



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I608295 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 11 日

- (21) 申請案號：103114519 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 22 日
- (51) Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **C08F20/02 (2006.01)**  
**G03F7/031 (2006.01)** **G03F7/038 (2006.01)**  
**G03F7/039 (2006.01)** **H01L21/027 (2006.01)**
- (30) 優先權：2013/04/26 日本 2013-094729  
2014/03/27 日本 2014-067153
- (71) 申請人：東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)  
日本
- (72) 發明人：小室嘉崇 KOMURO, YOSHITAKA (JP)；前橋貴哉 MAEHASHI, TAKAYA (JP)；  
長峰高志 NAGAMINE, TAKASHI (JP)
- (74) 代理人：林志剛
- (56) 參考文獻：  
JP 2012-133054A
- 審查人員：呂燦
- 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 127 頁

## (54) 名稱

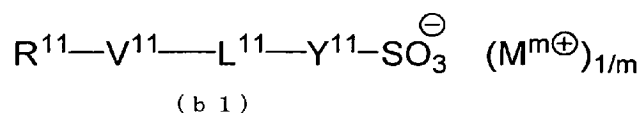
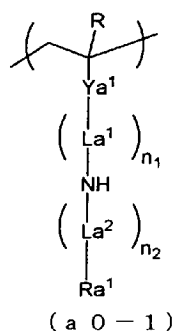
光阻組成物、光阻圖型之形成方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

## (57) 摘要

一種光阻組成物，其為含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份之光阻組成物。其中，基材成份為，含有具有(a0-1)所表示之結構單位的高分子化合物，酸產生劑成份為，含有(b1)所表示之化合物者。[R 為 H、C<sub>1~5</sub> 之烷基、C<sub>1~5</sub> 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵、2 價之鍵結基，La<sup>1</sup>、La<sup>2</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-，Ra<sup>1</sup> 為可具有取代基之環式基等，n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 為 0 或 1。R<sup>11</sup> 為可具有取代基之 C<sub>5~30</sub> 之環式基，V<sup>11</sup> 為單鍵、C<sub>1~6</sub> 之伸烷基，L<sup>11</sup> 為酯鍵結，Y<sup>11</sup> 為可具有 F 之 C<sub>1~5</sub> 之伸烷基，m 為 1 以上之整數，M<sup>m+</sup> 為 m 價之有機陽離子]。

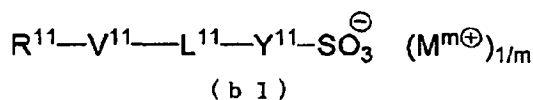
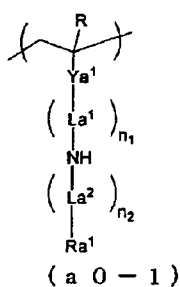
[化 1]



A resist composition including a base component which exhibits changed solubility in a developing solution under action of acid and an acid generator which generates acid upon exposure, the base component

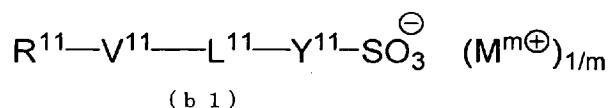
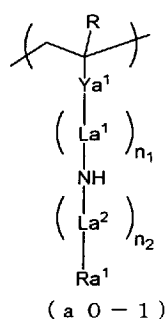
containing a polymeric compound containing a structural unit represented by general formula (a0-1) and the acid generator containing a compound represented by general formula (b1). In the formulae, R represents H, an alkyl group of C<sub>1 to 5</sub> or a halogenated alkyl group of C<sub>1 to 5</sub>; Ya<sup>1</sup> represents a single bond or a divalent linking group; La<sup>1</sup> and La<sup>2</sup> represents -SO<sub>2</sub>- or -C(=O)-; Ra<sup>1</sup> represents a cyclic group which may have a substituent and the like; n<sub>1</sub> and n<sub>2</sub> represents 0 or 1; R<sup>11</sup> represents a cyclic group of C<sub>5 to 30</sub> which may have a substituent; V<sup>11</sup> represents a single bond or an alkylene group of C<sub>1 to 6</sub>; L<sup>11</sup> represents an ester bond; Y<sup>11</sup> represents an alkylene group of C<sub>1 to 5</sub> which may have a fluorine atom; m represents an integer of 1 or more; and M<sup>m+</sup> represents an organic cation having a valency of m.

[Chemical Formula 1]



特徴化學式：

化 1



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

光阻組成物、光阻圖型之形成方法

Resist composition and method of forming resist pattern

## 【技術領域】

[0001] 本發明為有關光阻組成物及光阻圖型之形成方法。

本案為基於 2013 年 4 月 26 日於日本提出申請之特願 2013-094729 號，及 2014 年 3 月 27 日於日本提出申請之特願 2014-67153 號為基礎主張優先權，該內容係援用於本說明書中。

## 【先前技術】

[0002] 微影蝕刻技術為，例如於基板上形成由光阻材料所形成之光阻膜，介由形成特定圖型之遮罩，使用光、電子線等輻射線對該光阻膜進行選擇性曝光後，施以顯影處理結果，而於前述光阻膜上形成特定形狀之光阻圖型等步驟進行。

曝光部份變化為可溶解於顯影液之特性的光阻材料稱為正型、曝光部份變化為不溶解於顯影液之特性的光阻材料稱為負型。

近年來，於半導體元件或液晶顯示元件之製造中，伴

5

隨微影蝕刻技術之進步而使圖型急遽地邁向微細化。

微細化之方法，一般為使曝光光源予以短波長化（高能化）之方式進行。具體而言，以往為使用以 g 線、i 線為代表之紫外線，現在則開始使用 KrF 準分子雷射，或 ArF 準分子雷射進行半導體元件之量產。又，對於較該些準分子雷射具有更短波長（高能量）之電子線、EUV（極紫外線）或 X 線等，亦已開始進行研究。

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

而可滿足該些要求之光阻材料，以往為使用含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份，與經由曝光而產生酸之酸產生劑成份的化學增幅型光阻組成物。例如，上述顯影液為鹼顯影液（鹼顯影製程）之情形，正型化學增幅型光阻組成物，一般為使用含有經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的樹脂成份（基礎樹脂），與酸產生劑成份者。使用該光阻組成物所形成之光阻膜，於光阻圖型形成中，經進行選擇性曝光時，於曝光部中，會由酸產生劑成份產生酸，並經由該酸之作用而增大基礎樹脂之極性，使曝光部對鹼顯影液為可溶。因此於進行鹼顯影時，未曝光部以圖型殘留，而形成正型圖型。另一方面，於使用含有有機溶劑的顯影液（有機系顯影液）之溶劑顯影製程之情形，相對於基礎樹脂極性之增大，對於有機系顯影液之溶解性則會降低，使光阻膜的未曝光部被有機系顯影液所溶解、去除，曝光部則以圖型方

式殘留而形成負型之光阻圖型。依此方式形成負型之光阻圖型的溶劑顯影製程亦稱為負型顯影製程（專利文獻 1）。

[0004] 目前，ArF 準分子雷射微影蝕刻等中，被使用作為光阻組成物的基礎樹脂者，就於 193nm 附近具有優良透明性之觀點，一般為使用主鏈具有（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位的樹脂（丙烯酸系樹脂）等（例如，專利文獻 2）。

專利文獻 3~4 中，則提案一種使用具有側鏈有 2 價之醯亞胺基或醯胺基的結構單位之高分子化合物所形成之光阻組成物。專利文獻 5 中，則有提出一種使用具有側鏈有 2 價之磺醯基醯胺基的結構單位之高分子化合物的光阻組成物。

先前技術文獻

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 特開 2009-025723 號公報

[專利文獻 2] 特開 2003-241385 號公報

[專利文獻 3] 特開 2006-63318 號公報

[專利文獻 4] 國際公開第 2012/043102 號

[專利文獻 5] 特開 2012-203261 號公報

【發明內容】

5

[0006] 今後，於微影蝕刻技術更為進步、光阻圖型更微細化之過程中，光阻材料中，則尋求各種微影蝕刻特性之提升。

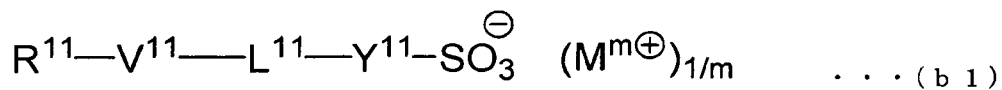
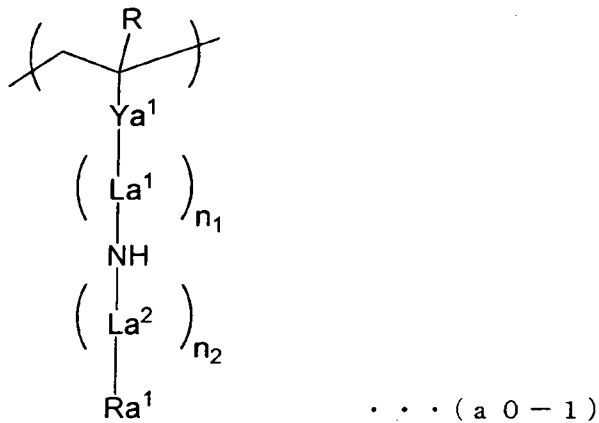
但是，前述專利文獻 3~5 所記載之光阻組成物中，光阻圖型中特別是粗糙度則有更需改善之必要。

本發明即為鑑於上述情事所提出者，而以提供一種具有優良微影蝕刻特性之光阻組成物，及使用該光阻組成物的光阻圖型之形成方法為目的。

[0007] 本發明的第一態樣為，一種光阻組成物，其為含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份（A）及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份（B）之光阻組成物，其特徵為，前述基材成份（A）為，含有下述具有通式（a0-1）所表示之結構單位（a0）的高分子化合物（A1），前述酸產生劑成份（B）為，含有下述通式（b1）所表示之化合物（B1）。

[0008]

【化 1】



[式 (a0-1) 中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵或 2 價之鍵結基，La<sup>1</sup>、La<sup>2</sup> 為各自獨立之含 -SO<sub>2</sub>- 或 -C(=O)-，Ra<sup>1</sup> 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 為 0 或 1，其至少一者為 1；

(其中，La<sup>1</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-，且 n<sub>1</sub> 為 1 時，n<sub>2</sub> 為 1。又，La<sup>2</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-，且 n<sub>2</sub> 為 1 時，Ya<sup>1</sup> 為鏈狀之 2 價鍵結基)

式 (b1) 中，R<sup>11</sup> 為可具有取代基之碳數 5~30 之環式基，V<sup>11</sup> 為單鍵或碳數 1~6 之伸烷基，L<sup>11</sup> 為酯鍵結，Y<sup>11</sup> 為可具有氟原子的碳數 1~5 之伸烷基，m 為 1 以上之整數，M<sup>m+</sup> 為 m 價之有機陽離子]。

[0009] 本發明之第一態樣中，高分子化合物 (A1)，以具有含有經由酸的作用而增大極性之酸分解性基的結構單位 (a1) 者為佳。

[0010] 本發明之第一態樣中，高分子化合物

S

(A1)，以具有含有含內酯環之環式基的結構單位(a2)者為佳。

[0011] 本發明之第二態樣為，一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含使用第一態樣之光阻組成物形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟。

[0012] 本發明，為鑑於上述情事所提出者，而提供一種具有優良微影蝕刻特性之光阻組成物，及使用該光阻組成物的光阻圖型之形成方法。

#### 實施發明之形態

[0013] 本說明書及本申請專利範圍中，「脂肪族」係指，對芳香族為相對性之概念，而定義為不具有芳香族性之基、化合物等意義。

「烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀的1價飽和烴基者。

「伸烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀的2價飽和烴基者。烷氧基中之烷基亦具有相同之意義。

「鹵化烷基」為，烷基的氫原子中之一部份或全部被鹵素原子所取代之基，該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

「氟化烷基」或「氟化伸烷基」係指，烷基或伸烷基中之氫原子的一部份或全部被氟原子所取代之基。

「結構單位」係指，構成高分子化合物（樹脂、聚合物、共聚物）之單體單位（monomer unit）之意。

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

「丙烯酸酯」係指，丙烯酸（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ）之羧基末端的氫原子被有機基所取代之化合物。

丙烯酸酯中， $\alpha$ 位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。取代該 $\alpha$ 位之碳原子所鍵結之氫原子的取代基（ $\text{R}^\alpha$ ）為，氫原子之外的原子或基，例如，碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之鹵化烷基、經烷基等。又，丙烯酸酯的 $\alpha$ 位之碳原子，於無特別限定下，係指羧基所鍵結之碳原子之意。

以下， $\alpha$ 位之碳原子所鍵結之氫原子被取代基所取代之丙烯酸酯亦稱為 $\alpha$ 取代丙烯酸酯。又，包括丙烯酸酯與 $\alpha$ 取代丙烯酸酯亦稱為「（ $\alpha$ 取代）丙烯酸酯」。

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

「經基苯乙烯衍生物」，為包含經基苯乙烯之 $\alpha$ 位的氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者，與該些之衍生物之概念。該些之衍生物例如， $\alpha$ 位之氫原子可被取代基所取代之經基苯乙烯中之經基的氫原子被有機基所取代者、 $\alpha$ 位的氫原子可被取代基所取代之經基苯乙烯的苯環上，鍵結經基之外的取代基者等。又， $\alpha$ 位（ $\alpha$ 位之

碳原子)，於無特別限定下，係指苯環所鍵結之碳原子之意。

取代羥基苯乙烯之  $\alpha$  位的氫原子之取代基，例如與前述  $\alpha$  取代丙烯酸酯中，被列舉作為  $\alpha$  位之取代基的為相同之內容。

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

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

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

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

作為上述  $\alpha$  位的取代基之烷基，以直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，具體而言，例如，碳數 1~5 之烷基（甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、

異戊基、新戊基)等。

又，作為 $\alpha$ 位的取代基之鹵化烷基，具體而言，例如，上述「作為 $\alpha$ 位的取代基之烷基」的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

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

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

「曝光」為包含全部輻射線之照射概念。

「有機基」係指，含碳原子之基，其亦可具有碳原子之外的原子(例如，氫原子、氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子(氟原子、氯原子等)等)。

[0014]

《光阻組成物》

本發明之光阻組成物為，含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份(A)及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)的光阻組成物，其中，前述基材成份(A)為含有具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的高分子化合物(A1)，前述酸產生劑成份(B)

5

為含有通式 (b1) 所表示之化合物 (B1)。

[0015] 本發明之光阻組成物為，含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份 (A) (以下，亦稱為「(A) 成份」)，及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份 (B) (以下，亦稱為「(B) 成份」)。使用該光阻組成物形成光阻膜，並對該光阻膜進行選擇性曝光時，於曝光部中，(B) 成份會產生酸，並經由該酸的作用而使 (A) 成份對顯影液之溶解性產生變化，另一方面，於未曝光部中，因 (A) 成份對顯影液之溶解性並未產生變化，而於曝光部與未曝光部之間對於顯影液之溶解性產生差異。因此，使該光阻膜顯影時，該光阻組成物為正型之情形，其曝光部將被溶解去除而形成正型之光阻圖型，該光阻組成物為負型之情形，其未曝光部將被溶解去除而形成負型之光阻圖型。

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

本發明之光阻組成物，可為正型光阻組成物亦可、負型光阻組成物亦可。

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

[0016]

< (A) 成份 >

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

作為基材成份使用之有機化合物可區分為非聚合物與聚合物。

非聚合物，通常為使用分子量為 500 以上、未達 4000 者。以下，稱為「低分子化合物」之情形，係指分子量為 500 以上、未達 4000 之非聚合物。

聚合物，通常為使用分子量為 1000 以上者。以下，稱「樹脂」之情形，係指分子量為 1000 以上之聚合物之意。

聚合物之分子量，為使用以 GPC（凝膠滲透色層分析儀）測得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量者。

(A) 成份，可使用樹脂亦可、使用低分子化合物亦可，或將該些合併使用亦可。

(A) 成份，可為經由酸之作用而增大對顯影液之溶解性者亦可、經由酸之作用而降低對顯影液之溶解性者亦可。

又，本發明中，(A) 成份可為經由曝光而產生酸者亦可。

[0017]

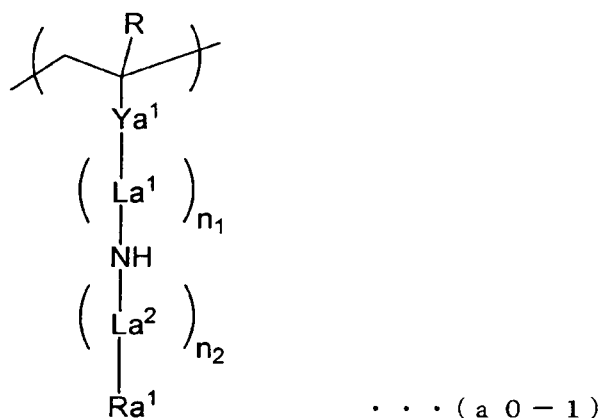
(結構單位 (a0) )

5

本發明之光阻組成物，為含有下述具有通式 (a0-1) 所表示之結構單位 (a0) 的高分子化合物 (A1)。

[0018]

【化 2】



[式 (a0-1) 中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵或 2 價之鍵結基，La<sup>1</sup>、La<sup>2</sup> 為各自獨立之、含 -SO<sub>2</sub>- 或 -C(=O)-，Ra<sup>1</sup> 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 為 0 或 1，其至少一者為 1。

(其中，La<sup>1</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-，且 n<sub>1</sub> 為 1 時，n<sub>2</sub> 為 1。又，La<sup>2</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-，且 n<sub>2</sub> 為 1 時，Ya<sup>1</sup> 為鏈狀之 2 價鍵結基) ]

[0019] 式 (a0-1) 中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。碳數 1~5 之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。碳數 1~5 之鹵化烷基為，前述碳數 1~5 之烷基中的一部份或全部氫原子被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、

碘原子等，特別是以氟原子為佳。

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

[0020] 式 (a0-1) 中， $Y a^1$  為單鍵或 2 價之鍵結基。

$Y a^1$  之 2 價之鍵結基，並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基等為較佳之例示。

[0021]

(可具有取代基之 2 價烴基)

作為 2 價鍵結基之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

脂肪族烴基為不具有芳香族性之烴基之意。該脂肪族烴基，可為飽和者亦可、不飽和者亦可，通常以飽和者為佳。

前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基或結構中含有環之脂肪族烴基等，具體而言，例如，後述式 (a1-1) 中之  $V a^1$  所例示之基等。

[0022] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，例如，被氟原子、氯原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、羰基等。

[0023] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，例如，環結構中含有含雜原子之取代基的環狀之脂肪族烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、前述環狀之脂肪族

烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、前述環狀之脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，與前述為相同之內容。

環狀之脂肪族烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

環狀之脂肪族烴基，具體而言，例如，後述式 (a1-1) 中之  $Va^1$  所例示之基等。

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

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

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

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

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

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

[0024] 作為 2 價烴基之芳香族烴基，具體而言，例如，後述式 (a1-1) 中之  $Va^1$  所例示之基等。

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

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

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

#### [0025]

(含有雜原子之 2 價之鍵結基)

含有雜原子之 2 價之鍵結基中之雜原子，例如，碳原子與氫原子之外的原子，例如，氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等。

[0026]  $Ya^1$  為含有雜原子的 2 價之鍵結基之情形，該鍵結基之較佳者，例如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-Y^{21}-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$  (H 可被烷基、醯基等取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、通式  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-$ 、 $-Y^{22}-$  或  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  所表示之基 [式中， $Y^{21}$  與  $Y^{22}$  為各自獨立之可具有取代基之 2 價烴基，O 為氧原子，m' 為 0~3 之

整數]等。

前述含有雜原子之 2 價之鍵結基為  $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 、 $-C(=O)-NH-Y^{21}-$  之情形，該 H 可被烷基、醯基等取代基所取代。該取代基（烷基、醯基等），以碳數為 1~10 者為佳，以 1~8 為更佳，以 1~5 為特佳。

式  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m,-Y^{22}-$  或  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  中、 $Y^{21}$  與  $Y^{22}$ ，為各自獨立可具有取代基之 2 價烴基。該 2 價之烴基，例如與前述作為 2 價鍵結基的說明所列舉之「可具有取代基之 2 價烴基」為相同之內容。

$Y^{21}$ ，以直鏈狀之脂肪族烴基為佳，以直鏈狀之伸烷基為較佳，以碳數 1~5 之直鏈狀之伸烷基為更佳，以伸甲基或伸乙基為特佳。

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

式  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m,-Y^{22}-$  所表示之基中， $m'$  為 0~3 之整數，以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 1 為特佳。即，式  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m,-Y^{22}-$  所表示之基中，以式  $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$  所表示之基為特佳。其中，又以式  $-(CH_2)_a,-C(=O)-O-(CH_2)_b,-$  所表示之基為佳。該式中， $a'$  為 1~10 之整數，以 1~8 之整數為佳，以 1~5 之整數為較

佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。b' 為 1~10 之整數，以 1~8 之整數為佳，以 1~5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。

[0027] 本發明中之  $Ya^1$ ，以單鍵，或酯鍵結 [-C(=O)-O-]、醚鍵結 (-O-)、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基或該些之組合者為佳。又， $La^2$  為  $-SO_2-$ ，且  $n_2$  為 1 時， $Ya^1$  為鏈狀之 2 價之鍵結基， $Ya^1$ ，以酯鍵結 [-C(=O)-O-]、醚鍵結 (-O-)、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基或該些之組合者為佳。

[0028] 式 (a0-1) 中， $La^1$ 、 $La^2$  為各自獨立之  $-SO_2-$  或  $-C(=O)-$ 。其中， $La^1$  為  $-SO_2-$ ，且  $n_1$  為 1 時， $n_2$  為 1。

[0029] 式 (a0-1) 中， $Ra^1$  為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基、 $n_1$ 、 $n_2$  為 0 或 1，其至少一者為 1。

[0030]  $Ra^1$  中，可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基，例如與後述通式 (b-1) ~ (b-3) 中之  $R^{101}$ 、 $R^{104} \sim R^{108}$  中的可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基為相同之內容。

[0031] 本發明中， $Ra^1$  中之可具有取代基之環式基，於上述之中，又例如 1 價之脂環式烴基、芳基、芳烷基等。

$Ra^1$  中之 1 價之脂環式烴基，以碳數 3~20 為佳，以碳數 3~12 為較佳，可為多環式亦可、單環式亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得

之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~8 者為佳，以碳數 3~6 者為較佳。具體而言，例如，環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數 7~20 者為佳，以碳數 7~12 者為較佳。具體而言，例如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

$Ra^1$  中之芳基，以碳數 6~18 者為佳，以碳數 6~10 者為較佳，具體而言，例如，以苯基為特佳。

$Ra^1$  中之芳烷基，例如碳數 1~8 之伸烷基與上述「 $Ra^1$  中之芳基」鍵結者為較佳之例示。碳數 1~6 之伸烷基與上述「 $Ra^1$  中之芳基」鍵結所得之芳烷基為較佳，以碳數 1~4 之伸烷基與上述「 $Ra^1$  中之芳基」鍵結所得之芳烷基為特佳。

$Ra^1$  中之烴基，以該烴基的一部份或全部氫原子被氟原子所取代者為佳，以該烴基的氫原子中之 30~100% 被氟原子所取代者為較佳。其中，又以上述烷基中的全部氫原子被氟原子所取代之全氟烷基為特佳。

