



發明專利說明書

(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：97128921

※ 申請日期：97.7.31

※IPC 分類：G03F 7/039

一、發明名稱：(中文/英文)

電子束、X 射線或 EUV 用光阻組成物、光阻膜及使用其之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAM, X-RAY, OR EUV, RESIST FILM, AND PATTERN-FORMING METHOD USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

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)

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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 山下克弘/YAMASHITA, KATSUHIRO
2. 川西安大/KAWANISHI, YASUTOMO

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 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 2007/8/2 特願 2007-202026

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

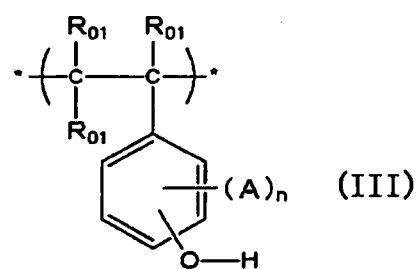
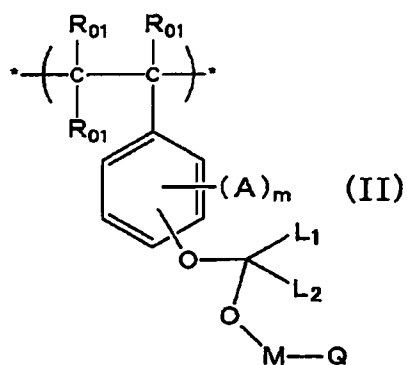
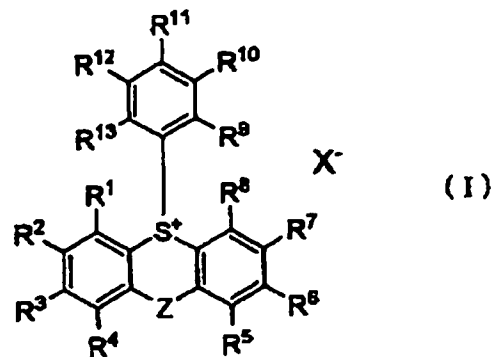
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

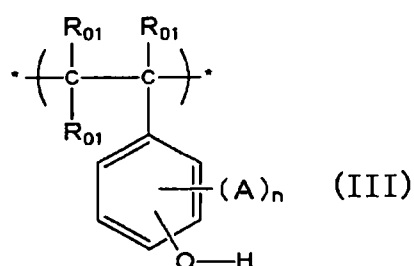
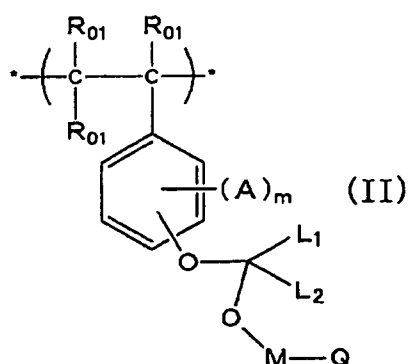
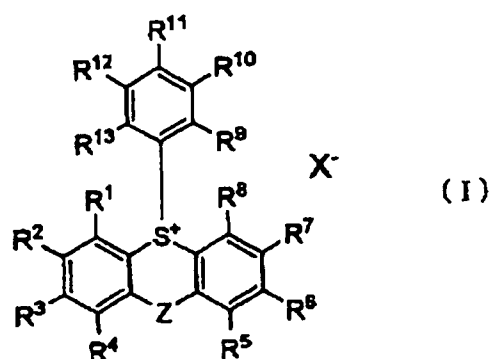
五、中文發明摘要：

一種電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物包括 (A) 一種由下式 (I) 表示之化合物，及 (B) 一種可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂，其包括由下式 (II) 表示之重複單元及由下式 (III) 表示之重複單元：



六、英文發明摘要：

A positive resist composition for electron beam, X-ray or EUV includes (A) a compound represented by the following formula (I), and (B) a resin capable of decomposing by the action of an acid to increase solubility in an alkali developing solution, which includes a repeating unit represented by the following formula (II) and a repeating unit represented by the following formula (III):



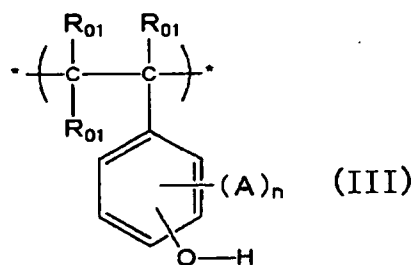
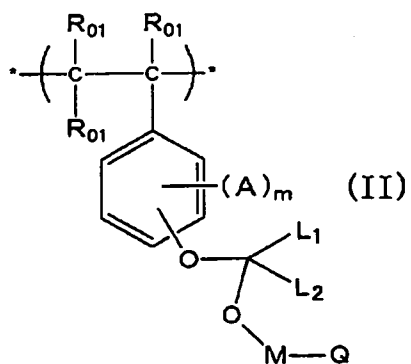
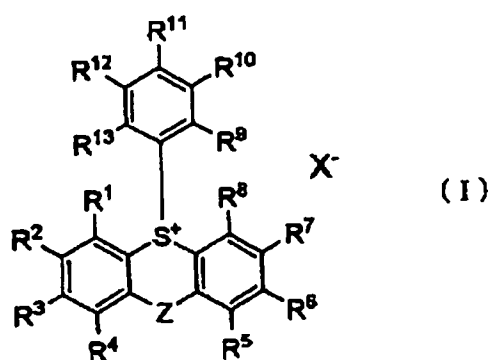
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種可以光似射線或輻射（電子束、X射線、EUV、UV等）照射而改變性質之感光性組成物、一種用於此感光性組成物之化合物、及一種使用此感光性組成物之圖案形成方法。更特別地，本發明關於一種用於半導體（例如IC）製程，如液晶、加熱頭等之電路基板製造，及其他光製造法、微影術印刷板、與酸可硬化組成物之感光性組成物，而且本發明亦關於一種用於此感光性組成物之化合物、及一種使用此感光性組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

化學放大光阻組成物為在以輻射（如遠紫外線）照射之區域可產生酸，因此酸作為觸媒之反應改變以光似射線照射區域與未照射區域在顯影液中溶解度，及在基板上形成圖案之圖案形成材料。

在使用KrF準分子雷射作為曝光光源時，其主要使用在248奈米區域之吸收小的具有聚（羥基苯乙烯）作為基本骨架之樹脂，使得相較於習知使用之二疊氮萘醌/酚醛樹脂確保高敏感度及高解析度且形成良好圖案。

另一方面在使用更短波長之光源，例如ArF準分子雷射（193奈米），作為曝光光源時，由於具有芳族基之化合物在193奈米區域實質上顯示大吸收，即使是以上之化學放大光阻組成物仍不足。

為了解決此問題，其已發展含具有脂環烴結構之樹脂

的 ArF 準分子雷射用光阻。

關於產酸劑（其為化學放大光阻之主要組分），其已知三苯基銻鹽（例如參考美國專利第 6,548,221 號）。

此外在使用如電子束、X 射線與 EUV 之光源時，曝光係在真空下進行，使得具有低沸點之化合物（如溶劑）及因高能量分解之光阻材料揮發而污染曝光設備，即釋氣為嚴重之問題。近年來已對減少釋氣進行各種調查，而且建議各種試驗，例如藉由形成面漆而限制低分子量化合物之揮發（例如參考 EP 1,480,078 號專利）、及加入可抑制聚合物分解之自由基捕捉劑（例如參考美國專利第 6,680,157 號）。關於產酸劑，一些設計亦需要減少釋氣。

產酸劑亦由各種態樣檢驗，如 JP-A-2006-78760（在此使用之名詞“JP-A”指「未審查公告日本專利申請案」）、JP-A-2006-171568、JP-A-2005-37887、JP-A-2005-37888、U.S. 2007/0037091、及 JP-A-2006-215271 號專利。

然而產酸劑在各方面仍不足，使得需要敏感度、解析度、圖案形式、及粗度改良之光阻組成物。

【發明內容】

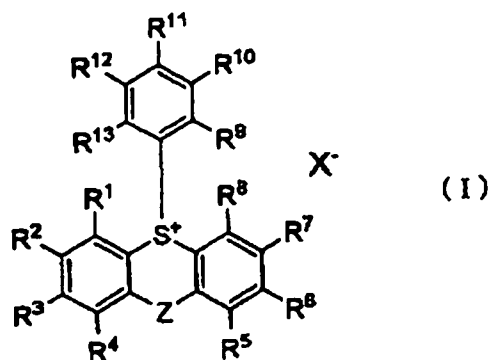
本發明提供一種敏感度、解析度、粗度、圖案形狀、及釋氣特性優良之光阻組成物，而且亦提供一種使用此光阻組成物之圖案形成方法。

以上之目的係藉以下手段達成。

<1> 一種電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其包含：

(A) 一種由下式(I)表示之化合物，及

(B) 一種可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂，其包含由下式(II)表示之重複單元及由下式(III)表示之重複單元：

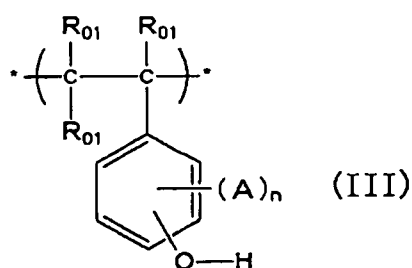
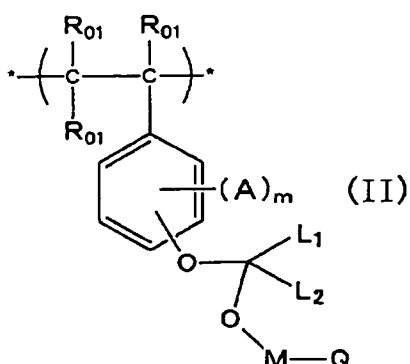


其中

各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，其條件為 R^1 至 R^{13} 至少之一表示含醇系羥基之取代基；

Z 表示單鍵或二價鍵聯基；及

X^- 表示抗衡陰離子；



其中

各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_1 與 L_2 可為彼此相同或不同，而且各 L_1 與 L_2 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基；

M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、或可含雜原子之脂環或芳環基；及

Q、M 與 L_1 至少之二可彼此鍵結形成 5-或 6-員環；

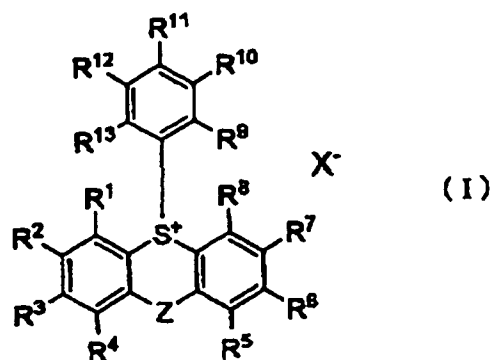
A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數，其條件為 m 與 n 不同時表示 0。

<2> 一種電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其包含：

(A) 一種由下式 (I) 表示之化合物，及

(B) 一種可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂，其包含由下式 (II) 表示之重複單元、由下式 (III) 表示之重複單元、及由下式 (IV) 表示之重複單元：

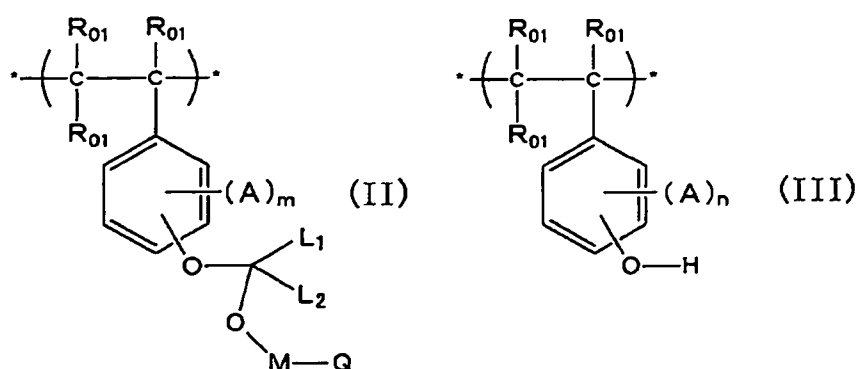


其中

各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，其條件為 R^1 至 R^{13} 至少之一表示含醇系羥基之取代基；

Z 表示單鍵或二價鍵聯基；及

X⁻ 表示抗衡陰離子；



其中

各 R₀₁ 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L₁ 與 L₂ 可為彼此相同或不同，而且各 L₁ 與 L₂ 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基；

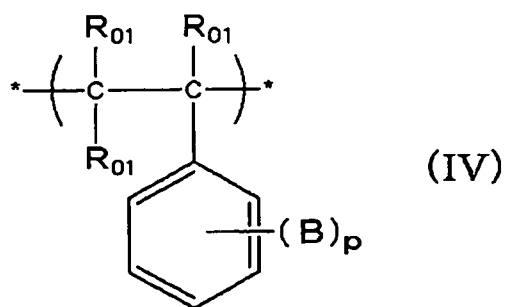
M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、或可含雜原子之脂環或芳環基；及

Q、M 與 L₁ 至少之二可彼此鍵結形成 5-或 6-員環；

A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數；



其中

各 R₀₁ 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子

、氰基、或烷氧基羰基；

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

p 表示 0 至 5 之整數。

<3> 依照<1>或<2>之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中

樹脂(B)具有 5,000 或更小之重量平均分子量。

<4> 依照<1>至<3>任一之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其進一步包含：

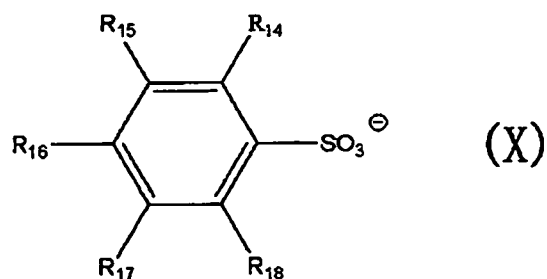
一種鹼性化合物。

<5> 依照<1>至<4>任一之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中

正型光阻組成物之全部固體內容物的濃度為 0.2 至 4 質量 %。

<6> 依照<1>至<5>任一之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中

式(I)中之 X^- 為由下式(X)表示之陰離子：



其中

各 R_{14} 至 R_{18} 獨立地表示氫原子或取代基。

<7> 依照<1>至<6>任一之電子束、X 射線或 EUV 用正型

光阻組成物，其係以電子束、X射線或EUV曝光。

<8> 一種圖案形成方法，其包含：

以依照<1>至<7>任一之組成物形成光阻膜，
將光阻膜以電子束、X射線或EUV曝光，及
將光阻膜顯影。

【實施方式】

以下詳述本發明。

在本發明說明書中基（原子基）之敘述中，未指出經取代或未取代之敘述表示無取代基之基及具有取代基之基。例如「烷基」不僅包括無取代基之烷基（未取代烷基），亦為具有取代基之烷基（經取代烷基）。

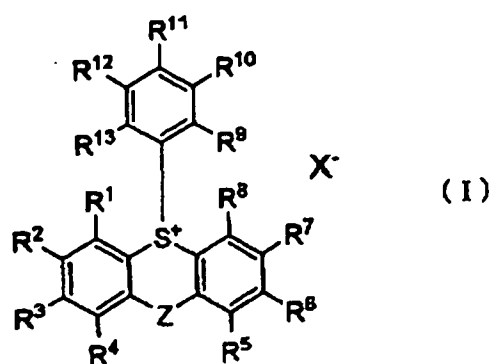
至於在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，本發明使用由式(I)表示之新穎化合物（以下亦稱為「產酸劑 A1」）。

含產酸劑 A1 之光阻組成物可為正型或負型光阻組成物。

本發明之正型光阻組成物含產酸劑(A)、及因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂(B)、如果必要及因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之分子量為3,000或更小之溶解抑制化合物(E)。

本發明之負型光阻組成物含產酸劑(A)、可溶於鹼顯影液之樹脂(C)、及因酸之作用可與溶於鹼顯影液之樹脂交聯之交聯劑(D)

[1]由式(I)表示之化合物（產酸劑 A1）：



在式 (I) 中，各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，其條件為 R^1 至 R^{13} 至少之一為含醇系羥基之取代基。

Z 表示單鍵或二價鍵聯基。

X^- 表示抗衡陰離子。

本發明之醇系羥基表示鍵結烷基之碳原子的羥基。

在 R^1 至 R^{13} 各表示含醇系羥基之取代基時，各 R^1 至 R^{13} 係由 $-W-Y$ 表示，其中 Y 為經羥基取代烷基，及 W 為單鍵或二價鍵聯基。

至於由 Y 表示之烷基，其可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一碳基、十二碳基、十三碳基、十四碳基、十五碳基、十六碳基、十七碳基、十八碳基、十九碳基、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖基、與莖基，較佳為乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、與第二丁基，而且更佳為乙基、丙基與異丙基。 Y 特佳為具有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 之結構。

由 W 表示之二價鍵聯基並未特別地限制，而且例如可例示以單鍵取代單價基之任意氫原子而得之二價基，及例如可例示烷氧基、鹼氧基、胺甲鹼氧基、烷氧基羰氧基、

芳氧基羰氧基、醯基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、磺醯胺基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、磺醯胺基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、與胺甲醯基之單價基。

W 較佳為表示單鍵、或藉由以單鍵取代烷氧基、醯氧基、醯基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、烷硫基、烷基磺醯基、醯基、烷氧基羰基、或胺甲醯基之任意氫原子而得之二價鍵聯基，而且更佳為單鍵、或藉由以單鍵取代醯氧基、烷基磺醯基、醯基、或烷氧基羰基之任意氫原子而得之二價鍵聯基。

在 R^1 至 R^{13} 各表示含醇系羥基之取代基時，取代基所含碳原子之數量較佳為 2 至 10 個，更佳為 2 至 6 個，而且特佳為 2 至 4 個。

由 R^1 至 R^{13} 表示之含醇系羥基之取代基可具有二或更多個醇系羥基。由 R^1 至 R^{13} 表示之含醇系羥基之取代基的醇系羥基之數量為 1 至 6 個，較佳為 1 至 3 個，而且更佳為 1 個。

在全部 R^1 至 R^{13} 中，由式 (I) 表示之化合物的醇系羥基之數量為 1 至 10 個，較佳為 1 至 6 個，而且更佳為 1 至 3 個。

在各 R^1 至 R^{13} 不含醇系羥基時，各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，而且可使用任何取代基而無特別之限制，例如其例示鹵素原子、烷基（包括環烷基、二環烷基與

