



(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 201035029 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098140348

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl. :

*C07C381/12 (2006.01)*

*C07C309/12 (2006.01)*

*C07C309/19 (2006.01)*

*C07C309/24 (2006.01)*

*G03F7/039 (2006.01)*

*H01L21/027 (2006.01)*

*G03F1/08 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/04 日本 2008-309566

(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)；金生剛 KINSHO, TAKESHI (JP)；渡邊聰  
WATANABE, SATOSHI (JP)；大澤洋一 OHSAWA, YOUICHI (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：11 項 圖式數：7 共 100 頁

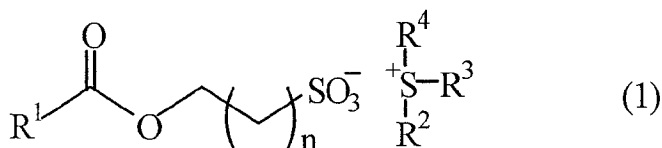
(54)名稱

鎰鹽、酸發生劑及使用其之抗蝕劑材料、空白光罩，及圖案形成方法

SULFONIUM SALT, ACID GENERATOR, RESIST COMPOSITION, PHOTOMASK BLANK, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

本發明提供一種以通式(1)表示之鎰鹽：



(R<sup>1</sup> 表示亦可含有雜原子之 1 價烴基。不含 R<sup>1</sup> 為乙烯基及異丙烯基之情形；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 表示烷基、烯基或側氧基烷基、或芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環；n 為 1 ~ 3)。本發明之化學放大型抗蝕劑材料，焦點餘裕度優異，PED 經過長時間仍少有線寬變動、形狀劣化，且顯影後之圖案輪廓形狀優異，具有適於微細加工的高解像性。





## 六、發明說明：

## 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製作對於紫外線、遠紫外線、電子束、X射線、準分子雷射、 $\gamma$  線、同步加速器放射線等放射線感應之積體電路的化學放大型抗蝕劑材料中可應用的銻鹽及酸發生劑，尤其關於化學放大型抗蝕劑材料用光酸發生劑、及含有此酸發生劑之抗蝕劑材料及使用其之空白光罩及圖案形成方法。

## 【先前技術】

伴隨於大型積體電路(LSI)之高密集化及高速化，要求圖案規則之微細化當中，遠紫外線微影有希望作為次世代之微細加工技術。

近年，作為紫外線光源之高亮度的 KrF 準分子雷射，又，利用短波長之 ArF 準分子雷射之技術受注目，又藉由在投影透鏡與晶圓間插入水、乙二醇、甘油等較空氣的折射率更高的液體，可設計投影透鏡之開口數(NA)為 1.0 以上，能達成高解像度之 ArF 液浸微影也受矚目(例如，參照非專利文獻 1: Journal of photopolymer Science and Technology Vol.17, No.4, p587(2004))。曝光之光之短波長化及抗蝕劑材料之高解像度化，要求更微細的加工技術。

從此觀點，由於近年來所開發之以酸作為觸媒之化學放大型抗蝕劑材料，具有感度、解像度、乾式蝕刻耐性高且具優異的特徵，因此為對於遠紫外線微影尤為有望的抗蝕劑材料。該化學放大型抗蝕劑材料中，有曝光部除去且留下未曝光部之正型，及留下曝光部且除去未曝光部的負型。

使用鹼性顯影液之化學增幅正型抗蝕劑材料中，將鹼可溶性之苯酚或羧酸的一部分或全部以對酸為不安定的保護基(酸不安定基)保護之樹脂及/或化合物，利用曝光產生的酸進行觸媒性分解，使曝光部產生苯酚或羧酸，將曝光部以鹼性顯影液除去。又，該負型抗蝕劑材料，係將以具有鹼可溶性之苯酚或羧酸之樹脂及/

或化合物及酸能將上述樹脂或化合物鍵結(交聯)之化合物(酸交聯劑)，利用曝光產生之酸使交聯，使曝光部成為不溶於鹼性顯影液，並且將未曝光部以鹼性顯影液除去者。

上述化學增幅正型抗蝕劑材料，係製備將為黏結劑之具酸不安定基之樹脂與因為放射線照射產生酸之化合物(以下簡稱為光酸發生劑)溶於溶劑之抗蝕劑溶液，以各種方法塗佈在基板上，並視需要加熱，除去溶劑並形成抗蝕劑膜。其次，以放射線照射例如遠紫外線作為光源，對於該抗蝕劑膜通過規定之遮罩圖案進行曝光。又，視需要為使利用酸之觸媒反應進展，進行曝光後之煨燒(PEB: post exposure bake)，以鹼性水溶液進行顯影，將曝光部之抗蝕劑膜除去，藉此得到正型圖案輪廓。以各種方法將基板蝕刻後，將殘存之抗蝕劑膜利用溶於剝離液或灰化除去，在基板上製作圖案輪廓。

KrF 準分子雷射用之化學增幅正型抗蝕劑材料中，使用苯酚系之樹脂例如聚羥基苯乙烯之苯酚性羥基之氫原子的一部分或全部以對酸為不安定之保護基保護的樹脂，光酸發生劑使用鏷鹽或銦鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧二羧基醯亞胺化合物、0-芳族烴磺醯基肟化合物等。又，視需要添加分子量 3,000 以下之羧酸及/或苯酚衍生物等羧酸及/或苯酚性羥基之氫原子的一部分或全部以酸不安定基保護之溶解阻止/促進化合物、用於提升溶解特性之羧酸化合物、用於提升對比之鹼性化合物、用於提升塗布性之界面活性劑等。

在此，產生 10-樟腦磺酸或 2,4,6-三異丙基苯磺酸之光酸發生劑，不僅是銦鹽或鏷鹽系，於 0-芳族烴磺醯基肟化合物也能抑制擴散性，作為高解像性抗蝕劑之材料非常有用(專利文獻 1~4: 日本特開平 5-222257 號公報、日本特開平 10-39500 號公報、日本特開 2004-133393 號公報、日本特開平 9-323970 號公報)。

然而，伴隨要求之圖案尺寸之微細化，即使使用該等光酸發生劑之情形也會產生解像性低、對於環境之安定性低等問題。於此情形，關於解像性，利用使得使用樹脂之酸不安定基對於酸更

易切斷，或以鹼性添加物、處理條件改善。

環境安定性可大別為 2 種。一種係由於抗蝕劑膜上之空氣中之鹼或抗蝕劑膜下之基板上之鹼使得曝光產生之酸失活的問題，此係使用會產生高酸強度之酸的光酸發生劑時常見到的現象。關於此問題，解決方向有使得使用的樹脂的酸不安定基對酸易切斷，或減低(減弱)產生酸之酸強度。又，另一環境安定性之問題，為曝光與曝光後煨燒(PEB:post exposure bake)時間拉長時(PED:post exposure delay)，產生的酸在抗蝕劑膜中擴散，當酸不安定基不易切斷時，酸失活，當酸不安定基易切斷時，酸分解反應進行，常會造成圖案輪廓變動。例如為以縮醛為中心之具酸不安定基的化學增幅正型抗蝕劑材料，常會有未曝光部之線寬變細的情形。

又，日本專利第 3613491 號公報(專利文獻 5)中，揭示與含非酸不安定基之單體組合中的陰離子結合 PAG 聚合物，但是，由於含非酸不安定基單體，作為 PAG 的效果減弱，解像性等不足夠。

如上所述，為求更高解像性，必需利用樹脂導入易切斷的酸不安定基，希望光酸發生劑產生低擴散性的酸。在此，於日本特開 2006-58842 號公報(專利文獻 6)、日本特開 2007-304528 號公報(專利文獻 7)中，就由於曝光從光酸發生劑產生之氟化烷磺酸之失活劑，記載產生較氟化烷磺酸的酸強度為低的產生 1-金剛烷磺酸的銻鹽，但是上述專利文獻僅是輔助的使用。

又，尤其作為  $0.1\ \mu\text{m}$  以下之超微細加工技術受到注重的電子束微影中，遮罩圖案形成方法也成為不可或缺。

但是，由於以電子束描繪相較於習知的一次性曝光更花時間，為了提高產量要求更高感度化，且於描繪中，描繪後於真空中之經時安定性亦是被要求的重要性能之一。又，矽晶圓上被覆膜( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_3$  等)或空白光罩上之氧化鉻等，視基板有時會影響顯影後之抗蝕劑形狀(裙狀)，為了保持高解像性或蝕刻後形狀，不依存於基板種類而能保持抗蝕劑之圖案輪廓為矩形亦為重要性能之一。

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開平 5—222257 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 10—39500 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2004—133393 號公報

【專利文獻 4】日本特開平 9—323970 號公報

【專利文獻 5】日本專利第 3613491 號公報

【專利文獻 6】日本特開 2006—58842 號公報

【專利文獻 7】日本特開 2007—304528 號公報

【非專利文獻】

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

【發明內容】

【發明欲解決之問題】

抗蝕劑材料之酸發生劑，要求對於抗蝕劑溶劑及樹脂之溶解性(相容性)充分高、保存安定性良好，尤其圖案輪廓形狀良好、PED 安定性、高解像性、更廣的焦點深度、感度良好，但是以往的光酸發生劑未能全部滿足。

尤其加工空白光罩時，空白光罩上的圖案輪廓形狀惡化於最近伴隨積體電路圖案之微細化成為圖案倒塌的原因，成為嚴重的問題。

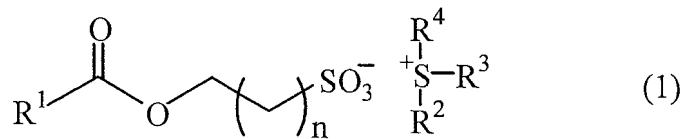
本發明之目的在於解決上述各種問題，尤其提供可成為圖案輪廓形狀優異之化學放大型抗蝕劑材料的用於化學放大型抗蝕劑材料的使用為有效的新穎銻鹽及酸發生劑及使用其之抗蝕劑材料、空白光罩、及圖案形成方法。

【解決問題之方法】

本案發明人等，為了達成上述目的努力探討，結果發現可輕易製備下列通式(1)表示之銻鹽，且使用其之抗蝕劑材料的 PED 安定性、圖案形狀、解像性、感度各特性優異，作為抗蝕劑材料於精密的微細加工極有效，乃完成本發明。

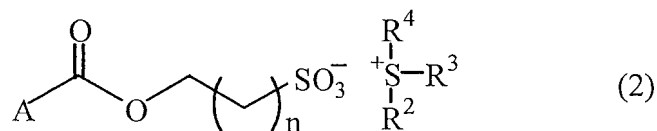
即，本發明提供下述銻鹽、酸發生劑及使用其之抗蝕劑材料、空白光罩、及圖案形成方法。

[1]一種以下列通式(1)表示之銻鹽。



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

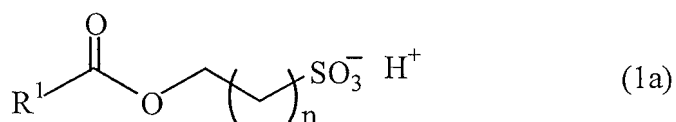
[2]一種以下列通式(2)表示之銻鹽。



(式中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立，表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

[3]一種酸發生劑，由[1]或[2]之銻鹽構成。

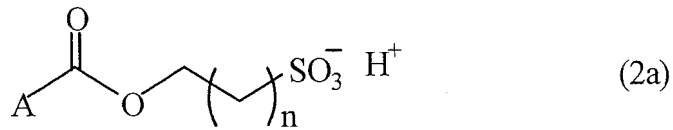
[4]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(1a)表示之磺酸的酸發生劑。



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $n$  表示 1~3 之整數。)



[5]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸之酸發生劑。



(式中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造的 1 價烴基。n 表示 1~3 之整數。)

[6]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含[1]之銻鹽。

[7]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含[2]之銻鹽。

[8]如[4]至[7]項中任一項之化學增幅正型抗蝕劑材料，該組成物係使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

[9]一種圖案形成方法，使用[4]至[7]中任 1 項之化學放大型抗蝕劑材料在被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

[10]一種空白光罩，其特徵為：係[4]至[7]中任 1 項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

[11]一種圖案形成方法，其特徵為：包含以下步驟：將[10]之空白光罩加熱處理後，利用高能量射線經由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

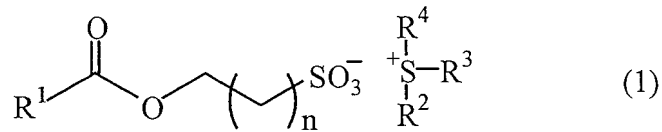
### 【發明之效果】

本發明之使用因為高能量射線照射產酸之光酸發生劑的化學放大型抗蝕劑材料，焦點餘裕度優異，PED 即使經長時間亦少有線寬變動、形狀劣化，顯影後之圖案輪廓形狀優異，且具適於微細加工之高解像性。尤其，當與如縮醛型之具有對於酸非常容易切斷之酸不安定基的樹脂組合之情形，曝光部與未曝光部的溶解對比大、解像性能良好，尤其於遠紫外線或電子束微影可發揮強大威力。

### 【實施方式】

### 【實施發明之最佳形態】

本發明首先係提供下列通式(1)表示之銻鹽及由該銻鹽構成之光酸發生劑者。

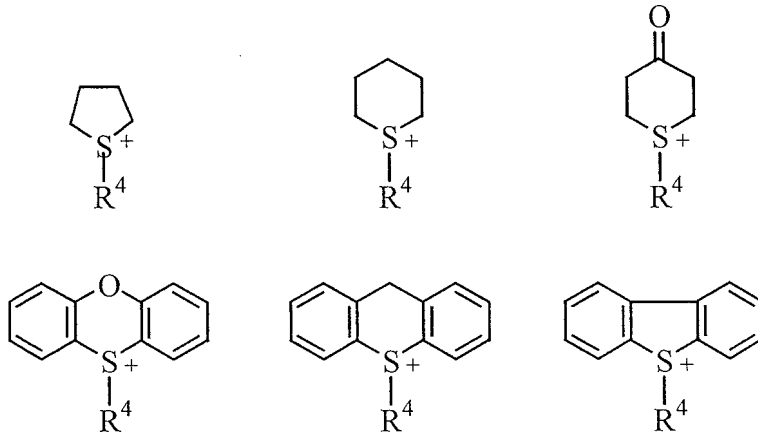


(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀之 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立，表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或亦可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

上式(1)中， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立，表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或亦可  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。

具體而言，烷基例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛基等。烯基例：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。側氧基烷基例：2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。芳基例如：苯基、萘基、噻吩基等，或 4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧

基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基，例如：苄基、1-苄基乙基、2-苄基乙基等。芳基側氧基烷基，例如：2-苄基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等。又， $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  當中任2個以上彼此鍵結並與硫原子一起形成環狀構造時，例如以下式表示之基。



(式中， $R^4$  與上述同。)

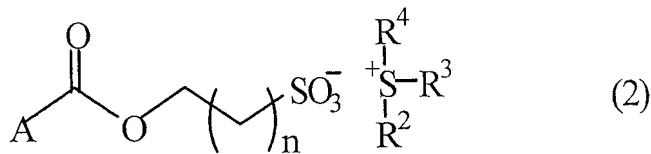
若更具體顯示鎊陽離子(sulfonium cation)，例如：三苯基鎊、4-羥基苯基二苯基鎊、雙(4-羥基苯基)苯基鎊、參(4-羥基苯基)鎊、4-第三丁氧基苯基二苯基鎊、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基鎊、參(4-第三丁氧基苯基)鎊、3-第三丁氧基苯基二苯基鎊、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基鎊、參(3-第三丁氧基苯基)鎊、3,4-二-第三丁氧基苯基二苯基鎊、雙(3,4-二-第三丁氧基苯基)苯基鎊、參(3,4-二-第三丁氧基苯基)鎊、二苯基(4-硫苯氧基苯基)鎊、4-第三丁氧基羰基甲基氧苯基二苯基鎊、參(4-第三丁氧基羰基甲基氧苯基)鎊、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)鎊、參(4-二甲基胺基苯基)鎊、2-萘基二苯基鎊、(4-羥基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎊、(4-正己氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎊、二甲基(2-萘基)鎊、4-羥基苯基二甲基鎊、4-甲氧基苯基二甲基鎊、三甲基鎊、2-側氧基環己基環己基甲基鎊、三萘基鎊、三苄基鎊、二苯基甲基鎊、二甲基苯基鎊、2-側氧基-2-苄基乙基硫雜環正戊烷離子(2-oxo-2-

—phenylethylthiacyclopentanium)、二苯基 2-噻吩基鎢、4-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、2-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、4-甲氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子、2-甲氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子等。更佳為三苯基鎢、4-第三丁基苯基二苯基鎢、4-第三丁氧基苯基二苯基鎢、參(4-第三丁基苯基)鎢、參(4-第三丁氧基苯基)鎢、二甲基苯基鎢等。

在此，上述通式(1)中， $R^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀之 1 價烴基。惟，不含  $R^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。

具體而言，烷基例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛基、含有類固醇構造之基等。側氧基烷基，例如：2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基、4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-5-酮-9-基等。芳基，例如：苯基、萘基、蔥基、噻吩基等，或 4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基，例如：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。芳基側氧基烷基，例如：2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等 2-芳基-2-側氧基乙基等。

又，上述通式(1)以下列通式(2)表示之構造為佳。



(式中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $n$  與上述同。)

在此，上述通式(2)中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基。本發明之光酸發生劑，藉由使於 A 具有體積大的構造，又，將  $n$  定為 1~3，亦即使體積大的鹼基與磺基中介伸乙基、伸丙基或伸丁基，即便是大體積構造，仍具適度的移動性(mobility)。故，本發明之光酸發生劑具適度的酸擴散能力，結果可認為使用此光酸發生劑之抗蝕劑材料的焦點餘裕度、顯影後之圖案輪廓形狀優異，顯示適於微細加工之高解像性。 $n$  為 0 時，移動性不足，無法展現所望性能，且  $n$  為 4 以上時，從原料取得容易性、合成法之困難度等觀點不實際。合成法之細節將於後述。

A，具體而言，例如：環戊基、環己基、環庚基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛基、含有類固醇構造之基、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、4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-5-酮-9-基、苯基、萘基、蒽基、噻吩基、4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基、甲基萘基、乙基萘基、甲氧基萘基、乙氧基萘基、二甲基萘基、二乙基萘基、二甲氧基萘基、二乙氧基萘基、苜基、1-苜基乙基、2-苜基乙基、2-苜基-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。

例如，A 具有環烷基時，相較於鏈狀者，可抑制酸擴散並提高

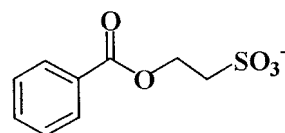
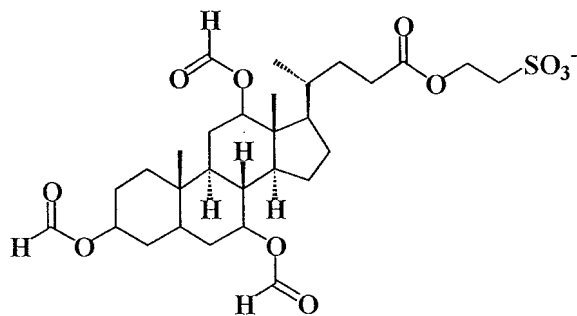
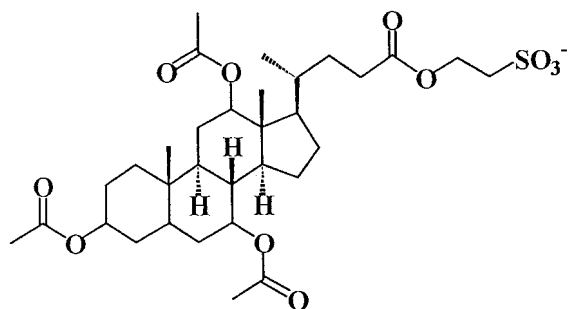
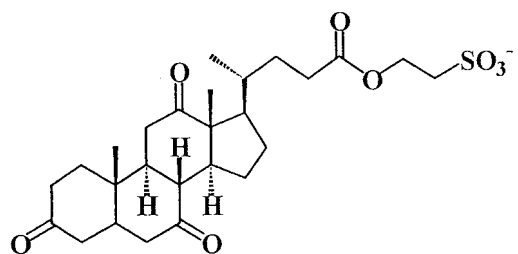
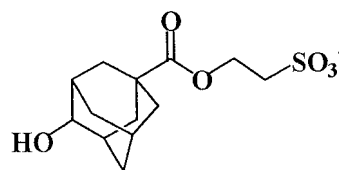
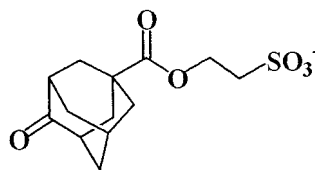
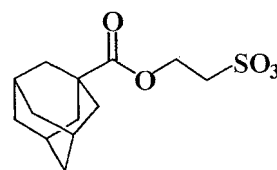
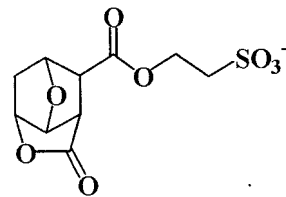
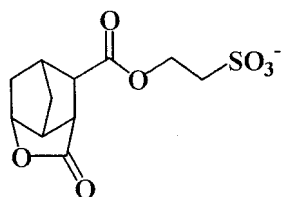
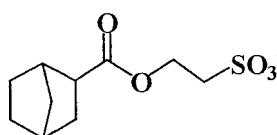
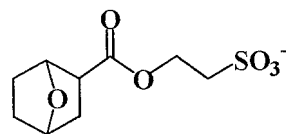
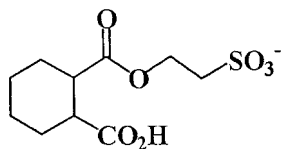
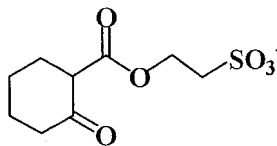
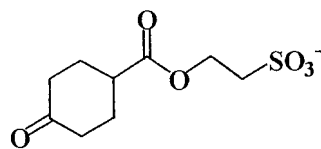
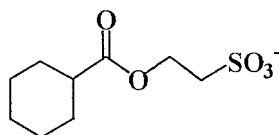
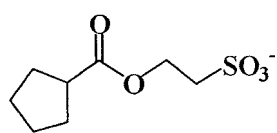
解像性或曝光餘裕度等。尤其較佳為 A 為金剛基之情形，由於其剛直及具適度分子尺寸的構造，具有適度的酸擴散控制能力，並且含有其之抗蝕劑材料結果能在顯影後顯示高的溶解對比及良好圖案輪廓。

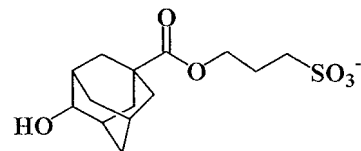
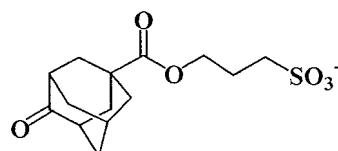
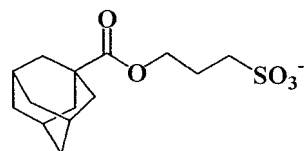
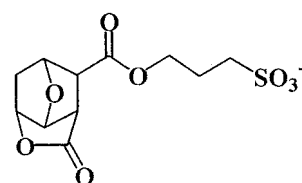
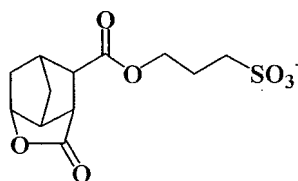
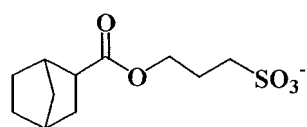
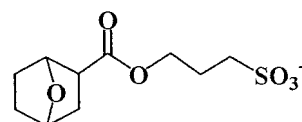
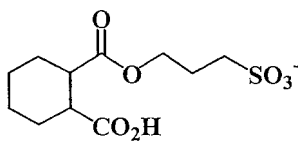
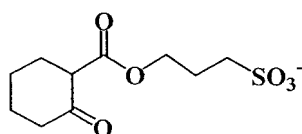
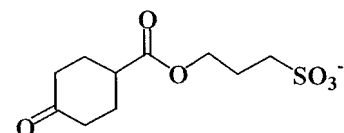
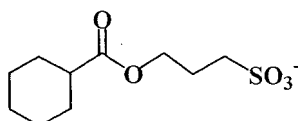
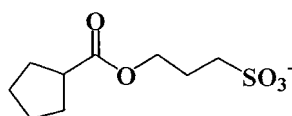
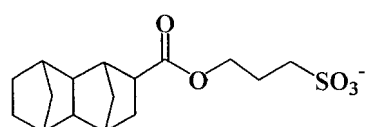
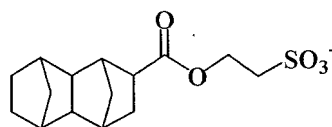
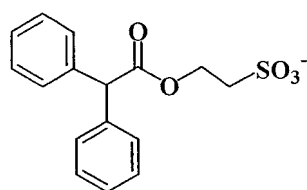
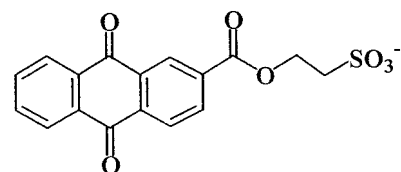
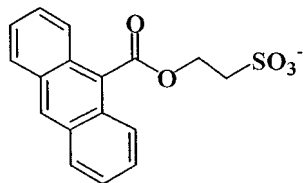
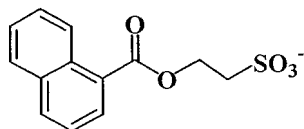
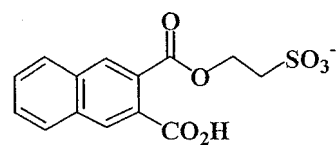
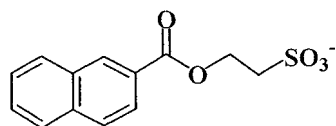
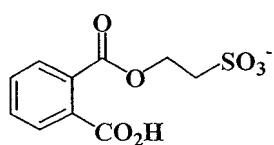
又，A 為具如苯環或萘環之芳香環時，如脂環式烴因為大體積之構造可控制酸擴散，不僅如此，可利用光吸收調整穿透率或酸發生效率。又，如 KrF 或電子束微影以如聚羥基苯乙烯之芳香環為基礎之聚合物基質中，本發明之中具芳香環之光酸發生劑，可認為具有與聚合物之親和性，且容易均勻分散。藉由將酸均勻分散，可於顯影後得到矩形圖案形狀。尤其，萘環於 ArF 準分子雷射不具吸收，因此，在 KrF、EUV、電子束微影以外，於 ArF 微影也適用於大體積的 PAG。

又，於抗蝕劑材料之基礎聚合物中所含酸不安定基中，其比例多或為會助長酸擴散之構造(例如保護基為非脂環式，或為非剛直構造等時)，藉由於 A 使用具類固醇構造之光酸發生劑，可得到高溶解對比。此係由於分子尺寸極大之類固醇構造所致高酸擴散抑制能力。尤其去氫膽酸衍生物等從原料之取得、精製之容易度等觀點，為較佳。

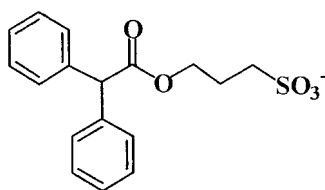
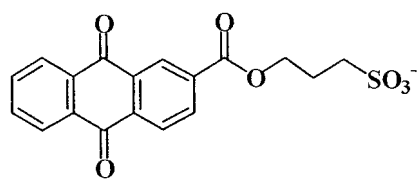
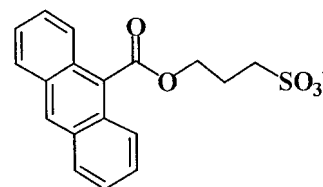
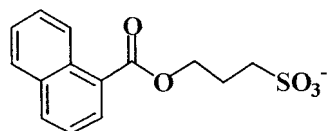
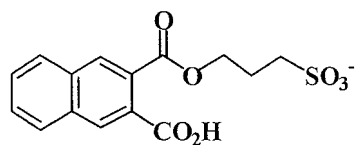
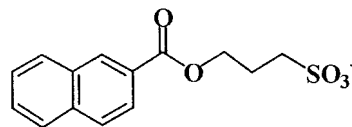
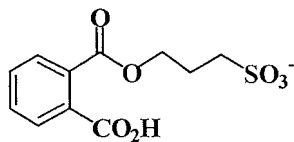
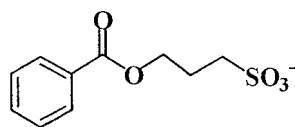
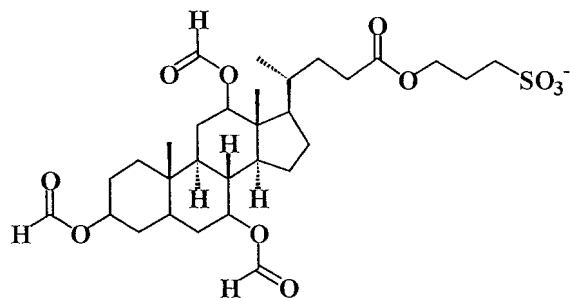
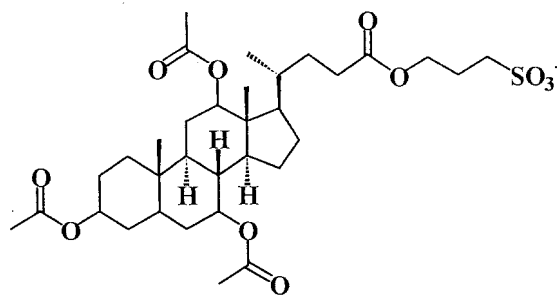
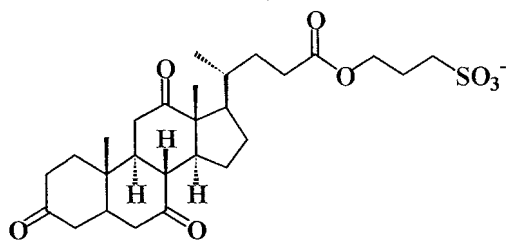
又，A 更具有如羰基或羥基、或羧酸之極性基時，顯示優異的曝光餘裕度及焦點深度。此可認為是：與抗蝕劑材料之基質樹脂中含有多量之極性單元具親和性，結果使 PAG 於聚合物基質中均勻分散的原故。尤其，A 具有降莖烷內酯構造時，具有剛直骨架及具極性基兩者的效果，因此，顯示非常高的擴散抑制能力及均一分散性，可呈現良好的圖案輪廓。