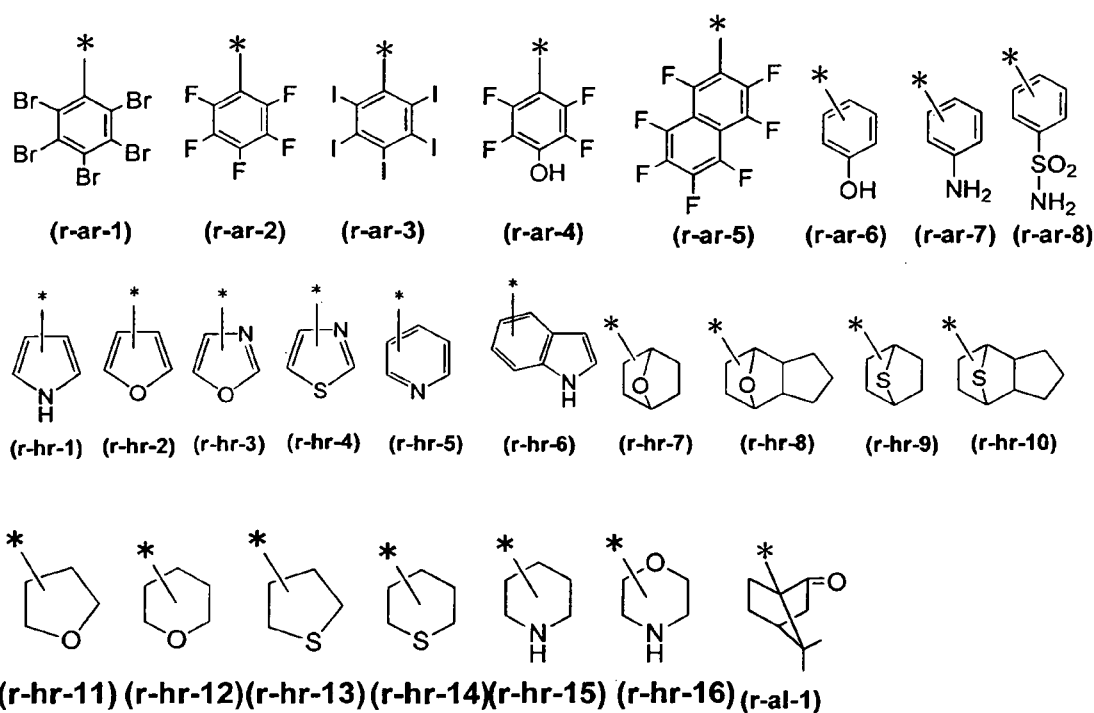
[0032]  $Ra^1$  中之烴基可具有取代基。該取代基，例如，碳數 1~5 之烷基、鹵素原子、側氧基(=O)、羥基(-OH)、胺基(-NH<sub>2</sub>)、-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 等。又，構成該烴基的碳原子之一部份可被含有雜原子之取代基所取代。該含有雜原子之取代基，例如，-O-、-NH-、-N=、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-等。

$Ra^1$  中，具有取代基的烴基，例如，後述通式 (a2-r-

1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含  $-SO_2-$  之環式基；下述化學式所表示之取代芳基、可具有取代基之多環式單元脂環式烴基、下述化學式所表示之 1 價雜環式基等。以下各式中，\* 表示鍵結鍵。

[0033]

【化 3】



[0034] 本發明中， $Ra^1$  中之可具有取代基之鏈狀烷基，例如，以碳數 1~8 為佳，以碳數 1~6 為較佳，以碳數以 1~4 為更佳，其可為直鏈狀亦可、支鏈狀亦可。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基等為較佳之例示內容。

$Ra^1$  中之氟化烷基，例如，上述烷基的一部份或全部被氟原子所取代之基等。具體而言，例如，三氟甲基、

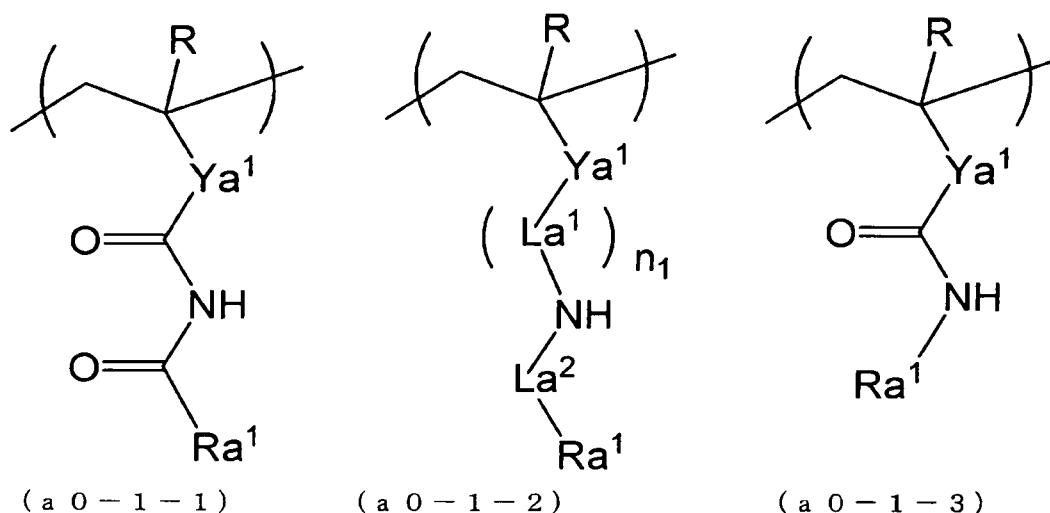
S

-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、-CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> 等。

[0035] 本發明中，結構單位 (a0)，以下述通式 (a0-1-1) ~ (a0-1-3) 之任一者所表示之結構單位為佳。

[0036]

【化4】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵或 2 價之鍵結基，La<sup>1</sup>、La<sup>2</sup> 為各自獨立之含 -SO<sub>2</sub>- 或 -C(=O)- (其中，La<sup>2</sup> 為 -SO<sub>2</sub>- 時，Ya<sup>1</sup> 為鏈狀之 2 價鍵結基)。n<sub>1</sub> 為 0 或 1。Ra<sup>1</sup> 為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或為可具有取代基之鏈狀烯基]。

[0037] 通式 (a0-1-1) ~ (a0-1-3) 中，R、Ya<sup>1</sup>、La<sup>2</sup>，及 Ra<sup>1</sup> 之說明與前述為相同之內容。

通式 (a0-1-2) 中之 Ya<sup>1</sup> 之鍵結基，於 La<sup>2</sup> 為 -C(=O)- 時，以 -C(=O)O-Va<sup>01</sup>-、-C(=O)NH-Va<sup>01</sup>- 為佳。

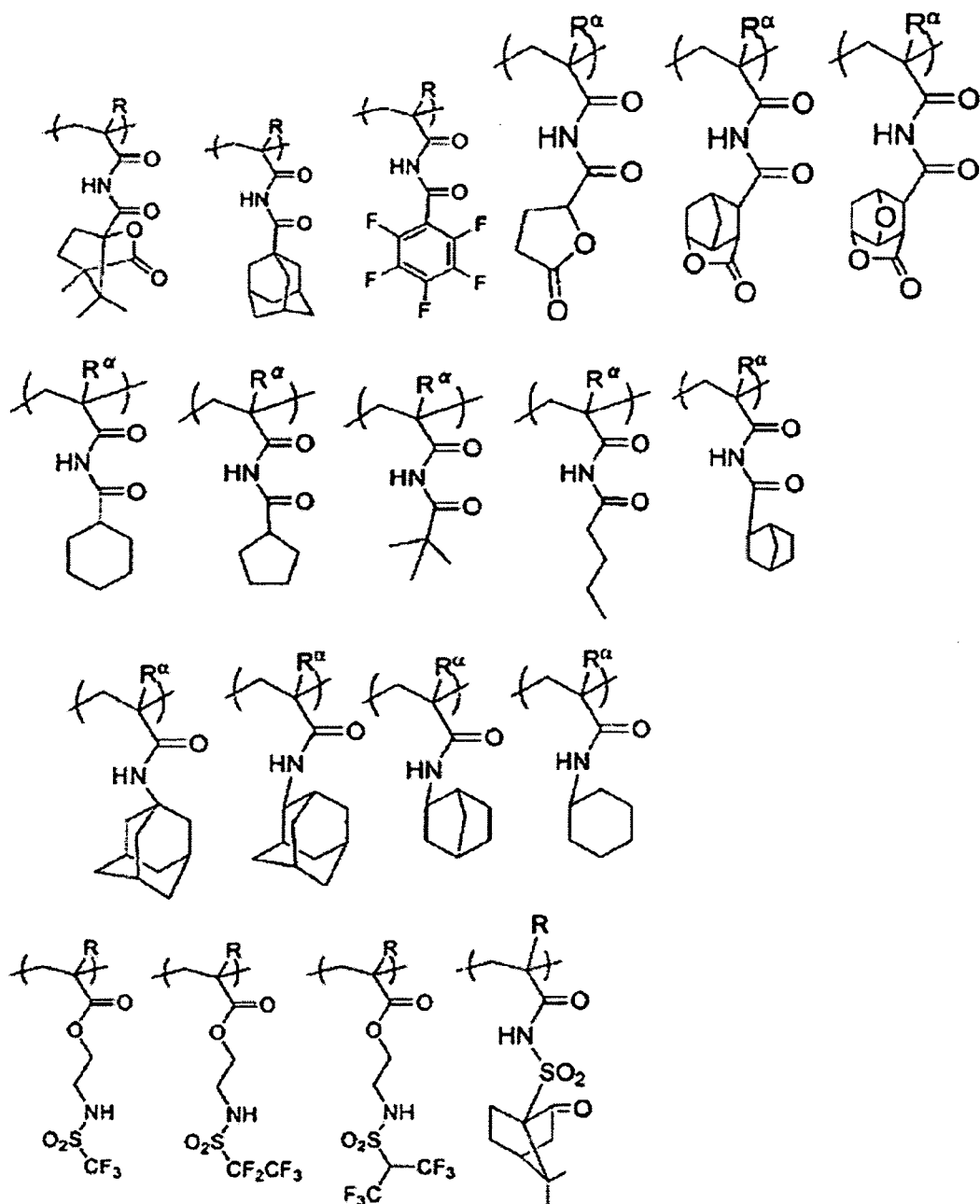
$Va^{01}$  為伸烷基或環狀之脂肪族烴基，又以（聚）伸環烷基為佳。

$La^2$  為  $-SO_2-$  時以單鍵，或  $-C(=O)O-Va^{01}-$ 、（ $Va^{01}$  為伸烷基）為佳（ $Ya^1$  為  $-C(=O)O-Va^{01}-$  之情形，以形成  $-C(=O)O-Va^{01}-La^1$  者為佳）。又， $La^2$  為  $-SO_2-$  時， $Ya^1$  以單鍵、 $La^1$  以  $-C(=O)-$ （ $n_1$  為 1）為佳。

[0038] 以下為結構單位（a0）之具體例示。式中之 R 與前述為相同之內容。 $R^a$  表示氫原子、甲基或三氟甲基。

[0039]

【化5】



[0040] (A1) 成份所具有之結構單位 (a0) , 可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份中, 結構單位 (a0) 之比例, 相對於構成該 (A1) 成份的全結構單位的合計, 以 1~50 莫耳% 為

佳，以 5~45 莫耳% 為較佳，以 10~40 莫耳% 為更佳。

結構單位 (a0) 之比例於下限值以上時，可提高感度或 LWR 等微影蝕刻特性。又，於上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之平衡，且容易得到具有良好形狀之光阻圖型。

[0041] 本發明之光阻組成物，除上述結構單位 (a0) 之外，以再具有結構單位 (a1) 為佳。

[0042]

(結構單位 (a1) )

結構單位 (a1) 為，含有經由酸的作用而增大極性之酸分解性基的結構單位。

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

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

極性基，例如，羧基、羥基、胺基、磺酸基 (-SO<sub>3</sub>H) 等。該些之中，又以結構中含有 -OH 之極性基 (以下，亦稱為「含 OH 之極性基」) 為佳，羧基或羥基為佳，羧基為特佳。

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

此處，「酸解離性基」係指，

5

(i) 受到酸的作用，而使該酸解離性基與該酸解離性基相鄰接之原子之間的鍵結產生開裂而具有酸解離性之基，或

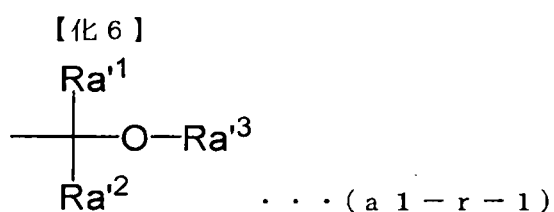
(ii) 受到酸的作用而使部份鍵結產生開裂之後，再經由產生去碳酸反應，使該酸解離性基與該酸解離性基所鄰接之原子之間的鍵結產生開裂之基等二者之意。

構成酸分解性基之酸解離性基，必須具有較該酸解離性基因解離所生成之極性基為更低極性之基，如此，經由酸之作用而使該酸解離性基解離之際，而生成較該該酸解離性基為更高極性之極性基，而使極性增大。其結果，將會增大 (A1) 成份全體之極性。經由極性之增大，相對地，對顯影液之溶解性也會產生變化，於顯影液為有機系顯影液之情形會降低溶解性。

[0043] 酸解離性基，並未有特別之限定，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用基礎樹脂的酸解離性基之成份。

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

[0044]



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

[0045] 式 (a1-r-1) 中， $Ra'^1$ 、 $Ra'^2$  之烷基，與上述  $\alpha$  取代丙烯酸酯之說明中，被列舉作為可鍵結於  $\alpha$  位之碳原子的取代基之烷基為相同之內容，以甲基或乙基為佳，以甲基為最佳。

[0046]  $Ra'^3$  之烴基，例如，以碳數 1~20 之烷基為佳，以碳數 1~10 之烷基為更佳；以直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基、1,1-二甲基乙基、1,1-二乙基丙基、2,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丁基等。

[0047]  $Ra'^3$  為環狀之烴基之情形，可為脂肪族亦可、芳香族亦可，或可為多環式亦可、單環式亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~8 者為佳，具體而言，例如，環戊烷、環己烷、環辛烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，具體而言，例如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

[0048] 為芳香族烴基之情形，所含之芳香環，具體而言，例如，苯、聯苯、萘、蒽、蔥、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環；等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原

子、硫原子、氮原子等。

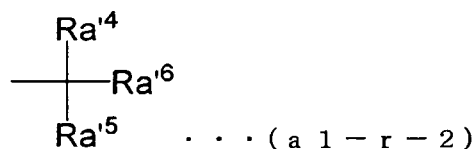
該芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環去除 1 個氫原子所得之基（芳基）；前述芳基中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基）；等。前述伸烷基（芳基烷基中之烷基鏈）之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

[0049]  $Ra'^3$ ，與  $Ra'^1$ 、 $Ra'^2$  之任一個鍵結形成環之情形，該環式基，以 4~7 員環為佳，以 4~6 員環為更佳。該環式基之具體例，例如，四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

[0050] 上述極性基之中，保護羧基之酸解離性基，例如，下述通式（a1-r-2）所表示之酸解離性基等（下述式（a1-r-2）所表示之酸解離性基之中，由烷基所構成者，以下，於簡便上，亦稱為「三級烷酯型酸解離性基」）。

[0051]

【化 7】



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

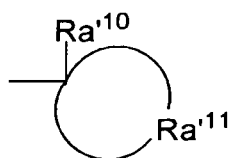
[0052]  $Ra'^4 \sim Ra'^6$  之烴基例如與前述  $Ra'^3$  為相同之內容。 $Ra'^4$  以碳數 1~5 之烷基為佳。 $Ra'^5$ 、 $Ra'^6$  為互相鍵結形成環之情形，例如，下述通式（a1-r2-1）所表示之基

等。

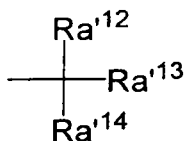
另一方面， $Ra'^4 \sim Ra'^6$  未互相鍵結，而為獨立之烴基之情形，可例如下述通式 (a1-r2-2) 所表示之基等。

[0053]

【化8】



(a1-r2-1)



(a1-r2-2)

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

[0054] 式 (a1-r2-1) 中， $Ra'^{10}$  之碳數 1~10 之烴基，以式 (a1-r-1) 中被列舉作為  $Ra'^3$  之直鏈狀或支鏈狀烴基之基為佳。式 (a1-r2-1) 中， $Ra'^{11}$  所構成之脂肪族環式基，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之環狀烴基之基為佳。

[0055] 式 (a1-r2-2) 中， $Ra'^{12}$  及  $Ra'^{14}$  為各自獨立碳數 1~10 之烴基為佳，該烴基，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  的直鏈狀或支鏈狀烴基之基為較佳，以碳數 1~5 之直鏈狀烴基為更佳，以甲基或乙基為特佳。

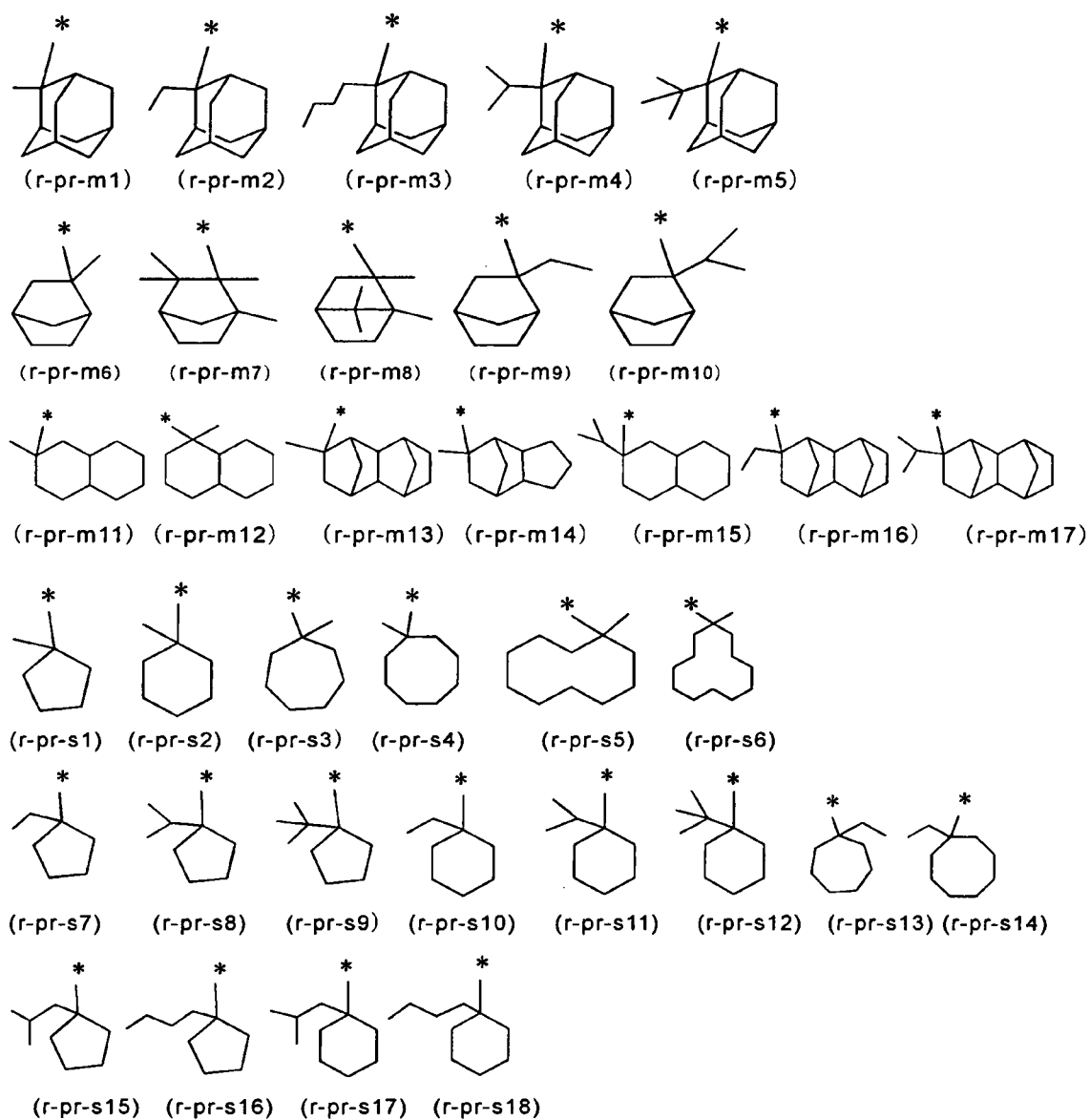
式 (a1-r2-2) 中， $Ra'^{13}$ ，以被列舉作為式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之烴基所例示之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴基為佳。該些之中，又以被列舉作為  $Ra'^3$  之環狀之烴基所例示之基為較佳。

[0056] 前述式 (a1-r2-1) 的具體例，例如以下之例

示。以下例示中，「\*」表示鍵結鍵。

[0057]

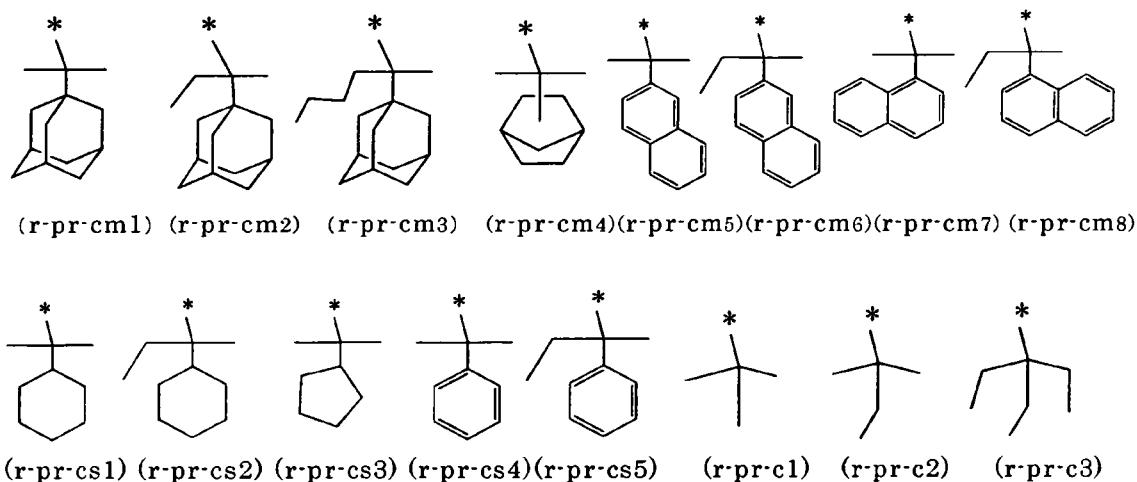
【化9】



[0058] 前述式 (a1-r2-2) 的具體例，例如以下之例示。

[0059]

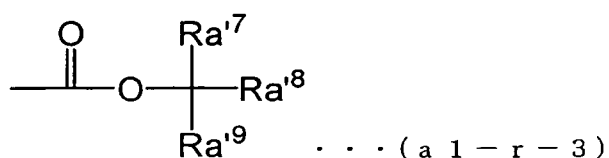
【化 1 0】



[0060] 又，上述極性基之中，保護羥基之酸解離性基，例如，下述通式 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基（以下，於簡便上亦稱為「三級烷基氧羧基酸解離性基」）等。

[0061]

【化 1 1】



[式中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$  為表示烷基]。

[0062] 式 (a1-r-3) 中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$  為碳數 1~5 之烷基為佳，以 1~3 為更佳。

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

[0063] 結構單位 (a1) 為， $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有經由酸的作用而增大極性之酸分解性基的結構單

5

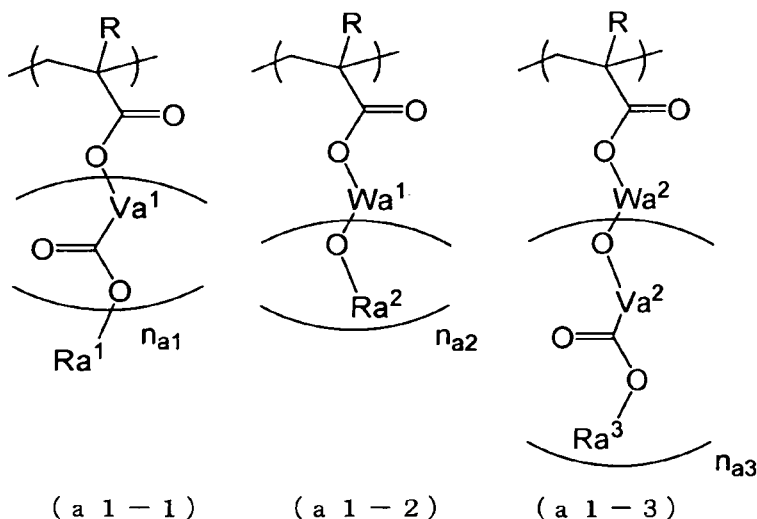
位；羥基苯乙炔或羥基苯乙炔衍生物所衍生之結構單位的羥基中的至少一部份氫原子被包含前述酸分解性基之取代基所保護的結構單位；乙炔基安息香酸或乙炔基安息香酸衍生物所衍生之結構單位的  $-C(=O)-OH$  中的至少一部份氫原子被包含前述酸分解性基之取代基所保護的結構單位等。

[0064] 結構單位 (a1)，於上述之中，又以  $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代之丙烯酸酯所衍生之結構單位為佳。

結構單位 (a1)，以下述通式 (a1-1) ~ (a1-3) 之任一者所表示之結構單位為佳。

[0065]

【化 1 2】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。  $Va^1$  為醚鍵結、胺基甲酸酯鍵結，或可具有醯胺鍵結的 2 價之羥基，  $n_{a1}$  為 0~2，