環烷基)、烯基(包括環烯基與二環烯基)、炔基、芳基、氰基、羧基、烷氧基、芳氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、醯基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、胺磺醯基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、胺磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺甲醯基、醯亞胺基、矽烷基、或脲基。

在各 R^1 至 R^{13} 不含醇系羥基時， R^1 至 R^{13} 各更佳為表示氫原子、鹵素原子、烷基(包括環烷基、二環烷基與三環烷基)、氰基、烷氧基、醯氧基、醯基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、烷硫基、胺磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、烷氧基羰基、或胺甲醯基。

此外在各 R^1 至 R^{13} 不含醇系羥基時， R^1 至 R^{13} 各特佳為表示氫原子、烷基(包括環烷基、二環烷基與三環烷基)、鹵素原子、或烷氧基。

在式(I)中， R^1 至 R^{13} 至少之一含醇系羥基，而且較佳為 R^9 至 R^{13} 至少之一含醇系羥基。

Z 表示單鍵或二價鍵聯基，而且至於二價鍵聯基，例如其例示伸烷基、伸芳基、羰基、磺醯基、羰氧基、羰基胺基、磺醯基胺基、醚基、硫醚基、胺基、二硫基、醯基、烷基磺醯基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、胺基羰基胺基、與胺基磺醯基胺基，此基可具有取代基。至於這些基之取代基，其例示如 R^1 至 R^{13} 所述之相同取代基。Z 較佳為表示單鍵

、或無電子吸引性質之取代基，例如伸烷基、伸芳基、醚基、硫醚基、胺基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、胺基羰基胺基、或胺基磺醯基胺基，更佳為單鍵、醚基或硫醚基，而且特佳為單鍵。

由式(I)表示之化合物具有抗衡陰離子 X^- 。至於陰離子，其較佳為有機陰離子。有機陰離子為一種含至少一個碳原子之陰離子。此外有機陰離子較佳為非親核性陰離子。非親核性陰離子為一種造成親核性反應之能力極低，而且可限制由於分子內親核性反應造成之老化分解的陰離子。

至於非親核性陰離子，例如其可例示磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、與參（烷基磺醯基）甲基陰離子。

至於非親核性磺酸陰離子，例如其例示烷基磺酸陰離子、芳基磺酸陰離子與樟腦磺酸陰離子。至於非親核性羧酸陰離子，例如其例示烷基羧酸陰離子、芳基羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子。

烷基磺酸陰離子中之烷基部分可為烷基或環烷基，較佳為包括具有 1 至 30 個碳原子之烷基及具有 3 至 30 個碳原子之環烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一碳基、十二碳基、十三碳基、十四碳基、十五碳基、十六碳基、十七碳基、十八碳基、十九碳基、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莧基、與莧基。

芳基磺酸陰離子中之芳基較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，例如其可例示苯基、甲苯基與萘基。

至於烷基磺酸陰離子與芳基磺酸陰離子中烷基、環烷基與芳基之取代基，例如其可例示硝基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為具有 1 至 5 個碳原子）、環烷基（較佳為具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）、鹽基（較佳為具有 2 至 12 個碳原子）、烷氧基羰氧基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）。至於各基之芳基及環形結構，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。

至於烷基羧酸陰離子中之烷基部分，其可例示如烷基磺酸陰離子中之相同烷基與環烷基。至於芳基羧酸陰離子中之芳族基，其可例示如芳基磺酸陰離子中之相同芳基。至於芳烷基羧酸陰離子中之芳烷基，其較佳為具有 6 至 12 個碳原子之芳烷基，例如其可例示苄基、苯乙基、萘甲基、與萘乙基。

至於烷基羧酸陰離子、芳基羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子中烷基、環烷基、芳基、與芳烷基之取代基，例如其可例示芳基磺酸陰離子中之相同鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、與烷硫基。至於磺鹽基鹽亞胺陰離子，例如其可例示糖精陰離子。

雙（烷基磺鹽基）鹽亞胺陰離子與參（烷基磺鹽基）

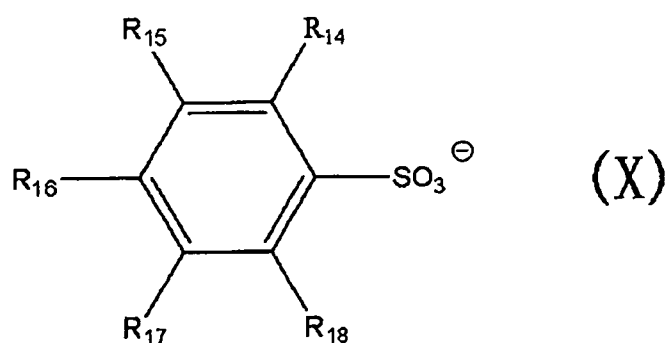
甲基陰離子中之烷基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，例如其例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、與新戊基。至於這些烷基中之取代基，例如其可例示鹵素原子、經鹵素原子取代烷基、烷氧基、與烷硫基。

至於其他之非親核性陰離子，例如其可例示氟化磷、氟化硼與氟化銻。

至於由式 (I) 表示之化合物的抗衡陰離子 X^- ，其較佳為磺酸陰離子，而且更佳為芳基磺酸陰離子。

至於磺酸陰離子，例如其例示甲磺酸陰離子、三氟甲磺酸陰離子、五氟乙磺酸陰離子、七氟丙磺酸陰離子、全氟丁磺酸陰離子、全氟己磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子、與全氟乙氧基乙磺酸陰離子。

其特佳為由下式 (X) 表示之芳基磺酸陰離子。



在式 (X) 中，各 R_{14} 至 R_{18} 獨立地表示氫原子或取代基（較佳為鹵素原子、烷基或烷氧基）。

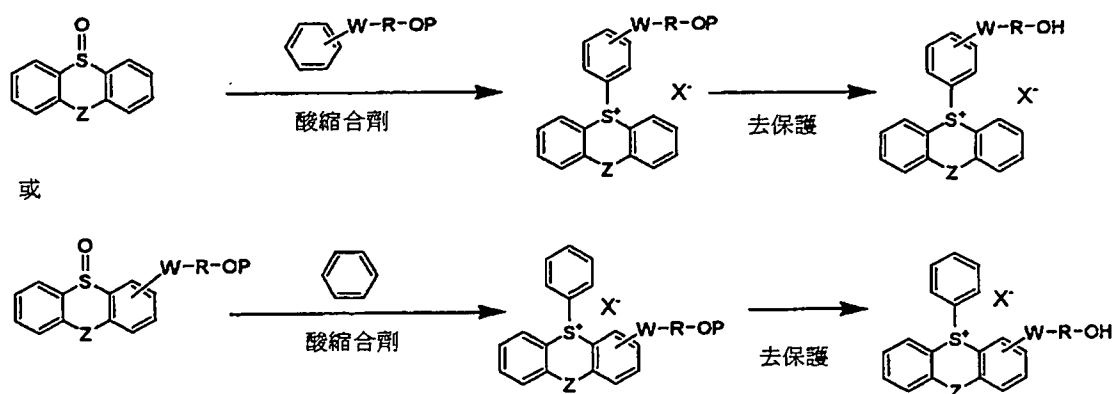
至於由式 (X) 表示之芳基磺酸陰離子，其例示五氟苯磺酸陰離子、3,5-雙三氟甲基苯磺酸陰離子、2,4,6-三異丙基苯磺酸陰離子、2,3,5,6-四氟-4-十二碳氧基苯磺酸陰離子、

對甲苯磺酸陰離子、與 2,4,6-三甲基苯磺酸陰離子。

由式(I)表示之化合物的加入量按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 3 至 8 質量%。

由式(I)表示之化合物的分子量較佳為 200 至 2,000，而且特佳為 400 至 1,000。

由式(I)表示之化合物可依照在取代基中含經保護基保護羥基之苯衍生物與環形亞砷化合物之縮合反應形成銻鹽，及將羥基之保護基去保護的方法合成。



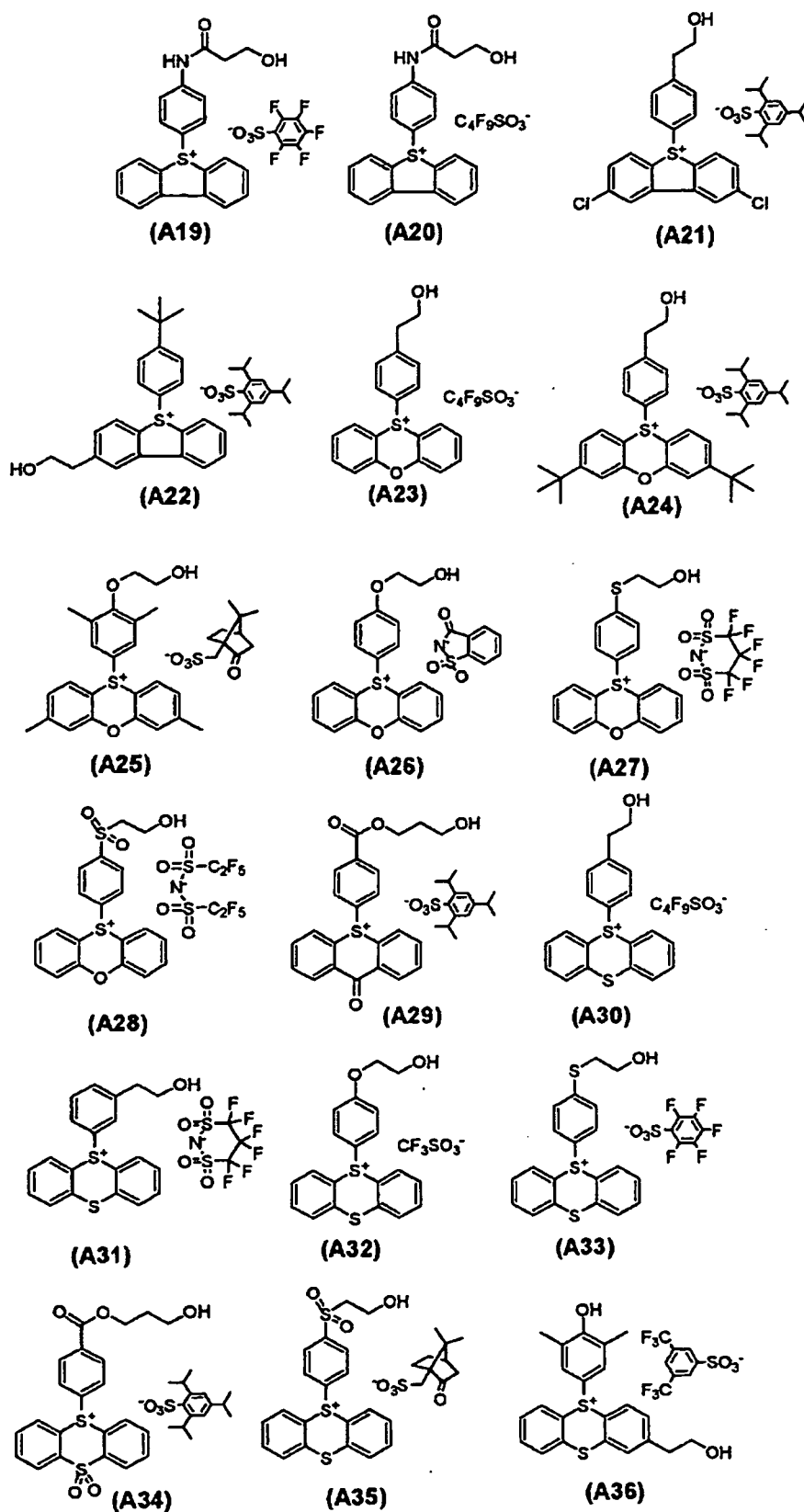
在以上反應圖中，W 表示二價鍵聯基，R 表示伸烷基，及 P 表示保護基。

至於用於形成銻鹽之反應之酸，其例示甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、對乙基苯磺酸、與九氟丁磺酸，而且所使用酸之共軛鹼變成銻鹽之陰離子。至於用於形成銻鹽之反應的縮合劑，其例示酸酐，而且例示強酸酐，例如三氟乙酸酐、聚磷酸酐、甲磺酸酐、三氟甲磺酸酐、對甲苯磺酸酐、九氟丁磺酸酐、四氟琥珀酸酐、六氟戊二酸酐、氯二氟乙酸酐、五氟丙酸酐、與七氟丁酸酐。

至於羥基之保護基 P，其例示醚與酯，例如其例示甲醚、芳醚、苄醚、乙酸酯、苯甲酸酯、與碳酸酯。

抗衡陰離子 X^- 可藉由經離子交換樹脂加入目標陰離子之共軛酸而轉化成所需陰離子。

以下顯示由式 (I) 表示之化合物的指定實例，但是本發明不限於這些化合物。



[2]在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物（產酸劑 A2）：

本發明之光阻組成物可使用其他產酸劑組合產酸劑

A1。產酸劑 A1 以外之產酸劑在以下稱為產酸劑 A2。

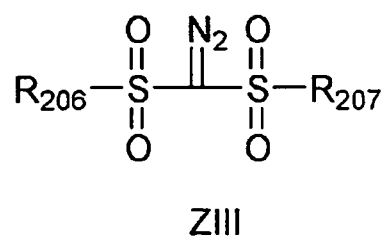
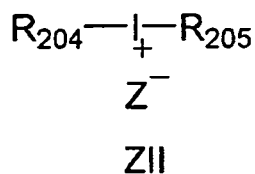
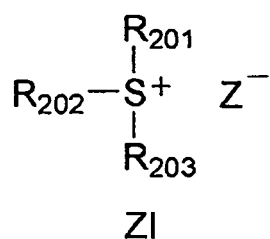
至於產酸劑 A2，其可情況地選擇及使用陽離子性光聚合用光引發劑、自由基光聚合用光引發劑、染料用光脫色劑、光變色劑、已知在以光似射線或輻射照射時可產生酸之用於微光阻等之化合物、及這些化合物之混合物。

至於產酸劑 A2，例如其例示重氮鹽、磷鹽、銻鹽、鎂鹽、鹽亞胺基磺酸酯、肟磺酸酯、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸酯。

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中而得之化合物，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、JP-A-63-146029 號專利等揭示之化合物。

亦可使用美國專利第 3,779,778 號、EP 126,712 號專利等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的較佳化合物，其可例示由下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 任一表示之化合物。



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

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，較佳為 1 至 20 個。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二可彼此鍵結形成環形結構，而且環中可含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。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）。

Z^- 表示非親核性陰離子。

由 Z^- 表示之非親核性陰離子的實例包括例如磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、與參（烷基磺醯基）甲基陰離子。

非親核性陰離子為一種造成親核性反應之能力極低，而且可限制由於分子內親核性反應造成之老化分解的陰離子，使得非親核性陰離子可改良光阻之老化安定性。

至於磺酸陰離子，例如其例示脂族磺酸陰離子、芳族磺酸陰離子與樟腦磺酸陰離子。

至於羧酸陰離子，例如其例示脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子。

脂族磺酸陰離子中之脂族部分可為烷基或環烷基，較佳為具有 1 至 30 個碳原子之烷基、及具有 3 至 30 個碳原子之環烷基，例如其例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一碳基、十二碳基、十三碳基、十四碳基、十五碳基、十六碳基、十七碳基、十八碳基、十九碳基、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基

、降苵基、與苵基¹。

芳族磺酸陰離子中之芳族基較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，例如其例示苯基、甲苯基與萘基。

脂族磺酸陰離子與芳族磺酸陰離子中之烷基、環烷基與芳基各可具有取代基。至於脂族磺酸陰離子與芳族磺酸陰離子中烷基、環烷基與芳基之取代基，例如其例示硝基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為具有 1 至 5 個碳原子）、環烷基（較佳為具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）、醯基（較佳為具有 2 至 12 個碳原子）、及烷氧基羰氧基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）。至於各基中之芳基與環形結構，例如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。

至於脂族羧酸陰離子中之脂族部分，其例示如脂族磺酸陰離子中之相同烷基與環烷基。

至於芳族羧酸陰離子中之芳族基，其可例示如芳族磺酸陰離子中之相同芳基。

至於芳烷基羧酸陰離子中之芳烷基，其較佳為具有 6 至 12 個碳原子之芳烷基，例如其可例示苺基、苯乙基、萘甲基、與萘乙基。

脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子中之烷基、環烷基、芳基、與芳烷基可具有取代基。至於脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子

中烷基、環烷基、芳基、與芳烷基之取代基，例如其可例示如芳族磺酸陰離子中之相同鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、與烷硫基。

至於磺醯基醯亞胺陰離子，例如其可例示糖精陰離子。

雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子與參（烷基磺醯基）甲基陰離子中之烷基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，例如其例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、與新戊基。至於這些烷基之取代基，例如其可例示鹵素原子、經鹵素原子取代烷基、烷氧基、與烷硫基，而且較佳為經氟原子取代烷基。

至於其他非親核性陰離子，例如其可例示氟化磷、氟化硼與氟化銻。

至於由 Z^- 表示之非親核性陰離子，其較佳為其中磺酸之 α -位置經氟原子取代之脂族磺酸陰離子、經氟原子或具有氟原子之基取代之芳族磺酸陰離子、具有經氟原子取代烷基之雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、與具有經氟原子取代烷基之參（烷基磺醯基）次甲基陰離子。更佳非親核性陰離子為具有 4 至 8 個碳原子之全氟脂族磺酸陰離子、與具有氟原子之苯磺酸陰離子，而且仍更佳非親核性陰離子為九氟丁磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、與 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

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) 或 (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) 可為一種具有由式 (ZI) 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 (ZI) 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。

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

化合物 (ZI-1) 為一種式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一為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。

芳基銻化合物之 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，例如其例示三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物、與芳基二環烷基銻化合物。

至於芳基銻化合物中之芳基，其較佳為苯基與萘基，而且更佳為苯基。芳基可為具有具氧原子、氮原子或硫原子之雜環形結構的芳基。至於具有雜環形結構之芳基，例如其可例示吡咯殘基（自吡咯排除一個氫原子而形成之基）、呋喃殘基（自呋喃排除一個氫原子而形成之基）、噻吩殘基（自噻吩排除一個氫原子而形成之基）、吡啶殘基（自吡啶排除一個氫原子而形成之基）、苯并呋喃殘基（自苯并呋喃排除一個氫原子而形成之基）、與苯并噻吩殘

