

發明專利說明書

PD1084329(7)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97135987

403F 7/039, (2006.01)

※ 申請日期：97.9.19

※IPC 分類：C08F 2/38, (2006.01)

G03F 7/00, 7/02

H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性組成物、使用該感光性組成物之圖案形成方法及用於該感光性組成物
之化合物

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD USING THE
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, AND COMPOUND FOR THE PHOTOSENSITIVE
COMPOSITION

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

古森重隆

KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布2丁目26番30號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

和田健二

WADA, KENJI

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2007/9/21 特願 2007-245332

2. 日本 2008/1/18 特願 2008-009840

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

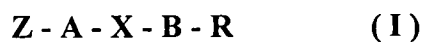
☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供於通常曝光(乾曝光)、浸液曝光、雙重曝光中圖案形狀、線邊緣粗糙度良好的感光性組成物，並提供使用該感光性組成物的圖案形成方法以及用於該感光性組成物之化合物。

該感光性組成物之特徵為含有藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸基的樹脂(A)，內含對應於下述通式(I)所示的化合物之重複單位，



通式(I)中，Z表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成為酸基的基；A表示伸烷基；X表示單鍵或具有雜原子的2價連結基；B表示單鍵、氧原子或-N(R_x)-；R_x表示氫原子或1價有機基；R表示經Y所取代的1價有機基；於B表示-N(R_x)-時，R與R_x亦可鍵結形成環；Y表示聚合性基。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a photosensitive composition having a good pattern shape and line edge roughness in ordinary exposure (dry exposure), liquid immersion exposure and double exposure, and also provides a pattern forming method using the photosensitive composition, and a compound for the photosensitive composition.

The photosensitive composition is characterized in that it comprises a resin (A) generating an acid group when irradiated with an active ray or a radiation, which contains a repeating unit corresponding to a compound represented by the following general formula (I)



wherein Z represents a group which is converted to an acid group by releasing a cation when irradiated with an active ray or a radiation, A represents an alkylene group, X represents a single bond or a divalent linking group having a heteroatom, B represents a single bond, a oxygen atom or -N(Rx)-, Rx represents a hydrogen atom or a monovalent organic group, R represents a monovalent organic group substituted by Y, R and Rx may bond with each other to form a ring when B represents -N(Rx)-, and Y represents an polymeric group.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於藉由活性光線或輻射線的照射而進行反應、性質發生變化的感光性組成物、使用該感光性組成物的圖案形成方法、及用於該感光性組成物之化合物。更詳細地，關於在 IC 等的半導體製造步驟、液晶、感熱頭等的電路基板之製造，以及其它光加工步驟、平版印刷版、酸硬化性組成物中所使用的感光性組成物，使用該感光性組成物的圖案形成方法，及用於該感光性組成物之化合物。

【先前技術】

化學增幅光阻組成物係藉由遠紫外光等的活性光線或輻射線之照射而在曝光部產生酸，藉由以該酸當作觸媒的反應，而使活性光線或輻射線的照射部與非照射部在顯像液中的溶解性發生變化，在基板上形成圖案的圖案形成材料。

作為提高光學顯微鏡的解像力之技術，迄今已知在投影透鏡與試料之間填滿高折射率的液體(以下亦稱為「浸沒液」)的所謂浸液法。

該「浸液的效果」，若以 λ_0 當作曝光光線在空氣中的波長，以 n 當作浸沒液相對於空氣的折射率，以 θ 當作光線的半會聚角，以 $NA_0 = \sin \theta$ ，則在進行浸液時，解像力及焦點深度可由下式所表示。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦點深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

即，浸液的效果係與使用波長為 $1/n$ 的曝光波長者等效。換言之，於相同的 NA 之投影光學系統時，藉由浸液，可以使焦點深度成 n 倍。此對一切圖案形狀皆有效，再者，與目前檢討的相移法、變形照明法等之超解像技術進行組合係可能。

將此效果應用在半導體元件的微細影像圖案之轉印的裝置例，係在專利文獻 1(特開昭 57-153433 號公報)、專利文獻 2 等中有介紹。

非專利文獻 1、專利文獻 3 等中報告最近的浸液曝光技術進展。於以 ArF 準分子雷射當作光源時，從操作安全性與在 193nm 的透過率和折射率之觀點來看，認為純水(193nm 的折射率 1.44)係最有希望當作浸沒液。於使用 F₂ 準分子雷射當作光源時，有檢討從 157nm 的透過率與折射率的平衡來看之含氟的溶液，但在環境安全性的觀點或折射率之點來看，尚未發現十分恰當物。從浸液效果的程度及光阻的完成度來看，浸液曝光技術係最早搭配在 ArF 曝光機。

又，若採用化學增幅光阻於浸液曝光，有指出由於曝光時光阻層與浸沒液接觸，光阻層會變質，或由光阻層溶出對浸沒液有不利影響的成分。專利文獻 4 中記載在曝光前後，將 ArF 曝光用的光阻浸漬於水中，光阻性能的變化例，指出液浸曝光的問題。

作為浸液曝光所用的填充在投影透鏡與半導體基板之間的介質，如前述地，從取得的容易性或安全性之觀點來

看，採用具有折射率 1.44 的水，藉由使用具有 NA 為 1.2 ~ 1.35 的投影透鏡之曝光機，茲認為設計尺寸到 45nm 的世代為止之半導體裝置的圖案形成係可能。

設計尺寸 45nm 之下一世代為 32nm，於 32nm 世代的半導體裝置之圖案形成中，需要 1.65 的 NA，於該情況下，投影透鏡與半導體基板之間所填充的介質之折射率必須為 1.8 以上。

然而，具有 1.65 的 NA 之投影透鏡的材質係要求 1.9 以上的折射率，目前 LuAg 為其有力的候選者，但是有通過的光之吸收量大的問題尚未解決。

又，具有折射率 1.8 以上的介質之候選者係尚未找到。

因此，於 32nm 世代的半導體裝置之圖案形成中，使用具有 NA 為 1.2 ~ 1.35 的投影透鏡之曝光機的特殊圖案形成方法的方法係受到注目。

此特殊的圖案形成方法係有若干方法被提案，其中一個稱為雙重曝光程序。

所謂的雙重曝光程序，就是如專利文獻 5 中記載地，於同一光阻膜上進行兩次曝光的程序，將曝光區域內的圖案分割成兩個圖案群，對所分割的各群圖案分 2 階段地進行曝光的方法。

專利文獻 5 記載該方法必須如 2 光子吸收光阻地，具有對於感光性或顯像液而言，溶解性係與曝光強度的平方成比例地變化之特性，但具有如此性質的光阻係尚未被開發出。

另一方面，隨著半導體的微細化，必須極度抑制曝光部所生成的酸之酸擴散性。非專利文獻 2 中報告將酸在聚合物上固定化的化合物，但尚有許多不足之點，而希望圖案形狀、LER、圖案倒塌、顯像缺陷等的改善。

專利文獻 1：特開昭 57-153433 號公報

專利文獻 2：特開平 7-220990 號公報

專利文獻 3：國際公開第 04/077158 號小冊

專利文獻 4：國際公開第 04/068242 號小冊

專利文獻 5：特開 2002-75857 號公報

非專利文獻 1：國際光工學會紀要(Proc. SPIE),2002 年，第 4688 卷，第 11 頁

非專利文獻 2：Macromol Rapid Commun., 27, 1590-1595(2007)

【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明之目的為提供不僅在通常的曝光(乾曝光)而且在浸液曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度皆良好的感光性組成物、使用該感光性組成物的圖案形成方法、及用於該感光性組成物之化合物。

又，提供於雙重曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度良好的適合雙重曝光之感光性組成物、使用該感光性組成物的圖案形成方法、及用於該感光性組成物之化合物。

解決問題的手段

本發明係如下：

[1]一種感光性組成物，其特徵為含有藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸基的樹脂(A)，內含對應於下述通式(I)所示的化合物之重複單位，



通式(I)中，

Z表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成為酸基的基；

A表示伸烷基；

X表示單鍵或具有雜原子的2價連結基；

B表示單鍵、氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ ；

R_x 表示氫原子或1價有機基；

R表示經Y所取代的1價有機基；

於B表示 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 時，R與 R_x 亦可鍵結形成環；

Y表示聚合性基。

[2]如[1]記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的B表示氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 。

[3]如[1]或[2]記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的A包含氟原子。

[4]如[1]～[3]中任一項記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的X表示從單鍵、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 及 $-\text{CO}-$ 所選出的連結基。

[5]如[1]～[4]中任一項記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的Z表示從磺酸基、鹽亞胺酸基及甲基化物

(methide)酸基所選出的有機酸基之鹽。

[6]如[1]～[5]中任一項記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的Y係具有自由基可聚合的不飽和鍵之基。

[7]如[1]～[6]中任一項記載的感光性組成物，其中前述通式(I)中的Y係選自於從丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基、乙烯基醚及乙烯基酯所選出的具有1個加成聚合性不飽和鍵之構造。

[8]如[1]～[7]中任一項記載的感光性組成物，其中通式(I)所示的化合物係銻鹽化合物或碘鎘鹽化合物。

[9]如[1]～[8]中任一項記載的感光性組成物，其中更含有疏水性樹脂(HR)。

[10]如[1]～[9]中任一項記載的感光性組成物，其中更含有(C)藉由酸的作用分解而產生酸的化合物。

[11]一種圖案形成方法，其特徵為包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行曝光、顯像的步驟。

[12]一種圖案形成方法，其包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，再於該感光性膜的上層形成疏水性樹脂，進行浸液曝光、顯像的步驟。

[13]一種圖案形成方法，其特徵為包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行浸液曝光、顯像的步驟。

[14]一種圖案形成方法，其特徵為包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜

進行雙重曝光、顯像的步驟。

[15]一種圖案形成方法，其特徵為包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。

[16]一種圖案形成方法，其特徵為包含由[1]～[10]中任一項記載的感光性組成物來形成感光性膜，再於該感光性膜的上層形成表面疏水化樹脂，進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。

[17]一種通式(I)所示的化合物，



通式(I)中，

Z表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成為酸基的基；

A表示伸烷基；

X表示單鍵或具有雜原子的2價連結基；

B表示單鍵、氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ ；

R_x 表示氫原子或1價有機基；

R表示經Y所取代的1價有機基；

於B表示 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 時，R與 R_x 亦可鍵結形成環；

Y表示聚合性基。

[18]一種樹脂，其係由將通式(I)所示的化合物當作至少1個聚合成分進行聚合所成；



通式(I)中，

Z 表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成為酸基的基；

A 表示伸烷基；

X 表示單鍵或具有雜原子的 2 價連結基；

B 表示單鍵、氧原子或 $-N(R_x)-$ ；

R_x 表示氫原子或 1 價有機基；

R 表示經 Y 所取代的 1 價有機基；

於 B 表示 $-N(R_x)-$ 時，R 與 R_x 亦可鍵結形成環；

Y 表示聚合性基。

再者，作為本發明的較佳實施態樣，可舉出以下的構成：

[19]如上述[1]～[10]任一項記載的感光性組成物，其中更含有(B)藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的化合物。

[20]如上述[19]記載的感光性組成物，其中(B)藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的化合物成分之化合物係烷磺酸、苯磺酸、鹽亞胺酸或甲基化物酸的銹鹽。

[21]如上述[19]或[20]記載的感光性組成物，其中(B)藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的化合物成分之化合物係氟化取代烷磺酸、氟取代苯磺酸、氟取代鹽亞胺酸或氟取代甲基化物酸的銹鹽。

[22]如上述[1]～[10]或[19]～[21]記載的感光性組成物，其中更含有(A')不含有對應於通式(I)所示的化合物之重複

單位的樹脂。

[23]如上述[22]記載的感光性組成物，其中(A')不含有對應於通式(I)所示的化合物之重複單位的樹脂係藉由酸的作用增大在鹼顯像液中的溶解度之樹脂。

[24]如上述[1]~[10]或[19]~[23]記載的感光性正型光阻組成物，其中(A)或(A')成分的樹脂更具有具單環或多環的脂環烴構造之酸分解性重複單位。

[25]如上述[1]~[10]或[19]~[24]記載的感光性組成物，其中(A)或(A')成分的樹脂更具有具內酯構造的重複單位。

[26]如上述[1]~[10]或[19]~[25]記載的感光性組成物，其中(A)或(A')成分的樹脂更具有具羥基或氰基的重複單位。

[27]如上述[1]~[10]或[19]~[26]記載的感光性組成物，其中(A)或(A')成分的樹脂更具有具羧基的重複單位。

[28]如上述[1]~[10]或[19]~[27]記載的感光性組成物，其中(A)或(A')成分的樹脂更具有具六氟異丙醇構造的重複單位。

[29]如上述[1]~[10]或[19]~[28]記載的感光性組成物，其中更含有藉由酸的作用分解而增大在鹼顯像液中的溶解度、分子量 3000 以下的溶解阻止化合物。

[30]如上述[1]~[10]或[19]~[29]記載的感光性組成物，其中更含有從鹼性化合物及氟及/或矽系界面活性劑所選出的至少 1 種。

[31]如[30]記載的感光性組成物，其中鹼性化合物係具有

從咪唑構造、二氮雜雙環構造、鎗氫氧化物構造、鎗羧酸酯構造、三烷基胺構造、苯胺構造及吡啶構造所選出的構造之化合物，具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，或具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物。

發明的效果

依照本發明，可提供不僅在通常的曝光(乾曝光)而且在浸液曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度皆良好，減低圖案倒塌、顯像缺陷的感光性組成物，使用該感光性組成物的圖案形成方法，及用於該感光性組成物之化合物。又，可提供於雙重曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度良好，減低圖案倒塌、顯像缺陷，適合於雙重曝光的感光性組成物，使用該感光性組成物的圖案形成方法，及用於該感光性組成物之化合物。

【實施方式】

實施發明的最佳形態

以下說明用於實施本發明的最佳形態。

再者，於本說明書的基(原子團)之記載中，沒有記載取代及無取代者係亦包括無取代基及有取代基者。例如，「烷基」不僅包括無取代基的烷基(無取代烷基)，也包括有取代基的烷基(取代烷基)。

(A)藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸基的樹脂

本發明的感光性組成物含有藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸基的樹脂(以下亦稱為「酸產生樹脂」)。

於本發明中，(A)藉由活性光線或輻射線的照射而產生

酸基的樹脂係含有對應於下述通式(I)所示的化合物之重複單位，



通式(I)中，

Z 表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成爲酸基的基，

A 表示伸烷基，

X 表示單鍵或具有雜原子的 2 價連結基，

B 表示單鍵、氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ ，

R_x 表示氫原子或 1 價有機基，

R 表示經 Y 所取代的 1 價有機基，

於 B 表示 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 時，R 與 R_x 亦可鍵結形成環，

Y 表示聚合性基。

A 表示伸烷基，較佳爲碳數 1~8 的伸烷基，尤佳爲碳數 1~6，更佳爲碳數 1~4。在伸烷基鏈中亦可具有氧原子、硫原子等的連結基。伸烷基也可經氟原子所取代；於該情況下，特別地，較佳爲氫原子數的 30~100%經氟原子所取代的伸烷基，更佳爲與 Z 部位所鍵結的碳原子係具有氟原子。再者，較佳爲全氟伸烷基，最佳爲全氟亞甲基、全氟伸乙基、全氟伸丙基、全氟伸丁基，感度上升。

Z 表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成爲酸基的基；作爲 Z 所生成的有機酸基，例如可舉出羧酸基、磺酸基、醯亞胺酸基、甲基化物酸基的有機酸基等。

Z 較佳為從磺酸基、醯亞胺酸基及甲基化物酸基所選出的有機酸基之鹽，感度上升。

作為 X 中具有雜原子的 2 價連結基，例如可舉出 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 等。X 較佳為從單鍵、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 及 $-\text{CO}-$ 所選出的連結基。

作為 R 之經 Y 所取代的 1 價有機基，較佳為碳數 4～30，例如可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、烷氧基、烷氧羰基胺基等。

作為有機基 R 的烷基亦可有取代基，較佳為碳數 1～30 的直鏈及支鏈烷基，烷基鏈中亦可有氧原子、硫原子、氮原子。具體地，可舉出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二基、正十四基、正十八基等的直鏈烷基、異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基、2-乙基己基等的支鏈烷基。

作為有機基 R 的環烷基亦可有取代基，較佳為碳數 3～20 的環烷基，可為多環，也可在環內具有氧原子。具體地，可舉出環丙基、環戊基、環己基、原冰片基、金剛烷基等。

作為有機基 R 的芳基亦可有取代基，較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可舉出苯基、萘基等。

作為有機基 R 的芳烷基亦可有取代基，較佳為碳數 7～20 的芳烷基，例如可舉出苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基。

作為有機基 R 的烯基，可舉出在上述烷基、環烷基的

任意位置具有雙鍵的基。

有機基 R 的烷氧基及烷氧羰基胺基中的烷氧基，較佳為碳數 1~30 的烷氧基，例如可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基等。

作為 R_x 的 1 價有機基較佳為碳數 1~40，更佳為碳數 4~30，例如可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、烷氧基、烷氧羰基胺基、氰基等。作為 R_x 的 1 價有機基之詳細係與前述 R 同樣。

於 B 為 $-N(R_x)-$ 時，R 與 R_x 亦可鍵結形成環。藉由形成環構造，可提高安定性，提高使用其的組成物之保存安定性。作為所形成的環，較佳為碳數 4~20，可為單環式或多環式。

B 較佳表示氧原子或 $-N(R_x)-$ 。

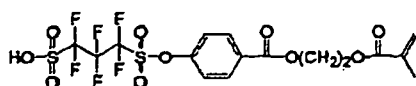
於有機基 R 為芳基、芳烷基、與 R_x 鍵結形成環時，有機基 R 及 / 或有機基 R_x 較佳為具有取代基 Q。作為取代基 Q，例如可舉出鹵素原子、硝基、氰基、羰基、烷基(較佳為碳數 3~15)、環烷基(較佳為碳數 3~10)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧基(較佳為碳數 1~10)、醯基(較佳為碳數 2~20)。更佳為鹵素原子、硝基、氰基、烷基、環烷基、烷氧基、醯基，取代基數較佳為 1 以上，作為取代位置較佳為在鄰接於與 B 所鍵的碳之碳上。藉此，可提高溶劑溶解性。

作為 Y 的聚合性基較佳為具有自由基可聚合的不飽和鍵之基。作為 R 較佳為碳數 1~20，更佳為碳數 2~10，

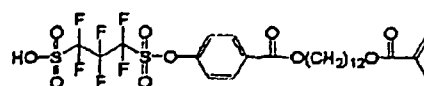
例如可舉出從丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基、乙烯基醚、乙烯基酯所選出的具有 1 個加成聚合性不飽和鍵之構造。Y 較佳為丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基、乙烯基酯。

藉由成為如以上的構造，可在高分子的側鏈產生藉由活性光線或輻射線的照射而引起脫保護反應的酸成分。藉此，與低分子酸相比，可極度抑制加熱時的酸之擴散性，大幅改善圖案形狀、LER、圖案倒塌。

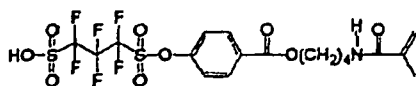
關於通式(I)所示的化合物，茲例示具有藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而生成有機酸之單位。



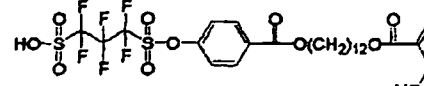
(X-1)



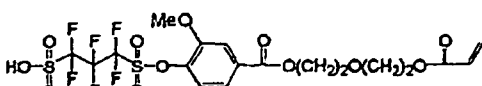
(X-2)



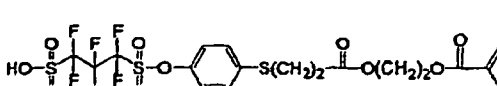
(X-3)



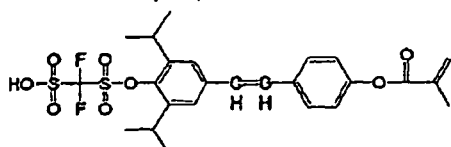
(X-4)



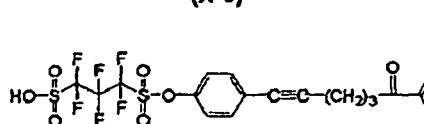
(X-5)



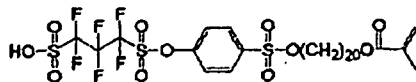
(X-6)



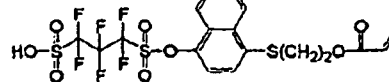
(X-7)



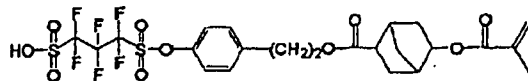
(X-8)



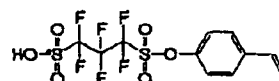
(X-9)



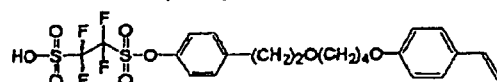
(X-10)



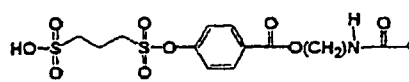
(X-11)



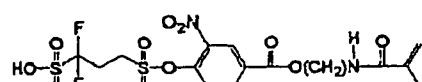
(X-12)



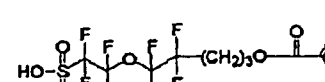
(X-13)



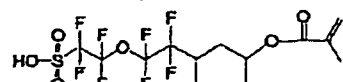
(X-14)



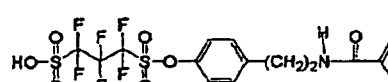
(X-15)



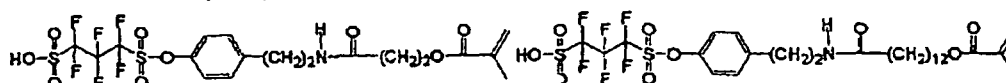
(X-16)



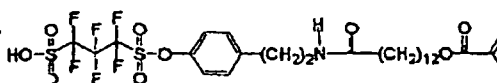
(X-17)



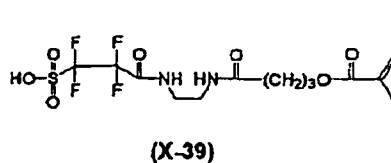
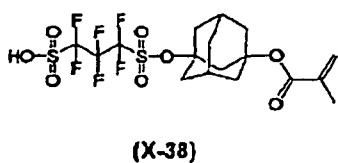
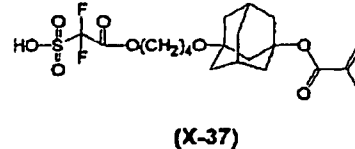
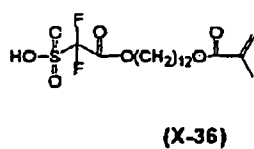
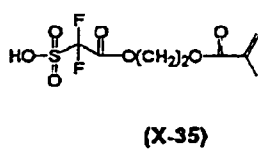
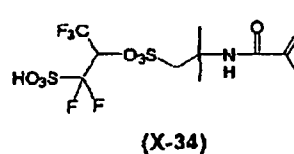
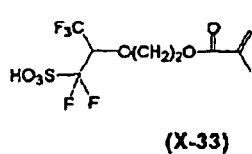
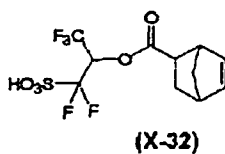
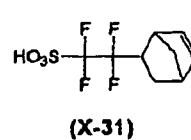
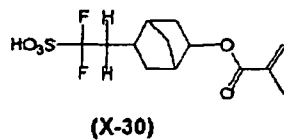
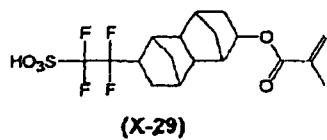
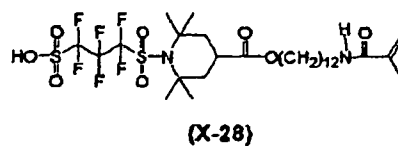
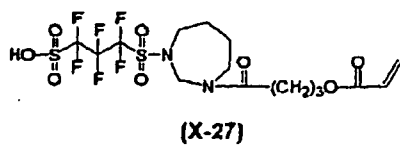
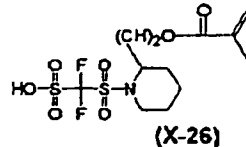
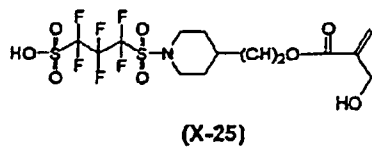
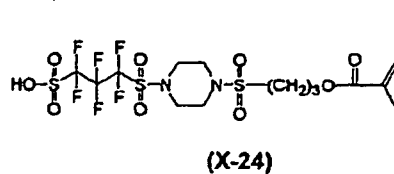
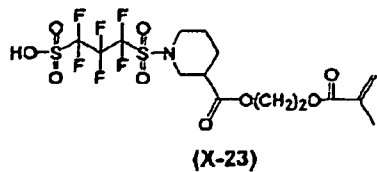
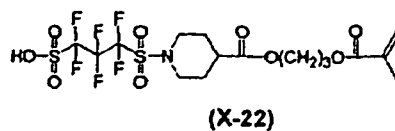
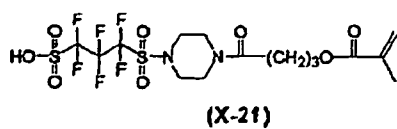
(X-18)

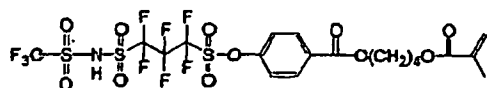


(X-19)

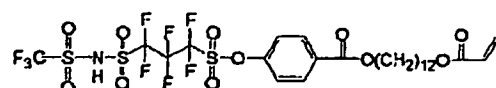


(X-20)

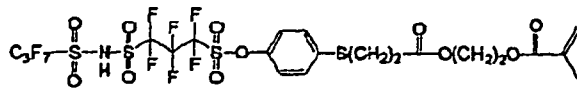




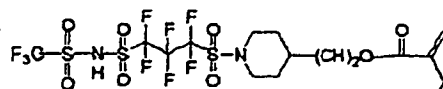
(X-40)



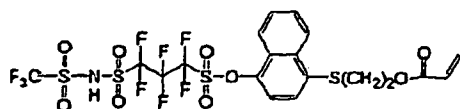
(X-41)



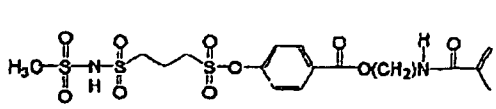
(X-42)



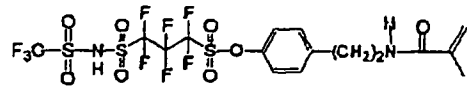
(X-43)



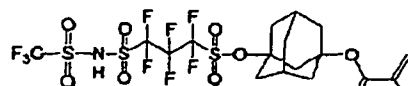
(X-44)



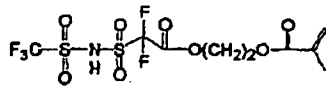
(X-45)



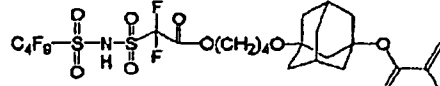
(X-46)



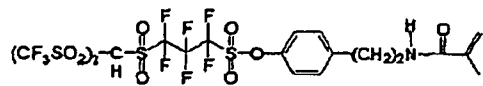
(X-47)



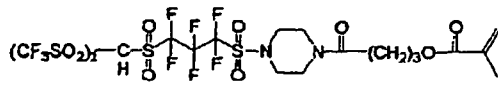
(X-48)



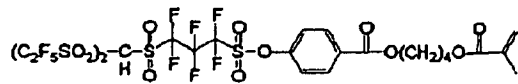
(X-49)



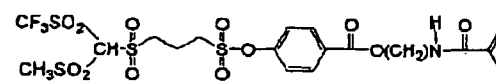
(X-50)



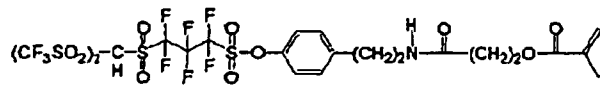
(X-51)



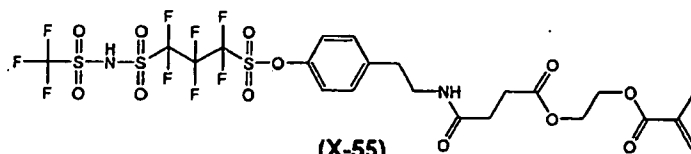
(X-52)



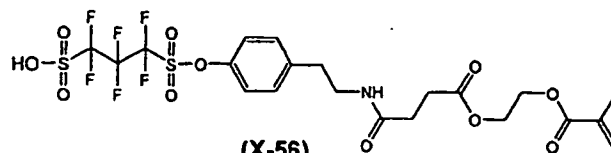
(X-53)



(X-54)



(X-55)



(X-56)

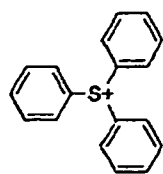
通式(I)所示的化合物係可使用一般的磺酸酯化反應或磺醯胺化反應來合成。例如，對應於通式(I)所示化合物之有機酸係可藉由使雙磺醯基鹵化物化合物的一側之磺醯鹵

部選擇地與含有通式(I)所示部分構造的胺、醇等反應，形成磺醯胺鍵、磺酸酯鍵後，將另一側的磺醯鹵部分水解的方法，或是藉由含有通式(I)所示部分構造的胺、醇，使環狀磺酸酐開環的方法而得。又，亦可使用 US5554664、J. Fluorine Chem. 105(2000) 129-136、J, Fluorine Chem. 116(2002)45-48 中記載的方法來容易地合成。

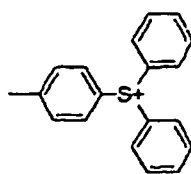
通式(I)所示的化合物較佳為銻鹽化合物或碘銻鹽化合物。

對應於通式(I)所示化合物的有機酸之銻鹽化合物或碘銻鹽化合物，係由有機酸的鋰、鈉、鉀鹽與碘銻或銻的氫氧化物、溴化物、氯化物等，使用特表平 11-501909 號或特開 2003-246786 號記載的鹽交換法來容易地合成。

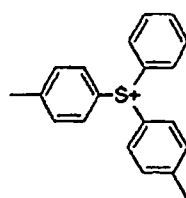
以下顯示通式(I)所示化合物中的陽離子之具體例。



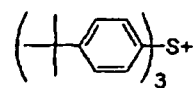
(I-1)



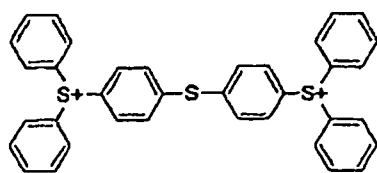
(I-2)



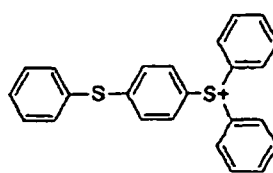
(I-3)



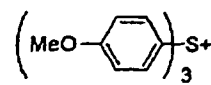
(I-4)



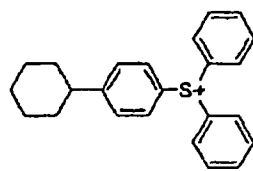
(I-5)



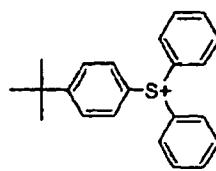
(I-6)



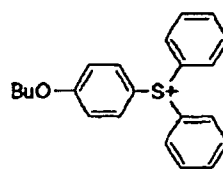
(I-7)



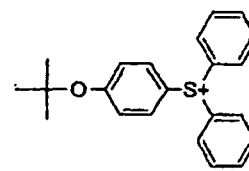
(I-8)



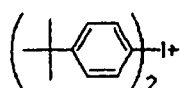
(I-9)



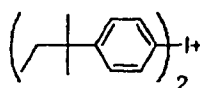
(I-10)



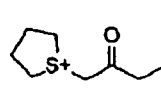
(I-11)



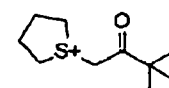
(I-12)



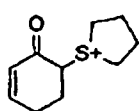
(I-13)



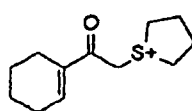
(I-14)



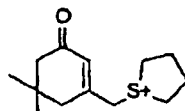
(I-15)



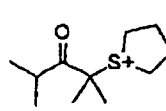
(I-16)



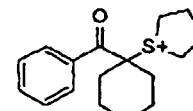
(I-17)



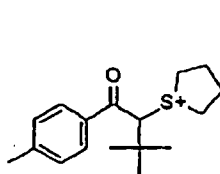
(I-18)