$Ra^1$  為上述式 (a1-r-1) ~ (a1-r-2) 所表示之酸解離

性基。

$Wa^1$  為  $n_{a2}+1$  價之烴基， $n_{a2}$  為 1~3。

$Ra^2$  為上述式 (a1-r-1) 或 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基。

$Wa^2$  為  $n_{a3}+1$  價之烴基， $n_{a3}$  為 1~3，

$Va^2$  為醚鍵結、胺基甲酸酯鍵結，或可具有醯胺鍵結的 2 價之烴基，

$Ra^3$  為上述式 (a1-r-1) ~ (a1-r-2) 所表示之酸解離性基]。

[0066] 前述通式 (a1-1) ~ (a1-3) 中，前述通式中 (a1-1) 中， $Va^1$  之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。脂肪族烴基為不具有芳香族性之烴基之意。 $Va^1$  中作為 2 價烴基之脂肪族烴基，可為飽和亦可、不飽和亦可，通常以飽和者為佳。

該脂肪族烴基，更具體而言，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構中含有環之脂肪族烴基等。

又， $Va^1$  之上述 2 價之烴基，可介由醚鍵結、胺基甲酸酯鍵結，或醯胺鍵結進行鍵結者等。

[0067] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，以碳數為 1~10 者為佳，以 1~6 為較佳，以 1~4 為更佳，以 1~3 為最佳。

直鏈狀之脂肪族烴基，以直鏈狀之伸烷基為佳，具體而言，例如，伸甲基 [-CH<sub>2</sub>-]、伸乙基 [-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-]、伸三甲基 [-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-]、伸四甲基 [-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-]、伸五甲基 [-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-]

5

等。

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

[0068] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，例如，脂環式烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，與前述為相同之內容。

前述脂環式烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

前述脂環式烴基，可為多環式亦可、單環式亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~6 者為佳，具體而言，例如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除 2 個氫原子所得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，具體而言，例如，金剛烷、降莖烷、異莖

烷、三環癸烷、四環十二烷等。

[0069] 芳香族烴基為具有芳香環之烴基。

前述  $Va^1$  中，作為 2 價烴基之芳香族烴基，其碳數以 3~30 為佳，以 5~30 為較佳，以 5~20 為更佳，以 6~15 為特佳，以 6~10 為最佳。但，該碳數中，並未包含取代基中之碳數。

芳香族烴基所具有的芳香環，具體而言，例如，苯、聯苯、萸、萘、蒽、菲等芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代之芳香族雜環；等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。

該芳香族烴基，具體而言，例如，前述芳香族烴環去除 2 個氫原子所得之基（伸芳基）；由前述芳香族烴環去除 1 個氫原子所得之基（芳基）中的 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（例如，苜基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等芳基烷基中之芳基再去除 1 個氫原所得之基）；等。前述伸烷基（芳基烷基中之烷基鏈）之碳數，以 1~4 個為佳，以 1~2 個為較佳，以 1 個為特佳。

[0070] 前述式 (a1-2) 中， $Wa^1$  中之  $n_{a2}+1$  價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。該脂肪族烴基係指，不具有芳香族性之烴基之意，其可為飽和亦可、不飽和亦可，通常以飽和者為佳。前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構中含有環之脂肪

族烴基，或直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基與結構中含有環之脂肪族烴基組合所得之基等，具體而言，例如，上述式 (a1-1) 之  $Va^1$  為相同之基等。

前述  $n_{a2}+1$  價，以 2~4 價為佳，以 2 或 3 價為更佳。

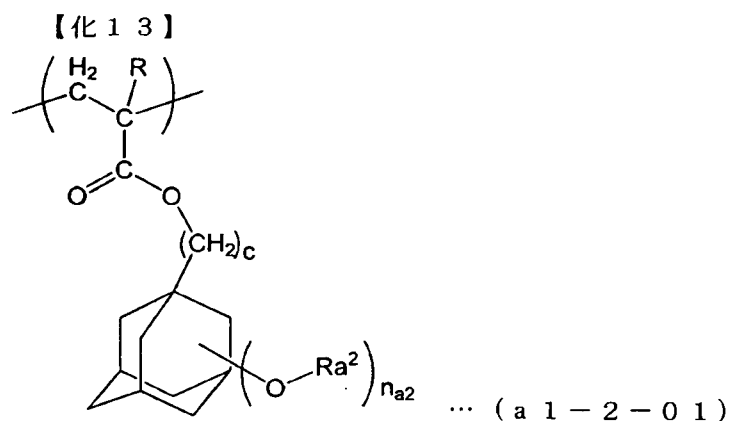
[0071] 前述式 (a1-3) 中， $Wa^2$  中之  $n_{a3}+1$  價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。該脂肪族烴基係指，不具有芳香族性之烴基之意，其可為飽和亦可、不飽和亦可，通常以飽和者為佳。前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構中含有環之脂肪族烴基，或直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基與結構中含有環之脂肪族烴基組合所得之基等，具體而言，例如，上述式 (a1-1) 之  $Va^1$  為相同之基等。

前述  $n_{a3}+1$  價，以 2~4 價為佳，以 2 或 3 價為更佳。

前述式 (a1-3) 中， $Va^2$  與式 (a1-1) 之  $Va^1$  為相同之基等。

[0072] 前述式 (a1-2)，特別是以下述通式 (a1-2-01) 所表示之結構單位為佳。

[0073]

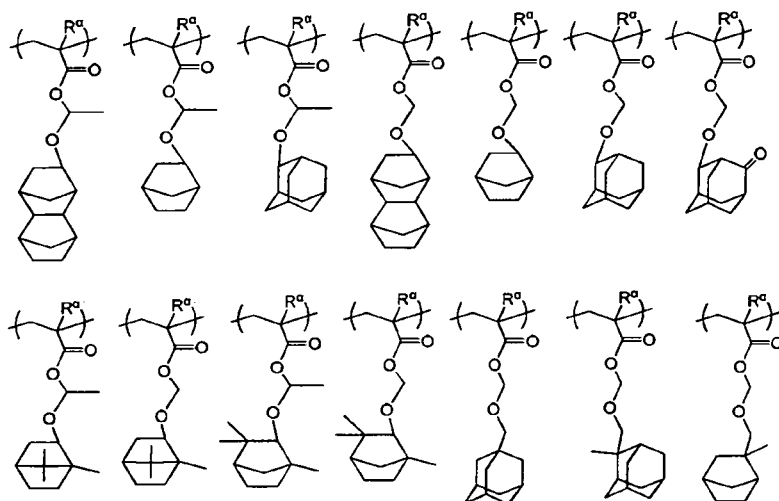


[0074] 式 (a1-2-01) 中， $Ra^2$  為上述式 (a1-r-1) 或 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基。  $n_{a2}$  為 1~3 之整數，以 1 或 2 為佳，以 1 為較佳。  $c$  為 0~3 之整數，以 0 或 1 為佳，以 1 為較佳。  $R$  與前述為相同之內容。

以下為上述式 (a1-1)、(a1-2) 之具體例示。以下各式中， $R^a$  表示氫原子、甲基或三氟甲基。

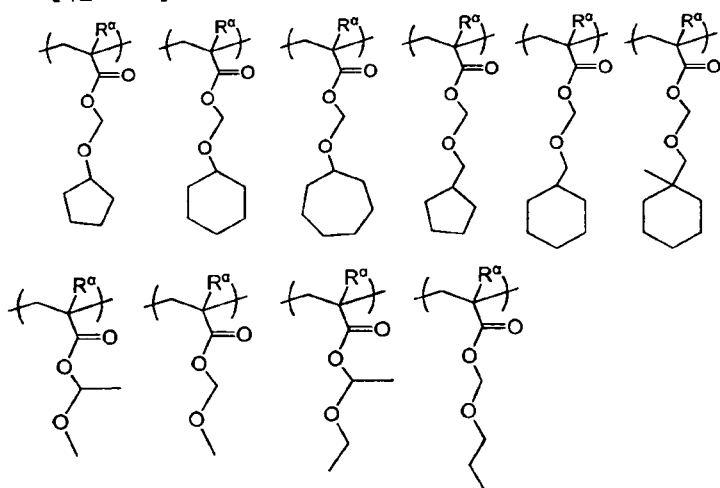
[0075]

【化 1 4】



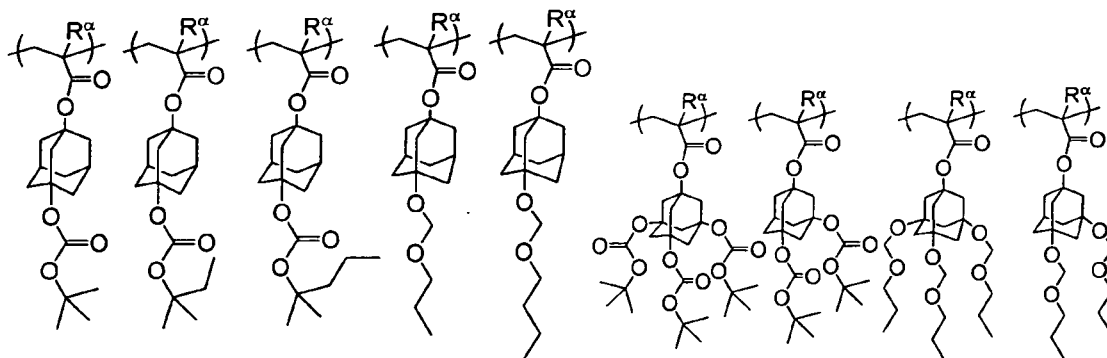
[0076]

【化 1 5】





【化 1 8】



[0080] (A) 成份中之結構單位 (a1) 之比例，相對於構成 (A) 成份之全結構單位，以 20~80 莫耳% 為佳，以 20~75 莫耳% 為較佳，以 25~70 莫耳% 為更佳。於下限值以上時，亦可提高感度、解析度、LWR 等微影蝕刻特性。又，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡。

[0081] 本發明之光阻組成物，除上述結構單位 (a0)、結構單位 (a1) 之外，以再具有以下的結構單位 (a2) 為佳。

[0082]

(結構單位 (a2))

結構單位 (a2) 為，含內酯之環式基，且不相當於結構單位 (a0) 之結構單位。

結構單位 (a2) 之含內酯之環式基，於 (A1) 成份使用於形成光阻膜之情形中，就提高光阻膜對基板的密著性之觀點為有效之成份。

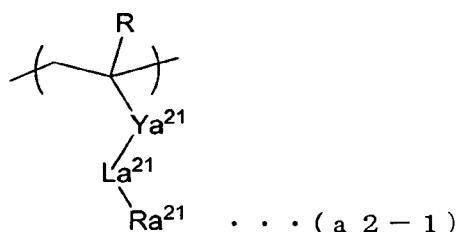
又，前述結構單位 (a1) 為其結構中含有含內酯之環式基者之情形，該結構單位雖相當於結構單位 (a2)，但

該結構單位視為相當於結構單位 (a1)，但不相當於結構單位 (a2) 者。

[0083] 結構單位 (a2)，以下述通式 (a2-1) 所表示之結構單位為佳。

[0084]

【化 19】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $Y_{a^{21}}$  為單鍵或 2 價之鍵結基， $La^{21}$  為 -O-、-COO-、-CON(R')-、-OCO-、-CONHCO- 或 -CONHCS-，R' 表示氫原子或甲基。但， $La^{21}$  為 -O- 之情形， $Ya^{21}$  不為 -CO-。 $Ra^{21}$  為含內酯之環式基]。

[0085]  $Ya^{21}$  之作為 2 價鍵結基並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基、含有雜原子之 2 價之鍵結基等為較佳之例示。

[0086]

(可具有取代基之 2 價烴基)

作為 2 價鍵結基之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

脂肪族烴基為不具有芳香族性之烴基之意。該脂肪族烴基，可為飽和者亦可、不飽和者亦可，通常以飽和者為佳。

前述脂肪族烴基，例如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基或結構中含有環之脂肪族烴基等，具體而言，例如，上述式（a1-1）中之  $Va^1$  所例示之基等。

[0087] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，例如，被氟原子、氯原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、羰基等。

[0088] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，例如，環結構中含有含雜原子之取代基的環狀之脂肪族烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子所得之基）、前述環狀之脂肪族烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基末端之基、前述環狀之脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀脂肪族烴基鏈中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，與前述為相同之內容。

環狀之脂肪族烴基，以碳數為 3~20 者為佳，以 3~12 者為較佳。

環狀之脂肪族烴基，具體而言，例如，上述式（a1-1）中之  $Va^1$  所例示之基等。

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

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

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

基、*tert*-丁氧基為佳，甲氧基、乙氧基為最佳。

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

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

環狀之脂肪族烴基中，構成其環結構的碳原子之一部份可被含有雜原子之取代基所取代。該含有雜原子之取代基，例如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 為佳。

[0089] 作為 2 價烴基之芳香族烴基，具體而言，例如，上述式 (a1-1) 中之  $Va^1$  所例示之基等。

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

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

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

[0090]

(含有雜原子之 2 價之鍵結基)

含有雜原子之 2 價之鍵結基中之雜原子，例如，碳原子與氫原子之外的原子，例如，氧原子、氮原子、硫原

子、鹵素原子等。

[0091]  $Y^{21}$  為含有雜原子的 2 價之鍵結基之情形，該鍵結基之較佳者，例如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ （H 可被烷基、醯基等取代基所取代）、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、通式  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m,-Y^{22}-$  或  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  所表示之基[式中， $Y^{21}$  與  $Y^{22}$  為各自獨立之可具有取代基之 2 價烴基，O 為氧原子，m' 為 0~3 之整數]等。

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

式  $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m,-Y^{22}-$  或  $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  中、 $Y^{21}$  與  $Y^{22}$ ，為各自獨立可具有取代基之 2 價烴基。該 2 價之烴基，例如與前述作為 2 價鍵結基的說明所列舉之「可具有取代基之 2 價烴基」為相同之內容。

$Y^{21}$ ，以直鏈狀之脂肪族烴基為佳，以直鏈狀之伸烷基為較佳，以碳數 1~5 之直鏈狀之伸烷基為更佳，以伸甲基或伸乙基為特佳。

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

烷基為佳，以甲基為最佳。

式  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}-Y^{22}$ - 所表示之基中， $m'$  為 0~3 之整數，以 0~2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 1 為特佳。即，式  $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}-Y^{22}$ - 所表示之基中，以式  $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}$ - 所表示之基為特佳。其中，又以式  $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}$ - 所表示之基為佳。該式中， $a'$  為 1~10 之整數，以 1~8 之整數為佳，以 1~5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。 $b'$  為 1~10 之整數，以 1~8 之整數為佳，以 1~5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。

[0092] 本發明中之  $Y^{a21}$ ，以單鍵，或酯鍵結  $[-C(=O)-O-]$ 、醚鍵結  $(-O-)$ 、直鏈狀或支鏈狀之伸烷基或該些之組合者為佳。

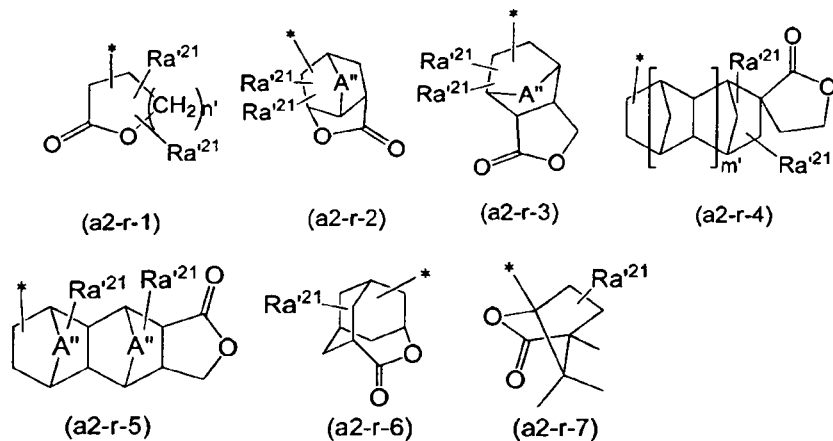
[0093] 前述式 (a2-1) 中， $R^{a21}$  為含內酯之環式基。

[0094] 「含內酯之環式基」係指，其環骨架中含有含  $-O-C(=O)-$  之環（內酯環）的環式基之意。將內酯環以一個環之方式計數，僅為內酯環之情形稱為單環式基，尚具有其他環結構之情形，不論其結構為何，皆稱為多環式基。含內酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

含內酯之環式基，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。具體而言，例如，下述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所表示之基等。以下，「\*」表示鍵結鍵。

[0095]

## 【化 2 0】



[式中， $Ra'^{21}$  為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； $R''$  為氫原子或烷基； $A''$  為可含有氧原子或硫原子之碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子， $n'$  為 0~2 之整數， $m'$  為 0 或 1]。

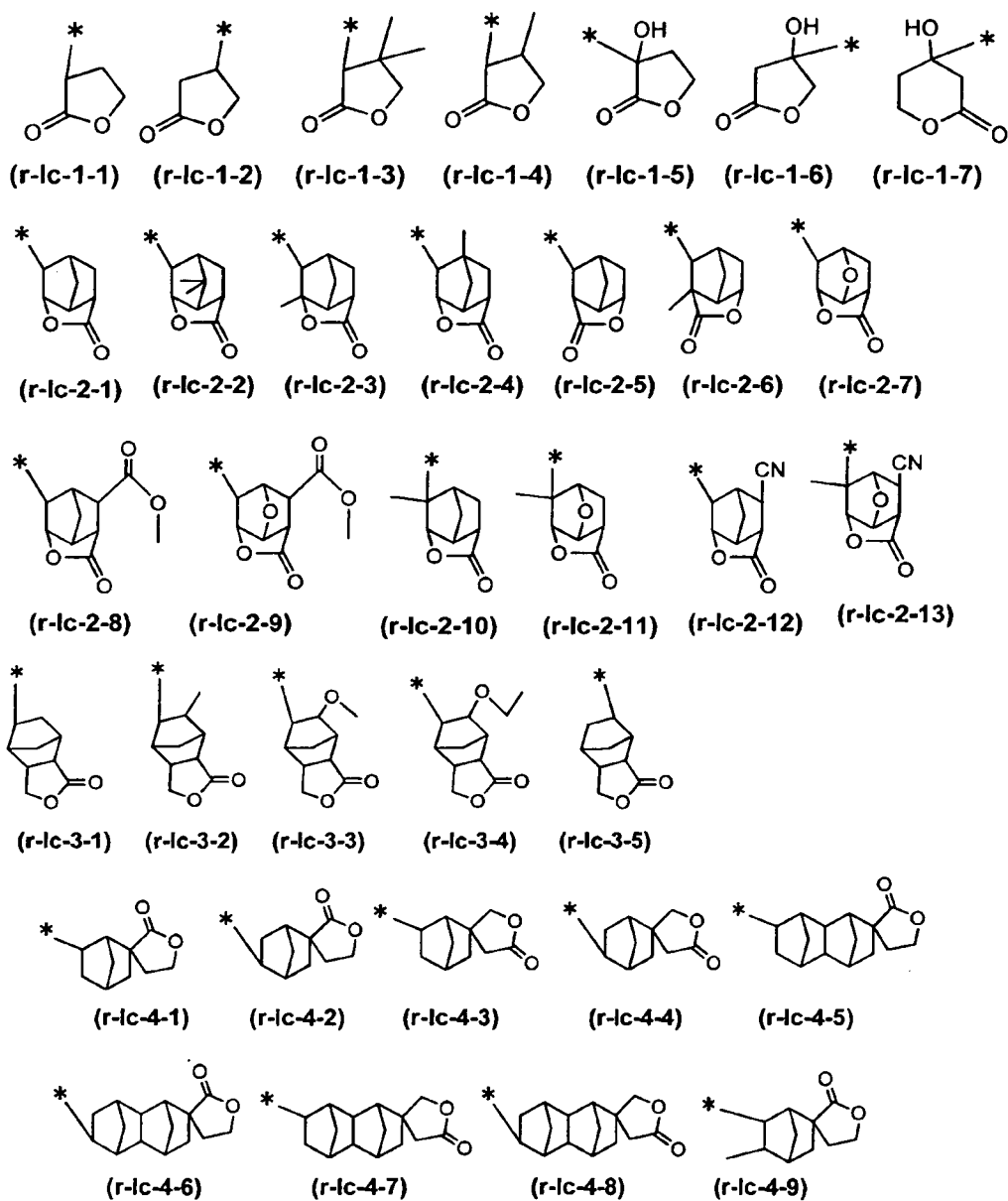
[0096] 前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中， $A''$  為可含有氧原子(-O-)或硫原子(-S-)的碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子。 $A''$  中之碳數 1~5 之伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀之伸烷基為佳，例如，伸甲基、伸乙基、*n*-伸丙基、伸異丙基等。該伸烷基含有氧原子或硫原子之情形，其具體例如，前述伸烷基之末端或碳原子之間介有 -O- 或 -S- 所得之基等，例如， $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$  等。 $A''$  以碳數 1~5 之伸烷基或 -O- 為佳，以碳數 1~5 之伸烷基為較佳，以伸甲基為最佳。 $Ra'^{21}$  中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基，分別與前述通式 (a0) 中之  $V_0^{a1}$  中之 2 價之環式基所可具有之取代基所列舉之烷基、烷氧基、鹵化烷基

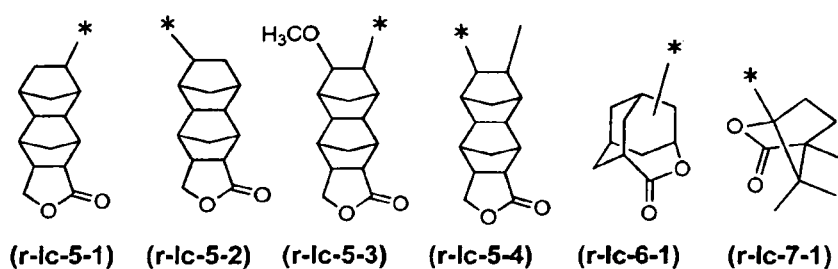
、-COOR”、-OC(=O)R”、經烷基為相同之內容。

[0097] 下述為通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所表示之基的具體例示。

[0098]

【化 2 1】





[0099] 上述之中，又以前述通式 (a2-r-1)、(a2-r-2) 所表示之基為佳，以前述化學式 (r-1c-1-1) ~ (r-1c-1-7)、(r-1c-2-1) ~ (r-1c-2-13) 之任一基為較佳。

[0100] (A1) 成份所具有之結構單位 (a2) 可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a2) 之情形，結構單位 (a2) 之比例，相對於構成該 (A1) 成份的全結構單位的合計，以 1~80 莫耳% 為佳，以 5~70 莫耳% 為較佳，以 10~65 莫耳% 為更佳，以 10~60 莫耳% 為特佳。於下限值以上時，含有結構單位 (a2) 時，可得到充分之效果，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡，使 DOF、CDU 等各種微影蝕刻特性及使圖型形狀更為良好。

[0101] 本發明之光阻組成物，除上述結構單位 (a0)、結構單位 (a1)、結構單位 (a2) 之外，可再具有以下結構單位 (a3) ~ 結構單位 (a5)。

[0102]

(結構單位 (a3))

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

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

極性基，例如，羥基、氰基、羧基、烷基的一部份氫原子被氟原子所取代之羥烷基等，特別是以羥基為佳。

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

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

[0103] 結構單位 (a3)，只要為含有含極性基之脂肪族羥基時，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。

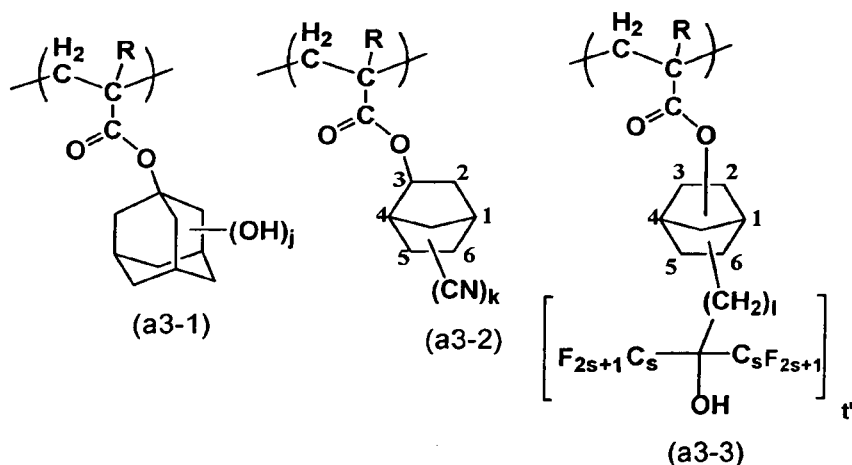
結構單位 (a3) 中，以  $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有

含極性基之脂肪族烴基的結構單位為佳。

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

[0104]

