



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I522737 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：101103898

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 07 日

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

G03F7/20 (2006.01)

(30) 優先權：2011/02/10 日本

2011-027589

(71) 申請人：東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：岩下淳 IWASHITA, JUN (JP) ; 昆野健理 KONNO, KENRI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201231445A

JP 2010-134285A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 141 頁

(54) 名稱

EUV 用光阻組成物，EUV 用光阻組成物之製造方法及光阻圖型之形成方法

RESIST COMPOSITION FOR EUV, METHOD FOR PRODUCING RESIST COMPOSITION FOR EUV,  
AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(57) 摘要

本發明為有關一種具有 248nm 之 KrF 光下之感度  $E0_{KrF}$  較 EUV 光下之感度  $E0_{EUV}$  為更大之 EUV 用光阻組成物、一種具有製造 248nm 之 KrF 光下之感度  $E0_{KrF}$  較 EUV 光下之感度  $E0_{EUV}$  為更大之前述光阻組成物的步驟為特徵之 EUV 用光阻組成物之製造方法，及包含於支撐體上，使用前述 EUV 用光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜進行 EUV 曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟的光阻圖型之形成方法。

The present invention relates to a resist composition for EUV in which the sensitivity  $E0_{KrF}$  under KrF light at 248 nm is larger than the sensitivity  $E0_{EUV}$  under EUV light, a method for producing a resist composition for EUV including a step of preparation of the resist composition in which  $E0_{KrF}$  under KrF light at 248 nm is larger than the sensitivity  $E0_{EUV}$  under EUV light, and a method of forming a resist pattern including a step of forming a resist film by using the resist composition for EUV on a substrate, a step of exposure to the resist film, and a step of forming a resist pattern by developing of the resist film.

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101103898

※申請日：101年02月07日

※IPC分類：

G03F 7/04 (2006.01)

G03F 7/50 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

EUV用光阻組成物，EUV用光阻組成物之製造方法及光阻圖型之形成方法

Resist composition for EUV, method for producing resist composition for EUV, and method of forming resist pattern

## 二、中文發明摘要：

本發明為有關一種具有248nm之KrF光下之感度 $E_{0_{KrF}}$ 較EUV光下之感度 $E_{0_{EUV}}$ 為更大之EUV用光阻組成物、一種具有製造248nm之KrF光下之感度 $E_{0_{KrF}}$ 較EUV光下之感度 $E_{0_{EUV}}$ 為更大之前述光阻組成物的步驟為特徵之EUV用光阻組成物之製造方法，及包含於支撐體上，使用前述EUV用光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜進行EUV曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟的光阻圖型之形成方法。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a resist composition for EUV in which the sensitivity  $E0_{KrF}$  under KrF light at 248 nm is larger than the sensitivity  $E0_{EUV}$  under EUV light, a method for producing a resist composition for EUV including a step of preparation of the resist composition in which  $E0_{KrF}$  under KrF light at 248 nm is larger than the sensitivity  $E0_{EUV}$  under EUV light, and a method of forming a resist pattern including a step of forming a resist film by using the resist composition for EUV on a substrate, a step of exposure to the resist film, and a step of forming a resist pattern by developing of the resist film.

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：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明為有關，EUV用光阻組成物、該EUV用光阻組成物之製造方法，及使用該EUV用光阻組成物之光阻圖型之形成方法。

本申請案為以2011年2月10日於日本提出申請之特願2011-027589號為基礎主張優先權，其內容係援用於以下之說明中。

### 【先前技術】

近年來，於半導體元件或液晶顯示元件之製造中，隨著微影蝕刻技術的進步而急遽地邁向圖型之微細化。

微細化之方法，一般為，使曝光光源予以短波長化之方式進行。具體而言，以往為使用g線、i線為代表之紫外線，目前則以使用KrF準分子雷射，或ArF準分子雷射起始進行半導體元件之量產，甚至也起始對較該些準分子雷射為更短波長之電子線、EUV (Extreme Ultra Violet、極紫外線) 或X線等進行研究。

光阻材料中，則尋求對於該些曝光光源之感度、可重現微細尺寸之圖型的解析性等微影蝕刻特性。

可滿足該些要求之光阻材料，一般為使用含有經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之基材成份，與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份的化學增幅型光阻組成物。

例如上述顯影液為鹼顯影液 (鹼顯影製程) 之情形，

正型之化學增幅型光阻組成物一般為使用含有經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的樹脂成份（基礎樹脂），與含有酸產生劑成份者。使用該光阻組成物所形成之光阻膜，光阻圖型形成中，進行選擇性曝光時，曝光部中，由酸產生劑成份產生酸，經由該酸之作用而增大樹脂成份對鹼顯影液之溶解性，使曝光部形成對鹼顯影液為可溶。而未曝光部則以圖型方式殘留，形成正型圖型。其中，前述基礎樹脂因使用經由酸之作用而可提高樹脂之極性者，故於增大對鹼顯影液之溶解性的同時，會降低對有機溶劑之溶解性。因此，除鹼顯影製程以外，於使用含有有機溶劑之顯影液（有機系顯影液）的製程（以下，亦稱為溶劑顯影製程，或負型顯影製程）時，曝光部因會相對地降低對有機系顯影液之溶解性，故該溶劑顯影製程中，光阻膜之未曝光部將受到有機系顯影液溶解、去除，曝光部則以圖型方式殘留，而形成負型之光阻圖型。例如專利文獻 1 中，則有提出負型顯影製程。

近年來，已有以形成數十 nm 之微細圖型為目標，而嘗試以 EB 或 EUV 作為曝光光源進行光阻圖型之形成。特別是以 EUV 進行之微影蝕刻，與使用其他曝光光源之微影蝕刻相比較時，因曝光裝置之光學系統機制，或光阻之反應機制皆不相同，故急需開發一種可對應於 EUV 之光阻材料。

EUV 曝光裝置中，作為圖型光線之 EUV 光線，為將電漿光源所產生之連續光線，使用對於 EUV 光線顯示出

極大反射率之 Mo/Si 多層膜的反射鏡進行分光，經由使用複數片之反射鏡的反射光學系統，照射晶圓。該複數片之反射鏡，因具有可使與 EUV 光之曝光波長顯示出不同波長之光線的反射特性，故仍會有於基板上被照射到與 EUV 光為不同波長之非預期光線（Out of Band 光：OoB 光）之疑慮。使用該 OoB 光作為光阻進行曝光時，將會招致影像對比（image contrast）之降低，而損害轉印影像之品質。故為形成適當之圖型時，非專利文獻 1 有提出必須使用對於 OoB 光不具有感度，且可充分使用 EUV 光子之 EUV 光阻之報告。

非專利文獻 2 則有提出，可估算一種可以量測相對於 157~400nm 之波長的光阻之 OoB 感度，對於光阻之各 DUV 光的波長的吸收之方法。此外，其對於裝置側裝設於反射光學系之鏡的塗佈劑，或附著於光源之 SPF（Spectral Purity Filter）等方式，以降低 OoB 光等部份進行研究，但有造成 EUV 光線強度降低之疑慮。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

〔專利文獻 1〕特開 2008-292975 號公報

〔非專利文獻〕

〔非專利文獻 1〕Proceedings of SPIE，第 6921 卷，第 69213L-1（2008 年）。

〔非專利文獻 2〕Proceedings of SPIE，第 7273 卷，第 72731W-1（2009 年）。



## 【發明內容】

## 〔發明所欲解決之問題〕

OoB 光之中，對於 EUV 微影蝕刻特別會造成不良影響者，為 150~300nm 之 DUV (Deep Ultra Violet) 光。因以鎢鹽為中心之光酸產生劑對於 DUV 光具有吸收之特性，故經由 DUV 光線進行感光時，會降低晶圓上之影像對比 (image contrast)，其將造成蝕刻特性惡化之結果。

本發明為鑑於上述情事所提出者，而以提出一種對於 DUV 具有低感度，且對於 EUV 為高感度之 EUV 用光阻組成物、該 EUV 用光阻組成物之製造方法，及使用該 EUV 用光阻組成物之光阻圖型之形成方法為目的。

## 〔解決問題之方法〕

為解決上述之問題，本發明為採用以下之構成內容。

即，本發明之第一態樣為，一種 EUV 用光阻組成物，其特徵為，248nm 之 KrF 光下之感度  $E0_{KrF}$  較 EUV 光下之感度  $E0_{EUV}$  為更大者。

本發明之第二態樣為，前述第一態樣之 EUV 用光阻組成物之製造方法，其特徵為具有使 248nm 之 KrF 光下之感度  $E0_{KrF}$ ，較 EUV 光下之感度  $E0_{EUV}$  為更大之方式製造前述光阻組成物之步驟。

本發明之第三態樣為，一種光阻圖型之形成方法，其特徵為包含，於支撐體上，使用前述第一態樣之 EUV 用

光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜進行 EUV 曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟。

本說明書中，「烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀之 1 價的飽和烴基者。

「伸烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀之 2 價的飽和烴基者。

「低級烷基」為碳原子數 1~5 之烷基。

「鹵化烷基」為，烷基中之氫原子的一部份或全部被鹵素原子所取代之基，該鹵素原子例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

「脂肪族」相對於芳香族為相對性之概念，定義為不具有芳香族性之基、化合物等意義之物。

「結構單位」係指構成高分子化合物（聚合物、共聚物）之 monomer 單位（單體單位）之意。

「曝光」為包含輻射線之全般照射之概念。

「（甲基）丙烯酸」係指， $\alpha$  位鍵結氫原子之丙烯酸，與  $\alpha$  位鍵結甲基之甲基丙烯酸之一或二者之意。

「（甲基）丙烯酸酯」（（meta）acrylic acid ester）係指， $\alpha$  位鍵結氫原子之丙烯酸酯，與  $\alpha$  位鍵結甲基之甲基丙烯酸酯之一或二者之意。

「（甲基）丙烯酸酯」（（meta）acrylate）係指， $\alpha$  位鍵結氫原子之丙烯酸酯，與  $\alpha$  位鍵結甲基之甲基丙烯酸酯之一或二者之意。

[ 發明之效果 ]

依本發明，可提供一種於 EUV 微影蝕刻中，具有優良微影蝕刻特性及圖型形狀之 EUV 用光阻組成物、該 EUV 用光阻組成物之製造方法，及使用該 EUV 用光阻組成物之光阻圖型之形成方法。

[ 實施發明之形態 ]

《 EUV 用光阻組成物 》

本發明之第一態樣之 EUV 用光阻組成物為形成 EUV 微影蝕刻用之光阻膜之 EUV 用光阻組成物，248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0KrF}$  較 EUV 光下之感度  $E_{0EUV}$  為更大者。

前述之  $E_{0KrF}$  及  $E_{0EUV}$  係指，對於 KrF 光及 EUV 光之各種波長而言，前述 EUV 用光阻組成物之膜經由曝光、（必要時為 PEB（曝光後加熱））、顯影而完全溶解之必要之最小曝光量。

如上所述般，248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0KrF}$  係指，使用 248nm 之 KrF 準分子雷射（以下，亦稱為 KrF 光）對前述光阻膜進行曝光、（必要時為 PEB）、顯影，而使前述光阻膜完全溶解時所需要之必要之前述 KrF 光之最小曝光量之意。

又，EUV 光下之感度  $E_{0EUV}$  係指，使用 EUV 光對前述光阻膜進行曝光、（必要時為 PEB）、顯影，而使前述光阻膜完全溶解時所需要之必要之前述 EUV 光之最小曝

光量。

以下，將說明該最小之曝光量（以下，亦稱爲 E0 感度）之測定條件。

首先，將後述之光阻組成物塗佈於支撐體上，以形成光阻膜。

支撐體，並未有特別限定，其可使用以往公知之物質，例如，電子構件用之基板，或於其上形成特定配線圖型之物品等例示。更具體而言，例如，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等之金屬製之基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，例如可使用銅、鋁、鎳、金等。

又，支撐體亦可爲於上述之基板上，設置有無機系及／或有機系之膜者。無機系之膜例如，無機抗反射膜（無機 BARC）等。有機系之膜例如，有機抗反射膜（有機 BARC）或多層光阻法中之下層膜等。

無機系之膜，例如將矽系材料等無機系之抗反射膜組成物塗佈於基板上，經燒結（Sintering）等而可形成。

有機系之膜，例如將構成該膜之樹脂成份等溶解於有機溶劑所得之有機膜形成用材料使用旋轉塗佈器等塗佈於基板上，較佳爲於 200~300℃，較佳爲以 30~300 秒鐘，更佳爲 60~180 秒鐘之加熱條件下進行燒焙處理而可形成。

該無機系及／或有機系之膜的厚度，較佳爲 30~500nm，更佳爲 30~100nm。

光阻組成物之塗佈，可使用旋轉塗佈器等以往公知之

方法進行。

具體而言，將前述光阻組成物，使用旋轉塗佈器等塗佈於支撐體上，並於  $80\sim 150^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下，較佳為  $80\sim 110^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下，施以  $40\sim 120$  秒鐘，較佳為  $60\sim 90$  秒鐘之燒焙處理（預燒焙），使有機溶劑揮發，而可形成前述光阻膜。

光阻膜之厚度，較佳為  $20\sim 500\text{nm}$ ，更佳為  $30\sim 100\text{nm}$ 。

前述光阻膜之曝光所使用之波長，於感度  $E0_{\text{KrF}}$  之測定中，為使用  $248\text{nm}$  之 KrF 光，感度  $E0_{\text{EUV}}$  之測定中，為使用  $13.5\text{nm}$  之 EUV 光。

曝光，因需測定光阻膜完全溶解時所必要之最小曝光量，故曝光量為以階段性進行。

曝光後中，為於  $80\sim 150^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下，較佳為  $80\sim 110^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下施以  $40\sim 120$  秒鐘，較佳為  $60\sim 90$  秒鐘之燒焙處理（PEB（曝光後加熱）），使用例如  $0.1\sim 10$  質量%濃度，較佳為  $1\sim 5$  質量%濃度之氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液進行鹼顯影，以測定光阻膜完全溶解時必要之最小曝光量。

本發明之 EUV 用光阻組成物，因前述  $E0_{\text{KrF}}$  較前述  $E0_{\text{EUV}}$  為更大，故可得到對於 DUV 光具有低感度，且，對於 EUV 光具有高感度之特性。此外，為提高前述特性，相對於前述  $E0_{\text{EUV}}$ ，以前述  $E0_{\text{KrF}}$  為 1.2 倍以上者為佳。

以下，將對本發明之 EUV 用光阻組成物作更詳細之

說明。

本發明之第一態樣之 EUV 用光阻組成物，以含有經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之基材成份（A）（以下，亦稱爲「（A）成份」），及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份（B）（以下，亦稱爲「（B）成份」）爲佳。

使用該光阻組成物所形成之光阻膜，於光阻圖型形成中，進行選擇性曝光時，經由（B）成份產生之酸，而使（A）成份對顯影液之溶解性產生變化。其結果，使得該光阻膜之曝光部對顯影液變化爲具有溶解性的同時，因未曝光部對於顯影液之溶解性未產生變化下，進行顯影之結果，爲正型圖型之情形爲曝光部、爲負型圖型之情形爲未曝光部將分別被溶解去除而形成光阻圖型。

本發明之 EUV 用光阻組成物，可爲負型光阻組成物，或正型光阻組成物皆可。

本說明書中，曝光部被溶解去除而形成正型圖型之光阻組成物稱爲正型光阻組成物，未曝光部被溶解去除而形成負型圖型之光阻組成物稱爲負型光阻組成物。

本發明之 EUV 用光阻組成物，於形成光阻圖型之際，可使用於顯影處理使用鹼顯影液之鹼顯影製程亦可，使用於顯影處理使用含有有機溶劑之顯影液（有機系顯影液）的溶劑顯影製程（亦稱爲負型顯影製程）亦可。

<（A）成份>

(A) 成份，通常可單獨使用 1 種作為化學增幅型光阻用之基材成份使用的有機化合物，或亦可將 2 種以上混合使用。

其中，「基材成份」係指具有膜形成能之有機化合物，較佳為使用分子量為 500 以上之有機化合物。該有機化合物之分子量為 500 以上時，除具備有充分之膜形成能的同時，也容易形成奈米程度之光阻圖型。

作為前述基材成份使用之「分子量為 500 以上之有機化合物」，可大致區分為非聚合物與聚合物。

非聚合物，通常為使用分子量為 500 以上、未達 4000 之化合物。以下，稱為「低分子化合物」之情形，為表示分子量為 500 以上、未達 4000 之非聚合物之意。

聚合物，通常為使用分子量為 1000 以上之化合物。以下，分子量為 1000 以上之聚合物，則稱為高分子化合物。高分子化合物之情形，「分子量」為使用 GPC（凝膠滲透色層分析儀）所得之聚苯乙烯換算的質量平均分子量。以下，高分子化合物亦有僅稱為「樹脂」之情形。

(A) 成份，可使用經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之樹脂成份，或使用經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之低分子化合物成份亦可。

本發明之 EUV 用光阻組成物於鹼顯影製程中，為形成負型圖型之「鹼顯影製程用負型光阻組成物」之情形，(A) 成份可使用對鹼顯影液為可溶性之基材成份，並可再添加交聯劑成份。

該鹼顯影製程用負型光阻組成物，經由曝光而使（B）成份產生酸時，受到該酸之作用，而於基材成份與交聯劑成份之間產生交聯，而變化為對鹼顯影液為難溶性。因此，於光阻圖型之形成中，對於支撐體上塗佈該負型光阻組成物所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部於轉變為對鹼顯影液為難溶性的同時，未曝光部仍為對鹼顯影液為可溶性之無變化下，進行鹼顯影而可形成光阻圖型。

鹼顯影製程用負型光阻組成物之（A）成份，通常為使用對鹼顯影液具有可溶性之樹脂（以下，亦稱為「鹼可溶性樹脂」）。

鹼可溶性樹脂，例如特開 2000-206694 號公報所揭示之具有  $\alpha$ -（羥烷基）丙烯酸，或  $\alpha$ -（羥烷基）丙烯酸之烷酯（較佳為碳數 1~5 之烷酯）所選出之至少 1 個所衍生之單位的樹脂；美國專利 6949325 號公報所揭示之具有磺胺基之  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸樹脂或聚環烯烴樹脂；美國專利 6949325 號公報、特開 2005-336452 號公報、特開 2006-317803 號公報所揭示之含有氟化醇，且  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸樹脂；特開 2006-259582 號公報所揭示之具有氟化醇之聚環烯烴樹脂等，以其可形成具有較少膨潤之良好光阻圖型，而為較佳。

又，前述  $\alpha$ -（羥烷基）丙烯酸為表示， $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸之中，羧基鍵結之  $\alpha$  位之碳原子上鍵結有氫原子之丙烯酸，與此  $\alpha$  位



之碳原子上鍵結有羥烷基（較佳為碳數 1~5 之羥烷基）之  $\alpha$ -羥烷基丙烯酸之一或二者之意。

交聯劑成份，例如，通常為使用具有羥甲基或烷氧甲基之甘脲等的胺系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑等時，以其可形成具有較少膨潤之良好光阻圖型，而為較佳。交聯劑成份之添加量，相對於鹼可溶性樹脂 100 質量份，以 1~50 質量份為佳。

本發明之 EUV 用光阻組成物，於鹼顯影製程中可形成正型圖型，溶劑顯影製程中可形成負型圖型之光阻組成物時，(A) 成份，以使用經由酸之作用而增大極性之基材成份（以下，亦稱為「(A0) 成份」）為佳。使用 (A0) 成份時，因基材成份的極性於曝光前後會產生變化，故不僅於鹼顯影製程，於溶劑顯影製程中也可得到良好的顯影反差。

使用於鹼顯影製程之情形，該 (A0) 成份於曝光前為對鹼顯影液為難溶性，經由曝光而使前述 (B) 成份產生酸時，經由該酸之作用而使極性增大，而增大對鹼顯影液之溶解性。因此，於光阻圖型之形成中，對於支撐體上塗佈該光阻組成物所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部由對鹼顯影液為難溶性轉變為可溶性的同時，未曝光部仍為鹼難溶性之未有變化下，經鹼顯影而可形成正型圖型。

又，使用於溶劑顯影製程之情形，該 (A0) 成份於曝光前對於有機系顯影液具有高度溶解性，經由曝光而使前述 (B) 成份產生酸時，經由該酸之作用而提高極性，而

減少對有機系顯影液之溶解性。因此，於光阻圖型之形成中，對於支撐體上塗佈該光阻組成物所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部由對有機系顯影液為可溶性轉變為難溶性的同時，未曝光部仍為可溶性之未有變化下，使用有機系顯影液進行顯影之結果，可於曝光部與未曝光部之間產生反差，而可形成負型圖型。

本發明之 EUV 用光阻組成物中，(A) 成份以經由酸之作用而增大極性之基材成份 ((A0) 成份) 者為佳。即，本發明之 EUV 用光阻組成物，以於鹼顯影製程中為正型，溶劑顯影製程中為負型之化學增幅型光阻組成物為佳。

該 (A0) 成份，可為經由酸之作用而增大極性之樹脂成份 (A1) (以下，亦稱為「(A1) 成份」)、經由酸之作用而增大極性之低分子化合物成份 (A2) (以下，亦稱為「(A2) 成份」)，或該些之混合物皆可。

#### 〔(A1) 成份〕

(A1) 成份，通常可單獨使用 1 種作為化學增幅型光阻用之基材成份用之樹脂成份 (基礎樹脂)，或將 2 種以上混合使用亦可。

本發明中之 (A1) 成份，以具有含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基的結構單位 (a0) 者為佳。前述結構單位 (a0)，以  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有經由酸之

作用而增大極性之酸分解性基的結構單位 ( a1 ) ，或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位，且含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基的結構單位 ( a11 ) 為佳。( A1 ) 成份，可含有結構單位 ( a1 ) 與 ( a11 ) 之二者，或其中任一者皆可。

又，( A1 ) 成份，除結構單位 ( a1 ) 以外，以再具有由含有含  $-SO_2-$  之環式基，且  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，及含有含內酯之環式基，且  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位所成群所選出之至少 1 種的結構單位 ( a2 ) 為佳。

又，( A1 ) 成份，除結構單位 ( a1 ) 以外，或結構單位 ( a1 ) 及 ( a2 ) 以外，以再具有含有含極性基之脂肪族烴基，且  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位 ( a3 ) 為佳。

可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之取代基，例如鹵素原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之鹵化烷基、羥烷基等。

又，丙烯酸酯之  $\alpha$  位之碳原子，於無特別限定下，係指羰基所鍵結之碳原子之意。

可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基

、新戊基等。

又，可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之鹵化烷基，具體而言，例如上述「可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之烷基」之氫原子的一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

又，可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之羥烷基，例如上述「可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之烷基」之氫原子的一部份或全部被羥基所取代之基等。

鍵結於  $\alpha$  位之基，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基為佳，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之氟化烷基為較佳，就工業上取得之容易度而言，以氫原子或甲基為特佳。

(結構單位 (a1))

結構單位 (a1) 為， $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基的結構單位。

「酸分解性基」係指，經由酸（經由曝光而由 (B) 成份產生之酸等）之作用，使該酸分解性基之構造中的至少一部份鍵結產生開裂而具有酸分解性之基。

經由酸之作用而增大極性之酸分解性基，例如，經由酸之作用而分解產生極性基之基等。

極性基，例如羧基、羥基、胺基、磺酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )

等。該些之中，又以構造中含有  $-OH$  之極性基（以下，亦稱為含有  $OH$  之極性基）為佳，以羧基或羥基為較佳，以羧基為特佳。

酸分解性基，更具體而言，例如，前述極性基被酸解離性基所保護之基（例如含有  $OH$  之極性基的氫原子被酸解離性基所保護之基）等。

「酸解離性基」係指，經由酸（經由曝光而由（B）成份產生之酸等）之作用，至少使該酸解離性基與該酸解離性基所鄰接之原子之間的鍵結經開裂而具有酸解離性之基。構成酸分解性基之酸解離性基，必須為極性較該酸解離性基因解離而生成之極性基為更低極性之基，如此，經由酸之作用而使該酸解離性基解離之際，將會生成極性較該該酸解離性基為更高之極性基，而增大極性。其結果，將會增大（A1）成份全體之極性。極性增大時，於使用於鹼顯影製程之情形中，可相對地增大對鹼顯影液之溶解性。另外，於使用於溶劑顯影製程之情形中，則可降低對於含有有機溶劑之有機系顯影液之溶解性。

結構單位（a1）中之酸解離性基，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用之基礎樹脂的酸解離性基之基。一般而言，廣為已知者，例如可與（甲基）丙烯酸等中之羧基形成環狀或鏈狀之三級烷酯之基；烷氧烷基等縮醛型酸解離性基等。

其中，「三級烷酯」係指，羧基之氫原子被鏈狀或環狀之烷基所取代而形成酯，其羧氧基（ $-C(=O)-O-$ ）之

末端的氧原子，鍵結前述鏈狀或環狀之烷基的三級碳原子所形成之結構。此三級烷酯中，受到酸之作用時，會使氧原子與三級碳原子之間的鍵結被切斷，而形成羧基之結果，使得（A1）成份之極性增大。

又，前述鏈狀或環狀之烷基可具有取代基。

以下，經由羧基與三級烷酯所構成，而形成具有酸解離性之基，於方便上，將其稱為「三級烷酯型酸解離性基」。

三級烷酯型酸解離性基，例如脂肪族支鏈狀酸解離性基、含有脂肪族環式基之酸解離性基等。

其中，本說明書中之「脂肪族支鏈狀」，係指不具有芳香族性之具有支鏈狀構造之意。

「脂肪族支鏈狀酸解離性基」之構造，只要為碳及氫所形成之基（烴基）時，並未有特別之限定，又以烴基為佳。

又，「烴基」可為飽和或不飽和之任一者皆可，通常以飽和者為佳。

脂肪族支鏈狀酸解離性基，以碳數 4~8 之三級烷基為佳，具體而言，例如 tert-丁基、tert-戊基、tert-庚基等。

「脂肪族環式基」係指，不具有芳香族性之單環式基或多環式基之意。

結構單位（a1）中之「脂肪族環式基」，可具有取代基亦可，不具有取代基亦可。取代基例如，碳數 1~5 之

烷基、碳數 1~5 之烷氧基、氟原子、被氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子 (= O) 等。

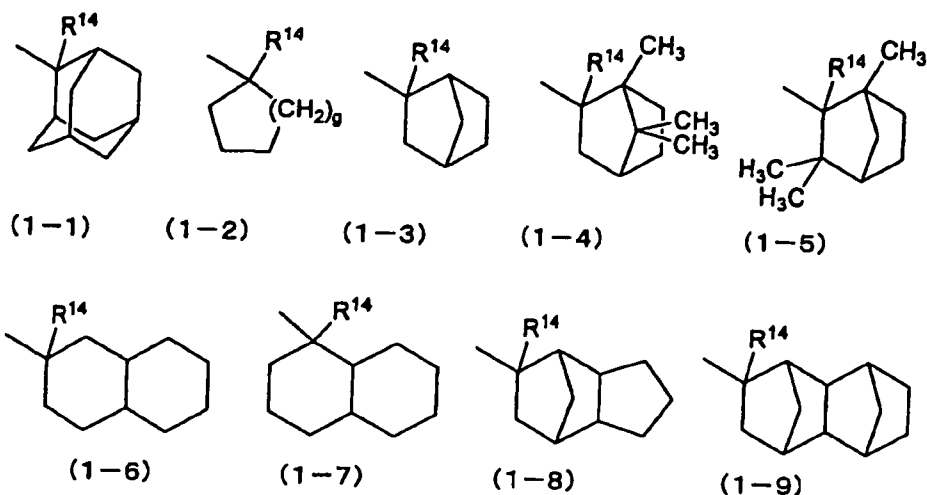
「脂肪族環式基」之去除取代基後之基本的環之構造，只要為碳及氫所形成之基（烴基）時，並未有特別之限定，又以烴基為佳。又，「烴基」可為飽和或不飽和之任一者皆可，通常以飽和者為佳。「脂肪族環式基」，以多環式基為佳。

脂肪族環式基，例如，碳數 1~5 之烷基、可被氟原子或氟化烷基所取代，或未被取代之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

含有脂肪族環式基之酸解離性基，例如環狀之烷基之環骨架上具有三級碳原子之基等，具體而言，例如下述通式 (1-1) ~ (1-9) 所示之基般，可列舉如 2-甲基-2-金剛烷基，或 2-乙基-2-金剛烷基等。

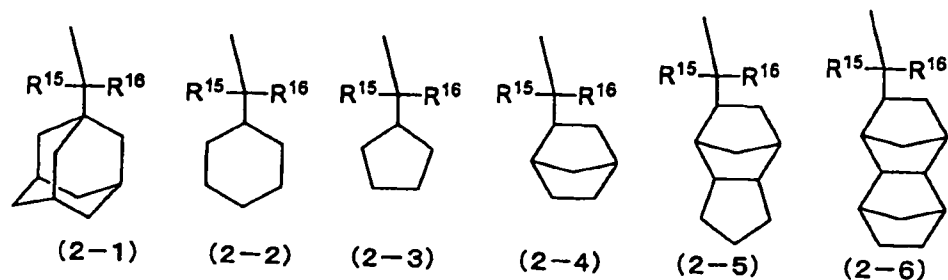
又，脂肪族支鏈狀酸解離性基，例如下述通式 (2-1) ~ (2-6) 所示之基般，可列舉如，具有金剛烷基、環己基、環戊基、降莖基、三環癸基、四環十二烷基等之脂肪族環式基，與，與其鍵結之具有三級碳原子之支鏈狀伸烷基之基等。

## 【化1】



[ 式中， $R^{14}$  為烷基， $g$  為 0~8 之整數 ]。

## 【化2】



[ 式中， $R^{15}$ 、 $R^{16}$  表示各自獨立之烷基（可為直鏈狀、支鏈狀之任一者，較佳為碳數 1~5） ]。

上述  $R^{14}$  之烷基，以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳。

該直鏈狀之烷基，其碳數以 1~5 為佳，以 1~4 為較佳，以 1 或 2 為更佳。具體而言，例如甲基、乙基、*n*-丙基、*n*-丁基、*n*-戊基等。該些之中，又以甲基、乙基或 *n*-丁基為佳，以甲基或乙基為更佳。

該支鏈狀之烷基，其碳數以 3~10 為佳，以 3~5 為更佳。具體而言，例如異丙基、異丁基、*tert*-丁基、異戊



基、新戊基等，又以異丙基為最佳。

g 以 0~3 之整數為佳，以 1~3 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳。

$R^{15} \sim R^{16}$  之烷基，例如與  $R^{14}$  之烷基為相同之內容。

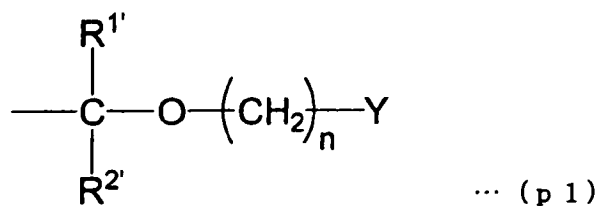
上述式 (1-1) ~ (1-9)、(2-1) ~ (2-6) 中，構成環之碳原子的一部份可被醚性氧原子 (-O-) 所取代。

又，式 (1-1) ~ (1-9)、(2-1) ~ (2-6) 中，構成環之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。該取代基例如，碳數 1~5 之烷基、氟原子、氟化烷基等。

「縮醛型酸解離性基」，一般而言，為與取代羧基、羥基等之含有 OH 之極性基的末端之氫原子的氧原子鍵結。隨後，經由曝光產生酸時，受到該酸之作用，而使縮醛型酸解離性基，與鍵結於該縮醛型酸解離性基的氧原子之間的鍵結被切斷，經由生成羧基、羥基等之含有 OH 之極性基之方式，而增大 (A1) 成份之極性。

縮醛型酸解離性基，例如，下述通式 (p1) 所示之基等。

【化3】



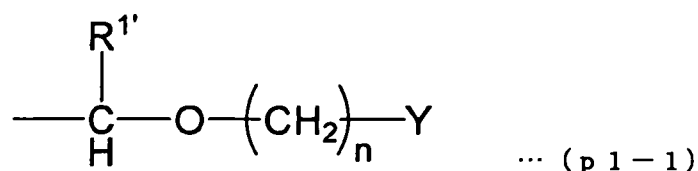
[ 式中， $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之烷基，n 表示 0~3 之整數，Y 表示碳數 1~5 之烷基或脂肪族環式基 ]。

上述式中， $n$  以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 0 為最佳。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  之碳數 1~5 之烷基，例如與後述之  $R$  中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，以甲基或乙基為佳，以甲基為最佳。

本發明中，以  $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  中之至少 1 個為氫原子者為佳。即，酸解離性基 (p1) 以下述通式 (p1-1) 所示之基為佳。

【化4】



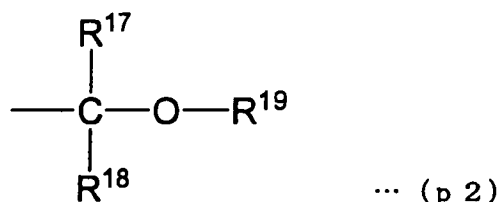
〔式中， $R^{1'}$ 、 $n$ 、 $Y$  與上述為相同之內容〕。

$Y$  之碳數 1~5 之烷基，與後述之  $R$  中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容。

