

公告本

發明專利說明書

平成19年2月8日修正第2頁

TP19001

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94107770

(2007年2月8日修正)頁

※申請日期：94.3.15

※IPC分類：G03F7/39, 7/20

一、發明名稱：(中文/英文)

浸漬曝光用正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR IMMERSION EXPOSURE AND
PATTERN-FORMING METHOD USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

古森重隆

KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布2丁目26番30號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 稻部陽樹(稻部陽樹)/INABE, HARUKI

2. 漢那慎一/KANNA, SHINICHI

3. 神田博美/KANDA, HIROMI

國籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2004.03.18 特願 2004-078857

2. 日本 2004.08.12 特願 2004-235259

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種浸漬曝光用正型光阻組成物包括：(A)一種含至少一種具有氟原子之重複單位且因酸之作用而增加樹脂在鹼顯影劑中溶解度之樹脂；及(B)一種在以光化射線與放射線之一照射時可產生酸之化合物。

六、英文發明摘要：

A positive resist composition for immersion exposure comprises: (A) a resin containing at least one repeating unit having a fluorine atom and increasing a solubility of the resin in an alkali developer by an action of an acid; and (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation with one of an actinic ray and radiation.

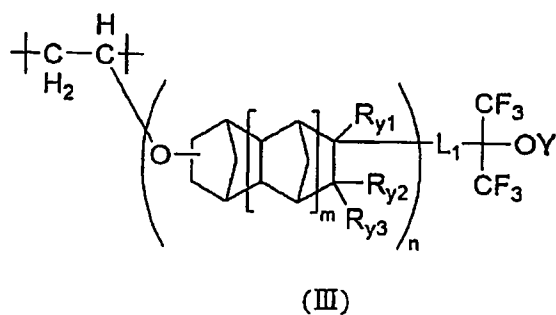
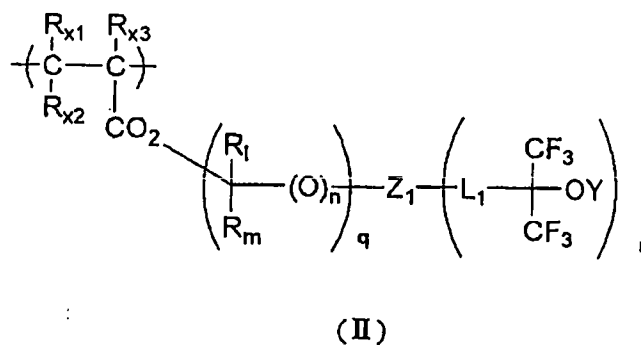
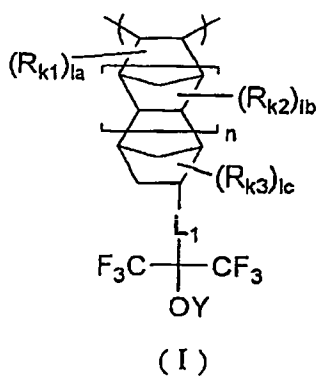
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體（例如 IC）製程、液晶、加熱頭等之電路板製造中、及其他光製造微影術程序中之光阻組成物，而且本發明亦關於一種使用此光阻組成物之圖案形成方法。特別地，本發明關於一種適合用於以浸漬投射曝光裝置（其使用 300 奈米或更短之遠紫外線作為光源）曝光之光阻組成物，及一種使用此光阻組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

隨著半導體元件尺寸精細化之進展，將曝光光源之波長減短及增大投射透鏡之數值孔徑已大有進步，而且現已發展使用波長為 193 奈米之 ArF 準分子雷射作為光源，NA 為 0.84 之曝光裝置。如所周知，其可由以下方程式表示：

$$(\text{解析度}) = k_1 \cdot (\lambda / \text{NA})$$

$$(\text{焦點深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / \text{NA}^2$$

其中 λ 為曝光光源之波長，NA 為投射透鏡之數值孔徑，及 k_1 與 k_2 為關於此程序之係數。

為了藉由將波長減短而進一步提高解析度，已研究以波長為 157 奈米之 F₂ 準分子雷射作為光源之曝光裝置，但是用於此曝光裝置以減短波長之透鏡之材料及光阻材料極為有限，使得實現合理之裝置與材料之製造成本及品質穩定非常困難，結果，可能錯失在合理時間內獲得充分性能及穩定性之曝光裝置及光阻。

至於增加光學顯微鏡解析度之技術，習知上已知所謂之浸漬法，其將投射透鏡與樣品之間充填高折射率液體（以下亦稱為「浸漬液體」）。

至於「浸漬效果」，在浸漬之情形，以上之解析度及焦點深度可由以下方程式表示，其取 λ_0 為空氣中曝光波長， n 為浸漬液體相對空氣之折射率，及 $NA_0 = \sin\theta$ ， θ 為光線之會聚半角：

$$(\text{解析度}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦點深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

即，浸漬效果等於使用波長為 $1/n$ 之曝光波長之情形。換言之，在具有相同 NA 之投射光學系統之情形，焦點深度可因浸漬而增至 n 倍。其對各種圖案形狀均有效，而且可組合超高解析度技術，如相偏移法或變形照明法。

至於使用此效果轉移半導體元件之微米精細圖案之裝置，已知JP-A-57-153433及JP-A-7-220990號專利，但是這些專利中並未揭示適合浸漬曝光技術之光阻。

在JP-A-10-303114號專利中應注意，由於曝光裝置之波表面像差，浸漬液體折射率之變化造成投射影像退化，因此控制浸漬液體折射率為重要的，而且揭示將浸漬液體折射率之溫度係數控制於特定範圍，及具添加劑之水（用以降低表面張力或提高表面活性程度）為較佳之浸漬液體。然而，其未揭示指定添加劑且亦未討論適合用於浸漬曝光技術之光阻。

浸漬曝光之最新技術進度報告於 SPIE Proc., 4688, 11

(2002)，及 J. Vac. Sci. Technol. B, 17 (1999)。在使用 ArF 準分子雷射作為光源時，關於處理安全性，在 193 奈米處之穿透率與折射率，純水（在 193 奈米處之折射率：1.44）被認為最有希望。在使用 F₂ 準分子雷射作為光源時，因在 157 奈米處之穿透率與折射率間平衡而討論含氟溶液，但是由環境安全性之觀點，尚未發現充分令人滿意之溶液。由浸漬效果程度及光阻完整程度，在 ArF 曝光裝置中最優先為進行浸漬曝光技術。

自 KrF 準分子雷射（248 奈米）用光阻問世後，使用稱為化學放大之影像形成方法作為光阻影像形成方法，以補償因光吸收造成之敏感度降低。舉例解釋正型化學放大之影像形成方法，其為使光阻曝光而使曝光區域中之酸產生劑分解因而產生酸，藉曝光後烘烤（PEB：後曝光烘烤）利用產生之酸作為反應性觸媒而將鹼不溶基改變成鹼溶基，及藉鹼顯影去除曝光區域。

在浸漬曝光中，光阻膜係通過光罩及光阻膜與光學透鏡間之浸漬液體曝光，而將光罩圖案轉移至光阻膜，但是預期在曝光同時或之後在光阻內部造成之化學反應（酸觸媒型脫附保護反應、顯影反應）可能受浸漬液體浸漬至光阻膜內部影響。然而，此影響程度及機構尚未知。

在將化學放大型光阻應用於浸漬曝光技術時，光阻表面上在曝光時產生之酸移動至浸漬液體，而且改變曝光區域表面之酸濃度。其係推定為非常類似曝光區域中之酸去活化，其乃在曝光與 PEB 間之時間延遲（PED：後曝光時

間延遲)時，因來自環境之數 ppb 之殘量鹼污染所造成，其成為化學放大正型光阻顯影開始時之問題，但是浸漬曝光對光阻之影響及其機構尚不明確。在使通常在乾曝光中不造成微影術問題之化學放大光阻接受浸漬曝光時，可見到敏感度相對於一般乾曝光時間退化，而且需要改良。此外，如果在浸漬曝光時大量酸自光阻表面溶離至浸漬液體中，則預期曝光裝置之物鏡受污染，因此需要將所產生酸之溶離降至最小。

【發明內容】

關於上述習知浸漬曝光技術之問題，本發明之目的為提供一種適合浸漬曝光之光阻，其敏感度退化相較於乾蝕刻較小，而且酸溶離至浸漬液體極低。

以上之本發明目的已藉具有以下組成之浸漬曝光用正型光阻組成物達成。

(1) 一種浸漬曝光用正型光阻組成物，其包括：

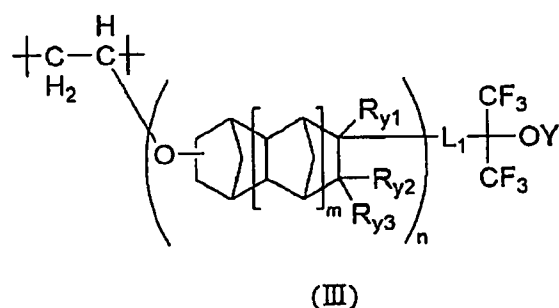
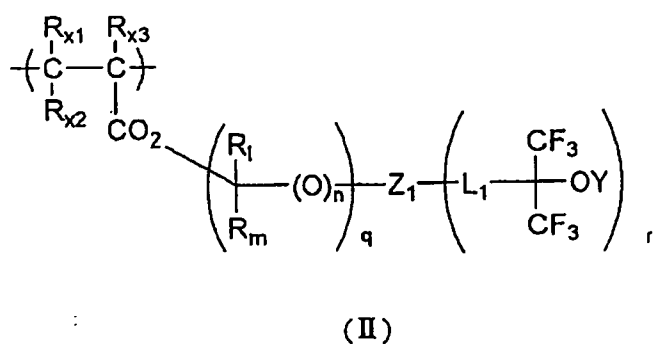
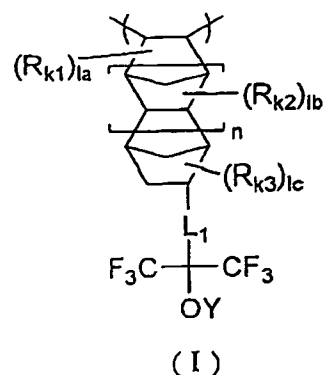
(A) 一種含至少一種具有氟原子之重複單位且因酸之作用而增加樹脂在鹼顯影劑中溶解度之樹脂；及

(B) 一種在以光化射線與放射線之一照射時可產生酸之化合物。

(2) 如以上第(1)項所述之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有氟原子之重複單位所含之氟原子數量為每個重複單位 6 或更多個。

(3) 如以上第(1)或(2)項所述之浸漬曝光用正型光阻

組成物，其中樹脂(A)所含之具有氟原子之重複單位為至少一種選自式(I)、(II)與(III)之重複單位：

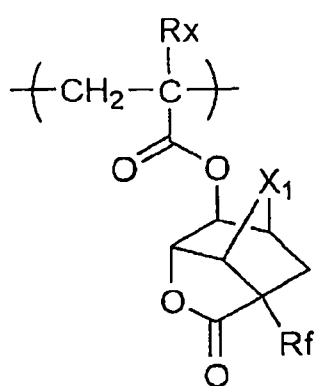


在式(I)中， R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 各獨立地表示鹵素原子、烷基或烷氧基； $1a$ 表示0至2之整數， $1b$ 表示0至6之整數，及 $1c$ 表示0至7之整數； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； n 表示0或1；及 Y 表示氫原子或有機基；

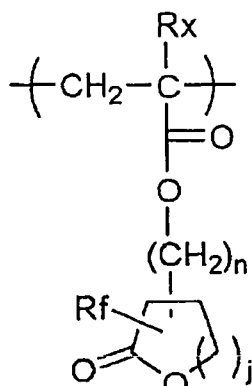
在式(II)中， R_{x1} 、 R_{x2} 與 R_{x3} 各獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、烷基、或 $-L_3-C(R_{f1})(R_{f2})Ra$ ； R_{f1} 與 R_{f2} 各獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為 R_{f1} 與 R_{f2} 至少之一表示氟原子或氟烷基； Ra 表示氫原子或羥基； L_3 表示單鍵、伸烷基、 $-CH_2-O-$ 、或 $-CH_2-COO-$ ； R_1 與 R_m 各獨立地表示氫原子或烷基； Z_1 表示單鍵、伸烷基、環伸烷基、或伸芳基； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； n 及 q 各自獨立代表0或1； r 表示1至6之整數；及 Y 表示氫原子或有機基；

在式(III)中， R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 各獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、烷基、芳基、烷氧基、或芳烷基； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； Y 表示氫原子或有機基；及 m 與 n 各獨立地表示 0 或 1。

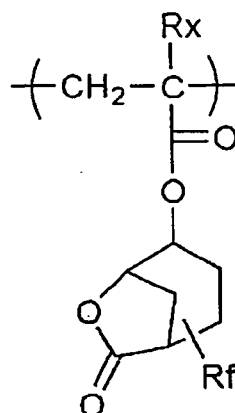
(4) 如以上第(1)、(2)或(3)項所述之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中樹脂(A)所含之具有氟原子之重複單位為至少一種選自式(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、與(IX)之重複單位：



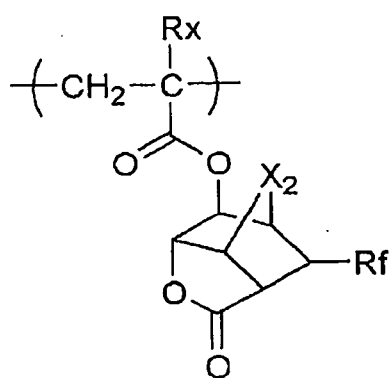
(IV)



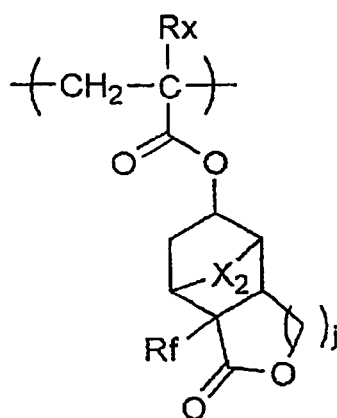
(V)



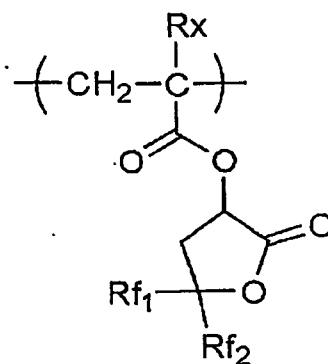
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

其中 X_1 表示氧原子或硫原子； X_2 表示亞甲基、氧原子或硫原子； R_x 表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、烷基、或 $-L_3-CR_a$ ； L_3 表示伸烷基、 $-CH_2O-$ 、或 $-CH_2O(C=O)-$ ； R_a

表示羥基、內酯基或氟烷基； R_f 、 R_{f1} 與 R_{f2} 各獨立地表示具有至少一個或多個氟原子之基，而且 R_{f1} 與 R_{f2} 可彼此鍵聯形成具有 $-(CF_2)_{n1}-$ 之環； n_1 表示1或更大之整數；及 j 表示1至3之整數。

(5) 如以上第(1)至(4)項任一項所述之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有氟原子之重複單位係以10莫耳%至30莫耳%之量含於樹脂(A)中。

(6) 一種形成圖案之方法，其包括：以如以上第(1)至(5)項任一項所述之浸漬曝光用正型光阻組成物形成光阻膜；藉浸漬曝光將此光阻膜曝光以形成曝光之光阻膜；及將此經曝光之光阻膜顯影。

【實施方式】

以下詳述用於本發明之化合物。

在本說明書中所述之名詞基（原子基），未指明經取代或未取代之敘述包括無取代基之基及具取代基之基。例如，「烷基」不僅包括無取代基之烷基（未取代烷基），亦包括具取代基之烷基（經取代烷基）。此外， $-C(R_1R_2R_3)$ 或 $-CR_1R_2R_3$ 表示其中 R_1 、 R_2 與 R_3 表示之基各經單鍵鍵結至碳原子之基。

(A)具有氟原子且因酸之作用而增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂：

本發明之光阻組成物含一種含至少一種具有氟原子之重複單位且可因酸之作用增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂（以下亦稱為含氟樹脂）。藉由使用含氟樹脂作為含於此

光阻組成物中之樹脂，在浸漬曝光時可減少酸自光阻表面溶離至浸漬液體。結果可防止敏感度退化。

可因酸之作用增加在鹼顯影劑中溶解度之樹脂為在主鏈或側鏈上或在主鏈與側鏈上具有可因酸之作用分解之基（以下亦稱為「酸可分解基」）之樹脂。這些樹脂中，在側鏈上具有可因酸之作用分解之基之樹脂更佳。較佳之可因酸之作用分解之基為以可因酸之作用脫附之基取代-COOH基或-OH基之氫原子而得之基。在本發明中，使用縮醛基及三級酯基作為酸可分解基。

至於具有氟原子之重複單位，較佳為每個重複單位所含之氟原子為3至21個，而且更佳為6至18個。

此外，含氟樹脂含至少一種具有氟原子之重複單位，而且較佳為在任何組成聚合物之重複單位中具有脂環烴結構。至於此脂環烴基，可例示為具有單環、雙環、三環、或四環主幹之基。碳原子數量較佳為6至30個，特佳為7至25個。

此脂環烴基中，脂環部份之結構（脂環結構）之實例示於以下。



(1)



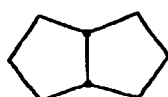
(2)



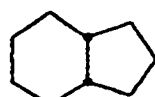
(3)



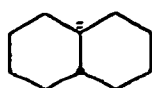
(4)



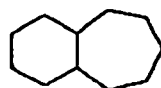
(5)



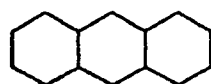
(6)



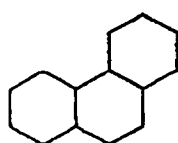
(7)



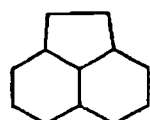
(8)



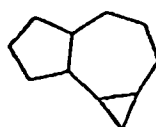
(9)



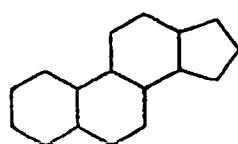
(10)



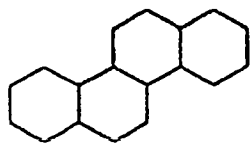
(11)



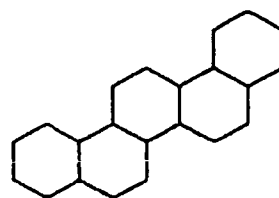
(12)



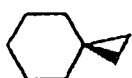
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



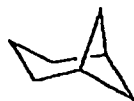
(18)



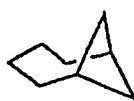
(19)



(20)



(21)



(22)



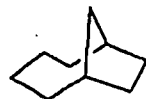
(23)



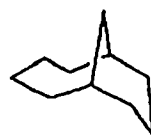
(24)



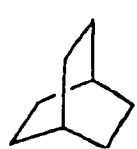
(25)



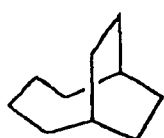
(26)



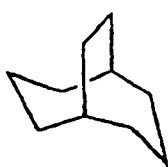
(27)



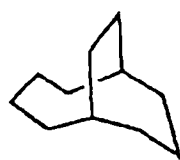
(28)



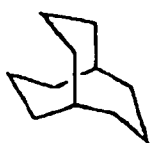
(29)



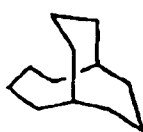
(30)



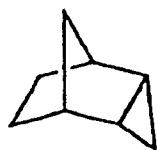
(31)



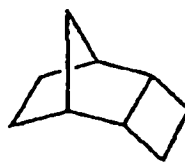
(32)



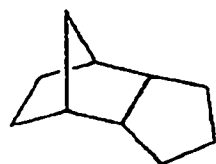
(33)



(34)



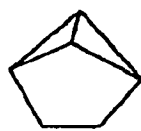
(35)



(36)



(37)



(38)



(39)



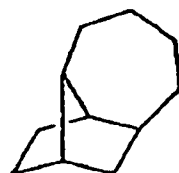
(40)



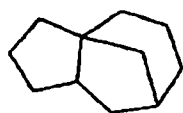
(41)



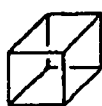
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



(47)



(48)



(49)



(50)

在本發明中，至於較佳之脂環部份，可例示為金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降苈烷基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸

基、與環十二碳基。更佳之基為金剛烷基、十氫萘殘基、降萘烷基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二碳基、與三環癸基。

至於這些脂環烴基之取代基，可例示為烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、與烷氧基羰基。

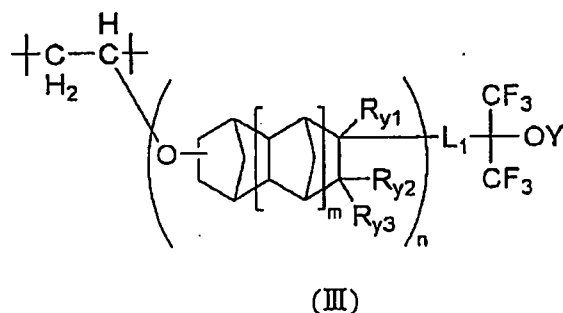
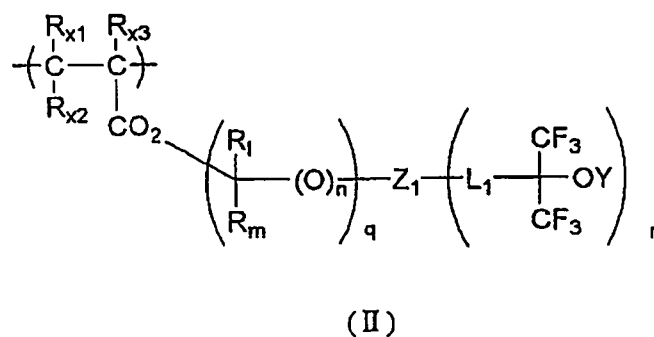
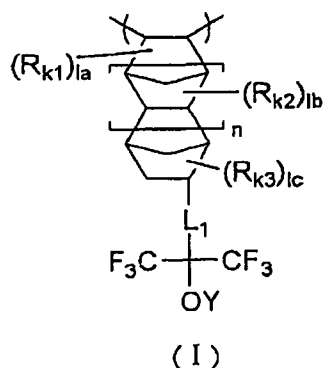
至於烷基，較佳為低碳烷基，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、與丁基，而且更佳為甲基、乙基、丙基、與異丙基。至於烷氧基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。

這些取代基可進一步經羥基、鹵素原子或烷氧基取代。

氟原子可在脂環烴基上直接取代，或可經由進一步取代基而取代。

較佳為具有氟原子之重複單位為至少一種選自以下式

(I)、(II)或(III)表示之重複單位：



在式(I)中， R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 各獨立地表示鹵素原子、烷基或烷氧基； $1a$ 表示0至2之整數， $1b$ 表示0至6之整數，及 $1c$ 表示0至7之整數； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； n 表示0或1；及 Y 表示氫原子或有機基；

在式(II)中， R_{x1} 、 R_{x2} 與 R_{x3} 各獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、烷基、或 $-L_3-C(R_{f1})(R_{f2})Ra$ ； R_{f1} 與 R_{f2} 各獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為 R_{f1} 與 R_{f2} 至少之一表示氟原子或氟烷基； Ra 表示氫原子或羥基； L_3 表示單鍵、伸烷基、 $-CH_2-O-$ 、或 $-CH_2-COO-$ ； R_1 與 R_m 各獨立地表示氫原子或烷基； Z_1 表示單鍵、伸烷基、環伸烷基、或伸芳基； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； r 表示1至6之整數；及 Y 表示氫原子或有機基；

在式(III)中， R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 各獨立地表示氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、烷基、芳基、烷氧基、或芳烷基； L_1 表示單鍵或二價鍵聯基； Y 表示氫原子或有機基；及 m 與 n 各獨立地表示0或1。

在式(I)中，至於 R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 表示之鹵素原子，可例示為氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子，而且氟原子較佳。

R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 表示之烷基可具有取代基，而且具有1至8個碳原子之烷基較佳，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。 R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 表示之烷基較佳為經氟原子取代及具有1至8個，較佳為1或2個，而且更佳為1個碳原子之烷基。其氫原子均經

氟原子取代之全氟烷基較佳。

R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 表示之烷氧基可具有取代基，而且具有 1 至 8 個碳原子之烷氧基較佳，例如，可例示為甲氧基、乙氧基、丙氧基、與正丁氧基。

至於 R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 表示之烷基與烷氧基可具有之取代基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基、鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、與硝基。

R_{k1} 、 R_{k2} 與 R_{k3} 各較佳為表示鹵素原子或經氟取代之烷基，而且特佳為表示氟原子或三氟甲基。

$1a$ 表示 0 至 2 之整數， $1b$ 表示 0 至 6 之整數，及 $1c$ 表示 0 至 7 之整數，較佳為 $1a$ 表示 0， $1b$ 表示 0，及 $1c$ 表示 0 至 3 之整數。

至於 L_1 表示之鍵聯基，例如，例示為伸烷基、環伸烷基、伸烯基、伸芳基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R_{22a}-$ 、 $-O-C(=O)-R_{22b}-$ 、 $-C(=O)-R_{22c}-$ 、與 $-C(=O)-N(R_{22d})-R_{22e}-$ 。 R_{22a} 、 R_{22b} 、 R_{22c} 、與 R_{22e} 各獨立地表示二價伸烷基、環伸烷基、伸烯基、或伸芳基，其各可具有單鍵、醚基、酯基、醯胺基、胺甲酸酯基、或脲基。 R_{22d} 表示氫原子、烷基（較佳為具有 1 至 5 個碳原子）、環烷基（較佳為具有 3 至 10 個碳原子）、芳烷基（較佳為具有 7 至 10 個碳原子）、或芳基（較佳為具有 6 至 10 個碳原子）。

伸烷基較佳為具有 1 至 8 個碳原子之直鏈或分支伸烷基，例如，可例示為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、

伸己基、與伸辛基。

環伸烷基較佳為具有 5 至 12 個碳原子之環烷基，例如，可例示為單環殘基，例如，環伸戊基與環伸己基，及多環殘基，例如，降萘烷主幹與金剛烷主幹。

伸烯基較佳為具有 2 至 6 個碳原子之伸烯基，例如，可例示為伸乙烯基、伸丙烯基與伸丁烯基。

伸芳基較佳為具有 6 至 15 個碳原子之伸芳基，例如，可例示為伸苯基、甲伸苯基與伸萘基。

至於 L_1 表示之二價鍵聯基可具有之取代基，可例示為鹵素原子，例如，氟原子與氯原子，而且較佳為氟原子。

L_1 較佳為表示單鍵、亞甲基或 -O- 基。

X 表示之伸烷基為具有 1 至 8 個碳原子之伸烷基，例如，可例示為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、與伸辛基。

X 表示之伸烯基為具有 2 至 6 個碳原子之伸烯基，例如，可例示為伸乙烯基、伸丙烯基與伸丁烯基。

X 表示之環伸烷基為具有 5 至 8 個碳原子之環烷基，例如，可例示為環伸戊基與環伸己基。

X 表示之伸芳基為具有 6 至 15 個碳原子之伸芳基，例如，可例示為伸苯基、甲伸苯基與伸萘基。

Y 表示之有機基包括酸可分解有機基與酸不可分解有機基，而且此有機基較佳為具有 1 至 30 個碳原子。至於 Y 表示之酸可分解有機基，例如，可例示為 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、與 $-Xa-COO-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$

。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、與 R_{16a} 各獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基。

R_{14a} 與 R_{15a} 各獨立地表示氫原子或烷基。

此外， R_{11a} 、 R_{12a} 與 R_{13a} 之二及 R_{14a} 與 R_{15a} 與 R_{16a} 之二各可鍵結形成環。

Xa 表示單鍵、伸烷基、環伸烷基、伸烯基、或伸芳基。

。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、 R_{14a} 、 R_{15a} 、與 R_{16a} 表示之烷基為可具有取代基之具有 1 至 8 個碳原子之烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、與氟烷基（例如，單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基）。氟烷基中最佳為三氟甲基。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、與 R_{16a} 表示之環烷基可具有取代基，而且可為單環或多環。至於單環基，較佳為具有 3 至 8 個碳原子之環烷基，例如，可例示為環丙基、環戊基、環己基、環丁基、與環辛基。至於多環基，較佳為具有 6 至 20 個碳原子之環烷基，例如，可例示為金剛烷基、降萘烷基、異萘烷基、萘基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸基、四環十二碳基、與雄甾烷基。此外，環烷基中之一部份碳原子可經雜原子取代，例如，氧原子。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、與 R_{16a} 表示之芳基可具有取代基，而且具有 6 至 10 個碳原子之芳基較佳，例如，可例示為苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒽基

、與 9,10-二甲氧基蒽基。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、與 R_{16a} 表示之芳烷基可具有取代基，而且具有 7 至 12 個碳原子之芳烷基較佳，例如，可例示為苄基、苯乙基與蔡甲基。

R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、與 R_{16a} 表示之烯基可具有取代基，而且具有 2 至 8 個碳原子之烯基較佳，例如，可例示為乙烯基、烯丙基、丁烯基、與環己烯基。

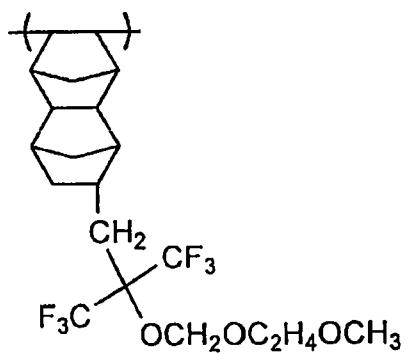
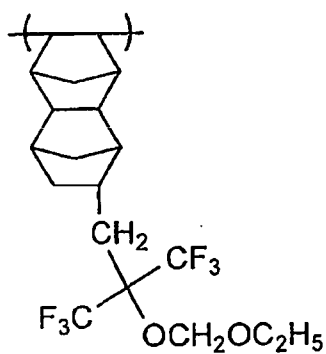
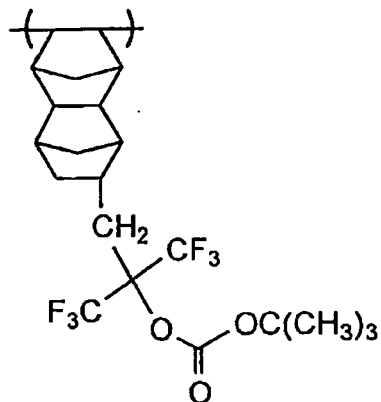
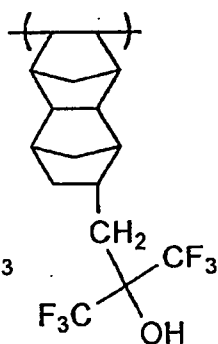
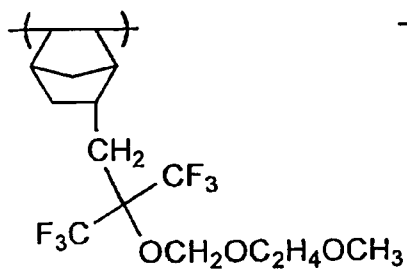
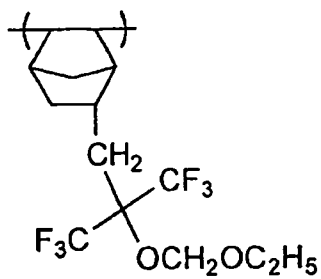
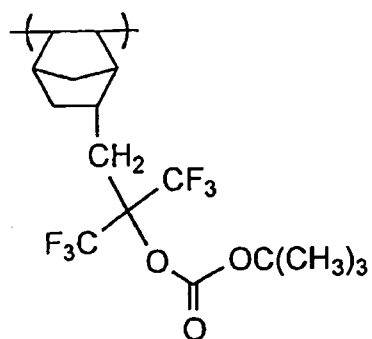
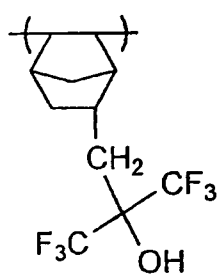
至於 R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} 、 R_{14a} 、 R_{15a} 、與 R_{16a} 可具有之取代基，可例示為烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醚基、醚氧基、烷氧基羰基、氰基、與硝基。