具體而言，表示通式(2)之陰離子部位之構造，例如以下者，但不限於此等。

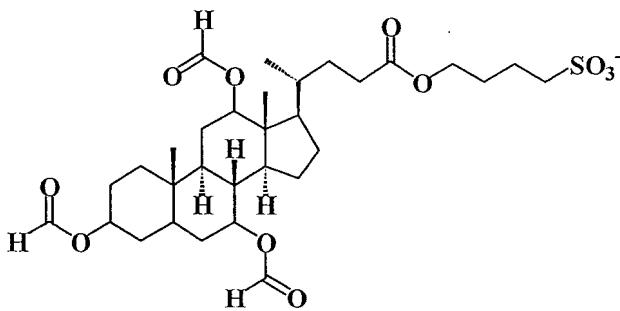
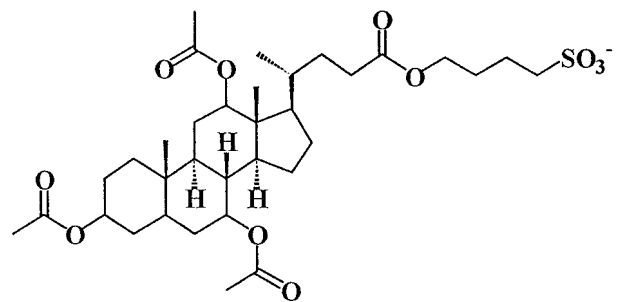
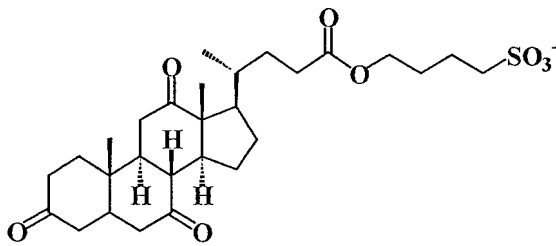
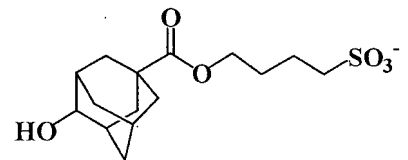
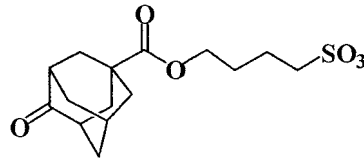
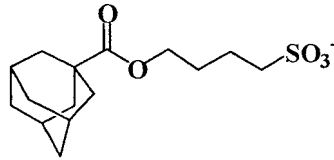
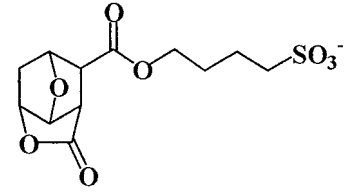
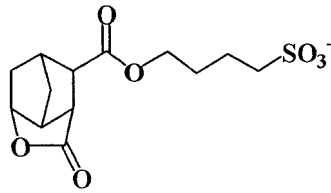
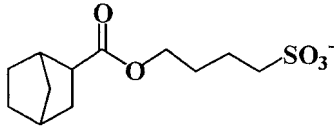
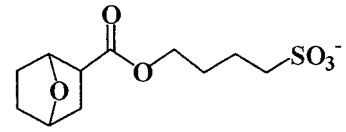
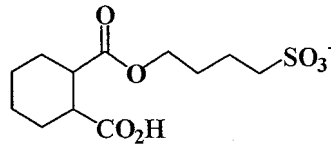
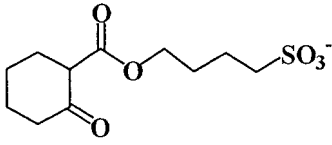
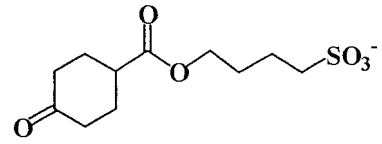
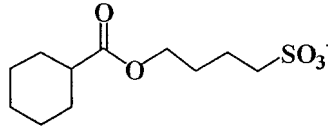
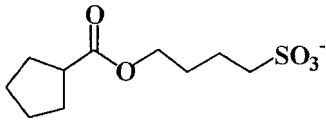


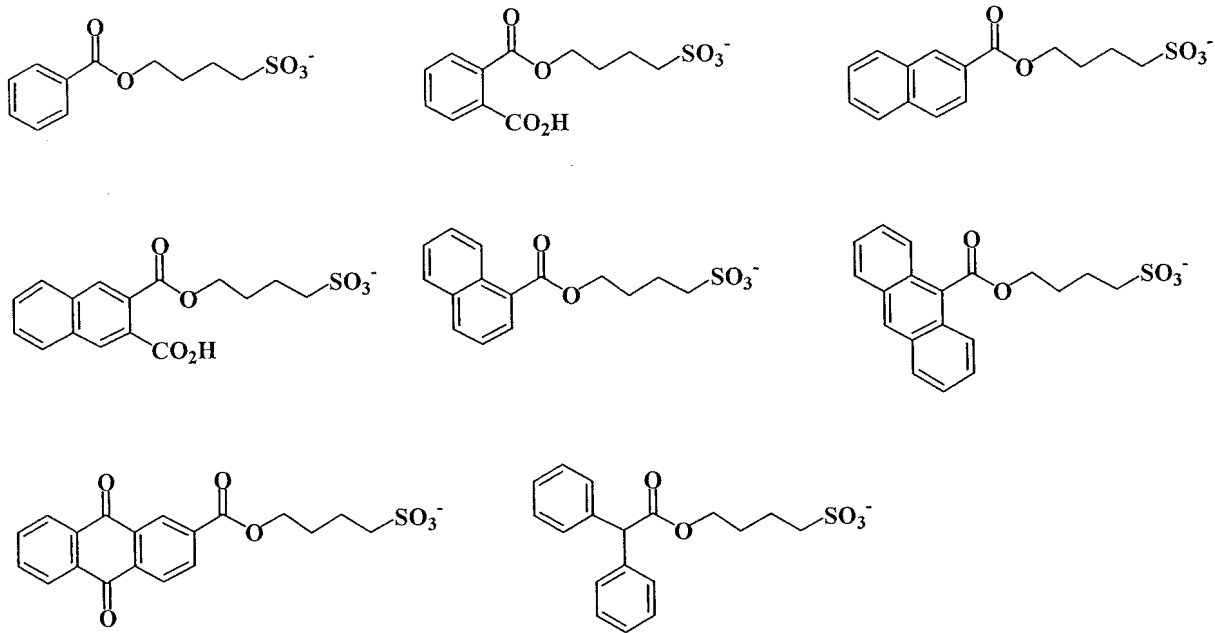






201035029





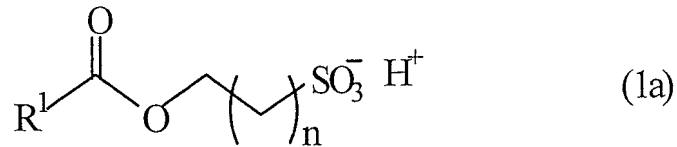
本發明中的一大特徵可舉：利用後述方法可將以  $R^1$  或 A 表示之構造輕易為各種改變。即，構造改變的自由度高，可利用醯基之改變輕易調整各種特性。因此，可配合曝光條件、聚合物種類或組成等，選擇最適於此時的具  $R^1$  或 A 構造之光酸發生劑。

又，上述通式(1)中，本發明之光酸發生劑中，顯示以銻鹽作為陽離子部，但也可利用後述方法合成銻鹽、銨鹽等，也可應用於後述抗蝕劑材料、圖案形成方法等，也可作為產生以下列通式(1a)表示之磺酸的酸發生劑。

更具體的銻陽離子，例如：二苯基銻、雙(4-甲基苯基)銻、雙(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)銻、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)銻、(4-(1,1-二甲基乙氧基)苯基)苯基銻等，銨鹽，例如：三甲基銨、三乙基銨、三丁基銨、N,N-二甲基苯胺銨鹽等3級銨鹽，或四甲基銨、四乙基銨、四丁基銨等4級銨鹽等。上述銻鹽，可作為具光酸發生效果或熱酸發生效果之光酸發生劑、熱酸發生劑使用，銨鹽可作為熱酸發生劑使用。

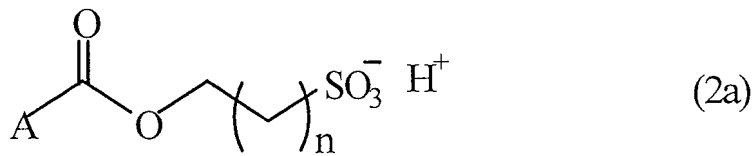
本發明之光酸發生劑，由上式(1)之銻鹽尤其式(2)之銻鹽構成，但此情形，本發明提供一種化學放大型抗蝕劑材料，對於紫外線、遠紫外線、電子束、X射線、準分子雷射、 $\gamma$ 線、同步加速器放射線等放射線或熱感應，且含有產生以下列通式(1a)表示

之磺酸的酸發生劑。



(式中， $\text{R}^1$ 、 $n$  與上述同。)

更佳為，本發明提供一種化學放大型抗蝕劑材料，對於紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線、準分子雷射、 $\gamma$  線、同步加速器放射線等放射線或熱感應，且含有產生以下列通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑。



(式中， $\text{A}$ 、 $n$  與上述同。)

又，本發明之光酸發生劑，係對於紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線、準分子雷射、 $\gamma$  線、同步加速器放射線等放射線或熱感應，且產生以上述通式(1a)或(2a)表示之磺酸的酸發生劑，但較佳為應用在 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV、或電子束微影用途，尤其，更佳為應用在 KrF 準分子雷射或電子束微影用途。

以下記述關於本發明之以上述通式(1)表示之銻鹽之合成方法。

例如  $n$  為 1 時，對於如後述方式製備之 2-(醯氧基)乙磺酸金屬鹽或 2-(醯氧基)乙磺酸金屬鹽，進行與鹵化銻鹽等銻鹽的離子交換，藉此可合成為目的物之以上述通式(1)表示之銻鹽。又，離子交換反應詳見日本特開 2007-145797 號公報等。

藉由將市售能以便宜價格取得的羥乙基磺酸鈉之羥基予以醯基化，可合成各種 2-(醯氧基)乙磺酸金屬鹽。

醯基化反應可應用公知之酯之製造方法，例如與醯基化劑之反應、與羧酸之反應。使用醯基化劑之反應，較佳為將選自二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯等氯系溶劑類、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯(cumene)等烴類、二丁醚、二乙二醇二乙醚、二

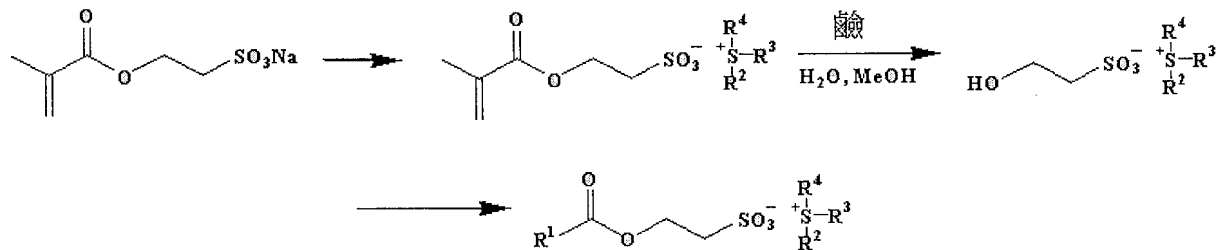
乙二醇二甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類、乙腈等腈類、丙酮、2-丁酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯類、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷酸三醯胺等非質子性極性溶劑類中單獨1種或2種以上混合的溶劑中，依序或同時添加羥基乙磺酸鈉與羧醯氯或羧酸酐、羧酸三氟乙酸混合酸酐等醯基化劑與三乙胺、二異丙基乙胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、4-二甲基胺基吡啶等鹼類並使反應。使用酸酐等醯基化劑之反應，也可將鹼改為於選自鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸等無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸等有機酸類中的酸觸媒下進行反應。醯基化反應溫度可視使用之醯基化劑種類或反應條件，選擇適當的反應溫度，一般而言，從 $-50^{\circ}\text{C}$ 至溶劑之沸點左右為佳，從 $-20^{\circ}\text{C}$ 至室溫左右更佳。醯基化劑之使用量，取決於構造，但是相對於醇化合物1莫耳，為1~40莫耳，較佳為1~5莫耳之範圍。與羧酸之反應，係從對應之羧酸與羥基乙磺酸脫水之反應，一般於酸觸媒下進行。羧酸之使用量，取決於構造，但是相對於醇化合物1莫耳，為1~40莫耳，較佳為1~5莫耳之範圍。酸觸媒，例如：鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸等無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸等有機酸類，該等可單獨使用或混合使用。酸觸媒之使用量，相對於醇化合物1莫耳，為0.001~1莫耳，較佳為0.01~0.05莫耳之觸媒量。溶劑，例如與上述酯化劑之反應中所列舉者為同樣者，一般而言，宜從 $-50^{\circ}\text{C}$ 至溶劑之沸點左右。使用含己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等烴類的溶劑，將產生的水利用共沸除去到系外並一面進行反應亦可。此情形，可於常壓於溶劑之沸點一面回流一面將水餾去，但也可於減壓下於較沸點更低的溫度將水餾去。

就使用醯基化劑之方法而言，尤佳方法，係於三氟乙酸溶劑中，從三氟乙酸酐及羧酸而製備的羧酸三氟乙酸混合酸酐作為醯基化劑，將其與羥基乙磺酸鈉反應，藉此得到目的之羧酸磺乙酯之鈉鹽。羥基乙磺酸鈉的溶劑溶解性低，難以於短時間以良好產率進行酯化反應，但是於三氟乙酸顯示高溶解性，因此，利用本

方法之酯化法於短時間及良好產率實施。又，本方法詳細記載於日本特開 2001-106651 號公報。

上述方法以外，為了得到羧酸磺乙酯之銻鹽，也可應用以下所述方法。

首先，將可從市面取得的羧酸磺乙酯之金屬鹽與銻鹽進行離子交換，將該鹽基藉由酯水解或加溶劑分解，得羧乙基磺酸之銻鹽。接著，將得到的羧乙基磺酸之銻鹽以上述公知之鹽基化法酯化，藉此可合成所望的羧酸磺乙酯之銻鹽。羧乙基磺酸之銻鹽，相較於鈉鹽，溶劑溶解性較高，因此，即使以公知之鹽基化法也能順利進行反應。又，可從市面購得之羧酸磺乙酯之金屬鹽，例如，甲基丙烯酸磺乙酯之鈉鹽等。步驟大致如下。



(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  與上述同，Me 為甲基。)

式(1)或式(2)中， $n$  為 2 之情形，也可使用與上述相同之方法，得到所望的羧酸磺丙酯之銻鹽。

又，可從市面輕易購得的中間體原料，例如 3-羧基丙磺酸鈉，或甲基丙烯酸 3-磺丙酯之鉀鹽等。

又，藉由使羧酸金屬鹽作用於磺內酯而引起開環反應，也可得羧酸磺丙酯之銻鹽，之後，進行陽離子交換，藉此可得式(1)或式(2)表示之銻鹽。就可從市面以便宜價格購得之磺內酯化合物，有丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯，若使用丙烷磺內酯，最終可得式(1)或式(2)中  $n$  為 2 之銻鹽，若使用 1,4-丁烷磺內酯，最終可得  $n$  為 3 之銻鹽，步驟可說是單純又廉價。

如上所述，本發明之化合物可以不用包含複雜的步驟或高價原料而合成，可稱的上非常有用。

又，可利用同樣的方法，合成三苯基銻以外之銻鹽或銻鹽。

原料之銻鹽或銻鹽，可參照 The Chemistry of sulfonium group Part 1 John-Wiley & Sons (1981)、Advanced Photochemistry, vol.17 John-Wiley & Sons (1992)、J. Org. Chem., 1988. 53. 5571—5573 或日本特開平 8—311018 號公報、日本特開平 9—15848 號公報、日本特開 2001—122850 號公報、日本特開平 7—25846 號公報、日本特開 2001—181221 號公報、日本特開 2002—193887 號公報、日本特開 2002—193925 號公報等合成。又，具有丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基作為可聚合之取代基的鎘陽離子，能以日本特開平 4—230645 號公報、日本特開 2005—84365 號公報等記載之方法，將既存之鹵化羥基苯基二苯基銻，於鹼性條件下與丙烯醯氧或甲基丙烯醯氧反應以合成。

本發明中，尚提供含有產生以上述通式(1a)較佳為通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑的抗蝕劑材料，即，係對於紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線、準分子雷射、 $\gamma$  線、同步加速器放射線等放射線感應之用於製作積體電路之化學放大型抗蝕劑材料，該等抗蝕劑材料可利用為正型或負型。從解像性等觀點，其中又以使用正型抗蝕劑材料較佳。

於此情形，正型抗蝕劑材料在由上式(1)尤其式(2)所示之銻鹽構成之酸發生劑或產生以上式(1a)尤其式(2a)所示之磺酸的酸發生劑(以下將該等總稱為本發明之酸發生劑)以外，宜更含有下成分：

(A)因為酸作用使得對於鹼性顯影液之溶解性變化的基質樹脂、

(B)有機溶劑

及視需要的

(C)本發明之酸發生劑以外的酸發生劑、

(D)淬熄劑(quencher)、

(E)界面活性劑。

又，負型抗蝕劑材料，在由上式(1)尤其式(2)所示之銻鹽構成之酸發生劑或產生以上式(1a)尤其式(2a)所示之磺酸的酸發生

劑(以下將該等總稱為本發明之酸發生劑)以外，宜包含以下成分：

- (A') 對於鹼性顯影液為可溶的基質樹脂、
- (B) 有機溶劑、
- (F) 利用酸而交聯之交聯劑

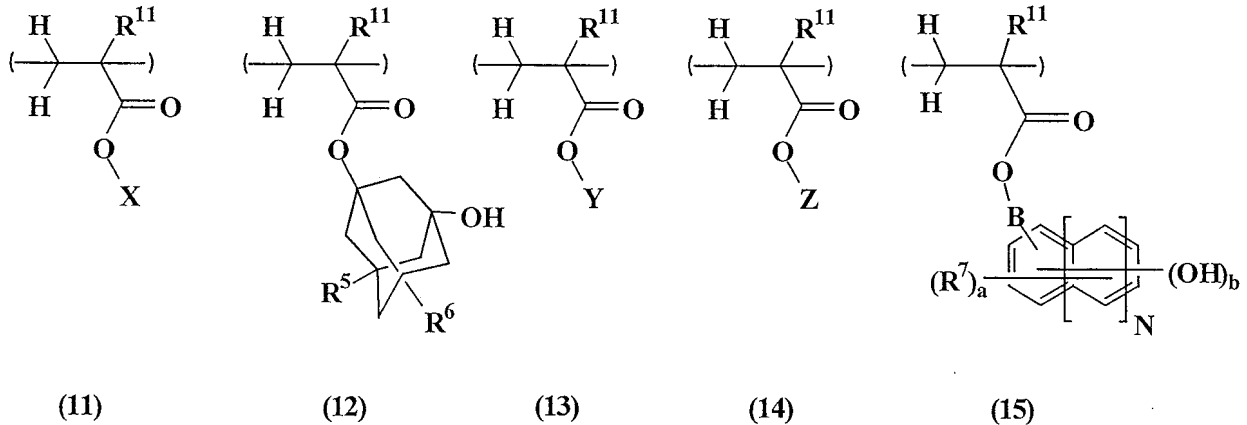
及視需要的

- (C) 本發明之酸發生劑以外之酸發生劑、
- (D) 淬熄劑、
- (E) 界面活性劑。

以下，對於各成分詳細說明。

首先，本發明之酸發生劑，相對上述(A)成分或(A')成分 100 質量份，宜配合 0.1~10 質量份，尤其 0.1~5 質量份之比例。

因為(A)成分之酸之作用使對於鹼性顯影液之溶解性變化之樹脂，不特別限制，為化學增幅正型抗蝕劑材料之情形，可含有以下列通式(11)~(15)表示之重覆單位當中任 1 種以上。

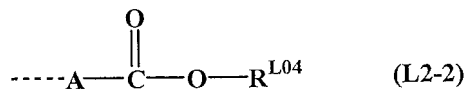
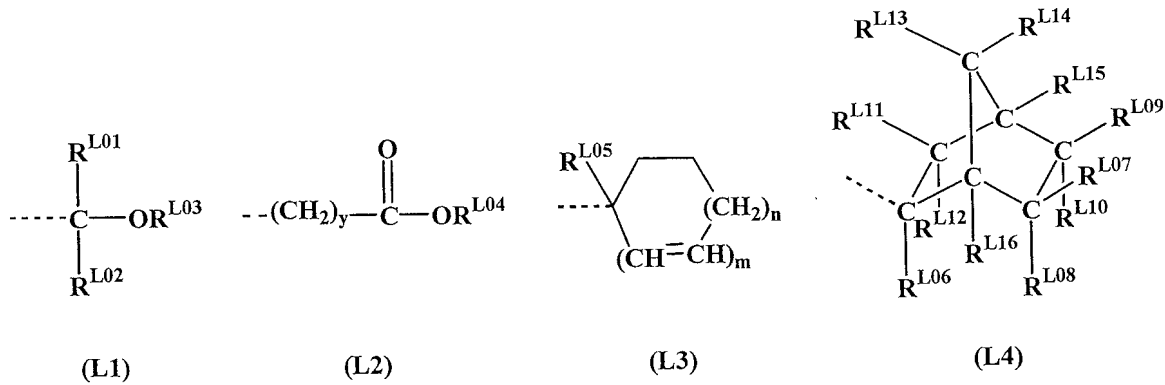


(式中， $R^{11}$  表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^5$  及  $R^6$  各自獨立，表示氫原子或羥基。 $X$  表示酸不安定基。 $Y$  表示具有內酯構造之取代基。 $Z$  表示氫原子、碳數 1~15 之氟烷基、或碳數 1~15 之含氟醇之取代基。 $N$  表示 0~2 之整數。 $R^7$  表示氫原子或碳數 1~10 之烷基。 $B$  表示單鍵或亦可經氧原子取代之碳數 1~10 之 2 價有機基。 $a$  表示 0~3 之整數， $b$  表示 1~3 之整數。)

含有以上述通式(11)表示之重覆單位的聚合物，因為酸作用會分解而產生羧酸，成為鹼可溶性的聚合物。 $X$  表示酸不安定基。

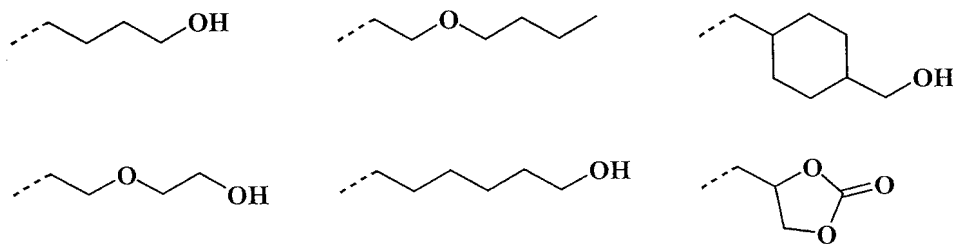


酸不安定基 X 有各種可供使用，具體而言，例如：以下列通式 (L1)~(L4) 及 (L2-2) 表示之基、碳數 4~20、較佳為 4~15 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。



在此，虛線代表鍵結手(以下同)。

又，式(L1)中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  表示氫原子或碳數 1~18，較佳為 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、降莖基、三環癸基、四環十二烷基、金剛基等。 $R^{L03}$  表示碳數 1~18，較佳為 1~10 之可具有氧原子等雜原子的 1 價烴基，例如：直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、該等氫原子的一部分取代為羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷基胺基等者，具體而言，例如以下的取代烷基等。

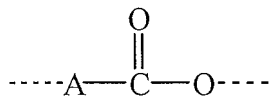


亦可為  $R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  彼此鍵結並且與該等所鍵結之碳原子或氧原子一起形成環，形成環時，涉及環形成之  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$  分別表示碳數 1~18，較佳為 1~10 之直鏈

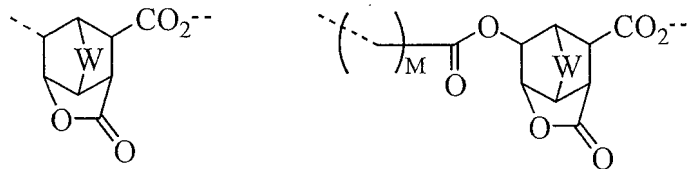
狀或分支狀之伸烷基。

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

式(L2-2)中，



為下列之基， $R^{L04}$  與上述為相同含意。



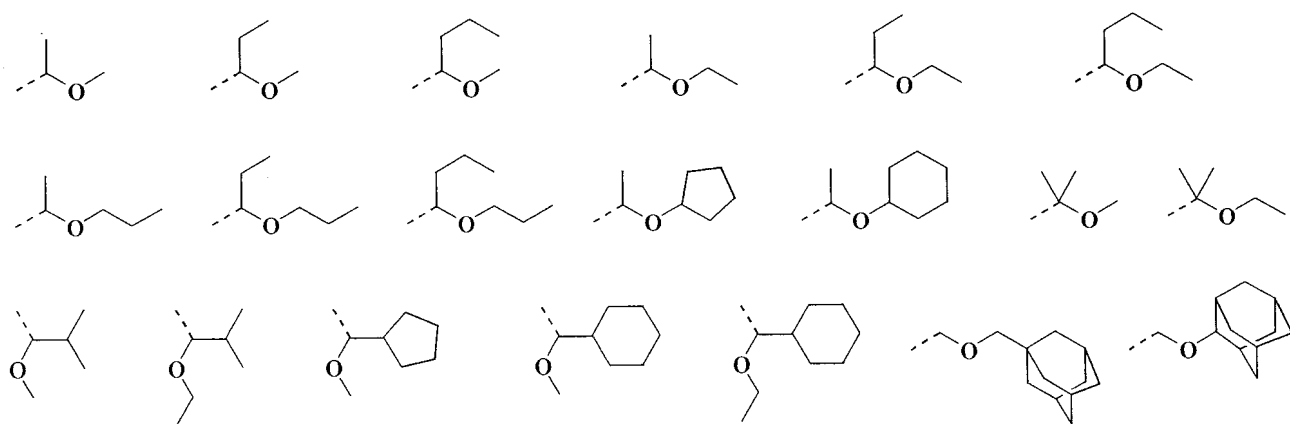
(式中，虛線表示鍵結手。W 表示氧原子或  $\text{CH}_2$ ，M 表示 1~3 之整數。)

式(L3)中， $R^{L05}$  表示碳數 1~8 之亦可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之亦可經取代之芳基，且亦可經取代之烷基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等直鏈狀、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、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者等，亦可經取代之芳基，具體而言，例如：苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘(pyrenyl)基

等。m 為 0 或 1、n 為 0、1、2、3 中任一，且滿足  $2m+n=2$  或 3 之數。

式(L4)中， $R^{L06}$  表示碳數 1~8 之亦可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之亦可經取代之芳基，具體而言，例如與  $R^{L05}$  同樣者等。 $R^{L07} \sim R^{L16}$  各自獨立，表示氫原子或碳數 1~15 之 1 價烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等直鏈狀、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、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者等。也可  $R^{L07} \sim R^{L16}$  中的 2 個彼此鍵結並且與該等所鍵結之碳原子一起形成環(例如， $R^{L07}$  與  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  與  $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L14}$  等)，此情形涉及鍵結者，代表碳數 1~15 之 2 價烴基，具體而言，例如從上述 1 價烴基例示者除去 1 個氫原子者等。又，也可為  $R^{L07} \sim R^{L16}$ ，係鍵結於鄰接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  $R^{L15}$  等)。

以上式(L1)表示之酸不安定基當中，直鏈狀或分支狀者具體而言例如以下之基。



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

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

上式(L2-2)之酸不安定基，具體而言，例如：

9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(第三戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(2-(金剛-1-基)丙-2-氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(1-乙基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(1-丁基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(1-乙基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(1-丁基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

9-(4-乙基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷-4-基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基、

2-(9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(第三戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(2-(金剛-1-基)丙-2-氧基羰基)-5-側氧基  
-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-乙基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-丁基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-乙基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(1-丁基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧  
雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧  
雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-側氧基乙基、

2-(9-(4-乙基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷-4-基氧羰  
基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-2-  
側氧基乙基、

4-(9-(第三丁氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(第三戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(2-(金剛-1-基)丙-2-氧基羰基)-5-側氧基  
-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(1-乙基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(1-丁基環戊氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環  
[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(1-乙基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環

[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(1-丁基環己氧基羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環

[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

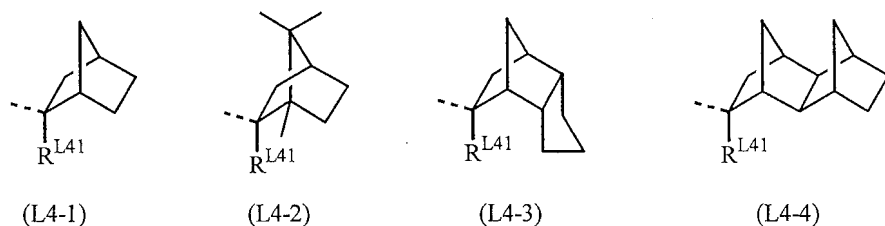
4-(9-(2-甲基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(2-乙基-2-金剛基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基、

4-(9-(4-乙基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷-4-基氧羰基)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-氧基)-4-側氧基丁基等。

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

上式(L4)之酸不安定基，尤佳為以下式(L4-1)~(L4-4)表示之基。

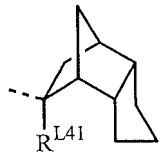


前述通式(L4-1)~(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。 $R^{L41}$  各自獨立，表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基等 1 價烴基，具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等。

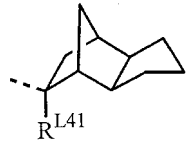
前述通式(L4-1)~(L4-4)，可存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，但是前述通式(L4-1)~(L4-4)，代表所有該等立體異構物。該等立體異構物可單獨使用，也

可以混合物形式使用。

例如，前述通式(L4-3)代表表示從以下列通式(L4-3-1)、(L4-3-2)表示之基選出之1種或2種的混合物。

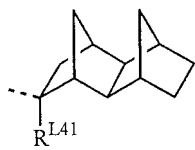


(L4-3-1)

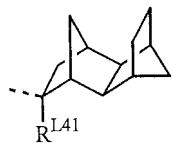


(L4-3-2)

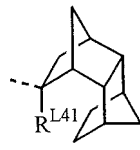
又，上述通式(L4-4)代表表示從以下列通式(L4-4-1)~(L4-4-4)表示之基選出之1種或2種以上之混合物。



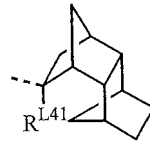
(L4-4-1)



(L4-4-2)



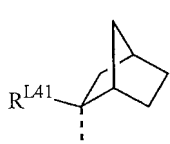
(L4-4-3)



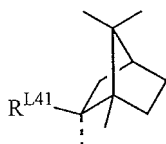
(L4-4-4)

上述通式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)，也代表表示該等鏡像異構物及鏡像異構物混合物。

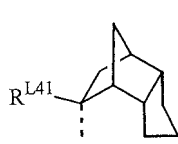
又，藉由使(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)之鍵結方向各對於雙環[2.2.1]庚烷環為外向(exo)側，可於酸觸媒脫離反應達成高反應性(參照日本特開2000-336121號公報)。以該等具雙環[2.2.1]庚烷骨架之3級外向(exo)-烷基作為取代基之單體之製造中，有時會含有以下列通式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)表示之以內向(endo)-烷基取代的單體，但是，為了達到良好反應性，外向(exo)比率為50莫耳%以上較佳，外向(exo)比率為80莫耳%以上更佳。



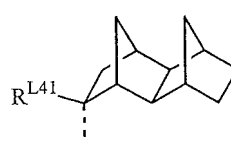
(L4-1-endo)



(L4-2-endo)



