^B 、 X^C 及 X^D 中之至少1者為氟原子或三氟甲基。

【0149】

式(2)中， k 為0~3之整數。

【0150】

式(2)表示之光酸產生劑宜為下式(2')表示者。



【0151】

式(2')中， L^C 與前述相同。 R^{HF} 為氫原子或三氟甲基，宜為三氟甲基。 R^{301} 、 R^{302} 及 R^{303} 各自獨立地為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉與式(1A')中之 R^{107} 之說明中所例示者同樣的烴基。 x 及 y 各自獨立地為0~5之整數， z 為0~4之整數。

【0152】

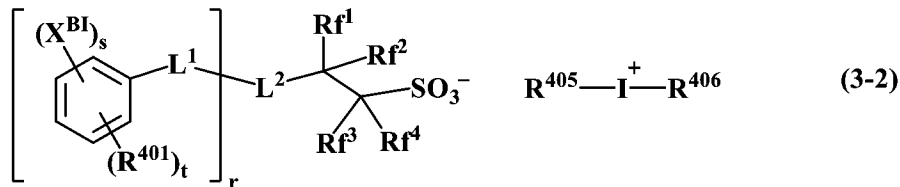
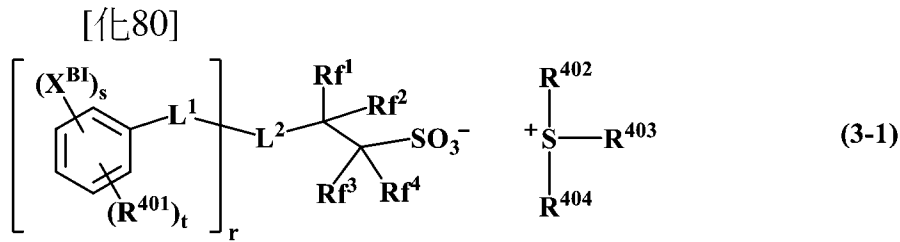
式(2)表示之光酸產生劑可列舉與日本特開2017-026980號公報之就式(2)表示之光酸產生劑所例示者同樣的光酸產生劑。

【0153】

前述光酸產生劑之中，含有式(1A')或(1D)表示之陰離子者的酸擴散小，且阻劑於溶劑之溶解性亦優異，係特佳。又，式(2')表示者的酸擴散極小，係特佳。

【0154】

另外，前述光酸產生劑亦可使用具有含有經碘原子或溴原子取代之芳香環之陰離子的銻鹽或銨鹽。如此之鹽可列舉下式(3-1)或(3-2)表示者。



【0155】

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

【0156】

式(3-1)及(3-2)中， X^{BI} 為碘原子或溴原子， r 及/或 s 為2以上時，彼此可相同也可不同。

【0157】

式(3-1)及(3-2)中， L^1 為單鍵、醚鍵或酯鍵、或亦可含有醚鍵或酯鍵之碳數1~6之飽和伸烷基。前述飽和伸烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。

【0158】

式(3-1)及(3-2)中，就 L^2 而言， r 為1時係單鍵或碳數1~20之2價連接基， r 為2或3時係碳數1~20之 $(r+1)$ 價連接基，該連接基亦可含有氧原子、硫原子或氮原子。

【0159】

式(3-1)及(3-2)中， R^{401} 為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基、或亦可含有氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或醚鍵的碳數1~20之飽和羥基、碳數1~20之飽和羥基氧基、碳數2~10之飽和羥基氧基羰基、碳數2~20之飽和羥基羰基氧基或碳數1~20之飽和羥基磺醯氧基、或 $-NR^{401A}-C(=O)-R^{401B}$ 或 $-NR^{401A}-C(=O)-O-R^{401B}$ 。 R^{401A} 為氫原子、或碳數1~6之飽和羥基，亦可含有鹵素原子、羥基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之飽和羥基羰基或碳數2~6之飽和羥基羰基氧基。 R^{401B} 為碳數1~16之脂肪族羥基或碳數6~12之芳基，亦可含有鹵素原子、羥基、碳數1~6之飽和羥基氧基、碳數2~6之飽和羥基羰基或碳數2~6之飽和羥基羰基氧基。前述脂肪族羥基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。前述飽和羥基、飽和羥基氧基、飽和羥基氧基羰基、飽和羥基羰基及飽和羥基羰基氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 r 及/或 t 為2以上時，各 R^{401} 彼此可相同也可不同。

【0160】

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

【0161】

$Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，該等之中至少1者為氟原子或三氟甲基。又， Rf^1 與 Rf^2 亦可組合形成羰基。 Rf^3 及 Rf^4 均為氟原子特佳。

【0162】

式(3-1)及(3-2)中， R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} 、 R^{405} 及 R^{406} 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之羥基。前述羥基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉：碳數1~20之烷基、碳數3~20之環烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數6~20之芳基、碳數7~20之芳烷基等。又，該等基之一部分或全部的氫原子亦可取代為羥基、羧基、鹵素原子、

氰基、硝基、巯基、磺內酯基、磺基(sulfone group)或含銻鹽之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為醚鍵、酯鍵、羰基、醯胺鍵、碳酸酯基或磺酸酯鍵。又， R^{402} 及 R^{403} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時，前述環可列舉與式(1-1)之說明中就 R^{101} 與 R^{102} 鍵結並可與它們所鍵結之硫原子一起形成之環所例示者同樣的環。

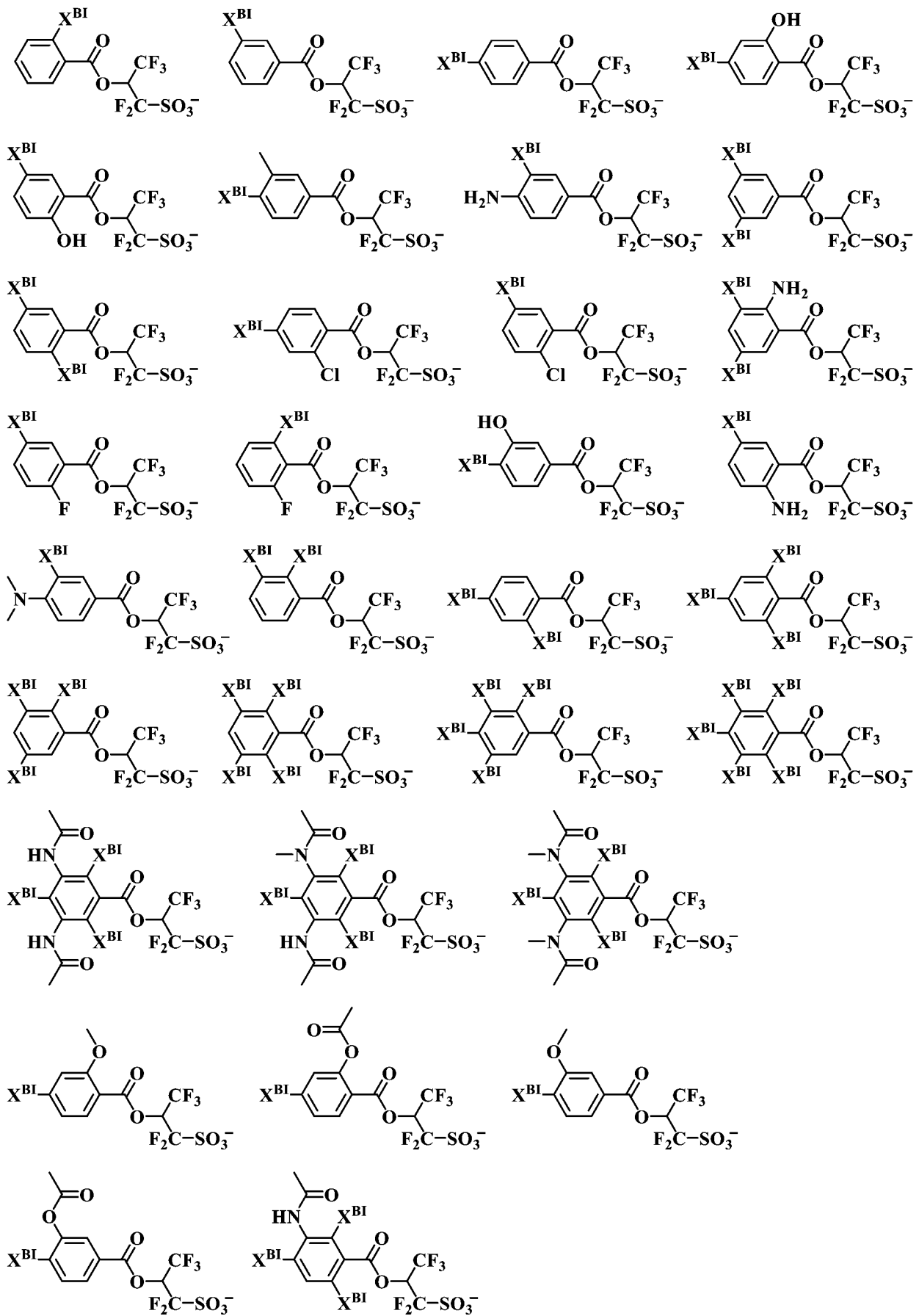
【0163】

式(3-1)表示之銻鹽的陽離子，可列舉與就式(1-1)表示之銻鹽之陽離子所例示者同樣的陽離子。又，式(3-2)表示之銻鹽的陽離子，可列舉與就式(1-2)表示之銻鹽之陽離子所例示者同樣的陽離子。

【0164】

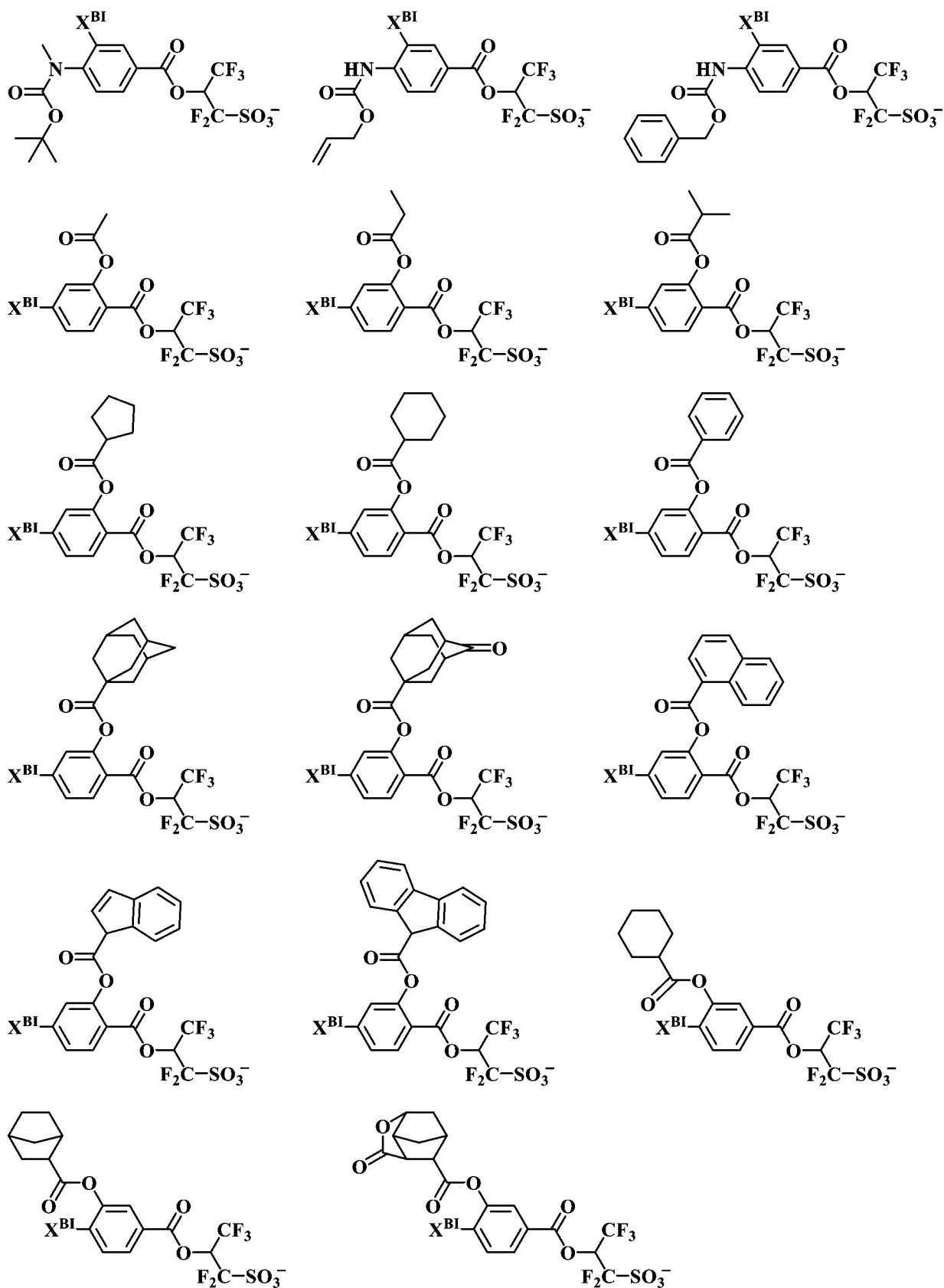
式(3-1)或(3-2)表示之銻鹽的陰離子可列舉以下所示者，但不限於該等。此外，下式中， X^{BI} 與前述相同。

[化81]



【0165】

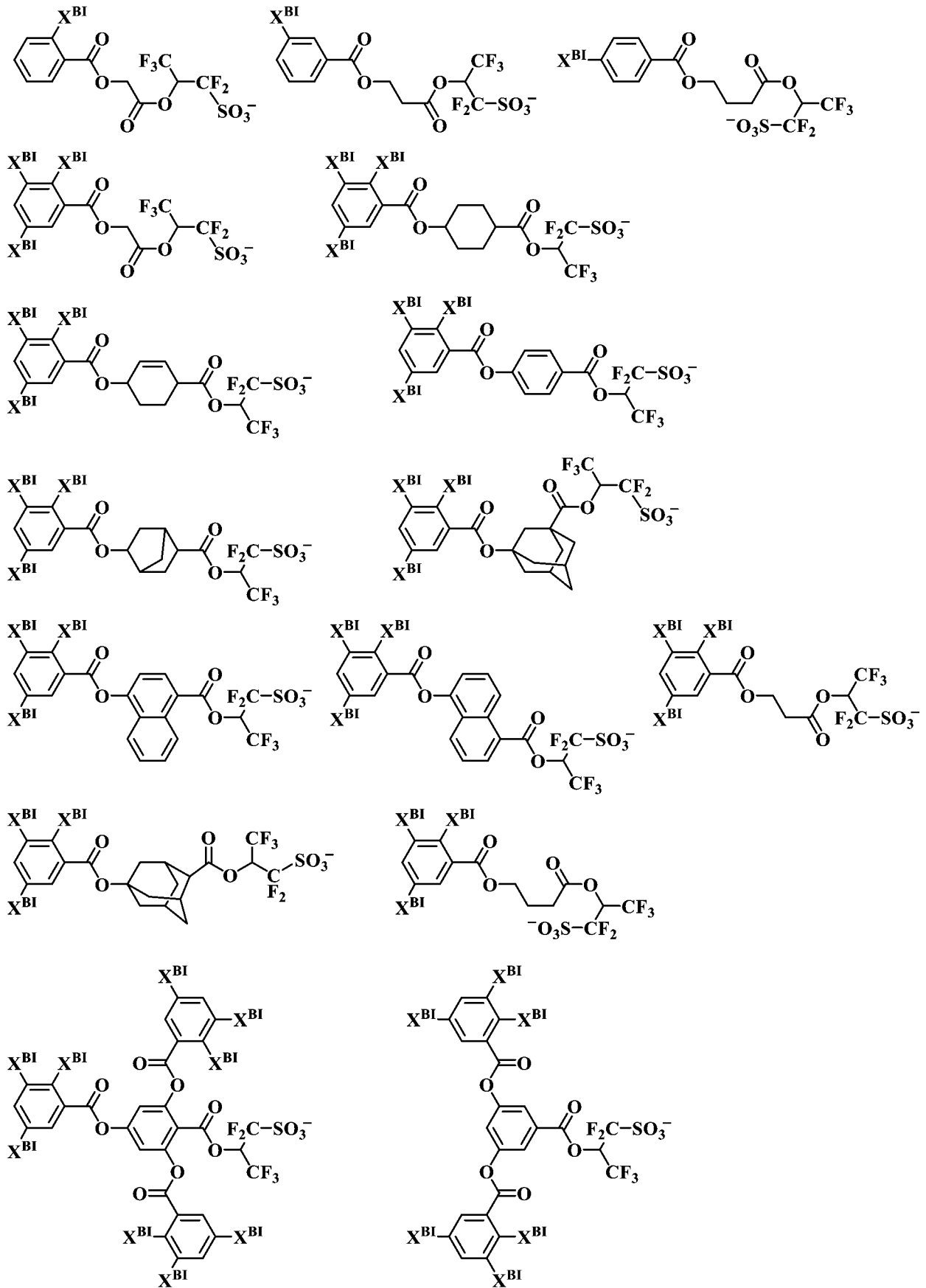
[化82]



