



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201344347 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102106593

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/27 日本

2012-039638

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

(72)發明人：大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)；提
箸正義 SAGEHASHI, MASAYOSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 76 頁

(54)名稱

高分子化合物之製造方法、依該製造方法所製造之高分子化合物、及包含該高分子化合物之光阻材料與圖案形成方法

PREPARATION OF POLYMER, RESULTING POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

一種具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物之製造方法，其特徵為包含以下步驟(1)至(3)；(1)製備具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物；(2)對於該高分子化合物施以水洗或結晶化處理；(3)步驟(2)之後，使該高分子化合物與三芳基鎰鹽反應，以製造具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物。使用依本製造方法製造之高分子化合物的光阻材料，由於鎰鹽被納入高分子主鏈並固定，所以能控制酸擴散，結果能成為良好圖案形狀、改善 LWR。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201344347 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102106593

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/27 日本

2012-039638

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

(72)發明人：大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP)；小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)；提
箸正義 SAGEHASHI, MASAYOSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 76 頁

(54)名稱

高分子化合物之製造方法、依該製造方法所製造之高分子化合物、及包含該高分子化合物之光阻材料與圖案形成方法

PREPARATION OF POLYMER, RESULTING POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

一種具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物之製造方法，其特徵為包含以下步驟(1)至(3)；(1)製備具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物；(2)對於該高分子化合物施以水洗或結晶化處理；(3)步驟(2)之後，使該高分子化合物與三芳基鎰鹽反應，以製造具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物。使用依本製造方法製造之高分子化合物的光阻材料，由於鎰鹽被納入高分子主鏈並固定，所以能控制酸擴散，結果能成為良好圖案形狀、改善 LWR。

發明摘要

※ 申請案號：102106593

※ 申請日：102.2.25

※IPC 分類：

G03F7/004 (2005.01)
C07C31/12 (2005.01)
H01L 21/027 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高分子化合物之製造方法、依該製造方法所製造之高分子化合物、及包含該高分子化合物之光阻材料與圖案形成方法

PREPARATION OF POLYMER, RESULTING POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

【中文】

一種具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物之製造方法，其特徵為包含以下步驟(1)至(3)；

(1)製備具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子之高分子化合物；

(2)對於該高分子化合物施以水洗或結晶化處理；

(3)步驟(2)之後，使該高分子化合物與三芳基鎰鹽反應，以製造具有三芳基鎰陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物。

使用依本製造方法製造之高分子化合物的光阻材料，由於鎰鹽被納入高分子主鏈並固定，所以能控制酸擴散，結果能成為良好圖案形狀、改善LWR。

【英文】

A sulfonic acid anion-containing polymer having a triarylsulfonium cation is prepared by (1) preparing a sulfonic acid-containing polymer having an ammonium or metal cation not bound thereto, (2) purifying the polymer by water washing or crystallization, and (3) then reacting the polymer with a triarylsulfonium salt. A resist composition comprising the inventive polymer is effective for controlling acid diffusion since the sulfonium

201344347

salt is bound to the polymer backbone.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高分子化合物之製造方法、依該製造方法所製造之高分子化合物、及包含該高分子化合物之光阻材料與圖案形成方法

PREPARATION OF POLYMER, RESULTING POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明係關於:(1)具有三芳基銻鹽之高分子化合物之新穎製造方法、(2)依此製造方法製造之感應高能射線或熱等且產生磺酸之高分子化合物、(3)含有此高分子化合物之光阻材料、及(4)使用此光阻材料之圖案形成方法。

又，本發明中，高能射線係包含紫外線、遠紫外線、電子束、EUV、X線、準分子雷射、 γ 線、同步加速放射線。

【先前技術】

【0002】

伴隨 LSI 之高密集化及高速化，圖案規則的微細化急速進展。尤其，快閃記憶體市場的擴大及記憶容量的增大化牽動著微細化。作為最先進的微細化技術，已有利用氟化氫微影之 65nm 節點之元件的量產進行，下一世代之氟化氫浸潤微影進行之 45nm 節點之量產準備正進行中。作為下一世代之 32nm 節點，候選者有比水更高折射率之液體與高折射率透鏡、高折射率光阻膜組合而得之利用超高 NA 透鏡所為之浸潤微影、波長 13.5nm 之真空紫外光(EUV)微影、氟化氫微影之雙重曝光(雙重圖案化微影)等，且正在探討當中。又，使用如電子束(EB)之短波長之高能射線的光阻材料，已應用在遮罩描繪用途。

【0003】

氟化氫微影從 130nm 節點之元件製作開始部分使用，從 90nm 節點元

件起成爲主要的微影技術。作爲下一 45nm 節點之微影技術，起初使用 F₂ 雷射之 157nm 微影被視爲有前景，但由於各種問題而被指摘開發延宕，所以藉由於投影透鏡與晶圓間插入水、乙二醇、甘油等比空氣的折射率高的液體而能設計投影透鏡之開口數(NA)爲 1.0 以上且達成高解像度之氟化氫浸潤微影，已快速崛起(例如參照非專利文獻 1：Journal of photopolymer Science and Technology Vol.17, No.4, p587(2004))。

【0004】

氟化氫微影中，爲了防止精密且昂貴的光學系材料劣化，須要能以少曝光量即能發揮足夠解像性之高感度的光阻材料，作爲達成的方案，最普通係選擇在波長 193nm 爲高透明者作爲各成分。例如針對基礎樹脂，有人提出聚丙烯酸及其衍生物、降苾烯-馬來酸酐交替聚合物、聚降苾烯及開環複分解聚合物、開環複分解聚合物氫化物等，從提高樹脂單體之透明性的點已獲致某程度的成果。

【0005】

又，也已對於光酸產生劑進行的各種探討。作爲氟化氫化學增幅型光阻材料之光酸產生劑，一般使用產生高酸強度之全氟烷磺酸者。產生該等全氟烷磺酸之光酸產生劑就氟化氫光阻材料而言已有人開發出來，例如：專利文獻 1：日本特開 2000-122296 號公報(日本專利第 4421707 號公報)或專利文獻 2：日本特開平 11-282168 號公報記載了產生全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟-4-乙基環己烷磺酸、全氟丁烷磺酸的光酸產生劑。

【0006】

上述之中，全氟辛烷磺酸衍生物(PFOS)遭遇在環境中之非分解性、濃縮性等環境問題，已各公司進行減少氟取代率之部分氟取代烷磺酸作爲代替品的開發。例如：專利文獻 3：日本專利第 4211971 號公報，已由 α,α -二氟烯與硫化物開發 α,α -二氟烷磺酸鹽，並公開由於曝光而產生其磺酸之光酸產生劑，具體而言，公開含有二(4-第三丁基苯基)鎰 = 1,1-二氟-2-(1-萘基)乙烷磺酸鹽之光阻材料，而且，專利文獻 4：日本專利第 4110319 號公報中，已公開由 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟- α -碘烷與硫化物開發出 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -四氟烷磺酸鹽及產生其磺酸之光酸產生劑及光阻材料。

【0007】

但是伴隨近年的急速技術進展所致之電路線寬的縮小，在光阻材料即使採用如上述之部分氟取代烷磺酸產生劑仍然由於酸擴散導致對比度劣化之影響變得更嚴重。此係由於圖案尺寸趨近酸之擴散長度的原故，會導致遮罩忠實性低落或 LWR(線寬粗糙度, Line Width Roughness)之惡化、圖案矩形性之劣化。因此，爲了充分獲得由於光源短波長化及高 NA 化帶來的好處，必須比起習知材料以上的溶解對比度增大、或抑制酸擴散。

【0008】

在如此的情況中，有一些藉由將光酸產生劑導入高分子化合物而企圖抑制酸擴散之報告。例如：專利文獻 5：日本特開平 4-230645 號公報記載了具有丙烯醯氧苯基二苯基鎂鹽作爲單體之高分子化合物，於專利文獻 6：日本專利第 4244755 號公報中，係爲了改善於聚羰基苯乙烯系樹脂的線寬粗糙度，而將上述單體納入基礎樹脂。但是此等係於陽離子側鍵結高分子化合物，所以因高能射線照射產生的磺酸與由習知之光酸產生劑產生的磺酸並無兩樣，酸擴散之抑制不足，未能完滿解決上述課題。又，專利文獻 7：日本專利第 3613491 號公報雖揭示於聚苯乙烯磺酸等的陰離子側納入聚合物主鏈的鎂鹽，但產生的酸均爲芳族烴(arene)磺酸、烷基磺酸衍生物，產生酸的酸強度低，故不足以切斷酸不穩定基，尤其氟化氫化學增幅型光阻之酸不穩定基。專利文獻 8：國際公開第 06/121096 號小冊，具體揭示具有 3 種部分氟化磺酸陰離子且與特定之內酯化合物組合的高分子化合物。又，專利文獻 9：日本特開 2007-197718 號公報中，具體記載 3 種陰離子，但此等係強酸之羧酸酯，所以可預測水解性高、安定性低。又，製得的共聚物的光阻溶劑溶解性也不足。而且，專利文獻 10：日本特開 2008-133448 號公報也揭示具有部分氟化烷磺酸陰離子作爲聚合性單元之鎂鹽，但是解像性或 LWR 等光阻性能不足。又，也不能解決在如氟化氫浸潤微影之微細化已進展的世代要求減少缺陷的課題。

【0009】

氟化氫微影以後的曝光技術以 EUV(極紫外光)被視爲有前景，且已採用電子束(EB)微影作爲遮罩描繪用，但於該等微影爲了因應近年圖案更微細化，希望開發出更抑制由於酸擴散所致之影響、改善光阻形狀或圖案粗糙(線寬粗糙度)，且缺陷數少的光阻材料。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0010】

【專利文獻 1】日本專利第 4421707 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 11-282168 號公報

【專利文獻 3】日本專利第 4211971 號公報

【專利文獻 4】日本專利第 4110319 號公報

【專利文獻 5】日本特開平 4-230645 號公報

【專利文獻 6】日本專利第 4244755 號公報

【專利文獻 7】日本專利第 3613491 號公報

【專利文獻 8】國際公開第 06/121096 號小冊

【專利文獻 9】日本特開 2007-197718 號公報

【專利文獻 10】日本特開 2008-133448 號公報

【非專利文獻】

【0011】

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

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0012】

本發明係有鑑於上述情事而生，目的在於提供在將氟化氫準分子雷射、EUV 光、電子束等高能射線作為光源之光微影中，作為解像性及 LWR 優異且缺陷數少之光阻材料之基礎樹脂有用之陰離子部位鍵結於高分子化合物主鏈之含三芳基銻鹽之高分子化合物之製造方法及該高分子化合物、含有此高分子化合物之光阻材料及使用該光阻材料之圖案形成方法。

[解決問題之技術手段]

【0013】

本案發明人等為了達成上述目的努力探討，結果發現：以特定方法製造陰離子部位鍵結於高分子化合物主鏈之含三芳基銻鹽之高分子化合物，並

使用以該製造方法製造之該高分子化合物作為基礎樹脂之光阻材料，圖案形狀、線寬粗糙度(LWR)此種光阻各特性優異、且作為缺陷數少之光阻材料在精密微細加工極為有效，乃完成本發明。

【0014】

亦即本發明提供：(1)具有三芳基銻鹽之高分子化合物之新穎製造方法、(2)依此製造方法製造之感應高能射線或熱等且產生磺酸之高分子化合物、(3)含有此高分子化合物之光阻材料、及(4)使用此光阻材料之圖案形成方法。

[1] 一種高分子化合物之製造方法，該高分子化合物係具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，

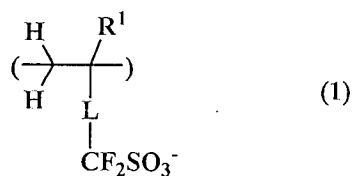
其特徵為包含以下步驟(1)至(3)；

(1)製備具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物；

(2)對於該高分子化合物施以水洗或結晶化處理；

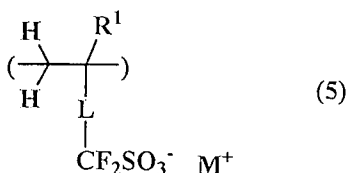
(3)步驟(2)之後，使該高分子化合物與三芳基銻鹽反應，以製造具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物。

[2] 如[1]之高分子化合物之製造方法，其中，具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，其含磺酸陰離子之單元之陰離子部位係下列通式(1)表示之結構；

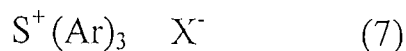


(式中，R¹ 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基)。

[3] 如[1]或[2]之高分子化合物之製造方法，其係使下列通式(7)表示之三芳基銻鹽作用於下列通式(5)表示之高分子化合物，並進行陽離子交換反應；

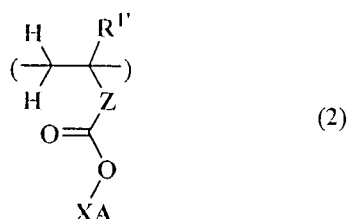


(式中, R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基; L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基; M^+ 表示銨陽離子或金屬陽離子)



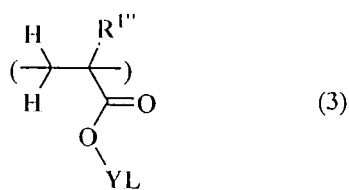
(式中, Ar 爲也可含雜原子之經取代或非經取代之碳數 6~20 之芳基, 且多數 Ar 彼此也可直接、經由氧原子、亞甲基、磺醯基或羰基鍵結; X^- 表示陰離子)。

[4] 如[1]至[3]中任一項之高分子化合物之製造方法, 其中, 該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物, 更具有下列通式(2)表示之重複單元;



(式中, R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基; Z 表示單鍵、伸苯基、伸萘基、或(主鏈)-C(=O)-O-Z'-, 且 Z' 爲碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基, 也可具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環中之任一者, 或 Z' 表示伸苯基或伸萘基; XA 表示酸不穩定基)。

[5] 如[4]之高分子化合物之製造方法, 其中, 該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物, 更包含下列通式(3)表示之重複單元;



(式中, $R^{1''}$ 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基; YL 表示具有選自於羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐中之任一或多數結構之極性基)。

[6] 如[1]至[5]中任一項之高分子化合物之製造方法, 其中, 該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物與三芳基銻鹽間的反應, 係於使用水及能與水分液之有機溶劑的二層系進行。

[7] 一種高分子化合物，其係利用如[1]至[6]中任一項之高分子化合物之製造方法製造。

[8] 一種光阻材料，其特徵為包含利用如[1]至[6]中任一項之高分子化合物之製造方法製造之高分子化合物。

[9] 如[8]之光阻材料，其包含光酸產生劑作為添加劑。

[10] 如[8]或[9]之光阻材料，其包含淬滅劑作為添加劑。

[11] 如[8]至[10]中任一項之光阻材料，其包含溶劑。

[12] 如[8]至[11]中任一項之光阻材料，其包含界面活性劑。

[13] 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如[8]至[12]中任一項之光阻材料塗佈於基板上；

加熱處理後以高能射線進行曝光；及

使用顯影液進行顯影。

[14] 如[13]之圖案形成方法，其中，該高能射線係波長為 180~250nm 之範圍者。

[15] 如[13]或[14]之圖案形成方法，其中，該以高能射線進行曝光之步驟係利用隔著液體進行曝光之浸潤曝光進行。

[16] 如[15]之圖案形成方法，其中，於該浸潤曝光，係於光阻膜與液體之間設置保護膜。

[17] 如[13]之圖案形成方法，其中，該高能射線為 EUV 或電子束。

【0015】

又，本發明之光阻材料，不僅可適用於氟化氫乾式微影，也可適用於氟化氫浸潤微影、及使用氟化氫準分子雷射、EUV、電子束等其他高能射線之微影技術。

[對照先前技術之功效]

【0016】

本發明之製造方法由於在非常溫和的條件下實施，所以能輕易製備具有三芳基銻鹽之含磺酸陰離子之高分子化合物。又，使用由本製造方法製造之高分子化合物的光阻材料，由於銻鹽係納入高分子主鏈並被固定，所以能控制酸擴散，結果能有良好圖案形狀或改善 LWR。又，使用依本製造方法製造之高分子化合物之光阻材料的缺陷數也少，作為光阻材料在精密

微細加工極有效。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 顯示合成例 2-1 之[P-1]之 $^1\text{H-NMR}$ 。

圖 2 顯示合成例 2-11 之[P-11]之 $^1\text{H-NMR}$ 。

【實施方式】

【0018】

依本發明之製造方法製造之高分子化合物，係陰離子部鍵結於高分子化合物之含三芳基銻鹽之高分子化合物。在此，本發明之三芳基銻鹽，係以下列通式(4)表示。



(式中，Ar 為也可含雜原子之經取代或非經取代之碳數 6~20 之芳基，且多數 Ar 彼此可直接或經由氧原子、亞甲基、磺醯基或羰基鍵結。)

【0019】

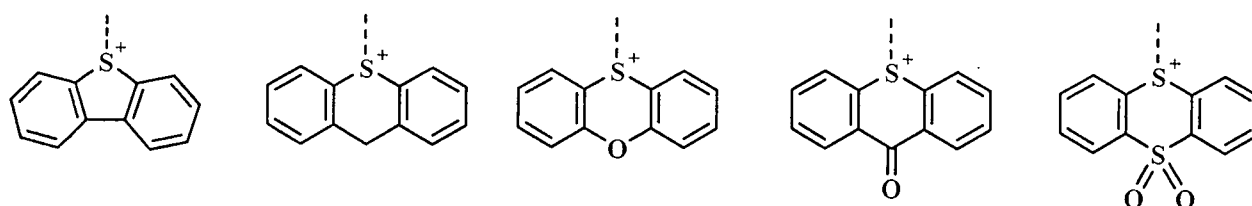
上式(4)中，Ar 為也可含雜原子之經取代或非經取代之碳數 6~20 之芳基，且多數 Ar 彼此也可直接、或經由氧原子、亞甲基、磺基、或羰基鍵結。含有的雜原子宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子，更佳為氧原子、氟原子。作為取代基，可列舉：碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烷氧基、羥基、氟基、氯基、烷基之碳數為 1~4 之 N,N-二烷基、碳數 4~10 之單環或多環之內酯、碳數 1~14 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基羰基甲氧基、甲硫基、苯基硫基、碳數 1~11 之醯基氧基等，其取代數亦為任意，但經取代的情形宜為 1 或 2 取代，更佳為 1 取代。若更具體記述取代基，可列舉：甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1,1-二甲基乙基、己基、環己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,1-二甲基乙氧基、己基氧基、環己基氧基、2-甲氧基乙氧基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、N,N-二甲胺基、1,1-二甲基乙氧基羰基甲氧基、1-甲基金剛烷-1-基氧羰基甲氧基、乙醯基、三甲基乙醯基氧基、金剛烷-1-基羰基氧基等。

【0020】

若具體列出以 Ar 表示之基，可列舉：苯基、與銻陽離子之硫原子的取代位置為任意但可列舉萘基、蔥基、菲基、芘基(pyrenyl)基、甲苯基、二甲苯基、取代基之取代位置為任意但可列舉三甲基苯基、乙基苯基、聯苯基、甲氧基苯基、氟苯基、二氟苯基、第三丁基苯基、乙氧基苯基、丁氧基苯基、第三丁氧基苯基、甲硫基苯基、三氟甲基苯基、乙醯氧基苯基、羥基苯基、N,N-二甲胺基苯基、甲基萘基、羥基萘基、二羥基萘基、甲氧基萘基、丁氧基萘基、2,2,2-三氟乙氧基萘基、(2-甲氧基乙氧基)萘基，但不限定於此等。

【0021】

多數 Ar 彼此直接、或經由氧原子、亞甲基、砒基或羰基鍵結的情形，除此二苯并噻吩骨架、吩噻嗪(Phenoxathiin)骨架以外，具有下列所示之次結構。



(式中，破折線代表與其他 Ar 基的鍵結。)

【0022】

更具體列舉銻陽離子，可列舉：三苯基銻、4-羥基苯基二苯基銻、雙(4-羥基苯基)苯基銻、參(4-羥基苯基)銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(4-第三丁氧基苯基)銻、3-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(3-第三丁氧基苯基)銻、4-第三丁基苯基二苯基銻、參(4-第三丁基苯基)銻、3,4-二-第三丁氧基苯基二苯基銻、雙(3,4-二-第三丁氧基苯基)苯基銻、參(3,4-二-第三丁氧基苯基)銻、二苯基(4-硫苯氧基苯基)銻、10-苯基吩噻嗪鎊、S-苯基二苯并噻吩鎊、4-第三丁氧基羰基甲氧基苯基二苯基銻、參(4-第三丁氧基羰基甲氧基苯基)銻、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲胺基苯基)銻、參(4-二甲胺基苯基)銻、2-萘基二苯基銻、(4-羥基-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、(4-正己氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基銻等。更佳為三苯基銻、4-第三丁基苯基二苯基銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、10-苯基吩噻嗪鎊、S-苯基二苯并噻吩鎊等。其中更佳為三苯基銻、

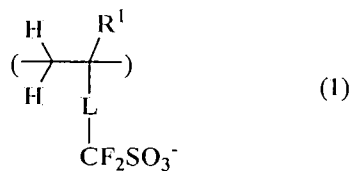
4-第三丁基苯基二苯基鎂、4-第三丁氧基苯基二苯基鎂。

【0023】

又，鎂陽離子之合成為公知，例如可參考日本特開 2007-145797 號公報、日本特開 2009-7327 號公報、日本特開 2009-91350 號公報合成。

【0024】

本發明之高分子化合物，特徵為具有陰離子部鍵結於高分子主鏈之三芳基鎂鹽，但尤其陰離子部位之結構宜為下列通式(1)表示之 α, α' -二氟磺酸鹽較佳。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基。)

【0025】

上式(1)中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基。

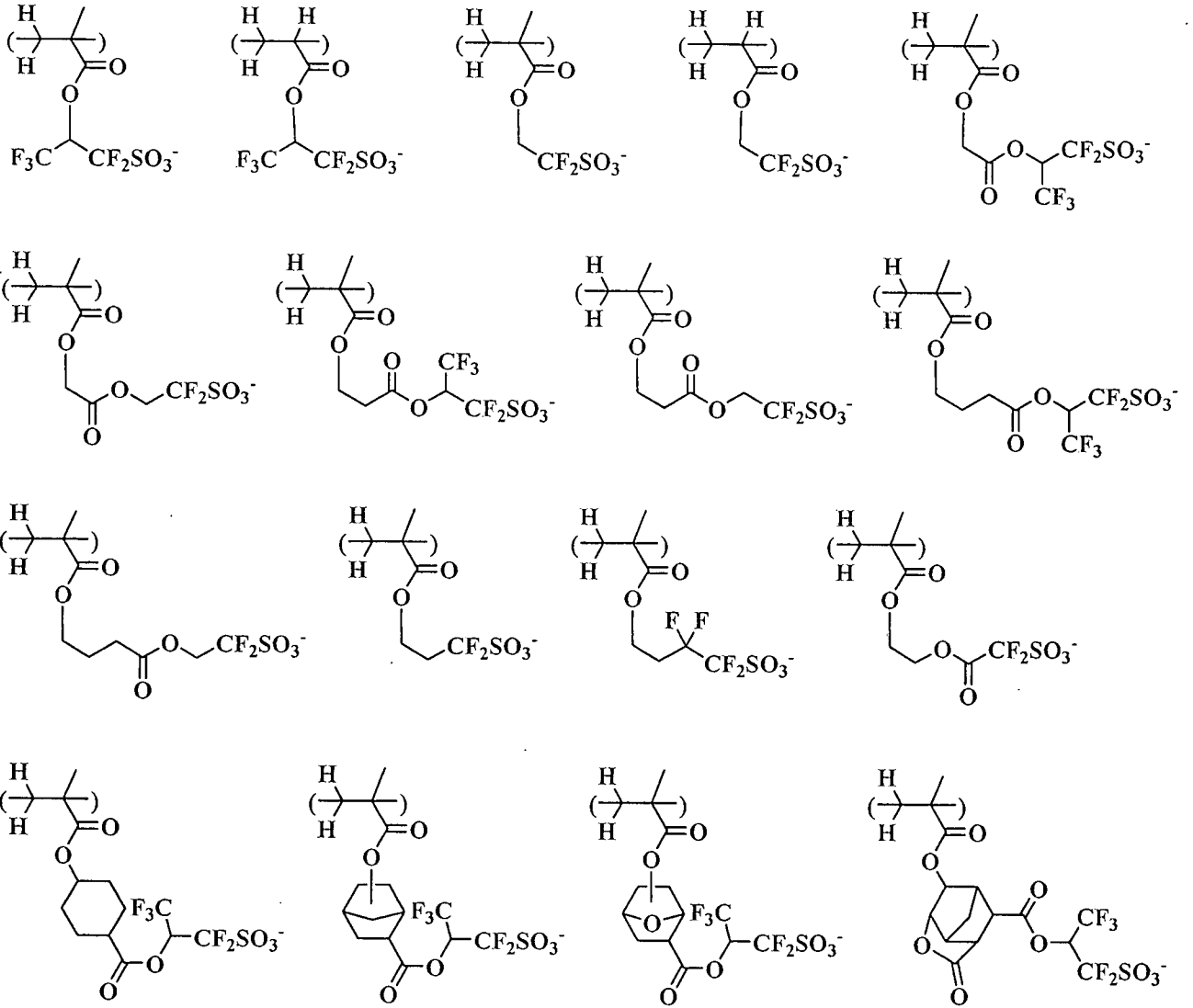
【0026】

上式(1)中 L 代表的 2 價有機基，例如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直鏈狀烷二基；對於前述直鏈狀烷二基附加有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基等側鏈之分支鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等 2 價飽和環狀烴基；伸苯基、伸萘基等 2 價不飽和環狀烴基，再者 L 也可將該等基之 2 種以上組合。又，該等基之一部分氫原子也可替換為氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子此種雜原子，其結果也可形成羥基、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。

