



(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 I598685 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：103110302

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 19 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)****C08F20/54 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：2013/03/25 日本

2013-062865

(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：中村剛 NAKAMURA, TSUYOSHI (JP)；丹野一石 TANNO, KAZUISHI (JP)；本池直人 MOTOIKE, NAOTO (JP)；小室嘉崇 KOMURO, YOSHITAKA (JP)；平野智之 HIRANO, TOMOYUKI (JP)；新井雅俊 ARAI, MASATOSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

JP 2008-15422A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 127 頁

(54) 名稱

光阻組成物及光阻圖型之形成方法

RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

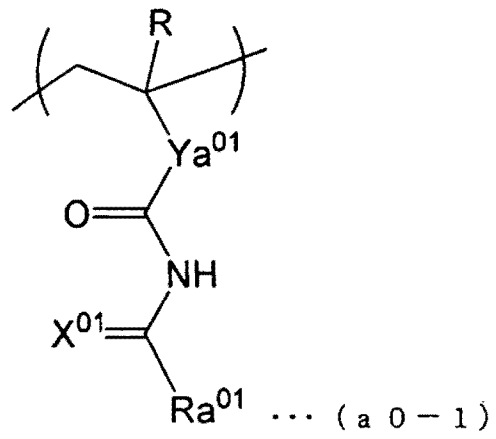
(57) 摘要

提供一種可維持良好之感度，且可形成具有低粗糙度的光阻圖型光阻組成物。一種光阻組成物，其為含有具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的高分子化合物，與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)，與經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼(D1)之組成物，其特徵為，該(B)成份與該(D1)成份之混合比例，以(D1)/(B)所表示之莫耳比為 0.5 以上。式(a0-1)中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。Ya⁰¹ 為單鍵或 2 價之鍵結基。X⁰¹ 為硫原子或氧原子。Ra⁰¹ 為可具有取代基之環式基、鏈狀烷基或鏈狀烯基。

A resist composition includes a high-molecular weight compound having a constituent unit (a0) represented by a general formula (a0-1), an acid generator component (B) which generates an acid upon exposure, and a photodegradable base (D1) which is decomposed upon exposure to lose acid diffusion controlling properties, and a mixing ratio of the component (D1) to the component (B) is 0.5 or more in terms of a molar ratio represented by (D1)/(B). In the formula (a0-1), R represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, or a halogenated alkyl group having 1 to 5 carbon atoms; Ya⁰¹ represents a single bond or a divalent linking group; X⁰¹ represents a sulfur atom or an oxygen atom; and Ra⁰¹ represents an optionally substituted cyclic group, an optionally substituted chain alkyl group, or an optionally substituted chain alkenyl group.

特徵化學式：

【化 1】



發明摘要

※申請案號：103110302

※申請日：103年03月19日

※IPC分類：G03F 7/004 (2006.01)
C08F 20/54 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻組成物及光阻圖型之形成方法

Resist composition and resist pattern forming method

【中文】

[課題]提供一種可維持良好之感度，且可形成具有低粗糙度的光阻圖型光阻組成物。

[解決手段]一種光阻組成物，其為含有具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的高分子化合物，與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)，與經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼(D1)之組成物，其特徵為，該(B)成份與該(D1)成份之混合比例，以(D1)/(B)所表示之莫耳比為0.5以上。式(a0-1)中，R為氫原子、碳數1~5之烷基或碳數1~5之鹵化烷基。Y^{a01}為單鍵或2價之鍵結基。X⁰¹為硫原子或氧原子。Ra⁰¹為可具有取代基之環式基、鏈狀烷基或鏈狀烯基。

【英文】

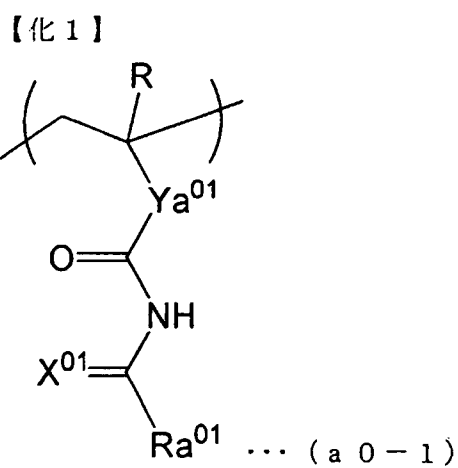
A resist composition includes a high-molecular weight compound having a constituent unit (a0) represented by a general formula (a0-1), an acid generator component (B) which generates an acid upon exposure, and a photodegradable base (D1) which is decomposed upon exposure to lose acid diffusion controlling properties, and a mixing ratio of the component (D1) to the component (B) is 0.5 or more in terms of a molar ratio represented by (D1)/(B). In the formula (a0-1), R represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, or a halogenated alkyl group having 1 to 5 carbon atoms; Y^{a01} represents a single bond or a divalent linking group; X^{01} represents a sulfur atom or an oxygen atom; and R^{a01} represents an optionally substituted cyclic group, an optionally substituted chain alkyl group, or an optionally substituted chain alkenyl group.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：化 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻組成物及光阻圖型之形成方法

Resist composition and resist pattern forming method

【技術領域】

[0001] 本發明為有關光阻組成物及光阻圖型之形成方法。

【先前技術】

[0002] 微影蝕刻技術為，例如於基板上形成由光阻材料所形成之光阻膜，對該光阻膜進行選擇性曝光、施以顯影處理結果，而於前述光阻膜上形成特定形狀之光阻圖型等步驟進行。光阻膜之曝光部變化為可溶解於顯影液之特性的光阻材料稱為正型、曝光部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遽地邁向微細化。微細化之方法，一般為使曝光光源予以短波長化（高能量化）之方式進行。具體而言，以往為使用以 g 線、i 線為代表之紫外線，現在則開始使用 KrF 準分子雷射，或 ArF 準分子雷射開始進行半導體元件之量產。又，目前對於較該些準分子雷射為更短波長（高能量）之 EUV（極紫外線），

或 EB（電子線）、X 線等，也已開始進行研究。

[0003] 光阻材料中，則尋求可滿足對該些曝光光源之感度、重現微細尺寸的圖型之解析度等微影蝕刻特性。

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

例如，上述顯影液為鹼顯影液（鹼顯影製程）之情形，正型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，於光阻圖型形成中，經進行選擇性曝光時，於曝光部中，會由酸產生劑成份產生酸，並經由該酸之作用而增大基礎樹脂之極性，使曝光部對鹼顯影液為可溶。因此於進行鹼顯影時，未曝光部以圖型殘留，而形成正型圖型。

另一方面，將該些化學增幅型光阻組成物，使用於包含含有有機溶劑的顯影液（有機系顯影液）的溶劑顯影製程之情形，相對於基礎樹脂極性之增大，對於有機系顯影液之溶解性則會降低，使光阻膜的未曝光部被有機系顯影液所溶解、去除，曝光部則以圖型方式殘留而形成負型之光阻圖型。依此方式形成負型之光阻圖型的溶劑顯影製程亦稱為負型顯影製程（例如，專利文獻 1）。

[0004] 化學增幅型光阻組成物中所使用的基礎樹脂，一般而言，就提高微影蝕刻特性等目的，多具有複數

之結構單位。

例如，為經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的樹脂成份之情形，為使用含有經由酸產生劑等所產生之酸的作用而分解而增大極性的酸分解性基之結構單位，其他，亦併用含有含內酯之環式基的結構單位、含有羥基等極性基的結構單位等（例如，專利文獻 2）。

最近，於伴隨圖型之更加微細化，對於適用作為光阻組成物用的基礎樹脂之有用的高分子化合物的需求已日漸提高。

其中，專利文獻 3 中，以具有高解析度為目的，而提出使用側鏈具有醯亞胺基的結構單位之高分子化合物所得之光阻組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]特開 2009-025723 號公報

[專利文獻 2]特開 2003-241385 號公報

[專利文獻 3]特開 2006-063318 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

[0006] 伴隨微影蝕刻技術之進步、應用領域之擴大等，於光阻圖型之形成中，對於高感度化，或改善粗糙度等各種微影蝕刻特性也尋求更上一層之技術。但，前述專

利文獻 3 所記載之光阻組成物中，有關光阻圖型特別是粗糙度則有更需改善之必要。

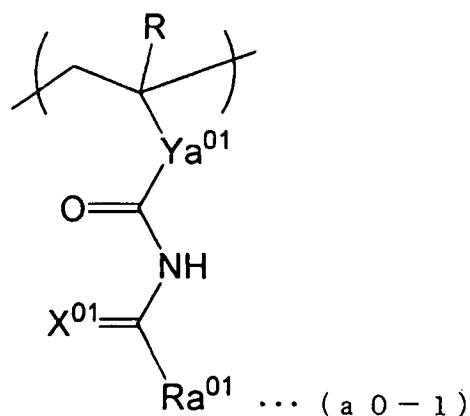
本發明為鑑於上述情事所提出者，而提出一種可維持良好之感度、形成具有低粗糙度的光阻圖型光阻組成物為目的。

[解決問題之手段]

[0007] 解決上述問題之本發明的第一態樣為，成份一種光阻組成物，其為經由曝光而產生酸，且經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的光阻組成物，其含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份 (A)，與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份 (B)，與經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼 (D1)，其特徵為，該基材成份 (A) 為含有下述具有通式 (a0-1) 所表示之結構單位 (a0) 的高分子化合物 (A1)，該酸產生劑成份 (B) 與該光崩壞性鹼 (D1) 之混合比例，依 (D1) / (B) 所表示之莫耳比為 0.5 以上。

[0008]

【化 1】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。Y^{a01} 為單鍵或 2 價之鍵結基。X⁰¹ 為硫原子或氧原子。R^{a01} 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基]。

[0009] 本發明之第二態樣為，一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含使用前述本發明之第一態樣的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，及於前述曝光後使光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟。

[發明之效果]

[0010] 依本發明之光阻組成物及光阻圖型之形成方法，可得到維持良好之感度、可形成具有低粗糙度的光阻圖型。

[實施發明之形態]

[0011] 本說明書及本申請專利範圍中，「脂肪族」係指，對芳香族為相對性之概念，而定義為不具有芳香族性之基、化合物等意義。

「烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀的 1 價飽和烴基者。烷氧基中之烷基亦具有相同之意義。

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

「鹵化烷基」為，烷基的氫原子中之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，烷基或伸烷基中之氫原子的一部份或全部被氟原子所取代之基。

「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。

記載為「可具有取代基」之情形，為包含氫原子（-H）被 1 價之基所取代之情形，與伸甲基（-CH₂-）被 2 價之基所取代之情形等二者。

「曝光」為包含全部輻射線之照射概念。

[0012] 「丙烯酸酯所衍生之結構單位」係指，丙烯酸酯之乙烯性雙鍵經開裂所構成之結構單位之意。

「丙烯酸酯」係指，丙烯酸（CH₂=CH-COOH）之羧基末端的氫原子被有機基所取代之化合物。

丙烯酸酯中， α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。取代該 α 位之碳原子所鍵結之氫原子的取代基（R ^{α 0}）為，氫原子以外的原子或基，例如，碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之鹵化烷基等。又，取代基（R ^{α 0}）被含有酯鍵結的取代基所取代之依康酸二酯，或取代基（R ^{α 0}）被羥烷基或其羥基被修飾之基所取代之 α 羥基丙烯酸酯亦包含於其中。又，丙烯酸酯的 α 位之碳原子，於無特別限定下，係指丙烯酸之羧基所鍵結之碳原子之意。

以下， α 位之碳原子所鍵結之氫原子被取代基所取代

之丙烯酸酯亦稱為 α 取代丙烯酸酯。又，包括丙烯酸酯與 α 取代丙烯酸酯亦稱為「（ α 取代）丙烯酸酯」。

[0013] 「丙烯醯胺所衍生之結構單位」係指，丙烯醯胺的乙烯性雙鍵經開裂所構成之結構單位之意。

丙烯醯胺中， α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代亦可、丙烯醯胺的胺基的氫原子中之一或二者可被取代基所取代亦可。又，丙烯醯胺的 α 位之碳原子，於無特別限定下，係指丙烯醯胺之羰基所鍵結之碳原子之意。

取代丙烯醯胺的 α 位之碳原子所鍵結之氫原子的取代基，例如與前述 α 取代丙烯酸酯中，被列舉作為 α 位之取代基的（取代基（ $R^{\alpha 0}$ ））為相同之內容。

[0014] 「羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位」係指，羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物的乙烯性雙鍵經開裂所構成之結構單位之意。

「羥基苯乙烯衍生物」，為包含羥基苯乙烯之 α 位的氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者，與該些之衍生物之概念。該些之衍生物例如， α 位之氫原子可被取代基所取代之羥基苯乙烯中之羥基的氫原子被有機基所取代者； α 位的氫原子可被取代基所取代之羥基苯乙烯的苯環，鍵結羥基以外的取代基所得者等。又， α 位（ α 位之碳原子），於無特別限定下，係指苯環所鍵結之碳原子之意。

取代羥基苯乙烯之 α 位的氫原子之取代基，例如與前

述 α 取代丙烯酸酯中，被列舉作為 α 位之取代基的為相同之內容。

[0015] 「乙烯基安息香酸或乙烯基安息香酸衍生物所衍生之結構單位」係指，乙烯基安息香酸或乙烯基安息香酸衍生物的乙烯性雙鍵經開裂所構成之結構單位之意。

「乙烯基安息香酸衍生物」為包含，乙烯基安息香酸之 α 位的氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者，與該些之衍生物之概念。該些之衍生物，例如， α 位的氫原子可被取代基所取代之乙烯基安息香酸的羧基的氫原子被有機基所取代者； α 位的氫原子可被取代基所取代之乙烯基安息香酸之苯環，鍵結羥基及羧基以外的取代基所得者等。又， α 位（ α 位之碳原子），於無特別限定下，係指苯環所鍵結之碳原子之意。

[0016] 「苯乙烯」為包含，苯乙烯與苯乙烯之 α 位的氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者之概念。

「苯乙烯所衍生之結構單位」、「苯乙烯衍生物所衍生之結構單位」係指，苯乙烯或苯乙烯衍生物的乙烯性雙鍵經開裂所構成之結構單位之意。

[0017] 作為上述 α 位的取代基之烷基，以直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，具體而言，例如，碳數 1~5 之烷基（甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基）等。

又，作為 α 位的取代基之鹵化烷基，具體而言，例

如，上述「作為 α 位的取代基之烷基」的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

又，作為 α 位的取代基之羥烷基，具體而言，例如，上述「作為 α 位的取代基之烷基」的氫原子之一部份或全部被羥基所取代之基等。該羥烷基中之羥基數目，以 1~5 為佳，以 1 為最佳。

[0018]

《光阻組成物》

本發明之第一態樣的光阻組成物為，一種經由曝光而產生酸，且經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的光阻組成物，其為含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份（A）（以下，亦稱為「（A）成份」），與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份（B）（以下，亦稱為「（B）成份」），與經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼（D1）（以下，亦稱為「（D1）成份」）。

使用該光阻組成物形成光阻膜，並對該光阻膜進行選擇性曝光時，於曝光部中則產生酸，經由該酸的作用而使（A）成份對顯影液之溶解性產生變化，另一方面，未曝光部中，則因（A）成份對顯影液之溶解性未有變化下，而於曝光部與未曝光部之間對於顯影液之溶解性產生差異。因此，使該光阻膜顯影時，該光阻組成物為正型之情

形，其曝光部將被溶解去除而形成正型之光阻圖型，該光阻組成物為負型之情形，其未曝光部將被溶解去除而形成負型之光阻圖型。

本說明書中，曝光部被溶解去除而形成正型光阻圖型的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光阻圖型的光阻組成物稱為負型光阻組成物。

本態樣之光阻組成物，可為正型光阻組成物亦可、負型光阻組成物亦可。

又，本態樣之光阻組成物，於光阻圖型形成時可使用於顯影處理為使用鹼顯影液的鹼顯影製程用亦可、該顯影處理為使用含有有機溶劑的顯影液（有機系顯影液）的溶劑顯影製程用亦可。

[0019]

< (A) 成份 >

本發明中，「基材成份」係指，具有膜形成能力之有機化合物，較佳為使用分子量為 500 以上之有機化合物。該有機化合物的分子量為 500 以上時，可提高膜形成能力，此外，亦容易形成奈米程度的光阻圖型。

作為基材成份使用之有機化合物可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 者。以下，稱為「低分子化合物」之情形，係指分子量為 500 以上、未達 4000 之非聚合物。

聚合物，通常為使用分子量為 1000 以上者。以下，

稱為「樹脂」或「高分子化合物」之情形，係指分子量為 1000 以上的聚合物。

聚合物之分子量，為使用 GPC（凝膠滲透色層分析儀）之聚苯乙烯換算的質量平均分子量。

[0020] 本態樣之光阻組成物為，於鹼顯影製程中為形成負型光阻圖型的「鹼顯影製程用負型光阻組成物」之情形，或，於溶劑顯影製程中為形成正型光阻圖型之「溶劑顯影製程用正型光阻組成物」之情形，（A）成份，較佳為使用對鹼顯影液為可溶性的基材成份（A-2）（以下，亦稱為「（A-2）成份」），此外，可再添加交聯劑成份。該光阻組成物，經由曝光而由（B）成份產生酸時，經由該酸之作用，而引起於該（A-2）成份與交聯劑成份間之交聯，其結果，將會降低對鹼顯影液之溶解性（對有機系顯影液為增大溶解性）。因此，於光阻圖型之形成中，對將該光阻組成物塗佈於支撐體上所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部轉變為對鹼顯影液為難溶性（對有機系顯影液為可溶性），另一方面，未曝光部則仍為對鹼顯影液為可溶性（對有機系顯影液為難溶性）而沒有變化下，經鹼顯影液顯影而形成負型光阻圖型。又，此時以有機系顯影液顯影時，將形成正型光阻圖型。

（A-2）成份，為使用對鹼顯影液為可溶性之樹脂（以下，亦稱為「鹼可溶性樹脂」）。

鹼可溶性樹脂，例如，特開 2000-206694 號公報所揭示般，具有由 α -（羥烷基）丙烯酸，或 α -（羥烷基）丙

烯酸之烷酯（較佳為碳數 1~5 之烷酯）所選出之至少一個所衍生之單位的樹脂；美國專利 6949325 號公報所揭示般，具有磺醯胺基的 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 號公報所揭示般，含有氟化醇，且 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樹脂；特開 2006-259582 號公報所揭示般，具有氟化醇之聚環烯烴樹脂等，以其可形成較少膨潤的良好光阻圖型，而為更佳。

又，前述 α -（羥烷基）丙烯酸中， 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，為表示羧基所鍵結之 α 位之碳原子上再鍵結氫原子的丙烯酸，與該 α 位之碳原子鍵結羥烷基（較佳為碳數 1~5 之羥烷基）的 α -羥烷基丙烯酸的一者或二者之意。

交聯劑成份，例如，通常使用具有羥甲基或烷氧基甲基的乙炔脲等胺系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑等時，即可形成具有較少膨潤的良好光阻圖型，而為更佳。交聯劑成份的添加量，相對於鹼可溶性樹脂 100 質量份，以 1~50 質量份為佳。

[0021] 本態樣之光阻組成物為，於鹼顯影製程中形成正型光阻圖型的「鹼顯影製程用正型光阻組成物」之情形，或於溶劑顯影製程中形成負型光阻圖型的「溶劑顯影製程用負型光阻組成物」之情形，（A）成份，較佳為使用經由酸的作用而增大極性之基材成份（A-1）（以下，

亦稱為「(A-1)成份」)。使用(A-1)成份時，因曝光前後之基材成份的極性會產生變化，故不僅是鹼顯影製程，於溶劑顯影製程中，亦可得到良好之顯影反差。

使用於鹼顯影製程之情形，該(A-1)成份，於曝光前對鹼顯影液為難溶性，經由曝光而產生酸時，經由該酸之作用而使極性增大，而增大對鹼顯影液之溶解性。因此，於光阻圖型之形成中，對將該光阻組成物塗佈於支撐體上所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部對鹼顯影液為由難溶性轉變為可溶性，另一方面，未曝光部則仍為鹼難溶性之未有變化下，進行鹼顯影時，即可形成正型光阻圖型。

另一方面，使用於溶劑顯影製程之情形，該(A-1)成份，於曝光前對有機系顯影液為具有高溶解性，經由曝光而產生酸時，經由該酸之作用而增高極性，而降低對有機系顯影液之溶解性。因此，於光阻圖型之形成中，對將該光阻組成物塗佈於支撐體上所得之光阻膜進行選擇性曝光時，曝光部對有機系顯影液由可溶性變化為難溶性，另一方面，未曝光部則為可溶性之未有變化下，使用有機系顯影液進行顯影時，可對曝光部與未曝光部之間賦予反差，而形成負型光阻圖型。

[0022] 本態樣之光阻組成物所使用之(A)成份，為含有具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的高分子化合物(A1)(以下，亦稱為「(A1)成份」)者。

(A)成份，至少為使用(A1)成份，與該(A1)成

份同時，可併用其他高分子化合物及/或低分子化合物。

本態樣之光阻組成物中，(A)成份為前述(A-1)成份者為佳。即，本態樣之光阻組成物，以鹼顯影製程中形成正型光阻圖型之「鹼顯影製程用正型光阻組成物」，或，溶劑顯影製程中形成負型光阻圖型之「溶劑顯影製程用負型光阻組成物」為佳。此外，該(A-1)成份以含有(A1)成份者為佳。

[0023]

[(A1)成份]

(A1)成份為具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的高分子化合物。

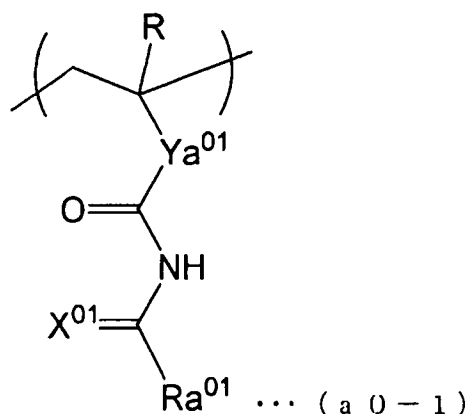
[0024]

(結構單位(a0))

結構單位(a0)為下述通式(a0-1)所表示之結構單位。

[0025]

【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。 $Y a^{01}$ 為單鍵或 2 價之鍵結基。 X^{01} 為硫原子或氧原子。 $R a^{01}$ 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基]。

[0026] 前述式 (a0-1) 中，R 中之碳數 1~5 之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，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。

碳數 1~5 之鹵化烷基，例如，前述「R 中之碳數 1~5 之烷基」的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

R，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性而言，以氫原子或甲基為特佳。

[0027] 前述式 (a0-1) 中， $Y a^{01}$ 為單鍵或 2 價之鍵結基。

$Y a^{01}$ 中之 2 價之鍵結基，並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基，或含有雜原子之 2 價之鍵結基等為較佳之例示內容。

[0028]

·可具有取代基之 2 價烴基：

$Y a^{01}$ 為可具有取代基之 2 價烴基之情形，該烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

[0029]

..Y^{a01} 中之脂肪族烴基

該脂肪族烴基為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。

前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，或結構中含有環之脂肪族烴基等。

[0030]

...直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基

該直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，以碳數為 1~10 者為佳，以 1~6 為較佳，以 1~4 為更佳，以 1~3 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 [-CH₂-]、伸乙基 [-(CH₂)₂-]、伸三甲基 [-(CH₂)₃-]、伸四甲基 [-(CH₂)₄-]、伸五甲基 [-(CH₂)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(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂- 等烷基伸甲基；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂- 等烷基伸乙基；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂- 等烷基伸三甲基；-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等烷基伸四甲基等烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為佳。

[0031] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，可具有

取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，例如，被氟原子、氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、羰基等。

[0032]

···結構中含有環之脂肪族烴基

該結構中含有環之脂肪族烴基，例如，環結構中含有含雜原子之取代基的環狀之脂肪族烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、前述環狀之脂肪族烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、前述環狀之脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，與前述為相同之內容。

環狀之脂肪族烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

環狀之脂肪族烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~6 者為佳，具體而言，例如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，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。

[0033] 環狀之脂肪族烴基，具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基等。

作為前述取代基之烷基，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。

作為前述取代基之烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為佳，甲氧基、乙氧基為最佳。

作為前述取代基之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為前述取代基之鹵化烷基，例如，前述烷基的一部份或全部氫原子被前述鹵素原子所取代之基等。

環狀之脂肪族烴基中，構成其環結構的碳原子之一部份可被含有雜原子之取代基所取代。該含有雜原子之取代基，例如，-O-、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-為佳。

[0034]

..Y a⁰¹ 中之芳香族烴基

該芳香族烴基為至少具有 1 個芳香環之烴基。

該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式或多環式皆可。芳香環之碳數以 5~30 者為佳，以 5~20 為較佳，以 6~15 為更佳，以 6~12 為特佳。但，該碳數中，並未包含取代基中之碳數。芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或

芳香族雜環去除 2 個氫原子所得之基（伸芳基或雜伸芳基）；由含有 2 個以上芳香環的芳香族化合物（例如，聯苯、萸等）去除 2 個氫原子所得之基；由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除 1 個氫原子所得之基（芳基或雜芳基）中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苜基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基中之芳基再去除 1 個氫原所得之基）等。前述芳基或雜芳基所鍵結的伸烷基之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

[0035] 前述芳香族烴基中，該芳香族烴基所具有之氫原子可被取代基所取代。例如，該芳香族烴基中的芳香環所鍵結之氫原子可被取代基所取代。該取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基等。

作為前述取代基之烷基，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。

作為前述取代基之烷氧基、鹵素原子與鹵化烷基，例如，取代前述環狀之脂肪族烴基所具有之氫原子的取代基所例示之內容等。

[0036]

·含有雜原子之 2 價之鍵結基：

Y^a 為含有雜原子的 2 價之鍵結基之情形，該鍵結基之較佳者，例如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-(H$ 可被烷基、醯基等取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$

、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、
 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$
 所表示之基[式中， Y^{21} 與 Y^{22} 為各自獨立之可具有取代基
 之 2 價烴基，O 為氧原子， m'' 為 0~3 之整數]等。

前述含有雜原子之 2 價之鍵結基為 $-C(=O)-NH-$ 、
 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 之情形，該 H 可
 被烷基、醯基等取代基所取代。該取代基（烷基、醯基
 等），以碳數為 1~10 者為佳，以 1~8 為更佳，以 1~5 為
 特佳。

通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、
 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$
 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中， Y^{21} 與 Y^{22} ，為各自獨立可具有
 取代基之 2 價烴基。該 2 價之烴基與說明前述 2 價之鍵結
 基所列舉之（可具有取代基之 2 價烴基）為相同之內容。

Y^{21} ，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 1~5 之直鏈狀之伸烷基為更佳，以伸甲
 基或伸乙基為特佳。

Y^{22} ，以直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基為佳，以伸甲
 基、伸乙基或烷基伸甲基為更佳。該烷基伸甲基中之烷
 基，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為佳，以碳數 1~3 之直鏈狀
 烷基為較佳，以甲基為最佳。

式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 所表示之基中， m'' 為 0~3 之
 整數，以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 1 為特
 佳。即，式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 所表示之基中，以式

$-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 所表示之基為特佳。其中,又以式
 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 所表示之基為佳。該式中, a' 為
 1~10 之整數, 以 1~8 之整數為佳, 以 1~5 之整數為較
 佳, 以 1 或 2 為更佳, 以 1 為最佳。 b' 為 1~10 之整數,
 以 1~8 之整數為佳, 以 1~5 之整數為較佳, 以 1 或 2 為更
 佳, 以 1 為最佳。