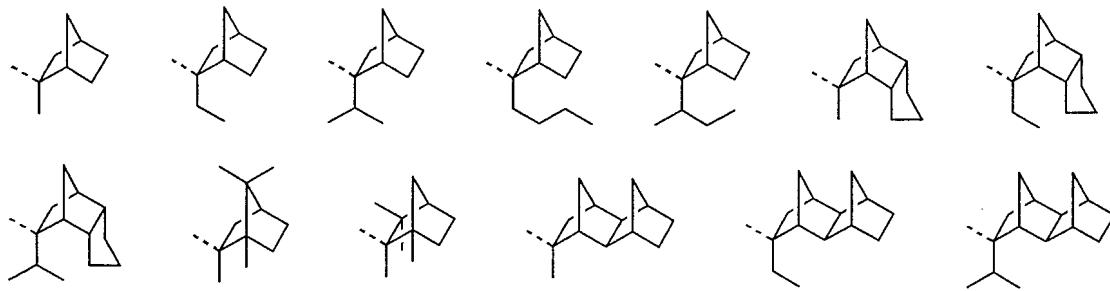
(L4-3-endo)



(L4-4-endo)

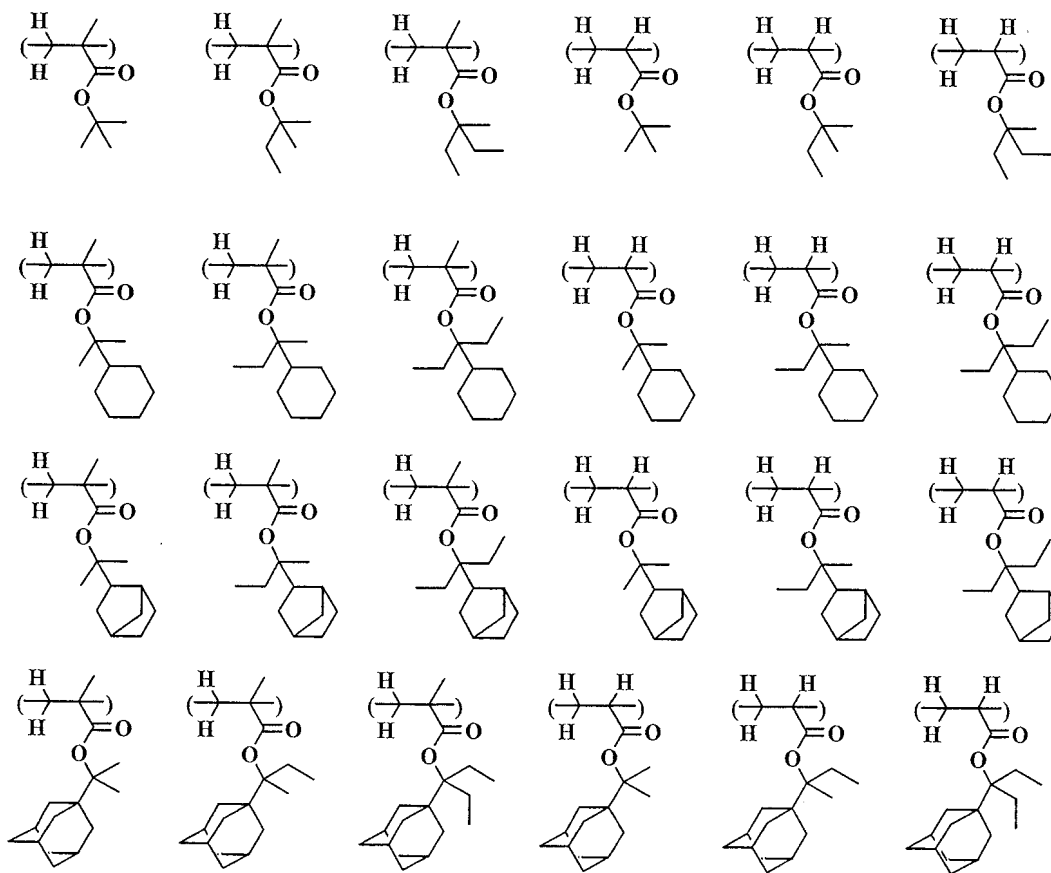
(參照日本特開2000-336121號公報)

上式(L4)之酸不安定基，具體而言例如下列之基。

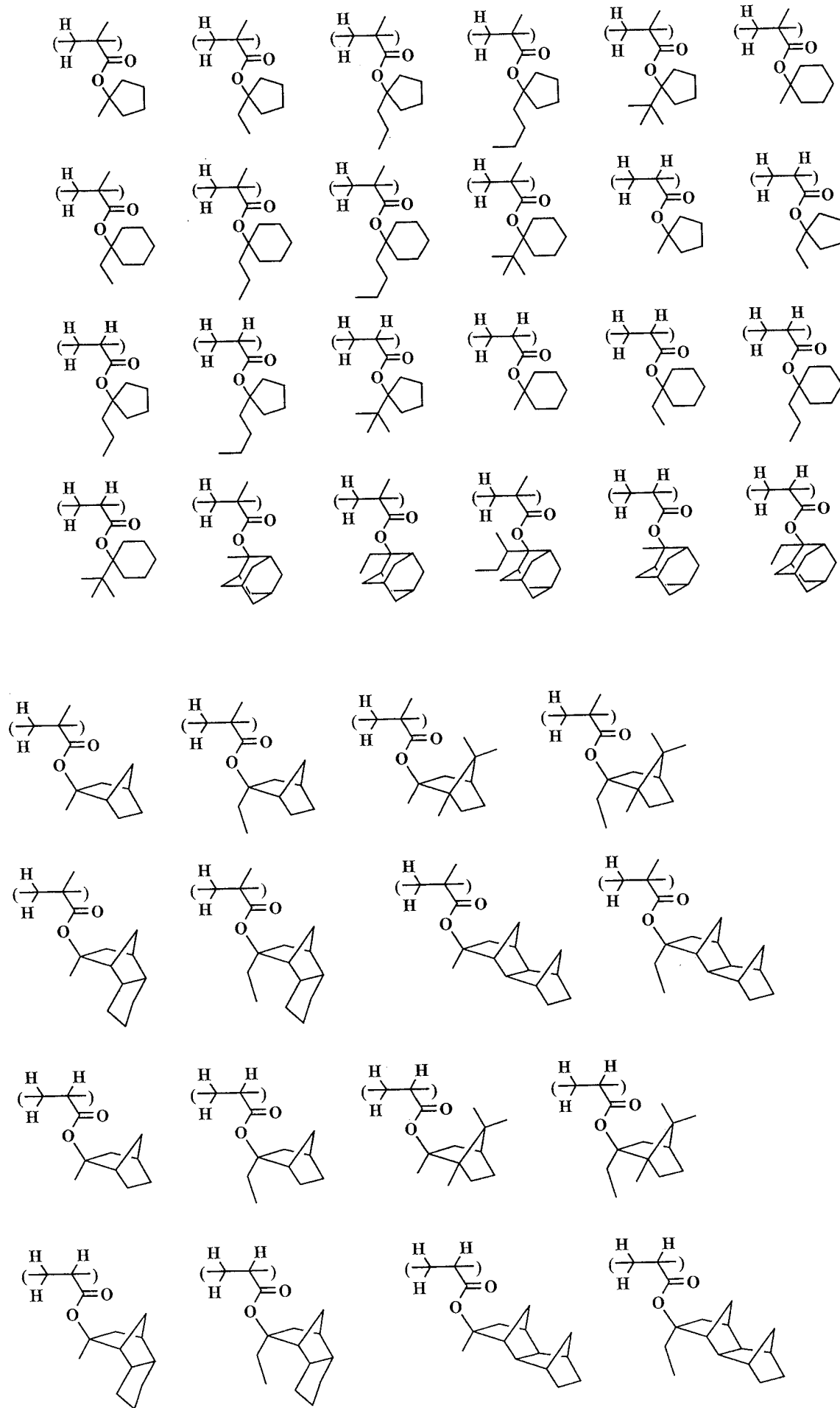


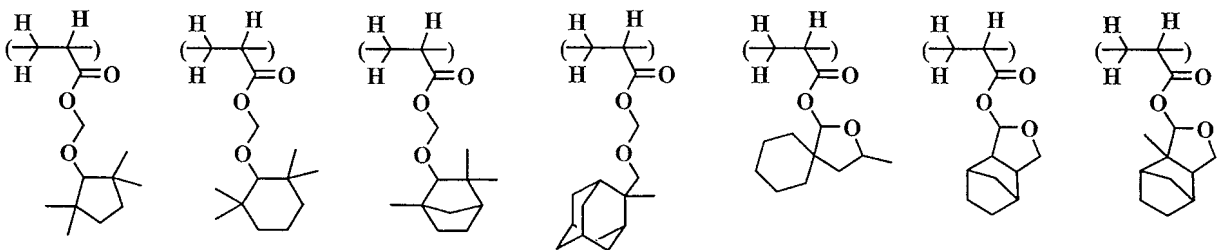
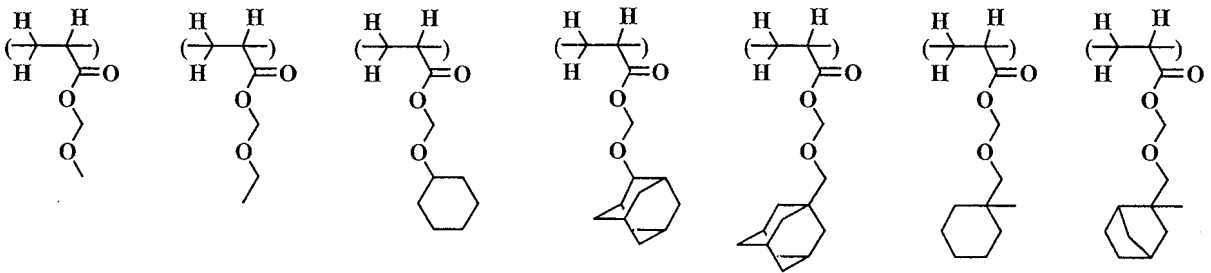
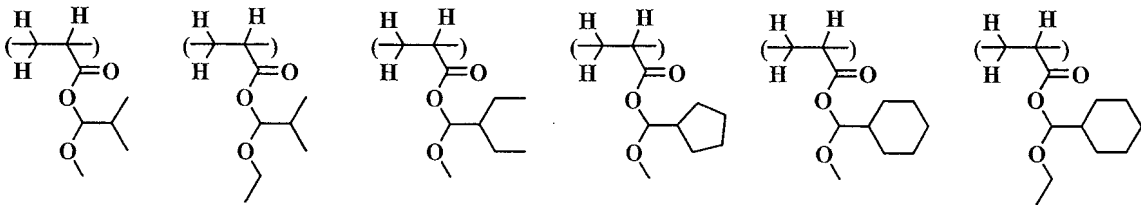
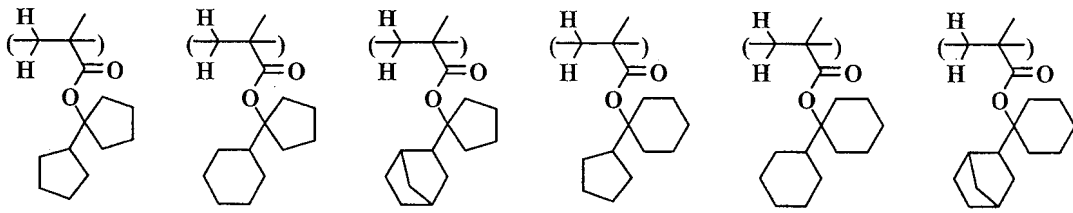
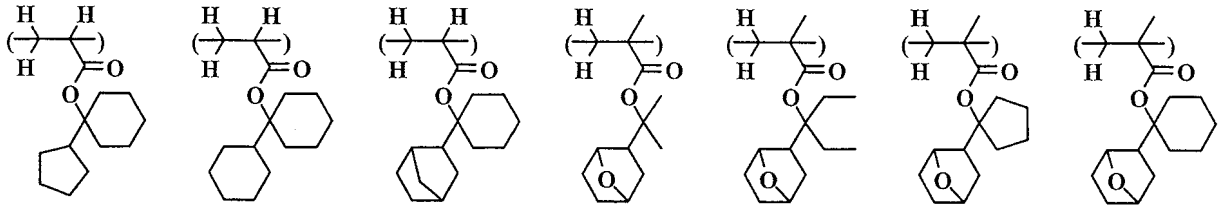
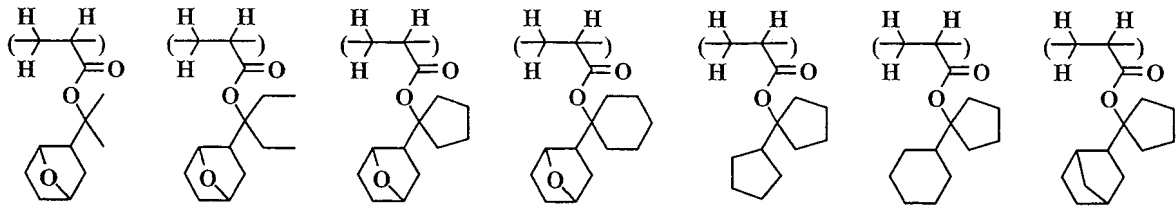
又，碳數 4~20 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基  
矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基，具體而言，例如與於  $R^{L04}$  列舉  
為同樣者等。

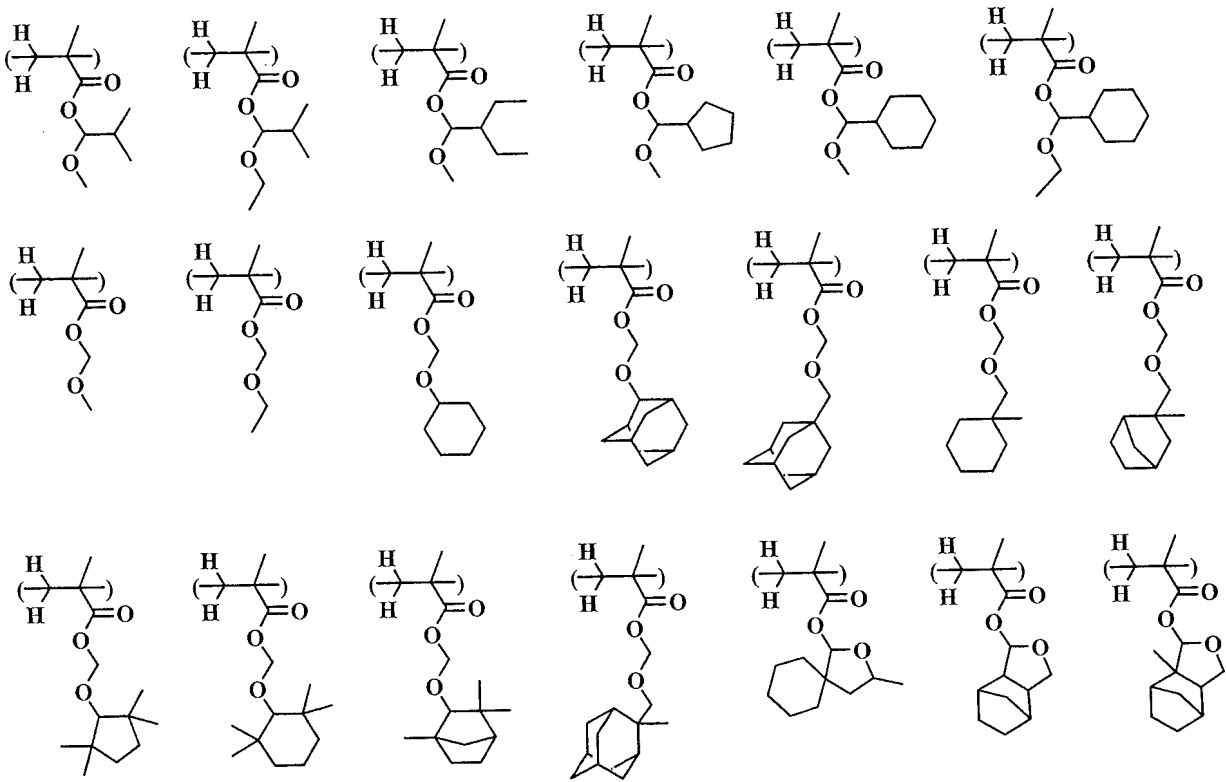
以前述通式(11)表示之重覆單位，具體而言，例如下列者，  
但不限於此等。僅顯示(甲基)丙烯酸酯，但也可使用上式(L-2)  
或(L-2-2)所示之介由 2 價連結基者。



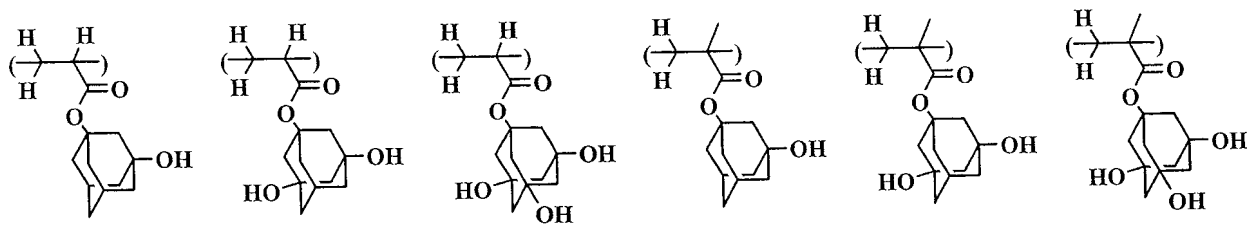




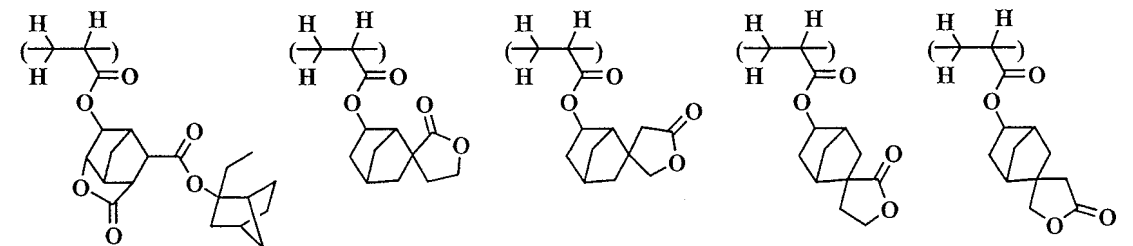
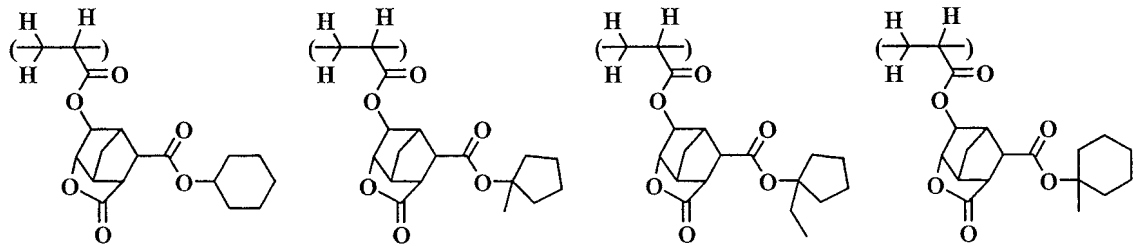
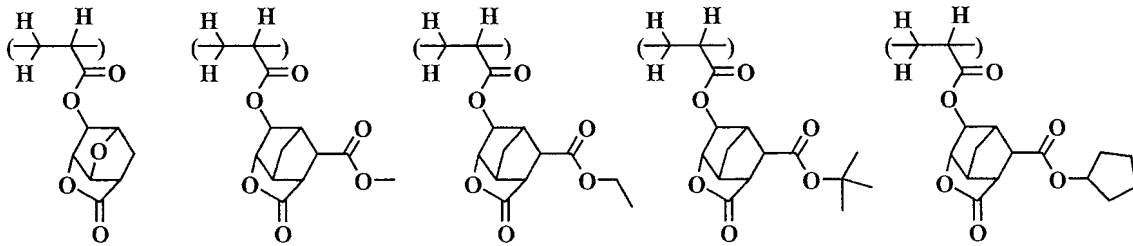
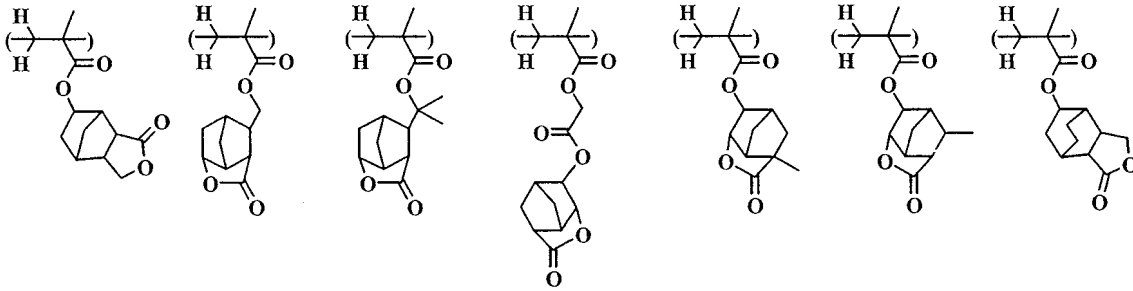
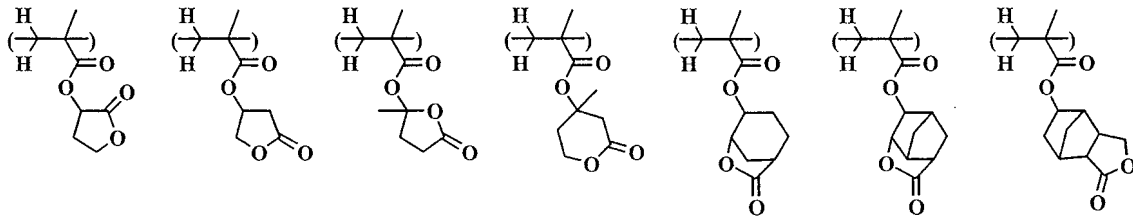
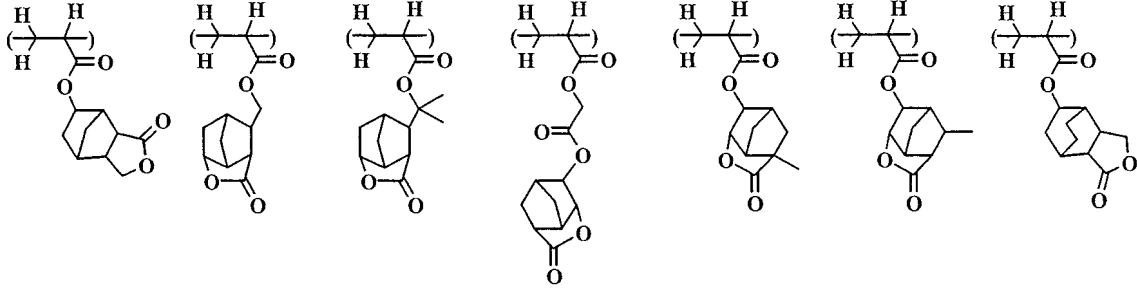
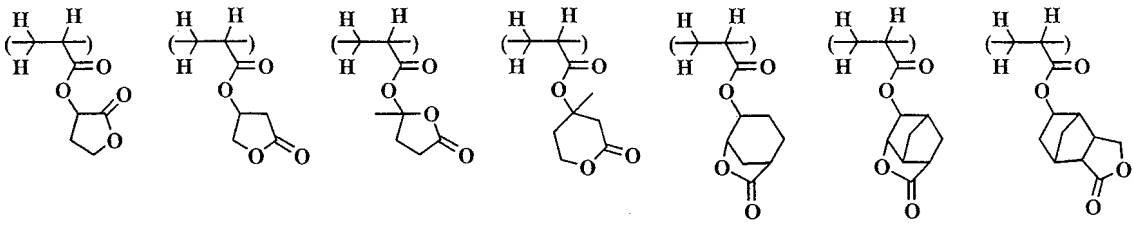


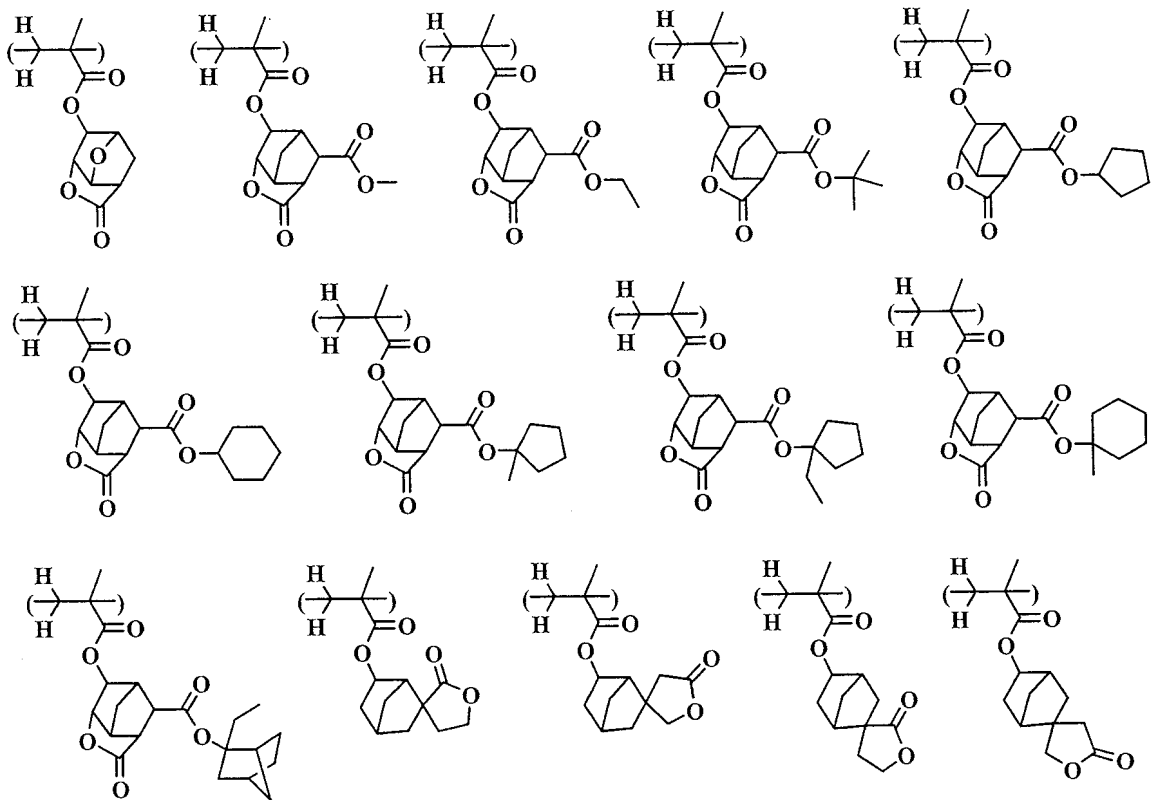


以前述通式(12)表示之重覆單位，具體而言如以下者。

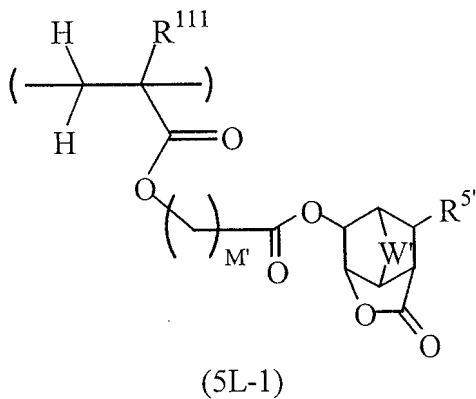


以前述通式(13)表示之重覆單位，具體而言例如以下者。又，也存在具有酸不安定基之重覆單位。具體而言，雖與上述酸不安定基說明過的式(L2-2)重複，但也可作為內酯單位使用，也可作為具有酸不安定基之單位使用。





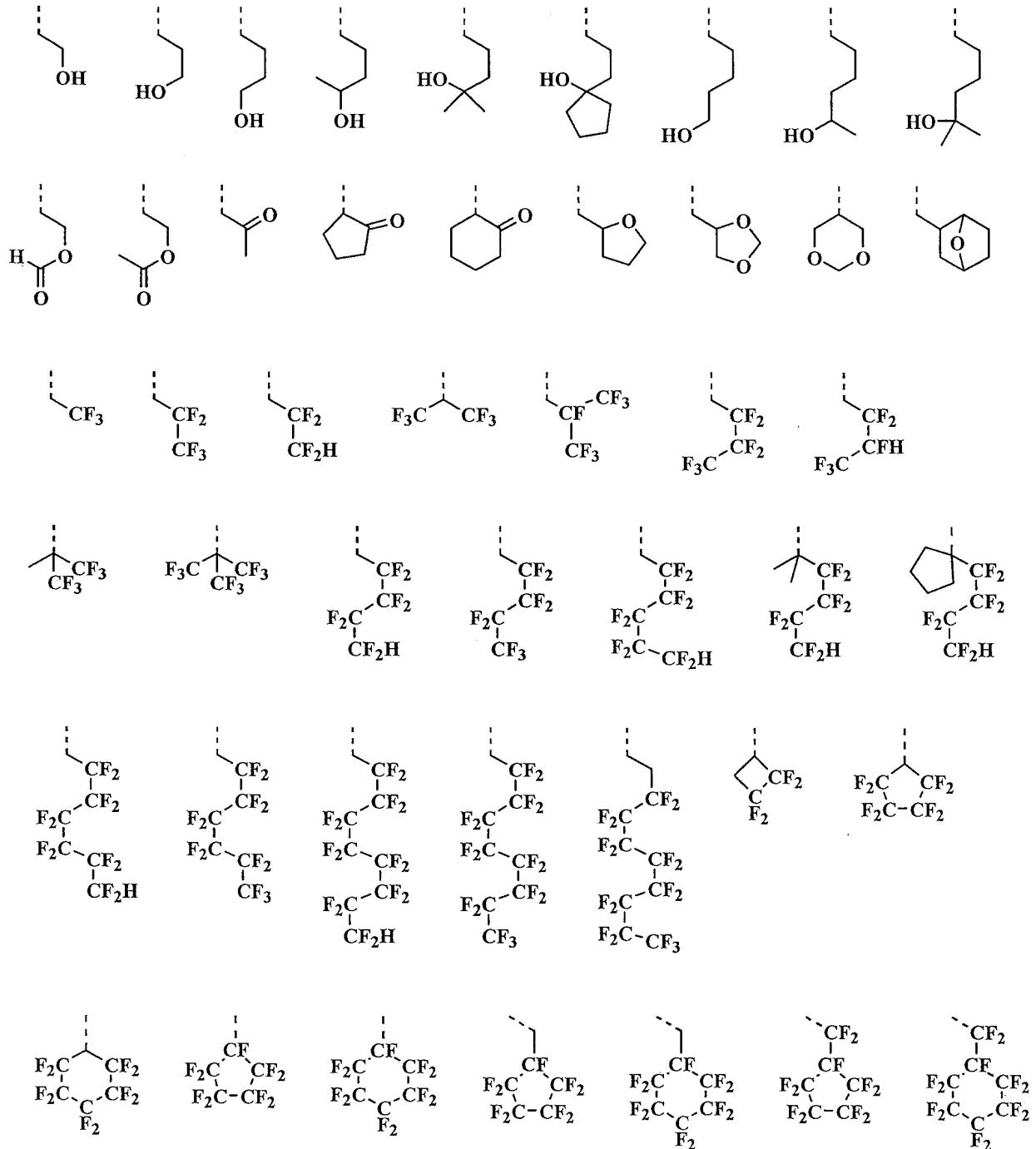
又，下列通式(5L-1)亦可適當使用。



在此，上述通式(5L-1)中之 $R^{111}$ 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。更佳為甲基。 $R^{5'}$ 表示氫原子或 $CO_2R^{5'}$ 。 $R^{5'}$ 表示氫原子、亦可具有鹵素原子或氧原子之碳數1~15之直鏈狀、分支狀或環狀之1價烴基。 $W'$ 表示 $CH_2$ 、 $O$ 或 $S$ 。 $M'$ 為1~3之整數。