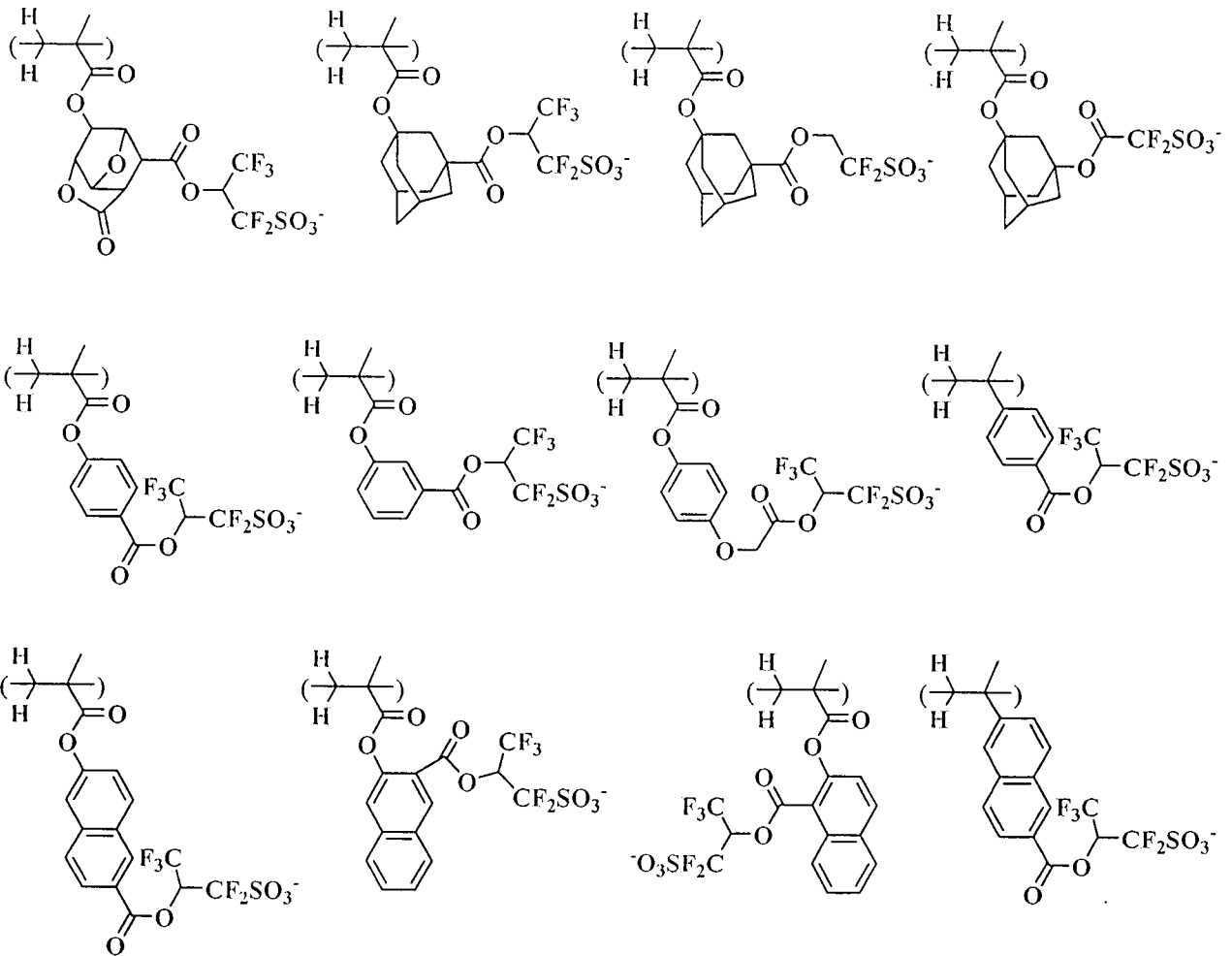
【0027】

上述通式(1)表示之陰離子之具體例如下。惟本發明中，高分子化合物

之陰離子部位之結構不限定於此等。



【0028】

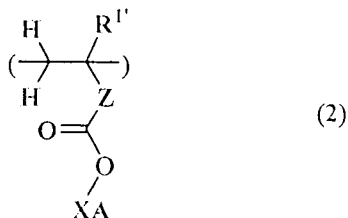


【0029】

本發明之高分子化合物中，由陰離子部位鍵結於高分子化合物主鏈且陽離子部位係三芳基銻之離子性化合物構成的重複單元，係由上述通式(1)表示之陰離子結構及式(4)表示之陽離子結構之組合構成，例如上述列舉之陰離子結構及陽離子結構之具體例。

【0030】

本發明之高分子化合物，除了由陰離子部位鍵結於高分子化合物主鏈且陽離子部位係三芳基銻之離子性化合物構成的重複單元，也可具有含酸不穩定基之重複單元。含酸不穩定基之單元，如下列通式(2)所示。

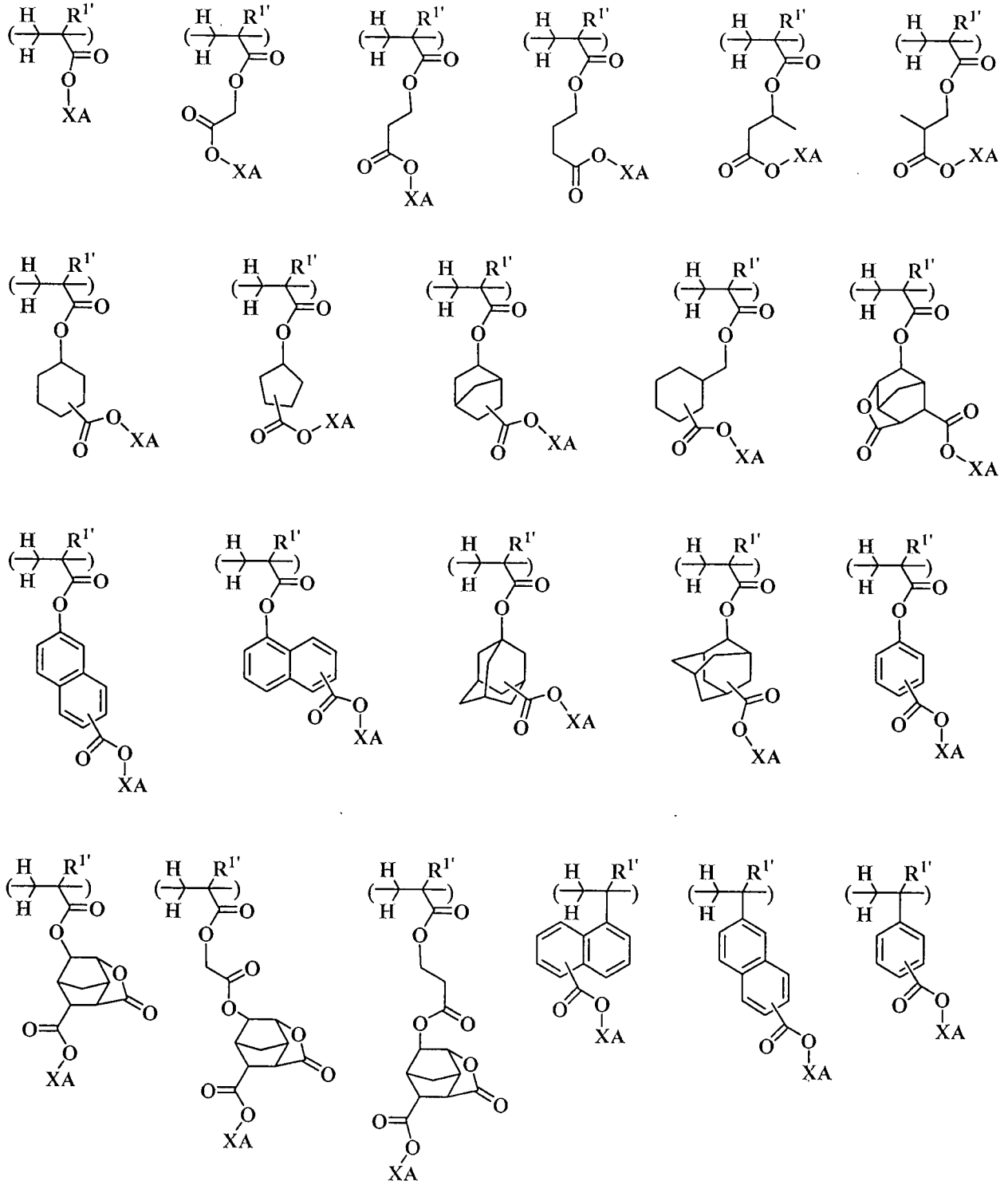


(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。Z 為單鍵、伸苯基、

伸萘基、或(主鏈)-C(=O)-O-Z'-，Z'為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，且也可具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環中之任一者，或 Z'為伸苯基或伸萘基。(XA 表示酸不穩定基。)

【0031】

變化上述通式(2)之 Z 之結構，具體而言可列舉如下。

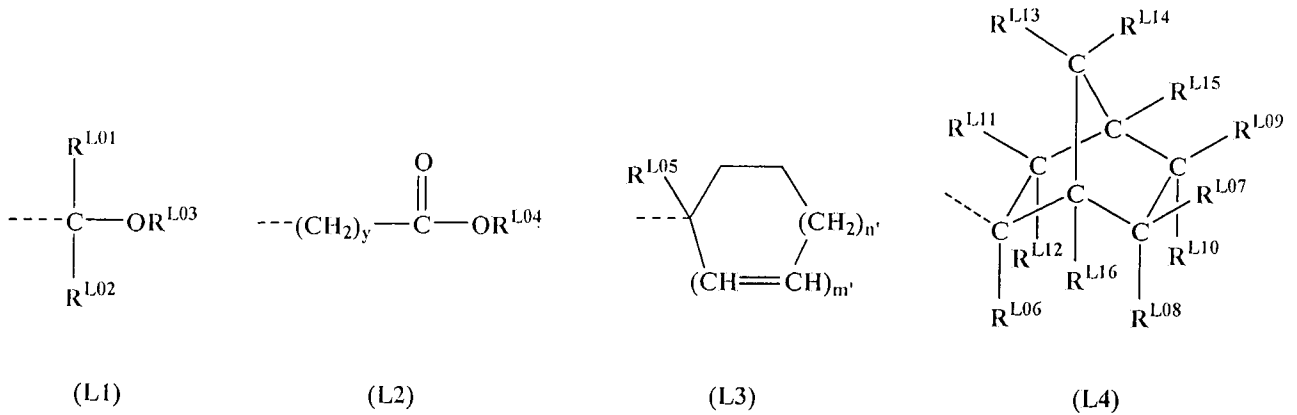


【0032】

含有上述通式(2)表示之重複單元之聚合物，因酸作用分解產生羧酸，

提供成爲鹼可溶性之聚合物。酸不穩定基 XA 有各種可供選用，具體而言下列可列舉通式(L1)~(L4)表示之基、碳數 4~20，較佳爲 4~15 之三級烷基、各烷基各爲碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。

【0033】

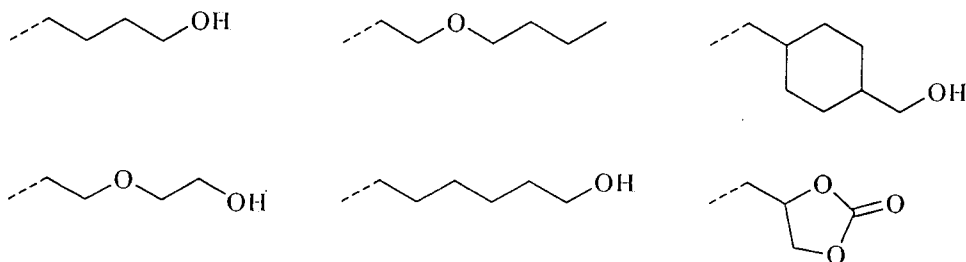


【0034】

在此，破折線代表鍵結 (以下相同)。

又，式(L1)中， R^{L01} 、 R^{L02} 表示氫原子或碳數 1~18，較佳爲 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，具體而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莖基、三環癸基、四環十二基、金剛烷基等。 R^{L03} 表示碳數 1~18，較佳爲 1~10 之也可具有氧原子等雜原子之 1 價烴基，直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、該等氫原子之一部分取代爲羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷胺基等者。具體的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莖基、三環癸基、四環十二基、金剛烷基等。具體的取代烷基可列舉下列者。

【0035】



【0036】

R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} ，也可彼此鍵結並與該等

所鍵結之碳原子或氧原子一起形成環，當形成環之情形， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 當中涉及環形成之基，各代表碳數 1~18，較佳為 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

【0037】

式(L2)中， R^{L04} 表示碳數 4~20，較佳為 4~15 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基或上述通式(L1)表示之基，且三級烷基具體而言可列舉第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙-2-基、2-環己基丙-2-基、2-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)丙-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等，三烷基矽基具體而言可列舉三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等，側氧基烷基具體而言可列舉 3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基哞烷-4-基、5-甲基-2-側氧基環氧丁烷-5-基等。 y 為 0~6 之整數。

【0038】

式(L3)中， R^{L05} 表示碳數 1~8 之也可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之也可經取代之芳基，作為也可經取代之烷基具體而言可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、該等氫原子之一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者等，也可經取代之芳基具體而言可列舉苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。 m' 為 0 或 1， n' 為 0、1、2、3 中任一者，為滿足 $2m' + n' = 2$ 或 3 之數。

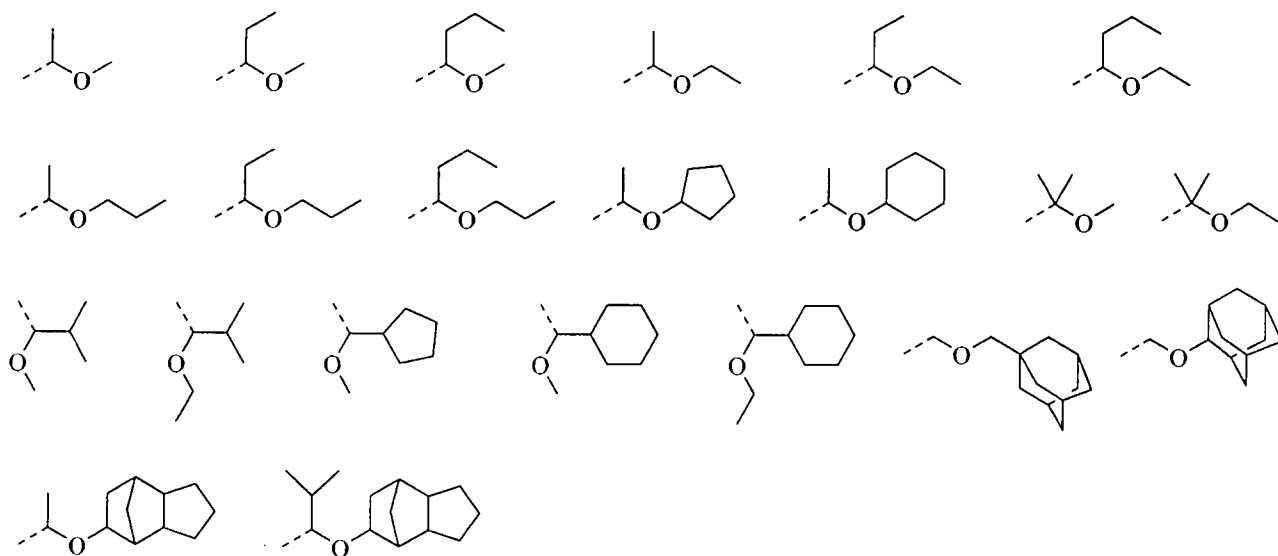
【0039】

式(L4)中， R^{L06} 表示碳數 1~8 之也可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之也可經取代之芳基，具體而言可列舉與 R^{L05} 為同樣者等。 R^{L07} ~ R^{L16} 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~15 之 1 價烴基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、該等氫原子之一部分取代為羥基、

烷氧基、羧基、烷氧羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、巯基、烷硫基、磺基等者等。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ 也可此等中的 2 個彼此鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成環(例如: R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L07} 與 R^{L10} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等), 於此情形, 涉及其鍵結者表示碳數 1~15 之 2 價烴基, 具體而言, 可列舉從上述 1 價烴基例示者去除 1 個氫原子者等。又, $R^{L07} \sim R^{L16}$ 也可鍵結於相鄰之碳者彼此直接鍵結並形成雙鍵(例如: R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 、 R^{L14} 與 R^{L15} 等)。

【0040】

上式(L1)表示之酸不穩定基當中, 直鏈狀或分支狀者, 具體而言可列舉下列基。



【0041】

上式(L1)表示之酸不穩定基當中, 環狀者, 具體而言可列舉四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫哌喃-2-基、2-甲基四氫哌喃-2-基等。

【0042】

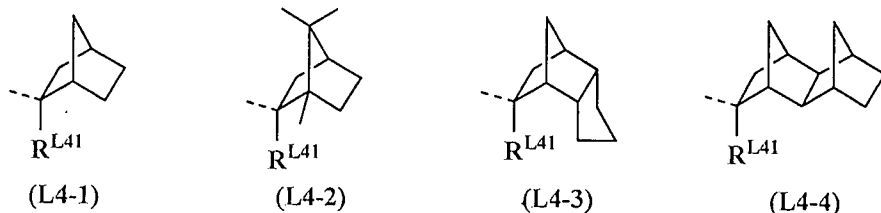
作為上式(L2)之酸不穩定基, 具體而言, 可列舉第三丁氧羰基、第三丁氧羰基甲基、第三戊氧羰基、第三戊氧羰基甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰基甲基、1-乙基環戊氧羰基、1-乙基環戊氧羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基甲基、1-乙氧基乙氧羰基甲基、2-四氫哌喃基氧羰基甲基、2-四氫呋喃氧羰基甲基等。

【0043】

作為上式(L3)之酸不穩定基，具體而言可列舉 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

【0044】

作為上式(L4)之酸不穩定基，以下式(L4-1)~(L4-4)表示之基尤佳。



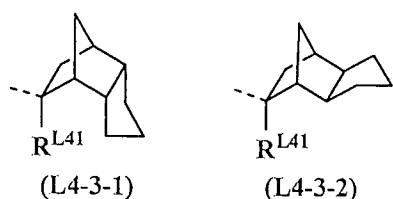
【0045】

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

前述通式(L4-1)~(L4-4)，可能存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，前述通式(L4-1)~(L4-4)代表該等立體異構物的全部。該等立體異構物可以單獨使用也可以混合物的形式使用。

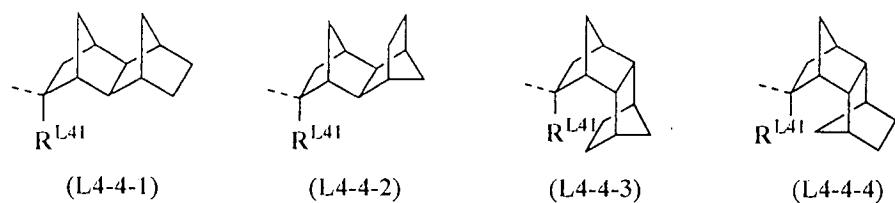
【0046】

例如：前述通式(L4-3)係代表從下列通式(L4-3-1)、(L4-3-2)表示之基選出之 1 種或 2 種之混合物而表示。



【0047】

又，上述通式(L4-4)係代表從下列通式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基選出之 1 種或 2 種以上之混合物而表示。

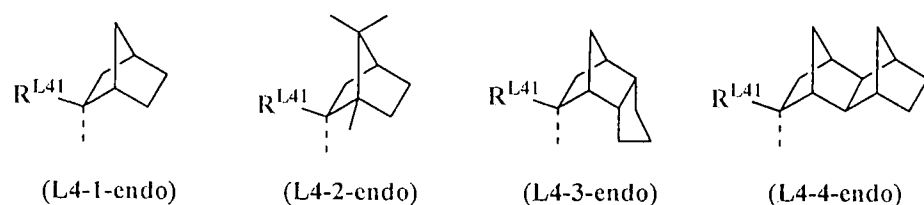


【0048】

上述通式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)，亦各代表此等之鏡像異構物及鏡像異構物混合物而表示。

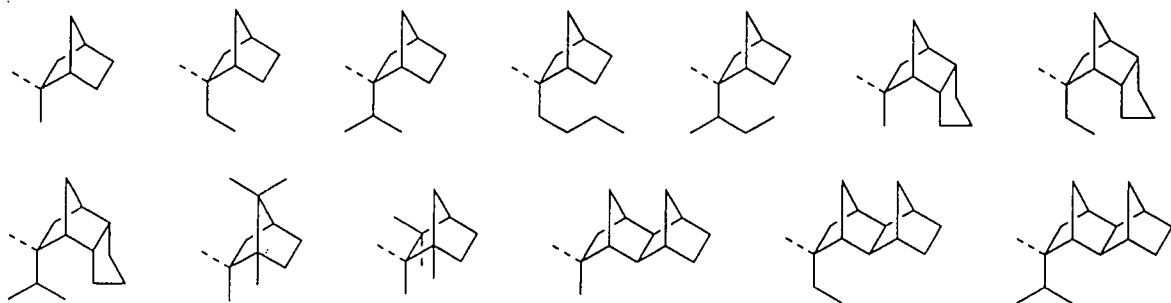
又，(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)之鍵結方向，藉由相對於各雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，可於酸觸媒脫離反應達成高反應性(參照日本特開 2000-336121 號公報)。此等具有雙環[2.2.1]庚烷骨架之以 3 級外向(exo-)烷基作為取代基之單體之製造時，有時會含有下列通式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)表示之經內向(endo-)烷基取代之單體，但為了達成良好的反應性，外向(exo)比率為 50 莫耳%以上較佳，外向(exo)比率為 80 莫耳%以上更佳。

【0049】



【0050】

作為上式(L4)之酸不穩定基。具體而言可列舉下列基。

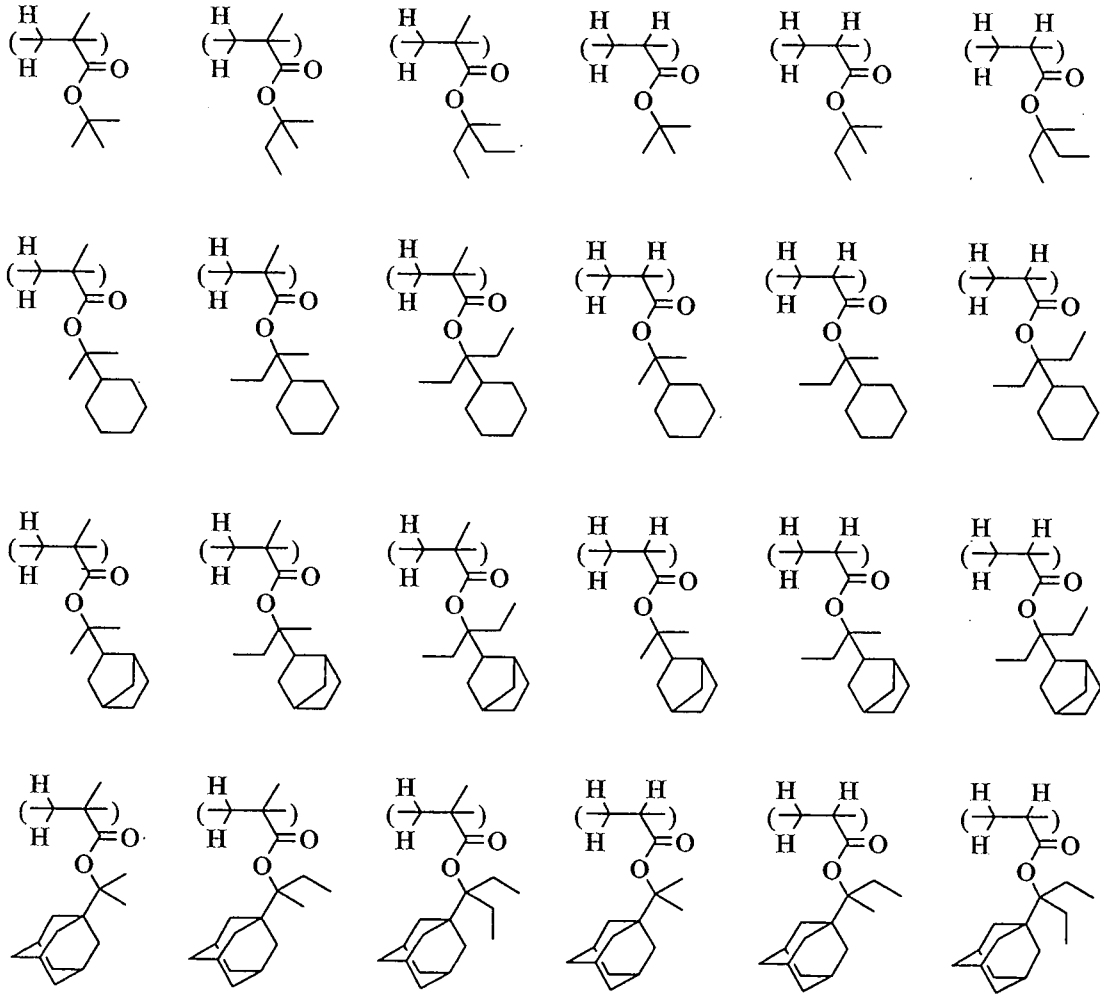


【0051】

又，作為碳數 4~20 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基，具體而言可列舉與 R^{L04} 列舉者為相同者。

