



(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 I676863 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：104130306

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 14 日

(51) Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2014/10/06 日本

2014-205945

(71) 申請人：日商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：角田力太 TSUNODA, RIKITA (JP) ; 渡部良司 WATANABE, RYOJI (JP) ; 堀洋  
一 HORI, YOICHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200525604A

US 2013/171825A1

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：3 共 126 頁

(54) 名稱

光阻圖型之修整方法

(57) 摘要

一種光阻圖型之修整方法，其為具有，於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A，與於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸之光阻修整組成物之步驟 B，與對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中的酸之作用，使前述第 1 光阻圖型對顯影液之溶解性產生變化之步驟 C，與將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除前述第 1 光阻圖型之鹼不溶性區域之步驟 D，前述光阻修整組成物為含有酸，與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑為特徵。

A method of trimming a resist pattern, including: a step A in which a positive resist film is formed on a substrate, the positive resist film is exposed and the resist film is subjected to an alkali development to form a first resist pattern having an alkali-insoluble region on the surface thereof, a step B in which a resist trimming composition including an acid is applied to the substrate whereon the first resist pattern is formed; a step C in which the first resist pattern coated with the resist trimming composition is heated and the solubility of the first resist pattern in a developing solution is changed under action of the acid included in the resist trimming composition; and a step D in which the first resist pattern after heating is developed with an organic solvent to remove the alkali-insoluble region of the first resist pattern, wherein the resist trimming composition comprises the acid and a solvent which does not solve the first resist pattern.

# 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)

光阻圖型之修整方法

Method of trimming resist pattern

## 【技術領域】

[0001] 本發明為有關光阻圖型之修整方法。

本申請案為，2014年10月6日於日本提出申請之特願 2014-205945 號為基礎主張優先權，其內容係援用於本說明書中。

## 【先前技術】

[0002] 微影蝕刻技術，一般例如於基板上形成由光阻材料所形成之光阻膜，對該光阻膜，介由形成特定圖型之遮罩，使用光、電子線等輻射線進行選擇性曝光，施以顯影處理之方式，於前述光阻膜上形成特定形狀之光阻圖型之步驟進行。

曝光部份變化為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，伴隨微影蝕刻技術之進步而急速地邁向圖型之微細化。

微細化之方法，一般而言，多將曝光光源予以短波長

化（高能量化）之方式進行。具體而言，以往為使用 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為更短波長（高能量）之電子線、EUV（極紫外線）或 X 線等，也開始進行研究。

[0003] 光阻材料中，則尋求該些對於曝光光源之感度、可重現微細尺寸之圖型等解析度等微影蝕刻特性。

就欲得到更微細之圖型等目的，例如專利文獻 1 中為記載於所形成之光阻圖型上塗佈光阻修整劑的光阻圖型之修整方法。

先前技術文獻

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1]特開 2013-156628 號公報

## 【發明內容】

[0005] 光阻圖型之形成中，以往，為使用含有經由酸之作用而改變對顯影液之溶解性的基材成份，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。

光阻修整製程中，因所形成之光阻圖型經過塗佈修整劑之步驟，故尋求修整劑不會損害光阻圖型，或於光阻圖型上具有良好塗佈性等性質。又，於光阻圖型上，亦尋求對於修整劑具有耐受性。

光阻修整製程中，就使微影蝕刻特性良好之觀點，於

形成光阻圖型之光阻材料，與，與修整劑之組合等，仍有需改良之空間。

[0006] 本發明為鑑於上述情事所提出者，而以提供一種可使修整後之光阻圖型的微影蝕刻特性良好的光阻圖型之修整方法為目的。

[0007] 本發明為一種光阻圖型之修整方法，其特徵為具有，於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A，與於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸成份之光阻修整組成物之步驟 B，與對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中之酸成份所產生之酸的作用而使前述第 1 光阻圖型對顯影液的溶解性產生變化之步驟 C，與將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除前述第 1 光阻圖型之鹼不溶性區域之步驟 D，其中，前述光阻修整組成物為，含有酸成份與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑。

[0008] 本說明書及本申請專利範圍中，「脂肪族」係指，對於芳香族為相對性之概念，定義為不具有芳香族性之基、化合物等之意。

「烷基」，於無特別限定下，係指包含直鏈狀、支鏈狀及環狀之 1 價飽和烴基者。

「伸烷基」，於無特別限定下，係指包含直鏈狀、支鏈狀及環狀之 2 價飽和烴基者。烷氧基中之烷基亦為相同

之意義。

「鹵化烷基」係指，烷基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。

「氟化烷基」或「氟化伸烷基」係指，烷基或伸烷基中之一部份或全部的氫原子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而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  $\alpha$  位的碳原子所鍵結之氫原子的取代基（ $\text{R}^\alpha$ ）為氫原子以外的原子或基，例如碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之鹵化烷基、羥烷基等。又，丙烯酸酯之  $\alpha$  位的碳原子，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  $\alpha$  取代丙烯酸酯亦被稱為「（ $\alpha$  取代）丙烯酸酯」。

「羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位」係指，羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物之乙烯性雙鍵經開裂而構成之結構單位之意。

「羥基苯乙烯衍生物」為包含，羥基苯乙烯之  $\alpha$  位的氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者，及該些之衍生物之概念。該些之衍生物係指， $\alpha$  位之氫原子可被取代基所取代之羥基苯乙烯中之羥基的氫原子被有機基所取代者、 $\alpha$  位之氫原子可被取代基所取代之羥基苯乙烯之苯環，鍵結羥基以外的取代基者等。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  $\alpha$  位之氫原子的取代基，可列舉如，前述  $\alpha$  取代丙烯酸酯中，與  $\alpha$  位之取代基所列舉者為相同之列舉內容。

「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之乙烯性雙鍵經開裂而構成之結構單位之意。

「乙烯基安息香酸衍生物」係指，包含乙烯基安息香酸之  $\alpha$  位之氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者，及該些之衍生物之概念。該些之衍生物係指， $\alpha$  位之氫原子可被取代基所取代之乙烯基安息香酸的羧基中之氫原子被有機基所取代者、 $\alpha$  位之氫原子可被取代基所取代之乙烯基安息香酸之苯環，鍵結羥基及羧基以外之取代基者等。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。

「苯乙烯衍生物」係指，苯乙烯之  $\alpha$  位之氫原子被烷基、鹵化烷基等其他取代基所取代者之意。

「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之乙烯性雙鍵經開裂而構成之結構單位之意。

作為上述  $\alpha$  位之取代基之烷基，以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，可列舉如，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  $\alpha$  位之取代基之鹵化烷基，具體而言，可列舉如，上述「作為  $\alpha$  位之取代基之烷基」中之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。

又，作為  $\alpha$  位之取代基之羥烷基，具體而言，可列舉如，上述「作為  $\alpha$  位之取代基之烷基」中之一部份或全部的氫原子被羥基所取代之基等。該羥烷基中之羥基之數，以 1~5 為佳，以 1 為最佳。

記載「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種。

「曝光」，為包含全部輻射線照射之概念。

[0009] 依本發明之內容，可提供一種修整後之光阻圖型具有良好微影蝕刻特性的光阻圖型之修整方法。

### 【圖式簡單說明】

[0010]

圖 1 為說明本發明之光阻圖型之修整方法之例示的流程圖。

圖 2 為說明本發明之光阻圖型之修整方法之例示的流程圖。

圖 3 為本發明之實施例中，修整前後的圖型之電子顯微鏡照相圖。

### 【實施方式】

[0011]

#### 《光阻圖型之修整方法》

本發明之光阻圖型之修整方法為，一種光阻圖型之修整方法，其特徵為具有，於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A，與於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸成份之光阻修整組成物之步驟 B，與對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中之酸成份所產生之酸的作用而使前述第 1 光阻圖型對顯影液的溶解性產生變化之步驟 C，與將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除前述第 1 光阻圖型之鹼不溶性區域之步驟 D，其中，前述光阻修整組成物為，含有酸成份與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑。

本說明書及本申請專利範圍中，「正型光阻膜」係

指，使用正型光阻組成物所形成之膜之意。「正型光阻組成物」係指，曝光部經溶解去除而形成正型光阻圖型之光阻組成物之意。

以下，本發明之光阻圖型之修整方法，將參照圖式進行說明，但本發明並不受以下說明所限制。

[0012]

[步驟 A]

本態樣光阻圖型之修整方法中，具有於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A。

步驟 A，例如可依以下方式進行。

首先，將後述之正型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°C 之溫度條件下，施以 40~120 秒鐘、較佳為 60~90 秒鐘之燒焙（塗佈後燒焙（Post Apply Bake）（PAB））處理，而形成正型光阻膜。

隨後，例如使用 ArF 曝光裝置、電子線描畫裝置、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方式進行描畫等，對該正型光阻膜進行選擇性曝光之後，例如於 80~150°C 之溫度條件下，施以 40~120 秒鐘、較佳為 60~90 秒鐘之燒焙（曝後燒焙（Post Exposure Bake）（PEB））處理。

隨後，使用鹼顯影液對前述正型光阻膜進行鹼顯影處

理。

顯影處理後，較佳為進行洗滌處理。洗滌處理以使用純水的水洗滌者為佳。

顯影處理後或洗滌處理後，進行乾燥處理。又，依情況之不同，亦可於上述顯影處理後進行燒焙處理（後燒焙）。如此，即可製得第 1 光阻圖型。

第 1 光阻圖型 2 為，正型光阻膜中之曝光部溶解於鹼顯影液中，使未曝光部殘存之方式予以形成者。第 1 光阻圖型 2，如圖 1（a）所示般，其表面具有鹼不溶性區域 2a。鹼不溶性區域 2a，為經由曝光而去保護者，故為對於鹼顯影液具有低溶解性之部份，亦為造成圖型粗糙之原因的部份。其中，所稱光阻圖型 2 之「表面」，係指光阻圖型之側壁及頂面二者之意。鹼不溶性區域 2a，如圖 1（a）所示般，可存在於第 1 光阻圖型 2 之全表面亦可。存在第 1 光阻圖型 2 之部份表面者亦可。鹼不溶性區域 2a 之存在理由仍未完全明瞭，但推測應為於光阻膜中之基材成份中，具有任一偏移（可列舉如，分子量、組成比等）之樹脂，即使去保護之情形，對於鹼顯影液也不具有溶解性，故於鹼顯影後仍以鹼不溶性區域 2a 之方式殘存。

[0013]

〔支撐體〕

支撐體，並未有特別之限制，其可使用以往公知之物品，可列舉如，電子零件用之基板，或於其上形成特定電

路圖型者等。更具體而言，可列舉如，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等金屬製之基板，或玻璃基板等。電路圖型之材料，例如可使用銅、鋁、鎳、金等。

又，支撐體，亦可於上述之基板上，設有無機系及／或有機系之膜者。無機系之膜，可列舉如，無機抗反射膜（無機 BARC）等。有機系之膜，可列舉如，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。

其中，多層光阻法係指，於基板上，設置至少一層的有機膜（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之光阻圖型作為遮罩，進行下層有機膜之圖型形成（Patterning）的方法，而可形成高長徑比之圖型。即，依多層光阻法時，因可確保下層有機膜所需之厚度，而可使光阻膜薄膜化，進行高長徑比之微細圖型形成。

多層光阻法中，基本上，區分為，設有上層光阻膜，與下層有機膜等二層結構之方法（2層光阻法），與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）。

[0014] 曝光所使用之波長，並未有特別之限制，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。後述本態樣之光阻組成物，使用於 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EB 或

EUV 用時，具有高度有用性。

[0015] 光阻膜之曝光方法，可為於空氣或氮等惰性氣體中進行之一般曝光（乾式曝光）亦可，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的最下方位置的透鏡間，充滿具有較空氣之折射率為更大折射率的溶劑（浸潤用媒體），於該狀態下進行曝光（浸漬曝光）之曝光方法。

浸潤用媒體，以具有較空氣之折射率為更大，且較被曝光之光阻膜之折射率為更小折射率的溶劑為佳。該溶劑之折射率，只要為前述範圍內時，並未有特別之限制。

具有較空氣之折射率為更大，且較前述光阻膜之折射率為更小折射率的溶劑，可列舉如，水、氟系惰性液體、矽系溶劑、烴系溶劑等。

氟系惰性液體之具體例，可列舉如， $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$  等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  $80\sim 160^\circ C$  者為較佳。氟系惰性液體為具有上述範圍之沸點者時，以於曝光結束後，可以簡便之方法去除浸潤所使用之媒體，而為較佳。

氟系惰性液體，特別是以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，可列舉如，全氟烷基醚化合物或全氟烷基胺化合物等。

此外，具體而言，可列舉如，前述全氟烷基醚化合物，可列舉如，全氟（2-丁基-四氫呋喃）（沸點 102℃）等，前述全氟烷基胺化合物，可列舉如，全氟三丁胺（沸點 174℃）等。

浸潤用媒體，就費用、安全性、環境問題、廣用性等觀點，又以水為較佳使用者。

[0016] 鹼顯影液，可列舉如，0.1~10 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液。

[0017] 顯影處理，可以公知的顯影方法實施，例如將支撐體浸漬於顯影液中維持一定時間之方法（浸漬法）、使顯影液以表面張力覆蓋支撐體表面，並靜止一定時間之方法（攪拌（Paddle）法）、使用顯影液對支撐體表面噴霧之方法（噴霧法）、於一定速度下迴轉之支撐體上，將以一定速度使顯影液塗出噴嘴於掃描中使顯影液塗出附著之方法（Dynamicdispense 法）等。

[0018] 使用洗滌液之洗滌處理（洗淨處理），可依公知之洗滌方法實施。該方法可列舉如，於一定速度下迴轉之支撐體上使洗滌液持續塗出之方法（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（浸漬法）、將洗滌液對支撐體表面進行噴霧之方法（噴霧法）等。

[0019]

<光阻組成物>

步驟 A 中，形成第 1 光阻圖型所使用的光阻組成物，

為採用經由曝光而產生酸，且經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的光阻組成物。

該光阻組成物，以含有經由酸之作用而改變對鹼顯影液之溶解性的基材成份（A）（以下，亦稱為「（A）成份」）者為佳。

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，曝光部中會產生酸，經由該酸之作用而增大（A）成份對鹼顯影液之溶解性的同時，未曝光部中，因（A）成份對鹼顯影液之溶解性並未產生變化，故於曝光部與未曝光部之間，對顯影液會產生溶解性之差。因此，使該光阻膜顯影時，曝光部會被溶解去除而形成正型光阻圖型。

[0020] 本發明中，光阻組成物，為具有經由曝光而產生酸之酸發生能力者，其中，（A）成份可經由曝光而產生酸者亦可、（A）成份與另外添加之添加劑成份經由曝光而產生酸者亦可。

具體而言，可列舉如，本發明中，光阻組成物為

（1）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」）者亦可；

（2）（A）成份為經由曝光而產生酸之成份者亦可；

（3）（A）成份為經由曝光而產生酸之成份，且再含有（B）成份者亦可。

即，上述（2）及（3）之情形，（A）成份為，「經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而改變對顯影液之溶

解性的基材成份」。 (A) 成份為經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而增大對顯影液之溶解性的基材成份之情形，以後述 (A1) 成份以經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而增大對顯影液之溶解性的高分子化合物為佳。該些高分子化合物，可使用具有經由曝光而產生酸之結構單位的樹脂。經由曝光而產生酸之結構單位，可使用公知之成份。

本發明中，光阻組成物以上述 (1) 之情形者為特佳。

[0021]

< (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 500 以上的有機化合物。該有機化合物之分子量為 500 以上時，可提高膜形成能力，此外，也容易形成奈米程度的感光性樹脂圖型。

作為基材成份使用的有機化合物，可大致區分為非聚合物與聚合物。

非聚合物，通常為使用分子量 500 以上、未達 4000 者。以下，稱為「低分子化合物」之情形，為表示分子量為 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，稱為「樹脂」之情形，為表示分子量為 1000 以上之聚合物。

聚合物之分子量，為使用 GPC (凝膠滲透色層分析)

所測得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

(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) 成份為經由酸之作用而增大對顯影液之溶解性者。

又，本發明中，(A) 成份可為經由曝光而產生酸者亦可。

[0022] 本發明中，(A) 成份為含有，具有含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基之結構單位（以下，亦稱為「結構單位 (a1)」）、含有含內酯之環式基或含碳酸酯之環式基之結構單位（以下，亦稱為「結構單位 (a2)」）之高分子化合物 (A1) 為佳。

採用含有結構單位 (a1) 及結構單位 (a2) 之高分子化合物時，可依後述步驟 B 進行塗佈而形成對光阻修整組成物具有耐性的光阻圖型。

[0023]

(結構單位 (a1))

結構單位 (a1) 為，含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基之結構單位。

「酸分解性基」為，經由酸之作用，使該酸分解性基的結構中之至少一部份鍵結產生開裂之具有酸分解性之基。

經由酸之作用而增大極性之酸分解性基，可列舉如，經由酸之作用而分解而生成極性基之基。

極性基，例如羧基、羥基、胺基、磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）等。該些之中，又以結構中含有 $-\text{OH}$ 之極性基（以下，亦稱為「含有 $\text{OH}$ 之極性基」）為佳，以羧基或羥基為佳，以羧基為特佳。

酸分解性基，更具體而言，可列舉如，前述極性基被酸解離性基所保護之基（例如含有 $\text{OH}$ 之極性基之氫原子被酸解離性基所保護之基）等。

其中，「酸解離性基」係指，

（i）經由酸之作用，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之具有酸解離性之基，或，

（ii）經由酸之作用使一部份的鍵結產生開裂之後，再經由生成去碳酸反應，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之基，

等二者之意。

構成酸分解性基之酸解離性基，因其必須為極性較該酸解離性基之解離所生成之極性基為更低極性之基，因此，經由酸之作用而使該酸解離性基解離之際，會生成較該酸解離性基為更高極性之極性基，而增大極性。其結果，將會增大（A1）成份全體之極性。經由極性之增大，相對的，會使對顯影液之溶解性產生變化，而顯影液為有機系顯影液之情形時，將會降低溶解性。

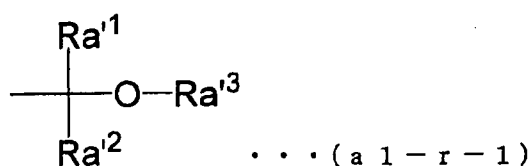
[0024] 酸解離性基，並未有特別之限制，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用之基礎樹脂的酸解

離性基者。

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

[0025]

【化1】



[ 式中， $\text{Ra}'^1$ 、 $\text{Ra}'^2$  為氫原子或烷基， $\text{Ra}'^3$  為烴基， $\text{Ra}'^3$ ，可與  $\text{Ra}'^1$ 、 $\text{Ra}'^2$  中之任一者鍵結而形成環 ]。

[0026] 式 (a1-r-1) 中， $\text{Ra}'^1$ 、 $\text{Ra}'^2$  之烷基，可列舉如，與上述  $\alpha$  取代丙烯酸酯之說明中，可與  $\alpha$  位之碳原子鍵結之取代基所列舉之烷基為相同之內容，又以甲基或乙基為佳，以甲基為最佳。

[0027]  $\text{Ra}'^3$  之烴基，以碳數 1~20 之烷基為佳，以碳數 1~10 之烷基為較佳；以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，可列舉如，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。

[0028]  $\text{Ra}'^3$  為環狀烴基之情形，可為脂肪族亦可、芳香族亦可，或多環式亦可、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，可列舉如，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，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

[0029] 為芳香族烴基之情形，其所含之芳香環，具體而言，可列舉如，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，可列舉如，氧原子、硫原子、氮原子等。

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

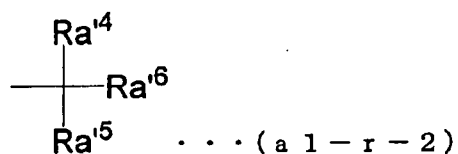
[0030]  $Ra'^3$ ，與  $Ra'^1$ 、 $Ra'^2$  中之任一者鍵結而形成環之情形，該環式基以 4~7 員環為佳，以 4~6 員環為較佳。該環式基之具體例，可列舉如，四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

[0031] 上述極性基之中，保護羧基之酸解離性基，可列舉如，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，於方便上，亦稱為「三級烷酯型酸解離性基」)。

[0032]

【化2】



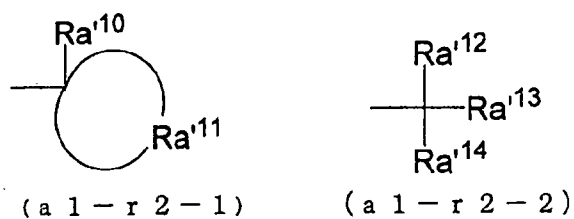
[式中， $\text{Ra}^{14} \sim \text{Ra}^{16}$  為烴基， $\text{Ra}^{15}$ 、 $\text{Ra}^{16}$  可互相鍵結形成環]。

[0033]  $\text{Ra}^{14} \sim \text{Ra}^{16}$  之烴基，可列舉如與前述  $\text{Ra}^{13}$  為相同之內容。 $\text{Ra}^{14}$  以碳數 1~5 之烷基為佳。 $\text{Ra}^{15}$ 、 $\text{Ra}^{16}$  為互相鍵結形成環之情形，可列舉如，下述通式 (a1-r2-1) 所表示之基。

另一方面， $\text{Ra}^{14} \sim \text{Ra}^{16}$  未互相鍵結，為獨立之烴基之情形，可列舉如，下述通式 (a1-r2-2) 所表示之基。

[0034]

【化3】



[式中， $\text{Ra}^{10}$  以碳數 1~10 之烷基、 $\text{Ra}^{11}$  為與  $\text{Ra}^{10}$  鍵結之碳原子共同形成脂肪族環式基之基、 $\text{Ra}^{12} \sim \text{Ra}^{14}$