$Y$  之脂肪族環式基，可由以往 ArF 光阻等中被多數提案之單環或多環式之脂肪族環式基之中適當地選擇使用，其例如與上述「脂肪族環式基」為相同之內容。

又，縮醛型酸解離性基，又例如下述通式 (p2) 所示之基等。

## 【化5】



〔式中， $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$  各自獨立表示直鏈狀或支鏈狀之烷基或氫原子， $\text{R}^{19}$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。或， $\text{R}^{17}$  及  $\text{R}^{19}$  各自獨立表示直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，且  $\text{R}^{17}$  與  $\text{R}^{19}$  可鍵結形成環〕。

$\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$  中，烷基之碳數，較佳為 1~15，其可為直鏈狀、支鏈狀之任一者，又以乙基、甲基為佳，以甲基為最佳。特別是以  $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$  之一者為氫原子，另一者為甲基者為佳。

$\text{R}^{19}$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳數，較佳為 1~15，其可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者。

$\text{R}^{19}$  為直鏈狀、支鏈狀之情形，以碳數 1~5 為佳，以乙基、甲基為更佳，特別是以乙基為最佳。

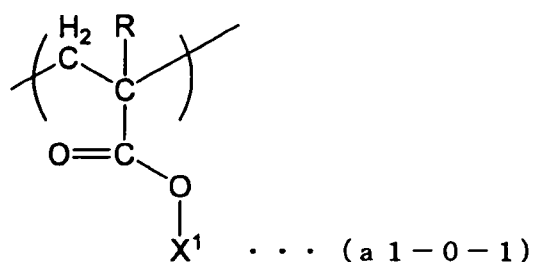
$\text{R}^{19}$  為環狀之情形，碳數以 4~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，例如由可被氟原子或氟化烷基所取代，或未被取代之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。具體而言，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。其中又以由金剛烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為佳。

又，上述式中， $R^{17}$  及  $R^{19}$  各自獨立為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基（較佳為碳數 1~5 之伸烷基），且  $R^{19}$  與  $R^{17}$  可形成鍵結。

此情形中， $R^{17}$  與  $R^{19}$ ，與  $R^{19}$  鍵結之氧原子，與該氧原子及  $R^{17}$  鍵結之碳原子為形成環式基。該環式基，以 4~7 員環為佳，以 4~6 員環為更佳。該環式基之具體例如，四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

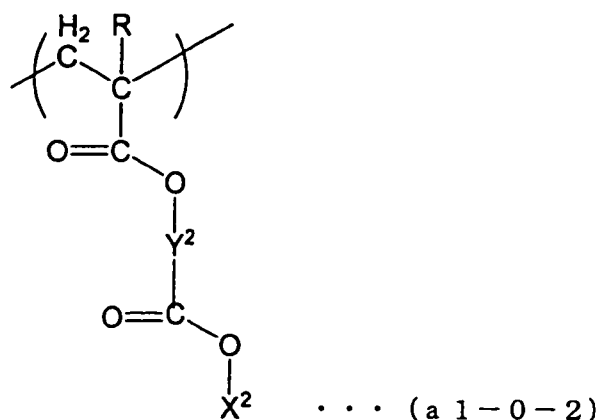
結構單位 (a1)，以使用由下述通式 (a1-0-1) 所示結構單位及下述通式 (a1-0-2) 所示結構單位所成群所選出之 1 種以上者為佳。

【化6】



〔式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $X^1$  表示酸解離性基〕。

【化7】



[ 式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $X^2$  表示酸解離性基， $Y^2$  表示 2 價之鍵結基 ]。

通式 ( a1-0-1 ) 中，R 之碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，與上述可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之取代基的碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基為相同之內容。

$X^1$ ，只要為酸解離性基時，並未有特別限定，可例如下述之三級烷酯型酸解離性基、縮醛型酸解離性基等，又以三級烷酯型酸解離性基為佳。

通式 ( a1-0-2 ) 中，R 與上述為相同之內容。

$X^2$ ，與式 ( a1-0-1 ) 中之  $X^1$  為相同之內容。

$Y^2$  之 2 價之鍵結基，例如伸烷基、2 價之脂肪族環式基或含有雜原子之 2 價之鍵結基等。

該脂肪族環式基，除使用去除 2 個以上之氫原子所得之基以外，可使用與前述「脂肪族環式基」之說明為相同之內容。

$Y^2$  為伸烷基之情形，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~6 為更佳，以碳數 1~4 為特佳，以碳數 1~3 為最佳。

$Y^2$  為 2 價之脂肪族環式基之情形，以由環戊烷、環己烷、降莖烷、異莖烷、金剛烷、三環癸烷、由四環十二烷去除 2 個以上之氫原子所得之基為特佳。

$Y^2$  為含有雜原子之 2 價之鍵結基之情形，含有雜原子之 2 價之鍵結基，例如 -O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH- (H 可被烷基

、醯基等取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、「 $-A-O$ (氧原子) $-B-$ (其中, A 及 B 各自獨立表示可具有取代基之 2 價之烴基)」, 或伸烷基與含有雜原子之 2 價之鍵結基之組合等。

$Y^2$  為  $-NH-$  之情形中, 取代基(烷基、醯基等)之碳數以 1~10 為佳, 以碳數 1~8 為更佳, 以碳數 1~5 為特佳。

$Y^2$  為「 $A-O-B$ 」之情形, A 及 B, 各自獨立為可具有取代基之 2 價之烴基。

烴基為「具有取代基」, 係指該烴基中之氫原子之一部份或全部, 被氫原子以外之基或原子所取代之意。

A 中之烴基, 可為脂肪族烴基亦可, 芳香族烴基亦可。脂肪族烴基, 係指不具有芳香族性之烴基之意。

A 中之脂肪族烴基, 可為飽和者亦可, 不飽和者亦可, 通常以飽和者為佳。

A 中之脂肪族烴基, 更具體而言, 例如, 直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、構造中含有環之脂肪族烴基等。

直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基, 其碳數以 1~10 為佳, 以 1~8 為較佳, 以 2~5 為更佳, 以 2 為最佳。

直鏈狀之脂肪族烴基, 以直鏈狀之伸烷基為佳, 具體而言, 例如伸甲基、伸乙基〔 $-(CH_2)_2-$ 〕、伸三甲基〔 $-(CH_2)_3-$ 〕、伸四甲基〔 $-(CH_2)_4-$ 〕、伸五甲基〔 $-(CH_2)_5-$ 〕等。

支鏈狀之脂肪族烴基, 以支鏈狀之伸烷基為佳, 具體

而言，例如  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$  等之烷基伸甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  等之烷基伸乙基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  等之烷基伸三甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  等之烷基伸四甲基等之烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀之烷基為佳。

鏈狀之脂肪族烴基，可具有取代基亦可，不具有取代基亦可。該取代基例如，氟原子、被氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子 (=O) 等。

含有環之脂肪族烴基，例如環狀之脂肪族烴基（脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、該環狀之脂肪族烴基鍵結於前述鏈狀之脂肪族烴基的末端，或介於鏈狀之脂肪族烴基之中途所得之基等。

環狀之脂肪族烴基，其碳數以 3~20 為佳，以 3~12 為更佳。

環狀之脂肪族烴基，可為多環式基亦可，單環式基亦可。單環式基，以由碳數 3~6 之單環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該單環鏈烷可例如環戊烷、環己烷等。

多環式基，以由碳數 7~12 之多環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷，具體而言，例如金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

環狀之脂肪族烴基，可具有取代基亦可，不具有取代基亦可。取代基，例如碳數 1~5 之烷基、氟原子、被氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子 (=O) 等。

A，以直鏈狀之脂肪族烴基為佳，以直鏈狀之伸烷基為較佳，以碳數 2~5 之直鏈狀之伸烷基為更佳，以伸乙基為最佳。

A 中之芳香族烴基，例如，由苯基、聯苯 (biphenyl) 基、芴 (fluorenyl) 基、萘基、蔥 (anthryl) 基、菲基等之 1 價之芳香族烴基的芳香族烴之核再去除 1 個所得之 2 價之芳香族烴基；該 2 價之芳香族烴基中，構成環之碳原子的一部份為被氧原子、硫原子、氮原子等雜原子所取代之芳香族烴基；苺基、苺乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等之芳烷基等，且，由該芳香族烴之核再去除 1 個氫原子所得之芳香族烴基等。

芳香族烴基，可具有取代基亦可，不具有取代基亦可。取代基，例如碳數 1~5 之烷基、氟原子、被氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子 (=O) 等。

B 中之烴基，例如與前述 A 中所列舉之內容為相同之 2 價之烴基。

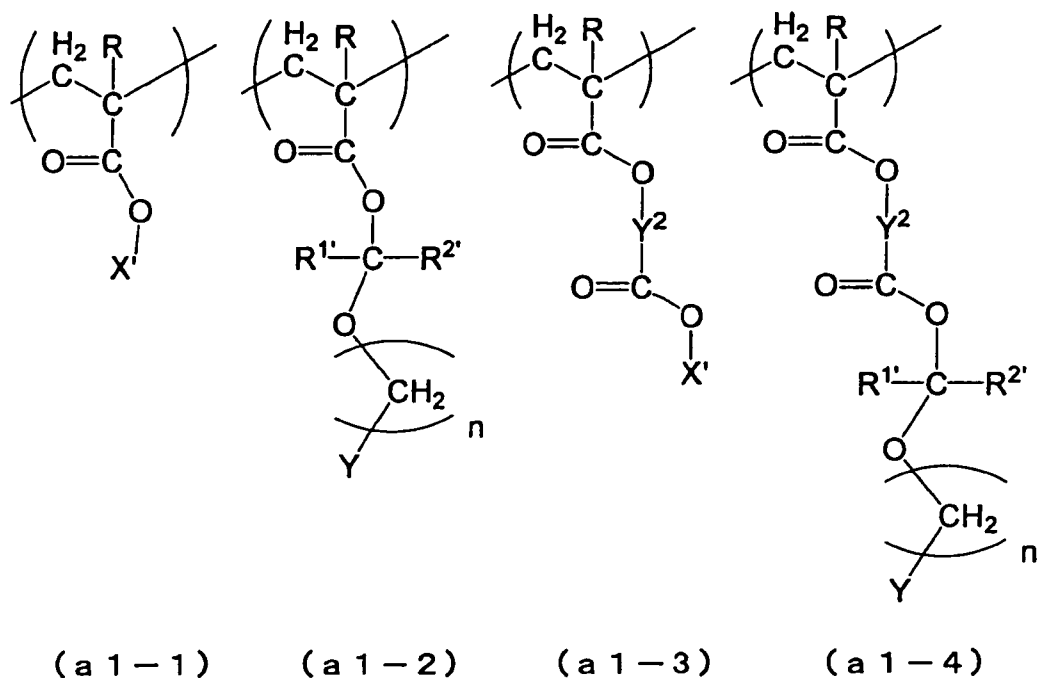
B，以直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基為佳，以伸甲基或烷基伸甲基為特佳。

烷基伸甲基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀之烷基為佳，以碳數 1~3 之直鏈狀之烷基為較佳，以甲基為最佳。



結構單位 (a1)，更具體而言，例如，下述通式 (a1-1) ~ (a1-4) 所示結構單位等。

## 【化8】



〔式中，X'表示三級烷酯型酸解離性基，Y表示碳數1~5之烷基，或脂肪族環式基；n表示0~3之整數；Y<sup>2</sup>表示2價之鍵結基；R與前述為相同之內容，R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>各自獨立表示氫原子或碳數1~5之烷基〕。

前述式中，X'，例如與前述X<sup>1</sup>中所例示之三級烷酯型酸解離性基為相同之內容。

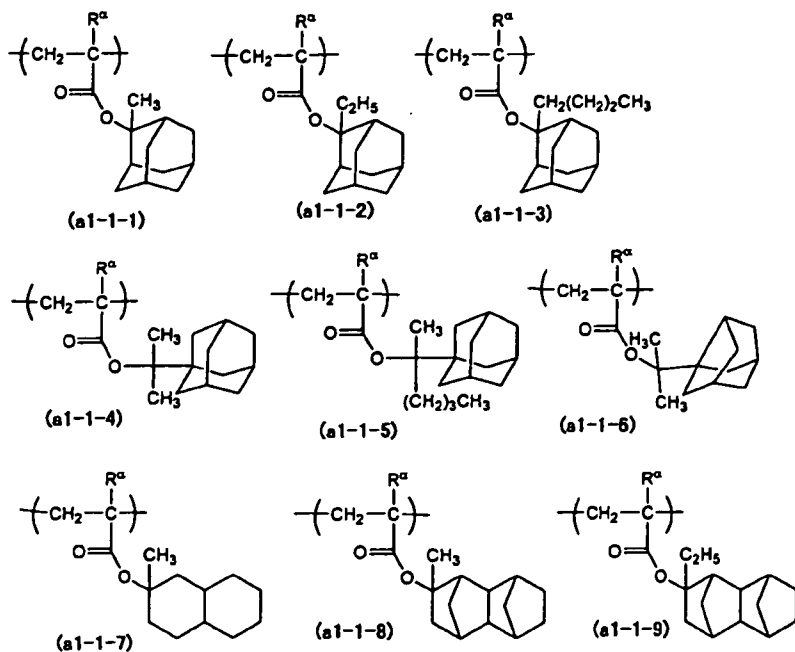
R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、n、Y，分別例如與上述「縮醛型酸解離性基」之說明中所列舉之通式(p1)中之R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、n、Y為相同之內容。

Y<sup>2</sup>，例如與上述之通式(a1-0-2)中之Y<sup>2</sup>為相同之內容。

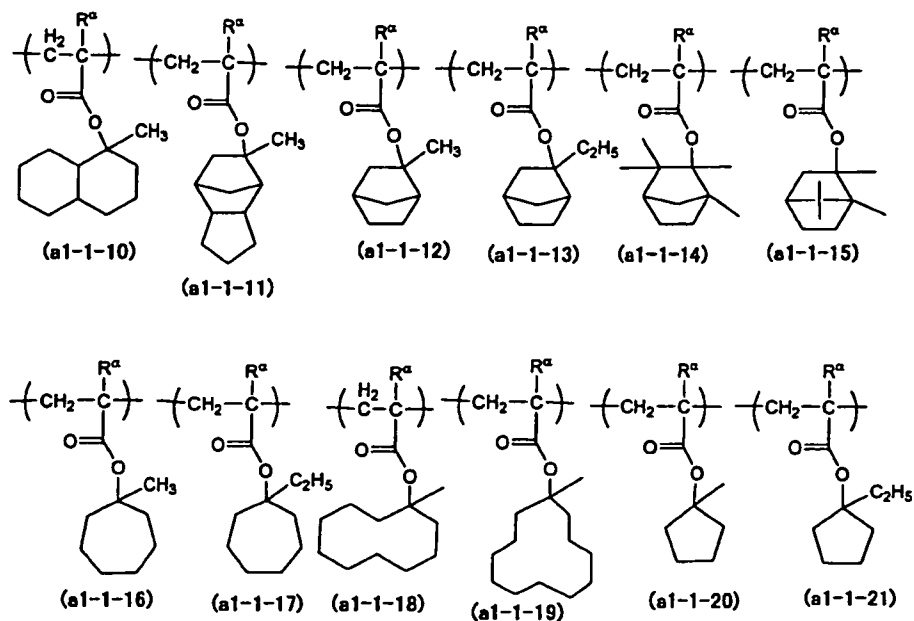
以下，為上述通式 (a1-1) ~ (a1-4) 所示結構單位之具體例。

以下之各式中，R<sup>a</sup> 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

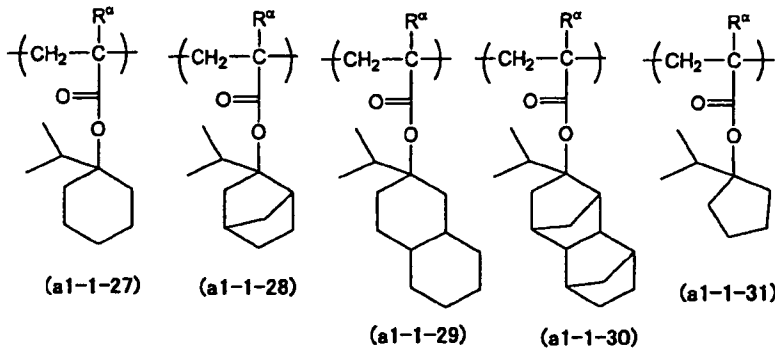
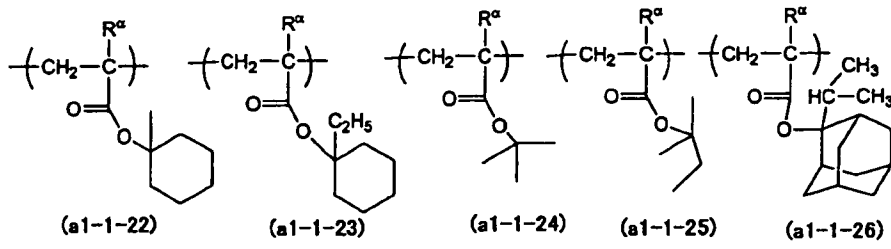
【化9】



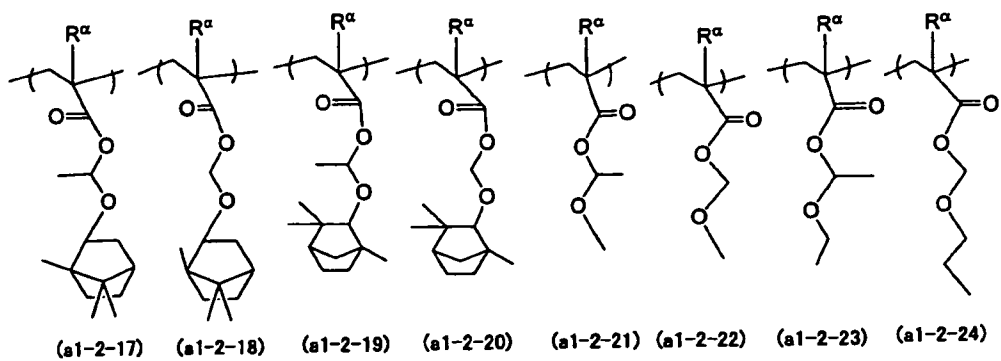
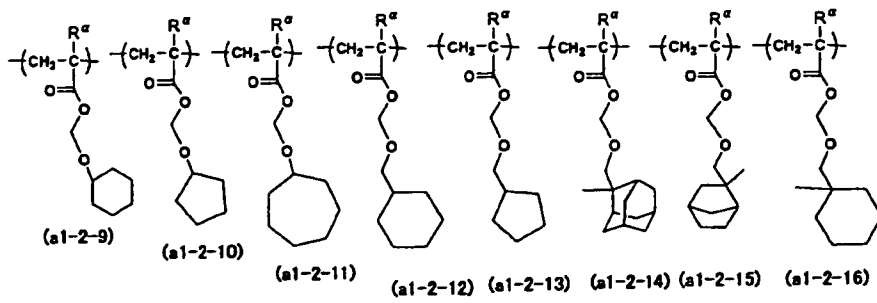
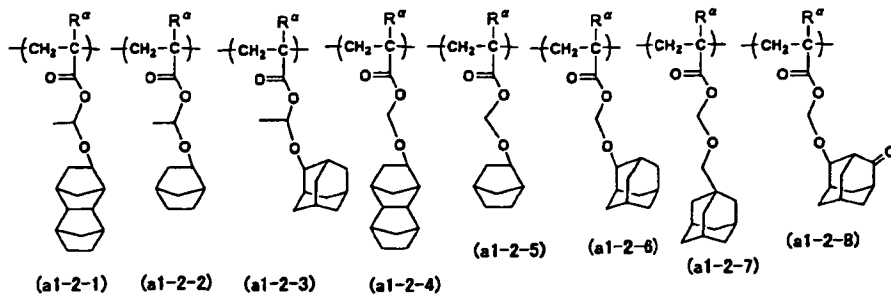
【化10】



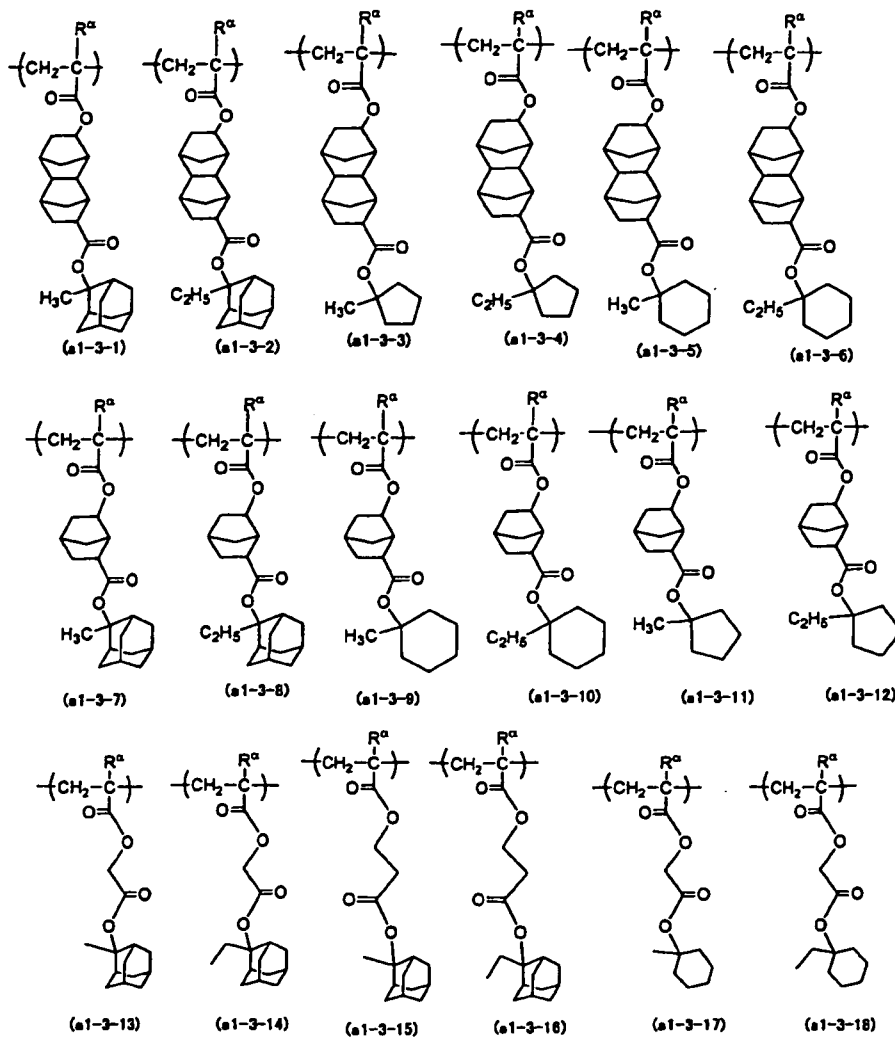
【化1 1】



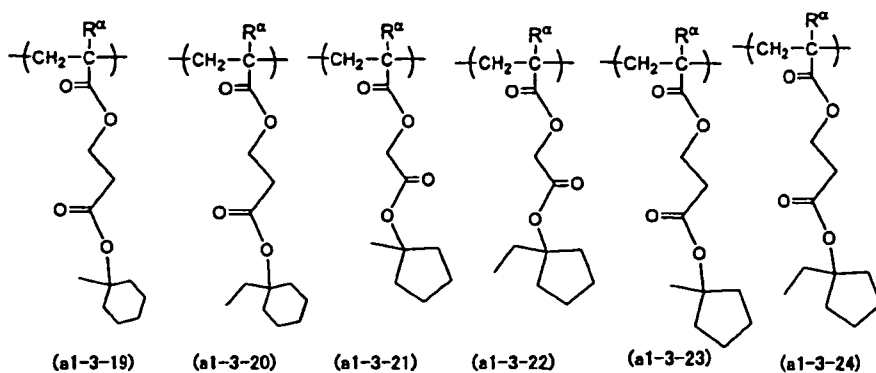
【化1 2】



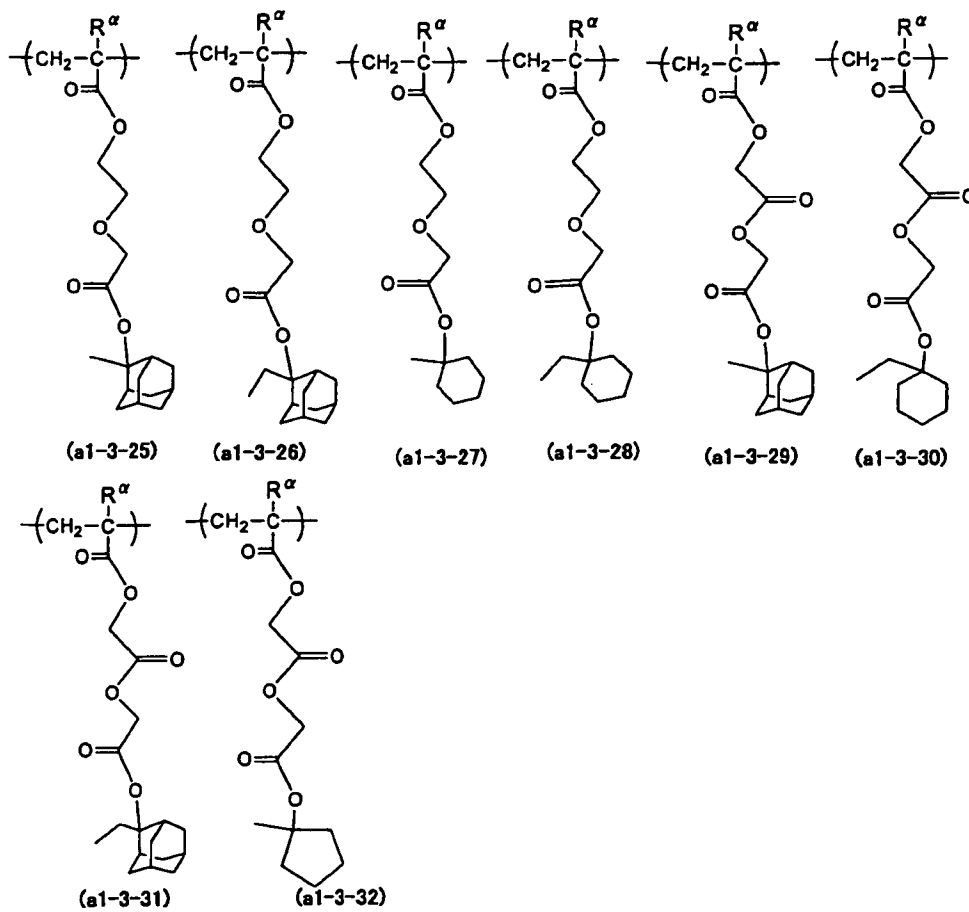
【化13】



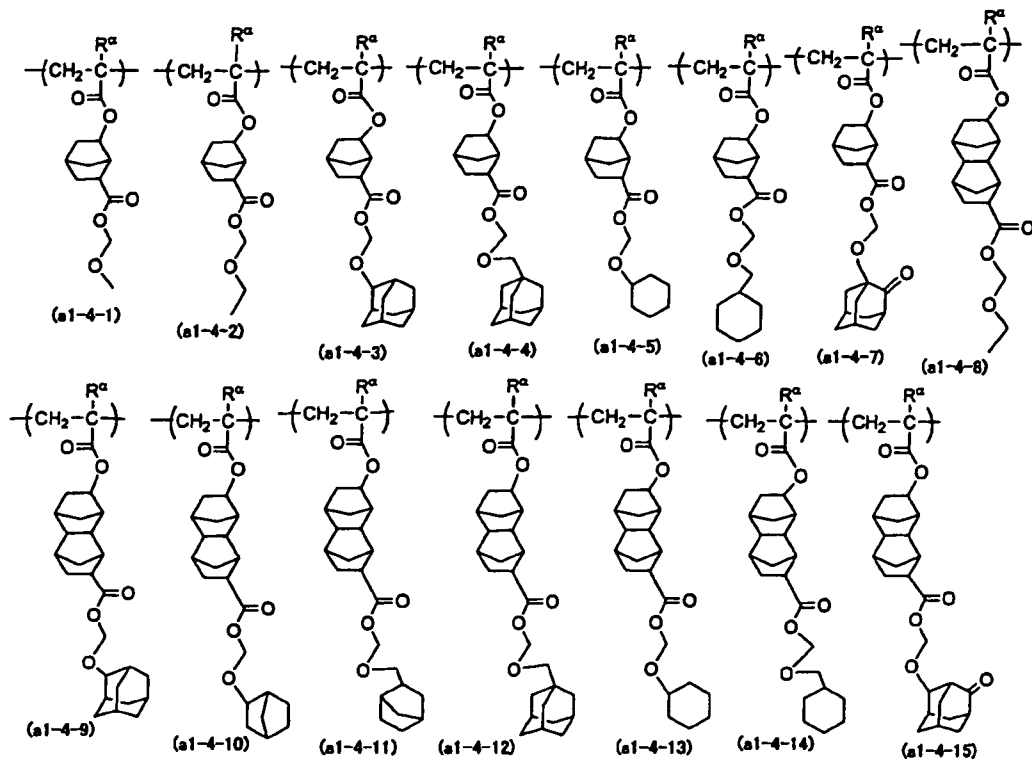
【化14】



## 【化15】



## 【化16】



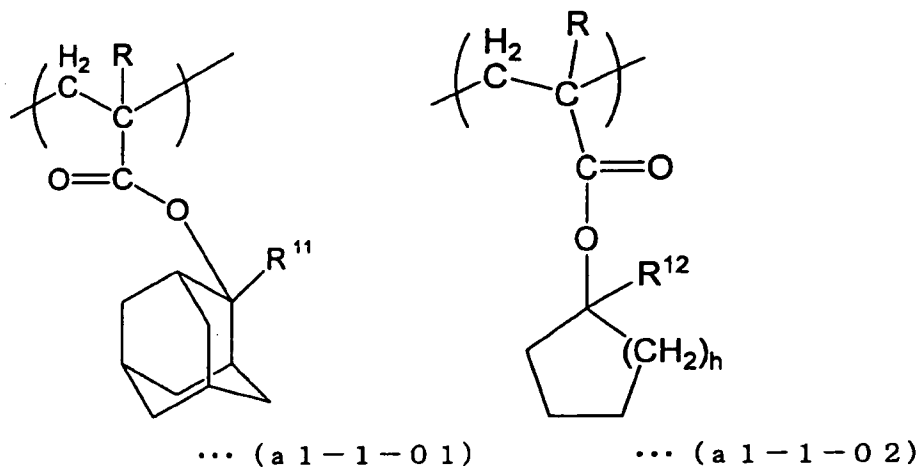
結構單位 ( a1 ) ，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

其中又以通式 ( a1-1 ) 、 ( a1-2 ) 或 ( a1-3 ) 所示結構單位為佳，具體而言，以使用由 ( a1-1-1 ) ~ ( a1-1-4 ) 、 ( a1-1-20 ) ~ ( a1-1-23 ) 、 ( a1-1-26 ) 、 ( a1-2-1 ) ~ ( a1-2-24 ) 及 ( a1-3-25 ) ~ ( a1-3-28 ) 所成群所選出之至少 1 種為更佳。

此外，結構單位 ( a1 ) ，特別是以包括式 ( a1-1-1 ) ~ 式 ( a1-1-3 ) 及 ( a1-1-26 ) 的結構單位之下述通式 ( a1-1-01 ) 所表示之單位、包括式 ( a1-1-16 ) ~ ( a1-1-17 ) 及式 ( a1-1-20 ) ~ ( a1-1-23 ) 的結構單位之下述通式 ( a1-1-02 ) 所表示之單位、包括式 ( a1-2-3 ) 、式 ( a1-2-6 ) 及式 ( a1-2-14 ) 的結構單位之下述通式 ( a1-2-01 ) 所

表示之單位、包括式 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) 的結構單位之下述通式 (a1-3-01) 所表示之單位、包括式 (a1-3-27) ~ (a1-3-28) 之結構單位的下述通式 (a1-3-02)，或包括式 (a1-3-29) ~ (a1-3-30) 之結構單位的下述通式 (a1-3-03) 所表示之單位亦佳。

## 【化17】

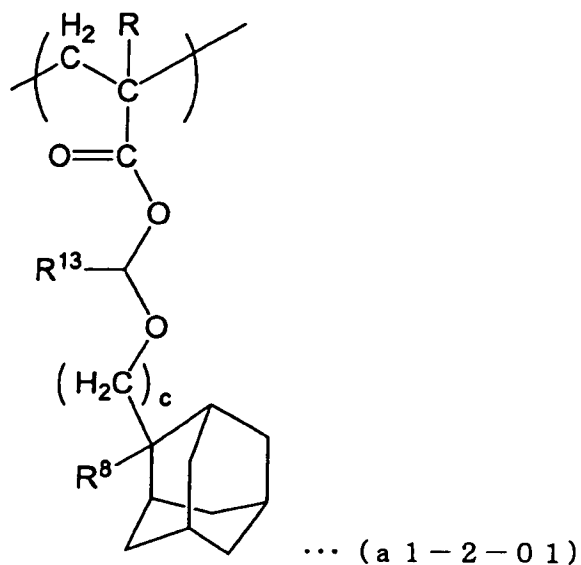


[式中，R 各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $R^{11}$  表示碳數 1~5 之烷基。 $R^{12}$  表示碳數 1~7 之烷基。h 表示 1~6 之整數。]

通式 (a1-1-01) 中，R 與上述為相同之內容。 $R^{11}$  之碳數 1~5 之烷基與 R 中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基、乙基，或異丙基為佳。

