



(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 I531858 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：101112007

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 05 日

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

G03F7/039 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2011/04/07 日本

2011-085017

(71) 申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP)；安江崇裕 YASUE, TAKAHIRO (JP)；增山達郎 MASUYAMA, TATSURO (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 201102366A1

US 5663035

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 79 頁

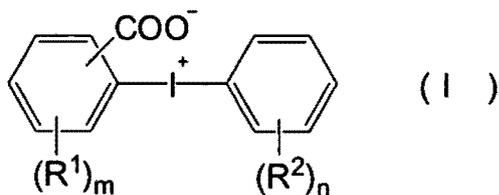
(54) 名稱

光阻組成物及光阻圖案之製造方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN

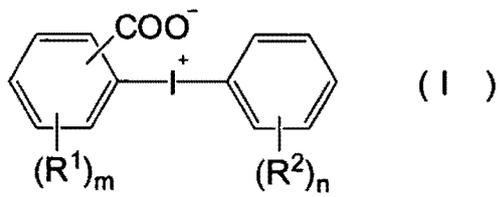
(57) 摘要

本發明提供一種光阻組成物，其包括：(A) 樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液，(B) 具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構的酸產生劑；以及 (C) 式 (I) 所示化合物，



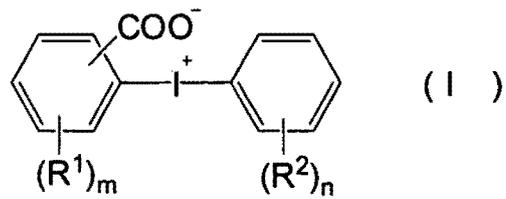
其中， $R^1$  及  $R^2$  每次出現時獨立地表示  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基、 $C_2$  至  $C_7$  烷氧基羰基、硝基或鹵素原子； $m$  及  $n$  獨立地表示 0 至 4 之整數。

A resist composition includes (A) a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid, (B) an acid generator having a structure to be cleaved by the action of an alkaline developer, and (C) a compound represented by the formula (I),



wherein  $R^1$  and  $R^2$  in each occurrence independently represent a  $C_1$  to  $C_{12}$  hydrocarbon group, a  $C_1$  to  $C_6$  alkoxy group, a  $C_2$  to  $C_7$  acyl group, a  $C_2$  to  $C_7$  acyloxy group, a  $C_2$  to  $C_7$  alkoxy carbonyl group, a nitro group or a halogen atom;  $m$  and  $n$  independently represent an integer of 0 to 4.

特徵化學式：



公告本
-----

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101112009

※申請日：101.4.5

※IPC 分類：

G03F 7/00 (2006.01)

Z63P (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

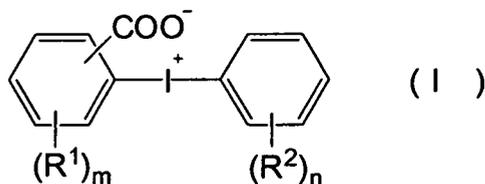
一、發明名稱：(中文/英文)

光阻組成物及光阻圖案之製造方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST  
PATTERN

二、中文發明摘要：

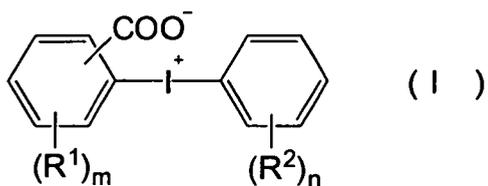
本發明提供一種光阻組成物，其包括：(A)樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液，(B)具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構的酸產生劑；以及(C)式(I)所示化合物，



其中， $R^1$  及  $R^2$  每次出現時獨立地表示  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基、 $C_2$  至  $C_7$  烷氧基羰基、硝基或鹵素原子； $m$  及  $n$  獨立地表示 0 至 4 之整數。

## 三、英文發明摘要：

A resist composition includes (A) a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid, (B) an acid generator having a structure to be cleaved by the action of an alkaline developer, and (C) a compound represented by the formula (I),



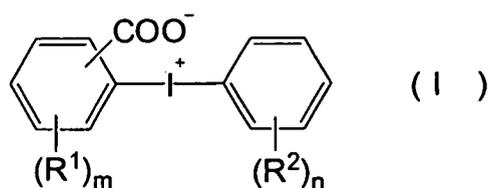
wherein  $R^1$  and  $R^2$  in each occurrence independently represent a  $C_1$  to  $C_{12}$  hydrocarbon group, a  $C_1$  to  $C_6$  alkoxy group, a  $C_2$  to  $C_7$  acyl group, a  $C_2$  to  $C_7$  acyloxy group, a  $C_2$  to  $C_7$  alkoxy carbonyl group, a nitro group or a halogen atom;  $m$  and  $n$  independently represent an integer of 0 to 4.

## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(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：



## 六、發明說明：

### 交叉參考相關申請案

本發明主張申請於 2011 年 4 月 7 日之日本申請案 2011-85017 號的優先權。該日本申請案 2011-85017 號的全部內容併入本文作為參考。

### 發明背景

#### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光阻組成物及用以光阻圖案之製造方法。

#### 【先前技術】

日本專利 JP-2006-257078A 揭示一種含有樹脂、酸產生劑與包含 2,6-二異丙基苯胺之淬滅劑之光阻組成物。

然而，使用習知的光阻組成物，所得光阻圖案之臨界尺寸一致性(CDU)可能無法經常令人滿意。

#### 【發明內容】

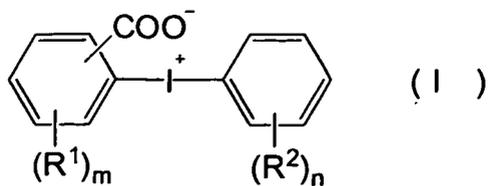
本發明提供下述<1>至<5>之發明。

<1> 一種光阻組成物，其包括：

(A) 樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液，

(B) 具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構的酸產生劑；以及

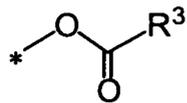
(C) 式(I)所示化合物，



其中， $R^1$  及  $R^2$  每次出現時獨立地表示  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基、 $C_2$  至  $C_7$  烷氧基羰基、硝基或鹵素原子；

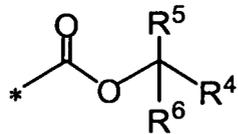
$m$  及  $n$  獨立地表示 0 至 4 之整數；

<2> 根據<1>之光阻組成物，其中該藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構為式(Ba)所示基團或式(Bb)所示基團；



(Ba)

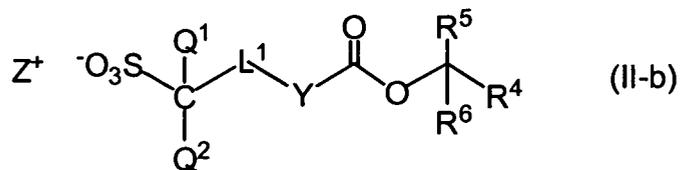
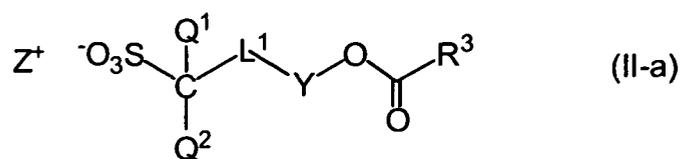
其中， $R^3$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；



(Bb)

其中， $R^4$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；以及  $R^5$  及  $R^6$  獨立地表示氫原子或氟原子。

<3> 根據<1>或<2>之光阻組成物，其中，該酸產生劑(B)為式(II-a)所示之酸產生劑或式(II-b)所示之酸產生劑；



其中， $Q^1$  及  $Q^2$  獨立地表示氟原子或  $C_1$  至  $C_6$  全氟烷基；  
 $L^1$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{17}$  烷二基，以及該烷二基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$Y$  表示  $C_3$  至  $C_{18}$  二價脂環族烴基，以及該脂環族烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$R^3$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$R^4$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$R^5$  及  $R^6$  獨立地表示氫原子或氟原子；以及

$Z^+$  表示有機陽離子。

<4> 根據<1>至<3>中任一項之光阻組成物，其復包含溶劑。

<5> 一種光阻圖案之製造方法，包括下列步驟；

- (1) 施用<1>至<4>中任一項之光阻組成物至基材；
- (2) 乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
- (3) 曝光該組成物層；
- (4) 加熱該經曝光之組成物層；以及
- (5) 顯影該經加熱之組成物層。

### 【實施方式】

「(甲基)丙烯酸系單體」意指至少一單體具有

「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」或「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」的結構，以及「(甲基)丙烯酸酯」及「(甲基)丙烯酸」分別意指「至少一丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯」及「至少一丙烯酸或甲基丙烯酸」。

#### <光阻組成物>

本發明之光阻組成物含有；

(A) 樹脂(後文可稱為「樹脂(A)」)，

(B) 具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構的酸產生劑(後文有時稱為「酸產生劑(II)」)，以及

(D) 式(I)所示化合物。

進一步地，必要時本光阻組成物較佳含有溶劑(後文有時稱為「溶劑(E)」)。

#### <樹脂(A)>

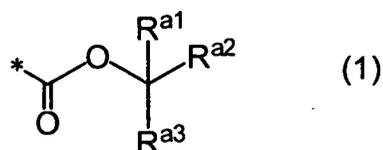
樹脂(A)為具有其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液的性質的樹脂。此處之「具有其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液」意指樹脂在與酸接觸之前為不溶或難溶於鹼性水溶液，但在與酸接觸後變成可溶於鹼性水溶液。

因此，樹脂可藉由將至少一衍生自下述之具有酸不安定基之單體的結構單元(後文中有時稱為「酸不安定單體(a1)」)聚合而製造。

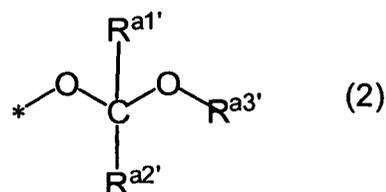
只要樹脂(A)具有上述性質，樹脂(A)亦可具有衍生自安定單體之結構單元及/或衍生自此項技術領域習知之單體的結構單元。

#### <酸不安定單體(a1)>

「酸不安定基」意指其具有脫離基之基團且其中之脫離基藉由與酸接觸而裂解，結果形成如羥基或羧基之親水性基。酸不安定基的實例包含式(1)所示基團與式(2)所示基團。後文中，式(1)所示基團有時稱為「酸不安定基(1)」，以及式(2)所示基團有時稱為「酸不安定基(2)」。



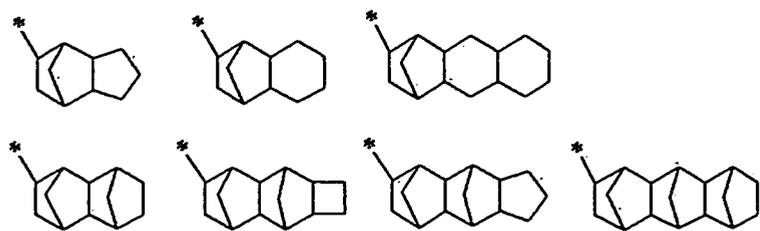
其中， $\text{R}^{\text{a1}}$  至  $\text{R}^{\text{a3}}$  獨立地表示  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_8$  烷基或  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_{20}$  脂環族烴基，或  $\text{R}^{\text{a1}}$  與  $\text{R}^{\text{a2}}$  可一起鍵結形成  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_{20}$  二價烴基，\* 表示鍵結。特別地，此處鍵結表示鍵結位置(後文中相同方法將應用於「鍵結」)。



其中， $\text{R}^{\text{a1}'}$  與  $\text{R}^{\text{a2}'}$  獨立地表示氫原子或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{12}$  烴基， $\text{R}^{\text{a3}'}$  表示  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  烴基，或  $\text{R}^{\text{a2}'}$  與  $\text{R}^{\text{a3}'}$  可一起鍵結形成二價  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_{20}$  烴基，及該烴基或二價烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{S}-$  置換，\* 表示鍵結。

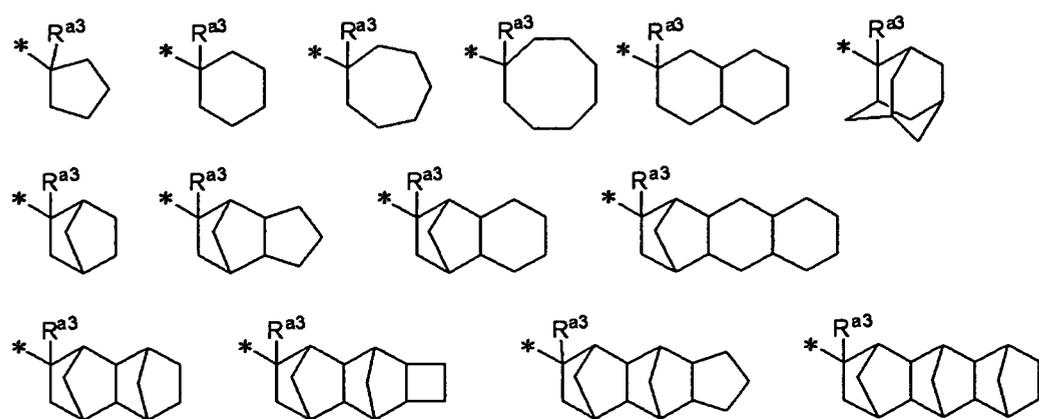
$\text{R}^{\text{a1}}$  至  $\text{R}^{\text{a3}}$  之烷基的實例包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。

$\text{R}^{\text{a1}}$  至  $\text{R}^{\text{a3}}$  之脂環族烴基的實例包含單環基如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基；及多環烴基如十氫萘基、金剛烷基、降莖基(亦即，雙環[2.2.1]庚基)及甲基降莖基，以及下述基團。



$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之脂環族烴基較佳具有 3 至 16 個碳原子。

當  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  一起鍵結形成  $C_2$  至  $C_{20}$  烴基時，基團  $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$  的實例包含下述基團。二價烴基較佳具有 3 至 12 個碳原子。



酸不安定基(1)之具體實例包含，例如，

1,1-二烷基烷氧基羰基(式(1)中， $R^{a1}$  至  $R^{a3}$  為烷基，較佳為第三丁氧基羰基)，

2-烷基金剛烷-2-基氧基羰基(式(1)中， $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  及碳原子形成金剛烷基及  $R^{a3}$  為烷基)，以及

1-(金剛烷-1-基)-1-烷基烷氧基羰基(式(1)中， $R^{a1}$  及  $R^{a2}$  為烷基，及  $R^{a3}$  為金剛烷基)。

$R^{a1'}$  至  $R^{a3'}$  之烴基包含烷基、脂環族烴基及芳香族烴基之任一者。

烷基與脂環族烴基的實例為與如上述之相同實例。

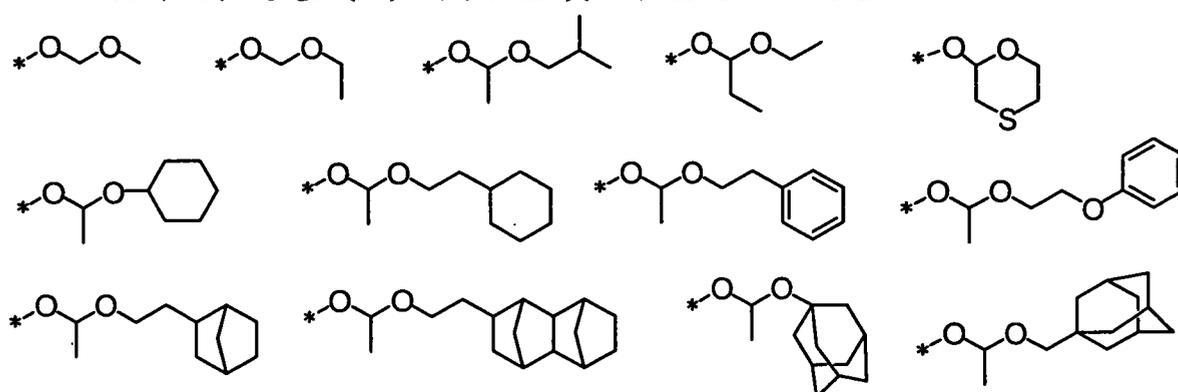
芳香族烴基的實例包含芳基如苯基、萘基、蔥基、對

甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基(cumenyl)、均三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及2-甲基-6-乙基苯基。

藉由鍵結  $R^{a2'}$  與  $R^{a3'}$  所形成之二價烴基的實例包含如上述之烴基中之氫原子被移除的基團。

$R^{a1'}$  與  $R^{a2'}$  之至少一者較佳為氫原子。

酸不安定基(2)的具體實例包含下述基團。

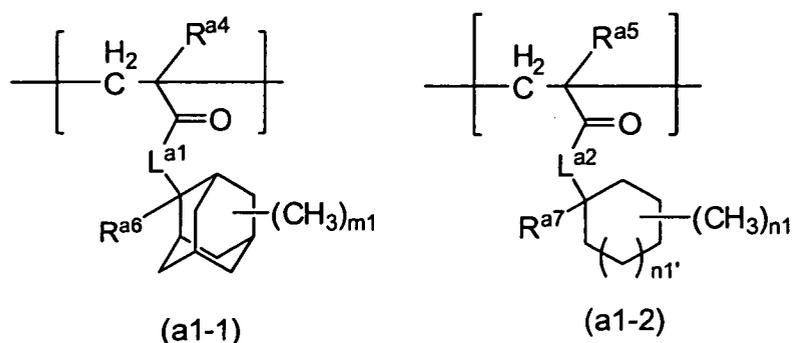


酸不安定單體(a1)較佳為具有酸不安定基與碳-碳雙鍵之單體，以及更較佳為具有酸不安定基之(甲基)丙烯酸系單體。特別地，酸不安定單體(a1)較佳為具有酸不安定基(1)及/或酸不安定基(2)與碳-碳雙鍵之單體，以及更較佳為具有酸不安定基(1)之(甲基)丙烯酸系單體。

具有酸不安定基之(甲基)丙烯酸系單體中，較佳為具有  $C_5$  至  $C_{20}$  脂環族烴基的單體。當使用可藉由具有如脂環族烴基之巨大結構的單體聚合所獲得之樹脂時，光阻組成物於光阻圖案製造期間傾向於獲得具有優異解析度。

衍生自具有酸不安定基與碳-碳雙鍵之(甲基)丙烯酸系單體的結構單元的實例較佳包含下示之式(a1-1)及式(a1-2)所示結構單元。後文中，式(a1-1)所示結構單元及

式(a1-2)所示結構單元，有時分別稱為「結構單元(a1-1)」與「結構單元(a1-2)」，以及導入結構單元(a1-1)及結構單元(a1-2)之單體，有時分別稱為單體(a1-1)及單體(a1-2)。該等可呈單一單體使用或呈兩種或更多種單體之組合而使用。



其中， $L^{a1}$  與  $L^{a2}$  獨立地表示  $*-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$  表示 1 至 7 之整數，\* 表示鍵結至羰基；

$R^{a4}$  及  $R^{a5}$  獨立地表示氫原子或甲基；

$R^{a6}$  及  $R^{a7}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_8$  烷基或  $C_3$  至  $C_{10}$  脂環族烴基；

$m1$  表示 0 至 14 之整數；

$n1$  表示 0 至 10 之整數；以及

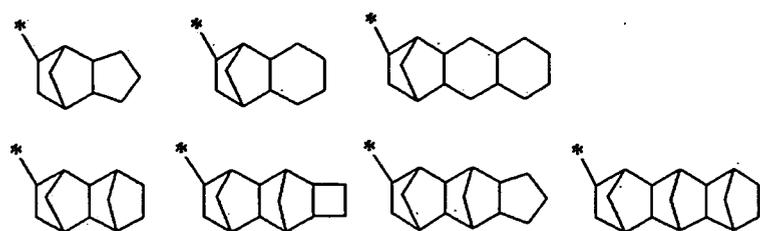
$n1'$  表示 0 至 3 之整數。

式(a1-1)與式(a1-2)中， $L^{a1}$  與  $L^{a2}$  較佳為  $*-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k1'}-CO-O-$  以及更較佳為  $*-O-$ ，此處  $k1'$  表示 1 至 4 之整數以及更較佳為 1。

$R^{a4}$  及  $R^{a5}$  較佳為甲基。

$R^{a6}$  及  $R^{a7}$  之烷基的實例包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及辛基。其等之中， $R^{a6}$  與  $R^{a7}$  之烷基較佳為  $C_1$  至  $C_6$  烷基，

$R^{a6}$  與  $R^{a7}$  之脂環族烴基的實例包含單環烴基如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基，環庚基、環辛基；以及多環烴基如十氫萘基、金剛烷基、降莖基(即，雙環[2.2.1]庚基)以及甲基降莖基與下示基團。其中， $R^{a6}$  與  $R^{a7}$  之脂環族基較佳為  $C_3$  至  $C_8$  脂環族烴基，以及更較佳為  $C_3$  至  $C_6$  脂環族烴基。