各自獨立表示烴基〕。

[0035] 式 (a1-r2-1) 中， $Ra'^{10}$  之碳數 1~10 之烷基中之烷基，以式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之直鏈狀或支鏈狀之烷基所列舉之基為佳。式 (a1-r2-1) 中， $Ra'^{11}$  所構成之脂肪族環式基，以式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之環狀之烷基所列舉之基為佳。

[0036] 式 (a1-r2-2) 中， $Ra'^{12}$  及  $Ra'^{14}$  以各自獨立為碳數 1~10 之烷基為佳，以該烷基為式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之直鏈狀或支鏈狀之烷基所列舉之基為較佳，以碳數 1~5 之直鏈狀烷基為更佳，以甲基或乙基為特佳。

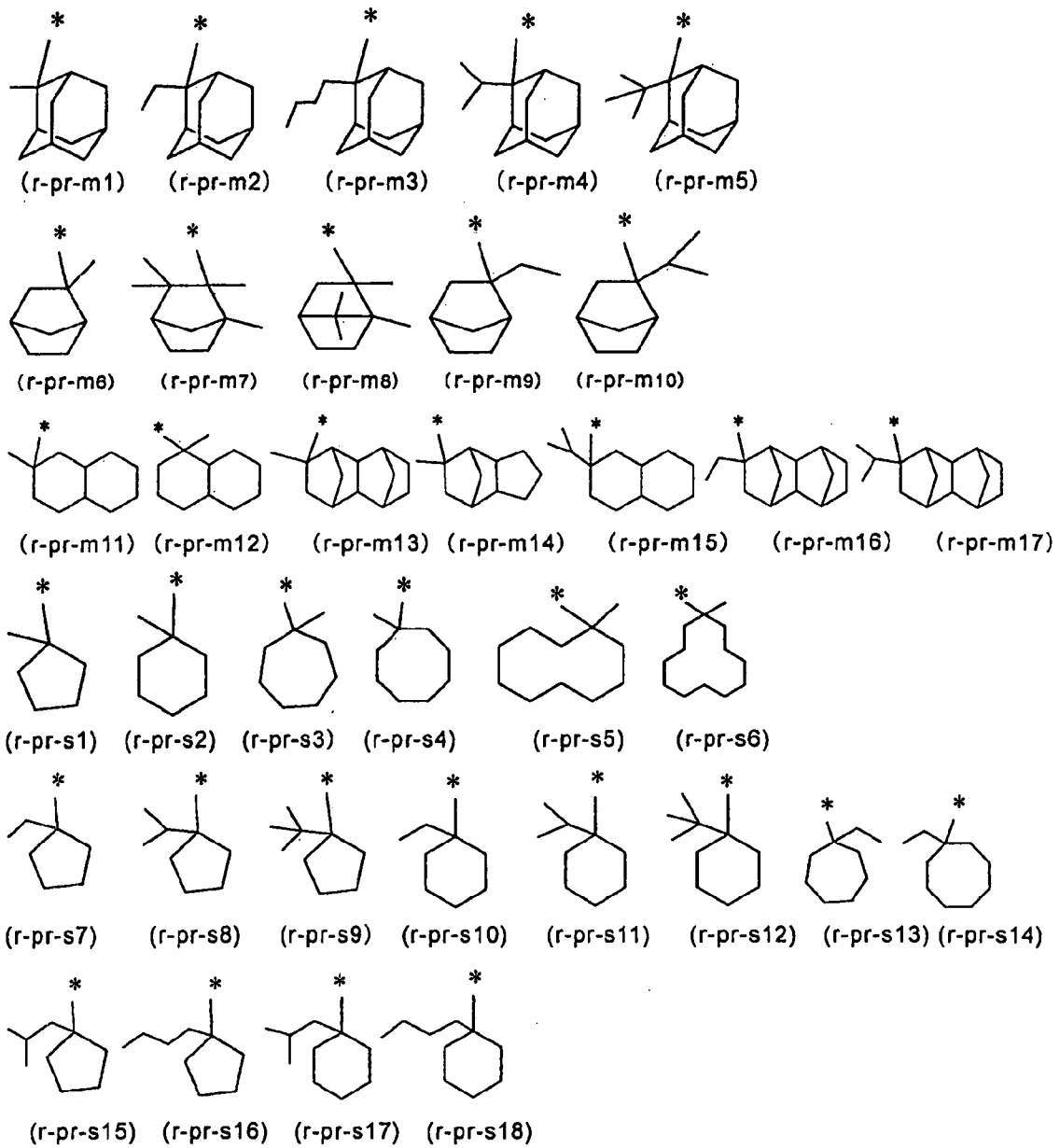
式 (a1-r2-2) 中， $Ra'^{13}$  以式 (a1-r-1) 中之  $Ra'^3$  之烴基所例示之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基為佳。

該些之中，又以  $Ra'^3$  之環狀之烷基所列舉之基為較佳。

[0037] 前述式 (a1-r2-1) 之具體例，例如以下所列舉之內容。以下之式中，「\*」表示鍵結鍵。

[0038]

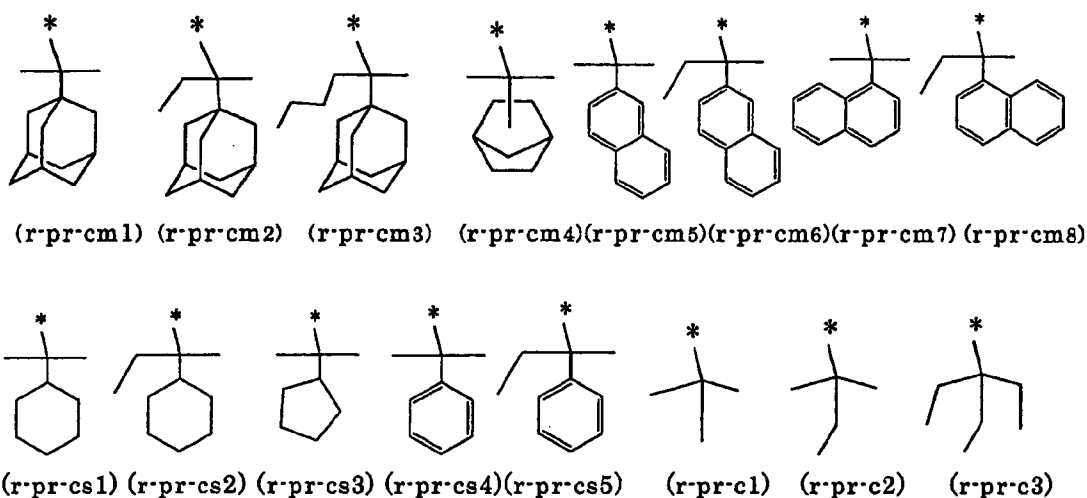
## 【化 4】



[0039] 前述式 (a1-r2-2) 之具體例，例如以下所列舉之內容。

[0040]

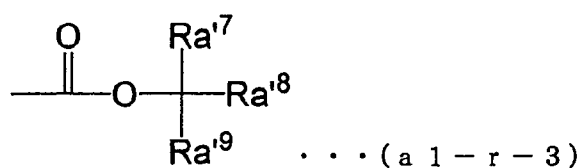
## 【化5】



[0041] 又，保護上述極性基中之羥基的酸解離性基，可列舉如，下述通式 (a1-r-3) 所表示之酸解離性基（以下，於方便上，亦稱為「三級烷氧羰基酸解離性基」）。

[0042]

## 【化6】



〔式中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$  表示烷基〕。

[0043] 式 (a1-r-3) 中， $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$  以碳數 1~5 之烷基為佳，以 1~3 為較佳。

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。

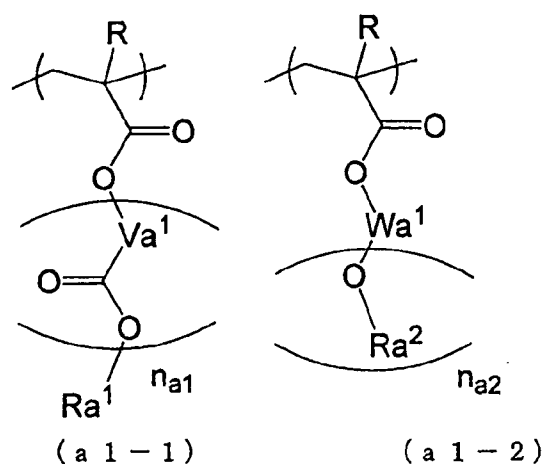
[0044] 結構單位 (a1) 為， $\alpha$  位之碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有經由酸之作用而增大極性之酸分解性基之結構單位；羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位之羥基中之至少一部份氫原子被前述含有酸分解性基之取代基所保護之結構單位；乙基安息香酸或乙基安息香酸衍生物所衍生之結構單位之  $-C(=O)-OH$  中之至少一部份氫原子被前述含有酸分解性基之取代基所保護之結構單位等。

[0045] 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) 或 (a1-2) 所表示之結構單位為佳。

[0046]

【化7】



〔式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5

之鹵化烷基。 $Va^1$  為可具有醚鍵結、胺基甲酸酯鍵結，或醯胺鍵結之 2 價之烴基， $n_{a1}$  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。

[0047] 前述通式 (a1-1) 中，碳數 1~5 之烷基為，碳數 1~5 之以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，可列舉如，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 之烷基中之氫原子的一部份或全部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，就工業上容易取得之觀點，以氫原子或甲基為最佳。

$Va^1$  之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。脂肪族烴基係指，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，可為飽和者亦可、不飽和者亦可，通常以飽和者為佳。

該脂肪族烴基，更具體而言，可列舉如，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，可列舉如，介由醚鍵結、胺基甲酸酯鍵結，或醯胺鍵結而鍵結者。

[0048] 前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，碳數以 1 ~ 10 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，可列舉如，伸甲基 [  $-\text{CH}_2-$  ]、伸乙基 [  $-(\text{CH}_2)_2-$  ]、伸三甲基 [  $-(\text{CH}_2)_3-$  ]、伸四甲基 [  $-(\text{CH}_2)_4-$  ]、伸五甲基 [  $-(\text{CH}_2)_5-$  ] 等。

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

[0049] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，可列舉如，脂環式烴基（由脂肪族烴環去除 2 個氫原子而得之基）、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基的末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基的中間之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，可列舉如與前述為相同之內容。

前述脂環式烴基中，碳數以 3 ~ 20 為佳，以 3 ~ 12 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 個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷以碳數 3~6 者為佳，具體而言，可列舉如，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 個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷以碳數 7~12 者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

[0050] 芳香族烴基，為具有芳香環之烴基。

前述 Va<sup>1</sup> 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。其中，該碳數為不包含取代基中之碳數者。

芳香族烴基所具有之芳香環，具體而言，可列舉如，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，可列舉如，氧原子、硫原子、氮原子等。

該芳香族烴基，具體而言，可列舉如，由前述芳香族烴環去除 2 個氫原子而得之基（伸芳基）；由前述芳香族烴環去除 1 個氫原子所得之基（芳基）中之 1 個氫原子被伸烷基所取代之基（可列舉如，苄基、苯乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、1-萘基乙基、2-萘基乙基等芳基烷基中之芳基再去除 1 個氫原子而得之基）；等。前述伸烷基

(芳基烷基中之烷基鏈)之碳數，以 1~4 為佳，以 1~2 為較佳，以 1 為特佳。

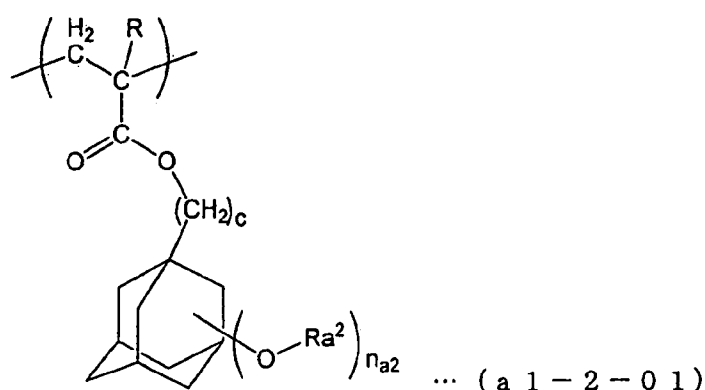
[0051] 前述式 (a1-2) 中， $Wa^1$  中之  $n_{a2} + 1$  價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。該脂肪族烴基，係指不具有芳香族性之烴基之意，其可為飽和者亦可、不飽和者亦可，通常以飽和者為佳。前述脂肪族烴基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基、結構中含有環之脂肪族烴基，或直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基與結構中含有環之脂肪族烴基組合而得之基，具體而言，可列舉如，與上述式 (a1-1) 之  $Va^1$  為相同之基等。

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

[0052] 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。

[0053]

【化 8】



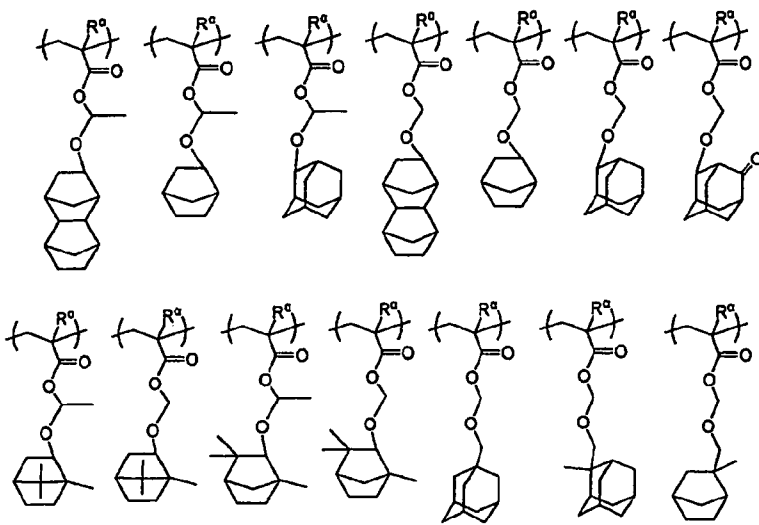
[0054] 式 (a1-2-01) 中， $Ra^2$  為上述式 (a1-r-1) 或

(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。以下之各式中， $R^a$  表示氫原子、甲基或三氟甲基。

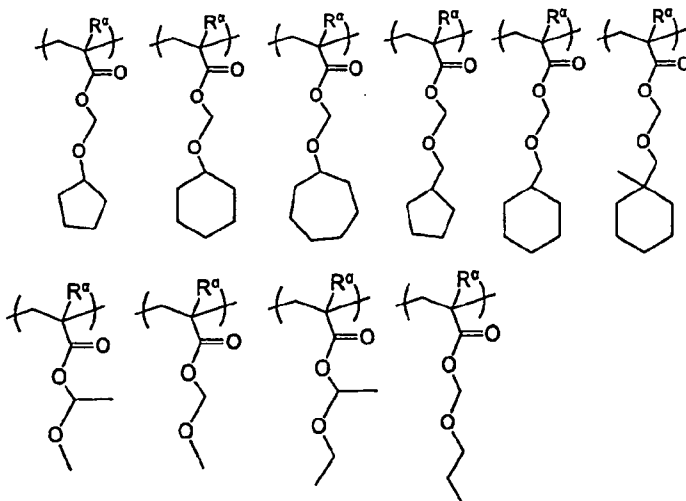
[0055]

【化9】



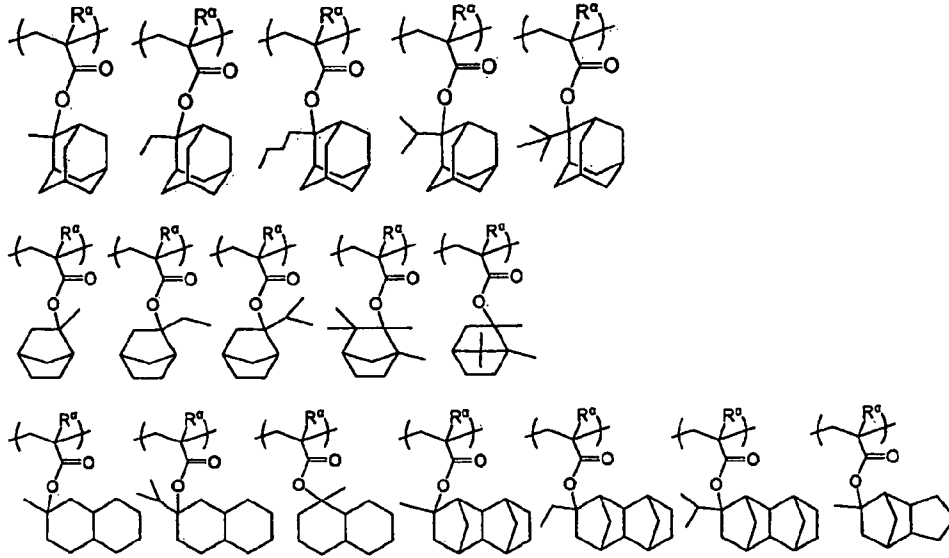
[0056]

【化10】



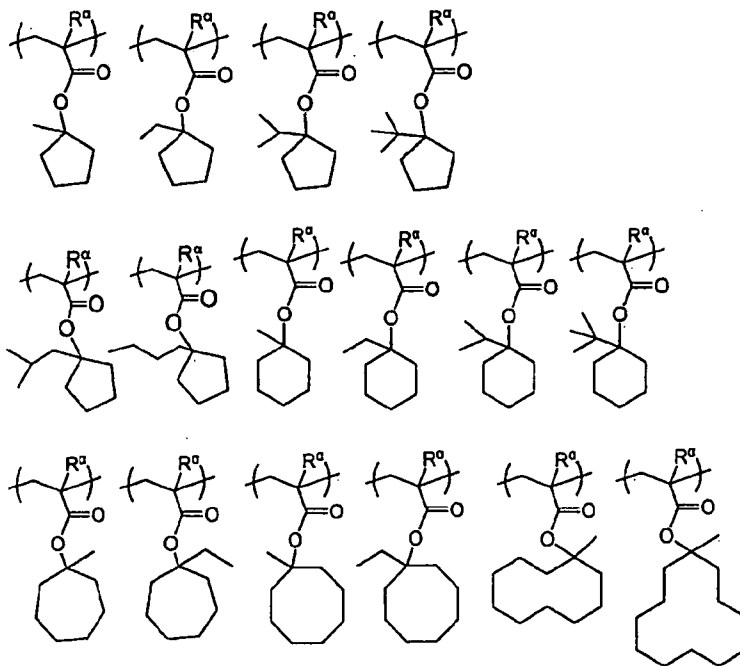
[0057]

【化11】



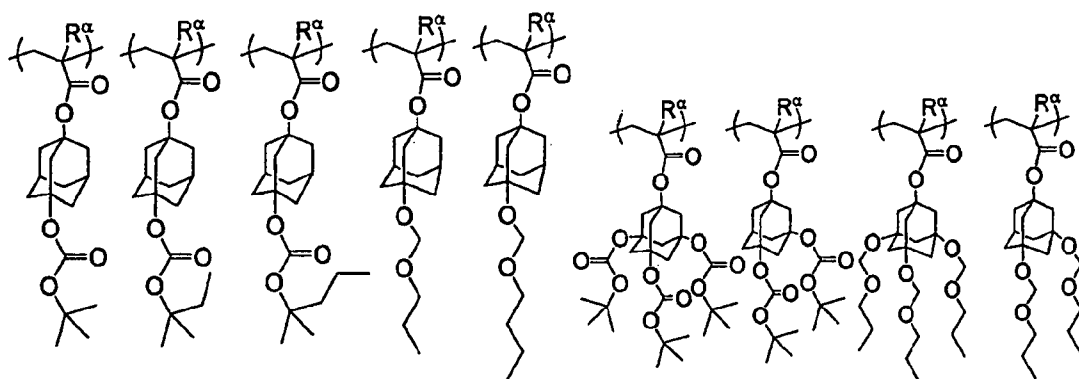
[0058]

【化12】



[0059]

## 【化13】



[0060] (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，可同時提高感度、解像性、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。

## [0061]

(結構單位 (a2))

結構單位 (a2) 為，含有含內酯之環式基或含碳酸酯之環式基之結構單位。

結構單位 (a2) 之含內酯之環式基或含碳酸酯之環式基，於 (A1) 成份使用於形成光阻膜之情形中，就對於提高光阻膜對基板之密著性為有效之成份。

本發明中，(A1) 成份以具有結構單位 (a2) 為佳。

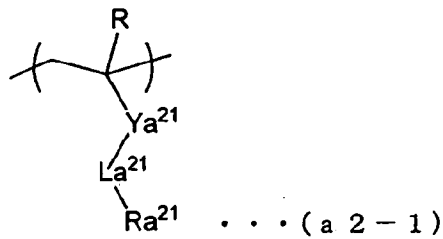
又，前述結構單位 (a1) 於其結構中含有含內酯之環式基或含碳酸酯之環式基之單位的情形，該結構單位雖亦相當於結構單位 (a2)，但該些結構單位被視為相當於結

構單位 (a1)，而不相當於結構單位 (a2) 者。

[0062] 結構單位 (a2)，以下述通式 (a2-1) 所表示之結構單位為佳。

[0063]

【化14】



[ 式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $\text{Y}^{\text{a}21}$  為單鍵或 2 價之連結基， $\text{L}^{\text{a}21}$  為 -O-、-COO-、-CON(R')-、-OCO-、-CONHCO- 或 -CONHCS-，R' 表示氫原子或甲基。但， $\text{L}^{\text{a}21}$  為 -O- 之情形， $\text{Y}^{\text{a}21}$  不為 -CO-。  $\text{R}^{\text{a}21}$  為含內酯之環式基或含碳酸酯之環式基 ]。

[0064]  $\text{Y}^{\text{a}21}$  之 2 價之連結基並未有特別之限制，可列舉如，可具有取代基之 2 價之烴基、含有雜原子之 2 價之連結基等為較佳之例示。

[0065]

(可具有取代基之 2 價之烴基)

