

發明專利說明書

PD1084334(11)

(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：97137014

60317/027 (2006.01)

※申請日期：97.9.26

※IPC 分類：

7/004

68L33/08

25/18

39/04 (2)

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻組成物及使用它之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERN-FORMING METHOD USING THE SAME

44L31/027 (2006.01)

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4人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.平野修史/HIRANO,SHUJI
- 2.水谷一良/MIZUTANI, KAZUYOSHI
- 3.杉山真一/SUGIYAMA, SHINICHI
- 4.橫山滋郎(橫山滋郎)/YOKOYAMA, JIRO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4.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：

日本 2007/9/28 特願 2007-256201

☐ 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。

三、發明人：(共4人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.平野修史/HIRANO,SHUJI
- 2.水谷一良/MIZUTANI, KAZUYOSHI
- 3.杉山真一/SUGIYAMA, SHINICHI
- 4.橫山滋郎(橫山滋郎)/YOKOYAMA, JIRO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4.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：

日本 2007/9/28 特願 2007-256201

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種較佳地用於如製造超 LSI 與高容量微晶片之超微微影術程序、及其他光製造程序的光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法。更特別地，本發明關於一種以 KrF 準分子雷射光束、電子束或 EUV 射線可形成高精確度圖案之光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法，進一步及一種適合用於以 KrF 準分子雷射光束、電子束或 EUV 射線精密處理半導體裝置之光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法。

【先前技術】

在半導體裝置（如 IC 與 LSI）之製程中，習知上已進行藉由使用光阻組成物之微影術的精密處理。近年來隨積體電路之整合程度增加，其已需要形成次微米與四分之一微米程度之超細圖案。在此情況下，曝光波長顯示縮短之趨勢，如由 g 線至 i 線，而且進一步至 KrF 準分子雷射光束。此外除了準分子雷射光束，現已發展使用電子束、X 射線或 EUV 射線之微影術。

使用電子束與 EUV 射線之微影術被視為下一代或再下一代之圖案形成技術，使得其要求高敏感度及高解析度之光阻。關於縮短晶圓之處理時間，敏感度增加為非常重要之目的，但是在電子束與 EUV 射線用正型光阻中，追求敏感度增加附帶不僅解析力降低，亦及線寬粗度 (LWR) 之退化，使得其強烈地需要發展同時滿足這些特徵之光阻。

高敏感度、高解析度、及良好之線寬粗度為交換關係，而且如何同時滿足這些因素為非常重要之目的。

在使用 KrF 準分子雷射光束之微影術中，同時滿足高敏感度、高解析度、及良好之 LWR 為重要之目的。此外由於駐波造成之線寬變動（擺動或 SW）、及在離子植入法出現之高反射基板的光阻膜厚度變動成問題。已知在光阻之穿透率高時，由於高反射基板中光阻膜變動造成之擺動易於增加，而且此擺動因引入染料而降低。然而其因引入染料而造成解析度降低及 LWR 退化，此外其有在形成光阻膜之烘烤時染料昇華且烘烤板受污染的情形。如何同時滿足這些問題非常重要。

至於適合使用 KrF 準分子雷射光束、電子束或 EUV 射線之微影術的光阻，關於增強敏感度，其主要使用利用酸催化反應之化學放大光阻，而且主要包含具有不溶或難溶於鹼顯影液，但是因酸之作用變成可溶於鹼顯影液之性質的酚系聚合物（以下簡稱為「酚系酸可分解樹脂」、與產酸劑之化學放大光阻組成物有效地用於正型光阻。

一種包含以光產酸劑與酸可分解基保護之樹脂的早期化學放大正型光阻組成物揭示於專利文件 1（美國專利第 4,491,628 號）。此化學放大正型光阻組成物為一種在以輻射（如遠紫外線）照射時於曝光區域可產生酸，而且因與所產生酸之酸作為觸媒之反應，經照射與未照射區域在顯影液中溶解度不同而在基板上形成圖案的圖案形成材料。

目前已知各種含以酸可分解基保護之樹脂的化學放大

正型光阻組成物。例如一種使用以烷氧基（縮醛基）保護之聚羥基苯乙烯樹脂的光阻組成物揭示於專利文件 2（JP-A-5-249682 號專利（在此使用之名詞”JP-A”指「未審查公告日本專利申請案」）），一種使用以兩種不同之酸可分解基保護之聚羥基苯乙烯樹脂的光阻組成物揭示於專利文件 3（JP-A-9-211866 號專利），一種使用與酸可分解丙烯酸酯單體共聚合之酚系酸可分解樹脂的光阻組成物揭示於專利文件 4（美國專利第 5,561,194 號），一種具有可降低聚合物在鹼顯影劑中溶解度之重複單元（如甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯）的聚合物提議於專利文件 5（日本專利第 3116751 號）。

專利文件 6（JP-A-2004-302434 號專利）揭示一種使用蔥環作為染料之光阻組成物，及專利文件 7（JP-A-9-106073 號專利）揭示一種使用含氮聚合物之光阻組成物。然而在目前之狀況，這些光阻組成物之各種組合尚無法同時滿足超細區域中之高敏感度、高解析度、及良好之 LWR，此外在 KrF 離子植入法出現之由於駐波造成之擺動、形狀、及高反射基板中光阻膜厚度變動。

【發明內容】

本發明之一個目的為提供一種顯示高敏感度、高解析度、及良好之 LWR，此外降低 KrF 離子植入法之由於駐波造成之擺動、形狀、及高反射基板中光阻膜厚度變動的光阻組成物，而且另一個目的為提供一種使用它之圖案形成方法。

本發明如下。

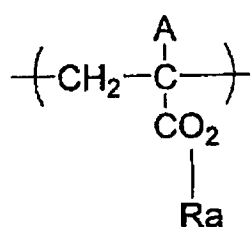
(1) 一種光阻組成物，其包含：

(A) 一種樹脂，其包含：

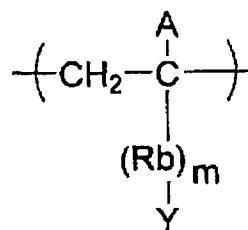
一種因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度且由下式(I)表示之重複單元，及

一種由下式(II)表示之重複單元；及

(B) 一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物：



(I)



(II)

其中

A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基；

Ra 表示含因酸之作用可分解基之基；

Rb 表示伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基；

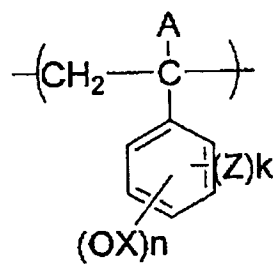
Y 表示雜環基；及

m 表示 0 或 1。

(2) 如以上(1)所述之光阻組成物，其中

樹脂(A)進一步包含：

一種由下式(III)表示之重複單元：



(III)

其中

A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基；

X 表示氫原子或含因酸之作用可分解基之基，及在有多個 X 時，各 X 可與其他各 X 相同或不同；

Z 表示取代基，及在有多個 Z 時，各 Z 可與其他各 Z 相同或不同；

n 表示 1 至 5 之整數；

k 表示 0 至 4 之整數；及

n 與 k 滿足 $1 \leq n+k \leq 5$ 。

(3) 如以上(2)所述之光阻組成物，其中

樹脂(A)中式(I)之 Ra 為由 -C(Rc)(Rd)(Re)表示之基

其中

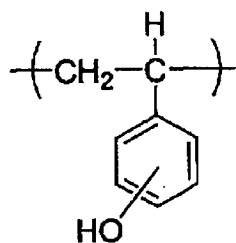
各 Rc、Rd 與 Re 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及

Rd 與 Re 可彼此鍵結形成環。

(4) 如以上(1)至(3)任一所述之光阻組成物，其中

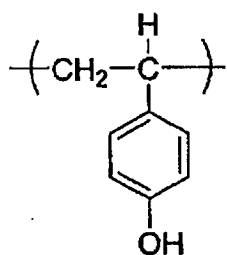
樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為多環形。

- (5) 如以上(1)至(3)任一所述之光阻組成物，其中
樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為單環形。
- (6) 如以上(1)至(3)任一所述之光阻組成物，其中
樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為 5-或 6-員環。
- (7) 如以上(1)至(3)任一所述之光阻組成物，其中
樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為芳族雜環。
- (8) 一種圖案形方法，其包含：
以如以上(1)至(7)任一所述之光阻組成物形成光阻膜，
將光阻膜曝光，及
將光阻膜顯影。
以下進一步敘述本發明之較佳具體實施例。
- (9) 如以上(1)至(7)任一所述之光阻組成物，其中
由式(III)表示之重複單元係由下式(IIIa)表示：



(IIIa)

- (10) 如以上(9)所述之光阻組成物，其中
由式(III)表示之重複單元係由下式(IIIb)表示：



(IIIb)

(11) 如以上(1)至(7)、(9)及(10)任一所述之光阻組成物，
其中

樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為單環形且具有芳基作為取代基。

(12) 如以上(1)至(7)、(9)及(10)任一所述之光阻組成物，
其中

樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為在 248 奈米處具有吸收之雜環。

(13) 如以上(1)至(7)、及(9)至(12)任一所述之光阻組成物，
其中

樹脂(A)中式(II)之 m 為 0。

(14) 如以上(1)至(7)、及(9)至(13)任一所述之光阻組成物，
其進一步包含：

(C) 一種鹼性化合物。

(15) 如以上(1)至(7)、及(9)至(14)任一所述之光阻組成物，
其進一步包含：

(D) 一種界面活性劑。

(16) 如以上(1)至(7)、及(9)至(15)任一所述之光阻組成物，
其進一步包含

(E) 一種溶劑。

(17) 如以上(16)所述之光阻組成物，其中

溶劑(E)包含丙二醇一甲醚乙酸酯。

(18) 如以上(17)所述之光阻組成物，其中

溶劑(E)進一步包含至少一種選自丙二醇一甲醚、乳酸

乙酯、乙酸丁酯、丙酸乙氧基乙酯、與甲基戊基酮。

(19) 如以上(1)至(7)、及(9)至(18)任一所述之光阻組成物，其進一步包含：

(F) 一種抗氧化劑。

(20) 如以上(1)至(7)、及(9)至(19)任一所述之光阻組成物，其係以 KrF、電子束、X 射線、或 EUV 照射而曝光。

(21) 一種圖案形方法，其包含：

以如以上(1)至(7)、及(9)至(20)任一所述之光阻組成物形成光阻膜，

將光阻膜曝光，及

將光阻膜顯影。

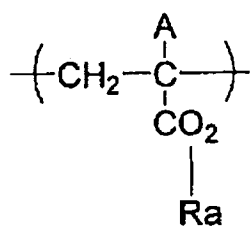
【實施方式】

以下詳述本發明。

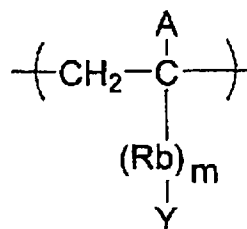
在本發明說明書之基（原子基）之敘述中，未指定經取代或未取代之敘述包括無取代基之基及具有取代基之基。例如「烷基」包括不僅無取代基之烷基（未取代烷基），亦及具有取代基之烷基（經取代烷基）。

[1] (A)一種具有由式(I)表示之重複單元及由式(II)表示之重複單元的樹脂：

本發明之光阻組成物含一種具有由式(I)表示之重複單元及由式(II)表示之重複單元的樹脂（以下亦稱為「成分(A)之樹脂」或「樹脂(A)」）。



(I)



(II)

在式(I)及(II)中，A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基。

Ra 表示具有因酸之作用可分離基、或因酸之作用可分解基之基。

Rb 表示伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基。

Y 表示含氮雜環基。

m 表示 0 或 1。

由 Ra 表示之含因酸之作用可分解基（酸可分解基）之基可為如 Ra 因由光產酸劑產生之酸之作用分離的結果，在由式(I)表示之重複單元中可產生羧基之基，即酸可分解基本身，或者可為含酸可分解基之基，即因酸之作用可分解且在鍵結重複單元之殘渣中產生鹼溶性基（如羥基或羧基）之基。

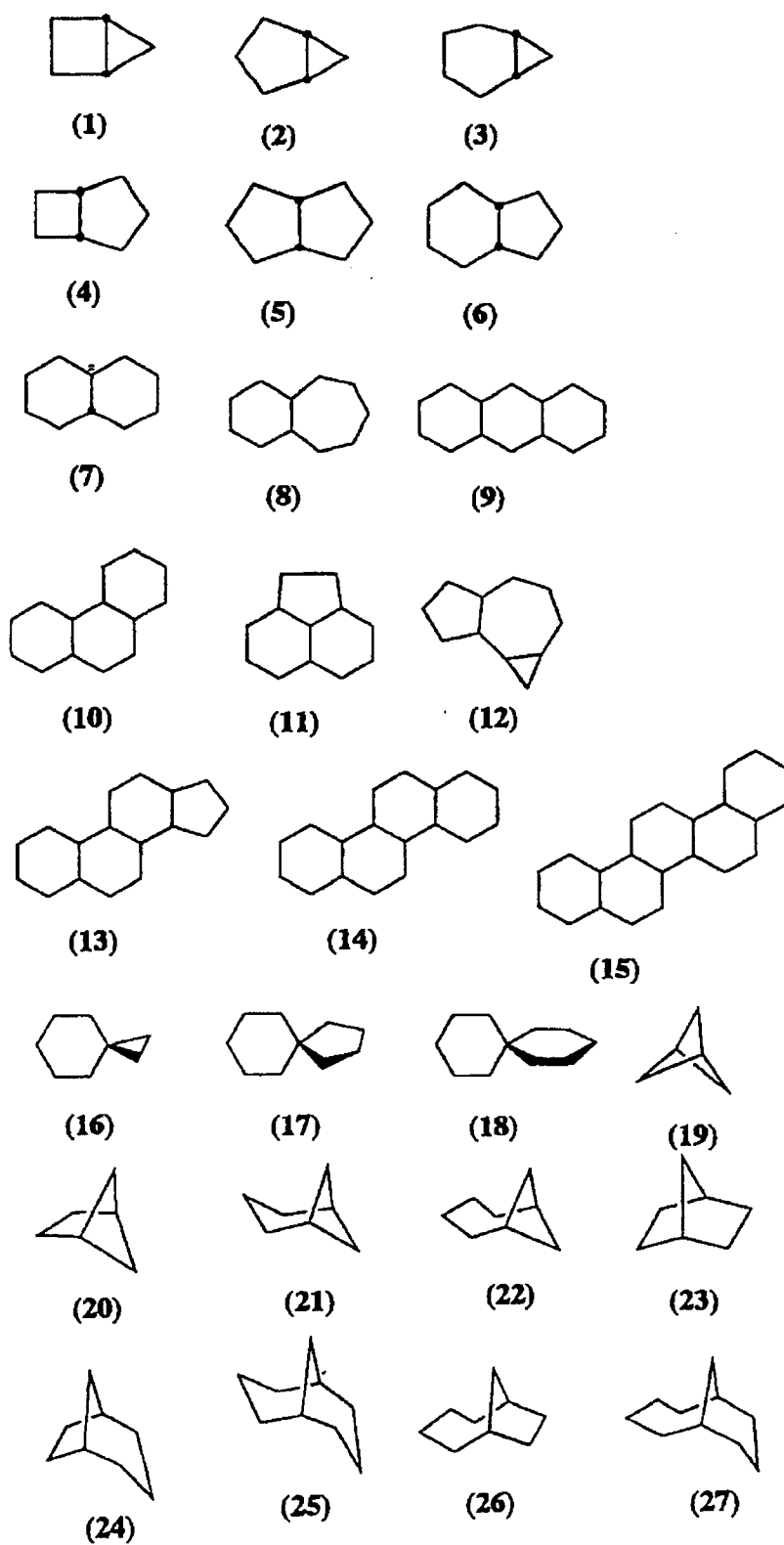
至於酸可分解基，其較佳為例示經三級碳原子鍵結式(I)中酯基之基、及具有二級苺基之基，而且較佳為羥基。

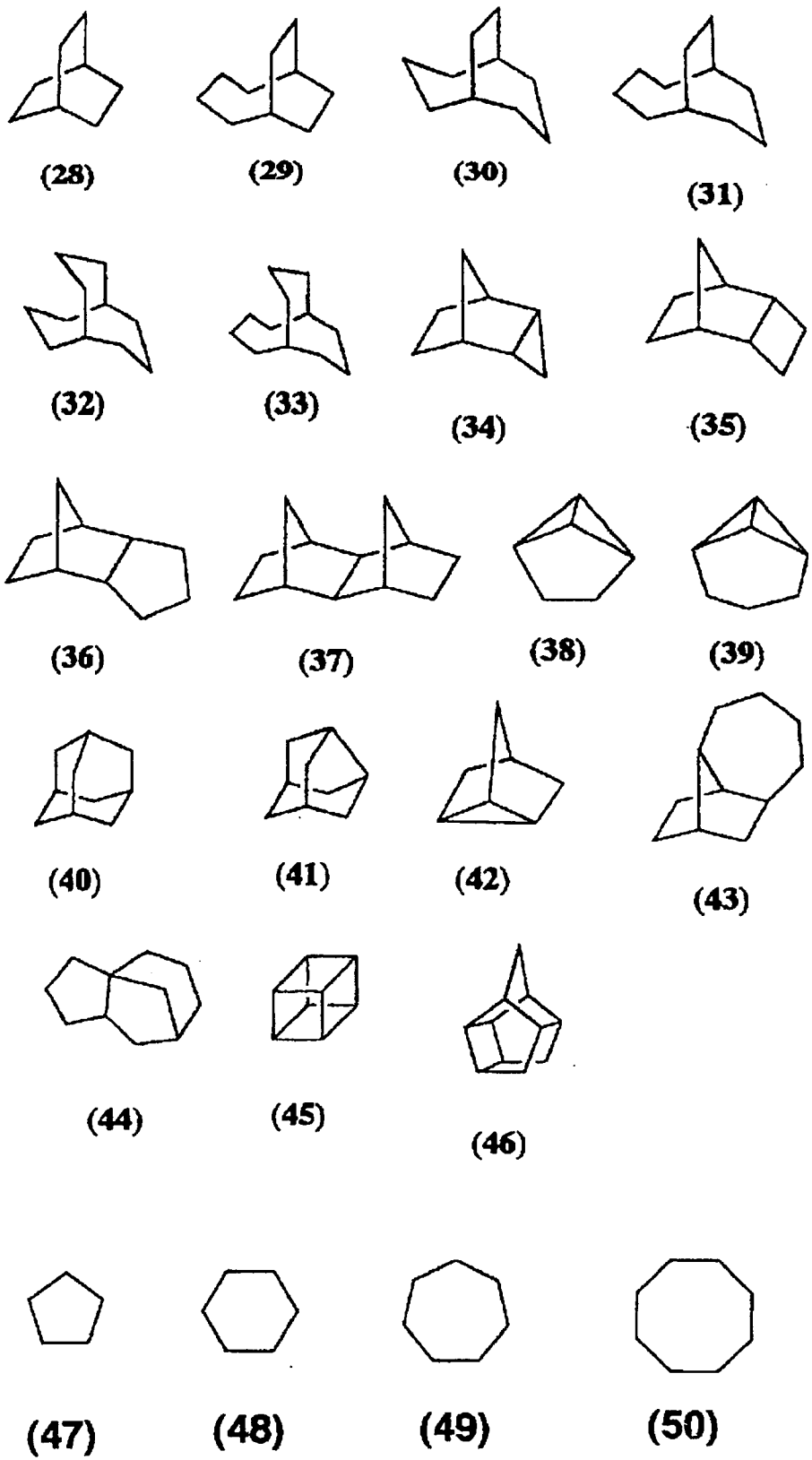
羥基較佳為具有烷基、環烷基或芳基之基，更佳為具有烷基或環烷基之基，而且仍更佳為具有烷基之基。

由 Ra 表示之烷基較佳為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如第三丁基。

由 Ra 表示之環烷基可具有取代基，而且可為單環形或多環形。特別地，其可例示具有 5 個或更多碳原子之單環形、二環形、三環形、與四環形結構。碳原子之數量較佳為 6 至 30 個，而且更佳為 7 至 25 個。

以下顯示環烷基之實例。





在本發明中，至於較佳之具有環烷基之基（亦稱為「脂環基」），其可例示金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降蒾基、雪松醇基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。至於更佳基，其例示金剛烷基、十氫萘殘基、降蒾基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。

至於環烷基之取代基，其例示例如烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、與烷氧基羰基。烷基較佳為低碳烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、與丁基，而且更佳地例示甲基、乙基、丙基、與異丙基。至於烷氧基，具有1至4個碳原子之烷氧基，其可例示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。至於烷基與烷氧基可具有之取代基，其可例示羥基、鹵素原子、與烷氧基（較佳為具有1至4個碳原子）。

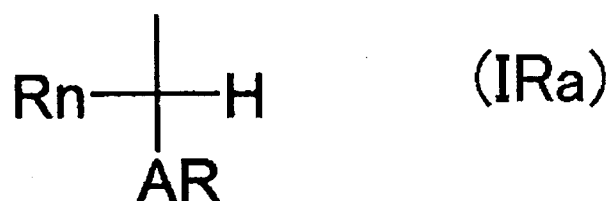
至於以上之基可具有之其他取代基，其例示羥基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、硝基、氰基、以上之烷基、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、與第三丁氧基）、烷氧基羰基（例如甲氧基羰基與乙氧基羰基）、芳烷基（例如苄基、苯乙基與異丙苯基）、芳烷氧基、醯基（例如甲醯基、乙醯基、丁醯基、苯甲醯基、氰戊基、與戊醯基）、醯氧基（例如丁醯氧基）、以上之烯基、烯氧基（例如乙烯氧基、丙烯氧基、烯丙氧基、與丁烯氧基

）、以上之芳基、芳氧基（例如苯氧基）、及芳氧基羰基（例如苯甲醯氧基）。

至於 R_a 中環烷基可具有之取代基，其較佳地例示具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 20 個碳原子之芳基、與具有 7 至 20 個碳原子之芳烷基。這些取代基可進一步具有取代基。

至於 R_a 中具有芳基結構之基，其較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，例如苯基、二甲苯基、甲苯基、異丙苯基、萘基、與蒽基。

至於 R_a 中具有芳基結構之基，其更佳為由下式 (IR_a) 表示之基。



在式 (IR_a) 中，AR 表示芳基，例如苯環或萘環，而且各可具有一或多個取代基。至於取代基，其例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、與十二碳基，而且較佳地例示具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分枝烷基、烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、醯基、醯氧基、醯基胺基、磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、芳烷硫基、噻吩羰氧基、噻吩甲基羰氧基、與雜環殘基（例如吡咯啉酮殘基），及關於解析度較佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈或分枝烷基。更佳取代基為苯或對甲基苯。

R_n 表示烷基、環烷基或芳基。

式 (IRa) 中由 R_n 表示之烷基可具有取代基，而且可為直鏈或分枝。直鏈烷基較佳為具有 1 至 30 個碳原子，而且更佳為具有 1 至 20 個碳原子，其例示例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、與正癸基。分枝烷基較佳為具有 3 至 30 個碳原子，而且更佳為具有 3 至 20 個碳原子，其例示例如異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、異己基、第三己基、異庚基、第三庚基、異辛基、第三辛基、異壬基、與第三癸基。至於較佳取代基，其例示烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、醯基、醯氧基、醯基胺基、磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、芳烷硫基、噻吩羰氧基、噻吩甲基羰氧基、與雜環殘基（如吡咯啉酮殘基），而且這些基中較佳為 CF_3 基、烷氧基羰基甲基、烷氧基羰氧基甲基、羥基甲基、與烷氧基甲基。

至於由 R_n 表示之環烷基，其可例示如由 R_a 表示之相同環烷基。

至於由 R_n 表示之芳基，其可例示如 AR 之相同基。

至於式 (I) 及 (II) 中由 A 表示之烷基、環烷基與芳基，其例示如由 R_n 表示之烷基、環烷基與芳基的相同基。

至於由 A 表示之鹵素原子，其例示氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子，而且較佳為氟原子。

由 A 表示之烷氧基可具有取代基，例如具有 1 至 8 個碳原子之烷氧基，其例示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、與環己氧基。

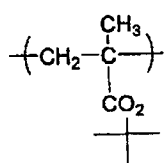
至於含於由 A 表示之烷氧基羰基與烷基羰氧基中之烷基，其例示如由 R_n 表示之相同烷基。

由 A 表示之醯基及醯氧基中之醯基可具有取代基，例如具有 2 至 8 個碳原子之醯基，特別是其可較佳地例示甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基、與苯甲醯基。

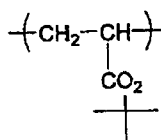
至於由 A 表示之芳烷基，其較佳為具有 7 至 12 個碳原子之芳烷基，其例示例如苄基、苯乙基與萘基甲基。

A 較佳為具有 16 個或更少碳原子，而且更佳為表示氫原子或甲基。

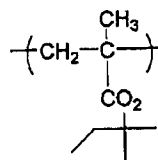
以下顯示由式(I)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



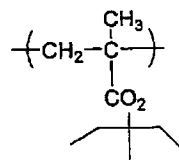
(I-1)



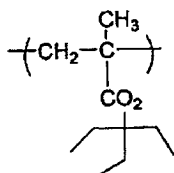
(I-2)



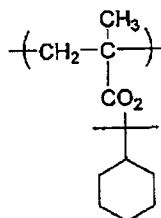
(I-3)



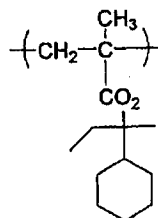
(I-4)



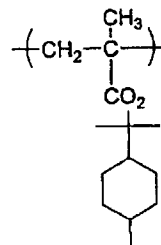
(I-5)



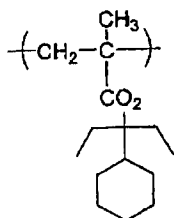
(I-6)



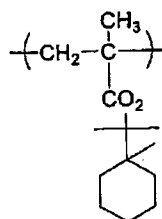
(I-7)



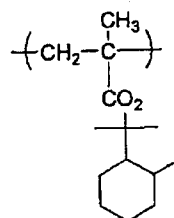
(I-8)



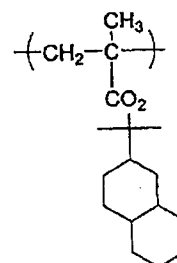
(I-9)



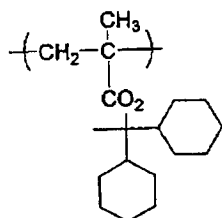
(I-10)



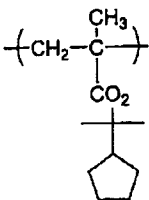
(I-11)



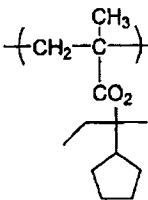
(I-12)



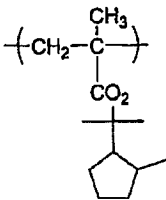
(I-13)



