



(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 I572984 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：101105262

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 17 日

(51) Int. Cl. : G03F7/038 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2011/02/18 日本

2011-033630

(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：清水宏明 SHIMIZU, HIROAKI (JP)；阿部翔 ABE, SHO (JP)；仁藤豪人 NITO, HIDETO (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 2004/0009430A1

US 2004/0072097A1

WO 2010/147079A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 154 頁

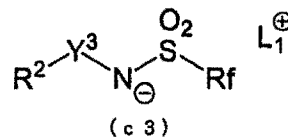
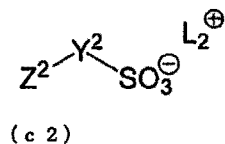
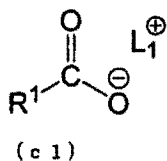
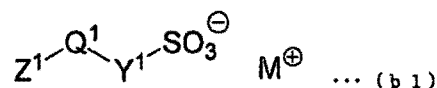
(54) 名稱

光阻組成物、光阻圖型之形成方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(57) 摘要

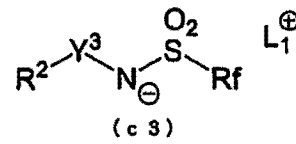
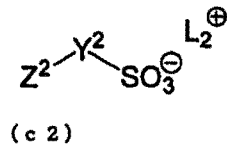
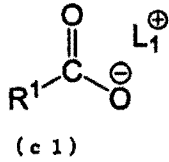
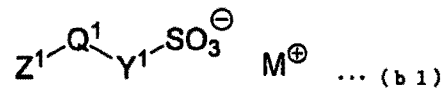
一種光阻組成物，其為含有經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之基材成份(A)、鹼性化合物成份(C)及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)，其中，酸產生劑成份(B)為含有式(b1)所表示之化合物，鹼性化合物成份(C)為含有 1 個以上式(c1)~(c3)所表示之化合物，



[式中， $Z^1$  為含有環骨架之烴基， $Q^1$  為含有 O 之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子， $R^1$  為氟化烷基或烴基， $L_1^+$ 、 $L_2^+$  為銻或銨， $Z^2$  為烴基或氫原子， $Y^2$  為不含 F 之 2 價之鍵結基或單鍵， $R^2$  為有機基， $Y^3$  為伸烷基或伸芳基， $R_f$  為含 F 之烴基]。

A resist composition including a base component (A) which exhibits changed solubility in a developing solution under action of acid, a basic-compound component (C) and an acid-generator component (B) which generates acid upon exposure, the component (B) including a compound represented by formula (b1), and the component (C) including at least one compound represented by formulas (c1) to (c3) (wherein  $Z^1$  represents a ring skeleton-containing hydrocarbon group,  $Q^1$  represents a divalent linking group containing oxygen,  $Y^1$  represents a fluorinated alkylene group,  $M^+$  represents an organic cation,  $R^1$  represents a

fluorinated alkyl group or a hydrocarbon group,  $L_1^+$  and  $L_2^+$  represents a sulfonium or an iodonium,  $Z^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group,  $Y^2$  represents a single bond or a divalent linking group containing no fluorine,  $R^2$  represents an organic group,  $Y^3$  represents an alkylene group or an arylene group; and Rf represents a fluorine-containing hydrocarbon group).



**公告本**

**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：101105262

※申請日：101年02月17日

※IPC分類：

G03F 7/038 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)

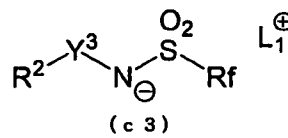
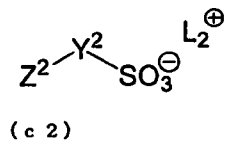
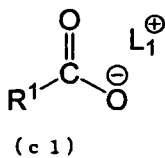
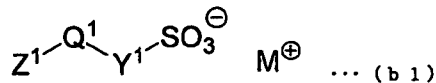
一、發明名稱：(中文/英文)

光阻組成物、光阻圖型之形成方法

Resist composition and method of forming resist pattern

二、中文發明摘要：

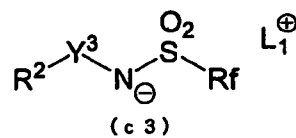
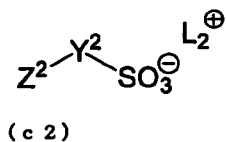
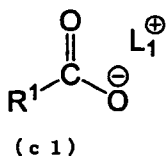
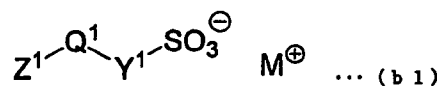
一種光阻組成物，其為含有經由酸之作用而對顯影液之溶解性產生變化之基材成份(A)、鹼性化合物成份(C)及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)，其中，酸產生劑成份(B)為含有式(b1)所表示之化合物，鹼性化合物成份(C)為含有1個以上式(c1)~(c3)所表示之化合物，



[式中，Z<sup>1</sup>為含有環骨架之烴基，Q<sup>1</sup>為含有O之2價之鍵結基，Y<sup>1</sup>為氟化伸烷基，M<sup>+</sup>為有機陽離子，R<sup>1</sup>為氟化烷基或烴基，L<sub>1</sub><sup>+</sup>、L<sub>2</sub><sup>+</sup>為銻或銨，Z<sup>2</sup>為烴基或氫原子，Y<sup>2</sup>為不含F之2價之鍵結基或單鍵，R<sup>2</sup>為有機基，Y<sup>3</sup>為伸烷基或伸芳基，Rf為含F之烴基]。

## 三、英文發明摘要：

A resist composition including a base component (A) which exhibits changed solubility in a developing solution under action of acid, a basic-compound component (C) and an acid-generator component (B) which generates acid upon exposure, the component (B) including a compound represented by formula (b1), and the component (C) including at least one compound represented by formulas (c1) to (c3) (wherein  $Z^1$  represents a ring skeleton-containing hydrocarbon group,  $Q^1$  represents a divalent linking group containing oxygen,  $Y^1$  represents a fluorinated alkylene group,  $M^+$  represents an organic cation,  $R^1$  represents a fluorinated alkyl group or a hydrocarbon group,  $L_1^+$  and  $L_2^+$  represents a sulfonium or an iodonium,  $Z^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group,  $Y^2$  represents a single bond or a divalent linking group containing no fluorine,  $R^2$  represents an organic group,  $Y^3$  represents an alkylene group or an arylene group; and  $R_f$  represents a fluorine-containing hydrocarbon group).



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】

本發明為有關光阻組成物、使用該光阻組成物之光阻圖型之形成方法。

本案為以 2011 年 2 月 18 日於日本申請之特願 2011-033630 號為基礎主張優先權，該內容係援用於本發明說明之中。

### 【先前技術】

微影蝕刻技術中，例如於基板上形成由光阻材料所形成之光阻膜，對該光阻膜，介由形成特定圖型之遮罩，以光、電子線等輻射線進行選擇性曝光，經施以顯影處理，於前述光阻膜上形成特定形狀之光阻圖型之步驟進行。

曝光部份變化為溶解於顯影液之特性的光阻材料稱為正型、曝光部份變化為不溶解於顯影液之特性的光阻材料稱為負型。

近年來，於半導體元件或液晶顯示元件之製造中，伴隨微影蝕刻技術之進步而使圖型急速地邁向微細化。

微細化之方法，一般為將曝光光源予以短波長化(高能量化)之方式進行。具體而言，例如以往一般為使用以 g 線、i 線為代表之紫外線，現在則已使用 KrF 準分子雷射，或 ArF 準分子雷射而開始半導體元件之量產。又，也開始對於較該些準分子雷射為更短波長(高能量)之電子線、EUV(超紫外線)或 X 射線等進行研究。

光阻材料中，則尋求對該些曝光光源具有感度、可重現微細尺寸之圖型的解析性等的微影蝕刻特性。

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之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)，與酸產生劑成份者。使用該光阻組成物所形成之光阻膜，於光阻圖型之形成中進行選擇性曝光時，曝光部中，經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，使曝光部對鹼顯影液形成可溶性。隨後，未曝光部會以圖型方式殘留而形成正型圖型。其中，前述基礎樹脂中，於使用經由酸之作用而可提高樹脂極性之成份時，除會增大對鹼顯影液之溶解性以外，也會降低對有機溶劑之溶解性。因此，不僅鹼顯影製程，於使用於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)中，曝光部因會相對地降低對於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被有機系顯影液溶解、去除，曝光部則以圖型形式殘留而形成負型之光阻圖型。例如參考專利文獻 1~2 中，即有揭示負型顯影製程之提案。

目前，ArF 準分子雷射微影蝕刻等中所使用之光阻組成物之基礎樹脂，就於 193nm 附近具有優良透明性等觀



點，一般為使用主鏈具有(甲基)丙烯酸(meta acrylic acid)酯所衍生之結構單位的樹脂(丙烯酸系樹脂)等(例如，專利文獻 2)。

化學增幅型光阻組成物中所使用之酸產生劑，目前為止，已有各式各樣物質之提案，已知例如鎊鹽系酸產生劑、肟磺酸酯系酸產生劑、重氮甲烷系酸產生劑、硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺基磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等。該些之中，鎊鹽系酸產生劑，以往為使用具有陽離子為鎊離子之鎊鹽，或具有陽離子為銻離子之銻鹽者。

又，化學增幅型光阻組成物中，除基礎樹脂及酸產生劑以外，一般也有再添加烷基胺、烷醇胺等含氮有機化合物(例如參考專利文獻 3)。該含氮有機化合物具有作為捕集(trap)酸產生劑所產生之酸的抑制劑之作用，而期待可提高微影蝕刻特性等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2008-292975 號公報

[專利文獻 2]特開 2008-309878 號公報

[專利文獻 3]特開平 5-249662 號公報

### 【發明內容】

今後，伴隨微影蝕刻技術更為進步，伴隨光阻圖型之更加微細化之過程，光阻材料中，則期待可再提升解析性

等各種微影蝕刻特性及光阻圖型之形狀。但是，專利文獻 3 所記載之使用烷基胺作為抑制劑使用之情形，於微影蝕刻特性或光阻圖型形狀中，仍存在有改良之空間。

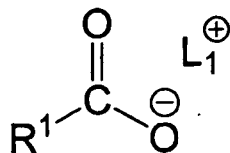
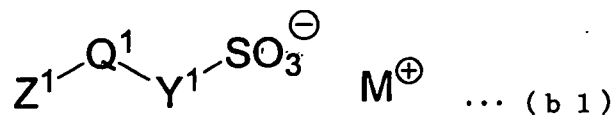
又，曝光時，於輻射線之透過部位使用多數遮罩 (Bright mask) 之情形中，因曝光部中會發生由光酸產生劑產生大量之酸，該酸之一部份將會對未曝光部產生影響，而形成微影蝕刻特性或圖型形狀容易劣化等問題。光阻膜之未曝光部於溶解、去除之溶劑顯影製程中，因使用 Bright mask 而容易得到具有高反差之接觸孔 (CH) 圖型，故會大量使用 Bright mask，而於上述之問題上將特別顯著。

本發明即為鑑於上述情事所提出者，而以提供一種具有優良微影蝕刻特性及光阻圖型形狀之光阻組成物，及使用該光阻組成物之光阻圖型之形成方法為目的。

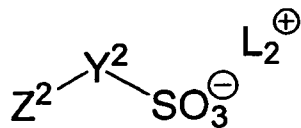
為解決上述之問題，本發明為採用以下之構成。

即，本發明之第一態樣為，一種光阻組成物，其為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)、鹼性化合物成份 (C)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份 (B) 之光阻組成物，其中，前述酸產生劑成份 (B) 為含有由下述通式 (b1) 所表示之化合物所形成之酸產生劑 (B1)，前述鹼性化合物成份 (C) 為含有由下述通式 (c1) 所表示之化合物 (C1)、下述通式 (c2) 所表示之化合物 (C2)，及下述通式 (c3) 所表示之化合物 (C3) 所成群所選出之 1 個以上之化合物。

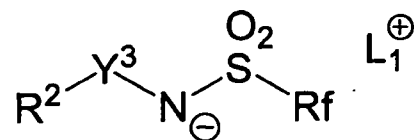
【化 1】



(c 1)



(c 2)



(c.3)

[式中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子。 $R^1$  為可具有取代基之氟化烷基，或可具有取代基之烴基， $L_1^+$  各自獨立為銻或銣。 $Z^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子， $Y^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵， $L_2^+$  為銻或銣。但，式(c1)及(c2)中， $R^1$  或  $Z^2$  為不含氟原子之情形， $L_1^+$  或  $L_2^+$  為該取代基中含有氟原子，又， $Y^2$  為單鍵之情形，為 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者。 $R^2$  為有機基， $Y^3$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基， $R_f$  為含氟原子之烴基]

本發明之第二態樣為，一種光阻圖型之形成方法，其為包含，使用前述第一態樣之光阻組成物於支撐體形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟。

本說明書及本專利申請專利範圍中，「脂肪族」係指相對於芳香族之概念，定義為不具有芳香族性之基、化合物等之意。

「烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀之 1 價之飽和烴基。烷氧基中之烷基亦為相同之內容。

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

「鹵化烷基」為烷基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。

「氟化烷基」或「氟化伸烷基」係指，烷基或伸烷基之氫原子的一部份或全部被氟原子所取代之基之意。

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

「丙烯酸酯」為，丙烯酸( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ )的羧基末端之氫原子被有機基取代所得之化合物。

「丙烯酸酯所衍生之結構單位」為表示丙烯酸酯的乙烯性雙重鍵結經開裂所構成之結構單位之意。

「 $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯」中，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，丙烯酸酯所衍生之結構單位之  $\alpha$  位( $\alpha$  位之碳原子)，於無特別限定下，係指羧基所鍵結之碳原子之意。

可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之取代基中，該鹵素原子例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之取代基中之碳數 1~5 之烷

基，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、新戊基等之直鏈狀或支鏈狀之烷基等。

又，該取代基中之碳數 1~5 之鹵化烷基，具體而言，例如上述之「取代基中之碳數 1~5 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，該取代基中之羥烷基，具體而言，例如上述之「取代基中之碳數 1~5 之烷基」之氫原子的一部份或全部被羥基所取代之基等。

本發明中，該  $\alpha$  位之碳原子所鍵結者，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基為佳，氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之氟化烷基為更佳，就工業上取得之容易性而言，以氫原子或甲基為最佳。

「曝光」為包含輻射線之全般照射之概念。

依本發明之內容，為提供一種具有優良圖型形狀，或解析性等微影蝕刻特性之光阻組成物，及使用該光阻組成物之光阻圖型之形成方法。

[發明之實施形態]

《光阻組成物》

本發明之第一態樣之光阻組成物為含有，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

為「(A)成份」)、鹼性化合物成份(C)(以下亦稱為「(C)成份」),及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)(以下亦稱為「(B)成份」)。

使用該光阻組成物所形成之光阻膜,於光阻圖型之形成中進行選擇性曝光時,由(B)成份或(C)成份產生酸,該酸會使(A)成份對顯影液之溶解性產生變化。其結果得知,於該光阻膜之曝光部對顯影液之溶解性產生變化的同時,未曝光部為對顯影液之溶解性未產生變化之情形下,進行顯影時,於正型圖型之情形為曝光部,負型圖型之情形為未曝光部,被分別溶解去除而形成光阻圖型。

本發明之光阻組成物,可為負型光阻組成物,或正型光阻組成物亦可。

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為正型光阻組成物,未曝光部被溶解去除而形成負型圖型之光阻組成物稱為負型光阻組成物。

#### <(A)成份>

(A)成份,通常可單獨使用1種被使用作為化學增幅型光阻用之基材成份的有機化合物,或將2種以上混合使用亦可。

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500以上之有機化合物。該有機化合物之分子量為500以上時,可提高膜形成能力,又,且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，分子量為 500 以上、未達 4000 之非聚合物將其稱為低分子化合物。

聚合物，通常為使用分子量為 1000 以上之聚合物。以下，分子量為 1000 以上之聚合物將其稱為高分子化合物。高分子化合物之情形，「分子量」為使用 GPC(凝膠滲透色層分析法)之聚苯乙烯換算質量平均分子量所得者。以下，高分子化合物亦有僅稱「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，亦可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。

本發明之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)成份為使用對鹼顯影液為可溶性之基材成份，此外，亦可添加交聯劑成份。

該鹼顯影製程用負型光阻組成物，經由曝光而由(B)成份或(C)成份產生酸時，經由該酸之作用，而於基材成份與交聯劑成份之間產生交聯，而使對鹼顯影液變化為難溶性。因此，光阻圖型之形成中，對於將該負型光阻組成物塗佈於支撐體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，未曝光部因仍為對鹼顯影液為可溶性狀態未有變化下，經由鹼顯影而可形成

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由  $\alpha$ -(羥烷基)丙烯酸，或  $\alpha$ -(羥烷基)丙烯酸之烷基酯(較佳為碳數 1~5 之烷基酯)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醯胺基之  $\alpha$  位之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  $\alpha$  位之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，係指  $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸中，羧基鍵結之  $\alpha$  位之碳原子鍵結氫原子所得之丙烯酸，與該  $\alpha$  位之碳原子鍵結羥烷基(較佳為碳數 1~5 之羥烷基)所得之  $\alpha$ -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乙炔脲等之胺系交聯劑、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。

本發明之光阻組成物，於鹼顯影製程中，可形成正型圖型，於溶劑顯影製程中，可形成負型圖型之光阻組成物之情形，(A)成份，以使用經由酸之作用而增大極性之基材成份(A0)(以下亦稱為「(A0)成份」)為佳。使用(A0)成份時，因曝光前後之基材成份之極性會產生變化，故不僅於鹼顯影製程中，於溶劑顯影製程中，亦可得到良好之顯影反差。

於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，經由曝光而由前述(B)成份或(C)成份產生酸時，經由該酸之作用而使極性增大，進而增大對鹼顯影液之溶解性。因此，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，曝光部對鹼顯影液由難溶性變化為可溶性的同時，未曝光部仍為鹼難溶性之未變化之狀態下，經由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，於曝光前對有機系顯影液具有高度溶解性，經由曝光而由前述(B)成份或(C)成份產生酸時，經由該酸之作用而增大極性，故對有機系顯影液而言，則可降低溶解性。因此，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變化為難溶性的同時，未曝光部仍為可溶性之未變化狀態，於使用有機系顯影液進行顯影時，可使曝光部與未

曝光部之間的反差顯著化，而可形成負型圖型。

本發明之光阻組成物中，(A)成份，以經由酸之作用而增大極性之基材成份((A0)成份)為佳。即，本發明之光阻組成物，以於鹼顯影製程中為正型，於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」)亦可，或該些之混合物亦可。

#### [(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使用之樹脂成份(基礎樹脂)，或將2種以上混合使用亦可。

本發明中，(A1)成份，以具有 $\alpha$ 位之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者為佳。

本發明之光阻組成物中，特別是(A1)成份為具有， $\alpha$ 位之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之結構單位(a1)者為佳。

又，(A1)成份，除結構單位(a1)以外，以再含有含-SO<sub>2</sub>-之環式基，且 $\alpha$ 位之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  $\alpha$  位之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) 者為佳。

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  $\alpha$  位之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) 者為佳。

(結構單位 (a1))

結構單位 (a1) 為， $\alpha$  位之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之結構單位。

「酸分解性基」為，經由酸(經由曝光而由(B)成份產生之酸等)之作用，該酸分解性基之結構中之至少一部份鍵結經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，經由酸的作用而分解生成極性基之基等。

極性基例如，羧基、羥基、胺基、磺基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 等。該些之中，又以結構中含有  $-\text{OH}$  之極性基(以下，亦稱為含  $\text{OH}$  之極性基)為佳，羧基或羥基為更佳。

酸分解性基，更具體而言，前述極性基被酸解離性基所保護之基(例如含  $\text{OH}$  之極性基之氫原子被酸解離性基所保護之基)等。

「酸解離性基」為，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得之具有酸解離性之基。構成酸分解性基之酸解離性基，必須為較該酸解離性基解離所生成之極性基具有更低極性之基，如此，受到酸之作用而使該酸解離性基解離之際，會產生較該酸解離性基具有更高極性之極性基，而使極性增大。結果使(A1)成份全體之極性增大。而使極性增大結果，於使用於鹼顯影製程之情形中，相對的會增加對鹼顯影液之溶解性。又，於使用於溶劑顯影製程之情形中，對含有有機溶劑之有機系顯影液而言，則可降低溶解性。

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的基。一般而言，廣為已知者例如(甲基)丙烯酸(meta acrylic acid)等中可與羧基形成環狀或鏈狀之三級烷基酯之基；烷氧基烷基等之縮醛型酸解離性基等。

其中，「三級烷基酯」係指，羧基之氫原子被鏈狀或環狀之烷基所取代而形成酯，該羧基(-C(=O)-O-)之末端的氧原子，與前述鏈狀或環狀之烷基之三級碳原子鍵結所得之結構。該三級烷基酯中，於酸產生作用時，可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，進而增大(A1)成份之極性。

又，前述鏈狀或環狀之烷基可具有取代基。

以下，經由具有羧基與三級烷基酯之構成，而形成酸解離性之基，於方便上，將其稱為「三級烷基酯型酸解離

性基」。

三級烷基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，本專利申請專利範圍及說明書中之「脂肪族支鏈狀」，係指具有非芳香族性之支鏈狀結構之意。

「脂肪族支鏈狀酸解離性基」之結構，只要為由碳及氫所形成之基(烴基)時，並未有任何限定，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」，表示不具有芳香族性之單環式基或多環式基。

結構單位(a1)中之「脂肪族環式基」，可具有取代基，或不具有取代基皆可。取代基例如，碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基、氟原子、氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子(=O)等。

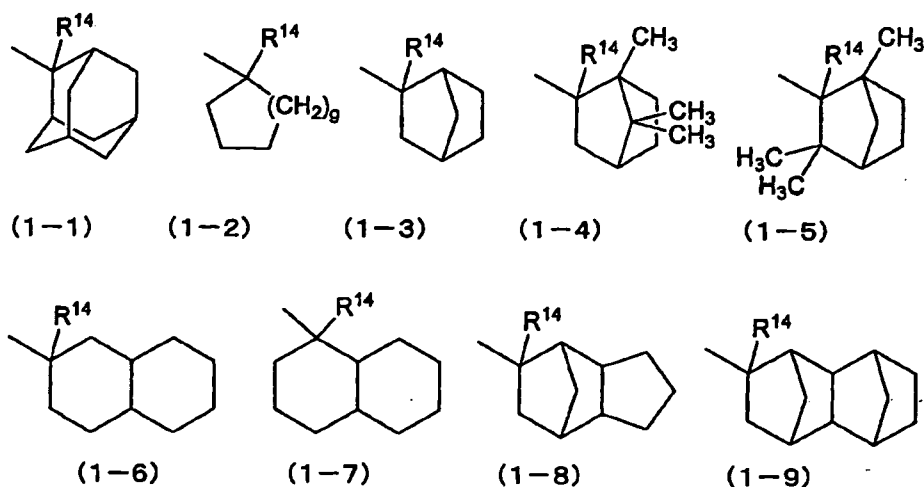
「脂肪族環式基」去除取代基後之基本的環之結構，只要為由碳及氫所形成之基(烴基)時，並未有任何限定，又以烴基為佳。又，「烴基」可為飽和或不飽和之任一者皆可，通常以飽和者為佳。「脂肪族環式基」，以多環式基為佳。

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取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷、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。更具體而言，例如環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 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，下述通式 (1-1)~(1-9) 所示之基般，如 2-甲基-2-金剛烷基，或 2-乙基-2-金剛烷基等。

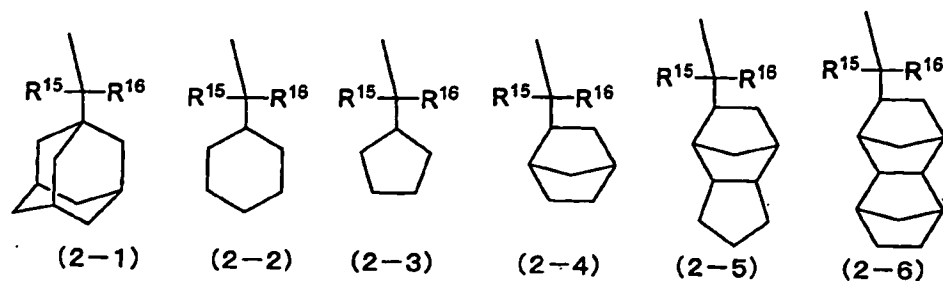
又，脂肪族支鏈狀酸解離性基，如下述通式 (2-1)~(2-6) 所示之基般，如具有金剛烷基、環己基、環戊基、降莖烷、三環癸基、四環十二烷基等之脂肪族環式基，與，與其鍵結之具有三級碳原子之支鏈狀伸烷基之基等。

【化 2】



[式中， $R^{14}$  為烷基， $g$  為 0~8 之整數]

## 【化 3】



[式中， $R^{15}$ 、 $R^{16}$  表示各自獨立之烷基(其可為直鏈狀、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，碳數以 1~5 為佳，以 1~4 為更佳，以 1 或 2 為最佳。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，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 之整數為更佳，以 1 或 2 為最佳。

$R^{15} \sim R^{16}$  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。

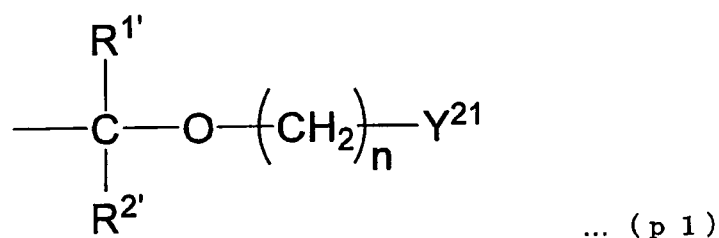
又，式 (1-1)~(1-9)、(2-1)~(2-6) 中，構成環之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。該取代基例如，碳數 1~5 之烷基、氟原子、氟化烷基等。

「縮醛型酸解離性基」，一般而言，取代羧基、羥基

等含 OH 之極性基末端的氫原子，而與氧原子鍵結。隨後，經由曝光產生酸時，經由該酸之作用，而切斷縮醛型酸解離性基與該縮醛型酸解離性基所鍵結之氧原子之間的鍵結，而形成羧基、羥基等含 OH 之極性基，進而增大 (A1) 成份之極性。

縮醛型酸解離性基，例如，下述通式 (p1) 所表示之基等。

【化 4】



[式中， $\text{R}^{1'}$ ， $\text{R}^{2'}$  表示各自獨立之氫原子或碳數 1~5 之烷基、 $n$  表示 0~3 之整數， $\text{Y}^{21}$  表示碳數 1~5 之烷基或脂肪族環式基]

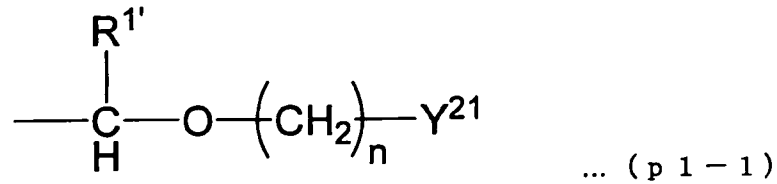
上述式中， $n$  以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為更佳，以 0 為最佳。

$\text{R}^{1'}$ ， $\text{R}^{2'}$  之碳數 1~5 之烷基，與上述 R 之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基或乙基為佳，以甲基為最佳。

本發明中， $\text{R}^{1'}$ ， $\text{R}^{2'}$  中之至少 1 個為氫原子為佳。即，酸解離性基 (p1) 以下述通式 (p1-1) 所表示之基為佳。



## 【化 5】



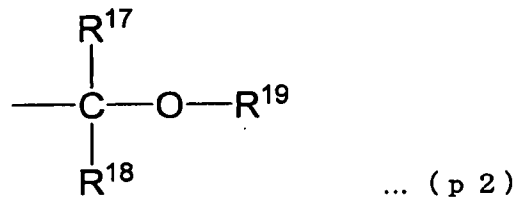
[式中， $\text{R}^{1'}$ 、 $n$ 、 $\text{Y}^{21}$  與上述為相同之內容]

$\text{Y}^{21}$  之碳數 1~5 之烷基，與上述 R 之碳數 1~5 之烷基為相同之內容。

$\text{Y}^{21}$  之脂肪族環式基，可由以往 ArF 光阻等之中，被多數提案之單環或多環式的脂肪族環式基之中適當地選擇使用，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。

## 【化 6】



[式中， $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$  為各自獨立之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  $\text{R}^{19}$  為各自獨立之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， $\text{R}^{17}$  之末端與  $\text{R}^{19}$  之末端可鍵結形成環]

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

$\text{R}^{19}$  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。

$R^{19}$  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。

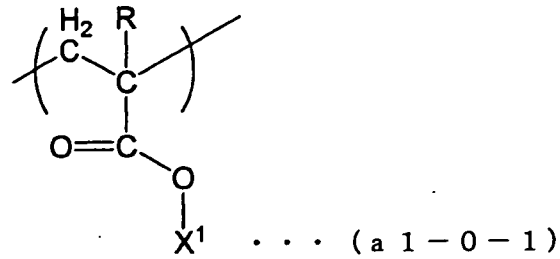
$R^{19}$  為環狀之情形，以碳數 4~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，例如由可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等例示。具體而言，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或由金剛烷、降莧烷、異莧烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。其中又以由金剛烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為佳。

又，上述式中， $R^{17}$  及  $R^{19}$ ，分別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)，又， $R^{19}$  之末端與  $R^{17}$  之末端可形成鍵結。

此情形中， $R^{17}$  與  $R^{19}$  與， $R^{19}$  鍵結之氧原子，與，與該氧原子及  $R^{17}$  鍵結之碳原子可形成環式基。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。

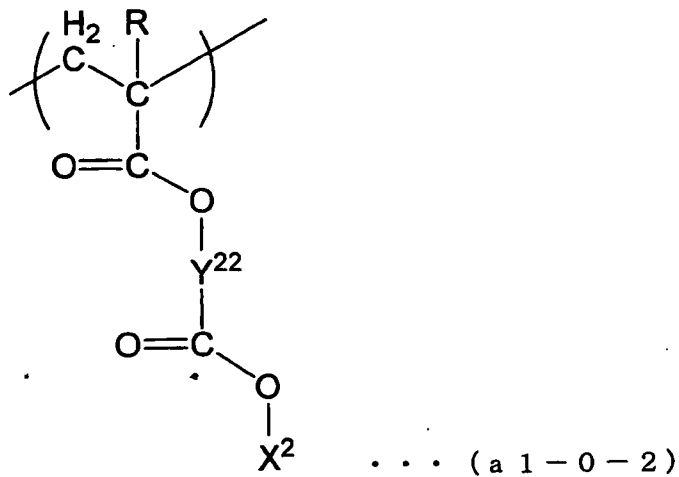
結構單位(a1)以使用由下述通式(a1-0-1)所表示之結構單位及下述通式(a1-0-2)所表示之結構單位所成群中所選擇之 1 種以上者為佳。

## 【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<sup>1</sup> 表示酸解離性基]

## 【化 8】



[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<sup>2</sup> 表示酸解離性基，Y<sup>22</sup> 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，與可鍵結於上述 α 位之碳原子的取代基之碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基為相同之內容。

X<sup>1</sup>，只要為酸解離性基時，則沒有特別之限定，例如上述三級烷基酯型酸解離性基、縮醛型酸解離性基等，又以三級烷基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<sup>2</sup>，與式(a1-0-1)中之 X<sup>1</sup> 為相同之內容。

$Y^{22}$  之 2 價之鍵結基，例如，可具有取代基 2 價之烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基等為適合使用者。

該烴基為「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。

該烴基可為脂肪族烴基亦可，芳香族烴基亦可。脂肪族烴基表示不具有芳香族性之烴基之意。

該脂肪族烴基，可為飽和者亦可，不飽和者亦可，通常以飽和者為佳。

$Y^{22}$  之烴基中之前述脂肪族烴基，更具體而言，例如直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構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 為更佳，以 1~5 為更佳，以 1~2 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  $[-CH_2-]$ 、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  $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$  等之烷基伸甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$  等之烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  等之烷基伸三甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  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、氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子(=O)等。

結構中含有環之脂肪族烴基，例如，環狀之脂肪族烴基(由脂肪族烴環去除 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脂肪族烴基之末端，或介於鏈狀之脂肪族烴基之中途之基等。

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，以碳數 3~6 之單環鏈烷再去除 2 個氫原子所得之基為佳，該單環鏈烷例如環戊烷、環己烷等例示。

多環式基，以碳數 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，或不具有取代基皆可。取代基例如，碳數 1~5 之烷基、氟原子、氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子(=O)等。

$Y^{22}$  之烴基中，前述芳香族烴基，例如，由苯基、聯苯基(biphenyl)、萸基(fluorenyl)、萘基、蔥基(anthryl)、菲基等之 1 價之芳香族烴基之芳香族烴之核再去除 1 個氫

原子所得之 2 價之芳香族烴基；構成該 2 價之芳香族烴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芳香族烴基；苯甲基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等之芳基烷基等，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，或不具有取代基皆可。取代基例如，碳數 1~5 之烷基、氟原子、氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子(=O)等。