【0166】

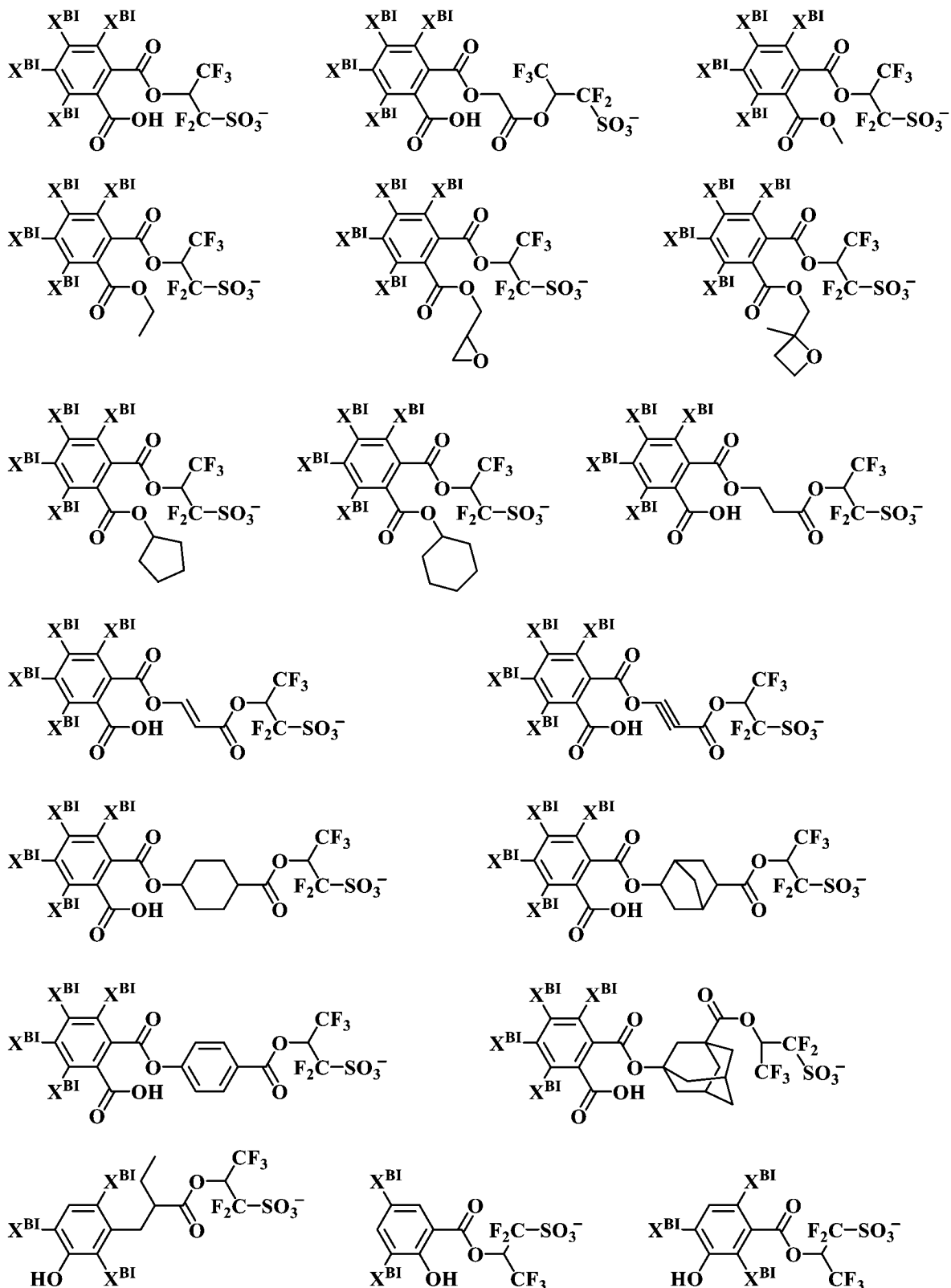
第 82 頁，共 125 頁(發明說明書)

[化83]



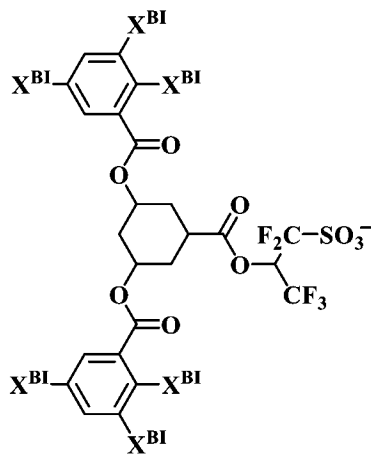
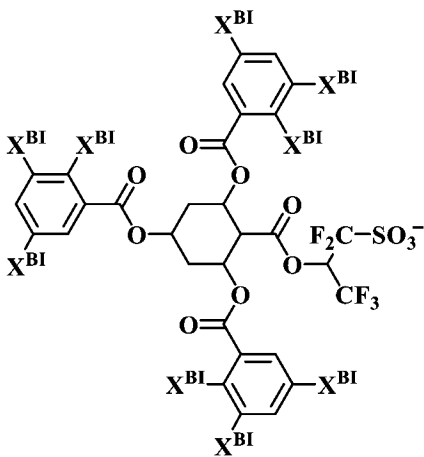
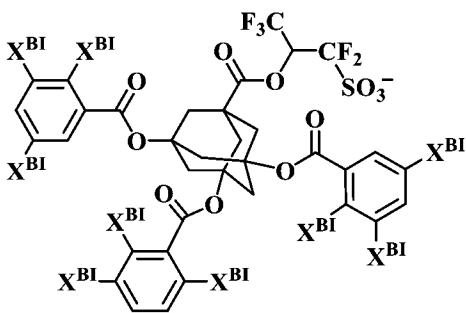
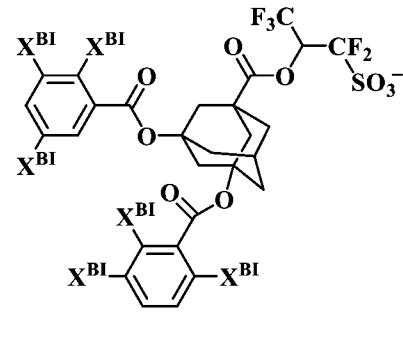
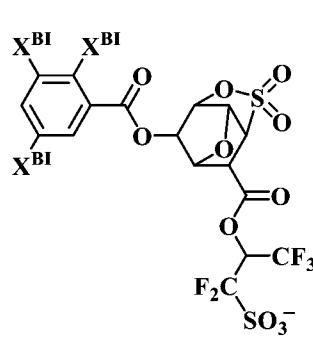
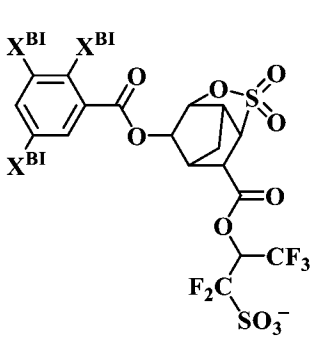
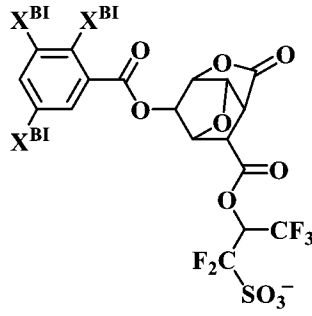
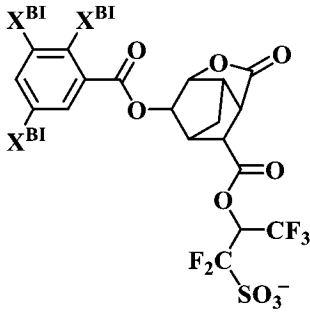
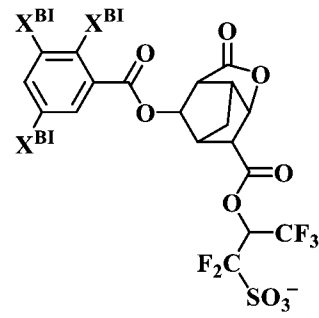
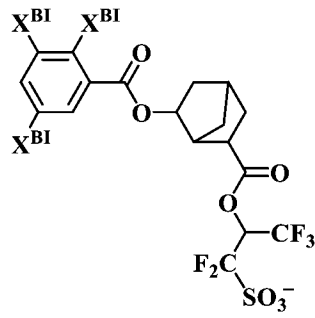
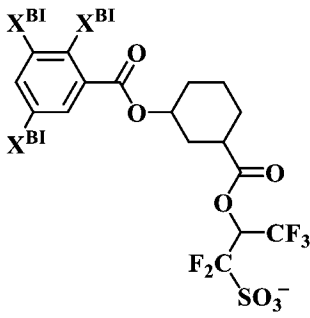
【0167】

[化84]



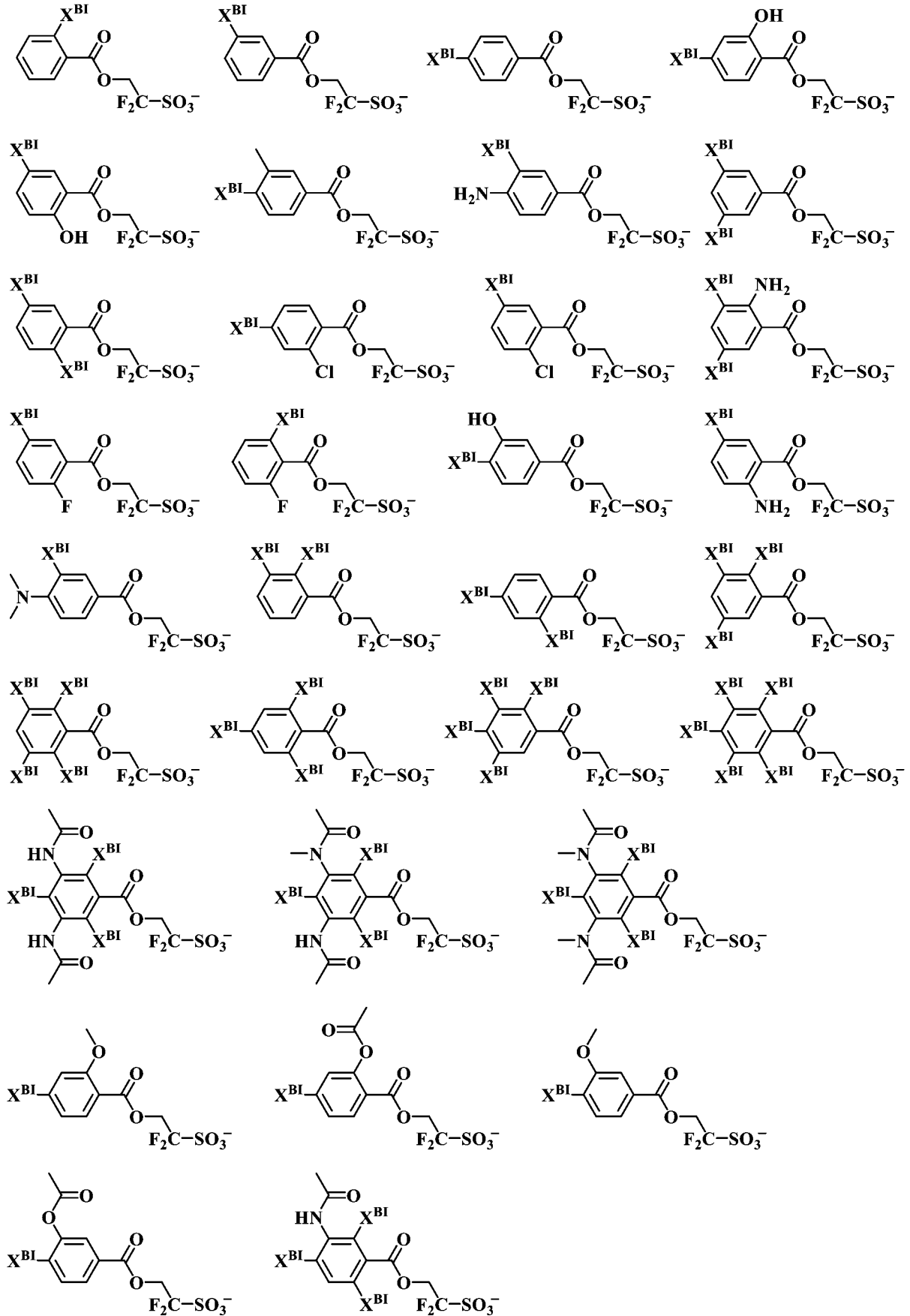
【0168】

[化85]



【0169】

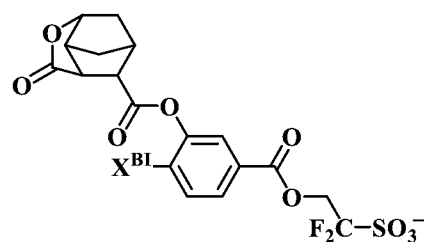
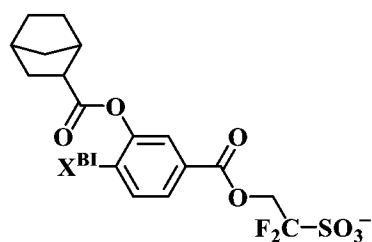
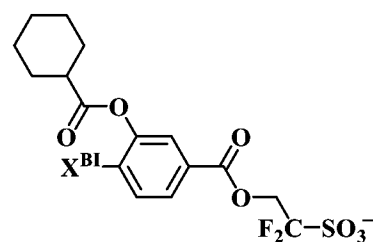
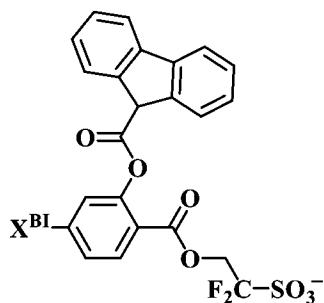
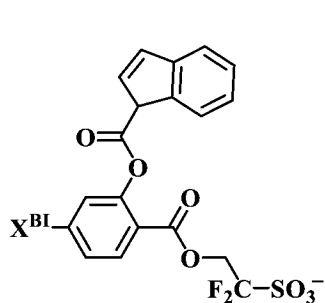
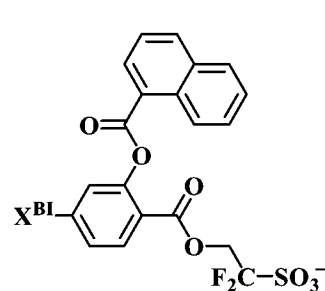
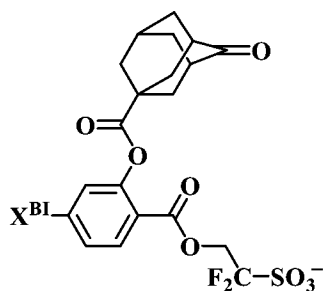
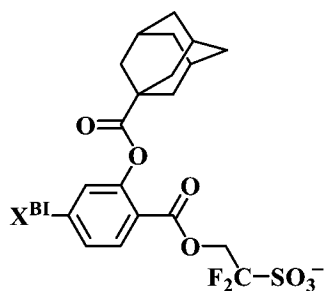
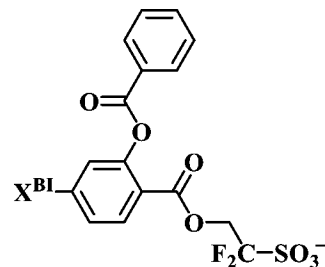
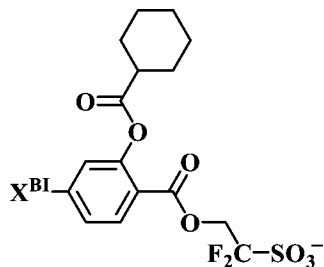
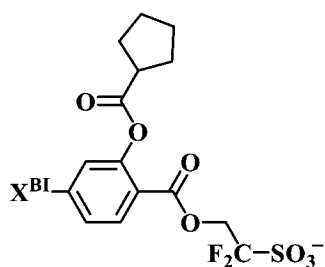
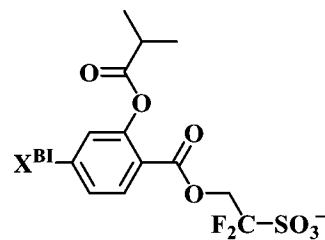
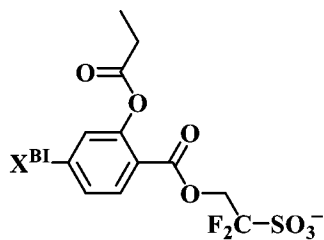
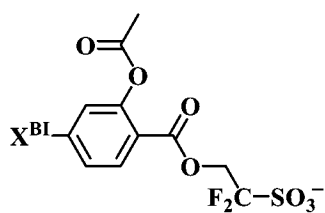
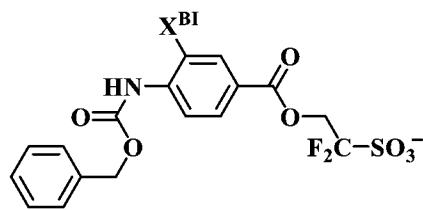
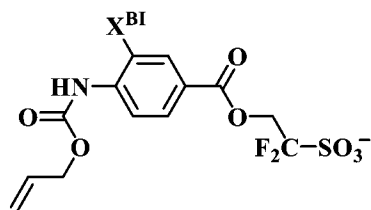
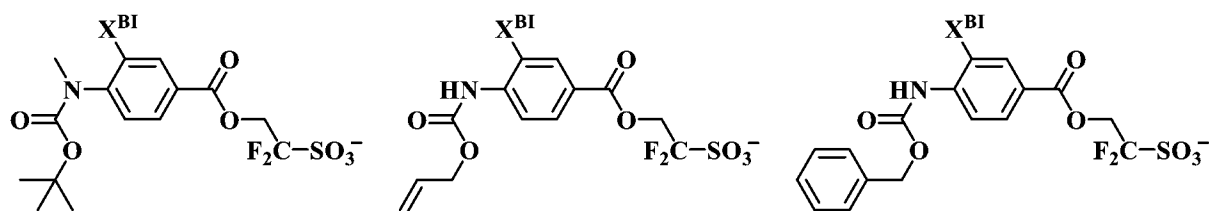
[化86]



