



(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 I761302 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：105107773

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****C07D311/78 (2006.01)****C08G8/10 (2006.01)****C08G8/28 (2006.01)**

(30)優先權：2015/03/31 日本

2015-073497

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：樋田匠 TOIDA, TAKUMI (JP)；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)；佐藤 SATO, TAKASHI (JP)；清水洋子 SHIMIZU, YOUKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200519538A

TW 201446711A

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 136 頁

(54)名稱

樹脂、含有該樹脂之阻劑組成物及阻劑圖型形成方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供可減低膜的缺陷(薄膜形成)、保存安定性良好、高感度且可賦予良好的阻劑圖型形狀之阻劑組成物及使用該阻劑組成物之阻劑圖型形成方法。又，本發明之別的目的在於，提供對安全溶劑之溶解性高的化合物(例如，聚苯酚衍生物)。

本發明之阻劑組成物係含有特定的式所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上。

[Problem to be solved]

The invention is to provide a resist composition which exhibits reduced defects of films (formation of thin films), excellent storage stability, high sensitivity, and good shape of resist pattern, and a method for forming resist pattern using the resist composition. In addition, the present invention is to provide a compound which is highly soluble in safety solvents (for example, polyphenol derivatives).

[Solution]

The resist composition of the invention comprises at least one of a compound represented by a specific general formula and a resin obtained from the compound as monomer.

I761302

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

發明摘要

※申請案號：105107773

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

※申請日：105年3月14日

※IPC 分類：C07D 311/78 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

C08G 8/28 (2006.01)

樹脂、含有該樹脂之阻劑組成物及阻劑圖型形成方法

RESIN, RESIST COMPOSITION CONTAINING THE RESIN, AND

RESIST PATTERN FORMING METHOD

【中文】

本發明之目的在於提供可減低膜的缺陷（薄膜形成）、保存安定性良好、高感度且可賦予良好的阻劑圖型形狀之阻劑組成物及使用該阻劑組成物之阻劑圖型形成方法。又，本發明之別的目的在於，提供對安全溶劑之溶解性高的化合物（例如，聚苯酚衍生物）。

本發明之阻劑組成物係含有特定的式所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上。

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

【英文】

[Problem to be solved]

The invention is to provide a resist composition which exhibits reduced defects of films (formation of thin films), excellent storage stability, high sensitivity, and good shape of resist pattern, and a method for forming resist pattern using the resist composition. In addition, the present invention is to provide a compound which is highly soluble in safety solvents (for example, polyphenol derivatives).

[Solution]

The resist composition of the invention comprises at least one of a compound represented by a specific general formula and a resin obtained from the compound as monomer.

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

【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

第 105107773 號

中華民國 110 年 11 月 17 日修正

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)

樹脂、含有該樹脂之阻劑組成物及阻劑圖型形成方法
RESIN, RESIST COMPOSITION CONTAINING THE RESIN, AND
RESIST PATTERN FORMING METHOD

【技術領域】

[0001] 本發明係關於阻劑組成物及使用其之阻劑圖型形成方法。又，本發明係關於可使用於前述阻劑組成物等之化合物。再者，乃是關於該化合物之純化方法。

【先前技術】

[0002] 至今，一般的阻劑材料乃是可形成非晶形薄膜之高分子系阻劑材料。可舉例如，聚甲基甲基丙烯酸酯、具有酸解離性反應基之聚羥基苯乙烯或聚烷基甲基丙烯酸酯等之高分子系阻劑材料。而且，對藉由將如此的高分子系阻劑材料的溶液塗佈於基板上所製作之阻劑薄膜照射紫外線、遠紫外線、電子線、極端紫外線（EUV）、X線等，藉此形成 45～100nm 左右的線圖型。

[0003] 但是，高分子系阻劑材料因分子量大到 1 萬～10 萬左右，且分子量分布亦廣，因此使用高分子系阻劑材料之微影，會於微細圖型表面產生粗糙度，難以控制圖型尺寸，且良率會降低。因此，以往使用高分子系阻劑

第 105107773 號

中華民國 110 年 11 月 17 日修正

材料之微影，在微細化上有其臨界。為了製造更微細的圖型，有各種的低分子量阻劑材料被提案。

[0004] 例如，提案有使用低分子量多核聚苯酚化合物作為主成分之鹼顯像型的負性感放射線性組成物（例如，參考專利文獻 1 及專利文獻 2），而作為具有高耐熱性之低分子量阻劑材料的候補，亦提案有使用低分子量環狀聚苯酚化合物作為主成分之鹼顯像型的負性感放射線性組成物（例如，參考專利文獻 3 及非專利文獻 1）。

[0005] 又，阻劑材料之基底化合物方面，已知聚苯酚化合物為低分子量並可賦予高耐熱性，適用於阻劑圖型的解像性或粗糙度之改善（例如，參考非專利文獻 2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1]日本特開 2005-326838 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-145539 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2009-173623 號公報

[非專利文獻]

[0007]

[非專利文獻 1]T. Nakayama, M. Nomura, K. Haga, M. Ueda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2979 (1998)

[非專利文獻 2]岡崎信次、其他 22 名「光阻劑材料開發之新展開」股份公司 CMC 出版、2009 年 9 月、p.211-259

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

[0008] 但是，前述專利文獻 1 或 2 之組成物其耐熱性並不充分，所得之阻劑圖型的形狀恐會變差，前述專利文獻 3 或非專利文獻 1 之組成物，則有對用於半導體製造製程中之安全溶劑的溶解性不足、感度也不充分，而且所得之阻劑圖型形狀會變差的情況，而期望低分子量阻劑材料的進一步改良。

又，前述非專利文獻 2 中並沒有關於溶解性之記載，所記載的化合物之耐熱性至今也不充分，所以要求要耐熱性、耐水性、耐藥品性、電氣特性、機械特性等之諸特性的更加提昇。

本發明之目的在於，提供可減低膜的缺陷減低（薄膜形成）、保存安定性良好、高感度且可賦予良好的阻劑圖型形狀之阻劑組成物及使用該阻劑組成物之阻劑圖型形成方法。

又，本發明之別的目的在於，提供對安全溶劑之溶解性高的化合物（例如，聚苯酚衍生物）。

[用以解決課題之手段]

[0009] 本發明者們為了解決前述課題而專致於檢討的結果，發現具有特定構造之化合物乃對安全溶劑之溶解性高，含該化合物之阻劑組成物係高感度，且可賦予良好

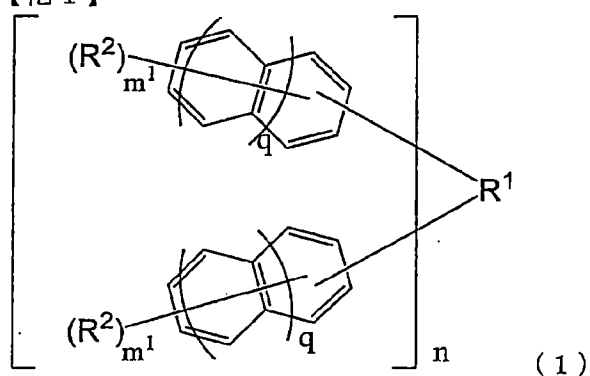
的阻劑圖型形狀，而終於完成本發明。

[0010] 即，本發明如下。

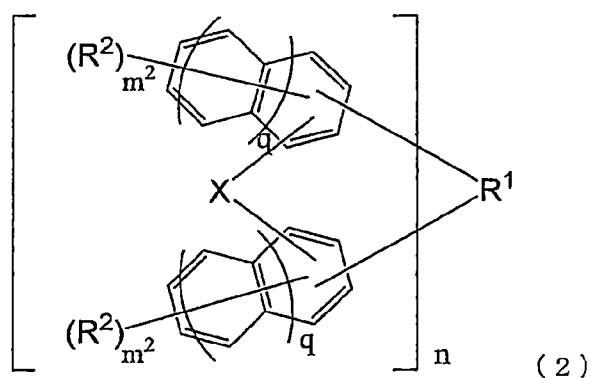
[1] 一種阻劑組成物，其係含有

下述一般式(1)所示之化合物、下述一般式(2)所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的1種以上，

【化1】



【化2】



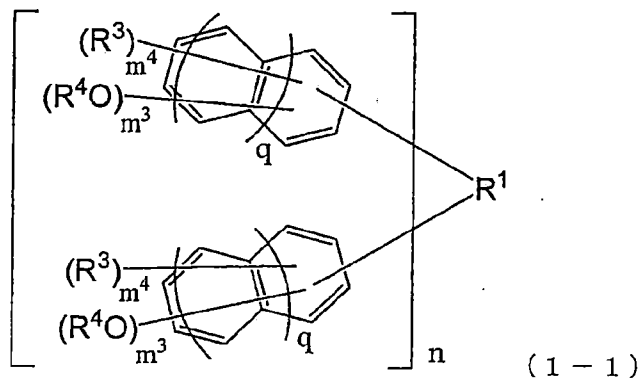
(一般式(1)及(2)中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之

整數，一般式（1）及（2）中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式（1）中， m^1 各自獨立地為 0~7 之整數，但至少 1 個的 m^1 為 1~7 之整數，一般式（2）中， X 各自獨立地為氧原子或硫原子， m^2 各自獨立地為 0~6 之整數，但至少 1 個的 m^2 為 1~6 之整數，一般式（1）及（2）中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式（1）及（2）中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基， R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

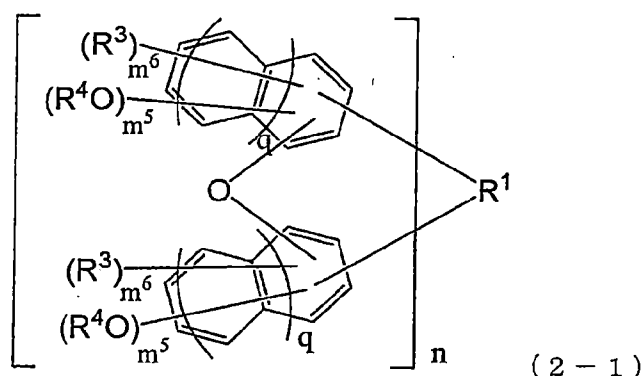
〔2〕如〔1〕之阻劑組成物，其中，

前述一般式（1）所示之化合物為下述一般式（1-1）所示之化合物，前述一般式（2）所示之化合物為下述一般式（2-1）所示之化合物，

【化3】



【化 4】



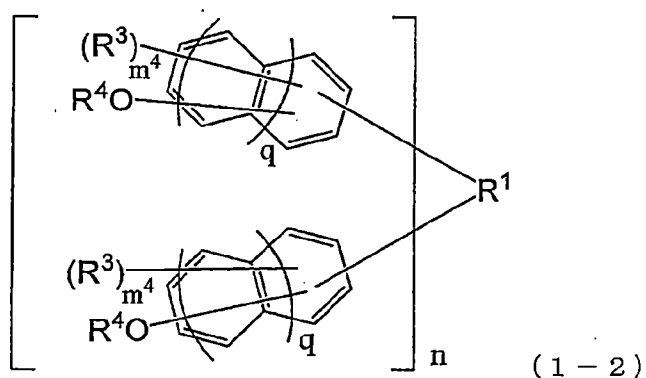
(一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-1) 及式 (2-1) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1-1) 中， m^3 各自獨立地為 1~7 之整數， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數， m^3+m^4 為 1~7 之整數，一般式 (2-1) 中， m^5 各自獨立地為 1~6 之整數， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數， m^5+m^6 為 1~6 之整數，一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

〔3〕如〔1〕之阻劑組成物，其中，

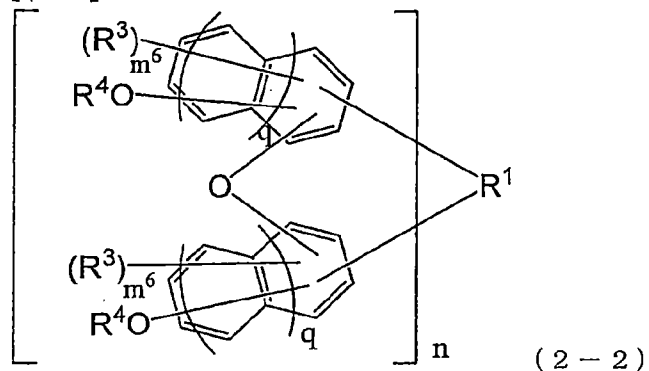
前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-2) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一

般式 (2-2) 所示之化合物，

【化 5】



【化 6】



(一般式 (1-2) 及 (2-2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1-2) 中， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數，一般式 (2-2) 中， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-2) 及 (2-

2) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

〔4〕如〔1〕～〔3〕中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有溶劑。

〔5〕如〔1〕～〔4〕中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有酸產生劑。

〔6〕如〔1〕～〔5〕中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有酸擴散控制劑。

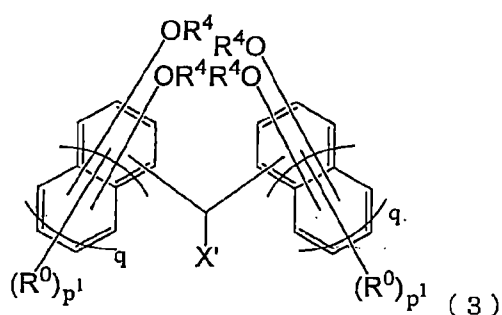
〔7〕一種阻劑圖型形成方法，其係包含下述步驟，

將〔1〕～〔6〕中任一項之阻劑組成物塗佈於基板上而形成阻劑膜之步驟、將所形成之阻劑膜予以曝光之步驟，以及將已曝光之阻劑膜予以顯像之步驟。

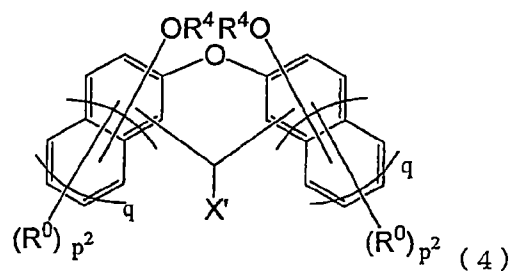
〔8〕如〔1〕或〔4〕～〔6〕中任一項之阻劑組成物，其中，

前述一般式（1）所示之化合物為下述一般式（3）所示之化合物，前述一般式（2）所示之化合物為下述一般式（4）所示之化合物，

【化 7】

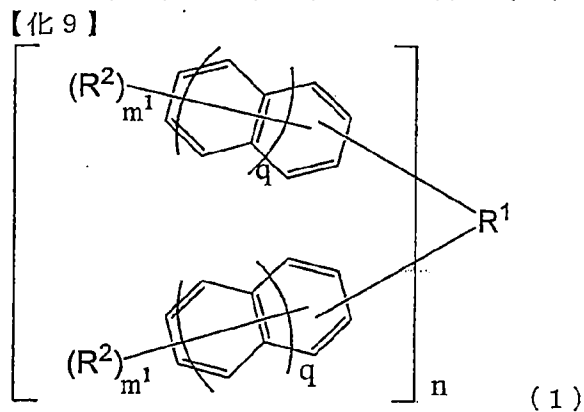


【化 8】



(一般式 (3) 及 (4) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基，一般式 (3) 中， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (4) 中， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (3) 及 (4) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (3) 及 (4) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

〔9〕一種下述一般式 (1) 所示之化合物，



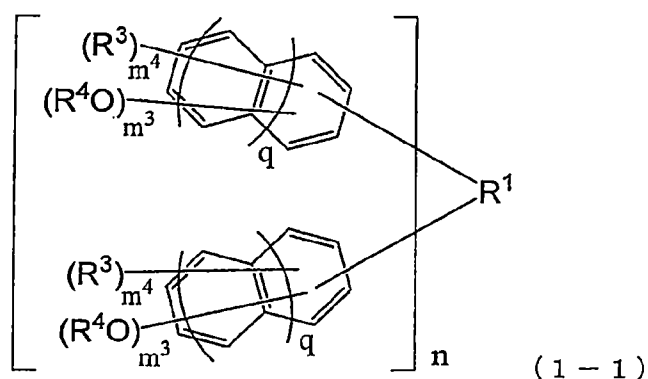
(一般式 (1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同

一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， m^1 各自獨立地為 0~7 之整數，但至少 1 個的 m^1 為 1~7 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1) 中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基， R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

〔10〕如〔9〕之化合物，其中，

前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-1) 所示之化合物，

【化 10】



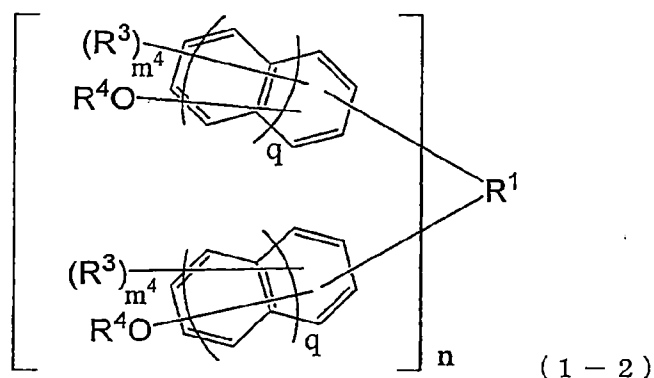
(一般式 (1-1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， m^3 各自獨立地為 1~7 之整數， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數， m^3+m^4 為 1~7 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-1) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成

之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

[11] 如 [9] 之化合物，其中，

前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-2) 所示之化合物，

【化 1 1】

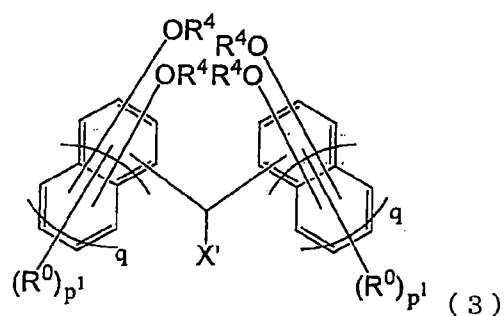


(一般式 (1-2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-2) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

[12] 如 [9] 之化合物，其中，

前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (3) 所示之化合物，

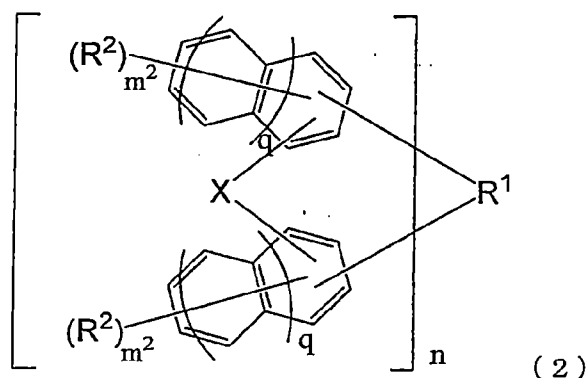
【化 1 2】



(一般式 (3) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (3) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

[13] 一種下述一般式 (2) 所示之化合物，

【化 1 3】



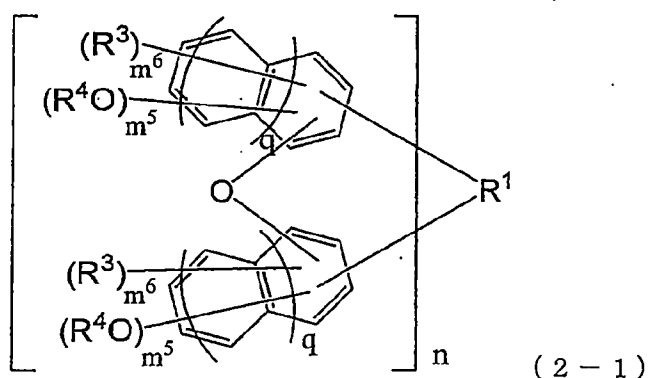
(一般式 (2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同

一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， X 各自獨立地為氧原子或硫原子， m^2 各自獨立地為 0~6 之整數，但至少 1 個的 m^2 為 1~6 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (2) 中， R^2 的至少 1 個為羟基的氫原子被酸解離性基所取代之基， R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

〔14〕如〔13〕之化合物，其中，

前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-1) 所示之化合物，

【化 1 4】

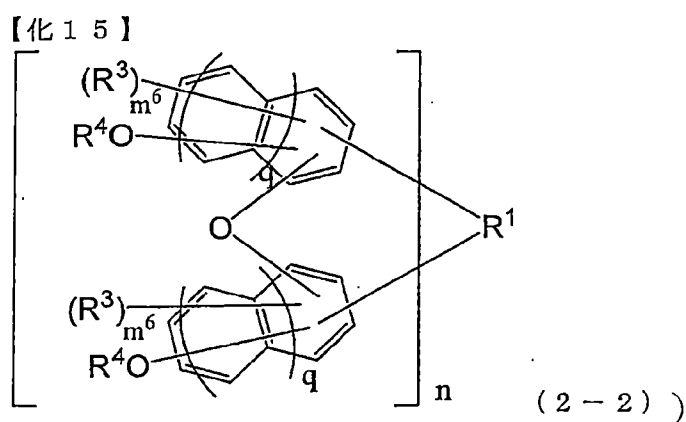


(一般式 (2-1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， m^5 各自獨立地為 1~6 之整數， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數，

m^5+m^6 為 1~6 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (2-1) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

〔15〕如〔13〕之化合物，其中，

前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-2) 所示之化合物，



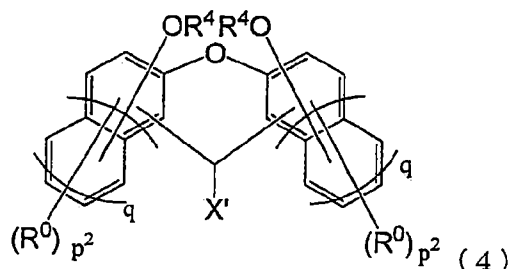
(一般式 (2-2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (2-2) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

〔16〕如〔13〕之化合物，其中，

前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (4) 所

示之化合物，

【化 1 6】



(一般式 (4) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (4) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

〔17〕一種樹脂，其係將〔9〕~〔16〕中任一項之化合物作為單體所得。

〔18〕如〔17〕之樹脂，其中，係藉由使〔9〕~〔16〕中任一項之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得。

〔19〕如〔18〕之樹脂，其中，

前述具交聯反應性之化合物係醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素之化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯或含不飽和烴基之化合物。

〔20〕一種純化方法，其係包含

將〔 9 〕～〔 16 〕中任一項之化合物或〔 17 〕～〔 19 〕中任一項之樹脂溶解於溶劑中而得溶液（ A ）之步驟、

使所得之溶液（ A ）與酸性之水溶液接觸，萃取出前述化合物中的雜質之步驟（第一萃取步驟），且

獲得前述溶液（ A ）之步驟所用的溶劑，包含不與水任意地混和之有機溶劑。

〔 21 〕如〔 20 〕之純化方法，其中，

前述酸性之水溶液係礦酸水溶液或有機酸水溶液，

前述礦酸水溶液係由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成之群選出的 1 種以上之礦酸水溶液，

前述有機酸水溶液係由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、延胡索酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、苯酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成之群選出的 1 種以上之有機酸水溶液。

〔 22 〕如〔 20 〕或〔 21 〕之純化方法，其中，

前述不與水任意地混和之有機溶劑係由甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯及乙酸乙基酯所成之群選出的 1 種以上之有機溶劑。

〔 23 〕如〔 20 〕～〔 22 〕中任一項之純化方法，其中，

前述第一萃取步驟後，含有使含前述化合物之溶液相進一步與水接觸，萃取出前述化合物中的雜質之步驟（第二萃取步驟）。

[發明之效果]

[0011] 藉由本發明，可提供對安全溶劑之溶解性高的化合物，並可提供包含該化合物且膜的缺陷減低（薄膜形成）、保存安定性良好、高感度、且可賦予良好的阻劑圖型形狀之阻劑組成物及使用其之阻劑圖型形成方法。

又，藉由本發明，可提供對安全溶劑之溶解性高的化合物（例如，聚苯酚衍生物）。

[實施發明之形態]

[0012] 以下，就本發明之實施形態進行說明（以下稱為本實施形態）。此外，本實施形態乃是用來說明本發明之例示，本發明不受限於本實施形態。

[0013]

[阻劑組成物]

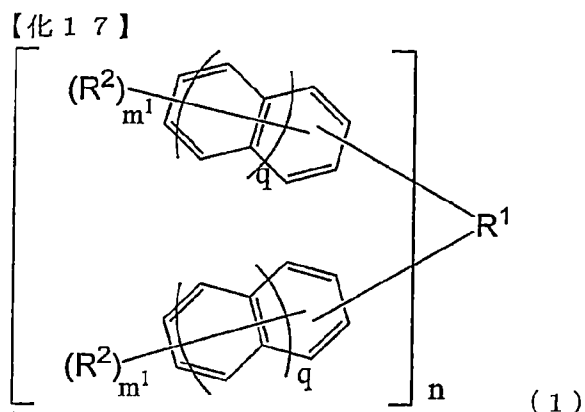
本實施形態之阻劑組成物，係含有前述一般式（1）所示之化合物、前述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的1種以上。

[0014]

（第一實施形態之阻劑組成物）

本實施形態之阻劑組成物的第一實施形態，係含有下述一般式（1）所示之化合物。

[0015]



(一般式 (1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基。在此，碳數 1~30 之 $2n$ 價的基可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或碳數 6~30 之芳香族基。又，一般式 (1) 中， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之整數，一般式 (1) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1) 中， m^1 各自獨立地為 0~7 之整數，但， m^1 的至少 1 個為 1~7 之整數，一般式 (1) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1) 中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基， R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

此外，所謂的「 R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個」意指「 R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個之基」，並非是「 R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 種之基」。

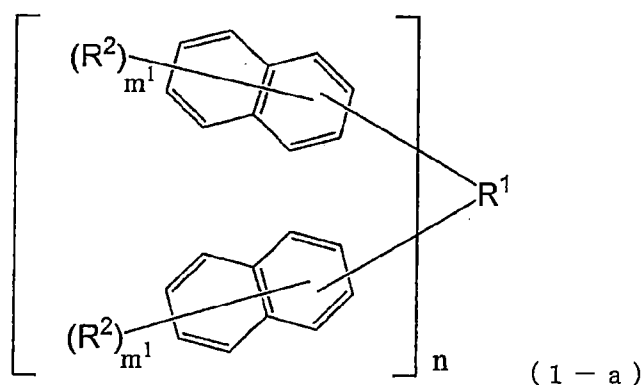
[0016] 本實施形態之阻劑組成物中所含上述化合物

之化學構造，係可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析來決定。

本實施形態之阻劑組成物中所含的上述化合物，係如前述一般式（1），因具有苯骨架或萘骨架，所以耐熱性優。

前述一般式（1）中， n 為 1~4 之整數， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異。從耐熱性或解像度、粗糙度等之阻劑特性的觀點來看，前述一般式（1）中， n 係以 1~3 者佳。又，前述一般式（1）中， q 係以 1 者佳。意即，上述一般式（1）所示之化合物係以下述一般式（1-a）所示之化合物者佳。

【化 18】



（一般式（1-a）中， R^1 、 R^2 、 n 、及 m^1 係與上述一般式（1）時相同）

此外，本實施形態中，上述一般式（1）所示之化合物並非聚合物，簡單地說，鍵結於前述一般式（1）中的 R^1 之〔 〕部分的構造，乃稱為重複單位之構造式（以下，一般式（2）也同樣）。

前述一般式（1）中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30（以

下稱為「C1~30」)之 $2n$ 價的基，該基可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或C6~30之芳香族基。