基（自苯并噻吩排除一個氫原子而形成之基）。在芳基硫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。

至於芳基硫化合物依需要而具有之烷基或環烷基，其較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分支烷基、及具有 3 至 15 個碳原子之環烷基，例如其可例示甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、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，而且例如其例示烷基（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支烷基、具有 3 至 15 個碳原子之環烷基、及具有 1 至 12 個碳原子之直鏈、分支或環形烷氧基，而且更佳取代基為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、與具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基。取代基可對 R_{201} 至 R_{203} 三者任一取代，或者可對全部三者取代。在 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各表示芳基時，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) 為一種其中式 (ZI) 中各 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 獨立地表示無芳環有機基之化合物。芳環在此亦包括含雜原子之芳環。

由 R_{201} 至 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。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各較佳為表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈或分支 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支 2-氧烷基。

由 R_{201} 至 R_{203} 表示之烷基與環烷基較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基）、及具有 3 至 10 個碳原子之環烷基（例如環戊基、環己基、與降莖基）。烷基更佳為 2-氧環烷基或烷氧基羰基甲基。環烷基更佳為 2-氧環烷基。

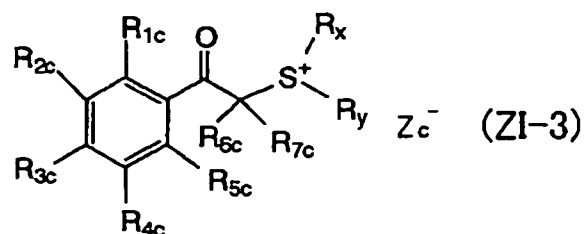
2-氧烷基可為直鏈或分支，而且其可例示在以上烷基之 2-位置上具有 $>C=O$ 之基作為較佳基。

2-氧環烷基較佳為在以上環烷基之 2-位置上具有 $>C=O$ 之基。

至於烷氧基羰基甲基中之烷氧基，其較佳為可例示具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基（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）、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物 (ZI-3) 為一種由下式 (ZI-3) 表示之化合物，其為一種具有苯醌基鎂鹽結構之化合物。



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_{5c} 之任二或更多個、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 可彼此鍵結各形成環形結構，而且此環形結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。至於鍵結 R_{1c} 至 R_{5c} 之任二或更多個、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 而形成之基，其可例示伸丁基、伸戊基等。

Z^- 表示非親核性陰離子，而且其可例示由式 (ZI) 中 Z^- 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支，例如其可例示具有 1 至 20 個碳原子之烷基，較佳為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、直鏈或分支丙基、直鏈或分支丁基、與直鏈或分支戊基）。至於由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之環烷基，其可例示具有 3 至 8 個碳原子之環烷基（例如環戊基與環己基）。

由 R_{1c} 至 R_{5c} 表示之烷氧基可為直鏈、分支或環形，例如其可例示具有 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支烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、直鏈或分支丙氧基、直鏈或分支丁氧基、直鏈或分支戊氧基）、具有 3 至 8 個碳原子之環形烷氧基（例如環戊氧基、環己氧基）。

其較佳爲 R_{1c} 至 R_{5c} 任一表示直鏈或分支烷基、環烷基、或直鏈、分支或環形烷氧基，更佳爲 R_{1c} 至 R_{5c} 之碳原子總和爲 2 至 15，藉此可增加在溶劑中溶解度且可抑制保存期間之顆粒產生。

至於由 R_x 與 R_y 表示之烷基與環烷基，其可例示由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之相同烷基與環烷基，而且更佳爲 2-氧烷基、2-氧環烷基與烷氧基羰基甲基。

至於 2-氧烷基與 2-氧環烷基，其可例示各在由 R_{1c} 至 R_{7c} 表示之烷基或環烷基的 2-位置上具有 $>C=O$ 之基。

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

各 R_x 與 R_y 較佳爲表示具有 4 或更多個碳原子，更佳爲 6 或更多個碳原子，而且仍更佳爲 8 或更多個碳原子之烷基或環烷基。

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

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基較佳爲苯基或萘基，而且更佳爲苯基。由 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基可爲具有具氧原子、氮原子或硫原子之雜環形結構的芳基。至於具有雜環形結構之芳基，例如其可例示吡咯殘基（自吡咯排除一個氫原子而形成之基）、呋喃殘基（自呋喃排除一個氫原子而形成之基）、噻吩殘基（自噻吩排除一個氫原子而形成之基）、吡啶殘基（自吡啶排除一個氫原子而形成之基）、苯并呋喃殘基（自苯并呋喃排除一個氫原子而形成之基）、

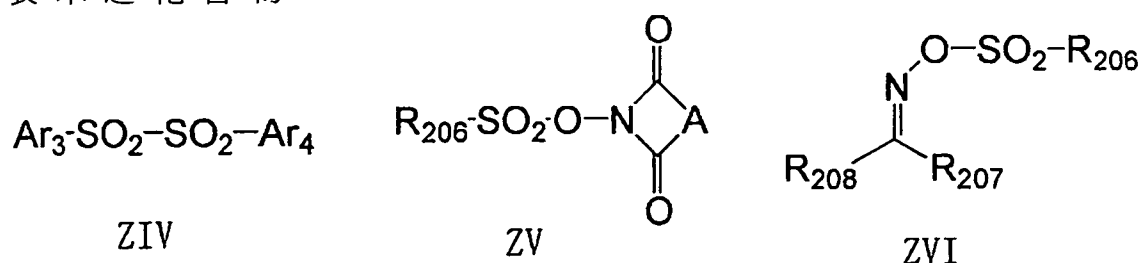
與苯并噻吩殘基（自苯并噻吩排除一個氫原子而形成之基）。

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之烷基或環烷基較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、及具有 3 至 10 個碳原子之環烷基（例如環戊基、環己基、降莖基）。

由 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基、烷基與環烷基可具有取代基。至於由 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基、烷基與環烷基可具有之取代基，例如其可例示烷基（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。

Z^- 表示非親核性陰離子，而且其可例示由式 (ZI) 中 Z^- 表示之相同非親核性陰離子。

至於可用於本發明之在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，其可進一步例示由下式 (ZIV)、(ZV) 或 (ZVI) 表示之化合物。



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

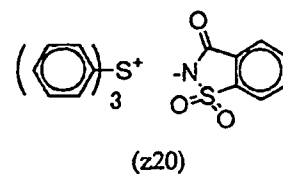
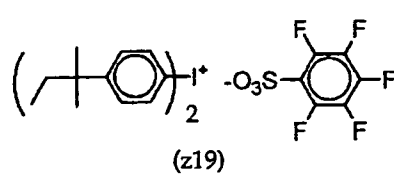
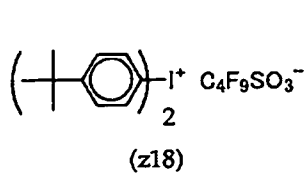
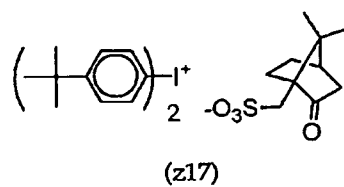
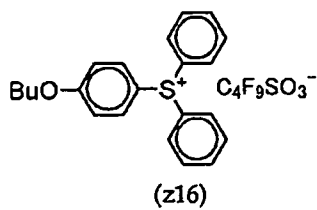
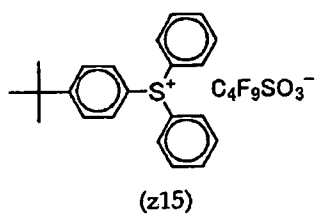
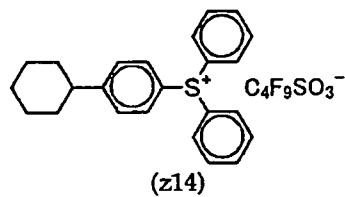
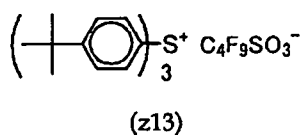
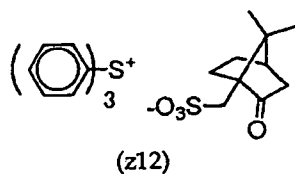
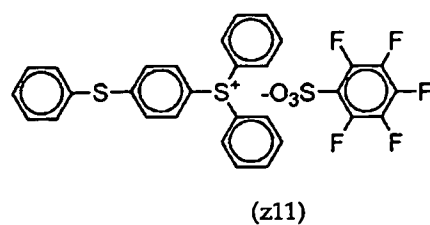
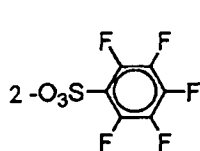
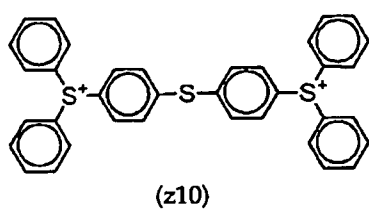
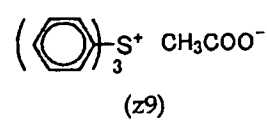
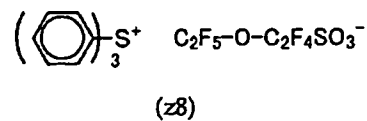
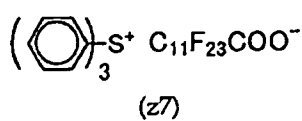
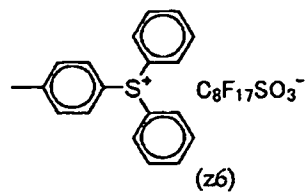
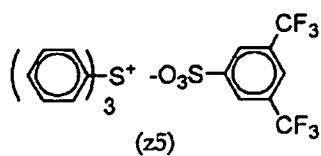
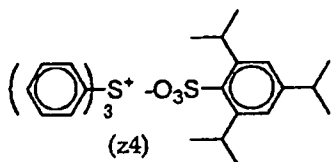
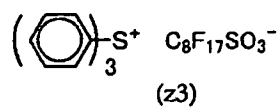
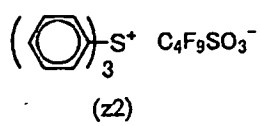
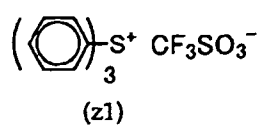
各 R_{206} 、 R_{207} 與 R_{208} 獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

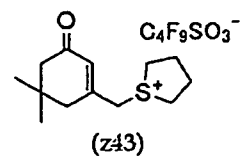
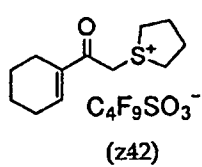
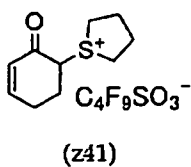
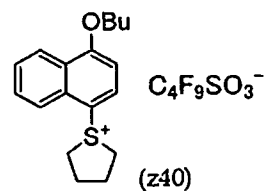
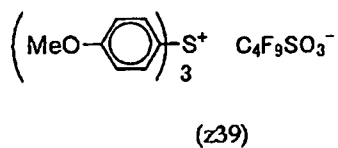
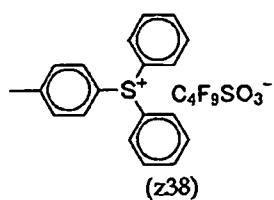
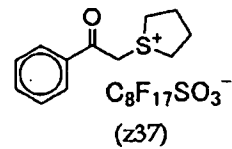
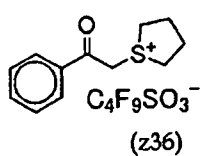
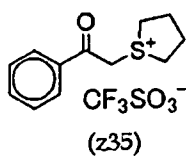
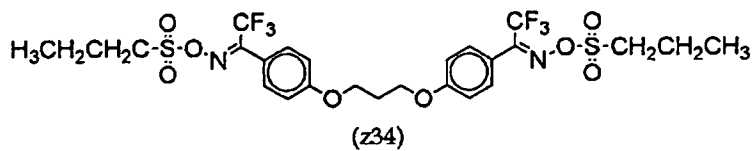
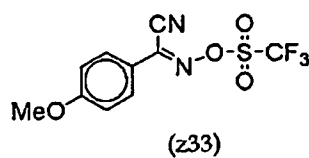
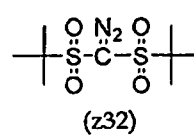
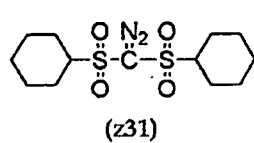
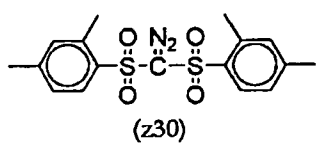
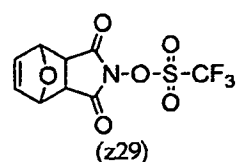
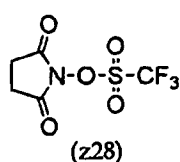
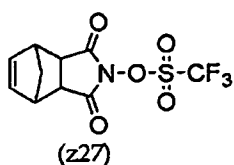
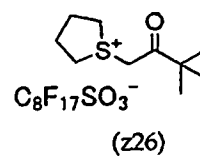
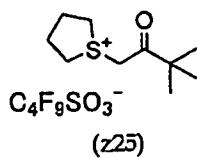
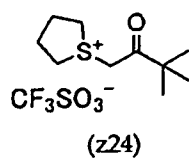
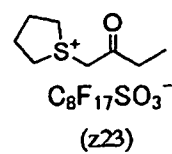
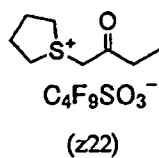
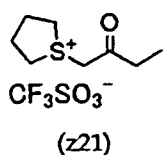
A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

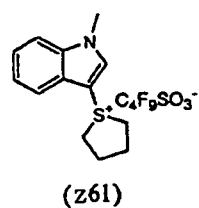
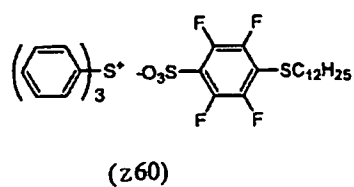
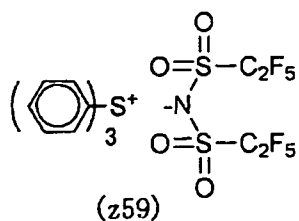
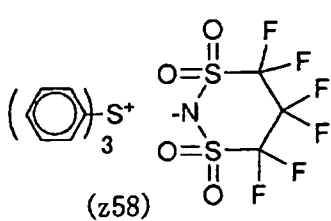
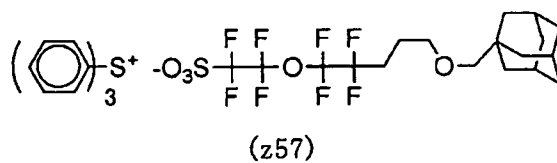
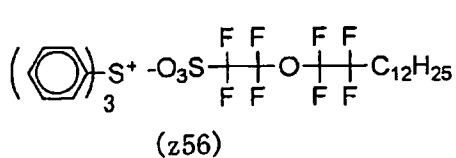
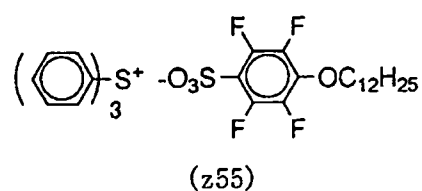
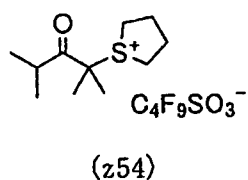
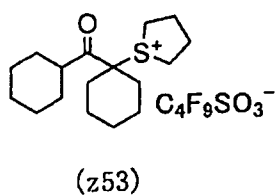
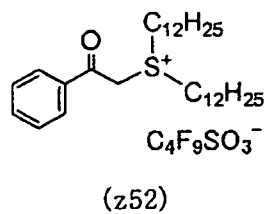
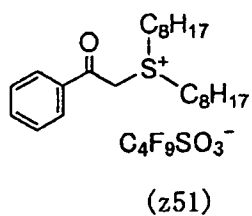
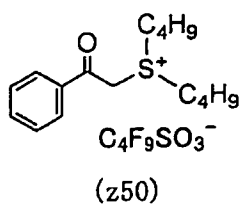
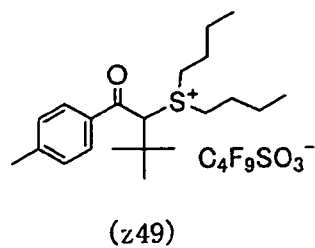
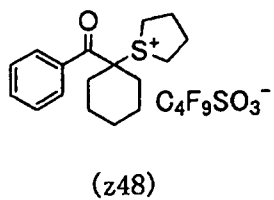
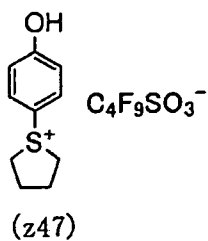
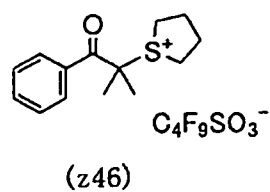
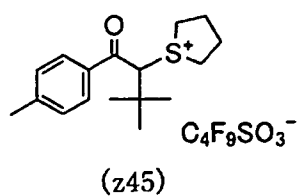
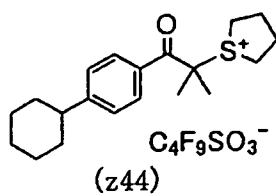
在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，更佳化合物為由式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物。