$R^{5'}$  具體而言，例如：氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環己基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、2-乙基己基、正辛基、2-甲基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-甲基金剛-2-基、2-乙基金剛-2

—基、8—甲基三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸—8—基、8—乙基三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸—8—基、4—甲基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷—4—基、4—乙基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷—4—基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基，及下列基等。

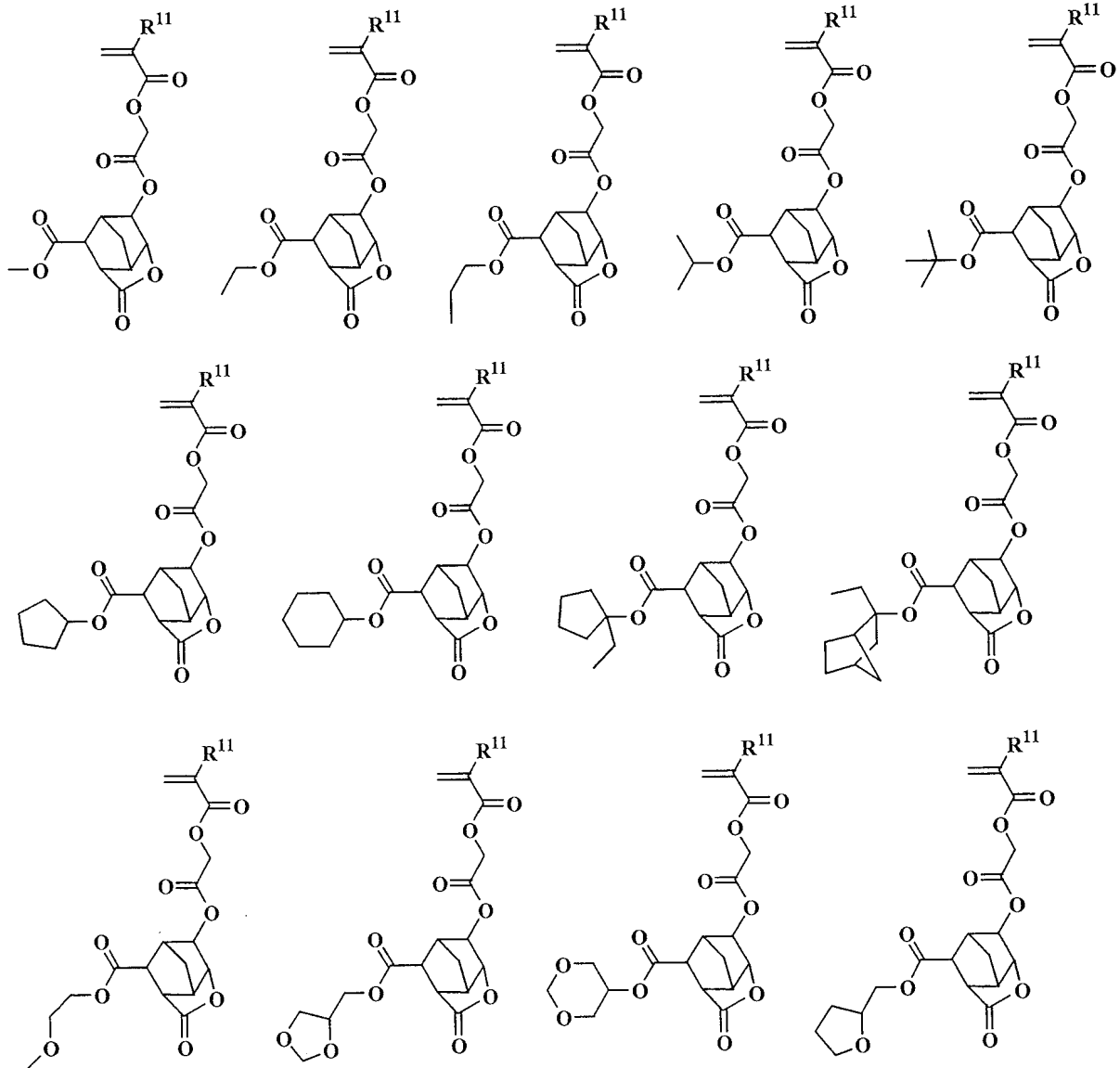


(在此，鏈線表示鍵結手。)

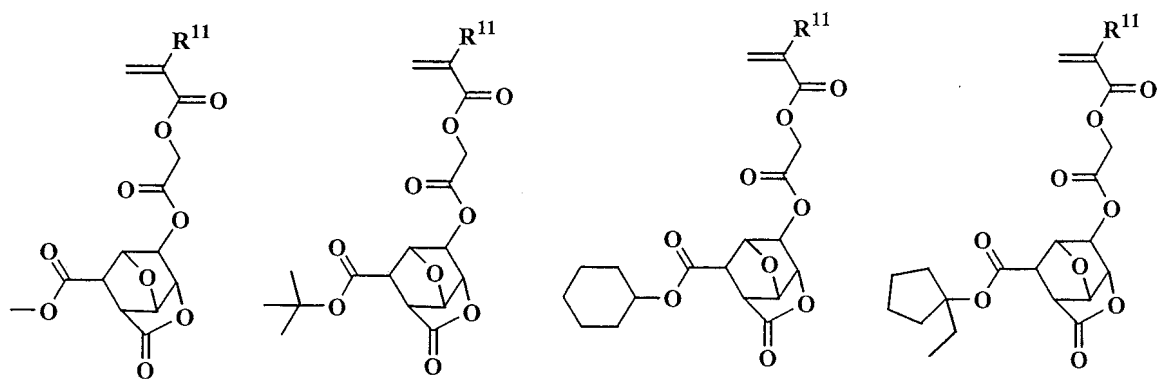
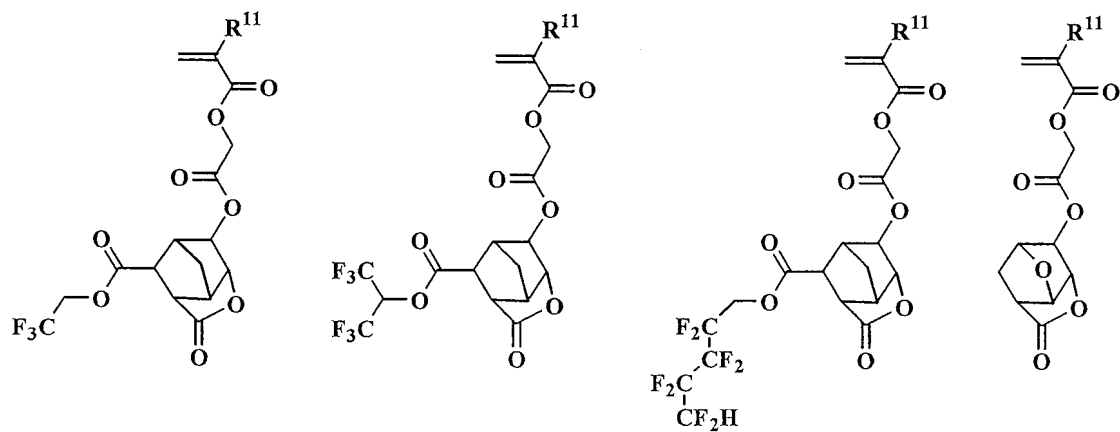
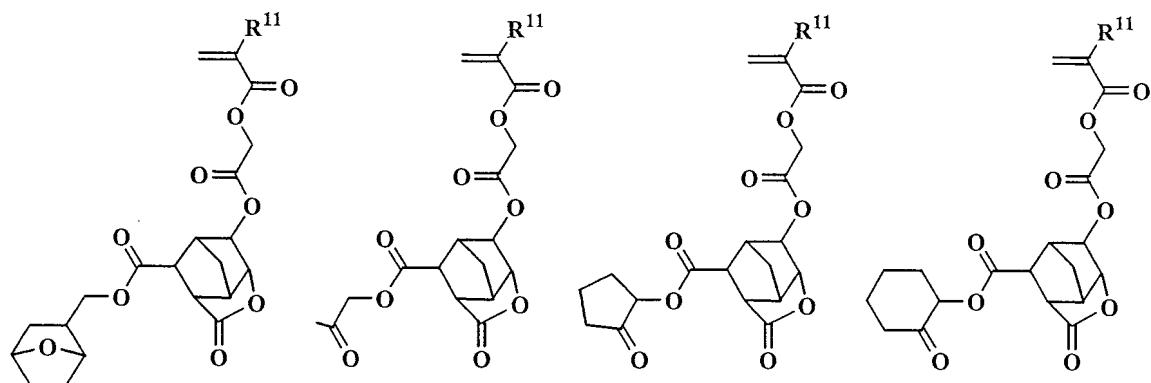
其中 R<sup>5'</sup> 較佳為甲基、1—甲基環戊基、1—乙基環戊基、1—甲基環己基、1—乙基環己基、2—甲基金剛—2—基、2—乙基

金剛-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-基、4-乙基四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烷-4-基等。W' 較佳為 CH<sub>2</sub>。

用於構成以上述通式(5L-1)表示之重覆單位的單體，具體而言例如以下者。

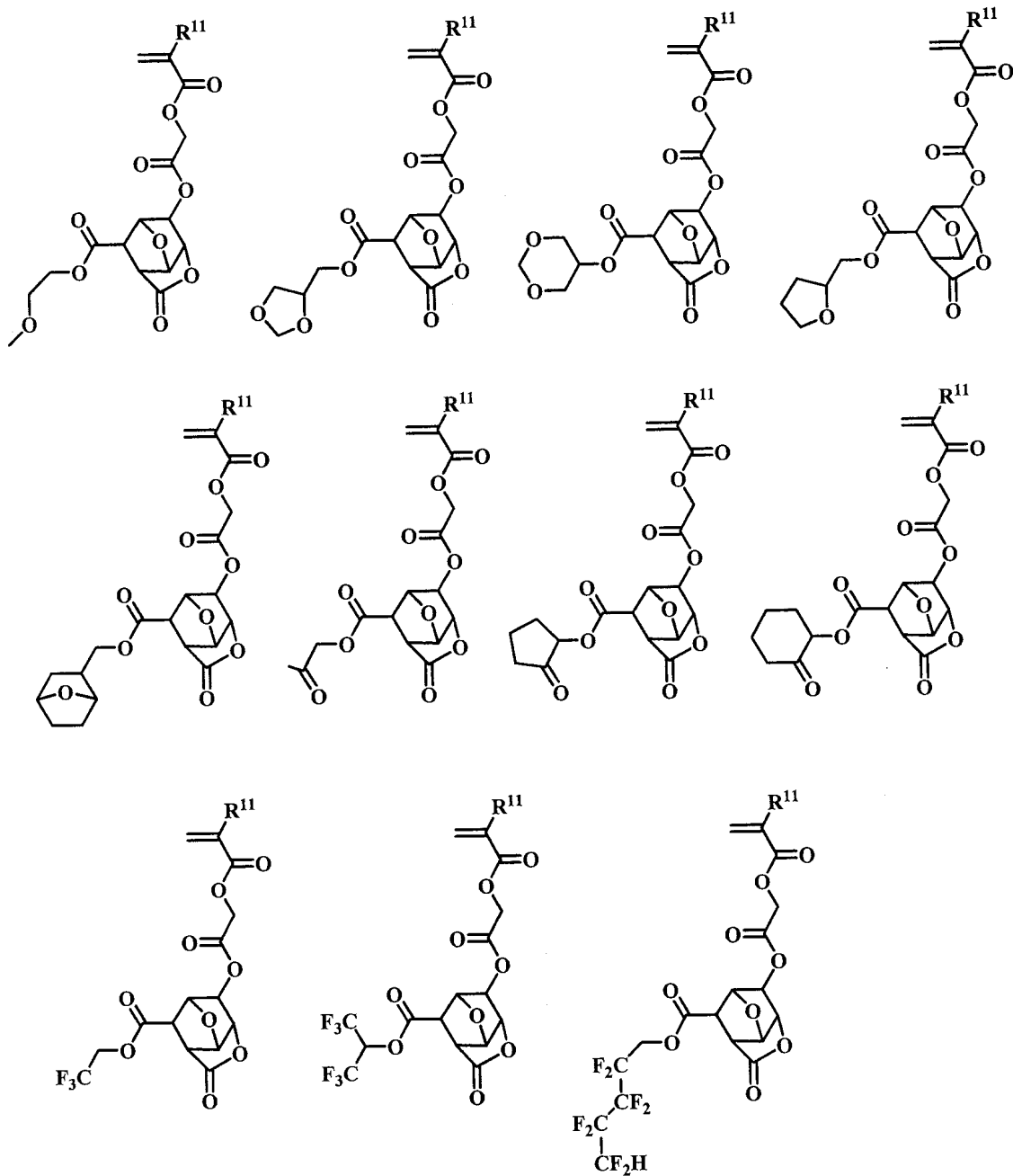


(式中，R<sup>11</sup> 與上述同。)



(式中， $\text{R}^{11}$  與上述同。)

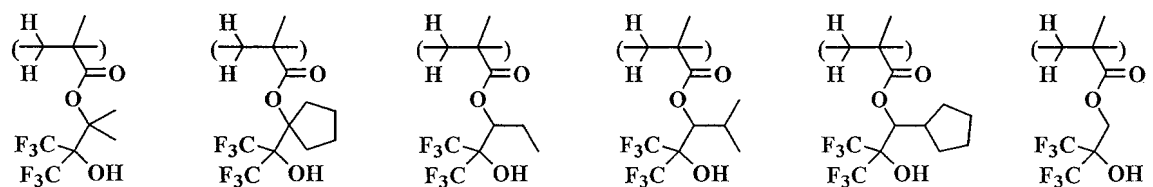
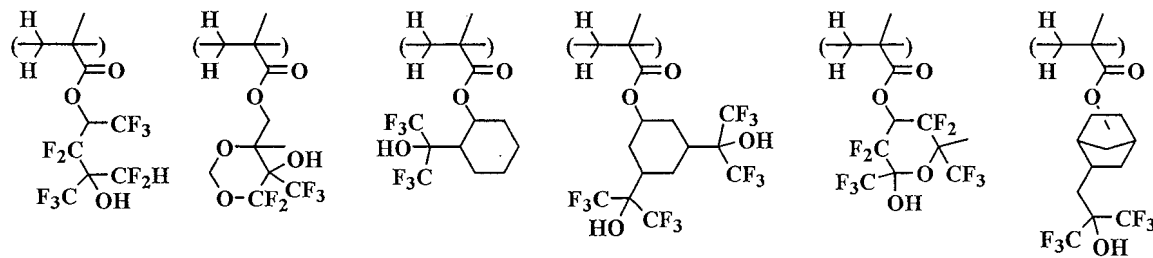
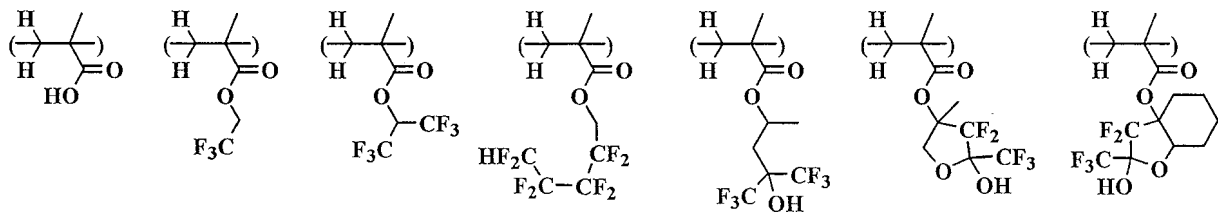
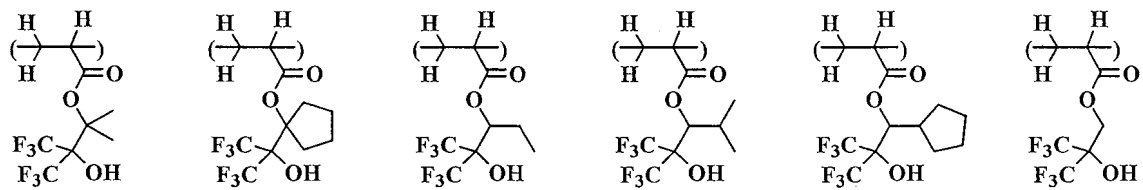
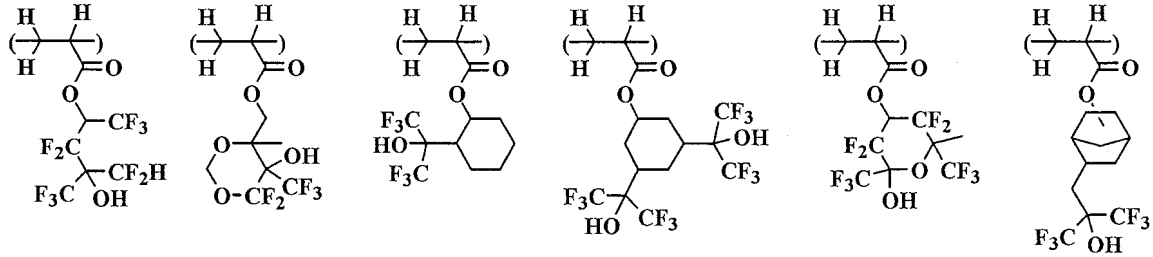
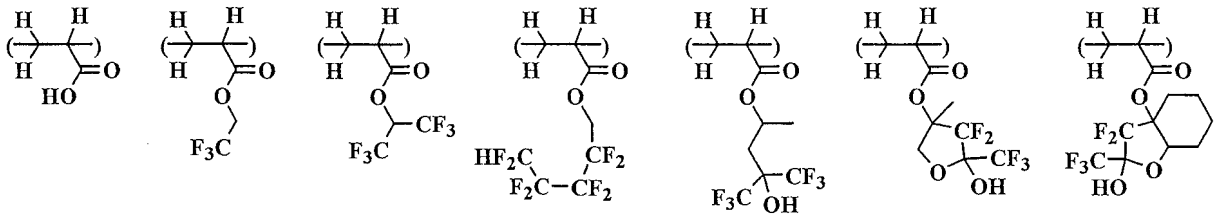




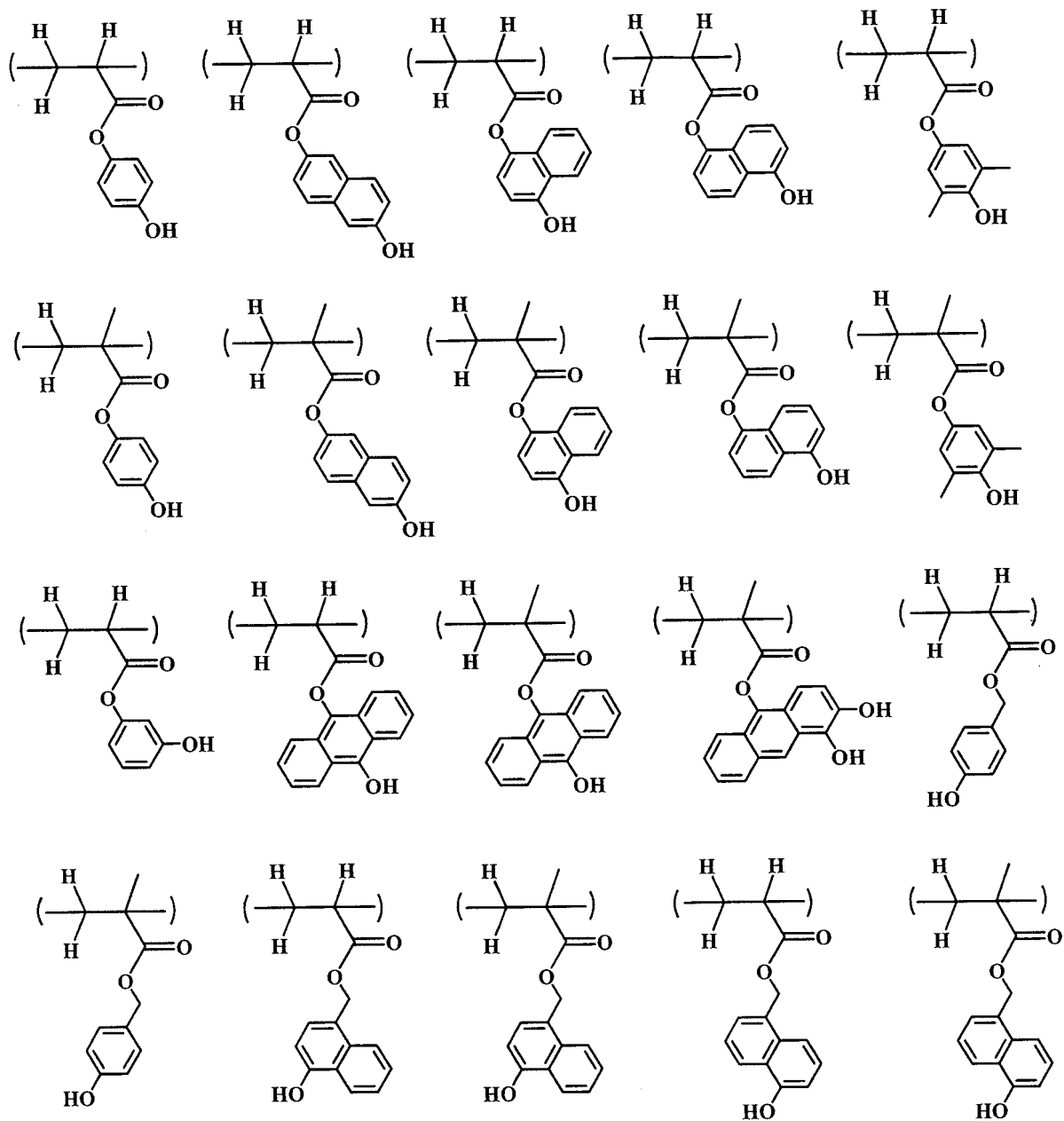
(式中， $R^{11}$  與上述同。)

又，用於構成以上述通式(5L-1)表示之重覆單位的單體類且  $M' = 1$  之化合物，詳見日本特開 2008-031298 號公報。又，關於  $M' = 3$  之化合物，可藉由將  $M' = 1$  之化合物中之原料氯乙醯氯改為氯丁酸氯而以同樣方式合成。

以前述通式(14)表示之重覆單位，具體而言如下。



以前述通式(15)表示之重覆單位，具體而言如下。

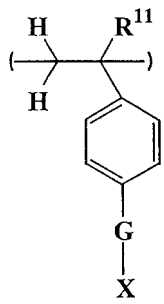


本發明之高分子化合物，可包含從上述以外之含碳—碳雙鍵之單體得到之重覆單位，例如從甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、衣康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、衣康酸等不飽和羧酸、降莖烯、降莖烯衍生物、四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烯衍生物等環狀烯烴類、衣康酸酐等不飽和酸酐、其他單體得到之重覆單位。

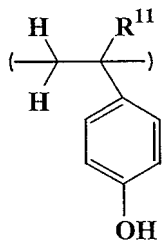
又，本發明之上述高分子化合物，作為 ArF 或 EUV 微影曝光之微影用途為較佳，但也可應用於 KrF 微影、電子束微影等。

本發明之抗蝕劑材料使用於 KrF、電子束微影用途時，較佳之基質樹脂，可含有以下列通式(21)~(25)表示之重覆單位其中任 1

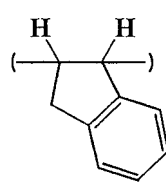
種以上，又，也可含有以上述通式(11)~(15)表示之重覆單位其中任1種以上。



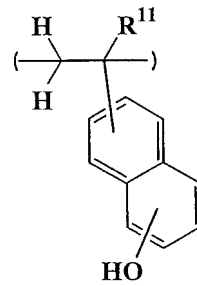
(21)



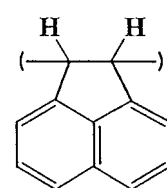
(22)



(23)



(24)

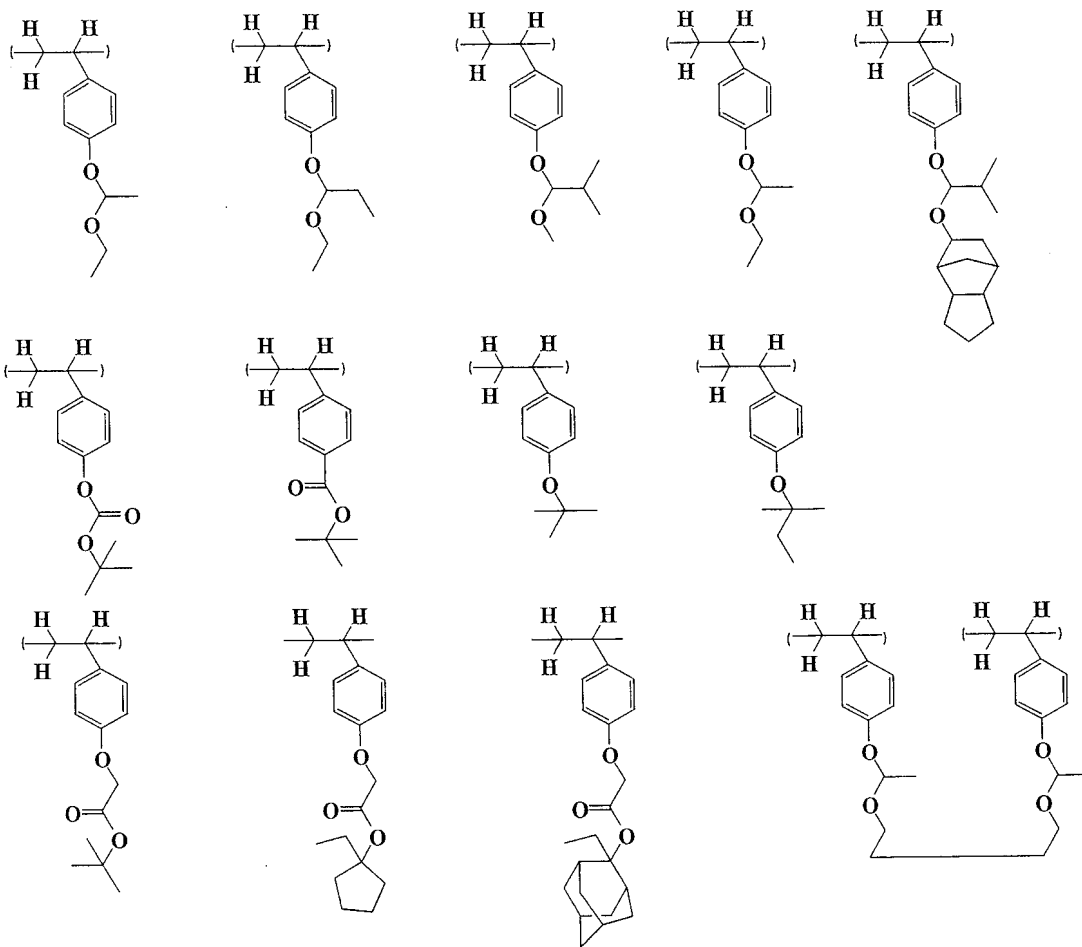


(25)

(式中， $R^{11}$ 、 $X$  與上述同。 $G$  表示氧原子或羰基氧基( $-C(=O)O-$ )。)

含有以上述通式(21)表示之重覆單位的聚合物，因為酸之作用而分解並產生苯酚性羥基及/或羧酸，提供成為鹼可溶性之聚合物。可使用各種酸不安定基  $X$ ，具體而言，例如以上述通式(L1)~(L4)表示之基、碳數 4~20，較佳為 4~15 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。

以前述通式(21)表示之重覆單位，具體而言，例如以下者，但不限於該等。



以上述通式(24)表示之羥基乙炔基萘之取代位置為任意，例如：6-羥基-2-乙炔基萘、4-羥基-1-乙炔基萘等，其中又以使用 6-羥基-2-乙炔基萘較佳。

又，加上以上述通式(21)~(25)表示之重覆單位中任一種，在以上述通式(11)~(15)表示之重覆單位之中，尤佳為使用含有以上述通式(11)表示之重覆單位者。

含有以上述通式(21)~(25)表示之重覆單位當中任 1 種以上之高分子化合物中，可包含從上述以外之含有碳-碳雙鍵之單體得到之重覆單位，例如從甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、衣康酸二甲酯等取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、衣康酸等不飽和羧酸、降莖烯、降莖烯衍生物、四環[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]十二烯衍生物、降莖二烯類等環狀烯烴類、衣康酸酐等不飽和酸酐、苯乙烯、乙炔合萘(acenaphthylene)、乙炔基萘、其他單體得到之重覆單位。

又，本發明之高分子化合物之重量平均分子量為 1,000~

500,000，較佳為3,000~100,000。若脫離此範圍，則蝕刻耐性會極端下降，或無法確保曝光前後之溶解速度差，有時解像性會下降。分子量之測定方法例如以聚苯乙烯換算之凝膠滲透層析(GPC)。

本發明之高分子化合物中，從各單體得到之各重覆單位之較佳含有比例，例如可為以下所示範圍(莫耳%)，但不限於此。

(I)含有以上式(11)~(15)、及/或(21)~(25)所示構成單位之1種或2種以上超過0莫耳%且為100莫耳%以下，較佳為70~100莫耳%，更佳為80~100莫耳%，且視需要，

(II)含有基於其他單體之構成單位之1種或2種以上為0~小於100莫耳%，較佳為0~30莫耳%，更佳為0~20莫耳%。

又，作為本發明之正型化學放大型抗蝕劑材料之基質樹脂使用之高分子化合物，需具有上式(11)或式(21)之重覆單位。又，較佳為具有式(11)及式(12)及式(13)，或式(21)及式(22)之重覆單位，更佳為具有式(23)或式(25)之重覆單位的高分子化合物。

本發明之高分子化合物製造，係利用將對應於式(11)或式(21)之化合物作為第1單體，將含有聚合性雙鍵之化合物作為第2以後之單體的共聚反應進行。

製造本發明之高分子化合物之共聚反應可以進行各種例示，但較佳為自由基聚合、陰離子聚合或配位聚合。

自由基聚合反應之反應條件，(1)溶劑使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類，或甲基異丁基酮等酮類、(2)聚合起始劑使用2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物、或過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基等過氧化物、(3)反應溫度保持為約0~100°C、(4)反應時間定為約0.5~48小時為佳，但不排除落於此範圍外之情形。

陰離子聚合反應之反應條件，(1)溶劑使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、或液態氨、(2)聚合起始劑使用鈉、鉀等金屬、正丁基鋰、第二丁基鋰等烷基金屬、羰游基(ketyl)、或格里亞反應劑、(3)反應溫度保持為約-78~0°C、(4)反應時間定為約0.5~48小

時、(5)停止劑使用甲醇等質子提供性化合物、碘甲烷等鹵化物，其他求電子性物質為佳，但不排除落於此範圍外之情形。

配位聚合之反應條件，(1)溶劑使用正庚烷、甲苯等烴類、(2)觸媒使用由鈦等過渡金屬與烷基鋁構成之 Ziegler-Natta 觸媒、將鉻及鎳化合物載持於金屬氧化物之 Philips 觸媒、鎢及銻混合觸媒所代表之烯烴—移位混合觸媒等、(3)反應溫度保持為約 0~100°C、(4)反應時間定為約 0.5~48 小時較佳，但不排除落於此範圍外之情形。