所謂前述 $2n$ 價的基， $n=1$ 時為C1~30之伸烷基、 $n=2$ 時為C1~30之烷屬四基、 $n=3$ 時為C2~30之烷屬六基、 $n=4$ 時為C3~30之烷屬八基。前述 $2n$ 價的基方面，可舉例如具有直鏈狀、分枝狀或環狀構造者。

又，前述 $2n$ 價的基係可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或C6~30之芳香族基。在此，前述脂環式烴基亦可包含有橋脂環式烴基。

前述一般式(1)中，耐熱性的觀點來看， R^1 係以具有縮合多環芳香基(特別是2~4環之縮合環構造)為佳，從對安全溶劑之溶解性或耐熱性的觀點來看，係以具有聯苯等之聚苯基者為佳。

前述一般式(1)中， R^2 各自獨立地為鹵素原子、C1~10之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、C6~10之芳基、C2~10之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^2 的至少1個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基， m^1 各自獨立地為0~7之整數；惟， m^1 的至少1個為1~7之整數。

從阻劑膜曝光時之裝置污染抑制的觀點來看，較佳的 R^2 為氫原子、C1~10之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、C6~10之芳基、C2~10之烯基或羥基。

但，前述一般式(1)中， R^1 及 R^2 所成之群選出的至

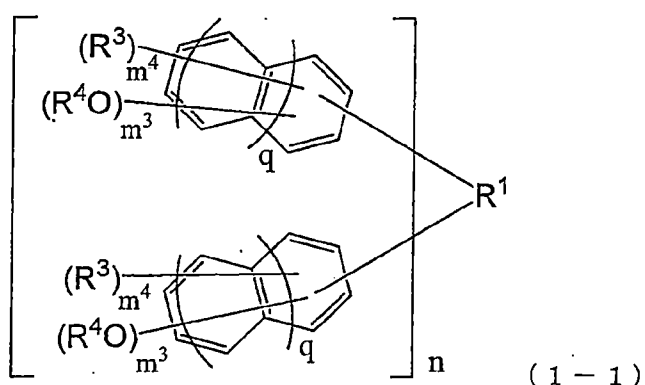
少 1 個係含碘原子之基。

[0017] 藉由前述的構造成特徵，前述式 (1) 所示之化合物雖為低分子量，但藉由其剛直性而具有高耐熱性，即使在高溫烘烤條件下仍可使用。又，本實施形態之阻劑組成物乃因是如此的低分子量且含有可高溫烘烤之化合物，所以為高感度並可進一步賦予良好的阻劑圖型形狀。

[0018] 本實施形態中，前述式 (1) 所示之化合物，從對安全溶劑之溶解性或阻劑圖型的特性的觀點來看，係以下述一般式 (1-1) 所示之化合物者佳。

[0019]

【化 1 9】



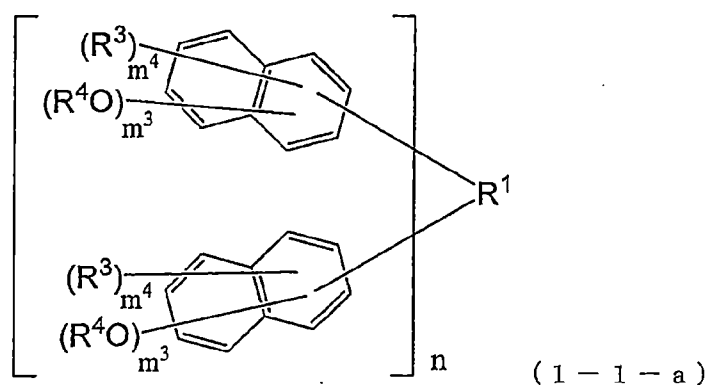
一般式 (1-1) 中， R^1 係與上述一般式 (1) 時相同。一般式 (1-1) 中， R^3 各自獨立地為鹵素原子、C1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、C6~10 之芳基、或 C2~10 之烯基；惟，一般式 (1-1) 中， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

此外，所謂「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個」意指「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個之基」，並非為

「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 種之基」。

一般式 (1-1) 中， m^3 各自獨立地表示 1~7 之整數， m^4 各自獨立地表示 0~6 之整數， m^3+m^4 為 1~7 之整數。一般式 (1-1) 中， n 為 1~4 之整數。一般式 (1-1) 中， q 雖各自獨立地為 0 或 1，但以 q 為 1 者佳。意即，一般式 (1-1) 所示之化合物係以下述一般式 (1-1-a) 所示之化合物者佳。

【化 20】



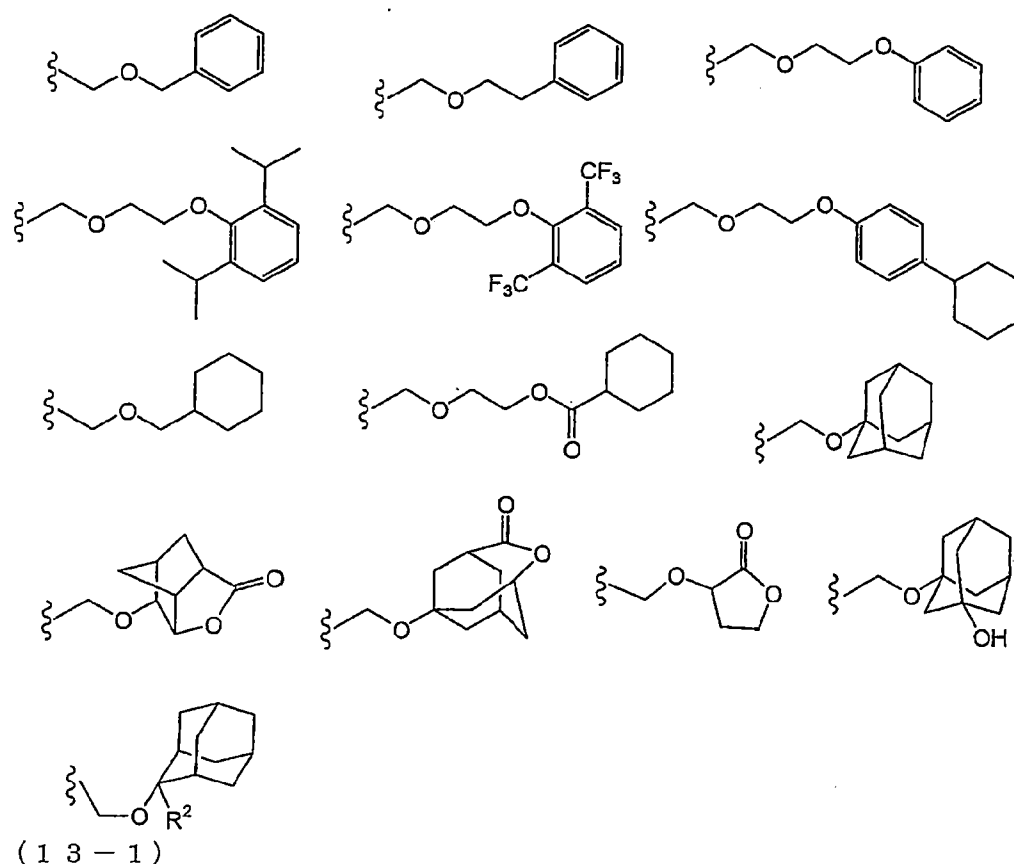
[0020] 一般式 (1-1) 中， R^4 各自獨立地為酸解離性基或氫原子，且至少一個為酸解離性基。本說明書中所謂的酸解離性基，意指在酸的存在下開裂，產生鹼可溶性基等之變化的特性基。鹼可溶性基方面，並無特別限定，可舉例如苯酚性羥基、羧基、磺酸基、六氟異丙醇基等，以苯酚性羥基及羧基為佳，苯酚性羥基特別佳。前述酸解離性基方面，並無特別限定，例如，可從被提案的 KrF 或 ArF 用的化學增幅型阻劑組成物中所用的羥基苯乙烯系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂等之中適當地選擇使用即可。具體而言，並無特別限定，可舉例如取代甲基、1-取代乙

基、1-取代-n-丙基、1-分枝烷基、矽基、醯基、1-取代烷氧基甲基、環狀醚基、烷氧基羰基、烷氧基羰基烷基等。前述酸解離性基係以不具有交聯性官能基為佳。

[0021] 取代甲基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2~20 之取代甲基，並以碳數 4~18 之取代甲基為佳，碳數 6~16 之取代甲基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如甲氧基甲基、甲基硫代基甲基、乙氧基甲基、n-丙氧基甲基、異丙氧基甲基、n-丁氧基甲基、t-丁氧基甲基、2-甲基丙氧基甲基、乙基硫代基甲基、甲氧基乙氧基甲基、苯基氧基甲基、1-環戊基氧基甲基、1-環己基氧基甲基、苄基硫代甲基、苯甲醯甲基、4-溴苯甲醯甲基、4-甲氧基苯甲醯甲基、向日葵基、及下述式 (13-1) 所示之取代基等。此外，下述式 (13-1) 中的 R^2 方面，並無特別限定，可舉例如甲基、乙基、異丙基、n-丙基、t-丁基、n-丁基等。

[0022]

【化 2 1】

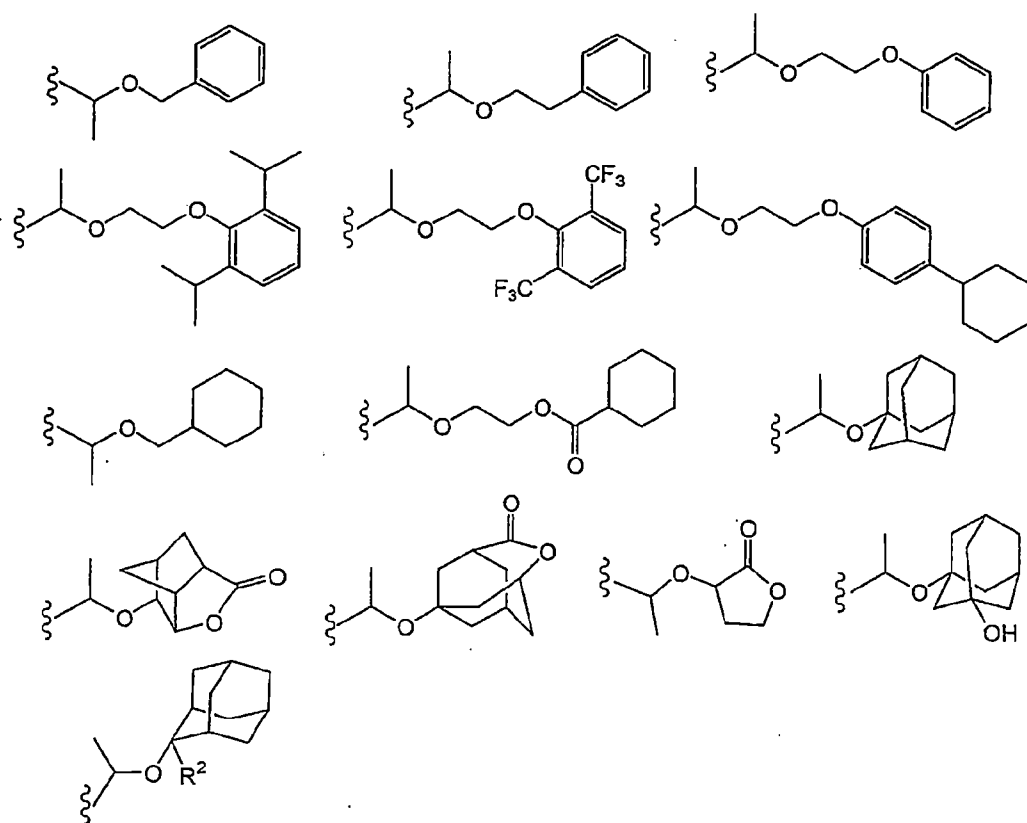


(式 (13-1) 中， R^2 為碳數 1~4 之烷基)。

[0023] 1-取代乙基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 3~20 之 1-取代乙基，並以碳數 5~18 之 1-取代乙基為佳，碳數 7~16 之 1-取代乙基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如 1-甲氧基乙基、1-甲基硫代基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙基硫代基乙基、1,1-二乙氧基乙基、n-丙氧基乙基、異丙氧基乙基、n-丁氧基乙基、t-丁氧基乙基、2-甲基丙氧基乙基、1-苯氧基乙基、1-苯基硫代基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-環戊基氧基乙基、1-環己基氧基乙基、1-苯基乙基、1,1-二苯基乙基、及下述式 (13-2) 所示之取代基等。

[0024]

【化 2 2】



(13-2)

(式(13-2)中， R^2 係與上述式(13-1)時相同)

[0025] 1-取代-n-丙基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 4~20 之 1-取代-n-丙基，其中以碳數 6~18 之 1-取代-n-丙基為佳，碳數 8~16 之 1-取代-n-丙基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如 1-甲氧基-n-丙基及 1-乙氧基-n-丙基等。

1-分枝烷基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 3~20 之 1-分枝烷基，碳數 5~18 之 1-分枝烷基為佳，碳數 7~16 之 1-分枝烷基更佳。具體而言，並無特別限定，可

舉例如異丙基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2-甲基金剛烷基、及 2-乙基金剛烷基等。

[0026] 矽基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 1～20 之矽基，以碳數 3～18 之矽基為佳，碳數 5～16 之矽基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如三甲基矽基、乙基二甲基矽基、甲基二乙基矽基、三乙基矽基、*tert*-丁基二甲基矽基、*tert*-丁基二乙基矽基、*tert*-丁基二苯基矽基、三-*tert*-丁基矽基及三苯基矽基等。

醯基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2～20 之醯基，以碳數 4～18 之醯基為佳，碳數 6～16 之醯基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如乙醯基、苯氧基乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊醯基、月桂醯基、金剛烷基羰基、苯甲醯基及萘甲醯基等。

[0027] 1-取代烷氧基甲基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2～20 之 1-取代烷氧基甲基，以碳數 4～18 之 1-取代烷氧基甲基為佳，碳數 6～16 之 1-取代烷氧基甲基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如 1-環戊基甲氧基甲基、1-環戊基乙氧基甲基、1-環己基甲氧基甲基、1-環己基乙氧基甲基、1-環辛基甲氧基甲基及 1-金剛烷基甲氧基甲基等。

環狀醚基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2～20 之環狀醚基，以碳數 4～18 之環狀醚基為佳，碳數 6～16

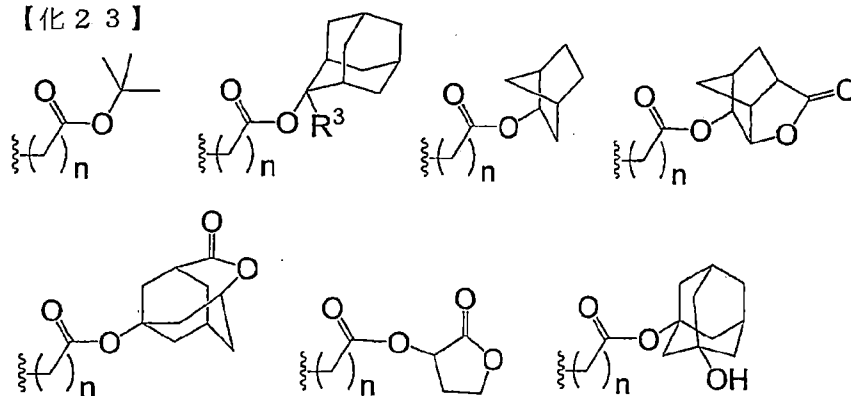
之環狀醚基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如四氫呋喃基、四氫喃基、四氫硫代呋喃基、四氫硫代喃、4-甲氧基四氫呋喃基及 4-甲氧基四氫硫代呋喃基等。

[0028] 烷氧基羰基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2~20 之烷氧基羰基，以碳數 4~18 之烷氧基羰基為佳，碳數 6~16 之烷氧基羰基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、*n*-丙氧基羰基、異丙氧基羰基、*n*-丁氧基羰基、*tert*-丁氧基羰基或下述式 (13-3) 之 $n=0$ 所示之酸解離性基等。

[0029] 烷氧基羰基烷基方面，並無特別限定，可舉例如碳數 2~20 之烷氧基羰基烷基，以碳數 4~18 之烷氧基羰基烷基為佳，碳數 6~16 之烷氧基羰基烷基更佳。具體而言，並無特別限定，可舉例如甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、*n*-丙氧基羰基甲基、異丙氧基羰基甲基、*n*-丁氧基羰基甲基或下述式 (13-3) 之 $n=1\sim 4$ 所示之酸解離性基等。

[0030]

【化 23】



(13-3)

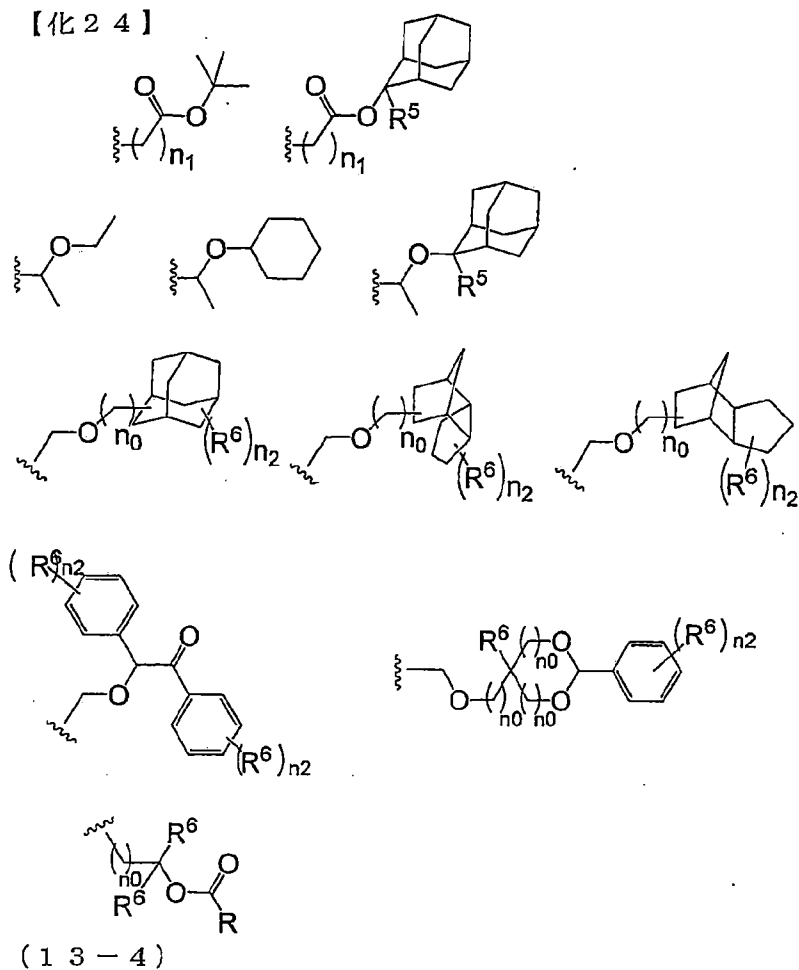
式 (13-3) 中， R^3 為氫原子或碳數 1~4 之直鏈或分枝烷基， n 為 0~4 之整數）。

[0031] 此等之酸解離性基之中，以取代甲基、1-取代乙基、1-取代烷氧基甲基、環狀醚基、烷氧基羰基及烷氧基羰基烷基為佳，其中，取代甲基、1-取代乙基、烷氧基羰基及烷氧基羰基烷基乃因高感度而較佳，再者，係以具有由碳數 3~12 之環烷屬、內酯及 6~12 之芳香族環選出的構造之酸解離性基更佳。碳數 3~12 之環烷屬方面，可為單環或多環，以多環者更佳。具體例に並無特別限定，可舉例如單環烷屬、二環烷屬、三環烷屬、四環烷屬等，更具體而言，並無特別限定，可舉例如環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷等之單環烷屬，或是金剛烷、降莰烷、降莰烷、三環癸烷、四環癸烷等之聚環烷屬。此等之中，係以金剛烷、三環癸烷、四環癸烷為佳，特別佳為金剛烷、三環癸烷。碳數 3~12 之環烷屬亦可具有取代基。內酯方面，並無特別限定，可舉例如丁內酯或具有內酯基之碳數 3~12 之環烷屬基。6~12 之芳香族環方面，並無特別限定，可舉例如苯環、萘環、蒽環、菲環、芘環等，以苯環、萘環為佳，特別佳為萘環。

特別是由下述式 (13-4) 所示之各基而成之群選出的酸解離性基，因解像性高而較佳。

[0032]

【化 2 4】

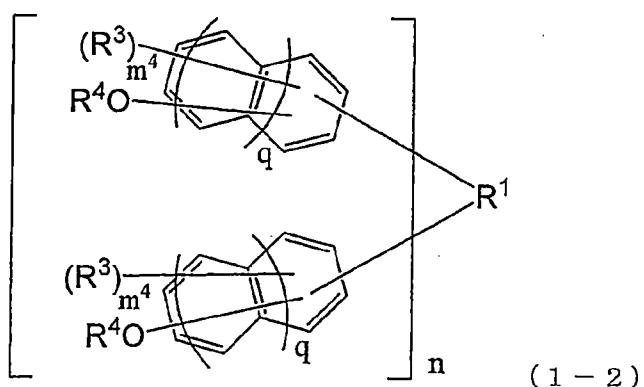


[0033] (式(13-4)中， R^5 為氫原子或碳數 1~4 之直鏈或分枝烷基， R^6 為氫、碳數 1~4 之直鏈或分枝烷基、氰基、硝基、雜環基、鹵素原子或羧基， n_1 為 0~4 之整數、 n_2 為 1~5 之整數、 n_0 為 0~4 之整數)。

[0034] 從作為阻劑組成物時之感度的觀點來看，本實施形態中，前述一般式(1)所示之化合物係以下述一般式(1-2)所示之化合物者佳。

[0035]

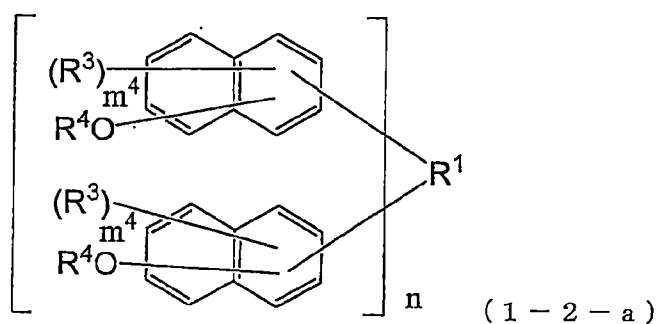
【化 2 5】



前述一般式 (1-2) 中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 、 n 、 q 係與前述一般式 (1-1) 時相同， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

又，前述一般式 (1-2) 中， $q=1$ の場合更佳。意即，前述一般式 (1) 所示之化合物は、下述一般式 (1-2-a) 所示之化合物者更佳。

【化 2 6】



前述一般式 (1-2-a) 中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 、 n 係與前述一般式 (1-1) 時相同， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

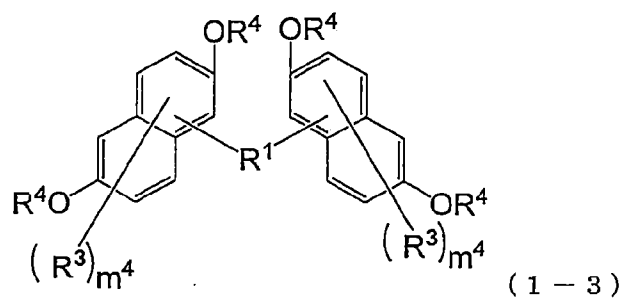
[0036] 從溶解性或作為阻劑組成物時的感度之點來看，係以前述一般式 (1-1) 中的 m^3 為 2 者佳。

從耐熱性或感度、解像度、粗糙度等之阻劑特性之點來看，本實施形態中，前述一般式（1-1）所示之化合物係以前述一般式（1-1）中的 n 為 1 者佳。

又，溶解性的觀點來看，本實施形態中，前述一般式（1）所示之化合物は、下述一般式（1-3）所示之化合物者又更佳。

[0037]

【化 2 7】

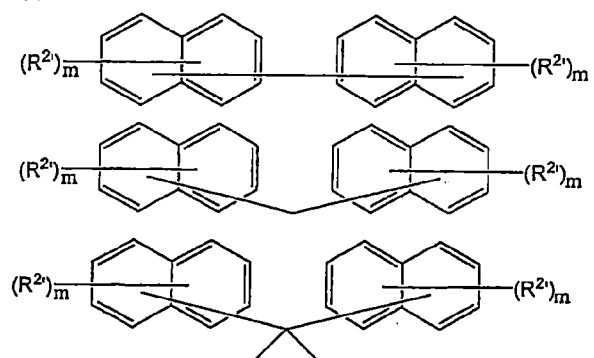


一般式（1-3）中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 係與前述一般式（1-1）時相同， R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

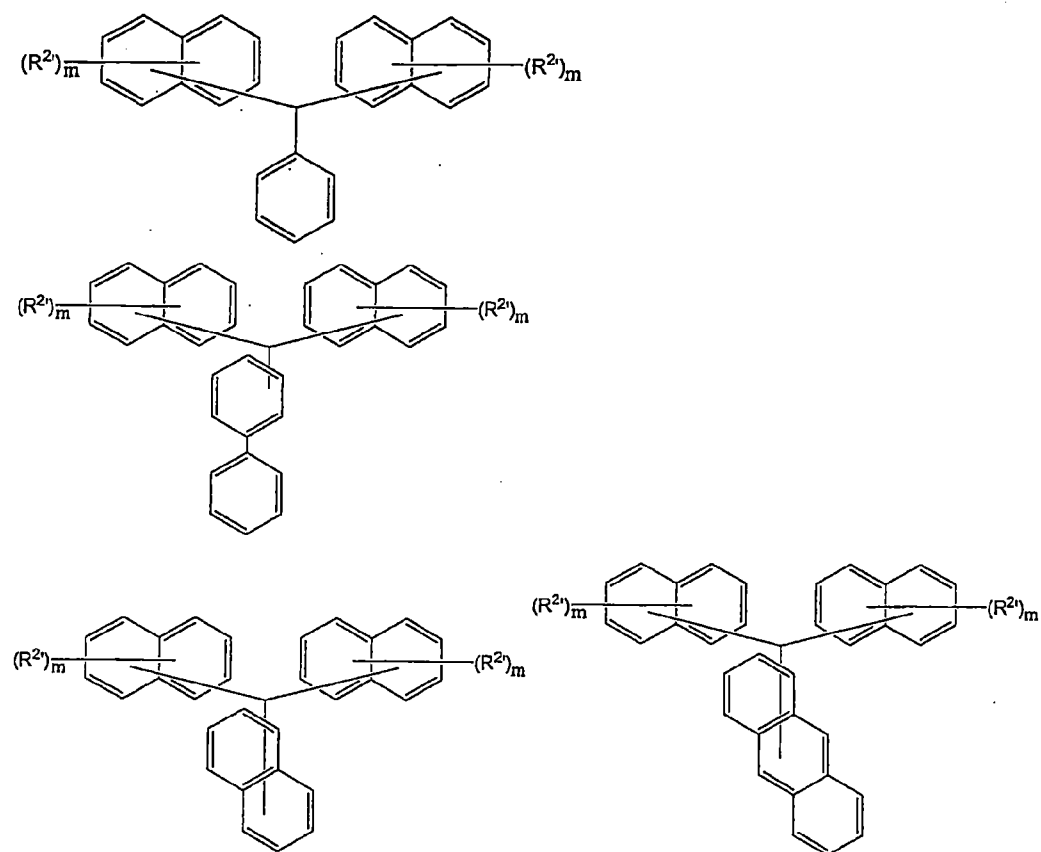
[0038] 前述一般式（1）所示之化合物方面，具體而言，係可例示於下，但並不限於在此列舉的。