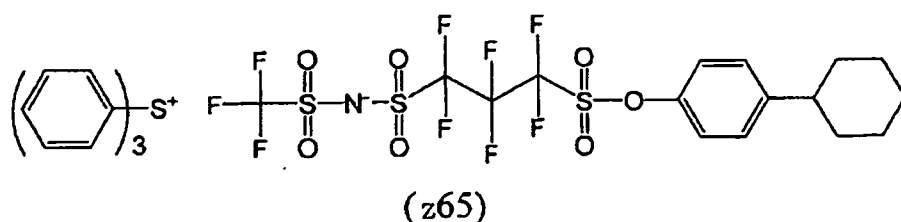
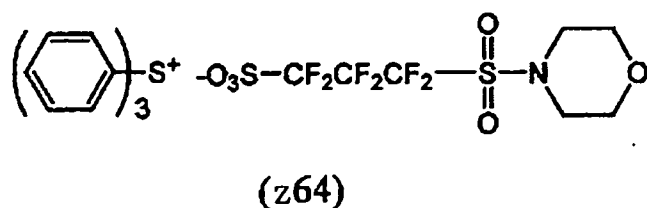
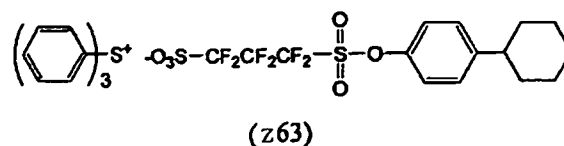
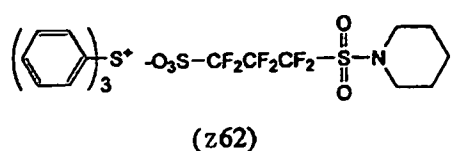
此外至於在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，其較佳為一種可產生具有一個磺酸基或醯亞胺基之酸的化合物，更佳為一種可產生單價全氟烷磺酸之化合物、一種可產生經單價氟原子或含氟原子之基取代之芳族磺酸的化合物、及一種可產生經單價氟原子或含氟原子之基取代之醯亞胺酸的化合物，而且仍更佳為經氟取代烷磺酸、經氟取代苯磺酸或經氟取代醯亞胺酸之銹鹽。可用產酸劑特佳為產生之酸各具有 -1 或更小之 pK_a 的經氟取代烷磺酸、經氟取代苯磺酸與經氟取代醯亞胺酸，藉此改良敏感度。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，以下顯示特佳實例。







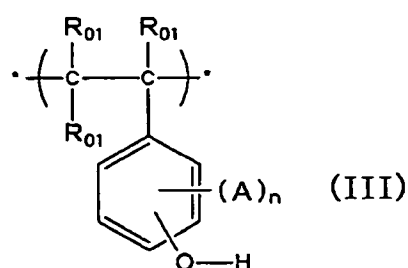
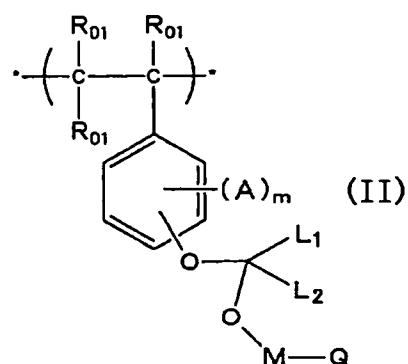


產酸劑 A2 亦可以僅一種單獨使用或以二或更多種之組合使用。

產酸劑 A2 之量對產酸劑 A1 較佳為 50 質量%或更小，而且更佳為 30 質量%或更小。

[3]因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂(B)：

含於本發明光阻組成物之因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂具有由下式(II)表示之重複單元及由下式(III)表示之重複單元。



在式 (II) 及式 (III) 中， R_{01} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_1 與 L_2 可為相同或不同，各表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基。

M 表示單鍵或二價鍵聯基。

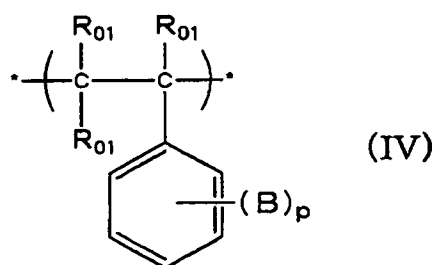
Q 表示烷基、環烷基、或可含雜原子之脂環基或芳環基。

Q 、 M 與 L_1 至少之二可彼此鍵結形成 5-或 6-員環。

A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基。

各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數，其條件為 m 與 n 不同時表示 0。

因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂 (B) 可為一種具有由式 (II) 表示之重複單元、由式 (III) 表示之重複單元、及由式 (IV) 表示之重複單元。在此情形， m 與 n 可同時為 0。



在式 (IV) 中， R_{01} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基。

p 表示 0 至 5 之整數。

由式(II)表示之重複單元中苯環之取代基爲因酸之作用可分解而產生羥基之基（鹼溶性基）（酸可分解基），其因酸之作用可分解而產生羥基苯乙烯單元，及製造可增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂。

在式(IV)中， R_{01} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基，而且碳原子數量較佳爲20個或更少。

由 R_{01} 表示之烷基或環烷基較佳爲具有20個或更少碳原子，例如其例示甲基、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。這些基各可具有取代基，例如其例示烷氧基、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、與雜環形殘基（如吡咯啉酮殘基）作爲取代基，而且這些基較佳爲具有8個或更少碳原子。其更佳爲 CF_3 基、烷氧基羰基甲基、烷氧基羰基甲基、羥基甲基、與烷氧基甲基。

至於由 R_{01} 表示之鹵素原子，其例示氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子，而且較佳爲氟原子。

至於由 R_{01} 表示之烷氧基羰基中之烷基，其較佳爲例示由 R_{01} 表示之相同烷基。

由 L_1 與 L_2 表示之烷基爲例如具有1至8個碳原子之烷基，而且特別是較佳爲例示甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、與辛基。

由 L_1 與 L_2 表示之烷氧基爲例如具有 3 至 15 個碳原子之烷氧基，而且特別是較佳爲例示環戊基、環己基、降莧基、與金剛烷基。

由 L_1 與 L_2 表示之芳基爲例如具有 6 至 15 個碳原子之芳基，而且特別是較佳爲例示苯基、甲苯基、萘基、與蒽基。

由 L_1 與 L_2 表示之芳烷基爲例如具有 6 至 20 個碳原子之芳基，而且例示苺基與苯乙基。

由 M 表示之二價鍵聯基爲例如伸烷基、環伸烷基、伸烯基、伸芳基、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R_0)-$ 、及含多個這些基之鍵聯基。 R_0 表示氫原子或烷基。

由 Q 表示之烷基與烷氧基係與由 L_1 與 L_2 表示之烷基與烷氧基相同。

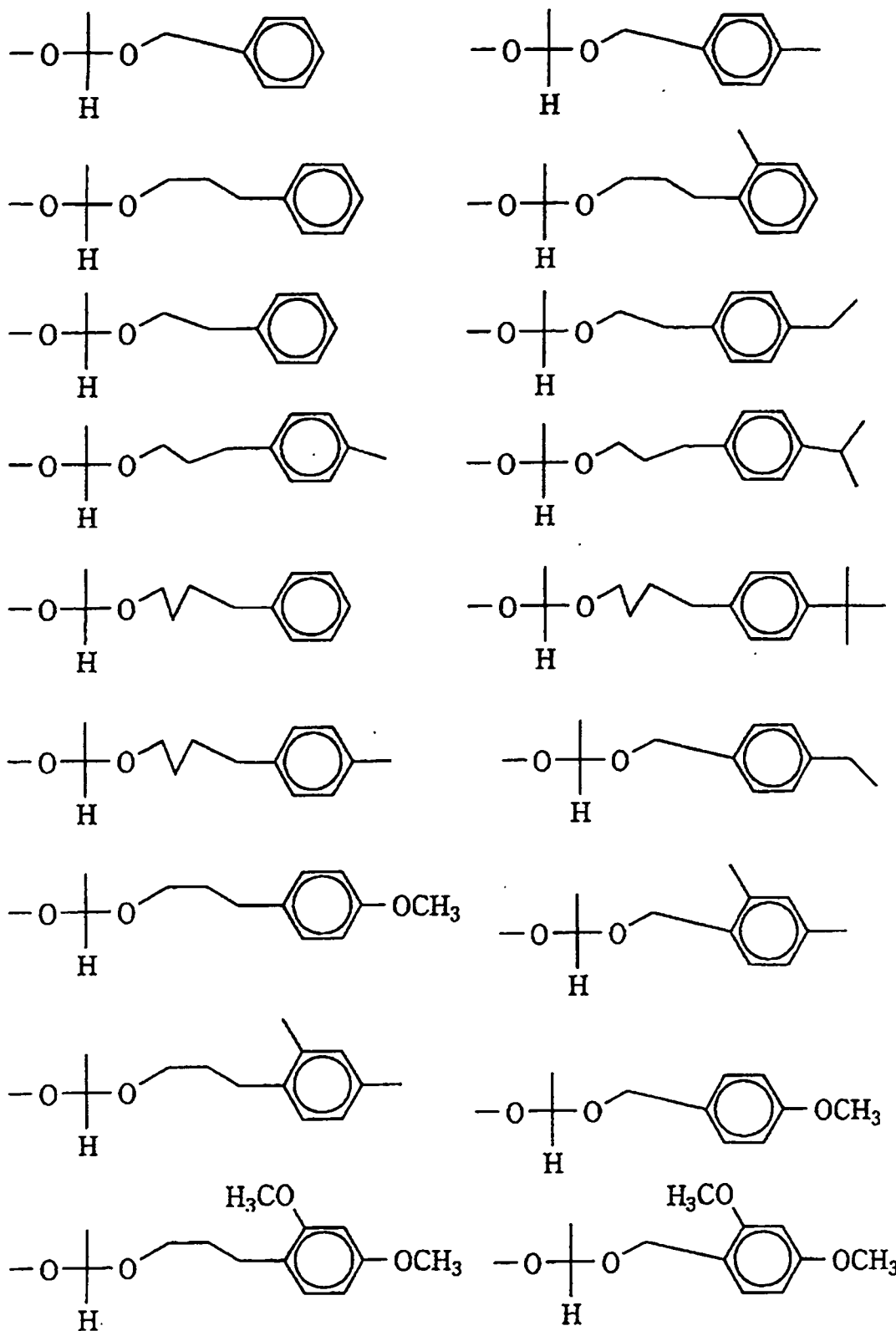
至於由 Q 表示之可含雜原子之脂環基或芳環基，其例示由 L_1 與 L_2 表示之環烷基與芳基，而且其較佳爲具有 3 至 15 個碳原子。

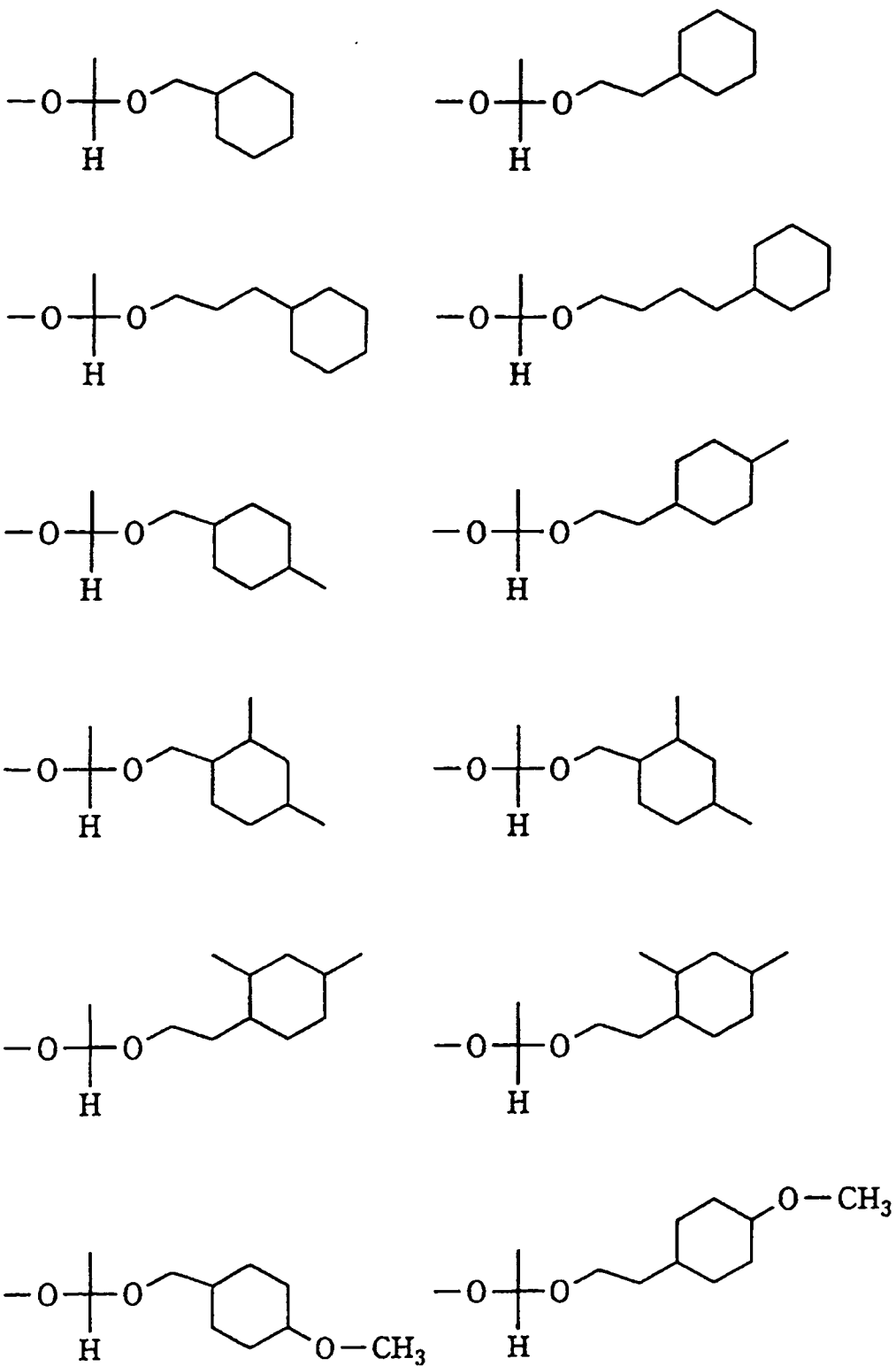
至於含雜原子之脂環基或芳環基，其例示噻喃、環四氫噻吩、噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三吡、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、噻唑、與吡咯啉酮。然而含雜原子之脂環基或芳環基不限於這些化合物，只要其具有通常稱爲雜環形環（由碳原子與雜原子形成之環、或由雜原子形成之環）之結構。

至於由 Q 、 M 與 L_1 至少之二形成 5-或 6-員環，其例示其中 Q 、 M 與 L_1 至少之二彼此鍵結形成例如伸丙基或伸

丁基，而且形成含氧原子之 5-或 6-員環的情形。

由 -M-Q 表示之基較佳為具有 1 至 30 個碳原子，而且更佳為 5 至 20 個碳原子，及至於由 -OC(L₁)(L₂)O-M-Q 表示之基，其例示以下之基。





由 A 表示之醯基爲例如具有 2 至 8 個碳原子之醯基，而且特別是較佳爲例示甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基、與苯甲醯基。

由 A 表示之烷基爲例如具有 1 至 8 個碳原子之烷基，

而且特別是較佳爲例示甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、與辛基。

由 A 表示之烷氧基爲例如具有 1 至 8 個碳原子之烷氧基，而且其可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、與環己氧基。

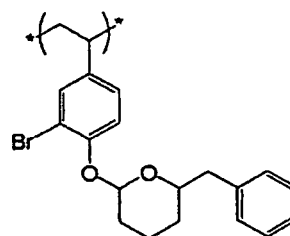
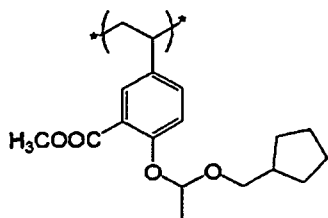
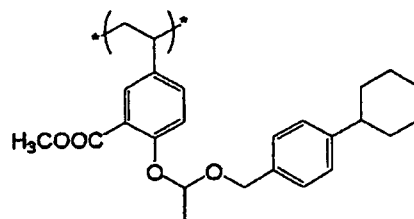
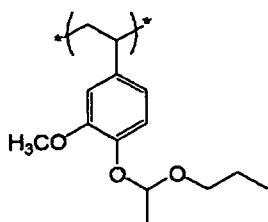
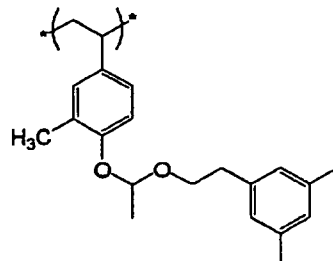
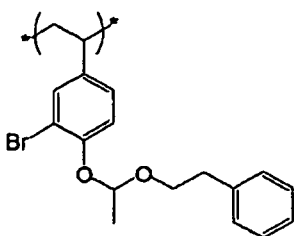
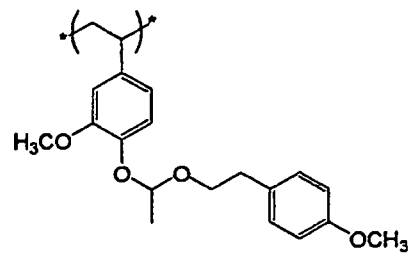
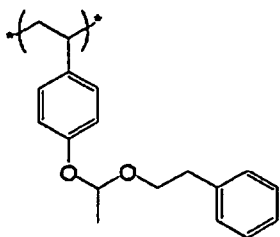
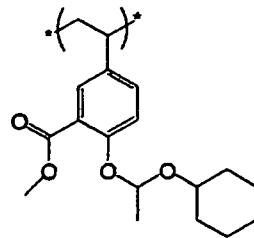
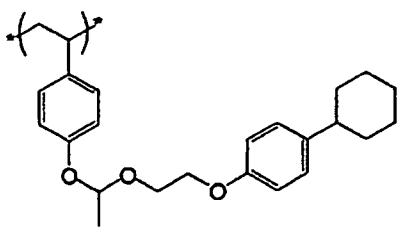
至於由 A 表示之醯氧基或烷氧基羰基，其可例示對應以上醯基與烷氧基之基。