又，可將利用上述聚合方法製造之高分子化合物之酸不安定基的一部分或全部予以脫保護，並用於後述負型材料。又，也可對於已將酸不安定基脫保護的高分子化合物再導入酸不安定基，並導入與聚合時導入之酸不安定基為不同的取代基。

例如 4-乙氧基乙氧基苯乙烯及其他聚合性化合物利用自由基聚合作成高分子化合物，其次，利用乙酸、甲苯磺酸吡啶鎩鹽 (pyridinium tosylate) 等排除乙氧基乙氧基，成為與聚羥基苯乙烯之共聚物。此可作為負型抗蝕劑材料之基質樹脂。又，藉由使上述共聚物之羥基苯乙烯單位與二第三丁基二碳酸酯、氯乙酸第三丁酯、各種乙烯醚等反應，可導入與聚合時之酸不安定基(乙氧基乙氧基)為不同之酸不安定基。

又，上述高分子化合物以外，可視需要添加其他由於酸作用而使對於鹼性顯影液之溶解速度增加之樹脂。舉例而言，i)聚(甲基)丙烯酸衍生物、ii)降莖烯衍生物—馬來酸酐之共聚物、iii)開環移位聚合物之氫化物、iv)乙烯基醚—馬來酸酐—(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物、v)聚羥基苯乙烯衍生物等，但不限於此等。

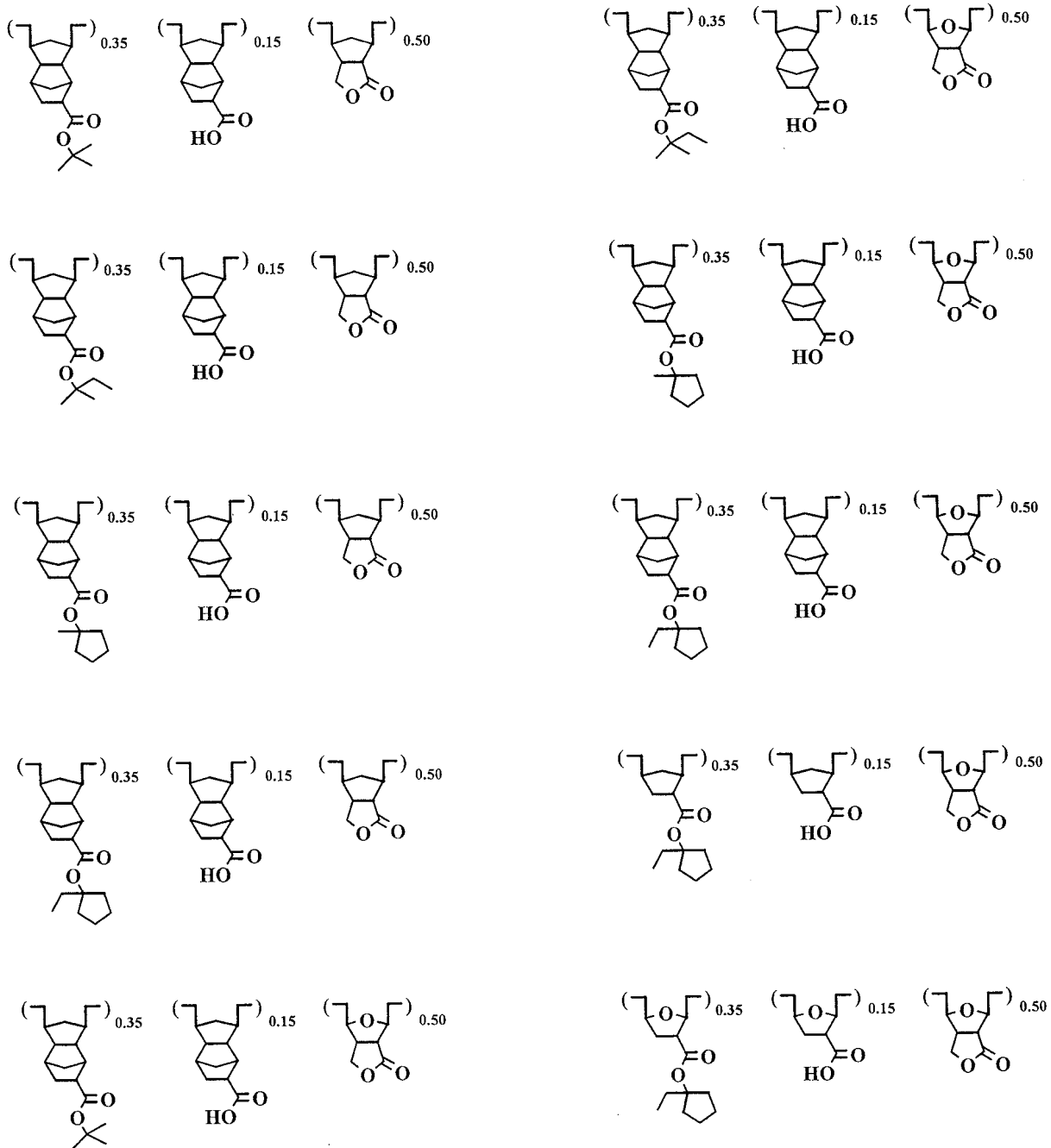
i)之聚(甲基)丙烯酸衍生物係上述通式(11)~(15)等組合所得之高分子化合物、v)之聚羥基苯乙烯衍生物係上述通式(21)~(25)之組合及(11)~(15)、(21)~(25)之組合得到之高分子化合物。該等高分子化合物之酸不安定基的單位，例如上述通式(11)及/或(21)之 1 種或 2 種以上之單體單位之含有比例為超過 0 莫耳%且 80 莫耳%以下。較佳為 1~50 莫耳%，更佳為 10~40 莫耳%。

該等高分子化合物之酸不安定基以外的單位，例如含有上述通式(12)~(15)及/或(22)~(25)之1種或2種以上之單體單位為0莫耳%以上且小於100莫耳%時，以含有20莫耳%以上且小於100莫耳%較佳，更佳為50~99莫耳%，尤佳為60~90莫耳%。

其中，開環移位聚合物之氫化物之合成法具體記載於日本特開2003-66612號公報之實施例。又，具體例例如具有以下之重覆單位者，但不限於此等。







本發明之含有上述式(11)或式(21)之重複單位的高分子化合物與其他高分子化合物之配合比率，為 100:0~10:90，尤其 100:0~20:80 之質量比之範圍內為佳。本發明之高分子化合物之配合比若較此為少，則有時得不到作為抗蝕劑材料之較佳性能。藉由適當改變上述配合比率，可調整抗蝕劑材料之性能。

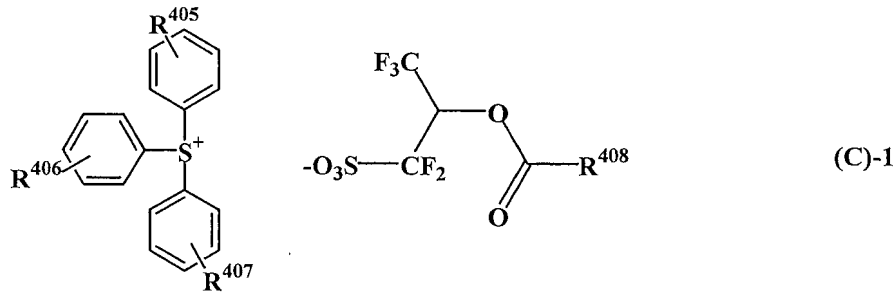
又，上述高分子化合物不限 1 種，可添加 2 種以上。藉由使用多種高分子化合物，可調整抗蝕劑材料之性能。

本發明使用之(B)成分之有機溶劑，只要是可溶解基質樹脂、

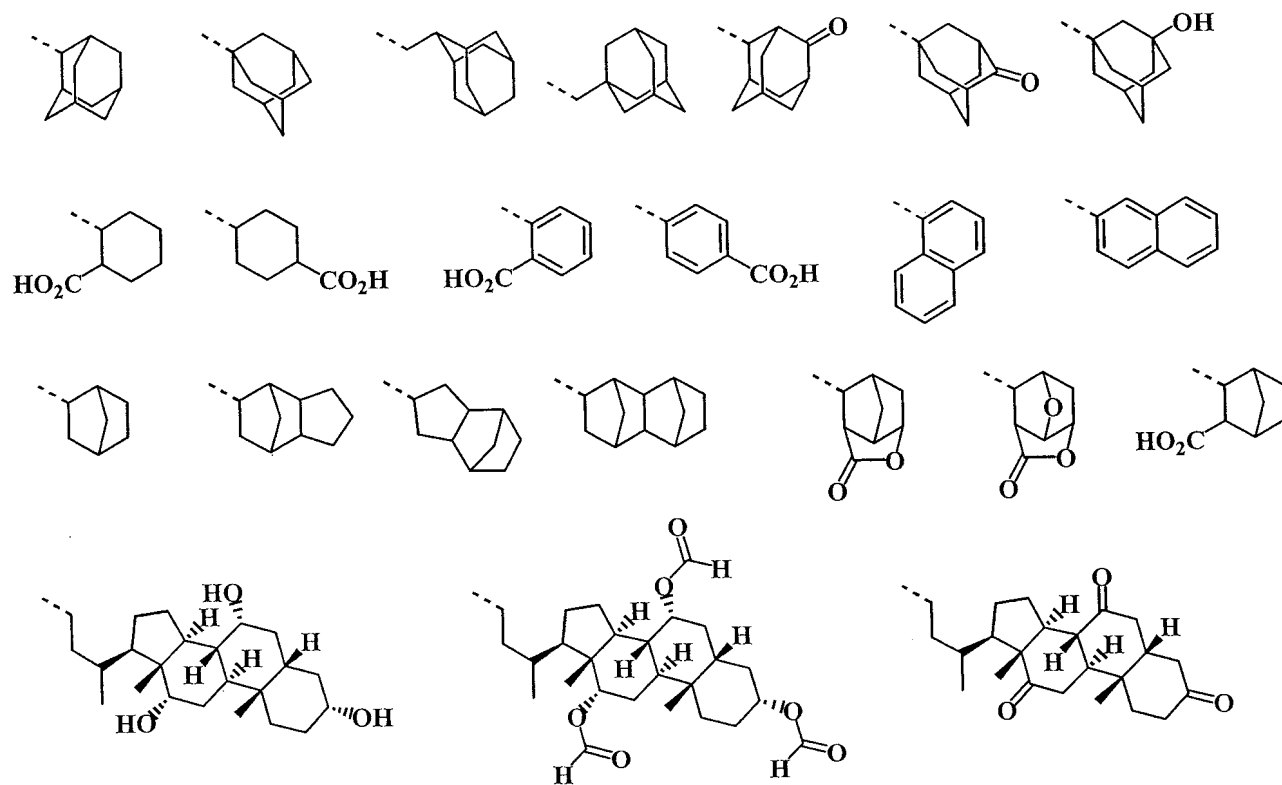
酸發生劑、其他添加劑等之有機溶劑均可。有機溶劑之具體例，記載於日本特開 2008-111103 號公報之段落[0144]~[0145]。

本發明之光酸發生劑以外，視需要也可一併添加(C)成分之酸發生劑。(C)成分之光酸發生劑，只要是因為高能量射線照射而產生酸之化合物均可。適當的光酸發生劑，有銻鹽、銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸發生劑等。該等可單獨使用或混合 2 種以上使用。該等詳見於日本特開 2008-133448 號公報等。

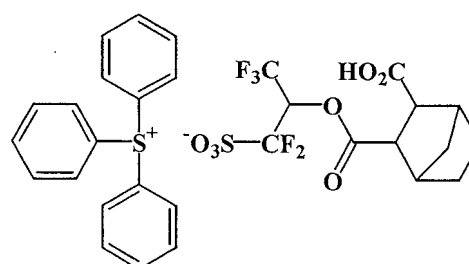
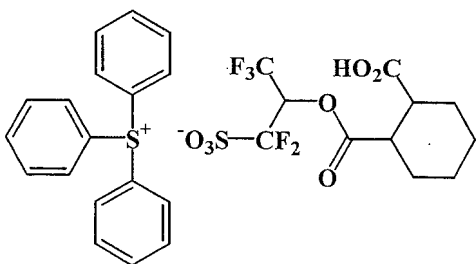
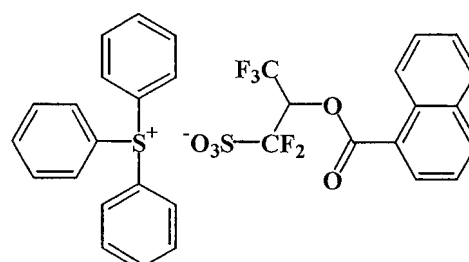
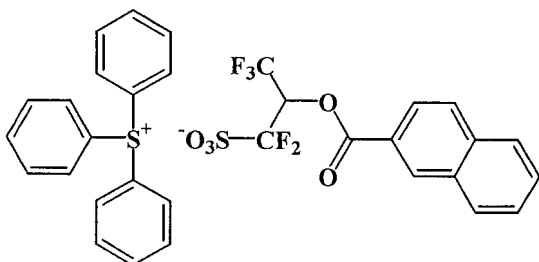
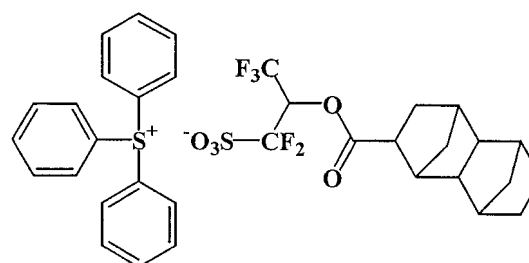
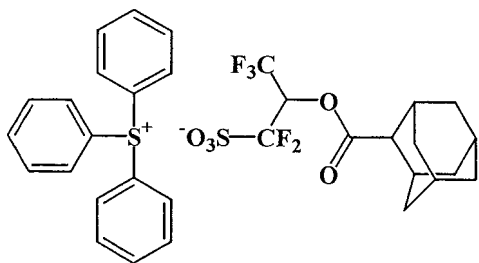
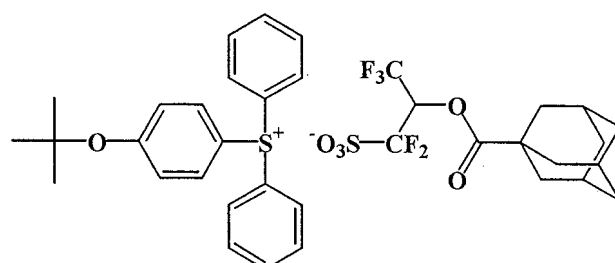
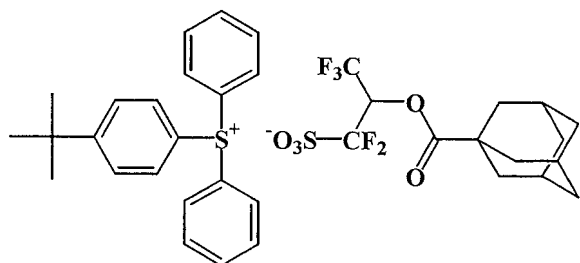
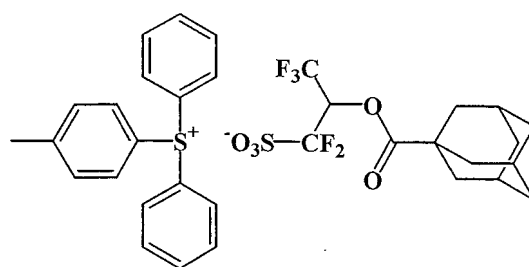
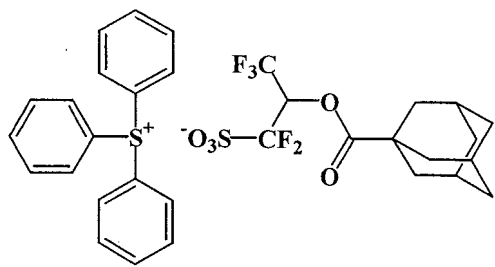
本發明之光酸發生劑以外一併添加(C)成分之酸發生劑時，尤適於使用在 ArF 微影用途者，為以下列通式(C)-1 表示之酸發生劑。

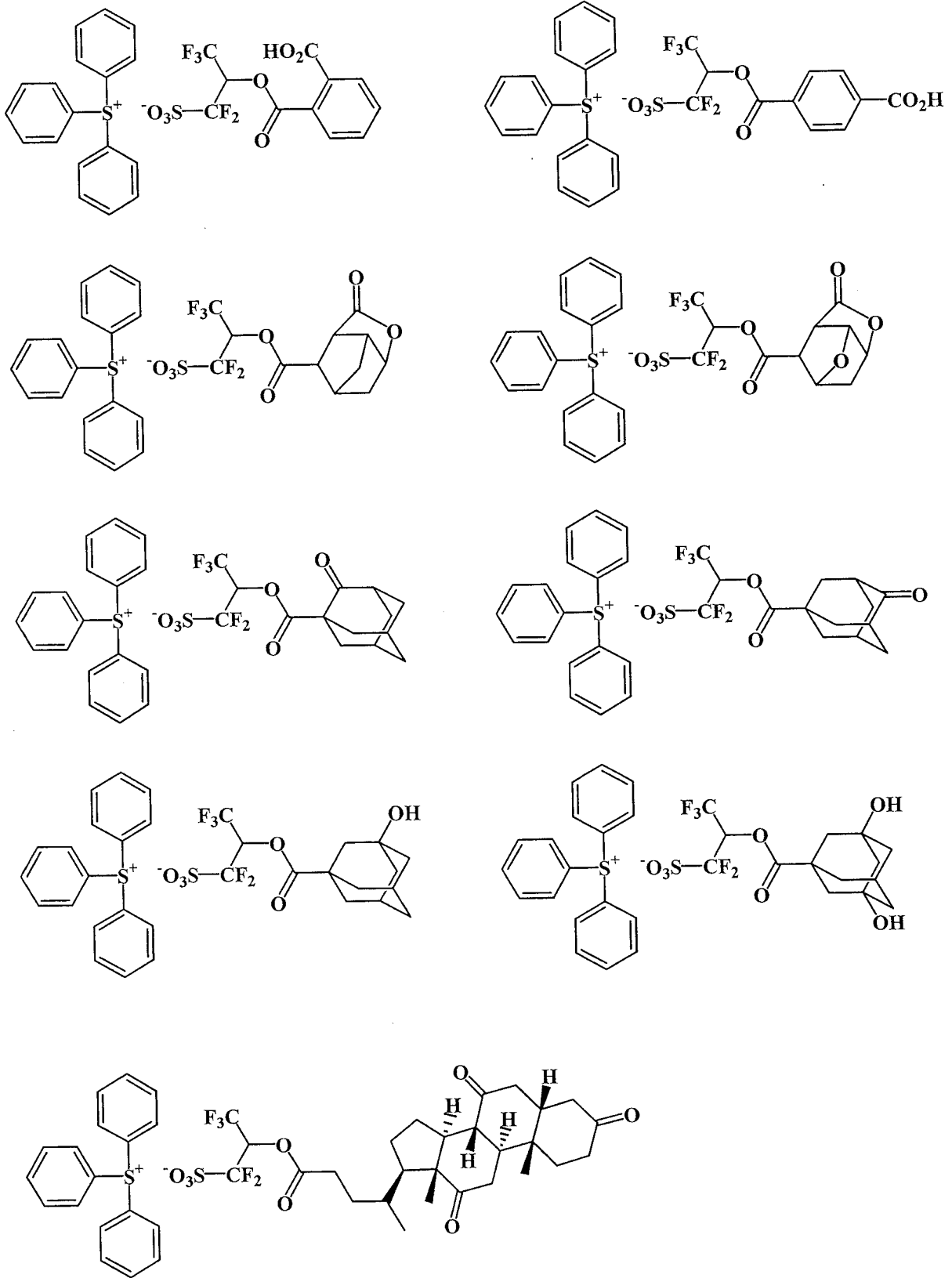


在此，式中， $R^{405}$ 、 $R^{406}$ 、 $R^{407}$  各自獨立，表示氫原子、或可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之 1 價烴基，尤其烷基或烷氧基，且可含有雜原子之烴基具體而言，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛基、乙基金剛基、丁基金剛基、及該等基之任意碳-碳鍵結之間插入有 -O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH- 等雜原子團之基，或任意氫原子取代為 -OH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、-CO<sub>2</sub>H 等官能基之基。 $R^{408}$  表示亦可含有雜原子之碳數 7~30 之直鏈狀、分支狀或環狀之 1 價烴基，具體而言例如以下者，但不限於該等。



更具體而言，例如以下者。





又，將 2 種以上光酸發生劑混合使用，且其中一光酸發生劑產生所謂的弱酸的鎘鹽時，可具有酸擴散控制之機能。即，當混合產生如前述氟取代之磺酸的強酸的鎘鹽，與如本發明之光酸發生劑之產生未經氟取代之磺酸，或產生如羧酸之弱酸的鎘鹽使用

時，當由於高能量射線照射從光酸發生劑產生之強酸與具有未反應之弱酸陰離子的鎊鹽碰撞，會因為鹽交換而放出弱酸，並產生具有強酸陰離子的鎊鹽。於此過程，強酸被交換為觸媒能力較低的弱酸，因此於外觀上酸失活，可進行酸擴散之控制。

在此，當產生強酸之光酸發生劑為鎊鹽時，如上所述，可將由於高能量射線照射產生之強酸交換為弱酸，但是由於高能量射線照射產生之弱酸會與未反應之產生強酸的鎊鹽碰撞，而不能進行鹽交換。此係起因於鎊陽離子更容易與強酸之陰離子形成離子對的現象。

本發明之化學放大型抗蝕劑材料中，添加作為(C)成分之光酸發生劑之添加量，只要在不妨礙本發明之效果的範圍均可，抗蝕劑材料中，相對於基質樹脂 100 質量份，為 0.1~10 質量份，較佳為 0.1~5 質量份。(C)成分之光酸發生劑之比例過多時，可能發生解像性劣化，或顯影/抗蝕劑剝離時異物之問題。上述(C)成分之光酸發生劑，可單獨使用也可混合 2 種以上使用。又，也可使用於曝光波長之穿透率低的光酸發生劑，以其添加量控制抗蝕劑膜中之穿透率。

又，本發明之抗蝕劑材料中，也可添加由於酸分解且產生酸之化合物（酸增殖化合物）。該等化合物，記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43-44, 45-46(1995) 、 J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30(1996)。

酸增殖化合物，例如：第三丁基-2-甲基-2-對甲苯磺醯氧基甲基乙醯基乙酸酯、2-苯基-2-(2-對甲苯磺醯氧基乙基)-1,3-二氧雜環戊烷等，但不限於該等。公知之光酸發生劑中，安定性尤其熱安定性差的化合物常顯示酸增殖化合物的性質。

本發明之抗蝕劑材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於抗蝕劑材料中之基質樹脂 100 質量份，為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量過多時，難以控制擴散，會發生解像性之劣化、圖案形狀之劣化。

又，於本發明之抗蝕劑材料中，可配合(D)成分之淬熄劑 1 種

或 2 種以上。

淬熄劑，係在本技術領域中廣泛使用的一般用語，意指能夠抑制由於酸發生劑產生之酸等在抗蝕劑膜中擴散時之擴散速度的化合物。利用淬熄劑之配合，可輕易調整抗蝕劑感度，而且抑制酸於抗蝕劑膜中的擴散速度，解像度提升，且抑制曝光後之感度變化，或減小基板或環境依存性，且提升曝光餘裕度或圖案輪廓等。

如此種淬熄劑，宜使用第一級、第二級、第三級脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具羧基之含氮化合物、具磺醯基之含氮化合物、具羥基之含氮化合物、具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、銨鹽類等。

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

尤適於使用之淬熄劑，為第三級胺，具體而言，例如：三正丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、三正辛基胺、N,N-二甲基苯胺、參(2-甲氧基乙氧基乙基)胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、參(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、參[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、參(2-甲醯基氧乙基)胺、參(2-乙醯基氧乙基)胺、參(2-丙醯基氧乙基)胺、參(2-丁醯基氧乙基)胺、參(2-異丁醯基氧乙基)胺、參(2-戊醯基氧乙基)胺、參(2-三甲基乙醯基氧乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯基氧乙基)2-(乙醯基氧乙基)乙胺、參(2-甲氧基羰基氧乙基)胺、參(2-第三丁氧基羰基氧乙基)胺、參[2-(2-

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



胺、N-乙基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯基氧乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰基氧)乙基]胺、N-乙基雙[2-(第三丁氧基羰基氧)乙基]胺、參(甲氧基羰基甲基)胺、參(乙氧基羰基甲基)胺、N-丁基雙(甲氧基羰基甲基)胺、N-己基雙(甲氧基羰基甲基)胺、 $\beta$ -(二乙胺基)- $\delta$ -戊內酯。

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

乙氧基]乙氧基]乙基]-2-苯基苯并咪唑、4-[2-{2-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙基]咪啉、乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、乙酸 2-1-哌啉基乙酯、乙酸 2-咪啉代乙酯、乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯、乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、咪啉代乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、2-甲氧基乙酸 2-1-哌啉基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-咪啉代乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2-甲氧基乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-1-哌啉基乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-咪啉代乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-咪唑基)乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-1-哌啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)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-(1-咪唑基)乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、丁酸 2-咪啉代乙酯、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、二十二烷酸 2-咪啉代乙酯、膽酸 2-咪啉代乙酯、參(0-乙醯基)膽酸 2-咪啉代乙酯、參(0-甲醯基)膽酸 2-咪啉代乙酯、去氫膽酸 2-咪啉代乙酯、環戊烷羧酸 2-咪啉代乙酯、環己烷羧酸 2-咪啉代乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-1-哌啉基乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-咪啉代乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-(1-咪唑基)乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、7-氧雜降莖烷-2-羧酸 2-(2-

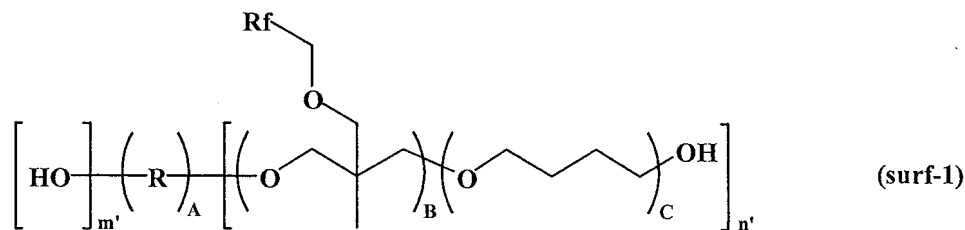
苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、金剛烷羧酸 2-咪啉代乙酯、甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、丙酸 2-1-哌啉基乙酯、乙醯氧基乙酸 2-咪啉代乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、苯甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、苯甲酸 2-1-哌啉基乙酯、苯甲酸 2-咪啉代乙酯、苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙酯、苯甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、苯甲酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-1-哌啉基乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-咪啉代乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、4-甲氧基苯甲酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-1-哌啉基乙酯、4-苯基苯甲酸 2-咪啉代乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(1-咪唑基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、4-苯基苯甲酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、1-萘羧酸 2-1-哌啉基乙酯、1-萘羧酸 2-咪啉代乙酯、1-萘羧酸 2-(1-咪唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、1-萘羧酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、2-萘羧酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、2-萘羧酸 2-1-哌啉基乙酯、2-萘羧酸 2-咪啉代乙酯、2-萘羧酸 2-(1-咪唑基)乙酯、2-萘羧酸 2-(1-苯并咪唑基)乙酯、2-萘羧酸 2-(2-苯基-1-苯并咪唑基)乙酯、4-[2-(甲氧基羰基氧)乙基]咪啉、1-[2-(第三丁氧基羰基氧)乙基]哌啉、4-[2-(2-甲氧基乙氧基羰基氧)乙基]咪啉、3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-1-哌啉基丙酸甲酯、3-咪啉代丙酸甲酯、3-(硫咪啉代)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-咪啉代丙酸乙酯、3-1-哌啉基丙酸甲氧基羰基甲酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-羥基乙酯、3-咪啉代丙酸 2-乙醯氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯、3-咪啉代丙酸四氫呋喃酯、3-1-哌啉基丙酸縮水甘油酯、3-咪啉代丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-咪啉代丙酸丁酯、3-1-哌啉基丙酸環己

酯、 $\alpha$ -(1-吡咯啉基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -1-哌啉基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -咪啉代- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯啉基乙酸甲酯、1-哌啉基乙酸甲酯、咪啉代乙酸甲酯、硫咪啉代乙酸甲酯、1-吡咯啉基乙酸乙酯等。

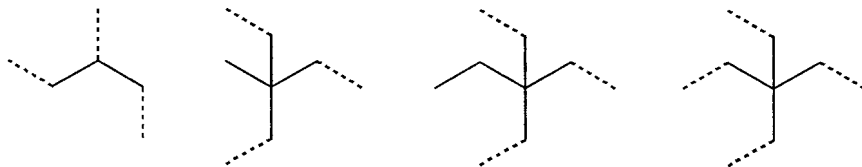
又，淬熄劑之配合量，相對於全部基質樹脂 100 質量份，為 0.001~5 質量份，尤其 0.01~3 質量份為恰當。配合量若少於 0.001 質量份，則沒有配合效果，若超過 5 質量份，則感度有時會下降過多。

本發明之抗蝕劑材料中，除了上述成分以外，為了提升塗佈性，可添加作為任意成分的慣用的界面活性劑(E)。又，任意成分之添加量，在不妨礙本發明之效果之範圍，可定為通常量。

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



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



(式中，虛線表示鍵結手，各為從甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇衍生之部分構造。)

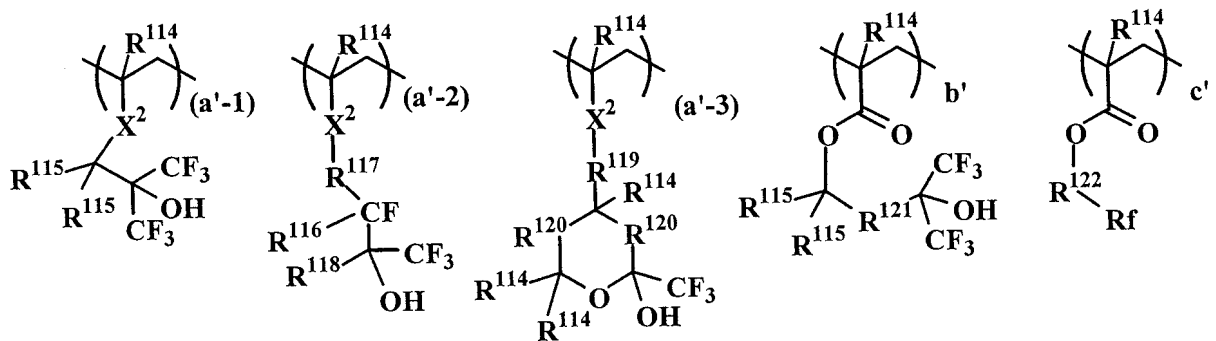
該等中較佳可使用者，為 1,4-伸丁基或 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。

Rf 表示三氟甲基或五氟乙基，較佳為三氟甲基。 $m'$  為 0~3 之整數， $n'$  表示 1~4 之整數， $m'$  與  $n'$  之和表示 R 之價數，為 2~4 之整數。A 表示 1、B 表示 2~25 之整數，C 表示 0~10 之整數。較佳為 B 表示 4~20 之整數，C 為 0 或 1。又，上述構造之各構成單位並不規定其排列，可為嵌段也可為無規鍵結。關於部分氟化氧雜環丁烷開環聚合物系之界面活性劑之製造，詳見美國專利第 5,650,483 號說明書等。