[0039]

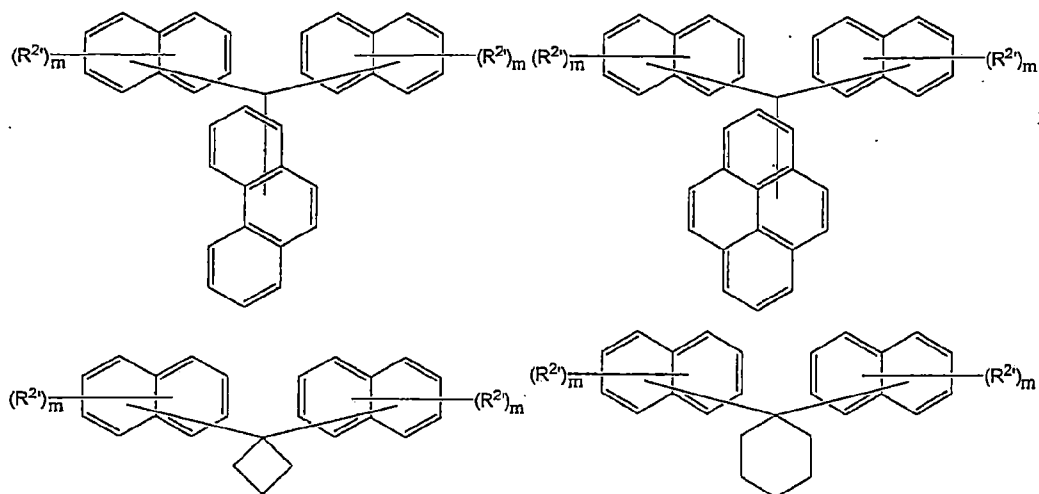
【化 2 8】



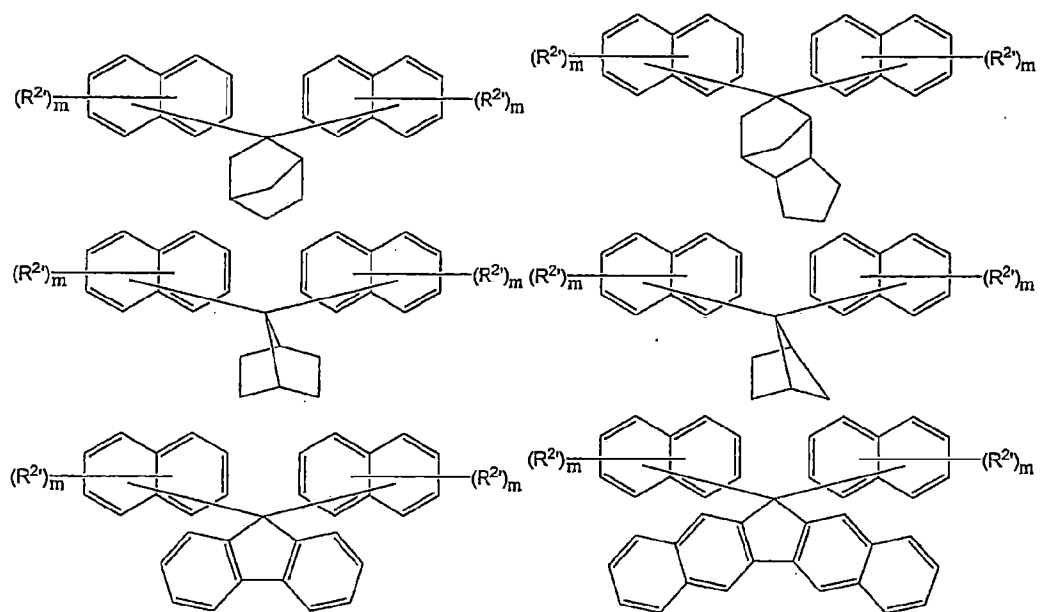
【化 2 9】



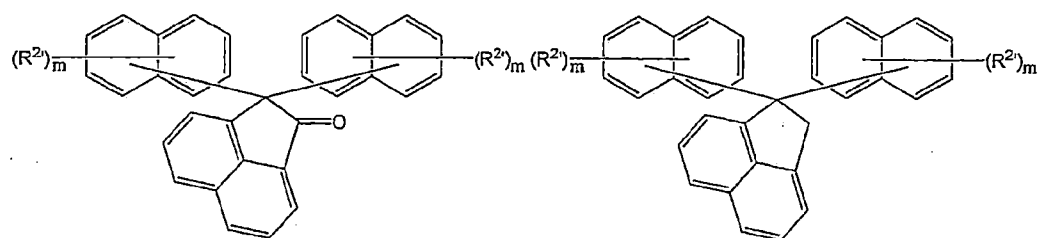
【化 3 0】



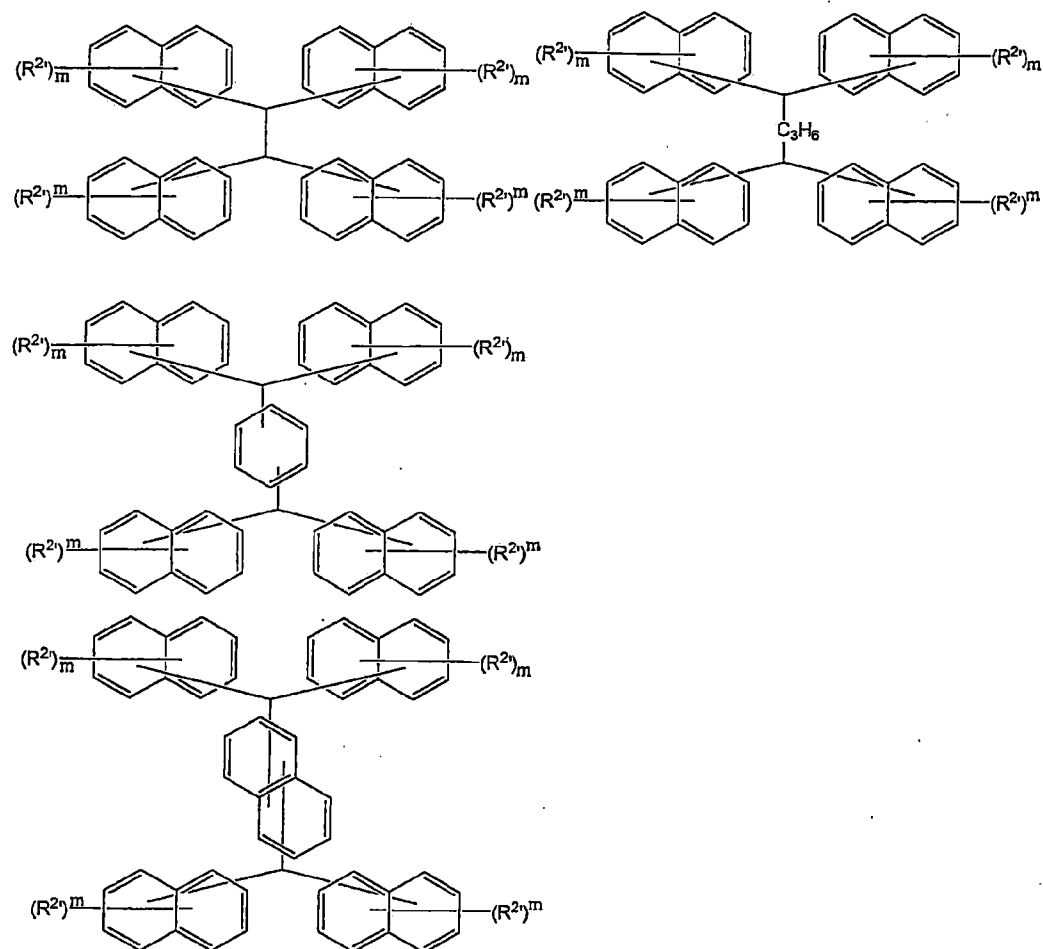
【化 3 1】



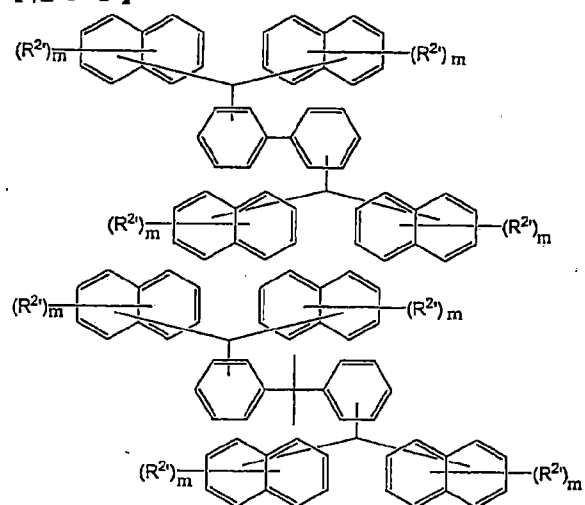
【化 3 2】



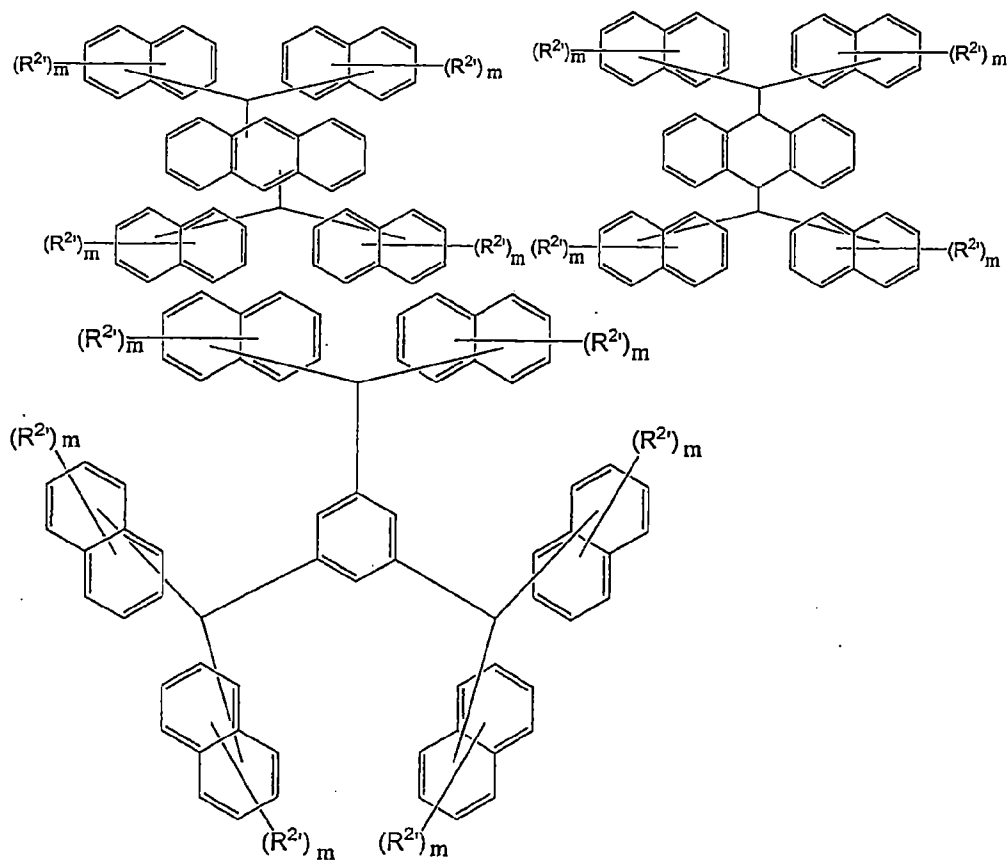
【化 3 3】



【化 3 4】



【化 3 5】



上述式中， $R^{2'}$ 係與上述一般式（1）中說明的 R^2 同義， m 係與上述一般式（1）中說明的 m^1 同義， $R^{2'}$ 的至少 1 個為含碘原子之 1 價的基。

[0040] 本實施形態中，前述一般式（1）所示的化合物之製造方法並無特別限定，例如使對應於萘酚類或硫代萘酚類之醛類或酮類，於酸觸媒下反應，藉此獲得聚苯酚化合物，藉由於所得之聚苯酚化合物的至少 1 個之苯酚性羥基中以公知的方法導入酸解離性基，並可獲得 $q=1$ 時之前述一般式（1）所示之化合物。 $q=0$ 時之前述一般式（1）所示之化合物並無特別限定，例如，係於前述萘酚

類或硫代萘酚類中併用苯酚類或硫代苯酚類而得以同樣地合成。

[0041] 前述萘酚類方面，並無特別限定，可舉例如萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、萘二醇等，其中，使用萘二醇時，因得以輕易地做出咕噸構造之點而較佳。

[0042] 前述硫代萘酚類方面，並無特別限定，可舉例如萘硫醇、甲基萘硫醇、甲氧基萘硫醇、萘二硫醇等。

[0043] 前述苯酚類方面，並無特別限定，可舉例如苯酚、甲基苯酚、甲氧基苯、苯二酚、間苯二酚、氫醌、三甲基氫醌等。

[0044] 前述硫代苯酚類方面，並無特別限定，可舉例如苯硫醇、甲基苯硫醇、甲氧基苯硫醇、苯二硫醇、三甲基苯二硫醇等。

[0045] 前述醛類方面，並無特別限定，可舉例如甲醛、三噁烷、對甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、己醛、癸醛、十一醛、苯基乙醛、苯基丙醛、糠醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、氟苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯醛、萘并醛、蒽羧醛、菲羧醛、芘羧醛、乙二醛、戊二醛、苯二甲醛、萘二羧醛、聯苯二羧醛、雙（乙二醛苯基）甲烷、雙（乙二醛苯基）丙烷、苯三羧醛等，其中，使用苯甲醛、羥基苯甲醛、氟苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯

苯醛、萘并醛、蒽羧醛、菲羧醛、芘羧醛、乙二醛、戊二醛、苯二甲醛、萘二羧醛、聯苯二羧醛、蒽二羧醛、雙（乙二醛苯基）甲烷、雙（乙二醛苯基）丙烷、苯三羧醛，乃因可賦予高耐熱性之點而較佳。

[0046] 前述酮類方面，並無特別限定，可舉例如丙酮、甲基乙酮、環丁酮、環戊酮、環己酮、降莰酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、萘酮、苯并萘酮、乙烷合萘醌、乙烷合萘酮、蒽醌等，其中，使用環戊酮、環己酮、降莰酮、三環己酮、三環癸酮、金剛烷酮、萘酮、苯并萘酮、乙烷合萘醌、乙烷合萘酮、蒽醌，乃因可賦予高耐熱性之點而較佳。

[0047] 前述酸觸媒，並無特別限定，可由周知的無機酸、有機酸適當地選擇。可舉例如鹽酸、硫酸、磷酸、溴化氫酸、氟酸等之無機酸；草酸、甲酸、p-甲苯磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等之有機酸；氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易士酸；或矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸或磷鉬酸等之固體酸。從容易取得或容易操作等之製造上的觀點來看，係以使用鹽酸或硫酸者佳。又，關於酸觸媒，係可使用1種或2種以上。

[0048] 製造前述一般式（1）所示之化合物時，亦可使用反應溶劑。反應溶劑方面，若所用的醛類或酮類與萘酚類或硫代萘酚類之反應可進行，並無特別限定，例如，可使用水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氫呋喃、二氧陸

圖或此等之混合溶劑。前述溶劑的量並無特別限定，例如，相對於反應原料 100 質量份，可使用 0～2000 質量份之範圍。

製造前述聚苯酚化合物時，反應溫度並無特別限定，可因應反應原料之反應性來適當地選擇即可，以 10～200℃ 之範圍者佳。為了選擇性佳地合成本實施形態中使用的前述一般式 (1) 所示之化合物，因反應溫度低者效果高，係以 10～60℃ 之範圍更佳。

前述聚苯酚化合物之製造方法並無特別限定，可舉例如將萘酚類或硫代萘酚類、醛類或酮類、觸媒一起置入之方法，或於觸媒存在下滴下萘酚類或硫代萘酚類、醛類或酮類之方法。聚縮合反應終了後，為了去除存在於系內之未反應原料、觸媒等，係可藉由採用使反應釜的溫度上昇至 130～230℃ 為止，並可以 1～50mmHg 程度去除揮發分。

[0049] 製造前述聚苯酚化合物時，其原料的量並無特別限定，例如，對醛類或酮類 1 莫耳而言，可藉由使萘酚類或硫代萘酚類、醛類或酮類為 2 莫耳～過剩量以及 0.001～1 莫耳的酸觸媒，於常壓使其於 20～60℃ 反應 20 分～100 小時程度來進行。

[0050] 製造前述聚苯酚化合物時，前述反應終了後，以公知的方法單離目的物。目的物之單離方法並無特別限定，可舉例如濃縮反應液，加入純水而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾並予以分離，將所

得之固形物過濾，並使其乾燥之後，藉由管柱層析，與副生成物分離純化，實施溶劑餾去、過濾、乾燥而得目的化合物之方法。

[0051] 於前述聚苯酚化合物的至少 1 個之苯酚性羥基上導入酸解離性基之方法乃為公知。例如可如下地實施，而於前述聚苯酚化合物的至少 1 個之苯酚性羥基上導入酸解離性基。導入酸解離性基用的化合物，係可以公知的方法來合成或輕易地取得，特別是例如酸氯化物、酸酐、二碳酸酯等之活性羧酸衍生物化合物、烷基鹵化物、乙烯基烷基醚、二氫吡喃、鹵羧酸烷基酯等，並無特別限定。

[0052] 例如，於丙酮、四氫呋喃（THF）、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之非質子性溶劑中使前述聚苯酚化合物溶解或懸濁。接著，加入乙基乙烯基醚等之乙烯基烷基醚或二氫吡喃，並於吡啶鎂 p-甲苯磺酸鹽等之酸觸媒的存在下，在常壓下，20～60℃下使其反應 6～72 小時。以鹼化合物將反應液中和，加入至蒸餾水中使白色固體析出之後，將已分離之白色固體以蒸餾水洗淨並予以乾燥，藉此可得上述一般式（1）所示之化合物。

[0053] 又，例如，可使聚苯酚化合物溶解或懸濁於丙酮、THF、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之非質子性溶劑中。接著，加入乙基氯甲基醚等之烷基鹵化物或溴乙酸甲基金剛烷基酯等之鹵羧酸烷基酯，於碳酸鉀等之鹼觸媒的存在下，在常壓下，20～110℃下使其反應 6～72 小時。

以鹽酸等之酸中和反應液，加入至蒸餾水中使白色固體析出之後，將已分離之白色固體以蒸餾水洗淨並予以乾燥，藉此可得上述一般式（1）所示之化合物。

[0054] 本實施形態中，所謂的酸解離性基，意指於酸的存在下開裂，而產生會使鹼可溶性基等的溶解性變化之官能基的特性基。鹼可溶性基方面，並無特別限定，可舉例如苯酚性羥基、羧基、磺酸基、六氟異丙醇基等，以苯酚性羥基及羧基為佳，苯酚性羥基特別佳。前述酸解離性基，為了可形成更高感度、高解像度之圖型，係以具有在酸的存在下會發生連鎖性開裂反應之性質者佳。

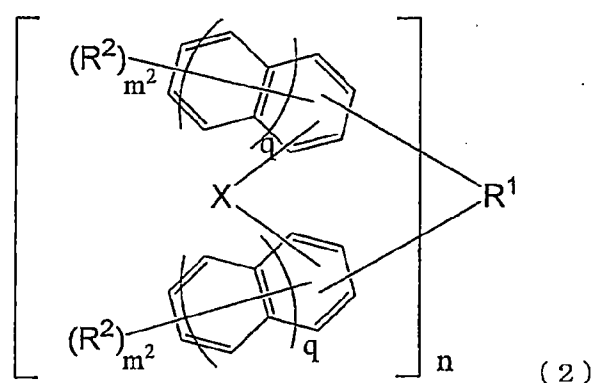
[0055]

（第二實施形態之阻劑組成物）

本實施形態之阻劑組成物的第二實施形態，係含有下述一般式（2）所示之化合物。

[0056]

【化 3 6】



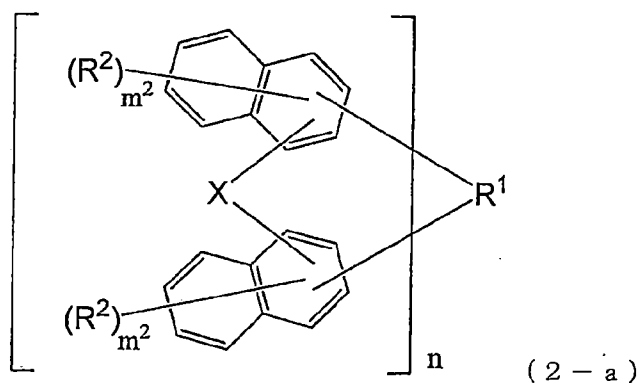
前述一般式（2）中，X 各自獨立地為氧原子或硫原子， R^1 為單鍵或 $C1 \sim 30$ 之 $2n$ 價的基。在此， $C1 \sim 30$ 之

2n 價的基亦可具有脂環式烴基、雙鍵、雜原子或 C6~30 之芳香族基。一般式 (2) 中， R^2 各自獨立地為鹵素原子、C1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、C6~10 之芳基、C2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， m^2 各自獨立地為 0~6 之整數，但， m^2 的至少 1 個為 1~6 之整數，n 為 1~4 之整數，一般式 (2) 中，n が 2 以上之整數の場合、n 個之重複單位の構造式可相同或相異。但，一般式 (2) 中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基， R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

此外，所謂「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個」，意指「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個之基」，並非是指「 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 種之基」。

又，一般式 (2) 中，q 雖為 0 或 1，但以 q=1 的情況為佳。意即，上述一般式 (2) 所示之化合物係以下述一般式 (2-a) 所示之化合物者佳。

【化 3 7】

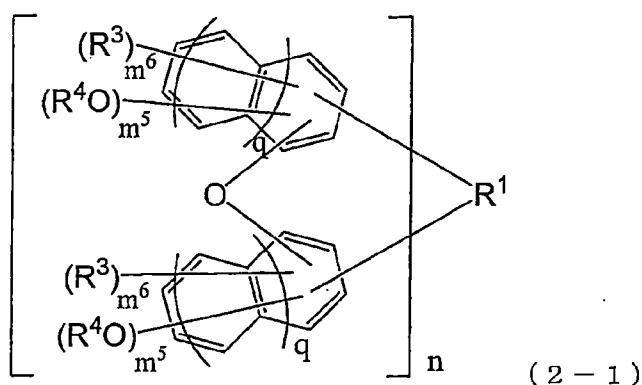


此外，上述一般式（2-a）中， R^1 、 R^2 、 n 、及 m^2 係與上述一般式（2）時同義。

[0057] 前述一般式（2）所示之化合物，從阻劑膜曝光時的裝置污染抑制之點來看，係以 X 為氧原子者佳，從對安全溶劑之溶解性或阻劑圖型的特性之觀點來看，係以下述一般式（2-1）所示之化合物者佳。

[0058]

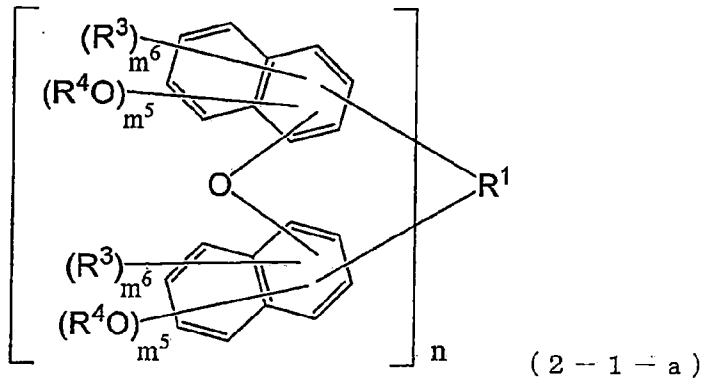
【化 3 8】



上述一般式（2-1）中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 n 、 q 係與上述一般式（1-1）時相同， m^5 各自獨立地表示 1~6 之整數， m^6 各自獨立地表示 0~5 之整數， m^5+m^6 為 1~6 之整數。

上述一般式（2-1）中， q 雖為 0 或 1，但以 q 為 1 者更佳。意即，前述一般式（2）所示之化合物係以下述式（2-1-a）所示之化合物者更佳。

【化 3 9】

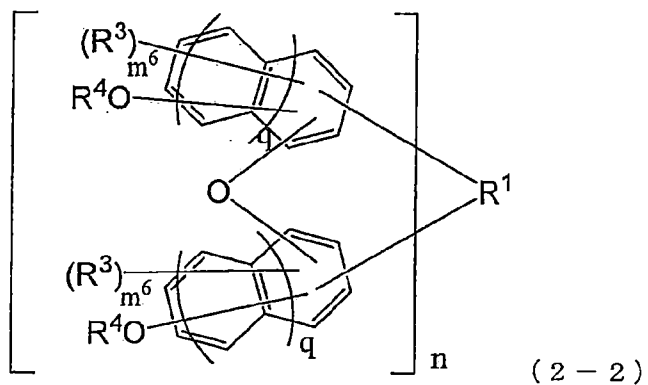


此外，上述一般式 (2-1-a) 中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 n 、 m^5 、 m^6 係與上述一般式 (2-1) 時相同。

[0059] 從作為阻劑組成物時的感度之點來看，係以前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-2) 所示之化合物者更佳。

[0060]

【化 4 0】



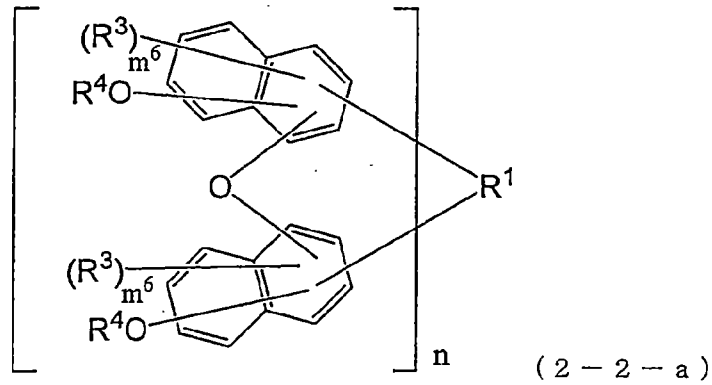
前述一般式 (2-2) 中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^6 、 n 、 q 係與前述式 (2-1) 時相同。

前述一般式 (2-2) 中，以 q 為 1 者更佳。意即，前述一般式 (2) 所示之化合物係以下述一般式 (2-2-a) 所

示之化合物者更佳。

[0061]

【化 4 1】



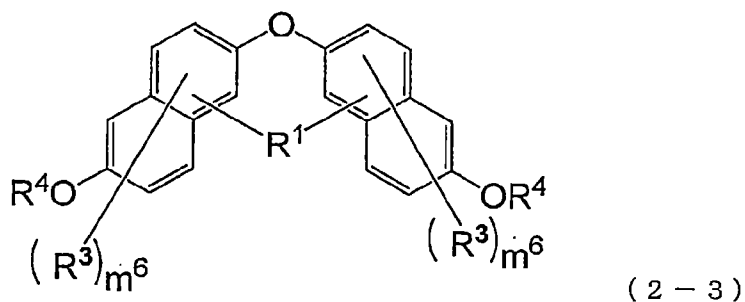
[0062] 從溶解性或作為阻劑組成物時的感度之點來看，以前述一般式 (2-1) 中的 m^5 為 2 者佳。