第 86 頁，共 125 頁(發明說明書)

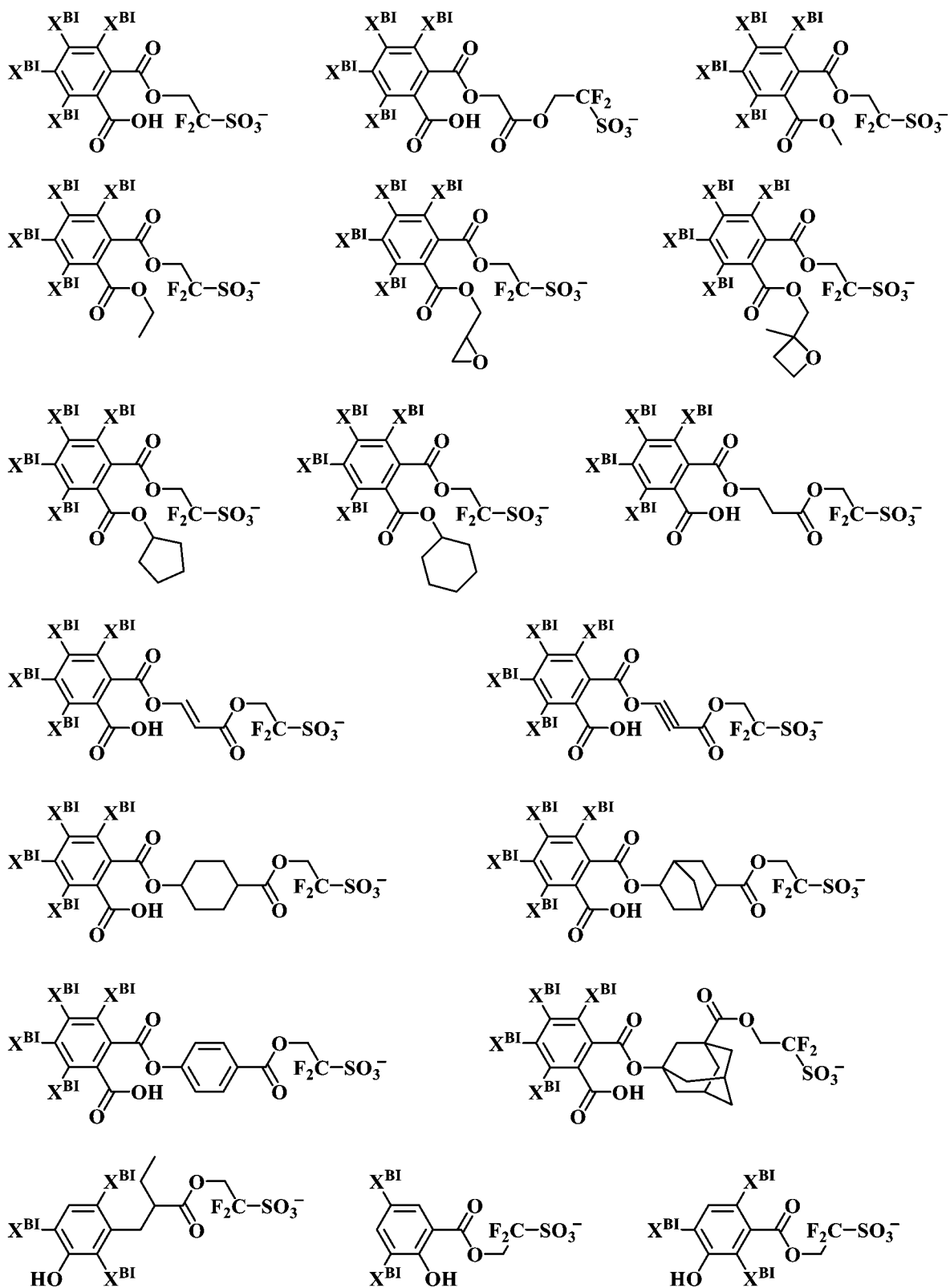
【0170】

[化87]



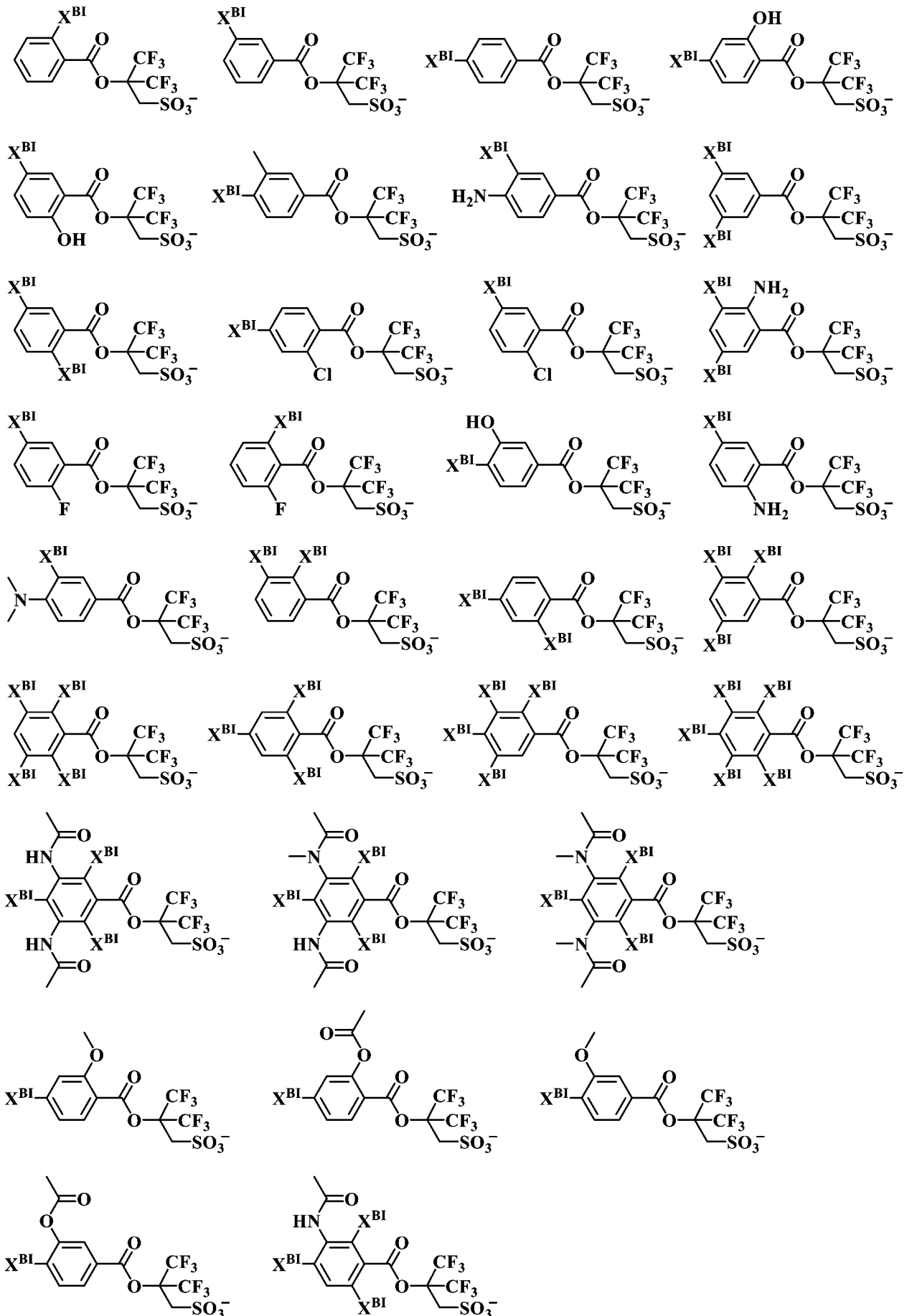
【0171】

[化88]



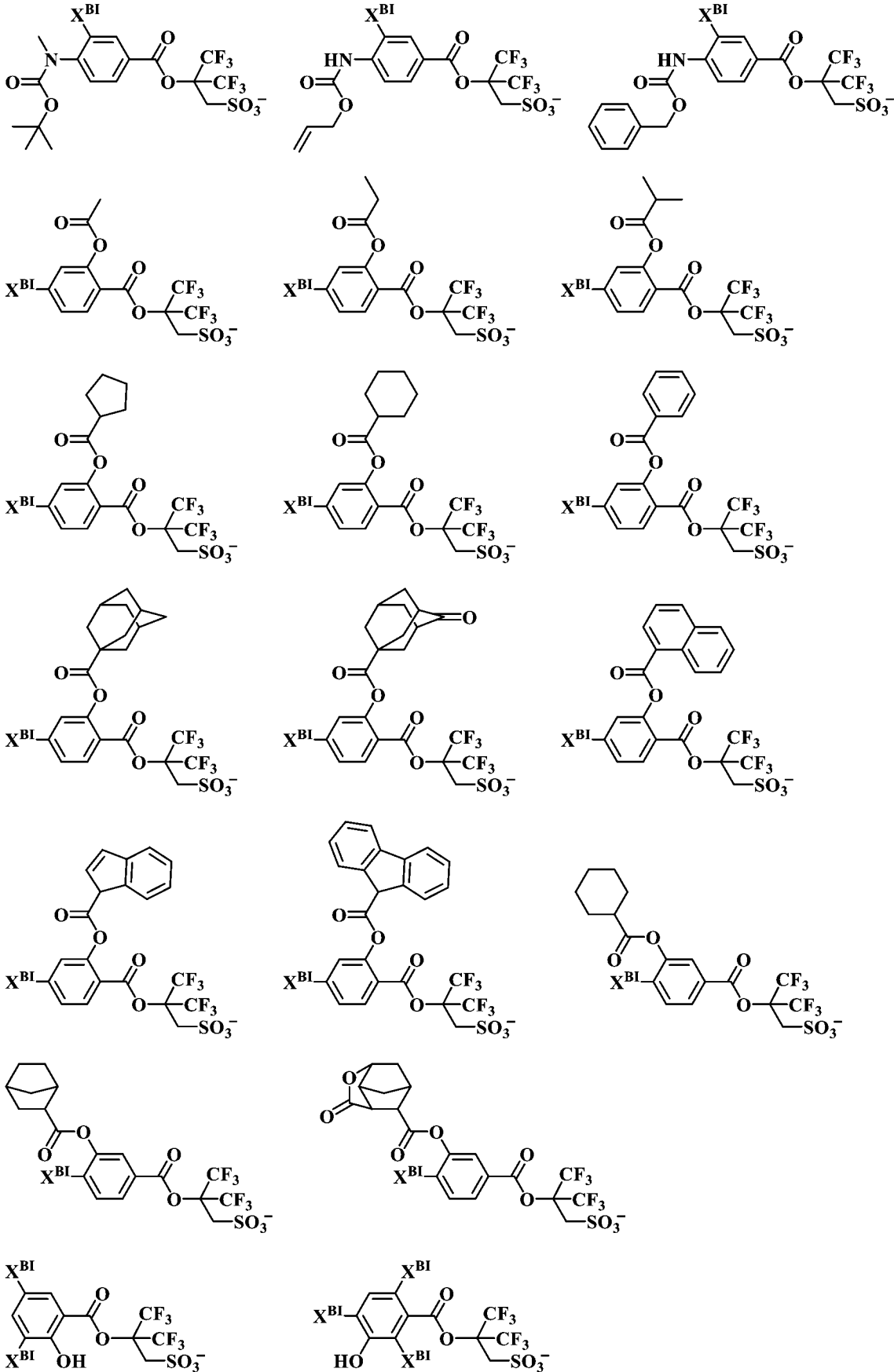
【0172】

[化89]



【0173】

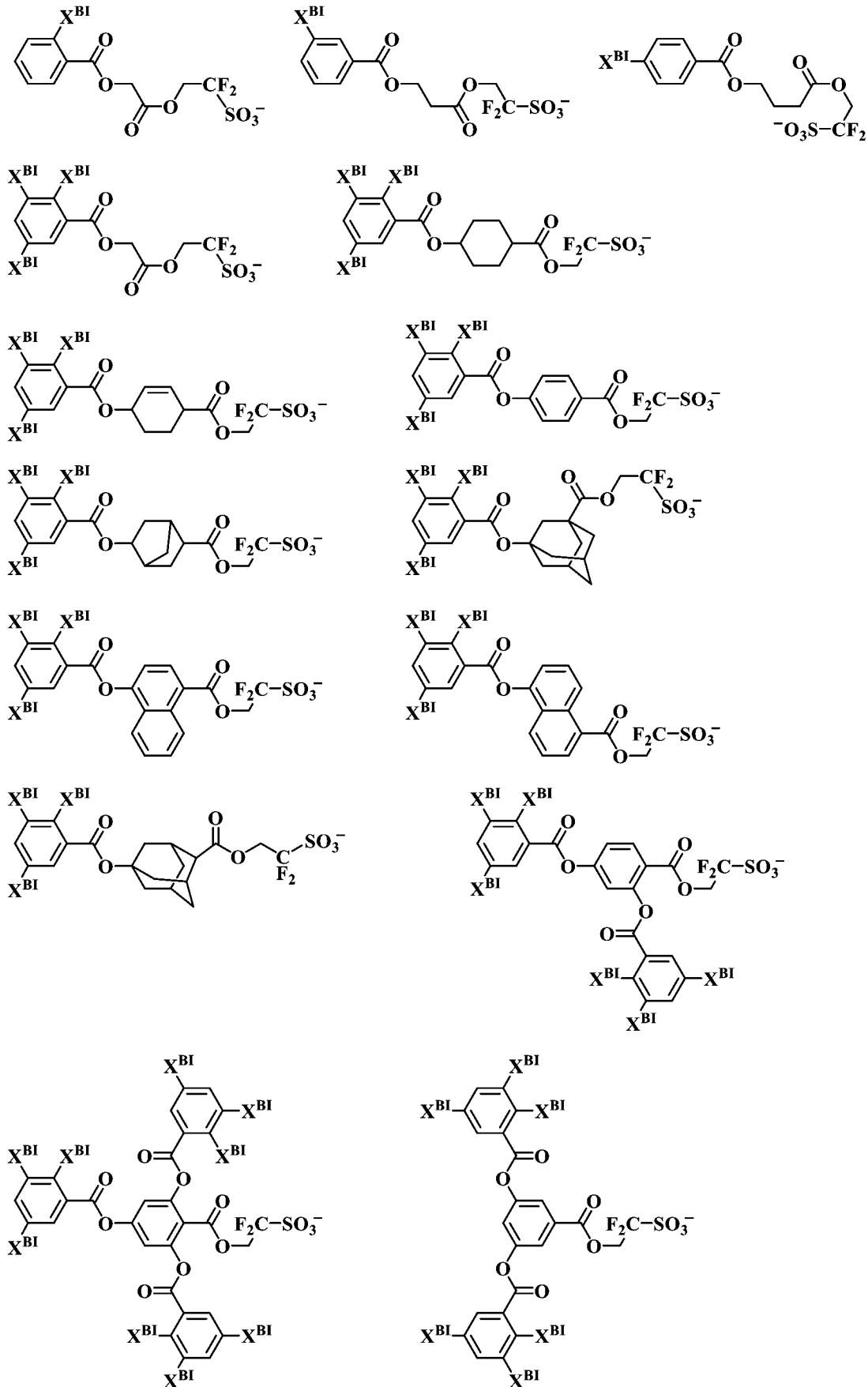
[化90]



第 90 頁，共 125 頁(發明說明書)

