I435172

(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 I435172 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：098123529 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 07 月 10 日

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

(30)優先權：2008/07/11 日本 2008-181848

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：武田隆信 TAKEDA, TAKANOBU (JP) ；渡邊聰 WATANABE, SATOSHI (JP) ；渡邊保 WATANABE, TAMOTSU (JP) ；田中啟順 TANAKA, AKINOBU (JP) ；增永惠一 MASUNAGA, KEIICHI (JP) ；小板橋龍二 KOITABASHI, RYUJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 1789551A2 US 2008/0090179A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

光阻圖型之形成方法及光罩之製造方法

RESIST PATTERNING PROCESS AND MANUFACTURING PHOTO MASK

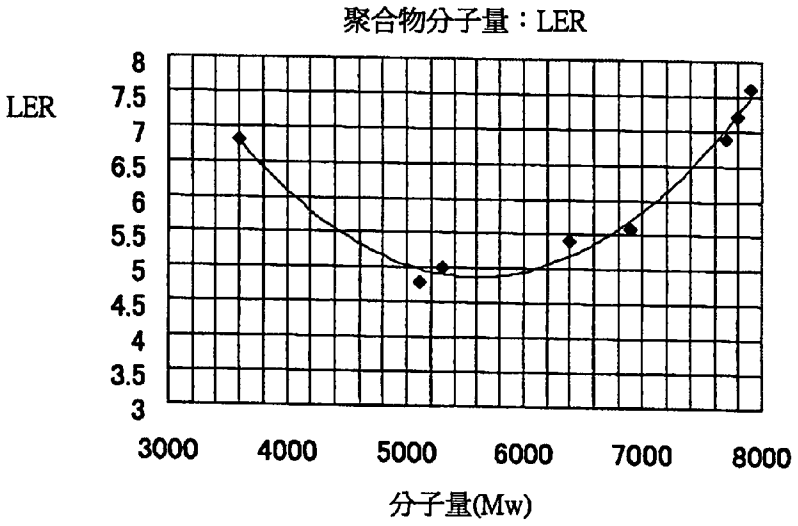
(57)摘要

現在所欲解決之課題之一有線邊緣粗糙度(line edge roughness)，然而經由酸發生劑或鹼性化合物之解決，則會引起與解像性之間的權衡取捨。本發明係提供關於以藉由具有高解像性之酸不安定基而受保護之羥基苯乙烯等作為基質聚合物之光阻組成物，其線邊緣粗糙度受到抑制，65nm 以下之圖型規則(Pattern Rule)所成之光阻圖型之形成方法作為目的。作為化學增幅型光阻組成物之基質聚合物，具有將羥基以酸分解性基保護之苯乙烯單位、與茚單位或苊烯單位之聚合物之中，使用已使用重量平均分子量為 4000 至 7000、特別係 4500 至 5500 之聚合物的光阻組成物，形成最少線寬為 65nm 以下之圖型為其特徵的光阻圖型形成方法。

One of the currently existing problems to be solved is the line edge roughness. To solve this problem by an acid-generator and a basic compound, there is a problem of the trade-off relationship with a resolution power. The present invention relates to a resist composition having a high resolution containing a base polymer such as hydroxystyrene that is protected by an acid labile group, a resist patterning process with a pattern rule of 65 nanometers or less having a reduced line edge roughness.

Thus, the present invention provides a resist patterning process with a minimum line width of 65 nanometers or less may be formed by using a resist composition containing a polymer, as a base polymer of a chemically-amplified resist composition, composed of a styrene unit whose hydroxyl group is protected by an acid labile group, and an indene unit, and/or an acenaphthalene unit, wherein the polymer has the weight-average molecular weight of 4,000 to 7,000, and in particular, 4,500 to 5,500.

圖1


聚合物分子量：LER
LER
8
7.5
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4
3.5
3
3000
4000
5000
6000
7000
8000
分子量(Mw)

公告本

774062

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98123529

※申請日：98 年 07 月 10 日　　※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

光阻圖型之形成方法及光罩之製造方法

Resist patterning process and manufacturing photo mask

二、中文發明摘要：

〔課題〕現在所欲解決之課題之一有線邊緣粗糙度(line edge roughness)，然而經由酸發生劑或鹼性化合物之解決，則會引起與解像性之間的權衡取捨。本發明係提供關於以藉由具有高解像性之酸不安定基而受保護之羥基苯乙烯等作爲基質聚合物之光阻組成物，其線邊緣粗糙度受到抑制，65nm 以下之圖型規則(Pattern Rule)所成之光阻圖型之形成方法作爲目的。

〔解決手段〕作爲化學增幅型光阻組成物之基質聚合物，具有將羥基以酸分解性基保護之苯乙烯單位、與茚單位或苊烯單位之聚合物之中，使用已使用重量平均分子量爲 4000 至 7000、特別係 4500 至 5500 之聚合物的光阻組成物，形成最少線寬爲 65nm 以下之圖型爲其特徵的光阻圖型形成方法。

三、英文發明摘要：

One of the currently existing problems to be solved is the line edge roughness. To solve this problem by an acid-generator and a basic compound, there is a problem of the trade-off relationship with a resolution power. The present invention relates to a resist composition having a high resolution containing a base polymer such as hydroxystyrene that is protected by an acid labile group, a resist patterning process with a pattern rule of 65 nanometers or less having a reduced line edge roughness.

Thus, the present invention provides a resist patterning process with a minimum line width of 65 nanometers or less may be formed by using a resist composition containing a polymer, as a base polymer of a chemically-amplified resist composition, composed of a styrene unit whose hydroxyl group is protected by an acid labile group, and an indene unit, and/or an acenaphthalene unit, wherein the polymer has the weight-average molecular weight of 4,000 to 7,000, and in particular, 4,500 to 5,500.

四、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：第(1)圖。

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關關於半導體、光罩基底（photomask blanks）等之微細加工所用之光阻、特別係 KrF 準分子雷射、EUV、電子線曝光用中所用之化學增幅型光阻的光阻圖型形成方法及光罩之製造方法。

【先前技術】

伴隨著 LSI 之高積體化與高速度化，眾所皆知被要求著圖型規則（Pattern Rule）之微細化。於此同時曝光方法或光阻材料也大幅地改變，特別係進行 0.2μm 以下之圖型之微影法的情況，曝光光源使用 KrF 或 ArF 準分子雷射光或電子線等，更進一步對於小於 30nm 之圖型規則則適用 EUV。適用於此般微影方法的光阻，必須對彼等之高能量線展現良好之感度，而賦予高感度與高解像度之化學增幅型之物則被大量開發至今。

此般光阻之中，用以構築使用於正型光阻之光阻圖型的基質聚合物也有許多種類被提出，而實際使用至今之正型光阻，係將由光酸發生劑且於高能量線之照射下所產生之酸作爲觸媒，具有使將基質聚合物所持之側鏈之酸性官能基遮蔽之酸分解性保護基脫離，使其成爲於鹼性顯像液中爲可溶性之機制。因此，於曝光步驟前後添加於光阻組成物之基質聚合物，其分子量並無太大變化。

另一方面，光阻圖型之形狀的控制，因關係到在光阻

膜中於曝光後是否能以細微之形態控制聚合物之溶解特性，從比化學增幅型光阻開始實用化之更早時期以前，就有注視到關於基質聚合物之分子量分散之控制（專利文獻 1）。

更且，關於基質聚合物之分子量，雖然先前專利等中種種之記載，實際地使用以聚羥基苯乙烯爲基質之聚合物的情況，一般而言使用重量平均分子量 Mw 爲 8000 至 15000 左右者。事實上使用以縮醛保護之聚羥基苯乙烯的光阻的情況，若使用分子量 Mw 爲 5000 左右者，顯示光阻圖型之形狀則由矩形變成頭部變圓之傾向，若使用分子量 Mw 爲 20000 以上之過大者，則顯示於溶解後容易殘留部分未溶解聚合物或溶解聚合物之再附著所造成之浮渣之傾向。

又，關於對聚羥基苯乙烯與被酸不安定基保護之丙烯酸衍生物，更進而使其與如不溶解於鹼性顯像液之單位之苯乙烯者般自由基共聚合所作成之基質聚合物，例如專利文獻 2 揭示使用比聚羥基苯乙烯之比較例微大之基質聚合物者。

然而，使用丙烯酸系聚合物之光阻的開發中，直接套用以往之方法時，確知分子量 Mw 爲 10000 左右者中發生大量浮渣一事。於此，通常例如如專利文獻 3 等記載般，以使用分子量 Mw 爲 5000 至 9000 左右者爲多。

尙，由本發明者們所提案之使用將具有羥基苯乙烯與芳香環之環烯的共聚合物藉由縮醛保護基作成不溶於鹼性

顯像液之基質聚合物的光阻（例如專利文獻 4、5 等），係爲具有高解像性與高蝕刻耐性之有用之光阻。在此所揭示之光阻，具體而言分子量 Mw 爲大概 9000 至 15000 者，係爲完全不會引起上述般之浮渣問題者。

又，上述專利文獻 4、5 等之光阻組成物，特別係爲藉由電子線或 EUV 般之高能量線用以形成微細圖型的有用材料，其適用對象爲其重要者則有光罩基底之加工。光罩所描繪之電路，於曝光時通常被縮小投影爲 4 分之 1 程度，其並不係指於遮罩上描繪之圖型的線幅較好爲作爲目的之圖型規則的 4 倍，爲了進行光折射等之修正而被加工成比實際之電路圖型還複雜之形狀（適用於所謂的 OPC：Optical Proximity Correction（光學鄰近接修正術）等之形狀）。且，對於例如用以製造具有 45nm 圖型規則之半導體所用之遮罩之加工，最終還是有必要使用可解像 45nm 之圖型的光阻。因此，對於爲了製造用以解像 45nm 以下之圖型所使用之光罩的光阻，被期望有更進一步的改善。

[專利文獻 1]特開平 5-132513 號公報

[專利文獻 2]特開平 7-209868 號公報

[專利文獻 3]特開 2008-122932 號公報

[專利文獻 4]特開 2007-132998 號公報

[專利文獻 5]特開 2008-95009 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

由於作爲標的之圖型規則之微細化，現在所欲解決之課題之則有線邊緣粗糙度。經解像之光阻圖型之線幅紊亂被稱爲線邊緣粗糙度，即使微細光阻圖型可分離，只要線邊緣粗糙度爲大則變得無法如設計般進行微影術。此線邊緣粗糙度之問題，早已於形成 0.2μm 左右之圖型時被當作問題提出，通常，係藉由酸發生劑或鹼性化合物之材料的選擇或添加量之調整而被解決。但，藉酸發生劑或鹼性化合物之解決方式，結局也只係逐步增加酸的擴散長度之作業，若由可到達之解像度係爲控制酸的擴散長度之觀點，其會造成與解像性之間的權衡取捨。

因此，本發明以提供將經由具有高解像性與高蝕刻耐性之酸不安定基所保護之羥基苯乙烯與具有芳香環之環烯的共聚物作爲基質聚合物的光阻組成物，更提供線邊緣粗糙度被抑制，可使用於 65nm 以下之圖型規則，更進而爲 45nm 以下之圖型規則所成之半導體加工及使用其之光罩基底之精密加工等的光阻圖型之形成方法爲其主要目的。

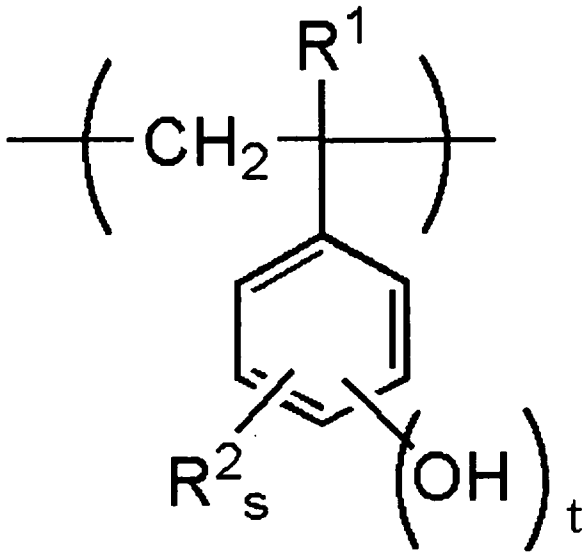
[用以解決課題之手段]

本發明者爲達成上述目的重複銳意檢討之結果，發現使用具有下述一般式（1）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上，更含有下述一般式（2）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上及/或下述一般式（3）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上，下述一般式（1）~（3）之單體合計佔構成聚合