【化 2 2】



[式中，R 與前述為相同之內容，j 為 1~3 之整數，k 為 1~3 之整數，t' 為 1~3 之整數，l 為 1~5 之整數，s 為 1~3 之整數]。

[0105] 式 (a3-1) 中，j 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。j 為 2 之情形，烴基以鍵結於金剛烷基的 3 位與 5 位者為佳。j 為 1 之情形，烴基以鍵結於金剛烷基的 3 位者為佳。

j 以 1 為佳，特別是烴基鍵結於金剛烷基的 3 位者為佳。

[0106] 式 (a3-2) 中，k 以 1 為佳。氰基以鍵結於降莖基之 5 位或 6 位者為佳。

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

[0107] (A1) 成份所含有之結構單位 (a3) 可為 1 種亦可、2 種以上亦可。

(A1) 成份中、結構單位 (a3) 之比例，相對於構成該樹脂成份 (A1) 的全結構單位的合計，以 5~50 莫耳% 為佳，5~40 莫耳% 為較佳，以 5~25 莫耳% 為更佳。

結構單位 (a3) 之比例於下限值以上時，含有結構單位 (a3) 時，可得到充分之效果，於上限值以下時，容易取得與其他結構單位之平衡。

本發明中，雖可具有結構單位 (a3)，但以不具有結構單位 (a3) 時，具有提高感度之傾向。因此，本發明中，結構單位 (a3) 以 0 莫耳% 為較佳。

[0108]

(結構單位 (a4))

結構單位 (a4) 為，含有非酸解離性環式基的結構單位。(A1) 成份具有結構單位 (a4) 時，可提高所形成之光阻圖型的乾蝕刻耐性。又，可提高 (A1) 成份之疏水性。疏水性之提升，特別是在有機溶劑顯影的情形中，可提高解析度、光阻圖型形狀等。

結構單位 (a4) 中之「非酸解離性環式基」，係指經由曝光而由 (B) 成份產生酸之際，即使該酸產生作用時也不會解離，而以原狀留存於該結構單位中之環式基。

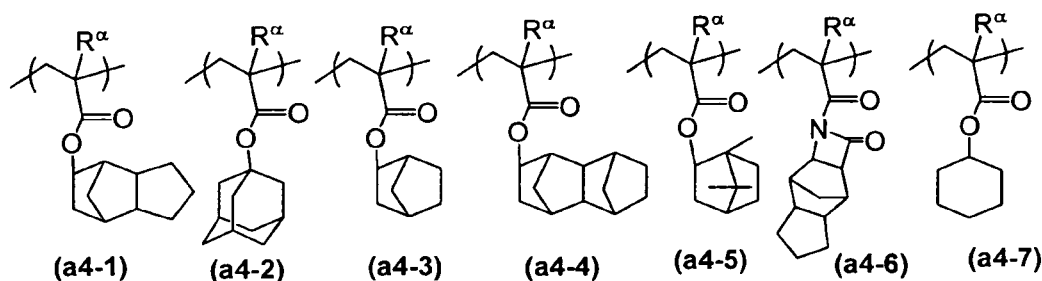
結構單位 (a4)，例如，以由含有非酸解離性之脂肪族環式基的丙烯酸酯所衍生之結構單位等為佳。該環式基，例如，與前述結構單位 (a1) 之情形所例示者為相同之例示內容，亦可使用 ArF 準分子雷射用、KrF 準分子雷射用（較佳為 ArF 準分子雷射用）等光阻組成物之樹脂成份所使用的以往已知之多數成份。

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

結構單位 (a4)，具體而言，可例如下述通式 (a4-1) ~ (a4-7) 之結構者。

[0109]

【化 2 3】



[式中， $R^\alpha$  表示氫原子、甲基或三氟甲基]。

[0110] (A1) 成份所含有之結構單位 (a4) 可為 1 種亦可、2 種以上亦可。

(A1) 成份含有結構單位 (a4) 之際，結構單位 (a4) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位的合計，以 1~30 莫耳% 為佳，以 10~20 莫耳% 為較佳。

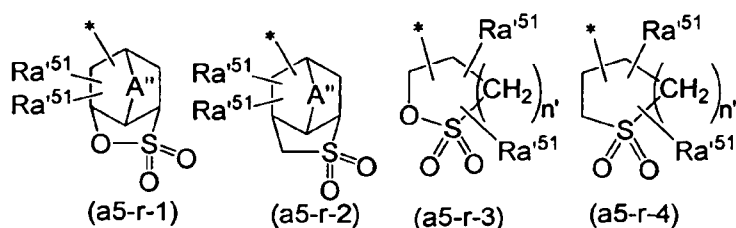
[0111] 結構單位 (a5) 為，前述通式 (a2-1) 所表示之結構單位，其中，前述通式 (a2-1) 中之  $Ra^{21}$  為含碳酸酯之環式基，或含  $-SO_2-$  之環式基的結構單位。

[0112] 「含  $-SO_2-$  之環式基」係指，其環骨架中含有含  $-SO_2-$  之環的環式基之意，具體而言，例如， $-SO_2-$  中之硫原子 (S) 形成環式基的環骨架之一部份的環式基。以該環骨架中含  $-SO_2-$  之環作為一個環之方式計數，僅為該環之情形稱為單環式基，尚具有其他環結構之情形，不論其結構為何，皆稱為多環式基。含  $-SO_2-$  之環式基，可為單環式亦可、多環式亦可。

$R^1$  中，作為環狀之烴基的含  $-SO_2-$  之環式基，特別是其環骨架中含  $-O-SO_2-$  之環式基，即含有  $-O-SO_2-$  中的  $-O-S-$  形成為環骨架的一部份之磺內酯 (sultone) 環的環式基為佳。含  $-SO_2-$  之環式基，更具體而言，例如，下述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所表示之基等。

[0113]

【化 2 4】



[式中， $Ra^{51}$  為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素

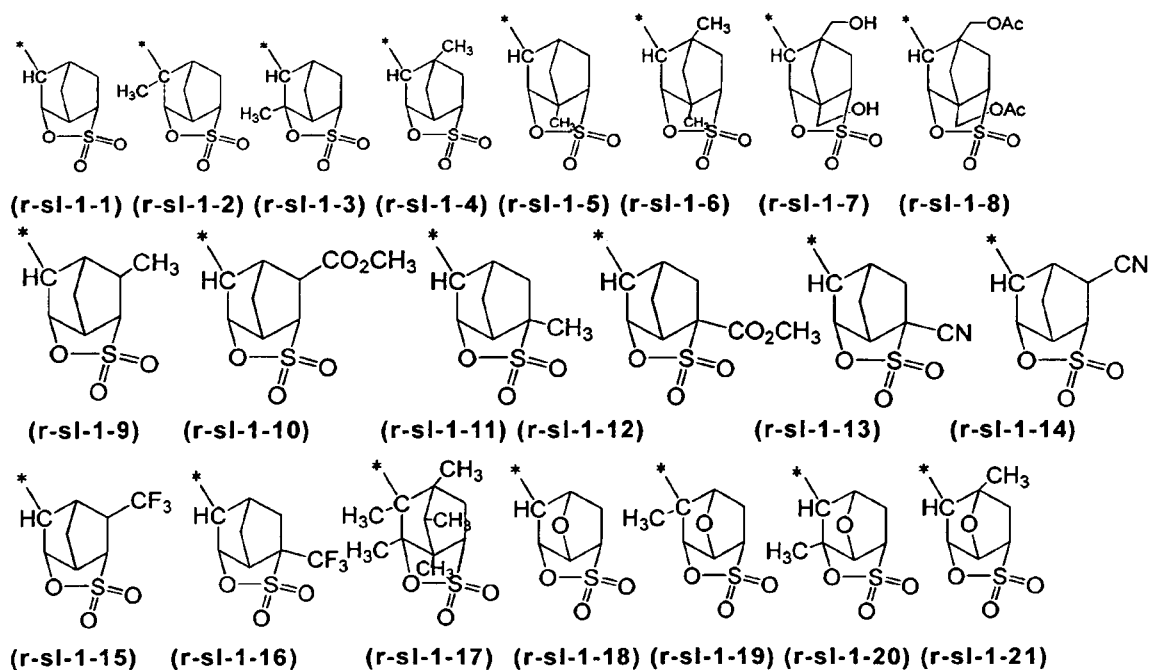
原子、鹵化烷基、羥基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羥烷基或  
 氰基； $\text{R}''$ 為氫原子或烷基； $\text{A}''$ 為可含有氧原子或硫原子  
 之碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子， $n'$ 為 0~2 之整  
 數]。

[0114] 前述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 中， $\text{A}''$ 與前述  
 通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中之  $\text{A}''$ 為相同之內容。 $\text{Ra}'^{51}$   
 中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-\text{COOR}''$ 、  
 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、羥烷基，與前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7)  
 中之  $\text{Ra}'^{21}$ 為相同之內容。

[0115] 下述為通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所表示之基  
 的具體例示。式中之「Ac」表示乙醯基。

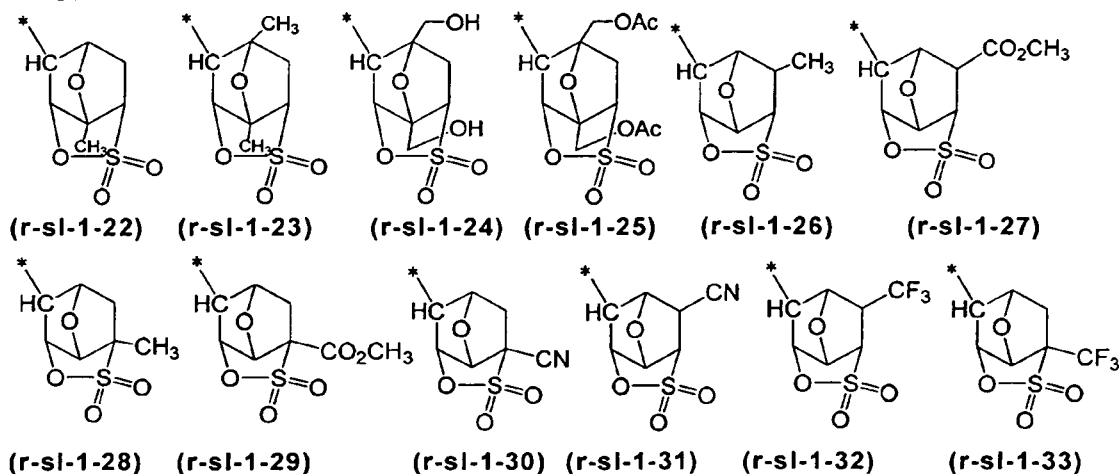
[0116]

【化 2 5】



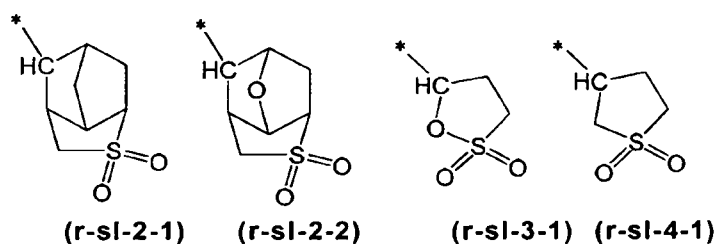
[0117]

## 【化 2 6】



## [0118]

## 【化 2 7】



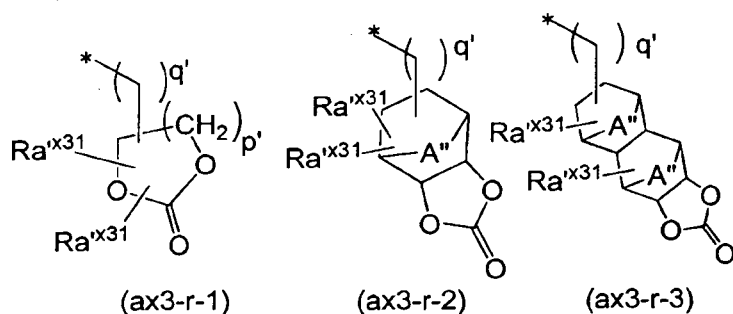
[0119] 含  $-\text{SO}_2-$  之環式基，於上述之中，以前述通式 (a5-r-1) 所表示之基為佳，以使用由前述化學式 (r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)、(r-sl-3-1) 與 (r-sl-4-1) 之任一者所表示之基所成群中所選出之至少一種為較佳，以前述化學式 (r-sl-1-1) 所表示之基為最佳。

[0120] 「含碳酸酯之環式基」係指，其環骨架中具有含  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  之環（碳酸酯環）的環式基之意。以碳酸酯環作為一個環之方式計數，僅為碳酸酯環之情形稱為單環式基，尚含有其他環結構之情形，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含碳酸酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

$Ra^{21}$  中，作為環狀之烴基的含碳酸酯環之環式基，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。具體而言，例如，下述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所表示之基等。

[0121]

【化 2 8】



[式中， $Ra^{x31}$  為各自獨立之氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； $R''$  為氫原子或烷基； $A''$  為可含有氧原子或硫原子的碳數 1~5 之伸烷基、氧原子或硫原子， $p'$  為 0~3 之整數， $q'$  為 0 或 1]。

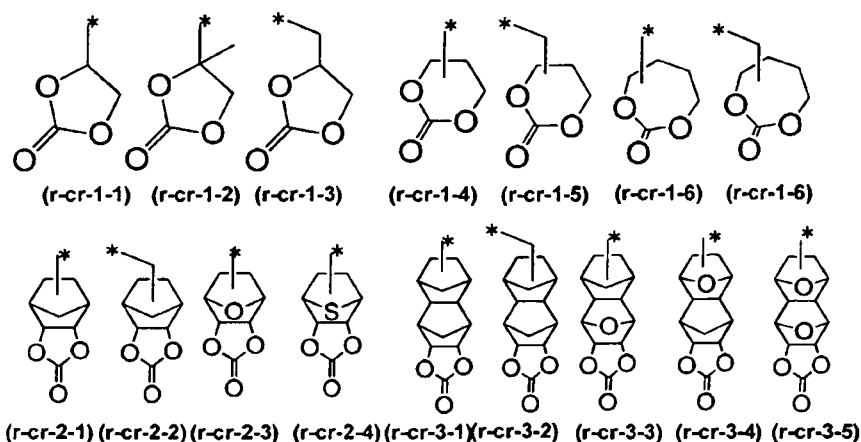
[0122] 前述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 中之  $A''$ ，例如與前述通式 (a2-r-1) 中之  $A''$  為相同之內容。

$Ra^{x31}$  中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基，分別與前述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中之  $Ra^{21}$  的說明所列舉者為相同之內容。

[0123] 下述為通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所表示之基的具體例示。

[0124]

【化 2 9】



[0125] 上述之中，又以含 -SO<sub>2</sub>- 之環式基為佳，前述通式 (a5-r-1) 所表示之基為佳，前述化學式 (r-s1-1-1)、(r-s1-1-18) 之任一基為較佳。

[0126] (A1) 成份所具有之結構單位 (a5) 可為 1 種或 2 種以上皆可。

(A1) 成份具有結構單位 (a5) 之情形，結構單位 (a5) 之比例，相對於構成該 (A1) 成份的全結構單位的合計，以 1~80 莫耳% 為佳，以 5~70 莫耳% 為較佳，以 10~65 莫耳% 為更佳，以 10~60 莫耳% 為特佳。於下限值以上時，含有結構單位 (a5) 時，可得到充分之效果，於上限值以下時，可取得與其他結構單位之平衡，使 DOF、CDU 等各種微影蝕刻特性及使圖型形狀更為良好。

[0127] (A1) 成份，可將衍生各結構單位之單體，例如，使用偶氮二異丁腈 (AIBN)、偶氮二異丁酸二甲酯等自由基聚合起始劑，依公知之自由基聚合等進行聚合而可製得。

又，(A1) 成份中，於上述聚合之際，於併用例如，

HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH 等鏈移轉劑時，可於末端導入-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH 基。如此，導入烷基中的一部份氫原子被氟原子所取代之羥烷基所得的共聚物，可有效地降低顯影缺陷或 LER（線路邊緣粗糙度：線路側壁不均勻之凹凸）。

[0128] 本發明中，（A1）成份之重量平均分子量（Mw）（凝膠滲透色層分析儀之聚苯乙烯換算基準）並未有特別限定之範圍，一般以 1000~50000 為佳，以 1500~30000 為較佳，以 2000~20000 為最佳。於此範圍之上限值以下時，於作為光阻使用時，對光阻溶劑可得到充分之溶解性，於此範圍之下限值以上時，可得到良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之截面形狀。

[0129]（A1）成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

基材成份（A）中之（A1）成份之比例，相對於基材成份（A）之總質量，以 25 質量%以上為佳，以 50 質量%以上為較佳，以 75 質量%以上為更佳，亦可為 100 質量%。該比例為 25 質量%以上時，可使微影蝕刻特性更向上提升。

[0130] 本發明之光阻組成物中，（A）成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

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

[0131]

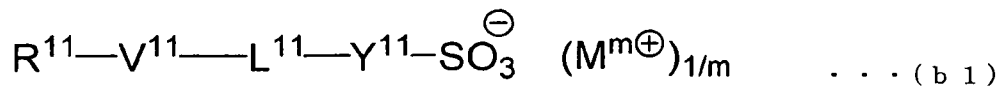
S

<酸產生劑成份；(B)成份>

本發明之光阻組成物為含有，經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)(以下，亦稱為(B)成份)，酸產生劑成份(B)為含有下述通式(b1)所表示之化合物(B1)(以下，亦稱為(B1)成份)。

[0132]

【化30】



[式(b1)中， $R^{11}$ 為可具有取代基之碳數5~30之環式基， $V^{11}$ 為單鍵或碳數1~6之伸烷基， $L^{11}$ 為酯鍵結， $Y^{11}$ 為可具有氟原子的碳數1~5之伸烷基， $m$ 為1以上之整數， $M^{m+}$ 為 $m$ 價之有機陽離子]。

[0133] 式(b1)中， $R^{11}$ 為可具有取代基之碳數5~30之環式基。

前述環式基，以碳數5~30之環狀之烴基為佳，該環狀之烴基，可為芳香族烴基亦可、脂肪族烴基亦可。

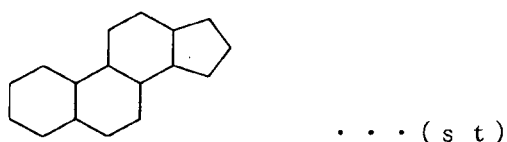
$R^{11}$ 中之芳香族烴基，例如，前述式(a1-1)之 $Va^1$ 中之2價之芳香族烴基所列舉之芳香族烴環，或由含有2個以上芳香環的芳香族化合物去除1個氫原子所得之芳基等，又以苯基、萘基為佳。

$R^{11}$ 中之環狀之脂肪族烴基，例如由前述式(a1-1)之 $Va^1$ 中之2價之脂肪族烴基所列舉的單環鏈烷或多環鏈烷去除1個氫原子所得之基等，又以多環鏈烷為佳。多環鏈烷中，又以具有具金剛烷基、降莖基等交聯環系之多環

式骨架的多環鏈烷、具膽固醇骨架之環式基等縮合環系的多環式骨架的多環鏈烷為較佳。本說明書中，多環式膽固醇骨架係指 3 個的六員環及 1 個五員環所連結之下述所示骨架 (st) 之意。

[0134]

【化 3 1】



[0135] 又， $R^{11}$  中之環狀之烴基，可含有雜環等雜原子，具體而言，例如，上述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含  $-SO_2-$  之環式基、其他上述通式 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 所分別表示之雜環式基等。

[0136]  $R^{11}$  之環狀烴基中的取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、側氧基、硝基等。

作為取代基之烷基，以碳數 1~8 之烷基為佳，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基、1,5-二甲基己基為較佳。

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

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

作為取代基之鹵化烷基，例如碳數 1~5 之烷基，例

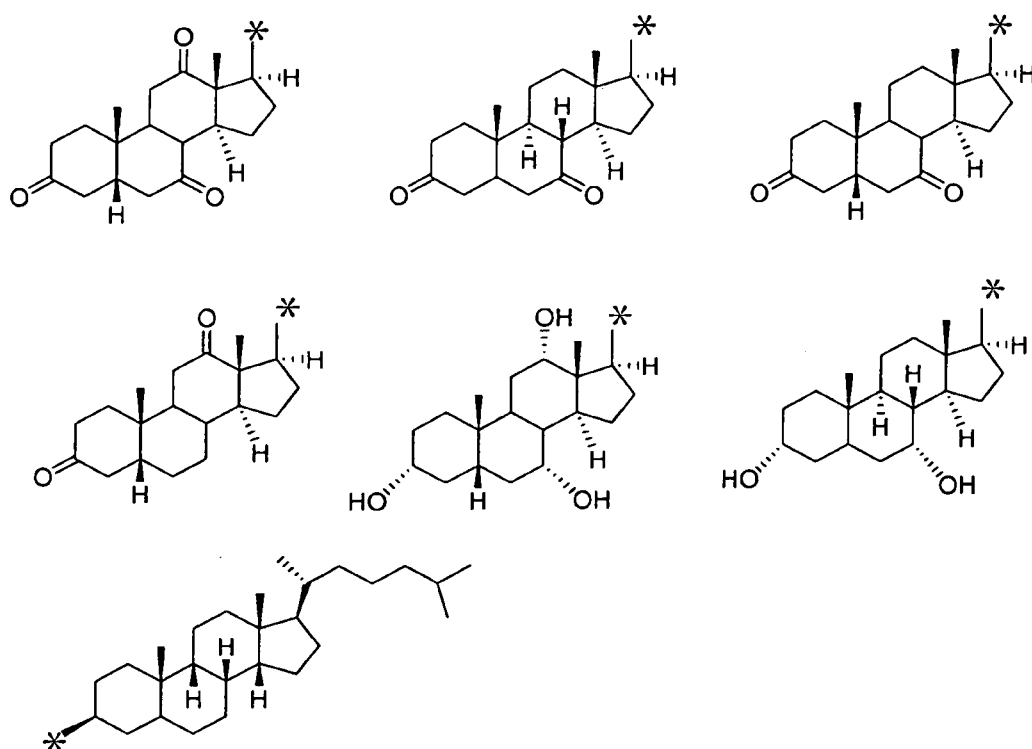
如，甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等一部份或全部氫原子被前述鹵素原子所取代之基等。

$R^{11}$  之環式基中，該些取代基之數，以 1~5 為佳， $R^{11}$  為具有前述交聯環系的多環式骨架之環鏈烷的情形，其取代基之數以 1~3 為較佳，該取代基為烷基之情形，以 2~3、該取代基為羥基或側氧基之情形，以 1 為佳。又， $R^{11}$  為具有前述縮合環系之多環式骨架的多環鏈烷的情形，其取代基之數以 3~5 為較佳。 $R^{11}$  之環式基具有取代基之情形，特別是就改善 LWR 之觀點而為更佳。

[0137] 以下為具有取代基之前述縮合環系中之具有多環式骨架之多環鏈烷為，具有膽固醇骨架之環式基的情形之較佳具體例示。以下式中，\* 為鍵結鍵。

[0138]

【化 3 2】



[0139] 式 (b1) 中， $V^{11}$  為單鍵或碳數 1~6 之伸烷基。  $V^{11}$  中之伸烷基，具體而言，例如，伸甲基 [-CH<sub>2</sub>-]； -CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、 -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 等烷基伸甲基；伸乙基 [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、 -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 等烷基伸乙基；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 等烷基伸丙基等。

本發明中， $V^{11}$  以單鍵、碳數 1~5 之伸烷基為較佳， $R^{11}$  為上述芳香族烴基、單環鏈烷、交聯環系之具有多環式骨架之多環鏈烷，或含有雜原子之上述環狀之烴基的情形中， $V^{11}$  為單鍵或伸甲基， $R^{11}$  為具有前述縮合環系之多環式骨架之多環鏈烷的情形， $V^{11}$  以單鍵或烷基伸丙基為

更佳。

[0140] 式 (b1) 中， $L^{11}$  為酯鍵結 ( $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ )，又以  $-C(=O)O-$  ( $V^{11}-C(=O)O-Y^{11}$  之方式) 之情形，就提高 MEEF 之觀點而為更佳。

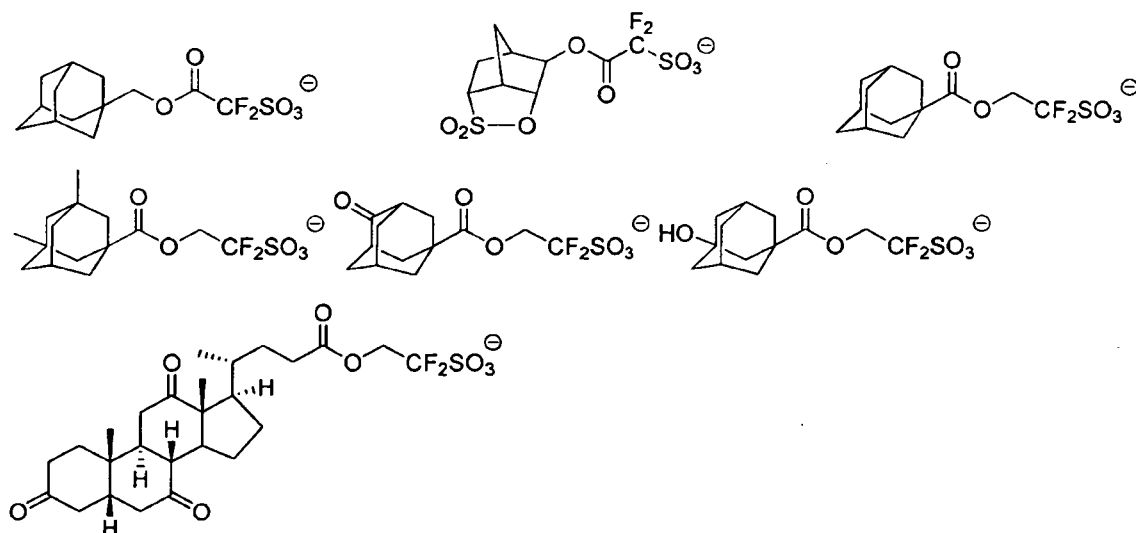
$Y^{11}$  為可具有氟原子的碳數 1~5 之伸烷基。

本發明中， $Y^{11}$ ，例如以碳數 1~4 之氟化伸烷基為佳，以碳數 1~2 之氟化伸烷基為較佳，以  $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$  為更佳。