【0174】

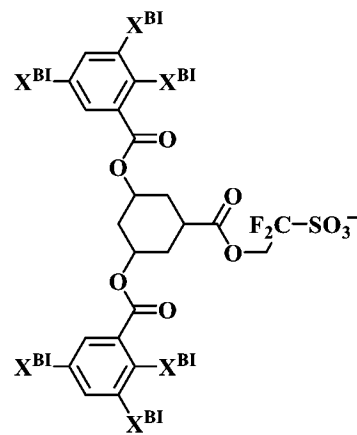
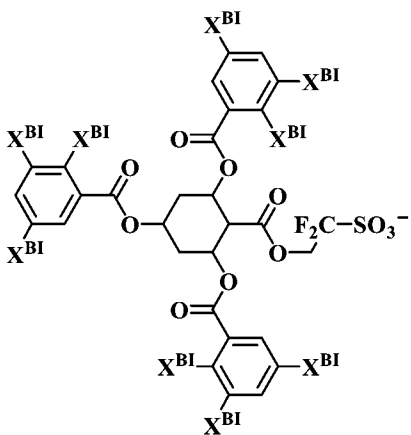
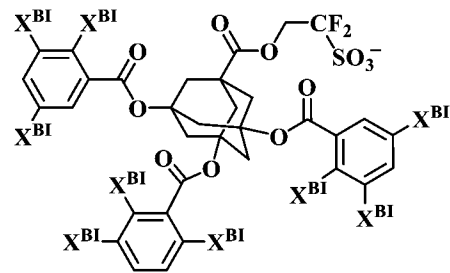
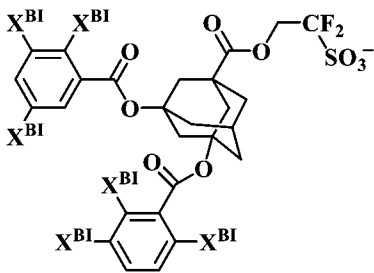
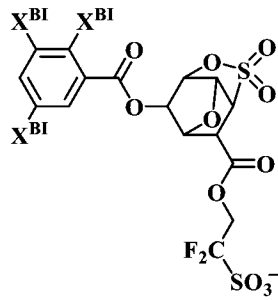
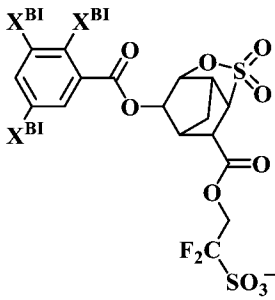
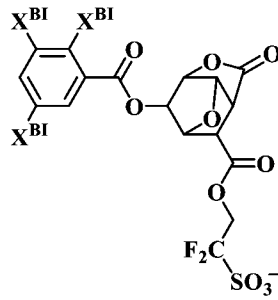
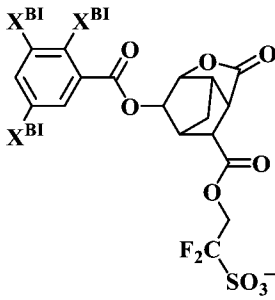
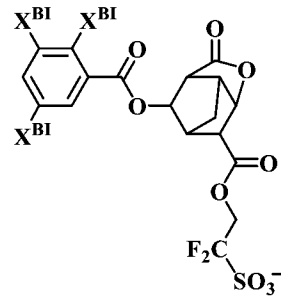
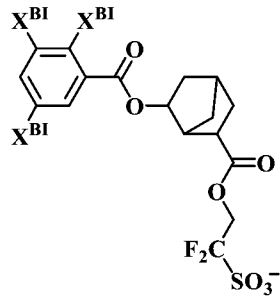
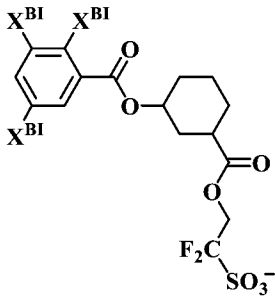
[化91]



第 91 頁，共 125 頁(發明說明書)

【0175】

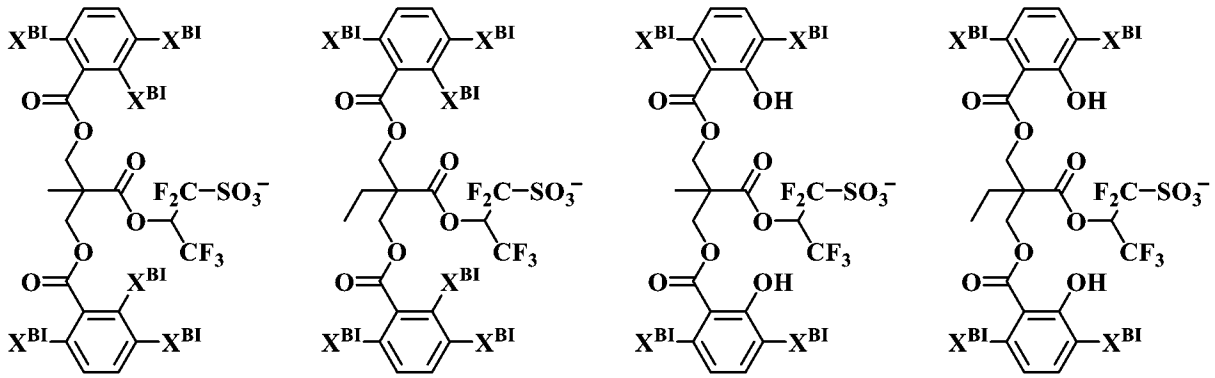
[化92]



第 92 頁，共 125 頁(發明說明書)

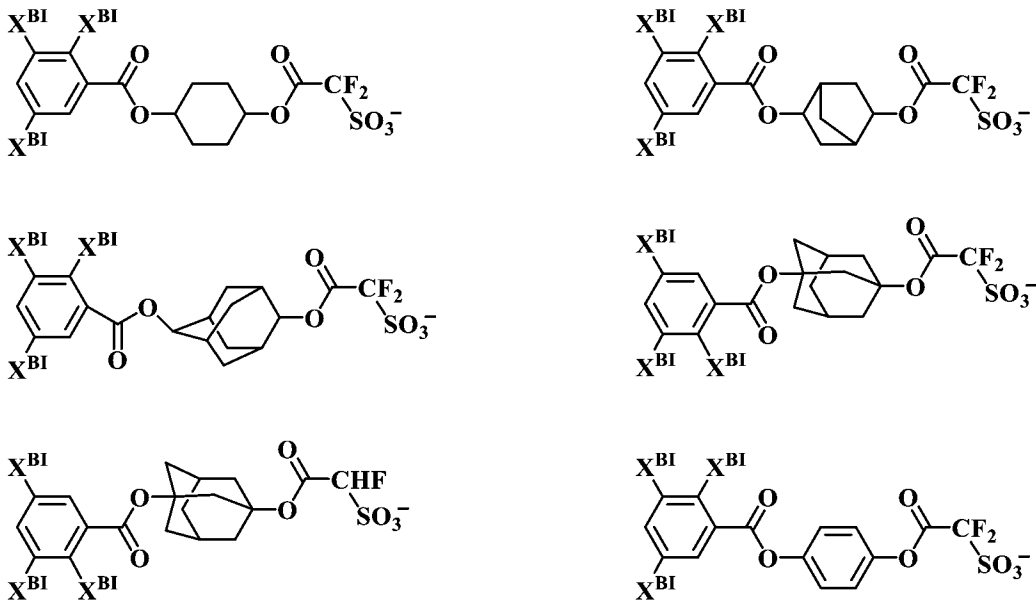
【0176】

[化93]



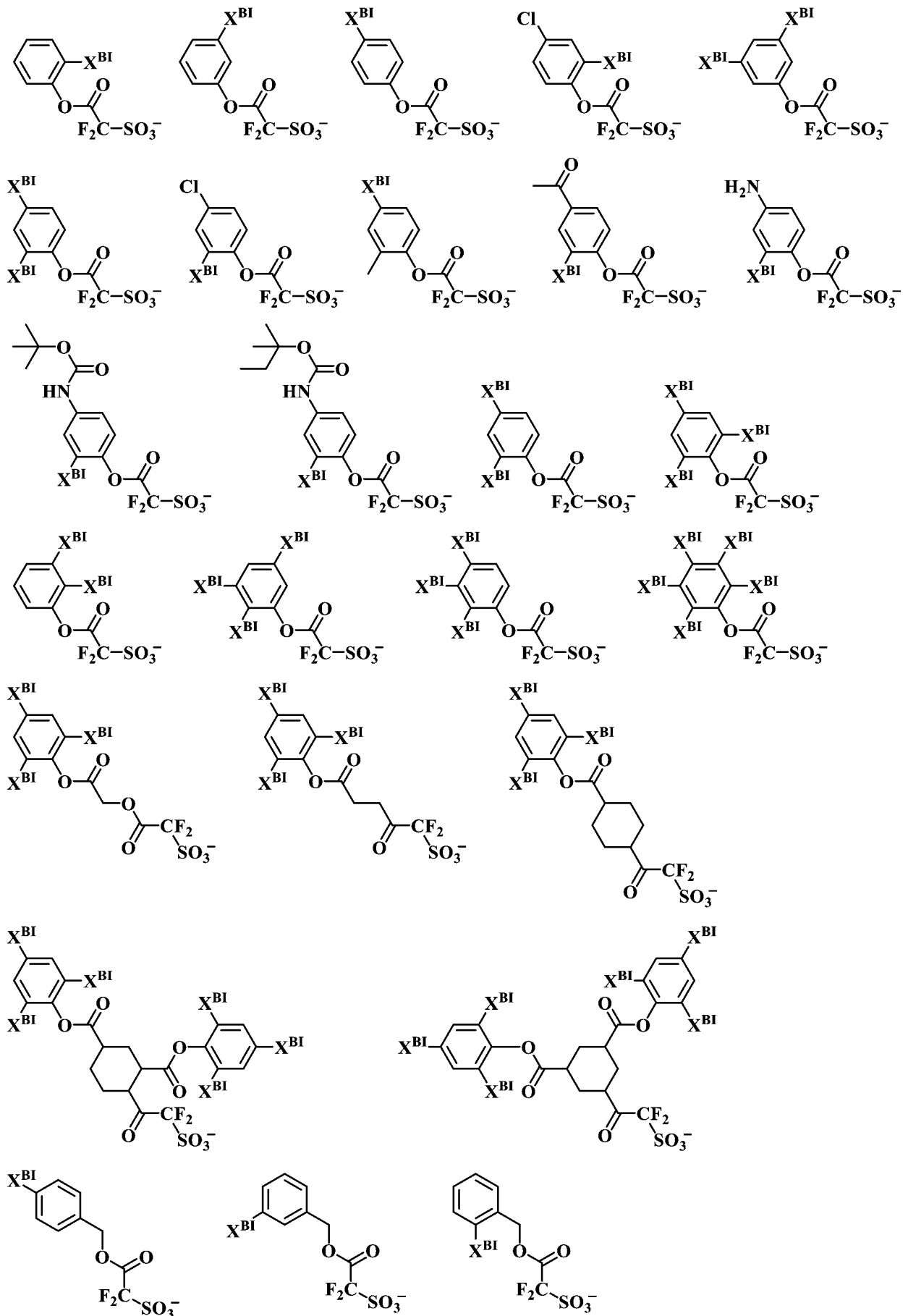
【0177】

[化94]



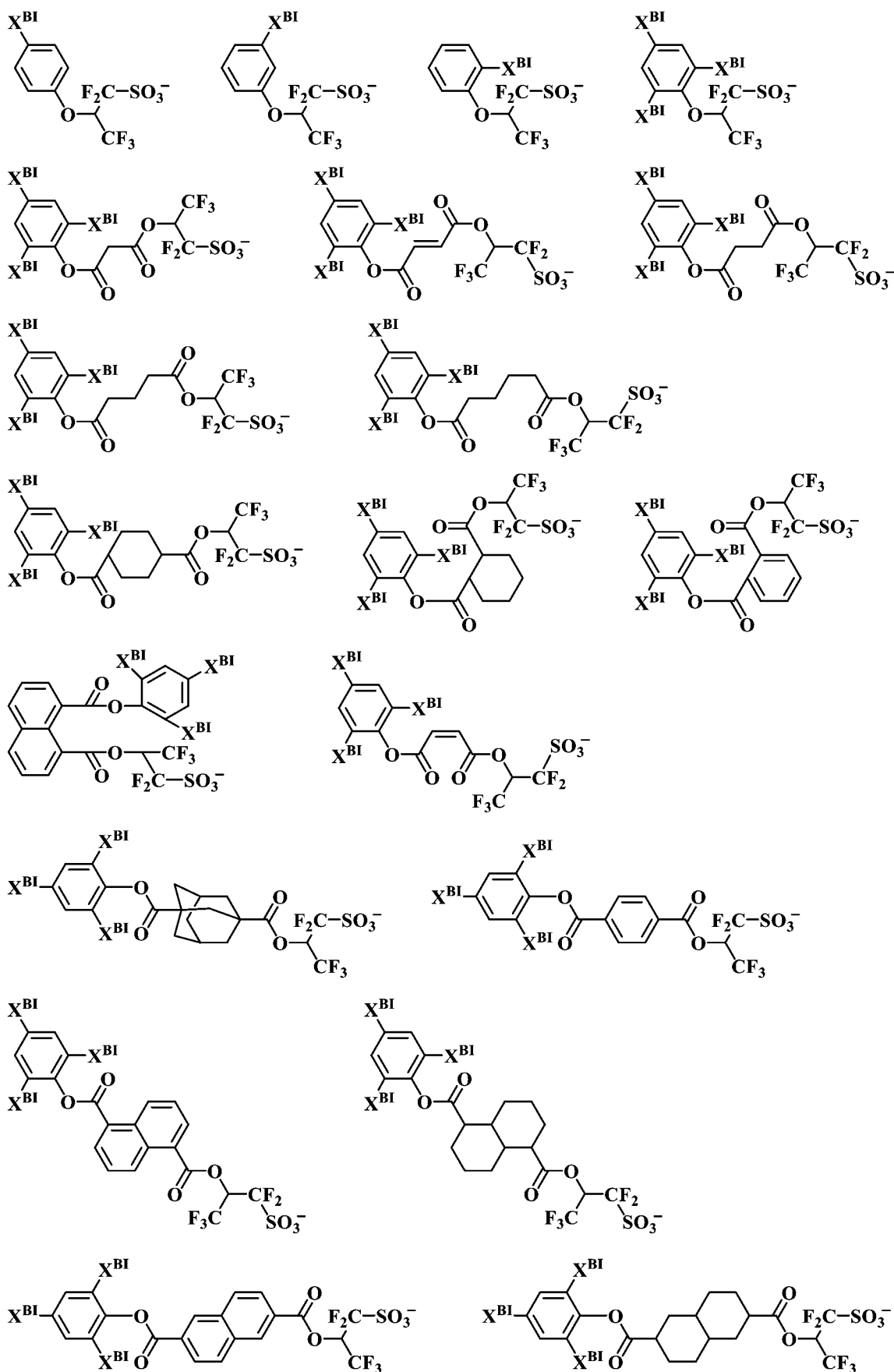
【0178】

[化95]



【0179】

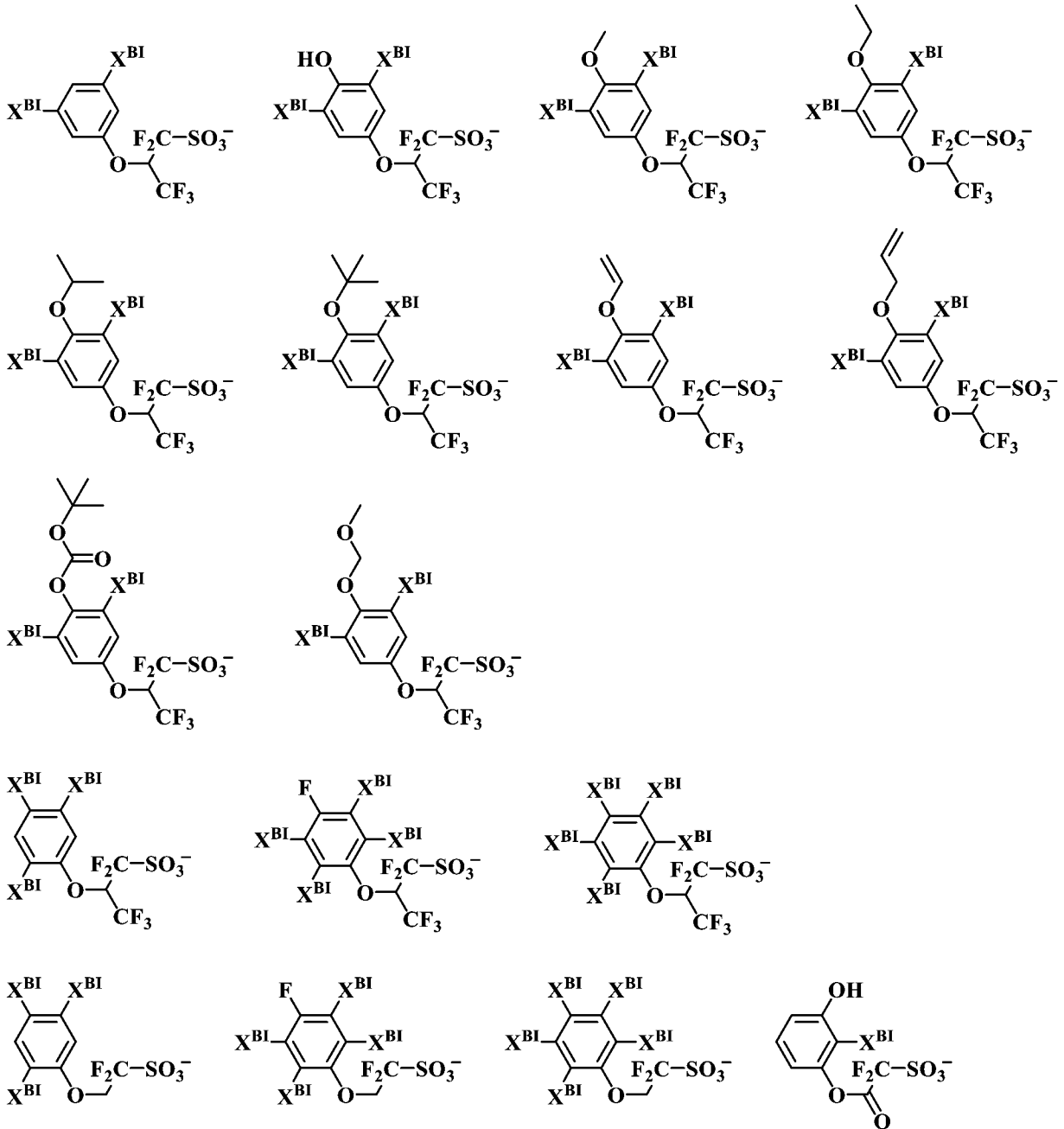
[化96]