[0037] Ya^{01} , 為單鍵、酯鍵結 $[-C(=O)-O-]$ 、醚鍵結 $(-O-)$ 、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基, 或該些之組合者為佳。該些之中, Ya^{01} 又以單鍵為佳。

[0038] 前述式 (a0-1) 中, X^{01} 為硫原子或氧原子, 又以氧原子為佳。

[0039] 前述式 (a0-1) 中, Ra^{01} 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基, 或為可具有取代基之鏈狀烯基。

[0040]

·可具有取代基之環式基：

該環式基, 以環狀之烴基為佳。該環狀之烴基, 可為芳香族烴基亦可、環狀之脂肪族烴基亦可。脂肪族烴基為不具有芳香族性之烴基之意。又, 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。

[0041] Ra^{01} 中之芳香族烴基, 為至少具有 1 個芳香環之烴基。

該芳香環, 只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時, 並未有特別之限定, 其可為單環式或多環式皆可。芳

香環之碳數以 5~30 者為佳，以 5~20 為較佳，以 6~15 為更佳，以 6~12 為特佳。但，該碳數中，並未包含取代基中之碳數。芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

Ra^{01} 中之芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除 1 個氫原子所得之基（芳基或雜芳基）；由含有 2 個以上芳香環的芳香族化合物（例如，聯苯、萘等）去除 1 個氫原子所得之基；前述芳香族烴環或芳香族雜環中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基等）等。前述芳香族烴環或芳香族雜環所鍵結的伸烷基之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

[0042] Ra^{01} 中之環狀之脂肪族烴基，例如，結構中含有環之脂肪族烴基等。

此結構中含有環之脂肪族烴基，例如，脂環式烴基（由脂肪族烴環去除 1 個氫原子所得之基）、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。

前述脂環式烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

前述脂環式烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~6 者為佳，具體而言，例如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，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。

其中， Ra^{01} 中之脂環式烴基，以多環式基為佳，以由多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基為較佳，以金剛烷基、降莖基為特佳，以金剛烷基為最佳。

[0043] 可鍵結於脂環式烴基的直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，以碳數為 1~10 者為佳，以 1~6 為較佳，以 1~4 為更佳，以 1~3 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[-CH₂-]、伸乙基[-(CH₂)₂-]、伸三甲基[-(CH₂)₃-]、伸四甲基[-(CH₂)₄-]、伸五甲基[-(CH₂)₅-]等。

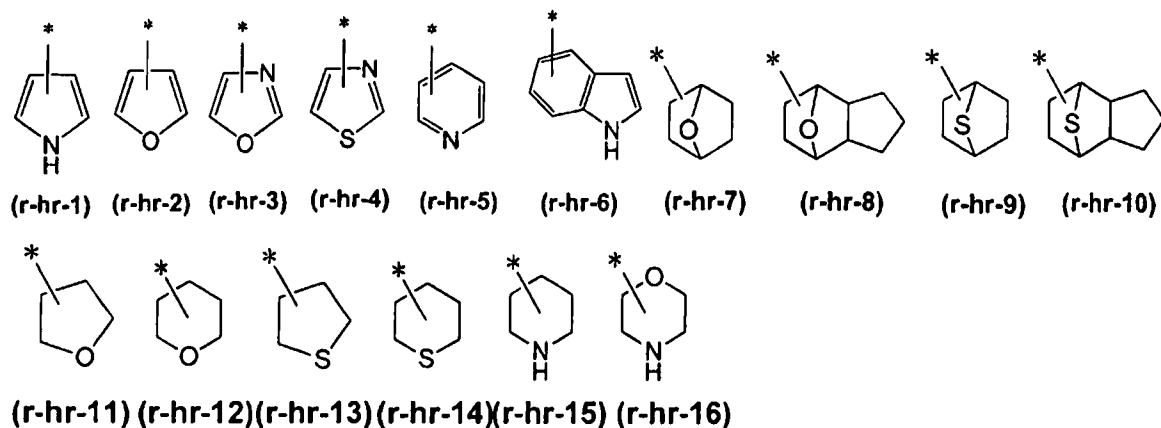
支鏈狀之脂肪族烴基，以支鏈狀之伸烷基為佳，具體而言，例如，-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等烷基伸甲基；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂-等烷基伸乙基；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等烷基伸三甲基；-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-

等烷基伸四甲基等烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為佳。

[0044] 又， Ra^{01} 中之環狀之烴基，可含有雜環等雜原子。具體而言，後述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、後述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 $-SO_2-$ 之環式基、其他以下所列舉的雜環式基等。該些之中，又以通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 $-SO_2-$ 之環式基為特佳。以下各式中，* 表示鍵結鍵（本說明書中，以下為相同）。

[0045]

【化 3】



[0046] Ra^{01} 之環式基所可具有之取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基 ($-C(=O)-$)、醚鍵結 ($-O-$)、酯鍵結 ($-C(=O)-O-$)、硝基等。

作為取代基之烷基，以碳數 1~5 之烷基為佳，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為最佳。

作為取代基之烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

作為取代基之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為取代基之鹵化烷基，例如碳數 1~5 之烷基，例如，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等一部份或全部氫原子被前述鹵素原子所取代之基等。

作為取代基之羰基 (-C(=O)-)、醚鍵結 (-O-)、酯鍵結 (-C(=O)-O-) 為取代構成環式基之伸甲基 (-CH₂-) 之基。

[0047]

· 可具有取代基之鏈狀烷基：

Ra⁰¹ 中之鏈狀烷基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一種皆可。

直鏈狀烷基，其碳數以 1~20 為佳，以 1~15 為較佳，以 1~10 為更佳，以 1~5 為特佳。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。

支鏈狀烷基，以碳數為 3~20 者為佳，3~15 為較佳，以 3~10 為更佳。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。

[0048]

·可具有取代基之鏈狀烯基：

Ra^{01} 中之鏈狀烯基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者皆可，其碳數以 2~10 為佳，以 2~5 為較佳，以 2~4 為更佳，以 3 為特佳。直鏈狀烯基，例如，乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁烯基等。支鏈狀烯基，例如，1-甲基乙烯基、2-甲基乙烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

鏈狀烯基，於上述之中，又以乙烯基、丙烯基為較佳，以乙烯基為特佳。

[0049] Ra^{01} 中之鏈狀烷基或鏈狀烯基可具有之取代基，例如，烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基 (-C(=O)-)、醚鍵結 (-O-)、酯鍵結 (-C(=O)-O-)、硝基、胺基、上述 Ra^{01} 中之環式基等。

作為取代基之烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

作為取代基之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為取代基之鹵化烷基，例如碳數 1~5 之烷基，例如，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等一部份或全部氫原子被前述鹵素原子所取代之基等。

作為取代基之羰基 (-C(=O)-)、醚鍵結 (-O-)、酯鍵結

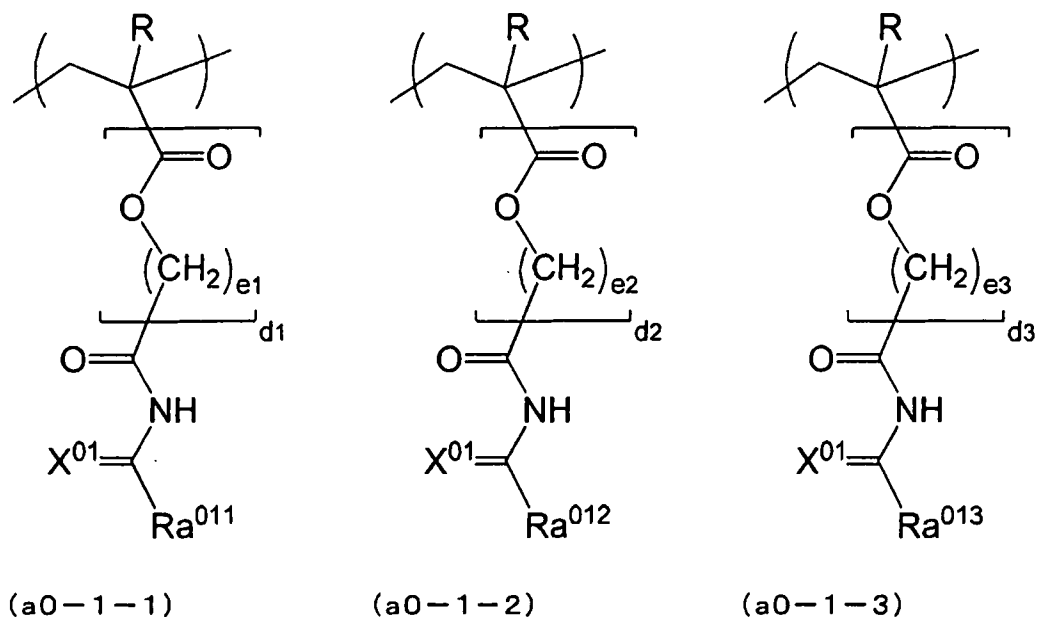
(-C(=O)-O-)為取代構成鏈狀烷基或鏈狀烯基之伸甲基(-CH₂-)之基。

[0050] 上述之中， Ra^{01} ，就於光阻圖型形成中，更能提高感度之觀點，以可具有取代基之環式基為佳，以可具有取代基之環狀之烴基為更佳。其中， Ra^{01} 特別就具有優良之改善粗糙度，及曝光寬容度等微影蝕刻特性之觀點，以芳香族烴基，或結構中含有多環式基之脂肪族烴基（該芳香族烴基或該脂肪族烴基中，其碳原子或其氫原子可被取代基所取代）為特佳，以結構中含有多環式基之脂肪族烴基（該脂肪族烴基中，其碳原子或其氫原子可被取代基所取代）為最佳。

[0051] 結構單位（a0），特別是就具有更佳之感度、解析度、微影蝕刻特性等觀點，又以下述通式（a0-1-1）、（a0-1-2）或（a0-1-3）所表示之結構單位為較佳之例示。

[0052]

【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。X⁰¹ 為硫原子或氧原子。Ra⁰¹¹ 為芳香族烴基（該芳香族烴基中，其碳原子或其氫原子可被取代基所取代）。Ra⁰¹² 為含有多環式基的脂肪族烴基（該脂肪族烴基中，其碳原子或其氫原子可被取代基所取代）。Ra⁰¹³ 為前述 Ra⁰¹² 所表示之基以外之脂肪族烴基（該脂肪族烴基中，其碳原子或其氫原子可被取代基所取代）。d1、d2 及 d3 分別為 0 或 1。e1、e2 及 e3 分別為 1~5 之整數]。

[0053] 前述式 (a0-1-1)、(a0-1-2) 或 (a0-1-3) 中，R 與前述式 (a0-1) 中之 R 為相同之內容。

X⁰¹ 為硫原子或氧原子，又以氧原子為佳。

前述式 (a0-1-1) 中，Ra⁰¹¹ 中之芳香族烴基，例如與前述式 (a0-1) 中之 Ra⁰¹ 中之芳香族烴基為相同之內容。Ra⁰¹¹，以由芳香環（芳香族烴環）去除 1 個氫原子所得之

基為佳，以苯基、萘基為特佳。取代 Ra^{011} 中之芳香族烴基的取代基，例如與前述 Ra^{01} 之環式基所可具有之取代基的說明為相同之內容。

Ra^{011} 中之芳香族烴基，以其氫原子被取代基所取代者為佳，以其氫原子被鹵素原子所取代者為較佳。該些鹵素原子，以氟原子、溴原子為佳。

[0054] 前述式 (a0-1-2) 中， Ra^{012} 中，含有多環式基之脂肪族烴基，與前述式 (a0-1) 中之 Ra^{01} 中的環狀之脂肪族烴基的說明中之含多環式基的脂肪族烴基為相同之內容。 Ra^{012} ，以多環式基之脂環式烴基、多環式基之雜環式基為佳，以由多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基、含內酯之環式基為較佳。

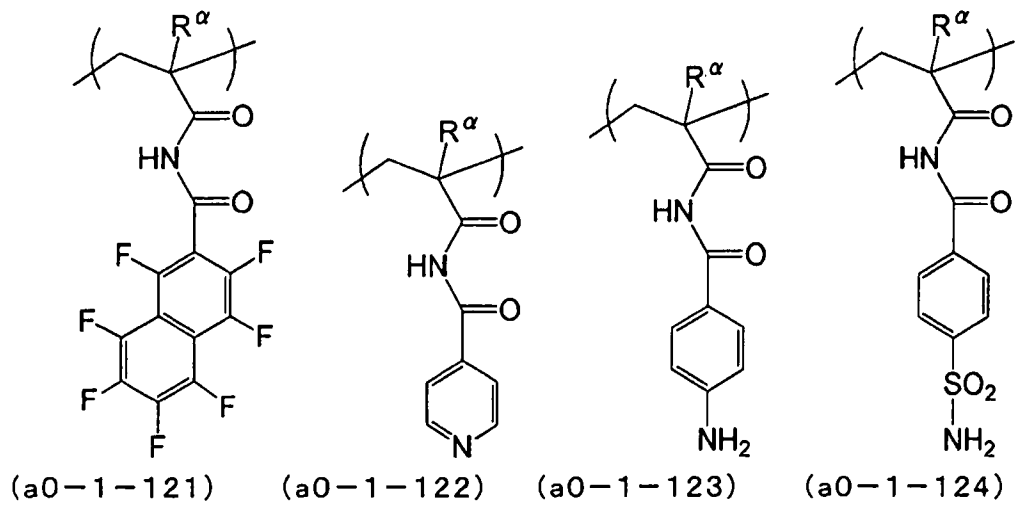
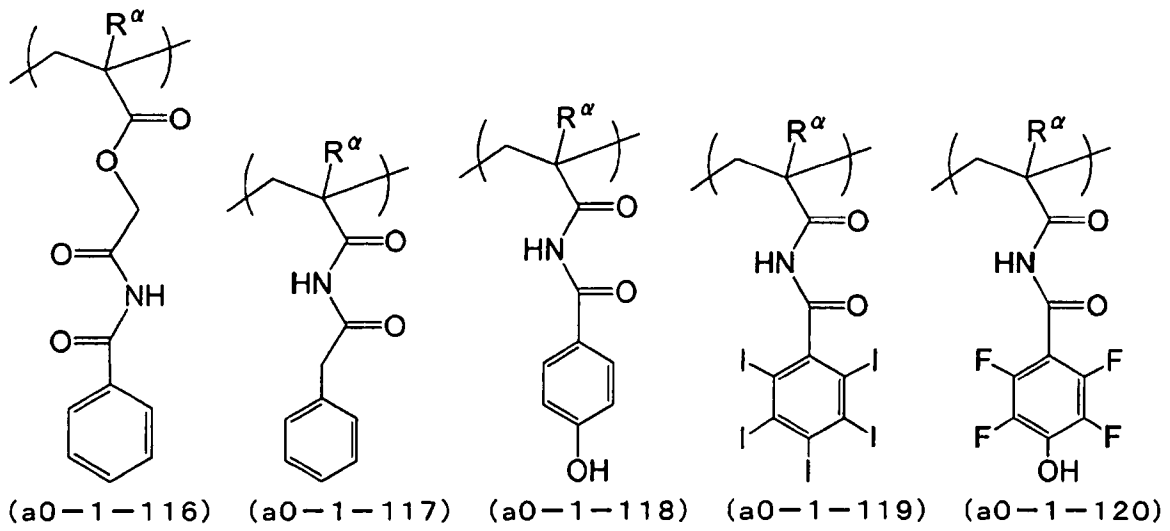
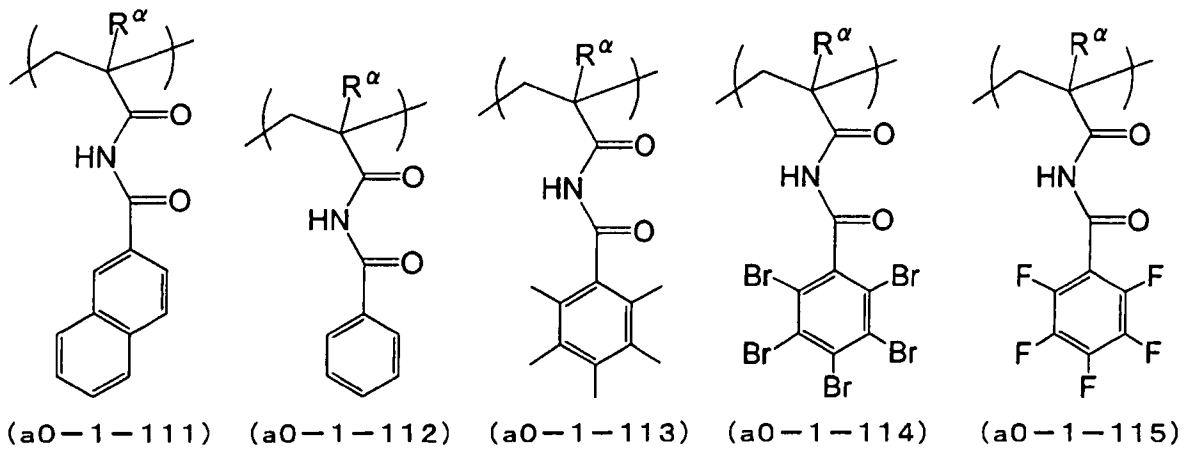
Ra^{012} 中，取代含多環式基的脂肪族烴基之取代基，例如與前述 Ra^{01} 之環式基所可具有之取代基的說明為相同之內容。

[0055] 前述式 (a0-1-3) 中， Ra^{013} ，與前述式 (a0-1) 中之 Ra^{01} 中的環狀之脂肪族烴基的說明中之含多環式基的脂肪族烴基以外之基（含單環式基之脂肪族烴基），與，可具有取代基之鏈狀烷基，及可具有取代基之鏈狀烯基為相同之內容。

[0056] 以下為結構單位 (a0) 之具體例示。以下各式中， R^a 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

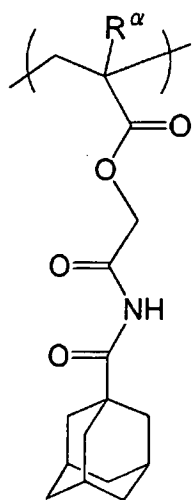
[0057]

【化5】

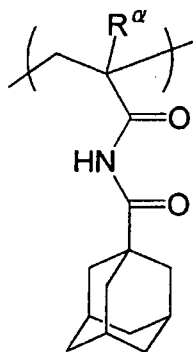


[0058]

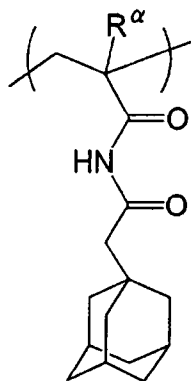
【化6】



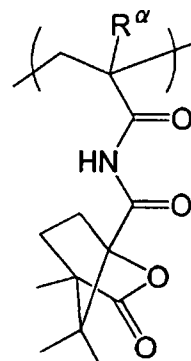
(a0-1-211)



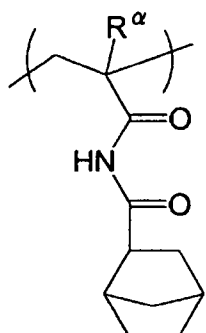
(a0-1-212)



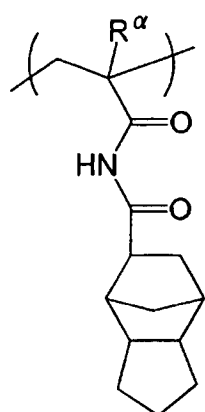
(a0-1-213)



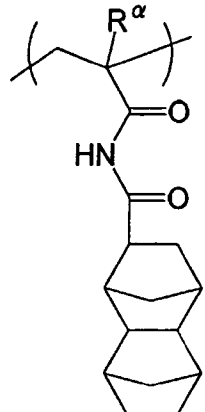
(a0-1-214)



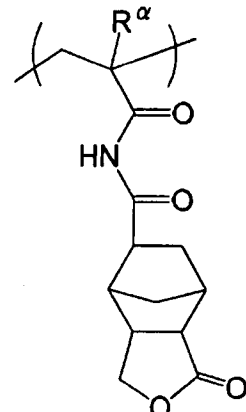
(a0-1-215)



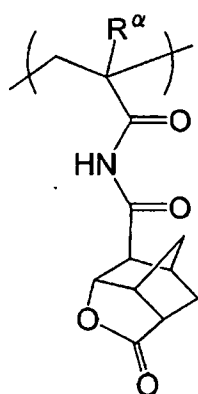
(a0-1-216)



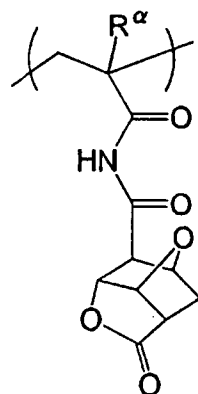
(a0-1-217)



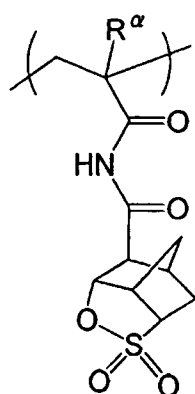
(a0-1-218)



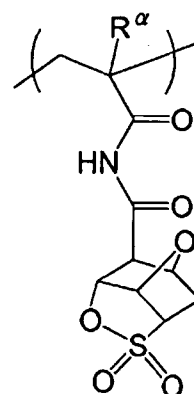
(a0-1-219)



(a0-1-220)



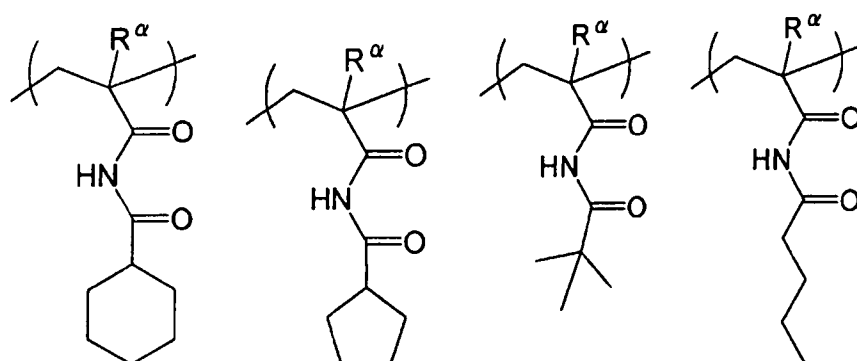
(a0-1-221)



(a0-1-222)

[0059]

【化 7】



(a0-1-311) (a0-1-312) (a0-1-313) (a0-1-314)

[0060] 結構單位 (a0)，以由前述通式 (a0-1-1)、(a0-1-2) 與 (a0-1-3) 所分別表示之結構單位所成群所選出之至少一種為佳，就容易同時得到降低粗糙度及提高曝光寬容度之效果等觀點，以由通式 (a0-1-1) 與 (a0-1-2) 所分別表示之結構單位所成群所選出之至少一種為較佳，以通式 (a0-1-2) 所表示之結構單位為特佳。

具體而言，例如，以前述式 (a0-1-212)、(a0-1-214)、(a0-1-219)、(a0-1-220)、(a0-1-221) 所分別表示之結構單位為佳，該些之中，又以式 (a0-1-212)、(a0-1-214) 所分別表示之結構單位為特佳。

[0061] (A1) 成份所具有之結構單位 (a0)，可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份中，結構單位 (a0) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位的合計，以 1~35 莫耳%為佳，以 5~30 莫耳%為較佳，以 10~25 莫耳%為更佳，以 10~20 莫耳%為特佳。

結構單位 (a0) 之比例於較佳上限值以下時，可維持

較高之感度，且容易得到具有良好形狀之光阻圖型。另一方面，於較佳下限值以上時，除可提高感度的同時，亦可提高解析度、曝光寬容度（EL Margin）等微影蝕刻特性。

[0062]

（其他結構單位）

（A1）成份，除結構單位（a0）以外，可再具有其他的結構單位。

該其他的結構單位，只要為未分類於上述結構單位（a0）的結構單位者，則並未有特別之限定，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）等光阻用樹脂所使用之多數成份，例如，以下所示之結構單位（a1）～（a4）、經由曝光而產生酸之結構單位等。

[0063]

結構單位（a1）：

本態樣之光阻組成物中，（A1）成份，除結構單位（a0）以外，以再具有含有經由酸的作用而增大極性之酸分解性基的結構單位（a1）者為佳。

本態樣之光阻組成物為含有具有結構單位（a0）與結構單位（a1）之高分子化合物之情形，於對使用該光阻組成物所形成之光阻膜進行曝光時，於該光阻膜中，結構單位（a1），受到酸的作用而使其結構中的至少一部份鍵結產生開裂，而使極性增大。如此，因（A1）成份於曝光前

後之極性產生變化，故使用（A1）成份時，不僅是鹼顯影製程，於溶劑顯影製程中，亦可得到良好之顯影反差。此外，本態樣之光阻組成物，於鹼顯影製程中為形成正型、於溶劑顯影製程為形成負型。

[0064] 「酸分解性基」為，受到酸的作用，使該酸分解性基的結構中之至少一部份之鍵結產生開裂而具有酸分解性之基。

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

極性基，例如，羧基、羥基、胺基、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）等。該些之中，又以結構中含有 $-\text{OH}$ 之極性基（以下，亦稱為「含 OH 之極性基」）為佳，以羧基或羥基為較佳，以羧基為特佳。

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

此處，「酸解離性基」係指，（i）受到酸的作用，而使該酸解離性基與該酸解離性基相鄰接之原子之間的鍵結產生開裂而具有酸解離性之基，或（ii）受到酸的作用而使部份鍵結產生開裂之後，再經由產生去碳酸反應，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產生開裂之基等二者之意。

構成酸分解性基之酸解離性基，必須具有較該酸解離性基因解離所生成之極性基為更低極性之基，如此，經由

酸之作用而使該酸解離性基解離之際，而生成較該酸解離性基為更高極性之極性基，而使極性增大。其結果，將會增大（A1）成份全體之極性。經由極性之增大，相對地，對顯影液之溶解性也會產生變化，於顯影液為鹼顯影液之情形會增大溶解性，於顯影液為有機系顯影液之情形會降低溶解性。

[0065] 酸解離性基，例如，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者。

被提案作為化學增幅型光阻用之基礎樹脂的酸解離性基者，具體而言，例如，以下說明之「縮醛型酸解離性基」、「三級烷酯型酸解離性基」、「三級烷基氧羰基酸解離性基」等。

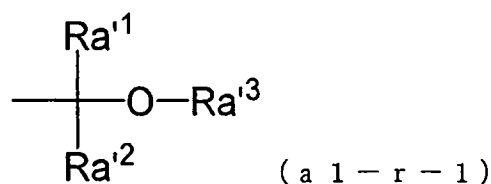
[0066]

·縮醛型酸解離性基：

前述極性基中保護羧基或羥基之酸解離性基，例如，下述通式（a1-r-1）所表示之酸解離性基（以下，亦稱為「縮醛型酸解離性基」）等。

[0067]

【化8】



[式中， Ra^1 、 Ra^2 為氫原子或烷基， Ra^3 為羥基， Ra^3 ，可與 Ra^1 、 Ra^2 之任一者鍵結形成環]。

[0068] 式 (a1-r-1) 中， Ra'^1 及 Ra'^2 中，以至少一者為氫原子為佳，以兩者皆為氫原子者為更佳。

Ra'^1 或 Ra'^2 為烷基之情形，該烷基，與上述 α 取代丙烯酸酯之說明中，被列舉作為可鍵結於 α 位之碳原子的取代基之烷基為相同之內容，又以碳數 1~5 之烷基為佳。具體而言，例如，直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳之例示。更具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基等，又以甲基或乙基為較佳，以甲基為特佳。

[0069] 式 (a1-r-1) 中， Ra'^3 之烴基，可例如直鏈狀或支鏈狀烷基、環狀之烴基等。

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

[0070] 該支鏈狀烷基，以碳數 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、1,1-二乙基丙基、2,2-二甲基丁基等，又以異丙基為佳。