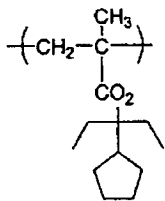
(I -14)



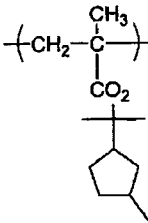
(I -15)



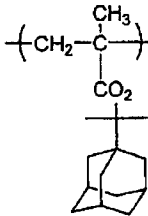
(I -16)



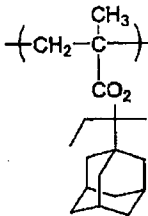
(I -17)



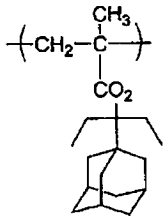
(I -18)



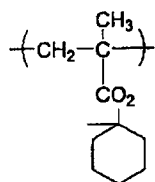
(I -19)



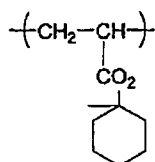
(I -20)



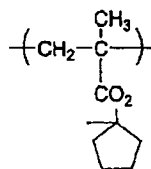
(I -21)



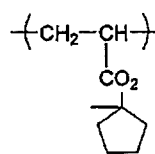
(I-22)



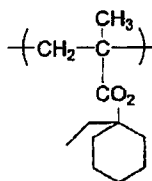
(I-23)



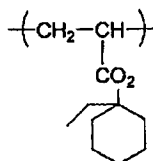
(I-24)



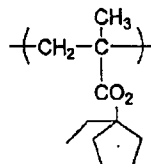
(I-25)



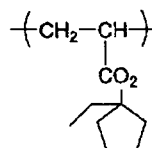
(I-26)



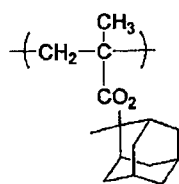
(I-27)



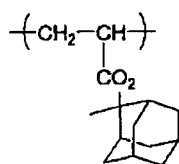
(I-28)



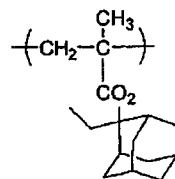
(I-29)



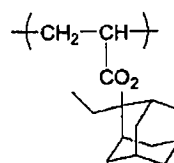
(I-30)



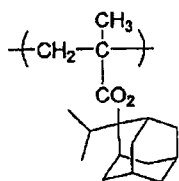
(I-31)



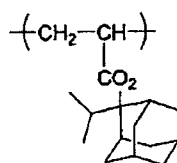
(I-32)



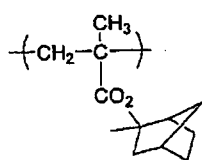
(I-33)



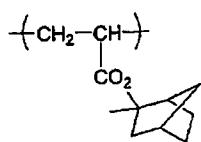
(I-34)



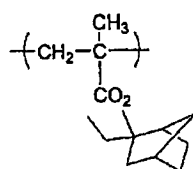
(I-35)



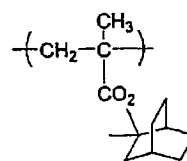
(I-36)



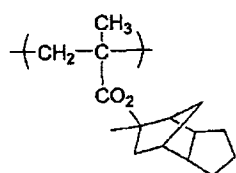
(I-37)



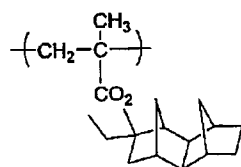
(I-38)



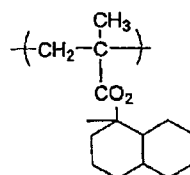
(I-39)



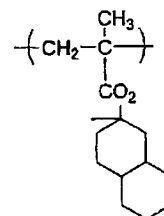
(I-40)



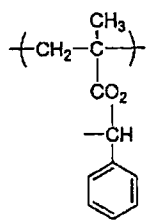
(I-41)



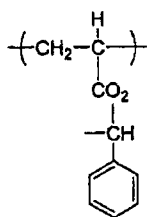
(I-42)



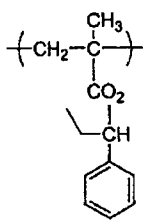
(I-43)



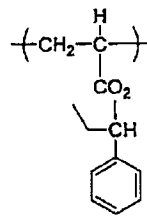
(I-44)



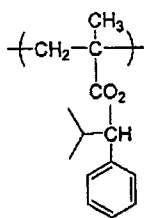
(I-45)



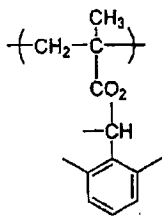
(I-46)



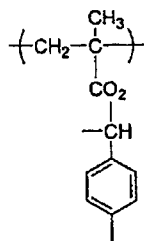
(I-47)



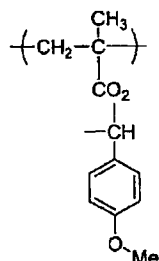
(I-48)



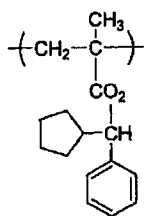
(I-49)



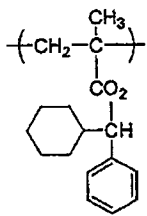
(I-50)



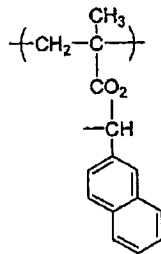
(I-51)



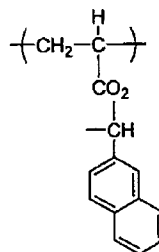
(I-52)



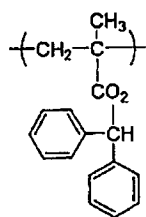
(I-53)



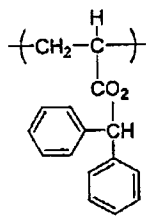
(I-54)



(I-55)



(I-56)



(I-57)

在式 (II) 中，Rb 表示伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基。伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基可具有取代基，及 Rb 之碳原子數量（包括取代基）較佳為 18 個或更少，而且更佳為 6 個或更少。至於取代基，其例示烷氧基、鹵素原子、羥基、羧基、與烷氧基羰基。

至於由 Rb 表示之伸烷基，其例示對應由 Rn 表示之烷基的伸烷基，其可為直鏈或分枝，而且例示例如亞甲基、伸乙基、直鏈或分枝伸丙基、直鏈或分枝伸丁基、直鏈或分枝伸戊基、及直鏈或分枝伸己基。

至於由 Rb 表示之環伸烷基，其例示對應由 Ra 表示之環烷基的環伸烷基，其可為單環形或多環形，而且特別是其可例示具有 5 個或更多碳原子之二價基，包括單環形、二環形、三環形、與四環形結構。取代基之實例包括烷氧基、鹵素原子、羥基、羧基、與烷氧基羰基。

m 表示 0 或 1，而且較佳為 0。

Y 表示雜環基。

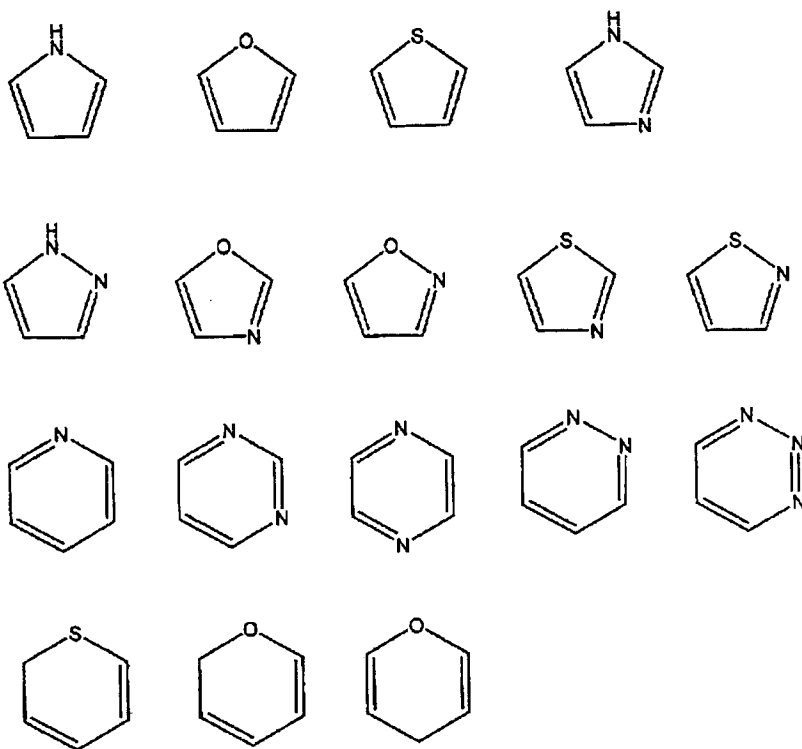
Rb 之鍵結部分可為由 Y 表示之雜環基的雜原子，或者可為碳原子。雜環基之雜基可為氮、硫或氧。相同環上之雜基可包含多個，或者可包含不同之種類。雜基較佳為氧或氮，而且更佳為氮。

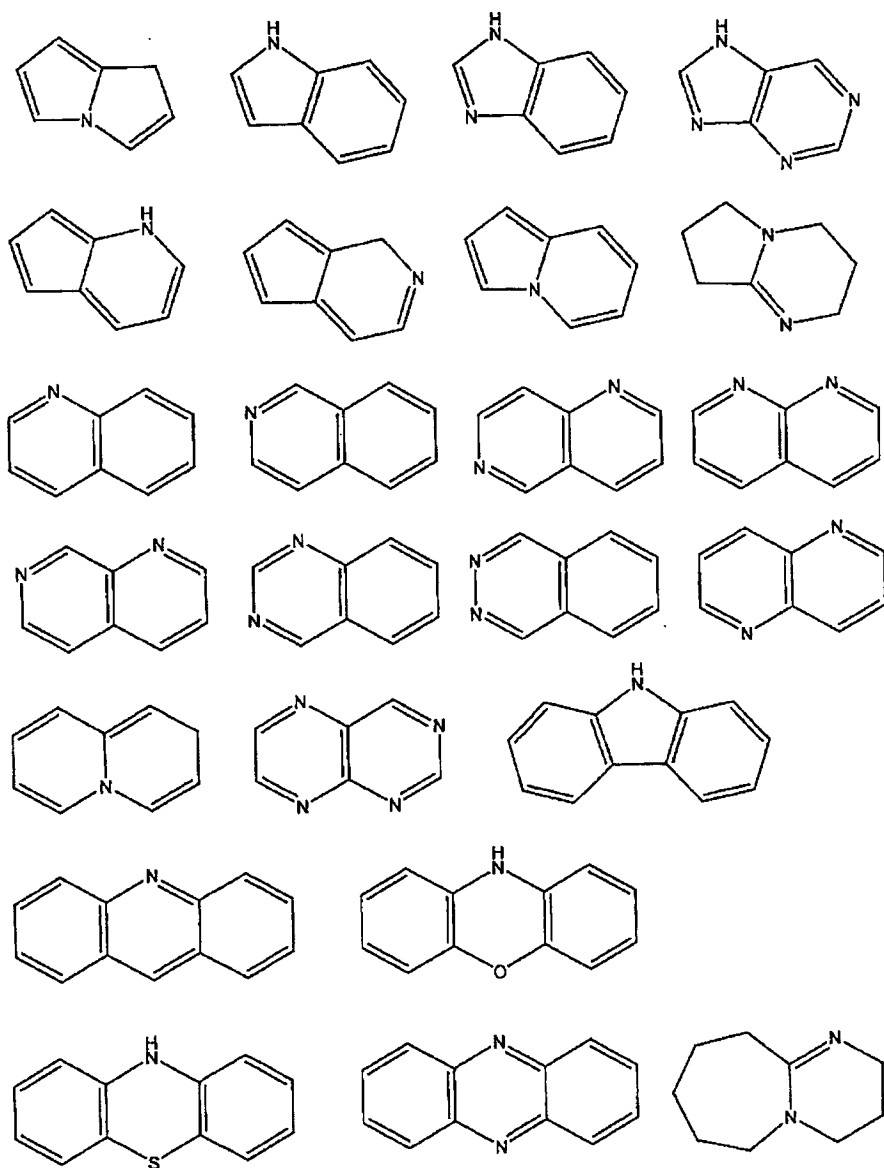
雜環基可為脂族雜環基或芳族雜環基，而且更佳為芳族雜環基。

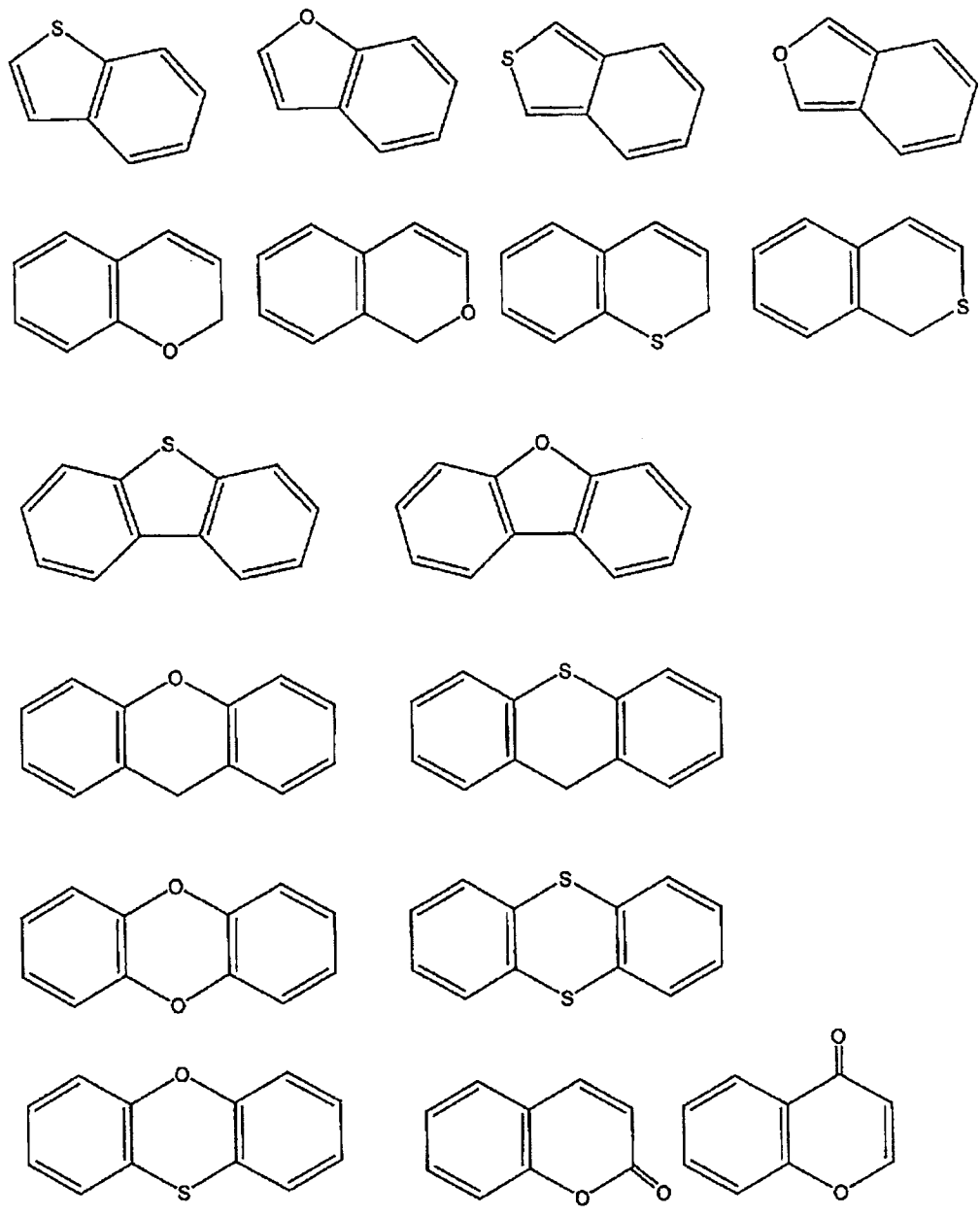
雜環基較佳為任何 3-至 8-員環，而且較佳為 5-或 6-員環。

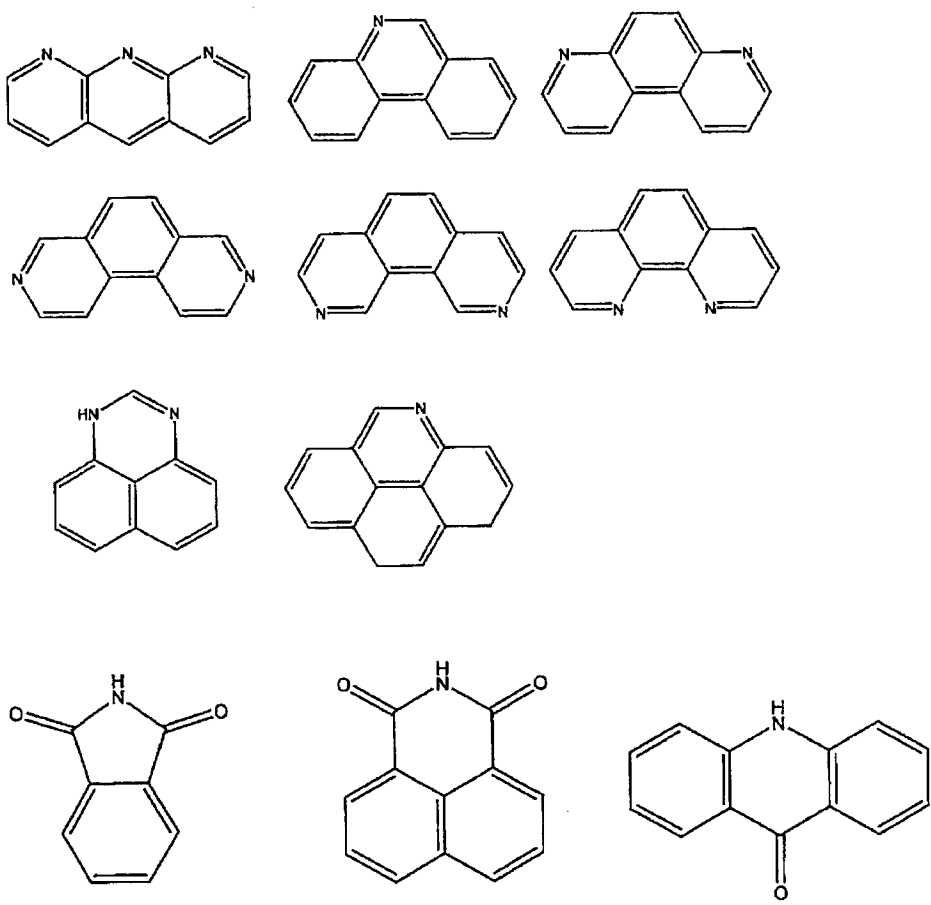
、異噁唑基、嗒咩基、三咩基、薰草素基、吡咭基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噁咩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、酞醯亞胺基、與蔡醯亞胺基，但是本發明不受其限制。

以下顯示芳族雜環基之實例。



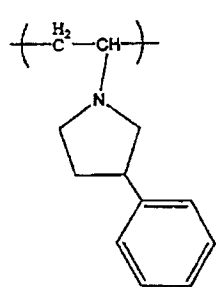




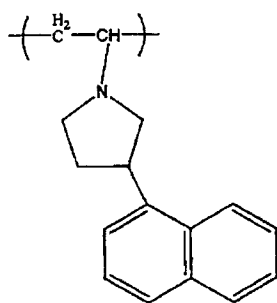


對應由式(II)表示之重複單元的單體可依照由具有醛基或酮基作為取代基之單體烯烴化的方法合成，例如 Synthetic Communication. 22 (4), 513-518 (1992)所述。

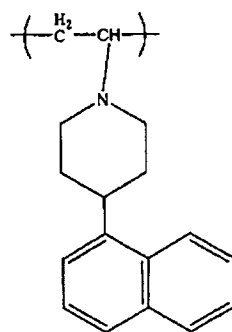
以下顯示由式(II)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



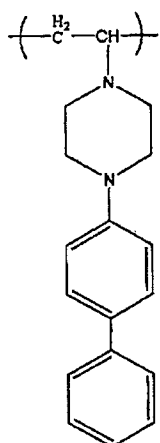
II-1



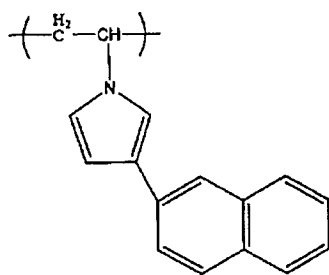
II-2



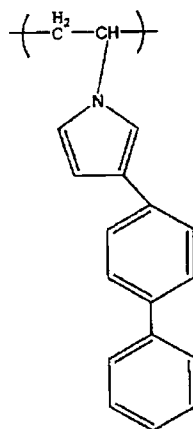
II-3



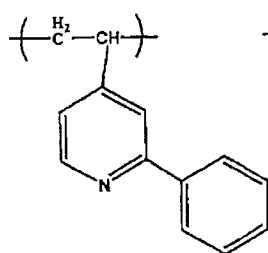
II-4



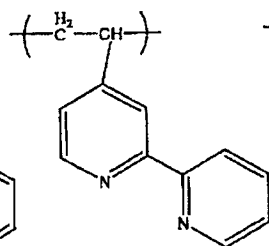
II-5



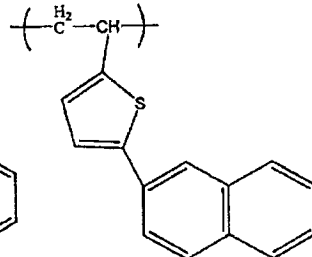
II-6



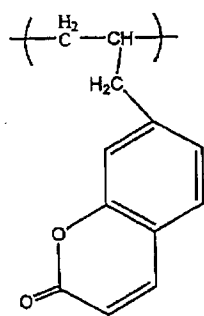
II-7



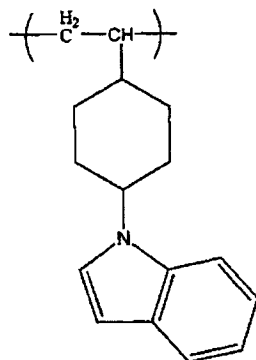
II-8



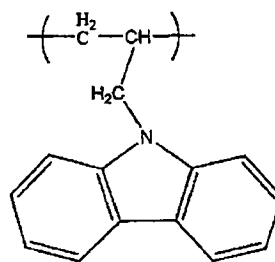
II-9



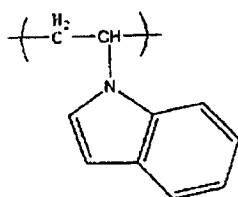
II-10



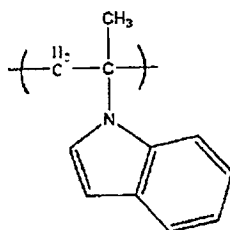
II-11



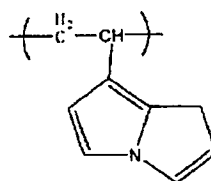
II-12



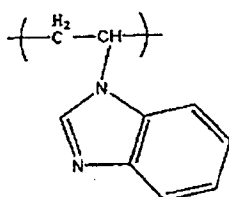
II-13



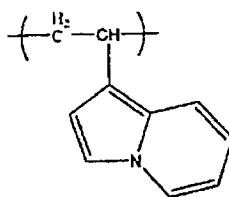
II-14



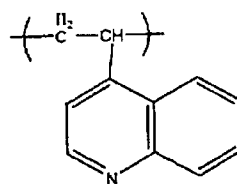
II-15



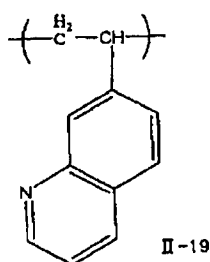
II-16



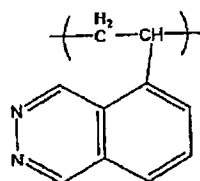
II-17



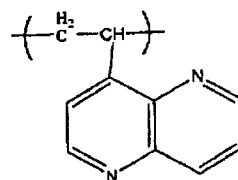
II-18



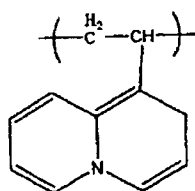
II-19



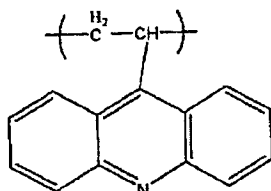
II-20



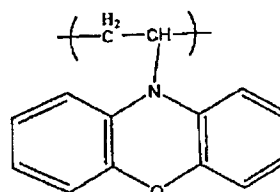
II-21



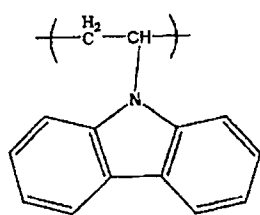
II-22



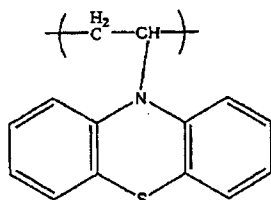
II-23



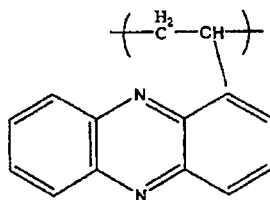
II-24



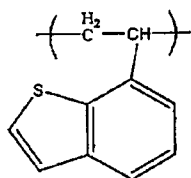
II-25



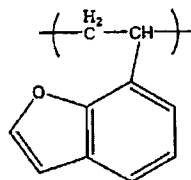
II-26



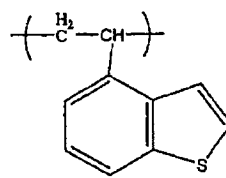
II-27



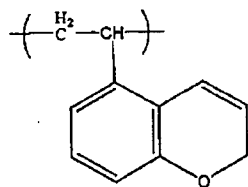
II-28



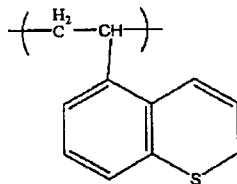
II-29



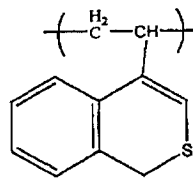
II-30



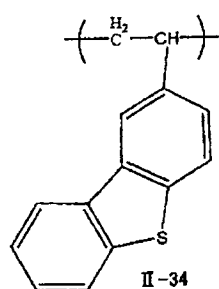
II-31



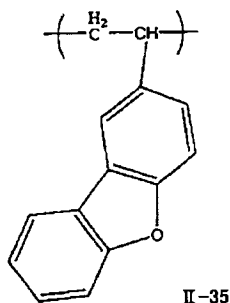
II-32



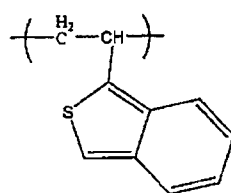
II-33



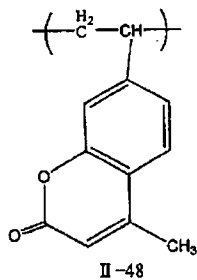
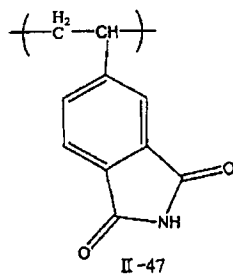
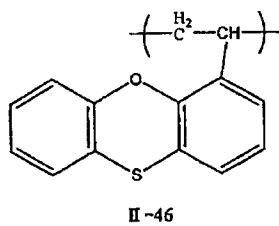
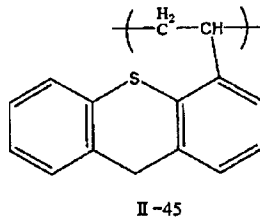
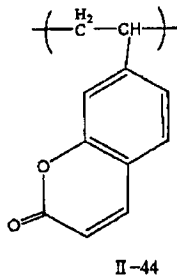
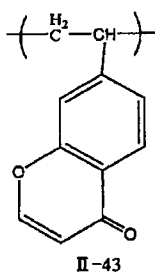
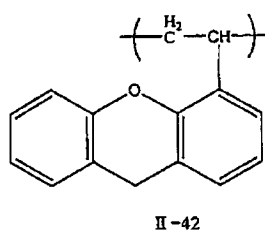
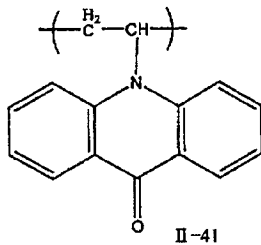
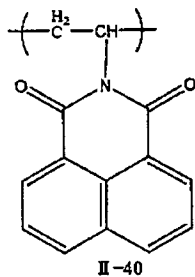
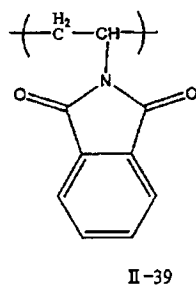
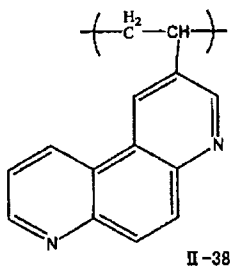
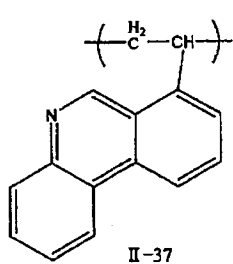
II-34