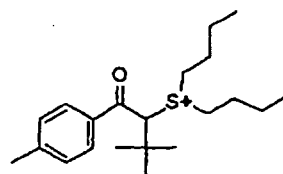
(I-19)



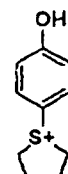
(I-20)



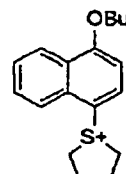
(I-21)



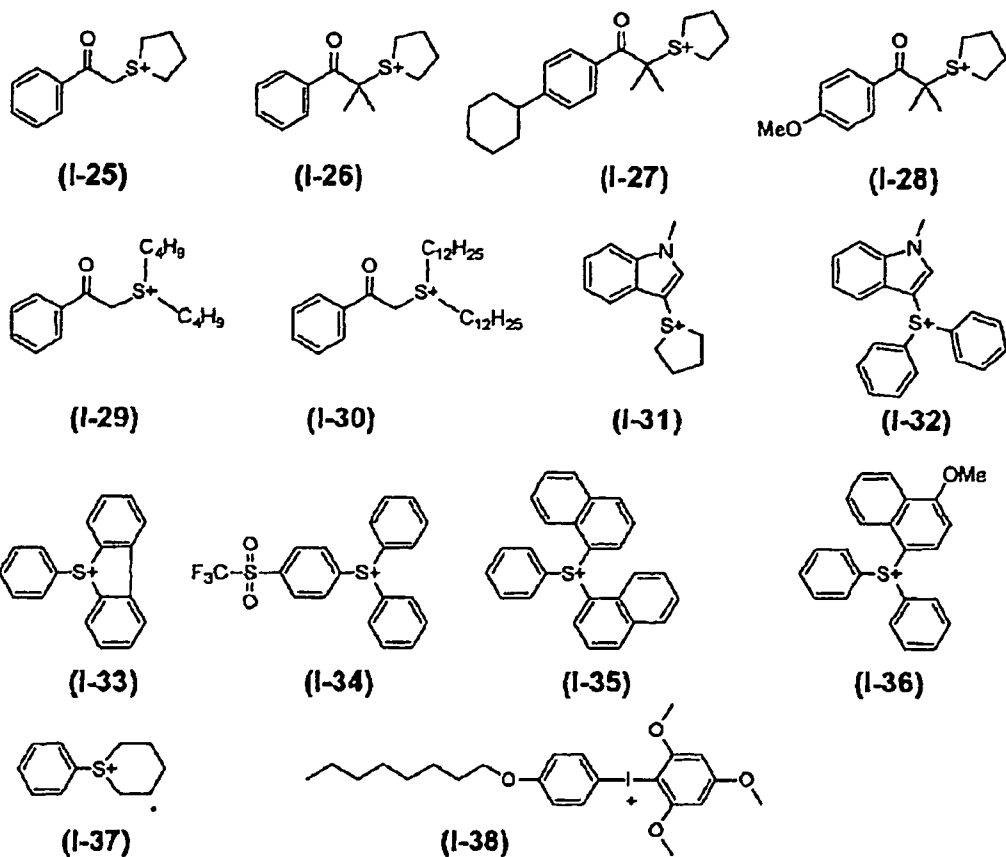
(I-22)



(I-23)



(I-24)



又，下述表 1 中以陽離子構造與陰離子構造(先前例示的 X-1~X-56 之有機酸去除氫原子後的陰離子)的組合來顯示通式(I)所示的化合物之具體例。

表 1

陽離子構造	陰離子構造	化合物A	陽離子構造	陰離子構造	化合物A
┌-1	X 1	A- 1	┌-4	X 32	A- 62
┌-1	X 2	A- 2	┌-35	X 35	A- 63
┌-1	X 3	A- 3	┌-36	X 37	A- 64
┌-1	X 4	A- 4	┌-37	X 32	A- 65
┌-1	X 5	A- 5	┌-2	X 10	A- 66
┌-1	X 6	A- 6	┌-2	X 18	A- 67
┌-1	X 7	A- 7	┌-2	X 23	A- 68
┌-1	X 8	A- 8	┌-2	X 43	A- 69
┌-1	X 9	A- 9	┌-2	X 46	A- 70
┌-1	X 10	A- 10	┌-2	X 50	A- 71
┌-1	X 11	A- 11	┌-4	X 2	A- 72
┌-1	X 12	A- 12	┌-4	X 18	A- 73
┌-1	X 13	A- 13	┌-4	X 23	A- 74
┌-1	X 14	A- 14	┌-4	X 43	A- 75
┌-1	X 15	A- 15	┌-4	X 46	A- 76
┌-1	X 16	A- 16	┌-4	X 50	A- 77
┌-1	X 17	A- 17	┌-8	X 2	A- 78
┌-1	X 18	A- 18	┌-8	X 18	A- 79
┌-1	X 19	A- 19	┌-8	X 23	A- 80
┌-1	X 20	A- 20	┌-8	X 43	A- 81
┌-1	X 21	A- 21	┌-8	X 46	A- 82
┌-1	X 22	A- 22	┌-8	X 50	A- 83
┌-1	X 23	A- 23	┌-9	X 2	A- 84
┌-1	X 24	A- 24	┌-9	X 18	A- 85
┌-1	X 25	A- 25	┌-9	X 23	A- 86
┌-1	X 26	A- 26	┌-9	X 43	A- 87
┌-1	X 27	A- 27	┌-9	X 46	A- 88
┌-1	X 28	A- 28	┌-9	X 50	A- 89
┌-1	X 29	A- 29	┌-25	X 2	A- 90
┌-1	X 30	A- 30	┌-25	X 18	A- 91
┌-1	X 31	A- 31	┌-25	X 23	A- 92
┌-1	X 32	A- 32	┌-25	X 43	A- 93
┌-1	X 33	A- 33	┌-25	X 46	A- 94
┌-1	X 34	A- 34	┌-25	X 50	A- 95
┌-1	X 35	A- 35	┌-27	X 2	A- 96
┌-1	X 36	A- 36	┌-27	X 18	A- 97
┌-1	X 37	A- 37	┌-27	X 23	A- 98
┌-1	X 38	A- 38	┌-27	X 43	A- 99
┌-1	X 39	A- 39	┌-27	X 46	A- 100
┌-1	X 40	A- 40	┌-27	X 50	A- 101
┌-1	X 41	A- 41	┌-29	X 18	A- 102
┌-1	X 42	A- 42	┌-29	X 46	A- 103
┌-1	X 43	A- 43	┌-31	X 2	A- 104
┌-1	X 44	A- 44	┌-31	X 18	A- 105
┌-1	X 45	A- 45	┌-31	X 23	A- 106
┌-1	X 46	A- 46	┌-31	X 43	A- 107
┌-1	X 47	A- 47	┌-31	X 46	A- 108
┌-1	X 48	A- 48	┌-31	X 50	A- 109
┌-1	X 49	A- 49	┌-38	X 18	A- 110
┌-1	X 50	A- 50	┌-38	X 46	A- 111
┌-1	X 51	A- 51	┌-11	X 18	A- 112
┌-1	X 52	A- 52	┌-11	X 46	A- 113
┌-1	X 53	A- 53	┌-33	X 18	A- 114
┌-1	X 54	A- 54	┌-33	X 46	A- 115
┌-24	X 29	A- 55	┌-1	X 55	A- 116
┌-34	X 30	A- 56	┌-2	X 55	A- 117
┌-11	X 32	A- 57	┌-4	X 55	A- 118
┌-11	X 33	A- 58	┌-8	X 55	A- 119
┌-25	X 34	A- 59	┌-9	X 55	A- 120
┌-25	X 35	A- 60	┌-33	X 55	A- 121
┌-4	X 37	A- 61	┌-31	X 56	A- 122

於本發明的感光性組成物中，(A)成分的樹脂較佳為在樹脂的主鏈或側鏈，或在主鏈與側鏈兩者，具有具藉由酸的作用分解，產生鹼可溶性基的基(以下亦稱為「酸分解性

基」)之重複單位。

作為鹼可溶性基，可舉出酚性羥基、羧基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基、三(烷基磺醯基)亞甲基等。

作為較佳的鹼可溶性基，可舉出羧基、氟化醇基(較佳為六氟異丙醇)、磺酸基。

酸分解性基的較佳基係此等鹼可溶性基的氫原子經酸脫離基所取代的基。

作為酸脫離基，例如可舉出 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 亦可互相鍵結形成環。

R_{01} 與 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

酸分解性基較佳為枯基酯基、烯醇基酯基、縮醛酯基、3級烷基酯基等。更佳為3級烷基酯基。

(A)成分的樹脂較佳為具有具酸分解性基的重複單位。作為具有酸分解性基的重複單位，較佳為下述通式(AI)所示的重複單位。



甲基、三氟甲基或羧甲

連結基。

二 地 表 示 烷 基 (直 鏈 或 支

個亦可鍵結形成環烷基

Rt 表示伸烷基或伸環

-基、 $-(CH_2)_3$ -基。

的烷基，較佳爲甲基、異丁基、第三丁基等之

的環烷基，較佳爲環
冰片基、四環癸基、
烷基。

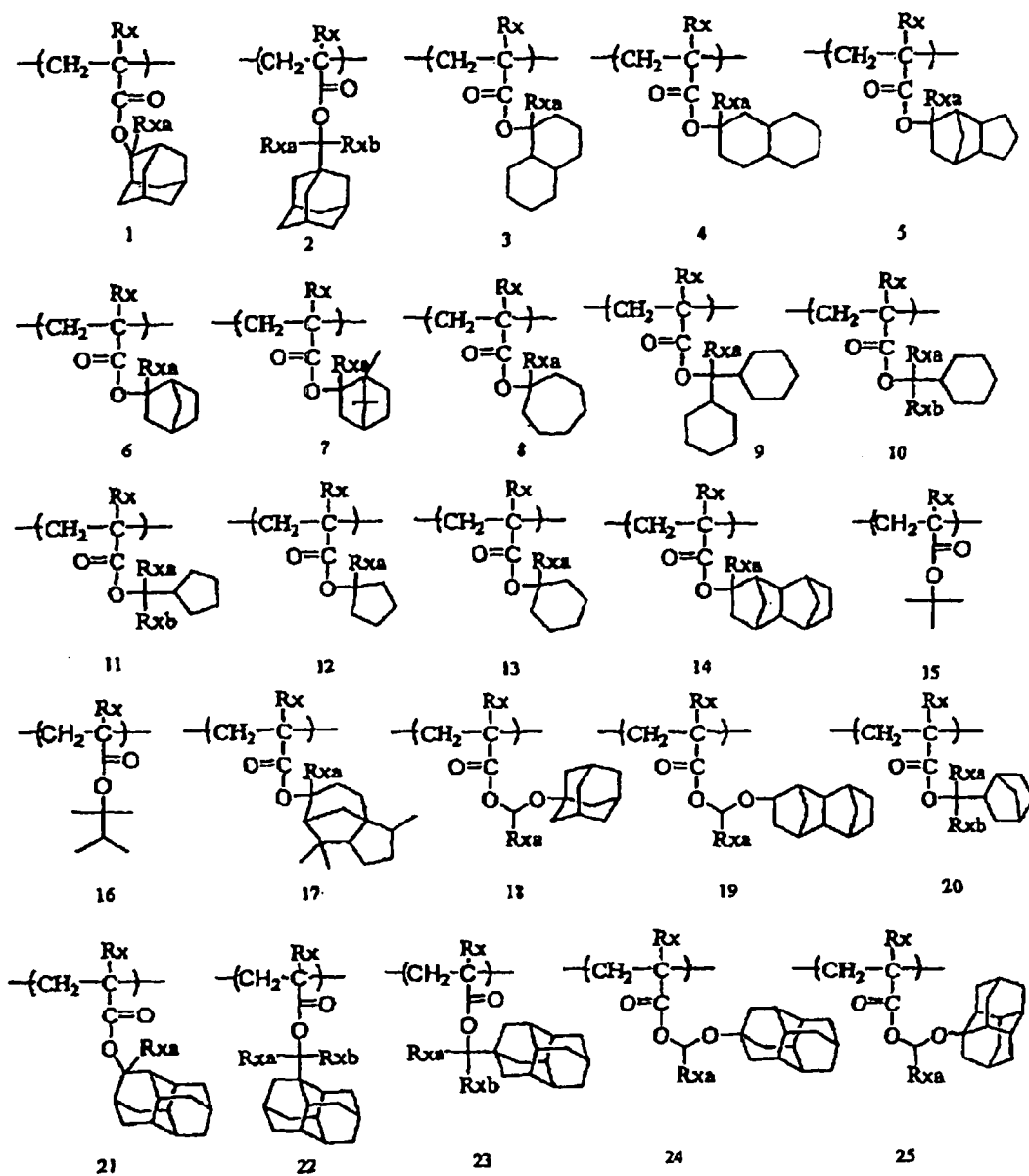
中至少 2 個所鍵結形成
等之單環的環烷基、
金剛烷基等之多環的環

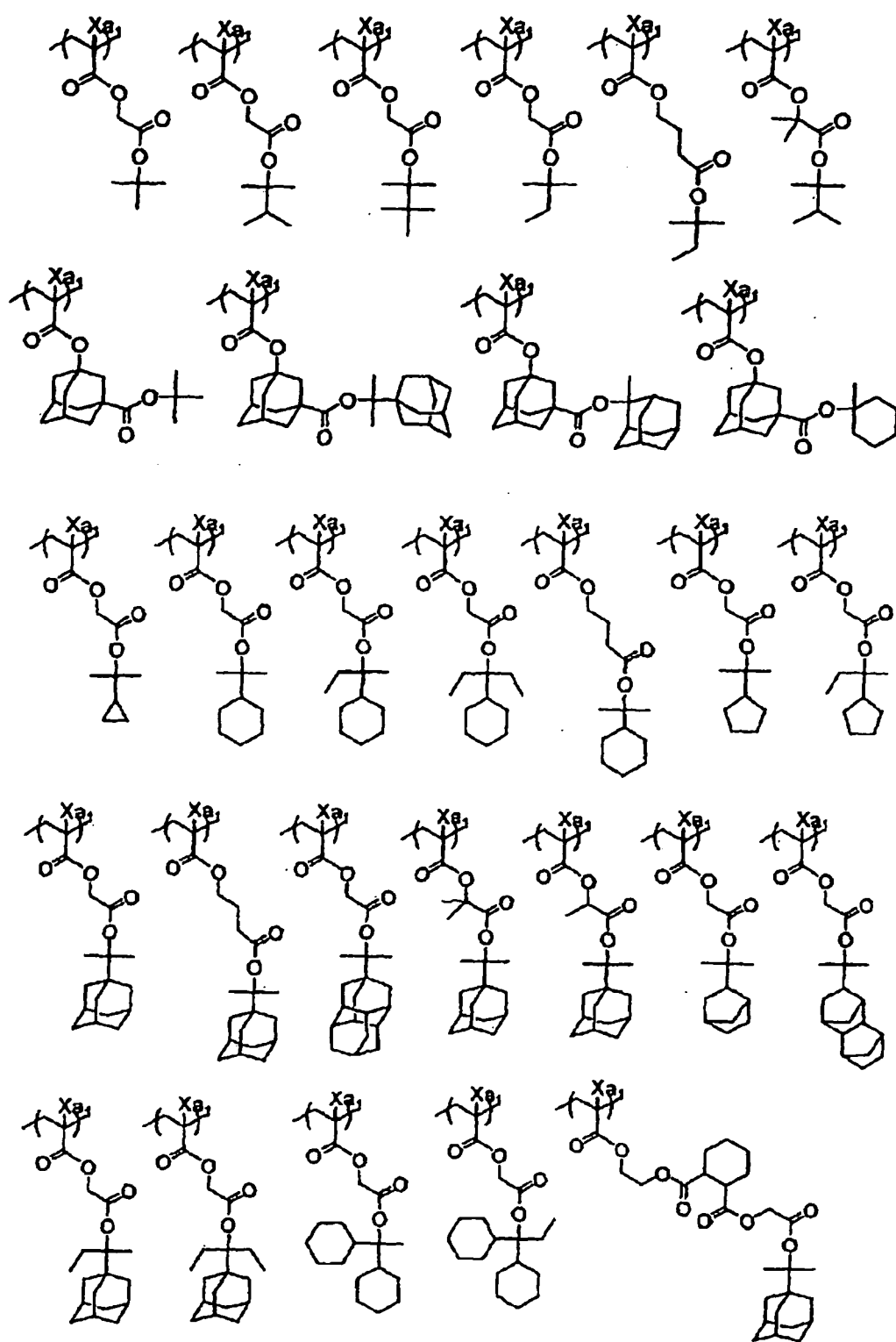
較佳的態樣為 R_{x1} 係甲基或乙基， R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結形成上述的環烷基。

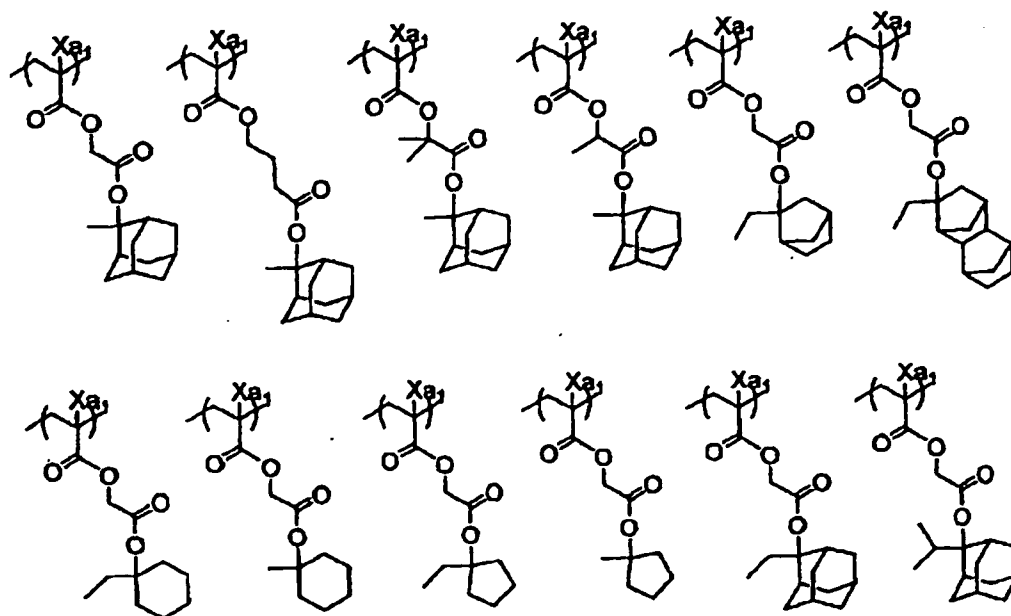
含有酸分解性基的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 20～50 莫耳%，更佳為 25～45 莫耳%。

以下顯示含有較佳的酸分解性基之重複單位的具體例，惟本發明不受此等所限定。

(式中 R_x 係 H 、 CH_3 、 CF_3 、 CH_2OH ， R_{xa} 、 R_{xb} 各係碳數 1 ~ 4 的烷基)



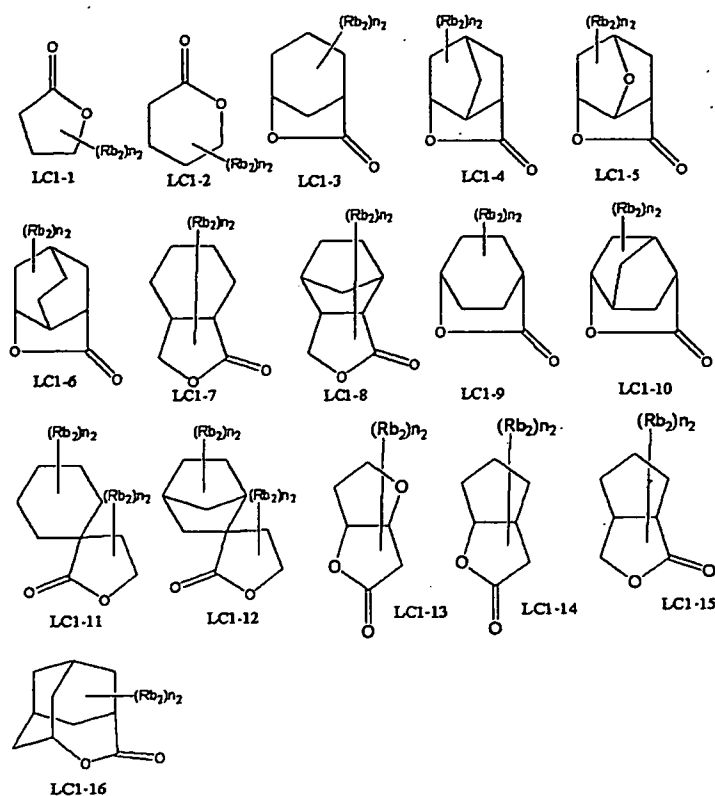




(A)成分的樹脂較佳為更具有具從內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基所選出的至少 1 種類之基的重複單位。

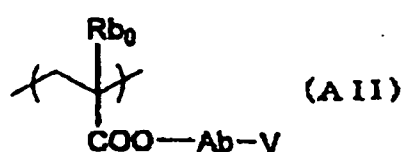
(A)成分的樹脂較佳為具有具內酯基的重複單位。

作為內酯基，可以使用含有內酯構造的任何者，但較佳為 5~7 員環內酯構造，較佳為以在 5~7 員環內酯構造形成雙環構造、螺旋構造的形式將其它環構造縮環者。更佳為具有具下述通式 (LC1-1)~(LC1-16) 中任一者所示內酯構造之重複單位。又，內酯構造亦可直接鍵結於主鏈。較佳的內酯構造係 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)，藉由使用特定的內酯構造，線邊緣粗糙度、顯像缺陷變良好。



內酯構造部分可有或可沒有取代基 (Rb_2) 。作為較佳的取代基 (Rb_2) ，可舉出碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 1~8 的烷氧羰基、羰基、鹵素原子、羥基、氰基、酸分解性基等。更佳為碳數 1~4 的烷基、氰基、酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。於 n_2 為 2 以上時，複數存在的取代基 (Rb_2) 可相同或不同，而且複數存在的取代基 (Rb_2) 彼此亦可鍵結形成環。

作為具有通式 (LC1-1)~(LC1-16) 中任一者所示內酯構造的重複單位，可舉出下述通式 (AII) 所示的重複單位。



通式 (AII) 中，

Rb_0 表示氫原子、鹵素原子或碳數 1~4 的烷基。作為 Rb_0 的烷基所可具有的較佳取代基，可舉出羥基、鹵素原子。作為 Rb_0 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。 Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴構造之 2 價連結基、醚基、酯基、羰基或組合有此等的 2 價連結基。較佳為單鍵、 $-Ab_1-CO_2-$ 所示的 2 價連結基。

Ab_1 係直鏈、支鏈伸烷基、單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、伸原冰片基。

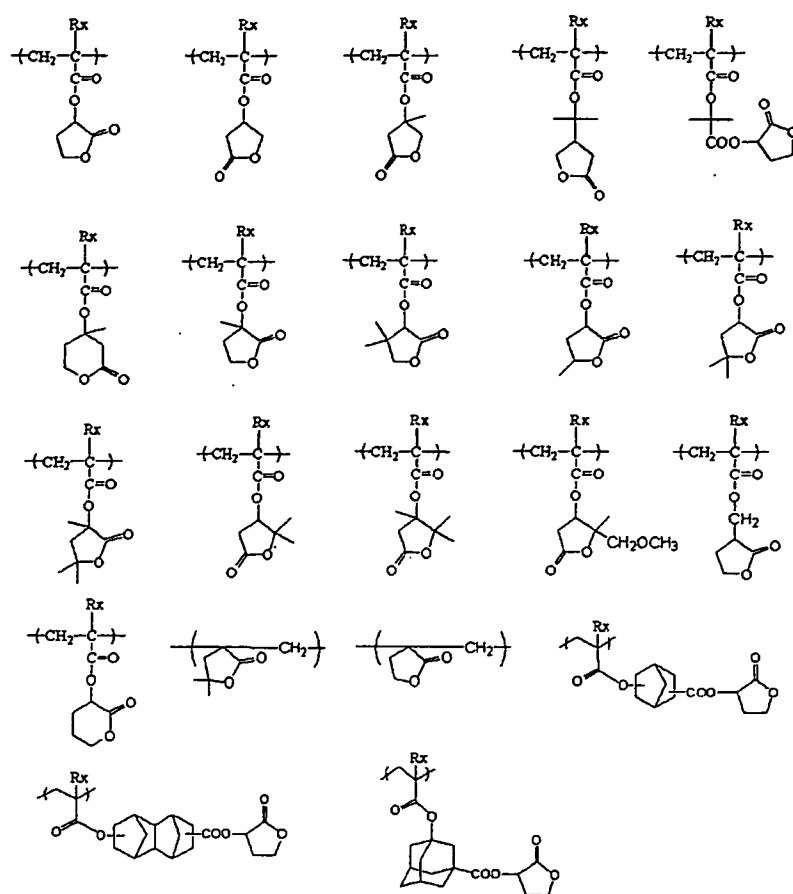
V 表示具有通式 (LC1-1)~(LC1-16) 之內任一者所示構造的基。

具有內酯基的重複單位通常可以使用以光學異構物存在的任何光學異構物。又，可單獨使用 1 種的光學異構物，也可混合使用複數的光學異構物。於主要使用 1 種的光學異構物時，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

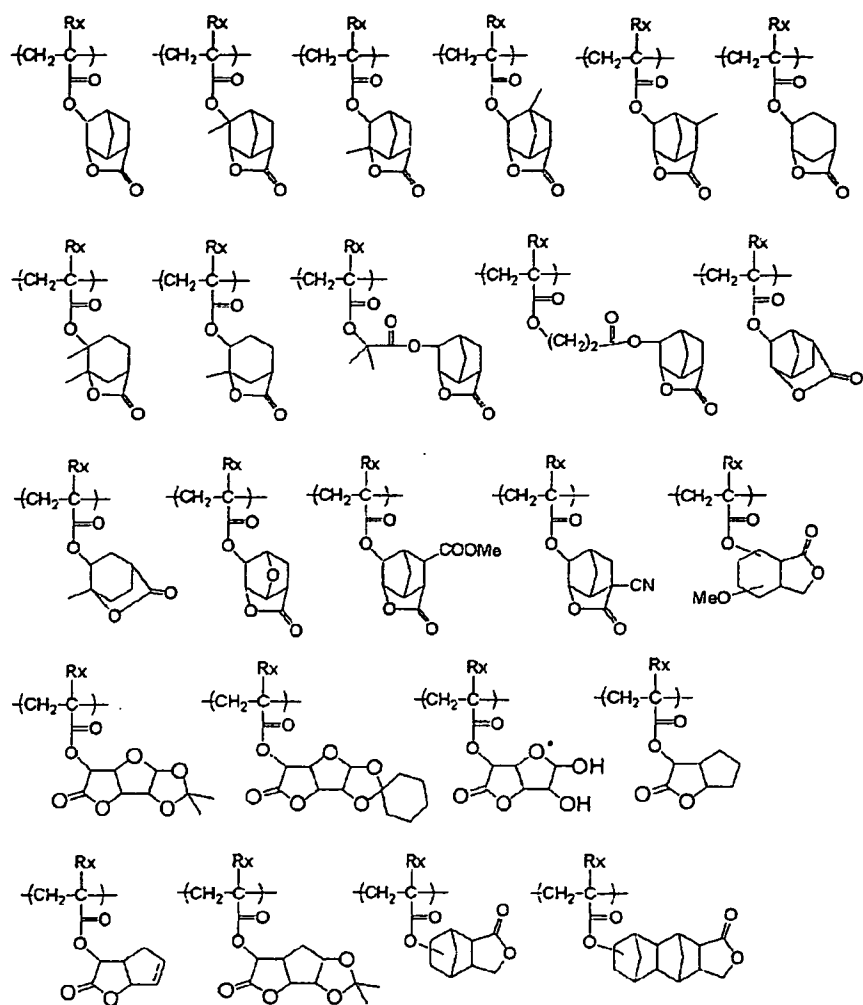
具有內酯基的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 15~60 莫耳%，尤佳為 20~50 莫耳%，更佳為 30~50 莫耳%。

以下舉出具有內酯基的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

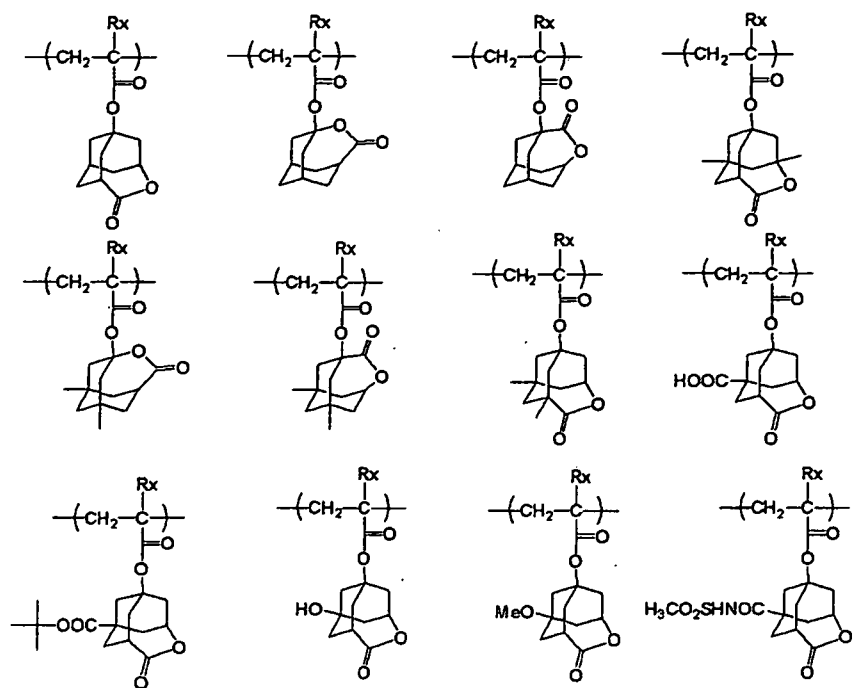
(式 中 R_x 係 H 、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3)



(式中 R_x 係 H 、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3)

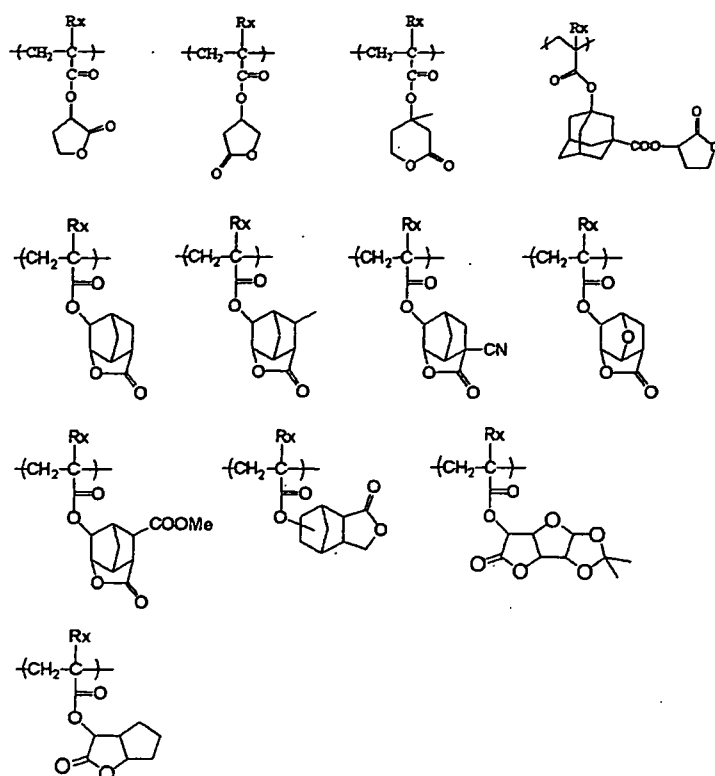


(式中 R_x 係 H 、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3)

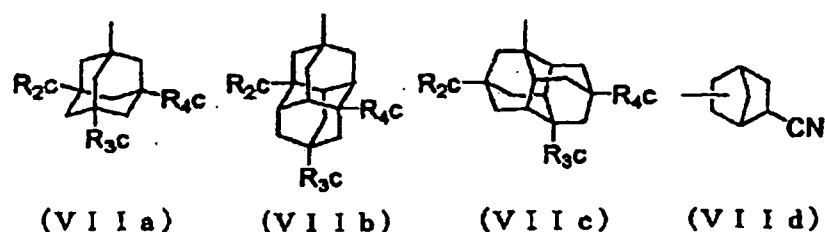


作為具有特佳的內酯基之重複單位，可舉出下述的重複單位。藉由選擇最適合的內酯基，圖案輪廓、粗密依賴性變良好。

(式中 Rx 係 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃)