[0071] Ra'^3 為環狀之烴基之情形，該烴基可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可，又，多環式基亦可、單環式基亦可。

單環式基之脂肪族烴基，以由單環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數 3~6 者為佳，具體

而言，例如，環戊烷、環己烷等。

作為多環式基之脂肪族烴基，以由多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數 7~12 者為佳，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。

[0072] Ra'^3 之環狀烴基為芳香族烴基之情形，該芳香族烴基為至少具有 1 個芳香環之烴基。

該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式或多環式皆可。芳香環之碳數以 5~30 者為佳，以 5~20 為較佳，以 6~15 為更佳，以 6~12 為特佳。芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

Ra'^3 中之芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除 1 個氫原子所得之基（芳基或雜芳基）；由含有 2 個以上芳香環的芳香族化合物（例如，聯苯、萸等）去除 1 個氫原子所得之基；前述芳香族烴環或芳香族雜環中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基等）等。前述芳香族烴環或芳香族雜環所鍵結的伸烷基之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

[0073] Ra'^3 ，與 Ra'^1 、 Ra'^2 之任一個鍵結形成環之情形，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，例如，四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

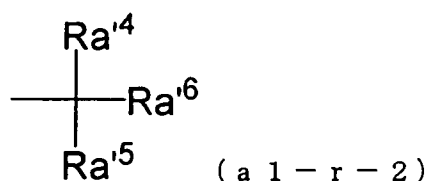
[0074]

·三級烷酯型酸解離性基：

上述極性基之中，保護羧基之酸解離性基，例如，下述通式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基等。又，下述式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基之中，由烷基所構成者，以下，於簡便上，亦稱為「三級烷酯型酸解離性基」。

[0075]

【化9】



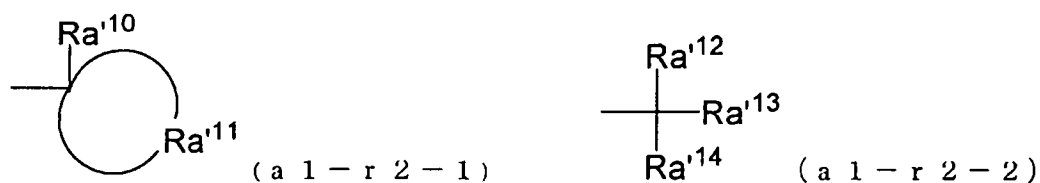
[式中， $Ra'^4 \sim Ra'^6$ 各自為烴基， Ra'^5 、 Ra'^6 可互相鍵結形成環]。

[0076] $Ra'^4 \sim Ra'^6$ 之烴基，與前述 Ra'^3 為相同之內容。

Ra'^4 以碳數 1~5 之烷基為佳。 Ra'^5 與 Ra'^6 互相鍵結形成環之情形，可例如下述通式 (a1-r2-1) 所表示之基等。另一方面， $Ra'^4 \sim Ra'^6$ 未互相鍵結，而為獨立之烴基之情形，可例如下述通式 (a1-r2-2) 所表示之基等。

[0077]

【化 1 0】



[式中， Ra'^{10} 為碳數 1~10 之烷基， Ra'^{11} 為與 Ra'^{10} 鍵結之碳原子共同形成脂肪族環式基之基， $\text{Ra}'^{12}\sim\text{Ra}'^{14}$ 表示各自獨立之烴基]。

[0078] 式 (a1-r2-1) 中， Ra'^{10} 之碳數 1~10 之烷基，以式 (a1-r-1) 中被列舉作為 Ra'^3 之直鏈狀或支鏈狀烷基之基為佳。式 (a1-r2-1) 中， Ra'^{11} 為與 Ra'^{10} 鍵結之碳原子共同形成之脂肪族環式基之基，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之 Ra'^3 的單環式基或多環式基脂肪族烴基之基為佳。

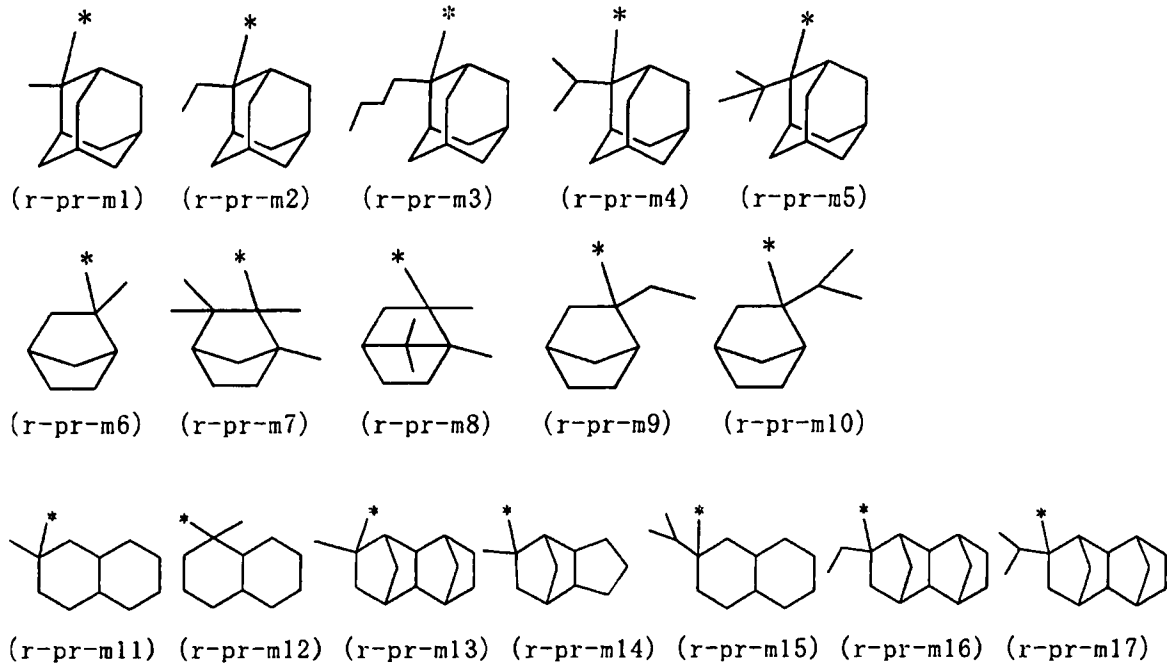
[0079] 式 (a1-r2-2) 中， Ra'^{12} 及 Ra'^{14} 為各自獨立碳數 1~10 之烷基為佳，該烷基，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之 Ra'^3 的直鏈狀或支鏈狀烷基之基為較佳，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為更佳，以甲基或乙基為特佳。

式 (a1-r2-2) 中， Ra'^{13} ，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之 Ra'^3 之烴基所例示之直鏈狀或支鏈狀烷基、單環式基或多環式基之脂肪族烴基為佳。該些之中，又以被列舉作為 Ra'^3 的單環式基或多環式基的脂肪族烴基之基為更佳。

[0080] 前述式 (a1-r2-1) 所表示之基的具體例，例如下之例示。

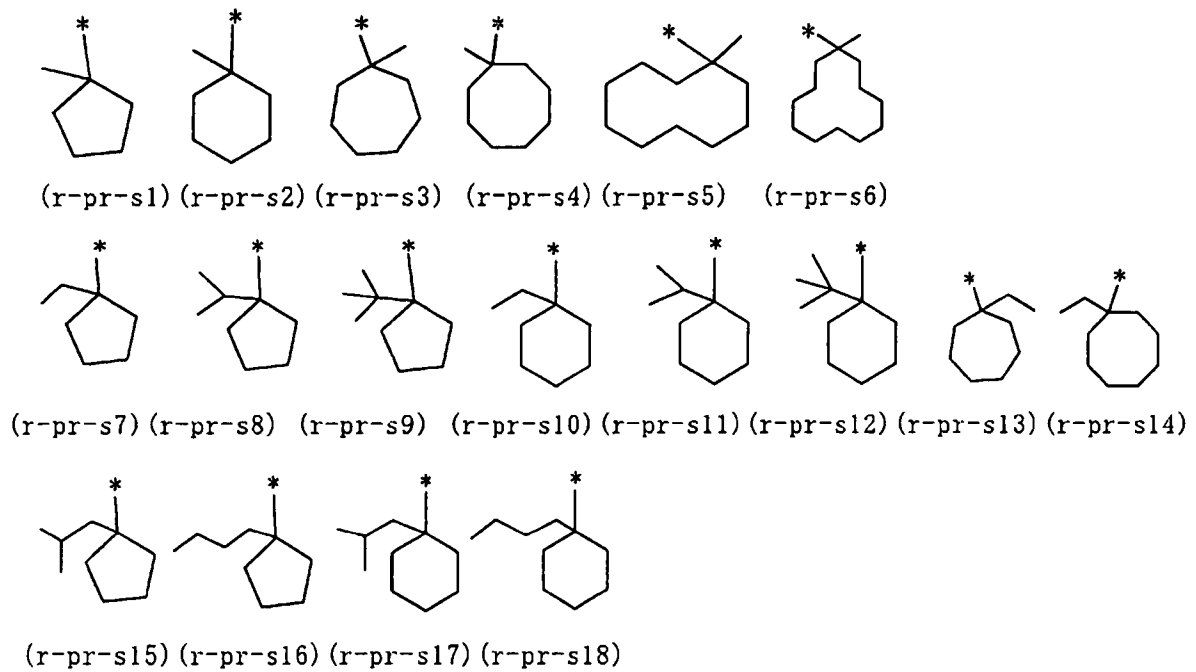
[0081]

【化 1 1】



[0082]

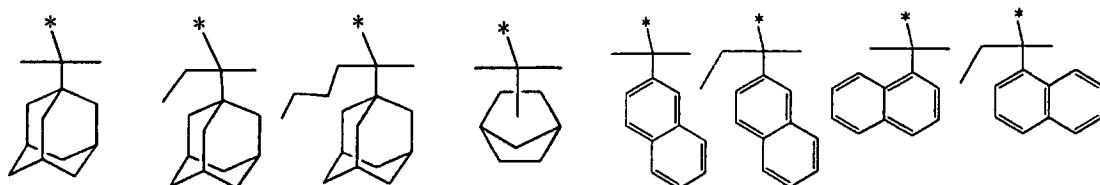
【化 1 2】



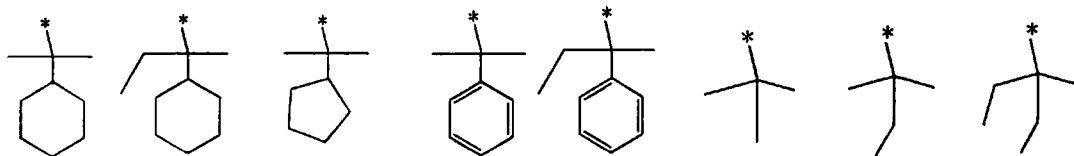
[0083] 前述式 (a1-r2-2) 所表示之基的具體例，例如以下之例示。

[0084]

【化 1 3】



(r-pr-cm1) (r-pr-cm2) (r-pr-cm3) (r-pr-cm4) (r-pr-cm5) (r-pr-cm6) (r-pr-cm7) (r-pr-cm8)



(r-pr-cs1) (r-pr-cs2) (r-pr-cs3) (r-pr-cs4) (r-pr-cs5) (r-pr-c1) (r-pr-c2) (r-pr-c3)

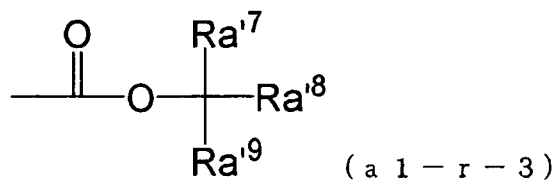
[0085]

·三級烷基氧羰基酸解離性基：

前述極性基之中，保護羥基之酸解離性基，例如，下述通式 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基（以下，於簡便上亦稱為「三級烷基氧羰基酸解離性基」）等。

[0086]

【化 1 4】



[式中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$ 各自為烷基]。

[0087] 式 (a1-r-3) 中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$ 以各自為碳數 1~5 之烷基為佳，以 1~3 為更佳。

又，各烷基之合計碳數，以 3~7 為佳，以 3~5 為較佳，以 3~4 為最佳。

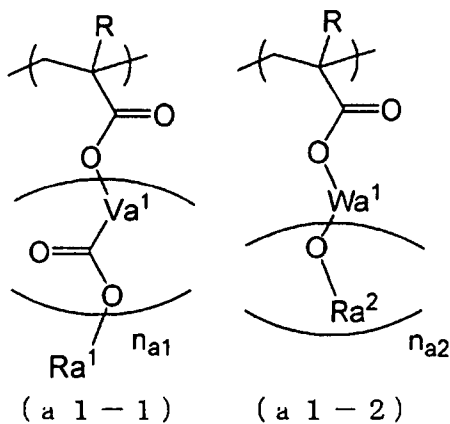
[0088] 結構單位 (a1)，例如， α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位、丙烯酸醯胺所衍生之結構單位、羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位的羥基中的至少一部份氫原子被包含前述酸分解性基之取代基所保護的結構單位、乙烯基安息香酸或乙烯基安息香酸衍生物所衍生之結構單位的 $-C(=O)-OH$ 中的至少一部份氫原子被包含前述酸分解性基之取代基所保護的結構單位等。

[0089] 結構單位 (a1)，於上述之中，又以 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為佳。

該結構單位 (a1) 之較佳具體例，例如，下述通式 (a1-1) 或 (a1-2) 所表示之結構單位等。

[0090]

【化 1 5】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之

鹵化烷基。 Va^1 為可具有醚鍵結之 2 價之烴基， n_{a1} 為 0~2， Ra^1 為上述式 (a1-r-1) 或 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基。 Wa^1 為 $n_{a2}+1$ 價之烴基， n_{a2} 為 1~3， Ra^2 為上述式 (a1-r-1) 或 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基]。

[0091] 前述式 (a1-1) 中，R 之碳數 1~5 之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，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。碳數 1~5 之鹵化烷基為，前述碳數 1~5 之烷基中的一部份或全部氫原子被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

R，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之氟化烷基為佳，就工業上取得之容易度而言，以氫原子或甲基為最佳。

[0092] Va^1 之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。脂肪族烴基為不具有芳香族性之烴基之意。 Va^1 中作為 2 價烴基之脂肪族烴基，可為飽和亦可、不飽和亦可，通常以飽和者為佳。

Va^1 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，或結構中含有環之脂肪族烴基等。

又， Va^1 ，可於上述 2 價烴基之碳原子間具有醚鍵結 (-O-) 亦可。 Va^1 中所存在之醚鍵結可為 1 個或 2 個以上皆可。

[0093] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，以碳數

為 1~10 者為佳，以 1~6 為較佳，以 1~4 為更佳，以 1~3 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 $[-\text{CH}_2-]$ 、伸乙基 $[-(\text{CH}_2)_2-]$ 、伸三甲基 $[-(\text{CH}_2)_3-]$ 、伸四甲基 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 、伸五甲基 $[-(\text{CH}_2)_5-]$ 等。

支鏈狀之脂肪族烴基，以支鏈狀之伸烷基為佳，具體而言，例如， $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等烷基伸甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 等烷基伸乙基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等烷基伸三甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等烷基伸四甲基等烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為佳。

[0094] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，例如，脂環式烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，與前述為相同之內容。

前述脂環式烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

前述脂環式烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦

可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~6 者為佳，具體而言，例如，環戊烷、環己烷等。

多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，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。

[0095] Va¹ 中之芳香族烴基，為至少具有 1 個芳香環之烴基。該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式或多環式皆可。芳香環之碳數以 5~30 者為佳，以 5~20 為較佳，以 6~15 為更佳，以 6~12 為特佳。芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除 2 個氫原子所得之基（伸芳基或雜伸芳基）；由含有 2 個以上芳香環的芳香族化合物（例如，聯苯、萸等）去除 2 個氫原子所得之基；由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除 1 個氫原子所得之基（芳基或雜芳基）中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基中之芳基再去除 1 個氫原所得之基）等。前述芳基或雜

芳基所鍵結的伸烷基之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

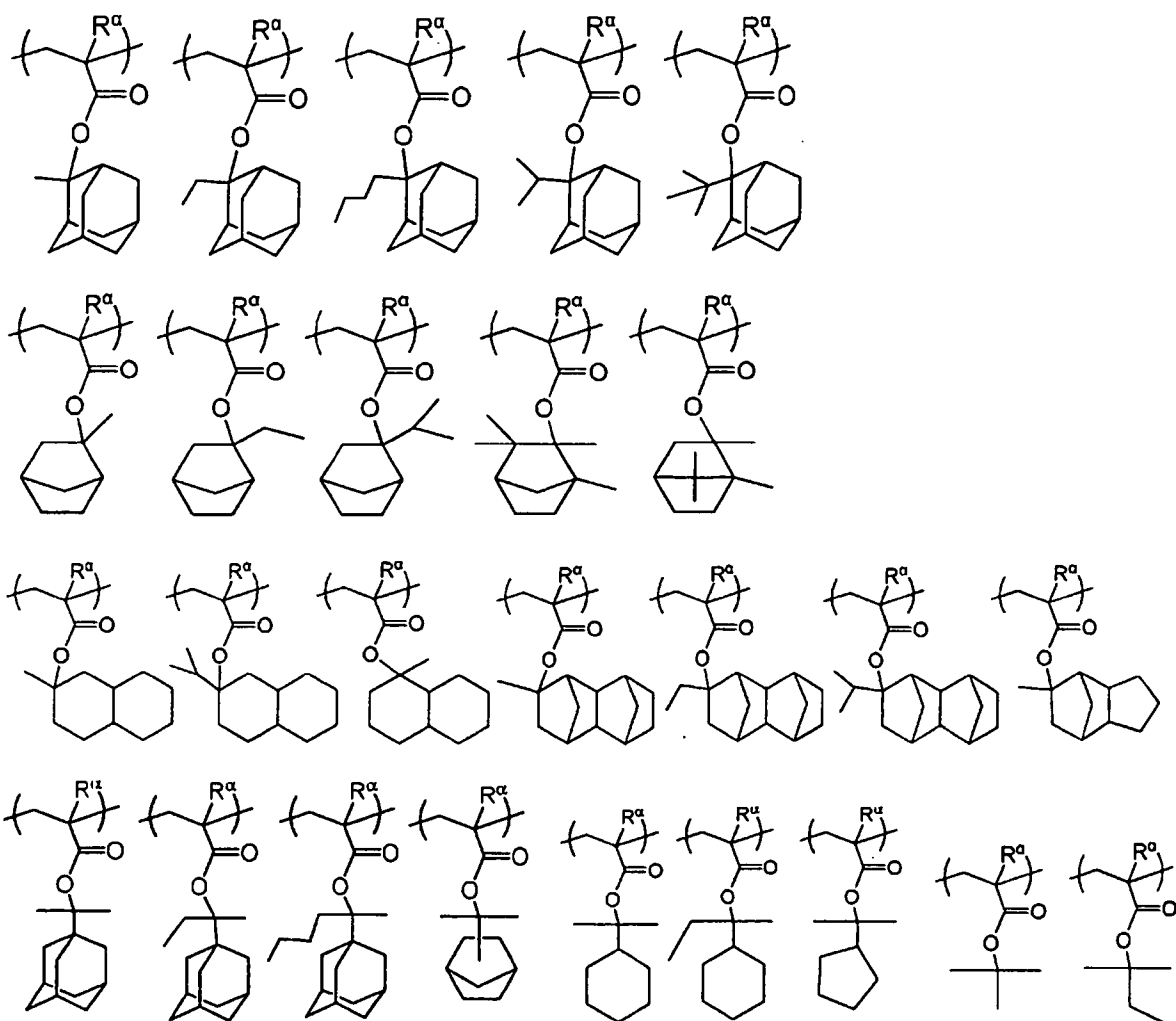
[0096] 前述式 (a1-2) 中， Wa^1 中之 $n_{a_2}+1$ 價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。該脂肪族烴基係指，不具有芳香族性之烴基之意，其可為飽和亦可、不飽和亦可，通常以飽和者為佳。前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構中含有環之脂肪族烴基，或直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基與結構中含有環之脂肪族烴基組合所得之基等。

前述 $n_{a_2}+1$ 價，以 2~4 價為佳，以 2 或 3 價為更佳。

[0097] 以下為前述式 (a1-1) 所表示之結構單位的具體例示。以下各式中， R^a 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

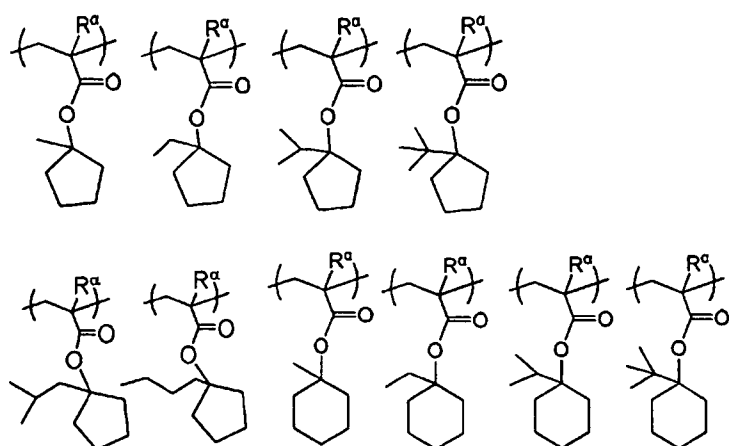
[0098]

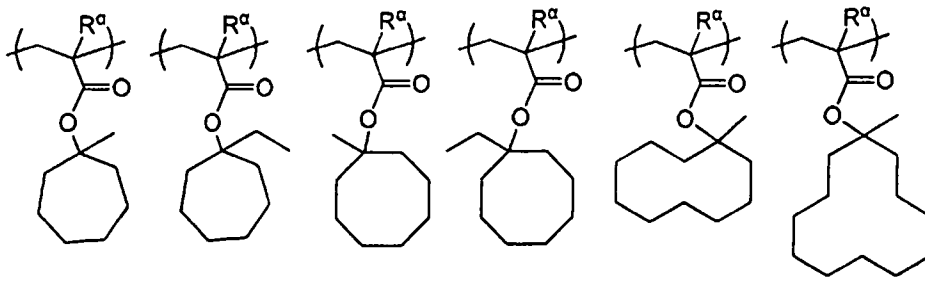
【化 1 6】



[0099]

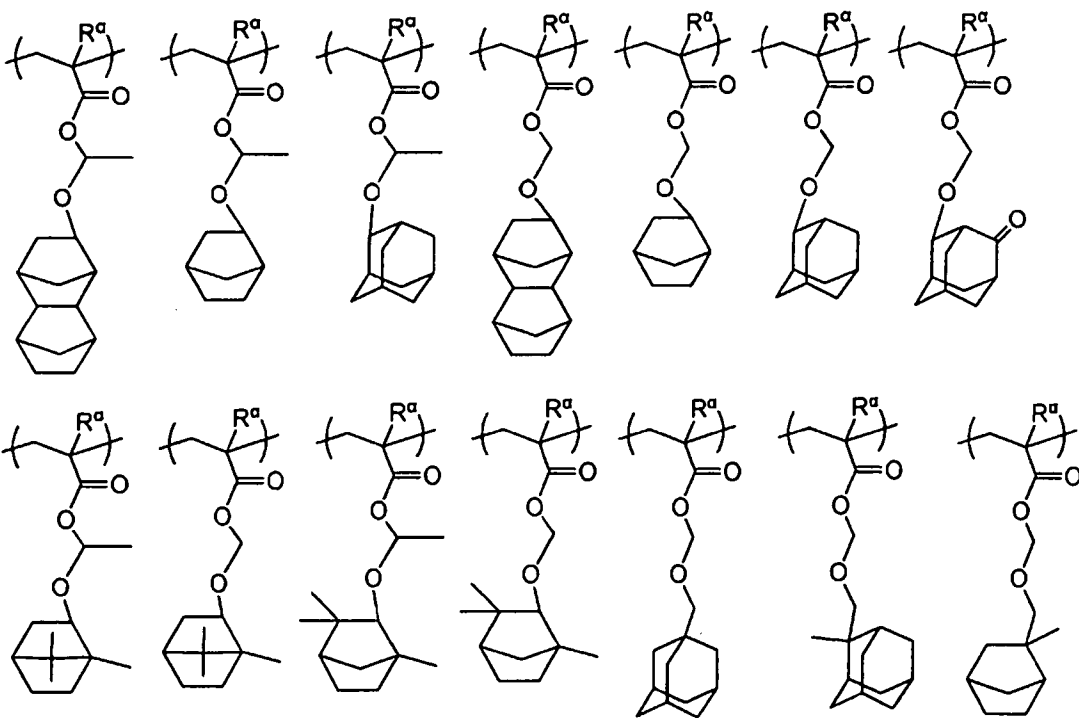
【化 1 7】





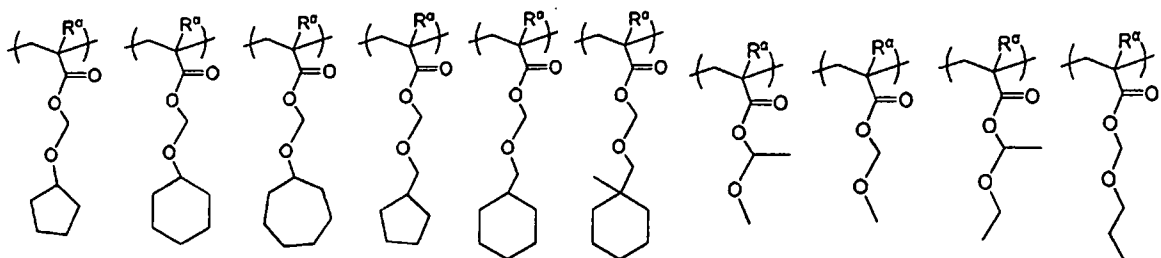
[0100]

【化18】



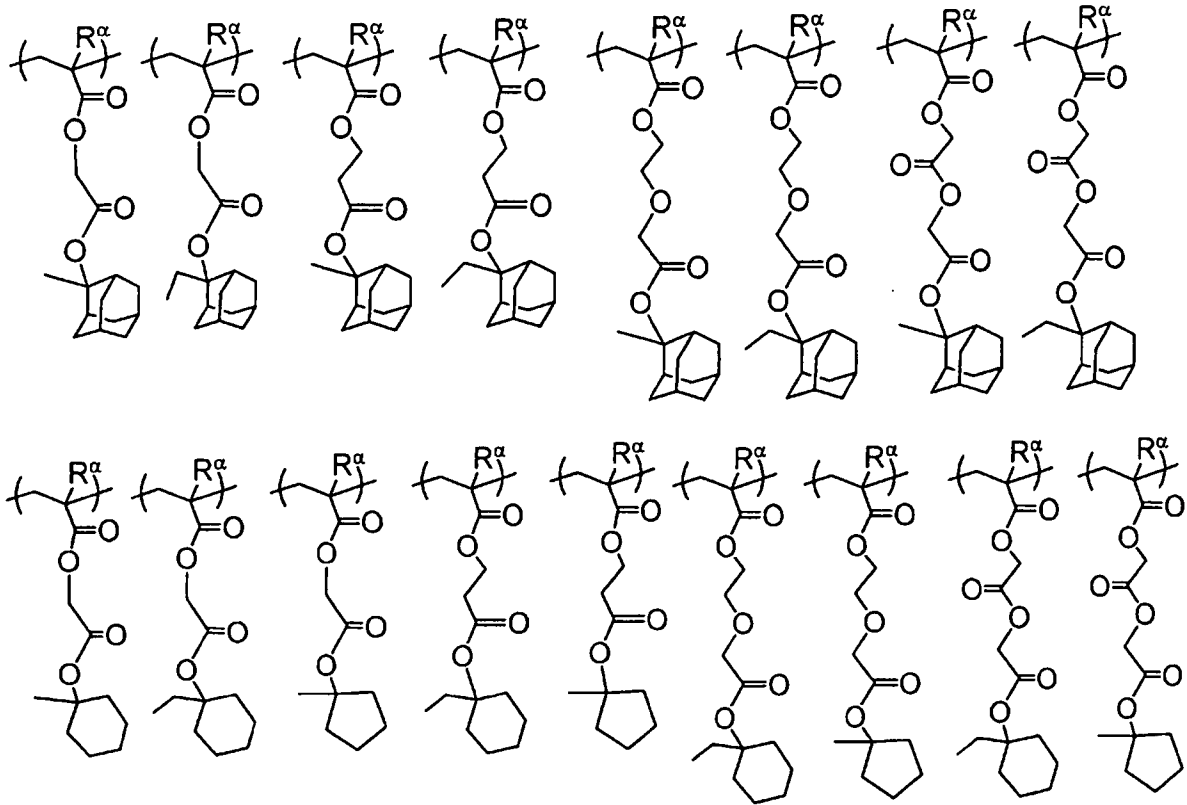
[0101]