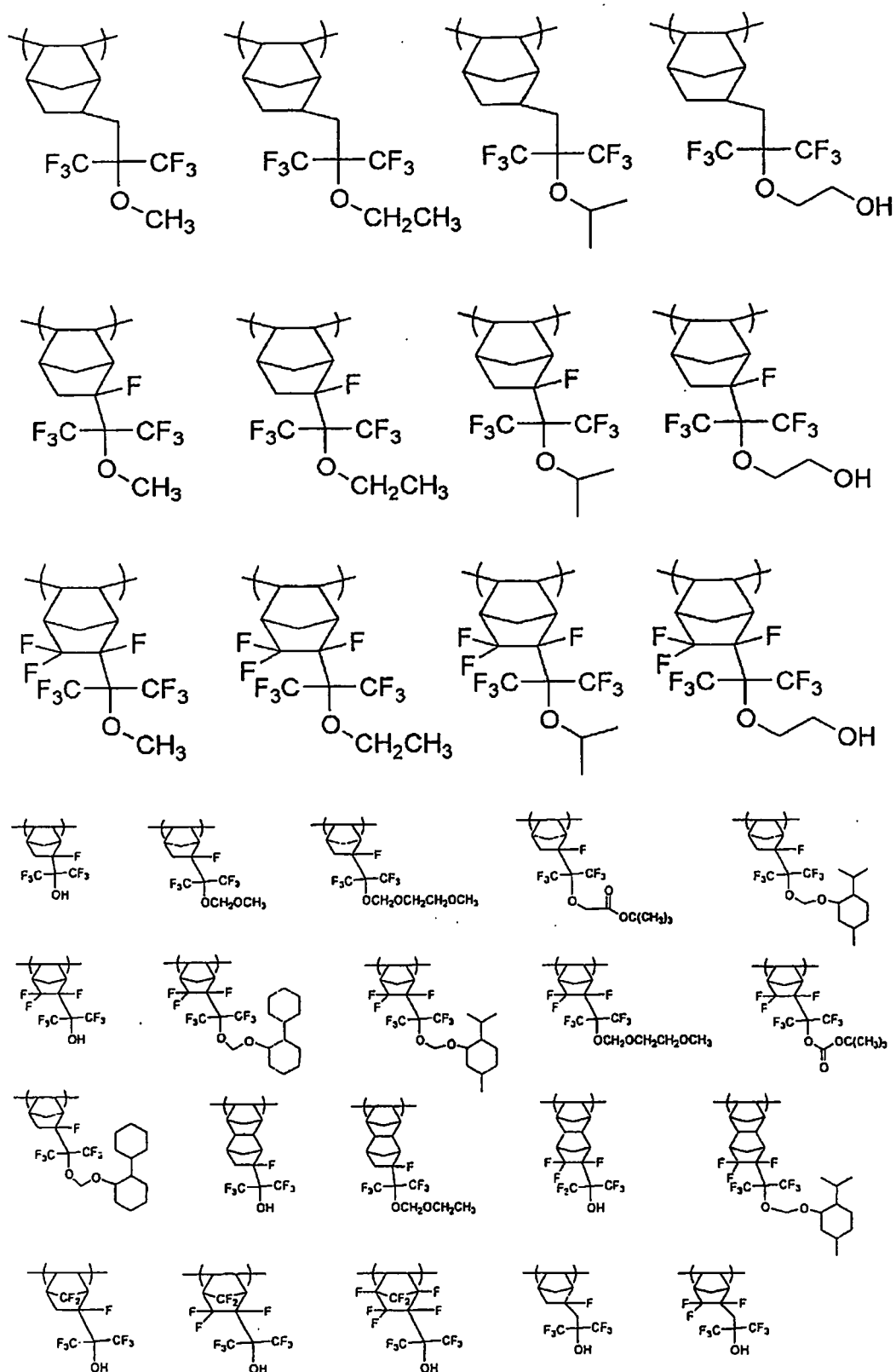
至於 Y 表示之較佳酸可分解有機基之指定實例，較佳地例示為第三烷基，例如，第三丁基、第三戊基、1-烷基-1-環己基、2-烷基-2-金剛烷基、2-金剛烷基-2-丙基、與 2-(4-甲基環己基)-2-丙基，縮醛基，例如，1-烷氧基-1-乙氧基、1-烷氧基-1-甲氧基、與四氫呋喃基，第三烷基羰基，及第三烷基羰基甲基。

Y 表示之酸不可分解有機基為不因酸之作用分解之有機基，而且可例示為不因酸之作用分解之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯胺基、與氰基。烷基較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、與辛基。環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，例如，可例示為環丙基、環丁基、環己基、

與金剛烷基。芳基較佳為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，例如，可例示為苯基、萘基與蒽基。芳烷基較佳為具有 6 至 12 個碳原子之芳烷基，例如，可例示為苄基、苯乙基與異丙苯基。烷氧基與烷氧基羰基中之烷氧基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基，例如，可例示為甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、與異丁氧基。

式 (I) 表示之較佳重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。





在式(II)中，至於 R_{x1} 、 R_{x2} 與 R_{x3} 表示之烷基，可例示為式(I)中 R_{k1} 至 R_{k3} 表示之相同烷基。

在 R_{x1} 、 R_{x2} 與 R_{x3} 各表示 $-L_3-C(R_{f1})(R_{f2})Ra$ 時，至於 R_{f1} 與 R_{f2} 表示之烷基，可例示為式(I)中 R_{k1} 至 R_{k3} 表示之相同烷基。

至於 L_3 表示之伸烷基，可例示為式(I)中 L_1 表示之相同二價伸烷基。

至於 R_1 與 R_m 表示之烷基，具有 1 至 3 個碳原子之烷基較佳，而且特別地例示為甲基、乙基、丙基、異丙基、與氟烷基。未取代烷基中，甲基最佳。至於氟烷基，具有 1 至 4 個碳原子之氟烷基較佳，特別地例示為單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、與九氟丁基，而且最佳為三氟甲基。

至於 Z_1 表示之伸烷基，可例示為式(I)中 L_1 表示之相同二價伸烷基。

Z_1 表示之環伸烷基可具有取代基，而且此環伸烷基可為單環或多環。取代基之實例包括，例如，羥基、烷基、烷氧基、鹵素原子、與氰基。單環環伸烷基為較佳地具有 3 至 8 個碳原子之單環環伸烷基，例如，可較佳地例示為環伸丙基、環伸戊基、環伸己基、環伸庚基、與環伸辛基。多環環伸烷基為較佳地具有 6 至 20 個碳原子之多環環伸烷基，例如，可較佳地例示為金剛烷基、降萘烷基、異萘烷基、蒽基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸基、四環十二碳基、與雄甾烷基作為較佳實例。此外，單環或多環環烷

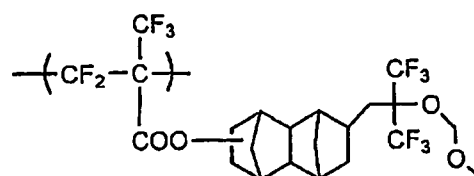
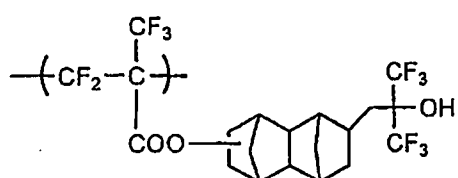
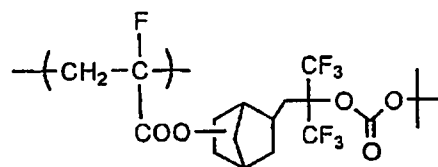
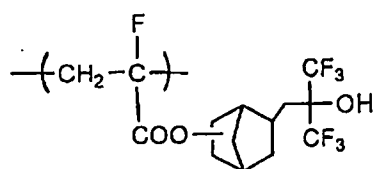
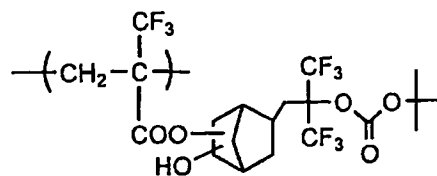
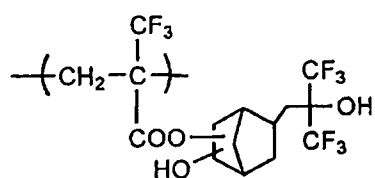
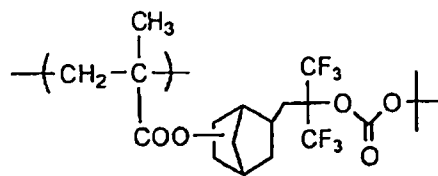
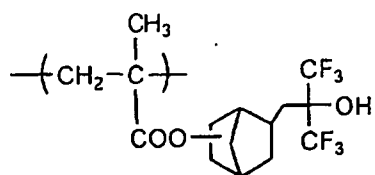
基中之碳原子可經雜原子取代，例如，氧原子。至於環伸烷基之取代基，氟原子較佳，及至於經氟原子取代之環伸烷基（其中至少一個氫原子經氟原子取代之環伸烷基），例如，可例示為全氟環伸丙基、全氟環伸戊基、全氟環伸己基、全氟環伸庚基、與全氟環伸辛基。

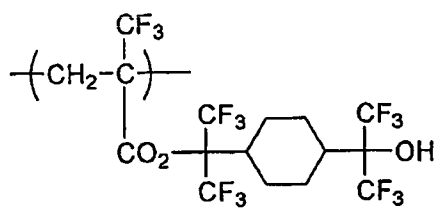
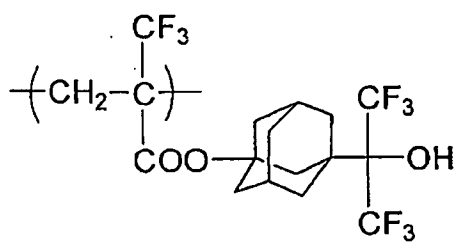
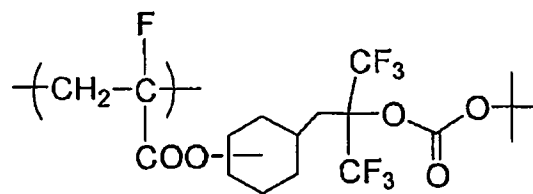
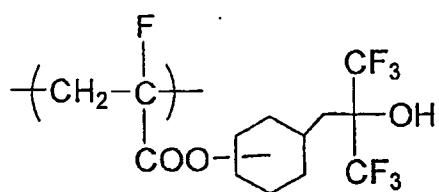
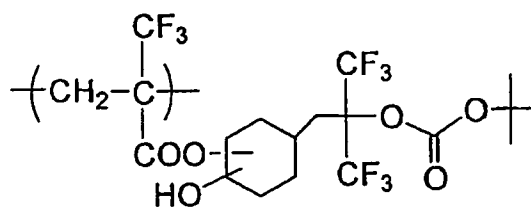
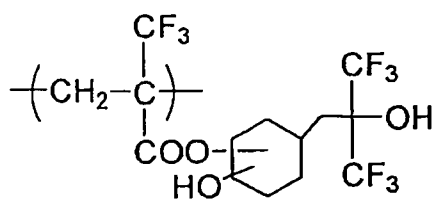
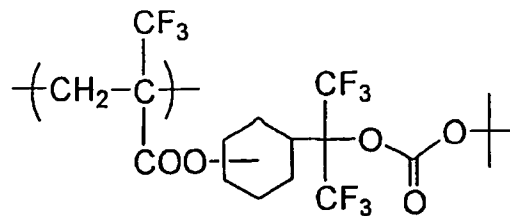
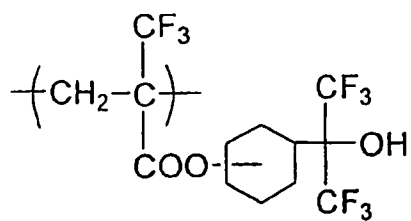
至於 Z_1 表示之伸芳基，具有 4 至 20 個碳原子之伸芳基較佳，例如，可例示為伸苯基、甲伸苯基與伸萘基。

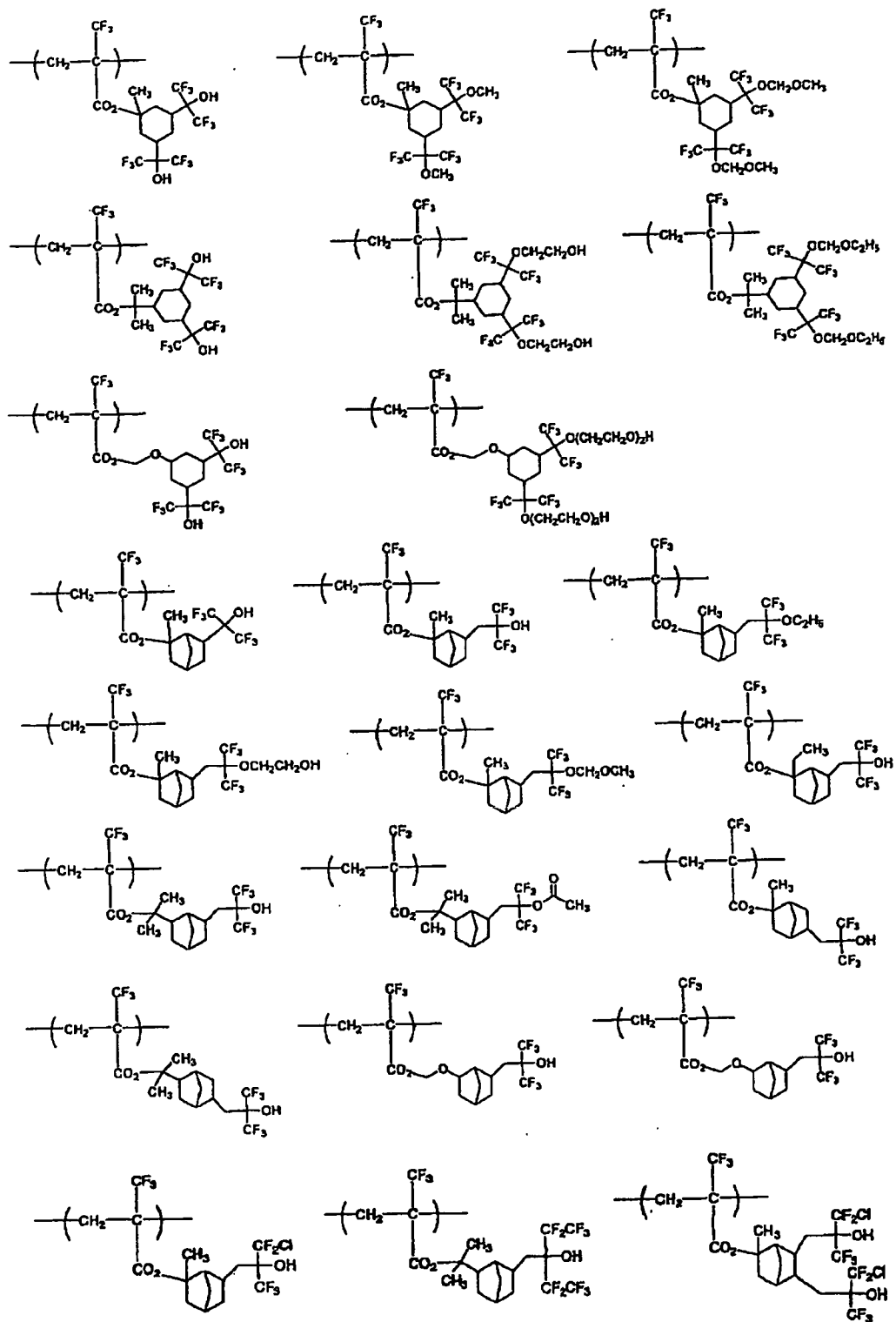
至於 L_1 表示之二價鍵聯基，可例示為式 (I) 中 L_1 表示之相同二價鍵聯基。

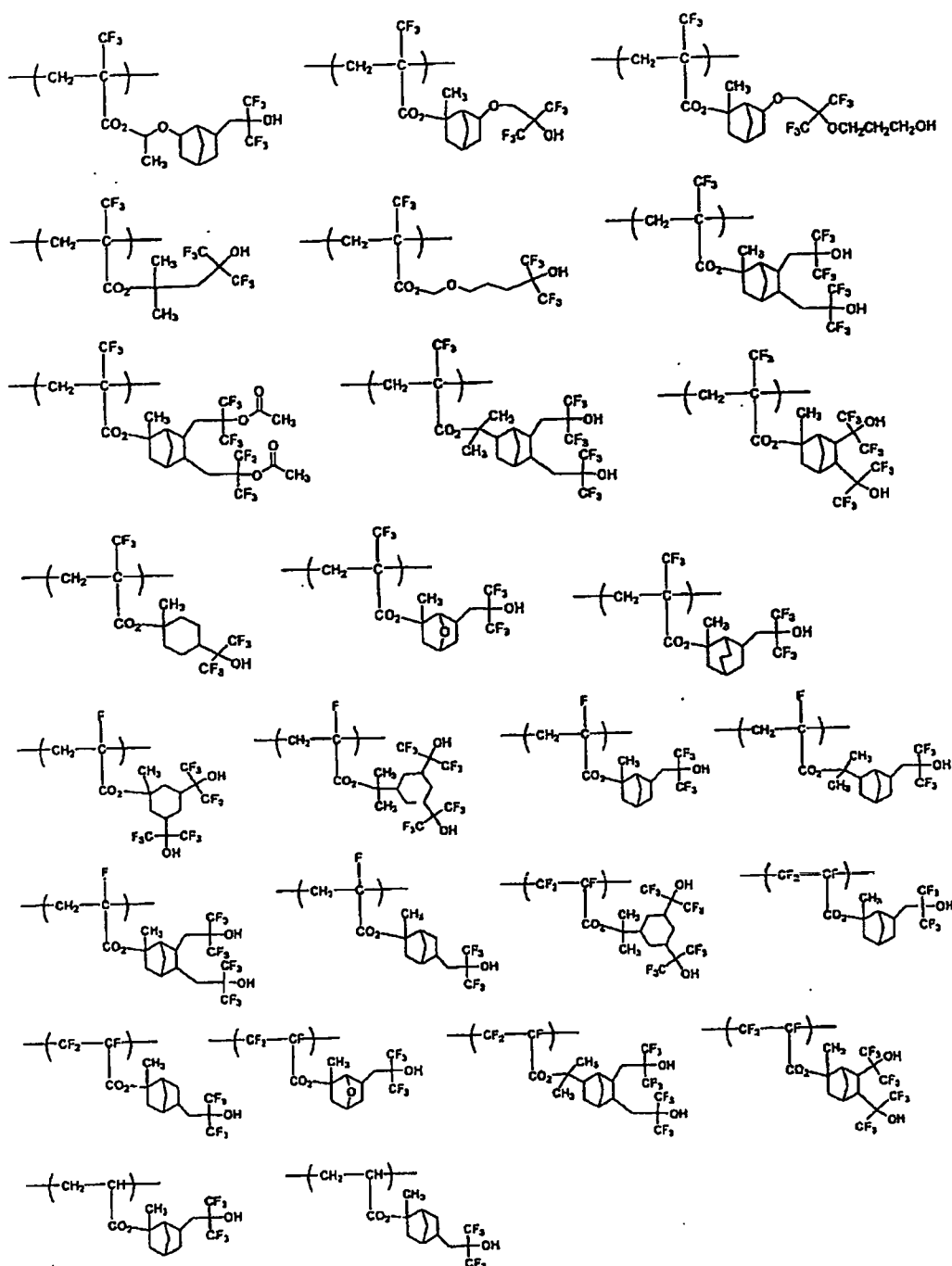
至於 Y 表示之有機基，可例示為式 (I) 中 Y 表示之相同有機基。

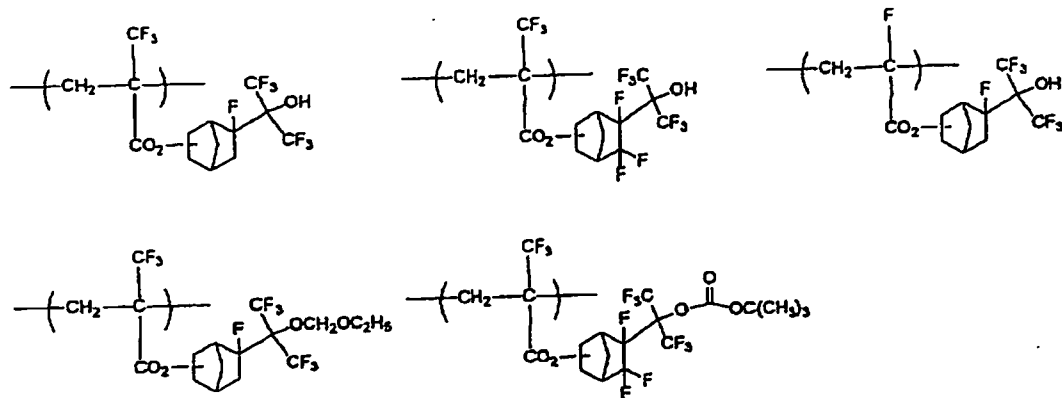
式 (II) 表示之較佳重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。

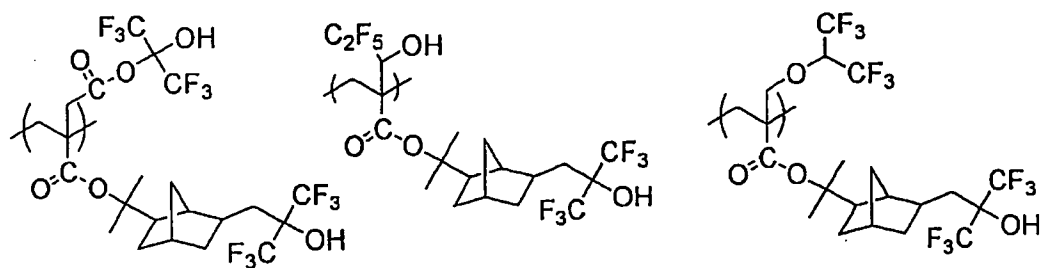
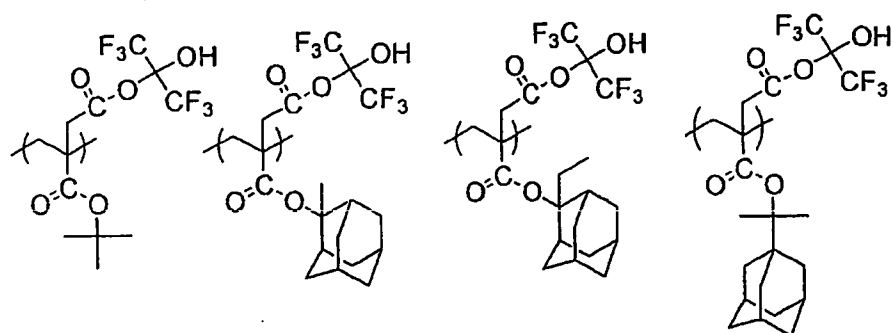
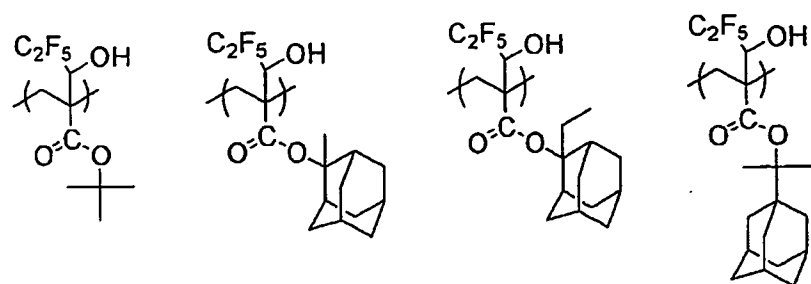
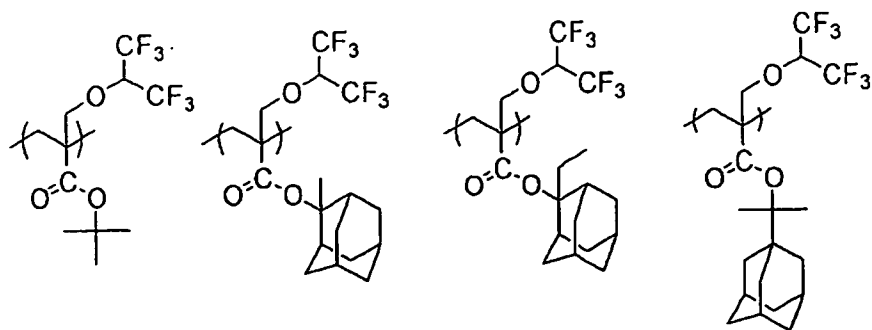


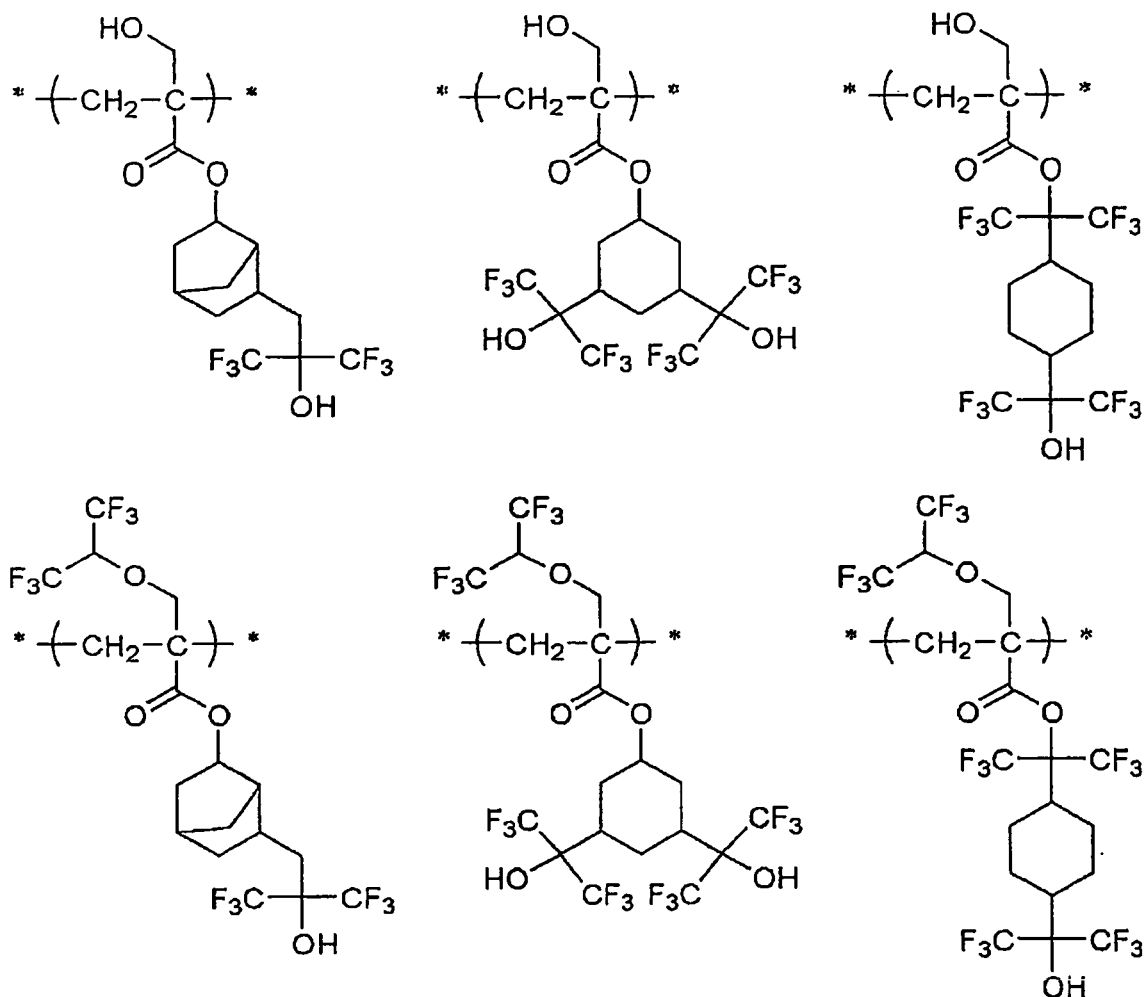












在式 (III) 中，至於 R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 表示之烷基，可例示為式 (I) 中 R_{k1} 表示之相同烷基。

至於 R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 表示之芳基，具有 6 至 10 個碳原子之芳基較佳，例如，可例示為苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒽基、與 9,10-二甲氧基蒽基。

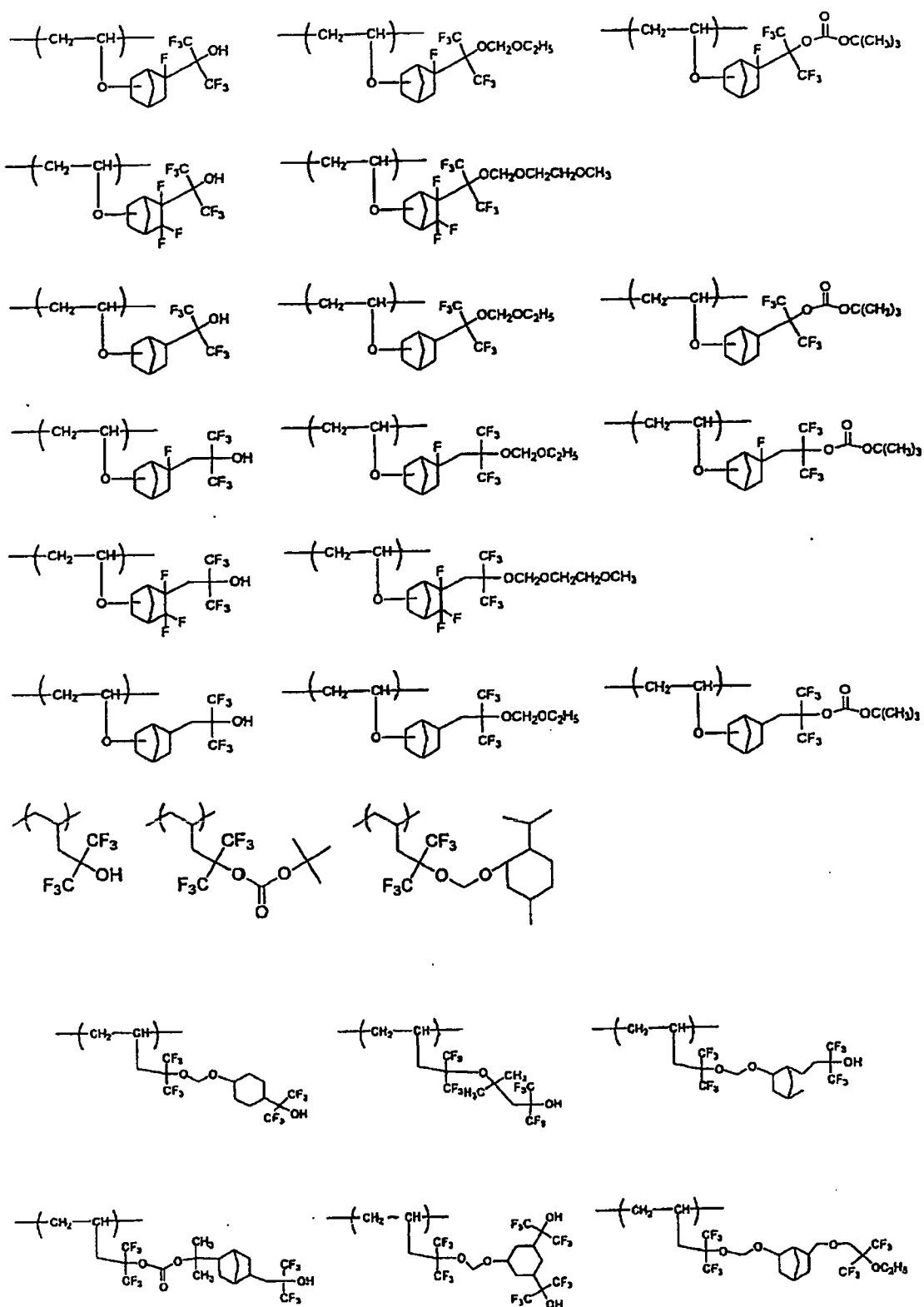
至於 R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 表示之烷氧基，可例示為式 (I) 中 R_{k1} 表示之相同烷氧基。