$Y^{22}$  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、醯基等之取代基所取代)、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-、「-A-O(氧原子)-B-(但，A 及 B 為各自獨立之可具有取代基之 2 價之烴基)」，或，可具有取代基之 2 價之烴基與含有雜原子之 2 價之鍵結基之組合等。可具有取代基之 2 價之烴基，例如與上述可具有取代基之烴基為相同之內容等，又以直鏈狀、支鏈狀，或結構中含有環之脂肪族烴基為佳。

$Y^{22}$  為 -NH- 之情形中之取代基(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。

$Y^{22}$  為「A-O-B」之情形，A 及 B 為各自獨立之可具有取代基之 2 價烴基。

A 中之烴基可為脂肪族烴基亦可，芳香族烴基亦可。脂肪族烴基表示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、結構中含有環之脂肪族烴基等。該些與上述為相同之內容。

其中，A，又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，以乙烯基為最佳。

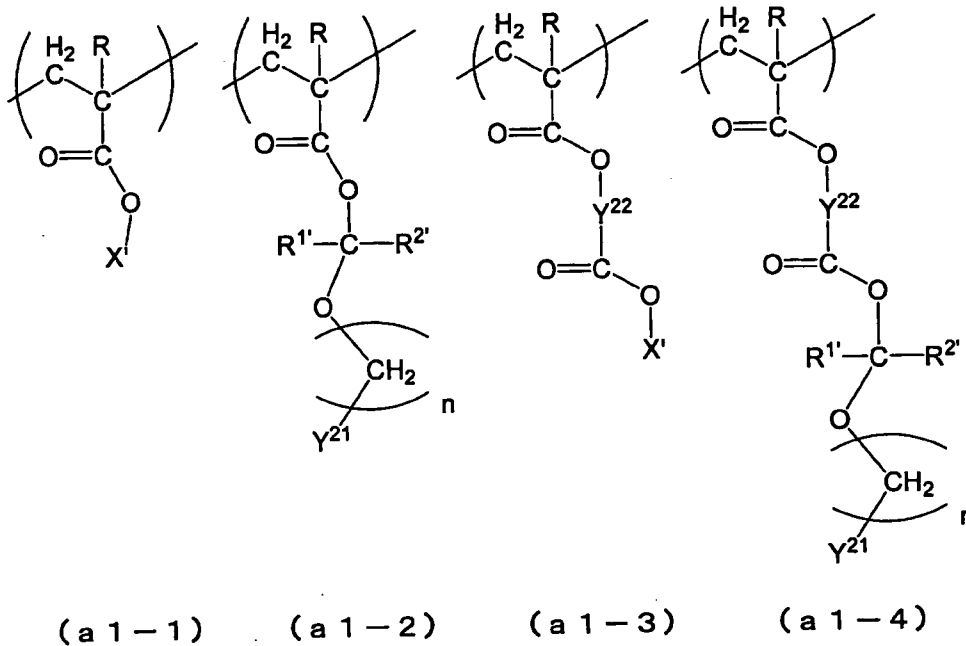
B 中之烴基，例如與前述 A 所列舉之 2 價烴基為相同之內容。

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) 所表示之結構單位等。

## 【化 9】



[式中，X'表示三級烷基酯型酸解離性基，Y<sup>21</sup>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>22</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>表示各自獨立之氫原子或碳數 1~5 之烷基]

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

R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、n、Y<sup>21</sup>，分別與上述之「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<sup>21</sup>為相同之內容。

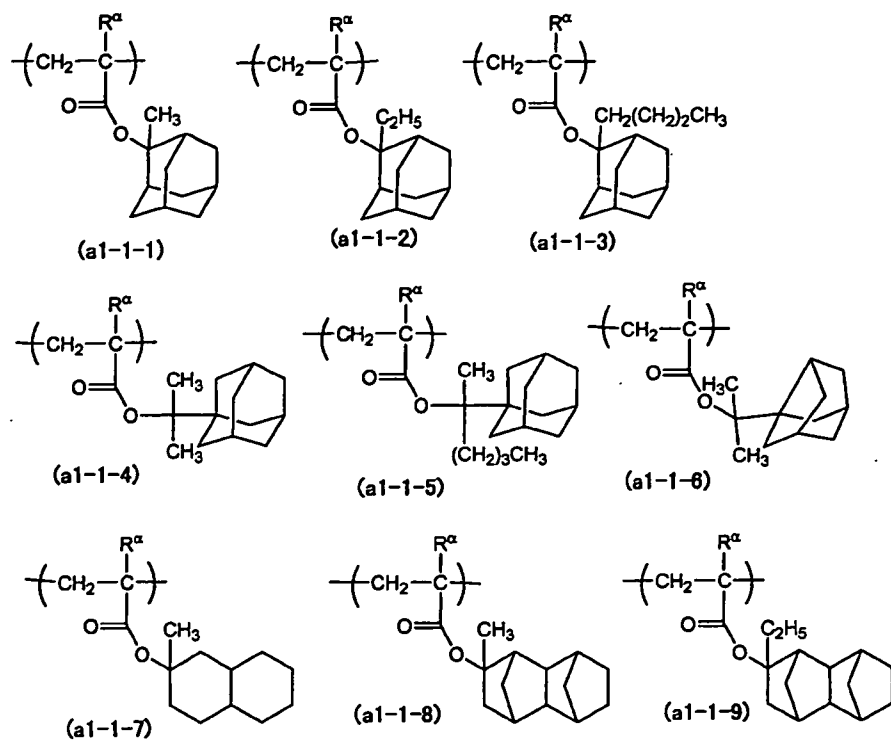
Y<sup>22</sup>，與上述通式(a1-0-2)中之 Y<sup>22</sup>為相同之內容。

以下為上述通式(a1-1)~(a1-4)所表示之結構單位之具體例。

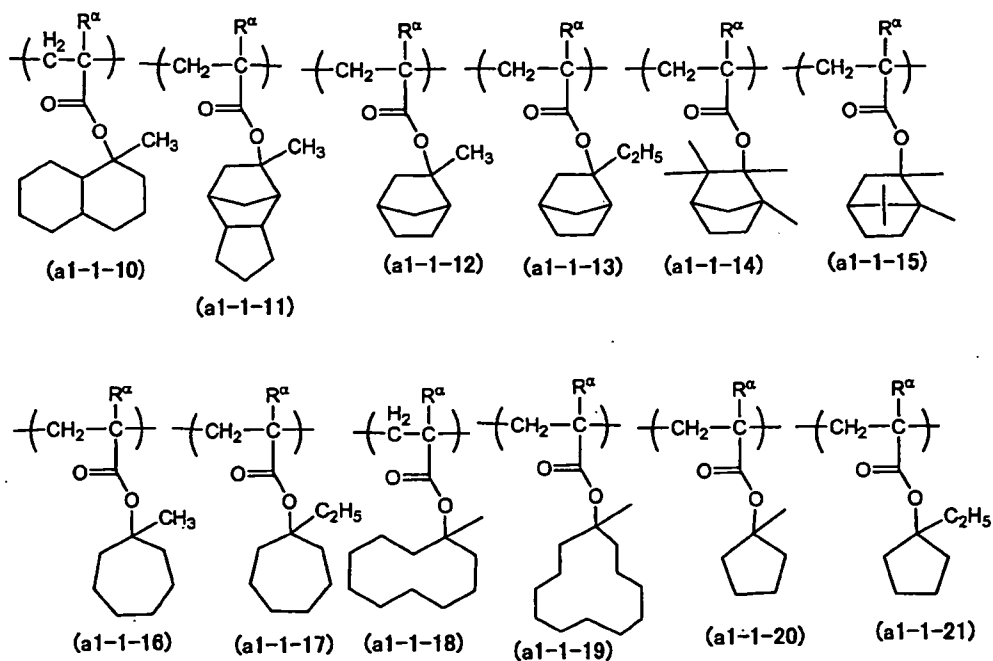
以下各式中，R<sup>a</sup>表示氫原子、甲基或三氟甲基。



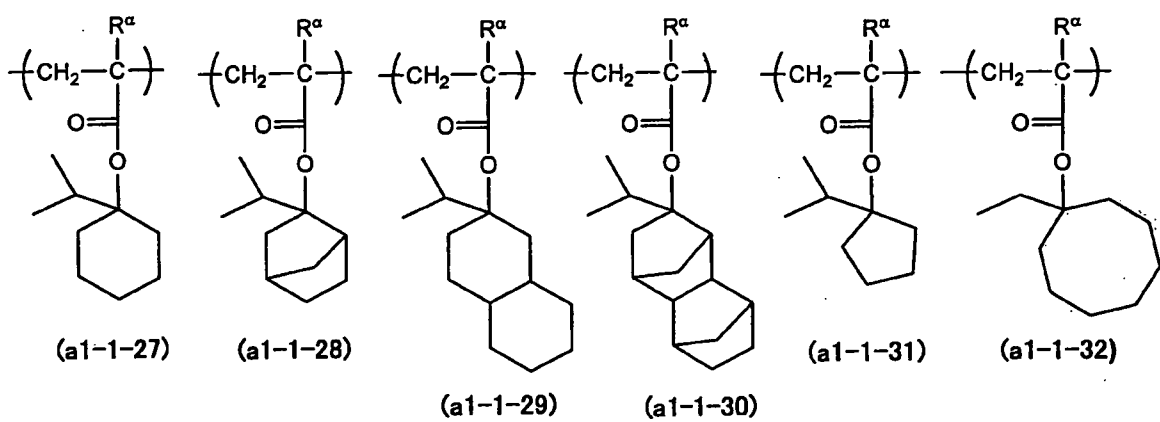
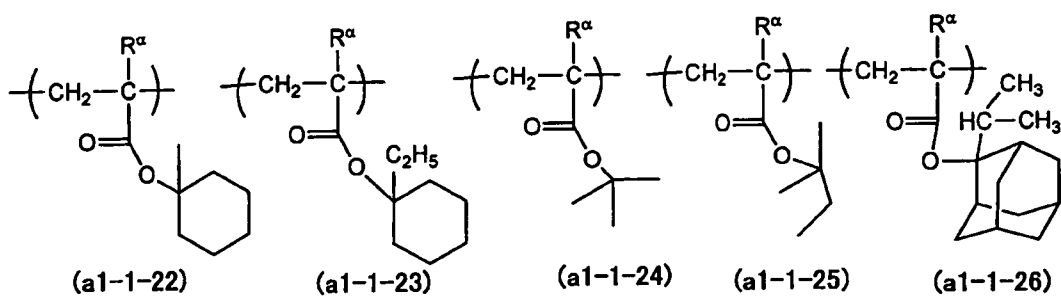
【化 10】



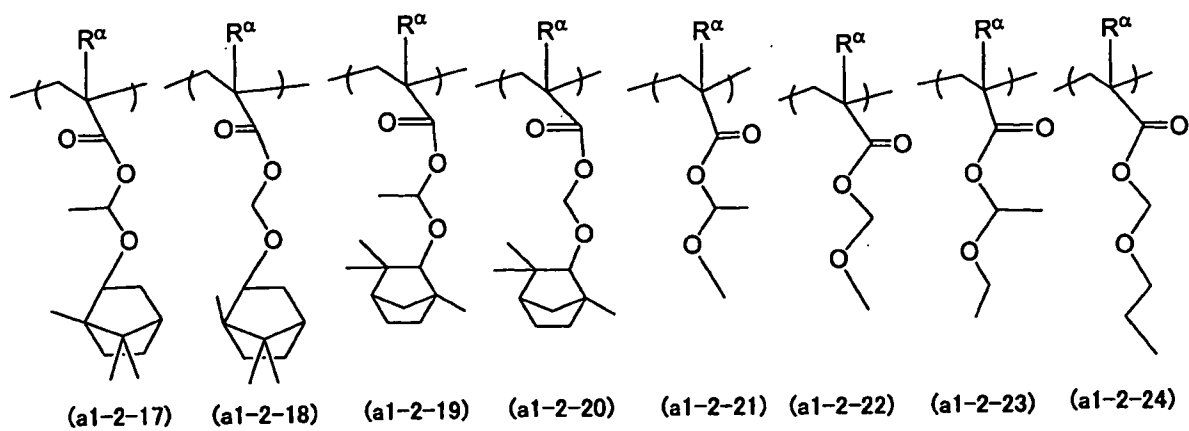
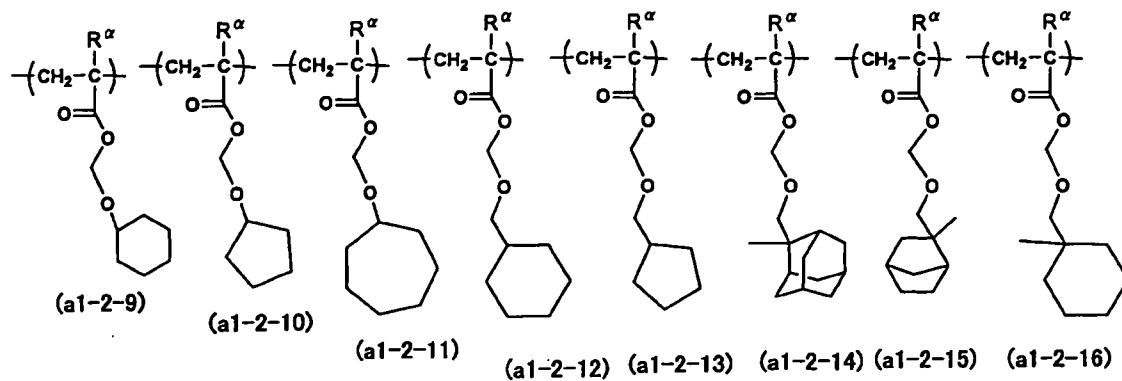
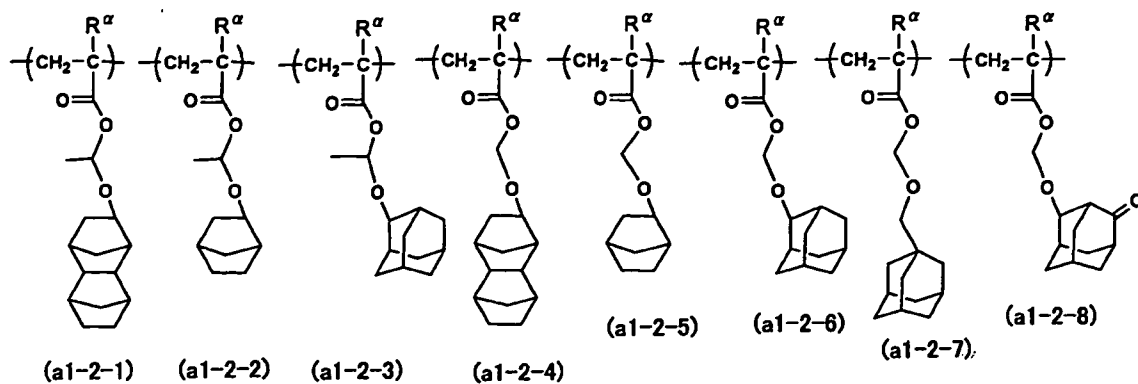
【化 11】



## 【化 12】

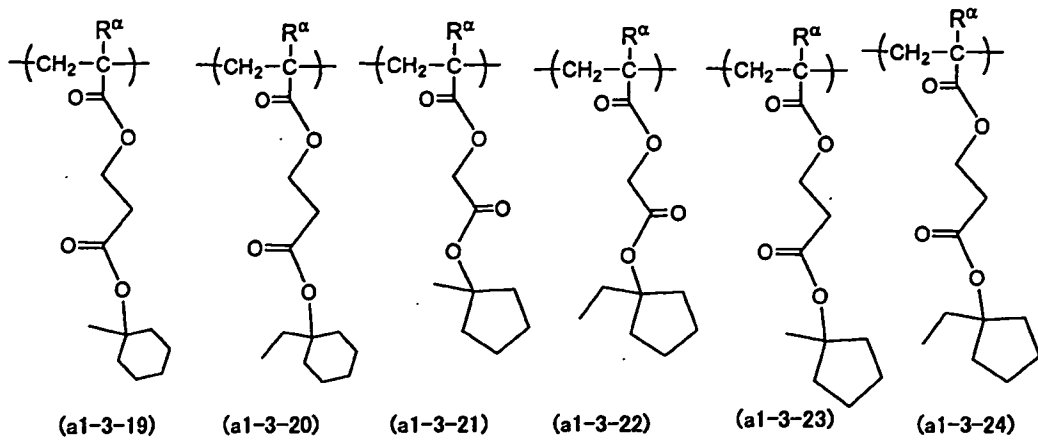


【化 13】

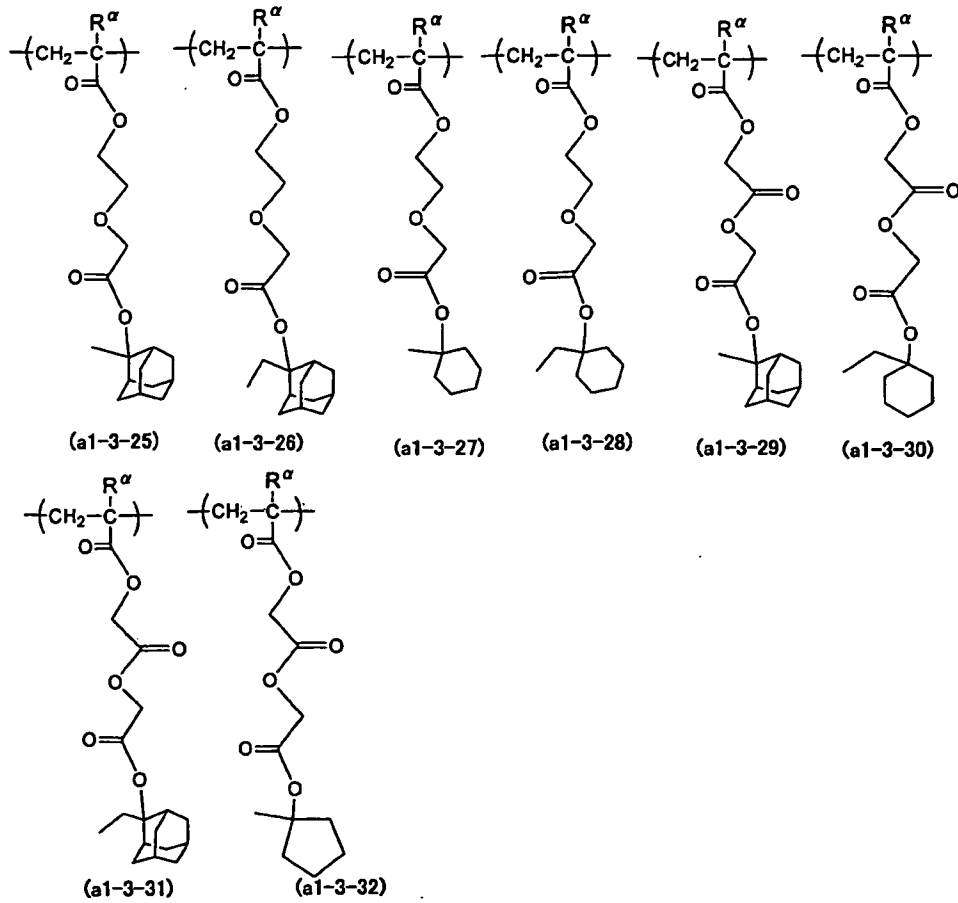




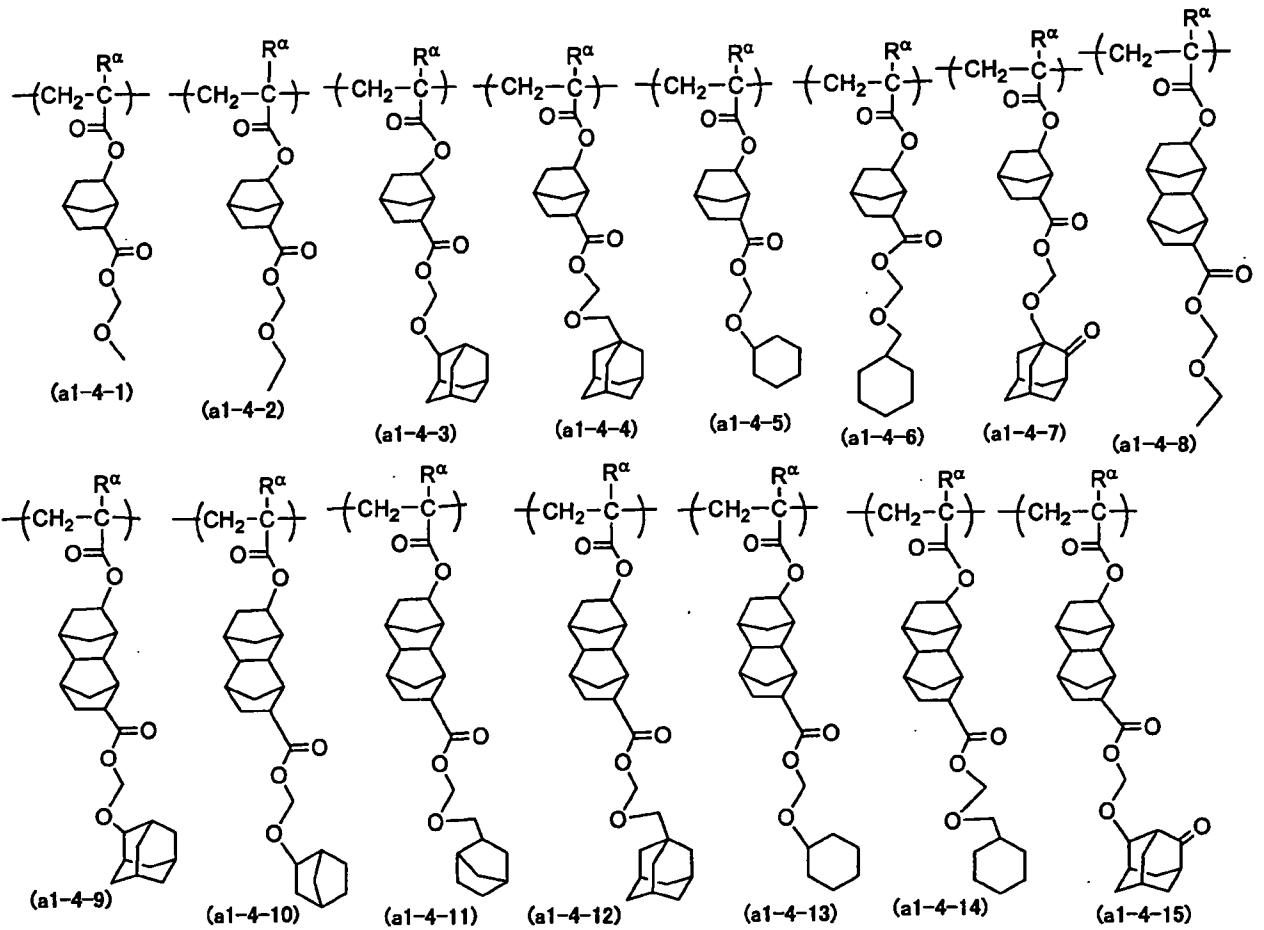
## 【化 15】



## 【化 16】



## 【化 17】



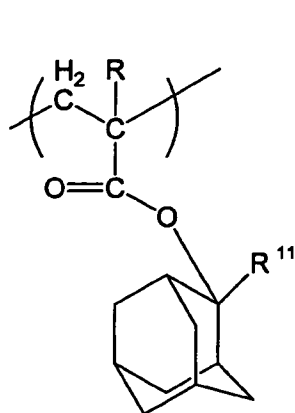
結構單位 (a1) 可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

其中，又以通式 (a1-1)、(a1-2) 或 (a1-3) 所表示之結構單位為佳，具體而言，例如以使用由 (a1-1-1) ~ (a1-1-4)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23)、(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。

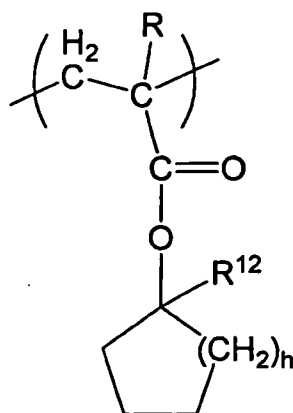
此外，結構單位 (a1)，特別是以包括式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-3) 及 (a1-1-26) 之結構單位的下述通式 (a1-1-01) 所表示之單位、包括式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17)、式 (a1-1-20) ~ (a1-1-23) 及 (a1-1-32) 之結構單位的下述通式 (a1-1-02) 所表示之單位、包括式 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) 之結構單位的下述

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)所表示之單位亦為佳。

## 【化 18】



... (a 1 - 1 - 0 1)



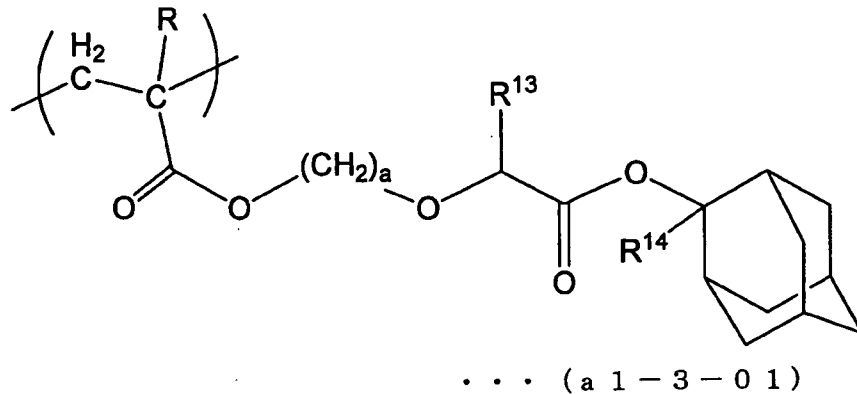
... (a 1 - 1 - 0 2)

[式中，R 為表示各自獨立之氫原子、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。

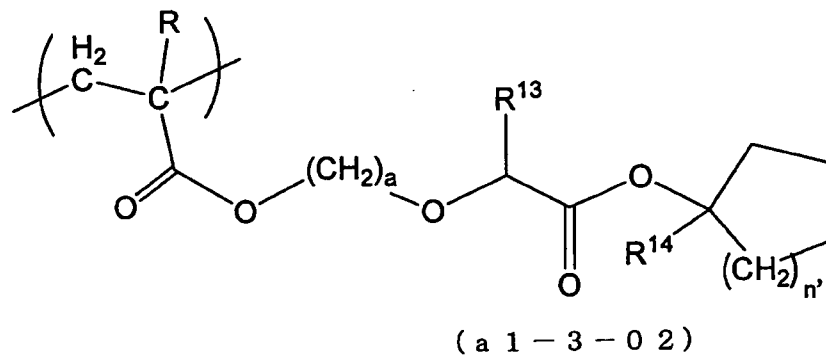
通式(a1-1-02)中，R 與上述為相同之內容。 $R^{12}$  之碳數 1~5 之烷基與 R 中之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基、乙基，或異丙基為佳。h，以 1 或 2 為佳，以 2 為最佳。

## 【化 19】



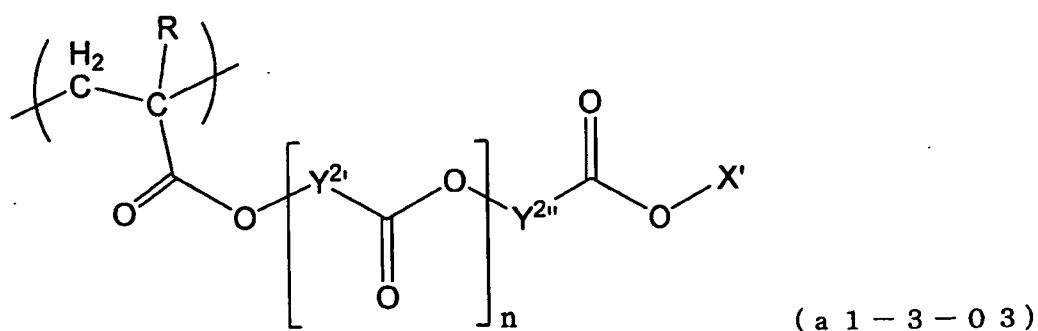
[式中，R 表示氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基；R<sup>14</sup> 與前述內容為相同之內容，R<sup>13</sup> 為氫原子或甲基，a 為 1~10 之整數]。

## 【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<sup>14</sup> 與前述內容為相同之內容，R<sup>13</sup> 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(a1-3-01)~(a1-3-03)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，與前述通式(a1-3)中之  $Y^{22}$  為相同之內容。

$Y^{2'}$ ，以可具有取代基 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。

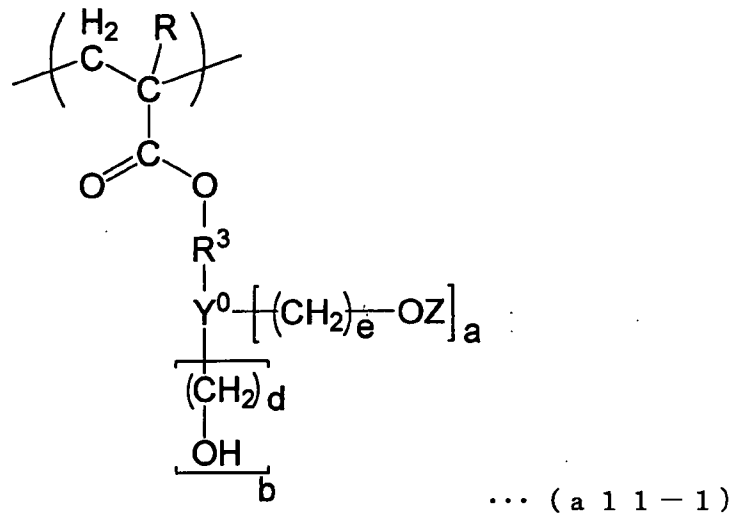
$Y^{2''}$ ，以可具有取代基 2 價之烴基為佳，以直鏈狀之脂肪族烴基為較佳，以直鏈狀之伸烷基為更佳。其中又以碳數 1~5 之直鏈狀之伸烷基為佳，以伸甲基、伸乙基為最佳。

$X'$ 中之酸解離性基，例如與前述內容為相同之內容，以三級烷基酯型酸解離性基為佳，上述(i)1 價之脂肪族環式基的環骨架上具有三級碳原子之基為更佳，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 為更佳，以 1 為最佳。

又，結構單位(a1)，又以下述通式(a11-1)所表示之結構單位(a11-1)亦佳。

【化 22】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基，或碳數 1~5 之鹵化烷基， $R^3$  為單鍵或 2 價之鍵結基， $Y^0$  為可具有取代基之脂肪族烴基，OZ 為酸分解性基，a 為 1~3 之整數，b 為 0~2 之整數，且  $a+b=1\sim 3$ ，d、e 為各自獨立之 0~3 之整數]

式(a11-1)中，R 與前述為相同之內容。R，以氫原子或甲基為佳。

式(a11-1)中， $R^3$  為單鍵或 2 價之鍵結基。 $R^3$  之 2 價之鍵結基，與前述式(a1-0-2)中之  $Y^{22}$  之 2 價之鍵結基為相同之內容。

式(a11-1)中， $Y^0$  之脂肪族烴基，與前述式(a1-0-2)中  $Y^{22}$  中之脂肪族烴基為相同之內容。其中又以脂肪族環式基為佳。「脂肪族環式基」，表示不具有芳香族性之單環式基或多環式基。

結構單位(a11-1)中之「脂肪族環式基」，可具有取代基，或不具有取代基皆可。取代基例如，碳數 1~5 之烷基、氟原子、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(脂肪族環)之結構，只要為由碳及氫所形成之環(烴環)時，則未有特別之限定，該環(脂肪族環)之結構中亦可含有氧原子。又，「烴環」可為飽和、不飽和之任一者皆可，通常以飽和者為佳。

脂肪族環式基可為多環式基、單環式基之任一者皆可。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取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷；由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 2 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 2 個以上之氫原子所得之基等。

又，該脂肪族環式基，例如，碳數 1~5 之烷基、可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之四氫呋喃、四氫吡喃去除 2 個以上之氫原子所得之基等。

結構單位(a11-1)中之脂肪族環式基，以多環式基為佳，其中又以由金剛烷去除 2 個以上之氫原子所得之基為佳。

前述通式(a11-1)中，Z 為含有三級烷基之基或烷氧基

烷基。

(含有三級烷基之基)

「三級烷基」表示具有三級碳原子之烷基。「烷基」，如上所述般，為表示 1 價之飽和烴基，其包含具有鏈狀(直鏈狀、支鏈狀)之烷基及環狀結構之烷基。

「含有三級烷基之基」為表示其結構中含有三級烷基之基。含有三級烷基之基，可僅由三級烷基所構成亦可，或由三級烷基，與三級烷基以外之其他原子或基所構成者亦可。

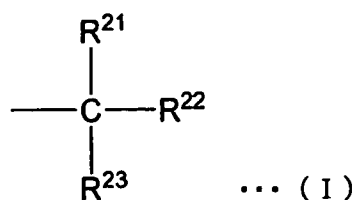
與三級烷基共同構成含有三級烷基之基的前述「三級烷基以外之其他原子或基」，例如羰氧基、羰基、伸烷基、氧原子(-O-)等。