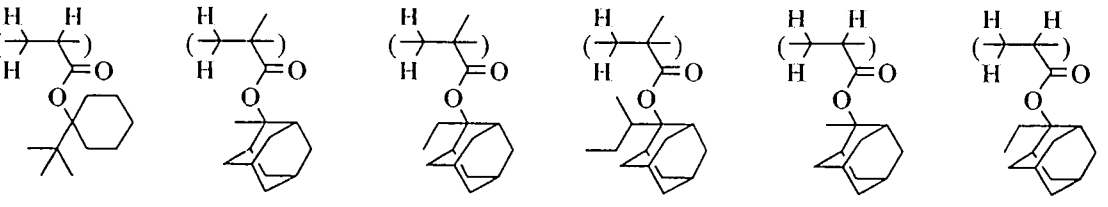
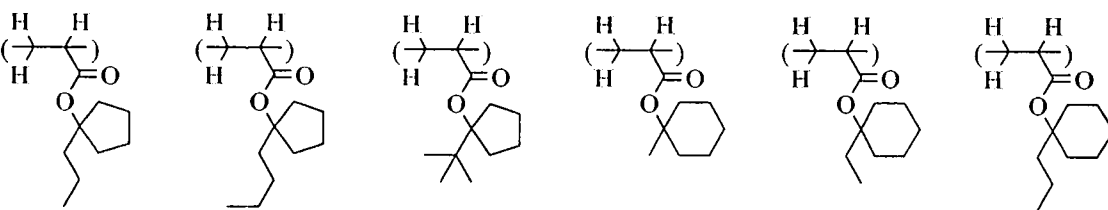
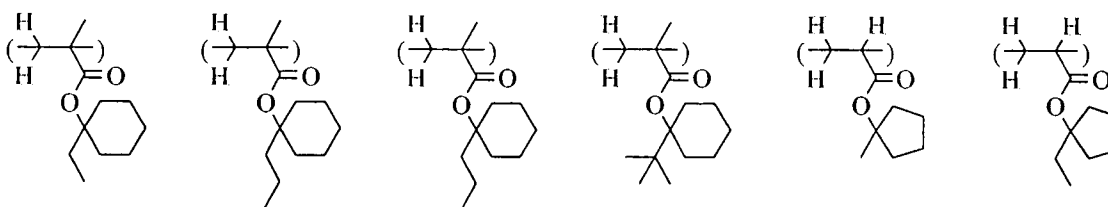
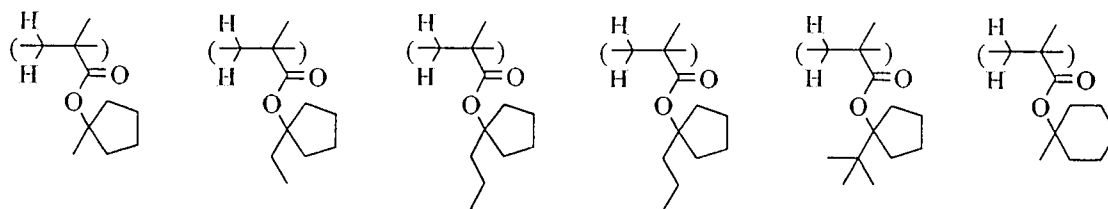
【0052】

作為前述通式(2)表示之重複單元，具體而言可列舉下列者，但不限於該等。

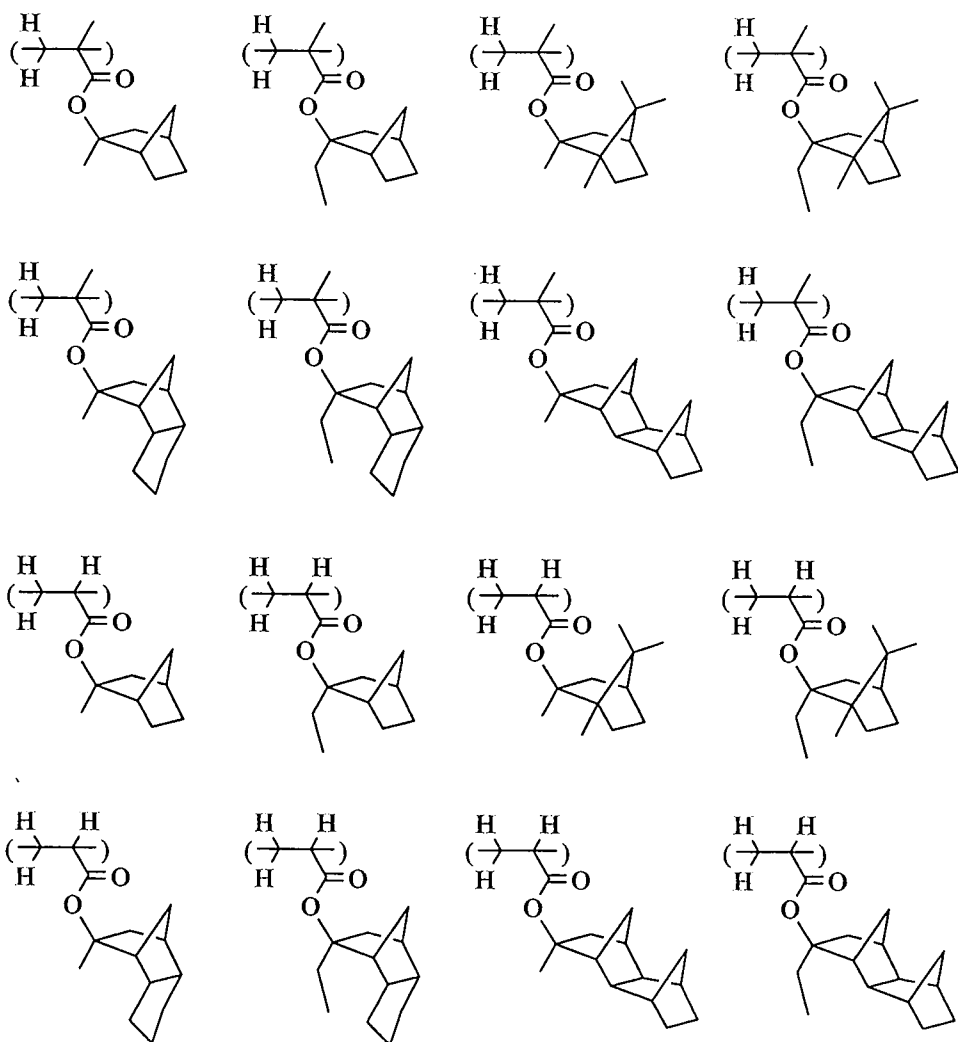


【0053】

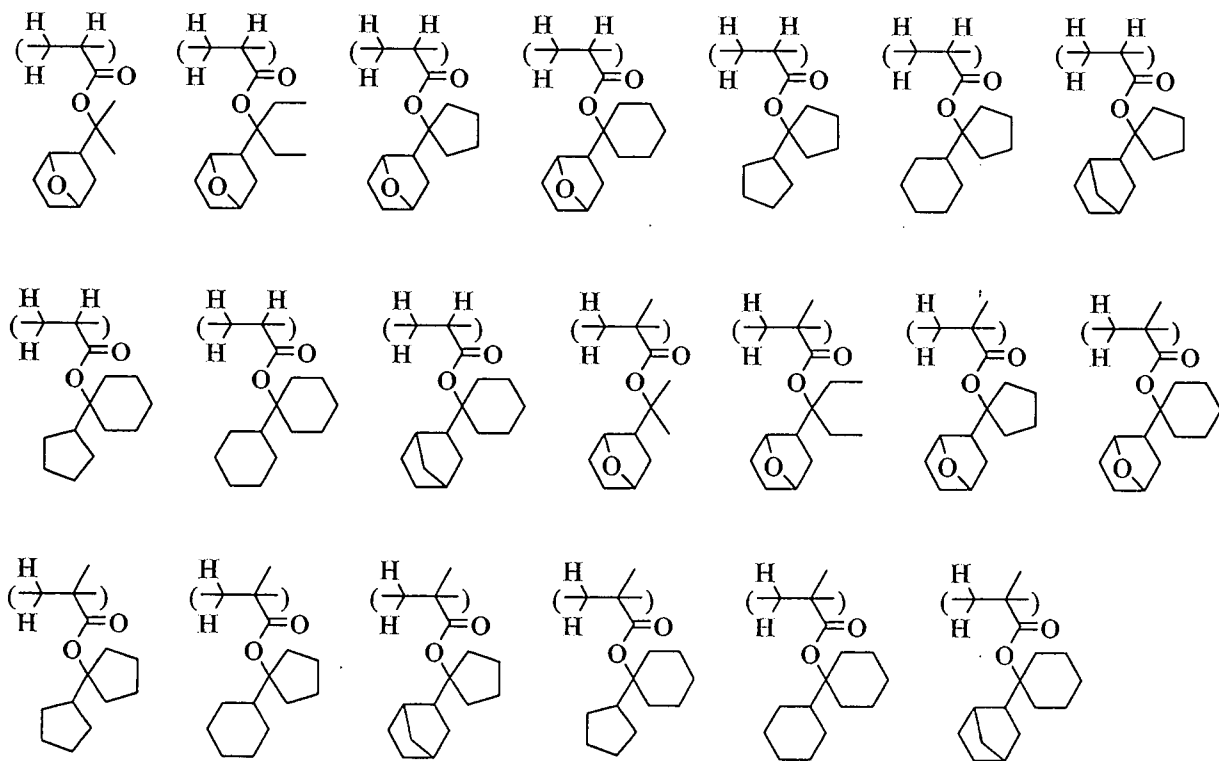
201344347



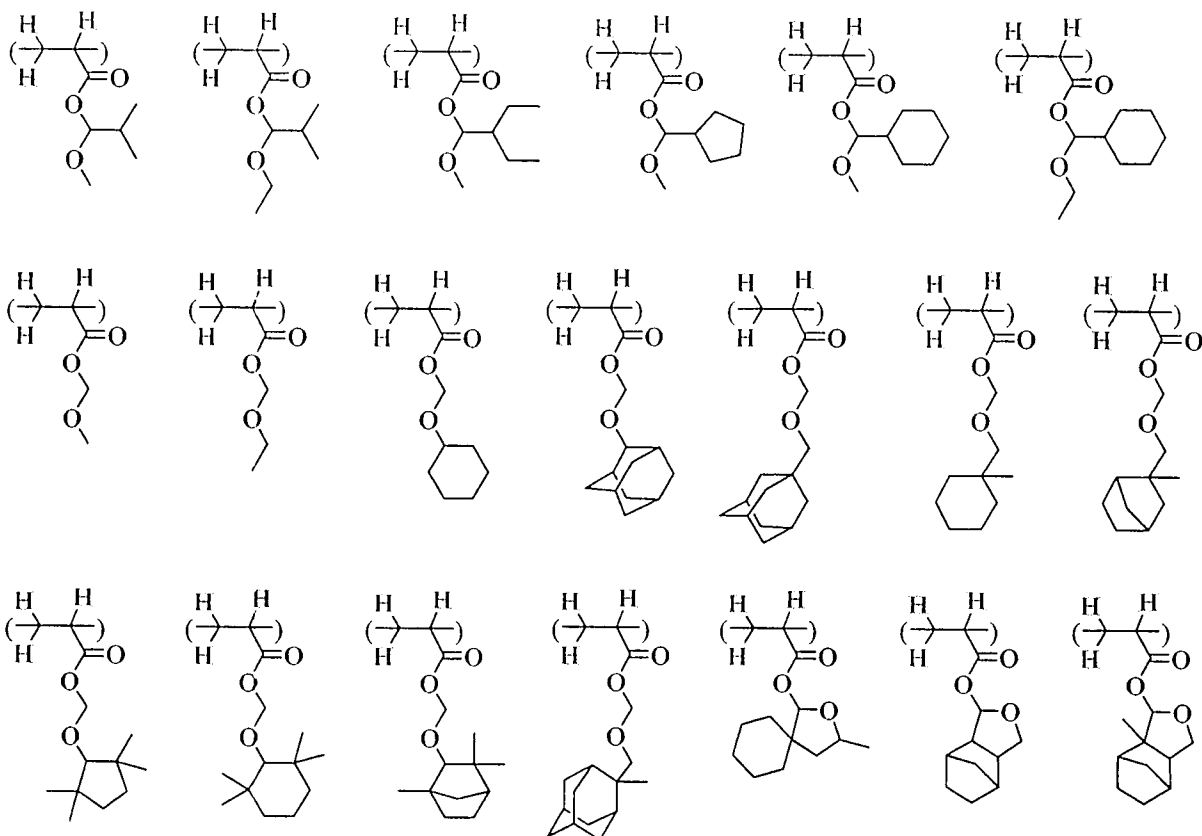
【0054】



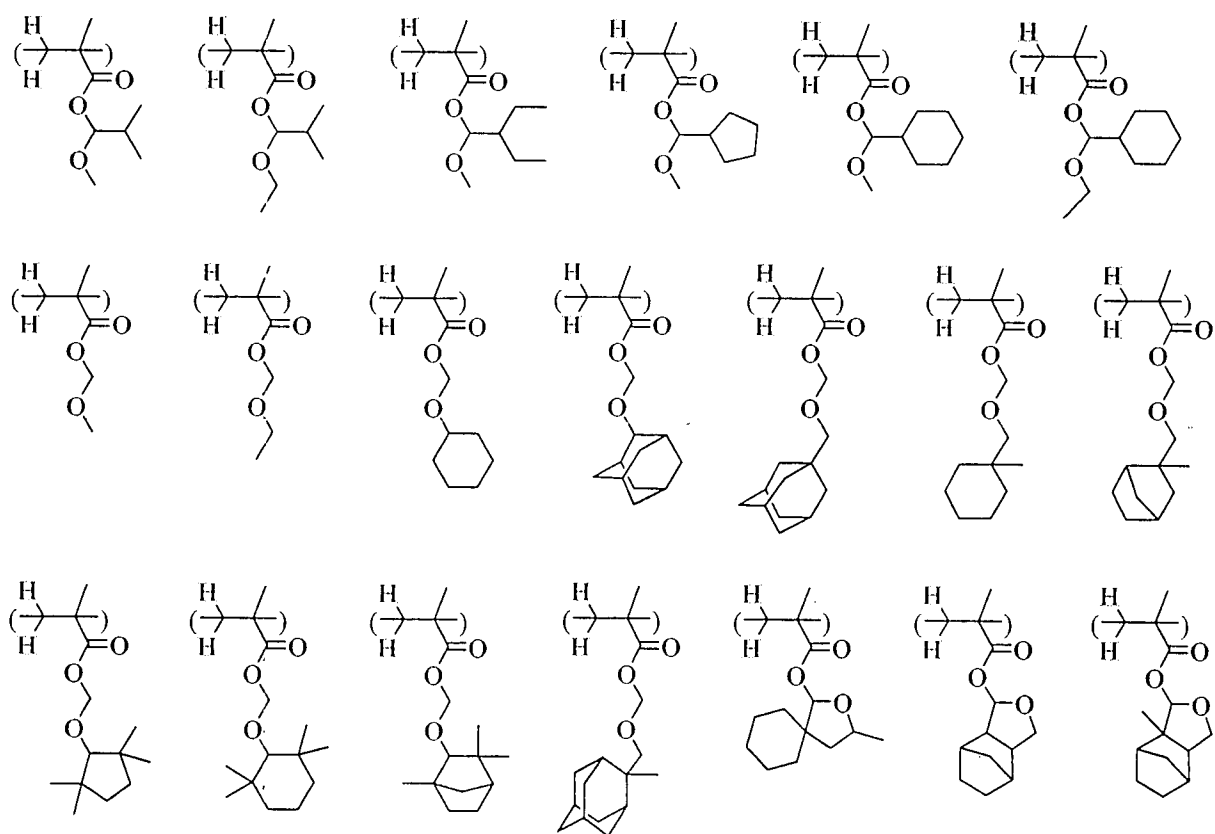
【0055】



【0056】



【0057】

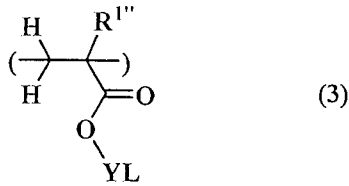


【0058】

上述具體例係 Z 為單鍵的情形，但 Z 為單鍵以外的情形也可以與同樣的酸不穩定基組合。Z 為單鍵以外的情形的具體例如前所述。

【0059】

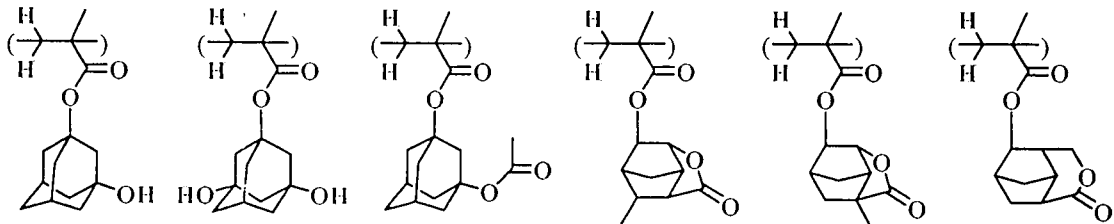
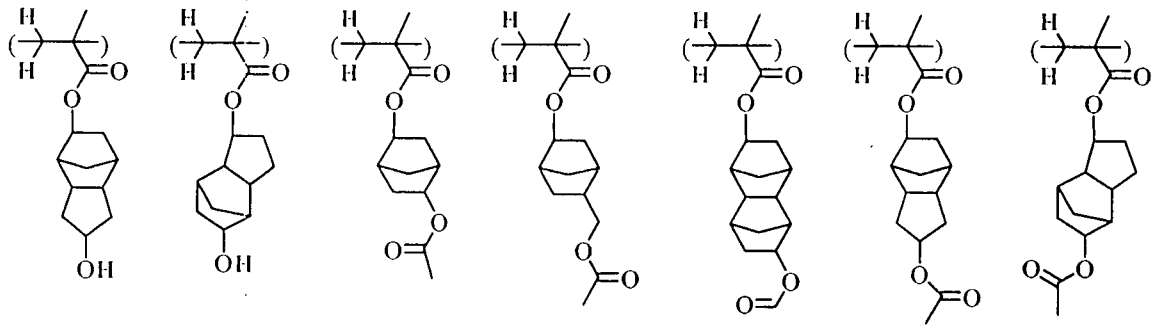
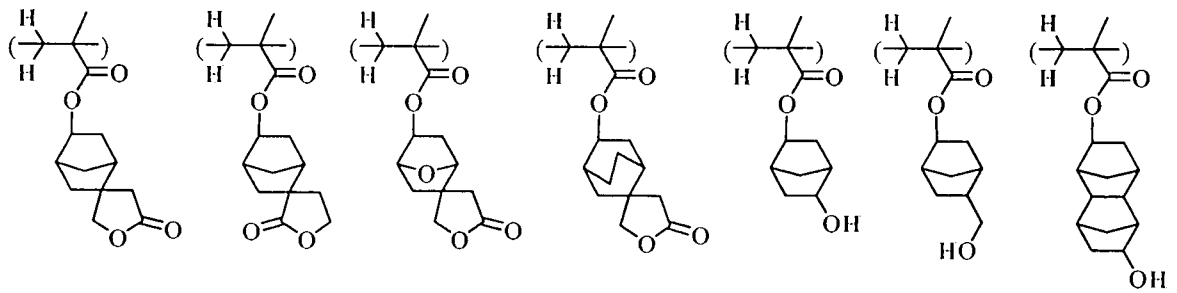
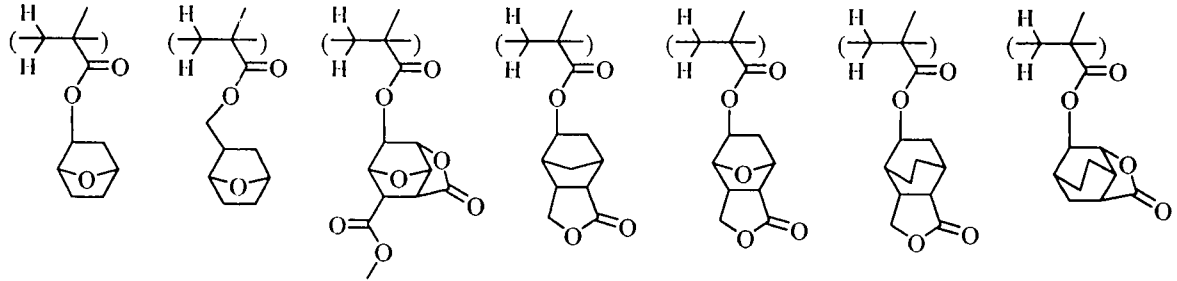
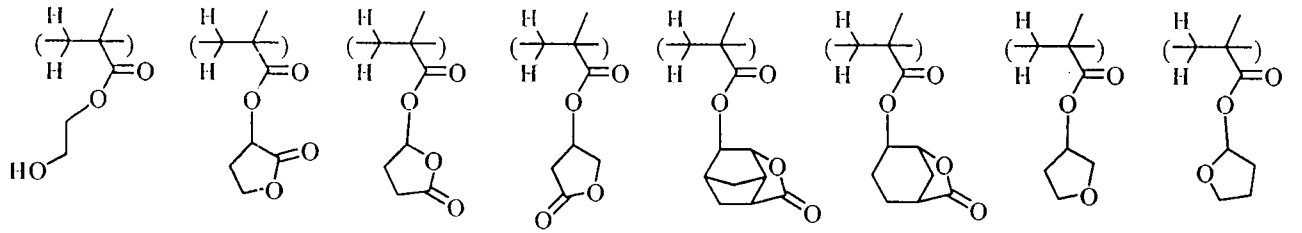
本發明使用之高分子化合物，除了上述通式(2)表示之含酸不穩定基之單元以外，可導入下列通式(3)表示之重複單元作為其他的單元。



(式中，R^{1''}表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。YL表示具有選自於羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐中之任一或多數結構之極性基。)