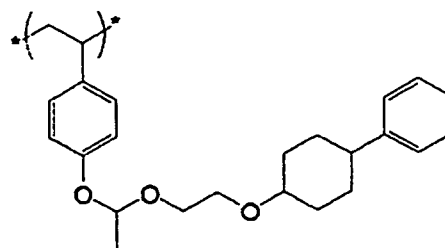
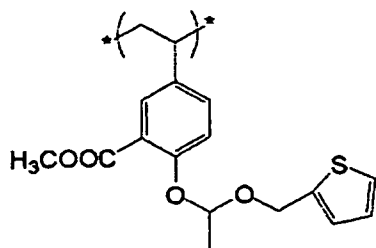
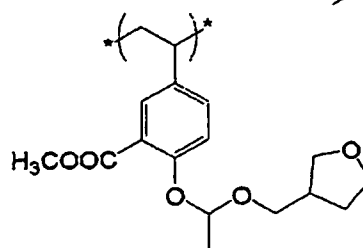
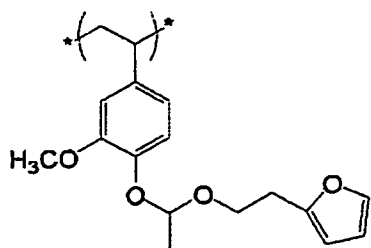
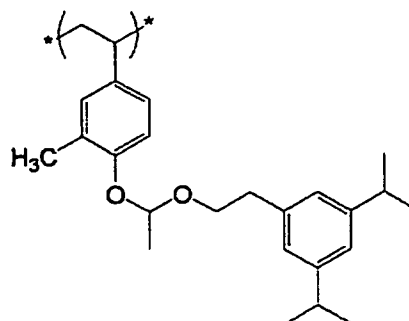
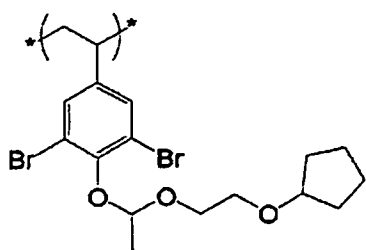
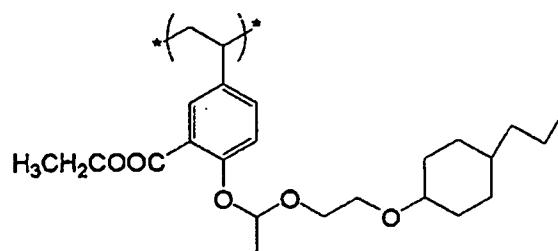
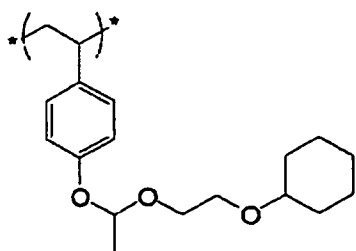
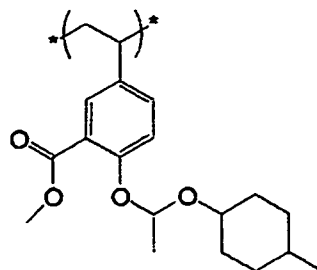
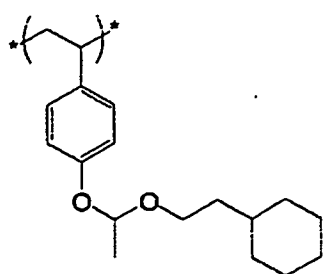
A 較佳爲表示醯基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基，而且更佳爲醯氧基或烷氧基羰基。

各以上之基可具有取代基，而且至於較佳取代基之實例，其可例示羥基、羧基、鹵素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子）、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基）。關於環形結構，其可進一步例示烷氧基（較佳爲具有 1 至 8 個碳原子）作爲取代基。

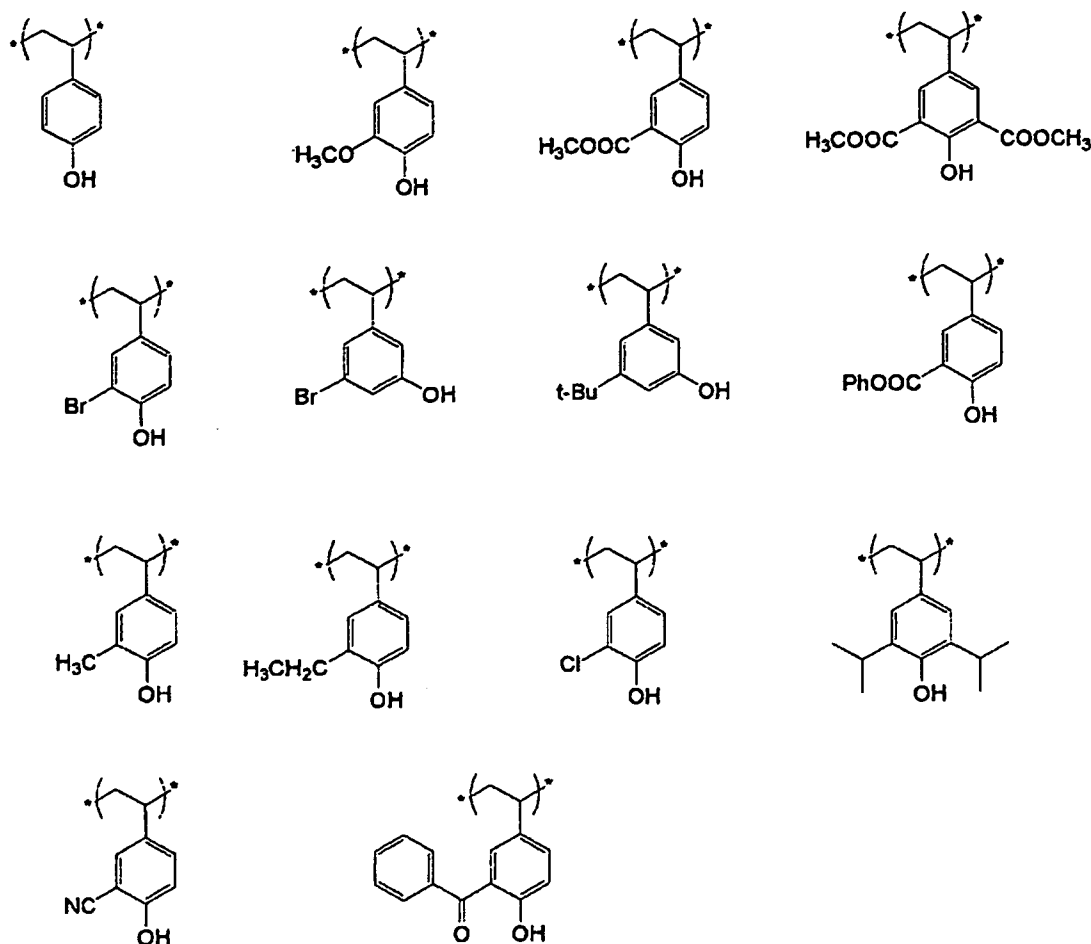
各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數，較佳爲 0 至 2，而且更佳爲 1。

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。





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。

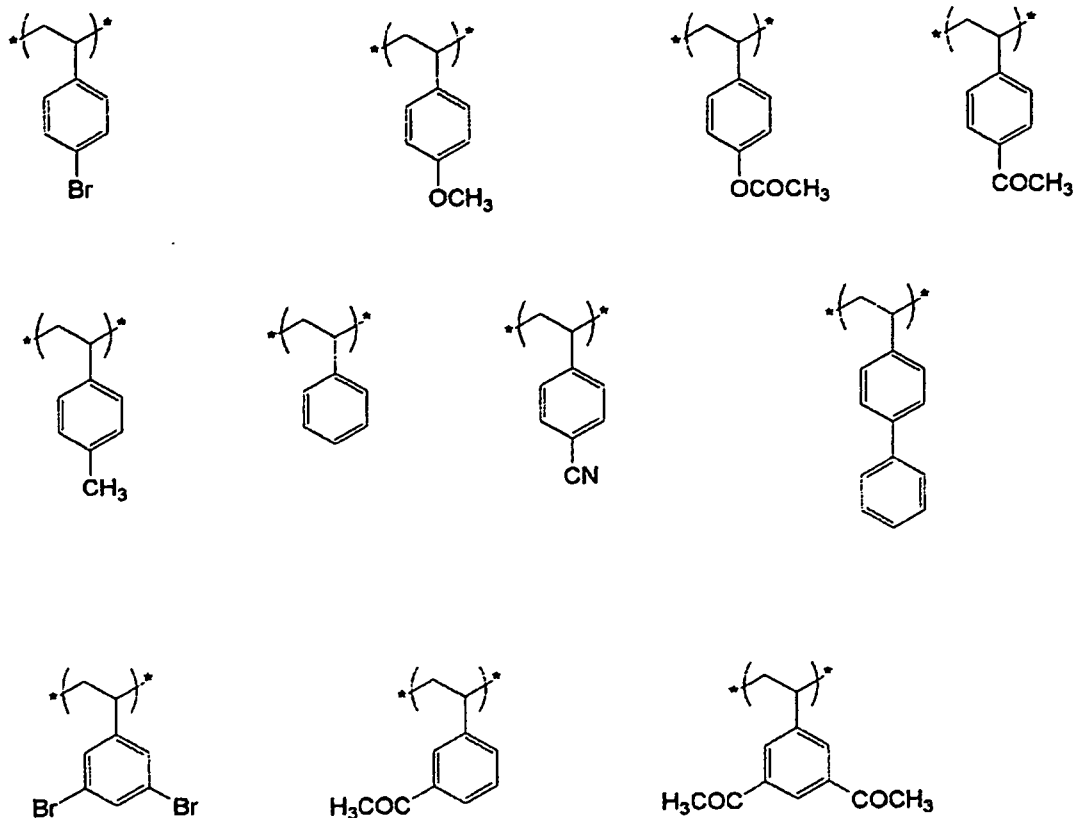


式(IV)中之 R_{01} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基，而且較佳為具有 20 個或更少碳原子。式(IV)中之 R_{01} 具有如式(II)或(III)中 R_{01} 之相同意義。

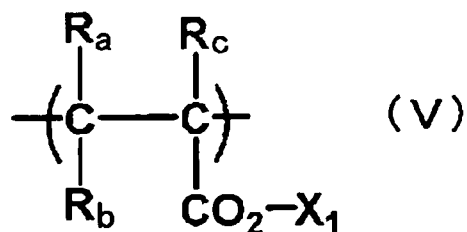
B 較佳為表示醯基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基，而且更佳為醯氧基或烷氧基羰基。

p 表示 1 至 5，較佳為 0 至 2 之整數，而且更佳為 1。

以下顯示由式(IV)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



樹脂(B)可具有由下式(V)表示之重複單元。



在式(V)中，各 R_a 、 R_b 與 R_c 獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、或烷基。

X_1 表示氫原子或有機基。

由 R_a 至 R_c 表示之烷基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，例如其可例示甲基、乙基與丙基。

由 X_1 表示之有機基較佳為具有 1 至 40 個碳原子，其可為酸可分解基或非酸可分解基。

至於非酸可分解基，其例示如式(II)中 A 表示之相同

基，除了鹵素原子。其亦例示烷基、環烷基、烯基、芳基、烷氧基（除了-O-第三烷基）、醯基、環烷氧基、烯氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基醯胺基甲氧基、烷基醯胺基、芳基醯胺基甲基、與芳基醯胺基。

至於非酸可分解基，其較佳為例示醯基、烷氧基羰基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、烷基醯胺氧基、與烷基醯胺基，而且更佳為例示醯基、烷氧基羰基、烷氧基、環烷氧基、與芳氧基。

至於非酸可分解基中之烷基，其較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烷基，例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。至於環烷基，其較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，例如環丙基、環丁基、環己基、與金剛烷基。至於烯基，其較佳為具有 2 至 4 個碳原子之烯基，例如乙烯基、丙烯基、烯丙基、與丁烯基。至於芳基，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。至於烷氧基，其較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，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、與第二丁氧基。

至於由 X_1 表示之酸可分解基的有機基，例如其可例示 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 與 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 。

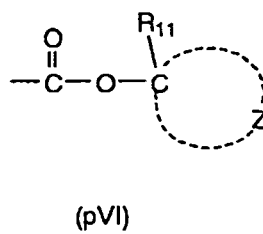
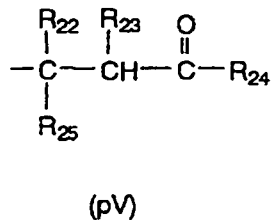
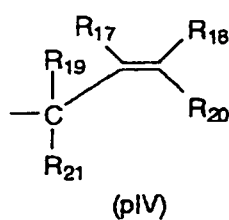
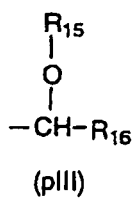
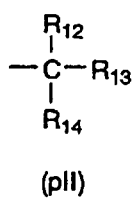
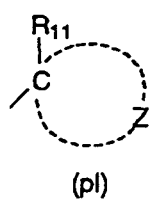
各 R_{11a} 至 R_{13a} 獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基。各 R_{14a} 與 R_{15a} 獨立地表示氫原子或烷基。 R_{16a} 表示烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基。此外 R_{11a} 、

R_{12a} 與 R_{13a} 之二、或 R_{14a} 、 R_{15a} 與 R_{16a} 之二可彼此鍵結形成環。

具有酸可分解基之基亦可藉修改引入 X_1 中。引入酸可分解基之 X_1 爲例如以下。

$-[C(R_{17a})(R_{18a})]_p-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ ，其中各 R_{17a} 與 R_{18a} 獨立地表示氫原子或烷基；及 p 表示 1 至 4 之整數。

由 X_1 表示之有機基較佳爲具有至少一個選自脂環結構、芳族結構與橋接脂環結構之環形結構、含芳族基之結構（特別是苯基）、或含由下式 (pI) 至 (pVI) 任一表示之脂環或橋接脂環結構的結構之酸可分解基。



在式 (pI) 至 (pVI) 中， R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第二丁基；及 Z 表示與碳原子一起形成脂環烴基所需之原子基。

各 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、與 R_{16} 獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件爲 R_{12} 至 R_{14} 至少之一、或 R_{15} 或 R_{16} 表示脂環烴基。

各 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、與 R_{21} 獨立地表示氫原子、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{17} 至 R_{21} 至少之一表示脂環烴基，而且 R_{19} 或 R_{21} 表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基。

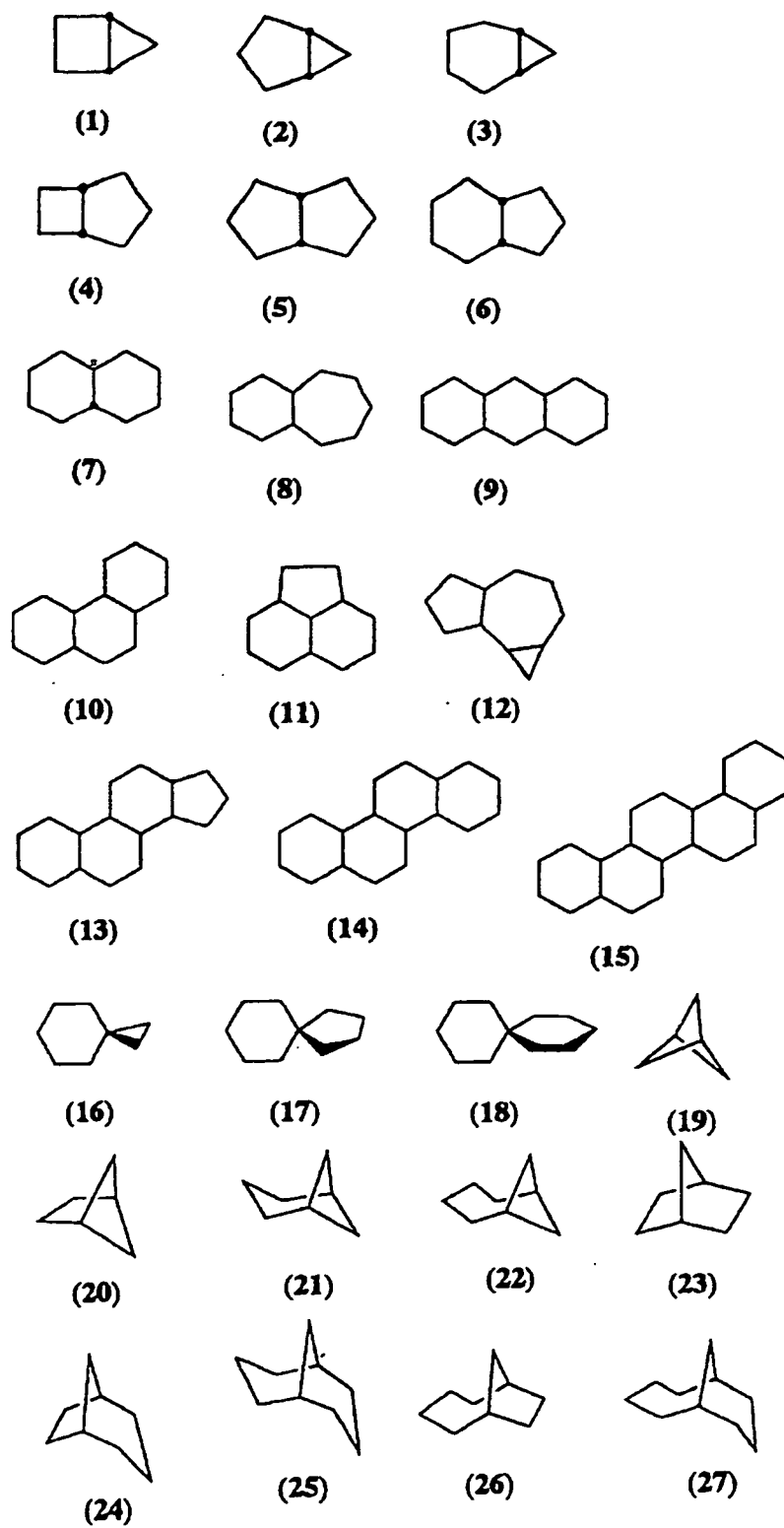
各 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、與 R_{25} 獨立地表示氫原子、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{22} 至 R_{25} 至少之一表示脂環烴基，及 R_{23} 與 R_{24} 可彼此鍵結形成環。

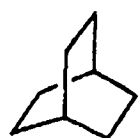
在式 (pI) 至 (pVI) 中，由 R_{12} 至 R_{25} 表示之烷基為具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基，其可為經取代或未取代，例如其例示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、與第三丁基。

至於烷基之進一步取代基的實例，其可例示具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基、鹵素原子（氟原子、氯離子、溴離子、碘離子）、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、與硝基。

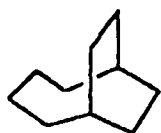
由 R_{11} 至 R_{25} 表示之脂環烴基、或由 Z 與碳原子一起形成之脂環烴基可為單環或多環。特別是可例示具有 5 個或更多碳原子之具有單環、二環、三環、或四環結構之基。這些脂環烴基之碳原子數量較佳為 6 至 30 個，而且特佳為 7 至 25 個。這些脂環烴基可具有取代基。

以下顯示脂環烴基之脂環部分的結構之實例。





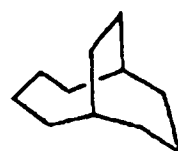
(28)



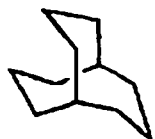
(29)



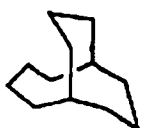
(30)



(31)