通式 (a1-1-02) 中，R 與上述為相同之內容。 $R^{12}$  之碳數 1~5 之烷基與 R 中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基、乙基，或異丙基為佳。h，以 1 或 2 為佳，以 2 為最佳。

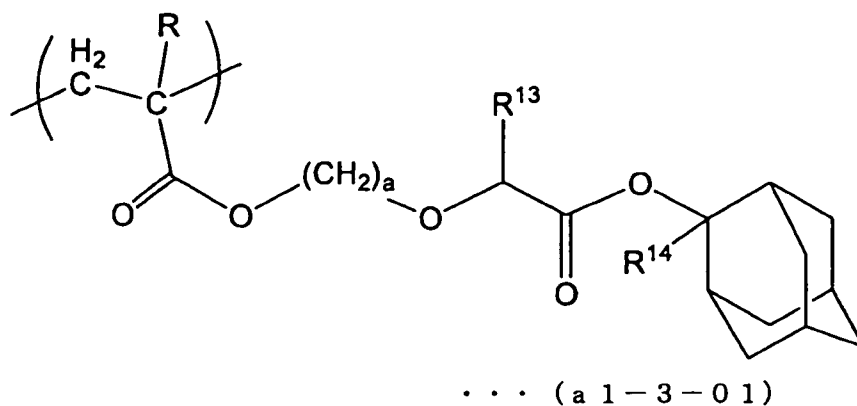
## 【化18】



[式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $R^{13}$  為氫原子或甲基， $R^8$  為氫原子或碳數 1~5 之烷基，c 為 0~3 之整數]。

通式 (a1-2-01) 中，R 與上述為相同之內容。 $R^8$  之碳數 1~5 之烷基與前述 R 中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基、乙基，或異丙基為佳， $R^8$ ，以氫原子、甲基、乙基，或異丙基為佳。c 以 0~2 為佳，以 0 或 1 為更佳。

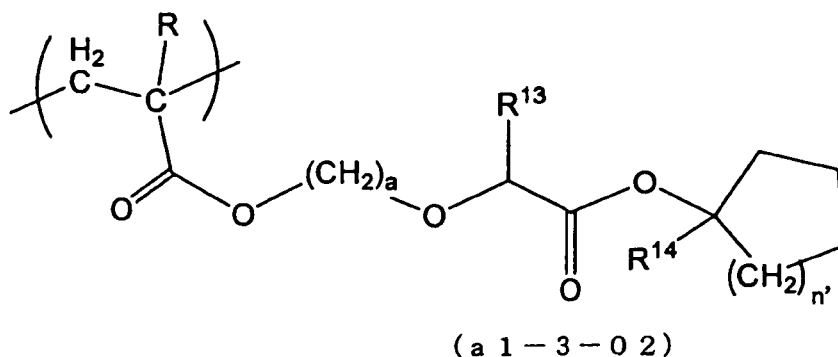
## 【化19】





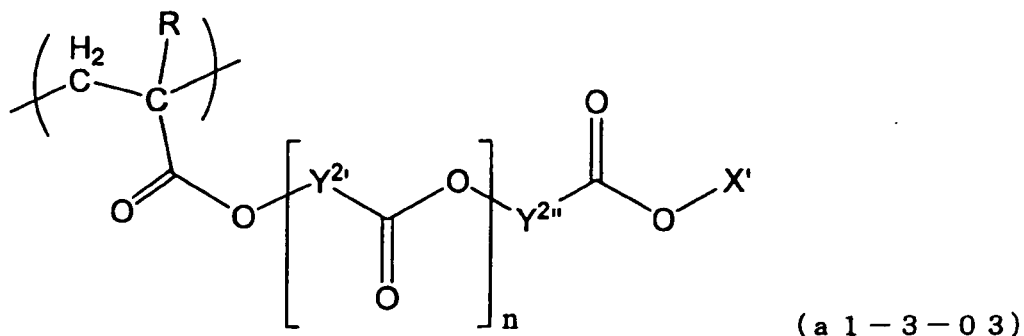
[式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基； $R^{14}$  與前述為相同之內容， $R^{13}$  為氫原子或甲基，a 為 1~10 之整數]。

## 【化20】



[式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基； $R^{14}$  與前述為相同之內容， $R^{13}$  為氫原子或甲基，a 為 1~10 之整數， $n'$  為 1~6 之整數]。

## 【化21】



[式中，R 與前述為相同之內容， $Y^{2'}$  及  $Y^{2''}$  為各自獨立之 2 價之鍵結基， $X'$  為酸解離性基，n 為 0~3 之整數]。

前述通式 (a 1-3-01) ~ (a 1-3-03) 中，R 與上述為相同之內容。

$R^{13}$  以氫原子為佳。

$n'$ ，以 1 或 2 為佳，以 2 為最佳。

$a$  以 1~8 之整數為佳，以 2~5 之整數為特佳，以 2 為最佳。

$Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$ 中之 2 價之鍵結基，例如與前述通式 (a1-3) 中之  $Y^2$  為相同之內容。

$Y^{2'}$ ，以可具有取代基之 2 價之烴基為佳，以直鏈狀之脂肪族烴基為較佳，以直鏈狀之伸烷基為更佳。其中又以碳數 1~5 之直鏈狀之伸烷基為佳，以伸甲基、伸乙基為最佳。

$Y^{2''}$ ，以可具有取代基之 2 價之烴基為佳，以直鏈狀之脂肪族烴基為較佳，以直鏈狀之伸烷基為更佳。其中又以碳數 1~5 之直鏈狀之伸烷基為佳，以伸甲基、伸乙基為最佳。

$X'$ 中之酸解離性基，例如與前述為相同之內容，又以三級烷酯型酸解離性基為佳，以上述 1 價之脂肪族環式基之環骨架上具有三級碳原子之基為較佳，其中又以前述通式 (1-1) 所表示之基為佳。

$n$  為 0~3 之整數， $n$  以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 1 為最佳。

(A1) 成份中，結構單位 (a1) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位而言，以 5~80 莫耳% 為佳，以 10~80 莫耳% 為較佳，以 15~75 莫耳% 為更佳。於下限值以上時，作為光阻組成物之際，可容易得到圖型，於上

限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡。

( 結構單位 ( a11 ) )

結構單位 ( a11 ) 為，羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位，且含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基的結構單位。結構單位 ( a11 ) 中之酸分解性基，例如與前述結構單位 ( a1 ) 所列舉之內容為相同之內容。

酸分解性基，例如，結構單位 ( a11 ) 中之酚性羥基的 -OH 之氫原子，被縮醛型酸解離性基所取代之基；例如結構單位 ( a11 ) 中之酚性羥基的 -OH 之氫原子，介由 -C(=O)O-，或介由上述式 ( a1-0-2 ) 中之 ( -Y<sup>2</sup>-C(=O)-O- ) 等鍵結基，而被三級烷酯型酸解離性基或縮醛型酸解離性基所取代之基等。

( A1 ) 成份中，結構單位 ( a11 ) 之比例，相對於構成 ( A1 ) 成份之全結構單位，以 5~80 莫耳% 為佳，以 10~80 莫耳% 為較佳，以 15~75 莫耳% 為更佳。於下限值以上時，作為光阻組成物之際，可容易得到圖型，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡。

( 結構單位 ( a2 ) )

結構單位 ( a2 ) 為， $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含 -SO<sub>2</sub>- 之環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位 ( 以下，亦稱為結構單位 ( a2<sup>S</sup> ) ) 及含有含內酯之環式基的丙烯

酸酯所衍生之結構單位（以下，亦稱為結構單位（ $a2^L$ ））所成群所選出之至少 1 種的結構單位。

結構單位（ $a2$ ），於含有  $-SO_2-$  之環式基或含有內酯之環式基時，以使用含有該（A1）成份之光阻組成物所形成之光阻膜，可提高與基板之密著性，或與含有水之顯影液之親和性等觀點，而可提高微影蝕刻特性。

· 結構單位（ $a2^S$ ）：

結構單位（ $a2^S$ ）為， $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含  $-SO_2-$  之環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位。

其中，含有  $-SO_2-$  之環式基，係指於其環骨架中含有含  $-SO_2-$  之環的環式基之意，具體而言， $-SO_2-$  中之硫原子（S）為形成環式基之一部份環骨架的環式基。以其環骨架中含有  $-SO_2-$  之環作為一個環之方式計數，僅為該環之情形稱為單環式基，尚含有其他環構造之情形，無論其構造為何，皆稱為多環式基。含有  $-SO_2-$  之環式基，可為單環式亦可，多環式亦可。

含有  $-SO_2-$  之環式基，特別是其環骨架中含有  $-O-SO_2-$  之環式基，即，以含有  $-O-SO_2-$  中之  $-O-S-$  形成為環骨架之一部份的磺內酯（sultone）環的環式基為佳。

含有  $-SO_2-$  之環式基，其碳數以 3~30 為佳，以 4~20 為較佳，以 4~15 為更佳，以 4~12 為特佳。其中，該碳數為構成環骨架之碳原子之數，為不包含取代基中之碳數

者。

含有  $-\text{SO}_2-$  之環式基，可為含有  $-\text{SO}_2-$  之脂肪族環式基亦可，含有  $-\text{SO}_2-$  之芳香族環式基亦可。較佳為含有  $-\text{SO}_2-$  之脂肪族環式基。

含有  $-\text{SO}_2-$  之脂肪族環式基，例如由構成該環骨架之碳原子的一部份被  $-\text{SO}_2-$  或  $-\text{O}-\text{SO}_2-$  所取代之脂肪族烴環去除至少 1 個氫原子所得之基等。更具體而言，例如由構成該環骨架之  $-\text{CH}_2-$  被  $-\text{SO}_2-$  所取代之脂肪族烴環去除至少 1 個氫原子所得之基、構成該環之  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  被  $-\text{O}-\text{SO}_2-$  所取代之脂肪族烴環去除至少 1 個氫原子所得之基等。

該脂環式烴基，其碳數以 3~20 為佳，以 3~12 為更佳。

該脂環式烴基，可為多環式亦可，單環式亦可。單環式之脂環式烴基，以由碳數 3~6 之單環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該單環鏈烷可例如環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由碳數 7~12 之多環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷，具體而言，例如金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

含有  $-\text{SO}_2-$  之環式基，可具有取代基。該取代基，例如烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、氧原子 ( $=\text{O}$ )、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羥烷基、氰基等。

作為該取代基之烷基，以碳數 1~6 之烷基為佳。該烷基，以直鏈狀或支鏈狀者為佳。具體而言，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基

、異戊基、新戊基、己基等。該些之中，又以甲基或乙基為佳，以甲基為特佳。

作為該取代基之烷氧基，以碳數 1~6 之烷氧基為佳。該烷氧基，以直鏈狀或支鏈狀者為佳。具體而言，例如前述作為取代基之烷基中所列舉之烷基鍵結氧原子 (-O-) 所得之基等。

作為該取代基之鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為該取代基之鹵化烷基，例如前述烷基中之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

作為該取代基之鹵化烷基，例如前述作為取代基之烷基中所列舉之烷基的氫原子中之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。該鹵化烷基以氟化烷基為佳，特別是以全氟烷基為佳。

前述 -COOR''、-OC(=O)R''中之 R''，無論任一者皆為氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。

R''為直鏈狀或支鏈狀之烷基之情形，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~5 為更佳，以甲基或乙基為特佳。

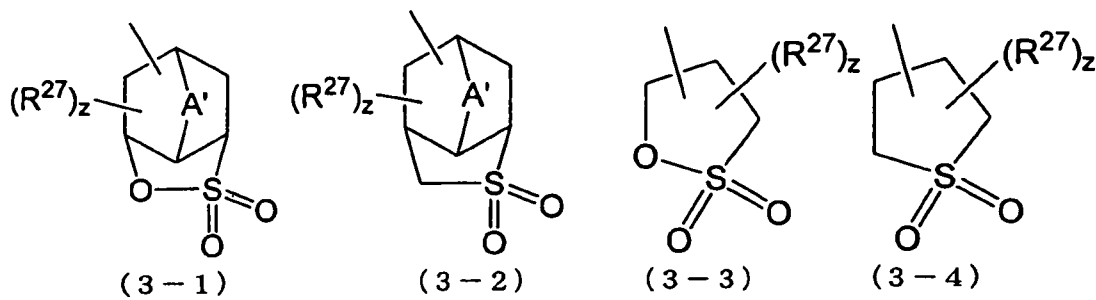
R''為環狀之烷基之情形，以碳數 3~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，可例如由可被氟原子或氟化烷基所取代，或未被取代之單環鏈烷，或二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷中去除 1 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異

茨烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

作為該取代基之羥烷基，以碳數為 1~6 者為佳，具體而言，例如由前述作為取代基之烷基中所列舉之烷基中之至少 1 個氫原子被羥基所取代之基。

含有  $-SO_2-$  之環式基，更具體而言，例如，下述通式 (3-1) ~ (3-4) 所示之基等。

【化 2 2】



[ 式中，A' 為可含有氧原子或硫原子之碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子，z 為 0~2 之整數， $R^{27}$  為烷基、烷氧基、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基， $R''$  為氫原子或烷基 ]。

前述通式 (3-1) ~ (3-4) 中，A' 為可含有氧原子 ( -O- ) 或硫原子 ( -S- ) 之碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子。

A' 中之碳數 1~5 之伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為佳，例如伸甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基等。

該伸烷基為含有氧原子或硫原子之情形，其具體例如

，前述伸烷基之末端或碳原子間介有 -O- 或 -S- 之基等，例如 -O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- 等。

A'，以碳數 1~5 之伸烷基或 -O- 為佳，以碳數 1~5 之伸烷基為較佳，以伸甲基為最佳。

z 為 0~2 中任一者皆可，又以 0 為最佳。

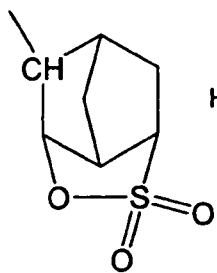
z 為 2 之情形，複數之 R<sup>27</sup> 可分別為相同亦可、相異亦可。

R<sup>27</sup> 中之烷基、烷氧基、鹵化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羧烷基，分別與前述之含有 -SO<sub>2</sub>- 之環式基所可具有之取代基中所列舉之烷基、烷氧基、鹵化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羧烷基為相同之內容等。

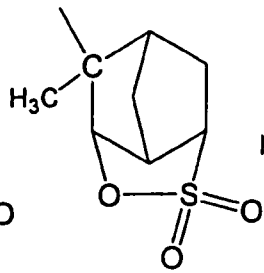
以下，為前述通式 (3-1) ~ (3-4) 所表示之具體的含有 -SO<sub>2</sub>- 之環式基之例。又，式中之「Ac」為表示乙醯基。



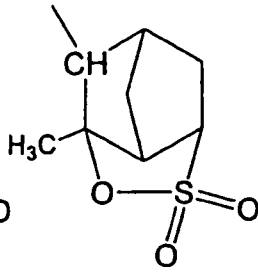
【化23】



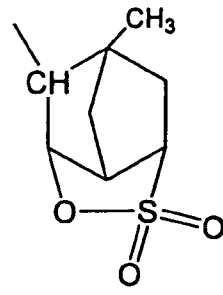
(3-1-1)



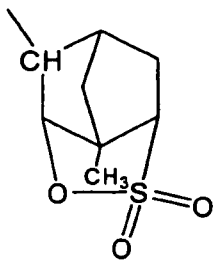
(3-1-2)



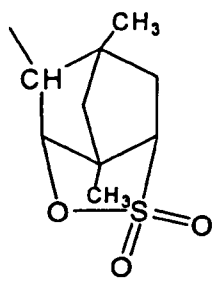
(3-1-3)



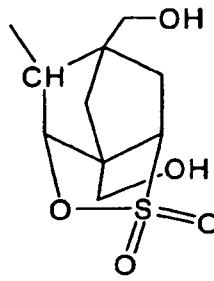
(3-1-4)



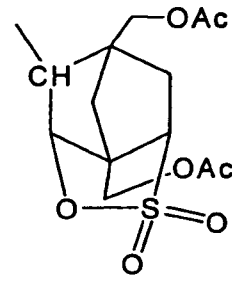
(3-1-5)



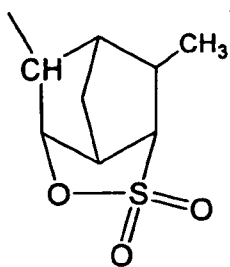
(3-1-6)



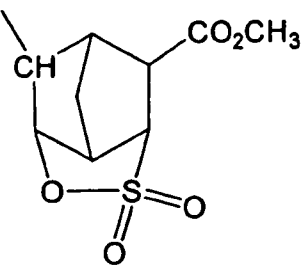
(3-1-7)



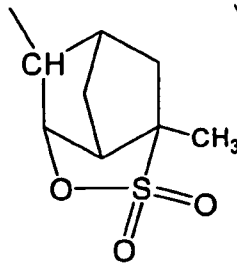
(3-1-8)



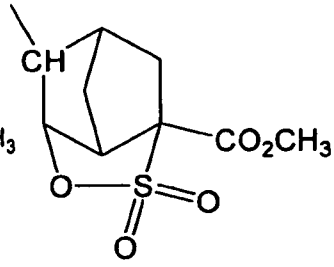
(3-1-9)



(3-1-10)

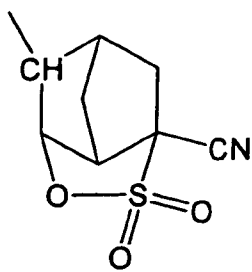


(3-1-11)

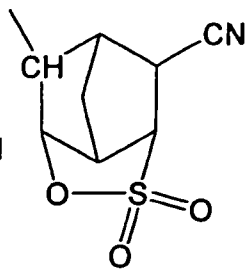


(3-1-12)

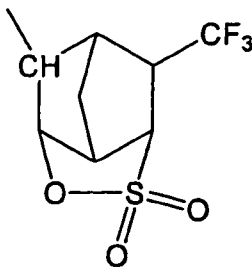
【化24】



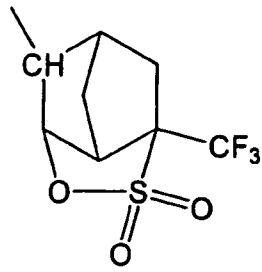
(3-1-13)



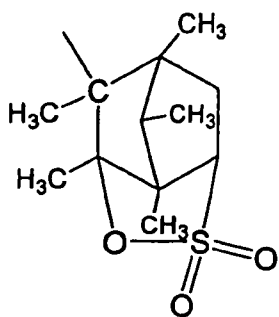
(3-1-14)



(3-1-15)

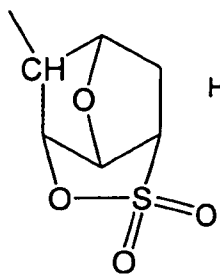


(3-1-16)

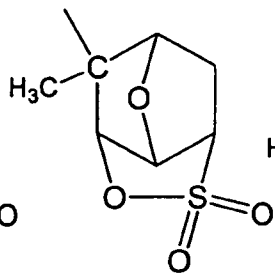


(3-1-17)

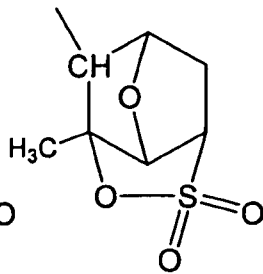
【化25】



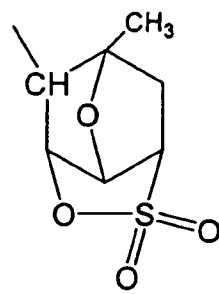
(3-1-18)



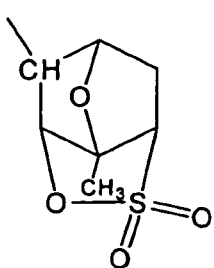
(3-1-19)



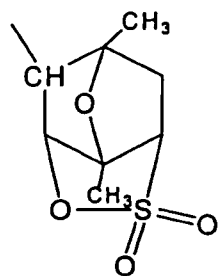
(3-1-20)



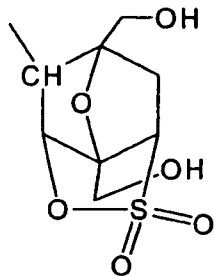
(3-1-21)



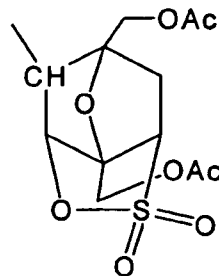
(3-1-22)



(3-1-23)

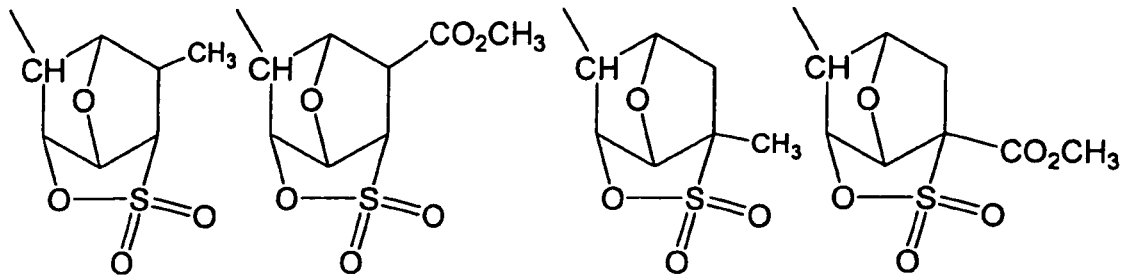


(3-1-24)



(3-1-25)

## 【化26】

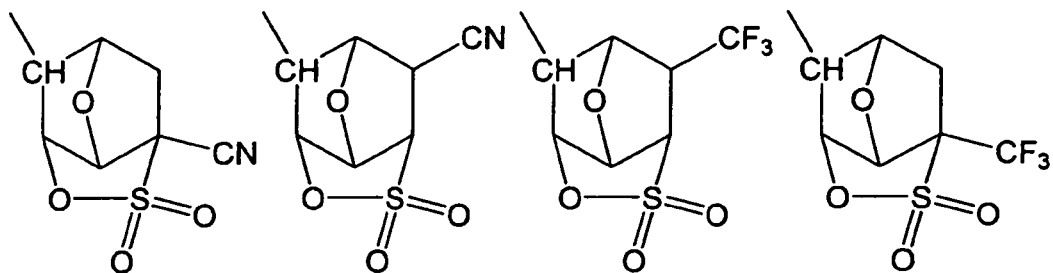


(3-1-26)

(3-1-27)

(3-1-28)

(3-1-29)



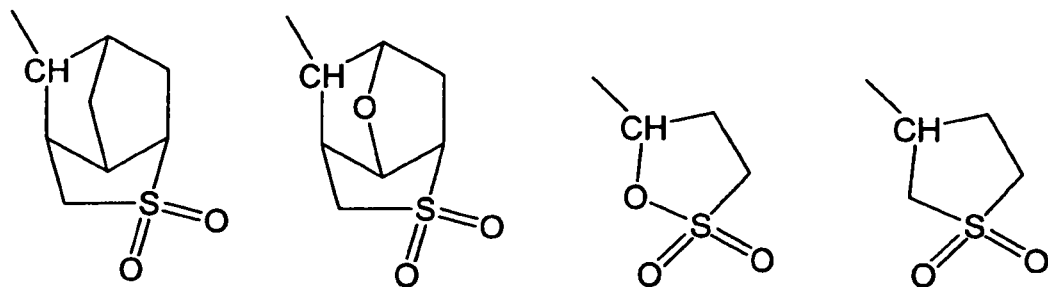
(3-1-30)

(3-1-31)

(3-1-32)

(3-1-33)

## 【化27】



(3-2-1)

(3-2-2)

(3-3-1)

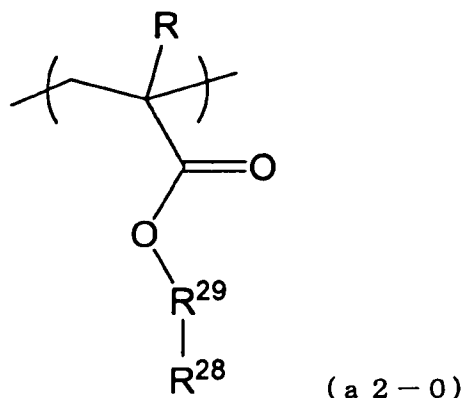
(3-4-1)

含有 -SO<sub>2</sub>- 之環式基，於上述之中，又以前述通式 (3-1)、(3-3)、(3-4) 所表示之基為佳，以使用由前述化學式 (3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1) 及 (3-4-1) 之任一者所表示之基所成群所選出之至少 1 種為較佳，以前述化學式 (3-1-1) 所表示之基為最佳。

結構單位 (a<sup>2s</sup>) 之例，更具體而言，例如，下述通

式 ( a2-0 ) 所示結構單位等。

【化28】



〔式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $R^{28}$  為含有  $-SO_2-$  之環式基， $R^{29}$  為單鍵結或 2 價之鍵結基〕。

式 ( a2-0 ) 中，R 與前述為相同之內容。

$R^{28}$ ，與前述所列舉之含有  $-SO_2-$  之環式基為相同之內容。

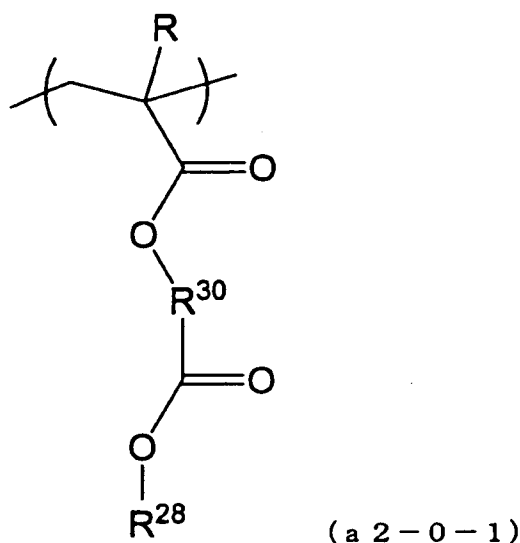
$R^{29}$ ，可為單鍵結、2 價之鍵結基之任一者皆可。就使本發明之效果更優良之觀點，以 2 價之鍵結基為佳。

$R^{29}$  中之 2 價之鍵結基，並未有特別限定，例如與前述結構單位 ( a1 ) 之說明中所列舉之通式 ( a1-0-2 ) 中的  $Y^2$  中之 2 價之鍵結基所列舉之內容為相同之內容等。該些之中，又以含有伸烷基，或酯鍵結 (  $-C(=O)-O-$  ) 者為佳。

該伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為佳。具體而言，例如與前述  $Y^2$  中之脂肪族烴基所列舉之直鏈狀之伸烷基、支鏈狀之伸烷基為相同之內容等。

含有酯鍵結之 2 價之鍵結基，特別是以通式： $-R^{30}-C(=O)-O-$ 〔式中， $R^{30}$  為 2 價之鍵結基〕所表示之基為佳。即，結構單位 (a2<sup>S</sup>)，以下述通式 (a2-0-1) 所示結構單位為佳。

## 【化29】



〔式中， $R$  及  $R^{28}$  分別與前述為相同之內容， $R^{30}$  為 2 價之鍵結基〕。

$R^{30}$ ，並未有特別限定，例如與前述結構單位 (a1) 之說明中所列舉之通式 (a1-0-2) 中的  $Y^2$  中之 2 價之鍵結基所列舉之內容為相同之內容等。

$R^{30}$  之 2 價之鍵結基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、2 價之脂環式烴基，或含有雜原子之 2 價之鍵結基為佳。

該直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、2 價之脂環式烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基，分別與前述  $Y^2$  列舉作為較佳內容之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、2 價之脂環式烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基為相同之內容。

上述之中，又以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或含有作為雜原子之氧原子的 2 價之鍵結基為佳。

直鏈狀之伸烷基，以伸甲基或伸乙基為佳，以伸甲基為特佳。

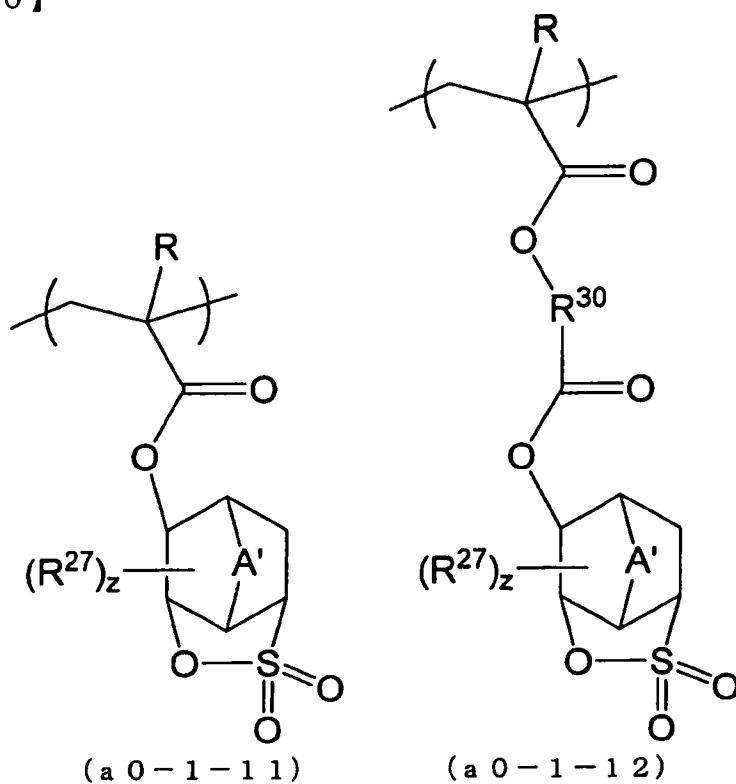
支鏈狀之伸烷基，以烷基伸甲基或烷基伸乙基為佳，以  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  為特佳。

含有氧原子之 2 價之鍵結基，以含有醚鍵結或酯鍵結 2 價之鍵結基為佳，以前述式  $-\text{A}-\text{O}-\text{B}-$ 、 $-\{ \text{A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \}_m-\text{B}-$  或  $-\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-$  所表示之基為較佳。

其中，又以式  $-\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-$  所表示之基為佳，以  $-(\text{CH}_2)_c-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-$  所表示之基為特佳。 $c$  為 1~5 之整數，以 1 或 2 為佳。 $d$  為 1~5 之整數，以 1 或 2 為佳。

結構單位 ( $a2^s$ )，特別是以下述通式 ( $a0-1-11$ ) 或 ( $a0-1-12$ ) 所示結構單位為佳，以式 ( $a0-1-12$ ) 所示結構單位為較佳。

【化30】



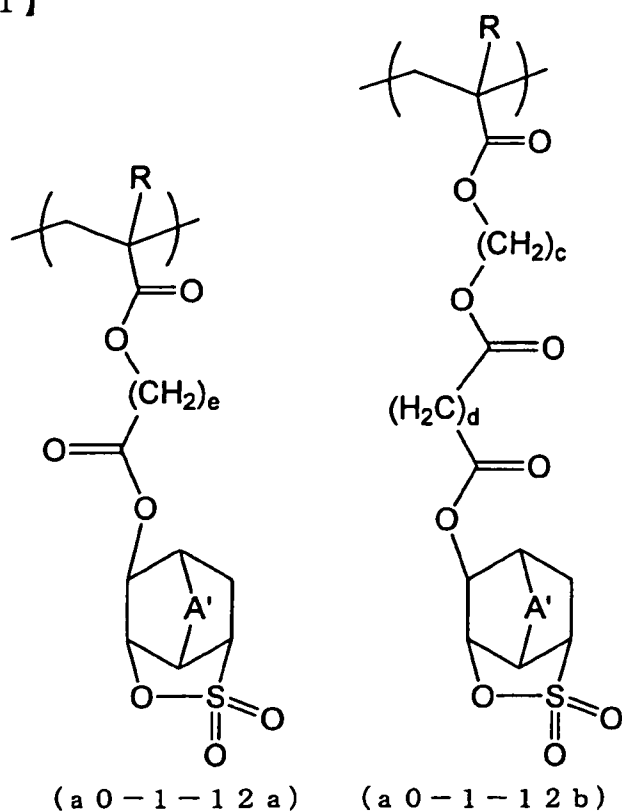
〔式中，R、A'、R<sup>27</sup>、z 及 R<sup>30</sup> 分別與前述為相同之內容〕。

式 (a0-1-11) 中，A' 以伸甲基、氧原子 (-O-) 或硫原子 (-S-) 為佳。

R<sup>30</sup>，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或含有氧原子之 2 價之鍵結基為佳。R<sup>30</sup> 中之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、含有氧原子之 2 價之鍵結基，分別與前述所列舉之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、含有氧原子之 2 價之鍵結基為相同之內容。

式 (a0-1-12) 所示結構單位，特別是以下述通式 (a0-1-12a) 或 (a0-1-12b) 所示結構單位為佳。

## 【化31】



[ 式中，R 及 A' 分別與前述為相同之內容，c ~ e 各自獨立為 1 ~ 3 之整數 ]。

• 結構單位 ( a<sup>2L</sup> ) :

結構單位 ( a<sup>2L</sup> ) 為，*a* 位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含內酯之環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位。

其中，含內酯之環式基為表示其環骨架中含有含 -O-C(=O)- 之環 (內酯環) 的環式基之意。以內酯之環作為一個環之方式計數，僅為內酯環之情形稱為單環式基，尚含有其他環構造之情形，無論其構造為何，皆稱為多環式基。含內酯之環式基，可為單環式基亦可，多環式基亦可。