[0141] 以下為式 (b1) 所表示之化合物的陰離子部之例示。

[0142]

【化 3 3】



[0143] 式 (b1) 中， $m$  為 1 以上之整數， $M^{m+}$  為  $m$  價之有機陽離子。式 (b1) 中之  $m$  價之有機陽離子，例如與後述式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中之  $M'^{m+}$  為相同之陽離子等。

[0144] (B) 成份，可單獨使用 1 種上述化合物，或將 2 種以上組合使用亦可。

(B) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~60 質量份為佳，以 1~50 質量份為較佳，以 1~40 質量份為更佳。(B) 成份之含量於上述範圍內時，可充分進行圖型之形成。又，光阻組成物之各成份於溶解於有機溶劑之際，以其可得到均勻的溶液，良好之保存安定性等，而為更佳。

[0145] (B) 成份，除上述 (B1) 成份以外，可含有以下之酸產生劑成份 (B2)。

(B2) 成份，並未有特別之限定，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用的酸產生劑的成份。

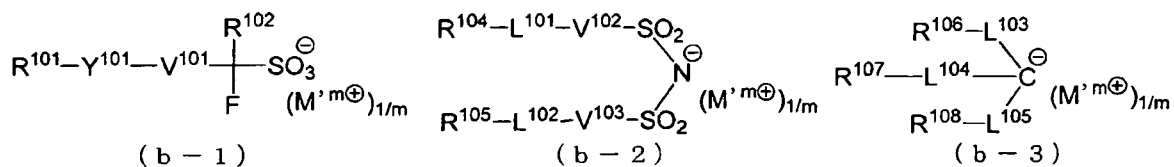
該些酸產生劑，例如，鎂鹽或銻鹽等鎂鹽系酸產生劑、肟磺酸酯系酸產生劑、雙烷基或雙芳基磺醯基重氮甲烷類、聚(雙磺醯基)重氮甲烷類等重氮甲烷系酸產生劑、硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺基磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等多種成份。其中，又以使用鎂鹽系酸產生劑者為佳。

[0146] 鎂鹽系酸產生劑，例如，可使用下述通式 (b-1) 所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-1) 成份」)、通式 (b-2) 所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-2) 成份」)，或通式 (b-3) 所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-3) 成份」)。

[0147]

5

## 【化 3 4】



[式中， $R^{101}$ 、 $R^{104} \sim R^{108}$  為各自獨立之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ ，可互相鍵結形成環； $R^{106} \sim R^{107}$  中之任意 2 個，可互相鍵結形成環； $R^{102}$  為氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。 $Y^{101}$  為單鍵或含有氧原子的 2 價鍵結基。 $V^{101} \sim V^{103}$  為各自獨立之單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基。 $L^{101} \sim L^{102}$  為各自獨立之單鍵或氧原子。 $L^{103} \sim L^{105}$  為各自獨立之單鍵、-CO-或-SO<sub>2</sub>-。 $M', m^+$  為  $m$  價之有機陽離子。其中，與前述式 (b-1) 中之前述式 (b1) 相同者除外]。

[0148]

{陰離子部}

· (b-1) 成份之陰離子部

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

[0149]

(可具有取代基之環式基)

前述環式基，以環狀之烴基為佳，該環狀之烴基，可為芳香族烴基亦可、脂肪族烴基亦可。

前述芳香族烴基，例如，前述式 (a1-1) 之  $Va^1$  中的 2 價之芳香族烴基所列舉之芳香族烴環，或由含有 2 個以上芳香環的芳香族化合物去除 1 個氫原子所得之芳基等，

又以苯基、萘基為佳。

前述環狀之脂肪族烴基，例如，前述式 (a1-1) 之 Va<sup>1</sup> 中的 2 價之脂肪族烴基所列舉之單環鏈烷或由多環鏈烷去除 1 個氫原子所得之基等，又以金剛烷基、降莧基為佳。

[0150] 又，前述環狀之烴基，可含有雜環等雜原子，具體而言，例如，上述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所分別表示之含內酯之環式基、上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所分別表示之含 -SO<sub>2</sub>- 之環式基、其他上述通式 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 所分別表示之雜環式基等。

[0151] 前述環狀之烴基中之取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基、硝基等。

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

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

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

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

[0152]

(可具有取代基之鏈狀烷基)

5

$R^{101}$  之鏈狀烷基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者皆可。

直鏈狀烷基，其碳數以 1~20 為佳，以 1~15 為較佳，以 1~10 為最佳。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、異十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、異十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基等。

支鏈狀烷基，以碳數為 3~20 者為佳，3~15 為較佳，以 3~10 為最佳。具體而言，例如，1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等。

[0153]

(可具有取代基之鏈狀烯基)

$R^{101}$  之鏈狀烯基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者，其碳數以 2~10 為佳，以 2~5 為較佳，以 2~4 為更佳，以 3 為特佳。直鏈狀烯基，例如，乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁烯基等。支鏈狀烯基，例如，1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

鏈狀烯基，於上述之中，特別是丙烯基為佳。

[0154]  $R^{101}$  的鏈狀烷基或烯基中之取代基，例如，烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基、硝基、胺基、上述  $R^{101}$  中之環式基等。

[0155] 其中，又以本說明書中， $R^{101}$  為可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基為佳。

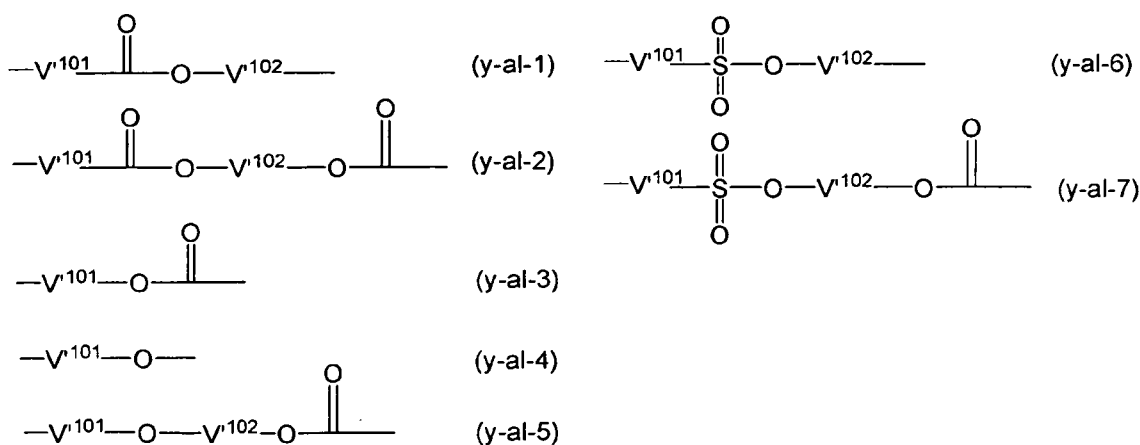
[0156] 式 (b-1) 中， $Y^{101}$  為單鍵或含有氧原子的 2 價之鍵結基。

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

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

[0157]

【化 3 5】



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

[0158]  $V^{102}$  中之 2 價飽和烴基，以碳數 1~30 之伸烷基為佳。

[0159]  $V^{101}$  與  $V^{102}$  中之伸烷基，可為直鏈狀之伸烷基亦可、支鏈狀之伸烷基亦可，又以直鏈狀之伸烷基為佳。

$V^{101}$  與  $V^{102}$  中之伸烷基，具體而言，例如，伸甲基  $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$  等烷基伸甲基；伸乙基  $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$  等烷基伸乙基；伸三甲基（n-伸丙基） $[-CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  等烷基伸三甲基；伸四甲基  $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  等烷基伸四甲基；伸五甲基  $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$  等。

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

[0160]  $Y^{101}$ ，以含有酯鍵結或醚鍵結之 2 價之鍵結基為佳，以上述式 (y-a1-1) ~ (y-a1-5) 所分別表示之鍵結基為佳。

[0161] 式 (b-1) 中， $V^{101}$  為單鍵、伸烷基，或氟化

伸烷基。V<sup>101</sup>中之伸烷基、氟化伸烷基，以碳數 1~4 者為佳。V<sup>101</sup>中之氟化伸烷基，例如，V<sup>101</sup>中之伸烷基的氫原子中的一部份或全部被氟原子所取代之基等。其中，又以V<sup>101</sup>為單鍵，或碳數 1~4 之氟化伸烷基為佳。

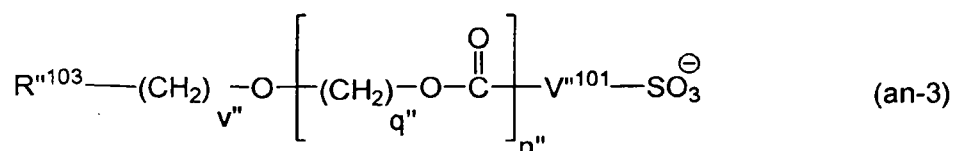
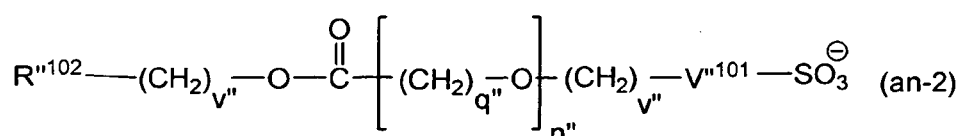
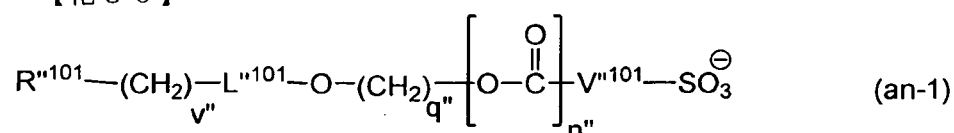
[0162] 式 (b-1) 中，R<sup>102</sup> 為氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。R<sup>102</sup>，以氟原子或碳數 1~5 之全氟烷基為佳，以氟原子為更佳。

[0163] (b-1) 成份之陰離子部的具體例，例如，

Y<sup>101</sup> 為單鍵之情形，例如，三氟甲烷磺酸酯陰離子或全氟甲烷磺酸酯陰離子等氟化烷基磺酸酯陰離子等；Y<sup>101</sup> 為含有氧原子的 2 價之鍵結基的情形，例如，下述式 (an-1) ~ (an-3) 之任一者所表示之陰離子。

[0164]

【化 3 6】



[式中，R<sup>101</sup> 為可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基、可具有取代基之脂肪族環式基、前述式 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 所分別表示之基，或可具有取代基

S

之鏈狀烷基； $R''^{102}$  為可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基、可具有取代基之碳數 3~4 之脂肪族環式基、； $R''^{103}$  為可具有取代基之芳香族環式基、可具有取代基之脂肪族環式基，或可具有取代基之鏈狀烯基； $V''^{101}$  為氟化伸烷基； $L''^{101}$  為  $-C(=O)-$  或  $-SO_2-$ （其中， $L''^{101}$  為  $-C(=O)-$  時， $n''$  為 1）； $v''$  為各自獨立之 0~3 之整數， $q''$  為各自獨立之 1~20 之整數， $n''$  為 0 或 1]。

[0165]  $R''^{101}$ 、 $R''^{102}$  與  $R''^{103}$  之可具有取代基之脂肪族環式基，以前述（可具有取代基之環式基）中被例示作為環狀脂肪族烴基之基為佳。前述取代基，例如與（可具有取代基之環式基）中之可取代環狀脂肪族烴基之取代基為相同之內容。

[0166]  $R''^{103}$  中之可具有取代基之芳香族環式基，以前述（可具有取代基之環式基）中之環狀烴基中的芳香族烴基所例示之基為佳。前述取代基，例如與（可具有取代基之環式基）中之可取代該芳香族烴基之取代基為相同之內容。

[0167]  $R''^{101}$  中之可具有取代基之鏈狀烷基，以前述  $R^{101}$  中被例示作為鏈狀烷基之基為佳。 $R''^{103}$  中之可具有取代基之鏈狀烯基，以前述  $R^{101}$  中的鏈狀烯基所例示之基為佳。 $V''^{101}$ ，較佳為碳數 1~3 之氟化伸烷基，特佳為  $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ 。

[0168]

· (b-2) 成份之陰離子部

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

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

該鏈狀烷基之碳數以 1~10 為佳，較佳為碳數 1~7，更佳為碳數 1~3。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$  之鏈狀烷基的碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有良好溶解性等理由，以越小越好。又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$  之鏈狀烷基中，被氟原子所取代之氫原子數目越多時，其酸的強度越強，又，以其可提高對 200nm 以下的高能量光線或電子線的透明性等，而為更佳。前述鏈狀烷基中氟原子之比例，即氟化率，較佳為 70~100%，更佳為 90~100%，最佳為全部氫原子被氟原子所取代之全氟烷基。

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

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

[0169]

· (b-3) 成份之陰離子部

式 (b-3) 中， $R^{106}$ ~ $R^{108}$ ，為各自獨立之可具有取代

5

基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，其分別與式 (b-1) 中之  $R^{101}$  為相同之內容。

$L^{103} \sim L^{105}$  為各自獨立之單鍵、-CO-或-SO<sub>2</sub>-。

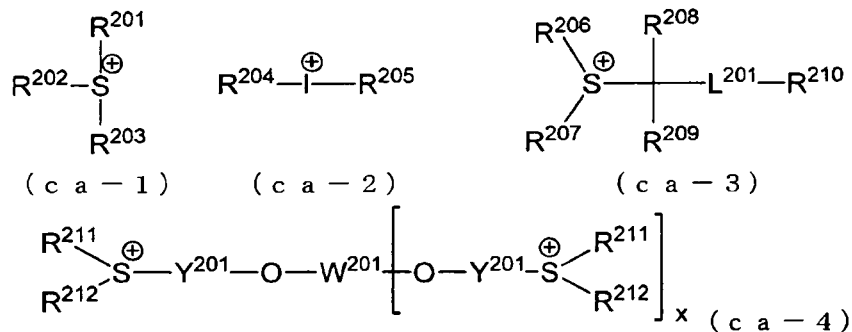
[0170]

{陽離子部}

式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中， $M^{m+}$  中，又以銦陽離子或銨陽離子為佳，以下述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所分別表示之陽離子為特佳。

[0171]

【化 3 7】



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

[0172]  $R^{201} \sim R^{207}$ ，與  $R^{211} \sim R^{212}$  中之芳基，例如，碳

數 6~20 之無取代之芳基等，又以苯基、萘基為佳。

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

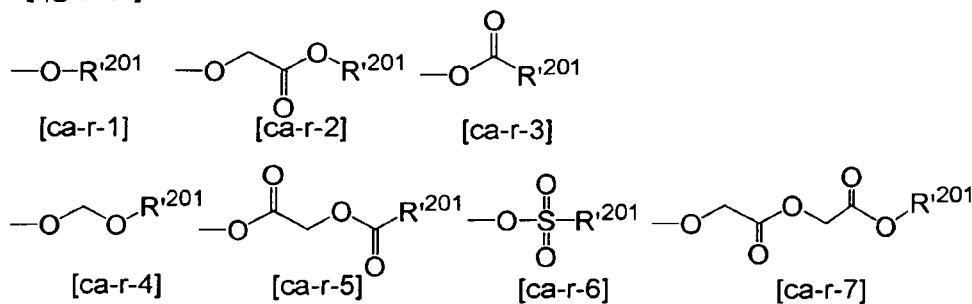
$R^{201} \sim R^{207}$ ，與  $R^{211} \sim R^{212}$  中之烯基，以碳數為 2~10 者為佳。

$R^{201} \sim R^{207}$ ，與  $R^{210} \sim R^{212}$  可具有之取代基，例如，烷基、鹵素原子、鹵化烷基、羰基、氰基、胺基、芳基、芳基硫基、下述式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 所分別表示之基等。

作為取代基之芳硫基中之芳基， $R^{101}$  所列舉者為相同之內容，具體而言，例如，苯基硫基或聯苯硫基等。

[0173]

【化 3 8】



[式中， $R^{201}$  為各自獨立之氫原子、可具有取代基之環式基、鏈狀烷基，或鏈狀烯基]。

[0174]  $R^{201}$  之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀烷基，或可具有取代基之鏈狀烯基，除與上述式 (b-1) 中之  $R^{101}$  為相同之內容以外，又例如與可具有取代基之環式基或可具有取代基之鏈狀烷基所列舉之上述式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基為相同之內容。

[0175]  $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$  為相互鍵結，並與式中之硫原子共同形成環之情形，可介由硫原子、氧原子、氮原子等雜原子，或羰基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 或 $-N(R_N)-$ （該  $R_N$  為碳數 1~5 之烷基）等官能基予以鍵結。所形成之環中，環骨架中包含式中之硫原子所得之 1 個的環，包含硫原子，以 3~10 員環為佳，以 5~7 員環為特佳。所形成之環的具體例，例如，噻吩環、噻唑環、苯併噻吩環、噻蒾環、二苯併噻吩環、9H-硫吡啶（Thioxanthene）環、氧硫吡啶（Thioxanthone）環、啡噁噻（Phenoxathiine）環、四氫噻吩鎗（tetrahydrothiophenium）環、四氫硫代吡喃鎗（tetrahydrothiopyranium）環等。

[0176]  $R^{208} \sim R^{209}$ ，各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之烷基，又以氫原子或碳數 1~3 之烷基為佳，為烷基之情形，其可相互鍵結形成環。

[0177]  $R^{210}$  為可具有取代基之芳基、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基，或為可具有取代基之含  $-SO_2-$  之環式基。

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

$R^{210}$  中之烷基，以鏈狀或環狀之烷基，且碳數為 1~30 者為佳。

$R^{210}$  中之烯基，以碳數為 2~10 者為佳。

$R^{210}$  中，可具有取代基之含  $-SO_2-$  之環式基，例如與

上述通式 (a2-1) 中之  $Ra^{21}$  之「含  $-SO_2-$  之環式基」為相同之內容，又以上述通式 (a5-r-1) 所表示之基為佳。

[0178]  $Y^{201}$  各自獨立表示伸芳基、伸烷基或伸烯基。

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

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

[0179] 前述式 (ca-4) 中， $x$  為 1 或 2。

$W^{201}$  為  $(x+1)$  價，即 2 價或 3 價之鍵結基。

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

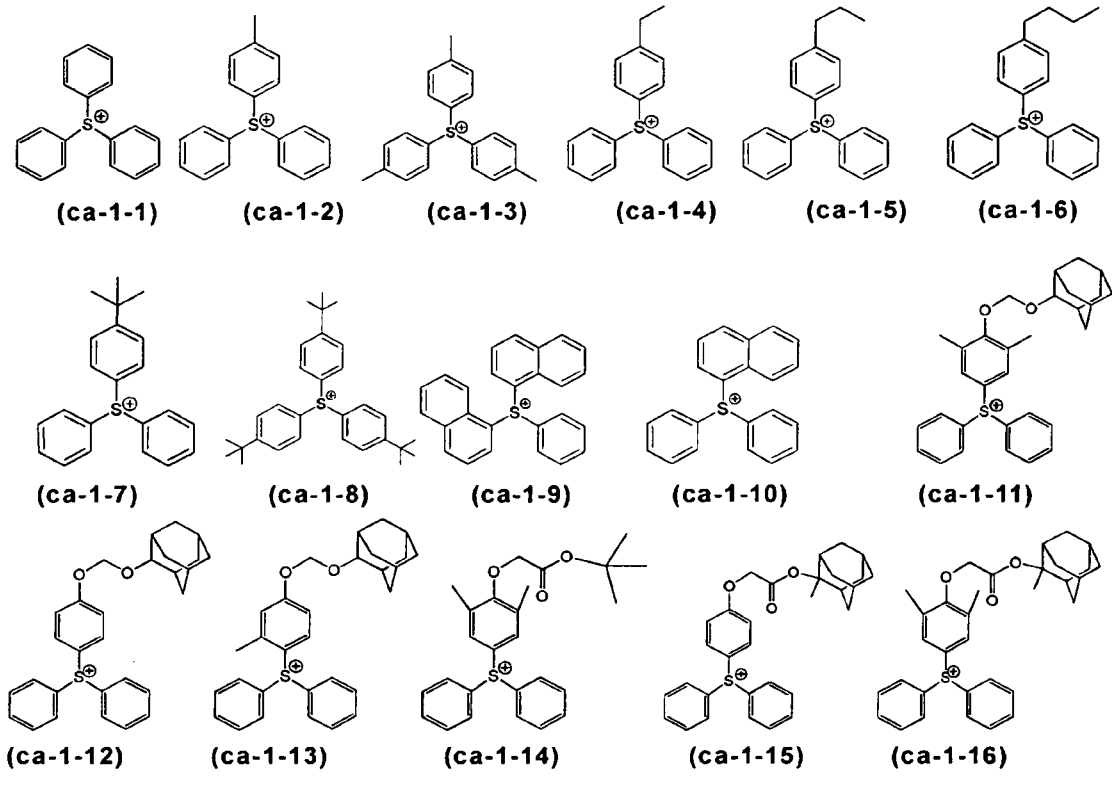
$W^{201}$  中之 3 價之鍵結基，例如由前述  $W^{201}$  中之 2 價鍵結基再去除 1 個氫原子所得之基、前述 2 價之鍵結基再鍵結前述 2 價之鍵結基所得之基等。 $W^{201}$  中之 3 價之鍵結基，例如伸芳基鍵結 2 個羰基所得之基為佳。

[0180] 式 (ca-1) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 所分別表示之陽離子等。

[0181]