Z 中之含有三級烷基之基，例如不具有環狀結構之含有三級烷基之基、具有環狀結構之含有三級烷基之基等。

不具有環狀結構之含有三級烷基之基為，含有作為三級烷基之支鏈狀之三級烷基，且，其結構內不具有環狀結構之基。

支鏈狀之三級烷基，例如下述通式(I)所表示之基等。

【化 23】



式(I)中， $R^{21} \sim R^{23}$ ，各自獨立表示直鏈狀或支鏈狀之烷基。該烷基之碳數以1~5為佳，以1~3為更佳。

又，通式(I)所表示之基之全碳數，以4~7為佳，4~6為更佳，4~5為最佳。

通式(I)所表示之基，以tert-丁基、tert-戊基等為較佳之例示，又以tert-丁基為更佳。

不具有環狀結構之含有三級烷基之基，例如上述之支鏈狀之三級烷基；上述之支鏈狀之三級烷基為鍵結於直鏈狀或支鏈狀之伸烷基所得之含有三級烷基之鏈狀烷基；具有作為三級烷基之上述支鏈狀之三級烷基的三級烷基氧基羰基；具有作為三級烷基之上述支鏈狀之三級烷基的三級烷基氧基羰基等。

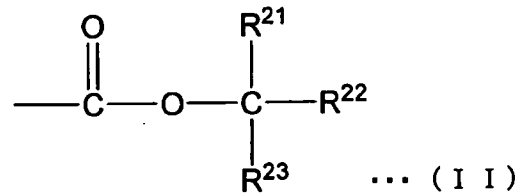
含有三級烷基之鏈狀烷基中之伸烷基以碳數1~5之伸烷基為佳，以碳數1~4之伸烷基為更佳，以碳數~2之伸烷基為最佳。

鏈狀之三級烷基氧基羰基，例如下述通式(II)所表示之基等。

式(II)中之 $R^{21} \sim R^{23}$ ，與前述式(I)中之 $R^{21} \sim R^{23}$ 為相同之內容。

鏈狀之三級烷基氧基羰基，以tert-丁基氧基羰基(t-boc)、tert-戊基氧基羰基為佳。

## 【化 24】



鏈狀之三級烷基氧基羰烷基，例如下述通式 (III) 所表示之基等。

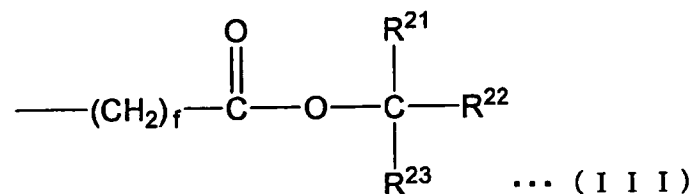
式 (III) 中之  $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ ，與前述式 (I) 中之  $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$  為相同之內容。

$f$  為 1~3 之整數，以 1 或 2 為佳。

鏈狀之三級烷基氧基羰烷基，以 *tert*-丁基氧基羰甲基、*tert*-丁基氧基羰乙基為佳。

該些之中，不具有環狀結構之含有三級烷基之基，以三級烷基氧基羰基或三級烷基氧基羰烷基為佳，三級烷基氧基羰基為更佳，以 *tert*-丁基氧基羰基 (*t-boc*) 為最佳。

## 【化 25】



具有環狀結構之含有三級烷基之基為，其結構內具有三級碳原子與環狀結構之基。

具有環狀結構之含有三級烷基之基中，環狀結構中，構成環之碳數以 4~12 為佳，以 5~10 為更佳，以 6~10 為最佳。環狀結構，例如由單環鏈烷、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。較佳為由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

具有環狀結構之含有三級烷基之基，例如，具有三級烷基為下述 [1] 或 [2] 之基的基等。

[1] 構成環狀之烷基(環烷基)的環之碳原子上，鍵結直鏈狀或支鏈狀之烷基，使該該碳原子形成三級碳原子之基。

[2] 構成環烷基之環的碳原子上，鍵結具有三級碳原子之伸烷基(支鏈狀之伸烷基)的基。

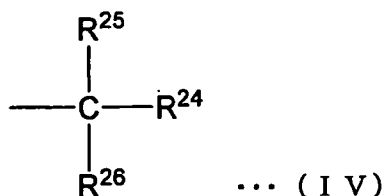
前述 [1] 之基中之直鏈狀或支鏈狀之烷基之碳數，以 1 ~ 5 為佳，以 1 ~ 4 為更佳，以 1 ~ 3 為最佳。

[1] 之基，例如 2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-甲基-1-環烷基、1-乙基-1-環烷基等。

前述 [2] 之基中，支鏈狀之伸烷基所鍵結之環烷基可具有取代基。該取代基例如，氟原子、氟原子所取代之碳數 1 ~ 5 之氟化烷基、氧原子(=O)等。

[2] 之基，例如下述化學式 (IV) 所表示之基等。

【化 26】



式 (IV) 中， $\text{R}^{24}$  為可具有取代基或不具有取代基皆可之環烷基。該環烷基所可具有之取代基例如，氟原子、氟

原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、氧原子 (=O) 等。

$R^{25}$ 、 $R^{26}$ ，各自獨立表示直鏈狀或支鏈狀之烷基，該烷基與前述式 (I) 中之  $R^{21} \sim R^{23}$  之烷基為相同之內容。

(烷氧基烷基)

Z 中之烷氧基烷基，例如下述通式 (V) 所表示之基等。

【化 27】



式中， $R^{41}$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。

$R^{41}$  為直鏈狀、支鏈狀之情形，以碳數 1~5 為佳，以丁基、丙基、乙基、甲基為更佳，特別是以 n-丁基、乙基為最佳。

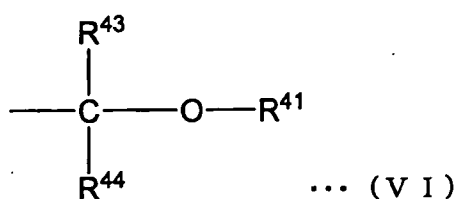
$R^{41}$  為環狀之情形，以碳數 4~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。例如，由可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷、二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如由環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。其中又以由金剛烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為佳。

$R^{42}$  為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。該伸烷基以碳數 1~5 為佳，以碳數 1~3 為更佳，以碳數 1~2 為最佳。



Z 之烷氧基烷基，特別是上述縮醛型酸解離性基為佳，以上述式 (p1)、(p1-1)、(p2) 所表示之基為更佳，以下述通式 (VI) 所表示之基為特佳。

【化 28】



式 (VI) 中， $\text{R}^{41}$  與前述為相同之內容， $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$  為各自獨立之直鏈狀或支鏈狀之烷基，或氫原子。

$\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$  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  $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$  之二者為氫原子之情形，或一者為氫原子，另一者為甲基者為佳。

上述之中，又以 Z 為含有三級烷基之基為佳，以前述通式 (II) 所表示之基為更佳，以 tert-丁基氧基羰基 (t-boc)、1,1-二甲基丙氧基羰基、n-丁氧基甲基為最佳。

前述通式 (a11-1) 中，a 為 1~3 之整數，b 為 0~2 之整數，且， $a+b=1\sim 3$ 。

a 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。

b 以 0 為佳。

a+b 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。

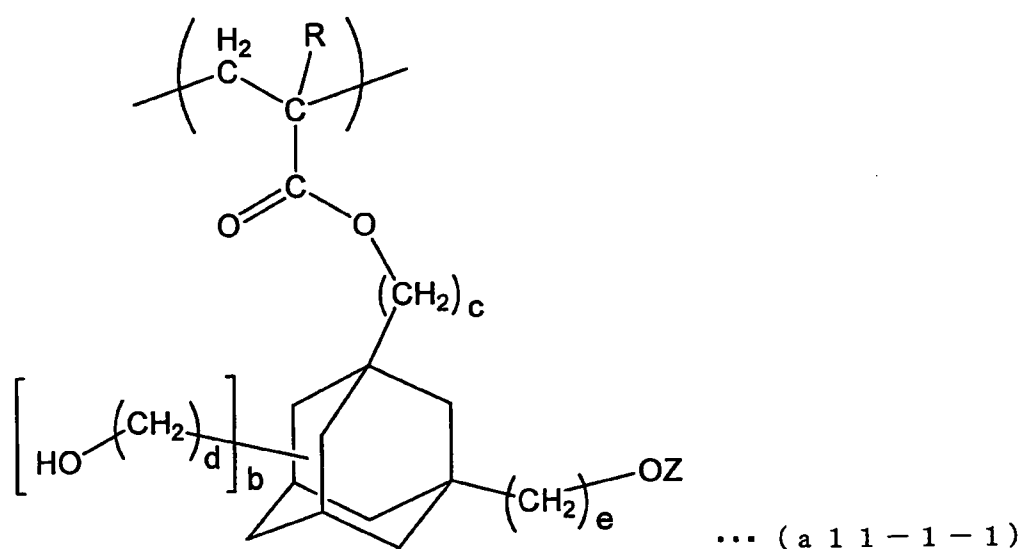
d 為 0~3 之整數，0 或 1 為佳，以 0 為更佳。

e 為 0~3 之整數，0 或 1 為佳，以 0 為更佳。

又， $b$  為 1 以上之情形，結構單位 (a11-1) 亦包含後述結構單位 (a3) 之定義，式 (a11-1) 所表示之結構單位相當於結構單位 (a11-1)，但不相當於結構單位 (a3)。

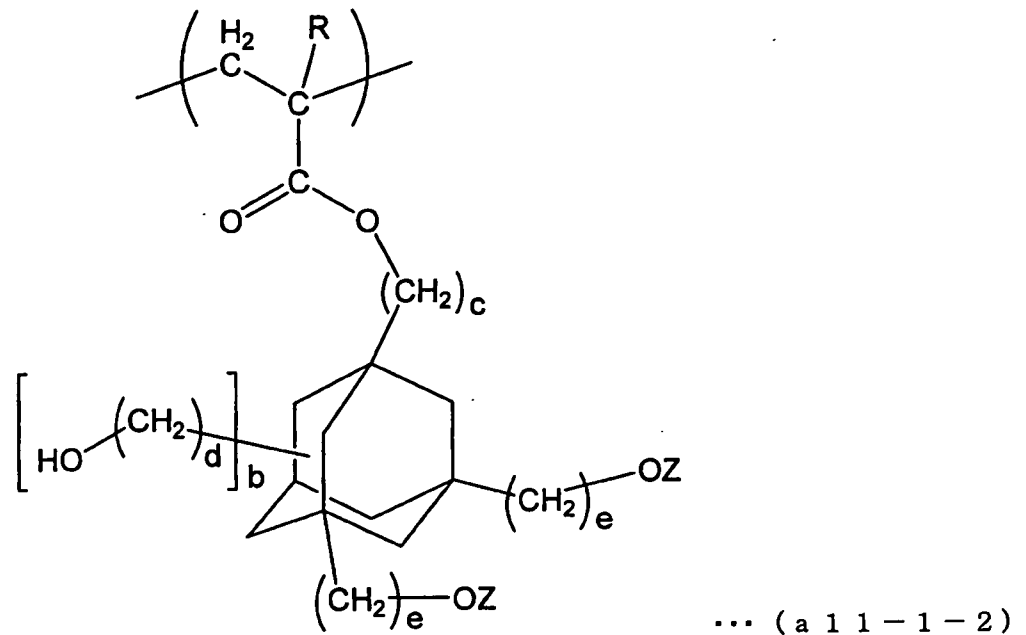
結構單位 (a11-1)，特別是以下述通式 (a11-1-1)、(a11-1-2) 或 (a11-2) 所表示之結構單位為佳，以式 (a11-1-1) 所表示之結構單位為更佳。

【化 29】



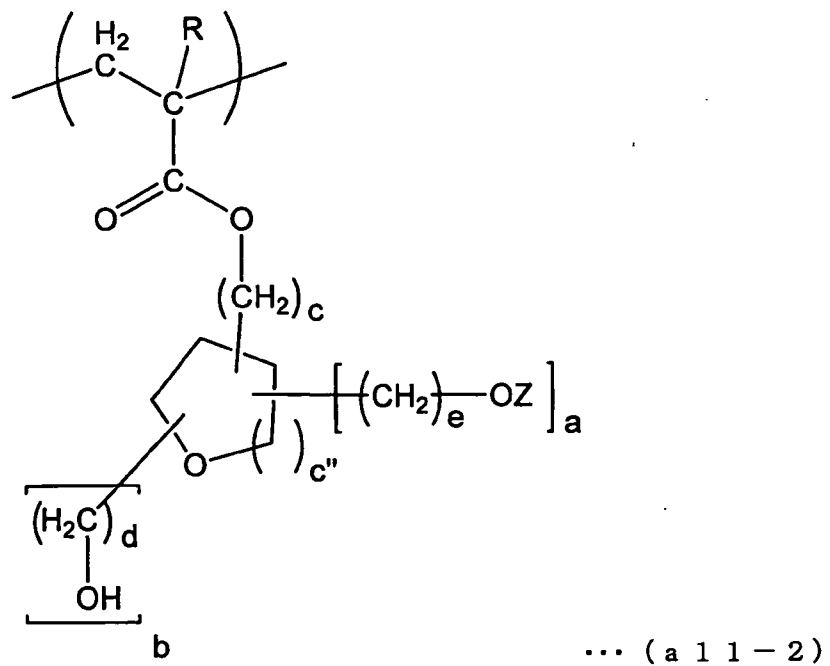
[式中， $R$ ， $Z$ ， $b$ ， $c$ ， $d$ ， $e$  分別與前述內容為相同]。

【化 30】



[式中，R，Z，b，c，d，e 分別與前述內容為相同。式中之複數之 e 及 Z 可分別為相同或相異]

【化 31】



[式中，R，Z，a，b，c，d，e 分別與前述內容為相同，c" 為 1~3 之整數]

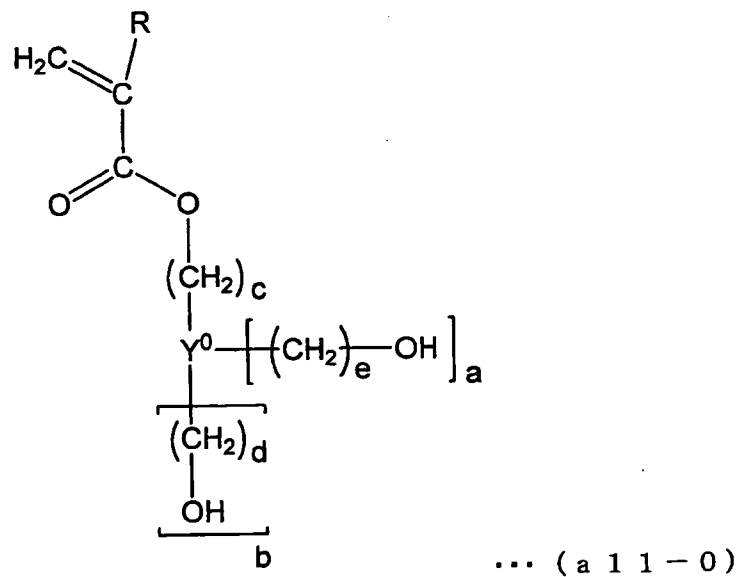
前述式 (a11-2) 中，c" 為 1~3 之整數，以 1 或 2 為

佳，以 1 為更佳。

前述式 (a11-2) 中之  $c$  為 0 之情形，丙烯酸酯之羰氧基 (-C(=O)-O-) 末端的氧原子，以不鍵結於環式基中之氧原子所鍵結之碳原子者為佳。即， $c$  為 0 之情形，以該末端之氧原子與該環式基中之氧原子之間，存在 2 個以上之碳原子者 (此碳原子數為 1 (即形成縮醛鍵結) 之情形除外) 為佳。

衍生結構單位 (a11-1) 之單體，例如將下述通式 (a11-0) 所表示之化合物 (具有 1~3 個醇性羥基之含有脂肪族環式基之丙烯酸酯) 之羥基的一部份或全部，使用公知之方法，使其被含有三級烷基之基或烷氧基烷基所保護之方式予以合成。

【化 32】



[式中， $R$ ， $Y^0$ ， $a$ ， $b$ ， $c$ ， $d$ ， $e$  分別與前述內容為相同]。

(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，以 5~90 莫耳% 為佳，以 10~85 莫

耳%爲更佳，以 15~80 莫耳%爲最佳。於下限值以上時，作爲光阻組成物之際，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。

含有複數種結構單位(a1)之情形，以由結構單位(a1-0-1)及結構單位(a1-0-2)之群所選出之結構單位(前者)，與由結構單位(a11-1)之群所選出之結構單位(後者)組合者爲佳。此組合中，(A1)成份中之前者之比例，以 0~80 莫耳%爲佳，以 5~60 莫耳%爲較佳，以 10~50 莫耳%爲更佳，又，後者之比例以 1~80 莫耳%爲佳，以 1~60 莫耳%爲更佳，以 3~40 莫耳%爲最佳。

(結構單位(a2))

結構單位(a2)爲由含有含-SO<sub>2</sub>-之環式基，且 $\alpha$ 位之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(以下，亦稱爲結構單位(a2<sup>S</sup>))，及含有含內酯之環式基，且 $\alpha$ 位之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(以下，亦稱爲結構單位(a2<sup>L</sup>))所成群所選出之至少 1 種的結構單位。

結構單位(a2)，因含有含-SO<sub>2</sub>-之環式基或內酯環式基時，可提高使用含有該(A1)成份之正型光阻組成物所形成之光阻膜與基板的密著性、提高與含有水之顯影液(特別是鹼顯影製程之情形)之親和性等，而期待可提高微影蝕刻特性。

· 結構單位 ( $a_2^S$ ) :

結構單位 ( $a_2^S$ ) 爲，含有含  $-SO_2-$  之環式基，且  $\alpha$  位之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。

其中，含  $-SO_2-$  之環式基，係指其環骨架中含有含  $-SO_2-$  之環的環式基之意，具體而言，爲  $-SO_2-$  中之硫原子 (S) 形成爲環式基的環骨架之一部份的環式基。其環骨架中含有  $-SO_2-$  之環作爲一個單位之方式計數，僅爲該環之情形爲單環式基，再含有其他之環結構的情形，無論其結構爲何，皆稱爲多環式基。含有  $-SO_2-$  之環式基，可爲單環式亦可，多環式亦可。

含  $-SO_2-$  之環式基，特別是以其環骨架中含有  $-O-SO_2-$  之環式基，即以含有  $-O-SO_2-$  中之  $-O-S-$  形成爲環骨架之一部份之磺內酯 (sultone) 環的環式基爲佳。

含  $-SO_2-$  之環式基，其碳數以 3~30 爲佳，以 4~20 爲較佳，以 4~15 爲更佳，4~12 爲特佳。但，該碳數爲構成環骨架之碳原子之數，爲不包含取代基中之碳數者。

含  $-SO_2-$  之環式基，可爲含  $-SO_2-$  之脂肪族環式基亦可，含  $-SO_2-$  之芳香族環式基亦可。較佳爲含有  $-SO_2-$  之脂肪族環式基。

含  $-SO_2-$  之脂肪族環式基，例如構成其環骨架之碳原子之一部份被  $-SO_2-$  或  $-O-SO_2-$  所取代之脂肪族烴環再去除至少 1 個氫原子所得之基等。更具體而言，例如構成其環骨架之  $-CH_2-$  被  $-SO_2-$  所取代之脂肪族烴環再去除至少 1 個

氫原子所得之基、構成其環的  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  被  $-\text{O}-\text{SO}_2-$  所取代之脂肪族烴環再去除至少 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，以碳數 3~6 之單環鏈烷再去除 2 個氫原子所得之基為佳，該單環鏈烷例如環戊烷、環己烷等例示。多環式之脂環式烴基，以碳數 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  $-\text{SO}_2-$  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，以直鏈狀或支鏈狀為佳。具體而言為，作為前述取代基之烷基所列舉之烷基鍵結氧原子 ( $-\text{O}-$ ) 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。

該取代基之鹵化烷基例如，前述烷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。

該取代基之鹵化烷基例如，前述取代基之烷基所列舉之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。該鹵化烷基以氟化烷基為佳，特別是以全氟烷基為佳。

前述  $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$  中之  $\text{R}''$ ，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。

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

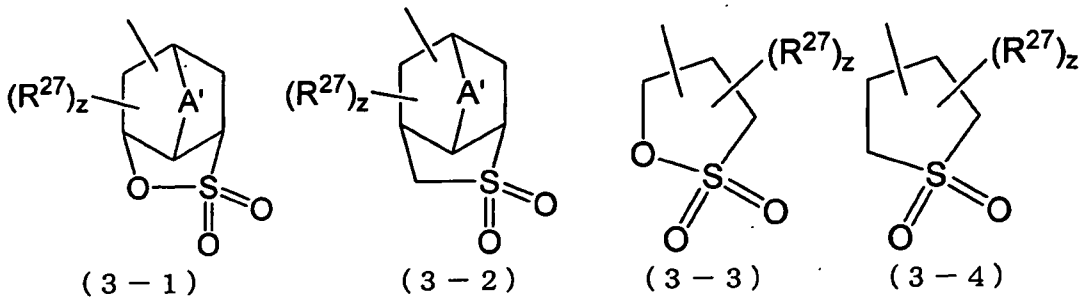
$\text{R}''$  為環狀之烷基之情形，以碳數 3~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，例如可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷，或二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等例示。更具體而言，例如環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

作為該取代基之羥烷基，以碳數 1~6 者為佳，具體而言為，作為前述取代基之烷基所列舉之烷基中之至少 1 個氫原子被羥基所取代之基等。

含  $-\text{SO}_2-$  之環式基，更具體而言，例如下述通式 (3-1) ~ (3-4) 所表示之基等。



## 【化 33】



[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<sup>27</sup> 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- 所得之基等，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 之伸烷基為更佳，以伸甲基為最佳。

z 可為 0~2 之任意數，以 0 為最佳。

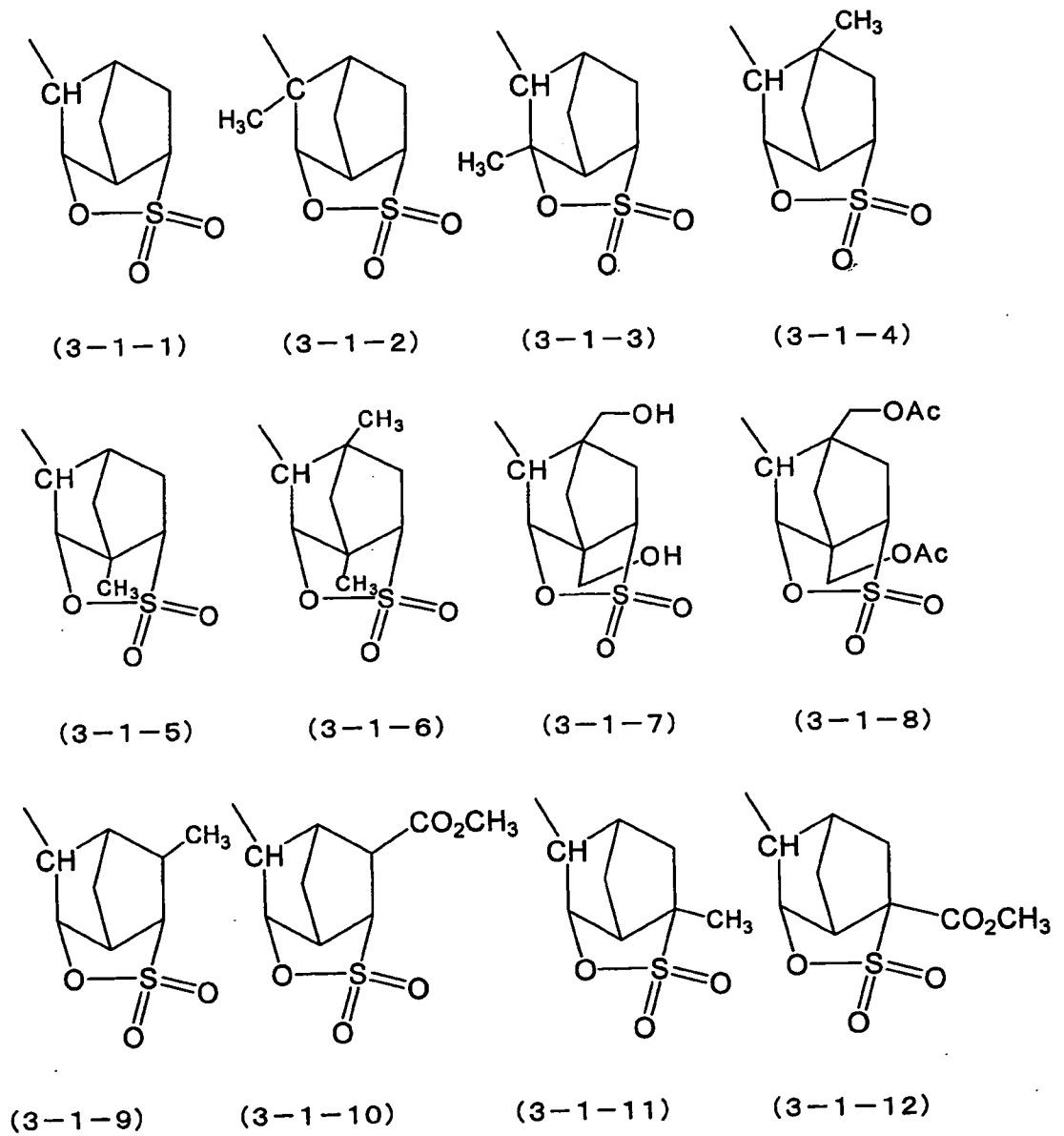
z 為 2 之情形，複數之 R<sup>27</sup> 可分別為相同或相異皆可。

R<sup>27</sup> 中之烷基、烷氧基、鹵化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羥烷基，分別與前述中，可具有含 -SO<sub>2</sub>- 之環

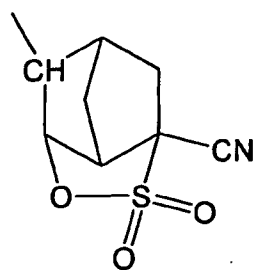
式基所可具有之取代基所列舉之烷基、烷氧基、鹵化烷基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羧烷基為相同之內容。

以下為前述通式(3-1)~(3-4)所表示之具體的環式基之例示。又，式中之「Ac」表示乙醯基。

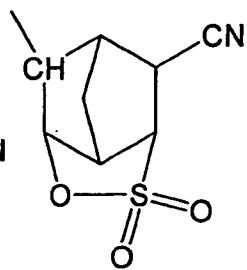
【化 34】



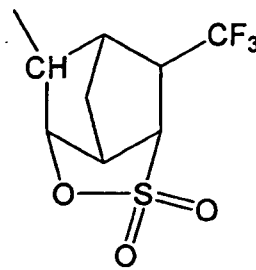
## 【化 35】



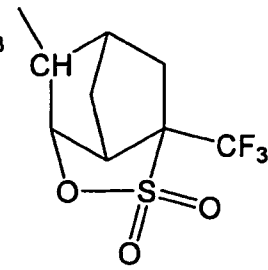
(3-1-13)



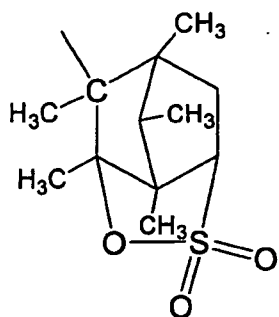
(3-1-14)



(3-1-15)

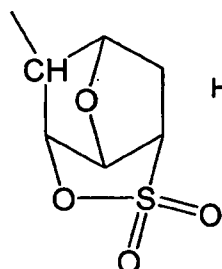


(3-1-16)

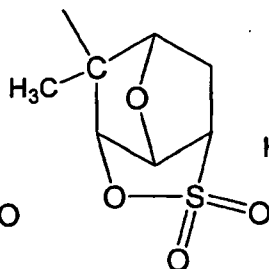


(3-1-17)

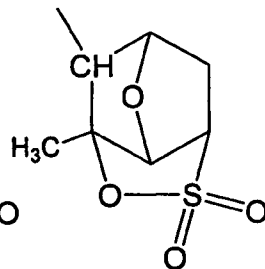
## 【化 36】



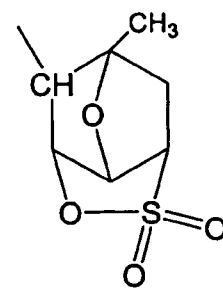
(3-1-18)



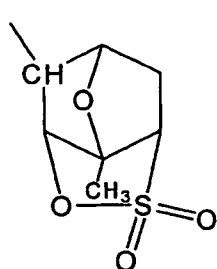
(3-1-19)



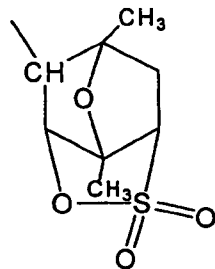
(3-1-20)



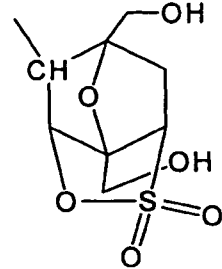
(3-1-21)



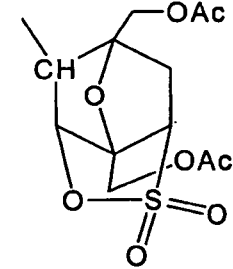
(3-1-22)



(3-1-23)

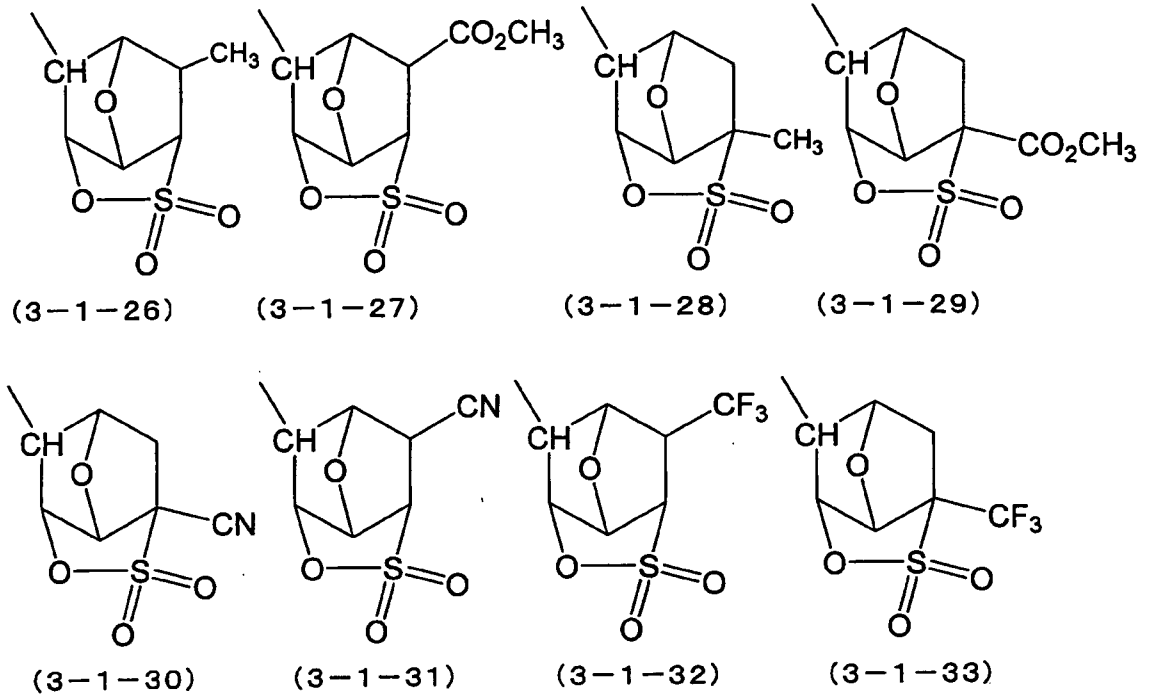


(3-1-24)

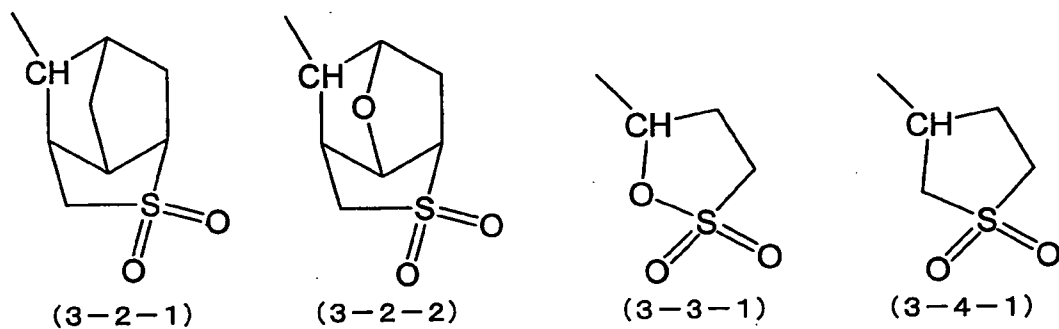


(3-1-25)

## 【化 37】



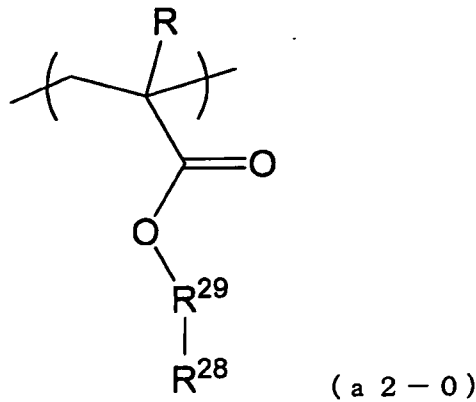
## 【化 38】



含  $-SO_2-$  之環式基，於上述之中，又以前述通式 (3-1) 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一種為更佳，以前述化學式 (3-1-1) 所表示之基為最佳。