物之全單體單位之 95 莫耳%以上，且含有下述一般式（1）所表示之單體 2 種以上之情況，t 爲 1 以上者所佔之比例相對於上述一般式（1）全體爲 70 莫耳%以上，更進一步，下述一般式（2）與下述一般式（3）所表示之單體單位之合計相對於構成聚合物之全單體單位爲 5~30 莫耳%之聚合物，以下述一般式（1）之單體單位之酚性羥基一部份經由酸分解性保護基所保護之聚合物作爲基質聚合物，其重量平均分子量比以往被認爲最適合之範圍還小者，即，重量平均分子量爲 4,000~7,000 之高分子化合物，特別係 4,500~5,500 者組成化學增幅型正型光阻組成物，若使用其進行形成圖型，於形成最小線寬或最小線距爲 65nm 以下之圖型之情況，也爲高解像性，且可形成線邊緣粗糙度爲小之光阻圖型。更進一步發現藉由使用上述光阻組成物，圖型規則爲 65nm 以下之半導體之製造所用之光罩製造中，可形成精密之光阻圖型，而完成本發明。

即本發明爲，一種光阻圖型之形成方法，其特徵爲，含有至少以下述一般式（1）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上（但一定含有 t 爲 1 以上之單位），

【化5】

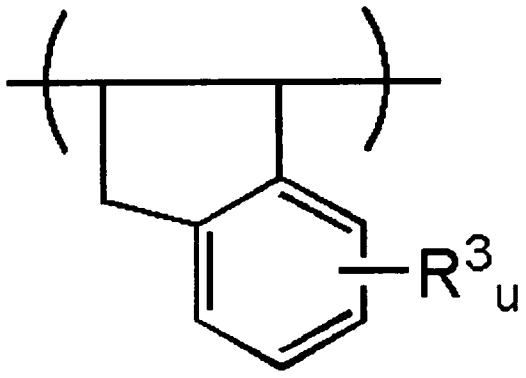


(1)

（式中，R^1 表示氫原子或甲基，R^2 表示碳數 1~6 之烴基或烷氧基烴基之任一者；又，t 爲 0~2 之整數、s 爲 0~4 之整數、$0 \leqq s+t \leqq 5$）

更進而含有以下述一般式（2）所表示之單體單位一種或 2 種以上，

【化6】



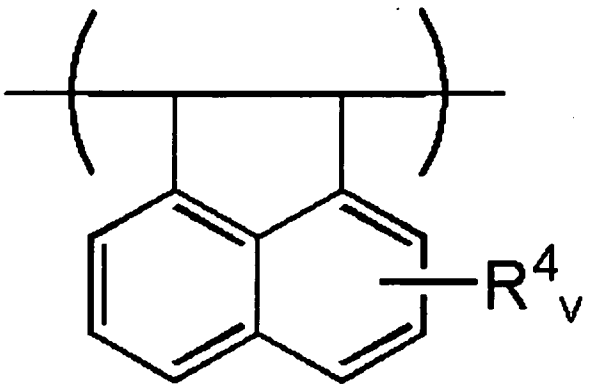
(2)

（式中，R^3 表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，u 爲 0~4 之整數）

及/或含有以下述一般式（3）所表示之單體單位 1 種

或 2 種以上，

【化 7】



(3)

（式中，R^4 表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，v 爲 0~4 之整數）

上述一般式（1）~（3）之單體之合計佔構成聚合物之全單體單位之 95 莫耳%以上，且含有上述一般式（1）所表示之單體 2 種以上之情況，t 爲 1 以上者所佔之比例相對於上述一般式（1）全體爲 70 莫耳%以上，更進一步，上述一般式（2）與上述一般式（3）所表示之單體單位之合計相對於構成聚合物全單體單位爲 5~30 莫耳%，且具有以下之步驟，對於重量平均分子量爲 4,000~7,000 之聚合物，將上述一般式（1）之單體單位之酚性羥基一部份藉由酸分解性保護基而保護之聚合物作爲基質聚合物而含有之化學增幅型正型光阻組成物塗佈於被加工基板上，藉由加熱除去殘留於塗佈膜之過剩溶劑成分而得到光阻膜之步驟、以高能量線進行圖型曝光之步驟、與依據需要於進行曝光後加熱處理後使用顯像液進行顯像之步驟，於被加工基板上形成最小線寬（line）或最小線距（space）爲

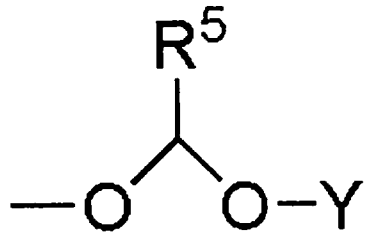
65nm以下之圖型。（申請專利範圍第1項）

相對於以往所被使用之分子量爲8,000至15,000的聚羥基苯乙烯系之基質聚合物，上述聚合物中，意外地藉由降低分子量可不僅得到圖型之頭部無變圓且高解像性，也不需調整酸發生劑與鹼性化合物之添加量，而可使線邊緣粗糙度比以往爲小。

更進一步，上述重量平均分子量以4,500~5,500爲佳（申請專利範圍第2項）。

又，保護上述一般式（1）之單體單位之酚性羥基的酸分解性保護基係以下述一般式（4）所示之縮醛基爲佳，

【化8】



(4)

（式中，R^5表示氫原子，碳數1至10之直鏈狀、分枝狀、環狀之烷基；更且，Y表示碳數1至30之直鏈、分枝、環狀（包含多環式者）之烷基）。（申請專利範圍第3項）

藉由將上述之縮醛基採用作爲酸分解性保護基，可得到更高解像性。

又本發明爲一種光罩之製造方法，其特徵爲，含有藉由上述任一項記載之光阻圖型之形成方法，於遮罩基底（

Mask Blank）上形成光阻圖型，且加工光罩基底（Photomask Blank）之步驟，其用於圖型規則（Pattern Rule）爲 65nm 以下之半導體裝置之製造。（申請專利範圍第 4 項）

因藉由使用上述之光阻組成物可同時達成高解像度與小線邊緣粗糙度，可賦予目前爲止難以確保信賴性之 65nm 以下，特別係 45nm 以下之圖型規則所成之半導體製造所用之光罩製造高信賴性。

[發明之效果]

本發明中，作爲基質聚合物使用具有羥基與羥基經酸分解性基所保護之苯乙烯單位、茚單位或苊烯單位之聚合物之中，使用重量平均分子量爲 4000 至 7000，特別係 4500 至 5500 之聚合物之光阻組成物，藉由形成光阻圖型，於形成最小線寬（殘留光阻圖型所具有之幅度）、或最小線距（殘留光阻圖型與光阻圖型之間之幅度）爲 65nm 以下之圖型之情況，也可得到具有良好線邊緣粗糙度（LER）之光阻圖型。更進一步，藉由將具有碳數 7 以上之脂肪族多環式之烷基的縮醛基作爲保護基，於形成 45nm 以下之圖型之情況，也可得到具有良好 LER 之光阻圖型。更且此結果，可提升特別係具有 65nm 以下之圖型規則，更進一步爲 45nm 以下之圖型規則之半導體製造所用之光罩製造中之微影術的信賴性。

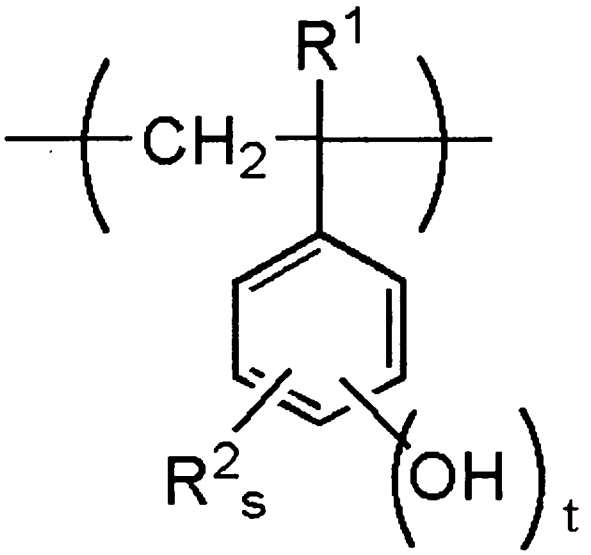
【實施方式】

本發明中，本發明者們更進一步改良專利文獻 4、5 等中揭示之具有高蝕刻耐性之光阻組成物，係爲使要求 65nm 以下之圖型規則、特別係難以得到高精度者之 45nm 以下之圖型規則有極微細光阻之圖型的半導體之製造及其製造用之光罩之製造變爲容易者。

即使係以使用具有專利文獻 4、5 之實施例所示之分子量之聚合物的光阻組成物進行圖型形成，雖然在當時可得到比較良好的解像性，且無產生顯像後之溶解聚合物之再附著等所造成之浮渣的問題，但若嚐試將線邊緣粗糙度變小時，則有必須犧牲些許解像性之缺點。然而，一般而言不產生浮渣等之問題之情況，若降低分子量則產生圖型形狀之劣化，反而有由於對比降低而線邊緣粗糙度增大之可能性，本發明者們勇於嚐試將分子量被降低者時，意外地發現線邊緣粗糙度被改善，且同時提升解像性一事。

本發明之光阻組成物所用之基質聚合物係以下述者作爲主要之基質聚合物。即，至少含有下述一般式（1）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上（但一定含有 t 爲 1 以上之單位），

【化9】

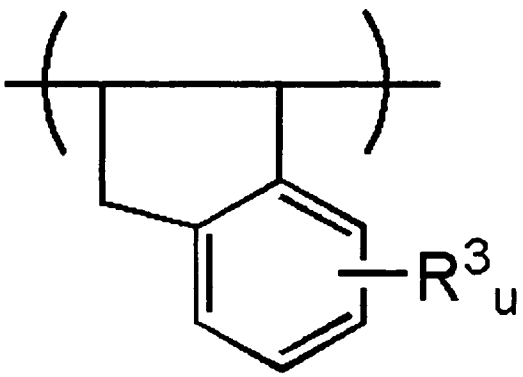


(1)

（式中，R^1 表示爲氫原子或甲基，R^2 表示碳數 1~6 之烴基或烷氧基烴基之任一者。又，t 爲 0~2 之整數、s 爲 0~4 之整數）

更進而含有以下述一般式（2）所表示之單體單位一種或 2 種以上，

【化10】



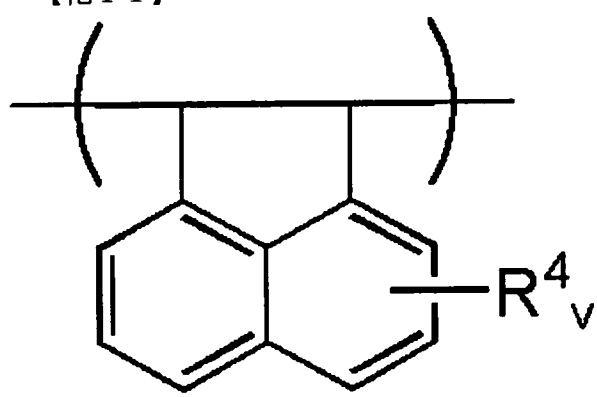
(2)

（式中，R^3 表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，u 爲 0~4 之整數）

及/或含有以下述一般式（3）所表示之單體單位 1 種

或 2 種以上，對於重量平均分子量爲 4,000~7,000 之聚合物，上述一般式（1）之單體單位之酚性羥基一部份藉由酸分解性保護基而被保護之基質聚合物。

【化11】



(3)

（式中，R^4 表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，v 爲 0~4 之整數）

上述之基質聚合物，上述一般式（1）~（3）之單位合計佔構成聚合物全單體單位之 95 莫耳%以上，較佳爲 98 莫耳%以上，且含有上述一般式（1）所表示之單位 2 種以上之情況，t 爲 1 以上者（但，在此係指羥基經酸不安定基所保護者與不被保護者之合計）所佔之比例相對於上述一般式（1）所表示之單位全體爲 70 莫耳%以上，較佳爲 85 莫耳%以上，更佳爲 100 莫耳%，更進一步，上述一般式（2）與上述一般式（3）所表示之單體單位之合計，相對於構成聚合物之全單體單位爲 5~30 莫耳%。

上述之基質聚合物之基本骨架係爲以苯乙烯單位（上述一般式（1））與茚單位（上述一般式（2））、苯乙烯單位與乙烯合萘單位（上述一般式（3））、或苯乙烯單

位與茚單位與乙烯合萘單位作爲主要之構成單位之任一者，依據情況亦可含有其他藉由如 3 級烷基之酸不安定基所保護之（甲基）丙烯酸酯單位，或酸安定基所成之（甲基）丙烯酸酯單位等。

苯乙烯單位之 α-位（R^1）爲氫或甲基，羥基或以酸不安定基所保護之羥基係爲經取代者必須佔有全苯乙烯單位中 70 莫耳%以上，較佳爲 80 莫耳%以上，更佳爲 100 莫耳%。又，以酸不安定基所保護之狀態的聚合物中，具有未經保護之羥基的單位係相對於聚合物之全構成單體單位爲 5 莫耳%以上 80 莫耳%以下，較佳爲 30 莫耳%以上 80 莫耳%以下。又，具有以上述酸不安定基所保護之羥基的單位係相對於聚合物之全構成單體單位爲比 0 大，50 莫耳%以下，更佳爲 10 莫耳%以上 30 莫耳%以下。