至於 R_{y1} 、 R_{y2} 與 R_{y3} 表示之芳烷基，具有 7 至 12 個碳原子之芳烷基較佳，例如，可例示為苄基、苯乙基與異丙苯基。

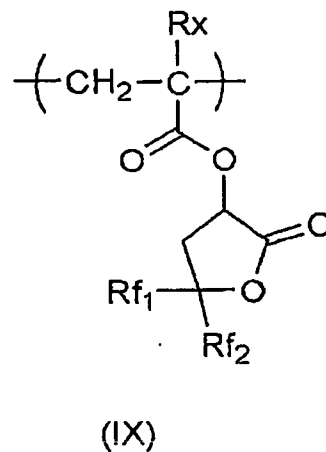
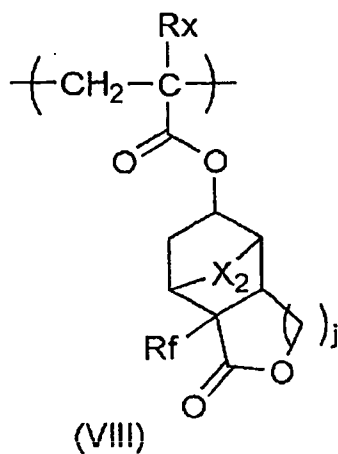
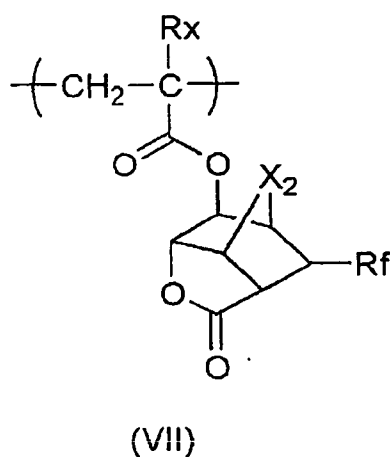
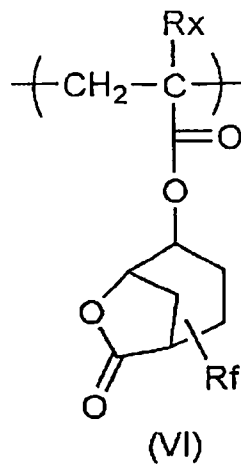
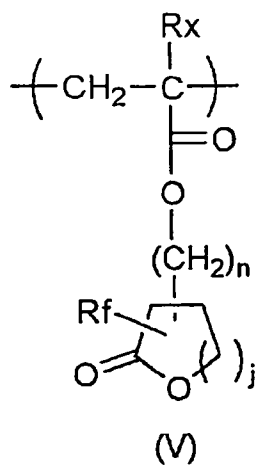
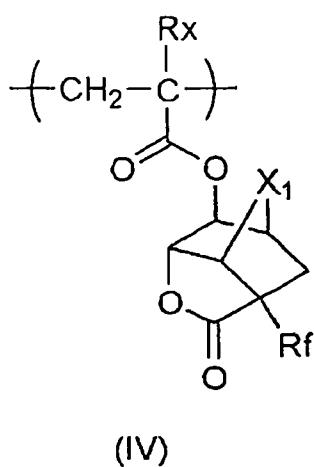
至於 L_1 表示之二價伸烷基，可例示為式(I)中 L_1 表示之相同二價伸烷基。

至於 Y 表示之有機基，可例示為式(I)中 Y 表示之相同有機基。

至於式(III)表示之重複單位之較佳指定實例，例示為以下化合物。



亦較佳爲下式 (IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、與 (IX)
表示之含氟重複單位含於含氟樹脂中。



其中 X_1 表示氧原子或硫原子； X_2 表示亞甲基、氧原子或硫原子； R_x 表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、烷基、或 $-L_3-CR_a$ ； L_3 表示伸烷基、 $-CH_2O-$ 、或 $-CH_2O(C=O)-$ ； R_a 表示羥基、內酯基或氟烷基； R_f 、 R_{f1} 與 R_{f2} 各獨立地表示具有至少一個或多個氟原子之基，而且 R_{f1} 與 R_{f2} 可彼此鍵聯形成具有 $-(CF_2)_{n_1}-$ 之環； n_1 表示 1 或更大之整數；及 j 表示 1 至 3 之整數。

在式 (IV) 至 (IX) 中，至於烷基，可例示為式 (I) 中 R_{k1} 至 R_{k3} 表示之相同烷基，及至於伸烷基，可例示為式 (I) 中 L_1 表示之相同伸烷基。

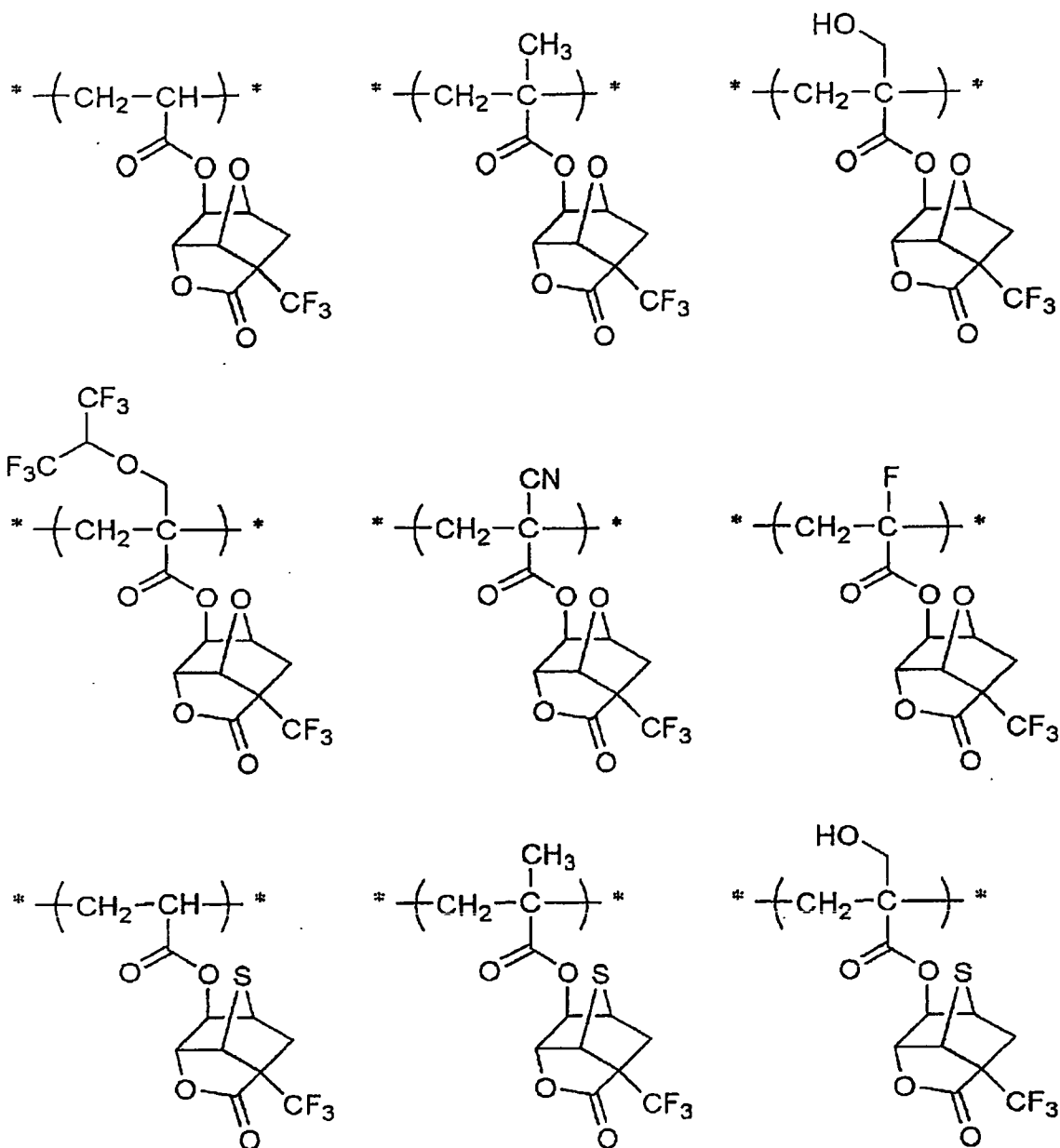
內酯基較佳為具有下式 (Lc) 或任何式 (V-1)、(V-2)

、(V-3)、(V-4)、與(V-5)表示之內酯結構。

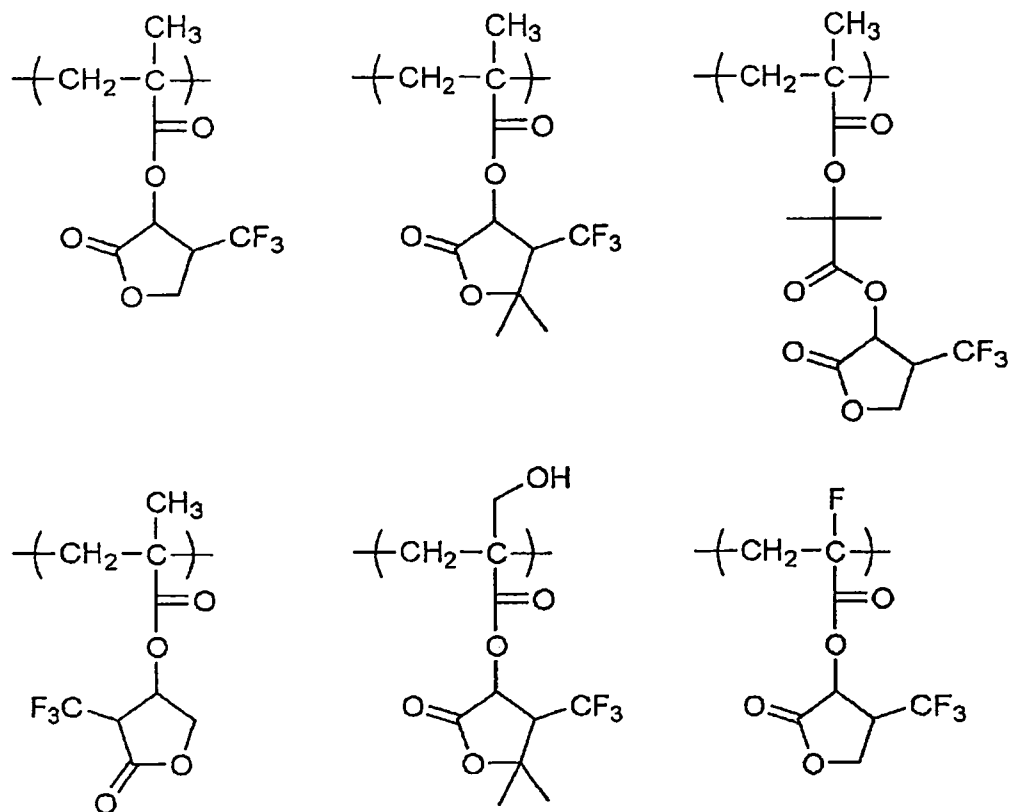
氟烷基較佳為具有 1 至 4 個碳原子，而且特別地例示為單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、六氟異丙基、九氟第三丁基、與三氟異丙基。

n_1 為 1 或更大之整數，較佳為 3 至 6。

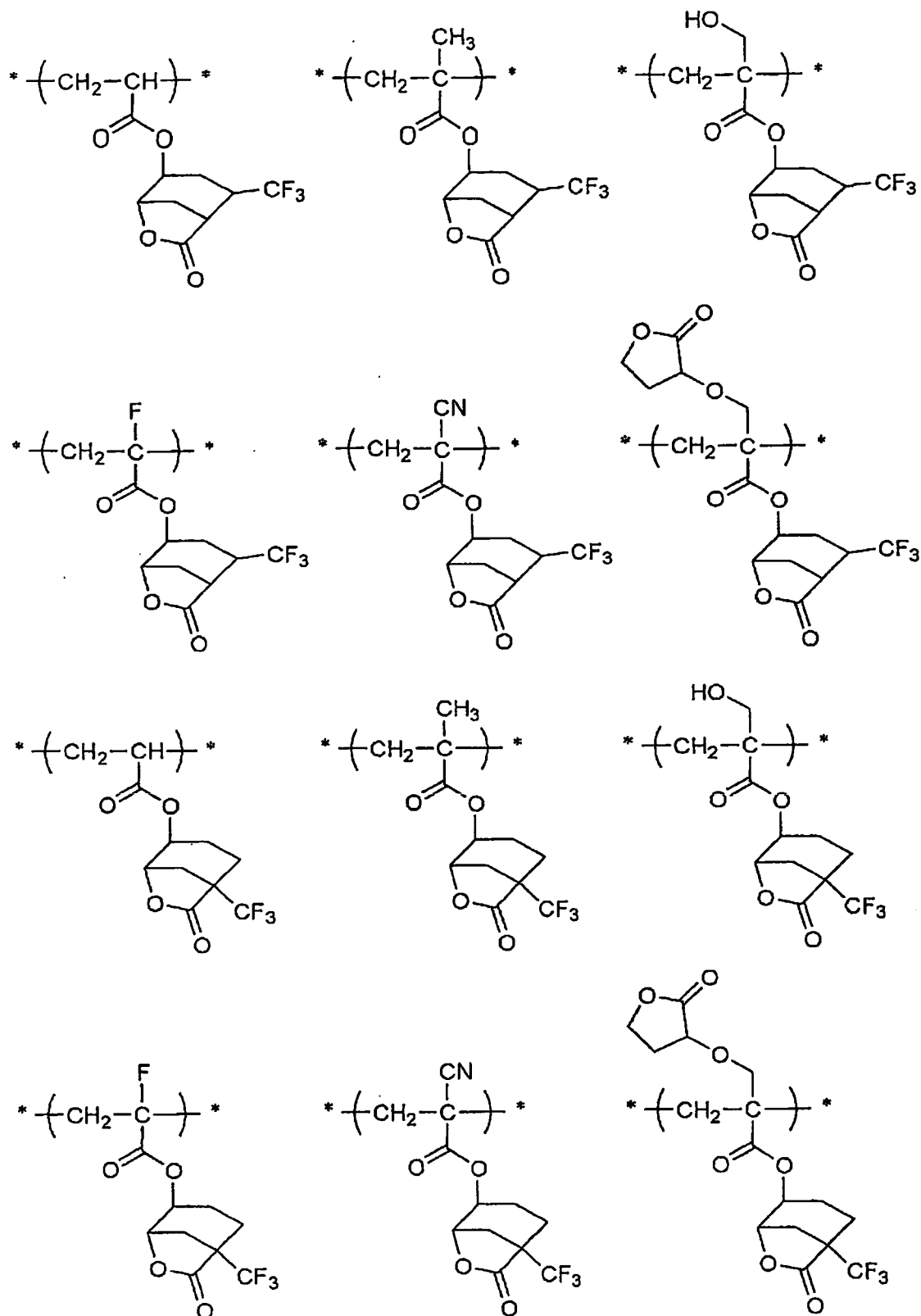
式(IV)表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



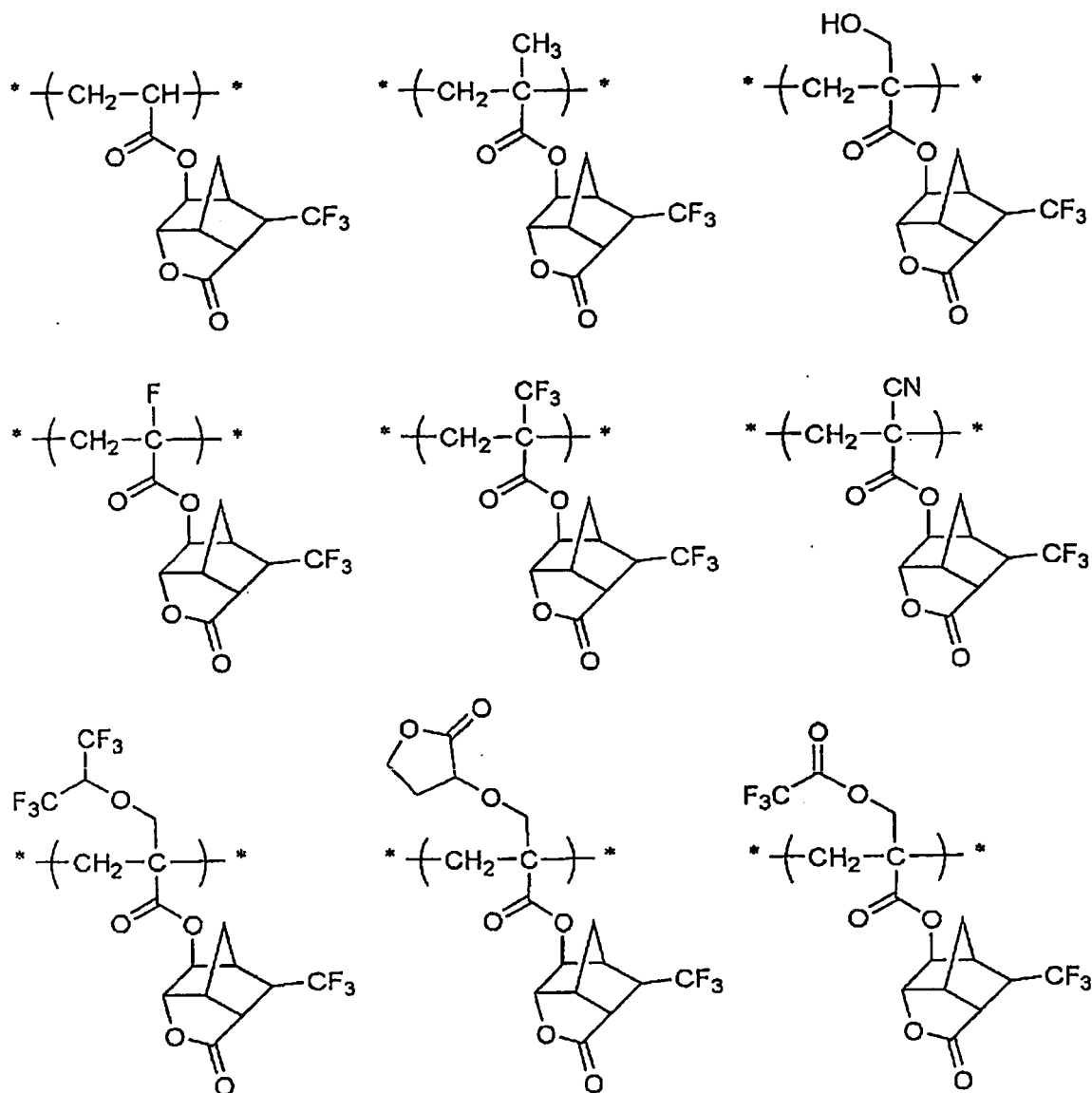
式(V)表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



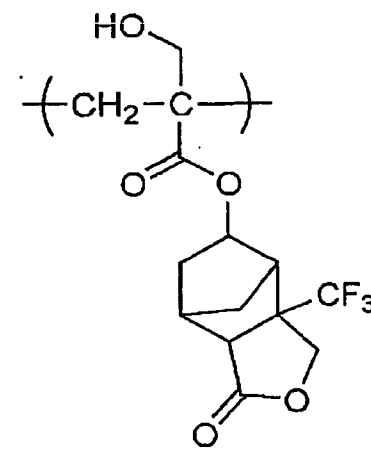
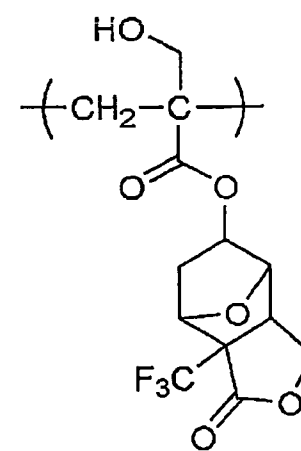
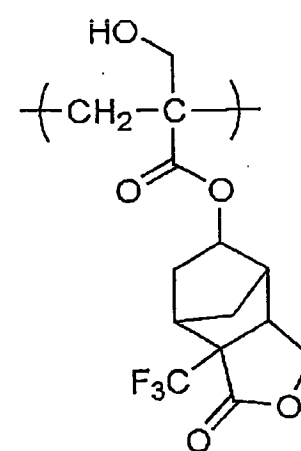
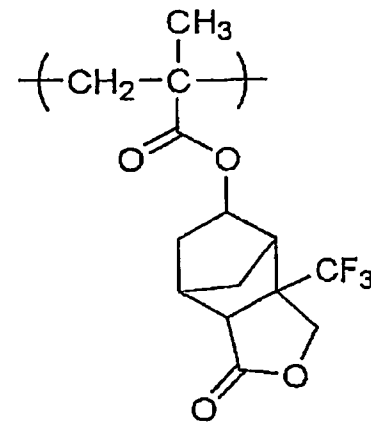
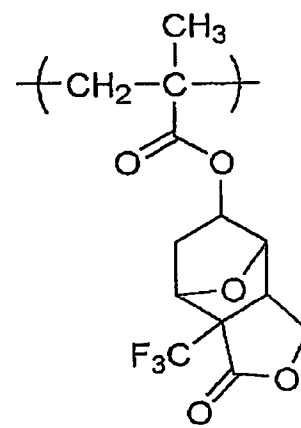
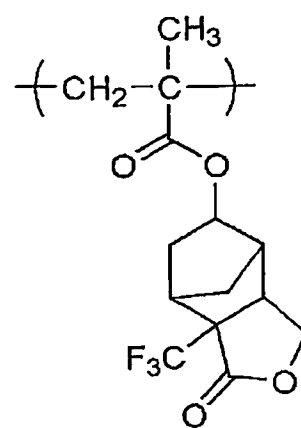
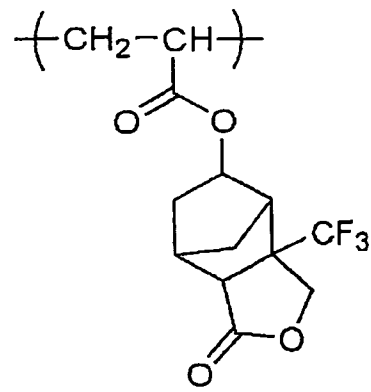
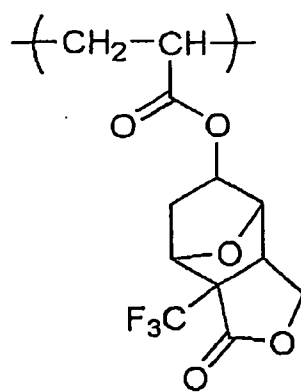
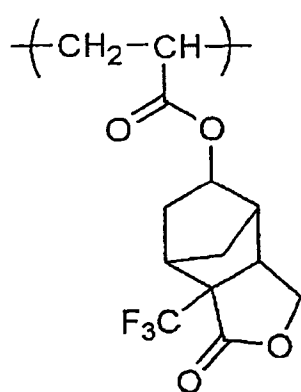
式 (VI) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



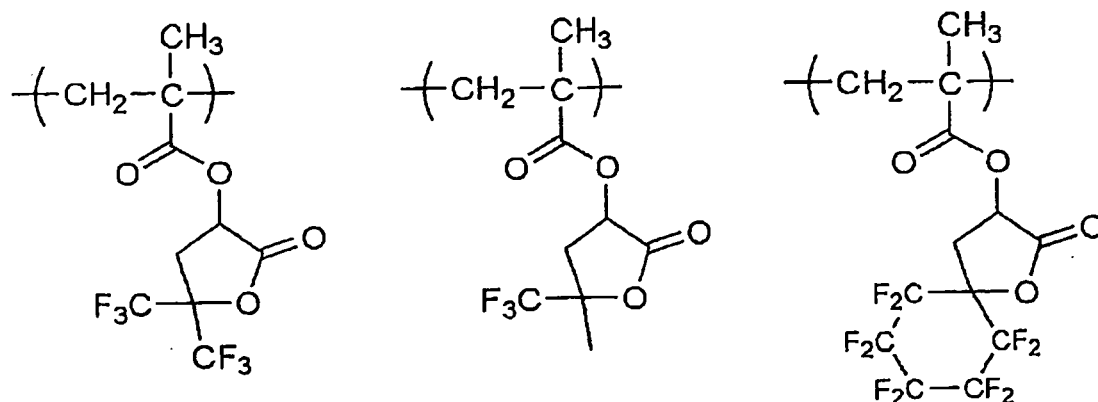
式(VII)表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



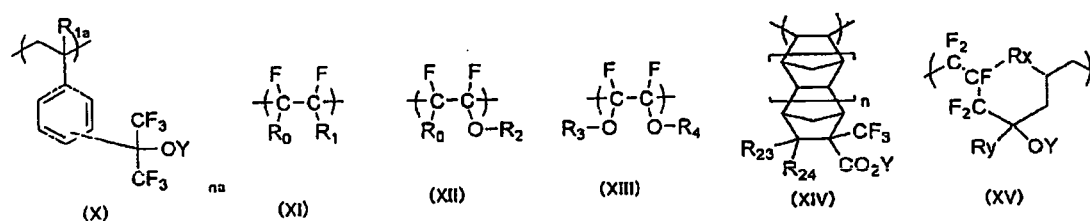
式(VIII)表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



式 (IX) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



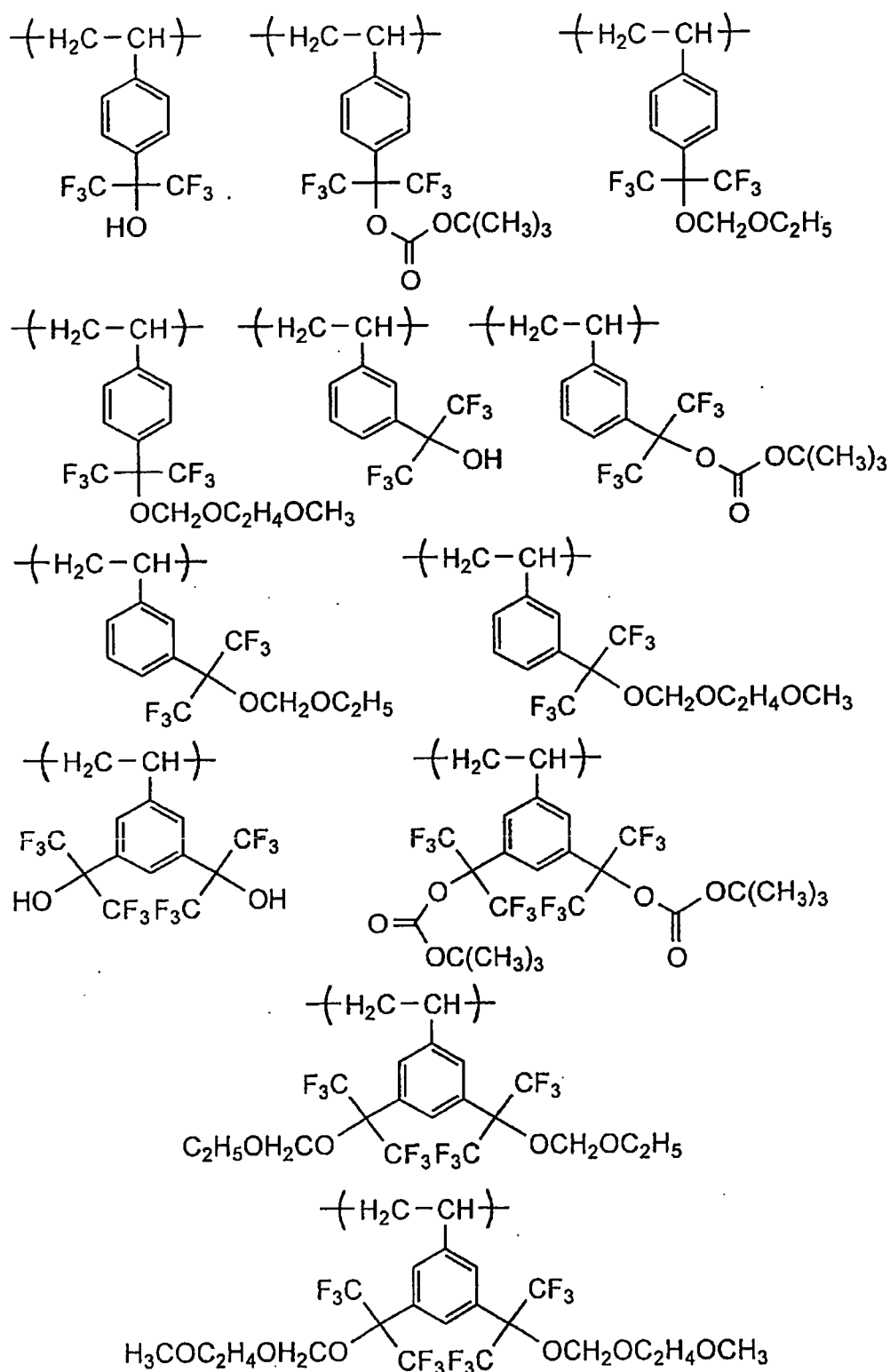
任何式 (I) 至 (IX) 表示之含氟重複單位較佳地用於本發明之含氟樹脂中，而且亦可使用下式 (X) 至 (XV) 表示之含氟重複單位。

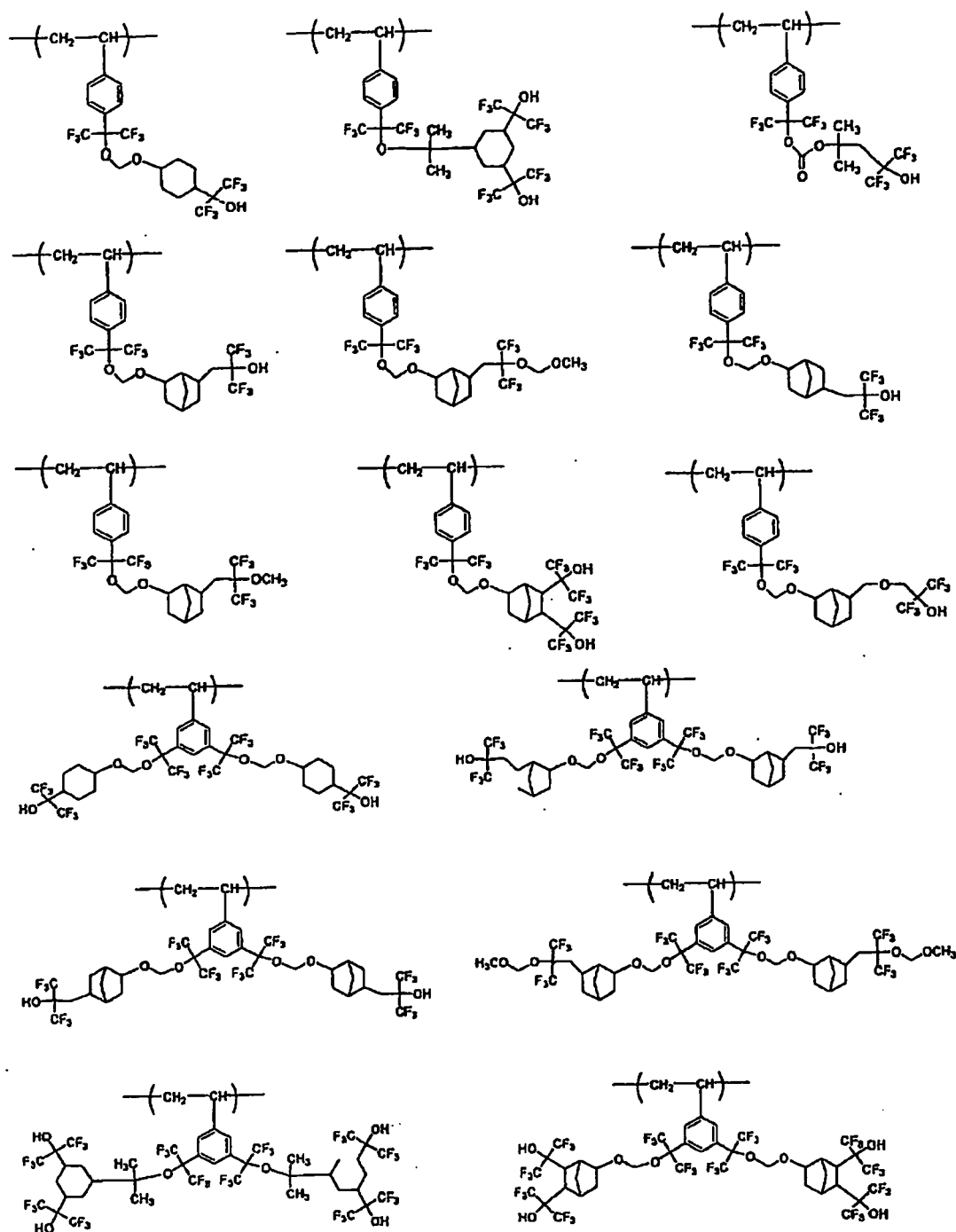


在式 (X) 中， R_{1a} 表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、氰基、或三氟甲基；Y 表示氫原子或有機基； n_a 表示 1 至 5 之整數，在 n_a 表示 2 或更大時， R_{11} 至 R_{16} 及 Y 可為相同或不同。

在式 (X) 中，至於 Y 表示之有機基，可例示為式 (I) 中 Y 表示之相同有機基。

式 (X) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。





在式 (XI) 至 (XIII) 中， R_0 與 R_1 各獨立地表示氫原子、氟原子、或烷基、環烷基、或芳基，其各可具有取代基。

R_2 、 R_3 與 R_4 各獨立地表示烷基、環烷基或芳基，其各可具有取代基。此外， R_0 與 R_1 、 R_0 與 R_2 、及 R_3 與 R_4 可彼此鍵結形成環。

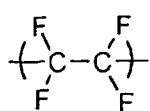
至於 R_0 至 R_4 表示之烷基，可例示為式 (II) 中 R_{x1} 、 R_{x2}

與 R_{x3} 表示之相同氟烷基。

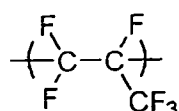
R_0 至 R_4 表示之環烷基可具有取代基且可為單環或多環。至於單環環烷基，具有 3 至 8 個碳原子之環烷基較佳，例如，可例示為環丙基、環戊基、環己基、環丁基、與環辛基。至於多環環烷基，具有 6 至 20 個碳原子之環烷基較佳，例如，可例示為金剛烷基、降萘烷基、異萘烷基、萘基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸基、四環十二碳基、與雄甾烷基。此外，環烷基中之一部份碳原子可經雜原子取代，例如，氧原子。

R_0 至 R_4 表示之芳基可具有取代基，而且具有 6 至 10 個碳原子之芳基較佳，例如，可例示為苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒎基、與 9,10-二甲氧基蒎基。