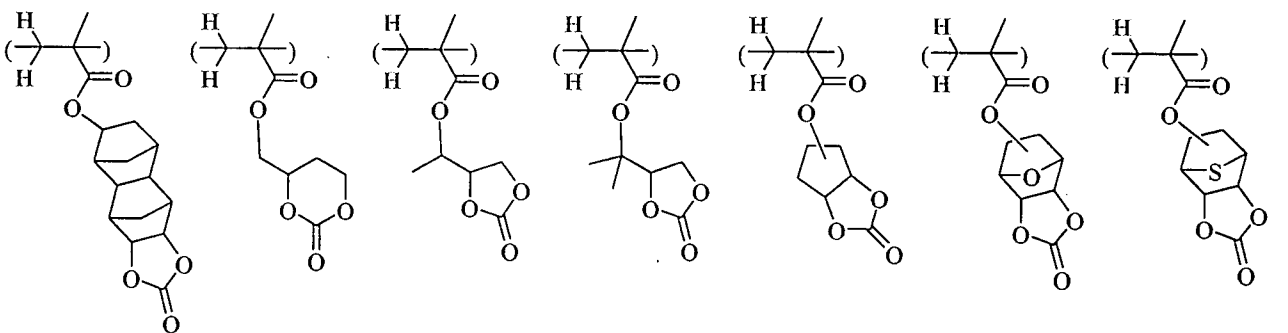
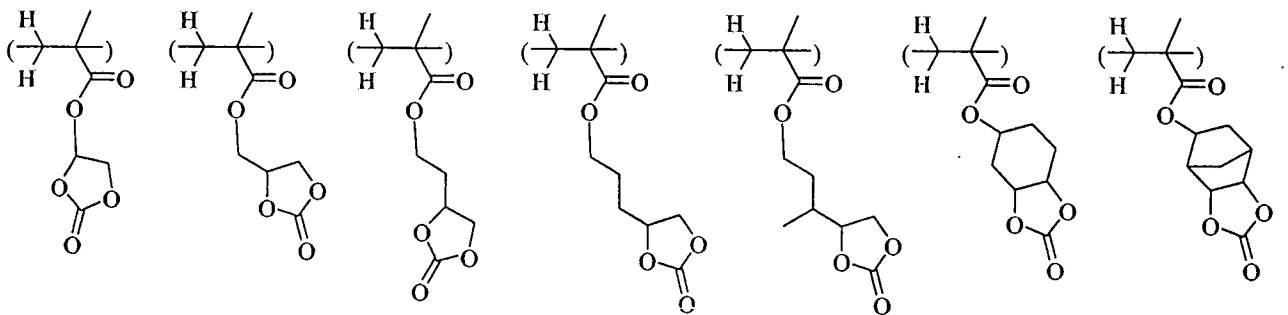
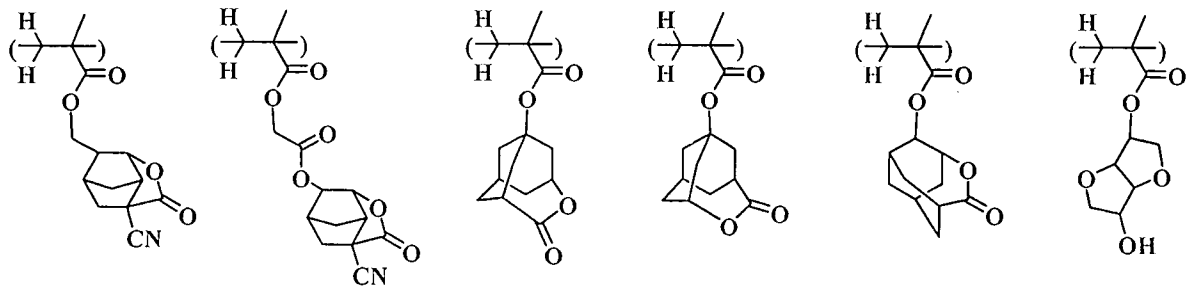
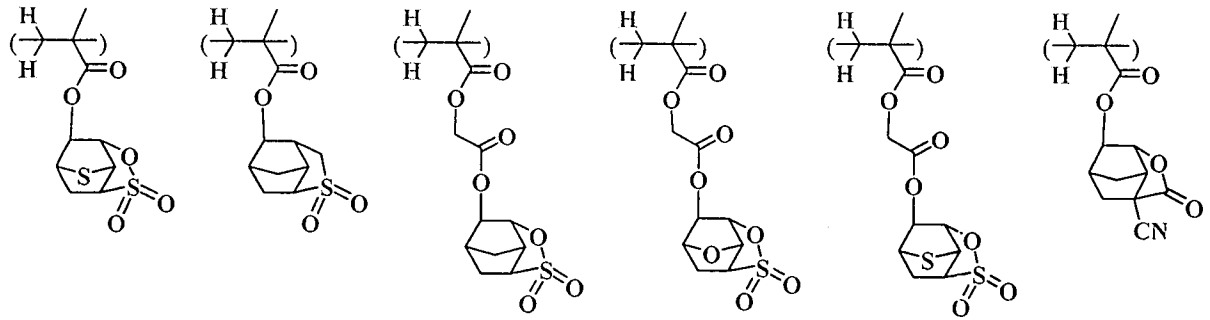
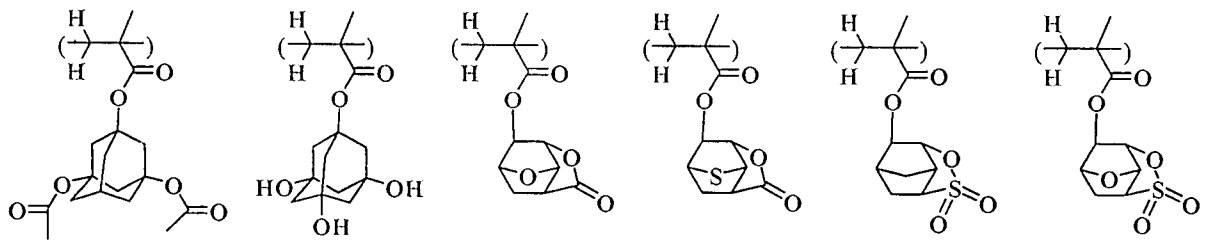
【0060】

前述通式(3)中，YL表示具有選自於羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐中之一或多數結構之極性基。具體而言，可列舉如下，但不限定於此等。



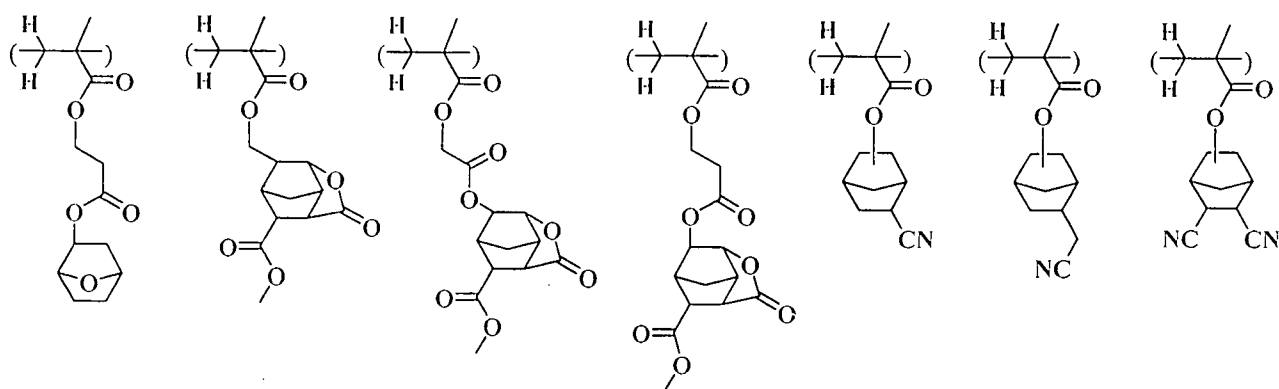
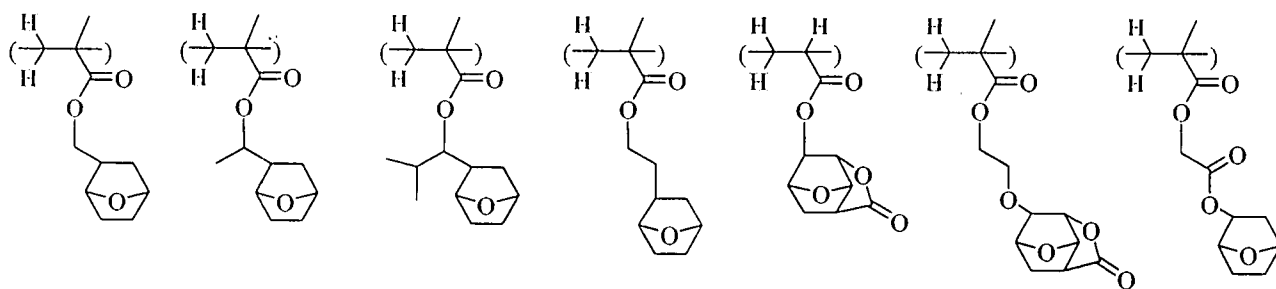
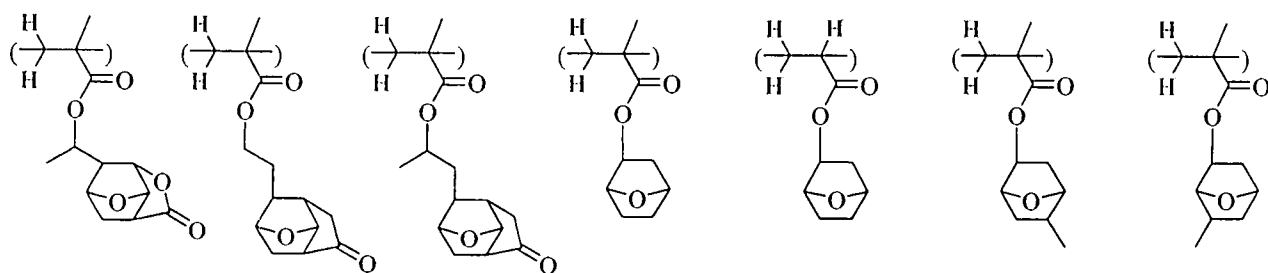
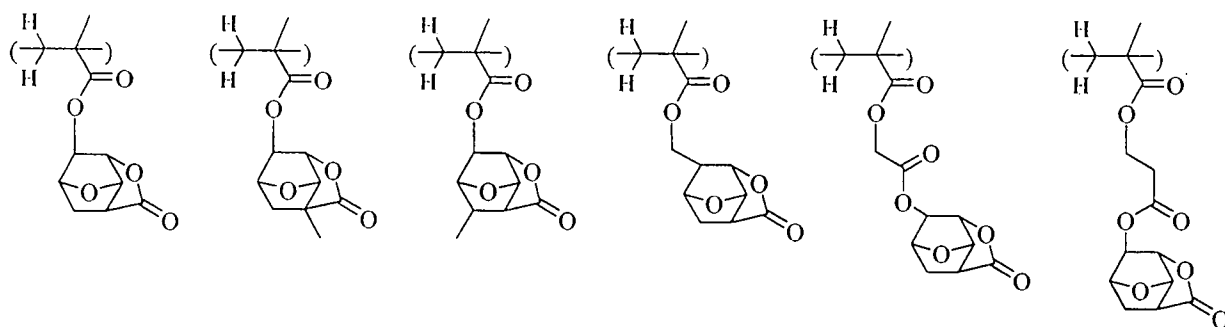
【0061】

201344347

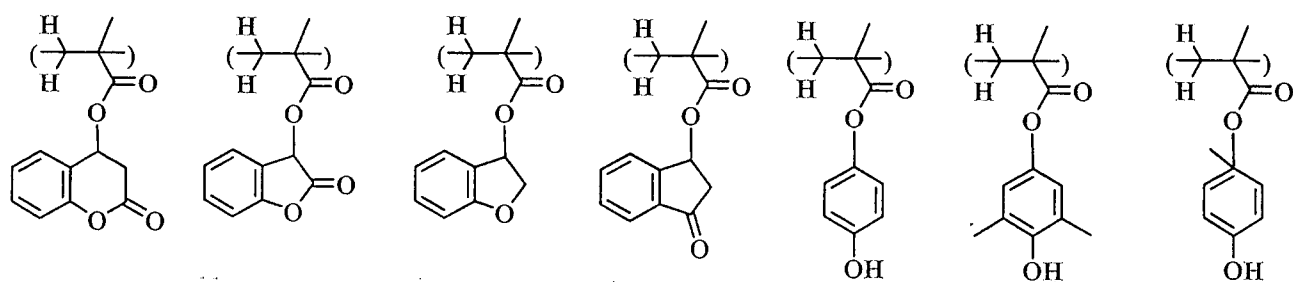
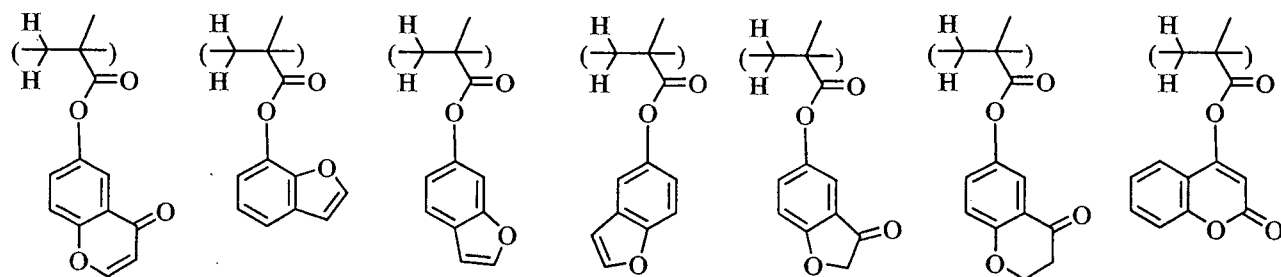
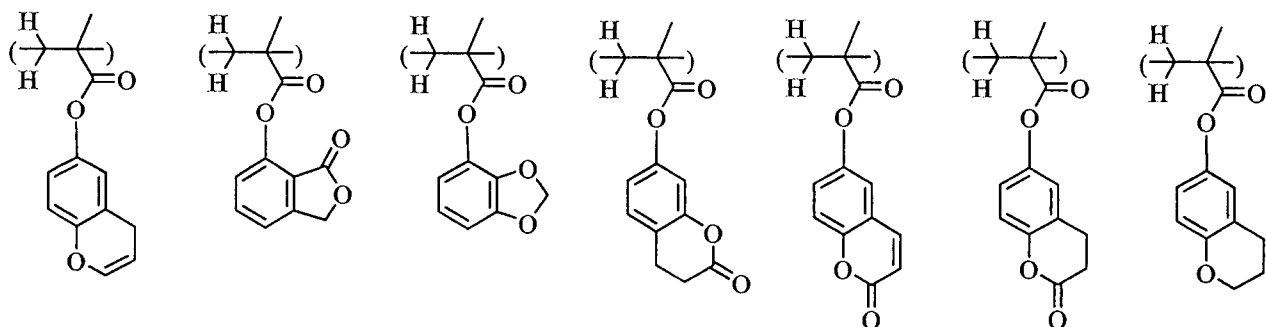
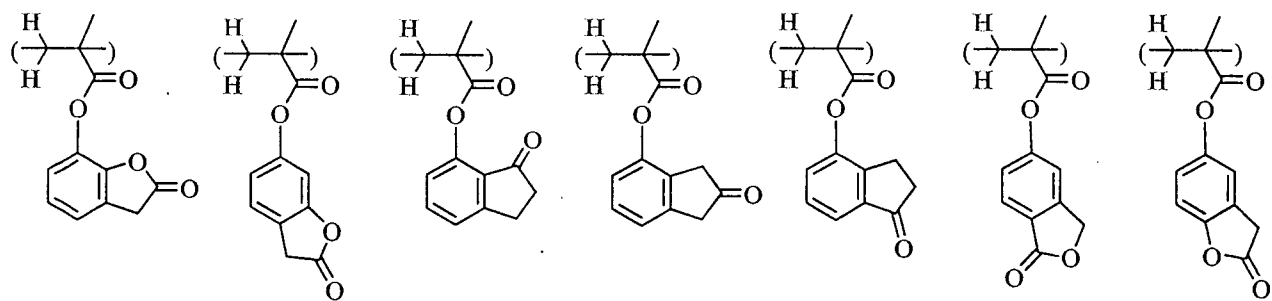


【0062】

201344347

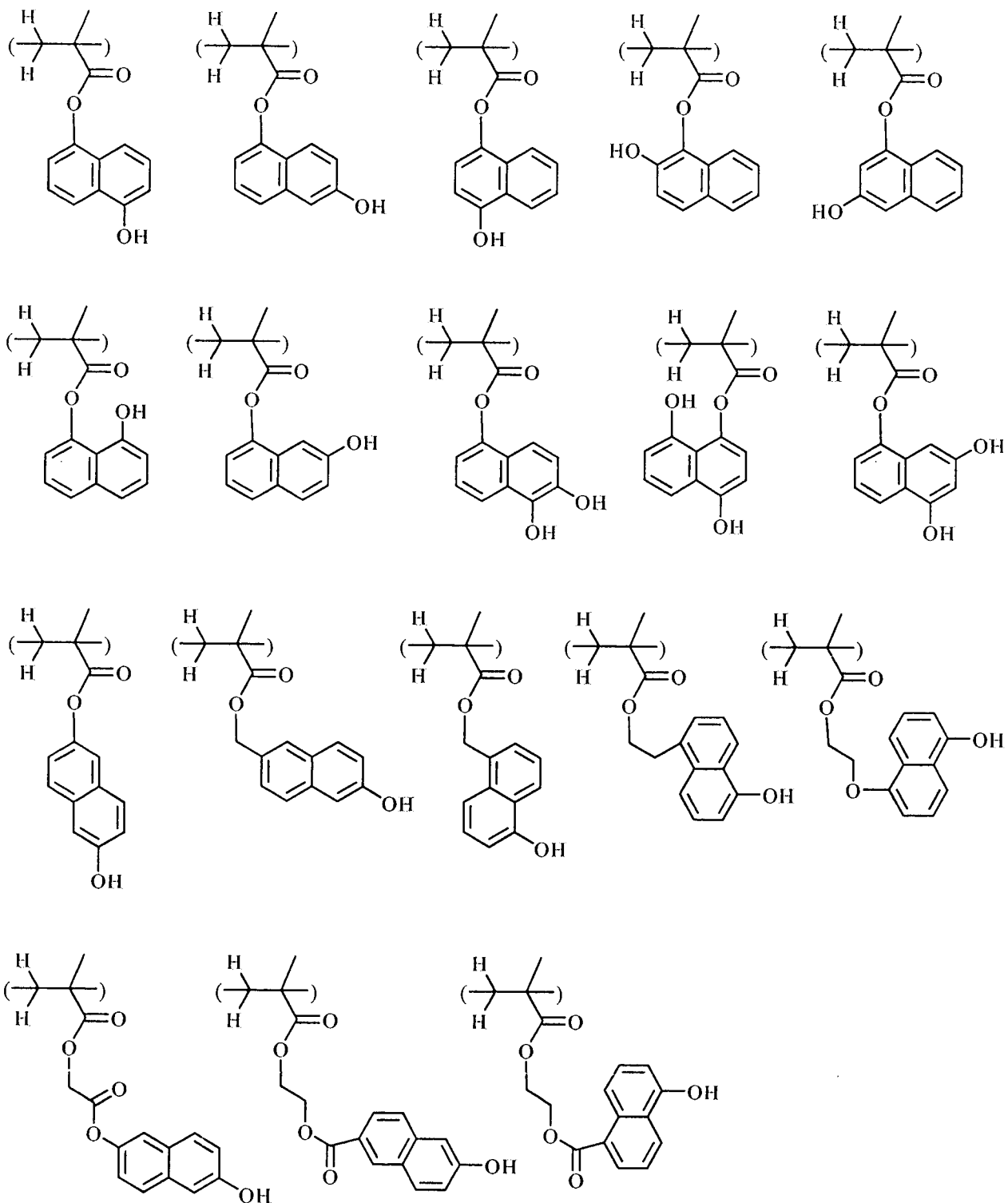


【0063】



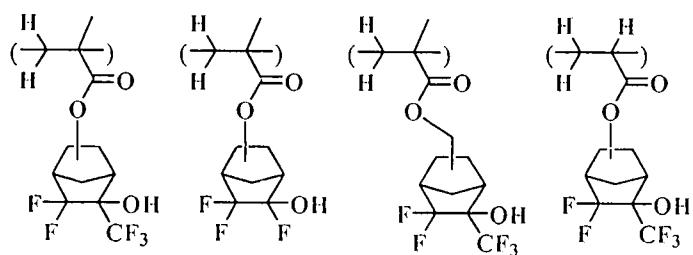
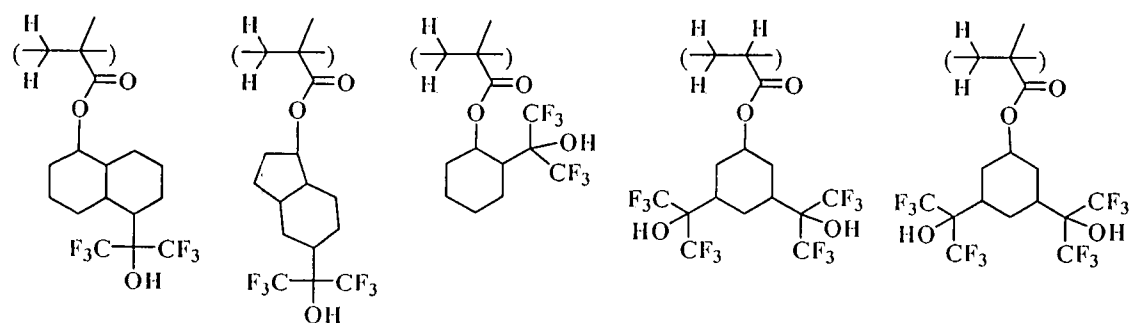
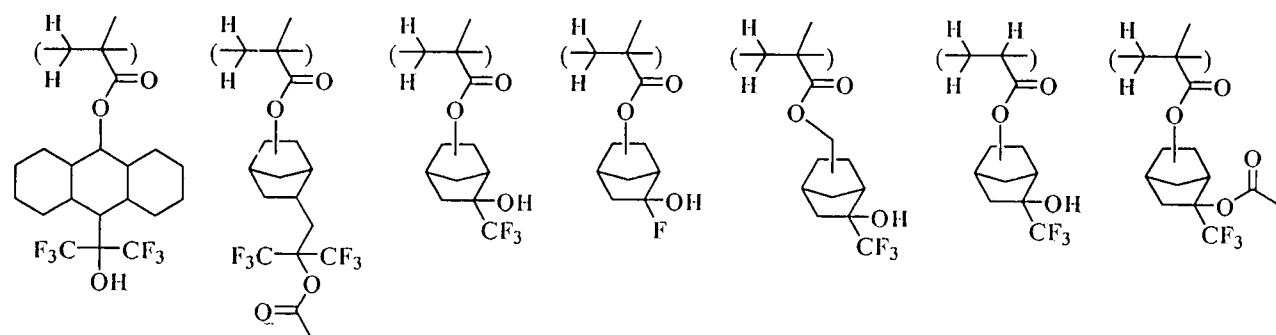
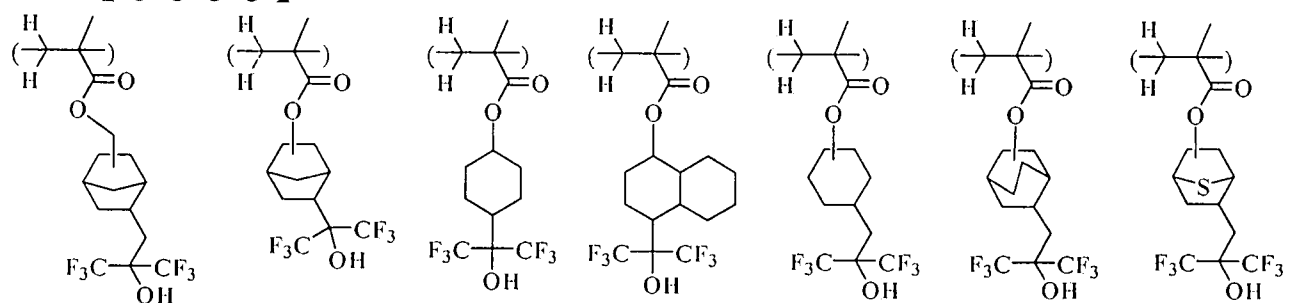
【0064】