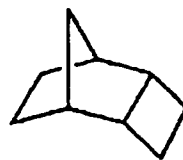
(32)



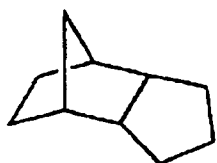
(33)



(34)



(35)



(36)



(37)



(38)



(39)



(40)



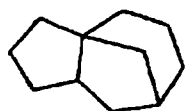
(41)



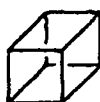
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



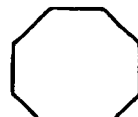
(47)



(48)



(49)



(50)

在本發明中，以上脂環部分較佳為可例示金剛烷基、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、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。更佳為例示金剛烷基、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。

至於脂環烴基之取代基，例如其例示烷基、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，而且更佳為例示選自甲基、乙基、丙基、與異丙基之取代基。至於烷氧基，其可例示具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。

烷基、烷氧基與烷氧基羰基可進一步具有取代基，而且至於取代基之實例，其可例示具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基（例如甲氧基、乙氧基與丁氧基）、羥基、氧基、烷基羰基（較佳為具有 2 至 5 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 5 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 5 個碳原子）、及鹵素原子（氟原子、溴原子與碘原子）。

為了維持在鹼顯影液中之良好顯影性質，樹脂(B)可與合適之其他單體共聚合而可引入鹼溶性基，如酚系羥基、羧基、磺酸基、或六氟異丙醇基($-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)，或者為了改良膜性質之目的，可與疏水性之其他可共聚合單體（如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯）共聚合。

由式(II)表示之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全

部重複單元的 5 至 60 莫耳%，更佳為 10 至 50 莫耳%，而且特佳為 10 至 40 莫耳%。

由式(III)表示之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全部重複單元的 40 至 90 莫耳%，更佳為 45 至 80 莫耳%，而且特佳為 50 至 75 莫耳%。

由式(IV)表示之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全部重複單元的 5 至 50 莫耳%，更佳為 10 至 40 莫耳%，而且特佳為 15 至 30 莫耳%。

由式(V)表示之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全部重複單元的 0 至 30 莫耳%，更佳為 0 至 20 莫耳%，而且特佳為 0 至 10 莫耳%。

具有鹼溶性基（如羥基、羧基或磺酸基）之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全部重複單元的 1 至 99 莫耳%，更佳為 3 至 95 莫耳%，而且特佳為 5 至 90 莫耳%。

具有酸可分解基之重複單元的含量較佳為組成樹脂之全部重複單元的 3 至 95 莫耳%，更佳為 5 至 90 莫耳%，而且特佳為 10 至 85 莫耳%。

樹脂可依照習知方法合成，如反應鹼溶性樹脂與酸可分解基之先質的方法、或具有酸可分解基之單體與各種單體之共聚合方法，如 EP 254853 號專利、JP-A-2-258500、JP-A-3-223860、及 JP-A-4251259 號專利所揭示。

樹脂之重量平均分子量(Mw)較佳為 1,000 至 5,000 之範圍，更佳為 1,500 至 4,000 之範圍，而且特佳為 2,000 至 3,000 之範圍。由防止未曝光區域中膜減少之觀點，重量平

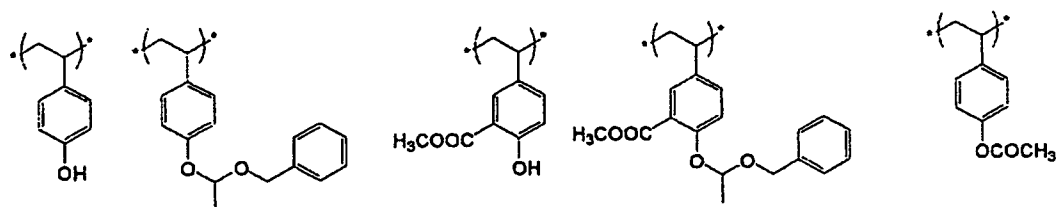
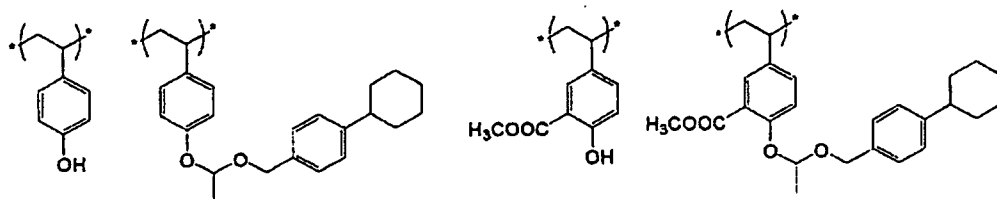
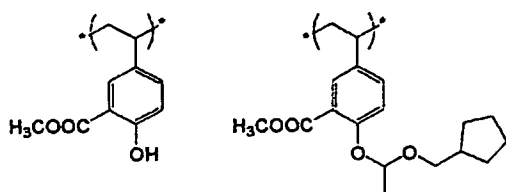
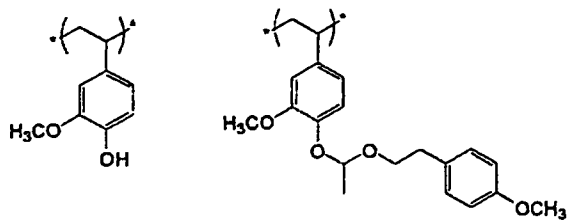
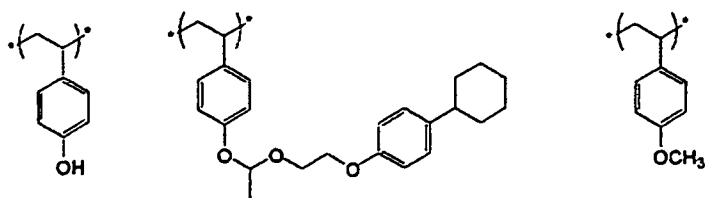
均分子量較佳為 1,000 或更大，及由樹脂本身在鹼中之溶解速率及敏感度，較佳為 5,000 或更小。

分子量多分散性 (M_w/M_n) 較佳為 1.0 至 3.0，更佳為 1.0 至 2.0，而且特佳為 1.0 至 1.6。在此重量平均分子量係藉凝膠滲透層析術定義為聚苯乙烯等致量。

樹脂 (B) 可以二或更多種組合使用。

樹脂 (B) 之加入量按樹脂組成物之總固體含量計通常為 30 至 99 質量%，較佳為 40 至 97 質量%，而且特佳為 50 至 95 質量%。

以下顯示用於本發明之成分 (B) 的指定實例，但是本發明不受其限制。



[4]可溶於鹼顯影液之樹脂(C):

此樹脂在以下亦稱為「成分(C)」或「鹼溶性樹脂」。

鹼溶性樹脂之鹼溶解速率在 23℃ 以 0.261N 氫氧化四甲銨 (TMAH) 測量時較佳為 20 Å/秒或更高，而且特佳為 200 Å/秒或更高。

至於用於本發明之鹼溶性樹脂，例如其可例示酚醛樹脂、氫化酚醛樹脂、丙酮-五倍子酚樹脂、鄰聚羥基苯乙烯

、間聚羥基苯乙烯、對聚羥基苯乙烯、氫化聚羥基苯乙烯、經鹵素或烷基取代聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯-N-取代順丁烯二醯亞胺共聚物、鄰/對與間/對羥基苯乙烯共聚物、聚羥基苯乙烯之羥基經部分 O-烷化產物（例如 5 至 30 莫耳 % 之 O-甲基化、O-（1-甲氧基）乙基化、O-（1-乙氧基）乙基化、O-2-四氫吡喃化、與 O-（第三丁氧基羰基）甲基化產物）、及部分 O-醯化產物（例如 5 至 30 莫耳 % 之 O-醯化與 O-（第三丁氧基）羰化產物）、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、含羧基甲基丙烯酸樹脂與其衍生物、及聚乙烯醇衍生物，但是本發明不限於這些樹脂。

特佳之鹼溶性樹脂為酚醛樹脂、鄰聚羥基苯乙烯、間聚羥基苯乙烯、對聚羥基苯乙烯、這些樹脂之共聚物、經烷基取代聚羥基苯乙烯、聚羥基苯乙烯之部分 O-烷化或部分 O-醯化產物、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、及 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物。

酚醛樹脂可藉由在酸觸媒存在下，醛與作為主成分之指定單體的加成縮合而得。

鹼溶性樹脂之重量平均分子量通常為 2,000 或更大，較佳為 5,000 至 200,000，而且更佳為 5,000 至 100,000。

在此重量平均分子量係藉凝膠滲透層析術定義為聚苯乙烯等致量。

本發明之鹼溶性樹脂(C)可以二或更多種組合使用。

鹼溶性樹脂之使用量按組成物之總固體含量計通常為

40 至 97 質量%，而且較佳為 60 至 90 質量%。

[5]因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之分子量為 3,000 或更小之溶解抑制化合物(D)：

此化合物在以下亦稱為「成分(D)」或「溶解抑制化合物」。

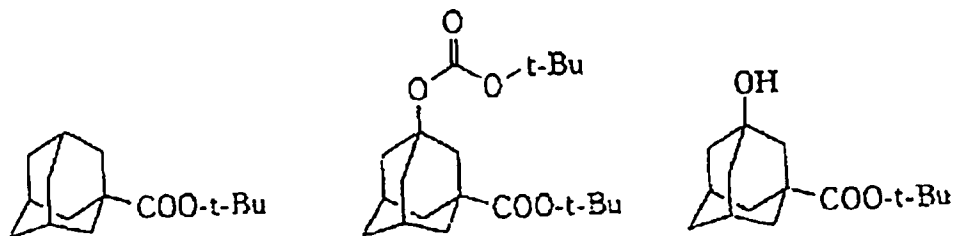
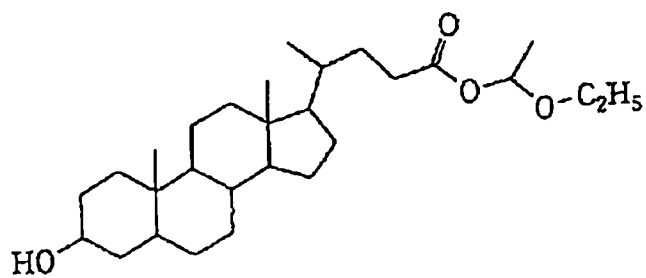
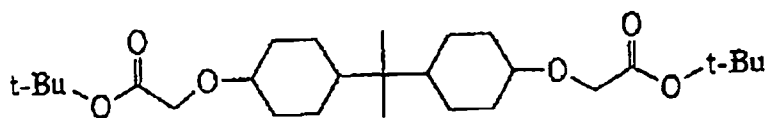
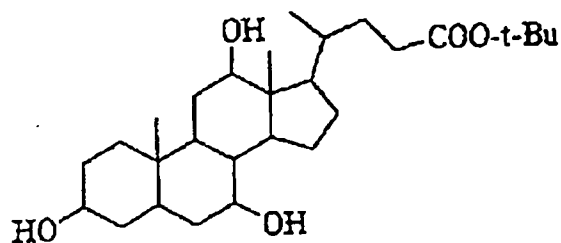
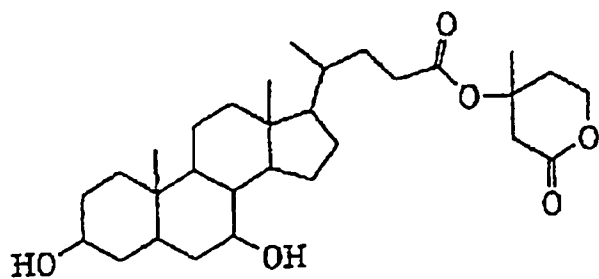
至於因酸之作用可分解而增加在鹼顯影液中溶解度之分子量為 3,000 或更小之溶解抑制化合物(D)，其較佳為含酸可分解基之脂環或脂族化合物，如敘述於 Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)之含酸可分解基膽酸衍生物，以不降低 220 奈米或更短之光的穿透率。至於酸可分解基及脂環結構，其例示與脂環烴為主酸可分解樹脂所述相同者。

其較佳為使用具有酚系羥基經酸可分解基取代之結構的酚系化合物。至於酚系化合物，其較佳為含 1 至 9 個酚骨架之化合物，而且更佳為含 2 至 6 個者。

溶解抑制化合物之分子量通常為 3,000 或更小，較佳為 300 至 3,000，而且更佳為 500 至 2,500。

溶解抑制化合物之加入量按組成物之總固體含量計較佳為 3 至 50 質量%，而且更佳為 5 至 40 質量%。

以下顯示溶解抑制化合物之指定實例，但是本發明不受其限制。



[6] 因酸之作用可交聯鹼溶性樹脂之酸交聯劑(E):

酸交聯劑在以下亦稱為「成分(E)」或「交聯劑」。

交聯劑係用於本發明之負型光阻組成物。

其可使用因酸之作用可交聯溶於鹼顯影液之樹脂的各種化合物作為交聯劑，但是較佳為使用以下(1)至(3)。

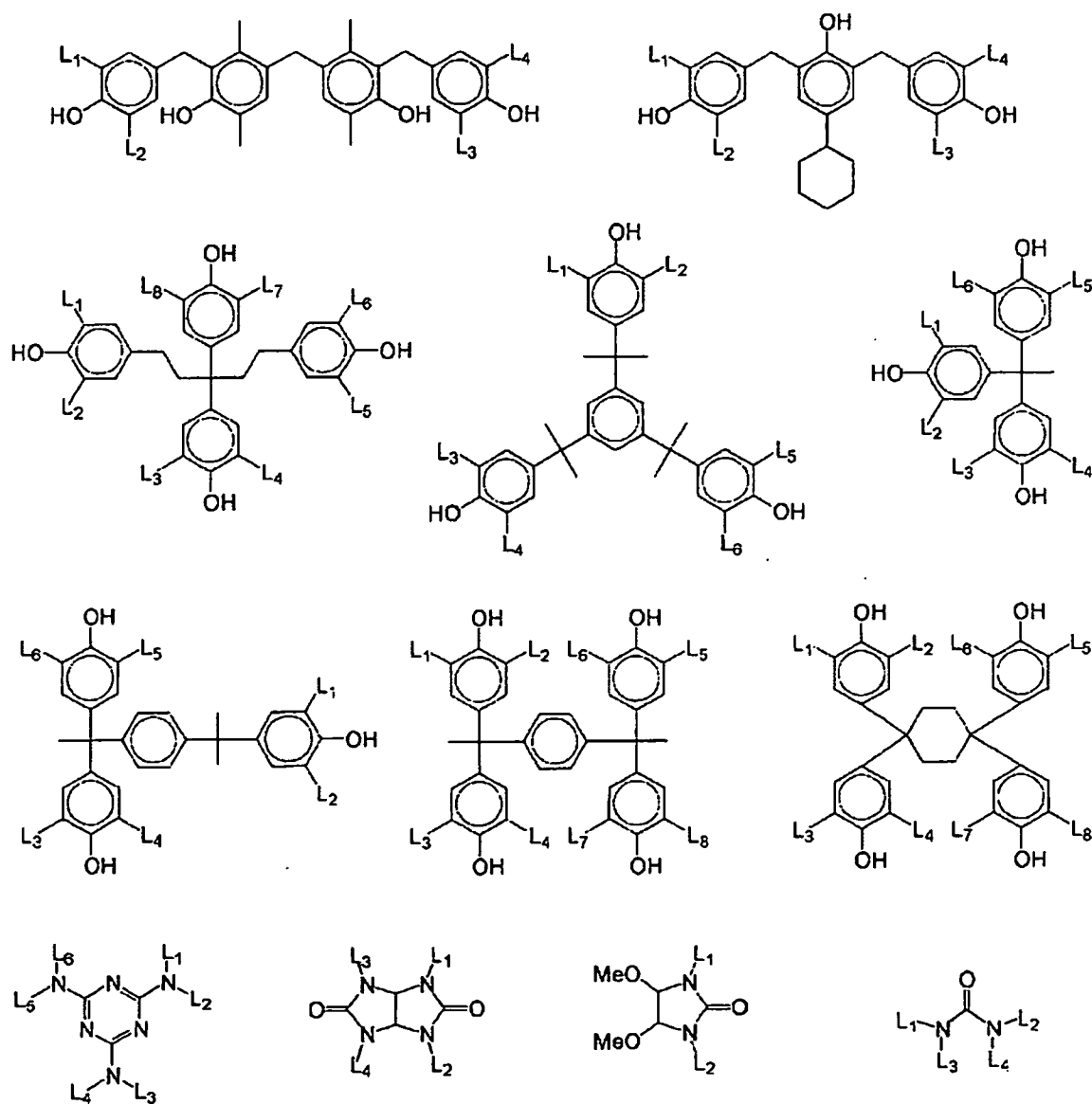
(1) 酚衍生物之羥基甲基材料、烷氧基甲基材料與醯氧基甲基材料

(2) 具有 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基或 N-醯氧基甲基之化合物

(3) 具有環氧基之化合物

至於烷氧基甲基，其較佳為具有 6 個或更少碳原子者，及至於醯氧基甲基，其較佳為 6 個或更少碳原子者。

這些交聯劑中，以下顯示特佳化合物。



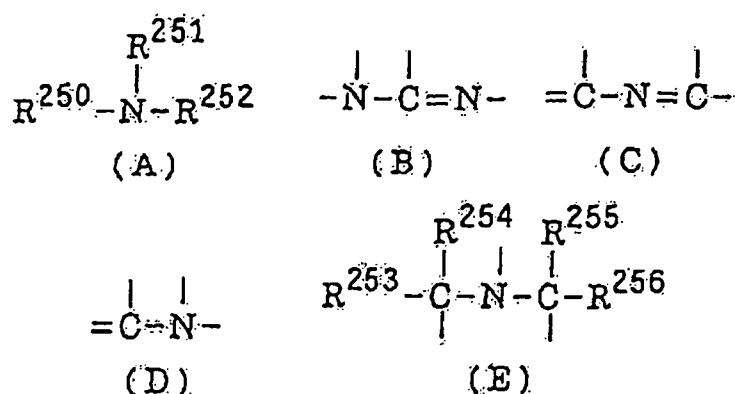
在上式中，L¹ 至 L⁸ 可為相同或不同，各表示氫原子、羥基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、或具有 1 至 6 個之烷基。

交聯劑通常以光阻組成物之固體含量的 3 至 70 質量 %，而且較佳為 5 至 50 質量 % 之比例使用。

[7] 鹼性化合物 (F):

