



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I448817 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：098104270

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 11 日

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

(30)優先權：2008/02/13 日本 2008-032154

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：山下克宏 YAMASHITA, KATSUHIRO (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

US 2006/0194147A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR USE WITH ELECTRON BEAM, X-RAY OR EUV AND
PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物、及一種使用此正型光阻組成物之圖案形成方法，此正型光阻組成物包括：(A)一種在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶解速率的樹脂；(B)一種在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物；(C)一種鹼性化合物；及 (D)一種有機溶劑，其中光阻組成物中之全部固體含量濃度為 1.0 至 4.5 質量%，及(B)在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物按全部固體含量計之比例為 10 至 50 質量%。

A positive resist composition for use with electron beam, X-ray or EUV and a pattern forming method using the positive resist composition are provided, the positive resist composition including: (A) a resin capable of decomposing under an action of an acid to increase a dissolution rate in an aqueous alkali solution; (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation; (C) a basic compound; and (D) an organic solvent, wherein the entire solid content concentration in the resist composition is from 1.0 to 4.5 mass% and a ratio of (B) the compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation is from 10 to 50 mass% based on the entire solid content.

公告本**發明專利說明書**

PD1094905(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98104270

※申請日： 98. 2. 11 ※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物及使用它之圖案形成方法

POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR USE WITH ELECTRON BEAM, X-RAY OR EUV AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物、及一種使用此正型光阻組成物之圖案形成方法，此正型光阻組成物包括：(A)一種在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶解速率的樹脂；(B)一種在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物；(C)一種鹼性化合物；及(D)一種有機溶劑，其中光阻組成物中之全部固體含量濃度為 1.0 至 4.5 質量%，及(B)在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物按全部固體含量計之比例為 10 至 50 質量%。

三、英文發明摘要：

A positive resist composition for use with electron beam, X-ray or EUV and a pattern forming method using the positive resist composition are provided, the positive resist composition including: (A) a resin capable of decomposing under an action of an acid to increase a dissolution rate in an aqueous alkali solution; (B) a compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation; (C) a basic compound; and (D) an organic solvent, wherein the entire solid content concentration in the resist composition is from 1.0 to 4.5 mass% and a ratio of (B) the compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation is from 10 to 50 mass% based on the entire solid content.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種適合用於如製造 VLSI 或高容量微晶片之超微微影術、或其他光製造方法的正型光阻組成物。具體而言，本發明關於一種藉由使用電子束、EUV 等可形成高解析度圖案之正型光阻組成物，即一種可適合用於其中使用電子束或 EUV 精密處理半導體裝置之正型光阻組成物，及一種使用它圖案形成方法。

【先前技術】

在製造半導體裝置（如 IC 與 LSI）之製造方法中，習知上已實行藉使用光阻組成物之微影術的精密處理。隨近來高整合積體電路之趨勢，形成次微米或四分之一微米區域之超細圖案變成必要的。為了符合此要求，曝光波長亦趨於變短，例如由 g 線至 i 線或進一步至 KrF 準分子雷射光。目前除了準分子雷射光，現正發展使用電子束、X 射線或 EUV 光之微影術。

使用電子束或 EUV 光之微影術被定位為下一代或再下一代圖案形成技術，而且其要求高敏感度正型光阻。

特別是為了縮短晶圓處理時間，提高敏感度非常重要。化學放大型正型光阻通常包含因以酸可分解基保護鹼溶性基而不溶於鹼之樹脂、光產酸劑、與鹼性化合物。光產酸劑在曝光下分解產生酸，而且此酸在光阻膜中擴散時將酸可分解基分解，藉此樹脂不溶於鹼。因而為了提高敏感度，其較佳為促進酸擴散及造成去保護反應。

另一方面，關於性能，如曝光寬容度(EL)之方法界限亦為重要因素。已知在酸擴散時 EL 退化。

為了達成高敏感度，其較佳為增加每個所產生酸數量計之去保護量，但是其同時涉及酸之擴散，因此實現高敏感度及高 EL 為困難之技術問題。

為了抑制酸擴散而實現高敏感度，提高酸產生效率被視為有效的。如果可提高光產酸劑之分解效率或濃度則其可達成，但是在提高光產酸劑之濃度時，其可能引起光產酸劑聚集、老化安定性退化、或沉澱之問題。

美國專利第 5,561,194 號、JP-A-2001-166474 (在此使用之名詞 "JP-A" 表示「未審查公開日本專利申請案」)、JP-A-2001-166478、JP-A-2003-107708、JP-A-2001-194792、與 JP-A-2005-234434 號專利各揭示一種使用藉由共聚合具有脂環基作為酸可分解基之酸可分解丙烯酸酯單體而得之酚系酸可分解樹脂的光阻組成物。

美國專利申請案公告第 2007/0248908 號揭示一種含各為預定量之樹脂、產酸劑、鹼性化合物、及溶劑的光阻，其中樹脂為一種極性基經活化能量低之不安定基部分地保護之親水性單體與具有芳族環形基之疏水性單體的共聚物。

JP-A-2007-210904 號專利揭示一種含指定銻鹽作為產酸劑之感光性組成物，以嚐試改良敏感度、解析度及圖案外形，而且解決粗度與漏氣之問題。

JP-A-2004-271629 號專利揭示一種含指定樹脂與產磺

酸劑之正型光阻組成物，其中指定產磺酸劑之濃度。

【發明內容】

本發明之一個目的為解決此技術之問題而在使用光化射線或輻射（特別是電子束、X射線或 EUV 光）精密處理半導體裝置時增強性能，及提供一種確保高敏感度、曝光量波動之不感受性（即高 EL）、與良好老化安定性的正型光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法。

上述目的可藉以下構成達成。

(1) 一種用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物，其包含：

- (A) 一種在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶解速率的樹脂；
- (B) 一種在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物；
- (C) 一種鹼性化合物；及
- (D) 一種有機溶劑，

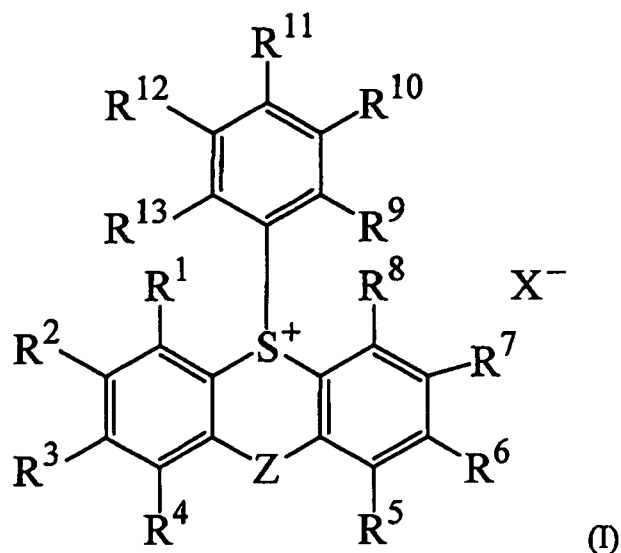
其中光阻組成物中之全部固體含量濃度為 1.0 至 4.5 質量%，及 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物按全部固體含量計之比例為 10 至 50 質量%。

(2) 如以上 (1) 所述之正型光阻組成物，

其中 (C) 鹼性化合物之分子量為 250 至 1,000，及 (C) 鹼性化合物按光阻組成物之全部固體含量計之比例為 1.0 至 8.0 質量%。

(3) 如以上 (1) 或 (2) 所述之正型光阻組成物，

其中 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物為由式 (I) 表示之化合物：



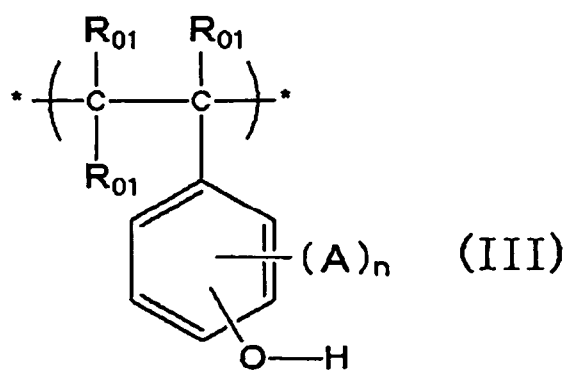
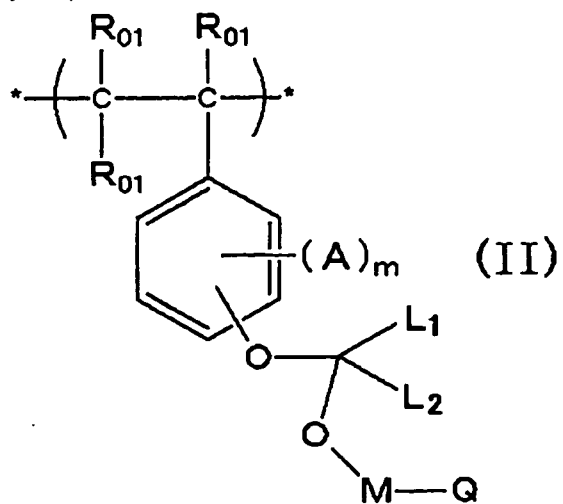
其中 R^1 至 R^{13} 各獨立地表示氫原子或取代基；

Z 表示單鍵或二價鍵聯基；及

X^- 表示抗衡陰離子。

(4) 如以上 (1) 至 (3) 中任一所述之正型光阻組成物，

其中 (A) 在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶解速率的樹脂具有由式 (II) 表示之重複單元及由式 (III) 表示之重複單元：



其中各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_1 與 L_2 可為相同或不同，各表示氫原子、烷基、環烷基、或芳烷基；

M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、芳氧基、或可含雜原子之脂環或芳族環形基；

Q 、 M 與 L_1 至少二員可組合形成 5-或 6-員環；

A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基，及在存在多個 A 時，多個 A 可為相同或不同；及

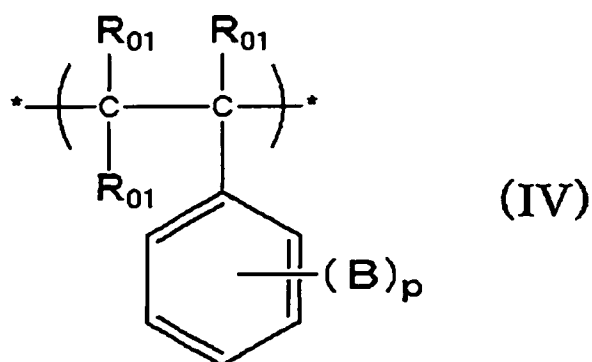
m 與 n 各獨立地表示 0 至 4 之整數。

(5) 如以上(1)至(4)中任一所述之正型光阻組成物，其中 50 質量%或更多之(D)有機溶劑為丙二醇一甲醚。

(6) 如以上(3)至(5)中任一所述之正型光阻組成物，其中 R^1 至 R^{13} 至少之一為含醇系羥基之取代基。

(7) 如以上(4)至(6)中任一所述之正型光阻組成物，其中 m 與 n 不同時為 0。

(8) 如以上(4)至(7)中任一所述之正型光阻組成物，其中(A)樹脂進一步具有由式(IV)表示之重複單元：



其中各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素

原子、氰基、或烷氧基羰基；

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基，及在存在多個 B 時，多個 B 可為相同或不同；及

p 表示 0 至 5 之整數。

(9) 一種圖案形成方法，其包含：

使用如以上(1)至(8)中任一所述之正型光阻組成物形成光阻膜；及

使光阻膜接受以電子束、X 射線或 EUV 曝光及顯影。

【實施方式】

以下詳述本發明。

附帶地，在本發明中指示基（原子基）而未指定為經取代或未取代時，此基包括無取代基之基及具有取代基之基。例如「烷基」不僅包括無取代基之烷基（未取代烷基），亦為具有取代基之烷基（經取代烷基）。

[1] (A)在酸之作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度的樹脂

用於本發明正型光阻組成物在酸之作用下可分解而增加在鹼顯影劑中溶解度的樹脂（以下有時稱為「酸可分解樹脂」）為一種在樹脂之主鏈與側鏈之一或兩者具有在酸之作用下可分解產生鹼溶性基之基（酸可分解基）的樹脂。其中較佳為一種在側鏈具有酸可分解基之樹脂。

較佳地作為酸可分解基之基為藉由以在酸之作用下可脫離之基取代如 -COOH 基與 -OH 基之鹼溶性基的氫原子而

得之基。

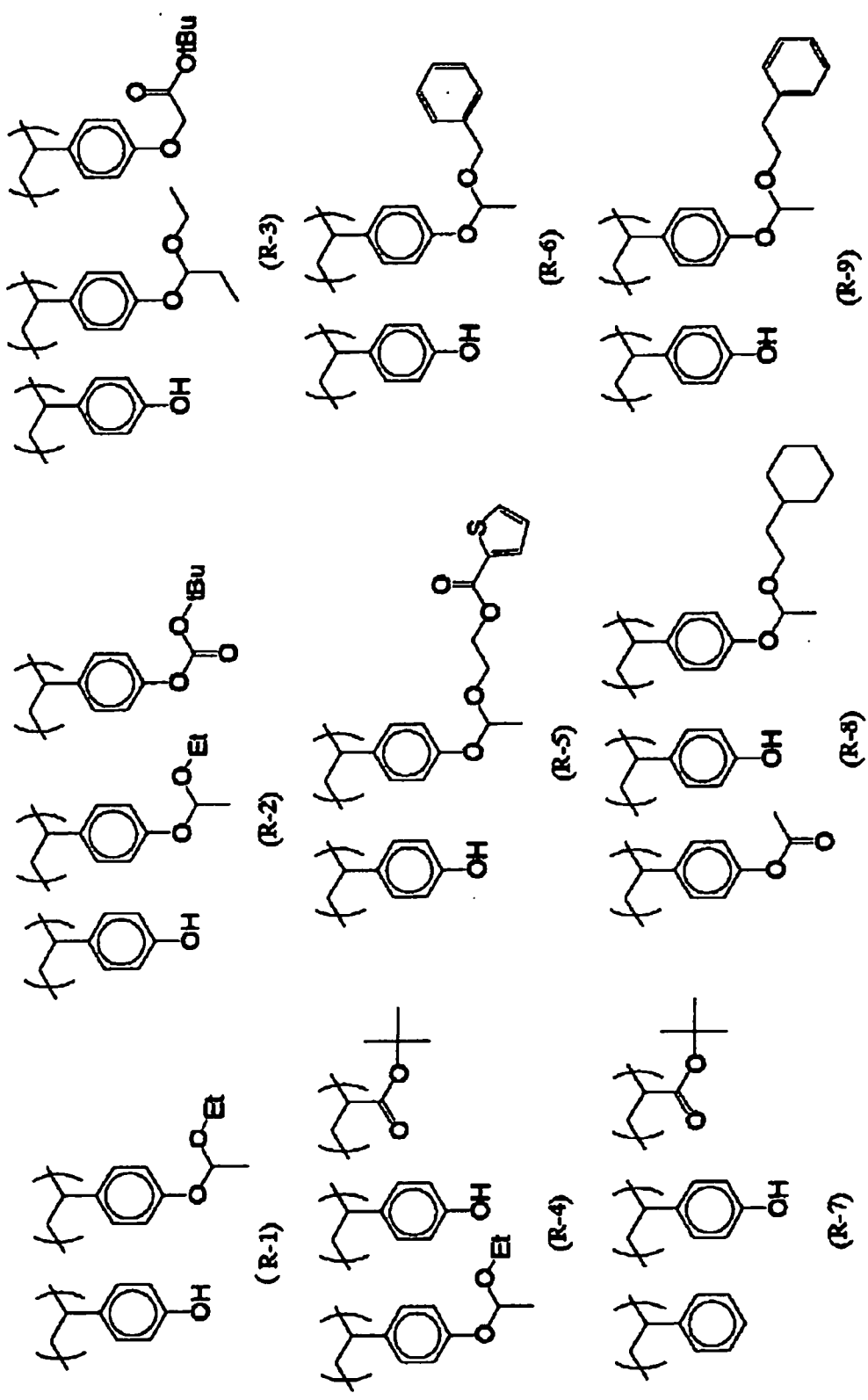
本發明之酸可分解基較佳為縮醛基或第三酯基。

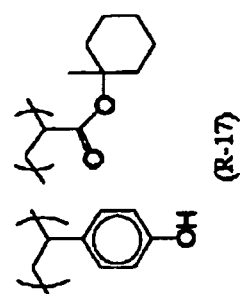
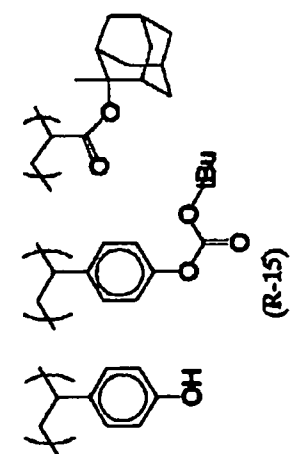
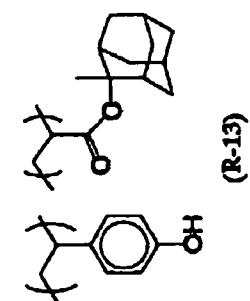
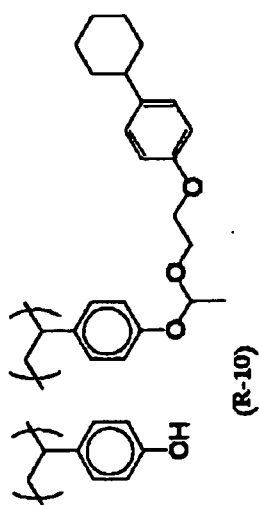
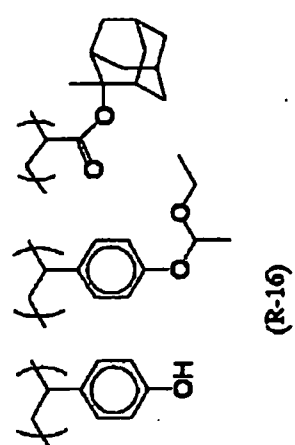
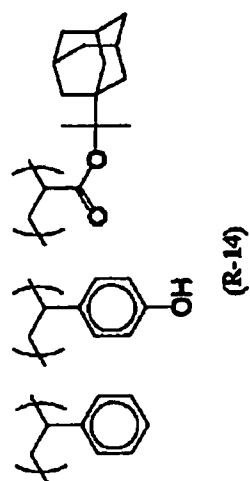
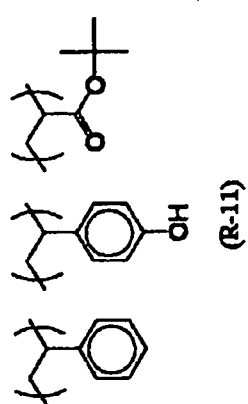
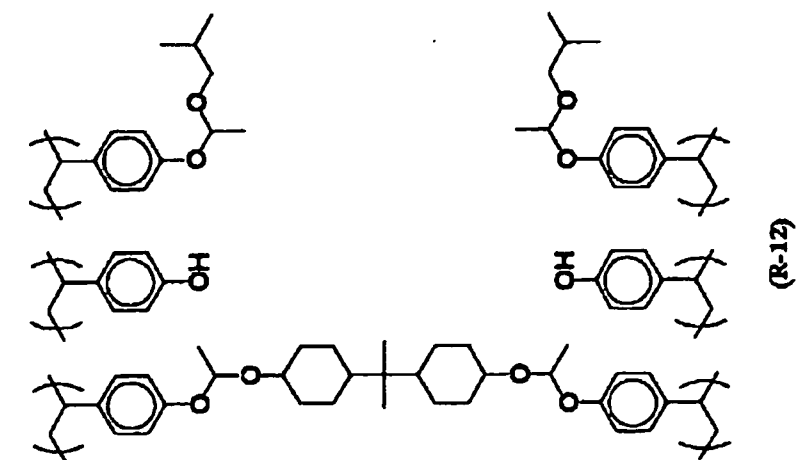
在此在酸之作用下可分解之基係鍵結成為側鏈之情形，母體樹脂為一種在側鏈具有-OH或-COOH基之鹼溶性樹脂。

此鹼溶性樹脂之鹼溶解速率在 0.261N 氫氧化四甲銨 (TMAH) 中（於 23℃）測量時較佳為 80 Å/秒或更大，更佳為 160 Å/秒或更大。

酸可分解樹脂較佳為含具有芳族基之重複單元，而且此樹脂更佳為具有羥基苯乙烯重複單元之酸可分解樹脂（以下有時稱為「樹脂(A1)」），仍更佳為羥基苯乙烯/經酸可分解基保護羥基苯乙烯、或羥基苯乙烯/(甲基)丙烯酸第三烷酯之共聚物。

以下敘述樹脂(A1)之指定實例，但是本發明不受其限制。

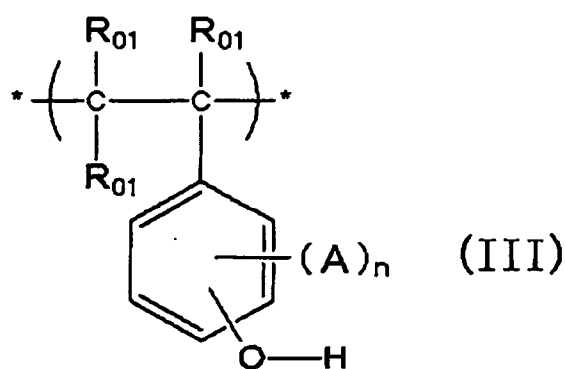
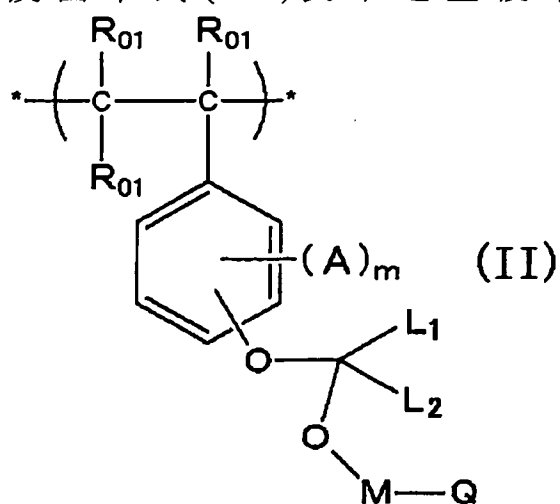




在以上指定實例中，tBu 表示第三丁基。

具有在酸之作用下可分解基的重複單元之含量比例係使用在酸之作用下可分解基的重複單元之含量(B)、及具有未經在酸之作用下可脫離之基保護的鹼溶性基之重複單元的含量(S)，以 $B/(B+S)$ 表示。此含量比例較佳為 0.01 至 0.7，更佳為 0.05 至 0.50，仍更佳為 0.05 至 0.40。