第 95 頁，共 125 頁(發明說明書)

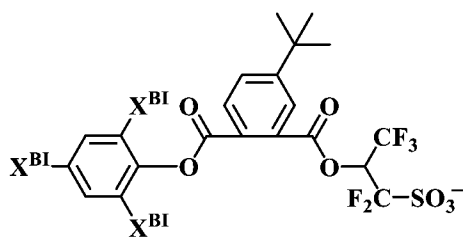
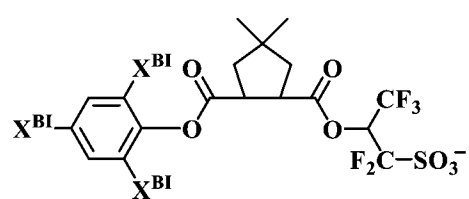
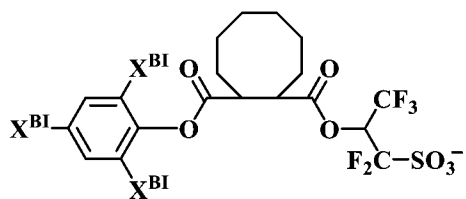
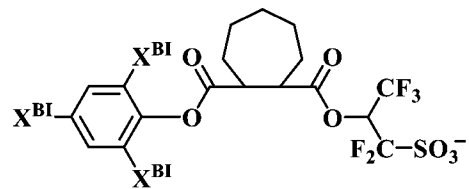
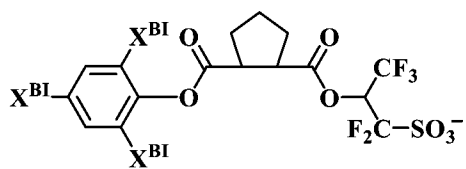
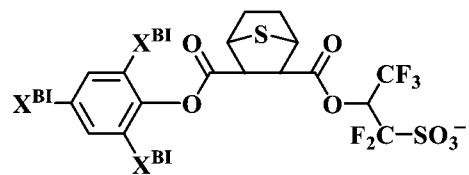
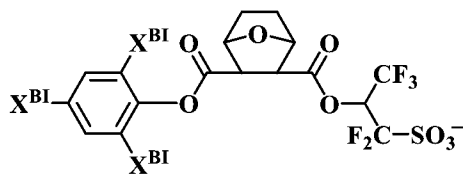
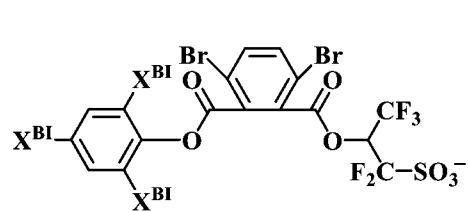
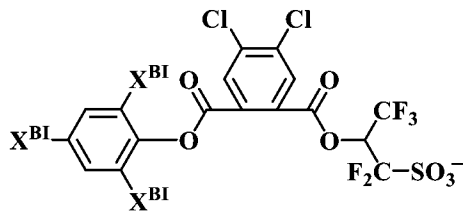
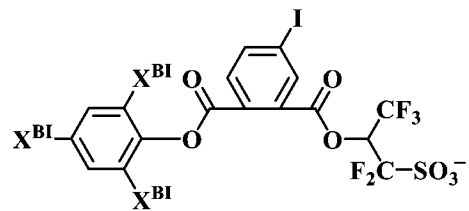
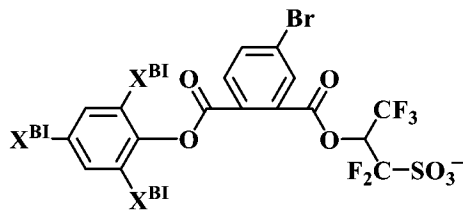
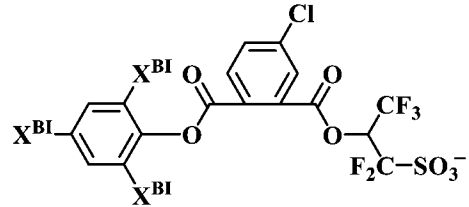
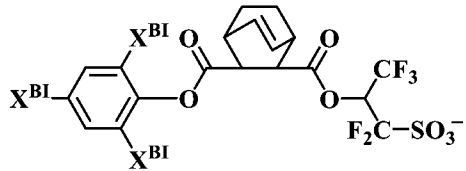
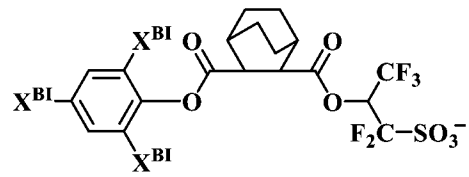
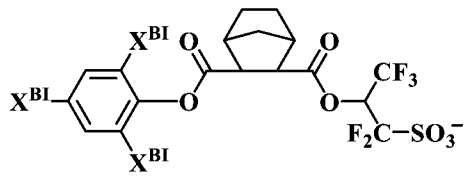
【0180】

[化97]



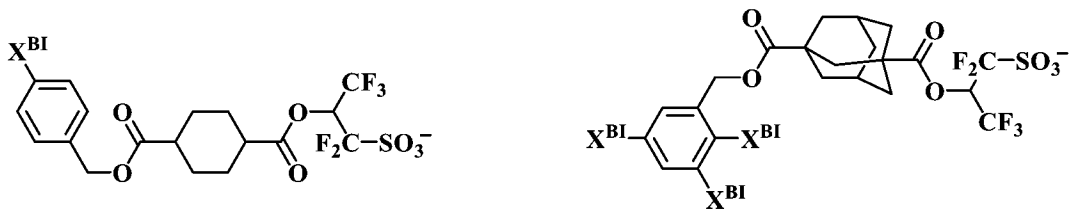
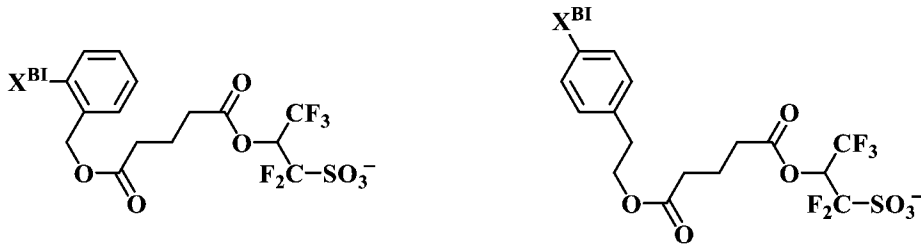
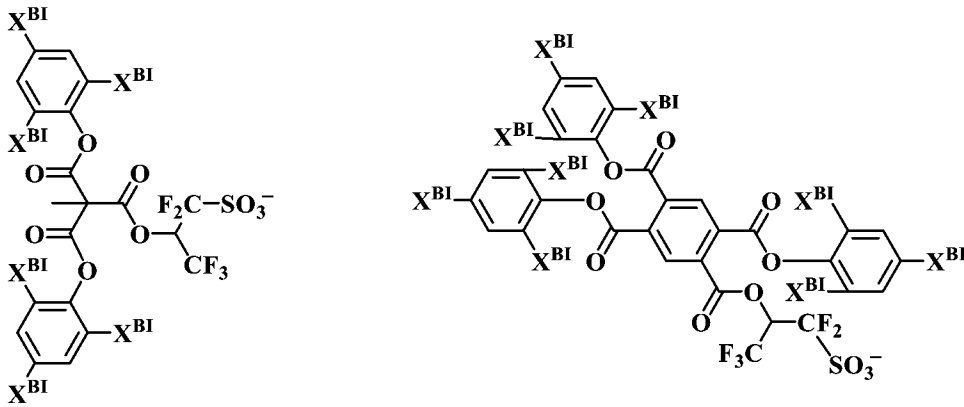
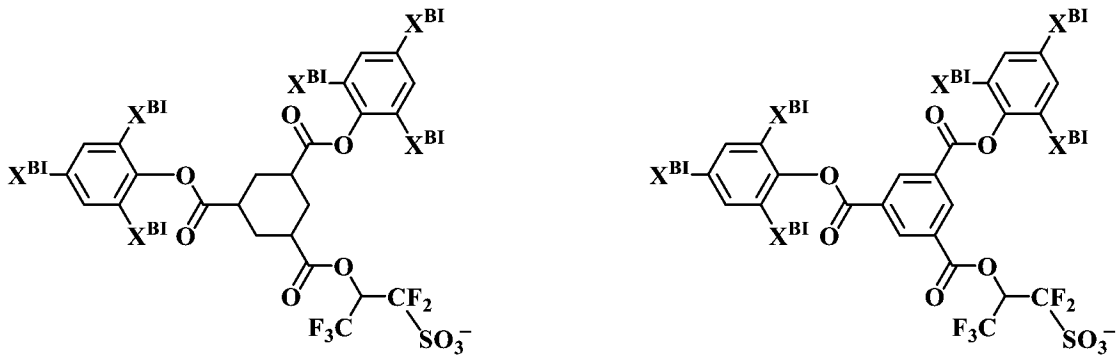
【0181】

[化98]



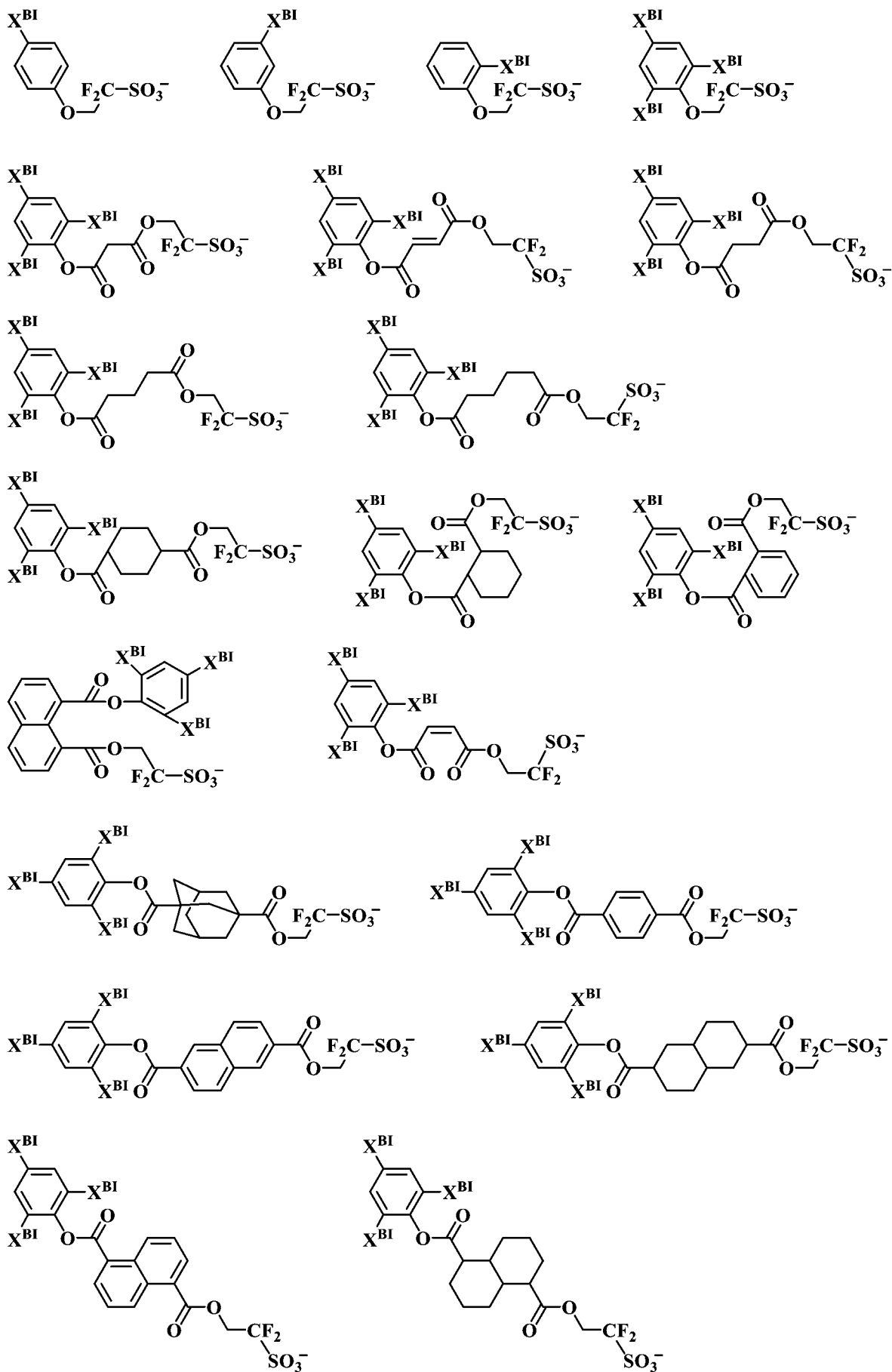
【0182】

[化99]



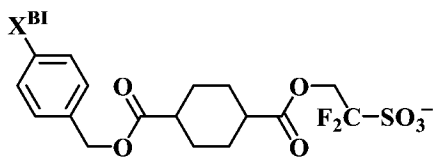
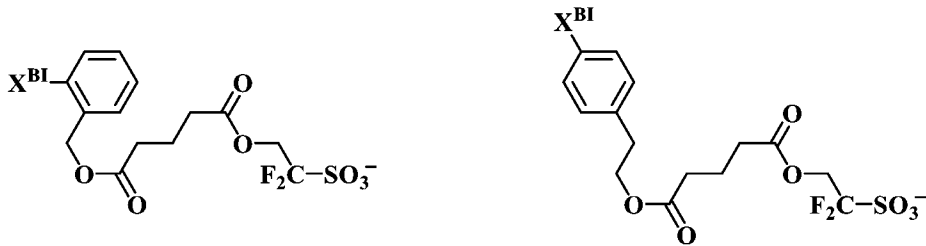
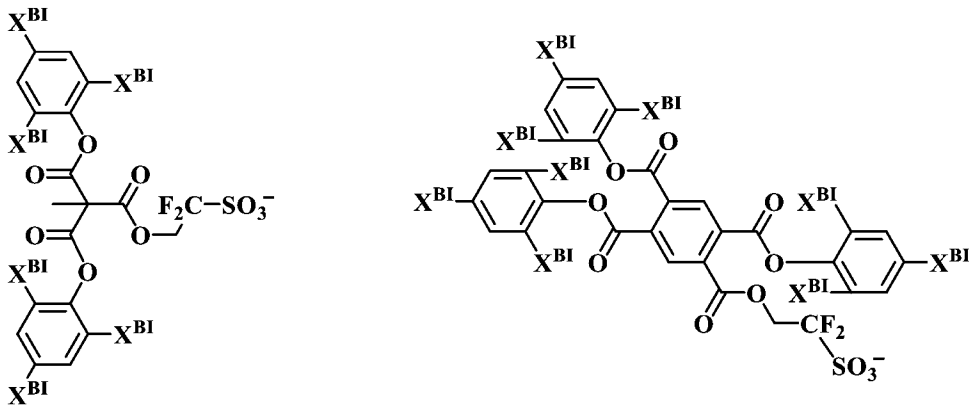
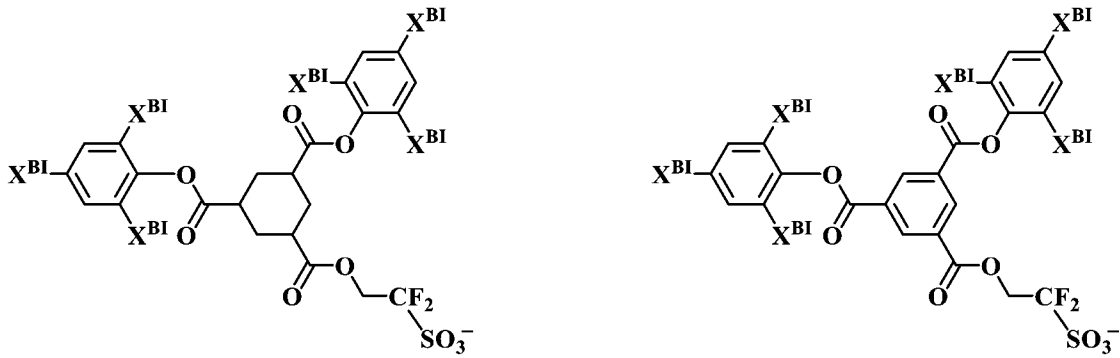
【0183】

[化100]