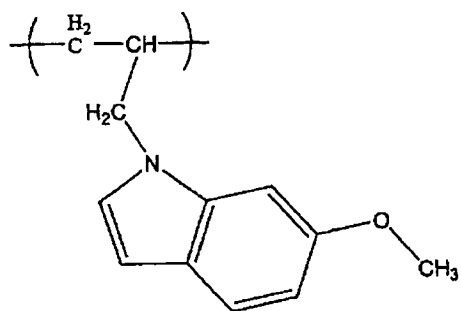


II-35

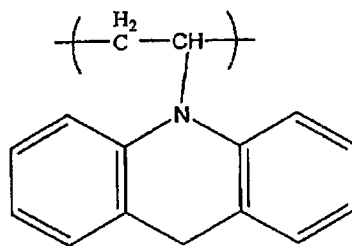


II-36

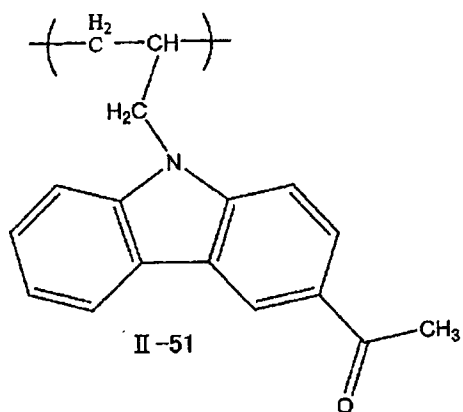




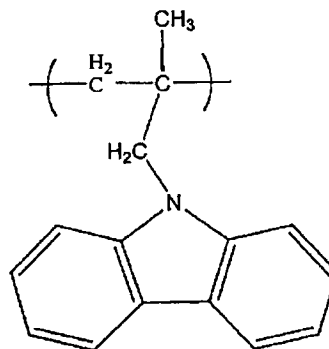
II-49



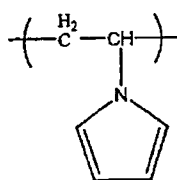
II-50



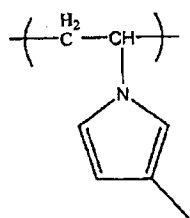
II-51



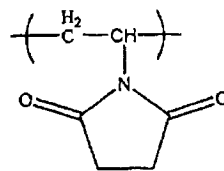
II-52



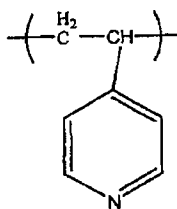
II-53



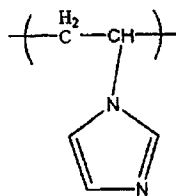
II-54



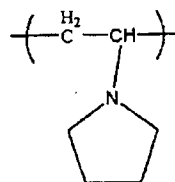
II-55



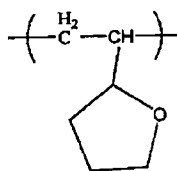
II-56



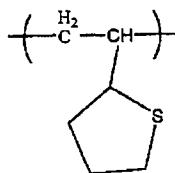
II-57



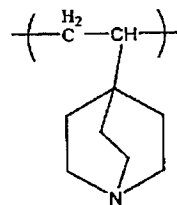
II-58



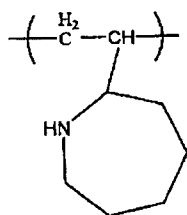
II-59



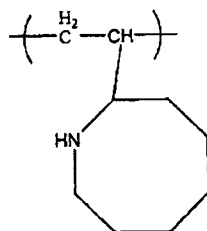
II-60



II-61

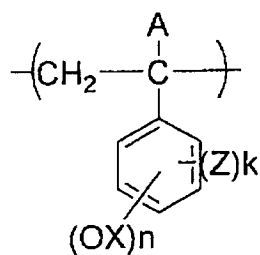


II-62

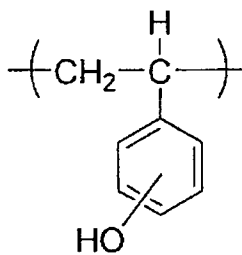


II-63

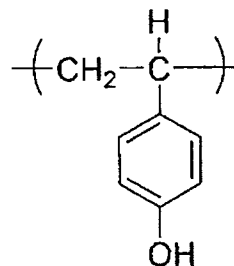
較佳為樹脂(A)具有至少一種由下式(III)，更佳為下式(IIIa)，而且特佳為下式(IIIb)表示之重複單元。



(III)



(IIIa)



(IIIb)

在式(III)中，A係與式(II)中之A相同。

Z表示取代基。

至於Z之取代基，其可例示例如鹵素原子、烷基、脂環基、芳基、烷氧基、醯基、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{Rf}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{ORf}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{ORf}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{Rg})\text{Rf}$ 、 $-\text{N}(\text{Rg})\text{C}(=\text{O})\text{Rf}$ 、 $-\text{N}(\text{Rg})\text{C}(=\text{O})\text{ORf}$ 、 $-\text{N}(\text{Rg})\text{SO}_2\text{Rf}$ 、 $-\text{SRf}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Rf}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Rf}$ 、或 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rg})\text{Rf}$ 。在式中，各Rf與Rg獨立地表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基。至於由Rf與Rg表示之烷基、烷氧基、鹵素原子、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、與芳烷基，其可例示如式(I)中由A表示之基的相同。

至於由Z表示之烷基，其可例示如式(I)中由Ra表示之相同烷基。

至於由Z表示之脂環基，其可例示如式(I)中由Ra表示之相同脂環基。

至於由 Z 表示之烷氧基，其可例示如式(I)中由 R_a 表示之相同烷氧基。

至於由 Z 表示之芳基，其可例示如式(I)中由 R_n 表示之相同芳基。

至於由 Z 表示之醯基，其可例示如式(I)中由 A 表示之相同醯基。

至於由 R_f 與 R_g 表示之烷基、烷氧基、鹵素原子、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、與芳烷基，其可例示如式(I)中由 A 表示之基的相同。

X 表示鹵素原子、或含因酸之作用分解基之基。

含因酸之作用分解基之基可為如 X 分離之結果，在由式(III)表示之重複單元中可產生羥基之基，即酸可分解基本身，或者可為含酸可分解基之基，即因酸之作用可分解而在鍵結重複單元之殘渣中產生鹼溶性基（如羥基或羧基）之基。

至於含因酸之作用分解基之基，其例示例如第三烷基（如第三丁基與第三戊基）、第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、及由 $-C(L_1)(L_2)-O-Z^2$ 表示之縮醛基。

L₁ 與 L₂ 可為相同或不同，各表示選自氫原子、烷基、環烷基、與芳烷基之原子或基。

Z² 表示烷基、環烷基或芳烷基。

Z² 與 L₁ 可彼此鍵結形成 5-或 6-員環。

至於由 L₁、L₂ 與 Z² 表示之芳烷基，其可例示具有 7

至 15 個碳原子之芳烷基，例如苄基與苯乙基。

至於芳烷基之取代基，其例示烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、醯基、醯基胺基、磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、與芳烷硫基。至於具有取代基之芳烷基，其可例示例如烷氧基苄基、羥基苄基與苯基苯乙基。

由 L_1 、 L_2 與 Z^2 表示之芳烷基的取代基數量之範圍較佳為 12 個或更少。

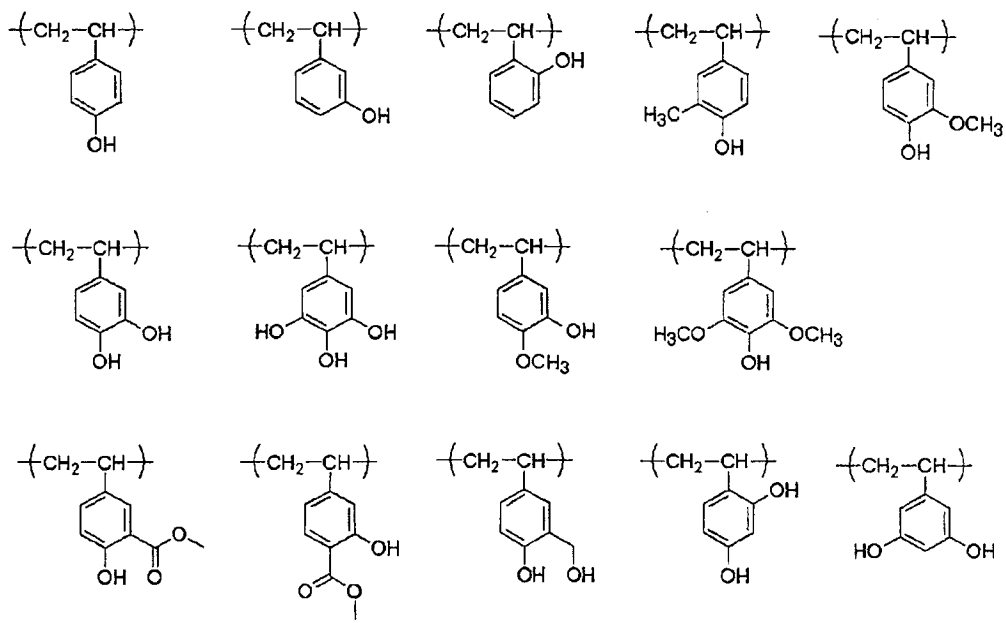
至於由 Z^2 與 L_1 彼此鍵結形成之 5-或 6-員環，其例示四氫吡喃環與四氫呋喃環。

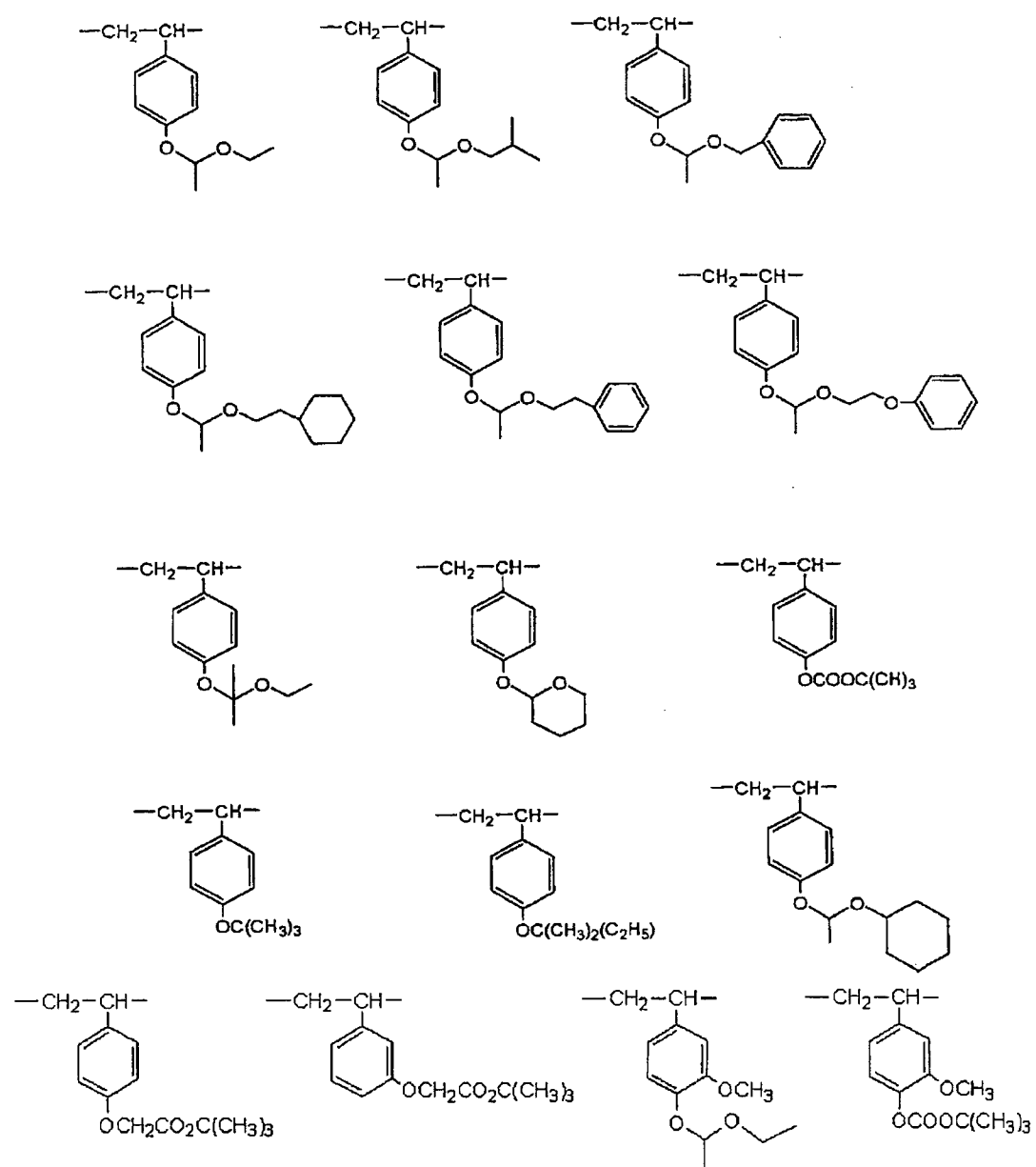
在本發明中， Z^2 較佳為表示直鏈或分枝烷基，藉此本發明之優點更明顯。

在式(III)中， n 表示 1 至 5 之整數，而且較佳為 1。 k 表示 0 至 4 之整數，及其滿足 $1 \leq n+k \leq 5$ 。在 k 為 2 至 4 時，各 Z 對可與其他各 Z 相同或不同。

對應由式(III)表示之重複單元的單體可藉由在酸性觸媒（如對甲苯磺酸或吡啶對甲苯磺酸鹽）存在下，在溶劑（如 THF 或二氯甲烷）中將經羥基取代苯乙烯單體與乙烯醚化合物縮醛化，或者藉由在鹼性觸媒（例如三乙胺、吡啶或 DBU）存在下使用二碳酸第三丁酯保護 *t*-Boc 而合成。附帶地，其可使用市售產品。

以下顯示由式(III)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。





爲了在鹼顯影液中維持良好之顯影性質，樹脂(A)可與合適之其他可聚合單體共聚合，使得可引入鹼溶性基，例如酚系羥基或羧基，或者爲了改良薄膜品質，樹脂(A)可與其他疏水性單體（如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯）共聚合。

爲了調整樹脂(A)中之親水性/疏水性，樹脂(A)可與含親水性基（如伸烷氧基或內酯）之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯共聚合。

此外樹脂(A)可與苯乙烯（其可經烷基、鹵素原子、烷硫基、磺醯基、或酯基取代）、乙烯萘（其可經烷基、鹵素原子、烷硫基、磺醯基、或酯基取代）、乙烯蒎（其可經烷基、鹵素原子、烷硫基、磺醯基、或酯基取代）、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯醚、或乙烯酯共聚合。

樹脂(A)中由式(I)表示之重複單元在全部組成樹脂之重複單元中的含量較佳爲 2 至 75 莫耳%，更佳爲 3 至 50 莫耳%，而且特佳爲 10 至 40 莫耳%。

樹脂(A)中由式(II)表示之重複單元在全部組成樹脂之重複單元中的含量較佳爲 1 至 75 莫耳%，更佳爲 1 至 50 莫耳%，而且特佳爲 1 至 35 莫耳%。

在樹脂(A)中，由式(III)表示之重複單元、或具有鹼溶性基（如羥基、羧基或磺酸基）之重複單元在全部組成樹脂之重複單元中的含量較佳爲 1 至 95 莫耳%，更佳爲 3 至 90 莫耳%，而且特佳爲 5 至 85 莫耳%。

樹脂(A)之重量平均分子量(M_w)較佳為 1,000 至 200,000 之範圍。關於樹脂本身在鹼中之解離速度及敏感度，重量平均分子量較佳為 200,000 或更小。樹脂(A)之多分散性(M_w/M_n)較佳為 1.0 至 3.0，更佳為 1.0 至 2.5，而且特佳為 1.0 至 2.0。

樹脂(A)之重量平均分子量(M_w)較佳為 1,000 至 200,000 之範圍，更佳為 1,000 至 100,000 之範圍，特佳為 1,000 至 50,000 之範圍，而且最佳為 1,000 至 30,000 之範圍。

在此之重量平均分子量係定義為凝膠滲透層析術之聚苯乙烯等致值。

多分散性為 1.3 至 2.0 之樹脂(A)可使用偶氮系列聚合引發劑藉自由基聚合合成。多分散性更佳為 1.0 至 1.5 之樹脂(A)可藉活性自由基聚合合成。

樹脂(A)可以二或更多種組合使用，或者可與可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之其他樹脂組合使用。

樹脂(A)之加入量總量按光阻組成物之全部固體含量計通常為 10 至 96 莫耳%，較佳為 15 至 96 莫耳%，而且特佳為 20 至 95 莫耳%。

因酸之作用可分解之基的含量係以 $B/(B+S)$ 表示，樹脂中因酸之作用可分解之基的數量為(B)，及未以因酸之作用可分離之基保護的鹼溶性基之數量為(S)。此含量較佳為 0.01 至 0.7，而且更佳為 0.05 至 0.50。

[2] (B)在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物：

本發明之光阻組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物（以下亦稱為「產酸劑」）。

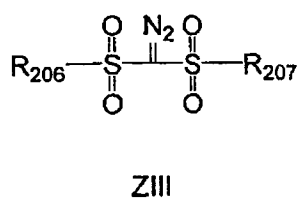
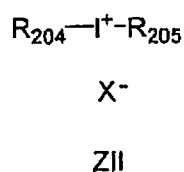
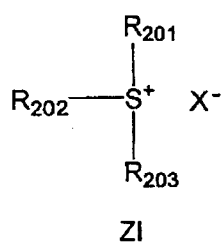
至於此產酸劑，其可視情況地及使用陽離子性光聚合用光引發劑、自由基光聚合用光引發劑、染料用光脫色劑、光變色劑、用於微光阻等之在以光似射線或輻射照射時可產生酸的已知化合物、及這些化合物之混合物。

至於在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，其可例示例如重氮鹽、磷鹽、銻鹽、鎂鹽、醯亞胺磺酸鹽、肼磺酸鹽、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽。

此外可使用藉由將在以光似射線或輻射照射時可產生酸之基或化合物引入聚合物之主鏈或側鏈的化合物，例如美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3,914,407 號、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、JP-A-62-153853、與 JP-A-63-146029 號專利揭示之化合物。

亦可使用美國專利第 3,779,778 號及歐洲專利第 126,712 號揭示之因光之作用產生酸的化合物。

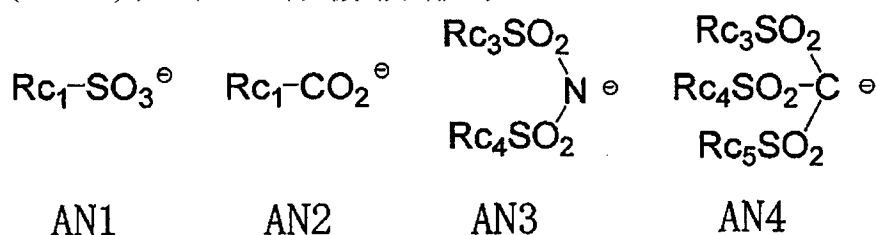
至於在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中的較佳化合物，其可例示由任何下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物。



在式 (ZI) 中，各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地表示有機基

X⁻表示非親核性陰離子，其較佳地例示磺酸陰離子、羧酸陰離子、雙（烷基磺醯基）醯胺陰離子、參（烷基磺醯基）次甲基陰離子、BF⁴⁻、PF⁶⁻、與 SbF⁶⁻，而且較佳為含碳原子之有機陰離子。

至於較佳有機陰離子，其例示由任何下式(AN1)至(AN4)表示之有機陰離子。



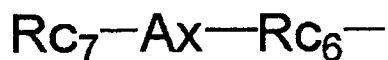
在式(AN1)及(AN2)中，Rc₁表示有機基。

至於由Rc₁表示之有機基，其例示具有1至30個碳原子之有機基，而且可較佳地例示烷基與芳基（各可經取代）、及將二或更多個這些基組合鍵聯基（如單鍵、-O-、-CO₂-、-S-、-SO₃-、或-SO₂N(Rd₁)-）而得之基。

Rd₁表示氫原子或烷基，而且可與鍵結之烷基或芳基形成環形結構。

由Rc₁表示之有機基更佳為在1-位置經氟原子或氟烷基取代之烷基、及經氟原子或氟烷基取代之苯基。因氟原子或氟烷基之存在，以光照射產生之酸的酸性增加且敏感度改良。在Rc₁具有5個或更多碳原子時，其較佳為至少一個碳原子之氫原子未全部被氟原子取代及保留一部分氫原子，而且更佳為氫原子之數量較氟原子之數量大。無具有5個或更多碳原子之全氟烷基降低對生態之危害。

Rc_1 最佳爲由下式表示之基。



在上式中， Rc_6 表示較佳爲具有 4 個或更少碳原子，更佳爲 2 至 4 個碳原子，而且仍更佳爲 2 至 3 個碳原子之全氟烷基，或經 1 至 4 個氟原子及/或 1 至 3 個氟烷基取代之伸苯基。

Ax 表示鍵聯基（較佳爲單鍵、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、或 $-SO_2N(Rd_1)-$ ）。 Rd_1 表示氫原子或烷基，而且可鍵結 Rc_7 形成環形結構。

Rc_7 表示氫原子、氟原子、直鏈或分枝烷基、單環形或多環形環烷基、或芳基，各基可經取代。較佳爲可經取代之烷基、環烷基與芳基應不含氟原子作爲取代基。

在式 (AN3) 及 (AN4) 中，各 Rc_3 、 Rc_4 與 Rc_5 表示有機基。

至於式 (AN3) 及 (AN4) 中由 Rc_3 、 Rc_4 與 Rc_5 表示之有機基，其可例示如由 Rc_1 表示之較佳有機基的相同基。

Rc_3 與 Rc_4 可彼此鍵結形成環。

至於由 Rc_3 與 Rc_4 鍵結形成之基，其例示伸烷基與伸芳基，而且較佳爲具有 2 至 4 個碳原子之全氟伸烷基。因 Rc_3 與 Rc_4 鍵結形成環，因光照射產生之酸的酸性增加且敏感度改良而較佳。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機酸的碳原子數量通常爲 1 至 30 個，而且較佳爲 1 至 20 個。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二可彼此鍵結形成環形結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基可含於此環。

至於鍵結 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二形成之基，其可例示伸烷基（例如伸丁基與伸戊基）。

至於由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機基的實例，其可例示後述由 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 表示之化合物中的對應基。

由式 (ZI) 表示之化合物可為一種具有多個由式 (ZI) 表示之結構的化合物。例如化合物 (ZI) 可為一種具有將由式 (ZI) 表示之化合物的 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一鍵結至另一個由式 (ZI) 表示之化合物的 R_{201} 至 R_{203} 至少之一之結構的化合物。

其可例示以下化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 作為更佳化合物 (ZI)。

化合物 (ZI-1) 為一種式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一表示芳基之芳基銑化合物，即一種具有芳基銑作為陽離子之化合物。

芳基銑化合物之全部 R_{201} 至 R_{203} 均可為芳基，或者 R_{201} 至 R_{203} 之一部分可為芳基，其餘可為烷基或環烷基。

至於芳基銑化合物，其例示例如三芳基銑化合物、二芳基烷基銑化合物、芳基二烷基銑化合物、二芳基環烷基銑化合物、與芳基二環烷基銑化合物。

至於芳基銑化合物之芳基，其較佳為芳基，例如苯基與萘基，及雜芳基，例如較佳為吡啶殘基與吡咯殘基，而且更佳為苯基或吡啶殘基。在芳基銑化合物具有二或更多個芳基時，這些二或更多個芳基可為相同或不同。

芳基硫化合物可依所需具有之烷基較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。

芳基硫化合物可依所需具有之環烷基較佳為具有 3 至 15 個碳原子之環烷基，其可例示例如環丙基、環丁基與環己基。

由 R_{201} 至 R_{203} 表示芳基、烷基與環烷基各可具有取代基，其例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、與苯硫基，作為取代基。較佳取代基為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分枝烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、及具有 1 至 12 個碳原子之直鏈、分枝或環形烷氧基，而且特佳取代基為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、及具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基。取代基可對 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 三者任一，或者可對三者全部取代。在各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 均表示芳基時，其較佳為取代基對芳基之對位置取代。

以下敘述化合物 (ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 為一種在式 (ZI) 中各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地表示無芳環有機基之情形的化合物。在此芳環亦包括含雜原子芳環。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之無芳環有機基通常具有 1 至 30 個碳原子，而且較佳為 1 至 20 個碳原子。

各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 較佳為獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為表示直鏈、分枝或環形 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基，而且特佳為直鏈或分枝 2-氧烷基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷基可為直鏈或分枝，較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