樹脂(A1)較佳為一種具有由下式(II)表示之重複單元及由下式(III)表示之重複單元的樹脂。



在式(II)及(III)中，各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_1 與 L_2 可為相同或不同，各表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或芳烷基。

M 表示單鍵或二價鍵聯基。

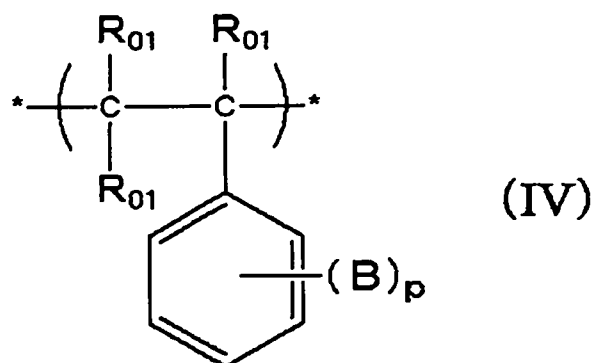
Q 表示烷基、環烷基、芳氧基、或可含雜原子之脂環或芳族環形基。

Q、M 與 L_1 至少二員可組合形成 5-或 6-員環。

A (或在存在多個 A 時各獨立地) 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基。

m 與 n 各獨立地表示 0 至 4 之整數，其條件為 m 與 n 較佳為同時不為 0。

樹脂 (A1) 可為一種具有由式 (II) 表示之重複單元、由式 (III) 表示之重複單元、及由式 (IV) 表示之重複單元的樹脂。
在此情形， m 與 n 可為 $m=n=0$ 。



在式 (IV) 中，各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基。在存在多個 B 時，多個 B 可為相同或不同。

p 表示 0 至 5 之整數。

由式 (II) 表示之重複單元中苯環之取代基為在酸之作用下可分解產生羥基（鹼溶性基）之基（酸可分解基），而且在酸之作用下分解產生羥基苯乙烯單元，及將樹脂轉化成在鹼顯影劑中溶解度增加之樹脂。

在式 (II) 至 (IV) 中，各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基，而且較佳為具有 20 或更小之碳數。

R_{01} 中之烷基與環烷基較佳為具有 20 或更小之碳數，

而且其實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、與十二碳基。這些基各可具有取代基，而且取代基之實例包括烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、醯基、醯氧基、醯基胺基、磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、芳烷硫基、噻吩羰氧基、噻吩甲基羰氧基、與雜環形殘基（如吡咯啉酮殘基）。這些取代基較佳為具有 8 或更小之碳數。其更佳為 CF_3 基、烷氧基羰基甲基、烷基羰氧基甲基、羥基甲基、烷氧基甲基等。

R_{01} 中之鹵素原子包括氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子，而且較佳為氟原子。

至於含於 R_{01} 之烷氧基羰基的烷基，其較佳為與上述 R_{01} 之烷基相同。

作為 L_1 與 L_2 之烷基為例如具有 1 至 8 之碳數的烷基，而且其指定較佳實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、與辛基。

作為 L_1 與 L_2 之烷氧基為例如具有 3 至 15 之碳數的烷氧基，而且其指定較佳實例包括環戊基、環己基、降莰基、與金剛烷基。

作為 L_1 與 L_2 之芳基為例如具有 6 至 15 之碳數的芳基，而且其指定較佳實例包括苯基、甲苯基、萘基、與蒽基。

作為 L_1 與 L_2 之芳烷基為例如具有 6 至 20 之碳數的芳烷基，而且其實例包括苄基與苯乙基。

其較佳爲 L_1 與 L_2 任一爲氫原子。

作爲 M 之二價鍵聯基爲例如伸烷基、環伸烷基、伸烯基、伸芳基、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_0)-$ 、或含多個這些成員之鍵聯基。 R_0 爲氫原子或烷基。

作爲 Q 之烷基與烷氧基各與 L_1 及 L_2 之烷基及烷氧基相同。

作爲 Q 之芳氧基包括例如苯氧基、萘氧基與三聯苯氧基。

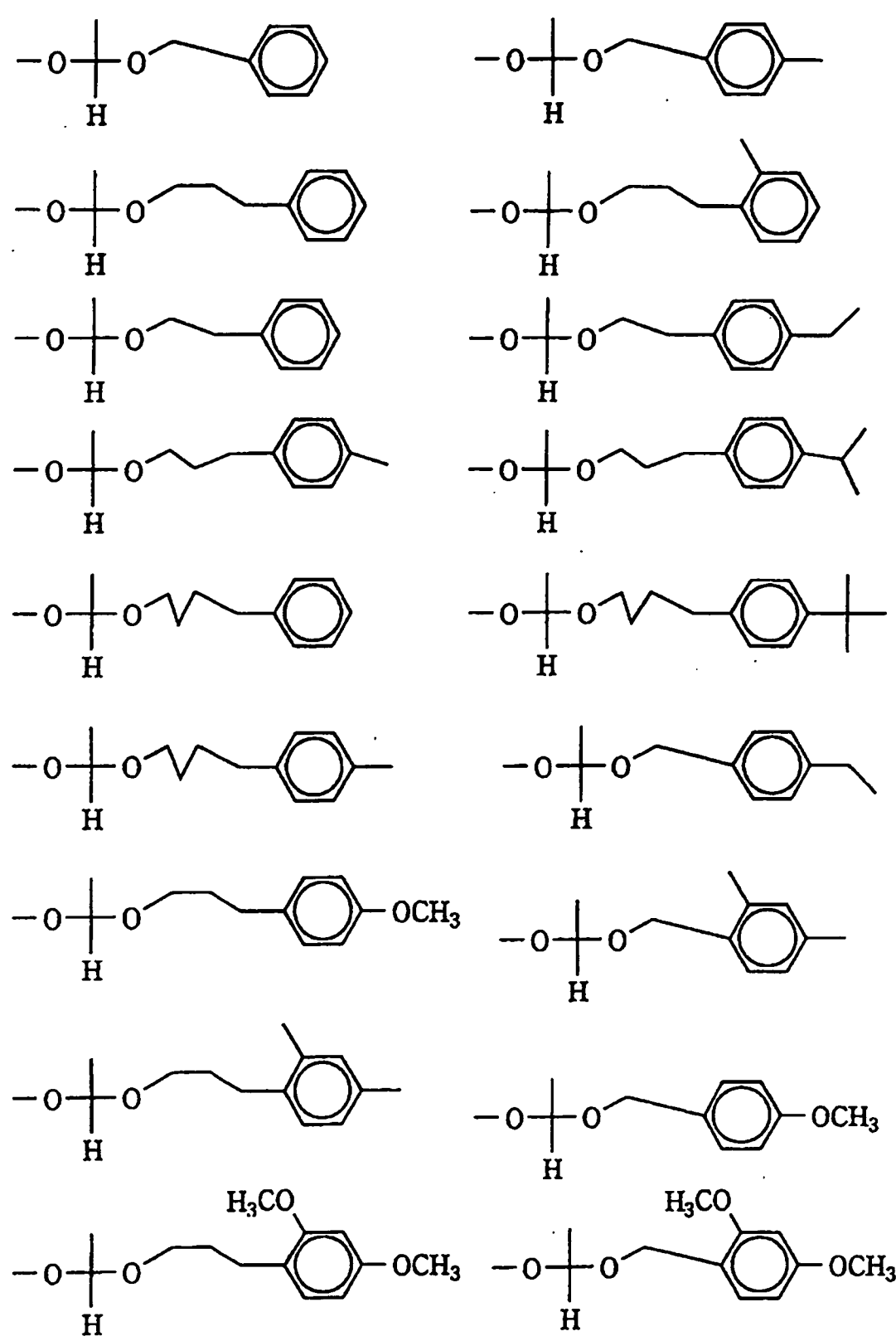
作爲 Q 之可含雜原子的脂環或芳族環形基包括例如 L_1 與 L_2 之環烷基與芳基，而且較佳爲具有 3 至 15 之碳數。

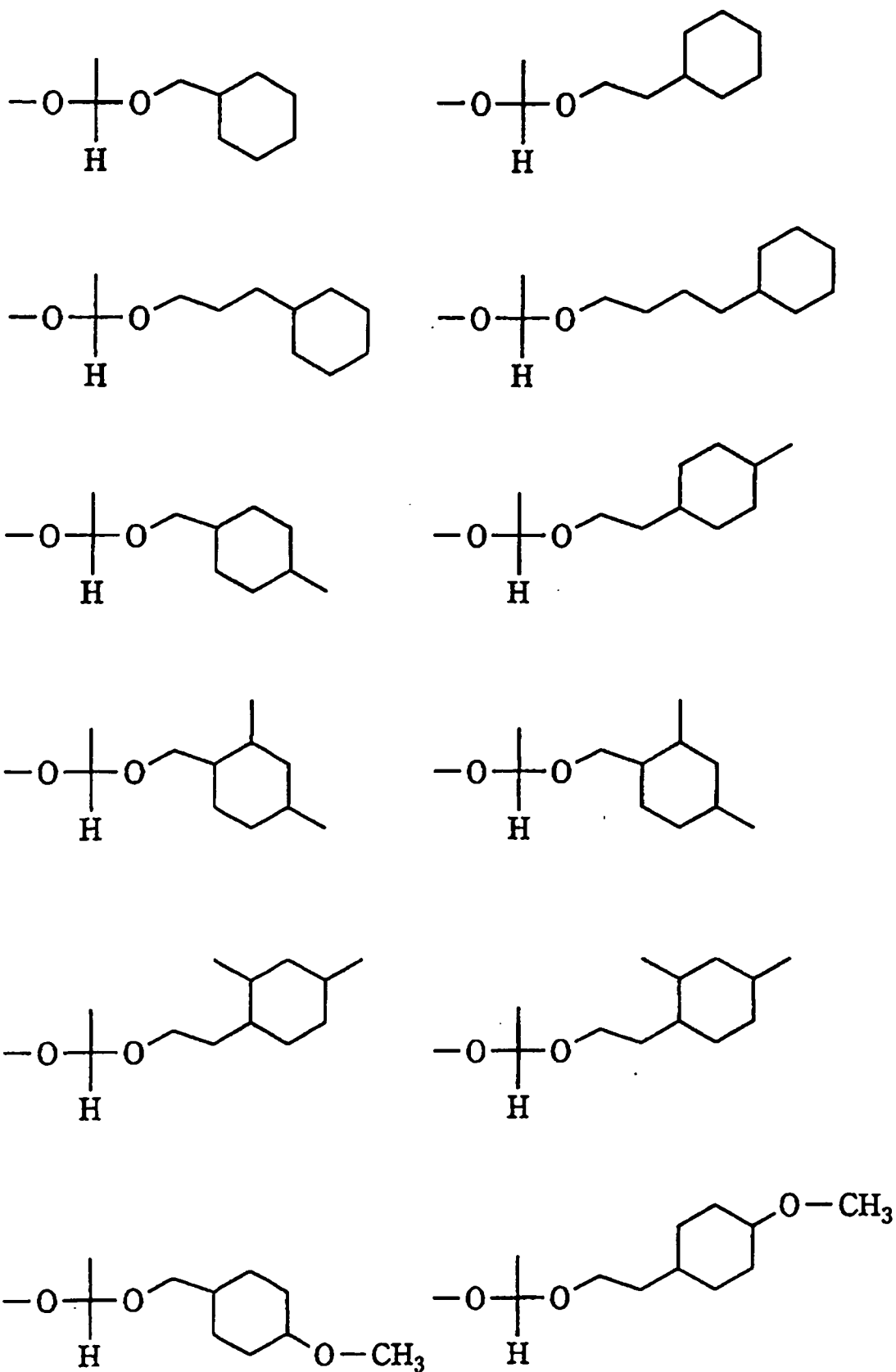
含雜原子脂環或芳族環形基包括噻喃、四氫噻吩、噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三吡啶、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、噻唑、與吡咯啉酮，但是環形基不受其限制，只要其具有通常稱爲雜環（由碳原子與雜原子形成之環、或由雜原子形成之環）之結構。

至於可藉由組合 Q 、 M 與 L_1 至少二員形成之 5-或 6-員環，其包括其中 Q 、 M 與 L_1 至少二員組合形成例如伸丙基或伸丁基，因而形成含氧原子 5-或 6-員環的情形。

由 $-M-Q$ 表示之基較佳爲具有 1 至 30，更佳爲 5 至 20 之碳數，而且例如由 $-\text{OC}(\text{L}_1)(\text{L}_2)\text{O}-M-Q$ 表示之基包括以下

。





作為 A 之醯基為例如具有 2 至 8 之碳數的醯基，而且其指定較佳實例包括甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基、與苯甲醯基。

作為 A 之烷基為例如具有 1 至 8 之碳數的烷基，而且其指定較佳實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、與辛基。

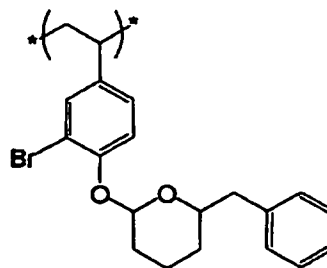
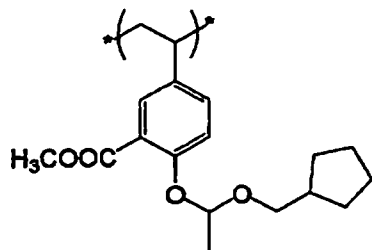
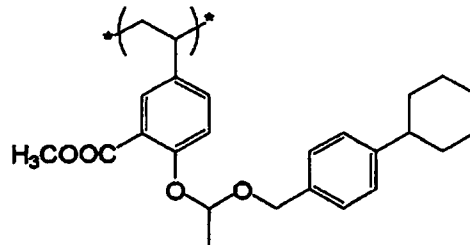
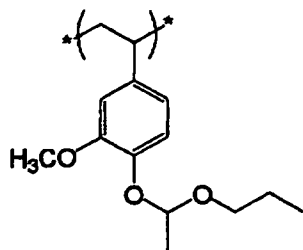
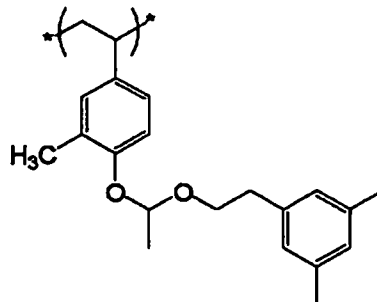
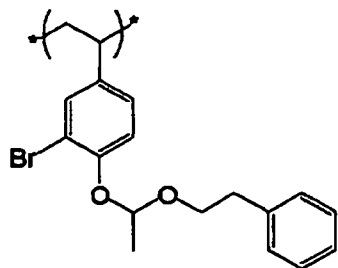
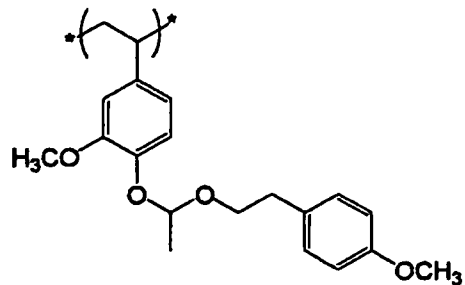
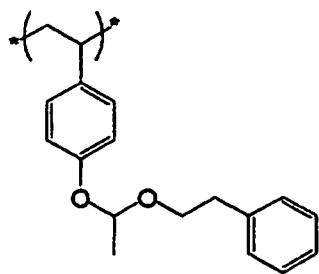
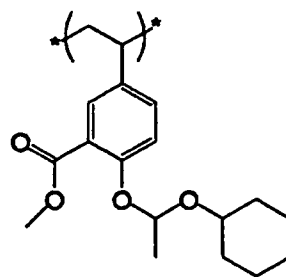
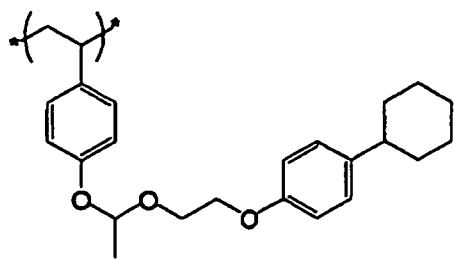
作為 A 之烷氧基為例如具有 1 至 8 之碳數的烷氧基，而且其實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、與環己氧基。

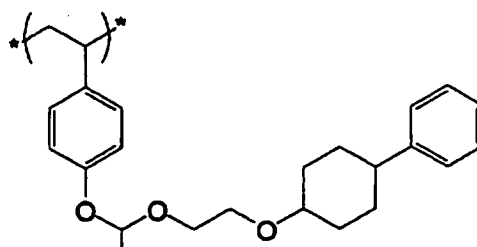
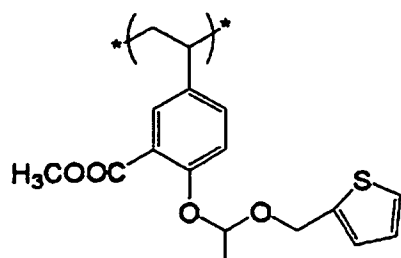
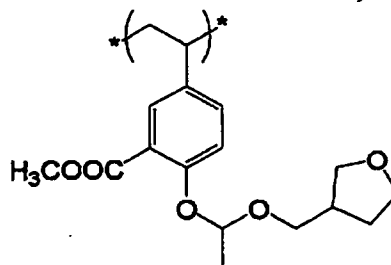
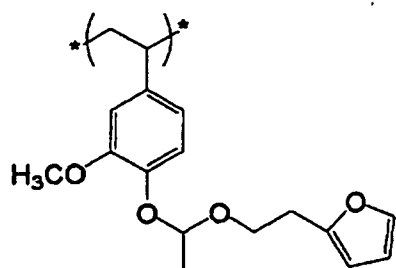
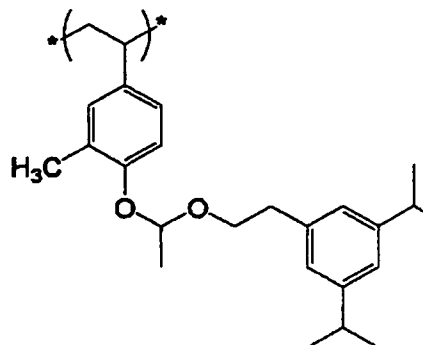
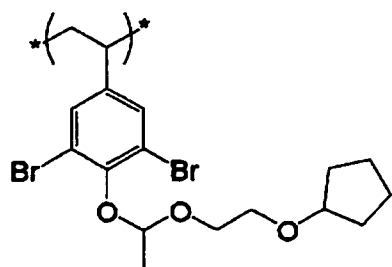
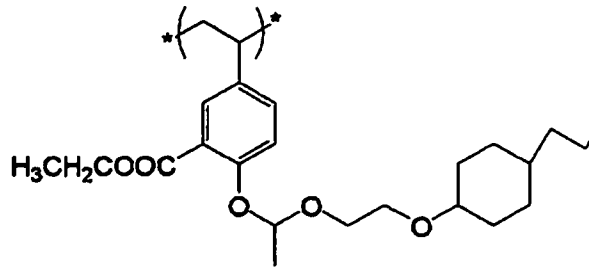
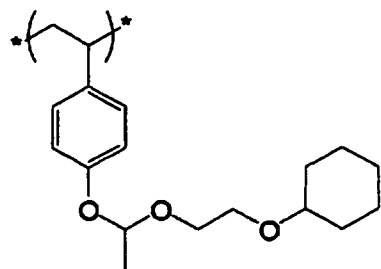
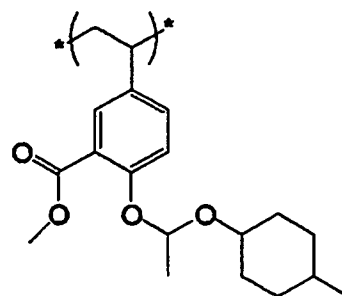
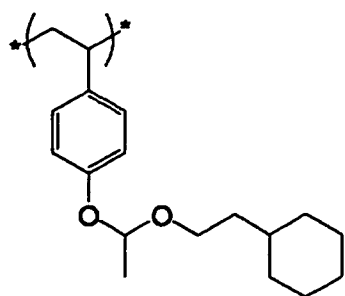
作為 A 之醯氧基或烷氧基羰基包括對應上述醯基或烷氧基之基。

這些在式 (II) 至 (IV) 中解釋之基各可具有取代基，而且取代基之較佳實例包括羥基、羧基、氰基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、與烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基）。至於環形結構，取代基之實例進一步包括烷基（較佳為具有 1 至 8 之碳數）。

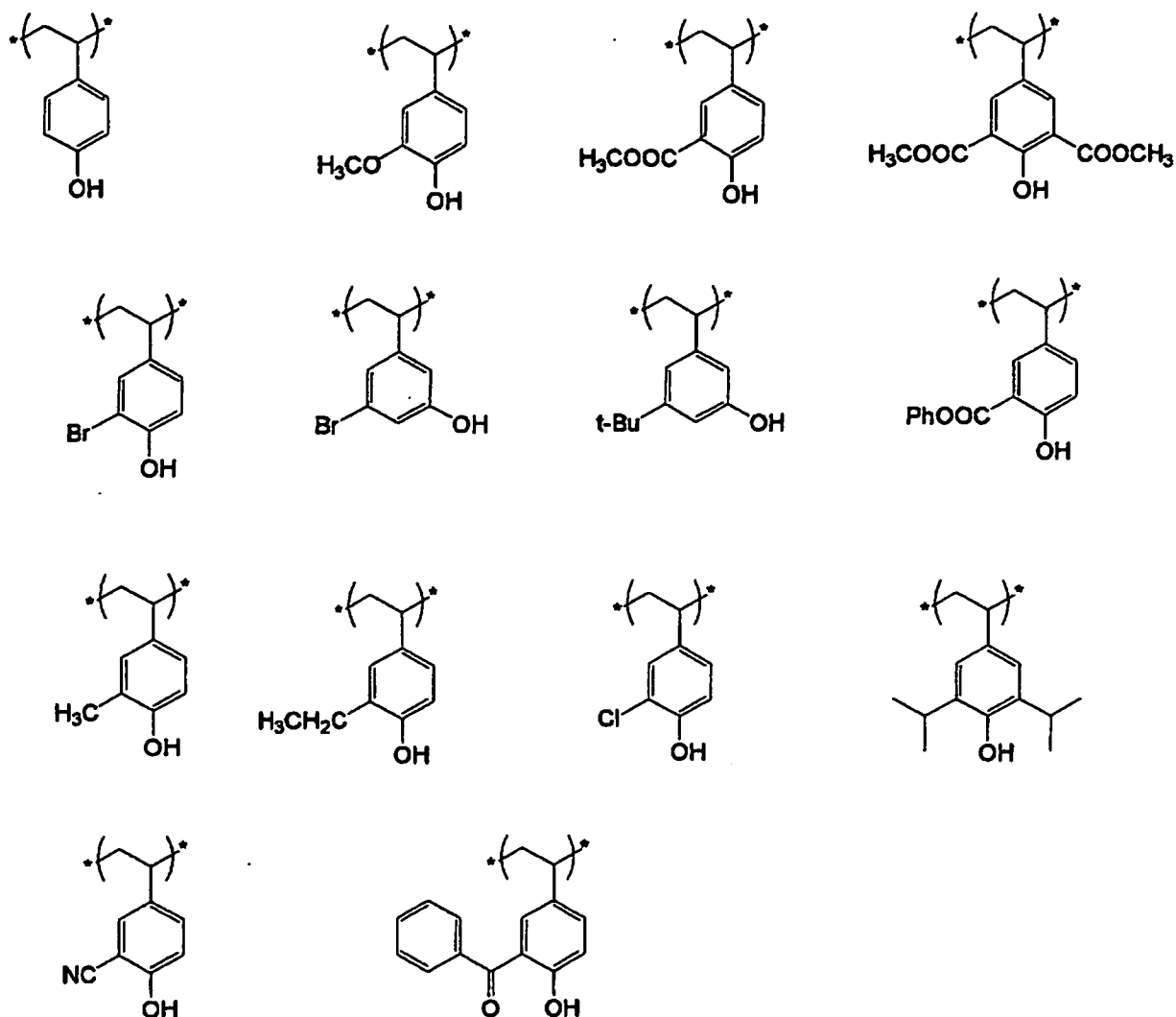
m 與 n 各獨立地表示 0 至 4 之整數，而且各較佳為 0 至 2 之整數，更佳為 1。