【化19】



[0102]

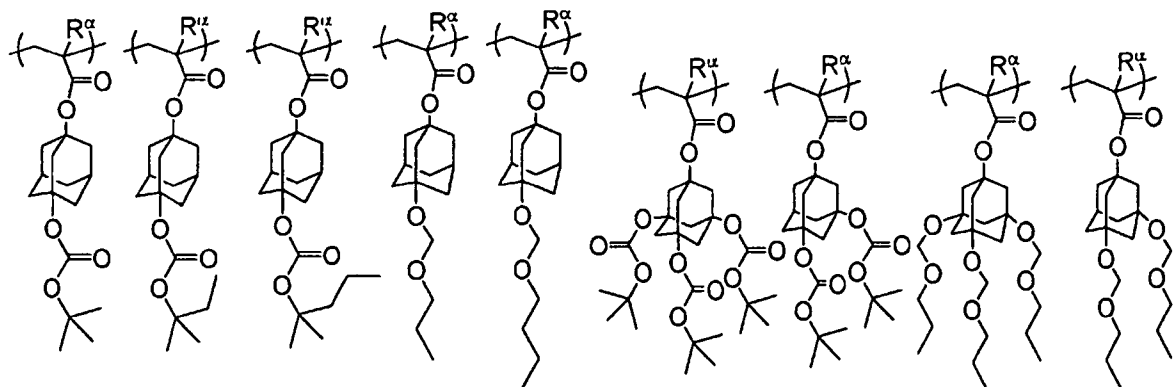
【化 2 0】



[0103] 以下為前述式 (a1-2) 所表示之結構單位的具體例示。

[0104]

【化 2 1】



[0105] (A1) 成份所具有之結構單位 (a1)，可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a1) 之情形，(A1) 成份中之結構單位 (a1) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位的合計，以 1~50 莫耳%為佳，以 5~45 莫耳%為較佳，以 5~40 莫耳%為更佳。

結構單位 (a1) 之比例於下限值以上時，可容易製得光阻圖型，亦可提高感度、解析度、改善粗糙度或圖高 EL 寬容度等微影蝕刻特性。又，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡。

[0106]

結構單位 (a2)：

結構單位 (a2) 為，含有含內酯之環式基、含 $-SO_2-$ 之環式基或含碳酸酯之環式基的結構單位。

結構單位 (a2) 之含內酯之環式基、含 $-SO_2-$ 之環式基或含碳酸酯之環式基，於 (A1) 成份使用於形成光阻膜之情形中，為可有效地提高光阻膜對基板之密著性者。

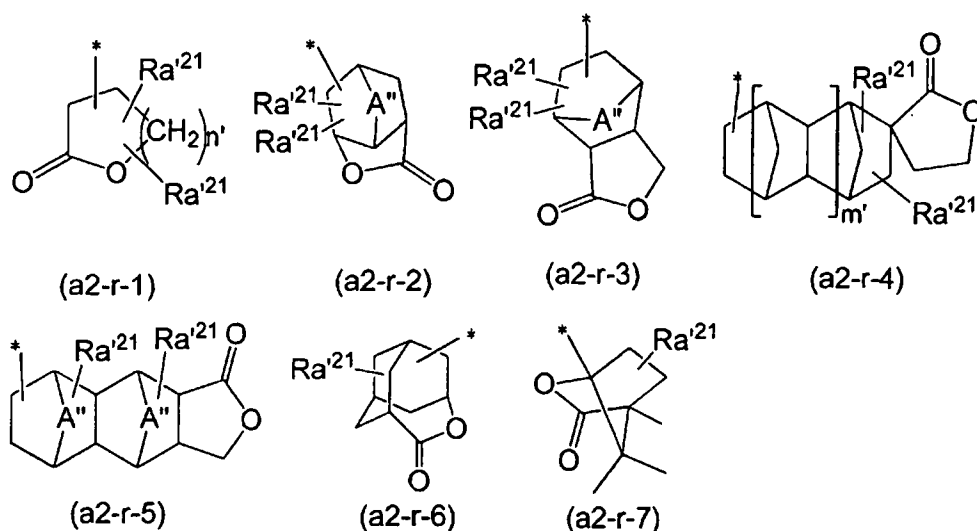
[0107] 「含內酯之環式基」係指，其環骨架中含有含 $-O-C(=O)-$ 之環（內酯環）的環式基之意。將內酯環以一個環之方式計數，僅為內酯環之情形稱為單環式基，尚具有其他環結構之情形，不論其結構為何，皆稱為多環式基。含內酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

結構單位 (a2) 中之含內酯之環式基，並未有特別之

限定，而可使用任意之成份。具體而言，例如，下述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別代表之基等。

[0108]

【化 2 2】



[式中， Ra'^{21} 為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； R'' 為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 含有環式基； A'' 為可含有氧原子 ($-O-$) 或硫原子 ($-S-$) 的碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子， n' 為 0~2 之整數， m' 為 0 或 1]。

[0109] 前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中， Ra'^{21} 中之烷基，以碳數 1~6 之烷基為佳。該烷基以直鏈狀或支鏈狀者為佳。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基等。該些之中，又以甲基或乙基為佳，以甲基為特佳。

Ra'^{21} 中之烷氧基，以碳數 1~6 之烷氧基為佳。該烷氧基以直鏈狀或支鏈狀者為佳。具體而言，例如，前述 Ra'^{21} 中被列舉作為烷基的烷基與氧原子 (-O-) 鍵結所得之基等。

Ra'^{21} 中之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

Ra'^{21} 中之鹵化烷基，例如，前述 Ra'^{21} 中之烷基的一部份或全部氫原子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。

[0110] Ra'^{21} 中之 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 中， R'' 之任一者皆為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 之環式基。

R'' 中之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者皆可，又以碳數 1~15 為佳。

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

R'' 為環狀之烷基之情形，以碳數 3~15 為佳，以碳數 4~12 為更佳，以碳數 5~10 為最佳。具體而言，可例如，由可被氟原子或氟化烷基取代亦可、未被取代亦可之單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基；由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基等例示。更具體而言，例如，由環戊烷、環己烷等單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基；由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個

以上的氫原子所得之基等。

R”中之含內酯之環式基，分別與前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所表示之基為相同之內容。

R”中之含碳酸酯之環式基，與後述含碳酸酯之環式基為相同之內容，具體而言，例如，通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所分別表示之基等。

R”中之含 -SO₂- 之環式基，與後述之含 -SO₂- 之環式基為相同之內容，具體而言，例如，通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之基等。

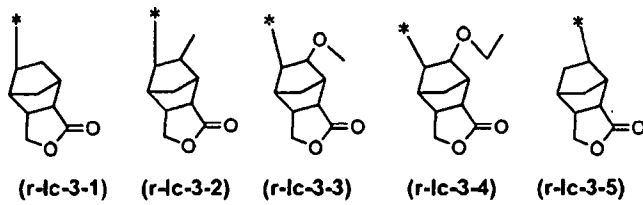
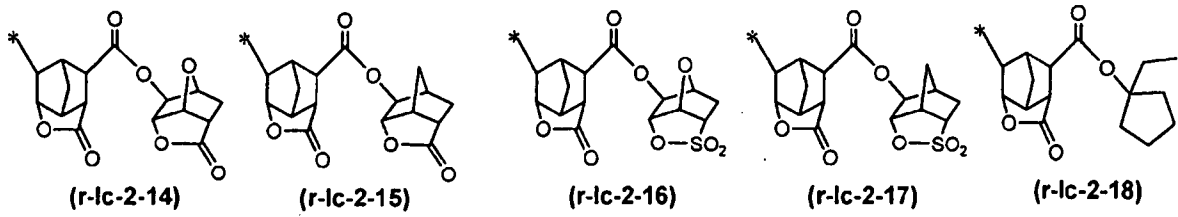
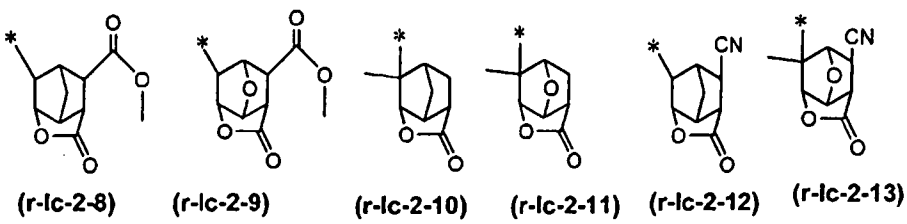
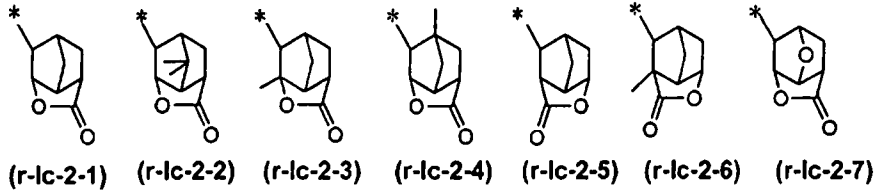
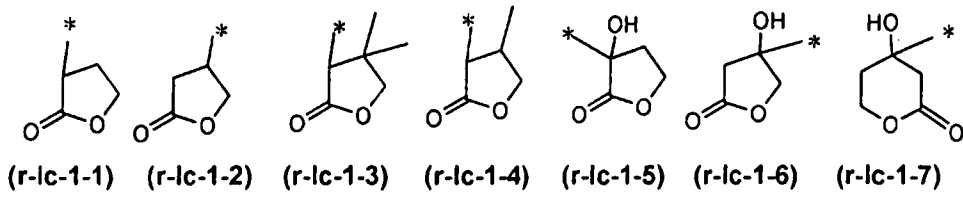
Ra',²¹ 中之羥烷基，以碳數為 1~6 者為佳，具體而言，例如，前述 Ra',²¹ 中之烷基中的至少 1 個氫原子被羥基所取代之基等。

[0111] 前述通式 (a2-r-2) 、 (a2-r-3) 、 (a2-r-5) 中，A”成份中之碳數 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、伸異丙基等。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之間介有 -O- 或 -S- 所得之基等，例如， -O-CH₂- 、 -CH₂-O-CH₂- 、 -S-CH₂- 、 -CH₂-S-CH₂- 等。A”以碳數 1~5 之伸烷基或 -O- 為佳，以碳數 1~5 之伸烷基為較佳，以伸甲基為最佳。

[0112] 下述為通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之基的具體例示。

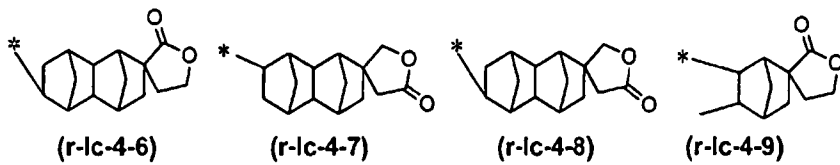
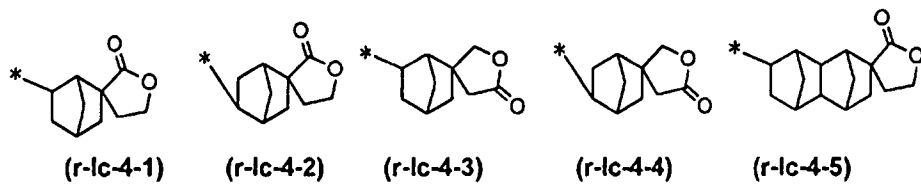
[0113]

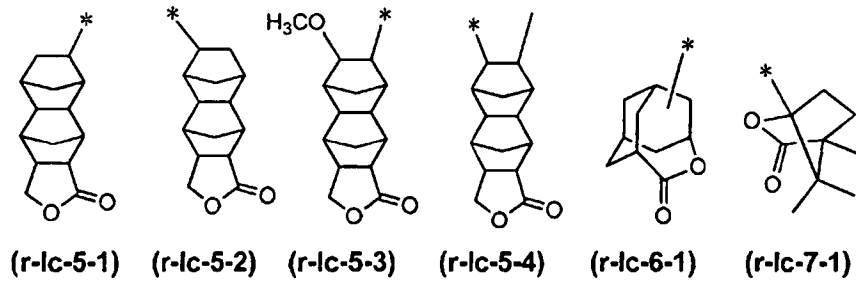
【化 2 3】



[0114]

【化 2 4】





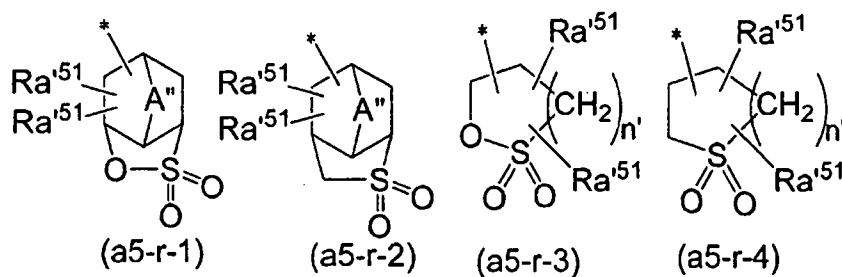
[0115] 「含-SO₂-之環式基」係指，其環骨架中含有含-SO₂-之環的環式基之意，具體而言，例如，-SO₂-中之硫原子（S）形成環式基的環骨架之一部份的環式基。以該環骨架中含-SO₂-之環作為一個環之方式計數，僅為該環之情形稱為單環式基，尚具有其他環結構之情形，不論其結構為何，皆稱為多環式基。含-SO₂-之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

含-SO₂-之環式基，特別是其環骨架中含-O-SO₂-之環式基，即含有-O-SO₂-中的-O-S-形成為環骨架的一部份之磺內酯（sultone）環的環式基為佳。

含-SO₂-之環式基，更具體而言，例如，下述通式（a5-r-1）~（a5-r-4）所分別表示之基等。

[0116]

【化25】



[式中， Ra'^{51} 為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； R'' 為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 之環式基； 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， n' 為 0~2 之整數]。

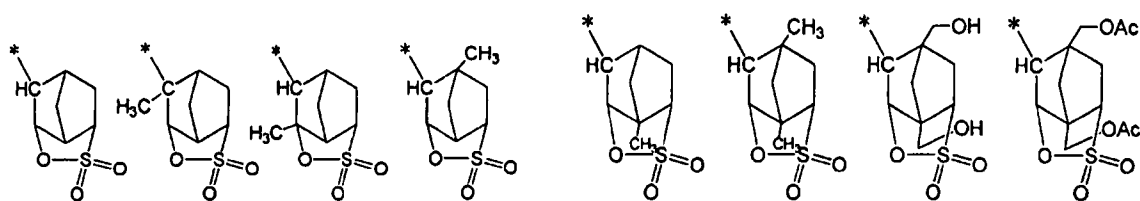
[0117] 前述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 中， A'' 與前述通式 (a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5) 中之 A'' 為相同之內容。

Ra'^{51} 中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基，分別與前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中之 Ra'^{21} 之說明所列舉之內容為相同之內容。

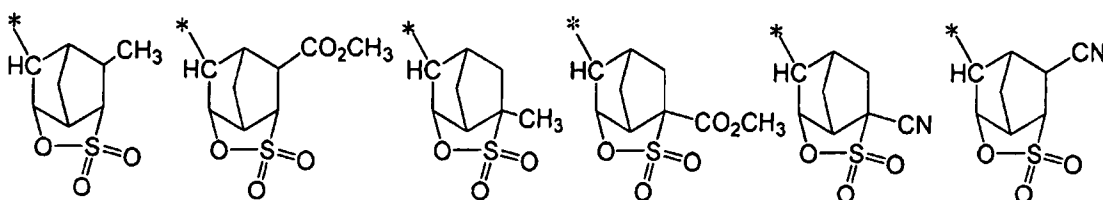
下述為通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之基的具體例示。式中之「Ac」表示乙醯基。

[0118]

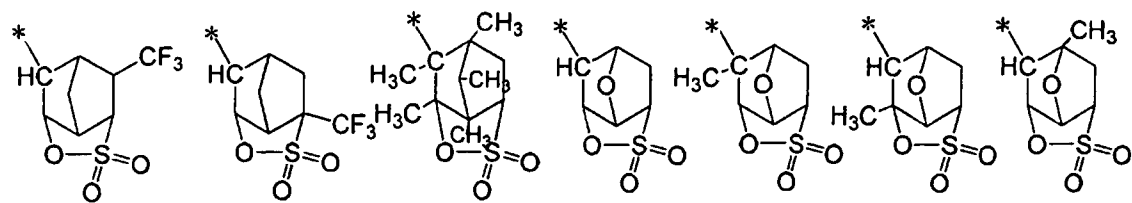
[化 2 6]



(r-s1-1-1) (r-s1-1-2) (r-s1-1-3) (r-s1-1-4) (r-s1-1-5) (r-s1-1-6) (r-s1-1-7) (r-s1-1-8)



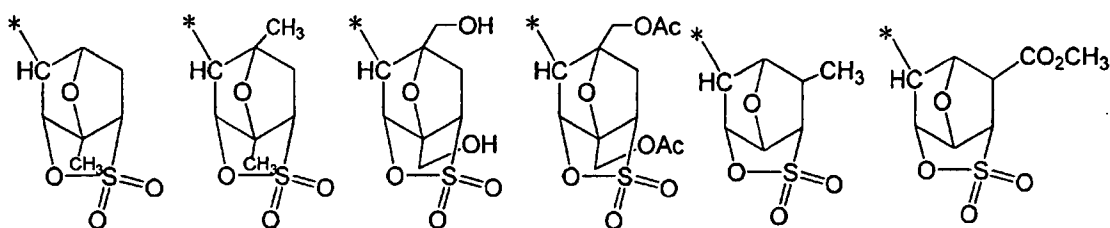
(r-s1-1-9) (r-s1-1-10) (r-s1-1-11) (r-s1-1-12) (r-s1-1-13) (r-s1-1-14)



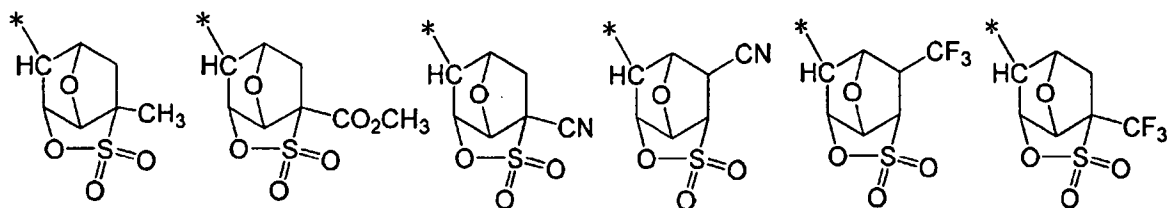
(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

[0119]

【化 2 7】



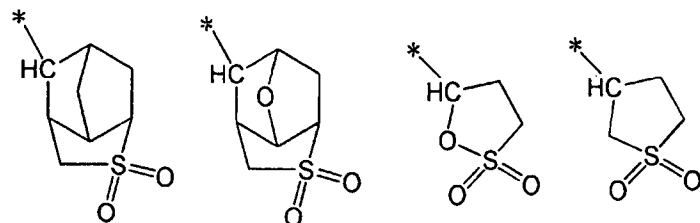
(r-sl-1-22) (r-sl-1-23) (r-sl-1-24) (r-sl-1-25) (r-sl-1-26) (r-sl-1-27)



(r-sl-1-28) (r-sl-1-29) (r-sl-1-30) (r-sl-1-31) (r-sl-1-32) (r-sl-1-33)

[0120]

【化 2 8】



(r-sl-2-1) (r-sl-2-2) (r-sl-3-1) (r-sl-4-1)

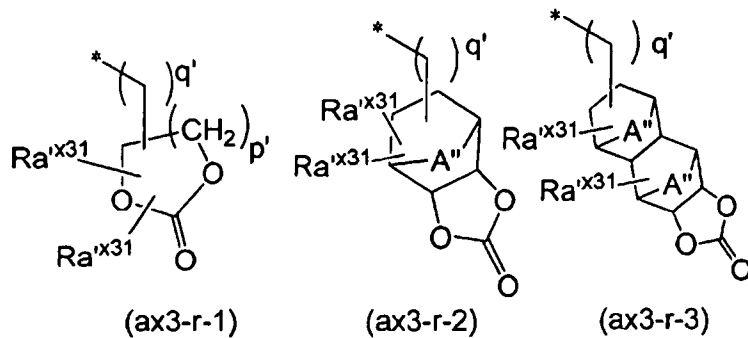
[0121] 「含碳酸酯之環式基」係指，其環骨架中具有含 -O-C(=O)-O- 之環（碳酸酯環）的環式基之意。以碳酸酯環作為一個環之方式計數，僅為碳酸酯環之情形稱為

單環式基，尚含有其他環結構之情形，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含碳酸酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

含碳酸酯環之環式基，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。具體而言，例如，下述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所分別表示之基等。

[0122]

【化 2 9】



[式中， Ra'^{x31} 為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； R'' 為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 之環式基； 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， p' 為 0~3 之整數， q' 為 0 或 1]。

[0123] 前述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 中， A'' 與前述通式 (a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5) 中之 A'' 為相同之內容。

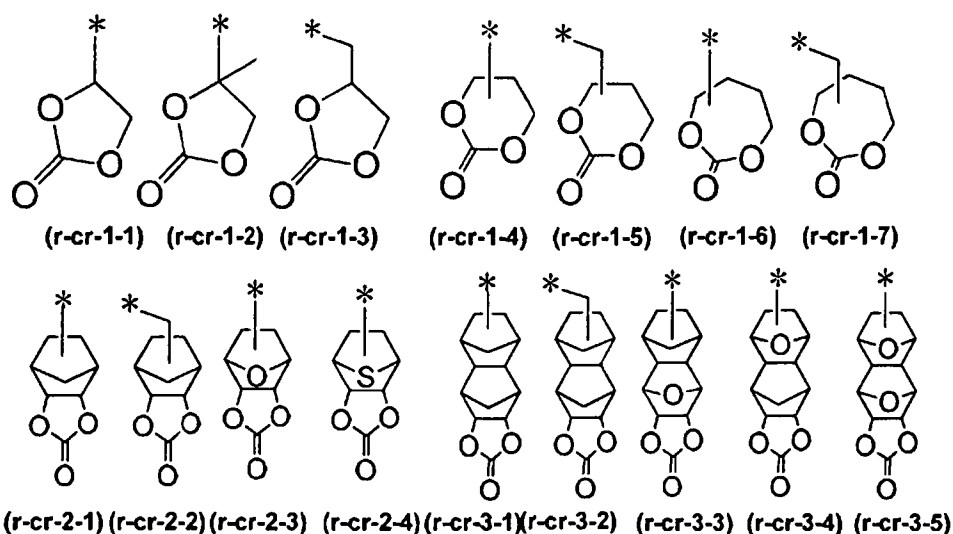
Ra'^{x31} 中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基，分別與前述通式 (a2-r-

1) ~ (a2-r-7) 中之 Ra^{21} 之說明所列舉之內容為相同之內容。

下述為通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所分別表示之基的具體例示。

[0124]

【化 3 0】

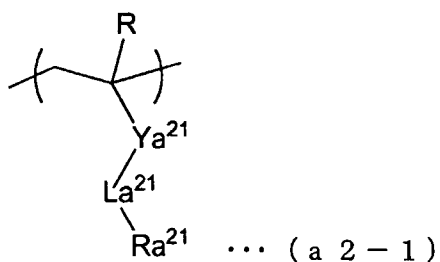


[0125] 結構單位 (a2) 中，又以 α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位為佳。

該結構單位 (a2)，以下述通式 (a2-1) 所表示之結構單位為佳。

[0126]

【化 3 1】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。Y_a²¹ 為單鍵或 2 價之鍵結基。L_a²¹ 為 -O-、-COO-、-CON(R')-、-OCO-、-CONHCO- 或 -CONHCS-，R' 表示氫原子或甲基。但，L_a²¹ 為 -O- 之情形，Y_a²¹ 不為 -CO-。R_a²¹ 為含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 -SO₂- 之環式基]。

[0127] 式 (a2-1) 中，R 與前述為相同之內容。

Y_a²¹ 之 2 價之鍵結基，並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基等為較佳之例示。

Y_a²¹ 中，可具有取代基之 2 價烴基，例如與前述式 (a0-1) 中之 Y_a⁰¹ 中之可具有取代基之 2 價烴基為相同之內容。

Y_a²¹ 中，含有雜原子之 2 價之鍵結基，例如與前述式 (a0-1) 中之 Y_a⁰¹ 中之含有雜原子之 2 價之鍵結基為相同之內容。

Y_a²¹，以單鍵、酯鍵結 [-C(=O)-O-]、醚鍵結 (-O-)、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或該些之組合者為佳。

[0128] 前述式 (a2-1) 中，R_a²¹ 為含內酯之環式基、含 -SO₂- 之環式基或含碳酸酯之環式基。

R_a²¹ 中之含內酯之環式基、含 -SO₂- 之環式基、含碳酸酯之環式基，分別以前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之基、通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之基、通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所分別表示之基為較佳

之例示。

其中，又以含內酯之環式基或含 $-\text{SO}_2-$ 之環式基為佳，以前述通式 (a2-r-1)、(a2-r-2) 或 (a5-r-1) 所分別表示之基為更佳。具體而言，例如，前述化學式 (r-1c-1-1) ~ (r-1c-1-7)、(r-1c-2-1) ~ (r-1c-2-18)、(r-s1-1-1)、(r-s1-1-18) 所分別表示之任一之基為更佳。

[0129] (A1) 成份所具有之結構單位 (a2)，可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a2) 之情形，結構單位 (a2) 之比例，相對於構成該 (A1) 成份之全結構單位的合計，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) 之比例於較佳下限值以上時，含有結構單位 (a2) 時，可得到充分之效果，另一方面，為較佳之上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡，使各種微影蝕刻特性及使圖型形狀更為良好。

[0130]

結構單位 (a3)：

結構單位 (a3) 為，含有含極性基之脂肪族烴基的結構單位 (但，相當於上述結構單位 (a0)、(a1) 或 (a2) 之任一者除外)。

(A1) 成份具有結構單位 (a3) 時，可提高 (A) 成份之親水性、提升解析度等。

[0131] 極性基，例如，烴基、氰基、羧基、烷基的

一部份氫原子被氟原子所取代之羥烷基等，特別是以羥基為佳。

脂肪族羥基，例如，碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之羥基（較佳為伸烷基），或環狀之脂肪族羥基（環式基）等。該環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可，例如，可由 ArF 準分子雷射用光阻組成物用之樹脂中，被多數提案之成份中適當地選擇使用。該環式基以多環式基為佳，以碳數為 7~30 者為更佳。