結構單位 (a2<sup>S</sup>) 之例，更具體而言，例如下述通式 (a2-0) 所表示之結構單位等。

## 【化 39】



[式中，R 爲氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $R^{28}$  爲含有  $-SO_2-$  之環式基， $R^{29}$  爲單鍵或 2 價之鍵結基]

式 (a2-0) 中，R 與前述爲相同之內容。

$R^{28}$  與前述所列舉之含有  $-SO_2-$  環式基爲相同之內容。

$R^{29}$ ，可爲單鍵、2 價之鍵結基之任一者。就使本發明之效果更優良等觀點，以 2 價之鍵結基爲佳。

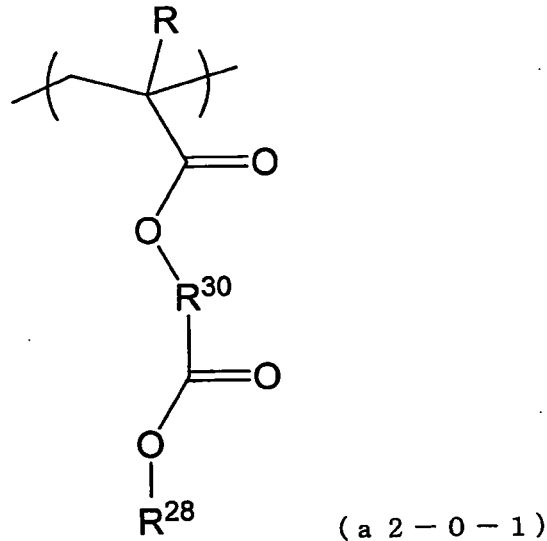
$R^{29}$  中之 2 價之鍵結基，並未有特別限定，例如，與前述式 (a1-0-2) 中之  $Y^{22}$  之 2 價之鍵結基爲相同之內容。該些之中，又以伸烷基，或含有酯鍵結 ( $-C(=O)-O-$ ) 者爲佳。

該伸烷基以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基爲佳。具體而言，爲與前述  $Y^{22}$  中之脂肪族烴基所列舉之直鏈狀之伸烷基、支鏈狀之伸烷基爲相同之內容。

含有酯鍵結之 2 價之鍵結基，特別是通式：

$-R^{30}-C(=O)-O-$  [式中， $R^{30}$  爲 2 價之鍵結基] 所表示之基爲佳。即，結構單位 (a2<sup>S</sup>) 以下述通式 (a2-0-1) 所表示之結構單位爲佳。

## 【化 40】



[式中，R 及  $R^{28}$  各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，與前述式(a1-0-2)中之 $Y^{22}$ 之 2 價之鍵結基為相同之內容。

$R^{30}$  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，例如與後述之 X 中之較佳例示所列舉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，以伸甲基或乙烯基為佳，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， $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 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之 2 價之鍵結基為佳，前述式 -A-O-B-、

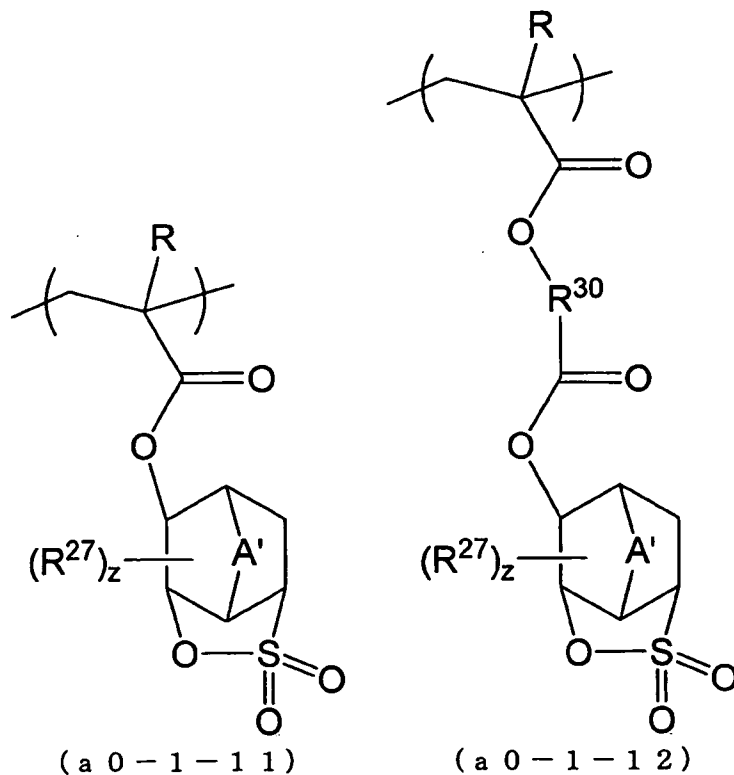
-[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B-或 -A-O-C(=O)-B-所表示之基為更佳。

其中又以式 -A-O-C(=O)-B-所表示之基為佳，

-(CH<sub>2</sub>)<sub>c1</sub>-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>d1</sub>-所表示之基為特佳。c1 為 1~5 之整數，又以 1 或 2 為佳。d1 為 1~5 之整數，又以 1 或 2 為佳。

結構單位 (a2<sup>s</sup>)，特別是以下述通式 (a0-1-11) 或 (a0-1-12) 所表示之結構單位為佳，式 (a0-1-12) 所表示之結構單位為更佳。

【化 41】



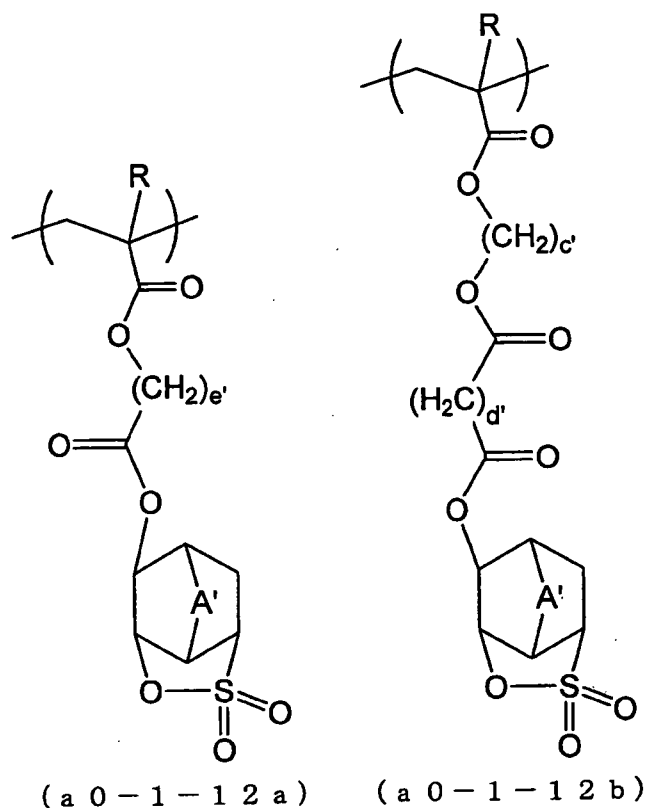
[式中，R、A'、R<sup>27</sup>、z 及 R<sup>30</sup> 分別與前述內容為相同]。

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

$R^{30}$ ，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。 $R^{30}$  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，其各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) 所表示之結構單位，特別是以下述通式 (a0-1-12a) 或 (a0-1-12b) 所表示之結構單位為佳。

【化 42】



[式中，R 及 A' 分別與前述內容為相同， $c' \sim e'$  為各自獨立之 1~3 之整數]

· 結構單位 ( $a2^L$ ) :

結構單位 ( $a2^L$ ) 為，含有含內酯之環式基，且  $\alpha$  位之



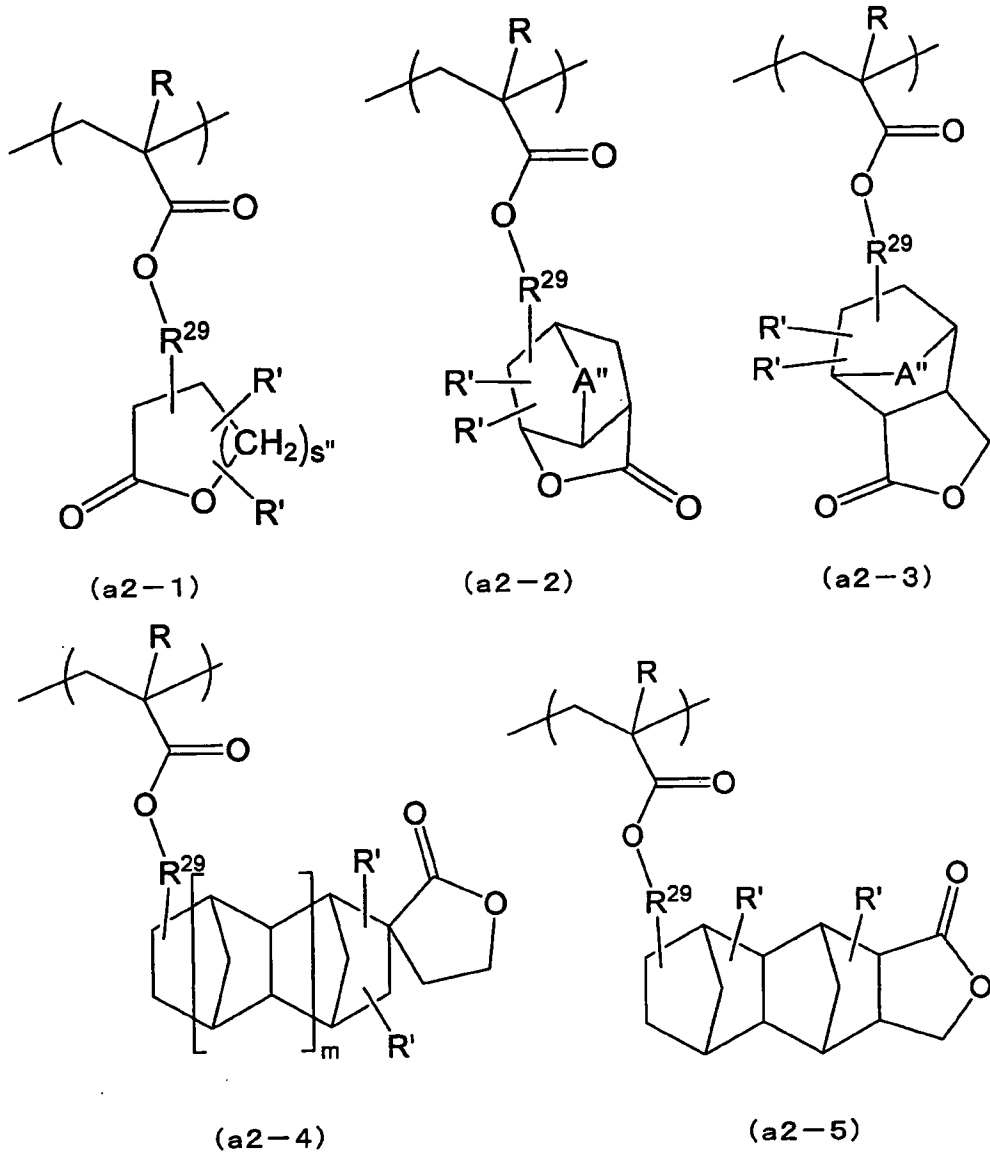
碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位。

其中，含內酯之環式基係指，其環骨架中含有含  $-O-C(O)-$  之環(內酯環)的環式基。內酯環作為一個單位之方式計數，僅含有內酯環之情形為單環式基、再含有其他之環結構的情形，無論其結構為何，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 ( $a2^L$ ) 中之內酯環式基，並未有特別限定，而可使用任意之基。具體而言，含內酯之單環式基，例如 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 個氫原子所得之基等。

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之單位，更具體而言，例如下述通式 ( $a2-1$ ) ~ ( $a2-5$ ) 所表示之結構單位等。

## 【化 43】



[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<sup>29</sup> 為單鍵或 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時，以氫原子為佳。

R''中之烷基，其可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

R''為直鏈狀或支鏈狀之烷基之情形，以碳數 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，例如可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷、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例示。具體而言，例如環戊烷、環己烷等之單環鏈烷，或金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

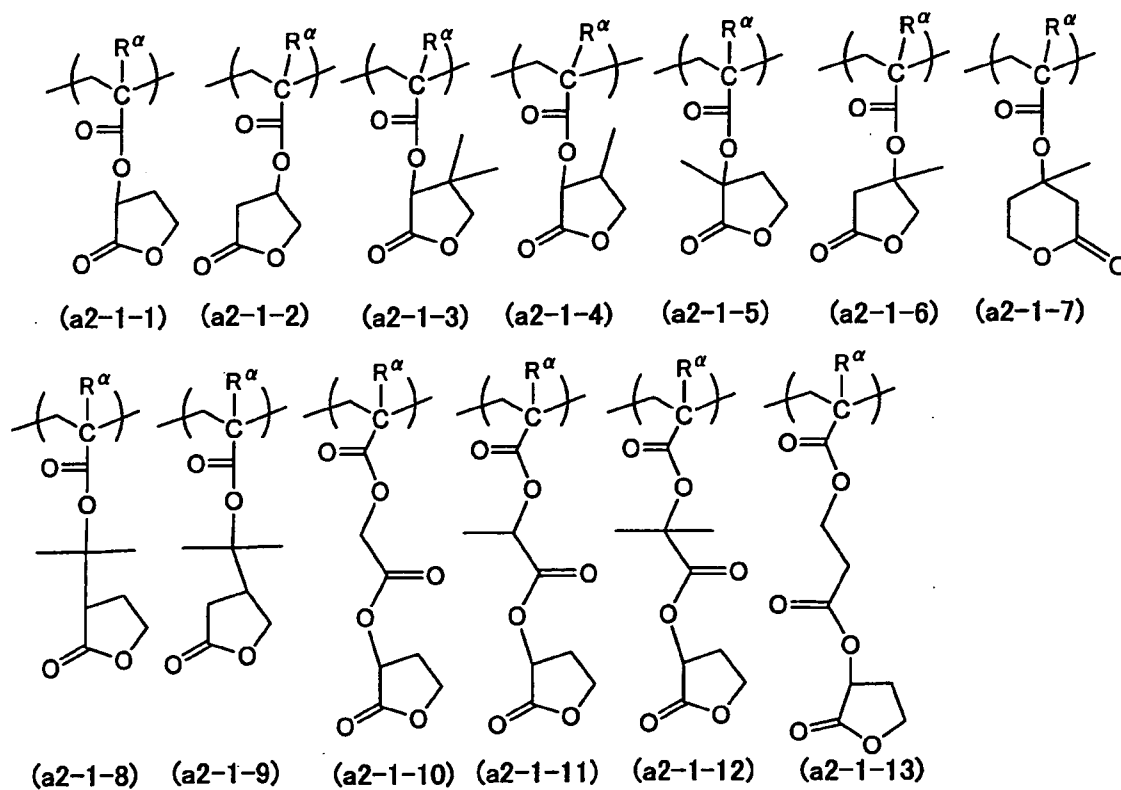
A''，與前述通式(3-1)中之 A'為相同之內容。A''以碳數 1~5 之伸烷基、氧原子(-O-)或硫原子(-S-)為佳，以碳數 1~5 之伸烷基或 -O-為更佳。碳數 1~5 之伸烷基，以伸甲基或二甲基伸甲基為更佳，以伸甲基為最佳。

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

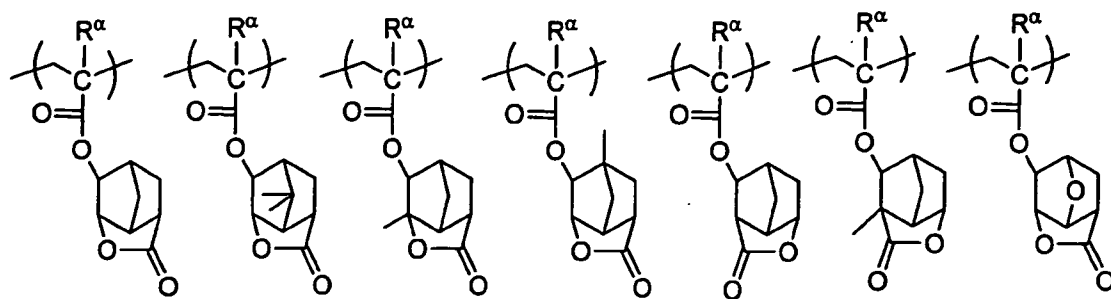
式(a2-1)中，s''為 1~2 為佳。

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

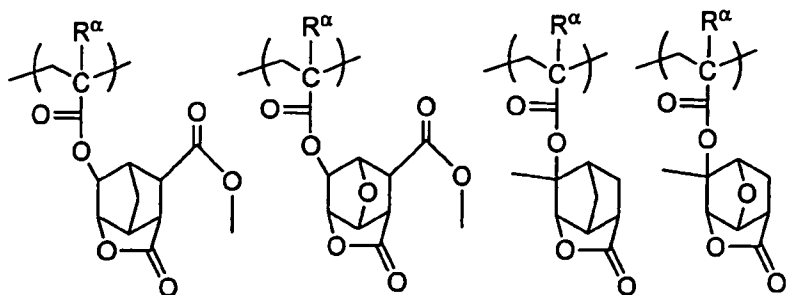
## 【化 44】



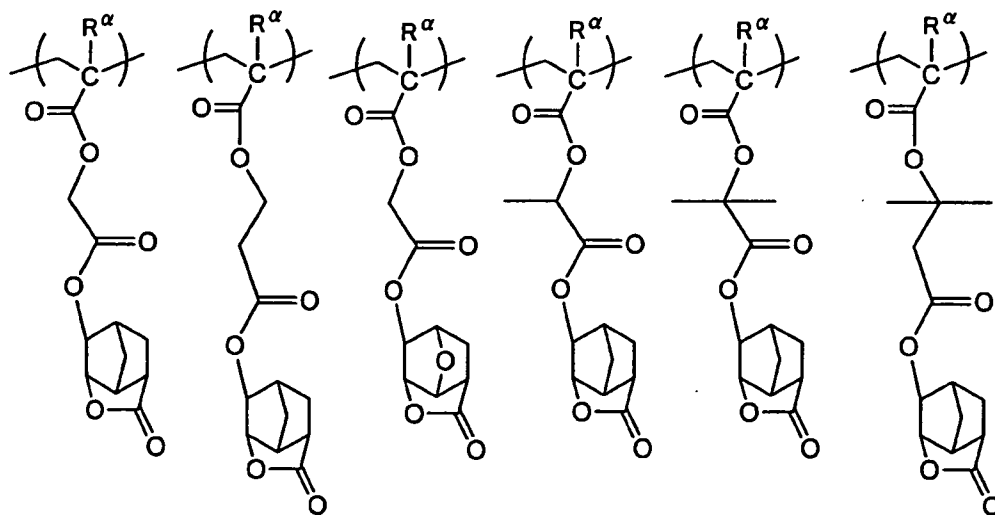
【化 45】



(a2-2-1) (a2-2-2) (a2-2-3) (a2-2-4) (a2-2-5) (a2-2-6) (a2-2-7)

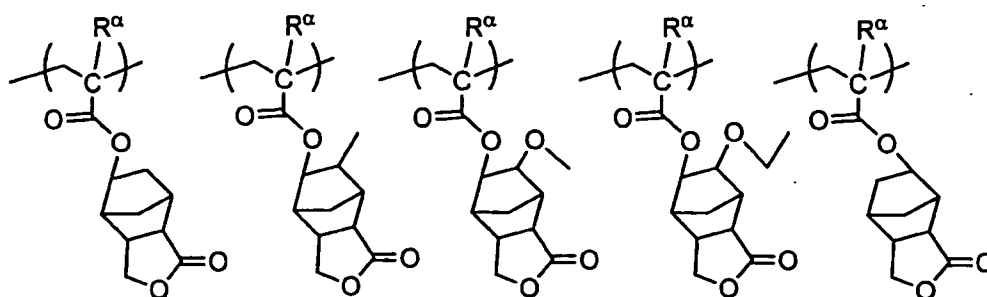


(a2-2-8) (a2-2-9) (a2-2-10) (a2-2-11)



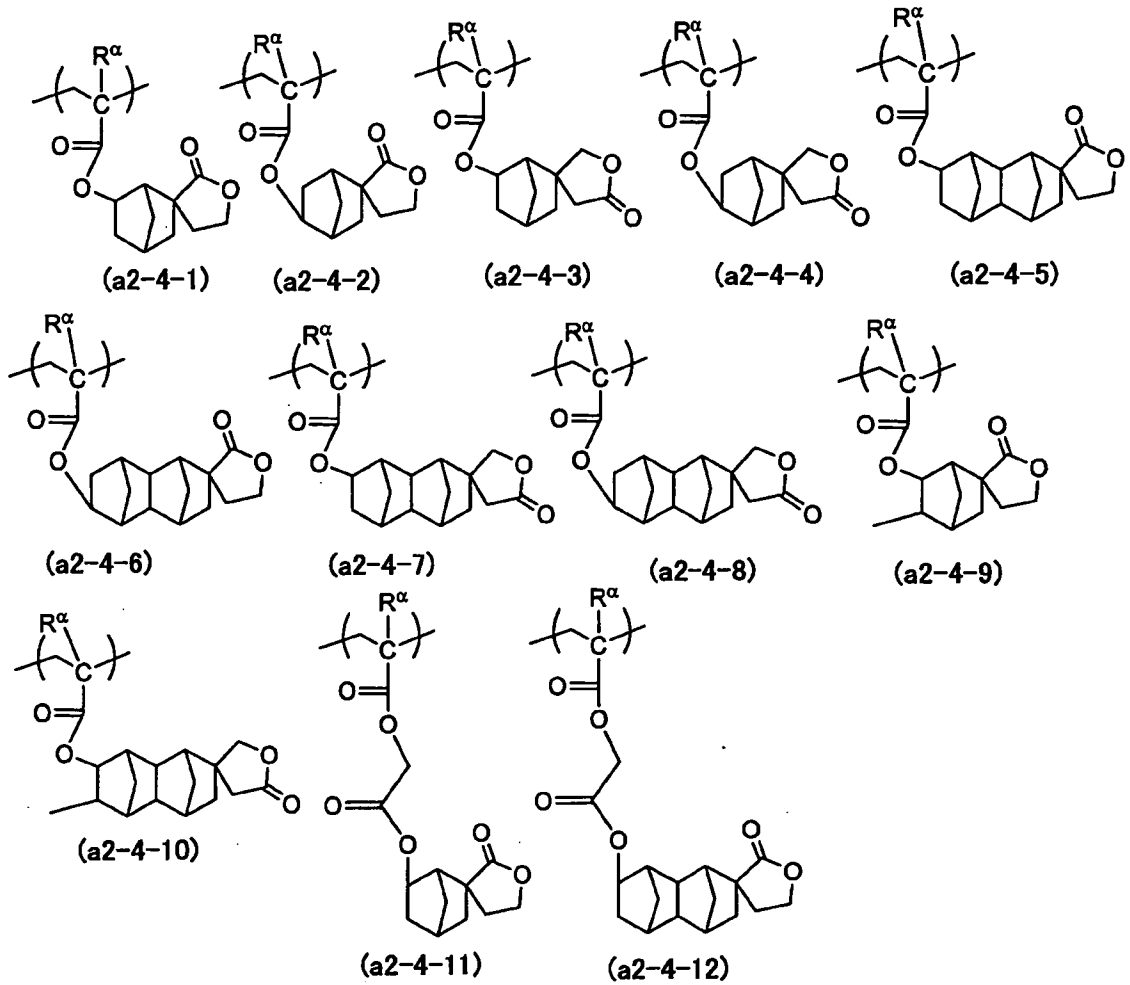
(a2-2-12) (a2-2-13) (a2-2-14) (a2-2-15) (a2-2-16) (a2-2-17)

【化 46】

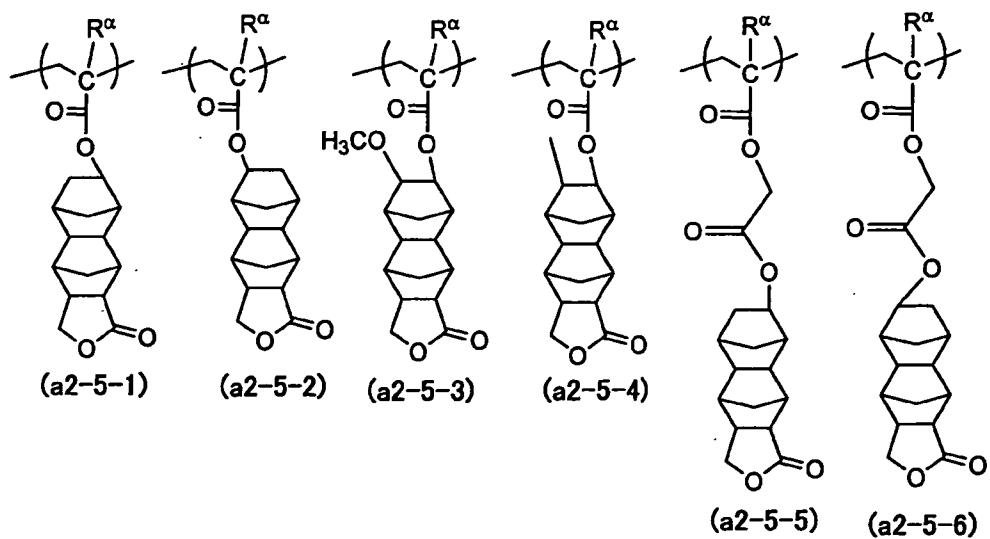


(a2-3-1) (a2-3-2) (a2-3-3) (a2-3-4) (a2-3-5)

【化 47】



【化 48】



結構單位 (a2<sup>L</sup>)，以由前述通式 (a2-1) ~ (a2-5) 所表示之結構單位所成群所選出之至少 1 種為佳，以由通式 (a2-

1)~(a2-3)所表示之結構單位所成群所選出之至少 1 種為更佳，前述通式(a2-1)或(a2-3)所表示之結構單位所成群所選出之至少 1 種為特佳。

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)所表示之結構單位所成群所選出之至少 1 種為佳。

(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>)亦可，僅使用結構單位(a2<sup>L</sup>)亦可，或將其合併使用亦可。又，結構單位(a2<sup>S</sup>)或結構單位(a2<sup>L</sup>)，可單獨使用 1 種亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明中，特別是結構單位(a2)，以其至少具有結構單位(a2<sup>S</sup>)，故可以提高本發明之效果，而為更佳。

(A1)成份中，結構單位(a2)之比例，相對於構成(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。結構單位(a2)之含量於下限值以上時，可得到充分之效果，於上限值以下時，可得到與其他結構單位之平衡，且可得到具有良好之 DOF、CDU 等各種微影蝕刻特性及良好的圖型形狀。

(結構單位(a3))

結構單位(a3)為，不相當於前述結構單位(a1)~(a2)之含有極性基之脂肪族烴基，且  $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫

原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位。

(A1)成份具有結構單位(a3)時，可提高(A)成份之親水性，提高解析性等。

極性基，例如羥基、氟基、羧基、烷基中之氫原子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，多數被提案之內容中，適當地選擇使用。該多環式基之碳數以 7~30 為佳。

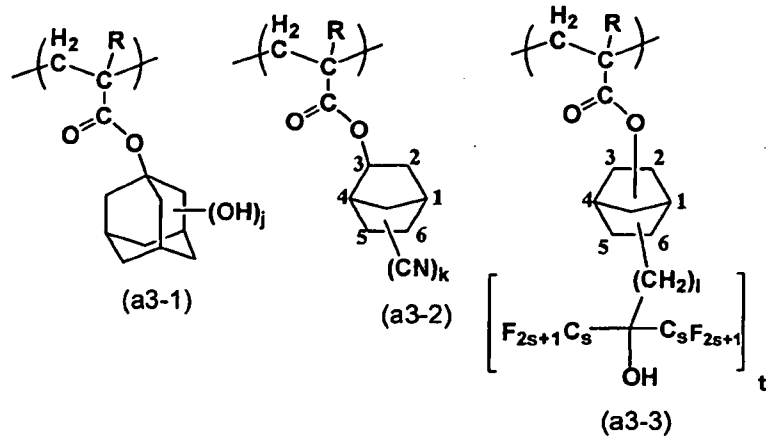
其中又以含有羥基、氟基、羧基，或烷基中之氫原子的一部份被氟原子所取代之含有羥烷基的脂肪族多環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位為更佳。該多環式基例如，由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等去除 2 個以上之氫原子所得之基等例示。具體而言，例如由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 2 個以上之氫原子所得之基等。該些多環式基之中，又以由金剛烷去除 2 個以上之氫原子所得之基、降莖烷去除 2 個以上之氫原子所得之基、四環十二烷去除 2 個以上之氫原子所得之基就工業上而言為較佳。

結構單位(a3)為，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，由丙烯酸之羥基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) 所表示之結構單位、下述式 (a3-2) 所表示之結構單位、下述式 (a3-3) 所表示之結構單位為佳。

【化 49】



[式中，R 與前述為相同之內容，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，以羥基鍵結於金剛烷基之 3 位與 5 位者為佳。j 為 1 之情形，以羥基鍵結於金剛烷基之 3 位者為佳。

j 以 1 為佳，羥基鍵結於金剛烷基之 3 位者為特佳。

式 (a3-2) 中，k 以 1 為佳。氰基以鍵結於降莖烷之 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。該些又以丙烯酸之羧基末端，鍵結 2-降莖烷或 3-降莖烷者為佳。氟化烷醇以鍵結於降莖烷之 5 或 6 位者為佳。

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，結構單位 (a3) 之比例，相對於構成 (A1)

成份之全結構單位，以 1~50 莫耳%為佳，以 3~45 莫耳%為更佳，以 5~40 莫耳%為最佳。結構單位(a3)於含有下限值以上時，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。

(其他結構單位)

(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(以下，亦稱為結構單位(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，則並未有特別限定，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之多數成份。

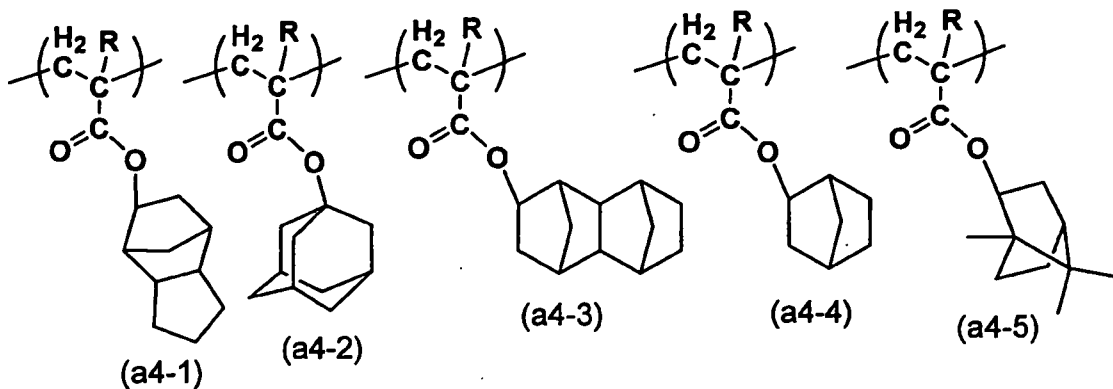
結構單位(a4)，例如含有非酸解離性之脂肪族多環式基，且  $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位、苯乙烯單體、乙烯萘單體所衍生之結構單位等為佳。該多環式基例如與前述之結構單位(a1)之情形中所例示之者為相同之內容，其可使用以往已知之 ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用(較佳為 ArF 準分子雷射用)等之光阻組成物之樹脂成份所使用之多數結構單位。

特別是以由三環癸基、金剛烷基、四環十二烷基、異莖基、降莖烷所選出之至少 1 種時，就工業上容易取得等觀點而為較佳。該些多環式基，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，可例示如下述通式 (a4-1) ~ (a4-5) 之結構等。

【化 50】



[式中，R 與前述為相同之內容]。

結構單位 (a4)，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

(A1) 成份中含有結構單位 (a4) 之情形，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 ~ 20 莫耳% 為佳，以 1 ~ 15 莫耳% 為更佳，以 1 ~ 10 莫耳% 為最佳。