(A)成分的樹脂較佳為具有具羥基或氰基的重複單位。藉此，可提高基板密接性、顯像液親和性。含有羥基或氰基的重複單位，較佳係具有經羥基或氰基所取代的脂環烴構造之重複單位。於經羥基或氰基所取代的脂環烴構造中，作為脂環烴構造，較佳為金剛烷基、二金剛烷基、原冰片烷基。作為較佳的經羥基或氰基所取代的脂環烴構造，下述通式(VIIa)~(VII d)所示的部分構造係較佳。

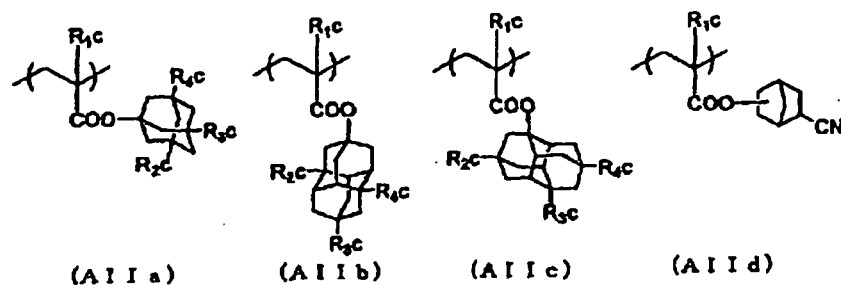


通式(VIIa)~(VIIc)中，

R₂c ~ R₄c 各自獨立地表示氫原子、羥基或氰基。但是，

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 之內的至少 1 個表示羥基或氰基。較佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 之內的 1 個或 2 個係羥基，其餘為氫原子。通式 (VIIa) 中，更佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 之內的 2 個係羥基，其餘為氫原子。

作為具有通式 (VIIa) ~ (VIId) 所示部分構造的重複單位，可舉出下述通式 (AIIa) ~ (AIIId) 所示的重複單位。



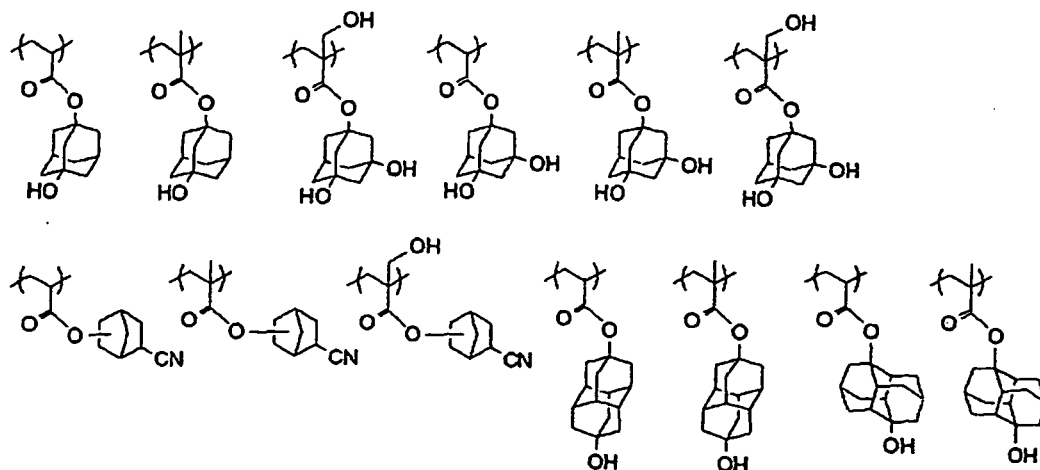
通式 (AIIa) ~ (AIIId) 中，

R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基或羥甲基。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 係與通式 (VIIa) ~ (VIId) 中的 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 同義。

具有經羥基或氰基所取代的脂環烴構造之重複單位的含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 5 ~ 40 莫耳%，尤佳為 5 ~ 30 莫耳%，更佳為 10 ~ 25 莫耳%。

以下舉出具有羥基或氰基的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

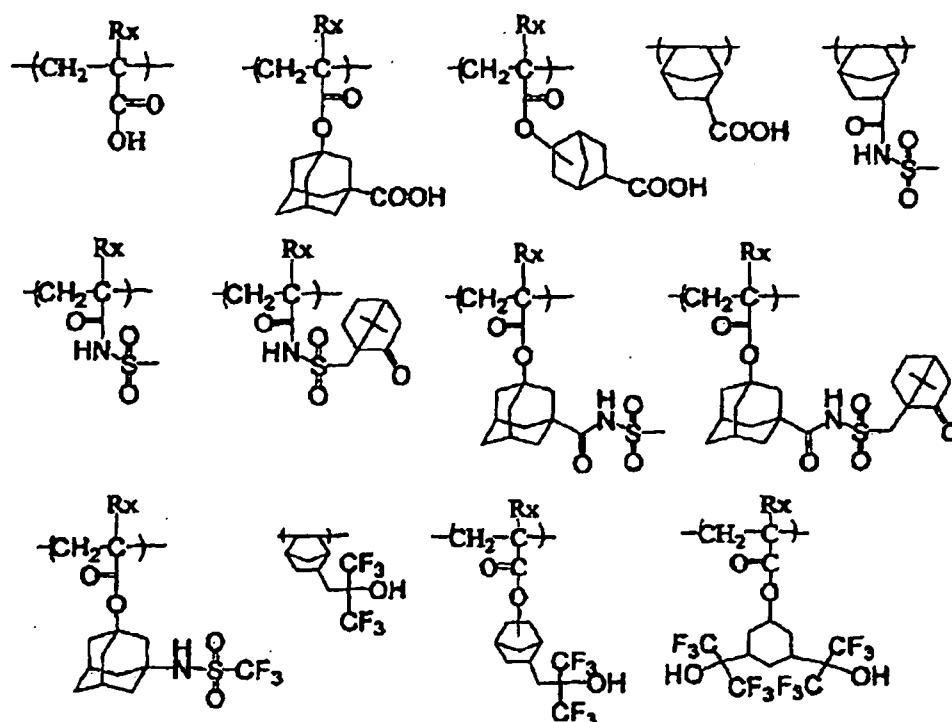


(A)成分的樹脂較佳為具有具鹼可溶性基的重複單位。作為具鹼可溶性基，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、 α 位置經親電子性基所取代的脂肪族醇(例如六氟異丙醇基)，更佳為具有羧基的重複單位。藉由含有具鹼可溶性基的重複單位，可增大接觸孔用途的解像性。作為具鹼可溶性基的重複單位，較佳為以下任一者：在如丙烯酸、甲基丙烯酸的重複單位之樹脂的主鏈直接鍵結有具鹼可溶性基的重複單位，或經由連結基在樹脂的主鏈鍵結有具鹼可溶性基的重複單位，以及將具鹼可溶性基的聚合引發劑或鏈轉移劑導入聚合時所用的聚合物鏈之末端者，連結基亦可具有單環或多環的環狀烴構造。特佳為丙烯酸、甲基丙烯酸的重複單位。

具鹼可溶性基的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 0~20 莫耳%，尤佳為 3~15 莫耳%，更佳為 5~10 莫耳%。

以下顯示具鹼可溶性基的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

(式中 Rx 係 H、CH₃、CF₃、CH₂OH)



作為具有從內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基所選出的至少 1 種類之基的重複單位，更佳為具有至少 2 個從內酯基、羥基、氰基、鹼可溶性基所選出的重複單位，較佳為具有氰基與內酯基的重複單位。特佳為在前述(LCI-4)的內酯構造具有氰基所取代的構造之重複單位。

(A)成分的樹脂更具有脂環烴構造、亦可具有不顯示酸分解性的重複單位。藉此，可在浸液曝光時減少低分子成分從光阻膜溶出到浸沒液中。作為如此的重複單位，例如可舉出(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二金剛烷酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸環己酯的重複單位等。

(A)成分的樹脂，除了具有上述的重複構造單位，亦可具有以調節耐乾蝕刻性或標準顯像液適合性、基板密接性、光阻輪廓、以及光阻的一般必要特性之解像力、耐熱性

、感度等爲目的之各式各樣的重複構造單位。

作爲如此的重複構造單位，可舉出相當於下述單體的重複構造單位，惟不受此等所限定。

藉此，(A)成分的樹脂所要求的性能，尤其(1)在塗佈溶劑中的溶解性、(2)製膜性(玻璃轉移點)、(3)鹼顯像性、(4)膜減薄(選擇親疏水性、鹼可溶性基)、(5)未曝光部對基板的密接性、(6)耐乾蝕刻性等微調整係成爲可能。

作爲如此的單體，例如可舉出從丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯基醚類、乙烯基酯類等所選出的具有 1 個加成聚合性不飽和鍵的化合物等。

此外，若爲與相當於上述各種重複構造單體的單體可共聚合的加成聚合性不飽和化合物，則亦可共聚合。

於(A)成分的樹脂中，適宜設定各重複構造單位的含有莫耳比，以便調節光阻的耐乾蝕刻性或標準顯像液適合性、基板密接性、光阻輪廓，以及光阻的一般必要性能之解像力、耐熱性、感度等。

本發明的感光性組成物，於 ArF 曝光用時，從對 ArF 光的透明性之點來看，(A)成分的樹脂較佳爲不具有芳香族基。

作爲(A)成分的樹脂，較佳爲重複單位皆由(甲基)丙烯酸酯系重複單位所構成。於此情況下，可以使用重複單位皆爲甲基丙烯酸酯系重複單位者、重複單位皆爲丙烯酸酯系重複單位者、重複單位皆爲甲基丙烯酸酯系重複單位與

丙烯酸酯系重複單位中任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單位係全部重複單位的 50 莫耳%以下。更佳為含有 20~50 莫耳%的通式(AI)所示的之具酸分解性基的(甲基)丙烯酸酯系重複單位、20~50 莫耳%的具有內酯基的(甲基)丙烯酸酯系重複單位、0~30 莫耳%的具有經羥基或氰基所取代的脂環烴構造之(甲基)丙烯酸酯系重複單位、以及 0~20 莫耳%的其它(甲基)丙烯酸酯系重複單位之共聚合聚合物。

於對本發明的感光性組成物照射 KrF 準分子雷射光、電子線、X 射線、波長 50nm 以下的高能量光線(EUV 等)時，(A)成分的樹脂除了具有通式(AI)所示的重複單位，更佳為具有羥基苯乙烯系重複單位。較佳為具有羥基苯乙烯系重複單位、經酸分解基所保護的羥基苯乙烯系重複單位、(甲基)丙烯酸 3 級烷基酯等的酸分解性重複單位。

作為具有較佳的酸分解性基之重複單位，例如可舉出第三丁基羰氧基苯乙烯、1-烷氧基乙氧基苯乙烯、(甲基)丙烯酸 3 級烷基酯的重複單位等，更佳為 2-烷基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯及二烷基(1-金剛烷基)甲基(甲基)丙烯酸酯的重複單位。

(A)成分的樹脂係可依照常方法(例如自由基聚合)來合成。例如，作為一般的合成方法，可舉出使單體種及引發劑溶解在溶劑中，藉由加熱來進聚合的整批聚合法，於加熱溶劑中，費 1~10 小時滴下添加單體種與引發劑的溶液之滴下聚合法等，較佳為滴下聚合法。作為反應溶劑，例如可舉出四氫呋喃、1,4-二噁烷、二異丙基醚等的醚類

或如甲基乙基酮、甲基異丁基酮的酮類、如乙酸乙酯的酯溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等的醯胺溶劑、以及如後述的丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、環己酮之溶解本發明的組成物之溶劑。更佳為使用與本發明的感光性組成物所用的溶劑相同的溶劑來聚合。藉此，可抑制保存時的粒子之發生。

聚合反應較佳係在氮或氬等的惰性氣體環境下進行。使用市售的自由基引發劑(偶氮系引發劑、過氧化物等)當作聚合引發劑來引發聚合。作為自由基引發劑，較佳為偶氮系引發劑，較佳為具有酯基、氰基、羧基的偶氮系引發劑。作為較佳的引發劑，可舉出偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等。依所欲來追加引發劑或分割地添加，反應結束後，投入溶劑中，藉由粉體或固體回收等的方法，回收所欲的聚合物。反應的濃度為 5~50 質量%，較佳為 10~30 質量%。反應溫度通常為 10℃~150℃，較佳為 30℃~120℃，更佳為 60℃~100℃。

對應於通式(I)所示化合物的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 1~60 莫耳%，尤佳為 1~50 莫耳%，更佳為 5~40 莫耳%。

(A)成分的樹脂之重量平均分子量，以 GPC 法所測定的聚苯乙烯換算值，較佳為 1,000~200,000，尤佳為 2,000~20,000，更佳為 3,000~15,000，特佳為 3,000~10,000。由於重量平均分子量為 1,000~200,000，可防止耐熱性

或耐乾蝕刻性的變差，而且可防止顯像性的變差、黏度變高而製膜性變差。

分散度(分子量分布)通常為 1~3，較佳為 1~2，更佳為使用 1.1~1.8 的範圍者。分子量分布愈小，則解像度、光阻形狀愈優異，而且光阻圖案的側壁愈平滑，粗糙性愈優異。

於本發明的感光性組成物中，(A)成分的樹脂在組成物全體中的配合量，以光阻組成物的全部固體成分為基準，較佳為 0.1~99 質量%，更佳為 0.2~50 質量%。

又，本發明的感光性組成物可含有樹脂(A')，其不含有對應於通式(I)所示化合物的重複單位。藉由併用(A)成分的樹脂與(A')成分的樹脂，可提高光阻各成分的相溶性，減少塗佈缺陷數。該可併用的(A')成分的樹脂，較佳為含有上述各種重複構造單位。

於本發明中，(A')不含有對應於通式(I)所示的化合物之重複單位的樹脂，更佳係藉由酸的作用增大在鹼顯像液中的溶解度之樹脂。

又，(A)或(A')成分的樹脂較佳為更具有具單環或多環的脂環烴構造之酸分解性重複單位。

(A)或(A')成分的樹脂更佳為具有具內酯構造的重複單位、具羥基或氰基的重複單位、具羧基的重複單位、具六氟異丙醇構造的重複單位等。

再者，較佳為含有藉由酸的作用分解而增大在鹼顯像液中的溶解度之分子量 3000 以下的溶解阻止化合物。

而且，較佳為含有從鹼性化合物及氟及/或矽系界面活性劑所選出的至少 1 種。

鹼性化合物較佳為具有從咪唑構造、二氮雜雙構造、鎢氫氧化物構造、鎢羧酸酯構造、三烷基胺構造、苯胺構造及吡啶構造所選出的構造之化合物，具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，或具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物。

本發明的感光性組成物，於 ArF 曝光用時，從對 ArF 光的透明性之點來看，(A')成分的樹脂較佳為亦不具有芳香族基。

又，本發明的樹脂(A)或(A')，從與疏水性樹脂(HR)的相溶性之觀點來看，較佳為不含有氟原子及矽原子。

(A')成分的樹脂之重量平均分子量，以 GPC 法所測定的聚苯乙烯換算值，較佳為 1,000 ~ 200,000，尤佳為 2,000 ~ 20,000，更佳為 3,000 ~ 15,000，特佳為 3,000 ~ 10,000。由於重量平均分子量為 1,000 ~ 200,000，可防止耐熱性或耐乾蝕刻性的變差，而且可防止顯像性的變差、黏度變高而製膜性變差。

分散度(分子量分布)通常為 1 ~ 3，較佳為 1 ~ 2，更佳為使用 1.4 ~ 1.7 的範圍者。分子量分布愈小，則解像度、光阻形狀愈優異，而且光阻圖案的側壁愈平滑，粗糙性愈優異。

於本發明的感光性組成物中，(A')成分的樹脂在組成物全體中的配合量，較佳為全固體成分中的 50 ~ 99.99 質量%，更佳為 60 ~ 99.0 質量%。

又，於本發明中，(A')成分的樹脂係可使用 1 種，也可複數併用。

另外，於本發明的感光性組成物中，(A)成分的樹脂與(A')成分的樹脂之使用比例，以質量比計通常為 1:99～50:50，較佳為 5:95～40:60。

(B)藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的化合物

本發明的正型光阻組成物含有藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的化合物(以下亦稱為「酸產生劑」)。

作為酸產生劑，可適宜地選擇使用光陽離子聚合的光引發劑、光自由基聚合的光引發劑、色素類的光消色劑、光變色劑、或微光阻等所使用的藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的眾所周知之化合物及此等的混合物。

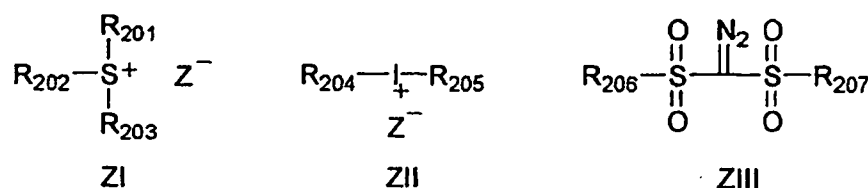
例如，可舉出重氮鎘鹽、鎘鹽、鎢鹽、碘鎘鹽、醯亞胺基磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、鄰硝基苄基磺酸鹽。

又，於聚合物的主鏈或側鏈導入有此等藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸的基或化合物之化合物，例如可使用美國專利第 3,849,137 號說明書、德國專利第 3914407 號說明書、特開昭 63-26653 號公報、特開昭 55-164824 號公報、特開昭 62-69263 號公報、特開昭 63-146038 號公報、特開昭 63-163452 號公報、特開昭 62-153853 號公報、特開昭 63-146029 號公報等中記載的化合物。

再者，亦可使用美國專利第 3,779,778 號說明書、歐洲專利第 126,712 號說明書等中記載的藉由光而產生酸的化

合物。

作為酸產生劑之內的較佳化合物，可舉出下述通式 (ZI)、(ZII)、(ZIII) 所示的化合物。



上述通式 (ZI) 中，

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 各自獨立地表示有機基。

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有機基之碳數一般為 1~30，較佳為 1~20。

又， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中的 2 個亦可鍵結形成環構造，環內也可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、羰基。作為 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 之內的 2 個所鍵結形成的基，可舉出伸烷基 (例如伸丁基、伸戊基)。

Z^- 表示非親核性陰離子。

作為 Z^- 的非親核性陰離子，例如可舉出磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、三(烷基磺醯基)甲基陰離子等。

所謂的非親核性陰離子，就是親核反應的發生能力顯著低之陰離子，為可抑制分子內親核反應的經時分解之陰離子。藉此可提高光阻的經時安定性。

作為磺酸陰離子，例如可舉出脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、樟腦磺酸陰離子等。

作為羧酸陰離子，例如可舉出脂肪族羧酸陰離子、芳

香族羧酸陰離子、芳烷基羧酸陰離子等。

脂肪族磺酸陰離子中的脂肪族部位可為烷基或環烷基，較佳為碳數 1~30 的烷基及碳數 3~30 的環烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、原冰片基、冰片基等。

作為芳香族磺酸陰離子中的芳香族基，較佳為碳數 6~14 的芳基，例如可舉出苯基、甲苯基、萘基等。

脂肪族磺酸陰離子及芳香族磺酸陰離子中的烷基、環烷基及芳基，亦可具有取代基。作為脂肪族磺酸陰離子及芳香族磺酸陰離子中的烷基、環烷基及芳基之取代基，例如可舉出硝基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳為碳數 1~15)、環烷基(較佳為碳數 3~15)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧羰基(較佳為碳數 2~7)、鹽基(較佳為碳數 2~12)、烷氧基羰氧基(較佳為碳數 2~7)、烷硫基(較佳為碳數 1~15)、烷基磺鹽基(較佳為碳數 1~15)、烷基亞胺基磺鹽基(較佳為碳數 2~15)、芳氧基磺鹽基(較佳為碳數 6~20)、烷基芳氧基磺鹽基(較佳為碳數 7~20)、環烷基芳氧基磺鹽基(較佳為碳數 10~20)、烷氧基烷氧基(較佳為碳數 5~20)、環烷基烷氧基烷氧基(較佳為碳數 8~20)等。關於各基所具有的芳基及環構造、更可舉出當作取代基的烷基(

較佳爲碳數 1~15)。

作爲脂肪族羧酸陰離子中的脂肪族部位，可舉出與脂肪族磺酸陰離子中同樣的烷基及環烷基。

作爲芳香族羧酸陰離子中的芳香族基，可舉出與芳香族磺酸陰離子中同樣的芳基。

作爲芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，較佳爲碳數 6~12 的芳烷基，例如可舉出苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、萘丁基等。

脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子中的烷基、環烷基、芳基及芳烷基亦可具有取代基。作爲脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子中的烷基、環烷基、芳基及芳烷基的取代基，例如可舉出芳香族磺酸陰離子中同樣的鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷硫基等。

作爲磺醯亞胺陰離子，例如可舉出糖精陰離子。

雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、三(烷基磺醯基)甲基陰離子中的烷基，較佳爲碳數 1~5 的烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基等。作爲此等烷基的取代基，可舉出經鹵素原子、鹵素原子所取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、環烷基芳氧基磺醯基等，較佳爲經氟原子所取代的烷基。

作爲其它非親核性陰離子，例如可舉出氟化磷、氟化硼、氟化銻等。

作為 Z^- 的非親核性陰離子，較佳為磺酸的 α 位置經氟原子所取代的脂肪族磺酸陰離子、經氟原子或具有氟原子的基所取代的芳香族磺酸陰離子、烷基經氟原子所取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、烷基經氟原子所取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。作為非親核性陰離子，尤佳為碳數 4~8 的全氟脂肪族磺酸陰離子、具有氟原子的苯磺酸陰離子，更佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸陰離子。

作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有機基，例如可舉出對應於後述的化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)之基。

再者，亦可為具有複數個通式(ZI)所示構造的化合物。例如，也可為具有通式(ZI)所示化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中至少 1 個與通式(ZI)所示的再一個化合物之 $R_{201} \sim R_{203}$ 中至少一個鍵結的構造。

作為更佳的(ZI)成分，可舉出以下說明的化合物(ZI-1)、(ZI-2)及(ZI-3)。

化合物(ZI-1)係上述通式(ZI)的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中至少 1 個為芳基銻化合物，即以芳基銻當作陽離子的化合物。

於芳基銻化合物中，可 $R_{201} \sim R_{203}$ 皆為芳基，亦可 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的一部分為芳基，其餘為烷基或環烷基。

作為芳基銻化合物，例如可舉出三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物、芳基二環烷基銻化合物。

作為芳基硫化合物的芳基，較佳為苯基、萘基，更佳為苄基。芳基亦可為具有氧原子、氮原子、硫原子等的雜環構造之芳基。作為具有雜環構造的芳基，例如可舉出吡咯殘基(自吡咯失去 1 個氫原子而形成的基)、呋喃殘基(呋喃失去 1 個氫原子而形成的基)、噻吩殘基(自噻吩失去 1 個氫原子而形成的基)、吡啶殘基(自吡啶失去 1 個氫原子而形成的基)、苯并呋喃殘基(自苯并呋喃失去 1 個氫原子而形成的基)、苯并噻吩殘基(自苯并噻吩失去 1 個氫原子而形成的基)等。於芳基硫化合物具有 2 個以上的芳基時，2 個以上的芳基可相同或不同。

作為芳基硫化合物所視需要具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 的直鏈或支鏈烷基及碳數 3~15 的環烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、環己基等。

$R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、環烷基亦可具有烷基(例如碳數 1~15)、環烷基(例如碳數 3~15)、芳基(例如碳數 6~14)、烷氧基(例如碳數 1~15)、鹵素原子、羥基、苯硫基當作取代基。作為較佳的取代基係碳數 1~12 的直鏈或支鏈烷基、碳數 3~12 的環烷基、碳數 1~12 的直鏈、支鏈或環狀的烷氧基，更佳為碳數 1~4 的烷基、碳數 1~4 的烷氧基。取代基係可對 3 個 $R_{201} \sim R_{203}$ 中任 1 個作取代，也可對 3 個皆取代。又，於 $R_{201} \sim R_{203}$ 為芳基時，取代基較佳為對芳基的對位作取代。

接著，說明化合物(ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 係式 (ZI) 中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基之化合物。此處的芳香環亦包括含有雜原子的芳香族環。

作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 之不具有芳香環的有機基，一般為碳數 1～30，較佳為碳數 1～20。

$R_{201} \sim R_{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、乙烯基，更佳為直鏈或支鏈的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧羰基甲基，特佳為直鏈或支鏈 2-氧代烷基。

作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的烷基及環烷基，較佳可舉出碳數 1～10 的直鏈或支鏈烷基 (例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)、碳數 3～10 的環烷基 (環戊基、環己基、原冰片基)。作為烷基，更佳可舉出 2-氧代烷基、烷氧羰基甲基。作為環烷基，更佳可舉出 2-氧代環烷基。

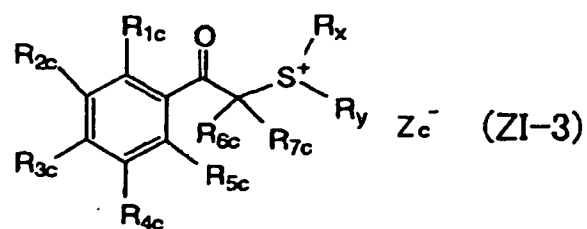
2-氧代烷基係可為直鏈或支鏈中任一者，較佳可舉出在上述的烷基之第 2 位置具有 $>C=O$ 的基。

2-氧代環烷基較佳可舉出在上述的環烷基之第 2 位置具有 $>C=O$ 的基。

作為烷氧羰基甲基中的烷氧基，較佳可舉出碳數 1～5 的烷氧基 (甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基)。

$R_{201} \sim R_{203}$ 亦可更經鹵素原子、烷氧基 (例如碳數 1～5)、羥基、氰基、硝基所取代。

化合物 (ZI-3) 係以下通式 (ZI-3) 所示的化合物，為具有苯甲鹽甲基銻鹽構造的化合物。



通式 (ZI-3) 中，

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基或鹵素原子。

R_{6c} 及 R_{7c} 各自獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任 2 個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 係可各自鍵結形成環構造，此環構造也可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵。作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任 2 個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 所鍵結形成的基，可舉出伸丁基、伸戊基等。

Zc^- 表示非親核性陰離子，可舉出與通式 (ZI) 中的 Z^- 同樣的非親核性陰離子。

作為 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 的烷基，可為直鏈或支鏈中任一者，例如可舉出碳數 1~20 個的烷基，較佳為碳數 1~12 個的直鏈及支鏈烷基 (例如甲基、乙基、直鏈或支鏈丙基、直鏈或支鏈丁基、直鏈或支鏈戊基)；作為環烷基，例如可舉出碳數 3~8 個的環烷基 (例如環戊基、環己基)。

作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 的烷氧基，可為直鏈、支鏈、環狀中任一者，例如可舉出碳數 1~10 的烷氧基，較佳為碳數 1~5 的直鏈及支鏈烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基、直鏈或支鏈丙

氧基、直鏈或支鏈丁氧基、直鏈或支鏈戊氧基)、碳數 3~8 的環狀烷氧基(例如環戊氧基、環己氧基)。

較佳係 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 之內的任一者為直鏈或支鏈烷基、環烷基或直鏈、支鏈或環狀烷氧基，更佳係 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 的碳數之和為 2~15。藉此，可更提高溶劑溶解性，抑制保存時粒子的發生。

R_x 及 R_y 的烷基及環烷基係可舉出與 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中同樣的烷基及環烷基，更佳為 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧羰基甲基。

2-氧代烷基及 2-氧代環烷基係可舉出在 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 的烷基及環烷基的第 2 位置具有 $>C=O$ 的基。

關於烷氧羰基甲基中的烷氧基，可舉出與 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中同樣的烷氧基。

R_x 及 R_y 較佳為碳數 4 個以上的烷基或環烷基，尤佳為 6 個以上，更佳為 8 個以上的烷基或環烷基。

通式 (ZII)、(ZIII) 中， $R_{204} \sim R_{207}$ 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基，較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基亦可為具有氧原子、氮原子、硫原子等的雜環構造之芳基。作為具有雜環構造的芳基，例如可舉出吡咯殘基(自吡咯失去 1 個氫原子而形成的基)、呋喃殘基(自呋喃失去 1 個氫原子而形成的基)、噻吩殘基(自噻吩失去 1 個氫原子而形成的基)、吡啶殘基(自吡啶失去 1 個氫原子而形成的基)、苯并呋喃殘基(自苯并呋喃失

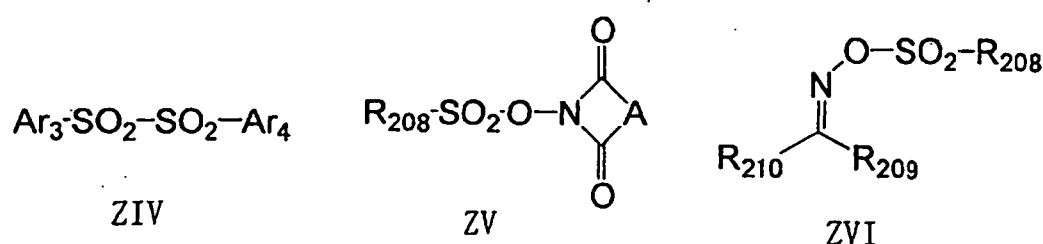
去 1 個氫原子而形成的基)、苯并噻吩殘基(自苯并噻吩失去 1 個氫原子而形成的基)等。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 中的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 的直鏈或支鏈烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)、碳數 3~10 的環烷基(環戊基、環己基、原冰片基)。

$R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、環烷基亦可具有取代基。作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、環烷基所可具有的取代基，例如可舉出烷基(例如碳數 1~15)、環烷基(例如碳數 3~15)、芳基(例如碳數 6~15)、烷氧基(例如碳數 1~15)、鹵素原子、羥基、苯硫基等。

Z^- 表示非親核性陰離子，可舉出與通式 (ZI) 中的 Z^- 之非親核性陰離子同樣者。

作為酸產生劑，更可舉出下述通式 (ZIV)、(ZV)、(ZVI) 所示的化合物。



通式 (ZIV)~(ZVI) 中，

Ar_3 及 Ar_4 係各自獨立地表示芳基。

R_{208} 、 R_{209} 及 R_{210} 係各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

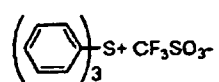
A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

於酸產生劑之內，更佳為通式 (ZI)~(ZIII) 所示的化合

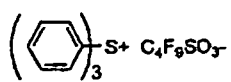
物。

又，作為酸產生劑，較佳為能產生具有 1 個磺酸基或醯亞胺基的酸之化合物，較佳為 1 價的產生全氟烷磺酸的化合物，或 1 價的產生經含有氟原子或氟原子的基所取代之芳香族磺酸的化合物、或 1 價的產生經氟原子或氟原子的基所取代之醯亞胺酸的化合物，更佳為氟化取代烷磺酸、氟取代苯磺酸、氟取代醯亞胺酸或氟取代甲基化物酸的銻鹽。可使用的酸產生劑特佳為所產生的酸之 pK_a 為 $pK_a = -1$ 以下的氟化取代烷磺酸、氟化取代苯磺酸、氟化取代醯亞胺酸，感度上升。

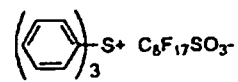
於酸產生劑之中，以下舉出特佳例。



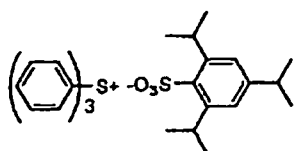
(z1)



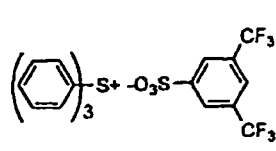
(z2)



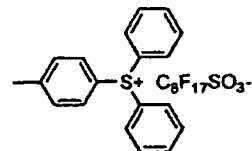
(z3)



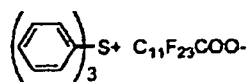
(z4)



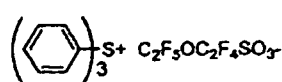
(z5)



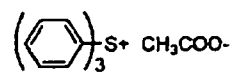
(z6)



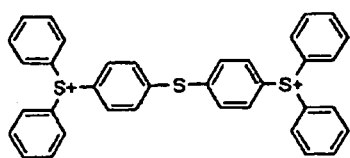
(z7)



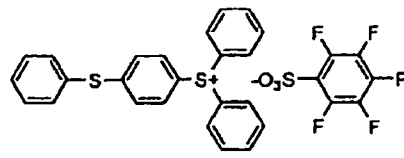
(z8)



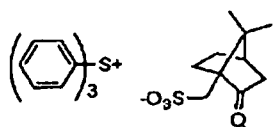
(z9)