其中，又以含有羥基、氟基、羧基，或含烷基的一部份氫原子被氟原子所取代的羥烷基的脂肪族多環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位為更佳。該多環式基，可例如由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等去除 2 個以上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、四環十二烷等多環鏈烷去除 2 個以上的氫原子所得之基等。該些多環式基之中，又以由金剛烷去除 2 個以上的氫原子所得之基、由降莖烷去除 2 個以上的氫原子所得之基、由四環十二烷去除 2 個以上的氫原子所得之基，就工業而言為更佳。

[0132] 結構單位 (a3)，只要為含有含極性基之脂肪族羥基時，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。

結構單位 (a3) 中，以 α 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含極性基之脂肪族羥基的結構單位為佳。

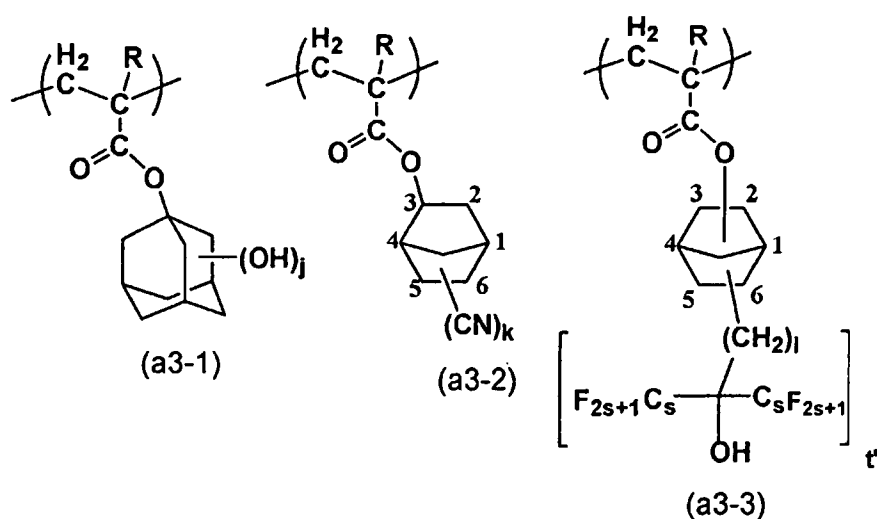
結構單位 (a3) 中，含有極性基之脂肪族羥基的羥基



為碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烴基時，以由丙烯酸之烴基乙酯所衍生之結構單位為佳，該烴基為多環式基時，以下述式 (a3-1) 所表示之結構單位、式 (a3-2) 所表示之結構單位、式 (a3-3) 所表示之結構單位為較佳之例示內容。

[0133]

【化 3 2】



[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]。

[0134] 式 (a3-1) 中，j 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。j 為 2 之情形，烴基以鍵結於金剛烷基的 3 位與 5 位者為佳。j 為 1 之情形，烴基以鍵結於金剛烷基的 3 位者為佳。

j 以 1 為佳，烴基以鍵結於金剛烷基的 3 位者為特佳為特佳。

[0135] 式 (a3-2) 中，k 以 1 為佳。氰基以鍵結於降莖基之 5 位或 6 位者為佳。

[0136] 式 (a3-3) 中，t' 以 1 為佳。l 以 1 為佳。s 以 1 為佳。該些以丙烯酸之羧基之末端鍵結 2-降莖基或 3-降莖基者為佳。氟化烷基醇以鍵結於降莖基之 5 或 6 位者為佳。

[0137] (A1) 成份所具有之結構單位 (a3)，可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a3) 之情形，相對於構成該 (A1) 成份之全結構單位的合計，以 5~50 莫耳%為佳，5~40 莫耳%為較佳，以 5~35 莫耳%為更佳。

結構單位 (a3) 之比例於較佳下限值以上時，含有結構單位 (a3) 時，可得到充分之效果，另一方面，為較佳之上限值以下時，容易取得與其他結構單位之平衡。

[0138]

結構單位 (a4)：

結構單位 (a4)，為含有非酸解離性之脂肪族環式基的結構單位。

(A1) 成份具有結構單位 (a4) 時，可提高所形成之光阻圖型的乾蝕刻耐性。又，可提高 (A) 成份之疏水性。疏水性之提升，特別是溶劑顯影製程之情形，可提高解析度、光阻圖型形狀等。

結構單位 (a4) 中之「非酸解離性環式基」，係指受到曝光而由該光阻組成物中產生酸之際（例如，由後述

(B) 成份產生酸之際)，即使該酸產生作用時也不會解離，而以原狀留存於該結構單位中之環式基。

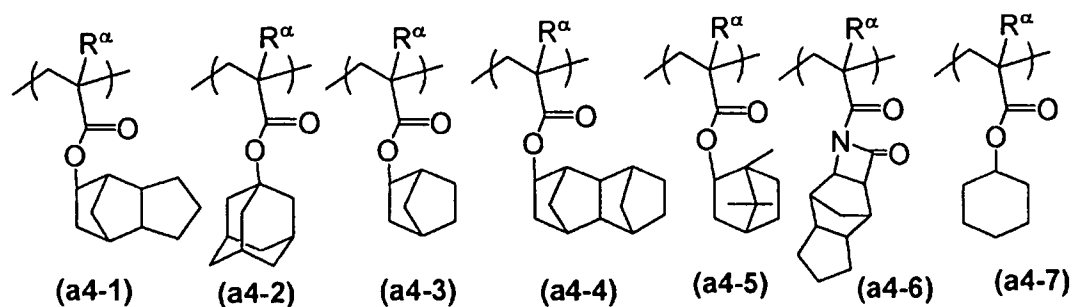
結構單位 (a4)，例如，以由含有非酸解離性之脂肪族環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位等為佳。該環式基，可使用 ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用（較佳為 ArF 準分子雷射用）等光阻組成物中作為樹脂成份使用的以往已知的多數成份。

特別是由三環癸基、金剛烷基、四環十二烷基、異莰基、降莰基所選出之至少 1 種時，就工業上容易取得之觀點而言為更佳。該些多環式基，亦可具有碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基作為取代基。

結構單位 (a4)，具體而言，可例如，下述通式 (a4-1) ~ (a4-7) 所分別表示之結構單位等例示。

[0139]

【化 3 3】



[式中， R^α 與前述為相同之內容]。

[0140] (A1) 成份所具有之結構單位 (a4)，可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a4) 之情形，結構單位

(a4) 之比例，相對於構成該 (A1) 成份之全結構單位的合計，以 1~30 莫耳%為佳，以 3~20 莫耳%為較佳。

結構單位 (a4) 之比例於較佳下限值以上時，含有結構單位 (a4) 時可得到充分之效果，另一方面，為較佳之上限值以下時，容易取得與其他結構單位之平衡。

[0141] 本態樣之光阻組成物中，(A) 成份為含有具有結構單位 (a0) 之高分子化合物 (A1) 者，該 (A1) 成份，具體而言，可例如，結構單位 (a0) 與結構單位 (a1) 與結構單位 (a2) 等重複結構所形成之高分子化合物等。

[0142] (A1) 成份之質量平均分子量 (M_w) (凝膠滲透色層分析儀 (GPC) 之聚苯乙烯換算基準)，並未有特別限定，又以 1000~50000 為佳，以 1500~30000 為較佳，以 2000~20000 為最佳。

(A1) 成份之 M_w 於此範圍之較佳上限值以下時，於作為光阻使用時，對光阻溶劑可得到充分之溶解性，於此範圍之較佳下限值以上時，可得到良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之截面形狀。

(A1) 成份之分散度 (M_w/M_n)，並未有特別之限定，一般以 1.0~5.0 為佳，以 1.0~4.0 為較佳，以 1.0~3.0 為最佳。又， M_n 表示數平均分子量。

[0143] (A1) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

(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%以上為較佳，以 75 質量%以上為更佳，亦可為 100 質量%。該比例為 25 質量%以上時，可容易形成具有高感度化，或改善粗糙度等各種優良微影蝕刻特性之光阻圖型。

[0144] 本態樣之光阻組成物，(A) 成份，亦可併用不相當於前述 (A1) 成份之經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份（以下，亦稱為「(A2) 成份」）。

(A2) 成份，並未有特別之限定，其可由以往作為化學增幅型光阻組成物用的基材成份之已知多數成份（例如，ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用（較佳為 ArF 準分子雷射用）等基礎樹脂）中任意地選擇使用。(A2) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0145] 本態樣之光阻組成物中，(A) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

本態樣之光阻組成物中，(A) 成份之含量，可配合所欲形成之光阻膜厚度等作適當之調整即可。

[0146]

<(B) 成份>

(B) 成份為，經由曝光而產生酸之酸產生劑成份。

(B) 成份經由曝光所產生之酸的酸解離常數 (pKa)，較佳為 0 以下，更佳為 -1 以下，最佳為 -15~-1，特佳為 -12~-1.5。

(B) 成份經由曝光所產生之酸的 pKa 為較佳之 0 以

下時，經由曝光可產生酸強度相對性較強之酸，經由該酸與 (A) 成份之作用，而容易充分地進行圖型之形成。

[0147] 此處所稱之「酸之酸解離常數 (pKa)」係指，假設酸之陰離子狀態的結構中，分子軌道能量更低之化合物，具有更強酸強度 (pKa 值較小) 之設定下，依以下的計算方法所算出之值之意。

計算方法：

(1) 以 CAChe PM3 法，使酸的陰離子狀態之結構最佳化。

(2) 依分子軌道之計算，求取 HOMO (最高佔據分子軌道) 能量 (eV)。

(3) 以溶液導出 pKa (實測值) 為已知之物質，與該物質之 (1) 與 (2) 所求得之 HOMO 能量之間，所成立之直線關係式。

(4) 以 (1) 與 (2) 求取作為對象之酸的 HOMO 能量，將該 HOMO 能量帶入 (3) 所導出之直線關係式，而算出 pKa (計算值)。

經由以上 (1) ~ (4) 之步驟，對於新穎之酸，亦可以求得 HOMO 能量之方式算出 pKa (計算值)。

求取僅為酸的陰離子狀態下的 HOMO 能量之理由為，酸強度主要為受到酸的陰離子狀態之結構所影響 (不受陽離子結構之影響)。

[0148] 上述計算方法 (3) 中之直線關係式，可依以下步驟 (i) ~ (iii) 之順序而導出。



(i) 實際測定下述 8 種的化合物於 25°C 下的酸解離常數 (pKa)。

酸解離常數 (pKa) 為，於二甲基亞砜 (DMSO) 中，使用 pKa 值測定裝置 pKa Analyzer PRO (Advanced Analytical Technologies, Inc) 進行測定所得者。

化合物 (pKa 之實測值)：

氯乙酸 (pKa2.68)、乙酸 (pKa4.56)、三氯乙酸 (pKa0.66)、酚 (pKa9.82)、二氯乙酸 (pKa1.3)、氟乙酸 (pKa2.59)、己酸 (pKa4.63)、O-氟基酚 (pKa8.49)。

(ii) 使用計算方法 (1) 與計算方法 (2)，分別求取上述化合物之 HOMO 能量。

氯乙酸 (-4.395)、乙酸 (-3.925)、三氯乙酸 (-5.073)、酚 (-2.691)、二氯乙酸 (-4.763)、氟乙酸 (-4.31)、己酸 (-4.076)、O-氟基酚 (-2.929)。

(iii) 以橫軸作為 (i) 所測定之 pKa 值，縱軸為 (ii) 所求得之 HOMO 能量 (eV)，對上述化合物進行繪圖，並引出線性回歸直線，導出該直線之關係 ($R^2=0.9868$)。

$$(\text{HOMO 能量}) = 0.2511 \times (\text{pKa 值}) - 5.1103$$

[0149] (B) 成份，可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用酸產生劑的成份。

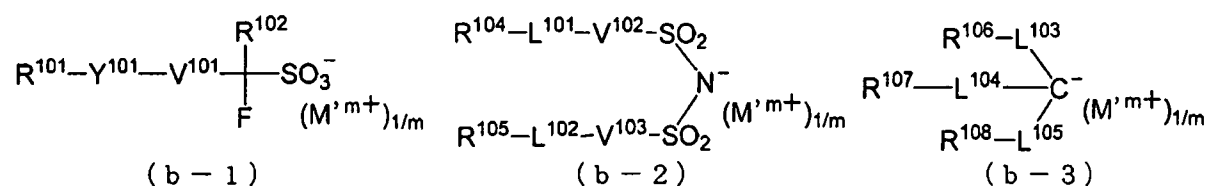
該些酸產生劑，例如，銻鹽或銻鹽等鎘鹽系酸產生劑、肟磺酸酯系酸產生劑、雙烷基或雙芳基磺醯基重氮甲

烷類、聚（雙磺醯基）重氮甲烷類等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。其中，又以使用鎬鹽系酸產生劑者為佳。

[0150] 鎬鹽系酸產生劑，例如，可使用下述通式（b-1）所表示之化合物（以下，亦稱為「（b-1）成份」）、通式（b-2）所表示之化合物（以下，亦稱為「（b-2）成份」），或通式（b-3）所表示之化合物（以下，亦稱為「（b-3）成份」）。

[0151]

【化 3 4】



[式中， R^{101} 、 $\text{R}^{104} \sim \text{R}^{108}$ 為各自獨立之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基。 R^{104} 、 R^{105} ，可互相鍵結形成環； R^{102} 為氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。 Y^{101} 為單鍵或含有氧原子的 2 價鍵結基。 $\text{V}^{101} \sim \text{V}^{103}$ 為各自獨立之單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基。 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{102}$ 為各自獨立之單鍵或氧原子。 $\text{L}^{103} \sim \text{L}^{105}$ 為各自獨立之單鍵、-CO-或-SO₂-。 m 為 1 以上之整數， M^{m+} 為 m 價之鎬陽離子]。

[0152] {陰離子部}。

· (b-1) 成份之陰離子部

式 (b-1) 中， R^{101} 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基。

該 R^{101} 分別與前述式 (a0-1) 中之 Ra^{01} 中，可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基為相同之內容等。

其中， R^{101} 又以為可具有取代基之環式基為佳，以可具有取代基之環狀之烴基為更佳。更具體而言，例如，由苯基、萘基、多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基、上述式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 $-SO_2-$ 之環式基等為佳。

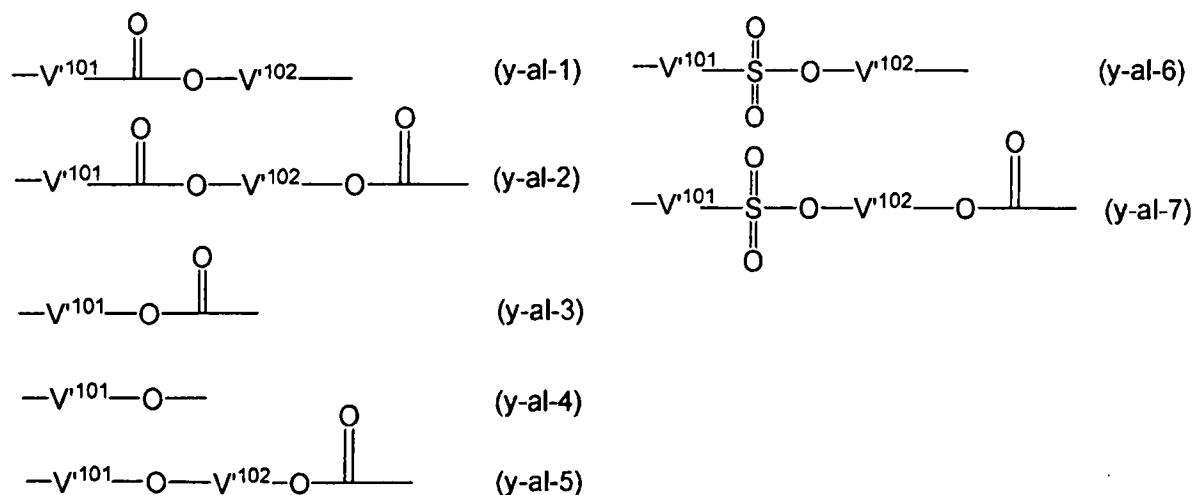
[0153] 式 (b-1) 中， Y^{101} 為單鍵或含有氧原子的 2 價之鍵結基。

Y^{101} 為含有氧原子的 2 價之鍵結基的情形，該 Y^{101} 亦可含有氧原子以外的原子。氧原子以外的原子，例如，碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

含有氧原子的 2 價之鍵結基，例如，氧原子（醚鍵結： $-O-$ ）、酯鍵結（ $-C(=O)-O-$ ）、氧羰基（ $-O-C(=O)-$ ）、醯胺鍵結（ $-C(=O)-NH-$ ）、羰基（ $-C(=O)-$ ）、碳酸酯鍵結（ $-O-C(=O)-O-$ ）等非烴系的含氧原子之鍵結基；該非烴系的含氧原子之鍵結基與伸烷基之組合等。該組合中，可再鍵結磺醯基（ $-SO_2-$ ）等。該組合，例如，下述式 (y-a1-1) ~ (y-a1-7) 所分別表示之鍵結基等。

[0154]

【化 3 5】



[式中， V^{101} 為單鍵或碳數 1~5 之伸烷基， V^{102} 為碳數 1~30 之 2 價飽和烴基]。

[0155] V^{102} 中之 2 價飽和烴基，以碳數 1~30 之伸烷基為佳。

[0156] V^{101} 與 V^{102} 中之伸烷基，可為直鏈狀之伸烷基亦可、支鏈狀之伸烷基亦可，又以直鏈狀之伸烷基為佳。

V^{101} 與 V^{102} 中之伸烷基，具體而言，例如，伸甲基 [-CH₂-]；-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂- 等烷基伸甲基；伸乙基 [-CH₂CH₂-]；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂- 等烷基伸乙基；伸三甲基 (n-伸丙基) [-CH₂CH₂CH₂-]；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂- 等烷基伸三甲基；

伸四甲基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等烷基伸四甲基；伸五甲基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 等。

又， V^{101} 或 V^{102} 中，前述伸烷基中的部份伸甲基，可被碳數 5~10 之 2 價之脂肪族環式基所取代。該脂肪族環式基，以由前述式 (a1-r-1) 中之 Ra'^3 中，為單環式基或多環式基之脂肪族烴基再去除 1 個氫原子所得之 2 價之基為佳，以伸環己基、1,5-伸金剛烷基或 2,6-伸金剛烷基為更佳。

[0157] Y^{101} ，以含有酯鍵結或醚鍵結之 2 價之鍵結基為佳，以上述式 (y-a1-1) ~ (y-a1-5) 所分別表示之鍵結基為佳。

[0158] 式 (b-1) 中， V^{101} 為單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基。 V^{101} 中之伸烷基、氟化伸烷基，以碳數 1~4 者為佳。 V^{101} 中之氟化伸烷基，例如， V^{101} 中之伸烷基的氫原子中的一部份或全部被氟原子所取代之基等。其中，又以 V^{101} 為單鍵，或碳數 1~4 之氟化伸烷基為佳。

[0159] 式 (b-1) 中， R^{102} 為氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。 R^{102} ，以氟原子或碳數 1~5 之全氟烷基為佳，以氟原子為更佳。

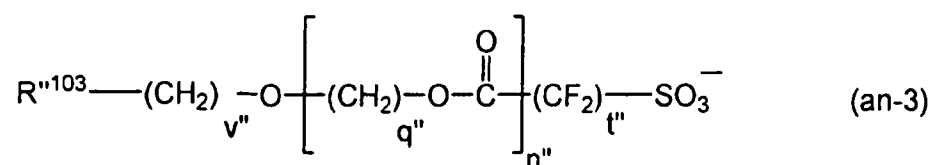
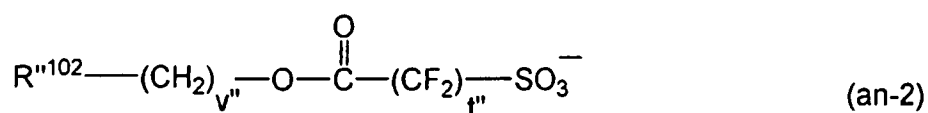
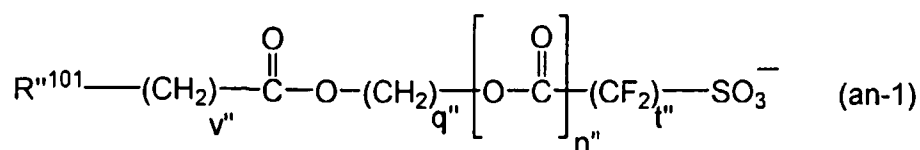
[0160] (b-1) 成份經由曝光所產生之酸的酸解離常數 (pKa)，為 -10~-0.5 左右，較佳為 -7~-1 左右。

(b-1) 成份之陰離子部的具體例，例如， Y^{101} 為單鍵之情形，例如，三氟甲烷磺酸酯陰離子或全氟甲烷磺酸

酯陰離子等氟化烷基磺酸酯陰離子等； Y^{101} 為含有氧原子的 2 價之鍵結基的情形，例如，下述式 (an-1) ~ (an-3) 之任一者所表示之陰離子。

[0161]

【化 3 6】



[式中， R''^{101} 為可具有取代基之脂肪族環式基、前述式 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 所分別表示之基，或可具有取代基之鏈狀烷基； R''^{102} 為可具有取代基之脂肪族環式基、前述式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基，或前述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 $-SO_2-$ 之環式基； R''^{103} 為可具有取代基之芳香族環式基、可具有取代基之脂肪族環式基，或可具有取代基之鏈狀烯基； v'' 為各自獨立之 0~3 之整數， q'' 為各自獨立之 1~20 之整數， t'' 為 1~3 之整數， n'' 為 0 或 1]。

[0162] R''^{101} 、 R''^{102} 與 R''^{103} 之可具有取代基之脂肪族環式基，以前述 Ra^{01} 中被例示作為環狀脂肪族烴基之基

為佳。前述取代基，例如與 Ra^{01} 中之可取代環狀脂肪族烴基之取代基為相同之內容。

[0163] R^{103} 中之可具有取代基之芳香族環式基，以前述 Ra^{01} 中之環狀烴基中的芳香族烴基所例示之基為佳。前述取代基，例如與 Ra^{01} 中之可取代該芳香族烴基之取代基為相同之內容。

[0164] R^{101} 中之可具有取代基之鏈狀烷基，以前述 Ra^{01} 中被例示作為鏈狀烷基之基為佳。 R^{103} 中之可具有取代基之鏈狀烯基，以前述 Ra^{01} 中的鏈狀烯基所例示之基為佳。

[0165]

· (b-2) 成份之陰離子部

式 (b-2) 中， R^{104} 、 R^{105} ，為各自獨立之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其分別與式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容。其中， R^{104} 、 R^{105} ，可互相鍵結形成環；

R^{104} 、 R^{105} 以可具有取代基之鏈狀烷基為佳，以直鏈狀或支鏈狀烷基，或直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基為更佳。

該鏈狀烷基之碳數以 1~10 為佳，較佳為碳數 1~7，更佳為碳數 1~3。 R^{104} 、 R^{105} 之鏈狀烷基的碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有良好溶解性等理由，以越小越好。又， R^{104} 、 R^{105} 之鏈狀烷基中，被氟原子所取代之氫原子數目越多時，其酸的強度越強，又，以其可提高對 200nm 以下的高能量光或電子線之透明性等而為更

佳。前述鏈狀烷基中氟原子之比例，即氟化率，較佳為 70~100%，更佳為 90~100%，最佳為全部氫原子被氟原子所取代之全氟烷基。

式 (b-2) 中， V^{102} 、 V^{103} ，為各自獨立單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基，其分別與式 (b-1) 中之 V^{101} 為相同之內容。

式 (b-2) 中， $L^{101} \sim L^{102}$ 為各自獨立單鍵或氧原子。

(b-2) 成份經由曝光所產生之酸的酸解離常數 (pKa)，為 -12~-1 左右，較佳為 -12~-4 左右。

[0166]

(b-3) 成份之陰離子部

式 (b-3) 中， $R^{106} \sim R^{108}$ ，為各自獨立之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其分別與式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容。

$L^{103} \sim L^{105}$ 為各自獨立之單鍵、-CO-或-SO₂-。

(b-3) 成份經由曝光所產生之酸的酸解離常數 (pKa)，為 -15~-1 左右，較佳為 -14~-4 左右。

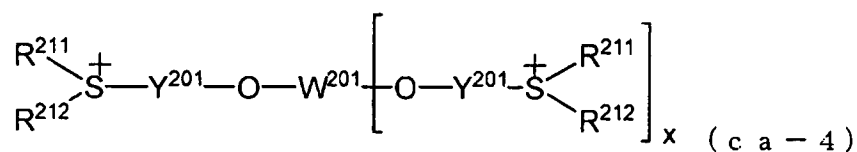
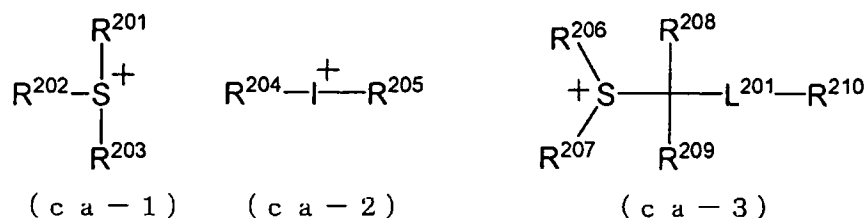
[0167]

{陽離子部}

式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中， M'^{m+} 為 m 價之鎊陽離子，又以銻陽離子、銨陽離子為較佳之例示。 $(M'^{m+})_{1/m}$ ，具體而言，例如，下述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所分別表示之有機陽離子為較佳之例示內容。

[0168]

【化 3 7】



[式中， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ ，與 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ ，表示各自獨立之可具有取代基之芳基、烷基或烯基， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ ，可相互鍵結並可與式中之硫原子共同形成環； $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ 表示各自獨立之氫原子或碳數 1~5 之烷基， R^{210} 為可具有取代基之芳基、烷基、烯基，或含 $-\text{SO}_2-$ 之環式基， L^{201} 表示 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ， Y^{201} 表示各自獨立之伸芳基、伸烷基或伸烯基， x 為 1 或 2， W^{201} 表示 $(x+1)$ 價之鍵結基]。

[0169] $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ ，與 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 中之芳基，例如，碳數 6~20 之無取代之芳基等，又以苯基、萘基為佳。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ ，與 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 中之烷基，以鏈狀或環狀之烷基，且碳數為 1~30 者為佳。

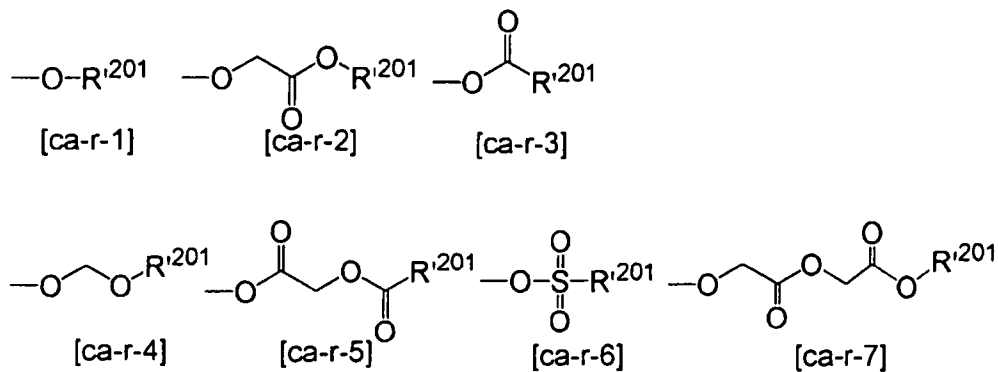
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ ，與 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 中之烯基，以碳數為 2~10 者為佳。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ ，與 $\text{R}^{210} \sim \text{R}^{212}$ 可具有之取代基，例如，烷