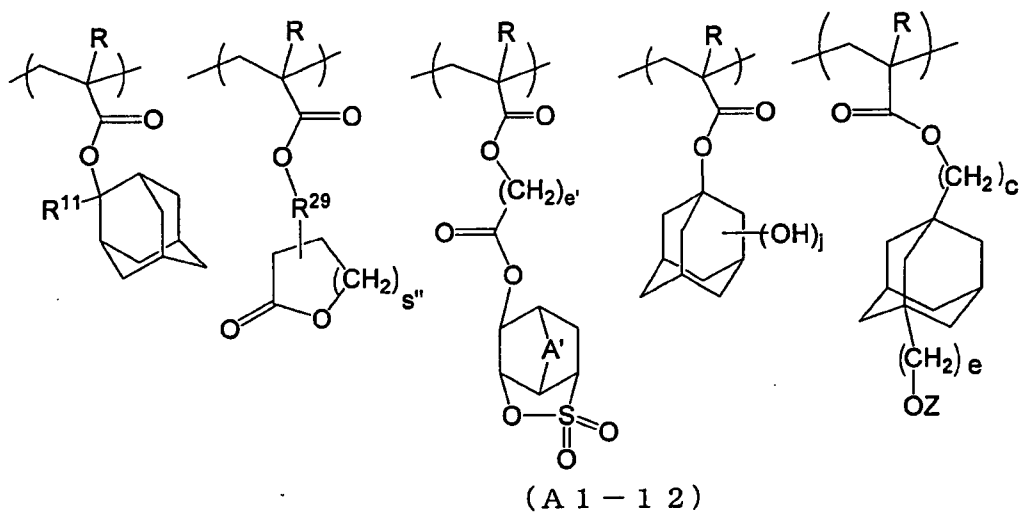
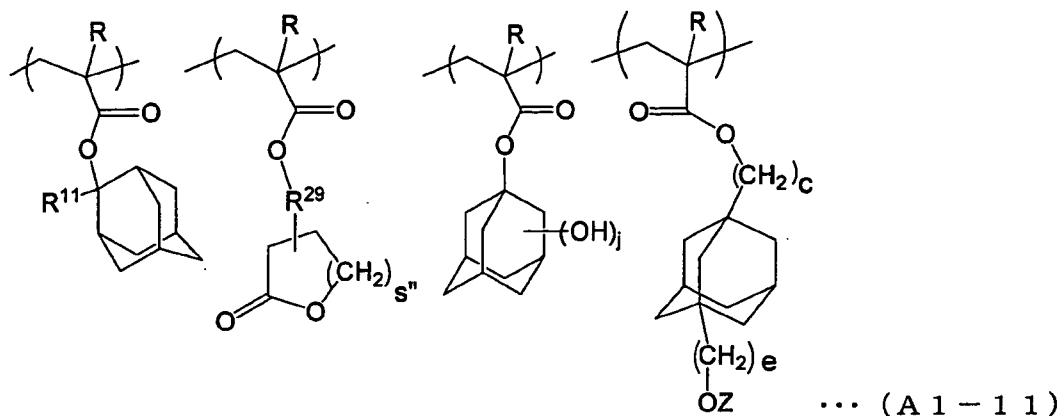
(A1) 成份，以具有結構單位 (a1) 之共聚物為佳。

該共聚物，例如，結構單位 (a1) 及結構單位 (a3) 所構成之共聚物；結構單位 (a1) 及 (a2) 所構成之共聚物；結構單位 (a1)、(a2) 及 (a3) 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) ~ (A1-12) 所示結構單位之組合為佳。下述通式中，R、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{s}''$ 、j、c、e、Z、A'、e' 分別與前述內容為相同，式中之複數的 R、 $\text{R}^{29}$ 、R' 可各自為相同或相異皆

可。

【化 51】



(A1)成份之質量平均分子量(Mw)(凝膠滲透色層分析法之聚苯乙烯換算基準),並未有特別限定,一般以 1000 ~ 50000 為佳,以 1500~30000 為更佳,以 2500~20000 為最佳。此範圍之上限值以下時,作為光阻使用時,對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截面形狀。

又,(A1)成份之分散度(Mw/Mn)為,則並未有特別限定,以 1.0~5.0 為佳,以 1.0~3.0 為更佳,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之效果。

#### [(A2)成份]

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

具體而言，具有複數之酚骨架的化合物之羥基的一部份氫原子被上述酸解離性基所取代者等。

(A2)成份，例如，已知之非化學增幅型之 g 線或 i 線光阻中作為增感劑，或耐熱性提升劑的低分子量酚化合物之羥基的一部份氫原子被上述酸解離性基所取代者為佳，為上述成份時，可任意地使用。

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之甲醛縮合物的 2~6 核體等。當然並不受該些內容所限定。特別是具有 2~6 個三苯基甲烷骨架之酚化合物時,以具有優良解析性、LWR 等而為較佳。

酸解離性基亦未有特別限定,例如可為上述之內容等。

(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。

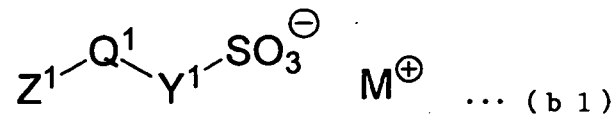
上述之中,又以(A)成份,以含有(A1)成份者為佳。

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

#### <(B)成份>

本發明之光阻組成物中,(B)成份為含有下述通式(b1)所表示之化合物所形成之酸產生劑(B1)(以下,亦稱為「(B1)成份」)。

## 【化 52】



[式中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子]

## [(B1)成份]

## · 陰離子部

式(b1)中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基。

$Z^1$  之含環骨架之烴基，可為芳香族烴基亦可，脂肪族環式基亦可。

芳香族烴基為具有芳香環之烴基。該芳香族烴基之碳數以 5~30 為佳，以 5~20 為更佳，以 6~15 為特佳，以 6~12 為最佳。

芳香族烴基，具體而言，為由苯基、聯苯基(biphenyl)、萸基(fluorenyl)、萘基、蔥基(anthryl)、菲基等芳香族烴環去除 1 個氫原子所得之芳基、苯甲基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等之芳基烷基等。前述芳基烷基中之烷基鏈之碳數，以 1~4 為佳，以 1~2 為更佳，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的碳原子之一部份可被雜原子所取代，

鍵結於該芳香族烴基所具有之芳香環的氫原子可被取代基所取代。

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、氮原子等雜原子所取代之雜芳基、構成前述芳基烷基中之芳香族烴環的碳原子之一部份被前述雜原子所取代之雜芳基烷基等。

後者例示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，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。

前述芳香族烴基之取代基之鹵化烷基例如，前述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。

其中又以  $Z^1$  中之芳香族烴基，可具有取代基之苯基，或可具有取代基之萘基者為佳。

$Z^1$  中之脂肪族環式基，可為單環式基亦可，多環式基亦可。其碳數為 3~30，又以 5~30 為佳，以 5~20 為更佳，以 6~15 為特佳，以 6~12 為最佳。

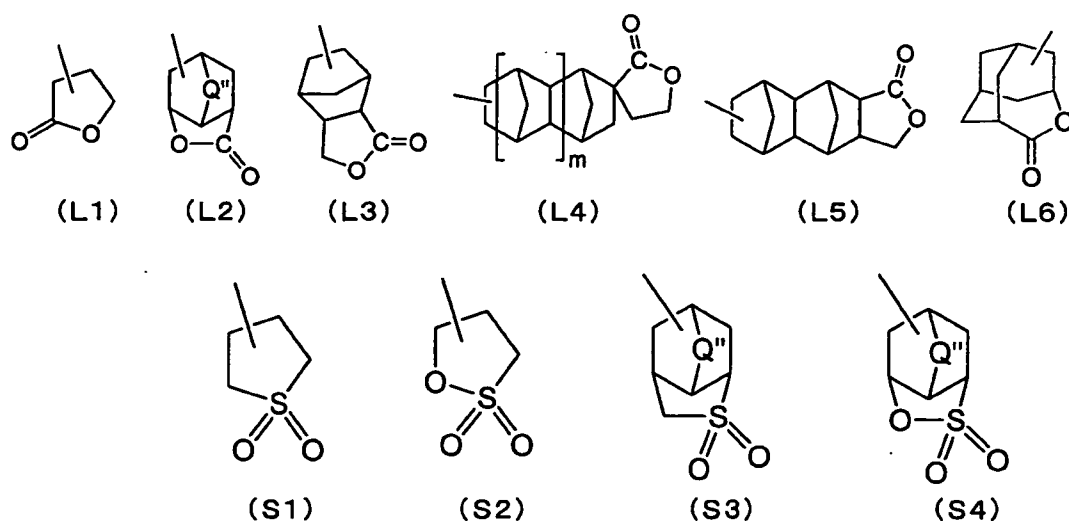


具體而言，例如，由單環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基；由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。更具體而言，例如環戊烷、環己烷等之單環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基；金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基等。

脂肪族環式基為，其環結構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。

脂肪族環式基為，其環結構中含有含雜原子之取代基之情形，該含有雜原子之取代基，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，例如下述式 (L1)~(L6)、(S1)~(S4) 等。

【化 53】



[式中， $Q''$  為碳數 1~5 之伸烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}-$  或  $-S-R^{95}-$ ， $R^{94}$  及  $R^{95}$  為各自獨立之碳數 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，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。

該些之脂肪族環式基中，構成該環結構之碳原子所鍵結之氫原子的一部份可被取代基所取代。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、鹵素原子分別與前述可取代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。

本發明中之  $Z^1$ ，以可具有取代基脂肪族環式基為佳，以可具有取代基之多環式之脂肪族環式基為更佳，又以前述多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基，或，前述式 (L2)~(L6)、(S3)~(S4) 所表示之基為最佳。

式(b1)中， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基。

$Q^1$ ，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、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( $-O-C(=O)-O-$ )等之非烴系之氧原子之鍵結基；該非烴系之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 為更佳，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

$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 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  $-\text{R}^{91}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{92}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{93}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  為佳。

式 (b1) 中， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基。 $Y^1$  中之氟化伸烷基，例如前述  $Q^1$  所列舉之伸烷基之中，碳數 1~4 之伸烷基之氫原子的一部份或全部被氟原子所取代之基等。

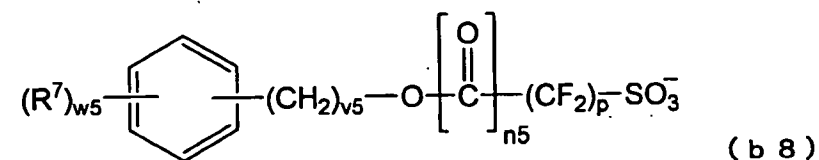
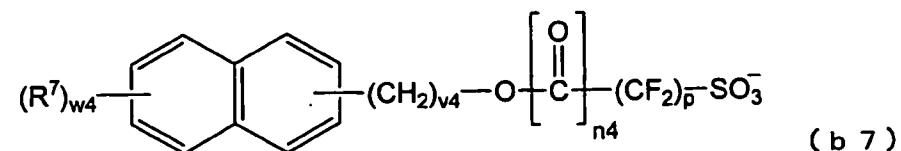
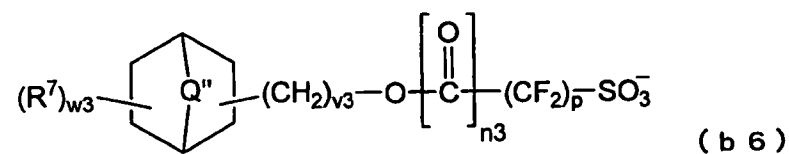
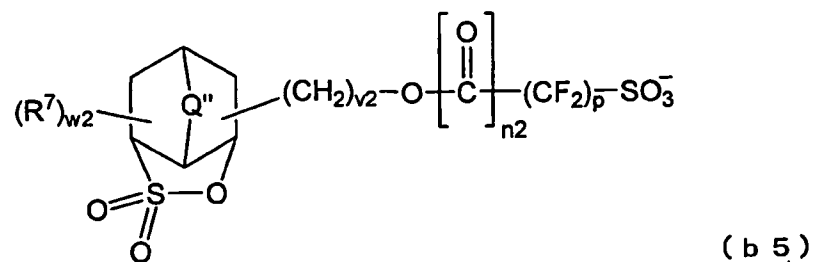
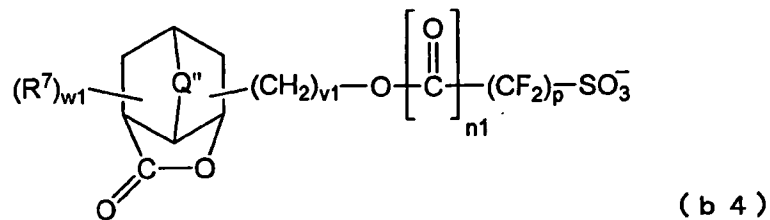
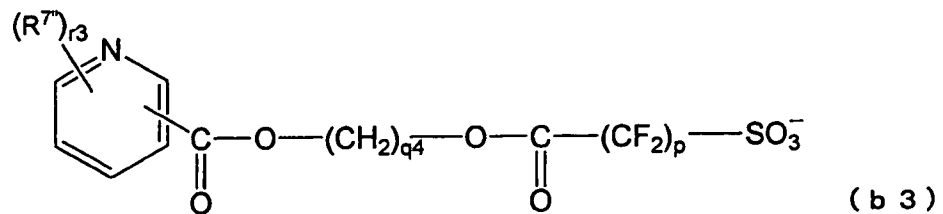
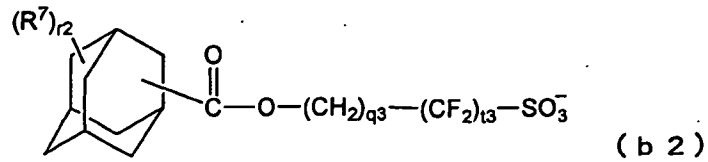
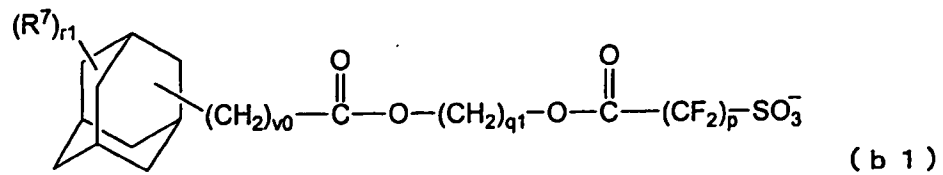
其中又以  $Y^1$  為，鄰接之硫原子所鍵結之碳原子經氟化所得之氟化伸烷基為佳。該些氟化伸烷基，例如

$-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、  
 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、  
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ；  
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ；  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$   
 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  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$  為更佳，以  $-\text{CF}_2-$  為特佳。

以下為 (B1) 成份之陰離子部之具體例示。

## 【化 54】



[式中，p 爲 1~3 之整數，q1 爲 1~5 之整數，q3~q4 爲各自獨立之 1~12 之整數，t3 爲 1~3 之整數，r1~r3 爲

各自獨立之 0~3 之整數， $R^7$  為取代基， $n_1 \sim n_5$  為各自獨立之 0 或 1， $v_0 \sim v_5$  為各自獨立之 0~3 之整數， $w_1 \sim w_5$  為各自獨立之 0~3 之整數， $Q''$  與前述為相同之內容]。

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

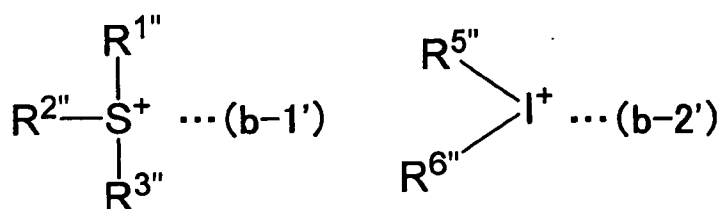
$R^7$  所附之符號 ( $r_1 \sim r_3$ 、 $w_1 \sim w_5$ ) 為 2 以上之整數之情形，該化合物中之複數之  $R^7$  可分別為相同或相異皆可。

#### ·陽離子部

式 (b1) 中， $M^+$  為有機陽離子。 $M^+$  之有機陽離子，並未有特別限制，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的有機陽離子之成份。該些酸產生劑，目前為止，已知例如鎂鹽或銻鹽等之鎂鹽系酸產生劑、胍磺酸酯系酸產生劑、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、硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺基磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等多種成份。

鎂鹽系酸產生劑之陽離子部，例如下可使用述通式 (b-1') 或 (b-2') 所表示之陽離子部。

【化 55】



[式中， $R^{1''} \sim R^{3''}$ ， $R^{5''} \sim R^{6''}$ 各自獨立表示芳基或烷基；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； $R^{1''} \sim R^{3''}$ 之中之至少 1 個為表示芳基， $R^{5''} \sim R^{6''}$ 之中之至少 1 個為表示芳基]

式(b-1')中， $R^{1''} \sim R^{3''}$ 表示各自獨立之芳基或烷基。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， $R^{1''} \sim R^{3''}$ 中，至少 1 個為表示芳基。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 之中，以 2 個以上為芳基者為佳，以 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 之全部為芳基者為最佳。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 之芳基，並未有特別限制，例如，碳數 6~20 之芳基，該芳基中之氫原子的一部份或全部可被烷基、烷氧基、鹵素原子、羥基等所取代亦可、未被取代亦可。

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。

可取代前述芳基之氫原子的烷基，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。

可取代前述芳基之氫原子的烷氧基以碳數 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。

可取代前述芳基之氫原子的鹵素原子，又以氟原子為佳。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 之烷基，並未有特別限制，例如碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基等。就具有優良解析性等觀點，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，且適合廉價合成之成分，可例如甲基等。

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之情形，以包含硫原子而形成 3~10 員環者為佳，以形成 5~7 員環者為特佳。

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之情形，剩餘之 1 個，以芳基為佳。

前述芳基與前述  $R^{1''} \sim R^{3''}$  之芳基為相同之內容。

式 (b-2') 中， $R^{5''} \sim R^{6''}$  表示各自獨立之芳基或烷基。 $R^{5''} \sim R^{6''}$  中，至少 1 個為表示芳基。 $R^{5''} \sim R^{6''}$  之全部為芳基者為佳。

$R^{5''} \sim R^{6''}$  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。

該些之中，又以  $R^{5''} \sim R^{6''}$  之任一者皆為苯基為最佳。

式 (b-2') 所表示之陽離子部之具體例如，二苯基鎰、雙(4-*tert*-丁基苯基)鎰等。

其中，(b-1') 或 (b-2') 所表示之陽離子部，例如下述式



(I-1-1) ~ (I-1-13) 所表示之陽離子部等。該些之中，又以具有式 (I-1-1) ~ (I-1-11) 所表示之陽離子部等之、三苯基甲烷骨架者為佳。

下述式 (I-1-9) 中， $R^{52}$  為不具有酸解離性基之碳數 4 ~ 10 之烷基。 $R^{52}$  以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，以直鏈狀之烷基為更佳。

下述式 (I-1-10) 中， $R^{f1}$  為氟化烷基、無取代之烷基之氫原子的一部份或全部被氟原子所取代之基。該無取代之烷基以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，以直鏈狀之烷基為更佳。

下述式 (I-1-10) 中， $W^2$  為單鍵或 2 價之鍵結基。

$W^2$  之 2 價之鍵結基，與上述 (a1-0-2) 中之  $Y^{22}$  之 2 價之鍵結基為相同之內容。其中又以  $W^2$  為單鍵或碳數 1 ~ 5 之伸烷基為佳，以單鍵、伸甲基、伸乙基，或伸丙基為更佳。

式 (I-1-11) 中， $W^2$  與前述內容為相同之內容， $t$  為 0 或 1， $R^{62}$  為無法被酸所解離之基 (以下，亦稱為「非酸解離性基」)。

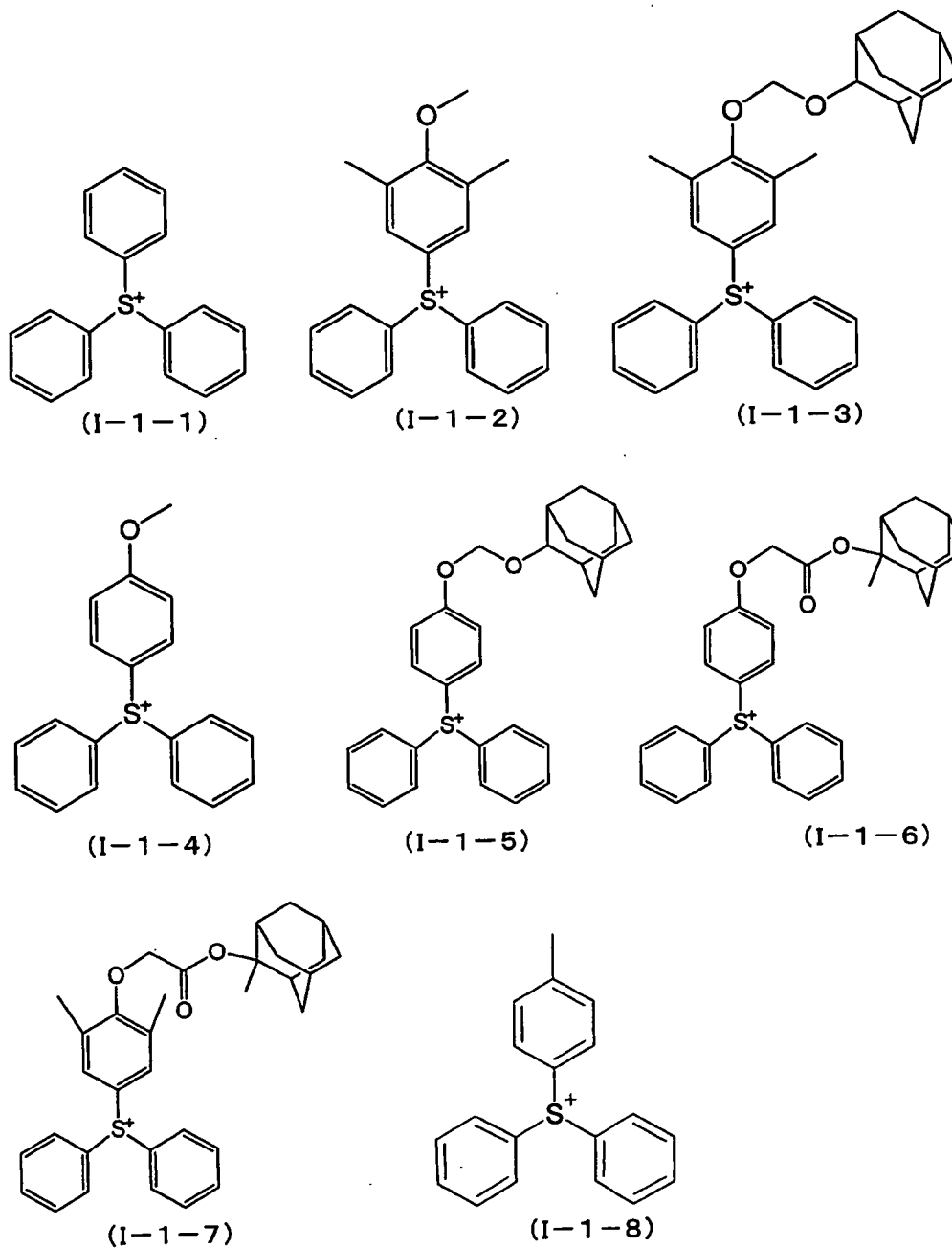
$t$  以 0 為佳。

$R^{62}$  之非酸解離性基，只要為可經由酸之作用而不會解離之基時，並未有特別限定，又以不會受酸而解離之可具有取代基之烴基為佳，以可具有取代基之鏈狀或環狀之脂肪族烴基為更佳，以碳數 1 ~ 15 之直鏈狀之烷基，或，金剛烷去除 1 個氫原子所得之基為最佳。

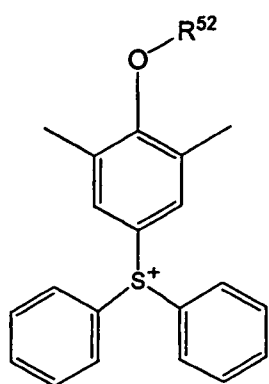
下述式 (I-1-12) ~ (I-1-13) 中， $R^9$ 、 $R^{10}$  為各自獨立之可具有取代基之苯基、萘基或碳數 1~5 之烷基、烷氧基、羥基。

$u$  為 1~3 之整數，1 或 2 為最佳。

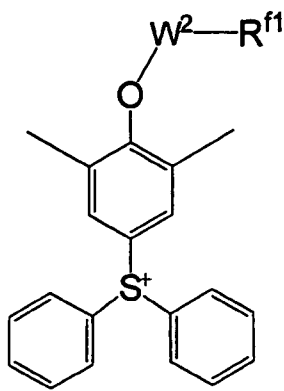
【化 56】



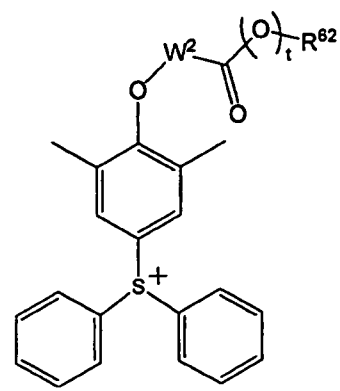
## 【化 57】



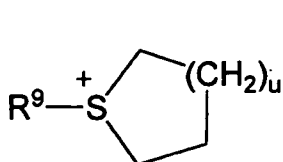
(I-1-9)



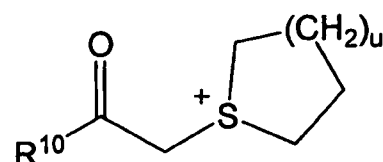
(I-1-10)



(I-1-11)



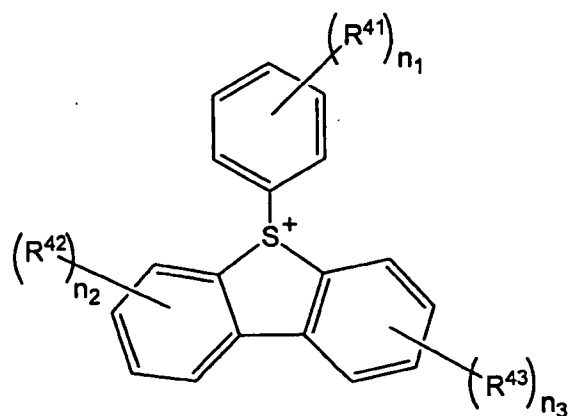
(I-1-12)



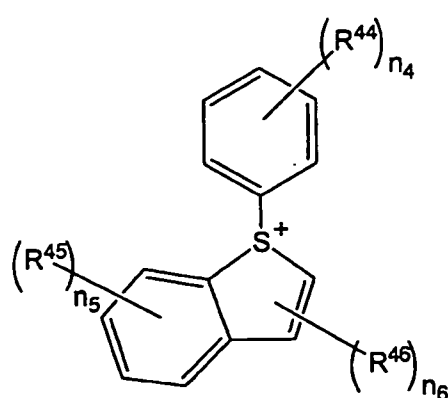
(I-1-13)

又，較佳之陽離子部，又例如下述通式 (b-5) 或 (b-6) 所表示之陽離子部。

## 【化 58】



(b-5)



(b-6)

[式中， $R^{41} \sim R^{46}$  為各自獨立之烷基、乙醯基、烷氧基、羧基、羥基、鹵素原子、鹵化烷基或羥烷基； $n_1 \sim n_5$  為各自獨立之 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更佳，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更佳，以甲氧基、乙氧基為特佳。

鹵素原子，以氟原子為佳。

鹵化烷基，以上述烷基中之一個或複數個之氫原子被鹵素原子所取代之基為佳，鹵素原子又以氟原子為佳。

羥烷基，以上述烷基中之一個或複數個之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  $R^{41} \sim R^{46}$  可分別為相同或相異皆可。

$n_1$ ，較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，最佳為 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。

(B1)成份可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

又，本發明之光阻組成物中，(B)成份中之(B1)成份之含有比例，以 40 質量%以上為佳，以 70 質量%以上為更佳，亦可為 100 質量%。(B1)成份之含有比例於前述範圍之下限值以上時，可使微影蝕刻特性，及光阻圖型形狀更為優良。

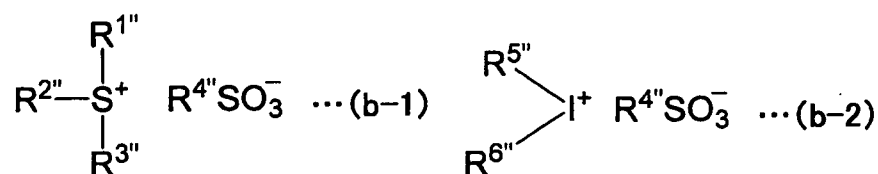
## [(B2)成份]

本發明之光阻組成物中，(B)成份中，除上述(B1)成份以外，可再配合必要性，含有不相當於上述(B1)成份之酸產生劑成份(以下，亦稱為「(B2)成份」)。

(B2)成份，只要為不相當於上述(B1)成份者時，並未有特別限定，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銻鹽系酸產生劑、胍磺酸酯系酸產生劑、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、硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺基磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等多種成份。

銻鹽系酸產生劑，例如可使用下述通式(b-1)或(b-2)所表示之化合物。

## 【化 59】



[式中， $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ ， $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ 各自獨立表示芳基或烷基；式(b-1)中之 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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； $\text{R}^{4''}$ 表示可具有取代基之烷基、鹵化烷基、芳基，或烯基； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 之中之至少1個為表示芳基， $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ 之中之至少1個為表示芳基]

式(b-1)中， $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 分別與前述式(b-1')中之 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 為相同之內容。

式 (b-2) 中， $R^{5''} \sim R^{6''}$  分別與前述式 (b-2') 中之  $R^{5''} \sim R^{6''}$  為相同之內容。

式 (b-1)、(b-2) 中，陰離子部之  $R^{4''}-SO_3^-$ ，為不相當於上述式 (b1) 之陰離子部者。

$R^{4''}$ ，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，以碳數 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，以碳數 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，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，以其酸之強度越強而為更佳。

前述  $R^{4''}$  中之芳基，以碳數 6~20 之芳基為佳。

前述  $R^{4''}$  中之烯基，以碳數 2~10 之烯基為佳。

前述  $R^{4''}$  中，「可具有取代基」係指，前述直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、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。

$R^{4''}$ 中之取代基的數目，可為 1 個或 2 個以上亦可。

前述取代基，例如，鹵素原子、雜原子、烷基、式： $X^{2^0}-Q^1$ -[式中， $Q^1$  與前述內容為相同之內容， $X^{2^0}$  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，例如與  $R^{4''}$  中，鹵化烷基中之鹵素原子、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。

$X^{2^0}-Q^1$ -所表示之基中， $X^{2^0}$  之烴基，可為芳香族烴基亦可，脂肪族烴基亦可。

$X^{2^0}$  中之芳香族烴基，與前述  $Z^1$  之芳香族烴基為相同之內容。

$X^{2^0}$  中之脂肪族烴基，可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。

$X^{2^0}$  中，脂肪族烴基，構成該脂肪族烴基的碳原子之一部份可被含有雜原子之取代基所取代、構成該脂肪族烴基之氫原子之一部份或全部可被含有雜原子之取代基所取代亦可。

$X^{2^0}$  中之「雜原子」，只要為碳原子及氫原子以外之原子時，並未有特別限定，例如鹵素原子、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，可為僅由含有前述雜原子所構成者亦可，或含有前述雜原子以外之基或原子之基亦可。

可取代碳原子之一部份之取代基，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、醯基等之取代基所取代)、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-等。脂肪族烴基為環狀之情形，該些取代基可包含於環結構之中。

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。

前述鹵化烷基以碳數 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)，以碳數 1~20 為佳，以 1~15 為更佳，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 為更佳，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，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，與前述  $Z^1$  之脂肪族環式基為相同之內容。

式 (b-1)、(b-2) 所表示之鎬鹽系酸產生劑之具體例如，二苯基鎬之三氟甲烷磺酸酯或九氟丁烷磺酸酯、雙(4-tert-丁基苯基)鎬之三氟甲烷磺酸酯或九氟丁烷磺酸酯、三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-甲基苯基)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、二甲基(4-羥基萘基)銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟

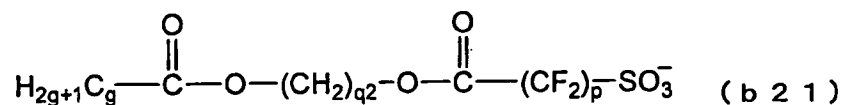
丁烷磺酸酯、單苯基二甲基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；二苯基單甲基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、(4-甲基苯基)二苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、(4-甲氧基苯基)二苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、三(4-tert-丁基)苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、二苯基(1-(4-甲氧基)萘基)銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯、二(1-萘基)苯基銻之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-苯基四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-甲基苯基)四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、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)四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、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)四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、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)四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、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)四氫噻吩鎘之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-苯基四氫噻喃鎘之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯；1-(4-羥苯基)四氫噻喃鎘之三氟甲烷磺酸酯、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)四氫噻喃鎘之三氟甲烷磺酸酯

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)四氫噻喃鎊之三氟甲烷磺酸酯、其七氟丙烷磺酸酯或其九氟丁烷磺酸酯等。

又，亦可使用該些鎊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-樟腦烷-10-磺酸酯等之烷基磺酸酯，或，苯磺酸酯、全氟苯磺酸酯、p-甲苯磺酸酯等之芳基磺酸酯所取代之鎊鹽(但，相當於(C)成份者除外)。

又，亦可使用該些鎊鹽之陰離子部被下述式(b21)所表示之陰離子部所取代之鎊鹽。

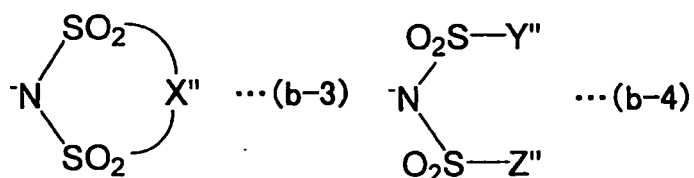
【化 60】



[式中，p 為 1~3 之整數，q2 為 1~5 之整數，g 為 1~20 之整數]