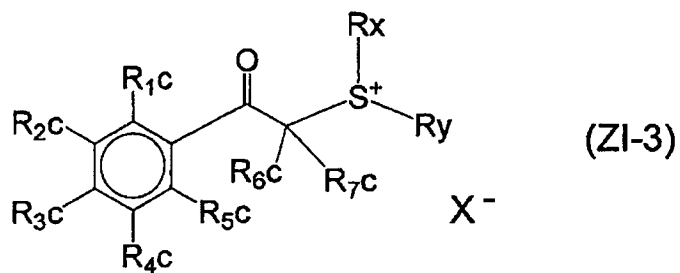
由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基、環己基與降莧烷基。由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之環烷基更佳為環形 2-氧烷基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之 2-氧烷基可為直鏈、分枝與環形，而且可例示在上述烷基或環烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

至於由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷氧基羰基甲基中的烷氧基，其較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基，其可例示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、與戊氧基。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 可進一步經鹵素原子、烷氧基（例如具有 1 至 5 個碳原子）、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物 (ZI-3) 為由下式 (ZI-3) 表示之化合物，而且具有苯醌基銻鹽結構。



在式 (ZI-3) 中，各 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{3c} 、 R_{4c} 、與 R_{5c} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、或鹵素原子。

各 R_{6c} 與 R_{7c} 獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

各 R_x 與 R_y 獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c} 至 R_{7c} 之任二或更多個、及 R_x 與 R_y 各可彼此鍵結形成環形結構，而且環形結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。至於由 R_{1c} 至 R_{7c} 之任二或更多個、及 R_x 與 R_y 形成之基，其可例示伸丁基與伸戊基。

X^- 表示非親核性陰離子，而且其可例示如式 (ZI) 中由 X^- 表示之相同非親核性陰離子。

由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之烷基可為直鏈或分枝，例如具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分枝烷基，較佳為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、直鏈或分枝丙基、直鏈或分枝丁基、及直鏈或分枝戊基。

由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之環烷基較佳為具有 3 至 8 個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基與環己基。

由 R_{1c} 至 R_{5c} 表示之烷氧基可為任何直鏈、分枝及環形，其可例示例如具有 1 至 10 個碳原子之烷氧基，較佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈或分枝烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、直鏈或分枝丙氧基、直鏈或分枝丁氧基、及直鏈

或分枝戊氧基)、具有 3 至 8 個碳原子之環形烷氧基(例如環戊氧基與環己氧基)。

其較佳為任何 R_{1c} 至 R_{5c} 表示直鏈或分枝烷基、環烷基、或直鏈、分枝或環形烷氧基，而且更佳為 R_{1c} 至 R_{5c} 之碳原子總和為 2 至 15，藉此在溶劑中溶解度改良且可限制保存期間之顆粒產生。

至於由 R_x 與 R_y 表示之烷基，其可例示如由 R_{1c} 至 R_{5c} 表示之相同烷基。由 R_x 與 R_y 表示之烷基較佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

至於直鏈、分枝或環形 2-氧烷基，其可例示在由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之烷基或環烷基的 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

至於烷氧基羰基甲基中之烷氧基，其可例示如由 R_{1c} 至 R_{5c} 表示之相同烷氧基。

各 R_x 與 R_y 較佳為表示具有 4 個或更多碳原子之烷基，更佳為 6 個或更多碳原子，而且仍更佳為 8 個或更多碳原子之烷基。

在式 (ZII) 及 (ZIII) 中，各 R_{204} 、 R_{205} 、 R_{206} 、與 R_{207} 各獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基較佳為苯基或萘基，而且更佳為苯基。

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之烷基可為直鏈或分枝，而且較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。

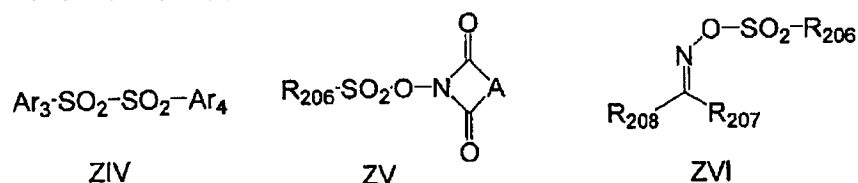
由 R_{204} 至 R_{207} 表示之環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳

原子之環烷基，其可例示例如環戊基、環己基與降莖烷基。

至於 R_{204} 至 R_{207} 可具有之取代基的實例，其可例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 15 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、與苯硫基。

X^- 表示非親核性陰離子，而且其可例示如式 (ZI) 中由 X^- 表示之相同非親核性陰離子。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，其可進一步例示由下式 (ZIV)、(ZV) 及 (ZVI) 表示之化合物作為較佳化合物。



在式 (ZIV) 至 (ZVI) 中，各 Ar_3 與 Ar_4 獨立地表示芳基。

R_{206} 表示烷基、環烷基或芳基。

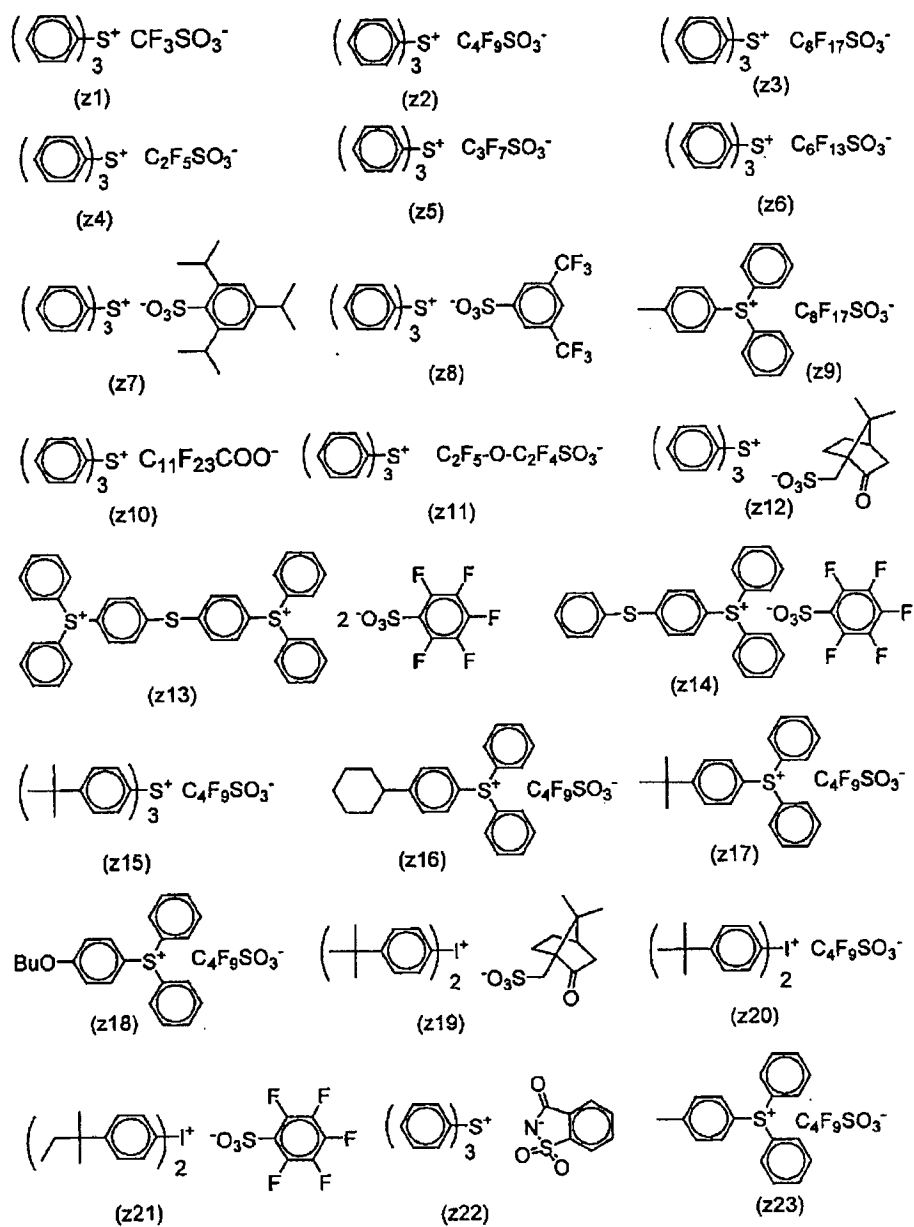
各 R_{207} 與 R_{208} 表示烷基、環烷基、芳基、或電子吸引基。 R_{207} 較佳為表示芳基。 R_{208} 較佳為表示電子吸引基，更佳為氰基或氟烷基。

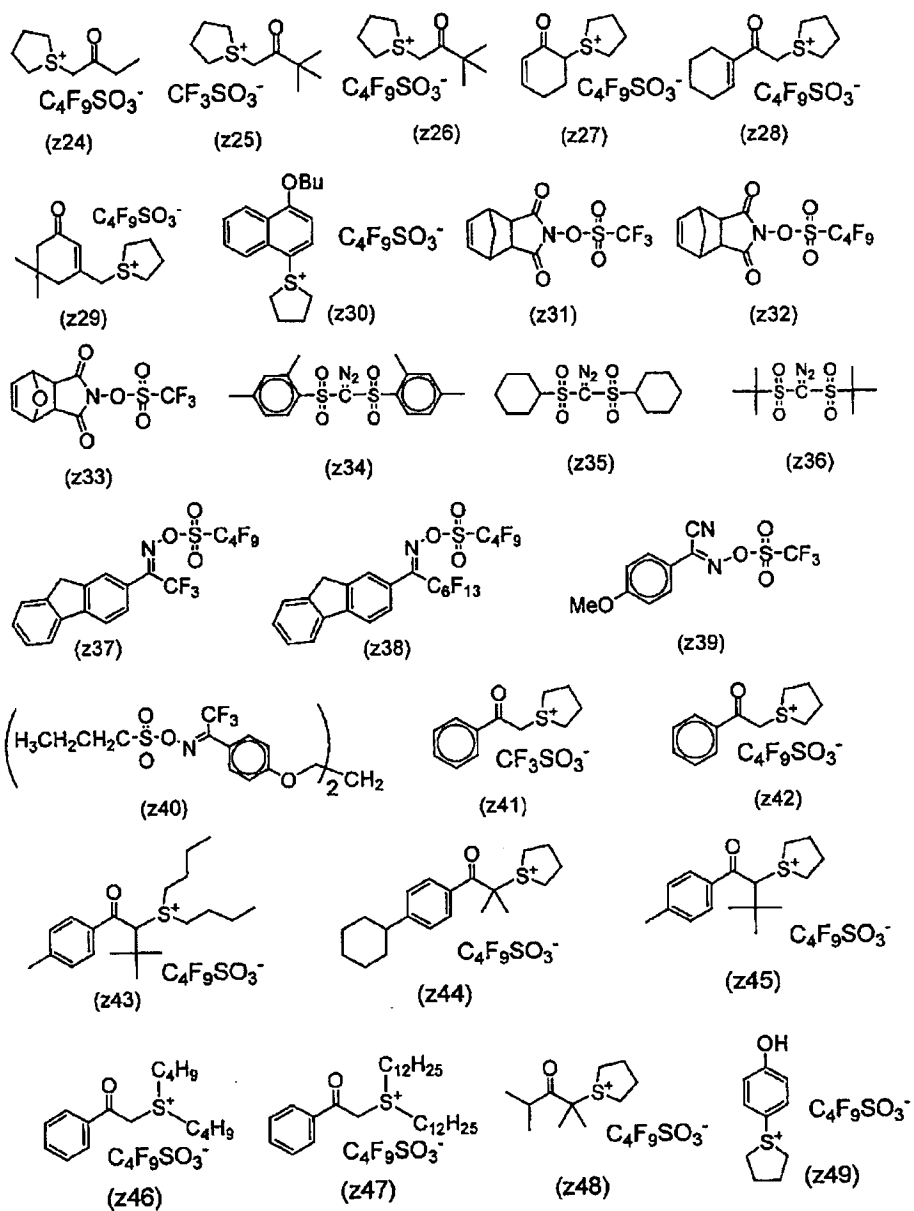
A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。這些基可各具有取代基，而且至於取代基之實例，其可例示如 R_{204} 至 R_{207} 可具有之相同取代基。

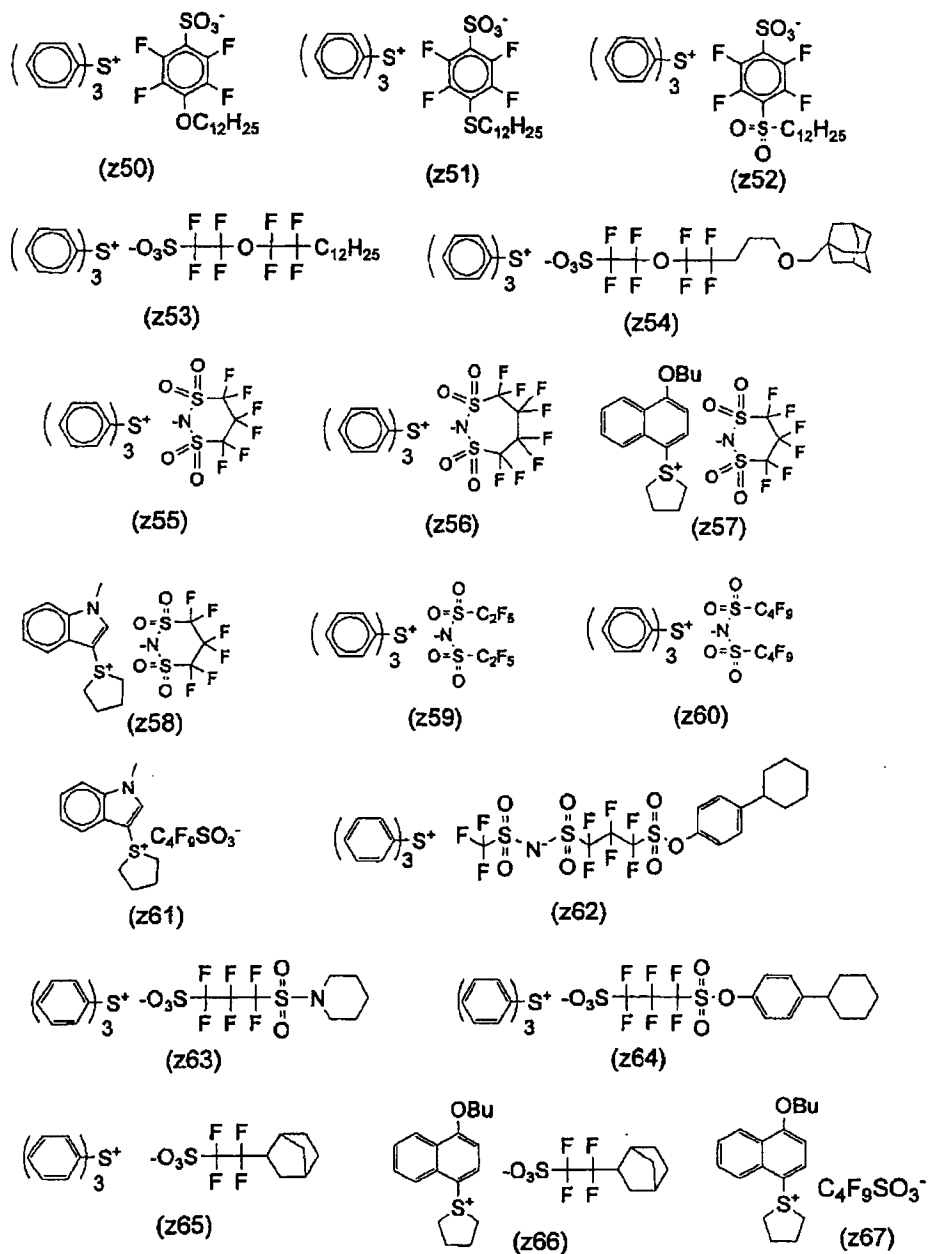
在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，其更佳為由式 (ZI)、(ZII) 或 (ZIII) 表示之化合物，而且仍更佳

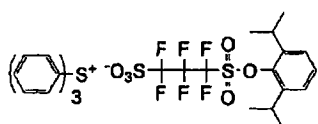
爲由式(ZI-1)、(ZIII)及(ZVI)表示之化合物。

在以光似射線或輻射照射時可分解而產生酸之化合物中，以下顯示特佳實例。

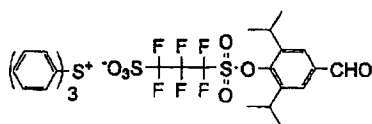




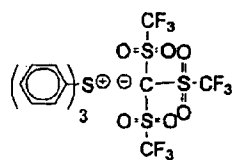




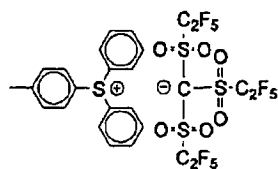
(z68)



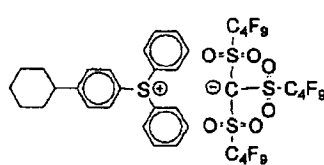
(z69)



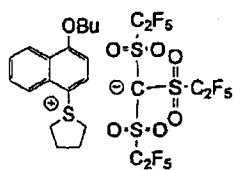
(z70)



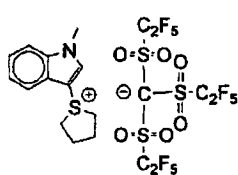
(z71)



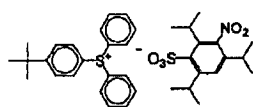
(z72)



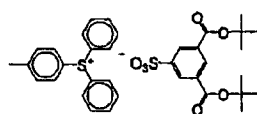
(z73)



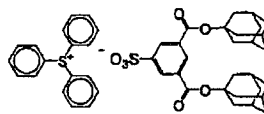
(z74)



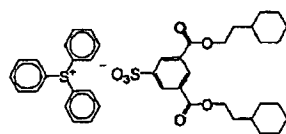
(z75)



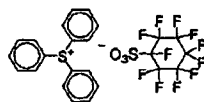
(z76)



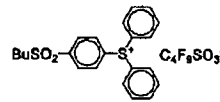
(z77)



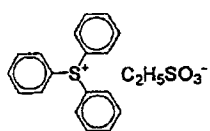
(z78)



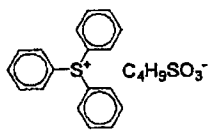
(z79)



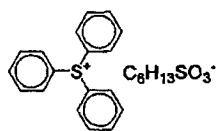
(z80)



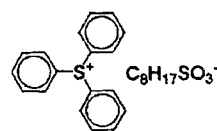
(z81)



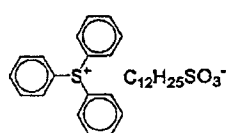
(z82)



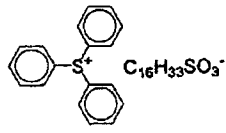
(z83)



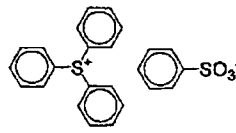
(z84)



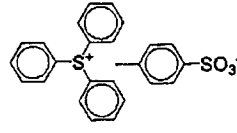
(z85)



(z86)



(z87)



(z88)

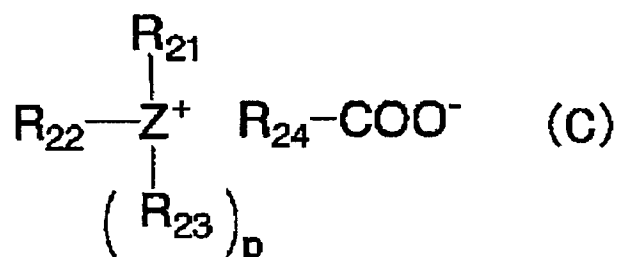
產酸劑可一種單獨使用，或者二或更多種可組合使用。在組合使用二或更多種化合物時，其較佳為組合可產生兩種其中氫原子除外之原子總數相差 2 或更大的有機酸之化合物。

產酸劑在組成物中之含量型光阻組成物之總固體含量計較佳為 0.1 至 20 質量%，更佳為 0.5 至 10 質量%，而且仍更佳為 1 至 7 質量%。

羧酸產生劑：

本發明之組成物可使用一種在以光似射線或輻射照射時可產生羧酸之化合物（亦稱為羧酸產生劑），而且較佳為使用羧酸產生劑組合磺酸產生劑。

至於羧酸產生劑，其較佳為使用由下式 (C) 表示之化合物。



在式 (C) 中，各 R_{21} 、 R_{22} 與 R_{23} 獨立地表示烷基、環烷基、烯基、或芳基； R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基； Z 表示硫原子或碘原子。在 Z 表示硫原子時 p 為 1，及在 Z 表示碘原子時 p 為 0。

在式 (C) 中，各 R_{21} 、 R_{22} 與 R_{23} 獨立地表示烷基、環烷基、烯基、或芳基，而且這些基可具有取代基。

至於烷基、環烷基或烯基可具有之取代基的實例，其可例示鹵素原子（例如氯原子、溴原子、氟原子等）、芳基

(例如苯基、萘基等)、羥基、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基等)等。

至於芳基可具有之取代基的實例，其可例示鹵素原子(例如氯原子、溴原子、氟原子等)、硝基、氰基、烷基(例如甲基、乙基、第三丁基、第三戊基、辛基等)、羥基、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丁氧基等)等。

各 R_{21} 、 R_{22} 與 R_{23} 較佳為表示具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、具有 2 至 12 個碳原子之烯基、或具有 6 至 24 個碳原子之芳基，更佳為具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 3 至 6 個碳原子之環烷基、或具有 6 至 18 個碳原子之芳基，而且特佳為具有 6 至 15 個碳原子之芳基。這些基可各具有取代基。

R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基。

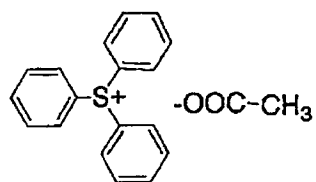
至於烷基、環烷基與烯基可具有之取代基的實例，其例示上述在 R_{21} 表示烷基時作為取代基之實例的相同基。至於芳基可具有之取代基的實例，其例示上述在 R_{21} 表示芳基時作為取代基之實例的相同基。

R_{24} 較佳為表示氫原子、具有 1 至 30 個碳原子之烷基、具有 3 至 30 個碳原子之環烷基、具有 2 至 30 個碳原子之烯基、或具有 6 至 24 個碳原子之芳基，更佳為具有 1 至 18 個碳原子之烷基、具有 3 至 18 個碳原子之環烷基、或具有 6 至 18 個碳原子之芳基，而且特佳為具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、或具有 6 至 15 個碳原子之芳基。這些基可各具有取代基。

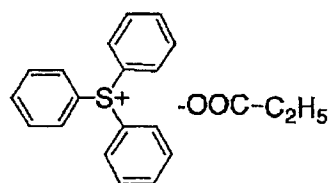
Z 表示硫原子或碘原子。在 Z 表示硫原子時 p 為 1，及在 Z 表示碘原子時 p 為 0。

附帶地，式 (C) 之二或更多個陽離子性部分可經單鍵或鍵聯基（例如 -S- 或 -O-）鍵結形成具有多個式 (C) 之陽離子性部分的陽離子性結構。

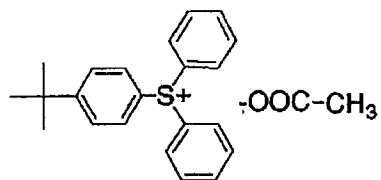
以下顯示羧酸產生劑之較佳指定實例，但是當然本發明絕不受其限制。



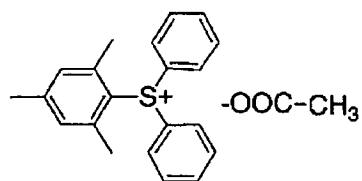
C-1



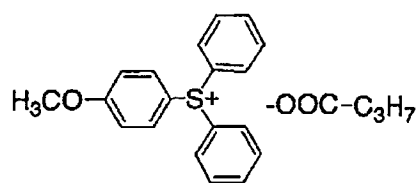
C-2



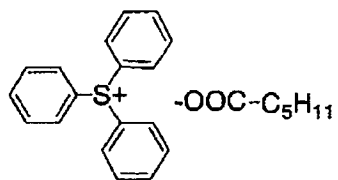
C-3



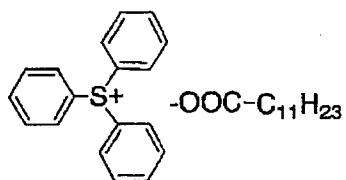
C-4



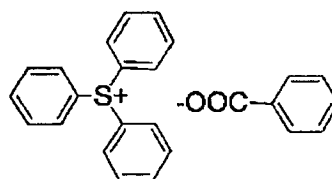
C-5



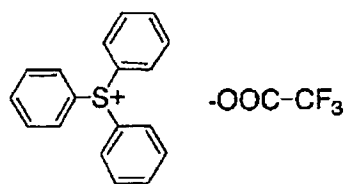
C-6



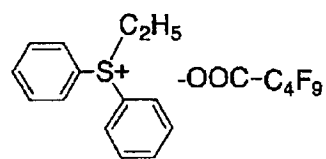
C-7



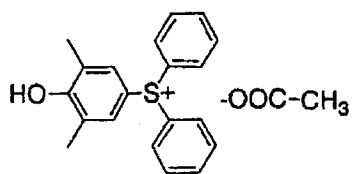
C-8



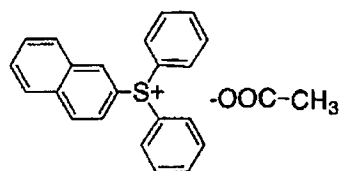
C-9



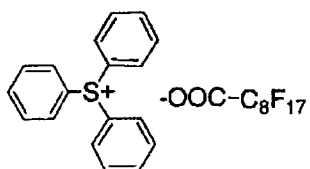
C-10



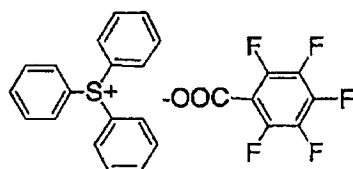
C-11



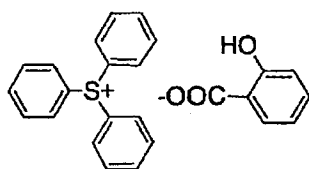
C-12



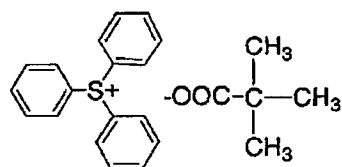
C-13



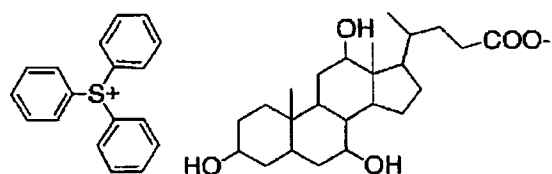
C-14



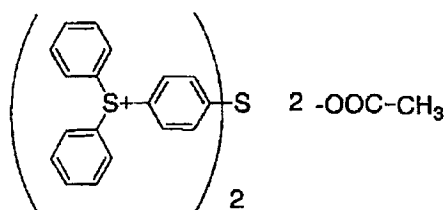
C-15



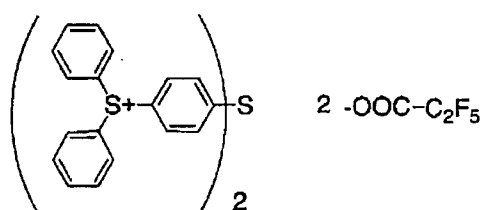
C-16



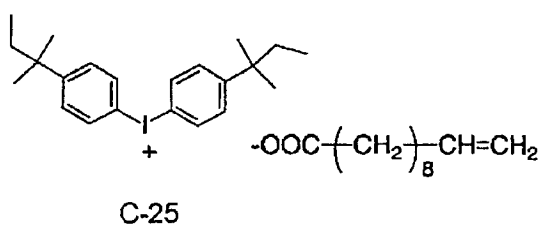
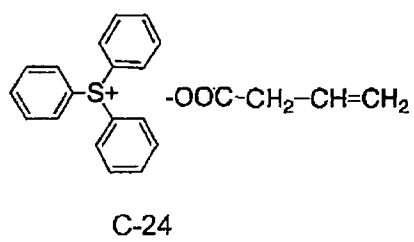
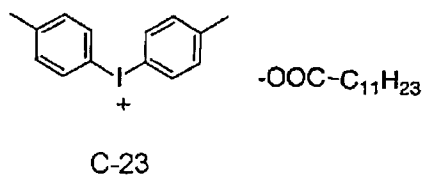
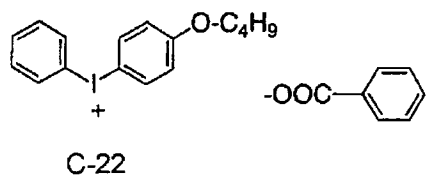
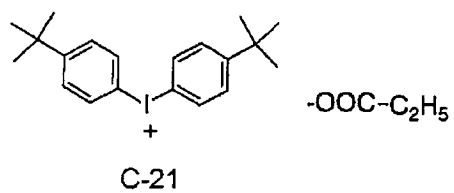
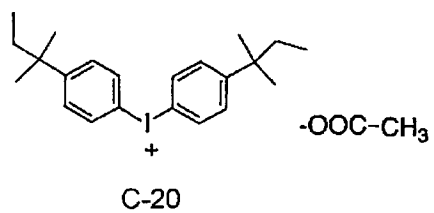
C-17