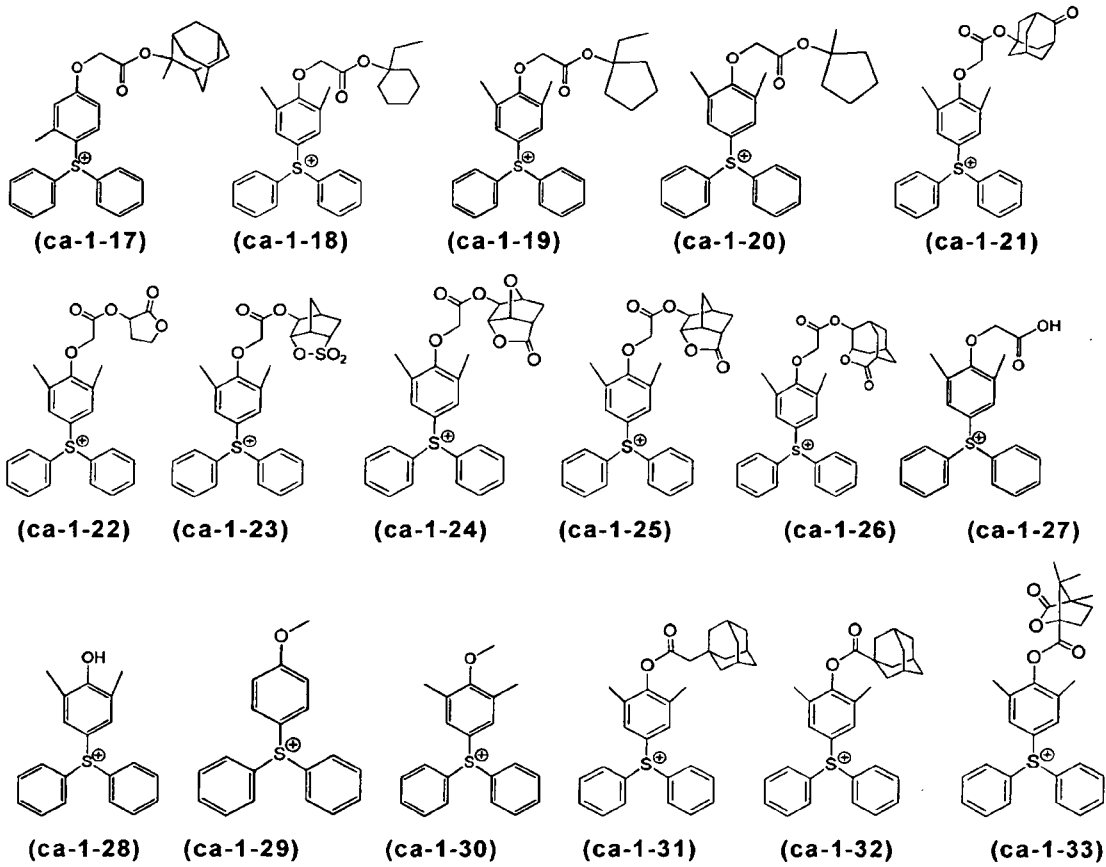
5

【化 3 9】



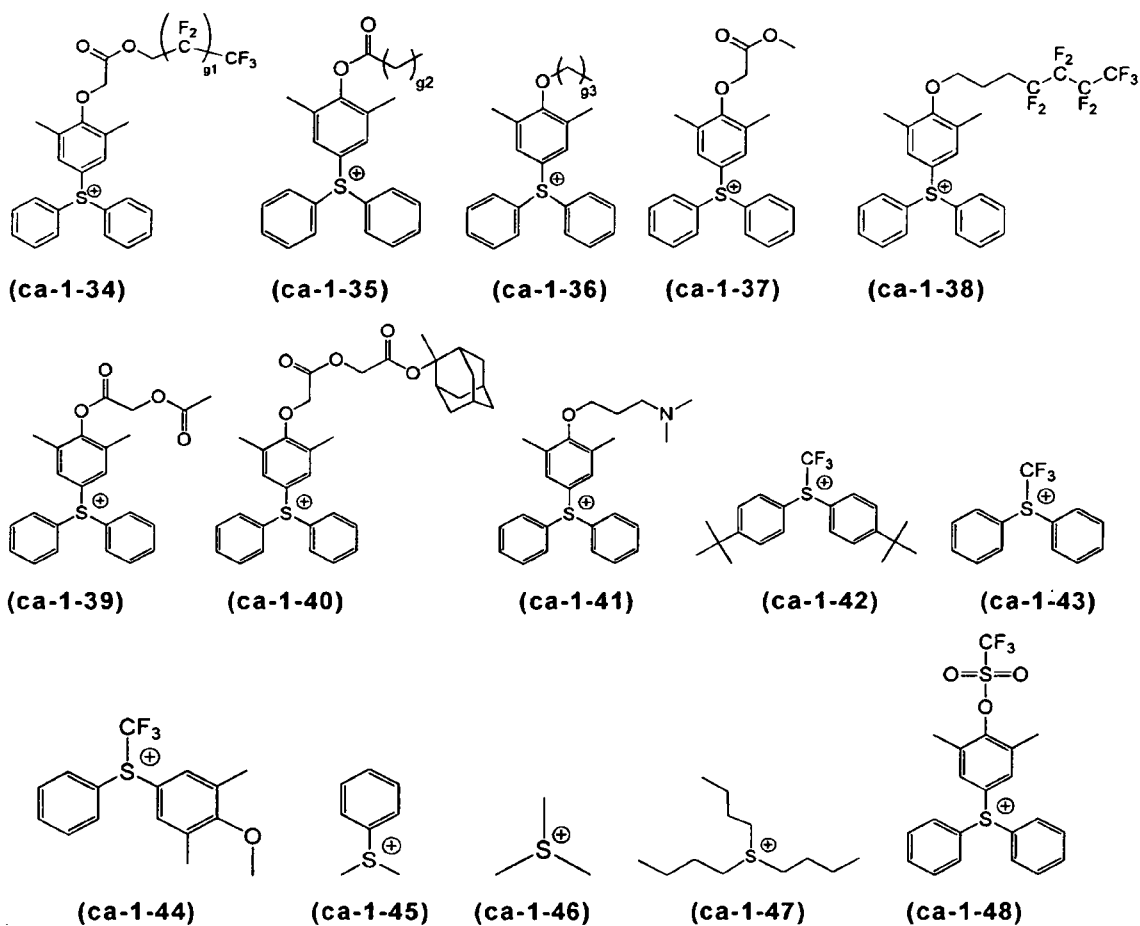
[0182]

【化40】



[0183]

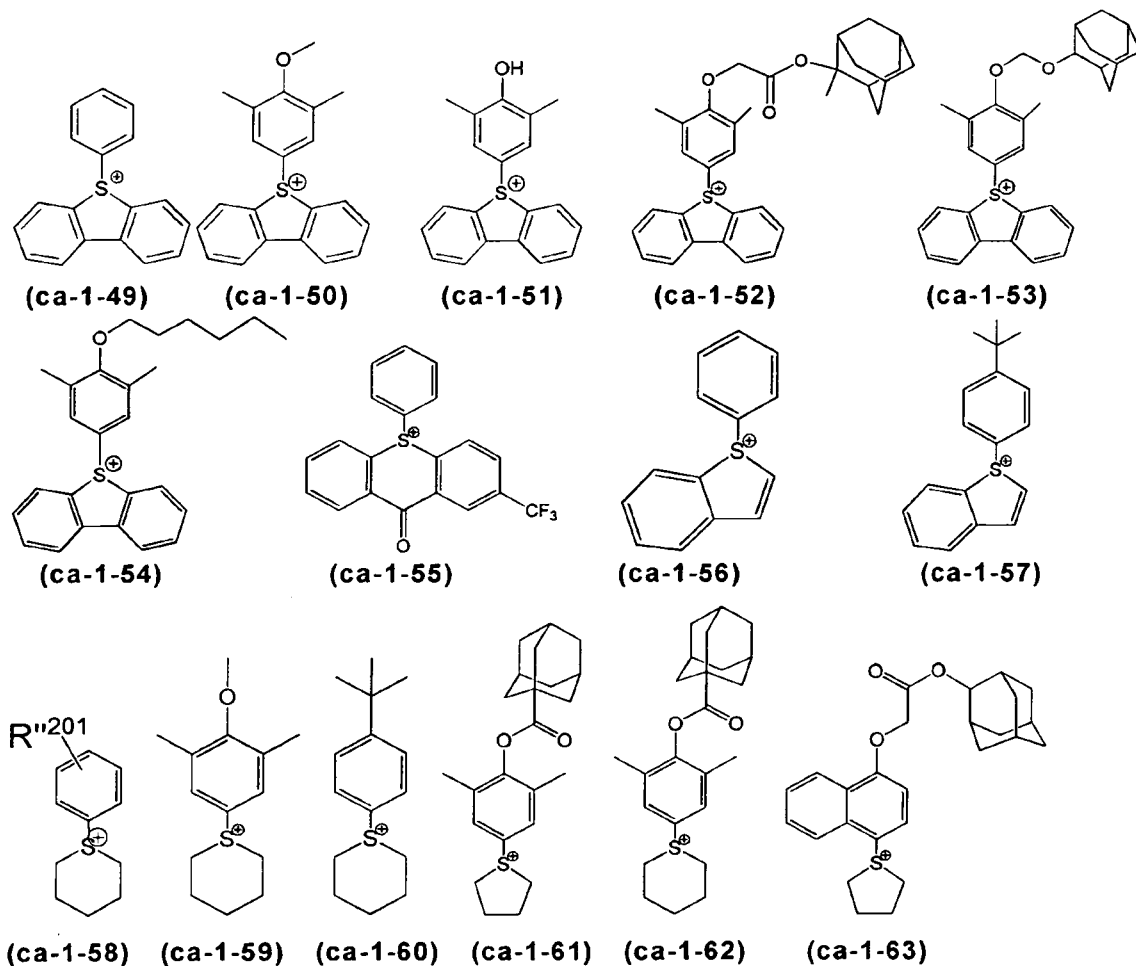
## 【化 4 1】



[式中，g1、g2、g3 表示重複單位數，g1 為 1~5 之整數，g2 為 0~20 之整數，g3 為 0~20 之整數]。

[0184]

## 【化 4 2】

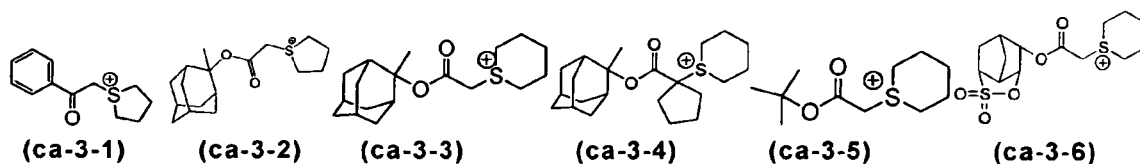


[式中， $R^{201}$  為氫原子或取代基，取代基例如與前述  $R^{201} \sim R^{207}$ ，與  $R^{210} \sim R^{212}$  可具有之取代基所列舉之基為相同之內容]。

[0185] 前述式 (ca-3) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 所分別表示之陽離子等。

[0186]

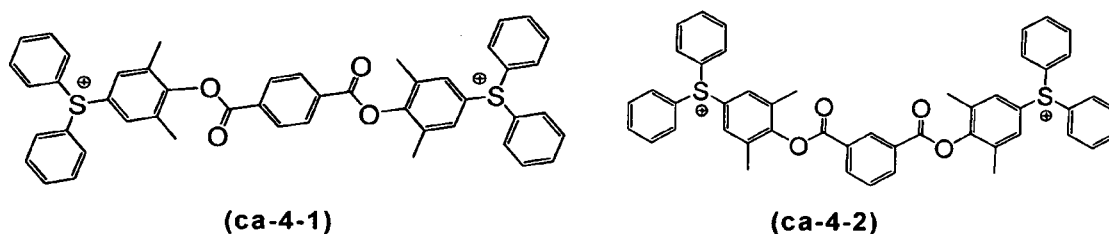
【化 4 3】



[0187] 前述式 (ca-4) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) 所分別表示之陽離子等。

[0188]

【化 4 4】



[0189] (B2) 成份可單獨使用 1 種上述酸產生劑亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明之光阻組成物含有 (B2) 成份之情形，(B2) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~60 質量份為佳，以 1~50 質量份為較佳，以 1~40 質量份為更佳。(B2) 成份之含量於上述範圍內時，可充分進行圖型之形成。又，光阻組成物之各成份於溶解於有機溶劑之際，以其可得到均勻的溶液，良好之保存安定性等，而為更佳。

[0190] 本發明之光阻組成物中之 (B) 成份中，以含有 50 質量% 以上之上述 (B1) 成份者為佳，以含有 80~100 質量% 時，就本發明效果之觀點而言為更佳。

[0191]

<酸擴散控制劑成份；(D)成份>

本發明之光阻組成物，除(A)成份之外，或(A)成份與(B)成份之外，可再含有酸擴散控制劑成份(以下，亦稱為「(D)成份」)。

(D)成份為，具有捕捉由前述(B)成份等因曝光所產生之酸的抑制劑(酸擴散控制劑)之作用者。

本發明中之(D)成份，可為經由曝光而分解而失去酸擴散控制性之光崩壞性鹼(D1)(以下，亦稱為「(D1)成份」)亦可，不相當於該(D1)成份之含氮有機化合物(D2)(以下，亦稱為「(D2)成份」)亦可。

[0192]

[(D1)成份]

含有(D1)成份之光阻組成物，於形成光阻圖型之際，可提高曝光部與非曝光部之反差。

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

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

5



前述鏈狀之烴基，以鏈狀烷基為佳。鏈狀烷基，以碳數為 1~10 者為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈狀烷基；1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等支鏈狀烷基；等。

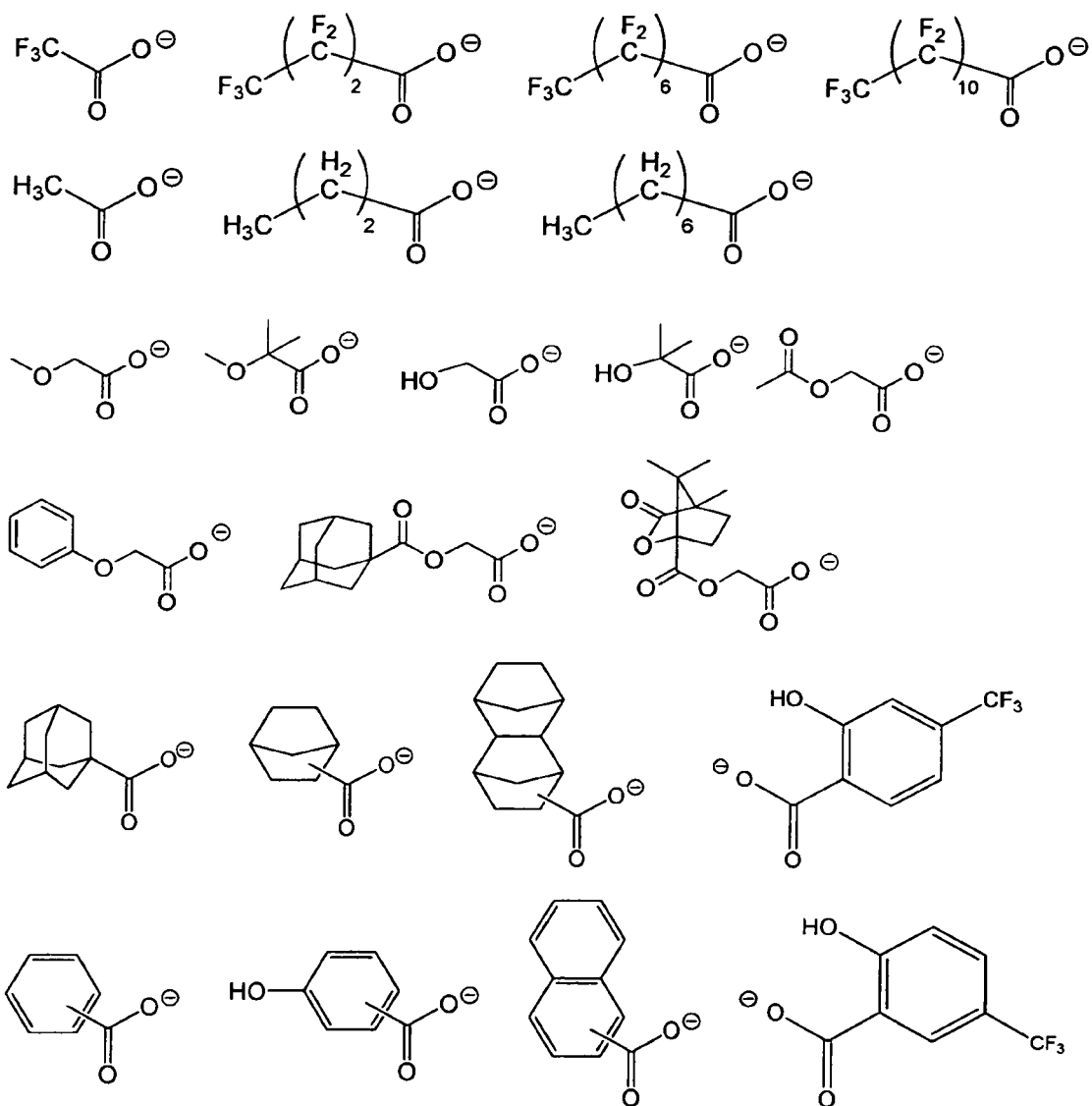
[0195] 前述鏈狀烷基為具有作為取代基之氟原子或氟化烷基的氟化烷基之情形，氟化烷基之碳數，以 1~11 為佳，以 1~8 為較佳，以 1~4 為更佳。該氟化烷基，可含有氟原子之外的原子。氟原子之外的原子，例如，氧原子、碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

$Rd^1$ ，以構成直鏈狀烷基的一部份或全部的氫原子被氟原子所取代之氟化烷基為佳，已構成直鏈狀烷基之全部氫原子被氟原子所取代之氟化烷基（直鏈狀之全氟烷基）為較佳。

[0196] 以下為（d1-1）成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0197]

## 【化 4 6】



## [0198]

## ·陽離子部

式 (d1-1) 中， $M^{m+}$  為  $m$  價之有機陽離子。

$M^{m+}$  之有機陽離子，並未有特別之限定，例如，前述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所分別表示之陽離子為相同之內容，又以前述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 所分別表示之陽離子為佳。

(d1-1) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0199]

{ (d1-2) 成份 }

·陰離子部

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

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

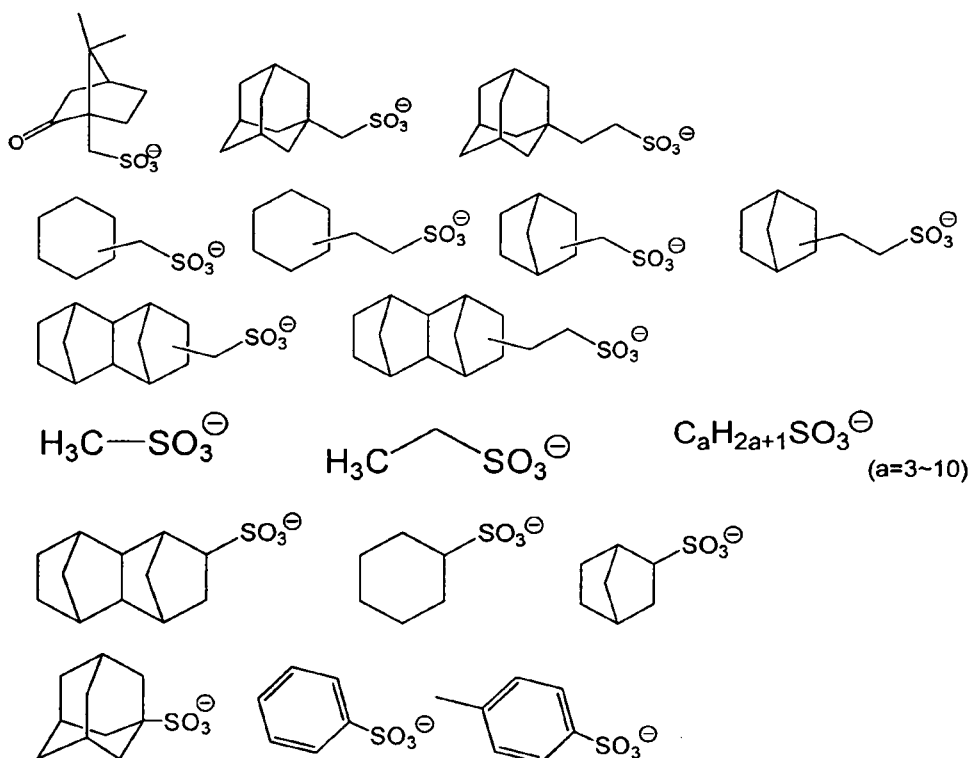
$Rd^2$  以可具有取代基之脂肪族環式基為佳，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等去除 1 個以上的氫原子所得之基（可具有取代基）；以由莖烷等去除 1 個以上的氫原子所得之基為更佳。

$Rd^2$  之烴基可具有取代基，該取代基，與前述式 (d1-1) 之  $Rd^1$  中之烴基（芳香族烴基、脂肪族烴基）可具有之取代基為相同之內容。

[0200] 以下為 (d1-2) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0201]

【化 4 7】



[0202]

·陽離子部

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

(d1-2) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

[0203]

{ (d1-3) 成份 }

·陰離子部

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

$Rd^1$  之氟化烷基為相同之基為更佳。

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

其中，又以可具有取代基之烷基、烷氧基、烯基、環式基為佳。

$Rd^4$  中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。 $Rd^4$  之烷基的一部份氫原子可被羥基、氰基等所取代。

$Rd^4$  中之烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，碳數 1~5 之烷氧基，具體而言，例如，甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基等。其中，又以甲氧基、乙氧基為佳。

[0205]  $Rd^4$  中之烯基，與上述  $R^{101}$  為相同之內容，又以乙烯基、丙烯基（烯丙基）、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基為佳。該些之基所可再具有取代基，亦可再具有碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。

[0206]  $Rd^4$  中之環式基，與上述  $R^{101}$  為相同之內容，又以由環戊烷、環己烷、金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等環鏈烷去除 1 個以上的氫原子所得之脂環式基，或苯基、萘基等芳香族基為佳。 $Rd^4$  為脂環式基之情形，可使光阻組成物良好地溶解於有機溶劑，而得到良好之微影蝕刻特性。又， $Rd^4$  為芳香族基之情形，於

S

使用 EUV 等作為曝光光源之微影蝕刻中，可使該光阻組成物具有優良之光吸收效率，而可得到良好之感度或微影蝕刻特性。

[0207] 式 ( d1-3 ) 中， $Yd^1$  為單鍵，或 2 價之鍵結基。

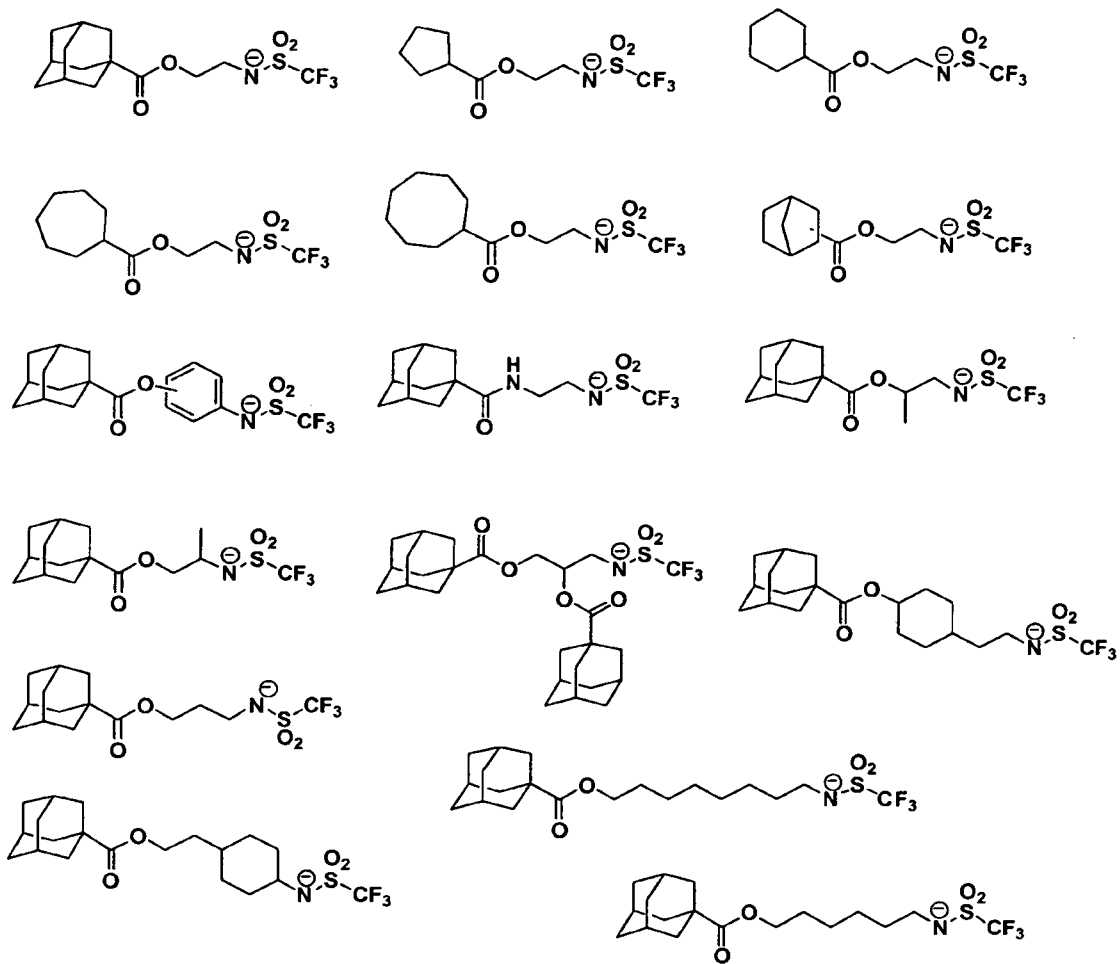
$Yd^1$  中之 2 價之鍵結基，並未有特別之限定，例如，可具有取代基之 2 價烴基（脂肪族烴基、芳香族烴基）、含有雜原子之 2 價鍵結基等。該些分別與前述式 ( a2-1 ) 中之  $Ya^{21}$  之 2 價之鍵結基的說明所列舉者為相同之內容。