作為 2 價之連結基之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

脂肪族烴基係指，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，可列舉如，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，可列舉如，上述式 (a1-1) 中之  $Va^1$  所例示之基。

[0066] 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，可列舉如，氟原子、被氟原子所取代之碳數 1~5 之氟化烷基、羰基等。

[0067] 前述結構中含有環之脂肪族烴基，可列舉如，環結構中可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 個氫原子而得之基）、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的末端之基、前述環狀之脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基的中間之基等。前述直鏈狀或支鏈狀之脂肪族烴基，可列舉如與前述為相同之內容。

環狀之脂肪族烴基中，碳數以 3~20 為佳，以 3~12 為較佳。

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

環狀之脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，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，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為佳，以甲氧基、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，可列舉如，前述烷基中之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基。

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

[0068] 作為 2 價之烴基之芳香族烴基，具體而言，可列舉如，上述式 (a1-1) 中之 Va<sup>1</sup> 所例示之基。

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之芳香環所鍵結之氫原子可被取代基所取代。該取代基，可列舉如，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、鹵素原子及鹵化烷基，可作為取代前述環狀之脂肪族烴基所具有之氫原子的取代基之例示。

[0069]

(含有雜原子之 2 價之連結基)

含有雜原子之 2 價之連結基中之雜原子，係指碳原子及氫原子以外的原子，例如氧原子、氮原子、硫原子、鹵素原子等。

[0070]  $Y^{21}$  為含有雜原子之 2 價之連結基之情形，該連結基較佳者，可列舉如  $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$  (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， $Y^{21}$  及  $Y^{22}$  各自獨立表示可具有取代基之 2 價之烴基，O 為氧原子， $m'$  為 0 ~ 3 之整數 ] 等。

前述含有雜原子之 2 價之連結基為  $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$  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 ) 中，碳數以 1 ~ 10 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， $Y^{21}$  及  $Y^{22}$  各自獨立表示可具有取代基之 2 價之烴基。該 2 價之烴基，例如，與前述 2 價之連結基之說明中所列舉之「可具有取代基之 2 價之烴基」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，碳數 1 ~ 5 之直鏈狀之伸烷基為更佳，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較佳。該烷基伸甲基中之烷基，以碳數 1~5 之直鏈狀之烷基為佳，以碳數 1~3 之直鏈狀之烷基為佳，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，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。

[0071] 本發明中， $Ya^{21}$ 為單鍵，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為佳。

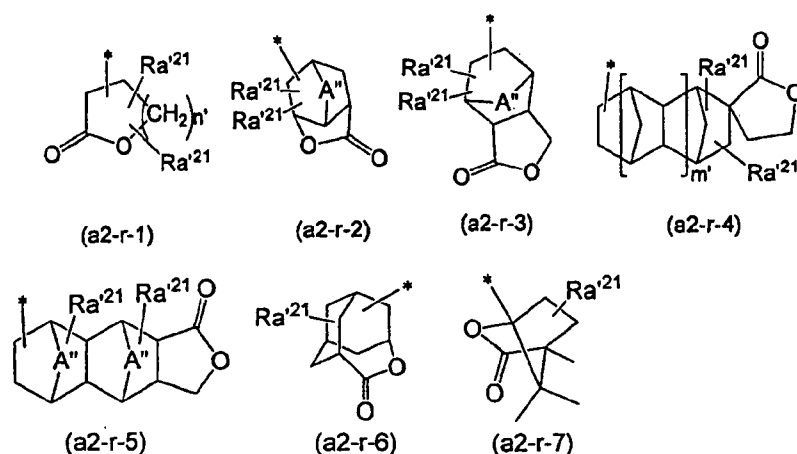
[0072] 「含內酯之環式基」係指，其環骨架中含有含-O-C(=O)-之環（內酯環）的環式基之意。內酯環以一個之環方式計數，僅為內酯環之情形稱為單環式基，尚含有其他之環結構的情形，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含內酯之環式基，可為單環式基亦可，多環式基亦可。

$R^1$ 中作為環狀之烴基的含內酯之環式基，並未有特別

之限定，而可使用任意之基。具體而言，可列舉如，下述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所表示之基等。以下，「\*」表示鍵結鍵。

[0073]

【化15】



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

[0074] 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-) 之碳數 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，可列舉如，伸甲基、伸乙基、 $n$ -伸丙基、異伸丙基等。該伸烷基含有氧原子或硫原子之情形，其具體例，可列舉如，前述伸烷基之末端或碳

原子間可介有 -O- 或 -S- 而得之基等，例如 -O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- 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'<sup>21</sup> 各自獨立為，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、-COOR''、-OC(=O)R''、羧烷基或氰基。

Ra'<sup>21</sup> 中之烷基，以碳數 1~5 之烷基為佳。

Ra'<sup>21</sup> 中之烷氧基，以碳數 1~6 之烷氧基為佳。

該烷氧基，以直鏈狀或支鏈狀為佳。具體而言，可列舉如，前述 Ra'<sup>21</sup> 中之烷基所列舉之烷基與氧原子 (-O-) 連結而得之基等。

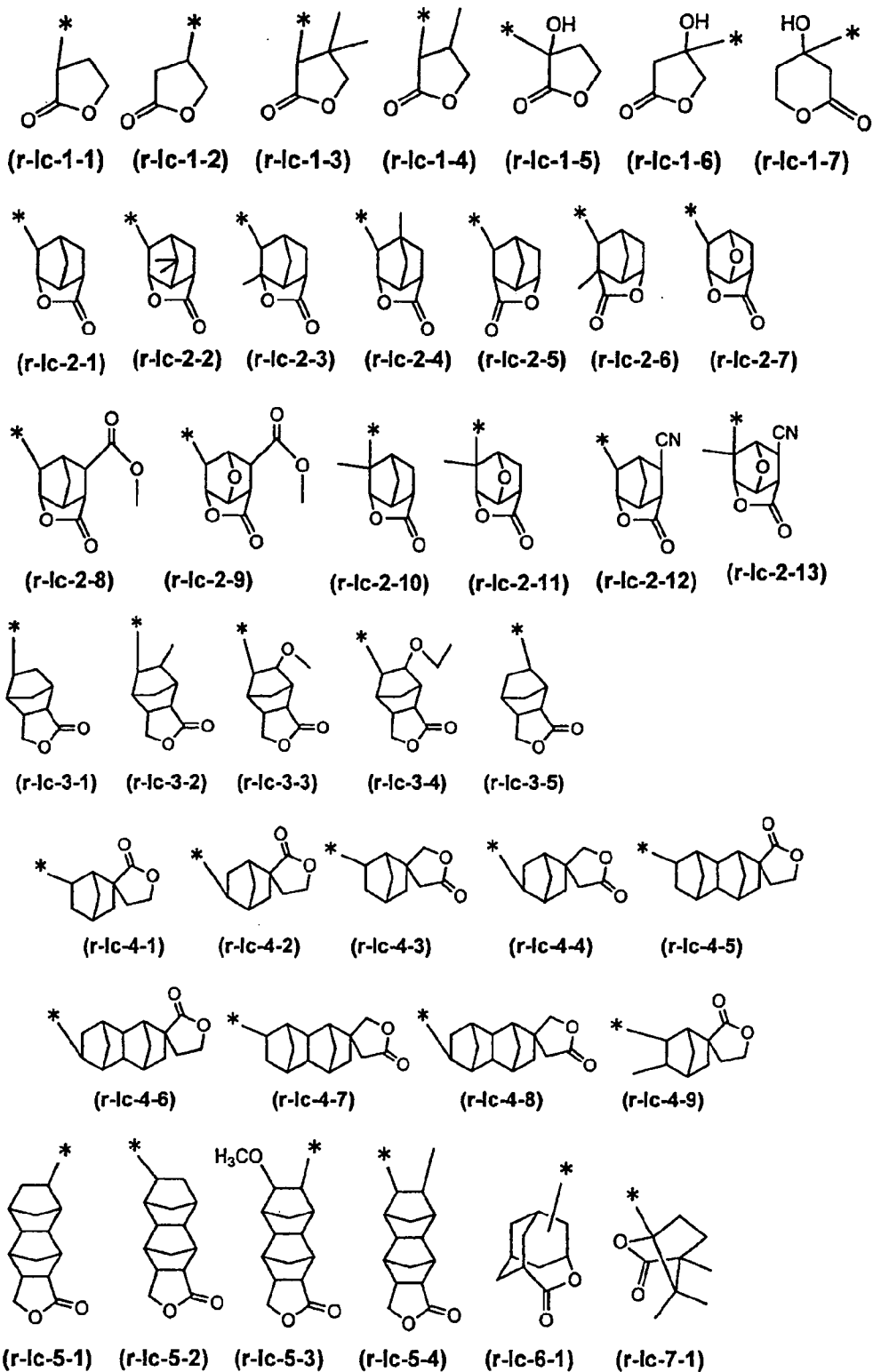
Ra'<sup>21</sup> 中之鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

Ra'<sup>21</sup> 中之鹵化烷基，可列舉如，前述 Ra'<sup>21</sup> 中之烷基的一部份或全部氫原子被前述鹵素原子所取代之基。該鹵化烷基，以氟化烷基為佳，特別是以全氟烷基為佳。

[0075] 下述為通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所表示之基的具體例示。

[0076]

【化16】



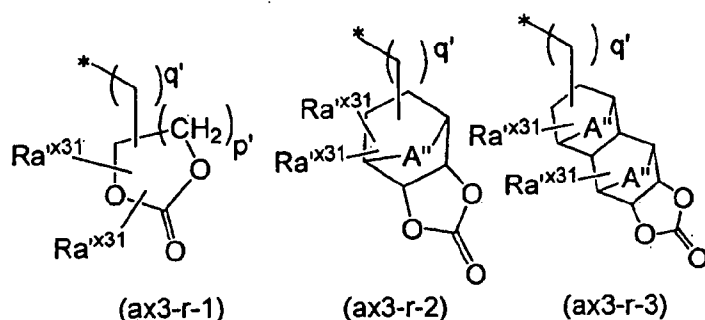
[0077] 「含碳酸酯之環式基」係指，其環骨架中含有含  $-O-C(=O)-O-$  之環（碳酸酯環）的環式基之意。以碳

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，尚含有其他之環結構的情形，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。

$R^1$  中作為環狀烴基之含碳酸酯環之環式基，並未有特別之限定，而可使用任意之基。具體而言，可列舉如，下述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所表示之基。

[0078]

【化 1 7】



〔式中， $Ra'^{x31}$  各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羧烷基或氰基； $R''$  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， $q'$  為 0 或 1〕。

[0079] 前述通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 中之  $A''$  為， $A''$  與前述通式 (a2-r-1) 中之  $A''$  為相同之內容。

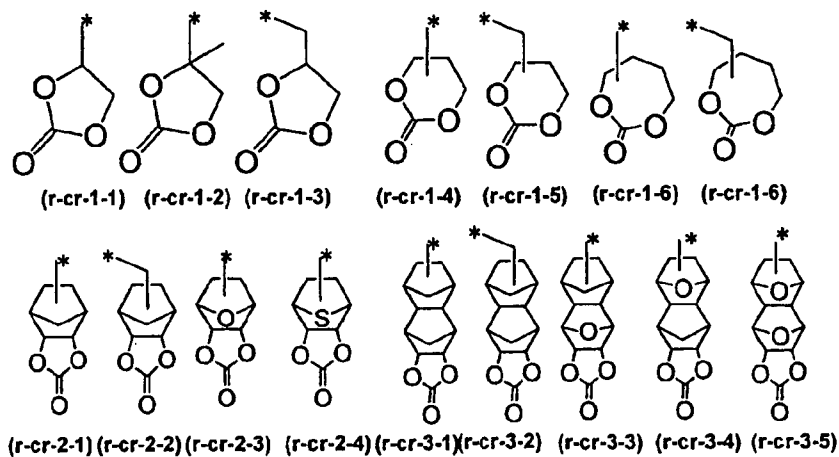
$Ra'^{31}$  中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羧烷基，分別與前述通式 (a2-

r-1) ~ (a2-r-7) 中之  $Ra^{21}$  之說明中所列舉者為相同之內容。

[0080] 下述為通式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 所表示之基的具體例示。

[0081]

【化18】



[0082] 上述之中，含內酯之環式基，又以前述通式 (a2-r-1) 或 (a2-r-2) 所表示之基為佳，以前述化學式 (r-1c-1-1) 之基為較佳。

[0083] (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) 成份的全結構單位之合計，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。結構單位 (a2) 含有下限值以上時，可得到充分之效果，含有上

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圖型形狀良好。

[0084] (A1) 成份，除上述結構單位 (a1)、(a2) 以外，可具有以下的結構單位 (a3)、結構單位 (a4)。

[0085]

(結構單位 (a3))

結構單位 (a3) 為，含有含極性基之脂肪族烴基之結構單位 (但，相當於上述結構單位 (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，而期待可提高解析度。

極性基，可列舉如，烴基、氰基、羧基、烷基中之一部份氫原子被氟原子所取代之烴烷基等，特別是以烴基為佳。

脂肪族烴基，可列舉如，碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烴基 (較佳為伸烷基)，或環狀之脂肪族烴基 (環式基)。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，由被多數提案內容中適當地選擇使用。該環式基以多環式基為佳，以碳數為 7~30 者為較佳。

其中，又以含有，含烴基、氰基、羧基，或烷基中之一部份氫原子被氟原子所取代之烴烷基的脂肪族多環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位為較佳。該多環式基可列舉

如，由二環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等去除 2 個以上之氫原子而得之基等例示。具體而言，可列舉如，由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環鏈烷去除 2 個以上之氫原子而得之基等。該些多環式基之中，又以由金剛烷去除 2 個以上之氫原子而得之基、降莖烷去除 2 個以上之氫原子而得之基、四環十二烷去除 2 個以上之氫原子而得之基，就工業而言為較佳。

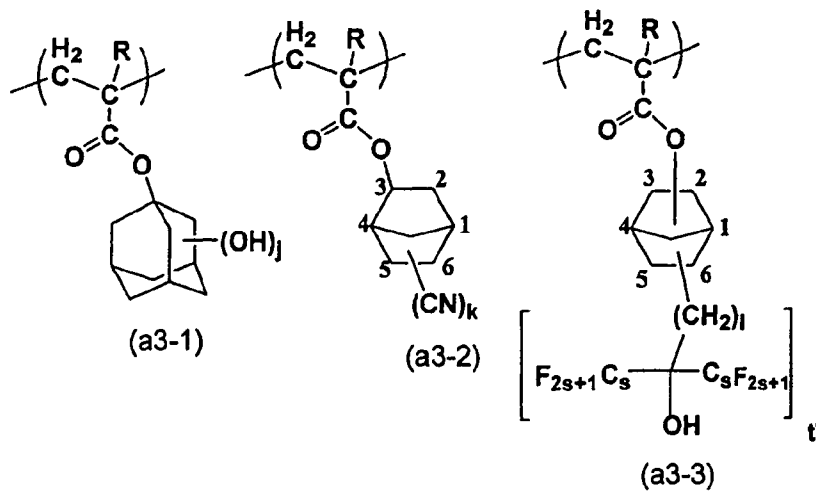
[0086] 結構單位 (a3)，只要為含有含極性基之脂肪族烴基者之時，並未有特別之限定，而可使用任意之基。

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，含極性基之脂肪族烴基中之烴基為碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烴基時，以由丙烯酸之烴乙酯所衍生之結構單位為佳，該烴基為多環式基時，可列舉如，以下述之式 (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。

[0087]

【化19】



[ 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 ]。

[0088] 式 (a3-1) 中，j 以 1 或 2 為佳，以 1 為更佳。j 為 2 之情形，羥基以鍵結於金剛烷基之 3 位與 5 位者為佳。j 為 1 之情形，羥基以鍵結於金剛烷基之 3 位者為佳。

j 以 1 為佳，特別是以羥基鍵結於金剛烷基之 3 位者為佳。

[0089] 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。該些之中，丙烯酸之羧基末端，以鍵結 2-降莖基或 3-降莖基者為佳。氟化烷醇，以鍵結於降莖基之 5 或 6 位者為佳。

[0090] (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)之全結構單位之合計，以5~50莫耳%為佳，以5~40莫耳%為較佳，以5~25莫耳%為更佳。

結構單位(a3)之比例為下限值以上時，可充分得到含有結構單位(a3)所得之效果，於上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之平衡。

[0091]

(結構單位(a4))

結構單位(a4)為，含有非酸解離性環式基之結構單位。(A1)成份含有結構單位(a4)時，可提高所形成之光阻圖型的耐乾蝕刻性。又，可提高(A1)成份之疏水性。疏水性提高時，特別是有機溶劑顯影之情形中，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」，係指經由曝光而由後述(B)成份產生之際，即使受到該酸之作用下，也不會解離，而以未解離狀態殘留於該結構單位中之環式基。

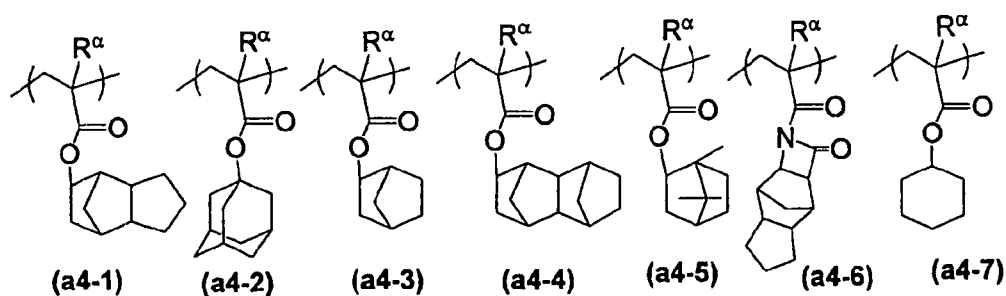
結構單位(a4)，例如以含有非酸解離性之脂肪族環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位等為佳。該環式基，可列舉如，與前述結構單位(a1)之情形所例示者為相同之例示內容，亦可使用ArF準分子雷射用、KrF準分子雷射用(較佳為ArF準分子雷射用)等光阻組成物之樹脂成份所使用之以往已知的多數內容。

特別是由三環癸基、金剛烷基、四環十二烷基、異莖基、降莖基所選出之至少 1 種時，就工業上容易取得等觀點而為較佳。該些之多環式基，亦可具有碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀之烷基作為取代基。

結構單位 (a4)，具體而言，可列舉如，下述通式 (a4-1) ~ (a4-7) 之結構者。

[0092]

【化 20】



〔式中， $R^\alpha$  表示氫原子、甲基或三氟甲基〕。

[0093] (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) 成份中含有結構單位 (a4) 之際，結構單位 (a4) 之比例，相對於構成 (A1) 成份之全結構單位之合計，以 1~30 莫耳% 為佳，以 10~20 莫耳% 為較佳。

[0094] (A1) 成份，以具有 (a1) 及 (a2) 之共聚物為佳。

[0095] (A1) 成份，可將衍生各結構單位之單體，使用例如偶氮二異丁腈 (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，經由併用例如  $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CF}_3)_2\text{-OH}$  之鏈移轉劑，於末端導入  $\text{-C}(\text{CF}_3)_2\text{-OH}$  基亦可。如此，導入有烷基中之一部份氫原子被氟原子所取代之羥烷基的共聚物，可有效地降低顯影缺陷或 LER (Line Edge Roughness: 線路側邊之不均勻凹凸)。

[0096] 本發明中，(A1)成份之重量平均分子量 (Mw) (凝膠滲透色層分析之聚苯乙烯換算基準)，並未有特別之限制，以 1000~50000 為佳，以 1500~30000 為較佳，2000~20000 為最佳。於此範圍之上限值以下時，作為光阻使用時，對光阻溶劑具有充分之溶解性，於此範圍之下限值以上時，具有良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之斷面形狀。

[0097] (A1)成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用。

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% 為較佳，以 75 質量% 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。

[0098] 本發明中，(A) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用。

本發明中，(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。

[0099]

<酸產生劑成份；(B)成份>

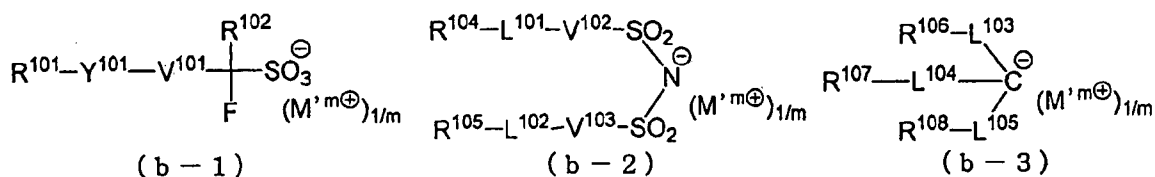
本發明中之光阻組成物，可含有經由曝光而產生酸之酸產生劑成份(B)(以下，亦稱為(B)成份)。(B)成份，並未有特別之限制，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用之酸產生劑之成份。

該些酸產生劑，可列舉如，鏷鹽或銻鹽等之鎬鹽系酸產生劑、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)重氮甲烷類等之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，又以使用鎬鹽系酸產生劑為佳。

[0100] 鎬鹽系酸產生劑，可列舉如，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」)。

[0101]

【化21】



[ 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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ ，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 價之連結基。 $V^{101} \sim V^{103}$  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 ]。

## [0102]

{ 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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基。

## [0103]

(  $R^{101}$  中之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。

$R^{101}$  中之芳香族烴基，可列舉如，前述式 ( a1-1 ) 之  $Va^1$  中之 2 價芳香族烴基所列舉之芳香族烴環，或由含有 2 個以上芳香環之芳香族化合物去除 1 個氫原子而得之芳基，又以苯基、萘基為佳。