201344347



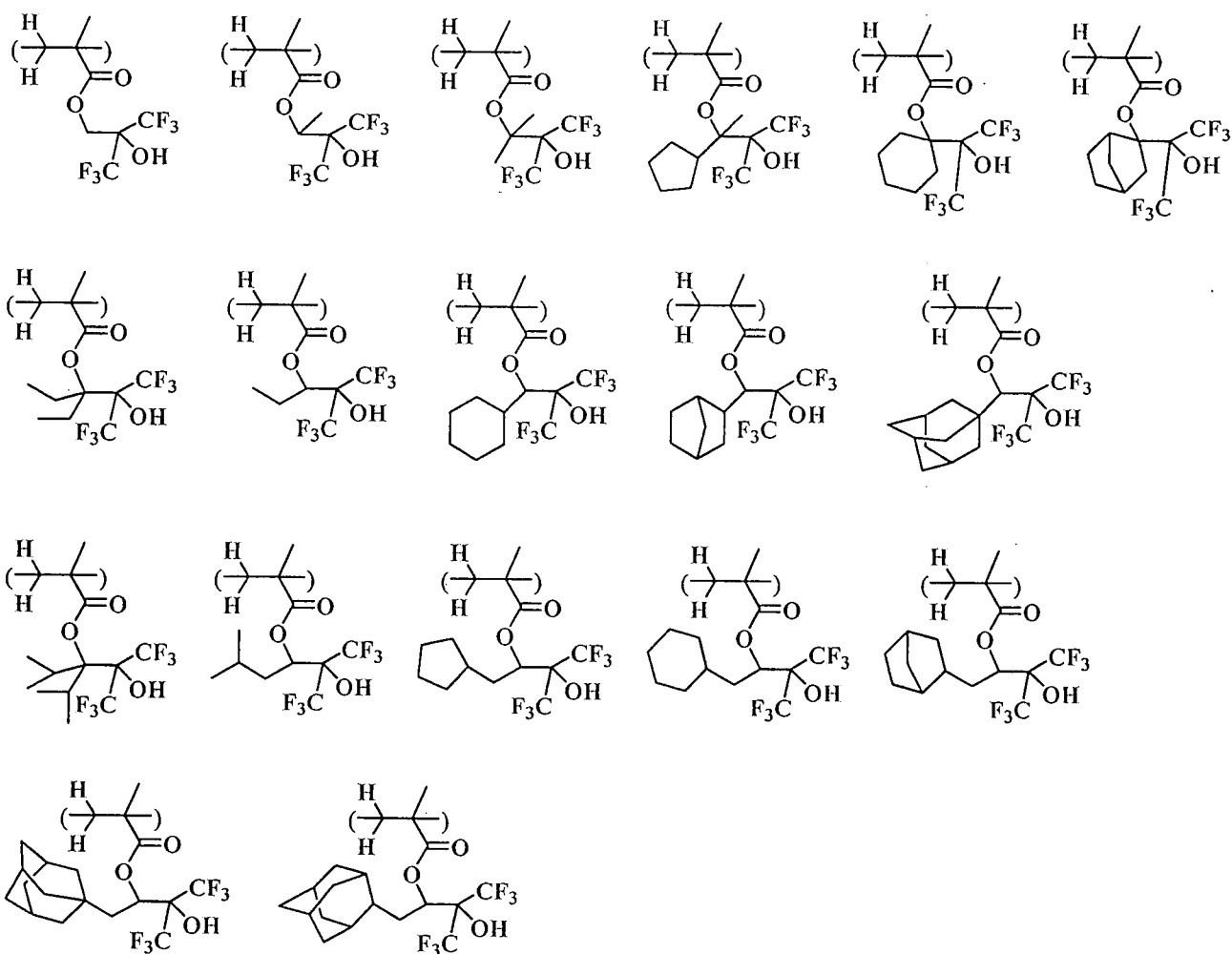
【0065】

【0066】

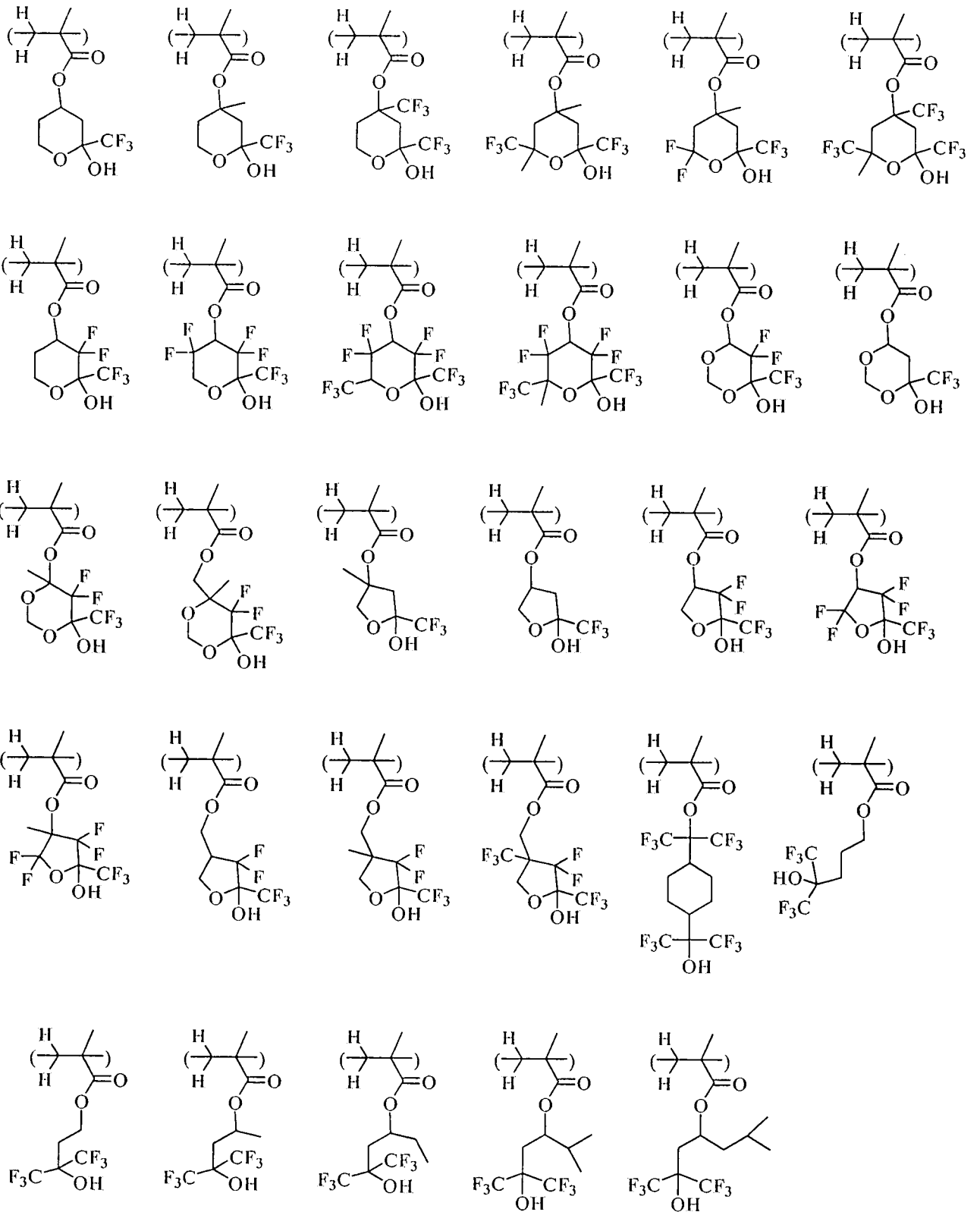


【0067】

201344347



【0068】



【0069】

使用前述通式(3)表示之重複單元之情形，特別以使用具有內酯環作為極性基者最為理想。

【0070】

通式(3)表示之重複單元，係與上述通式(1)表示之具陰離子之重複單元

及(2)表示之重複單元共聚合後使用，但也更與其他重複單元共聚合。

【0071】

本發明之光阻材料使用之高分子化合物，也可含有從上述以外之含碳-碳雙鍵之單體獲得之重複單元，例如從甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、伊康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、伊康酸等不飽和羧酸、降莖烯、降莖烯衍生物、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烯衍生物等環狀烯烴類、伊康酸酐等不飽和酸酐、其他單體獲得之重複單元。又，開環複分解聚合物之氫化物可使用在日本特開 2003-66612 號公報記載者。

【0072】

本發明之光阻材料可使用之高分子化合物之重量平均分子量，宜為 1,000~500,000，較佳為 3,000~100,000。若落於此範圍外，蝕刻耐性極端下降、或無法確保曝光前後之溶解速度差距而有解像性降低的情況。分子量之測定方法，可列舉以聚苯乙烯換算之凝膠滲透層析(GPC)。

【0073】

合成光阻材料用之高分子化合物的一般方法，例如將具有不飽和鍵之 1 種或多種單體於有機溶劑中，加入自由基起始劑並進行加熱聚合之方法，可以參考日本特開 2005-264103 號公報等的多數已知文獻。於日本特開 2010-77404 號公報中，記載包含含有陰離子鍵結於高分子主鏈之三苯基銻鹽作為共聚合單元的化合物之高分子化合物的合成例，其方法與上述相同。

【0074】

但是在製備具有如上述銻鹽之作為光酸產生劑之機能的重複單元的高分子化合物的情形，往往去除殘留的單體、尤其由含銻鹽之單元而來的殘留單體有困難。一般而言，聚合後之光阻用高分子化合物多採用以己烷作為代表之非極性溶劑、或水等作為不良溶劑，但是幾乎都無法以該等溶劑種類來除去從銻鹽而來的殘留單體。若於銻鹽導入高脂溶性取代基，可能溶於己烷等，但有可能連共聚合之目的高分子化合物也溶解。例如：日本特開 2008-133448 號公報記載含磺酸陰離子之高分子化合物之合成例，於聚合反應後之結晶化係以己烷實施，但是由於對應的銻鹽的單體不溶於己烷，故無法去除殘留單體。

銻鹽之殘留單體並當然不納入高分子鏈，故據認為酸擴散未受抑制，

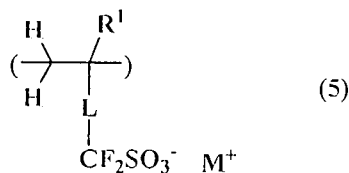
結果會導致 LWR 增大等光阻性能下降。又，殘留單體也據認為會成爲缺陷的原因之一，所以，宜儘可能將含銻陰離子之高分子化合物之殘留單體除去較佳。

【0075】

本發明之高分子化合物之製造方法能避免上述問題。亦即本發明中，首先合成具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物後，施以水洗等精製操作，將來自離子性化合物之殘留單體除去。之後，將其與三芳基銻鹽進行陽離子交換反應，可製造具有上述通式(1)表示之含磺酸陰離子之重複單元的含三芳基銻鹽之高分子化合物。依本製造方法可將來自銻鹽之殘留單體比起習知法大幅減少，使用此高分子化合物之光阻材料其圖案形狀或 LWR 此種光阻的各特性有所改善，且缺陷數也能減少。

【0076】

成爲本發明之高分子化合物之前驅體的具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物中，含磺酸陰離子之化合物之重複單元以下列通式(5)表示。



(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基。 M^+ 表示銻陽離子或金屬陽離子。)

【0077】

上式(5)中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基。作爲 L，具體而言與上述通式(1)相同。

【0078】

上式(5)中， M^+ 表示銻陽離子或金屬陽離子。作爲金屬陽離子，具體而言，代表鋰離子、鈉離子或鉀離子。銻離子之結構以下列通式(6)表示。



(式中， R^2 彼此獨立地表示氫原子、經取代或非經取代之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、烯基或側氧基烷基、或經取代或非經取代

之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或也可 R^2 的任 2 者以上彼此鍵結並與式中之 N 一起形成環)。

【0079】

上式(6)中， R^2 中，具體而言，作為烷基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莧基、金剛烷基等。作為烯基可列舉烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。作為側氧基烷基，可列舉 2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。作為芳基，可列舉苯基、1-萘基、2-萘基、噻吩基等、或 4-羥基苯基、對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、對乙氧基苯基、對第三丁氧基苯基、間第三丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基、1-(4-甲基)萘基、2-(6-甲基)萘基等烷基萘基、1-(4-甲氧基)萘基、2-(6-甲氧基)萘基等烷氧基萘基等。作為芳烷基，可列舉苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。作為芳基側氧基烷基，可列舉 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，再者，上述烴基中，其氫原子的一部分也可取代為氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子此等雜原子，其結果，也可形成羥基、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。

【0080】

又， R^2 的任 2 者以上彼此鍵結並與氮原子一起形成環狀結構的情形，可列舉吡啶、咪啉、吡啶、喹啉、吡啶、咪唑、苯并咪唑等結構等，其氮原子上可質子化也可烷基化。

【0081】

上述通式(6)之更具體例子，可列舉鉍、三甲基鉍、四甲基鉍、三乙鉍、三丁基鉍、四丁基鉍、三辛基鉍、苯胺鎢(anilinium)、2,6-二甲基苯胺鎢、N,N-二甲基苯胺鎢、苄基三甲基鉍、苄基三乙鉍、苄基三丙基鉍、N-苄基-N,N-二甲基苯胺鎢、N-(對甲氧基)苄基-N,N-二甲基苯胺鎢等，尤佳為三甲基鉍、

四甲基銨、三乙銨、苯胺銨、苄基三甲基銨。

【0082】

然後，上述通式(5)表示之化合物之單體例如可參考日本特開 2007-304490 號公報記載之合成法。亦即，可將由中井等人開發出之以 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇作為起始原料的 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基苯甲酸酯 (Tetrahedron. Lett., Vol.29, 4119(1988))所代表之 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基脂肪族羧酸酯或芳香族羧酸酯在亞硫酸氫鈉與水的混合物中反應，獲得磺酸鈉等磺酸無機鹽等。其次，將該磺酸無機鹽之醯基予以水解或加溶劑分解後，以常法與具聚合性取代基之羧醯鹵反應，可獲得上述通式(5)表示之化合物單體。又，在醯基分解前後任一者，使鹵化銨或氫氧化銨等作用，之後以同樣手法導入聚合性取代基，也能獲得上述通式(5)之 M^+ 為銨陽離子的化合物單體。從金屬陽離子交換為銨陽離子之交換反應係公知方法，例如可藉由將對應之含金屬陽離子之化合物與鹵化銨於有機溶劑-水之二層系混合，而使反應進行。

以同樣方法，例如將日本特開 2011-158896 號公報記載之二氟磺基乙酸 2-丁酯之鈉鹽、國際公開第 2008/56795 號小冊記載之 1,1,2,2-四氟-4-羥基-丁烷-1-磺酸鈉鹽、日本特開 2011-256390 號公報記載之二氟羥基丙烷磺酸鈉鹽、日本特開 2009-221454 號公報記載之二氟羥基乙烷磺酸鈉鹽等，分別衍生為具有聚合性官能基之二氟磺酸之金屬鹽或銨鹽，可獲得上述通式(5)表示之化合物之單體。

【0083】

接下來，說明具有上述通式(5)表示之重複單元之高分子化合物之合成法。通式(5)表示之重複單元，可以作為均聚物使用，也可以與其他重複單元共聚合後使用。惟，較佳為與通式(2)表示之含酸不穩定基之單元共聚合後使用較理想，又更佳為與通式(2)及(3)表示之重複單元共聚合後使用。

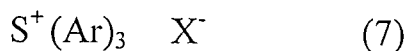
【0084】

作為上述通式(5)表示之具重複單元之高分子化合物之合成法之一，例如已述方法，亦即將具有不飽和鍵之一種或數種單體於有機溶劑中加入自由基起始劑並進行加熱聚合之方法，藉此可獲得目的高分子化合物。聚合時使用之有機溶劑，可列舉甲苯、苯等芳香族系溶劑、四氫呋喃、二乙醚、

二噁烷等醚系溶劑、丙酮、甲乙酮等酮系溶劑、甲醇、丙二醇單甲醚等醇系溶劑、乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯系溶劑、氯仿、二氯乙烷等鹵素系溶劑。作為聚合起始劑，可列舉 2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等，較佳為能加熱到 50~80°C 並聚合。反應時間宜為 2~100 小時，較佳為 5~20 小時。導入含酸不穩定基之單元的情形，可以直接使用導入於單體者，也可在聚合後保護化或部分保護化。

【0085】

其次，針對本發明之光阻材料使用之具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物之合成法說明。具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，可藉由使下列通式(7)表示之三芳基銻鹽作用於上述通式(5)表示之高分子化合物並進行陽離子交換反應以合成。



(式中，Ar 與上述相同。X⁻ 代表陰離子。)

【0086】

X⁻ 代表陰離子，也可為無機酸、有機酸任一者的共軛鹼，具體而言，宜使用甲基硫酸、甲烷磺酸、對甲苯磺酸等的共軛鹼、I⁻、Br⁻、Cl⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻ 等較佳。

【0087】

針對上述通式(7)表示之三芳基銻鹽之合成法，可參考日本特開 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。

【0088】

具有上述通式(5)表示之重複單元的高分子化合物以上述方法等合成。此時，宜利用分液水洗或結晶化等操作施以精製較佳。其次，將合成的高分子化合物與上述通式(7)表示之三芳基銻鹽在水及能與水分離之有機溶劑中混合，並分取有機層。將分取有機層視需要水洗，並利用從有機層濃縮或結晶化此種操作，最終可獲得目的物高分子化合物。使用之有機溶劑，只要能與水分離且能溶解高分子化合物者均可，較佳為甲乙酮或甲基異丁酮等酮系溶劑、二氯甲烷或氯仿等鹵素系溶劑。

【0089】

針對上述通式(5)之 M^+ 表示之化合物， M^+ 為鋰離子、鈉離子、鉀離子等無機陽離子或碳數 1~10 之銨離子的情形，由於與三芳基銻鹽之交換反應產生之 $M^+ X^-$ 易分離到水層，為較佳。更佳為 M^+ 為三甲基銨、四甲基銨、三乙銨、苯胺銨、苄基三甲基銨。具有該等陽離子種類的高分子化合物，聚合也容易，之後之與三芳基銻鹽之交換反應也易進行。

【0090】

作為其他方法，也可將具有上述通式(5)表示之重複單元之高分子化合物及上述通式(7)表示之三芳基銻鹽溶於有機溶劑，並將其以水或有機溶劑結晶化而獲得目的之高分子化合物。於此情形良溶劑宜使用醇系、不良溶劑宜使用水較佳。

【0091】

本發明之光阻材料使用之高分子化合物中，從各單體獲得之各重複單元之理想含有比例，例如可定為以下所示之範圍(莫耳%)，但不限定於此。

(I)由具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之化合物構成的構成單元的含量為 0.2~20 莫耳%，較佳為 0.5~15 莫耳%，

(II)上式(2)表示之構成單元之 1 種或 2 種以上的含量為 1~50 莫耳%，較佳為 5~40 莫耳%，更佳為 10~30 莫耳%，

(III)上式(3)表示之構成單元之 1 種或 2 種以上之含量為 30~98.8 莫耳%，較佳為 45~94.5 莫耳%，更佳為 69.5~89.5 莫耳%，且視須要之

(IV)基於其他單體之構成單元之 1 種或 2 種以上之含量為 0~80 莫耳%，較佳為 0~70 莫耳%，更佳為 0~50 莫耳%。

【0092】

上述高分子化合物不限定於 1 種，可添加 2 種以上。藉由使用多種高分子化合物，能調整光阻材料的性能。

【0093】

本發明之光阻材料，必要成分為(A)具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，且作為其他材料，可含有

(B)因曝光而產生酸之光酸產生劑、

(C)淬滅劑、

(D)有機溶劑、

，視須要可更含有

(E)不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液之界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液之界面活性劑(疏水性樹脂)、

，視須要可更含有

(F)有機酸衍生物及/或氟取代醇等。

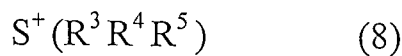
【0094】

(B)因曝光產生酸之光酸產生劑

當添加光酸產生劑(B)的情形，為因紫外線、遠紫外線、電子束、EUV、X線、準分子雷射、 γ 線、同步加速放射線等高能射線照射而生酸之化合物均可。理想的光酸產生劑，有：銻鹽、鏷鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺、O-芳基磺醯基肟、O-烷基磺醯基肟等光酸產生劑等。此等可以單獨使用或混用2種以上。

【0095】

銻鹽，係銻陽離子與磺酸鹽或雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺、參(取代烷基磺醯基)甲基化物的鹽，作為銻陽離子可列舉下列通式(8)表示者。



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示經取代或非經取代之碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、烯基或側氧基烷基、或經取代或非經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基。 R^3 、 R^4 及 R^5 中的任2者也可彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。)

【0096】

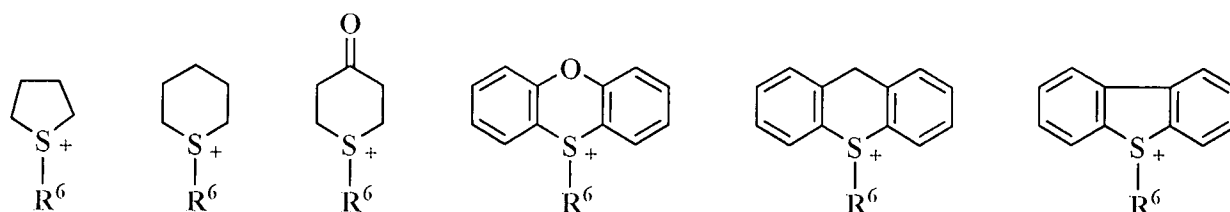
上式(8)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示經取代或非經取代之碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、烯基或側氧基烷基、或經取代或非經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基。 R^3 、 R^4 及 R^5 中的任2者也可彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。

【0097】

作為上述烷基，具體而言，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等。作為上述側氧基烷基，具體而言，可

列舉 2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。作為上述烯基，具體而言可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。作為上述芳基，具體而言可列舉苯基、萘基、噻吩基、4-羥基苯基等羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。作為上述芳烷基，具體而言可列舉苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。作為上述芳基側氧基烷基，具體而言可列舉 2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等 2-芳基-2-側氧基乙基等。又，該等基之一部分氫原子也可取代為氟原子或羥基。 R^3 、 R^4 及 R^5 中的任 2 者也可彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環，於此情形，可列舉下式表示之基等。

【0098】



(式中， R^6 ，代表與作為上述 R^3 、 R^4 及 R^5 例示之基為相同者。)

【0099】

作為銻鹽之陰離子的物質，作為磺酸根，可列舉：三氟甲烷磺酸根、五氟乙烷磺酸根、七氟丙烷磺酸根、九氟丁烷磺酸根、十三氟己烷磺酸根、2,2,2-三氟乙烷磺酸根、五氟苯磺酸根、1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸根、1,1,2,2-四氟-2-(降莖烷-2-基)乙烷磺酸根、1,1,2,2-四氟-2-(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-2-3-烯-8-基)乙烷磺酸根、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸根、1,1-二氟-2-甲氧基乙烷磺酸根、金剛烷甲氧羰基二氟甲烷磺酸根、1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧羰基二氟甲烷磺酸根、甲氧羰基二氟甲烷磺酸根、1-(六氫-2-側氧基-3,5-甲橋-2H-環戊并(cyclopenta)[b]呋喃-6-基氧羰基)二氟甲烷磺

酸根、4-側氧基-1-金剛烷氧羰基二氟甲烷磺酸根等，雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺可列舉雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、雙(五氟乙基磺醯基)醯亞胺、雙(七氟丙基磺醯基)醯亞胺、全氟(1,3-伸丙基雙磺醯基)醯亞胺等，參(取代烷基磺醯基)甲基化物可列舉參(三氟甲基磺醯基)甲基化物，例如上述列舉之陽離子物質之組合之銻鹽。

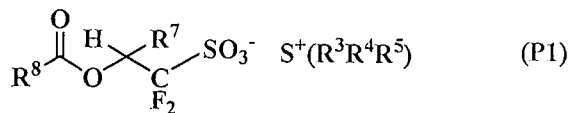
【0100】

針對銻鹽、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺型光酸產生劑、O-芳基磺醯肟化合物或 O-烷基磺醯肟化合物(肟磺酸根)型光酸產生劑，可列舉日本特開 2009-269953 號公報記載之化合物。

其中理想可使用之其他酸產生劑，可列舉九氟丁烷磺酸三苯基銻、雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺三苯基銻、全氟(1,3-伸丙基雙磺醯基)醯亞胺三苯基銻、參(三氟甲烷磺醯基)甲基化三苯基銻、N-九氟丁烷磺醯氧基-1,8-萘二羧基醯亞胺、2-(2,2,3,3,4,4-六氟-1-(九氟丁基磺醯氧基亞胺基)丁基)萘、2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯氧基亞胺基)戊基)萘等。

【0101】

光酸產生劑之理想結構，可列舉下列通式(P1)表示之化合物。



(式中， R^8 表示也可含雜原子之碳數 1~30 之烷基、烯基或芳烷基。 R^7 表示氫原子或三氟甲基。 R^3 、 R^4 及 R^5 與前述相同。)

【0102】

上式(P1)中， R^7 表示氫原子或三氟甲基。 R^3 、 R^4 及 R^5 與前述相同。 R^8 表示也可含雜原子之碳數 1~30 之烷基、烯基或芳烷基。作為 R^8 所含之雜原子，宜為氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子，更佳為氧原子。 R^8 之碳數 1~30 之烷基、烯基或芳烷基，可為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者，但碳數 6~30 者於微細圖案形成時能獲得高解像性之方面較理想。 R^8 為芳基的情形，形成之光阻圖案之側壁的平滑性有時差，不理想。作為 R^8 ，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、環戊基、己基、環己基、3-環己烯基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一基、十三基、十五基、十七基、1-金剛烷基、2-金剛