C-18



C-19



羧酸產生劑在本發明正型光阻組成物中之含量按組成物之全部固體含量計較佳為 0.01 至 10 質量%，更佳為 0.03 至 5 質量%，而且特佳為 0.05 至 3 質量%。這些羧酸產生劑可一種單獨使用，或者二或更多種化合物可混合使用。

羧酸產生劑可依照已知方法合成，例如 JP-A-2002-27806 號專利揭示之合成方法。

在將磺酸產生劑(B)與羧酸產生劑(C)組合使用時，C/B (重量比例)通常為 99.9/0.1 至 50/50，較佳為 99/1 至 60/40，而且特佳為 98/2 至 70/30。

[3] 具有質子接受官能基，而且在以光似射線或輻射照射時因分解可產生其中使質子接受功能降低及消失或由質子接受性變成酸性之化合物的化合物：

關於敏感度、解析度及線緣粗度，其較佳為本發明之正型光阻組成物具有一種具有質子接受官能基之化合物（以下亦稱為「化合物(PA)」），其在以光似射線或輻射照射時因分解可產生一種其中使質子接受功能降低及消失或由質子接受性變成酸性之化合物。

至於在以光似射線或輻射照射時因化合物(PA)分解而產生之其質子接受功能降低或消失，或由質子接受性變成酸性之化合物，其可例示由下式(PA-I)表示之化合物。



在式(PA-I)中，A 表示二價鍵聯基。

Q 表示硫醯基(-SO₃H)或羧基(-CO₂H)。

X 表示-SO₂-或-CO-。

n 表示 0 或 1。

B 表示單鍵、氧原子或 $-N(R_x)-$ 。

R_x 表示氫原子或單價有機基。

R 表示具有質子受體官能基之單價有機基、或具有鉍基之單價有機基。

由 A 表示之二價鍵聯基較佳為具有 2 至 12 個碳原子之二價鍵聯基，其例示例如伸烷基或伸苯基。此二價鍵聯基更佳為具有至少一個氟原子，及碳原子之數量較佳為 2 至 6 個，而且更佳為 2 至 4 個之伸烷基。伸烷基在伸烷基鏈中可具有鍵聯基，如氧原子或硫原子。伸烷基特佳為其中氫原子數量之 30 至 100% 經氟原子取代的伸烷基，而且更佳為鍵結 Q 位置之碳原子具有氟原子。其更佳為全氟伸烷基，而且還要更佳為全氟伸乙基、全氟伸丙基與全氟伸丁基。

由 R_x 表示之單價有機基具有較佳為 4 至 30 個碳原子，其例示例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基。

由 R_x 表示之烷基可具有取代基。烷基較佳為具有 1 至 20 個碳原子之直鏈與分枝烷基，而且氧原子、硫原子或氮原子可含於烷基鏈中。特別地，其可例示直鏈烷基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二碳基、正十四碳基、與正十八碳基，及分枝烷基，例如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基、與 2-乙基己基。

至於具有取代基之烷基，特別地，其可例示經環烷基

取代之直鏈或分枝烷基（例如金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、環己基乙基、樟腦殘基等）。

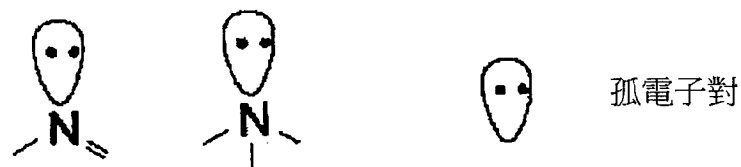
由 R_x 表示之環烷基可具有取代基。環烷基較佳為具有 3 至 20 個碳原子之環烷基，而且在環中可含氧原子。特別地，其可例示環丙基、環戊基、環己基、降莖烷基、與金剛烷基。

由 R_x 表示之芳基可具有取代基，而且較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，其例示例如苯基與萘基。

由 R_x 表示之芳烷基可具有取代基，而且較佳為具有 7 至 20 個碳原子之芳烷基，其例示例如苄基、苯乙基、萘甲基、與萘乙基。

由 R_x 表示之烯基可具有取代基，而且其可例示例如在由 R_x 表示之烷基的適當位置具有雙鍵之基。

R 中之質子受體官能基表示一種具有可與質子靜電地交互作用之基、或具有電子的官能基，例如其表示具有巨環結構之官能基（如環形多醚）、或具有不促成 π 共軛之孤電子對的氮原子之官能基。具有不促成 π 共軛之孤電子對的氮原子為例如具有由下式表示之部分結構的氮原子。



至於質子受體官能基之較佳部分結構，其可例示例如冠醚、氮冠醚、三級胺、二級胺、一級胺、吡啶、咪唑、與吡咩結構。

至於銨基之較佳部分結構，其可例示例如三級銨、二

級銨、一級銨、吡啶鹽、咪唑鹽、與吡咩鹽結構。

含這些結構之基較佳為具有 4 至 30 個碳原子，而且其可例示例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基。

在由 R 表示之含質子受體官能基或銨基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基中，烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基係與以上例示由 R_x 表示之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基相同。

至於這些基可具有之取代基，其例示鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為具有 3 至 10 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（較佳為具有 1 至 10 個碳原子）、鹽基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、鹽氧基（較佳為具有 2 至 10 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、及胺基鹽基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）。關於芳基與環烷基中之環形結構，其可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）作為取代基。關於胺基鹽基，其可進一步例示一或兩個烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）作為取代基。

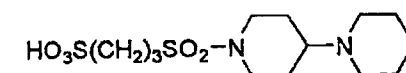
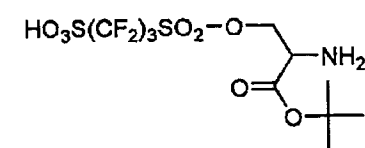
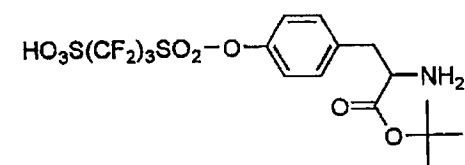
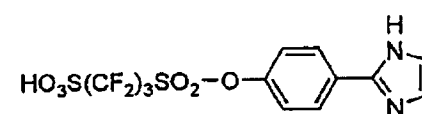
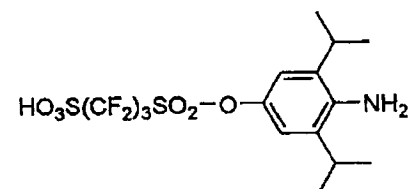
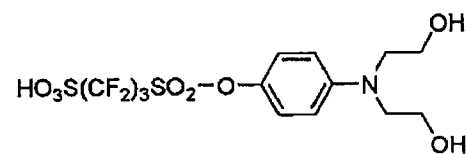
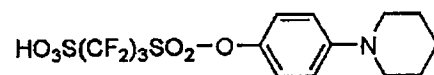
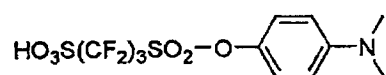
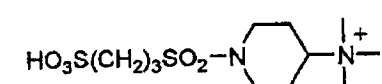
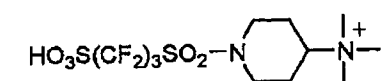
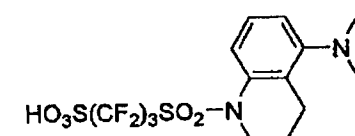
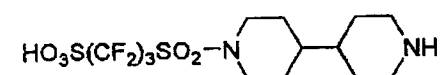
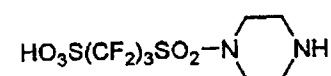
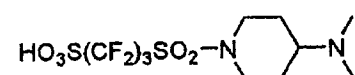
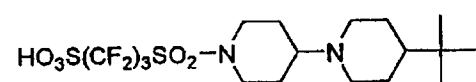
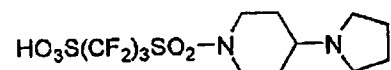
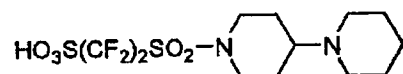
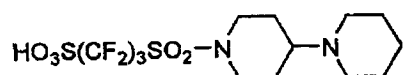
在 B 表示 $-N(R_x)-$ 時，其較佳為 R 與 R_x 彼此鍵結形成環。藉由形成環結構，其改良安定性，而且使用此化合物之組成物的保存安定性提高。形成環之碳原子數量較佳為 4 至 20 個，及環可為單環形或多環形，而且氧原子、硫原子或氮原子可含於環中。

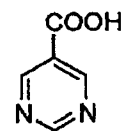
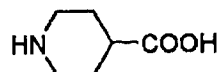
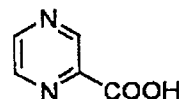
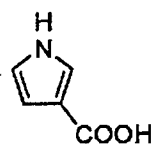
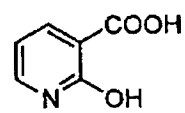
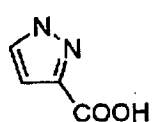
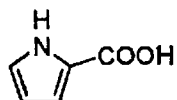
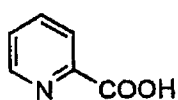
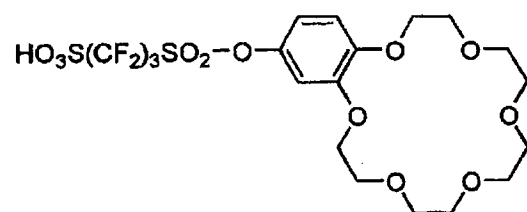
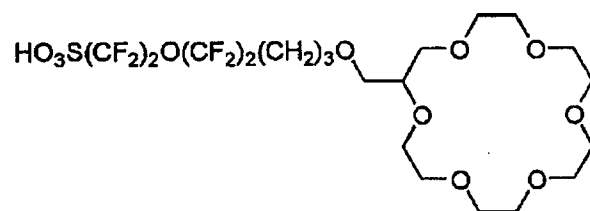
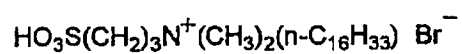
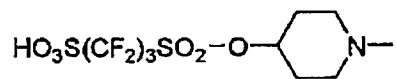
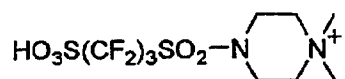
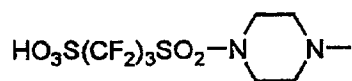
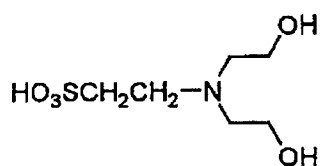
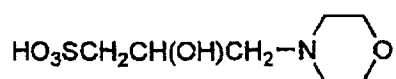
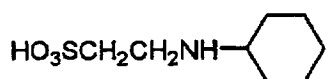
至於單環形結構，其可例示各含氮原子之 4-員環、5-

員環、6-員環、7-員環、與8-員環。至於多環形結構，其可例示包含二或三或更多個單環形結構之組合的結構。單環形結構與多環形結構各可具有取代基，其較佳為例如鹵素原子、羥基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為具有3至10個碳原子）、芳基（較佳為具有6至14個碳原子）、烷氧基（較佳為具有1至10個碳原子）、鹽基（較佳為具有2至15個碳原子）、鹽氧基（較佳為具有2至15個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有2至15個碳原子）、及胺基鹽基（較佳為具有2至20個碳原子）。關於芳基與環烷基中之環形結構，其可進一步例示烷基（較佳為具有1至15個碳原子）作為取代基。關於胺基鹽基，其可進一步例示一或兩個烷基（較佳為具有1至15個碳原子）作為取代基。

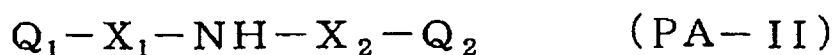
在由式(PA-I)表示之化合物中，其中Q位置為磺酸之化合物可依照一般磺醯胺化反應合成。例如此化合物可藉一種選擇性地反應鹵化雙磺醯基化合物之一側的鹵化磺醯基部分與胺化合物而形成磺醯胺基鍵，然後水解另一側之鹵化磺醯基部分的方法，或一種藉由反應環形磺酸酐與胺化合物而開環之方法而得。

以下顯示由式(PA-I)表示之化合物的指定實例，但是本發明不受其限制。





至於在以光似射線或輻射照射時因化合物(PA)分解而產生之其質子接受功能降低或消失，或由質子接受性變成酸性之化合物，其可進一步例示由下式(PA-II)表示之化合物。



在式(PA-II)中，各 Q_1 與 Q_2 獨立地表示單價有機基。然而 Q_1 或 Q_2 具有質子受體官能基。 Q_1 與 Q_2 可彼此鍵結形成環，及形成之環可具有質子受體官能基。

各 X_1 與 X_2 獨立地表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

式(PA-II)中由 Q_1 與 Q_2 表示之單價有機基較佳為具有 1 至 40 個碳原子，其可例示例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之烷基可具有取代基。烷基較佳為具有 1 至 30 個碳原子之直鏈或分枝烷基，而且氧原子、硫原子或氮原子可含於烷基鏈中。特別地，其可例示直鏈烷基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二碳基、正十四碳基、與正十八碳基，及分枝烷基，例如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基、與 2-乙基己基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之環烷基可具有取代基。環烷基較佳為具有 3 至 20 個碳原子之環烷基，而且氧原子或氮原子可含於環中。特別地，其可例示環丙基、環戊基、環己基、降莧基、與金剛烷基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之芳基可具有取代基。芳基較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，而且其例示例如苯基與萘基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之芳烷基可具有取代基。芳烷基較佳為具有 7 至 20 個碳原子之芳烷基，而且其例示例如苄基、苯乙基、萘基甲基、與萘基乙基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之烯基可具有取代基，而且其例示在以上烷基之任意位置具有雙鍵之基。

至於各以上之基可具有之取代基，其例示例如鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為具有 3 至 10 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（較佳為具有 1 至 10 個碳原子）、鹽基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、鹽氧基（較佳為具有 2 至 10 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、及胺基鹽基（較佳為具有 2 至 10 個碳原子）。關於芳基與環烷基中之環形結構，其可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 10 個碳原子）作為取代基。關於胺基鹽基，其可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 10 個碳原子）作為取代基。至於具有取代基之烷基，其可例示全氟烷基，例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、與全氟丁基。

由 Q_1 與 Q_2 表示之任一單價有機基具有質子受體官能基。

質子受體官能基表示一種具有可與質子靜電地交互作用之基、或具有孤電子對之官能基，例如具有巨環結構之官能基（如環形多醚）、或具有具對 π 共軛之貢獻極小之孤電子對的氮原子之官能基。具有對 π 共軛之貢獻極小之孤電子對的氮原子為例如具有由下式表示之部分結構的氮原子



至於質子受體官能基之較佳部分結構，其可例示例如冠醚、氮冠醚、三級胺、二級胺、一級胺、吡啶、咪唑、吡嘮、與苯胺結構。含這些結構之基較佳為具有 4 至 30 個碳原子，而且其可例示例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基。此烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基係與上述者相同。

至於各以上之基可具有之取代基，其例示例如鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為具有 3 至 10 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（較佳為具有 1 至 10 個碳原子）、醯基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、醯氧基（較佳為具有 2 至 10 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）、與胺基醯基（較佳為具有 2 至 20 個碳原子）。關於芳基與環烷基中之環形結構，其可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）作為取代基。關於胺基醯基，其可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）作為取代基。

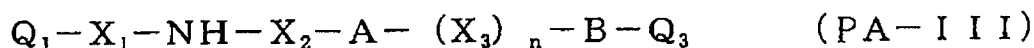
質子受體官能基可經具有因酸斷裂之鍵的有機基取代。至於具有因酸斷裂之鍵的有機基，其例示例如醯胺基、酯基（較佳為三級烷氧基羰基）、縮醛基（較佳為 1-烷氧

基烷氧基)、胺甲醯基、與羧酸基。

至於 Q_1 與 Q_2 彼此鍵結形成環，而且形成之環具有質子受體官能基的結構，其可例示例如由 Q_1 與 Q_2 表示之有機基進一步鍵結伸烷基、氧基或亞胺基之結構。

在式 (PA-II) 中較佳為 X_1 或 X_2 至少之一為 $-SO_2-$ 。

由式 (PA-II) 表示之化合物較佳為由下式 (PA-III) 表示之化合物。



在式 (PA-III) 中，各 Q_1 與 Q_3 獨立地表示單價有機基。然而 Q_1 或 Q_3 具有質子受體官能基。 Q_1 與 Q_3 可彼此鍵結形成環，而且形成之環可具有質子受體官能基。

各 X_1 、 X_2 與 X_3 獨立地表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

A 表示二價鍵聯基。

B 表示單鍵、氧原子或 $-N(Q_x)-$ 。

Q_x 表示氫原子或單價有機基。

在 B 為 $-N(Q_x)-$ 時， Q_3 與 Q_x 可彼此鍵結形成環。

n 表示 0 或 1。

Q_1 具有如式 (PA-II) 中 Q_1 之相同意義。

至於由 Q_3 表示之有機基，其可例示與式 (PA-II) 中由 Q_1 與 Q_2 表示之相同有機基。

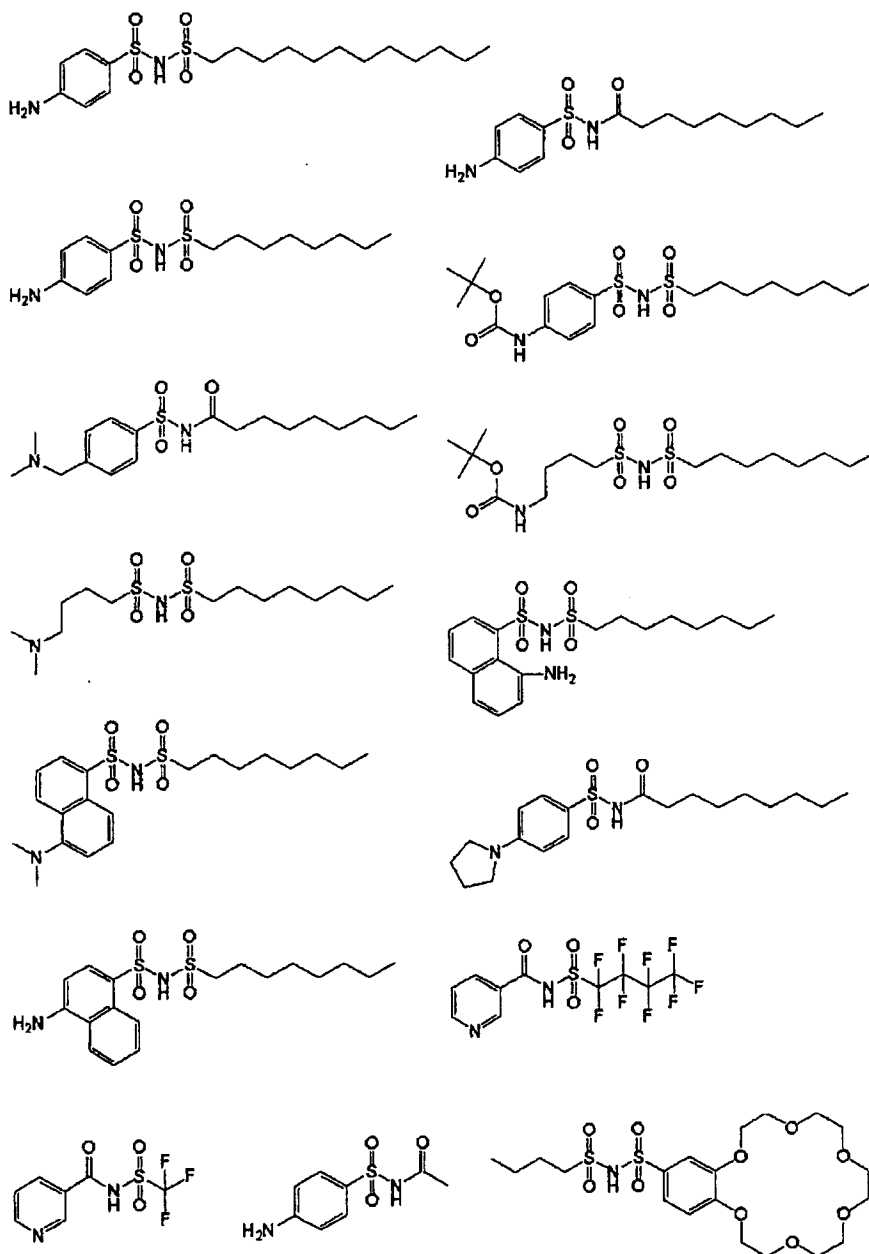
由 A 表示之二價鍵聯基較佳為具有氟原子及 1 至 8 個碳原子之二價鍵聯基，其例示例如具有氟原子及 1 至 8 個碳原子之伸烷基、及具有氟原子之伸苯基，而且更佳為具有氟原子之伸苯基。較佳碳原子數量為 2 至 6 個，而且更佳為 2 至 4 個。如氧原子或硫原子之鍵聯基可含於伸烷基

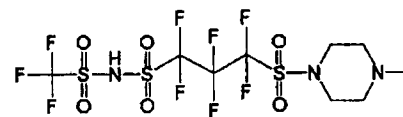
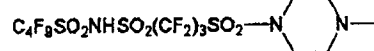
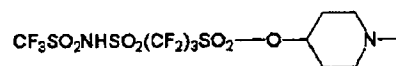
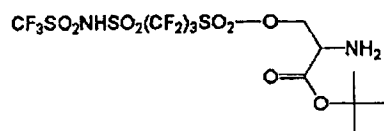
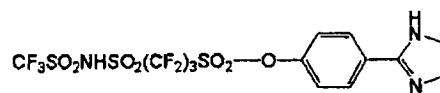
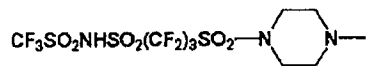
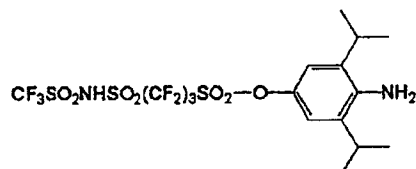
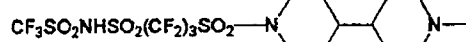
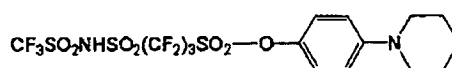
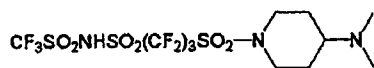
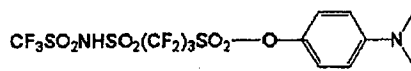
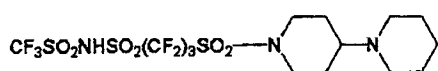
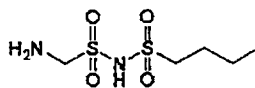
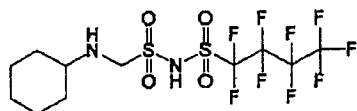
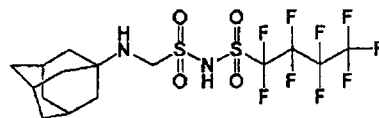
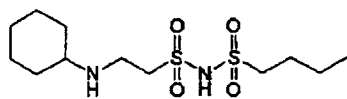
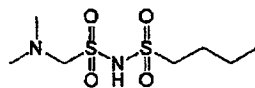
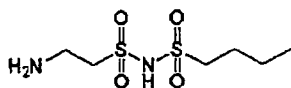
鏈。伸烷基較佳為其中氫原子數量之 30 至 100% 經氟原子取代之伸烷基。其更佳為全氟伸烷基，而且特佳為全氟伸乙基、全氟伸丙基與全氟伸丁基。

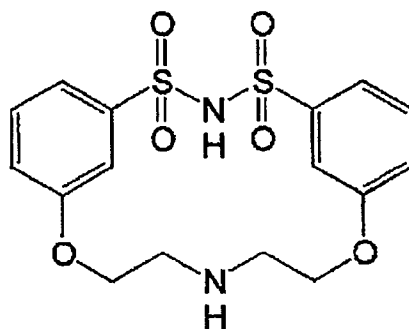
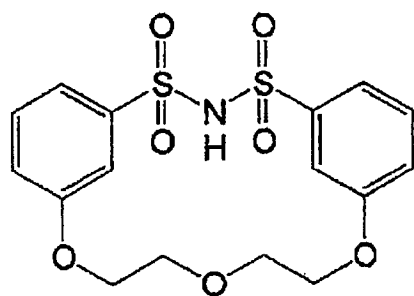
由 Qx 表示單價有機基具有較佳為 4 至 30 個碳原子，其可例示例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基。至於烷基、環烷基、芳基、芳烷基、與烯基，其可例示上述之相同基。