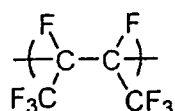
式 (XI) 至 (XIII) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



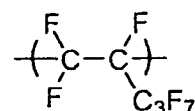
(F-1)



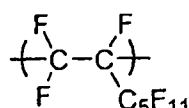
(F-2)



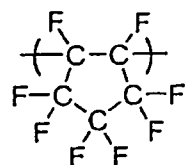
(F-3)



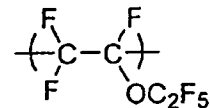
(F-4)



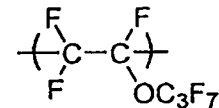
(F-5)



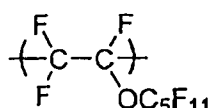
(F-6)



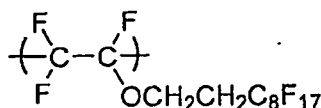
(F-7)



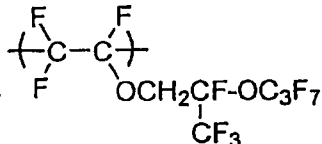
(F-8)



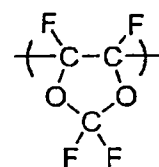
(F-9)



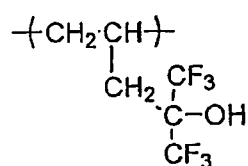
(F-10)



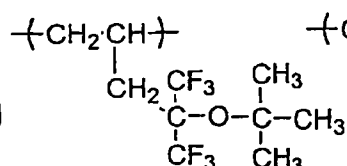
(F-11)



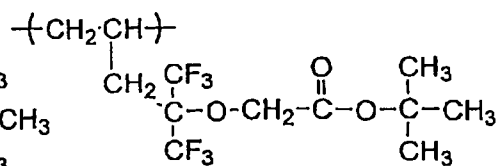
(F-12)



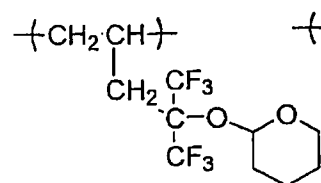
(F-13)



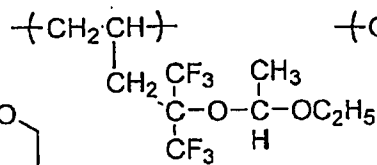
(F-14)



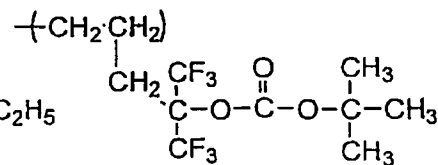
(F-15)



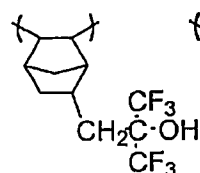
(F-16)



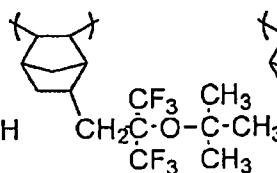
(F-17)



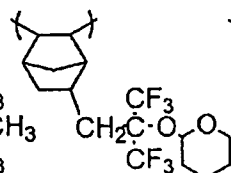
(F-18)



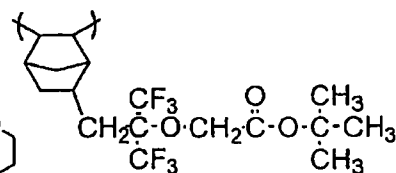
(F-19)



(F-20)



(F-21)



(F-22)

在式 (XIV) 中， R_{23} 與 R_{24} 可為相同或不同，而且各獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、烷基、氟烷基、或烷氧基。

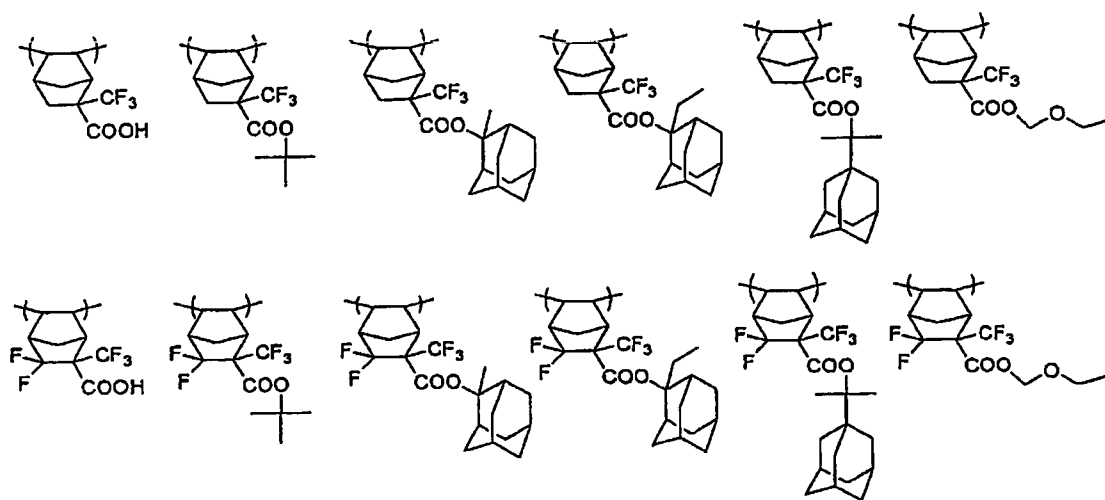
Y 表示氫原子或有機基。

至於 R_{23} 與 R_{24} 表示之烷基，可例示為式 (I) 中 R_{k1} 表示之相同烷基。

至於 R_{23} 與 R_{24} 表示之烷氧基，可例示為式 (I) 中 R_{k1} 表示之相同烷氧基。

至於 Y 表示之有機基，可例示為式 (I) 中 Y 表示之相同有機基。

式 (XIV) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



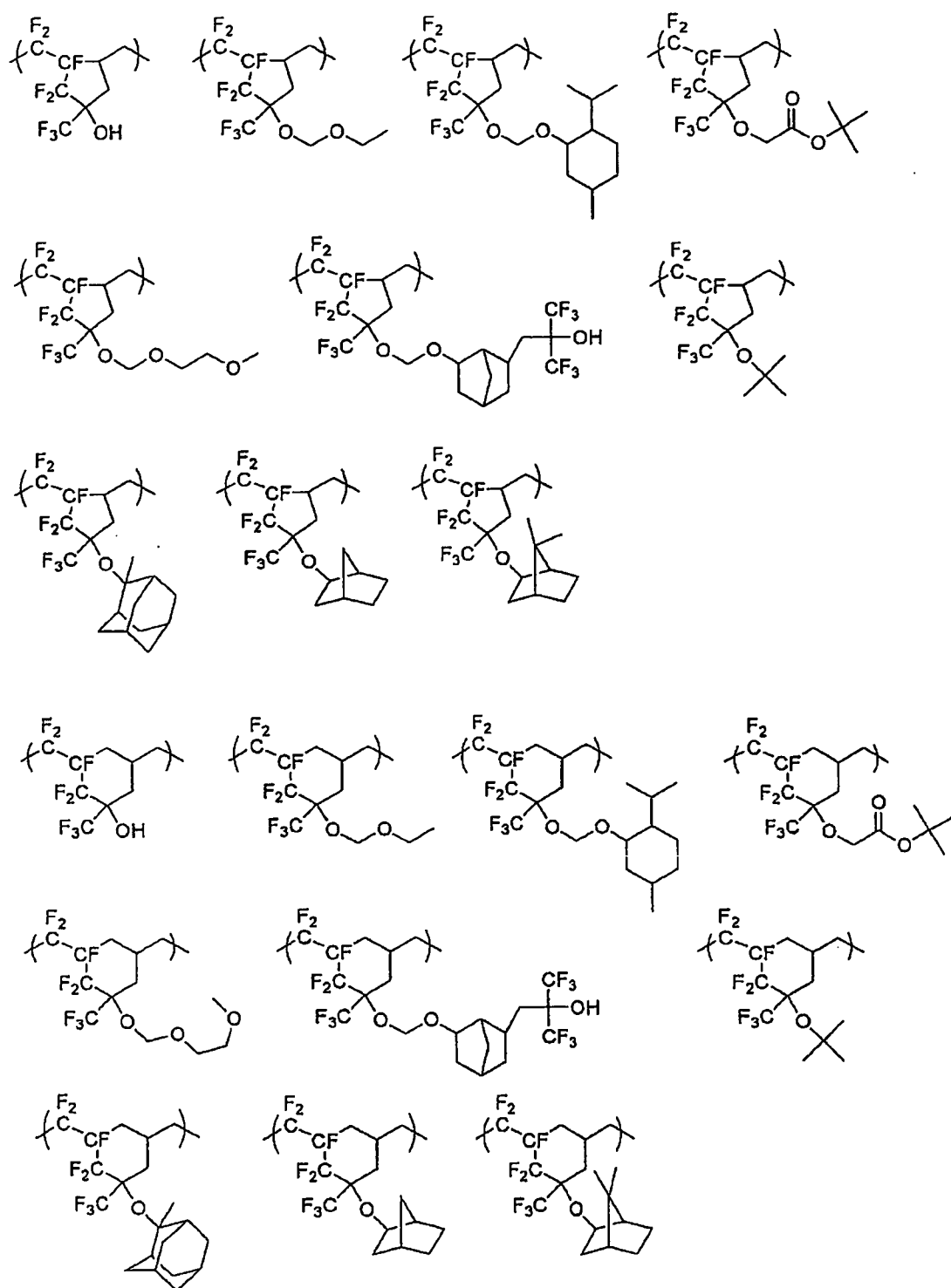
在式 (XIV) 中， R_x 表示單鍵或二價伸烷基； R_y 表示氫原子、氟原子或烷基；及 Y 表示氫原子或有機基。

在式 (XV) 中， R_x 表示之二價伸烷基較佳為具有 1 至 6 個碳原子，更佳為亞甲基、伸乙基或伸丙基。

至於 R_y 表示之烷基，可例示為式 (I) 中 R_{x1} 、 R_{x2} 與 R_{x3} 表示之相同烷基。

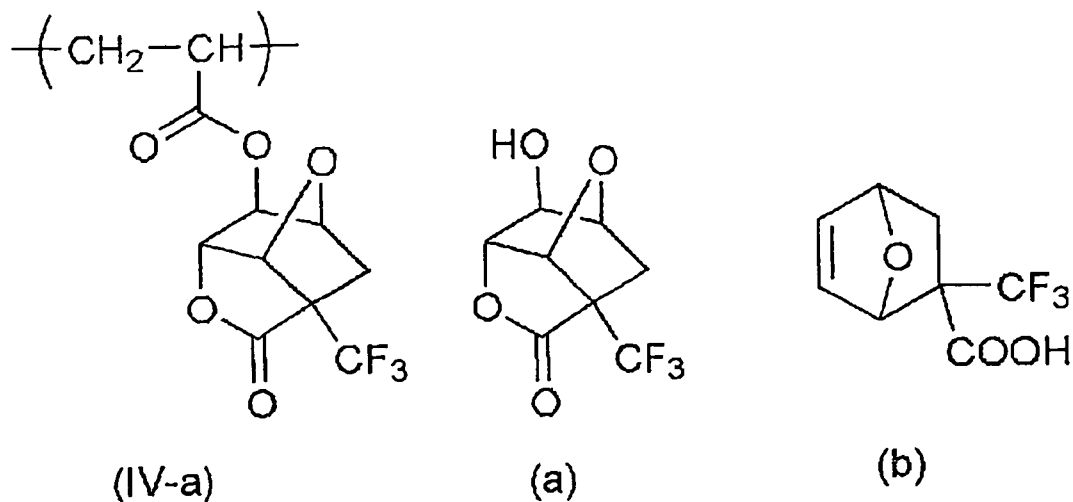
至於 Y 表示之有機基，可例示為式 (I) 中 Y 表示之相同有機基。

式 (XV) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制



至於這些含氟之重複單位，可使用市售產物，或者可藉一般方法合成。

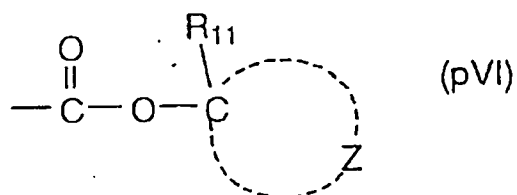
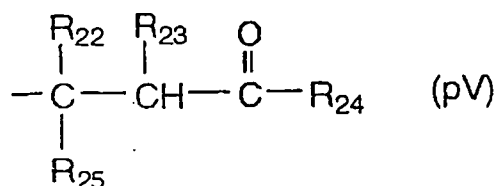
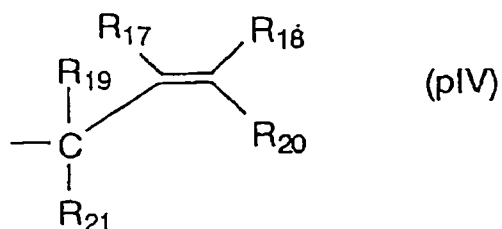
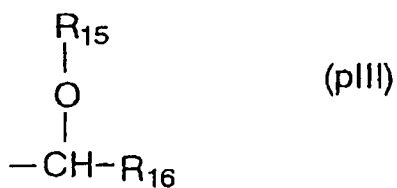
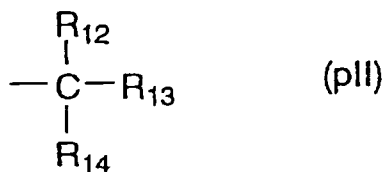
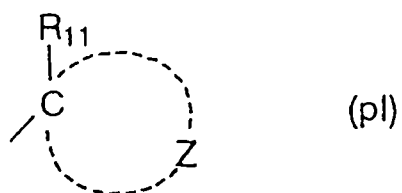
例如，以下單體 (IV-a) 可藉由將以下化合物 (a) 酯化而合成。化合物 (a) 可由以下化合物 (b) 合成，其係藉呋喃與三氟甲基丙烯酸之狄-阿反應而得。



在本發明之含氟樹脂中，樹脂(A)中含氟原子之重複單位之含量比例通常為 5 至 100 莫耳%，較佳為 7 至 80 莫耳%，更佳為 10 至 30 莫耳%，仍更佳為 20 至 30 莫耳%，而且最佳為 25 至 30 莫耳%。

然而，在本發明之浸漬曝光用樹脂係用於 ArF 準分子雷射時，由樹脂透明性之觀點，在將式(X)表示之重複單位共聚合時，此含量較佳為 1 至 15 莫耳%，更佳為 2 至 7 莫耳%。

除了以上之含氟重複單位，成分(A)之樹脂可與其他之選用重複單位共聚合，而且較佳為含至少一種選自以下之重複單位：具有含脂環烴且由任何下式(pI)至(pVI)表示之部份結構之重複單位、及由下式(II-AB)表示之重複單位。



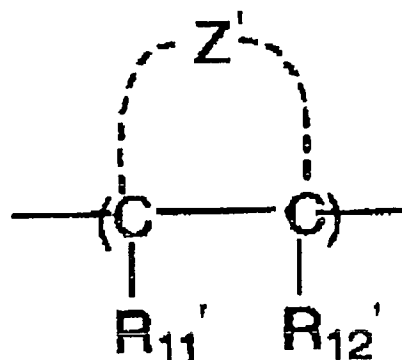
在式 (pI) 至 (pVI) 中， R_{11} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第二丁基，及 Z 表示與碳原子一起形成脂環烴基所需之原子基。

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、與 R_{16} 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{12}

至 R_{14} 至少之一或 R_{15} 或 R_{16} 之一表示脂族烴基。

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

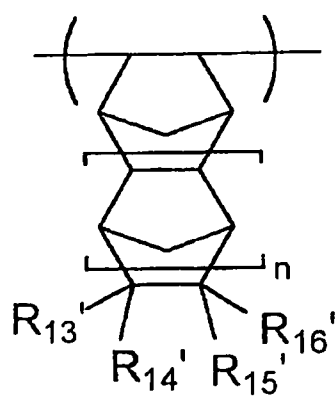
R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、與 R_{25} 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{22} 至 R_{25} 至少之一表示脂環烴基，及 R_{23} 與 R_{24} 可彼此鍵結形成環。



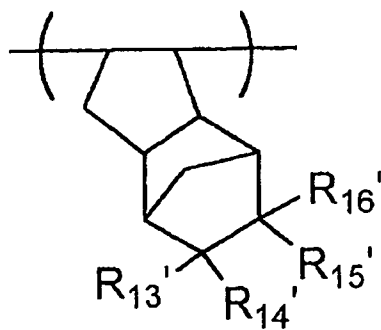
(II-AB)

在式 (II-AB) 中， R_{11}' 與 R_{12}' 各獨立地表示氫原子、氫基、鹵素原子、或烷基，其可具有取代基；及 Z' 含兩個鍵結之碳原子 (C-C) 且表示形成脂環結構之原子基，其可具有取代基。

式 (II-AB) 更佳為由下式 (II-A) 或 (II-B) 表示。

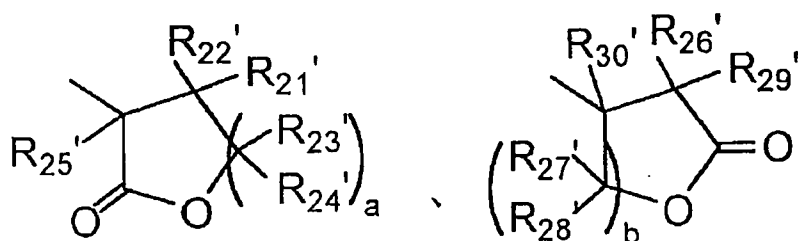


(II-A)



(II-B)

在式 (II-A) 與 (II-B) 中， R_{13}' 、 R_{14}' 、 R_{15}' 、與 R_{16}' 各獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、因酸之作用而分解之基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、可具有取代基之烷基、或脂環烴基； R_5 表示可具有取代基之烷基、脂環烴基、或下示之 $-\text{Y}$ 基； X 表示氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{NH}\text{SO}_2-\text{NH}-$ ； A' 表示單鍵或二價鍵聯基； R_{13}' 至 R_{16}' 至少之二可鍵結形成環； n 表示 0 或 1； R_{17}' 表示 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、羥基、可具有取代基之烷氧基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、或下示之 $-\text{Y}$ 基；及 R_6 表示可具有取代基之烷基或脂環烴基。



在 $-\text{Y}$ 基中， R_{21}' 至 R_{30}' 各獨立地表示氫原子或可具有取代基之烷基；及 a 與 b 各獨立地表示 1 或 2。

在式 (pI) 至 (pVI) 中， R_{12} 至 R_{25} 表示之烷基為具有 1 至 4 個碳原子之經取代或未取代直鏈或分支烷基，例如，例示為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第

二丁基、與第三丁基。

至於烷基之其他取代基之實例，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基、鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、鹽基、鹽氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、與硝基。

R_{12} 至 R_{25} 表示之脂環烴基或 Z 與碳原子形成之脂環烴基可為單環或多環。特別地，可例示為具有 5 或更多個碳原子之單環、雙環、三環、或四環結構之基。碳原子數量較佳為 6 至 30 個，而且特佳為 7 至 25 個。這些脂環烴基可具有取代基。

至於較佳脂環烴基，可例示為金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降萘烷基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。更佳之脂環烴基為金剛烷基、十氫萘殘基、降萘烷基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。

至於這些脂環烴基之取代基，可例示為烷基、經取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、與烷氧基羰基。

至於烷基，較佳為低碳烷基，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、與丁基，而且更佳為烷基取代基係選自甲基、乙基、丙基、與異丙基。至於經取代烷基之取代基，可例示為羥基、鹵素原子與烷氧基。至於烷氧基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。

樹脂中式 (pI) 至 (pVI) 表示之結構可用於保護鹼溶基。至於鹼溶基，可例示為此技術領域已知之各種基。

特別地，至於鹼溶基，例示為羧酸基、磺酸基、酚基、與硫醇基，較佳為羧酸基與磺酸基。

至於以上樹脂中上式 (pI) 至 (pVI) 表示之結構保護之鹼溶基，較佳地例示為其中羧基之氫原子經任何式 (pI) 至 (pVI) 表示之結構取代之結構。

在式 (II-AB) 中， R_{11}' 與 R_{12}' 各獨立地表示氫原子、氟基、鹵素原子、或烷基，其可具有取代基；及 Z' 含兩個鍵結之碳原子 (C-C) 且表示形成脂環結構之原子基，其可具有取代基。

至於 R_{11}' 與 R_{12}' 表示之鹵素原子，可例示為氟原子、溴原子、氯原子、與碘原子。

至於 R_{11}' 、 R_{12}' 、 R_{21}' 至 R_{30}' 表示之烷基，具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基較佳，更佳地可例示為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支烷基，而且仍更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、與第三丁基。

至於烷基之其他取代基，可例示為羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、與醯氧基。至於鹵素原子，可例示為氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。至於烷氧基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。至於醯基，可例示為乙醯基，及至於醯氧基，可例示為乙醯氧基。

形成 Z' 表示之脂環結構之原子基為在樹脂中形成可具有取代基之脂環烴重複單位之原子基，而且特佳為形成交聯脂環結構而形成具交聯脂環烴之重複單位之原子基。

至於所形成脂環烴之主幹，可例示為如式 (pI) 至 (pVI) 中 R_{11} 至 R_{25} 表示之相同脂環烴基。

此脂環烴之主幹可具有取代基。至於此取代基，可例示為式 (II-A) 與 (II-B) 中 R_{13}' 至 R_{16}' 表示之基。

具有交聯脂環烴之重複單位中，式 (II-A) 與 (II-B) 表示之重複單位更佳。

含於本發明樹脂中之酸可解離基可含於以上 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 中，或可含成為式 (II-AB) 中之取代基 Z' 。

酸可解離基之結構係由 $-C(=O)-X_1-R_0$ 表示。

此式中， R_0 表示第三烷基，例如，第三丁基或第三戊基，異苈烷基，1-烷氧基乙基，例如，1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、或 1-環己氧基乙基，烷氧基甲基，例如，1-甲氧基甲基或 1-乙氧基甲基，3-氧烷基、四氫呋喃基、四氫呋喃基、三烷基矽烷酯基、3-氧環己基酯基、2-甲基-2-金剛烷基、或甲羥戊酸內酯殘基。 X_1 具有如 X 之相同意義。

至於 R_{13}' 至 R_{16}' 表示之鹵素原子，可例示為氯原子、溴原子、氟原子、與碘原子。

至於 R_5 、 R_6 、 R_{23}' 至 R_{16}' 表示之烷基，較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基，更佳地例示為具有 1 至

6 個碳原子之直鏈或分支烷基，而且仍更佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、與第三丁基。

R_5 、 R_6 、 R_{13} '至 R_{16} '表示之環烴基為環烷基或交聯烴，例如，可例示為環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基、降萘烷基、萘烷基、異萘烷基、三環癸基、二環戊烯基、降萘烯環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、與四環十二碳基。

至於鍵結 R_{13} '至 R_{16} '至少之二形成之環，可例示為具有 5 至 12 個碳原子之環，如環戊烯、環己烯、環庚烷、與環辛烷。

至於 R_{17} '表示之烷氧基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。

至於此烷基、環烴基與烷氧基之其他取代基之實例，可例示為羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基、烷基、與環烴基。至於鹵素原子，可例示為氯原子、溴原子、氟原子、與碘原子。至於烷氧基，可例示為具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，例如，可例示為甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基，至於醯基，可例示為甲醯基與乙醯基，及至於醯氧基，可例示為乙醯氧基。

至於烷基與環烴基，可例示為上述者。

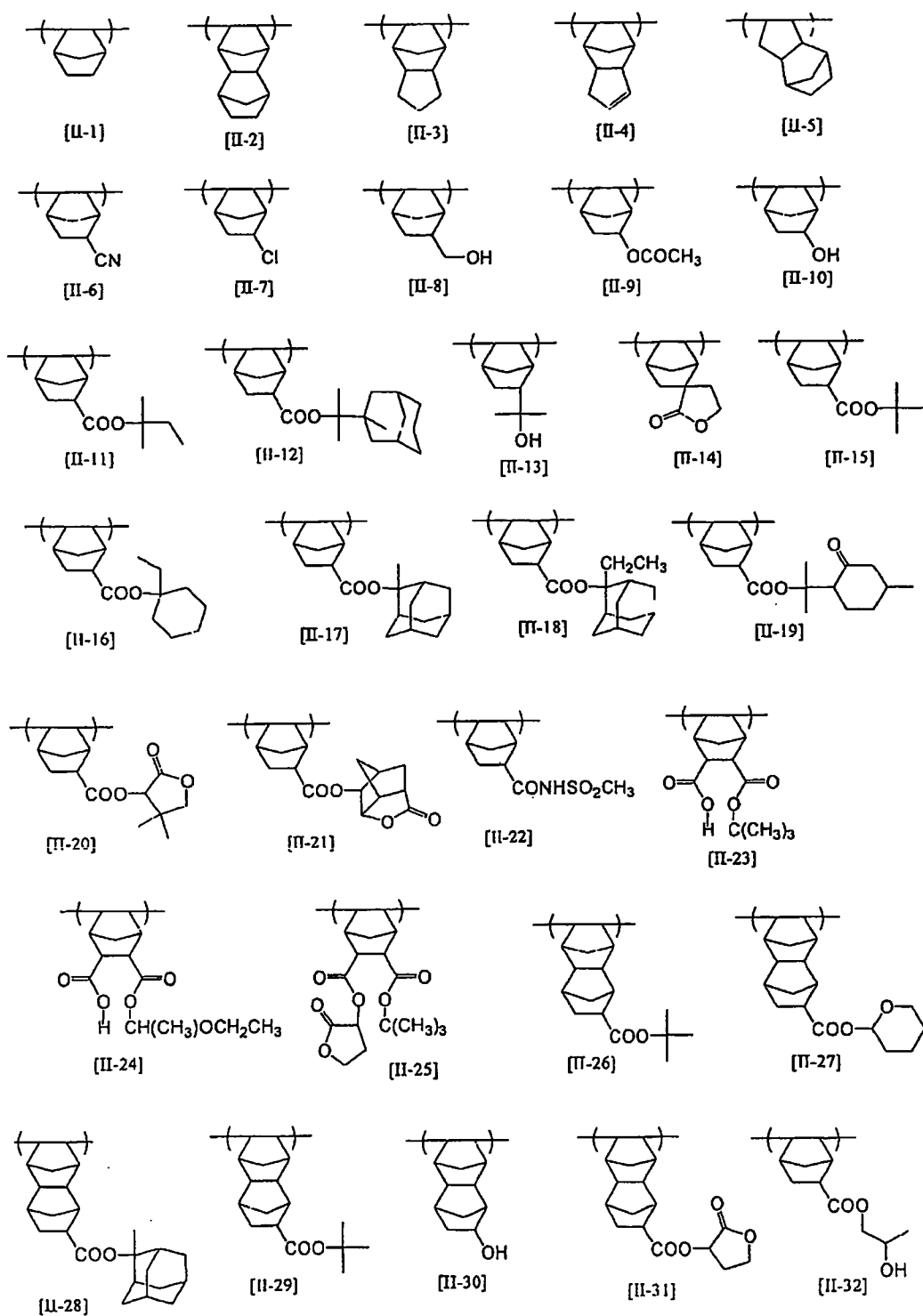
至於 A' 表示之二價鍵聯基之，可例示為單基或二或更多個基之組合，其選自伸烷基、經取代伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺甲酸酯基、與

脲基。

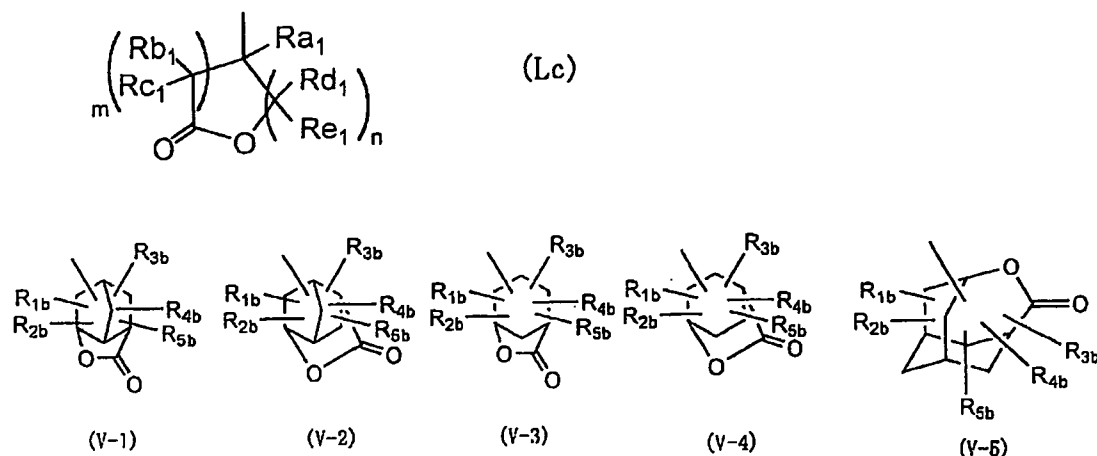
在本發明之樹脂中，酸可分解基可含於至少一種之重複單位中：具有含任何式 (pI) 至 (pVI) 表示之脂環烴之部份結構之重複單位、由式 (II-AB) 表示之重複單位、及下述可共聚合成分之重複單位。

式 (II-A) 或 (II-B) 中 R_{13}' 至 R_{16}' 之各種取代基亦可作為形成式 (II-AB) 中脂環結構之原子基、或形成交聯脂環結構之原子基 Z 之取代基。

式 (II-A) 或 (II-B) 表示之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不受其限制。



本發明之樹脂較佳為具有內酯基，更佳為具有具下式 (Lc) 或任何式 (V-1) 至 (V-5) 表示之內酯結構之基之重複單位。此外，具內酯結構之基可直接鍵結至主鏈。



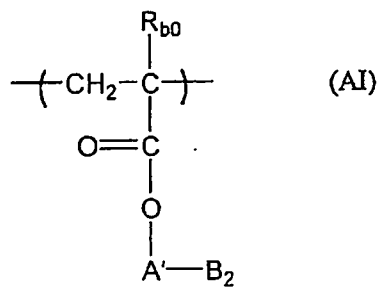
在式 (Lc) 中， R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、與 R_{e1} 各獨立地表示氫原子或可具有取代基之烷基； m 與 n 各獨立地表示 0 至 3 之整數，而且 $m+n$ 為 2 至 6。

在式 (V-1) 至 (V-5) 中， R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{3b} 、 R_{4b} 、與 R_{5b} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基、或烯基，其各可具有取代基。 R_{1b} 至 R_{5b} 之二可鍵結形成環。

至於式 (Lc) 中 R_{a1} 至 R_{e1} 表示之烷基、及至於式 (V-1) 至 (V-5) 中 R_{1b} 至 R_{5b} 之烷基、烷氧基、烷氧基羰基、與烷基磺醯基亞胺基中之烷基，例示為直鏈或分支烷基，而且這些基可具有取代基。

至於具有具式 (Lc) 或任何式 (V-1) 至 (V-5) 表示之內酯結構之基之重複單位，可例示為其中式 (II-A) 或 (II-B) 中 $R_{13'}$ 至 $R_{16'}$ 至少之一具有式 (Lc) 或任何式 (V-1) 至 (V-5) 表示之基之重複單位（例如， $-\text{COOR}_5$ 中 R_5 表示式 (Lc) 或任何

式 (V-1) 至 (V-5) 表示之基) , 或下式 (AI) 表示之重複單位



在式 (AI) 中, R_{b0} 表示氫原子、鹵素原子、或具有 1 至 4 個碳原子之經取代或未取代烷基。至於 R_{b0} 表示之烷基可具有之較佳取代基, 可例示為上述作為式 (V-1) 至 (V-5) 中 R_{1b} 表示之烷基可具有之較佳取代基者。