上述界面活性劑之中，較佳為 FC-4430、SurflonS-381、Surfinol E1004、KH-20、KH-30，及以上述構造式(surf-1)表示之氧雜環丁烷開環聚合物。該等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

本發明之化學放大型抗蝕劑材料中，界面活性劑之添加量，相對於抗蝕劑材料中之基質樹脂 100 質量份，為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下，配合時，定為 0.01 質量份以上為佳。

本發明之抗蝕劑材料中，於使用水之浸液曝光尤其不使用抗蝕劑保護膜之情形，可添加藉由配向於旋塗後之抗蝕劑表面而具有減低水滲入或淋溶之機能之界面活性劑。該界面活性劑，宜為高分子型界面活性劑，可提升不溶於水而溶於鹼性顯影液之性質，尤其撥水性高且提升滑水性者。如此的高分子型界面活性劑，可如下所示。



(式中， $R^{114}$  可各為相同也可為相異，為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基， $R^{115}$  可各為相同也可為相異，表示氫原子，或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或氟化烷基，又，也可為同一單體內之  $R^{115}$  各自鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成

環，於此情形，代表合計為碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基或氟化伸烷基。 $R^{116}$  為氟原子或氫原子，或與  $R^{117}$  鍵結而且與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數和為 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，也可有 1 個以上氫原子取代為氟原子。 $R^{118}$  為 1 個以上氫原子取代為氟原子之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基，也可為  $R^{117}$  與  $R^{118}$  鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成非芳香環，於此情形， $R^{117}$ 、 $R^{118}$  及該等所鍵結之碳原子表示碳數總和為 2~12 之三價有機基。 $R^{119}$  表示單鍵或碳數 1~4 之伸烷基、 $R^{120}$  可為相同也可不同，表示單鍵、 $-O-$ 、或  $-CR^{114}R^{114}-$ 。 $R^{121}$  為碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀伸烷基，也可為與同一單體內之  $R^{115}$  鍵結並且與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數 3~6 之非芳香環。 $R^{122}$  表示 1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、或 1,4-伸丁基， $Rf$  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。 $X^2$  可各為相同也可為不同，為  $-C(=O)-O-$ 、 $-O-$ 、或  $-C(=O)-R^{123}-C(=O)-O-$ ， $R^{123}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基。又， $0 \leq (a' - 1) < 1$ 、 $0 \leq (a' - 2) < 1$ 、 $0 \leq (a' - 3) < 1$ 、 $0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) < 1$ 、 $0 \leq b' < 1$ 、 $0 \leq c' < 1$ 、 $0 < (a' - 1) + (a' - 2) + (a' - 3) + b' + c' \leq 1$ 。)

上述高分子型之界面活性劑之添加量，相對於抗蝕劑材料之基質樹脂 100 質量份，為 0.001~20 質量份，較佳為 0.01~10 質量份之範圍。該等詳見於日本特開 2007-297590 號公報。

本發明之高分子化合物用為化學增幅負型抗蝕劑材料時，需要具有可利用酸交聯劑為交聯之構造之取代基的重覆單位。更具體而言，例如：來自於丙烯酸、甲基丙烯酸、羥基苯乙烯(取代位置為任意)、羥基乙烯基萘(取代位置為任意)之重覆單位等，但不限於此。

又，上述高分子化合物以外也可添加鹼可溶性樹脂。

例如，聚(對羥基苯乙烯)、聚(間羥基苯乙烯)、聚(4-羥基

-2-甲基苯乙烯)、聚(4-羥基-3-甲基苯乙烯)、聚( $\alpha$ -甲基-對羥基苯乙烯)、部分氫化(對羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯- $\alpha$ -甲基-對羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-間羥基苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸)共聚物、(對羥基苯乙烯-甲基丙烯酸)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(對羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、(丙烯酸-丙烯酸甲酯)共聚物、(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、(丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(甲基丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(對羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、(對羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物等，但不限於該等的組合。

本發明之高分子化合物及其他的鹼可溶性樹脂的配合比率，為 100:0~10:90，尤其 100:0~20:80 之質量比之範圍內為佳。本發明之高分子化合物之配合比若較此為少，則有時得不到作為抗蝕劑材料的較佳性能。藉由適當改變上述配合比率，可調整抗蝕劑材料之性能。

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

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

甘脲等 1, 3, 5, 7-四烷氧基甲基甘脲或 1, 3, 5, 7-四羥基甲基甘脲、2, 6-二羥基甲基對甲酚、2, 6-二羥基甲基苯酚、2, 2', 6, 6'-四羥基甲基-雙酚 A 及 1, 4-雙-[2-(2-羥基丙基)]-苯、N, N, N', N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺等。

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

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

使用本發明之抗蝕劑材料並形成圖案時，可採用公知之微影技術，例如於積體電路製造用基板(Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG，抗有機反射膜等)、或遮罩電路製造用基板(Cr、CrO、CrON、MoSi 等)，利用旋塗等方法塗佈使膜厚為 0.05~2.0 μm，並將其於熱板上於 60~150°C 預烘 1~20 分鐘，較佳為於 80~140°C 預烘 1~10 分鐘。其次，將用於形成目的圖案之遮罩罩蓋於上述抗蝕劑膜上，照射遠紫外線、準分子雷射、X 射線等高能量射線或電子束。或，不隔著用於形成圖案之遮罩，直接進行電子束描繪。曝光量，於光曝光之情形，為 1~200mJ/cm<sup>2</sup>，較佳為 10~100mJ/cm<sup>2</sup> 程度，又，若為電子束曝光，以約 0.1~20 μC/cm<sup>2</sup>，較佳為約 3~10 μC/cm<sup>2</sup> 之方式曝光。曝光除了通常曝光法以外，視情形可使用在遮罩與抗蝕劑之間進行浸液之浸液(Immersion)法。此情形，也可使用不溶於水的保護膜。其次，於熱板上，進行 60~150°C、1~20 分鐘，較佳為 80~140°C、1~10 分鐘的曝光後烘烤(PEB)。又，使用 0.1~5 質量%，較佳為 2~3 質量%之四甲基氫氧化銨(TMAH)等鹼性水溶液之顯影液，以浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴塗(spray)法等常法進行 0.1~3 分鐘，較佳為



0.5~2 分鐘顯影，在基板上形成目的圖案。又，本發明之抗蝕劑材料，對於尤其於高能量射線之中利用 250~190nm 之遠紫外線或準分子雷射、X 射線及電子束進行微細圖案化為最適。又，上述範圍超出上限或下限時，有時得不到目的圖案。

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

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

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

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

當於空白光罩上實施上述抗蝕劑圖案形成並製造光罩時，尤其當用於鉻系材料為最表面材料之空白光罩之加工，抗蝕劑圖案不易受到基板依存性之影響，因此可有利地應用本發明之圖案形成方法。又，於含有鉬-矽化合物等於矽中含有氧或氮之材料之上形成抗蝕劑圖案之情形，由於可得到高解像性、經時安定性，因此可進行高可靠性之光罩之製造。

以上述抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩之空白光罩加工，可使用公知之任何方法，但是當最表面為鉻系化合物時使用含氧之氟系乾式蝕刻，當最表面為過渡金屬-矽化合物時，使用氟系乾式蝕刻係屬一般。

**【實施例】**

以下，舉合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於以下實施例。

**[合成例 1-1] 三苯基氯化銻之合成**

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

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

**[合成例 1-2] 4-第三丁基苯基二苯基銻溴化物之合成**

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

**[合成例 1-3] 4-第三丁氧基苯基二苯基銻氯化物之合成**

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

**[合成例 1-4] 參(4-甲基苯基)銻氯化物之合成**

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

**[合成例 1-5] 參(4-第三丁基苯基)銻溴化物之合成**

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

**[合成例 1-6] 雙(4-第三丁基苯基)硫酸氫銶鹽之合成**

將第三丁基苯 84g(0.5 莫耳)、碘酸鉀 53g(0.25 莫耳)、乙酸

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

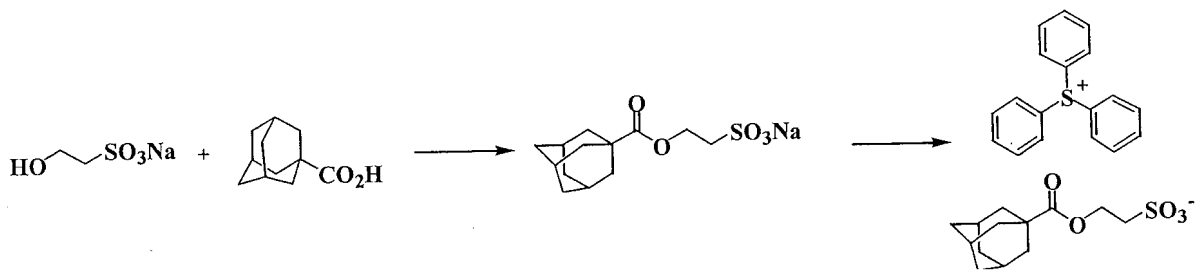
[合成例 1-7] 二甲基苯基鎢硫酸鹽之合成

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

[合成例 1-8] 苯甲醯甲基溴化四氫噻吩鎢鹽之合成

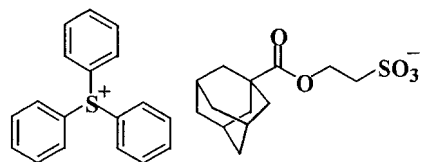
將苯甲醯甲基溴 88.2g(0.44 莫耳)、四氫噻吩 39.1g(0.44 莫耳)溶解於硝基甲烷 220g，並於室溫攪拌 4 小時。於反應液加入水 800g 及二乙醚 400g，分取分離的水層，得目的之苯甲醯甲基溴化四氫噻吩鎢鹽水溶液。

[合成例 1-9] 2-(金剛烷-1-羰基氧)乙磺酸三苯基鎢之合成[PAG-1]



將羥乙基磺酸鈉 14.8g(0.10 莫耳)、1-金剛烷羧酸 18.0g(0.10 莫耳)溶於三氟乙酸 125g，並滴加三氟乙酸酐 32.0g(0.15 莫耳)。於室溫攪拌 2 小時後，加入於合成例 1-1 製備之三苯基氯化鎢之水溶液 430g(0.15 莫耳)、水 800g、二氯甲烷 1,500g，於室溫攪拌 1 小時。分取攪拌後有機層，滴加重碳酸鈉直到水層之 pH 不為酸性為止，之後分取有機層。水洗經分取之有機層，將有機層減壓濃縮後，於濃縮液中加入甲基異丁基酮，再

度減壓濃縮，藉此將殘存的水餾去。於得到之殘渣中加入二異丙醚進行再結晶，回收得到之結晶，之後使乾燥，藉此得到目的物 2-(金剛烷-1-羰基氧)乙磺酸三苯基鎊[白色結晶 34.1g(產率 62%)]。得到之目的物構造如下所示。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 1 所示。又，於  $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量殘留溶劑(二異丙醚、甲基異丁基酮、水)。

紅外吸收光譜(IR(KBr);  $\text{cm}^{-1}$ )

2906、2852、1714、1477、1446、1324、1268、1241、1218、1205、1184、1103、1089、1072、1033、754、686、605、536、522、493 $\text{cm}^{-1}$

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

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

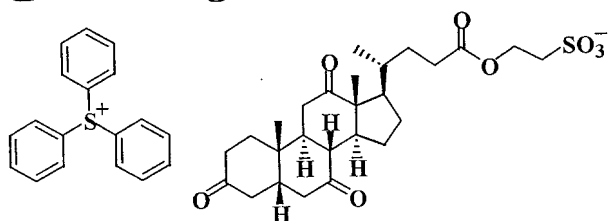
負  $\text{M}^-$  287(相當於 $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

將三苯基氯化鎊改為使用於合成例 1-2~1-8 製備之鎊鹽，除此以外與合成例 1-9 進行同樣操作，藉此可合成 PAG-1 之陽離子種各改變為 4-第三丁基苯基二苯基鎊、4-第三丁氧基苯基二苯基鎊、參(4-甲基苯基)鎊、參(4-第三丁基苯基)鎊、雙(4-第三丁基苯基)鎊、二甲基苯基鎊、苯甲醯甲基四氫噻吩鎊鹽其中之一的化合物。

[合成例 1-10] 2-[4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基-十六氫-環戊[a]菲-17-基)-戊醯氧基]乙磺酸三苯基鎊之合成[PAG-2]

將羥乙基磺酸鈉 4.4g(30 毫莫耳)、去氫膽酸 8.1g(20 毫莫耳)溶解於三氟乙酸 40g，滴加三氟乙酸酐 6.3g(30 毫莫耳)。於室溫攪拌 2 小時後，加入二異丙醚 100g 進行再結晶，回收得到之結晶，之後以丙酮清洗並使乾燥，藉此得鈉鹽 11.8g。添加得到之鈉鹽中

的 6.5g，添加於合成例 1-1 製備之三苯基氯化銦之水溶液 36.1g(15 毫莫耳)、二氯甲烷 50g，於室溫攪拌 12 小時。分取攪拌後有機層，進行水洗，將有機層減壓濃縮後，於濃縮液中加入甲基異丁基酮並再度減壓濃縮，藉此餾去殘存的水。於得到之殘渣中加入二異丙醚進行再結晶，回收得到之結晶，之後使乾燥，藉此得到目的物 2-[4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基-十六氫-環戊[a]菲-17-基)-戊醯氧基]乙磺酸三苯基銦[白色結晶 6.2g(來自鈉鹽之產率 81%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 2。又，於  $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量的殘留溶劑(甲基異丁基酮、水)。

紅外吸收光譜(IR(KBr);  $\text{cm}^{-1}$ )

3444、2962、2871、1706、1475、1446、1386、1203、1035、997、752、684、524、503 $\text{cm}^{-1}$

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

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

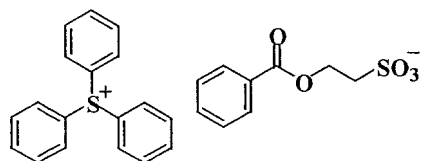
負  $\text{M}^-$  509(相當於 $(\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

將三苯基氯化銦改為使用於合成例 1-2~1-8 製備之鎊鹽，除此以外，與合成例 1-10 進行同樣操作，藉此可合成 PAG-2 之陽離子種各改變為 4-第三丁基苯基二苯基銦、4-第三丁氧基苯基二苯基銦、參(4-甲基苯基)銦、參(4-第三丁基苯基)銦、雙(4-第三丁基苯基)銦、二甲基苯基銦、苯甲醯甲基四氫噻吩鎊鹽其中之一的化合物。

[合成例 1-11] 2-苯甲醯基氧乙磺酸三苯基銦之合成[PAG-3]

將羥乙基磺酸鈉 3.0g(20 毫莫耳)、苯甲酸 2.4g(20 毫莫耳)

溶解於三氟乙酸 25g，並滴加三氟乙酸酐 6.3g(30 毫莫耳)。於室溫攪拌 2 小時後，加入於合成例 1-1 製備之三苯基氯化銻之水溶液 90g(30 毫莫耳)、二氯甲烷 120g，於室溫攪拌 30 分鐘。分取攪拌後有機層，滴加重碳酸鈉直到水層之 pH 不為酸性為止，之後分取有機層。水洗分取後的有機層，將有機層減壓濃縮後，於濃縮液中加入甲基異丁基酮，再度減壓濃縮，餾去殘存的水。於得到之殘渣中加入二異丙醚，進行傾析，之後使乾燥，藉此得到目的物 2-苯甲醯基氧乙磺酸三苯基銻[無色油狀物 3.0g(產率 30%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 3 所示。又，於  $^1\text{H-NMR}$  中觀測到微量的殘留溶劑(二異丙醚、甲基異丁基酮、二氯甲烷、水)。

紅外吸收光譜(IR(NaCl);  $\text{cm}^{-1}$ )

3461、3087、3060、1716、1652、1600、1477、1448、1315、1278、1249、1201、1184、1118、1068、1035、997、752、717、684、 $611\text{cm}^{-1}$

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

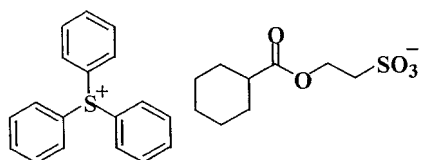
正  $\text{M}^+$  263(相當於 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ )

負  $\text{M}^-$  229(相當於 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

使用合成例 1-2~1-8 製備之鎊鹽來代替三苯基氯化銻，除了以外與合成例 1-11 進行同樣操作，藉此合成 PAG-3 之陽離子種各為 4-第三丁基苯基二苯基銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、參(4-甲基苯基)銻、參(4-第三丁基苯基)銻、雙(4-第三丁基苯基)鎊、二甲基苯基銻、苯甲醯甲基四氫噻吩鎊其中任一的化合物。

[合成例 1-12] 2-環己烷羧基氧乙磺酸三苯基銻之合成 [PAG-4]

將羥乙基磺酸鈉 3.0g(20 毫莫耳)、環己烷羧酸 7.7g(60 毫莫耳)、對甲苯磺酸 0.38g(2 毫莫耳)之混合物於 200°C 加熱 20 小時後，於反應液中添加二乙醚，得 2-環己烷羧基氧-乙磺酸鈉 4.7g。使用其中的 1.4g，加入於合成例 1-1 製備之三苯基氯化銦之水溶液 23g(10 毫莫耳)、二氯甲烷 30g，於室溫攪拌 12 小時。分取攪拌後有機層，將分取後的有機層水洗，將有機層減壓濃縮後，於濃縮液中加入甲基異丁基酮並再度減壓濃縮，藉此餾去殘存的水。於得到之殘渣中加入二乙醚，進行傾析，之後進行管柱層析精製，得目的物 2-環己烷羧基氧乙磺酸三苯基銦[無色油狀物 1.7g(來自鈉鹽之產率 66%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物光譜數據如下所示。

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

正  $M^+$  263(相當於 $(C_6H_5)_3S^+$ )

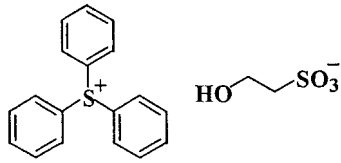
負  $M^-$  235(相當於 $(C_6H_{11}COO)C_2H_4SO_3^-$ )

將三苯基氯化銦改為使用於合成例 1-2~1-8 製備之鎊鹽，除此以外，進行與合成例 1-12 同樣操作，藉此可合成 PAG-4 之陽離子種各改變為 4-第三丁基苯基二苯基銦、4-第三丁氧基苯基二苯基銦、參(4-甲基苯基)銦、參(4-第三丁基苯基)銦、雙(4-第三丁基苯基)鎊、二甲基苯基銦、苯甲醯甲基四氫噻吩鎊鹽其中之一的化合物。

[合成例 1-13] 2-羥基乙磺酸三苯基銦之合成[PAG 中間體 1]

將合成例 1-11 之方法得到之 2-苯甲醯基氧乙磺酸三苯基銦 2.9g(6 毫莫耳)、含有甲醇鈉 28 質量%之甲醇溶液 56mg(0.3 毫莫耳)、甲醇 15g 之混合物，於室溫攪拌 12 小時後，加入 35%鹽酸 30mg，使反應停止。於反應液中加入甲基異丁基酮並減壓濃縮，藉此餾去殘存之水，於得到之殘渣中加入二異丙醚，進行再結晶，

之後使乾燥，藉此得到目的物 2-羥基乙磺酸三苯基銻[白色結晶 2.1g(產率 96%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 4。又，於 $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量之殘留溶劑(二異丙醚、甲基異丁基酮、二氯甲烷、水)。

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

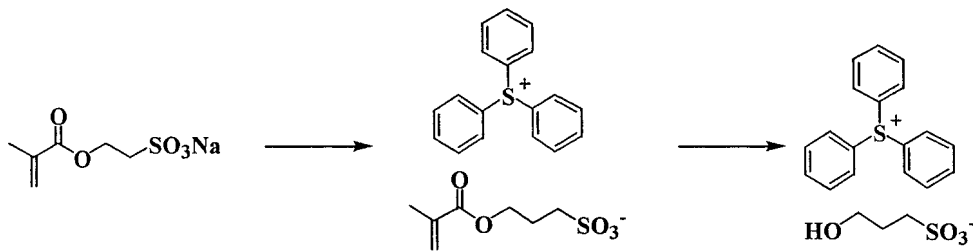
正  $M^+ 263$ (相當於 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ )

負  $M^- 125$ (相當於 $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

如上所述，由於可改變 2-苯甲醯基氧乙磺酸三苯基銻之陽離子種，故也可改變 PAG 中間體 1 之陽離子種。

又，藉由將 PAG 中間體 1 以常法予以醯基化，可合成以上述通式(1)表示之各種 PAG。

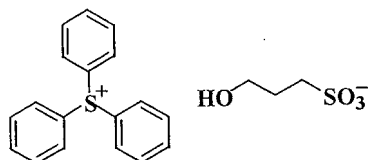
[合成例 1-14] 3-羥基丙磺酸三苯基銻之合成[PAG 中間體 2]



添加甲基丙烯酸 3-磺丙酯之鉀鹽 2.5g(10 毫莫耳)、於合成例 1-1 製備之三苯基氯化銻之水溶液 23g(10 毫莫耳)、二氯甲烷 100g，於室溫攪拌 30 分鐘後，分取有機層，並進行水洗，於有機層中加入乙醇，進行減壓濃縮，將殘存之水共沸除去，藉此得到 3-甲基丙烯醯氧丙磺酸三苯基銻 3.3g。於得到之 3-甲基丙烯醯氧丙磺酸三苯基銻 3.3g 中添加含有甲醇鈉 28 質量%之甲醇溶液 100mg(0.6 毫莫耳)、甲醇 15g 之混合物，於室溫攪拌 3 日後，加入 35%鹽酸 70mg，使反應停止。於反應液中加入甲基異丁基酮



並進行減壓濃縮，藉此餾去殘存的水，於得到之殘渣中加入二異丙醚，並進行再結晶，之後使乾燥，得到目的物 3-羥基丙磺酸三苯基銻[白色結晶 2.1g(產率 52%)]。得到之目的物構造如下所示。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 5 所示。又，於  $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量之殘留溶劑(二異丙醚、水)。

紅外吸收光譜(IR(KBr);  $\text{cm}^{-1}$ )

3483、3388、3076、3039、3017、2948、2886、1588、1475、1444、1316、1277、1193、1058、997、939、926、795、757、736、685、617、531、505 $\text{cm}^{-1}$

飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

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

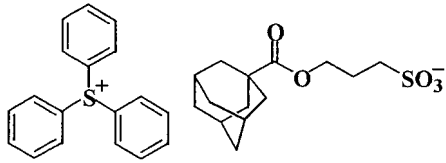
負  $\text{M}^-$  139(相當於  $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ )

從甲基丙烯酸 3-磺丙酯之鉀鹽進行陽離子交換時，將使用三苯基氯化銻改為使用於合成例 1-2~1-8 製備之鎊鹽，除此以外進行與合成例 1-14 同樣之操作，藉此可合成 PAG 中間體 2 之陽離子種各改變為 4-第三丁基苯基二苯基銻、4-第三丁氧基苯基二苯基銻、參(4-甲基苯基)銻、參(4-第三丁基苯基)銻、雙(4-第三丁基苯基)鎊、二甲基苯基銻、苯甲醯甲基四氫噻吩鎊其中之一的化合物。又，藉由將 PAG 中間體 2 以常法予以醯基化，可合成以上述通式(1)表示之各種 PAG。

[合成例 1-15] 3-(金剛烷-1-羰基氧)丙磺酸三苯基銻之合成[PAG-5]

於合成例 1-14 製備之 3-羥基丙磺酸三苯基銻 2.1g(5 毫莫耳)、三乙胺 0.6g(6 毫莫耳)、二氯甲烷 10g 之混合液中滴加 1-金剛烷羰基氯 2.9g(6 毫莫耳)，於室溫攪拌 3 小時後，加入 5%鹽

酸 5.5g 使反應停止。從反應液分取有機層，進行水洗，並進行減壓濃縮。於殘渣中加入甲基異丁基酮，再度進行減壓濃縮，將殘存之水以共沸除去後，於殘渣中加入二異丙醚，進行傾析，並使乾燥，得到目的物 3-(金剛烷-1-羧基氧)丙磺酸三苯基銻[無色油狀物 2.3g(產率 79%)]。得到之目的物構造如下。



得到之目的物光譜數據如下所示。核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ )之結果如圖 6 所示。又，於  $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量的殘留溶劑(二異丙醚、水)。

紅外吸收光譜(IR(KBr);  $\text{cm}^{-1}$ )

3483、3389、3077、3039、2905、2849、1723、1588、1475、1444、1344、1325、1317、1270、1241、1187、1104、1078、1050、1023、997、939、757、685、610、530、505、433 $\text{cm}^{-1}$

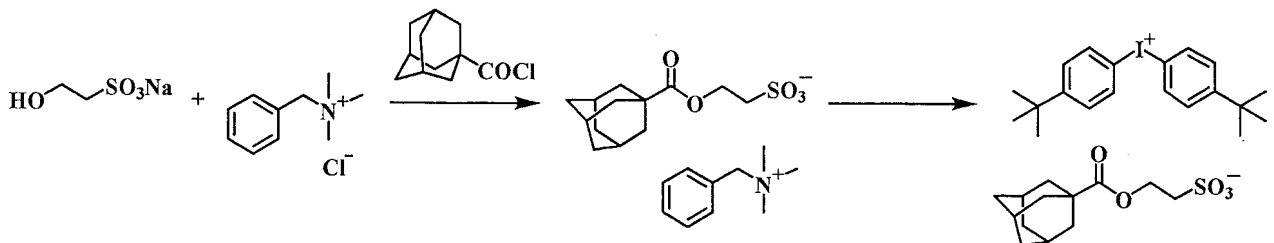
飛行時間型質量分析(TOFMS; MALDI)

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

負  $\text{M}^-$  301(相當於 $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ )

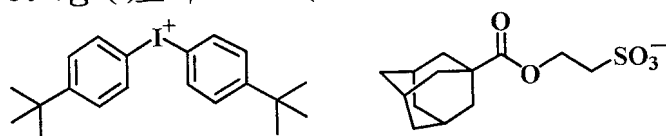
如上所述，可改變 PAG 中間體 2 之陽離子種，因此也可輕易改變 PAG-5 之陽離子種。

[合成例 1-16] 2-(金剛烷-1-羧基)乙磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻鹽之合成[PAG-6]



將羥乙基磺酸鈉 5.1g(0.035 莫耳)及苺基三甲基氯化銻 6.4g(0.053 莫耳)於水中溶解混合後，將水減壓濃縮，接著使分散於乙腈 55g 中。加入三乙胺 5.2g(0.052 莫耳)、4-(二甲基胺基)

吡啶 0.42g (0.0035 莫耳)，於冰冷下滴加金剛烷-1-羧基氯／二氯甲烷 50% 溶液 20.6 g (0.052 莫耳)。於室溫攪拌一晚後，加水使反應停止，將乙腈減壓餾去。加入於合成例 1-6 製備的雙(4-第三丁基苯基)硫酸銨鹽(相當於 0.0088 莫耳)與甲基異丁基酮 50g，於室溫攪拌 1 小時。攪拌後分取有機層。將分取的有機層水洗，將有機層減壓濃縮後，於濃縮液中加入二異丙醚，進行再結晶，回收得到之結晶，之後使乾燥，藉此得到目的物 2-(金剛烷-1-羧氧基)乙磺酸雙(4-第三丁基苯基)銨鹽[白色結晶 5.7g (產率 95% (銨陽離子換算))]。得到之目的物構造如下所示。



得到之目的物之光譜資料如下所示。核磁共振光譜 ( $^1\text{H-NMR}$  /  $\text{DMSO-d}_6$ ) 之結果如圖 7 所示。又，於  $^1\text{H-NMR}$  觀測到微量的殘留溶劑(二異丙醚、甲基異丁基酮、水)。

紅外吸收光譜 (IR (KBr);  $\text{cm}^{-1}$ )

2960、2932、2904、2850、1725、1490、1453、1397、1267、1231、1223、1183、1168、1106、1090、1036、993、815、731、607

飛行時間型質量分析 (TOFMS; MALDI)

正  $\text{M}^+ 393$  (相當於  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26})_2 \text{I}^+$ )

負  $\text{M}^- 287$  (相當於  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO}) \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

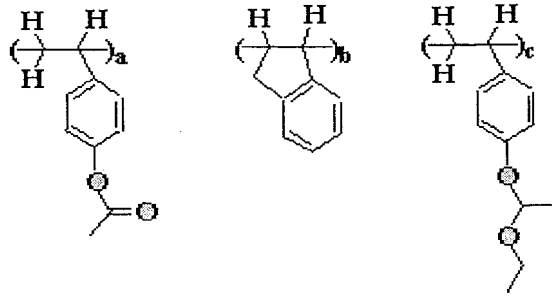
本發明之高分子化合物以下列處方合成。

[合成例 2-1] 聚合物 1 之合成

於氮氣氛圍下，將乙醯氧基苯乙烯 114g 及蒽 11.7g 及乙氧基乙氧基苯乙烯 38.5g 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 8.2g 溶解於甲苯 550g，製備為溶液。將該溶液於氮氣氛圍下於  $50^\circ\text{C}$  攪拌 50 小時，冷卻至室溫後，於聚合液中加入甲醇 475g 及水 75g，分取分離後的溶液的下層，進行減壓濃縮。得到之濃縮液直接用於次步驟之水解反應。

(聚合物1)

(a=0.70, b=0.10, c=0.20)



[合成例 2-2~11] 聚合物 2~11 之合成

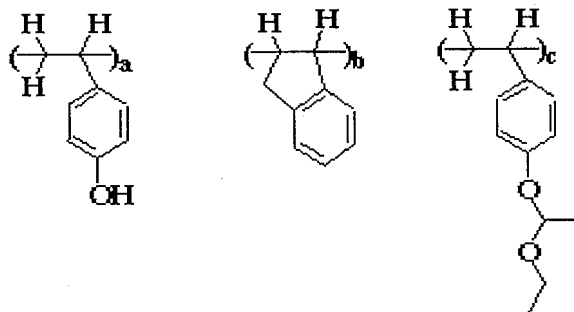
改變各單體之種類、配合比，除此以外，與合成例 2-1 以同樣步驟合成聚合物 2~11。

[合成例 2-12] 聚合物 12 之合成

對於含有如上所述製備之聚合物 1 的濃縮液，加入四氫呋喃 290g、甲醇 260g、三乙胺 90g、水 18g，於 60°C 攪拌 40 小時，之後將反應液濃縮。於濃縮液中加入甲醇 290g、丙酮 60g、己烷 470g，分取經分離的溶液的下層，進行減壓濃縮。於濃縮液中加入乙酸乙酯 550g，並且以 15% 乙酸水溶液清洗，其次以 25% 吡啶水溶液清洗，再以水清洗，之後進行減壓濃縮。於濃縮液中加入丙酮 300g 後，滴加於水 2 公升之中，使聚合物晶析，將晶析出的聚合物過濾後，於 40°C 進行 20 小時真空乾燥，得到以下列聚合物 12 表示之白色粉末固體狀高分子化合物。產量為 106g、產率為 65%。又，Mw 表示以使用聚苯乙烯換算的 GPC 測定的重量平均分子量。

(聚合物12)

(a=0.70, b=0.10, c=0.20, Mw=6,000)