在式 (PA-III) 中，各 X_1 、 X_2 與 X_3 較佳為表示 $-SO_2-$ 。

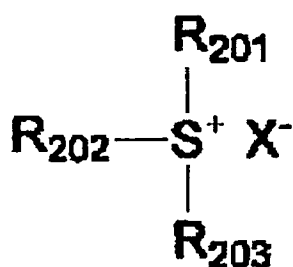
以下顯示由式 (PA-II) 表示之化合物的指定實例，但是本發明不受其限制。



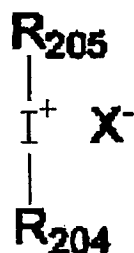




化合物 (PA) 較佳為由式 (PA-I)、(PA-II) 或 (PA-III) 表示之銻鹽化合物，或由式 (PA-I)、(PA-II) 或 (PA-III) 表示之銨鹽化合物，而且更佳為由下式 (PA1) 或 (PA2) 表示之化合物。



(PA1)



(PA2)

在式 (PA1) 中，各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地表示有機基。

X^- 表示自由式 (PA-I) 表示之化合物的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ 位置取走氫原子而得之磺酸陰離子或羧酸陰離子，或由式 (PA-II) 或 (PA-III) 表示之化合物的陰離子。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機基的碳原子數量通常為 1 至 30 個，而且較佳為 1 至 20 個。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二可鍵結形成環形結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基可含於環中。至於鍵結 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二形成之基，其可例示伸烷基（

例如伸丁基與伸戊基)。

至於由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機基的指定實例，其可例示後述由 (A1a)、(A1b) 或 (A1c) 表示之化合物中之對應基。

附帶地，由式 (PA1) 表示之化合物可為一種具有多個由式 (PA1) 表示之結構的化合物。例如化合物 (PA1) 可為一種具有由式 (PA1) 表示之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一鍵結另一個由式 (PA1) 表示之化合物中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一的結構之化合物。

至於進一步較佳 (PA1) 成分，其可例示下述由 (A1a)、(A1b) 或 (A1c) 表示之化合物。

化合物 (A1a) 為一種式 (PA1) 中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一表示芳基之芳基銻化合物，即一種具有芳基銻作為陽離子之化合物。

在此芳基銻化合物中，全部 R_{201} 至 R_{203} 均可為芳基，或者 R_{201} 至 R_{203} 之一部分可為芳基，其餘可為烷基或環烷基。

至於芳基銻化合物，其例示例如三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、芳基二環烷基銻化合物、與芳基烷基環烷基銻化合物。

至於芳基銻化合物之芳基，其較佳為苯基與萘基，而且更佳為苯基。在芳基銻化合物具有二或更多個芳基時，這些二或更多個芳基可彼此相同或不同。

芳基硫化合物可依所需具有之烷基較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。

芳基硫化合物可依所需具有之環烷基較佳為具有 3 至 15 個碳原子之環烷基，其可例示例如環丙基、環丁基與環己基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之芳基、烷基與環烷基可具有取代基，其可例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、與苯硫基，作為取代基。較佳取代基為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分枝烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、及具有 1 至 12 個碳原子之直鏈、分枝或環形烷氧基，而且最佳為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、及具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基。取代基可對 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 三者任一取代，或者可對全部三者取代。在各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 均表示芳基時，其較佳為取代基對芳基之對位置取代。

以下敘述化合物 (A1b)。

化合物 (A1b) 為一種在式 (PA1) 中各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地表示無芳環有機基之情形的化合物。在此芳環亦包括含雜原子芳環。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之無芳環有機基通常為具有 1 至 30 個碳原子，而且較佳為 1 至 20 個碳原子之有機基

各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地較佳為表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為表示直鏈或分枝 2-氧烷基、2-氧環烷基或烷氧基羰基甲基，而且特佳為直鏈或分枝 2-氧烷基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷基可為直鏈或分枝，較佳為具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基、環己基與降莧基。由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之環烷基更佳為 2-氧環烷基。

由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之直鏈或分枝 2-氧烷基可在鏈中具有雙鍵，而且可較佳地例示在以上烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

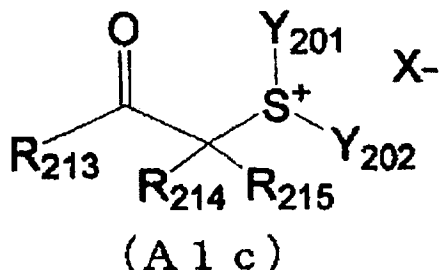
由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之 2-氧環烷基可在鏈中具有雙鍵，而且可較佳地例示在以上環烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

至於由 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷氧基羰基甲基中的烷氧基，其較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基，其可例示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、與戊氧基。

R_{201} 至 R_{203} 可進一步經鹵素原子、烷氧基（例如具有

1 至 5 個碳原子)、烷氧基羰基(例如具有 2 至 5 個碳原子)、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物(A1c)爲由下式(A1c)表示之化合物，而且具有芳基醯基鎂鹽結構。



在式(A1c)中， R_{213} 表示可具有取代基之芳基，而且較佳爲苯基或萘基。至於 R_{213} 中之較佳取代基，其例示烷基、環烷基、烷氧基、醯基、硝基、羥基、烷氧基羰基、與羧基。

各 R_{214} 與 R_{215} 獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

各 Y_{201} 與 Y_{202} 獨立地表示烷基、環烷基、芳基、或乙烯基。

X^- 表示自由式(PA-I)表示之化合物的 $-SO_3H$ 或 $-COOH$ 位置取走氫原子而得之磺酸陰離子或羧酸陰離子、或由式(PA-II)或(PA-III)表示之化合物的陰離子。

R_{213} 與 R_{214} 可彼此鍵結形成環形結構， R_{214} 與 R_{215} 可彼此鍵結形成環形結構，及 Y_{201} 與 Y_{202} 可彼此鍵結形成環形結構。這些環形結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。至於鍵結 R_{213} 與 R_{214} 、 R_{214} 與 R_{215} 、及 Y_{201} 與 Y_{202} 而形成之基，其可例示伸丁基與伸戊基。

至於由 R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 、與 Y_{202} 表示之烷基，其較佳爲具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分枝烷基。至於由 Y_{201}

與 Y_{202} 表示之烷基，其更佳為在烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之 2-氧烷基、烷氧基羰基烷基（較佳為烷氧基具有 2 至 20 個碳原子）、及羧基烷基。

至於由 R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 、與 Y_{202} 表示之環烷基，其較佳為具有 3 至 20 個碳原子之環烷基。

各 Y_{201} 與 Y_{202} 較佳為表示具有 4 個或更多碳原子之烷基，更佳為具有 4 至 6 個碳原子之烷基，而且還要更佳為具有 4 至 12 個碳原子之烷基。

此外較佳為 R_{214} 與 R_{215} 至少之一表示烷基，而且更佳為 R_{214} 與 R_{215} 均表示烷基。

在式 (PA2) 中，各 R_{204} 與 R_{205} 獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

X^- 表示自由式 (PA-I) 表示之化合物的 $-SO_3H$ 或 $-COOH$ 位置取走氫原子而得之磺酸陰離子或羧酸陰離子、或由式 (PA-II) 或 (PA-III) 表示之化合物的陰離子。

由 R_{204} 與 R_{205} 表示之芳基較佳為苯基或萘基，而且更佳為苯基。

由 R_{204} 與 R_{205} 表示之烷基可為直鏈或分枝，較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。

至於由 R_{204} 與 R_{205} 表示之環烷基，其可較佳地例示具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，例如環戊基、環己基與降莖基。

R_{204} 與 R_{205} 可具有取代基。至於 R_{204} 與 R_{205} 之取代

基，其可例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 15 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子基）、鹵素原子、羥基、與苯硫基。

至於在以光似射線或輻射照射時可產生由式 (PA-I)、(PA-II) 或 (PA-III) 表示之化合物的化合物，其較佳為由式 (PA1) 表示之化合物，而且更佳為由任何式 (A1a) 至 (A1c) 表示之化合物。

化合物 (PA) 在以光似射線或輻射照射時分解而產生例如由式 (PA-1) 或 (PA-2) 表示之化合物。

由式 (PA-1) 表示之化合物，相較於化合物 (PA)，為一種其質子接受性質降低或消失之化合物，或者藉由隨質子接受官能基一起具有硫醯基或羧基，該化合物由質子接受性變成酸性。

由式 (PA-2) 表示之化合物，相較於化合物 (PA)，為一種其質子接受性質降低或消失之化合物，或者藉由隨質子接受官能基一起具有有機磺醯基亞胺基或有機羰基亞胺基，該化合物由質子接受性變成酸性。

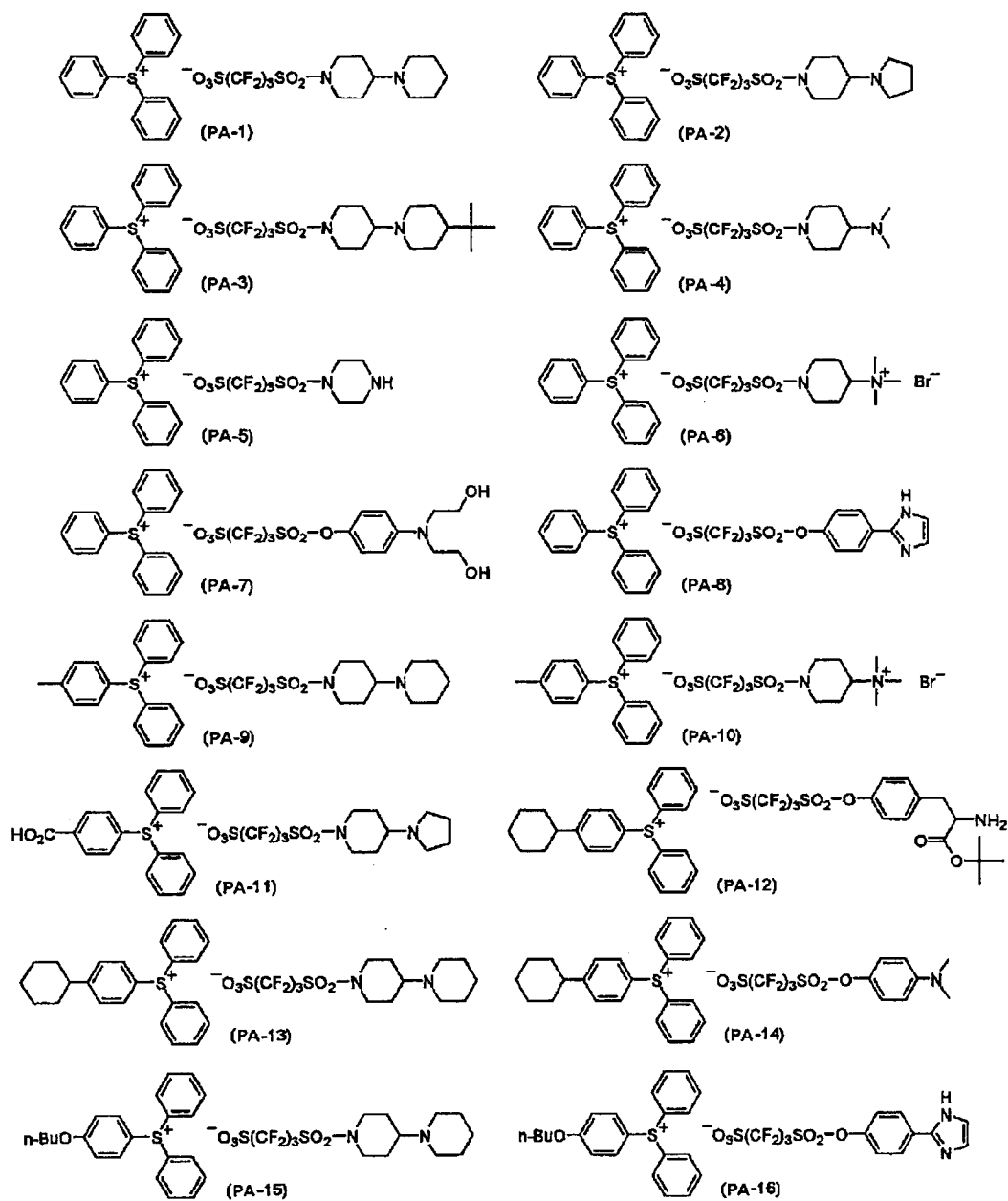
在本發明中，質子接受性質降低表示在由具有質子接受官能基之化合物與質子形成質子加成物之非共價複合物時，化學平衡之平衡常數降低。

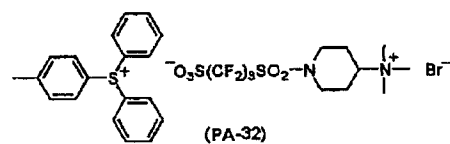
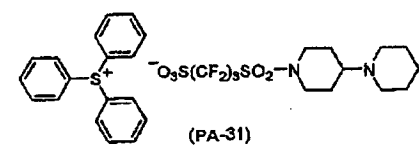
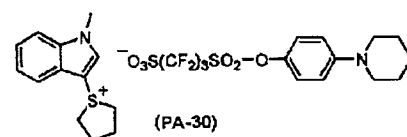
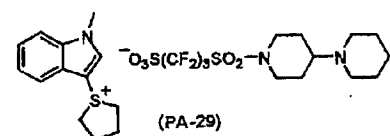
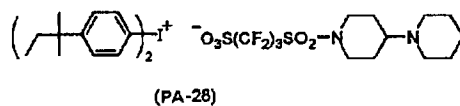
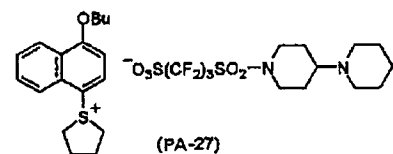
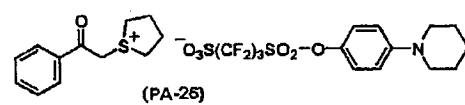
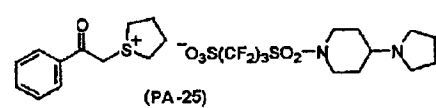
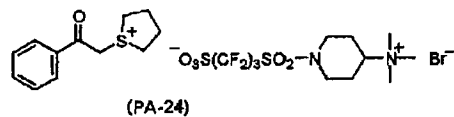
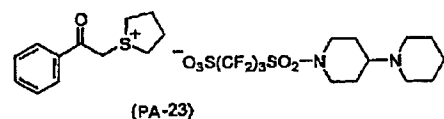
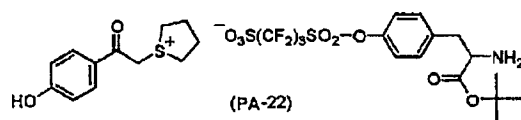
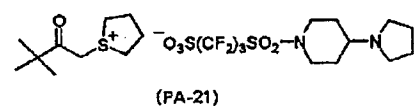
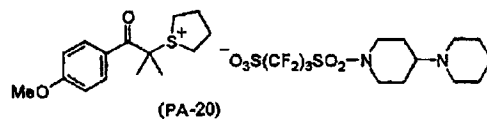
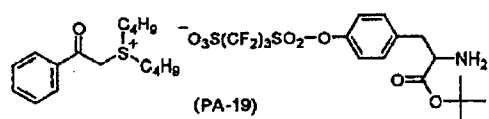
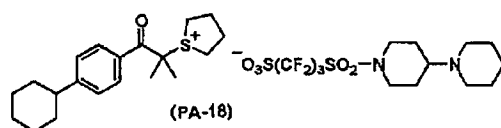
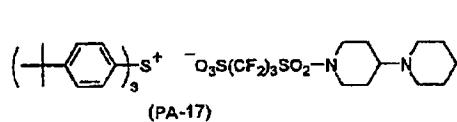
質子接受性質可藉由測量 pH 而證實。

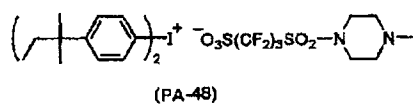
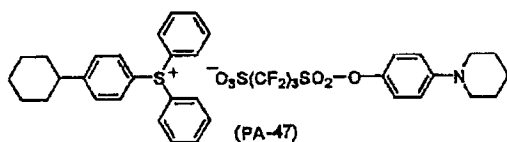
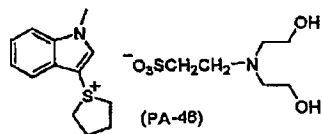
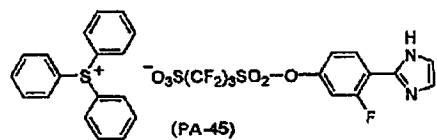
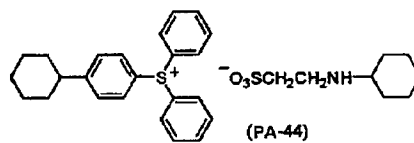
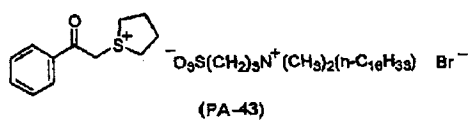
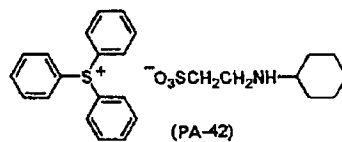
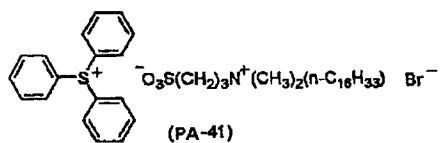
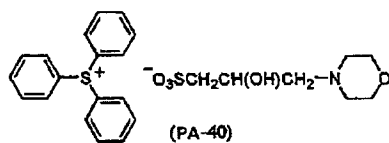
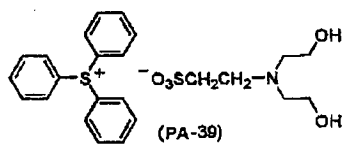
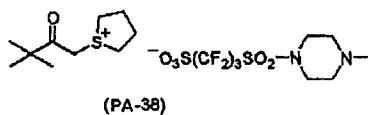
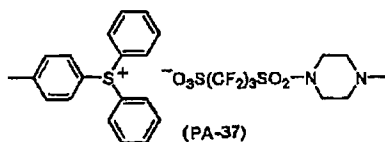
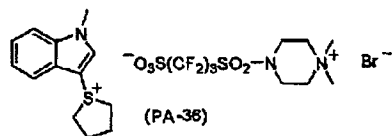
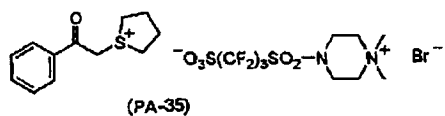
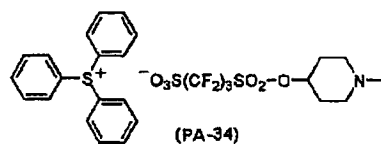
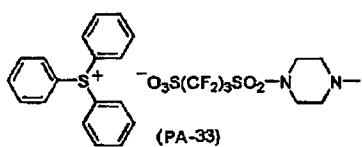
以下顯示在以光似射線或輻射照射時可產生由式 (PA-I) 表示之化合物的化合物 (PA) 之指定實例，但是本發

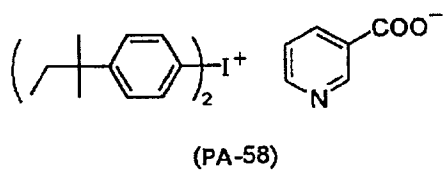
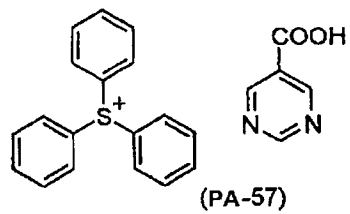
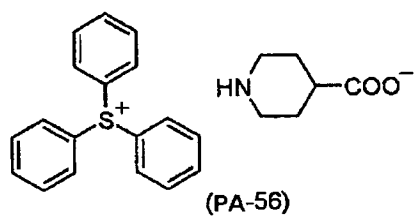
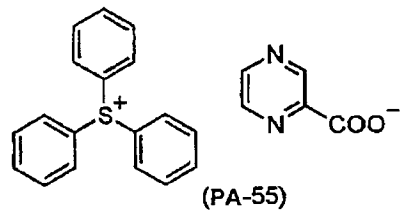
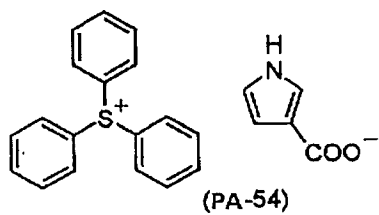
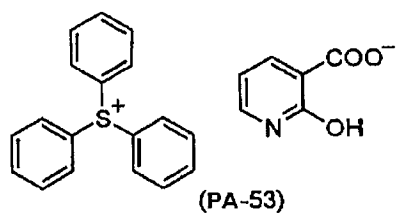
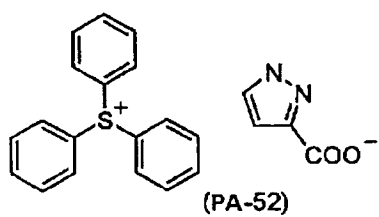
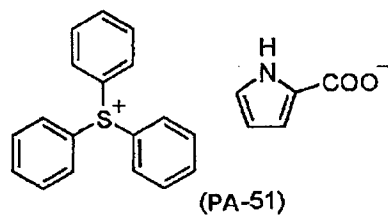
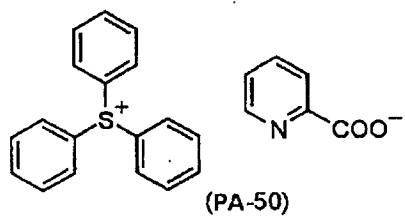
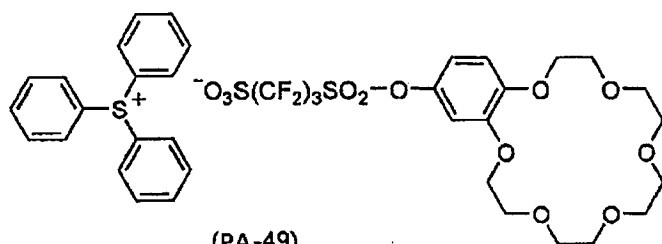
200921276

明 不 受 其 限 制 。



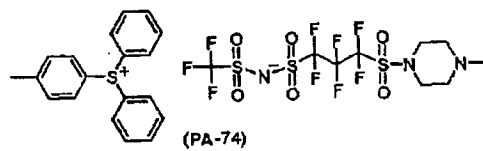
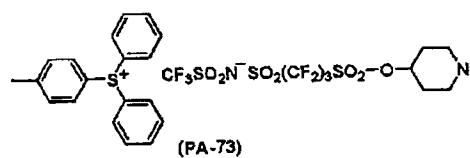
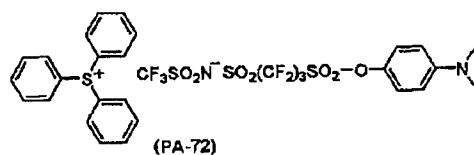
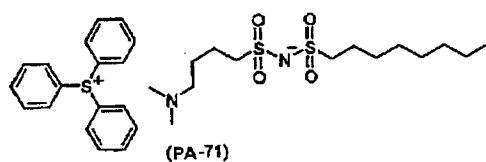
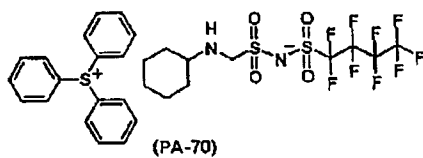
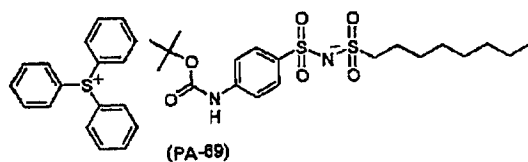
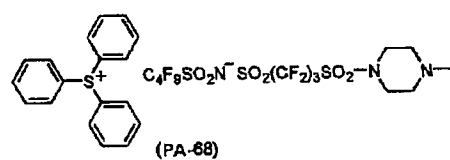
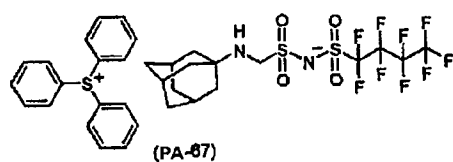
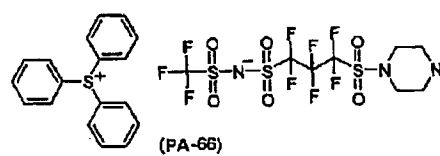
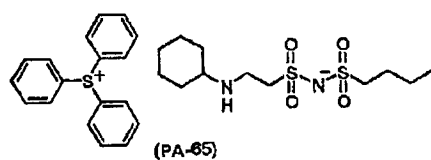
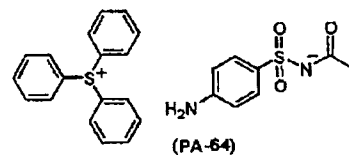
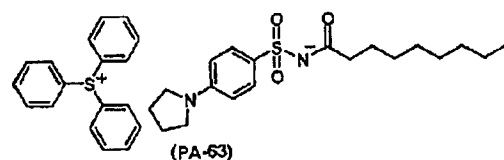
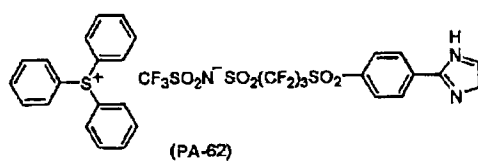
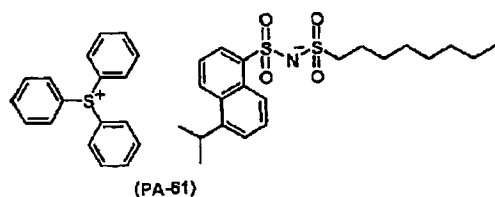
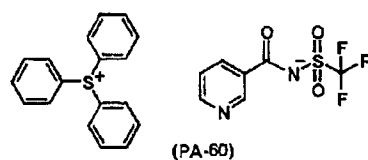
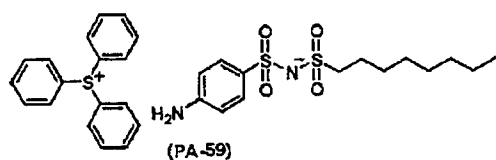