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

[0208] 以下為 ( d1-3 ) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

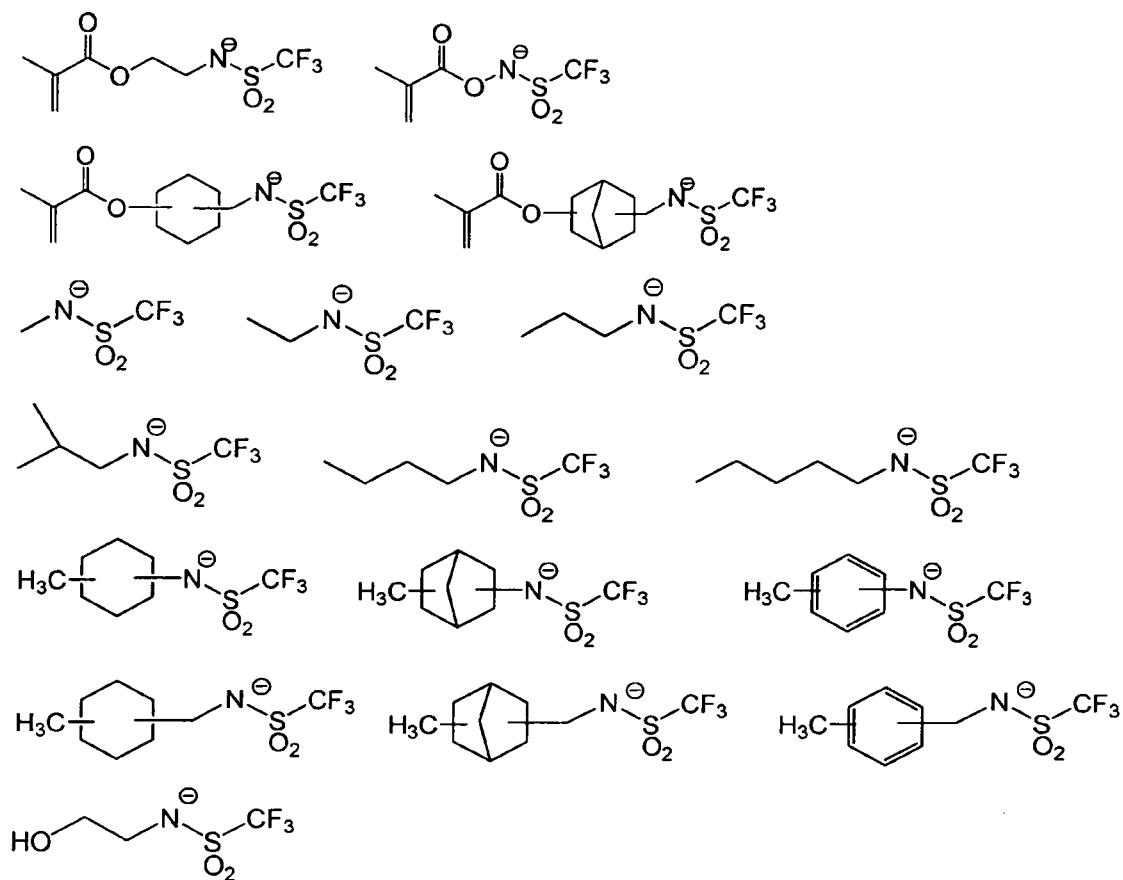
[0209]

【化 4 8】



[0210]

【化 4 9】



[0211]

·陽離子部

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

(d1-3) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

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

(D1) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~10 質量份為佳，以 0.5~8 質量份為較佳，以 1~8 質量份為更佳。

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

[0213] 前述 (d1-1) 成份、(d1-2) 成份之製造方法，並未有特別之限定，其可使用公知之方法予以製造。

[0214] (D1) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.5~10.0 質量份為佳，以 0.5~8.0 質量份為較佳，以 1.0~8.0 質量份為更佳。於上述範圍之下限值以上時，特別是可得到良好的微影蝕刻特性及光阻圖型形狀。於前述範圍之上限值以下時，可維持良好之感度，亦具有優良之產率。

[0215]

((D2) 成份)

(D) 成份，可含有不相當於上述 (D1) 成份之含氮有機化合物成份 (以下，亦稱為 (D2) 成份)。

(D2) 成份，只要為具有酸擴散控制劑之作用者，且不相當於 (D1) 成份之成份時，並未有特別之限定，其可由公知之成份中任意地選擇使用。其中，又以脂肪族胺，特別是二級脂肪族胺或三級脂肪族胺為佳。

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

脂肪族胺，例如，氮  $\text{NH}_3$  的至少 1 個氫原子被碳數 12 以下之烷基或羥烷基所取代之胺 (烷胺或烷基醇胺) 或環式胺等。

烷胺與烷基醇胺的具體例，例如，n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺等單烷胺；二乙基胺、二-n-丙基胺、二-n-庚基胺、二-n-辛基胺、二環己基胺等二烷胺；三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三-n-丁基胺、三-n-戊基胺、三-n-己基胺、三-n-庚基胺、三-n-辛基胺、三-n-壬基胺、三-n-癸基胺、三-n-十二烷胺等三烷胺；二乙醇胺、三乙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、二-n-辛醇胺、三-n-辛醇胺等烷基醇胺等。該些之中，又以碳數 5~10 之三烷胺為更佳，以三-n-戊基胺或三-n-辛基胺為特佳。

[0216] 環式胺，例如，含有作為雜原子的氮原子之雜環化合物等。該雜環化合物，可為單環式者（脂肪族單環式胺）亦可、多環式者（脂肪族多環式胺）亦可。

脂肪族單環式胺，具體而言，例如，吡啶、哌啶等。

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

[0217] 其他之脂肪族胺，例如，三（2-甲氧基甲氧基乙基）胺、三{2-（2-甲氧基乙氧基）乙基}胺、三{2-（2-甲氧基乙氧基甲氧基）乙基}胺、三{2-（1-甲氧基乙氧基）乙基}胺、三{2-（1-乙氧基乙氧基）乙基}胺、三{2-（1-乙氧基丙氧基）乙基}胺、三[2-{2-（2-羥基乙氧基）乙氧基}乙基]胺、三乙醇胺三乙酸酯等，三乙醇胺三

乙酸酯為佳。

[0218] 又，(D2) 成份，亦可使用芳香族胺。

芳香族胺，例如，苯胺、吡啶、4-二甲基胺基吡啶、吡咯、吡啶、吡啶、咪唑或該些之衍生物、二苯基胺、三苯基胺、三苄基胺、2,6-二異丙基苯胺、N-tert-丁氧基羰基吡咯啉等。

[0219] (D2) 成份，可單獨使用亦可，或將 2 種以上組合使用亦可。

(D2) 成份，相對於 (A) 成份 100 質量份，通常為使用 0.01~5.0 質量份之範圍。於上述範圍內時，可提高光阻圖型形狀、存放之經時安定性等。

[0220] (D) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用皆可。

本發明之光阻組成物含有 (D) 成份之情形，(D) 成份，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 0.1~15 質量份為佳，以 0.3~12 質量份為較佳，以 0.5~12 質量份為更佳。於上述範圍之下限值以上時，作為光阻組成物之際，可使 LWR 等微影蝕刻特性再向上提升。又，可得到更良好的光阻圖型形狀。於前述範圍之上限值以下時，可維持良好之感度，亦具有優良之產率。

[0221]

<任意成份>

[(E) 成份]

本發明之光阻組成物中，就防止感度劣，或提高光阻

5

圖型形狀、存放之經時安定性等目的，可含有作為任意成份的由有機羧酸、及磷之含氧酸與其衍生物所成群中所選出之至少 1 種的化合物（E）（以下，亦稱為（E）成份）。

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

磷之含氧酸，磷酸、磷酸、次磷酸等，該些之中，特別是以磷酸為佳。

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

磷酸之衍生物，例如，磷酸二-n-丁酯、磷酸二苯酯等磷酸酯等。

磷酸之衍生物，例如，磷酸二甲基酯、磷酸-二-n-丁基酯、磷酸苯基酯、磷酸二苯基酯、磷酸二苄基酯等磷酸酯等。

次磷酸之衍生物，例如，次磷酸酯或次磷酸苯酯等。

（E）成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

（E）成份，相對於（A）成份 100 質量份，通常為使用 0.01~5.0 質量份之範圍。

[0222]

[(F) 成份]

本發明之光阻組成物，為賦予光阻膜撥水性之目的，

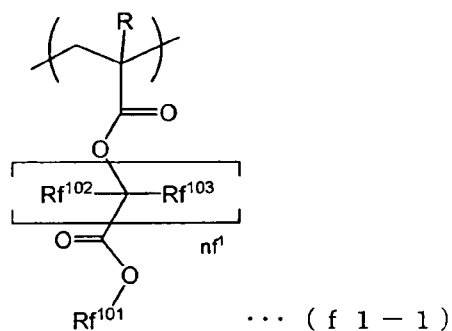
可含有氟添加劑（以下，亦稱為「（F）成份」）。

（F）成份，例如，可使用特開 2010-002870 號公報、特開 2010-032994 號公報、特開 2010-277043 號公報、特開 2011-13569 號公報、特開 2011-128226 號公報所記載之含氟高分子化合物。

（F）成份，更具體而言，例如，具有下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1）的聚合物等。前述聚合物，例如以僅由下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1）所形成之聚合物（均聚物）；下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1），與前述結構單位（a1）之共聚物；下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1），與丙烯酸或甲基丙烯酸所衍生之結構單位，與前述結構單位（a1）所形成之共聚物為佳。其中，與下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1）共聚之前述結構單位（a1），以 1-乙基-1-環辛基（甲基）丙烯酸酯或前述式（a1-2-01）所表示之結構單位為佳。

[0223]

【化 5 0】



[式中，R 與前述為相同之內容，Rf<sup>102</sup> 與 Rf<sup>103</sup> 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~5 之烷基，或碳數 1~5 之鹵

化烷基， $Rf^{102}$  與  $Rf^{103}$  可為相同亦可、相異亦可。 $nf^1$  為 1~5 之整數， $Rf^{101}$  為含有氟原子之有機基]。

[0224] 式 (f1-1) 中，R 與前述為相同之內容。R，以氫原子或甲基為佳。

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

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

[0225] 式 (f1-1) 中， $Rf^{101}$  為含有氟原子之有機基，以含有氟原子之烴基為佳。

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

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

等觀點，而為特佳。

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

[0226] (F) 成份之重量平均分子量 (Mw) (凝膠滲透色層分析儀之聚苯乙烯換算基準)，以 1000~50000 為佳，以 5000~40000 為較佳，以 10000~30000 為最佳。於此範圍之上限值以下時，於作為光阻使用時，對光阻溶劑可得到充分之溶解性，於此範圍之下限值以上時，可得到良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之截面形狀。

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

[0227] (F) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

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

[0228] 本發明之光阻組成物中可再配合所期待之目的，適當地添加、含有具有混合性之添加劑，例如，改良光阻膜之性能所添加之樹脂、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料等。

[0229]

[(S) 成份]

本發明之光阻組成物，可將材料溶解於有機溶劑（以下，亦稱為 (S) 成份）方式予以製造。

5

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

例如， $\gamma$ -丁內酯等內酯類；丙酮、甲基乙酮 (MEK)、環己酮、甲基-n-戊酮 (2-庚酮)、甲基異戊酮、等酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇類；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯，或二丙二醇單乙酸酯等具有酯鍵結之化合物、具有前述多元醇類或前述酯鍵結之化合物的單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚等單烷醚或單苯基醚等具有醚鍵結的化合物等多元醇類的衍生物 [該些之中，又以丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲基醚 (PGME) 為佳]；二噁烷等環式醚類，或乳酸甲酯、乳酸乙基 (EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類；苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯酚基 (Cresyl) 甲基醚、二苯基醚、二苄基醚、苯乙醚、丁基苯基醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、異丙基苯、甲苯、二甲苯、異丙苯、三甲苯等芳香族系有機溶劑、二甲基亞砷 (DMSO) 等。

該些有機溶劑可單獨使用亦可、將 2 種以上以混合溶劑形式使用亦可。

其中，又以 PGMEA、PGME、 $\gamma$ -丁內酯、EL 為佳。

又，PGMEA 與極性溶劑混合所得之混合溶劑亦佳。其添加比 (質量比)，可於考慮 PGMEA 與極性溶劑之相

溶性等而作適當之決定即可，較佳為 1：9~9：1、更佳為 2：8~8：2 之範圍內為宜。

更具體而言，添加作為極性溶劑之 EL 或環己酮之時，PGMEA：EL 或環己酮之質量比，較佳為 1：9~9：1，更較佳為 2：8~8：2。又，添加作為極性溶劑之 PGME 時，PGMEA：PGME 之質量比，較佳為 1：9~9：1，更佳為 2：8~8：2，最佳為 3：7~7：3。

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

(S) 成份之使用量並未有特別之限定，其可依塗佈於基板等濃度，配合塗佈膜厚度等作適當之設定。一般為於光阻組成物之固體成份濃度為 1~20 質量%、較佳為 2~15 質量%之範圍內使用。

[0230] 本發明之光阻組成物，具有優良之感度或 LWR 等微影蝕刻特性。其理由雖仍未確定，但推測應為以下之理由。

本發明之光阻組成物所含有之高分子化合物所具有之結構單位 (a0)，具有提高對顯影液之親和性的傾向，而期待可提高感度或 LWR 等。

又，本發明之光阻組成物所含有之酸產生劑成份，因具有具較高體積密度之官能基的陰離子部，即所謂短擴散之酸產生劑。具有該結構單位之高分子化合物與該酸產生

5

劑組合，即，經由感度等皆為優良之高分子化合物與短擴散之酸產生劑組合結果，即可將感度調整至適當程度，而得到具有優良感度或 LWR 等之微影蝕刻特性。

此外，本發明之光阻組成物所含有之高分子化合物所具有之結構單位（a0），因具有親水性基，故亦可提高其與酸之相互作用。

[0231]

#### 《光阻圖型之形成方法》

本發明之第二態樣之光阻圖型之形成方法為，包含使用前述本發明之光阻組成物於支撐體上形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟。

本發明之光阻圖型之形成方法，例如，可依以下方式進行。

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

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

其次，對前述光阻膜進行顯影處理。

顯影處理，於鹼顯影製程之情形，為使用鹼顯影液，於溶劑顯影製程之情形，為使用含有有機溶劑之顯影液（有機系顯影液）進行。

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

溶劑顯影製程之情形，可於前述顯影處理或洗滌處理之後，以超臨界流體將附著於圖型上之顯影液或洗滌液進行去除處理為佳。

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

[0232] 支撐體，並未有特別之限定，其可使用以往公知之物質，例如，電子部品用之基板，或於其上形成特定配線圖型者等例示。更具體而言，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等金屬製之基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，例如可使用銅、鋁、鎳、金等。

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

其中，多層光阻法為，於基板上，設置至少一層的有

5

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

多層光阻法中，基本上，為區分為具有上層光阻膜，與下層有機膜之二層結構之方法（2層光阻法），與於上層光阻膜與下層有機膜之間，設有一層以上的中間層（金屬薄膜等）之三層以上的多層結構之方法（3層光阻法）。

[0233] 曝光所使用之波長，並未有特別之限定，其可使用 ArF 準分子雷射、KrF 準分子雷射、F<sub>2</sub> 準分子雷射、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X 線、軟 X 線等輻射線進行。前述光阻組成物對於 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EB 或 EUV 用等具有高度之有用性。

[0234] 光阻膜之曝光方法，可為於空氣或氮氣等惰性氣體中進行之通常曝光（乾式曝光）、浸潤式曝光（Liquid Immersion Lithography）亦可。

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

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

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

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

氟系惰性液體，特別是烷基的全部氫原子被氟原子所取代之全氟烷基化合物為佳。全氟烷基化合物，具體而言，例如，全氟烷醚化合物或全氟烷胺化合物等。

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

浸潤介質，就費用、安全性、環境問題、廣用性等觀點，以水為較佳使用者。

[0235] 鹼顯影製程中，顯影處理所使用之鹼顯影液，例如， $0.1\sim 10$  質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液等。

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

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

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

[0236] 顯影處理，可依公知之顯影方法予以實施，例如，將支撐體浸漬於顯影液中維持一定時間之方法（Dip 法）、將顯影液以表面張力覆蓋於支撐體表面，靜置一定時間之方法（Paddle 法）、將顯影液噴霧於支撐體表面之方法（Spray 法）、將由顯影液塗出噴嘴以一定速度掃描之方式，將顯影液塗出於依一定速度迴轉之支撐體上，使其附著之方法（Dynamicdispense 法）等。

[0237] 使用洗滌液之洗滌處理（洗淨處理），可使用公知之洗滌方法予以實施。該方法，例如，將洗滌液塗出附著於以一定速度迴轉之支撐體上的方法（迴轉塗佈法）、將支撐體浸漬於洗滌液中維持一定時間之方法

( Dip 法 ) 、將洗滌液噴霧於支撐體表面之方法 ( Spray 法 ) 等。

### 【實施方式】

#### [實施例]

[0238] 以下，將以實施例對本發明作更具體之說明，但本發明並不受以下實施例所限定。

[0239]

#### 《光阻組成物之製造 1》

依以下表 1~6 所示添加比，製作添加有各成份之光阻組成物 ( 實施例 1~42 ，比較例 1~14 ) 。

[0240]

[表 1]

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(F)成份	(E)成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 4	(A)-1 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 5	(A)-1 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 6	(A)-1 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 7	(A)-1 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 8	(A)-1 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 9	(A)-2 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 10	(A)-3 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 11	(A)-4 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 12	(A)-5 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 13	(A)-6 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 14	(A)-7 [100]	(B)-1 [13.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0241]

[表 2]

	(A) 成份	(B) 成份	(D) 成份	(F) 成份	(E) 成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 1	(A)-2 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 2	(A)-2 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 3	(A)-2 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 4	(A)-2 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 5	(A)-2 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 6	(A)-2 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 7	(A)-2 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0242]

[表 3]

	(A) 成份	(B) 成份	(D) 成份	(F) 成份	(E) 成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 8	(A)-3 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 9	(A)-3 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 10	(A)-3 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 11	(A)-3 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 12	(A)-3 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 13	(A)-3 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 14	(A)-3 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0243]

[表 4]

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(F)成份	(E)成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 15	(A)-4 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 16	(A)-4 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 17	(A)-4 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 18	(A)-4 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 19	(A)-4 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 20	(A)-4 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 21	(A)-4 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0244]

[表 5]

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(F)成份	(E)成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 22	(A)-5 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 23	(A)-5 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 24	(A)-5 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 25	(A)-5 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 26	(A)-5 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 27	(A)-5 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 28	(A)-5 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0245]

[表 6]

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(F)成份	(E)成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 29	(A)-6 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 30	(A)-6 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 31	(A)-6 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 32	(A)-6 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 33	(A)-6 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 34	(A)-6 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 35	(A)-6 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 36	(A)-7 [100]	(B)-2 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 37	(A)-7 [100]	(B)-3 [15.1]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 38	(A)-7 [100]	(B)-4 [14.5]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 39	(A)-7 [100]	(B)-5 [15.2]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 40	(A)-7 [100]	(B)-6 [14.8]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 41	(A)-7 [100]	(B)-7 [14.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 42	(A)-7 [100]	(B)-8 [19.9]	(D)-1 [5.15]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0246]

・ (A) -1~ (A) -7 : 下述高分子化合物 (A) -1~ (A) -7。

・ (B) -1~ (B) -8 : 下述化合物 (B) -1~ (B) -8。

・ (D) -1 : 下述化合物 (D) -1。

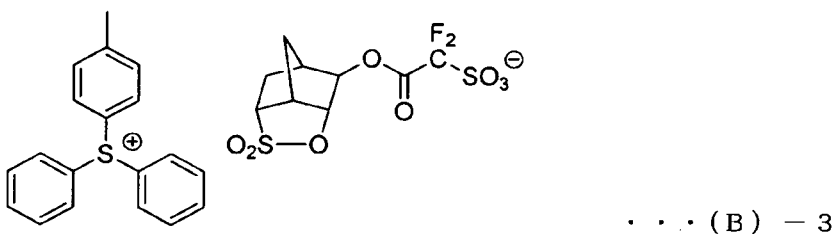
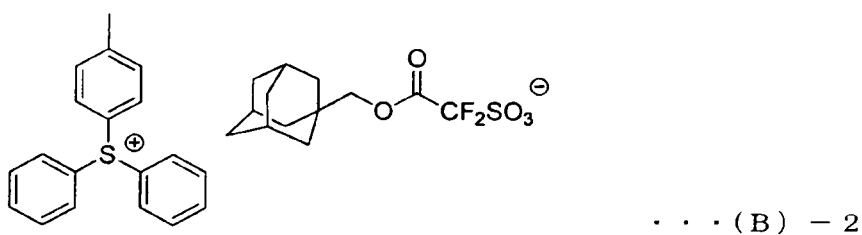
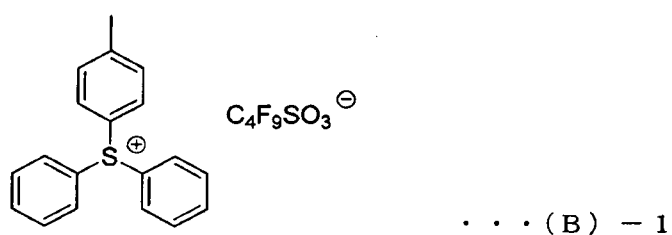
・ (F) -1 : 下述高分子化合物 (F) -1。(莫耳比 :  
1/m=77/23)、Mw 為 23100、Mw/Mn 為 1.78。

S

- (E) -1 : 水楊酸。
- (S) -1 :  $\gamma$ -丁內酯。
- (S) -2 : PGMEA/PGME/環己酮 (質量比 45/30/25) 之混合溶劑。

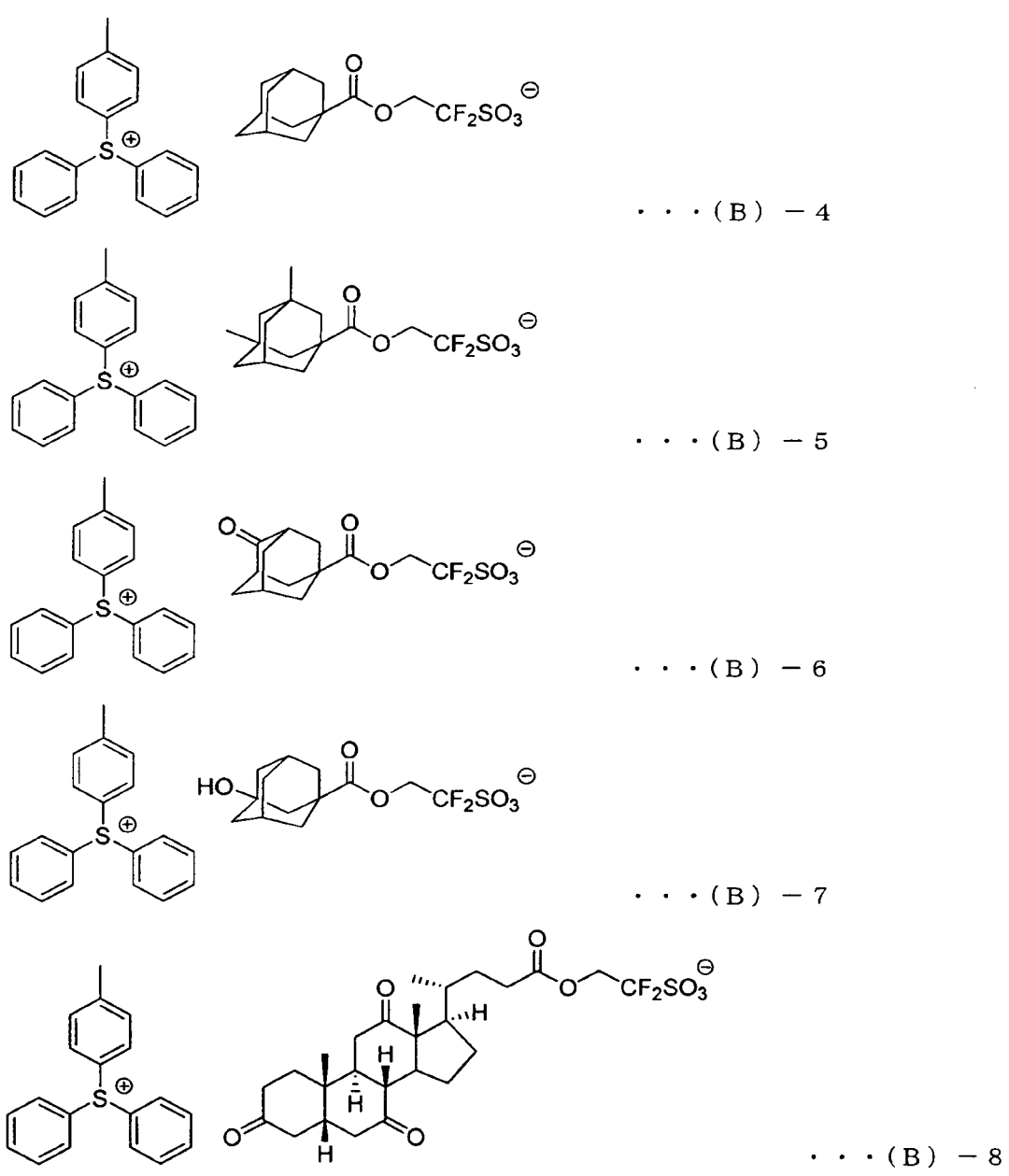
[0247]