此外，亦可使用鎊鹽系酸產生劑中之前述通式(b-1)或(b-2)中，陰離子部被下述通式(b-3)或(b-4)所表示之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 61】



[式中，X''表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 2~6 之伸烷基；Y''、Z''各別獨立表示至少 1 個氫原子被氟

原子所取代之碳數 1~10 之烷基]

X" 爲至少 1 個氫原子被氟原子所取代之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，該伸烷基之碳數爲 2~6，較佳爲碳數 3~5，最佳爲碳數 3。

Y"、Z" 各自獨立爲至少 1 個氫原子被氟原子所取代之直鏈狀或支鏈狀之烷基，該烷基之碳數爲 1~10，較佳爲碳數 1~7，更佳爲碳數 1~3。

X" 之伸烷基之碳數或 Y"、Z" 之烷基之碳數於上述碳數範圍內時，就對光阻溶劑具有良好溶解性等理由，以越小越好。

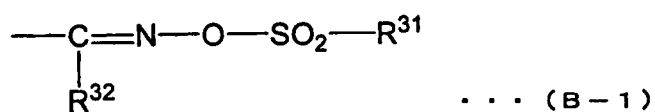
又，X" 之伸烷基或 Y"、Z" 之烷基中，被氟原子所取代之氫原子數目越多時，酸之強度越強，又可提高對 200nm 以下之高能量光或電子線之透明性等，而爲較佳。該伸烷基或烷基中之氟原子之比例，即氟化率，較佳爲 70~100%，最佳爲 90~100%，最佳爲全部氫原子被氟原子所取代之全氟伸烷基或全氟烷基。

又，前述通具有式 (b-5) 或 (b-6) 所表示之陽離子部的銻鹽亦可作爲銻鹽系酸產生劑使用。

前述具有式 (b-5) 或 (b-6) 所表示之陽離子部的銻鹽之陰離子部，並未有特別限定，其可與目前被提案之銻鹽系酸產生劑之陰離子部爲相同之內容。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之陰離子部等之氟化烷基磺酸離子；前述通式 (b-3) 或 (b-4) 所表示之陰離子部等。

本說明書中，肟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發生酸之特性者。該些肟磺酸酯系酸產生劑，目前已有許多被作為化學增幅型光阻組成物使用，而可由其中任意的選擇使用。

【化 62】



[式 (B-1) 中， $R^{31}$ 、 $R^{32}$  表示各自獨立之有機基]。

$R^{31}$ 、 $R^{32}$  之有機基為包含碳原子之基，其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)。

$R^{31}$  之有機基，以直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或芳基為佳。該些之烷基、芳基亦可具有取代基。該取代基，並未有特別限制，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，烷基或芳基之一部份或全部氫原子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，特別是以部份或完全被鹵化之烷基 (以下，亦稱為鹵化烷基) 為佳。又，部份被鹵化之烷基係指，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。

芳基中，碳數以 4~20 為佳，以碳數 4~10 為更佳，以碳數 6~10 為最佳。芳基，特別是以部份或完全被鹵化之芳基為佳。又，部份被鹵化之芳基係指，氫原子的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。

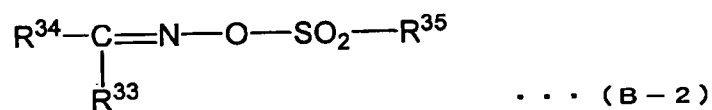
$R^{31}$ ，特別是以不具有取代基之碳數 1~4 之烷基，或碳數 1~4 之氟化烷基為佳。

$R^{32}$  之有機基，以直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、芳基或氰基為佳。 $R^{32}$  之烷基、芳基，例如與前述  $R^{31}$  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。

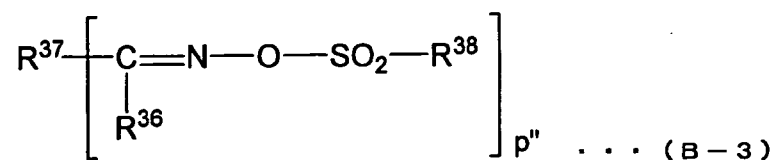
膈磺酸酯系酸產生劑，更佳者例如下述通式 (B-2) 或 (B-3) 所表示之化合物等。

【化 63】



[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 64】



[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 為更佳，以碳數 1~6 為最佳。

R<sup>33</sup>，以鹵化烷基為佳，以氟化烷基為更佳。

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，以被 70%以上氟化者為更佳，以 90%以上被氟化者為特佳。

R<sup>34</sup> 之芳基為，由苯基、聯苯基(biphenyl)、芴基(fluorenyl)、萘基、蔥基(anthryl)、菲基等芳香族烴之環去除 1 個氫原子所得之基，及構成該些之基的環之碳原子的一部份被氧原子、硫原子、氮原子等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 為最佳。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 為更佳，以碳數 1~6 為最佳。

R<sup>35</sup>，以鹵化烷基為佳，以氟化烷基為更佳。

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，以被 70%以上氟化者為更佳，又以 90%以上被氟化者，以可提高所發生之酸的強度而為特佳。最佳為氫原

子被 100% 氟取代之全氟化烷基。

前述通式 (B-3) 中， $R^{36}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，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 個氫原子所得之基等。

$R^{38}$  之不具有取代基之烷基或鹵化烷基，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)-噻嗪-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-噻嗪基氰化物、 $\alpha$ -(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)-

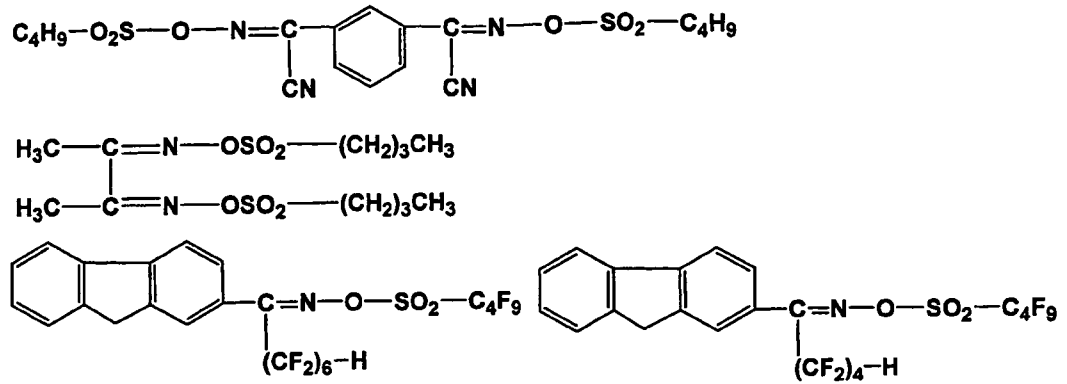


1-環庚烯基乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-1-環辛烯基乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-環己基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺醯基氧基亞胺基)-乙基乙腈、 $\alpha$ -(丙基磺醯基氧基亞胺基)-丙基乙腈、 $\alpha$ -(環己基磺醯基氧基亞胺基)-環戊基乙腈、 $\alpha$ -(環己基磺醯基氧基亞胺基)-環己基乙腈、 $\alpha$ -(環己基磺醯基氧基亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺醯基氧基亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 $\alpha$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

又，亦可使用特開平 9-208554 號公報(段落 [0012]~[0014]之[化 18]~[化 19])所揭示之肱磺酸酯系酸產生劑、國際公開第 04/074242 號公報(65~86 頁之 Example 1~40)所揭示之肱磺酸酯系酸產生劑。

又，較佳之成份可例如以下所例示之內容。

## 【化 65】



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，亦可使用特開平 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。

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。

(B2)成份，可單獨使用 1 種上述之酸產生劑，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明之光阻組成物中，(B)成份含有(B2)成份之情形，(B)成份中之(B2)成份之含有比例，以 0.5~40 質量%為佳，以 0.5~15 質量%為更佳，以 0.5~8 質量%為最佳。

本發明之光阻組成物中，(B)成份全體之總含量，相對於(A)成份 100 質量份，以 1~70 質量份為佳，以 3~60 質量份為更佳，以 5~50 質量份為最佳。於上述範圍內時，可充分地進行圖型之形成。又，就可得到均勻溶液、良好之保存安定性等觀點，而為較佳。

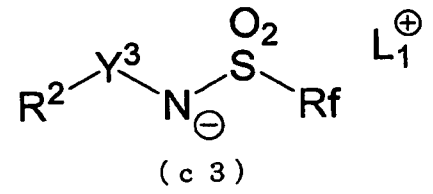
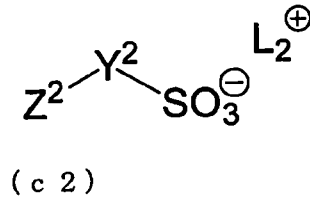
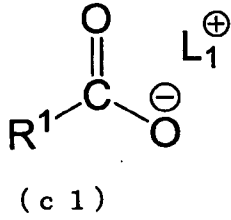
#### <(C)成份>

本發明中，(C)成份為含有由下述通式(c1)所表示之化合物(C1)(以下，亦稱為「(C1)成份」)、下述通式(c2)所表示之化合物(C2)(以下，亦稱為「(C2)成份」)，及下述通式(c3)所表示之化合物(C3)(以下，亦稱為「(C3)成份」)所成群所選出之 1 個以上。本發明中之「鹼性化合物」，係指相對於(B)成份而言，為形成相對鹼性之化合物。

本發明中之(C)成份為具有酸擴散控制劑之作用，即具有可捕集(trap)受到曝光而由前述(B)成份等產生之酸的抑制劑之作用者。

又，本發明之(C)成份，亦可含有不相當於(C1)~(C3)成份之鹼性化合物成份(C4)(以下，亦稱為「(C4)成份」)。

【化 66】



[式中， $\text{R}^1$  為可具有取代基之氟化伸烷基，或可具有取代基之烴基， $\text{L}_1^+$  各自獨立為銻或鏷。 $\text{Z}^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子， $\text{Y}^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵， $\text{L}_2^+$  為銻或鏷。但，式 (c1) 及 (c2) 中， $\text{R}^1$  或  $\text{Z}^2$  為不含氟原子之情形， $\text{L}_1^+$  或  $\text{L}_2^+$  為該取代基中含有氟原子，又， $\text{Y}^2$  為單鍵之情形，為 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者。 $\text{R}^2$  為有機基， $\text{Y}^3$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基， $\text{Rf}$  為含氟原子之烴基]

[(C1)成份]

·陰離子部

式 (c1) 中， $\text{R}^1$  為可具有取代基之氟化烷基，或可具有取代基之烴基。

$\text{R}^1$  之氟化烷基，可為鏈狀或環狀者皆可，又以直鏈狀或支鏈狀為佳。氟化烷基之碳數以 1~11 為佳，以 1~8 為更佳，以 1~4 為最佳。

具體而言，例如，構成甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等之直鏈狀之烷基的一部份或全部之氫原子被氟原子所取代之基，或構成 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-甲基丁基等之支鏈狀之烷基的一部份或全部之氫原子被氟原子所取代之基等。

又， $R^1$  之氟化烷基，可含有氟原子以外之原子。氟原子以外之原子，例如氧原子、硫原子、氮原子等。

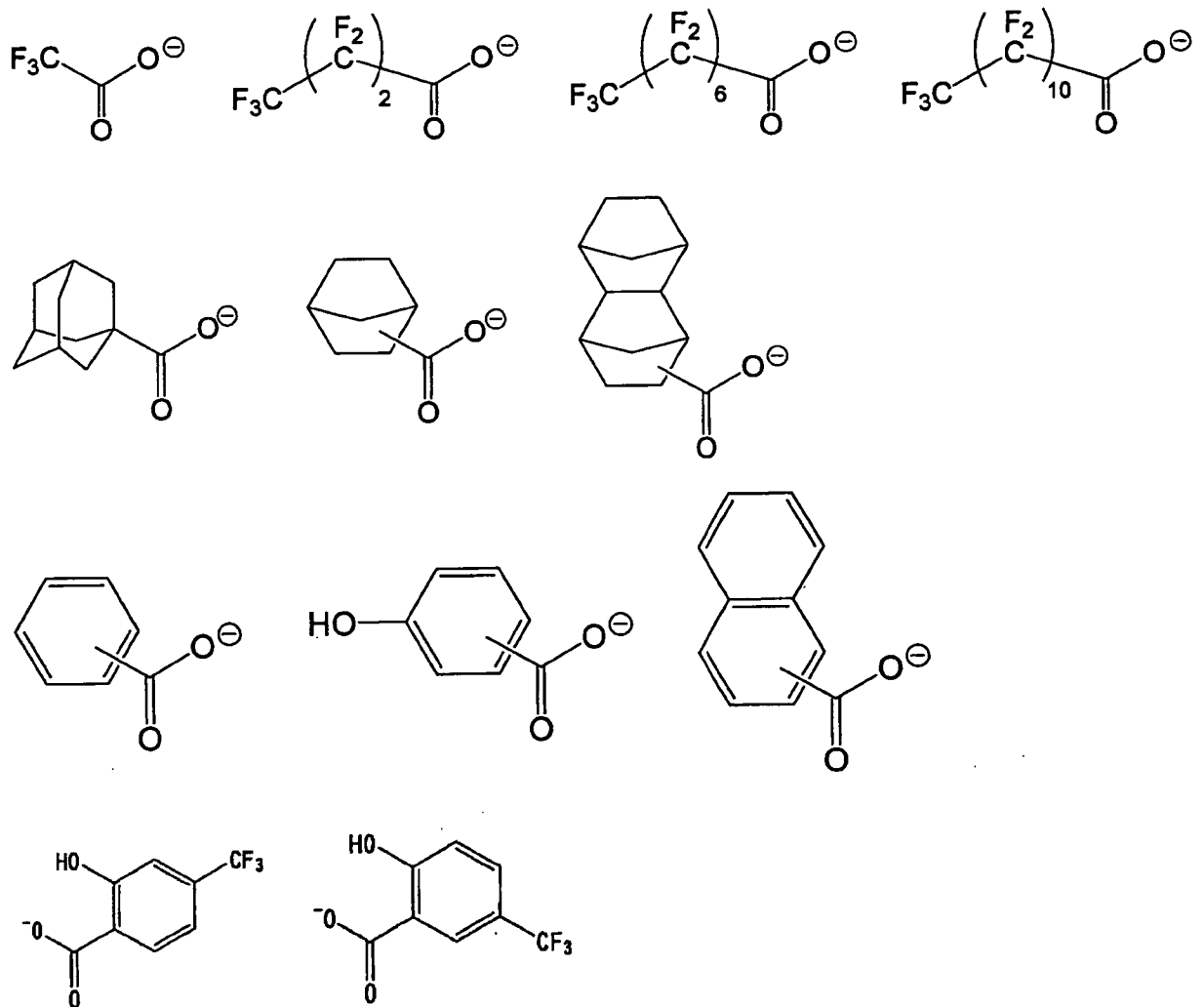
其中又以  $R^1$  之氟化烷基，以構成直鏈狀之烷基的一部份或全部之氫原子被氟原子所取代之基為佳，以構成直鏈狀之烷基的全部氫原子被氟原子所取代之基(全氟烷基)為更佳。

$R^1$  之可具有取代基之烴基，可為脂肪族烴基或芳香族烴基皆可，其與前述  $X^{20}$  之脂肪族烴基、芳香族烴基為相同之內容。又， $R^1$  之可具有取代基之烴基中，烴基為烷基之情形，取代基則排除氟原子。

其中又以  $R^1$  之可具有取代基之烴基，以可具有取代基芳香族烴基，或，可具有取代基之脂肪族環式基為佳，以可具有取代基之苯基或萘基為較佳；以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為更佳。取代基，以烴基為佳。

以下為(C1)成份之陰離子部的較佳具體例。

## 【化 67】



## ·陽離子部

式(c1)中， $L_1^+$ 為銻或銣。

本發明中， $L_1^+$ 之銻或銣，例如前述式(b-1')或(b-2')所表示之陽離子部等，又以前述式(I-1-1)~(I-1-13)、(b-5)或(b-6)所表示之陽離子部為佳。

但，(C1)成份中， $R^1$ 為不含氟原子之情形( $R^1$ 非可具有取代基之氟化伸烷基之情形)、 $L_1^+$ 為含有氟原子作為取代基。含有氟原子之情形的 $L_1^+$ ，例如構成前述式(b-1')或(b-2')中之 $R^{1''} \sim R^{3''}$ ， $R^{5''} \sim R^{6''}$ 之芳基或烷基的氫原子之一部份或全部被氟原子或氟化烷基所取代之陽離子部

等，具體而言，例如前述式(I-1-10)所表示之陽離子部，或，(b-5)，或(b-6)中之  $R^{41} \sim R^{46}$  為氟原子或氟化烷基之陽離子部等。

(C1)成份可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

### [(C2)成份]

#### ·陰離子部

式(c2)中， $Z^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子。

$Z^2$  之可具有取代基之碳數 1~30 之烴基，可為脂肪族烴基或芳香族烴基皆可，其與前述  $X^{20}$  之脂肪族烴基、芳香族烴基為相同之內容。

其中又以  $Z^2$  之可具有取代基之烴基，以可具有取代基脂肪族環式基為佳，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷、樟腦烷等去除 1 個以上之氫原子所得之基(可具有取代基)為更佳。又， $Z^2$  之取代基例如以氟原子或氟化烷基為佳(但， $Y^2$  為單鍵之情形，為  $SO_3^-$  中之 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者)。

式(c2)中， $Y^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵。

$Y^2$  之不含氟之 2 價之鍵結基，例如與上述式(a1-0-2)中之  $Y^{22}$  之 2 價之鍵結基之中，不含氟原子之內容為相同之內容。

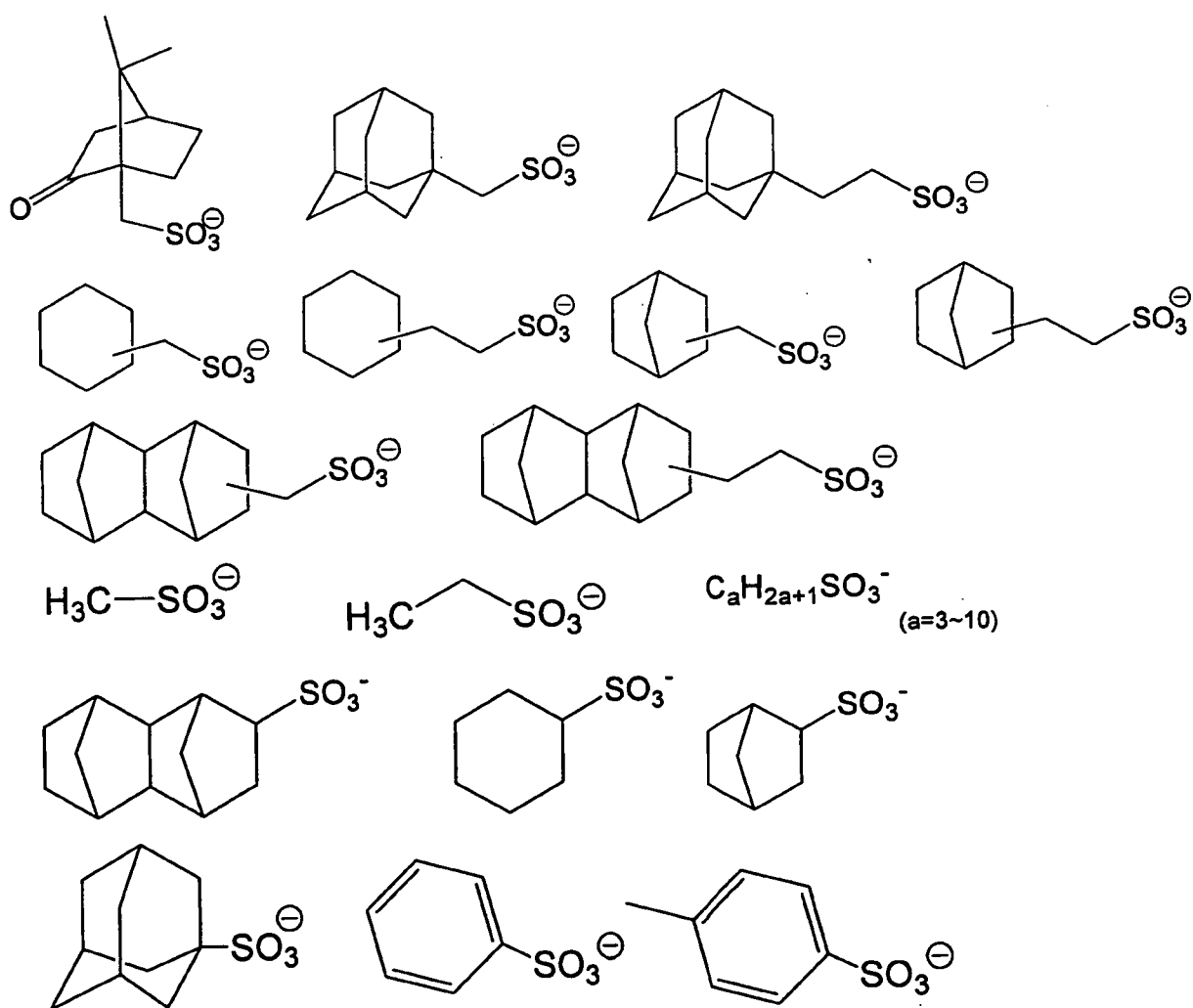
其中又以  $Y^2$  之 2 價之鍵結基，以伸烷基為佳，以直

鏈狀或支鏈狀之伸烷基為更佳，以伸甲基或乙烯基為最佳。

$Y^2$  為不含氟原子，且  $SO_3^-$  與氟原子並未鄰接時，該 (C2) 成份之陰離子則形成適當之弱酸陰離子，而可提高 (C) 成份之抑制能力。

以下為 (C2) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

【化 68】



·陽離子部

式 (c2) 中， $L_2^+$  為銻或銨。

本發明中， $L_2^+$  之銻或銨，例如前述式 (b-1') 或 (b-2') 所表示之陽離子部，又以前述式 (I-1-1) ~ (I-1-13)、(b-5)



或 (b-6) 所表示之陽離子部為佳。

但，(C1) 成份中， $R^1$  為不含氟原子之情形 ( $R^1$  非可具有取代基之氟化伸烷基之情形)， $L_1^+$  為含有氟原子作為取代基。含有氟原子之情形之  $L_1^+$  例如為，構成前述式 (b-1') 或 (b-2') 中之  $R^{1''} \sim R^{3''}$ ， $R^{5''} \sim R^{6''}$  之芳基或烷基之氫原子的一部份或全部，被氟原子或氟化烷基所取代之陽離子部等，具體而言，為前述式 (I-1-10) 所表示之陽離子部，或，(b-5)，或 (b-6) 中之  $R^{41} \sim R^{46}$  為氟原子或氟化烷基之陽離子部等。

其中，又以本發明中之  $L_2^+$  為含有氟原子者為佳，以前述式 (I-1-10) 所表示之陽離子部為特佳。

(C2) 成份可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

[(C3) 成份]

· 陰離子部

式 (c3) 中， $R^2$  為有機基。

$R^2$  之有機基並未有特別限定，例如烷基、烷氧基、  
-O-C(=O)-C( $R^{C2}$ )=CH<sub>2</sub>( $R^{C2}$  為氫原子、碳數 1~5 之烷基或  
碳數 1~5 之鹵化烷基)，或 -O-C(=O)- $R^{C3}$ ( $R^{C3}$  為烴基)  
等。

$R^2$  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。 $R^2$  之

烷基中之氫原子的一部份可被羥基、氰基等所取代。

$R^2$  之烷氧基以碳數 1~5 之烷氧基為佳，碳數 1~5 之烷氧基，具體而言，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。其中又以甲氧基、乙氧基為最佳。

$R^2$  為  $-O-C(=O)-C(R^{C2})=CH_2$  之情形， $R^{C2}$  為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。

$R^{C2}$  之碳數 1~5 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。

$R^{C2}$  中之鹵化烷基，例如前述碳數 1~5 之烷基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，特別是以氟原子為佳。

$R^{C2}$ ，以氫原子、碳數 1~3 之烷基或碳數 1~3 之氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性而言，以氫原子或甲基為最佳。

$R^2$  為  $-O-C(=O)-R^{C3}$  之情形， $R^{C3}$  為烴基。

$R^{C3}$  之烴基，可為芳香族烴基亦可，脂肪族烴基亦可。 $R^{C3}$  之烴基，具體而言，例如與(B)成份中之  $R^{4''}$  之取代基所說明之前述  $X^{20}$  之烴基為相同之內容。

其中又以  $R^{C3}$  之烴基為，由環戊烷、環己烷、金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之環鏈烷

去除 1 個以上之氫原子所得之脂環式基，或，苯基、萘基等之芳香族基為佳。R<sup>C3</sup> 為脂環式基之時，光阻組成物可良好地溶解於有機溶劑中，而得到良好之微影蝕刻特性。又，R<sup>C3</sup> 為芳香族基之情形，於使用 EUV 等作為曝光光源之微影蝕刻中，該光阻組成物具有優良光吸收效率、良好的感度或微影蝕刻特性。

其中又以 R<sup>2</sup> 為， $-O-C(=O)-C(R^{C2'})=CH_2$  (R<sup>C2'</sup> 為氫原子或甲基)，或， $-O-C(=O)-R^{C3'}$  (R<sup>C3'</sup> 為脂肪族環式基) 為佳。

式 (c3) 中，Y<sup>3</sup> 為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基。

Y<sup>3</sup> 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基，與上述式 (a1-0-2) 中之 Y<sup>22</sup> 之 2 價之鍵結基之中，「直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基」、「環狀之脂肪族烴基」、「芳香族烴基」為相同之內容。

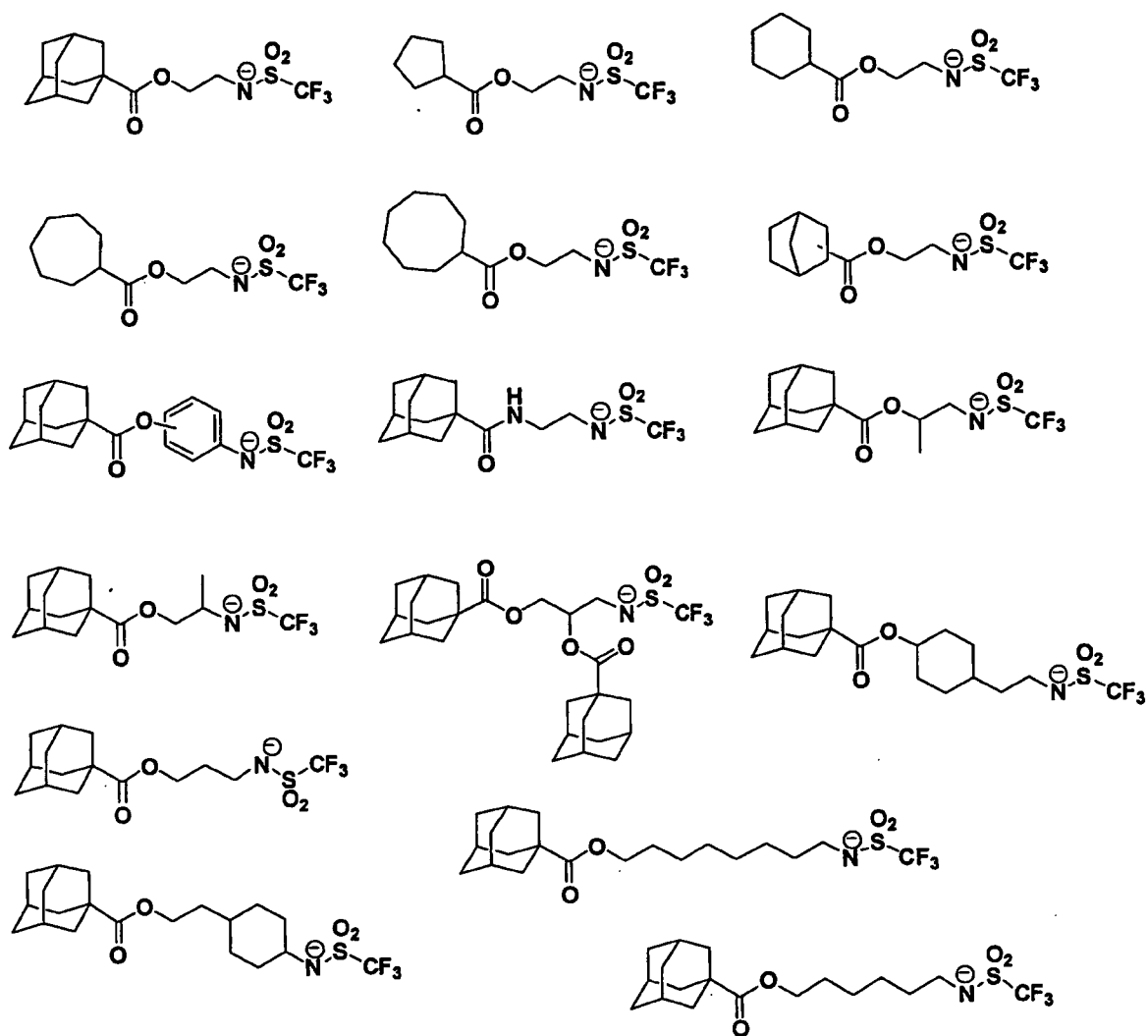
其中，Y<sup>3</sup> 又以伸烷基為佳，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為更佳，以伸甲基或乙烯基為最佳。

式 (c3) 中，R<sub>f</sub> 為含氟原子之烴基。

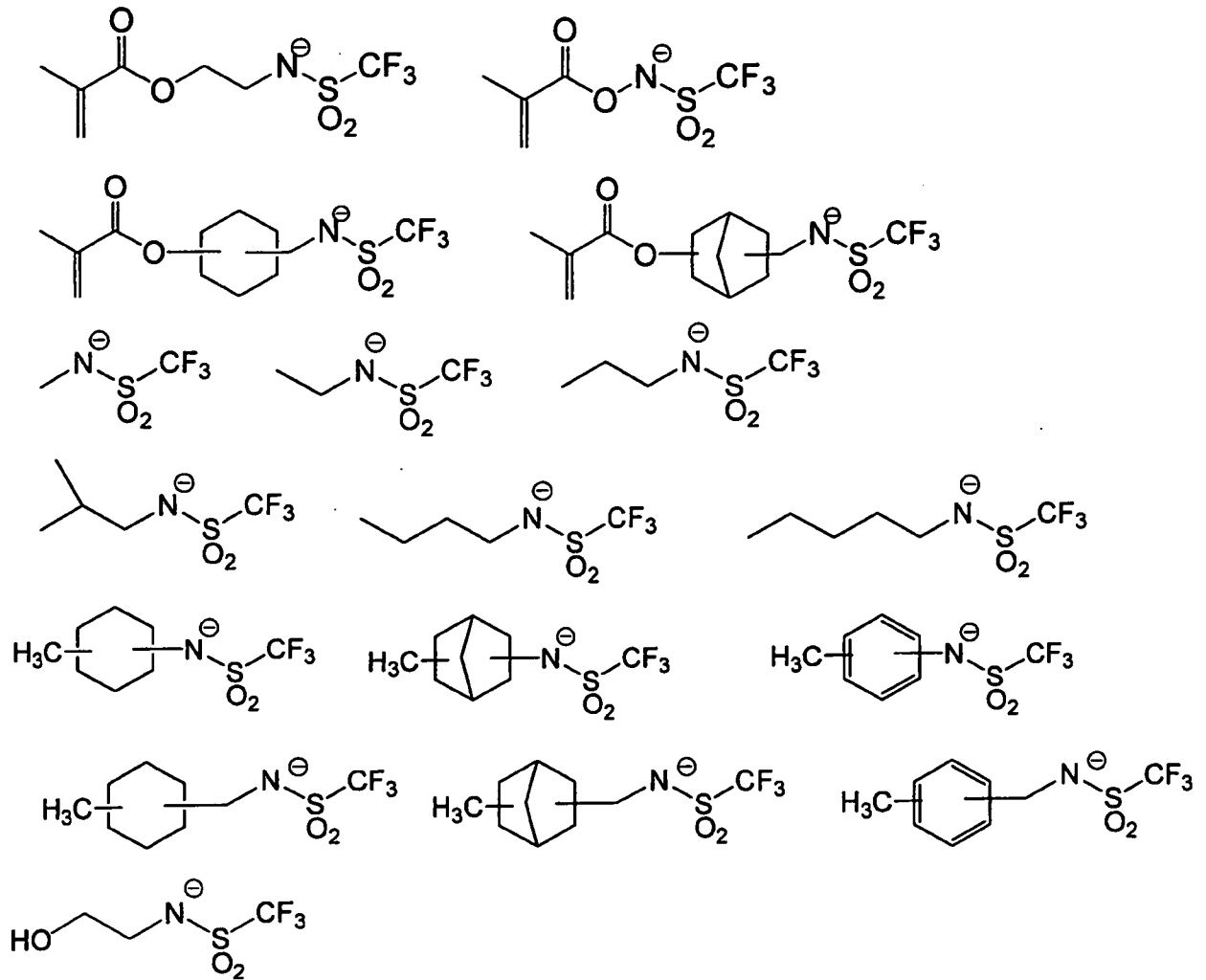
R<sub>f</sub> 之含有氟原子之烴基以氟化烷基為佳，以與 R<sup>1</sup> 之氟化烷基為相同之內容為更佳。