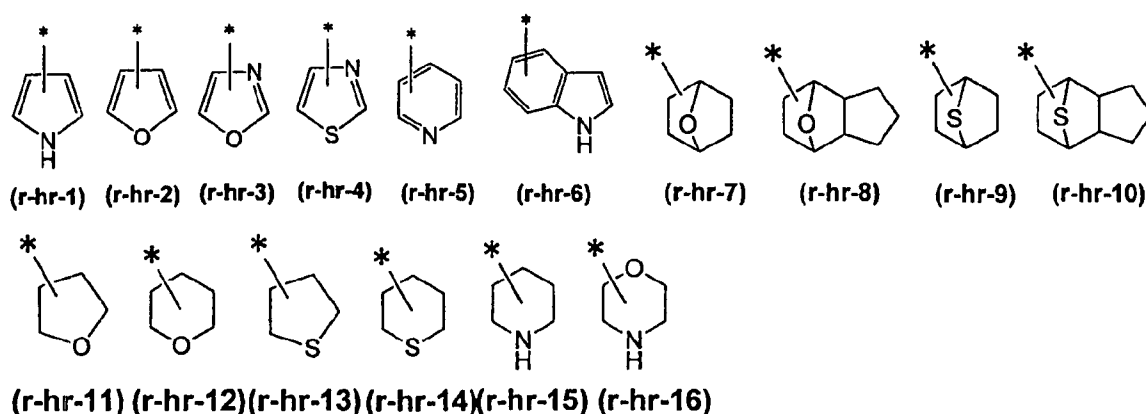
$R^{101}$  中之環狀之脂肪族烴基，可列舉如，由前述式

(a1-1) 之  $Va^1$  中之 2 價之脂肪族烴基所列舉之單環鏈烷或多環鏈烷去除 1 個氫原子而得之基，又以金剛烷基、降莖基為佳。

又， $R^{101}$  中之環狀之烴基，可含有雜環等雜原子亦可，具體而言，可列舉如，上述通式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所各別表示之含內酯之環式基、上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所各別表示之含  $-SO_2-$  之環式基、其他以下 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 所列舉之雜環式基。

[0104]

【化 2 2】



[0105]  $R^{101}$  之環狀烴基中之取代基，可列舉如，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，甲氧基、乙氧基為最佳。

作為取代基之之鹵素原子，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，可列舉如，碳數 1~5 之烷基、例如甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等中之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基。

#### [0106]

( $R^{101}$  中之可具有取代基之鏈狀之烷基)

$R^{101}$  之鏈狀之烷基，可為直鏈狀或支鏈狀中之任一者皆可。

直鏈狀之烷基中，碳數以 1~20 為佳，以 1~15 為較佳，以 1~10 為最佳。具體而言，可列舉如，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。

支鏈狀之烷基，其碳數以 3~20 為佳，以 3~15 為較佳，以 3~10 為最佳。具體而言，可列舉如，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。

#### [0107]

( $R^{101}$  中之可具有取代基之鏈狀之烯基)

$R^{101}$  之鏈狀之烯基，可為直鏈狀或支鏈狀中任一者皆可，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。直鏈狀之烯基，可列舉如，乙烯基、丙烯基（烯丙基）、丁炔基等。支鏈狀之烯基，可列舉如，1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

鏈狀之烯基，於上述之中，特別是以丙烯基為佳。

[0108]  $R^{101}$  之鏈狀之烷基或烯基中之取代基，可列舉如，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。

[0109] 其中， $R^{101}$  又以可具有取代基之環式基為佳，以可具有取代基之環狀之烴基為較佳。更具體而言，可列舉如，苯基、萘基、由多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基、前述式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所各別表示之含內酯之環式基、上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所各別表示之含  $-SO_2-$  之環式基等為佳。

[0110] 式 (b-1) 中， $Y^{101}$  為，單鍵或含有氧原子之 2 價之連結基。

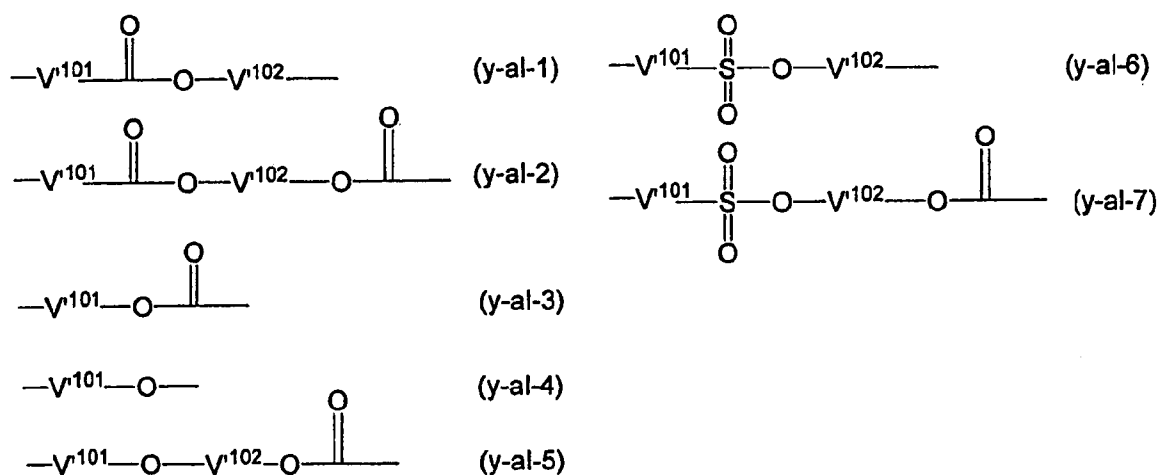
$Y^{101}$  為含有氧原子之 2 價之連結基之情形，該  $Y^{101}$ ，可含有氧原子以外的原子。氧原子以外的原子，例如碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

含有氧原子之 2 價之連結基，可列舉如，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( $-O-C(=O)-O-$ )等含有非烴系之氧原子的連結基；該含有

非烴系之氧原子的連結基與伸烷基之組合等。該組合，可再連結磺醯基（ $-\text{SO}_2-$ ）。該組合，例如下述式（y-al-1）～（y-al-7）所各別表示之連結基等。

[0111]

【化 2 3】



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

[0112]  $\text{V}^{102}$  中之 2 價之飽和烴基，以碳數 1～30 之伸烷基為佳。

[0113]  $\text{V}^{101}$  及  $\text{V}^{102}$  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。

$\text{V}^{101}$  及  $\text{V}^{102}$  中之伸烷基，具體而言，可列舉如，伸甲基 [  $-\text{CH}_2-$  ] ；  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$  等之烷基伸甲基；伸乙基 [  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ] ；  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、

-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>-等之烷基伸乙基；伸三甲基(n-伸丙基)〔-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-〕；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-等之烷基伸三甲基；伸四甲基〔-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-〕；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等之烷基伸四甲基；伸五甲基〔-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-〕等。

又，V<sup>101</sup> 或 V<sup>102</sup> 中之前述伸烷基中的一部份伸甲基，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'<sup>3</sup> 之環狀之脂肪族烴基再去除 1 個氫原子所得之 2 價之基為佳，以伸環己基、1,5-伸金剛烷基或 2,6-伸金剛烷基為較佳。

[0114] Y<sup>101</sup>，以含有酯鍵結或醚鍵結之 2 價之連結基為佳，以上述式 (y-a1-1) ~ (y-a1-5) 所各別表示之連結基為佳。

[0115] 式 (b-1) 中，V<sup>101</sup> 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 為佳。V<sup>101</sup> 中之氟化伸烷基，可列舉如，V<sup>101</sup> 中之伸烷基的一部份或全部氫原子被氟原子所取代之基。其中，又以 V<sup>101</sup> 為單鍵，或碳數 1~4 之氟化伸烷基為佳。

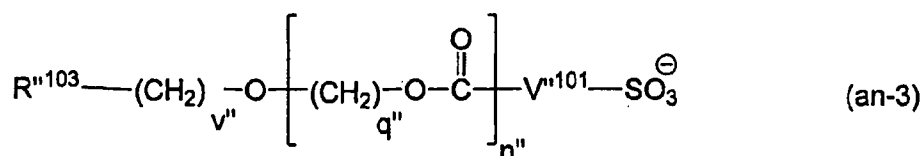
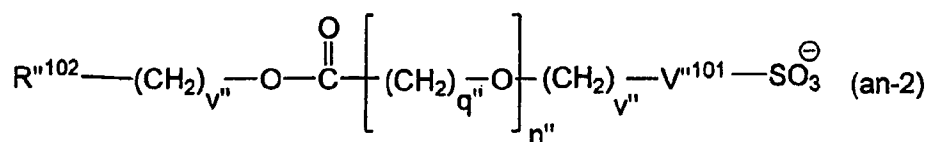
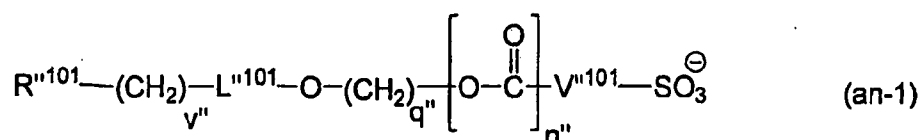
[0116] 式 (b-1) 中，R<sup>102</sup> 為，氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。R<sup>102</sup> 以氟原子或碳數 1~5 之全氟烷基為佳，以氟原子為較佳。

[0117] (b-1) 成份之陰離子部之具體例，可列舉如，

$Y^{101}$  為單鍵之情形，可列舉如，三氟甲烷磺酸酯陰離子或全氟丁烷磺酸酯陰離子等氟化烷基磺酸酯陰離子； $Y^{101}$  為含有氧原子之 2 價之連結基之情形，下述式 (an-1) ~ (an-3) 之任一者所表示之陰離子。

[0118]

【化24】



[ 式中， $R^{101}$  為，可具有取代基之脂肪族環式基、前述式 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 所各別表示之基，或可具有取代基之鏈狀之烷基； $R^{102}$  為，可具有取代基之脂肪族環式基、前述式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 所各別表示之含內酯之環式基，或前述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 所各別表示之含  $-SO_2-$  之環式基； $R^{103}$  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之烯基； $V^{101}$  為，氟化伸烷基； $L^{101}$  為  $-C(=O)-$  或  $-SO_2-$ ； $v''$  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 ]。

[0119]  $R^{101}$ 、 $R^{102}$  及  $R^{103}$  之可具有取代基之脂肪族環式基，以前述  $R^{101}$  中之環狀之脂肪族烴基所例示之基為佳。前述取代基，可列舉如，與可取代  $R^{101}$  中之環狀之脂肪族烴基的取代基為相同之內容。

[0120]  $R^{103}$  中之可具有取代基之芳香族環式基，以前述  $R^{101}$  中之環狀之烴基中之芳香族烴基所例示之基為佳。前述取代基，可列舉如，與可取代  $R^{101}$  中之該芳香族烴基之取代基為相同之內容。

[0121]  $R^{101}$  中之可具有取代基之鏈狀之烷基，以前述  $R^{101}$  中之鏈狀之烷基所例示之基為佳。 $R^{103}$  中之可具有取代基之鏈狀之烯基，以前述  $R^{101}$  中之鏈狀之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  $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ 。

[0122]

• (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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，其可例如，分別與式 (b-1) 中之  $R^{101}$  為相同之內容。但， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ ，可互相鍵結形成環。

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

該鏈狀之烷基之碳數以 1~10 為佳，更佳為碳數 1~

7、特佳為碳數 1~3。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$  之鏈狀之烷基之碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有良好之溶解性等理由，以越小越好。又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$  之鏈狀之烷基中，被氟原子所取代之氫原子之數越多時，其酸之強度越強，又，對於 200nm 以下之高能量光或電子線可提高其透明性，而為較佳。前述鏈狀之烷基中之氟原子之比例，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，各自獨立之單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基，其可例如，分別與式 (b-1) 中之  $V^{101}$  為相同之內容。

式 (b-2) 中， $L^{101} \sim L^{102}$  各自獨立為單鍵或氧原子。

[0123]

• (b-3) 成份之陰離子部

式 (b-3) 中， $R^{106} \sim R^{108}$  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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，其可例如，分別與式 (b-1) 中之  $R^{101}$  為相同之內容。

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

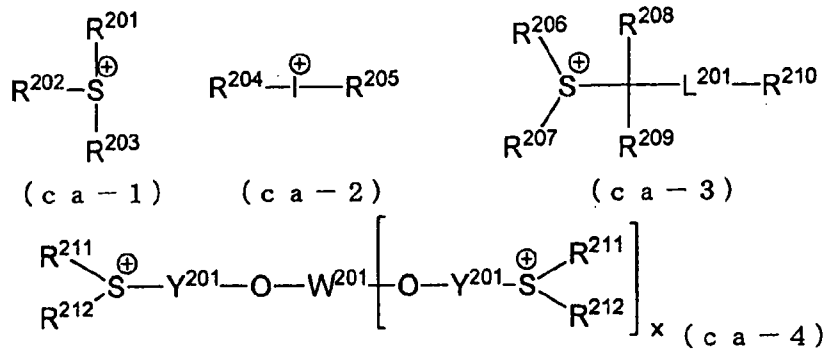
[0124]

{ 陽離子部 }

式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中， $M'^{m+}$ ，為  $m$  價之有機陽離子，其中又以銻陽離子或鎳陽離子為佳，以下述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所各別表示之陽離子為特佳。

[0125]

【化 2 5】



[ 式中， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、及  $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ ，各自獨立表示可具有取代基之芳基、烷基或烯基， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ ，可相鍵結並與式中之硫原子共同形成環。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ 各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之烷基， $\text{R}^{210}$ 為可具有取代基之芳基、烷基、烯基，或含  $-\text{SO}_2-$  之環式基， $\text{L}^{201}$ 表示  $-\text{C}(=\text{O})-$  或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ， $\text{Y}^{201}$ ，各自獨立表示伸芳基、伸烷基或伸烯基， $x$  為 1 或 2， $\text{W}^{201}$  表示  $(x+1)$  價之連結基 ]。

[0126]  $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、及  $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$  中之芳基，可列舉如，碳數 6~20 之無取代的芳基等，又以苯基、萘基為佳。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、及  $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$  中之烷基，為鏈狀或環狀之烷基，又以碳數 1~30 者為佳。

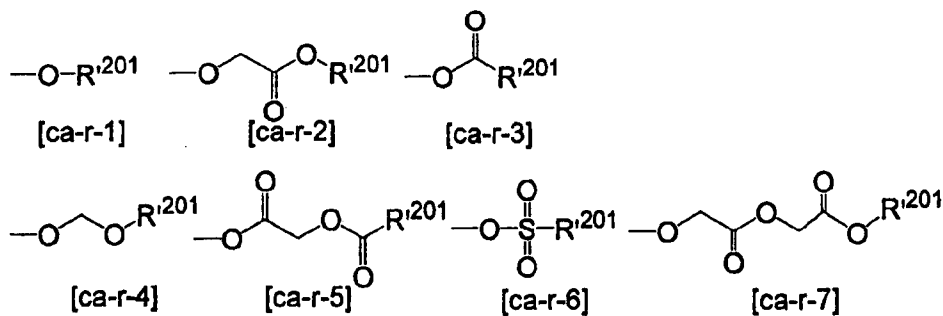
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、及  $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$  中之烯基，其碳數以 2~10 為佳。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、及  $R^{210} \sim R^{212}$  所可具有之取代基，可列舉如，烷基、鹵素原子、鹵化烷基、羰基、氰基、胺基、芳基、芳硫基、下述式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 所各別表示之基。

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

[0127]

【化 2 6】



[ 式中， $R'^{201}$  各自獨立為，氫原子、可具有取代基之環式基、鏈狀之烷基，或鏈狀之烯基 ]。

[0128]  $R'^{201}$  之可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，除與上述式 (b-1) 中之  $R^{101}$  為相同之內容，亦與可具有取代基之環式基或可具有取代基之鏈狀之烷基所例示之上述式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基為相同之內容。

[0129]  $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ ，為相互鍵結並與式中之硫原子共同形成環之情形，其可介由硫原

子、氧原子、氮原子等雜原子，或羰基、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>3</sub>-、-COO-、-CONH-或-N(R<sub>N</sub>)-（該 R<sub>N</sub> 為碳數 1~5 之烷基）等官能基進行鍵結。所形成之環中，以式中之硫原子包含於該環骨架內而得之 1 個之環，包含硫原子，以 3~10 員環為佳，以 5~7 員環為特佳。所形成之環之具體例，可列舉如，噻吩環、噻唑環、苯併噻吩環、噻蒾環、苯併噻吩環、二苯併噻吩環、9H-硫吡啶環、硫代氧蒾酮環、噻蒾環、啡噁噻環、四氫噻吩鎗環、四氫硫代吡喃鎗環等。

[0130] R<sup>208</sup>~R<sup>209</sup>，各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之烷基，以氫原子或碳數 1~3 之烷基為佳，為烷基之情形，可相互鍵結形成環。

[0131] R<sup>210</sup> 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，或可具有取代基之含-SO<sub>2</sub>-之環式基。

R<sup>210</sup> 中之芳基，可列舉如，碳數 6~20 之無取代的芳基等，又以苯基、萘基為佳。

R<sup>210</sup> 中之烷基，為鏈狀或環狀之烷基，又以碳數 1~30 者為佳。

R<sup>210</sup> 中之烯基，其碳數以 2~10 為佳。

R<sup>210</sup> 中，可具有取代基之含-SO<sub>2</sub>-之環式基，可列舉如，與上述通式（a2-1）中之 Ra<sup>21</sup> 之「含-SO<sub>2</sub>-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。

[0132]  $Y^{201}$  各自獨立表示為伸芳基、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 個氫原子而得之基。

$Y^{201}$  中之伸烷基、伸烯基，可列舉如，與上述通式 (a1-1) 中之  $Va^1$  中之 2 價之烴基所列舉之脂肪族烴基為相同之內容。

[0133] 前述式 (ca-4) 中， $x$  為 1 或 2。

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

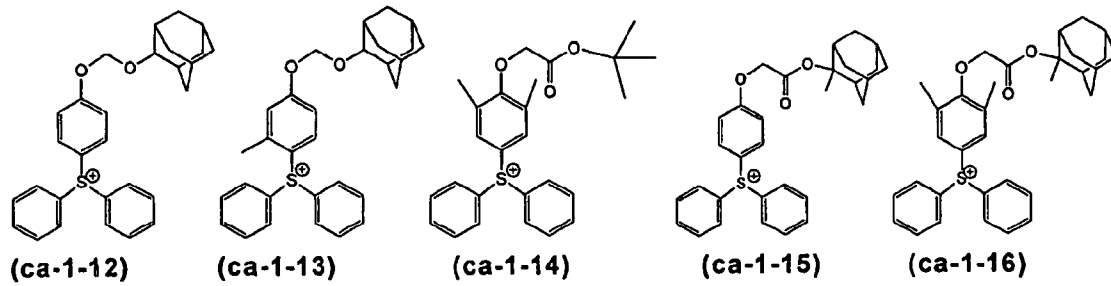
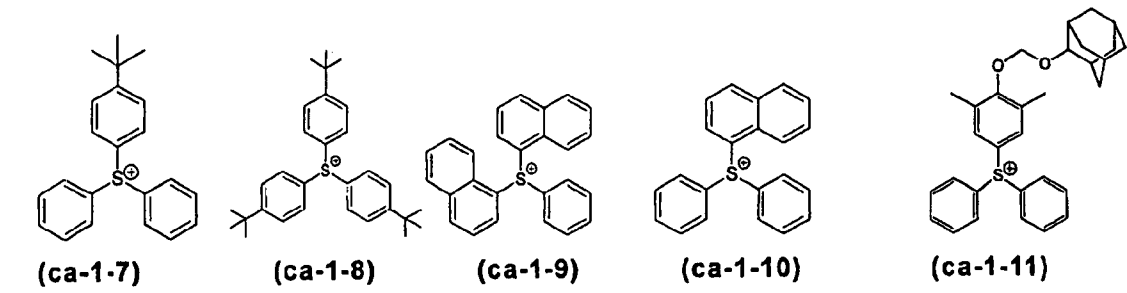
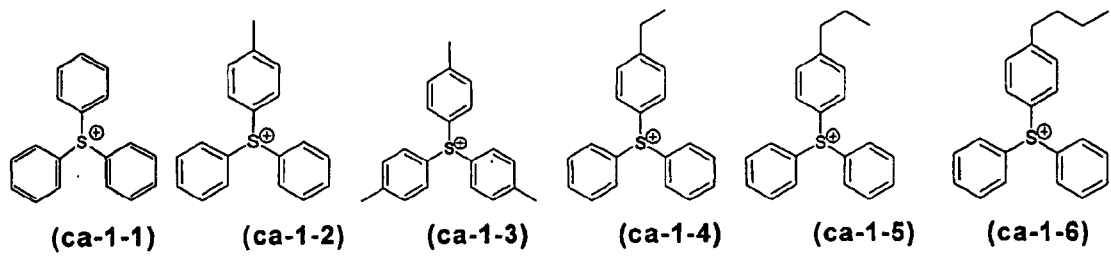
$W^{201}$  中之 2 價之連結基，以可具有取代基之 2 價之烴基為佳，可列舉如，與前述通式 (a2-1) 中之  $Ya^{21}$  為相同之烴基。 $W^{201}$  中之 2 價之連結基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者皆可，又以環狀為佳。其中，又以伸芳基之兩端組合有 2 個之羰基而得之基為佳。伸芳基，可列舉如，伸苯基、伸萘基等，又以伸苯基為特佳。

$W^{201}$  中之 3 價之連結基，可列舉如，由前述  $W^{201}$  中之 2 價之連結基去除 1 個氫原子而得之基、前述 2 價之連結基再鍵結前述 2 價之連結基而得之基。 $W^{201}$  中之 3 價之連結基，以伸芳基鍵結 2 個之羰基而得之基為佳。

[0134] 式 (ca-1) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，可列舉如，下述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 所各別表示之陽離子。