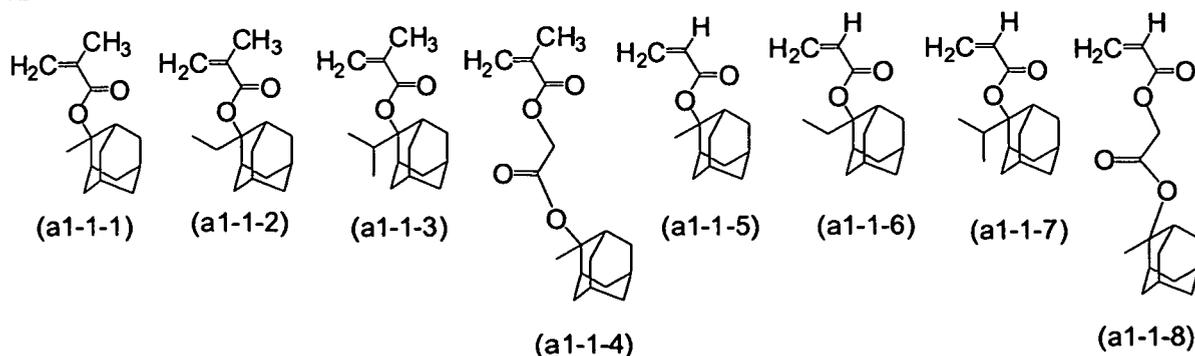


$m1$  較佳為 0 至 3 之整數，以及更較佳為 0 或 1。

$n1$  較佳為 0 至 3 之整數，以及更較佳為 0 或 1。

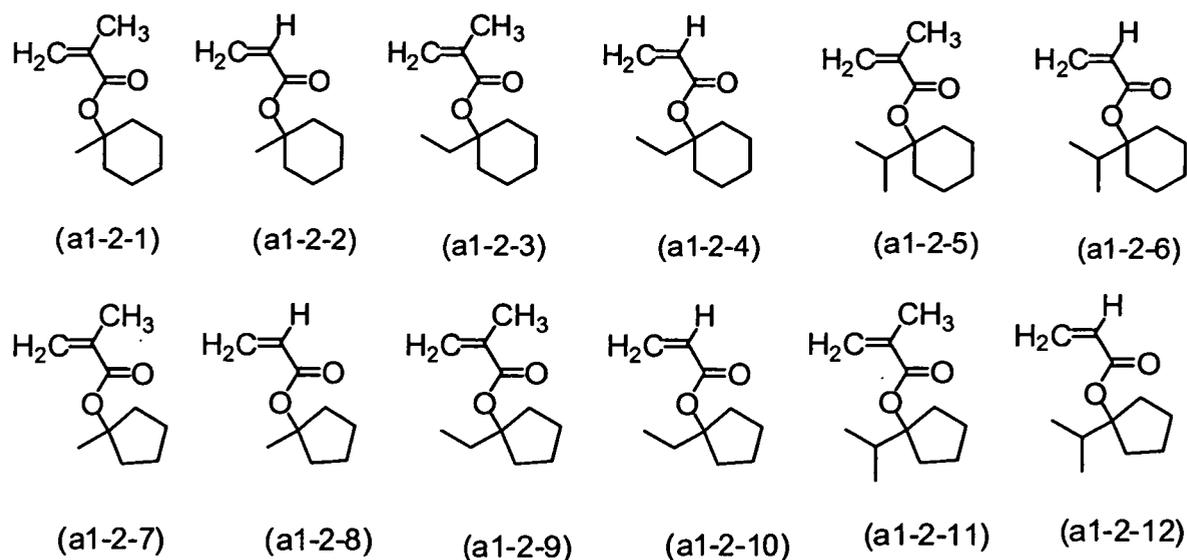
$n1'$  較佳為 0 或 1，以及更較佳為 1。

單體(a1-1)的實例包含揭示於 JP 2010-204646A 的單體。其等之中，單體較佳為下述式(a1-1-1)至式(a1-1-8)所示單體，以及更較佳為式(a1-1-1)至式(a1-1-4)所示單體。



單體(a1-2)的實例包含(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環己烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環庚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊烷

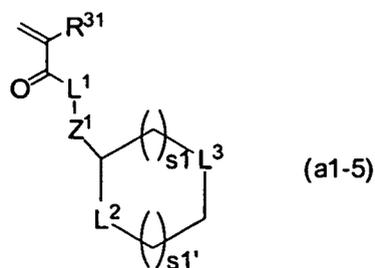
-1-基酯以及(甲基)丙烯酸 1-異丙基環戊烷-1-基酯。其等之中，單體較佳為下述式(a1-2-1)至式(a1-2-12)所示單體，以及更較佳為式(a1-2-3)、式(a1-2-4)、式(a1-2-9)與式(a1-2-10)所示單體，以及再較佳為式(a1-2-3)與式(a1-2-9)所示單體。



當樹脂(A)含有衍生自單體(a1-1)之結構單元及/或衍生自單體(a1-2)之結構單元時，以樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其總比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%。

具有酸不安定基(2)及碳-碳雙鍵之單體的實例包含式(a1-5)所示單體。後文中，該單體可稱為「單體(a1-5)」。

當樹脂(A)具有衍生自單體(a1-5)的結構單元時，傾向於獲得具有較少缺陷之光阻圖案。



其中， $R^{31}$  表示氫原子、鹵素原子或視需要具有鹵素原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$L^1$ 、 $L^2$  及  $L^3$  獨立地表示  $*-O-$ 、 $*-S-$  或  $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$  表示 1 至 7 之整數， $*$  表示鍵結至羰基 ( $-CO-$ )；

$s1$  表示 0 至 4 之整數；

$s1'$  表示 0 至 4 之整數；

$Z^1$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_6$  烷二基，及該烷二基所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$  或  $-CO-$  置換。

式(a1-5)中， $R^{31}$  較佳為氫原子、甲基或三氟甲基；

$L^1$  較佳為  $-O-$ ；

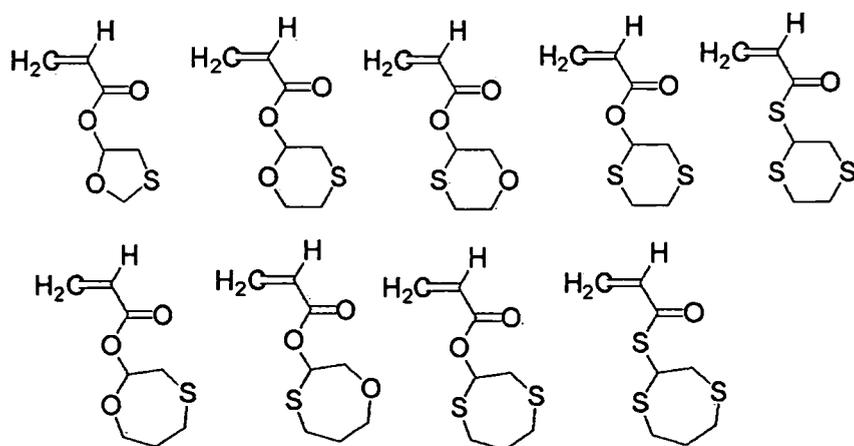
$L^2$  及  $L^3$  獨立地較佳為  $*-O-$  或  $*-S-$ ，及更佳為一者為  $-O-$  及另一者為  $-S-$ ；

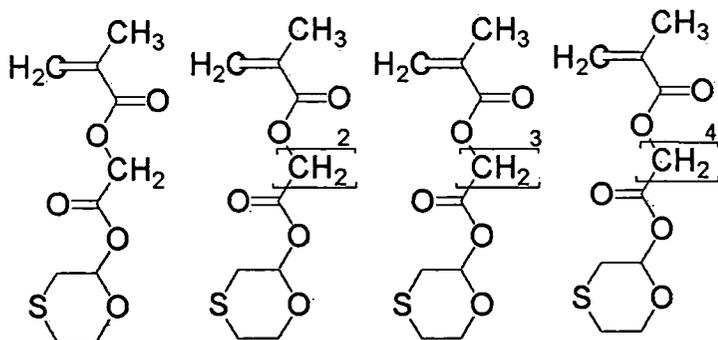
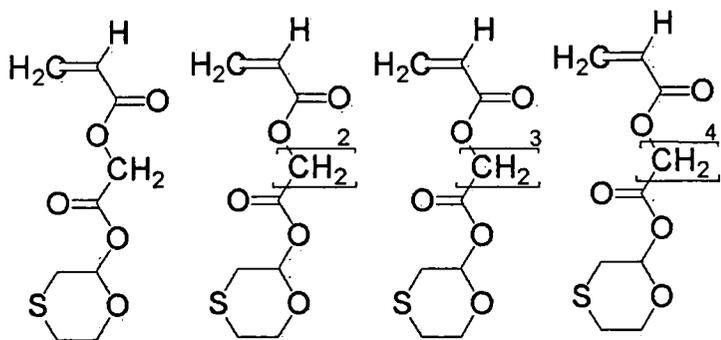
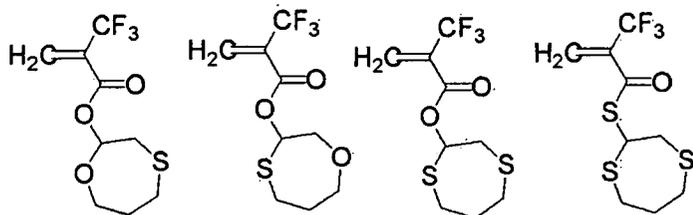
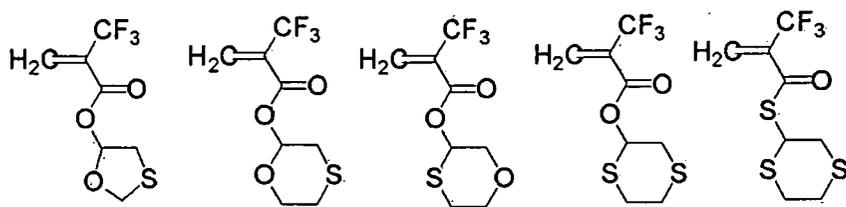
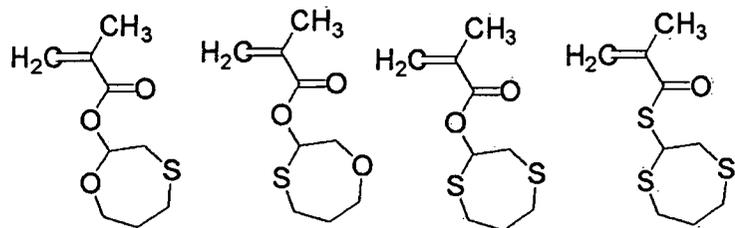
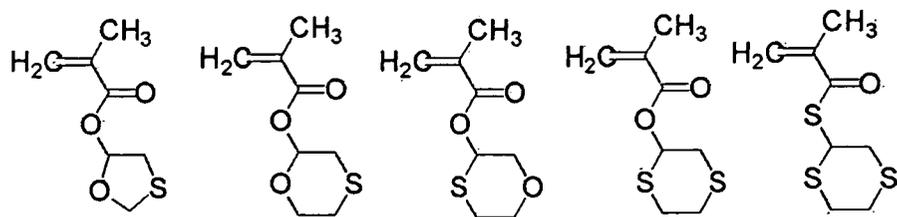
$s1$  較佳為 1；

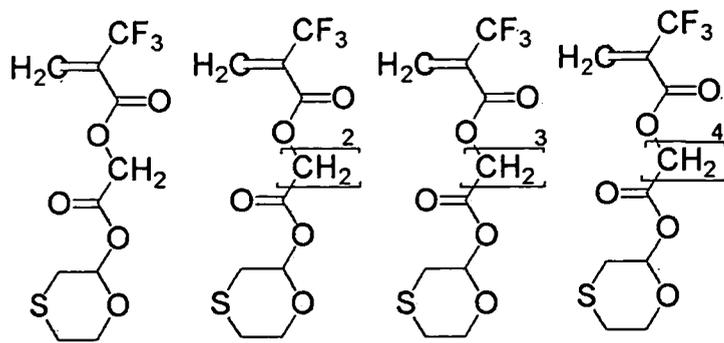
$s1'$  較佳為 0 至 2 之整數；

$Z^1$  較佳為單鍵或  $-CH_2-CO-O-$ 。

式(a1-5)所示化合物的實例包含下述化合物。







當樹脂(A)含有衍生自式(a1-5)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其比例通常為 1 至 50 莫耳%，較佳為 3 至 45 莫耳%，及更佳為 5 至 40 莫耳%。

#### <酸安定單體>

樹脂(A)較佳為其中除了單體(a1)之外使用不具有酸不安定基之單體的共聚物。後文中，不具有酸不安定基之單體有時稱為「酸安定單體」。

關於酸安定單體，較佳為具有羥基或內酯環的單體。當樹脂使用含有衍生自具羥基的單體(後文中該酸安定單體可稱為「酸安定單體(a2)」)或具內酯環的酸安定單體(後文中該酸安定單體可稱為「酸安定單體(a3)」)之結構單元時，傾向於改良光阻至基材之黏著性以及光阻圖案之解析度。

#### <酸安定單體(a2)>

酸安定單體(a2)，其具有羥基，較佳為根據產生光阻圖案時之曝光光源的種類予以選擇。

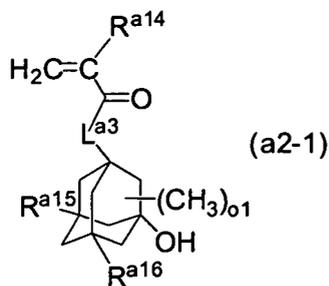
當 KrF 準分子雷射微影(248nm)或高能量輻射如電子束或 EUV 光使用於光阻組成物時，較佳為使用具有酚系羥

基之酸安定單體如羥基金剛烷作為酸安定單體(a2)。

當使用 ArF 準分子雷射微影(193nm)，亦即短波長準分子雷射微影時，較佳為使用式(a2-1)所示具有羥基金剛烷基之酸安定單體作為酸安定單體(a2)。

具有羥基之酸安定單體(a2)可呈單一單體使用或二種或更多種單體之組合而使用。

具有羥基金剛烷基之酸安定單體的實例包含式(a2-1)所示單體。



其中， $L^{a3}$  表示 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k2</sub>-CO-O-；

k2 表示 1 至 7 之整數；

\* 表示鍵結至 -CO-；

$R^{a14}$  表示氫原子或甲基；

$R^{a15}$  及  $R^{a16}$  獨立地表示氫原子、甲基或羥基；

o1 表示 0 至 10 之整數。

式(a2-1)中， $L^{a3}$  較佳為 -O-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-CO-O-，此處 f1 表示 1 至 4 之整數，及更佳為 -O-。

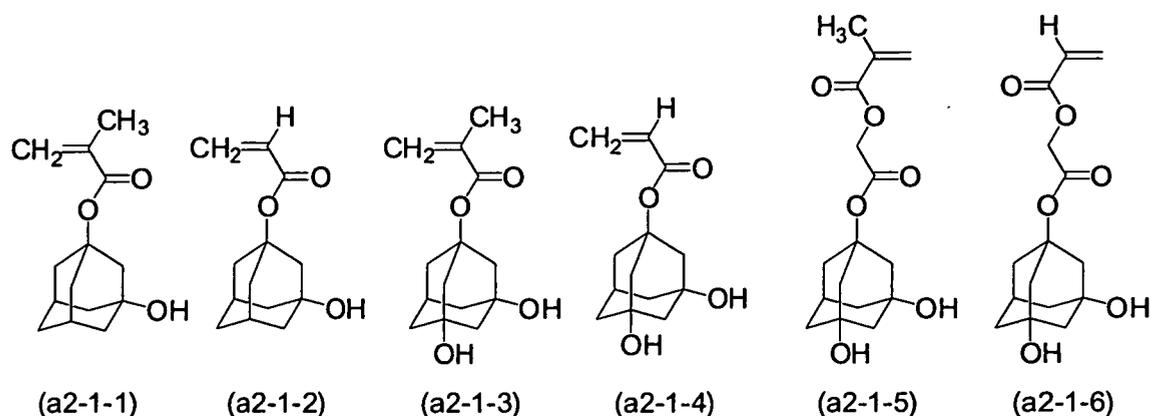
$R^{a14}$  較佳為甲基。

$R^{a15}$  較佳為氫原子。

$R^{a16}$  較佳為氫原子或羥基。

o1 較佳為 0 至 3 之整數，及更佳為 0 或 1 之整數。

酸安定單體(a2-1)的實例包含揭示於 JP 2010-204646A 的單體。其等之中，單體較佳為下述式(a2-1-1)至式(a2-1-6)所示單體，更較佳為式(a2-1-1)至式(a2-1-4)所示單體，以及再較佳為式(a2-1-1)與式(a2-1-3)所示單體。

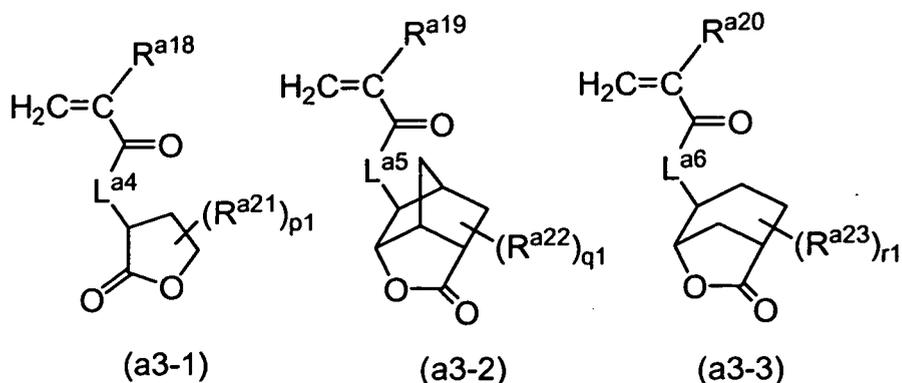


當樹脂(A)含有衍生自式(a2-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其比例通常為 3 至 45 莫耳%，較佳為 5 至 40 莫耳%，更較佳為 5 至 35 莫耳%，及再較佳為 5 至 20 莫耳%。

#### <酸安定單體(a3)>

包含於酸安定單體(a3)之內酯環可為單環化合物如  $\beta$ -丙內酯環、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯，或具單環內酯環與其他環之縮合環。其中，較佳為  $\gamma$ -丁內酯及具有  $\gamma$ -丁內酯與其他環之縮合環。

具有內酯環之酸安定單體(a3)的實例包含式(a3-1)、式(a3-2)及式(a3-3)所示單體。該等單體可呈單一單體使用或呈二種或更多種之組合而使用。



其中， $L^{a4}$  至  $L^{a6}$  獨立地表示  $-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ；

$k3$  表示 1 至 7 之整數， $*$  表示鍵結至  $-CO-$ ；

$R^{a18}$  至  $R^{a20}$  獨立地表示氫原子或甲基；

$R^{a21}$  每次出現時表示  $C_1$  至  $C_4$  烷基；

$p1$  表示 0 至 5 之整數；

$R^{a22}$  至  $R^{a23}$  每次出現時獨立地表示羧基、氰基或  $C_1$  至  $C_4$  烷基；

$q1$  及  $r1$  獨立地表示 0 至 3 之整數。

$R^{a21}$  及  $R^{a23}$  之烷基的實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基及第二丁基。

式(a3-1)至(a3-3)中， $L^{a4}$  至  $L^{a6}$  包含與上述  $L^{a3}$  為相同的基團且獨立地較佳為  $*-O-$ 、 $*-O-(CH_2)_{k3'}-CO-O-$ ，此處  $k3'$  表示 1 至 4 之整數(較佳為 1)，更佳為  $-O-$ ；

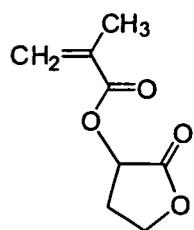
$R^{a18}$  至  $R^{a21}$  獨立地較佳為甲基。

$R^{a22}$  及  $R^{a23}$  獨立地較佳為羧基、氰基或甲基。

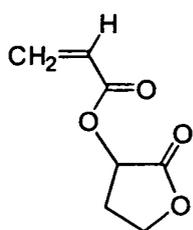
$p1$  至  $r1$  獨立地較佳為 0 至 2 之整數，及更佳為 0 或 1 之整數。

單體(a3)的實例包含揭示於 JP 2010-204646A 的單體。其等之中，單體較佳為下述式(a3-1-1)至式(a3-1-4)

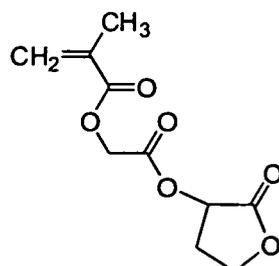
所示單體、式(a3-2-1)至式(a3-2-4)所示單體、式(a3-3-1)至式(a3-3-4)所示單體，更較佳為式(a3-1-1)至式(a3-1-2)所示單體、式(a3-2-3)至式(a3-2-4)所示單體，以及再較佳為式(a3-1-1)與式(a3-2-3)所示單體。



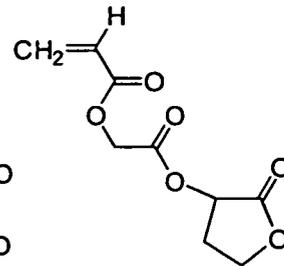
(a3-1-1)



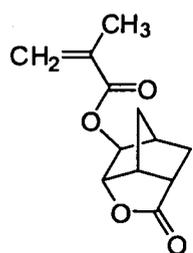
(a3-1-2)



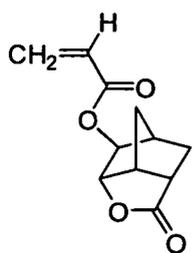
(a3-1-3)



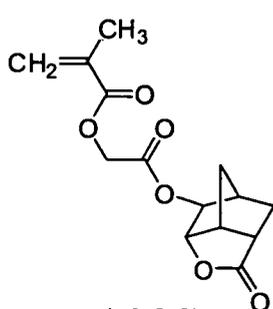
(a3-1-4)



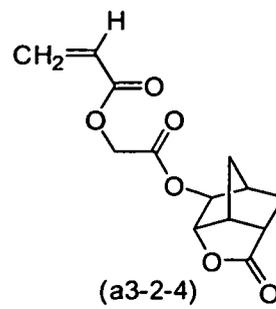
(a3-2-1)



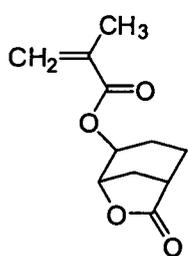
(a3-2-2)



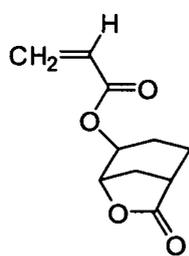
(a3-2-3)



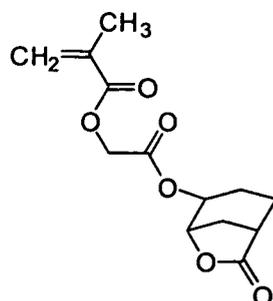
(a3-2-4)



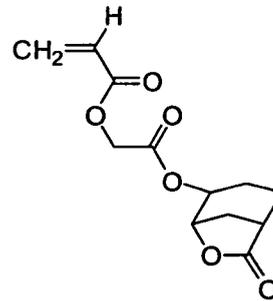
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

當樹脂(A)含有衍生自具有內酯環之酸安定單體(a3)的結構單元時，以構成樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其總比例較佳為 5 至 70 莫耳%，更佳為 10 至 65 莫耳%，再更佳為 10 至 60 莫耳%。

當樹脂(A)為酸不安定單體(a1)與酸安定單體之共聚物時，以構成樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，衍生自該酸不安定單體(a1)之結構單元的比例較佳為 10 至

80 莫耳%，以及更較佳為 20 至 60 莫耳%。

以衍生自酸不安定單體(a1)之結構單元計之，衍生自具有金剛烷基之單體(特別是具有酸不安定基之單體(a1-1))的結構單元的比例，較佳為 15 莫耳%或更多。當衍生自具有金剛烷基之單體的結構單元的比例於此範圍中增加時，改良所得光阻之乾蝕刻耐性。

樹脂(A)較佳為酸不安定單體(a1)與酸安定單體之共聚物。此共聚物中，酸不安定單體(a1)較佳為具有金剛烷基之酸不安定單體(a1-1)與具有環己基或環戊基之酸不安定單體(a1-2)之至少一者，以及更較佳為酸不安定單體(a1-1)。

酸安定單體較佳為具有羥基之酸安定單體(a2)及/或具有內酯環之酸安定單體(a3)。酸安定單體(a2)較佳為具有羥基金剛烷基之單體(a2-1)。

酸安定單體(a3)較佳為具有  $\gamma$ -丁內酯環之單體(a3-1)與具有  $\gamma$ -丁內酯環及降莖烯環之縮合環之單體(a3-2)之至少一者。

樹脂(A)可使用至少一酸不安定單體(a1)及/或至少一具有羥基之酸安定單體(a2)及/或至少一具有內酯環之酸安定單體(a3)及/或至少一習知化合物，藉由習知聚合方法，例如自由基聚合方法而製造。

樹脂(A)之重量平均分子量較佳為 2,500 或更高(更較佳為 3,000 或更高，以及再較佳為 4,000 或更高)，以及 50,000 或更低(更較佳為 30,000 或更低，以及再較佳為

15,000 或更低)。重量平均分子量係使用聚苯乙烯作為標準品，藉由凝膠滲透層析所測量的值。此分析的詳細條件揭示於實施例。

除了樹脂(A)之外，光阻組成物可含有樹脂其係藉由將酸安定單體及/或此領域習知之單體共聚合而製造且不含該單體(a1)。

以光阻組成物之總固體比例計之，本發明之光阻組成物較佳含有 80 重量%或更高與 99 重量%或更低之該樹脂。

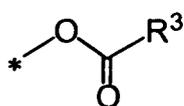
於說明書中，用語「光阻組成物之固體比例」意指溶劑(E)以外之所有成分的全比例。例如，若溶劑(E)之比例為 90 重量%，則光阻組成物之固體比例為 10 重量%。

樹脂(A)之比例與光阻組成物之固體比例可以習知分析方法，例如液相層析與氣相層析而測定。

#### <酸產生劑(B)>

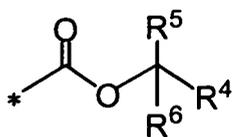
酸產生劑具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構。該「藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構」意指一結構於顯影步驟中藉由鹼性顯影劑之作用而裂解以製造光阻圖案。換言之，該結構意指鹼性可解離基團，該基團經由鹼之作用而降解以轉化為鹼可溶基團。該酸產生劑(B)於顯影步驟中與鹼性顯影劑接觸而裂解，造成例如羥基或羧基之親水性基團形成。此處，「裂解」意指藉由鍵的解離而分離成為複數個分子且不意指開環反應。

藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構較佳為式(Ba)所示基團或式(Bb)所示基團；



(Ba)

其中， $R^3$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；



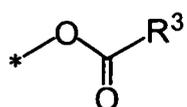
(Bb)

其中， $R^4$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；以及

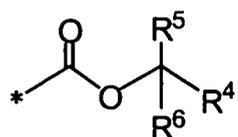
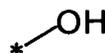
$R^5$  及  $R^6$  獨立地表示氫原子或氟原子。

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  之具有氟原子之烷基的實例包含 1, 1, 1-三氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、全氟乙基、1, 1, 2, 2-四氟丙基、1, 1, 1, 2, 2-五氟丙基、全氟丙基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-七氟丁基、全氟丁基、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-九氟戊基、全氟戊基與全氟己基。

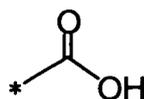
式(Ba)所示基團藉由鹼之作用而裂解產生羥基。式(Bb)所示基團藉由鹼之作用而裂解產生羧基。



(Ba)



(Bb)

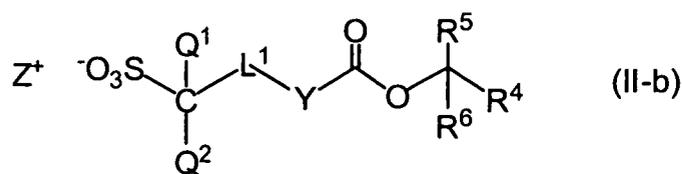
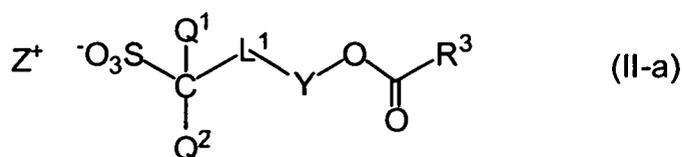


具有該等結構(亦即，鹼性可解離基團)之酸產生劑(B)係藉由下述方法確認鍵解離。

具鹼性可解離基團之酸產生劑可藉由將具有鹼可解離

基團之酸產生劑溶解於溶劑，添加鹼性顯影劑之所得溶液，以及將其混合而鑑定該鹼性可解離基團是否藉由鹼之作用而裂解且化成為羥基或羧基。羥基或羧基的鑑定可藉由分析其酸度、NMR 或 MS 而進行。溶劑之較佳實例包含二甲基甲醯胺與二甲基亞砷。鹼之較佳實例包含氫氧化四甲基銨。

酸產生劑(B)較佳為式(II-a)所示之酸產生劑或式(II-b)所示之酸產生劑；



其中， $\text{Q}^1$  及  $\text{Q}^2$  獨立地表示氟原子或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  全氟烷基；  
 $\text{L}^1$  表示單鍵或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{17}$  烷二基，以及該烷二基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$\text{Y}$  表示  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_{18}$  二價脂環族烴基，以及該二價脂環族烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$\text{R}^3$  表示具有氟原子之  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基；

$\text{R}^4$  表示具有氟原子之  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基；

$\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  獨立地表示氫原子或氟原子；以及

$\text{Z}^+$  表示有機陽離子。

$\text{Q}^1$  及  $\text{Q}^2$  之全氟烷基的實例包含三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟

第三丁基、全氟戊基與全氟己基。

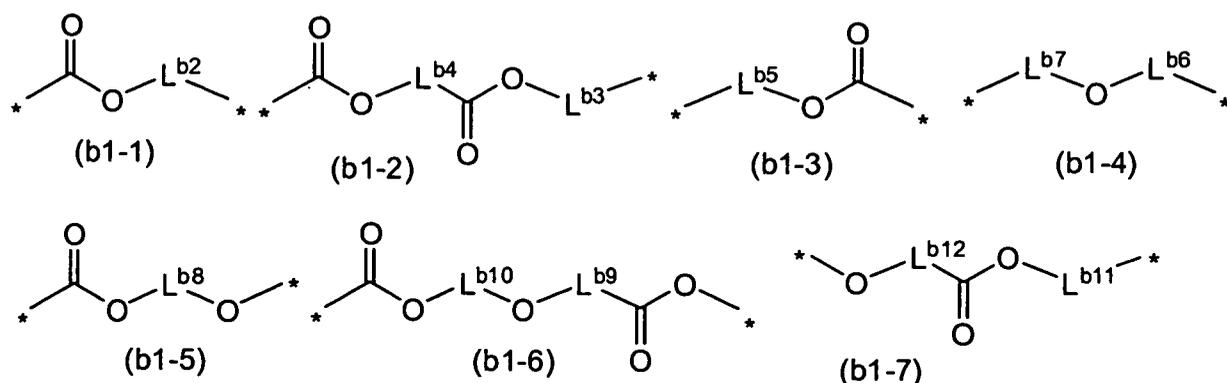
其等之中， $Q^1$  及  $Q^2$  獨立地較佳為三氟甲基或氟原子，以及更較佳為氟原子。

$L^1$  之烷二基的實例包含下述任一者；

鏈烷二基如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基；

支鏈烷二基如 1-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、1-甲基丁烷-1,4-二基與 2-甲基丁烷-1,4-二基。

其中  $L^a$  之烷二基所含之一個或多個  $-CH_2-$  係經  $-O-$  或  $-CO-$  置換的實例包含下述式 (b1-1) 至式 (b1-7) 所示基團。式 (b1-1) 至式 (b1-7) 中，該基團係表示以使回應於式 (II-a) 或式 (II-b) 之兩側，亦即，該基團的左側鍵結於  $C(Q^1)(Q^2)-$  及該基團的右側鍵結於  $-Y$  (下述式 (b1-1) 至式 (b1-7) 的實例係與上述相同)。\* 表示鍵結。



其中， $L^{b2}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{15}$  烷二基；

$L^{b3}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷二基；

$L^{b4}$  表示  $C_1$  至  $C_{13}$  烷二基， $L^{b3}$  及  $L^{b4}$  中之碳原子總數最多

13 ;

$L^{b5}$  表示  $C_1$  至  $C_{15}$  烷二基 ;

$L^{b6}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{15}$  烷二基 ;

$L^{b7}$  表示  $C_1$  至  $C_{15}$  烷二基,  $L^{b6}$  及  $L^{b7}$  中之碳原子總數最多

16 ;

$L^{b8}$  表示  $C_1$  至  $C_{14}$  烷二基 ;

$L^{b9}$  及  $L^{b10}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_{11}$  烷二基,  $L^{b9}$  及  $L^{b10}$  中之碳原子總數最多 12 ;

$L^{b11}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{13}$  烷二基 ;

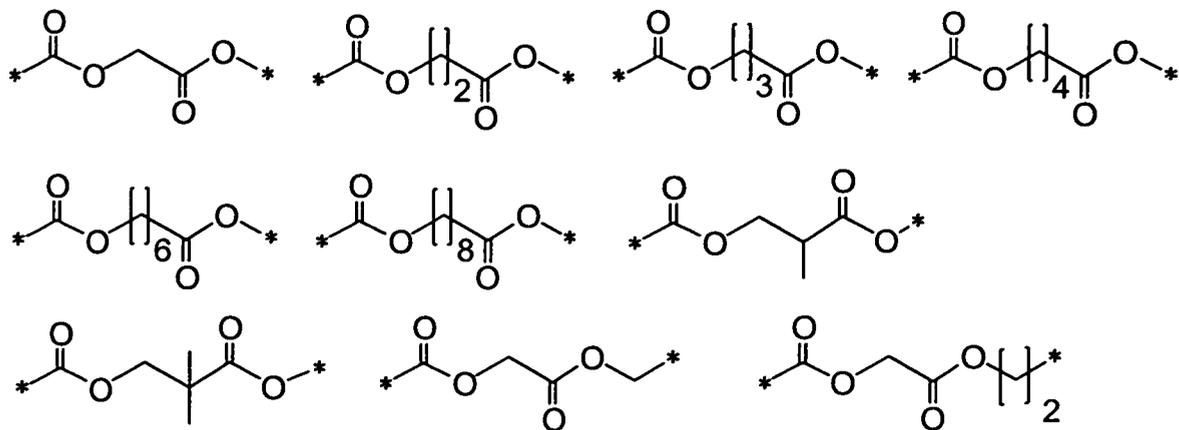
$L^{b12}$  表示  $C_1$  至  $C_{14}$  烷二基,  $L^{b11}$  及  $L^{b12}$  中之碳原子總數最多 14 。

其等之中,  $L^1$  較佳為式(b1-1)至式(b1-4)所示基團, 更較佳為式(b1-1)至式(b1-3)所示基團, 以及再較佳為式(b1-1)所示基團。特別地, 較佳為式(b1-1)所示二價基團其中  $L^{b2}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_6$  烷二基, 換言之,  $*-CO-O-(CH_2)_u-$ , 其中,  $u$  為 0 至 6 之整數,  $*$  為鍵結至  $-C(Q^1)(Q^2)-$ , 以及更較佳為式(b1-1)所示二價基團其中  $L^{b2}$  表示單鍵或亞甲基, 換言之,  $*-CO-O-$  或  $*-CO-O-CH_2-$  。

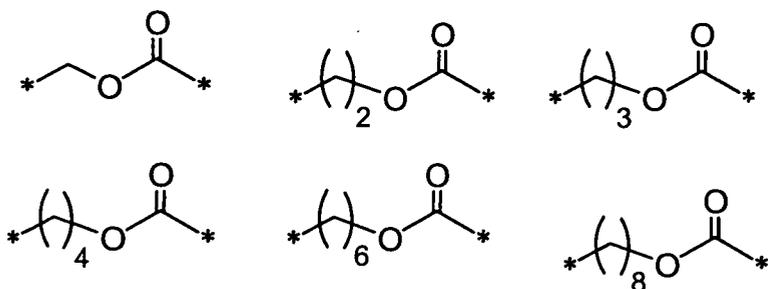
式(b1-1)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



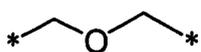
式(b1-2)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



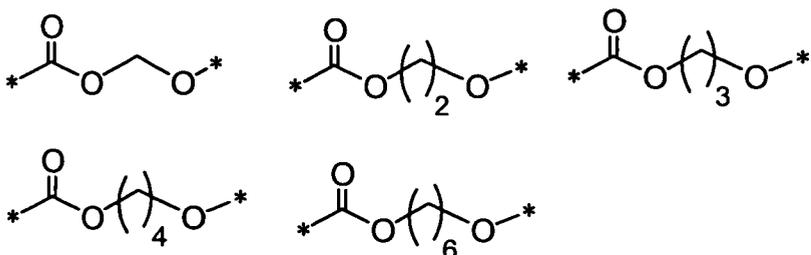
式(b1-3)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



式(b1-4)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



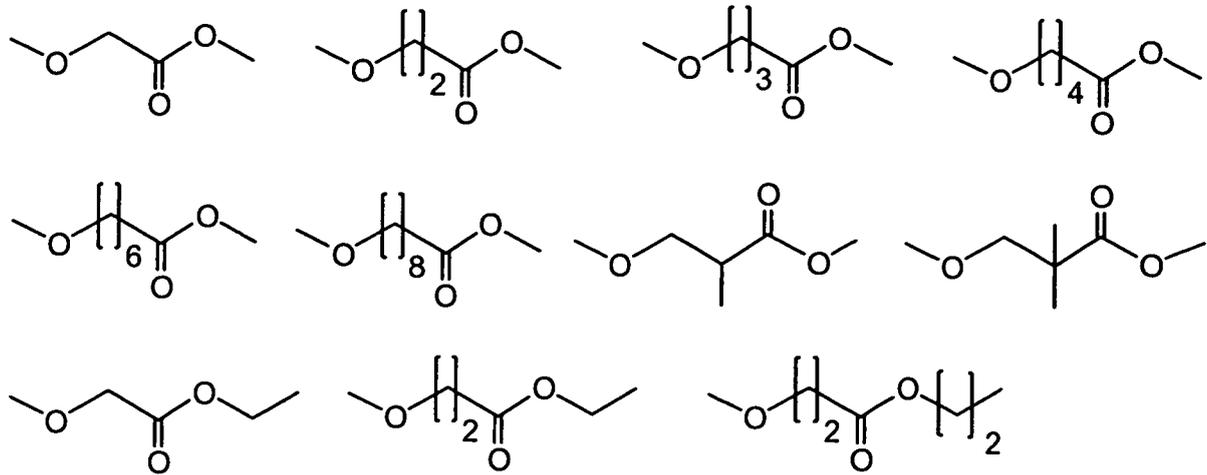
式(b1-5)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



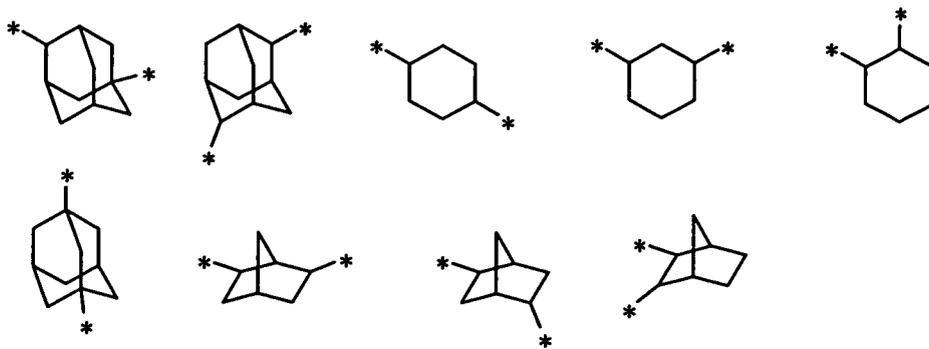
式(b1-6)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



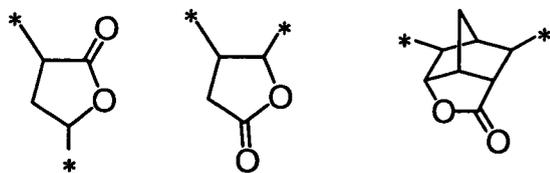
式(b1-7)所示二價基團的具體實例包含下述基團。



Y 之二價脂環族基的具體實例包含下述基團。

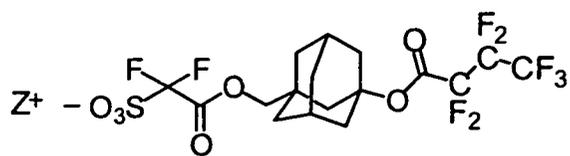


Y 之二價脂環族基其中該二價脂環族基所含之一個或多個-CH<sub>2</sub>-經-O-或-CO-置換之具體實例包含下述基團。

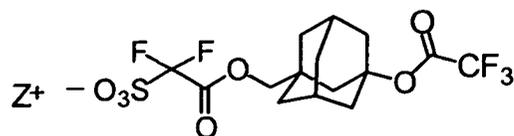


Y 較佳為多環脂環族烴基，以及更較佳為具有金剛烷環之多環脂環族烴基。

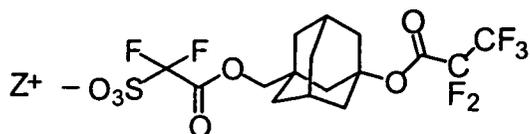
式(II-a)所示之鹽的實例包含下述之鹽。



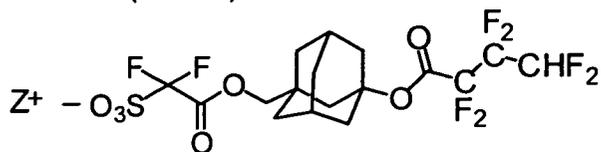
(b1-s-1)



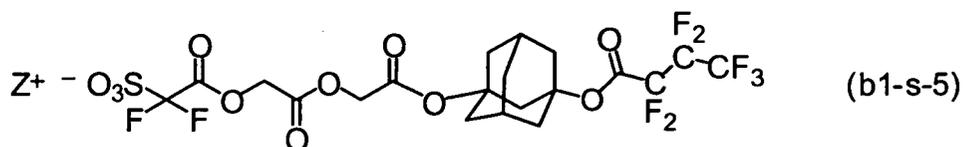
(b1-s-2)



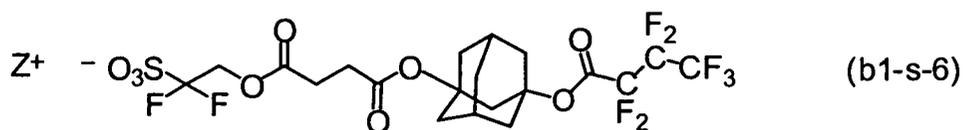
(b1-s-3)



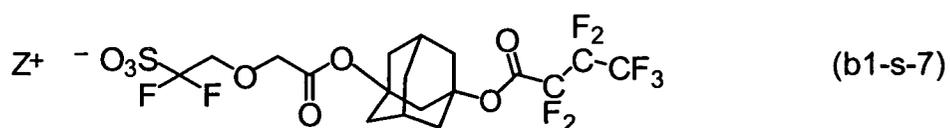
(b1-s-4)



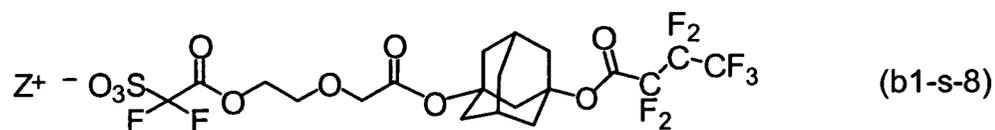
(b1-s-5)



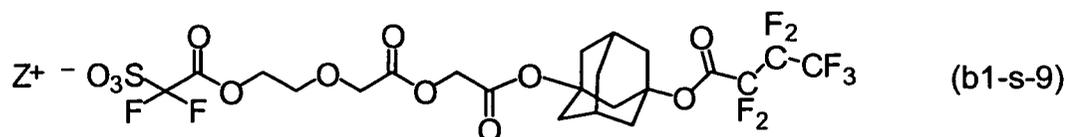
(b1-s-6)



(b1-s-7)

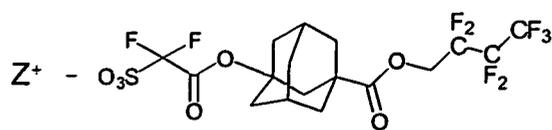


(b1-s-8)

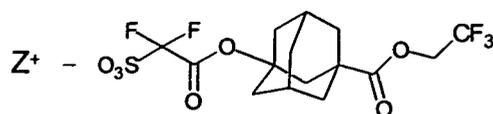


(b1-s-9)

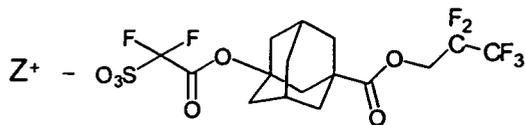
式(II-b)所示之鹽的實例包含下述之鹽。



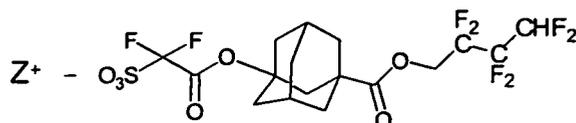
(b1-s-10)



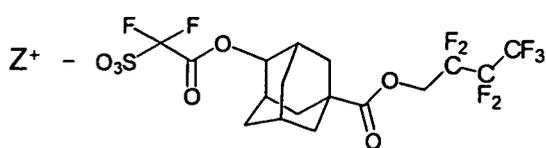
(b1-s-11)



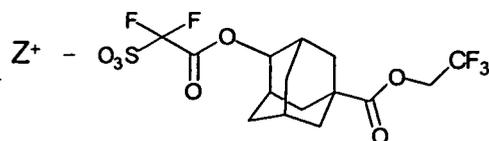
(b1-s-12)



(b1-s-13)

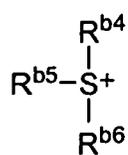


(b1-s-14)

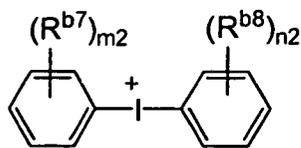


(b1-s-15)

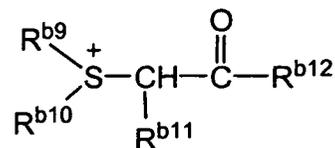
式(II-a)及式(II-b)中之陽離子的實例包含有機鎘陽離子，例如，有機銻陽離子、有機銨陽離子、有機銨鎘陽離子、苯并噻唑鎘陽離子與有機鎘陽離子。其等之中，較佳為有機銻陽離子及有機銨陽離子，及更較佳為芳基銻陽離子與芳基銨陽離子，再較佳為式(b2-1)至式(b2-4)所示陽離子。



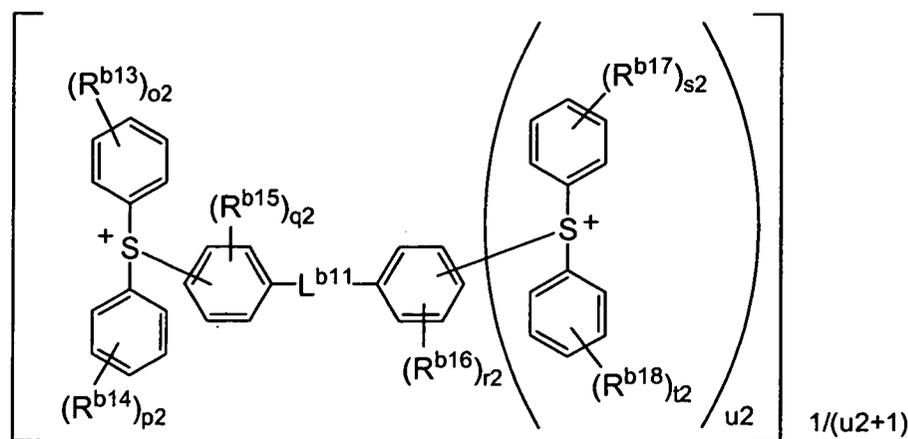
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

其中， $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$  及  $R^{b6}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_{30}$  烴基，該烴基較佳為  $C_1$  至  $C_{30}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基或  $C_6$  至  $C_{18}$  芳香族烴基，該烷基可經羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基或  $C_6$  至  $C_{18}$  芳香族烴基取代，該脂環族烴基可經鹵素原子、 $C_2$  至  $C_4$  醯基及縮水甘油基氧基取代，該芳香族烴基可經鹵素原子、羥基、 $C_1$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基取代，或  $R^{b4}$  及  $R^{b5}$  可與其等所鍵結之硫原子一起鍵結形成含硫環；

$R^{b7}$  及  $R^{b8}$  每次出現時獨立地表示羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基；

$m2$  及  $n2$  獨立地表示 0 至 5 之整數；

$R^{b9}$  及  $R^{b10}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_{18}$  烷基或  $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基，或  $R^{b9}$  及  $R^{b10}$  可與其等所鍵結之硫原子一起鍵結形成含硫之 3-至 12-員(較佳為 3-至 7-員)環，及該環所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$R^{b11}$  表示氫原子、 $C_1$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基或  $C_6$  至  $C_{18}$  芳香族烴基；

$R^{b12}$  表示  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基及  $C_6$  至  $C_{18}$  芳香族烴基，該芳香族烴基可經  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基羰基氧基取代；

$R^{b11}$  及  $R^{b12}$  可與其等所鍵結之  $-CH-CO-$  一起鍵結形成 3-至 12-員(較佳為 3-至 7-員)環，及該環所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$ 、 $-S-$  或  $-CO-$  置換；

$R^{b13}$ 、 $R^{b14}$ 、 $R^{b15}$ 、 $R^{b16}$ 、 $R^{b17}$  及  $R^{b18}$  每次出現時獨立地表示烴基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基；

$L^{b11}$  表示  $-S-$  或  $-O-$ ；

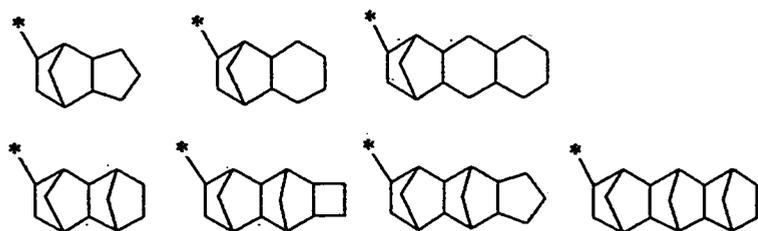
$o_2$ 、 $p_2$ 、 $s_2$  及  $t_2$  獨立地表示 0 至 5 之整數；

$q_2$  或  $r_2$  獨立地表示 0 至 4 之整數；

$u_2$  表示 0 或 1 之整數。

烷基的實例包含甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基及 2-乙基己基。特別地， $R^{b9}$  至  $R^{b12}$  之烷基較佳為  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基。

脂環族烴基的實例包含單環基如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基；與多環烴基如十氫萘基、金剛烷基、降莖基(亦即，雙環[2.2.1]庚基)與甲基降莖基以及下述基團。



其等之中， $R^{b9}$  至  $R^{b11}$  之脂環族烴基較佳為  $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基以及更較佳為  $C_4$  至  $C_{12}$  脂環族烴基，如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基、2-烷基金剛烷-2-基、1-(金剛烷-1-基)-1-基與異苝基。

芳香族烴基的實例較佳包含芳基如苯基、萘基、蔥基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、均三甲苯基、聯苯基、啡基、2,6-二乙基苯基與 2-甲基-6-乙基苯基。其等之中， $R^{b12}$  之實例較佳包含苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-丁基苯基、4-環己基苯基、4-甲氧基苯基、萘基與聯苯基。

經以烷基取代之芳香族基的實例典型地表示芳烷基如苄基與苯乙基。

鹵素原子的實例包含氟、氯、溴或碘原子。

烷氧基的實例包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊基氧基、正己基氧基、庚基氧基、辛基氧基、2-乙基己基氧基、壬基氧基、癸基氧基、十一基氧基與十二基氧基。

醯基的實例包含乙醯基、丙醯基與丁醯基。

$R^{b12}$  之烷基羰基氧基的實例包含甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、正丙基羰基氧基、異丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基、第二丁基羰基氧基、第三丁基羰基氧基、戊基羰基氧基、己基羰基氧基、辛基羰基氧基與 2-乙基己基羰基氧基。

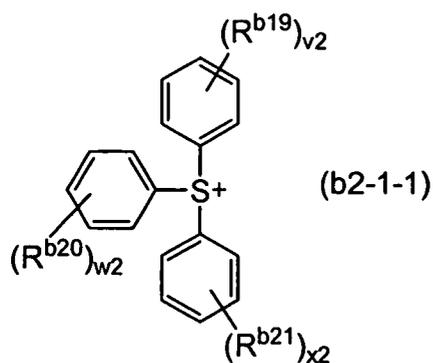
由  $R^{b4}$  及  $R^{b5}$  所形成之含硫原子之環可為單環、多環、

芳香族、非芳香族、飽和與不飽和環之任一者。再者，該含硫原子之環除了一個硫原子之外可具有至少一個硫原子及/或至少一個氧原子。該含硫原子之環較佳為具有 3 至 18 個碳原子之環，以及更較佳為具有 4 至 13 個碳原子之環。

具有硫原子且藉由  $R^{b9}$  及  $R^{b10}$  一起鍵結形成的環的實例包含硫雜環戊烷-1-鎗環(四氫噻吩鎗環)、硫雜環己-1-鎗環及 1,4-氧雜硫雜環己-4-鎗環。

具有  $-\text{CH}-\text{CO}-$  且藉由  $R^{b11}$  及  $R^{b1}$  一起鍵結形成的環的實例包含側氧基環庚烷環、側氧基環己烷環、側氧基降莖烷環及側氧基金剛烷環。

式 (b2-1) 至式 (b2-4) 所示之陽離子中，較佳為式 (b2-1-1) 所示之陽離子，及更較佳為三苯基鎇陽離子(式 (b2-1-1) 中  $v_2=w_2=x_2=0$ )、二苯基甲基鎇陽離子(式 (b2-1-1) 中  $v_2=w_2=0$ ， $x_2=1$ ，及  $R^{b21}$  為甲基)及三甲苯基鎇陽離子(式 (b2-1-1) 中  $v_2=w_2=x_2=1$ ，及  $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  為甲基)。



其中， $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  每次出現時獨立地表示鹵素原子、羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷

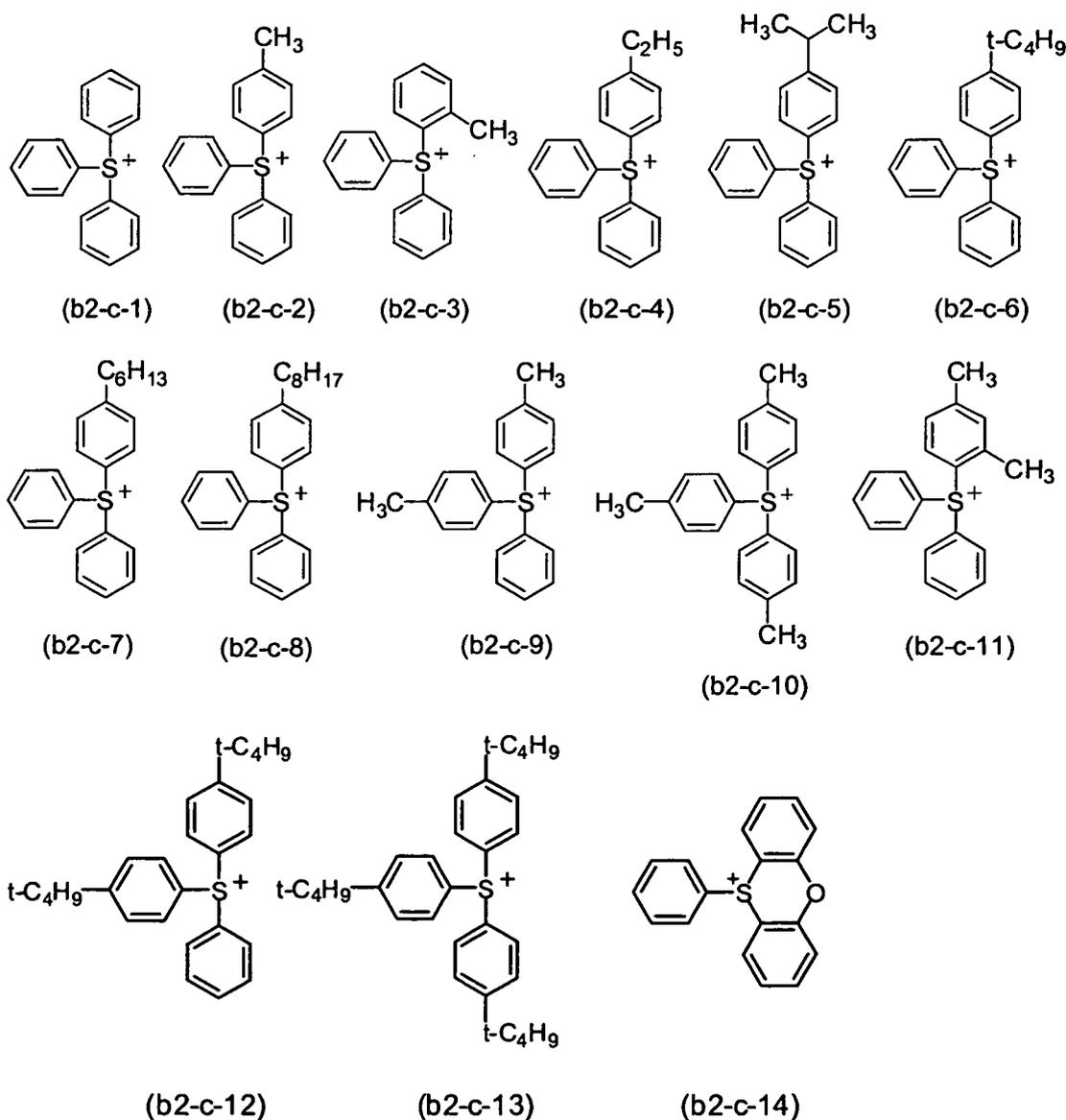
氧基，或  $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  之二者可一起鍵結形成含雜原子之環；

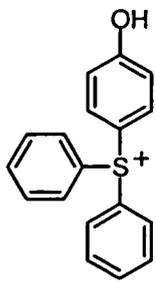
$v2$  至  $x2$  獨立地表示 0 至 5 之整數。

式(b2-1-1)中， $R^{b19}$  至  $R^{b21}$  獨立地較佳表示鹵素原子(以及更較佳為氟原子)、羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基；以及

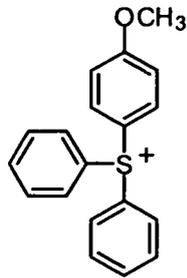
$v2$  至  $x2$  獨立地較佳表示 0 或 1。

式(b2-1-1)之陽離子的具體實例包含下述陽離子。

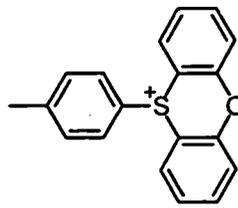




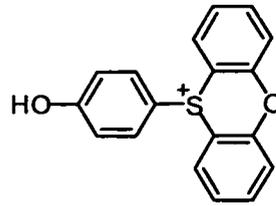
(b2-c-15)



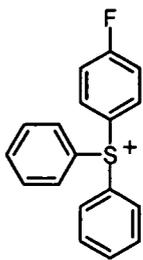
(b2-c-16)



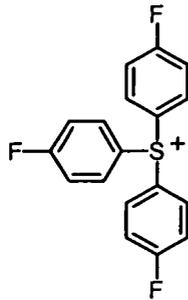
(b2-c-17)



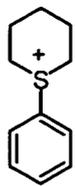
(b2-c-18)



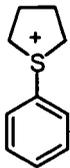
(b2-c-19)



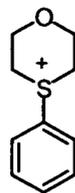
(b2-c-20)



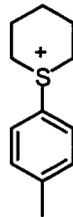
(b2-c-21)



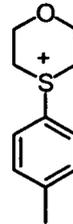
(b2-c-22)



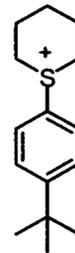
(b2-c-23)



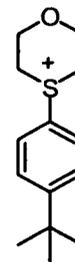
(b2-c-24)



(b2-c-25)

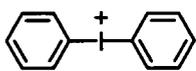


(b2-c-26)

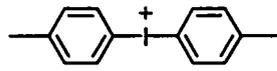


(b2-c-27)

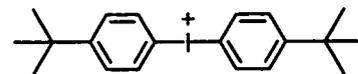
式(b2-2)之陽離子的具體實例包含下述陽離子。



(b2-c-28)

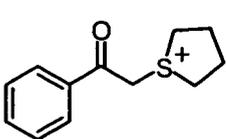


(b2-c-29)

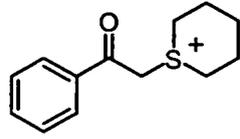


(b2-c-30)

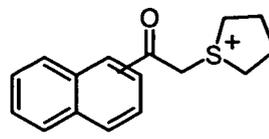
式(b2-3)之陽離子的具體實例包含下述陽離子。



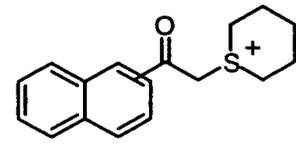
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)



(b2-c-34)

有機陽離子的實例包含，例如日本專利 JP 2010-204646A 所揭示之化合物。

酸產生劑(B)為組合上述磺酸鹽陰離子與有機陽離子之化合物。

上述磺酸鹽陰離子與有機陽離子可視需要組合，例如，如下述表 1 所示。例如，表中，式(b1-s-2)所示磺酸鹽陰離子係表示為「(b1-s-2)」，以及式(b2-c-1)所示有機陽離子係表示為「(b2-c-1)」。

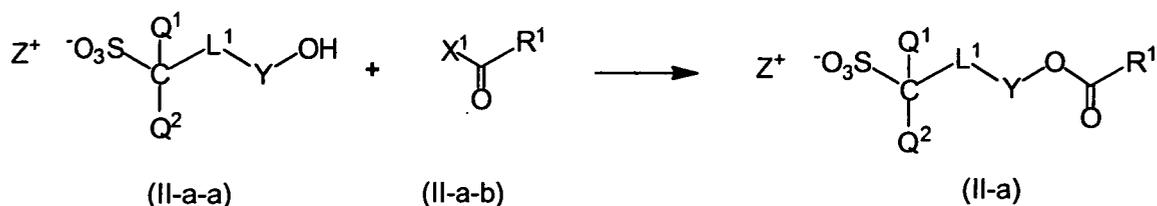
[表 1]

酸產生劑	鹽	Z'
(II-1)	(b1-s-1)	(b2-c-1)
(II-2)	(b1-s-1)	(b2-c-2)
(II-3)	(b1-s-1)	(b2-c-6)
(II-4)	(b1-s-1)	(b2-c-10)
(II-5)	(b1-s-1)	(b2-c-12)
(II-6)	(b1-s-1)	(b2-c-15)
(II-7)	(b1-s-1)	(b2-c-21)
(II-8)	(b1-s-1)	(b2-c-23)
(II-9)	(b1-s-2)	(b2-c-1)
(II-10)	(b1-s-2)	(b2-c-2)
(II-11)	(b1-s-2)	(b2-c-6)
(II-12)	(b1-s-2)	(b2-c-10)
(II-13)	(b1-s-2)	(b2-c-12)
(II-14)	(b1-s-2)	(b2-c-15)
(II-15)	(b1-s-2)	(b2-c-21)
(II-16)	(b1-s-2)	(b2-c-23)
(II-17)	(b1-s-10)	(b2-c-1)
(II-18)	(b1-s-10)	(b2-c-2)
(II-19)	(b1-s-10)	(b2-c-6)
(II-20)	(b1-s-10)	(b2-c-10)
(II-21)	(b1-s-10)	(b2-c-12)
(II-22)	(b1-s-10)	(b2-c-15)
(II-23)	(b1-s-10)	(b2-c-21)
(II-24)	(b1-s-10)	(b2-c-23)
(II-25)	(b1-s-3)	(b2-c-1)
(II-26)	(b1-s-3)	(b2-c-10)
(II-27)	(b1-s-4)	(b2-c-1)
(II-28)	(b1-s-4)	(b2-c-10)
(II-29)	(b1-s-5)	(b2-c-1)
(II-30)	(b1-s-5)	(b2-c-10)
(II-31)	(b1-s-6)	(b2-c-1)
(II-32)	(b1-s-6)	(b2-c-10)
(II-33)	(b1-s-7)	(b2-c-1)
(II-34)	(b1-s-7)	(b2-c-10)



酸產生劑(B)可藉由已知方法或根據已知方法者予以製造。下述式中，基團具有與上述相同定義。

式(II-a)所示之鹽可藉由將式(II-a-a)所示化合物與式(II-a-b)所示化合物於鹼性催化劑存在下於溶劑中反應而製造。



其中， $X^1$ 表示鹵素原子或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1-$ 。

溶劑之較佳實例包含氯仿。鹼性催化劑之較佳實例包含N-甲基吡咯啉。

式(II-a-a)所示化合物可藉由JP 2006-257078A所揭示之方法製造。

式(II-a-b)所示化合物的實例包含七氟丁基氯。

式(II-a)所示之酸產生劑(B)或式(II-b)所示之酸產生劑(B)可分別呈單一鹽使用或呈二種或多種鹽之組合而使用，以及式(II-a)所示之酸產生劑(B)或式(II-b)所示之酸產生劑(B)之組合。

本發明之光阻組成物可包含酸產生劑(B)以外之一種或多種已知之鹽作為酸產生劑。

酸產生劑係分類為非離子系(non-ionic-based)產生劑或離子系(ionic-based)產生劑。

非離子系酸產生劑的實例包含有機鹵化化合物；磺酸酯如2-硝基苄基酯、芳香族磺酸酯、胍磺酸酯、N-磺醯基

氧醯亞胺、磺醯基氧基酮及重氮萘醯 4-磺酸酯；砜如二砜、酮砜及砜重氮甲烷。

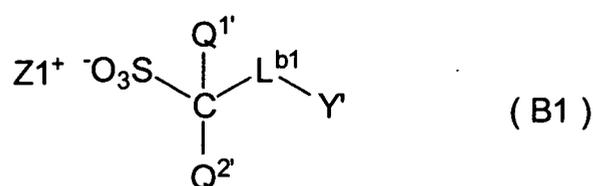
離子系酸產生劑的實例包含具鎊陽離子的鎊鹽(如重氮鎊鹽、鎊鹽、鎊鹽、鎊鹽)。

鎊鹽之陰離子的實例包含磺酸鹽陰離子、磺醯亞胺陰離子及磺醯基甲基化物陰離子。

示於專利文獻 JP S63-26653-A、JP S55-164824-A、JP S62-69263-A、JP S63-146038-A、JP S63-163452-A、JP S62-153853-A、JP S63-146029-A、US3,779,778-B、US3,849,137-B、DE3,914,407-B 及 EP-126,712-A 中者。

再者，作為酸產生劑(B)，可使用根據傳統方法所形成之化合物。

酸產生劑(B)較佳為含氟之酸產生劑，以及更較佳為式(B1)所示之磺酸鹽。



其中  $\text{Q}^1$  及  $\text{Q}^2$  獨立地表示氟原子或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  全氟烷基； $\text{L}^{\text{b}1}$  表示單鍵或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{17}$  二價飽和烴基，及該二價飽和烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$\text{Y}'$  表示視需要經取代之  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{18}$  烷基或視需要經取代之  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_{18}$  脂環族烴基，及該烷基與脂環族烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$  或  $-\text{SO}_2-$  置換；以及

$\text{Z}1^+$  表示有機陽離子。

全氟烷基的實例包含三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基與全氟己基。

其等之中， $Q^1$  及  $Q^2$  獨立地較佳為三氟甲基或氟原子，及更佳為氟原子。

$L^{b1}$  之二價飽和烴基的實例包含下述任一者；

鏈烷二基如亞甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基、庚烷-1, 7-二基、辛烷-1, 8-二基、壬烷-1, 9-二基、癸烷-1, 10-二基、十一烷-1, 11-二基、十二烷-1, 12-二基、十三烷-1, 13-二基、十四烷-1, 14-二基、十五烷-1, 15-二基、十六烷-1, 16-二基、十七烷-1, 17-二基、乙烷-1, 1-二基、甲烷-1, 1-二基、乙烷-1, 1-二基、丙烷-1, 1-二基及丙烷-2, 2-二基；

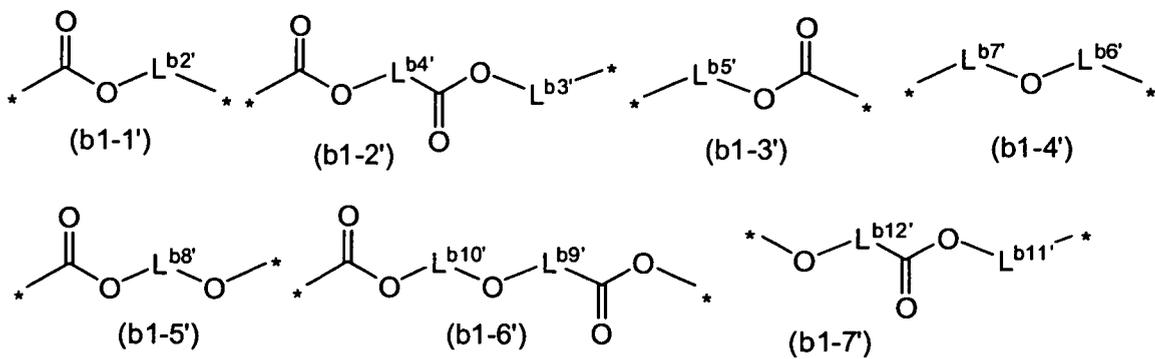
支鏈烷二基如其中鏈烷二基係鍵結如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基及第三丁基之  $C_1$  至  $C_4$  烷基的側鏈之基團，例如丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基、2-甲基丁烷-1, 4-二基；

單脂環族飽和烴基如環烷二基(例如環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 4-二基、1-甲基己烷-1, 2-二基、環己烷-1, 4-二基、環辛烷-1, 2-二基、環辛烷-1, 5-二基)；

多-脂環族飽和烴基如降莖烷-1, 4-二基、降莖烷-2, 5-

二基、金剛烷-1, 5-二基及金剛烷-2, 6-二基；以及  
二種或多種基團之組合。

其中  $L^a$  之飽和烴基所含之一個或多個  $-CH_2-$  係經  $-O-$  或  $-CO-$  置換的飽和烴基的實例較佳包含下述式 (b1-1') 至式 (b1-7') 所示基團。式 (b1-1') 至式 (b1-7') 中，該基團係表示以使回應於式 (B1) 之兩側，亦即，該基團的左側鍵結於  $C(Q^1)(Q^2)-$  及該基團的右側鍵結於  $-Y'$  (與上述之式 (b1-1') 至式 (b1-7') 實例相同)。\* 表示鍵結。



其中， $L^{b2'}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基；

$L^{b3'}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{12}$  二價飽和烴基；

$L^{b4'}$  表示  $C_1$  至  $C_{13}$  二價飽和烴基， $L^{b3'}$  及  $L^{b4'}$  中之碳原子總數至多為 13；

$L^{b5'}$  表示  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基；

$L^{b6'}$  及  $L^{b7'}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基， $L^{b6'}$  及  $L^{b7'}$  中之碳原子總數至多為 16；

$L^{b8'}$  表示  $C_1$  至  $C_{14}$  二價飽和烴基；

$L^{b9'}$  及  $L^{b10'}$  獨立地表示  $C_1$  至  $C_{11}$  二價飽和烴基， $L^{b9'}$  及  $L^{b10'}$  中之碳原子總數至多為 12；

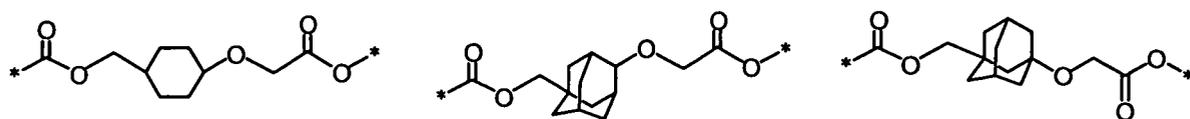
$L^{b11'}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{13}$  二價飽和烴基；

$L^{b12'}$  表示  $C_1$  至  $C_{14}$  二價飽和烴基， $L^{b11'}$  及  $L^{b12'}$  中之碳原子總數至多為 14。

其等之中， $L^{b1}$  較佳為式 (b1-1') 至式 (b1-4') 所示基團，更較佳為式 (b1-1') 或式 (b1-2') 所示基團，以及再較佳為式 (b1-1') 所示基團。特別地，較佳為式 (b1-1') 所示基團其中  $L^{b2'}$  表示單鍵或  $-CH_2-$ 。

式 (b1-1') 至式 (b1-5') 與式 (b1-7') 所示二價基團的具體實例包含式 (b1-1) 至式 (b1-5) 與式 (b1-7) 所示相同基團。

除了式 (b1-6) 所示基團的實例之外，式 (b1-6') 所示二價基團的具體實例包含下述基團。



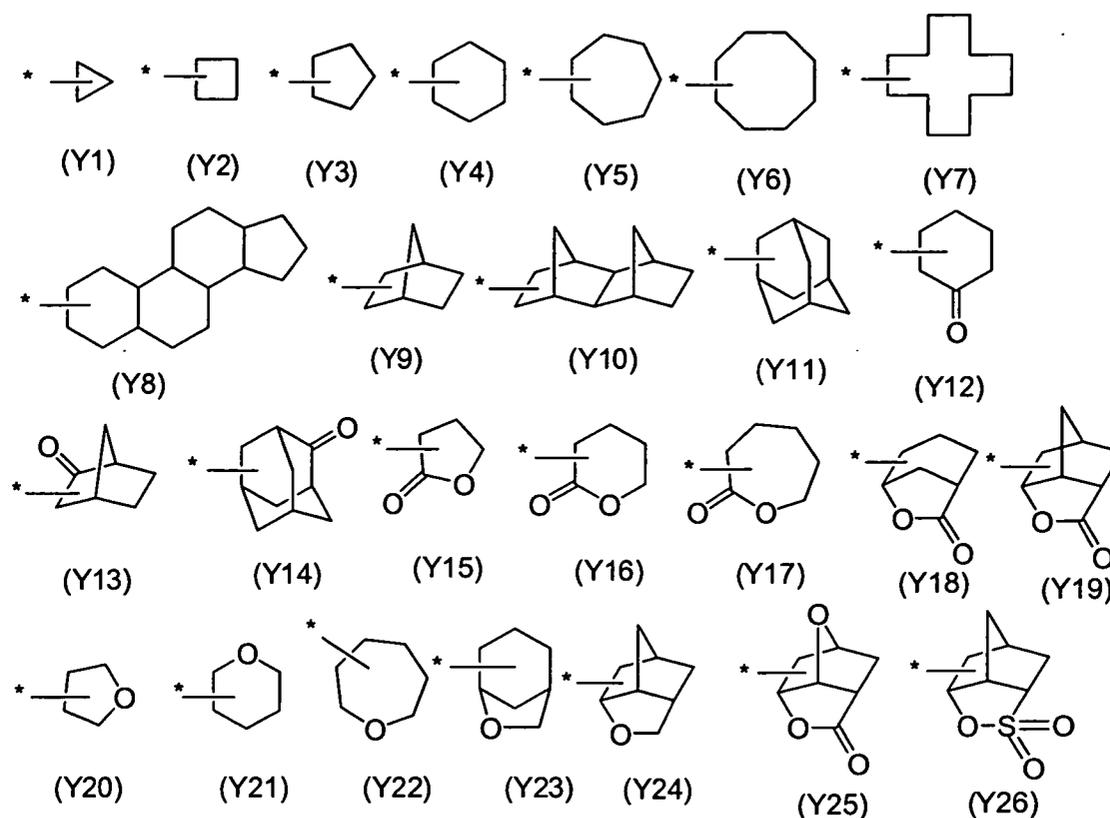
$Y'$  之烷基的實例包含甲基、乙基、1-甲基乙基、1,1-二甲基乙基、2,2-二甲基乙基、丙基、1-甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-丙基丁基、戊基、1-甲基戊基、己基、1,4-二甲基己基、庚基、1-甲基庚基、辛基、甲基辛基、甲基壬基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一碳基、與十二碳基。

$Y$  之烷基較佳為  $C_1$  至  $C_6$  烷基。

$Y'$  之脂環族烴基的實例包含式 (Y1) 至式 (Y11) 所示基團。

$Y'$  之脂環族烴基所含之一個或多個  $-CH_2-$  係經  $-O-$ 、

-CO-或-SO<sub>2</sub>-置換的脂環族烴基的實例包含式(Y12)至式(Y26)所示基團。



其等之中，脂環族烴基較佳為式(Y1)至式(Y19)所示基團之任一者，更較佳為式(Y11)、(Y14)、(Y15)或(Y19)所示基團之任一者，以及再較佳為式(Y11)或(Y14)所示基團。

Y' 可具有取代基。

Y' 之取代基的實例包含鹵素原子、羥基、側氧基、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基、含羥基之C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基、C<sub>3</sub>至C<sub>16</sub>脂環族烴基、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳香族烴基、C<sub>7</sub>至C<sub>21</sub>芳烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>4</sub>醯基、縮水甘油基氧基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>j2</sub>-O-CO-R<sup>b1</sup>基團，其中R<sup>b1</sup>表示C<sub>1</sub>至C<sub>16</sub>烷基、C<sub>3</sub>至C<sub>16</sub>脂環族烴基或C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳香族烴基，j2表示0至4之整數。取代基之烷基、脂環族烴基、芳香族烴基與芳烷基可進一步具有取代基如C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷

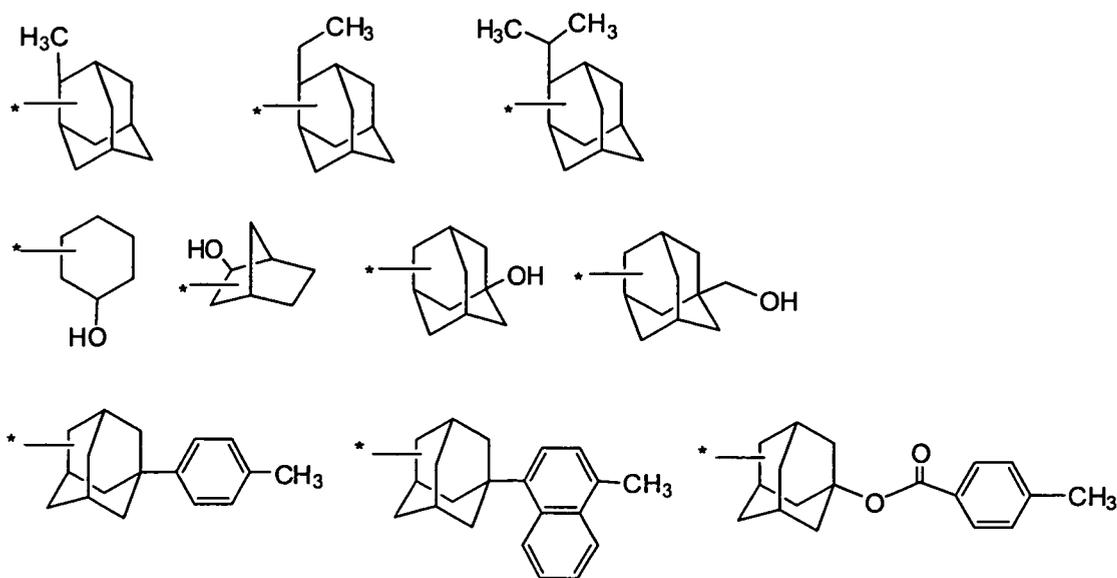
基、鹵素原子、羥基與側氧基。

鹵素原子、芳香族烴基、烷氧基、醯基的實例包含與上述相同的實例。

含羥基之烷基的實例包含羥基甲基與羥基乙基。

芳烷基的實例包含苜基、苯乙基、苯丙基、萘甲基與萘乙基。

Y' 的實例包含下述基團。

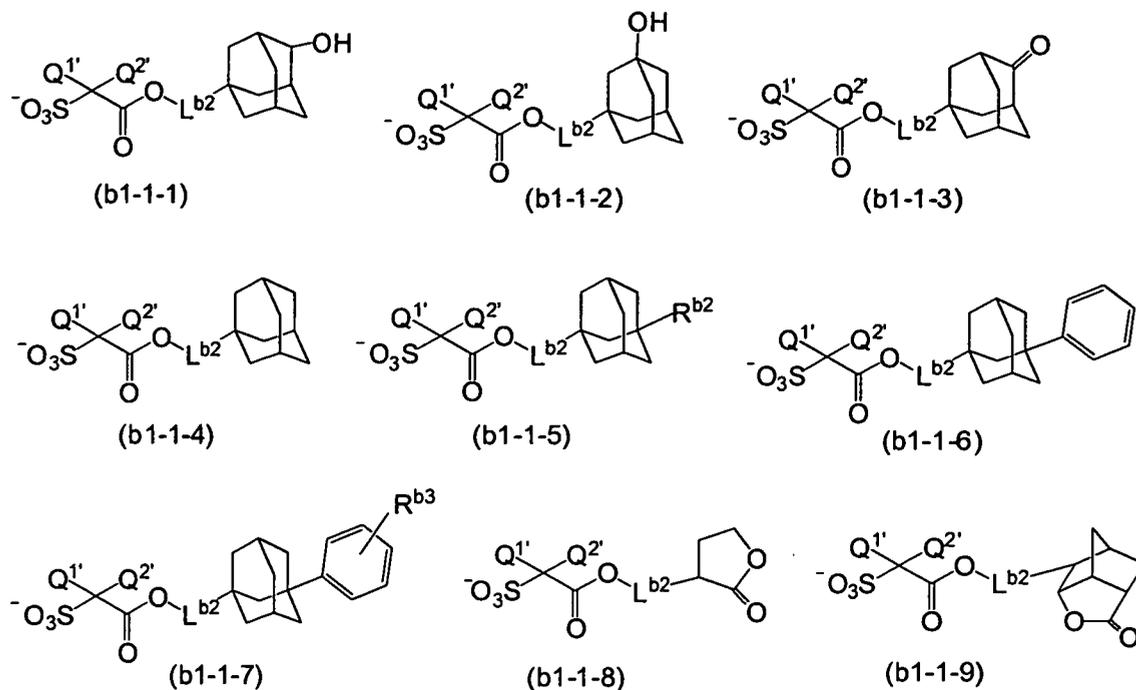


當 Y' 表示烷基以及  $L^{b1}$  表示  $C_1$  至  $C_{17}$  二價脂環族烴基時，鍵結 Y' 之二價脂環族烴基中所含  $-CH_2-$  較佳為經氧原子或羰基置換。此情況中，組成 Y' 之烷基中所含  $-CH_2-$  不經氧原子或羰基置換。

Y' 較佳為視需要經取代之  $C_3$  至  $C_{18}$  脂環族烴基，更較佳為金剛烷基，其視需要經例如側氧基與羥基取代，以及再較佳為金剛烷基、羥基金剛烷基與側氧基金剛烷基。

磺酸鹽陰離子較佳為下述式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 所示之基。式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 中， $Q^1$ 、 $Q^2$  與  $L^{b2}$  表示與

上述相同定義。R<sup>b2</sup> 與 R<sup>b3</sup> 獨立地表示 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基(較佳為甲基)。



磺酸鹽陰離子的實例包含揭示於專利文獻 JP2010-204646A 之磺酸鹽陰離子。

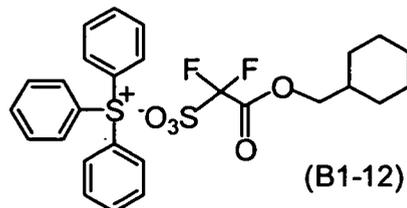
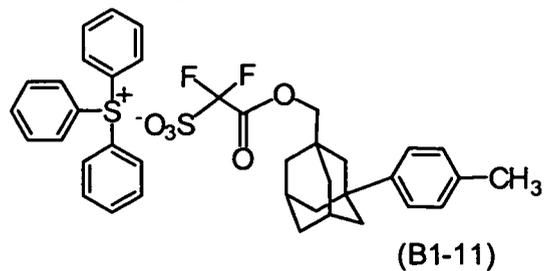
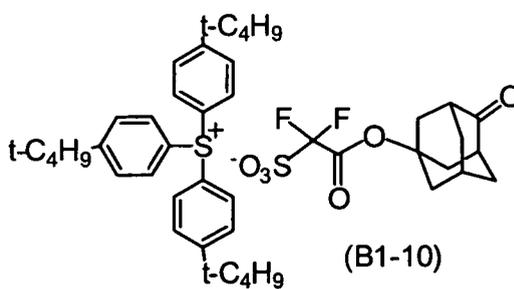
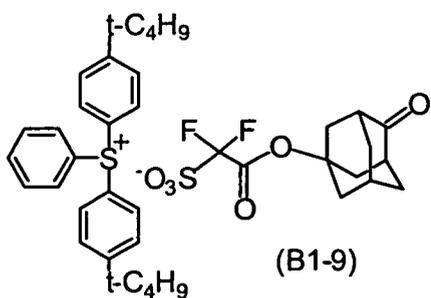
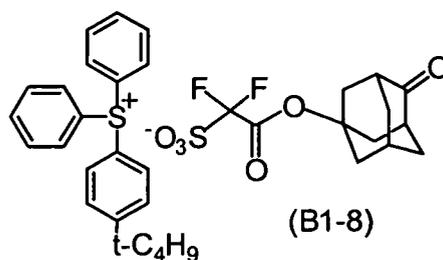
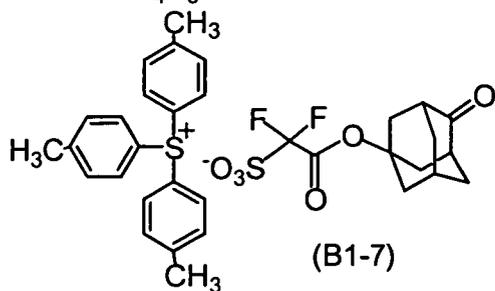
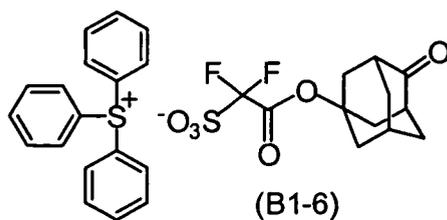
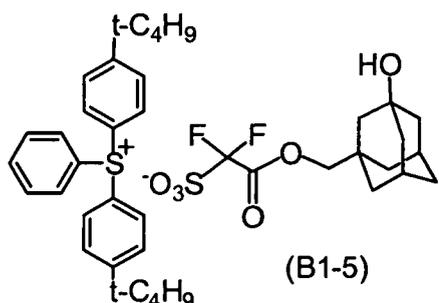
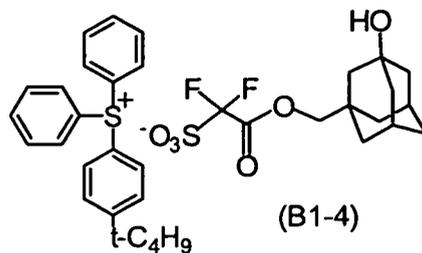
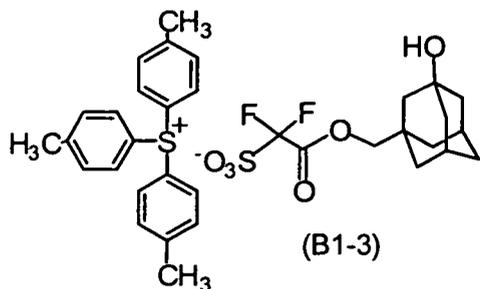
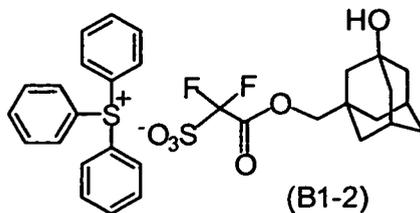
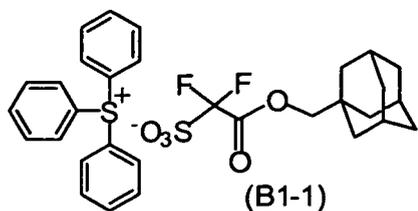
酸產生劑(B1)之陽離子包含式(II-a)或式(II-b)所示酸產生劑之相同陽離子。

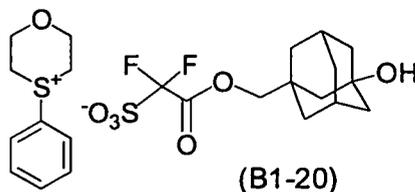
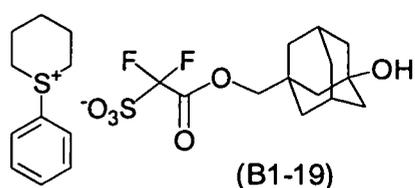
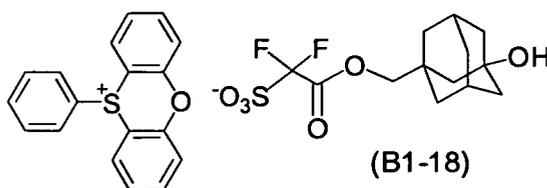
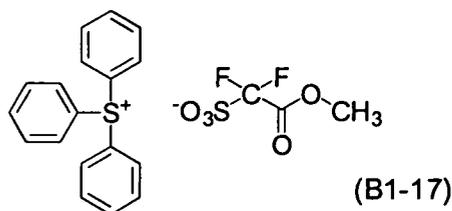
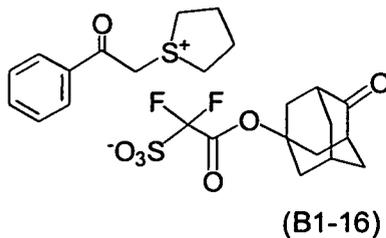
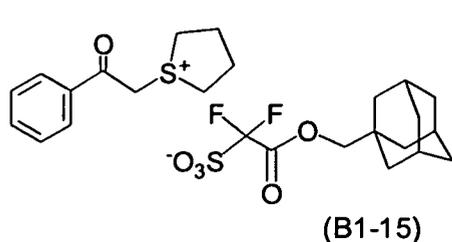
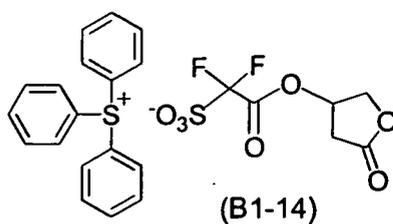
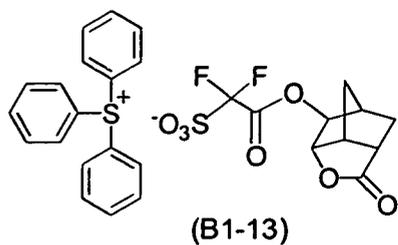
酸產生劑(B1)為組合上述磺酸鹽陰離子與有機陽離子之鹽。

上述磺酸鹽陰離子與有機陽離子可視需要組合，較佳為式(b1-1-1)至式(b1-1-9)所示陰離子之任一者與式(b2-1-1)所示陽離子之組合，以及式(b1-1-3)至式(b1-1-5)或式(b1-1-7)至式(b1-1-9)所示陰離子之任一者與式(b2-3)所示陽離子之組合。

較佳的酸產生劑(B1)係由式(B1-1)至式(B1-20)所示者。其中，較佳為含有三苯基鎰陽離子之式(B1-1)、(B1-2)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)與(B1-14)

以及含有三甲苯基鎢陽離子之式(B1-3)與(B1-7)。





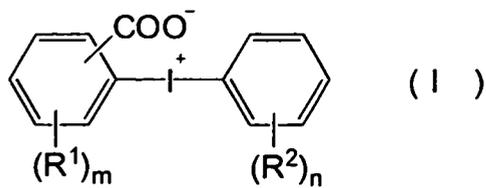
本發明之光阻組成物中，酸產生劑(B)之比例，以樹脂(A)之 100 重量份計之，較佳為不低於 1 重量份(以及更較佳為不低於 3 重量份)，以及不多於 40 重量份(以及更較佳為不多於 35 重量份)。

當本發明之光阻組成物也含有如酸產生劑(B1)之酸產生劑時，其總比例，以樹脂(A)之 100 重量份計之，較佳為不低於 1 重量份(以及更較佳為不低於 3 重量份)，以及不多於 40 重量份(以及更較佳為不多於 35 重量份)。

於此情況中，酸產生劑(B)與如酸產生劑(B1)之酸產生劑(B)以外之酸產生劑之重量比例可為 5/95 至 95/5，較佳為 10/90 至 90/10，以及更較佳為 15/85 至 85/15。

<化合物(I)>

化合物(I)為下述式(I)所示化合物。



其中， $R^1$ 及 $R^2$ 每次出現時獨立地表示 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烴基、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷氧基、 $C_2$ 至 $C_7$ 醯基、 $C_2$ 至 $C_7$ 醯氧基、 $C_2$ 至 $C_7$ 烷氧基羰基、硝基或鹵素原子；

$m$ 及 $n$ 獨立地表示0至4之整數。

$R^1$ 及 $R^2$ 之烴基包含脂肪族烴基、脂環族烴基、芳香族烴基與其組合之任一者。

脂肪族烴基的實例包含烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基與壬基。

脂環族烴基為單環或多環烴基，以及飽和或不飽和烴基之任一者。其實例包含環烷基如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環壬基與環十二基；金剛烷基與降莖基。該脂環族烴基較佳為飽和烴基。

芳香族烴基的實例包含芳基如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-丙基苯基、4-異丙基苯基、4-丁基苯基、4-第三丁基苯基、4-己基苯基、4-環己基苯基、蔥基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、均三甲苯基、聯苯基、啡基、2,6-二乙基苯基與2-甲基-6-乙基苯基。

其組合的實例包含烷基-環烷基、環烷基-烷基、芳烷基(例如苯基甲基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基-1-

丙基、1-苯基-2-丙基、2-苯基-2-丙基、3-苯基-1-丙基、4-苯基-1-丙基、5-苯基-1-戊基與 6-苯基-1-己基)。

烷氧基的實例包含甲氧基與乙氧基。

醯基的實例包含乙醯基、丙醯基、苄醯基與環己烷羧基。

醯氧基的實例包含其中氧基(-O-)鍵結至醯基的基團。

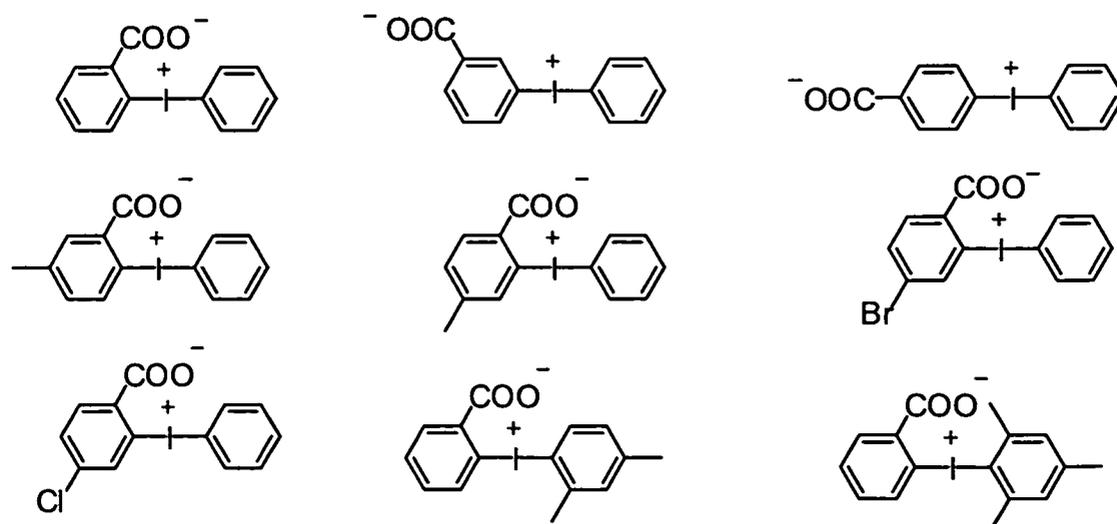
烷氧基羰基的實例包含其中羰基(-CO-)鍵結至烷氧基的基團，如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、第二丁氧基羰基與第三頂氧基羰基。

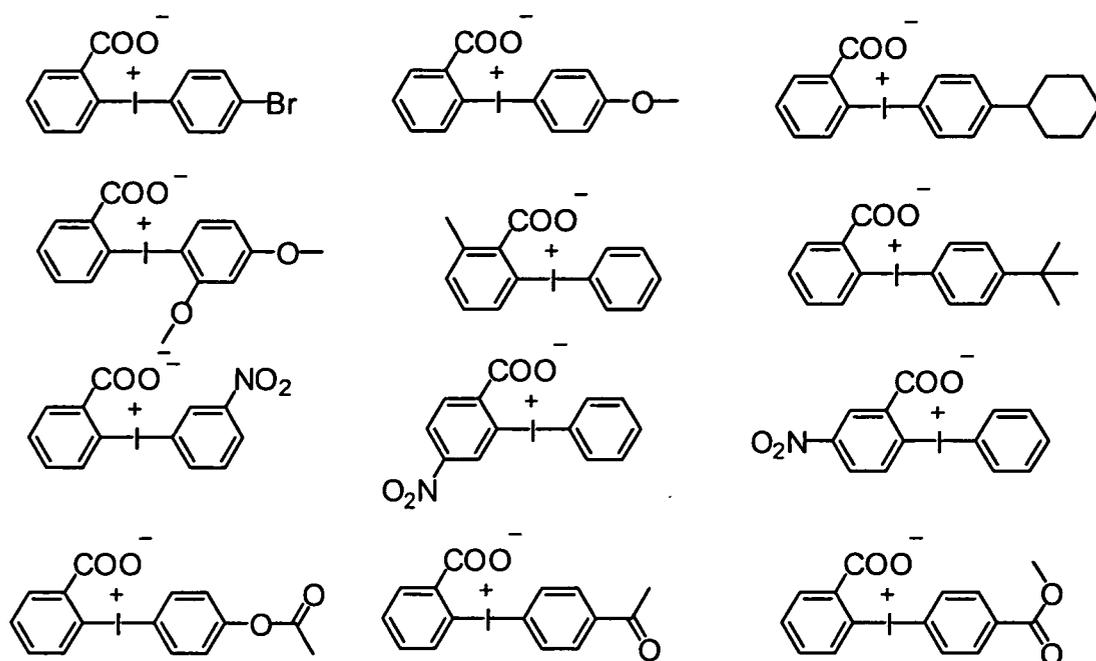
鹵素原子的實例為氯原子、氟原子與溴原子。

式(I)中， $R^1$  及  $R^2$  每次出現時獨立地較佳表示  $C_1$  至  $C_6$  烴基、 $C_1$  至  $C_4$  烷氧基、 $C_2$  至  $C_5$  醯基、 $C_2$  至  $C_4$  醯氧基、 $C_2$  至  $C_4$  烷氧基羰基、硝基或鹵素原子。

$m$  及  $n$  獨立地較佳表示 0 至 3 之整數，更較佳為 0 至 2 之整數，以及更較佳為 0。

化合物(I)的具體實例包含下述化合物。





化合物(I)可藉由揭示於「Tetrahedron Vol. 45, No. 19, p6281-6296」的方法製造。再者，可使用市售化合物作為化合物(I)。

本發明之光阻組成物中，以該光阻組成物之總固體比例計之，化合物(I)的比例較佳為 0.01 至 5 重量%，以及更較佳為 0.01 至 3 重量%，以及再較佳為 0.01 至 1 重量%。

#### <溶劑(E)>

本發明之光阻組成物較佳包含溶劑(E)。溶劑(E)的比例為 90 重量%或更高，較佳為 92 重量%或更高，以及更較佳為 94 重量%或更高，且亦較佳為 99 重量%或更低以及更較佳為 99.9 重量%或更低。溶劑(E)的比例可藉由習知分析方法如液相層析與氣相層析而測定。

溶劑(E)的實例包括二醇醚酯類例如乙基賽路蘇乙酸酯(ethylcellosolve acetate)、甲基賽路蘇乙酸酯(methylcellosolve acetate)與丙二醇單甲醚乙酸酯；二

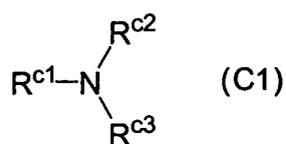
醇醚類例如丙二醇單甲基醚；醚類例如二乙二醇二甲醚；  
 酯類例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯與丙酮酸乙酯；  
 酮類例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮與環己酮；及環狀  
 酯類例如  $\gamma$ -丁內酯。彼等溶劑可單獨或為二或多種的混  
 合物使用。

### <鹼性化合物(C)>

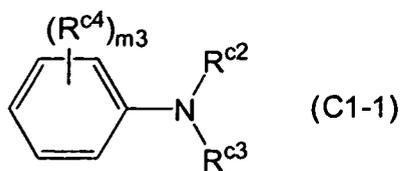
本發明之光阻組成物可含有鹼性化合物(C)。鹼性化  
 物(C)為具有淬滅酸之性質的化合物，具體地，淬滅由酸產  
 生劑(B)產生的酸，且被稱為「淬滅劑」。

關於鹼性化合物(C)，較佳為含氮之鹼性化合物(例如  
 胺及鹼性銨鹽)。該胺可為脂肪族胺或芳香族胺。脂肪族胺  
 包含一級胺、二級胺及三級胺之任一者。芳香族胺包含其  
 中胺基係鍵結至芳香環的胺如苯胺，及雜芳香族胺如吡啶。

較佳的鹼性化合物(C)包含下述式(C1)至式(C8)所示  
 化合物。其中，更較佳為式(C1-1)所示化合物。



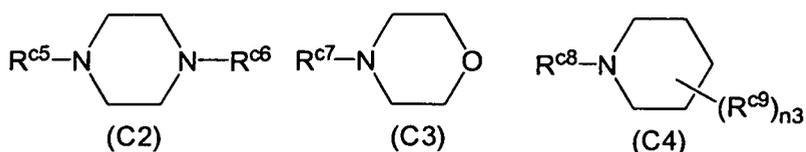
其中， $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$  及  $\text{R}^{\text{c}3}$  獨立地表示氫原子、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基、  
 $\text{C}_5$  至  $\text{C}_{10}$  脂環族烴基或  $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{10}$  芳香族烴基，該烷基及脂環  
 族烴基所含之一個或多個氫原子可經羥基、胺基或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$   
 烷氧基置換，該芳香族烴基所含之一個或多個氫原子可經  
 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷氧基、 $\text{C}_5$  至  $\text{C}_{10}$  脂環族烴基或  $\text{C}_6$  至  
 $\text{C}_{10}$  芳香族烴基置換。



其中， $R^{c2}$  及  $R^{c3}$  具有與上述相同定義；

$R^{c4}$  每次出現時表示  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_5$  至  $C_{10}$  脂環族烴基或  $C_6$  至  $C_{10}$  芳香族烴基；

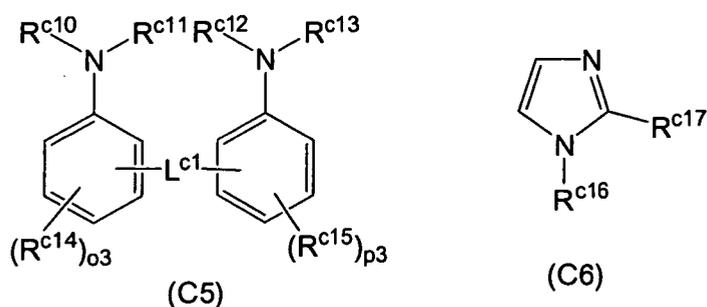
$m_3$  表示 0 至 3 之整數。



其中， $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{c7}$  及  $R^{c8}$  獨立地表示上述  $R^{c1}$  中所述基團之任一者；

$R^{c9}$  每次出現時獨立地表示  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  脂環族烴基或  $C_2$  至  $C_6$  烷醯基；

$n_3$  表示 0 至 8 之整數。

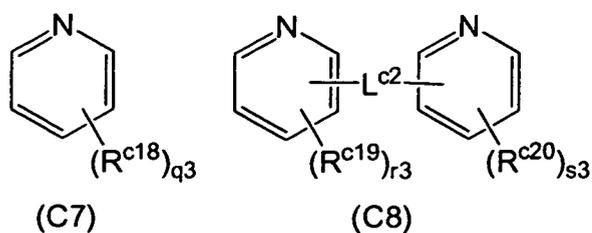


其中， $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 、 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$  及  $R^{c16}$  獨立地表示上述  $R^{c1}$  中所述基團之任一者；

$R^{c14}$ 、 $R^{c15}$  及  $R^{c17}$  每次出現時獨立地表示上述  $R^{c4}$  中所述基團之任一者；

$o_3$  及  $p_3$  表示 0 至 3 之整數；

$L^{c1}$  表示二價  $C_1$  至  $C_6$  烷二基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$  或其組合。



其中， $R^{c18}$ 、 $R^{c19}$  及  $R^{c20}$  每次出現時獨立地表示上述  $R^{c4}$  中所述基團之任一者；

$q3$ 、 $r3$  及  $s3$  表示 0 至 3 之整數；

$L^{c2}$  表示單鍵、 $C_1$  至  $C_6$  烷二基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$  或其組合。

上述式中，烷基、脂環族基、芳香族基、烷氧基與烷二基的實例為與上述實例相同。

烷醯基的實例包含乙醯基、2-甲基乙醯基、2,2-二甲基乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基及 2,2-二甲基丙醯基。

式(C1)所示之胺的具體實例包含 1-萘基胺及 2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-, 3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、甲基二丁基胺、甲基二戊基胺、甲基二己基胺、甲基二環己基胺、甲基二庚基胺、甲基二辛基胺、甲基二壬基胺、甲基二癸基胺、乙基二丁基胺、乙基二戊基胺、乙基二己

基胺、乙基二庚基胺、乙基二辛基胺、乙基二壬基胺、乙基二癸基胺、二環己基甲基胺、參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷及 4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

其等之中，較佳為二異丙基苯胺，特別地更佳為 2,6-二異丙基苯胺作為鹼性化合物(C)而包含於本光阻組成物中。

式(C2)所示化合物的具體實例包含，例如，六氫吡啶。

式(C3)所示化合物的具體實例包含，例如，嗎啉。

式(C4)所示化合物的具體實例包含，例如，六氫吡啶、揭示於專利文獻 JP H11-52575A 之具有六氫吡啶骨架之受阻胺化合物。

式(C5)所示化合物的具體實例包含，例如，2,2'-亞甲基雙苯胺。

式(C6)所示化合物的具體實例包含，例如，咪唑及 4-甲基咪唑。

式(C7)所示化合物的具體實例包含，例如，吡啶及 4-甲基吡啶。

式(C8)所示化合物的具體實例包含，例如，1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(4-吡啶基氧基)乙烷、二(2-吡啶基)丙酮、4,4'-

二吡啶基硫化物、4,4'-二吡啶基二硫化物、2,2'-二吡啶基胺、2,2'-二皮考基胺及聯吡啶。

銨鹽的實例包括氫氧化四甲基銨、氫氧化四異丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化 3-(三氟甲基)苯基三甲基銨、水楊酸四正丁基銨與膽鹼。

以光阻組成物之總固體比例計之，鹼性化合物(C)之比例較佳為 0.01 至 5 重量%，更較佳為 0.01 至 3 重量%，以及再較佳為 0.01 至 1 重量%。

<其他成分(後文中可稱為「其他成分(F)」)>

根據需要，光阻組成物亦可包含少量之各種添加劑如增感劑、溶解抑制劑、界面活性劑、安定劑與染料。

<製備光阻組成物>

本光阻組成物可藉由混合樹脂(A)、酸產生劑(II)以及化合物(I)、與鹼性化合物(C)、溶劑(E)、酸產生劑(B)及必要時之鹼性化合物與其他成分(F)而製備。混合的順序沒有特別限制。混合可以任意順序實施。混合溫度，取決於樹脂種類與樹脂於溶劑(E)的溶解度，可調整合適溫度於 10 至 40°C 範圍內。混合時間，取決於混合溫度，可調整合適時間於 0.5 至 24 小時範圍內。混合工具沒有特別限制。可適用攪拌混合。

混合上述成分後，本光阻組成物可經由具有約 0.003 至 0.2  $\mu\text{m}$  孔徑的過濾器將混合物過濾而製備。

<光阻圖案的製造方法>

本發明之光阻圖案的製造方法包含下述步驟：

- (1) 施用本發明之光阻組成物至基材上；
- (2) 乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
- (3) 曝光該組成物層；
- (4) 加熱該經曝光之組成物層；以及
- (5) 顯影經加熱之組成物層。

施用光阻組成物至基材通常可經由使用光阻施用裝置進行，例如已知於半導體微製程技術領域的旋塗器。施用光阻組成物之厚度可藉由調控光阻施用裝置之各種條件而調整。該等條件可根據事先進行的預備試驗加以選擇。基材可自欲用於微製程之各種基材加以選擇。光阻組成物施用之前，可潤洗基材，且可藉由使用市售可得之抗反射組成物於基材上形成有機抗反射膜。

乾燥所施用之組成物層，舉例而言，可使用加熱裝置例如熱板(所謂「預烤」)、減壓裝置或其組合而進行。因此，溶劑由光阻組成物蒸發且形成溶劑經移除之組成物層。加熱裝置或減壓裝置之條件可取決於所使用之溶劑種類而調整。此情形之溫度通常在 50 至 200°C 之範圍內。此外，壓力通常在 1 至  $1.0 \times 10^5$  Pa 之範圍內。

所得組成物層通常使用曝光裝置或液體浸潤式曝光裝置曝光。曝光通常透過對應於所需圖案之遮罩進行。可使用各種類型之曝光光源，例如以紫外線雷射例如 KrF 準分子雷射(波長：248nm)、ArF 準分子雷射(波長：193nm)、F<sub>2</sub> 準分子雷射(波長：157nm)照射，或以得自固態雷射光源

之遠紫外線波長轉換之雷射光(YAG 或半導體雷射等)或真空紫外線諧波雷射光等照射等。又，曝光裝置可為放射電子束或極短紫外線(EUV)者。

曝光後，使組成物層進行加熱處理(所謂「曝光後烘烤」)以促進脫保護反應。熱處理可使用如熱板之加熱裝置進行。加熱溫度通常在 50 至 200°C 之範圍內，較佳為 70 至 150°C 之範圍內。

加熱處理後，通常以鹼性顯影溶液且使用顯影裝置使組成物層顯影。此處之顯影意指將組成物層於熱處理後以鹼性溶液接觸。因此，組成物層之經曝光部份溶解於鹼性溶液中並移除，而組成物之未曝光部分則保留於基材上，因而產生光阻圖案。於此，關於鹼性顯影液，可使用此領域中所用之各種類型鹼性水溶液。其實例包括氫氧化四甲基銨與氫氧化(2-羥乙基)三甲銨(一般名稱：膽鹼)之水溶液。

顯影後，較佳以超純水潤洗基材與圖案且移除任何殘留於其上之水。

#### <應用>

本發明之光阻組成物有用於作為例如應用 ArF、KrF 等之準分子雷射微影法的光阻組成物，以及用於電子束(EB)曝光微影法及極短紫外光(EUV)曝光微影法，以及液體浸潤曝光微影法之光阻組成物。

本發明之光阻組成物可使用於半導體微製程以及液晶、電路板之熱印刷頭的製造等，以及其他光製造方法，

其可適合使用於廣範圍的應用。

### 實施例

本發明將藉由實施例更具體說明，但該等實施例不侷限本發明範疇。

除非另行指明，實施例及比較例中所有用於表現比例或量的百分比或份係根據重量。

樹脂的組成比例(相對於該樹脂之用於製備之各單體所衍生之結構單元的共聚合比例)係藉由測量反應完成後經由液相層析之反應溶液未反應之單體量，以及計算由所得產物中用於聚合之單體量而計算得。

重量平均分子量係使用聚苯乙烯作為標準品，藉由凝膠滲透層析所測量的值。

管柱：TSKgel Multipore HXL-Mx3+保護管柱(Tosoh Co. ltd.)

洗提液：四氫呋喃

流速：1.0mL/min

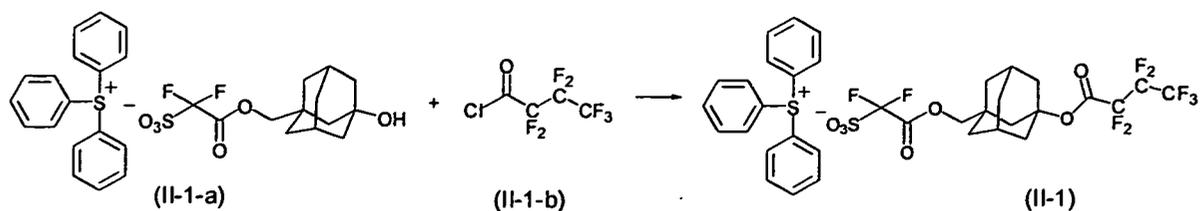
偵測裝置：RI 偵測器

管柱溫度：40°C

注射量：100  $\mu$ L

用於計算分子量之標準材料：標準聚苯乙烯(Tosoh Co., ltd.)

合成例 1：合成式(II-1)所示之鹽



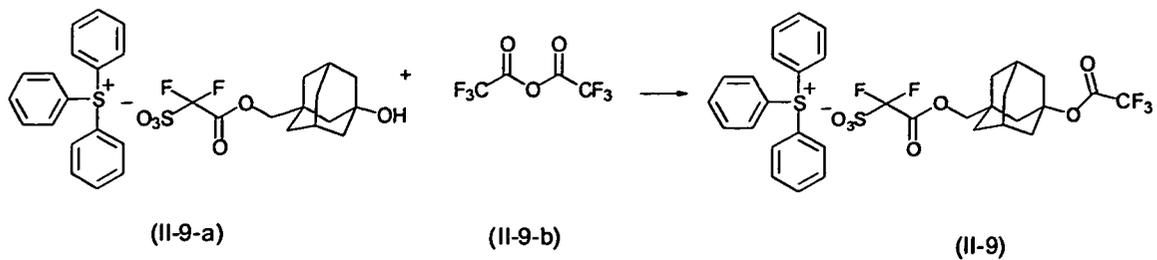
式(II-1-a)所示之鹽係藉由 JP 2006-257078A 之實施例 2 揭示之方法合成。

饋料 3.00 份之式(II-1-a)所示之鹽、30.00 份之氯仿 0.85 份之 N-甲基吡咯啉，且於 0°C 攪拌 30 分鐘。添加 1.74 份之式(II-1-b)所示化合物至所得混合物中且於 0°C 攪拌 30 分鐘。添加 150 份之氯仿與 40 份之 5%草酸溶液至所得混合物中，攪拌，且分離以獲得有機層。添加 50 份之離子交換水至所得有機層中，攪拌，且分離以獲得有機層。此以水潤洗操作重複五次。添加 1.00 份之活性碳至所得有機層中，於 23°C 攪拌 30 分鐘後過濾。濃縮濾液以獲得濃縮物。添加 10 份之乙腈至該濃縮物中以溶解濃縮物後，濃縮所得溶液以獲得濃縮物。添加 20 份之乙酸乙酯至該濃縮物中，攪拌以及移除上清部分。對所得殘質添加 20 份之第三丁基甲基醚，攪拌以及移除上清部分。添加氯仿至溶解所得殘質中，濃縮所得溶液，因而製得 2.19 份之式(II-1)所示之鹽。

MS(ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 263.1

MS(ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 535.1

合成例 2：合成式(II-9)所示之鹽



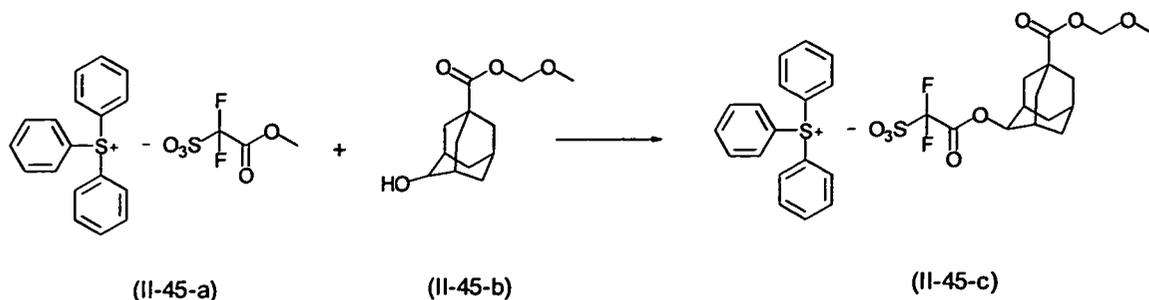
式(II-9-a)所示之鹽係藉由 JP2006-257078A 之實施例 2 揭示之方法合成。

饋料 3.00 份之式(II-9-a)所示之鹽、30.00 份之氯仿 0.85 份之 N-甲基吡咯啉，且於 0°C 攪拌 30 分鐘。添加 1.57 份之式(II-9-b)所示化合物至所得混合物中且於 0°C 攪拌 30 分鐘。添加 150 份之氯仿與 40 份之 5%草酸溶液至所得混合物中，攪拌，且分離以獲得有機層。添加 50 份之離子交換水至所得有機層中，攪拌，且分離以獲得有機層。此以水潤洗操作重複五次。添加 1.00 份之活性碳至所得有機層中，於 23°C 攪拌 30 分鐘後過濾。濃縮濾液以獲得濃縮物。添加 10 份之乙腈至該濃縮物中以溶解濃縮物，且濃縮所得溶液以獲得濃縮物。添加 20 份之乙酸乙酯至該濃縮物中，攪拌以及移除上清部分。對所得殘質添加 20 份之第三丁基甲基醚，攪拌以及移除上清部分。添加氯仿至溶解所得殘質，濃縮所得溶液，因而製得 1.84 份之式(II-9)所示之鹽。

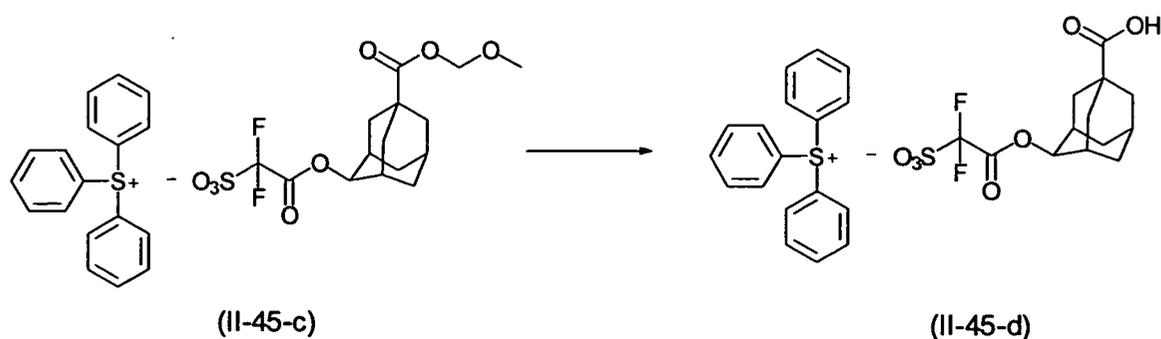
MS(ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 263.1

MS(ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 435.1

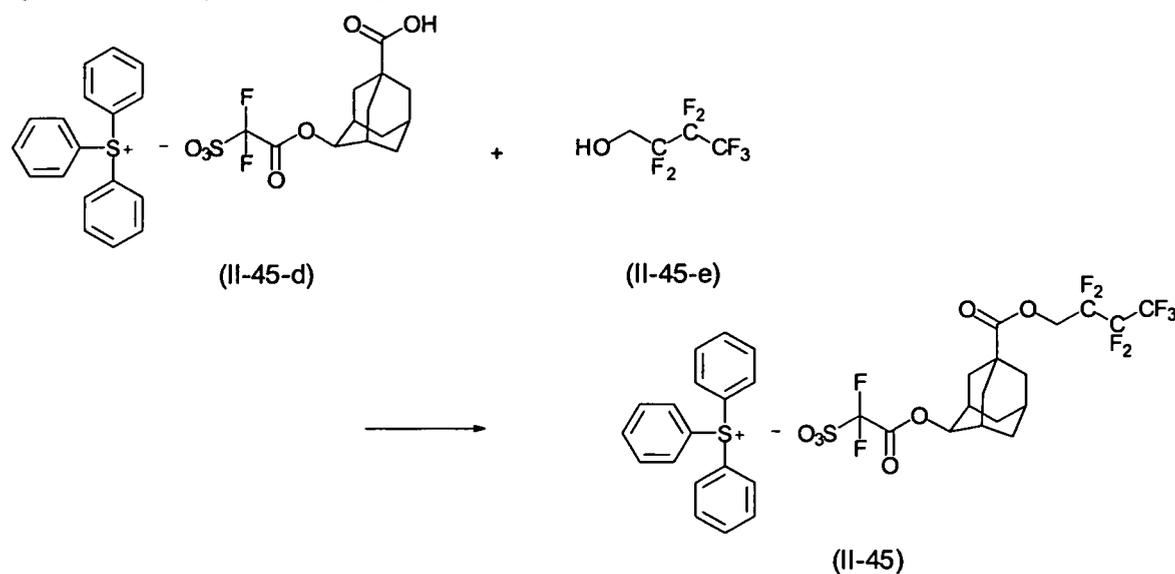
合成例 3：合成式(II-45)所示之鹽



饋料 10.00 份之式(II-45-a)所示之鹽與 80.00 份之氯仿，攪拌至溶解。添加 7.97 份之式(II-45-b)所示化合物至所得溶液中，然後添加 0.15 份之胺化鋰，且於 23°C 攪拌 30 分鐘。添加 13.00 份之分子篩(5A; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)至所得混合物中，攪拌且於 60°C 加熱 8 小時。所得混合物冷卻至 23°C，過濾以獲得濾液。添加 24.53 份之離子交換水至濾液中，攪拌且分離以獲得有機層。所得有機層以水潤洗 2 次。然後，添加 1.33 份之活性炭至所得有機層，攪拌且過濾。濃縮所得濾液，因而製得 20.20 份之淺黃色油。添加 60.60 份之乙腈至所得之 20.20 份之淺黃色油以溶解之，濃縮所得溶液，添加 81.80 份之乙酸乙酯。濃縮所得溶液，添加 76.60 份之甲基第三丁基醚，攪拌所得混合物，移除所得上清部份以收集下層，濃縮所得之層。添加 66.00 份之乙酸乙酯至所得濃縮物中，攪拌，移除所得上清部份以收集下層。濃縮所得之層，因而製得 11.96 份之式(II-45-c)所示之鹽。



將 6.60 份之式(II-45-c)所示之鹽、40.00 份之氯仿、7.70 份之 1N 鹽酸與 7.70 份之甲醇添加至所得混合物，該混合物於 23°C 攪拌 15 小時。其後，對其添加 40 份之 1N 碳酸氫鈉溶液，攪拌且分離以獲得有機層。添加 40 份之離子交換水至所得有機層中，攪拌且分離以獲得有機層。所得有機層以水潤洗三次。添加 1.00 份之活性碳至所得有機層中，攪拌且過濾。濃縮濾液，因而製得 7.71 份之式(II-45-d)所示之鹽。



饋料 3.09 份之式(II-45-d)所示之鹽、15.50 份之乙腈 0.89 份之羰基二咪唑，且於 50°C 攪拌 2 小時。所得混合物冷卻至 40°C，以滴加形式對其添加 1.00 份之式(II-45-e)所示化合物經溶解於 9.00 份之乙腈之溶液，於 40°C 反應 3 小時。然後冷卻所得反應物，對該反應物添加 30 份之氯仿與 30 份之離子交換水，攪拌，且分離以獲得有機層。添加 30 份之離子交換水至所得有機層中，重複潤洗直至水層經中和。添加 1.00 份之活性碳至所得有機層中，攪拌且過濾。濃縮濾液以獲得濃縮物。添加 10 份之乙

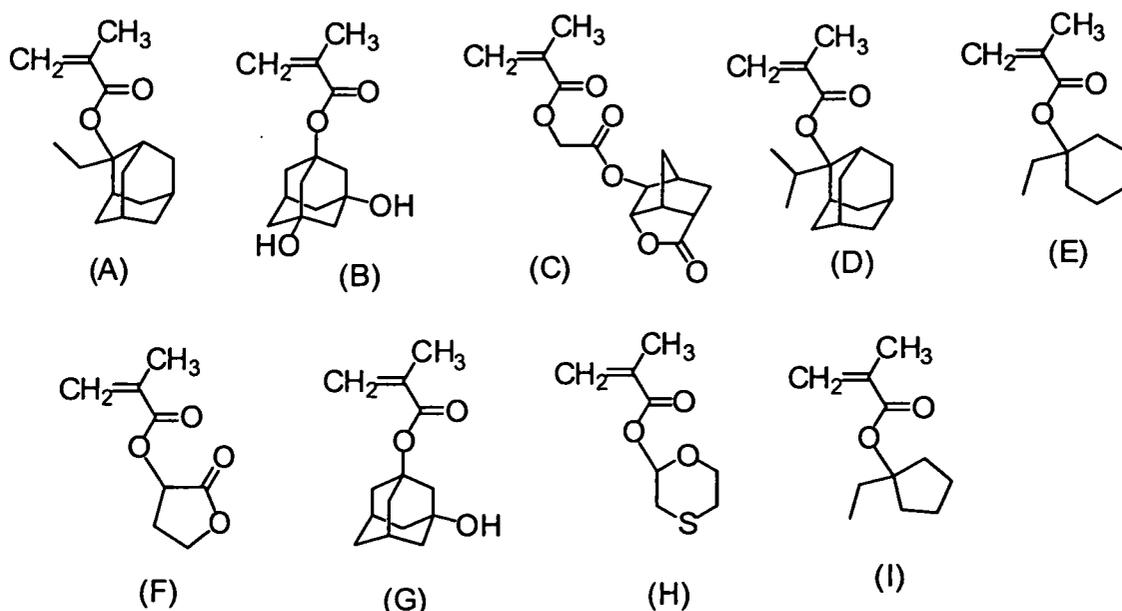
腈至該濃縮物中以溶解濃縮物，且移除所得上清部分。添加 10 份之第三丁基甲基醚至所得殘質中，攪拌以及移除上清部分。添加氯仿至溶解所得殘質，濃縮所得溶液，因而製得 2.24 份之式(II-45)所示之鹽。

MS(ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 263.1

MS(ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 535.1

### 樹脂之合成例

使用於樹脂合成之單體係下述者。

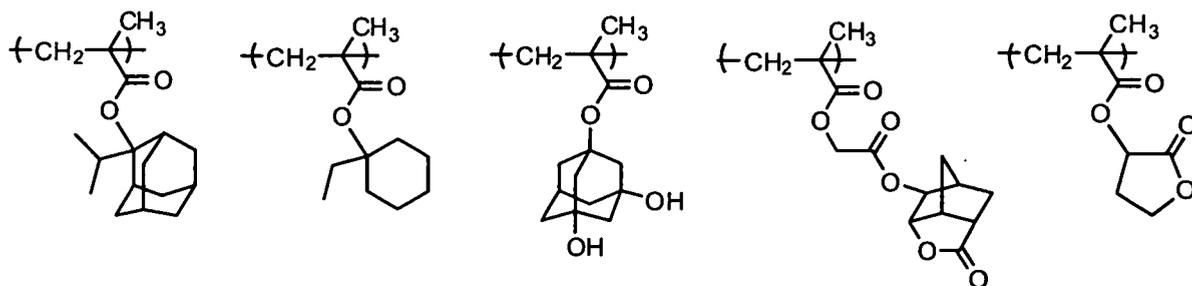


該等單體稱為「單體(A)」至「單體(I)」。

### 合成例：合成樹脂 A1

單體(D)、單體(E)、單體(B)、單體(C)及單體(F)係以單體(D)：單體(E)：單體(B)：單體(C)：單體(F)=50：5：4：33：8之莫耳比一起混合，且添加相當於單體總量為 1.2 倍重量的二噁烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1.8 莫耳%及 5.4 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C

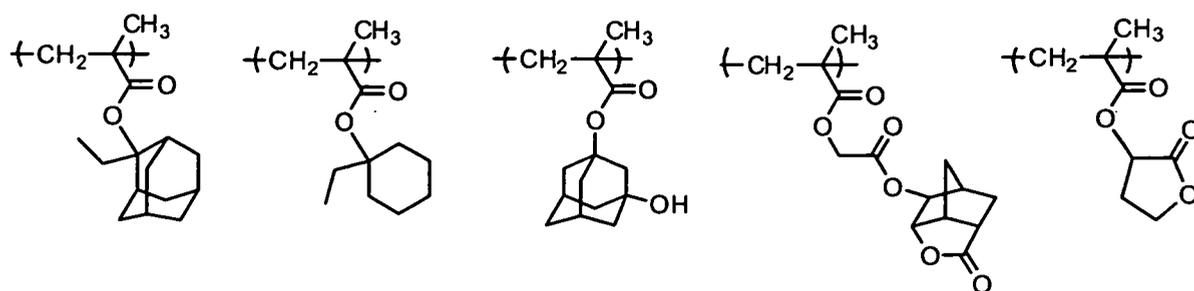
加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複 2 次，製得 71% 產率之具有重量平均分子量約 4700 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A1。各結構單元之莫耳比為結構單元(D)：結構單元(E)：結構單元(B)：結構單元(C)：結構單元(F)=40.6：5.1：4.8：39.7：9.8。



合成例：合成樹脂 A2

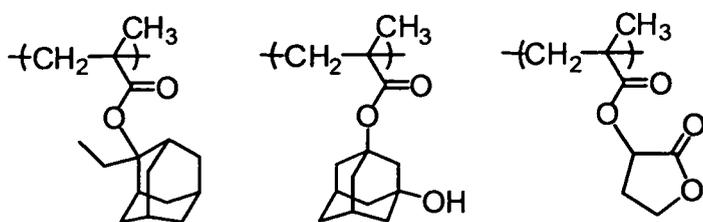
單體(A)、單體(E)、單體(G)、單體(C)及單體(F)係以單體(A)：單體(E)：單體(G)：單體(C)：單體(F)=45：5：9：33：8 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.2 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 2.0 莫耳%及 6.0 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等

操作重複三次，製得 80%產率之具有重量平均分子量約 4200 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A2。各結構單元之莫耳比為結構單元(A)：結構單元(E)：結構單元(G)：結構單元(C)：結構單元(F)=35.2：5.4：9.8：39.8：9.8。



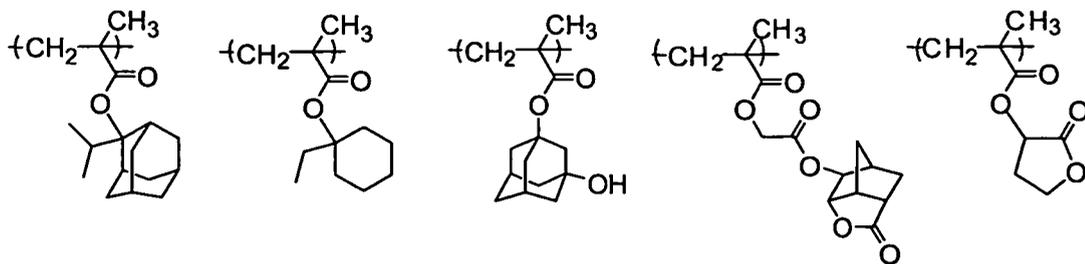
### 合成例：合成樹脂 A3

單體(A)、單體(G)及單體(F)係以單體(A)：單體(G)：單體(F)=50：25：25 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1.0 莫耳%及 3.0 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 80°C 加熱約 8 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複三次，製得 60%產率之具有重量平均分子量約 9200 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A3。



#### 合成例：合成樹脂 A4

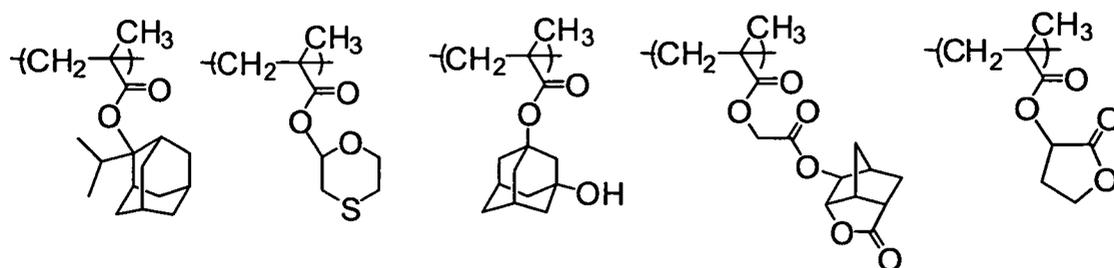
單體(D)、單體(E)、單體(G)、單體(C)及單體(F)係以單體(D)：單體(E)：單體(G)：單體(C)：單體(F)=30：14：6：20：30 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複二次，製得 60% 產率之具有重量平均分子量約 7000 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A4。



#### 合成例：合成樹脂 A5

單體(D)、單體(H)、單體(G)、單體(C)及單體(F)係以單體(D)：單體(H)：單體(G)：單體(C)：單體(F)=30：14：

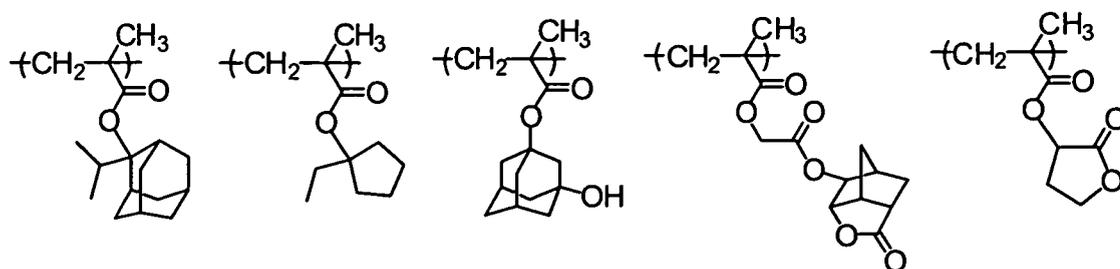
6 : 20 : 30 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複二次，製得 62% 產率之具有重量平均分子量約 7400 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A5。



#### 合成例：合成樹脂 A6

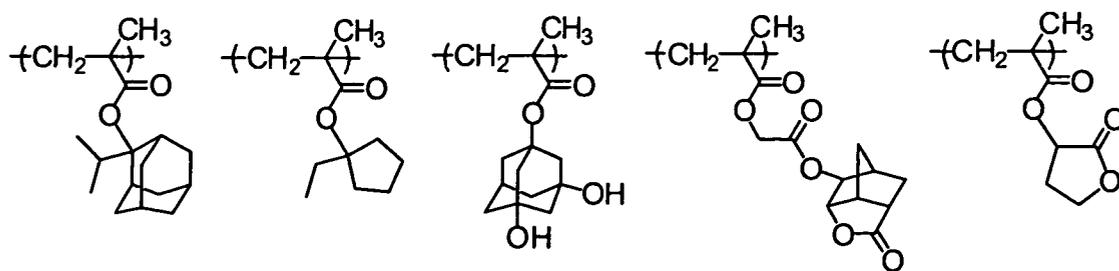
單體(D)、單體(I)、單體(G)、單體(C)及單體(F)係以單體(D)：單體(I)：單體(G)：單體(C)：單體(F)=30：14：6：20：30 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹

脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複二次，製得 68%產率之具有重量平均分子量約 8200 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A6。



合成例：合成樹脂 A7

單體(D)、單體(I)、單體(B)、單體(C)及單體(F)係以單體(D)：單體(I)：單體(B)：單體(C)：單體(F)=30：15：3：27：20 之莫耳比一起混合物，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複二次，製得 73%產率之具有重量平均分子量約 7900 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A7。



(製備光阻組成物)

光阻組成物係藉由列示於表 2 之各成分混合與溶解後，經由具有  $0.2\ \mu\text{m}$  孔徑的氟樹脂過濾器過濾而製備。

[表 2]

(單位：份)

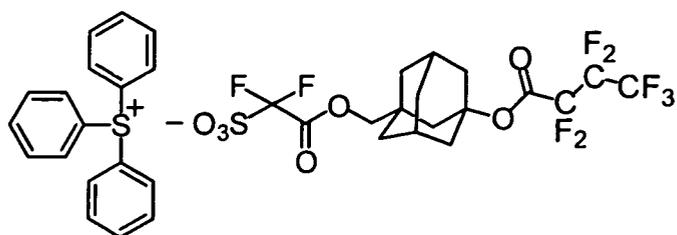
實施例	樹脂	酸產生劑	化合物 (I)	鹼性化合物	BP/PEB (°C/°C)
1	A1=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	95/85
2	A2=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	110/105
3	A1=10	II-1/B1=0.6/0.6	D1=0.1	—	95/85
4	A3=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	110/105
5	A4=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	95/85
6	A5=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	95/85
7	A5=10	II-9=1.2	D1=0.1	—	95/85
8	A5=10	II-45=1.2	D1=0.1	—	95/85
9	A6=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	95/85
10	A7=10	II-1=1.2	D1=0.1	—	95/85
比較例					
1	A3=10	B2=1.2	—	C1=0.1	110/105

<樹脂>

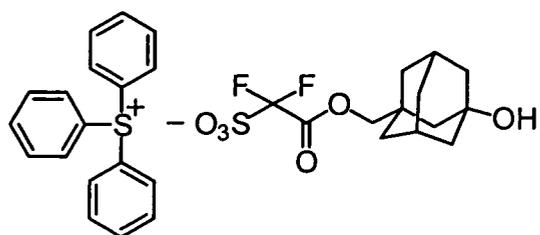
樹脂由合成例 A1 至 A7 製備。

<酸產生劑>

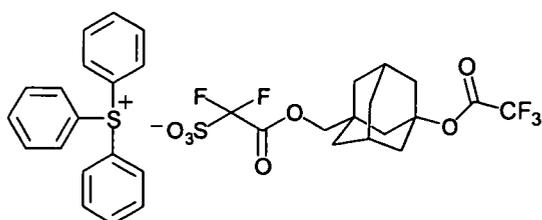
II-1：



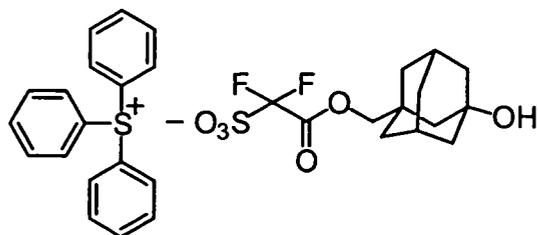
50mg 之此酸產生劑(II-1)經溶解於 0.7924g 之二甲基亞砷，對其添加 0.25g 之 2.38% 氫氧化四甲基銨，且於 23°C 攪拌 1 小時。之後，分析酸產生劑(II-1)之降解物。降解之結果，藉由裂解鹼性可解離基團觀察到下述化合物。



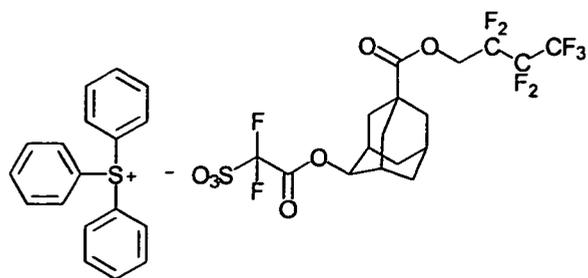
II-9 :



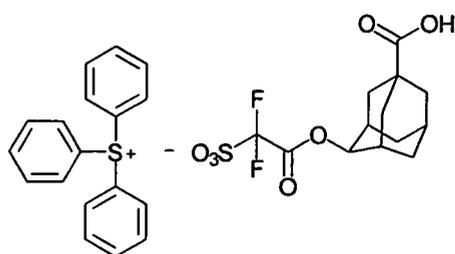
50mg 之此酸產生劑(II-9)經溶解於 0.7924g 之二甲基亞砷，對其添加 0.25g 之 2.38% 氫氧化四甲基銨，且於 23°C 攪拌 1 小時。之後，分析酸產生劑(II-9)之降解物。降解之結果，藉由裂解鹼性可解離基團觀察到下述化合物。



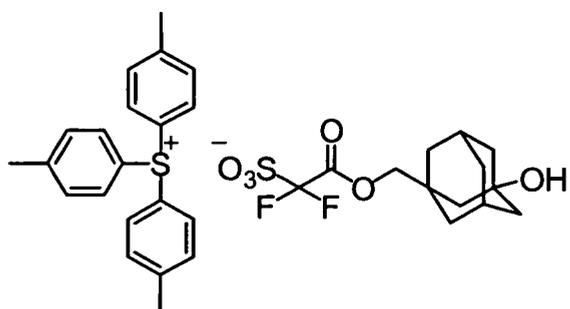
II-45 :



50mg 之此酸產生劑(II-45)經溶解於 0.7924g 之二甲基亞碸，對其添加 0.25g 之 2.38%氫氧化四甲基銨，且於 23°C 攪拌 1 小時。之後，分析酸產生劑(II-45)之降解物。降解之結果，藉由裂解鹼性可解離基團觀察到下述化合物。

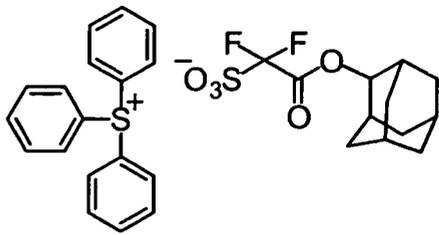


B1：此係根據揭示於 JP 2010-152341A 之實施例的方法所製備



50mg 之此酸產生劑 B1 經溶解於 0.7966g 之二甲基亞碸，對其添加 0.25g 之 2.38%氫氧化四甲基銨，且於 23°C 攪拌 1 小時。之後，分析酸產生劑 B1 之降解物。結果未觀察到酸產生劑 B1 之降解。

B2：此係根據揭示於 JP 2007-161707A 之實施例的方法所製備



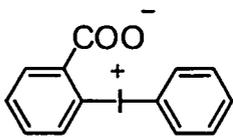
50mg 之此酸產生劑 B2 經溶解於 0.7999g 之二甲基亞砷，對其添加 0.25g 之 2.38% 氫氧化四甲基銨，且於 23°C 攪拌 1 小時。之後，分析酸產生劑 B1 之降解物。結果未觀察到酸產生劑 B2 之降解。

<鹼性化合物：淬滅劑>

C1：2,6-二異丙基苯胺(由 Tokyo Chemical Industry Co., LTD 取得)

<化合物(I)>

E1：由 Tokyo Chemical Industry Co., LTD 取得



<光阻組成物之溶劑>

丙二醇單甲基醚乙酸酯	265	份
丙二醇單甲基醚	20	份
2-庚酮	20	份
γ-丁內酯	3.5	份

(製備光阻圖案)

用於有機抗反射膜之組成物(“ARC-29”，得自 Nissan Chemical Co. Ltd.)係施用至 12-吋矽晶圓且於 205°C 烘烤 60 秒以於各晶圓上形成 78nm 厚之有機抗反射膜。

然後將上述光阻組成物藉由旋塗施用於其上以使乾燥(亦即預烤)後所得組成物層厚度變成 85nm。

然後所得晶圓於表 2 之「PB」欄所規定的溫度於直接熱板上預烤 60 秒以形成組成物層。

然後使用遮罩圖案(孔洞間距：100nm，孔洞直徑：70nm)，使用 ArF 準分子雷射步進器，經由步進式變化曝光量，進行浸潤微影法(“XT：1900Gi”得自 ASML Ltd.：NA=1.35, 3/42 annularX-Y polarization)，曝光接觸孔洞圖案於已形成有組成物層於其上之晶圓。使用超純水作為浸潤媒介。

曝光後，以表 2 之「PEB」欄的溫度進行曝光後烘烤 60 秒。

然後，以 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液進行浸置式顯影(puddle development)60 秒以獲得光阻圖案。

各光阻圖案係如上述使用遮罩圖案(洞間距：100nm，動直徑：70nm)根據光阻組成物而製備。以圖案中達成 55nm-洞直徑之曝光量定義為有效敏感度。

(臨界尺寸一致性(CDU)評估)

光阻圖案以有效敏感度藉由上述相同方法形成。洞直徑為每洞測量 24 次，且其平均值為平均洞直徑。標準偏差係於相同晶圓中根據上述 400 個平均洞直徑的值為母體之平均洞直徑所獲得。

當標準偏差小於 1.85nm 時，評估為「○○」，

當標準偏差為 1.85nm 或更大且小於 2.00nm 時，評估

為「○」，以及

當標準偏差為 2.00nm 或更大時，評估為「x」。

表 3 顯示其結果。

[表 3]

實施例	CDU
1	○○(1.33)
2	○○(1.38)
3	○○(1.35)
4	○(1.88)
5	○○(1.31)
6	○○(1.29)
7	○○(1.30)
8	○○(1.39)
9	○○(1.29)
10	○○(1.69)
比較例 1	x(2.58)

根據本發明之光阻組成物，製造光阻圖案時可製造具有優異 CDU 之光阻圖案。因此，本發明之阻劑組成物可用於半導體微製程。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

# 公告本

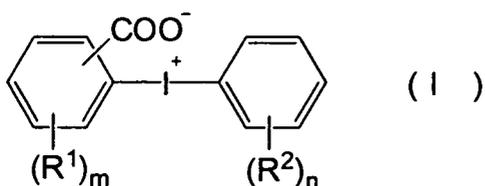
## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種光阻組成物，其包括：

(A) 樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液；

(B) 酸產生劑，其具有藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構；以及

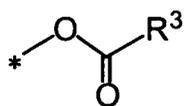
(C) 式(I)所示化合物，



其中， $R^1$  及  $R^2$  每次出現時獨立地表示  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基、 $C_2$  至  $C_7$  烷氧基羰基、硝基或鹵素原子；

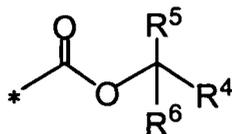
$m$  及  $n$  獨立地表示 0 至 4 之整數。

### 2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物，其中，該藉由鹼性顯影劑之作用而裂解之結構為式(Ba)所示基團或式(Bb)所示基團；



(Ba)

其中， $R^3$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

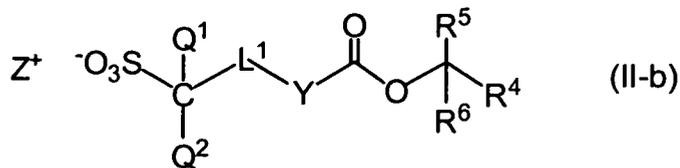
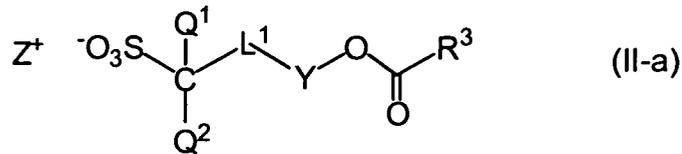


(Bb)

其中， $R^4$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；以及

$R^5$  及  $R^6$  獨立地表示氫原子或氟原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物，其中，該酸產生劑(B)為式(II-a)所示之酸產生劑或式(II-b)所示之酸產生劑；



其中， $Q^1$  及  $Q^2$  獨立地表示氟原子或  $C_1$  至  $C_6$  全氟烷基；

$L^1$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{17}$  烷二基，以及該烷二基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$Y$  表示  $C_3$  至  $C_{18}$  二價脂環族烴基，以及該脂環族烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$R^3$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$R^4$  表示具有氟原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$R^5$  及  $R^6$  獨立地表示氫原子或氟原子；以及

$Z^+$  表示有機陽離子。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物，其復包含溶劑。
5. 一種光阻圖案之製造方法，包括下列步驟；

(1) 施用申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物至基材；

- (2) 乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
- (3) 曝光該組成物層；
- (4) 加熱該經曝光之組成物層；以及
- (5) 顯影該經加熱之組成物層。