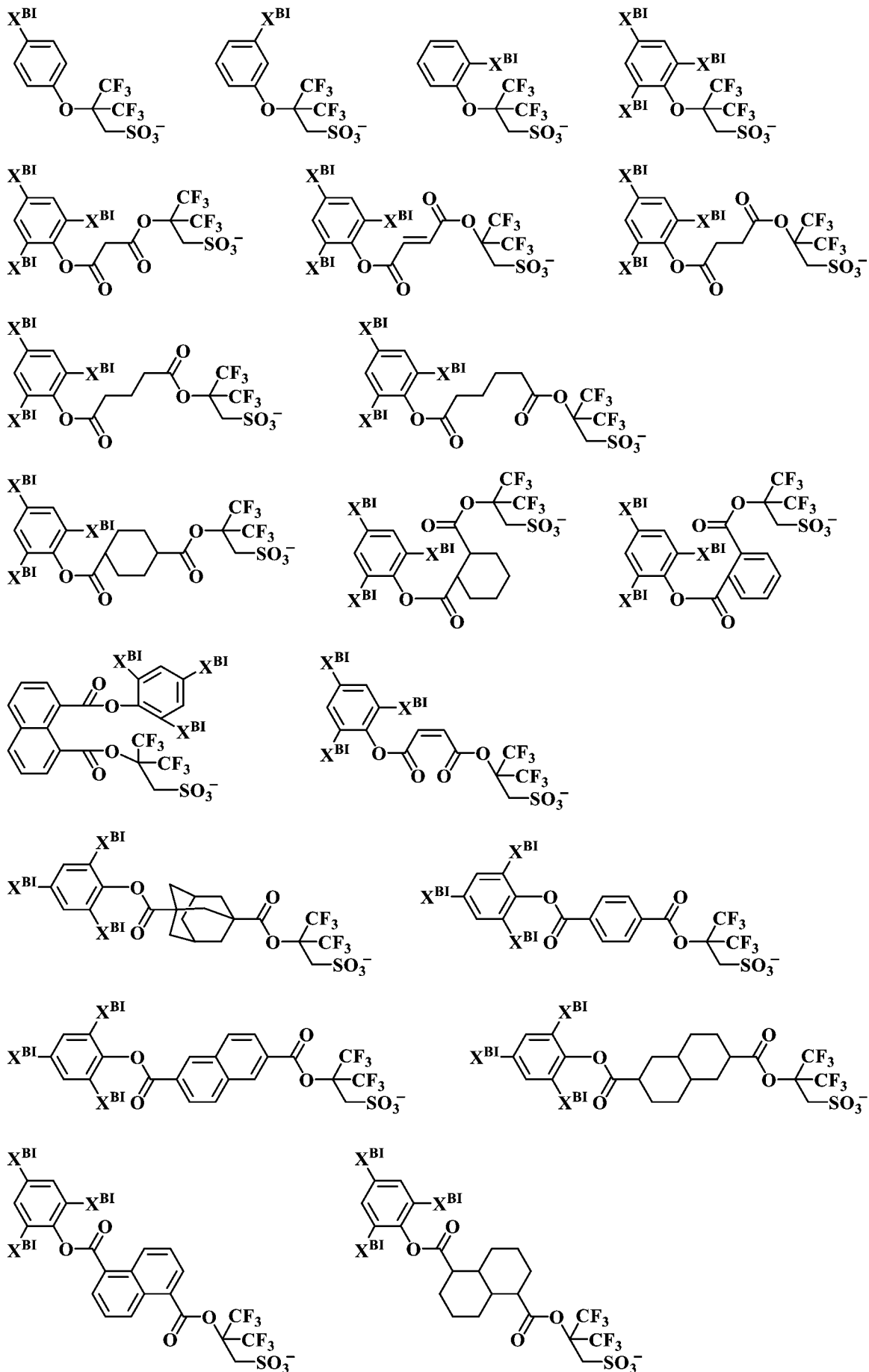
【0184】

[化101]



【0185】

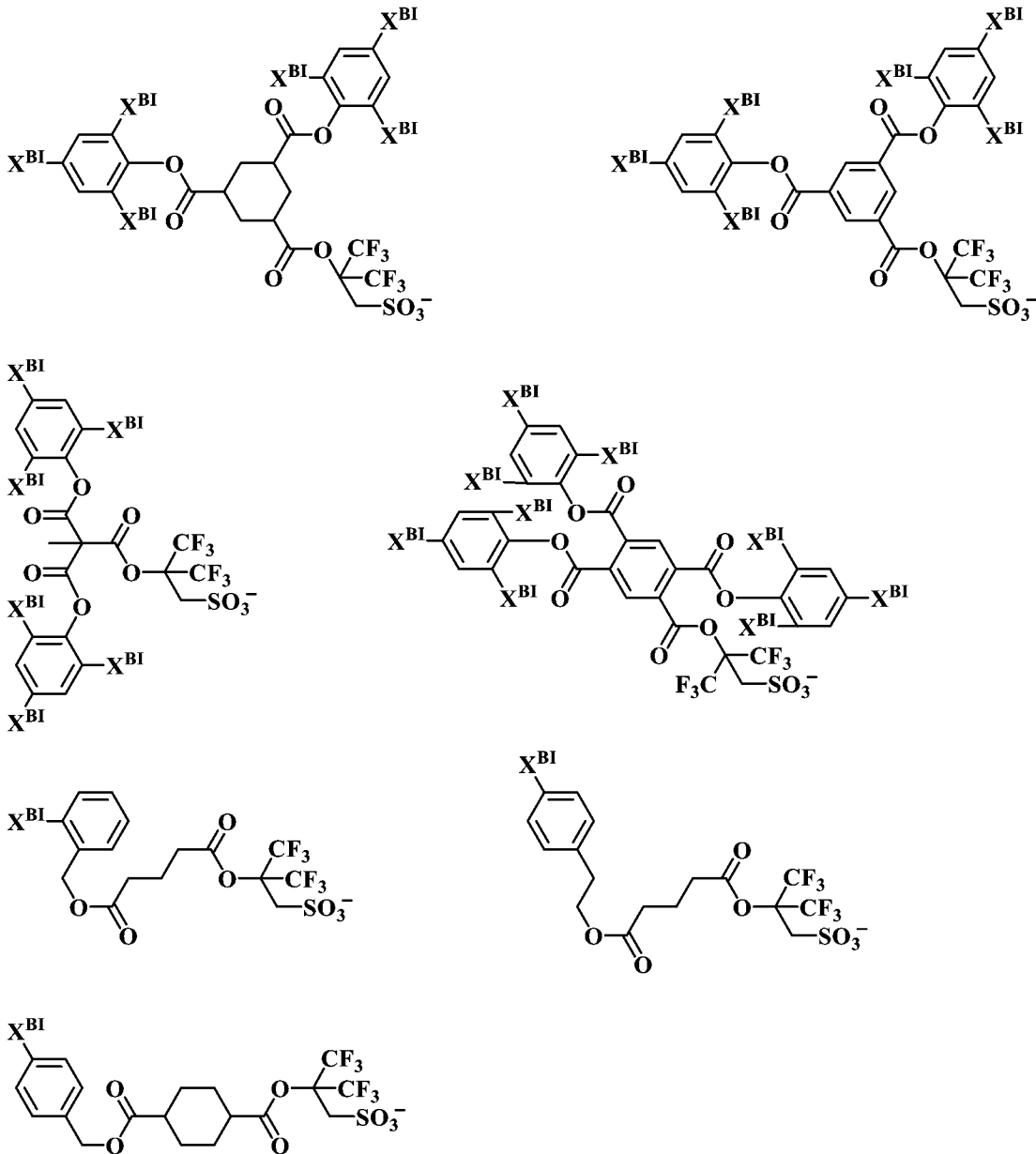
[化102]



第 101 頁，共 125 頁(發明說明書)

【0186】

[化103]



【0187】

本發明之正型阻劑材料中，添加型酸產生劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.1~50質量份，為1~40質量份更佳。藉由前述基礎聚合物含有重複單元d1~d3、及/或添加型酸產生劑，本發明之正型阻劑材料可作為化學增幅正型阻劑材料發揮功能。

【0188】

[有機溶劑]

本發明之正型阻劑材料中亦可摻合有機溶劑。前述有機溶劑只要是可溶解前述各成分及後述各成分者，則無特別限定。如此之有機溶劑可列舉：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-正戊基酮、2-庚酮等酮類；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、二丙酮醇等醇類；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。

【0189】

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

【0190】

[淬滅劑]

本發明之正型阻劑材料中亦可摻合淬滅劑。前述淬滅劑可列舉習知型的鹼性化合物。習知型的鹼性化合物可列舉：1級、2級、3級脂肪族胺類、混合胺類、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、胺基甲酸酯類等。尤其宜為日本特開2008-111103號公報之段落[0146]～[0164]記載之1級、2級、3級胺化合物，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或日本專利第3790649號公報記載之具有胺基甲酸酯基之化合物等較佳。藉由添加如此之鹼性化合物，例如可進一步抑制酸在阻劑膜中之擴散速度，或修正形狀。

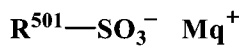
【0191】

又，前述淬滅劑可列舉日本特開2008-158339號公報記載之 α 位未經氟化之磺酸及羧酸的鎘鹽、鋇鹽、鉍鹽等鎘鹽。 α 位經氟化之磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸，為了使羧酸酯之酸不穩定基脫保護係必須，但藉由和 α 位未經氟化之鎘鹽的鹽交換，會釋放出 α 位未經氟化之磺酸或羧酸。 α 位未經氟化之磺酸及羧酸不會發生脫保護反應，故作為淬滅劑發揮功能。

【0192】

作為如此之淬滅劑，例如可列舉下式(4)表示之化合物(α 位未經氟化之磺酸的鎘鹽)及下式(5)表示之化合物(羧酸的鎘鹽)。

[化104]



(4)



(5)

【0193】

式(4)中， R^{501} 為氫原子、或亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基，但磺基之 α 位之碳原子所鍵結之氫原子取代為氟原子或氟經烷基者除外。

【0194】

前述烴基可為飽和亦可為不飽和，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、2-乙基己基、正壬基、正癸基等烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等環式飽和烴基；烯基可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等烯基；環己烯基等環式不飽和脂肪族烴基；苯基、萘基、烷基苯基(2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基等)、二

烷基苯基(2,4-二甲基苯基、2,4,6-三異丙基苯基等)、烷基萘基(甲基萘基、乙基萘基等)、二烷基萘基(二甲基萘基、二乙基萘基等)等芳基；噻吩基等雜芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等芳烷基等。

【0195】

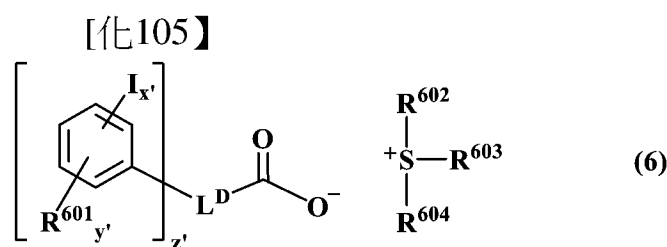
又，該等基之一部分的氫原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為含氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。含雜原子之烴基可列舉：4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等芳基側氧基烷基等。

【0196】

式(5)中， R^{502} 為亦可含有雜原子之碳數1~40之烴基。 R^{502} 表示之烴基可列舉與就 R^{501} 表示之烴基所例示者同樣的烴基。又，其他具體例亦可列舉：三氟甲基、三氟乙基、2,2,2-三氟-1-甲基-1-羥基乙基、2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)-1-羥基乙基等含氟烷基；五氟苯基、4-三氟甲基苯基等含氟芳基等。

【0197】

就淬滅劑而言，亦可理想地使用下式(6)表示之含碘化苯環之羧酸的銻鹽。



【0198】

式(6)中， R^{601} 為羥基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、或一部分或全部的氫原子亦可取代為鹵素原子的碳數1~6之飽和烴基、碳數1~6之飽和烴基氧基、碳數2~6之飽和烴基羰基氧基或碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基、或 $-NR^{601A}-C(=O)-R^{601B}$ 或 $-NR^{601A}-C(=O)-O-R^{601B}$ 。 R^{601A} 為氫原子、或碳數1~6之飽和烴基。 R^{601B} 為碳數1~6之飽和烴基、或碳數2~8之不飽和脂肪族烴基。

【0199】

式(6)中， x' 為1~5之整數。 y' 為0~3之整數。 z' 為1~3之整數。 L^D 為單鍵、或碳數1~20之 $(z'+1)$ 價連接基，亦可含有選自醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯基、鹵素原子、羥基及羧基中之至少1種。前述飽和烴基、飽和烴基氧基、飽和烴基羰基氧基及飽和烴基磺醯氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 y' 及/或 z' 為2以上時，各 R^{601} 彼此可相同也可不同。

【0200】

式(6)中， R^{602} 、 R^{603} 及 R^{604} 各自獨立地為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、或亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述烴基可為飽和亦可為不飽和，可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。其具體例可列舉：碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基、碳數7~20之芳烷基等。又，該等基之一部分或全部的氫原子亦可取代為羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、硝基、磺內酯基、磺基(sulfone group)或含銻鹽之基，該等基之一部分的碳原子亦可取代為醚鍵、酯鍵、羰基、醯胺鍵、碳酸酯基或磺酸酯鍵。又， R^{602} 及 R^{603} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環。

【0201】

式(6)表示之化合物之具體例可列舉日本特開2017-219836號公報記載者。碘對於波長13.5nm之EUV的吸收大，故會在曝光中產生二次電子，二次電子的能量轉移到酸產生劑，從而促進淬滅劑的分解，藉此可改善感度。

【0202】

就前述淬滅劑而言，進一步可列舉日本特開2008-239918號公報記載之聚合物型淬滅劑。其配向於塗覆後之阻劑表面，從而提高圖案化後之阻劑的矩形性。聚合物型淬滅劑也有防止在應用浸潤式曝光用之保護膜時圖案之膜損失、圖案頂部之圓化的效果。

【0203】

本發明之正型阻劑材料中，前述淬滅劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~5質量份，為0~4質量份更佳。淬滅劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0204】

[其他成分]

除前述成分外，藉由因應目的適當組合並摻合界面活性劑、溶解抑制劑等而構成正型阻劑材料，於曝光部因觸媒反應而使得前述基礎聚合物對於顯影液之溶解速度加速，故可製成感度極高的正型阻劑材料。此時，阻劑膜之溶解對比度及解析性高，並具有曝光余裕度，製程適應性優異，曝光後之圖案形狀良好，尤其可抑制酸擴散，故疏密尺寸差小，由於該等情事，可製成實用性高，作為超LSI用阻劑材料係非常有效的阻劑材料。

【0205】

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，可進一步改善或控制阻劑材料的塗布性。本發

明之正型阻劑材料中，前述界面活性劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0.0001~10質量份。界面活性劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0206】

藉由摻合溶解抑制劑，可進一步增大曝光部與未曝光部之溶解速度的差，能進一步改善解析度。就前述溶解抑制劑而言，可列舉：分子量宜為100~1,000，更佳為150~800，且分子內含有2個以上之苯酚性羥基的化合物，且該化合物之該苯酚性羥基之氫原子以就整體而言為0~100莫耳%的比例取代為酸不穩定基的化合物；或分子內含有羧基的化合物，且該化合物之該羧基之氫原子以就整體而言為平均50~100莫耳%的比例取代為酸不穩定基的化合物。具體而言，可列舉：雙酚A、參酚、酚酞、甲酚酚醛清漆、萘羧酸、金剛烷羧酸、膽酸之羥基、羧基之氫原子取代為酸不穩定基的化合物等，例如，記載於日本特開2008-122932號公報之段落[0155]~[0178]。前述溶解抑制劑之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~50質量份，為5~40質量份更佳。前述溶解抑制劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0207】

本發明之正型阻劑材料中也可摻合用以改善旋塗後之阻劑表面之撥水性的撥水性改善劑。前述撥水性改善劑可使用於未利用表面塗層(top coat)之浸潤式微影。前述撥水性改善劑宜為含有氟化烷基之高分子化合物、特定結構之含有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物等，為日本特開2007-297590號公報、日本特開2008-111103號公報等所例示者更佳。前述撥水性改善劑須溶解於鹼顯影液、有機溶劑顯影液。前述特定之具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之撥水性改善劑對於顯影液的溶解性良好。作為撥水性改善劑，包含含有胺基、胺鹽之重複單元的高分子化合物，其防止曝光後烘烤(PEB)中之酸的蒸發並防止顯影後之孔圖案之開口不良的效果高。本發明之正型阻劑材料中，撥水性改善劑之

含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~20質量份，為0.5~10質量份更佳。前述撥水性改善劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0208】

本發明之正型阻劑材料中亦可摻合乙炔醇類。前述乙炔醇類可列舉日本特開2008-122932號公報之段落[0179]~[0182]記載者。本發明之正型阻劑材料中，乙炔醇類之含量相對於基礎聚合物100質量份，宜為0~5質量份。

【0209】

[圖案形成方法]

將本發明之正型阻劑材料用於各種積體電路製造時，可使用公知的微影技術。例如，就圖案形成方法而言，可列舉包含如下步驟之方法：使用前述阻劑材料在基板上形成阻劑膜；將前述阻劑膜利用高能量射線進行曝光；使用顯影液對經曝光之阻劑膜進行顯影。

【0210】

首先，利用旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗布方法，將本發明之正型阻劑材料塗布在積體電路製造用基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)或遮罩電路製造用基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)上，使塗布膜厚成為0.01~2μm。將其在加熱板上，較佳為以60~150°C、10秒~30分鐘，更佳為以80~120°C、30秒~20分鐘之條件進行預烘，形成阻劑膜。

【0211】

然後，使用高能量射線對前述阻劑膜進行曝光。前述高能量射線可列舉：紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、γ射線、同步加速放射線等。使用紫外線、遠紫外線、EUV、X射線、軟X射線、準分子雷射、γ射線、同步加速放射線等作為前述高能量射線時，使用用以形成目的圖案之遮

罩，以使曝光量較佳為約 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為約 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式進行照射。使用EB作為高能量射線時，以使曝光量較佳為約 $0.1\sim 100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳為約 $0.5\sim 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 直接或使用用以形成目的圖案之遮罩進行描繪。此外，本發明之正型阻劑材料尤其適合於在高能量射線中利用波長 365nm 之i射線、KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、EB、EUV、X射線、軟X射線、 γ 射線、同步加速放射線所為之微細圖案化，特別適合於利用EB或EUV所為之微細圖案化。