作爲苯乙烯單位中可取代之其他取代基，可例示碳數 1~6 之烴基或烷氧基烴基。作爲烴基，可例示甲基、乙基、或包含各異構物之丙基、丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、苯基等。

茚單位與乙烯合萘單位中皆可被羥基或碳數 1~6 之烴基或烷氧基烴基取代。作爲烴基可例示甲基、乙基、或包含各異構物之丙基、丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、苯基等。此些單位如專利文獻 3 中所揭示般爲可賦予由光阻組成物所得之光阻膜高蝕刻耐性之膜，本發明之結果被認爲於低分子量中也提供賦予理想圖型形狀之作用者。此些之單位於聚合物之全構成單體單位中爲 5~30 莫耳%，

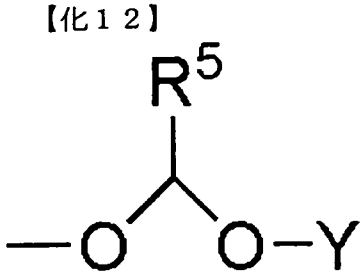
更佳爲 5~20 莫耳%。若少於 5 莫耳%之情況，高蝕刻耐性之特徵則變得不明確，若超過 30 莫耳%之情況，則有變得難以取得分子量之控制或聚合之再現性之情形。

上述之基質聚合物之重量平均分子量，一般方法係以聚苯乙烯作爲標準樣本藉由凝膠滲透層析：GPC 進行測定之情況，使用重量平均分子量位於 4,000~7,000 之範圍內者，更佳爲 4,500~5,500 者。若重量平均分子量小於 4,000，如以往週知般，除了圖型之頭部變圓且解像力降低，線邊緣粗糙度同時劣化。反之若超過 7,000，變得容易產生線邊緣粗糙度顯著出現之現象。有鑑於此，重量平均分子量以 4,000 以上、7,000 以下，更佳爲 4,500 以上、5,500 以下之極狹小之範圍爲最合適。

更且，上述本發明所用之聚合物中，分子量分佈（Mw/Mn）以 1.0~2.0，特別係 1.0~1.8 之狹分散爲佳。分子量分佈爲廣之情況，顯像後則有圖型上產生異物，圖型之形狀惡化。

作爲上述一般式（1）之藉由保護羥基之酸而進行分解之酸不安定基，可使用縮醛基、3 級烷基等種種者，下述一般式（4）所表示之縮醛基因可賦予高解像性而可理想使用。

【化12】



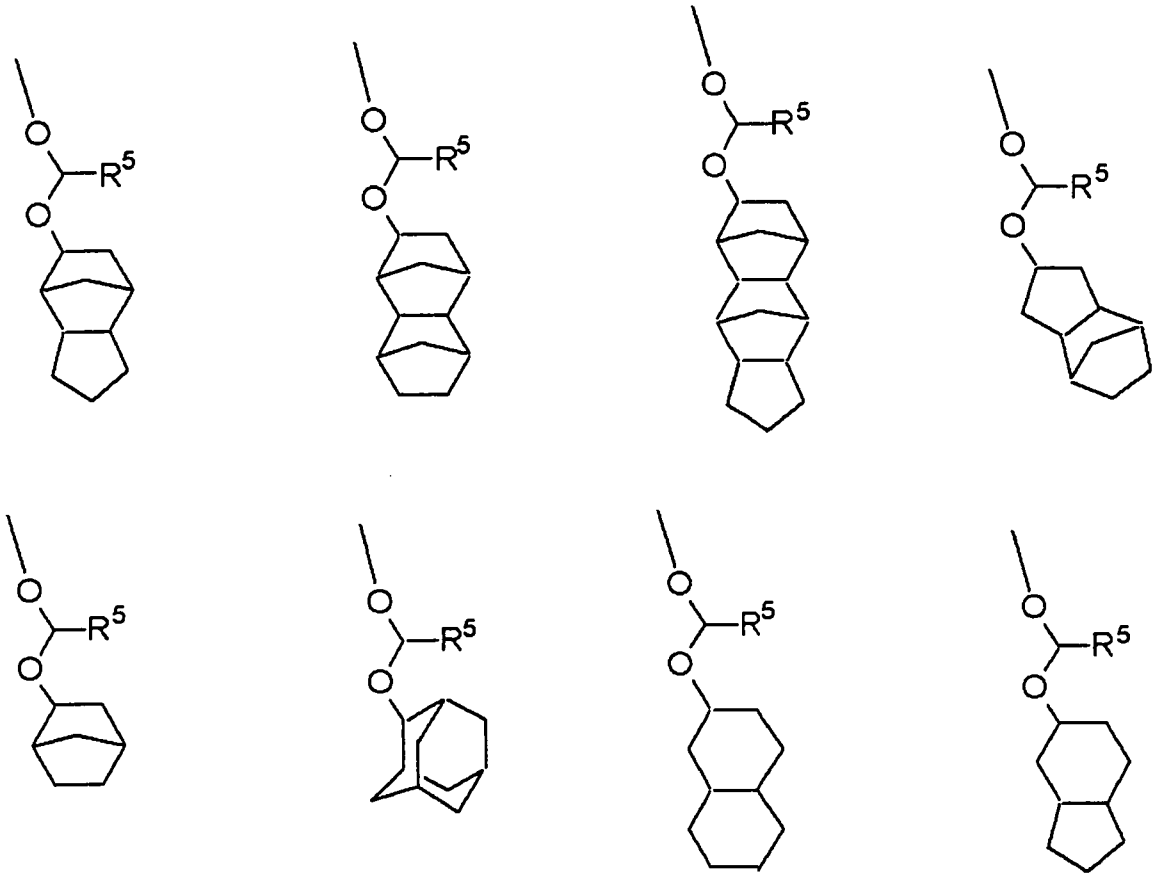
(4)

（式中，R^5表示氫原子、碳數1至10之直鏈狀、分枝狀、環狀之烷基。更且，Y表示碳數1至30之直鏈、分枝、環狀（包含多環式者）之烷基）。

一般式（4）中之Y爲碳數1至30之直鏈、分枝、環狀（包含多環式者）之烷基，以含有碳數7~30之多環式烷基爲佳。又，Y爲含有多環式烷基之情況，於構成該多環式環構造之2級碳與縮醛氧之間以形成鍵結爲佳。因爲，鍵結於環構造之3級碳上之情況，高分子化合物成爲不安定之化合物，作爲光阻材料缺乏保存安定性，解像力也劣化。反之，Y鍵結於介在有碳數1以上之直鏈之烷基之1級碳上的情況，則有高分子化合物之玻璃轉移溫度（Tg）降低，顯像後之光阻圖型因烘烤而引起形狀不良。

作爲理想之一般式（4）之例，可例示下述者。

【化13】



尙，R^5 爲氫或碳數 1~10 之直鏈、分枝狀或環狀之烷基，可依據對於酸之分解性基之感度之設計而適宜選擇。例如若爲經確保比較高之安定性上以強酸進行分解之設計則選擇氫，若爲使用比較高之反應性對 pH 變化爲高感度化之設計則選擇直鏈之烷基。雖依據配合光阻組成物之酸發生劑或鹼性化合物之組合而不同，設計爲如上述般之於末端被比較大之烷基取代，且因分解而溶解性變化爲大之情況，作爲 R^5 以具有縮醛碳之鍵結之碳爲 2 級碳者爲佳。作爲經由 2 級碳與縮醛碳鍵結之 R^5 之例，可舉出異丙基、sec-丁基、環戊基、環己基等。

上述聚合物之製造可藉由多數已知之聚合方法，即藉

由自由基聚合或陽離子聚合而進行。藉由自由基聚合製造聚合物之情況，也有已藉由酸分解性保護基所保護之（甲基）丙烯酸衍生物與乙醯苯乙烯之聚合（例如特開 2002-62652 號公報）般使用已預先導入酸分解性基之單體（此情況，對酚性 OH 置入酸分解性保護基者），對使其具有游離之酚性羥基之單位以經乙醯氧基化之狀態下進行聚合，其後進行脫乙醯氧基化之方法。但，進行陽離子聚合之情況，或藉敏感之縮醛基進行保護之情況，以藉由使無保護狀態之聚合物聚合而製造，其後進行保護之方法爲佳。

尙，上述自由基聚合法與脫乙醯氧基化反應係爲周知，於專利文獻 4 或 5 中也有被揭示。作爲鹼水解時之鹼基，可使用氨水、三乙基胺。又，反應溫度爲 -20~100℃，較佳爲 0~60℃，反應時間爲 0.2~100 小時，較佳爲 0.5~30 小時。

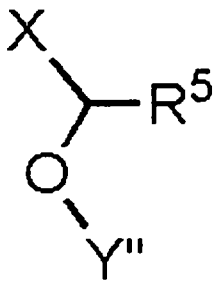
將聚合物聚合後藉縮醛基進行保護之方法，周知有乙烯醚與酸觸媒所成之方法（例如專利文獻 5），或一起使用具有鹵烷氧基之縮醛化劑與鹼基之方法（例如專利文獻 4）等，在此可使用任一之方法。

例如乙烯醚與酸觸媒所成之方法之情況，反應時使用之酸觸媒，可例示甲烷磺酸、三氟乙酸、草酸、甲烷磺酸吡啶鹽等。反應溫度較佳爲 5℃~20℃，反應時間爲 0.2~10 小時，較佳爲 0.5~5 小時。

又，作爲一起使用具有鹵烷氧基之縮醛化劑與鹼基之方法，對聚合物溶液將下述一般式（5）所表示之縮醛化

劑在三乙基胺等之鹼性化合物之存在下予以滴下之方法。

【化14】



(5)

（X表示氯原子、溴原子、碘原子，Y"表示碳數1至30之烷基或芳香基）。

此時之反應溫度爲-20~50℃，反應時間爲0.2~10小時，較佳以0.5~5小時爲大概基準，但不係指受限於此些之製造方法。

又，除了基質聚合物外也可添加例外的其他之聚合物。例如將氟於附近被取代且酸性度經提升之羥基作爲鹼可溶性基而含有之聚合物，而此周知有（甲基）丙烯酸酯系（特開2007-297590號公報）或羥基苯乙烯系（特開昭62-240953號公報）者，此些之材料使光阻膜之表面狀態變化，具有使圖型之面內均勻性提升之效果。又，在不損及本發明之效果的範圍內也可添加常用之羥基苯乙烯－（甲基）丙烯酸酯共聚物系等之聚合物。但，此些之聚合物以不超過聚合物全體之30質量%爲佳，更佳爲10質量%以下，用以本發明自身之效果自體並無必要添加。

更進一步，本發明使用之化學增幅正型光阻組成物中，作爲用來使塗佈成爲可能之溶解固形分之有機溶劑，可

舉出乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、環戊酮、3-乙氧基乙基丙酸酯、3-乙氧基甲基丙酸酯、3-甲氧基甲基丙酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、二丙酮醇、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞碸、γ 丁內酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四亞甲基碸等，但不受限於此些者。特別理想者爲，丙二醇烷基醚乙酸酯、乳酸烷酯。此些之溶劑可單獨亦可 2 種以上混合。較佳之混合溶劑之例爲丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷酯。尙，本發明中之丙二醇烷基醚乙酸酯之烷基爲碳數 1~4 者，例如可舉出甲基、乙基、丙基等，其中甲基、乙基爲較合適。又，此丙二醇烷基醚乙酸酯有 1,2 取代物與 1,3 取代物，取代位置之組合雖有 3 種之異構物，單獨或混合物之情況皆可。又，上述之乳酸烷酯之烷基爲碳數 1~4 者，例如可舉出甲基、乙基、丙基等，其甲基、乙基爲較合適。

又，作爲上述有機溶劑，於調製光曝光用光阻之情況時，由於酸發生劑添加量較少受到控制，主要之溶劑以選擇丙二醇烷基醚乙酸酯爲佳，此種情況，相對於全溶劑，以 50 質量%以上爲佳。又，追加之副溶劑較佳選擇乳酸烷

酯或丙二醇單烷基醚。作爲電子線曝光用光阻之情況，由於使用較多酸發生劑之添加量，主要溶劑以選擇具有羥基之乳酸烷酯或丙二醇單烷基醚爲佳，此種情況，相對於全溶劑，將乳酸烷酯或丙二醇單烷基醚之一方或將兩者混合後者作爲 50 質量%以上爲佳。