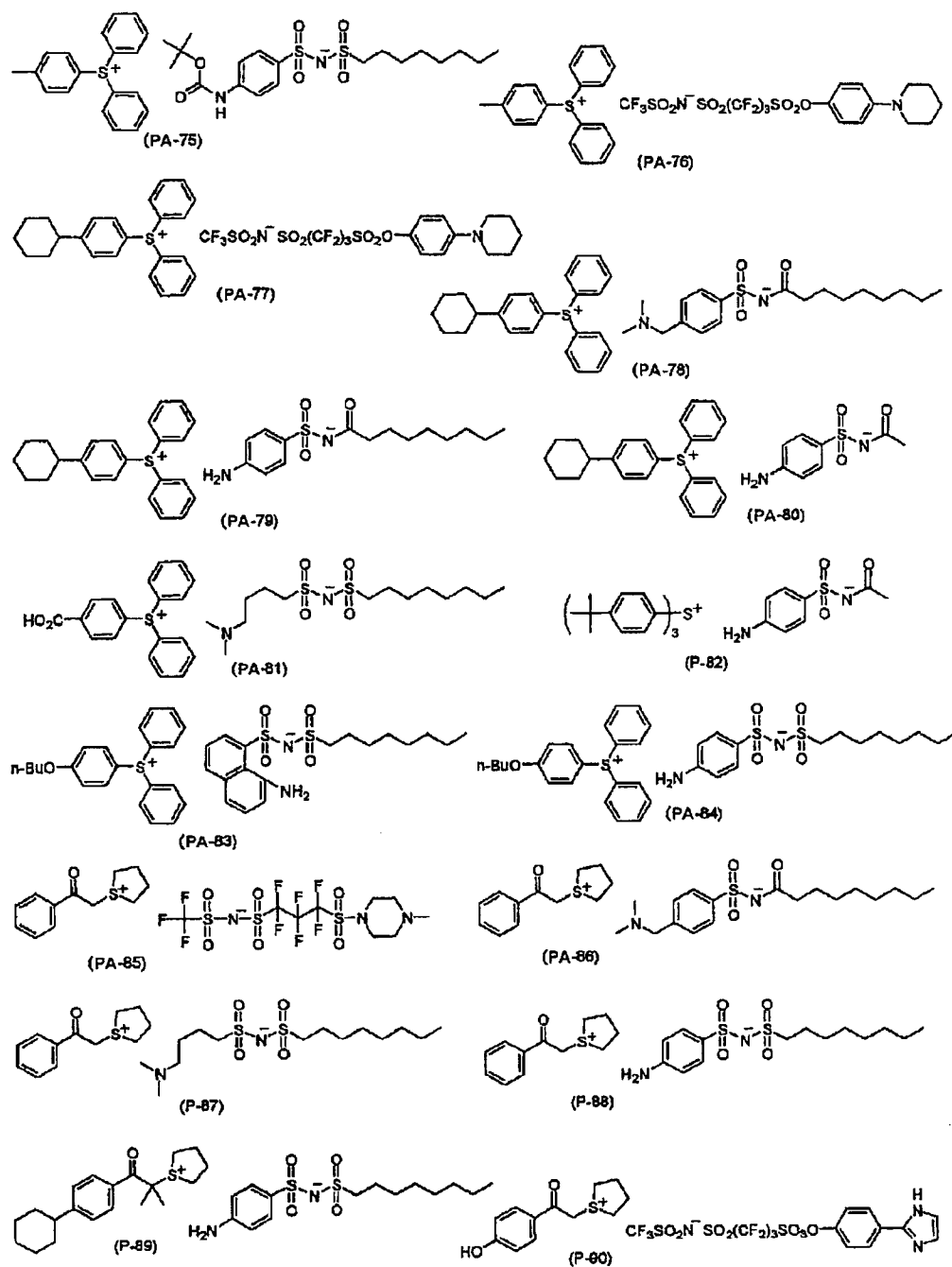


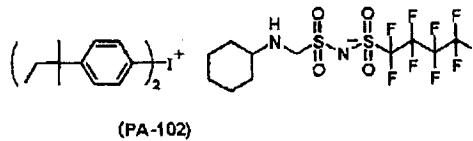
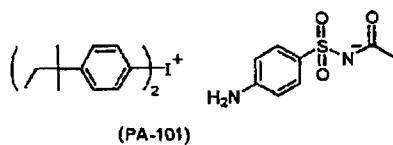
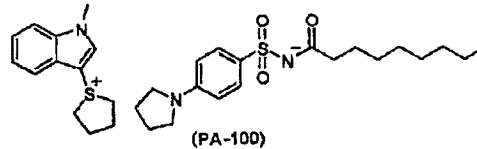
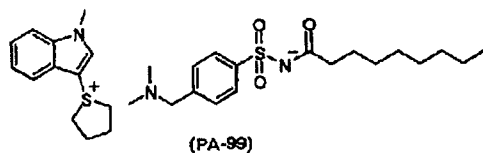
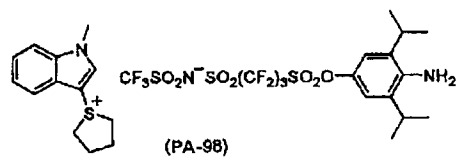
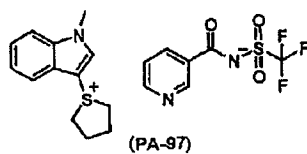
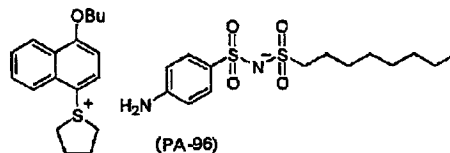
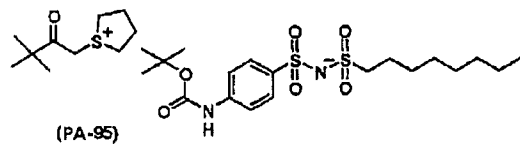
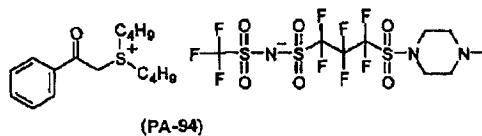
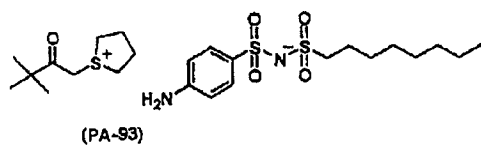
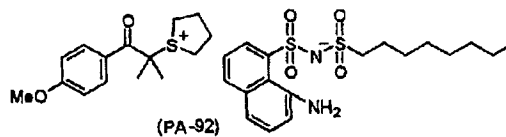
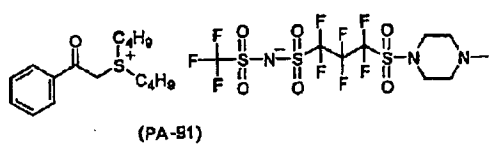


這些化合物可依照 JP-T-11-501909 號專利（在此使用之名詞”JP-T”指「PCT 專利申請案之公告日文翻譯」）及 JP-A-2003-246786 號專利揭示之鹽交換法，自由式 (PA-I) 表示之化合物或其鋰、鈉或鉀鹽與銨或銻之氫氧化物、溴化物、氯化物等容易地合成。

以下顯示在以光似射線或輻射照射時可產生由式 (PA-II) 表示之化合物的化合物 (PA) 之指定實例，但是本發明不受其限制。







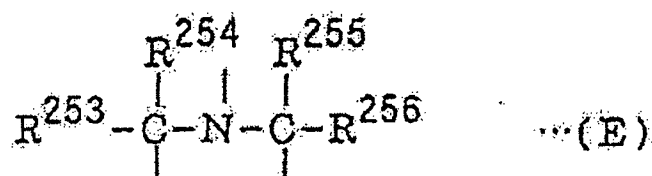
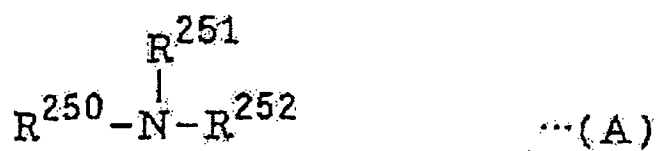
這些化合物可藉一般磺酸酯化反應或磺醯胺化反應而容易地合成。例如此化合物可藉一種選擇性地反應鹵化雙磺醯基化合物之一側的鹵化磺醯基部分、與含由式 (PA-II) 表示之部分結構的胺及醇而形成磺醯胺鍵與磺酸酯鍵，然後水解另一側之鹵化磺醯基部分的方法，或一種以含由式 (PA-II) 表示之部分結構的胺及醇將環形磺酸酐開環的方法而得。含由式 (PA-II) 表示之部分結構的胺及醇可藉由在鹼性條件下反應胺及醇酐與酐（如 $(R'O_2C)_2O$ 或 $R'O_2CCl$ ）及酸鹵化合物而合成。

化合物 (PA) 在本發明正型光阻組成物中之含量按組成物之固體含量計較佳為 0.1 至 20 質量%，而且更佳為 0.1 至 10 質量%。

[4] 有機鹼性化合物：

含於本發明光阻組成物之有機鹼性化合物較佳為一種鹼性較酚強之化合物。有機鹼性化合物之分子量通常為 100 至 900，較佳為 150 至 800，而且更佳為 200 至 700。含氮鹼性化合物特佳地用於本發明。

較佳之含氮鹼性化合物為一種具有任何以下結構 (A) 至 (E) 作為較佳化學環境之化合物。式 (B) 至 (E) 可為環形結構之一部分。



在式(A)中， R^{250} 、 R^{251} 與 R^{252} 可為相同或不同，各表示氫原子、烷基（較佳為具有1至20個碳原子）、環烷基（較佳為具有3至20個碳原子）、或芳基（較佳為具有6至20個碳原子），而且 R^{251} 與 R^{252} 可彼此鍵結形成環。

烷基可為經取代或未取代，而且經取代烷基較佳為具有1至6個碳原子之胺基烷基、或具有1至6個碳原子之羥基烷基。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 、與 R^{256} 可為相同或不同，各表示具有1至6個碳原子之烷基。

更佳化合物為在分子中具有二或更多個化學環境不同之氮原子的含氮鹼性化合物，而且特佳化合物為含經取代或未取代胺基及含氮原子環形結構之化合物、或具有烷基胺基之化合物。

此外其可例示至少一種選自具有苯氧基之胺化合物、具有苯氧基之銨鹽化合物、具有磺酸基之胺化合物、及具有磺酸基之銨鹽化合物的含氮化合物。

至於胺化合物，其可使用一級、二級及三級胺化合物，而且較佳為一種具有至少一個鍵結氮原子之烷基的胺化合物。胺化合物更佳為三級胺化合物。至於胺化合物，只要至少一個烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）鍵結氮原子，則除了烷基，環烷基（較佳為具有 3 至 20 個碳原子）或芳基（較佳為具有 6 至 12 個碳原子）亦可鍵結氮原子。其較佳為胺化合物在烷基鏈中具有氧原子形成氧伸烷基。分子中氧伸烷基之數量為 1 個或更多，較佳為 3 至 9 個，而且更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）與氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），而且更佳為氧伸乙基。

至於銨鹽化合物，其可使用一級、二級、三級、或四級銨鹽化合物，而且較佳為具有至少一個鍵結氮原子之烷基的銨鹽化合物。至於銨鹽化合物，只要至少一個烷基（較佳為具有 1 至 20 個碳原子）鍵結氮原子，則除了烷基，環烷基（較佳為具有 3 至 20 個碳原子）或芳基（較佳為具有 6 至 12 個碳原子）亦可鍵結氮原子。其較佳為銨鹽化合物在烷基鏈中具有氧原子形成氧伸烷基。分子中氧伸烷基之數量為 1 個或更多，較佳為 3 至 9 個，更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）與氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），而且更佳為氧伸乙基。

。至於銨鹽化合物之陰離子，其例示鹵素原子、磺酸基、硼酸基、磷酸基等，而且特佳為鹵素原子與磺酸基。至於鹵素原子，其特佳為氟離子、溴離子與碘離子，而且具有 1 至 20 個碳原子之有機磺酸基作為磺酸基特佳。至於有機磺酸基，其例示具有 1 至 20 個碳原子之烷基磺酸基、與芳基磺酸基。烷基磺酸基之烷基可具有取代基，其例示例如氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、醯基、芳基等。至於烷基磺酸基，其特別地例示甲磺酸基、乙磺酸基、丁磺酸基、己磺酸基、辛磺酸基、苄基磺酸基、三氟甲磺酸基、五氟乙磺酸基、與九氟丁磺酸基。至於芳基磺酸基之芳基，其例示苯環、萘環與蒽環。苯環、萘環與蒽環可具有取代基，而且例如具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分枝烷基、及具有 3 至 6 個碳原子之環烷基作為取代基較佳。至於直鏈或分枝烷基與環烷基，其特別地例示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、與環己基。至於其他取代基，其例示具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、與醯氧基。

具有苯氧基之胺化合物及具有苯氧基之銨鹽化合物為各在胺化合物或銨鹽化合物之烷基的氮原子對立側終端處具有苯氧基之化合物。苯氧基可具有取代基。至於苯氧基之取代基，其例示例如烷基、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、醯氧基、與芳氧基。取代基可對 2-至 6-位置任意處取代。取代基之數量可為任何 1 至 5 之範圍。

其較佳爲在苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。分子中氧伸烷基之數量爲 1 個或更多，較佳爲 3 至 9 個，而且更佳爲 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳爲氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳爲氧伸乙基。

在具有磺酸基之胺化合物及具有磺酸基之銨鹽化合物中，磺酸基可爲任何烷基磺酸基、環烷基磺酸基與芳基磺酸基。其較佳爲在烷基磺酸基之情形，烷基具有 1 至 20 個碳原子，在環烷基磺酸基之情形，環烷基具有 3 至 20 個碳原子，及芳基磺酸基之情形，芳基具有 6 至 12 個碳原子。各烷基磺酸基、環烷基磺酸基與芳基磺酸基可具有取代基，例如鹵素原子、氰基、硝基、羰基、羧酸基、與磺酸基作爲取代基較佳。

其較佳爲在苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。分子中氧伸烷基之數量爲 1 個或更多，較佳爲 3 至 9 個，而且更佳爲 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳爲氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳爲氧伸乙基。

至於鹼性化合物之較佳指定實例，其例示胍、胺基吡啶、胺基烷基吡啶、胺基吡咯啶、茚啉、咪啉、吡啉、吡啶、嘧啶、嘌呤、咪啉、吡啉、嘧啶、胺基嗎啉、與胺基烷基嗎啉。這些化合物可具有取代基，而且至於較佳取代基，其例示胺基、胺基烷基、烷基胺基、胺基芳基、芳基胺基、烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、芳基、芳氧基

、硝基、羥基、與氰基。

至於特佳化合物，其例示胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、N-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4,5-二苯基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-二甲胺基吡啶、4-二甲胺基吡啶、2-二乙胺基吡啶、2-(胺基甲基)吡啶、2-胺基-3-甲基吡啶、2-胺基-4-甲基吡啶、2-胺基-5-甲基吡啶、2-胺基-6-甲基吡啶、3-胺基乙基吡啶、4-胺基乙基吡啶、3-胺基吡咯啶、哌啶、N-(2-胺基乙基)哌啶、N-(2-胺基乙基)哌啶、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、2-亞胺基哌啶、1-(2-胺基乙基)吡咯啶、吡唑、3-胺基-5-甲基吡唑、5-胺基-3-甲基-1-對甲苯基吡唑、吡啶、2-(胺基甲基)-5-甲基吡啶、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡啶啉、3-吡啶啉、N-胺基嗎啉、與N-(2-胺基乙基)嗎啉，但是本發明不受其限制。

亦可使用四烷銨鹽型含氮鹼性化合物。至於此化合物，其特佳為具有1至8個碳原子之氫氧化四烷銨（例如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四（正丁）銨）。這些含氮鹼性化合物係單獨使用，或者將二或更多種化合物組合使用。

組成物中產酸劑與有機鹼性化合物之使用比例較佳為1.0至300之（產酸劑）/（有機鹼性化合物）（莫耳比例）。即關於敏感度與解析度，莫耳比例較佳為1.0或更大，及關於防止由於光阻圖案因曝光後直到熱處理之老化而變

厚造成解析度降低，其較佳為 300 或更小。（產酸劑）/（有機鹼性化合物）（莫耳比例）更佳為 1.5 至 200，而且仍更佳為 2.0 至 150。

[5] 界面活性劑：

較佳為本發明之光阻組成物進一步含氟及/或矽界面活性劑（氟界面活性劑與矽界面活性劑、含氟原子與矽原子之界面活性劑）任一或二或更多種。

含氟及/或矽界面活性劑則可使本發明之光阻組成物使用 250 奈米或更小，特別是 220 奈米或更小之曝光光源提供一種敏感度與解析度優良，及黏附與顯影之缺陷小的光阻圖案。

這些氟及/或矽界面活性劑揭示於例如 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2002-277862 號專利、美國專利第 5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511、與 5,824,451 號。亦可直接使用以下顯示之市售界面活性劑。

至於可用於本發明之市售氟或矽界面活性劑，其例示例如 Eftop EF301 與 EF303（Shin-Akita Kasei Co., Ltd.製造）、Fluorad FC 430 與 FC431（Sumitomo 3M Limited 製造）、Megafac F171、F173、F176、F189、與 R08（Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造）、Sarfron S-382、SC 101、102、103、104、105、與 106（ASAHI GLASS CO., LTD.

製造)、Troy Sol S-366 (Troy Chemical Co., Ltd.製造)。
此外亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)作為矽界面活性劑。

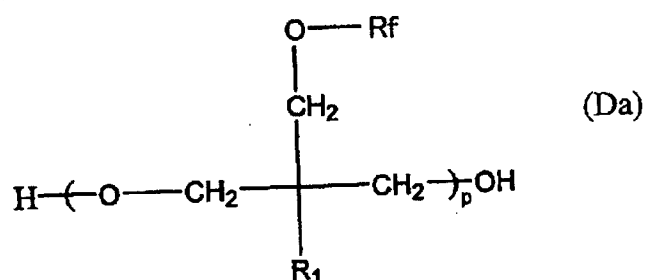
除了以上例示之這些已知界面活性劑，其可使用利用衍生自藉短鏈聚合法(亦稱為短鏈聚合物法)或寡聚合法(亦稱為寡聚物法)所製造氟脂族化合物之具有氟脂族基的聚合物之界面活性劑。氟脂族化合物可藉 JP-A-2002-90991 號專利揭示之方法合成。

至於具有氟脂族基之聚合物，其較佳為具有氟脂族基之單體與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯及(聚(氧伸烷基))甲基丙烯酸酯至少之一的共聚物。至於聚(氧伸烷基)基，其例示聚(氧伸乙基)、聚(氧伸丙基)與聚(氧伸丁基)。此外聚合物可為在相同鏈長內具有鏈長不同之伸烷基的單元，如聚(氧伸乙基與氧伸丙基與氧伸乙基)之嵌段組合、及聚(氧伸乙基與氧伸丙基)之嵌段組合。此外具有氟脂族基之單體與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物不僅可為二元聚合物，亦可為藉由同時共聚合具有二或更多種不同氟脂族基之單體與二或更多種不同之(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)而得之三元或更高共聚物。

至於市售界面活性劑，其可例示例如 Megafac F178、F470、F473、F475、F476、與 F472 (Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)。此外其可例示具有 C_6F_{13} 基丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(

或甲基丙烯酸酯)之共聚物、具有 C_6F_{13} 基丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧伸乙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸丙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物、具有 C_8F_{17} 基丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物、及具有 C_8F_{17} 基丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧伸乙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸丙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之共聚物。

至於較佳界面活性劑，其可例示由下式(Da)表示之界面活性劑。



在式(Da)中，Rf表示氟烷基。

R₁表示氫原子或烷基。

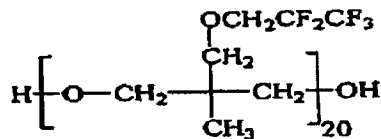
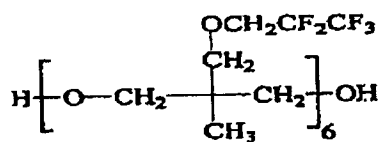
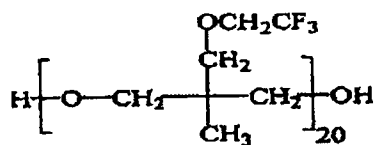
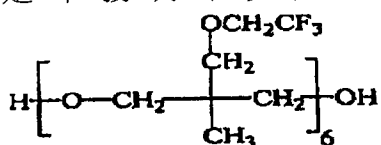
p表示1至30之整數。

式(Da)中由Rf表示之氟烷基較佳為具有1至10個碳原子之氟烷基。氟烷基之全部氫原子均可經氟原子取代，或者一部分氫原子可經氟原子取代。氟烷基可在烷基中具有氧基。至於由Rf表示之氟烷基，其可例示例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、

$-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$ 、
 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、與 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2]_2$ 。

由 R_1 表示之烷基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基。

以下顯示由式 (Da) 表示之界面活性劑的指定實例，但是本發明不受其限制。



界面活性劑之加入量按光阻組成物之總量（除了溶劑）計較佳為 0.0001 至 2 質量%，而且更佳為 0.001 至 1 質量%。

[6] 抗氧化劑：

較佳為本發明之樹脂組成物含抗氧化劑。

抗氧化劑防止有機材料在氧存在下氧化。

用於本發明之抗氧化劑並未特別地限制，只要其有效地抑制通常使用之塑膠等氧化，而且其例示例如酚系抗氧化劑、包含有機酸衍生物之抗氧化劑、含硫抗氧化劑、磷抗氧化劑、胺抗氧化劑、包含胺-醛縮合產物之抗氧化劑、及包含胺-酮縮合產物之抗氧化劑。為了顯示本發明之優點而不降低光阻之功能，這些抗氧化劑中較佳為使用酚系抗氧化劑及包含有機酸衍生物之抗氧化劑。

至於酚系抗氧化劑，其例示例如經取代酚，例如 1-氧基-3-甲基-4-異丙基苯、2,6-二第三丁基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,6-二第三丁基-4-甲基酚、4-羥基甲基-2,6-二第三丁基酚、丁基羥基甲氧苯、2-(1-甲基環己基)-4,6-二甲基酚、2,4-二甲基-6-第三丁基酚、2-甲基-4,6-二壬基酚、2,6-二第三丁基- α -二甲胺基對甲酚、6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯基)-2,4-雙辛硫基-1,3,5-三吡、正十八碳基-3-(4'-羥基-3',5'-二第三丁基苯基)丙酸酯、辛基化酚、經芳烷基取代酚、烷化對甲酚、與位阻酚，及雙、參、多酚，其例示例如 4,4'-二羥基二酚、亞甲基-雙(二甲基-4,6-酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-環己基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基酚)、4,4'-亞甲基-雙(2,6-二第三丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙(6- α -甲基苄基對甲酚)、亞甲基交聯多羥基烷基酚、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、2,2'-二羥基-3,3'-二(α -甲基環己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、烷基化聯酚、位阻聯酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、肆[亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷，此外可直接使用市售抗氧化劑。至於市售抗氧化劑，其例示 Irganox (Ciba Specialty Chemicals Inc. 製造)。

用於本發明之抗氧化劑的指定較佳實例包括 2,6-二第三丁基-4-甲基酚、4-羥基甲基-2,6-二第三丁基酚、2,2'-亞

甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、丁基羥基酚、第三丁基氫醌、2,4,5-三羥基苯丁酮、降二氫癒創木酸、五倍子酸丙酯、五倍子酸辛酯、五倍子酸月桂酯、與檸檬酸異丙酯。這些抗氧化劑中較佳為2,6-二第三丁基-4-甲基酚、4-羥基甲基-2,6-二第三丁基酚、丁基羥基酚、與第三丁基氫醌，而且更佳為2,6-二第三丁基-4-甲基酚與4-羥基甲基-2,6-二第三丁基酚。

抗氧化劑在化學放大光阻組成物中之含量較佳為1 ppm或更大，更佳為5 ppm或更大，仍更佳為10 ppm或更大，又較佳為50 ppm或更大，仍又較佳為100 ppm或更大，而且特佳為100至10,000 ppm。其可使用二或更多種抗氧化劑之混合物。

[7] 溶劑

本發明光阻組成物之以上成分係溶於溶劑及塗覆於撐體上。全部光阻組成物之固體含量的濃度通常較佳為2至30質量%，而且更佳為3至25質量%。

至於在此使用之溶劑，其較佳為含丙二醇一烷醚羧酸酯、丙二醇一烷醚、乳酸烷酯、乙酸酯、烷氧基丙酸烷酯、鏈形酮與環形酮至少之一的溶劑。

至於丙二醇一烷醚羧酸酯，其較佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚丙酸酯與丙二醇一乙醚乙酸酯。

至於丙二醇一烷醚，其較佳為丙二醇一甲醚與丙二醇一乙醚。

至於乳酸烷酯，其較佳為乳酸乙酯與乳酸丁酯。

至於乙酸酯，其較佳為乙酸丁酯。

至於烷氧基丙酸烷酯，其較佳為甲基丙酸甲氧酯與乙基丙酸乙氧酯。

至於鏈形酮，其較佳為甲基戊基酮。

至於環形酮，其較佳為環己酮、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯。

以上之溶劑可一種單獨使用，或者可組合使用。

至於組合之溶劑，其較佳為組合丙二醇一甲醚乙酸酯與丙二醇一甲醚、乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙基丙酸乙氧酯、或甲基戊基酮。

[8] 其他成分

如果必要，則本發明之光阻組成物可進一步含染料與光產鹼劑等。

1. 染料：

染料可用於本發明。

至於較佳染料，其例示油性染料與鹼性染料。特別地，其可例示 Oil Yellow #101、Oil Yellow #103、Oil Pink #312、Oil Green BG、Oil Blue BOS、Oil Blue #603、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black T-505(Orient Chemical Industries, Ltd.之產品)、結晶紫(C.I. 42555)、甲基紫(C.I. 42535)、玫瑰紅 B (C.I. 45170B)、孔雀綠(C.I. 42000)、亞甲基藍(C.I. 52015)等。

2. 光產鹼劑：

至於可加入本發明光阻組成物之光產鹼劑，其可例示

JP-A-4-151156 、 JP-A-4-162040 、 JP-A-5-197148 、
JP-A-5-5995 、 JP-A-6-194834 、 JP-A-8-146608 、
JP-A-10-83079 號專利、及歐洲專利第 622,682 號揭示之化
合物。特別地，其可較佳地使用 2-硝基苄基胺甲酸酯、2,5-
二硝基苄基環己基胺甲酸酯、N-環己基-4-甲基苯基磺醯胺
、與 1,1-二甲基-2-苯基乙基-N-異丙基胺甲酸酯。這些光產
鹼劑係爲了改良光阻形式等目的而加入。

[9] 圖案形成方法：

本發明之光阻組成物係塗覆在基板上形成薄膜。塗膜
之厚度較佳爲 0.05 至 4.0 微米。

如果必要，則本發明可使用市售無機或有機抗反射膜
。亦可塗覆抗反射膜作爲光阻之上及下層。

至於作爲光阻下層之抗反射膜，其可使用無機薄膜類
，例如鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、非晶矽等，
及有機薄膜類，例如包含光吸收劑與聚合物材料之薄膜。
前者在薄膜形成中需要如真空沉積裝置、CVD 裝置或濺射
裝置之設備。至於有機抗反射膜，其例示例如包含二苯基
胺衍生物與經甲醛修改三聚氰胺樹脂之縮合產物、鹼溶性
樹脂及光吸收劑者，如 JP-B-7-69611 號專利（在此使用之
名詞“JP-B”指「經審查日本專利公告」）所揭示，順丁烯二
酸酐共聚物與二胺型光吸收劑之反應產物，如美國專利第
5,294,680 號所揭示，含樹脂黏合劑與羥甲基三聚氰胺系列
熱交聯劑之抗反射薄膜，如 JP-A-6-118631 號專利所揭示
，在相同分子中具有羧酸基、環氧基與光吸收基之丙烯酸