[合成例 2-13~22] 聚合物 13~22 之合成

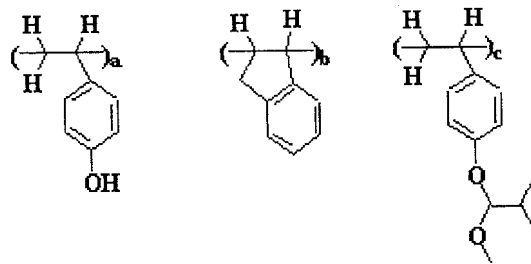
改變各單體之種類、配合比，除此以外，與合成例 2-12 以同樣步驟合成聚合物 13~22。

[合成例 2-23] 聚合物 23 之合成

對於以上述方法合成之聚合物 21，亦即羥基苯乙烯:節=0.90 莫耳:0.10 莫耳之共聚物 50g，添加四氫呋喃 500g 及三乙胺 26g。於該混合溶液中滴加 1-氯-1-甲氧基-2-甲基丙烷 7.8g，於室溫攪拌 2 小時。攪拌後，加入水 150g，分取有機層，進行減壓濃縮，於得到之濃縮液中加入乙酸乙酯 270g，並以 15% 乙酸水溶液清洗、其次 25% 吡啶水溶液清洗，又，以水清洗，之後進行減壓濃縮。於濃縮液加入丙酮 150g 後，將其滴加於水 2 公升之中，使聚合物晶析，將晶析出之聚合物過濾後，於 40°C 進行 20 小時真空乾燥，得到以下列聚合物 23 表示之白色粉末固體狀高分子化合物。產量為 45g、產率為 87%。又，Mw 表示使用以聚苯乙烯換算之 GPC 測定之重量平均分子量。

(聚合物23)

(a=0.70, b=0.10, c=0.20, Mw=6,800)



[合成例 2-24~26] 聚合物 24~26 之合成

改變各單體之種類、配合比，除此以外，利用與合成例 2-23 同樣步驟合成聚合物 24~26。

關於合成例 2-12~26 之中，聚羥基苯乙烯衍生物之脫保護與保護詳見日本特開 2004-115630 號公報、特開 2005-8766 號公報等。

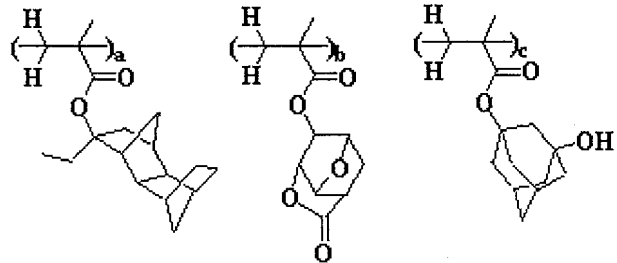
[合成例 2-27] 聚合物 27 之合成

於氮氣氛圍下，使甲基丙烯酸=3-羥基-1-金剛酯 7.1g 與甲基丙烯酸 3-乙基-3-外向(exo)-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷酯 11.0g 與甲基丙烯酸=4,8-二氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-5-酮-2-基 6.7g 與 2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲基 0.9g 溶解於甲乙酮 72.8g，製備為溶液。將該溶液於氮氣氛圍下花費 4 小時滴加於在 80°C 攪拌後的甲乙酮 20.7g。滴加結束後，維持 80°C 攪拌

2 小時，冷卻至室溫後，將聚合液滴加於 400g 己烷中。分濾析出之固體物，以甲乙酮 45g 與己烷 195g 之混合溶劑清洗二次後，於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，得到以下列聚合物 27 表示之白色粉末固體狀高分子化合物。產量為 23.6g、產率為 95%。又，Mw 表示使用以聚苯乙烯換算之 GPC 測定之重量平均分子量。

(聚合物27)

(a=0.40, b=0.30, c=0.30, Mw=8,000)



[合成例 2-28~30] 聚合物 28~30 之合成

改變各單體之種類、配合比，除此以外，與合成例 2-27 以同樣步驟合成聚合物 28~30。

製造的樹脂如下表 1 所示。又，表 1 中，導入比代表莫耳比。又，表 1 中，各單位之構造如下表 2 及表 3 所示。

【表 1】

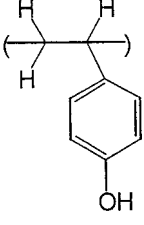
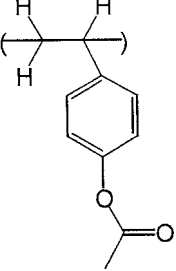
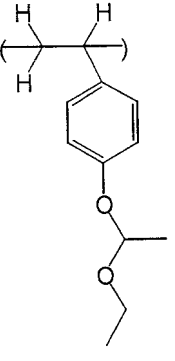
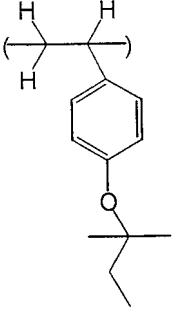
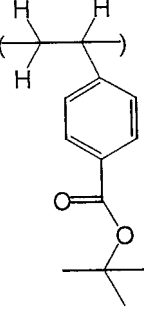
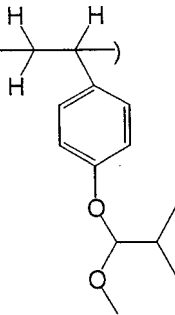
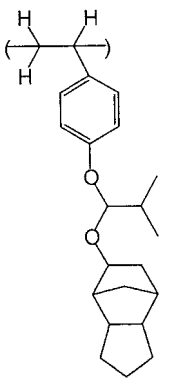
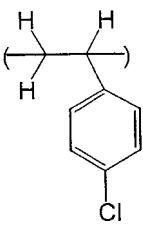
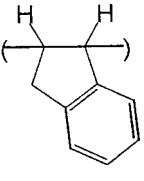
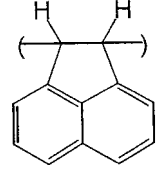
	樹脂	單位 1 (導入比)	單位 2 (導入比)	單位 3 (導入比)	單位 4 (導入比)
合成例 2-1	聚合物 1	A-2 (0.70)	A-9 (0.10)	A-3 (0.20)	—
合成例 2-2	聚合物 2	A-2 (0.70)	A-10 (0.10)	A-3 (0.20)	—
合成例 2-3	聚合物 3	A-2 (0.70)	A-9 (0.10)	A-4 (0.20)	—
合成例 2-4	聚合物 4	A-2 (0.70)	A-10 (0.10)	A-4 (0.20)	—
合成例 2-5	聚合物 5	A-2 (0.70)	A-9 (0.10)	A-5 (0.20)	—
合成例 2-6	聚合物 6	A-2 (0.70)	A-10 (0.10)	A-5 (0.20)	—

合成例 2-7	聚合物 7	A-2 (0.80)	A-9 (0.10)	A-8 (0.10)	—
合成例 2-8	聚合物 8	A-2 (0.85)	B-4M (0.15)	—	—
合成例 2-9	聚合物 9	A-2 (0.80)	A-10 (0.10)	B-4M (0.10)	—
合成例 2-10	聚合物 10	A-2 (0.90)	A-9 (0.10)	—	—
合成例 2-11	聚合物 11	A-2 (0.90)	A-10 (0.10)	—	—
合成例 2-12	聚合物 12	A-1 (0.70)	A-9 (0.10)	A-3 (0.20)	—
合成例 2-13	聚合物 13	A-1 (0.70)	A-10 (0.10)	A-3 (0.20)	—
合成例 2-14	聚合物 14	A-1 (0.70)	A-9 (0.10)	A-4 (0.20)	—
合成例 2-15	聚合物 15	A-1 (0.70)	A-10 (0.10)	A-4 (0.20)	—
合成例 2-16	聚合物 16	A-1 (0.70)	A-9 (0.10)	A-5 (0.20)	—
合成例 2-17	聚合物 17	A-1 (0.70)	A-10 (0.10)	A-5 (0.20)	—
合成例 2-18	聚合物 18	A-1 (0.80)	A-9 (0.10)	A-8 (0.10)	—
合成例 2-19	聚合物 19	A-1 (0.85)	B-4M (0.15)	—	—
合成例 2-20	聚合物 20	A-1 (0.80)	A-10 (0.10)	B-4M (0.10)	—
合成例 2-21	聚合物 21	A-1 (0.90)	A-9 (0.10)	—	—

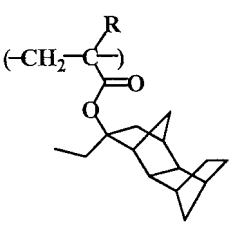
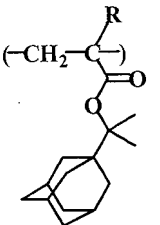
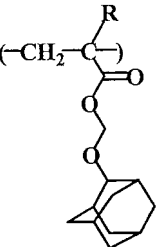
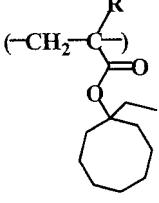
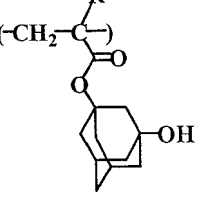
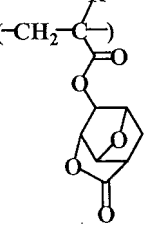
合成例 2-22	聚合物 22	A-1 (0.90)	A-10 (0.10)	—	—
合成例 2-23	聚合物 23	A-1 (0.70)	A-9 (0.10)	A-6 (0.20)	—
合成例 2-24	聚合物 24	A-1 (0.70)	A-10 (0.10)	A-6 (0.20)	—
合成例 2-25	聚合物 25	A-1 (0.70)	A-9 (0.10)	A-7 (0.20)	—
合成例 2-26	聚合物 26	A-1 (0.70)	A-10 (0.10)	A-7 (0.20)	—
合成例 2-27	聚合物 27	B-1M (0.40)	B-5M (0.30)	B-6M (0.30)	—
合成例 2-28	聚合物 28	B-2M (0.20)	B-5M (0.15)	B-6M (0.40)	B-3M (0.25)
合成例 2-29	聚合物 29	B-3M (0.30)	B-5M (0.25)	B-6M (0.45)	—
合成例 2-30	聚合物 30	B-4M (0.55)	B-5M (0.20)	B-6M (0.25)	—



【表 2】

A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
				
A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
				

【表 3】

B-1M (R=CH <sub>3</sub> )	B-2M (R=CH <sub>3</sub> )	B-3M (R=CH <sub>3</sub> )
		
B-4M (R=CH <sub>3</sub> )	B-5M (R=CH <sub>3</sub> )	B-6M (R=CH <sub>3</sub> )
		

## 『抗蝕劑材料之製備』

[實施例 1-1~21、比較例 1-1~5]

使用上述製造之聚合物作為基質樹脂，將酸發生劑、添加劑(鹼或交聯劑)、及溶劑以下表 4 所示組成添加，混合溶解後將該等以鐵氟龍(Teflon)(註冊商標)製濾器(孔徑  $0.2 \mu\text{m}$ )過濾，得抗蝕劑材料(R-01~21)及比較例用抗蝕劑材料(R-22~26)。又，溶劑均使用含有後述 Omnova 公司製界面活性劑(界面活性劑-1)0.01 質量%者作為界面活性劑。

【表 4】

	抗蝕劑	樹脂 (質量份)	酸發生劑 (質量份)	添加劑 (質量份)	溶劑 1 (質量份)	溶劑 2 (質量份)
實施例 1-1	R-01	聚合物 12 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-2	R-02	聚合物 12 (80)	PAG-2 (11.2)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-3	R-03	聚合物 12 (80)	PAG-3 (7.2)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-4	R-04	聚合物 12 (80)	PAG-4 (8.2)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-5	R-05	聚合物 13 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-6	R-06	聚合物 14 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-7	R-07	聚合物 15 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-8	R-08	聚合物 16 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-9	R-09	聚合物 17 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)

實施例 1-10	R-10	聚合物 18 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10) TMGU (10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-11	R-11	聚合物 19 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-12	R-12	聚合物 20 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-13	R-13	聚合物 23 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-14	R-14	聚合物 24 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-15	R-15	聚合物 25 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-16	R-16	聚合物 26 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
實施例 1-17	R-17	聚合物 27 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-2 (1.23)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-18	R-18	聚合物 27 (80)	PAG-1 (2.2) PAG-III (6.0)	-	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-19	R-19	聚合物 28 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-2 (1.23)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-20	R-20	聚合物 29 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-2 (1.23)	PGMEA (896)	CyHO (364)
實施例 1-21	R-21	聚合物 30 (80)	PAG-1 (8.0)	Base-2 (1.23)	PGMEA (896)	CyHO (364)
比較例 1-1	R-22	聚合物 20 (80)	PAG-I (7.2)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)

比較例 1-2	R-23	聚合物 20 (80)	PAG-II (7.9)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
比較例 1-3	R-24	聚合物 25 (80)	PAG-I (7.2)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
比較例 1-4	R-25	聚合物 25 (80)	PAG-IV (7.9)	Base-1 (1.10)	PGMEA (540)	EL (1,280)
比較例 1-5	R-26	聚合物 27 (80)	PAG-III (6.0)	Base-2 (1.23)	PGMEA (896)	CyHO (364)

表 4 中，以簡稱表示之酸發生劑、添加劑(鹼或交聯劑)及溶劑，各如以下。

PAG-1~4: 上述合成例所得之酸發生劑。

PAG-I : 樟腦磺酸三苯基銻

PAG-II : 2,4,6-三異丙基苯磺酸三苯基銻

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

PAG-IV : 金剛烷-1-磺酸三苯基銻

Base-1 : 三(2-甲氧基甲氧基乙基)胺

Base-2 : 月桂酸 2-咪啉代乙酯

TMGU : 1,3,4,6-四甲氧基甲基甘脲

PGMEA : 丙烯二醇單甲醚乙酸酯

CyHO : 環己酮

EL : 乳酸乙酯

界面活性劑-1: 3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)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)

『解像性、焦點深度及圖案形狀之評價:KrF 曝光』

[實施例 2-1~15、比較例 2-1~4]

將本發明之抗蝕劑材料(R-01~09、R-11~16)及比較用之抗蝕劑材料(R-22~25)，以旋轉塗佈法塗佈於已疊層氧化矽

0.02  $\mu\text{m}$  之 8 吋矽晶圓上，使膜厚為 0.33  $\mu\text{m}$ 。塗佈及下列烘烤、顯影操作，使用東京威力科創(股)製 COATER DEVELOP CLEAN TRACK ACT 8。

其次，將該矽晶圓於 110°C 之熱板上烘烤 90 秒。又，若使用準分子雷射掃描曝光機台(NIKON(股)製 NSR-S203B NA=0.68)，進行曝光(通常照明)，於 110°C 烘烤 90 秒(PEB:post exposure bake)，並以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液進行顯影，可得正型圖案(實施例 2-1~15、比較例 2-1~4)。

以 0.18  $\mu\text{m}$  之線及間距之頂部與底部以 1:1 解像之曝光量作為最適曝光量(感度:Eop)，將該曝光量中為分離之線及間距之最小線寬作為評價抗蝕劑之解像度。又，經解像之抗蝕劑圖案形狀，使用掃描型電子顯微鏡觀察抗蝕劑剖面。當焦點失焦時，抗蝕劑圖案形狀保持矩形性，且抗蝕劑圖案之膜厚(相較於焦點合致之情形)保持 8 成者評為有效，測定焦點深度(Depth of Focus)。上述結果如下表 5。

【表 5】

	抗蝕劑	Eop ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	0.18 $\mu\text{m}$ 之 DOF ( $\mu\text{m}$ )	圖案形狀
實施例 2-1	R-01	35	0.17	0.6	矩形
實施例 2-2	R-02	40	0.18	0.6	矩形
實施例 2-3	R-03	30	0.16	0.6	矩形
實施例 2-4	R-04	36	0.17	0.7	矩形
實施例 2-5	R-05	36	0.17	0.7	矩形
實施例 2-6	R-06	36	0.16	0.6	矩形

實施例 2-7	R-07	37	0.18	0.7	矩形
實施例 2-8	R-08	33	0.17	0.7	矩形
實施例 2-9	R-09	35	0.18	0.6	矩形
實施例 2-10	R-11	36	0.18	0.6	矩形
實施例 2-11	R-12	35	0.16	0.8	矩形
實施例 2-12	R-13	38	0.17	0.7	矩形
實施例 2-13	R-14	32	0.16	0.8	矩形
實施例 2-14	R-15	35	0.17	0.7	矩形
實施例 2-15	R-16	33	0.16	0.8	矩形
比較例 2-1	R-22	31	0.18	0.4	稍呈圓頭
比較例 2-2	R-23	30	0.18	0.5	稍呈圓頭
比較例 2-3	R-24	34	0.18	0.4	稍呈圓頭
比較例 2-4	R-25	32	0.18	0.5	稍呈圓頭

依照表 5 中之實施例之結果，確認：本發明之抗蝕劑材料，於 KrF 準分子雷射曝光中，解像性能優異，同時焦點深度優異，且圖案形狀亦為良好。

『解像性之評價：EB 曝光』

[實施例 3-1~15、比較例 3-1~4]

將本發明之抗蝕劑材料(R-01~09、R-11~16)，及比較用之抗蝕劑材料(R-22~25)，旋轉塗佈於作為空白光罩模型在表面疊層有 Cr 之矽晶圓上，塗佈厚度  $0.15 \mu\text{m}$ 。

其次，將該矽晶圓於  $110^\circ\text{C}$  之熱板烘烤 4 分鐘。又，若使用電子束曝光裝置((股)日立 High technologies 製、HL-800D 加速電壓 50keV)進行曝光，於  $110^\circ\text{C}$  烘烤 4 分鐘(PEB:post exposure bake)，並以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液進行顯影，可得正型圖案。

得到之抗蝕劑圖案依以下方式評價。將  $0.20 \mu\text{m}$  之線及間距之頂部與底部以 1:1 解像之曝光量，作為最適曝光量(感度:Eop)，將於該曝光量為分離之線及間距之最小線寬作為評價抗蝕劑之解像度。又，經解像之抗蝕劑圖案形狀，使用掃描型電子顯微鏡觀察抗蝕劑剖面。為了評價真空中之 PED(Post Exposure Delay)，以電子束曝光裝置進行曝光後，放置於抽 24 小時真空之裝置內，之後進行 PEB 及顯影。將得到之  $0.20 \mu\text{m}$  之線及間距之 Eop 的線寬，於曝光後立即與烘烤時之線寬比較，其差以[nm]表示。

疊層有 Cr 之矽晶圓上之形狀之評價結果，一併記載於下表 6。

【表 1】

	抗蝕劑	Eop ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像度 (nm)	真空中之 PED (nm)	圖案形狀
實施例 3-1	R-01	9.1	80	2.1	矩形
實施例 3-2	R-02	10.5	80	2.4	矩形
實施例 3-3	R-03	7.8	80	3.0	矩形
實施例 3-4	R-04	8.7	75	2.1	矩形
實施例 3-5	R-05	9.2	80	3.4	矩形
實施例 3-6	R-06	9.3	75	3.3	矩形
實施例 3-7	R-07	9.6	75	2.9	矩形
實施例 3-8	R-08	8.8	80	3.1	矩形
實施例 3-9	R-09	9.0	80	2.9	矩形

實施例 3-10	R-11	9.8	80	3.3	矩形
實施例 3-11	R-12	8.3	70	4.1	矩形
實施例 3-12	R-13	8.9	70	3.9	矩形
實施例 3-13	R-14	8.2	70	4.2	矩形
實施例 3-14	R-15	8.7	75	3.9	矩形
實施例 3-15	R-16	8.4	65	4.1	矩形
比較例 3-1	R-22	8.7	110	7.2	稍呈圓頭
比較例 3-2	R-23	10.2	95	7.0	稍呈圓頭
比較例 3-3	R-24	9.0	100	7.8	稍呈圓頭
比較例 3-4	R-25	10.7	95	6.8	稍呈圓頭

從表 6 中之結果可知，本發明之抗蝕劑材料於 EB 曝光中，儘管在 Cr 膜上，解像性能仍為優異，且經過 PED 長時間，仍然少有線寬變動、形狀劣化，因此，確認有利於應用在形成有鉻化合物膜之空白光罩。

『解像性、曝光餘裕度及線寬粗糙度(LWR)之評價:ArF 曝光』  
[實施例 4-1~5、比較例 4-1]

於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 秒製作之抗反射膜(78nm 膜厚)基板上，旋轉塗佈本發明之抗蝕劑材料(R-17~21)及比較用之抗蝕劑材料(R-26)，使用熱板於 100°C 烘烤 60 秒，製作 100nm 膜厚之抗蝕劑膜。將其使用 ArF 準分子雷射掃描曝光機台(Nikon(股)製、NSR-S307E、NA=0.85、4/5 輪帶照明、6%半階調相位偏移遮罩)曝光，於 100°C 實施 60 秒烘烤(PEB:post exposure bake)，以 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液進行 60 秒顯影。

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



High technologies(股)製、測長 SEM(S-9380)，測定 80nm 線及間距之線寬粗糙度(LWR)。結果如下表 7。

【表 2】

	抗蝕劑	最適曝光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	極限解像性 (nm)	曝光餘裕度 (%)	LWR (nm)
實施例 4-1	R-17	39	80	15.0	5.8
實施例 4-2	R-18	36	75	13.9	6.2
實施例 4-3	R-19	42	80	14.9	5.8
實施例 4-4	R-20	41	75	14.7	5.9
實施例 4-5	R-21	40	80	14.2	6.0
比較例 4-1	R-26	30	80	11.7	7.5

從表 7 中之實施例之結果，確認本發明之抗蝕劑材料即使於 ArF 準分子雷射曝光解像性能仍為優異，同時，曝光餘裕度優異，且線寬粗糙度亦為低值。

## 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示合成例 1-9 之[PAG-1]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 2 顯示合成例 1-10 之[PAG-2]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 3 顯示合成例 1-11 之[PAG-3]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 4 顯示合成例 1-13 之[PAG 中間體 1]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 5 顯示合成例 1-14 之[PAG 中間體 2]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 6 顯示合成例 1-15 之[PAG-5]之<sup>1</sup>H-NMR。

圖 7 顯示合成例 1-16 之[PAG-6]之<sup>1</sup>H-NMR。

## 【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98140348

67C 307/12 (2006.01)

※申請日：98.11.26

※IPC 分類：67C 307/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

67C 307/19 (2006.01)

銻鹽、酸發生劑及使用其之抗蝕劑材料、空白光罩，及圖案形成方法/

67C 307/24 (2006.01)

SULFONIUM SALT, ACID GENERATOR, RESIST COMPOSITION, PHOTOMASK BLANK, AND PATTERNING PROCESS

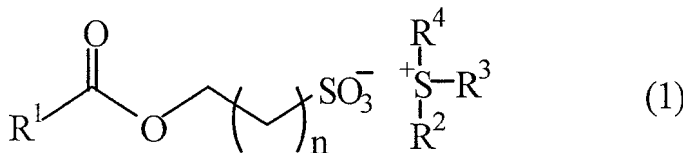
二、中文發明摘要：

607F 3/19 (2006.01)

本發明提供一種以通式(1)表示之銻鹽：

H01C 3/07 (2006.01)

603F 1/8 (2006.01)



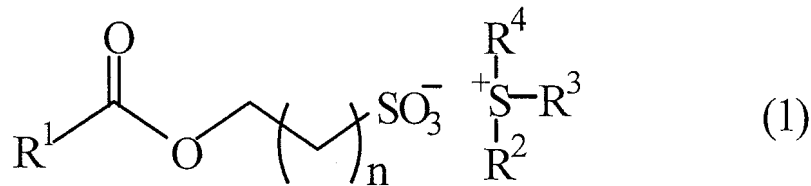
(R<sup>1</sup> 表示亦可含有雜原子之 1 價烴基。不含 R<sup>1</sup> 為乙烯基及異丙烯基之情形；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 表示烷基、烯基或側氧基烷基、或芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環；n 為 1~3)。

本發明之化學放大型抗蝕劑材料，焦點餘裕度優異，PED 經過長時間仍少有線寬變動、形狀劣化，且顯影後之圖案輪廓形狀優異，具有適於微細加工的高解像性。

三、英文發明摘要：

A sulfonium salt has formula (1) wherein R<sup>1</sup> is a monovalent hydrocarbon group except vinyl and isopropenyl, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are alkyl, alkenyl, oxoalkyl, aryl, aralkyl or aryloxoalkyl or may bond together to form a ring with the

sulfur atom, and n is 1 to 3. A chemically amplified resist composition comprising the sulfonium salt is capable of forming a fine feature pattern of good profile after development due to high resolution, improved focal latitude, and minimized line width variation and profile degradation upon prolonged PED.

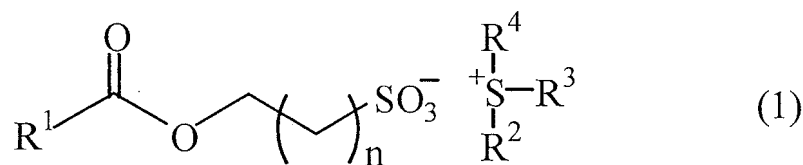


#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

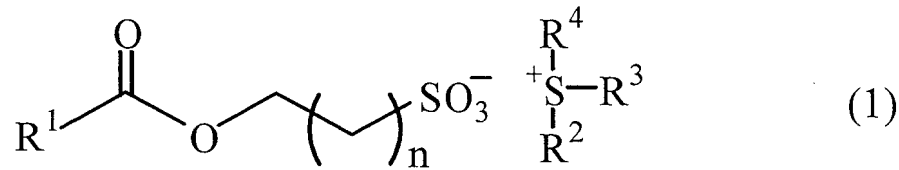
#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

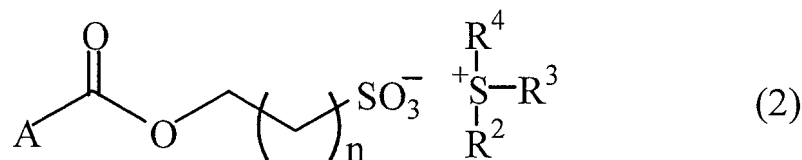
## 七、申請專利範圍：

1. 一種以下列通式(1)表示之銻鹽：



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含有雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基；惟不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形； $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基或側氧基烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環； $n$  表示 1~3 之整數)。

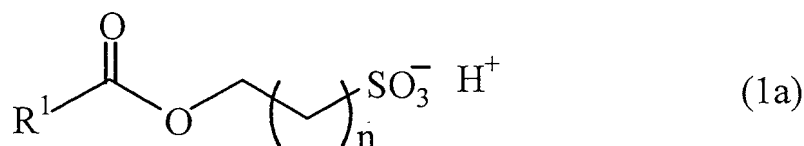
2. 一種以下列通式(2)表示之銻鹽：



(式中，A 表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造的 1 價烴基； $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環； $n$  表示 1~3 之整數)。

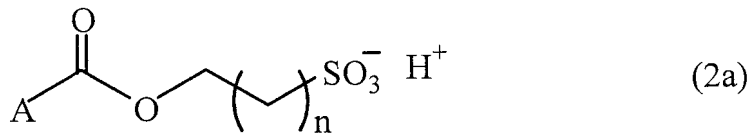
3. 一種酸發生劑，由申請專利範圍第 1 或 2 項之銻鹽構成。

4. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(1a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含有雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基；惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形， $n$  表示 1~3 之整數)。

5. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中，A 表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基；n 表示 1~3 之整數)。

6. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 1 項之銻鹽。

7. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 2 項之銻鹽。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型正型抗蝕劑材料，其中，該組成物使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

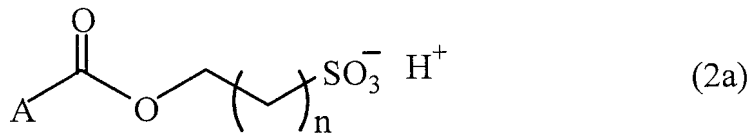
9. 一種圖案形成方法，使用申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，於被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

10. 一種空白光罩，特徵在於：係將申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

11. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：將申請專利範圍第 10 項之空白光罩進行加熱處理後，利用高能量射線經由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

八、圖式：

5. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中，A 表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基；n 表示 1~3 之整數)。

6. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 1 項之銻鹽。

7. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 2 項之銻鹽。

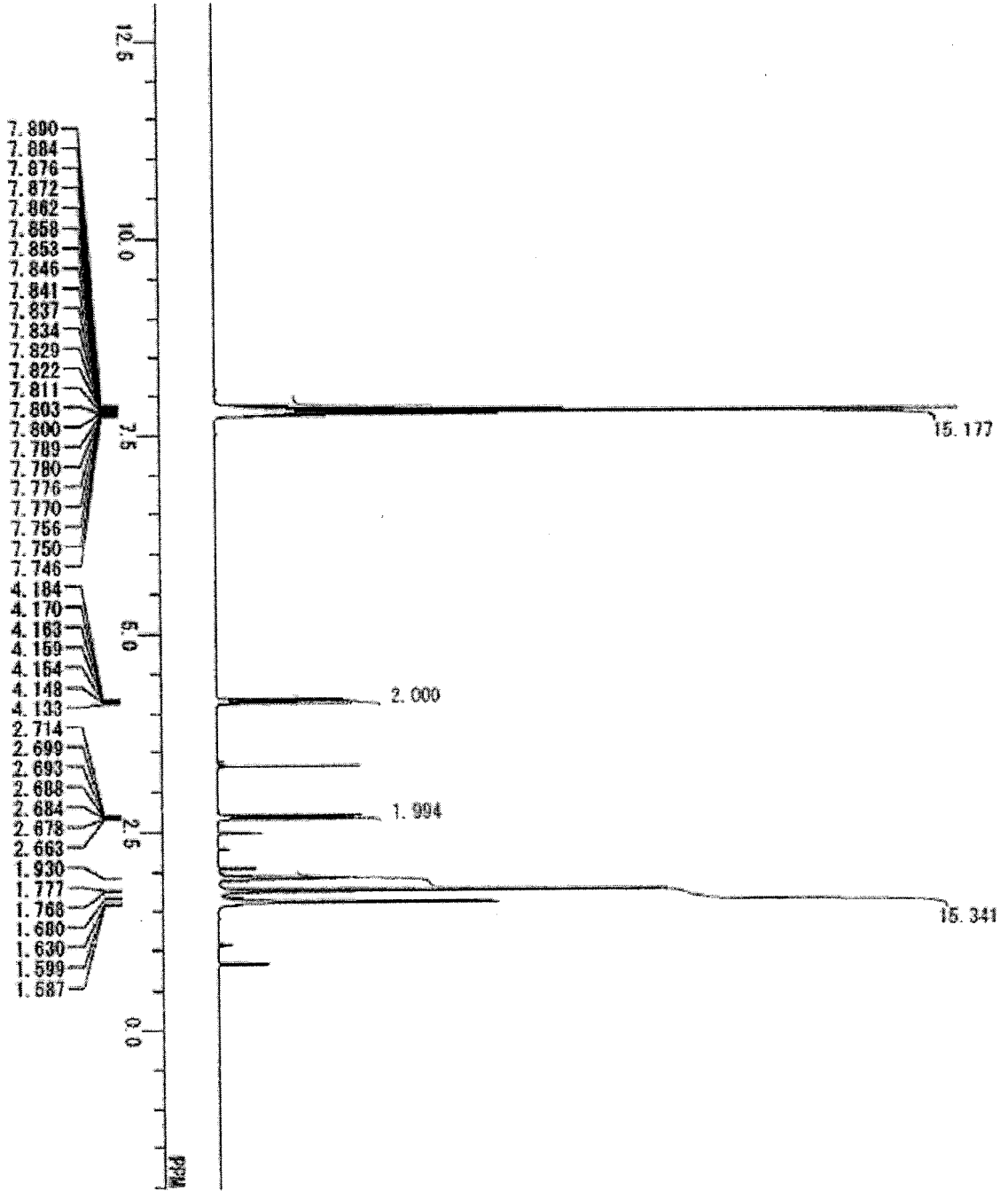
8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型正型抗蝕劑材料，其中，該組成物使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