為了降低由於曝光至加熱之老化造成之性能波動，其較佳為本發明之組成物含鹼性化合物。

至於較佳結構，其可例示由下示式 (A) 至 (E) 任一表示之結構。



在式 (A) 中，各 R^{250} 、 R^{251} 與 R^{252} 獨立地表示氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 3 至 20 個碳原子之環烷基、或具有 6 至 20 個碳原子之芳基，而且 R^{250} 與 R^{251} 可彼此鍵結形成環。這些基可具有取代基，而且至於具有取代基之烷基與環烷基，其較佳為具有 1 至 20 個碳原子之胺基烷基、具有 3 至 20 個碳原子之胺基環烷基、具有 1 至 20 個碳原子之羥基烷基、或具有 3 至 20 個碳原子之羥基環烷基。

這些基可在烷鏈中含氧原子、硫原子或氮原子。

在式 (E) 中，各 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 、與 R^{256} 獨立地表示具有 1 至 6 個碳原子之烷基、或具有 3 至 6 個碳原子之環烷基。

至於較佳鹼性化合物，其可例示胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、嘧啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與嘧啶。至於進一步較佳化合物，其可例示具有咪唑結構、二氮雙環結構、氫氧化鎘鹽結構、羧酸鎘鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、吡啶結構之化合物、具有羥基與醚鍵至少之一的烷基胺衍生物、及具有羥基與醚鍵至少之一的苯胺衍生物。

至於具有咪唑結構之化合物，其可例示咪唑、2,4,5-三苯基咪唑與苯并咪唑。至於具有二氮雙環結構之化合物，其可例示 1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯與 1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯。至於具有氫氧化鎘鹽結構之化合物，其可例示氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯醯基鎘、具有 2-氧烷基之氫氧化鎘，特別是氫氧化三苯鎘、氫氧化參（第三丁基苯基）鎘、氫氧化雙（第三丁基苯基）鎘、氫氧化苯醯基噻吩鹽、與氫氧化 2-氧丙基噻吩鹽。具有羧酸鎘鹽結構之化合物為具有其中將陰離子部分羧化之氫氧化鎘鹽結構的化合物，例如其例示乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基。至於具有三烷基胺結構之化合物，其可例示三（正丁）胺與三（正辛）胺。至於苯胺化合物，其可例示 2,6-二異丙基苯胺與 N,N-二甲基苯胺。至於具有羥基與醚鍵至少之一的烷基胺衍生物，其可例示乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、與參（甲氧基乙氧基乙基）胺。至於具有羥基與醚鍵至少之一的苯胺衍生物，其可例示 N,N-雙（羥基乙基）苯胺。

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、二級與三級胺化合物，而且較佳為一種使得至少一個烷基鍵結氮原子之胺化合物。胺化合物更佳為三級胺化合物。至於胺化合物，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）可鍵結氮原子，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。

此外其較佳為胺化合物在烷基鏈中具有氧原子且形成氧伸烷基。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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 或氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 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、與四級銨鹽化合物，而且較佳為一種使得至少一個烷基鍵結氮原子之銨鹽化合物。至於銨鹽化合物，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）可鍵結氮原子，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。

此外其較佳為銨鹽化合物在烷基鏈中具有氧原子且形成氧伸烷基。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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 或氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或

-CH₂CH₂CH₂O-)，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，而且至於磺酸基，其特佳為具有 1 至 20 個碳原子之有機磺酸基。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，例如其例示氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、醯基、與芳基。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，而且至於取代基，其較佳為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支烷基、及具有 3 至 6 個碳原子之環烷基。至於直鏈或分支烷基與環烷基，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與銨鹽化合物之烷基的氮原子的相反側終端處具有苯氧基者。苯氧基可具有取代基。至於苯氧基之取代基，例如其例示烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸基、磺酸基、芳基、芳烷基、醯氧基、與芳氧基。取代基可取代 2-至 6-位置任意處。取代基之數量可

為任何 1 至 5 之範圍。

其較佳為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。

在具有磺酸基之胺化合物及具有磺酸酯之銨鹽化合物中，磺酸基可為任何烷基磺酸基、環烷基磺酸基與芳基磺酸基。其較佳為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，及在芳基磺酸基之情形，芳基具有 6 至 12 個碳原子。烷基磺酸基、環烷基磺酸基與芳基磺酸基可具有取代基，而且取代基較佳為例如鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸基、與磺酸基。

其較佳為在磺酸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。

具有苯氧基之胺化合物可藉由加熱反應具有苯氧基之一級或二級胺與鹵烷基醚，加入強鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀或四烷基銨）之水溶液，及以有機溶劑（如乙酸乙酯或氯仿）萃取而得。或者具有苯氧基之胺化合物可藉由加熱反應一級或二級胺與在終端處具有苯氧基之鹵烷基醚，加

入強鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀或四烷銨）之水溶液，及以有機溶劑（如乙酸乙酯或氯仿）萃取而得。

這些鹼性化合物可以僅一種單獨或以二或更多種之組合使用。然而在成分(B)之使用量為 0.05 質量%或更大時，其可或不使用鹼性化合物。在使用鹼性化合物時，使用量按光阻組成物之固體含量計通常為 0.001 至 10 質量%，而且較佳為 0.01 至 5 質量%。為了得到充分之加入效果，加入量較佳為 0.001 質量%或更大，而且關於敏感度及未曝光區域之顯影性質，此量較佳為 10 質量%或更小。

[8] 氟及/或矽界面活性劑(G):

較佳為本發明之光阻組成物進一步含任一或二或更多種氟及/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）。

藉由含氟及/或矽界面活性劑，則本發明之光阻組成物可提供敏感度與解析度優良，及黏附性與顯影之缺陷較少的光阻圖案。

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。亦可直接使用下示市售界面活性劑。

至於可用於本發明之市售界面活性劑，例如其例示

Eftop EF301 與 EF303 (Shin-Akita Kasei Co., Ltd.製造) 、 Florad FC430 與 431 (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) 作為含矽界面活性劑。

除了以上例示之這些已知界面活性劑，其可使用利用具有氟脂族基之聚合物（其係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）製造之氟脂族化合物）的界面活性劑。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/或（聚（氧伸烷基））甲基丙烯酸酯的共聚物，而且其可不規則地分布或嵌段共聚合。至於聚（氧伸烷基），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中具有鏈長不同之伸烷基的單元，如聚（氧伸乙基及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）的共聚物不僅可為二聚合物，亦可為藉由同時共聚合具有二或更多種不同類氟脂族基之單體、與二或更多種不同聚（氧伸烷

基) 丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 而得之三聚合物或更高聚合物。

例如市售界面活性劑可例示 Megafac F178、F470、F473、F475、F476、與 F472 (Dainippon Ink and Chemicals Inc. 製造)。此外其例示具有 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯 (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} 基之丙烯酸酯 (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} 基之丙烯酸酯 (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} 基之丙烯酸酯 (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。

氟及 / 或矽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%。

[9] 有機溶劑 (H):

本發明光阻組成物之以上成分係溶於指定有機溶劑中。

至於可用於本發明之有機溶劑, 其例示二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲乙酮、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸

乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、與四氫呋喃。

(Ia) 酮溶劑：

含至少一種酮結構之溶劑較佳地用於本發明。

至於含酮結構之溶劑，其例示鏈形酮溶劑與環形酮溶劑，而且爲了可得到良好之塗層性質，其較佳爲具有 5 至 8 個碳原子之化合物。

至於鏈形酮溶劑，例如其例示 2-庚酮、甲乙酮與甲基異丁基酮，而且較佳爲 2-庚酮。

至於環形酮溶劑，例如其例示環戊酮、3-甲基-2-環戊酮、環己酮、2-甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、環庚酮、環辛酮、與異佛爾酮，而且較佳爲環己酮與環庚酮。

其較佳爲單獨使用具有酮結構之溶劑，或與其他溶劑之混合溶劑。至於混合之溶劑（組合使用之溶劑），其可例示丙二醇一烷醚羧酸酯、乳酸烷酯、丙二醇一烷醚、烷氧基丙酸烷酯、與內酯化合物。

至於丙二醇一烷醚羧酸酯，例如其可例示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。

至於乳酸烷酯之實例包括乳酸甲酯與乳酸乙酯。

至於丙二醇一烷醚，例如其可例示丙二醇一甲醚與丙二醇一乙醚。

至於烷氧基丙酸烷酯，例如其可例示甲氧基丙酸甲酯

、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、與乙氧基丙酸乙酯。

至於內酯化合物，例如其可例示 γ -丁內酯。

至於較佳之組合使用溶劑，其可例示丙二醇一烷醚羧酸酯、乳酸烷酯或丙二醇一烷醚，而且至於更佳之組合使用溶劑，其可例示丙二醇一甲醚乙酸酯。

藉由使用酮溶劑與組合使用溶劑之混合溶劑，其改良基板黏附性、顯影力及DOF。

酮溶劑與組合使用溶劑之比例（質量比例）較佳為10/90至95/5，更佳為20/80至80/20，而且仍更佳為30/70至70/30。

關於提高均勻膜厚度及顯影缺陷抗性，其可混合沸點為200℃或更高之高沸點溶劑，如碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯。

這些高沸點溶劑之加入量通常為全部溶劑之0.1至15質量%，較佳為0.5至10質量%，而且更佳為1至5質量%。

在本發明中，其以單獨溶劑，較佳為二或更多種溶劑製備固體內容物濃度通常為0.05至10質量%，較佳為0.1至5質量%，而且更佳為0.2至4質量%之光阻組成物。

[10] 其他添加劑(I)：

如果必要，則可進一步將染料、塑性劑、成分(G)以外之界面活性劑、感光劑、及用於加速組成物在顯影液中溶解之化合物加入本發明之光阻組成物。

可用於本發明之用於加速在顯影液中溶解之化合物為分子量為 1,000 或更小且具有二或更多個酚系 OH 基或一或更多個羧基之低分子量化合物。在含羧基時，其較佳為脂環或脂族化合物。

這些溶解加速化合物之較佳加入量按成分(B)之樹脂或成分(C)之樹脂計較佳為 2 至 50 質量%，而且更佳為 5 至 30 質量%。關於在顯影時限制顯影殘渣及防止圖案變形，此量較佳為 50 質量%或更小。

這些分子量為 1,000 或更小之酚化合物可參考例如 JP-A-4-122938、JP-A-2-28531 號專利、美國專利第 4,916,210 號、及 EP 219,294 號專利揭示之方法而容易地合成。

至於具有羧基之脂環或脂族化合物的指定實例，其例示具有類固醇結構之羧酸衍生物，例如膽酸、去氧膽酸與石膽酸、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、與環己烷二羧酸，但是本發明不限於這些化合物。

本發明亦可使用氟及/或矽界面活性劑(G)以外之界面活性劑。特別地，其可例示非離子界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基烯丙基醚、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物、葡萄糖酐脂肪酸酯、與聚氧伸乙基葡萄糖酐脂肪酸酯。

這些界面活性劑可單獨使用，或者一些可組合使用。

[11] 圖案形成方法(J):

本發明之光阻組成物係藉由將以上成分溶於指定有機

溶劑，較佳為上述混合溶劑，及如下將溶液塗覆在指定撐體上而使用。

例如將光阻組成物藉旋塗器或塗覆器之合適塗覆方法塗覆在如用於精密積體電路元件製造之基板（例如矽/二氧化矽塗層）上，及乾燥因而形成光阻膜。附帶地，亦可塗覆已知之抗反射膜。

將光阻膜經指定光罩以光似射線或輻射照射，較佳為接受烘烤（加熱），然後顯影。如此可得到良好之圖案。

至於光似射線或輻射，其可例示紅外線、可見光、紫外線、遠紫外線、X-射線、與電子束，及較佳為波長 250 奈米或更短，而且更佳為 220 奈米或更短之遠紫外光。特別是其例示 KrF 準分子雷射（248 奈米）、X-射線與電子束，而且較佳為 EUV（13 奈米）、電子束與 X-射線。

在顯影程序中如下使用鹼顯影液。至於光阻組成物之鹼顯影液，其可使用無機鹼（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（例如乙胺與正丙胺）、二級胺（例如二乙胺與二正丁胺）、三級胺（例如三乙胺與甲基二乙胺）、醇胺（例如二甲基乙醇胺與三乙醇胺）、四級銨鹽（例如氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨）、及環形胺（例如吡咯與哌啶）之鹼性水溶液。

適量之醇與界面活性劑可加入以上之鹼顯影液。

鹼顯影液之鹼濃度通常為 0.1 至 20 質量%。

鹼顯影液之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

[實例]

本發明參考實例而進一步詳述，但是本發明絕不受其限制。

化合物(A1):

(1) 二苯并噻吩-S-氧化物之合成：

在室溫將二苯并噻吩 20.0g 懸浮在 80.0 毫升之三氟乙酸中。將 12.4 毫升之 30%過氧化氫水溶液緩慢地滴入懸浮液中，同時以冰冷卻以將反應溫度維持在約 60℃。在滴入結束後，將反應溶液在室溫攪拌 30 分鐘。在反應後將反應溶液加入 1,000 毫升之水以沉澱結晶。藉過濾去除結晶且以水清洗。將得到之結晶以乙腈再結晶而得到 19.2 克之二苯并噻吩-S-氧化物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (t, 2H), 7.59 (t, 2H), 7.81 (d, 2H), 8.00 (d, 2H)

(2) 2,4,6-三異丙基苯磺酸 5-[4-(2-羥基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽(A1)之合成：

在以冰冷卻時，將 10.0 克之在以上步驟(1)合成之二苯并噻吩-S-氧化物加入 30 克之五氧化二磷/甲磺酸(9/1)，及對其加入又 10 毫升之乙酸 2-苯基乙酯。將反應溶液在室溫攪拌 6 小時，然後倒入冰水中。將所得水溶液過濾，及加入 23 克之碘化鉀。藉過濾回收沉澱之結晶而得到 11.1 克之碘化 5-[4-(2-乙醯基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽。將所得 11.1 克之碘化 5-[4-(2-乙醯基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽溶於 200 毫升之甲醇，及將 10.7 克之 20%氫氧化四甲銨水溶液加入溶液。將溶液在室溫攪拌 2 小時後，加入 9.6

克之三異丙基苯磺酸且將反應溶液在室溫進一步攪拌 30 分鐘。將乙酸銀 (3.9 克) 加入反應溶液且在室溫攪拌 1 小時。在將反應溶液過濾後，將母液在低壓下蒸餾。將所得結晶溶於氯仿，及以水清洗 3 次。在低壓下蒸餾氯仿後，將反應產物以乙酸乙酯/乙腈 (5/1) 再結晶，藉此得到 7.0 克之 2,4,6-三異丙基苯磺酸 5-[4-(2-羥基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (d, 18H), 2.78 (m, 3H), 3.71 (t, 2H), 4.68 (m, 2H), 7.02 (s, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.51 (t, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.76 (t, 2H), 8.14 (d, 2H), 8.22 (d, 2H)

(3) 九氟丁磺酸 5-[4-(2-羥基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽 (A2) 之合成：

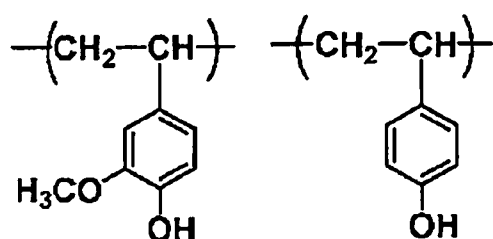
在以冰冷卻時，將 10.0 克之在以上步驟 (1) 合成之二苯并噻吩-S-氧化物於 10 毫升之乙酸 2-苯基乙酯中攪拌，及對其加入 5.7 毫升之三氟乙酸酐。將反應溶液在室溫攪拌 1 小時。在反應後對其加入 20 毫升之二異丙醚以沉澱結晶，然後藉過濾回收結晶。將得到之結晶 (9.3 克) 溶於 200 毫升之甲醇，及將 10.7 克之 20% 氫氧化四甲銨水溶液加入溶液。將溶液在室溫攪拌 2 小時。在反應後將甲醇在低壓下蒸餾，而且將所得結晶溶於氯仿，及以水清洗 3 次。在低壓下蒸餾氯仿後，將反應產物以乙酸乙酯/乙腈 (5/1) 再結晶，藉此得到 8.5 克之九氟丁磺酸 5-[4-(2-羥基乙基)苯基]二苯并噻吩鹽。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.80 (t, 2H), 3.73 (t, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.53 (t, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.80 (t, 2H), 8.16 (d, 2H), 8.25 (d, 2H)

樹脂(B)之合成：

如下合成下示樹脂 A-1。

1-1. 聚合物 1a 之合成：



在反應容器中將 96.1 克 (0.5 莫耳) 之 3-甲氧基-4-乙醯氧基苯乙烯 (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造) 與 81.1 克 (0.5 莫耳) 之 4-乙醯氧基苯乙烯 (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造) 溶於 400 毫升之四氫呋喃, 及在攪拌時使氮氣流入反應溶液。對溶液加入 23.0 克 (0.1 莫耳) 之聚合引發劑 V-601 (Wako Pure Chemical Industries 製造), 及將反應溶液在 65°C 加熱。在攪拌 10 小時後使反應溶液冷卻至室溫, 然後滴入 5 公升之己烷中以沉澱聚合物。將過濾固體溶於 600 毫升之丙酮, 再度滴入 5 公升之己烷中, 及將過濾固體在低壓下乾燥而得到 150.6 克之 (3-甲氧基-4-乙醯氧基苯乙烯) - (4-乙醯氧基苯乙烯) 共聚物。