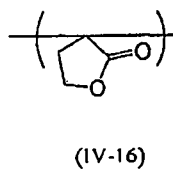
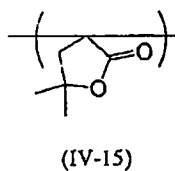
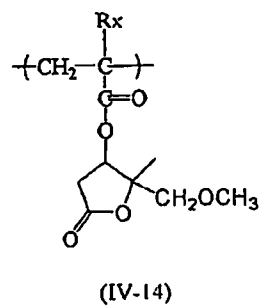
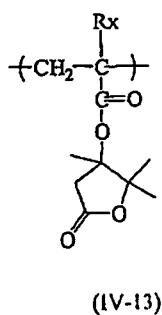
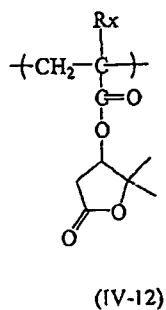
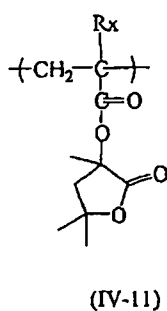
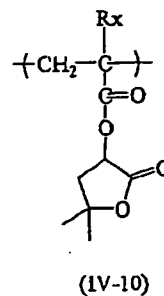
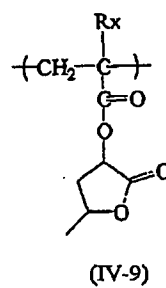
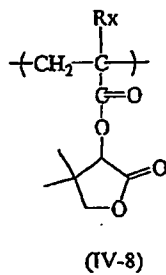
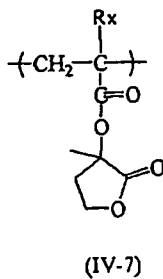
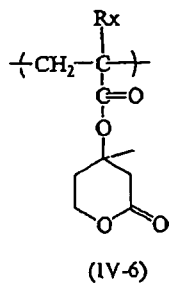
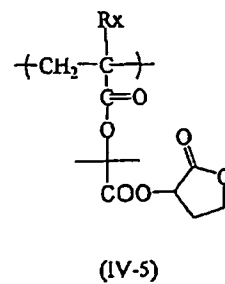
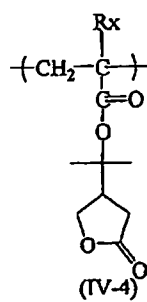
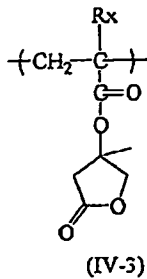
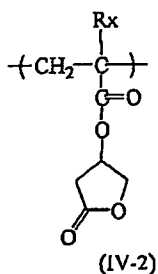
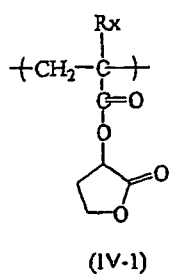
至於 R_{b0} 表示之鹵素原子, 可例示為氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。 R_{b0} 較佳為表示氫原子。

A' 表示單鍵、醚基、酯基、羰基、伸烷基、或藉由組合這些基而得之二價鍵聯基。

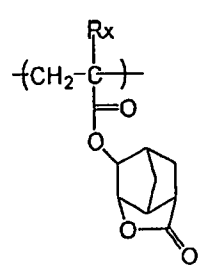
B_2 表示式 (Lc) 或任何式 (V-1) 至 (V-5) 表示之基。

具有具內酯結構之基之重複單位之指定實例示於以下, 但是本發明不受其限制。

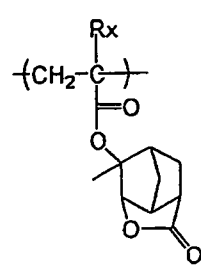
(在式中, R_x 表示 H、 CH_3 或 CF_3 。)



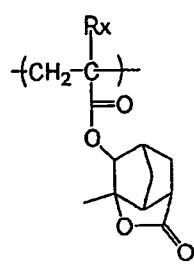
(在式中， R_x 表示 H 、 CH_3 或 CF_3 。)



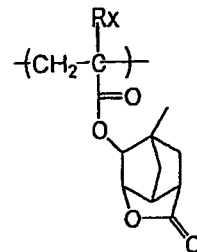
(Ib-1)



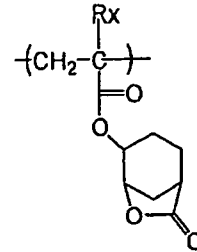
(Ib-2)



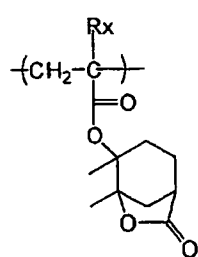
(Ib-3)



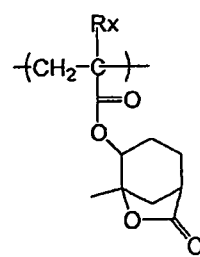
(Ib-4)



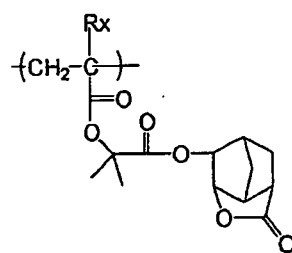
(Ib-5)



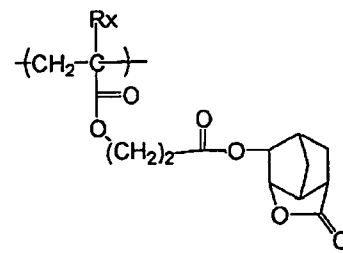
(Ib-6)



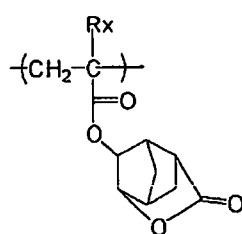
(Ib-7)



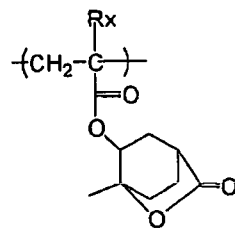
(Ib-8)



(Ib-9)

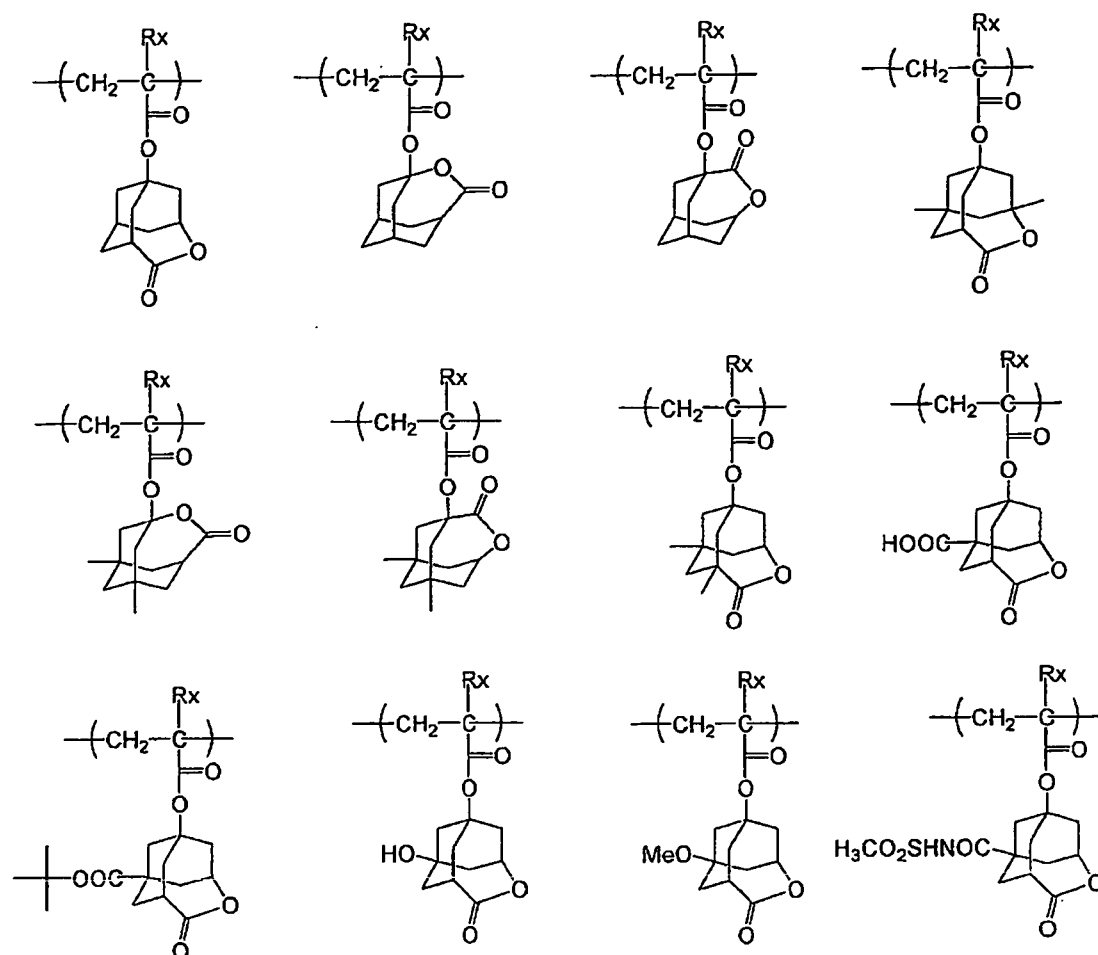


(Ib-10)

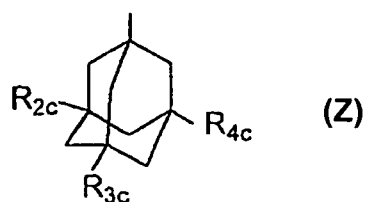


(Ib-11)

(在式中， R_x 表示 H 、 CH_3 或 CF_3 。)



本發明之樹脂可含具有下式 (Z) 表示之基之重複單位。

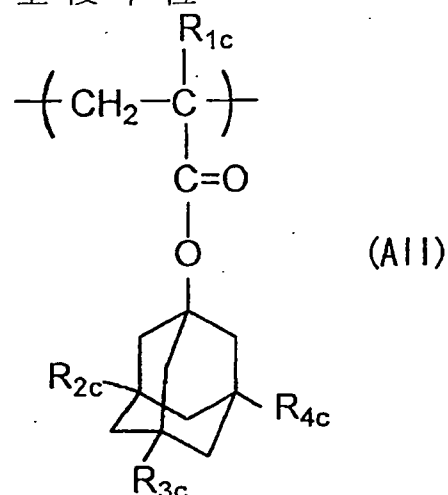


在式 (Z) 中， R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 各獨立地表示氫原子或羥基，其條件為 R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 至少之一表示羥基。

式 (Z) 表示之基較佳為二羥基體或單羥基體，更佳為二羥基體。

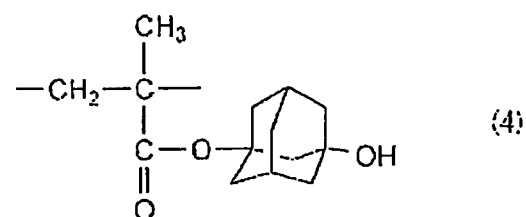
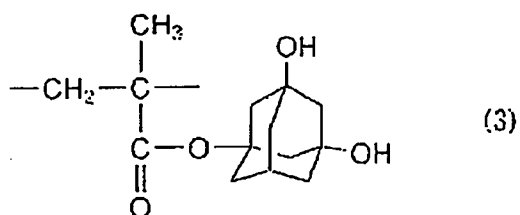
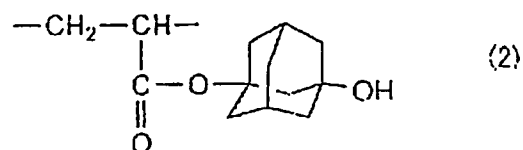
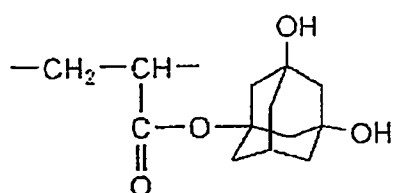
至於具有式 (Z) 表示之基之重複單位，可例示為其中式 (II-A) 或 (II-B) 中 $R_{13'}$ 至 $R_{16'}$ 至少之一具有式 (Z) 表示之基之重複單位 (例如， $-COOR_5$ 中 R_5 表示式 (Z) 表示之基)，

或下式(AII)表示之重複單位。

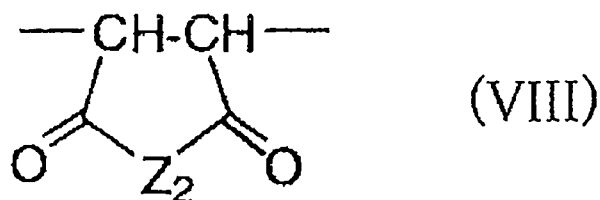


在式(AII)中， R_{1c} 表示氫原子或甲基；及 R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 各獨立地表示氫原子或羥基，其條件為 R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 至少之一表示羥基。較佳為 R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 之二表示羥基。

具有式(AII)表示之結構之重複單位之指定實例示於以下，但是本發明不限於此。

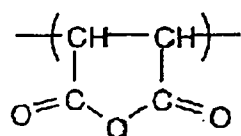


本發明之樹脂可含下式(VIII)表示之重複單位。

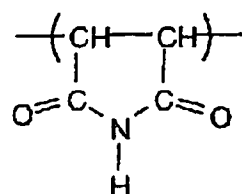


在式(VIII)中， Z_2 表示-O-或-N(R_{41})-； R_{41} 表示氫原子、羥基、烷基、或-OSO₂- R_{42} ；及 R_{42} 表示烷基、環烷基或樟腦殘基。

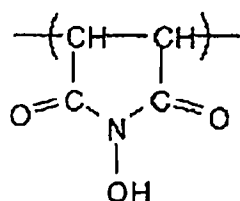
至於式(VIII)表示之重複單位之指定實例，可例示為以下[I'-1]至[I'-7]，但是本發明不限於此。



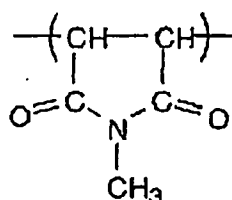
[I'-1]



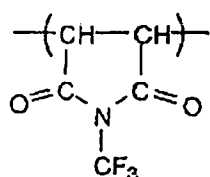
[I'-2]



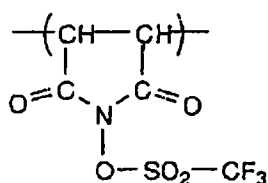
[I'-3]



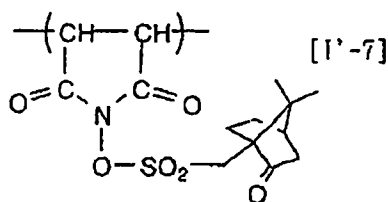
[I'-4]



[I'-5]



[I'-6]



[I'-7]

除了以上重複單位，為了調節乾燥蝕刻抗性、標準顯影劑性質、基板黏附性、光阻外形，此外及光阻之一般必要特徵（例如，解析度、耐熱性與敏感度）之目的，本發明之樹脂可含各種重複結構單位。

至於這些重複結構單位，可例示為對應下示單體之重複結構單位，但是本發明不受其限制。

藉由含各種重複結構單位，可精細調整樹脂所需之性能，特別是精細調整以下之性能，即

- (1) 在塗覆溶劑中之溶解度，
- (2) 膜形成性質（玻璃轉移點），
- (3) 鹼顯影力，
- (4) 層厚度減小（親水性-疏水性性質、鹼溶基之選擇），
- (5) 未曝光區域對基板之黏附性，及
- (6) 乾燥蝕刻抗性。

此單體之實例包括具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，其選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯醚、與乙烯酯。

除了上述化合物，可與對應以上各種重複結構單位之單體共聚合之可加成聚合不飽和化合物可用於共聚合。

在本發明之樹脂中，任意地選擇各重複結構單位含量之莫耳比例以調整光阻之乾燥蝕刻抗性、標準顯影溶劑性質、基板黏附性、及光阻外形，此外及調整光阻之一般必要特徵，例如，解析度、耐熱性及敏感度。

在本發明之樹脂中，所有重複結構單位中具有含任何式 (pI) 至 (pVI) 表示之脂環烴部份結構之重複單位含量較佳為 20 至 70 莫耳%，更佳為 24 至 65 莫耳%，而且仍更佳為 28 至 60 莫耳%。

在本發明之樹脂中，所有重複結構單位中式 (II-AB) 表示之重複單位含量較佳為 10 至 60 莫耳%，更佳為 15 至 55

莫耳%，而且仍更佳為 20 至 50 莫耳%。

以樹脂中其他共聚物成分之單體計，重複結構單位含量亦可視情況地依照所需光阻性能設定，而且以具有含式 (pI) 至 (pVI) 表示之脂環烴部份結構之重複結構單位、與式 (II-AB) 表示之重複單位之總莫耳數計，此含量通常較佳為 99 莫耳%或更低，更佳為 90 莫耳%或更低，而且仍更佳為 80 莫耳%或更低。

用於本發明之含氟樹脂可依照一般方法合成（例如，自由基聚合）。例如，至於一般方法，將單體晶種一次或在反應期間時分批置入反應容器中，及依照所需，將單體溶於反應溶劑中，如環形醚，例如，四氫呋喃或 1,4-二噁烷，或酮，例如，甲乙酮、甲基異丁基酮或環己酮，或後述可溶解本發明組成物之溶劑，例如，丙二醇一甲醚乙酸酯或丙二醇一甲醚，而製造均質溶液。然後如果需要，則在惰氣大氣（如氮或氬）下加熱，及以市售自由基聚合引發劑（例如，偶氮引發劑、過氧化物等）引發聚合。如果需要，此引發劑可進一步一次或分批加入，而且在反應完成後，將反應混合物置入溶劑中，及回收所需聚合物成為粉末或固體。反應濃度為 10 質量%或更高，較佳為 15 質量%或更高，而且更佳為 20 質量%或更高。反應溫度為 10 至 150℃，較佳為 30 至 130℃，而且更佳為 50 至 100℃。在本說明書中，「質量%」表示重量%。

以上指定實例之重複結構單位可僅使用一種，或可使用多種重複單位成為混合物。

此外，可僅使用一種樹脂，或可組合使用多種樹脂。

本發明之樹脂之重量平均分子量較佳為 1,000 至 200,000，更佳為 3,000 至 20,000，如藉 GPC 之聚苯乙烯當量。對於使耐熱性與乾燥蝕刻抗性及顯影力與膜形成性質折衷，以上範圍之重量平均分子量較佳。

分子量分布通常為 1 至 5，較佳為 1 至 4，而且更佳為 1 至 3。由解析度、光阻組態、防止光阻圖案側壁破裂、及粗化性質等之觀點，5 或更小之分子量分布較佳。

在本發明之正型光阻組成物中，全部組成物中所有樹脂在之摻含量以光阻之所有固體含量計較佳為 40 至 99.99 質量%，更佳為 50 至 99.97 質量%。

(B)以光化射線或放射線照射時可產生酸之化合物：

用於浸漬曝光用正型光阻組成物之以光化射線或放射線照射時可產生酸之化合物（以下在某些情形稱為「酸產生劑」）敘述於下。

用於本發明之酸產生劑可選自通常作為酸產生劑之化合物。

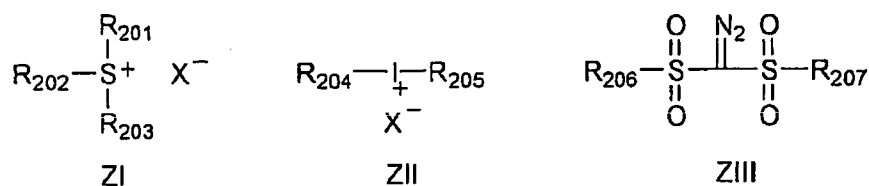
即，可視情況地使用光陽離子聚合之光聚合引發劑、光自由基聚合之光聚合引發劑、染料用光脫色劑、光學變色劑、用於微光阻程序等之以光化射線或放射線照射時可產生酸之已知化合物、及這些化合物之混合物，作為酸產生劑。

例如，例示為重氮鹽、磷鹽、銦鹽、銦鹽、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽

此外，可使用藉由將以光化射線或放射線照射時可產生酸之基引入聚合物主鏈或側鏈中而得之化合物，例如，揭示於美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3,914,407 號、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、JP-A-62-153853、及 JP-A-63-146029 號專利之化合物。

亦可使用在光之作用下產生酸之化合物，如美國專利第 3,779,778 號、歐洲專利第 126,712 號所揭示。

至於較佳之酸產生劑，可例示為下式 (ZI)、(ZII) 與 (ZIII) 表示之化合物。



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

X^- 表示非親核性陰離子。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機基具有通常為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個碳原子。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二可彼此鍵結形成環結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基可含於環中。

至於鍵結 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二形成之基，可例示為伸烷基（例如，伸丁基與伸戊基）。

至於 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之有機基之指定實例，可例示為後述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 與 (ZI-3) 中之對應基。

式 (ZI) 表示之化合物可為具有多種式 (ZI) 表示之結構之化合物。例如，化合物 (A) 可為具有式 (ZI) 表示之化合物中之 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一鍵結至另一種式 (ZI) 表示之化合物中之 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一之結構之化合物。

以下之化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 與 (ZI-3) 可例示為更佳之 (ZI) 成分。

化合物 (ZI-1) 為其中式 (ZI) 中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 至少之一表示芳基之芳鎰化合物，即，具有芳鎰作為陽離子之化合物。

此芳鎰化合物之所有 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 均可為芳基者，或 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之一部份可為芳基且其餘為烷基或環烷基。

至於芳鎰化合物，例如，例示為三芳鎰化合物、二芳基烷基鎰化合物、芳基二烷基鎰化合物、二芳基環烷基鎰化合物、與芳基二環烷基鎰化合物。

至於芳鎰化合物之芳基，較佳為苯基或萘基，而且更佳為苯基。在芳鎰化合物具有二或更多個芳基時，此二或更多個芳基可為相同或不同。

芳鎰化合物依照所需而具有之烷基較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、與第三丁基。

芳鎰化合物依照所需而具有之環烷基較佳為具有 3 至 15 個碳原子之環烷基，例如，可例示為環丙基、環丁基與

環己基。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之芳基、烷基與環烷基可具有取代基，例如，例示烷基（例如，具有 1 至 15 個碳原子者）、環烷基（例如，具有 3 至 15 個碳原子者）、芳基（例如，具有 6 至 14 個碳原子者）、烷氧基（例如，具有 1 至 15 個碳原子者）、鹵素原子、羥基、與苯硫基作為取代基。較佳之取代基為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支或烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、及具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，而且最佳為具有 1 至 4 個碳原子之烷基及具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基。此取代基可對 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 任何之一取代，或可對三者均取代。在 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各獨立地表示芳基時，較佳為此取代基在芳基之對位置上取代。

至於 X^- 表示之非親核性陰離子，例如，可例示為磷酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、貳（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基陰離子。

非親核性陰離子為發生親核性反應之性質極低，及可限制因分子內親核性反應造成之老化分解之陰離子。光阻之老化安定性可藉非親核性陰離子改良。

至於磺酸陰離子，例如，可例示為脂族磺酸陰離子與芳族磺酸陰離子。

至於羧酸陰離子，例如，可例示為脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子。

脂族磺酸陰離子中之脂族基為，例如，可例示為具有

1 至 30 個碳原子之烷基，特別是甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一碳基、十二碳基、十三碳基、十四碳基、十五碳基、十六碳基、十七碳基、十八碳基、十九碳基、與二十碳基，及具有 3 至 30 個碳原子之環烷基，特別是環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降萘烷基、與萘烷基。

至於芳族磺酸陰離子中之芳族，較佳地可例示為具有 6 至 14 個碳原子之芳基，例如，苯基、甲苯基與萘基。

脂族磺酸陰離子與芳族磺酸陰離子中之烷基、環烷基與芳基可具有取代基。

至於此取代基，例如，可例示為硝基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為具有 1 至 5 個碳原子）、環烷基（較佳為具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（較佳為具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）、鹽基（較佳為具有 2 至 12 個碳原子）、與烷氧基羰氧基（較佳為具有 2 至 7 個碳原子）、及烷硫基（較佳為具有 1 至 15 個碳原子）。至於各基可具有之芳基及環結構，可進一步例示烷基（較佳為具有 1 至 15 個碳原子）作為取代基。

至於脂族羧酸陰離子中之脂族基，可例示為如脂族磺酸陰離子中之相同脂族基。

至於芳族羧酸陰離子中之芳族基，可例示為如芳族磺酸陰離子中之相同芳族基。

至於芳烷基羧酸陰離子中之芳烷基，較佳地可例示為具有 6 至 12 個碳原子之芳烷基，例如，苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基、及萘基甲基。

脂族磺酸陰離子、芳族磺酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子中之脂族基、芳族基與芳烷基各可具有取代基。至於取代基，例如，可例示為如脂族磺酸陰離子中之相同鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、與烷硫基。

至於磺醯基醯亞胺陰離子，例如，可例示為糖精陰離子。

貳（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子與參（烷基磺醯基）甲基陰離子中之烷基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、與新戊基。這些烷基可具有取代基，例如，可例示為鹵素原子、經鹵素原子取代之烷基、烷氧基、與烷硫基，而且較佳為經氟原子取代之烷基。

至於非親核性陰離子，例如，可例示為氟化磷、氟化硼與氟化銻。

至於 X^- 表示之非親核性陰離子，其中磺酸之 α -位置經氟原子取代之脂族磺酸陰離子、經氟原子或具有氟原子之基取代之芳族磺酸陰離子、其中烷基經氟原子取代之貳（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及其中烷基經氟原子取代之參（烷基磺醯基）甲基陰離子較佳。特佳之非親核性陰離子為具有 4 至 8 個碳原子之脂族全氟磺酸陰離子及具有氟原子之芳族磺酸陰離子，而且最佳之非親核性陰離子為九

氟丁磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、與 3,5-貳(三氟甲基)苯磺酸陰離子。

化合物(ZI-2)敘述於下。

化合物(ZI-2)爲一種其中式(ZI)中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各獨立地表示不具芳環之有機基之化合物。在此，具有雜原子之芳環亦包括於此芳環。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之不具芳環之有機基通常具有 1 至 30 個，較佳爲 1 至 20 個碳原子。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各較佳爲表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳爲直鏈、分支或環形 2-氧烷基或烷氧基羰基甲基，而且最佳爲直鏈或分支 2-氧烷基。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之烷基可爲直鏈或分支，較佳爲具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示爲甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。至於烷基，更佳地可例示爲 2-(直鏈或分支)氧烷基與烷氧基羰基甲基。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 表示之環烷基較佳爲具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，例如，可例示爲環戊基、環己基與降萘烷基。至於環烷基，更佳地可例示爲 2-氧環烷基。

此 2-氧烷基可爲直鏈、分支或環形，較佳地可例示爲在以上烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

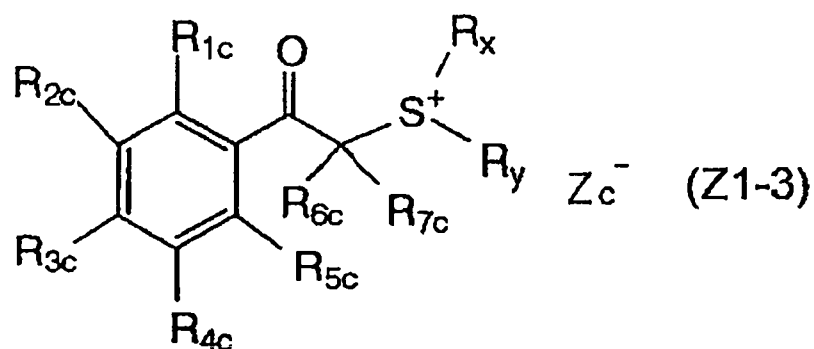
至於烷氧基羰基甲基中之烷氧基，較佳地可例示爲具有 1 至 5 個碳原子之烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基)。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 可進一步經鹵素原子、烷氧基(例

如，具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基）、羥基、氰基、或硝基取代。

R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二可彼此鍵結形成環結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基可含於此環中。至於鍵結 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之二形成之基，可例示為伸烷基（例如，伸丁基與伸戊基）。

化合物 (ZI-3) 為下式 (ZI-3) 表示之化合物，此化合物具有苯醯基鎂鹽結構。



其中 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{3c} 、 R_{4c} 、與 R_{5c} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、或鹵素原子； R_{6c} 與 R_{7c} 各表示氫原子、烷基或環烷基； R_x 與 R_y 各獨立地表示烷基、環烷基、芳基、或乙烯基。

R_{1c} 至 R_{5c} 之二或更多個及 R_x 與 R_y 各可鍵結形成環結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵可含於這些環中。

Zc^- 表示非親核性陰離子，而且可例示為如式 (ZI) 中 X^- 之相同非親核性陰離子。

R_{1c} 至 R_{7c} 表示之烷基較佳為具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示為甲基、乙基、直鏈或分支丙基、直鏈或分支丁基、及直鏈或分支戊基。

R_{1c} 至 R_{7c} 表示之環烷基較佳為具有 3 至 8 個碳原子之環形烷基，例如，可例示環戊基與環己基。

R_{1c} 至 R_{5c} 表示之烷氧基可為直鏈、分支或環形，例如，可例示為具有 1 至 10 個碳原子之烷氧基，較佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈或分支烷氧基（例如，甲氧基、乙氧基、直鏈或分支丙氧基、直鏈或分支丁氧基、與直鏈或分支戊氧基）、具有 3 至 8 個碳原子之環形烷氧基（例如，環戊氧基與環己氧基）。

較佳為任何 R_{1c} 至 R_{5c} 表示直鏈或分支烷基、環烷基、或直鏈、分支或環形烷氧基，而且更佳為 R_{1c} 至 R_{5c} 中之碳原子總和為 2 至 15。藉由選擇此取代基，溶劑溶解度改良且可限制儲存時之顆粒產生。

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

至於 2-氧烷基與 2-氧環烷基，可例示為在 R_{1c} 至 R_{5c} 表示之烷基與環烷基之 2-位置具有 $>C=O$ 之基。

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

至於鍵結 R_x 與 R_y 形成之基，可例示為伸丁基與伸戊基。

R_x 與 R_y 各較佳為表示具有 4 或更多個碳原子，更佳為 6 或更多個，而且仍更佳為 8 或更多個碳原子之烷基。

在式 (ZII) 與 (ZIII) 中， R_{204} 、 R_{205} 、 R_{206} 、與 R_{207} 各獨

立地表示芳基、烷基或環烷基。

至於 R_{204} 至 R_{207} 表示之芳基，較佳為苯基與萘基，而且更佳為苯基。

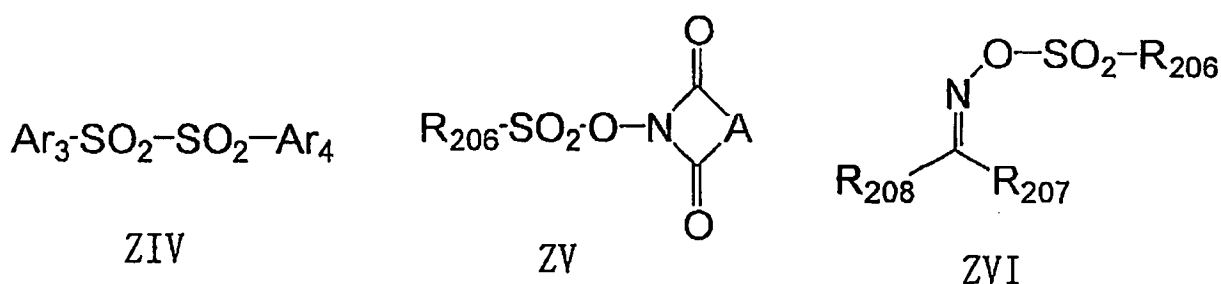
至於 R_{204} 至 R_{207} 表示之烷基，較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。

至於 R_{204} 至 R_{207} 表示之環烷基，較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，例如，可例示為環戊基、環己基與降萘烷基。

至於 R_{204} 至 R_{207} 可具有之取代基，可例示為烷基（例如，具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如，具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如，具有 6 至 15 個碳原子）、烷氧基（例如，具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、與苯硫基。

X^- 表示非親核性陰離子，而且可例示為如式 (ZI) 中 X^- 之相同非親核性陰離子。

至於酸產生劑，可進一步例示為下式 (ZIV)、(ZV) 與 (ZVI) 表示之化合物。



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

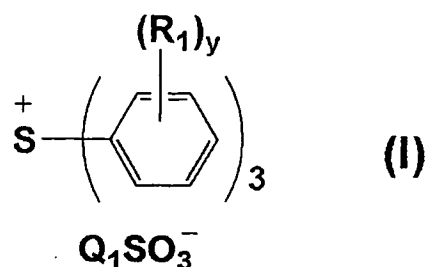
R_{206} 、 R_{207} 與 R_{208} 各表示烷基、環烷基或芳基，而且

這些基具有如 R_{204} 至 R_{207} 表示之烷基、環烷基或芳基之相同意義。

A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

酸產生劑中，式 (ZI)、(ZII) 或 (ZIII) 表示之化合物更佳。

用於本發明之特佳酸產生劑為下式 (I) 表示之酸產生劑：



在式 (I) 中， R_1 表示烷基、脂環烴基、羥基、羧基、烷氧基、或鹵素原子； y 表示 0 或 1 至 5 之整數，在 y 為 2 或更大之整數時，二或更多個 R_1 可為相同或不同；及 Q_1 表示經氟原子取代之烷基、經氟原子取代之環烷基、經氟原子取代之芳基、或經氟化烷基取代之芳基。

R_1 表示之烷基較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分支烷基，例如，可例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基。

至於 R_1 表示之脂環烴基，例如，可例示為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降萘烷基、與金剛烷基。