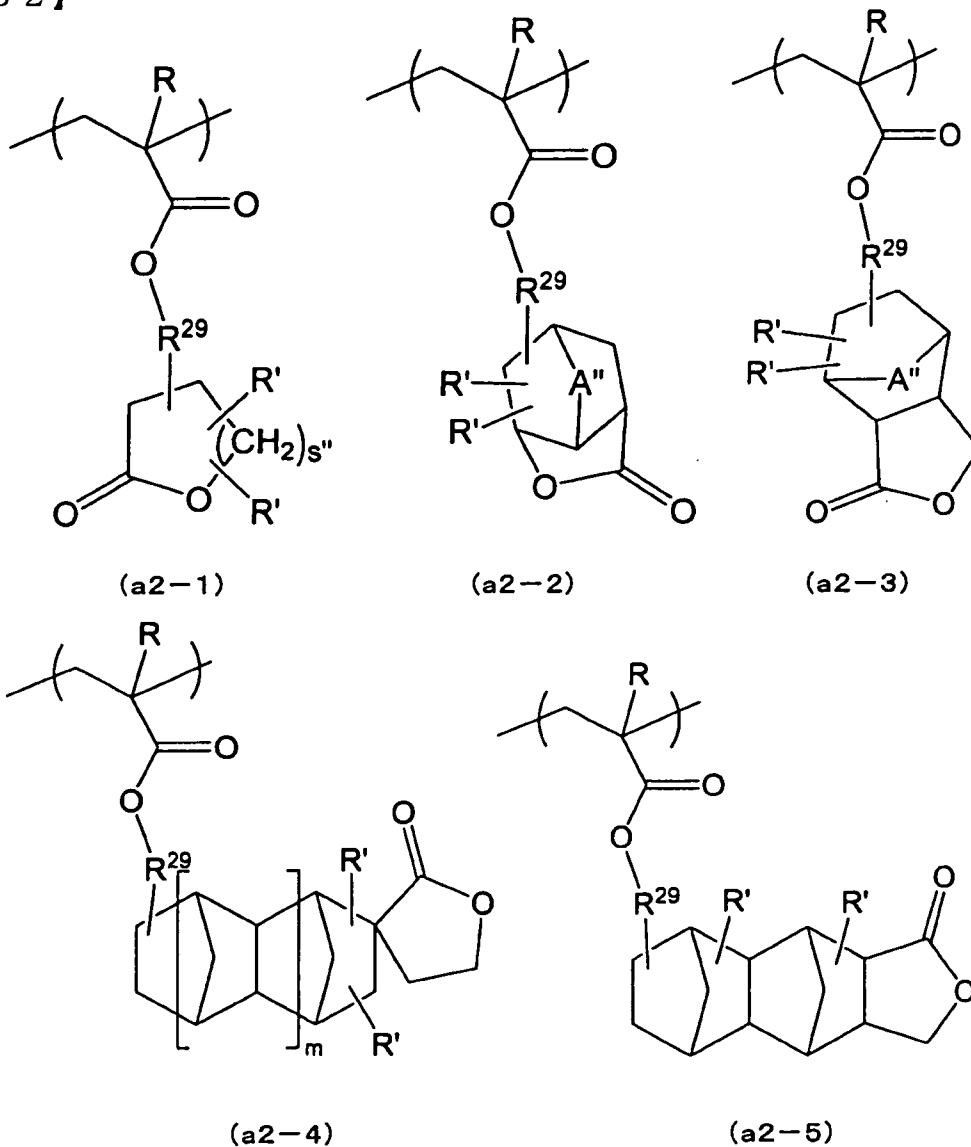
結構單位 ( a<sup>2L</sup> ) 中之內酯環式基，並未有特別之限



定，而可使用任意之內容。具體而言，含內酯之單環式基，例如由 4~6 員環內酯去除 1 個氫原子所得之基，例如  $\beta$ -丙內酯去除 1 個氫原子所得之基、 $\gamma$ -丁內酯去除 1 個氫原子所得之基、 $\delta$ -戊內酯去除 1 個氫原子所得之基等。又，含內酯之多環式基，例如由具有內酯環之二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基。

結構單位 ( $a2^L$ ) 之例，例如前述通式 ( $a2-0$ ) 中之  $R^{28}$  被含內酯之環式基所取代者等，更具體而言，例如，下述通式 ( $a2-1$ ) ~ ( $a2-5$ ) 所示結構單位等。

## 【化32】



〔式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基；R' 為各自獨立之氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或  $-COOR''$ ，R'' 為氫原子或烷基； $R^{29}$  為單鍵結或 2 價之鍵結基， $s''$  為 0~2 之整數；A'' 為可含有氧原子或硫原子之碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子；m 為 0 或 1〕。

通式 (a2-1) ~ (a2-5) 中之 R，與前述結構單位 (a1) 中之 R 為相同之內容。

R'之碳數 1~5 之烷基，例如甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等。

R'之碳數 1~5 之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基等。

R'，於考慮工業上取得之容易性等之時，以氫原子為佳。

R''中之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

R''為直鏈狀或支鏈狀之烷基之情形，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~5 為更佳。

R''為環狀之烷基之情形，以碳數 3~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，可例如由可被氟原子或氟化烷基所取代，或未被取代之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等等例示。具體而言，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

A''，例如與前述通式 (3-1) 中之 A'為相同之內容。

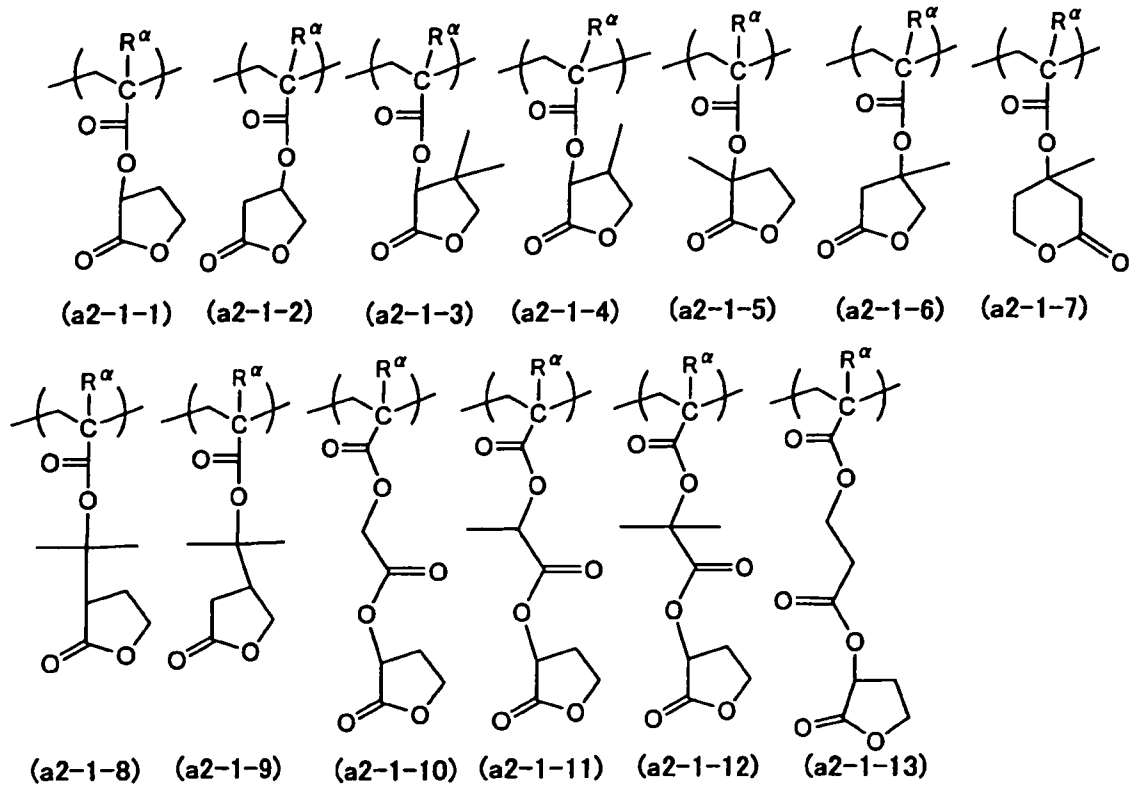
A''，以碳數 1~5 之伸烷基、氧原子 (-O-) 或硫原子 (-S-) 為佳，以碳數 1~5 之伸烷基或 -O- 為較佳。碳數 1~5 之伸烷基，以伸甲基或二甲基伸甲基為較佳，以伸甲基為最佳。

R<sup>29</sup>，與前述通式 (a2-0) 中之 R<sup>29</sup> 為相同之內容。

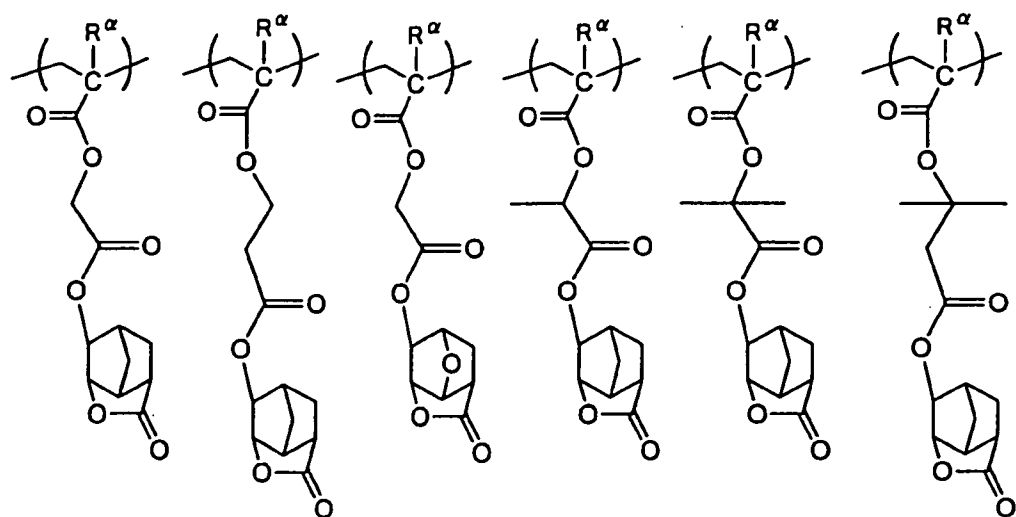
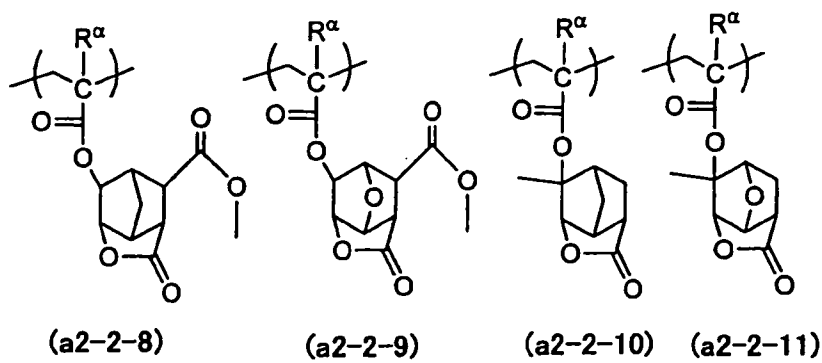
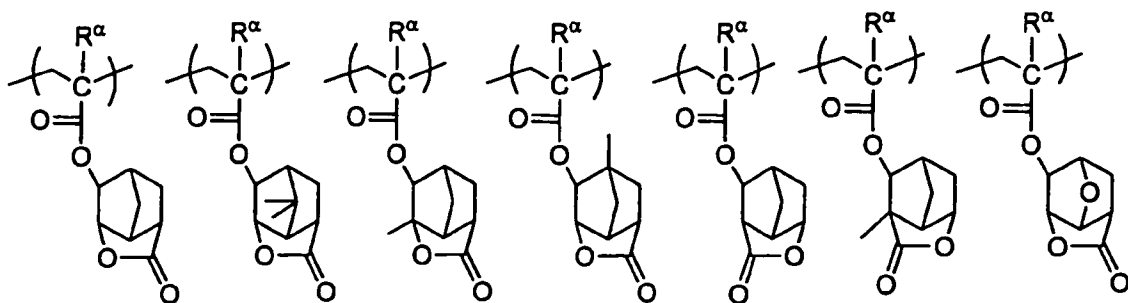
式 (a2-1) 中，s''以 1~2 為佳。

以下為前述通式 ( a2-1 ) ~ ( a2-5 ) 所示結構單位之具體例示。以下之各式中， $R^\alpha$  表示氫原子、甲基或三氟甲基。

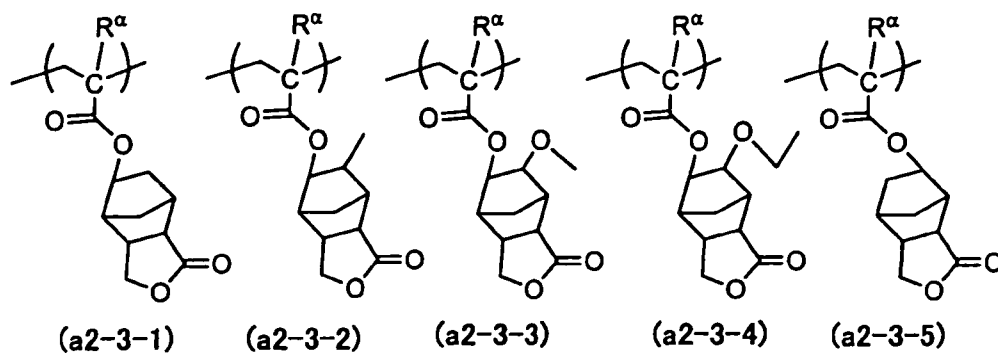
## 【化 3 3】



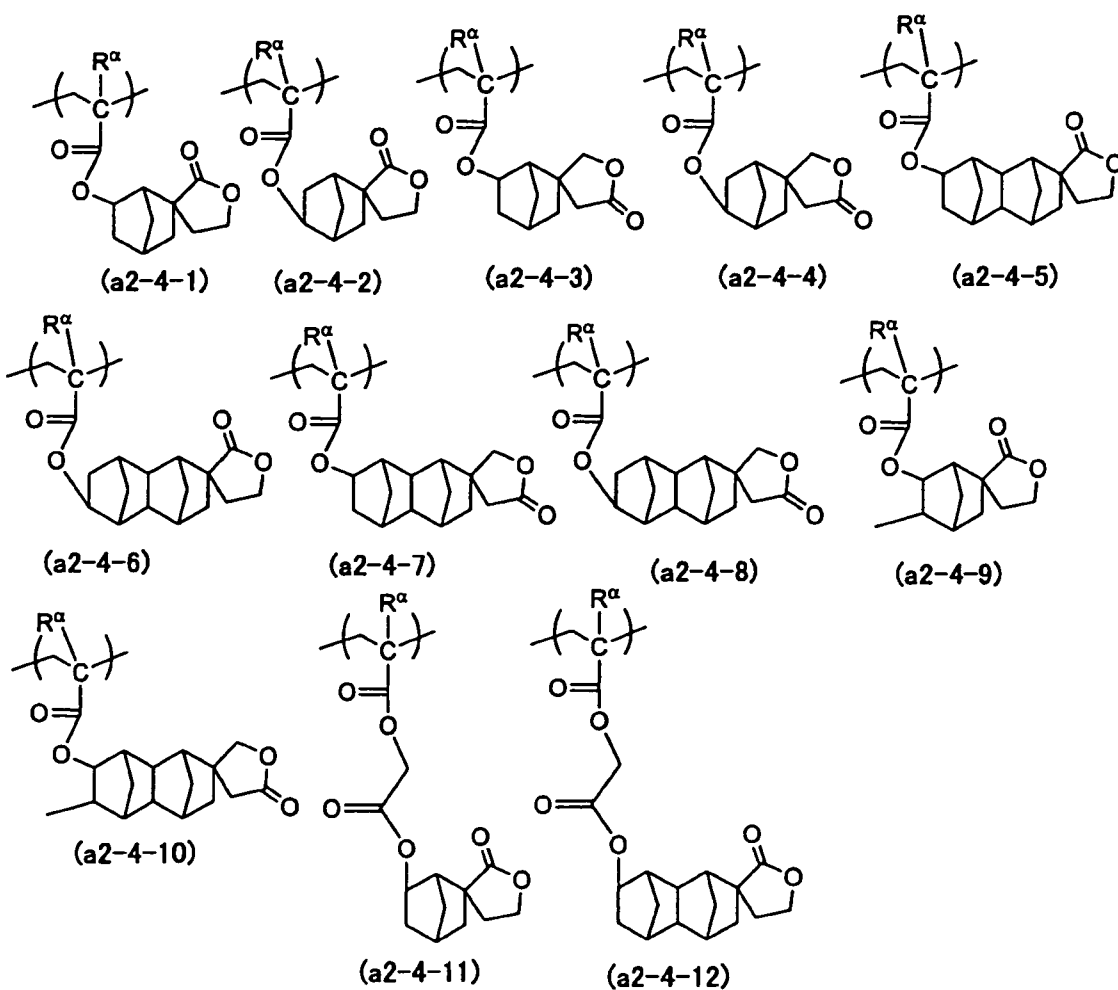
## 【化34】



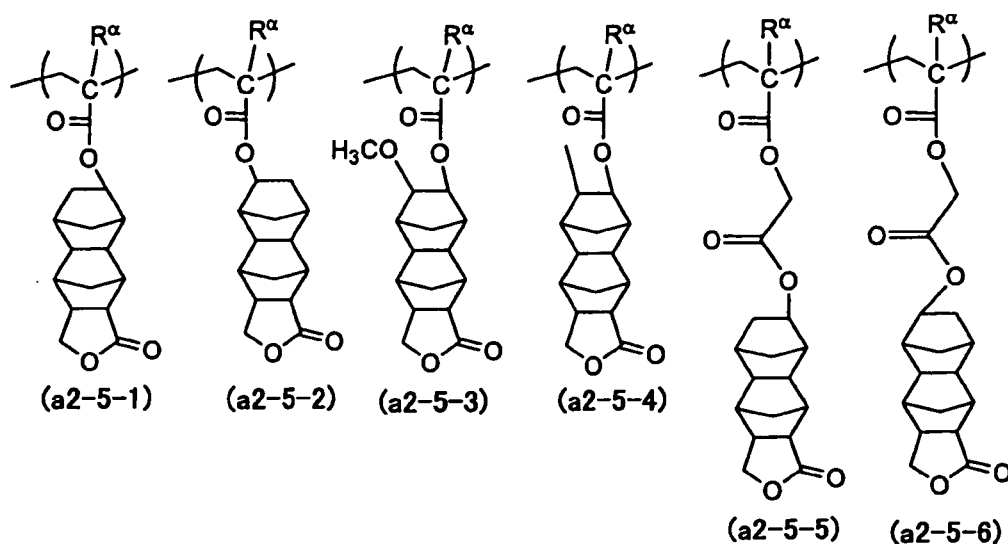
【化35】



【化36】



## 【化 3 7】



結構單位 (a2<sup>L</sup>)，以由前述通式 (a2-1) ~ (a2-5) 所示結構單位所成群所選出之至少 1 種為佳，由通式 (a2-1) ~ (a2-3) 所示結構單位所成群所選出之至少 1 種為較佳。

其中，又以由前述式 (a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-2-12)、(a2-2-14)、(a2-3-1)、(a2-3-5) 所示結構單位所成群所選出之至少 1 種為特佳。

(A1) 成份中，結構單位 (a2) 可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。例如結構單位 (a2)，可僅使用結構單位 (a2<sup>S</sup>)，或僅使用結構單位 (a2<sup>L</sup>)，或將該些合併使用亦可。又，結構單位 (a2<sup>S</sup>) 或結構單位 (a2<sup>L</sup>)，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

(A1) 成份中，結構單位 (a2) 之比例，相對於構成該 (A1) 成份之全結構單位之合計，以 1 ~ 80 莫耳 % 為佳

，以 10~70 莫耳% 為較佳，以 10~65 莫耳% 為更佳，以 10~60 莫耳% 為特佳。於下限值以上時，含有結構單位 (a2) 時，可得到充分之效果，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡，而可使 DOF、CDU 等各種微影蝕刻特性及圖型形狀更為優良。

(結構單位 (a3))

結構單位 (a3) 為， $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含極性基之脂肪族烴基的丙烯酸酯所衍生之結構單位。

使用於鹼顯影製程之情形，因 (A1) 成份具有結構單位 (a3)，故可提高 (A) 成份之親水性、與顯影液之親和性，而期待可提高曝光部之鹼溶解性、提高解析性等。

極性基，例如羥基、氟基、羧基、烷基之氫原子中的一部份被氟原子所取代之羥烷基等，特別是以羥基為佳。

脂肪族烴基，例如碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烴基 (較佳為伸烷基)，或多環式之脂肪族烴基 (多環式基) 等。該多環式基，例如可由 ArF 準分子雷射用光阻組成物用之樹脂中，被多數提案之基中適當地選擇使用。該多環式基之碳數以 7~30 為佳。

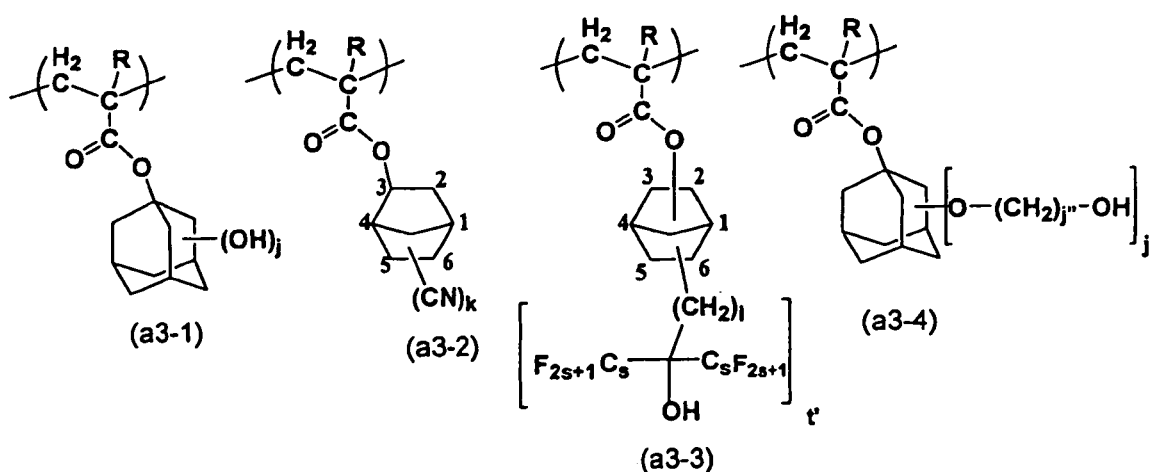
其中，又以含有含羥基、氟基、羧基，或烷基之氫原子的一部份被氟原子所取代之羥烷基的脂肪族多環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位為較佳。該多環式基，可例如由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等去除 2 個以上之氫原



子所得之基等。具體而言，例如由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 2 個以上之氫原子所得之基等。該些之多環式基之中，又以由金剛烷去除 2 個以上之氫原子所得之基、由降莖烷去除 2 個以上之氫原子所得之基、由四環十二烷去除 2 個以上之氫原子所得之基，就工業上而言為較佳。

結構單位 (a3)，於含有極性基之脂肪族烴基中之烴基為碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烴基時，以丙烯酸之羥乙酯所衍生之結構單位為佳，該烴基為多環式基時，例如以下述式 (a3-1) 所示結構單位、(a3-2) 所示結構單位、(a3-3) 所示結構單位、(a3-4) 所示結構單位為較佳之例示。

## 【化38】



[ 式中，R 與前述為相同之內容，j 為 1~3 之整數，j'' 為 1~3 之整數，k 為 1~3 之整數，t' 為 1~3 之整數，l 為 1~5 之整數，s 為 1~3 之整數 ]。

式 (a3-1) 中，j 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。j 為 2

之情形，羥基以鍵結於金剛烷基之 3 位與 5 位者為佳。j 為 1 之情形，羥基以鍵結於金剛烷基之 3 位者為佳。

式 ( a3-2 ) 中，k 以 1 為佳。氰基以鍵結於降莖基之 5 位或 6 位者為佳。

式 ( a3-3 ) 中，t' 以 1 為佳。l 以 1 為佳。s 以 1 為佳。該些以丙烯酸之羧基的末端鍵結 2-降莖基或 3-降莖基者為佳。氟化烷醇以鍵結於降莖基之 5 或 6 位者為佳。

( A1 ) 成份中，結構單位 ( a3 ) ，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

( A1 ) 成份中之結構單位 ( a3 ) 之比例，相對於構成 ( A1 ) 成份之全結構單位，以 5~50 莫耳% 為佳，以 5~40 莫耳% 為較佳，以 5~25 莫耳% 為更佳。於下限值以上時，含有結構單位 ( a3 ) 時，可得到充分之效果，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡。

( 結構單位 ( a4 ) )

( A1 ) 成份，於未損害本發明效果之範圍，可含有上述結構單位 ( a1 ) ~ ( a3 ) 以外之其他結構單位 ( a4 ) 。

結構單位 ( a4 ) ，只要未分類於上述結構單位 ( a1 ) ~ ( a3 ) 之其他結構單位時，並未有特別之限定，其可使用 ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用 ( 較佳為 ArF 準分子雷射用 ) 等之光阻用樹脂所使用之以往已知之多數成份。

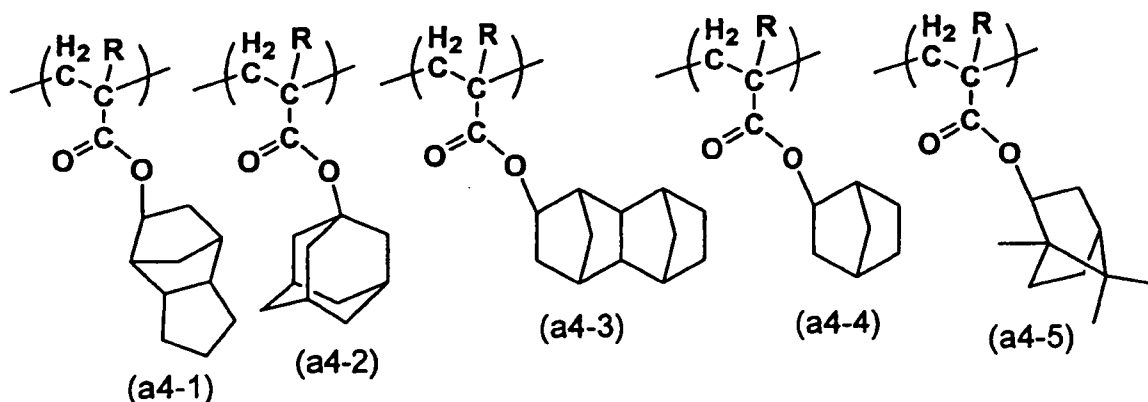
結構單位 ( a4 ) ，例如  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子

可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位，且由含有非酸解離性之脂肪族多環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位等為佳。該多環式基，例如與前述之結構單位 (a1) 之情形所例示之內容為相同之內容，其可使用 ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用 (較佳為 ArF 準分子雷射用) 等之光阻組成物之樹脂成份所使用之以往已知之多數成份。

特別是由三環癸基、金剛烷基、四環十二烷基、異茨基、降茨基所選出之至少 1 種時，就工業上之容易取得性等觀點而言為較佳。該些之多環式基，可具有作為取代基之碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀之烷基。

結構單位 (a4)，具體而言，可例如下述通式 (a4-1) ~ (a4-5) 之構造等例示。

【化39】



[ 式中，R 與前述為相同之內容 ]。

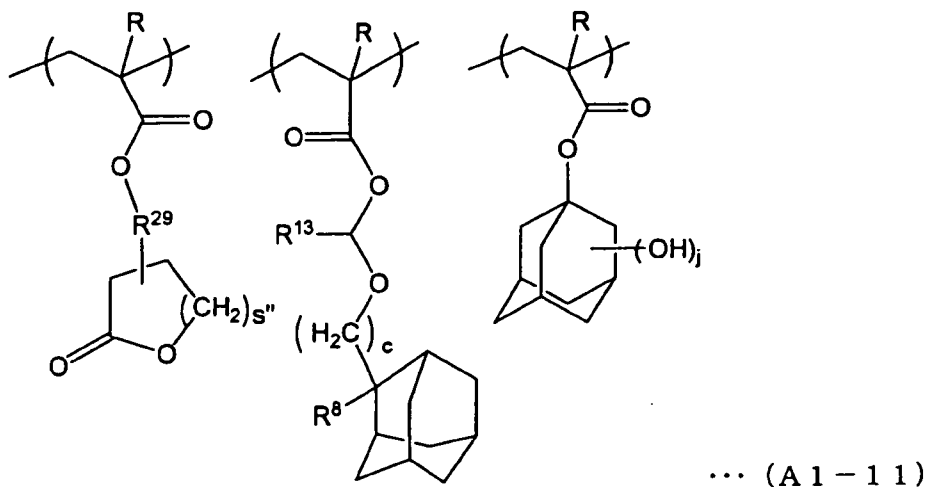
(A1) 成份中含有該結構單位 (a4) 之際，結構單位 (a4) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位之合計，以 1~30 莫耳% 為佳，以 10~20 莫耳% 為較佳。

(A1) 成份，以具有結構單位 (a1) 之共聚物為佳。

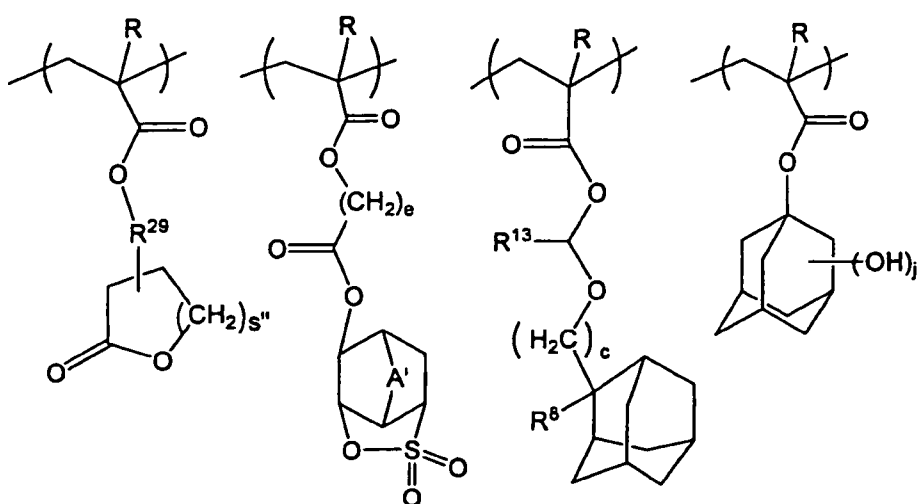
該共聚物例如，由結構單位 (a1)、(a2) 及 (a3) 所構成之共聚物；由結構單位 (a1) 及 (a4) 所構成之共聚物；由結構單位 (a1)、(a2)、(a3) 及 (a4) 所構成之共聚物等例示。

本發明中，(A1) 成份，特別是以含有下述通式 (A1-11) ~ (A1-14) 所示結構單位之組合者為佳。下述通式中， $R$ 、 $R^{29}$ 、 $s''$ 、 $R^{13}$ 、 $c$ 、 $R^8$ 、 $j$ 、 $e$ 、 $A'$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $h$  分別與前述為相同之內容，式中，複數之  $R$  可分別為相同或相異皆可。

【化40】

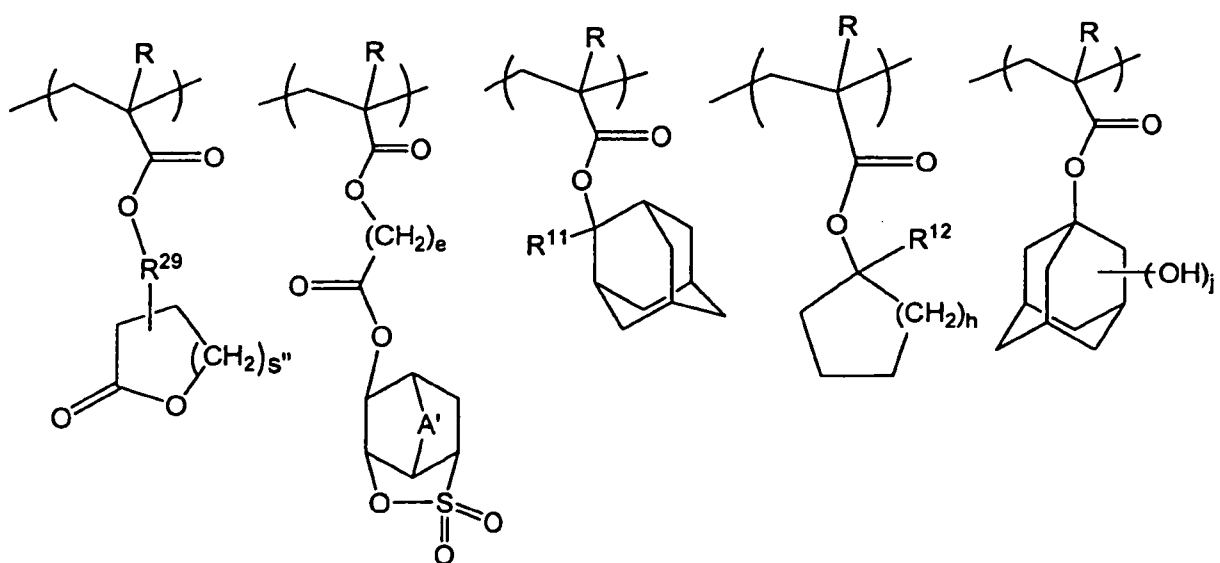


## 【化4 1】



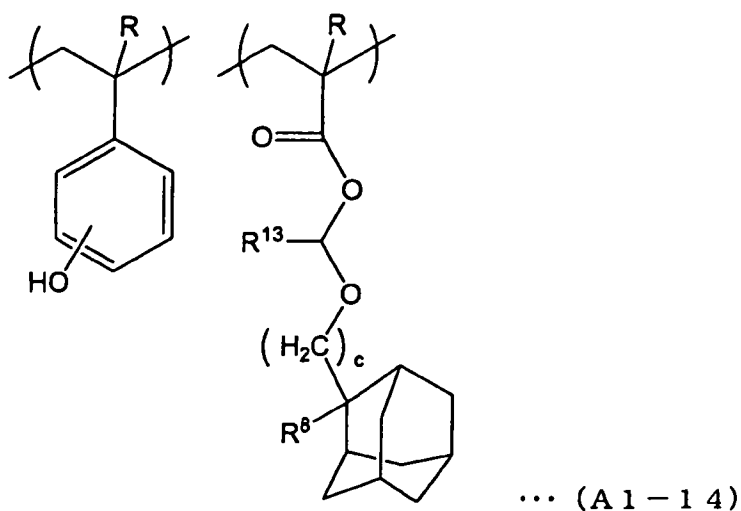
... (A 1 - 1 2)