樹脂型抗反射膜，如 JP-A-6-118656 號專利所揭示，包含經甲基三聚氰胺與二苯基酮系列光吸收劑之抗反射膜，如 JP-A-8-87115 號專利所揭示，及藉由將低分子量光吸收劑加入聚乙烯醇樹脂而得之抗反射膜，如 JP-A-8-179509 號專利所揭示。

至於有機抗反射膜，亦可使用市售產品，如 Brewer Science 製造之 DUV-30 系列與 DUV-40 系列，及 Shipley Co. 製造之 AR-2、AR-3 與 AR-5。

至於光阻上層用有機抗反射膜，亦可使用如 AZ Electronic Materials 製造之 AQUATAR-II、AQUATAR-III 與 AQUATAR-VII 的有機抗反射膜。

在精密積體電路元件製造中之光阻膜上圖案形成程序中，其將本發明之正型光阻組成物塗覆在基板（例如矽/塗覆二氧化矽基板、玻璃基板、ITO 基板、石英/塗覆氧化鉻基板等）上形成光阻膜，及將光阻膜以光似射線或輻射（如 KrF 準分子雷射光束、電子束、EUV 射線等）照射、加熱、顯影、清洗、及乾燥，藉此可形成良好之光阻圖案。

至於用於顯影程序之鹼顯影液，其可使用以下之鹼水溶液（通常為 0.1 至 20 質量%）：無機鹼，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等，一級胺，例如乙胺、正丙胺等，二級胺，例如二乙胺、二正丁胺等，三級胺，例如三乙胺、甲基二乙基胺等，醇胺，例如二甲基乙醇胺、三乙醇胺等，四級銨鹽，例如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等，及環形胺，例如吡咯、哌

啖等。適量之醇（例如異丙醇等）及非離子性界面活性劑可加入鹼之水溶液。

這些顯影液中較佳為四級銨鹽，而且更佳為氫氧化四甲銨與膽鹼。

鹼顯影液之 pH 通常為 10 至 15。

實例

本發明參考實例而進一步詳述，然而本發明絕不受其限制。

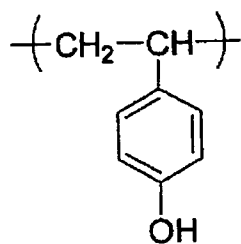
用於實例及比較例之聚合物列於以下表 1。

在以下表中，“-”表示未加入對應化合物。

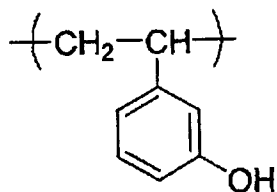
表 1

樹脂	重量平均 分子量	組成物之單元			組成物之比例			多分散性
		(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
A-1	15,000	I-1	II-18	III-1	30	10	60	1.35
A-2	12,000	I-3	II-18	III-1	21	12	67	1.35
A-3	12,000	I-1	II-13	III-2	20	12	68	1.25
A-4	8,000	I-19	II-58	III-1	25	10	65	1.40
A-5	15,000	I-1	II-25	III-1	26	5	69	1.60
A-6	10,000	I-28	II-25	III-1	20	4	76	1.65
A-7	13,000	I-44	II-25	III-1	29	7	64	1.45
A-8	9,000	I-1	II-39	III-1	30	15	55	1.40
A-9	13,000	I-1	II-40	III-1	28	10	62	1.55
A-10	10,000	I-28	II-40	III-1	32	6	62	1.30
A-11	18,000	I-1	II-41	III-1	20	5	75	1.50
A-12	8,000	I-1	II-44	III-1	18	5	77	1.35
A-13	6,000	I-2	II-56	III-2	23	4	73	1.40
A-14	10,000	I-28	II-6	III-1	28	9	63	1.50
A-15	14,000	I-30	II-10	III-1	19	9	72	1.45
A-16	13,000	I-1	-	III-1	29	0	71	1.35
A-17	15,000	I-28	-	III-1	30	0	70	1.30
A-18	12,000	I-2	苯乙烯	III-1	30	10	60	1.50
A-19	14,000	THP	II-13	III-1	30	10	60	1.45

以下顯示作為樹脂(A)之單元(III)的結構。

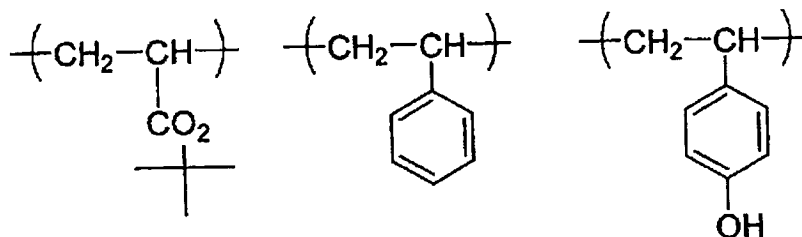


(III-1)

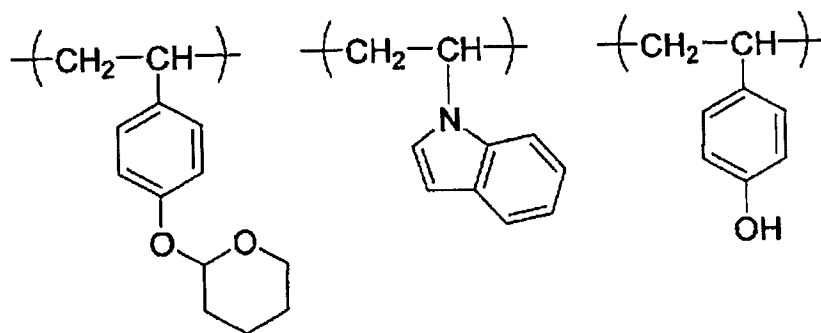


(III-2)

以下顯示作為樹脂(A)之 A-18 的結構。



以下顯示作為樹脂(A)之 A-19 的結構。



合成例 1

聚合物(A-1)之合成

將 4-乙醯氧基苯乙烯 (29.19 克) (0.18 莫耳)、12.80 克 (0.09 莫耳) 之甲基丙烯酸第三丁酯、4.66 克 (0.03 莫耳) 之 4-乙烯基喹啉、與 3.45 克 (0.015 莫耳) 之聚合引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries 製造) 溶於 148.99 克之環己酮。將環己酮 (37.25 克) 置於反應容器中且在氮氣大氣下在 80℃ 將以上溶液經 6 小時滴入反應系統。在滴入後加熱 2 小時同時將反應溶液攪拌，然後冷卻至室溫。將溶液滴入 2.5 公升之己烷中因而沉澱，及將聚合

物過濾。將過濾之固體以 500 毫升之己烷約略地清洗及在低壓下乾燥而得到 41.30 克之甲基丙烯酸第三丁酯/4-乙烯基喹啉/4-乙醯氧基苯乙烯共聚物。

在反應容器中將所得聚合物 (40.00 克) 溶於 92 毫升之乙酸乙酯與 92 毫升之甲醇後，將 39.78 克之甲氧鈉的 28% 甲醇溶液加入溶液且攪拌 3 小時，然後將氫氯酸加入系統以使其為酸性。對其加入乙酸乙酯 (500 毫升)，及將反應溶液以 200 毫升之蒸餾水清洗 5 次。將有機層取出及濃縮，然後溶於 150 毫升之甲醇。將溶液滴入 1.5 公升之蒸餾水/甲醇 (7/3)，及將沉澱聚合物過濾。將過濾之固體以 500 毫升之蒸餾水/甲醇 (7/3) 約略地清洗及在低壓下乾燥而得到 29.46 克之甲基丙烯酸第三丁酯/4-乙烯基喹啉/4-乙醯氧基苯乙烯共聚物。共聚物藉 GPC 之重量平均分子量為 15,000，及多分散性 (M_w/M_n) 為 1.35。

以上表 1 所示樹脂係以如合成例 1 之相同方式合成。

實例 1 至 26 及比較例 1 至 4

(1) 正型光阻之製備及塗覆：

將以下表 2 所示各成分溶於溶劑中，及將所得溶液經孔徑為 0.1 微米之薄膜過濾器精確地過濾而得到光阻溶液。

以旋塗器 ACT8 (Tokyo Electron Limited 製造) 對 8 吋矽晶圓實行六甲基二矽氮烷處理，然後塗覆以上得到之光阻溶液及在 130℃ 乾燥 60 秒而得到平均膜厚為 420 奈米之薄膜。

表 2

實例 號碼	樹脂 (0.966 克)	產酸劑 (0.03 克)			有機鹼性 化合物 (0.003 克)	界面 活性劑 (0.001 克)	溶劑 (14 克)			染料 (0.03 克)	抗氧化劑 (100 ppm)
				比例					比例		
實例 1	A-1	z35	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 2	A-2	z36	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 3	A-3	z55	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 4	A-4	z84	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 5	A-5	z35	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 6	A-6	z36	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	70/30	-	-
實例 7	A-7	z55	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	60/40	-	-
實例 8	A-8	z84	-	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 9	A-9	z35	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 10	A-10	z36	-	100	C-1	D-1	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 11	A-11	z55	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 12	A-12	z84	-	100	C-1	D-2	E-1	-	100	-	-
實例 13	A-13	z36	-	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 14	A-14	z55	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 15	A-15	z84	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	70/30	-	-
實例 16	A-1	z2	-	100	C-1	D-2	E-1	E-3	80/20	-	G-1
實例 17	A-1	z1	z35	60/40	C-1	D-2	E-1	-	100	-	-
實例 18	A-1	z7	z36	50/50	C-1	D-2	E-1	E-3	60/40	-	-
實例 19	A-1	z23	z40	50/50	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 20	A-5	z2	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 21	A-5	z84	z55	70/30	C-1	D-1	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 22	A-5	z35	z84	80/20	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	G-1
實例 23	A-5	z71	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 24	A-5	z55	z1	50/50	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 25	A-10	z84	z7	50/50	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
實例 26	A-10	z36	z32	70/30	C-2	D-2	E-1	E-4	70/30	-	G-1

比較例 1	A-16	z2	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
比較例 2	A-17	z2	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-
比較例 3	A-18	z1	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	F-1	-
比較例 4	A-19	z1	-	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20	-	-

用於實例及比較例之成分如下：

有機鹼性化合物：

C-1：氫氧化四（正丁基）鉍

C-2：三正己胺

界面活性劑：

D-1: Megafac F176 (氟界面活性劑，Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)

D-2: PF6320 (OMNOVA Solution Inc.製造)

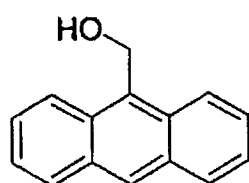
溶劑：

E-1: 丙二醇一甲醚乙酸酯

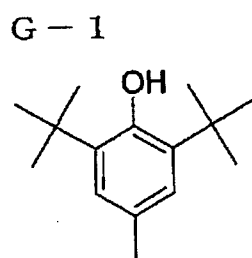
E-2: 丙二醇一甲醚

E-3: 乳酸乙酯

E-4: 甲基戊基酮

染料：

(F-1)

抗氧化劑：

(2)正型光阻組成物之形成方法

以 KrF 準分子雷射掃描器 (PAS5500/850C，ASML 製造，波長：248 奈米，NA: 0.70， σ : 0.80) 使所得光阻膜接受圖案曝光。在照射後將光阻膜在 130℃ 烘烤 60 秒，然後以 2.38 質量 % 氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液浸漬處理 60 秒，以純水清洗 30 秒及乾燥。依照以下方法評估所得圖案。

(2-1) 敏感度

以掃描電子顯微鏡 (S-9260, Hitachi, Ltd.製造) 觀察所得圖案之線寬，而且取 0.20 微米線 (線/間隙：1/1) 之光罩變成 0.20 微米所需能量作為敏感度。

(2-2) 解析度之評估

在以上 (2-1) 所得敏感度中，以相同之掃描電子顯微鏡觀察解析多少微米之 1/1 的線/間隙。

(2-3) LWR (線寬粗度) 之評估

在以上 (2-1) 所得敏感度中，對以 0.20 微米線圖案 (線/間隙：1/1) 之光罩得到之 0.20 微米寬之線，以掃描電子顯微鏡 (S-9220, Hitachi, Ltd.製造) 在測量監視器中於多處 (在 1 微米之長度中的 64 點) 偵測線寬，而且取偵測位置處不規則之分散性 (3σ) 作為 LWR 之指數。

(2-4) 殘餘駐波之評估

在以上 (2-1) 所得敏感度中，以掃描電子顯微鏡 (S-4800, Hitachi, Ltd.製造) 觀察在 0.20 微米線 (線/間隙：1/1) 之光罩為 0.20 微米時之光阻圖案側壁，及依照以下五級評估。

A：完全未觀察到駐波且圖案側壁非常清楚之情形。

B：觀察到一些駐波，或者在圖案側壁上觀察到不均勻之情形。

C：明顯地觀察到駐波之情形。

D：稍微強烈地觀察到駐波之情形。

E：非常強烈地觀察到駐波之情形。

(2-5)擺動之評估

藉以上(1)正型光阻之製備及塗覆的方法製備平均膜厚為360奈米、380奈米、400奈米、440奈米、460奈米、與480奈米之薄膜，而且依照以上(2)正型光阻組成物之形成方法形成圖案。在(2-1)所得平均膜厚為420奈米之敏感度中測量各膜厚之0.20微米線（線/間隙：1/1）之光罩的線寬。取以上測量所得線寬之最大值與最小值間的差異作為擺動值。

實例1至26及比較例1至4之結果示於以下表3。

表 3

實例號碼	敏感度 (毫焦/平方公分)	解析度 (奈米)	LWR (奈米)	駐波 (五級評估)	SW (奈米)
實例 1	14	145	6.3	A	30
實例 2	24	155	6.8	B	31
實例 3	25	155	6.7	B	42
實例 4	20	170	7.4	C	50
實例 5	18	150	6.7	A	36
實例 6	25	160	7.5	A	34
實例 7	18	155	6.3	B	28
實例 8	20	140	6.4	B	42
實例 9	22	160	7.2	A	25
實例 10	16	165	8.7	A	41
實例 11	25	160	6.7	B	28
實例 12	25	165	7.2	A	35
實例 13	32	175	6.8	B	47
實例 14	18	150	6.3	A	29
實例 15	29	170	8.2	A	32
實例 16	18	165	6.6	A	32
實例 17	17	165	7.4	B	34
實例 18	20	160	7.5	A	34
實例 19	25	170	9.2	A	35
實例 20	26	170	8.8	A	33
實例 21	24	170	7.9	A	30
實例 22	18	155	6.1	A	32
實例 23	16	145	6.3	A	36
實例 24	20	160	8.9	B	42
實例 25	23	165	7.2	A	34
實例 26	22	165	6.3	A	31

比較例 1	46	185	14.2	E	85
比較例 2	48	190	15.5	D	90
比較例 3	37	180	13.8	C	48
比較例 4	44	190	11.2	C	45

由表 3 之結果可知，對於 KrF 準分子雷射曝光形成之圖案，相較於使用比較性化合物之情形，本發明正型光阻組成物之敏感度與解析度高，LWR 與擺動性能優良，及駐波極小。

實例 27 至 41 及比較例 5 與 6

(3) 圖案之製造及評估 (EB)

將以下表 4 所示各成分溶於溶劑中，及將所得溶液經孔徑為 0.1 微米之薄膜過濾器精確地過濾而得到光阻溶液。

將光阻溶液以旋塗器 Mark 8 (Tokyo Electron Limited 製造) 塗覆在已接受六甲基二矽氮烷處理之矽晶圓上，及在 130℃ 烘烤 60 秒而得到平均膜厚為 300 奈米之光阻膜。

將光阻膜以電子束成像設備 (HL750, Hitachi, Ltd. 製造，加速電壓：50 KeV) 之電子束照射。將光阻膜在照射後於 130℃ 烘烤 60 秒，然後以 2.38 質量%氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液浸漬處理 60 秒，以水清洗 30 秒及乾燥。依照以下方法評估所得圖案。

表 4

實例號碼	樹脂 (0.966 克)	產酸劑 (0.03 克)		有機鹼性 化合物 (0.003 克)	界面活性劑 (0.001 克)	溶劑 (14 克)		
			比例					比例
實例 27	A-1	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 28	A-2	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 29	A-3	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 30	A-4	z84	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 31	A-5	z7	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 32	A-6	z35	100	C-1	D-2	E-1	E-2	70/30
實例 33	A-7	z7	100	C-1	D-2	E-1	E-2	60/40
實例 34	A-8	z84	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 35	A-9	z7	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 36	A-10	z7	100	C-1	D-1	E-1	E-2	80/20
實例 37	A-11	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 38	A-12	z84	100	C-1	D-2	E-1	-	100
實例 39	A-13	z36	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 40	A-14	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 41	A-15	z84	100	C-1	D-2	E-1	E-2	70/30
比較例 5	A-16	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
比較例 6	A-17	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20

(3-1) 敏感度

以掃描電子顯微鏡 (S-9260, Hitachi, Ltd. 製造) 觀察所得圖案之線寬，而且取 0.15 微米線 (線/間隙: 1/1) 之光罩變成 0.15 微米所需能量作為敏感度。

(3-2) 解析度之評估

在以上 (3-1) 所得敏感度中，以相同之掃描電子顯微鏡觀察解析多少微米之 1/1 的線/間隙。

(3-3) LWR 之評估

在以上 (3-1) 所得敏感度中，以相同之掃描電子顯微鏡測量在 0.15 微米線圖案 (線/間隙: 1/1) 之光罩為 0.15 微米時之 LWR。

實例 27 至 41 及比較例 5 與 6 之結果示於以下表 5。

表 5

實例號碼	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{平方公分}$)	解析度 (奈米)	LWR (奈米)
實例 27	6.0	85	4.8
實例 28	7.1	70	4.4
實例 29	7.5	90	5.7
實例 30	5.3	150	7.2
實例 31	6.7	90	7.4
實例 32	7.7	100	5.7
實例 33	6.4	95	5.6
實例 34	5.7	95	5.9
實例 35	6.7	95	6.0
實例 36	8.7	100	7.2
實例 37	7.3	95	6.7
實例 38	8.3	90	5.2
實例 39	8.5	135	6.7
實例 40	10.7	110	5.3
實例 41	6.2	80	4.8
比較例 5	15.0	180	13.4
比較例 6	16.9	185	12.5

由表 5 之結果可知，對於藉電子束照射形成之圖案，相較於使用比較性化合物之情形，本發明光阻組成物之敏感度與解析度高，及 LWR 性能優良。

實例 42 至 51 及比較例 7 與 8

(4) 圖案之製造及評估 (EUV)

將以下表 6 所示各成分溶於溶劑中，及將所得溶液經孔徑為 0.1 微米之薄膜過濾器精確地過濾而得到光阻溶液。

將光阻溶液以旋塗器 Mark 8 (Tokyo Electron Limited 製造) 塗覆在已接受六甲基二矽氮烷處理之矽晶圓上，及在 130℃ 烘烤 60 秒而得到平均膜厚為 150 奈米之光阻膜。

將所得光阻膜以 EUV 輻射 (波長: 13 奈米, EUVES, Lithotrack Japan 製造) 在 0 至 20.0 毫焦/平方公分之曝光劑量範圍內，按 0.5 毫焦/平方公分改變曝光劑量而接受曝光，及進一步在 130℃ 烘烤 90 秒。然後以 2.38 質量%氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液測量各曝光劑量之光阻膜溶解速率而得到溶解速率曲線。

表 6

實例號碼	樹脂 (0.966 克)	產酸劑 (0.03 克)		有機鹼性 化合物 (0.003 克)	界面活性劑 (0.001 克)	溶劑 (14 克)		
			比例					比例
實例 42	A-1	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 43	A-3	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 44	A-4	z84	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 45	A-5	z7	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 46	A-6	z35	100	C-1	D-2	E-1	E-2	70/30
實例 47	A-8	z84	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 48	A-10	z7	100	C-1	D-1	E-1	E-2	80/20
實例 49	A-11	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 50	A-13	z36	100	C-2	D-2	E-1	E-2	80/20
實例 51	A-14	z55	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20

比較例 7	A-16	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20
比較例 8	A-17	z2	100	C-1	D-2	E-1	E-2	80/20

敏 感 度 及 解 析 度 (溶 解 對 比) :

在溶解速率曲線中，取在光阻之溶解速率飽和時之曝光劑量作為敏感度，及由溶解速率曲線之直線部分的梯度計算溶解對比（ γ 值）作為解析度之指數。 γ 值越大則溶解對比越佳且解析度越高。

表 7

實例號碼	敏感度 (毫焦/平方公分)	解析度 (γ 值)
實例 42	6.0	6.1
實例 43	7.0	6.1
實例 44	7.0	4.8
實例 45	6.0	6.8
實例 46	7.0	6.8
實例 47	7.0	6.2
實例 48	7.0	6.7
實例 49	7.0	8.3
實例 50	6.0	5.4
實例 51	7.0	6.2
比較例 7	12.0	4.4
比較例 8	13.0	4.1

由表 7 之結果可知，對於藉 EUV 曝光形成之圖案，相較於使用比較性化合物之情形，本發明正型光阻組成物之敏感度與溶解對比高。

如上所述，本發明之正型光阻組成物藉 EUV 照射亦呈現良好之結果。

關於藉電子束、KrF 準分子雷射光束或 EUV 射線照射之圖案形成，依照本發明可提供一種顯示高敏感度、高解析度及良好 LWR，此外降低在 KrF 離子植入法出現之由於駐波造成之擺動、形狀、及高反射基板中光阻膜厚度變動的光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法。

本申請案中已請求外國優先權益之各外國專利申請案之全部揭示在此併入作為參考，如同全部敘述。

【圖式簡單說明】

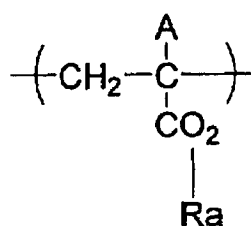
無。

【主要元件符號說明】

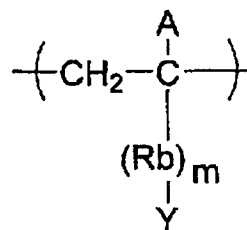
無。

五、中文發明摘要：

一種光阻組成物包括(A)一種樹脂，其包括：一種因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度且由式(I)表示之重複單元、及一種由式(II)表示之重複單元；及(B)一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物：



(I)

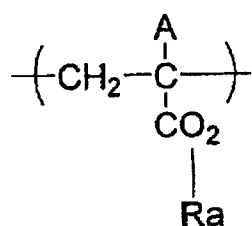


(II)

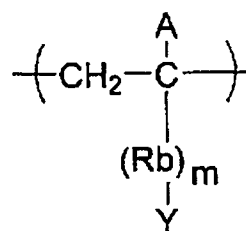
其中 A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基碳氧基、或芳烷基；Ra 表示含因酸之作用可分解基之基；Rb 表示伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基；Y 表示雜環基；及 m 表示 0 或 1。

六、英文發明摘要：

A resist composition includes (A) a resin including: a repeating unit capable of decomposing by the action of an acid to increase solubility in an alkali developing solution and represented by formula (I), and a repeating unit represented by formula (II); and (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic ray or radiation:



(I)



(II)

wherein A represents a hydrogen atom, an alkyl group, a hydroxyl group, an alkoxy group, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, an acyl group, an acyloxy group, a cycloalkyl group, an aryl group, a carboxyl group, an alkyloxycarbonyl group, an alkylcarbonyloxy group, or an aralkyl group; Ra represents a group containing a group capable of decomposing by the action of an acid; Rb represents an alkylene group, a cycloalkylene group, or a group of combining these groups; Y represents a heterocyclic group; and m represents 0 or 1.

十、申請專利範圍：

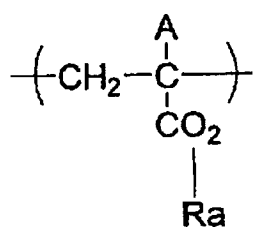
1. 一種光阻組成物，其包含：

(A) 一種樹脂，其包含：

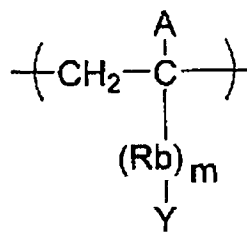
一種因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度且由下式(I)表示之重複單元，及

一種由下式(II)表示之重複單元；及

(B) 一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物：



(I)



(II)

其中

A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基；

Ra 表示含因酸之作用可分解基之基；

Rb 表示伸烷基、環伸烷基、或組合這些基之基；

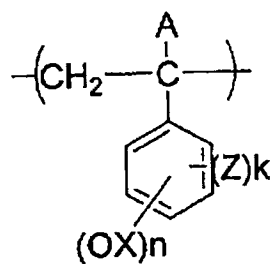
Y 表示雜環基；及

m 表示 0 或 1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中

樹脂(A)進一步包含：

一種由下式(III)表示之重複單元：



(III)

其中

A 表示氫原子、烷基、羥基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基、醯氧基、環烷基、芳基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、或芳烷基；

X 表示氫原子或含因酸之作用可分解基之基，及在有多個 X 時，各 X 可與其他各 X 相同或不同；

Z 表示取代基，及在有多個 Z 時，各 Z 可與其他各 Z 相同或不同；

n 表示 1 至 5 之整數；

k 表示 0 至 4 之整數；及

n 與 k 滿足 $1 \leq n+k \leq 5$ 。

3. 如申請專利範圍第 2 項之光阻組成物，其中

樹脂 (A) 中式 (I) 之 R_a 為由 -C(R_c)(R_d)(R_e) 表示之基

其中

各 R_c、R_d 與 R_e 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基，及

R_d 與 R_e 可彼此鍵結形成環。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中

樹脂 (A) 中式 (II) 之由 Y 表示之雜環基為多環形。

5. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中

樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為單環形。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中

樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為 5-或 6-員環。

7. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中

樹脂(A)中式(II)之由 Y 表示之雜環基為芳族雜環。

8. 一種圖案形方法，其包含：

以如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物形成光阻膜，

將光阻膜曝光，及

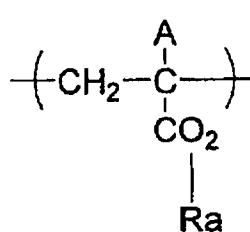
將光阻膜顯影。

七、指定代表圖：

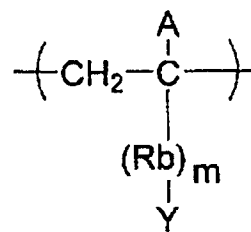
(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

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：

(I)



(II)