以下為 (C3) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

## 【化 69】



## 【化 70】



## · 陽離子部

式 (c3) 中， $L_1^+$  與式 (c1) 中之  $L_1^+$  為相同之內容。

(C3) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明中之 (C) 成份，只要含有上述 (C1) ~ (C3) 成份之任一種以上即可，僅含有其中任一成份亦可，使用 2 成份以上之組合亦可。

(C1) ~ (C3) 成份之合計含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5 ~ 10.0 質量份為佳，以 0.5 ~ 8.0 質量份為更

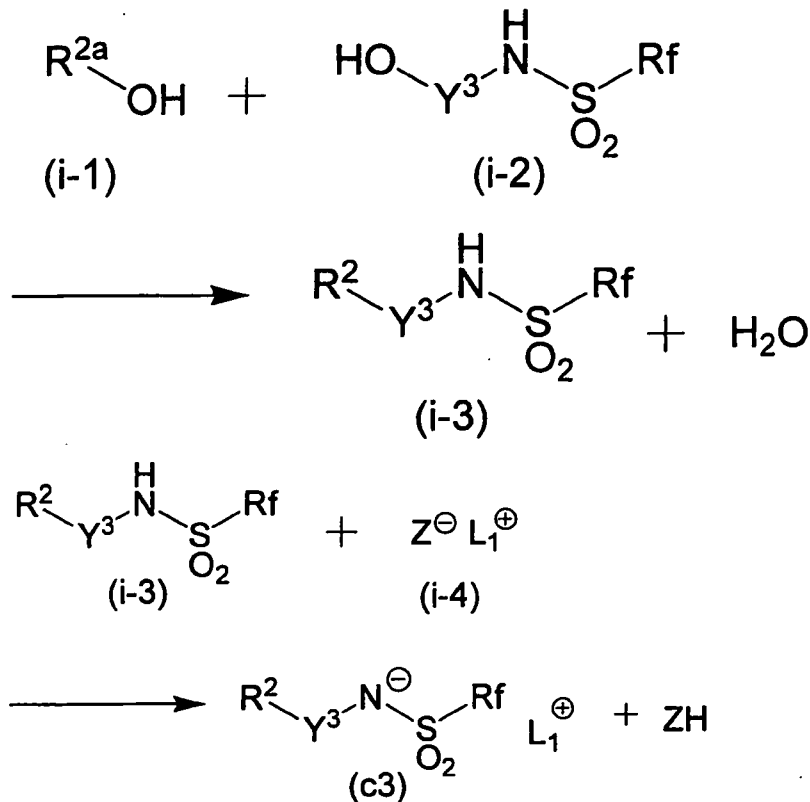
佳，以 1.0 ~ 8.0 質量份為最佳。於上述範圍之下限值以上時，可得到特別良好之微影蝕刻特性及光阻圖型形狀。於前述範圍之上限值以下時，可維持良好之感度，亦具有優良之產率。

((C)成份之製造方法)

本發明中之(C1)~(C2)成份之製造方法並未有特別限定，其可使用公知之方法予以製造。

又，(C3)成份之製造方法並未有特別限定之方法，例如，前述式(c3)中之  $R^2$  為，與  $Y^3$  鍵結之末端具有氧原子之基之情形，可使下述通式(i-1)所表示之化合物(i-1)，與下述通式(i-2)所表示之化合物(i-2)進行反應，而得到下述通式(i-3)所表示之化合物(i-3)，再使化合物(i-3)與具有所期待之陽離子  $L_1^+$  的  $Z^-L_1^+$ (i-4)進行反應，而可製得通式(c3)所表示之化合物(C3)。

【化 71】



[式中， $\text{R}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Rf}$ 、 $\text{L}_1^+$ ，分別與前述通式(c3)中之 $\text{R}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Rf}$ 、 $\text{L}_1^+$ 為相同之內容。 $\text{R}^{2a}$ 為由 $\text{R}^2$ 去除末端之氧原子所得之基， $\text{Z}^-$ 為對陰離子]。

首先，使化合物(i-1)與化合物(i-2)反應，以製得化合物(i-3)。

式(i-1)中， $\text{R}^2$ 與前述內容為相同之內容， $\text{R}^{2a}$ 為由前述 $\text{R}^2$ 去除末端之氧原子所得之基。式(i-2)中， $\text{Y}^3$ 、 $\text{Rf}$ 與前述內容為相同之內容。

化合物(i-1)、化合物(i-2)，分別可使用市售之成份，或合成所得者亦可。

使化合物(i-1)與化合物(i-2)進行反應，以製得化合物(i-3)之方法，並沒有特別限定，例如，於適當酸觸媒之存在下，使化合物(i-2)與化合物(i-1)於有機溶劑中進行反應

後，將反應混合物洗淨、回收之方式予以實施。

上述反應中之酸觸媒，並未有特別限定，一般例如甲苯磺酸等，其使用量相對於化合物(i-2)1莫耳，以0.05~5莫耳左右為佳。

上述反應中之有機溶劑，只要可溶解作為原料之化合物(i-1)及化合物(i-2)之溶劑即可，具體而言，例如甲苯等，其使用量，相對於化合物(i-1)，以0.5~100質量份為佳，以0.5~20質量份為更佳。有機溶劑可單獨使用1種，或將2種以上合併使用亦可。

上述反應中之化合物(i-2)之使用量，通常相對於化合物(i-1)1莫耳，以0.5~5莫耳左右為佳，以0.8~4莫耳左右為更佳。

上述反應中之反應時間，依化合物(i-1)與化合物(i-2)之反應性，或反應溫度等而有所不同，通常以1~80小時為佳，以3~60小時為更佳。

上述反應中之反應溫度，以20°C~200°C為佳，以20°C~150°C左右為更佳。

其次，使所得之化合物(i-3)，與化合物(i-4)進行反應，而製得化合物(C3)。

式(i-4)中， $L_1^+$ 與前述內容為相同之內容， $Z^-$ 為對陰離子。

化合物(i-3)與化合物(i-4)進行反應，以製得化合物(C3)之方法，並沒有特別限定，例如，於適當之鹼金屬氫氧化物的存在下，使化合物(i-3)溶解於適當的有機溶劑及



水之中，再添加化合物 (i-4)，經由攪拌以進行反應之方式予以實施。

上述反應中之鹼金屬氫氧化物，並未有特別限定，一般例如水氧化鈉、氫氧化鉀等，其使用量化合物 (i-3) 1 莫耳，以 0.3~3 莫耳左右為佳。

上述反應中之有機溶劑，例如，二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯等溶劑，其使用量，相對於化合物 (i-3)，以 0.5~100 質量份為佳，以 0.5~20 質量份為更佳。溶劑可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用亦可。

上述反應中之化合物 (i-4) 之使用量，通常相對於化合物 (i-3) 1 莫耳，以 0.5~5 莫耳左右為佳，以 0.8~4 莫耳左右為更佳。

上述反應中之反應時間，依化合物 (i-3) 與化合物 (i-4) 之反應性，或反應溫度等而有所不同，通常以 1~80 小時為佳，以 3~60 小時為更佳。

上述反應中之反應溫度，以 20°C~200°C 為佳，以 20°C~150°C 左右為更佳。

反應結束後，可將反應液中之化合物 (C3) 單離、精製。單離、精製之方法，可利用以往公知之方法，例如可單獨使用任一種濃縮、溶劑萃取、蒸餾、結晶化、再結晶、色層分析等，或該些 2 種以上組合使用。

依上述方法所得之化合物 (C3) 之結構，可依  $^1\text{H}$ -核磁共振 (NMR) 圖譜法、 $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜法、 $^{19}\text{F}$ -NMR 圖譜法、紅外線吸收 (IR) 圖譜法、質量分析 (MS) 法、元素分析法、

X 射線結晶繞射法等之一般有機分析法予以確認。

[(C4)成份]

(C4)成份為不相當於(C1)~(C3)成份之鹼性化合物成份(C4)。

(C4)成份為，對於(B)成份為具有相對鹼性之化合物，而具有作為酸擴散控制劑作用者，其不相當於(C1)~(C3)成份時，則並未有特別限定、而可由公知成份中適當選擇使用。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。

脂肪族胺係指具有 1 個以上之脂肪族基的胺，該脂肪族基之碳數以 1~12 為佳。

脂肪族胺，係指氨  $\text{NH}_3$  之至少 1 個氫原子被碳數 12 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；二乙胺、二-n-丙胺、二-n-庚胺、二-n-辛胺、二環己基胺等之二烷基胺；三甲胺、三乙胺、三-n-丙胺、三-n-丁胺、三-n-戊胺、三-n-己胺、三-n-庚胺、三-n-辛胺、三-n-壬胺、三-n-癸胺、三-n-十二胺等之三烷基胺；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-辛醇胺等之烷醇胺等。該些之中，又以碳數 5~10 之三烷基胺為更佳，以三-n-戊胺或三-n-辛胺為特佳。

環式胺例如，含有作為雜原子之氮原子的雜環化合物等。該雜環化合物，可為單環式者(脂肪族單環式胺)亦可，多環式者(脂肪族多環式胺)亦可。

脂肪族單環式胺，具體而言，例如哌啶、六氫吡嗪等。

脂肪族多環式胺，以碳數 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、六伸甲基芳香四胺、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷等。

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-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、三乙醇胺三乙酸酯等，三乙醇胺三乙酸酯為佳。

又，(C4)成份，亦可使用芳香族胺。

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、2,6-二異丙基苯胺、N-tert-丁氧羰吡啶等。

(C4)成份，可單獨使用亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

(C4)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。

<(E)成份>

光阻組成物中，就防止感度劣化，或提高光阻圖型形狀、存放之經時安定性等目的，可含有由有機羧酸，及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。

磷之含氧酸例如，磷酸、膦酸、次膦酸 (phosphinic acid) 等，該些之中又以膦酸為特佳。

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、磷酸二苯基酯等磷酸酯等。

膦酸之衍生物例如，膦酸二甲基酯、膦酸-二-n-丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯基酯、膦酸二苄基酯等膦酸酯等。

次膦酸之衍生物例如，次膦酸酯或苯基次膦酸等。

(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，水楊酸為特佳。

(E)成份，相對於(A)成份 100 質量份，為使用 0.01~

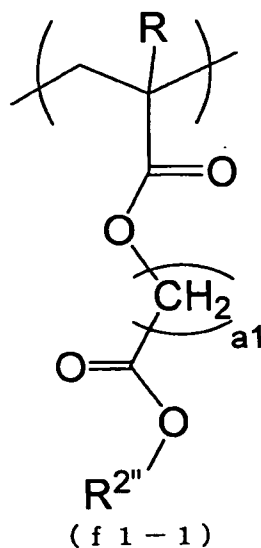
## 5.0 質量份之比例。

## &lt;(F)成份&gt;

光阻組成物中，為賦予光阻膜具有撥水性，可含有氟添加劑(以下，亦稱為「(F)成份」)。(F)成份例如，可使用特開 2010-002870 號公報所記載之含氟高分子化合物。

(F)成份，更具體而言，例如具有下述式(f1-1)所表示之結構單位的共聚物等，僅由下述式(f1-1)所表示之結構單位所構成之聚合物(均聚物)；下述式(f1-1)所表示之結構單位，與前述結構單位(a1)之共聚物；下述式(f1-1)所表示之結構單位，與丙烯酸或甲基丙烯酸所衍生之結構單位，與前述結構單位(a1)之共聚物為佳。其中，與下述式(f1-1)所表示之結構單位形成共聚之前述結構單位(a1)，以前述式(a1-1-32)所表示之結構單位為佳。

## 【化 72】



[式中，R 與前述內容為相同之內容，a1 為 1~5 之整數，R<sup>2''</sup> 為含有氟原子之有機基]

式 (f1-1) 中， $R^{2''}$  為含有氟原子之有機基，又以含有氟原子之烴基為佳。含有氟原子之烴基，例如與前述式 (c3) 中之  $R_f$  為相同之物等。其中又以  $R^{2''}$ ，以「 $-(CH_2)_o-CF_3$ 」所表示之基為佳 (式中， $o$  為 1~3 之整數)。

式 (f1-1) 中， $a_1$  為 1~5 之整數，又以 1~3 之整數為佳，以 1 或 2 為更佳。

式 (f1-1) 中， $R$  與前述內容為相同之內容。 $R$ ，以氫原子或甲基為佳。

(F) 成份可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用亦可。

(F) 成份，相對於 (A) 成份 100 質量份，為使用 1~10 質量份之比例。

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和性之添加劑、例如改善光阻膜之性能所附加的樹脂、提升塗佈性所添加之界面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料等。

#### <(S)成份>

光阻組成物，為使添加於光阻組成物之成份溶解於有機溶劑 (以下，亦稱為「(S)成份」) 中之方式製造。

(S) 成份，只要可溶解所使用之各成份，形成均勻之溶液者即可，其可由以往被作為化學增幅型光阻之溶劑的公知成份中，適當地選擇使用 1 種或 2 種以上任意成份。

(S) 成份，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-庚酮等酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇類；乙二醇單酯、二乙二醇單酯、丙二醇單酯，或二丙二醇單酯等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、單丁基醚等單烷基醚或單苯基醚等具有醚鍵結之化合物等多元醇類之衍生物[該些之中，又以丙二醇單甲基醚酯(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、丙酸乙酯、甲氧基丙酸甲基、乙氧基丙酸乙基等之酯類；苯甲醚、乙基苄基醚、茴香甲基醚、二苯基醚、二苄基醚、苯乙醚、丁基苯基醚、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。

(S)成份，可單獨使用，或以 2 種以上之混合溶劑方式使用。

其中又以  $\gamma$ -丁內酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲基醚單甲基醚(PGME)、乳酸乙酯(EL)為佳。

又，亦可使用 PGMEA 與極性溶劑混合所得之混合溶劑。其添加比(質量比)，可考慮 PGMEA 與極性溶劑之相溶性等再作適當決定即可，以 1:9~9:1 之範圍內為佳，以 2:8~8:2 之範圍內為更佳。

更具體而言，添加作為極性溶劑之 EL 的情形，

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 的情形，PGMEA : PGME 之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1，更佳為 2 : 8 ~ 8 : 2，最佳為 3 : 7 ~ 7 : 3。

又，(S)成份，其他又如由 PGMEA 及 EL 之中所選出之至少 1 種與  $\gamma$ -丁內酯之混合溶劑亦佳。該情形中，混合比例，以前者與後者之質量比而言，較佳為 70 : 30 ~ 95 : 5。

此外，(S)成份，其他又如 PGMEA 與環己酮之混合溶劑亦佳。該情形中，混合比例，以質量比而言，較佳為 PGMEA : 環己酮 = 95 ~ 5 : 10 ~ 90。

依本發明之內容，可得到具有優良微影蝕刻特性或圖型形狀之光阻組成物。可得到上述效果之理由仍未明瞭，但推測推測應為以下之理由。

首先，光阻組成物含有由 (C1) ~ (C3) 成份所成群所選出之 1 個以上時，於未曝光部中，(C1) ~ (C3) 成份中之陰離子部，會與經由曝光而於曝光部之 (B) 成份等所產生之強酸進行鹼交換，而具有可抑制由 (B) 成份等所產生的強酸之擴散的抑制劑之機能。

隨後，(C1) ~ (C3) 成份，具有可經由曝光而分解，產生弱酸之光酸產生劑之機能。因此，曝光部中，不僅僅 (B) 成份，(C1) ~ (C3) 成份也會產生酸 (因此光分解後，(C1) ~ (C3) 成份會失去作為抑制劑之機能)，而可促進 (B) 成份等產生酸與去保護反應，使曝光部與未曝光部之反差增大，



因而推測可形成優良之圖型形狀或微影蝕刻特性。

通常，因酸產生劑多偏在於光阻膜之表層附近，曝光部中酸產生劑所產生之酸之一部份會影響未曝光部之現象，於光阻膜之表層附近則更為顯著。例如，使用溶劑顯影製程用負型光阻組成物形成接觸孔圖型之際，於光阻膜表層附近，因曝光部之酸擴散至未曝光部結果，應被溶解、去除之未曝光部表層之一部份並未被去除，而使圖型形狀形成逆錐狀之情形。又，於使用鹼顯影製程用正型光阻組成物形成接觸孔圖型之際，也會有形成錐狀之情形。

本發明中，(C1)~(C3)成份因其結構中含有氟原子，故該(C1)~(C3)成份容易偏存於光阻膜中之表層附近。因此，推測(C1)~(C3)成份於抑制光阻膜表層附近之過剩的酸之擴散時，即可得到良好之圖型形狀或微影蝕刻特性。

此外，本發明之(B1)成份，因陰離子結構中之 $Z^1$ 含有環骨架，故其結構形成立體性之高體積密度，因而與三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等以往之酸產生劑之陰離子部相比較時，光阻膜內之該陰離子的擴散無論於化學性或物理性上皆受到抑制。因此，推測可抑制曝光部所發生之酸偏存於光阻膜表層附近之情形，或曝光部所發生之酸之擴散至未曝光部等，而可得到良好之圖型形狀或微影蝕刻特性。

#### 《光阻圖型之形成方法》

使用上述之光阻組成物，例如，可依以下所示之光阻

圖型之形成方法，形成光阻圖型。

首先，將前述光阻組成物使用旋轉塗佈器等塗佈於支撐體上之後，於 80~150℃之溫度條件下，施以 40~120 秒鐘，較佳為 60~90 秒鐘之預燒焙 (Post Apply Bake(PAB))，將其使用例如 ArF 曝光裝置或電子線描繪機等，使用 ArF 準分子雷射或電子線 (EB) 介由所期待之遮罩圖型進行選擇性曝光後，於 80~150℃之溫度條件下施以 40~120 秒鐘，較佳為 60~90 秒鐘之 PEB(曝光後加熱)。其次，將其進行顯影處理。

鹼顯影製程之情形，為使用鹼顯影液，例如使用 0.1~10 質量%氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液進行鹼顯影處理。

又，溶劑顯影製程之情形，可使用有機溶劑進行顯影處理。該有機溶劑，只要可溶解(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、烴系溶劑等，其中又以酯系溶劑為佳。酯系溶劑，以乙酸丁酯為佳。

上述本發明之光阻組成物，於接觸孔圖型之形成中，作為溶劑顯影製程用負型光阻組成物時，可有效地防止該接觸孔圖型形成逆錐狀，故以使用於於溶劑顯影製程中為佳。

顯影處理後，較佳為進行洗滌處理。鹼顯影製程後之情形以使用純水進行水洗為佳。溶劑顯影製程後之情形，

以使用含有上述所列舉之有機溶劑作為洗滌液使用為佳。

其後進行乾燥。又，依所需之情形，於上述顯影處理後亦可進行燒焙處理(Post Bake)。如此，即可得到忠實反應遮罩圖型之光阻圖型。

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者等例示。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，例如於上述之基板上，設有無機系及/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)等。

曝光所使用之波長，並未有特別限定，其可使用 ArF 準分子雷射、KrF 準分子雷射、F<sub>2</sub> 準分子雷射、EUV(超紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X 射線、軟 X 射線等之輻射線進行。

本發明之光阻組成物，對於 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EB 或 EUV 為有效，對於 ArF 準分子雷射特別有效。

光阻膜之曝光，可於空氣或氮等惰性氣體中進行之一般曝光(乾式曝光)亦可，浸潤式曝光亦可。

浸潤式曝光中，於曝光時，將以往充滿空氣或氮等惰性氣體之透鏡與晶圓上之光阻膜之間的部份，以充滿折射

率較空氣之折射率為大之溶劑(浸潤式介質)的狀態下進行曝光。

更具體而言，浸潤式曝光為於依上述方法所得之光阻膜與曝光裝置之最低位置的透鏡間，充滿具有折射率較空氣之折射率為大之的溶劑(浸潤式介質)，並於該狀態下，介由所期待之遮罩圖型進行曝光(浸潤式曝光)之方式而可實施。

浸潤式介質，以使用折射率較空氣之折射率為大，且較該具有較該浸潤式曝光所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，於前述範圍內時，並未有特別限制。

具有折射率較空氣之折射率為大，且較光阻膜之折射率為小之折射率的溶劑，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，以  $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$  等之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  $80 \sim 160^\circ C$  者為更佳。氟系惰性液體具有上述範圍之沸點時，於曝光結束後，可以簡便之方法去除浸潤式所使用之介質，而為較佳。

氟系惰性液體，特別是以烷基之全部氫原子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，例如全氟烷基醚化合物或全氟烷基胺化合物等。

此外，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)(沸點 102°C)，前述全氟烷基胺化合物，例如全氟三丁胺(沸點 174°C)。

浸潤式介質，就費用、安全性、環境問題、廣泛使用性等觀點，以水為較適合使用者。

### 【實施方式】

#### [實施例]

以下，將以實施例對本發明作更詳細之說明，但本發明並不受該些例示所限制。

又，本實施例中，以 NMR 進行之分析中，<sup>1</sup>H-NMR 之化學位移基準物質為四甲基矽烷(TMS)，<sup>19</sup>F-NMR 之化學位移基準物質為三氟甲烷(但，六氟苯之波峰為 -162.2 ppm)。

#### [合成例 1]N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺之合成

於具備有溫度計、冷凝器之玻璃燒瓶中，投入三氟甲烷磺酸醯胺乙醇 100g(0.52mol)、1-金剛烷羧酸 108.6g(0.54mol)、對甲苯磺酸(0.1mol)，及甲苯 500g，使用 Dean-Stark 型脫水裝置，於迴流下進行脫水。經 9 小時迴流後，可去除約 9ml 之水。使該反應液溶解於乙酸乙酯 500g 中，以碳酸氫鈉飽和溶液洗淨 2 次、1N-HCl 洗淨 1 次、飽和食鹽水洗淨 1 次。有機相使用硫酸鈉乾燥、溶劑以減壓餾除後，於己烷中再結晶，得 N-[2-(金剛烷-1-

基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺 140g(產率 75%、純度 99%)。

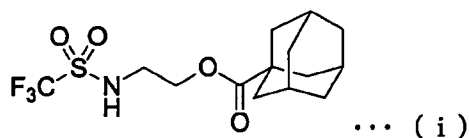
[N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺)之物性]

$^1\text{H-NMR}$ (測定溶劑：重氫仿，基準物質：四甲基矽烷)； $\delta=5.43-5.35(\text{brs}, 1\text{H})$ ， $4.20(\text{t}, 2\text{H}, J=5.2\text{Hz})$ ， $3.53(\text{td}, 2\text{H}, J=5.2\text{Hz})$ ， $2.08-1.98(\text{brs}, 3\text{H})$ ， $1.91-1.87(\text{brs}, 6\text{H})$ ， $1.75-1.67(\text{brs}, 6\text{H})$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (測定溶劑：重氫仿，基準物質：三氫氟甲烷)； $\delta=-77.8(\text{s}, 3\text{F})$ 。

上述分析之結果得知，確認所得化合物為下述式(i)所示 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺。

【化 73】



[合成例 2]三苯基銻 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺

於 3L 之反應器中，加入上述合成例 1 所得之 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺 240g(0.63mol)、水 800mL、氫仿 800mL，於內溫保持 0℃ 中，緩緩滴入 11%NaOH 240g(0.68mol)，進行 30 分鐘之攪拌。加入三苯基銻溴化物 244g(0.71mol)，於室溫下攪拌 15 小時後，進行分液，所得有機層使用水 800mL 洗淨

4 次，進行減壓濃縮。將所得黃色油狀物溶解於乙腈中，使其於二異丙基醚 (IPE) 中進行再結晶，得三苯基鎂 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺 360g。此時之純度為 99%、產率為 87%。

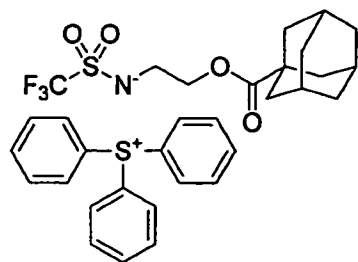
[三苯基鎂 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺之物性]

$^1\text{H-NMR}$ (測定溶劑：重 DMSO，基準物質：四甲基矽烷)； $\delta=7.88-7.76(\text{m}, 15\text{H}; \text{Ph}_3\text{S}^+)$ ， $3.85(\text{t}, 2\text{H})$ ， $3.02(\text{t}, 2\text{H})$ ， $2.08-1.98(\text{brs}, 3\text{H})$ ， $1.91-1.87(\text{brs}, 6\text{H})$ ， $1.75-1.67(\text{brs}, 6\text{H})$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (測定溶劑：重 DMSO，基準物質：三氟甲烷)； $\delta=-75.5(\text{s}, 3\text{F})$ 。

由上述分析之結果得知，確認所得化合物為下述式 (C)-6 所示三苯基鎂 N-[2-(金剛烷-1-基羰氧)乙基]三氟甲烷磺醯胺。

【化 74】



... (C) - 6

[實施例 1~18、比較例 1~12]

將表 1~2 所示各成份混合、溶解，以製作負型之光阻組成物。

【表1】

	(A) 成分	(B)成分		(C) 成分	(E) 成分	(F) 成分	(S) 成分
實施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]		(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 2	(A)-1 [100]	(B)-2 [6.8]		(C)-1 [4.20]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 3	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 4	(A)-1 [100]	(B)-3 [4.5]	(B2)-1 [3.0]	(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 5	(A)-2 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-1 [4.60]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 6	(A)-2 [100]	(B)-3 [5.0]	(B2)-1 [2.3]	(C)-1 [3.90]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 7	(A)-2 [100]	(B)-3 [5.5]	(B)-5 [4.0]	(C)-1 [4.60]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 8	(A)-2 [100]	(B)-4 [9.5]		(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 9	(A)-2 [100]	(B)-4 [7.5]	(B)-5 [4.0]	(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 10	(A)-2 [100]	(B)-5 [16.0]		(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 11	(A)-3 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-1 [3.90]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 12	(A)-4 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-1 [4.60]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 13	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-2 [2.77]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 14	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-3 [4.97]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 15	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-4 [6.44]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 16	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-5 [5.87]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 17	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-6 [4.54]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
實施例 18	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-7 [3.85]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]



【表 2】

	(A) 成分	(B)成分		(C) 成分	(E) 成分	(F) 成分	(S) 成分
比較例 1	(A)-1 [100]			(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]			(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]	(B)-6 [3.0]		(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 4	(A)-1 [100]	(B)-7 [5.0]		(C)-1 [3.50]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 5	(A)-2 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-8 [5.19]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 6	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-9 [3.63]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 7	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-10 [2.60]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 8	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-11 [1.30]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 9	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-12 [3.54]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 10	(A)-1 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-13 [2.37]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 11	(A)-2 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-14 [3.25]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]
比較例 12	(A)-2 [100]	(B)-3 [6.5]		(C)-15 [2.94]	(E)-1 [0.10]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2580]

表 1~2 中之各簡稱具有以下之意義。又，[ ]內之數  
值為添加量(質量份)。

(A)-1：下述高分子化合物(A)-1。

(A)-2：下述高分子化合物(A)-2。

(A)-3：下述高分子化合物(A)-3。

(A)-4：下述高分子化合物(A)-4。

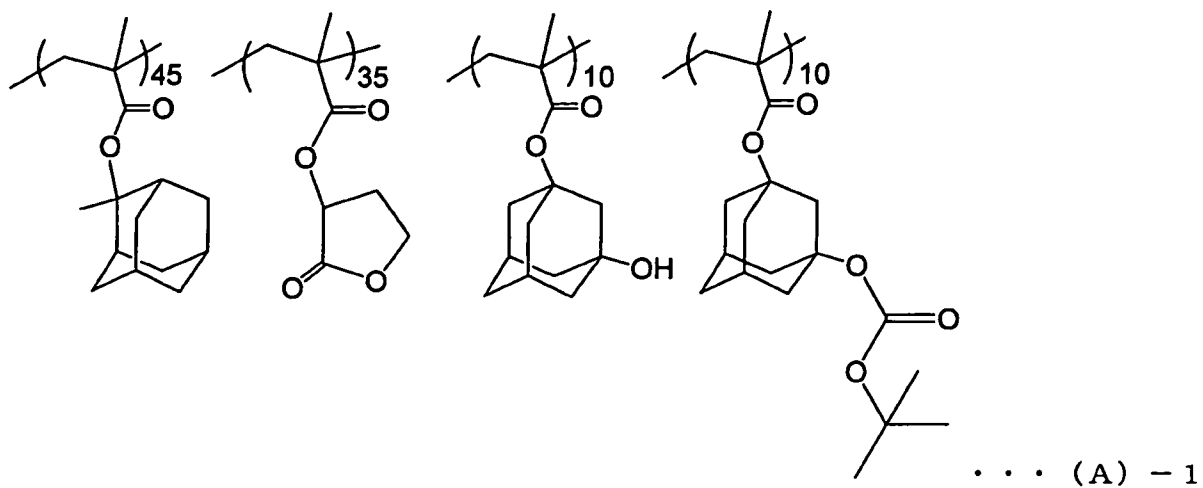
(B)-1：下述化合物(B)-1。

(B)-2：下述化合物(B)-2。

(B)-3：下述化合物(B)-3。

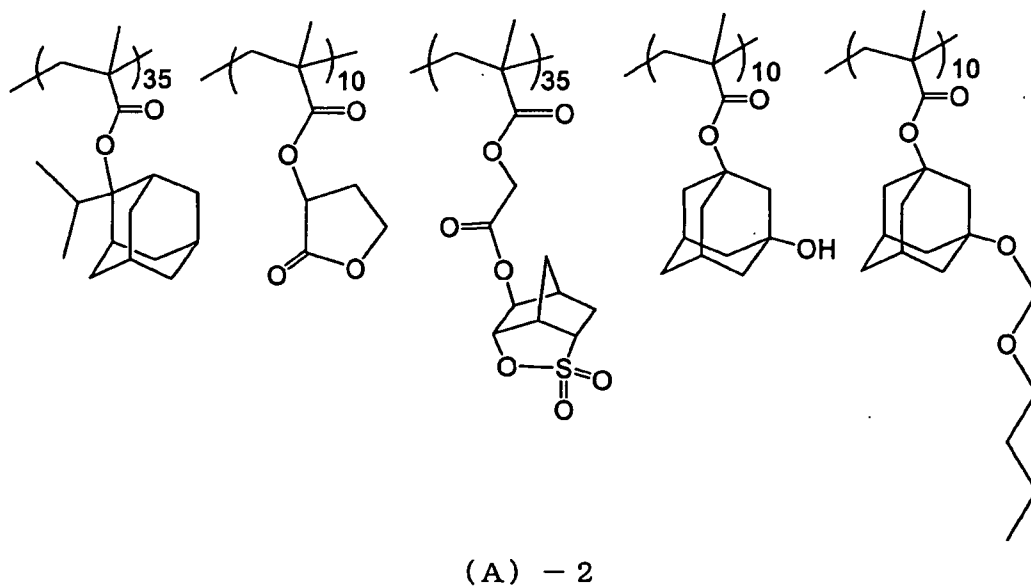
- (B)-4 : 下述化合物 (B)-4 。
- (B)-5 : 下述化合物 (B)-5 。
- (B)-6 : 下述化合物 (B)-6 。
- (B)-7 : 下述化合物 (B)-7 。
- (B2)-1 : 下述化合物 (B2)-1 。
- (C)-1 : 下述化合物 (C)-1 。
- (C)-2 : 下述化合物 (C)-2 。
- (C)-3 : 下述化合物 (C)-3 。
- (C)-4 : 下述化合物 (C)-4 。
- (C)-5 : 下述化合物 (C)-5 。
- (C)-6 : 前述化合物 (C)-6 。
- (C)-7 : 下述化合物 (C)-7 。
- (C)-8 : 下述化合物 (C)-8 。
- (C)-9 : 下述化合物 (C)-9 。
- (C)-10 : 三 -n- 辛胺 。
- (C)-11 : 2,6-二異丙基苯胺 。
- (C)-12 : 下述化合物 (C)-12 。
- (C)-13 : 下述化合物 (C)-13 。
- (C)-14 : 下述化合物 (C)-14 。
- (C)-15 : 下述化合物 (C)-15 。
- (E)-1 : 水楊酸 。
- (F)-1 : 下述高分子化合物 (F)-1 。
- (S)-1 : PGMEA/環己酮 = 90/10(質量比)之混合溶劑 。