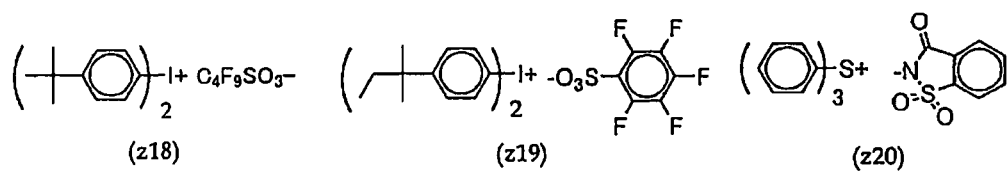
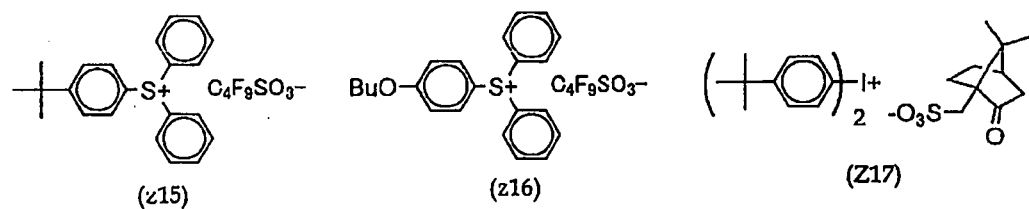
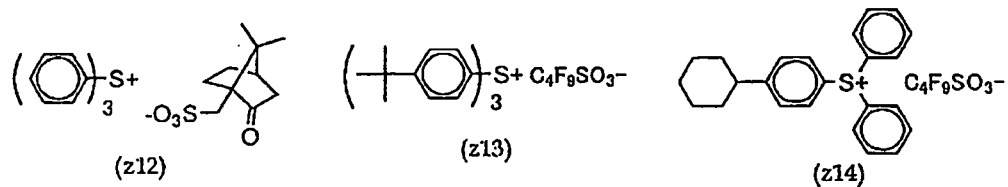
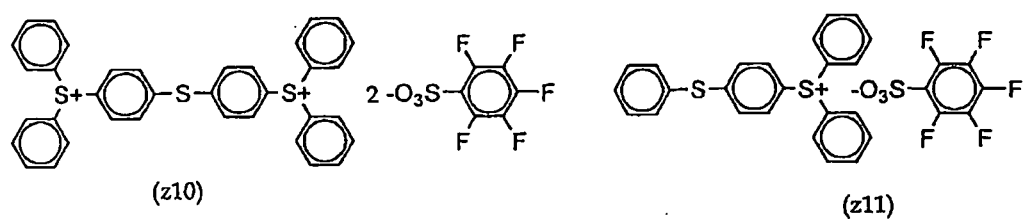
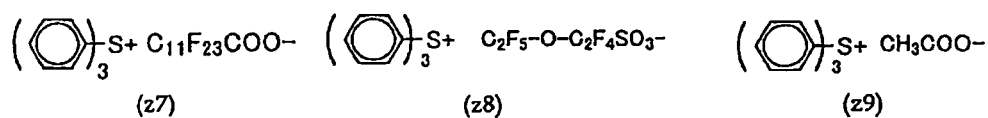
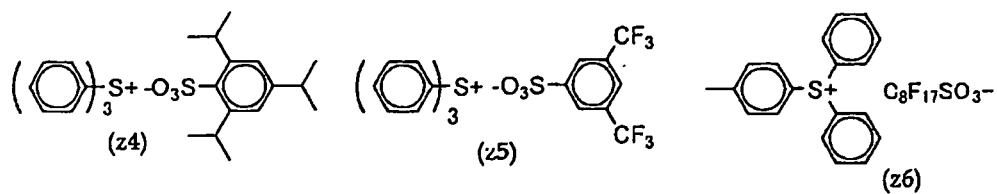
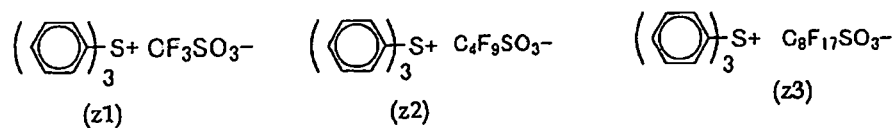
至於 Q_1 表示之經氟原子取代之烷基，例如，可例示為 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{n-C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $-\text{n-C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{t-C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CF}[(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2$ 、 $-\text{C}[(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_3$ 、

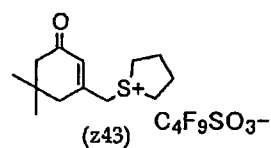
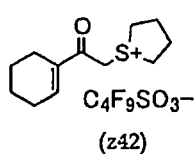
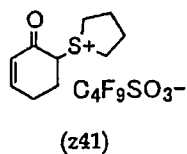
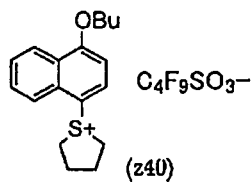
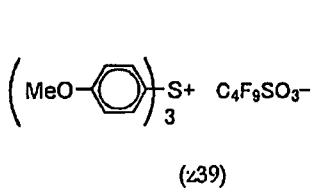
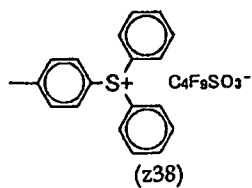
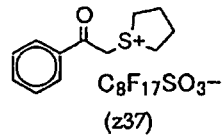
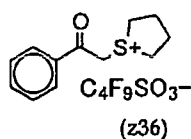
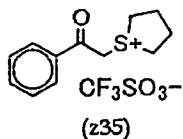
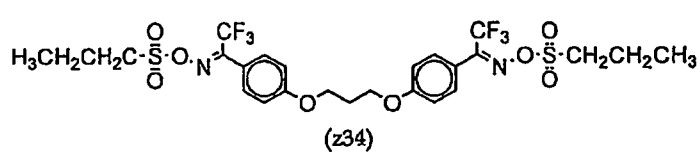
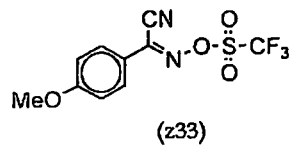
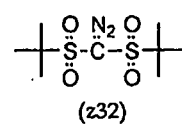
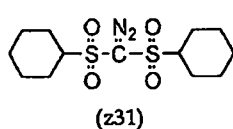
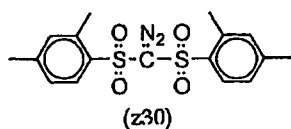
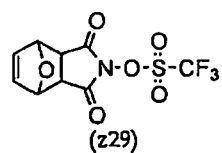
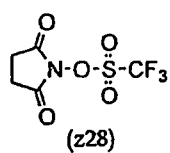
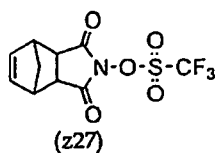
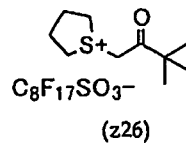
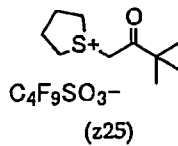
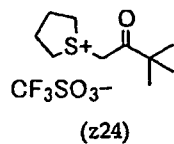
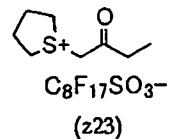
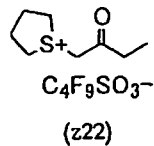
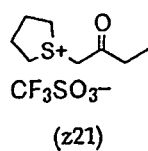
$-(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $-n-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-n-\text{C}_{11}\text{F}_{23}$ 、 與
 $-(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 。

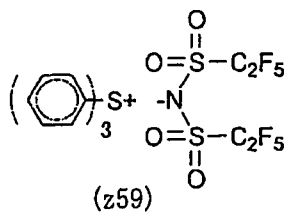
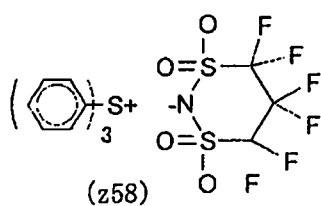
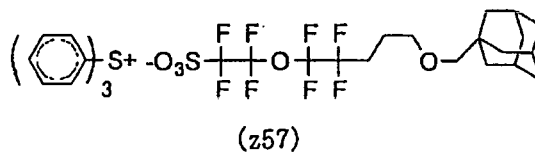
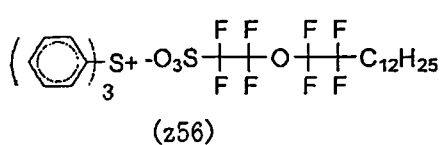
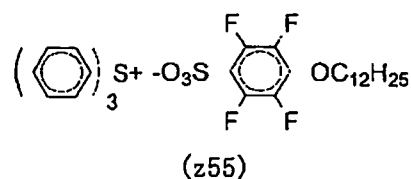
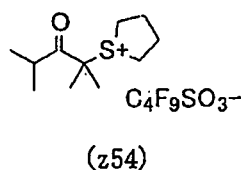
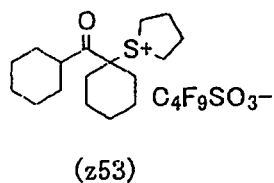
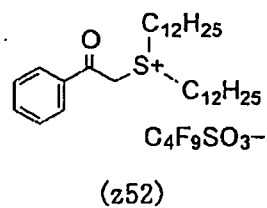
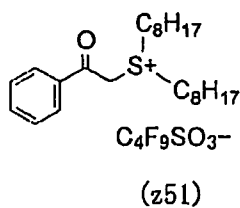
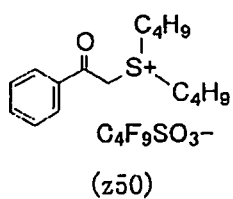
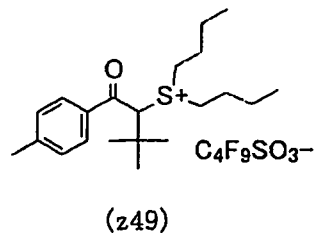
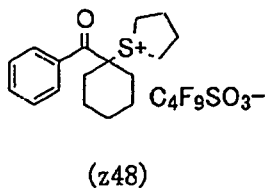
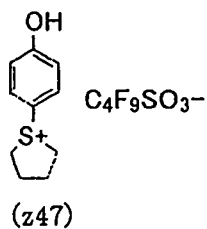
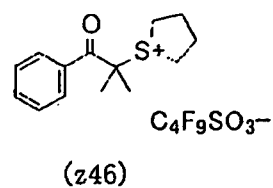
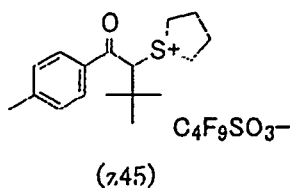
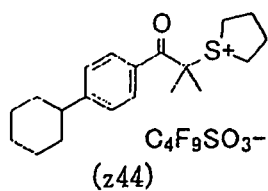
至於 Q_1 表示之經氟原子取代之芳基，例如，可例示為
2,3,4,5,6-五氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2,4-二氟苯基、4-氟
苯基、與 4-十一碳氧基-2,3,5,6-四氟苯基。

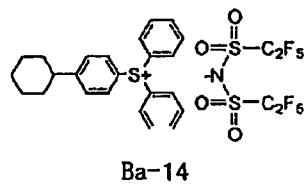
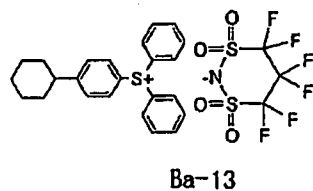
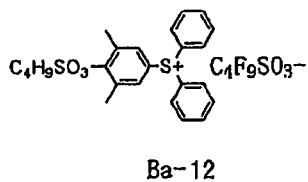
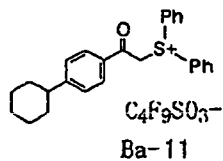
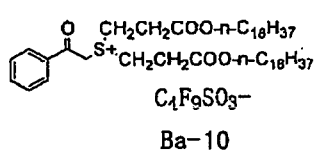
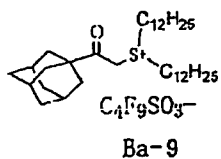
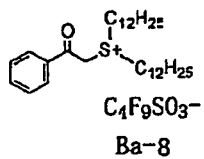
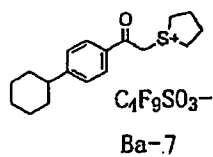
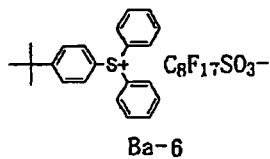
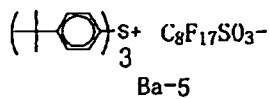
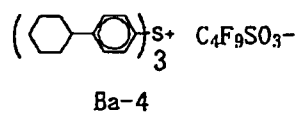
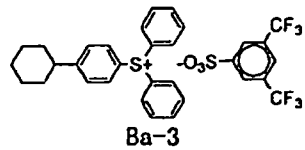
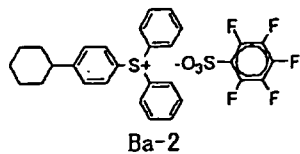
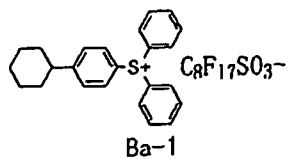
至於 Q_1 表示之經氟化烷基取代之芳基，例如，可例示
為 3-三氟甲基苯基、3,5-貳（三氟甲基）苯基、4-三氟甲
基苯基、與 4-正九氟丁基苯基。

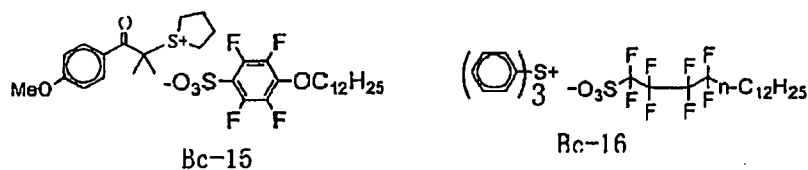
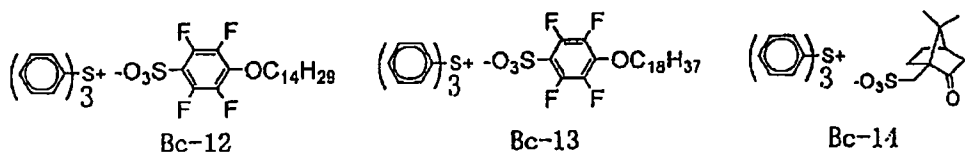
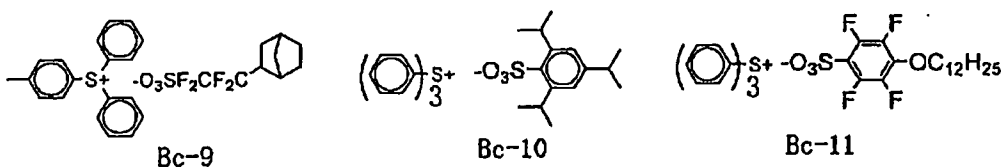
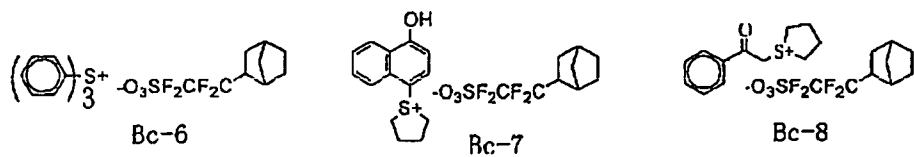
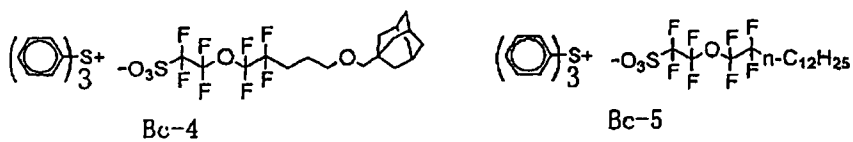
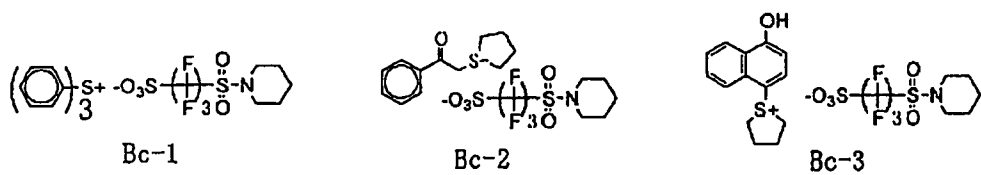
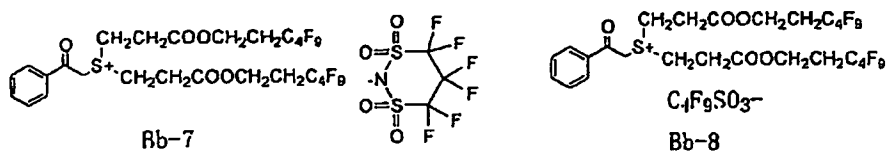
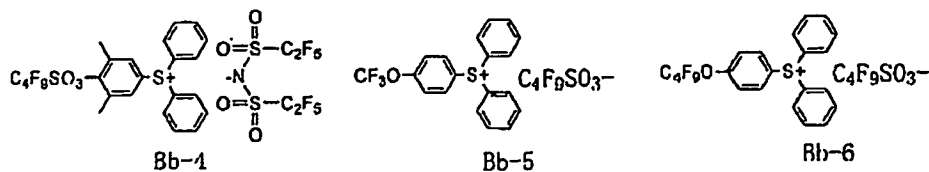
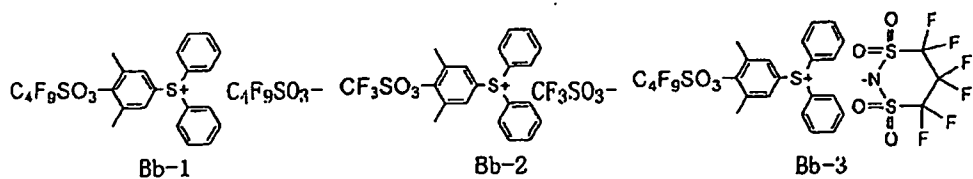
以光化射線或放射線照射時可產生酸化合物中，特佳
化合物之實例示於以下。

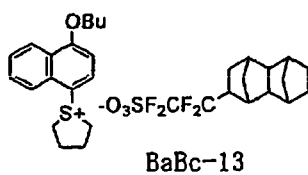
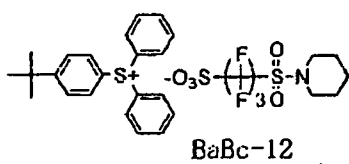
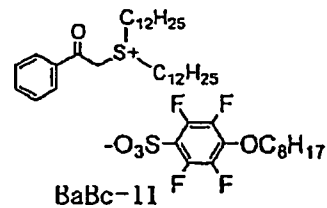
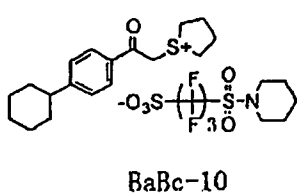
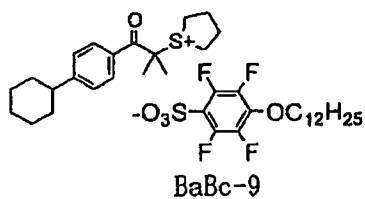
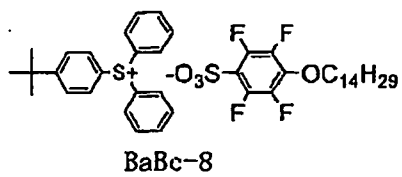
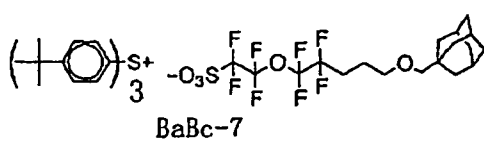
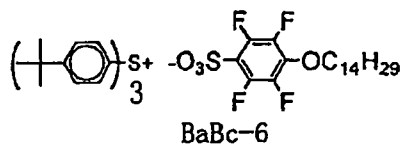
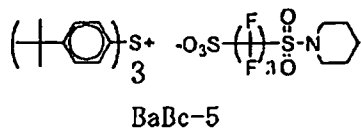
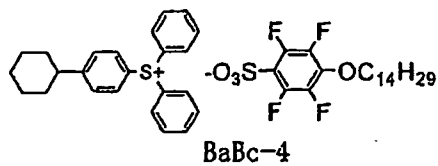
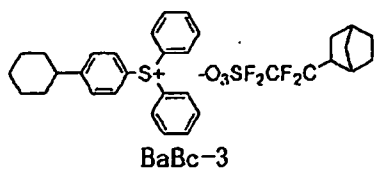
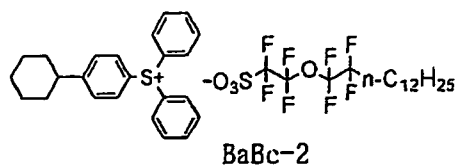
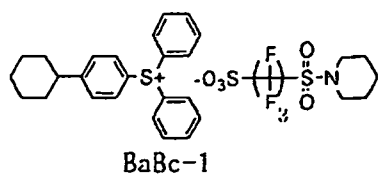


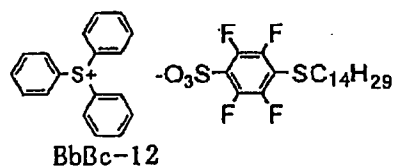
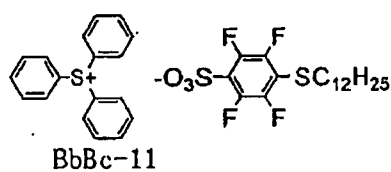
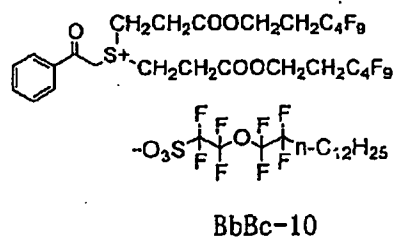
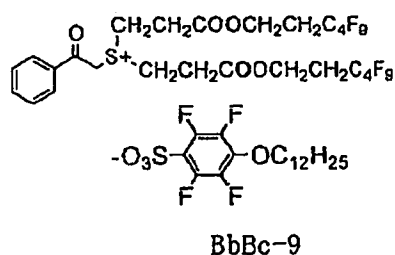
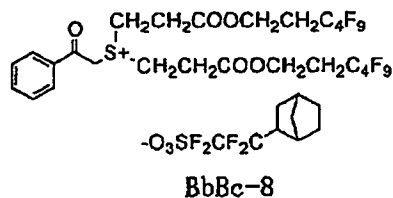
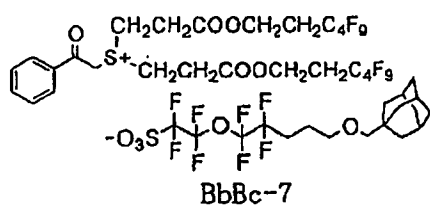
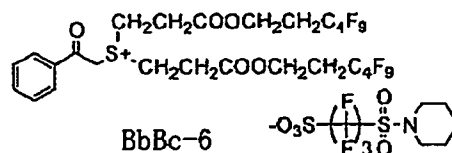
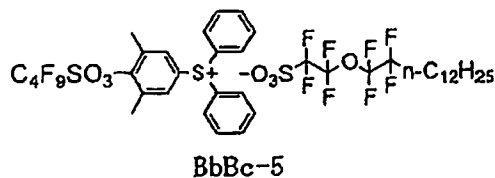
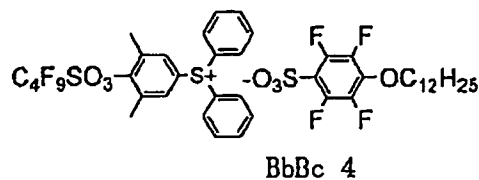
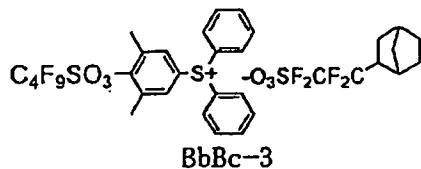
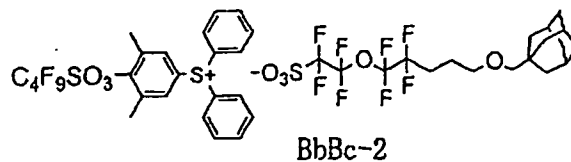
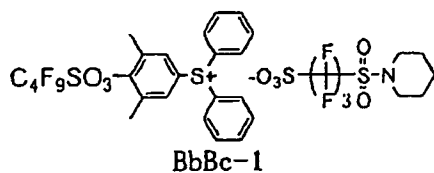






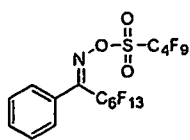




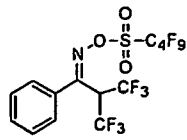




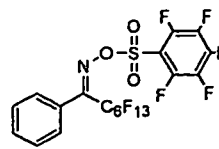
(PAG4-1)



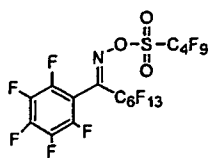
(PAG4-2)



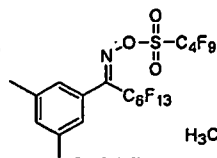
(PAG4-3)



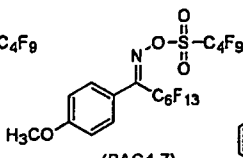
(PAG4-4)



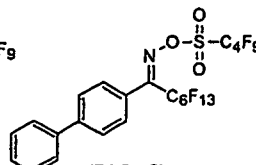
(PAG4-5)



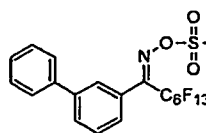
(PAG4-6)



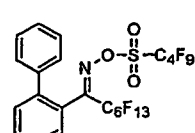
(PAG4-7)



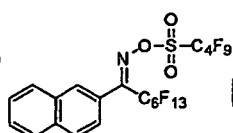
(PAG4-8)



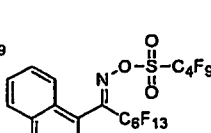
(PAG4-9)



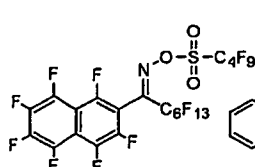
(PAG4-10)



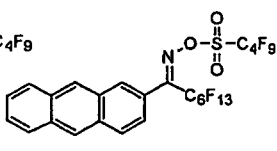
(PAG4-11)



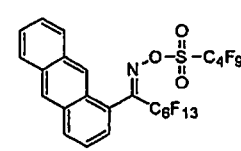
(PAG4-12)



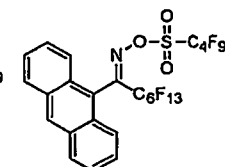
(PAG4-13)



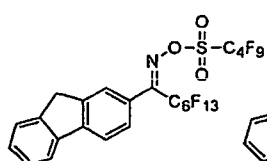
(PAG4-14)



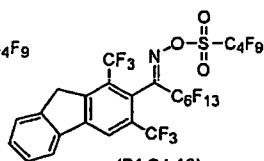
(PAG4-15)



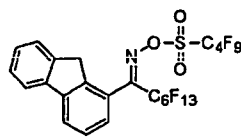
(PAG4-16)



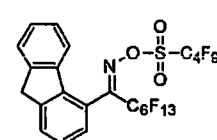
(PAG4-17)



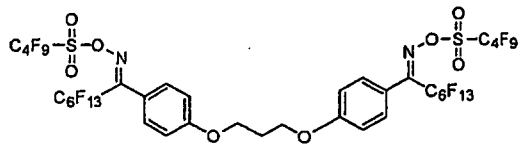
(PAG4-18)



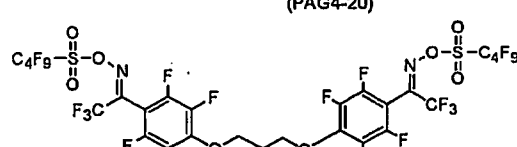
(PAG4-19)



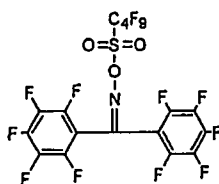
(PAG4-20)



(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)

酸產生劑可單獨、或以二或更多種組合使用。

酸產生劑在浸漬曝光用光阻組成物中之含量以光阻組成物之全部固體含量計較佳為 0.1 至 20 質量%，更佳為 0.5 至 10 質量%，而且仍更佳為 1 至 7 質量%。

(C)分子量為 3,000 或更低，其可因酸之作用分解而增加鹼顯影劑中溶解度之化合物（亦稱為「溶解抑制化合物」）：

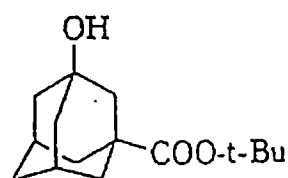
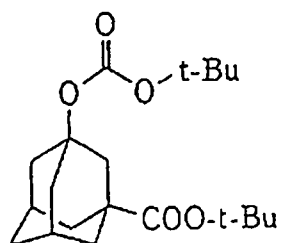
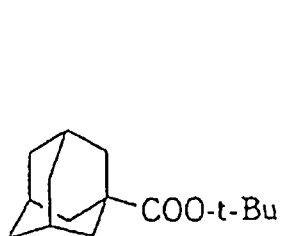
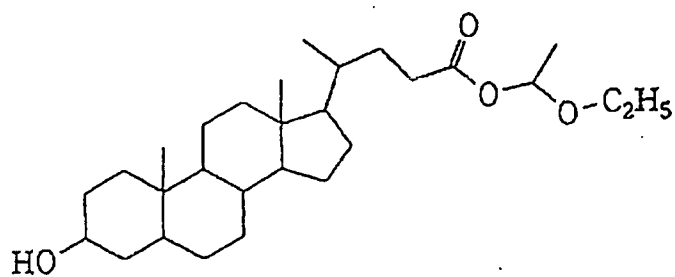
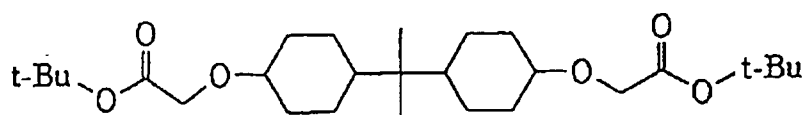
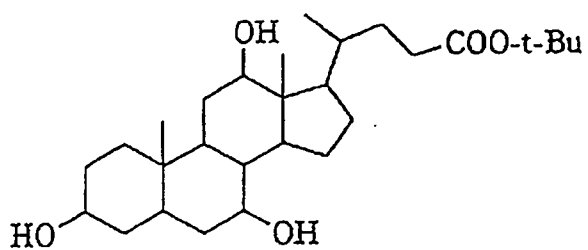
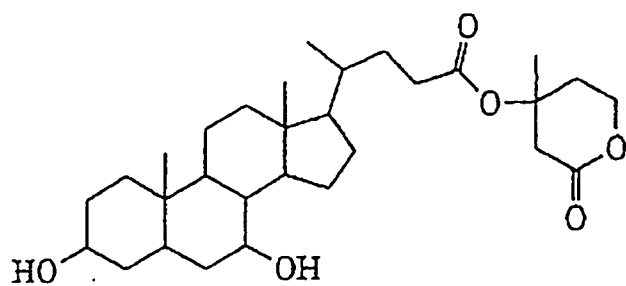
較佳為本發明之浸漬曝光用光阻組成物含分子量為 3,000 或更低，其可因酸之作用分解而增加鹼顯影劑中溶解度之化合物（以下亦稱為「溶解抑制化合物」）。

至於溶解抑制化合物，不降低 220 奈米或更短之穿透率，含酸可分解基之脂環或脂族化合物較佳，如敘述於 Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)之含酸可分解基之膽酸衍生物。至於酸可分解基及脂環結構，可例示為與上述成分(A)之樹脂中相同者。

本發明之溶解抑制化合物之分子量為 3,000 或更低，較佳為 300 至 3,000，更佳為 500 至 2,500。

溶解抑制化合物之加入量以浸漬曝光用光阻組成物之全部固體含量計較佳為 1 至 30 質量%，更佳為 2 至 20 質量%。

溶解抑制化合物之實例示於以下，但是本發明不受其限制。



(D)鹼性化合物：

較佳為本發明之浸漬曝光用光阻組成物進一步含鹼性化合物。至於鹼性化合物，例如，使用含氮鹼性化合物、鹼性銨鹽、鹼性銻鹽、與鹼性銲鹽。鹼性化合物只要其不使降低昇華及光阻性能即可使用。

鹼性化合物為一種控制由酸產生劑因曝光產生之酸在光阻膜中之擴散，而且具有抑制未曝光區域中不欲化學反應之功能之成分。藉由摻合此鹼性化合物，可控制由酸產生劑因曝光產生之酸在光阻膜中之擴散，可改良得到之浸漬曝光用光阻組成物之儲存安定性，進一步改良光阻之解析度，可防止由於曝光至顯影程序之後曝光時間延遲(PED)波動造成之線寬變動，使得可得到一種處理安定性極為優良之組成物。

至於含氮鹼性化合物，例如，可例示為第一、第二與第三脂族胺、芳族胺、雜環胺、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇系含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物、及具有氰基之含氮化合物。

至於脂族胺，例如，可例示為甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二碳胺、鯨蠟胺、亞甲二胺、乙二胺、四伸乙五胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二

環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二-十二碳胺、二鯨蠟胺、N,N-二甲基亞甲二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四伸乙五胺、三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三-十二碳胺、三鯨蠟胺、N,N,N',N'-四甲基亞甲二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四伸乙五胺、二甲基乙基胺、甲基乙基丙胺、苄胺、苄乙胺、與苄基二甲胺。