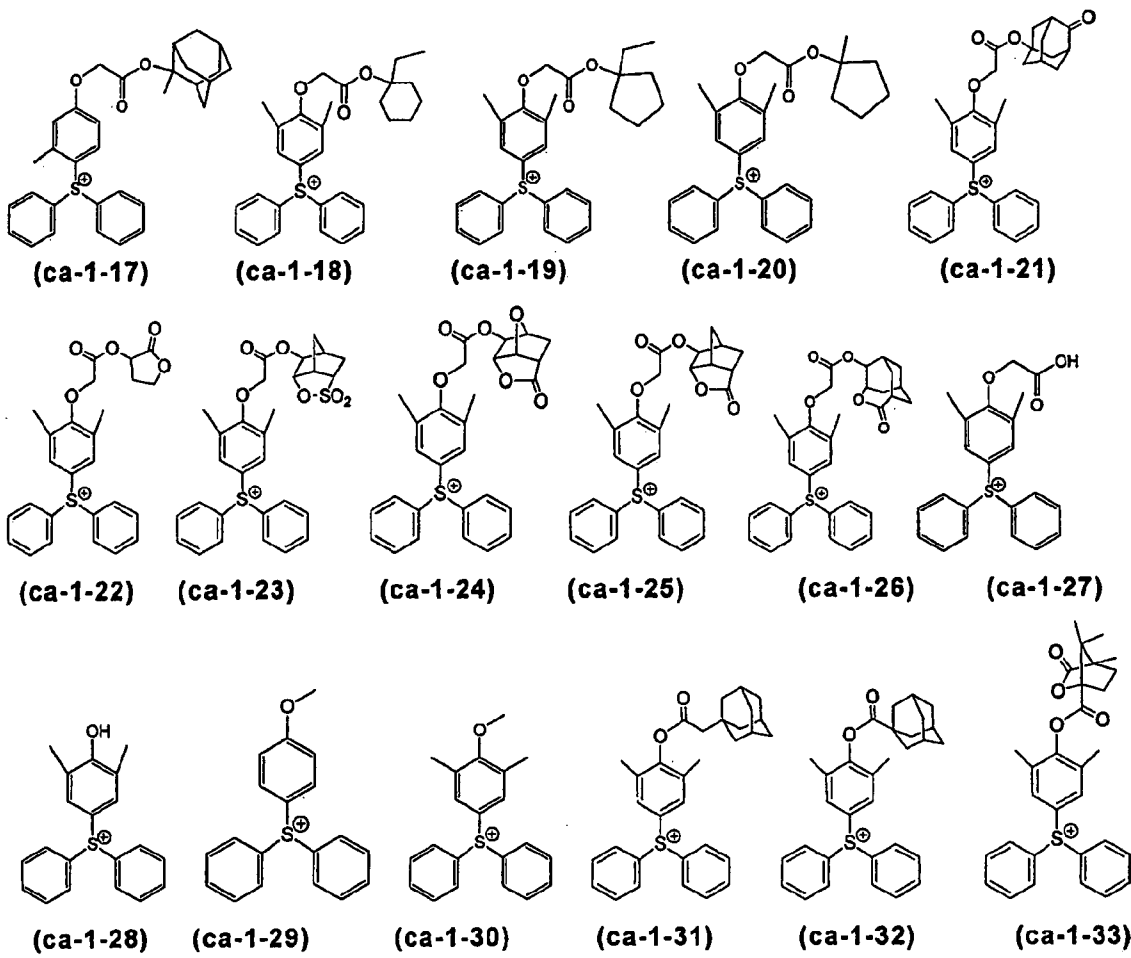
[0135]

[化27]



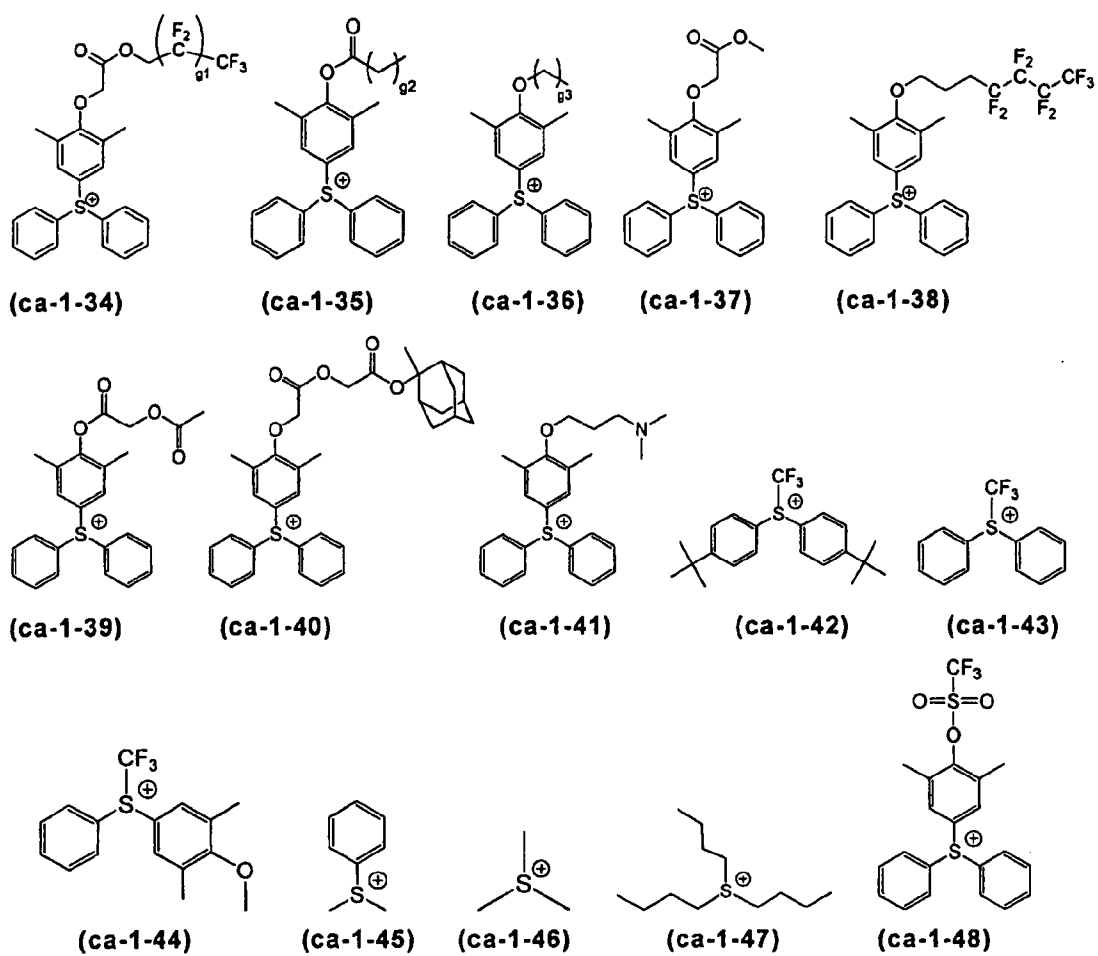
[0136]

【化28】



[0137]

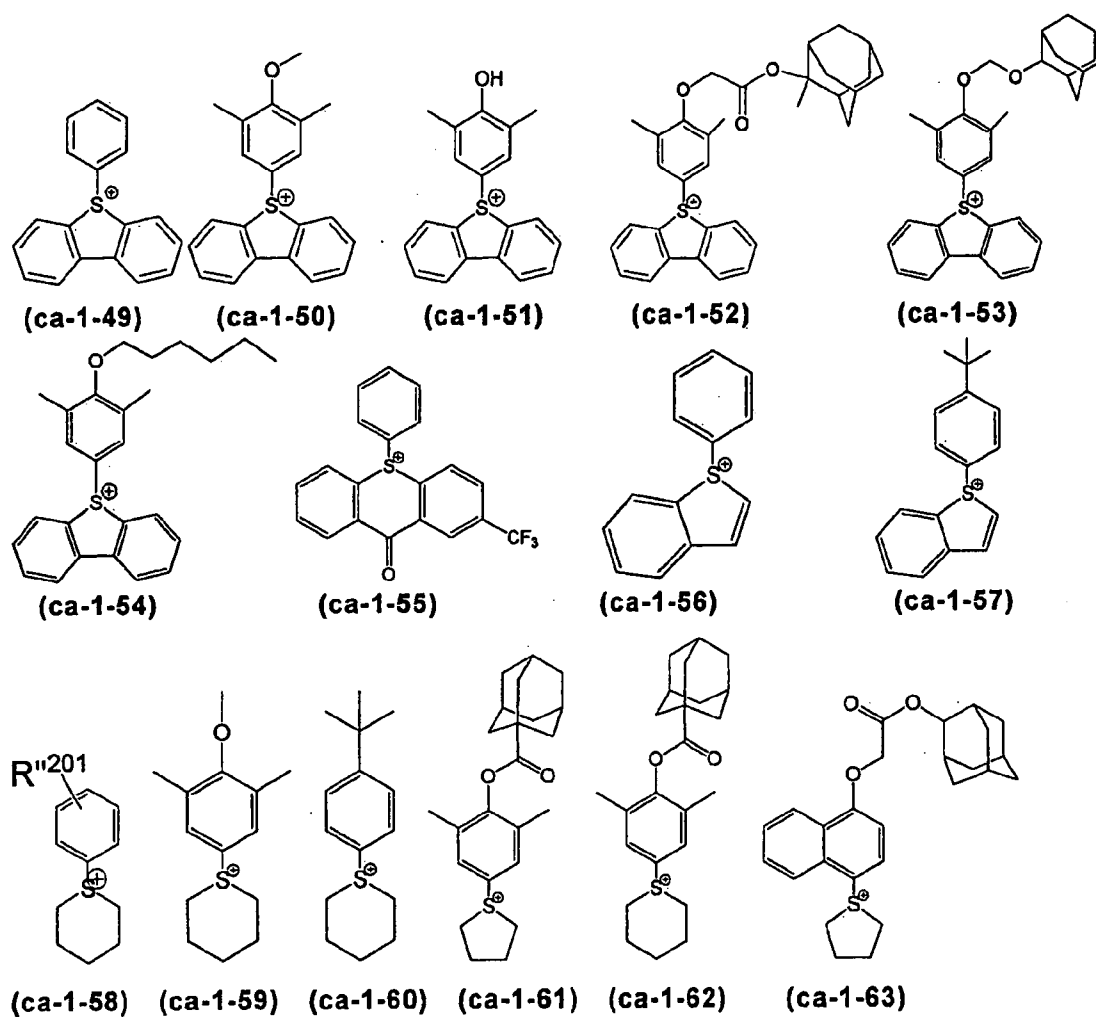
【化29】



[ 式中， $g_1$ 、 $g_2$ 、 $g_3$  表示重複之數， $g_1$  為 1~5 之整數， $g_2$  為 0~20 之整數， $g_3$  為 0~20 之整數 ]。

[0138]

## 【化30】

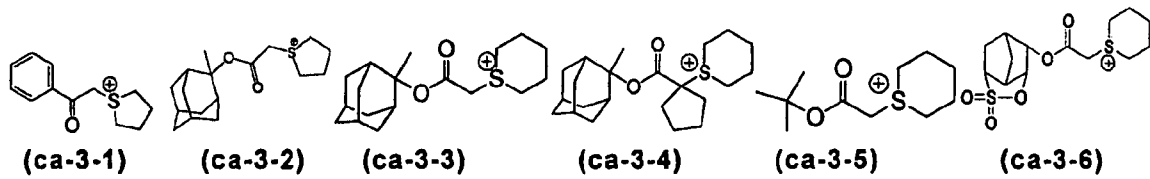


〔式中， $R''^{201}$  為氫原子或取代基，該取代基例如與前述  $R^{201} \sim R^{207}$ 、及  $R^{210} \sim R^{212}$  所可具有之取代基所列舉者為相同之內容〕。

[0139] 前述式 (ca-3) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，可列舉如，下述式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 所各別表示之陽離子。

## [0140]

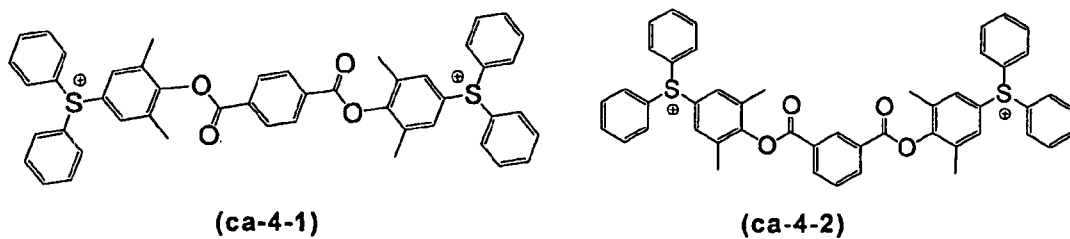
## 【化3 1】



[0141] 前述式 (ca-4) 所表示之較佳之陽離子，具體而言，可列舉如，下述式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) 所各別表示之陽離子。

## 【化3 2】

## 【化3 2】



[0143] (B) 成份，可單獨使用 1 種上述之酸產生劑，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明中，光阻組成物含有 (B) 成份之情形，(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，以其可得到均勻之溶液，且具有良好之保存安定性等，而為較佳。

[0144]

< 鹼性化合物成份；（D）成份 >

本發明中之光阻組成物，於（A）成份以外，或（A）成份及（B）成份以外，可再含有酸擴散控制劑成份（以下，亦稱為「（D）成份」）。

（D）成份為，具有可捕集因前述（B）成份等曝光而產生之酸的抑制劑（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喪失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」）者亦可。

[0145]

〔（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對比。

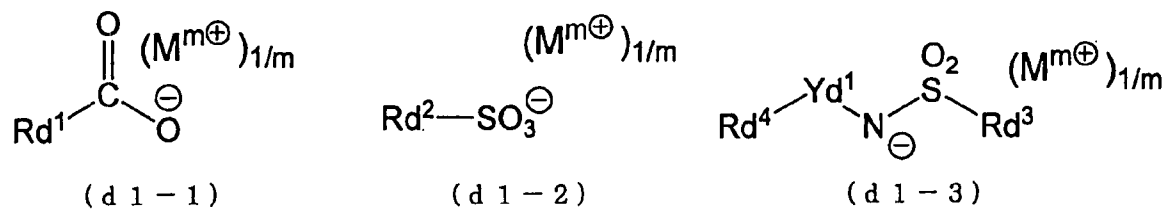
（D1）成份，只要為經由曝光而分解喪失酸擴散控制性者時，並未有特別之限定，又以由下述通式（d1-1）所表示之化合物（以下，亦稱為「（d1-1）成份」）、下述通式（d1-2）所表示之化合物（以下，亦稱為「（d1-2）成份」）及下述通式（d1-3）所表示之化合物（以下，亦稱為「（d1-3）成份」）所成之群所選出之 1 種以上之化合物為佳。

（d1-1）～（d1-3）成份中，曝光部並不具有經由分

解而喪失酸擴散控制性（鹼性）之抑制劑的作用，而係以未曝光部作為抑制劑之作用。

[0146]

【化 3 3】



〔式中， $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$  為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基。但，式（d1-2）中之  $\text{Rd}^2$  中，S 原子所鄰接之碳原子並不鍵結氟原子者。 $\text{Yd}^1$  為單鍵，或 2 價之連結基。 $\text{M}^{\text{m}\oplus}$  為各自獨立之  $m$  價之有機陽離子〕。

[0147]

{ (d1-1) 成份 }

• 陰離子部

式（d1-1）中， $\text{Rd}^1$  為可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，可列舉如，與  $\text{R}^{101}$  為相同之內容。

該些之中，又以  $\text{Rd}^1$  為，可具有取代基之芳香族烴基、可具有取代基之脂肪族環式基，或可具有取代基之鏈狀之烴基為佳。該些之基所可具有之取代基，以羥基、氟原子或氟化烷基為佳。

前述芳香族烴基，以苯基或萘基為較佳。

前述脂肪族環式基，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等由多環鏈烷去除 1 個以上之氫原子所得之基為較佳。

前述鏈狀之烴基，以鏈狀之烷基為佳。鏈狀之烷基中，碳數以 1~10 為佳，具體而言，可列舉如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈狀之烷基；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-甲基戊基等支鏈狀之烷基；等。

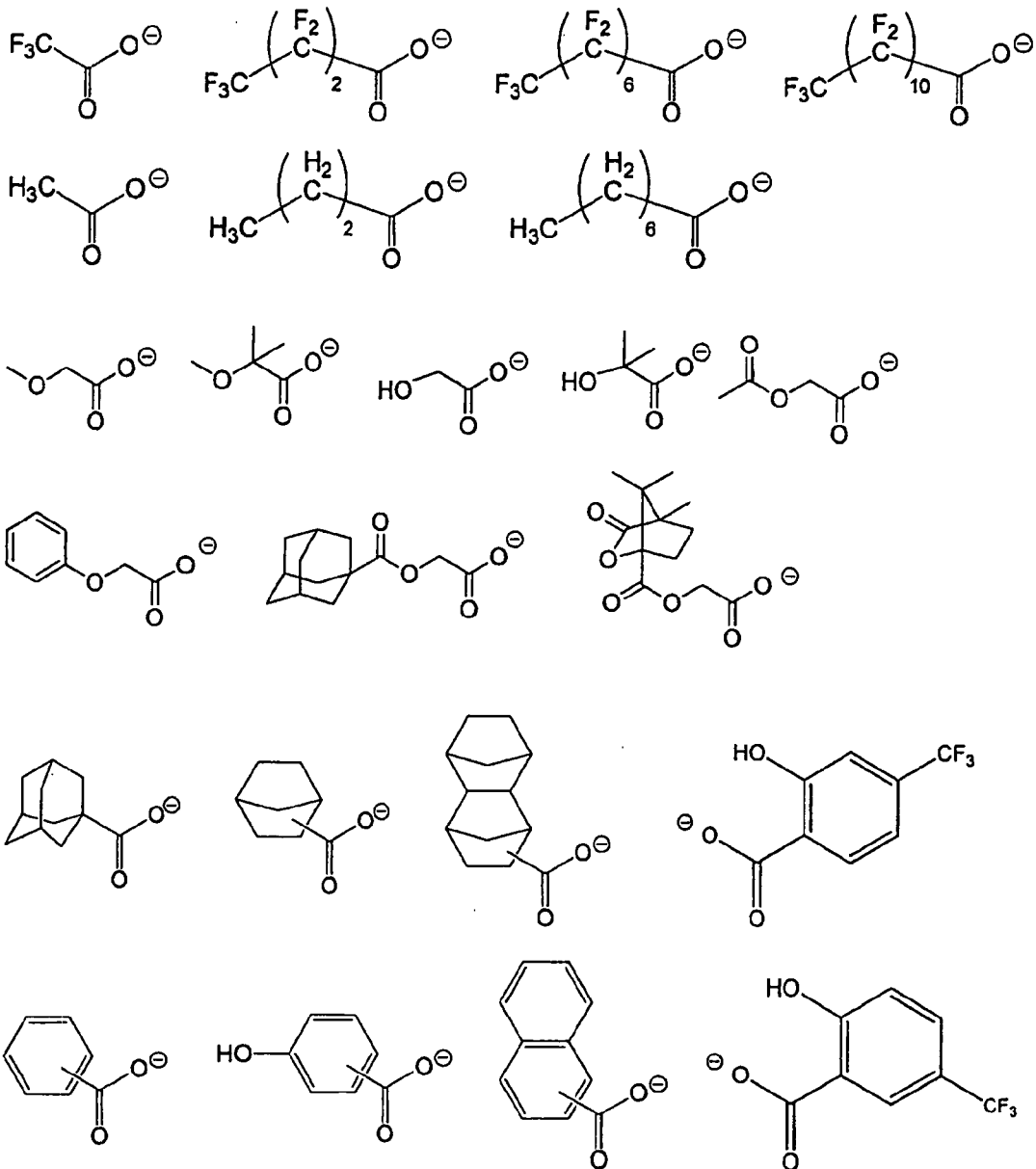
[0148] 前述鏈狀之烷基具有作為取代基之氟原子或氟化烷基而得之氟化烷基之情形，氟化烷基之碳數，以 1~11 為佳，以 1~8 為較佳，以 1~4 為更佳。該氟化烷基，可含有氟原子以外的原子。氟原子以外的原子，例如氧原子、碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

$Rd^1$ ，以構成直鏈狀之烷基的一部或全部之氫原子被氟原子所取代之氟化烷基為佳，以構成直鏈狀之烷基的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）為佳。

[0149] 以下為（d1-1）成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0150]

## 【化34】



## [0151]

## ・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，並未有特別之限制，可列舉如，與前述通式 (ca-1) ~ (ca-4) 所各別表示之陽離子為相同之內容等，又以前述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-63) 所各別

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。

[0152]

{ (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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，可列舉如，與  $R^{101}$  為相同之內容。

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

$Rd^2$ ，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 個以上之氫原子而得之基（可具有取代基）；由樟腦等去除 1 個以上之氫原子而得之基為較佳。

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

[0153] 以下為 (d1-2) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

[0154]



式基、鏈狀之烷基，或鏈狀之烯基為佳。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內容者為較佳。

[0157] 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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，可列舉如，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 之直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，可列舉如，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。 $Rd^4$  之烷基中之氫原子的一部份可被羥基、氰基等所取代亦可。

$Rd^4$  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，可列舉如，甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*iso*-丙氧基、*n*-丁氧基、*tert*-丁氧基。其中，又以甲氧基、乙氧基為佳。

[0158]  $Rd^4$  中之烯基，可列舉如，與上述  $R^{101}$  為相同之內容等，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。該些之基可再具有作為取代基之碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。

[0159]  $Rd^4$  中之環式基，可列舉如，與上述  $R^{101}$  為相同之內容等，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 個以上之

氫原子而得之脂環式基，或，苯基、萘基等芳香族基為佳。 $Rd^4$  為脂環式基之情形，基於光阻組成物可良好地溶解於有機溶劑，而可使微影蝕刻特性良好。又， $Rd^4$  為芳香族基之情形，於使用 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，而可使感度或微影蝕刻特性良好。