更進一步，將丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷酯及/或丙二醇單烷基醚之混合溶劑作爲溶劑使用之際，相對於全溶劑其合計量較佳爲 50 質量%以上，更佳爲使用 80%以上。此種請況，更佳爲使丙二醇烷基醚乙酸酯爲 20~95 質量%、乳酸烷酯及/或丙二醇單烷基醚爲 5~80 質量%之比例爲理想，其之比如上述般，考量酸發生劑添加量等而決定。若丙二醇烷基醚乙酸酯爲少，有塗佈性劣化等之問題，若過多則有溶解性不充分、粒子、異物發生的問題。若乳酸烷酯及/或丙二醇單烷基醚過少，則有溶解性不充分、粒子、異物增加等之問題，若過多則有黏度變高塗佈性變差，且保存安定性劣化等之問題。

此些溶劑之添加量，相對於化學增幅正型光阻材料之固形分 100 質量份爲 300~2,000 質量份，較佳爲 400~1,000 質量份，只要係以既有之成膜方法且可能之濃度則不限定於此者。

作爲本發明使用之光阻組成物所含有之光酸發生劑，只要係藉由高能量線照射而產生酸之化合物皆無礙。作爲適合之光酸發生劑，有銃鹽、鎓鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺型酸發生劑等。於以下進行詳述，此些

可單獨或2種以上混合使用。

鎏鹽係爲鎏陽離子與磺酸鹽或雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺、參（取代烷基磺醯基）甲基化物之鹽，作爲鎏陽離子可舉出，三苯基鎏、4-tert-丁氧基苯基二苯基鎏、雙（4-tert-丁氧基苯基）苯基鎏、參（4-tert-丁氧基苯基）鎏、3-tert-丁氧基苯基二苯基鎏、雙（3-tert-丁氧基苯基）苯基鎏、參（3-tert-丁氧基苯基）鎏、3,4-二-tert-丁氧基苯基二苯基鎏、雙（3,4-二-tert-丁氧基苯基）苯基鎏、參（3,4-二-tert-丁氧基苯基）鎏、二苯基（4-硫代苯氧基苯基）鎏、4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基二苯基鎏、參（4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基）鎏、（4-tert-丁氧基苯基）雙（4-二甲基胺基苯基）鎏、參（4-二甲基胺基苯基）鎏、4-甲基苯基二苯基鎏、4-tert-丁基苯基二苯基鎏、雙（4-甲基苯基）苯基鎏、雙（4-tert-丁基苯基）苯基鎏、參（4-甲基苯基）鎏、參（4-tert-丁基苯基）鎏、參（苯基甲基）鎏、2-萘基二苯基鎏、二甲基（2-萘基）鎏、4-羥基苯基二甲基鎏、4-甲氧基苯基二甲基鎏、三甲基鎏、2-側氧基環己基環己基甲基鎏、三萘基鎏、三苄基鎏、二苯基甲基鎏、二甲基苯基鎏、2-側氧基丙基噻環戊鎓（2-oxopropylthiacyclopentanium）、2-側氧基丁基噻環戊鎓、2-側氧基-3,3-二甲基丁基噻環戊鎓、2-側氧基-2-苯基乙基噻環戊鎓、4-n-丁氧基萘基-1-噻環戊鎓、2-n-丁氧基萘基-1-噻環戊鎓等，作爲磺酸鹽，可舉出三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、

十三氟己烷磺酸鹽、全氟（4-乙基環己烷）磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-（三氟甲基）苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、對稱三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）苯磺酸鹽、6-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-2-磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、5-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、8-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-（降莰烷-2-基）乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-（四環〔4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$〕十二-3-烯-8-基）乙烷磺酸鹽、2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（六氫-2-側氧

基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基）二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽等，作爲雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺，可舉出雙（三氟甲基磺醯基）醯亞胺、雙（五氟乙基磺醯基）醯亞胺、雙（七氟丙基磺醯基）醯亞胺、全氟（1,3-伸丙基雙磺醯基）醯亞胺等，作爲參（取代烷基磺醯基）甲基化物，可舉出參（三氟甲基磺醯基）甲基化物，可舉出此些之組合之銃鹽。

鎓鹽係爲鎓鎓陽離子與磺酸鹽或雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺、參（取代烷基磺醯基）甲基化物之鹽，作爲鎓鎓陽離子，可舉出二苯基鎓鎓、雙（4-tert-丁基苯基）鎓鎓、4-tert-丁氧基苯基苯基鎓鎓、4-甲氧基苯基苯基鎓鎓等，作爲磺酸鹽，可舉出三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、全氟（4-乙基環己烷）磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-（三氟甲基）苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、對稱三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）苯磺酸鹽、6-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-2-磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、5-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、8-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-（降莰烷-2-基）乙烷磺酸鹽、

1,1,2,2-四氟-2-(四環〔4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$〕十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽、2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苄醯氧基)丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-(4-tert-丁基苄醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-(1-金剛烷羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽等，作爲雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺，可舉出雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、雙(五氟乙基磺醯基)醯亞胺、雙(七氟丙基磺醯基)醯亞胺、全氟(1,3-伸丙基雙磺醯基)醯亞胺等，作爲參(取代烷基磺醯基)甲基化物，可舉出參(三氟甲基磺醯基)甲基化物，可舉出此些之組合之鎓鹽。

作爲磺醯基重氮甲烷，可舉出雙(乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮

甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（全氟異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,4-二甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-乙醯基氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-（甲烷磺醯基氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-（p-甲苯磺醯基氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-n-己基氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2-甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,5-二甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（3,5-二甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2-甲基-5-異丙基-4-n-己基氧基）苯基磺醯基重氮甲烷、雙（2-萘基磺醯基）重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苄醯基重氮甲烷、tert-丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、2-萘基磺醯基苄醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘甲醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苄醯基重氮甲烷、tert-丁氧基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷等之雙磺醯基重氮甲烷與磺醯基羰基重氮甲烷。

作爲 N-磺醯基氧基二羧基醯亞胺型光酸發生劑，可舉出琥珀酸醯亞胺、萘二羧基醯亞胺、酞酸醯亞胺、環己基二羧基醯亞胺、5-降莰烯-2,3-二羧基醯亞胺、7-氧雜雙環〔2.2.1〕-5-庚烯-2，3-二羧基醯亞胺等之醯亞胺骨架與三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、全氟（4-乙基環己烷）磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-（三氟甲基）苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽

、對稱三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）苯磺酸鹽、6-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-2-磺酸鹽、4-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、5-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、8-（p-甲苯磺醯基氧基）萘-1-磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-（降莰烷-2-基）乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-（四環〔4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$〕十二-3-烯-8-基）乙烷磺酸鹽、2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基）二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽等之組合之化合物。

作爲 O-芳香基磺醯基肟化合物或 O-烷基磺醯基肟化合物（肟磺酸鹽）型光酸發生劑，可舉出乙二醛二肟衍生物型、透過噻吩或環己二烯之共軛系之長型肟磺酸鹽型、以三氟甲基般之電子吸引基增加化合物之安定性的肟磺酸鹽型、苯基乙腈、使用取代乙腈衍生物之肟磺酸鹽型、又，雙肟磺酸鹽型等。

作爲乙二醛二肟衍生物型之光酸發生劑，雙-O-（p-甲苯磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（p-甲苯磺醯基）-α-二苯基乙二醛二肟、雙-O-（p-甲苯磺醯基）-α-二環己基乙二醛二肟、雙-O-（p-甲苯磺醯基）-2,3-戊二酮=二肟、雙-O-（n-丁烷磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（n-丁烷磺醯基）-α-二苯基乙二醛二肟、雙-O-（n-丁烷磺醯基）-α-二環己基乙二醛二肟、雙-O-（甲烷磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（三氟甲烷磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（2,2,2-三氟乙烷磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（10-樟腦磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（苯磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（4-氟苯磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（4-三氟甲基苯磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（萘磺醯基）-α-二甲基乙二醛二肟、雙-O-（三氟甲烷磺醯基）-尼肟、雙-O-（2,2,2-三氟乙烷磺醯基）-尼肟、雙-O-（10-樟腦磺醯基）-尼肟、雙-O-（苯磺醯基）-尼肟、雙-O-（4-氟苯磺醯基）-尼肟、雙-O-（4-（三氟甲基）苯磺醯基）-尼肟、雙-O-（萘磺醯基）-尼肟等，更可舉出於上述骨架使 2-

苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苄醯氧基)丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-(4-tert-丁基苄醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-(1-金剛烷羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。

作爲透過噻吩或環己二烯之共軛系的長型肟磺酸鹽型光酸發生劑，可舉出(5-(p-甲苯磺醯基)氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)苯基乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基)氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)苯基乙腈、(5-n-辛烷磺醯基氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)苯基乙腈、(5-(p-甲苯磺醯基)氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基)氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-n-辛烷磺醯基氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-(4-(p-甲苯磺醯

基氧基）苯磺醯基）氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基）苯基乙腈、（5-（2,5-雙（p-甲苯磺醯基氧基）苯磺醯基）氧基胺基-5H-噻吩-2-甲叉基）苯基乙腈等，更可舉出於上述骨架使 2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基）二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。

作爲以三氟甲基般之電子吸引基增加化合物之安定性的肟磺酸鹽型酸發生劑，可舉出 2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-（10-樟腦磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-（4-甲氧基苯磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-（1-萘基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-（2-萘基磺醯基）肟、

2,2,2-三氟-1-苯基乙酮=O-(2,4,6-三甲基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)乙酮=O-(10-樟腦磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)乙酮=O-(甲基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)乙酮=O-(10-樟腦磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)乙酮=O-(10-樟腦磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)乙酮=O-(1-萘基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)乙酮=O-(2-萘基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)乙酮=O-(10-樟腦磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)乙酮=O-(1-萘基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)乙酮=O-(2-萘基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮=O-(甲基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基硫代苯基)乙酮=O-(甲基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(3,4-二甲氧基苯基)乙酮=O-(甲基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮=O-(4-甲基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮=O-(4-甲氧基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮=O-(4-十二基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮=O-(辛基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)乙酮=O-(4-甲氧基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)乙酮=O-(4-十二基苯基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)乙酮=O-(辛基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)乙酮=O-(2-萘基磺醯基)肟、2,2,2-三氟-1-(

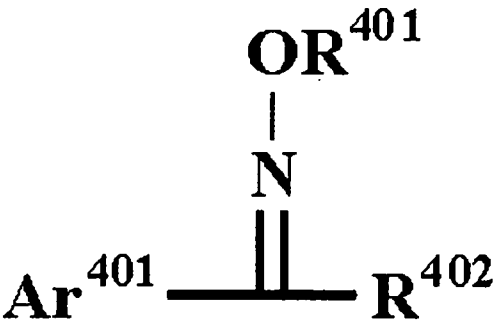
2-甲基苯基）乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-甲基苯基）乙酮=O-（苯基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-氯苯基）乙酮=O-（苯基磺醯基）肟、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-苯基丁酮=O-（10-樟腦磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（1-萘基）乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（2-萘基）乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-苄基苯基）乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（苯基-1,4-二氧雜-丁-1-基）苯基）乙酮=O-（甲基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（1-萘基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（2-萘基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-苄基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-甲基磺醯基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-甲基磺醯基氧基苯基乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-甲基羰基氧基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（6H,7H-5,8-dioxonaphto-2-基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-甲氧基羰基甲氧基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（甲氧基羰基）-（4-胺基-1-氧雜-戊-1-基）苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（3，5-二甲基-4-乙氧基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-苄基氧基苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（2-硫代苯基）乙酮=O-（丙基磺酸鹽）肟、2,2,2-三氟-1-（1-二氧雜噻吩-2-基）乙酮=O-（丙基磺酸鹽）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（3-（4-（

2,2,2-三氟-1-（三氟甲烷磺醯基氧基胺基）乙基）苯氧基）丙氧基）苯基）乙酮=O-（三氟甲烷磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（3-（4-（2,2,2-三氟-1-（1-丙烷磺醯基氧基亞胺基）乙基）苯氧基）丙氧基）苯基）乙酮=O-（丙基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（3-（4-（2,2,2-三氟-1-（1-丁烷磺醯基氧基亞胺基）乙基）苯氧基）丙氧基）苯基）乙酮=O-（丁基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（3-（4-（2,2,2-三氟-1-（4-（4-甲基苯基磺醯基氧基）苯基磺醯基氧基亞胺基）乙基）苯氧基）丙氧基）苯基）乙酮=O-（4-（4-甲基苯基磺醯基氧基）苯基磺醯基）肟、2,2,2-三氟-1-（4-（3-（4-（2,2,2-三氟-1-（2,5-雙（4-甲基苯基磺醯基氧基）苯磺醯基氧基）苯基磺醯基氧基亞胺基）乙基）苯氧基）丙氧基）苯基）乙酮=O-（2,5-雙（4-甲基苯基磺醯基氧基）苯磺醯基氧基）苯基磺醯基）肟等，更於上述骨架使 2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷

磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。

又，可舉出下述式(Ox-1)所示之肟磺酸鹽。

【化15】



(Ox-1)