【化 5 1】



[0248]

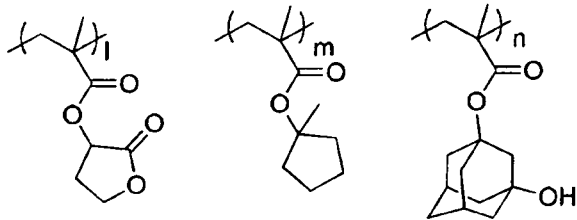
【化 5 2】



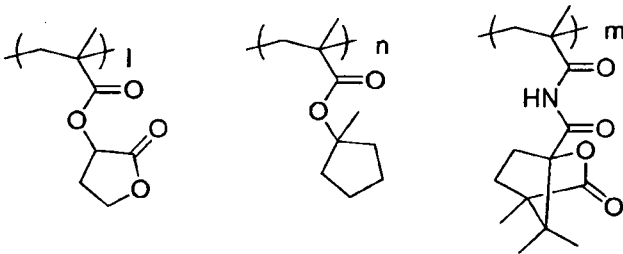
[0249]

【化53】

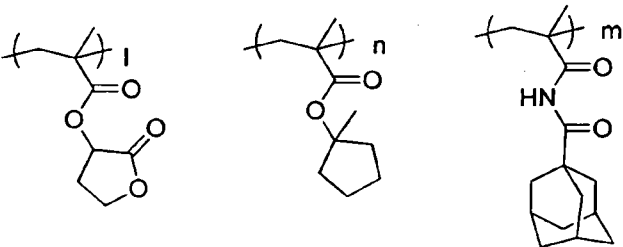
(A) - 1


 $1/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 7000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

(A) - 2


 $1/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 6800$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

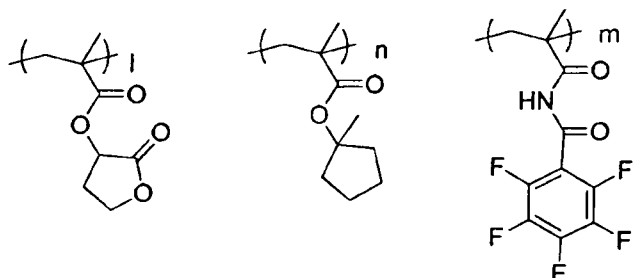
(A) - 3


 $1/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 6800$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

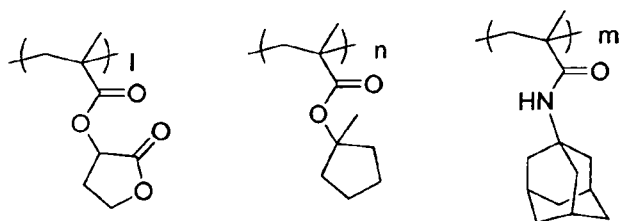
[0250]

## 【化54】

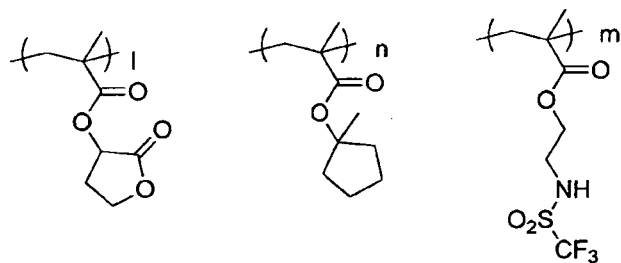
(A) - 4


 $l/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 7000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

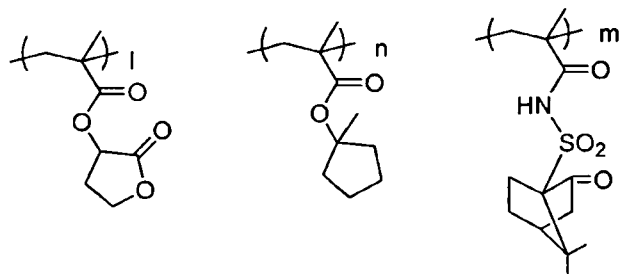
(A) - 5


 $l/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 7200$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

(A) - 6

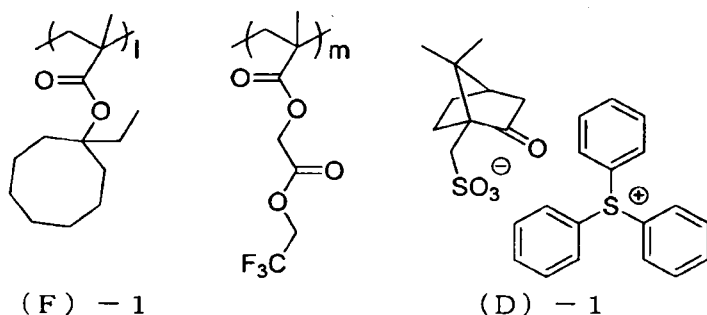

 $l/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 7200$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

(A) - 7


 $l/m/n = 45/35/20$ ,  $M_w = 7000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ 

[0251]

【化 5 5】



[0252]

<光阻圖型之形成；實施例 1~42，比較例 1~14>

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

將表 1 之光阻組成物（實施例 1~42，比較例 1~14）使用旋轉塗佈器分別塗佈於上述抗反射膜上，於熱板上，以 110℃ 進行 60 秒鐘之預燒焙（PAB）處理，經乾燥結果，形成膜厚 90nm 的光阻膜。

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

隨後，於 95℃ 下進行 60 秒鐘之 PEB 處理。

隨後，於 23℃ 下，使用 2.38 質量%之 TMAH 水溶液（商品名：NMD-3、東京應化工業股份有限公司製）進行

10 秒鐘之鹼顯影，其次，使用純水進行 30 秒鐘之水洗滌後，進行振動乾燥。顯影後，於 100℃ 下進行 45 秒鐘之後燒焙。

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

[0253]

[最佳曝光量（Eop）之評估]

使用前述光阻圖型之形成方法，求取形成標靶尺寸之 LS 圖型的最佳曝光量  $E_{op}$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。其結果以「Eop」標記如表 7~12 所示。

[0254]

[遮罩缺陷因子（MEEF）之評估]

依與形成上述 LS 圖型之相同順序，於同一曝光量中，分別使用線路圖型之標靶尺寸為 45~54nm（1nm 刻度，計 10 點）之遮罩圖型，形成間距 98nm 之 LS 圖型。此時，以標靶尺寸（nm）作為橫軸，使用各遮罩圖型形成於光阻膜的線路圖型之尺寸（nm）作為縱軸進行繪圖時，算出之直線傾斜度作為 MEEF。MEEF（直線傾斜度），其數值越接近 1 時，表示遮罩重現性良好之意。

其結果係如表 7~12 所示。

[0255]

[LWR（線寬粗糙度）評估]

於上述 LS 圖型中，使用測長 SEM（掃描型電子顯微鏡、加速電壓 300V、商品名：S-9380、日立高科技公司

5

製)，依空間之長度方向測定 400 處空間之寬度，由該結果求取標準偏差 (s) 之 3 倍值 (3s)，算出 400 處所之 3s 的平均值作為標記 LWR 之尺度。其結果係如表 7~12 所示。

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

[0256]

[表 7]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
比較例 1	22.3	4.46	2.12
比較例 2	25.3	2.72	1.51
比較例 3	28.0	2.69	1.32
比較例 4	23.8	2.68	1.49
比較例 5	24.1	2.56	1.45
比較例 6	25.3	2.54	1.49
比較例 7	25.6	2.51	1.45
比較例 8	33.0	2.68	1.45
比較例 9	18.1	4.41	2.14
比較例 10	20.3	4.12	2.12
比較例 11	29.0	4.12	2.12
比較例 12	29.0	4.19	2.15
比較例 13	20.3	3.98	2.34
比較例 14	19.0	4.00	2.35

[0257]

[表 8]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
實施例 1	20.5	2.69	1.52
實施例 2	22.7	2.52	1.29
實施例 3	19.1	2.61	1.41
實施例 4	19.6	2.49	1.42
實施例 5	20.5	2.38	1.39
實施例 6	20.5	2.32	1.38
實施例 7	26.8	2.42	1.41

[0258]

[表 9]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
實施例 8	23.5	2.71	1.51
實施例 9	25.8	2.59	1.95
實施例 10	22.4	2.65	1.35
實施例 11	22.7	2.56	1.38
實施例 12	23.0	2.47	1.31
實施例 13	23.6	2.39	1.35
實施例 14	30.7	2.42	1.49

[0259]

[表 1 0]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
實施例 15	32.9	2.68	1.51
實施例 16	36.4	2.42	1.99
實施例 17	30.9	2.32	1.35
實施例 18	31.3	2.23	1.38
實施例 19	32.9	2.31	1.31
實施例 20	33.3	2.45	1.35
實施例 21	42.9	2.34	1.21

[0260]

[表 1 1]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
實施例 22	32.9	2.68	1.49
實施例 23	36.4	2.42	2.01
實施例 24	30.9	2.32	1.34
實施例 25	31.3	2.23	1.23
實施例 26	32.9	2.31	1.32
實施例 27	33.3	2.48	1.42
實施例 28	42.9	2.34	1.29

[0261]

[表 1 2]

	Eop	LWR (nm)	MEEF
實施例 29	23.3	2.72	1.59
實施例 30	25.8	2.57	1.98
實施例 31	22.6	2.59	1.41
實施例 32	21.9	2.43	1.32
實施例 33	23.3	2.48	1.43
實施例 34	23.0	2.43	1.45
實施例 35	28.7	2.29	1.34
實施例 36	21.2	2.7	1.55
實施例 37	23.4	2.55	1.80
實施例 38	20.5	2.6	1.45
實施例 39	20.1	2.5	1.31
實施例 40	22.1	2.5	1.43
實施例 41	22.0	2.4	1.45
實施例 42	25.0	2.3	1.32

[0262] 由上述結果得知，其與分別相同之（B）成份進行比較之情形中，確認 LWR 為具有良好之數值。又，下述通式（b1）中之  $L^{11}$  的酯鍵結，於  $V^{11}-C(=O)O-Y^{11}$  之情形中亦顯示出良好的 MEEF 值，其中，又以  $R^{11}$  之環式基具有取代基之情形，確認 LWR 為特別良好。

[0263]

《光阻組成物之製造 2》

依以下表 13 所示添加比添加各成份，而製得光阻組成物（實施例 43~49，比較例 16）。

S

[0264]

[表 1 3]

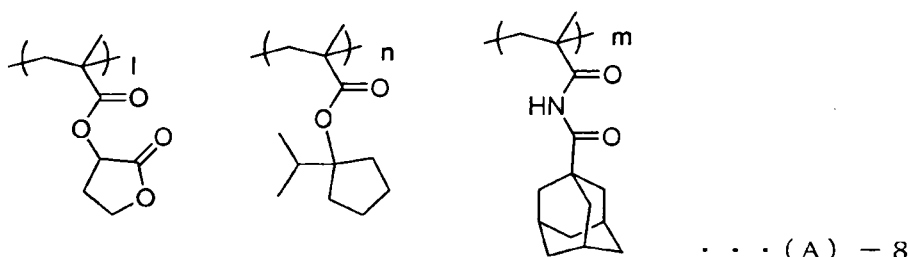
	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(F)成份	(E)成份	(S)-1 成份	(S)-2 成份
實施例 43	(A)-8 [100]	(B)-2 [11.8]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 44	(A)-8 [100]	(B)-3 [12.3]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 45	(A)-8 [100]	(B)-4 [11.8]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 46	(A)-8 [100]	(B)-5 [12.4]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 47	(A)-8 [100]	(B)-6 [12.1]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 48	(A)-8 [100]	(B)-7 [12.1]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
實施例 49	(A)-8 [100]	(B)-8 [16.2]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]
比較例 16	(A)-8 [100]	(B)-1 [11.3]	(D)-2 [4.95]	(F)-1 [4.0]	(E)-1 [0.2]	(S)-1 [100]	(S)-2 [4000]

[0265] 上述表中，各記號具有以下之意義，[]內之數值為表示添加量（質量份）。

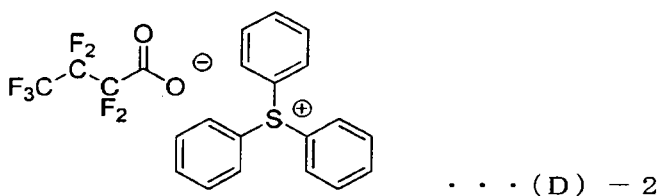
- (A) -8：下述高分子化合物 (A) -8。
- (B) -1~(B) -8：上述化合物 (B) -1~(B) -8。
- (D) -2：下述化合物 (D) -2。
- (F) -1：上述高分子化合物 (F) -1。（莫耳比： $1/m=77/23$ ）、 $M_w$  為 23100、 $M_w/M_n$  為 1.78。
- (E) -1：水楊酸。
- (S) -1： $\gamma$ -丁內酯。
- (S) -2：PGMEA/PGME/環己酮（質量比 45/30/25）之混合溶劑。

[0266]

【化 5 6】



(1 / m / n = 30 / 50 / 20, Mw = 7000, Mw / Mn = 1.75)



[0267]

&lt;光阻圖型之形成 2：溶劑顯影負型&gt;

&lt;實施例 43~49，比較例 16&gt;

將有機系抗反射膜組成物「ARC29」（商品名、普力瓦科技公司製），使用旋轉塗佈器塗佈於 12 英吋之矽晶圓上，於熱板上進行 205℃、60 秒鐘燒結、乾燥結果，形成膜厚 82nm 之有機系抗反射膜。

隨後，將前述光阻組成物使用旋轉塗佈器塗佈於該膜上，於熱板上，依溫度 110℃、50 秒鐘之條件進行預燒焙（PAB）處理，經由乾燥而形成膜厚 85nm 之光阻膜。

隨後，使用曝光裝置 NSR-S609B（尼康公司製 NA=1.07 偶極 0.97/0.78 with POLANO（Polarization Optimization for Lithographic Advance in NSR Optics）），以 ArF 準分子雷射（193nm）藉由遮罩圖型對該光阻膜進行選擇性照射。隨後，於 90℃（PEB（℃））下，進行

5

50 秒鐘之曝光後加熱處理。隨後，於 23°C 下，使用乙酸丁酯施以 31 秒鐘之溶劑顯影後，進行振動乾燥。

其結果得知，任一例示中皆形成線路與空間之圖型。

於任一例示中，皆形成空間寬 47nm/間距 110nm 之線路與空間之圖型。

[0268] 使用與上述相同之方法，對上述<光阻圖型形成 2>所形成之圖型進行[最佳曝光量 (E<sub>op</sub>) 之評估]、[LWR (線寬粗糙度) 之評估]及[遮罩缺陷因子 (MEEF) 之評估]等評估。

又，亦進行後述[曝光寬容度 (EL Margin) 之評估]及[圖型高度之測定]之評估。其結果係如表 14 所示。

[0269]

[曝光寬容度 (EL Margin) 之評估]

於形成上述 LS 圖型之曝光量中，依下式求取 LS 圖型之線路形成於標靶尺寸之±5%範圍內之際的曝光量作為曝光寬容度 (EL Margin) (單位：%)。

$$\text{EL Margin (\%)} = (|E_1 - E_2| / E_{op}) \times 100$$

E1：形成空間寬 44.7nm 之 LS 圖型之際的曝光量 (mJ/cm<sup>2</sup>)

E2：形成空間寬 49.4nm 之 LS 圖型之際的曝光量 (mJ/cm<sup>2</sup>)

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

## [圖型高度之測定]

使用晶圓形狀/特性測定裝置（商品名：SCD-XT、KLA 丹克爾公司製）測定依前述<光阻圖型之形成 2>所形成之 LS 圖型之高度。

[0270]

[表 1 4]

	Eop	5%EL (%)	圖型高度 (nm)	LWR (nm)	MEEF
實施例 43	20.8	7.42	69.5	3.21	3.32
實施例 44	21.3	7.52	70.2	2.98	3.24
實施例 45	20.1	7.32	73.2	2.57	2.81
實施例 46	20.3	7.52	79.1	2.43	2.34
實施例 47	17.2	7.89	81.2	2.39	2.24
實施例 48	20.9	8.92	80.5	2.32	2.14
實施例 49	21.5	9.32	82.5	2.29	2.09
比較例 16	22.5	5.29	60.2	4.42	4.21

[0271] 如上述結果所示般，於使用溶劑顯影形成之負型圖型，與比較例之光阻組成物相比較時，得知其具有優良之 Eop、EL Margin、圖型高度、LWR，MEEF。

[0272] 以上，為說明本發明之較佳實施例，但本發明並不受該些實施例所限定。於不超出本發明之主旨之範圍，皆可進行構成內容之附加、省略、取代，與其他變更。本發明並不受前述說明所限定，而僅受所附申請專利範圍之限定。

# 公告本

## 發明摘要

G03F 7/004 (2006.01)  
 C08F 20/02 (2006.01)  
 G03F 7/031 (2006.01)  
 G03F 7/038 (2006.01)  
 G03F 7/039 (2006.01)  
 H01L 21/027 (2006.01)

※申請案號：103114519

※申請日：103 年 04 月 22 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

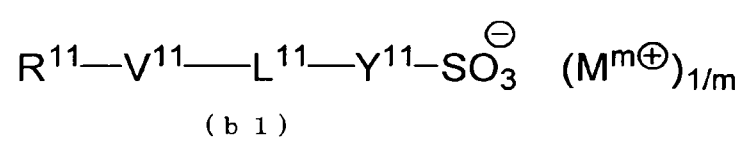
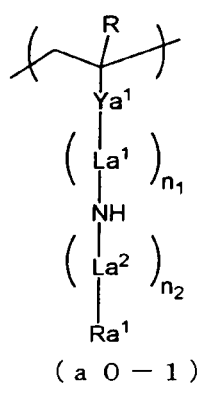
光阻組成物、光阻圖型之形成方法

Resist composition and method of forming resist pattern

【中文】

一種光阻組成物，其為含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份之光阻組成物。其中，基材成份為，含有具有 (a0-1) 所表示之結構單位的高分子化合物，酸產生劑成份為，含有 (b1) 所表示之化合物者。[R 為 H、C<sub>1-5</sub> 之烷基、C<sub>1-5</sub> 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵、2 價之鍵結基，La<sup>1</sup>、La<sup>2</sup> 為 -SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-，Ra<sup>1</sup> 為可具有取代基之環式基等，n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 為 0 或 1。R<sup>11</sup> 為可具有取代基之 C<sub>5-30</sub> 之環式基，V<sup>11</sup> 為單鍵、C<sub>1-6</sub> 之伸烷基，L<sup>11</sup> 為酯鍵結，Y<sup>11</sup> 為可具有 F 之 C<sub>1-5</sub> 之伸烷基，m 為 1 以上之整數，M<sup>m+</sup> 為 m 價之有機陽離子]。

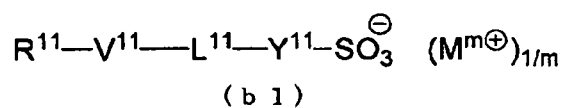
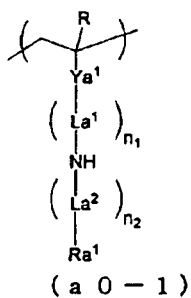
[化 1]



## 【 英文 】

A resist composition including a base component which exhibits changed solubility in a developing solution under action of acid and an acid generator which generates acid upon exposure, the base component containing a polymeric compound containing a structural unit represented by general formula (a0-1) and the acid generator containing a compound represented by general formula (b1). In the formulae, R represents H, an alkyl group of C<sub>1 to 5</sub> or a halogenated alkyl group of C<sub>1 to 5</sub>; Ya<sup>1</sup> represents a single bond or a divalent linking group; La<sup>1</sup> and La<sup>2</sup> represents -SO<sub>2</sub>- or -C(=O)-; Ra<sup>1</sup> represents a cyclic group which may have a substituent and the like; n<sub>1</sub> and n<sub>2</sub> represents 0 or 1; R<sup>11</sup> represents a cyclic group of C<sub>5 to 30</sub> which may have a substituent; V<sup>11</sup> represents a single bond or an alkylene group of C<sub>1 to 6</sub>; L<sup>11</sup> represents an ester bond; Y<sup>11</sup> represents an alkylene group of C<sub>1 to 5</sub> which may have a fluorine atom; m represents an integer of 1 or more; and M<sup>m+</sup> represents an organic cation having a valency of m.

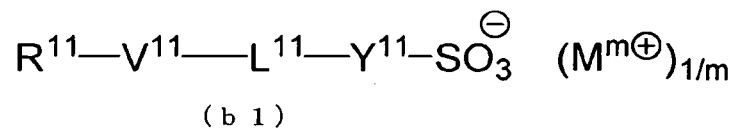
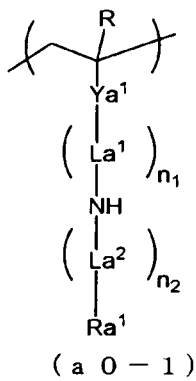
[Chemical Formula 1]



## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

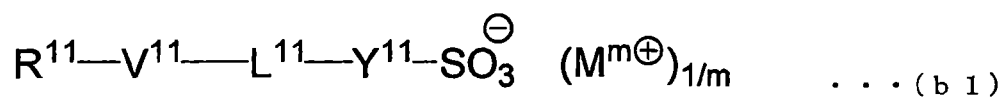
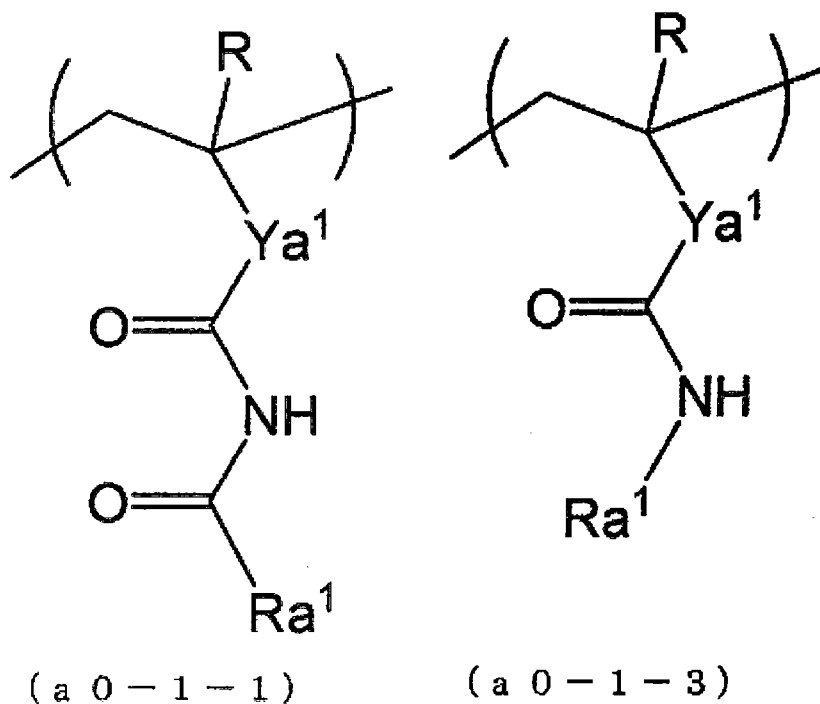
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：  
化 1

## 申請專利範圍

1. 一種光阻組成物，其為含有經由酸的作用而對顯影液之溶解性產生變化的基材成份（A）及經由曝光而產生酸之酸產生劑成份（B）之光阻組成物，其特徵為，

前述基材成份（A）為，含有下述具有通式（a0-1-1）或（a0-1-3）所表示之結構單位（a0）的高分子化合物（A1），

前述酸產生劑成份（B）為，含有下述通式（b1）所表示之化合物（B1），



[式（a0-1-1）及（a0-1-3）中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，Ya<sup>1</sup> 為單鍵或 2 價之鍵結基，

式 (b1) 中， $R^{11}$  為可具有取代基之碳數 5~30 之環式基， $V^{11}$  為單鍵或碳數 1~6 之伸烷基， $L^{11}$  為酯鍵結， $Y^{11}$  為可具有氟原子的碳數 1~5 之伸烷基， $m$  為 1 以上之整數， $M^{m+}$  為  $m$  價之有機陽離子]。

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

3. 如請求項 1 之光阻組成物，其中，前述高分子化合物 (A1) 為具有含有含內酯環之環式基的結構單位 (a2)。

4. 如請求項 1 之光阻組成物，其中，在前述式 (a0-1-1) 及 (a0-1-3) 中， $Ra^1$  為無具有之脂肪族多環式基。

5. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，包含使用請求項 1 之光阻組成物於支撐體上形成光阻膜之步驟、使前述光阻膜曝光之步驟，及使前述光阻膜顯影以形成光阻圖型之步驟。