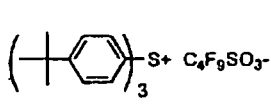
(z10)



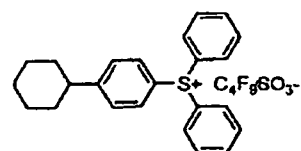
(z11)



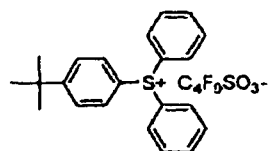
(z12)



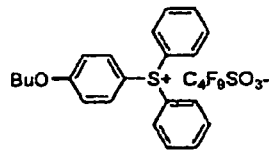
(z13)



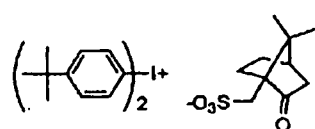
(z14)



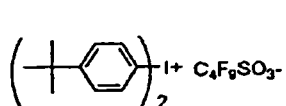
(z15)



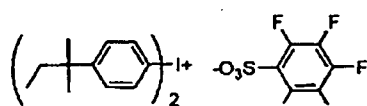
(z16)



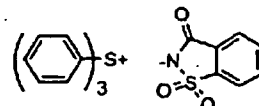
(z17)



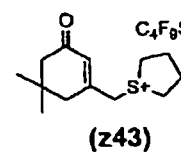
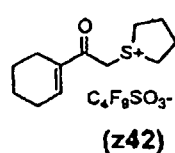
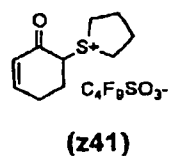
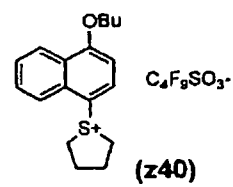
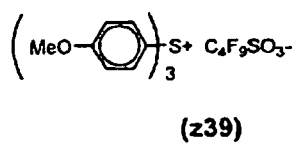
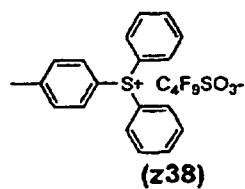
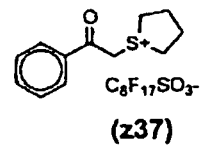
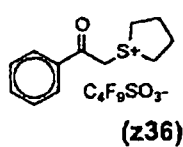
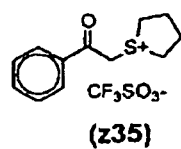
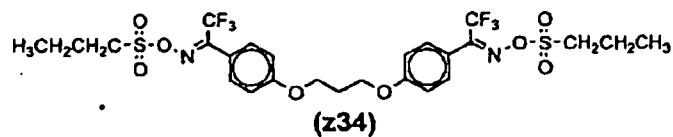
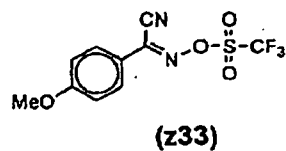
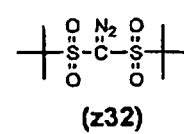
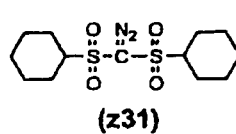
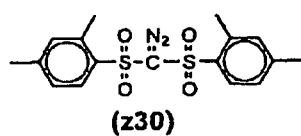
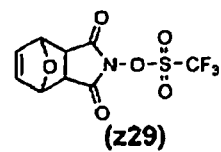
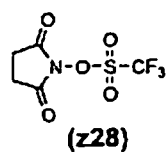
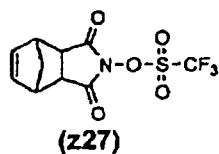
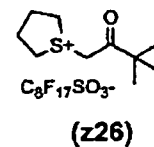
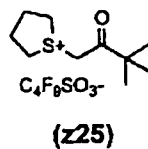
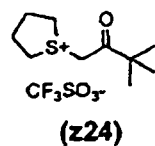
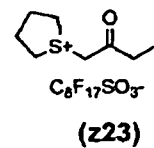
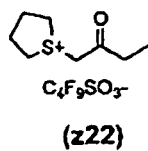
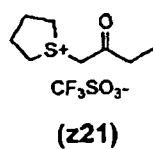
(z18)

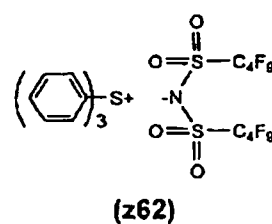
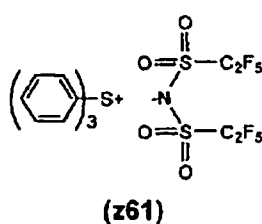
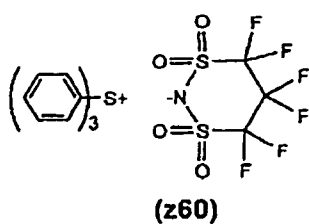
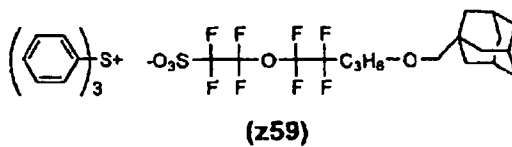
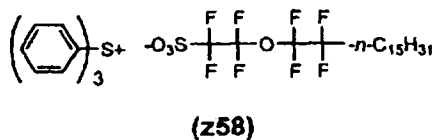
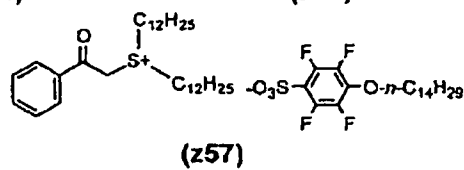
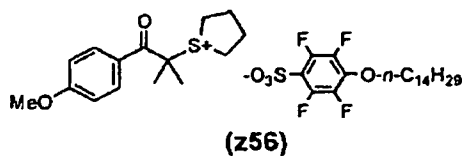
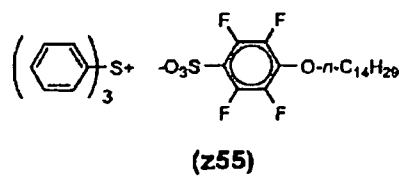
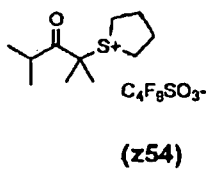
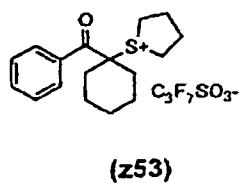
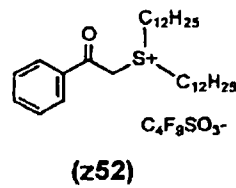
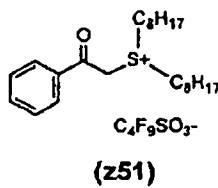
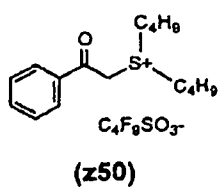
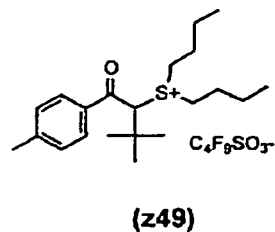
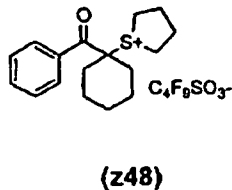
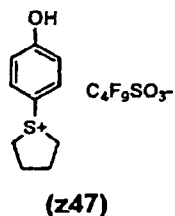
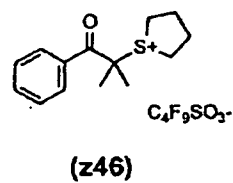
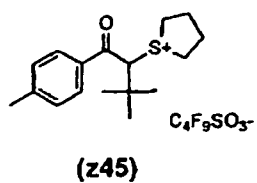
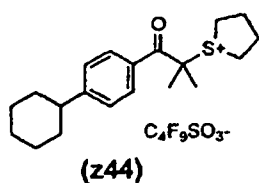


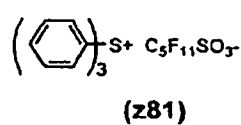
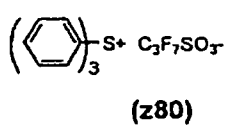
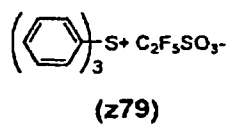
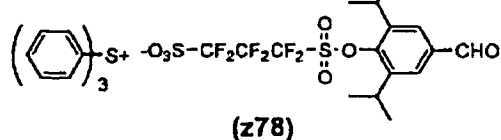
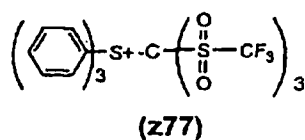
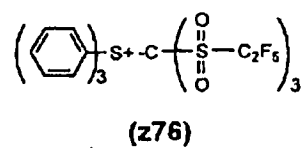
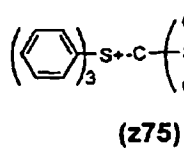
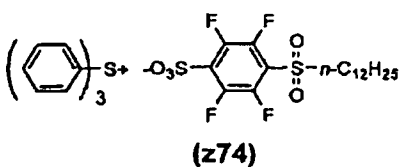
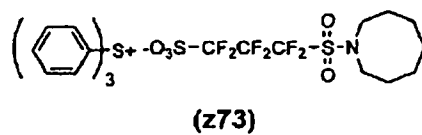
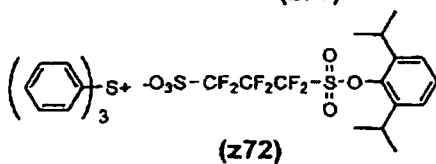
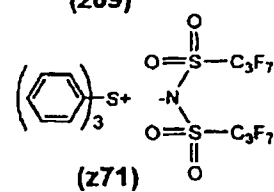
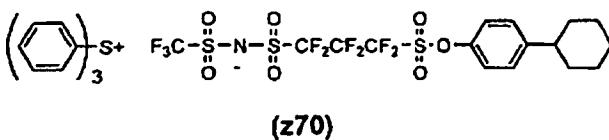
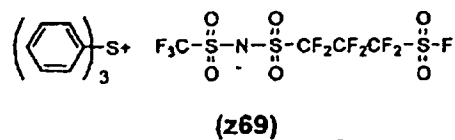
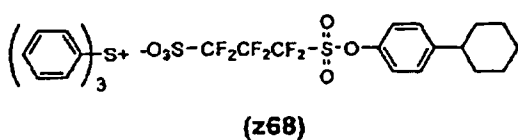
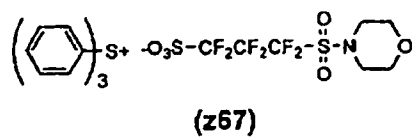
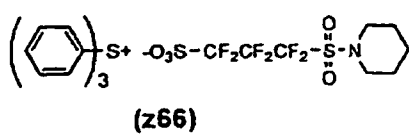
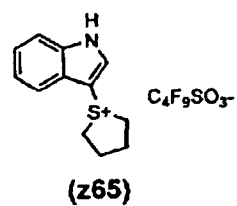
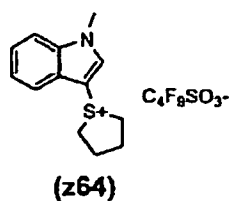
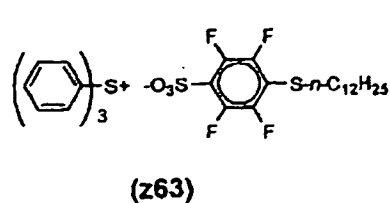
(z19)

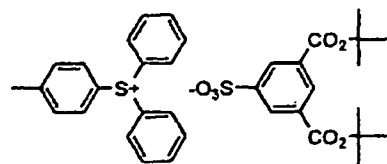


(z20)

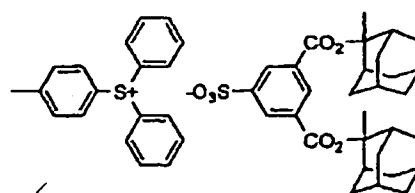




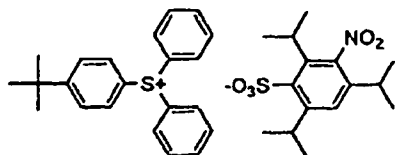




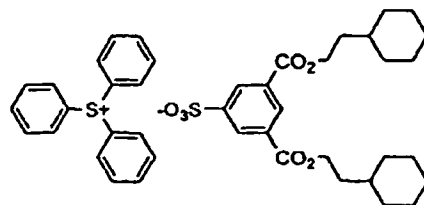
(z82)



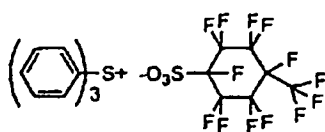
(z83)



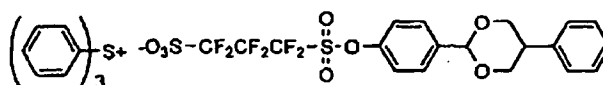
(z84)



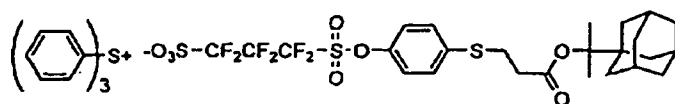
(z85)



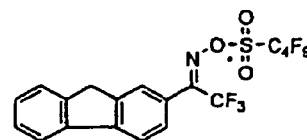
(z86)



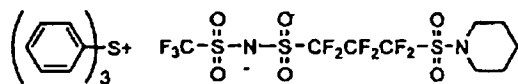
(z87)



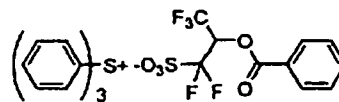
(z88)



(z89)



(z90)



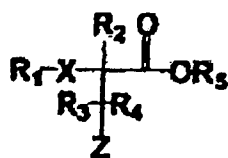
(z91)

酸產生劑可單獨 1 種類或組合 2 種類以上來使用。

酸產生劑在正型光阻組成物中的含有率，以正型光阻組成物的全部固體成分為基準，較佳為 0.1~20 質量%，尤佳為 0.5~10 質量%，更佳為 1~7 質量%。

(C)通式(II)所示之藉由酸的作用分解而產生酸的化合物本發明的感光性組成物較佳為含有下述通式(II)所示之藉由酸的作用分解而產生酸的化合物(以下亦稱為「酸增殖劑」、「化合物(C)」)。

通式(II)：



通式 (II) 中，

R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、芳基或芳氧基。

R_2 表示烷基或環烷基。

R_1 與 R_2 亦可鍵結形成單環或多環的環狀烴構造。

R_3 及 R_4 各自獨立地表示氫原子或烷基。

R_5 表示藉由酸的作用而脫離的基。

X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。

Z 表示 ZH 所示的有機酸之殘基。

通式 (II) 中，作為 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的烷基，較佳為碳數 1~8 個的烷基，具體地可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、辛基等。

作為 R_1 及 R_2 的環烷基，較佳為碳數 4~10 個的環烷基，具體地可舉出環丙基、環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊烯基、原冰片烷環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二基等。

R_1 的烷氧基較佳為碳數 1~30 的直鏈或支鏈狀烷氧基，例如可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一氧基、十二氧基等。

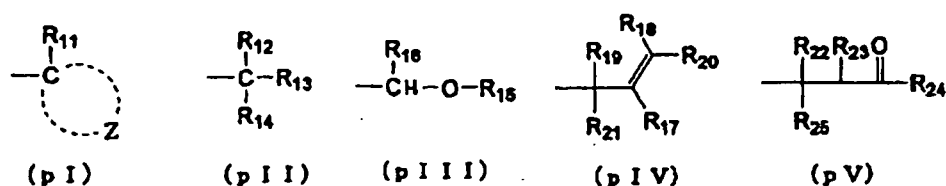
R_1 的芳基較佳為碳數 6~14 的芳基，例如可舉出苯基、萘基等。

R_1 的芳氧基較佳為碳數 6~20 的芳氧基，例如可舉出苯氧基。

作為 R_1 與 R_2 鍵結形成的單環或多環的環狀烴構造，較佳為碳數 3~15 的環狀烴構造，例如可舉出環戊酮構造、環己酮構造、原冰片烷酮構造、金剛烷酮構造等之具有側氧基的環狀烴構造。

上述各基亦可具有取代基。作為上述各基所可具有的取代基，例如可舉出鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、環烷基(較佳為碳數 3~20)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧基(較佳為碳數 1~20)、醯基(較佳為碳數 2~20)、醯氧基(較佳為碳數 2~20)等。關於環烷基、芳基等之具有環狀構造的基，作為取代基，更可舉出烷基(較佳為碳數 1~20)。

作為 R_5 之藉由酸作用而脫離的基，例如可舉出下述通式 (pI)~通式 (pV) 所示的基，較佳為具有單環或多環的脂環烴構造之基。



通式 (pI)~(pV) 中，

R_{11} 表示烷基。

Z 表示與碳原子一起形成環烷基所必要的原子團。

$R_{12} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示烷基或環烷基。較佳為 $R_{12} \sim R_{14}$ 之內的至少 1 個係環烷基。

R_{15} 及 R_{16} 各自獨立地表示烷基或環烷基。較佳為 R_{15} 及 R_{16} 中的至少任一個係環烷基。

$R_{17} \sim R_{21}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。但， R_{19} 及 R_{21} 中的任一個表示烷基或環烷基。較佳為 $R_{17} \sim R_{21}$ 之內的至少 1 個係環烷基。

$R_{22} \sim R_{25}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。 R_{23} 及 R_{24} 可互相鍵結形成環。較佳為 $R_{22} \sim R_{25}$ 之內的至少 1 個係環烷基。

於通式 (pI) ~ (pV) 中，作為 $R_{11} \sim R_{25}$ 的烷基，較佳為碳數 1 ~ 4 個的直鏈或支鏈烷基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基等。

於 $R_{12} \sim R_{25}$ 中，環烷基或 Z 與碳原子所形成的環烷基係可為單環式或多環式。具體地，可舉出碳數 5 以上的具有單環、雙環、三環、四環構造等的基。其碳數較佳為 6 ~ 30 個，特佳為碳數 7 ~ 25 個。

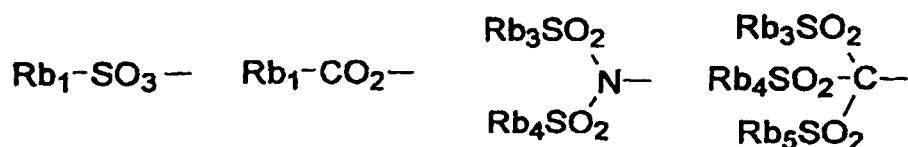
作為較佳的環烷基，可舉出金剛烷基、原金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二基、原冰片基、雪松烯醇基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二基。更佳可舉出金剛烷基、原冰片基、環己基、環戊基、四環十二基、三環癸基。

此等烷基、環烷基亦可更具有取代基。作為此等烷基、環烷基的取代基，可舉出烷基(碳數 1 ~ 4)、鹵素原子、羥基、烷氧基(碳數 1 ~ 4)、羧基、烷氧羰基(碳數 2 ~ 6)。作為上述烷基、烷氧基、烷氧羰基等所可更具有的取代基

，可舉出羥基、鹵素原子、烷氧基。

ZH 的有機酸較佳為磺酸、羧酸、醯亞胺酸、甲基化物酸。

Z 較佳為下述結構式所示的基。



上述結構式中，

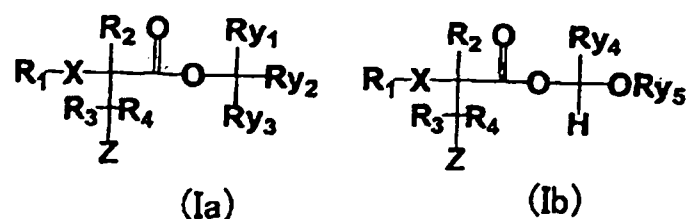
Rb₁ 表示有機基。Rb₁ 的有機基較佳為碳數 1~30 的有機基，例如可舉出烷基、環烷基、芳基、或此等的複數個經單鍵、-O-、-CO₂-、-S-、-SO₃-、-SO₂N(Rc₁)-等的連結基所連結的基。式中，Rc₁ 表示氫原子或烷基。

Rb₃、Rb₄ 及 Rb₅ 各自獨立地表示有機基。Rb₃、Rb₄ 及 Rb₅ 的有機基例如是與 Rb₁ 的有機基同樣者，特佳為碳數 1~4 的全氟烷基。

Rb₃ 與 Rb₄ 亦可鍵結形成環。作為 Rb₃ 與 Rb₄ 所鍵結合形成的基，可舉出伸烷基、伸芳基、較佳為碳數 2~4 的全氟伸烷基。

作為 Rb₁、Rb₃~Rb₅ 的有機基，較佳為第 1 位置經氟原子或氟烷基所取代的烷基、經氟原子或氟烷基所取代的苯基。藉由具有氟原子或氟烷基，可提高光照射所產生的酸之酸性度，提高感度。

通式(II)較佳為下述通式(Ia)或(Ib)。



通式 (Ia) 及 (Ib) 中，

R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、芳基或芳氧基。

R_2 表示烷基或環烷基。

R_1 與 R_2 亦可鍵結形成單環或多環的環狀烴構造。

R_3 及 R_4 各自獨立地表示氫原子或烷基。

X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。

Z 表示 ZH 所示的有機酸之殘基。

$\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_3$ 各自獨立地表示烷基或環烷基。 $\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_3$ 之內的至少 2 個亦可鍵結形成單環或多環的環狀烴構造。但， $\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_3$ 之內的至少 1 個表示環烷基，或 $\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_3$ 之內的至少 2 個鍵結形成單環或多環的環狀烴構造。

Ry_4 表示氫原子、烷基或環烷基。

Ry_5 表示環烷基。

Ry_4 與 Ry_5 亦可鍵結形成單環或多環的環狀烴構造。

通式 (Ia) 及 (Ib) 中的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 X 及 Z 係與通式 (I) 中的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 X 及 Z 同義。

$\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_4$ 的烷基可為直鏈狀烷基、支鏈狀烷基中任一者，也可具有取代基。較佳的直鏈、支鏈烷基係碳數 1~8，更佳係 1~4，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基，較佳為甲基、乙基。

作為 $\text{Ry}_1 \sim \text{Ry}_5$ 的環烷，例如可舉出碳數 3~8 的單環

之環烷基、碳數 7~14 的多環之環烷基，也可具有取代基。作為較佳的單環之環烷基，可舉出環戊基、環己基、環丙基。作為較佳的多環之環烷基，可舉出金剛烷基、原冰片烷基、四環十二基、三環癸基、二金剛烷基。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之內的至少 2 個所鍵結形成的單環之環狀烴構造，較佳為環戊烷構造、環己烷構造。作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之內的至少 2 個所鍵結形成的多環之環狀烴構造，較佳為金剛烷構造、原冰片烷構造、四環癸烷構造。

作為 R_{y4} 與 R_{y5} 所鍵結形成的單環或多環的環狀烴構造，例如可舉出環氧丁烷環構造、環氧戊烷環構造、環氧己烷環構造等。

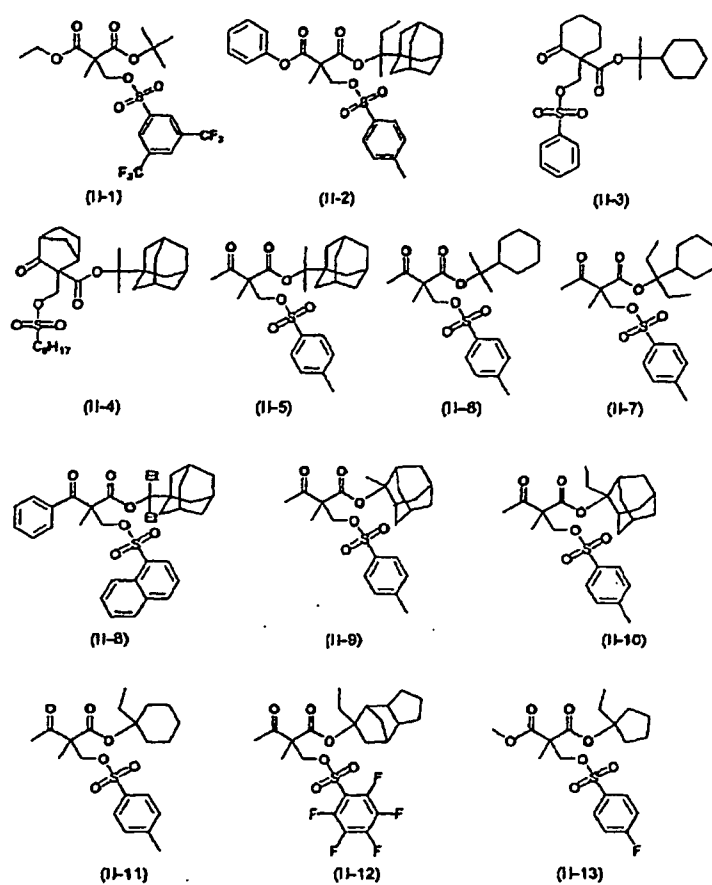
上述各基亦可具有取代基。作為上述各基所可具有的取代基，例如可舉出鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、環烷基(較佳為碳數 3~20)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧基(較佳為碳數 1~20)、醯基(較佳為碳數 2~20)、醯氧基(較佳為碳數 2~20)等。關於具有環烷基、芳基等的環狀構造之基，作為取代基，可更舉出烷基(較佳為碳數 1~20)。

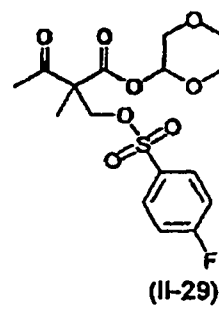
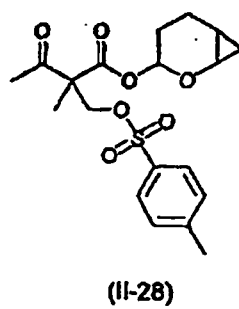
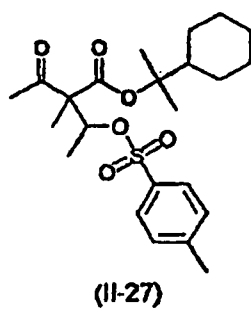
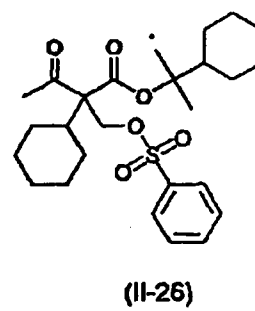
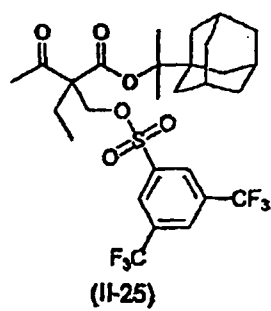
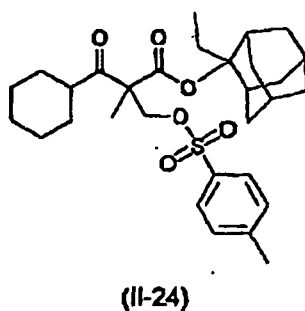
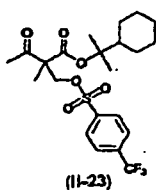
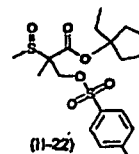
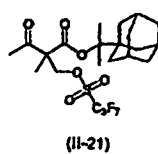
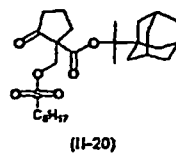
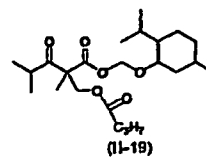
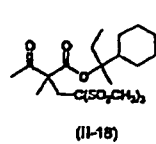
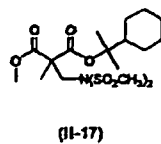
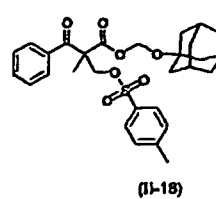
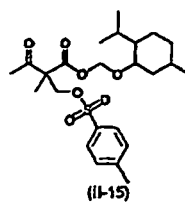
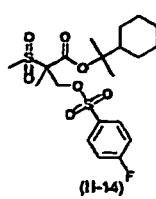
通式(II)所示之藉由酸的作用分解而產生酸的化合物係新穎化合物。

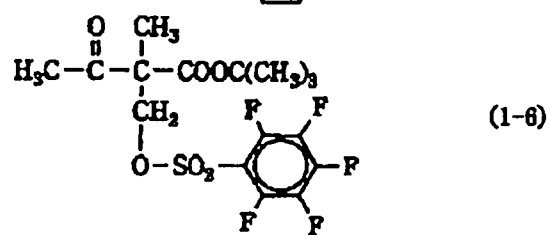
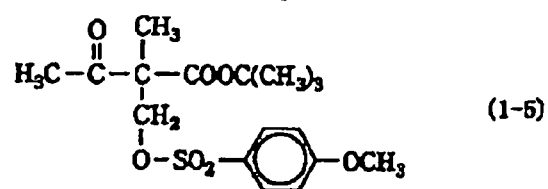
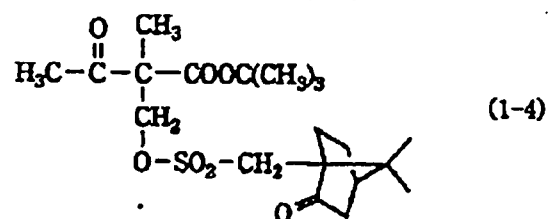
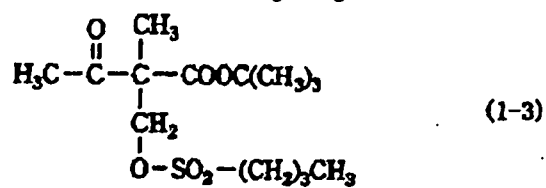
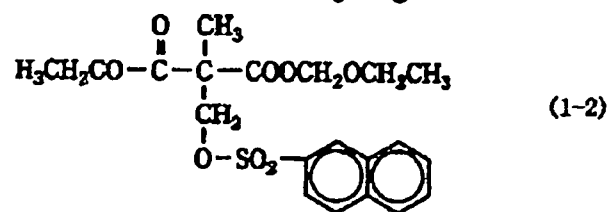
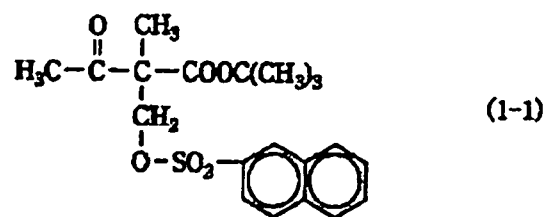
通式(II)所示之藉由酸的作用分解而產生酸的化合物，係可藉由首先使酯化合物在鹼條件下進行縮合的方法，使醇與乙烯基乙醯酮反應的方法(Synthesis, 1989, 387-388 中記載)，或使乙醯乙酸鹽與氯甲基醚反應的方法，合成活性

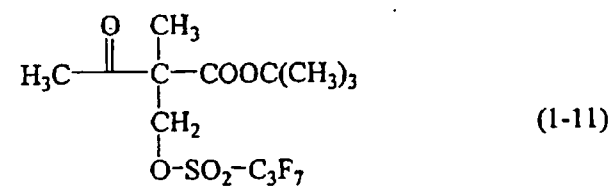
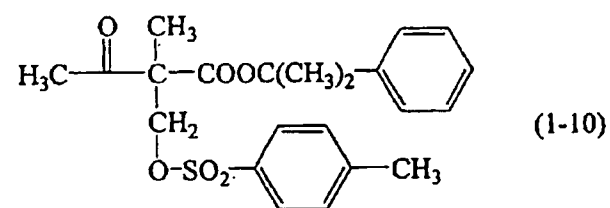
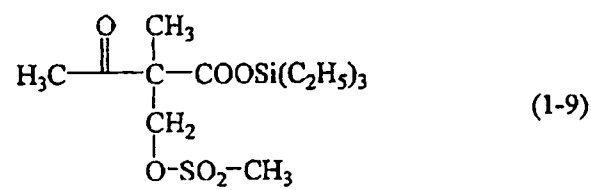
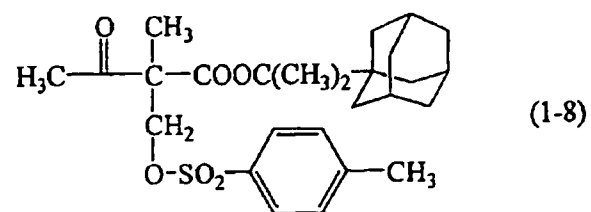
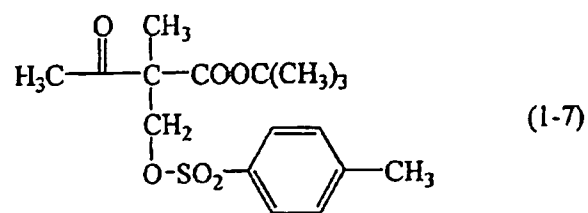
亞甲基化合物的 α -取代乙酸酯後，以 J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 37-45 中記載的方法，依順序進行活性亞甲基的單烷基化、活性亞甲基的羥甲基化，最後在鹼下使與磺醯氯反應而合成。