[0160] 式 (d1-3) 中， $Yd^1$  為單鍵，或 2 價之連結基。

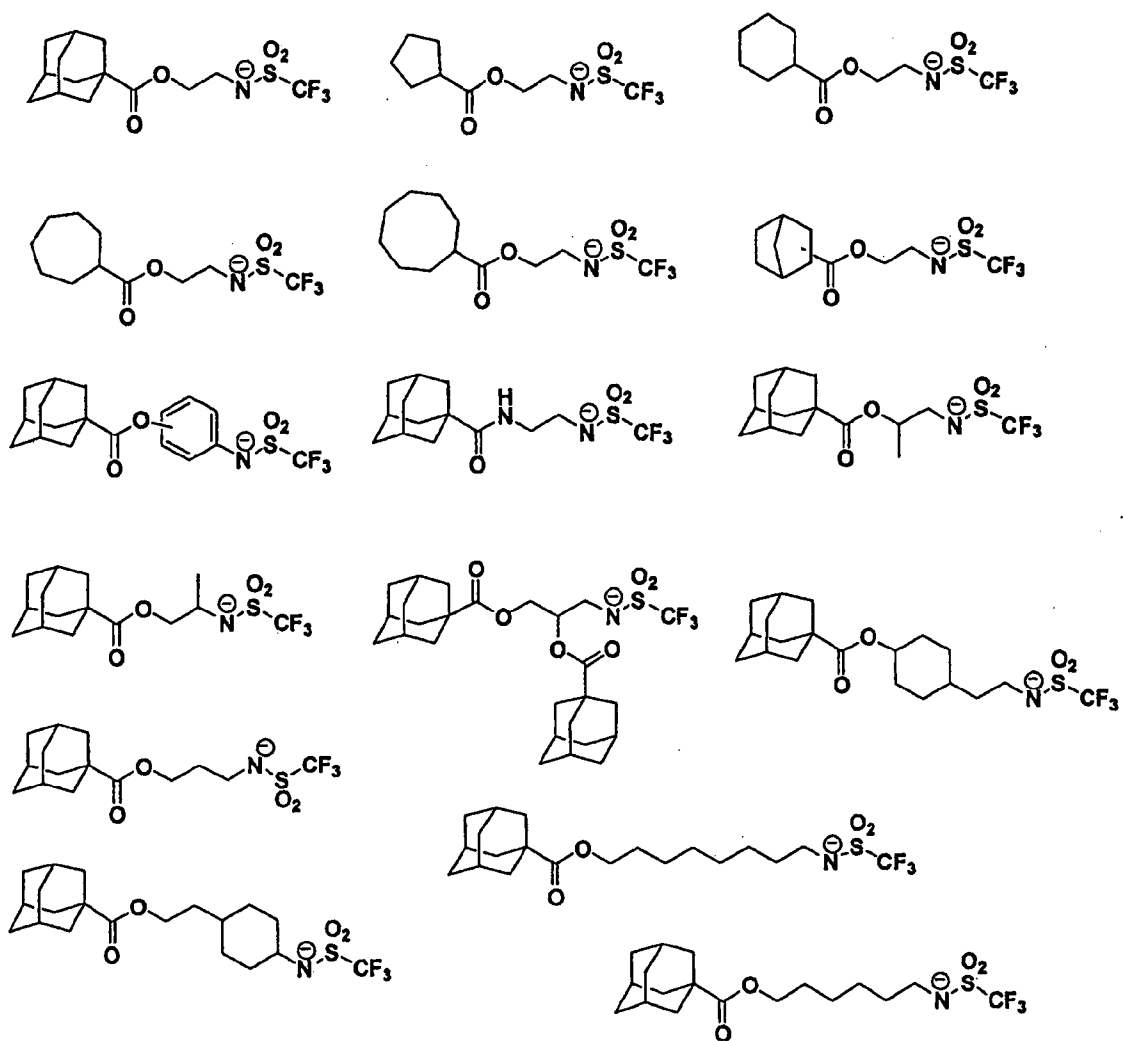
$Yd^1$  中之 2 價之連結基，並未有特別之限定，可列舉如，可具有取代基之 2 價之烴基（脂肪族烴基、芳香族烴基）、含有雜原子之 2 價之連結基等。該些分別與前述式 (a2-1) 中  $Ya^{21}$  之 2 價之連結基之說明中所列舉者為相同之內容。

$Yd^1$ ，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。

[0161] 以下為 (d1-3) 成份之陰離子部的較佳具體例示。

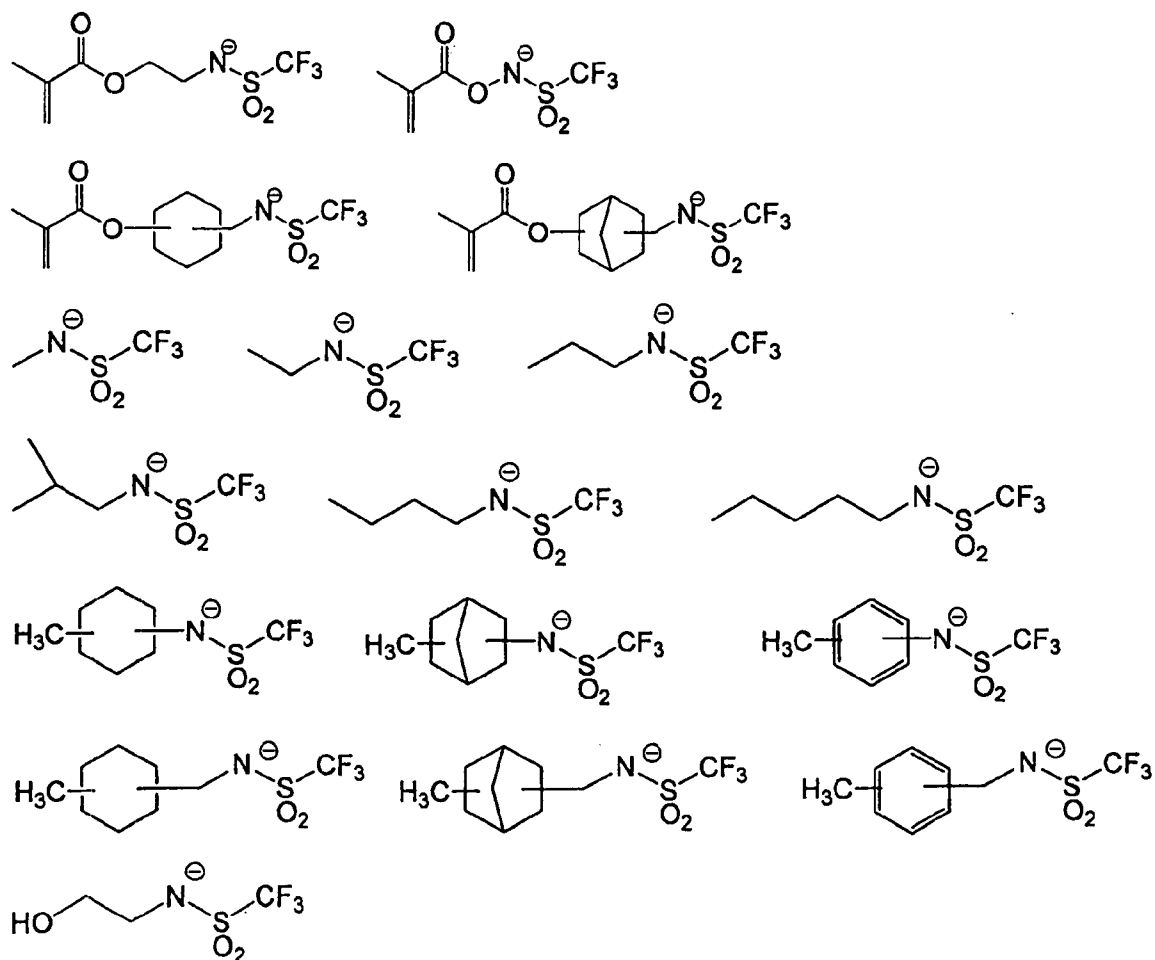
[0162]

【化36】



[0163]

## 【化37】



[0164]

## • 陽離子部

式 (d1-3) 中， $M^{m+}$  為  $m$  價之有機陽離子，其例如與前述式 (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。

[0165] (D1) 成份，可單獨使用上述 (d1-1) ~ (d1-3) 成份之任一種，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) 成份之含量為佳下限值以上時，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，可維持良好的感度，且產率亦為優良。

[0166] 前述之 (d1-1) 成份、(d1-2) 成份之製造方法，並未有特別之限制，而可使用公知之方法予以製造。

[0167] (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，可維持良好的感度，且產率亦為優良。

[0168]

((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，為具有作為酸擴散控制劑之作用者，且只要不相當於 (D1) 成份時，並未有特別之限制，而可使用公知之任意成份。其中，又以脂肪族胺，特別是以二級脂肪族胺或三級脂肪族胺為佳。

脂肪族胺係指，具有 1 個以上之脂肪族基之胺，該脂肪族基之碳數以 1~12 為佳。

脂肪族胺，可列舉如，氮  $\text{NH}_3$  中之至少 1 個氫原子被

碳數 12 以下之烷基或羥烷基所取代之胺（烷基胺或烷醇胺）或環式胺。

烷基胺及烷醇胺之具體例，可列舉如，n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺等單烷基胺；二乙基胺、二-n-丙基胺、二-n-庚基胺、二-n-辛基胺、二環己基胺等二烷基胺；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-十二烷基胺等三烷基胺；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-辛醇胺等之烷醇胺。該些之中，又以碳數 5~10 之三烷基胺為更佳，以三-n-戊基胺或三-n-辛基胺為特佳。

[0169] 環式胺，可列舉如，含有作為雜原子之氮原之雜環化合物。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，可列舉如，吡啶、哌嗪等。

脂肪族多環式胺，其碳數以 6~10 者為佳，具體而言，可列舉如，1,5-二氮雜雙環〔4.3.0〕-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環〔5.4.0〕-7-十一烯、伸六甲基四胺、1,4-二氮雜雙環〔2.2.2〕辛烷等。

[0170] 其他之脂肪族胺，可列舉如，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，又以三乙醇胺三乙酸酯為佳。

[0171] 又，(D2)成份，可使用芳香族胺。

芳香族胺，可列舉如，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-丁氧基羰基吡啶等。

[0172] (D2)成份，可單獨使用亦可、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。

[0173] (D)成份，可單獨使用1種，或將2種以上組合使用。

本發明中，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等微影蝕刻特性更為提升。又，可得到更良好之光阻圖型形狀。於前述範圍之上限值以下時，可維持良好的感度，且產率亦為優良。

[0174]

< 任意成份 >

[ ( E ) 成份 ]

本發明中，光阻組成物中，就防止感度劣化，或提升光阻圖型形狀、存放之經時安定性等目的，可含有作為任意成份之由有機羧酸，及磷之含氧酸及其衍生物所成之群所選出之至少 1 種的化合物 ( E ) ( 以下，亦稱為 ( E ) 成份 ) 。

有機羧酸，可列舉如，乙酸、丙二酸、枸橼酸、蘋果酸、琥珀酸、安息香酸、水楊酸等為較佳之例示。

磷之含氧酸，可列舉如，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，可列舉如，上述含氧酸之氫原子被烴基所取代之酯等，前述烴基，可列舉如，碳數 1~5 之烷基、碳數 6~15 之芳基等。

磷酸之衍生物，可列舉如，磷酸二-n-丁酯、磷酸二苯酯等磷酸酯等。

磷酸之衍生物，可列舉如，磷酸二甲酯、磷酸-二-n-丁酯、苯基磷酸、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸酯等。

次磷酸之衍生物，可列舉如，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。

( 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。

[0175]

〔（F）成份〕

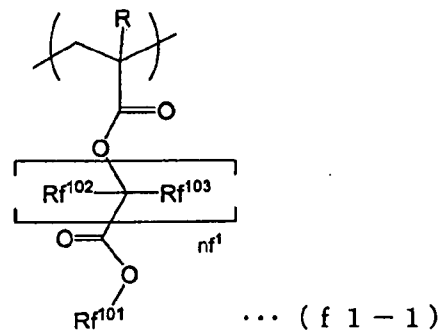
本發明中，光阻組成物，就賦予光阻膜撥水性之目的，可含有氟添加劑（以下，亦稱為「（F）成份」）。

（F）成份，可使用例如，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，可列舉如，具有下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1）之聚合物等。前述聚合物，可列舉如，僅由下述式（f1-1）所表示之結構單位（f1）所構成之聚合物（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）之共聚物為佳。其中，可與下述式（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。

[0176]

## 【化 3 8】



〔式中，R 與前述為相同之內容， $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  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， $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  可為相同或相異皆可。 $nf^1$  為 1~5 之整數， $Rf^{101}$  為含有氟原子之有機基〕。

[0177] 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， $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  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。 $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  之碳數 1~5 之烷基，可列舉如，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。 $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  之碳數 1~5 之鹵化烷基，具體而言，可列舉如，上述碳數 1~5 之烷基中之氫原子的一部份或全部，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。其中， $Rf^{102}$  及  $Rf^{103}$  又以氫原子、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 為較佳。

[0178] 式 (f1-1) 中， $Rf^{101}$  為含有氟原子之有機基，又以含有氟原子之烴基為佳。

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

又，含有氟原子之烴基，以該烴基中之 25% 以上的氫原子被氟化者為佳，以 50% 以上被氟化者為較佳，60% 以上被氟化者，以其可提高浸漬曝光時光阻膜之疏水性，而為特佳。

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

[0179] (F) 成份之重量平均分子量 (Mw) (凝膠滲透色層分析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，作為光阻使用時，對光阻溶劑具有充分之溶解性，於此範圍之下限值以上時，具有良好之耐乾蝕刻性或光阻圖型之斷面形狀。

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

[0180] (F) 成份，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用。

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

[0181] 本發明中，光阻組成物中，可再配合期待之目的，適度地添加含有具有混合性之添加劑，例如改良光阻膜性能所添加的附加性樹脂、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料。

[0182]

〔(S) 成份〕

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

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

可列舉如， $\gamma$ -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)、甲基異戊酮等之酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等之多元醇類；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、前述多元醇類或前述具有酯鍵結之化合物之單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚等單烷基醚或單苯基醚等具有醚鍵結之化合物等多元醇類之衍生物〔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〕；二噁烷般之環式醚類，或乳酸甲酯、

乳酸乙酯 (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、乙氧基丙酸乙酯等之酯類；苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯酚甲基醚、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、異丙基甲苯、三甲苯等芳香族系有機溶劑、二甲基亞砷 (DMSO)。

該等有機溶劑單獨使用亦可，以 2 種以上之混合溶劑方式使用亦可。

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

又，PGMEA 與極性溶劑混合而得之混合溶劑亦佳。其添加比 (質量比)，可於考慮 PGMEA 與極性溶劑之相容性等之後作適當之決定即可，一般較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1、更佳為 2 : 8 ~ 8 : 2 之範圍內為佳。

更具體而言，可列舉如，添加作為極性溶劑之 EL 或環己酮之情形中，PGMEA : EL 或環己酮之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1、更佳為 2 : 8 ~ 8 : 2。又，添加作為極性溶劑之 PGME 之情形中，PGMEA : PGME 之質量比，較佳為 1 : 9 ~ 9 : 1、更佳為 2 : 8 ~ 8 : 2、更較佳為 3 : 7 ~ 7 : 3。

又，(S) 成份，其他，例如由 PGMEA 及 EL 之中所選出之至少 1 種與  $\gamma$ -丁內酯而得之混合溶劑亦佳。該情形中，混合比例，以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，其可配合可

塗佈於基板等之可能濃度、塗佈膜厚度等作適當之設定。一般而言，為設定光阻組成物之固形分濃度為 1~20 質量%、較佳為 2~15 質量%之範圍內予以使用。

[0183] 本發明中，光阻組成物中，可再配合期待之目的，適度地添加含有具有混合性之添加劑，例如改良光阻膜性能所添加的附加性樹脂、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料。

[0184]

[ 步驟 B ]

本發明之光阻圖型之修整方法為，具有於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸成份之光阻修整組成物之步驟 B。

本態樣之步驟 B 中，如圖 1(b) 所示般，將光阻修整組成物使用旋轉塗佈器等塗佈於形成有第 1 光阻圖型 2 之支撐體上，而形成光阻修整層 3。本步驟中，可以被覆第 1 光阻圖型之上部之方式塗佈光阻修整組成物亦可；或不被覆第 1 光阻圖型之上部，而以埋入第 1 光阻圖型之圖型間之方式進行塗佈亦可。本步驟中，如圖 1(b) 所示般，為以被覆第 1 光阻圖型之圖型側壁之方式，埋入圖型間之方式進行塗佈為佳。光阻修整組成物之塗佈，可使用旋轉塗佈器等進行。

[0185]

《 光阻修整組成物 》

以下將說明本發明中所使用之光阻修整組成物。本態

樣中所使用之光阻修整組成物，為含有酸成份與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑者。

光阻修整組成物含有酸成份時，於將光阻修整組成物塗佈於形成有第 1 光阻圖型之支撐體上之後，經由該光阻修整組成物中之酸成份產生的酸之作用，可使第 1 光阻圖型表面去保護，而可使第 1 光阻圖型表面變化為對顯影液具有溶解性。具體而言，可列舉如，可使圖 1 (b) 之第 1 光阻圖型表面 2b 之部份去保護。又，圖 1 (b) 中，存在於第 1 光阻圖型表面之鹼不溶性區域 2a，因於步驟 A 中已被去保護，故於步驟 B 中則不會引起去保護反應。如此，於後述之步驟 D 中，進行有機溶劑顯影之際，因如圖 1 (b) 所示之鹼不溶性區域 2a 將被有機溶劑所溶解，而經由酸之作用去保護之第 1 光阻圖型表面 2b 則不溶解於有機溶劑等原因，而可修整造成圖型粗糙之原因的鹼不溶性區域 2a。

即，鹼不溶性區域 2a，不僅於步驟 A 中經由去保護而具有極性基，也為不溶解於鹼顯影液（極性溶劑）之區域。另一方面，該鹼性不溶性區域 2a，為經由有機溶劑之作用而溶解。其中，首先，作為殘留之第 1 光阻圖型 2 的側壁之部份（第 1 光阻圖型表面 2b），於步驟 B 中，相對於有機溶劑形成不溶化（去保護）。其上方，於後述之步驟 D 中，鹼不溶性區域 2a 與第 1 光阻圖型 2 進行有機溶劑顯影。其結果，受到表面 2b 所保護之第 1 光阻圖型 2 則不溶解於有機溶劑（圖 1b 中，2b 與 2c 並未被溶

解)。另一方面，僅有不需之鹼性不溶性區域 2a 被去除。如此，即可形成降低圖型粗糙度之第 1 光阻圖型 2 (圖 1(c))。

又，光阻修整組成物含有不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑時，可形成不會損害第 1 光阻圖型 (不會溶解、混合) 之由光阻修整組成物所形成之層。

[0186]

〔酸成份〕

本態樣中，將說明光阻修整組成物所含有之酸成份 (以下，亦記載為「(T)成份」)。(T)成份只要為，具有可產生使第 1 光阻圖型表面去保護之酸強度的酸之成份，或，具有機能上可得到具有使第 1 光阻圖型表面去保護之酸強度的酸之成份時，並未有特別之限定。具體而言，可列舉如，該成份本身具有酸性之化合物，可使用具有作為即質子供應體之作用的化合物；亦可使用經由熱或光等而分解，產生酸之酸產生劑。酸產生劑，可使用目前為止被提案作為化學增幅型光阻用之酸產生劑者。

[0187] 更具體而言，可列舉如，(T)成份本身，或 (T)成份所產生之酸，其酸解離係數 (pKa) 為 3 以下之酸為佳。又，pKa 以 1.5 以下為較佳，以 0 以下為特佳。

採用以上述 pKa 之酸作為機能作用的 (T) 成份時，可對第 1 光阻圖型之圖型表面進行充分之去保護。

本發明中，「酸解離係數 (pKa)」係指，標示對象

物質之酸強度所使用之一般性指標之意。(T)成份之pKa值，可依通常方法進行測定而求得。又，亦可使用「ACD / Labs」(商品名、Advanced Chemistry Development公司製)等公知軟體所得之計算值。

[0188] 又，酸解離係數(pKa)為3以下之酸，其中，又以採用酸成份(T0)或熱酸產生劑(酸成份(T1))者為佳。

[0189]

[酸成份(T0)]

酸成份(T0)為，本身為具有酸性，且具有作為質子供應體作用之酸。該些(T0)成份，為不會形成鹽之非離子性之酸。

[0190] (T0)成份，可列舉如，含氟化烷基之羧酸、高級脂肪酸、高級烷基磺酸、高級烷基芳基磺酸、樟腦磺酸等酸成份。

含氟化烷基之羧酸，例如 $C_{10}F_{21}COOH$ 等。

高級脂肪酸，可列舉如，具有碳數8~20之烷基之高級脂肪酸，具體而言，可列舉如，十二烷酸、十四烷酸、硬脂酸等。

上述碳數8~20之烷基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者皆可，其鏈中可介有伸苯基或氧原子等亦可、烷基中之一部份氫原子被羥基或羧基所取代者亦可。

高級烷基磺酸，可列舉如，具有平均碳數較佳為9~21、更佳為12~18之烷基的磺酸，具體而言，可列舉

如，癸烷磺酸、十二烷磺酸、十四烷磺酸、十五烷磺酸、硬脂酸磺酸等。

高級烷基芳基磺酸，可列舉如，平均碳數較佳為 6~18、更佳為 9~15 之具有烷基之烷基苯磺酸、烷基萘磺酸等，具體而言，可列舉如，十二烷基苯磺酸、癸基萘磺酸。

[0191] 其他之酸成份，可列舉如，平均碳數較佳為 6~18、更佳為 9~15 之具有烷基之烷基二苯基醚二磺酸等，具體而言，可列舉如，十二烷基二苯基醚二磺酸等。