基、鹵素原子、鹵化烷基、羰基、氰基、胺基、芳基、下述式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 所分別表示之基等。

[0170]

【化 3 8】



[式中，R²⁰¹ 為各自獨立之氫原子、可具有取代基之環式基、鏈狀烷基，或鏈狀烯基]。

[0171] R²⁰¹ 之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，除與前述式 (b-1) 中之 R¹⁰¹ 為相同之內容以外，可具有取代基之環式基或可具有取代基之鏈狀烷基，又例如與前述式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基為相同之內容等。

[0172] R²⁰¹~R²⁰³、R²⁰⁶~R²⁰⁷、R²¹¹~R²¹² 為相互鍵結，並與式中之硫原子共同形成環之情形，可介由硫原子、氧原子、氮原子等雜原子，或羰基、含 -SO-、含 -SO₂-、含 -SO₃-、-COO-、-CONH-或 -N(R_N)- (該 R_N 為碳數 1~5 之烷基) 等官能基予以鍵結亦可。所形成之環中，環骨架中包含式中之硫原子所得之 1 個的環，包含硫原子，以 3~10 員環為佳，以 5~7 員環為特佳。所形成之環的具體

例，例如，噻吩環、噻唑環、苯併噻吩環、噻蒾環、苯併噻吩環、二苯併噻吩環、9H-硫吡啶 (Thioxanthene) 環、氧硫吡啶 (Thioxanthone) 環、噻蒾環、啡噁噻 (Phenoxathiine) 環、四氫噻吩鎗 (tetrahydrothiophenium) 環、四氫硫代吡喃鎗 (tetrahydrothiopyranium) 環等。

[0173] $R^{208} \sim R^{209}$ ，各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之烷基，又以氫原子或碳數 1~3 之烷基為佳，為烷基之情形其可相互鍵結形成環。

[0174] R^{210} 為可具有取代基之芳基、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基，或為可具有取代基之含 $-SO_2-$ 之環式基。

R^{210} 中之芳基，例如，碳數 6~20 之無取代之芳基等，又以苯基、萘基為佳。

R^{210} 中之烷基，以鏈狀或環狀之烷基，且碳數為 1~30 者為佳。

R^{210} 中之烯基，以碳數為 2~10 者為佳。

R^{210} 中，可具有取代基之含 $-SO_2-$ 之環式基，例如與前述通式 (a2-1) 中之 Ra^{21} 的「含 $-SO_2-$ 之環式基」為相同之內容，又以前述通式 (a5-r-1) 所表示之基為佳。

[0175] Y^{201} 各自獨立表示伸芳基、伸烷基或伸烯基。

Y^{201} 中之伸芳基，例如由前述式 (b-1) 中之 R^{101} 中之芳香族烴基所例示之芳基去除 1 個氫原子所得之基等。

Y^{201} 中之伸烷基、伸烯基，例如與前述通式 (a1-1) 中之 Va^1 中之 2 價烴基所例示之脂肪族烴基為相同之內

容。

[0176] 前述式 (ca-4) 中， x 為 1 或 2。

W^{201} 為 $(x+1)$ 價，即 2 價或 3 價之鍵結基。

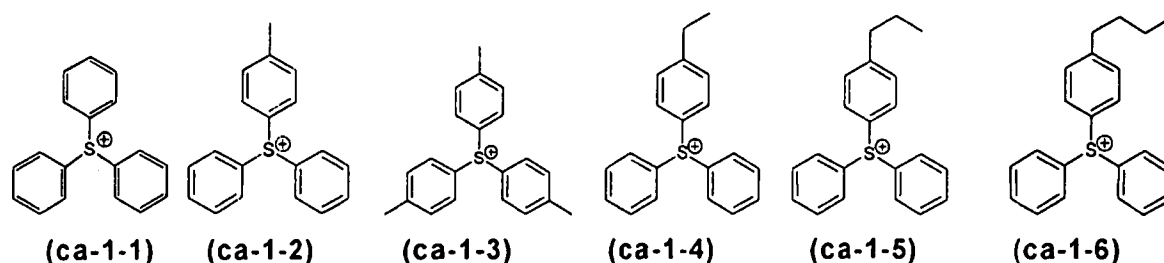
W^{201} 中，2 價之鍵結基以可具有取代基之 2 價烴基為佳，例如與前述通式 (a2-1) 中之 Ya^{21} 為相同之烴基。 W^{201} 中之 2 價之鍵結基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種皆可，又以環狀為佳。其中，又以伸芳基之兩端鍵結 2 個羰基之組合所得之基為佳。伸芳基，例如，伸苯基、伸萘基等，又以伸苯基為特佳。

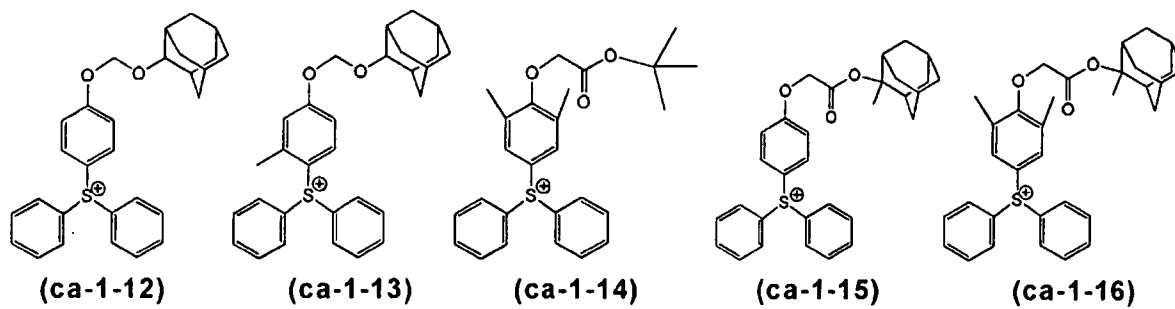
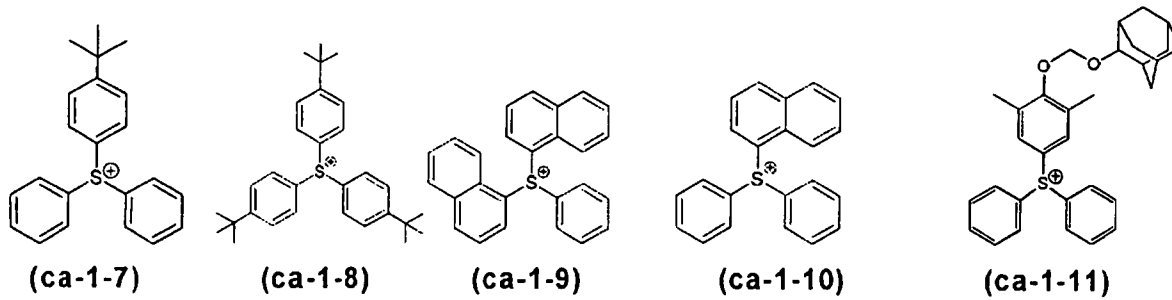
W^{201} 中之 3 價之鍵結基，例如由前述 W^{201} 中之 2 價鍵結基再去除 1 個氫原子所得之基、前述 2 價之鍵結基再鍵結前述 2 價之鍵結基所得之基等。 W^{201} 中之 3 價之鍵結基，例如伸芳基鍵結 2 個羰基所得之基為佳。

[0177] 式 (ca-1) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-67) 所分別表示之陽離子等。

[0178]

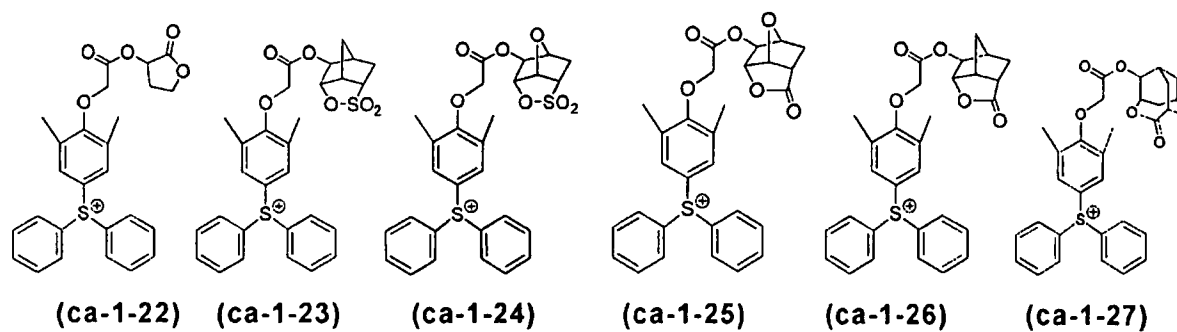
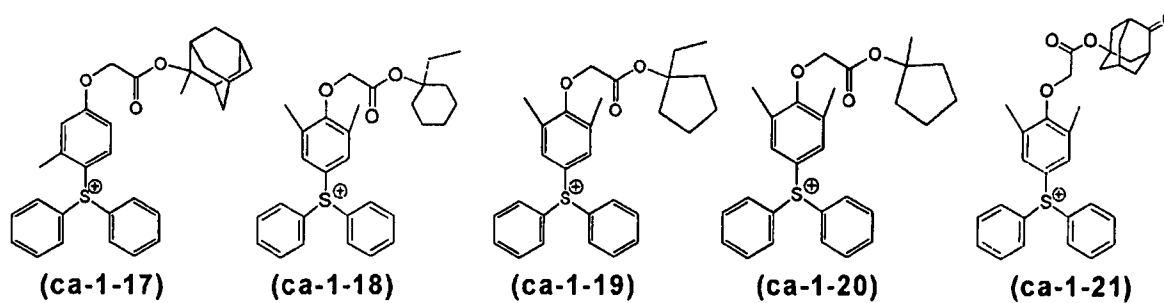
【化 3 9】

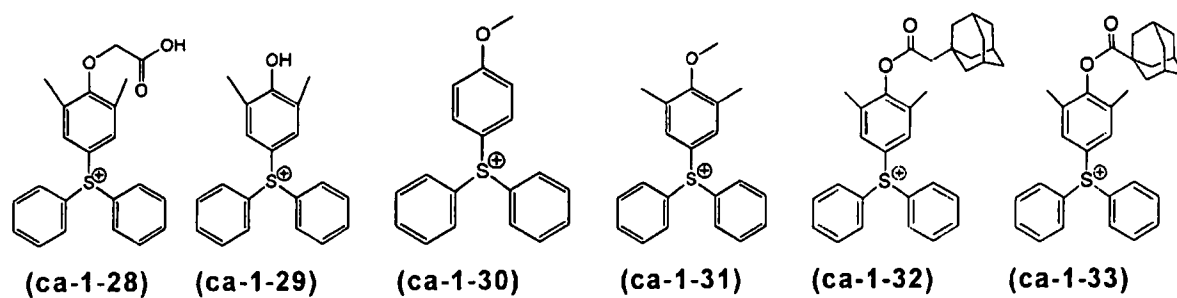




[0179]

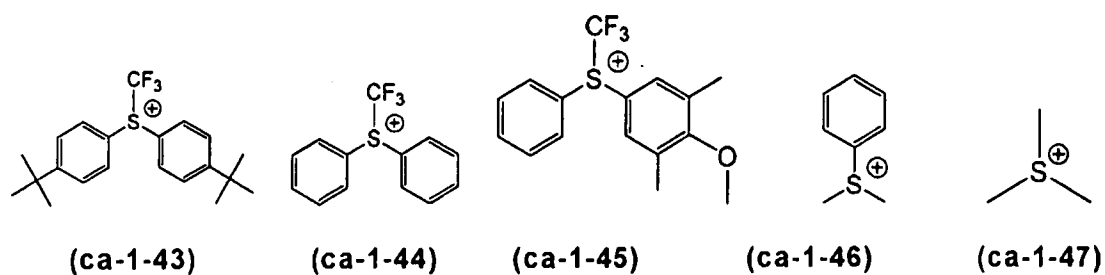
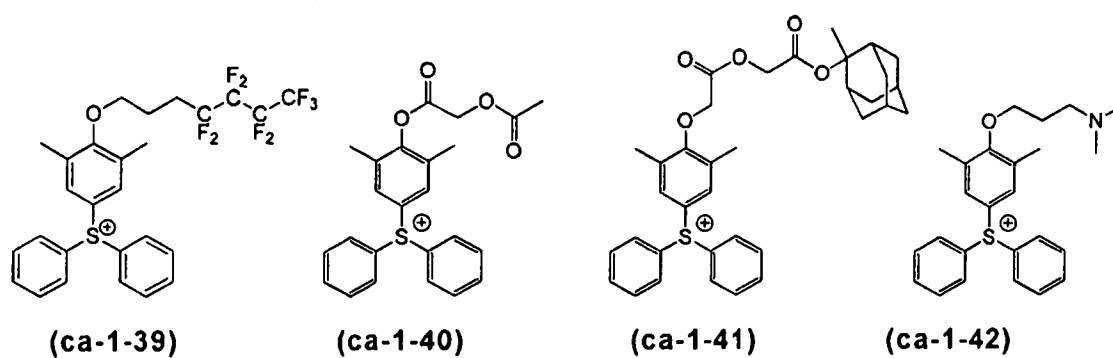
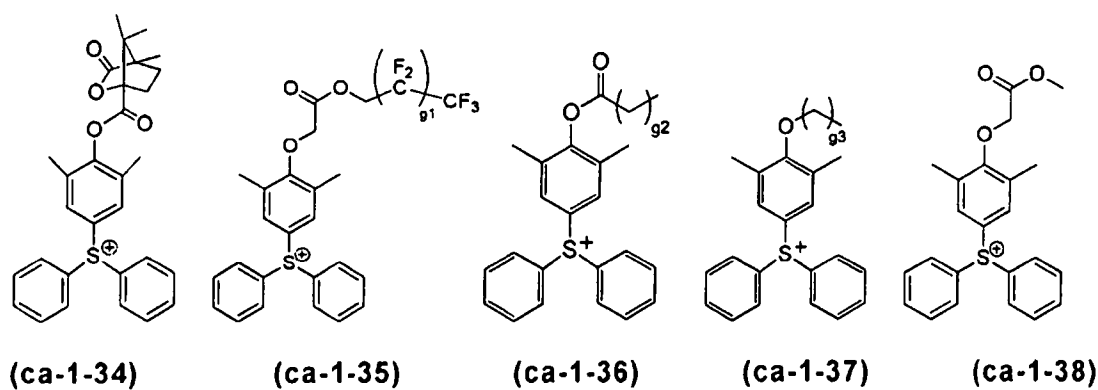
【化 4 0】

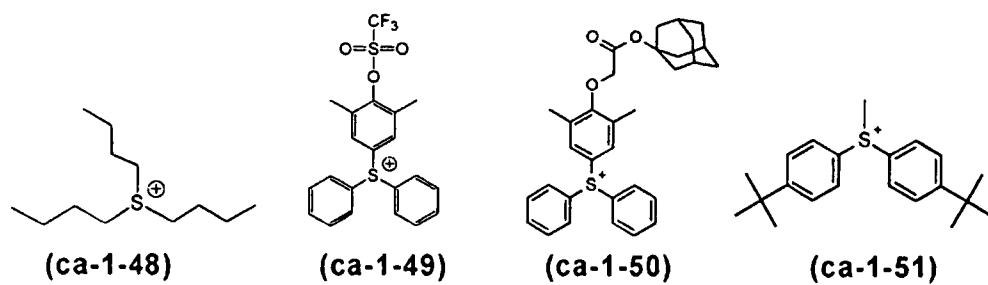




[0180]

【化 4 1】

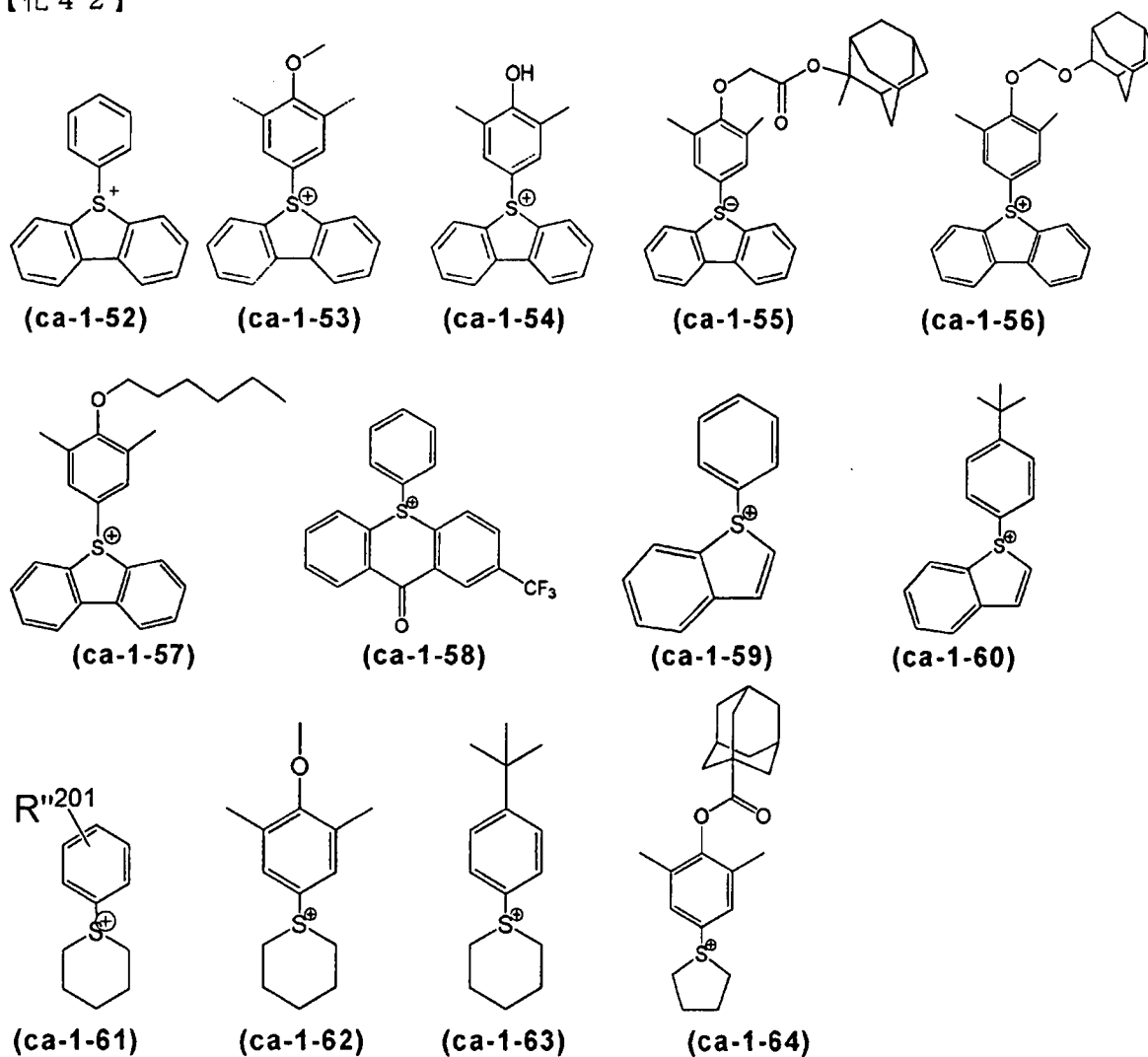


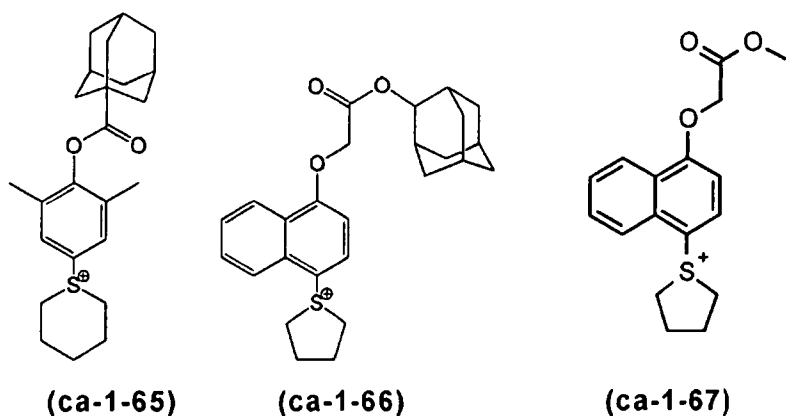


[式中， g_1 、 g_2 、 g_3 表示重複單位數， g_1 為 1~5 之整數， g_2 為 0~20 之整數， g_3 為 0~20 之整數]。

[0181]

【化 4 2】





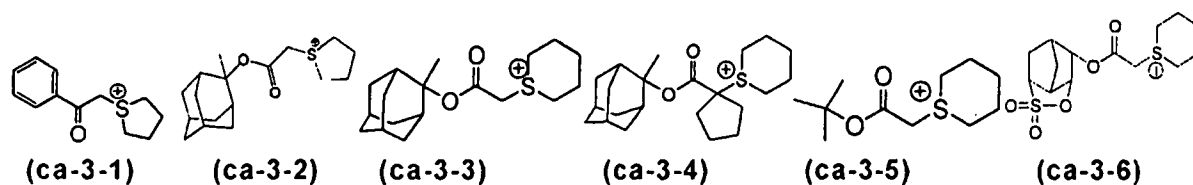
[式中， R^{201} 為氫原子或取代基，取代基例如與前述 $R^{201} \sim R^{207}$ ，與 $R^{210} \sim R^{212}$ 可具有之取代基所列舉之基為相同之內容]。

[0182] 前述式 (ca-2) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，二苯基鎳陽離子、雙(4-tert-丁基苯基)鎳陽離子等。

[0183] 前述式 (ca-3) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 所分別表示之陽離子等。

[0184]

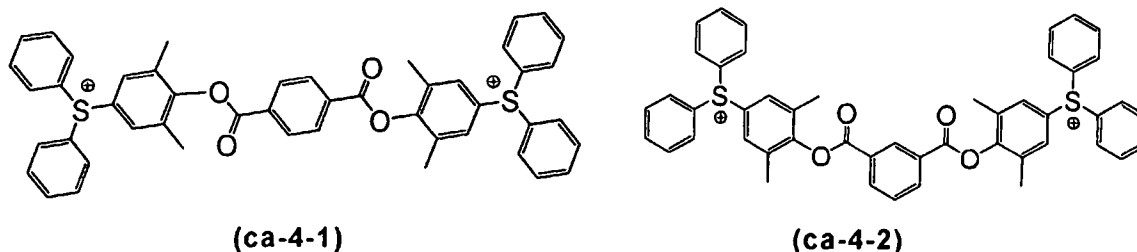
【化 4 3】



[0185] 前述式 (ca-4) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) 所分別表示之陽離子等。

[0186]

【化 4 4】



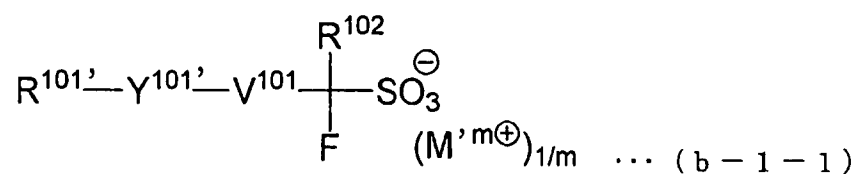
[0187] 上述之中，又以陽離子部 $[(M',m^+)]_{1/m}$ 為通式 (ca-1) 所表示之有機陽離子為佳，以式 (ca-1-1) ~ (ca-1-67) 所分別表示之陽離子為更佳。

[0188] (B) 成份可單獨使用 1 種上述酸產生劑亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

上述之中，(B) 成份又以使用由下述通式 (b-1-1) 所表示之化合物所形成之酸產生劑為特佳。

[0189]

【化 4 5】



[式中， $R^{101'}$ 為可具有取代基之環式基。 R^{102} 為氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。 $Y^{101'}$ 為含有氧原子的 2 價之鍵結基。 V^{101} 為單鍵、伸烷基或氟化伸烷基。 m 為 1 以上之整數， M',m^+ 為 m 價之鎊陽離子]。

[0190] 前述式 (b-1-1) 中， $R^{101'}$ ，與前述 R^{101} 中之「可具有取代基之環式基」為相同之內容，又以環狀之脂肪族烴基、雜環式基為佳。該雜環式基，具體而言，例如，前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、前述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 $-SO_2-$ 之環式基、前述化學式 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 所分別表示之雜環式基等。

前述式 (b-1-1) 中， $Y^{101'}$ 與前述式 (b-1) 中之 Y^{101} 中之「含有氧原子的 2 價之鍵結基」為相同之內容。

前述式 (b-1-1) 中， R^{102} 、 V^{101} 、 m 、 M^{m+} 與前述式 (b-1) 中之 R^{102} 、 V^{101} 、 m 、 M^{m+} 為相同之內容。

[0191] 本態樣之光阻組成物中，(B) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~60 質量份為佳，以 1~50 質量份為較佳，以 1~40 質量份為更佳。

(B) 成份之含量於上述較佳之範圍內時，可充分進行圖型之形成。又，光阻組成物之各成份於溶解於有機溶劑之際，以其可得到均勻的溶液，良好之保存安定性等，而為更佳。

[0192]

< (D1) 成份 >

(D1) 成份為，經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼。

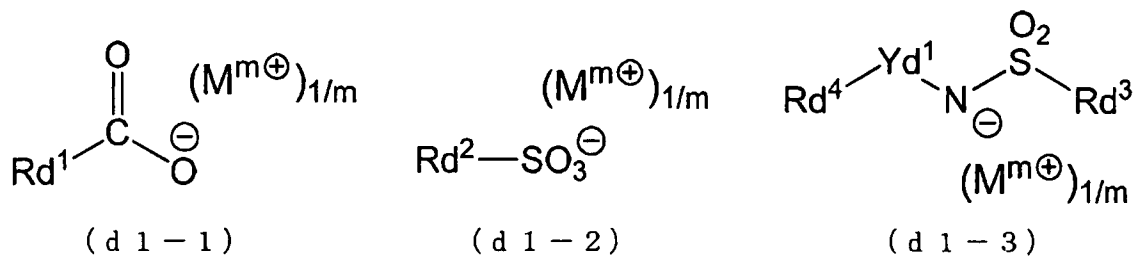
含有 (D1) 成份時，於形成光阻圖型之際，可使曝光部與未曝光部之反差再向上提高。

(D1) 成份，只要為經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之成份時，並未有特別之限定，又以下述通式 (d1-1) 所表示之化合物 (以下，亦稱為「(d1-1) 成份」)、通式 (d1-2) 所表示之化合物 (以下，亦稱為「(d1-2) 成份」)，及通式 (d1-3) 所表示之化合物 (以下，亦稱為「(d1-3) 成份」) 所成群所選出之 1 種以上的化合物為佳。

(d1-1) ~ (d1-3) 成份中，曝光部因分解而失去酸擴散控制性 (鹼性)，而不具有作為抑制劑之作用，未曝光部則具有作為抑制劑之作用。

[0193]

【化 4 6】



[式中， $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$ 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基。但，式 (d1-2) 中之 Rd^2 中，S 原子所鄰接之碳原子，為不與氟原子鍵結者。 Yd^1 為單鍵或 2 價之鍵結基。 m 為 1 以上之整數， M^{m+} 為各自獨立之 m 價的有機陽離子]。

[0194]

· (d1-1) 成份

(d1-1) 成份之陰離子部：

式 (d1-1) 中， Rd^1 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其與前述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容。