(式中、R^{401}表示取代或非取代之碳數1~10之鹵烷基磺醯基或鹵苯磺醯基。R^{402}表示碳數1~11之鹵烷基。Ar^{401}表示取代或非取代之芳香族基或雜芳香族基)。

具體可舉出，2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)戊基)茀、2-(2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)丁基)茀、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)己基)茀、2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)戊基)-4-聯苯、2-(2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)丁基)-4-聯苯、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基

）己基）-4-聯苯等，更可舉出於上述骨架使 2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2 H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基）二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。

作爲使用取代乙腈衍生物之肟磺酸鹽型，可舉出 α-（p-甲苯磺醯基氧基亞胺基）-苯基乙腈、α-（p-氯苯磺醯基氧基亞胺基）-苯基乙腈、α-（4-硝基苯磺醯基氧基亞胺基）-苯基乙腈、α-（4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基氧基亞胺基）-苯基乙腈、α-（苯磺醯基氧基亞胺基）-4-氯苯基乙腈、α-（苯磺醯基氧基亞胺基）-2,4-二氯苯基乙腈、α-（苯磺醯基氧基亞胺基）-2,6-二氯苯基乙腈、α-（苯磺醯基氧基亞胺基）-4-甲氧基苯基乙腈、α-（2-氯苯磺醯基氧基

亞胺基）-4-甲氧基苯基乙腈、α-（苯磺醯基氧基亞胺基）-2-噻吩基乙腈、α-（4-十二基苯磺醯基氧基亞胺基）-苯基乙腈、α-（（4-甲苯磺醯基氧基亞胺基）-4-甲氧基苯基）乙腈、α-（（十二基苯磺醯基氧基亞胺基）-4-甲氧基苯基）乙腈、α-（甲苯磺醯基氧基亞胺基）-3-噻吩基乙腈、α-（甲基磺醯基氧基亞胺基）-1-環戊烯基乙腈、α-（乙基磺醯基氧基亞胺基）-1-環戊烯基乙腈、α-（異丙基磺醯基氧基亞胺基）-1-環戊烯基乙腈、α-（n-丁基磺醯基氧基亞胺基）-1-環戊烯基乙腈、α-（乙基磺醯基氧基亞胺基）-1-環己烯基乙腈、α-（異丙基磺醯基氧基亞胺基）-1-環己烯基乙腈、α-（n-丁基磺醯基氧基亞胺基）-1-環己烯基乙腈等，更可舉出於上述骨架使 2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-（六氫-2-側氧

基-3,5-甲烷-2H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基）二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。

又，作爲雙肟磺酸鹽，可舉出雙（α-（p-甲苯磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（苯磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（甲烷磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈雙（α-（丁烷磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（10-樟腦磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（三氟甲烷磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（4-甲氧基苯磺醯基氧基）亞胺基）-p-伸苯基二乙腈、雙（α-（p-甲苯磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（苯磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（甲烷磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（丁烷磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（10-樟腦磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（三氟甲烷磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈、雙（α-（4-甲氧基苯磺醯基氧基）亞胺基）-m-伸苯基二乙腈等，更可舉出於上述骨架使 2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苄醯氧基）丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-糠醯基氧基丙烷磺酸鹽、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-（4-tert-丁基苄醯氧基）-1,1,3,3,3-五氟

丙烷磺酸鹽、2-(1-金剛烷羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸鹽、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸鹽、1，1-二氟-2-甲苯磺醯基氧基乙烷磺酸鹽、金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、1-(六氫-2-側氧基-3,5-甲烷-2H-環戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸鹽、4-側氧基-1-金剛烷基氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽取代之化合物。上述之中，作爲可得到感度與安定性爲較佳者，可舉出銃鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺、肟-O-磺酸鹽。

上述之中，作爲更理想之具體例，銃鹽則可舉出三苯基銃=p-甲苯磺酸鹽、三苯基銃=樟腦磺酸鹽、三苯基銃=五氟苯磺酸鹽、三苯基銃=九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銃=4-(p-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸鹽、三苯基銃=2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、三苯基銃=2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、4-tert-丁氧基苯基二苯基銃=p-甲苯磺酸鹽、4-tert-丁氧基苯基二苯基銃=樟腦磺酸鹽、4-tert-丁氧基苯基二苯基銃=4-(p-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=樟腦磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、參(4-甲基苯基)銃=樟腦磺酸鹽、參(4-tert-丁基苯基)銃=樟腦磺酸鹽、10-phenylphenoxathinium=2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、三苯基銃=三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銃=五氟乙烷磺酸鹽、三苯基銃=七氟丙烷磺酸鹽、

三苯基銃=九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銃=十三氟己烷磺酸鹽、三苯基銃=十七氟辛烷磺酸鹽、三苯基銃=全氟（4-乙基環己烷）磺酸鹽、4-甲基苯基二苯基銃=九氟丁烷磺酸鹽、2-側氧基-2-苯基乙基噻環戊鎓=九氟丁烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=九氟丁烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=全氟（4-乙基環己烷）磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=七氟辛烷磺酸鹽、三苯基銃=1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸鹽、三苯基銃=1,1,2,2-四氟-2-（降莰烷-2-基）乙烷磺酸鹽、三苯基銃=2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=1,1,3,3,3-五氟-2-（三甲基乙醯基氧基）丙烷磺酸鹽、三苯基銃=2-（環己烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=2-（2-萘甲醯基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=2-羥基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、三苯基銃=1-（3-羥基甲基金剛烷）甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、三苯基銃=甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=1,1,3,3,3-五氟-2-（三甲基乙醯基氧基）丙烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2-（環己烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2-（2-萘甲醯基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2-（1-金剛烷羰基氧基）-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸

鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=2-羥基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=金剛烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=1-(3-羥基甲基金剛烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銃=甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽等。

又，作爲雙磺醯基重氮甲烷類，可舉出雙(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-n-己基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,5-二甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(3,5-二甲基-4-n-己基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-5-異丙基-4-n-己基氧基)苯基磺醯基重氮甲烷、雙(4-tert-丁基苯基磺醯基)重氮甲烷。

更進一步，作爲 N-磺醯基氧基醯亞胺類，可舉出 N-樟腦磺醯基氧基-5-降莰烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-p-甲苯磺醯基氧基-5-降莰烯-2,3-二羧酸醯亞胺、(5-(10-樟腦磺醯基)氧基胺基-5 H-噻吩-2-甲叉基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-(p-甲苯磺醯基)氧基胺基-5 H-噻吩-2-甲叉基)(2-甲基苯基)乙腈等。

接著，作爲肟-O-磺酸鹽類，可舉出 2-側氧基-2-苯基乙基噻環戊鎓=2-苄醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、2-側氧基-2-苯基乙基噻環戊鎓=2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸鹽、三苯基銃=全氟(1,3-伸丙基雙磺醯基)醯亞胺、三苯基銃=雙(五氟乙基磺醯基)醯

亞胺、2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)戊基)茀、2-(2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)丁基)茀、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)己基)茀、2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(2-(環己烷羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺醯基氧基亞胺基)戊基)茀、2-(2,2,3,3,4,4-五氟-1-(2-(環己烷羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺醯基氧基亞胺基)丁基)茀、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧基亞胺基)己基)茀等。

本發明之化學增幅型光阻材料中之光酸發生劑之添加量任一者皆可，但相對於光阻材料中之基質樹脂 100 質量份爲 0.1~15 質量份，較佳爲 2.0~10.0 質量份。光酸發生劑之比例過多之情況，則有引起解像性之劣化，或顯像/光阻剝離時之異物之問題之可能性。上述光酸發生劑可單獨或 2 種以上混合使用。更進而使用曝光波長中之透過率爲低之光酸發生劑，於其添加量下也可控制光阻膜中之透過率。

本發明使用之光阻組成物，更可添加鹼性化合物。鹼性化合物，藉光酸發生劑而產生之酸於光阻膜中擴散時可抑制擴散速度之化合物爲合適，藉由配合此般之鹼性化合物，光阻膜中之酸之擴散速度受控制而可使解像度提升，抑制曝光後之感度變化，使基板或環境依賴性減少，提升曝光容許度或圖型輪廓（pattern profile）等。

作爲此般之鹼性化合物，可舉出第一級、第二級、第三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、複素環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，作爲第一級之脂肪族胺類，可例示氨、甲基胺、乙基胺、n-丙基胺、異丙基胺、n-丁基胺、異丁基胺、sec-丁基胺、tert-丁基胺、戊基胺、tert-戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二基胺、十六基胺、亞甲基二胺、乙二胺、四伸乙五胺等，作爲第二級之脂肪族胺類，可例示二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、雙十二基胺、二十六基胺、N,N-二甲基亞甲基二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四伸乙五胺等、作爲第三級之脂肪族胺類，可例示三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三異丙基胺、三-n-丁基胺、三異丁基胺、三-sec-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、參十二基胺、參十六基胺、N,N,N',N'-四甲基亞甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四伸乙五胺等。

又，作爲混成胺類，例如可例示二甲基乙基胺、甲基

乙基丙基胺、苄基胺、苯乙基胺、苄基二甲基胺等。作爲芳香族胺類及複素環胺類之具體例，可例示苯胺衍生物（例如，苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基鄰甲苯胺等）、二苯基（p-甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、伸苯基二胺、萘基胺、二胺基萘、吡咯衍生物（例如，吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2，5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如，噁唑、異噁唑等）、噻唑衍生物（例如，噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如，咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等）、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物（例如，吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯啶衍生物（例如，吡咯啶、N-甲基吡咯啶、吡咯啶酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑啶衍生物、吡啶衍生物（例如，吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-（1-丁基戊基）吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯啶基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-（1-乙基丙基）吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等）、嗒嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啶衍生

物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吲哚衍生物、異吲哚衍生物、1H-吲唑衍生物、吲哚啉衍生物、喹啉衍生物（例如，喹啉、3-喹啉甲腈等）、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹唑啉衍生物、喹喔啉衍生物、酞嗪衍生物、嘌呤衍生物、蝶啶衍生物、咔唑衍生物、菲啶衍生物、吖啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲略啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥嘌呤核苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿嘧啶核苷衍生物等。

更進一步，作爲具有羧基之含氮化合物，例如可例示胺基安息香酸、吲哚羧酸、胺基酸衍生物（例如，菸鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、穀胺酸、甘胺酸、組織胺酸、異白胺酸、甘胺醯基白胺酸、白胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙胺酸等）等，作爲具有磺醯基之含氮化合物，可例示3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶鹽等，作爲具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、作爲醇性含氮化合物，可例示2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吲哚甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基）嗎啉、2-(2-羥基乙基）吡啶、1-(2-羥基乙基）哌嗪、1-〔2-(2-羥基乙氧基）乙基〕哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羥基乙基）吡咯啶、1-(2-羥基乙基）-2-吡咯啶酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啶基-1,2-丙二醇、

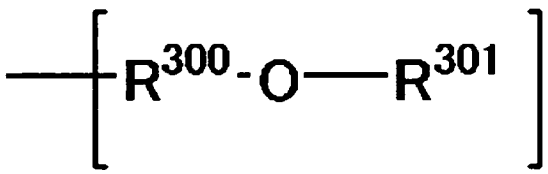
8-羥基久咯啶、3-奎寧環醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羥基乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異菸鹼醯胺等。作爲醯胺衍生物，可例示甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苄醯胺等。作爲醯亞胺衍生物，可例示酞醯亞胺、丁二醯亞胺、馬來醯亞胺等。

更也可添加選自由下述一般式(B)-1所示之鹼性化合物之1種或2種以上。

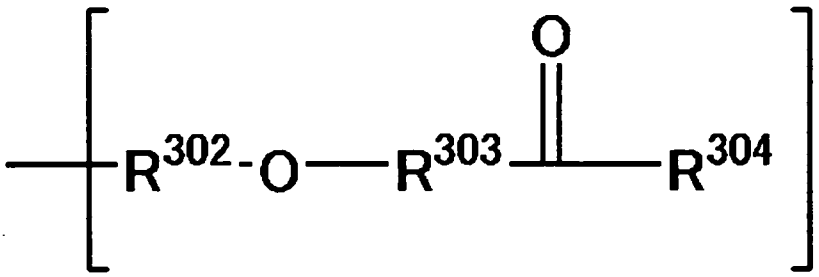
$$N(X')_n(Y')_{3-n} \qquad (B)-1$$

式中，n=1、2、3。側鏈X'可爲相同或相異，可以下述一般式(X')-1~(X')-3所表示。

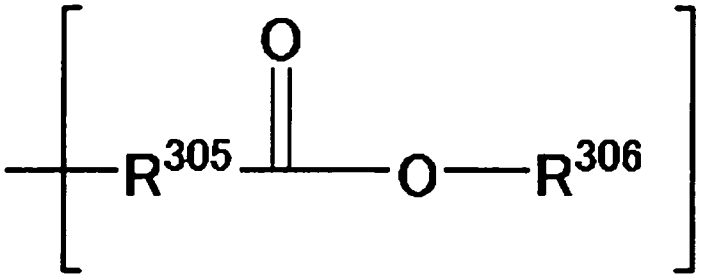
【化16】



(X')-1



(X')-2



(X')-3

側鏈 Y'爲表示相同或異種之氫原子或直鏈狀、分枝狀或環狀之碳數 1~20 之烷基，亦可含有醚基或羥基。又，X'彼此之間亦可鍵結而行成環。於此，R^{300}、R^{302}、R^{305} 爲碳數 1~4 之直鏈狀、分枝狀之伸烷基，R^{301}、R^{304} 爲氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分枝狀、環狀之烷基，亦可含有一個或複數之羥基、醚基、酯基、內酯環。R^{303} 爲單鍵結、碳數 1~4 之直鏈狀、分枝狀之伸烷基，R^{306} 爲碳數 1~20 之直鏈狀、分枝狀、環狀之烷基，亦可含有 1 或複數之羥基、醚、酯基、內酯環。