9. 一種圖案形成方法，使用申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，於被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

10. 一種空白光罩，特徵在於：係將申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

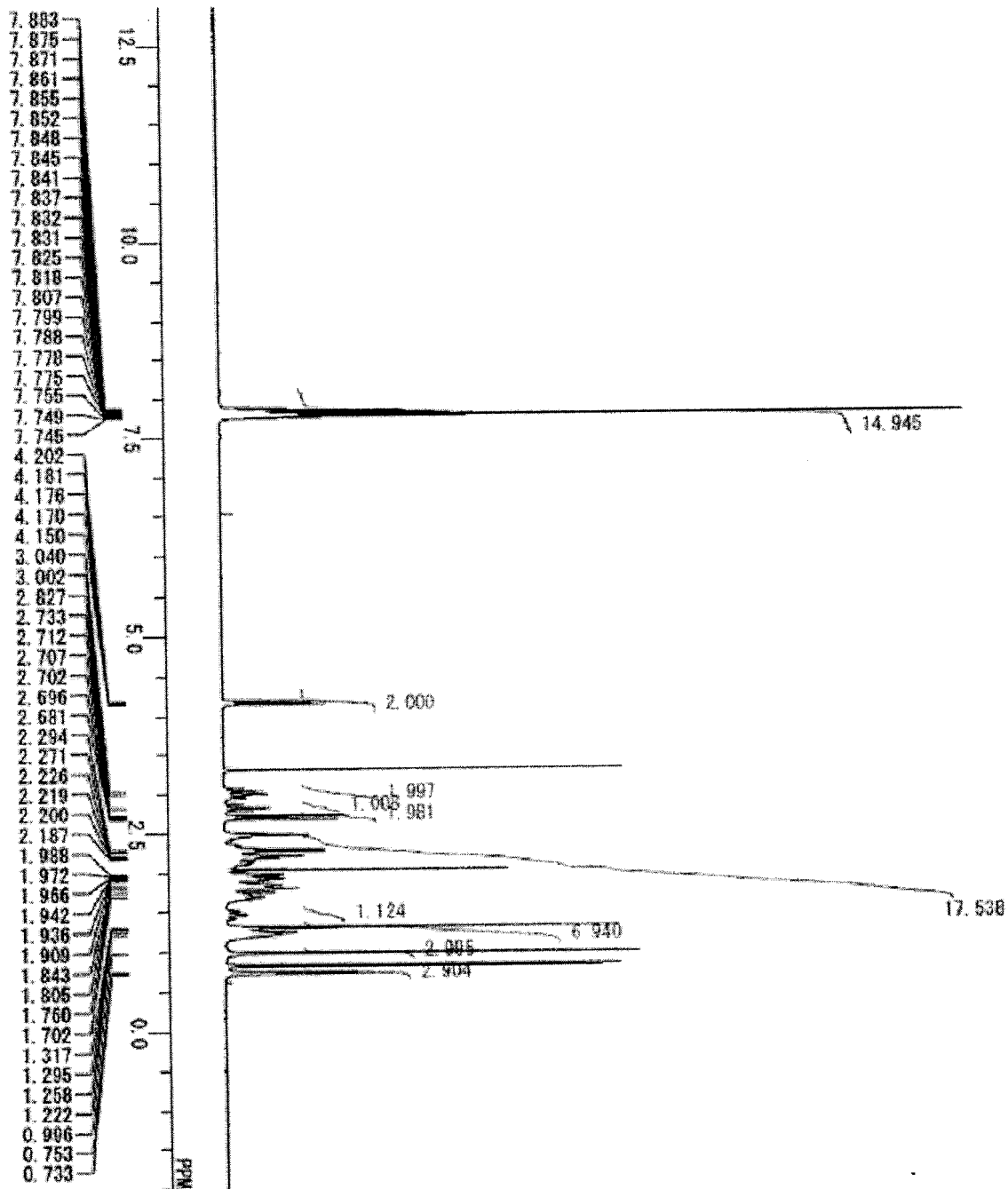
11. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：將申請專利範圍第 10 項之空白光罩進行加熱處理後，利用高能量射線經由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

八、圖式：



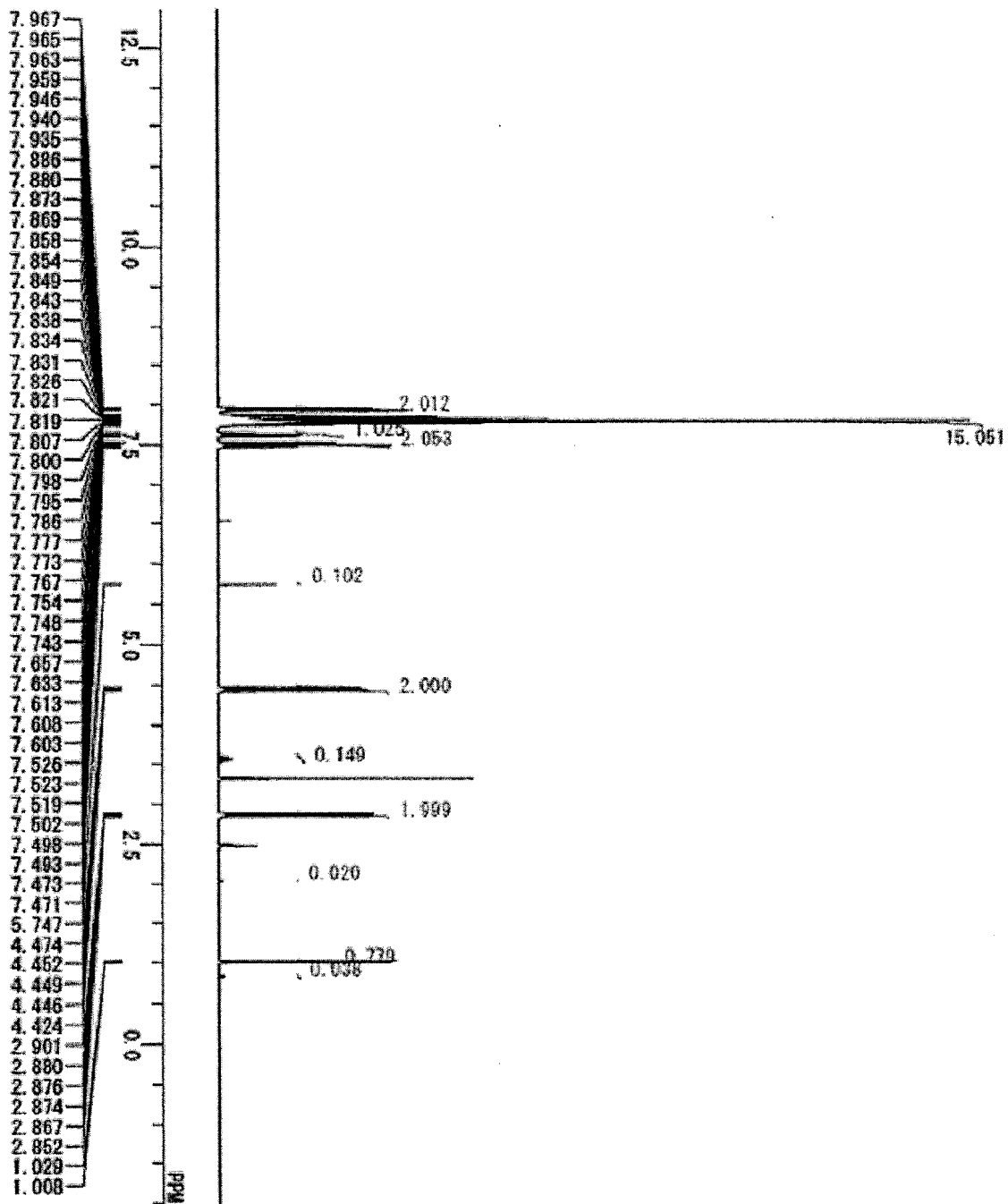
1

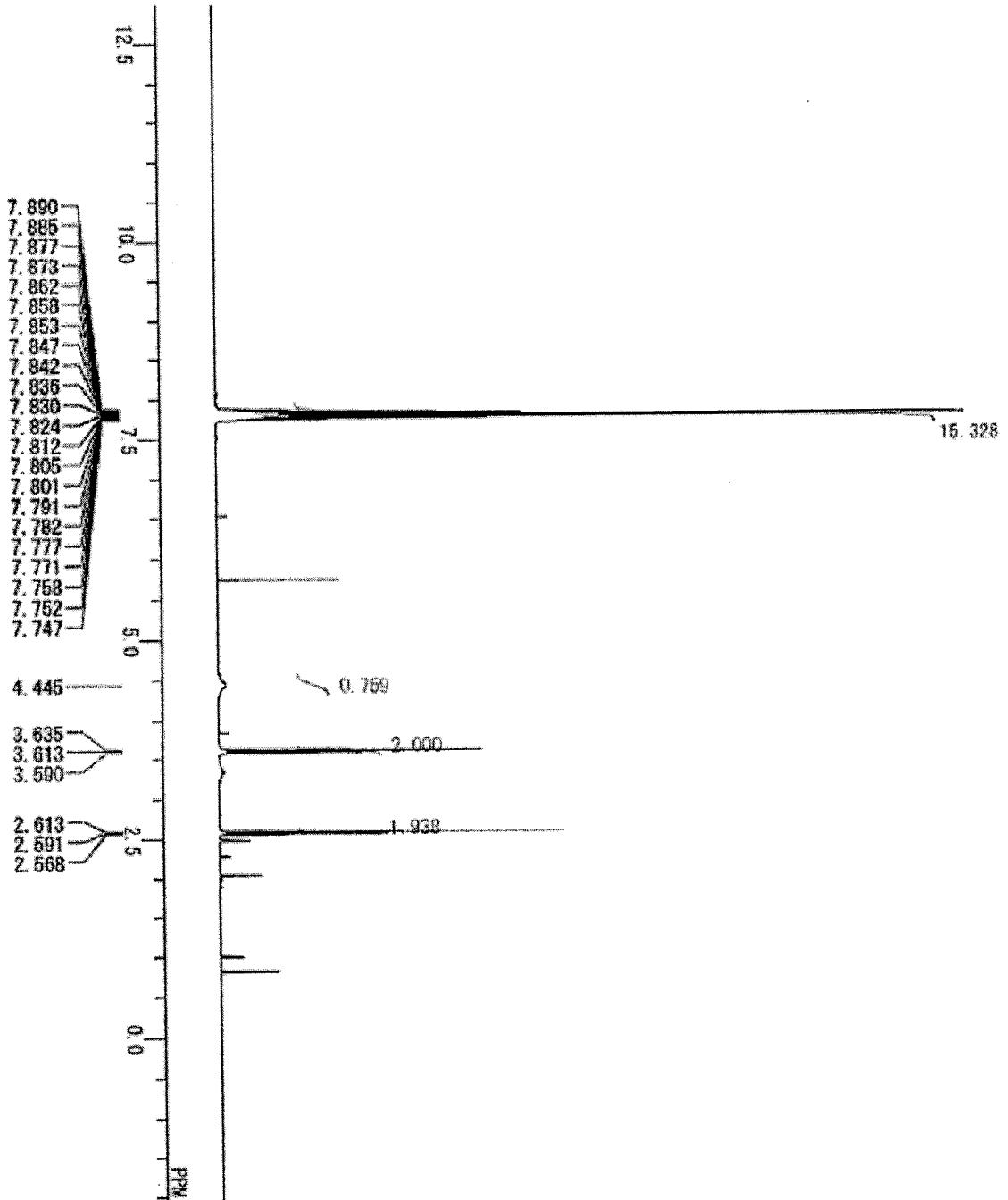
2

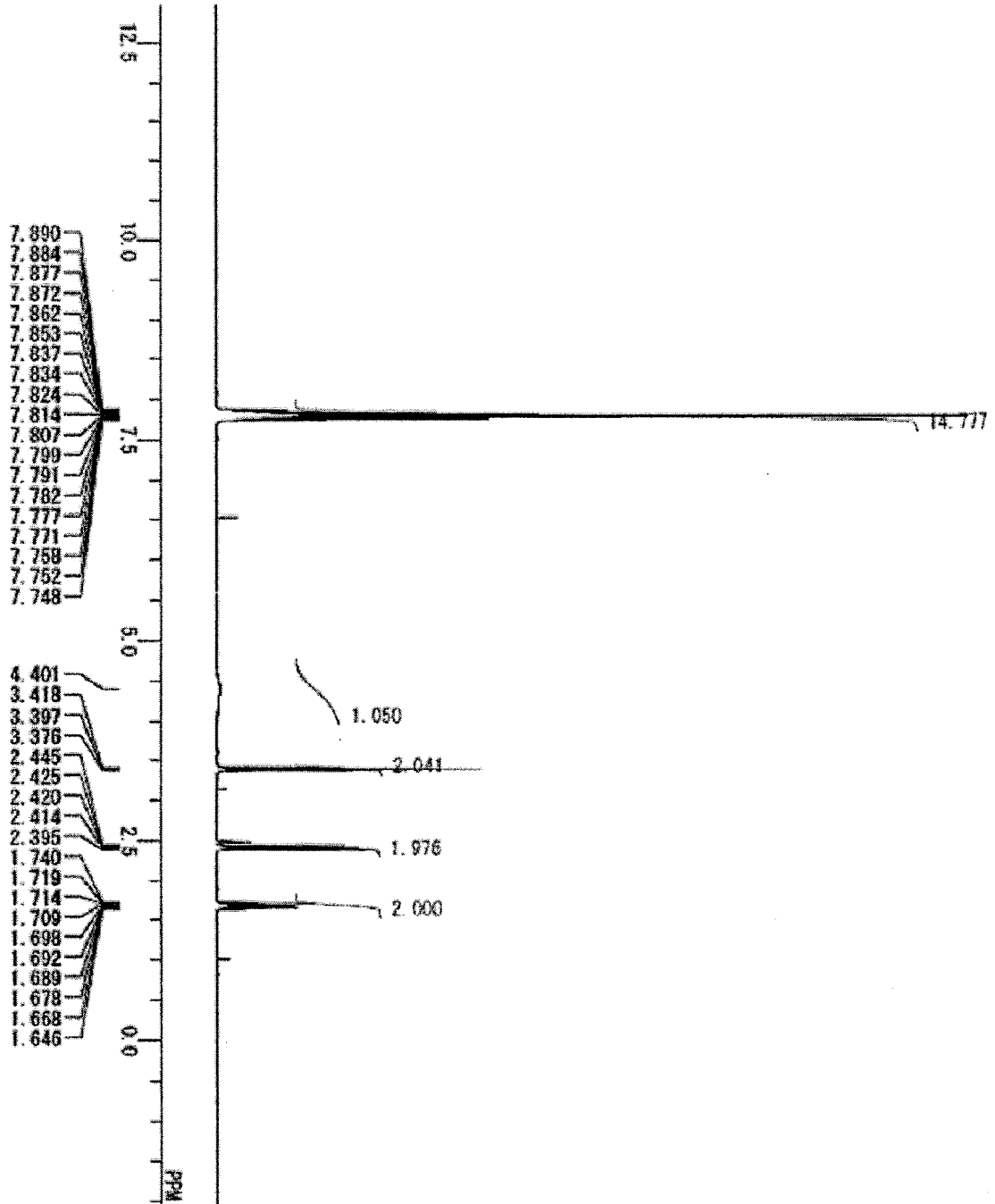




3

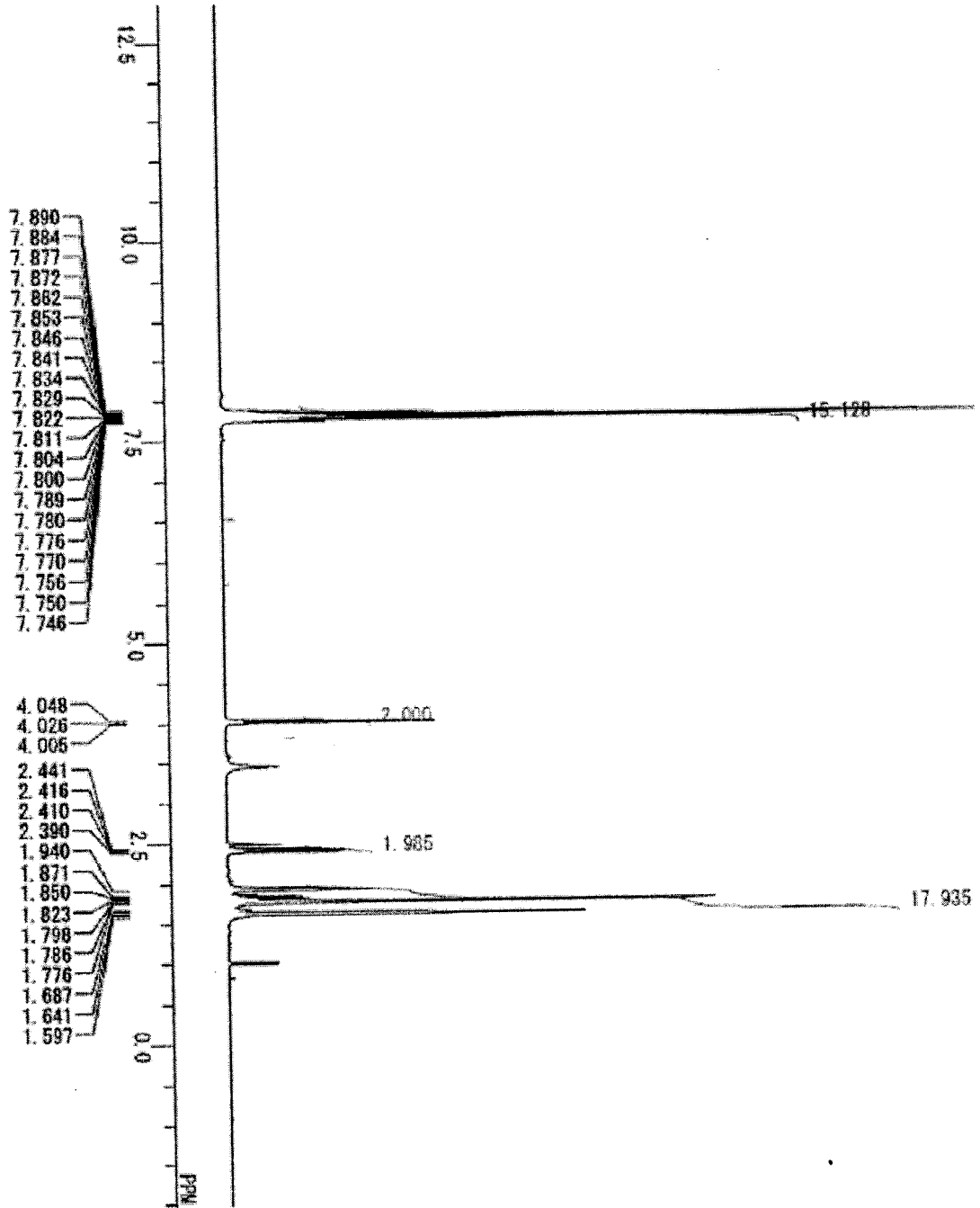






5

6



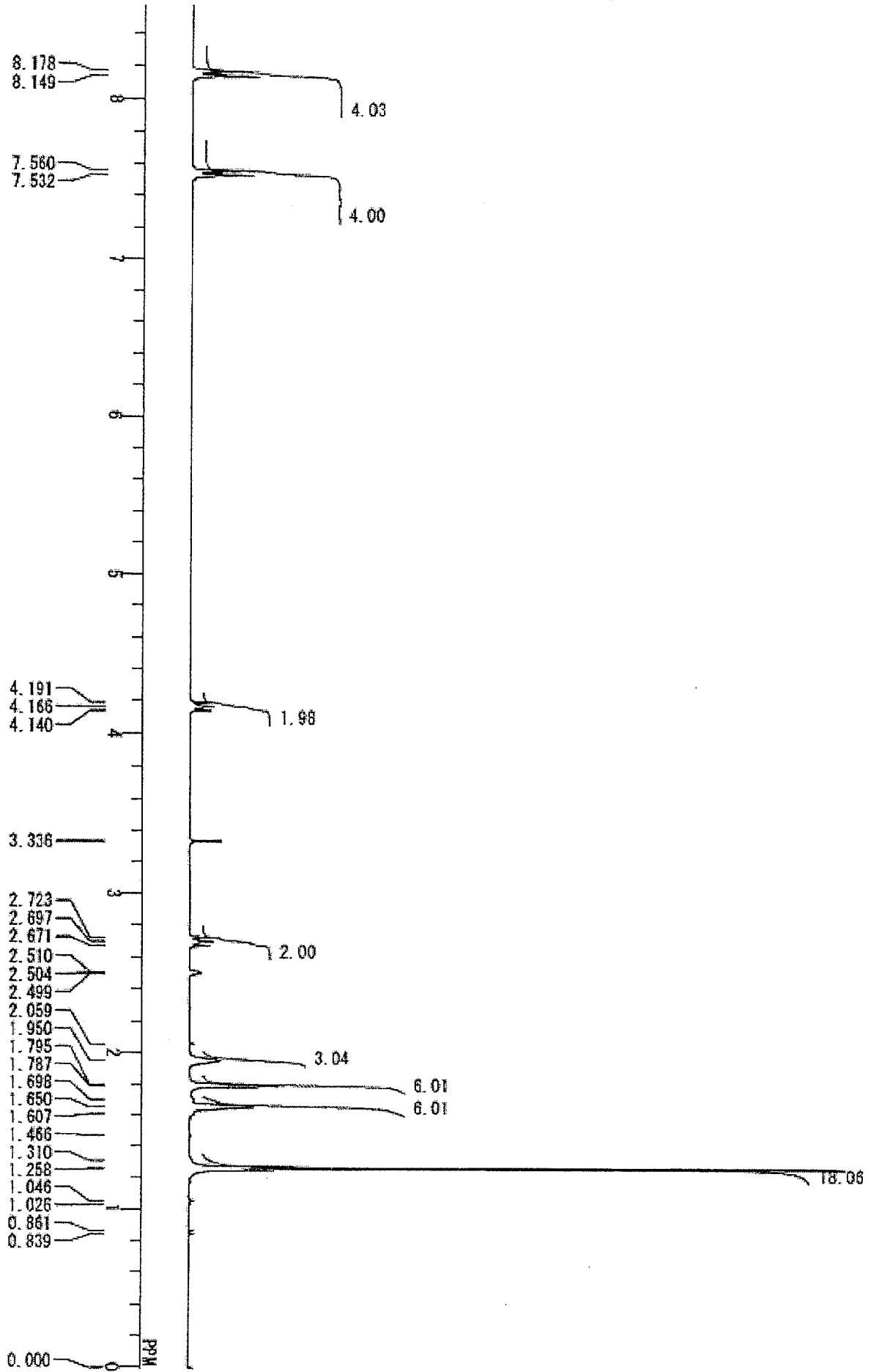
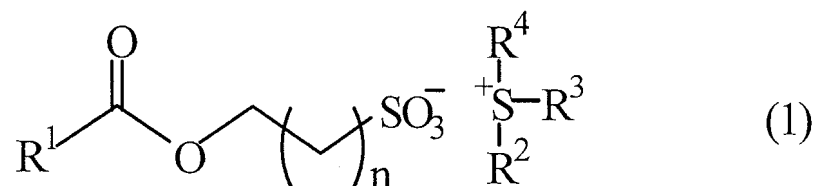


圖 7

sulfur atom, and  $n$  is 1 to 3. A chemically amplified resist composition comprising the sulfonium salt is capable of forming a fine feature pattern of good profile after development due to high resolution, improved focal latitude, and minimized line width variation and profile degradation upon prolonged PED.

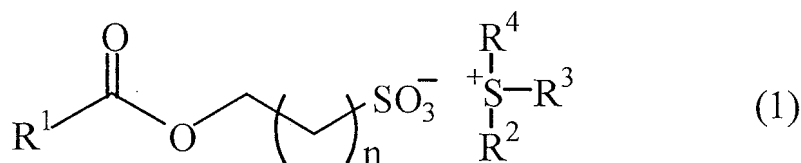


#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

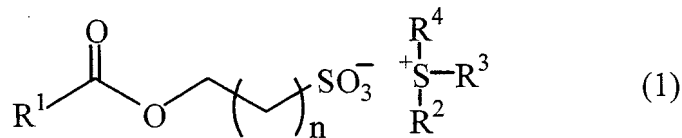
#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

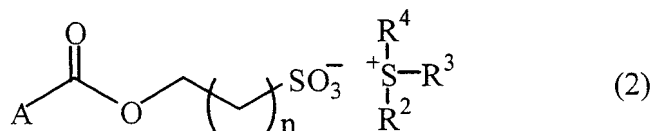
即，本發明提供下述銻鹽、酸發生劑及使用其之抗蝕劑材料、空白光罩、及圖案形成方法。

[1]一種以下列通式(1)表示之銻鹽。



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

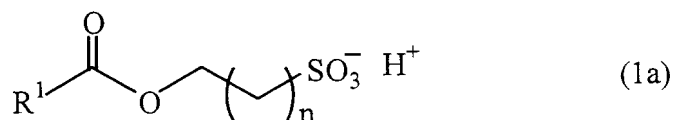
[2]一種以下列通式(2)表示之銻鹽。



(式中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立，表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環。 $n$  表示 1~3 之整數。)

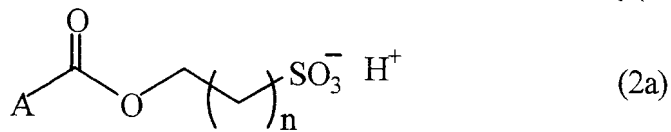
[3]一種酸發生劑，由[1]或[2]之銻鹽構成。

[4]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(1a)表示之磺酸的酸發生劑。



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基。惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形。 $n$  表示 1~3 之整數。)

[5]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸之酸發生劑。



(式中，A 表示具有芳香環或具碳數 5 以上之脂環式烴構造的 1 價烴基。n 表示 1~3 之整數。)

[6]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含[1]之銻鹽。

[7]一種化學放大型抗蝕劑材料，其特徵為：包含[2]之銻鹽。

[8]如[4]至[7]項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，係使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

[9]一種圖案形成方法，使用[4]至[7]中任 1 項之化學放大型抗蝕劑材料在被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

[10]一種空白光罩，其特徵為：係[4]至[7]中任 1 項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

[11]一種圖案形成方法，其特徵為：包含以下步驟：將[10]之空白光罩加熱處理後，利用高能量射線介由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

### 【發明之效果】

本發明之使用因為高能量射線照射產酸之光酸發生劑的化學放大型抗蝕劑材料，焦點餘裕度優異，PED 即使經長時間亦少有線寬變動、形狀劣化，顯影後之圖案輪廓形狀優異，且具適於微細加工之高解像性。尤其，當與如縮醛型之具有對於酸非常容易切斷之酸不安定基的樹脂組合之情形，曝光部與未曝光部的溶解對比大、解像性能良好，尤其於遠紫外線或電子束微影可發揮強大威力。

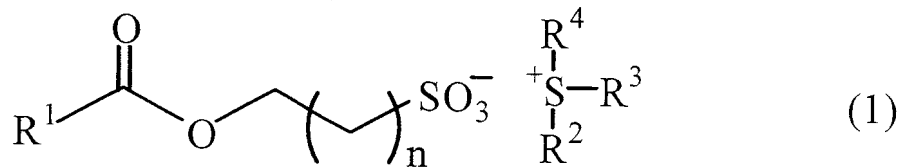
### 【實施方式】

### 【實施發明之最佳形態】



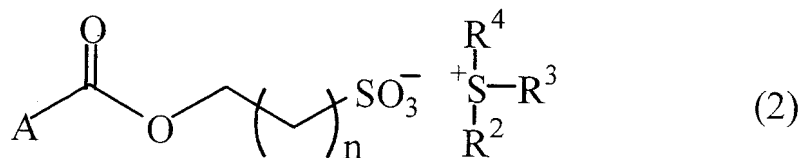
## 七、申請專利範圍：

1. 一種以下列通式(1)表示之銻鹽：



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含有雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基；惟不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形； $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基或側氧基烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環； $n$  表示 1~3 之整數)。

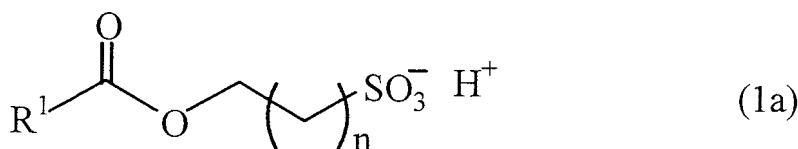
2. 一種以下列通式(2)表示之銻鹽：



(式中， $\text{A}$  表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造的 1 價烴基； $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基或側氧基烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基側氧基烷基，或可為  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  當中任 2 個以上彼此鍵結並與式中之硫原子一起形成環； $n$  表示 1~3 之整數)。

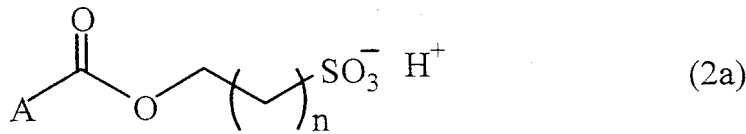
3. 一種酸發生劑，由申請專利範圍第 1 或 2 項之銻鹽構成。

4. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(1a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中， $\text{R}^1$  表示亦可含有雜原子之碳數 1~50 之直鏈狀、分支狀或環狀 1 價烴基；惟，不含  $\text{R}^1$  為乙烯基及異丙烯基之情形， $n$  表示 1~3 之整數)。

5. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中，A 表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基；n 表示 1~3 之整數)。

6. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 1 項之銻鹽。

7. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 2 項之銻鹽。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，其中，使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

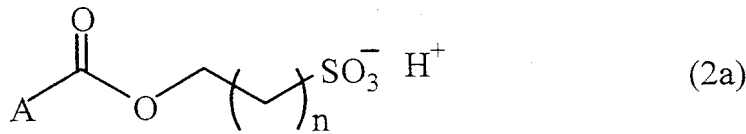
9. 一種圖案形成方法，使用申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，於被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

10. 一種空白光罩，特徵在於：係將申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

11. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：將申請專利範圍第 10 項之空白光罩進行加熱處理後，利用高能量射線經由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

八、圖式：

5. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有對於高能量射線或熱感應，且產生以下列通式(2a)表示之磺酸的酸發生劑；



(式中，A 表示具有芳香環或具有碳數 5 以上之脂環式烴構造之 1 價烴基；n 表示 1~3 之整數)。

6. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 1 項之銻鹽。

7. 一種化學放大型抗蝕劑材料，特徵在於：含有申請專利範圍第 2 項之銻鹽。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，其中，使用 KrF、ArF、EUV、電子束當中任一高能量射線進行圖案曝光。

9. 一種圖案形成方法，使用申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料，於被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

10. 一種空白光罩，特徵在於：係將申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之化學放大型抗蝕劑材料形成於鉻化合物膜上而成。

11. 一種圖案形成方法，特徵在於包含以下步驟：將申請專利範圍第 10 項之空白光罩進行加熱處理後，利用高能量射線經由光罩進行圖案曝光、或利用高能量射線束進行圖案曝光；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影。

八、圖式：