該些之中，又以 Rd^1 為可具有取代基之芳香族烴基、可具有取代基之脂肪族環式基，或為可具有取代基之鏈狀烷基為佳。該些之基所可具有之取代基，又以羥基、氟原子或氟化烷基為佳。

前述芳香族烴基，以苯基或萘基為更佳。

前述脂肪族環式基，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基為更佳。

前述鏈狀烷基，以碳數為 1~10 者為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈狀烷基；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-甲基戊基等支鏈狀烷基等。

[0195] 前述鏈狀烷基為，具有氟原子作為取代基之氟化烷基之情形，氟化烷基之碳數，以 1~11 為佳，以 1~8 為較佳，以 1~4 為更佳。該氟化烷基，可含有氟原子以外的原子。氟原子以外的原子，例如，氧原子、碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

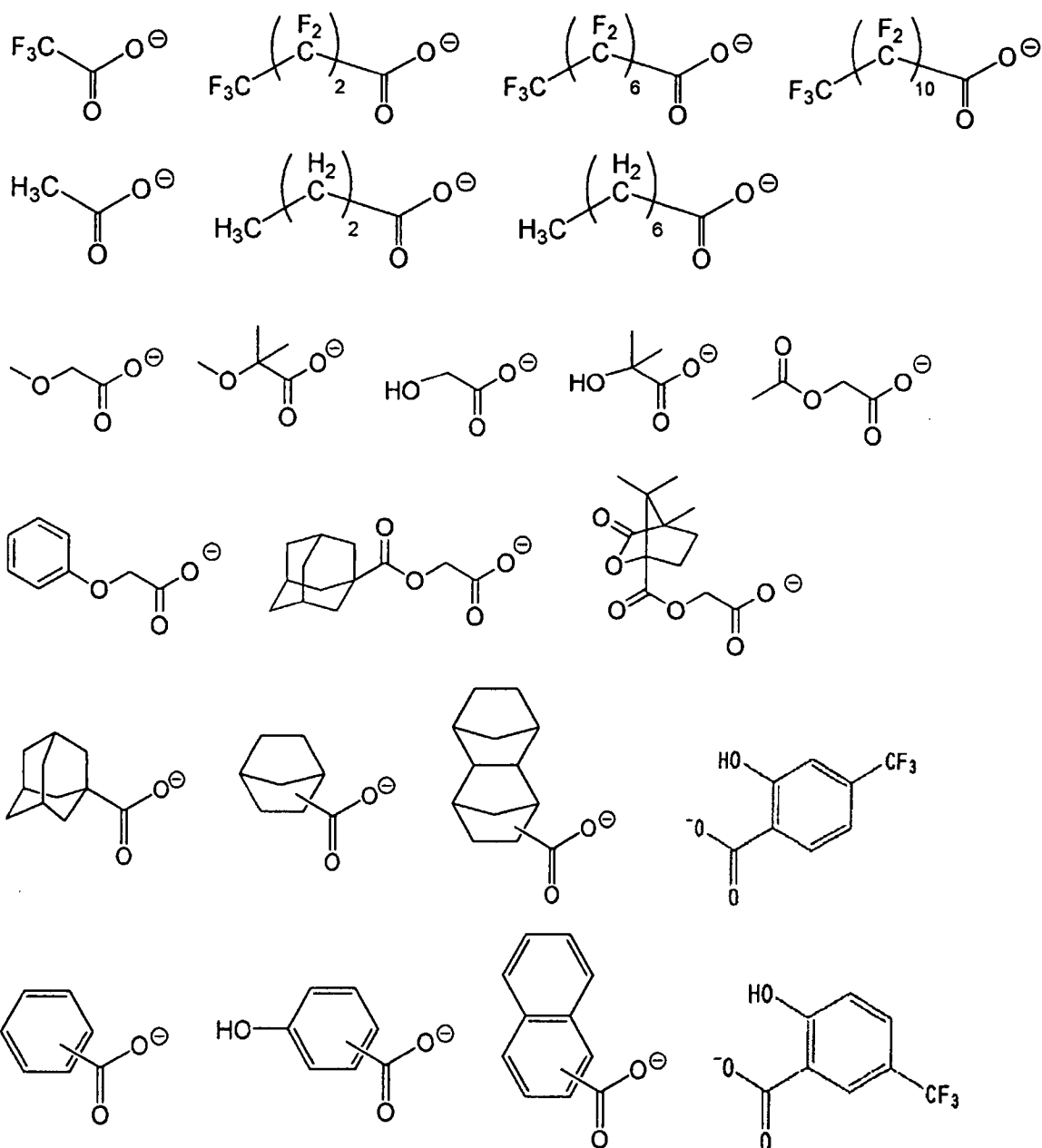
Rd^1 ，以構成直鏈狀烷基的一部份或全部的氫原子被

氟原子所取代之氟化烷基為佳，以構成直鏈狀烷基之全部氫原子被氟原子所取代之氟化烷基（直鏈狀之全氟烷基）為佳。

[0196] 以下為（d1-1）成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0197]

【化47】



[0198] (d1-1) 成份之陽離子部：

式 (d1-1) 中， M^{m+} 為 m 價之有機陽離子。

M^{m+} 之有機陽離子，以與前述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所分別表示之陽離子為相同內容者為較佳之例示，又以前述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-67) 所分別表示之陽離子為具體之例示內容。

(d1-1) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0199]

· (d1-2) 成份

(d1-2) 成份之陰離子部：

式 (d1-2) 中， Rd^2 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其與前述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容。

其中， Rd^2 中，S 原子所鄰接之碳原子為不與氟原子鍵結者（未被氟所取代）。如此，可使 (d1-2) 成份之陰離子形成適當的弱酸陰離子，而可提高 (D) 成份之抑制能力 (Quenching)。

Rd^2 以可具有取代基之脂肪族環式基為佳，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等去除 1 個以上的氫原子所得之基（可具有取代基）；以由莖烷等去除 1 個以上的氫原子所得之基為更佳。

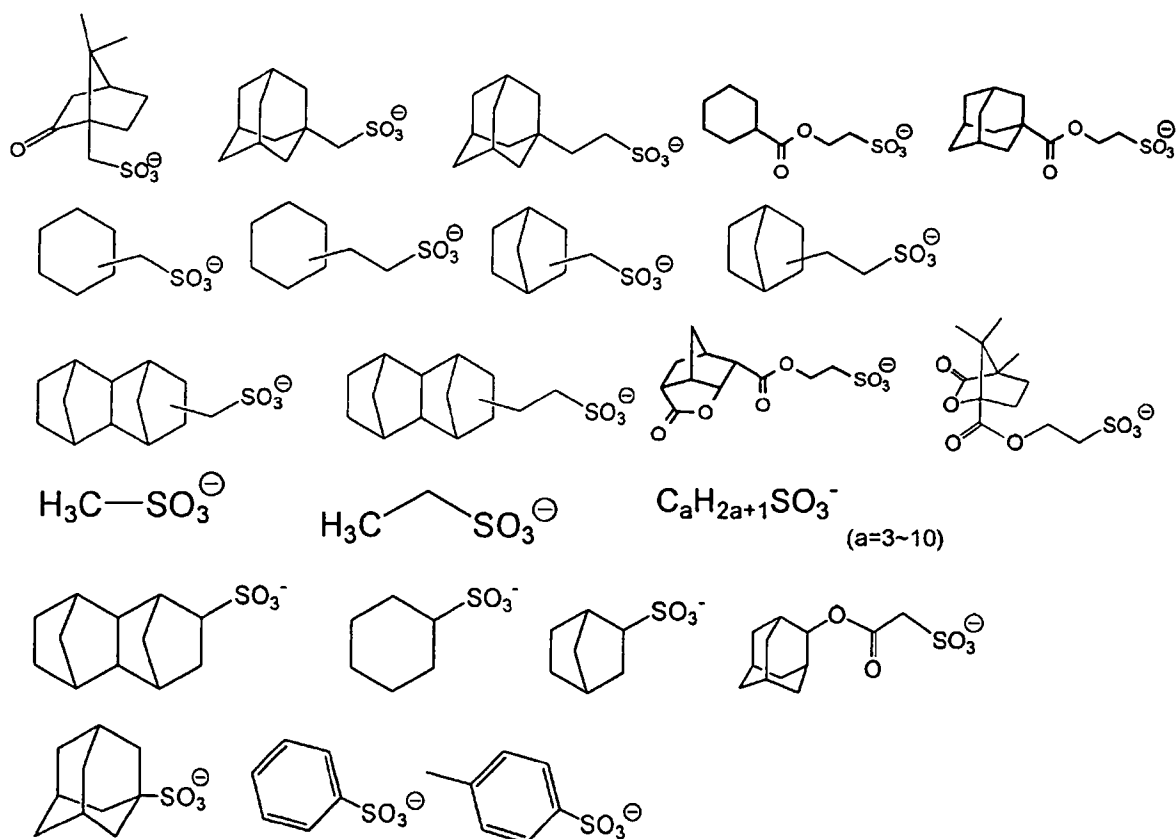
Rd^2 之烴基可具有取代基，該取代基，與前述式 (d1-1) 之 Rd^1 中之烴基（芳香族烴基、脂肪族烴基）可具有

之取代基為相同之內容。

[0200] 以下為 (d1-2) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0201]

【化 4 8】



[0202]

(d1-2) 成份之陽離子部：

式 (d1-2) 中， M^{m+} 為 m 價之有機陽離子，其與前述式 (d1-1) 中之 M^{m+} 為相同之內容。

(d1-2) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0203]

· (d1-3) 成份

(d1-3) 成份之陰離子部：

式 (d1-3) 中， Rd^3 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其與前述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容，以含有氟原子之環式基、鏈狀烷基，或鏈狀烯基為佳。其中，又以氟化烷基為佳，以與前述 Rd^1 之氟化烷基為相同之基為更佳。

[0204] 式 (d1-3) 中， Rd^4 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其與前述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容。

其中，又以可具有取代基之烷基、烷氧基、烯基、環式基為佳。

Rd^4 中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，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。 Rd^4 之烷的一部份氫原子可被羥基、氰基等所取代。

Rd^4 中之烷氧基，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、乙氧基為佳。

[0205] Rd^4 中之烯基，與上述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容，又以乙烯基、丙烯基（烯丙基）、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基為佳。該些基所再具有之取代基，例如可具有碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。

[0206] Rd^4 中之環式基，例如與上述式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容，又以由環戊烷、環己烷、金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之脂環式基，或苯基、萘基等芳香族基為佳。 Rd^4 為脂環式基之情形，可使光阻組成物良好地溶解於有機溶劑，而得到良好之微影蝕刻特性。又， Rd^4 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，可使該光阻組成物具有優良之光吸收效率，而可得到良好之感度或微影蝕刻特性。

[0207] 式 (d1-3) 中， Yd^1 為單鍵或 2 價之鍵結基。

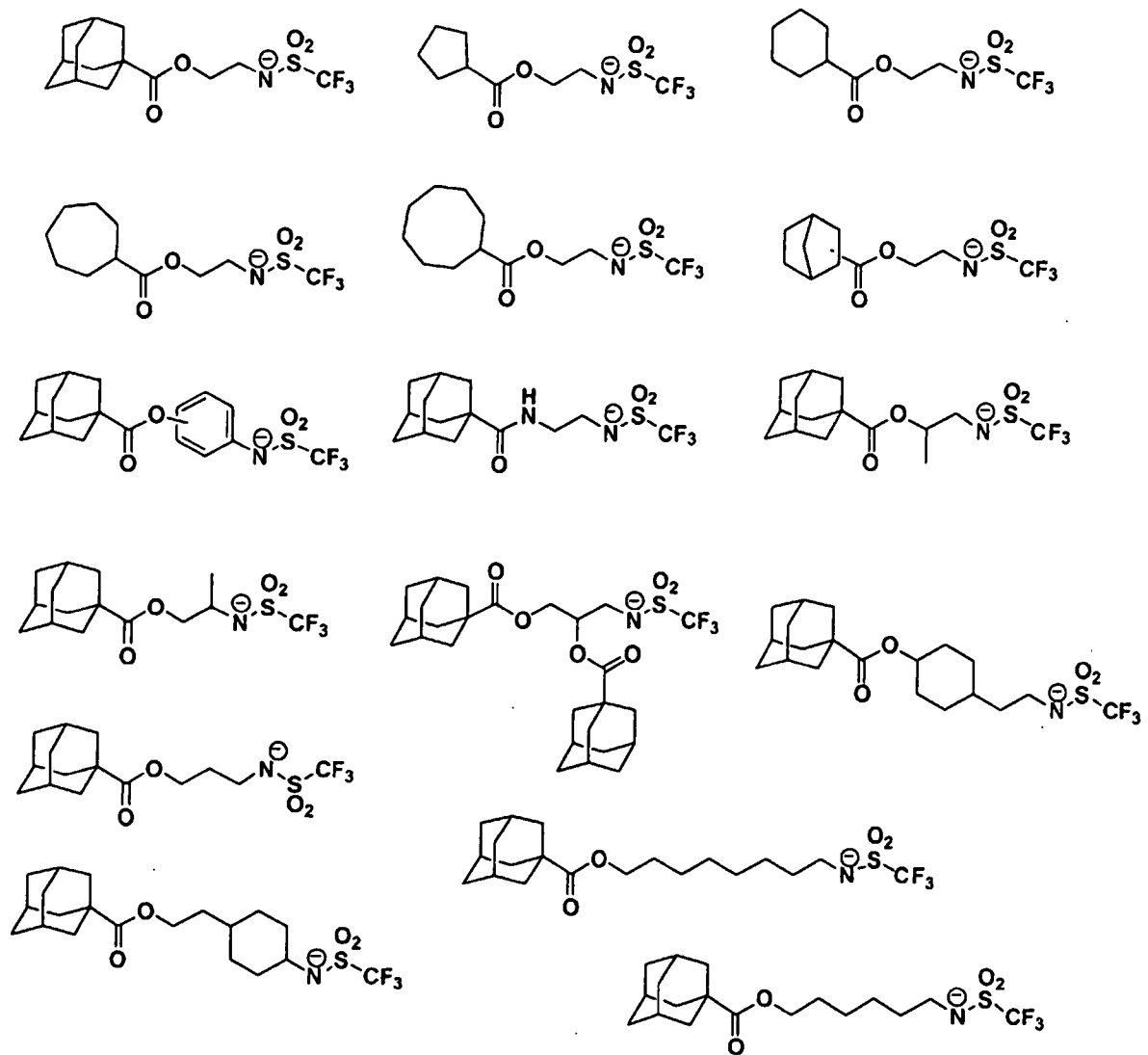
Yd^1 中之 2 價之鍵結基，並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基（脂肪族烴基、芳香族烴基）、含有雜原子之 2 價鍵結基等。該些分別與前述式 (a2-1) 中之 Ya^{21} 之 2 價的鍵結基之說明中所列舉之可具有取代基之 2 價烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基為相同之內容。

Yd^1 ，以羰基、酯鍵結、醯胺鍵結、伸烷基或該些之組合者為佳。伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為較佳，以伸甲基或伸乙基為更佳。

[0208] 以下為 (d1-3) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

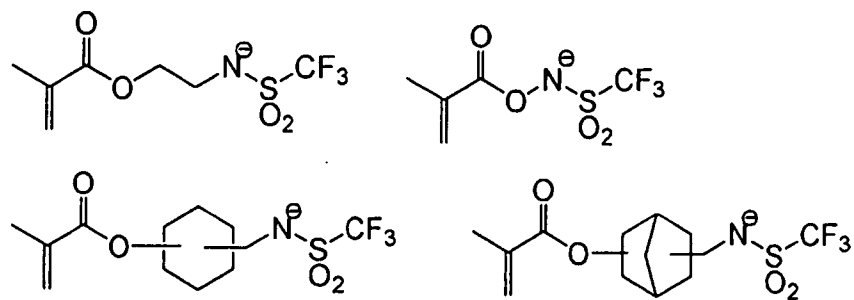
[0209]

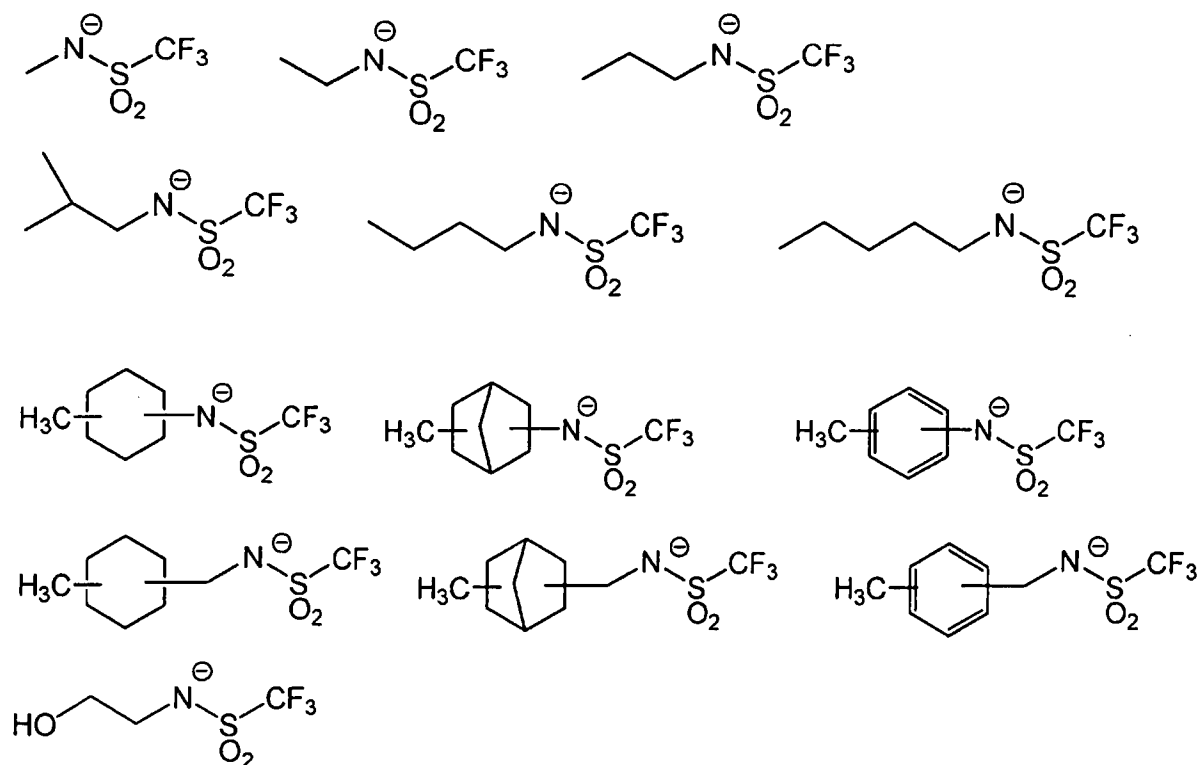
【化 4 9】



[0210]

【化 5 0】





[0211]

(d1-3) 成份之陽離子部：

式 (d1-3) 中， M^{m+} 為 m 價之有機陽離子，其與前述式 (d1-1) 中之 M^{m+} 為相同之內容。

(d1-3) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0212] (D1) 成份，可僅使用上述 (d1-1) ~ (d1-3) 成份中之任一種，或將 2 種以上組合使用亦可。

又，(D1) 成份，以使用可被具有相對於作為前述 (B) 成份使用之成份經曝光所產生之酸的酸解離常數 (pKa) 為更大 pKa 的酸，經曝光所產生之成份為佳。(D1) 成份經由曝光所產生之酸的 pKa，較佳為超過 0，更佳為 1 以上，最佳為 1~7。

[0213] 本態樣之光阻組成物中，(D1)成份之含量，相對於(A)成份 100 質量份，以 0.5~20 質量份為佳，以 1~15 質量份為較佳，以 2~12 質量份為更佳。

(D1)成份之含量為較佳之下限值以上時，特別是可得到粗糙度改善等良好的微影蝕刻特性及光阻圖型之形狀。另一方面，於較佳上限值以下時，可維持良好之感度，亦具有優良之產率。

[0214]

…(D1)成份之製造方法

前述(d1-1)成份、(d1-2)成份之製造方法，並未有特別之限定，其可使用公知之方法予以製造。

又，(d1-3)成份之製造方法，並未有特別之限定，例如，可依 US2012-0149916 號公報所記載之相同方法進行製造。

[0215] 本發明中，「(D1)/(B)所表示之莫耳比」係指，光阻組成物所含之(B)成份與(D1)成份之混合比例，即，表示相對於(B)成份之含量，(D1)成份含量之比例(莫耳比)。

本態樣之光阻組成物中，酸產生劑成份(B)與光崩壞性鹼(D1)之混合比例，(D1)/(B)所表示之莫耳比(以下，亦標記為「(D1)/(B)比」)為 0.5 以上，較佳為 0.5~2，更佳為 0.5~1.5，最佳為 0.6~1.4，特佳為 0.6~1.2。

(D1)/(B)比為 0.5 以上之情形，可得到更佳之低

光阻圖型之粗糙度。此外，亦可使曝光寬容度（ELMargin）更向上提升。另一方面，（D1）/（B）比為較佳之上限值以下時，可使感度更向上提升。

[0216]

<其他成份>

本態樣之光阻組成物，除上述（A）成份、（B）成份及（D1）成份以外，可再含有其他之成份。

[0217]

[(D2) 成份]

該其他之成份，例如，不相當於上述（D1）成份之含氮有機化合物成份（以下，亦稱為「（D2）成份」）等。

（D2）成份，只要為具有酸擴散控制劑之作用者，且不相當於（D1）成份之成份時，並未有特別之限定，其可由公知之成份中任意地選擇使用。其中，又以脂肪族胺，其中特別是以二級脂肪族胺或三級脂肪族胺為佳。

脂肪族胺為具有 1 個以上脂肪族基的胺，該脂肪族基以碳數為 1~12 者為佳。

脂肪族胺，例如，氮 NH_3 的至少 1 個氫原子被碳數 12 以下之烷基或羥烷基所取代之胺（烷胺或烷基醇胺）或環式胺等。

烷胺與烷基醇胺的具體例，例如，n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺等單烷胺；二乙基胺、二-n-丙基胺、二-n-庚基胺、二-n-辛基胺、二環己基胺等二烷胺；三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三-n-

丁基胺、三-n-戊基胺、三-n-己基胺、三-n-庚基胺、三-n-辛基胺、三-n-壬基胺、三-n-癸基胺、三-n-十二烷胺等三烷胺；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-辛醇胺等烷基醇胺等。該些之中，又以碳數 5~10 之三烷胺為更佳，以三-n-戊基胺或三-n-辛基胺為特佳。

[0218] 環式胺，例如，含有作為雜原子的氮原子之雜環化合物等。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、哌啶等。

脂肪族多環式胺，以碳數為 6~10 者為佳，具體而言，例如，1,5-二氮雜二[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮雜二[5.4.0]-7-十一烯、伸六甲基四胺、1,4-二氮雜二[2.2.2]辛烷等。

[0219] 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。

[0220] 又，（D2）成份，亦可使用芳香族胺。

芳香族胺，例如，4-二甲基胺基吡啶、吡咯、吡啶、吡啶、咪唑或該些之衍生物、三苄基胺、2,6-二異丙基苯

胺、N-tert-丁氧基羰基吡咯啉等。

[0221] (D2) 成份，可單獨使用亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

使用 (D2) 成份之情形，相對於 (A) 成份 100 質量份，(D2) 成份通常為使用 0.01~5 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。

[0222]

[(E) 成份]

本態樣之光阻組成物中，就防止感度劣，或提高光阻圖型形狀、存放之經時安定性等目的，其可添加、含有由有機羧酸，及磷之含氧酸與其衍生物所成群中所選出之至少 1 種的化合物 (E) (以下，亦稱為「(E) 成份」) 作為任意成份。

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

磷之含氧酸，磷酸、磷酸、次磷酸等，該些之中，特別是以磷酸為佳。

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

磷酸之衍生物，例如，磷酸二-n-丁酯、磷酸二苯酯等磷酸酯等。

磷酸之衍生物，例如，磷酸二甲酯、磷酸-二-n-丁

酯、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸酯等。

次磷酸之衍生物，例如，次磷酸酯或次磷酸苯酯等。

(E) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

使用 (E) 成份之情形，相對於 (A) 成份 100 質量份，(E) 成份通常為使用 0.01~5 質量份之範圍。

[0223]

[(F) 成份]

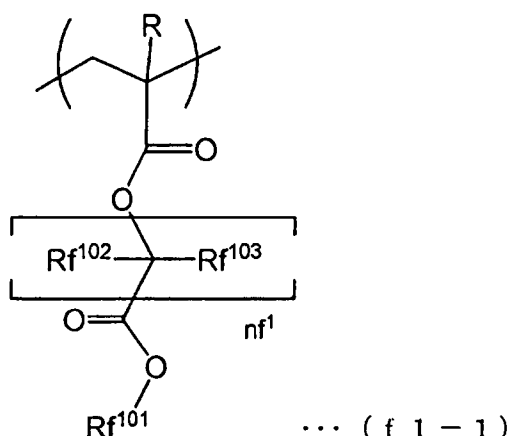
本態樣之光阻組成物，就賦予光阻膜撥水性之觀點，亦可含有氟添加劑（以下，亦稱為「(F) 成份」）。

(F) 成份，例如，可使用特開 2010-002870 號公報、特開 2010-032994 號公報、特開 2010-277043 號公報、特開 2011-13569 號公報、特開 2011-128226 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 (f1) 的聚合物等。前述聚合物，例如以僅由下述式 (f1-1) 所表示之結構單位 (f1) 所形成之聚合物（均聚物）；該結構單位 (f1) 與前述結構單位 (a1) 所形成之共聚物；該結構單位 (f1)，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) 所形成之共聚物為佳。其中，可與該結構單位 (f1) 共聚之前述結構單位 (a1)，以由 1-乙基-1-環辛基（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位為佳。

[0224]

【化 5 1】



[式中，R 與前述為相同之內容， Rf^{102} 與 Rf^{103} 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~5 之烷基，或碳數 1~5 之鹵化烷基， Rf^{102} 與 Rf^{103} 可為相同亦可、相異亦可。 nf^1 為 1~5 之整數， Rf^{101} 為含有氟原子之有機基]。

[0225] 式 (f1-1) 中， α 位之碳原子所鍵結之 R 與前述為相同之內容。R，以氫原子或甲基為佳。

式 (f1-1) 中， Rf^{102} 與 Rf^{103} 之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。 Rf^{102} 與 Rf^{103} 的碳數 1~5 之烷基，例如與上述 R 之碳數 1~5 之烷基為相同之內容，又以甲基或乙基為佳。 Rf^{102} 與 Rf^{103} 的碳數 1~5 之鹵化烷基，具體而言，例如，上述碳數 1~5 之烷基的一部份或全部的氫原子被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。其中，又以 Rf^{102} 與 Rf^{103} 為氫原子、氟原子，或碳數 1~5 之烷基為佳，以氫原子、氟原子、甲基，或乙基為佳。

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

[0226] 式 (f1-1) 中， Rf^{101} 為含有氟原子之有機基，以含有氟原子之烴基為佳。

含有氟原子之烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者皆可，其碳數以 1~20 為佳，以碳數 1~15 為較佳，以碳數 1~10 為特佳。

又，含有氟原子之烴基，以該烴基中 25% 以上的氫原子被氟化者為佳，以 50% 以上被氟化者為較佳，又，60% 以上被氟化者，就可提高浸潤曝光時光阻膜之疏水性等觀點，而為特佳。

其中，又以 Rf^{101} ，例如以碳數 1~5 之氟化烴基為特佳，以三氟甲基、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 為最佳。