一般式（B）-1 所表示之化合物可具體例示於下述者。例如可例示，參（2-甲氧基甲氧基乙基）胺、參｛2-（2-甲氧基乙氧基）乙基｝胺、參｛2-（2-甲氧基乙氧基甲氧基）乙基｝胺、參｛2-（1-甲氧基乙氧基）乙基｝胺、參｛2-（1-乙氧基乙氧基）乙基｝胺、參｛2-（1-乙氧基丙氧基）乙基｝胺、參〔2-｛2-（2-羥基乙氧基）乙氧基｝乙基〕胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二吖雙環〔8.8.8〕二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二吖雙環〔8.5.5〕二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二吖雙環十八烷、1-吖-12-冠-4、1-吖-15-冠-5、1-吖-18-冠-6、參（2-甲醯

基氧基乙基）胺、參（2-甲醯基氧基乙基）胺、參（2-乙醯氧基乙基）胺、參（2-丙醯基氧基乙基）胺、參（2-丁醯基氧基乙基）胺、參（2-異丁醯基氧基乙基）胺、參（2-戊醯基氧基乙基）胺、參（2-三甲基乙醯基氧基氧基乙基）胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（乙醯氧基乙醯氧基）乙基胺、參（2-甲氧基羰基氧基乙基）胺、參（2-tert-丁氧基羰基氧基乙基）胺、參〔2-（2-側氧基丙氧基）乙基〕胺、參〔2-（甲氧基羰基甲基）氧基乙基〕胺、參〔2-（tert-丁氧基羰基甲基氧基）乙基〕胺、參〔2-（環己基氧基羰基甲基氧基）乙基〕胺、參（2-甲氧基羰基乙基）胺、參（2-乙氧基羰基乙基）胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（甲氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（甲氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（2-甲氧基乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（2-甲氧基乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（2-羥基乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（2-乙醯氧基乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-〔（甲氧基羰基）甲氧基羰基〕乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-〔（甲氧基羰基）甲氧基羰基〕乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（2-側氧基丙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（2-側氧基丙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（四氫糠基氧基

羰基）乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-（四氫糠基氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-〔（2-側氧基四氫呋喃-3-基）氧基羰基〕乙基胺、N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）2-〔（2-側氧基四氫呋喃-3-基）氧基羰基〕乙基胺、N,N-雙（2-羥基乙基）2-（4-羥基丁氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-甲醯基氧基乙基）2-（4-甲醯基氧基丁氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-甲醯基氧基乙基）2-（2-甲醯基氧基乙氧基羰基）乙基胺、N,N-雙（2-甲氧基乙基）2-（甲氧基羰基）乙基胺、N-（2-羥基乙基）雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-（2-乙醯氧基乙基）雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-（2-羥基乙基）雙〔2-（乙氧基羰基）乙基〕胺、N-（2-乙醯氧基乙基）雙〔2-（乙氧基羰基）乙基〕胺、N-（3-羥基-1-丙基）雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-（3-乙醯氧基-1-丙基）雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-（2-甲氧基乙基）雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-丁基雙〔2-（甲氧基羰基）乙基〕胺、N-丁基雙〔2-（2-甲氧基乙氧基羰基）乙基〕胺、N-甲基雙（2-乙醯氧基乙基）胺、N-乙基雙（2-乙醯氧基乙基）胺、N-甲基雙（2-三甲基乙醯基氧基氧基乙基）胺、N-乙基雙〔2-（甲氧基羰基氧基）乙基〕胺、N-乙基雙〔2-（tert-丁氧基羰基氧基）乙基〕胺、參（甲氧基羰基甲基）胺、參（乙氧基羰基甲基）胺、N-丁基雙（甲氧基羰基甲基）胺、N-己基雙（甲氧基羰基甲基）胺、β-（二乙基胺基）-δ-戊內酯，但不限於此些。

又，作爲鹼基性成分，可使用上述例示之氮上具有經氧化之氧化胺構造之鹼性化合物。具體而言，可舉出參（2-（甲氧基甲氧基）乙基）胺=氧化物、2,2',2"-氮基三乙基丙酸酯 N-氧化物、N-2-（（2-甲氧基乙氧基）甲氧基乙基嗎啉 N-氧化物等。

尙，鹼性化合物可1種單獨或2種以上組合使用，其配合量相對於光阻材料中之固形分100質量份爲0~2質量份，特別係將0.01~2質量份混合者爲特合適。若配合量超過3質量份，則有其感度過度降低之情況。

本發明之光阻組成物，於塗佈時爲得到高平滑性之光阻膜，亦可添加界面活性劑。被添加之界面活性劑可使用公知之任一者，例如可舉出，聚氧乙烯十二基醚、聚氧乙烯硬酯酸基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油酸醚等之聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烯烷基烯丙基醚類、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯等之山梨醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯之非離子系界面活性劑、Ftop EF301、EF303、EF352（Tohkem Products）、Megafac F171、F172、F173（大日本油墨化學工業）、Fluorad FC430、FC431（住友3M）、Asahi Guide AG710、Surflon S-381、S-382、

SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfinol E1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子）等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物 KP341、X-70-092、X-70-093（信越化學工業）、丙烯酸系或甲基丙烯酸系 Polyflow No.75，No.95（共榮社油脂化學工業），其中以 FC430、Surflon S-381、Surfinol E1004、KH-20、KH-30 合適。此些可單獨或 2 種以上組合使用。

本發明之化學增幅正型光阻材料中之界面活性劑之添加量，相對於光阻材料組成物中之固形分 100 質量份，爲 2 質量份以下，較佳爲 1 質量份以下。

本發明中，使用上述之化學增幅正型光阻組成物之各種之積體電路製造或光罩製造之方法，可使用公知之微影技術。例如，將本發明之化學增幅型光阻材料，於積體電路製造用之基板或光罩基底（最表面材料爲、Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜、鉻化合物、鉬－矽化合物等）上藉由旋轉塗佈、輥塗佈、淋塗、浸漬塗佈、噴塗佈、刮刀塗佈等之適合之塗佈方法，使塗佈膜厚成爲 0.1~2.0μm 進行塗佈，於加熱板上以 60~150℃、1~10 分鐘，較佳爲 80~120℃、1~5 分鐘進行預烘烤。

其次，由選自紫外線、遠紫外線、電子線、X 線、準分子雷射、γ 線、同步加速器放射線等之光源，較佳以 300nm 以下之曝光波長將作爲目的之圖型透過所定之遮罩進行曝光。使曝光量成爲 1~200mJ/cm^2 之程度，較佳爲

10~100mJ/cm^2 之程度進行曝光。於加熱板上以 60~150℃、1~5 分鐘，較佳爲 80~120℃、1~3 分鐘進行曝光後烘烤（PEB）。

更進一步，使用 0.1~5%較佳使用 2~3%氫氧化四甲銨（TMAH）等之鹼水溶液之顯像液，藉由 0.1~3 分鐘、較佳爲 0.5~2 分鐘以浸漬（dip）法、攪煉（puddle）法、噴淋（spray）法等之常法進行顯像，於基板上形成目的之圖型。尙，本發明之光阻材料，特別係高能量線之中以 KrF 準分子雷射光、電子線、軟 X 線、X 線、γ 線、同步加速器放射線所成之微細圖型化爲最適合。

光罩基底上實施上述之光阻圖型形成，製造光罩之情況，藉由上述之方法因可得到高解像度、線邊緣粗糙度爲小之光阻圖型，具有 65nm 以下之圖型規則的半導體製造用之光罩，特別係對於具有 45nm 以下之圖型規則之半導體製造用之光罩製造，可適宜使用本發明。

將上述之光阻圖型予以蝕刻遮罩作爲光罩基底之加工可使用公知之任一種方法，一般最表面爲鉻系化合物之情況係使用含有氧之氯系乾式蝕刻，最表面爲遷移金屬—矽化合物之情況係使用氟系乾式蝕刻。

[實施例]

以下，展示合成例、實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明並非係受限於下述實施例者。

〔聚合物分子量之測定〕

聚合物分子量之測定係使用東曹（股）製 HLC-8120GPC，藉由將聚苯乙烯作爲標準樣本之凝膠滲透層析法而進行。

〔合成例 1〕

對 3L 之燒瓶添加乙醯苯乙烯 407.5g、乙烯合萘 42.5g、作爲溶劑之甲苯 1275g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣、重複氮氣流 3 次。昇溫至室溫後，加入作爲聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（和光純藥製 V-65）34.7g，昇溫至 55℃後，進行 40 小時反應。對此反應溶液於攪拌中滴下甲醇 970g 與水 180g 之混合溶液，30 分後於下層（聚合物層）進行減壓濃縮，將此聚合物層再度溶解於甲醇 0.45L、四氫呋喃 0.54L，加入三乙基胺 160g、水 30g，加溫至 60℃且進行 40 小時脫保護反應。將此脫保護反應溶液予以減壓濃縮，對濃縮液加入甲醇 548g 與丙酮 112g 使其溶液化。於此攪拌中滴下己烷 990g，30 分後對下層（聚合物層）加入四氫呋喃 300g，於此攪拌中滴下己烷 1030g，30 分後將下層（聚合物層）減壓濃縮。使用乙酸 82g 使本聚合物溶液中和，將反應溶液濃縮後，於丙酮 0.3L 中溶解，與上述同樣地使其沉澱於水 10L 中，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物 280g。將所得之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及、GPC 進行測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘=89.3：10.7

重量平均分子量（Mw）=5000

分子量分佈（Mw/Mn）=1.63

將此作爲（poly-1）。

〔合成例 2〕

對 3L 之燒瓶添加乙醯苯乙烯 403.2g、乙烯合萘 46.8g、作爲溶劑之甲苯 1800g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣、重複氮氣流 3 次。昇溫至室溫後、作爲聚合起始劑添加 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（和光純藥製 V-65）34.7g，昇溫至 55℃後，進行 40 小時。對此反應溶液於攪拌中滴下甲醇 1600g 與水 370g 之混合溶液，30 分後將下層（聚合物層）予以減壓濃縮，將此聚合物層再度溶解於甲醇 0.48L、四氫呋喃 0.54L，添加三乙基胺 160g、水 30g，加溫至 60℃且進行 40 小時脫保護反應。將此脫保護反應溶液減壓濃縮，對濃縮液添加甲醇 548g 與丙酮 112g 使其溶液化。於此攪拌中滴下己烷 990g，30 分後對下層（聚合物層）加入四氫呋喃 225g，於此攪拌中滴下己烷 1030g，30 分後將下層（聚合物層）予以減壓濃縮。使用乙酸 82g 將本聚合物溶液中和，將反應溶液濃縮後，於丙酮 0.3L 溶解，與上述同樣地沉澱於水 10L 中，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物 285g。將所得之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及、GPC 進行測定，得到以下之分

析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘=87.6：12.4

重量平均分子量（Mw）=4000

分子量分佈（Mw/Mn）=1.62

將此作爲（poly-2）。

〔合成例 3〕

對 1L 之燒瓶添加乙醯苯乙烯 315.8g、茚 134.6g、作爲溶劑之甲苯 675g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣，重複氮氣流 3 次。昇溫至室溫後，作爲聚合起始劑添加 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（和光純藥製 V-65）38.5g，昇溫至 50℃後，進行 40 小時反應。對此反應溶液於攪拌中滴下甲醇 968g 與水 120g 之混合溶液，30 分後將下層（聚合物層）予以減壓濃縮，將此聚合物層溶解於甲醇 0.48L、四氫呋喃 0.54L，加入三乙基胺 160g、水 30g，加溫至 60℃，進行 40 小時脫保護反應。將此脫保護反應溶液減壓濃縮，對濃縮液加入甲醇 548g 與丙酮 112g 使其溶液化。於此攪拌中滴下己烷 990g，30 分後對此下層（聚合物層）加入四氫呋喃 375g，於此攪拌中滴下己烷 1030g，30 分後將下層（聚合物層）予以減壓濃縮。使用乙酸 82g 將本聚合物溶液中和，將反應溶液濃縮後，溶解於丙酮 0.3L，與上述同樣地沉澱於水 10L，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物 170g。將所得之聚合物以