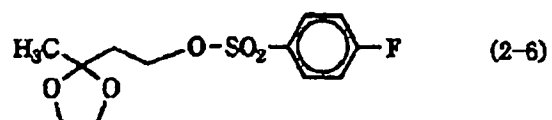
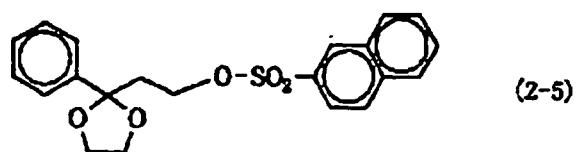
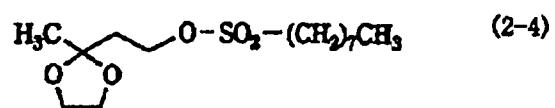
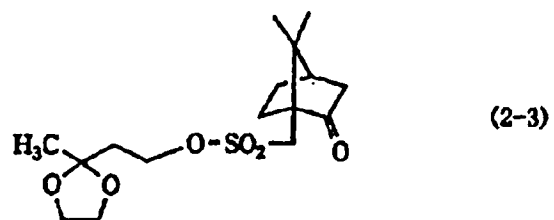
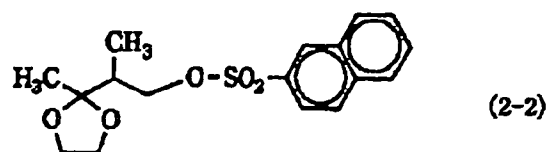
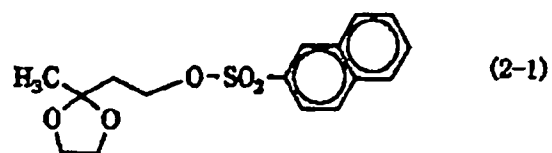
以下舉出酸增殖劑的具體例，惟本發明不受其所限定。

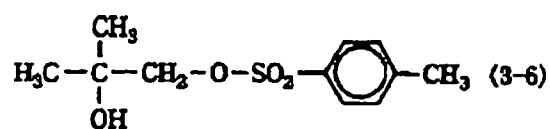
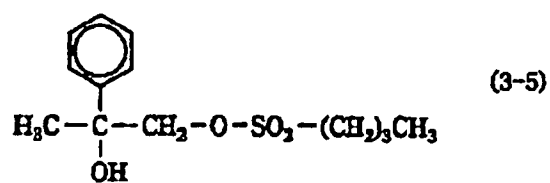
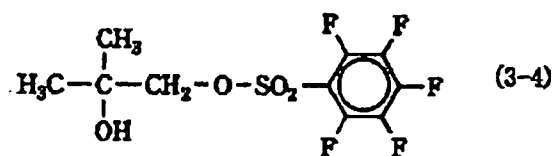
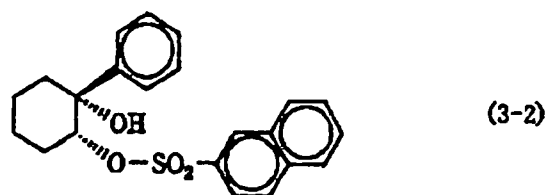
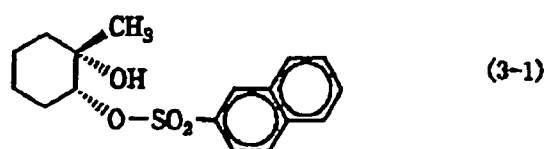


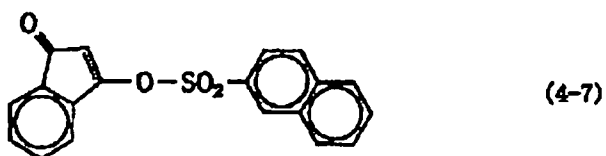
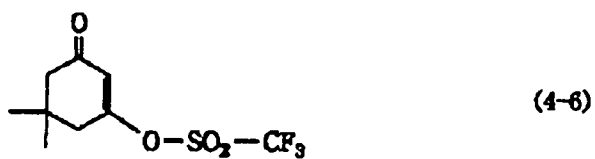
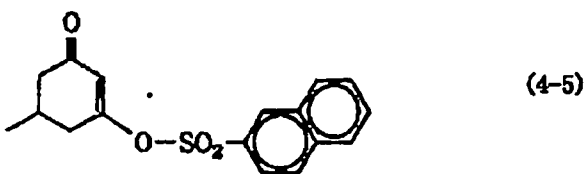
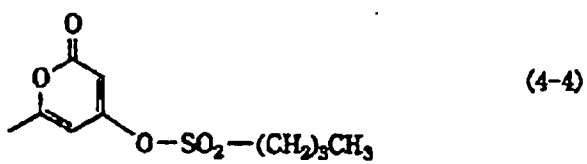
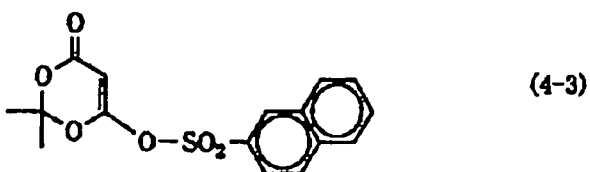
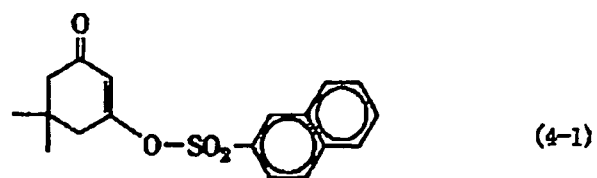


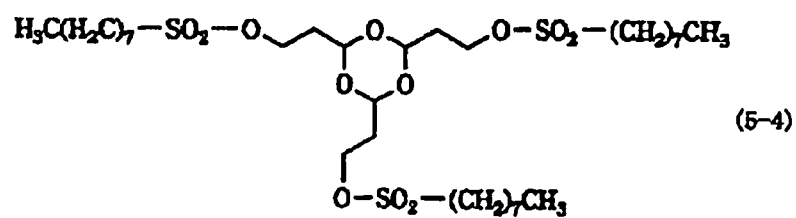
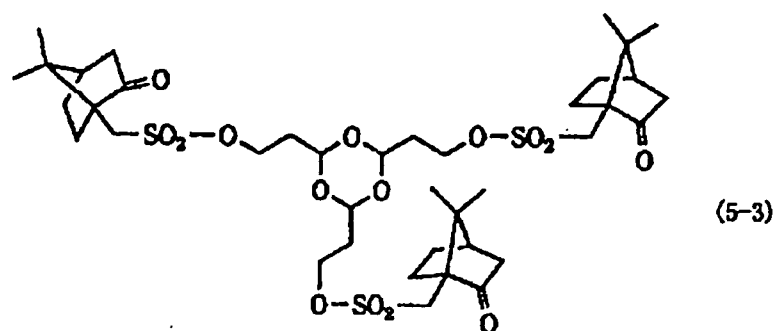
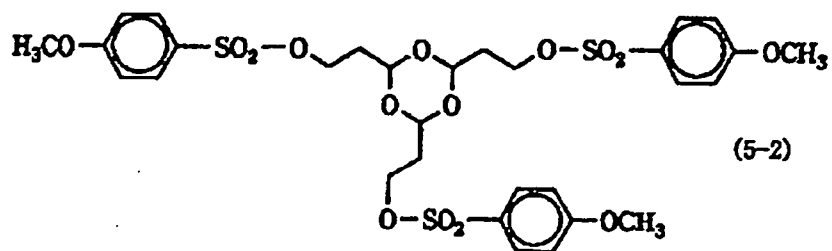
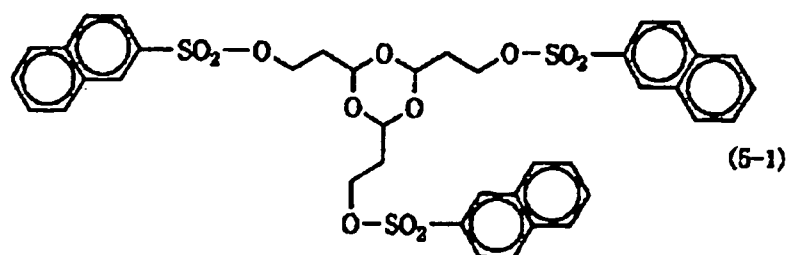


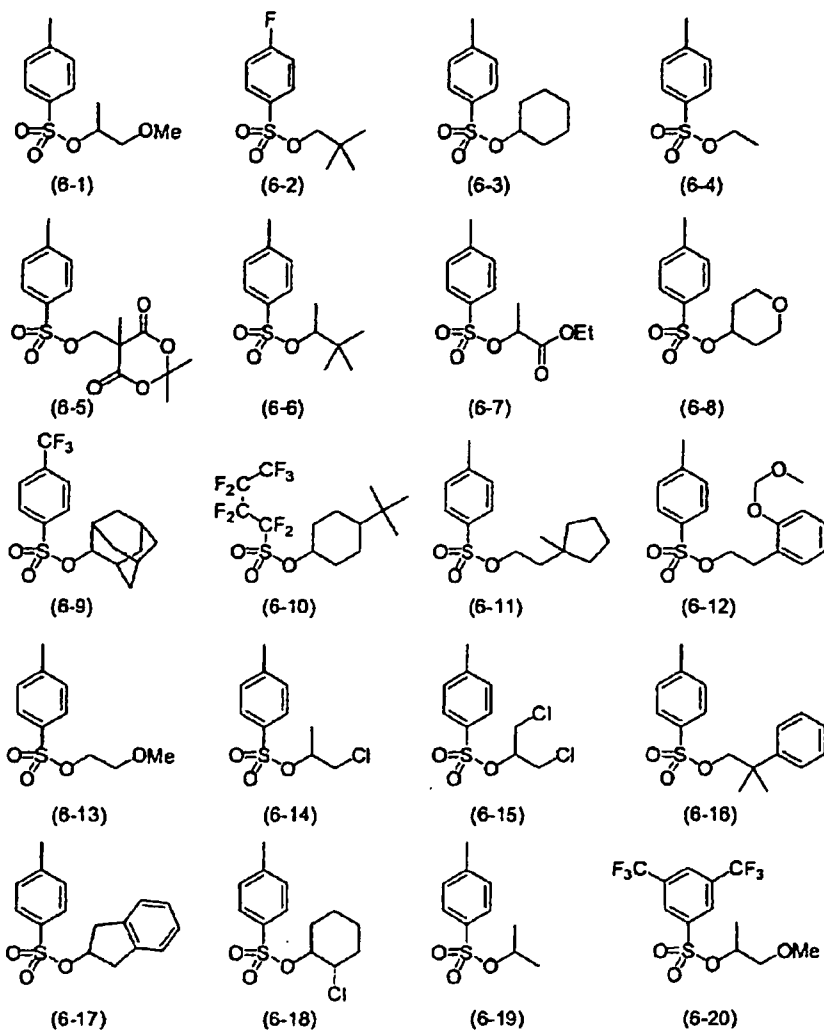












酸增殖劑在本發明的感光性組成物中之含量，以組成物的固體成分為基準，較佳為 0.1～20.0 質量%，更佳為 0.1～10.0 質量%。

溶劑

作為在使前述各成分溶解以調製感光性組成物時所使用的溶劑，例如可舉出烷二醇單烷基醚羧酸酯、烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯(較佳為碳數 4～10)、可含有環的單酮化合物(較佳為碳數 4～10)、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、丙酮酸烷基酯等的有機溶劑。

作為烷二醇單烷基醚羧酸酯，例如較佳可舉出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、丙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯。

作為烷二醇單烷基醚，例如較佳可舉出丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚。

作為乳酸烷基酯，例如較佳可舉出乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯。

作為烷氧基丙酸烷基酯，例如較佳可舉出 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯。

作為環狀內酯，例如較佳可舉出 β -丙內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 β -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 γ -辛內酯、 α -羥基- γ -丁內酯。

作為可含有環的單酮化合物，例如較佳可舉出 2-丁酮、3-甲基丁酮、頻哪酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、環戊酮、2-甲基環戊酮、3-甲

基環戊酮、2,2-二甲基環戊酮、2,4,4-三甲基環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、4-甲基環己酮、4-乙基環己酮、2,2-二甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、2,2,6-三甲基環己酮、環庚酮、2-甲基環庚酮、3-甲基環庚酮。

作為碳酸伸烷基酯，例如較佳可舉出碳酸伸丙酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯。

作為烷氧基乙酸烷基酯，例如較佳可舉出乙酸-2-甲氧基乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯、乙酸-1-甲氧基-2-丙酯。

作為丙酮酸烷基酯，例如可舉出丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯。

作為可較佳使用的溶劑，可舉出常溫常壓下的沸點 130℃ 以上之溶劑。具體地，可舉出環戊酮、 γ -丁內酯、環己酮、乳酸乙酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、碳酸伸丙酯。

於本發明中，上述溶劑係可單獨使用，也可併用 2 種類以上。

於本發明中，亦可使用由有機溶劑的構造中含有羥基的溶劑與不含羥基的溶劑所混合成的混合溶劑。

作為含有羥基的溶劑，例如可舉出乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乳酸乙酯等，此等之中特佳為丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯。

作為不含有羥基的溶劑，例如可舉出丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜等，此等之中特佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯，最佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮。

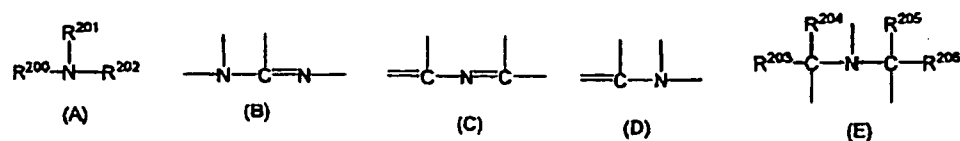
含有羥基的溶劑與不含有羥基的溶劑之混合比(質量)通常為 1/99~99/1，較佳為 10/90~90/10，更佳為 20/80~60/40。從塗佈均勻性之點來看，含有 50 質量%以上的不含有羥基的溶劑之混合溶劑係特佳。

溶劑較佳為含有丙二醇單甲基醚乙酸酯的 2 種類以上之混合溶劑。

鹼性化合物

本發明的正型感光性組成物，為了減低從曝光到加熱為止的經時性能變化，較佳為含有(E)鹼性化合物。

作為鹼性化合物，可舉出具有下述式(A)~(E)所示構造的化合物。



通式(A)~(E)中，

R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可相同或不同，表示氫原子、烷基(較佳為碳數 1~20)、環烷基(較佳為碳數 3~20)或芳基(碳數 6~20)，此處， R^{201} 與 R^{202} 亦可互相鍵結形成環。

關於上述烷基，作為具有取代基的烷基，較佳為碳數 1～20 的胺基烷基、碳數 1～20 的羥基烷基、或碳數 1～20 的氰基烷基。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可相同或不同，表示碳數 1～20 個的烷基。

此等通式 (A)～(E) 中的烷基更佳為無取代。

作為較佳的化合物，可舉出胍、胺基吡咯啉、吡唑、吡唑啉、哌啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、哌啶等；作為更佳的化合物，可舉出具有咪唑構造、二氮雜雙構造、鎢氫氧化物構造、鎢羧酸酯構造、三烷基胺構造、苯胺構造或吡啶構造的化合物、具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

作為具有咪唑構造的化合物，可舉出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑等。作為具有二氮雜雙構造的化合物，可舉出 1,4-二氮雜雙 [2,2,2] 辛烷、1,5-二氮雜雙 [4,3,0] 壬-5-烯、1,8-二氮雜雙 [5,4,0] 十一碳-7-烯等。作為具有鎢氫氧化物構造的化合物，可舉出三芳基鎢氫氧化物、苯甲醯甲基鎢氫氧化物、具有 2-氧代烷基的鎢氫氧化物，具體地可舉出三苯基鎢氫氧化物、三(第三丁基苯基)鎢氫氧化物、雙(第三丁基苯基)碘鎢氫氧化物、苯甲醯甲基噻吩鎢氫氧化物、2-氧代丙基噻吩鎢氫氧化物等。作為具有鎢羧酸酯構造的化合物，可舉出具有鎢氫氧化物構造的化合物之陰離子部成為羧酸酯者，例如可舉出乙酸酯、金剛烷-1-羧酸酯、全氟烷基羧酸酯等。作為具有三烷基胺構造的化合

物，可舉出三(正丁基)胺、三(正辛基)胺等。作為苯胺化合物，可舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作為具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，可舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作為具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物，可舉出 N,N-雙(羥基乙基)苯胺等。

再者，可舉出從具有苯氧基的胺化合物、具有苯氧基的銨鹽化合物、具有磺酸酯基的胺化合物及具有磺酸酯基的銨鹽化合物所選出的至少 1 種類之含氮化合物。

胺化合物係可使用 1 級、2 級、3 級的胺化合物，較佳為至少 1 個烷基鍵結於氮原子的胺化合物。胺化合物更佳為 3 級胺化合物。就胺化合物而言，若至少 1 個烷基(較佳為碳數 1~20)鍵結於氮原子，則除了烷基，環烷基(較佳為碳數 3~20)或芳基(較佳為碳數 6~12)亦可鍵結於氮原子。胺化合物較佳係在烷基鏈中具有氧原子，形成氧化伸烷基。氧化伸烷基的數目在分子內為 1 個以上，較佳為 3~9 個，較佳為 4~6 個。於氧化伸烷基之中，較佳為氧化伸乙烷基(-CH₂CH₂O-)或氧化伸丙烷基(-CH(CH₃)CH₂O-或-CH₂CH₂CH₂O-)，更佳為氧化伸乙烷基。

銨鹽化合物可使用 1 級、2 級、3 級、4 級的銨鹽化合物，較佳為至少 1 個烷基鍵結於氮原子的銨鹽化合物。就銨鹽化合物而言，若至少 1 個烷基(較佳為碳數 1~20)鍵結於氮原子，則除了烷基，環烷基(較佳為碳數 3~20)或芳基(較佳為碳數 6~12)亦可鍵結於氮原子。銨鹽化合物

較佳係在烷基鏈中具有氧原子，形成氧化伸烷基。氧化伸烷基的數目在分子內為 1 個以上，較佳為 3~9 個，更佳為 4~6 個。於氧化伸烷基之中，較佳為氧化伸乙烷基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 或氧化伸丙烷基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，更佳為氧化伸乙烷基。作為銨鹽化合物的陰離子，可舉出鹵素原子、磺酸根、硼酸根、磷酸根等，其中較佳為鹵素原子、磺酸根。鹵素原子特佳為氯化物、溴化物、碘化物；作為磺酸根，特佳為碳數 1~20 的有機磺酸根。作為有機磺酸根，可舉出碳數 1~20 的烷基磺酸根、芳基磺酸根。烷基磺酸根的烷基亦可具有取代基，作為取代基，例如可舉出氟、氯、溴、烷氧基、醯基、芳基等。作為烷基磺酸根，具體地可舉出甲烷磺酸根、乙烷磺酸根、丁烷磺酸根、己烷磺酸根、辛烷磺酸根、苄基磺酸根、三氟甲烷磺酸根、五氟乙烷磺酸根、九氟丁烷磺酸根等。作為芳基磺酸根的芳基，可舉出苯環、萘環、蒽環。苯環、萘環、蒽環亦可具有取代基，作為取代基，較佳為碳數 1~6 的直鏈或支鏈烷基、碳數 3~6 的環烷基。作為直鏈或支鏈烷基、環烷基，具體地可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、環己基等。作為其它取代基，可舉出碳數 1~6 的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基等。

所謂之具有苯氧基的胺化合物、具有苯氧基的銨鹽化合物，就是在胺化合物或銨鹽化合物的烷基之氮原子的相反側之末端具有苯氧基者。苯氧基亦可具有取代基。作為

苯氧基的取代基，例如可舉出烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、鹽氧基、芳氧基等。取代基的取代位置可為第 2～6 位置中任一者。取代基的數目可為 1～5 的範圍中之任何者。

於苯氧基與氮原子之間，較佳為具有至少 1 個氧化伸烷基。氧化基的數目在分子內為 1 個以上，較佳為 3～9 個，更佳為 4～6 個。於氧化伸烷基之中，較佳為氧化伸乙烷基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 或氧化伸丙烷基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，更佳為氧化伸乙烷基。

於具有磺酸酯基的胺化合物、具有磺酸酯基的銨鹽化合物中，作為磺酸酯基，可為烷基磺酸酯、環烷基磺酸酯、芳基磺酸酯中任一者，於烷基磺酸酯時，烷基為碳數 1～20，於環烷基磺酸酯時，環烷基為碳數 3～20，於芳基磺酸酯時，芳基為碳數 6～12。烷基磺酸酯、環烷基磺酸酯、芳基磺酸酯亦可具有取代基，作為取代基，較佳為鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基。

於磺酸酯基與氮原子之間，較佳為具有至少 1 個氧化伸烷基。氧化伸烷基的數目在分子內為 1 個以上，較佳為 3～9 個，更佳為 4～6 個。於氧化烯基之中，較佳為氧化伸乙烷基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 或氧化伸丙烷基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，更佳為氧化伸乙烷基。

此等鹼性化合物可為單獨或以 2 種以上一併使用。

鹼性化合物的使用量，以正型光阻組成物的固體成分

為基準，通常為 0.001~10 質量%，較佳為 0.01~5 質量%。

就酸產生劑與鹼性化合物在組成物中的使用比例而言，較佳為酸產生劑/鹼性化合物(莫耳比)=2.5~300。即，從感度、解像度之點來看，莫耳比較佳為 2.5 以上，從抑制到曝光後加熱處理為止的經時之粗光阻圖案所致的解像度降低之點來看，較佳為 300 以下。酸產生劑/鹼性化合物(莫耳比)尤佳為 5.0~200，更佳為 7.0~150。

● 界面活性劑

本發明的感光性組成物較佳為更含有界面活性劑，更佳為含有氟系及/或矽系界面活性劑(氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、具有氟原子與矽原子兩者的界面活性劑)中任一者或 2 種以上。

本發明的感光性組成物藉由含有上述界面活性劑，可在 250nm 以下，尤其 220nm 以下的曝光光源之使用時，給予良好的感度及解像度，密接性及顯像缺陷少的光阻圖案。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可舉出特開昭 62-36663 號公報、特開昭 61-226746 號公報、特開昭 61-226745 號公報、特開昭 62-170950 號公報、特開昭 63-34540 號公報、特開平 7-230165 號公報、特開平 8-62834 號公報、特開平 9-54432 號公報、特開平 9-5988 號公報、特開 2002-277862 號公報、美國專利第 5405720 號說明書、同 5360692 號說明書、同 5529881 號說明書、同 5296330 號

說明書、同 5436098 號說明書、同 5576143 號說明書、同 5294511 號說明書、同 5824451 號說明書記載的界面活性劑，亦可照原樣地使用下述市售的界面活性劑。

作為可使用的市售之界面活性劑，例如可舉出 Eftop EF301、EF303、(新秋田化成(股)製)、Fluorad FC430、431、4430(住友 3M(股)製)、Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本油墨化學工業(股)製)、Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(股)製)、Troyzol S-366(TROY 化學(股)製)、GF-300、GF-150(東亞合成化學(股)製)、Surflon S-393(SEMICHEMICAL(股)製)、Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((股)JEMCO 製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA 公司製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((股)NEOS 製)等的氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。又，亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)當作矽系界面活性劑。

又，作為界面活性劑，除了如上述所示的眾所周知者，可以使用一採用由調聚法(亦稱為調聚物法)或寡聚法(亦稱為寡聚物法)所製造的氟脂肪族化合物所導出的具有氟脂肪族基的聚合物之界面活性劑。氟脂肪族化合物係可藉由特開 2002-90991 號公報中記載的方法來合成。

作為具有氟脂肪族基的聚合物，較佳為具有氟脂肪族

基的單體與(聚(氧化伸烷))丙烯酸酯及/或(聚(氧化伸烷))甲基丙烯酸酯的共聚物，可為不規則分布者，也可嵌段共聚合。又，作為聚(氧化伸烷)基，可舉出聚(氧化伸乙烷)基、聚(氧化丙烷)基、聚(氧化伸丁烷)基等，而且亦可為在聚(氧化伸乙烷與氧化丙烯及氧化伸乙烷的嵌段連結體)或聚(氧化乙烯與氧化丙烯的嵌段連結體)等相同鏈長內具有不同鏈長的伸烷基之單元。再者，具有氟脂肪族基的單體與(聚(氧化伸烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不僅為可 2 元共聚物，亦可為具有不同 2 種以上的氟脂肪族基的單體、或不同 2 種以上的(聚(氧化伸烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等同時共聚合而成的 3 元系以上之共聚物。

例如，作為市售的界面活性劑，可舉出 Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本油墨化學工業(股)製)。再者，可舉出具有 C_6F_{13} 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧化伸烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物、具有 C_3F_7 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧化伸乙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)及(聚(氧化伸丙烷))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物等。

又，於本發明中，亦可使用氟系及/或矽系界面活性劑以外的其它界面活性劑。具體地，可舉出聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂基醚、聚氧化乙烯鯨蠟基醚、聚氧化乙烯油基醚等的聚氧化乙烯烷基醚類、聚氧化乙烯辛基苯酚醚、聚氧化乙烯壬基苯酚醚等的聚氧化乙烯烷基烯丙基醚類、聚氧化乙烯·聚氧化丙烯嵌段共聚物類、山梨糖

醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等的山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等的聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等的非離子系界面活性劑等。

此等界面活性劑可單獨使用，而且亦可使用幾個的組合。

界面活性劑的使用量，相對於感光性組成物總量(溶劑除外)而言，較佳為 0.01~10 質量%，更佳為 0.1~5 質量%。

羧酸鎘鹽

本發明的感光性組成物亦可含有羧酸鎘鹽。作為羧酸鎘鹽，可舉出羧酸銻鹽、羧酸碘鎘鹽、羧酸鉍鹽等。特別地，作為羧酸鎘鹽，較佳為碘鎘鹽、銻鹽。再者，本發明的羧酸鎘鹽之羧酸酯殘基較佳為不含有芳香族基、碳-碳雙鍵。作為特佳的陰離子部，較佳為碳數 1~30 的直鏈、支鏈、單環或多環環狀烷基羧酸陰離子。更佳為此等烷基的一部分或全部經氟取代的羧酸之陰離子。烷基鏈中亦可含有氧原子。藉此，確保對於 220nm 以下的光之透明性，提高感度、解像力，改良疏密依賴性、曝光界限。

作為經氟取代的羧酸之陰離子，可舉出氟乙酸、二氟

乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二酸、全氟十三酸、全氟環己烷羧酸、2,2-雙三氟甲基丙酸的陰離子等。

此等羧酸鎘鹽係可藉由使銻氫氧化物、碘鎘氫氧化物、鉍氫氧化物與羧酸在適當的溶劑中與氧化銀反應而合成。

羧酸鎘鹽在組成物中的含量，相對於組成物的全部固體成分而言，一般為 0.1~20 質量%，較佳為 0.5~10 質量%，更佳為 1~7 質量%。

藉由酸的作用分解而增大在鹼顯像液中的溶解度、分子量 3000 以下的溶解阻止化合物

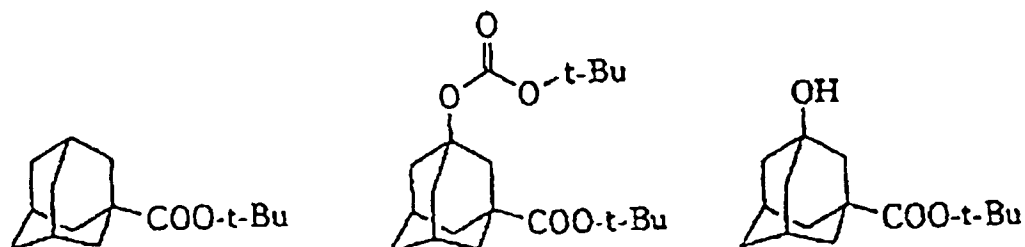
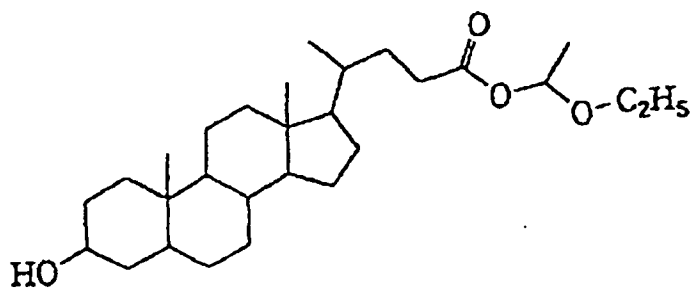
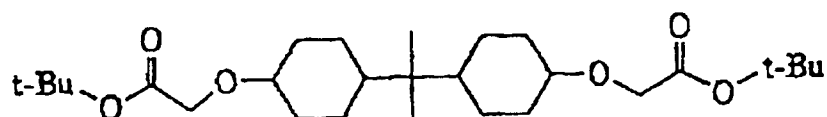
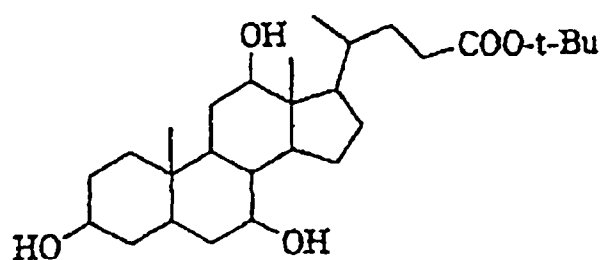
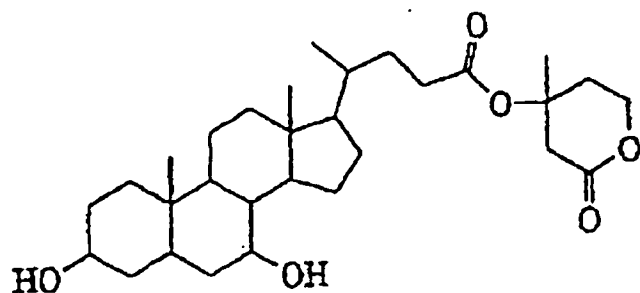
作為藉由酸的作用分解而增大在鹼顯像液中的溶解度、分子量 3000 以下的溶解阻止化合物(以下亦稱為「溶解阻止化合物」)，為了降低 220nm 以下的透過性，較佳為 *Proceeding of SPIE*, 2724, 355(1996)記載的含有酸分解性基的膽酸衍生物般之含有酸分解性基的脂環族或脂肪族化合物。作為酸分解性基、脂環式構造，可舉出與(A)成分之樹脂所說明的同樣者。

於本發明的感光性組成物以 KrF 準分子雷射進行曝光或以電子線照射時，較佳為含有以酸分解基取代酚化合物的酚性羥基之構造者。作為酚化合物，較佳為含有 1~9 個酚骨架者，更佳為含有 2~6 個者。

本發明中的溶解阻止化合物之分子量為 3000 以下，較佳為 300~3000，更佳為 500~2500。

溶解阻止化合物的添加量，相對於感光性組成物的固體成分而言，較佳為 3~50 質量%，更佳為 5~40 質量%。

以下顯示溶解阻止化合物的具體例，惟本發明不受此等所限定。



其它添加劑

於本發明的感光性組成物中，視需要可更含有染料、

可塑劑、光增感劑、光吸收劑、及促進在顯像液中的溶解性之化合物(例如分子量 1000 以下的酚化合物、具有羧基的脂環族、或脂肪族化合物)等。

如此的分子量 1000 以下之酚化合物，例如可參考特開平 4-122938 號、特開平 2-28531 號、美國專利第 4,916,210、歐洲專利第 219294 等記載的方法，為熟習該項技術者所可容易合成。

作為具有羧基的脂環族、或脂肪族化合物之具體例，可舉出膽酸、脫氧膽酸、石膽酸等之具有類固醇構造的羧酸衍生物、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、環己烷二羧酸等，惟不受此等所限定。

圖案形成方法

本發明之實施形態的圖案形成方法，係包括藉由本發明的感光性組成物來形成感光性膜，將該感光性膜曝光、顯像的步驟。本發明的感光性組成物，從提高解像力的觀點來看，較佳為使用 30~250nm 的膜厚，更佳為使用 30~200nm 的膜厚。藉由將感光性組成物中的固體成分濃度設定在適當的範圍以使具有適度的黏度，以提高塗佈性、製膜性，則可成為如此的膜厚。