在反應容器中於 80°C 將 130 克之所得聚合物、500 毫升之甲醇、500 毫升之 1-甲氧基-2-丙醇、2.0 毫升之濃氫

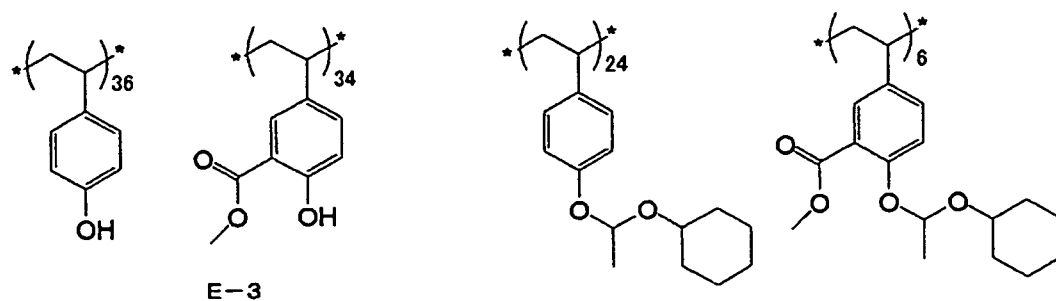
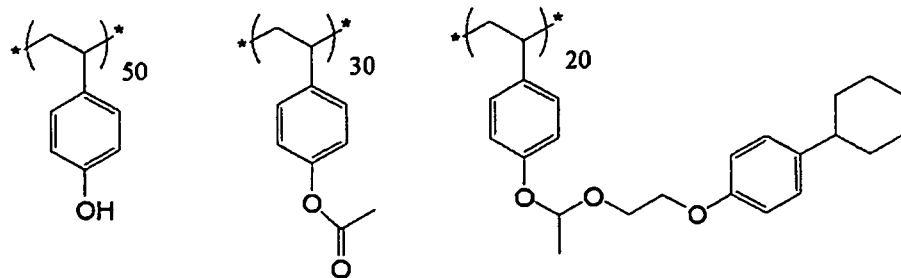
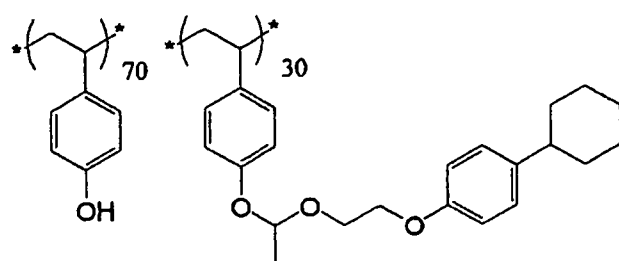
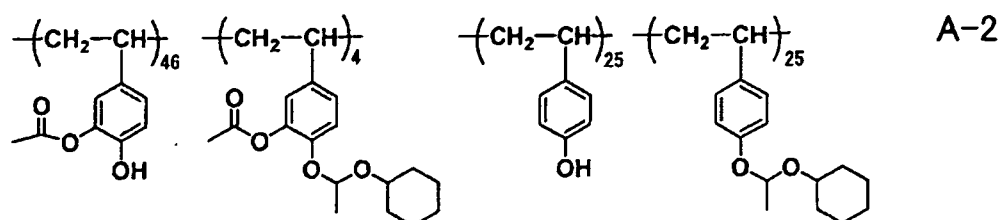
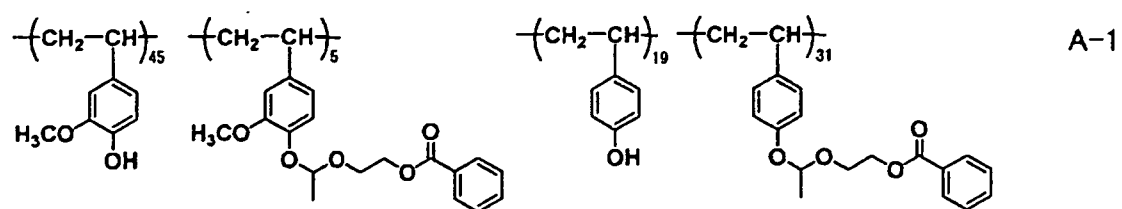
氯酸、與 30 毫升之蒸餾水攪拌 5 小時。使反應溶液冷卻至室溫，然後滴入 3 公升之蒸餾水中。將過濾固體溶於 120 毫升之丙酮，再度滴入 3 公升之蒸餾水中，及將過濾固體在低壓下乾燥而得到 79.3 克之聚合物 1a。聚合物之重量平均分子量藉 GPC 為 6,000，分子量多分散性為 1.55，及藉 ^1H NMR 實得之組成比例為此式左起 51/49。

1-2. 聚合物 A-1 之合成：

在反應容器中將 30 克之所得聚合物 1a 溶於 100 克之 PGMEA，將溶液壓力降至在 60°C 為至多 20 毫米汞，及蒸餾約 20 克之溶劑而使水殘留在反應系統中。將反應溶液冷卻至 20°C，將 15.25 克之 2-苯羧酸乙基乙烯基醚與 1.0 克之對甲苯磺酸加入溶液，及將反應溶液在室溫攪拌 1 小時。然後將反應溶液以 1.16 克之三乙胺中和，然後對其加入 40 克之乙酸乙酯與 40 克之水，及將反應產物以水清洗 3 次。繼而調整溶劑量而得到 30 質量%之聚合物溶液。聚合物 A-1 之重量平均分子量藉 GPC 為 6,600，分子量多分散性為 1.51，及藉 ^1H 與 ^{13}C -NMR 分析實得之組成比例為其式左起 45/5/19/31。

亦以類似方式合成其他樹脂。

以下顯示用於實例之各樹脂(B)的結構、分子量及多分散性。各重複單元之右側的數字為莫耳比例。



A-1: 重量平均分子量: 6,600, 多分散性: 1.51

A-2: 重量平均分子量: 9,900, 多分散性: 1.65

E-1: 重量平均分子量: 4,000, 多分散性: 1.55

E-2: 重量平均分子量: 3,100, 多分散性: 1.58

E-3: 重量平均分子量: 2,500, 多分散性: 1.52

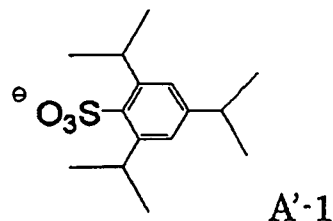
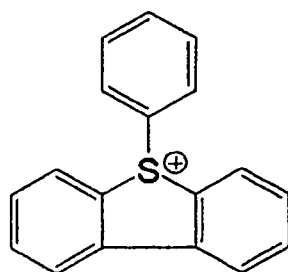
實例 1 至 9 及比較例 1 至 3

成分之符號如下。

產酸劑:

產酸劑示於以上。

用於比較例之產酸劑 (A'-1) 爲下示化合物。



鹼性化合物:

C-1: 2,4,5-三苯基咪唑

C-2: 乙酸三苯鎂

C-3: N-羥基乙基哌啶

C-4: 2,6-二異丙基苯胺

C-6: 三戊胺

C-10: N-苯基二乙醇胺

C-11: 三辛胺

C-12: 1,5-二氮二環[4.3.0]壬-5-烯

界面活性劑:

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

W-2: Megafac R08 (氟 / 矽 界面 活性 劑 , Dainippon Ink and Chemicals Inc. 製造)

W-3: 聚 矽 氧 烷 聚合 物 KP-341 (矽 界面 活性 劑 , Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製造)

W-4: Troy Sol S-366 (Troy Chemical Co., Ltd. 製造)

溶劑:

A1: 丙 二 醇 一 甲 醚 乙 酸 酯

B1: 丙 二 醇 一 甲 醚

將 以 下 表 1 所 示 成 分 溶 於 溶 劑 且 經 孔 度 為 0.1 微 米 之 聚 四 氟 乙 烯 過 濾 器 過 濾 , 而 製 備 固 體 內 容 物 濃 度 為 3.5 質 量 % 之 各 正 型 光 阻 溶 液 。 如 下 實 行 評 估 。

界 面 活 性 劑 之 加 入 量 對 全 部 固 體 含 量 為 0.1 質 量 % 。

光 阻 之 評 估:

將 製 備 之 正 型 光 阻 溶 液 藉 旋 塗 器 均 勻 地 塗 覆 在 已 接 受 六 甲 基 二 矽 氮 烷 處 理 之 聚 矽 氧 基 板 上 , 及 在 120℃ 加 熱 板 上 加 熱 乾 燥 60 秒 而 形 成 厚 70 奈 米 之 光 阻 。

敏 感 度 及 γ 值:

藉 EUV 射 線 (波 長 : 13 奈 米) , 在 0 至 20.0 毫 焦 / 平 方 公 分 之 曝 光 量 範 圍 以 每 次 0.5 毫 焦 / 平 方 公 分 改 變 曝 光 量 而 使 所 得 光 阻 膜 接 受 區 域 曝 光 , 及 進 一 步 在 110℃ 烘 烤 90 秒 。 然 後 以 2.38 質 量 % 氫 氧 化 四 甲 銨 (TMAH) 水 溶 液 測 量 光 阻 膜 在 各 曝 光 量 之 溶 解 速 率 , 及 得 到 溶 解 速 率 曲 線 。

在 溶 解 速 率 曲 線 中 , 取 光 阻 之 溶 解 速 率 飽 和 時 的 曝 光 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）。 γ 值越大則溶解對比越佳。

粗度：

以顯示以上敏感度之照射量，在 50 奈米線/間隙圖案之機械方向的 10 微米中任意 32 處以掃描電子顯微鏡（S-9220，Hitachi, Ltd.製造）測量線，及測量標準差，由其計算 3σ 。

釋氣特性：曝光後膜厚度之波動係數：

將光阻膜以 EUV 區域曝光決定之敏感度的照射量之 20 倍照射（毫焦/平方公分），及測量曝光後（後烘烤前）之膜厚度，而且依照以下方程式由未曝光時之膜厚度實得波動係數。

膜厚度波動係數(%)=[(未曝光時之膜厚度-曝光後膜厚度)/未曝光時之膜厚度] $\times 100$ 。

評估結果示於以下表 1。

表 1 (EUV 曝 光)

實例號碼	組成物						評估			
	產酸劑 (0.5 克)	樹脂 (2 克)	鹼性化合物 (0.02 克)	界面活性劑	溶劑 (質量比例)	敏感度 (毫焦/平方公分)	γ值	粗度 (奈米)	釋氣 (%)	
實例 1	A1	E-2	C-1	W-1	A1/B1 (80/20)	8.1	6.2	5.0	1.5	
實例 2	A3	E-2	C-1	W-1	A1/B1 (80/20)	8.4	5.6	5.5	1.8	
實例 3	A4	E-3	C-10	W-1	A1/B1 (80/20)	8.5	5.9	5.9	1.9	
實例 4	A15	E-3	C-4	W-1	A1/B1 (80/20)	8.2	5.9	5.1	1.8	
實例 5	A19	E-2	C-4	W-2	A1/B1 (80/20)	7.8	6-0	4.8	1.9	
實例 6	A25	A-1	C-6	W-3	A1/B1 (80/20)	7.8	6.5	5.2	1.7	
實例 7	A33	A-1	C-6	W-4	A1/B1 (80/20)	8.1	6.2	4.9	1.9	
實例 8	A2	A-2	C-3	W-2	A1/B1 (80/20)	8.2	6.3	4.7	2.0	
實例 9	A2	A-2	C-2	W-3	A1/B1 (80/20)	7.9	6.6	4.5	2.1	
比較例 1	A'-1	E-1	C-1	W-1	A1/B1 (80/20)	15.3	3.8	8.1	5.4	
比較例 2	A1	E-1	C-1	W-1	A1/B1 (80/20)	12.3	4.0	7.6	2.3	
比較例 3	A'-1	E-2	C-1	W-1	A1/B1 (80/20)	11.5	4.3	7.4	5.1	

由表 1 之結果可知，相較於比較例之組成物，本發明之光阻組成物在以 EUV 射線照射之特性評估中為高敏感度及高對比，而且釋氣特性亦優良。

關於本發明之光阻組成物，在 KrF 及電子束曝光之圖案化中亦得到相同結果，而且作為負型光阻組成物亦同。

本發明可提供一種敏感度、解析度、粗度、及釋氣特性優良之光阻組成物，及一種使用此光阻組成物之圖案形成方法。

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】

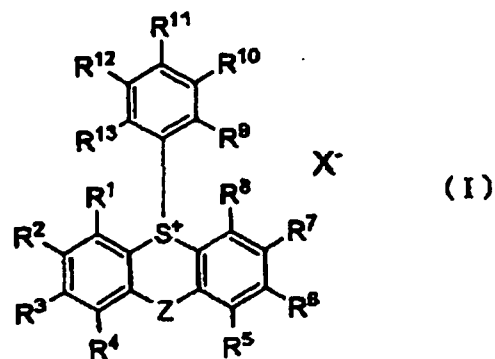
無。

十、申請專利範圍：

1. 一種電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其包含：

(A) 一種由下式 (I) 表示之化合物，及

(B) 一種可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂，其包含由下式 (II) 表示之重複單元及由下式 (III) 表示之重複單元：

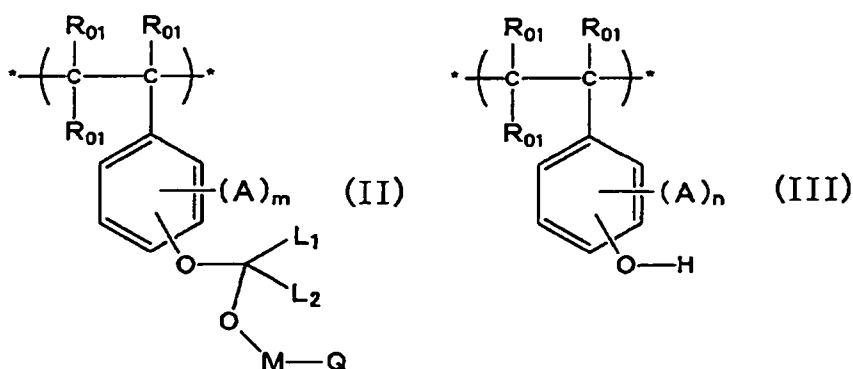


式 (I) 中

各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，其條件為 R^1 至 R^{13} 至少之一表示含醇系羥基之取代基；

Z 表示單鍵或無電子吸引性質之二價鍵聯基；及

X^- 表示抗衡陰離子；



其中

各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_1 與 L_2 可為彼此相同或不同，而且各 L_1 與 L_2 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基；

M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、或可含雜原子之脂環或芳環基；及

Q 、 M 與 L_1 至少之二可彼此鍵結形成 5-或 6-員環；

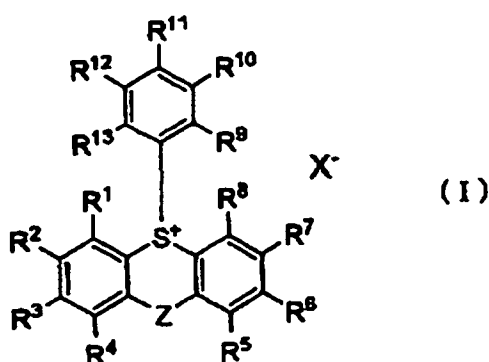
A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數，其條件為 m 與 n 不同時表示 0。

2. 一種電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其包含：

(A) 一種由下式 (I) 表示之化合物，及

(B) 一種可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂，其包含由下式 (II) 表示之重複單元、由下式 (III) 表示之重複單元、及由下式 (IV) 表示之重複單元：

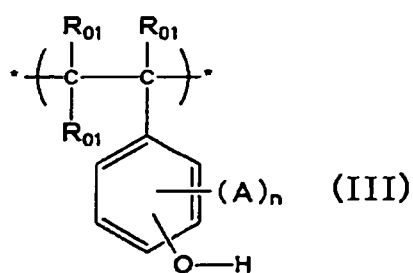
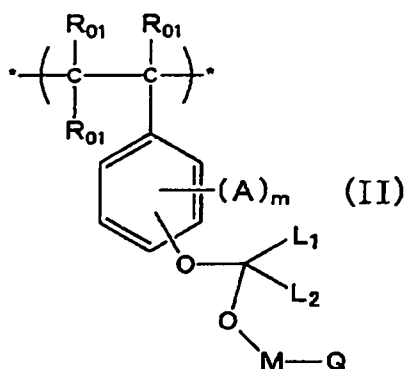


式 (I) 中

各 R^1 至 R^{13} 獨立地表示氫原子或取代基，其條件為 R^1 至 R^{13} 至少之一表示含醇系羥基之取代基；

Z 表示單鍵或無電子吸引性質之二價鍵聯基；及

X⁻表示抗衡陰離子；



式 (II) 及 式 (III) 中

各 R₀₁ 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L₁ 與 L₂ 可為彼此相同或不同，而且各 L₁ 與 L₂ 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基；

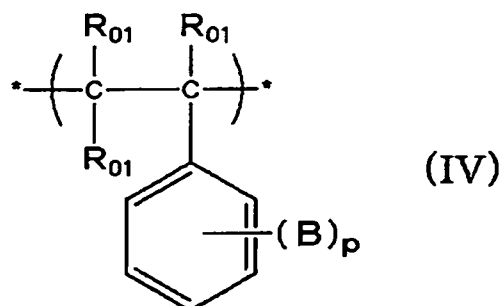
M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、或可含雜原子之脂環或芳環基；及

Q、M 與 L₁ 至少之二可彼此鍵結形成 5-或 6-員環；

A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

各 m 與 n 獨立地表示 0 至 4 之整數；



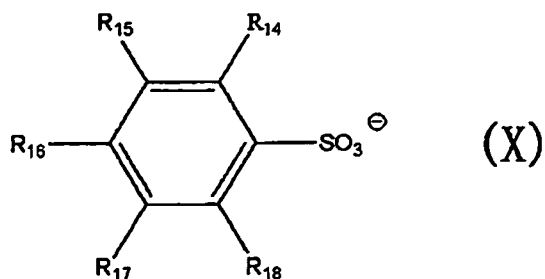
其中

各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷氧基羰基；及

p 表示 0 至 5 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中式 (I) 中之 Z 為單鍵、醚基或硫醚基。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中式 (I) 中之 Z 為單鍵。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中可因酸之作用分解而增加在鹼顯影液中溶解度之樹脂具有 5,000 或更小之重量平均分子量。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其進一步包含一種鹼性化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中正型光阻組成物之全部固體內容物的濃度為 0.2 至 4 質量%。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中
式 (I) 中之 X^- 為由下式 (X) 表示之陰離子：



式 (X) 中

各 R_{14} 至 R_{18} 獨立地表示氫原子或取代基。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中式 (I) 中， R^1 至 R^{13} 至少之一係由 $-W-Y$ 表示之基，其中 W 為單鍵， Y 為經羥基取代之烷基。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物，其中式 (I) 中， R^1 至 R^{13} 至少之一為 2 至 4 個碳原子之含醇系羥基之取代基。

11. 一種光阻膜，其係藉由如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之電子束、X 射線或 EUV 用正型光阻組成物所形成。

12. 一種圖案形成方法，其包含藉由電子束、X 射線或 EUV 使如申請專利範圍第 11 項之光阻膜曝光、顯影之步驟。