^{13}C，^{1}H-NMR、及、GPC進行測定，得到以下之分析結果

共聚合組成比

羥基苯乙烯：茚=89.1：10.9

重量平均分子量（Mw）=4100

分子量分佈（Mw/Mn）=1.61

將此作爲（poly-3）。

〔合成例4〕

對3L之燒瓶添加乙醯苯乙烯407.5g、乙烯合萘42.5g、作爲溶劑之甲苯950g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣，重複氮氣流3次。昇溫至室溫後，加入作爲聚合起始劑之AIBN22.9g，昇溫至50℃後，進行40小時反應。將此反應溶液濃縮至1/2，於甲醇5.0L溶液中使其沉澱，將所得之白色固體濾過後，在40℃下減壓乾燥，得到白色聚合物282g。將此聚合物再度溶解於甲醇0.5L、四氫呋喃0.6L，加入三乙基胺160g、水30g，加溫至60℃進行脫保護反應，使用乙酸進行中和。將反應溶液濃縮後，溶解於丙酮0.5L，使其與上述同樣地沉澱於水10L，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物182g。將所得之聚合物以^{13}C，^{1}H-NMR、及、GPC進行測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘=89.3：10.7

重量平均分子量（Mw）=6800

分子量分佈（Mw/Mn）=1.75

將此作爲（poly-4）。

〔合成例 5〕

對 1L 之燒瓶添加乙醯苯乙烯 293.3g、茚 206.7g、作爲溶劑之甲苯 700g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣，重複氮氣流 3 次。昇溫至室溫後，作爲聚合起始劑加入 AIBN 14.6g，昇溫至 50℃後，進行 40 小時反應。將此反應溶液濃縮至 1/2，使其沉澱於甲醇 5.0L 溶液中，將所得之白色固體濾過後，40℃下進行減壓乾燥，得到白色聚合物 260g。將此聚合物再度溶解於甲醇 0.4L、四氫呋喃 0.5L，加入三乙基胺 140g、水 30g，加溫至 60℃進行脫保護反應，使用乙酸進行中和。將反應溶液濃縮後，溶解於丙酮 0.5L，使其與上述同樣地沉澱於水 10L，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物 175g。將所得之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及 GPC 進行測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：茚=89.0：11.0

重量平均分子量（Mw）=6800

分子量分佈（Mw/Mn）=1.81

將此作爲（poly-5）。

〔合成例 6〕

對 3L 之燒瓶添加乙醯苯乙烯 268.8g、乙烯合萘 31.2g、作爲溶劑之甲苯 1200g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至-70℃，減壓脫氣，重複氮氣流 3 次。昇溫至室溫後，作爲聚合起始劑加入 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（和光純藥製 V-65）23.1g，昇溫至 45℃，使其反應 20 小時，其後昇溫至 55℃後，使其反應 20 小時進行 2 階段加溫聚合。對此反應溶液於攪拌中滴下甲醇 700g 與水 150g 之混合溶液，於 30 分後將下層（聚合物層）減壓濃縮，將此聚合物層再度溶解於甲醇 0.32L、四氫呋喃 0.36L，加入三乙基胺 108g、水 21g，加溫至 60℃進行 40 小時脫保護反應。將此脫保護反應溶液進行減壓濃縮，對濃縮液加入甲醇 365g 與丙酮 75g 使其溶液化。於此攪拌中滴下己烷 990g，30 分後將下層（聚合物層）減壓濃縮。使用乙酸 65g 將本聚合物溶液中和，將反應溶液濃縮後，溶解於丙酮 0.15L，與上述同樣地沉澱於水 10L，進行濾過、乾燥，得到白色聚合物 184g。將得到之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及 GPC 進行測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘=87.9：12.1

重量平均分子量（Mw）=3000

分子量分佈（Mw/Mn）=1.58

將此作爲（poly-6）。

〔合成例 7〕

對 1L 之燒瓶添加聚羥基苯乙烯、乙烯合萘共聚合物（poly-1）50.0g、作爲溶劑之四氫呋喃 400g。將此反應容器在氮環境下，冷卻至 5℃，將三乙基胺 31.0g 添加後，將縮醛化劑-A：14.9g 經 1 小時滴下注入。昇溫至室溫後使其反應 4 小時。將此反應溶液濃縮，溶解於丙酮 200g 後、使用乙酸用以中和洗淨，使其於水 7.0L 之溶液中結晶析出沉澱，將所得之白色固體濾過後，在 40℃下進行減壓乾燥，得到白色聚合物 54.0g。將得之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及 GPC 進行測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘：4-甲氧基異丁氧基苯乙烯=69.9：10.7：19.4

重量平均分子量（Mw）=6900

分子量分佈（Mw/Mn）=1.76

將此作爲（poly-7）。

又，藉由與合成例 7 同樣之手法，將 poly-4 進行縮醛化反應，得到下述 poly-11。

羥基苯乙烯：乙烯合萘：4-甲氧基異丁氧基苯乙烯=70.8：10.7：18.5

重量平均分子量（Mw）=7800

分子量分佈（Mw/Mn）=1.72

〔合成例 8〕

對 1L 之燒瓶添加聚羥基苯乙烯、乙烯合萘共聚合物

（poly-1）200.0g、作爲溶劑之四氫呋喃 1800g。將此反應容器在氮環境下，於 25℃附近，將三乙基胺 120g 添加後，將縮醛化劑-B：50.4g 經 30 分鐘滴下注入。於室溫中使其反應 3 小時。將此反應溶液濃縮，溶解於丙酮 400g 後，使用乙酸用以中和洗淨，於水 10.0L 之溶液中使其結晶析出沉澱，將所得之白色固體濾過後，在 40℃下進行減壓乾燥，得到白色聚合物 211g。將所得之聚合物以 ^{13}C，^{1}H-NMR、及進行 GPC 測定，得到以下之分析結果。

共聚合組成比

羥基苯乙烯：乙烯合萘：4-三環癸烷氧基異丁氧基苯乙烯=78．4：10.8：10.8

重量平均分子量（Mw）=6400

分子量分佈（Mw/Mn）=1.68

將此作爲（poly-8）。

又，藉由與合成例 8 同樣的手法，進行 poly-2、3、4、5、6 之基質聚合物之縮醛化反應，得到下述 poly-9、10、12、13、14。將此些之聚合物之資料表示於表 1。

[表 1]

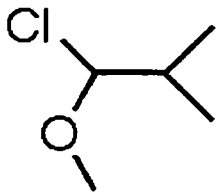
聚合物	組成比率(%)			分子量(Mw)	分散度(Mw/Mn)
poly-8	78.4	10.8	10.8	6400	1.68
poly-9	79.7	12.2	8.1	5100	1.59
poly-10	80	11	9	5300	1.63
poly-12	80.3	10.9	8.8	7900	1.74
poly-13	79.8	11	9.2	7700	1.82
poly-14	75.5	12.2	12.3	3600	1.55

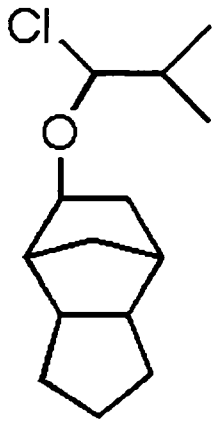
（表 1 中之組成比率係經由 ^{1}H-NMR 之羥基苯乙烯：

乙烯合萘：4-三環癸烷氧基異丁氧基苯乙烯之成分比率）

於以下將縮醛化劑-A，-B及、poly-7至poly-14之構造式表示於下述。

【化17】

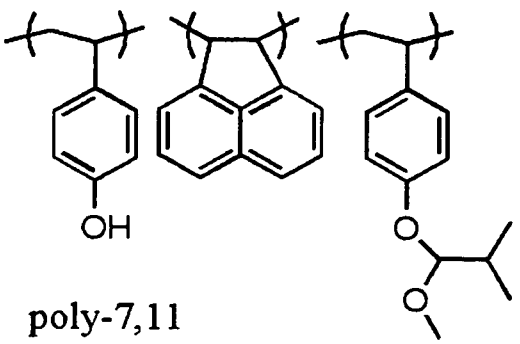




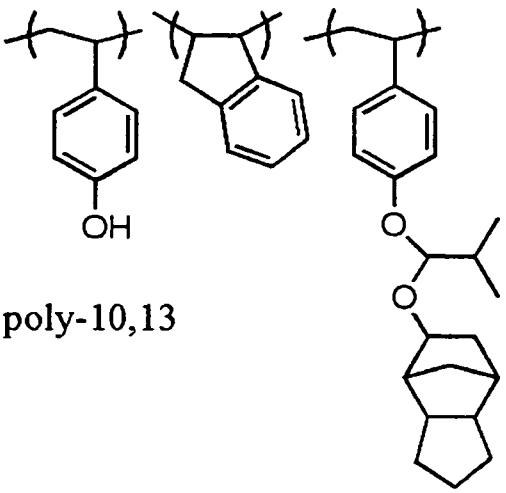
縮醛化劑

-A

【化18】

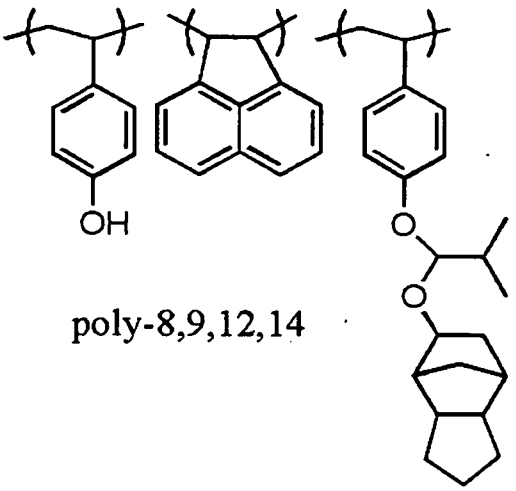


poly-7,11



poly-10,13

-B

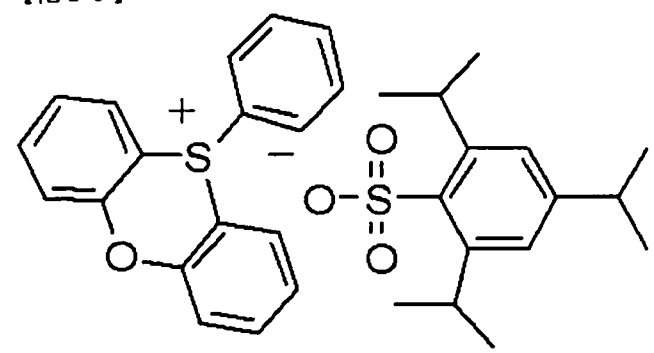


poly-8,9,12,14

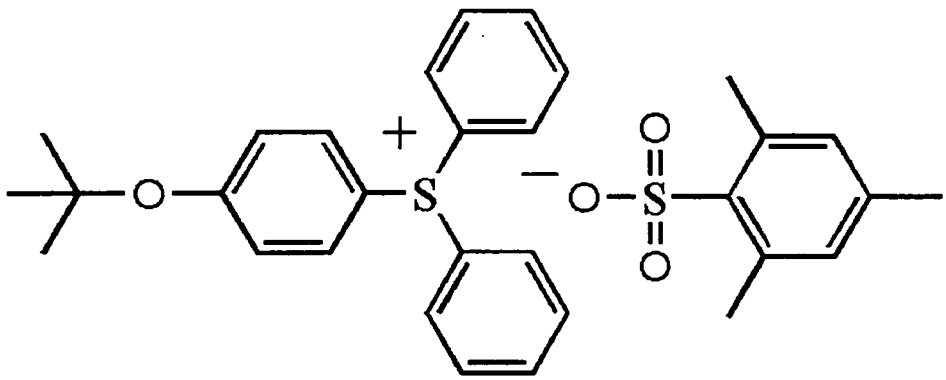
又調製表2、3所示之光阻材料。此時，表2、3中所舉之光阻組成物之高分子化合物使用上述合成例所示之poly-7至14，其他之組成物成分如以下般進行。使用之酸發生劑及鹼性化合物如下述般。