從耐熱性或感度、解像度、粗糙度等阻劑特性之點來看，本實施形態中，前述一般式 (2-1) 所示之化合物係以前述一般式 (2-1) 中的 n 為 1 者佳。

[0063] 又，溶解性的觀點來看，本實施形態中，前述一般式 (2) 所示之化合物係以下述一般式 (2-3) 所示之化合物者又更佳。

[0064]

【化 4 2】

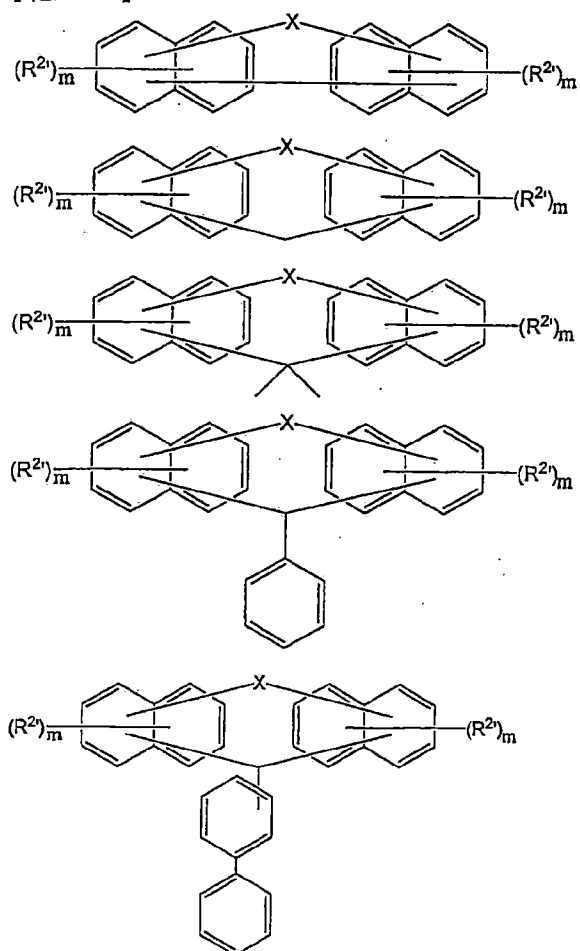


[0065] 前述一般式 (2-3) 中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^6 係與前述一般式 (2-1) 時相同。

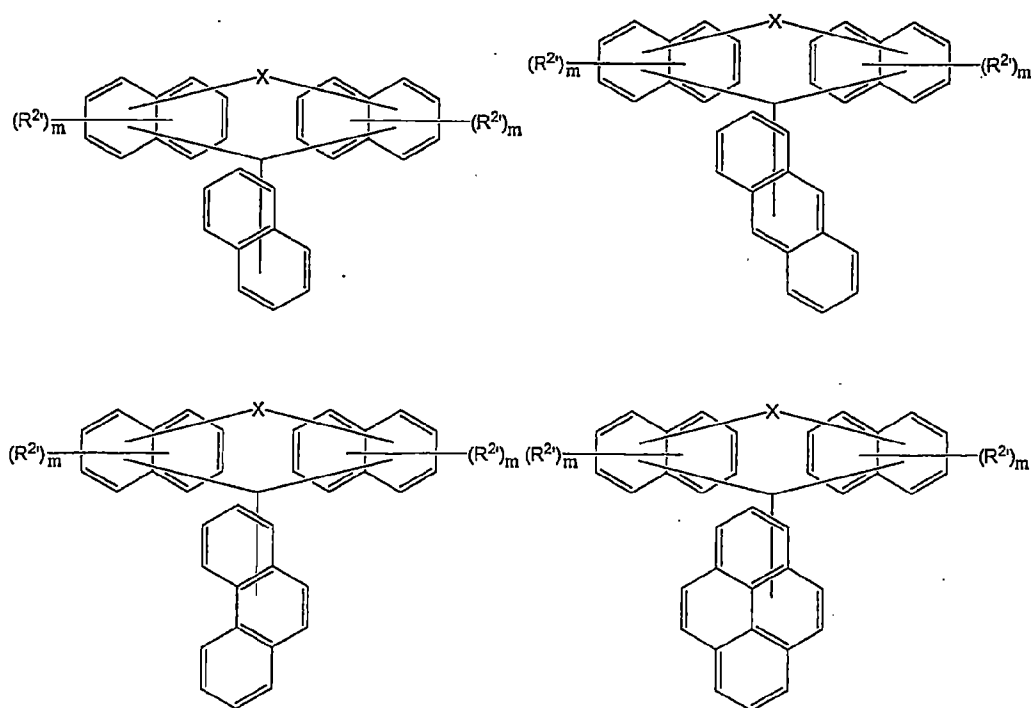
[0066] 前述一般式 (2) 所示之化合物方面，具體而言，係可例示於下，但並不限於在此列舉的。

[0067]

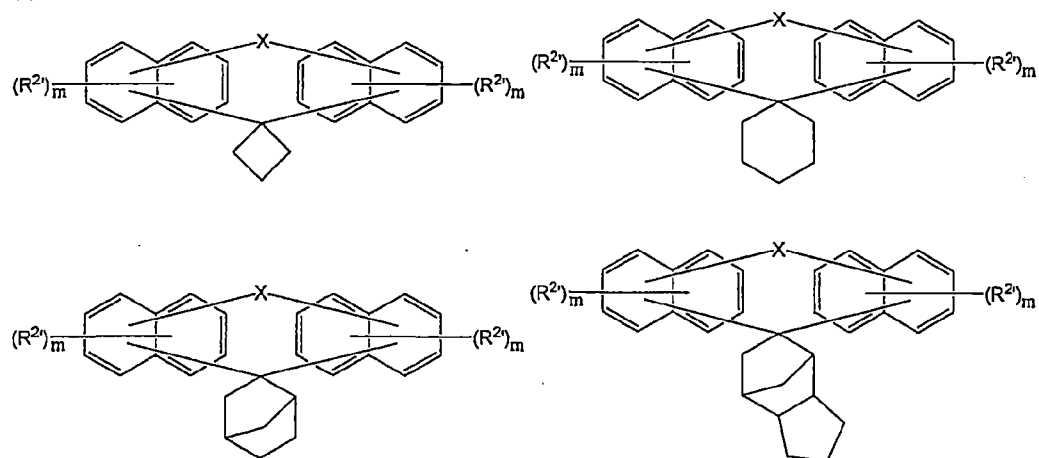
【化 4 3】



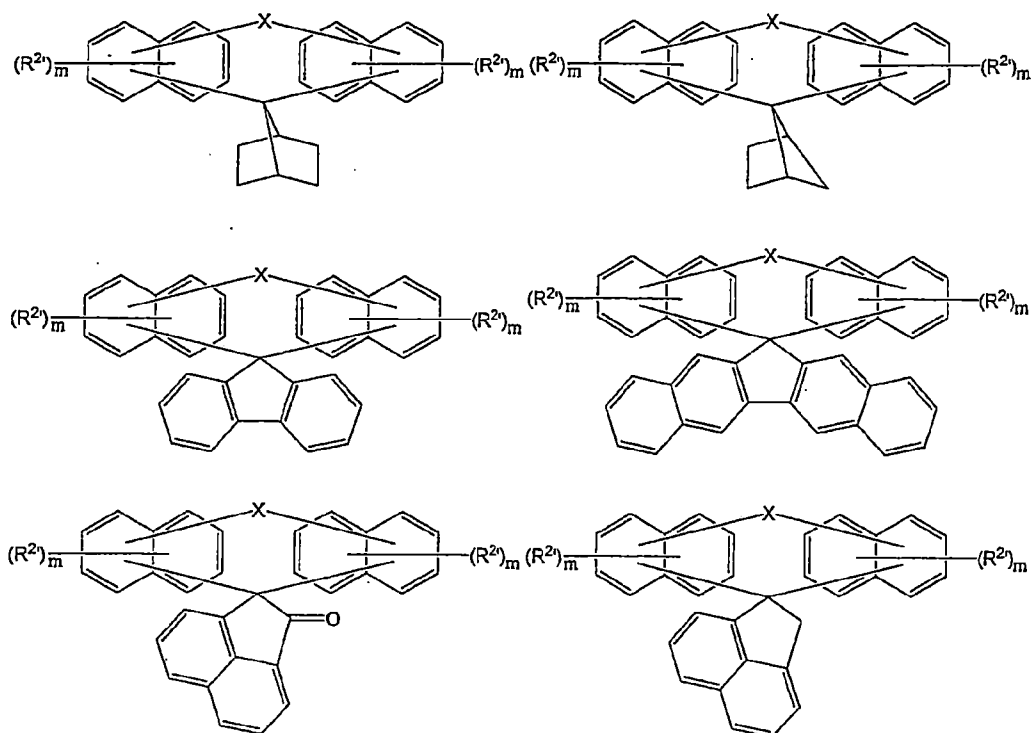
【化 4 4】



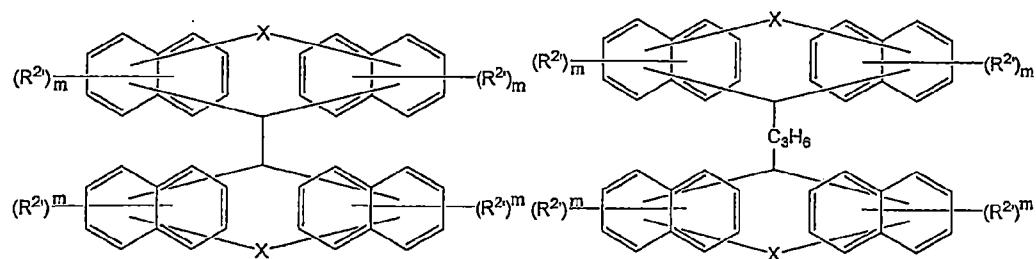
【化 4 5】



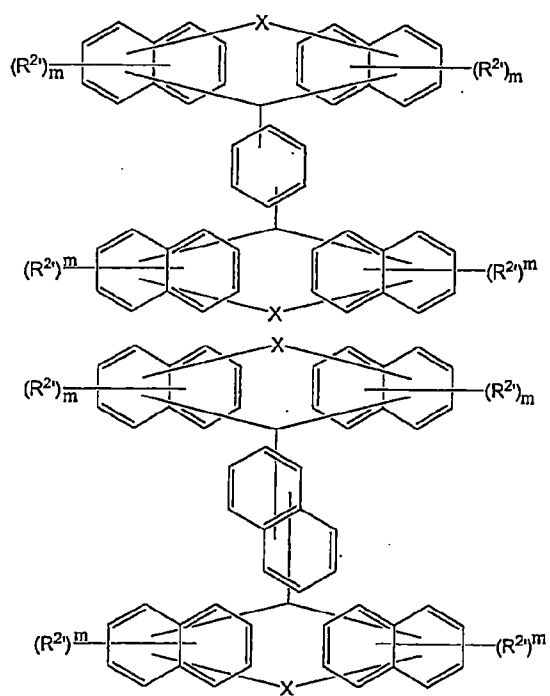
【化 4 6】



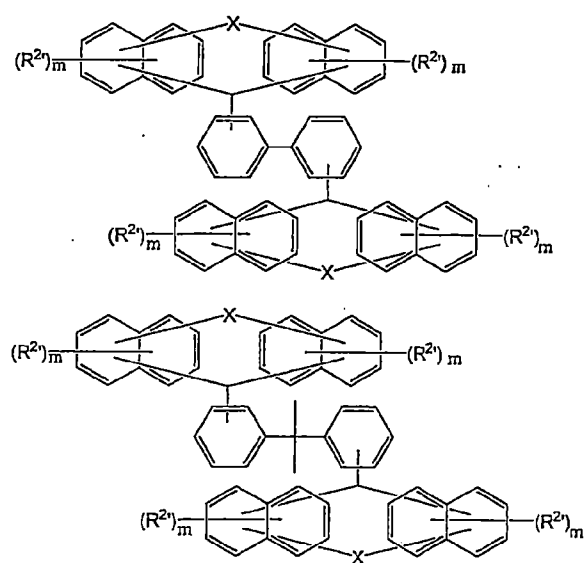
【化 4 7】



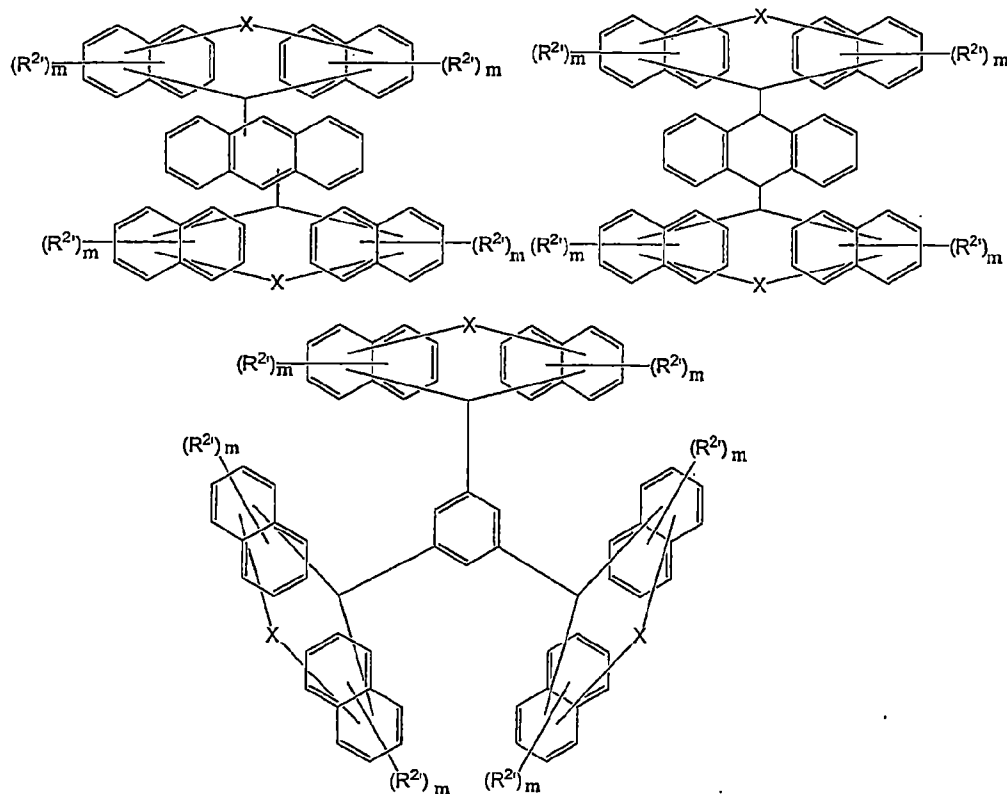
【化 4 8】



【化 4 9】



【化 5 0】



上述式中，X 係與上述一般式（2）時同義， $R^{2'}$ 係與上述一般式（2）中說明的 R^2 同義， m 係與上述一般式（2）中說明的 m^2 同義， $R^{2'}$ 的至少 1 個為含碘原子之 1 價的基。

[0068] 前述一般式（2）所示之化合物，係與前述一般式（1）所示之化合物同樣地，例如，使對應萘酚類或硫代萘酚類之醛類或酮類，於酸觸媒下反應而得聚苯酚化合物，之後以公知的方法於所得之聚苯酚化合物的至少 1 個之苯酚性羥基上導入酸解離性官能基，獲得 $q=1$ 時之前述一般式（2）所示之化合物。 $q=0$ 時之前述一般式（2）所示之化合物並無特別限定，例如，可於前述萘酚類或硫

代蔡酚類中併用苯酚類或硫代苯酚類來同樣地合成。

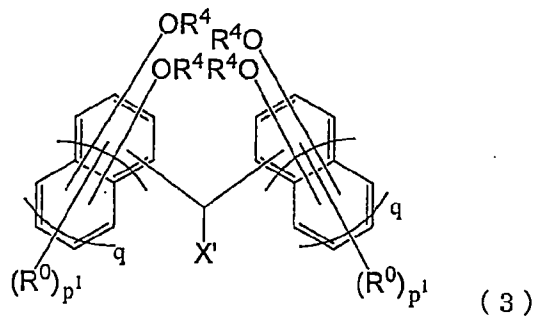
[0069]

[化合物]

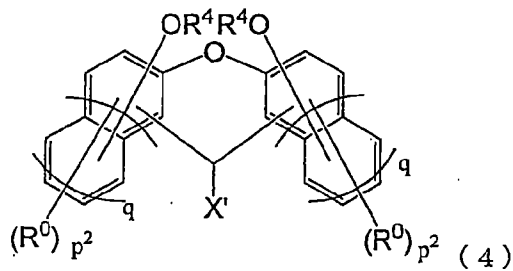
本實施形態之化合物係上述一般式(1)或(2)所示之化合物。上述一般式(1)所示之化合物係以上述一般式(1-1)所示之化合物者佳，上述一般式(1-2)所示之化合物者更佳。又，上述一般式(2)所示之化合物係以上述一般式(2-1)所示之化合物者佳，上述一般式(2-2)所示之化合物者更佳。

再者，本實施形態之化合物係以下述一般式(3)或(4)所示之化合物(例如，聚苯酚衍生物)者特別佳。

【化5 1】



【化5 2】



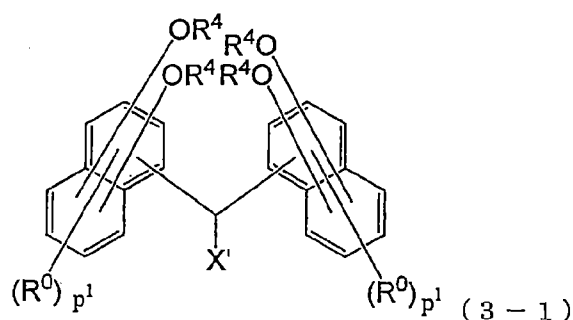
(一般式(3)及(4)中，X'為氫原子、鹵素原子或碳數

1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基，一般式 (3) 中， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (4) 中， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (3) 及 (4) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (3) 及 (4) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)

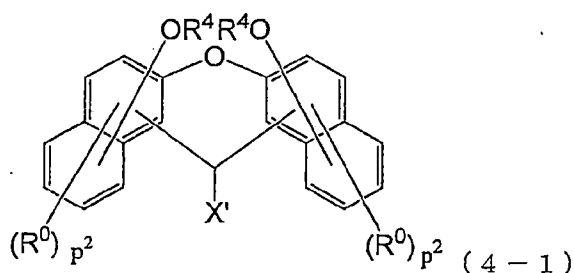
一般式 (3) 及 (4) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 之一價的烴基者佳。

又，上述一般式 (3) 或 (4) 所示之化合物（例如，聚苯酚衍生物）係以各自依序為一般式 (3-1) 或式 (4-1) 所示之化合物者佳。

【化 5 3】



【化 5 4】



一般式 (3-1) 及 (4-1) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基，一般式 (3-1) 中， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (4) 中， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數；惟，一般式 (3-1) 及 (4-1) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基， X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基。

一般式 (3-1) 及 (4-1) 中， X' 係以氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 之一價的烴基者佳。

[0070] 本實施形態之化合物（例如，聚苯酚衍生物），特別是藉由具有萘骨架，而得以發揮耐熱性優、除耐熱性之外對安全溶劑之溶解性亦優的效果。

萘環中烴基之位置並無特別限定，但從原料之產業利用性的觀點來看，係以 1,5 位、1,6 位、1,7 位、2,3 位、2,7 位、2,6 位者佳，除了要使其對安全溶劑進一步提高其溶解性之外，從結晶性較低的點來看，2,6 位者更佳。

本實施形態之阻劑組成物，係以含有上述一般式 (3) 或 (4) 所示之化合物（例如，聚苯酚衍生物）特別佳。

[0071]

〔樹脂〕

本實施形態之樹脂，乃是以上述式 (1) 或 (2) 所示之化合物作為單體所得之樹脂。

又，本實施形態之樹脂，例如，可藉由使上述式（1）或（2）所示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得。

具有交聯反應性之化合物方面，只要是在可將上述式（1）或（2）所示之化合物予以寡聚物化或聚合物化而得者係可無特別限制地使用公知者。該具體例方面，可舉例如醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、含鹵素之化合物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯、含不飽和烴基之化合物等，但並不特別受限於此等。

[0072]

〔化合物或樹脂之純化方法〕

本實施形態之化合物或樹脂之純化方法，係包含下述步驟：

將上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上溶解於溶劑中而得溶液（A）之步驟、

使所得之溶液（A）與酸性之水溶液接觸，萃取出前述化合物或前述樹脂中的雜質之步驟（第一萃取步驟），其中，

獲得前述溶液（A）之步驟所用的溶劑，包含不與水任意地混和之有機溶劑。

該第一萃取步驟中，上述樹脂係以藉由使上述式（1）或（2）所示之化合物與具有交聯反應性之化合物反應所得之樹脂者佳。

因如上述所構成之故，若根據本實施形態之純化方法，於上述具有特定構造之化合物或樹脂中，可減低被當作是雜質所含的各種金屬之含量。

更詳細地說，本實施形態之純化方法中，係可使前述化合物或前述樹脂溶解於不與水任意地混和之有機溶劑中得到溶液（A），再使該溶液（A）與酸性水溶液接觸來進行萃取處理。藉此，包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂的溶液（A）中，使其中所含的金屬分移行至水相之後，分離成有機相與水相，可得到金屬含量已減低之上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂。

[0073] 本實施形態之純化方法使用的上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂，可單獨或混合 2 種以上。又，上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂，亦可含有各種界面活性劑、各種交聯劑、各種酸產生劑、各種安定劑等。

[0074] 本實施形態之純化方法所使用之不與水任意地混和之有機溶劑方面，並無特別限定，但係以於半導體製造製程中可安全適用之有機溶劑為佳，具體而言，室溫下對水之溶解度係以未達 30% 之有機溶劑、更佳為未達 20%、特別佳為未達 10% 之有機溶劑為佳。該有機溶劑的使用量，相對於使用的上述一般式（1）所示之化合物、

上述一般式（2）所示之化合物及將此等作為單體所得之樹脂，係以 1~100 質量倍者佳。

[0075] 不與水任意地混和之有機溶劑的具體例方面，並不限於下，可舉例如二乙基醚、二異丙基醚等之醚類；乙酸乙基酯、乙酸 n-丁基酯、乙酸異戊基酯等之酯類；甲基乙酮、甲基異丁酮、乙基異丁酮、環己酮（CHN）、環戊酮、2-庚酮、2-戊酮等之酮類；乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙基醚乙酸酯等之二醇醚乙酸酯類；n-己烷、n-庚烷等之脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；二氯甲烷、氯仿等之鹵素化烴類等。此等之中，係以甲苯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、甲基異丁酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙酸乙基酯等為佳；甲基異丁酮、乙酸乙基酯、環己酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯更佳；甲基異丁酮、乙酸乙基酯又更佳。甲基異丁酮、乙酸乙基酯等，係因上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂的飽和溶解度較高、沸點較低，可降低工業性餾去溶劑時或藉由乾燥予以去除之步驟的負荷。

此等之有機溶劑可各自單獨地使用，亦可混合 2 種以上使用。

[0076] 本實施形態之純化方法所使用之酸性之水溶液方面，係由使一般已知的有機系化合物或無機系化合物溶解於水中所成的水溶液之中適當地選擇即可。雖不受限

於下，但可舉例如使鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等之礦酸溶解於水所成之礦酸水溶液，或是使乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、延胡索酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、苯酚磺酸、p-甲苯磺酸、三氟乙酸等之有機酸溶解於水所成之有機酸水溶液。此等酸性之水溶液可各自單獨地使用，亦可組合 2 種以上使用。此等酸性之水溶液之中，更以由鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸所成之群選出的 1 種以上之礦酸水溶液、或是由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、延胡索酸、馬來酸、酒石酸、檸檬酸、甲烷磺酸、苯酚磺酸、p-甲苯磺酸及三氟乙酸所成之群選出的 1 種以上之有機酸水溶液者佳，又以硫酸、硝酸、及乙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之羧酸的水溶液更佳，硫酸、草酸、酒石酸、檸檬酸的水溶液又更佳，草酸的水溶液又再更佳。草酸、酒石酸、檸檬酸等之多價羧酸因與金屬離子配位並產生螯合效果之故，被認為有可更有效地去除金屬之傾向。又，在此所用的水，依本實施形態之純化方法的目的，係以使用金屬含量少的水例如離子交換水等為佳。

[0077] 本實施形態之純化方法中使用的酸性之水溶液的 pH 雖無特別限定，但考量對上述一般式 (1) 所示之化合物、上述一般式 (2) 所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂的影響，係以調整水溶液之酸性度者佳。通常，pH 範圍為 0~5 程度，較佳為 pH0~3 程度。

[0078] 本實施形態之純化方法中使用的酸性之水溶液的使用量雖無特別限定，但從減低去除金屬用的萃取次

數之觀點及考慮全體液量來確保操作性之觀點來看，係以調整該使用量為佳。從上述觀點來看，酸性之水溶液的使用量，相對於前述溶液（A）100 質量%，較佳為 10～200 質量%、更佳為 20～100 質量%。

[0079] 本實施形態之純化方法中，藉由使上述般的酸性之水溶液，與包含選自上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂的 1 種以上及不與水任意地混和之有機溶劑之溶液（A）接觸，而得以從溶液（A）中的前述化合物或前述樹脂萃取金屬分。

[0080] 本實施形態之純化方法中，前述溶液（A）係以進一步包含可與水任意混和之有機溶劑為佳。包含可與水任意混和之有機溶劑時，可使上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂的置入量增加，並且分液性會提昇，有以高反應釜效率來進行純化的傾向。添加可與水任意混和之有機溶劑的方法並無特別限定。例如，預先加入至含有有機溶劑之溶液中的方法、預先加入至水或酸性之水溶液的方法、使含有有機溶劑之溶液與水或酸性之水溶液接觸之後加入的方法，可為任一者。此等之中，預先加入至含有有機溶劑之溶液的方法，在操作之作業性或置入量之管理的容易度之點看來較佳。

[0081] 本實施形態之純化方法所使用之可與水任意混和之有機溶劑方面，並無特別限定，但係以於半導體製

造製程中可安全適用之有機溶劑為佳。可與水任意混和之有機溶劑的使用量，若在溶液相與水相可分離之範圍即可，並無特別限定，相對於上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及將此等作為單體所得之樹脂，係以 0.1~100 質量倍者佳，0.1~50 質量倍者更佳，0.1~20 質量倍者又更佳。

[0082] 本實施形態之純化方法中所使用的可與水任意混和之有機溶劑的具體例方面，並不限於下，可舉出四氫呋喃、1,3-二氧戊環等之醚類；甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；丙酮、N-甲基吡咯烷酮等之酮類；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚（PGME）、丙二醇單乙基醚等之二醇醚類等之脂肪族烴類。此等之中，以 N-甲基吡咯烷酮、丙二醇單甲基醚等為佳，N-甲基吡咯烷酮、丙二醇單甲基醚更佳。此等之溶劑可各自單獨地使用，亦可混合 2 種以上使用。