## 【化4 2】

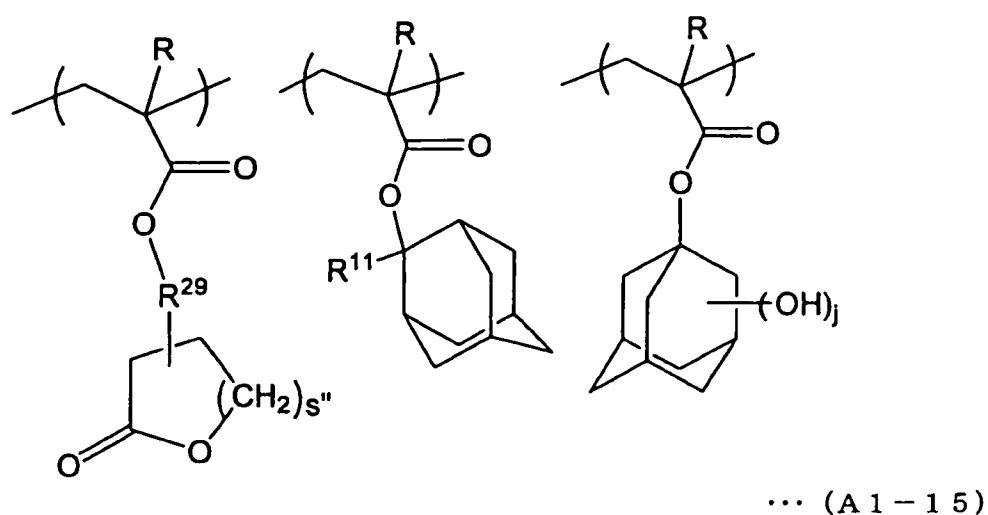


... (A 1 - 1 3)

【化43】



【化44】



(A1) 成份之質量平均分子量 ( $M_w$ ) (凝膠滲透色層分析儀之聚苯乙烯換算基準)，並未有特別之限定，一般以 1000~50000 為佳，以 1500~30000 為較佳，以 2500~20000 為最佳。於此範圍之上限值以下時，作為光阻使用時，對於光阻溶劑可得到充分之溶解性，於此範圍之下限值以上時，可得到良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之剖面形狀。

又，(A1) 成份之分散度 ( $M_w/M_n$ )，並未有特別限定，一般以 1.0~5.0 為佳，以 1.0~3.0 為較佳，以 1.2~2.5 為最佳。

又， $M_n$  表示數平均分子量。

(A) 成份中，(A1) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用亦可。

(A) 成份中之 (A1) 成份之比例，相對於 (A) 成份之總質量，以 25 質量% 以上為佳，以 50 質量% 為較佳，以 75 質量% 為更佳，亦可為 100 質量%。該比例為 25 質量% 以上時，可提高微影蝕刻特性等效果。

〔(A2) 成份〕

(A2) 成份以分子量為 500 以上、未達 2500 之具有上述 (A1) 成份之說明中所例示之酸解離性基，與親水性基之低分子化合物為佳。

具體而言，例如具有複數之酚骨架的化合物之羥基中之氫原子的一部份被上述酸解離性基所取代者。

(A2) 成份，例如以非化學增幅型之 g 線或 i 線光阻中作為增感劑或耐熱性提升劑之已知低分子量酚化合物的羥基中之氫原子的一部份被上述酸解離性基所取代者為佳，只要為前述成份時，則可任意使用。

該低分子量酚化合物，例如，雙(4-羥苯基)甲烷、雙(2,3,4-三羥苯基)甲烷、2-(4-羥苯基)-2-(4'-羥苯基)丙烷、2-(2,3,4-三羥苯基)-2-(2',3',4'-三羥苯基)

) 丙烷、三(4-羥苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥苯基甲烷、雙(4-羥基-3-甲基苯基)-3,4-二羥苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-4-羥苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3,4-二羥苯基甲烷、1-[1-(4-羥苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥苯基)乙基]苯、酚、m-甲酚、p-甲酚或二甲酚等之酚類的福馬林縮合物之2~6核體等。當然並不僅限定於該些內容。特別是具有2~6個三苯甲烷骨架之酚化合物，以其具有優良之解析性、LWR等，而為更佳。

酸解離性基並未有特別之限定，其例如上述所述之內容等。

(A2)成份，可單獨使用1種，或將2種以上組合使用亦可。

本發明之EUV用光阻組成物中，(A)成份，可單獨使用1種或將2種以上合併使用亦可。

上述之中，又以(A)成份為含有(A1)成份者為佳。

本發明之EUV用光阻組成物中，(A)成份之含量，可配合所欲形成之光阻膜厚等度等適當調整即可。

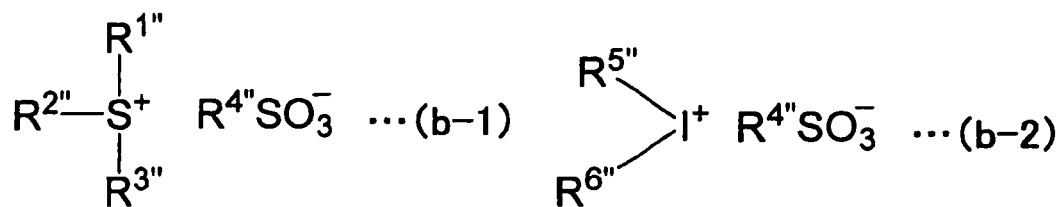
<(B)成份>



(B) 成份，只要可使本發明之 EUV 用光阻組成物之前述  $E0_{KrF}$  顯示出較前述  $E0_{EUV}$  為更大之特性時，並未有特別之限定，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用之酸產生劑之成份。該些酸產生劑，目前為止，已知例如銻鹽或銻鹽等之鎘鹽系酸產生劑、肱磺酸酯系酸產生劑、雙烷基或雙芳基磺醯重氮甲烷類、聚(雙磺醯基)重氮甲烷類等之重氮甲烷系酸產生劑、硝苄基磺酸酯系酸產生劑、醯亞胺磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等多種成份。

鎘鹽系酸產生劑，例如可使用下述通式 (b-1) 或 (b-2) 所示化合物。

【化 4 5】



[ 式中， $R^{1''} \sim R^{3''}$ ， $R^{5''} \sim R^{6''}$  各別獨立表示可具有取代基之芳基、烷基或烯基。式 (b-1) 中之  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之中，任意 2 個可相互鍵結，並可與式中之硫原子共同形成環。 $R^{4''}$  表示可具有取代基之烷基、鹵化烷基、芳基，或烯基 ]。

式 (b-1) 中， $R^{1''} \sim R^{3''}$  表示各自獨立之可具有取代基之芳基、烷基或烯基。又，式 (b-1) 中之  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之中，任意 2 個可相互鍵結，並與式中之硫原子共同形成環亦

可。

又，酸產生劑中所含之苯環的數目越多時，光阻組成物對於 DUV 區域全體具有更強之吸收，而會形成更容易對 OoB 感光之物。因此， $R^{1''} \sim R^{3''}$  之中，以 2 個以下為芳基者為佳，以  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之 1 個為芳基者為較佳，以  $R^{1''} \sim R^{3''}$  全部不為芳基者為特佳。

$R^{1''} \sim R^{3''}$  之芳基例如，碳數 6~20 之無取代之芳基；該無取代之芳基中之氫原子的一部份或全部被烷基、烷氧基、鹵素原子、羥基、酮基 (=O)、芳基、烷氧烷基氧基、烷氧羰基烷基氧基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$  等所取代之被取代之芳基等。 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ ，各自獨立為碳數 1~25 之直鏈狀、支鏈狀或碳數 3~20 之環狀之飽和烴基，或，碳數 2~5 之直鏈狀或支鏈狀之脂肪族不飽和烴基。

$R^{1''} \sim R^{3''}$  中，無取代之芳基，就可廉價合成等觀點，以碳數 6~10 之芳基為佳。具體而言，例如苯基、萘基等。

$R^{1''} \sim R^{3''}$  之取代芳基中作為取代基之烷基，例如以碳數 1~5 之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為最佳。

取代芳基中作為取代基之烷氧基，例如以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為最佳。

取代芳基中作為取代基之鹵素原子，例如以氟原子為

佳。

取代芳基中作為取代基之芳基，例如與前述  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之芳基為相同之內容等，又以碳數 6~20 之芳基為佳，以碳數 6~10 之芳基為較佳，苯基、萘基為更佳。

取代芳基中之烷氧烷基氧基，例如，

通式： $-O-C(R^{47})(R^{48})-O-R^{49}$  [ 式中， $R^{47}$ 、 $R^{48}$  各自獨立為氫原子或直鏈狀或支鏈狀之烷基， $R^{49}$  為烷基 ] 所示之基等。

$R^{47}$ 、 $R^{48}$  中，烷基之碳數較佳為 1~5，其可為直鏈狀、支鏈狀之任一者，又以乙基、甲基為佳，以甲基為最佳。

$R^{47}$ 、 $R^{48}$ ，以至少一者為氫原子者為佳。特別是，一者為氫原子，另一者為氫原子或甲基為較佳。

$R^{49}$  之烷基，較佳為碳數 1~15，其可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者皆可。

$R^{49}$  中之直鏈狀、支鏈狀之烷基，其碳數以 1~5 為佳，例如，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等。

$R^{49}$  中之環狀之烷基，其碳數以 4~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，例如碳數 1~5 之烷基、可被氟原子或氟化烷基所取代，或未被取代之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。單環鏈烷，例如環戊烷、環己烷等。多環鏈烷，例如金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。其中又以由金剛烷去除

1 個以上之氫原子所得之基為佳。

取代芳基中之烷氧羰基烷基氧基，例如，

通式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$  [ 式中， $R^{50}$  為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， $R^{56}$  為三級烷基 ] 所示之基等。

$R^{50}$  中之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基，其碳數以 1~5 為佳，例如，伸甲基、伸乙基、伸三甲基、伸四甲基、1,1-二甲基伸乙基等。

$R^{56}$  中之三級烷基，例如 2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-甲基-1-環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-甲基-1-環己基、1-乙基-1-環己基、1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙基、1-(1-金剛烷基)-1-甲基丙基、1-(1-金剛烷基)-1-甲基丁基、1-(1-金剛烷基)-1-甲基戊基；1-(1-環戊基)-1-甲基乙基、1-(1-環戊基)-1-甲基丙基、1-(1-環戊基)-1-甲基丁基、1-(1-環戊基)-1-甲基戊基；1-(1-環己基)-1-甲基乙基、1-(1-環己基)-1-甲基丙基、1-(1-環己基)-1-甲基丁基、1-(1-環己基)-1-甲基戊基、tert-丁基、tert-戊基、tert-己基等。

此外，又例如前述通式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$  中之  $R^{56}$ ，被  $R^{56'}$  所取代之基等。 $R^{56'}$  為，可含有氫原子、烷基、氟化烷基，或雜原子之脂肪族環式基。

$R^{56'}$  中之烷基，與前述  $R^{49}$  之烷基為相同之內容。

$R^{56'}$  中之氟化烷基，例如前述  $R^{49}$  之烷基中之氫原子之一部份或全部被被氟原子所取代之基等。

$R^{56'}$  中，可含有雜原子之脂肪族環式基，例如不含雜

原子之脂肪族環式基、環構造中含有雜原子之脂肪族環式基、脂肪族環式基中之氫原子被雜原子所取代者等。

$R^{5'6'}$ 中，不含雜原子之脂肪族環式基，例如由單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。單環鏈烷，例如環戊烷、環己烷等。多環鏈烷，例如金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。其中又以由金剛烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為佳。

$R^{5'6'}$ 中，環構造中含有雜原子之脂肪族環式基，具體而言，例如後述之式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) 所表示之基等。

$R^{5'6'}$ 中，脂肪族環式基中之氫原子被雜原子所取代者，具體而言，例如脂肪族環式基中之氫原子被氧原子 (=O) 所取代者等。

$-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 中之  $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ ，各自獨立為碳數 1~25 之直鏈狀、支鏈狀或碳數 3~20 之環狀之飽和烴基，或，碳數 2~5 之直鏈狀或支鏈狀之脂肪族不飽和烴基。

直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基，其碳數為 1~25，又以碳數 1~15 為佳，以 4~10 為較佳。

直鏈狀之飽和烴基，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

支鏈狀之飽和烴基，除三級烷基以外，例如，1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁

基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等。

前述直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基，可具有取代基。該取代基，例如烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、氧原子（=O）、氰基、羧基等。

作為前述直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基的取代基之烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

作為前述直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基的取代基之鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為前述直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基的取代基之鹵化烷基，例如前述直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 中之碳數 3~20 之環狀之飽和烴基，可為多環式基、單環式基之任一者皆可，例如，由單環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基；由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基等。更具體而言，例如，由環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基等。

該環狀之飽和烴基，可具有取代基。例如該環狀之烷基所具有之構成環的碳原子中之一部份可被雜原子所取代

亦可、該環狀之烷基所具有之環所鍵結之氫原子可被取代基所取代亦可。

前者之例如，前述單環鏈烷或多環鏈烷中，構成環之碳原子之一部份被氧原子、硫原子、氮原子等之雜原子所取代之雜環鏈烷，再去除 1 個以上之氫原子所得之基等。又，前述環之構造中，可具有酯鍵結（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）。具體而言，例如由  $\gamma$ -丁內酯去除 1 個氫原子所得之基等之含內酯之單環式基，或由具有內酯環之二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基等之含內酯之多環式基等。

後者之例中之取代基，與上述直鏈狀或支鏈狀之烷基所可具有之作爲取代基所列舉之內容爲相同之內容，例如低級烷基等。

又， $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$  亦可爲直鏈狀或支鏈狀之烷基，與環狀烷基之組合。

直鏈狀或支鏈狀之烷基與環狀烷基之組合，例如直鏈狀或支鏈狀之烷基鍵結作爲取代基之環狀之烷基所得之基、環狀之烷基鍵結作爲取代基之直鏈狀或支鏈狀之烷基所得之基等。

$\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$  中之直鏈狀之脂肪族不飽和烴基，例如，乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁烯基等。

$\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$  中之支鏈狀之脂肪族不飽和烴基，例如，1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

該直鏈狀或支鏈狀之脂肪族不飽和烴基可具有取代基

。該取代基，例如與前述直鏈狀或支鏈狀之烷基所可具有之被列舉作為取代基之內容為相同之內容。

$R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 中，於上述之中，就具有良好之微影蝕刻特性、光阻圖型形狀等之觀點，又以碳數 1~15 之直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基，或碳數 3~20 之環狀之飽和烴基為佳。

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之芳基，分別以苯基或萘基為佳。

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之烷基，例如，碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基等。其中，就具有優良解析性等觀點，又以碳數 1~5 為佳。具體而言，例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、n-戊基、環戊基、己基、環己基、壬基、癸基等，就具有優良解析性，且可廉價合成之成份，可列舉如甲基。

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之烯基，例如，以碳數 2~10 為佳，以 2~5 為較佳，以 2~4 為更佳。具體而言，例如乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之中，任意之 2 個可相互鍵結，並與式中之硫原子共同形成環之情形，以形成包含硫原子為 3~10 員環者為佳，以形成 5~7 員環者為特佳。

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之中，任意之 2 個可相互鍵結，並與式中之硫原子共同形成環之情形，剩餘之 1 個，以芳基為佳。前述芳基，例如與前述  $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ 之芳基為相同之內容等。

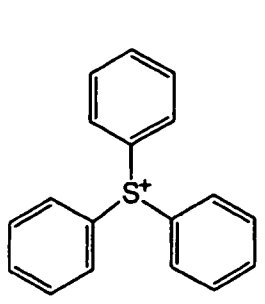
前述式 (b-1) 所示化合物中之陽離子部之具體例示



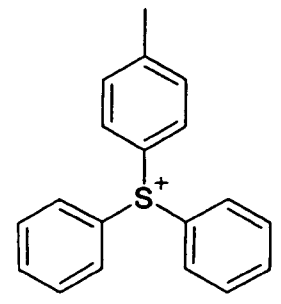
，例如，三苯基銻、(3,5-二甲基苯基)二苯基銻、(4-(2-金剛烷氧甲基氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、(4-(2-金剛烷氧甲基氧基)苯基)二苯基銻、(4-(tert-丁氧羰甲基氧基)苯基)二苯基銻、(4-(tert-丁氧羰甲基氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、(4-(2-甲基-2-金剛烷氧羰甲基氧基)苯基)二苯基銻、(4-(2-甲基-2-金剛烷氧羰甲基氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯基銻、三(4-甲基苯基)銻、二甲基(4-羥基萘基)銻、單苯基二甲基銻、二苯基單甲基銻、(4-甲基苯基)二苯基銻、(4-甲氧基苯基)二苯基銻、三(4-tert-丁基)苯基銻、二苯基(1-(4-甲氧基)萘基)銻、二(1-萘基)苯基銻、1-苯基四氫噻吩鎘、1-(4-甲基苯基)四氫噻吩鎘、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘、1-(4-甲氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘、1-(4-乙氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘、1-苯基四氫噻喃鎘、1-(4-羥苯基)四氫噻喃鎘、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻喃鎘、1-(4-甲基苯基)四氫噻喃鎘等。

又，前述式(b-1)所示化合物中之陽離子部，具體而言，例如以下所示之內容等。

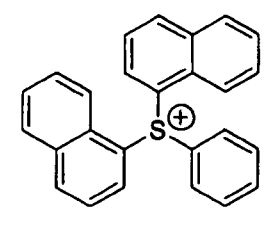
【化46】



(b-1-1)

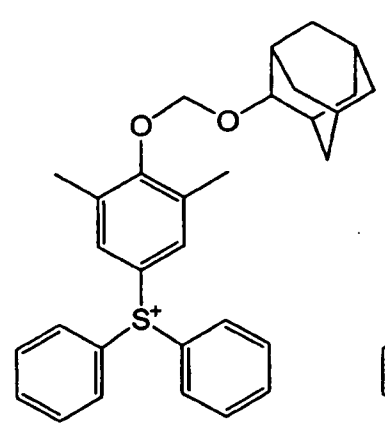


(b-1-2)

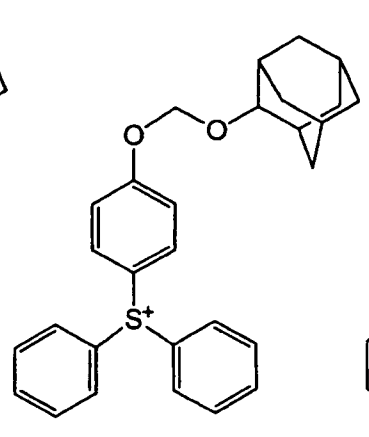


(b-1-3)

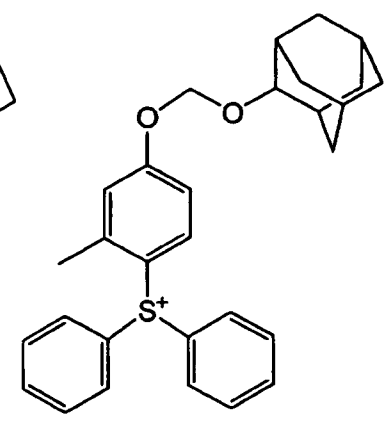
【化47】



(b-1-4)

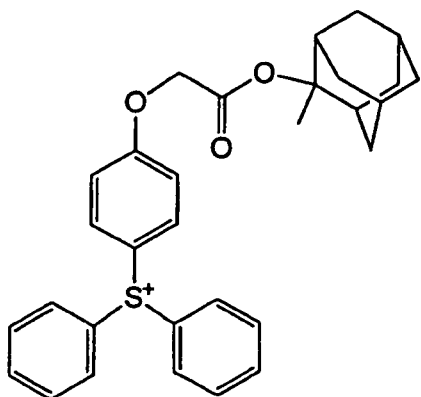


(b-1-5)

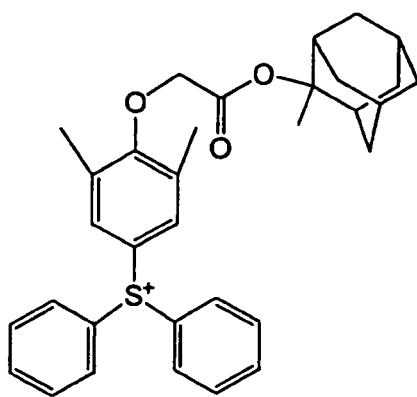


(b-1-6)

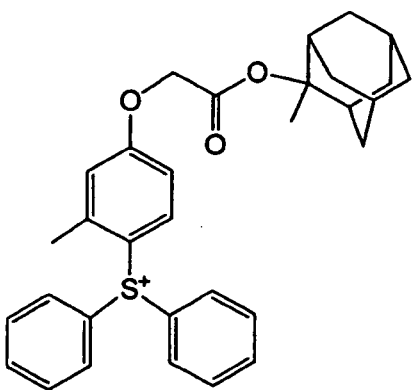
【化48】



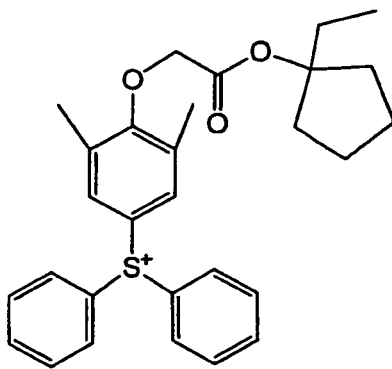
(b-1-7)



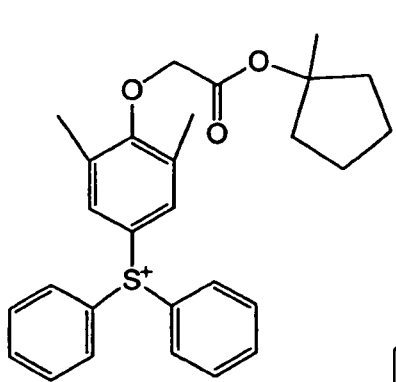
(b-1-8)



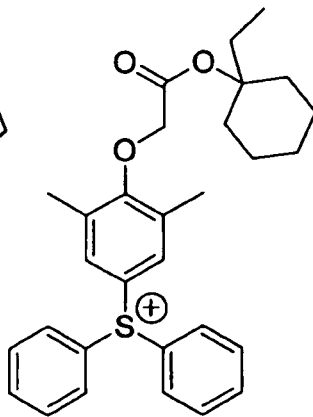
(b-1-9)



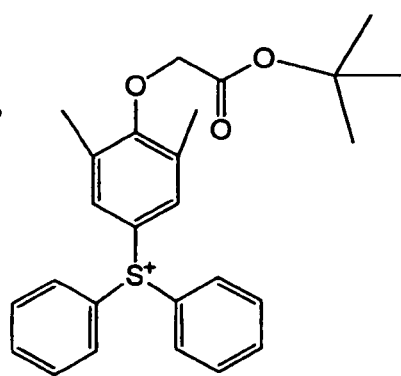
(b-1-10)



(b-1-11)

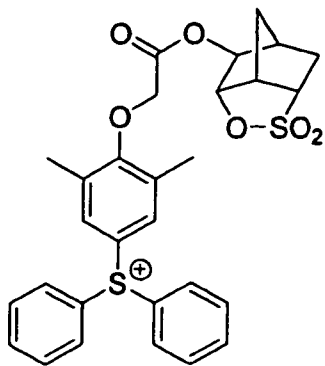


(b-1-12)

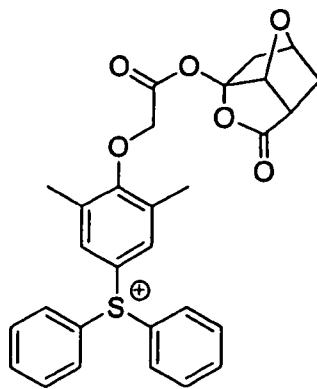


(b-1-13)

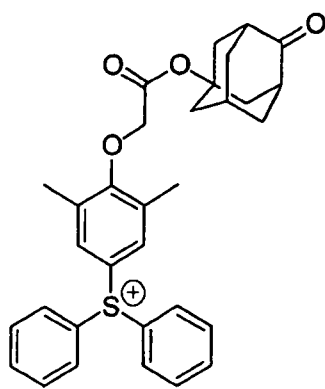
## 【化49】



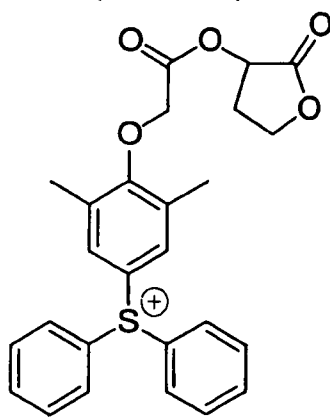
(b-1-14)



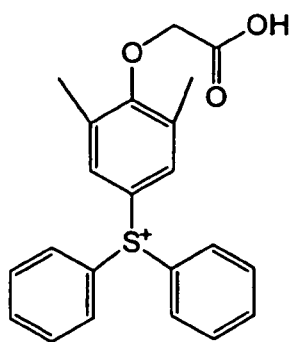
(b-1-15)



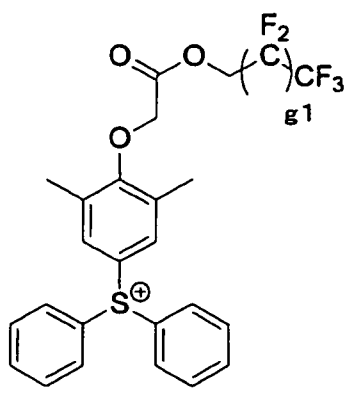
(b-1-16)



(b-1-17)



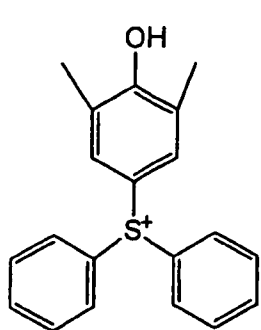
(b-1-18)



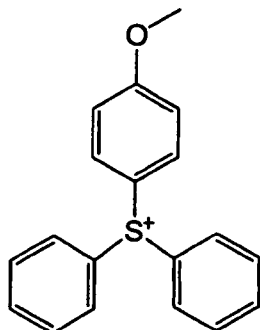
(b-1-19)

[ 式中，g1 表示重複之數，為 1~5 之整數 ] 。

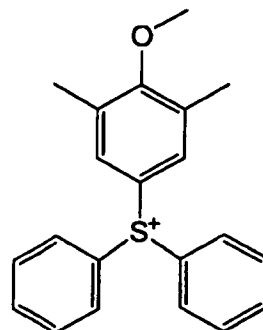
【化50】



(b-1-20)

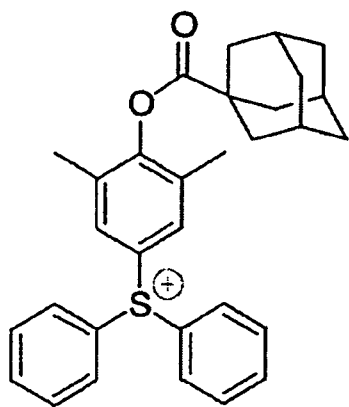


(b-1-21)

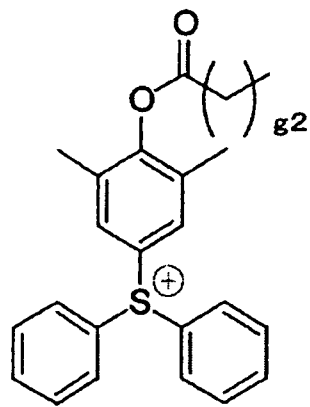


(b-1-22)

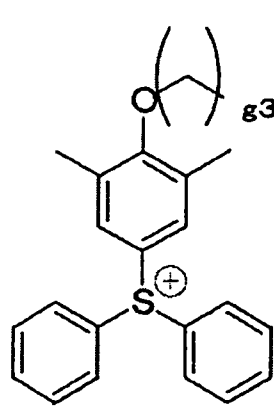
【化51】



(b-1-23)



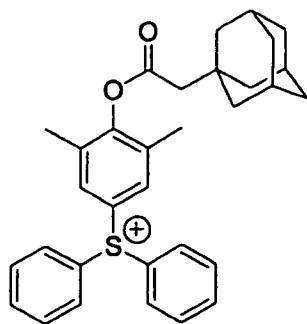
(b-1-24)



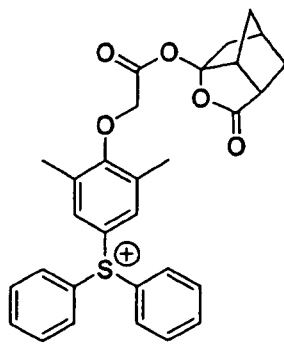
(b-1-25)

[ 式中， $g_2$ 、 $g_3$  表示重複之數， $g_2$  為 0~20 之整數， $g_3$  為 0~20 之整數 ]。

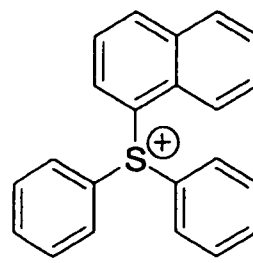
【化52】



(b-1-26)

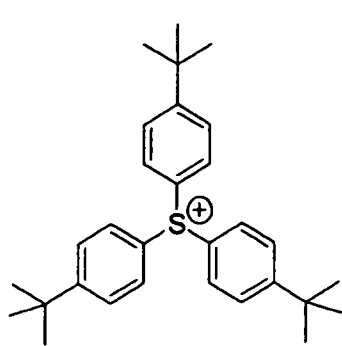


(b-1-27)

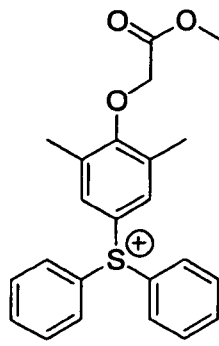


(b-1-28)

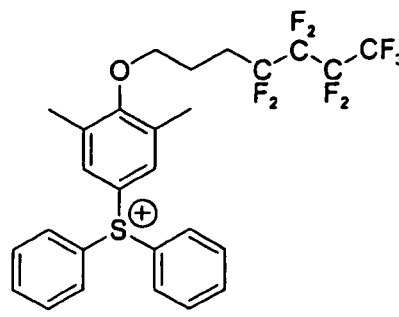
## 【化53】



(b-1-29)

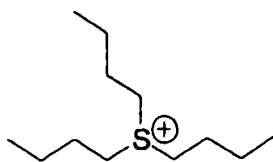


(b-1-30)

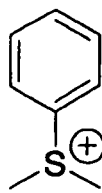


(b-1-31)

## 【化54】



(b-1-32)



(b-1-33)

前述式 (b-1) 中， $R^{4''}$  表示可具有取代基之烷基、鹵化烷基、芳基，或烯基。

$R^{4''}$  中之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

前述直鏈狀或支鏈狀之烷基，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~8 為更佳，以碳數 1~4 為最佳。

前述環狀之烷基，其碳數以 4~15 為佳，以碳數 4~10 為更佳，以碳數 6~10 為最佳。

$R^{4''}$  中之鹵化烷基，例如前述直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基中之氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子

等，又以氟原子為佳。

鹵化烷基中，相對於該鹵化烷基所含之鹵素原子及氫原子之合計數，鹵素原子數之比例（鹵化率（%）），以 10~100% 為佳，以 50~100% 為較佳，以 100% 為最佳。該鹵化率越高時，以酸之強度越強而為更佳。

前述 R<sup>4</sup>”中之芳基，以碳數 6~20 之芳基為佳。

前述 R<sup>4</sup>”中之烯基，以碳數 2~10 之烯基為佳。

前述 R<sup>4</sup>”中，「可具有取代基」係指，前述之烷基、鹵化烷基、芳基，或烯基中之氫原子的一部份或全部可被取代基（氫原子以外之其他原子或基）所取代亦可之意。