【0212】

曝光後，也可在加熱板上進行較佳為 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒 \sim 30分鐘，更佳為 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 、30秒 \sim 20分鐘的PEB。

【0213】

曝光後或PEB後，使用 $0.1\sim 10$ 質量%，較佳為 $2\sim 5$ 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)等鹼水溶液之顯影液，利用浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法顯影3秒 \sim 3分鐘，較佳為顯影5秒 \sim 2分鐘，藉此，照射光的部分溶解於顯影液，未曝光的部分不溶解，在基板上形成目的之正型圖案。

【0214】

也可使用前述正型阻劑材料，利用有機溶劑顯影來實施獲得負圖案的負顯影。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種或將2種以上混合使用。

【0215】

顯影結束時進行淋洗。淋洗液宜為會與顯影液混溶，且不會溶解阻劑膜的溶劑。如此之溶劑可理想地使用碳數3~10之醇、碳數8~12之醚化合物、碳數6~12之烷、烯、炔、芳香族系溶劑。

【0216】

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。

【0217】

碳數8~12之醚化合物可列舉：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、二正己醚等。

【0218】

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。

【0219】

芳香族系溶劑可列舉：甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、第三丁苯、均三甲苯等。

【0220】

藉由進行淋洗，可減少阻劑圖案的崩塌、缺陷的產生。又，淋洗並非必要，藉由不淋洗，可減少溶劑的使用量。

【0221】

也可利用熱流(thermal flow)、RELACS技術或DSA技術使顯影後之孔圖案、溝渠圖案收縮。在孔圖案上塗布收縮劑，藉由來自烘烤中之阻劑層之酸觸媒的擴散，在阻劑的表面發生收縮劑的交聯，收縮劑附著在孔圖案側壁。烘烤溫度宜為70~180°C，更佳為80~170°C，時間宜為10~300秒，將多餘的收縮劑除去並使孔圖案縮小。

[實施例]

【0222】

以下，舉合成例、實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明並不限定於下列實施例。

【0223】

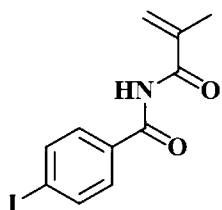
[1]單體之合成

[合成例1-1]單體1之合成

使4-碘苯甲醯氯與甲基丙烯醯胺反應，得到單體1。

[化106]

單體1

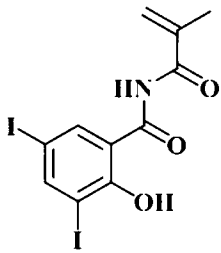


【0224】

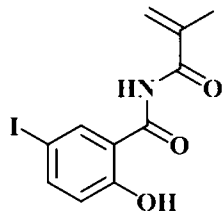
[合成例1-2~1-4]單體2~4之合成

分別使用2-羥基-3,5-二碘苯甲醯氯、2-羥基-5-碘苯甲醯氯、4-羥基-2-碘苯甲醯氯替代4-碘苯甲醯氯，以同樣的反應得到單體2~4。

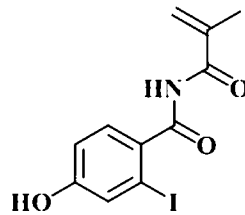
[化107]



單體2



單體3



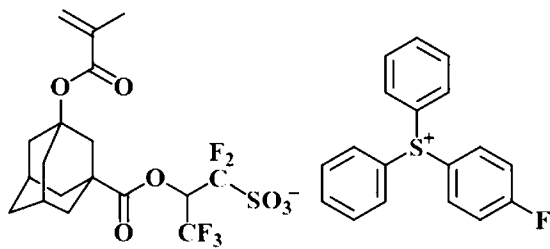
單體4

【0225】

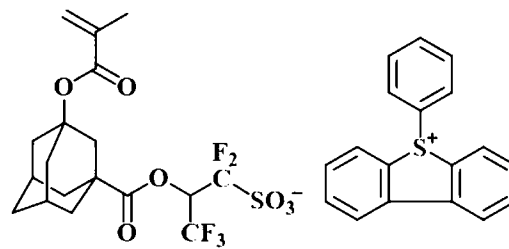
[2]聚合物之合成

聚合物之合成所使用的PAG單體1~3及ALG單體1~9如下。又，聚合物的Mw係利用使用了THF作為溶劑之GPC獲得的聚苯乙烯換算測定值。

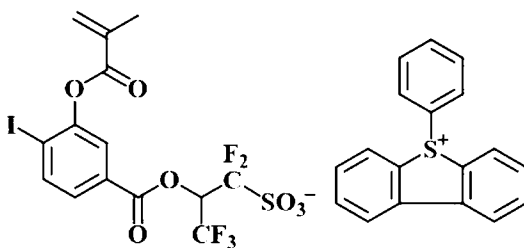
[化108]



PAG單體1



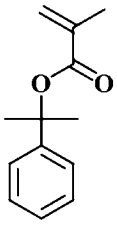
PAG單體2



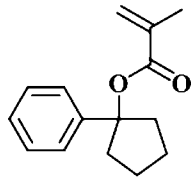
PAG單體3

【0226】

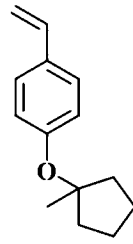
[化109]



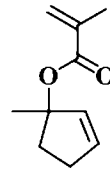
ALG單體1



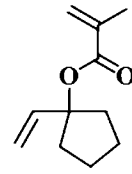
ALG單體2



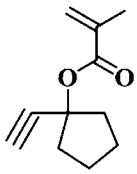
ALG單體3



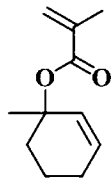
ALG單體4



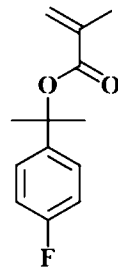
ALG單體5



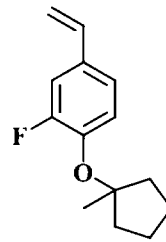
ALG單體6



ALG單體7



ALG單體8



ALG單體9

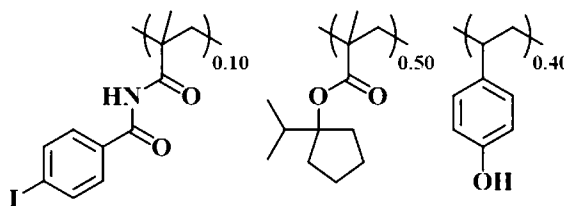
【0227】

[合成例2-1]聚合物1之合成

於2L燒瓶中添加3.2g之單體1、9.8g之甲基丙烯酸1-異丙基-1-環戊酯、4.8g之4-羥基苯乙烯、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物1。聚合物1之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，M_w及M_w/M_n利用GPC確認。

[化110]

聚合物1

M_w=7,500
M_w/M_n=1.61

【0228】

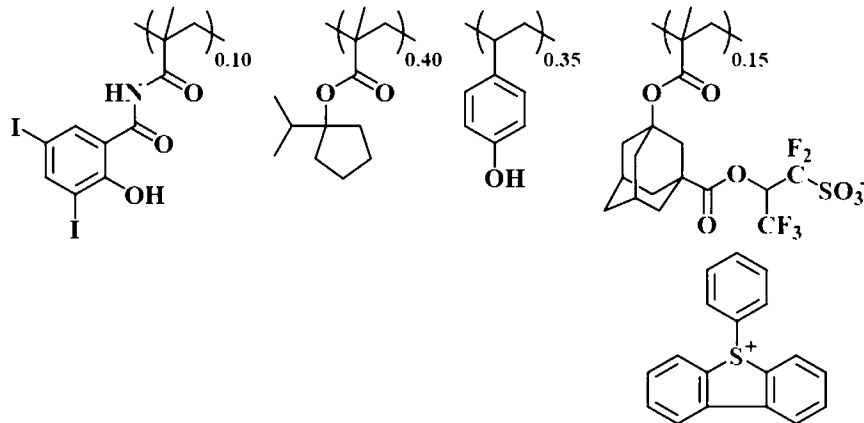
[合成例2-2]聚合物2之合成

於2L燒瓶中添加4.6g之單體2、7.8g之甲基丙烯酸1-異丙基-1-環戊酯、4.2g之4-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物2。聚合物2之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化111]

聚合物2

Mw=9,800
Mw/Mn=1.79



【0229】

[合成例2-3]聚合物3之合成

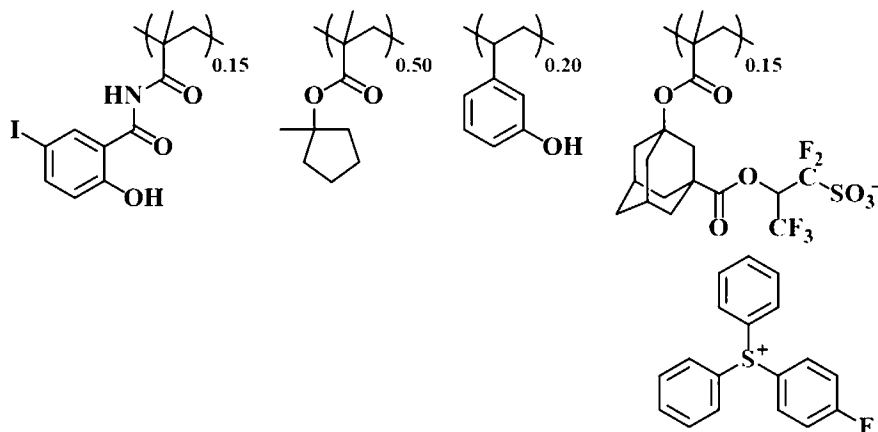
於2L燒瓶中添加5.0g之單體3、8.4g之甲基丙烯酸1-甲基-1-環戊酯、2.4g之3-羥基苯乙烯、11.4g之PAG單體1、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚

合物3。聚合物3之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認， M_w 及 M_w/M_n 利用GPC確認。

[化112]

聚合物3

M_w 9,900
 $M_w/M_n=1.59$



【0230】

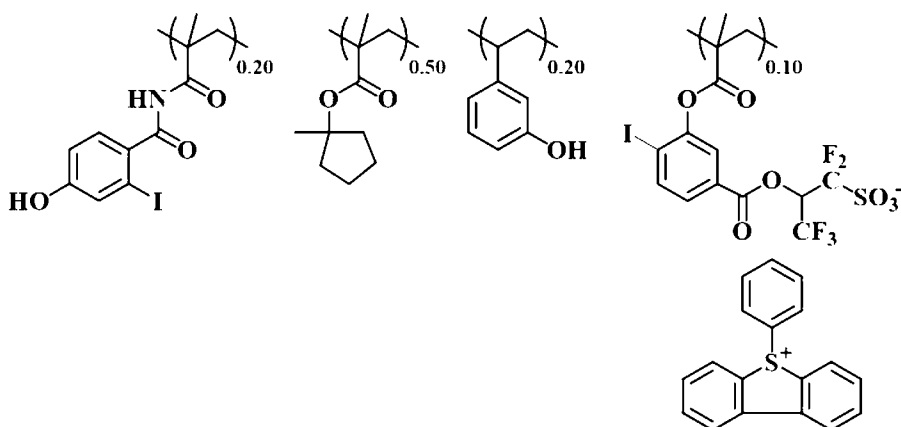
[合成例2-4]聚合物4之合成

於2L燒瓶中添加6.6g之單體4、8.4g之甲基丙烯酸1-甲基-1-環戊酯、2.4g之3-羥基苯乙炔、8.0g之PAG單體3、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至 -70°C ，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至 60°C ，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於 60°C 減壓乾燥，得到聚合物4。聚合物4之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認， M_w 及 M_w/M_n 利用GPC確認。

[化113]

聚合物4

$M_w=10,900$
 $M_w/M_n=1.68$



【0231】

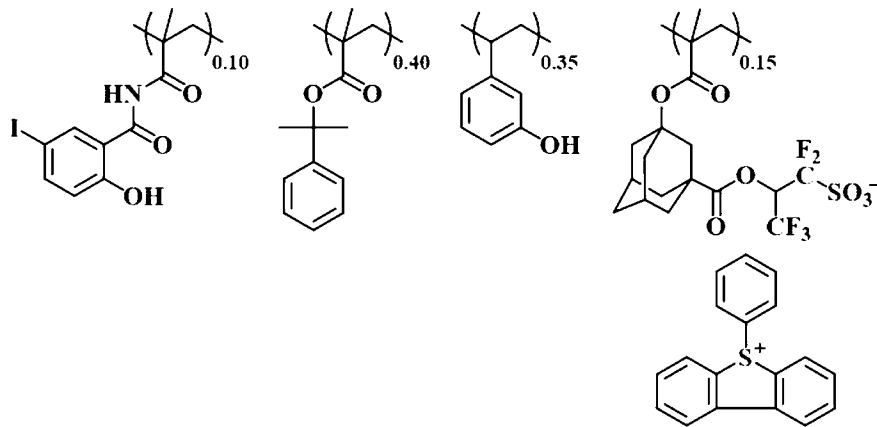
[合成例2-5]聚合物5之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體3、8.2g之ALG單體1、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物5。聚合物5之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，M_w及M_w/M_n利用GPC確認。

[化114]

聚合物5

M_w=9,600
M_w/M_n=1.75



【0232】

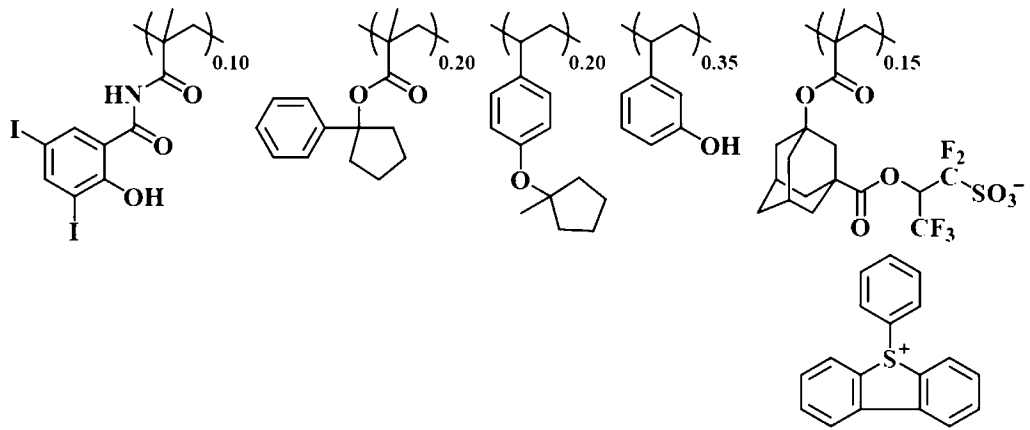
[合成例2-6]聚合物6之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體2、4.6g之ALG單體2、4.0g之ALG單體3、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物6。聚合物6之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，M_w及M_w/M_n利用GPC確認。

[化115]

聚合物6

Mw 9,600
Mw/Mn=1.81



【0233】

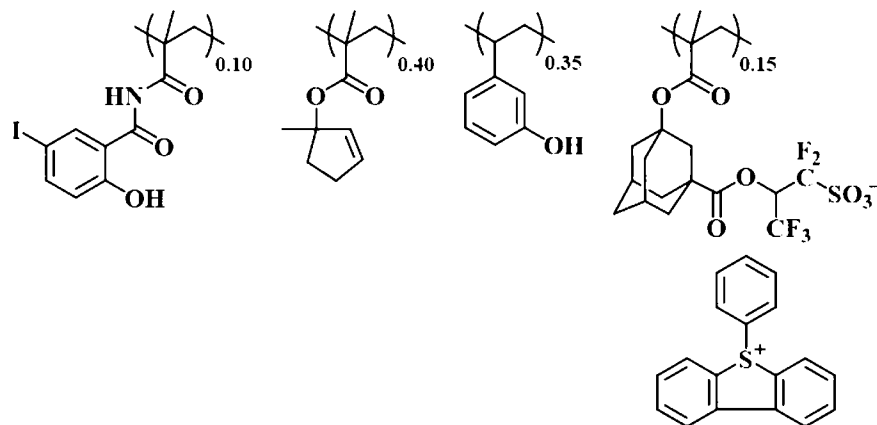
[合成例2-7]聚合物7之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體3、6.6g之ALG單體4、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至 -70°C ，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至 60°C ，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於 60°C 減壓乾燥，得到聚合物7。聚合物7之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化116]

聚合物7

Mw=9,700
Mw/Mn=1.77



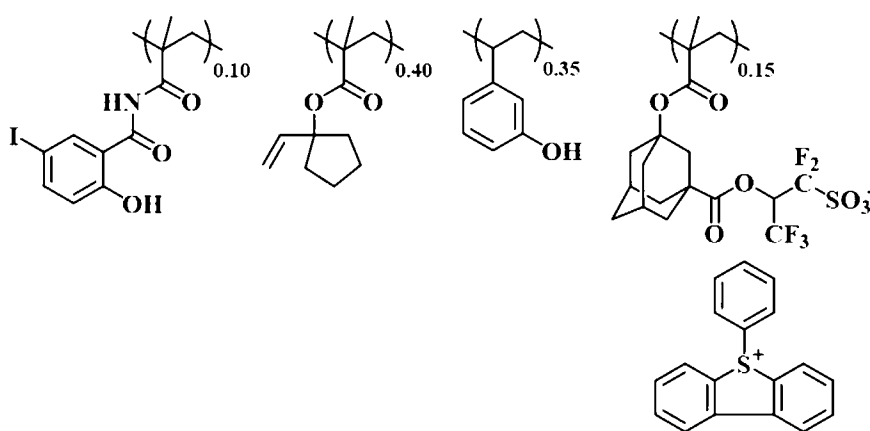
【0234】

[合成例2-8]聚合物8之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體3、7.2g之ALG單體5、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物8。聚合物8之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化117]