[0227] (F) 成份之質量平均分子量 (Mw) (凝膠滲透色層分析儀之聚苯乙烯換算基準)，以 1000~50000 為佳，以 5000~40000 為較佳，以 10000~30000 為最佳。於此範圍之上限值以下時，於作為光阻使用時，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。

(F) 成份之分散度 (Mw/Mn)，一般以 1.0~5.0 為佳，以 1.0~3.0 為較佳，以 1.2~2.5 為最佳。

[0228] (F) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

使用 (F) 成份之情形，(F) 成份相對於 (A) 成份 100 質量份，較佳為使用 0.5~10 質量份之比例。

[0229] 本態樣之光阻組成物中可再配合所期待之目的，適當地添加、含有具有混合性之添加劑，例如，改良光阻膜之性能所添加之樹脂、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料等。

[0230]

[(S) 成份]

本態樣之光阻組成物，可將光阻材料溶解於有機溶劑（以下，亦稱為「(S) 成份」）之方式予以製得。

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

例如， γ -丁內酯等內酯類；丙酮、甲基乙酮 (MEK)、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；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯，或二丙二醇單乙酸酯等具有酯鍵結之化合物、具有前述多元醇類或前述酯鍵結之化合物的單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚等單烷醚或單苯基醚等具有醚鍵結的化合物等多元醇類的衍生物[該些之中，又以丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲基醚 (PGME) 為佳]；二噁烷等環式醚類，或乳酸甲酯、乳酸乙酯 (EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、

丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類；
苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯酚基（Cresyl）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
等芳香族系有機溶劑、二甲基亞砷（DMSO）等。

該些有機溶劑可單獨使用亦可、將 2 種以上以混合溶
劑形式使用亦可。

其中，又以 PGMEA、PGME、 γ -丁內酯、EL、環己酮
為佳。

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

更具體而言，添加作為極性溶劑之 EL 或環己酮之
時，PGMEA：EL 或環己酮之質量比，較佳為 1：9~9：
1，更較佳為 2：8~8：2。又，添加作為極性溶劑之 PGME
時，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。此外，PGMEA 與
PGME 與環己酮之混合溶劑亦為佳。

又，（S）成份，其他，又如由 PGMEA 及 EL 之中選
出至少 1 種與 γ -丁內酯所得之混合溶劑亦佳。此情形中，
混合比例為，前者與後者之質量比較佳為 70：30~95：
5。

（S）成份之使用量並未有特別之限定，其可依塗佈

於基板等濃度，配合塗佈膜厚度等作適當之設定。一般為於光阻組成物之固體成份濃度為 1~20 質量%、較佳為 2~15 質量%之範圍內使用。

[0231] 本發明之光阻組成物，可形成具有維持良好之感度，且具有低粗糙度的光阻圖型。

本發明為，可將具有通式 (a0-1) 所表示之結構單位 (a0) 的高分子化合物 (A1)，與具有特定混合比例的酸產生劑成份 (B) 及光崩壞性鹼 (D1) 組合使用者。

(D1) 成份對於降低光阻圖型之粗糙度為有效者，但其添加量過多時，會有容易降低感度之傾向。又，於更微細圖型之形成中，僅添加 (D1) 成份之，於尋求改善粗糙度之觀點上係有其界限者。

本發明中，為將 (B) 成份與 (D1) 成份依 (D1) / (B) 所表示之莫耳比為 0.5 以上予以併用，再與具有結構單位 (a0) 之高分子化合物 (A1) 組合之方式，而可得到顯著得降低粗糙度之效果。此外，因 (A1) 成份具有結構單位 (a0)，故可以抑制感度之降低，而維持良好之感度。

此外，使用本發明之光阻組成物之光阻圖型之形成中，對於不易與降低粗糙度同時並存之伴隨曝光量的變動所造成之圖型尺寸變化量的指標之曝光寬容度 (ELMargin) 亦為良好。

[0232]

《光阻圖型之形成方法》

本發明之第二態樣之光阻圖型之形成方法為包含，使用前述本發明之第一態樣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，及於前述曝光後使光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟。

本態樣之光阻圖型之形成方法，例如，可依以下方式進行。

首先，將前述第一態樣之光阻組成物使用旋轉塗佈器等塗佈於支撐體上，例如於 80~150°C 之溫度條件施以 40~120 秒鐘、較佳為 60~90 秒鐘之燒焙（Post Apply Bake（PAB））處理，以形成光阻膜。

其次，對該光阻膜，例如使用 ArF 曝光裝置、電子線描繪裝置、EUV 曝光裝置等曝光裝置，介由形成特定圖型之遮罩（遮罩圖型）進行曝光或不介由遮罩圖型以電子線直接照射進行描繪等選擇性曝光之後，例如於 80~150°C 之溫度條件下，施以 40~120 秒鐘、較佳為 60~90 秒鐘之燒焙（Post Exposure Bake（PEB））處理。

其次，對前述光阻膜進行顯影處理。顯影處理，於鹼顯影製程之情形，為使用鹼顯影液，於溶劑顯影製程之情形，為使用含有有機溶劑之顯影液（有機系顯影液）進行。

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

溶劑顯影製程之情形，可於前述顯影處理或洗滌處理

之後，以超臨界流體將附著於圖型上之顯影液或洗滌液進行去除處理為佳。

於顯影處理後或洗滌處理後，進行乾燥。又，依情況之不同，可於上述顯影處理後進行燒焙處理（Post Bake）亦可。如此，即可製得光阻圖型。

[0233] 支撐體，並未有特別之限定，其可使用以往公知之物質，例如，電子部品用之基板，或於其上形成特定配線圖型者等例示。更具體而言，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等金屬製之基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，例如可使用銅、鋁、鎳、金等。

又，支撐體，亦可使用於上述般之基板上，設有無機系與/或有機系之膜所得者。無機系之膜，例如，無機抗反射膜（無機 BARC）等。有機系之膜，例如，有機抗反射膜（有機 BARC）或多層光阻法中之下層有機膜等有機膜等。

其中，多層光阻法為，於基板上，設置至少一層的可機膜（下層有機膜），與至少一層的光阻膜（上層光阻膜），以形成於上層光阻膜的光阻圖型作為遮罩，對下層有機膜進行圖型形成（Patterning）之方法，而可形成高長寬比之圖型。即，使用多層光阻法時，因可以下層有機膜確保所需要之厚度，故可使光阻膜薄膜化，而形成高長寬比的微細圖型。

多層光阻法中，基本上，為區分為具有上層光阻膜，與下層有機膜之二層結構之方法（2 層光阻法），與於上

層光阻膜與下層有機膜之間，設有一層以上的中間層（金屬薄膜等）之三層以上的多層結構之方法（3層光阻法）。

[0234] 曝光所使用之波長，並未有特別之限定，其可使用 ArF 準分子雷射、KrF 準分子雷射、F₂ 準分子雷射、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X 線、軟 X 線等輻射線進行。前述光阻組成物，對於 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EB 或 EUV 用等具有高度有用性，對 ArF 準分子雷射、EB 或 EUV 用等為特別有用。

[0235] 光阻膜之曝光方法，可為於空氣或氬氣等惰性氣體中進行之通常曝光（乾式曝光）、浸潤式曝光（Liquid Immersion Lithography）亦可。

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

浸潤介質，以使用具有折射率較空氣之折射率為更大，且較被曝光之光阻膜所具有之折射率為更小折射率的溶劑為佳。該溶劑之折射率，只要為前述範圍內時，則未有特別之限制。

具有折射率較空氣之折射率為更大，且較前述光阻膜之折射率為更小折射率的溶劑，例如，水、氟系惰性液體、矽系溶劑、烴系溶劑等。

氟系惰性液體的具體例如， $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等以氟系化合物為主成份之液體等，以沸點為 $70\sim 180^\circ C$ 者為佳，以 $80\sim 160^\circ C$ 者為更佳。氟系惰性液體為具有上述範圍內之沸點者之際，於曝光結束後，以其可以簡便之方法去除浸潤時所使用之介質，而為較佳。

氟系惰性液體，特別是以烷基的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，全氟烷醚化合物或全氟烷胺化合物等。

更具體而言，例如，前述全氟烷醚化合物，可例如全氟（2-丁基-四氫呋喃）（沸點 $102^\circ C$ ），前述全氟烷胺化合物可例如全氟三丁基胺（沸點 $174^\circ C$ ）。

浸潤介質，就費用、安全性、環境問題、廣用性等觀點，以水為較佳使用者。

[0236] 鹼顯影製程中，顯影處理所使用之鹼顯影液，例如， $0.1\sim 10$ 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液等。

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

酮系溶劑為，結構中含有 $C-C(=O)-C$ 之有機溶劑。酯

系溶劑為，結構中含有 $C-C(=O)-O-C$ 之有機溶劑。醇系溶劑為，結構中含有醇性羥基之有機溶劑，「醇性羥基」係指，脂肪族羥基的碳原子所鍵結之羥基之意。腈系溶劑為，結構中含有腈基之有機溶劑。醯胺系溶劑為，結構中含有醯胺基之有機溶劑。醚系溶劑為，結構中含有 $C-O-C$ 之有機溶劑。

有機溶劑之中，亦存在有於結構中含有複數種具有上述各溶劑之特徵的官能基之有機溶劑，該情形中，其亦相當於含有該有機溶劑所具有之官能基的任一溶劑種類者。例如，二乙二醇單甲基醚，則相當於上述分類中之醇系溶劑、醚系溶劑之任一種。

烴系溶劑為，有可被鹵化之烴所形成，其為不具有鹵素原子以外之取代基的烴溶劑。鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

有機系顯影液所含有之有機溶劑，於上述之中，又以極性溶劑為佳，酮系溶劑、酯系溶劑、腈系溶劑等亦為佳。

[0237] 各溶劑的具體例中，酮系溶劑，例如，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮基醇、乙醯基卡必醇、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、丙烯碳酸酯、 γ -丁內酯、甲基戊酮（2-庚酮）等。

酮系溶劑以甲基戊酮（2-庚酮）為佳。

[0238] 酯系溶劑，例如，乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。

酯系溶劑，以乙酸丁酯為佳。

[0239] 腈系溶劑，例如，乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

[0240] 有機系顯影液中，可配合必要性添加公知之添加劑。該添加劑，例如，界面活性劑等。界面活性劑，並未有特別之限定，例如，可使用離子性或非離子性之氟系及/或矽系界面活性劑等。界面活性劑，以非離子性之界面活性劑為佳，以氟系界面活性劑或矽系界面活性劑為更佳。

添加界面活性劑之情形，其添加量，相對於有機系顯影液之全量，通常為 0.001~5 質量%，又以 0.005~2 質量%為佳，以 0.01~0.5 質量%為更佳。

[0241] 顯影處理，可依公知之顯影方法予以實施，例如，將支撐體浸漬於顯影液中維持一定時間之方法（Dip 法）、將顯影液以表面張力覆蓋於支撐體表面，靜置一定時間之方法（Paddle 法）、將顯影液噴霧於支撐體表面之方法（Spray 法）、將由顯影液塗出噴嘴以一定速度掃描之方式，將顯影液塗出於依一定速度迴轉之支撐體上，使其附著之方法（Dynamicdispense 法）等。

[0242] 溶劑顯影製程中，顯影處理後之洗滌處理所使用之洗滌液所含有之有機溶劑，例如，可使用於前述有機系顯影液所使用之有機溶劑所列舉之有機溶劑中，由不易溶解光阻圖型之溶劑中，適當地選擇使用。通常為使用由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶

劑與醚系溶劑所選出之至少 1 種類的溶劑。該些之中，又以由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑所選出之至少 1 種類為佳，以由醇系溶劑與酯系溶劑所選出之至少 1 種類為較佳，以醇系溶劑為特佳。

洗滌液所使用之醇系溶劑，以碳數 6~8 之一元醇為佳，該一元醇可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種皆可。具體而言，1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、苜基醇等。該些之中，又以 1-己醇、2-庚醇、2-己醇為佳，以 1-己醇或 2-己醇為較佳。

該些有機溶劑，無論任一種皆可單獨使用，或將 2 種以上混合使用亦可。又，亦可與上述以外的有機溶劑或水混合使用。但於考慮顯影特性時，洗滌液中之水的添加量，相對於洗滌液之全量，以 30 質量%以下為佳，以 10 質量%以下為較佳，以 5 質量%以下為更佳，以 3 質量%以下為特佳。

洗滌液中，可配合必要性添加公知之添加劑。該添加劑，例如，界面活性劑等。界面活性劑為與前述為相同之內容，又以非離子性之界面活性劑為佳，以氟系界面活性劑或矽系界面活性劑為較佳。

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

[0243] 使用洗滌液之洗滌處理（洗淨處理），可使

用公知之洗滌方法予以實施。該方法，例如，將洗滌液塗出附著於以一定速度迴轉之支撐體上的方法（迴轉塗佈法）、將支撐體浸漬於洗滌液中維持一定時間之方法（Dip 法）、將洗滌液噴霧於支撐體表面之方法（Spray 法）等。

【實施方式】

[實施例]

[0244] 以下，將以實施例對本發明作更具體之說明，但本發明並不受以下之實施例所限定。

本實施例中，化學式（1）所表示之化合物標記為「化合物（1）」，其他化學式所表示之化合物亦為相同之記載方式。

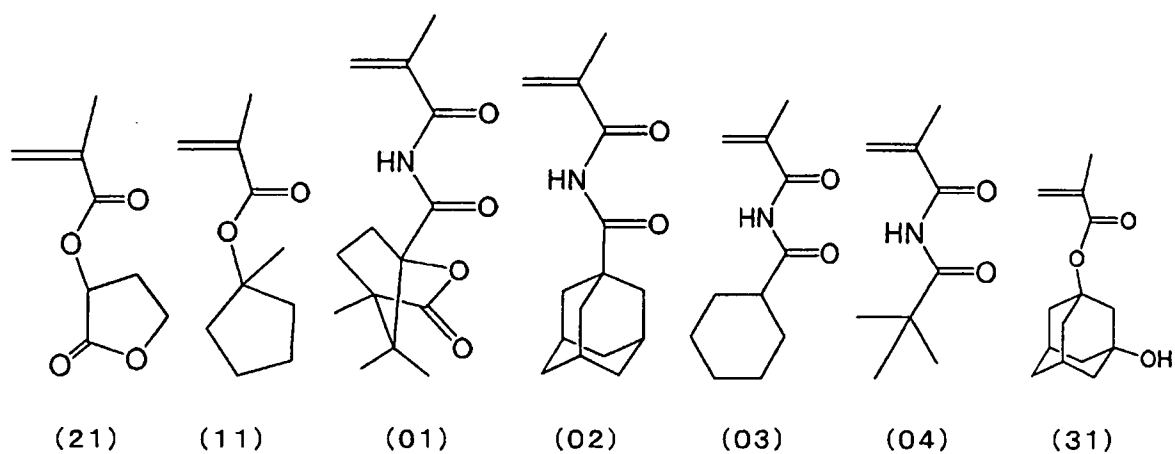
[0245]

<高分子化合物之製造例>

作為本實施例之基材成份使用之高分子化合物，為將下述化學式所表示之化合物作為單體，併用特定的莫耳比，依公知之自由基聚合方法經共聚而製得者。

[0246]

【化 5 2】



[0247]

(高分子化合物 1~10)

對所得高分子化合物 1~10，使用 ^{13}C -NMR 所求得之該高分子化合物的單體組成比（結構中之各結構單位的比例（莫耳比））、GPC 測定所求得之標準聚苯乙烯換算的質量平均分子量（ M_w ）及分子量分散度（ M_w/M_n ）皆併記於表 1 之中。

[0248]

【表 1】

高分子 化合物	化合物（莫耳比）							M_w	M_w/M_n
	(21)	(11)	(01)	(02)	(03)	(04)	(31)		
1	45	35	20					6800	1.6
2	45	35		20				6500	1.6
3	50	30	20					6600	1.6
4	50	40	10					6900	1.6
5	50	35	15					6800	1.6
6	50	35		15				6800	1.6
7	55	25	20					6900	1.6
8	45	35			20			7000	1.6
9	45	35				20		6900	1.6
10	45	35					20	6900	1.6

[0249]

<光阻組成物之製造>

(實施例 1~18、比較例 1~6)

將表 2 所示各成份予以混合、溶解以製作各例之光阻組成物。

[0250]

【表 2】

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(D)/(B) 莫耳比	(F)成份	(S)成份
實施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-1 [8.2]	1.0	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-1 [9.9]	1.2	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-1 [6.9]	1.2	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-2 [7.5]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-2 [8.9]	1.0	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-2 [7.5]	1.2	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 8	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-3 [6.7]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 9	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-3 [7.9]	1.0	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 10	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-3 [6.7]	1.2	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 11	(A)-2 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 12	(A)-3 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 13	(A)-4 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 14	(A)-5 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 15	(A)-6 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 16	(A)-7 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 17	(A)-8 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
實施例 18	(A)-9 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [4.6]	0.4	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 2	(A)-10 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [6.9]	0.6	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-2 [5.0]	0.4	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-3 [4.4]	0.4	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 5	(A)-3 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [4.6]	0.4	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D2)-1 [1.4]	0.4	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]

[0251] 表 2 中，各簡稱分別具有以下之意義。[] 內之數值為添加量（質量份）。

「(D) / (B) 莫耳比」為，光阻組成物中所含之 (B) 成份與 (D) 成份 ((D1) 成份或 (D2) 成份) 之混合比例，即，表示相對於 (B) 成份之含量而言，(D) 成份之含量比例 (莫耳比) 之意。

(A) -1~(A) -10：上述高分子化合物 1~10。

(B) -1：下述化學式 (B) -1 所表示之化合物所形成之酸產生劑。

(D1) -1~(D1) -3：下述化學式 (D1) -1~(D1) -3 所分別表示之化合物所形成之光崩壞性鹼。

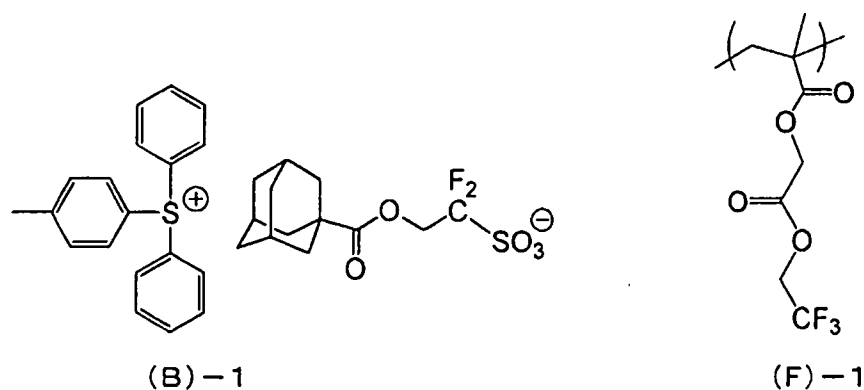
(D2) -1：三乙醇胺。

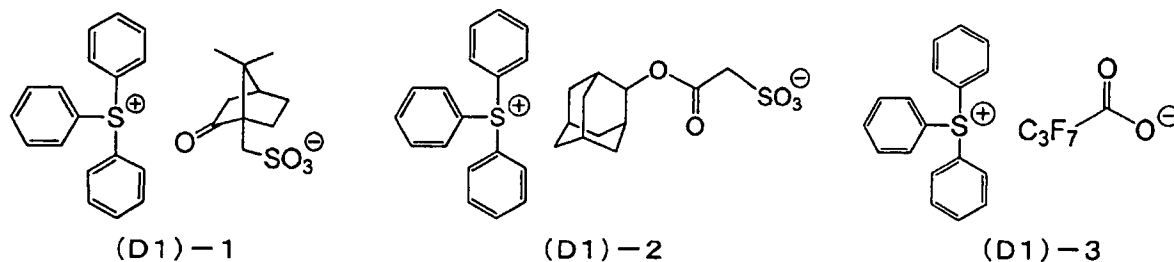
(F) -1：下述化學式 (F) -1 所表示之含氟高分子化合物。GPC 測定所求得之標準聚苯乙烯換算的質量平均分子量 (Mw) 為 25000、分子量分散度 (Mw/Mn) 為 2.0。

(S) -1：丙二醇單甲基醚乙酸酯/丙二醇單甲基醚/環己酮=45/30/25 (質量比) 之混合溶劑。

[0252]

【化 5 3】





[0253] 使用所得之光阻組成物形成光阻圖型，分別依以下方式評估感度、線寬度粗糙度（LWR）、曝光寬容度（ELMargin）等。

[0254]

<光阻圖型之形成>

將有機系抗反射膜組成物「ARC95」（商品名、普力瓦科技公司製），使用旋轉塗佈器塗佈於 12 英吋的矽晶圓上，於熱板上進行 205℃、60 秒鐘燒結、乾燥結果，形成膜厚 90nm 之有機系抗反射膜。

隨後，將各例之光阻組成物使用旋轉塗佈器分別塗佈於該有機系抗反射膜上，於熱板上，於溫度 110℃下，進行 60 秒鐘之預燒焙（PAB）處理，經乾燥結果，形成膜厚 90nm 的光阻膜。

其次，使用浸潤用 ArF 曝光裝置 NSR-S609B[尼康公司製；NA（開口數）=1.07，偶極 0.97/0.78with POLANO（Polarization Optimization for Lithographic Advance in NSR Optics），浸潤介質：水]介由二進制遮罩，以 ArF 準分子雷射（193nm）對該光阻膜進行選擇性照射。

隨後，於溫度 95℃下，進行 60 秒鐘之曝光後加熱（PEB）處理。

隨後，於 23℃ 下，使用 2.38 質量 % 之 TMAH 水溶液（商品名：NMD-3、東京應化工業股份有限公司製）進行 10 秒鐘之鹼顯影，其次，使用純水進行 30 秒鐘之水洗滌後，進行振動乾燥。

其結果，無論任一例示中，皆分別形成線寬 50nm，間距 100nm 為 1：1 之線路與空間圖型（LS）圖型。

於形成光阻圖型之各例中，求取該 LS 圖型所分別形成之最佳曝光量（感度） E_{op} (mJ/cm^2)。其結果係如表 3 所示。

[0255]

[線寬度粗糙度（LWR）之評估]

於依上述〈光阻圖型之形成〉內容所形成之 LS 圖型中，使用測長 SEM（掃描型電子顯微鏡、加速電壓 300V、商品名：S-9380、日立高科技公司製），依空間之長度方向測定 400 處空間之寬度，由該結果求取標準偏差（ s ）之 3 倍值（ $3s$ ），算出 400 處所之 $3s$ 的平均值（nm），作為標示 LWR 之尺度。其結果係如表 3 所示。

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

[0256]

[曝光寬容度（ELMargin）之評估]

依上述〈光阻圖型之形成〉內容，求取 LS 圖型之線路形成於標靶尺寸（線寬 50nm）之 $\pm 5\%$ （47.5nm~52.5nm）之範圍內時之曝光量，並依下式求取 ELMargin（單位：

%)。其結果係如表 3 所示。

$$\text{ELMargin}(\%) = (|E1 - E2| / E_{op}) \times 100$$

E1：形成線寬 47.5nm 之 LS 圖型之際的曝光量
(mJ/cm²)

E2：形成線寬 52.5nm 之 LS 圖型之際的曝光量
(mJ/cm²)

ELMargin，其數值越大時，表示伴隨曝光量變動所造成之圖型尺寸的變化量越小之意。

[0257]

【表 3】

	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	ELMargin (%)
實施例 1	16	3.1	7.8
實施例 2	21	3.0	7.8
實施例 3	24	2.9	7.8
實施例 4	28	2.8	8.1
實施例 5	14	3.1	7.8
實施例 6	18	3.0	7.9
實施例 7	23	2.9	8.3
實施例 8	16	3.0	7.6
實施例 9	20	2.9	7.8
實施例 10	26	2.7	8.0
實施例 11	21	3.0	8.3
實施例 12	16	3.2	8.5
實施例 13	16	2.8	7.9
實施例 14	16	2.9	8.0
實施例 15	21	2.9	8.3
實施例 16	31	2.6	8.0
實施例 17	16	3.4	7.6
實施例 18	14	3.6	7.7
比較例 1	14	3.6	7.7
比較例 2	22	3.3	7.3
比較例 3	12	3.5	7.4
比較例 4	14	3.4	7.4
比較例 5	20	3.4	7.5
比較例 6	35	4.1	8.0

[0258] 由表 3 所示結果得知，確認使用本發明的實施例 1~18 之光阻組成物，除可維持良好之感度以外，亦可形成具有低粗糙度的光阻圖型。

申請專利範圍

1. 一種光阻組成物，其為經由曝光而產生酸，且經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的光阻組成物，其特徵為，含有

經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份 (A)，與

經由曝光而產生酸之酸產生劑成份 (B)，與

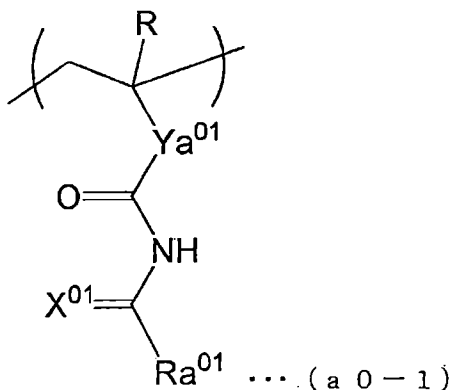
經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼 (D1)，

該基材成份 (A) 為含有下述具有通式 (a0-1) 所表示之結構單位 (a0) 的高分子化合物 (A1)，

前述光崩壞性鹼 (D1) 為由下述由通式 (d1-1) 所表示之化合物、通式 (d1-2) 所表示之化合物，及通式 (d1-3) 所表示之化合物所成群所選出之 1 種以上的化合物；

該酸產生劑成份 (B) 與該光崩壞性鹼 (D1) 之混合比例，依 (D1) / (B) 所表示之莫耳比為 0.5 以上，

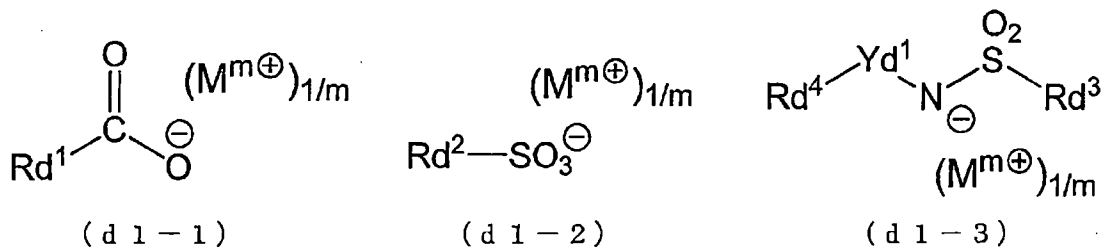
【化 1】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之

鹵化烷基； $Y a^{01}$ 為單鍵或 2 價之鍵結基； X^{01} 為硫原子或氧原子； $R a^{01}$ 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基]

【化 2】



[式中， $R d^1$ 、 $R d^3$ 、 $R d^4$ 分別獨立為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基； $R d^2$ 為可具有取代基之脂肪族環式基、可具有取代基之鏈狀烷基、或可具有取代基之鏈狀烯基；但，式 (d1-2) 中之 $R d^2$ 中，S 原子所鄰接之碳原子，為不與氟原子鍵結者； $Y d^1$ 為單鍵或 2 價之鍵結基； m 為 1 以上之整數， $M^{\text{m}\oplus}$ 為各自獨立之 m 價的有機陽離子]。

2.如請求項 1 之光阻組成物，其中，前述高分子化合物 (A1) 為具有含有經由酸的作用而增大極性之酸分解性基的結構單位 (a1)。

3.一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含使用請求項 1 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，及於前述曝光後使光阻膜顯影，以形成光阻圖型之步驟。