R<sup>4</sup>”中之取代基之數，可為 1 個，或 2 個以上皆可。

前述取代基，例如，鹵素原子、雜原子、烷基、式：X-Q<sup>1</sup>-〔式中，Q<sup>1</sup> 為含有氧原子之 2 價之鍵結基，X 為可具有取代基之碳數 3~30 之烴基〕所表示之基等。

前述鹵素原子、烷基，與 R<sup>4</sup>”中，作為鹵化烷基的鹵素原子、烷基所列舉之內容為相同之內容。

前述雜原子例如，氧原子、氮原子、硫原子等。

X-Q<sup>1</sup>-所表示之基中，Q<sup>1</sup> 為含有氧原子之 2 價之鍵結基。

Q<sup>1</sup>，可含有氧原子以外之原子。氧原子以外之原子，例如碳原子、氫原子、氧原子、硫原子、氮原子等。

含有氧原子之 2 價之鍵結基，例如，氧原子（醚鍵結；-O-）、酯鍵結（-C(=O)-O-）、醯胺鍵結（-C(=O)-NH-）、羰基（-C(=O)-）、碳酸酯鍵結（-O-C(=

O) -O-) 等之非烴系的含有氧原子之鍵結基；該非烴系的含有氧原子之鍵結基與伸烷基之組合等。

該組合，例如， $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中， $R^{91} \sim R^{93}$  為各自獨立之伸烷基）等。

$R^{91} \sim R^{93}$  中之伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為佳，該伸烷基之碳數，以 1~12 為佳，以 1~5 為較佳，以 1~3 為特佳。

該伸烷基，具體而言，例如伸甲基 [  $-CH_2-$  ]； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$  等之烷基伸甲基；伸乙基 [  $-CH_2CH_2-$  ]； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$  等之烷基伸乙基；伸三甲基（n-伸丙基）[  $-CH_2CH_2CH_2-$  ]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  等之烷基伸三甲基；伸四甲基 [  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$  ]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  等之烷基伸四甲基；伸五甲基 [  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$  ] 等。

$Q^1$ ，以含有酯鍵結或醚鍵結之 2 價之鍵結基為佳，其中，又以  $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$  或  $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$  為佳。

$X-Q^1$  所表示之基中，X 之烴基，可為芳香族烴基亦可，脂肪族烴基亦可。



芳香族烴基，為具有芳香環之烴基。該芳香族烴基之碳數以 3~30 為佳，以 5~30 為較佳，以 5~20 為更佳，以 6~15 為特佳，以 6~12 為最佳。其中，該碳數中，為不包含取代基中之碳數者。

芳香族烴基，具體而言，為由苯基、聯苯 (biphenyl) 基、芴 (fluorenyl) 基、萘基、蔥 (anthryl) 基、菲基等之芳香族烴環去除 1 個氫原子所得之芳基、苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等之芳烴基等。前述芳烴基中之烴基鏈之碳數，以 1~4 為佳，以 1~2 為較佳，以 1 為特佳。

該芳香族烴基，可具有取代基。例如構成該芳香族烴基所具有之芳香環之碳原子之一部份可被雜原子所取代亦可，該芳香族烴基所具有之芳香環所鍵結之氫原子可被取代基所取代亦可。

前者之例如，構成前述芳基之環的碳原子之一部份被氧原子、硫原子、氮原子等之雜原子所取代之雜芳基、構成前述芳烴基中之芳香族烴之環的碳原子之一部份被前述雜原子所取代之雜芳烴基等。

後者之例中之芳香族烴基之取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、氧原子 (=O) 等。

作為前述芳香族烴基之取代基的烷基，以碳數 1~5 之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為最佳。

作為前述芳香族烴基之取代基的烷氧基，以碳數 1~5

之烷氧基為佳，甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

作為前述芳香族烴基之取代基的鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為前述芳香族烴基之取代基的鹵化烷基，例如前述烷基中之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

X 中之脂肪族烴基為飽和脂肪族烴基亦可，不飽和脂肪族烴基亦可。又，脂肪族烴基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者皆可。

X 中，脂肪族烴基中，構成該脂肪族烴基之碳原子的一部份可被含有雜原子之取代基所取代亦可，構成該脂肪族烴基之氫原子的一部份或全部可被含有雜原子之取代基所取代亦可。

X 中之「雜原子」，只要為碳原子及氫原子以外之原子時，並未有特別之限定，例如可為鹵素原子、氧原子、硫原子、氮原子等。鹵素原子例如，氟原子、氯原子、碘原子、溴原子等。

含有雜原子之取代基，可為僅由前述雜原子所構成者亦可，含有前述雜原子以外之基或原子所得之基亦可。

可取代碳原子之一部份的取代基，具體而言，例如 -O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-（H 可被烷基、醯基等取代基所取代）

、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等。脂肪族烴基為環狀之情形，該些取代基可包含於環構造之中。

可取代氫原子之一部份或全部之取代基，具體而言，例如烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、氧原子( $=O$ )、氰基等。

前述烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*iso*-丙氧基、*n*-丁氧基、*tert*-丁氧基為佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

前述鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

前述鹵化烷基，為碳數 1~5 之烷基，例如甲基、乙基、丙基、*n*-丁基、*tert*-丁基等之烷基之氫原子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

脂肪族烴基，以直鏈狀或支鏈狀之飽和烴基、直鏈狀或支鏈狀之 1 價之不飽和烴基，或環狀之脂肪族烴基（脂肪族環式基）為佳。

直鏈狀之飽和烴基（烷基），其碳數以 1~20 為佳，以 1~15 為較佳，以 1~10 為最佳。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、異十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、異十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基等。

支鏈狀之飽和烴基（烷基），其碳數以 3~20 為佳，

以 3~15 為較佳，以 3~10 為最佳。具體而言，例如，1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等。

不飽和烴基，其碳數以 2~10 為佳，以 2~5 為佳，以 2~4 為佳，以 3 為特佳。直鏈狀之 1 價之不飽和烴基，例如，乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁烯基等。支鏈狀之 1 價之不飽和烴基，例如，1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

不飽和烴基，於上述之中，特別是以丙烯基為佳。

脂肪族環式基，可為單環式基亦可，多環式基亦可。其碳數以 3~30 為佳，以 5~30 為較佳，以 5~20 為更佳，以 6~15 為特佳，以 6~12 為最佳。

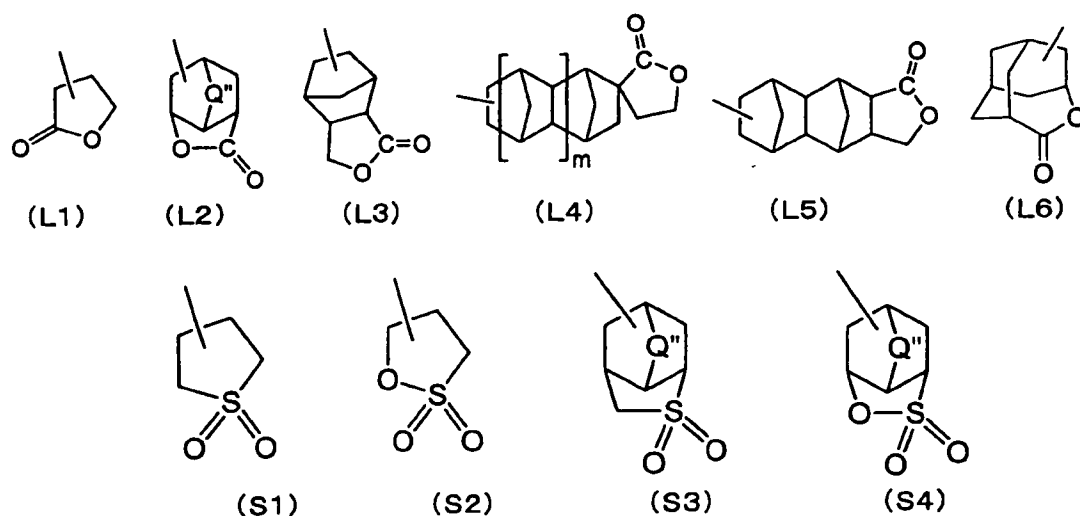
具體而言，例如，由單環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基；由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如，由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基；由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

脂肪族環式基，其環構造中不含有含雜原子之取代基之情形，脂肪族環式基以多環式基為佳，以多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為佳，以金剛烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為最佳。

脂肪族環式基，其環構造中含有含雜原子之取代基之

情形，含有該雜原子之取代基，以  $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$  為佳。該脂肪族環式基之具體例示，例如下述式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) 等。

## 【化55】



[ 式中， $Q''$  為碳數 1~5 之伸烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ -或 $-S-R^{95}$ -， $R^{94}$  及  $R^{95}$  各自獨立為碳數 1~5 之伸烷基， $m$  為 0 或 1 之整數 ]。

式中， $Q''$ 、 $R^{94}$  及  $R^{95}$  中之伸烷基，例如分別與前述  $R^{91}$  ~  $R^{93}$  中之伸烷基為相同之內容。

該些脂肪族環式基中，構成該環構造之碳原子所鍵結之氫原子的一部份可被取代基所取代亦可。該取代基，例如烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、氧原子 ( $=O$ ) 等。

前述烷基，以碳數 1~5 之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、*n*-丁基、*tert*-丁基為特佳。

前述烷氧基、鹵素原子例如分別與可取代前述氫原子

之一部份或全部之取代基所列舉之內容為相同之內容。

本發明中，X，以可具有取代基之環式基為佳。該環式基，為可具有取代基芳香族烴基亦可、可具有取代基之脂肪族環式基亦可，又以可具有取代基之脂肪族環式基為佳。

前述芳香族烴基，以不具有苯環之基，即，以不具有萘基，或苯基之基為佳。

可具有取代基之脂肪族環式基，以可具有取代基之多環式之脂肪族環式基為佳。該多環式之脂肪族環式基，以前述多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基、前述 (L2) ~ (L6)、(S3) ~ (S4) 等為佳。

本發明中，R<sup>4''</sup>，以具有取代基為 X-Q<sup>1</sup>-者為佳。此情形中，R<sup>4''</sup>，與 X-Q<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>-〔式中，Q<sup>1</sup>及 X 與前述為相同之內容，Y<sup>1</sup>為可具有取代基之碳數 1~4 之伸烷基或可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基〕所表示之基為佳。

X-Q<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>-所表示之基中，Y<sup>1</sup>之伸烷基，與前述 Q<sup>1</sup>所列舉之伸烷基中之碳數 1~4 之基為相同之內容。

氟化伸烷基，例如該伸烷基之氫原子之一部份或全部被被氟原子所取代之基等。

Y<sup>1</sup>，具體而言，例如，-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)

(  $\text{CF}_2\text{CF}_3$  ) - ;  $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$  ;  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等。

$\text{Y}^1$ ，以氟化伸烷基為佳，特別是以鄰接之硫原子所鍵結之碳原子經氟化之氟化伸烷基為佳。該些氟化伸烷基，例如  $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$  ;  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$  ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等。

該些之中，又以  $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，或  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 為佳，以  $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 或  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 為較佳，以  $-\text{CF}_2-$ 為特佳。

前述伸烷基或氟化伸烷基，可具有取代基。伸烷基或氟化伸烷基為「具有取代基」，係指該伸烷基或氟化伸烷基中之氫原子或氟原子之一部份或全部，被氫原子及氟原

子以外之原子或基所取代之意。

伸烷基或氟化伸烷基所可具有之取代基，例如碳數 1 ~ 4 之烷基、碳數 1 ~ 4 之烷氧基、羥基等。

式 ( b-2 ) 中， $R^{5''} \sim R^{6''}$  各自獨立表示芳基或烷基。 $R^{5''} \sim R^{6''}$  之中，至少 1 個表示芳基。 $R^{5''} \sim R^{6''}$  之 1 個為芳基為佳。

$R^{5''} \sim R^{6''}$  之芳基，例如與  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之芳基為相同之內容。

$R^{5''} \sim R^{6''}$  之烷基，例如與  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之烷基為相同之內容。

前述式 ( b-2 ) 所示化合物中之陽離子部之具體例如，二苯基鎂、雙 ( 4-tert-丁基苯基 ) 鎂等。

前述式 ( b-2 ) 中之  $R^{4''}$ ，例如與上述式 ( b-1 ) 中之  $R^{4''}$  為相同之內容。

式 ( b-1 )、( b-2 ) 所表示之鎂鹽系酸產生劑之具體例如，二苯基鎂之三氟甲烷磺酸酯或九氟丁烷磺酸酯、雙 ( 4-tert-丁基苯基 ) 鎂之三氟甲烷磺酸酯或九氟丁烷磺酸酯、三苯基鎂之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、三 ( 4-甲基苯基 ) 鎂之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、二甲基 ( 4-羥基萘基 ) 鎂之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、單苯基二甲基鎂之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；二苯基單甲基鎂之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、

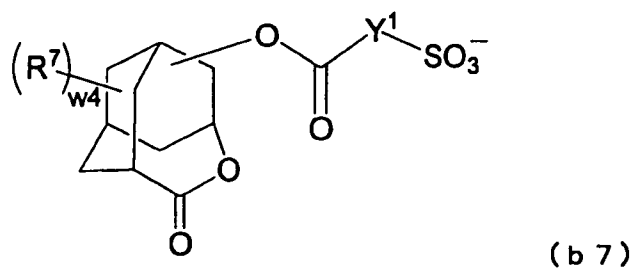
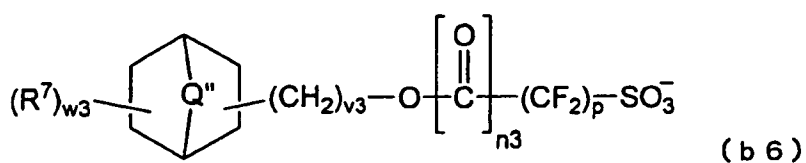
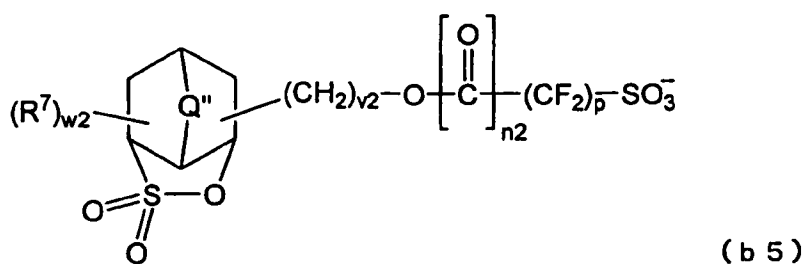
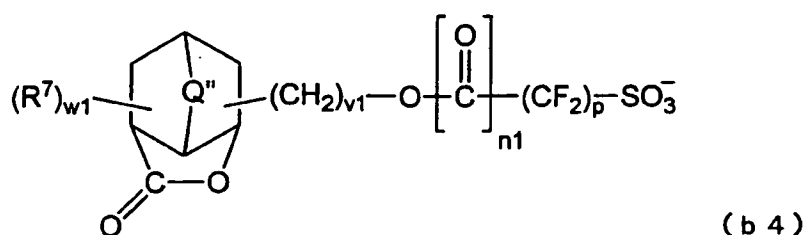
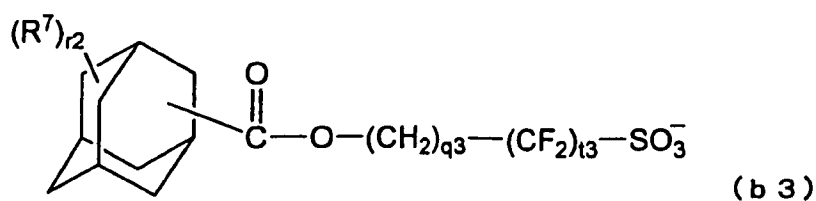
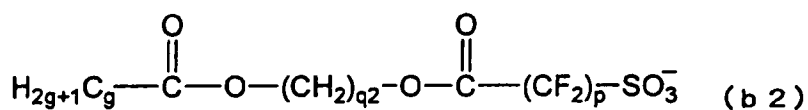
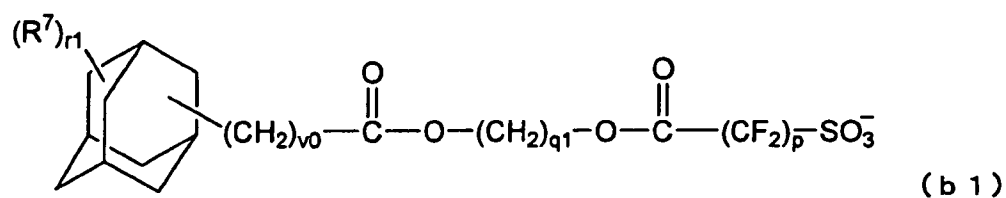


(4-甲基苯基)二苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、(4-甲氧基苯基)二苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、三(4-tert-丁基)苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、二苯基(1-(4-甲氧基)萘基)銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、二(1-萘基)苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-苯基四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-甲基苯基)四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-甲氧基萘-1-基)四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-乙氧基萘-1-基)四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫噁吩鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-苯基四氫噁喃鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-羥苯基)四氫噁喃鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噁喃鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-甲基苯基)四氫噁喃鎗之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯等。

又，亦可使用該些鎘鹽之陰離子部被甲烷磺酸酯、n-丙烷磺酸酯、n-丁烷磺酸酯、n-辛烷磺酸酯、1-金剛烷磺酸酯、2-降莖烷磺酸酯、d-莖烷-10-磺酸酯等之烷基磺酸酯；苯磺酸酯、全氟苯磺酸酯、p-甲苯磺酸酯等之芳香族磺酸酯所取代之鎘鹽。

又，亦可使用該些鎘鹽之陰離子部被下述式 (b1) ~ (b7) 之任一者所表示之陰離子部所取代之鎘鹽。

【化56】



〔式中， $p$  爲 1~3 之整數， $q_1 \sim q_2$  爲各自獨立之 1~5 之整數， $q_3$  爲 1~12 之整數， $t_3$  爲 1~3 之整數， $r_1 \sim$

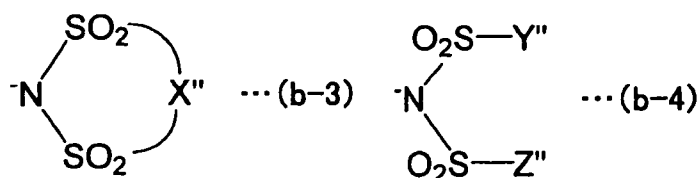
$r_2$  各自獨立為 0~3 之整數， $g$  為 1~20 之整數， $R^7$  為取代基， $n_1 \sim n_4$  各自獨立為 0 或 1， $v_0 \sim v_3$  各自獨立為 0~3 之整數， $w_1 \sim w_4$  各自獨立為 0~3 之整數， $Y^1$ 、 $Q''$  與前述為相同之內容]。

$R^7$  之取代基，例如與前述 X 中，脂肪族烴基所可具有之取代基所列舉之內容為相同之內容。

$R^7$  所附之符號 ( $r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_4$ ) 為 2 以上之整數之情形，該化合物中之複數之  $R^7$  可分別為相同亦可、相異亦可。

又，鎊鹽系酸產生劑，亦可使用前述通式 (b-1) 或 (b-2) 中，陰離子部被下述通式 (b-3) 或 (b-4) 所示陰離子部所取代之鎊鹽系酸產生劑 (陽離子部與 (b-1) 或 (b-2) 為相同之內容)。

【化 5 7】



[式中， $X''$  表示，至少 1 個氫原子被被氟原子所取代之碳數 2~6 之伸烷基； $Y''$ 、 $Z''$  各自獨立表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 1~10 之烷基]。

$X''$  為，至少 1 個氫原子被氟原子所取代之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，該伸烷基之碳數為 2~6，較佳為碳數 3~5，最佳為碳數 3。

$Y''$ 、 $Z''$  各自獨立表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代

之直鏈狀或支鏈狀之烷基，該烷基之碳數為 1~10，較佳為碳數 1~7，更佳為碳數 1~3。

X”之伸烷基之碳數或 Y”、Z”之烷基之碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有優良溶解性等之理由，以越小越佳。

又，X”之伸烷基或 Y”、Z”之烷基中，被氟原子所取代之氫原子之數越多時，其酸之強度越強，且可提高對 EUV 光之透明性等，而為較佳。該伸烷基或烷基中之氟原子之比例，即氟化率，較佳為 70~100%，更佳為 90~100%，最佳為全部之氫原子被被氟原子所取代之全氟伸烷基或全氟烷基。

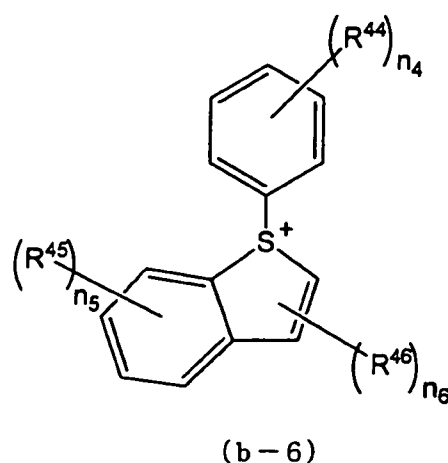
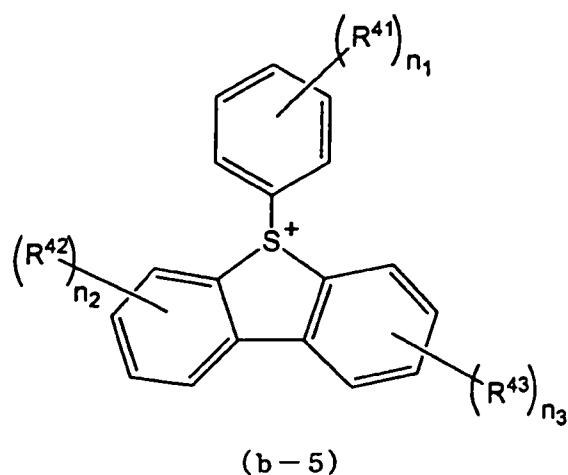
又，鎊鹽系酸產生劑，亦可使用於前述通式 (b-1) 或 (b-2) 中，陰離子部 ( $R^{4''}SO_3^-$ ) 被  $R^a-COO^-$  [ 式中， $R^a$  為烷基或氟化烷基 ] 所取代之鎊鹽系酸產生劑 ( 陽離子部與前述式 (b-1) 或 (b-2) 中之陽離子部為相同 )。

前述式中， $R^a$ ，例如與前述  $R^{4''}$  為相同之內容。

上述「 $R^a-COO^-$ 」之具體例示，例如三氟乙酸離子、乙酸離子、1-金剛烷碳酸離子等。

又，亦可使用具有下述通式 (b-5) 或 (b-6) 所示陽離子部的銻鹽作為鎊鹽系酸產生劑使用。

## 【化58】



〔式中， $R^{41} \sim R^{46}$  各自獨立為烷基、乙醯基、烷氧基、羧基、羥基或羥烷基； $n_1 \sim n_5$  各自獨立為 0~3 之整數， $n_6$  為 0~2 之整數〕。

$R^{41} \sim R^{46}$  中，烷基以碳數 1~5 之烷基為佳，其中又以直鏈或支鏈狀之烷基為較佳，以甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基，或 *tert*-丁基為特佳。

烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，其中又以直鏈或支鏈狀之烷氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為特佳。

羥烷基，以上述烷基中之一個或複數個氫原子被羥基所取代之基為佳，例如羥甲基、羥乙基、羥丙基等。

$R^{41} \sim R^{46}$  所附之符號  $n_1 \sim n_6$  為 2 以上之整數之情形，複數之  $R^{41} \sim R^{46}$  可分別為相同亦可、相異亦可。

$n_1$ ，較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，更佳為 0。

$n_2$  及  $n_3$ ，較佳為各自獨立之 0 或 1，更佳為 0。

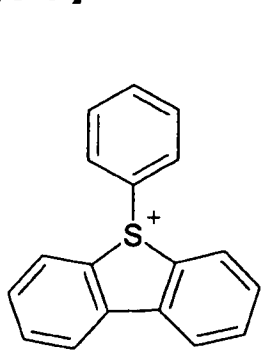
$n_4$ ，較佳為 0~2，更佳為 0 或 1。

$n_5$ ，較佳為 0 或 1，更佳為 0。

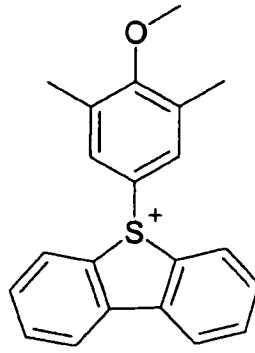
$n_6$ ，較佳為 0 或 1，更佳為 1。

前述式 (b-5) 或式 (b-6) 所示之陽離子，例如以下所例示之內容等。

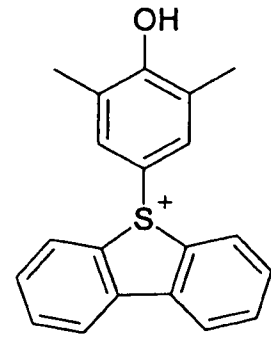
【化 5 9】



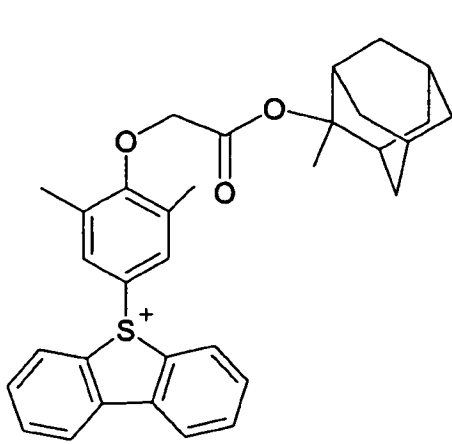
(b-5-1)



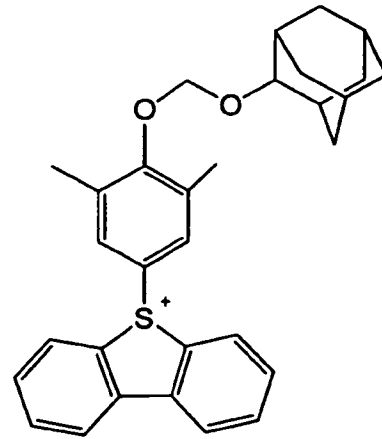
(b-5-2)



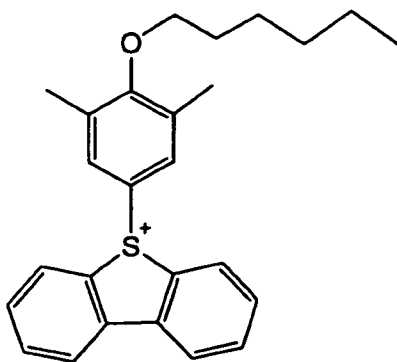
(b-5-3)



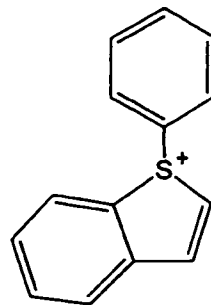
(b-5-4)



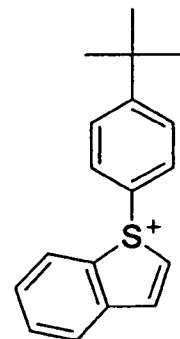
(b-5-5)



(b-5-6)



(b-6-1)

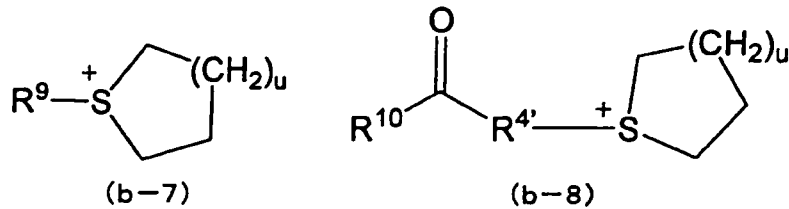


(b-6-2)

又，亦可使用陽離子部具有下述通式 (b-7) 或通式

(b-8) 所示陽離子的銻鹽。

【化60】



式 (b-7)、(b-8) 中， $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  為，各自獨立之可具有取代基之苯基、萘基或碳數 1~5 之烷基、烷氧基、羥基。該些之取代基，與上述  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  中對於芳基之說明中所例示之取代芳基中之取代基（烷基、烷氧基、烷氧烷基氧基、烷氧羰基烷基氧基、鹵素原子、羥基、酮基（=O）、芳基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{6'}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7'}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{8'}$ 、前述通式： $-\text{O}-\text{R}^{50}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{56}$  中之  $\text{R}^{56}$  被  $\text{R}^{56'}$  所取代之基等）為相同之內容。

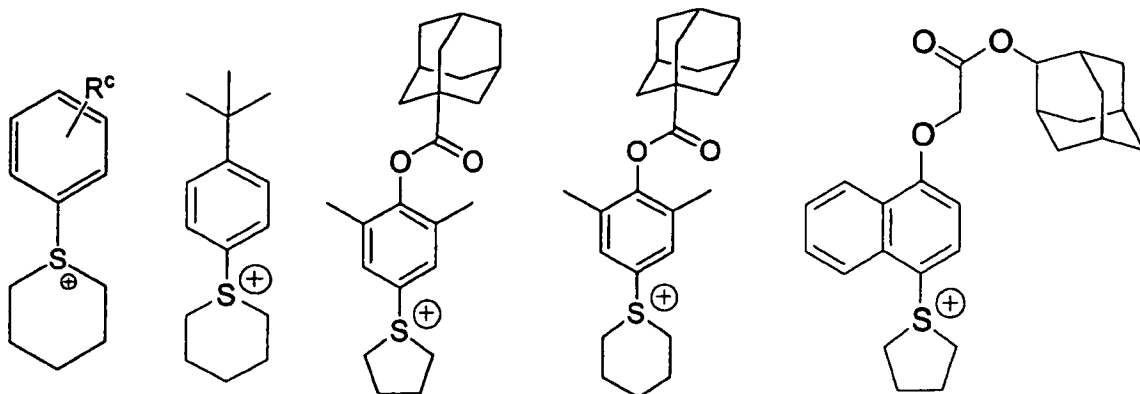
$\text{R}^{4'}$  為碳數 1~5 之伸烷基。

$u$  為 1~3 之整數，1 或 2 為最佳。

前述式 (b-7) 或式 (b-8) 所示陽離子中之較佳例示，例如以下所例示之內容等。式中， $\text{R}^c$  為，上述取代芳基之說明中所例示之取代基（烷基、烷氧基、烷氧烷基氧基、烷氧羰基烷基氧基、鹵素原子、羥基、酮基（=O）、芳基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{6'}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7'}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{8'}$ ）。



## 【化6 1】



(b-7-1)

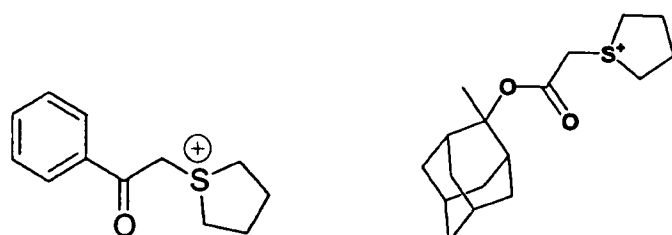
(b-7-2)

(b-7-3)

(b-7-4)

(b-7-5)

## 【化6 2】



(b-8-1)

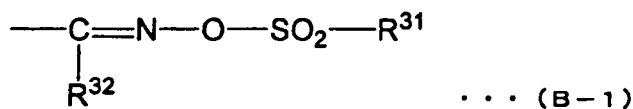
(b-8-2)

陽離子部具有式 (b-5) ~ (b-8) 所示陽離子之陽離子部的銻鹽之陰離子部，並未有特別限定，其可與目前為止被提案作為銻鹽系酸產生劑之陰離子部為相同之內容者即可。該陰離子部，例如上述通式 (b-1) 或 (b-2) 所表示之銻鹽系酸產生劑的陰離子部 ( $R^4SO_3^-$ ) 等之氟化烷基磺酸離子；上述通式 (b-3) 或 (b-4) 所表示之陰離子、前述式 (b1) ~ (b7) 之任一所表示之陰離子等。

本說明書中，膈磺酸酯系酸產生劑，為至少具有 1 個下述通式 (B-1) 所表示之基的化合物，且具有經由輻射線之照射而可產生酸之特性之物。該些膈磺酸酯系酸產生劑，已廣泛地被使用於化學增幅型光阻組成物用，而可任

意地選擇使用。

【化63】



[式 (B-1) 中， $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$  各自獨立表示有機基]

$\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$  之有機基，為含有碳原子之基，其亦可具有碳原子以外之原子（例如氫原子、氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子（氟原子、氯原子等）等）。

$\text{R}^{31}$  之有機基，可例如直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或芳基，又以直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基為佳。該些之烷基、芳基可具有取代基。該取代基並未有特別限制，可例如氟原子、碳數 1~6 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基等。其中，「具有取代基」係指，烷基或芳基之氫原子之一部份或全部被取代基所取代之意。

烷基，以碳數 1~20 為佳，以碳數 1~10 為較佳，以碳數 1~8 為更佳，以碳數 1~6 為特佳，以碳數 1~4 為最佳。烷基，特別是以部分或完全被鹵化之烷基（以下，亦稱為鹵化烷基）為佳。又，部分被鹵化之烷基係指，氫原子之一部份被鹵素原子所取代之烷基之意，完全被鹵化之烷基係指，全部氫原子被鹵素原子所取代之烷基之意。鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。即，鹵化烷基，以氟化烷基為佳。