【化 75】



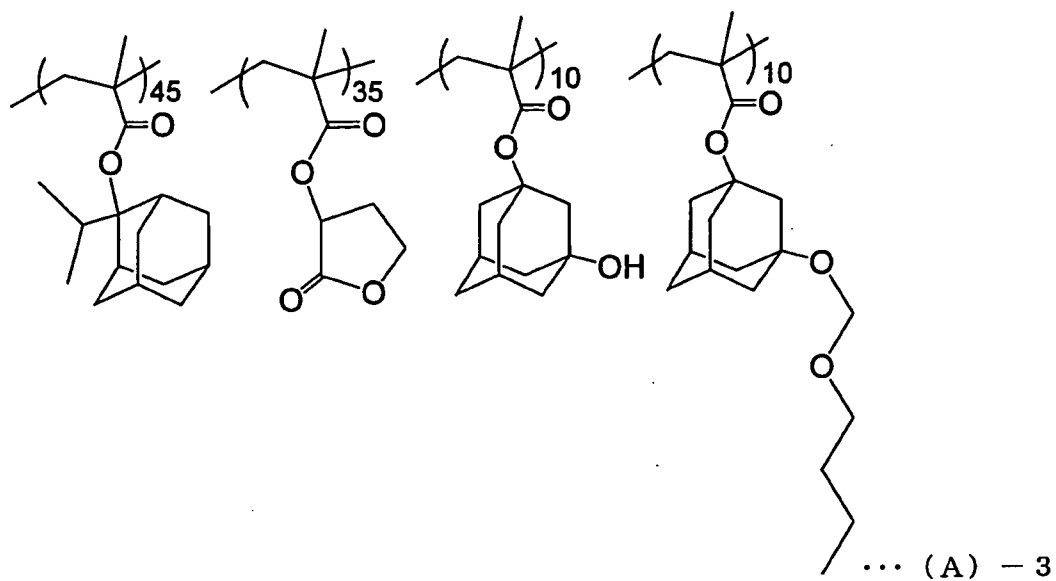
[Mw=7000、Mw/Mn=1.66、( )之右下數值表示共聚組成比  
(莫耳比)]

【化 76】



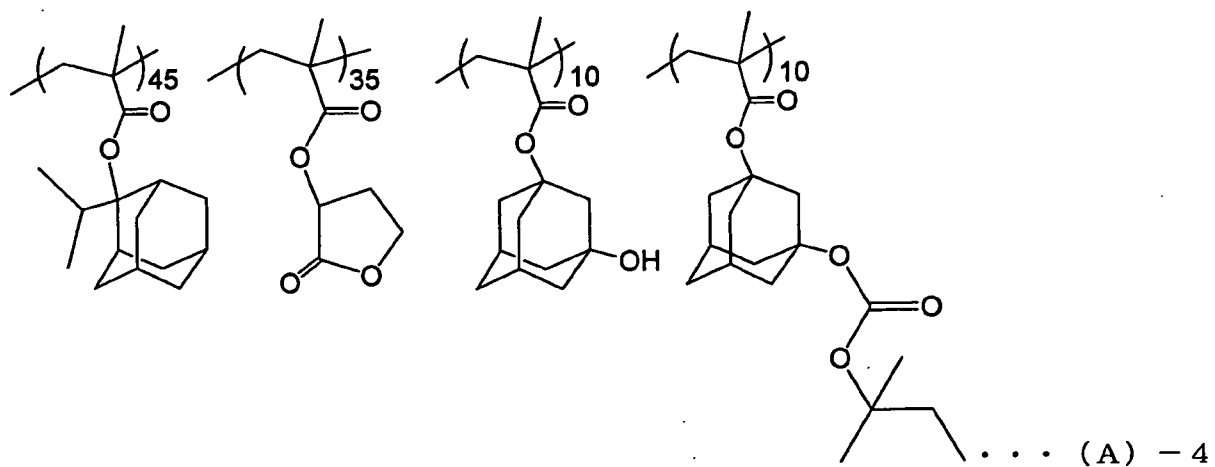
[Mw=8500、Mw/Mn=1.81、( )之右下數值表示共聚組成比  
(莫耳比)]

【化 77】



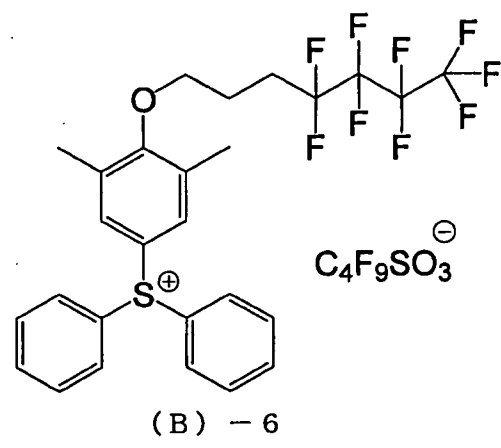
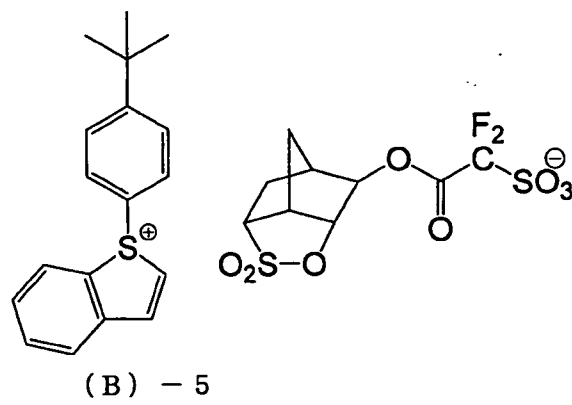
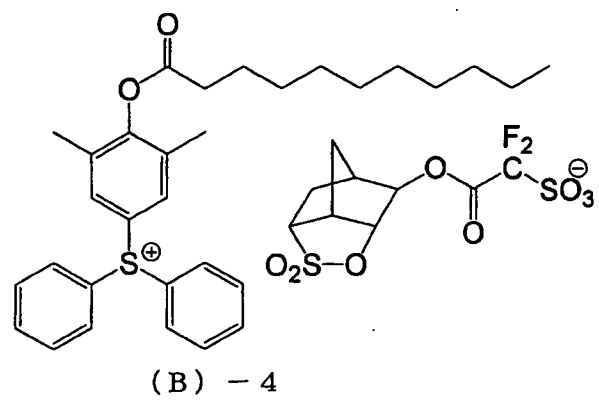
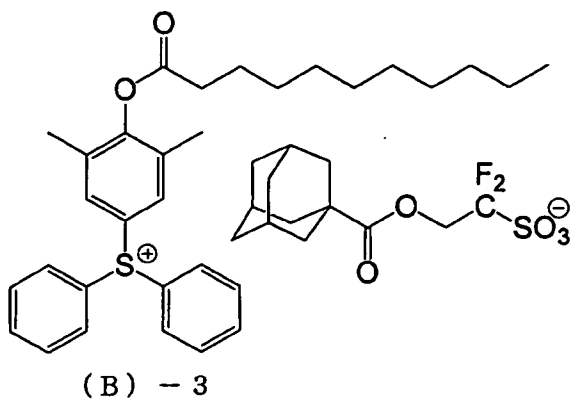
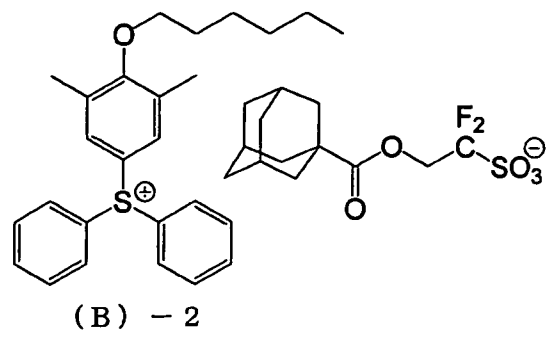
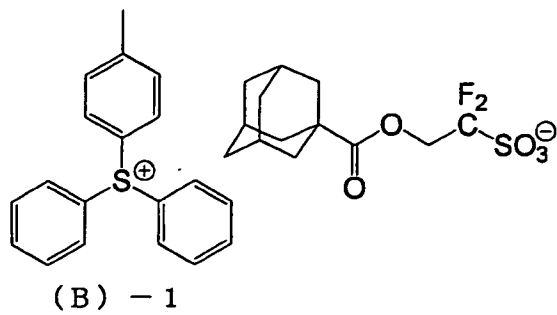
[Mw=8100、Mw/Mn=1.76、( )之右下數值表示共聚組成比  
(莫耳比)]

【化 78】

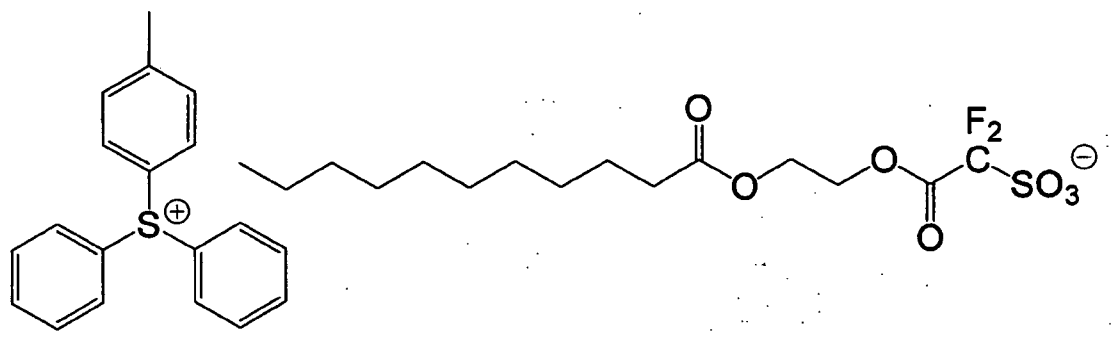


[Mw=9400、Mw/Mn=1.85、( )之右下數值表示共聚組成比  
(莫耳比)]

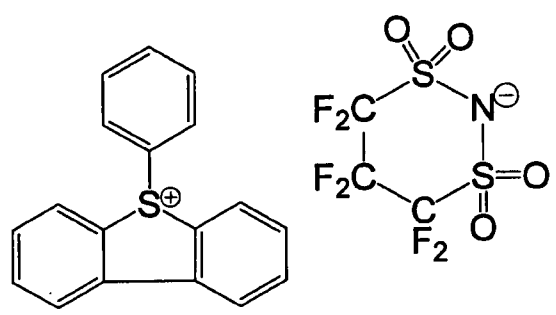
【化 79】



【化 80】

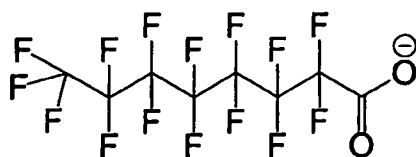
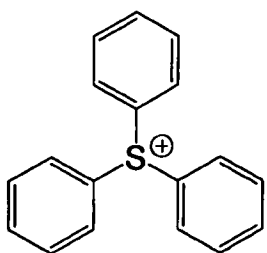
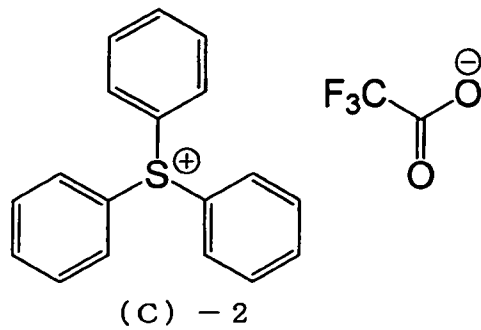
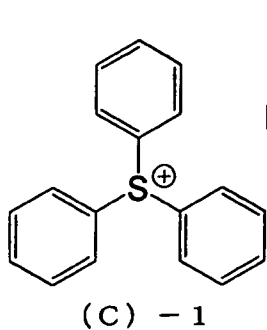


(B) - 7

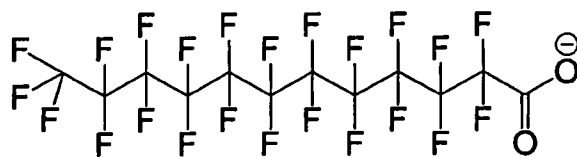
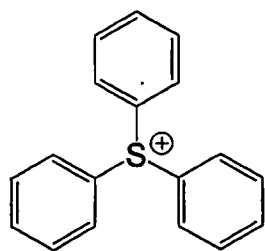


(B 2) - 1

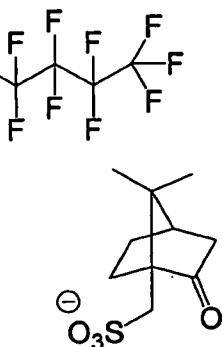
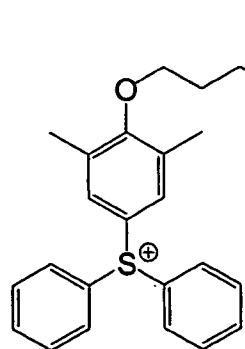
【化 81】



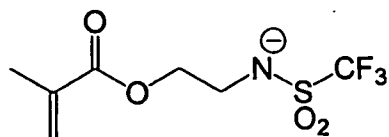
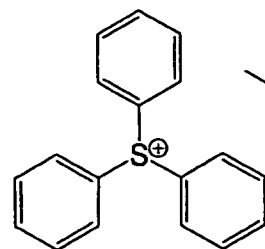
(C) - 3



(C) - 4

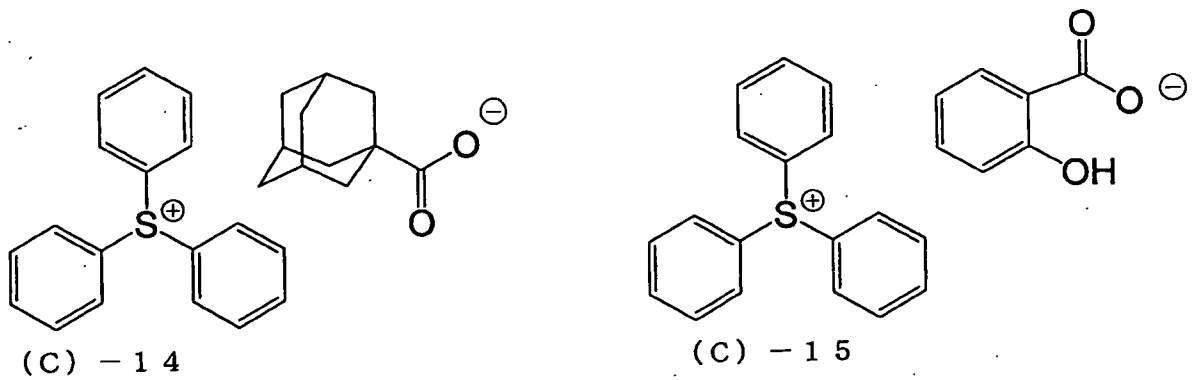
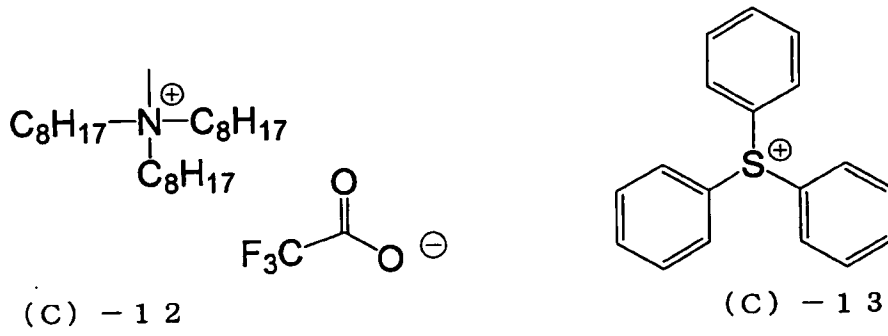
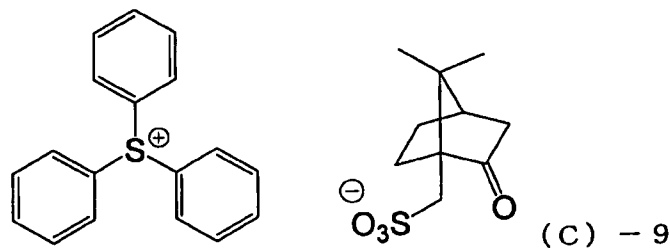
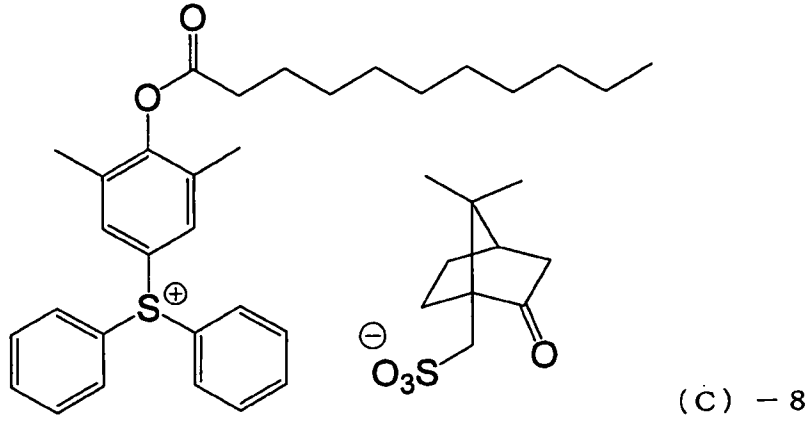


(C) - 5



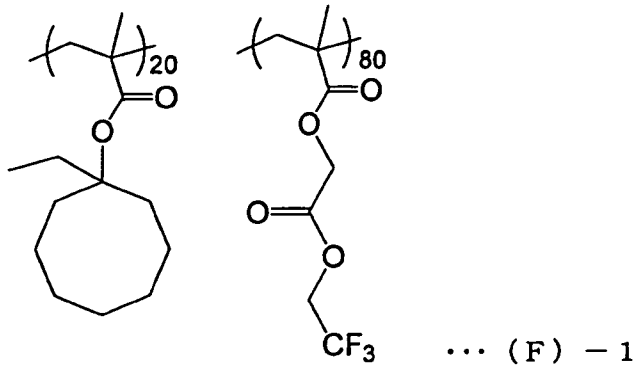
(C) - 7

【化 82】





## 【化 83】



使用所得之負型光阻組成物，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]

將有機系抗反射膜組成物「ARC29A」(商品名、普力瓦科技公司製)，使用旋轉塗佈器塗佈於 12 英吋之矽晶圓上，於熱板上經 205℃、90 秒鐘燒培、乾燥結果，形成膜厚 85nm 之有機系抗反射膜。

隨後，將各例之負型光阻組成物分別使用旋轉塗佈器塗佈於該有機系抗反射膜上，再於熱板上依表 3 所示溫度，以 60 秒鐘之條件進行預燒培(PAB)處理，經乾燥後，形成膜厚 100nm 之光阻膜。

隨後，使用 ArF 浸潤式曝光裝置 NSR-S308F(NIKON 公司製；NA(開口數)=0.92；Cross pole(in/out：0.76/0.95) w/POLANO)，介由遮罩圖型(6% Att-PSM、65nm 線路與空間)對前述光阻膜，將 ArF 準分子雷射(193nm)以線路與空間為直角之方式，經由雙重曝光進行選擇性照射。

隨後，依表 3 所示溫度，進行 60 秒鐘之 PEB 處理，

再於 23℃ 下，使用乙酸丁酯進行 13 秒鐘顯影處理，再進行振動乾燥。

隨後，於 100℃ 下進行 40 秒鐘之 Post Bake。

其結果得知，除比較例 1 及 3 未產生解像以外，無論任一例示中，皆形成有孔穴直徑 65nm 之孔穴以等間隔(間距：130nm)配置之接觸孔(CH)圖型。

求取形成該 CH 圖型之最佳曝光量  $E_{op}(mJ/cm^2$ ；感度)。其結果記載如表 3 之中。

#### [圖型形狀之評估]

使用掃描型電子顯微鏡(商品名：SU-8000、日立高科技公司製)，觀察形成有上述 65nm(間距 130nm)之 CH 圖型的最佳曝光量  $E_{op}$  中所形成之圖型的截面形狀，該形狀係依以下基準進行評估。結果如表 3 所示。

A：高矩形性、良好。

B：頭部擴張形狀(逆錐狀)，低矩形性。

#### [解析性]

使用掃描型電子顯微鏡 S-9380(日立高科技公司製)，求取上述  $E_{op}$  中之臨界解析度(nm)。其結果以「解析性(nm)」記載於表 3 之中。

【表 3】

	PAB (°C)	PEB (°C)	EoP (mJ/cm <sup>2</sup> )	形狀	最小解像 (nm)
實施例 1	100	110	15.9	A	46.3
實施例 2	100	110	17.3	A	48.4
實施例 3	105	110	19.0	A	44.5
實施例 4	95	110	17.8	A	49.1
實施例 5	105	85	17.4	A	44.6
實施例 6	105	85	20.5	A	44.1
實施例 7	105	85	18.1	A	44.0
實施例 8	105	90	18.2	A	43.6
實施例 9	105	90	17.5	A	45.9
實施例 10	105	95	16.4	A	44.7
實施例 11	105	85	14.1	A	49.0
實施例 12	100	90	18.0	A	48.4
實施例 13	105	110	18.8	A	44.7
實施例 14	105	110	20.0	A	45.1
實施例 15	105	110	21.1	A	46.3
實施例 16	105	110	17.4	A	48.7
實施例 17	100	110	17.0	A	46.3
實施例 18	100	110	16.6	A	46.7
比較例 1	100	110	-	-	-
比較例 2	100	110	11.3	B	60.6
比較例 3	100	110	-	-	-
比較例 4	100	110	15.7	B	58.6
比較例 5	100	110	17.0	B	48.1
比較例 6	100	110	16.5	B	49.3
比較例 7	100	110	19.0	B	62.5
比較例 8	100	110	14.6	B	58.7
比較例 9	100	110	18.9	B	51.1
比較例 10	100	110	18.2	B	53.8
比較例 11	100	110	19.5	B	55.1
比較例 12	100	110	18.3	B	49.7

由表 3 之結果得知，實施例 1~18 之光阻組成物，與比較例 1~12 之光阻組成物相比較時，確認具有良好之解析性及圖型形狀。

以上為說明本發明較佳實施例，但本發明並不受該些實施例所限定。於未超脫本發明主旨之範圍，對於構成內容之附加、省略、取代，及其他變更皆為可能之範圍。本發明不受前述說明所限定，僅受所附申請專利範圍所限定。

## 七、申請專利範圍

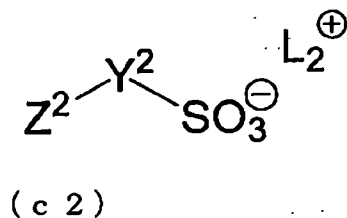
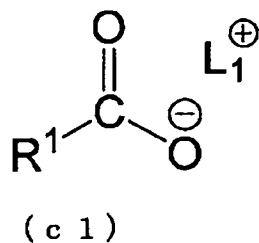
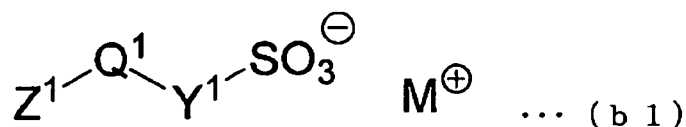
104年11月04日修正  
對線頁(本)

1. 一種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)、鹼性化合物成份(C)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)的光阻組成物，其特徵為，

前述酸產生劑成份(B)為含有由下述通式(b1)所表示之化合物所形成之酸產生劑(B1)，

前述鹼性化合物成份(C)為含有由下述通式(c1)所表示之化合物(C1)、及下述通式(c2)所表示之化合物(C2)所成群所選出之 1 個以上之化合物，

【化 1】



[式中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子； $R^1$  為可具有取代基之氟化烷基，或可具有取代基之烴基， $L_1^+$  為銻或銲； $Z^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子， $Y^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵， $L_2^+$  為銻或銲；但，式(c1)及(c2)中， $R^1$  或  $Z^2$  為不含氟原子之情形， $L_1^+$  或  $L_2^+$  於該取代基中含有氟原子，又， $Y^2$  為單鍵之情形，

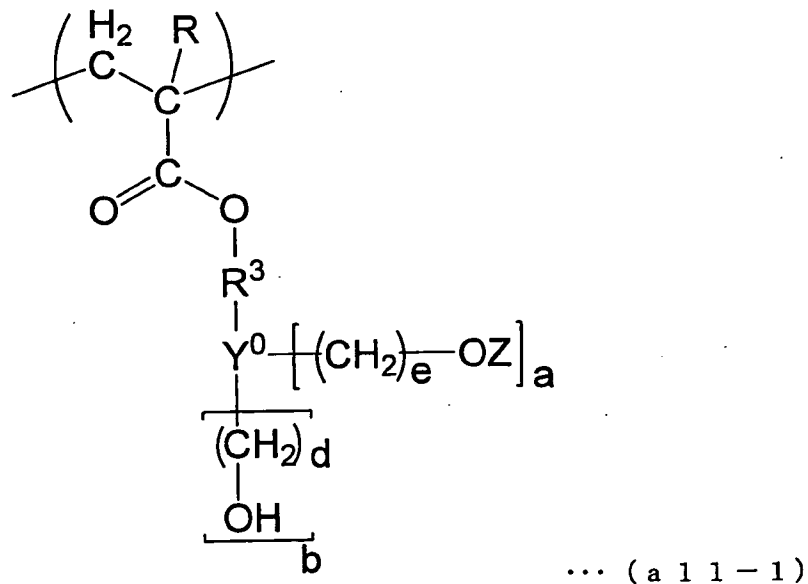
為 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中，前述基材成份 (A) 為經由酸之作用而增大極性之樹脂成份 (A0)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之光阻組成物，其中，前述樹脂成份 (A0) 為具有  $\alpha$  位之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之結構單位 (a1)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之光阻組成物，其中，前述樹脂成份 (A0) 為具有下述通式 (a11-1) 所表示之結構單位 (a11-1)，

【化 2】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基，或碳數 1~5 之鹵化烷基， $\text{R}^3$  為單鍵或 2 價之鍵結基， $\text{Y}^0$  為可具有取代基之脂肪族烴基，OZ 為酸分解性基，a 為 1~3 之整數，b 為 0~2 之整數，且  $a+b=1\sim 3$ ，d、e 為各自獨立之 0~3

之整數]。

5. 如申請專利範圍第 3 項之光阻組成物，其中，前述樹脂成份(A0)，尚具有由含有含-SO<sub>2</sub>-之環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位，及，含有含內酯之環式基的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)，前述結構單位(a2)中之 α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。

6. 如申請專利範圍第 3 項之光阻組成物，其中，前述樹脂成份(A0)尚具有 α 位之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結構單位(a3)。

7. 一種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)、鹼性化合物成份(C)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)的光阻組成物，其特徵為，

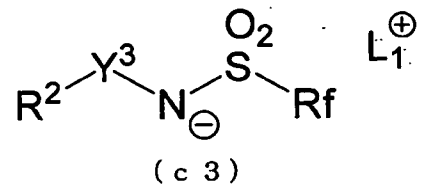
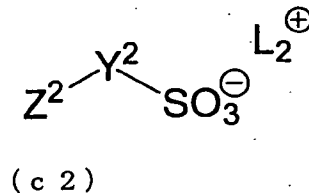
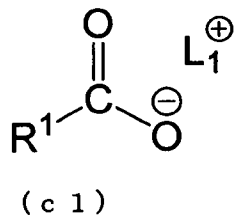
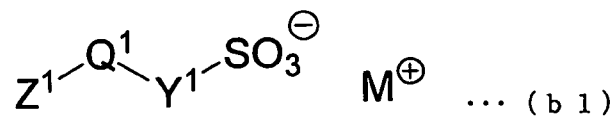
前述酸產生劑成份(B)為含有由下述通式(b1)所表示之化合物所形成之酸產生劑(B1)，

前述鹼性化合物成份(C)為含有由下述通式(c1)所表示之化合物(C1)、下述通式(c2)所表示之化合物(C2)，及下述通式(c3)所表示之化合物(C3)所成群所選出之 1 個以上之化合物，

前述基材成份(A)為經由酸之作用而增大極性之樹脂成份(A0)，

前述樹脂成份(A0)為具有下述通式(a11-1)所表示之結構單位(a11-1)，

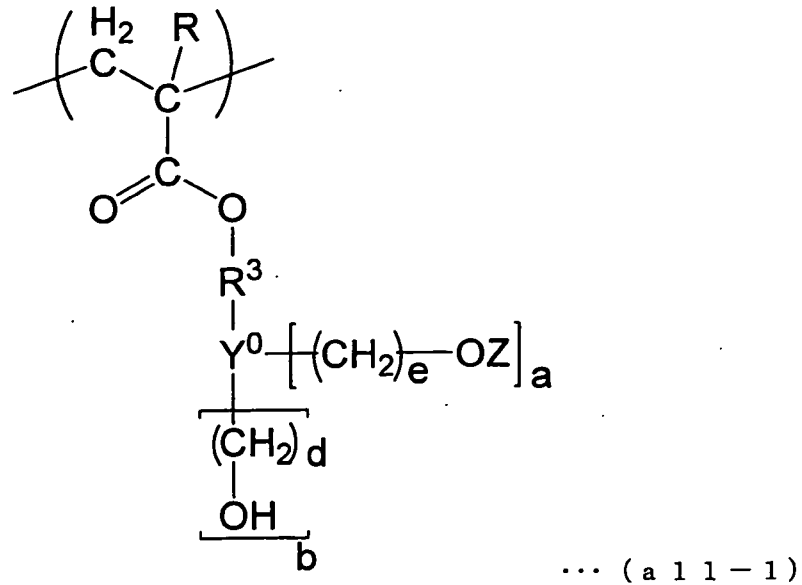
## 【化 3】



[式中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子； $R^1$  為可具有取代基之氟化烷基，或可具有取代基之烴基， $L_1^+$  各自獨立為銻或鏷； $Z^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子， $Y^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵， $L_2^+$  為銻或鏷；但，式(c1)及(c2)中， $R^1$  或  $Z^2$  為不含氟原子之情形， $L_1^+$  或  $L_2^+$  於該取代基中含有氟原子，又， $Y^2$  為單鍵之情形，為 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者； $R^2$  為有機基， $Y^3$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基， $Rf$  為含氟原子之烴基]；



## 【化 4】



[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<sup>3</sup> 為單鍵或 2 價之鍵結基，Y<sup>0</sup> 為可具有取代基之脂肪族烴基，OZ 為酸分解性基，a 為 1~3 之整數，b 為 0~2 之整數，且 a+b=1~3，d、e 為各自獨立之 0~3 之整數]。

8. 一種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)、鹼性化合物成份(C)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)的光阻組成物，其特徵為，

前述酸產生劑成份(B)為含有由下述通式(b1)所表示之化合物所形成之酸產生劑(B1)，

前述鹼性化合物成份(C)為含有由下述通式(c1)所表示之化合物(C1)、下述通式(c2)所表示之化合物(C2)，及下述通式(c3)所表示之化合物(C3)所成群所選出之 1 個以上之化合物，

前述基材成份(A)為經由酸之作用而增大極性之樹脂



為有機基， $Y^3$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基， $R_f$  為含氟原子之烴基]。

9. 一種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)、鹼性化合物成份(C)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)的光阻組成物，其特徵為，

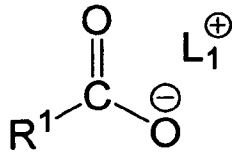
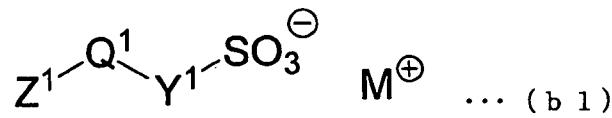
前述酸產生劑成份(B)為含有由下述通式(b1)所表示之化合物所形成之酸產生劑(B1)，

前述鹼性化合物成份(C)為含有由下述通式(c1)所表示之化合物(C1)、下述通式(c2)所表示之化合物(C2)，及下述通式(c3)所表示之化合物(C3)所成群所選出之 1 個以上之化合物，

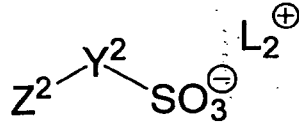
前述基材成份(A)為經由酸之作用而增大極性之樹脂成份(A0)，

前述樹脂成份(A0)，具有  $\alpha$  位之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之結構單位(a1)；與  $\alpha$  位之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結構單位(a3)，

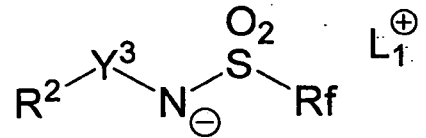
【化 6】



(c 1)



(c 2)



(c 3)

[式中， $Z^1$  為可具有取代基之碳數 3~30 之含環骨架之烴基， $Q^1$  為含有氧原子之 2 價之鍵結基， $Y^1$  為可具有取代基之碳數 1~4 之氟化伸烷基， $M^+$  為有機陽離子； $R^1$  為可具有取代基之氟化烷基，或可具有取代基之烴基， $L_1^+$  各自獨立為銻或鏷； $Z^2$  為可具有取代基之碳數 1~30 之烴基或氫原子， $Y^2$  為不含氟之 2 價之鍵結基或單鍵， $L_2^+$  為銻或鏷；但，式(c1)及(c2)中， $R^1$  或  $Z^2$  為不含氟原子之情形， $L_1^+$  或  $L_2^+$  於該取代基中含有氟原子，又， $Y^2$  為單鍵之情形，為 S 原子所鄰接之碳原子上未鍵結氟原子者； $R^2$  為有機基， $Y^3$  為直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基， $R_f$  為含氟原子之烴基]。

10. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含使用申請專利範圍第 1~9 項中任一項之光阻組成物於支撐體上形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟。

11. 如申請專利範圍第 10 項之光阻圖型之形成方法，其中，形成前述圖型之步驟為，將前述光阻膜使用含有有機溶劑之顯影液經由負型顯影處理顯影，以形成光阻圖型之步驟。