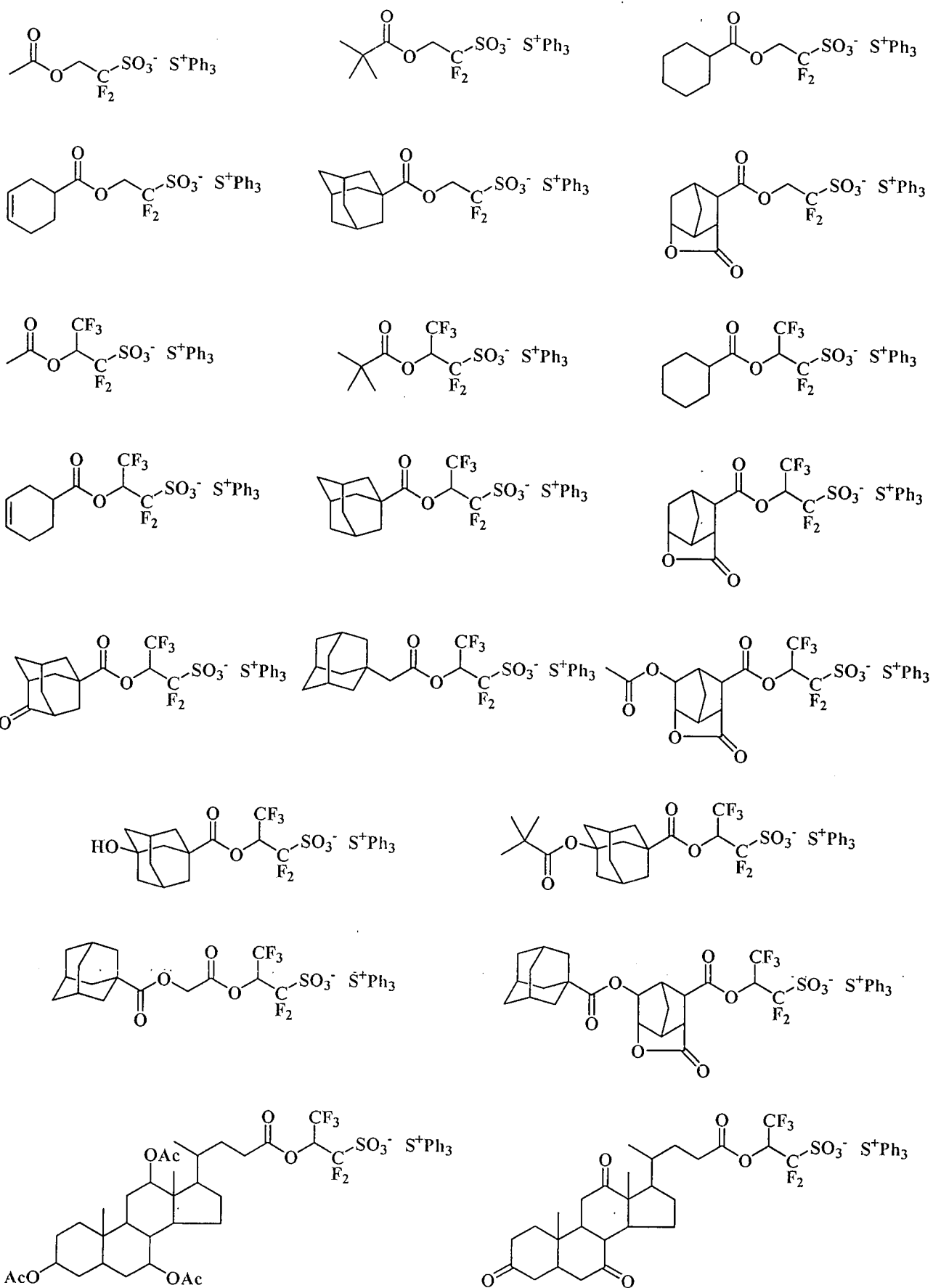
烷基、1-金剛烷基甲基、降莖基、降莖基甲基、三環癸基、四環十二基、四環十二甲基、二環己基甲基、二十基、烯丙基、苜基、二苯基甲基、四氫呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙醯胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙醯氧基甲基、2-羧基-1-環己基、2-側氧基丙基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基環己基，但不限定於此等。

【0103】

關於通式(P1)之銻鹽之合成，詳見日本特開 2007-145797 號公報、日本特開 2008-106045 號公報、日本特開 2009-7327 號公報、日本特開 2009-258695 號公報。

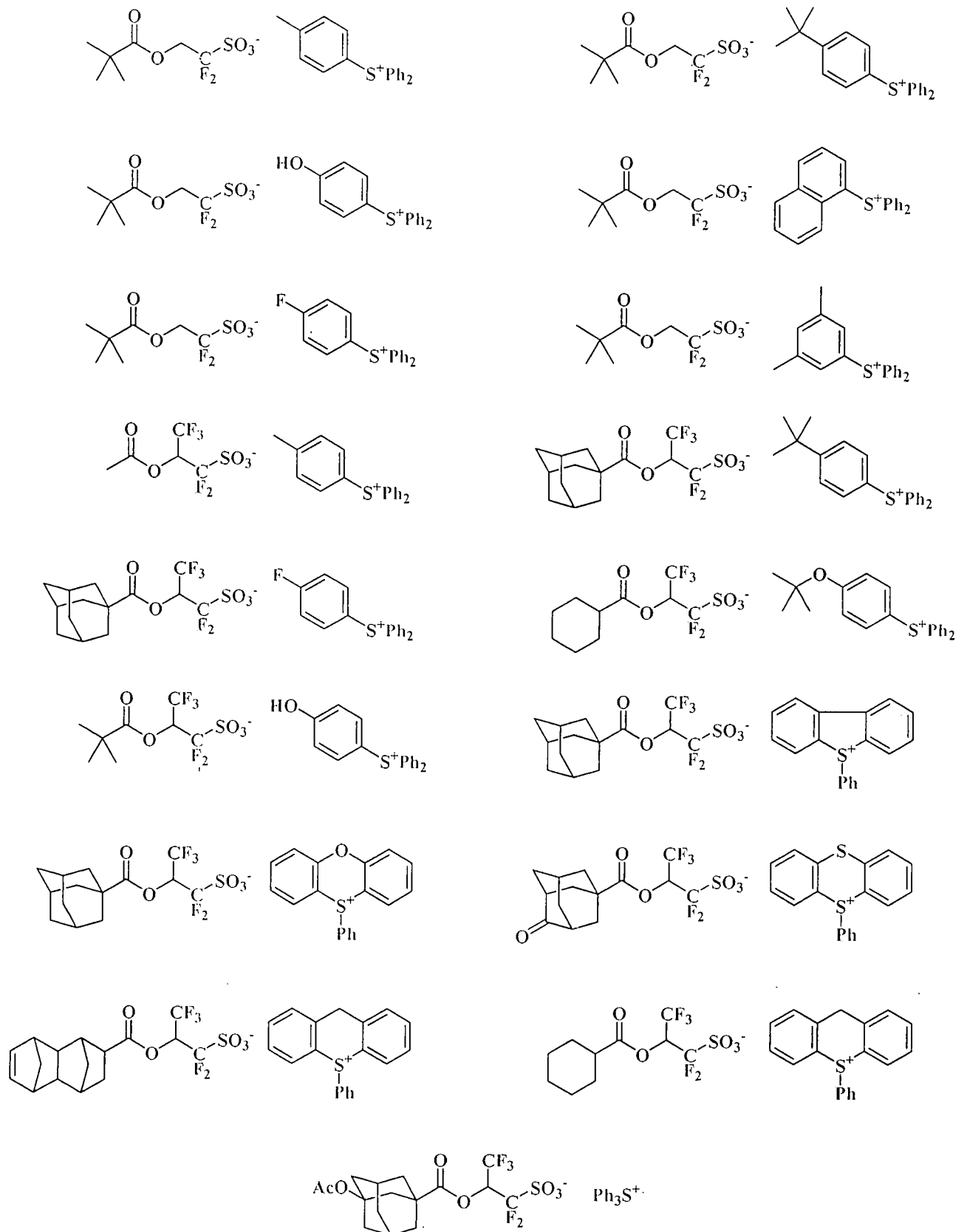
以下列舉具體的列舉理想的光酸產生劑。

【0104】



(式中，Ac 表示乙酰基、Ph 表示苯基。)

【0105】



(式中，Ac 表示乙醯基、Ph 表示苯基。)

【0106】

上式(P1)表示之光酸產生劑之添加量，相對於光阻材料中之高分子化合物 100 質量份為 0~40 質量份，摻合的情形，宜為 0.1~40 質量份較佳，更佳

為 0.1~20 質量份較佳。若太多，有解像性劣化、或光阻顯影後或剝離時產生異物之問題之虞。

【0107】

也可將上式(P1)表示之光酸產生劑 2 種以上、或與其他酸產生劑摻合後使用。當摻合其他酸產生劑的情形，其他酸產生劑之添加量，只要是不妨礙本發明效果之範圍即可，相對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份，宜為 0~20 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。

【0108】

又，本發明之光阻材料中，作為(A)成分之基礎樹脂，包含具三芳基鎊陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，其係作用為光酸產生劑，所以不使用光酸產生劑(B)亦無妨，可以併用並使用 1 種、或 2 種以上之光酸產生劑。

【0109】

當混用 2 種以上光酸產生劑，且其中一光酸產生劑係產生所謂弱酸之鎊鹽的情形，也帶有酸擴散控制之機能。亦即，當將產生如前述經氟取代之磺酸之類的強酸的鎊鹽、與產生未經氟取代之磺酸、或羧酸之類之弱酸的鎊鹽混用的情形，由於高能射線照射而從光酸產生劑產生的強酸若與未反應之具弱酸陰離子之鎊鹽碰撞，會由於鹽交換而釋出弱酸，並產生具有強酸陰離子之鎊鹽。於此過程，強酸被交換為觸媒能力較低的弱酸，所以巨觀上酸失活，可進行酸擴散之控制。

在此，產生強酸之光酸產生劑為鎊鹽的情形，如上述由高能射線照射產生之強酸可交換為弱酸，但是因高能射線照射產生之弱酸若與未反應之產生強酸的鎊鹽碰撞，並不能進行鹽交換。此等係由於鎊陽離子容易與強酸之陰離子形成離子對的現象造成。

【0110】

(C)淬滅劑

(C)成分之淬滅劑，宜為能夠抑制由於光酸產生劑產生之酸等擴散到光阻膜中時之擴散速度的化合物，藉由摻合如此的淬滅劑，容易調整光阻感度，此外，酸在光阻膜中之擴散速度受抑制，解像度提高且曝光後之感度變化受抑制，對於基板或環境依存性減少，能提升曝光餘裕度或圖案輪廓。

又，藉由添加此等淬滅劑也能提高基板密合性。

【0111】

如此的淬滅劑，可適當使用一級、二級、三級脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類、銨鹽類等。

於此情形，該等之中，使用具有醚、羰基、酯、醇等極性官能基之三級胺類、氧化胺類、苯并咪唑類、苯胺類等較理想。

【0112】

三級胺類當中，更佳可列舉直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 2~20 之脂肪族羧酸=2-咪啉代乙酯、具有直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 2~10 之烷基之三級胺。該等碳原子鍵結之氫原子之一部分也可取代為羥基，也可具有醚鍵、酯鍵。更具體而言，可列舉 2-甲氧基乙酸 2-咪啉代乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-咪啉代乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-咪啉代乙酯、己酸 2-咪啉代乙酯、辛酸 2-咪啉代乙酯、癸酸 2-咪啉代乙酯、月桂酸 2-咪啉代乙酯、肉豆蔻酸 2-咪啉代乙酯、棕櫚酸 2-咪啉代乙酯、硬脂酸 2-咪啉代乙酯、環己烷羧酸 2-咪啉代乙酯、金剛烷羧酸 2-咪啉代乙酯、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]咪啉、4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪啉、4-[2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪啉、參(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參(2-乙醯氧基乙基)胺、參(2-丙醯氧基乙基)胺、參(2-丁醯氧基乙基)胺、參(2-異丁醯氧基乙基)胺、參(2-戊醯氧基乙基)胺、參(2-三甲基乙醯氧基乙基)胺等。

【0113】

苯并咪唑類之中，更佳為苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑、1-(2-乙醯氧基乙氧基)苯并咪唑、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]苯并咪唑、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-2-苯基苯并咪唑、1-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙基)苯并咪唑。

【0114】

苯胺類之中，更具體而言，宜使用苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-雙(羥基乙基)苯胺、2-甲基苯胺、3-甲

基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等。

【0115】

又，可列舉一級或二級胺經 tBOC(第三丁氧羰基)保護化之化合物。又，也可理想地使用日本特開 2007-298569 號公報、日本特開 2010-20204 號公報等記載的化合物。

【0116】

又，該等淬滅劑可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上，摻含量，相對於基礎樹脂 100 質量份，為 0.001~8 質量份，尤其 0.01~4 質量份為較佳。摻含量若少於 0.001 質量份，無摻合效果，若超過 8 質量份，會有感度下降過度的情況。

【0117】

(D)有機溶劑

本發明使用之為(D)成分之有機溶劑，只要是能溶解高分子化合物、光酸產生劑、淬滅劑、其他添加劑等之有機溶劑即可。如此的有機溶劑，例如：環己酮、甲基戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、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，可單獨使用該等中的 1 種或混用 2 種以上，但不限定於此等。

【0118】

本發明中，在該等有機溶劑之中宜使用光阻成分中之酸產生劑之溶解性最優良的 1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、 γ -丁內酯及其混合溶劑較理想。

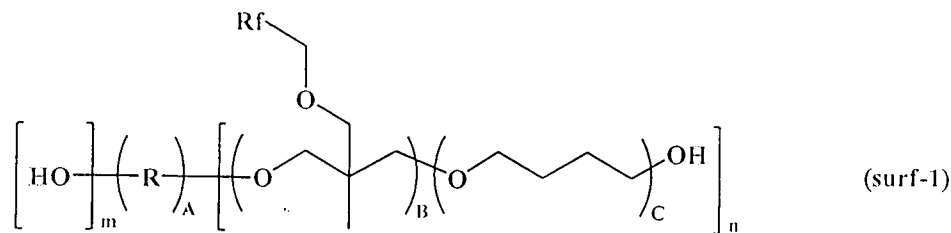
有機溶劑之使用量，相對於基礎樹脂 100 質量份宜為 200~5,000 質量份，尤其 400~3,000 質量份較理想。

【0119】

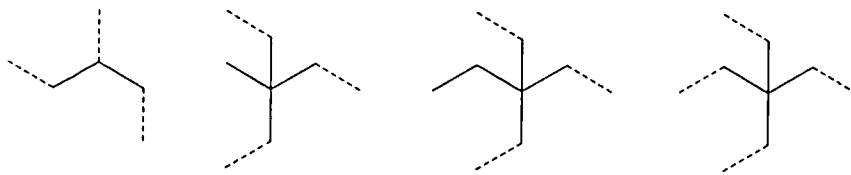
(E)不溶或難溶於水且可溶於鹼顯影液之界面活性劑、及/或不溶或難溶於水及鹼顯影液之界面活性劑(疏水性樹脂)、

本發明之光阻材料中可添加界面活性劑(E)成分，可參照日本特開 2010-215608 號公報或特開 2011-16746 號公報記載之(S)定義成分。

不溶或難溶於水及鹼顯影液之界面活性劑，宜為上述公報記載之界面活性劑之中的 FC-4430、SurflonS-381、SurfynolE1004、KH-20、KH-30、及下記結構式(surf-1)表示之氧雜環丁烷開環聚合物。此等可以單獨使用，也可組合使用 2 種以上。



在此，R、Rf、A、B、C、m、n 不拘於上述記載，僅適用在上式(surf-1)。R 代表 2~4 價之碳數 2~5 之脂肪族基，具體而言，就 2 價者可列舉伸乙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,5-伸戊基，就 3 價或 4 價者，可列舉以下者。



(式中，破折線代表鍵結手，各為從甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇衍生的次結構。)

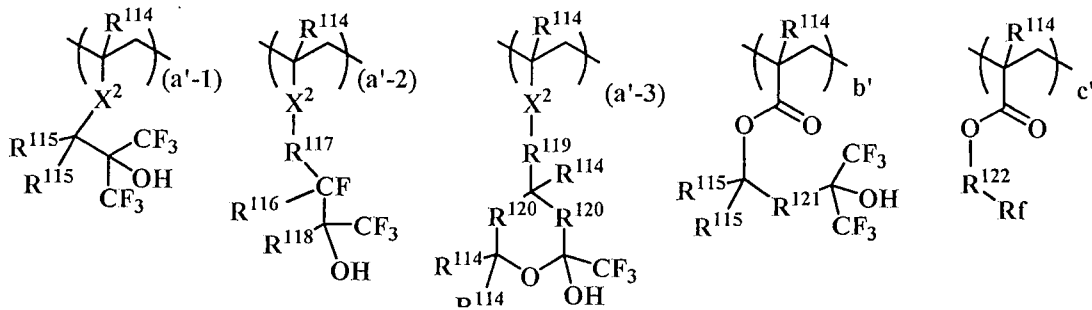
【0120】

該等之中較理想使用者，係 1,4-伸丁基或 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。Rf 代表三氟甲基或五氟乙基，較佳為三氟甲基。m 為 0~3 之整數、n 為 1~4 之整數，n 與 m 之和代表 R 的價數，為 2~4 之整數。A 為 1、B 為 2~25 之整數、C 為 0~10 之整數。較佳為 B 為 4~20 之整數、C 為 0 或 1。又，上述結構之各構成單元，其排列並無規定，可為嵌段也可無規的鍵結。關於部分氟化氧雜環丁烷開環聚合物系之界面活性劑之製造，詳見美國專利第 5650483 號說明書等。

【0121】

對水不溶或難溶且可溶於鹼顯影液之界面活性劑，當氟化氫浸潤曝光不使用光阻保護膜之情形，具有藉由配向於旋塗後之光阻表面而減少水滲入或減少淋溶的作用，對於抑制從光阻膜溶出水溶性成分而減少對於曝光裝置之損害為有用，又，曝光後、曝光後烘烤後之鹼顯影時會可溶化不易成為缺陷原因之異物，故為有用。該界面活性劑之對水不溶或難溶且可溶於鹼顯影液之性質也稱為疏水性樹脂，尤其撥水性高、使滑水性提高者為較佳。如此的高分子型之界面活性劑可列舉如下。

【0122】

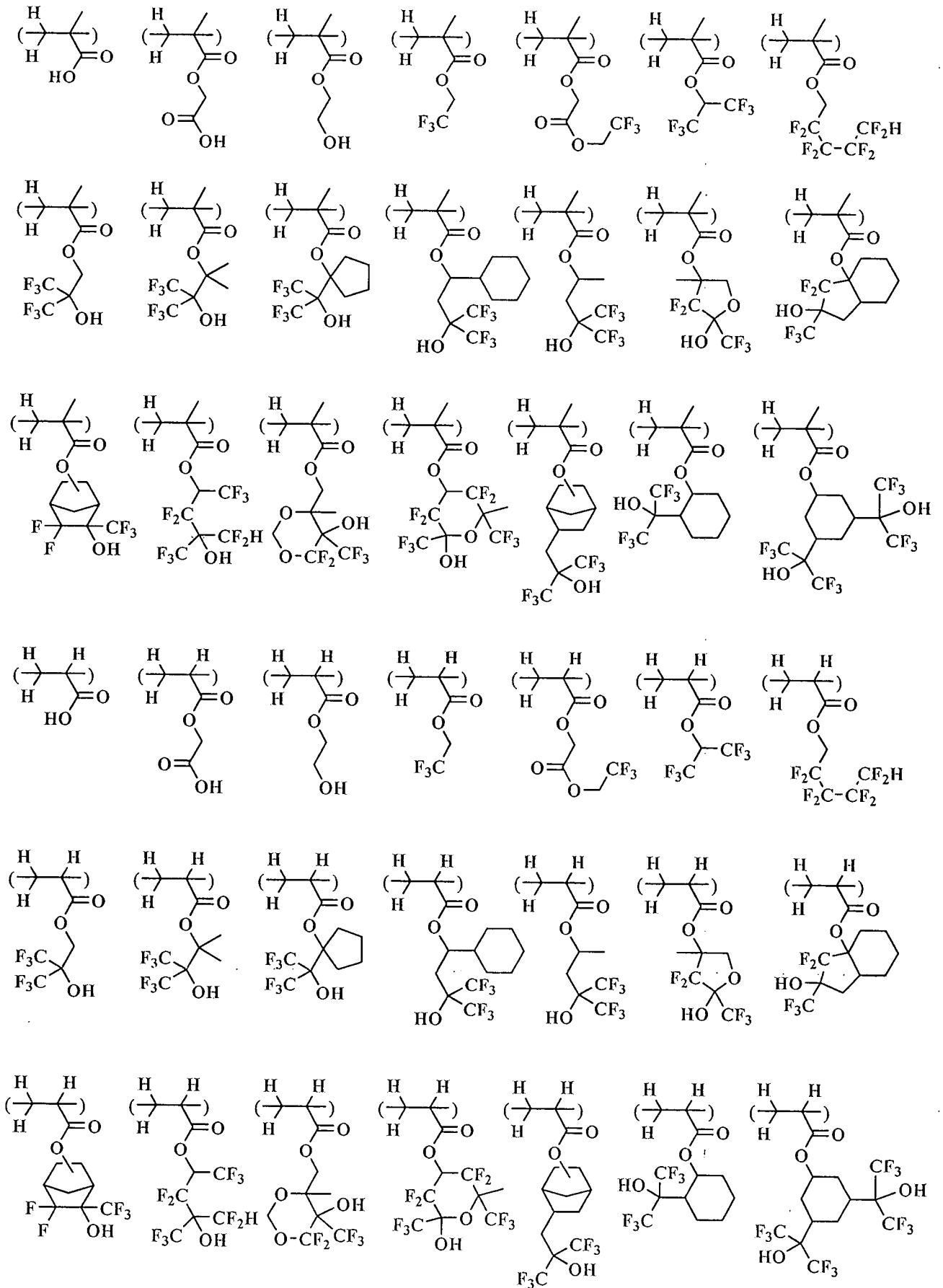


(式中， R^{114} 可各為相同或不同，代表氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基， R^{115} 可各為相同或不同，代表氫原子、或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或氟化烷基，且同一單體內之 R^{115} 也可各自鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成環，於此情形，代表合計碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基或氟化伸烷基。 R^{116} 為氟原子或氫原子，或也可與 R^{117} 鍵結並且與此等所鍵結之碳原子一起形成碳數之和為 3~10 之非芳香環。 R^{117} 為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，且 1 個以上之氫原子也可取代為氟原子。 R^{118} 為有 1 個以上之氫原子取代為氟原子之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基，且 R^{117} 與 R^{118} 也可鍵結並與此等所鍵結之碳原子一起形成非芳香環，於此情形， R^{117} 、 R^{118} 及此等鍵結之碳原子代表碳數總和為 2~12 之 3 價有機基。 R^{119} 為單鍵或碳數 1~4 之伸烷基， R^{120} 可相同也可不同，為單鍵、-O-、或- $CR^{114}R^{114}$ -。 R^{121} 為碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基，且也可與同一單體內之 R^{115} 鍵結並與此等鍵結之碳原子一起形成碳數 3~6 之非芳香環。 R^{122} 代表 1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、或 1,4-伸丁基，Rf 表示碳數 3~6 之直鏈狀之全氟烷基、或 3H-全氟丙基、4H-全氟丁基、5H-全氟戊基、或 6H-全氟己基。 X^2 可各為相同或不同，表示-C(=O)-O-、-O-、或-C(=O)- R^{123} -C(=O)-O-， R^{123} 表示碳數 1~10 之直鏈狀、

分支狀或環狀之伸烷基。又， $0 \leq (a'-1) < 1$ 、 $0 \leq (a'-2) < 1$ 、 $0 \leq (a'-3) < 1$ 、 $0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) < 1$ 、 $0 \leq b' < 1$ 、 $0 \leq c' < 1$ ，且 $0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) + b' + c' \leq 1$ 。

更具體而言，列舉下述單元。

【0 1 2 3】



【0124】

該等對水不溶或難溶且可溶於鹼顯影液之界面活性劑，也可參照日本

特開 2008-122932 號公報、日本特開 2010-134012 號公報、日本特開 2010-107695 號公報、日本特開 2009-276363 號公報、日本特開 2009-192784 號公報、日本特開 2009-191151 號公報、日本特開 2009-98638 號公報、日本特開 2011-250105 號公報、日本特開 2011-42789 號公報。