又，後述之酸成份 (T1) 中所列舉之陰離子部中，「 $-\text{SO}_3^-$ 」、「 $-\text{N}^-$ 」分別為「 $-\text{SO}_3\text{H}$ 」、「 $-\text{NH}$ 」之化合物亦佳。

[0192]

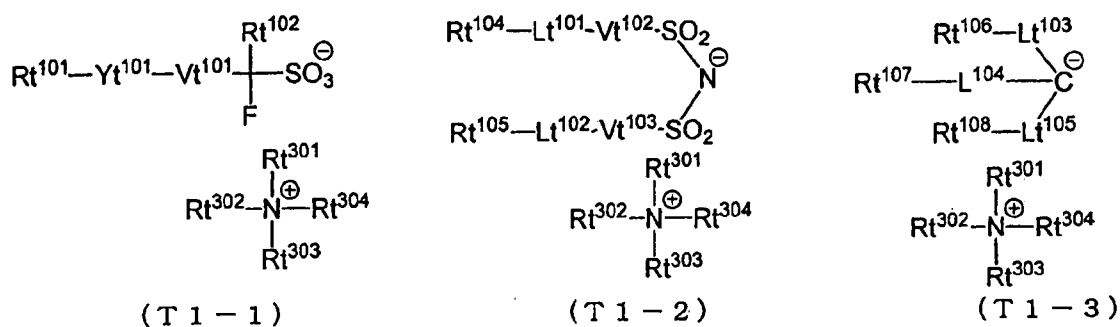
{ 熱酸產生劑 (酸成份 (T1)) }

熱酸產生劑為，經由加熱而產生酸之成份。經由加熱而產生酸之熱酸產生劑成份，目前為止，已知有銨鹽或銻鹽等之銨鹽系酸產生劑；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)重氮甲烷類等之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。該些之酸產生劑成份，已知被作為光酸產生劑使用，其亦具有作為熱酸產生劑之機能。因此，本發明中所可使用之酸產生劑成份，可使用以往由作為化學增幅型光阻組成物用之酸產生劑所選出之公知之任意成份。

其中，酸成份（T1），又以下述通式（T1-1）～（T1-3）之任一者所表示之成份為佳。

[0193]

【化39】



[ 式中， $Rt^{101}$ 、 $Rt^{104} \sim Rt^{108}$  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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基。 $Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$ ，可互相鍵結形成環。 $Rt^{106} \sim Rt^{107}$  中之任意 2 個，可互相鍵結形成環。 $Rt^{102}$  為氟原子或碳數 1～5 之氟化烷基。 $Yt^{101}$  為單鍵或含有氧原子的 2 價之連結基。 $Vt^{101} \sim Vt^{103}$  為各自獨立之單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基。 $Lt^{101} \sim Lt^{102}$  為各自獨立之單鍵或氧原子。 $Lt^{103} \sim Lt^{105}$  為各自獨立之單鍵、-CO-或-SO<sub>2</sub>-。 $Rt^{301} \sim Rt^{304}$  為，各自獨立之氫原子或碳數 1～12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之氟化烷基。 $Rt^{301} \sim Rt^{303}$ ，可相互鍵結並與式中之氮原子共同形成環 ]。

[0194]

{ 陰離子部 }

• (T1-1) 成份之陰離子部

式 (T1-1) 中， $Rt^{101}$  為，可具有取代基之環式基、可具有取代基之鏈狀之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基。

式 (T1-1) 中， $Rt^{101}$  之說明，與上述式 (b-1) 中之  $R^{101}$  之說明為相同之內容。

[0195] 式 (T1-1) 中， $Yt^{101}$  為，單鍵或含有氧原子之 2 價之連結基。

式 (T1-1) 中， $Yt^{101}$  之說明，與上述式 (b-1) 中之  $Y^{101}$  之說明為相同之內容。

[0196] 式 (T1-1) 中， $Vt^{101}$  為，單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基。 $Vt^{101}$  中之伸烷基、氟化伸烷基，以碳數 1~4 為佳。 $Vt^{101}$  中之氟化伸烷基，可列舉如， $Vt^{101}$  中之伸烷基的一部份或全部氫原子被氟原子所取代之基等。其中，又以  $Vt^{101}$  為單鍵，或碳數 1~4 之氟化伸烷基為佳。

[0197] 式 (T1-1) 中， $Rt^{102}$  為，氟原子或碳數 1~5 之氟化烷基。 $Rt^{102}$  以氟原子或碳數 1~5 之全氟烷基為佳，以氟原子為較佳。

[0198] (T1-1) 成份之陰離子部之具體例，可列舉如，

$Yt^{101}$  為單鍵之情形，可列舉如，三氟甲烷磺酸酯陰離子或全氟丁烷磺酸酯陰離子等氟化烷基磺酸酯陰離子； $Yt^{101}$  為含有氧原子之 2 價之連結基之情形，可列舉如，上述式 (an-1) ~ (an-3) 之任一者所表示之陰離子。

[0199]

• (T1-2) 成份之陰離子部

式 (T1-2) 中， $Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$  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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，其分別與式 (T1-1) 中之  $Rt^{101}$  為相同之內容。但， $Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$ ，可互相鍵結形成環。

$Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$ ，以可具有取代基之鏈狀之烷基為佳，以直鏈狀或支鏈狀之烷基，或直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基為較佳。

該鏈狀之烷基之碳數以 1~10 為佳，更佳為碳數 1~7、特佳為碳數 1~3。 $Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$  之鏈狀之烷基之碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有良好之溶解性等理由，以越小越好。又， $Rt^{104}$ 、 $Rt^{105}$  之鏈狀之烷基中，被氟原子所取代之氫原子之數越多時，其酸之強度越強，又，對於 200nm 以下之高能量光或電子線可提高其透明性等，而為較佳。前述鏈狀之烷基中之氟原子之比例，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 (T1-2) 中， $Vt^{102}$ 、 $Vt^{103}$  為，各自獨立之單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基，其可例如，分別與式 (T1-1) 中之  $Vt^{101}$  為相同之內容。

式 (T1-2) 中， $Lt^{101}$ ~ $Lt^{102}$  各自獨立為單鍵或氧原子。

[0200]

• (T1-3) 成份之陰離子部

式 ( T1-3 ) 中， $Rt^{106} \sim Rt^{108}$  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之烷基，或可具有取代基之鏈狀之烯基，其分別與式 ( T1-1 ) 中之  $Rt^{101}$  為相同之內容。

$Lt^{103} \sim Lt^{105}$ ，各自獨立為單鍵、-CO-或-SO<sub>2</sub>-。

[0201]

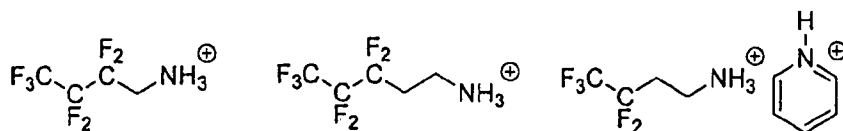
{ 陽離子部 }

通式 ( T1-1 ) ~ ( T1-3 ) 之陽離子部中， $Rt^{301} \sim Rt^{304}$  為，各自獨立之氫原子或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之氟化烷基。 $Rt^{301} \sim Rt^{303}$ ，可相互鍵結並與式中之氮原子共同形成環。所形成之環中，於式中之氮原子為包含於該環骨架而得之 1 個之環，包含氮原子，以 3~10 員環為佳，以 5~7 員環為特佳。所形成之環之具體例，可列舉如，吡啶環等。

以下，將列舉通式 ( T1-1 ) ~ ( T1-3 ) 之陽離子部的較佳具體例示。

[0202]

【化40】

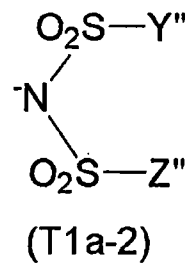
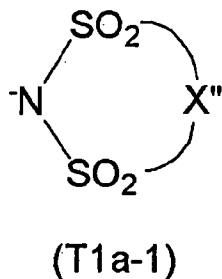


[0203] 酸成份 ( T1 ) 中之較佳者，可列舉如，以上述通式 ( T1-1 ) 所表示之化合物為佳，上述通式 ( T1-1 )

所表示之化合物的陰離子部，以上述式 (an-1) 所表示之陰離子部為佳。

又，亦可使用具有下述式 (T1a-1) ~ (T1a-2) 所表示之陰離子部，以替代上述式 (T1-1) ~ (T1-3) 中之陰離子部的化合物。

【化1】



〔式中，X''表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 2~6 之伸烷基；Y''、Z''各自獨立表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 1~10 之烷基〕。

式 (T1a-1) 中，X''為至少 1 個氫原子被氟原子所取代之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，該伸烷基之碳數，較佳為 2~6，更佳為碳數 3~5、最佳為碳數 3。

式 (T1a-2) 中，Y''、Z''各自獨立表示至少 1 個氫原子被氟原子所取代之直鏈狀或支鏈狀之烷基，該烷基之碳數，較佳為 1~10、更佳為碳數 1~7、最佳為碳數 1~3。

X''之伸烷基之碳數或 Y''、Z''之烷基之碳數，於上述碳數之範圍內，就對光阻溶劑具有良好之溶解性等理由，以越小越好。

又，X”之伸烷基或 Y”、Z”之烷基中，被氟原子所取代之氫原子之數越多時，其酸之強度越強，又對於 200nm 以下之高能量光或電子線可提高其透明性等，而為較佳。

該伸烷基或烷基之氟化率，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伸烷基或全氟烷基。

[0204] (T) 成份，可單獨使用 1 種上述之酸成份 (T0) 或 (T1)，或將 2 種以上組合使用亦可。

本發明中，熱酸產生劑之含量相對於光阻修整組成物的全固形分，較佳為 0.1~1.5 質量%、更佳為 0.1~0.8 質量%、最佳為 0.1~0.4 質量%。

[0205]

[不溶解第 1 光阻圖型之溶劑]

本發明中，不溶解第 1 光阻圖型之溶劑，可列舉如，由水、有機溶劑、及該些之混合物中所選出。其中又以採用有機溶劑為佳。

有機溶劑，具體而言，可列舉如，醇系溶劑、酮系溶劑、腈系溶劑。

醇系溶劑為，結構中含有醇性羥基之有機溶劑，「醇性羥基」係指，脂肪族羥基之碳原子鍵結之羥基之意。

醇系溶劑，可列舉如，直鏈、分支或環式之 1 價之醇。其中，又以碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之 1 價之醇為佳。

更具體而言，可列舉如，甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙

醇、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、異丁醇、4-甲基-2-戊醇、n-己醇、n-庚醇、n-辛醇、n-癸醇、3-甲氧基-1-丁醇等 1 價醇。上述之中，又以 4-甲基-2-戊醇為佳。

又，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、丙二醇單苯基醚等含羥基之二醇醚系溶劑等。

[0206] 酮系溶劑為，結構中含有  $C-C(=O)-C$  之有機溶劑。酯系溶劑為，結構中含有  $C-C(=O)-O-C$  之有機溶劑。醇系溶劑為，結構中含有醇性羥基之有機溶劑，「醇性羥基」係指，脂肪族羥基之碳原子鍵結之羥基之意。醯胺系溶劑為結構中含有醯胺基之有機溶劑。醚系溶劑為結構中含有  $C-O-C$  之有機溶劑。有機溶劑之中，亦存在有結構中含有複數種具有上述各溶劑特徵之官能基的有機溶劑，該情形中，皆可相當於該有機溶劑所具有的含該官能基之任一溶劑種類者。可列舉如，二乙二醇單甲基醚，於上述分類中，則相當於醇系溶劑、醚系溶劑中之任一種。又，烴系溶劑，係指由烴所構成，且不具有取代基（氫原子及烴基以外之基或原子）之烴溶劑。

[0207] 各溶劑之具體例中，酮系溶劑，可列舉如，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙

酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮基醇、乙醯基甲醇 (carbinol)、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、丙烯碳酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、甲基戊酮 (2-庚酮) 等。

[0208] 腈系溶劑，可列舉如，乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

[0209]

[可溶於有機溶劑之樹脂 (Tp)]

本發明中，光阻修整組成物，以含有可溶於有機溶劑之樹脂為佳。

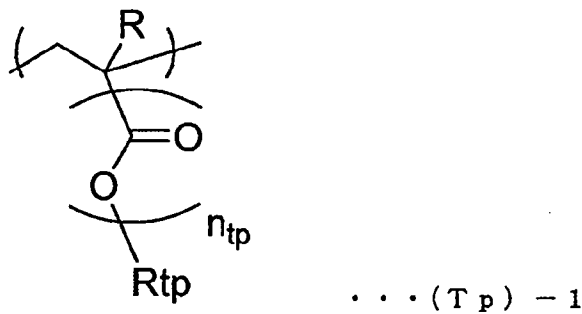
含有可溶於有機溶劑之樹脂時，可提高光阻修整組成物之塗佈性。

光阻修整組成物中，較適合含有之高分子化合物記載為「高分子化合物 (Tp)」。高分子化合物 (Tp)，為使光阻修整組成物具有良好塗佈性者，只要可於後述步驟 D 中之有機溶劑顯影中去除的高分子化合物時，並未有特別之限定。

本發明中，高分子化合物 (Tp)，以含有具有可具有取代基之烴基的結構單位為佳。具有可具有取代基之烴基的結構單位，例如下述通式 (Tp) -1 所表示之結構單位。

[0210]

【化41】



[式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，Rtp 為可具有取代基之烴基。n<sub>tp</sub> 為 0 或 1]。

[0211] 通式 (Tp) -1 中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基，其與前述通式 (a1-1) 中之 R 中之說明為相同之內容，式 (Tp) -1 中，R 以氫原子或甲基為佳。

通式 (Tp) -1 中，Rtp 為可具有取代基之烴基。

[0212] Rtp 中之烴基，以碳數 1~20 之烷基為佳，以碳數 1~10 之烷基為較佳；以直鏈狀或支鏈狀之烷基為佳，具體而言，可列舉如，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。

Rtp 為環狀烴基之情形，可為脂肪族亦可、芳香族亦可，或多環式亦可、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，可列舉如，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，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

[0213] Rtp 為芳香族烴基之情形，其所含之芳香環，具體而言，可列舉如，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，可列舉如，氧原子、硫原子、氮原子等。

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

[0214] Rtp 可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，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，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為佳，以甲氧基、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，可列舉如，前述烷基中之氫原子的一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基。

環狀之脂肪族烴基中，構成該環結構的碳原子之一部份可被含有雜原子的取代基所取代。含有該雜原子之取代基，以  $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$  為佳。

[0215] 通式 (Tp) -1 所表示之結構單位中，

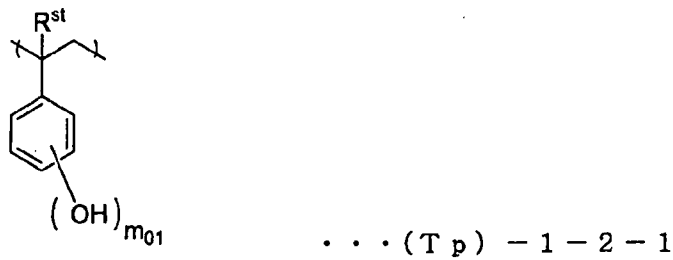
以取代基為含有具有極性基之含極性基之脂肪族烴基的結構單位 ((Tp) -1-1)、羥基苯乙烯所衍生之結構單位 ((Tp) -1-2)、苯乙烯所衍生之結構單位 ((Tp) -1-3)、含有鏈狀或環狀之脂肪族烴基的結構單位 ((Tp) -1-4) 為佳。

本發明中，結構單位 (Tp) -1-1，以上述之含有含極性基之脂肪族烴基之結構單位 (a3) 為佳，其中，又以前述通式 (a3-1) 或 (a3-3) 所表示之結構單位為佳。

結構單位 (Tp) -1-2，可列舉如，下述通式 (Tp) -1-2-1 所表示之結構單位等。結構單位 (Tp) -1-3，可列舉如，下述通式 (Tp) -1-3-1 所表示之結構單位。

[0216]

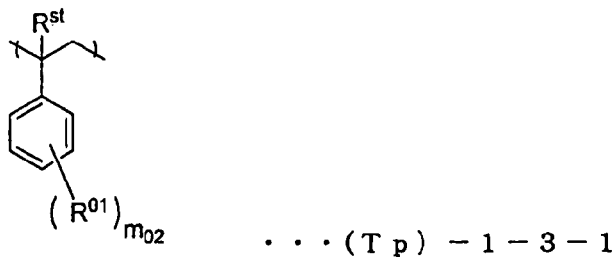
## 【化 4 2】



(式中， $R^{st}$  表示氫原子或甲基， $m_{01}$  表示 1~3 之整數。)

[0217]

## 【化 4 3】



(式中， $R^{st}$  表示氫原子或甲基， $R^{01}$  表示碳數 1~5 之烷基， $m_{02}$  表示 0 或 1~3 之整數。)

[0218] 上述通式 (Tp) - 1 - 2 - 1 中， $R^{st}$  為氫原子或甲基，又以氫原子為佳。

$m_{01}$  為 1~3 之整數。該些之中， $m_{01}$  以 1 為佳。

羥基之位置，可為 o-位、m-位、p-位之任一者，就容易取得與低價格之觀點，以 m 為 1，且 p-位具有羥基者為佳。 $m_{01}$  為 2 或 3 之情形中，可為任意取代位置之組合。

[0219] 上述通式 (Tp) - 1 - 3 - 1 中， $R^{st}$  為氫原子或甲

基，又以氫原子為佳。

上述  $R^{01}$  為，碳數 1~5 之直鏈或分支狀烷基，可列舉如，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。就工業上而言，以甲基或乙基為佳。

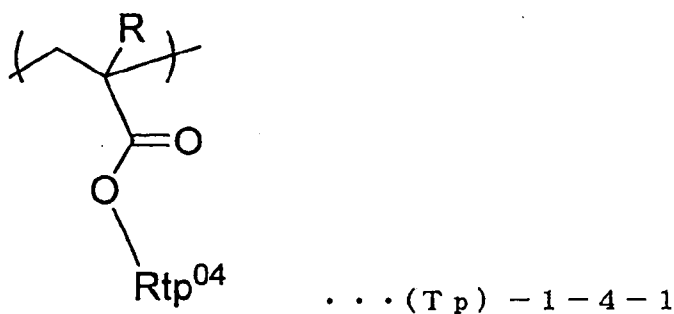
[0220] 上述  $m_{02}$  為 0 或 1~3 之整數。該些之中， $m_{02}$  以 0 或 1 為佳，工業上特別是以 0 為佳。

又， $m_{02}$  為 1 之情形中，R1 之取代位置可為 o-位、m-位、p-位之任一者皆可，此外， $m_{02}$  為 2 或 3 之情形中，可為任意取代位置之組合。

[0221] 結構單位 (Tp) -1-4，可列舉如，前述通式 (a4-1) ~ (a4-7) 之任一者所表示之結構單位，或下述通式 (Tp) -1-4-1 所表示之結構單位。

[0222]

【化44】



[ 式中，R 為氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基， $Rtp^{04}$  為，碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基 ] 。

[0223] 較佳之高分子化合物 (Tp)，可列舉如，以上述 (Tp) -1-2 所表示之結構單位與上述 (Tp) -1-3 所表示之結構單位之組合、含有 2 種以上上述 (Tp) -1-1 所表示之結構單位之組合、上述 (Tp) -1-2 所表示之結構單位與上述 (Tp) -1-3 所表示之結構單位與通式 (Tp) -1-4-1 所表示之結構單位之組合為佳等。

[0224] 本發明中，採用作為可溶於有機溶劑之樹脂的上述 (Tp) -1-2 所表示之結構單位與上述 (Tp) -1-3 所表示之結構單位之組合之情形，該些之添加比例，以 9 : 1 ~ 5 : 5 為佳，以 8.5 : 1.5 ~ 6 : 4 為較佳。

採用含有 2 種以上上述 (Tp) -1-1 所表示之結構單位之組合之情形，該些之添加比例，以 9 : 1 ~ 5 : 5 為佳，以 8.5 : 1.5 ~ 6 : 4 為較佳。

採用上述 (Tp) -1-2 所表示之結構單位與上述 (Tp) -1-3 所表示之結構單位與通式 (Tp) -1-4-1 所表示之結構單位之組合之情形中，以通式 (Tp) -1-4-1 所表示之結構單位為 50 質量% 以上者為佳。

修整組成物可含有界面活性劑等任意之添加劑。

[0225]

{ 步驟 B1 }

本態樣光阻圖型之修整方法中，於前述步驟 B 之後，以具有於前述第 1 光阻圖型上部去除前述光阻修整組成物之步驟 B1 者為佳。本態樣光阻圖型之修整方法中，光阻修整組成物，以僅覆蓋第 1 光阻圖型之圖型側面者為佳。

如圖 2 (c) 所示般，經具有去除光阻修整層 3 之上部所剩餘之光阻修整組成物的步驟 B1 時，可製得修整後光阻圖型之 LWR 更為良好者。

[0226] 去除步驟 B1 光阻修整組成物之方法，並未有特別之限制，例如可採用使用洗滌液之洗滌處理（洗淨處理），依公知之洗滌方法予以實施。該方法可列舉如，於一定速度下迴轉之支撐體上使洗滌液持續塗出之方法（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（浸漬法）、將洗滌液對支撐體表面進行噴霧之方法（噴霧法）等。

本發明中，洗滌處理所使用之洗滌液，以純水為佳。

[0227]

[ 步驟 C ]

本發明中，具有對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中之酸成份所產生之酸的作用而使前述第 1 光阻圖型對顯影液的溶解性產生變化之步驟 C。