感光性組成物中的全部固體成分濃度一般為 1~10 質量%，較佳為 1~8.0 質量%，更佳為 1.0~6.0 質量%。

本發明的感光性組成物，係使上述成分溶解在指定的有機溶劑中，較佳在前述混合溶劑中，以過濾器過濾後，如以下地塗佈在指定的支持體上而使用。

過濾器過濾時所使用的過濾器之孔隙大小為 0.1 微米以下，較佳為 0.05 微米以下，更佳為 0.03 微米以下的聚四氟乙烯製、聚乙烯製、耐隆製者。

例如，藉由旋塗機、塗佈機等適當的塗佈方法，將感光性組成物塗佈在如精密積體電路元件之製造時所使用的基板(例如：矽/二氧化矽被覆)上，進行乾燥而形成感光性膜。

通過指定的光罩，以活性光線或輻射線照射該感光性膜，較佳為進行烘烤(加熱)，顯像、沖洗。藉此可得到良好的圖案。

作為活性光線或輻射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、X 射線、電子線等，較佳為 250nm 以下，更佳為 220nm 以下，特佳為 1~200nm 的波長之遠紫外光，具體地為 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、X 射線、電子束等，較佳為 ArF 準分子雷射、F₂ 準分子雷射、EUV(13nm)、電子束。

於形成感光性膜之前，亦可預先在基板上塗設抗反射膜。

作為抗反射膜，可使用鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、非晶形矽等的無機膜型、與由吸光劑與聚合物材料所成的有機膜型中任一者。又，作為有機抗反射膜，亦可使用 BREWER 科學公司製的 DUV30 系列或 DUV-40 系列、SHIPREY 公司製的 AR-2、AR-3、AR-5 等市售的有機

抗反射膜。

於顯像步驟中，如以下地使用鹼顯像液。作為感光性組成物的鹼顯像液，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等的無機鹼類、乙基胺、正丙基胺等的第一胺類、二乙胺、二正丁胺等的二級胺類、三乙胺、甲基三乙胺等的三級胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等的醇胺類、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨等的四級銨鹽、吡咯、哌啶等的環狀胺類等之鹼性水溶液。

再者，亦可於上述鹼顯像液中添加適量的醇類、界面活性劑而使用。

鹼顯像液的鹼濃度通常為 0.1～20 質量%。

鹼顯像液的 pH 通常為 10.0～15.0。

再者，亦可於上述鹼性水溶液中添加適量的醇類、界面活性劑而使用。

沖洗液係使用純水，亦可添加適量的界面活性劑而使用。

又，於顯像處理或沖洗處理後，可進行藉由超臨界流體來去除圖案上所附著的顯像液或沖洗液之處理。

於活性光線或輻射線的照射時，可在感光性膜與透鏡之間填滿比空氣還高折射率的液體(浸液介質)，進行曝光(浸液曝光)。藉此，可提高解像性。作為所用的浸液介質，可以使用比空氣還高折射率的液體之任一種，較佳為純水。

以下說明浸液曝光時所使用的浸沒液。

浸沒液係對於曝光波長為透明，且為了將光阻膜上所投影的光學影像之畸變保持在最低限度，較佳為折射率的溫度係數盡可能小的液體，尤其在曝光光源為 ArF 準分子雷射(波長：193nm)時，除了上述觀點，從取得的容易性、操作的容易性之點來看，較佳為使用水。

又，從可更進一步提高折射率之點來看，亦可使用折射率 1.5 以上的介質。此介質可為水溶液或有機溶劑。

使用水當作浸沒液時，為了減少水的表面張力，同時增大界面活性力，可添加少量比例的不溶解晶圓上的光阻膜、且對透鏡元件下面的光學塗層之影響可忽視的添加劑(液體)。

作為該添加劑，較佳為具有與水幾乎相等折射率的脂肪族系醇，具體地可舉出甲醇、乙醇、異丙醇等。藉由添加具有與水幾乎相等折射率的醇，可得到即使水中的醇成分蒸發而含有濃度發生變化，也可極度減小液體全體的折射率變化之優點。另一方面，混入對 193nm 光的不透明物質或折射率與水有大差異的雜質時，由於會導致光阻膜上所投影的光學影像之畸變，故所使用的水較佳為蒸餾水。再者，亦可使用通過離子交換過濾器等而進行過濾的純水。

水的電阻宜為 18.3MQcm 以上，TOC(有機物濃度)宜為 20ppb 以下，宜進行脫氣處理。

又，藉由提高浸沒液的折射率，可能提高微影性能。根據如此的觀點，可在水中加入用於提高折射率的添加劑

，也可使用重水(D_2O)來代替水。

於通過浸液介質對由本發明的感光性組成物所成的光阻膜進行曝光時，視需要可更添加疏水性樹脂(HR)。藉此，可使疏水性樹脂(HR)在光阻膜表層上不均勻存在化，於浸液介質為水時，可提高作為光阻膜時光阻膜表面對水的後退接觸角，提高浸沒水追隨性。作為疏水性樹脂(HR)，可為藉由添加而能提高表面的後退接觸角之任何樹脂，較佳為具有氟原子及矽原子中至少任一者的樹脂。光阻膜的後退接觸角較佳為 $60^\circ \sim 90^\circ$ ，更佳為 70° 以上。添加量係可以光阻膜的後退接觸角成為前述範圍的方式適宜調整而使用，以感光性組成物的全部固體成分為基準，較佳為 $0.1 \sim 10$ 質量%，更佳為 $0.1 \sim 5$ 質量%，雖然疏水性樹脂(HR)係如前述地存在於界面，但與界面活性劑不同，分子內未必要具有親水基，對於均勻混合極性/非極性物質而言亦可沒有貢獻。

後退接觸角係指於液滴-基板界面之接觸線後退時所測定的接觸角，一般已知在模擬動態狀態的液滴之移動容易性時係有用。簡易地，可定義為在由針尖端所吐出的液滴抵達基板上後，將該液滴再度吸入針時，液滴的界面後退時之接觸角，一般可使用稱為擴張收縮法的接觸角之測定方法來測定。

於浸液曝光步驟中，曝光頭係高速地在晶圓上掃描上，形成曝光圖案，而移動地追隨，由於浸沒液必須在晶圓上移動，故動態狀態的浸沒液對光阻膜的接觸角係變重要

，對光阻要求不殘留液滴，追隨曝光頭的高速掃描之性能。

疏水性樹脂(HR)中的氟原子或矽原子係可在樹脂的主鏈中具有，也可在側鏈取代。

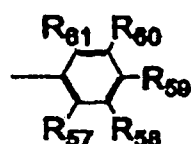
疏水性樹脂(HR)較佳為含有當作具有氟原子的部分構造，具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或具有氟原子的芳基之樹脂。

具有氟原子的烷基(較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~4)，係至少 1 個氫原子經氟原子所取代的直鏈或支鏈烷基，亦可更具有其它取代基。

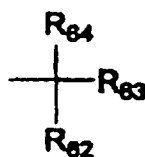
具有氟原子的環烷基，係至少 1 個氫原子經氟原子所取代的單環或多環的環烷基，亦可更具有其它取代基。

作為具有氟原子的芳基，可舉出苯基、萘基等的芳基之至少 1 個氫原子經氟原子所取代者，亦可更具有其它取代基。

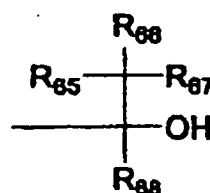
作為具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或具有氟原子的芳基，較佳可舉出下述通式(F2)~(F4)所示的基，惟本發明不受此等所限定。



(F2)



(F3)



(F4)

通式(F2)~(F4)中，

R₅₇~R₆₈ 各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基。但，R₅₇

$\sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ 及 $R_{65} \sim R_{68}$ 之內的至少 1 個表示氟原子或至少 1 個氫原子經氟原子所取代的烷基(較佳為碳數 1~4)。 $R_{57} \sim R_{61}$ 及 $R_{65} \sim R_{67}$ 較佳皆為氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 及 R_{68} 較佳為至少 1 個氫原子經氟原子所取代的烷基(較佳為碳數 1~4)，更佳為碳數 1~4 的全氟烷基。 R_{62} 與 R_{63} 亦可互相連結形成環。

作為通式(F2)所示的基之具體例，例如可舉出對氟苯基、五氟苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基等。

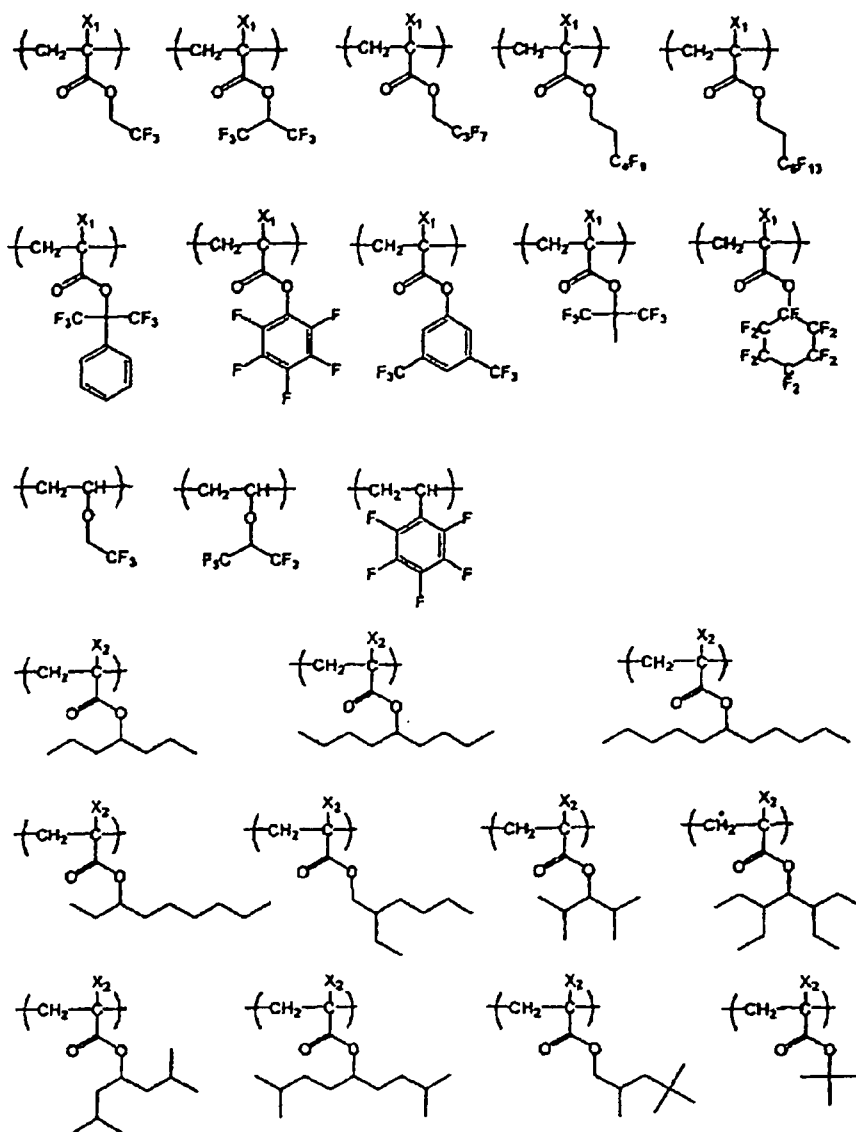
作為通式(F3)所示的基之具體例，可舉出三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟環丁基、全氟環己基等。較佳為六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟第三丁基、全氟異戊基，更佳為六氟異丙基、七氟異丙基。

作為通式(F4)所示的基之具體例，例如可舉出 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等，較佳為 $-C(CF_3)_2OH$ 。

以下顯示具有氟原子的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

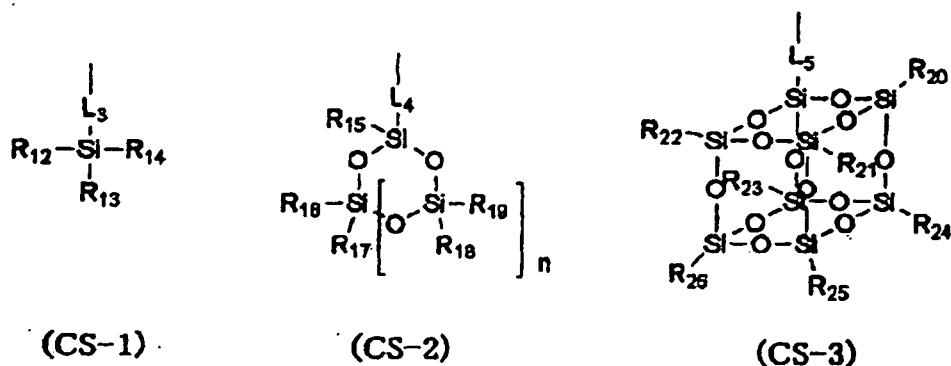
具體例中，X 表示氫原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 或 $-CF_3$ 。

X_2 表示 $-F$ 或 $-CF_3$ 。



疏水性樹脂 (HR) 較佳為具有烷基矽烷基構造 (較佳為三烷基矽烷基) 或環狀矽氧烷構造當作具有矽原子的部分構造之樹脂。

作為烷基矽烷基構造或環狀矽氧烷構造，具體地可舉出下述通式 (CS-1) ~ (CS-3) 所示的基等。



通式 (CS-1) ~ (CS-3) 中，

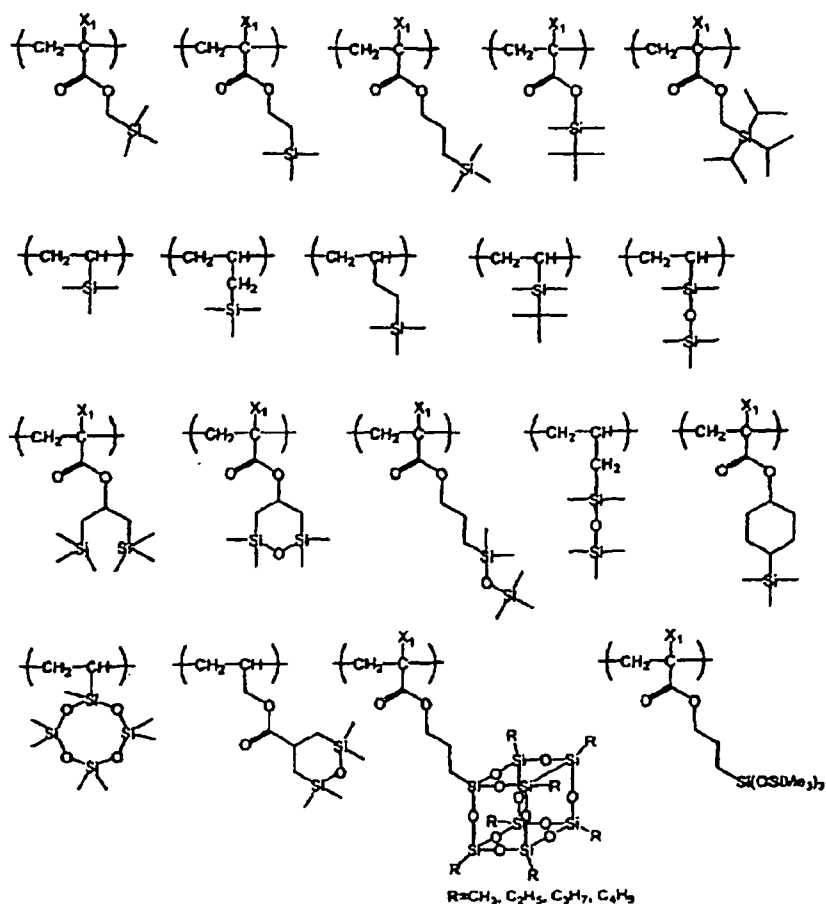
$R_{12} \sim R_{26}$ 各自獨立地表示直鏈或支鏈烷基 (較佳為碳數 1 ~ 20) 或環烷基 (較佳為碳數 3 ~ 20)。

$L_3 \sim L_5$ 表示單鍵或 2 價連結基。作為 2 價連結基，可舉出從伸烷基、苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、鹽胺基、胺甲酸酯基、或脲基所組成族群所選出的單獨或 2 個以上的基之組合。

n 表示 1 ~ 5 的整數。

以下舉出具有矽原子的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

具體例中， X_1 表示氫原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 或 $-CF_3$ 。



再者，疏水性樹脂(HR)亦可具有至少 1 個從下述(x)～(z)之群所選出的基。

(x)鹼可溶性基、

(y)藉由鹼顯像液的作用分解、增大在鹼顯像液中的溶解度之基，

(z)藉由酸的作用分解之基。

作為(x)鹼可溶性基，可舉出具有酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基、三(烷基磺醯基)亞甲基的基等。

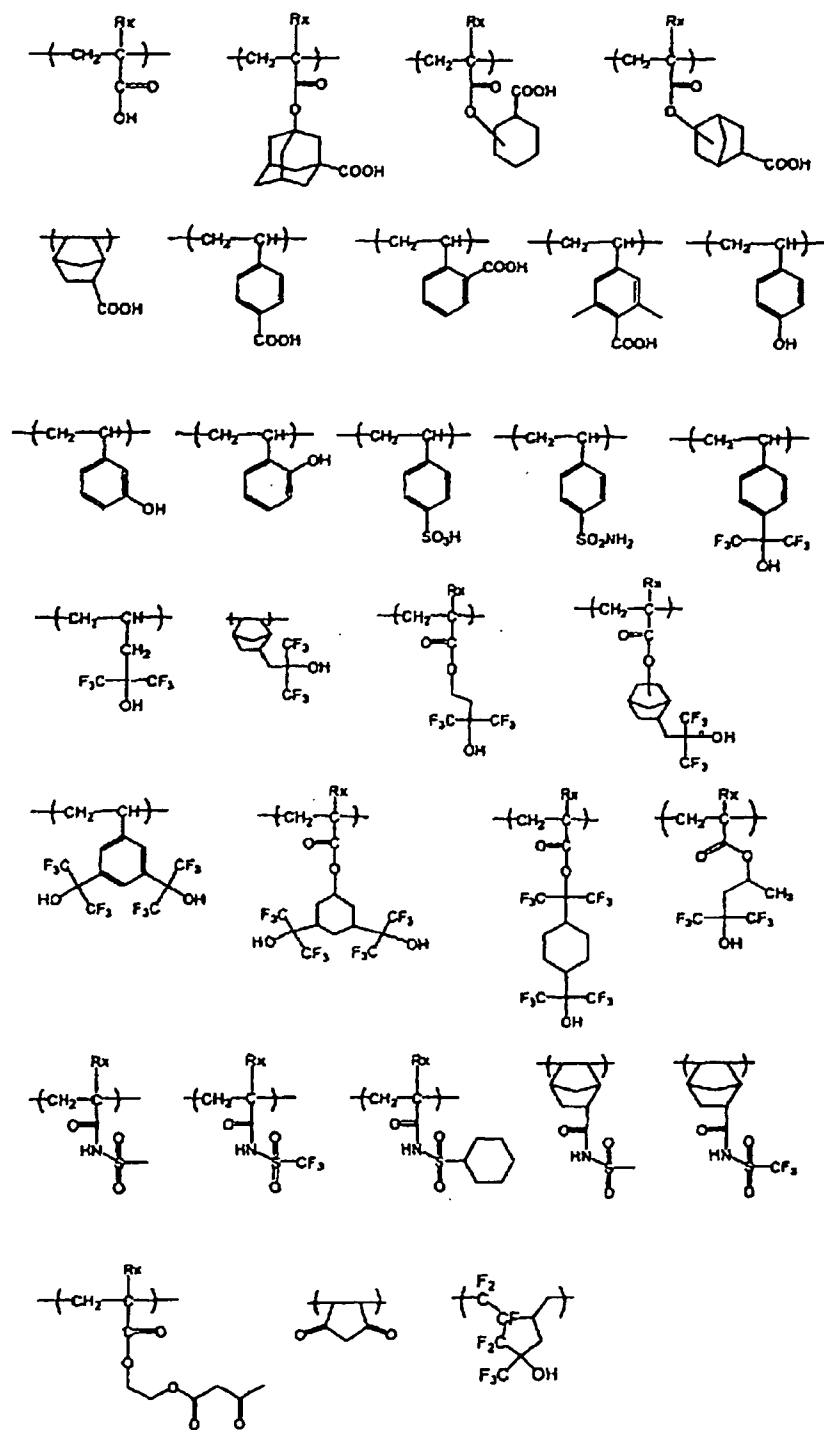
作為較佳的鹼可溶性基，可舉出氟化醇基(較佳為六氟異丙醇)、磺鹽亞胺基、雙(羰基)亞甲基。

作為具有鹼可溶性基(x)的重複單位，較佳為以下任一者：在如丙烯酸、甲基丙烯酸的重複單位之樹脂的主鏈直接鍵結有鹼可溶性基的重複單位，或經由連結基在樹脂的主鏈鍵結有鹼可溶性基的重複單位，以及將具鹼可溶性基的聚合引發劑或鏈轉移劑導入聚合時所用的聚合物鏈之末端者。

具有鹼可溶性基(x)的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為1~50莫耳%，尤佳為3~35莫耳%，更佳為5~20莫耳%。

以下顯示具有鹼可溶性基(x)的重複單位之具體例，惟本發明不受此等所限定。

式中 R_x 表示 H 、 CH_3 、 CF_3 、 CH_2OH 。



作為(y)藉由鹼顯像液的作用分解、增大在鹼顯像液中的溶解度之基，例如可舉出具有內酯構造的基、酸酐、酸醯亞胺基等，較佳為內酯基。

作為具有藉由鹼顯像液的作用分解、增大在鹼顯像液

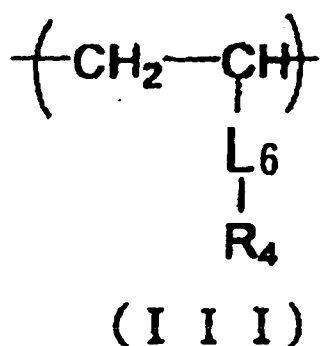
中的溶解度之基(y)的重複單位，較佳為以下任一者：在如丙烯酸、甲基丙烯酸的重複單位之樹脂的主鏈鍵結有藉由鹼顯像液的作用分解、增大在鹼顯像液中的溶解度之基(y)的重複單位，或將具有在鹼顯像液中增大溶解度的基(y)之聚合引發劑或鏈轉移劑隱入聚合時所用的聚合物鏈之末端者。

具有在鹼顯像液中增大溶解度的基(y)之重複單位的含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 1~40 莫耳%，尤佳為 3~30 莫耳%，更佳為 5~15 莫耳%。

作為具有在鹼顯像液中增加溶解度的基(y)之重複單位的具體例，可舉出與(A)成分的樹脂所舉出的具有內酯構造之重複單位同樣者。

於疏水性樹脂(HR)中，具有藉由酸的作用分解之基(z)的重複單位，例如是與(A)成分的樹脂所出的具有酸分解性基的重複單位同樣者。於疏水性樹脂(HR)中，具有藉由酸的作用分解之基(z)的重複單位之含量，相對於聚合物中的全部重複單位而言，較佳為 1~80 莫耳%，尤佳為 10~80 莫耳%，更佳為 20~60 莫耳%。

疏水性樹脂(HR)亦更可具有下述通式(III)所示的重複單位。



通式 (III) 中，

R_4 表示具有烷基、環烷基、烯基、環烯基的基。

L_6 表示單鍵或 2 價連結基。

通式 (III) 中， R 的烷基較佳為碳數 3~20 的直鏈或支鏈狀烷基。

環烷基較佳為碳數 3~20 的環烷基。

烯基較佳為碳數 3~20 的烯基。

環烯基較佳為碳數 3~20 的環烯基。

L_6 的 2 價連結基，較佳為伸烷基(較佳為碳數 1~5)、伸氧基。

於疏水性樹脂 (HR) 具有氟原子時，氟原子的含量，相對於疏水性樹脂 (HR) 的分子量而言，較佳為 5~80 質量%，更佳為 10~80 質量%。又，含氟原子的重複單位較佳為疏水性樹脂 (HR) 中的 10~100 質量%，更佳為 30~100 質量%。

於疏水性樹脂 (HR) 具有矽原子時，相對於疏水性樹脂 (HR) 的分子量而言，矽原子的含量為 2~50 質量%，更佳為 2~30 質量%。又，含矽原子的重複單位較佳為疏水性樹脂 (HR) 中的 10~100 質量%，更佳為 20~100 質量%。

疏水性樹脂(HR)的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量，較佳為 1,000~100,000，尤佳為 1,000~50,000，更佳為 2,000~15,000。

疏水性樹脂(HR)係與(A)成分的樹脂同樣地當然金屬等的雜質少者，殘留單體或寡聚物成分較佳為 0~10 質量%，尤佳為 0~5 質量%，更佳為 0~1 質量%。藉此，可得到液中無異物或感度等的經時變化之光阻。又，從解像度、光阻形狀、光阻圖案的側壁、粗糙度等之點來看，分子量分布(M_w/M_n ，亦稱為分散度)較佳為在 1~5 的範圍，更佳為 1~3，特佳為在 1~2 的範圍。

疏水性樹脂(HR)亦可利用各種市售品，依照常用方法(例如自由基聚合)來合成。例如，作為一般的合成方法，可舉出使單體種及引發劑溶解在溶劑中，加熱而進聚合的整批聚合法，於加熱溶劑中費 1~10 小時滴下添加單體種與引發劑的溶液之滴下聚合法等，較佳為滴下聚合法。作為反應溶劑，例如可舉出四氫呋喃、1,4-二噁烷、二異丙基醚等的醚類或如甲基乙基酮、甲基異丁基酮的酮類、如乙酸乙酯的酯溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等的醯胺溶劑、以及如後述的丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、環己酮之溶解本發明的組成物之溶劑。更佳為使用與本發明的感光性組成物所用的溶劑相同溶劑來聚合。藉此，可抑制保存時的粒子之發生。

聚合反應較佳係在氮或氬等的惰性氣體環境下進行。使用市售的自由基引發劑(偶氮系引發劑、過氧化物等)當

作聚合引發劑來引發聚合。作為自由基引發劑，較佳為偶氮系引發劑，較佳為具有酯基、氰基、羧基的偶氮系引發劑。作為較佳的引發劑，可舉出偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等。反應的濃度為 5~50 質量%，較佳為 30~50 質量%。反應溫度通常為 10℃~150℃，較佳為 30℃~120℃，更佳為 60~100℃。

反應結束後，放置冷卻到室溫為止，進行精製。精製係可採用藉由水洗或組合適當的溶劑來去除殘留單體或寡聚物成分的液-液萃取法，藉由僅萃取去除特定分子量以下者的超過濾等之溶液狀態的精製方法，或藉由將樹脂溶液滴到弱溶劑中以使樹脂在弱溶劑中凝固而去除殘留單體等的再沈澱法，或以弱溶劑來洗淨所過濾分離的樹脂漿體等之固體狀態的精製方法等一般方法。例如，藉由使上述樹脂難溶或不溶的溶劑(弱溶劑)接觸該反應溶液的 10 倍以下之體積量，較佳為 10~5 倍的體積量，而析出固體的樹脂。

於由聚合物溶液的沈澱或再沈澱操作時，作為所用的溶劑(沈澱或再沈澱溶劑)，只要是該聚合物的弱溶劑即可，可按照聚合物的種類，從烴、鹵化烴、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水、含此等溶劑的混合溶劑等之中適當地選擇使用。於此等之中，作為沈澱或再沈澱溶劑，較佳為至少含有醇(尤其甲醇等)或含有水的溶劑。

雖沈澱或再沈澱溶劑的使用量係可考慮效率或收率等來適宜選擇，但一般地相對於 100 質量份的聚合物溶液而言，為 100~10000 質量份，較佳為 200~2000 質量份，更佳為 300~1000 質量份。

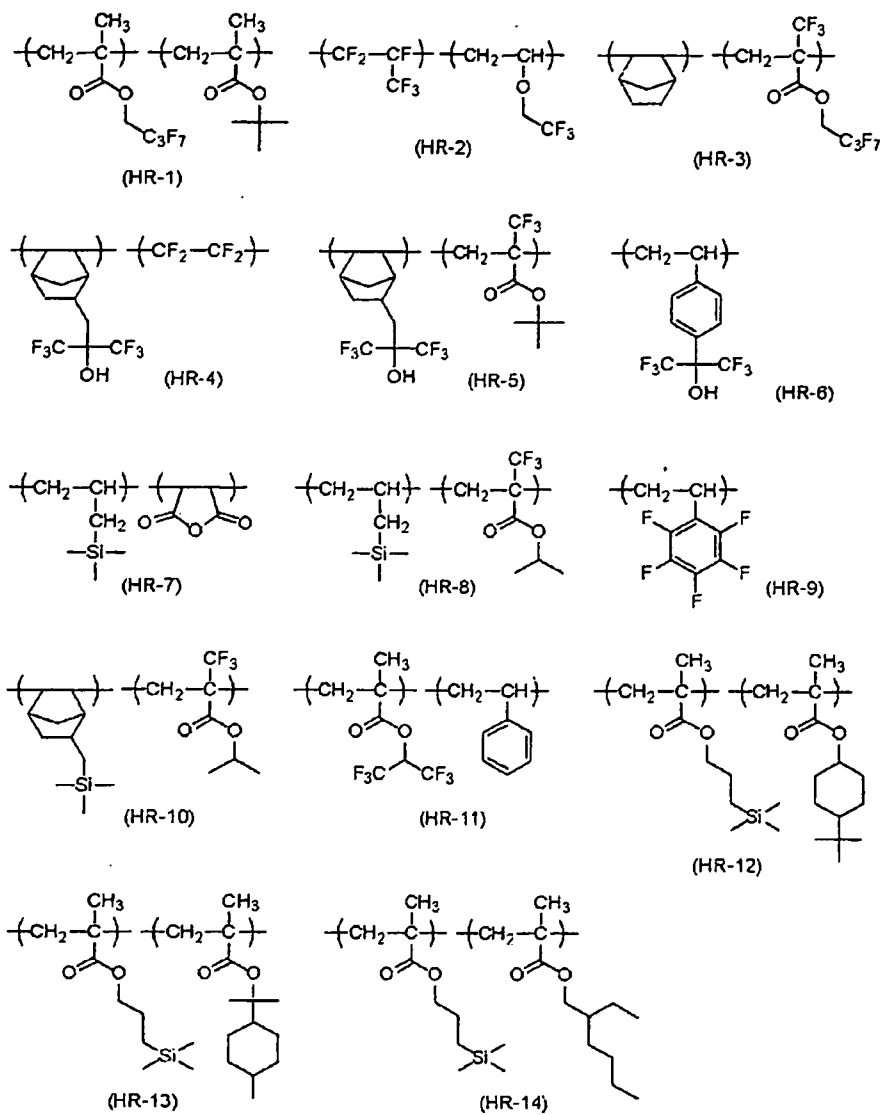
沈澱或再沈澱時的溫度，係可考慮效率或操作性來適宜選擇，通常為 0~50℃ 左右，較佳為室溫附近(例如 20~35℃ 左右)。沈澱或再沈澱操作係可藉由使用攪拌槽等的慣用混合容器，以分批式、連續式等眾所周知的方法來行。

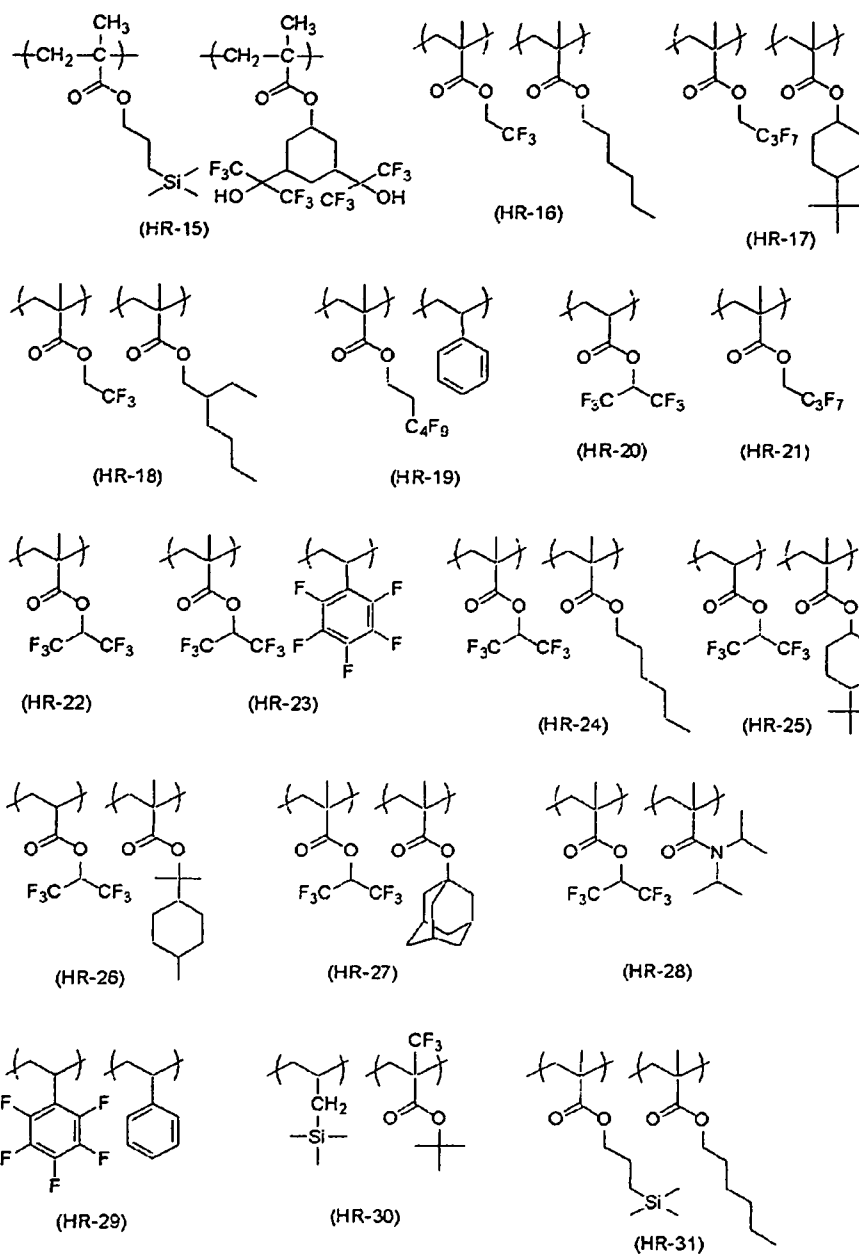
沈澱或再沈澱後的聚合物，通常加以過濾、離心分離等慣用的固液分離，進行乾燥而供使用。過濾係使用耐溶劑性的濾材，較佳為在加壓下進行。乾燥係在常壓或減壓下(較佳為減壓下)，於 30~100℃ 左右，較佳 30~50℃ 左右的溫度進行。

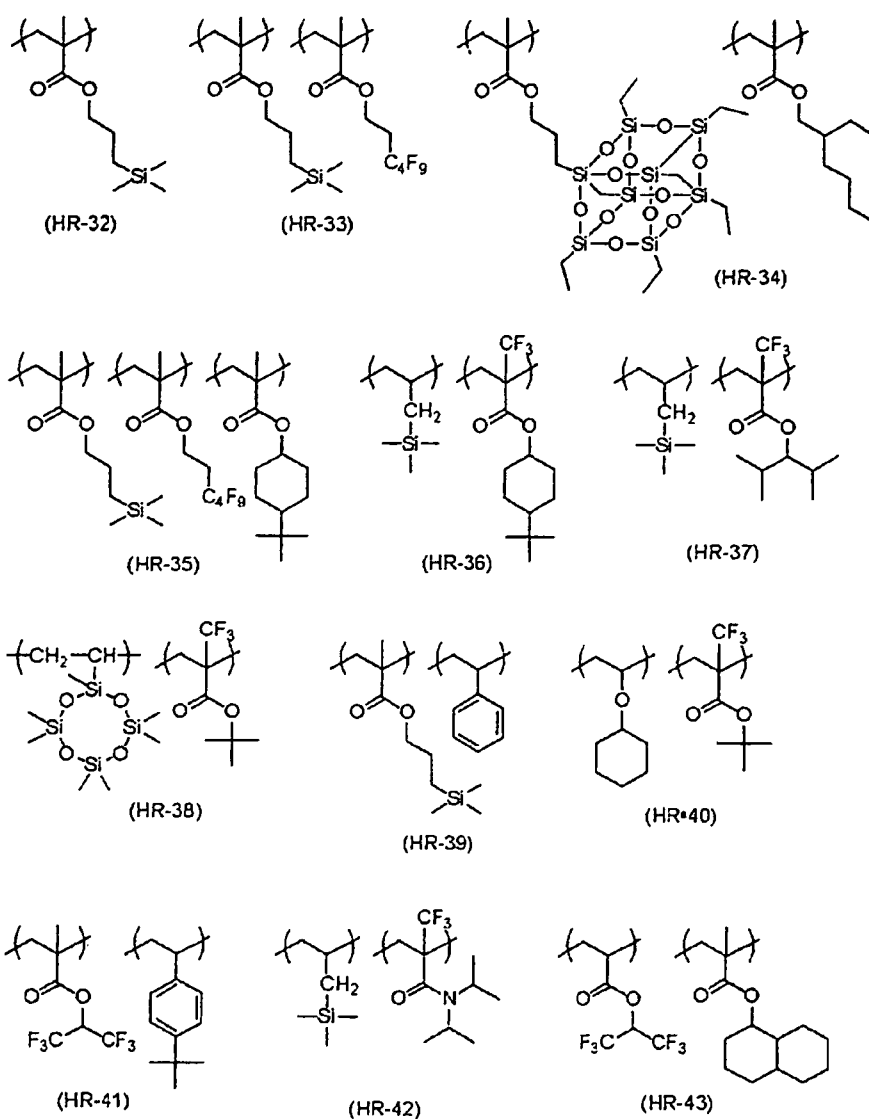
再者，亦可在一旦使樹脂析出、分離後，再度使溶解於溶劑中，使接觸該樹脂難溶或不溶的溶劑。即，亦可為包含以下步驟的方法：於上述自由基聚合反應結束後，使該聚合物接觸難溶或不溶的溶劑，而析出樹脂(步驟 a)，由溶液分離樹脂(步驟 b)，再度使溶解於溶劑中而調製樹脂溶液 A(步驟 c)，然後使該樹脂溶液 A 接觸該樹脂難溶或不溶的溶劑，該溶劑為低於樹脂溶液 A 的 10 倍之體積量(較佳 5 倍以下的體積量)，而析出樹脂固體(步驟 d)，分離所析出的樹脂(步驟 e)。

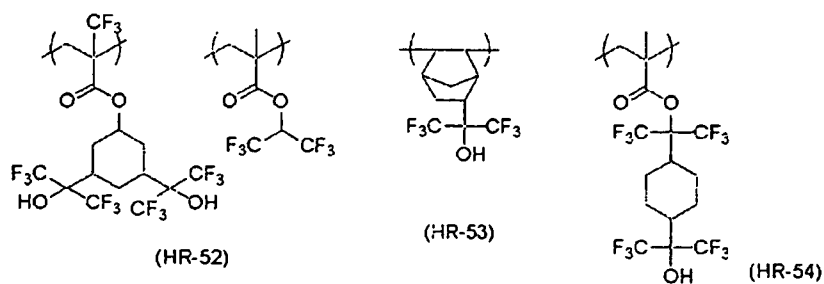
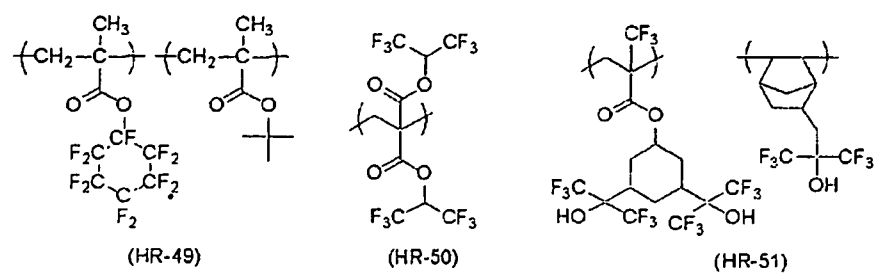
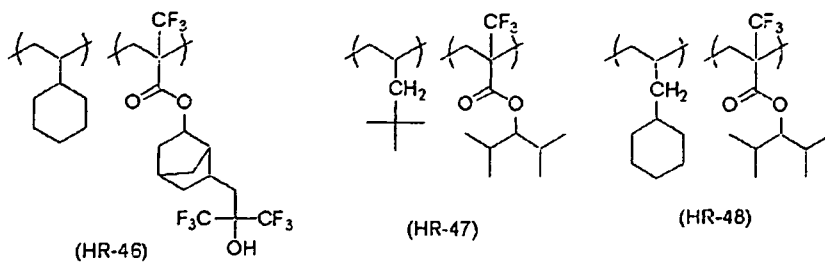
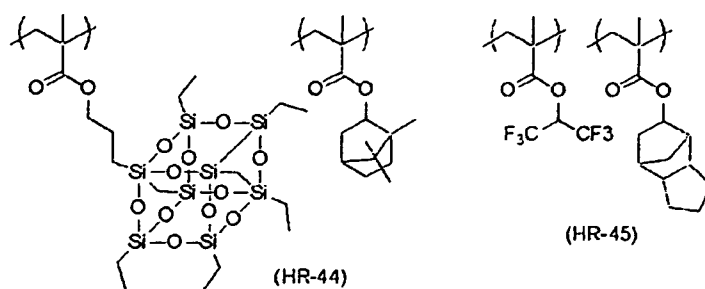
以下列示疏水性樹脂(HR)的具體例。又，下述表中顯示各樹脂的重複單位之莫耳比(從各重複單位的左邊依順序

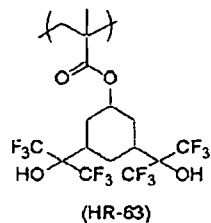
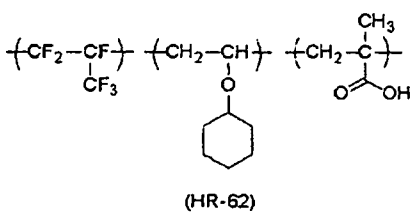
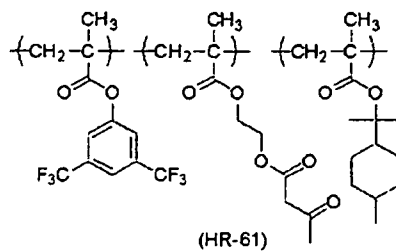
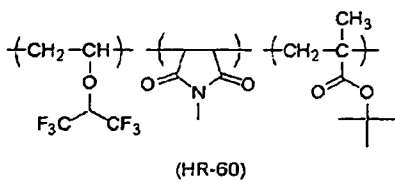
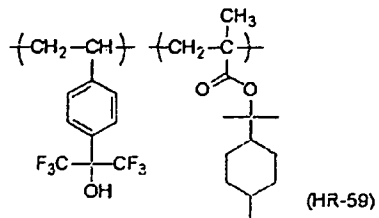
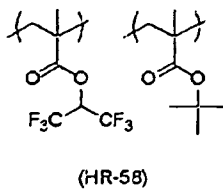
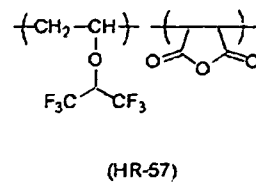
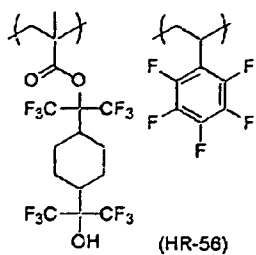
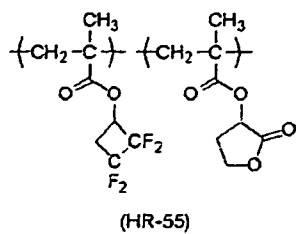
對應)、重量平均分子量、分散度。

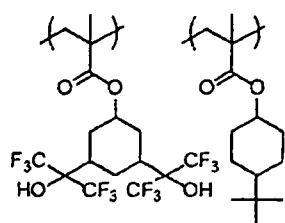




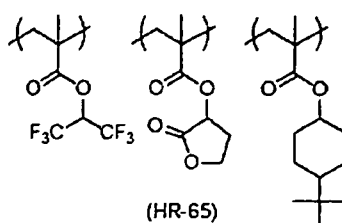




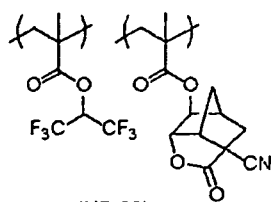




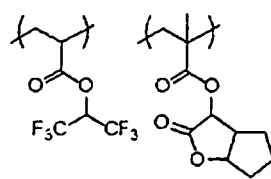
(HR-64)



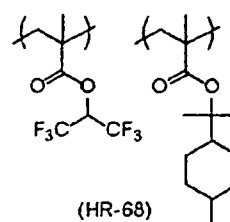
(HR-65)



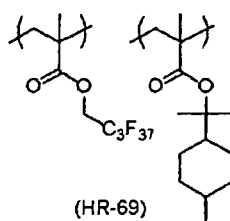
(HR-66)



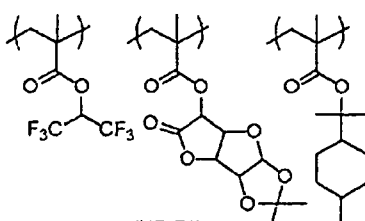
(HR-67)



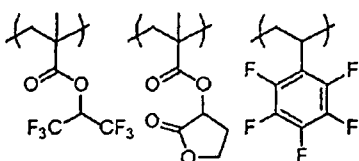
(HR-68)



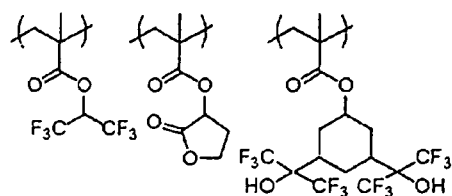
(HR-69)



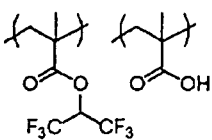
(HR-70)



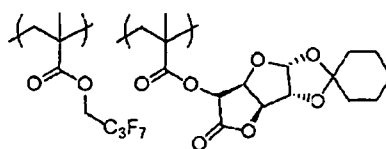
(HR-71)



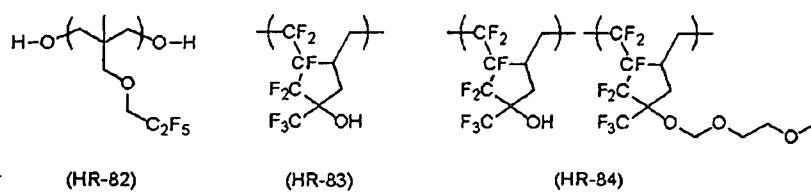
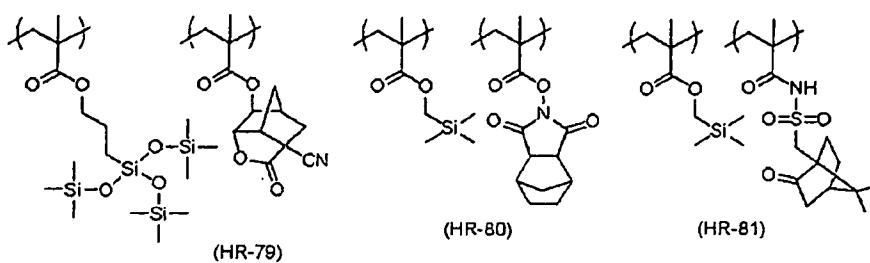
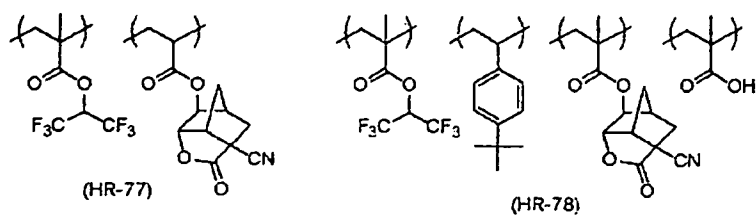
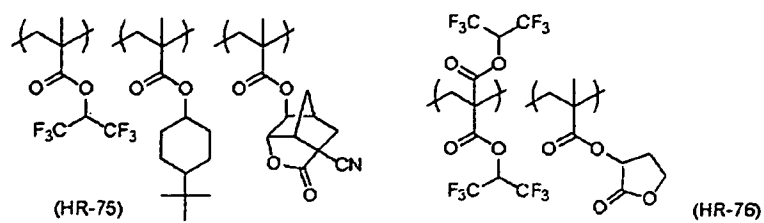
(HR-72)



(HR-73)



(HR-74)



樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1
HR-2	50/50	5200	1.8
HR-3	50/50	4800	1.9
HR-4	50/50	5300	1.9
HR-5	50/50	6200	1.9
HR-6	100	12000	2.0
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9
HR-9	100	5500	2.0
HR-10	50/50	7500	1.9
HR-11	70/30	10200	2.2
HR-12	40/60	15000	2.2
HR-13	40/60	13000	2.2
HR-14	80/20	11000	2.2
HR-15	60/40	9800	2.2
HR-16	50/50	8000	2.2
HR-17	50/50	7600	2.0
HR-18	50/50	12000	2.0
HR-19	20/80	6500	1.8
HR-20	100	6500	1.2
HR-21	100	6000	1.6
HR-22	100	2000	1.6
HR-23	50/50	8000	1.7
HR-24	50/50	8800	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0
HR-26	50/50	8000	2.0
HR-27	80/20	8000	1.8
HR-28	30/70	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	9000	1.8
HR-32	100	10000	1.6
HR-33	70/30	8000	2.0
HR-34	10/90	8000	1.8
HR-35	30/30/40	9000	2.0
HR-36	50/50	6000	1.4
HR-37	50/50	5500	1.5
HR-38	50/50	4800	1.8
HR-39	60/40	5200	1.8
HR-40	50/50	8000	1.5
HR-41	20/80	7500	1.8
HR-42	50/50	6200	1.6
HR-43	60/40	16000	1.8
HR-44	80/20	10200	1.8
HR-45	50/50	12000	2.6
HR-46	50/50	10900	1.9
HR-47	50/50	6000	1.4
HR-48	50/50	4500	1.4
HR-49	50/50	6900	1.9
HR-50	100	2300	2.6

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-51	60/40	8800	1.5
HR-52	68/32	11000	1.7
HR-53	100	8000	1.4
HR-54	100	8500	1.4
HR-55	80/20	13000	2.1
HR-56	70/30	18000	2.3
HR-57	50/50	5200	1.9
HR-58	50/50	10200	2.2
HR-59	60/40	7200	2.2
HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-63	100	6800	1.6
HR-64	50/50	7900	1.9
HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-66	50/50	6800	1.7
HR-67	50/50	5900	1.6
HR-68	49/51	6200	1.8
HR-69	50/50	8000	1.9
HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-73	90/10	6500	2.2
HR-74	50/50	7900	1.9
HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-76	50/50	2200	1.9
HR-77	50/50	5900	2.1
HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-79	50/50	5500	1.8
HR-80	50/50	10600	1.9
HR-81	50/50	8600	2.3
HR-82	100	15000	2.1
HR-83	100	6900	2.5
HR-84	50/50	9900	2.3

於本發明的感光性組成物所成的感光性膜與浸沒液之間，為了使浸沒液不直接接觸感光性膜，亦可設置浸沒液難溶性膜（以下亦稱為「面漆層」）。面漆層所必要的機能係對光阻上層部的恰當塗佈，對輻射線尤其 193nm 的透明

性、浸沒液難溶性。面漆層較佳為不與光阻混合，而且可塗勻塗佈在光阻上層。

從 193nm 透明性的觀點來看，面漆層較佳為不含有豐富的芳香族之聚合物，具體地可舉出烴聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙氧基醚、含矽的聚合物、含氟的聚合物等。前述疏水性樹脂(HR)亦適合作為面漆層。從若雜質從面漆層溶出而到浸沒液中則會污染光學透鏡的觀點來看，面漆層中所含有的聚合物之殘留單體成分係愈少愈佳。

剝離面漆層係可使用顯像液，亦可另外使用剝離劑。作為剝離劑，較佳為對感光性膜的滲透小之溶劑。從剝離步驟可與感光性膜的顯像處理步驟同時之點來看，較佳為藉由鹼顯像液可剝離。從以鹼顯像液進行剝離的觀點來看，面漆層較佳為酸性，從與感光性膜的不互混性之觀點來看，亦可為中性或鹼性。

於面漆層與浸沒液之間，無折射率差者係可提高解像力。於 ArF 準分子雷射(波長：193nm)中，使用水當作浸沒液時，ArF 浸液曝光用面漆層較佳為接近浸沒液的折射率。從折射率接近浸沒液的觀點來看，面漆層中較佳為具有氟原子。又，從透明性、折射率的觀點來看，較佳為薄膜。

面漆層較佳為不與感光性膜混合，而且亦不與浸沒液混合。根據此觀點，於浸沒液為水時，面漆層所使用的溶劑較佳為難溶於感光性組成物所使用的溶劑，而且為非水

溶性的介質。再者，於浸沒液為有機溶劑時，面漆層可為水溶性或非水溶性。

又，本發明之實施形態的圖案形成方法包括：由本發明的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行雙重曝光、顯像的步驟。

還有，本發明之實施形態的圖案形成方法包括：由本發明的感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。

再者，本發明的實施形態之圖案形成方法包括：由本發明的感光性組成物來形成感光性膜，更於該感光性膜的上層形成表面疏水化樹脂，進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。於本發明中，雙重曝光程序係如特開 2002-75857 號公報中記載地，藉由在同一感光性膜上進行二次曝光的程序，將曝光範圍內的圖案分割成二群的圖案群，分 2 次將所分割的各群圖案曝光的方法。具體的分割方法係如第 1 圖所示地，例如藉由使用 2 個錯開 120nm 的光罩，對 60nm 線、180nm 間隙的圖案進行 2 次曝光，而形成 60nm 的 1:1 之線與間隙的圖案。一般地，圖案的間距(於 60nm 的 1:1 之線與間隙圖案中，間距為 120nm)愈窄則光學解像度愈減低，但於雙重曝光中，所分割的各圖案係成為原本圖案之 2 倍間距，解像度變高。

本發明的感光性組成物亦可適用於多層光阻程序(尤其 3 層光阻程序)。多層光阻法包括以下的程序。

(a)於被加工基板上形成由有機材料所成的下層光阻層。

(b)於下層光阻層上依順序層合中間層及由輻射線照射所交聯或分解的有機材料所成的上層光阻層。

(c)於該上層光阻層形成指定的圖案後，依順序蝕刻中間層、下層及基板。

作為中間層，一般使用有機聚矽氧烷(聚矽氧樹脂)或 SiO_2 塗佈液(SOG)。下層光阻係使用適當的有機高分子膜，但亦可使用各種眾所周知的光阻。例如，可例示FUJIFILM-ARCH公司製FH系列、FHi系列或住友化學公司製PFI系列的各系列。

下層光阻層的膜厚較佳為 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.25 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。從抗反射或耐乾蝕刻性的觀點來看，較佳為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，從縱橫比或所形成的微細圖案之圖案倒塌的觀點來看，較佳為 $4.0 \mu\text{m}$ 以下。

實施例

以下藉由實施例來更詳細說明本發明，惟本發明的內容不受其所限定。

合成例 1(化合物 A-2 的合成)

將 6.32 克 4-羥基苯甲酸溶解在 100 毫升的 N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone)中，添加 6.96 克二氮雜(1,3)雙環[5.4.0]十一烷，於氮氣流下冷卻到 0°C 。於其中，費時 0.2 小時滴下溶解有 15 克 1,12-二溴十二烷的 N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone)溶液 50 毫升，於 0°C 攪拌 2 小時後，在 50°C 攪拌 4 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 2 次，以水洗淨

2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮，藉由管柱層析術(SiO_2 ，己烷/乙酸乙酯=2/1)來精製殘渣，得到 10.2 克透明油的 12-溴十二基 4-羥基苯甲酸酯。將 4.62 克此油與 3.79 克 1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺醯基二氟化物(1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonyl difluoride)溶解在 100 毫升的乙腈中，冷卻到 0°C ，於其中，費時 0.5 小時滴下溶解有 1.83 克二氮雜(1,3)雙環[5.4.0]十一烷的乙腈溶液 50 毫升。於 0°C 攪拌 1 小時後，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮後，使殘渣的透明油溶解在 100 毫升的甲醇與 50 毫升的丙酮之混合溶液中，於其中，加入 10 克固體碳酸氫鈉，在 40°C 攪拌 5 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和食鹽水洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。從己烷中將殘渣再結晶，得到 5.0 克白色固體的 3-((4-((12-溴十二氧基)羰基)苯氧基)磺醯基)-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1-磺酸鈉。將 3.0 克此固體溶解在 100 毫升的乙腈中，依順序添加 0.81 克甲基丙烯酸、1.44 克二氮雜(1,3)雙環[5.4.0]十一烷、50 毫升的甲醇，在氮氣流下於 70°C 攪拌 3 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮，得到 2.82 克微褐色固體的鈉 3-((4-((12-(甲基丙烯醯氧基)十二氧基)羰基)苯氧基)磺醯基)-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-

1-磺酸鈉。將 3.64 克此固體溶解在 50 毫升的甲醇中，添加 1.77 克三苯基銻溴化物，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 毫升的氯仿，以水來洗淨有機層後，將溶劑濃縮，得到 4.1 克透明的油狀化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 1.26-1.45(m, 14H), 1.67(m, 2H), 1.76(quintet, 2H), 1.94(s, 3H), 4.13(m, 4H), 4.32(t, 2H), 5.54(s, 1H), 6.09(s, 1H), 7.55(d, 2H), 7.69-7.78(m, 15H), 8.11(d, 2H), $^{19}\text{F-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ -107.0(m, 2F), -114.0(m, 2F), -118.4(m, 2F)。

合成例 2(化合物 A-18 的合成)

將 12.4 克 4-(2-胺乙基)苯酚與 9.15 克三乙胺(triethylamine)溶解在 100 毫升的 N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone)中，於氮氣流下將其冷卻到 0℃。於此溶液中費時 0.2 小時滴下 9.45 克甲基丙烯醯氯，在 0℃攪拌 1 小時後，在室溫攪拌 4 小時。添加 500 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮，得到 12.2 克褐色油的 N-(4-羥基苯乙基)甲基丙烯醯胺。將 7.49 克此油與 11.5 克 1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺醯基二氟化物(1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonyl difluoride)溶解在 100 毫升的 THF 中，冷卻到 0℃，於其中，費時 0.3 小時滴下 4.43 克三乙胺(triethylamine)。在 0℃攪拌 1 小時後，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮後，將殘渣的褐色油溶

解在 100 毫升的甲醇中，於其中加入 10 克固體碳酸氫鈉，在 50℃ 攪拌 6 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和食鹽水洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥，得到 15.7 克褐色油的 3-((4-(2-(甲基丙烯醯胺基)乙基)苯氧基)磺醯基)-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1-磺醯基。將 7.29 克此褐色油溶解在 100 毫升的甲醇中，添加 4.81 克三苯基銻溴化物，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 毫升的氯仿，以水洗淨有機層後，將溶劑濃縮，得到 10.1 克褐色透明的油狀化合物。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃)δ1.91 (s, 3H), 2.87(t, 2H), 3.50(quartet, 2H), 5.27(s, 1H), 5.66(s, 1H), 6.39(bs, 1H), 7.14(d, 2H), 7.23(d, 2H), 7.67-7.76(m, 15H) ¹⁹F-NMR(300MHz, CDCl₃)δ-107.4(m, 2F), -114.0(m, 2F), -118.1(m, 2F)。

合成例 3(化合物 A-46 的合成)

將 6.95 克 N-(4-羥基苯乙基)甲基丙烯醯胺與 10.7 克 1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺醯基二氟化物(1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonyl difluoride)溶解在 80 毫升的 THF 中，於其中加入 80 毫升的三乙胺(triethylamine)。在 50℃ 攪拌 2 小時後，添加 5.56 克三氟甲烷磺醯胺，再於 80℃ 攪拌 4 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以稀鹽酸洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮後，使殘渣的透明油溶解在 200 毫升的甲醇中，於其中加入 10 克固體碳酸氫鈉，在 50℃ 攪拌 4 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序

以飽和食鹽水洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥，得到 12.2 克褐色油的 N-(三氟甲烷磺醯基)-1,1,2,2,3,3-六氟-3-((4-(2-(甲基丙烯醯胺)乙基)苯氧基)磺醯基)-1-丙烷磺醯胺鈉鹽(N-(trifluoromethanesulfonyl)-1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-((4-(2-(methacrylamido)ethyl)phenoxy)sulfonyl)-1-propanesulfonamide sodium salt)。將 12.2 克此褐色油溶解在 100 毫升的甲醇中，添加 6.43 克三苯基銻溴化物，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 莫耳%的氯仿，以水洗淨有機層後，將溶劑濃縮，得到 14.0 克褐色透明的油狀化合物。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃)δ 1.91(s, 3H), 2.87(t, 2H), 3.50(quartet, 2H), 5.28(s, 1H), 5.66(s, 1H), 6.05(bs, 1H), 7.20(d, 2H), 7.27(d, 2H), 7.63-7.77(m, 15H) ¹⁹F-NMR(300MHz, CDCl₃)δ -78.65(s, 3F), -107.8(m, 2F), -112.4(t, 2F), -118.0(m, 2F)。

合成例 4(化合物 A-116 的合成)

將 10.0 克(43.4 毫莫耳)2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸酯(2-Methacryloyloxyethyl succinate)、10.0 克(52.1 毫莫耳)1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳化二亞胺鹽酸鹽(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride)及 7.04 克(52.1 毫莫耳)1-羥基-1H-苯并三唑水合物(1-Hydroxy-1H-benzotriazole)溶解在 120 毫升的 N,N-二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylformamide)中，於氮氣流下將其冷卻到 0℃，攪拌 0.5 小時。於此溶液中加入 5.95 克(43.4 毫莫耳)4-(2-胺基乙基)酚(4-(2-aminoethyl)phenol)，在室溫攪拌 1

小時，再於 60℃ 攪拌 4 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 3 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮，得到 14.0 克褐色油的 2-甲基丙烯酸鹽氧基乙基 3-(4-羥基苯乙基胺甲鹽基)丙酸酯 (2-Methacryloyloxyethyl 3-(4-hydroxyphenethylcarbamoyl)propanoate)。將 6.7 克 (19.18 毫莫耳) 此油與 7.28 克 (23.02 毫莫耳) 1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺鹽基二氟化物 (1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonyl difluoride) 溶解在 100 毫升的四氫呋喃 (THF) 中，冷卻到 0℃，於其中，費時 0.3 小時滴下 2.91 克三乙胺 (triethylamine)。於 0℃ 攪拌 1 小時後，在室溫攪拌 12 小時。接著於其中加入 50 毫升的三乙胺 (triethylamine) 與 5.72 克 (38.36 毫莫耳) 三氟甲烷磺鹽胺 (trifluoromethanesulfonamide)，在 50℃ 攪拌 4 小時。添加 200 毫升的乙酸乙酯，對有機層依順序以稀鹽酸洗淨 2 次，以水洗淨 2 次，藉由硫酸鈉將有機層乾燥。將溶劑濃縮後，藉由管柱層析術 (SiO₂, 乙酸乙酯) 來精製而得到 14.4 克褐色油。將此褐色油溶解在 50 毫升的甲醇中，添加 5.64 克三苯基銻溴化物，在室溫攪拌 3 小時。添加 200 毫升的氯仿，以水洗淨有機層後，將溶劑濃縮，藉由管柱層析術 (SiO₂, 乙酸乙酯/甲醇 = 6/1) 來精製而得到 8.16 克褐色透明的油狀化合物。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.93 (s, 3H), 2.45 (t, 2H), 2.65 (t, 2H), 2.82 (t, 2H), 3.44 (q, 2H), 4.32 (bs, 4H), 5.58 (s, 1H), 6.08 (t, 1H), 6.11 (s, 1H), 7.15 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.62-7.7

9(m, 15H) ^{19}F -NMR(300MHz, CDCl_3) δ -78.7(s, 3F)
-107.8(m, 2F), -112.4(t, 2F), -118.0(m, 2F)。

其它通式(I)所示的化合物亦同樣地合成。

聚合物合成例

合成例 5(樹脂(P-1)的合成)

於氮氣流下，將 11.27 克環己酮置入 3 口燒瓶內，將其加熱到 80℃。於其中，費時 6 小時滴下由 7.80 克原冰片烷內酯甲基丙烯酸酯、3.56 克 3-羥基金剛烷基甲基丙烯酸酯、7.31 克 1-乙基-環戊基甲基丙烯酸酯、9.50 克化合物(A-2)、2.03 克 1-十二烷硫醇、1.15 克引發劑 V-601(和光純藥製)溶解在 101.4 克環己酮中而成的溶液。滴下結束後，再於 80℃使反應 2 小時。將反應液放置冷卻後，費時 20 分鐘滴到 900 毫升的己烷/100 毫升的乙酸乙酯之混合液中，濾取所析出的粉體，進行乾燥而得到 21.2 克樹脂(P-1)。所得到的樹脂之重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算為 2000，分散度(M_w/M_n)為 1.2。

合成例 6(樹脂(P-6)的合成)

於氮氣流下，將 4.10 克環己酮置入 3 口燒瓶內，將其加熱到 80℃。於其中，費時 6 小時滴下由 3.56 克 4-氧雜-5-側氧-6-氰基三環[4.2.1.0<3.7>]壬-2-基 2-甲基丙-2-烯酸酯(4-oxa-5-oxo-6-cyanotricyclo[4.2.1.0<3.7>]non-2-yl 2-methylprop-2-enoate)、0.91 克 3,5-二羥基-1-金剛烷基 2-甲基丙-2-烯酸酯(3,5-dihydroxy-1-adamantyl 2-methylprop-2-enoate)、3.03 克 2-環己基丙烷-2-基甲基丙烯酸酯(2-c

cyclohexylpropan-2-yl methacrylate)、2.74 克化合物(A-18)、0.66 克引發劑 V-601(和光純藥製)溶解在 36.9 克環己酮中而成的溶液。滴下結束後，再於 80℃ 使反應 2 小時。將反應液放置冷卻後，費時 20 分鐘滴到 400 毫升的己烷/100 毫升的乙酸乙酯之混合液中，濾取所析出的粉體。使所得到的粉體溶解在 30.5 克環己酮中，費時 20 分鐘滴到 400 毫升的甲醇/100 毫升的水之混合液中，濾取所析出的粉體。進行乾燥而得到 7.21 克樹脂(P-6)。所得到的樹脂之重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算為 3500，分散度(M_w/M_n)為 1.3。

合成例 7(樹脂(P-11)的合成)

於氮氣流下，將 13.9 克環己酮置入 3 口燒瓶內，將其加熱到 80℃。於其中，費時 6 小時滴下由 25.66 克 10,10-二甲基-3,7,9,11-四氧雜-4-側氧三環[6.4.0.0<2,6>]十一-5-基 2-甲基丙-2-烯酸酯、8.96 克化合物(A-46)、1.85 克引發劑 V-601(和光純藥製)溶解在 124.6 克環己酮中而成的溶液。滴下結束後，再於 80℃ 使反應 2 小時。將反應液放置冷卻後，費時 60 分鐘滴下 2000 毫升的甲醇，濾取所析出的粉體。進行乾燥而得到 25.6 克樹脂(P-11)。所得到的樹脂之重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算為 10000，分散度(M_w/M_n)為 1.8。

合成例 8(樹脂(P-24)的合成)

於氮氣流下，將 4.37 克環己酮置入 3 口燒瓶內，將其加熱到 80℃。於其中，費時 6 小時滴下由 3.462 克 4-氧

雜-5-側氧-6-氰基三環[4.2.1.0<3.7>]壬-2-基 2-甲基丙-2-烯酸酯(4-oxa-5-oxo-6-cyanotricyclo[4.2.1.0<3.7>]non-2-yl-2-methylprop-2-enoate)、0.883 克 3,5-二羥基-1-金剛烷基 2-甲基丙-2-烯酸酯(3,5-dihydroxy-1-adamantyl 2-methylprop-2-enoate)、2.944 克 2-環己基丙烷-2-基甲基丙烯酸酯(2-cyclohexylpropan-2-yl methacrylate)、3.629 克化合物(A-116)、0.6447 克引發劑 V-601(和光純藥製)溶解在 39.3 克環己酮中而成的溶液。滴下結束後，再於 80℃ 使反應 2 小時。將反應液放置冷卻後，費時 20 分鐘滴到 500 毫升的己烷中，濾取所析出的粉體。將所得到的粉體加到 500 毫升的甲醇中，攪拌 90 分鐘，濾取粉體。進行乾燥而得到 7.11 克樹脂(P-24)。所得到的樹脂之重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算為 5000，分散度(M_w/M_n)為 1.4。

其它樹脂亦同樣地合成。

下述表 2 及 3 分別顯示實施例所用的(A)成分之樹脂(P-1)~(P-28)及當作併用樹脂的(A')成分之樹脂(1)~(23)中，各合成所使用的單體、組成比、重量平均分子量、分散度。

表 2

例	單體 (1)	單體 (2)	單體 (3)	單體 (4)	組成比(莫耳比)	Mw	Mw/Mn
P-1				A-2	35/15/40/10	2000	1.2
P-2		A-18			90/10	3700	1.3
P-3			A-83		50/40/10	3600	1.4
P-4			A-2		30/50/20	5800	1.8
P-5		A-46			90/10	29000	2.0
P-6				A-18	40/10/40/10	3500	1.3
P-7				A-46	40/20/30/10	7500	1.8
P-8				A-105	30/30/10/30	4600	1.5
P-9				A-111	40/20/30/10	1500	1.2
P-10			A-66		40/40/20	3200	1.4
P-11		A-46			90/10	10000	1.8
P-12			A-22		40/55/5	16000	2.1

表 2 續

P-13				A-57	30/35/30/5	2600	1.2
P-14				A-57	40/30/25/5	5700	1.8
P-15				A-60	40/20/35/5	6600	2.0
P-16				A-60	40/40/10/10	3000	1.3
P-17				A-63	40/30/28/2	4600	1.4
P-18				A-65	30/20/48/2	2300	1.3
P-19				A-55	30/30/30/10	2400	1.2
P-20				A-55	35/35/29/1	5200	1.4
P-21				A-56	40/20/35/5	6300	1.3
P-22				A-96	30/25/25/20	10900	2.3
P-23				A-75	40/20/30/10	9900	1.5
P-24				A-116	40/10/40/10	5000	1.4

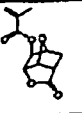
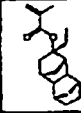
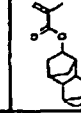
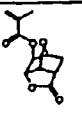
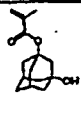
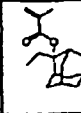
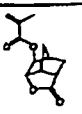
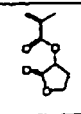
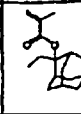
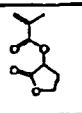
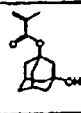
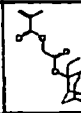
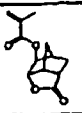
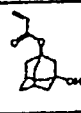
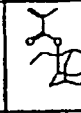
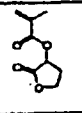
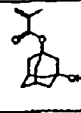
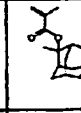
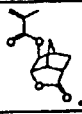
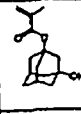
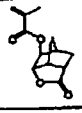
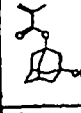
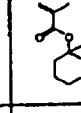
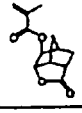
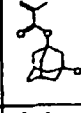
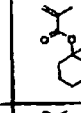
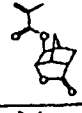
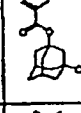
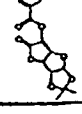
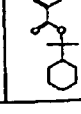
表 2 續

P-25				A-116	40/20/20/20	8500	1.8
P-26				A-46	40/10/30/20	4500	1.5
P-27				A-121	50/10/30/10	4500	1.5
P-28				A-122	50/20/20/10	8100	1.6
比較例							
R1				-	40/30/30	8600	2.2
R2				-	50/20/30	6400	1.8
R3				-	50/10/40	7000	1.9

表 3

樹脂	單體 ①	單體 ②	單體 ③	單體 ④	組成比(莫耳比)	Mw	Mw/Mn
1					35/15/35/15	10000	1.9
2					40/5/45/10	8900	1.9
3					40/30/30	12000	1.8
4					40/20/40	8900	1.9
5					50/20/30	10200	2.3
6					40/10/40/10	8900	1.7
7					20/20/50/10	7800	1.7
8					40/10/40/10	9800	1.8
9					40/20/30/10	9800	1.8
10					40/30/30	13000	1.8
11					40/30/30	3600	1.4
12					40/20/30/10	7000	1.8

表 3 續

13					30/35/30/5	5500	1.9
14					40/30/30	9800	2.0
15					40/20/40	7700	2.1
16					30/30/40	8800	2.8
17					40/30/30	9000	2.1
18					30/20/40/10	5800	2.2
19					30/30/40	9800	2.1
20					35/35/30	9800	2.1
21					50/20/30	5100	1.8
22					30/25/25/20	8800	1.8
23					40/20/40	7500	1.8

實施例 1 ~ 30 及比較例 1 ~ 5

< 光阻調製 >

將下述表 4-1 所示的成分溶解在溶劑中，調製各自的 5 質量%固體成分濃度之溶液，以具有 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙大小之聚乙炔過濾器來過濾，調製感光性組成物。藉由下述的方法來評價所調製的感光性組成物，表 4-2 中顯示結果。關於表中的各成分，複數使用時的比係質量比。

再者，表 4-1 中，於感光性組成物含有疏水性樹脂(HR)時，將其添加形態標記為「添加」。於感光性組成物不含有疏水性樹脂(HR)，在形成感光性膜後，於在其上層形成含有疏水性樹脂(HR)的面漆層保護膜時，將其添加形態標記為「TC」。

影像性能試驗

(曝光條件(1)通常的乾曝光)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜 ARC29A(日產化學公司製)，在 205℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 78nm 的抗反射膜。於其上塗佈所調製的感光性組成物，在 130℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 120nm 的感光性膜。對所得到的晶圓，使用 ArF 準分子雷射掃描器(ASML 公司製 PAS5500/1100, NA0.75)，通過 65nm1:1 線與間隙圖案的 6%半色調光罩進行曝光。然後在 130℃ 加熱 60 秒後，藉由氫氧化四甲銨水溶液(2.38 質量%)來顯像 30 秒，以純水沖洗後，進行旋轉乾燥而得到光阻圖案。

(曝光條件(2)通常的浸液曝光)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜 ARC29A(日產化學公司製)，在 205℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 78nm 的抗反射膜。於其上塗佈所調製的感光性組成物，在 130℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 120nm 的感光性膜。對所得到的晶圓，使用 ArF 準分子雷射浸液掃描器(ASML 公司製 PAS5500/1250i, NA0.85)，通過 65nm1:1 線與間隙圖案的 6%半色調光罩進行曝光。使用超純水當作浸沒液。然後在

130℃ 加熱 60 秒後，藉由氫氧化四甲銨水溶液(2.38 質量%)來顯像 30 秒，以純水沖洗後，進行旋轉乾燥而得到光阻圖案。

(曝光條件(3)乾雙重曝光)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜 ARC29A(日產化學公司製)，在 205℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 78nm 的抗反射膜。於其上塗佈所調製的感光性組成物，在 130℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 120nm 的感光性膜。對所得到的晶圓，使用 ArF 準分子雷射浸液掃描器(ASML 公司製 PAS5500/1100, NA0.75)，通過 60nm 間隙、180nm 線圖案的 6%半色調光罩進行第一曝光，再藉由與第一光罩相同的圖案，將光罩的位置配置在第一曝光的間隙與間隙之中間的空間，錯開 120nm 進行第二曝光。然後在 130℃ 加熱 60 秒後，藉由氫氧化四甲銨水溶液(2.38 質量%)來顯像 30 秒，以純水沖洗後，進行旋轉乾燥而得到光阻圖案。

(曝光條件(4)浸液雙重曝光)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜 ARC29A(日產化學公司製)，在 205℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 78nm 的抗反射膜。於其上塗佈所調製的感光性組成物，在 130℃ 進行 60 秒的烘烤，形成膜厚 120nm 的感光性膜。對所得到的晶圓，使用 ArF 準分子雷射掃描器(ASML 公司製 PAS5500/1250i, NA0.85)，通過 50nm 間隙、150nm 線圖案的 6%半色調光罩進行第一曝光，再藉由與第一光罩相同的圖案，將光罩的位置配置在第一曝光的間隙與間隙之中間

的空間，錯開 100nm 進行第二曝光。使用超純水當作浸沒液。然後在 130℃ 加熱 60 秒後，藉由氫氧化四甲銨水溶液 (2.38 質量%)來顯像 30 秒，以純水沖洗後，進行旋轉乾燥而得到光阻圖案。

疏水性樹脂 (HR) 的添加形態為「TC」時，係在形成感光性膜後，進行下述的操作。

< 面漆層的形成方法 >

使表 4-1 所示的疏水性樹脂 (HR) 溶解在溶劑中，藉由旋塗機塗佈在上述感光性膜上，於 115℃ 將晶圓加熱乾燥 60 秒，形成膜厚 0.05 μ m 的面漆層。此時觀察面漆層的塗佈不均，確認爲沒有塗佈不均的均勻塗佈。

溶劑的縮寫符號係如下。

SL-1：2-乙基丁醇

SL-2：全氟丁基四氫呋喃

圖案形狀：

以掃描型顯微鏡(((股)日立製作所 S-4800))來觀察圖案形狀。

線邊緣粗糙度 (LER)：

線邊緣粗糙度 (nm) 的測定係使用測長掃描型電子顯微鏡 (SEM)，觀察線與間隙 1/1 的圖案，在線圖案的長度方向之邊緣 5 μ m 的範圍中，藉由測長 SEM(((股)日立製作所製 S-8840))在 50 點測定邊緣與應有的基準線之距離，求得標準偏差，算出 3 σ 。值愈小表示性能愈良好。

[圖案倒塌 (PC)]

以將目標尺寸的線與間隙 1/1 的光罩圖案再現的曝光量當作最合適曝光量，對於線與間隙 1:1 的密集圖案，藉由最合適曝光量來曝光，微細光罩尺寸中圖案不倒塌的解像線寬當作臨界圖案倒塌線寬。值愈小表現更微細的圖案愈不會倒塌而可解像，顯示不易發生圖案倒塌 (PC(nm))。值愈小表示性能愈良好。

[顯像缺陷評價]

使用 KLA-TENCOR 公司製的缺陷檢查裝置 KLA2360(商品名)，將缺陷檢查裝置的畫素大小設定在 $0.16\mu\text{m}$ ，及將閾值設定在 20，藉由任意模式來測定，藉由比較影像與畫素的疊合，由所發生的差異檢測抽出顯像缺陷，算出每單位面積的顯像缺陷數 (個/cm²)。

將值低於 0.5 者當作 ○，將 0.5 ~ 0.8 者當作 △，將比 0.8 大者當作 ×。值愈小表示性能愈良好。

表 4-1

實施例	樹脂 (A)	(g)	化合物 (C)	(g)	酸產生劑 (B)	(g)	樹脂 (A') (10g)	鹼性化合物	(g)	界面活性劑 (0.03g)	溶劑	(質量比)	溶解阻止化合物 (g)	疏水性樹脂 (HR)	添加形態	(σ) 或溶劑
1	P-1	(6.0)	II-1	(1.0)	-	(-)	1	PEA	(0.02)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-80	添加	(0.2)
2	P-2	(6.0)	II-2	(2.0)	z 60, 38	(0.1/0.05)	2	DCHA	(0.02)	P-4	Al	(100)		HR-11, 73	添加	(0.1/0.05)
3	P-3	(15.0)	II-3	(1.0)	z 63	(0.1)	3	TOA	(0.01)	P-6	Al/B1	(80/20)	LCB (0.15)	HR-22	添加	(0.1)
4	P-4	(7.0)	II-4	(1.0)	z 78	(0.2)	4	PBI	(0.02)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-5	添加	(0.2)
5	P-5	(11.1)	II-5	(2.0)	z 38	(0.2)	5	PEA/DIA	(0.01/0.005)	P-4	Al	(100)		HR-20	添加	(0.2)
6	P-6	(4.5)	II-6	(4.5)	z 69	(0.2)	6	TOA	(0.005)	P-2	Al/B1	(60/40)		HR-83	T C	(SL-2)
7	P-7	(2.0)	II-10	(0.5)	z 66	(0.2)	7	PEA	(0.01)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-37	添加	(0.4)
8	P-8	(3.0)	II-11	(0.6)	z 60, 68	(0.2/0.2)	8	PEA/DIA	(0.01/0.01)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-30	添加	(0.3)
9	P-9	(3.0)	II-12	(1.0)	z 69	(0.1)	9	PEA	(0.02)	P-4	Al	(100)		HR-47	添加	(0.1)
10	P-10	(3.0)	II-7	(2.0)	z 66	(0.2)	10	DHA	(0.02)	P-4	Al	(100)		HR-51	添加	(0.2)
11	P-11	(4.5)	II-8	(0.6)	z 50	(0.3)	11	PEA	(0.02)	P-2	Al/B1	(80/20)		HR-66	添加	(0.4)
12	P-12	(5.0)	II-9	(2.0)	z 61	(0.3)	12	TPSA	(0.01)	P-4	Al/A3	(60/40)		HR-44	添加	(0.1)
13	P-13	(1.5)	II-22	(0.3)	z 72	(0.1)	13	THFA	(0.02)	P-6	Al/B1	(80/20)		HR-53	添加	(0.3)
14	P-14	(7.0)	II-23	(0.5)	z 38	(0.2)	14	PEA	(0.02)	P-4	Al/B2	(60/40)		HR-15	添加	(0.2)
15	P-15	(7.0)	II-19	(2.0)	z 69	(0.2)	15	PEA	(0.02)	P-4	Al/B1	(80/20)	LCB (0.3)	HR-51	添加	(0.2)
16	P-16	(2.0)	II-20	(1.0)	z 78	(0.2)	16	PEA/DIA	(0.01/0.005)	P-6	Al/B2	(60/40)		HR-65	添加	(0.2)
17	P-17	(3.0)	II-21	(0.3)	z 60, 68	(0.2/0.2)	17	PEA	(0.01)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-83	T C	(SL-2)
18	P-18	(3.0)	II-13	(0.3)	z 68	(0.2)	18	TPA	(0.01)	P-4	Al/B1	(60/40)		HR-83	T C	(SL-2)
19	P-19	(2.0)	II-14	(1.0)	z 60	(-)	19	TBAH	(0.02)	P-4	Al	(100)		HR-80	添加	(0.2)
20	P-20	(7.0)	-	(-)	-	(-)	-	TP1	(0.02)	P-4	Al	(100)		HR-80	添加	(0.2)
21	P-21	(4.5)	II-16	(2.0)	z 70	(0.2)	21	PEA	(0.02)	P-5	Al/B1	(60/40)		HR-80	添加	(0.2)
22	P-22	(1.0)	-	(-)	z 72	(0.4)	22	PBI	(0.01)	P-4	Al/B1	(60/40)		HR-11, 73	添加	(0.1/0.05)
23	P-23	(5.5)	-	(-)	-	(-)	23	DBN	(0.02)	P-6	Al/B3	(95/5)		HR-53	T C	(SL-1)
24	P-24	(7.0)	1-5	(2.0)	z 72	(0.01)	6	TBAH	(0.02)	P-6	Al/A3	(80/40)		HR-15	添加	(0.2)
25	P-25	(6.5)	6-1	(2.0)	z 38	(0.2)	7	TPI	(0.02)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-66	添加	(0.4)
26	P-26	(7.0)	1-5	(0.3)	z 69	(0.2)	8	PEA	(0.02)	P-4	Al/B2	(80/40)		HR-65	添加	(0.2)
27	P-28	(8.5)	-	(-)	z 69	(0.2)	9	PEA/DIA	(0.01/0.005)	P-1	Al/B1	(80/20)		HR-83	T C	(SL-2)
28	P-1	(6.0)	4-1	(1.0)	-	(-)	1	PEA	(0.02)	P-4	Al/B1	(80/20)		HR-80	添加	(0.2)
29	P-6	(4.5)	2-5	(4.5)	z 69	(0.4)	6	TOA	(0.005)	P-2	Al/B1	(80/40)		HR-83	T C	(SL-2)
30	P-11	(4.5)	5-4	(0.6)	z 50	(0.3)	11	PEA	(0.02)	P-2	Al/B1	(80/20)		HR-66	添加	(0.4)
比較例																
1	-	(-)	-	(-)	z 38	(0.15)	1	PEA/DIA	(0.01/0.005)	P-4	Al/B1	(60/40)		HR-22	添加	(0.15)
2	-	(-)	-	(-)	z 60	(0.4)	3	DIA	(0.03)	P-2	Al/A3	(60/40)	LCB (0.1)	HR-66	添加	(0.4)
3	-	(-)	-	(-)	z 38	(0.2)	10	PEA	(0.03)	P-4	Al	(100)		HR-83	T C	(SL-2)
4	-	(-)	II-19	(2.0)	z 78	(0.2)	22	TBAH	(0.04)	P-6	Al/B1	(80/20)		HR-47	T C	(SL-1)
5	-	(-)	II-20	(1.0)	z 38	(0.2)	20	PBI	(0.01)	P-4	Al	(100)		HR-65	添加	(0.2)

表 4-2 實施例	曝光條件(1)				曝光條件(2)				曝光條件(3)				曝光條件(4)			
	圖案 形狀	圖案 倒置 (nm)	LER (nm)	顯像 缺陷	圖案 形狀	圖案 倒置 (nm)	LER (nm)	顯像 缺陷	圖案 形狀	圖案 倒置 (nm)	LER (nm)	顯像 缺陷	圖案 形狀	圖案 倒置 (nm)	LER (nm)	顯像 缺陷
1	矩形	32.0	4.3	○	矩形	20.3	5.0	○	矩形	36.4	3.4	○	矩形	20.0	5.3	○
2	矩形	33.2	4.6	○	矩形	37.2	3.4	○	矩形	34.8	4.6	○	矩形	20.6	4.4	○
3	矩形	34.8	5.0	○	矩形	33.6	2.7	○	矩形	26.4	4.2	○	矩形	23.0	5.0	○
4	矩形	25.7	3.0	○	矩形	24.2	4.2	○	矩形	27.2	4.4	○	矩形	28.2	2.9	○
5	矩形	32.4	2.6	○	矩形	31.5	4.6	○	矩形	30.8	5.2	○	矩形	33.8	3.1	○
6	矩形	30.8	2.8	○	矩形	30.0	4.1	○	矩形	26.4	4.8	○	矩形	30.9	4.0	○
7	矩形	23.8	3.9	○	矩形	17.7	3.4	○	矩形	25.3	4.7	○	矩形	28.4	2.9	○
8	矩形	27.6	3.0	○	矩形	23.2	2.4	○	矩形	22.3	5.2	○	矩形	24.4	4.4	○
9	矩形	24.1	3.8	○	矩形	26.0	3.1	○	矩形	25.8	4.3	○	矩形	26.4	4.0	○
10	矩形	19.6	4.2	○	矩形	23.6	3.5	○	矩形	28.2	4.3	○	矩形	28.2	5.8	○
11	矩形	27.4	4.6	○	矩形	25.2	4.0	○	矩形	26.0	4.2	○	矩形	29.0	5.2	○
12	矩形	19.7	3.0	○	矩形	26.7	5.4	○	矩形	24.4	5.1	○	矩形	30.6	3.2	○
13	矩形	21.4	3.4	○	矩形	34.8	4.8	○	矩形	27.4	3.2	○	矩形	27.9	3.7	○
14	矩形	19.3	4.8	○	矩形	28.2	4.0	○	矩形	38.0	4.6	○	矩形	28.4	4.1	○
15	矩形	19.4	4.4	○	矩形	25.6	3.4	○	矩形	35.6	3.8	○	矩形	23.2	3.4	○
16	矩形	30.6	3.2	○	矩形	31.8	3.4	○	矩形	27.6	4.1	○	矩形	30.4	3.5	○
17	矩形	30.4	4.9	○	矩形	21.2	3.3	○	矩形	29.6	3.8	○	矩形	19.4	4.0	○
18	矩形	22.0	5.0	○	矩形	19.1	3.7	○	矩形	31.2	4.6	○	矩形	25.0	3.6	○
19	矩形	31.8	3.6	○	矩形	28.4	3.5	○	矩形	22.8	2.8	○	矩形	22.1	3.4	○
20	矩形	28.0	3.6	○	矩形	23.3	3.9	○	矩形	27.0	3.2	○	矩形	27.9	3.6	○
21	矩形	29.4	5.1	○	矩形	21.8	4.8	○	矩形	28.9	3.7	○	矩形	25.6	3.9	○
22	矩形	35.1	3.4	○	矩形	25.0	3.5	○	矩形	36.0	3.1	○	矩形	28.8	3.3	○
23	矩形	20.3	4.2	○	矩形	18.0	4.0	○	矩形	26.8	3.2	○	矩形	24.3	3.9	○
24	矩形	30.3	4.5	○	矩形	45.0	4.5	○	矩形	39.0	3.9	○	矩形	38.9	4.5	○
25	矩形	35.6	4.6	○	矩形	33.0	5.0	○	矩形	36.8	4.8	○	矩形	40.8	5.0	○
26	矩形	40.6	4.3	○	矩形	35.6	4.9	○	矩形	34.5	4.5	○	矩形	26.8	6.8	○
27	矩形	50.1	4.9	○	矩形	39.9	4.6	○	矩形	40.2	4.9	○	矩形	39.9	6.5	○
28	矩形	29.0	4.3	○	矩形	36.2	4.5	○	矩形	39.6	4.4	○	矩形	25.1	6.3	○
29	矩形	30.6	5.2	○	矩形	35.2	4.6	○	矩形	32.1	5.2	○	矩形	35.0	6.6	○
30	矩形	30.9	5.5	○	矩形	26.2	4.9	○	矩形	39.0	4.8	○	矩形	40.0	6.8	○
比較例	矩形	65.4	12.3	×	矩形	54.0	9.9	×	矩形	75.1	10.9	×	矩形	71.8	12.3	×
1	矩形	91.5	10.9	△	矩形	56.6	10.5	×	矩形	73.3	10.4	×	矩形	79.7	10.4	×
2	矩形	76.3	9.9	×	矩形	78.7	12.5	×	矩形	73.9	12.6	×	矩形	76.3	13.3	×
3	矩形	93.1	11.1	×	矩形	76.3	15.0	×	矩形	76.3	11.6	×	矩形	66.1	9.3	×
4	矩形	73.9	8.9	×	矩形	84.3	12.5	×	矩形	66.1	8.9	×	矩形	93.1	11.5	×
5	矩形			×	矩形			×	矩形			×	矩形			×

表中的符號係如下。

[鹼性化合物]

TPI：2,4,5-三苯基咪唑

TPSA：三苯基銻乙酸酯

DIA：2,6-二異丙基苯胺

DCMA：二環己基甲基胺

TPA：三戊胺

TBAH：氫氧化四丁銨

TMEA：三(甲氧基乙氧基乙基)胺

PEA：N-苯基二乙醇胺

TOA：三辛胺

DBN：1,5-二氮雜雙[4.3.0]壬-5-烯

PBI：2-苯基苯并咪唑

DHA：N,N-二己基苯胺

[界面活性劑]

W-1：Megafac F176(大日本油墨化學工業(股)製)(氟系)

W-2：Megafac RO8(大日本油墨化學工業(股)製)(氟及矽系)

W-4：Troyzol S-366(TROY 化學(股)製)

W-5：PF656(OMNOVA 公司製，氟系)

W-6：PF6320(OMNOVA 公司製，氟系)

[溶劑]

A1：丙二醇單甲基醚乙酸酯

A3：環己酮

B1：丙二醇單甲基醚

B2：乳酸乙酯

B3：碳酸仲丙酯

[溶解阻止化合物]

LCB：石膽酸第三丁酯

由表 4-2 的結果可知，本發明的感光性組成物不僅在通常的曝光(乾曝光)而且在浸液曝光中，圖案形狀、LER 皆良好，且即使在雙重曝光，圖案形狀、LER 也良好。

產業上的利用可能性

依照本發明，可提供不僅在通常的曝光(乾曝光)而且在浸液曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度皆良好，減低圖案倒塌、顯像缺陷的感光性組成物，使用該感光性組成物的圖案形成方法，以及用於該感光性組成物的化合物。又，可提供於雙重曝光中，圖案形狀、線邊緣粗糙度良好，減低圖案倒塌、顯像缺陷，適合於雙重曝光的感光性組成物，用於該感光性組成物的圖案形成方法，以及用於該感光性組成物之化合物。

雖然詳細地參照特定的實施態樣來說明本發明，惟在不脫離本發明的精神與範圍內，可加以各式各樣的變更或修正，此為熟習該項技術者所可明瞭。

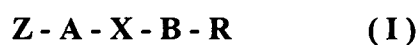
本案係以 2007 年 9 月 21 日申請的日本發明專利申請案(特願 2007-245332)、2008 年 1 月 18 日申請的日本發明專利申請案(特願 2008-009840)為基礎，其內容在此處納入當作參照。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明中的雙重曝光程序之狀態的示意圖。

十、申請專利範圍：

1. 一種感光性組成物，其特徵為含有藉由活性光線或輻射線的照射而產生酸基的樹脂(A)，該樹脂(A)內含對應於下述通式(I)所示的化合物之重複單位；



通式(I)中，

Z 表示藉由活性光線或輻射線的照射使陽離子脫離而成為酸基的基；

A 表示伸烷基；

X 表示單鍵或具有雜原子的 2 價連結基；

B 表示氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ ；

R_x 表示氫原子或 1 價有機基；

R 表示經 Y 所取代的 1 價芳基；

於 B 表示 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 時，R 與 R_x 亦可鍵結形成環；

Y 表示聚合性基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)中的 A 包含氟原子。
3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)中的 X 表示從單鍵、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 及 $-\text{CO}-$ 所選出的連結基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)中的 Z 表示從磺酸基、醯亞胺酸基及甲基化物酸基所選出的有機酸基之鹽。

- 5.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)中的 Y 係具有自由基可聚合的不飽和鍵之基。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)中的 Y 係選自於從丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基、乙烯基醚及乙烯基酯所選出的具有 1 個加成聚合性不飽和鍵之構造。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中通式(I)所示的化合物係銻鹽化合物或碘鎘鹽化合物。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中更含有(C)藉由酸的作用分解而產生酸的化合物。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中更含有疏水性樹脂(HR)。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之感光性組成物，其中該疏水性樹脂具有氟原子。
- 11.如申請專利範圍第 9 項之感光性組成物，其中以感光性組成物的全部固體成分為基準，該疏水性樹脂之添加量係 0.1~10 質量%。
- 12.如申請專利範圍第 9 項之感光性組成物，其中該疏水性樹脂具有至少 1 個從下述(x)~(z)之群所選出的基：
(x)鹼可溶性基，
(y)藉由鹼顯像液的作用分解、增大在鹼顯像液中的溶解度之基，
(z)藉由酸的作用分解之基。
- 13.如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式(I)

中的 Z 係磺酸基。

14. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該通式 (I) 中的 A 為與 Z 部位所鍵結的碳原子係具有氟原子之伸烷基。

15. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該樹脂 (A) 具有內酯基。

16. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中該感光性組成物更具有 (B) 酸產生劑。

17. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行曝光、顯像的步驟。

18. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，再於該感光性膜的上層形成疏水性樹脂，進行浸液曝光、顯像的步驟。

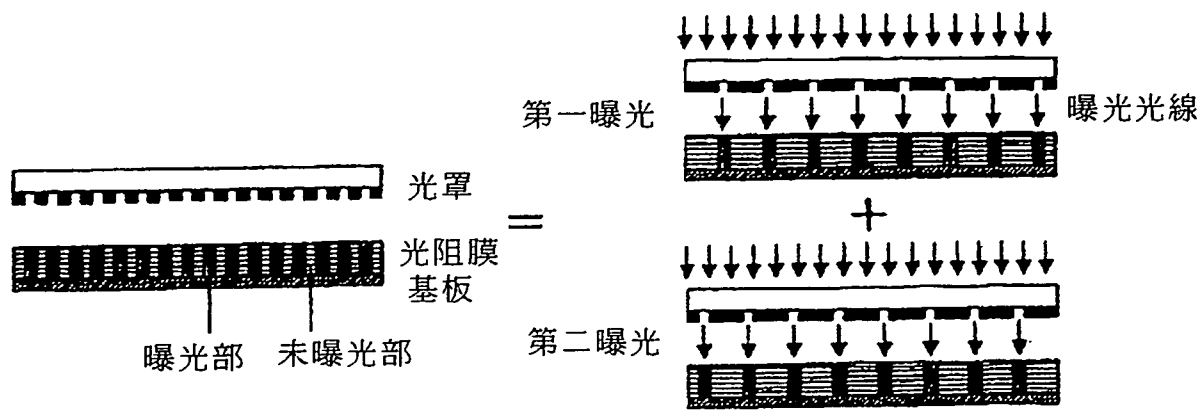
19. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行浸液曝光、顯像的步驟。

20. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行雙重曝光、顯像的步驟。

21. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，對該感光性膜進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。

22. 一種圖案形成方法，其特徵為包含由申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之感光性組成物來形成感光性膜，再於該感光性膜的上層形成表面疏水化樹脂，進行浸液雙重曝光、顯像的步驟。

十一、圖式：



第1圖