【0125】

上述高分子型之界面活性劑之重量平均分子量，較佳為 1,000~50,000，更佳為 2,000~20,000。落於此範圍外之情形，會有表面改質效果不足、或產生顯影缺陷的情況。又，上述重量平均分子量代表利用凝膠滲透層析(GPC)測得之聚苯乙烯換算值。添加量，相對於光阻材料之基礎樹脂 100 質量份為 0.001~20 質量份，較佳為 0.01~10 質量份之範圍。此等詳見日本特開 2010-215608 號公報。

【0126】

可含有(F)有機酸衍生物及/或氟取代醇等。

本發明之光阻材料中也可添加因酸分解並產生酸的化合物(酸增殖化合物)。針對該等化合物可參照日本特開 2009-269953 號公報或日本特開 2010-215608 號公報。

本發明之光阻材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量太多的情形，難以控制擴散，會發生解像性劣化、圖案形狀之劣化。

又，有機酸衍生物、因酸作用而改變對於顯影液之溶解性的重量平均分子量 3,000 以下的化合物(溶解阻止劑)的添加係為任意，能與上述各成分同樣參照日本特開 2009-269953 號公報或日本特開 2010-215608 號公報記載之化合物。

【0127】

本發明中更提供使用上述光阻材料之圖案形成方法。

為了使用本發明之光阻材料形成圖案，可採用公知之微影技術進行，例如在積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)上利用旋塗等方法塗佈使膜厚成為 0.05~2.0μm，並將其於熱板上於 60~150℃預烘 1~10 分鐘，較佳為於 80~140℃預烘 1~5 分鐘。其次，將為了形成目的圖案之遮罩罩蓋在上述光阻膜上，並採用將遮

罩與光阻膜之間浸潤之 Immersion 法(浸潤曝光法)，並照射氟化氫準分子雷射使曝光量成爲 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳爲 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

於此情形，也可以光阻膜狀使用不溶於水的保護膜。其次，於熱板上於 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 進行 $1\sim 5$ 分鐘，較佳爲於 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 進行 $1\sim 3$ 分鐘曝光後烘烤(PEB)。再者，使用 $0.1\sim 5$ 質量%，較佳爲 $2\sim 3$ 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼水溶液之顯影液，以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法顯影 $0.1\sim 3$ 分鐘，較佳爲 $0.5\sim 2$ 分鐘，在基板上形成目的圖案。

【0128】

上述不溶於水之保護膜係爲了防止來自光阻膜之溶出物、提高膜表面之滑水性而使用，大致分成 2 種。1 種係必須在鹼顯影前以不溶解光阻膜之有機溶劑剝離的有機溶劑剝離型，另 1 種係可溶於鹼顯影液且在將光阻膜可溶部除去的同时將保護膜除去之鹼可溶型。

後者，尤以不溶於水且溶於鹼顯影液之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基之高分子化合物作爲基礎，且溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、及該等之混合溶劑的材料爲較佳。

使上述不溶於水且可溶於鹼顯影液之界面活性劑溶於碳數 4 以上之醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、或該等之混合溶劑而得之材料亦可。

【0129】

又，圖案形成方法之方法，可採用於光阻膜形成後進行純水淋洗(postsoak)以從膜表面萃取酸產生劑等、或進行微粒之流洗，也可進行爲了去除曝光後殘留在膜上之水之淋洗(postsoak)。

【0130】

再者，就氟化氫微影延用到 32nm 之技術而言，可列舉雙重圖案化法。雙重圖案化法，可列舉：以第 1 次曝光與蝕刻來加工 $1:3$ 溝渠圖案之基底，並偏移位置後以第 2 次曝光形成 $1:3$ 溝渠圖案而形成 $1:1$ 之圖案之溝渠法、以第 1 次曝光與蝕刻將 $1:3$ 孤立保留圖案之第 1 基底加工，並偏移位置後以第 2 次曝光將於第 1 基底之下形成有 $1:3$ 孤立保留圖案的 2 基底加工，而形成一半節距的 $1:1$ 的圖案的線法。

【0131】

又，本發明之圖案形成方法之顯影液，可使用如上述 $0.1\sim 5$ 質量%，較

佳為 2~3 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼水溶液之顯影液，但是也可採用使用有機溶劑使未曝光部顯影/溶解之負調顯影之方法。

【0132】

該有機溶劑顯影中，就顯影液而言可使用選自於 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、乙酸苯酯、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、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-苯基乙酯中之 1 種以上。

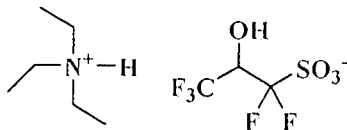
【實施例】

【0133】

以下舉合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於下列實施例。

【0134】

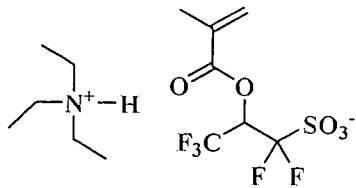
[合成例 1-1]1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸三乙銨之合成



依據日本特開 2007-304490 號公報記載之方法，合成 1,1,3,3,3-五氟-2-(三甲基乙醯氧基)丙烷-1-磺酸三乙銨。其次，依據日本特開 2007-145804 號公報記載之方法進行三甲基乙醯基之水解(加溶劑分解)，獲得 1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸三乙銨白色結晶。

【0135】

[合成例 1-2]1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯醯氧基-丙烷-1-磺酸三乙銨之合成

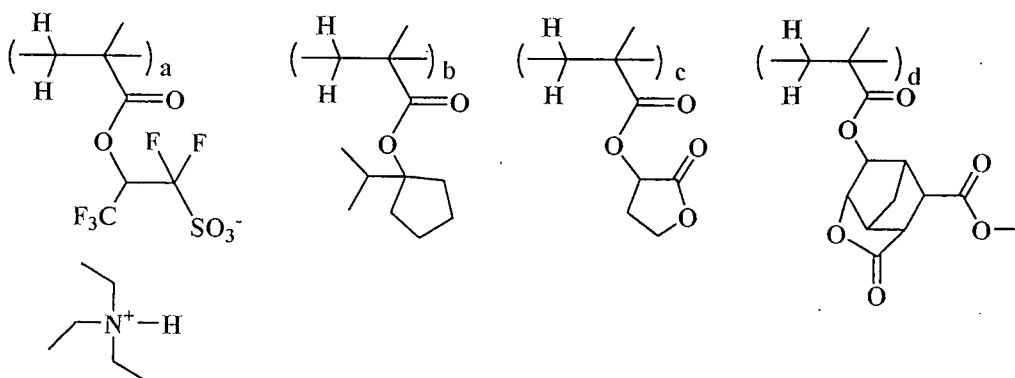


於合成例 1-1 製備之三乙銨 1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷-1-磺酸鹽 79g(0.16 莫耳)、三乙胺 19g(0.19 莫耳)、N,N'-二甲胺基吡啶 0.10g(0.8 毫莫耳)、二氯甲烷 400g 之混合溶液中，在冰冷下滴加甲基丙烯酸酐 28g(0.18 莫耳)，之後於室溫攪拌一晚。攪拌後加稀鹽酸將反應淬滅，分取有機層後水洗。將水洗後之有機層濃縮，其次加入甲基異丁基酮，再度濃縮後，將殘渣以二異丙醚洗滌，獲得為目的物之 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯酸醯氧基-丙烷-1-磺酸三乙銨油狀物 45g(產率 70%)。

【0136】

[合成例 2-1]高分子化合物(P-1)之合成

於為氮氣氛圍之燒瓶中，使合成例 1-2 製備之 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯酸醯氧基-丙烷-1-磺酸三乙銨 9g、甲基丙烯酸 1-異丙基環戊酯 47g、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯 7g、甲基丙烯酸 9-甲氧基羰基-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-5-酮-2-酯 37g、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯 5g、2-巰基乙醇 0.7g 溶於甲乙酮 192g，製備為單體溶液。於成為氮氣氛圍之另一燒瓶中量取 58g 甲乙酮，邊攪拌邊加熱到 80°C 後，費時 4 小時滴加上述單體溶液。滴加結束後，保持聚合液之溫度為 80°C，持續攪拌 2 小時，然後冷卻至室溫。將獲得之聚合液滴加到己烷 1,000g 中，分濾析出的共聚物。將共聚物以甲乙酮 120g 與己烷 480g 的混合溶液洗滌 2 次後，於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，獲得 88g 之白色粉末狀之共聚物。將共聚物以 ¹H-NMR 分析，結果共聚合組成比依上述單體的順序，為 5/55/10/30 莫耳%。



聚合物 1(P-1)

a/b/c/d = 5/55/10/30

【0137】

獲得之目的物之核磁共振光譜($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)之結果如圖 1 所示。又，於 $^1\text{H-NMR}$ 觀測到微量溶劑(二異丙醚)。

【0138】

[合成例 2-2~2-10] 高分子化合物(P-2~P-10)之合成

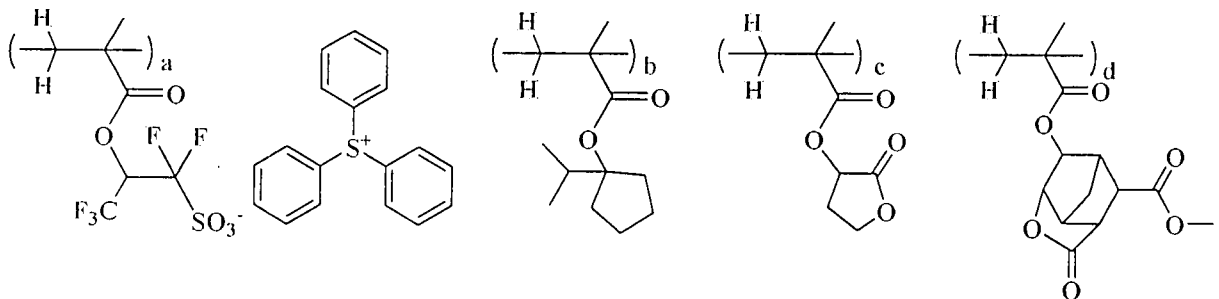
改變各單體之種類、摻合比，除此以外與合成例 2-1 依同樣程序製造表 1 所示之樹脂。

表 1 中之各單元之結構如表 2~4。又，表 1 中，導入比代表莫耳比(以下相同)。

【0139】

[合成例 2-11] 高分子化合物(P-11)之合成

將合成例 2-1 製備之高分子化合物(P-1)10g 溶於二氯甲烷 100g，重複使用 30g 水進行之分液水洗 5 次。之後將反應液濃縮，於其中加入甲基異丁基酮並再濃縮後，於濃縮液中加入二異丙醚，進行再結晶。將回收的固體成分以二異丙醚洗滌後，於 50°C 減壓乾燥，結束高分子化合物(P-1)之精製。回收精製的高分子化合物(P-1)，混合二氯甲烷 90g、水 45g、三苯基氯化銻(相當於 4 毫莫耳)，於室溫攪拌 30 分鐘。攪拌後分取有機層，重複 5 次水洗後，將有機層濃縮，於其中加入甲基異丁基酮，再度濃縮，之後於濃縮液加入二異丙醚並再結晶。將回收的固體成分以二異丙醚洗滌後，以 50°C 減壓乾燥，獲得為目的物之高分子化合物(P-11)8.5g。將共聚物以 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果共聚合組成比依上述單體的順序，為 5/55/10/30 莫耳%。



聚合物 11(P-11)

a/b/c/d = 5/55/10/30

【0140】

獲得之目的物之核磁共振光譜($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$)之結果如圖 2。

又，於 $^1\text{H-NMR}$ 觀測到微量的溶劑(二異丙醚)。與圖 1 相比較可知:三乙銨陽離子之甲基之峰部(9H、1.2ppm)及亞甲基之峰部(6H、3.1ppm)在圖 2 係消失，而新檢測到啓示三苯基銻鹽之峰部(例如 7.7ppm~7.9ppm 之來自芳香族之峰部)。本結果代表該高分子化合物之陽離子部從三乙銨被取代為三芳基銻。又，以 HPLC 測定殘留單體，結果為 0.3%。

【0141】

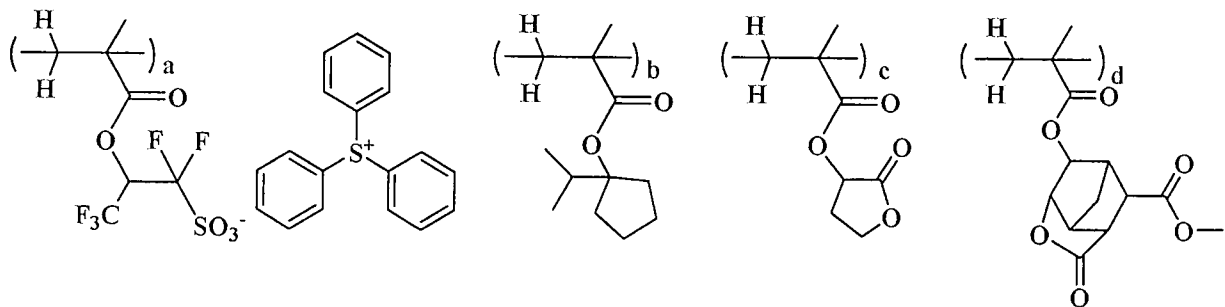
[合成例 2-12~2-22]高分子化合物(P-12~P-22)之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外與合成例 2-11 依同樣程序製造表 1 所示之樹脂。

【0142】

[合成例 2-23]高分子化合物(P-23)之合成

於成爲氮氣氛圍之燒瓶內，與合成例 2-1 以同樣程序使 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基丙烯醯氧基-丙烷-1-磺酸三苯基銻 14g、甲基丙烯酸 1-異丙基環戊酯 47g、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯 7g、甲基丙烯酸 9-甲氧基羰基-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-5-酮-2-酯 37g、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯 5g、2-巯基乙醇 0.7g 溶於甲乙酮 191g，製備爲單體溶液。在成爲氮氣氛圍之另一燒瓶中，量取 58g 甲乙酮，邊攪拌邊加熱到 80°C 後，費時 4 小時滴加上述單體溶液。滴加結束後，保持聚合液之溫度爲 80°C 之狀態繼續攪拌 2 小時，然後冷卻到室溫。將獲得之聚合液滴加到己烷 1,000g 中，分濾析出的共聚物。將共聚物以甲乙酮 120g 與己烷 480g 的混合溶液洗滌 2 次後，於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，獲得 90g 的白色粉末狀之共聚物。將共聚物以 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果共聚合組成比依上述單體的順序爲 5/55/10/30 莫耳%。



聚合物 23(P-23)

a/b/c/d = 5/55/10/30

【0143】

獲得之目的物，與高分子化合物(P-11)為同樣組成，但以 HPLC 測定殘留單體之測定，結果為 2.1%，較高分子化合物(P-11)中的含量為多。

【0144】

[合成例 2-24~2-30]高分子化合物(P-24~P-30)之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外與合成例 2-23 以同樣程序進行，製造表 1 所示之樹脂。

【0145】

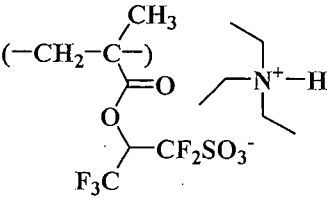
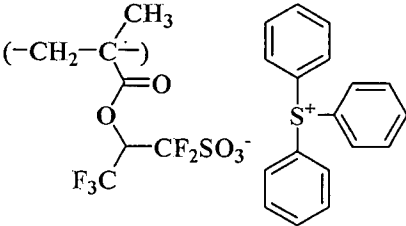
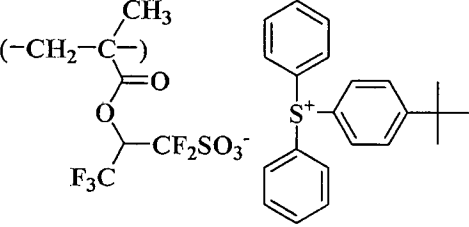
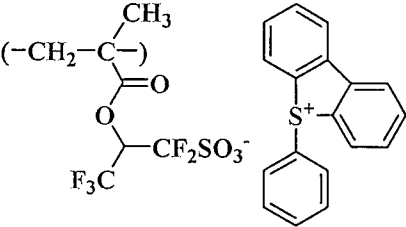
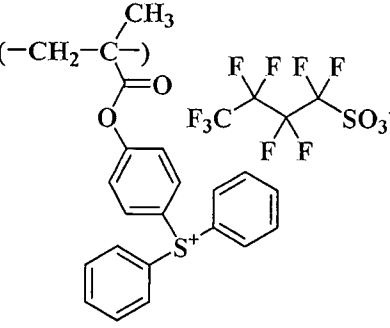
【表 1】

樹脂	單元 1(導入比)		單元 2(導入比)		單元 3(導入比)		單元 4(導入比)		單元 5(導入比)	
P-1	A-1	(0.05)	B-1	(0.55)	C-1	(0.10)	C-4	(0.30)	-	
P-2	A-1	(0.08)	B-1	(0.55)	C-1	(0.07)	C-4	(0.30)	-	
P-3	A-1	(0.04)	B-1	(0.55)	C-1	(0.11)	C-4	(0.30)	-	
P-4	A-1	(0.10)	B-3	(0.30)	C-3	(0.30)	C-7	(0.30)	-	
P-5	A-1	(0.10)	B-3	(0.30)	C-2	(0.40)	C-7	(0.20)	-	
P-6	A-1	(0.10)	B-3	(0.30)	C-3	(0.30)	C-6	(0.30)	-	
P-7	A-1	(0.10)	B-3	(0.30)	C-2	(0.30)	C-6	(0.30)	-	
P-8	A-1	(0.10)	B-2	(0.10)	B-4	(0.20)	C-3	(0.30)	C-7	(0.30)
P-9	A-1	(0.10)	B-5	(0.30)	C-4	(0.30)	C-7	(0.30)	-	
P-10	A-1	(0.10)	B-3	(0.25)	C-2	(0.15)	C-5	(0.25)	C-7	(0.25)
P-11	A-2	(0.05)	B-1	(0.55)	C-1	(0.10)	C-4	(0.30)	-	
P-12	A-2	(0.08)	B-1	(0.55)	C-1	(0.07)	C-4	(0.30)	-	
P-13	A-2	(0.04)	B-1	(0.55)	C-1	(0.11)	C-4	(0.30)	-	
P-14	A-3	(0.08)	B-1	(0.50)	C-1	(0.22)	C-4	(0.20)	-	
P-15	A-4	(0.08)	B-1	(0.50)	C-1	(0.22)	C-4	(0.20)	-	
P-16	A-2	(0.10)	B-3	(0.30)	C-3	(0.30)	C-7	(0.30)	-	
P-17	A-2	(0.10)	B-3	(0.30)	C-2	(0.40)	C-7	(0.20)	-	
P-18	A-2	(0.10)	B-3	(0.30)	C-3	(0.30)	C-6	(0.30)	-	
P-19	A-2	(0.10)	B-3	(0.30)	C-2	(0.30)	C-6	(0.30)	-	
P-20	A-2	(0.10)	B-2	(0.10)	B-4	(0.20)	C-3	(0.30)	C-7	(0.30)
P-21	A-2	(0.10)	B-5	(0.30)	C-4	(0.30)	C-7	(0.30)	-	
P-22	A-2	(0.10)	B-3	(0.25)	C-2	(0.15)	C-5	(0.25)	C-7	(0.25)
P-23	A-2	(0.05)	B-1	(0.55)	C-1	(0.10)	C-4	(0.30)	-	
P-24	A-2	(0.08)	B-1	(0.55)	C-1	(0.07)	C-4	(0.30)	-	
P-25	A-5	(0.08)	B-1	(0.55)	C-1	(0.07)	C-4	(0.30)	-	
P-26	A-2	(0.10)	B-3	(0.30)	C-3	(0.30)	C-6	(0.30)	-	
P-27	A-2	(0.10)	B-5	(0.30)	C-4	(0.30)	C-7	(0.30)	-	

P-28	B-1	(0.50)	C-1	(0.20)	C-4	(0.30)	-	-
P-29	B-3	(0.40)	C-3	(0.30)	C-7	(0.30)	-	-
P-30	B-5	(0.40)	C-4	(0.30)	C-7	(0.30)	-	-

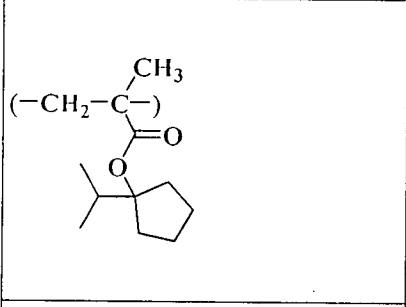
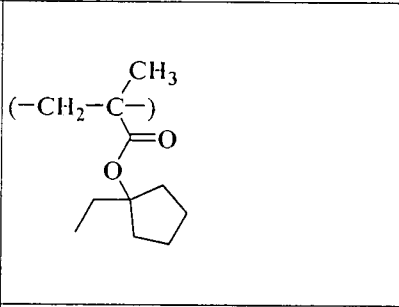
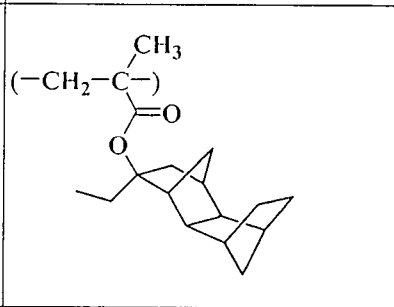
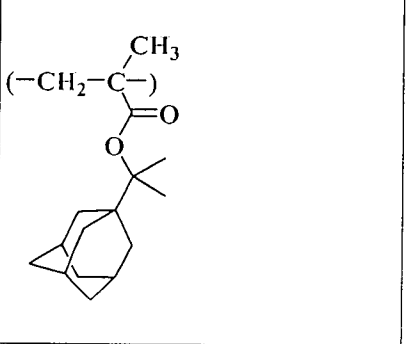
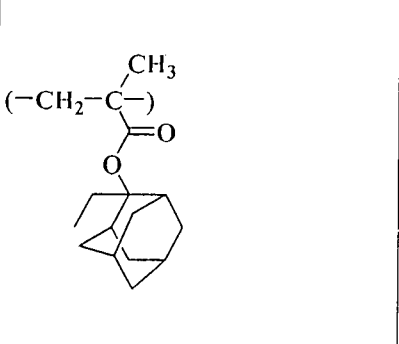
【0146】

【表2】

<p>A-1</p> 	<p>A-2</p> 
<p>A-3</p> 	<p>A-4</p> 
<p>A-5</p> 	

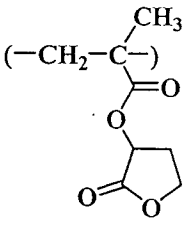
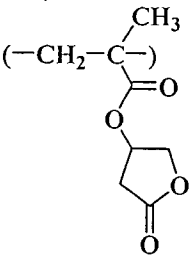
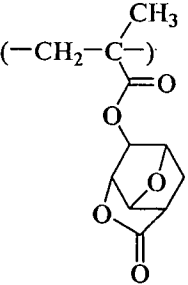
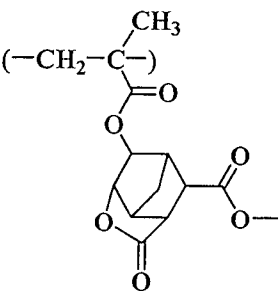
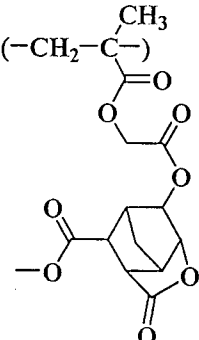
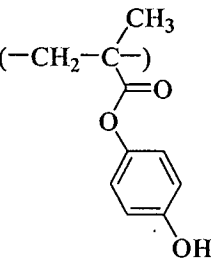
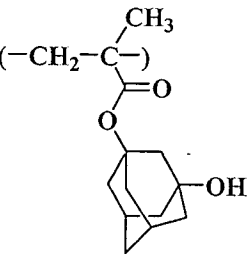
【0147】

【表3】

B-1	B-2	B-3
		
B-4	B-5	
		

【0148】

【表4】

C-1	C-2	C-3
		
C-4	C-5	C-6
		
C-7		
		

【0149】

光阻材料之製備

[實施例 1-1~1-12 及比較例 1-1~1-8]