以下敘述由式 (II) 表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。





以下敘述由式 (III) 表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



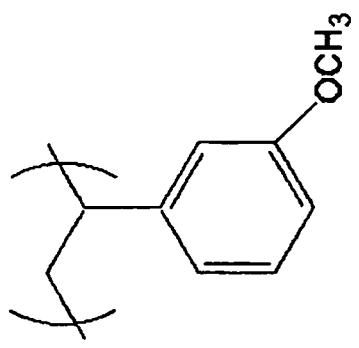
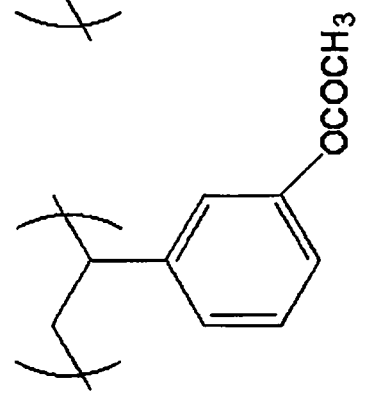
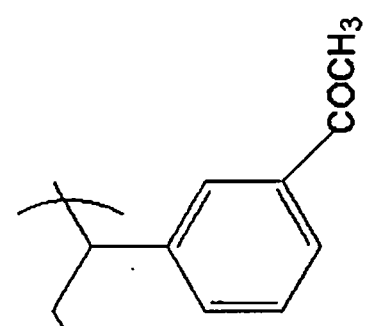
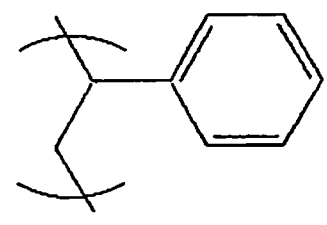
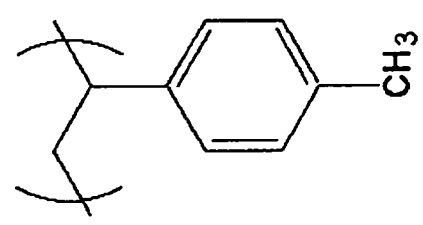
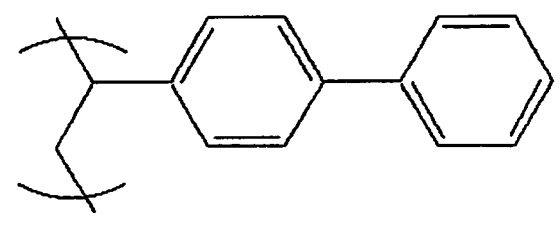
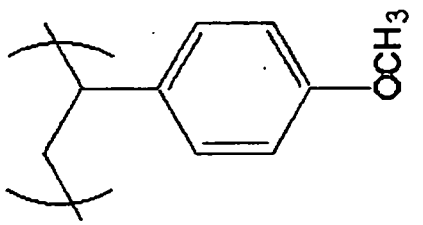
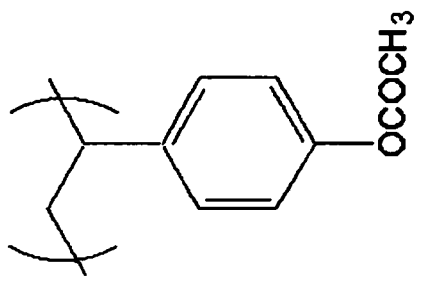
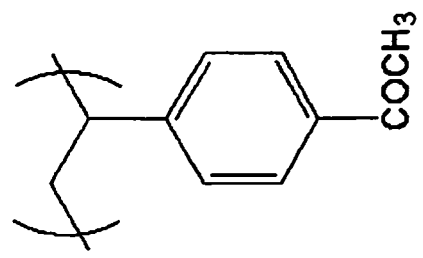
式(IV)中之各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基，而且較佳為具有 20 或更小之碳數，及其實例係與式(II)或(III)中之 R_{01} 相同。

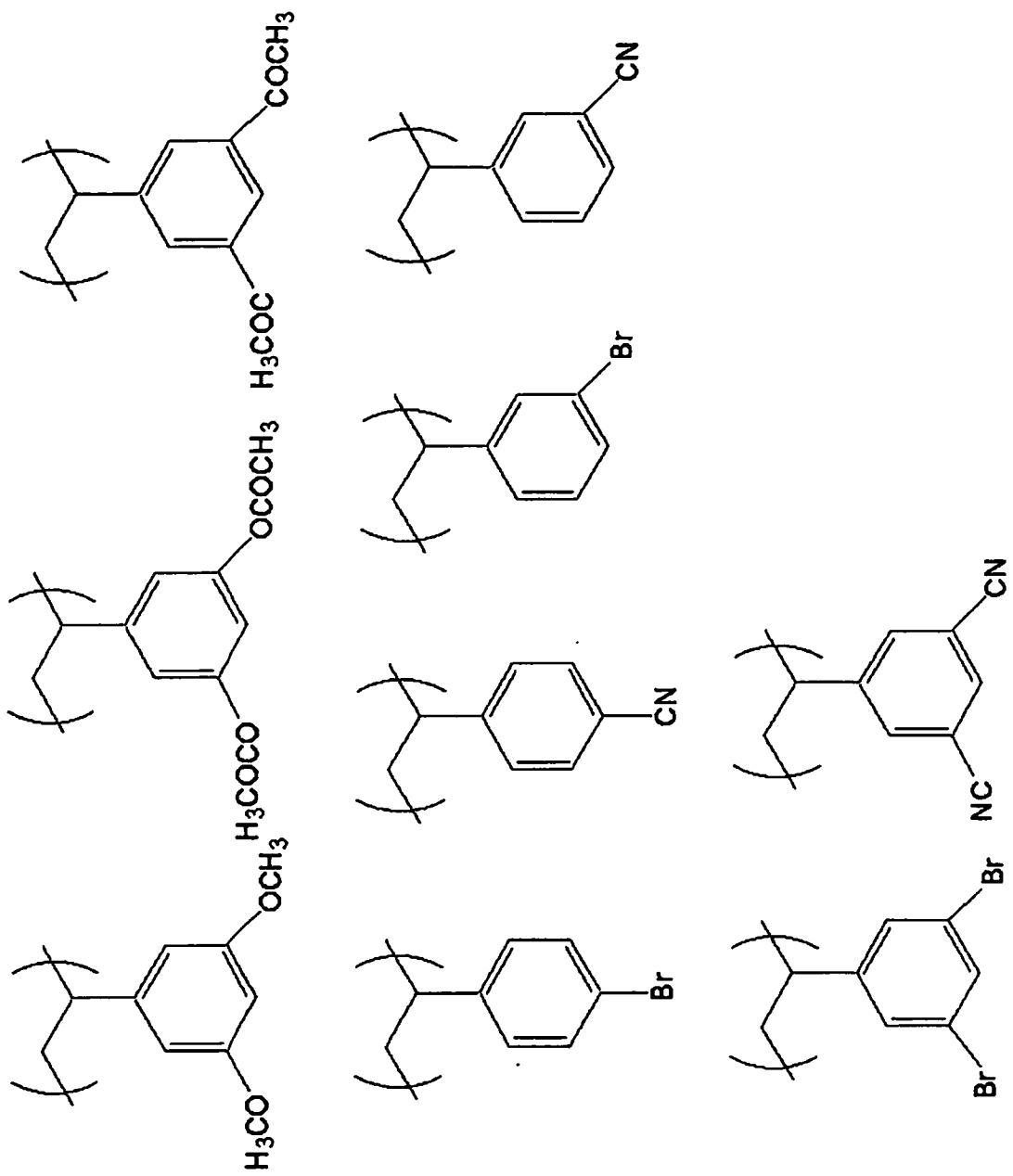
作為式(IV)中 B 之鹽基、烷基、烷氧基、鹽氧基、與烷基羰氧基係與式(II)中 A 之各基相同，而且 B 較佳為鹽氧基或烷氧基羰基，更佳為鹽氧基。鹽氧基（由式： $-O-CO-R_A$ 表示，其中 R_A 為烷基）中較佳為 R_A 之碳數為 1 至 6 者，更佳為 R_A 之碳數為 1 至 3 者，而且仍更佳為 R_A 之碳數為 1 之鹽氧基（即乙鹽氧基）。

p 表示 0 至 5 之整數，而且較佳為 0 至 2 之整數，更佳為 1 或 2，仍更佳為 1。

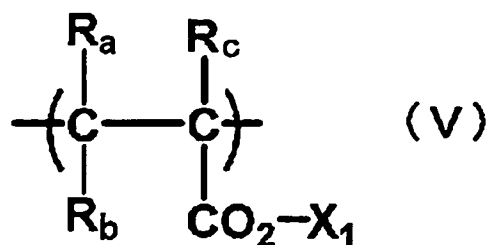
這些基各可具有取代基，而且取代基之較佳實例包括羥基、羧基、氰基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、與烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基）。至於環形結構，取代基之實例進一步包括烷基（較佳為具有 1 至 8 之碳數）。

以下敘述由式(IV)表示之重複單元的指定實例，但是本發明不受其限制。





樹脂 (A1) 可含由下式 (V) 表示之重複單元：



在式 (V) 中， R_a 至 R_c 各獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、氰基、或烷基。

X_1 表示氫原子或有機基。

在式 (V) 中，作為 R_a 至 R_c 之烷基較佳為具有 1 至 5 之碳數的烷基，而且其實例包括甲基、乙基與丙基。

作為 X_1 之有機基較佳為具有 1 至 40 之碳數，而且可為酸可分解基或非酸可分解基。

非酸可分解基之實例包括烷基、環烷基、烯基、與芳基。

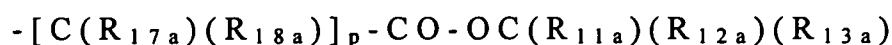
在非酸可分解基中，烷基較佳為具有 1 至 4 之碳數的烷基，如甲基、乙基、丙基、正丁基、與第二丁基；環烷基較佳為具有 3 至 10 之碳數的環烷基，如環丙基、環丁基、環己基、與金剛烷基；烯基較佳為具有 2 至 4 之碳數的烯基，如乙烯基、丙烯基、烯丙基、與丁烯基；芳基較佳為具有 6 至 14 之碳數的芳基，如苯基、二甲苯基、甲苯基、異丙苯基、萘基、與蒽基。

作為 X_1 之有機基的酸可分解基之實例包括 $-\text{C}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{14a})(\text{R}_{15a})(\text{OR}_{16a})$ 與 $-\text{CO}-\text{OC}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 。

R_{11a} 至 R_{13a} 各獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳烷

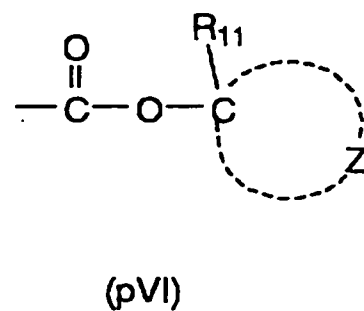
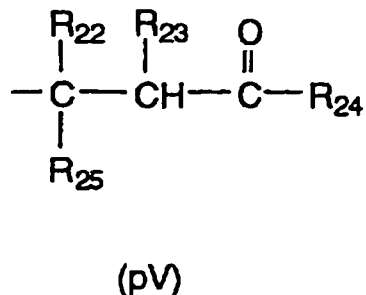
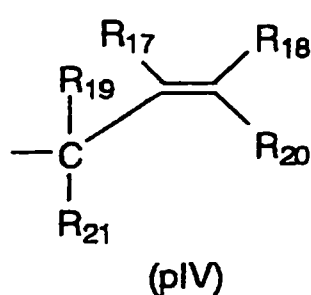
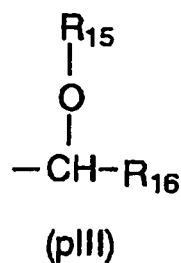
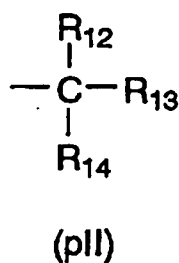
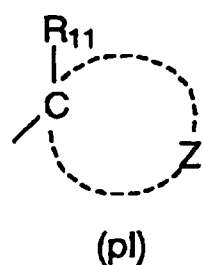
基、或芳基。R_{14a} 與 R_{15a} 各獨立地表示氫原子或烷基。R_{16a} 表示烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基。R_{11a}、R_{12a} 與 R_{13a} 之二員、或 R_{14a}、R_{15a} 與 R_{16a} 之二員可組合形成環。

又具有酸可分解基之基可藉修改引入 X₁ 中。已將酸可分解基引入其中之 X₁ 為例如由下式表示者：



其中 R_{17a} 與 R_{18a} 各獨立地表示氫原子或烷基，及 p 表示 1 至 4 之整數。

作為 X₁ 之有機基較佳為一種具有至少一個選自脂環結構、芳族環形結構與交聯脂環結構之環形結構的酸可分解基，而且此結構較佳為一種含芳族基（特別是苯基）之結構、或一種含由下式 (pI) 至 (pVI) 表示之脂環或交聯脂環結構的結構：



在式中，R₁₁ 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} 至 R_{16} 各獨立地表示具有 1 至 4 之碳數的線形或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{12} 至 R_{14} 至少之一、或 R_{15} 與 R_{16} 任一表示脂環烴基。

R_{17} 至 R_{21} 各獨立地表示氫原子、具有 1 至 4 之碳數的線形或分支烷基、或脂環烴基，其條件為 R_{17} 至 R_{21} 至少之一表示脂環烴基，而且 R_{19} 與 R_{21} 任一表示具有 1 至 4 之碳數的線形或分支烷基、或脂環烴基。

R_{22} 至 R_{25} 各獨立地表示氫原子、具有 1 至 4 之碳數的線形或分支烷基、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} 可彼此組合形成環。

在式 (pI) 至 (pVI) 中， R_{12} 至 R_{25} 之烷基為具有 1 至 4 之碳數的線形或分支烷基，其可為經取代或未取代，而且烷基之實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、與第三丁基。

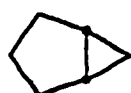
烷基可進一步具有之取代基的實例包括具有 1 至 4 之碳數的烷氧基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、與硝基。

R_{11} 至 R_{25} 之脂環烴基、及由 Z 與碳原子一起形成之脂環烴基可為單環或多環。其指定實例包括碳數為 5 或更大且具有單環、二環、三環、或四環結構之基。其碳數較佳為 6 至 30，更佳為 7 至 25。這些脂環烴基各可具有取代基。

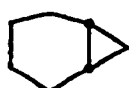
以下敘述脂環烴基中脂環部分之結構的實例。



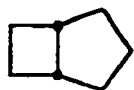
(1)



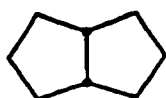
(2)



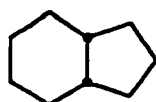
(3)



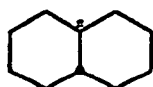
(4)



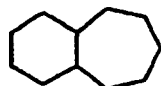
(5)



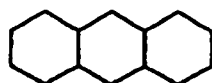
(6)



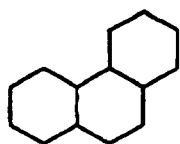
(7)



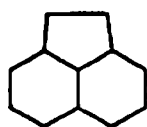
(8)



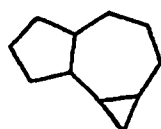
(9)



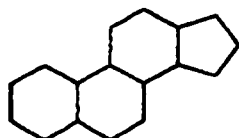
(10)



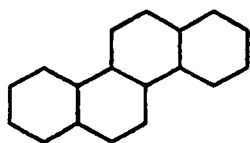
(11)



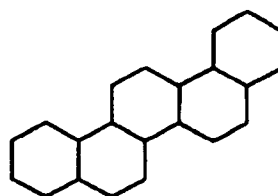
(12)



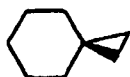
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



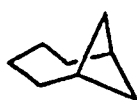
(19)



(20)



(21)



(22)



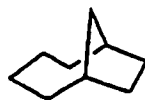
(23)



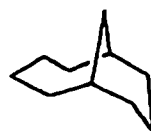
(24)



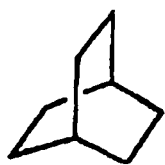
(25)



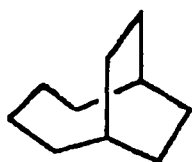
(26)



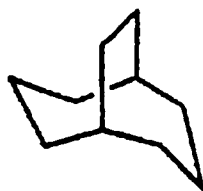
(27)



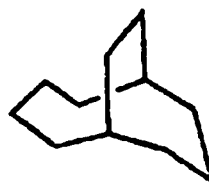
(28)



(29)



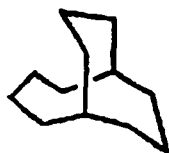
(30)



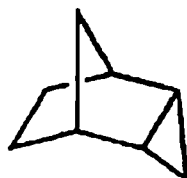
(31)



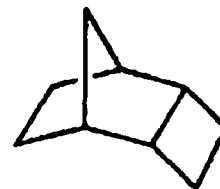
(32)



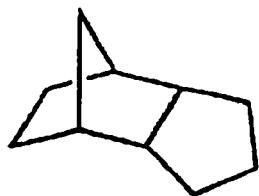
(33)



(34)



(35)



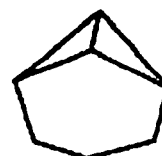
(36)



(37)



(38)



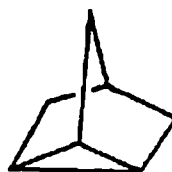
(39)



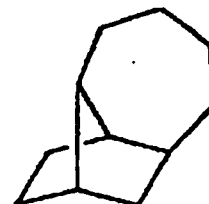
(40)



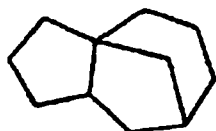
(41)



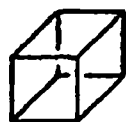
(42)



(43)



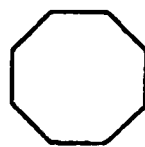
(44)



(45)



(46)

**(47)****(48)****(49)****(50)**

在本發明中，脂環部分之較佳實例包括金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降蒎基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。其中更佳為金剛烷基、十氫萘殘基、降蒎基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。

脂環烴基可具有之取代基的實例包括烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、與烷氧基羰基。烷基較佳為低碳烷基，如甲基、乙基、丙基、異丙基、與丁基，更佳為選自甲基、乙基、丙基、與異丙基之取代基。烷氧基之實例包括碳數為 1 至 4 之烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、與丁氧基。

烷基、烷氧基與烷氧基羰基各可進一步具有取代基，而且取代基之實例包括碳數為 1 至 4 之烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丁氧基）、羥基、氧基、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 5 之碳數）、烷基羰氧基（較佳為具有 2 至 5 之碳數）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 5 之碳數）、及鹵素原子（例如氯、溴、氟）。

在樹脂 (A1) 中，為了維持鹼顯影劑之良好顯影力，其可共聚合其他合適之可聚合單體使得可引入鹼溶性基，如酚系羥基、羧基、磺酸基、與六氟異丙醇基 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)

，或者爲了增強薄膜品質，其可與其他疏水性可共聚合單體（如丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯）共聚合。

由式(II)表示之重複單元的含量按組成樹脂之全部重複單元計較佳爲 5 至 60 莫耳%，更佳爲 10 至 50 莫耳%，仍更佳爲 10 至 40 莫耳%。

由式(III)表示之重複單元的含量按組成樹脂之全部重複單元計較佳爲 40 至 90 莫耳%，更佳爲 45 至 80 莫耳%，仍更佳爲 50 至 75 莫耳%。

由式(IV)表示之重複單元的含量按組成樹脂之全部重複單元計較佳爲 0 至 50 莫耳%，更佳爲 10 至 40 莫耳%，仍更佳爲 15 至 30 莫耳%。

由式(V)表示之重複單元的含量按組成樹脂之全部重複單元計較佳爲 0 至 30 莫耳%，更佳爲 0 至 20 莫耳%，仍更佳爲 0 至 10 莫耳%。

具有鹼溶性基（除了羥基，如羧基與磺酸基）之重複單元的含量按組成樹脂之全部重複單元計較佳爲 0 至 10 莫耳%，更佳爲 1 至 8 莫耳%，仍更佳爲 2 至 6 莫耳%。

具有酸可分解基之重複單元的含量按組成樹脂(A1)之全部重複單元計較佳爲 5 至 60 莫耳%，更佳爲 10 至 55 莫耳%，仍更佳爲 10 至 50 莫耳%。

樹脂(A1)可藉如歐洲專利 254853 號、JP-A-2-258500、JP-A-3-223860、與 JP-A-251259 號專利所述之已知合成方法合成，如反應在酸之作用下可分解之基的先質與鹼溶性樹脂的方法、或將具有在酸之作用下可分解之基的單體

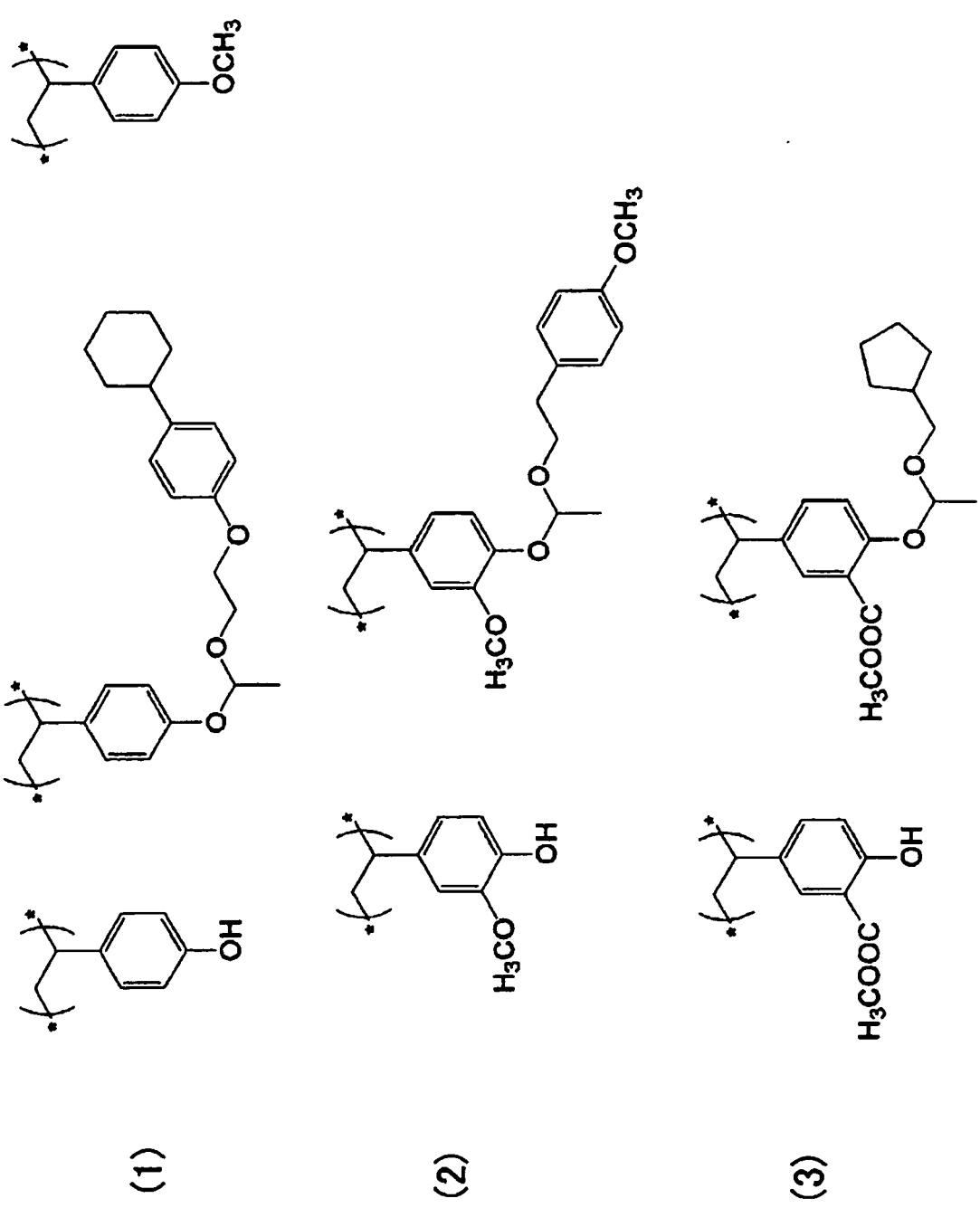
與各種單體共聚合的方法。

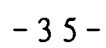
樹脂(A1)之重量平均分子量藉GPC法按聚苯乙烯還原值換算較佳為15,000或更小，更佳為1,000至10,000，仍更佳為1,500至5,000，又仍更佳為2,000至3,000。

樹脂(A1)之多分散性(M_w/M_n)較佳為1.0至3.0，更佳為1.05至2.0，仍更佳為1.1至1.7。

至於樹脂(A1)，二或更多種樹脂可組合使用。

以下敘述樹脂(A1)之指定實例，但是本發明不受其限制。





在本發明之正型光阻組成物中，摻合於組成物中之酸可分解樹脂量按組成物之全部固體含量計較佳為 45 至 90 質量%，更佳為 55 至 85 質量%，仍更佳為 60 至 80 質量%。（在本說明書中，質量比例等於重量比例。）

[2] (B)在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物（產酸劑）

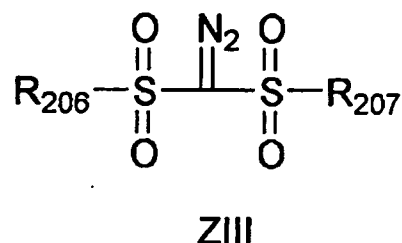
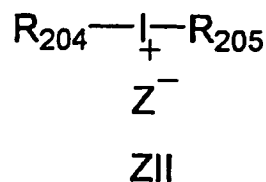
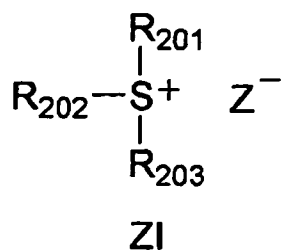
可用之產酸劑可適當地選自光陽離子性聚合用光引發劑、光自由基聚合用光引發劑、著色物質用光脫色劑、光變色劑、已知在以光化射線或輻射照射時產生酸且用於微光阻等之化合物、及其混合物。

其實例包括重氮鹽、磷鹽、銻鹽、鎢鹽、醯亞胺基磺酸酯、肟磺酸酯、重氮二磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸酯。

亦可使用一種將在以光化射線或輻射照射時可產生酸之基或化合物引入聚合物之主或側鏈中的化合物，例如美國專利第 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、與 JP-A-63-146029 號專利所述之化合物。

此外亦可使用例如美國專利第 3,779,778 號及歐洲專利第 126,712 號所述之因光之效果產生酸的化合物。

在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，其較佳為由下式 (ZI)、(ZII)及 (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。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機基的碳數通常為 1 至 30，較佳為 1 至 20。

R_{201} 至 R_{203} 之二員可組合形成環結構，而且此環可含氧原子、硫原子、酯鍵、鹽胺鍵、或羰基。組合 R_{201} 至 R_{203} 之二員形成之基的實例包括伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。

Z^- 表示非親核性陰離子。

作為 Z^- 之非親核性陰離子的實例包括磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺鹽基鹽亞胺陰離子、貳（烷基磺鹽基）鹽亞胺陰離子、與參（烷基磺鹽基）甲基陰離子。

非親核性陰離子為一種造成親核性反應之能力極低的陰離子，而且此陰離子可抑制由於分子內親核性反應造成之老化分解。此陰離子增強光阻之老化安定性。

磺酸陰離子之實例包括脂族磺酸陰離子、芳族磺酸陰離子與樟腦磺酸陰離子。

羧酸陰離子之實例包括脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子。

脂族磺酸陰離子中之脂族部分可為烷基或環烷基，而且較佳為具有 1 至 30 之碳數的烷基、或具有 3 至 30 之碳

數的環烷基。其實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、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、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莧基、與莧基。

芳族磺酸陰離子中之芳族基較佳為具有 6 至 14 之碳數的芳基，而且其實例包括苯基、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、環烷基與芳基各可具有取代基。脂族磺酸陰離子與芳族磺酸陰離子中烷基、環烷基與芳基之取代基的實例包括硝基、鹵素原子（例如氟、氯、溴、碘）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為具有 1 至 5 之碳數）、環烷基（較佳為具有 3 至 15 之碳數）、芳基（較佳為具有 6 至 14 之碳數）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 7 之碳數）、鹽基（較佳為具有 2 至 12 之碳數）、與烷氧基羰氧基（較佳為具有 2 至 7 之碳數）。至於各基中之芳基或環結構，取代基之實例進一步包括烷基（較佳為具有 1 至 15 之碳數）。

脂族羧酸陰離子中脂族部分之實例包括如脂族磺酸陰離子中之相同烷基與環烷基。

芳族羧酸陰離子中芳族基之實例包括如芳族磺酸陰離子中之相同芳基。

芳烷基羧酸陰離子中之芳烷基較佳為具有 6 至 12 之碳數的芳烷基，而且其實例包括苺基、苺乙基、萘甲基、萘

乙基、與萘甲基。

脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子中之烷基、環烷基、芳基、與芳烷基各可具有取代基。脂族羧酸陰離子、芳族羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子中烷基、環烷基、芳基、與芳烷基之取代基的實例包括如芳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。

磺醯基醯亞胺陰離子之實例包括糖精陰離子。

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 之碳數的烷基，而且其實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、與新戊基。此烷基之取代基的實例包括鹵素原子、經鹵素原子取代烷基、烷氧基、與烷硫基，較佳為經氟原子取代烷基。

非親核性陰離子之其他實例包括氟化磷、氟化硼與氟化銻。

Z⁻之非親核性陰離子較佳為在磺酸之 α -位置處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、具有經氟原子取代烷基之貳（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、或具有經氟原子取代烷基之參（烷基磺醯基）次甲基陰離子。非親核性陰離子更佳為具有 4 至 8 之碳數的全氟脂族磺酸陰離子、或具有氟原子之苯磺酸陰離子，仍更佳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、或 3,5-貳（三氟甲基）苯磺酸

陰離子。

作為 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 之有機基的實例包括後述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 中之對應基。

此化合物可為一種具有多個由式 (ZI) 表示之結構的化合物，例如可為一種具有其中由式 (ZI) 表示之化合物中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一鍵結另一個由式 (ZI) 表示之化合物中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一的結構之化合物。

成分 (ZI) 更佳為下述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 或 (ZI-3)。

化合物 (ZI-1) 為一種其中式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 至少之一為芳基之芳基鎰化合物，即一種具有芳基鎰作為陽離子之化合物。

芳基鎰化合物中之 R_{201} 至 R_{203} 均可為芳基，或者 R_{201} 至 R_{203} 之一部分可為芳基，其餘為烷基或環烷基。

芳基鎰化合物之實例包括三芳基鎰化合物、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。

芳基鎰化合物中之芳基較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為具有含氧原子、氮原子或硫原子等之雜環形結構的芳基。具有雜環形結構之芳基的實例包括吡咯殘基（自吡咯去除一個氫原子而形成之基）、呋喃殘基（自呋喃去除一個氫原子而形成之基）、噻吩殘基（自噻吩去除一個氫原子而形成之基）、吡啶殘基（自吡啶去除一個氫原子而形成之基）、苯并呋喃殘基（自苯并呋喃去除一個氫原子而形成之基）、與苯并噻吩殘基（自苯并噻吩去除

一個氫原子而形成之基)。在芳基硫化合物具有二或更多個芳基之情形，這些二或更多個芳基可為相同或不同。

如果需要則存在於芳基硫化合物之烷基或環烷基較佳為具有 1 至 15 之碳數的線形或分支烷基、或具有 3 至 15 之碳數的環烷基，而且其實例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、與環己基。

R_{201} 至 R_{203} 之芳基、烷基與環烷基各可具有烷基（例如碳數為 1 至 15 之烷基）、環烷基（例如碳數為 3 至 15 之環烷基）、芳基（例如碳數為 6 至 14 之芳基）、烷氧基（例如碳數為 1 至 15 之烷氧基）、鹵素原子、羥基、或苯硫基作為取代基。取代基較佳為具有 1 至 12 之碳數的線形或分支烷基、具有 3 至 12 之碳數的環烷基、或具有 1 至 12 之碳數的線形、分支或環形烷氧基，更佳為具有 1 至 4 之碳數的烷基、或具有 1 至 4 之碳數的烷氧基。取代基可對 R_{201} 至 R_{203} 三員任一取代，或者可對全部三員取代。在 R_{201} 至 R_{203} 為芳基之情形，取代基較佳為在芳基之對位置處取代。

以下敘述化合物 (ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 為一種其中式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 各獨立地表示無芳環有機基之化合物。在此使用之芳環亦包括含雜原子之芳環。

作為 R_{201} 至 R_{203} 之無芳環有機基具有通常為 1 至 30，較佳為 1 至 20 之碳數。

R_{201} 至 R_{203} 各獨立地較佳為表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為線形或分支 2-氧烷基、2-氧環烷基或烷氧基羰基甲基，仍更佳為線形或分支 2-氧烷基。

R_{201} 至 R_{203} 之烷基或環烷基較佳為具有 1 至 10 之碳數的線形或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、或具有 3 至 10 之碳數的環烷基（例如環戊基、環己基、降莰基）。烷基更佳為 2-氧環烷基或烷氧基羰基甲基。環烷基更佳為 2-氧環烷基。

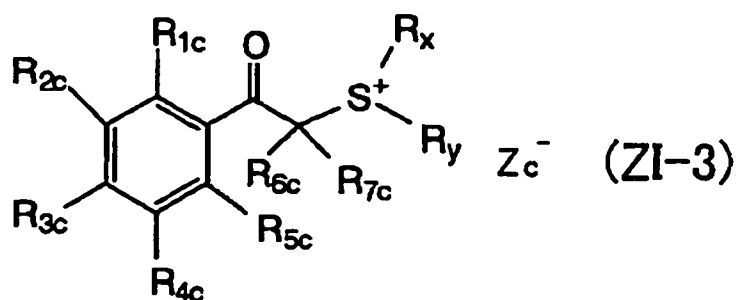
2-氧烷基可為線形或分支，而且較佳為在上述烷基之 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

2-氧環烷基較佳為在上述環烷基之 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基中之烷氧基較佳為具有 1 至 5 之碳數的烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基）。

R_{201} 至 R_{203} 各可進一步經鹵素原子、烷氧基（例如碳數為 1 至 5 之烷氧基）、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物 (ZI-3) 為由下式 (ZI-3) 表示之化合物，而且此化合物具有苯鹽基鎰鹽結構。



在式 (ZI-3) 中， R_{1c} 至 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} 各獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

R_x 與 R_y 各獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或烯基。

R_{1c} 至 R_{5c} 任二或更多員、一對 R_{6c} 與 R_{7c} 、或一對 R_x 與 R_y 可彼此組合形成環結構。此環結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。組合 R_{1c} 至 R_{5c} 任二或更多員、一對 R_{6c} 與 R_{7c} 、或一對 R_x 與 R_y 而形成之基的實例包括伸丁基與伸戊基。

Zc^- 表示非親核性陰離子，而且其實例係與式 (ZI) 中 Z^- 之非親核性陰離子相同。

作為 R_{1c} 至 R_{7c} 之烷基可為線形或分支，而且為例如具有 1 至 20 之碳數的烷基，較佳為具有 1 至 12 之碳數的線形或分支烷基（例如甲基、乙基、線形或分支丙基、線形或分支丁基、線形或分支戊基）。環烷基為例如具有 3 至 8 之碳數的環烷基（例如環戊基、環己基）。

作為 R_{1c} 至 R_{5c} 之烷氧基可為線形、分支或環形，而且為例如具有 1 至 10 之碳數的烷氧基，較佳為具有 1 至 5 之碳數的線形或分支烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、線形或分支丙氧基、線形或分支丁氧基、線形或分支戊氧基）、或具有 3 至 8 之碳數的環形烷氧基（例如環戊氧基、環己氧基）。

其較佳為一種其中 R_{1c} 至 R_{5c} 任一為線形或分支烷基、環烷基、或線形、分支或環形烷氧基之化合物，而且更

佳為一種其中 R_{1c} 至 R_{5c} 之碳數和為 2 至 15 之化合物。此化合物更為增強溶劑溶解度且可抑制儲存期間之顆粒產生。

作為 R_x 與 R_y 之烷基與環烷基的實例係與 R_{1c} 至 R_{7c} 中之烷基與環烷基相同。其中較佳為 2-氧烷基、2-氧環烷基與烷氧基羰基甲基。

2-氧烷基與 2-氧環烷基之實例包括在作為 R_{1c} 至 R_{7c} 之烷基或環烷基的 2-位置處具有 $>C=O$ 之基。

烷氧基羰基甲基中烷氧基之實例係與 R_{1c} 至 R_{5c} 中之烷氧基相同。

R_x 與 R_y 各較佳為具有 4 或更大，更佳為 6 或更大，仍更佳為 8 或更大之碳數的烷基或環烷基。

在式 (ZII) 及 (ZIII) 中， R_{204} 至 R_{207} 各獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

R_{204} 至 R_{207} 之芳基較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R_{204} 至 R_{207} 之芳基可為具有含氧原子、氮原子或硫原子之雜環形結構的芳基。具有雜環形結構之芳基的實例包括吡咯殘基（自吡咯去除一個氫原子而形成之基）、呋喃殘基（自呋喃去除一個氫原子而形成之基）、噻吩殘基（自噻吩去除一個氫原子而形成之基）、吡啶殘基（自吡啶去除一個氫原子而形成之基）、苯并呋喃殘基（自苯并呋喃去除一個氫原子而形成之基）、與苯并噻吩殘基（自苯并噻吩去除一個氫原子而形成之基）。

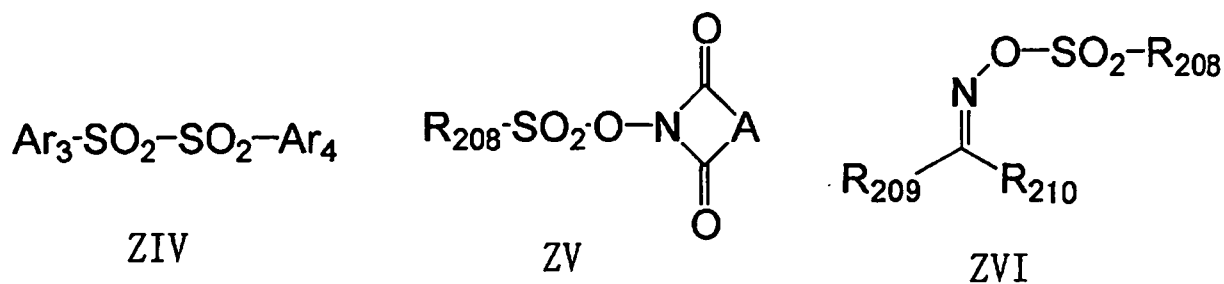
R_{204} 至 R_{207} 中之烷基與環烷基較佳為具有 1 至 10 之

碳數的線形或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、或具有 3 至 10 之碳數的環烷基（例如環戊基、環己基、降莖基）。

R_{204} 至 R_{207} 之芳基、烷基與環烷基各可具有取代基。
 R_{204} 至 R_{207} 之芳基、烷基與環烷基可具有之取代基的實例包括烷基（例如碳數為 1 至 15 之烷基）、環烷基（例如碳數為 3 至 15 之環烷基）、芳基（例如碳數為 6 至 15 之芳基）、烷氧基（例如碳數為 1 至 15 之烷氧基）、鹵素原子、羥基、與苯硫基。

Z^- 表示非親核性陰離子，而且其實例係與式 (ZI) 中 Z^- 之非親核性陰離子相同。

可使用之在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物的其他實例包括由下式 (ZIV)、(ZV) 及 (ZVI) 表示之化合物。



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

R_{208} 、 R_{209} 與 R_{210} 各獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

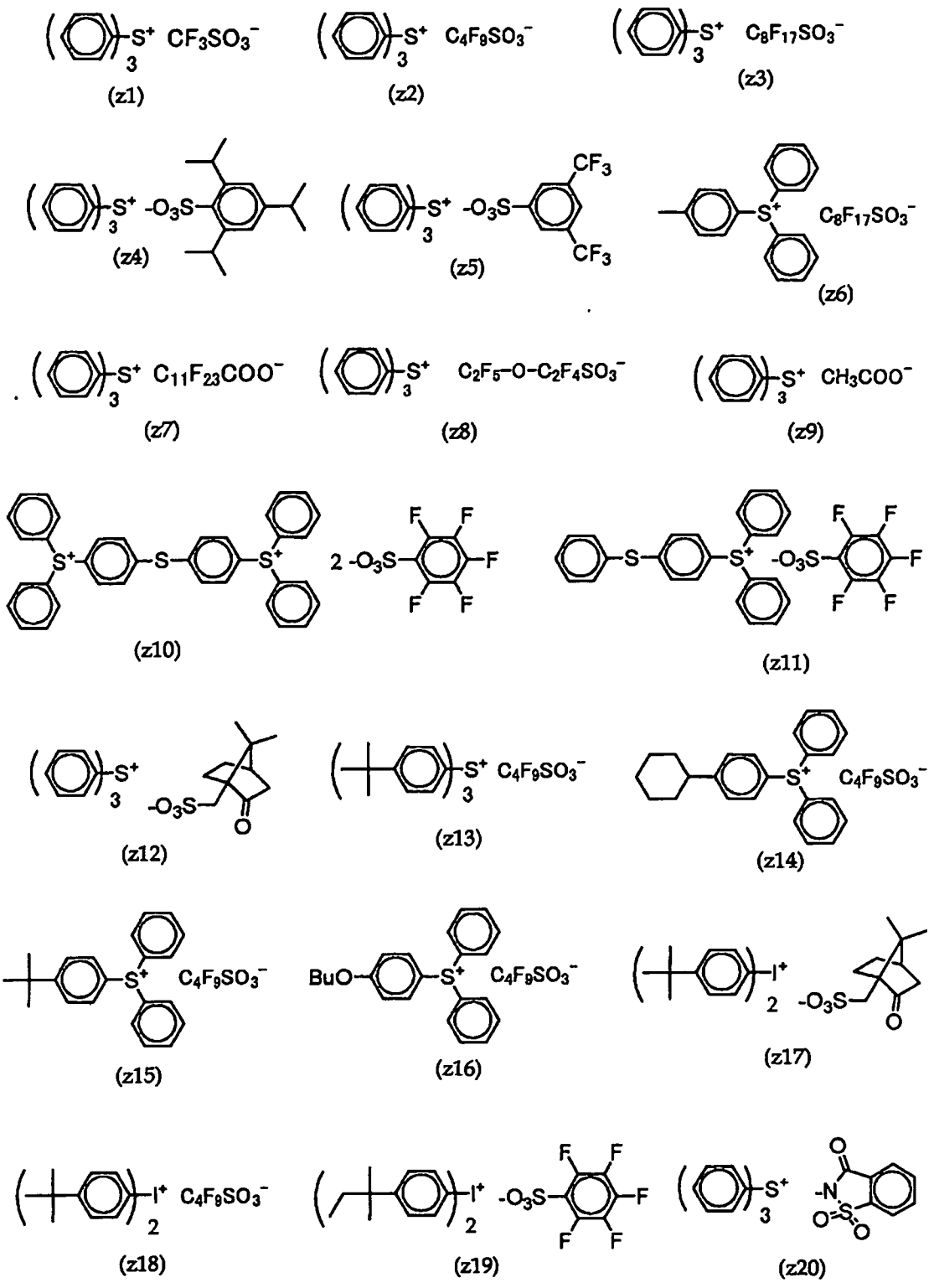
A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

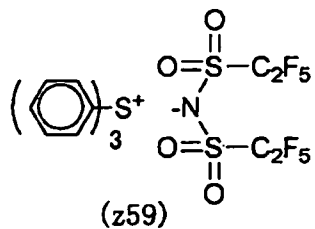
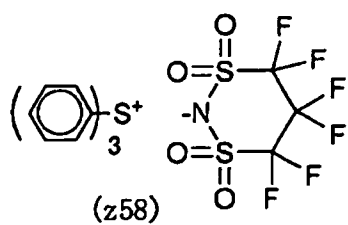
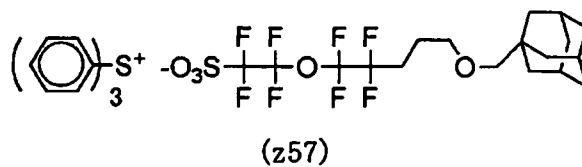
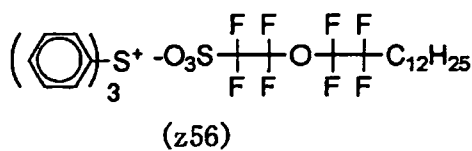
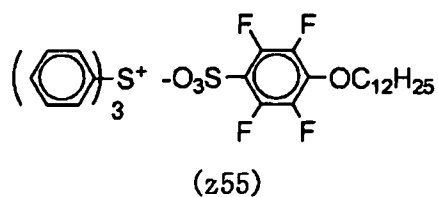
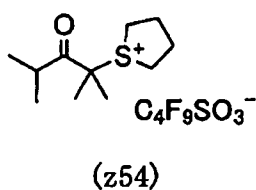
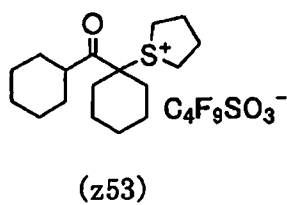
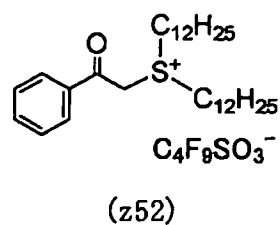
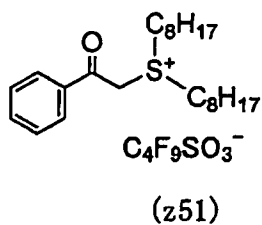
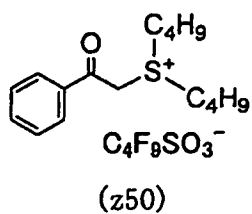
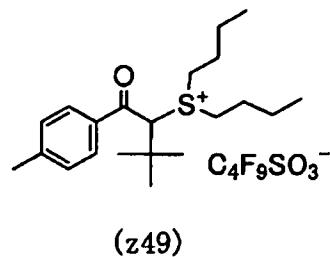
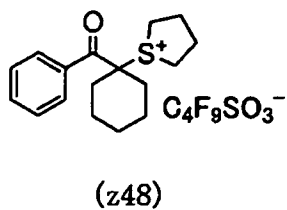
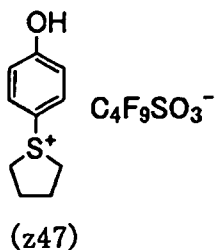
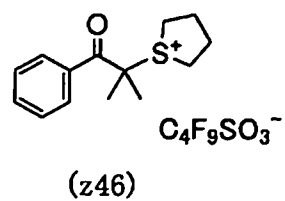
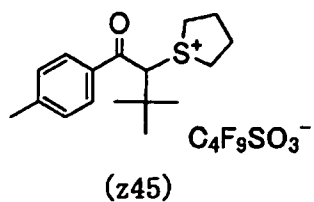
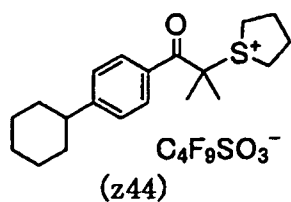
在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物更佳為由式 (ZI) 至 (ZIII) 表示之化合物。

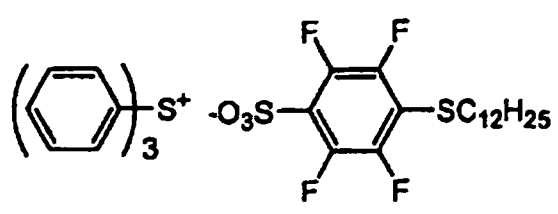
在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物較佳為

一種產生具有一個磺酸基或鹽亞胺基之酸的化合物，更佳為一種產生單價全氟烷磺酸之化合物、一種產生經單價氟原子或含氟原子之基取代之芳族磺酸的化合物、或一種產生經單價氟原子或含氟原子之基取代之鹽亞胺酸的化合物，仍更佳為經氟取代烷磺酸、經氟取代苯磺酸或經氟取代鹽亞胺酸之銑鹽。特別地，由可用產酸劑產生之酸較佳為具有 -1 或更小之 pK_a 的經氟取代烷磺酸、經氟取代苯磺酸或經氟取代鹽亞胺酸，而且在此情形可增強敏感度。

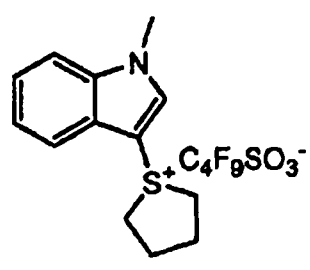
以下敘述在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物中的特佳化合物。



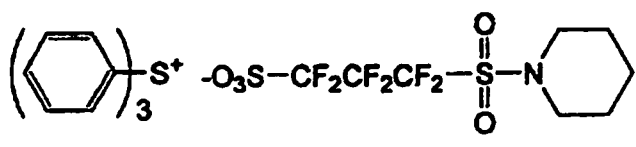




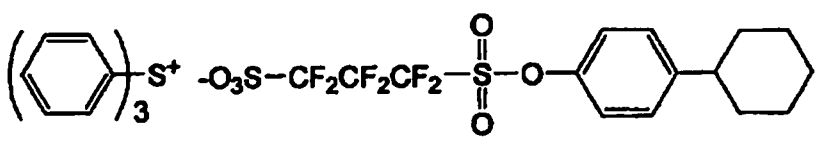
(z60)



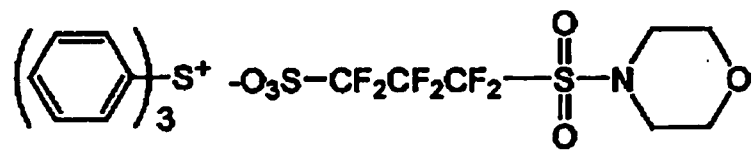
(z61)



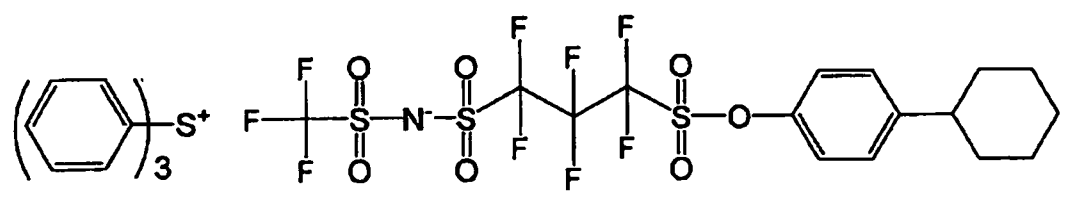
(z62)



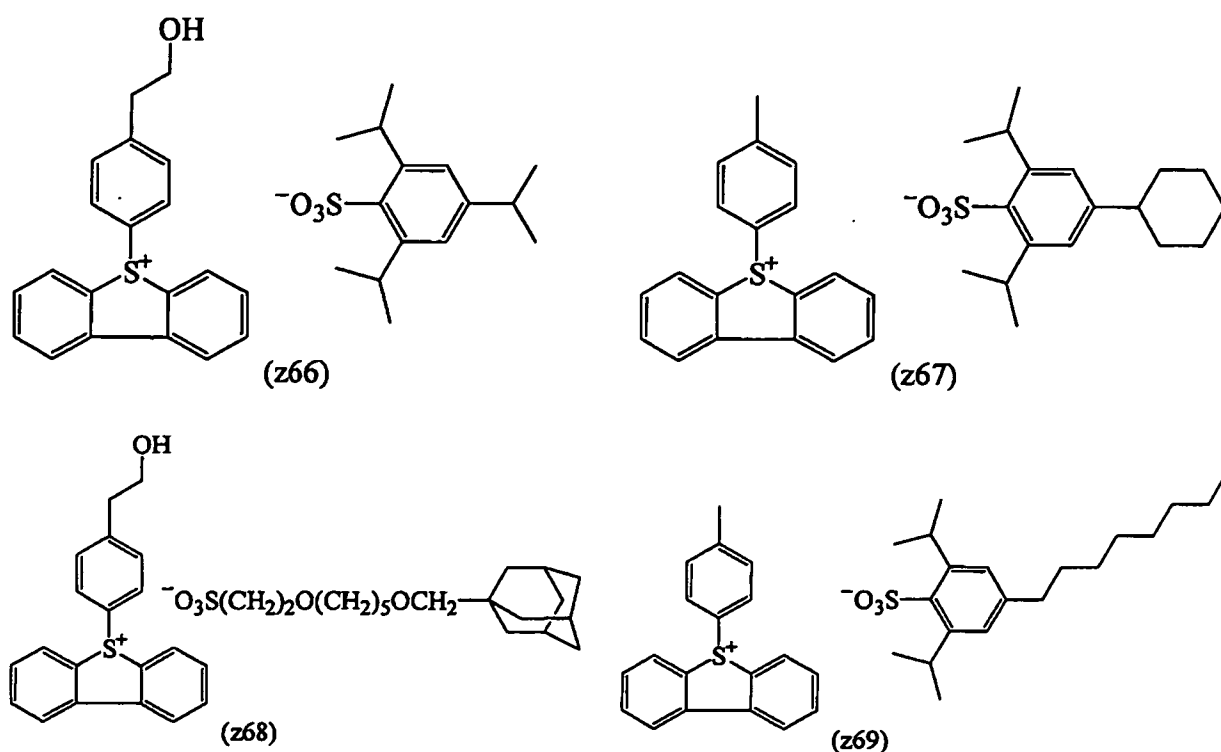
(z63)



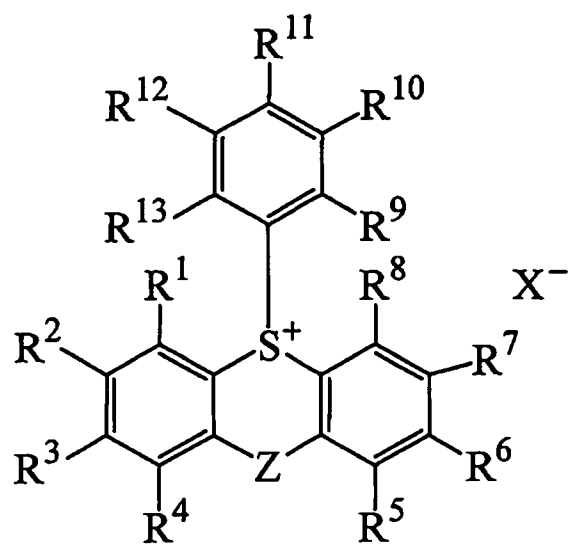
(z64)



(z65)



特別地，產酸劑較佳為由式(I)表示之化合物（產酸劑A1）。



在式(I)中， R^1 至 R^{13} 各獨立地表示氫原子或取代基。
Z表示單鍵或二價鍵聯基。

X^- 表示抗衡陰離子。

在式(I)中， R^1 至 R^{13} 至少之一較佳為含醇系羥基之取代基。在 R^1 至 R^{13} 至少之一為含醇系羥基（「醇系羥基」表示鍵結烷基之碳原子的羥基）之取代基的情形， R^1 至 R^{13}

各由 -W-Y 表示，其中 Y 為經羥基取代烷基，及 W 為單鍵或二價鍵聯基。

Y 之烷基的實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、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、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莧基、與莧基。其中較佳為乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、與第二丁基，而且更佳為乙基、丙基與異丙基。特別地，Y 較佳為具有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 之結構。

由 W 表示之二價鍵聯基並未特別地限制，而且包括例如以單鍵取代單價基（如烷氧基、鹵氧基、胺甲鹵氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、鹵基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、磺鹵胺基胺基、烷基磺鹵基胺基、芳基磺鹵基胺基、烷硫基、芳硫基、磺鹵胺基、烷基亞磺鹵基、芳基亞磺鹵基、烷基磺鹵基、芳基磺鹵基、鹵基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、與胺甲鹵基之單價基）之任意氫原子而得之二價基。

W 較佳為單鍵、或以單鍵取代烷氧基、鹵氧基、鹵基胺基、烷基磺鹵基胺基、芳基磺鹵基胺基、烷硫基、烷基磺鹵基、鹵基、烷氧基羰基、或胺甲鹵基之任意氫原子而得之二價鍵聯基，更佳為單鍵、或以單鍵取代鹵氧基、烷基磺鹵基、鹵基、或烷氧基羰基之任意氫原子而得之二價鍵聯基。

在 R^1 至 R^{13} 各為含醇系羥基之取代基的情形，所含碳原子之數量較佳為 2 至 10 個，更佳為 2 至 6 個，仍更佳為 2 至 4 個。

作為含醇系羥基 R^1 至 R^{13} 之取代基可具有二或更多個醇系羥基。作為含醇系羥基 R^1 至 R^{13} 之取代基中醇系羥基的數量為 1 至 6 個，較佳為 1 至 3 個，更佳為 1 個。

由式 (I) 表示之化合物中全部 R^1 至 R^{13} 中之醇系羥基的數量為 1 至 10 個，較佳為 1 至 6 個，更佳為 1 至 3 個。

在 R^1 至 R^{13} 各不含醇系羥基之情形， R^1 至 R^{13} 各獨立地表示氫原子或取代基，而且取代基可為任何取代基而未特別地限制，但是其實例包括鹵素原子、烷基（包括環烷基、二環烷基與三環烷基）、烯基（包括環烯基與二環烯基）、炔基、芳基、雜環形基（可稱為雜環基）、氰基、硝基、羧基、烷氧基、芳氧基、矽烷氧基、雜環形氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、胺基（包括苯胺基）、氨基、醯基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、胺磺醯基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環形硫基、胺磺醯基、硫醯基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺甲醯基、芳基偶氮基、雜環形偶氮基、醯亞胺基、膦基、亞膦基、亞膦氧基、亞膦胺基、磷酸基、矽烷基、胍基、脲基、硼酸基 ($-B(OH)_2$)、磷醯基 ($-OPO(OH)_2$)、硫酸基 ($-OSO_3H$)、及其他之已知取代基。

在 R^1 至 R^{13} 各不含醇系羥基之情形， R^1 至 R^{13} 各較佳為氫原子、鹵素原子、烷基（包括環烷基、二環烷基與三環烷基）、烯基（包括環烯基與二環烯基）、炔基、芳基、氰基、羧基、烷氧基、芳氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、醯基胺基、胺基羧基胺基、烷氧基羧基胺基、芳氧基羧基胺基、胺磺醯基胺基、烷基磺醯基胺基、芳基磺醯基胺基、烷硫基、芳硫基、胺磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、芳氧基羧基、烷氧基羧基、胺甲醯基、醯亞胺基、矽烷基、或脲基。

- 54 -

在 R^1 至 R^{13} 各不含醇系羥基之情形， R^1 至 R^{13} 各仍更佳為氫原子、烷基（包括環烷基、二環烷基與三環烷基）、鹵素原子、或烷氧基。

在式(I)中， R^1 至 R^{13} 至少之一含醇系羥基，而且較佳為 R^9 至 R^{13} 至少之一含醇系羥基。

Z 表示單鍵或二價鍵聯基，而且二價鍵聯基之實例包括伸烷基、伸芳基、羰基、磺醯基、羰氧基、羰基胺基、磺醯基胺基、醚基、硫醚基、胺基、二硫基、醯基、烷基磺醯基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、胺基羰基胺基、與胺基磺醯基胺基，此基各可具有取代基。其取代基之實例係與 R^1 至 R^{13} 所述之取代基相同。Z 較佳為單鍵或非電子吸引性取代基，如伸烷基、伸芳基、醚基、硫醚基、胺基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、胺基羰基胺基、與胺基磺醯基胺基，更佳為單鍵、醚基或硫醚基，仍更佳為單鍵。

由式(I)表示之化合物具有抗衡陰離子 X^- 。此陰離子較佳為有機陰離子。有機陰離子表示一種含至少一個碳原子之陰離子。此外有機陰離子較佳為非親核性陰離子。非親核性陰離子為一種造成親核性反應之能力極低，而且可抑制由於分子內親核性反應造成之老化分解的陰離子。

非親核性陰離子之實例包括磺酸陰離子、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、與參（烷基磺醯基）甲基陰離子。

非親核性磺酸陰離子之實例包括烷基磺酸陰離子、芳基磺酸陰離子與樟腦磺酸陰離子。非親核性羧酸陰離子之

實例包括烷基羧酸陰離子、芳基羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子。

烷基磺酸陰離子中之烷基部分可為烷基或環烷基，而且較佳為具有 1 至 30 之碳數的烷基、或具有 3 至 30 之碳數的環烷基，及其實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、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、二十碳基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖基、與莖基。

芳基磺酸陰離子中之芳基較佳為具有 6 至 14 之碳數的芳基，如苯基、甲苯基與萘基。

烷基磺酸陰離子與芳基磺酸陰離子中烷基、環烷基與芳基之取代基的實例包括硝基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為具有 1 至 5 之碳數）、環烷基（較佳為具有 3 至 15 之碳數）、芳基（較佳為具有 6 至 14 之碳數）、烷氧基羰基（較佳為具有 2 至 7 之碳數）、醯基（較佳為具有 2 至 12 之碳數）、與烷氧基羰氧基（較佳為具有 2 至 7 之碳數）。至於各基之芳基或環結構，取代基之實例可進一步包括烷基（較佳為具有 1 至 15 之碳數）。

烷基羧酸陰離子中之烷基部分係與烷基磺酸陰離子中之烷基或環烷基相同。芳基羧酸陰離子中之芳基係與芳基磺酸陰離子中之芳基相同。芳烷基羧酸陰離子中之芳烷基

，其較佳為具有 6 至 12 之碳數的芳烷基，而且其實例包括苄基、苄乙基、萘甲基、與萘乙基。

烷基羧酸陰離子、芳基羧酸陰離子與芳烷基羧酸陰離子中烷基、環烷基、芳基、與芳烷基之取代基的實例包括鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、與烷硫基，其與芳基磺酸陰離子相同。磺醯基醯亞胺陰離子之實例包括糖精陰離子。

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 之碳數的烷基，而且其實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、與新戊基。此烷基之取代基的實例包括鹵素原子、經鹵素原子取代烷基、烷氧基、與烷硫基。

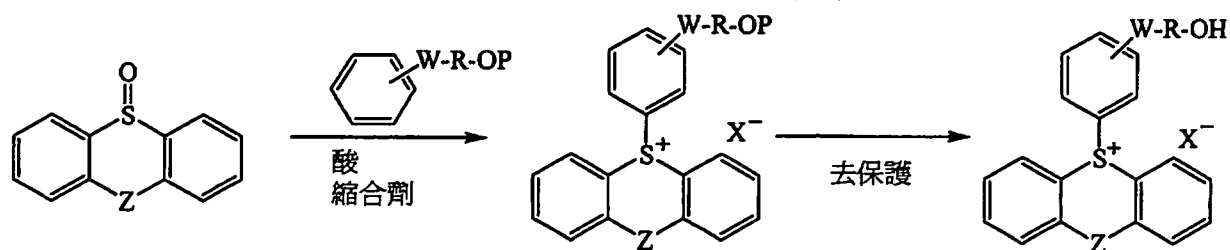
非親核性陰離子之其他實例包括氟化磷、氟化硼與氟化銻。

由式(I)表示之化合物的抗衡陰離子 X^- 較佳為磺酸陰離子，更佳為芳基磺酸陰離子。

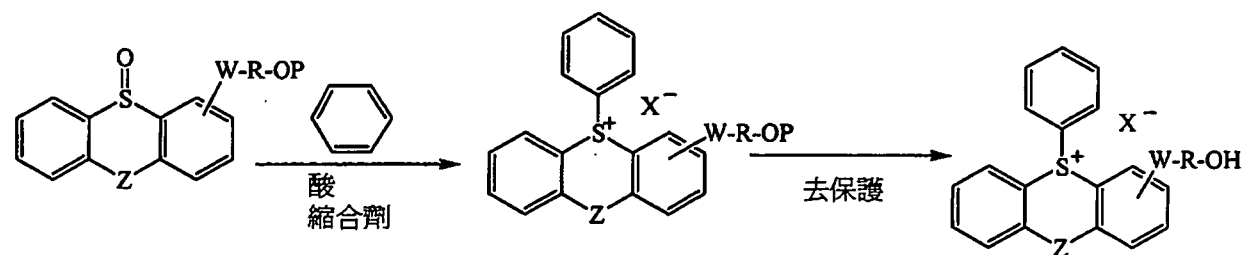
抗衡陰離子之指定實例包括甲磺酸陰離子、三氟甲磺酸陰離子、五氟乙磺酸陰離子、七氟丙磺酸陰離子、全氟丁磺酸陰離子、全氟己磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、3,5-貳三氟甲基苯磺酸陰離子、2,4,6-三異丙基苯磺酸陰離子、全氟乙氧基乙磺酸陰離子、2,3,5,6-四氟-4-十二碳氧基苯磺酸陰離子、對甲苯磺酸陰離子、與 2,4,6-三甲基苯磺酸陰離子。

由式(I)表示之化合物的分子量較佳為 200 至 2,000，更佳為 400 至 1,000。

由式(I)表示之化合物可藉由例如對含經保護基保護之羥基作為取代基的苯衍生物縮合環形亞碲化合物，因而形成銻鹽，及將羥基之保護基去保護而合成。



或



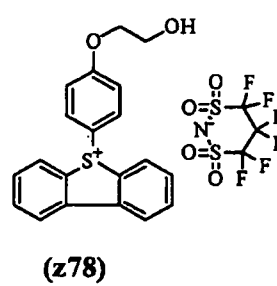
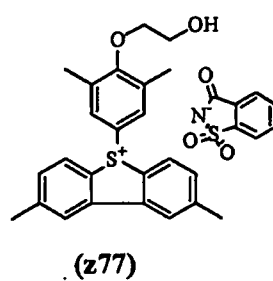
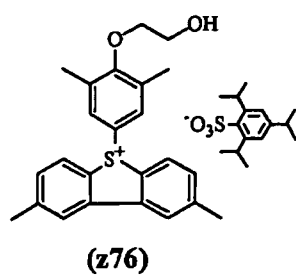
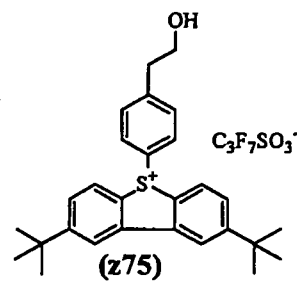
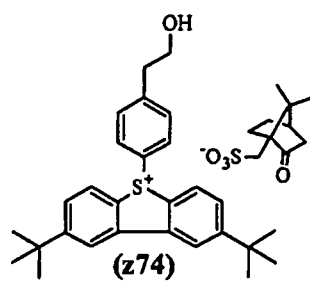
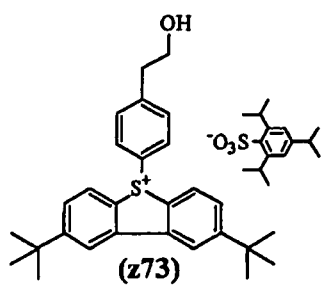
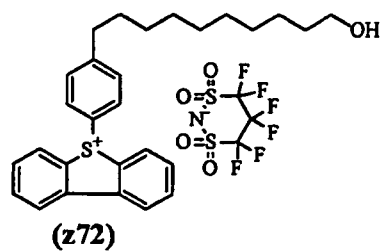
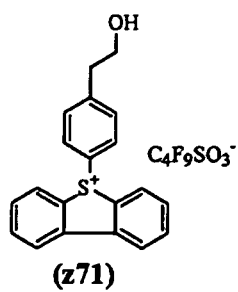
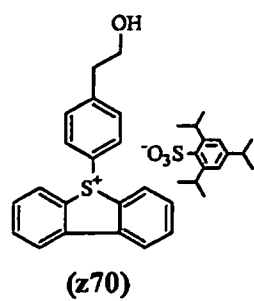
(在上圖中，W 為二價鍵聯基，R 為伸烷基，及 P 為保護基。)

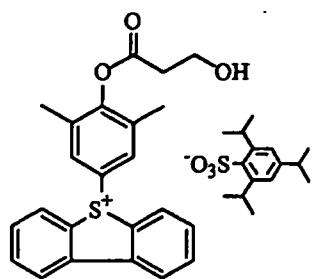
用於銻鹽形成反應之酸的實例包括甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、對乙基苯磺酸、與九氟丁磺酸，而且所使用酸之共軛鹼變成銻鹽之陰離子。用於銻鹽形成反應之縮合劑包括酸酐等，而且其實例包括強酸之酐，如三氟乙酸酐、聚磷酸酐、甲磺酸酐、三氟甲磺酸酐、對甲苯磺酸酐、九氟丁磺酸酐、四氟琥珀酸酐、六氟戊二酸酐、氯二氟乙酸酐、五氟丙酸酐、與七氟丁酸酐。

羥基之保護基 P 包括醚、酯等，而且其實例包括甲醚、芳醚、苄醚、乙酸酯、苯甲酸酯、與碳酸酯。

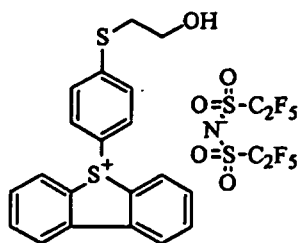
抗衡陰離子 X^- 可藉由經離子交換樹脂加入目標陰離子之共軛酸而轉化成所需陰離子。

以下敘述由式 (I) 表示之化合物的指定實例，但是本發明不受其限制。

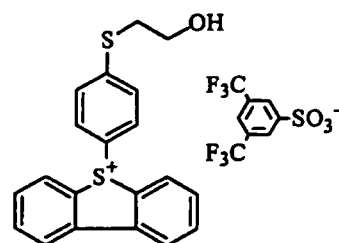




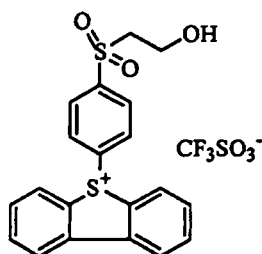
(z79)



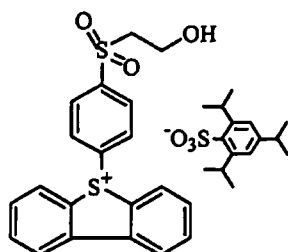
(z80)



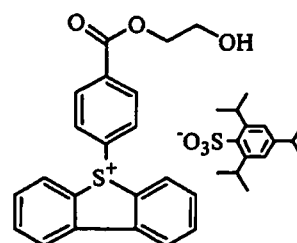
(z81)



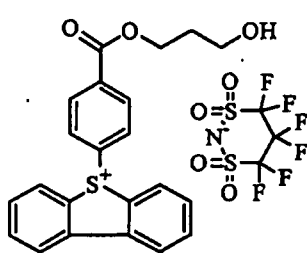
(z82)



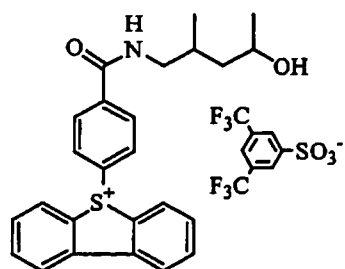
(z83)



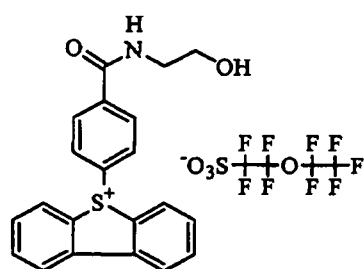
(z84)



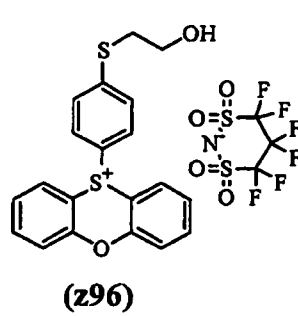
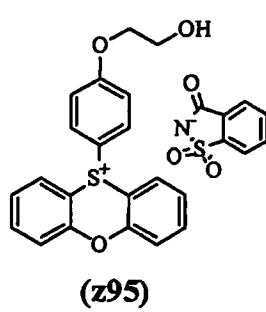
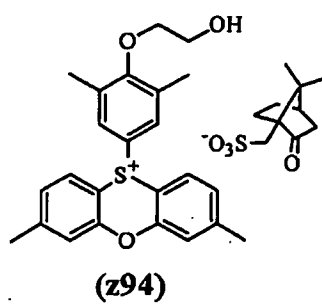
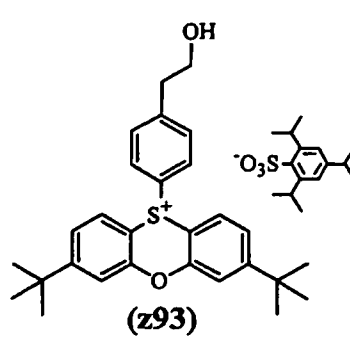
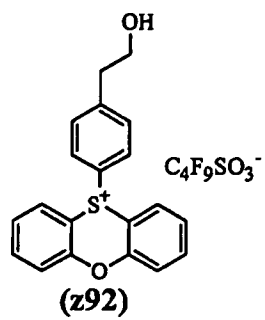
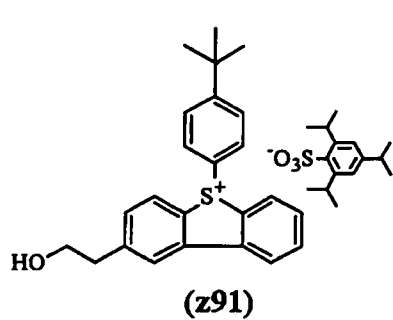
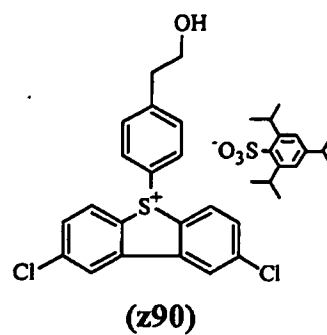
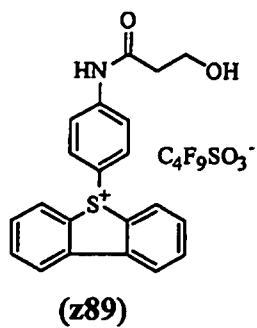
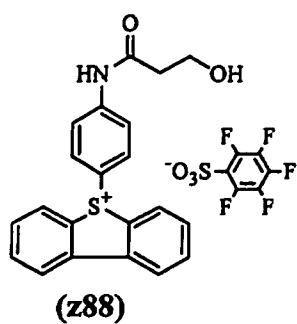
(z85)

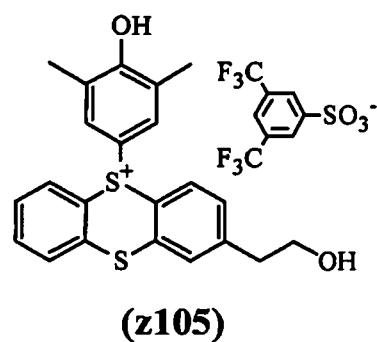
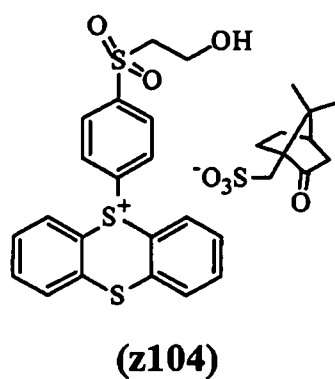
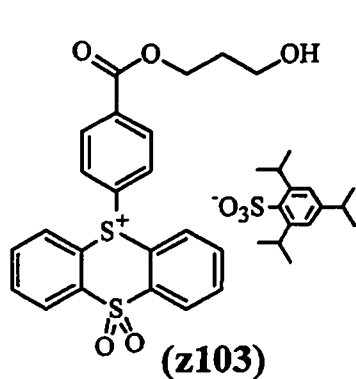
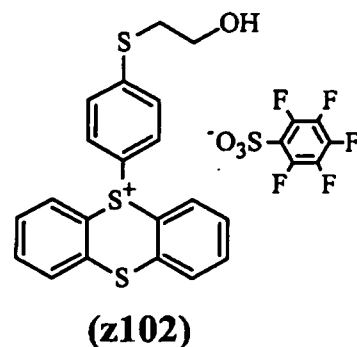
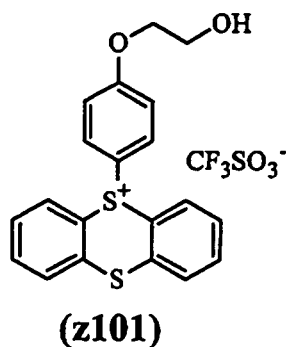
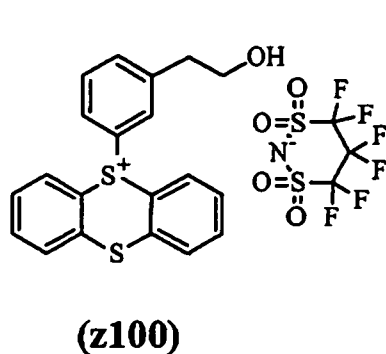
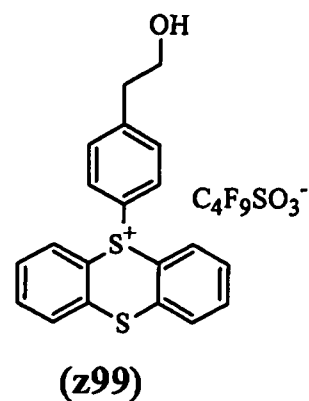
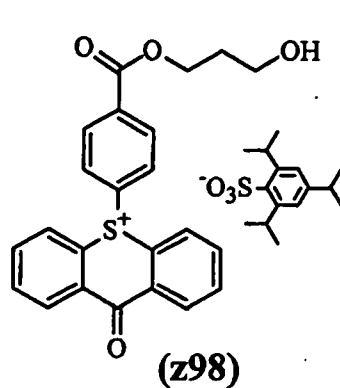
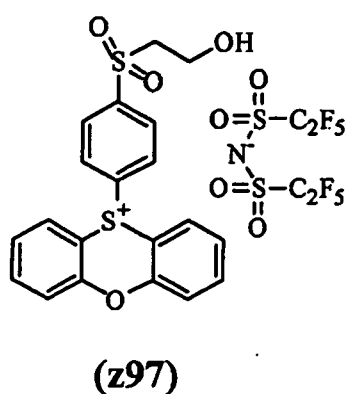


(z86)



(z87)





一種產酸劑可單獨使用，或者二或更多種產酸劑可組合使用。

在本發明中，產酸劑之含量按組成物之全部固體含量計為 10 至 50 質量%，較佳為 20 至 50 質量%，更佳為 22 至 50 質量%，仍更佳為 25 至 50 質量%，又仍更佳為 25 至 40 質量%。

在 ArF 或 KrF 曝光中，入射在光阻上之光的能量被光產酸劑吸收，而且激發狀態之光產酸劑分解產生酸。因而入射光之吸收比例係由光產酸劑之消光指數或光產酸劑之

濃度決定。另一方面，關於圖案外形，已知在樹脂之光吸收比例變高且穿透率降至低於約 70%時，圖案外形惡化。因此自然對光產酸劑之濃度有限制。

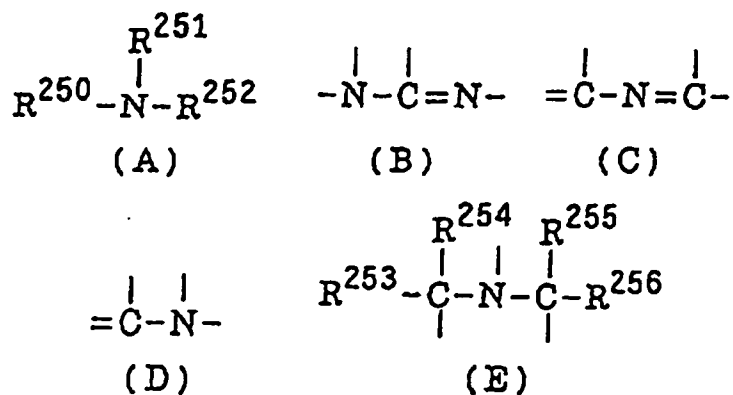
而在 EUV 或 EB 曝光中，相較於習知 ArF 或 KrF 曝光，每個入射光子或入射電子之能量非常高，而且能量吸收比例幾乎與光阻之化學本性無關，因此光產酸劑之濃度不視為受穿透率限制。

另一方面，其發現光產酸劑之濃度上升引起光產酸劑之相互聚集且造成產酸效率降低或安定性退化。本發明已發現，即使是高濃度之光產酸劑（其因穿透率或光產酸劑聚集之問題而實質上無法用於 ArF 或 KrF 用習知光阻）仍可藉由將固體含量濃度最適化而有效地使用。其為全然意料外之效果，但是視為將光阻溶液狀態之光產酸劑濃度（其與後述「全部固體含量濃度」有關）保持適當，則即使是在形成光阻膜後仍可維持安定之分散狀態。

[3] (C)鹼性化合物

為了降低曝光直到加熱之老化性能變化，本發明之光阻組成物較佳為含鹼性化合物。鹼性化合物滿足藉曝光時產生之酸將去保護反應驟冷之角色，而且鹼性化合物之擴散性或鹼性影響實質酸擴散性。

至於較佳結構，鹼性化合物包括具有由下式(A)至(E)表示之結構。



在上式中， R^{250} 、 R^{251} 與 R^{252} 各獨立地表示氫原子、烷基（較佳為具有 1 至 20 之碳數）、環烷基（較佳為具有 3 至 20 之碳數）、或芳基（較佳為具有 6 至 20 之碳數），而且 R^{250} 與 R^{251} 可彼此組合形成環。

這些基各可具有取代基。具有取代基之烷基與環烷基較佳為具有 1 至 20 之碳數的胺基烷基、具有 3 至 20 之碳數的胺基環烷基、具有 1 至 20 之碳數的羥基烷基、或具有 3 至 20 之碳數的羥基環烷基。

其烷基鏈可含氧原子、硫原子或氮原子。

在式中， R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 、與 R^{256} 各獨立地表示烷基（較佳為具有 1 至 6 之碳數）或環烷基（較佳為具有 3 至 6 之碳數）。

化合物之較佳實例包括胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與哌啶，而且這些化合物各可具有取代基。化合物之更佳實例包括一種具有咪啶結構、二氮雙環結構、氫氧化鎢鹽結構、羧酸鎢鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、或吡啶結構之化合物；一種具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物；及一種具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物。

具有咪唑結構之化合物的實例包括咪唑、2,4,5-三苯基咪唑與苯并咪唑。具有二氮雙環結構之化合物的實例包括1,4-二氮雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雙環[4,3,0]壬-5-烯與1,8-二氮雙環[5,4,0]十一碳-7-烯。具有氫氧化鎘鹽結構之化合物的實例包括氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯醯基鎘、與具有2-氧烷基之氫氧化鎘鹽，特別是氫氧化三苯鎘、氫氧化參（第三丁基苯基）鎘、氫氧化貳（第三丁基苯基）鎘、氫氧化苯醯基噻吩鹽、與氫氧化2-氧丙基噻吩鹽。具有羧酸鎘鹽結構之化合物為一種其中將具有氫氧化鎘鹽結構之化合物的陰離子部分變成羧酸鹽的化合物，而且其實例包括乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基。具有三烷基胺結構之化合物的實例包括三（正丁）胺與三（正辛）胺。苯胺化合物的實例包括2,6-二異丙基苯胺與N,N-二甲基苯胺。具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物的實例包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、與參（甲氧基乙氧基乙基）胺。具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物的實例包括N,N-貳（羥基乙基）苯胺。

其他實例包括至少一種選自含苯氧基胺化合物、含苯氧基鉍鹽化合物、含磺酸酯基胺化合物、與含磺酸酯基鉍鹽化合物之含氮化合物。

至於胺化合物，其可使用一級、二級或三級胺化合物，其中較佳為至少一個烷基鍵結氮原子。胺化合物更佳為三級胺化合物。在胺化合物中，只要至少一個烷基（較佳為具有1至20之碳數）鍵結氮原子，則除了烷基，環烷基

(較佳為具有 3 至 20 之碳數) 或芳基 (較佳為具有 6 至 12 之碳數) 可鍵結氮原子。

胺化合物較佳為在烷基鏈中具有氧原子以形成氧伸烷基。分子內氧伸烷基之數量為 1 或更多個，較佳為 3 至 9 個，更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳為氧伸乙基。

至於銨鹽化合物，其可使用一級、二級、三級、或四級銨鹽化合物，而且較佳為一種其中至少一個烷基鍵結氮原子之銨鹽化合物。在銨鹽化合物中，只要至少一個烷基 (較佳為具有 1 至 20 之碳數) 鍵結氮原子，則除了烷基，環烷基 (較佳為具有 3 至 20 之碳數) 或芳基 (較佳為具有 6 至 12 之碳數) 可鍵結氮原子。

銨鹽化合物較佳為在烷基鏈中具有氧原子以形成氧伸烷基。分子內氧伸烷基之數量為 1 或更多個，較佳為 3 至 9 個，更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳為氧伸乙基。

銨鹽化合物之陰離子的實例包括鹵素原子、磺酸基、硼酸基、與磷酸基，較佳為鹵素原子與磺酸基。鹵素原子較佳為氟離子、溴離子或碘離子，而且磺酸基較佳為具有 1 至 20 之碳數的有機磺酸基。至於有機磺酸基，其例示具有 1 至 20 之碳數的有機磺酸基。有機磺酸基包括具有 1 至 20 之碳數的烷基磺酸基、與芳基磺酸基。烷基磺酸基之烷

基可具有取代基，而且取代基之實例包括氟、氯、溴、烷氧基、鹼基、與芳基。烷基磺酸基之指定實例包括甲磺酸基、乙磺酸基、丁磺酸基、己磺酸基、辛磺酸基、苄基磺酸基、三氟甲磺酸基、五氟乙磺酸基、與九氟丁磺酸基。芳基磺酸基之芳基包括苯環、萘環與蒽環。苯環、萘環與蒽環各可具有取代基，而且取代基較佳為具有 1 至 6 之碳數的線形或分支烷基、或具有 3 至 6 之碳數的環烷基。線形或分支烷基與環烷基之指定實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、與環己基。取代基之其他實例包括具有 1 至 6 之碳數的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、鹼基、與鹼氧基。

含苯氧基胺化合物與含苯氧基銨鹽化合物為一種其中胺化合物或銨鹽化合物之烷基在氮原子之相反終端處具有苯氧基的化合物。苯氧基可具有取代基。苯氧基之取代基的實例包括烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、鹼氧基、與芳氧基。取代基之取代位置可為任何 2-至 6-位置，而且取代基之數量可為任何 1 至 5 之範圍。

此化合物較佳為在苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。分子內氧伸烷基之數量為 1 或更多個，較佳為 3 至 9 個，更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳為氧伸乙基。

含磺酸酯基胺化合物與含磺酸酯基銨鹽化合物中之磺

酸酯基可為任何烷基磺酸酯、環烷基磺酸酯與芳基磺酸酯。在烷基磺酸酯之情形，烷基較佳為具有 1 至 20 之碳數；在環烷基磺酸酯之情形，環烷基較佳為具有 3 至 20 之碳數；及在芳基磺酸酯之情形，芳基較佳為具有 6 至 12 之碳數。烷基磺酸酯、環烷基磺酸酯與芳基磺酸酯可具有取代基，而且取代基較佳為鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、或磺酸酯基。

此化合物較佳為在磺酸酯基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。分子內氧伸烷基之數量為 1 或更多個，較佳為 3 至 9 個，更佳為 4 至 6 個。氧伸烷基中較佳為氧伸乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 與氧伸丙基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)，而且更佳為氧伸乙基。

含苯氧基胺化合物可藉由在加熱下反應具有苯氧基之一級或二級胺與鹵烷基醚，加入強鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀與四烷基銨）之水溶液，及以有機溶劑（如乙酸乙酯與氯仿）實行萃取，或者藉由在加熱下反應一級或二級胺與在終端處具有苯氧基之鹵烷基醚，加入強鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀與四烷基銨）之水溶液，及以有機溶劑（如乙酸乙酯與氯仿）實行萃取而得。

這些鹼性化合物之一可單獨使用，或者其二或更多種可組合使用。

鹼性化合物之分子量較佳為 250 至 1,000，更佳為 250 至 800，仍更佳為 400 至 800。

鹼性化合物之含量按組成物之全部固體含量計較佳為

1.0 至 8.0 質量%，更佳為 1.5 至 5.0 質量%，仍更佳為 2.0 至 4.0 質量%。

[4] 固體含量濃度及(D)溶劑

本發明之光阻組成物係將上述成分溶於溶劑中而製備。

光阻組成物係以例如冷凍狀態或在室溫儲存，而且較佳為在儲存期間不造成性能變化，但是有在儲存後敏感性波動之問題。

在本發明之構成中，其發現藉由將光阻組成物之全部固體含量濃度調整成 1.0 至 4.5 質量%可明顯地抑制敏感性波動。

光阻組成物之全部固體含量濃度較佳為 2.0 至 4.0 質量%，更佳為 2.0 至 3.0 質量%。

全部固體含量對應自組成物去除溶劑後之含量，而且對應乾燥後塗膜之質量。

用於製備光阻組成物之溶劑較佳為有機溶劑，如二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲乙酮、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碲、N-甲基吡咯啉酮、與四氫呋喃，更佳為環己酮、 γ -丁內酯、丙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚乙酸酯、或乳酸乙酯，仍更佳為丙二醇一甲醚

溶劑可為單獨一種溶劑，或者可為混合二或更多種溶劑而得之混合溶劑。

在全部溶劑量中，丙二醇一甲醚較佳為含 50 質量 % 或更大之比例，最佳為 50 至 80 質量 %。組合丙二醇一甲醚使用之溶劑較佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、環己酮或乙酸乙酯，而且最佳為丙二醇一甲醚乙酸酯。

本發明之光阻組成物可包含除了上述之成分之外的下列成分。

[5] (E)含氟及/或含矽界面活性劑

本發明之光阻組成物較佳為進一步含任何含氟及/或含矽界面活性劑（含氟界面活性劑、含矽界面活性劑、及含氟原子與矽原子之界面活性劑）、或其二或更多種。

將含氟及/或含矽界面活性劑併入本發明之光阻組成物中可得到具良好敏感度、解析度與黏附性、及較少顯影缺陷之光阻圖案。

含氟及/或含矽界面活性劑之實例包括敘述於 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-2002-277862 號專利、及美國專利第 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 號之界面活性劑。事實上亦可使用各以下市售界面活性劑。

可用市售界面活性劑之實例包括含氟界面活性劑與含矽界面活性劑，如 EFtop EF301 與 EF303 (Shin-Akita Kasei K.K. 製造)；Florad FC430 與 431 (Sumitomo 3M Inc. 製造)；Megafac F171、F173、F176、F189、與 R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)；Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製造)；及 Troysol S-366 (Troy Chemical 製造)。此外亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製造) 作為含矽界面活性劑。

除了這些已知界面活性劑，其可使用一種利用具有氟脂族基之聚合物（其係衍生自藉短鏈聚合法（亦稱為短鏈聚合物法）或寡聚合法（亦稱為寡聚物法）製造之氟脂族化合物）的界面活性劑。氟脂族化合物可藉 JP-A-2002-90991 號專利所述之方法合成。

具有氟脂族基之聚合物較佳為含氟脂族基單體與（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，而且此聚合物可具有不規則分布或者可為嵌段共聚物。聚（氧伸烷基）之實例包括聚（氧伸乙基）、聚（氧伸丙基）與聚（氧伸丁基）。此基亦可為在相同鏈內具有鏈長不同之伸烷基的單元，如嵌段交聯聚（氧伸乙基、氧伸丙基與氧伸乙基）、及嵌段交聯聚（氧伸乙基與氧伸丙基）。此外含氟脂族基單體與（聚（氧伸烷基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物不限於二元共聚物，亦可為藉由同時共聚合二或更多種不同含氟脂族基

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）而得之三元或更高共聚物。

至於市售界面活性劑，其實例包括 Megaface F178、F-470、F-473、F-475、F-476、與 F-472（Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造），此外包括含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（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、含 C_6F_{13} 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）及（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物、含 C_8F_{17} 基丙烯酸酯（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、及含 C_8F_{17} 基丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與（聚（氧伸乙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）及（聚（氧伸丙基））丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）之共聚物。

含氟及/或含矽界面活性劑之使用量按光阻組成物之全部固體量計較佳為 0.0001 至 2 質量%，更佳為 0.001 至 1 質量%。

[6] (F) 分子量為 3,000 或更小，其在酸之作用下分解而增加在鹼顯影劑中溶解度的溶解抑制化合物

以下有時將此化合物稱為「成分(F)」或「溶解抑制化合物」。

(F) 分子量為 3,000 或更小，其在酸之作用下分解而增加在鹼顯影劑中溶解度的溶解抑制化合物較佳為一種含酸可分解基之脂環或脂族化合物，如 Proceeding of SPIE,

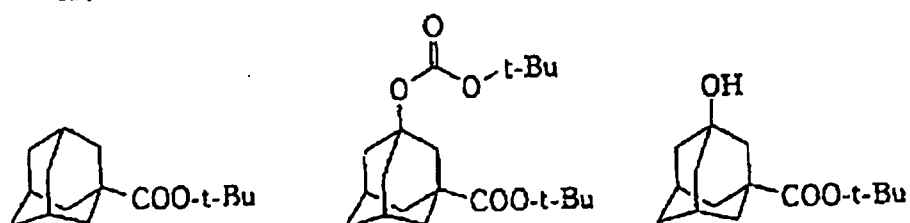
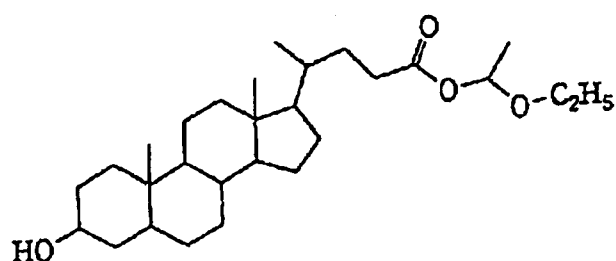
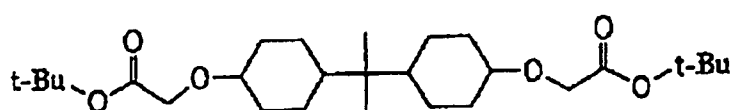
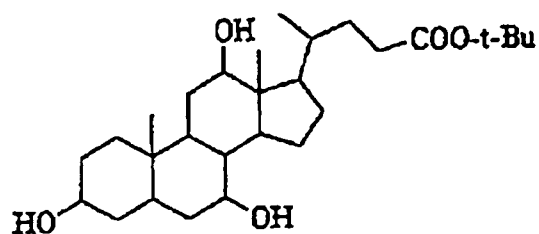
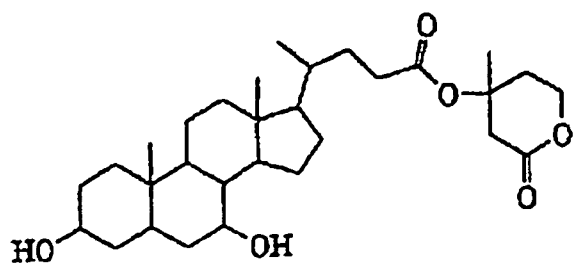
2724, 355 (1996)所述之含酸可分解基膽酸衍生物，以不降低對 220 奈米或更短之光的穿透率。

在照射電子束之情形，本發明之光阻組成物較佳為含一種其中酚化合物之酚系羥基經酸可分解基取代的結構。此酚化合物較佳為一種含 1 至 9 個酚骨架，更佳為 2 至 6 個酚骨架之化合物。

用於本發明之溶解抑制化合物的分子量為 3,000 或更小，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按光阻組成物之全部固體含量計較佳為 3 至 50 質量%，更佳為 5 至 40 質量%。

以下敘述溶解抑制化合物之指定實例，但是本發明不受其限制。



[7] 其他添加劑

如果需要，則本發明之光阻組成物可進一步含染料、塑性劑、成分(E)以外之界面活性劑、感光劑、可加速在顯影劑中溶解之化合物等。

可用於本發明之可加速在顯影劑中溶解之化合物為一種含二或更多個酚系 OH 基或一或更多個羧基，而且分子量為 1,000 或更小之低分子化合物。在含羧基之情形，其較佳為脂環或脂族化合物。

溶解加速化合物之加入量按作為成分(A)之樹脂計較佳為2至50質量%，更佳為5至30質量%。由顯影時抑制顯影浮渣或防止圖案變形之觀點，加入量較佳為50質量%或更小。

分子量為1,000或更小之酚化合物可由熟悉此技藝者參考例如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219,294號敘述之方法而容易地合成。

具有羧基之脂環或脂族化合物的指定實例包括但不限於具有類固醇結構之羧酸衍生物，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、與環己烷二羧酸。

本發明亦可加入(E)含氟及/或含矽界面活性劑以外之界面活性劑。其指定實例包括非離子界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基烯丙基醚、聚氧伸乙基·聚氧伸丙基嵌段共聚物、葡萄糖酐脂族酯、與聚氧伸乙基葡萄糖酐脂族酯。

這些界面活性劑之一可單獨加入，或者其多員可組合使用。

[8] 圖案形成方法

本發明之光阻組成物係塗覆於撐體（如基板）上形成光阻膜。光阻膜之厚度較佳為0.02至0.1微米。

將組成物塗覆在基板上的方法較佳為旋塗，及旋塗之轉數較佳為1,000至3,000 rpm。

例如將光阻組成物藉如旋塗器或塗覆器之合適塗覆方法塗覆在如用於精密積體電路裝置製造之基板（例如塗矽/二氧化矽基板）上，及乾燥形成光阻膜。附帶地，亦可事先提供已知之抗反射膜。

將光阻膜以電子束、X射線或 EUV 照射，然後較佳為烘烤（加熱），及顯影，藉此可得到良好之圖案。

在顯影步驟中如下使用鹼顯影劑。可用於光阻組成物之鹼顯影劑為例如無機鹼（如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、與氨水）、一級胺（如乙胺與正丙胺）、二級胺（如二乙胺與二正丁胺）、三級胺（如三乙胺與甲基二乙胺）、醇胺（如二甲基乙醇胺與三乙醇胺）、四級銨鹽（如氫氧化四甲銨與氫氧化四乙銨）、或環形胺（如吡咯與哌啶）之鹼性水溶液。

此外此鹼顯影劑可在對其加入適量之醇與界面活性劑後使用。

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。

[實例]

本發明在以下參考實例而更為詳述，但是本發明不應視為受其限制。

合成例 1（樹脂(RB-19)之合成）：

將對乙醯氧基苯乙烯與（4'-羥基苯基）甲基丙烯酸酯以 60/40（莫耳比）之比例裝載且溶於四氫呋喃而製備 100 毫升之固體含量濃度為 20 質量%的溶液。繼而對以上製備

之溶液加入 3 莫耳 % 之 巯基丙酸甲酯、與 4 莫耳 % 之聚合引發劑 V-65 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製造)，及將所得溶液在氮大氣中經 4 小時逐滴加入加熱至 60℃ 之 10 毫升四氫呋喃。在逐滴加入結束後，將反應溶液加熱 4 小時，而且再度加入 1 莫耳 % 之 V-65，繼而攪拌 4 小時。在反應結束後將反應溶液冷卻至室溫且由 3 公升之己烷結晶，及藉過濾收集沉澱之白色粉末。

由 C^{13} -NMR 測定之聚合物組成比例為 58/42 (莫耳比)。又藉 GPC 測定按標準品聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,200，及多分散性 (M_w/M_n) 為 1.30。

將所得樹脂真空乾燥，然後溶於 100 毫升之脫水 THF (四氫呋喃)，及對其加入 10 毫升之環己基乙烯基醚。在攪拌所得溶液時加入 100 毫升之對甲苯磺酸，及使反應進行 3 小時。藉由加入 1 毫升之三乙胺而中和反應溶液，然後藉由加入 200 毫升之乙酸乙酯且進一步加入 500 毫升之蒸餾水而將液體分離及清洗重複 3 次。將乙酸乙酯層由己烷再沉澱而得到重量平均分子量為 2,500 及多分散性為 1.30 之標的樹脂 RB-19 (組成莫耳比例： 43/15/32/10)。藉 DSC 測量樹脂之玻璃轉移溫度且實得 110℃。

以相同方式合成其他之樹脂。

[實例 1-1 至 1-44 及比較例 1-46 至 1-49]

<光阻之製備>

將以下表 1 所示之成分溶於表 1 所示之混合溶劑中，及將所得溶液經孔度為 0.1 微米之聚四氟乙烯過濾器過濾

而製備具有表 1 所示之全部固體含量濃度（質量%）的正型光阻溶液。如下評估此光阻溶液。

對於表 1 所示之各成分，固體含量濃度（質量%）係按全部固體含量計。

界面活性劑之加入量按光阻組成物之全部固體含量計為 0.1 質量%。

樹脂之固體含量濃度為自光阻組成物中全部固體含量之量去除光產酸劑、鹼性化合物與界面活性劑而得之量。

<光阻之評估>

使用旋塗器將製備之正型光阻溶液均勻地塗覆在經六甲基二矽氮烷處理之矽基板上，及在 120℃ 加熱板上乾燥 60 秒而形成 80 奈米厚之光阻膜。

將光阻膜使用 Nikon Corp.製造之電子束投射微影術裝置照射（加速電壓：100 keV），而且在照射後立即在 110℃ 加熱板上加熱 90 秒。此外將光阻膜在 23℃ 以濃度為 2.38 質量%之氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒，以純水清洗 30 秒，然後乾燥而形成線與間隙圖案。線寬係藉掃描電子顯微鏡（S-9260，Hitachi, Ltd.製造）測量。

[敏感度]

將光阻膜使用 Nikon Corp.製造之電子束投射微影術裝置照射（加速電壓：100 keV），在 0 至 40 $\mu\text{C}/\text{平方公分}$ 之範圍內按 1 $\mu\text{C}/\text{平方公分}$ 階段改變曝光量而將表面曝光，及進一步在 110℃ 烘烤 90 秒。然後將光阻膜以 2.38 質量%之氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液顯影，及藉代入法測定膜

厚變成 0 所需之曝光量。

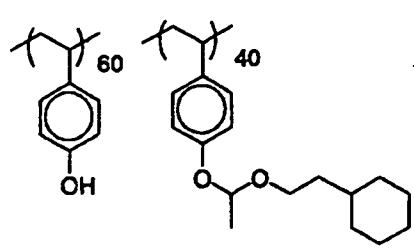
又在將製備之光阻組成物於 4℃ 儲存 3 個月後，以相同方式測量敏感度。

[曝光寬容度 (EL)]

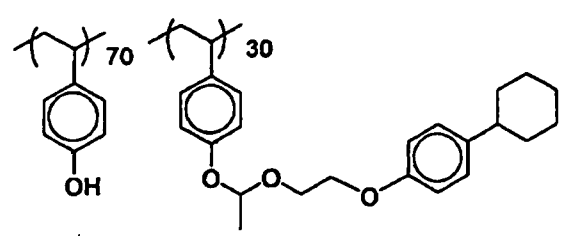
在 1/1 線與間隙圖案之曝光中，將 EL 以線寬按 150 奈米之線寬改變 10% 所需之曝光量的變化率表示。

[酸可分解樹脂]

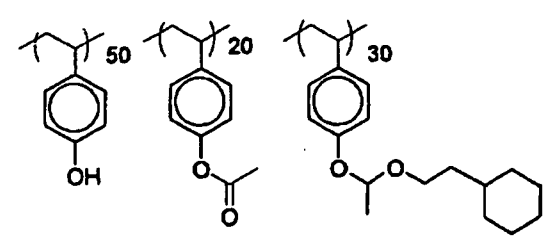
以下顯示用於實例之各酸可分解樹脂的結構、分子量及多分散性。



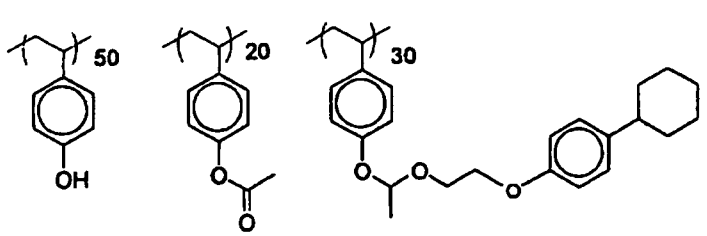
(RB - 1) Mw 10000
 Mw/Mn 1.4



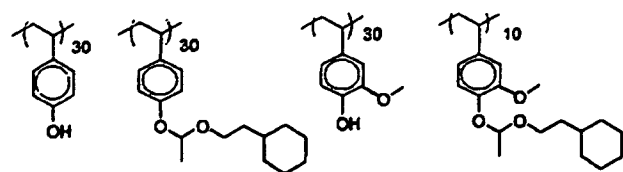
(RB - 2) Mw 1500
 Mw/Mn 1.4



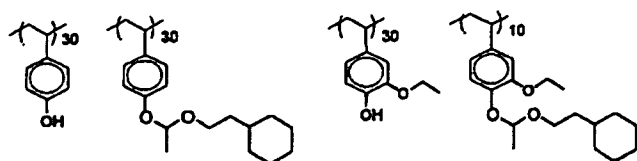
(RB - 3) Mw 2000
 Mw/Mn 1.4



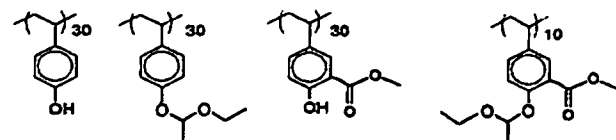
(RB - 4) Mw 15000
 Mw/Mn 1.4



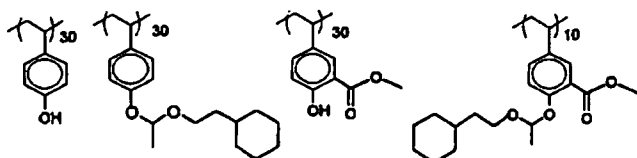
(RB - 5) Mw 8000
Mw/Mn 1.4



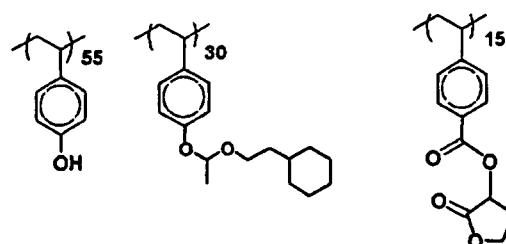
(RB - 6) Mw 15000
Mw/Mn 1.4



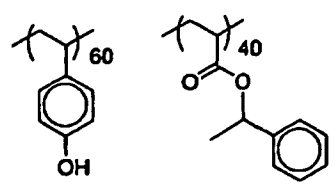
(RB - 7) Mw 2500
Mw/Mn 1.4



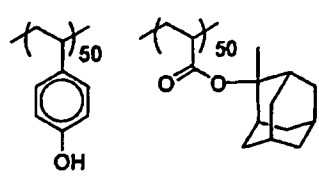
(RB - 8) Mw 2500
Mw/Mn 1.4



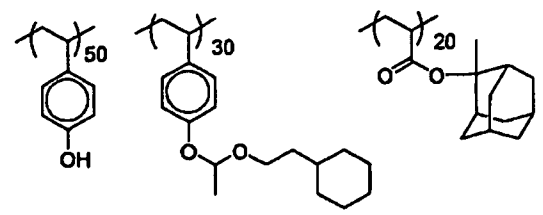
(RB - 9) Mw 8000
Mw/Mn 1.4



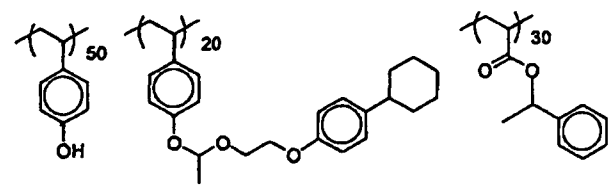
(RB - 10) Mw 8000
 Mw/Mn 1.4



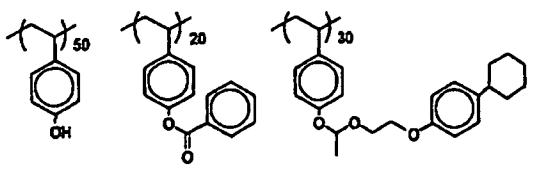
(RB - 11) Mw 1500
 Mw/Mn 1.4



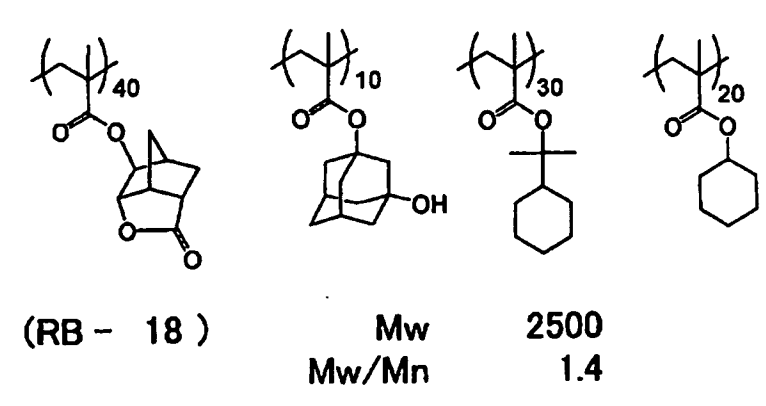
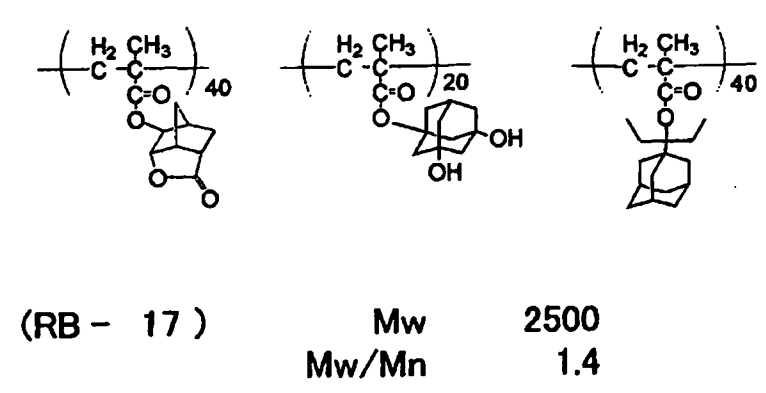
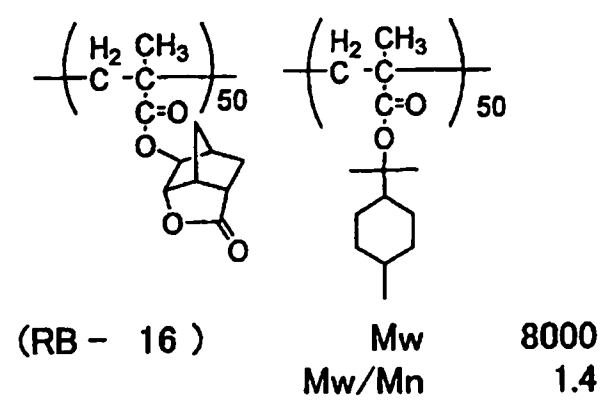
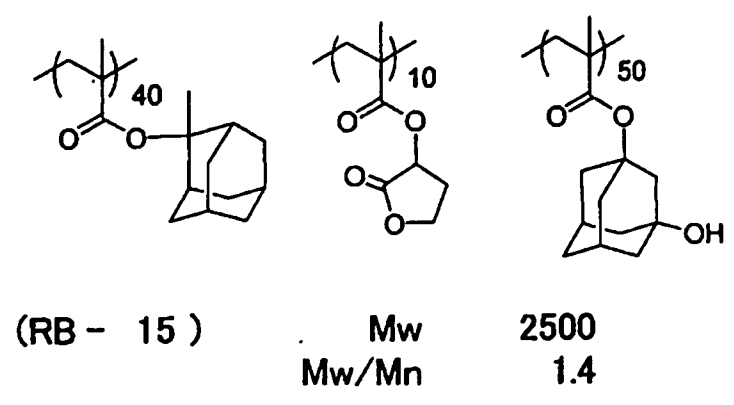
(RB - 12) Mw 8000
 Mw/Mn 1.4

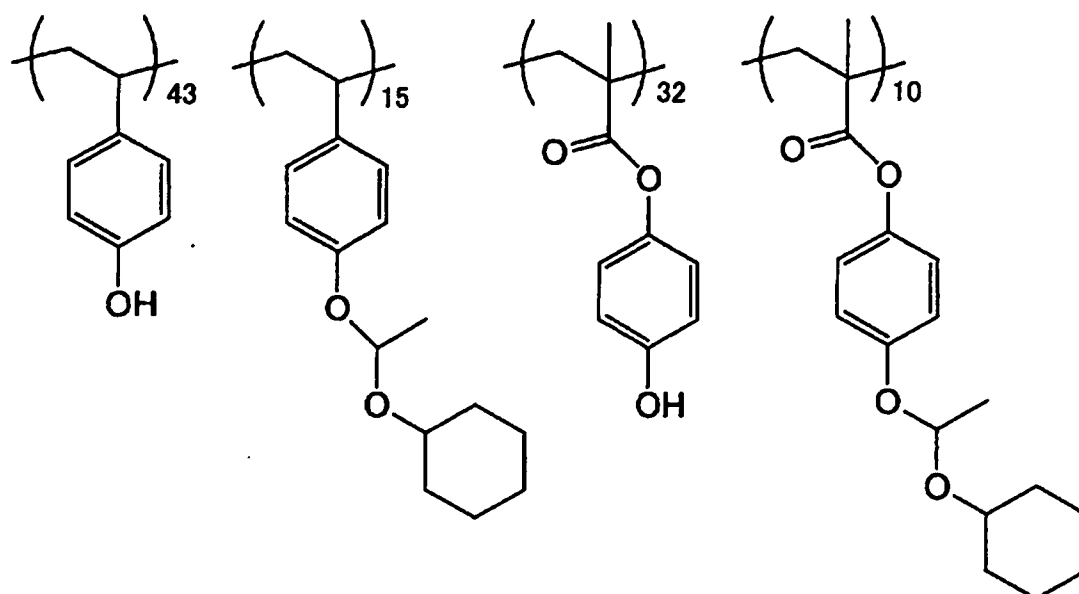


(RB - 13) Mw 8000
 Mw/Mn 1.4



(RB - 14) Mw 1500
 Mw/Mn 1.4





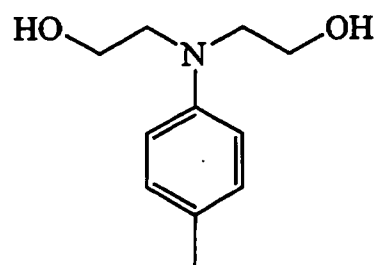
(RB-19) Mw 2500 Mw/Mn 1.30

[產酸劑]

表 1 所述之產酸劑對應以上描述者。

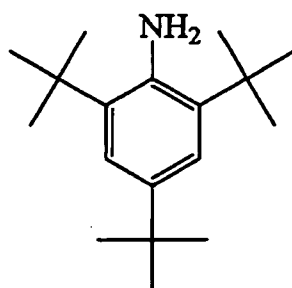
[鹼性化合物]

A-1



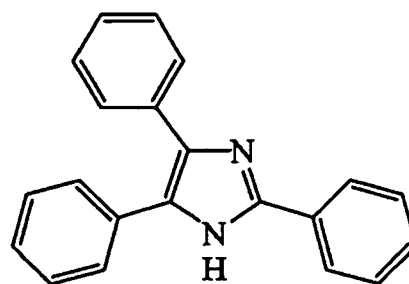
Mw: 195

A-2



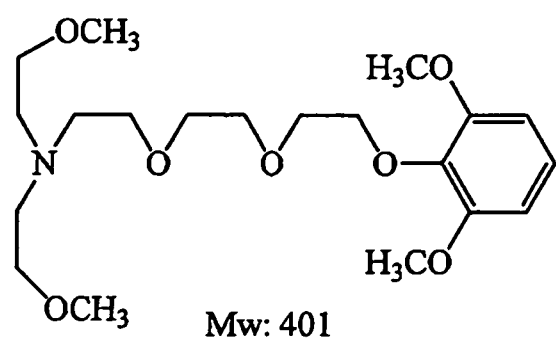
Mw: 261

A-3

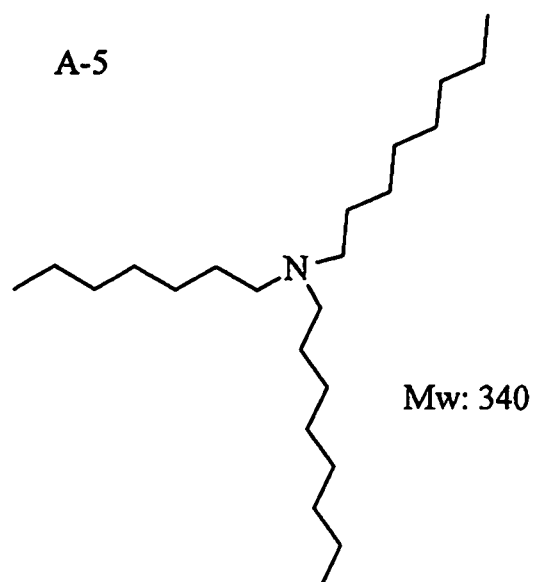


Mw: 296

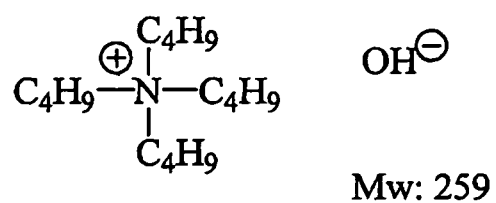
A-4



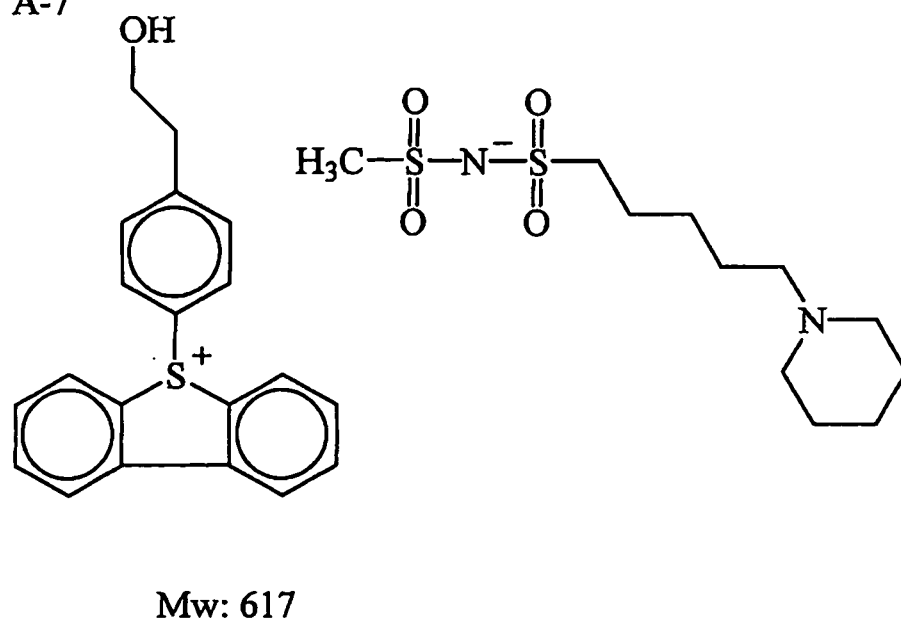
A-5



A-6



A-7



[界面活性劑]

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

W-2: Megaface R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造) (含氟與含矽界面活性劑)

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

[溶劑]

A1: 丙二醇一甲醚乙酸酯

B1: 丙二醇一甲醚

表 1

實例	產酸劑 (固體含量濃度 (質量%))	樹脂	鹼性化合物 (固體含量濃度 (質量%))	界面 活性劑	全部固體 含量濃度 (質量%)	溶劑 (質量比例)	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (恰在製備後)	EL (%)	EL/敏感度	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (在 4°C 儲存 3 個月後)
1-1	z4 (11)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	27.0	28.2	1.04	-0.1
1-2	z4 (22)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	19.6	23.1	1.18	0.1
1-3	z4 (26)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	18.0	23.6	1.31	-0.1
1-4	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	15.9	24.2	1.55	-0.2
1-5	z4 (39)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	14.9	22.4	1.50	0.2
1-6	z4 (43)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	14.5	19.3	1.33	-0.1
1-7	z4 (48)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	14.2	17.6	1.24	-0.1
1-8	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	2.2	A1/B1 (40/60)	15.8	24.1	1.52	-0.1
1-9	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	1.5	A1/B1 (40/60)	15.2	22.5	1.48	-0.3
1-10	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	4.2	A1/B1 (40/60)	14.8	20.1	1.36	-0.3
1-11	z4 (45)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	4.2	A1/B1 (40/60)	14.3	17.9	1.25	-0.5
1-12	z4 (45)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	1.5	A1/B1 (40/60)	14.0	18.2	1.30	-0.4
1-13	z4 (15)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	1.5	A1/B1 (40/60)	24.2	28.1	1.16	-0.4
1-14	z4 (15)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	4.2	A1/B1 (40/60)	24.9	27.4	1.10	-0.5

表 1 (續)

實例	產酸劑 (固體含量濃度 (質量%))	樹脂	鹼性化合物 (固體含量濃度 (質量%))	界面 活性劑	全部固體 含量濃度 (質量%)	溶劑 (質量比例)	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (恰在製備後)	EL (%)	EL/敏感度	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (在 4°C 儲存 3 個月後)
1-15	z66 (28)	RB-3	A-3 (2.2)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	13.5	19.2	1.42	-0.1
1-16	z66 (28)	RB-3	A-1 (1.4)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	13.8	16.4	1.19	-0.1
1-17	z66 (28)	RB-3	A-2 (1.9)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	14.3	19.7	1.38	0
1-18	z66 (28)	RB-3	A-4 (3.0)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	14.1	22.6	1.60	-0.1
1-19	z66 (28)	RB-3	A-5 (2.5)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	15.0	23.0	1.53	-0.1
1-20	z66 (28)	RB-3	A-6 (1.9)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	13.1	19.5	1.49	-0.2
1-21	z66 (28)	RB-3	A-7 (4.6)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	11.5	21.4	1.86	-0.1
1-22	z66 (28)	RB-3	A-7 (6.9)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	14.8	29.2	1.97	-0.1
1-23	z66 (28)	RB-3	A-7 (1.3)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	7.3	10.4	1.42	0
1-24	z66 (28)	RB-3	A-7 (0.8)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	7.0	8.3	1.19	0

表 1 (續)

實例	產酸劑 (固體含量濃度 (質量%))	樹脂	鹼性化合物 (固體含量濃度 (質量%))	界面 活性劑	全部固體 含量濃度 (質量%)	溶劑 (質量比例)	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (恰在製備後)	EL (%)	EL/敏感度	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (在 4°C 儲存 3 個月後)
1-25	z66 (28)	RB-3	A-7 (8.5)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	18.1	24.4	1.35	-0.2
1-26	z69 (30)	RB-19	A-6 (1.9)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	15.3	23.9	1.56	-0.2
1-27	z69(30)	RB-19	A-6 (3.8)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	30.1	50.0	1.65	-0.3
1-28	z69 (30)	RB-19	A-6 (3.8)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	30.1	50.0	1.65	-0.3
1-29	z69 (37)	RB-18	A-4 (4.2)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	23.0	31.5	1.37	0
1-30	z67 (37)	RB-11	A-4 (4.2)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	22.1	33.1	1.48	0
1-31	z67 (37)	RB-14	A-4 (4.2)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	17.4	29.4	1.69	-0.1
1-32	z67 (37)	RB-7	A-4 (4.2)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	16.7	28.7	1.72	-0.1
1-33	z58 (23)	RB-7	A-2 (2.3)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	17.3	22.1	1.28	-0.3
1-34	z12 (23)	RB-7	A-2 (2.3)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	16.5	21.6	1.31	-0.1
1-35	z2 (23)	RB-7	A-2 (2.3)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	15.1	18.7	1.24	-0.1
1-36	z65 (23)	RB-7	A-2 (2.3)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	14.7	19.1	1.30	-0.1
1-37	z38 (31)	RB-11	A-3 (2.4)	W-2	2.5	A1/B1 (40/60)	11.3	15.0	1.33	-0.2
1-38	z38 (31)	RB-11	A-3 (2.4)	W-3	2.5	A1/B1 (40/60)	12.1	1.6	1.35	-0.1

表 1 (續)

實例	產酸劑 (固體含量濃度 (質量%))	樹脂	鹼性化合物 (固體含量濃度 (質量%))	界面 活性劑	全部固體 含量濃度 (質量%)	溶劑 (質量比例)	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (恰在製備後)	EL (%)	EL/敏感度	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (在 4°C 儲存 3 個月後)
1-39	z4 (43)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (80/20)	17.9	20.6	1.15	-0.5
1-40	z4 (43)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (20/80)	14.4	20.2	1.40	0
1-41	z66 (28)	RB-3	A-4 (4.5)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	21.3	33.5	1.57	-0.1
1-42	z66 (28)	RB-3	A-4 (6.0)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	29.2	45.0	1.54	-0.1
1-43	z66 (28)	RB-3	A-4 (7.5)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	39.1	57.8	1.48	-0.3
1-44	z66 (28)	RB-3	A-1 (4.0)	W-1	2.5	A1/B1 (40/60)	40.1	44.9	1.12	-0.1
比較例										
1-46	z4 (8)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	33.1	32.4	0.98	-0.3
1-47	z4 (52)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	3.0	A1/B1 (40/60)	23.0	14.3	0.62	2.1
1-48	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	0.9	A1/B1 (40/60)	18.9	18.1	0.96	-1.5
1-49	z4 (33)	RB-2	A-3 (2.6)	W-1	5.5	A1/B1 (40/60)	16.4	15.3	0.93	2.1

由表 1 及 2 之結果可知，依照本發明可得到具良好之敏感度與 EL 間平衡，及敏感度之老化安定性優良（其由表中之「EL/敏感度」項目明顯可知）的光阻。

在 EUV 及 X 射線微影術得到相同之效果。

依照本發明可提供一種確保高敏感度、曝光量波動之不感受性（即高 EL）、與良好老化安定性的正型光阻組成物，及一種使用它之圖案形成方法。

本申請案中已請求外國優先權益之各外國專利申請案之全部揭示在此併入作為參考，如同全部敘述。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於電子束、X射線或 EUV 之正型光阻組成物，其包含：

(A) 一種在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶解速率的樹脂；

(B) 一種在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物；

(C) 一種鹼性化合物；及

(D) 一種有機溶劑，

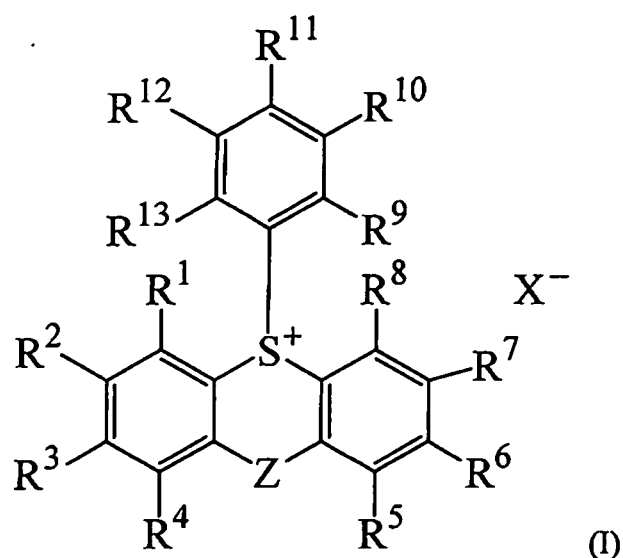
其中光阻組成物中之全部固體含量濃度為 1.0 至 4.5 質量%，及 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物按全部固體含量計之比例為 10 至 50 質量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 (C) 鹼性化合物之分子量為 250 至 1,000，及 (C) 鹼性化合物按光阻組成物之全部固體含量計之比例為 1.0 至 8.0 質量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物為由式 (I) 表示之化合物：



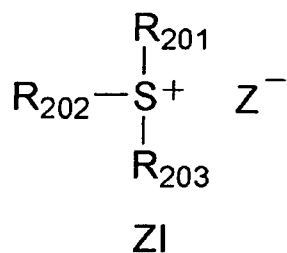
其中 R^1 至 R^{13} 各獨立地表示氫原子或取代基；

Z 表示單鍵或二價鍵聯基；及

X^- 表示抗衡陰離子。

4. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物
為由式 ZI 表示之化合物



其中 R_{201} 、 R_{202} 與 R_{203} 各獨立地表示碳數為 1 至 30 之有機基；

Z^- 表示非親核性陰離子。

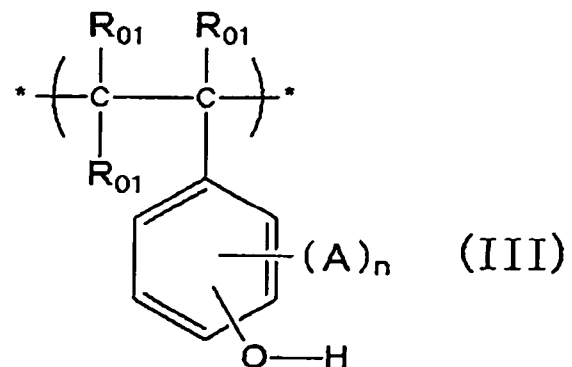
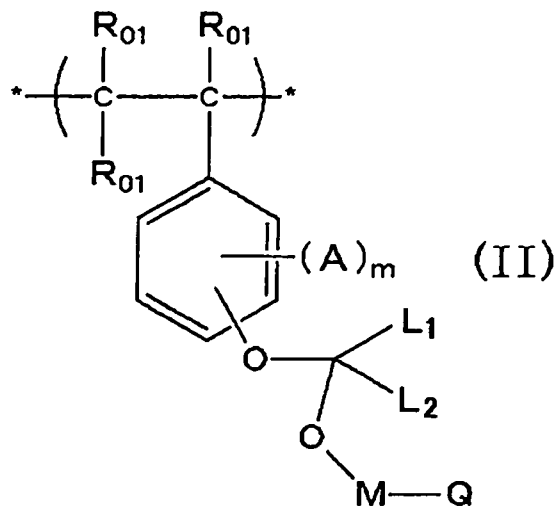
5. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 (B) 在以光化射線或輻射照射時可產生酸之化合物
按全部固體含量計之比例為 22 至 50 質量%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 (A) 在酸之作用下可分解而增加在水性鹼溶液中溶

解速率的樹脂具有由式 (II) 表示之重複單元及由式 (III) 表示之重複單元：



其中各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_1 與 L_2 可為相同或不同，各表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或芳烷基；

M 表示單鍵或二價鍵聯基；

Q 表示烷基、環烷基、芳氧基、或可含雜原子之脂環或芳族環形基；

Q 、 M 與 L_1 至少二員可組合形成 5-或 6-員環；

A 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基，及在存在多個 A 時，多個 A 可為相同或不同；及

m 與 n 各獨立地表示 0 至 4 之整數。

7. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，

其中 50 質量%或更多之 (D) 有機溶劑為丙二醇一甲醚。

8. 如申請專利範圍第 3 項之正型光阻組成物，

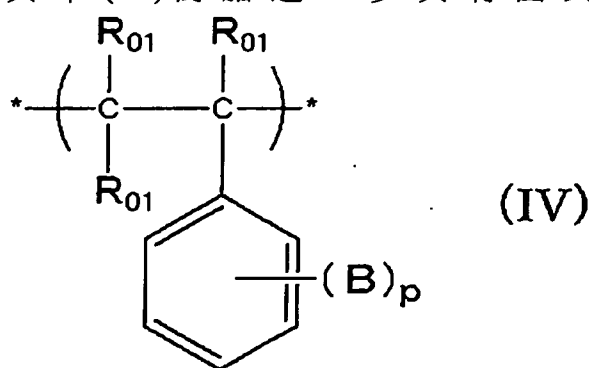
其中 R^1 至 R^{13} 至少之一為含醇系羥基之取代基。

9. 如申請專利範圍第 6 項之正型光阻組成物，

其中 m 與 n 不同時為 0。

10. 如申請專利範圍第 6 項之正型光阻組成物，

其中 (A) 樹脂進一步具有由式 (IV) 表示之重複單元：



其中各 R_{01} 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

B 表示鹵素原子、氰基、醯基、烷基、烷氧基、醯氧基、或烷基羰氧基，及在存在多個 B 時，多個 B 可為相同或不同；及

p 表示 0 至 5 之整數。

11. 一種圖案形成方法，其包含：

使用如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物形成光阻膜；及

使光阻膜接受以電子束、X 射線或 EUV 曝光及顯影。