至於芳族及雜環胺，例如，可例示為苯胺衍生物（例如，N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、與 N,N-二甲基甲苯胺）、二苯基（對甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、伸苯二胺、蔡基胺、二胺基蔡、吡咯衍生物（例如，2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、與 N-甲基吡咯）、噁唑衍生物（例如，噁唑與異噁唑）、噻唑衍生物（例如，噻唑與異噻唑）、咪唑衍生物（例如，咪唑、4-甲基咪唑與 4-甲基-2-苯基咪唑）、哌唑衍生物、呋咕衍生物、吡咯啉衍生物（例如，吡咯啉與 2-甲基-1-吡咯啉）、吡咯啉衍生物（例如，吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯啉酮、與 N-甲基吡咯啉酮）、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啉衍生物（例如，吡啉

醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌啶、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]哌啶、哌啶乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯啶、1-(2-羥乙基)-2-吡咯啶酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啶基-1,2-丙二醇、8-羥基吡咯啶、3-吡啶酚、3-托酚、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-吡環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)酞醯亞胺、及 N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺。

至於醯胺衍生物，例如，可例示為 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、及苯甲醯胺。

至於醯亞胺衍生物，例如，可例示為酞醯亞胺、琥珀醯亞胺與順丁烯二醯亞胺。

至於具有氰基之含氮化合物，例如，可例示為 3-(二乙胺基)丙腈、N,N-貳(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-貳(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-貳(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-貳(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-貳[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-羥乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-

氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-羥基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-四氫呋喃基-3-胺基丙腈、N,N-貳(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N,N-貳(2-羥乙基)胺基乙腈、N,N-貳(2-乙醯氧基乙基)胺基乙腈、N,N-貳(2-甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N,N-貳(2-甲氧基乙基)胺基乙腈、N,N-貳[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-氰基甲基-3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥乙基)胺基乙腈、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-(氰基甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)胺基乙腈、N,N-貳(氰基甲基)胺基乙腈、1-吡咯啉基丙腈、1-哌啶基丙腈、4-嗎啉丙腈、1-吡咯啉乙腈、1-哌啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙胺基丙酸氰基甲酯、N,N-貳(2-羥乙基)-3-胺基

丙酸氰基甲酯、N,N-貳(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-貳(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-貳(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-貳[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰基甲酯、(2-氰基乙基)-3-二乙胺基丙酸酯、(2-氰基乙基)-N,N-貳(2-羥乙基)-3-胺基丙酸酯、(2-氰基乙基)-N,N-貳(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸酯、(2-氰基乙基)-N,N-貳(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸酯、(2-氰基乙基)-N,N-貳(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸酯、(2-氰基乙基)-N,N-貳[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸酯、1-吡咯啉基丙酸氰基甲酯、1-哌啉基丙酸氰基甲酯、4-嗎啉基丙酸氰基甲酯、(2-氰基乙基)-1-吡咯啉基丙酸酯、(2-氰基乙基)-1-哌啉基丙酸酯、與(2-氰基乙基)-4-嗎啉基丙酸酯。

至於較佳之含氮鹼性化合物，例如，可例示為1,5-二氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮二環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮二環[2.2.2]辛烯、4-二甲胺基吡啶、1-蔡基胺、哌啶、伸己四胺、咪唑、羥基吡啶、吡啶、苯胺、羥烷基苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、對甲苯磺酸吡啶鹽、對甲苯磺酸2,4,6-三甲基吡啶鹽、對甲苯磺酸四甲銨、乳酸四丁銨，三(環)烷基胺，例如，三乙胺、三丁胺、三戊胺、三正辛胺、三異辛胺、參(乙基己基)胺、三癸胺、三-十二碳胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、環己基二甲胺、氨基二環己胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、伸丁二胺

、伸己二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基胺、2,2-貳(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)-(3-羥苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-4-(羥苯基)丙烷、1,4-貳[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-貳[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、貳(2-二甲胺基乙基)醚、貳(2-二乙胺基乙基)醚、N,N,N',N'-肆(2-羥丙基)乙二胺、與三環己胺；芳族胺，例如，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、蔡基胺、2,6-二異丙基苯胺，聚乙二亞胺、聚烯丙胺、2-二甲胺基乙基丙烯醯胺之聚合物、N-第三丁氧基羰基二正辛胺、N-第三丁氧基羰基二正壬胺、N-第三丁氧基羰基二正癸胺、N-第三丁氧基羰基二環己胺、N-第三丁氧基羰基-1-金剛烷基胺、N-第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、N,N-二第三丁氧基羰基-1-金剛烷基胺、N,N-二第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、N-第三丁氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N'-二第三丁氧基羰基伸己二胺、N,N,N',N'-四第三丁氧基羰基伸己二胺、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,7-二胺基庚烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,8-二胺基辛烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,9-二胺基壬烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,10-二胺基癸烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,12-二胺基十二碳烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；咪唑，例如，N-第三丁氧基羰基

苯并咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-甲基苯并咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑、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、苯甲醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、脲、甲脲、1,1-二甲脲、1,3-二甲脲、1,1,3,3-四甲脲、1,3-二苯脲、三正丁硫脲，咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、與 2-苯基苯基咪唑；吡啶，例如，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、菸鹼醯胺、喹啉、4-羥喹啉、8-羥喹啉、與吡啶；哌啶，例如，哌啶與 1-(2-羥乙基)哌啶；吡嗪、吡唑、嗒嗪、喹啉、嘌呤、吡咯啉、哌啶、3-哌啶基-1,2-丙二醇、嗎啉、4-甲基嗎啉、與 1,4-二甲基哌啶。

這些化合物中，特佳為含氮鹼性化合物，如 1,5-二氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮二環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮二環[2.2.2]辛烯、4-二甲胺基吡啶、1-蔡基胺、哌啶、4-羥基哌啶、2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶、伸己四胺、咪唑、羥基吡啶、吡啶、4,4'-二胺基二苯基醚、三乙胺、三丁胺、三戊胺、三正辛胺、參(乙基己基)胺、三-十二碳胺、N,N-二羥乙基苯胺、N-羥乙基-N-乙基苯胺。

浸漬曝光用光阻組成物可進一步含鹼性銨鹽作為鹼性化合物。至於鹼性銨鹽之指定，可例示為下示化合物，但是本發明不受其限制。

特別地，可例示為氫氧化銨、三氟甲磺酸銨、五氟乙

磺酸鉍、七氟丙磺酸鉍、九氟丁磺酸鉍、十一氟戊磺酸鉍、十三氟己磺酸鉍、十五氟庚磺酸鉍、甲基羧酸鉍、乙基羧酸鉍、丙基羧酸鉍、丁基羧酸鉍、庚基羧酸鉍、己基羧酸鉍、辛基羧酸鉍、壬基羧酸鉍、癸基羧酸鉍、十一碳基羧酸鉍、十二碳基羧酸鉍、十三碳基羧酸鉍、十四碳基羧酸鉍、十五碳基羧酸鉍、十六碳基羧酸鉍、十七碳基羧酸鉍、與十八碳基羧酸鉍。

至於氫氧化鉍，特別地可例示為氫氧化四甲鉍、氫氧化四乙鉍、氫氧化四丙鉍、氫氧化四丁鉍、氫氧化四戊鉍、氫氧化四己鉍、氫氧化四庚鉍、氫氧化甲基三辛鉍、氫氧化四辛鉍、氫氧化二癸基二甲鉍、氫氧化肆癸鉍、氫氧化十二碳基三甲鉍、氫氧化十二碳基乙基二甲鉍、氫氧化二-十二碳基二甲鉍、氫氧化三-十二碳基甲鉍、氫氧化肉豆蔻基甲鉍、氫氧化二甲基二-十四碳鉍、氫氧化十六碳基三甲鉍、氫氧化十八碳基三甲鉍、氫氧化二甲基二-十八碳鉍、氫氧化四-十八碳鉍、氫氧化二烯丙基二甲鉍、氫氧化（2-氯乙基）三甲鉍、氫氧化（2-溴乙基）三甲鉍、氫氧化（3-溴丙基）三甲鉍、氫氧化（3-溴丙基）三乙鉍、氫氧化環氧丙基三甲鉍、氫氧化膽鹼、氫氧化(R)-(+)-(3-氯-2-羥丙基)三甲鉍、氫氧化(S)-(-)-(3-氯-2-羥丙基)三甲鉍、氫氧化（3-氯-2-羥丙基）三甲鉍、氫氧化（2-胺基乙基）三甲鉍、氫氧化六甲鎗、氫氧化十甲鎗、氫氧化1-氮鎗螺漿烷、氫氧化石油鎗、氫氧化2-氯-1,3-二甲基-2-咪唑啉鎗、與氫氧化3-乙基-2-甲基-2-噁唑啉鎗。

鹼性化合物可單獨或以其二或更多種組合使用，而且更佳為使用二或更多種。

鹼性化合物之使用量以浸漬曝光用光阻組成物之固體含量計通常為 0.001 至 10 質量%，較佳為 0.01 至 5 質量%。

(E)界面活性劑：

較佳為本發明之浸漬曝光用光阻組成物進一步含 (E) 界面活性劑，而且更佳為含一或二或更多種氟及 / 或矽界面活性劑（氟界面活性劑、矽界面活性劑、含氟原子與矽原子之界面活性劑）。

藉由 (E) 界面活性劑，本發明之浸漬曝光用光阻組成物可使用 250 奈米或更短，特別是 220 奈米或更短之曝光光源，提供敏感度及解析度優良，而且黏附性及顯影之缺陷減少之光阻圖案。

這些氟及 / 或矽界面活性劑揭示於，例如，JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2000-277862 號專利、美國專利第 5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,436,098、5,576,143、5,294,511、與 5,824,451 號。亦可直接使用以下之市售界面活性劑。

至於可用於本發明之氟或矽界面活性劑，例示為 Eftop EF301 與 EF303 (Shin-Akita Co., Ltd. 製造)、Fluorad FC430

與 431 (Sumitomo 3M Limited 製造) 、 Megafac F171、F173、F176、F189、與 R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造) 、 Surfron S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (ASAHI GLASS CO., LTD. 製造) 、及 Troy Sol S-366 (Troy Chemical Co., Ltd. 製造) 。此外，亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製造) 作為矽界面活性劑。

至於界面活性劑，除了上示之已知界面活性劑，亦可使用具有衍生自氟脂族化合物之氟脂族基之聚合物之界面活性劑，其係藉短鏈聚合法（亦稱為短鏈聚合物法）或寡聚合法（亦稱為寡聚物法）。此氟脂族化合物可藉 JP-A-2002-90991 號專利揭示之方法合成。

至於具氟脂族基之聚合物，較佳為具氟脂族基單體與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯及/或（聚（氧伸烷基））甲基丙烯酸酯之共聚物，而且這些共聚物可不規則地分布或可為嵌段共聚合。至於聚（氧伸烷基）基，例示為聚（氧伸乙基）、聚（氧伸丙基）與聚（氧伸丁基）。此外，此聚合物可為在相同鏈長中具有鏈長不同之伸烷基之單位，如聚（氧伸乙基與氧伸丙基與氧伸乙基）之嵌段組合、或聚（氧伸乙基與氧伸丙基）之嵌段組合。此外，具有氟脂族基之單體與聚（氧伸烷基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物不僅可為二元共聚物，亦可為藉由將具有二或更多種不同氟脂族基之單體、或二或更多種不同聚（氧伸烷基）丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）同時共聚合而得之三

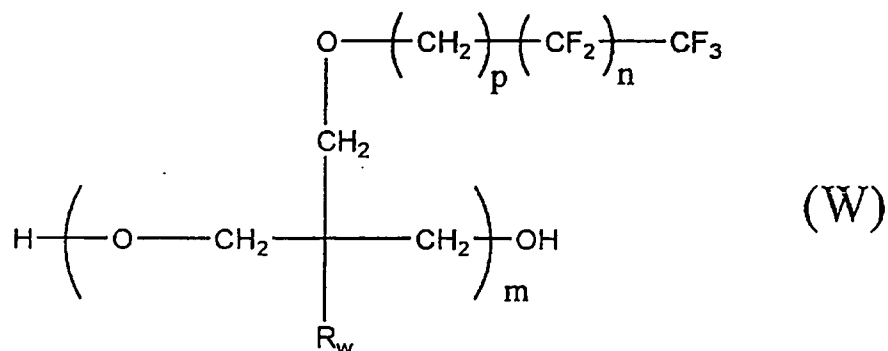
聚物或更高聚合物。

例如，市售界面活性劑可例示為 Megafac F178、F470、F473、F475、F476、與 F472 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)。此外，例示為具 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物，具 C_6F_{13} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、與（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物，具 C_8F_{17} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物，及具 C_8F_{17} 基之丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、與（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物。

在本發明中，亦可使用氟及/或矽界面活性劑以外之界面活性劑。特別地可例示為非離子性界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚，例如，聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚、與聚氧伸乙基油基醚，聚氧伸乙基烷基烯丙基醚，例如，聚氧伸乙基辛基酚醚與聚氧伸乙基壬基酚醚，聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物，山梨醇/脂肪酸酯，例如，山梨醇單月桂酸酯、山梨醇單棕櫚酸酯、山梨醇單硬脂酸酯、山梨醇單油酸酯、山梨醇三油酸酯、與山梨醇三硬脂酸酯，及聚氧伸乙基山梨醇/脂肪酸酯，例如，聚氧伸乙基山梨醇單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨醇單硬脂酸酯、聚

氧伸乙基山梨醇三油酸酯、與聚氧伸乙基山梨醇三硬脂酸酯。

在本發明中，可使用下式(W)表示之界面活性劑。



在式(W)中， R_w 表示氫原子或烷基； m 表示1至30之整數； n 表示0至3之整數；及 p 表示0至5之整數。

R_w 之烷基較佳為具有1至5個碳原子之直鏈或分支，例示為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等。其中，甲基、乙基與丙基更佳。

在式(W)中， m 更佳為1至25之整數， n 為0至2之整數，及 p 為0至3之整數。

式(W)表示之界面活性劑之指定較佳實例包括，例如，

PF 636 (式(W)中 $n=0$ ， $m=6$ ， $p=1$ ，及 R_1 =甲基)、PF 6320 (式(W)中 $n=0$ ， $m=20$ ， $p=1$ ，及 R_1 =甲基)、PF 656 (式(W)中 $n=1$ ， $m=6$ ， $p=1$ ，及 R_1 =甲基)、與 PF 6520 (式(W)中 $n=1$ ， $m=20$ ， $p=1$ ，及 R_1 =甲基)，其均為市售之 OMNOVA Solutions Inc. 產品。

這些界面活性劑可單獨或以一些組合使用。

界面活性劑(E)之量對浸漬曝光用光阻組成物之總量(排除溶劑)較佳為0.01至5質量%，更佳為0.1至3質量%。

(F)有機溶劑：

至於用於溶解上述各成分以製備光阻組成物之溶劑，例如，可例示為烷二醇一烷基醚羧酸酯、烷二醇一烷基醚、乳酸烷酯、烷氧基丙酸烷酯、具有 4 至 10 個碳原子之環形內酯、具有 4 至 10 個碳原子之單酮化合物（其可含環）、碳酸伸烷酯、乙酸烷氧基烷酯、與丙酮酸烷酯。

至於烷二醇一烷基醚羧酸酯，例如，較佳為使用丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一丙醚乙酸酯、丙二醇一丁醚乙酸酯、丙二醇一甲醚丙酸酯、丙二醇一乙醚丙酸酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯。

至於烷二醇一烷基醚，例如，較佳為使用丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一丙醚、丙二醇一丁醚、乙二醇一甲醚、與乙二醇一乙醚。

至於乳酸烷酯，例如，較佳為使用乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、與乳酸丁酯。

至於烷氧基丙酸烷酯，例如，例示為 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、與 3-甲氧基丙酸乙酯。

至於具有 4 至 10 個碳原子之環形內酯，例如，較佳地例示為 β -丙內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 β -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 γ -辛內酯、 α -羥基- γ -丁內酯。

至於具有 4 至 10 個碳原子之單酮化合物（其可含環）

，較佳地例示為 2-丁酮、3-甲基丁酮、三級丁基乙酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、環戊酮、2-甲基環戊酮、3-甲基環戊酮、2,2-二甲基環戊酮、2,4,4-三甲基環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、4-甲基環己酮、4-乙基環己酮、2,2-二甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、2,2,6-三甲基環己酮、環庚酮、2-甲基環庚酮、與 3-甲基環庚酮。

至於碳酸伸烷酯，例如，較佳地例示為碳酸伸丙酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸伸乙酯、與碳酸伸丁酯。

至於乙酸烷氧基烷酯，例如，較佳地例示為乙酸 2-甲氧基乙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯、與乙酸 1-甲氧基-2-丙酯。

至於丙酮酸烷酯，例如，較佳地例示為丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯與丙酮酸丙酯。

較佳為使用在室溫及常壓下沸點為 130℃ 之溶劑，特別地例示為環戊酮、 γ -丁內酯、環己酮、乳酸乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-(2-乙氧基

乙氧基)乙酯、與碳酸伸丙酯。

在本發明中，溶劑可單獨或以二或更多種組合使用。

在本發明中，可使用包括結構中含羥基之溶劑與結構中不含羥基之溶劑之混合溶劑作為有機溶劑。

至於含羥基之溶劑，可例示為乙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、與乳酸乙酯。這些溶劑中特佳為丙二醇一甲醚與乳酸乙酯。

至於不含羥基之溶劑，例如，可例示為丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、與二甲基亞砷。這些溶劑中特佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、與乙酸丁酯，而且最佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯與2-庚酮。

含羥基之溶劑與不含羥基之溶劑之混合比例（重量比）為1/99至99/1，較佳為10/90至90/10，而且更佳為20/80至60/40。由塗覆均勻性之觀點，包括50重量%或更多之不含羥基之溶劑之混合溶劑特佳。

(G)鹼溶性樹脂：

本發明之正型光阻組成物可進一步含水不溶性及鹼溶性且不含酸可分解基之(G)而改良敏感度。

分子量為約1,000至20,000之酚醛清漆樹脂、及或分子量為約3,000至50,000之多羥基苯乙烯衍生物，可作為

此樹脂。由於這些樹脂之 250 奈米或更短射線之吸收度大，較佳為藉由部份地氫化或以全部樹脂量之 30 重量 % 或更少而使用。

亦可使用含羧基作為鹼溶性基之樹脂。為了改良乾蝕刻抗性之目的，較佳為含羧基之樹脂具有單環或多環脂族烴基。特別地，例示為不顯示酸可分解性質之具有脂環烴結構之甲基丙烯酸酯之共聚物、或在終端具有羧基之脂環烴結構之（甲基）丙烯酸酯樹脂。

● (H)羧酸鎔鹽：

至於用於本發明之 (H)羧酸鎔鹽，可例示為羧酸銻鹽、羧酸銲鹽與羧酸鉍鹽。至於 (H)羧酸鎔鹽，特佳為銲鹽與銻鹽。較佳為 (H)羧酸鎔鹽之羧酸殘基不含芳族及碳-碳雙鍵。特佳陰離子部份為具有 1 至 30 個碳原子之直鏈或分支、單環或多環烷基之烷羧酸陰離子，而且其中烷基之一部份或全部經氟原子取代之烷羧酸陰離子更佳。氧原子可含於烷基鏈中，如此確保對 220 奈米或更短之光之透明性，增加敏感度及解析度，而且改良壓縮依附性及曝光邊緣。

● 至於經氟取代羧酸之陰離子，例示為氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二碳酸、全氟十三碳酸、全氟環己烷羧酸、與 2,2-貳三氟甲基丙酸之陰離子。

這些 (H)羧酸鎔鹽可藉由在適當溶劑中，反應氫氧化銻、氫氧化銲或氫氧化鉍與具氧化銀之羧酸而合成。

(H)羧酸鎔鹽在光阻組成物中之含量對組成物之所有

固體含量為 0.1 至 20 重量%，較佳為 0.5 至 10 重量%，更佳為 1 至 7 重質量%。

其他添加劑：

如果需要，染料、塑性劑、感光劑、及加速在顯影溶液中溶解之化合物（例如，分子量為 1,000 或更低之酚系化合物、或具有羧基之脂環或脂族化合物）可進一步加入本發明之感光組成物中。

此分子量為 1,000 或更低之酚系化合物可易於參考揭示於，例如，JP-A-4-122938、JP-A-2-28531 號專利、美國專利第 4,916,210 號、及歐洲專利第 219294 號之方法合成。

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

使用方法：

本發明之浸漬曝光用光阻組成物係藉由將以上成分溶於指定有機溶劑中，較佳為溶於上述之混合溶劑，及如下將溶液塗覆於指定基板而使用。

即，浸漬曝光用光阻組成物係藉適當之塗覆方法，使用旋塗器、塗覆器等，以任意厚度（通常為 50 至 500 奈米）塗覆於如用於製造精細積體電路元件之基板（例如，矽/二氧化矽塗層）。在乾燥後，如果需要，則將光阻膜以浸漬液體清洗。清洗時間通常為 5 秒至 5 分鐘。

繼而將塗覆光阻藉旋轉或烘烤乾燥，在形成光阻膜後，使此光阻膜經浸漬液體通過光罩以形成圖案（浸漬曝光）。例如，在浸漬曝光中，使光阻膜與光學透鏡之間具有浸漬液體而使光阻膜通過光罩曝光。曝光劑量可視情況地設定，但是通常為 1 至 100 毫焦/平方公分。在曝光後，如果需要，則以浸漬液體清洗光阻膜。清洗時間通常為 5 秒至 5 分鐘。然後光阻膜較佳為接受旋轉及/或烘烤，而可得到良好之圖案。烘烤溫度通常為 30 至 300℃。由上述 PED 之觀點，曝光至烘烤步驟之時間較佳為短。

至於曝光射線，波長為 250 奈米或更短，更佳為 220 奈米或更短之遠紫外線較佳。特別地，例示為 KrF 準分子雷射（248 奈米）、ArF 準分子雷射（193 奈米）、與 F₂ 準分子雷射（157 奈米）、及 X 射線。

在浸漬曝光時之光阻性能變化被認為係由光阻表面與浸漬液體之接觸所造成。

在此敘述用於浸漬曝光之浸漬液體。

用於浸漬曝光之浸漬液體較佳為具有儘可能小之折射率之溫度係數以對曝光波長為透明，及使光阻上反射之光學影像之變形最小。特別地，在曝光光源為 ArF 準分子雷射（波長：193 奈米）時，除了上示觀點，由可得容易性及易於處理性質之觀點，較佳為使用水。

在使用水作為浸漬液體之情形，為了降低水之表面張力及增加表面活性，可加入不溶解晶圓上光阻層且其對透鏡下表面上光學塗層具有可忽略之影響之殘量添加劑（液

體)。至於此添加劑，較佳為折射率幾乎等於水之折射率之脂族醇，特別地例示為甲醇、乙醇與異丙醇。藉由添加折射率幾乎等於水之醇，即使是在水中之醇成分蒸發且含量濃度改變，仍可使液體整體之折射率極小。另一方面，在混合對 193 奈米光為不透明之雜質或折射率與水大不相同之物質時，這些物質使光阻上反射之光學影像變形。因此水較佳為蒸餾水。此外，可使用已通過離子交換過濾器過濾之純水。

幾乎不溶於浸漬液體之膜（以下亦稱為「面塗層」）可提供於本發明浸漬曝光用正型光阻形成之光阻膜與浸漬液體之間，以不使光阻膜直接接觸浸漬液體。面塗層所需之功能包括光阻上層塗覆性質、放射線透明性（特別是對波長為 193 奈米之光）、及浸漬液體不溶性。較佳為面塗層不與光阻混合且可均勻地塗覆於光阻上層上。

由 193 奈米透明性之觀點，以不含芳族之聚合物作為面塗層較佳。特別地，例示為烴聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醚、含矽聚合物、與含氟聚合物。

在將面塗層剝除時，可使用顯影溶液，或可分別地使用去除劑。至於去除劑，較佳為較不滲入光阻中之溶劑。就可隨光阻之顯影程序同時實行剝除程序而言，較佳為藉鹼顯影劑剝除。由使用鹼顯影劑實行剝除之觀點，面塗層較佳為酸性，但是由不與光阻互混之觀點，其可為中性或鹼性。

在面塗層與浸漬液體間之折射率無差異時解析度增加。在曝光光源為 ArF 準分子雷射（波長：193 奈米）之情形，水為較佳之浸漬液體，使得 ArF 浸漬曝光用面塗層之折射率較佳為具有接近水之折射率(1.44)。此外，由透明性及折射率之觀點，薄層較佳。

在顯影程序中，如下使用顯影溶液。至於浸漬曝光用光阻組成物之顯影溶液，可使用無機鹼之鹼性水溶液，例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、與銨水，第一胺，例如，乙胺與正丙胺，第二胺，例如，二乙胺與二正丁胺，第三胺，例如，三乙胺與甲基二乙胺，醇胺，例如，二甲基乙醇胺與三乙醇胺，四級銨鹽，例如，氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨，及環形胺，例如，吡咯或哌啶。

適量之醇與界面活性劑可加入這些鹼顯影劑中。

可使用純水可作為清洗液體且可加入適量之界面活性劑。

鹼顯影劑之鹼濃度通常為 0.1 至 20 質量%。

鹼顯影劑之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

在顯影程序或清洗程序後，可藉超臨界流體實行去除光阻圖案上之顯影溶液或清洗液體之程序。

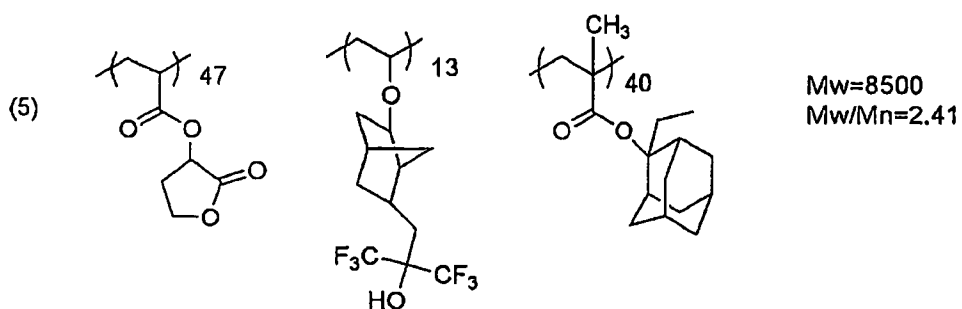
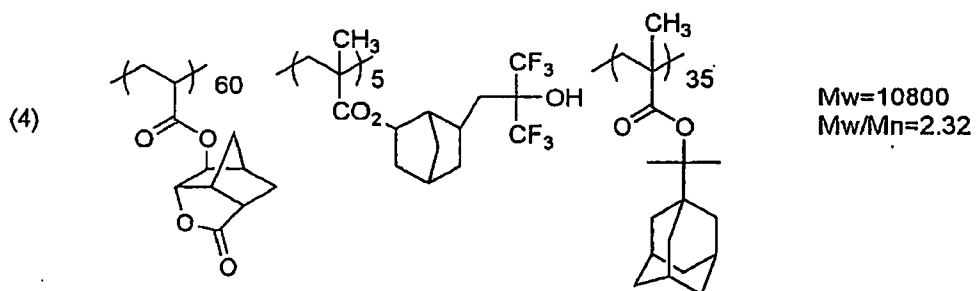
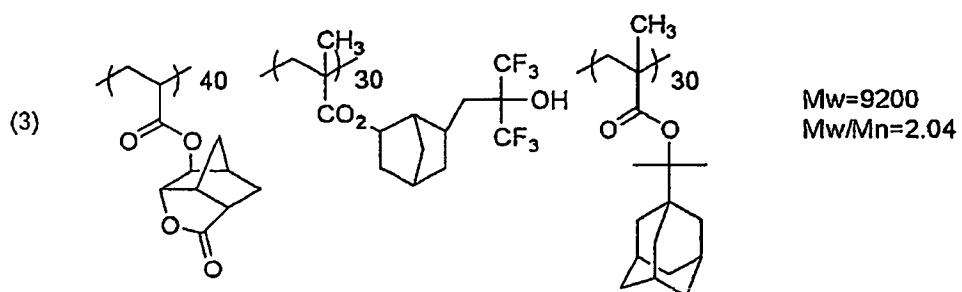
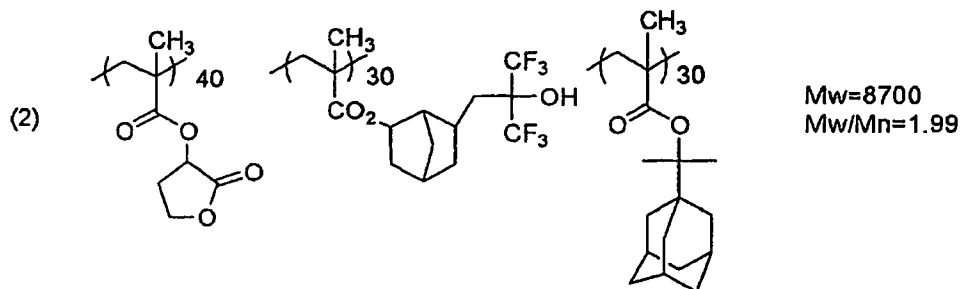
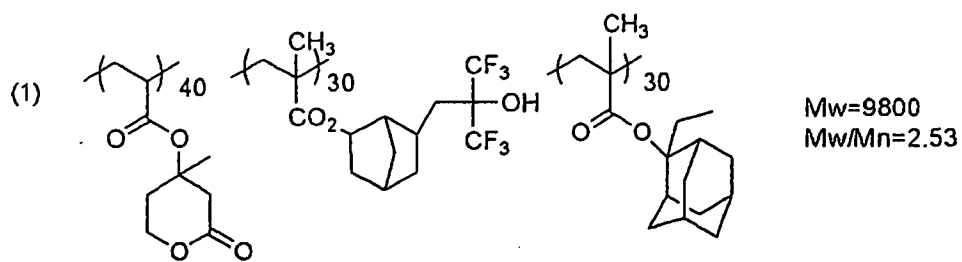
實例

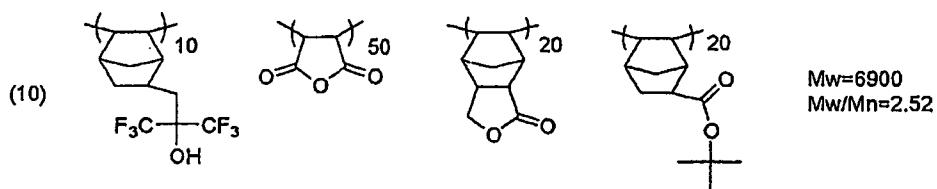
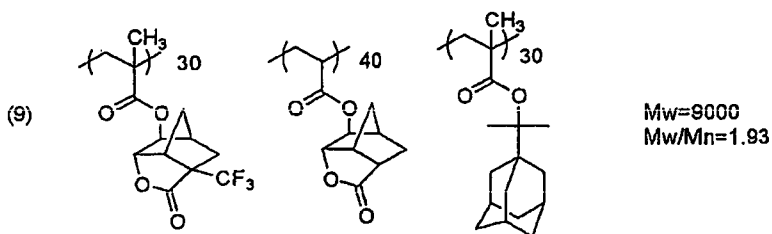
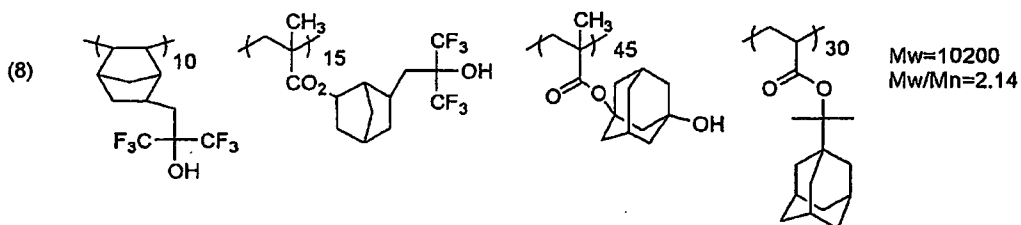
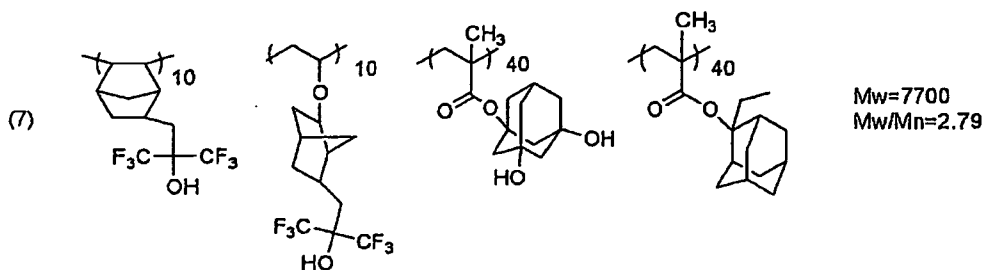
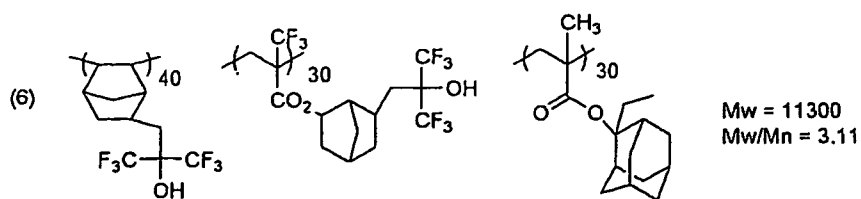
本發明參考實例而詳細敘述，但是本發明不受其限制。