步驟 C 中，具有經由加熱而使光阻修整組成物中之酸成份產生機能作用。具體而言，可列舉如，酸成份經由加熱而產生之酸，或，酸成份為具有酸之機能的化合物之情形時，酸成份本身會擴散至第 1 光阻圖型表面。經由擴散之酸之作用，而使第 1 光阻圖型表面對顯影液之溶解性產生變化。

具體而言，可列舉如，如圖 1 (b) 所示般，使第 1

光阻圖型表面 2b 之部份經由酸而去保護，而降低對有機溶劑之溶解性。如此，於後述之步驟 D 中，進行有機溶劑顯影之際，經由鹼不溶性區域 2a 溶解於有機溶劑之方式，而可修整圖型之粗糙部份。

加熱處理，可於加熱板上，或烘箱內進行。加熱處理，可採用例如，於 70~160℃ 之溫度下，進行 30~90 秒之時間加熱的方法。

[0228]

[ 步驟 D ]

本發明為具有，將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除存在於前述第 1 光阻圖型表面之鹼不溶性區域的步驟 D。

步驟 D 中，經由使用有機溶劑之顯影處理，可去除光阻修整層，與鹼不溶性區域。

[0229] 顯影所使用之有機系溶劑所含有之有機溶劑，只要可溶解光阻修整層與鹼不溶性區域者即可，其可由公知之有機溶劑中，適當地選擇。具體而言，可列舉如，酮系溶劑、酯系溶劑、腈系溶劑等。酯系溶劑，以乙酸丁酯為佳。酮系溶劑，以甲基戊酮（2-庚酮）為佳。

[0230] 酮系溶劑為，結構中含有 C-C(=O)-C 之有機溶劑。酯系溶劑為，結構中含有 C-C(=O)-O-C 之有機溶劑。醇系溶劑為，結構中含有醇性羥基之有機溶劑，「醇性羥基」係指，脂肪族羥基之碳原子鍵結之羥基之意。醯胺系溶劑為結構中含有醯胺基之有機溶劑。醚系溶劑為結

構中含有 C-O-C 之有機溶劑。有機溶劑之中，亦存在有結構中含有複數種具有上述各溶劑特徵之官能基的有機溶劑，該情形中，皆可相當於該有機溶劑所具有的含該官能基之任一溶劑種類者。可列舉如，二乙二醇單甲基醚，於上述分類中，則相當於醇系溶劑、醚系溶劑中之任一種。又，烴系溶劑，係指由烴所構成，且不具有取代基（氫原子及烴基以外之基或原子）之烴溶劑。

[0231] 各溶劑之具體例中，酮系溶劑，可列舉如，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮基醇、乙醯基甲醇（carbinol）、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、丙烯碳酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、甲基戊酮（2-庚酮）等。

[0232] 酯系溶劑，可列舉如，乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、

丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。

[0233] 腈系溶劑，可列舉如，乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

有機系顯影液中，必要時可添加公知之界面活性劑作為添加劑。

[0234] 使用有機系顯影液之顯影處理，可使用公知之顯影方法予以實施，該方法例如將支撐體浸漬於顯影液中維持一定時間之方法（浸漬法）、使顯影液以表面張力覆蓋支撐體表面，並靜止一定時間之方法（攪拌（Paddle）法）、使用顯影液對支撐體表面噴霧之方法（噴霧法）、於一定速度下迴轉之支撐體上，將以一定速度使顯影液塗出噴嘴於掃描中使顯影液塗出附著之方法

( Dynamicdispense 法 ) 等。

[0235] 上述顯影處理之後，進行乾燥處理之前，可使用含有有機溶劑之洗滌液進行洗滌處理。經進行洗滌，可進行良好的圖型形成。

洗滌液所使用之有機溶劑，例如，可由前述有機系顯影液所使用之有機溶劑所列舉之有機溶劑之中，適當地選擇使用不易溶解光阻圖型者。通常，為使用由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醃胺系溶劑及醚系溶劑所選擇之至少 1 種類之溶劑。該些之中，又以由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醃胺系溶劑所選出之至少 1 種類為佳，以由醇系溶劑及酯系溶劑所選出之至少 1 種類為較佳，以醇系溶劑為特佳。

洗滌液所使用之醇系溶劑，以碳數 6~8 之 1 價醇為佳，該 1 價醇可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一者皆可。具體而言，可列舉如，1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、苜醇等。該些之中，又以 1-己醇、2-庚醇、2-己醇為佳，以 1-己醇或 2-己醇為較佳。

該些之有機溶劑，可單獨使用任一種，或將 2 種以上混合使用皆可。又，亦可與上述以外之有機溶劑或水混合使用。但，於考量顯影特性時，洗滌液中之水的添加量，相對於洗滌液之全量，以 30 質量% 以下為佳，以 10 質量% 以下為較佳，以 5 質量% 以下為更佳，以 3 質量% 以下為特佳。

有機系顯影液中，必要時可再添加公知之添加劑。該添加劑例如界面活性劑等。界面活性劑，可列舉如，與前述為相同之內容等，又以非離子性之界面活性劑為佳，以氟系界面活性劑或矽系界面活性劑為較佳。

添加界面活性劑之情形，該添加量，相對於洗滌液之全量，通常為 0.001~5 質量%，又以 0.005~2 質量%為佳，以 0.01~0.5 質量%為較佳。

洗滌液所使用之洗滌處理（洗淨處理），可使用公知之洗滌方法予以實施，該方法，例如於一定速度下迴轉之支撐體上使洗滌液持續塗出之方法（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（浸漬法）、將洗滌液對支撐體表面進行噴霧之方法（噴霧法）等。

[0236] 光阻修整製程中，為防止圖型之混合，或對圖型造成傷害等觀點，該修整之光阻圖型，多尋一種對於修整組成物具有耐受性，且所塗佈之光阻修整組成物，不會損害光阻圖型者。

本發明之光阻修整方法中，經由採用具有該些機能之特定材料結果，應可在對光阻圖型不會造成傷害下進行光阻圖型之修整。

#### 實施例

[0237] 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之實施例所限定者。

[0238]

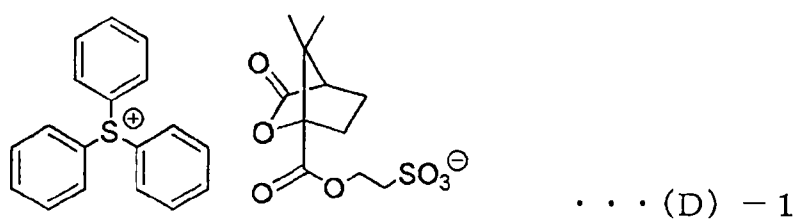
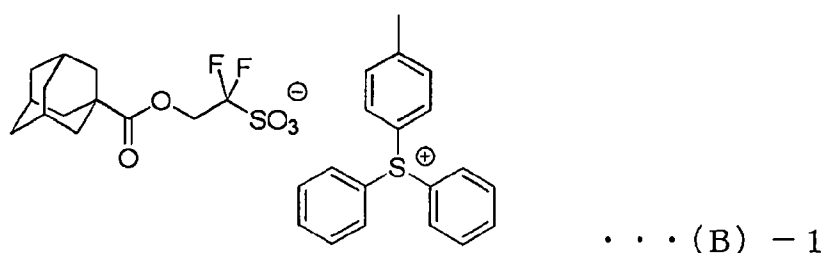
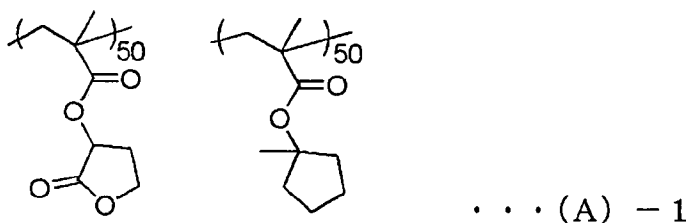
《正型光阻圖型之形成》

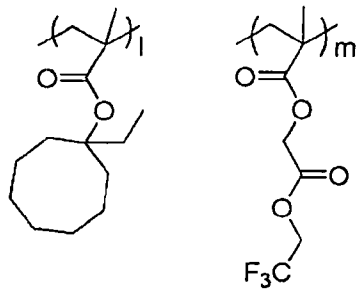
[正型光阻組成物之製作]

將 100 質量份之基材成份 (A) (下述式 (A) -1 所表示之高分子化合物;  $M_w = 7000$ )、10.1 質量份光酸產生劑成份 (B) (下述式 (B) -1 所表示之化合物)、2.0 質量份之水楊酸、7.29 質量份之鹼成份 (D) (下述式 (D) -1 所表示之化合物)、2.0 質量份之氟成份 (F) (下述式 (F) -1 所表示之高分子化合物;  $l/m = 77/23$  (莫耳比)、 $M_w = 23100$ 、 $M_w/M_n = 1.78$ )、及 4000 質量份之溶劑成份 (S) (PGMEA/PGME/環己酮 (質量比 45/30/25 之混合溶劑)) 混合, 製作第 1 光阻組成物。

[0239]

【化 4 5】





... (F) - 1

[0240]

[ 正型光阻圖型之形成 ]

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 英吋之矽晶圓上，加熱板上進行 205°C、60 秒鐘之燒結、乾燥，形成膜厚 90nm 之有機系抗反射膜。

將上述所製作之正型光阻組成物，使用旋轉塗佈器塗佈於上述抗反射膜上，於加熱板上，以 90°C 進行 60 秒鐘之預燒焙（PAB）處理，經乾燥結果，形成膜厚 95nm 之光阻膜。

隨後，使用 ArF 曝光裝置 S308B（尼康公司製；NA（開口數）= 0.92、Dipole with POLANO），介由二進制遮罩，以 ArF 準分子雷射（193nm）對前述光阻膜進行選擇性照射。

隨後，於 80°C 下進行 60 秒鐘之 PEB 處理。

其次，於 23°C 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，隨後，使用純水進行 30 秒鐘之水洗滌，進行振動乾燥。

其結果，形成線路寬 50nm，間距 100nm 之 1：1 的線路與空間（LS）圖型。

[0241]

《光阻修整組成物之塗佈》

[光阻修整組成物之製作]

如表 1~3 所示將各成份混合，而製得光阻修整組成物（實施例 1~8、比較例 1、參考例 1~2）。

[0242]

【表 1】

	聚合物成份	酸成份	溶劑成份
實施例 1	聚合物 1 [0.5]	(T)-1 [0.1]	4-甲基-2-戊醇 [99.4]
實施例 2	聚合物 1 [0.5]	(T)-2 [0.2]	4-甲基-2-戊醇 [99.3]
實施例 3	聚合物 1 [0.5]	(T)-3 [0.2]	4-甲基-2-戊醇 [99.3]
實施例 4	聚合物 1 [0.5]	(T)-4 [0.2]	4-甲基-2-戊醇 [99.3]
實施例 5	聚合物 1 [0.5]	(T)-6 [0.1]	4-甲基-2-戊醇 [99.4]
實施例 6	聚合物 1 [0.5]	(T)-5 [0.6]	4-甲基-2-戊醇 [98.9]
實施例 7	聚合物 2 [0.5]	(T)-3 [0.2]	4-甲基-2-戊醇 [99.3]
實施例 8	聚合物 3 [0.5]	(T)-3 [0.2]	4-甲基-2-戊醇 [99.3]

[0243]

【表 2】

	聚合物成份	酸成份	溶劑成份
比較例 1	聚合物 1 [0.5]	(T)-1 [0.1]	乙酸丁酯 [99.4]

[0244]

【表 3】

	聚合物成份	酸成份	溶劑成份
參考例 1	-	(T)-1 [0.1]	4-甲基-2-戊醇 [99.9]
參考例 2	-	(T)-1 [0.2]	水 [99.8]

[0245] 上述表中，各簡稱具有以下之意義。又，〔 〕內之數值為添加量（質量份）。（ ）之右下之數值為共聚組成比（莫耳比）。

又，(T) -1 ~ (T) -6 之 pKa 係如下所示。

(T) -1 : -11.55

(T) -2 : -11.55

(T) -3 : -2.7

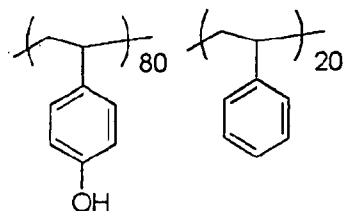
(T) -4 : -3.39

(T) -5 : 1.17

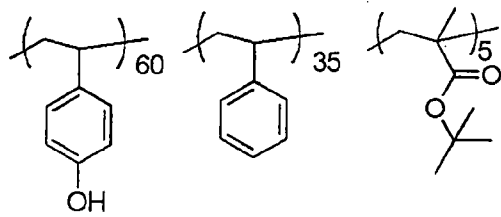
(T) -6 : -0.43

[0246]

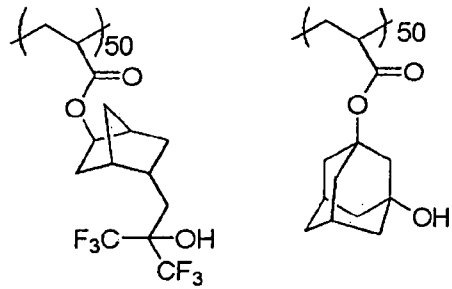
【化 4 6】



．．． 聚合物 1



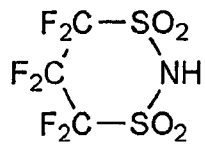
... 聚合物 2



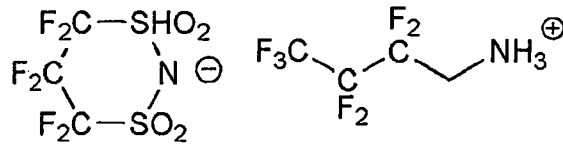
... 聚合物 3

[0247]

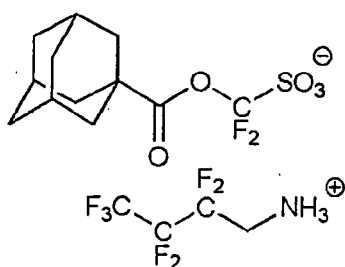
【化 4 7】



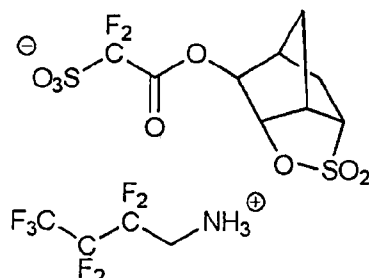
(T) - 1



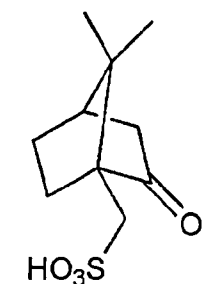
(T) - 2



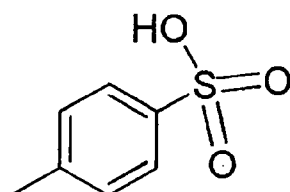
(T) - 3



(T) - 4



(T) - 5



(T) - 6

[0248]

## 《光阻修整 1》

以被覆上述所形成之正型光阻圖型之方式，分別塗佈上述所製作之光阻修整組成物（實施例 1~8、比較例 1、參考例 1~2）。具體而言，可列舉如，將光阻修整組成物如圖 1（b）所示般，以埋入前述正型光阻圖型之圖型之間之方式進行旋轉塗佈，於 90°C 下進行 60 秒鐘之加熱處理。

隨後，使用乙酸丁酯，進行 13 秒鐘之有機溶劑顯影。

對修整後光阻圖型評估其 LWR。又，同時評估修整組成物之塗佈性。

下述表 5 中，比較例 2 為未進行光阻修整者。

圖 3 為，使用實施例 1 光阻修整組成物之修整前後的掃描型電子顯微鏡之照片。如圖 3 所示般，使用實施例 1 光阻修整組成物進行修整時，可去除圖型之粗糙部份，而可製得表面為平滑之圖型。

[0249]

## 《光阻修整 2》

以被覆上述所形成之正型光阻圖型之方式，塗佈上述所製作之光阻修整組成物（實施例 1、實施例 3、實施例 9）。具體而言，可列舉如，將光阻修整組成物如圖 2（b）所示般，以埋入前述正型光阻圖型之圖型之間的方式進行旋轉塗佈，於 80℃ 下進行 60 秒鐘之加熱處理。

隨後，經由使用純水洗滌，而去除圖型上部剩餘之光阻修整組成物，於 110℃ 下進行 60 秒鐘之加熱處理。

隨後，使用乙酸丁酯進行 13 秒鐘之有機溶劑顯影。

對修整後之光阻圖型評估其 LWR。又，同時評估修整組成物之塗佈性。

[0250]

[ LWR ( Line Width Roughness ) 之評估 ]

使用測長 SEM（掃描型電子顯微鏡、加速電壓 300V、商品名：S-9380、日立高科技公司製），對修整後光阻圖型，分別於線路之長度方向測定 400 處線路之寬度，由該結果求取標準偏差（s）之 3 倍值（3s），算出 400 處之 3s 之平均值，作為標示 LWR 之尺度。

比較例 2，因為未進行光阻修整者，故表 5 中之比較例 2 之 LWR，表示正型光阻圖型之 LWR。

[ 塗佈性 ( Striation ) 之評估 ]

光阻修整組成物之塗佈性以目視方式進行評估。表 4 ~ 6 中，為塗佈正型光阻圖型全體，具有良好塗佈性者記載為 Good、正型光阻圖型中出現部份未塗佈處所者記載

為 Poor。

[0251]

【表 4】

	光阻修整1		光阻修整2	
	LWR	塗佈性	LWR	塗佈性
實施例 1	3.84	Good	3.54	Good
實施例 2	2.24	Good	-	-
實施例 3	4.2	Good	3.2	Good
實施例 4	3.5	Good	-	-
實施例 5	4.4	Good	-	-
實施例 6	3.51	Good	-	-
實施例 7	2.44	Good	-	-
實施例 8	3.7	Good	3.1	Good

[0252]

【表 5】

	LWR	塗佈性
比較例 1	-	Good
比較例 2	4.78	—

[0253]

【表 6】

	LWR	塗佈性
參考例 1	2.58	Poor
參考例 2	4.5	Poor

[0254] 如上述顯示之結果，使用實施例 1~8 光阻修整組成物修整之光阻圖型，與未進行修整的比較例 2 相比較時，其 LWR 更低，且其粗糙度亦降低。又，實施例 1~8 光阻修整組成物，於塗佈於第 1 光阻圖型上之塗佈性亦為良好。

使用不含聚合物成份之光阻修整組成物的參考例 1~2，其塗佈性並不佳。

比較例 1，因光阻修整組成物之溶劑為使用乙酸丁酯，故與第 1 光阻圖型產生混合。

[0255] 又，實施使用純水的洗滌步驟之光阻修整 2 的實施例 1、3 及 8，相較於光阻修整 1 之形成方法，顯示出良好之 LWR。

[0256] 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。於不超出本發明主旨之範圍，可進行構成之附加、省略、取代、及其他之變更。本發明並不受前述說明所限定，而僅受所附申請專利範圍所限定。

## 【符號說明】

[0257]

1：基板

2：第 1 光阻圖型

2a：鹼不溶性區域

2b：第 1 光阻圖型表面

2c : 第 1 光阻圖型中心部

3 : 光阻修整層

I676863

## 發明摘要

※申請案號：104130306

※申請日：104年09月14日

※IPC 分類：  
G03F 7/039 (2006.01)  
G03F 7/40 (2006.01)  
G03F 7/26 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻圖型之修整方法

Method of trimming resist pattern

【中文】

一種光阻圖型之修整方法，其為具有，於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A，與於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸之光阻修整組成物之步驟 B，與對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中的酸之作用，使前述第 1 光阻圖型對顯影液之溶解性產生變化之步驟 C，與將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除前述第 1 光阻圖型之鹼不溶性區域之步驟 D，前述光阻修整組成物為含有酸，與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑為特徵。

## 【 英文 】

A method of trimming a resist pattern, including: a step A in which a positive resist film is formed on a substrate, the positive resist film is exposed and the resist film is subjected to an alkali development to form a first resist pattern having an alkali-insoluble region on the surface thereof; a step B in which a resist trimming composition including an acid is applied to the substrate whereon the first resist pattern is formed; a step C in which the first resist pattern coated with the resist trimming composition is heated and the solubility of the first resist pattern in a developing solution is changed under action of the acid included in the resist trimming composition; and a step D in which the first resist pattern after heating is developed with an organic solvent to remove the alkali-insoluble region of the first resist pattern, wherein the resist trimming composition comprises the acid and a solvent which does not solve the first resist pattern.

【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】：無

## 申請專利範圍

1.一種光阻圖型之修整方法，其特徵為具有，於支撐體上，形成正型光阻膜，對前述正型光阻膜進行曝光、鹼顯影，使表面具有鹼不溶性區域之形成第 1 光阻圖型之步驟 A，與

於形成前述第 1 光阻圖型之支撐體上，塗佈含有酸成份之光阻修整組成物之步驟 B，與

於前述步驟 B 之後，去除前述第 1 光阻圖型上部的前述光阻修整組成物之步驟 B1，與

於前述步驟 B1 之後，對塗佈有前述光阻修整組成物的第 1 光阻圖型進行加熱，經由前述光阻修整組成物中之酸成份所產生之酸的作用而使前述第 1 光阻圖型對顯影液的溶解性產生變化之步驟 C，與

將前述加熱後之第 1 光阻圖型經由有機溶劑進行顯影，以去除前述第 1 光阻圖型之鹼不溶性區域之步驟 D，

前述光阻修整組成物為，含有酸成份與不會溶解第 1 光阻圖型之溶劑。

2.如請求項 1 之光阻圖型之修整方法，其中，前述光阻修整組成物所含有之酸成份所產生之酸的酸解離係數（pKa）為 3 以下。

3.如請求項 1 之光阻圖型之修整方法，其中，前述光阻修整組成物為含有可溶於有機溶劑之樹脂。