聚合物8

Mw=9,200
Mw/Mn=1.76

【0235】

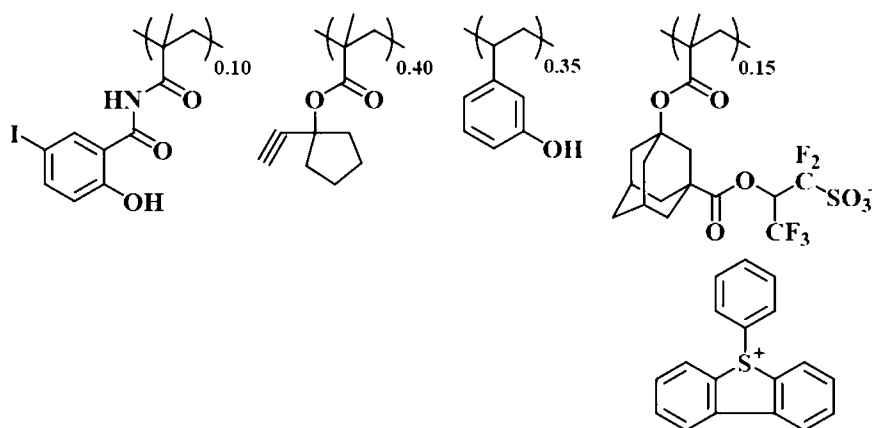
[合成例2-9]聚合物9之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體3、7.1g之ALG單體6、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物9。聚合物9之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化118]

聚合物9

Mw 9,100
Mw/Mn=1.69



【0236】

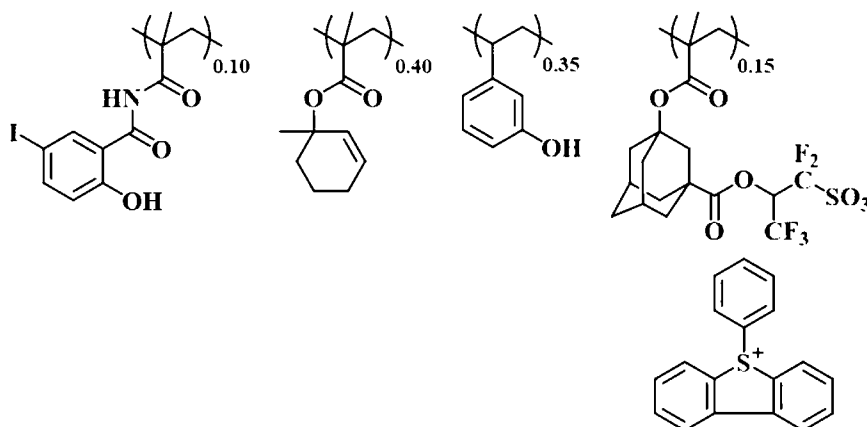
[合成例2-10]聚合物10之合成

於2L燒瓶中添加3.3g之單體3、7.2g之ALG單體7、4.2g之3-羥基苯乙烯、11.0g之PAG單體2、及40g之作為溶劑之THF。將該反應容器在氮氣環境下冷卻至-70°C，重複減壓脫氣及吹氮3次。升溫至室溫後，加入1.2g之作為聚合引發劑之AIBN，升溫至60°C，使其反應15小時。將該反應溶液加入到異丙醇1L中，分濾析出的白色固體。將獲得之白色固體於60°C減壓乾燥，得到聚合物10。聚合物10之組成利用¹³C-NMR及¹H-NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化119]

聚合物10

Mw=9,300
Mw/Mn=1.77

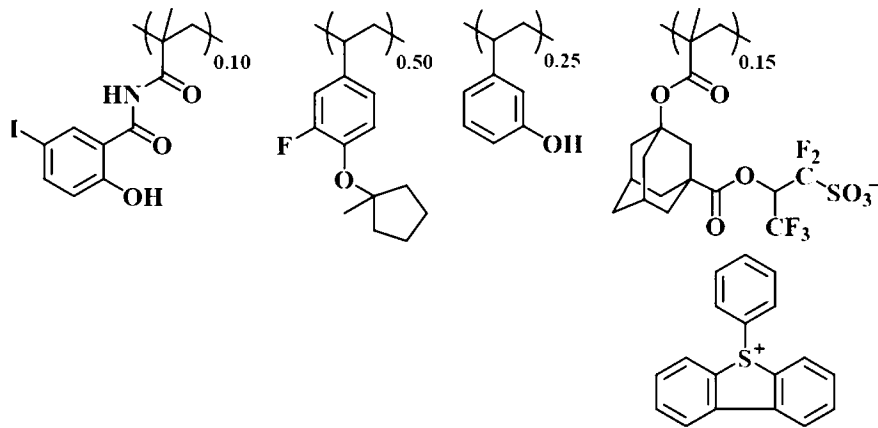


【0237】

[合成例2-11]聚合物11之合成

[化121]

聚合物12

Mw 9,900
Mw/Mn=1.71

【0239】

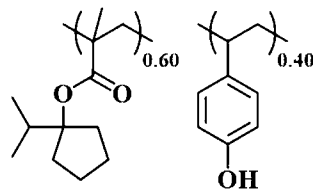
[比較合成例1]比較聚合物1之合成

不使用單體1，除此以外，利用與合成例2-1同樣之方法得到比較聚合物1。

比較聚合物1之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化122]

比較聚合物1

Mw=9,600
Mw/Mn=1.92

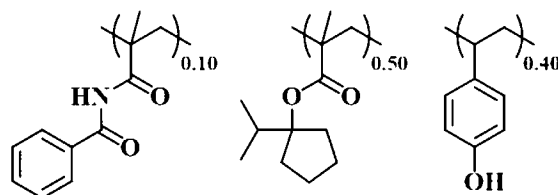
【0240】

[比較合成例2]比較聚合物2之合成

使用甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯替代單體1，除此以外，利用與合成例2-1同樣之方法得到比較聚合物2。比較聚合物2之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認，Mw及Mw/Mn利用GPC確認。

[化123]

比較聚合物2

Mw=9,500
Mw/Mn=1.93

【0241】

[比較合成例3]比較聚合物3之合成

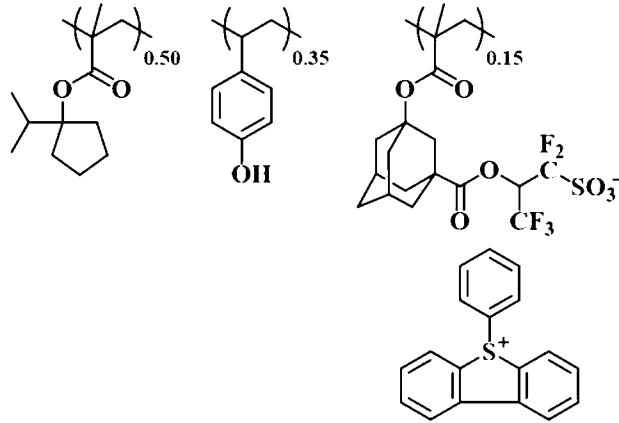
不使用單體2，除此以外，利用與合成例2-2同樣之方法得到比較聚合物3。

比較聚合物3之組成利用 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR確認， M_w 及 M_w/M_n 利用GPC確認。

[化124]

比較聚合物3

$M_w=9,700$
 $M_w/M_n=1.70$



【0242】

[3]正型阻劑材料之製備及其評價

[實施例1~12、比較例1~3]

(1)正型阻劑材料之製備

將各成分以表1所示之組成溶解在溶解有100ppm之作為界面活性劑之Omnova公司製界面活性劑Polyfox636之溶劑中而成的溶液，利用 $0.2\mu\text{m}$ 大小之過濾器進行過濾，製備正型阻劑材料。

【0243】

表1中，各成分如下。

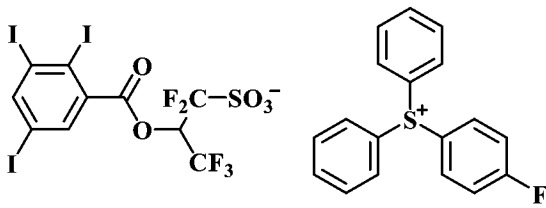
·有機溶劑：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)

DAA(二丙酮醇)

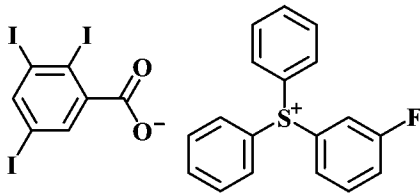
·酸產生劑：PAG-1(參照下列結構式)

·淬滅劑：Q-1、Q-2(參照下列結構式)

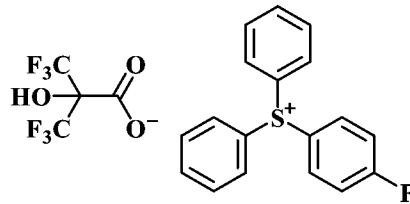
[化125]



PAG-1



Q-1



Q-2

【0244】

(2) EUV微影評價

將表1所示之各阻劑材料旋塗於已形成膜厚20nm之含矽之旋塗式硬遮罩 SHB-A940(矽之含量為43質量%)的Si基板上，使用加熱板於100°C進行60秒預烘，製得膜厚50nm之阻劑膜。將其使用ASML公司製EUV掃描曝光機 NXE3300(NA0.33、 σ 0.9/0.6、四極照明、晶圓上尺寸為節距46nm、+20%偏差之孔圖案之遮罩)進行曝光，在加熱板上於表1記載之溫度進行60秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行30秒顯影，得到尺寸23nm之孔圖案。

測定孔尺寸分別以23nm形成時的曝光量，將其定義為感度。又，使用日立製作所(股)製測長SEM(CG5000)測定50個孔的尺寸，求出CDU(尺寸變異 3σ)。

結果示於表1。

【0245】

[表1]

	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	PEB 溫度 (°C)	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)
實施例 1	聚合物 1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	28	3.0
實施例 2	聚合物 2 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	24	2.7
實施例 3	聚合物 3 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	25	2.6
實施例 4	聚合物 4 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	26	2.4
實施例 5	聚合物 5 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	26	2.3
實施例 6	聚合物 6 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	24	2.6
實施例 7	聚合物 7 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	24	2.4
實施例 8	聚合物 8 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	26	2.5
實施例 9	聚合物 9 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	25	2.6
實施例 10	聚合物 10 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	85	24	2.5
實施例 11	聚合物 11 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	23	2.5
實施例 12	聚合物 12 (100)	-	Q-2 (6.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	80	26	2.4
比較例 1	比較聚合物 1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	23	5.9
比較例 2	比較聚合物 2 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	29	4.9
比較例 3	比較聚合物 3 (100)	-	Q-1 (5.00)	PGMEA(2,000) DAA(500)	90	32	3.9

【0246】

由表1所示可知，使用含有具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元之基礎聚合物的本發明之正型阻劑材料，係高感度，且CDU良好。

【發明申請專利範圍】

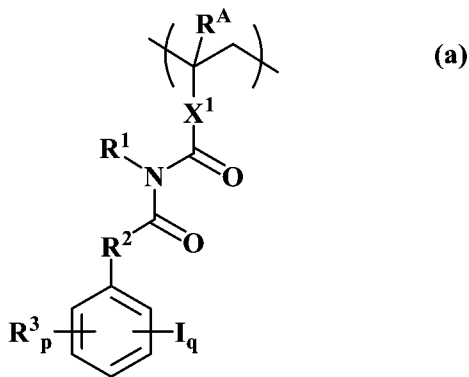
【請求項1】

一種正型阻劑材料，含有基礎聚合物，該基礎聚合物含有：

以下式(a)表示之具有鍵結有經碘原子取代之芳香族基之醯亞胺基的重複單元a；

選自羧基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b1及苯酚性羥基之氫原子取代為酸不穩定基而得之重複單元b2中之至少1者；及，

選自下式(d1)~(d3)表示之重複單元中之至少1種；



式中， R^A 為氫原子或甲基；

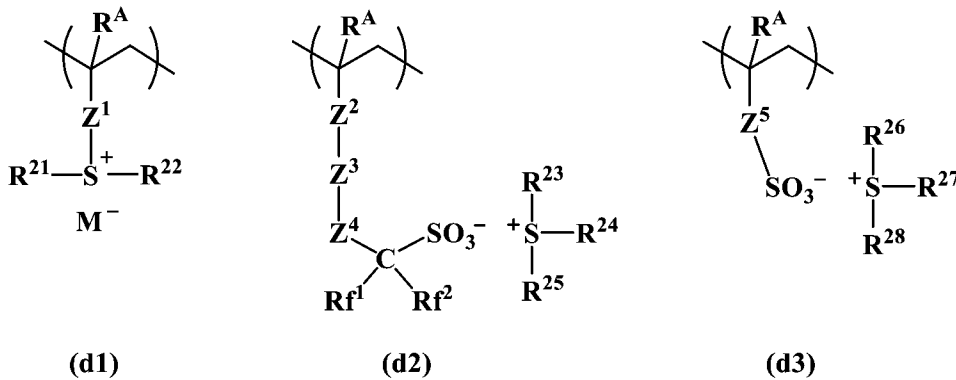
X^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或具有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基；

R^1 為氫原子或碳數1~4之烷基；

R^2 為單鍵或碳數1~6之烷二基；

R^3 為羥基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數2~6之飽和烴基羰基氧基、亦可經鹵素原子取代之碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ ； R^{1A} 為氫原子或碳數1~6之飽和烴基； R^{1B} 為碳數1~6之飽和烴基或碳數2~8之不飽和脂肪族烴基；

p及q為符合 $1 \leq p \leq 5$ 、 $1 \leq q \leq 5$ 、 $2 \leq p+q \leq 5$ 之整數；



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基；

Z^1 為單鍵、伸苯基、伸萘基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ ， Z^{11} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

Z^2 為單鍵或酯鍵；

Z^3 為單鍵、 $-\text{Z}^{31}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{Z}^{31}-\text{O}-$ 或 $-\text{Z}^{31}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ； Z^{31} 為碳數1~12之伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵、碘原子或溴原子；

Z^4 為單鍵、亞甲基或2,2,2-三氟-1,1-乙烷二基；

Z^5 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、 $-\text{O}-\text{Z}^{51}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{51}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{51}-$ ； Z^{51} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基或將該等予以組合而獲得之碳數7~18之基，亦可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基；

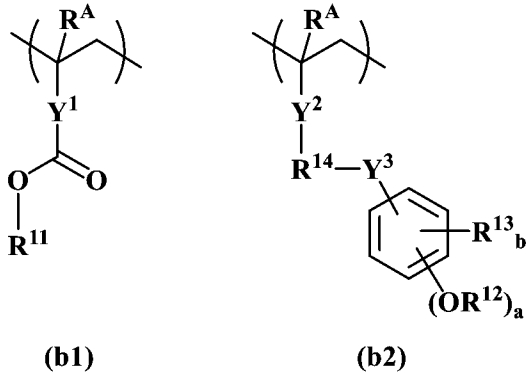
Rf^1 及 Rf^2 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，至少1者為氟原子；

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{28}$ 各自獨立地為亦可含有雜原子之碳數1~20之烴基；又， R^{23} 及 R^{24} 或 R^{26} 及 R^{27} 亦可彼此鍵結並與它們所鍵結之硫原子一起形成環；

M^- 為非親核性相對離子。

【請求項2】

如請求項1之正型阻劑材料，其中，重複單元b1為下式(b1)表示者，重複單元b2為下式(b2)表示者；



式中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基；

Y^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或含有酯鍵、醚鍵或內酯環之碳數1~12之連接基；

Y^2 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵；

Y^3 為單鍵、醚鍵或酯鍵；

R^{11} 及 R^{12} 為酸不穩定基；

R^{13} 為氟原子、三氟甲基、氰基或碳數1~6之飽和烴基；

R^{14} 為單鍵、或碳數1~6之飽和伸烴基，其一部分的碳原子亦可取代為醚鍵或酯鍵；

a為1或2；b為0~4之整數。

【請求項3】

如請求項1或2之正型阻劑材料，其中，該基礎聚合物更含有重複單元c，該重複單元c含有選自羥基、羧基、內酯環、碳酸酯基、硫碳酸酯基、羰基、環狀縮醛基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、氰基、醯胺鍵、-O-C(=O)-S-及-O-C(=O)-NH-之密接性基。

【請求項4】

如請求項1或2之正型阻劑材料，更含有酸產生劑。

【請求項5】

如請求項1或2之正型阻劑材料，更含有有機溶劑。

【請求項6】

如請求項1或2之正型阻劑材料，更含有淬滅劑。

【請求項7】

如請求項1或2之正型阻劑材料，更含有界面活性劑。

【請求項8】

一種圖案形成方法，包含以下步驟：

使用如請求項1至7中任一項之正型阻劑材料在基板上形成阻劑膜；

將該阻劑膜利用高能量射線進行曝光；及

使用顯影液對該經曝光之阻劑膜進行顯影。

【請求項9】

如請求項8之圖案形成方法，其中，該高能量射線為i射線、KrF準分子雷射光、ArF準分子雷射光、電子束或波長3~15nm之極紫外線。