將上述合成例所示之高分子化合物，及光酸產生劑、胺淬滅劑及鹼可溶型界面活性劑(F-1)以表 5 所示組成溶於含界面活性劑(F-2)(OMNOVA 公

司製)0.01 質量%之溶劑中而調配光阻材料，再將光阻材料以 0.2 μ m 的特氟龍(註冊商標)製濾器過濾，分別製備光阻液。

又，表 5 中，光酸產生劑、溶劑、胺淬滅劑、鹼可溶型界面活性劑(F-1)、界面活性劑(F-2)如下。

【0150】

【表 5】

	光阻	樹脂 (質量劑)		酸產生劑 (質量劑)		淬滅劑 (質量劑)		界面活性 劑 (質量劑)		溶劑 1 (質量劑)		溶劑 2 (質量劑)	
實施例 1-1	R-1	P-11	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
實施例 1-2	R-2	P-12	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
實施例 1-3	R-3	P-13	(80)	PAG-1	(3.8)	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
實施例 1-4	R-4	P-14	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
實施例 1-5	R-5	P-15	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
實施例 1-6	R-6	P-16	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-7	R-7	P-17	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-8	R-8	P-18	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-9	R-9	P-19	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-10	R-10	P-20	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-11	R-11	P-21	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
實施例 1-12	R-12	P-22	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
比較例 1-1	R-13	P-23	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
比較例 1-2	R-14	P-24	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
比較例 1-3	R-15	P-25	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
比較例 1-4	R-16	P-26	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
比較例 1-5	R-17	P-27	(80)	-	-	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
比較例 1-6	R-18	P-28	(80)	PAG-1	(7.6)	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,728)	GBL	(192)
比較例 1-7	R-19	P-29	(80)	PAG-1	(7.6)	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)
比較例 1-8	R-20	P-30	(80)	PAG-2	(6.6)	Q-1	(1.6)	F-1	(5.0)	PGME A	(1,344)	CyHO	(576)

【0151】

[酸產生劑]

PAG-1：九氟-1-丁烷磺酸三苯基銻

PAG-2：2-(金剛烷-1-羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸三苯基銻 (日本特開 2007-145797 號公報記載之化合物)

[有機溶劑]

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

GBL： γ -丁內酯

CyHO：環己酮

[胺淬滅劑]

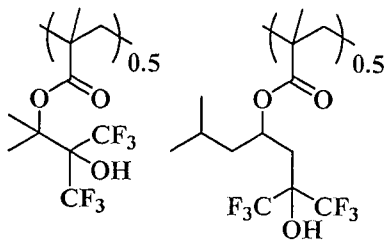
Q-1：2,6-二異丙基苯胺

[界面活性劑]

F-1：下列聚合物 1(日本特開 2008-122932 號公報記載之化合物)

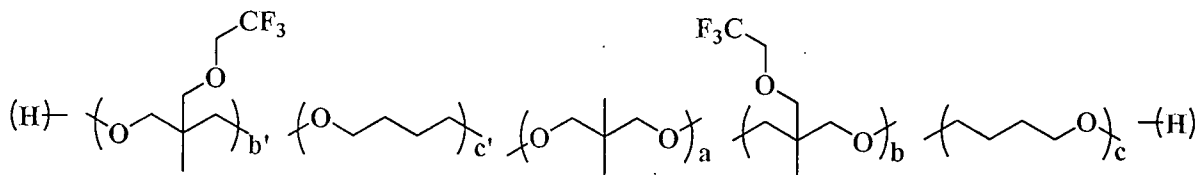
聚(甲基丙烯酸=3,3,3-三氟-2-羥基-1,1-二甲基-2-三氟甲基丙酯·甲基丙烯酸=1,1,1-三氟-2-羥基-6-甲基-2-三氟甲基庚-4-酯)

重量平均分子量(Mw)=7,300、分散度(Mw/Mn)=1.86



聚合物 1

F-2：3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)氧雜環丁烷·四氫呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚物(OMNOVA 公司製)(結構式如下。)



a: (b+b'):(c+c')=1:4~7:0. 01~1(莫耳比)

重量平均分子量1,500

【0152】

光阻材料之評價

[實施例 2-1~2-12 及比較例 2-1~2-8]

於在矽基板上塗佈抗反射膜溶液(日產化學工業(股)製、ARC-29A)並於 200°C 烘烤 60 秒而製作的抗反射膜(100nm 膜厚)基板上，旋轉塗佈光阻溶液，並使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，製成膜厚 90nm 的光阻膜。將其使用氟化氫準分子雷射掃描曝光機台(Nikon(股)製、NSR-S610C、NA=1.30、雙極、6%半階調相位偏移遮罩)進行浸潤曝光，並於任意溫度烘烤 60 秒(PEB)，以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨之水溶液進行 60 秒顯影。

【0153】

(評價方法)

光阻之評價，係將 40nm 之 1:1 之線與間隔圖案作為對象，以電子顯微鏡觀察，將線尺寸寬成為 40nm 的曝光量定為最適曝光量(E_{op} 、 mJ/cm^2)。比較於最適曝光量之圖案形狀，依以下基準判別良窳。

良好：圖案為矩形且側壁之垂直性高。

不良：為圖案側壁之傾斜大的推拔形狀、或由於頂部損失而成為圓頂形狀。

又，以掃描式電子顯微鏡測定 40nm 之 1:1 之線與間距之線部的線寬變動，定為線寬粗糙度(LWR)。LWR 值愈小，則線圖案無變動，為良好。

然後，以缺陷檢查裝置 KLA2800(KLA-Tencor(股)製)檢查顯影後形成的圖案中的缺陷數，並依下式求取缺陷密度。

缺陷密度(個/ cm^2) = 檢測到的總缺陷數/檢查面積

形成之圖案：40nm 之 1:1 之線與間距之重複圖案

缺陷檢查條件：光源 UV、檢查像素尺寸 0.28 μm 、逐一單元(cell to cell)模式

本評價方法中，設定良好：少於 0.05 個/ cm^2 ，不良：0.05 個/ cm^2 以上。

(評價結果)

上述表 5 所示之本發明之光阻材料及比較光阻材料之評價結果如下表 6。

【0154】

【表6】

	光阻	最適曝光量 (mJ/cm ²)	形狀	LWR (nm)	缺陷密度 (個/cm ²)
實施例 2-1	R-1	31	良好	4.4	0.02
實施例 2-2	R-2	30	良好	4.6	0.03
實施例 2-3	R-3	33	良好	4.7	0.02
實施例 2-4	R-4	34	良好	4.5	0.04
實施例 2-5	R-5	36	良好	4.8	0.03
實施例 2-6	R-6	32	良好	4.6	0.02
實施例 2-7	R-7	30	良好	4.5	0.03
實施例 2-8	R-8	31	良好	4.4	0.03
實施例 2-9	R-9	31	良好	4.5	0.03
實施例 2-10	R-10	30	良好	4.7	0.04
實施例 2-11	R-11	32	良好	4.8	0.04
實施例 2-12	R-12	32	良好	4.5	0.03
比較例 2-1	R-13	32	不良	5.1	0.11
比較例 2-2	R-14	31	不良	5.0	0.14
比較例 2-3	R-15	31	不良	5.6	0.20
比較例 2-4	R-16	35	不良	5.4	0.09
比較例 2-5	R-17	36	不良	5.5	0.16
比較例 2-6	R-18	35	不良	5.6	0.08
比較例 2-7	R-19	38	不良	5.7	0.07
比較例 2-8	R-20	40	不良	5.8	0.10

【0155】

由上述表6所示之結果，確認：具有依本發明之製造方法製造之高分子化合物之光阻材料，比起利用以往已知之製造方法製造之高分子化合物(P-23~27)、或使用不含銻鹽之高分子化合物(P-28~P-30)之光阻材料，有較良好的圖案形狀且LWR之值也較小。又，也可確認缺陷密度低。

【0156】

又，本發明不限定於上述實施形態。上述實施形態係為例示，與本發明之申請專利範圍記載之技術思想具有實質相同構成且發揮同樣作用效果者，均包括在本發明之技術範圍。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種高分子化合物之製造方法，該高分子化合物係具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物，

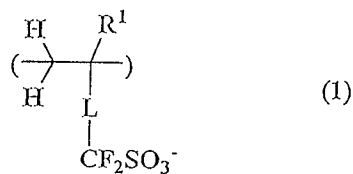
其特徵為包含以下步驟(1)至(3)；

(1)製備具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子之高分子化合物；

(2)對於該高分子化合物施以水洗或結晶化處理；

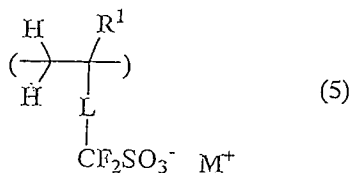
(3)步驟(2)之後，使該高分子化合物與三芳基銻鹽反應，以製造具有三芳基銻陽離子之含磺酸陰離子之高分子化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物之製造方法，其中，該具有未鍵結於高分子化合物之銻陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子之高分子化合物，其含磺酸陰離子之單元之陰離子部位係下列通式(1)表示之結構；

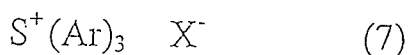


(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基)。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物之製造方法，其係使下列通式(7)表示之三芳基銻鹽作用於下列通式(5)表示之高分子化合物，並進行陽離子交換反應；



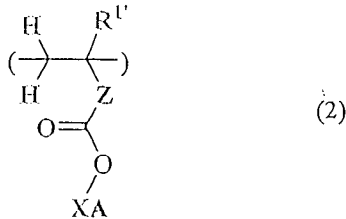
(式中， R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L 表示也可含雜原子之碳數 1~20 之 2 價有機基； M^+ 表示銻陽離子或金屬陽離子)



(式中， Ar 為也可含雜原子之經取代或非經取代之碳數 6~20 之芳基，且多數 Ar 彼此也可直接、經由氧原子、亞甲基、磺醯基或羰基鍵結； X^- 表

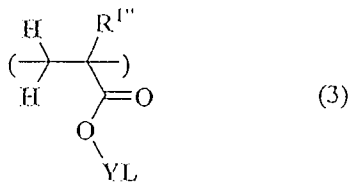
示陰離子)。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物之製造方法，其中，該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物，更具有下列通式(2)表示之重複單元；



(式中， $\text{R}^{\text{I}'}$ 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； Z 表示單鍵、伸苯基、伸萘基、或(主鏈)- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ ，且 Z' 為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，也可具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環中之任一者，或 Z' 表示伸苯基或伸萘基； XA 表示酸不穩定基)。

5. 如申請專利範圍第 4 項之高分子化合物之製造方法，其中，該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物，更包含下列通式(3)表示之重複單元；



(式中， $\text{R}^{\text{I}''}$ 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； YL 表示具有選自於羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐中之任一或多數結構之極性基)。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物之製造方法，其中，該具有未鍵結於高分子化合物之銨陽離子或金屬陽離子的含磺酸陰離子的高分子化合物與三芳基銻鹽間的反應，係於使用水及能與水分液之有機溶劑的二層系進行。

7. 一種高分子化合物，其係利用如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之高分子化合物之製造方法製造。

8. 一種光阻材料，其特徵為包含利用如申請專利範圍第 1 至 6 項中任

一項之高分子化合物之製造方法製造之高分子化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其包含光酸產生劑作為添加劑。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之光阻材料，其包含淬滅劑作為添加劑。

11. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之光阻材料，其包含溶劑。

12. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之光阻材料，其包含界面活性劑。

13. 一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 8 至 12 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上；

加熱處理後以高能射線進行曝光；及

使用顯影液進行顯影。

14. 如申請專利範圍第 13 項之圖案形成方法，其中，該高能射線係波長為 180~250nm 之範圍者。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之圖案形成方法，其中，該以高能射線進行曝光之步驟係利用隔著液體進行曝光之浸潤曝光進行。

16. 如申請專利範圍第 15 項之圖案形成方法，其中，於該浸潤曝光，係於光阻膜與液體之間設置保護膜。

17. 如申請專利範圍第 13 項之圖案形成方法，其中，該高能射線為 EUV 或電子束。

圖式

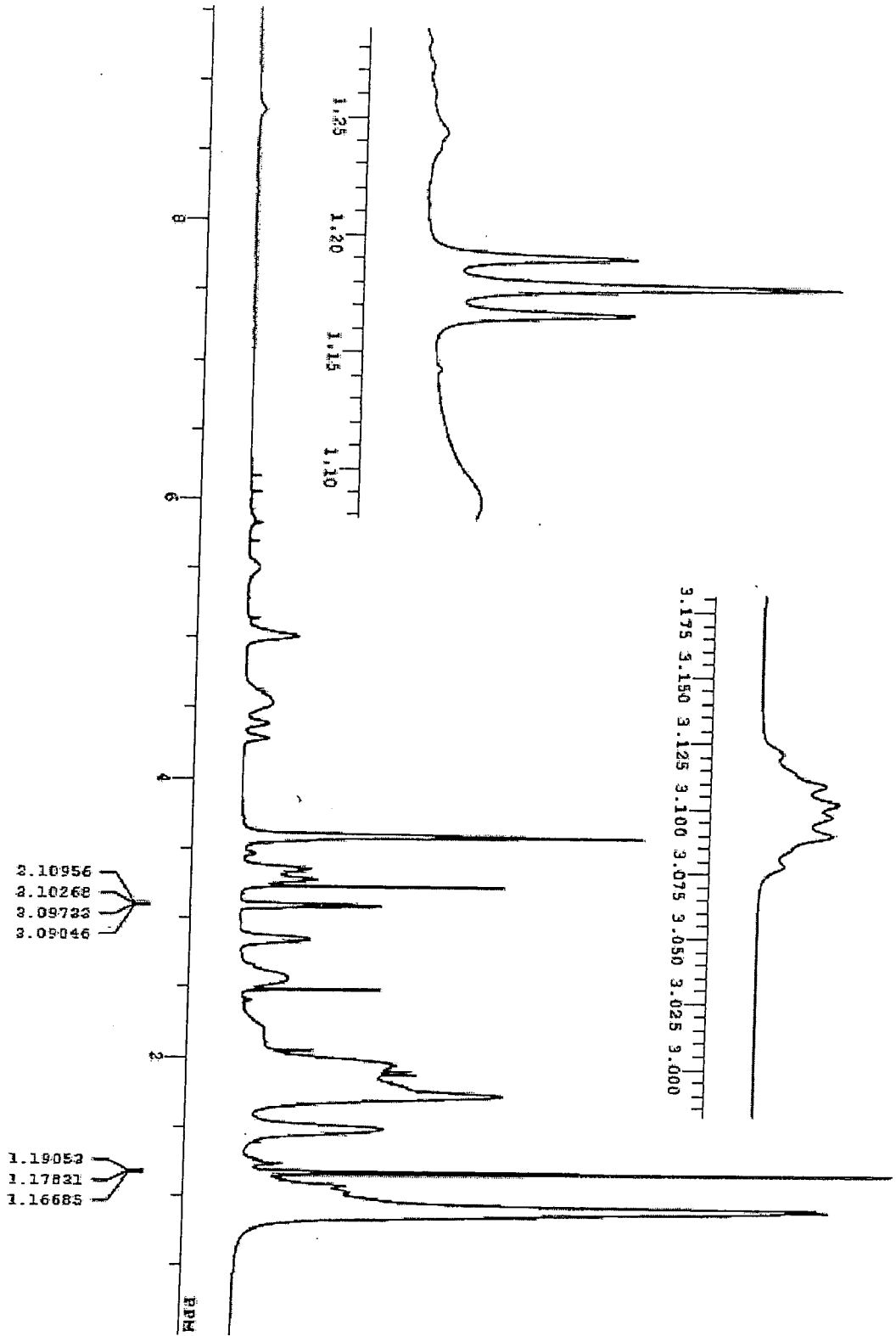


圖 1

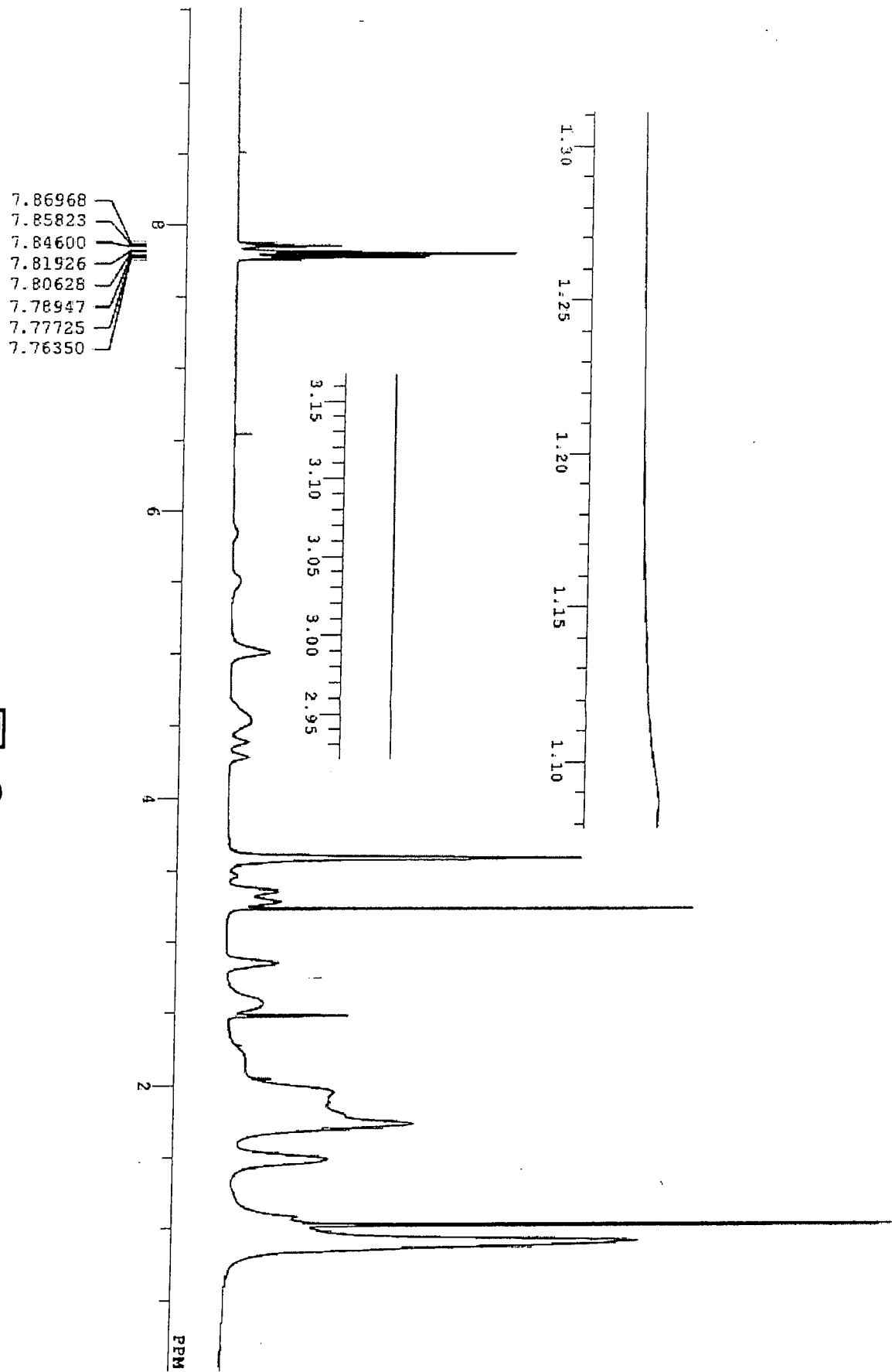
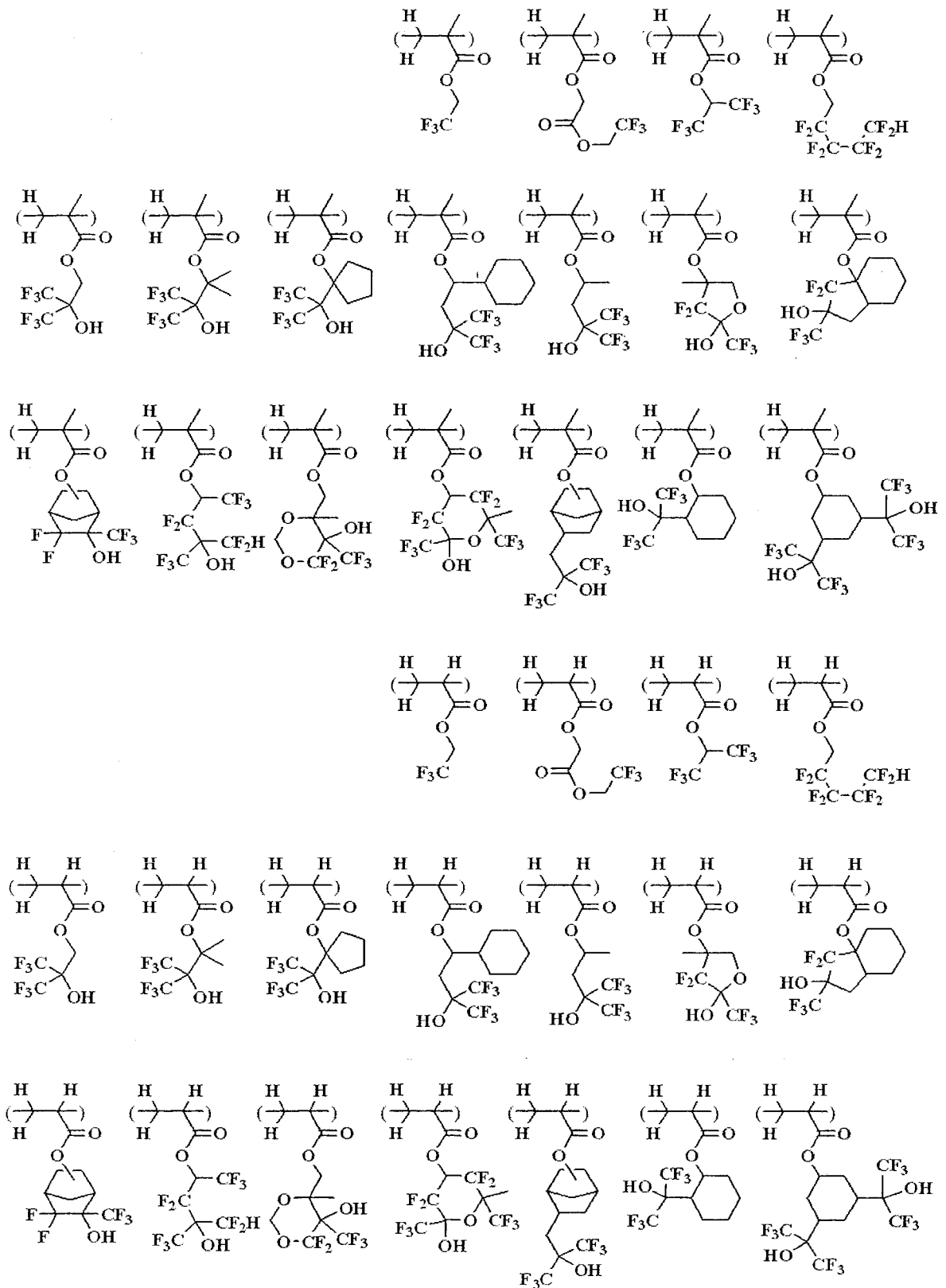


圖 2



【0124】

該等對水不溶或難溶且可溶於鹼顯影液之界面活性劑，也可參照日本

特開 2008-122932 號公報、日本特開 2010-134012 號公報、日本特開 2010-107695 號公報、日本特開 2009-276363 號公報、日本特開 2009-192784 號公報、日本特開 2009-191151 號公報、日本特開 2009-98638 號公報、日本特開 2011-250105 號公報、日本特開 2011-42789 號公報。

【0125】

上述高分子型之界面活性劑之重量平均分子量，較佳為 1,000~50,000，更佳為 2,000~20,000。落於此範圍外之情形，會有表面改質效果不足、或產生顯影缺陷的情況。又，上述重量平均分子量代表利用凝膠滲透層析(GPC)測得之聚苯乙烯換算值。添加量，相對於光阻材料之基礎樹脂 100 質量份為 0.001~20 質量份，較佳為 0.01~10 質量份之範圍。此等詳見日本特開 2010-215608 號公報。

【0126】

可含有(F)有機酸衍生物及/或氟取代醇等。

本發明之光阻材料中也可添加因酸分解並產生酸的化合物(酸增殖化合物)。針對該等化合物可參照日本特開 2009-269953 號公報或日本特開 2010-215608 號公報。

本發明之光阻材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量太多的情形，難以控制擴散，會發生解像性劣化、圖案形狀之劣化。

又，有機酸衍生物、因酸作用而改變對於顯影液之溶解性的重量平均分子量 3,000 以下的化合物(溶解阻止劑)的添加係為任意，能與上述各成分同樣參照日本特開 2009-269953 號公報或日本特開 2010-215608 號公報記載之化合物。

【0127】

本發明中更提供使用上述光阻材料之圖案形成方法。

為了使用本發明之光阻材料形成圖案，可採用公知之微影技術進行，例如在積體電路製造用之基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)上利用旋塗等方法塗佈使膜厚成為 0.05~2.0μm，並將其於熱板上於 60~150℃預烘 1~10 分鐘，較佳為於 80~140℃預烘 1~5 分鐘。其次，將為了形成目的圖案之遮罩罩蓋在上述光阻膜上，並採用將遮