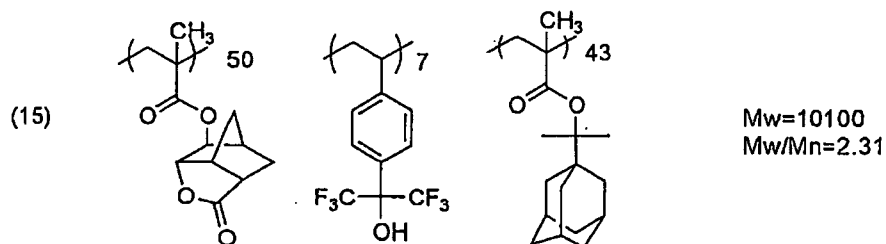
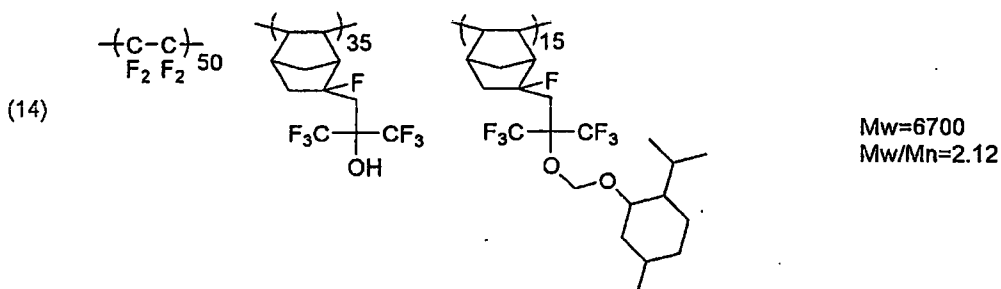
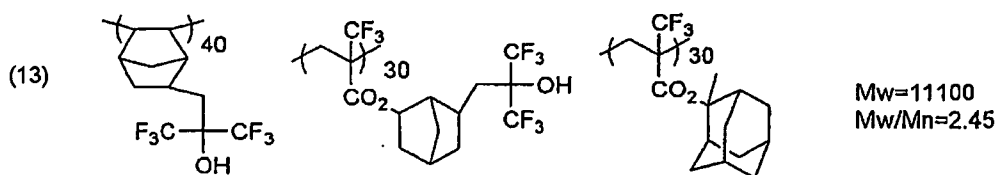
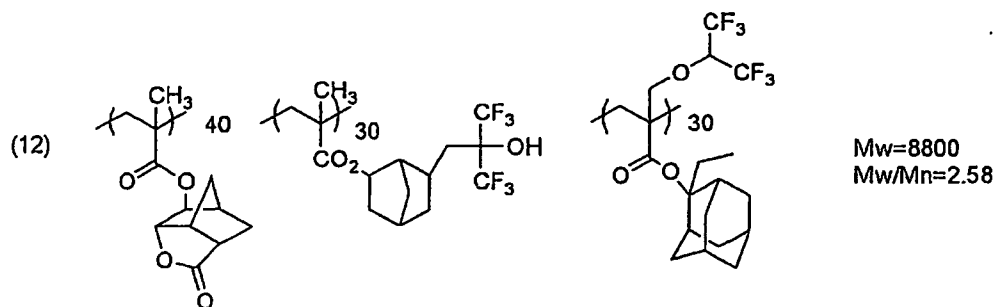
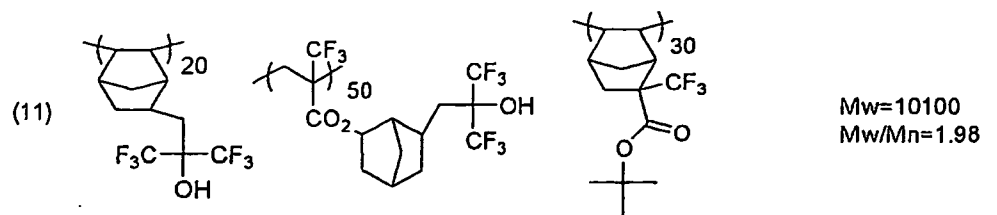
1. 含氟樹脂(1)之合成

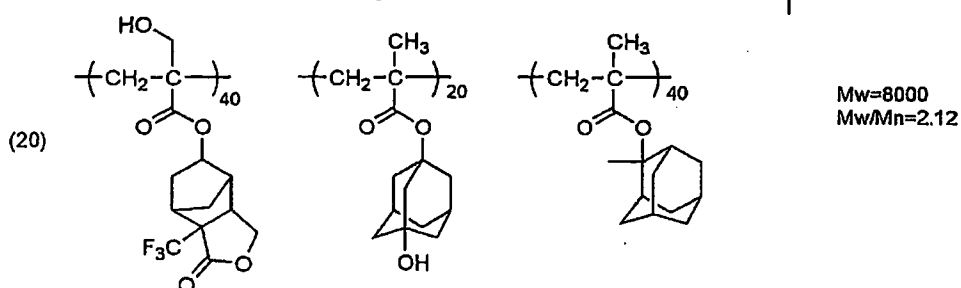
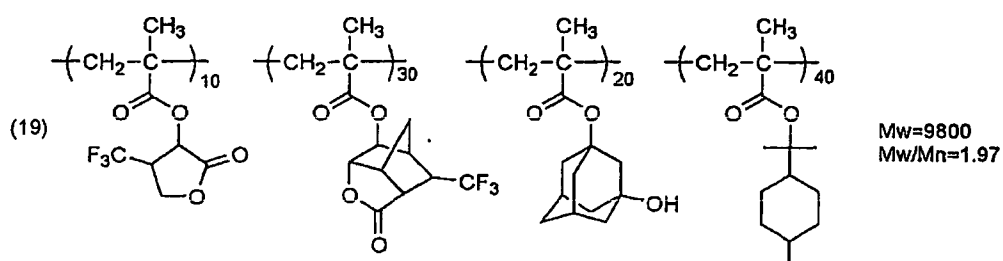
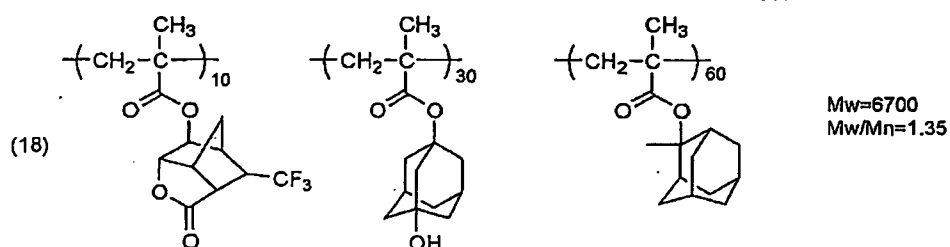
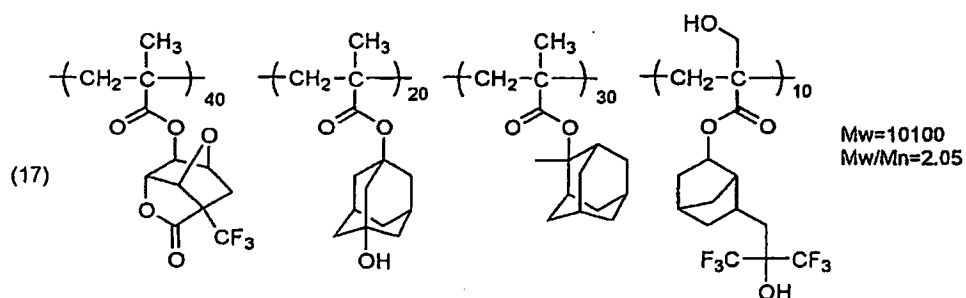
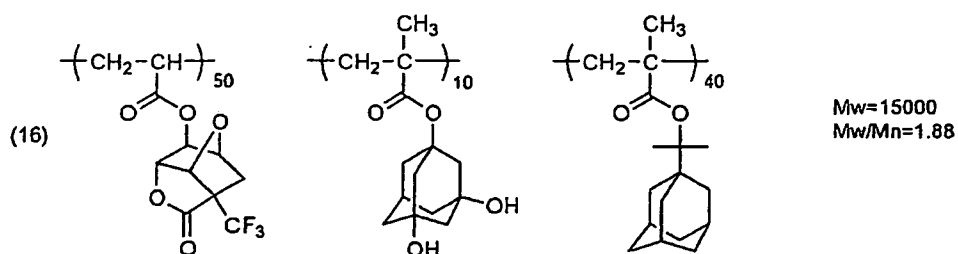
製備 40/20/40 比例之甲羥戊酸內酯丙烯酸酯、{6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-三氟甲基丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基}甲基丙烯酸酯、與甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯，而且溶於四氫呋喃中，而製備 100 毫升之固體濃度為 20%之溶液。至於聚合引發劑，將 2 莫耳%之 V-65(Wako Pure Chemical Industries Ltd.製造)與 4 莫耳%之巰基乙醇加入以上溶液，而且將混合溶液滴入 10 毫升在氮大氣下於 60℃ 加熱 2 小時之四氫呋喃中。在滴入完成後，將反應溶液加熱攪拌 6 小時。在反應終止後，將反應溶液溫度降至室溫，及將反應產物在 3 公升甲醇中結晶，而且回收沈澱之白色粉末。¹³C-NMR 實測之聚合物組成物比例為 46/54。藉 GPC 測量關於標準品聚苯乙烯計算之重量平均分子量為 9,800，及分散性程度為 2.53。以相同方式合成含氟樹脂(2)至(20)及比較性樹脂(C1)。

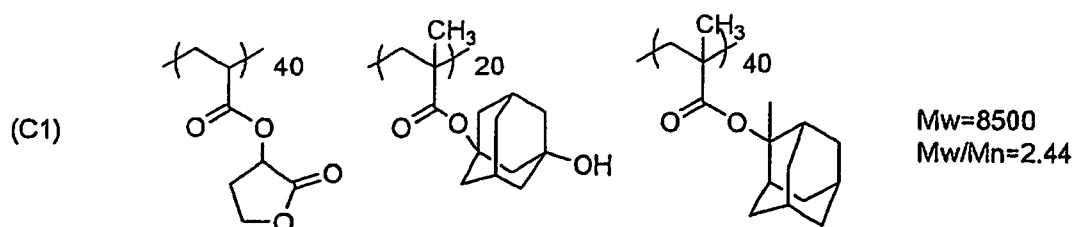
含氟樹脂(1)至(20)及比較性樹脂(C1)之結構及重量平均分子量列於以下。











2. 光阻組成物 1 至 41 及比較性光阻之製備

光阻製備：

將以下表 1 所示之各樣品成分溶於溶劑中且製備固體濃度為 6 質量 % 之溶液，將所得溶液經孔徑為 0.1 微米之聚乙烯過濾器過濾而得正型光阻溶液。

3. 評估

所產生酸之溶離量之評估：

將如此製備之光阻組成物塗覆於 8 吋矽晶圓上。將塗覆晶圓在 115°C 烘烤 60 秒而得 150 奈米厚光阻膜。在藉發射 193 奈米波長光之曝光裝置使此光阻膜之全部區域以 50 毫焦/平方公分之曝光量接受曝光後，將 5 毫升已使用超純水系統（Milli-Q Jr., Nippon Millipore Corp. 之產品）接受去離子處理之水滴於光阻膜上。在光阻膜上靜置 50 秒後，收集水以使用 LC-MS 定量地測量酸溶離濃度。

LC 裝置：2695, Waters Corp. 之產品。

MS 裝置：Esquire 3000plus, Bruker Daltonics, Inc. 之產品。

藉由使用上列之 LC-MS 裝置，質量為 299 之離子物種（對應九氟丁磺酸陰離子）之 MS 偵測強度，計算九氟丁磺酸之溶離量。以類似之方式，藉由測量質量為 413 之離子物種（4-十二碳氧基-2,3,5,6-四氟苯磺酸陰離子）之 MS

偵測強度，計算 4-十二碳氧基-2,3,5,6-四氟苯磺酸之溶離量。

敏感度波動之評估：

使用旋塗器將防止反射膜（ARC25，Brewer Science 製造）以 600 埃之厚度均勻地塗覆於聚矽氧基板上，及在 190℃ 乾燥 240 秒。

其次，使用旋塗器塗覆各正型光阻溶液，及將晶圓在 115℃ 加熱 60 秒而乾燥以形成厚 0.25 微米之光阻膜。將光阻膜對 193 奈米雷射曝光，以雷射曝光溶解行為分析儀 VUVES-4500（Litho Tech Japan Co., Ltd. 製造）評估光阻膜之 193 奈米曝光敏感度（乾敏感度）。其次，在以相同方式於聚矽氧晶圓上形成光阻膜後，以浸漬曝光溶解行為分析儀 MODEL IMES-5500（Litho Tech Japan Co., Ltd. 製造）評估 193 奈米曝光敏感度（濕敏感度）。

在此使用之敏感度如下：將曝光晶圓藉由在 120℃ 加熱 60 秒而乾燥，在 23℃ 以氫氧化四甲銨之 2.38 質量 % 水溶液顯影 30 秒，以純水清洗 30 秒及乾燥。在乾燥後測量膜厚度，及取達到零厚度所需之最小曝光量作為敏感度。

敏感度波動係藉以下方程式而得，及取此值作為乾曝光 / 濕曝光之相容性標準。

$$\text{敏感度波動 (\%)} = (\text{濕敏感度} - \text{乾敏感度}) / \text{乾敏感度} \times 100$$

用於評估之光阻組成物及評估結果示於以下表 1。

表 1

	樹脂 (2g)	光酸產生劑	溶劑 (質量比例)	鹼性化合物	界面活性劑 (5mg)	溶解抑制劑 (g)	溶離量 A	溶離量 B	敏感度變化率 (%)
實例 1	1	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	5
實例 2	2	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	4
實例 3	3	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	5
實例 4	4	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	12	-	18
實例 5	5	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	8	-	13
實例 6	6	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	10	-	15
實例 7	7	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	6	-	9
實例 8	8	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	4	-	6
實例 9	9	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	11	-	17
實例 10	10	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	8	-	13
實例 11	11	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	11	-	16
實例 12	12	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	10	-	14
實例 13	13	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	11	-	15
實例 14	14	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	12	-	18
實例 15	15	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	13	-	17
實例 16	1	Z-2 (70)	SL-2/SL-4 (40/60)	N-2 (4 mg)	W-3	-	2	-	5
實例 17	1	Z-2 (30) Z-3 (45)	SL-2/SL-4/SL-9 (40/59/1)	N-1 (2mg) N-3 (2 mg)	W-4	-	2	1	4



	樹脂 (2g)	光酸產生劑	溶劑 (質量比例)	鹼性化合物	界面活性劑 (5mg)	溶解抑制劑 (g)	溶離量 A	溶離量 B	敏感度變化率 (%)
實例 18	1	Z-1 (30) Z-4 (105)	SL-1/SL-4 (50/50)	N-1 (4 mg)	W-1	-	1	-	5
實例 19	1	Z-2 (35) Z-4 (120)	SL-2/SL-4 (50/50)	N-3 (2 mg) N-6 (2 mg)	W-1	I-1 (0.20)	2	-	4
實例 20	1	Z-2 (25) Z-3 (35) Z-4 (40)	SL-4/SL-5/SL-9 (59/40/1)	N-4 (4 mg)	W-1	-	2	-	5
實例 21	1	Z-1 (100)	SL-3/SL-4 (40/60)	N-5 (4 mg)	W-2	I-2 (0.25)	2	-	2
實例 22	5	Z-2 (70)	SL-2/SL-4 (40/60)	N-2 (4 mg)	W-3	-	8	-	13
實例 23	5	Z-2 (30) Z-3 (45)	SL-2/SL-4/SL-9 (40/59/1)	N-1 (2 mg) N-3 (2mg)	W-4	-	7	2	11
實例 24	5	Z-1 (30) Z-4 (105)	SL-1/SL-4 (50/50)	N-1 (4mg)	W-1	-	8	-	11
實例 25	5	Z-2 (35) Z-4 (120)	SL-2/SL-4 (50/50)	N-3 (2 mg) N-6 (2 mg)	W-1	I-1 (0.20)	7	-	13
實例 26	5	Z-2 (25) Z-3 (35) Z-4 (40)	SL-4/SL-5/SL-9 (59/40/1)	N-4 (4 mg)	W-1	-	7	1	12
實例 27	5	Z-1 (100)	SL-3/SL-4 (40/60)	N-5 (4 mg)	W-2	I-2 (0.25)	9	-	11
實例 28	8	Z-2 (70)	SL-2/SL-4 (40/60)	N-2 (4 mg)	W-3	-	4	-	6

	樹脂 (2g)	光酸產生劑	溶劑 (質量比例)	鹼性化合物	界面活性劑 (5mg)	溶解抑制劑 (g)	溶離量 A	溶離量 B	敏感度變化率 (%)
實例 29	8	Z-2 (30) Z-3 (45)	SL-2/SL-4/SL-9 (40/59/1)	N-1 (4mg) N-3 (4mg)	W-4	-	3	1	5
實例 30	8	Z-1 (30) Z-4 (105)	SL-1/SL-4 (50/50)	N-1 (4 mg)	W-1	-	4	-	6
實例 31	8	Z-2 (35) Z-4 (120)	SL-2/SL-4 (50/50)	N-3 (2 mg) N-6 (2 mg)	W-1	I-1 (0.20)	4	-	7
實例 32	8	Z-2 (25) Z-3 (35) Z-4 (40)	SL-4/SL-5/SL-9 (59/40/1)	N-4 (4 mg)	W-1	-	4	1	6
實例 33	8	Z-1 (100)	SL-3/SL-4 (40/60)	N-5 (4 mg)	W-2	I-2 (0.25)	4	-	7
實例 34	16	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	3	-	6
實例 35	17	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	5
實例 36	18	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	7
實例 37	19	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	2	-	8
實例 38	20	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	3	-	5
實例 39	16	Z-1 (30) Z-5 (20)	SL-4/SL-6/SL-9 (59/40/1)	N-5 (4 mg)	W-1	-	2	1	5
實例 40	18	Z-1 (25) Z-3 (35)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-2 (4 mg)	無	-	2	-	7
實例 41	19	Z-2 (70)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-5 (2 mg) N-6 (2 mg)	W-1	-	2	-	6

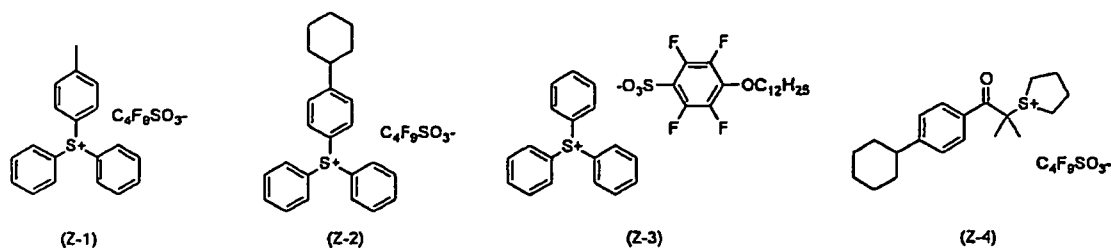
	樹脂 (2g)	光酸產生劑	溶劑 (質量比例)	鹼性化合物	界面活性劑 (5mg)	溶解抑制劑 (g)	溶離量 A	溶離量 B	敏感度變化率 (%)
實例 42	1	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-5	-	4	-	6
實例 43	1	Z-3 (80)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-1 (4 mg)	W-5	-	-	1	5
實例 44	5	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-2 (3mg)	W-5	-	3	-	5
實例 45	5	Z-3 (80)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-4 (5 mg)	W-5	-	-	1	6
實例 46	8	Z-1 (60)	SL-2/SL-4 (40/60)	N-3 (4 mg)	W-5	I-1 (0.20)	3	-	8
實例 47	8	Z-3 (80)	SL-2/SL-4 (40/60)	N-1 (4 mg)	W-5	-	-	1	7
實例 48	16	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-5	-	3	-	6
實例 49	16	Z-3 (80)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-1 (4 mg)	W-5	-	-	0	5
比較例	C1	Z-1 (60)	SL-4/SL-6 (60/40)	N-3 (4 mg)	W-1	-	81	-	100

溶離量 A：九氟丁磺酸之溶離量（x10⁻¹³ 莫耳/平方公分）。

溶離量 B：4-十二碳氧基-2,3,5,6-四氟苯磺酸之溶離量（x10⁻¹³ 莫耳/平方公分）。



表 1 之簡寫如下。



N-1: N,N-二丁基苯胺

N-2: N,N-二丙基苯胺

N-3: N,N-二羥乙基苯胺

N-4: 2,4,5-三苯基咪唑

N-5: 2,6-二異丙基苯胺

N-6: 羥基安替比林

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

W-2: Megafac R08 (氟與矽界面活性劑, Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)

W-3: 聚矽氧烷聚合物 KP-341 (矽界面活性劑, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)

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

W-5: PF 6520 (OMNOVA Solutions Inc.)

SL-1: 環戊酮

SL-2: 環己酮

SL-3: 2-甲基環己酮

SL-4: 丙二醇一甲醚乙酸酯

SL-5: 乙酸乙酯

SL-6: 丙二醇一甲醚

SL-7: 庚酮

SL-8: γ -丁內酯

SL-9: 碳酸仲丙酯

I-1: 石膽酸第三丁酯

I-2: 金剛烷羧酸第三丁酯

在使用二或更多種樹脂或溶劑時，表 1 所示之比例為質量比例。

由以上表 1 可見到，本發明之光阻組成物 1 至 49 之浸漬液體中酸溶離極少，而且由於乾曝光造成之敏感度變動小。即，在比較例中，九氟丁磺酸溶離至浸漬液體中大，而且由於乾曝光造成之敏感度變動高。如實例 1 所示，相較於比較例，藉由使用依照本發明之光阻組成物，浸漬曝光時之浸漬液體中酸溶離極少且敏感度波動亦小。

本發明可提供一種適合浸漬曝光之光阻，其相較於乾曝光之敏感度退化極小，及幾乎不附帶浸漬液體中酸溶離。

在本申請案中已請求外國優先權權益之各外國專利申請案之全部揭示在此併入作為參考如同完全敘述。

第 094107770 號「浸漬曝光用正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法」專利案

(2012 年 10 月 5 日修正)

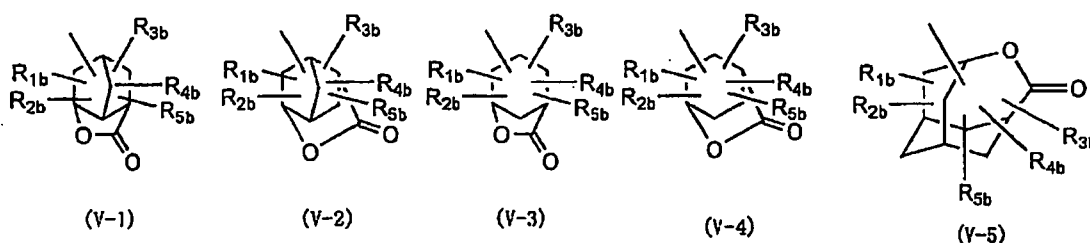
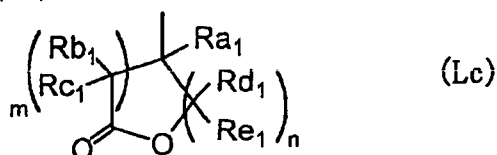
十、申請專利範圍：

1. 一種浸漬曝光用正型光阻組成物，其包括：

一種具有內酯基以及含至少一種具有氟原子之重複單位且因酸之作用而增加樹脂在鹼顯影劑中溶解度之樹脂 (A)；及

一種在以光化射線與放射線之一照射時可產生酸之化合物 (B)；

其中該內酯基係以式 (V-1) 至 (V-5) 及式 (Lc) 之任一者所示：

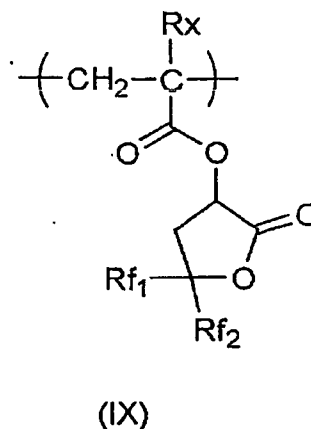
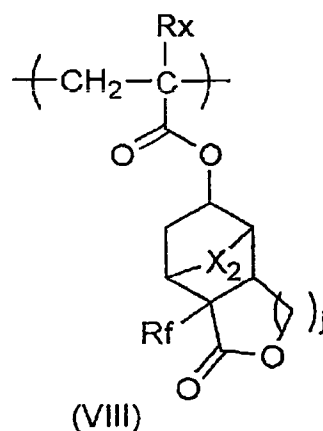
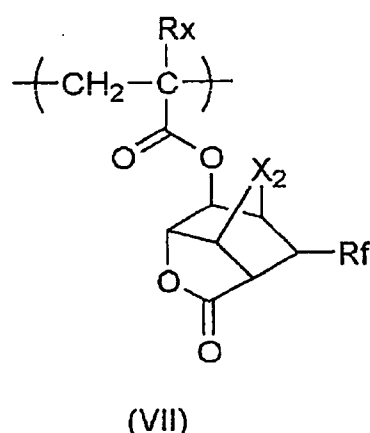
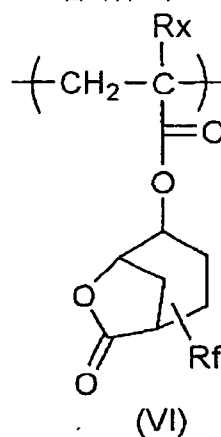
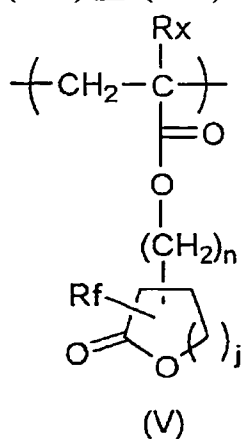
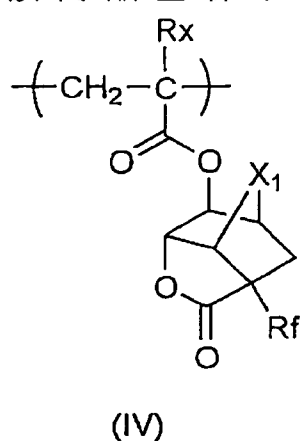


式 (Lc) 中， R_{a1} 為氫原子， R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 與 R_{e1} 各獨立地表示氫原子或可具有取代基之烷基， m 與 n 各獨立地表示 0 至 3 之整數且 $m+n$ 為 2 至 6；

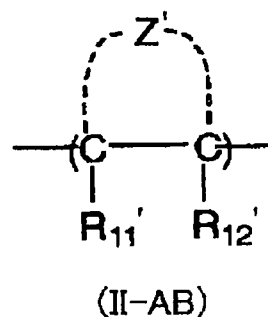
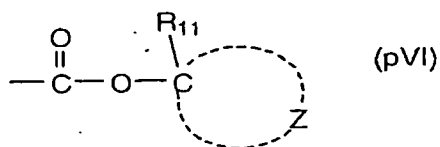
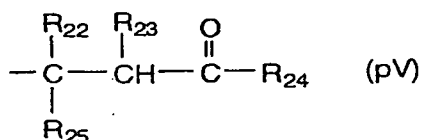
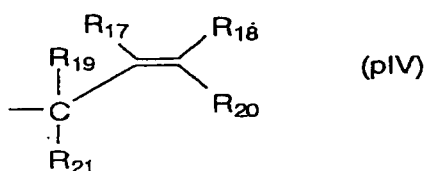
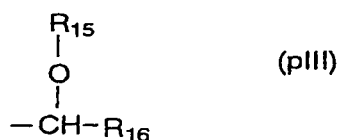
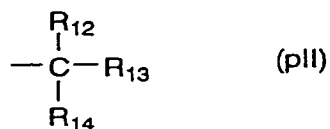
式 (V-1) 至 (V-5) 中， R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{3b} 、 R_{4b} 與 R_{5b} 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基亞胺基、或烯基，其各可具有取代基； R_{1b} 至 R_{5b} 之二者可鍵結形成環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，
其中具有氟原子之重複單位所含之氟原子數量為每個重複單位 6 或更多個。

3. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，
該內酯基係以式 (IV) 至 (IX) 之任一者所示：



其中， X_1 表示氧原子或硫原子； X_2 表示亞甲基、氧原子或硫原子； R_x 表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、烷基、或 $-L_3-R_a$ ； L_3 表示伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ； R_a 表示羥基、內酯基或氟烷基； R_f 、 R_{f1} 與 R_{f2} 各獨立地表示具有至少一個或多個氟原子之基，而且 R_{f1} 與 R_{f2} 可彼此鍵聯形成具有 $-(\text{CF}_2)_{n_1}-$ 之環； n_1 表示 1 或更大之整數；及 j 表示 1 至 3 之整數。



R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 與 R_{16} 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{12} 至 R_{14} 至少之一或 R_{15} 或 R_{16} 之一表示脂族烴基；

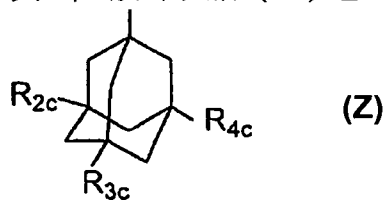
- 3 -

有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{17} 至 R_{21} 至少之一表示脂環烴基，及 R_{19} 或 R_{21} 表示具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分支烷基、或脂環烴基；

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

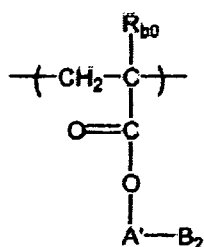
式 (II-AB) 中， R_{11}' 與 R_{12}' 各獨立地表示氫原子、氰基、鹵素原子、或烷基，其可具有取代基；及 Z' 含兩個鍵結之碳原子 (C-C) 且表示形成脂環結構之原子基，其可具有取代基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中該樹脂 (A) 進一步具有以式 (Z) 所示之結構：



式 (Z) 中， R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 各獨立地表示氫原子或羥基，其條件為 R_{2c} 、 R_{3c} 與 R_{4c} 至少之一表示羥基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有氟原子之重複單位係以 10 莫耳 % 至 30 莫耳 % 之量含於樹脂 (A) 中。
7. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有內酯基之重複單位係如式 (AI) 所示，



(AT)

A'：單鍵

B₂：式(V-1)至(V-5)及(Lc)所示之內酯構造R_{b0}：表示氫原子、鹵素原子、或具有 1 至 4 個碳原子之經取代或未經取代烷基

8. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中該樹脂(A)除具有：具有氟原子之重複單位及具有內酯構造之重複單位之外，且具有：至少一種如申請專利範圍第 4 項中之以式(pI)至(pIV)之任一者所示之重複單位。

9. 一種形成圖案之方法，其包括：

以如申請專利範圍第 1 項之浸漬曝光用正型光阻組成物形成光阻膜；

藉浸漬曝光將此光阻膜曝光，以形成曝光之光阻膜；及

將此經曝光之光阻膜顯影。

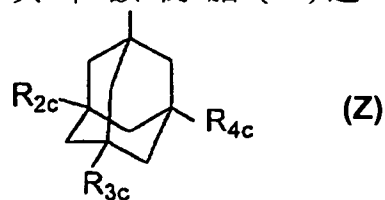
10. 一種浸漬曝光用正型光阻組成物，其包括：

一種樹脂(A)，其含有各至少一種：具有氟原子之重複單元、具有含如申請專利範圍第 4 項中之以式(pI)至(pVI)所示之脂環烴的部份結構之重複單元、及具有內酯基之重複單元，且因酸之作用而對鹼顯影劑之溶解度增加；以及

一種化合物(B)，其在以光化射線與放射線之一照射時可產生酸。

11. 如申請專利範圍第 10 項之浸漬曝光用正型光阻組成物，

其中該樹脂(A)進一步具有以式(Z)所示之結構：



式(Z)中，R_{2c}、R_{3c}與R_{4c}各獨立地表示氫原子或羥基，其條件為R_{2c}、R_{3c}與R_{4c}至少之一表示羥基。

12.如申請專利範圍第10項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有氟原子之重複單位係以10莫耳%至30莫耳%之量含於樹脂(A)中。

13.如申請專利範圍第10項之浸漬曝光用正型光阻組成物，其中具有內酯基之重複單元為如申請專利範圍第3項中之以式(IV)至(IX)之任一者所示之重複單位。

14.一種形成圖案之方法，其包括：

以如申請專利範圍第10項之浸漬曝光用正型光阻組成物形成光阻膜；

藉浸漬曝光將此光阻膜曝光，以形成曝光之光阻膜；及

將此經曝光之光阻膜顯影。