[0083] 本實施形態之純化方法中，溶液（A）與酸性之水溶液接觸之際，即進行萃取處理時的溫度，較佳為 20~90℃、更佳為 30~80℃ 之範圍。萃取操作並無特別限定，例如，可藉由使溶液（A）與酸性之水溶液以攪拌等充分地混合，之後將所得之混合溶液靜置來實施。藉此，在含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液（A）中所含的金屬分會移行至水相中。又，藉由本操作，溶液（A）之酸性度會降

低，可抑制上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及將此等作為單體所得之樹脂的變質。

[0084] 前述混合溶液乃藉由靜置，而分離成包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液相，以及水相，因此，可藉由傾析等來回收包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液相。靜置的時間雖無特別限定，但從使含有機溶劑之溶液相與水相的分離變得更良好之觀點來看，係以調整該靜置的時間為佳。通常，靜置的時間為 1 分以上，較佳為 10 分以上，更佳為 30 分以上。又，萃取處理若僅只 1 次也無妨，但多次地重複進行混合、靜置、分離等操作也有效。

[0085] 本實施形態之純化方法中，係以於前述第一萃取步驟後，包含使含前述化合物或前述樹脂之溶液相進一步與水接觸，萃取出前述化合物或前述樹脂中的雜質之步驟（第二萃取步驟）者佳。具體而言，可舉例如，使用酸性之水溶液進行上述萃取處理之後，將自該水溶液所萃取、回收之包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液相，進一步供給以水來進行的萃取處理者佳。上述以水來進行的萃取處理並無特

別限定，可舉例如將前述溶液相與水藉由攪拌等充分地混合之後，將所得之混合溶液藉由靜置來實施。該靜置後的混合溶液因會分離成包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液相，以及水相，故可藉由傾析等來回收包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液相。

又，在此使用的水，依本實施形態之目的，係以金屬含量少的水例如離子交換水等為佳。萃取處理若僅只 1 次也無妨，但多次地重複進行混合、靜置、分離等操作也有效。又，萃取處理中之兩者的使用比例，或溫度、時間等之條件並無特別限定，即使是與之前跟酸性之水溶液接觸處理時相同也無妨。

[0086] 可在如此實施所得之含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液中混入的水分，係可藉由實施減壓蒸餾等之操作而得以輕易地去除。又，視其需要，可於前述溶液中添加有機溶劑，將上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及將此等作為單體所得之樹脂的濃度調整成任意濃度。

[0087] 從所得之包含上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體

所得之樹脂選出的 1 種以上與有機溶劑之溶液，單離出上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物及由將此等作為單體所得之樹脂選出的 1 種以上之方法，並未特別限定，可藉由減壓去除、再沈澱所為之分離及該等之組合等公知的方法來進行。因應需要，可進行濃縮操作、過濾操作、離心操作、乾燥操作等之公知的處理。

[0088]

（阻劑組成物之物性等）

本實施形態之阻劑組成物，可藉由旋轉塗佈形成非晶形膜。依使用的顯像液之種類，可做出正型阻劑圖型及負型阻劑圖型的任一種。

正型阻劑圖型時，將本實施形態之阻劑組成物旋轉塗佈而形成的非晶形膜，其對 23℃ 中之顯像液的溶解速度，係以 5Å/sec 以下為佳，0.05～5Å/sec 更佳，0.0005～5Å/sec 更佳。該溶解速度若為 5Å/sec 以下，則不溶於顯像液，可形成阻劑。又若具有 0.0005Å/sec 以上的溶解速度，會有解像性提昇的情況。此事被推測為，藉由前述一般式（1）或（2）所示的化合物之曝光前後的溶解性變化，溶解於顯像液的曝光部與不溶於顯像液之未曝光部的界面對比變大之故。又有 LER 的減低、缺陷的減低效果。

負型阻劑圖型時，將本實施形態之阻劑組成物旋轉塗佈而形成的非晶形膜，其對 23℃ 中之顯像液的溶解速

度，係以 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上者佳。該溶解速度若為 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上，則易溶於顯像液，對阻劑更為適合。又若有 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上的溶解速度，會有解像性提昇的情況。此事被推測為，前述一般式（1）或（2）所示的化合物之微細的表面部位會溶解、減低 LER 之故。而且，具有減低缺陷的效果。

前述溶解速度，乃是藉由在 23°C 使非晶形膜在既定的時間內浸漬於顯像液中，其浸漬前後的膜厚係以目視、橢圓偏光儀或 QCM 法等之公知的方法測定決定。

[0089] 正型阻劑圖型時，將本實施形態之阻劑組成物旋轉塗佈而形成的非晶形膜，其藉由 KrF 準分子雷射、極端紫外線、電子線或 X 線等之放射線而曝光的部分在 23°C 中對顯像液之溶解速度，係以 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上者佳。該溶解速度若為 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上，則易溶於顯像液，對阻劑更為適合。又若有 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 以上的溶解速度，會有解像性提昇的情況。此事被推測為，前述一般式（1）或（2）所示的化合物之微細的表面部位會溶解、減低 LER 之故。而且，具有減低缺陷的效果。

負型阻劑圖型時，將本實施形態之阻劑組成物旋轉塗佈而形成的非晶形膜，其藉由 KrF 準分子雷射、極端紫外線、電子線或 X 線等之放射線而曝光的部分在 23°C 中對顯像液之溶解速度，係以 $5\text{\AA}/\text{sec}$ 以下為佳， $0.05\sim 5\text{\AA}/\text{sec}$ 更佳， $0.0005\sim 5\text{\AA}/\text{sec}$ 更佳。該溶解速度若為 $5\text{\AA}/\text{sec}$ 以下，則不溶於顯像液，可形成阻劑。又若具有 0.0005

Å/sec 以上的溶解速度，會有解像性提昇的情況。此事被推測為，藉由前述一般式（1）或（2）所示的化合物之曝光前後的溶解性變化，溶解於顯像液之未曝光部與不溶於顯像液之曝光部的界面對比變大之故。而且具有減低LER、減低缺陷的效果。

[0090]

（阻劑組成物之其他的成分）

本實施形態之阻劑組成物，係含有前述一般式（1）所示之化合物或（2）所示之化合物作為固形成分。此外，本實施形態之阻劑組成物亦可含有前述一般式（1）所示之化合物與前述一般式（2）所示之化合物雙方。

[0091] 本實施形態之阻劑組成物，除了前述一般式（1）或（2）所示的化合物之外，係以進一步含有溶劑為佳。

本實施形態之阻劑組成物所使用之溶劑並無特別限定，可舉例如乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單-*n*-丙基醚乙酸酯、乙二醇單-*n*-丁基醚乙酸酯等之乙二醇單烷基醚乙酸酯類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚等之乙二醇單烷基醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單-*n*-丙基醚乙酸酯、丙二醇單-*n*-丁基醚乙酸酯等之丙二醇單烷基醚乙酸酯類；丙二醇單甲基醚（PGME）、丙二醇單乙基醚等之丙二醇單烷基醚類；乳酸甲基酯、乳酸乙基酯、乳酸 *n*-丙基酯、乳酸 *n*-丁基酯、乳酸 *n*-戊基酯等之乳酸

酯類；乙酸甲基酯、乙酸乙基酯、乙酸 n-丙基酯、乙酸 n-丁基酯、乙酸 n-戊基酯、乙酸 n-己基酯、丙酸甲基酯、丙酸乙基酯等之脂肪族羧酸酯類；3-甲氧基丙酸甲基酯、3-甲氧基丙酸乙基酯、3-乙氧基丙酸甲基酯、3-乙氧基丙酸乙基酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲基酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁基酯、3-甲氧基-3-甲基酪酸丁基酯、乙醯乙酸甲基酯、丙酮酸甲基酯、丙酮酸乙基酯等之其他的酯類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；甲基乙酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環戊酮（CPN）、環己酮（CHN）等之酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之醯胺類； γ -內酯等之內酯類等。此等之溶劑可單獨使用或使用 2 種以上。

本實施形態之阻劑組成物所使用之溶劑，係以安全溶劑者佳，更佳可舉出由 PGMEA、PGME、CHN、CPN、2-庚酮、甲基苯基醚、乙酸丁基酯、丙酸乙基酯及乳酸乙基酯選出的至少一種，再更佳為由 PGMEA、PGME 及 CHN 選出的至少一種。

本實施形態之阻劑組成物中，固形成分的量與溶劑的量並無特別限定，相對於固形成分及溶劑之合計質量 100 質量%，係以固形成分 1～80 質量%及溶劑 20～99 質量%者佳，更佳為固形成分 1～50 質量%及溶劑 50～99 質量%，再更佳為固形成分 2～40 質量%及溶劑 60～98 質量%，特別佳為固形成分 2～10 質量%及溶劑 90～98 質量%

%。

[0092] 本實施形態之阻劑組成物，亦可含有由酸產生劑（C）、酸擴散控制劑（E）及其他成分（F）所成之群選出的至少一種來作為其他的固形成分。

本實施形態之阻劑組成物中，上述一般式（1）所示之化合物及/或上述一般式（2）所示之化合物的含量並無特別限定，係以固形成分的全質量（式（1）所示之化合物、式（2）所示之化合物、酸產生劑（C）、酸擴散控制劑（E）及其他成分（F）等可任意使用之固形成分的總和，以下相同）之 50～99.4 質量%者佳，更佳為 55～90 質量%，再更佳為 60～80 質量%、特別佳為 60～70 質量%。為前述含量時，解像度會更加提昇、線邊緣粗糙度（LER）會進一步變小。

此外，含有前述一般式（1）所示之化合物與前述一般式（2）所示之化合物雙方時，前述含量係前述一般式（1）所示之化合物與前述一般式（2）所示之化合物的合計量。

[0093] 本實施形態之阻劑組成物，係以含有一種以上之酸產生劑（C）為佳，該酸產生劑（C）乃是藉由選自可見光線、紫外線、準分子雷射、電子線、極端紫外線（EUV）、X 線及離子電子束之任一種放射線的照射而直接或間接地產生酸之酸產生劑（C）。

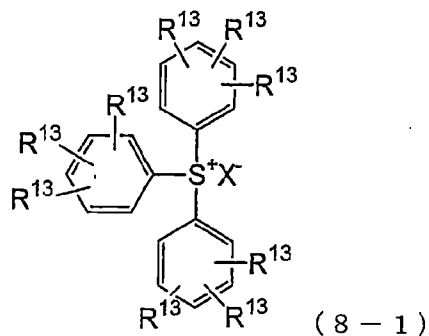
此時，本實施形態之阻劑組成物中，酸產生劑（C）的含量，係以固形成分的全質量之 0.001～49 質量%為

佳，1～40 質量%更佳，3～30 質量%又更佳，10～25 質量%特別佳。藉由於前述含量之範圍內使用酸產生劑（C），可得更高感度且更低邊緣粗糙度之圖型輪廓。

本實施形態之阻劑組成物，若可於反應系內產生酸即可，酸的產生方法並未限定。若使用準分子雷射來取代 g 線、i 線等之紫外線的話，可實施更微細加工，又若使用電子線、極端紫外線、X 線、離子電子束來作為高能量線的話，可實現更微細加工。

[0094] 前述酸產生劑（C），並無特別限定，係以由下述式（8-1）～（8-8）所示之化合物所成之群選出的至少一種為佳。

【化 5 5】



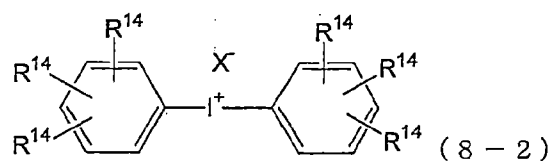
（式（8-1）中， R^{13} 可相同或相異，各自獨立地為氫原子、直鏈狀、分枝狀或環狀烷基、直鏈狀、分枝狀或環狀烷氧基、羥基或鹵素原子、 X^- 為具有烷基、芳基、鹵素取代烷基或鹵素取代芳基之磺酸離子或鹵化物離子）。

[0095] 前述式（8-1）所示之化合物，係以由三苯基鎢三氟甲烷磺酸鹽、三苯基鎢九氟-n-丁烷磺酸鹽、二苯

基甲基苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、三苯基銻全氟-n-辛烷磺酸鹽、二苯基-4-甲基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、二-2,4,6-三甲基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基-4-t-丁氧基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基-4-t-丁氧基苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-氟苯基)-4-羥基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、雙(4-羥基苯基)-苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三(4-甲氧基苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三(4-氟苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻 p-甲苯磺酸鹽、三苯基銻苯磺酸鹽、二苯基-2,4,6-三甲基苯基-p-甲苯磺酸鹽、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-2-三氟甲基苯磺酸鹽、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-4-三氟甲基苯磺酸鹽、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-2,4-二氟苯磺酸鹽、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻六氟苯磺酸鹽、二苯基萘基銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻-p-甲苯磺酸鹽、三苯基銻 10-樟腦磺酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻 10-樟腦磺酸鹽及環(1,3-全氟丙烷二磺)亞胺酸鹽所成之群選出的至少一種為佳。

[0096]

【化 5 6】

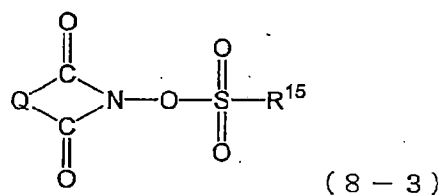


(式(8-2)中, R^{14} 可相同或相異, 各自獨立地表示氫原子、直鏈狀、分枝狀或環狀烷基、直鏈狀、分枝狀或環狀烷氧基、羥基或鹵素原子。 X^- 係與前述相同)。

[0097] 前述式(8-2)所示之化合物, 係以由雙(4-t-丁基苯基)銹三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹九氟-n-丁烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹全氟-n-辛烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹 p-甲苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹-2-三氟甲基苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹-4-三氟甲基苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹-2,4-二氟苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹六氟苯磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)銹 10-樟腦磺酸鹽、二苯基銹三氟甲烷磺酸鹽、二苯基銹九氟-n-丁烷磺酸鹽、二苯基銹全氟-n-辛烷磺酸鹽、二苯基銹 p-甲苯磺酸鹽、二苯基銹苯磺酸鹽、二苯基銹 10-樟腦磺酸鹽、二苯基銹-2-三氟甲基苯磺酸鹽、二苯基銹-4-三氟甲基苯磺酸鹽、二苯基銹-2,4-二氟苯磺酸鹽、二苯基銹六氟苯磺酸鹽、二(4-三氟甲基苯基)銹三氟甲烷磺酸鹽、二(4-三氟甲基苯基)銹九氟-n-丁烷磺酸鹽、二(4-三氟甲基苯基)銹全氟-n-辛烷磺酸鹽、二(4-三氟甲基苯基)銹 p-甲苯磺酸鹽、二(4-三氟甲基苯基)銹苯磺酸鹽及二(4-三氟甲基苯基)銹 10-樟腦磺酸鹽所成之群選出的至少一種為佳。

[0098]

【化 5 7】



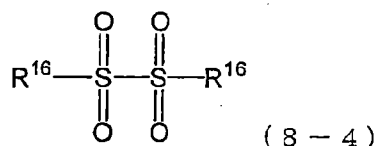
(式 (8-3) 中 , Q 為伸烷基、伸芳基或伸烷氧基 , R^{15} 為烷基、芳基、鹵素取代烷基或鹵素取代芳基) 。

[0099] 前述式 (8-3) 所示之化合物 , 係以由 N- (三氟甲基磺醯基氧基) 丁二醯亞胺、N- (三氟甲基磺醯基氧基) 苯二甲醯亞胺、N- (三氟甲基磺醯基氧基) 二苯基馬來醯亞胺、N- (三氟甲基磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (三氟甲基磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (10-樟腦磺醯基氧基) 丁二醯亞胺、N- (10-樟腦磺醯基氧基) 苯二甲醯亞胺、N- (10-樟腦磺醯基氧基) 二苯基馬來醯亞胺、N- (10-樟腦磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (10-樟腦磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (n-辛烷磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (n-辛烷磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (p-甲苯磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (p-甲苯磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (2-三氟甲基苯磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (2-三氟甲基苯磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (4-三氟甲基苯磺醯基氧基) 二環 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N- (4-三氟甲基苯磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、N- (全氟苯磺醯基氧基) 萘基醯亞胺、

基)二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(1-萘磺醯基氧基)二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(1-萘磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(九氟-n-丁烷磺醯基氧基)二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(九氟-n-丁烷磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟-n-辛烷磺醯基氧基)二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺及 N-(全氟-n-辛烷磺醯基氧基)萘基醯亞胺所成之群選出的至少一種為佳。

[0100]

【化 5 8】

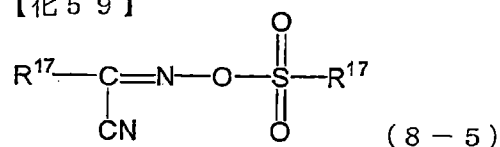


(式(8-4)中， R^{16} 可相同或相異，各自獨立地為經任意取代之直鏈、分枝或環狀烷基、經任意取代之芳基、經任意取代之雜芳基或經任意取代之芳烷基)。

[0101] 前述式(8-4)所示之化合物，係以由二苯基二磺、二(4-甲基苯基)二磺、二萘基二磺、二(4-tert-丁基苯基)二磺、二(4-羥基苯基)二磺、二(3-羥基萘基)二磺、二(4-氟苯基)二磺、二(2-氟苯基)二磺及二(4-三氟甲基苯基)二磺所成之群選出的至少一種為佳。

[0102]

【化 5 9】

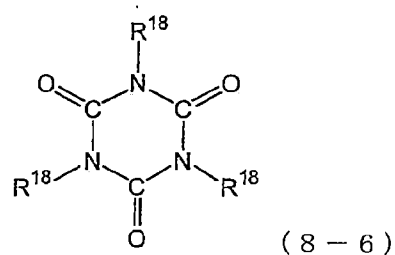


(式(8-5)中， R^{17} 可相同或相異，各自獨立地為經任意取代之直鏈、分枝或環狀烷基、經任意取代之芳基、經任意取代之雜芳基或經任意取代之芳烷基)。

[0103] 前述式(8-5)所示之化合物，係以由 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-苯基乙腈、 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(乙基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(丙基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲基苯基乙腈及 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-溴苯基乙腈所成之群選出的至少一種為佳。

[0104]

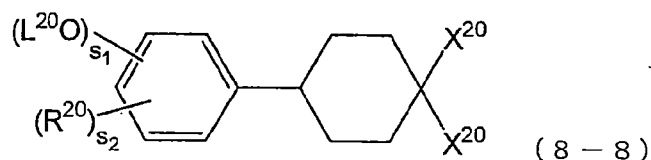
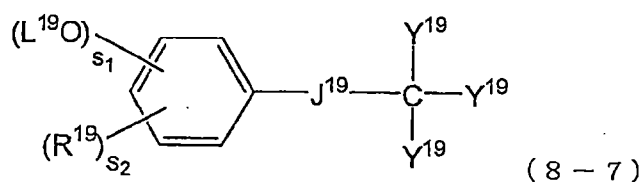
【化 6 0】



式 (8-6) 中， R^{18} 可相同或相異，各自獨立地為具有 1 以上的氯原子及 1 以上的溴原子之鹵素化烷基。鹵素化烷基之碳數為 1~5 為佳。

[0105]

【化 6 1】

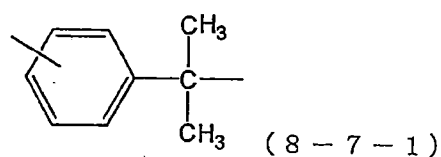


[0106] 式 (8-7) 及 (8-8) 中， R^{19} 及 R^{20} 各自獨立地為甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基等之 C1~3 之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等之 C1~3 之烷氧基；或苯基、甲苯基、萘基等芳基；較佳為 C6~10 之芳基。 L^{19} 及 L^{20} 各自獨立地為具有 1,2-萘醌二疊氮基之有機基。具有 1,2-萘醌二疊氮基之有機基方面，具體而言，較佳可舉出 1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基、1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基、1,2-萘醌二疊氮-6-磺醯基等之 1,2-萘醌二疊氮磺醯基。特別佳為 1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基及 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基。 s_1 為 1~3 之整數、 s_2 為 0~4 之整數，且 $1 \leq s_1 + s_2 \leq 5$ 。 J^{19} 為單鍵、C1~4 之聚亞甲基、環伸烷基、伸苯基、下述式 (8-7-1) 所示之基、羰基、酯

基、鹽胺基或醚基， Y^{19} 為氫原子、烷基或芳基， X^{20} 各自獨立地表示下述式（8-8-1）所示之基。

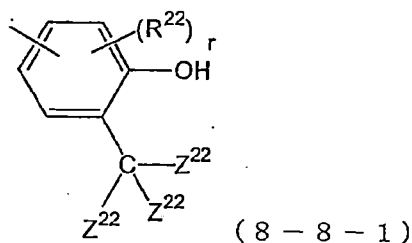
[0107]

【化 6 2】



[0108]

【化 6 3】



（式（8-8-1）中， Z^{22} 各自獨立地為烷基、環烷基或芳基， R^{22} 為烷基、環烷基或烷氧基， R 為 0~3 之整數）。

[0109] 其他的酸產生劑方面，可舉出雙（*p*-甲苯磺醯基）重氮甲烷、雙（2,4-二甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、1、3-雙（環己基磺醯基偶氮甲基磺醯基）丙烷、1、

4-雙（苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基）丁烷、1、6-雙（苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基）己烷、1、10-雙（環己基磺醯基偶氮甲基磺醯基）癸烷等之雙磺醯基重氮甲烷類；2-（4-甲氧基苯基）-4,6-（雙三氯甲基）-1,3,5-三嗪、2-（4-甲氧基萘基）-4,6-（雙三氯甲基）-1,3,5-三嗪、參（2,3-二溴丙基）-1,3,5-三嗪、參（2,3-二溴丙基）異三聚氰酸酯等之含鹵素之三嗪衍生物等。

[0110] 前述酸產生劑之中，係以具有芳香環之酸產生劑為佳，式（8-1）或（8-2）所示之酸產生劑更佳。式（8-1）或（8-2）之 X^- 係以含有具芳基或鹵素取代芳基之磺酸離子的酸產生劑又更佳，含有具芳基之磺酸離子的酸產生劑特別佳，二苯基三甲基苯基銻 p-甲苯磺酸鹽、三苯基銻 p-甲苯磺酸鹽、三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻九氟甲烷磺酸鹽特別佳。藉由使用該酸產生劑，係可減低 LER。

前述酸產生劑（C）可單獨使用或使用 2 種以上。

[0111] 本實施形態之阻劑組成物，亦可含有酸擴散控制劑（E），該酸擴散控制劑（E）係有下述作用：可控制因放射線照射而產生自酸產生劑之酸於阻劑膜中之擴散，阻止在未曝光領域發生的不佳化學反應的作用等。藉由使用如此的酸擴散控制劑（E），阻劑組成物之貯藏安定性會提昇。而且，解像度會更加提昇，同時可抑制因放射線照射前之暫置時間、放射線照射後的暫置時間的變動所導致的阻劑圖型的線幅變化，並對製程安定性極為優

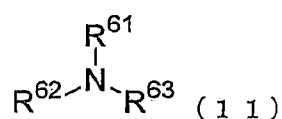
異。

如此的酸擴散控制劑 (E) 並無特別限定，可舉例如氮原子含有鹼性化合物、鹼性銻化合物、鹼性鎳化合物等之放射線分解性鹼性化合物。酸擴散控制劑 (E) 可單獨使用或使用 2 種以上。

[0112] 前述酸擴散控制劑方面，並無特別限定，可舉例如含氮有機化合物，或因曝光而分解的鹼性化合物等。前述含氮有機化合物方面，並無特別限定，可舉例如下述一般式 (11)：

[0113]

【化 6 4】



所示之化合物（以下稱為「含氮化合物 (I)」）、同一分子內具有 2 個氮原子之二胺基化合物（以下稱為「含氮化合物 (II)」）、具有 3 個以上氮原子之聚胺基化合物或聚合物（以下稱為「含氮化合物 (III)」）、醯胺基含有化合物、脲化合物、及含氮雜環式化合物等。此外，酸擴散控制劑 (E) 可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

[0114] 前述一般式 (11) 中， R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 互相獨立地表示氫原子、直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、芳基或芳烷基。又，前述烷基、芳基或芳烷基可為非取代，亦可

以羥基等所取代。在此，前述直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基並無特別限定，可舉例如 C1~15，較佳為 1~10 者，具體而言，可舉出甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、t-丁基、n-戊基、新戊基、n-己基、叔己基、n-庚基、n-辛基、n-乙基己基、n-壬基、n-癸基等。又，前述芳基方面，可舉出 C6~12 者，具體而言，可舉出苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、1-萘基等。再者，前述芳烷基，並無特別限定，可舉出 C7~19、較佳為 7~13 者，具體而言，可舉出苄基、 α -甲基苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0115] 前述含氮化合物 (I)，並無特別限定，具體而言，可舉例如 n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺、n-十二基胺、環己基胺等之單（環）烷基胺類；二-n-丁基胺、二-n-戊基胺、二-n-己基胺、二-n-庚基胺、二-n-辛基胺、二-n-壬基胺、二-n-癸基胺、甲基-n-十二基胺、二-n-十二基甲基胺、環己基甲基胺、二環己基胺等之二（環）烷基胺類；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、二甲基-n-十二基胺、二-n-十二基甲基胺、二環己基甲基胺、三環己基胺等之三（環）烷基胺類；單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺類；苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、1-萘基胺等之芳香族胺類等。

[0116] 前述含氮化合物 (II)，並無特別限定，具體而言，可舉例如乙烯二胺、N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥基丙基)乙烯二胺、伸丁基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯等。

[0117] 前述含氮化合物 (III)，並無特別限定，具體而言，可舉例如，聚乙烯亞胺、聚烯丙基胺、N-(2-二甲基胺基乙基)丙烯醯胺之聚合物等。

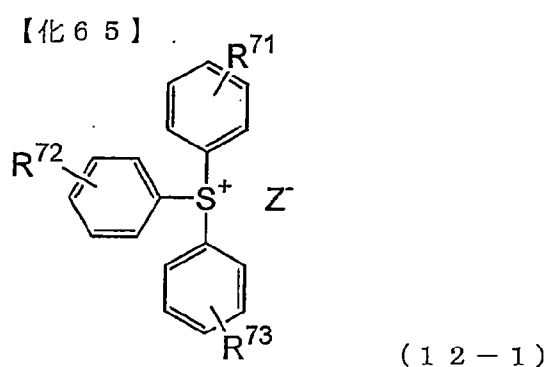
[0118] 前述醯胺基含有化合物，並無特別限定，具體而言，可舉例如甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

[0119] 前述脲化合物，並無特別限定，具體而言，可舉例如尿素、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三-n-丁基硫代基脲等。

[0120] 前述含氮雜環式化合物，並無特別限定，具體而言，可舉例如咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-苯基苯并咪唑等之咪唑類；吡啶、2-甲基

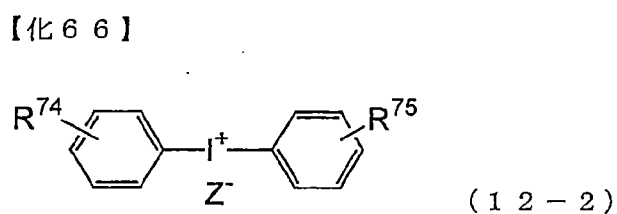
吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼酸醯胺、喹啉、8-羥基喹啉、吡啶等之吡啶類；及吡嗪、吡唑、噻嗪、喹喔啉、嘌呤、吡咯啉、哌啶、嗎啉、4-甲基嗎啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷等。