芳基，以碳數 4~20 為佳，以碳數 4~10 為較佳，以碳數 6~10 為最佳。芳基，特別是以部分或完全被鹵化之

芳基為佳。又，部分被鹵化之芳基係指，氫原子之一部份被鹵素原子所取代之芳基之意，完全被鹵化之芳基係指，全部氫原子被鹵素原子所取代之芳基之意。

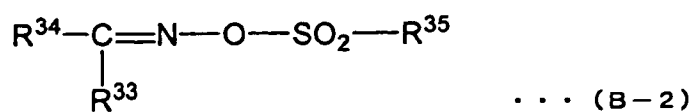
$R^{31}$ ，特別是以不具有取代基之碳數 1~4 之烷基，或碳數 1~4 之氟化烷基為佳。

$R^{32}$  之有機基，例如直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、芳基或氰基，又以直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，或氰基為佳。 $R^{32}$  之烷基、芳基，與前述  $R^{31}$  所列舉之烷基、芳基為相同之內容。

$R^{32}$ ，特別是以氰基、不具有取代基之碳數 1~8 之烷基，或碳數 1~8 之氟化烷基為佳。

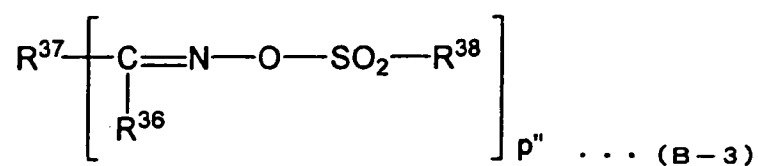
膈磺酸酯系酸產生劑中，更佳之成份，例如下述通式 (B-2) 或 (B-3) 所表示之化合物等。

【化64】



[式 (B-2) 中， $R^{33}$  為，氰基、不具有取代基之烷基或鹵化烷基。 $R^{34}$  為芳基。 $R^{35}$  為不具有取代基之烷基或鹵化烷基]。

【化65】



[式 (B-3) 中， $R^{36}$  為氰基、不具有取代基之烷基或

鹵化烷基。R<sup>37</sup> 為 2 或 3 價之芳香族烴基。R<sup>38</sup> 為不具有取代基之烷基或鹵化烷基。p" 為 2 或 3]。

前述通式 (B-2) 中，R<sup>33</sup> 之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~8 為較佳，以碳數 1~6 為最佳。

R<sup>33</sup>，以鹵化烷基為佳，以氟化烷基為較佳。

R<sup>33</sup> 中之氟化烷基，以烷基之氫原子被 50% 以上氟化者為佳，以 70% 以上被氟化者為較佳，以 90% 以上被氟化者為特佳。

R<sup>34</sup> 之芳基，例如由苯基、聯苯 (biphenyl) 基、芴 (fluorenyl) 基、萘基、蔥 (anthryl) 基、菲基等芳香族烴之環去除 1 個氫原子所得之基，及該些之基之構成環之碳原子之一部份被氧原子、硫原子、氮原子等之雜原子所取代之雜芳基等。該些之中，又以芴基為佳。

R<sup>34</sup> 之芳基，可具有碳數 1~10 之烷基、鹵化烷基、烷氧基等之取代基。該取代基中之烷基或鹵化烷基，其碳數以 1~8 為佳，以碳數 1~4 為更佳。又，該鹵化烷基，以氟化烷基為佳。

R<sup>35</sup> 之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，其碳數以 1~10 為佳，以碳數 1~8 為較佳，以碳數 1~6 為最佳。

R<sup>35</sup>，以鹵化烷基為佳，以氟化烷基為較佳。

R<sup>35</sup> 中之氟化烷基，以烷基之氫原子被 50% 以上氟化者為佳，以 70% 以上被氟化者為較佳，90% 以上被氟化者，以其可提高所發生之酸的強度，而為特佳。最佳者為氫

原子被 100% 氟所取代之全氟化烷基。

前述通式 (B-3) 中， $R^{36}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，例如與上述  $R^{33}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基為相同之內容。

$R^{37}$  之 2 或 3 價之芳香族烴基，例如上述  $R^{34}$  之芳基再去除 1 或 2 個氫原子所得之基。

$R^{38}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，例如與上述  $R^{35}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基為相同之內容。

p"較佳為 2。

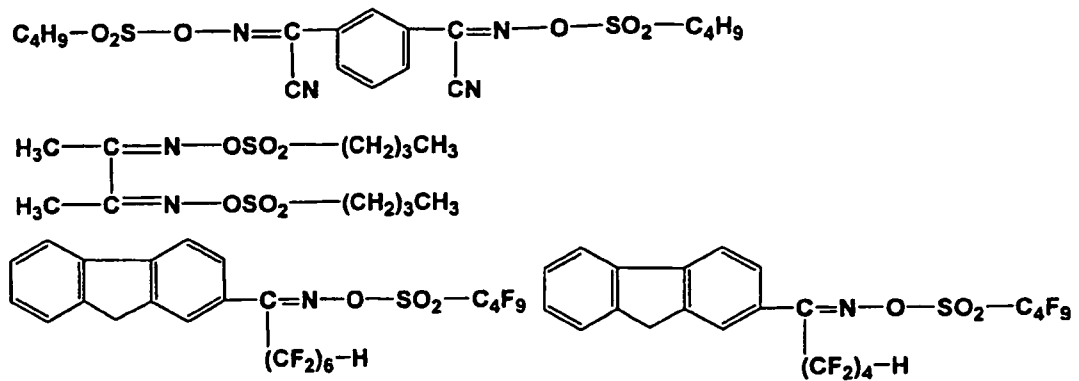
膦磺酸酯系酸產生劑之具體例如， $\alpha$  - (p-甲苯磺醯基氧基亞胺基) - 苄基氰化物、 $\alpha$  - (p-氯基苯磺醯基氧基亞胺基) - 苄基氰化物、 $\alpha$  - (4-硝基苯磺醯基氧基亞胺基) - 苄基氰化物、 $\alpha$  - (4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基氧基亞胺基) - 苄基氰化物、 $\alpha$  - (苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-氯基苄基氰化物、 $\alpha$  - (苯磺醯基氧基亞胺基) - 2,4-二氯基苄基氰化物、 $\alpha$  - (苯磺醯基氧基亞胺基) - 2,6-二氯基苄基氰化物、 $\alpha$  - (苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-甲氧基苄基氰化物、 $\alpha$  - (2-氯基苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-甲氧基苄基氰化物、 $\alpha$  - (苯磺醯基氧基亞胺基) - 噁嗪-2-基乙腈、 $\alpha$  - (4-十二烷基苯磺醯基氧基亞胺基) - 苄基氰化物、 $\alpha$  - [ (p-甲苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-甲氧基苯基 ] 乙腈、 $\alpha$  - [ (十二烷基苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-甲氧基苯基 ] 乙腈、 $\alpha$  - (甲苯磺醯基氧基亞胺基) - 4-噁嗪基氰化物、 $\alpha$  - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - (甲基磺醯基

氧基亞胺基) -1-環己烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環庚烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環辛烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 三氟甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 三氟甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -環己基乙腈、 $\alpha$  - ( 乙基磺醯基氧基亞胺基 ) -乙基乙腈、 $\alpha$  - ( 丙基磺醯基氧基亞胺基 ) -丙基乙腈、 $\alpha$  - ( 環己基磺醯基氧基亞胺基 ) -環戊基乙腈、 $\alpha$  - ( 環己基磺醯基氧基亞胺基 ) -環己基乙腈、 $\alpha$  - ( 環己基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 乙基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 異丙基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - ( n-丁基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 乙基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環己烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 異丙基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環己烯基乙腈、 $\alpha$  - ( n-丁基磺醯基氧基亞胺基 ) -1-環己烯基乙腈、 $\alpha$  - ( 甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -p-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 三氟甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 三氟甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -p-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 乙基磺醯基氧基亞胺基 ) -p-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 丙基磺醯基氧基亞胺基 ) -p-甲基苯基乙腈、 $\alpha$  - ( 甲基磺醯基氧基亞胺基 ) -p-溴苯基乙腈等。

又，特開平 9-208554 號公報 ( 段落 [ 0012 ] ~ [ 0014 ] 之 [ 化 18 ] ~ [ 化 19 ] ) 所揭示之膈磺酸酯系酸產生劑、國際公開第 04/074242 號公報 ( 65 ~ 86 頁次之 Example 1 ~ 40 ) 所揭示之膈磺酸酯系酸產生劑亦適合使用

又，較佳者，例如以下所例示之內容。

【化66】



重氮甲烷系酸產生劑之中，雙烷基或雙芳基磺醯重氮甲烷類之具體例如，雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（*p*-甲苯磺醯基）重氮甲烷、雙（1,1-二甲基乙基磺醯基）重氮甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,4-二甲基苯基磺醯基）重氮甲烷等。

又例如特開平 11-035551 號公報、特開平 11-035552 號公報、特開平 11-035573 號公報所揭示之重氮甲烷系酸產生劑等。

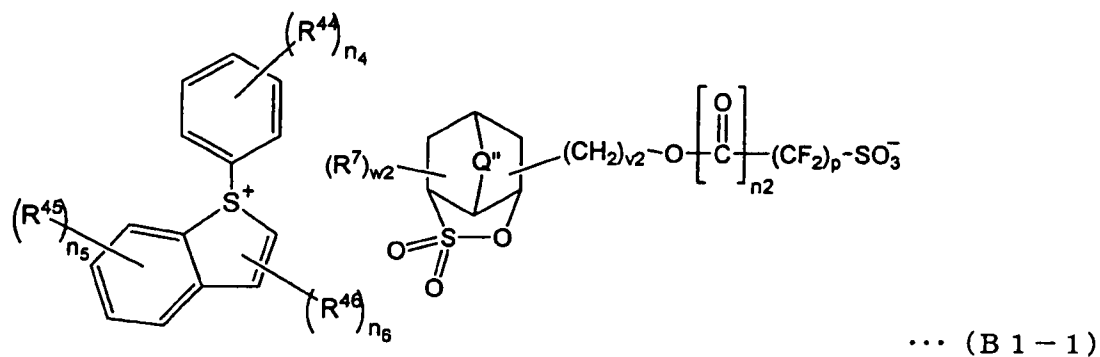
又，聚（雙磺醯基）重氮甲烷類，例如，特開平 11-322707 號公報所揭示之 1,3-雙（苯基磺醯基重氮甲基磺醯基）丙烷、1,4-雙（苯基磺醯基重氮甲基磺醯基）丁烷、1,6-雙（苯基磺醯基重氮甲基磺醯基）己烷、1,10-雙（苯基磺醯基重氮甲基磺醯基）癸烷、1,2-雙（環己基磺醯基重氮甲基磺醯基）乙烷、1,3-雙（環己基磺醯基重氮甲基磺醯基）丙烷、1,6-雙（環己基磺醯基重氮甲基磺醯基）

己烷、1,10-雙（環己基磺醯基重氮甲基磺醯基）癸烷等。

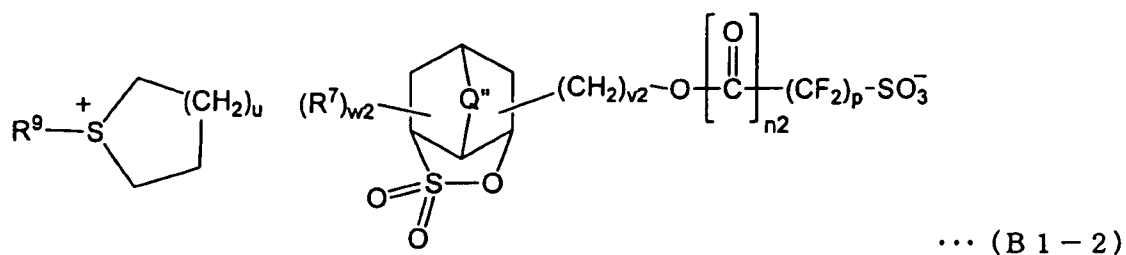
（B）成份，可單獨使用 1 種該些之酸產生劑，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明中之（B）成份，以陽離子部及陰離子部之骨架中的苯環數更少之下述式（B1-1）～（B1-7）所表示之酸產生劑（以下，亦稱為（B1）成份）為佳。即，相較於具有三苯基骨架者，又以具有二苯基骨架者為佳，以不具有苯環者為特佳。

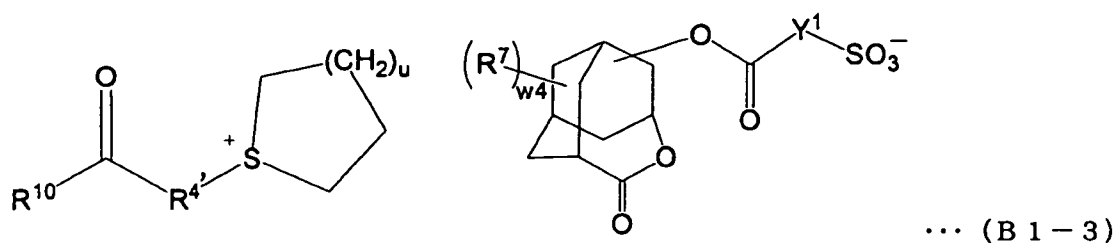
【化67】



【化68】

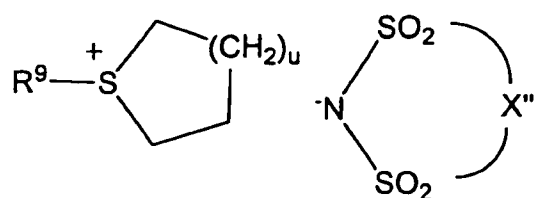


【化69】



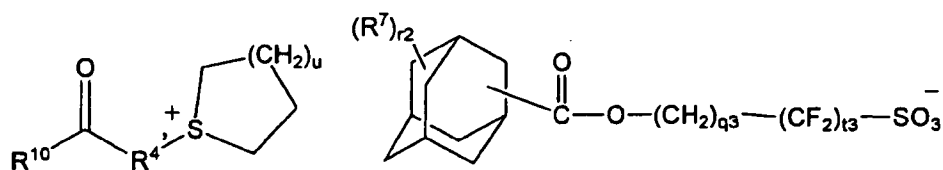


【化70】



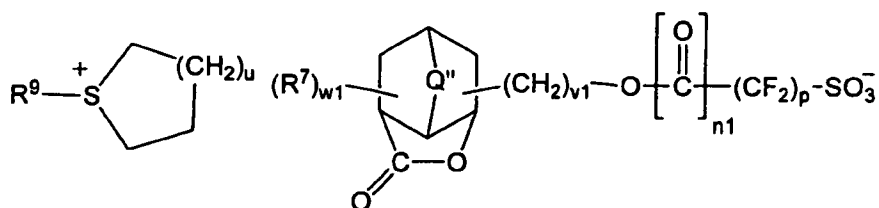
... (B 1 - 4)

【化71】



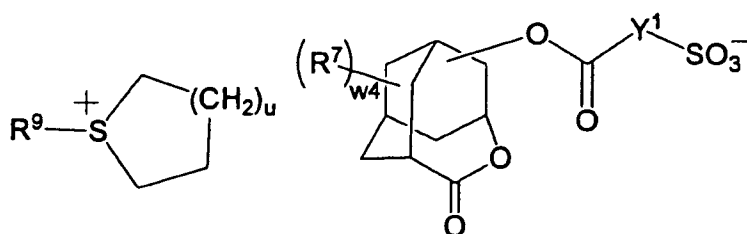
... (B 1 - 5)

【化72】



... (B 1 - 6)

【化73】



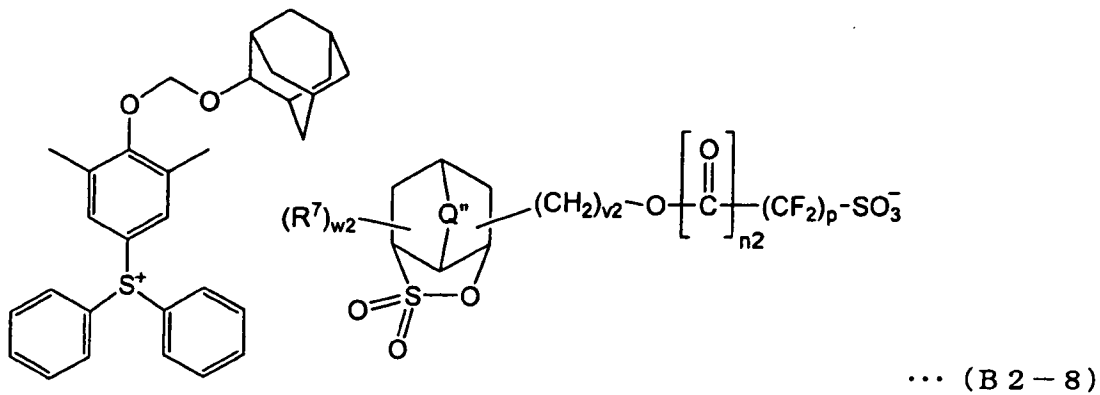
... (B 1 - 7)

上述式中，R<sup>4'</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>4</sub>~n<sub>6</sub>、p、v<sub>1</sub>、v<sub>2</sub>、w<sub>1</sub>、w<sub>2</sub>、w<sub>4</sub>、Q''、u、Y<sup>1</sup>、X''、r<sub>2</sub>、q<sub>3</sub>、t<sub>3</sub>分別與前述為相同之內容。

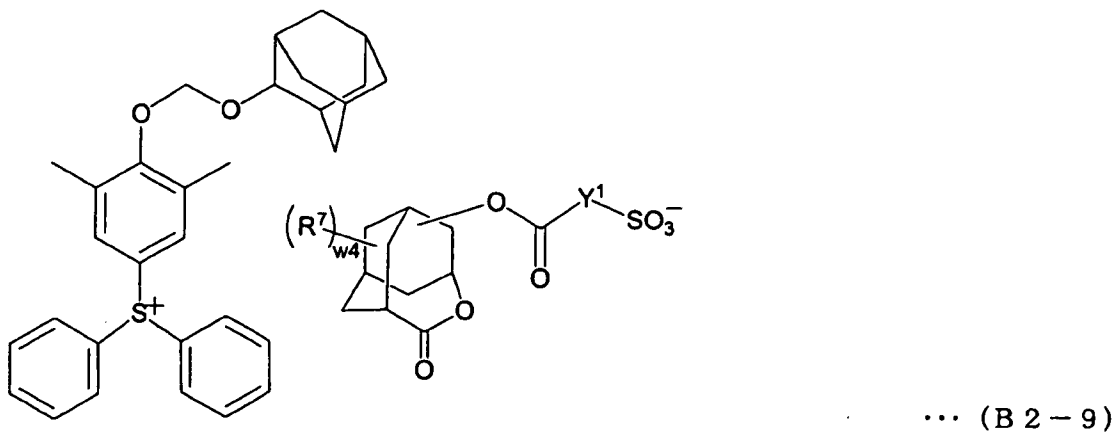
又，於不喪失本發明效果之程度，(B)成份可含有具有三苯基骨架及／或二萘基骨架之酸產生劑(以下，亦

稱為 (B2) 成份)。該具有三苯基骨架及 / 或二萘基骨架之酸產生劑，例如下述式 (B2-8) ~ (B2-11) 所表示之酸產生劑等。下述通式中， $R^7$ 、 $n_2$ 、 $p$ 、 $v_2$ 、 $w_2$ 、 $w_4$ 、 $Q''$ 、 $Y^1$ 、 $X''$  分別與前述為相同之內容。

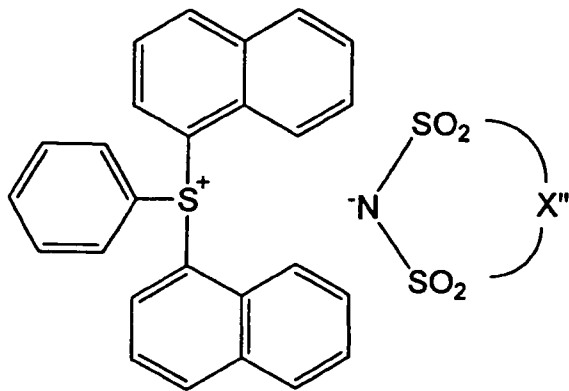
## 【化74】



## 【化75】

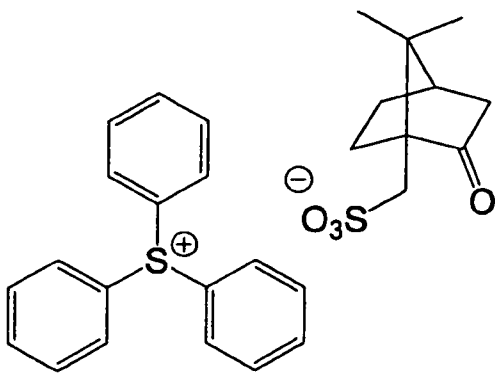


【化 7 6】



... (B 2 - 1 0)

【化 7 7】



... (B 2 - 1 1)

(B) 成份中，前述 (B1) 成份，與前述 (B2) 成份之比例，於 (B1) 成份與 (B2) 成份之總和設定為 100 莫耳 % 之情形，(B2) 成份之比例以 60 莫耳 % 以下為佳，以 50 莫耳 % 以下為更佳。

本發明之 EUV 用光阻組成物中之 (B) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~60 質量份為佳，以 10~50 質量份為較佳。於上述範圍內時，可充分進行圖型之形成。又，就可得到均勻之溶液，良好之保存安定性等觀點而為更佳。

< 任意成份 · (D) 成份 >

本發明之 EUV 用光阻組成物，可再含有作為任意成份之含氮有機化合物 (D) (以下，亦稱為 (D) 成份)

(D) 成份，只要具有酸擴散控制劑，即具有可捕集經由曝光而由 (B) 成份產生之酸的抑制劑 (Quencher) 之作用時，並未有特別限定，目前已有各式各樣之提案，可由公知之內容中任意選擇使用即可，其中又以脂肪族胺，特別是二級脂肪族胺或三級脂肪族胺為佳。其中，脂肪族胺係指具有 1 個以上之脂肪族基之胺，該脂肪族基以碳數 1~20 者為佳。

脂肪族胺，例如，氨  $\text{NH}_3$  中之至少 1 個氫原子被碳數 20 以下之烷基或羥烷基所取代之胺 (烷基胺或烷醇胺) 或環式胺等。

烷基胺及烷醇胺之具體例如，n-己胺、n-庚胺、n-辛胺、n-壬胺、n-癸胺等之單烷基胺；二乙基胺、二-n-丙基胺、二-n-庚胺、二-n-辛胺、二環己基胺等之二烷基胺；三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三-n-丁基胺、三-n-己胺、三-n-戊胺、三-n-庚胺、三-n-辛胺、三-n-壬胺、三-n-癸胺、三-n-十二烷基胺等之三烷基胺；二乙醇胺、三乙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、二-n-辛醇胺、三-n-辛醇胺、硬脂基二乙醇胺、月桂基二乙醇胺等之烷醇胺等。其中又以三烷基胺及/或烷醇胺為佳。

環式胺，例如，含有作為雜原子之氮原子的雜環化合

物。該雜環化合物，可為單環式之胺（脂肪族單環式胺），或為多環式者（脂肪族多環式胺）皆可。

脂肪族單環式胺，具體而言，例如吡啶、六氫吡嗪等。

脂肪族多環式胺，以碳數為 6~10 者為佳，具體而言，例如 1,5-二氮雜二環〔4.3.0〕-5-壬烯、1,8-二氮雜二環〔5.4.0〕-7-十一烯、六亞甲四胺、1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷等。

芳香族胺例如，苯胺、吡啶、4-二甲基胺基吡啶、吡咯、吡啶、吡啶、咪唑或該些之衍生物、二苯基胺、三苯基胺、三苄基胺等。

其他之脂肪族胺，例如三（2-甲氧基甲氧基乙基）胺、三〔2-（2-甲氧基乙氧基）乙基〕胺、三〔2-（2-甲氧基乙氧基甲氧基）乙基〕胺、三〔2-（1-甲氧基乙氧基）乙基〕胺、三〔2-（1-乙氧基乙氧基）乙基〕胺、三〔2-（1-乙氧基丙氧基）乙基〕胺、三〔2-〔2-（2-羥乙氧基）乙氧基〕乙基〕胺等。

該些成份可單獨使用亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

（D）成份，相對於（A）成份 100 質量份，通常為使用 0.01~5.0 質量份之範圍。於上述範圍內時，可提高光阻圖型形狀、存放之經時安定性等。

< 任意成份 · （E）成份 >

本發明之 EUV 用光阻組成物中，為防止感度劣化，或提高光阻圖型形狀、存放之經時安定性等之目的，可含有作為任意成份之有機羧酸、磷之含氧酸及其衍生物所成群所選出之至少 1 種的化合物 (E) (以下，亦稱為 (E) 成份)。

有機羧酸，例如，乙酸、丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等為佳。

磷之含氧酸及其衍生物例如，磷酸、磷酸、次磷酸等，該些之中又以磷酸為特佳。

磷之含氧酸之衍生物，例如，上述含氧酸之氫原子被烴基所取代之酯等，前述烴基，例如碳數 1~5 之烷基、碳數 6~15 之芳基等。

磷酸之衍生物例如，磷酸二-n-丁酯、磷酸二苯酯等之磷酸酯等。

磷酸之衍生物例如，磷酸二甲酯、磷酸-二-n-丁酯、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、磷酸二苳酯等之磷酸酯等。

次磷酸之衍生物例如，次磷酸苯酯等之次磷酸酯。

(E) 成份，可單獨使用 1 種或將 2 種以上合併使用亦可。

(E) 成份，以有機羧酸為佳。

(E) 成份，相對於 (A) 成份 100 質量份，通常為使用 0.01~5.0 質量份之範圍。

本發明之 EUV 用光阻組成物中，可再配合所期待之目的，適當添加含有具有混合性之添加劑，例如改良光阻

膜之性能所附加的樹脂、提高塗佈性之界面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、防暈劑、染料等。

< 任意成份 · (S) 成份 >

本發明之 EUV 用光阻組成物，為將材料溶解於有機溶劑（以下，亦稱為 (S) 成份）之方式而可製得。

(S) 成份，只要可溶解所使用之各成份，形成均勻溶液之溶劑即可使用，其可由以往作為化學增幅型光阻之溶劑的任意公知成份中，適當地選擇 1 種或 2 種以上之成份使用。

例如， $\gamma$ -丁內酯等之內酯類；

丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基-n-戊酮、甲基異戊酮、2-庚酮等之酮類；

乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等之多元醇類；

乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯，或二丙二醇單乙酸酯等之具有酯鍵結之化合物、前述多元醇類或前述具有酯鍵結之化合物的單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚等之單烷基醚或單苯醚等之具有醚鍵結之化合物等之多元醇類之衍生物〔該些之中，又以丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲基醚 (PGME) 為佳〕；

二噁烷等環式醚類，或乳酸甲酯、乳酸乙酯 (EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙

酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等之酯類；

茴香醚、乙基苄醚、甲苯酚基甲基醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苯醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、異丙基苯、甲苯、二甲苯、異丙苯、三甲苯等之芳香族系有機溶劑等。

該些有機溶劑可單獨使用亦可，以 2 種以上之混合溶劑方式使用亦可。

其中又以丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲基醚 (PGME)、EL、環己酮為佳。

又，由 PGMEA 與極性溶劑混合所得之混合溶劑亦佳。其添加比 (質量比)，可於考慮 PGMEA 與極性溶劑之相溶性等之，作適當之決定即可，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1，更佳為以 2 : 8 ~ 8 : 2 之範圍內為宜。

更具體而言，例如，添加作為極性溶劑之 EL 之情形，PGMEA : EL 之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1，更佳為 2 : 8 ~ 8 : 2。又，添加作為極性溶劑之 PGME 之情形，PGMEA : PGME 之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1，較佳為 2 : 8 ~ 8 : 2，更佳為 3 : 7 ~ 7 : 3。

又，添加作為極性溶劑之環己酮之情形，PGMEA : 環己酮之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1，較佳為 2 : 8 ~ 8 : 2，更佳為 3 : 7 ~ 7 : 3，PGMEA : PGME : 環己酮之質量比，較佳為 (2 ~ 9) : (0 ~ 5) : (0 ~ 4.5)，更佳為 (3 ~ 9) : (0 ~ 4) : (0 ~ 3.5)。

又，(S) 成份，其他例如由 PGMEA 及 EL，或上述



之混合溶劑中所選出之至少 1 種，與  $\gamma$ -丁內酯所得混合溶劑亦為佳。此情形中，混合比例，以前者與後者之質量比較佳為 70 : 30 ~ 95 : 5 之範圍。

(S) 成份之使用量並未有特別限定，其可配合塗佈於基板等之濃度、塗佈膜厚度等作適當之設定，一般而言，光阻組成物之固形分濃度以使用於 1 ~ 20 質量%，較佳為 1 ~ 15 質量% 之範圍內。

添加於光阻組成物之成份溶解於 (S) 成份之方法，例如，將上述各成份依通常之方法僅進行混合、攪拌之方式亦可，又，必要時可使用高速攪拌機、均質攪拌機、3 輥攪拌機等分散機進行分散、混合亦可。又，混合後，可再使用網孔、膜式過濾器等過濾亦可。

本發明之 EUV 用光阻組成物，可形成一種對於 DUV 為低感度，且，對 EUV 為高感度之光阻膜。又，本發明之 EUV 用光阻組成物，具有良好之 LWR 等之微影蝕刻特性，及圖型形狀。

為得到上述之效果，於使用 248nm 之 KrF 光對前述光阻膜進行曝光、顯影，以使前述光阻膜完全溶解所必要之前述 KrF 光的最小曝光量  $E_{0\text{KrF}}$ ，必須較使用 13.5nm 之 EUV 光對前述光阻膜進行曝光、顯影，以使前述光阻膜完全溶解所必要之前述 EUV 光的最小曝光量  $E_{0\text{EUV}}$  為更大。

又，為提高該效果，相對於前述  $E_{0\text{EUV}}$  而言，前述  $E_{0\text{KrF}}$  為 1.2 倍以上者為佳。

本發明之 EUV 光阻組成物，因對於 OoB 中特別造成問題之 DUV 光為低感度，故可抑制 EUV 曝光時影像對比 (image contrast) 之降低，故推測可得到良好之微影蝕刻特性，及圖型形狀。

#### 《 EUV 用光阻組成物之製造方法 》

其次，將說明本發明之第二態樣之 EUV 用光阻組成物之製造方法。

本發明之 EUV 用光阻組成物之製造方法為具有製造於 248nm 之 KrF 光下之感度  $E0_{KrF}$  較 EUV 光下之感度  $E0_{EUV}$  為更大之光阻組成物的步驟。

更詳細而言，本發明之第二態樣之 EUV 用光阻組成物之製造方法為，一種形成 EUV 微影蝕刻所使用之光阻膜的 EUV 用光阻組成物之製造方法，其特徵為，具有製造於使用 248nm 之 KrF 光對前述光阻膜進行曝光、顯影，以使前述光阻膜完全溶解所必要之前述 KrF 光的最小曝光量  $E0_{KrF}$ ，較使用 13.5nm 之 EUV 光對前述光阻膜進行曝光、顯影，以使前述光阻膜完全溶解所必要之前述 EUV 光的最小曝光量  $E0_{EUV}$  為更大之前述光阻組成物之步驟。

該製造方法，只要具有製造前述  $E0_{KrF}$  較前述  $E0_{EUV}$  為更大之光阻組成物的步驟時，並未有特別限定，亦可使用前述步驟中，例如《 EUV 用光阻組成物 》所敘述之光阻組成物。

依本發明之 EUV 用光阻組成物之製造方法，可得到

具有對於 DUV 光為低感度，且，對 EUV 光為高感度之特性的 EUV 用光阻組成物。

此外，為提高該特性，於前述步驟中，以製造相對於前述  $E0_{EUV}$  而言，前述  $E0_{KrF}$  為 1.2 倍以上之光阻組成物為佳。

#### 《光阻圖型之形成方法》

其次，將說明本發明之第三態樣之光阻圖型之形成方法。

本發明之光阻圖型之形成方法為包含，於支撐體上，使用上述本發明之第一態樣之 EUV 用光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜進行 EUV 曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟之方法。

本發明之光阻圖型之形成方法，例如可依以下之方法進行。

即，首先將前述本發明之 EUV 用光阻組成物使用旋轉塗佈器等塗佈於支撐體上，例如於  $80\sim 150^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下，施以  $40\sim 120$  秒鐘，較佳為  $60\sim 90$  秒鐘之燒焙（Post Apply Bake（PAB））處理，以形成光阻膜。

其次，使用 EUV 曝光裝置，介由形成特定圖型之光罩（光罩圖型）對該光阻膜進行曝光之選擇性曝光後，例如於  $80\sim 150^{\circ}\text{C}$  之溫度條件下，施以  $40\sim 120$  秒鐘，較佳為  $60\sim 90$  秒鐘之燒焙（Post Exposure Bake（PEB））處理。

其次，對前述光阻膜進行顯影處理。

顯影處理，於鹼顯影製程之情形為使用鹼顯影液，於溶劑顯影製程之情形為使用含有有機溶劑之顯影液（有機系顯影液）進行。

顯影處理後，較佳為進行洗滌處理。洗滌處理，於鹼顯影製程之情形，以使用純水之水洗滌為佳，於溶劑顯影製程之情形，以使用含有有機溶劑之洗滌液為佳。

溶劑顯影製程之情形為，前述顯影處理或洗滌處理後，再進行將附著於圖型上之顯影液或洗滌液使用超臨界流體予以去除之處理亦可。

顯影處理後或洗滌處理後，進行乾燥處理。又，必要時，可於上述顯影處理後進行燒焙處理（Post Bake）亦可。如此，即可得到光阻圖型。

支撐體，並未有特別限定，其可使用以往公知之物質，例如，電子構件用之基板，或於其上形成特定配線圖型之物品等例示。更具體而言，例如，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等之金屬製之基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，例如可使用銅、鋁、鎳、金等。