酸發生劑

【化19】



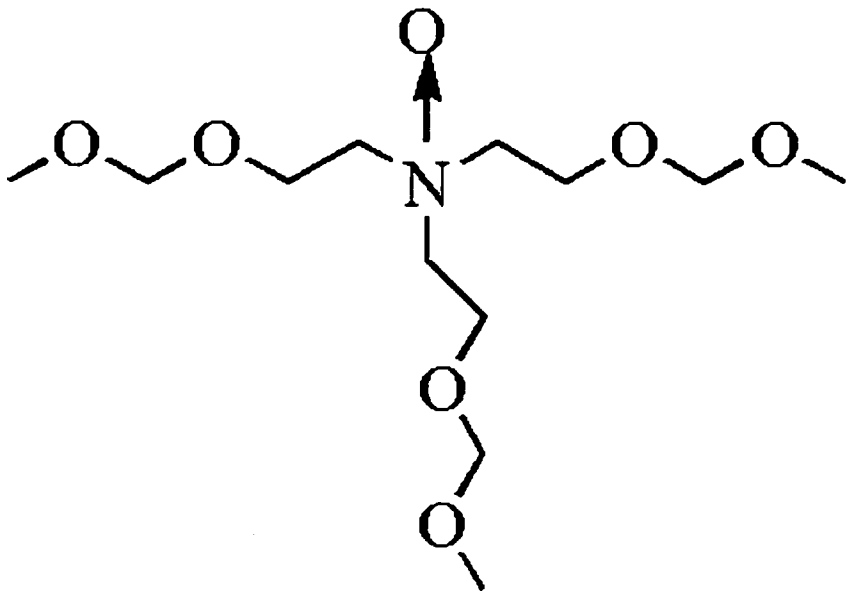
PAG-1



PAG-2

鹼性化合物 A：參（2-（甲氧基甲氧基）乙基）胺=氧化物

【化20】



又，界面活性劑及溶劑使用了下述者。

界面活性劑 A：KH-20（旭硝子社製）

溶劑 A：丙二醇甲基醚乙酸酯

溶劑 B：乳酸乙酯

[表 2]

組成	實施例(1)	實施例(2)	實施例(3)	實施例(4)
poly-7	80	—	—	—
poly-8	—	80	—	—
poly-9	—	—	80	—
poly-10	—	—		80
PAG-1	7	7	7	7
PAG-2	1	1	1	1
鹼性化合物 A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性劑 A	0.07	0.07	0.07	0.07
溶劑 A	560	560	560	560
溶劑 B	1320	1320	1320	1320

[表 3]

組成	實施例(1)	實施例(2)	實施例(3)	實施例(4)
poly-11	80	—	—	—
poly-12	—	80	—	—
poly-13	—	—	80	—
poly-14	—	—		80
PAG-1	7	7	7	7
PAG-2	1	1	1	1
鹼性化合物 A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性劑 A	0.07	0.07	0.07	0.07
溶劑 A	560	560	560	560
溶劑 B	1320	1320	1320	1320

將所得之光阻材料以 0.02μm 之尼龍樹脂製過濾器進行過濾後，將此光阻液旋轉塗佈於遮罩基底上，塗佈成爲厚度 0.15μm。

其次，將此遮罩基底以 90℃之加熱板進行烘烤 10 分鐘。更進一步，使用電子線曝光裝置（股份公司 NuFlare Technology 製、EBM-5000plus 加速電壓 50 keV）進行曝光，施予 90℃下 10 分鐘烘烤（PEB:post exposure bake），以 2.38%之氫氧化四甲銨之水溶液進行顯像，可得到正型之圖型（實施例 1~4、比較例 1~4）。

對所得之光阻圖型如以下般進行評價。

將以 0.02μm 之線寬與線距（line and space）之頭部與底部爲（top and bottom）1：1 進行解像之曝光量作爲最適曝光量（感度：Eop），於此曝光量中分離，並且將光阻圖型之圖型無顛倒且已解像之線寬與線距之最小線幅作爲評價光阻之解像度。又，經解像之光阻圖型之形狀，

使用掃瞄型電子顯微鏡觀察光阻剖面。

並且，對 0.40μm、0.20μm 之 1：1 線寬與線距圖型之線距部份之線幅（CD）使用 CD-SEM 進行測定。將此於該基板上形成之圖型各自分別以 20 點進行，線距線幅之移動作爲線邊緣粗糙度（LER）進行計測，求取合計 40 點之 CD 測定值之 3 西格碼（σ）值。將所得之 3 西格碼（σ）值作爲 LER 之值。此線邊緣粗糙度（LER）之值越小且遮罩基底上之光阻圖型之線邊緣粗糙度（LER）越少則係爲良好。

將光阻評價結果顯示於表 4。

[表 4]

比較例及實施例	解像度	輪廓形狀	LER	聚合物分子
比較例(1)	0.07	倒梯形	7.2	7800
比較例(2)	0.06	圓細腰形	7.6	7900
比較例(3)	0.08	圓細腰形	6.9	7700
比較例(4)	0.07	頂部缺失形	6.8	3600
實施例(1)	0.05	矩形	5.6	6900
實施例(2)	0.055	矩形	5.4	6400
實施例(3)	0.45	矩形	4.8	5100
實施例(4)	0.05	矩形	5	5300

將高分子化合物之分子量（Mw）與線邊緣粗糙度（LER）之關係表示於圖 1。由此圖 1 可清楚得知，分子量在 4000~7000 中線邊緣粗糙度（LER）則會成爲良好。

尙，本發明並不係受限於上述實施形態者。上述實施形態僅爲例示，具有與本發明之申請專利範圍記載之技術

性思想實質上爲相同之構成，且可奏效同樣作用效果者，無論何種形式皆包含於本發明之技術範圍。

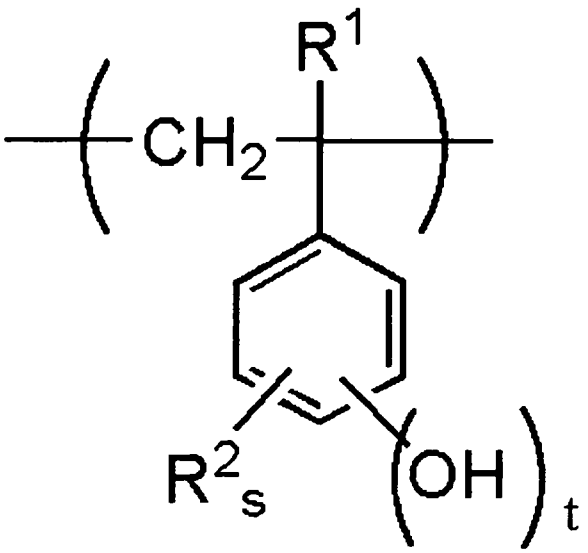
【圖式簡單說明】

[圖 1]高分子化合物之分子量（Mw）與線邊緣粗糙度（LER）之關係圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵爲，含有至少以下述一般式（1）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上，

【化1】

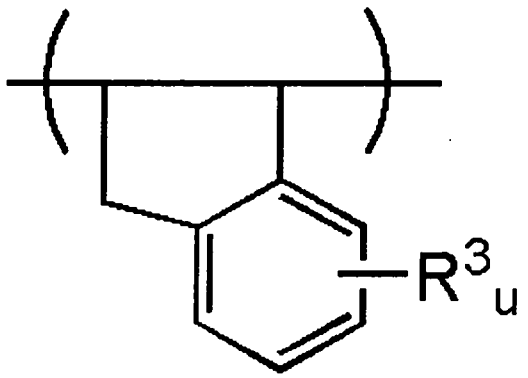


(1)

（式中，R^1 表示爲氫原子或甲基，R^2 表示碳數 1~6 之烴基或烷氧基烴基；又，單體單位爲 1 種時，t 爲 1~2 之整數、s 爲 0~4 之整數、$1 \leqq s+t \leqq 5$，單體單位爲 2 種以上時，至少 1 個單體單位之 t 爲 1~2 之整數、s 爲 0~4 之整數、$1 \leqq s+t \leqq 5$，剩下的單體單位之 t 爲 0、s 爲 0~4 之整數、$0 \leqq s+t \leqq 4$）

更進而含有以下述一般式（2）所表示之單體單位一種或 2 種以上，

【化2】

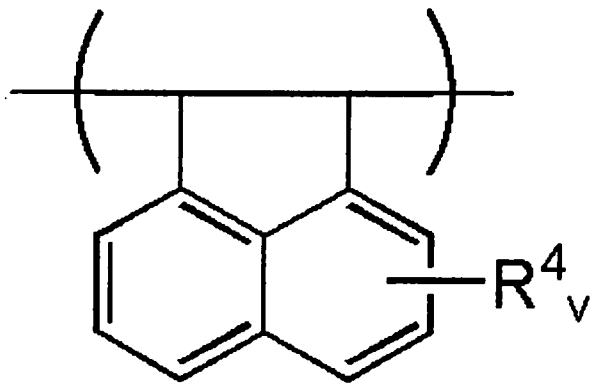


(2)

（式中，R^3表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，u 爲 0~4 之整數）

及/或含有以下述一般式（3）所表示之單體單位 1 種或 2 種以上，

【化3】



(3)

（式中，R^4表示羥基、碳數 1~6 之烴基、烷氧基烴基之任一者，v 爲 0~4 之整數）

上述一般式（1）~（3）之單體之合計佔構成聚合物之全單體單位之 95 莫耳%以上，且含有上述一般式（1）所表示之單體 2 種以上之情況，t 爲 1 以上者所佔之比例相對於上述一般式（1）全體爲 70 莫耳%以上，更進一

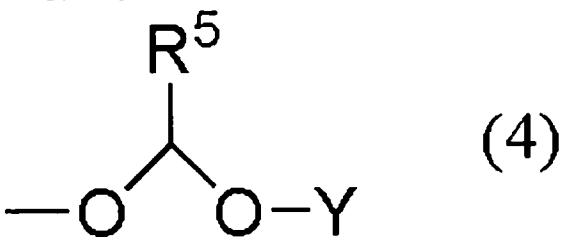
步，上述一般式（2）與上述一般式（3）所表示之單體單位之合計係相對於構成聚合物全單體單位的 5~30 莫耳%，

且具有以下之步驟，對重量平均分子量爲 4,000~7,000 之聚合物，將上述一般式（1）之單體單位之酚性羥基一部份藉由酸分解性保護基而保護之聚合物作爲基質聚合物而含有之化學增幅型正型光阻組成物塗佈於被加工基板上，藉由加熱除去殘留於塗佈膜上之過剩溶劑成分而得到光阻膜之步驟、以高能量線進行圖型曝光之步驟、與使用顯像液進行顯像之步驟，於被加工基板上形成最小線寬（line）或最小線距（space）爲 65nm 以下之圖型。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之光阻圖型之形成方法，其中上述重量平均分子量爲 4,500~5,500。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項記載之光阻圖型之形成方法，其中保護上述一般式（1）之單體單位之酚性羥基的酸分解性保護基係爲以下述一般式（4）所表示之縮醛基，

【化4】

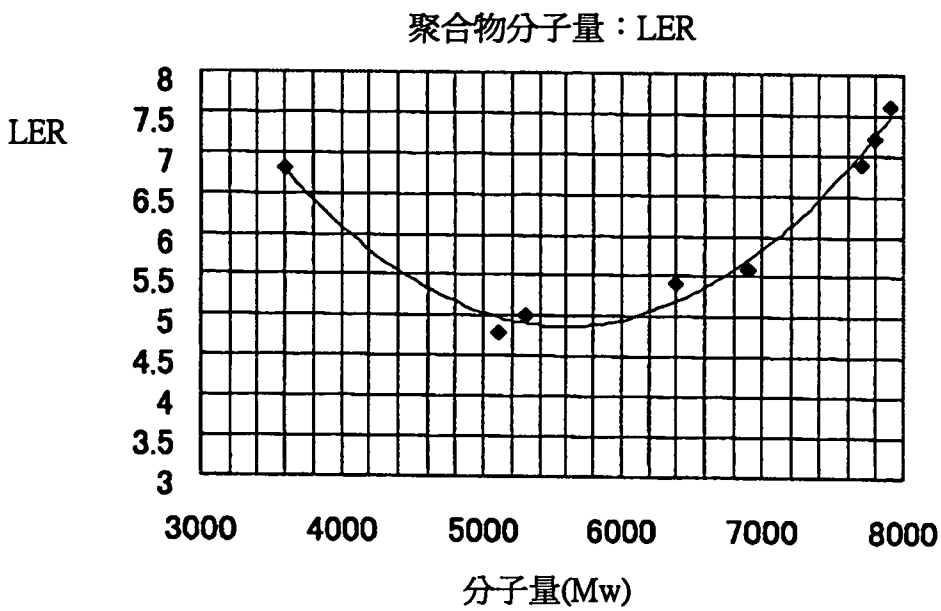


(4)

（式中，R^5 表示氫原子，碳數 1 至 10 之直鏈狀、分枝狀、環狀之烷基；更且，Y 表示碳數 1 至 30 之直鏈、分枝、環狀（包含多環式者）之烷基）。

4. 一種光罩之製造方法，其特徵爲含有藉由申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項記載之光阻圖型之形成方法，於遮罩基底（Mask Blank）上形成光阻圖型，且加工光罩基底（Photomask Blank）之步驟，其用於圖型規則（Pattern Rule）爲 65nm 以下之半導體裝置之製造。

圖1


聚合物分子量：LER
LER
8
7.5
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4
3.5
3
3000
4000
5000
6000
7000
8000
分子量(Mw)