[0121] 又，前述放射線分解性鹼性化合物並無特別限定，可舉例如下述一般式（12-1）：



所示之鎢化合物、及下述一般式（12-2）：

[0122]



所示之鎢化合物等。

[0123] 前述一般式（12-1）及（12-2）中， R^{71} 、

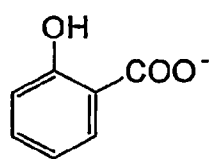
第 105107773 號

民國 108 年 12 月 23 日修正

R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及 R^{75} 互相獨立地表示氫原子、C1~6 之烷基、C1~6 之烷氧基、羥基或鹵素原子を示す。 Z^- 表示 HO^- 、 $R-COO^-$ （在此， R 表示 C1~6 之烷基、C6~11 之芳基或 C7~12 之烷芳基）或下述一般式（12-3）：

[0124]

【化 6 7】



(12-3)

所示之陰離子。

[0125] 前述放射線分解性鹼性化合物方面，具體而言，並無特別限定，可舉例如三苯基銻氫氧化物、三苯基銻乙酸鹽、三苯基銻水楊酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻氫氧化物、二苯基-4-羥基苯基銻乙酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銻水楊酸鹽、雙（4-t-丁基苯基）銻氫氧化物、雙（4-t-丁基苯基）銻乙酸鹽、雙（4-t-丁基苯基）銻水楊酸鹽、4-t-丁基苯基-4-羥基苯基銻氫氧化物、4-t-丁基苯基-4-羥基苯基銻乙酸鹽、4-t-丁基苯基-4-羥基苯基銻水楊酸鹽等。

[0126] 酸擴散控制劑（E）的含量，係以固形成分的全質量之 0.001~49 質量%為佳，0.01~10 質量%更佳，0.01~5 質量%又更佳，0.01~3 質量%特別佳。酸擴散控

制劑（E）的含量若在前述範圍內，則可更加抑制解像度的降低、圖型形狀、尺寸忠實度等之劣化。再者，即使是自電子線照射至放射線照射後加熱為止的暫置時間變長，圖型上層部的形狀也不會劣化。又，酸擴散控制劑（E）的含量若為 10 質量%以下，則可防止感度、未曝光部的顯像性等之降低。又，藉由使用如此的酸擴散控制劑，在阻劑組成物之貯藏安定性提昇，且解像度提昇的同時，還可抑制因放射線照射前之暫置時間、放射線照射後的暫置時間之變動所致阻劑圖型的線幅變化，且成為製程安定性極優者。

[0127] 本實施形態之阻劑組成物中，在不阻礙本實施形態之目的的範圍下，係可因應需要而添加溶解促進劑、溶解控制劑、增感劑、界面活性劑及有機羧酸或磷的含氧酸或其衍生物等之各種添加劑的 1 種或 2 種以上來作為其他成分（F）。

[0128]

（溶解促進劑）

當上述式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物對顯像液之溶解性過低時，低分子量溶解促進劑乃是具有提高該溶解性而可適度地增加顯像時前述化合物之溶解速度作用的成分，可在不損及本發明之效果的範圍下使用。前述溶解促進劑方面，可舉例如低分子量之苯酚性化合物，例如，雙酚類、參（羥基苯基）甲烷等。此等之溶解促進劑可單獨使用或混合 2 種以上使用。溶解促進劑的

含量係可因應使用之上述式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物的種類來適當調節，以固形成分的全質量之 0～49 質量%為佳，0～5 質量%更佳，0～1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0129]

（溶解控制劑）

在上述式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物對顯像液之溶解性過高時，溶解控制劑乃是具有控制該溶解性而使顯像時的溶解速度適度地減少之作用的成分。如此的溶解控制劑方面，係以在阻劑被膜之燒成、放射線照射、顯像等之步驟中不發生化學變化者為佳。

[0130] 溶解控制劑並無特別限定，可舉例如菲、蒽、芴蒾等之芳香族烴類；苯乙酮、二苯甲酮、苯基蒾酮等之酮類；甲基苯基砒、二苯基砒、二蒾基砒等之砒類等。此等之溶解控制劑可單獨使用或使用 2 種以上。

溶解控制劑的含量，並無特別限定，可因應使用之前述式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物的種類來適當地調節，以固形成分的全質量之 0～49 質量%為佳，0～5 質量%更佳，0～1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0131]

（增感劑）

增感劑乃具有吸收經照射之放射線的能量，將其能量傳達至酸產生劑（C），並藉此增加酸的生成量之作用，

並使阻劑的外觀感度提昇之成分。如此的增感劑並無特別限定，可舉例如二苯甲酮類、二乙醯基類、芘類、吩噻嗪類、茈類等。此等之增感劑可單獨使用或使用 2 種以上。增感劑的含量可因應使用之前述式 (1) 所示之化合物及/或式 (2) 所示之化合物的種類來適當地調節，以固形成分的全質量之 0~49 質量%為佳，0~5 質量%更佳，0~1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0132]

(界面活性劑)

界面活性劑乃是具有改良本實施形態之阻劑組成物之塗佈性或條紋、阻劑的顯像性等作用之成分。如此的界面活性劑，並無特別限定，可為陰離子系、陽離子系、非離子系或兩性之任一者。較佳的界面活性劑係非離子系界面活性劑。非離子系界面活性劑係與阻劑組成物之製造中使用的溶劑親和性佳，更具效果。非離子系界面活性劑的例子方面，可舉出聚氧乙烯高級烷基醚類、聚氧乙烯高級烷基苯基醚類、聚乙二醇的高級脂肪酸二酯類等，並未特別限定。市售品方面，可舉出以下商品名：Eftop (JEMCO 公司製)、Megafac (大日本油墨化學工業公司製)、Fluorad (住友 3M 公司製)、AsahiGuard、Surflon (以上為旭硝子公司製)、PEPOL (東邦化學工業公司製)、KP (信越化學工業公司製)、POLYFLOW (共榮社油脂化學工業公司製) 等。界面活性劑的含量，並無特別限定，可因應使用之前述式 (1) 所示之化合物及/或式 (2) 所示

之化合物的種類來適當地調節，以固形成分的全質量之 0 ~ 49 質量%為佳，0 ~ 5 質量%更佳，0 ~ 1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0133]

(有機羧酸或磷的含氧酸或其衍生物)

本實施形態之阻劑組成物，在防止感度劣化或使阻劑圖型形狀、暫置安定性等之提昇的目的下，係可進一步含有有機羧酸或磷的含氧酸或其衍生物作為任意成分。此外，可與酸擴散控制劑併用，亦可單獨使用。有機羧酸方面，並無特別限定，係以例如丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、安息香酸、水楊酸等為宜。磷的含氧酸或其衍生物方面，可舉出磷酸、磷酸二-n-丁基酯、磷酸二苯基酯等之磷酸或該等之酯等之衍生物；磷酸、磷酸二甲基酯、磷酸二-n-丁基酯、苯基磷酸、磷酸二苯基酯、磷酸二苄基酯等之磷酸或該等之酯等之衍生物；亞磷酸、苯基亞磷酸等之亞磷酸及該等之酯等之衍生物，此等之中，特別佳為磷酸。

有機羧酸或磷的含氧酸或其衍生物可單獨使用或使用 2 種以上。有機羧酸或磷的含氧酸或其衍生物的含量，可因應使用之前述式 (1) 所示之化合物及/或式 (2) 所示之化合物的種類來適當地調節，以固形成分的全質量之 0 ~ 49 質量%為佳，0 ~ 5 質量%更佳，0 ~ 1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0134]

（其他添加劑）

再者，本實施形態之阻劑組成物中，在不阻礙本發明之目的範圍下，可因應需要而含有 1 種或 2 種以上之前述溶解控制劑、增感劑及界面活性劑以外的添加劑。如此的添加劑方面，並無特別限定，可舉例如染料、顏料及接著助劑等。例如，若含有染料或顏料，可使曝光部的潛像可視化，得以緩和曝光時光暈的影響，因而較佳。又，若含有接著助劑，因可改善與基板之接著性而較佳。再者，其他的添加劑方面，並無特別限定，可舉例如光暈防止劑、保存安定劑、消泡劑、形狀改良劑等，具體而言，可舉出 4-羥基-4'-甲基查耳酮等。

[0135] 任意成分（F）之合計含量，係以固形成分的全質量之 0～49 質量%為佳，0～5 質量%更佳，0～1 質量%又更佳，0 質量%特別佳。

[0136] 本實施形態之阻劑組成物中，上述式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物、酸產生劑（C）、酸擴散控制劑（E）、任意成分（F）的含量（式（1）所示之化合物及/或式（2）所示之化合物/酸產生劑（C）/酸擴散控制劑（E）/任意成分（F）），以固形物基準之質量%計，較佳為 50～99.4/0.001～49/0.001～49/0～49、更佳為 55～90/1～40/0.01～10/0～5，再更佳為 60～80/3～30/0.01～5/0～1、特別佳 60～70/10～25/0.01～3/0。

各成分的含有比例，係以其總和成為 100 質量%之方

式從各範圍中選出。若為前述含有比例，則在感度、解像度、顯像性等之性能上會更優。

[0137] 本實施形態之阻劑組成物之調製方法並無特別限定，可舉例如於使用時將各成分溶解於溶劑中成為均一溶液，之後，因應需要，例如以孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 程度的過濾器進行過濾之方法等。

[0138] 本實施形態之阻劑組成物之調製所使用的前述溶劑方面，可舉例如乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單-*n*-丙基醚乙酸酯、乙二醇單-*n*-丁基醚乙酸酯等之乙二醇單烷基醚乙酸酯類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚等之乙二醇單烷基醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單-*n*-丙基醚乙酸酯、丙二醇單-*n*-丁基醚乙酸酯等之丙二醇單烷基醚乙酸酯類；丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等之丙二醇單烷基醚類；乳酸甲基酯、乳酸乙基酯、乳酸 *n*-丙基酯、乳酸 *n*-丁基酯、乳酸 *n*-戊基酯等之乳酸酯類；乙酸甲基酯、乙酸乙基酯、乙酸 *n*-丙基酯、乙酸 *n*-丁基酯、乙酸 *n*-戊基酯、乙酸 *n*-己基酯、丙酸甲基酯、丙酸乙基酯等之脂肪族羧酸酯類；3-甲氧基丙酸甲基酯、3-甲氧基丙酸乙基酯、3-乙氧基丙酸甲基酯、3-乙氧基丙酸乙基酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲基酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁基酯、3-甲氧基-3-甲基酪酸丁基酯、乙醯乙酸甲基酯、丙酮酸甲基酯、丙酮酸乙基酯等之其他的酯類；甲苯、二甲苯

等之芳香族烴類；2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環戊酮、環己酮等之酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之醯胺類； γ -內酯等之內酯類等，並未特別限定。此等之溶劑可單獨使用或使用2種以上。

[0139] 本實施形態之阻劑組成物，在不阻礙本發明之目的範圍下，係可包含樹脂。樹脂並無特別限定，可舉例如酚醛清漆樹脂、聚乙炔基苯酚類、聚丙烯酸、聚乙烯基醇、苯乙烯-無水馬來酸樹脂、及包含丙烯酸、乙烯基醇或乙烯基苯酚作為單體單位之聚合物或此等之衍生物等。該樹脂的含量，並無特別限定，雖可因應使用之上述式(1)之化合物及/或式(2)所示之化合物的種類來適當調節，但該化合物每100質量份，係以30質量份以下為佳，更佳為10質量份以下，再更佳為5質量份以下，特別佳0質量份。

[0140]

[阻劑圖型之形成方法]

本實施形態之阻劑圖型之形成方法並未特別限定，較佳的方法，可舉出包含下述步驟之方法：將上述阻劑組成物塗佈於基板上而形成阻劑膜之步驟、將所形成之阻劑膜予以曝光之步驟，以及將前述已曝光之阻劑膜予以顯像而形成阻劑圖型之步驟。

本實施形態之阻劑圖型，可形成作為多層製程中之上層阻劑。

[0141] 形成具體的阻劑圖型之方法方面，雖無特別限定，但可舉例如以下的方法。首先，於以往公知的基板上，藉由旋轉塗佈、流延塗佈、輥塗佈等之塗佈手段塗佈前述阻劑組成物而形成阻劑膜。以往公知的基板並無特別限定，可例示如電子零件用的基板，或於其上形成有既定的配線圖型者等。更具體而言，並無特別限定，可舉例如矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等之金屬製的基板，或玻璃基板等。配線圖型的材料方面，並無特別限定，可舉例如銅、鋁、鎳、金等。又因應需要，前述基板上亦可設置無機系之膜及/或有機系之膜。無機系之膜方面，並無特別限定，可舉例如無機抗反射膜（無機 BARC）。有機系之膜方面，並無特別限定，可舉例如有機抗反射膜（有機 BARC）。亦可進行以六亞甲基二矽氮烷等所為的表面處理。

[0142] 接著，因應需要，將已塗佈之基板予以加熱。加熱條件雖會因阻劑組成物之含有組成等而改變，但以 $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳，更佳為 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。藉由加熱，因對阻劑之基板會有密著性提昇的情況而較佳。接著，藉由自可見光線、紫外線、準分子雷射、電子線、極端紫外線（EUV）、X 線及離子電子束所成之群選出的任一種放射線，對所期望的圖型阻劑膜進行曝光。曝光條件等乃因應阻劑組成物之摻合組成等來適當地選定即可。

本實施形態之阻劑圖型之形成方法中，為了安定地形成曝光中高精度之微細圖型，係以於放射線照射後加熱為

佳。加熱條件雖會因阻劑組成物之配合組成等來改變，但以 20～250℃ 為佳，更佳為 20～150℃。

[0143] 接著，藉由將已經曝光之阻劑膜以顯像液顯像，可形成既定的阻劑圖型。

前述顯像液方面，係以選擇對上述式（1）之化合物及/或式（2）所示之化合物而言溶解度參數（SP 值）接近的溶劑為佳，可使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等之極性溶劑、烴系溶劑或鹼水溶液。

依顯像液的種類，可視要製作正型阻劑圖型或負型阻劑圖型來區分，一般而言、使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等之極性溶劑、烴系溶劑時可獲得負型阻劑圖型，使用鹼水溶液時可得正型阻劑圖型。

[0144] 酮系溶劑並無特別限定，可舉例如 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、紫羅蘭香酮、二丙酮基醇、乙醯基碳醇、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、丙烯碳酸酯等。

[0145] 酯系溶劑並無特別限定，可舉例如乙酸甲基酯、乙酸丁基酯、乙酸乙基酯、乙酸異丙基酯、乙酸戊基酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基

-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲基酯、甲酸乙基酯、甲酸丁基酯、甲酸丙基酯、乳酸乙基酯、乳酸丁基酯、乳酸丙基酯等。

[0146] 醇系溶劑並無特別限定，可舉例如甲基醇、乙基醇、*n*-丙基醇、異丙基醇（2-丙醇）、*n*-丁基醇、*sec*-丁基醇、*tert*-丁基醇、異丁基醇、*n*-己基醇、4-甲基-2-戊醇、*n*-庚基醇、*n*-辛基醇、*n*-癸基醇等之醇；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等之二醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇等之二醇醚系溶劑等。

[0147] 醚系溶劑並無特別限定，可舉例如前述二醇醚系溶劑之外，還有二氧陸圓、四氫呋喃等。

[0148] 鹽胺系溶劑並無特別限定，可使用例如 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙鹽胺、*N,N*-二甲基甲鹽胺、六甲基磷鹽三胺、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮等。

[0149] 烴系溶劑並無特別限定，可舉例如甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑；戊烷、己烷、辛烷、癸烷等之脂肪族烴系溶劑。

[0150] 前述的溶劑可複數種混合，在保有性能的範圍內，亦可與前述以外的溶劑或水混合使用。但，為了使本發明之效果發揮到極致，作為顯像液全體的含水率，係未達 70 質量%，更佳為未達 50 質量%，未達 30 質量%者又更佳，未達 10 質量%者又再更佳，實質上不含水分者

特別佳。意即，對顯像液而言，有機溶劑的含量並無特別限定，相對於顯像液的全量，係為 30 質量%以上 100 質量%以下，50 質量%以上 100 質量%以下者較佳，70 質量%以上 100 質量%以下者更佳，90 質量%以上 100 質量%以下者再更佳，95 質量%以上 100 質量%以下者特別佳。

[0151] 鹼水溶液並無特別限定，可舉例如單-、二-或三烷基胺類、單-、二-或三烷醇胺類、雜環式胺類、氫氧化四甲基銨（TMAH）、膽鹼等之鹼性化合物。

[0152] 特別是顯像液，含有由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑選出的至少 1 種溶劑之顯像液，因具有改善阻劑圖型的解像性或粗糙度等之阻劑性能而較佳。

[0153] 顯像液的蒸氣壓並無特別限定，例如在 20℃ 時，係以 5kPa 以下為佳，3kPa 以下又更佳，2kPa 以下特別佳。藉由使顯像液的蒸氣壓為 5kPa 以下，可抑制位於顯像液的基板上或顯像杯內的蒸發，使晶圓面內的溫度均一性提昇，結果可優化晶圓面內的尺寸均一性。

[0154] 具有 5kPa 以下的蒸氣壓之具體例方面，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基異丁酮等之酮系溶劑；乙酸丁基酯、乙酸戊基酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、

甲酸丁基酯、甲酸丙基酯、乳酸乙基酯、乳酸丁基酯、乳酸丙基酯等之酯系溶劑；n-丙基醇、異丙基醇、n-丁基醇、sec-丁基醇、tert-丁基醇、異丁基醇、n-己基醇、4-甲基-2-戊醇、n-庚基醇、n-辛基醇、n-癸基醇等之醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等之二醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇等之二醇醚系溶劑；四氫呋喃等之醚系溶劑；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺之醯胺系溶劑；甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑；辛烷、癸烷等之脂肪族烴系溶劑。

[0155] 作為特別佳的範圍之具有 2kPa 以下的蒸氣壓之具體例方面，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮等之酮系溶劑；乙酸丁基酯、乙酸戊基酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙基酯、乳酸丁基酯、乳酸丙基酯等之酯系溶劑；n-丁基醇、sec-丁基醇、tert-丁基醇、異丁基醇、n-己基醇、4-甲基-2-戊醇、n-庚基醇、n-辛基醇、n-癸基醇等之醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等之二醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙

基醚、甲氧基甲基丁醇等之二醇醚系溶劑；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺之醯胺系溶劑；二甲苯等之芳香族烴系溶劑；辛烷、癸烷等之脂肪族烴系溶劑。

[0156] 顯像液中，可視需要而適量地添加界面活性劑。界面活性劑方面，雖無特別限定，但可使用例如離子性或非離子性之氟系及/或矽系界面活性劑等。此等之氟及/或矽系界面活性劑方面，可舉例如日本特開昭 62-36663 號公報、日本特開昭 61-226746 號公報、日本特開昭 61-226745 號公報、日本特開昭 62-170950 號公報、日本特開昭 63-34540 號公報、日本特開平 7-230165 號公報、日本特開平 8-62834 號公報、日本特開平 9-54432 號公報、日本特開平 9-5988 號公報、美國專利第 5405720 號說明書、同 5360692 號說明書、同 5529881 號說明書、同 5296330 號說明書、同 5436098 號說明書、同 5576143 號說明書、同 5294511 號說明書、同 5824451 號說明書記載之界面活性劑，較佳為非離子性之界面活性劑。非離子性之界面活性劑雖無特別限定，但以使用氟系界面活性劑或矽系界面活性劑更佳。

[0157] 界面活性劑的使用量は相對於顯像液的全量，通常為 0.001～5 質量%、較佳為 0.005～2 質量%，再更佳為 0.01～0.5 質量%。

[0158] 顯像方法方面，可適用例如，在充滿顯像液的槽中將基板浸漬一定時間之方法（浸漬法）、藉由於基

板表面將顯像液藉由表面張力高漲而靜止一定時間來進行顯像之方法（槳式攪拌器法）、對基板表面噴霧顯像液之方法（噴霧法）、於以一定速度旋轉之基板上邊以一定速度掃描顯像液塗出口邊將顯像液持續塗出之方法（動態分布法）等。進行圖型的顯像之時間並未特別限制，較佳為 10 秒～90 秒。

[0159] 又，在進行顯像步驟之後，亦可邊取代為其他的溶劑邊實施停止顯像之步驟。

[0160] 顯像之後，係以包含使用含有機溶劑之潤洗液來進行洗淨之步驟者佳。

[0161] 顯像後的潤洗步驟中使用的潤洗液方面，若為不使因交聯而硬化之阻劑圖型溶解者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液或水。前述潤洗液方面，係以使用含有由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑選出的至少 1 種之有機溶劑的潤洗液為佳。更佳為於顯像之後，進行使用含有由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑所成之群選出的至少 1 種之有機溶劑的潤洗液予以洗淨之步驟。再更佳為於顯像之後，進行使用含有醇系溶劑或酯系溶劑之潤洗液予以洗淨之步驟。又再更佳為於顯像之後，進行使用含 1 價醇之潤洗液予以洗淨之步驟。特別佳為於顯像之後，進行使用含 C5 以上的 1 價醇之潤洗液予以洗淨之步驟。進行圖型的潤洗之時間並無特別限制，較佳為 10 秒～90 秒。

[0162] 在此，顯像後的潤洗步驟中所用的 1 價醇方面，並無特別限定，可舉例如直鏈狀、分枝狀、環狀的 1 價醇，具體而言，可使用 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、tert-丁基醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇等，特別佳的 C5 以上的 1 價醇方面，可使用 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇等。

[0163] 前述各成分可複數種混合，亦可與前述以外之有機溶劑混合使用。

[0164] 潤洗液中的含水率，並無特別限定，以 10 質量%以下為佳，更佳為 5 質量%以下，特別佳為 3 質量%以下。因使含水率為 10 質量%以下，可獲得更良好的顯像特性。

[0165] 顯像後中使用的潤洗液的蒸氣壓，在 20℃時以 0.05kPa 以上且 5kPa 以下為佳，0.1kPa 以上且 5kPa 以下更佳，0.12kPa 以上且 3kPa 以下更佳。藉由使潤洗液的蒸氣壓為 0.05kPa 以上且 5kPa 以下，係可使晶圓面內的溫度均一性更加提昇，進一步可更加抑制起因於潤洗液的浸透導致的膨潤，晶圓面內的尺寸均一性可更加優化。

[0166] 潤洗液中，可適當地添加界面活性劑而使用。

[0167] 潤洗步驟中，可將已經顯像之晶圓使用含前述有機溶劑之潤洗液進行洗淨處理。洗淨處理之方法並無

特別限定，可適用例如於以一定速度旋轉之基板上持續塗出潤洗液之方法（旋轉塗佈法）、在充滿了潤洗液的槽中將基板浸漬一定時間之方法（浸漬法）、對基板表面噴霧潤洗液之方法（噴霧法）等，其中，較佳係以旋轉塗佈方法進行洗淨處理，並於洗淨後使基板以 2000rpm ~ 4000rpm 之旋轉數旋轉，將潤洗液從基板上去除者。

[0168] 形成阻劑圖型之後，藉由蝕刻可得圖型配線基板。蝕刻之方法係可以使用電漿氣體之乾式蝕刻及以鹼溶液、氯化亞銅溶液、三氯化鐵溶液等所為之濕式蝕刻等公知的方法來進行。

[0169] 形成阻劑圖型之後，亦可進行鍍敷。前述鍍敷法方面，並無特別限定，例如有銅鍍敷、焊料鍍敷、鎳鍍敷、金鍍敷等。

[0170] 蝕刻後的殘存阻劑圖型係可以有機溶劑進行剝離。前述有機溶劑方面，並無特別限定，可舉例如 PGMEA（丙二醇單甲基醚乙酸酯），PGME（丙二醇單甲基醚），EL（乳酸乙基酯）等。前述剝離方法方面，並無特別限定，可舉例如浸漬方法、噴霧方式等。又形成有阻劑圖型之配線基板，可為多層配線基板，亦可具有小徑通孔。

[0171] 本實施形態中，配線基板亦可藉由於阻劑圖型形成後在真空中蒸鍍金屬，之後以溶液溶解阻劑圖型之方法，即剝離（lift-off）法來形成。

【實施方式】**[實施例]**

[0172] 以下，列舉實施例以進一步具體地說明本實施形態。但，本發明並不受限於此等之實施例。

以下，顯示實施例中之化合物的測定方法及阻劑性能等之評價方法。

[0173]**[測定法]****(1) 化合物之構造**

化合物之構造，係用 Bruker 公司製 Advance600II spectrometer，以下述條件進行 ^1H -NMR 測定而確認。

頻率：400MHz

溶劑：d6-DMSO (合成例 4 以外)

內部標準：TMS

測定溫度：23℃

[0174]**(2) 化合物之分子量**

化合物之分子量，乃是藉由 GC-MS 分析並使用 Agilent 公司製 Agilent5975/6890N 所測定。或是藉由 LC-MS 分析並使用 Water 公司製 Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS 所測定。或者，藉由膠體浸透層析 (GPC) 分析求取聚苯乙烯換算之重量平均分子量 (M_w)、數平均分子量 (M_n)，並求得分散度 (M_w/M_n)。

裝置：Shodex GPC-101 型 (昭和電工(股)製)

管柱：KF-80M×3

溶離液：THF 1ml/min

溫度：40℃

(3) 化合物之金屬含量

化合物之含有金屬量乃是藉由 ICP-MS 分析並使用 PerkinElmer 公司製 ELAN DRC I I 所測定。

[0175]

〔評價方法〕

(1) 化合物之安全溶劑溶解度試驗

化合物對 CHN、PGME 及 PGMEA 的溶解性，係使用對各溶劑的溶解量以下述的基準所評價。此外，溶解量之測定係於 23℃ 將化合物精秤於試驗管中，加入已調成既定濃度的對象溶劑，於超音波洗淨機施加 30 分鐘超音波，其後目視該液的狀態，藉由觀察來測定。

A：5.0 質量% ≤ 溶解量

B：3.0 質量% ≤ 溶解量 < 5.0 質量%

C：溶解量 < 3.0 質量%

[0176]

(2) 阻劑組成物之保存安定性及薄膜形成

含化合物的阻劑組成物之保存安定性，係於作成阻劑組成物後，在 23℃ 靜置 3 天，以目視觀察有無析出來予以評價。靜置 3 天後的阻劑組成物中，將均一溶液且無析出的情況評價為○、有析出時評價為×。又，將均一狀態

的阻劑組成物旋轉塗佈於清淨的矽晶圓上之後，於 110℃ 的烘箱中進行曝光前烘烤（PB），形成厚度 40nm 之阻劑膜。就作成的阻劑組成物，將薄膜形成良好的情況評價為○、形成的膜上有缺陷時評價為×。

[0177]

（3）阻劑圖型的圖型評價

將均一狀態的阻劑組成物旋轉塗佈於清淨的矽晶圓上之後，於 110℃ 的烘箱中進行曝光前烘烤（PB），形成厚度 60nm 之阻劑膜。對所得之阻劑膜，使用電子線描繪裝置（ELS-7500、（股）ELIONIX 公司製），照射 50nm、40nm 及 30nm 間隔之 1：1 的線與間距設定之電子線。於該照射後，將阻劑膜以各自既定的溫度加熱 90 秒鐘，於 TMAH 2.38 質量%鹼顯像液中浸漬 60 秒鐘來進行顯像。之後，將阻劑膜以超純水洗淨 30 秒鐘，予以乾燥，形成正型的阻劑圖型。就所形成的阻劑圖型，藉由掃描型電子顯微鏡（（股）Hitachi High-Technologies 製 S-4800）來觀察線與間距，評價以阻劑組成物之電子線照射所為的反應性。

[0178]

〔合成例〕

（合成例 1）A-1（咕噸化合物）之合成

在具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器中，將 2,6-萘二醇（SIGMA-ALDRICH 公司製試劑）7.0g（40mmol）與 3-碘苯甲醛（東京化成工業公司製

試劑) 4.6g (20mmol) 置入 100mL γ -丁內酯中，並加入 p-甲苯磺酸 0.5g，將內容物於 90℃ 攪拌 23 小時進行反應，得到反應液。接著，將反應液加入至純水 1000g 之後，以乙酸乙基酯進行萃取、濃縮而得溶液。

將所得之溶液以管柱層析分離後，進行氯仿洗淨，得到下述式 (A-1) 所示之目的化合物 (A-1) 4.2g。就所得之化合物 (A-1)，以前述方法測定分子量，其結果為 516。

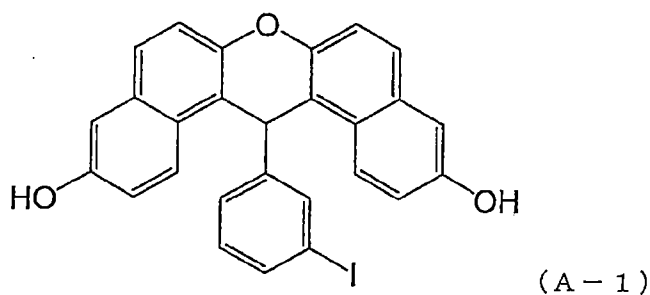
就所得之化合物 (A-1)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (A-1) 之化學構造。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0 ~ 8.5 (14H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)

此外，所得之化合物 (A-1) 中，2,6-萘二醇之取代位置為 1 位，此可確認是因 3 位及 4 位之質子訊號為二重態。

[0179]

【化 6 8】



[0180]

〔合成實施例〕

(合成實施例 1) A-1-BOC 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，將上述所得之化合物 (A-1) 6.5g (12.5mmol) 與二 -t- 丁基二碳酸酯 (ALDRICH 公司製) 5.5g (25 mmol) 置入於丙酮 100mL 中，加入碳酸鉀 (ALDRICH 公司製) 3.45g (25mmol)，將內容物在 20℃ 攪拌 6 小時進行反應後得到反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 100g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式 (A-1-BOC) 所示之目的化合物 (A-1-BOC) 2g。

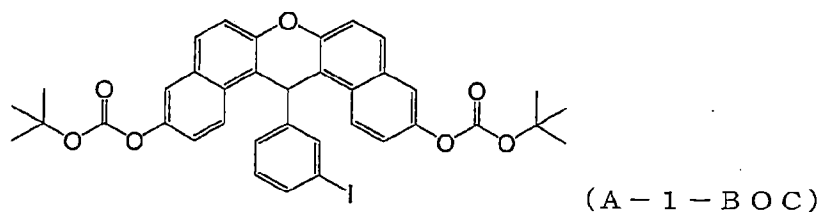
就所得之化合物 (A-1-BOC)，以前述方法測定分子量，其結果為 716。

就所得之化合物 (A-1-BOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (A-1-BOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.7 (14H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0181]

【化 6 9】



又，就所得之化合物（A-1-BOC），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1（實施例 1）。

[0182]

（合成實施例 2）A-1-MeBOC 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，將上述所得之化合物（A-1）6.4g（12.4mmol）與溴乙酸 t-丁基酯（ALDRICH 公司製）5.4g（27mmol）置入丙酮 100mL 中，並加入碳酸鉀（ALDRICH 公司製）3.8g（27mmol）及 18-冠-6 0.8g，將內容物於迴流下攪拌 3 小時來進行反應後，得到反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 100g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式（A-1-MeBOC）所示之目的化合物（A-1-MeBOC）1.8g。

就所得之化合物（A-1-MeBOC），以前述方法測定分子量，其結果為 694。

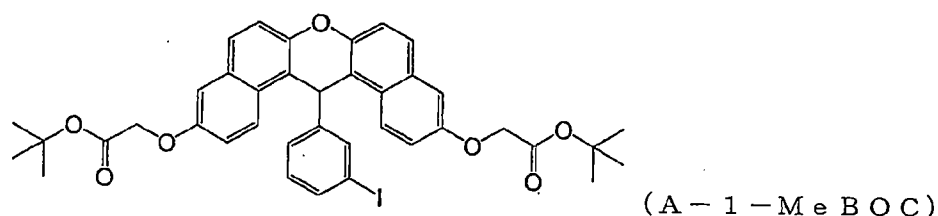
就所得之化合物（A-1-MeBOC），以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式

(A-1-MeBOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.7 (14H, Ph-H)、6.7 (1H, C-H)、4.7 ~ 4.8 (4H, C-CH₂-C)、1.3 ~ 1.4 (18H, C-CH₃)

[0183]

【化 7 0】



又，就所得之化合物 (A-1-MeBOC)，藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1 (實施例 2)。

[0184]

(合成例 2) A-3 (咕噸化合物) 之合成

在具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 300mL 的容器中，置入 2,6-萘二醇 (SIGMA-ALDRICH 公司製試劑) 7.0g (40mmol) 與 5-碘香草醛 (東京化成工業公司製試劑) 5.6g (20mmol) 置入 100mL γ -丁內酯中，並加入 p-甲苯磺酸 0.5g，將內容物於 90℃ 攪拌 87 小時進行反應後，得到反應液。接著，將反應液加入至純水 1000g 之後，以乙酸乙基酯進行萃取、濃縮而得溶液。

將所得之溶液以管柱層析分離後，進行氯仿洗淨，得

到下述式 (A-3) 所示之目的化合物 (A-3) 2.0g。

就所得之化合物 (A-3)，以前述方法測定分子量，其結果為 562。

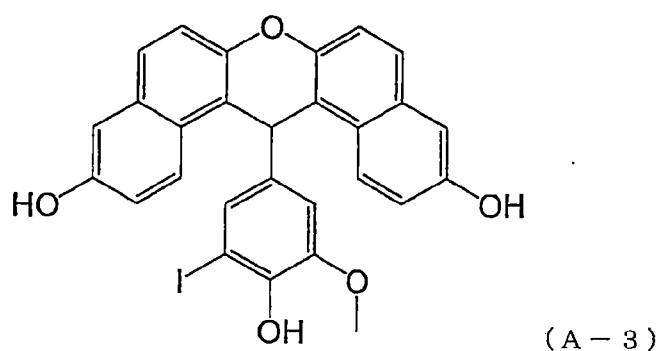
就所得之化合物 (A-3)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (A-3) 之化學構造。

δ (ppm) 9.7, 9.3 (3H, O-H)、7.2~8.5 (12H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、3.7 (3H, O-C-H)

此外，所得之化合物 (A-3) 中，2,6-萘二醇之取代位置為 1 位，此可確認是因 3 位及 4 位之質子訊號為二重態。

[0185]

【化 7 1】



[0186]

(合成實施例 3) A-3-BOC 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，將上述所得之化合物 (A-3) 7.0g (12.5mmol) 與二-t-丁基二碳酸酯 (ALDRICH 公司製) 8.2g (37.5mmol)

置入丙酮 100mL 中，加入碳酸鉀（ALDRICH 公司製）5.2g（37.5mmol），將內容物在 20℃ 攪拌 6 小時進行反應後得到反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 100g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式（A-3-BOC）所示之目的化合物（A-3-BOC）1.6g。

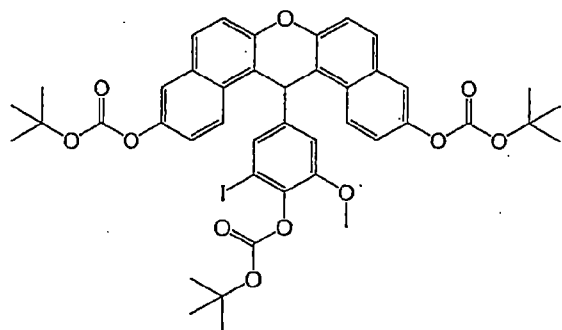
就所得之化合物（A-3-BOC），以前述方法測定分子量，其結果為 862。

就所得之化合物（A-3-BOC），以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式（A-3-BOC）之化學構造。

δ (ppm) 7.4 ~ 8.7 (12H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、3.8 (3H, O-C-H)、1.6 (27H, C-CH₃)

[0187]

【化 7 2】



(A-3-BOC)

又，就所得之化合物（A-3-BOC），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1（實施例

3)。

[0188]

(合成實施例 4) A-3-MeBOC 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，將上述所得之化合物 (A-3) 7.0g (12.4mmol) 與溴乙酸 t-丁基酯 (ALDRICH 公司製) 7.9g (40.5mmol) 置入丙酮 100mL 中，加入碳酸鉀 (ALDRICH 公司製) 5.6g (40.5mmol) 及 18-冠-6 1.2g，將內容物於迴流下攪拌 3 小時來進行反應後，得到反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 100g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式 (A-3-MeBOC) 所示之目的化合物 (A-3-MeBOC) 1.8g。

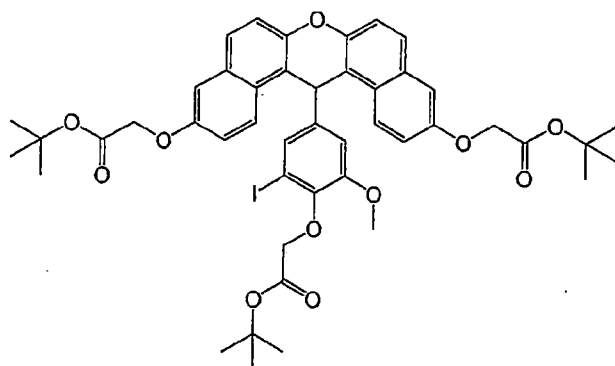
就所得之化合物 (A-3-MeBOC)，以前述方法測定分子量，其結果為 904。

就所得之化合物 (A-3-MeBOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (A-3-MeBOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.4~8.7 (12, Ph-H)、6.3 (1H, C-H)、4.7~4.8 (6H, C-CH₂-C)、3.7 (3H, O-C-H)、1.3~1.4 (27H, C-CH₃)

[0189]

【化 7 3】



(A-3-MeBOC)

又，就所得之化合物（A-3-MeBOC），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1（實施例 4）。

[0190]

（合成例 3）B-1（咕噸化合物）之合成

除了使用 2,7-萘二醇（SIGMA-ALDRICH 公司製試劑）7.0g（40mmol）取代 2,6-萘二醇 7.0g（40mmol）以外，其餘係與合成例 1 同樣地操作，藉此得到具有下述式（B-1）所示之構造的目的化合物（B-1）4.0g。

就所得之化合物（B-1），以前述方法測定分子量，其結果為 516。

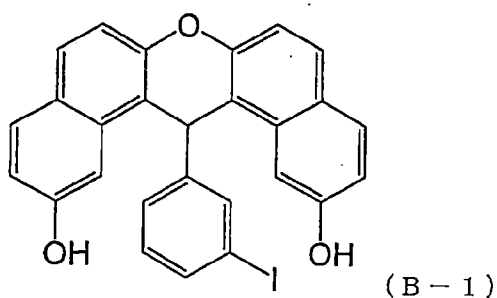
就所得之化合物（B-1），以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式（B-1）之化學構造。

δ (ppm) 9.9 (2H, O-H)、7.0 ~ 7.8 (14H, Ph-H)、6.1 (1H, C-H)

此外，所得之化合物（B-1）中，2,7-萘二醇之取代位置為 1 位，此可確認是因 3 位及 4 位之質子訊號為二重態。

[0191]

【化 7 4】



[0192]

（合成實施例 5）B-1-BOC 之合成

除了使用化合物（B-1）6.5g（12.5mmol）來取代化合物（A-1）6.5g（12.5mmol）以外，其餘係與合成實施例 1 同樣地操作，藉此得到具有下述式（B-1-BOC）所示之構造的目的化合物（B-1-BOC）2.0g。

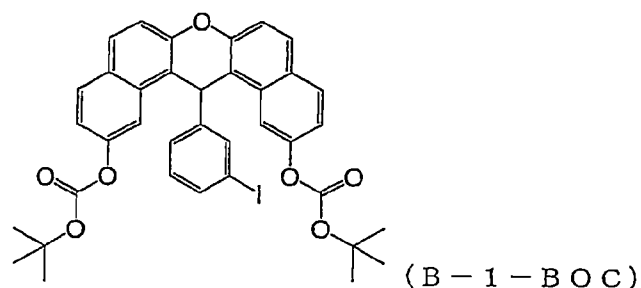
就所得之化合物（B-1-BOC），以前述方法測定分子量，其結果為 716。

就所得之化合物（B-1-BOC），以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式（B-1-BOC）之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.0 (14H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0193]

【化 7 5】



又，就所得之化合物 (A-1-BOC)，藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1 (實施例 5)。

[0194]

(合成實施例 6) B-1-MeBOC 之合成

除了使用化合物 (B-1) 6.4g (12.4mmol) 來取代化合物 (A-1) 6.4g (12.4mmol) 以外，其餘係與合成實施例 2 同樣地操作，藉此得到具有下述式 (B-1-MeBOC) 所示之構造的目的化合物 (B-1-MeBOC) 1.6g。

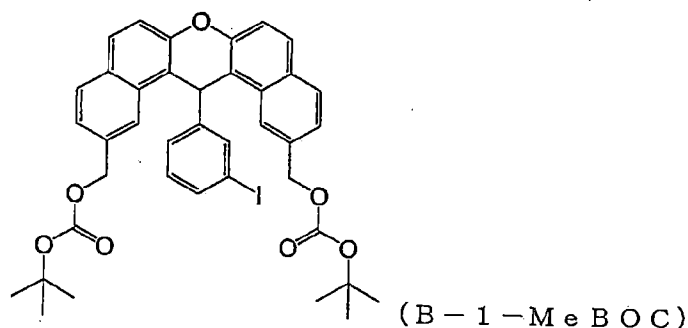
就所得之化合物 (B-1-MeBOC)，以前述方法測定分子量，其結果為 694。

就所得之化合物 (B-1-MeBOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (B-1-MeBOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.0 (14H, Ph-H)、6.3 (1H, C-H)、4.7 ~ 4.8 (4H, C-CH₂-C)、1.3 ~ 1.4 (18H, C-CH₃)

[0195]

【化 7 6】



又，就所得之化合物（B-1-MeBOC），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1（實施例 6）。

[0196]

（合成例 4）R1A-1 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100ml 的容器中，置入化合物（A-1）10.8g（21mmol）、對甲醛 0.7g（42mmol）、冰乙酸 50ml、PGME50ml，並加入加入 95%的硫酸 8ml，將反應液在 100℃攪拌 6 小時進行反應。接著濃縮反應液，加入甲醇 1000ml 來使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而予以分離。將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，得到具有下述式（R1A-1）所示之構造的目的樹脂（R1A-1）7.2g。

就所得之樹脂（R1A-1），以前述方法測定聚苯乙烯換算分子量，其結果為 Mn：831、Mw：1846、Mw/Mn：

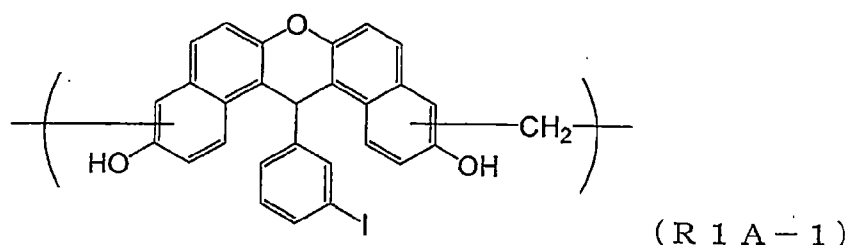
2.22。

就所得之樹脂 (R1A-1)，以前述測定條件進行 NMR 測定的結果，發現以下的波峰，確認了具有下述式 (R1A-1) 之化學構造。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0 ~ 8.5 (12H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)

[0197]

【化 7 7】



[0198]

(合成實施例 7) R1A-1-BOC 之合成

除了使用樹脂 (R1A-1) 23.1g 來取代化合物 (A-1) 6.5g (12.5mmol) 以外，其餘係與合成實施例 1 同樣地操作，藉此得到具有下述式 (R1A-1-BOC) 所示之構造的目標樹脂 (R1A-1-BOC) 7.5g。

就所得之樹脂 (R1A-1-BOC)，以前述方法測定聚苯乙烯換算分子量，其結果為 Mn：1031、Mw：2299、Mw/Mn：2.23。

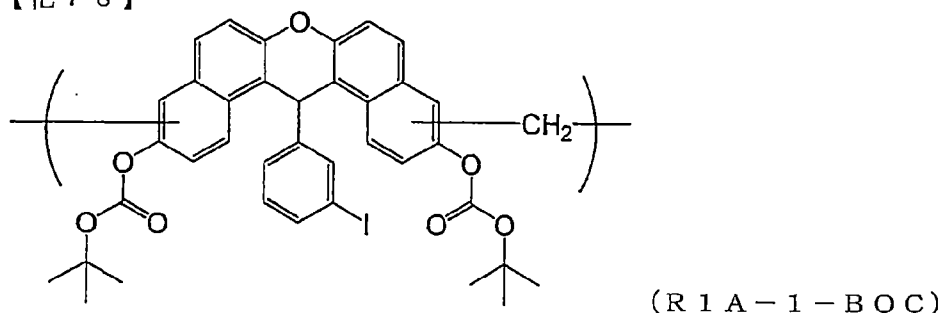
就所得之樹脂 (R1A-1-BOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式

(R1A-1-BOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.7 (14H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0199]

【化 7 8】



又，就所得之樹脂 (R1A-1-BOC)，藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1 (實施例 7)。

[0200]

(合成例 5) R2A-1 之合成

除了使用 4-聯苯羧醛 (三菱瓦斯化學公司製) 7.6g (42mmol) 來取代對甲醛 0.7g (42mmol) 以外，其餘係與合成例 4 同樣地操作，藉此獲得具有下述式 (R2A-1) 所示之構造的目的樹脂 (R2A-1) 7.6g。

就所得之樹脂 (R2A-1)，以前述方法測定聚苯乙烯換算分子量，其結果為 Mn：614、Mw：1338、Mw/Mn：2.18。

就所得之樹脂 (R2A-1)，以前述測定條件進行 NMR

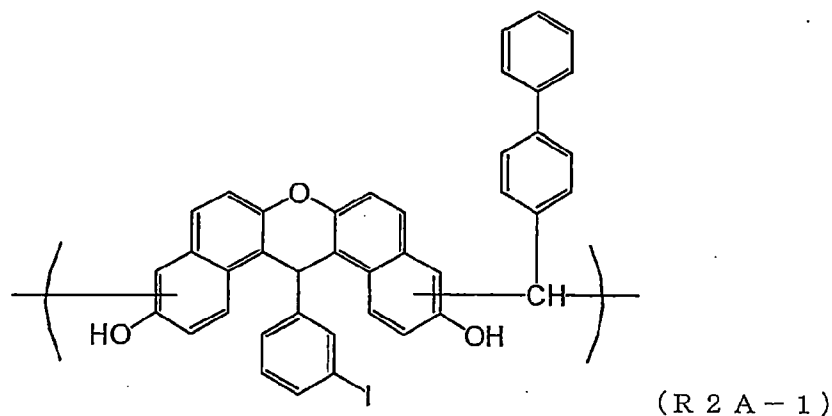
測定的結果，發現以下的波峰，確認了具有下述式（R2A-1）之化學構造。

δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0 ~ 8.8 (21H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.5 (1H, -CH)

再者，就所得之樹脂（R2A-1），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1。

[0201]

【化 7 9】



[0202]

（合成實施例 8）R2A-1-BOC 之合成

除了使用樹脂（R2A-1）16.8g 來取代化合物（A-1）6.5g（12.5mmol）以外，其餘係與合成實施例 1 同樣地操作，藉此得到具有下述式（R1A-1-BOC）所示之構造的目標樹脂（R1A-1-BOC）5.0g。

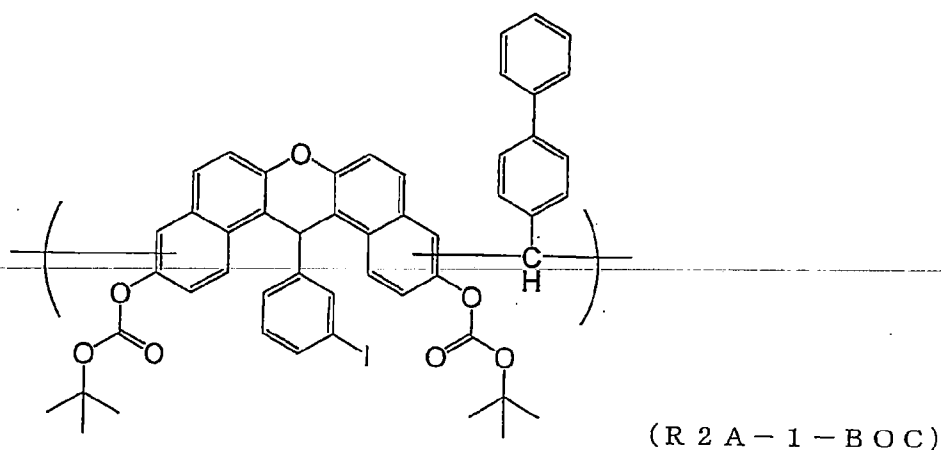
就所得之樹脂（R1A-1-BOC），以前述方法測定聚苯乙烯換算分子量，其結果為 M_n ：910、 M_w ：2002、 M_w/M_n ：2.20。

就所得之樹脂 (R1A-1-BOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (R1A-1-BOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 9.0 (21H, Ph-H)、6.9 (1H, C-H)、4.6 (1H, -CH)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0203]

【化 80】



又，就所得之樹脂 (R1A-1-BOC)，藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1 (實施例 8)。

[0204]

(比較合成例 1) XBisN-1 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 的容器中，2,6-萘二醇 (SIGMA-ALDRICH 公司製試劑) 3.20g (20mmol) と 4-聯苯羧醛 (三菱瓦斯化學公司製) 1.82g (10mmol) 置入 30mL 甲基異丁酮中，加入 95% 的硫酸 5mL，將內容物在 30℃ 攪拌 6 小時進行反應後得到

反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 50g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式 (XBisN-1) 所示之目的化合物 (XBisN-1) 0.2g。

就所得之化合物 (XBisN-1)，以前述方法測定分子量，其結果為 466。

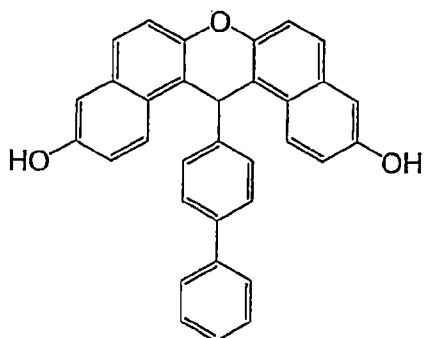
就所得之化合物 (XBisN-1)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (XBisN-1) 之化學構造。

δ (ppm) 9.3 ~ 9.4 (4H, O-H)、7.0 ~ 8.5 (19H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)

此外，所得之化合物 (XBisN-1) 中，2,6-萘二醇之取代位置為 1 位，此可確認是因 3 位及 4 位之質子訊號為二重態。

[0205]

【化 8 1】



(XBisN-1)

[0206]

XBisN-1-BOC 之合成

於具備有攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器中，將上述所得之化合物 (XBisN-1) 5.8g (12.5 mmol) 與二-t-丁基二碳酸酯 (ALDRICH 公司製) 5.5g (25mmol) 置入丙酮 100mL 中，加入碳酸鉀 (ALDRICH 公司製) 3.45g (25mmol)，將內容物在 20℃ 攪拌 6 小時進行反應後得到反應液。接著濃縮反應液，於濃縮液中加入純水 100g 而使反應生成物析出，冷卻至室溫為止之後，進行過濾而分離固形物。

將所得之固形物過濾，並使其乾燥之後，以管柱層析進行分離純化，藉此得到下述式 (XBisN-1-BOC) 所示之目的化合物 (XBisN-1-BOC) 2g。

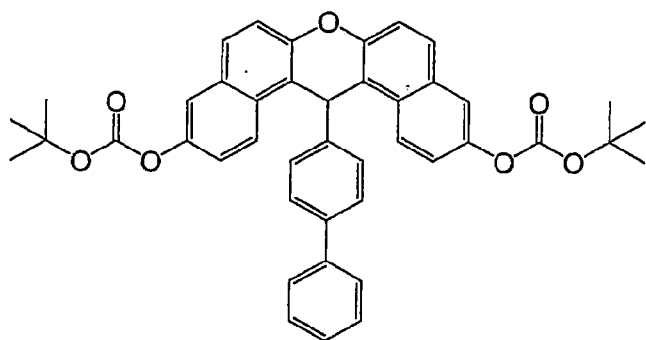
就所得之化合物 (XBisN-1-BOC)，以前述方法測定分子量，其結果為 666。

就所得之化合物 (XBisN-1-BOC)，以前述測定條件實施 NMR 測定，結果發現以下的波峰，確認了具有下述式 (XBisN-1-BOC) 之化學構造。

δ (ppm) 7.2 ~ 8.7 (19H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0207]

【化 8 2】



(XBisN-1-BOC)

又，就所得之化合物 (XBisN-1-BOC)，藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1 (比較例 1)。

[0208]

(比較合成例 2) CR-1 (聚苯酚化合物) 之合成

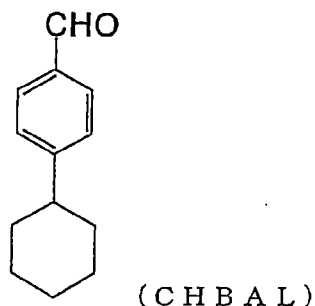
於可控制溫度之內容積 500mL 的附電磁攪拌裝置之熱壓釜 (SUS316L 製) 中，置入無水 HF 74.3g (3.71 莫耳)、BF₃ 50.5g (0.744 莫耳)，攪拌內容物，將液溫保持在 -30℃ 的情況下直接以一酸化碳將壓力昇壓至 2MPa 為止。之後，於熱壓器中，將壓力保持於 2MPa、液溫保持在 -30℃，供給已混合 4-環己基苯 57.0g (0.248 莫耳) 與 n-庚烷 50.0g 而成之原料，保持 1 小時後，於冰中取出內容物。將取出的內容物以苯稀釋後，予以中和處理而得油層。將所得之油層以氣體層析分析，求得的反應成績為 4-環己基苯轉化率 100%、4-環己基苯甲醛選擇率 97.3%。

藉由自所得之油層單蒸餾來將目的成分單離，並以 GC-MS 分析的結果，下述式 (CHBAL) 之 4-環己基苯甲醛 (CHBAL) 之分子量顯示為 188。又，就所得之化合物 (CHBAL)，係以前述測定條件進行 NMR 測定，確認具

有下述式 (CHBAL) 之化學構造。

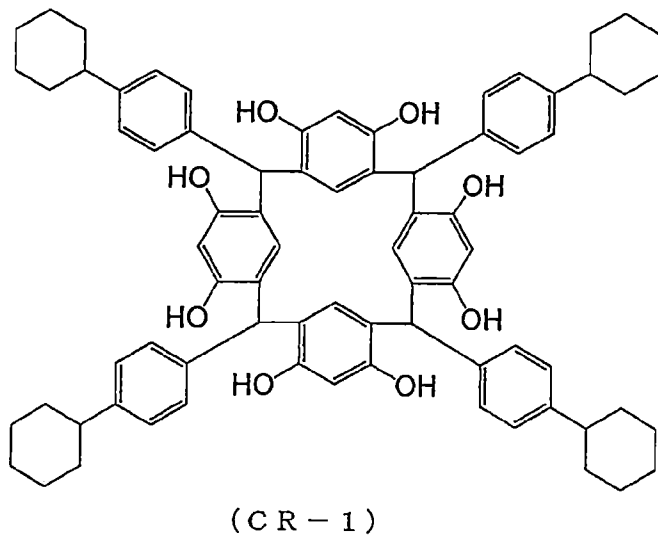
[0209]

【化 8 3】



[0210] 於設置有已充分乾燥且以氮取代之滴下漏斗、戴氏冷凝器、溫度計、攪拌翼之四口燒瓶 (1000 mL) 中，於氮氣流下，投入關東化學公司製間苯二酚 (22g、0.2mol)、前述所得之化合物 (CHBAL) (46.0 g、0.2mol) 與脱水乙醇 (200mL)，調製乙醇溶液。邊攪拌此溶液邊以加熱包加熱至 85℃ 為止。接著，於前述溶液中，將濃鹽酸 (35%) 75Ml 以滴下漏斗花費 30 分鐘予以滴下後，將溶液持續於 85℃ 攪拌 3 小時來進行反應。反應終了後，將所得之反應液放冷，使其到達室溫之後，以冰浴冷卻。將反應液靜置 1 小時後，會生成淡黃色的目的粗結晶，將此濾出。將粗結晶以甲醇 500mL 洗淨 2 次，藉由使其濾出、真空乾燥，得到下述式 (CR-1) 所示之生成物 (CR-1) 50g。

【化 8 4】



[0211]

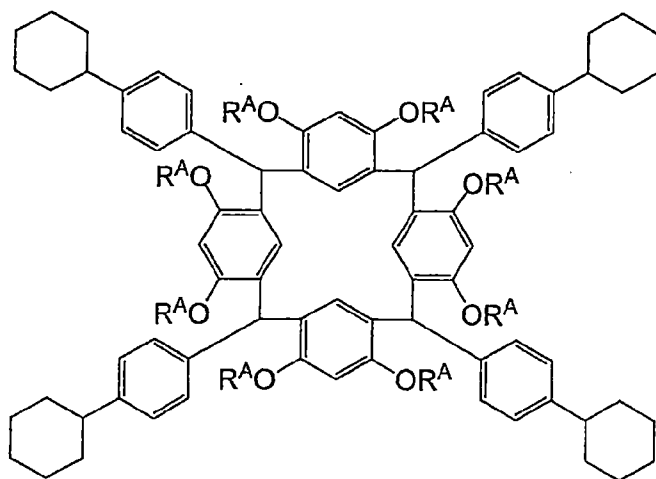
CR-1-BOC 之合成

接著，與合成實施例 1 同樣地，使 CR-1 與二-t-丁基二碳酸酯反應，得到下述式 (CR-1-BOC) 所示之目的化合物 (CR-1-BOC) 25g。

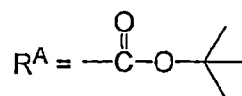
就所得之化合物 (CR-1-BOC)，以前述測定條件進行 NMR 測定，確認具有下述式 (CR-1-BOC) 之化學構造。

[0212]

【化 8 5】



(CR-1-BOC)



又，就所得之化合物（CR-1-BOC），藉由前述方法評價其對安全溶劑的溶解性。將結果顯示於表 1（比較例 2）。

[0213]

〔實施例 1～8 及比較例 1～2〕

阻劑組成物之合成

使用上述合成之各化合物，以表 1 所示之搭配，調製阻劑組成物。此外，表 1 所示阻劑組成物之各成分中，有關酸產生劑（C）、酸擴散控制劑（E）及溶劑係使用下述者。

酸產生劑（C）

P-1：三苯基苯鎂三氟甲烷磺酸鹽（Midori 化學（股））

酸擴散控制劑（E）

Q-1：三辛基胺（東京化成工業（股））

溶劑

S-1：丙二醇單甲基醚（東京化成工業（股））

[0214] 藉由前述方法，評價所得之阻劑組成物的保存安定性。又，使用均一狀態的阻劑組成物來評價薄膜形成。將所得之結果顯示於表 1。

[0215]

[表 1]

	聚苯酚衍生物	安全溶劑			阻劑性能評價					
		CHN	PGME	PGMEA	阻劑組成物					
					合成例之化合物 [g]	酸產生劑 (C) P-1 [g]	酸擴散 控制劑 Q-1 [g]	溶劑 S-1 [g]	安定性 評價	薄膜形成
實施例1	A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例2	A-1-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例3	A-3-BOC	A	A	B	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例4	A-3-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例5	B-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例6	B-1-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例7	R1A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
實施例8	R2A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
比較例1	XBisN-1-BOC	A	B	A	1.0	0.3	0.03	50.0	×	○
比較例2	CR-1-BOC	B	B	C	1.0	0.3	0.03	50.0	×	×

[0216] 由表 1 可知，實施例 1～8 及比較例 1 中使用的化合物（依序為、A-1-BOC、A-1-MeBOC、A-3-BOC、A-3-MeBOC、B-1-BOC、B-1-MeBOC、R1A-1-BOC、R2A-1-BOC、及 XBisN-1-BOC）溶解性良好，而可確認比較例 2 中使用的化合物（CR-1-BOC）溶解性差。

又可確認，實施例 1～8 中所得之阻劑組成物係無析出且保存安定性良好（評價：○）。另一方面，可確認比較例 1 及 2 中所得之阻劑組成物非但有析出，而且保存安定性不佳（評價：×）。

再者，可確認實施例 1～8、比較例 1 中所得之阻劑組成物其薄膜形成良好（評價：○）。另一方面，可確認

比較例 2 中所得之阻劑組成物係在膜上有缺陷且薄膜形成不良（評價：×）。

[0217] 藉由前述方法，使用實施例 1 及實施例 2 中所得之阻劑組成物來實施圖型評價。藉由照射 50nm 間隔之 1：1 的線與間距設定之電子線，得到良好的阻劑圖型。

[0218] 由前述結果可知，滿足本發明之要件的化合物，對安全溶劑之溶解性高，且含該化合物的阻劑組成物，相較於含比較化合物（XBisN-1-BOC）、（CR-1-BOC）之阻劑組成物，係保存安定性良好且可賦予阻劑圖型形狀。在滿足前述本發明之要件的情況下，即使是實施例中記載的化合物以外之化合物也能顯示出同樣的效果。

[0219]

< 實施例 > 金屬含量已減低之上述一般式（4）所示化合物之 PGMEA 溶液的製造

（實施例 9）

於 1000mL 容量之四口燒瓶（去底型）中，置入已使 A-1-BOC 溶解於 PGMEA 中的溶液（2.5 質量%）150g，邊攪拌邊加熱至 80℃ 為止。接著，加入草酸水溶液（pH1.3）37.5g，攪拌 5 分鐘後，靜置 30 分。因為藉此分離成油相與水相之故，而去除水相。將此操作重複 1 次之後，於所得之油相中置入超純水 37.5g，攪拌 5 分鐘後，靜置 30 分鐘，並去除水相。藉由將此操作重複 3 次，得到金屬含量已減低之 A-1-BOC 的 PGMEA 溶液。

第 105107773 號

民國 108 年 12 月 23 日修正

[0220]

(實施例 10)

除了以置入 PGMEA (120g) /PGME (15g) (10 質量%) 135g 取代置入實施例 9 中之 PGMEA (2.5 質量%) 150g 以外，其餘係同樣地處理而獲得 A-1-BOC 的 PGMEA 溶液。

[0221]

(實施例 11)

除了以置入檸檬酸水溶液 (pH 1.8) 130g 來取代置入實施例 10 中之草酸水溶液 (pH 1.3) 37.5g 以外，其餘係同樣地處理而獲得 A-1-BOC 的 PGMEA 溶液。

[0222]

(參考例 1) 以離子交換樹脂所為之金屬含量已減低的化合物之製造

將離子交換樹脂 (三菱化學 DIAION: SMT100-混合樹脂) 25g 以環己酮膨潤後，填充於鐵氟龍 (登錄商標) 管柱中，將 1,3-二氧戊環通液 500mL 來取代溶劑。接著，藉由將使 A-1-BOC 溶解於 1,3-二氧戊環之溶液 (1.7 質量%) 500g 予以通液，得到 A-1-BOC 之二氧戊環溶液。

[0223] 處理前之 A-1-BOC 的 10 質量%PGMEA 溶液、實施例 9~11 及參考例 1 中所得之式 (1) 所示之化合物或式 (2) 之溶液，乃藉由 ICP-MS 來測定各種金屬含量。將測定結果顯示於表 2。

[0224]

[表 2]

	金屬含量 (p p b)					
	N a	M g	K	F e	C u	Z n
處理前 A-1 - B O C	3 7	1 . 3	1 . 4	> 9 9	3 . 1	1 2 . 4
實施例 9	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2
實施例 1 0	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2
實施例 1 1	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2	≤ 0 . 2
參考例 1	≤ 0 . 2	0 . 3	1 . 0	> 9 9	1 . 5	0 . 9

[產業上的可利用性]

[0225] 本發明之阻劑組成物乃是具有特定的構造，含有對安全溶劑之溶解性高之化合物，保存安定性良好，可形成薄膜，且可賦予良好的阻劑圖型形狀。因此，本發明係可用於酸增幅型非高分子系阻劑材料等之阻劑組成物所使用的半導體領域、顯示器領域、光罩、薄膜磁頭、化合物半導體、研究開發等。

又，根據本發明，係可提供對安全溶劑之溶解性高、保存安定性良好、可形成薄膜之化合物（例如，聚苯酚衍生物）。因此，本發明係可用於半導體用光阻劑等之感光性材料的基材、積體電路之封裝材料等所用的環氧樹脂之原料或硬化劑，並可利用於感熱記錄材料中所用的顯色劑或防退色劑，此外還有殺菌劑、防菌防霉劑等之添加劑等。

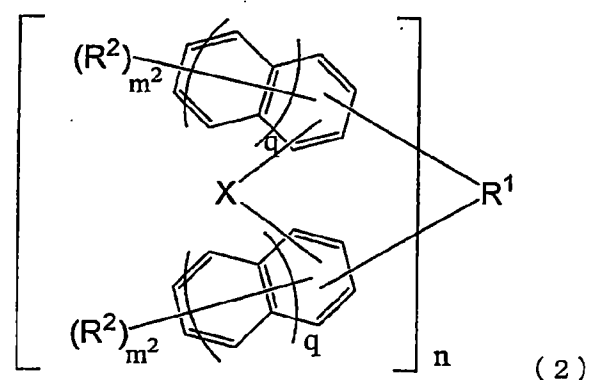
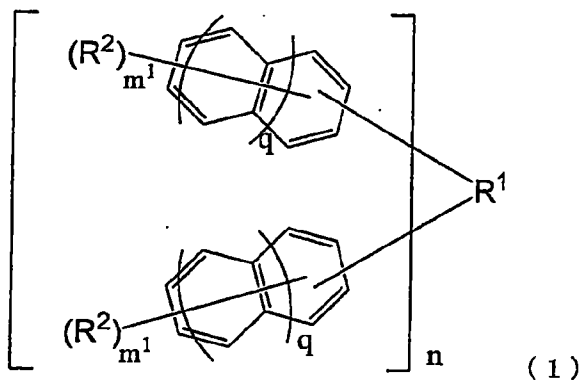
又，本發明係可工業性有利地製造金屬含量已減低之上述一般式（1）所示之化合物、上述一般式（2）所示之化合物或將此等作為單體所得之樹脂。

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

申請專利範圍

1. 一種樹脂，其係使下述一般式（1）所示之化合物或下述一般式（2）所示之化合物作為單體而與具交聯反應性之化合物反應所得者，



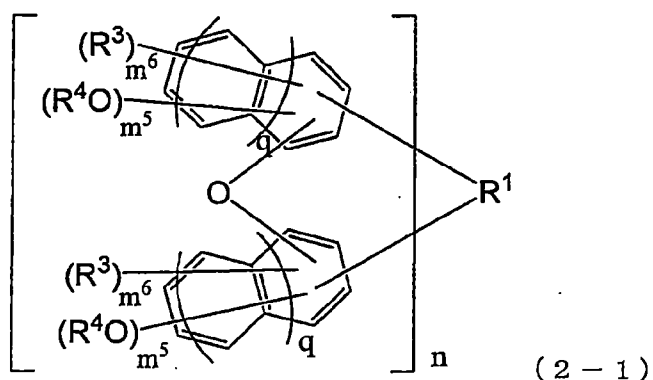
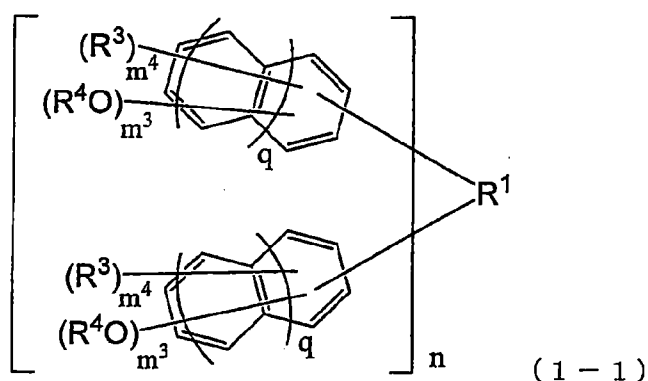
（一般式（1）及（2）中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之整數，一般式（1）及（2）中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式（1）中， m^1 各自獨立地為 0~7 之整數，但至少 1 個的 m^1 為 1~7 之整數，一般式（2）中， X 各自獨立地為氧原子或硫原子， m^2 各自獨立地為 0~6 之整數，但至少 1 個的 m^2 為 1

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

~6 之整數，一般式 (1) 及 (2) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1) 及 (2) 中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，由 R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

2.如請求項 1 之樹脂，其中，前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-1) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-1) 所示之化合物，



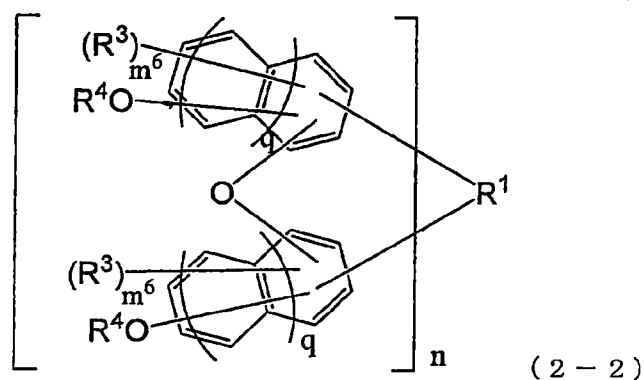
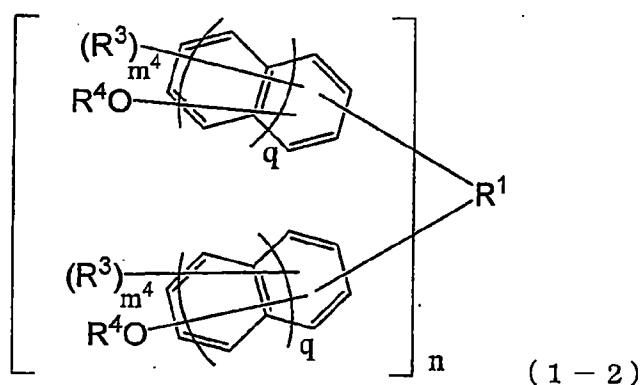
(一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-1) 及式 (2-1) 中， n 為 2 以上之整數時， n

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

個重複單位之構造式可相同或相異，一般式（1-1）中， m^3 各自獨立地為 1~7 之整數， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數， m^3+m^4 為 1~7 之整數，一般式（2-1）中， m^5 各自獨立地為 1~6 之整數， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數， m^5+m^6 為 1~6 之整數，一般式（1-1）及（2-1）中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式（1-1）及（2-1）中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基）。

3.如請求項 1 之樹脂，其中，前述一般式（1）所示之化合物為下述一般式（1-2）所示之化合物，前述一般式（2）所示之化合物為下述一般式（2-2）所示之化合物，



（一般式（1-2）及（2-2）中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之

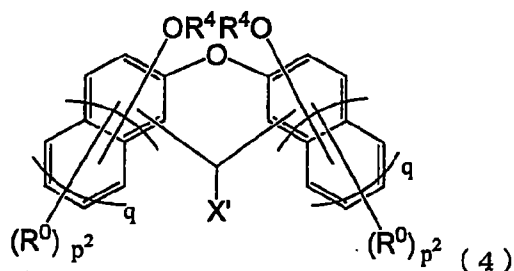
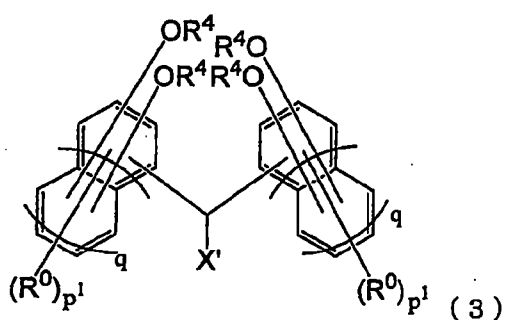
第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1-2) 中， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數，一般式 (2-2) 中， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-2) 及 (2-2) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

4.如請求項 1 之樹脂，其中，

前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (3) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (4) 所示之化合物，



(一般式 (3) 及 (4) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數

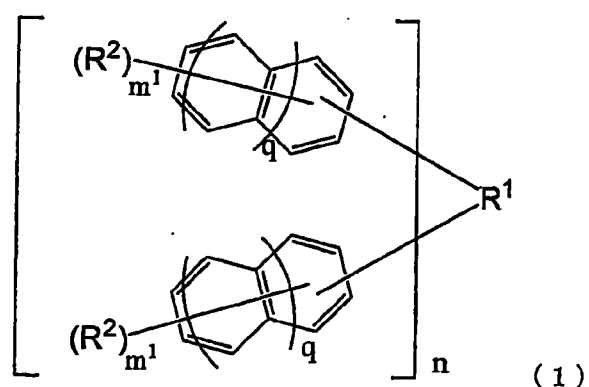
第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基，一般式 (3) 中， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (4) 中， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (3) 及 (4) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (3) 及 (4) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

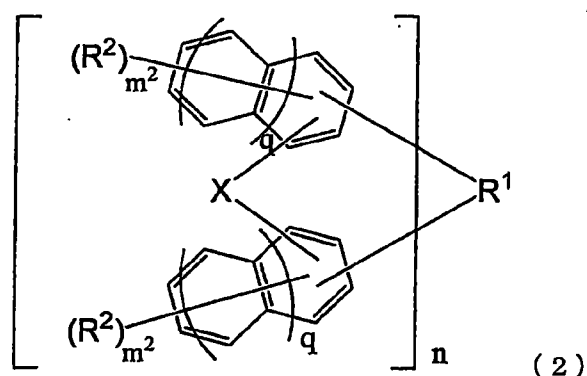
5.如請求項 1 之樹脂，其中，前述具交聯反應性之化合物係醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯或含不飽和烴基之化合物。

6.一種阻劑組成物，其係含有 1 種以上選自藉由使下述一般式 (1) 所示之化合物或下述一般式 (2) 所示之化合物作為單體而與具交聯反應性之化合物反應所得之樹脂，



第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

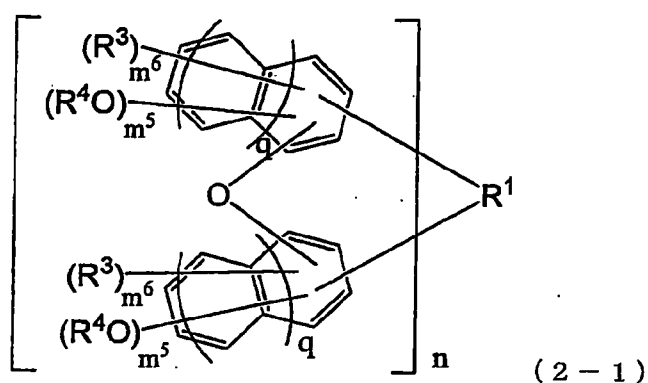
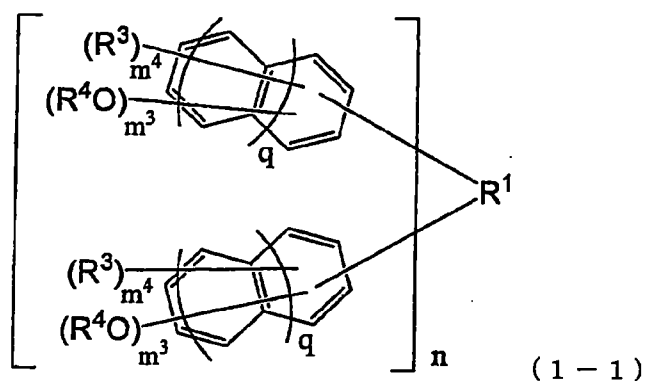


(一般式 (1) 及 (2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^2 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~10 之烯基、羥基或羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， n 為 1~4 之整數，一般式 (1) 及 (2) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1) 中， m^1 各自獨立地為 0~7 之整數，但至少 1 個的 m^1 為 1~7 之整數，一般式 (2) 中， X 各自獨立地為氧原子或硫原子， m^2 各自獨立地為 0~6 之整數，但至少 1 個的 m^2 為 1~6 之整數，一般式 (1) 及 (2) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1) 及 (2) 中， R^2 的至少 1 個為羥基的氫原子被酸解離性基所取代之基，由 R^1 及 R^2 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

7.如請求項 6 之阻劑組成物，其中，前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-1) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-1) 所示之化合物，

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正



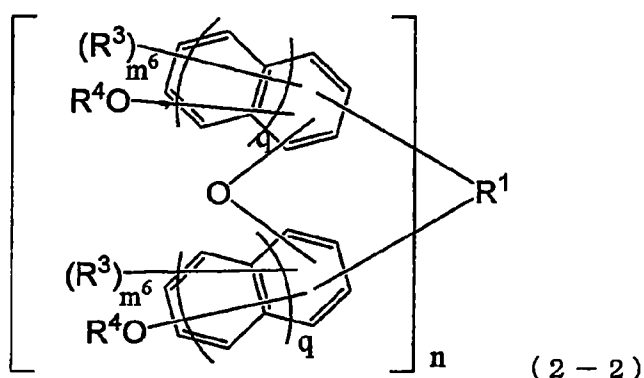
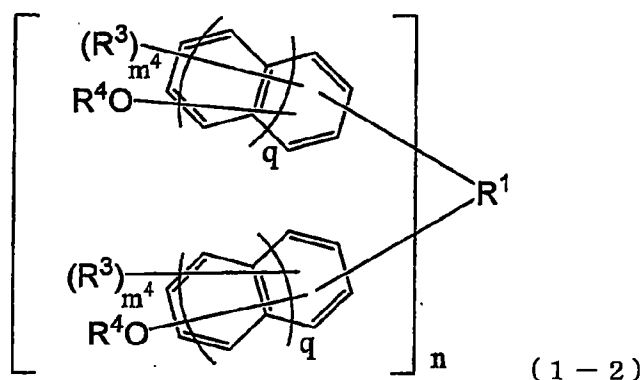
(一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-1) 及式 (2-1) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1-1) 中， m^3 各自獨立地為 1~7 之整數， m^4 各自獨立地為 0~6 之整數， m^3+m^4 為 1~7 之整數，一般式 (2-1) 中， m^5 各自獨立地為 1~6 之整數， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數， m^5+m^6 為 1~6 之整數，一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-1) 及 (2-1) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 R^1 及 R^3 所成之群選出的至

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

少 1 個係含碘原子之基)。

8.如請求項 6 之阻劑組成物，其中，前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (1-2) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (2-2) 所示之化合物，



(一般式 (1-2) 及 (2-2) 中， R^1 為單鍵、或碳數 1~30 之 $2n$ 價的基， R^3 各自獨立地為鹵素原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分枝狀或環狀的烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 2~10 之烯基，且同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 各自獨立地為氫原子或酸解離性基， n 為 1~4 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， n 為 2 以上之整數時， n 個重複單位之構造式可相同或相異，一般式 (1-2) 中，

第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正

m^4 各自獨立地為 0~6 之整數，一般式 (2-2) 中， m^6 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (1-2) 及式 (2-2) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (1-2) 及 (2-2) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 R^1 及 R^3 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

9.如請求項 6~8 中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有溶劑。

10.如請求項 6~8 中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有酸產生劑。

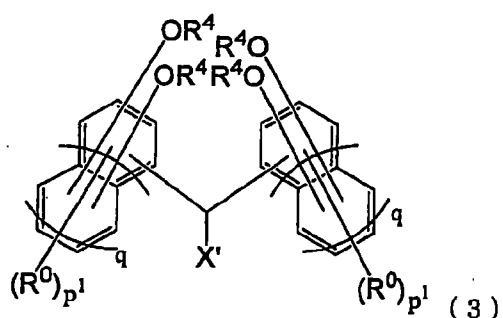
11.如請求項 6~8 中任一項之阻劑組成物，其中，進一步含有酸擴散控制劑。

12.一種阻劑圖型形成方法，其係含有

將如請求項 6~11 中任一項之阻劑組成物塗佈於基板上而形成阻劑膜之步驟、將所形成之阻劑膜予以曝光之步驟、與將已曝光之阻劑膜予以顯像之步驟。

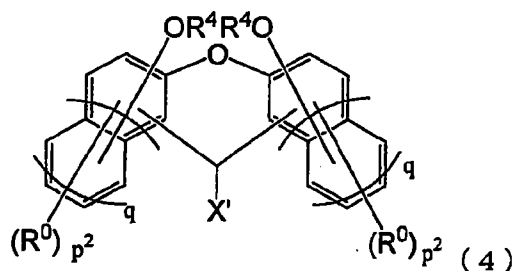
13.如請求項 6 之阻劑組成物，其中，

前述一般式 (1) 所示之化合物為下述一般式 (3) 所示之化合物，前述一般式 (2) 所示之化合物為下述一般式 (4) 所示之化合物，



第 105107773 號

民國 110 年 11 月 17 日修正



(一般式 (3) 及 (4) 中， X' 為氫原子、鹵素原子或碳數 1~18 的 1 價之基， R^0 各自獨立地表示碳數 1~4 之烷基或鹵素原子，同一萘環或苯環中可相同或相異， R^4 為氫原子或酸解離性基，一般式 (3) 中， p^1 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (4) 中， p^2 各自獨立地為 0~5 之整數，一般式 (3) 及 (4) 中， q 各自獨立地為 0 或 1；惟，一般式 (3) 及 (4) 中， R^4 的至少 1 個為酸解離性基，由 X' 及 R^0 所成之群選出的至少 1 個係含碘原子之基)。

14.如請求項 13 之阻劑組成物，其中，前述具交聯反應性之化合物係醛、酮、羧酸、羧酸鹵化物、胺基化合物、亞胺基化合物、異氰酸酯或含不飽和烴基之化合物。