又，支撐體亦可為於上述之基板上，設置有無機系及／或有機系之膜者。無機系之膜例如，無機抗反射膜（無機 BARC）等。有機系之膜，例如有機抗反射膜（有機 BARC）或多層光阻法中之作為下層有機膜等之有機膜。

光阻膜之曝光方法，可為於空氣或氮氣等惰性氣體中所進行之一般曝光（乾式曝光）亦可，浸潤式曝光（

Liquid Immersion Lithography) 亦可。

浸潤式曝光為，預先於光阻膜與曝光裝置之最下位置的透鏡之間，充滿具有折射率較空氣之折射率為大之溶劑（浸潤介質），並於該狀態下進行曝光（浸潤曝光）之曝光方法。

浸潤介質，以具有較空氣之折射率為大，且較被曝光之光阻膜所具有之折射率為小之折射率的溶劑為佳。該溶劑之折射率，只要於前述範圍內時，並未有特別之限制。

具有較空氣之折射率為大，且較前述光阻膜之折射率為小的折射率之溶劑，例如，水、氟系惰性液體、矽系溶劑、烴系溶劑等。

氟系惰性液體之具體例如， $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$  等之以氟系化合物為主成份之液體等，其沸點以  $70\sim 180^\circ C$  者為佳，以  $80\sim 160^\circ C$  者為較佳。氟系惰性液體為具有上述範圍之沸點者之時，於曝光結束後，可以簡便之方法去除浸潤液所使用之介質，而為較佳。

氟系惰性液體，特別是以烷基之氫原子全部被氟原子所取代之全氟烷基化合物為佳。全氟烷基化合物，具體而言，可例如全氟烷基醚化合物或全氟烷基胺化合物等。

又，具體而言，前述全氟烷基醚化合物，可例如全氟（2-丁基-四氫呋喃四氫呋喃）（沸點  $102^\circ C$ ），前述全氟烷基胺化合物，可例如全氟三丁基胺（沸點  $174^\circ C$ ）等。

浸潤介質，就費用、安全性、環境問題、廣泛使用性

等觀點，以使用水為佳。

鹼顯影製程中，顯影處理所使用之鹼顯影液，例如 0.1~10 質量% 氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液等。

溶劑顯影製程中，顯影處理所使用之有機系顯影液中所含有之有機溶劑，只要為可溶解 (A) 成份 (曝光前之 (A) 成份) 之溶劑即可，其可由公知之有機溶劑中適當地選擇使用。具體而言，例如可使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等之極性溶劑，或烴系溶劑等。

顯影液中，可依其必要性添加公知之添加劑。該添加劑例如界面活性劑等。界面活性劑，並未有特別之限定，一般可使用例如離子性或非離子性之氟系及 / 或矽系界面活性劑等。

添加界面活性劑之情形，其添加量，相對於顯影液之全量而言，通常為 0.001~5 質量%，又以 0.005~2 質量% 為佳，以 0.01~0.5 質量% 為較佳。

顯影處理，可使用公知之顯影方法予以實施，該方法例如將支撐體浸漬於顯影液中維持一定時間之方法 (DIP 法)、使顯影液以表面張力覆蓋支撐體表面維持一定靜止時間之方法 (PADDLE 法)、將顯影液噴霧於支撐體表面之方法 (Spray 法)、由一定速度吐出顯影液之噴嘴，於掃描中將顯影液塗佈於以一定速度迴轉之支撐體上之方法 (Dynamic Dispense 法) 等。

溶劑顯影製程中，於顯影處理後之洗滌處理所使用之

洗滌液中所含有之有機溶劑，例如可由前述顯影液所含有之被列舉作為有機溶劑之有機溶劑中，不易溶解光阻圖型之溶劑中適當地選擇使用。通常可使用由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所選出之至少 1 種類之溶劑。該些之中，又以由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑所選出之至少 1 種類為佳，以由醇系溶劑及酯系溶劑所選出之至少 1 種類為較佳，以醇系溶劑為特佳。

使用洗滌液之洗滌處理（洗淨處理），可使用公知之洗滌方法予以實施，該方法例如將洗滌液吐出塗覆於以一定速度迴轉之支撐體上之方法（迴轉塗佈法）、將支撐體浸漬於洗滌液中維持一定時間之方法（DIP 法）、將洗滌液噴霧於支撐體表面之方法（Spray 法）等。

#### 【實施方式】

#### 〔實施例〕

以下，將本發明以實施例作具體之說明，但本發明並不受限於該些內容。

#### 〔實施例 1~15、比較例 1~5〕

將表 1~2 所示各成份混合、溶解，以製作正型之光阻組成物。

【表 1】

	(A)成份	(B)成份			(D)成份	(E)成份	(S)成份	
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [38.6]	-	(B)-14 [1.4]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [57.9]	-	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [38.6]	(B)-2 [13.8]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
比較例 4	(A)-2 [100]	(B)-3 [27.7]	-	(B)-14 [1.4]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
比較例 5	(A)-3 [100]	(B)-4 [14.7]	(B)-5 [12.5]		(D)-1 [1.95]	(E)-1 [0.75]	(S)-3 [5000]	-
實施例 1	(A)-1 [100]	(B)-2 [27.6]	-	(B)-14 [1.4]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 2	(A)-1 [100]	(B)-6 [32.9]	-	(B)-14 [1.4]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 3	(A)-1 [100]	(B)-2 [41.4]	-	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 4	(A)-1 [100]	(B)-6 [49.35]	-	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [38.6]	(B)-6 [16.45]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]



【表 2】

	(A)成份	(B)成份			(D)成份	(E)成份	(S)成份	
實施例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [19.3]	(B)-6 [32.9]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [19.3]	(B)-2 [27.6]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 8	(A)-2 [100]	(B)-7 [28.5]	-	(B)-14 [1.4]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 9	(A)-2 [100]	(B)-7 [42.8]	-	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 10	(A)-2 [100]	(B)-8 [38.2]	(B)-7 [14.3]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 11	(A)-2 [100]	(B)-8 [19.1]	(B)-7 [28.5]	(B)-14 [2.1]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]
實施例 12	(A)-3 [100]	(B)-4 [14.7]	(B)-9 [12.0]	-	(D)-1 [1.95]	(E)-1 [0.75]	(S)-3 [5000]	-
實施例 13	(A)-3 [100]	(B)-10 [26.4]	-	-	(D)-1 [1.95]	(E)-1 [0.75]	(S)-3 [5000]	-
實施例 14	(A)-4 [100]	(B)-11 [5.0]	(B)-12 [20.0]	-	(D)-1 [1.5]	(E)-1 [0.6]	-	(S)-2 [5000]
實施例 15	(A)-5 [100]	(B)-13 [32.0]	-	(B)-14 [2.0]	-	-	(S)-1 [200]	(S)-2 [5000]

表 1~2 中之各簡稱爲具有以下之意義。又，〔 〕  
內之數值爲添加量（質量份）。

(A)-1~(A)-5：下述高分子化合物 (A)-1~(A)  
)-5。

(B)-1~(B)-14：下述化合物 (B)-1~(B)-14  
。

(D)-1：三-n-辛胺。

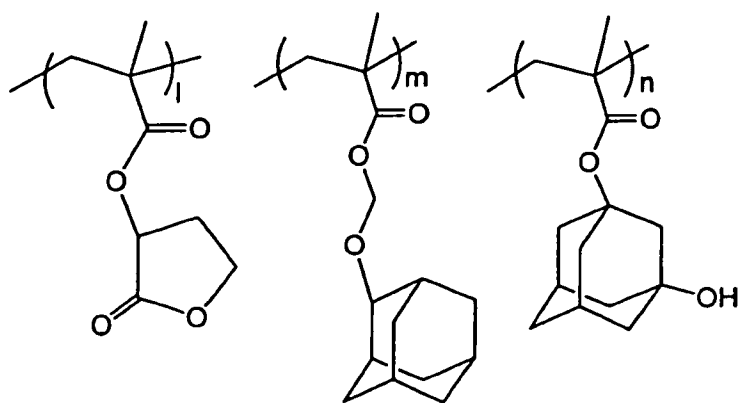
(E)-1：水楊酸。

(S)-1： $\gamma$ -丁內酯。

( S ) -2 : PGMEA / PGME / 環己酮 = 2250 / 1500 / 1250 ( 質量比 ) 之混合溶劑。

( S ) -3 : PGMEA / PGME = 3000 / 2000 ( 質量比 ) 之混合溶劑。

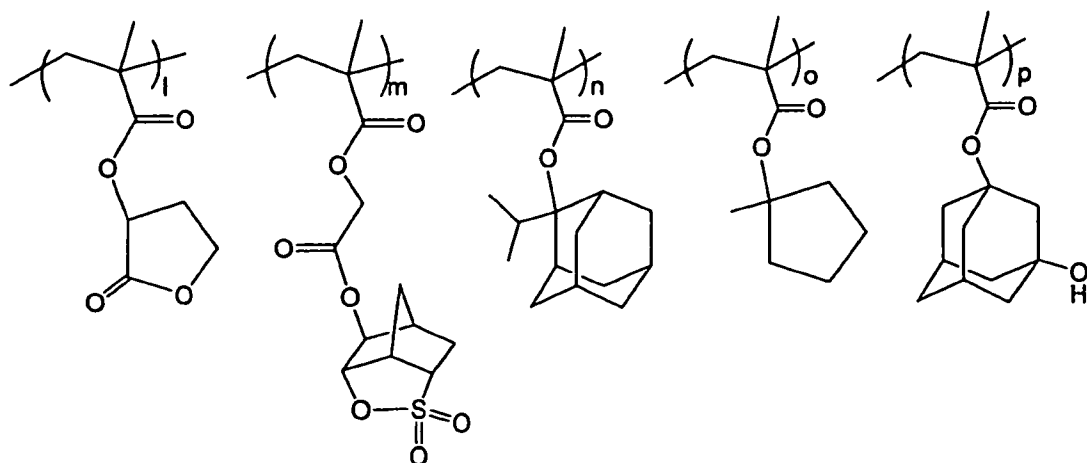
## 【化78】



... (A) -1

[  $M_w = 7900$ 、 $M_w / M_n = 1.93$ 、 $1 / m / n = 39.2 / 38.1$  / 22.7 ( 莫耳比 ) ]

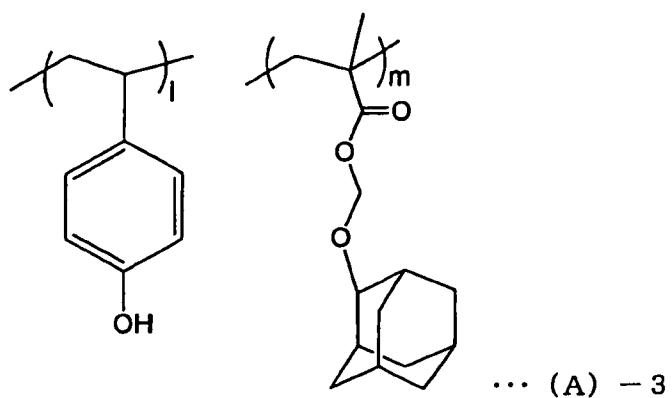
## 【化79】



...

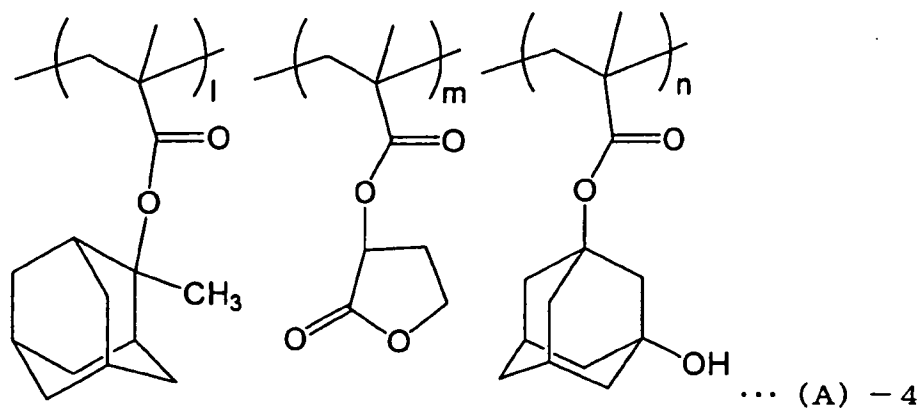
[  $M_w = 8300$ 、 $M_w / M_n = 1.56$ 、 $1 / m / n / o / p = 34.1 / 21.4 / 17.0 / 14.9 / 12.6$  ( 莫耳比 ) ]

## 【化80】



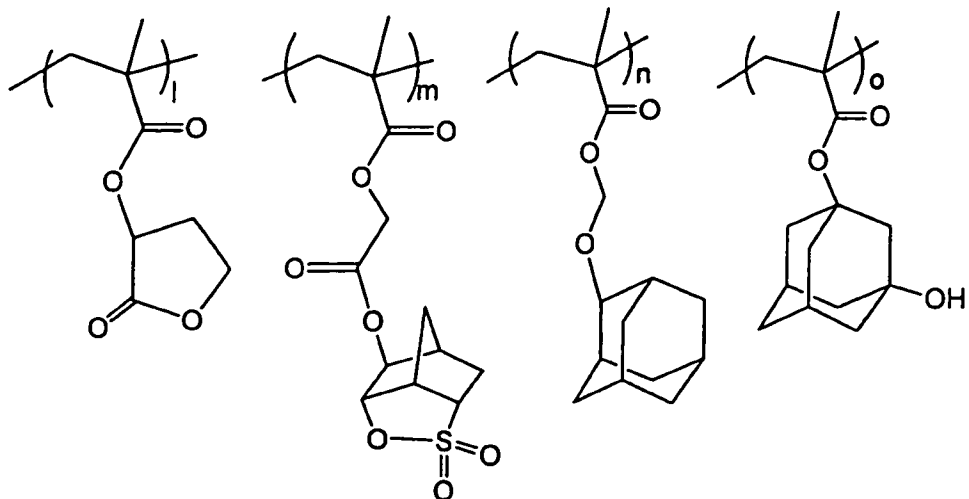
[  $M_w = 8200$ 、 $M_w / M_n = 1.70$ 、 $1 / m = 69.9 / 30.1$  (莫耳比) ]

## 【化81】



[  $M_w = 8000$ 、 $M_w / M_n = 1.70$ 、 $1 / m = 40.0 / 38.5 / 21.5$  (莫耳比) ]

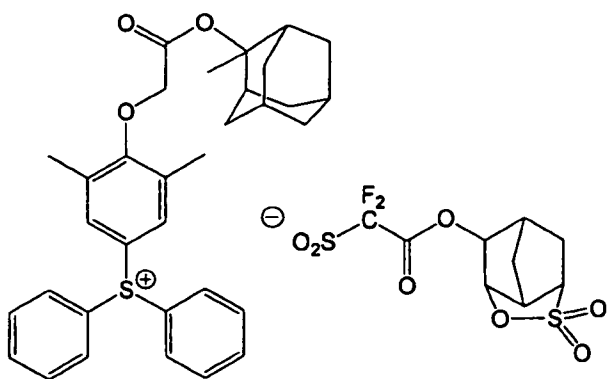
## 【化82】



... (A) - 5

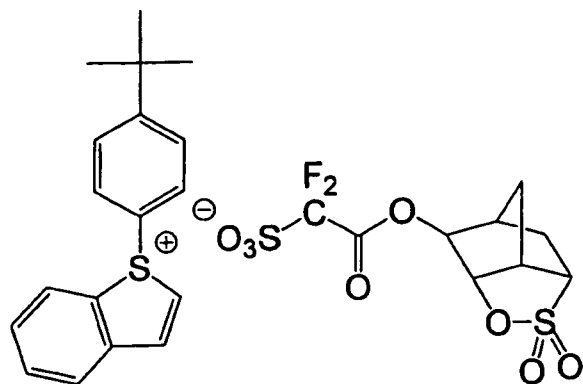
[  $M_w = 7800$ 、 $M_w / M_n = 1.97$ 、 $1 / m / n / o = 35.4 / 21.2 / 29.9 / 13.5$  (莫耳比) ]

## 【化83】



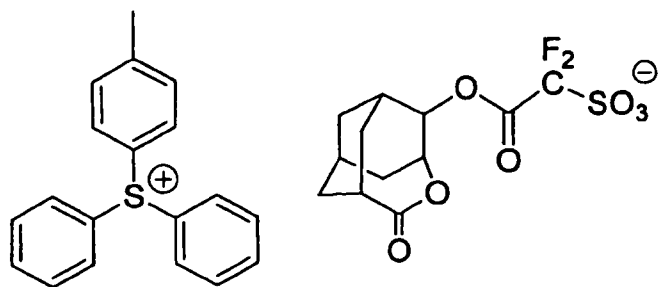
... (B) - 1

【化84】



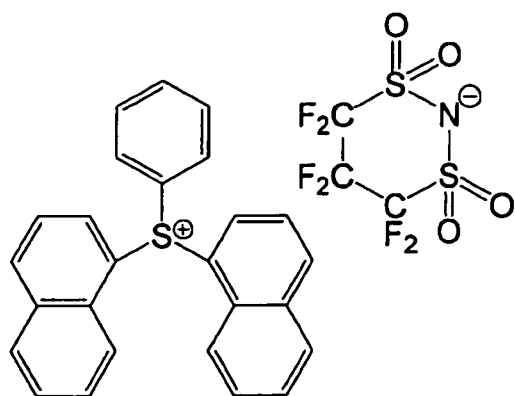
... (B) - 2

【化85】



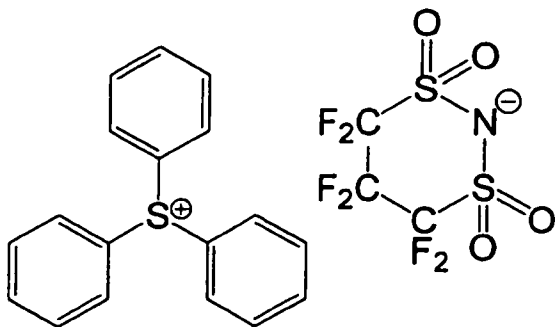
... (B) - 3

【化86】



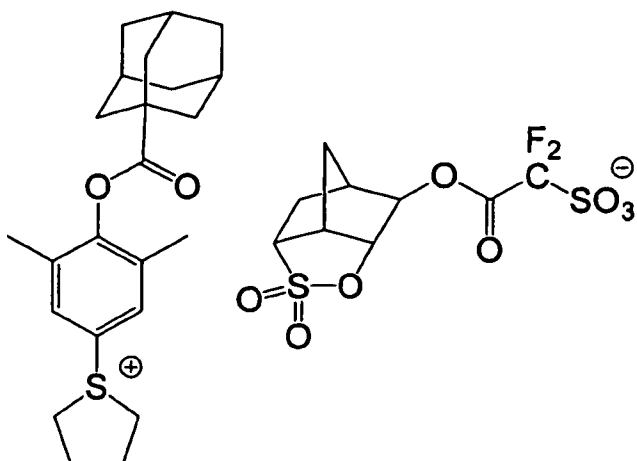
... (B) - 4

【化87】



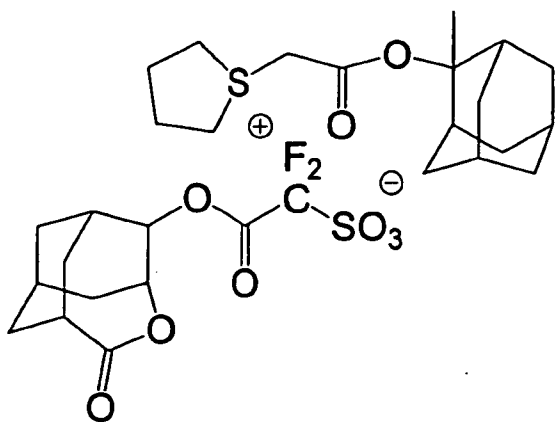
... (B) - 5

【化88】



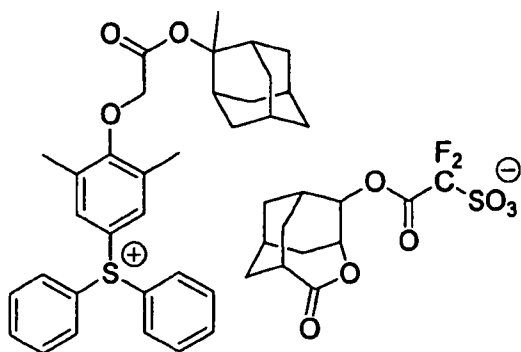
... (B) - 6

【化89】



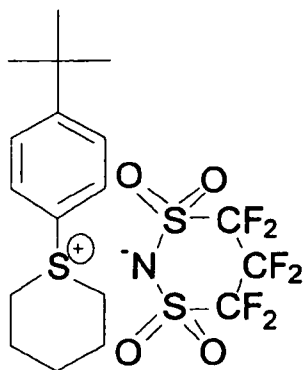
... (B) - 7

【化90】



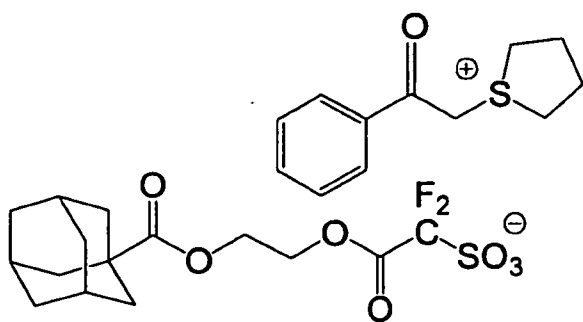
... (B) - 8

【化91】



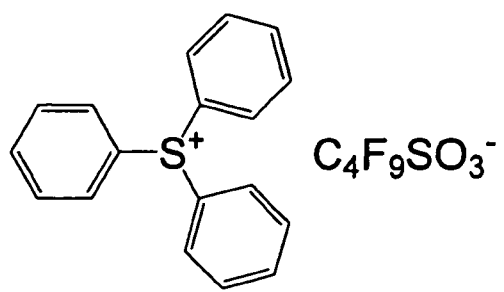
... (B) - 9

【化92】



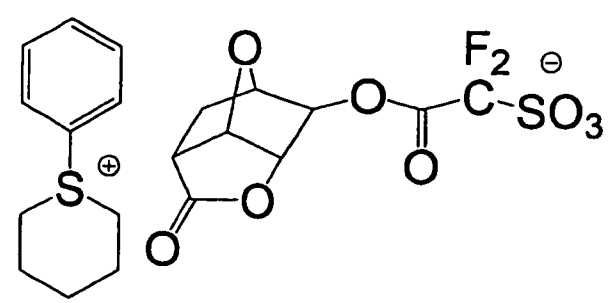
... (B) - 10

【化93】



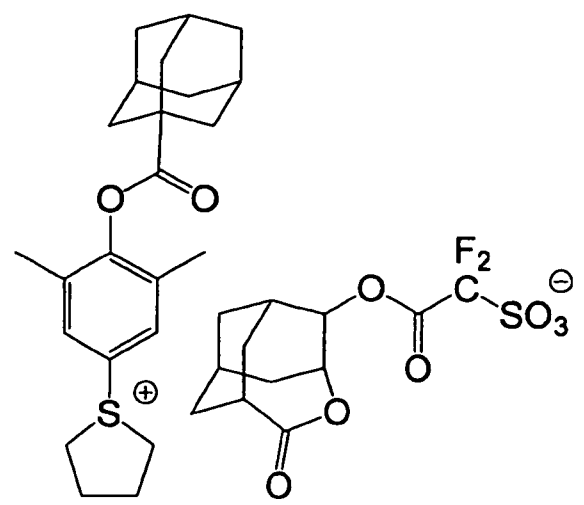
... (B) - 1 1

【化94】



... (B) - 1 2

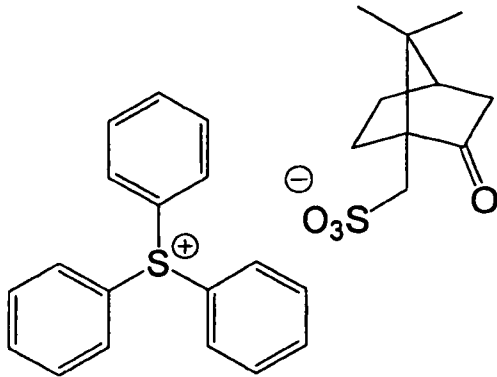
【化95】



... (B) - 1 3



【化96】



... (B) - 14

< 微影蝕刻特性及光阻圖型形狀之評估 >

使用所得之正型光阻組成物，依以下順序形成光阻圖型，並分別進行以下所示之評估。

[ 光阻圖型之形成 ]

將下層膜組成物「BSI·X07333」（商品名，普力瓦科技公司製）使用旋轉塗佈器塗佈於 8 英吋之矽晶圓上，再於熱板上進行 205°C、60 秒鐘燒結（Sintering）、乾燥結果，形成膜厚 60nm 之下層膜。

其次，將上述正型之光阻組成物分別使用旋轉塗佈器塗佈於該下層膜上，於熱板上，依表 3 所示 PAB 溫度進行 60 秒鐘之預燒焙（PAB）處理、乾燥結果，形成膜厚 60nm 之光阻膜。

其次，使用 Electron Mask Exposure Tool（Albany 製 eMET；NA（開口數）= 0.30，Quadrupole），介由光罩，對前述光阻膜，以 EUV 光（13.5nm）進行選擇性照射

隨後，依表 3 所示 PEB 溫度進行 60 秒鐘之曝光後加熱 (PEB) 處理，再使用 23℃ 之 2.38 質量% 氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液進行 30 秒鐘之鹼顯影處理，其後以 30 秒鐘以純水進行洗滌、振動乾燥處理。

其結果，無論任一例示中，於前述光阻膜上，皆形成有以等間隔 (間距 60nm) 配置寬 30nm 的線路所得之線路與空間之光阻圖型 (以下亦稱為「LS 圖型」)。

[ LWR (線路寬度粗糙度; Line Width Roughness) 之評估 ]

依與形成上述光阻圖型之相同順序，於最佳曝光量下所形成之線路寬 30nm、間距 60nm 之 LS 圖型中，使用測長 SEM (掃描型電子顯微鏡、加速電壓 800V、商品名: S-9380、日立製作所公司製)，於空間之長度方向測定 400 處空間寬度，由該結果求取標準偏差 (s) 之 3 倍值 (3s)，並將其中 5 處之 3s 的平均化所得之值算出，作為表示 LWR 之尺度。

其結果係如表 3 所示。

此 3s 之值越小時，表示其線寬之粗糙度越小，而可得到具有更均勻寬度之 LS 圖型之意。

[ 圖型形狀之評估 ]

使用掃描型電子顯微鏡 (商品名: SU8000、日立製作

所製) 觀察依形成上述 30nm 之 1:1 LS 圖型時之最佳曝光量所形成之圖型的剖面形狀，其形狀為依以下之基準進行評估。結果係如表 3 所示。

○：具有高度矩形性，且為良好之圖型。

×：形成 Top-round 之形狀，具有低矩形性。

#### [ $E0_{KrF}$ (A1) 測定 ]

將所製得之光阻組成物，使用旋轉塗佈器塗佈於施有 90°C、36 秒鐘之六甲基二矽氮烷 (HMDS) 處理的 8 英吋矽基板上，依表 3 所示 PAB 溫度，進行 60 秒鐘之預燒焙處理 (PAB) 結果，形成膜厚 60nm 之光阻膜。

其次，使用 KrF 曝光裝置 NSR-S203B (Nikon 公司製；NA (開口數) = 0.68,  $\sigma = 0.75$ )，對前述光阻膜進行曝光。隨後，依表 3 所示 PEB 溫度，進行 60 秒鐘之條件的曝光後加熱 (PEB)，再於 23°C 下，使用 2.38 質量% TMAH 水溶液進行 60 秒鐘之顯影。隨後，使用純水進行 30 秒鐘之水洗滌，並進行振動乾燥，測定光阻膜消失時之最小曝光量作為  $E0_{KrF}$  感度 (A1)。結果係如表 3 所示。

#### [ $E0_{EUV}$ (A2) 測定 ]

將下層膜組成物「BSI·X07333」(商品名，普力瓦科技公司製) 使用旋轉塗佈器塗佈於 8 英吋之矽晶圓上，再於熱板上進行 205°C、60 秒鐘燒結 (Sintering)、乾燥結果，形成膜厚 60nm 之下層膜。

其次，將上述正型之光阻組成物分別使用旋轉塗佈器塗佈於該下層膜上，於熱板上，依表 3 所示 PAB 溫度進行 60 秒鐘之預燒焙（PAB）處理、乾燥結果，形成膜厚 60nm 之光阻膜。

其次，使用 Electron Mask Exposure Tool（Albany 製 eMET；NA（開口數）= 0.30，Quadrupole），進行曝光。

隨後，依表 3 所示 PEB 溫度，進行 60 秒鐘之條件的曝光後加熱（PEB），再於 23℃ 下，以 2.38 質量% TMAH 水溶液進行 60 秒鐘之顯影。隨後，使用純水進行 30 秒鐘之水洗滌，並進行振動乾燥，測定光阻膜消失為止之最小曝光量作為  $E_{0\text{EUV}}$  感度（A2）。結果係如表 3 所示。

[ A1 / A2 ]

對前述  $E_{0\text{KrF}}$  感度（A1），算出對前述  $E_{0\text{EUV}}$  感度（A2）之比作為 A1 / A2。結果係如表 3 所示。

【表 3】

	PAB (°C)	PEB (°C)	A1:E0於 KrF [mJ/cm <sup>2</sup> ]	A2:E0於 EUV [mJ/cm <sup>2</sup> ]	A1/A2	LWR (nm)	圖型 形狀
比較例1	100	90	6.0	6.2	0.97	7.5	×
比較例2	100	90	3.5	5.3	0.66	9.1	×
比較例3	100	90	4.5	5.1	0.88	7.7	×
比較例4	110	90	5.5	6.0	0.92	8.0	×
比較例5	120	100	4.5	6.0	0.75	9.0	×
實施例1	100	90	13.0	5.0	2.65	5.7	○
實施例2	100	90	49.0	14	3.45	5.2	○
實施例3	100	90	11.5	6.0	1.92	4.8	○
實施例4	100	90	43.0	11	3.87	4.5	○
實施例5	100	90	5.5	4.2	1.31	5.7	○
實施例6	100	90	12.5	8.0	1.49	4.0	○
實施例7	100	90	6.0	4.0	1.50	6.1	○
實施例8	110	90	>50	10	>5.0	5.0	○
實施例9	110	90	>50	8.0	>6.25	5.1	○
實施例10	110	90	12	4.4	2.73	4.5	○
實施例11	110	90	20	4.6	4.35	4.2	○
實施例12	120	100	8.0	6.2	1.29	6.0	○
實施例13	120	100	12	6.2	1.94	6.2	○
實施例14	120	110	7.0	4.0	1.75	6.1	○
實施例15	100	90	30	9.0	3.33	4.6	○

由表 3 之結果得知，A1 較 A2 為更大（ $A1/A2$  大於 1）之實施例 1~15 之光阻組成物，與 A1 較 A2 為更小（ $A1/A2$  小於 1）之比較例 1~5 之光阻組成物相比較時，確認可顯示出更良好之 LWR 及圖型形狀。

由以上之結果得知，確認本發明之 EUV 用光阻組成物，於 EUV 微影蝕刻中，可形成具有良好微影蝕刻特性，及形狀之光阻圖型。

**七、申請專利範圍：**

1. 一種 EUV 用光阻組成物，其特徵為，248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0_{KrF}}$  較 EUV 光下之感度  $E_{0_{EUV}}$  為更大，且相對於前述  $E_{0_{EUV}}$ ，前述  $E_{0_{KrF}}$  為 2.73 倍以上且 3.33 倍以下。

2. 一種 EUV 用光阻組成物，其特徵為，248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0_{KrF}}$  較 EUV 光下之感度  $E_{0_{EUV}}$  為更大，且相對於前述  $E_{0_{EUV}}$ ，前述  $E_{0_{KrF}}$  為 1.2 倍以上且 1.49 倍以下。

3. 一種如申請專利範圍第 1 之 EUV 用光阻組成物之製造方法，其特徵為，具有以 248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0_{KrF}}$  較 EUV 光下之感度  $E_{0_{EUV}}$  為更大之方式製造前述光阻組成物之步驟，且相對於前述  $E_{0_{EUV}}$ ，前述  $E_{0_{KrF}}$  為 2.73 倍以上且 3.33 倍以下。

4. 一種如申請專利範圍第 2 之 EUV 用光阻組成物之製造方法，其特徵為，具有以 248nm 之 KrF 光下之感度  $E_{0_{KrF}}$  較 EUV 光下之感度  $E_{0_{EUV}}$  為更大之方式製造前述光阻組成物之步驟，且相對於前述  $E_{0_{EUV}}$ ，前述  $E_{0_{KrF}}$  為 1.2 倍以上且 1.49 倍以下。

5. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含於支撐體上，使用申請專利範圍第 1 或 2 項之 EUV 用光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜進行 EUV 曝光之步驟以及使前述光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟。