

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97125108

※申請日期：97年07月03日

※IPC分類：G03F 7/027, 7/004, 7/038, 7/039, H01L 21/027

## 一、發明名稱：

(中) 光阻材料及使用其之圖型形成方法

(英) Resist composition and patterning process

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司  
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋  
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號  
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 小林知洋  
(英) KOBAYASHI, TOMOHIRO

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 畠山潤  
(英) HATAKEYAMA, JUN

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 原田裕次  
(英) HARADA, YUJI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97125108

※申請日期：97年07月03日

※IPC分類：G03F 7/027, 7/004, 7/038, 7/039, H01L 21/027

## 一、發明名稱：

(中) 光阻材料及使用其之圖型形成方法

(英) Resist composition and patterning process

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司  
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋  
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號  
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 小林知洋  
(英) KOBAYASHI, TOMOHIRO

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 畠山潤  
(英) HATAKEYAMA, JUN

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 原田裕次  
(英) HARADA, YUJI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

200921273

770401

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2007/07/04 ; 2007-176011 有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明為有關半導體元件等之製造步驟中的微細加工技術，例如為有關使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射作為光源，特別是於投影透鏡與晶圓之間插入水所得之浸液光微影蝕刻的光阻材料，及使用其之圖型形成方法。

### 【先前技術】

近年來，隨著 LSI 之高度積體化及高速度化，已極速的要求圖型尺寸之精細化，目前作為常用技術使用之光線曝光，已趨近於由光源之波長所產生之本質性的解析度的臨界點。

目前為止用於形成光阻圖型所使用之曝光線，例如廣泛地使用水銀燈之 g 線 (436nm) 或 i 線 (365nm) 作為光源之光線曝光。又，為使其更微細之方法，一般以將曝光短波長化為有效之方法，於 64Mbit (加工尺寸 0.25 $\mu$ m 以下) 之 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 以後之量產製程中，曝光源已使用 KrF 準分子雷射 (248nm) 代替 i 線 (365nm)。

但是，於必須要更微細之加工技術 (加工尺寸為 0.2 $\mu$ m 以下) 之集積度 256M 及 1G 以上之 DRAM 之製造中，需使用更短波長之光源，因而於 10 年前開始對於使用 ArF 準分子雷射 (193nm) 之光微影蝕刻進行深入之研究。

當初 ArF 準分子雷射為由製造 180nm node 之裝置開始使用，並經由 KrF 準分子雷射延長至 130nm node 裝置之量產，而到 ArF 準分子雷射之真正適用之 90nm node。目前，則將 NA 高達 0.9 為止之透鏡與之組合以對 65nm node 裝置開始進行研究。

其次於 45nm node 裝置中，已將曝光波長推向短波長化，而使 157nm 之 F<sub>2</sub> 微影蝕刻達候補之地位。但，投影透鏡大量使用 CaF<sub>2</sub> 單結晶將造成掃描器之費用提高，使軟遮罩護罩 (softpellicle) 之耐久性降至極低點，而必須伴隨硬遮罩護罩之導入所造成光學系之變更，使得光阻膜之耐蝕刻降低等各種問題，因此，於 F<sub>2</sub> 微影蝕刻之前，而提倡導入 ArF 浸液微影蝕刻技術 (參照非專利文獻 1: Proc. SPIE. Vol. 4690, xxix)。

ArF 浸液微影蝕刻為提出使投影透鏡與晶圓之間含浸於水中之意見。於 193nm 下之水的折射率為 1.44，即使使用 NA 為 1.0 以上之透鏡下，亦可能形成圖型，理論上 NA 可高達 1.35 為止皆可實施。NA 越高時其解析力越高，NA 為 1.2 以上之透鏡與強力之超解像技術組合時，亦可能到達 45nm node (參照非專利文獻 2: Proc. SPIE. Vol. 5040, p724)。

但是，伴隨電路線寬之縮小，光阻材料中，對酸擴散所造成之對比劣化之影響將更為嚴苛。此點應為圖型尺寸接近酸之擴散長所造成者，其會招致遮罩忠實性之降低或圖型矩形性之劣化。因此，為得到光源之短波長化及高

NA 化所產生之效果時，必須具有較以往材料為更多之溶解對比，或酸擴散之抑制性。

又，浸液微影蝕刻中，被指出光阻膜上存在水分時將會發生各種之問題。即，例如光阻組成物中之光酸產生劑，或經由光照射所發生之酸，添加於光阻膜中作為抑制劑（Quencher）之胺化合物經由接觸而溶出（leaching）於水層時，將會導致圖型之形狀產生變化或光阻膜因受水而膨潤所造成之圖型倒塌等。

特別是，光阻組成物溶出於水之部份，當初已就如何防止污染曝光裝置之投影透鏡等觀點進行研究，且已有數個曝光裝置之廠商對溶出量規格有所提案。

解決該問題之方法，已有提出於光阻膜與水之間設置由全氟烷基化合物所形成之保護膜可有效保護之提案（參照非專利文獻 3：2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography）。

形成前述保護膜之時，可避免光阻膜與水直接接觸，因而可抑制光阻膜溶出於水之情形。

但是，由上述全氟烷基化合物所形成之保護膜，於控制塗佈膜厚度之稀釋劑為使用氟氯化碳（chlorofluorocarbon）。如眾所皆知，氟氯化碳就環境保護之觀點而言，使用其將會造成問題以外，另外於光阻膜之顯影前，因必須使用氟氯化碳將該保護膜剝離，故於以往裝置上必須增設保護膜專用之塗佈及剝離用之構件，或無

法避免使用氟氯化碳系之溶劑的費用等實用面之大問題。

欲減輕上述溶劑剝離型之保護膜所伴隨之實用面之缺點的方法，已有提出使用可溶於鹼顯影液型之保護膜的提案（專利文獻 1：特開 2005-264131 號公報）。

該鹼顯影液型之保護膜，因可於光阻（photoresist）膜之顯影製程中同時溶解去除，故無須追加保護膜剝離步驟或需使用專用的剝離構件為其極大之優點。

又，目前為止，已上市之 Ar F 浸潤式曝光裝置，並非任一塗佈有光阻膜之基板全體皆浸漬於水中，而為於投影透鏡與晶圓之間保持部份的水，並將載有晶圓之平台以 300~550mm/秒之速度於掃描中進行曝光之方式。於前述高速掃描時，水將無法保持於投影透鏡與晶圓之間，而會發生液滴殘留於掃描後之光阻膜表面或保護膜表面等問題。該液滴之殘留推測應會引發圖型形成不良之問題。

為消除曝光掃描後之液滴殘留於光阻表面或保護膜表面，必須改善此些塗佈膜上之水的移動內容。於減少浸潤式曝光所造成之缺陷數時，以提高光阻膜或保護膜對水之後退接觸角為有效之方法（參照非專利文獻 4：2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et., al.）。後退接觸角之測定方法，例如有將基板傾斜之滾落法或將水吸入之吸引發等，但以滾落法為一般常使用之方法。

顯影後之光阻膜上所發生之稱為團塊 (blob) 之殘液缺

陷常會造成問題。其推測應為顯影後之洗滌時所析出之保護膜或光阻材料再附著於光阻膜上所造成者，因此當顯影後之光阻膜具有較高疏水性時，將會顯著地發生。保護膜所使用之浸液微影蝕刻用之光阻中，經由保護膜與光阻膜之混合，將會使顯影後之光阻膜表面殘留具有高疏水性之保護膜，而使光阻膜上發生團塊缺陷。故為防止顯影後不致殘留於保護膜時，必須防止保護膜與光阻膜之混合（mising）。

[專利文獻 1]特開 2005-264131 號公報

[非專利文獻 1]Proc. SPIE. Vol. 4690、xxix

[非專利文獻 2]Proc. SPIE. Vol. 5040、p724

[非專利文獻 3]2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography

[非專利文獻 4]2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15/Sept., 2005, Defectivity data taken with a full-field immersion exposure tool, Nakano et., al.

### 【發明內容】

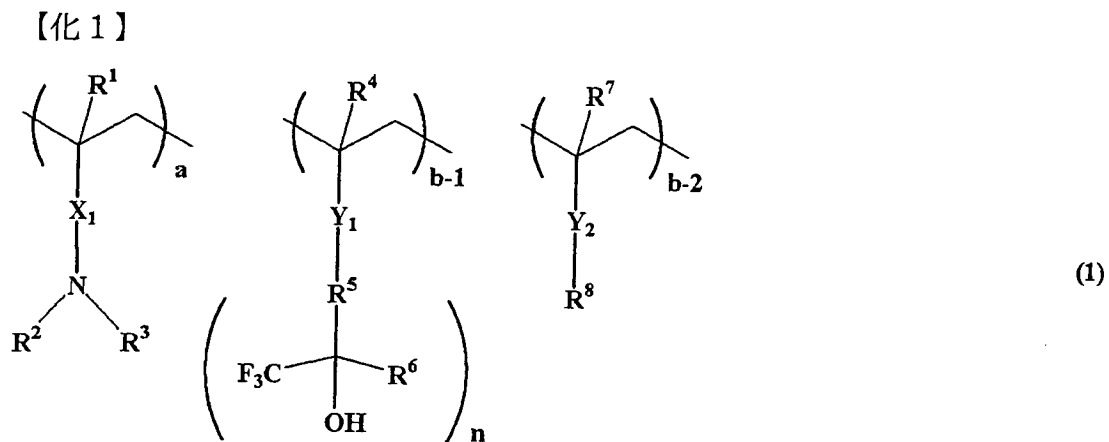
本發明即為鑒於該些問題點所提出之發明，而以提出一種經由塗布後之光阻表層之改質而提高溶解反差之方式而提高圖型之矩形性，又，可改善遮罩之忠實性，同時於浸液微影蝕刻中，可抑制光阻膜上形成保護膜層時之光阻



膜與保護膜間之混合層的發生，提高曝光之光阻表面的親水性而可抑制團塊缺陷之發生之光阻材料及圖型形成方法為目的。

本發明即是為解決上述問題所提出者，而以提出一種光阻材料，其特徵為含有，經由酸使鹼溶解性產生變化之作為基礎樹脂之高分子化合物，與高分子添加劑之具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物（請求項 1）。

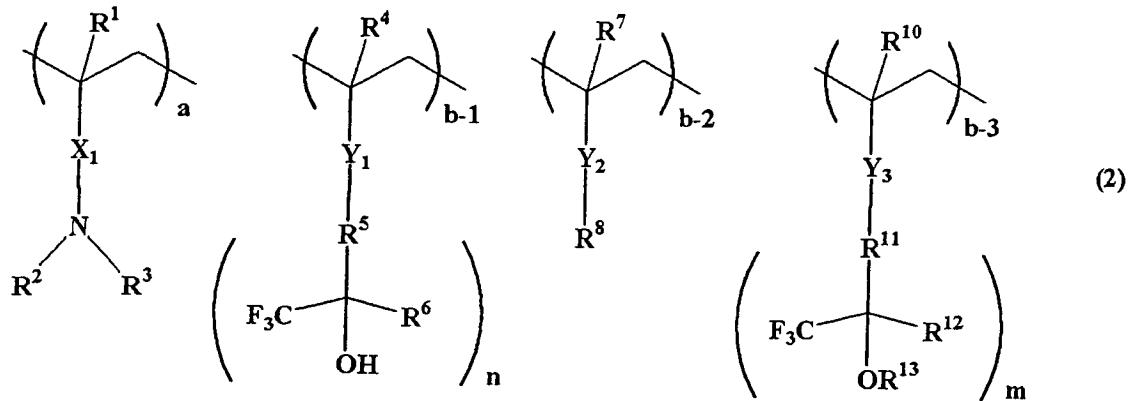
上述具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物，以下述通式（1）或（2）所示者為佳（請求項 2、3），



其中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$  各自獨立為氫原子或甲基； $X_1$ 、 $Y_2$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基或醚基； $n$  為 1 或 2， $n=1$  時， $Y_1$  為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C$

( = O ) - NH - R<sup>9</sup> - 、碳數 1 ~ 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基；R<sup>9</sup> 係如上述所述內容；n = 2 時，Y<sub>1</sub> 為 - O - R<sup>101</sup> = 、 - C ( = O ) - O - R<sup>101</sup> = 或 - C ( = O ) - NH - R<sup>101</sup> = 、碳數 1 ~ 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基；R<sup>101</sup> 為碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 為相同或相異之氫原子、碳數 1 ~ 20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 2 ~ 20 之烯基，或碳數 6 ~ 10 之芳基，R<sup>2</sup> 與 R<sup>3</sup> 可鍵結，並可與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3 ~ 20 之環；該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥基、醚基、酯基、氰基、胺基、雙鍵，或鹵素原子；或，R<sup>2</sup> 與 X<sub>1</sub> 鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3 ~ 20 之環亦可。R<sup>5</sup> 為碳數 1 ~ 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，R<sup>6</sup> 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或可與 R<sup>5</sup> 鍵結以由 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及其鍵結之碳原子形成碳數 2 ~ 12 之脂環亦可，環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基亦可。R<sup>8</sup> 為碳數 1 ~ 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其至少被 1 個氟原子所取代，亦可具有醚基、酯基，或磺醯胺基；0 < a < 1.0、0 ≤ ( b - 1 ) < 1.0、0 ≤ ( b - 2 ) < 1.0、0 < ( b - 1 ) + ( b - 2 ) < 1.0、0.5 ≤ a + ( b - 1 ) + ( b - 2 ) ≤ 1.0 ) 。

【化2】



(式中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$  各自獨立為氫原子或甲基； $X_1$ 、 $Y_2$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基或醚基； $n$ 、 $m$  各自獨立為 1 或 2， $n=1$ 、 $m=1$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基， $R^9$  係如上述所述內容； $n=2$ 、 $m=2$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為  $-O-R^{101}=-$ 、 $-C(=O)-O-R^{101}=-$  或  $-C(=O)-NH-R^{101}=-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解離 1 個氫原子所得之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基， $R^{101}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基； $R^2$ 、 $R^3$  為相同或不同之氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 6~10 之芳基； $R^2$  與  $R^3$  可鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成

碳數 3~20 之環。該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥基、醚基、酯基、氟基、胺基、雙鍵、或鹵素原子；或， $R^2$  可與  $X^1$  鍵結並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環。 $R^5$ 、 $R^{11}$  為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， $R^6$ 、 $R^{12}$  為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或  $R^5$ 、 $R^6$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，又， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，該些環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基。 $R^8$  為碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，至少被 1 個氟原子所取代，其亦可具有醚基、酯基、或磺醯胺基。 $R^{13}$  為酸不穩定基。 $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 。

前述光阻材料可為化學增幅型正型光阻材料（請求項 4），或化學增幅型負型光阻材料亦可（請求項 6），為正型光阻材料之情形時，基礎樹脂以含有至少具有酸不穩定基之重複單位，及具有羥基及／或內酯環之密著性基之重複單位為佳（請求項 5）。

該些化學增幅型正型光阻材料中，基礎樹脂含有具有羥基及／或內酯環之密著性基之重複單位，而可實現與基板之高密著性。此外，基礎樹脂含有具酸不穩定基之重複單位時，於曝光時會受到酸產生劑所產生之酸而使而使酸不穩定基解離，使光阻曝光部以溶解於顯影液之方式變換，而可得到極高精確度之圖型。

又，前述光阻材料，以再含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、交聯劑及界面活性劑中任一者以上者為佳（請求項 7）。

如此，經由再添加有機溶劑之方式，例如，可提昇光阻材料對基板等之塗布性，添加鹼性化合物時，可抑制光阻膜中酸的擴散速度，使解析度再向上提昇，添加溶解控制劑時，可大幅增加曝光部與未曝光部之溶解速度差，使解析度再向上提昇，添加界面活性劑時，可使光阻材料之塗布性再向上提昇或予以控制。又，化學增幅型負型光阻材料之時，為添加交聯劑。

又，本發明提供一種圖型形成方法，其特徵為，至少包含將前述光阻材料塗佈於基板上之步驟與，加熱處理後，以高能量線曝光之步驟與，使用顯影液顯影之步驟（請求項 8）。

當然，增加曝光後加熱處理後再進行顯影亦可，或進行蝕刻步驟，光阻除去步驟、洗淨步驟等其他各種步驟皆屬無須贅述之內容。

此時，前述高能量線以波長 180~250nm 之範圍內者為佳（請求項 9）。

又，以前述高能量線進行曝光之步驟為可介由液體進行曝光之浸潤式曝光之方式進行（請求項 10），前述浸潤式曝光中，光阻膜與液體之間形成保護膜，並於與投影透鏡之間插入液體，介由該液體對前述基板進行曝光亦可（請求項 11）。

前述浸潤式曝光中，設置於光阻膜與液體之間的保護膜，例如可使用具有 $\alpha$ 三氟甲基羥基之高分子化合物作為基礎之鹼可溶型保護膜（請求項12）。

前述浸潤式曝光中，為使用180~250nm範圍之曝光波長，於塗佈有前述光阻材料與保護膜之基板與投影透鏡之間插入液體，並介由該液體對前述基板進行曝光（請求項13）。

又，前述液體可使用水（請求項14）。

本發明可提供一種具有優良之圖型之矩形性與遮罩忠實性之光阻材料。又，使用本發明之光阻材料所形成之光阻焊劑膜為經由光阻膜表面親水性化之結果，可防止顯影後光阻膜上團塊缺陷(blob defect)之發生。又，可防止與浸潤式曝光用之光阻保護膜間之混合，而可防止圖型形狀之劣化。

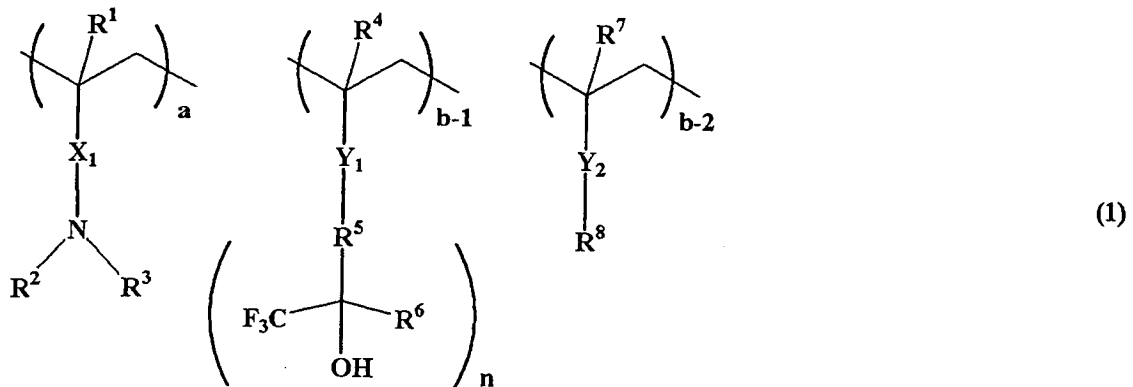
以下，將對本發明之實施形態作一說明，但本發明並非限定於此。

本發明者們，為解決上述問題經過深入重複之研究結果，得知添加特定高分子化合物（高分子添加劑）之光阻材料時，（1）可顯示出極高之解析性，特別是優良之圖型之矩形性與遮罩忠實性。又，於光阻膜之上使用保護膜而於保護膜與投影透鏡間插入水之浸液微影蝕刻步驟中，該光阻膜，（2）可防止保護膜層與光阻膜層之相互混合（intermixing），及，（3）顯影後之光阻表面可達成親水性化，而防止缺陷之發生，因而完成本發明。

即，本發明為一種光阻材料，其特徵為，含有經由酸使鹼溶解性產生變化而形成基礎樹脂之高分子化合物（A），與作為高分子添加劑之具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物（B）。

其中，作為高分子添加劑之高分子化合物（B）中，具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位，以下述通式（1）或（2）所示者為佳，

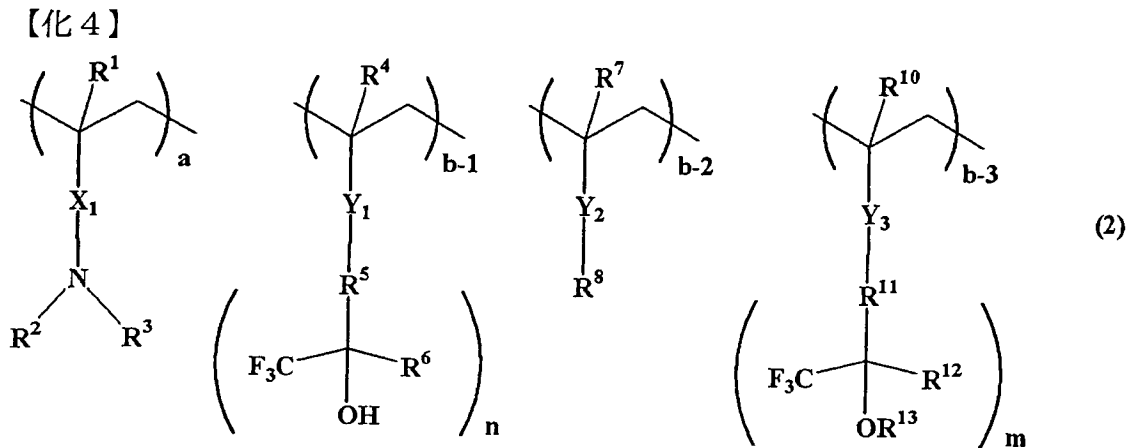
【化 3】



（式中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$  各自獨立為氫原子或甲基； $X_1$ 、 $Y_2$  各自獨立為單鍵、 $-\text{O}-R^9-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-R^9-$  或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基（ $-\text{COO}-$ ）或醚基（ $-\text{O}-$ ）； $n$  為 1 或 2， $n=1$  時， $Y_1$  為單鍵、 $-\text{O}-R^9-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-R^9-$  或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  係如上述所述內容； $n=2$  時， $Y_1$  為  $-\text{O}-R^{101}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$

$R^{101} =$  或  $-C(=O)-NH-R^{101} =$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基； $R^{101}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基； $R^2$ 、 $R^3$  為相同或相異之氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 2~20 之烯基，或碳數 6~10 之芳基， $R^2$  與  $R^3$  可鍵結，並可與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環；該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥基、醚基、酯基、氰基、胺基、雙鍵，或鹵素原子；或， $R^2$  與  $X_1$  鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環亦可。 $R^5$  為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， $R^6$  為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或可與  $R^5$  鍵結以由  $R^5$ 、 $R^6$  及其鍵結之碳原子形成碳數 2~12，特別是 3~10 之脂環亦可，環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基亦可； $R^8$  為碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其至少被 1 個氟原子所取代，亦可具有醚基、酯基，或磺醯胺基； $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) \leq 1.0$ 。





(式中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$  各自獨立為氫原子或甲基； $X^1$ 、 $Y^2$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基或醚基； $n$ 、 $m$  各自獨立為 1 或 2， $n=1$ 、 $m=1$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基， $R^9$  係如上述所述內容； $n=2$ 、 $m=2$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為  $-O-R^{101}=-$ 、 $-C(=O)-O-R^{101}=-$  或  $-C(=O)-NH-R^{101}=-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解離 1 個氫原子所得之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基， $R^{101}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基； $R^2$ 、 $R^3$  為相同或不同之氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 6~10 之芳基； $R^2$  與  $R^3$  可鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成

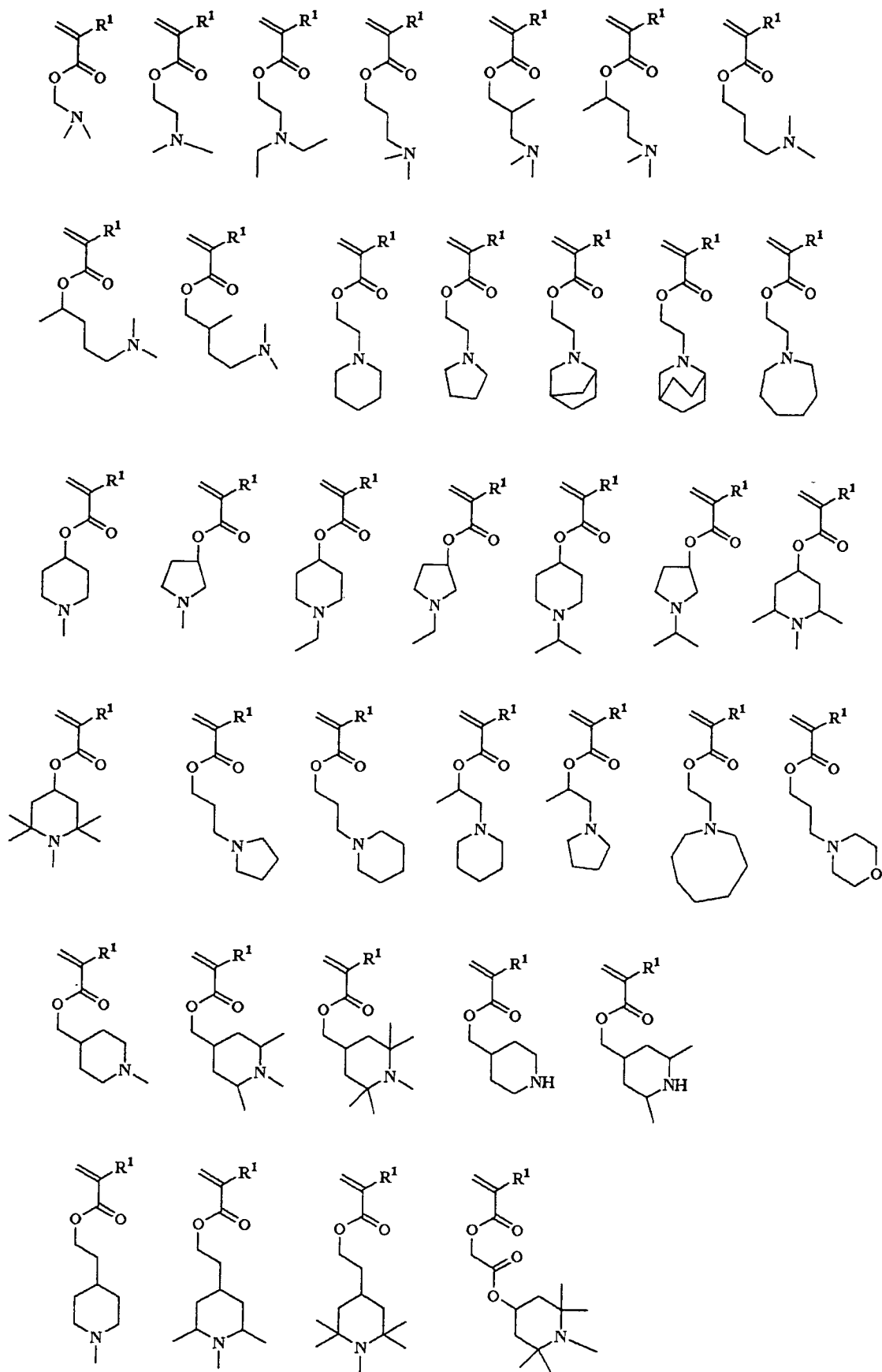
碳數 3~20 之環；該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥基、醚基、酯基、氰基、胺基、雙鍵、或鹵素原子；或， $R^2$  可與  $X_1$  鍵結並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環； $R^5$ 、 $R^{11}$  為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， $R^6$ 、 $R^{12}$  為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或  $R^5$ 、 $R^6$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，又， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，該些環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基。 $R^8$  為碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，至少被 1 個氟原子所取代，其亦可具有醚基、酯基、或磺醯胺基； $R^{13}$  為酸不穩定基； $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 。

本發明之光阻材料為添加通式 (1) 或 (2) 所示之胺基與具有氟烷基之高分子型界面活性劑為特徵。胺基，具有作為可抑制因曝光所產生之酸之抑制劑之基能。發生酸之濃度分布，一般以越接近表層時其酸濃度越高，特別是光學反差較低之條件下其濃度分布變化較大，可防止添加通式 (1) 或 (2) 之高分子型界面活性劑時表層之發生酸濃度過剩，而可提高溶解反差，使圖型形狀形成矩形，而提高遮罩忠實性。又，於通孔圖型中亦可提高耐邊緣凹凸 (side lobe) 性。又，光阻膜表面經使用胺基配向時，可形成親水性之光阻表面，而可抑制顯影後之團塊缺陷的發生。又，浸液微影蝕刻中，於光阻膜上層塗佈保護膜之情

形時，為使保護膜材料兼具鹼溶解性與撥水性時，以將具有 $\alpha$ 三氟甲基羥基之高分子化合物作為基礎，以使用溶解於不會溶解光阻膜之碳數4以上之由高級醇、醚、鏈烷、或此等的氫原子的一部份或全部被氟原子取代之氟化溶劑等所選出之溶劑所得之溶液為佳。本發明之胺基與具有氟烷基之高分子型界面活性劑，因完全不會溶解於前述保護膜用溶劑，故於保護膜與光阻膜之間會形成防止相互混合（intermixing）之阻隔層。因此，使用保護膜時，與不使用保護膜之情形時，於顯影後之光阻圖型形狀皆無變化，而可得到良好之圖型。

可製得上述通式（1）或（2）中之重複單位 a 之聚合性單體，具體之內容係如下述之例示。

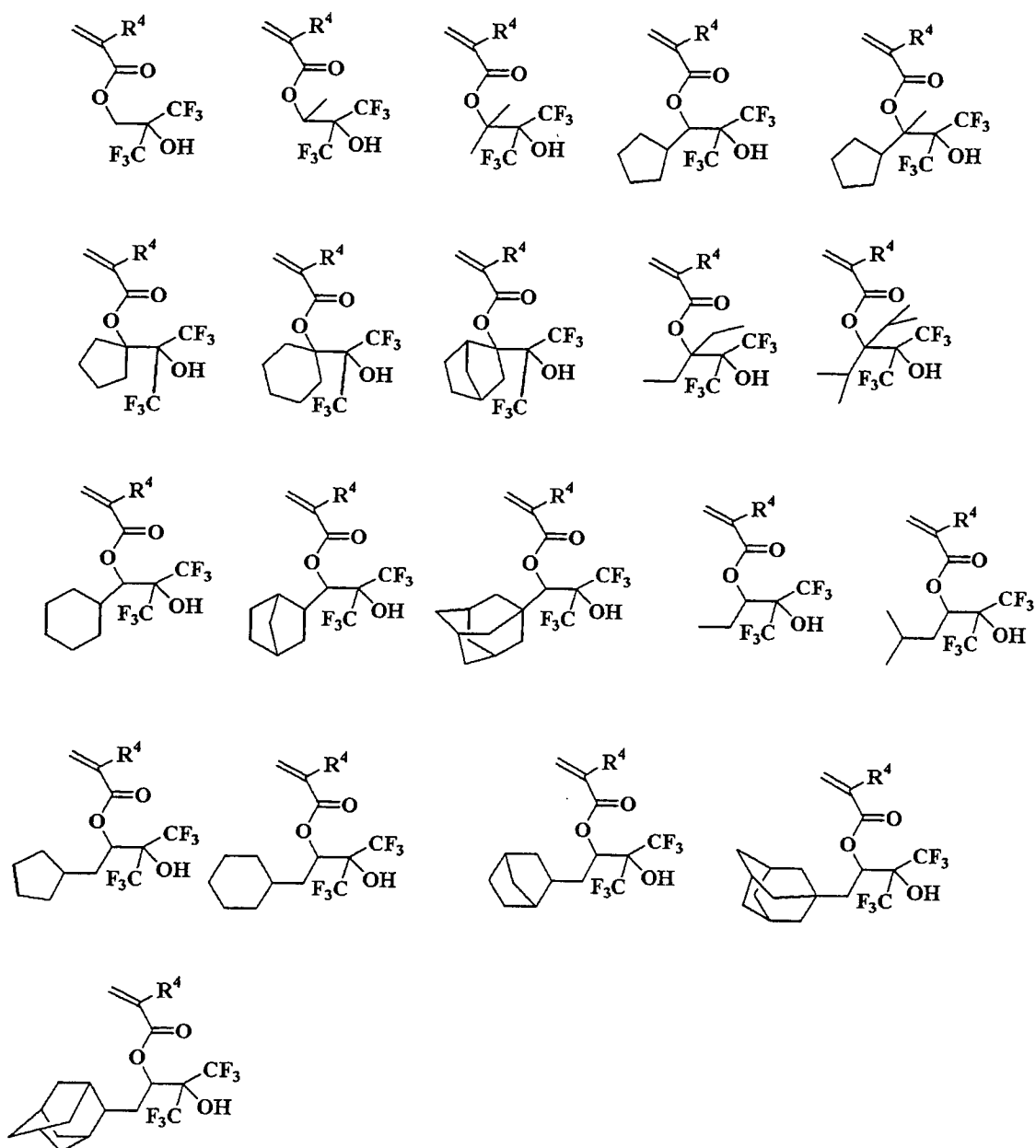
## 【化5】



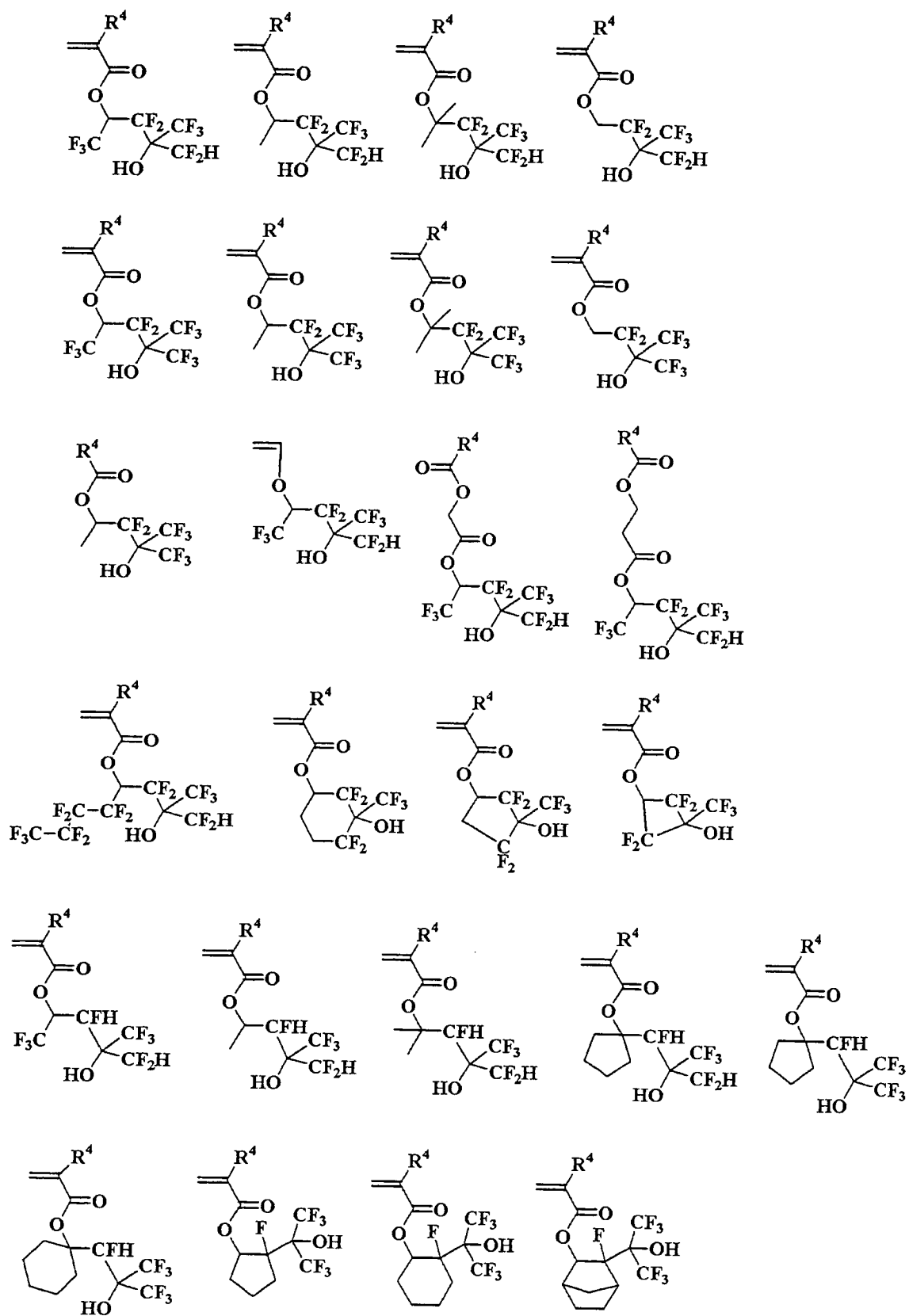
(式中， $R^1$  係如前所述內容)。

其次，可製得通式(1)、(2)中之具有(b-1)所示 $\alpha$ 三氟甲基醇基之重複單位之單體，例如下述之例示。

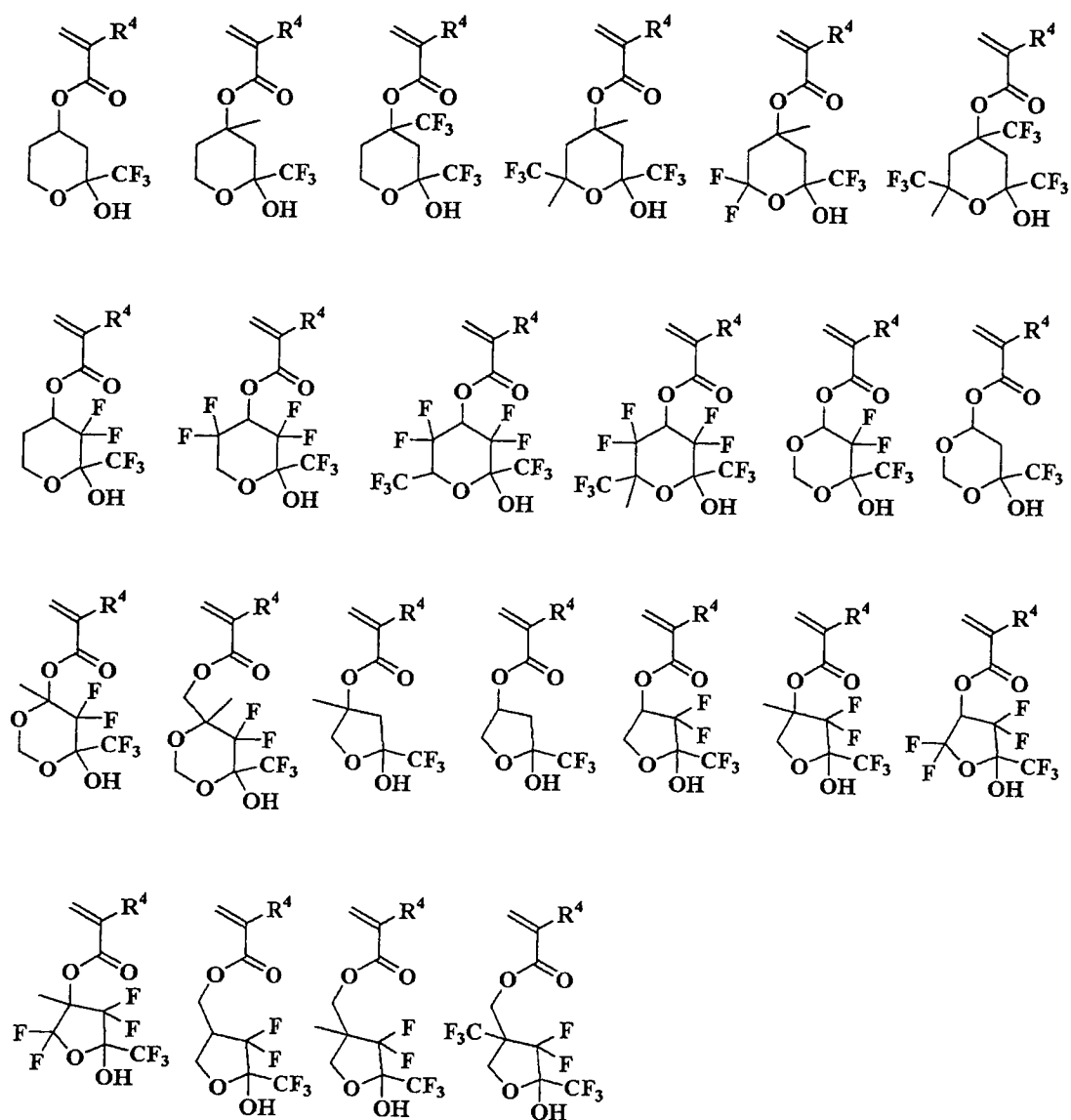
【化6】



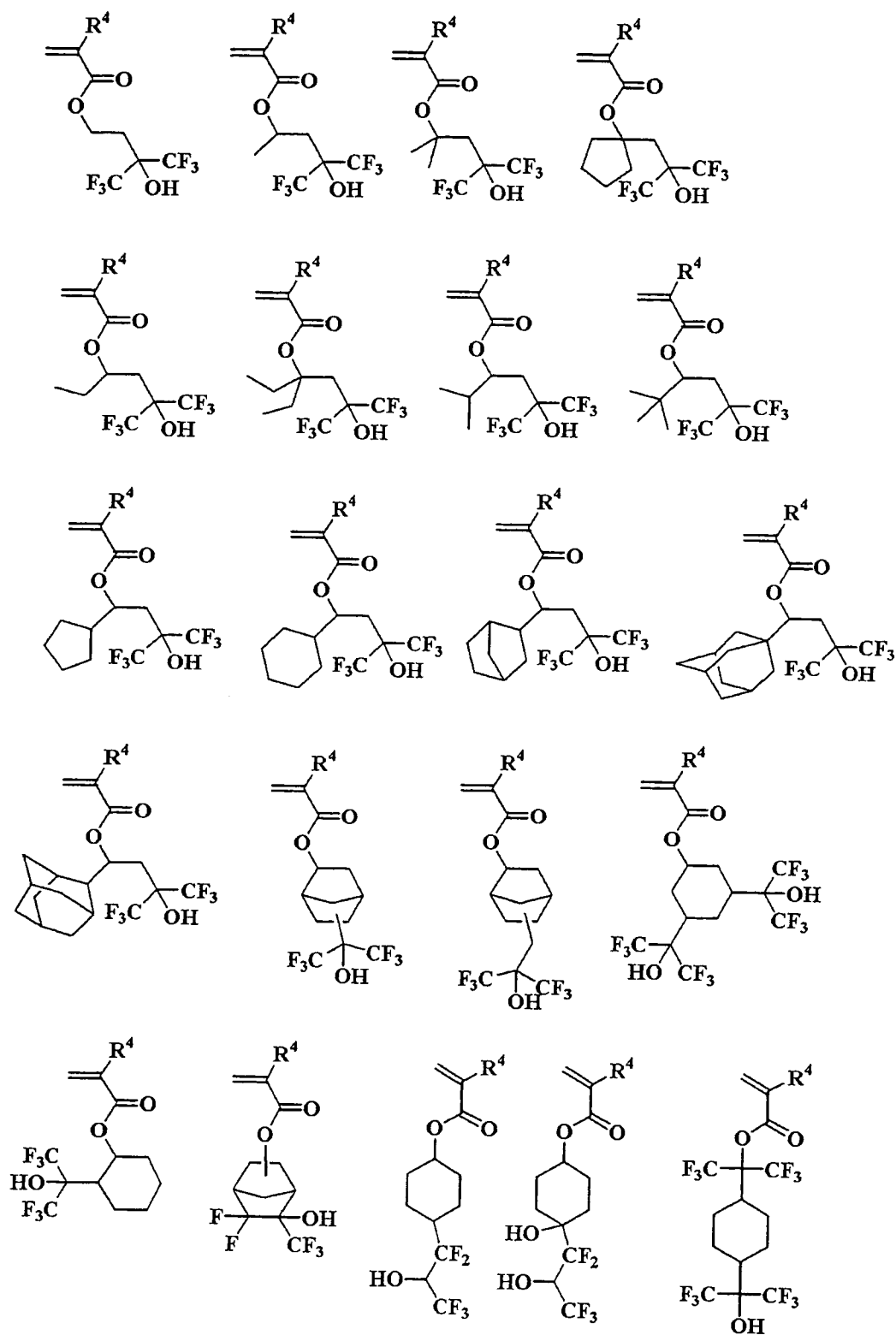
【化7】



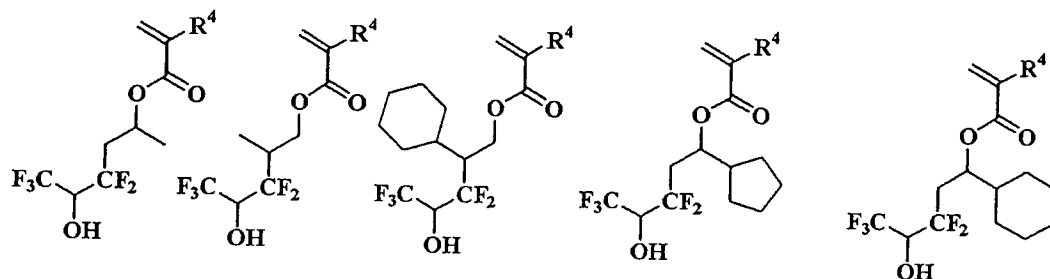
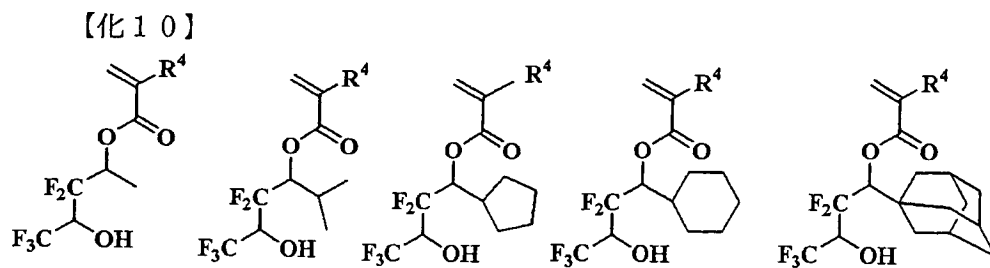
【化8】



【化9】



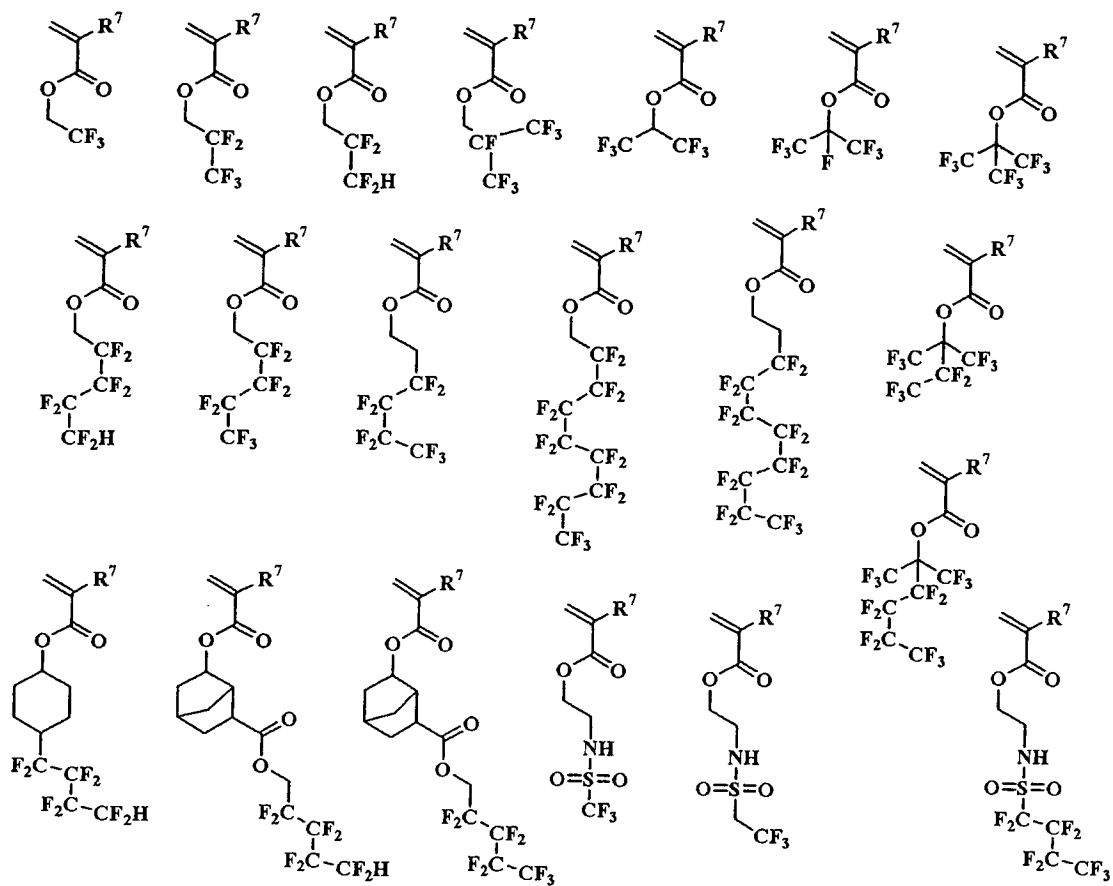




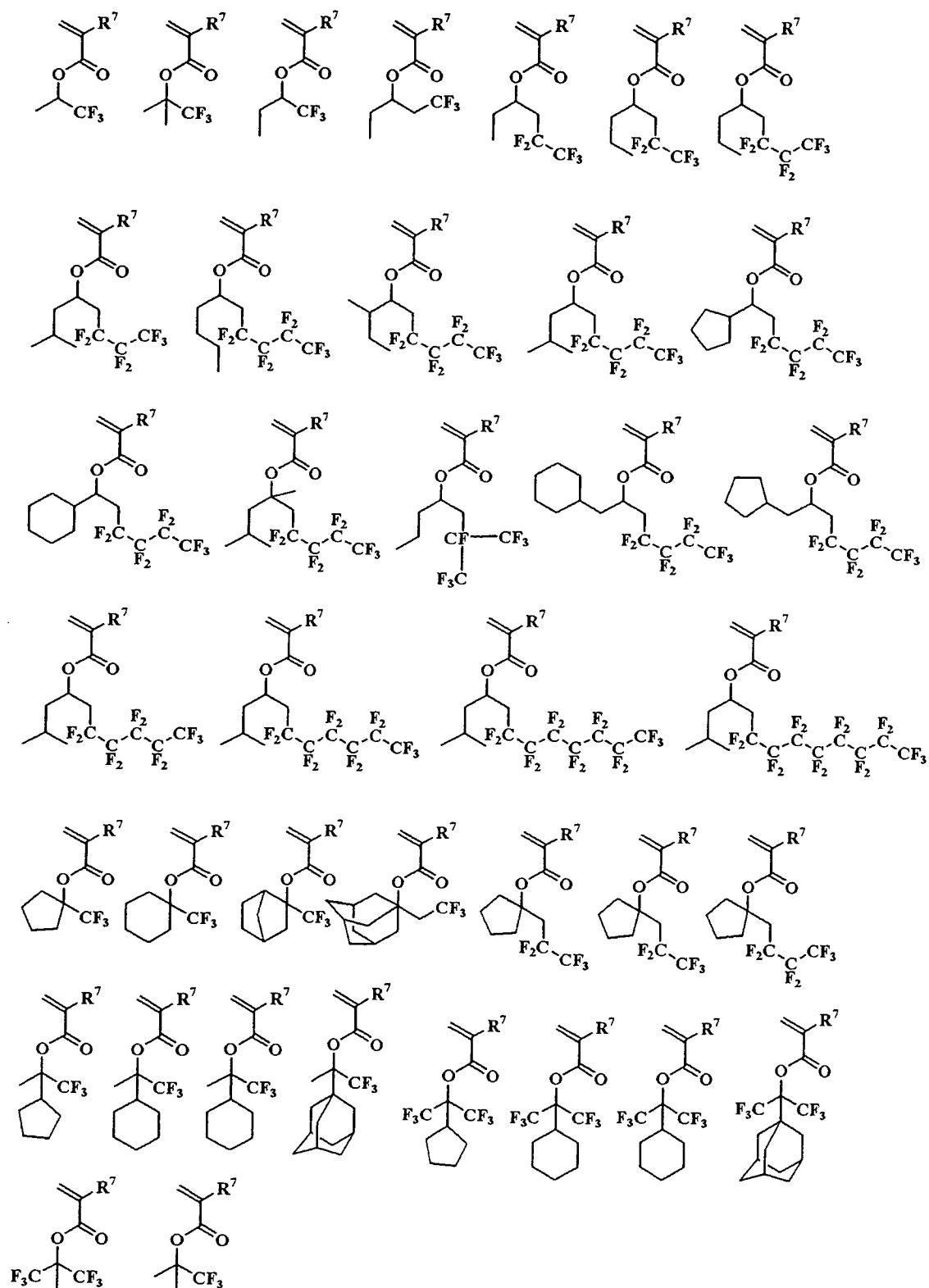
(式中， $\text{R}^4$  係如前所述內容)。

可製得上述通式(1)、(2)所示重複單位(b-2)之單體，例如下述所示之具體例。

## 【化 1 1】



【化 1 2】

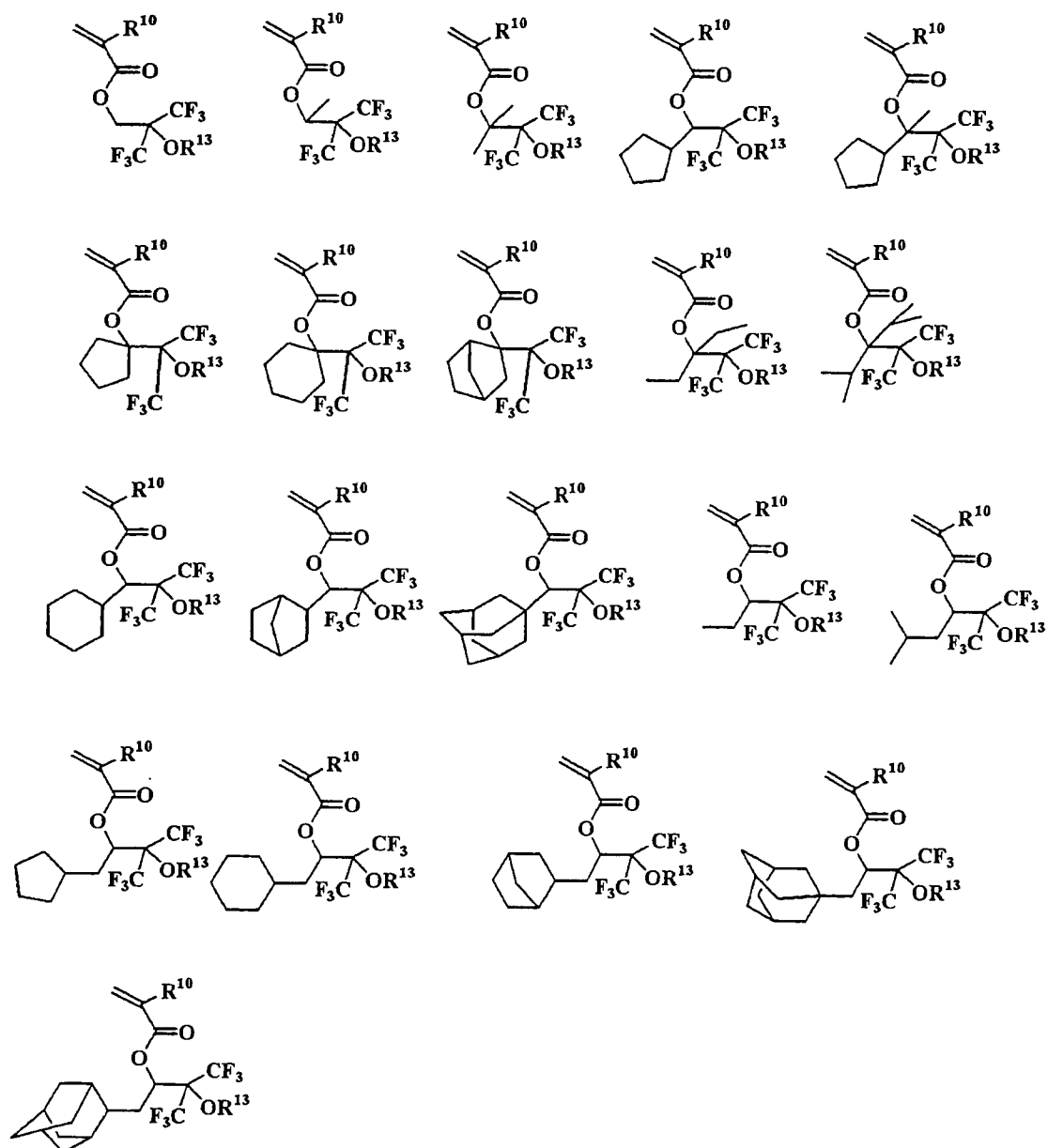


(式中，R<sup>7</sup>係如前所述內容)。

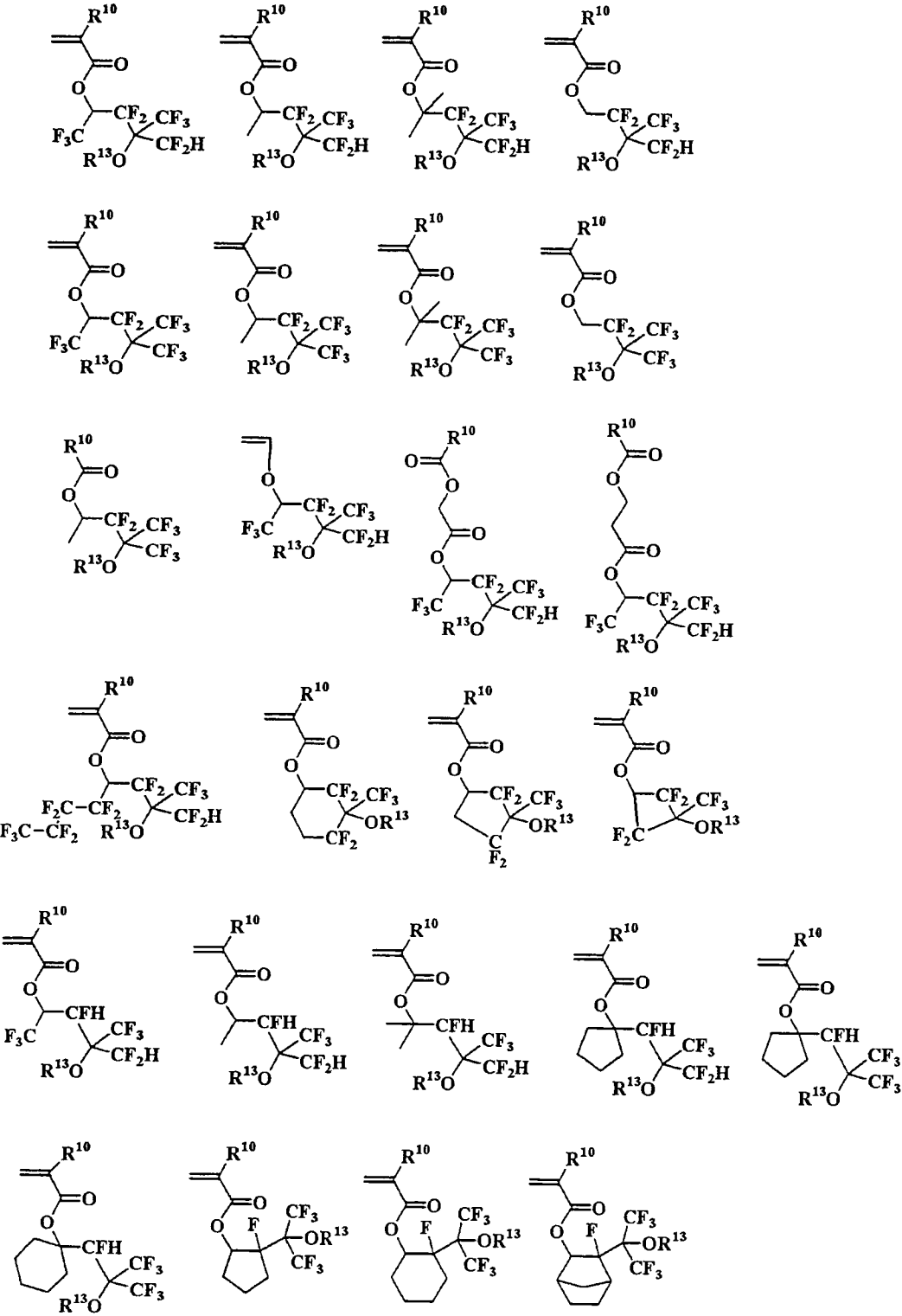
可製得上述通式(2)所示之重複單位(b-3)之單

體，例如上述通式（1）、（2）中之重複單位（b-1）所示之三氟甲基醇被酸不穩定基  $R^{13}$  所保護之構造的下述具體例所列舉之內容（ $R^{13}$  之內容將於後述說明）。

【化13】

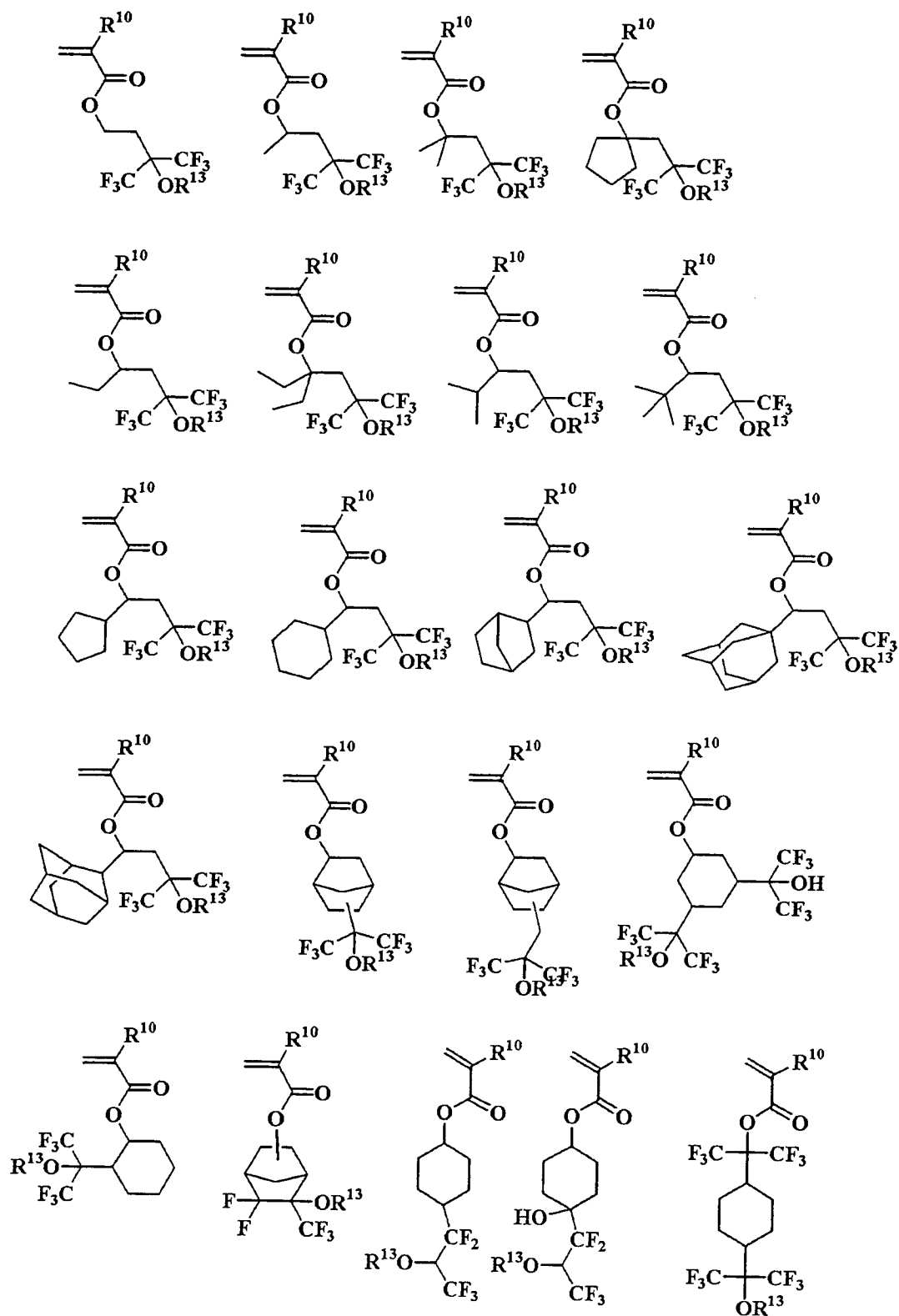


【化 1 4】

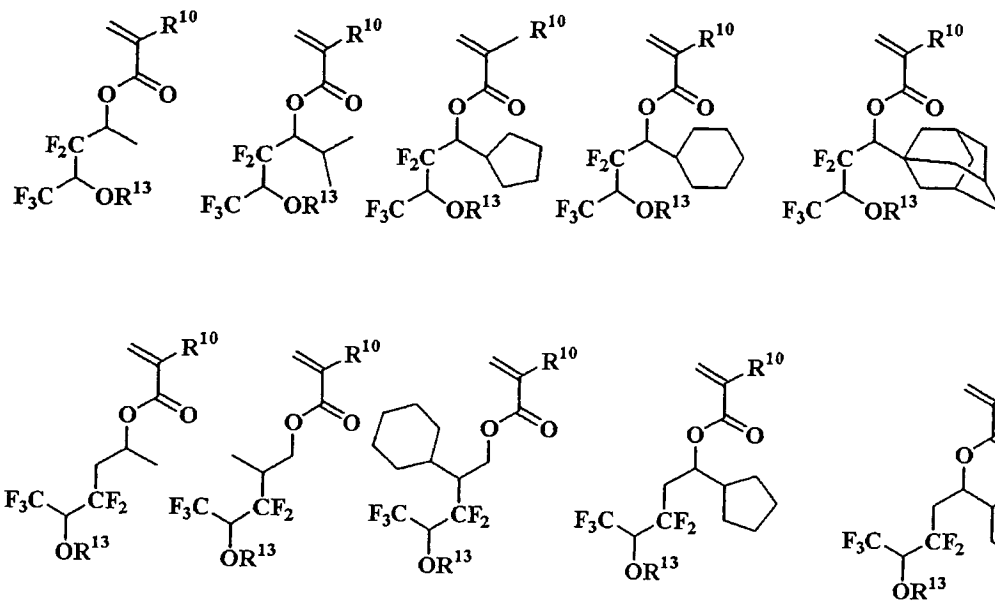




【化16】



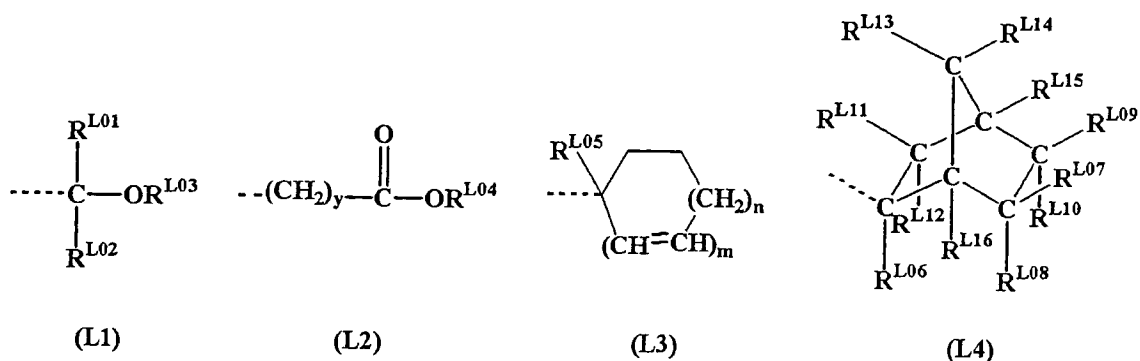
【化 1 7】



(式中， $R^{10}$  係如前所述內容)。

$R^{13}$  中之酸不穩定基，可使用各種酸不穩定基，具體而言，例如下述通式 (L1) ~ (L4) 所示之基、碳數 4 ~ 20、較佳為 4 ~ 15 之三級烷基、各烷基分別為碳數 1 ~ 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 ~ 20 之酮基烷基等。

【化 1 8】



(L1)

(L2)

(L3)

(L4)

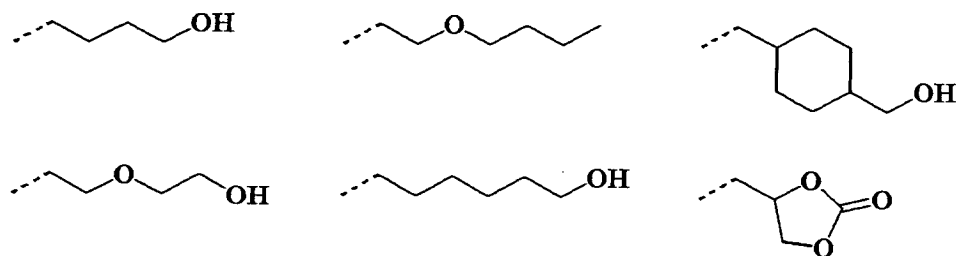
上述式中，虛線為連結鍵。

又，式 (L1) 中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、 $sec$ -丁基、



tert-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、n-辛基、金剛烷基等； $R^{L03}$  為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、氧代基、胺基、烷胺基所取代者，具體而言，直鏈狀、分支狀或環狀之烷基例如與上述  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為相同之內容，取代烷基例如下述之基等。

## 【化19】



$R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  可相互鍵結並與其所鍵結之碳原子或氧原子共同形成環亦可，形成環之情形時， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$  分別為碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

式 (L2) 中， $R^{L04}$  為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之氧代烷基或上述式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如 tert-丁基、tert-戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環庚烯

基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等；三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-tert-丁矽烷基等；氧代烷基之具體例如3-氧代基環己基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基、5-甲基-2-氧代氧五環環-5-基等。  
y 為 0 至 6 之整數。

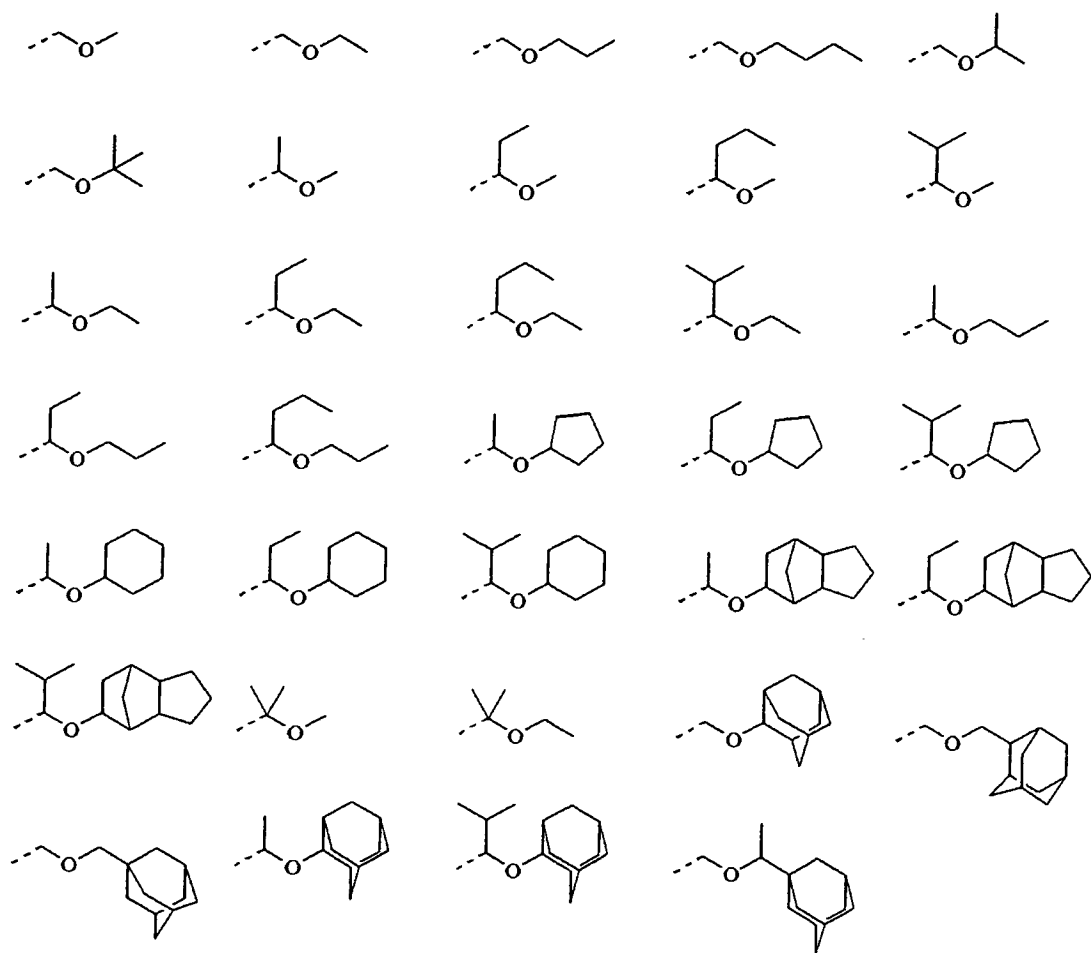
式 (L3) 中， $R^{L05}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，可被取代之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基、二環 [2.2.1]庚基等直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者，或此等的伸甲基的一部份被氧原子或硫原子取代者；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。m 為 0 或 1，n 為 0、1、2、3 中之任一數，且為滿足  $2m+n=2$  或 3 之數目。

式 (L4) 中， $R^{L06}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與  $R^{L05}$  相同內容者。 $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-壬基、n-

癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者； $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  中之 2 個可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環（例如， $R^{L07}$  與  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  與  $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L14}$  等），此時，與環之形成有關之基為碳數 1 至 15 之 2 價烴基，具體之例示如上述 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子所得者；又， $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  中之 2 個於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，形成雙鍵（例如  $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L15}$  等）。

上式（L1）所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或分支狀之取代基之具體例如下述之基。

【化20】



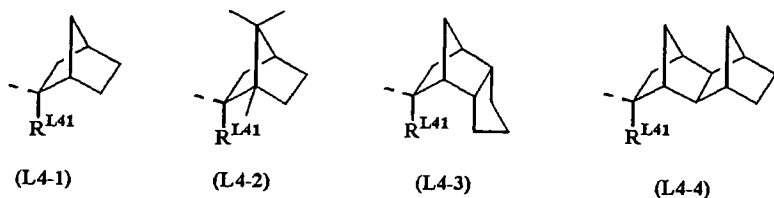
上述式 (L1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體  
 例如四氫呋喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫呋喃 - 2 - 基、四氫  
 吡喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫吡喃 - 2 - 基等。

上述式 (L2) 所示酸不穩定基中之具體例如 *tert* - 丁  
 氧羰基、*tert* - 丁氧羰甲基、*tert* - 戊氧羰基、*tert* - 戊氧  
 羰甲基、1,1 - 二乙基丙氧羰基、1,1 - 二乙基丙氧羰甲  
 基、1 - 乙基環戊基氧羰基、1 - 乙基環戊基氧羰甲  
 基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰  
 甲基、1 - 乙氧乙氧羰甲基、2 - 四氫吡喃氧羰甲  
 基、2 - 四氫呋喃氧羰甲基等。

上述式 (L3) 所示酸不穩定基之具體例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-n-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-n-丁基環戊基、1-sec-丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-n-丁基)環戊基、1-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-(7-氧雜二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上述式 (L4) 所示酸不穩定基之具體例示如下述式 (L4-1) 至 (L4-4) 所示之基為佳。

【化21】

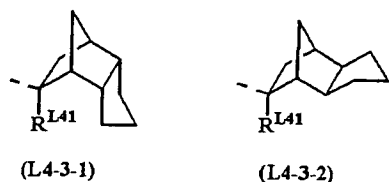


上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 中，虛線為鍵結位置及鍵結方向。R<sup>L41</sup> 係分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 可以鏡像異構物 (enantiomer) 或非鏡像異構物 (diastereomer) 存在，但是上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 代表該立體異構物之全部。該立體異構物可單獨使用或以混合物形式使用。

上述通式 (L4-3) 係代表選自下述式 (L4-3-1)、(L4-3-2) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

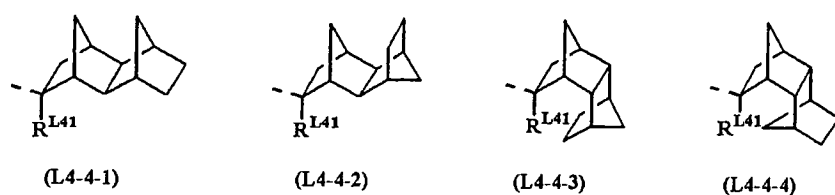
## 【化 2 2】



(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述通式 (L4-4) 係代表選自下述式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

## 【化 2 3】



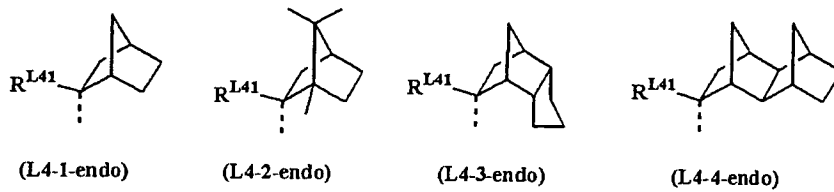
(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 係代表該鏡像異構物 (enantiomer) 或鏡像異構物混合物。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 之鍵結方向為各自對於二環 [2.2.1]庚烷環為 exo 側，可實現酸觸媒脫離反應之高反應性 (參考特開 2000-336121 號公報)。製造含有具有前述二環 [2.2.1]庚烷骨架之三級 exo-烷基作為取代基的單體時，有時含有下述通式 (L4-1-endo) ~ (L4-4-endo) 所示之 endo-烷基所取代的單體，

但是爲了實現良好的反應性時，*exo* 比例較佳爲 50 莫耳% 以上，*exo* 比例更佳爲 80 莫耳% 以上。

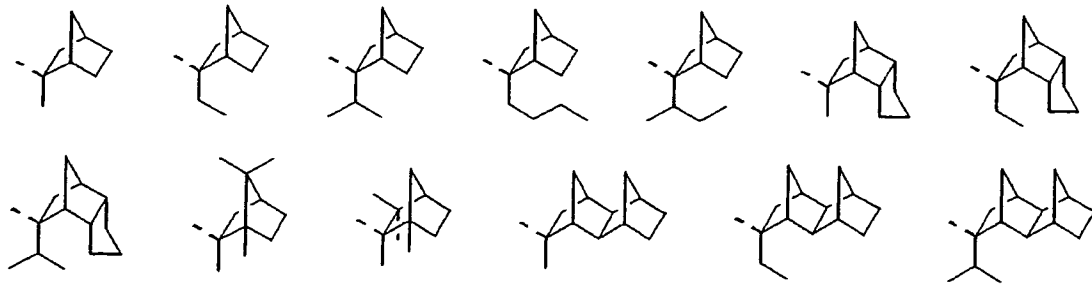
## 【化 2 4】



(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述式 (L4) 之酸不穩定基例如有下述之基。

## 【化 2 5】

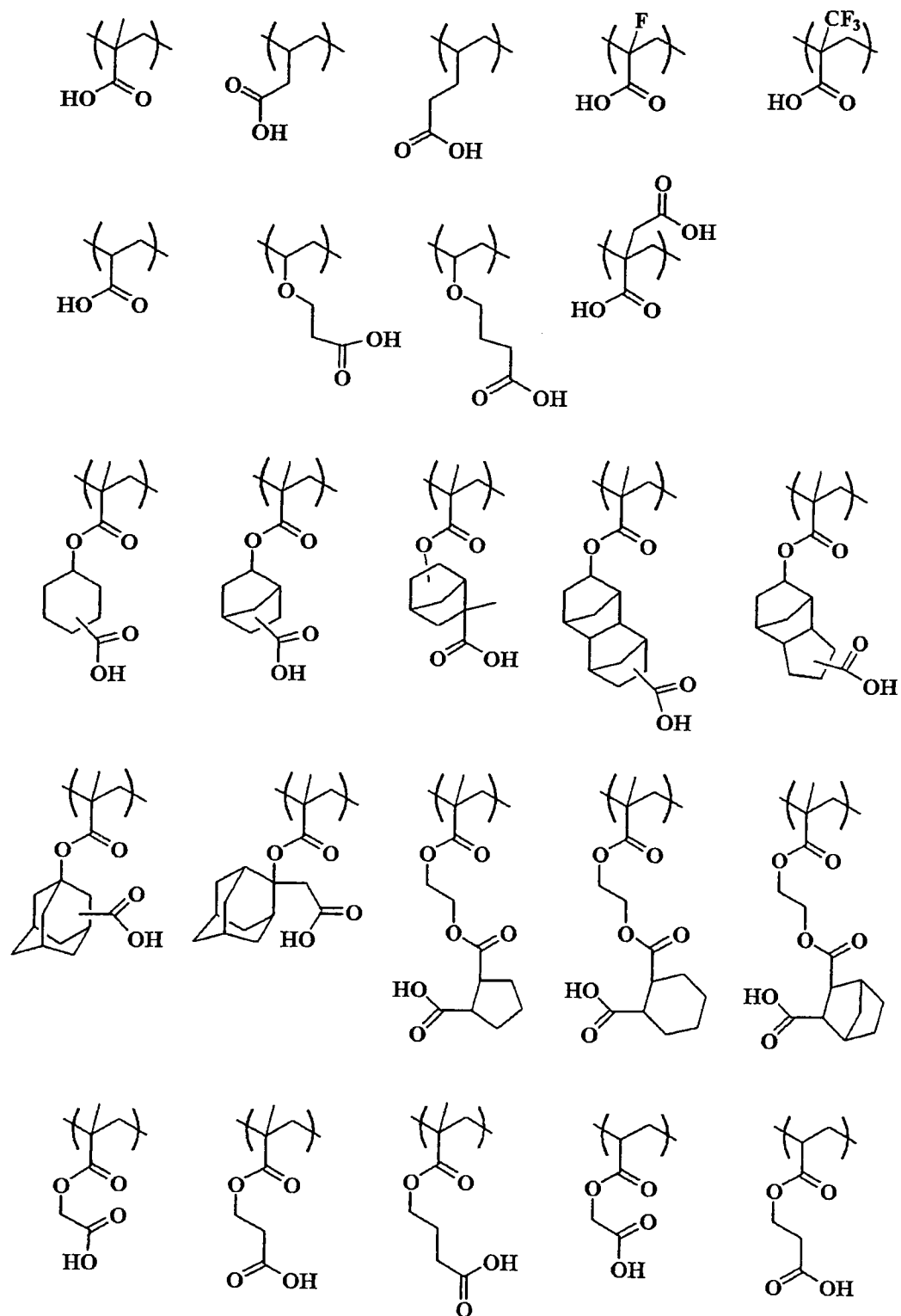


又，碳數 4~20 的三級烷基、各烷基分別表示碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基例如有與  $R^{L04}$  所例舉之相同者。

本發明之添加於光阻材料之高分子化合物，除上述通式 (1)、(2) 中之 a、(b-1)、(b-2)、通式 (2) 中之 (b-3) 所示之重複單位以外，爲提昇鹼溶解性，提高顯影後光阻之親水性等目的，可與具有羧基之重複單位 c 共聚。

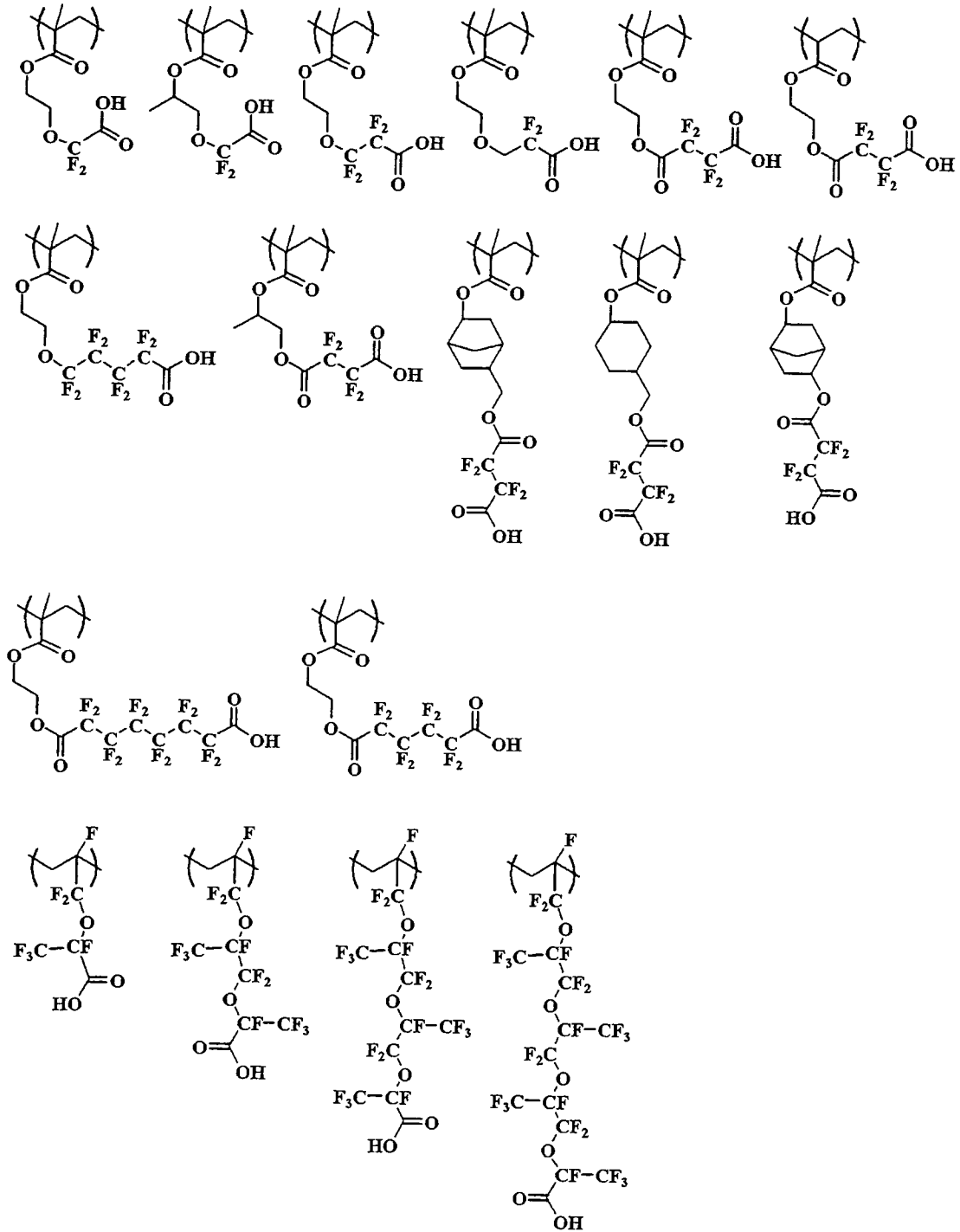
具有羧基之重複單位 c，具體而言，例如下述所例示之內容。

【化 2 6】





【化27】



本發明之添加於光阻材料之高分子化合物，除上述通式(1)中之a、(b-1)、(b-2)、通式(2)中之(b-3)所示之重複單位以外，為提昇與光阻基礎聚合物之混用性，抑制光阻表面之膜削減等目的上，可與具有內酯

環之密著性基之重複單位 d，或，具有酸不穩定基之重複單位 e 共聚。具有內酯環之密著性基之重複單位 d，或具有酸不穩定基之重複單位 e，可使用一般作為光阻基礎聚合物所使用之重複單位。其相於後述內容中說明。

上述添加於光阻材料之上述通式 (1) 或 (2) 所示之高分子化合物之凝膠滲透色層分析法 (GPC) 的聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1,000~100,000，較佳為 2,000~30,000，但並不僅限定於此。分子量為 1,000 以上時，於浸潤式曝光時可對水發揮充分之阻隔性能，可充分抑制光阻材料對水之溶出。又，分子量為 100,000 以下時，因該高分子化合物對鹼顯影液之溶解速度極大，故形成含有其之光阻膜形成圖型時，可降低樹脂之殘液附著於基板之疑慮。

又，上述具有通式 (1) 所示之 a、(b-1)、(b-2) 之重複單位的高分子化合物，可分別以 1 種類之高分子化合物添加於光阻材料，或將共聚比例或分子量，或種類相異之單體相互共聚所得之 2 種類以上的高分子化合物以任意比例混合添加於光阻材料亦可。

又，上述具有通式 (2) 所示之 a、(b-1)、(b-2)、(b-3) 之重複單位的高分子化合物，亦可同樣地分別以 1 種類之高分子化合物添加於光阻材料，或將共聚比率或分子量，或種類相異之單體相互共聚所得之 2 種類以上的高分子化合物以任意比例混合添加於光阻材料亦可。

通式 (1) 中之重複單位 a、(b-1)、(b-2) 之共

聚比率為， $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) \leq 1.0$ ，較佳為  $0 < a < 0.9$ 、 $0 \leq (b-1) < 0.9$ 、 $0 \leq (b-2) < 0.9$ 、 $0.1 \leq (b-1) + (b-2) \leq 0.9$ 、 $0.6 \leq a + (b-1) + (b-2) \leq 1.0$ 。

通式(2)中之重複單位  $a$ 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$ 、 $(b-3)$  之共聚比率為， $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ ，較佳為  $0 < a < 0.9$ 、 $0 \leq (b-1) < 0.9$ 、 $0 \leq (b-2) < 0.9$ 、 $0 \leq (b-1) + (b-2) \leq 0.9$ 、 $0.1 < (b-3) < 0.9$ 、 $0.6 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 。

又，上述重複單位  $c$ 、 $d$ 、 $e$  與上述通式(1)所示之重複單位共聚時，一般為  $0 \leq c \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq c \leq 0.7$ ， $0 \leq d \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq e \leq 0.7$ ， $a + (b-1) + (b-2) + c + d + e = 1$ 。

又，上述重複單位  $c$ 、 $d$ 、 $e$  與上述通式(2)所示之重複單位共聚時，一般為  $0 \leq c \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq c \leq 0.7$ ， $0 \leq d \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.8$ ，特別是  $0 \leq e \leq 0.7$ ， $a + (b-1) + (b-2) + (b-3) + c + d + e = 1$ 。

又，其中，例如  $a + (b-1) + (b-2) = 1$  係指，含有重複單位  $a$ 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$  之高分子化合物中，重複單位  $a$ 、 $(b-1)$ 、 $(b-2)$  之合計量相對於全重

複單位之合計量為 100 莫耳%， $a + (b - 1) + (b - 2) < 1$  係指重複單位  $a$ 、 $(b - 1)$ 、 $(b - 2)$  之合計量相對於全重複單位之合計量為未達 100 莫耳%，而含有  $a$ 、 $(b - 1)$ 、 $(b - 2)$  以外之其他重複單位。

上述通式 (1) 或 (2) 所記載之高分子型界面活性劑對光阻材料之添加比，以添加之高分子化合物的合計質量相對於光阻材料之基礎樹脂 100 質量份為 0.01~50 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。其為 0.01 質量份以上時，可充分提昇光阻膜表面與水之後退接觸角。又，其為 50 質量份以下時，可降低光阻膜對鹼顯影液之溶解速度，而可確保所形成微細圖型之高度。

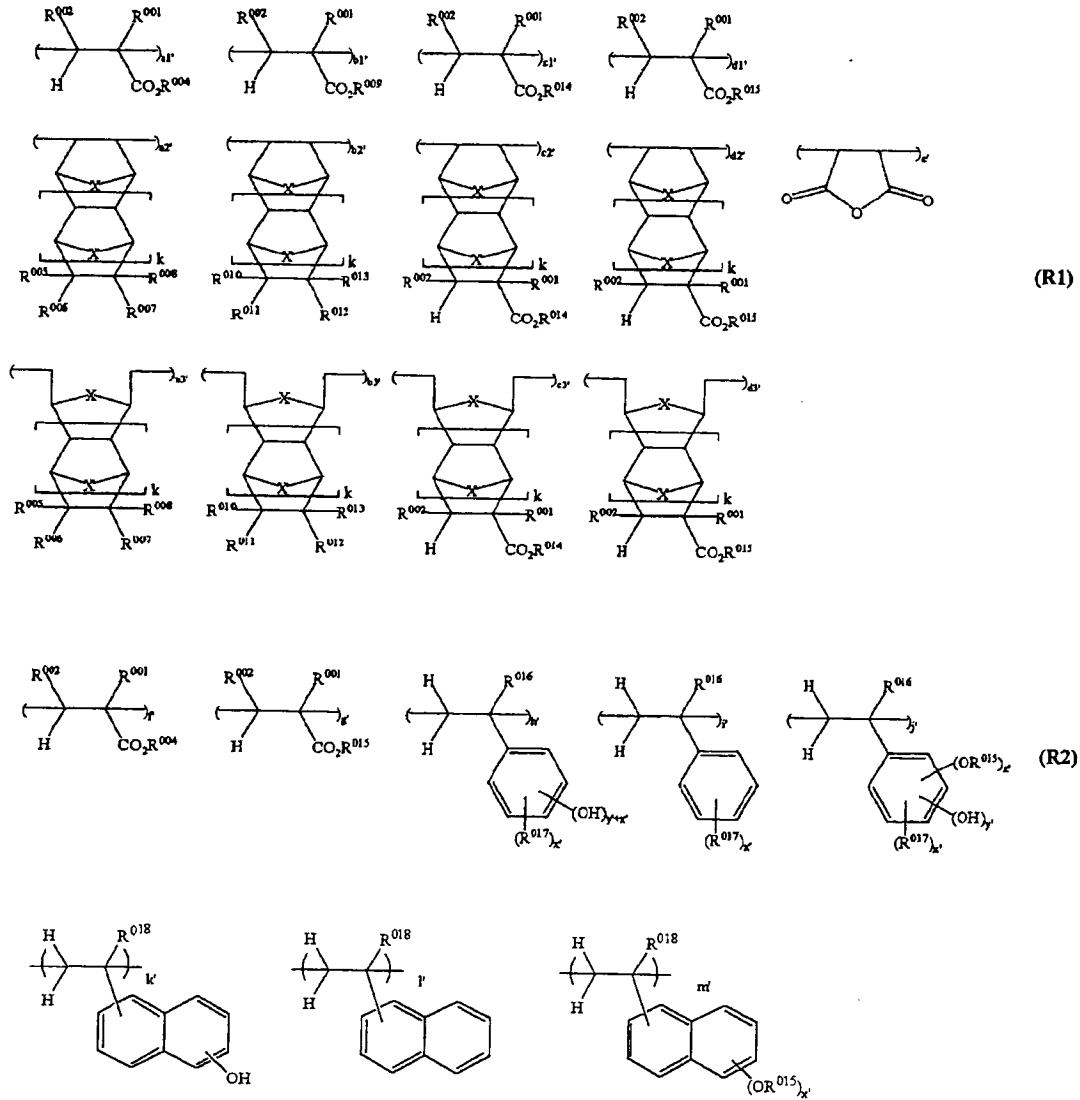
又，前述光阻材料為含有基礎樹脂 (A)，故於作為化學增幅型正型光阻材料時，以含有至少具有酸不穩定基之重複單位，及具有羥基及 / 或內酯環之密著性基之重複單位的基礎樹脂為佳。

為前述化學增幅型正型光阻材料時，因基礎樹脂含有具有羥基及 / 或內酯環之密著性基之重複單位，故可實現與基板之高密著性。此外，基礎樹脂因具有酸不穩定基的重複單位，故曝光時因酸產生劑所發生之酸而使酸不穩定基解離，而變換為光阻曝光部溶解於顯影液之方式，而可得到極高精確度之圖型。

光阻用基礎樹脂，例如下述式 (R1) 及 / 或下述式 (R2) 所示之 GPC 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1,000~100,000，較佳為 3,000~30,000 之高分子化合物等，但

並不僅限定於此。

【化 28】



式中， $R^{001}$  為氫原子、甲基或  $-CH_2CO_2R^{003}$ 。

$R^{002}$  為氫原子、甲基或  $-CO_2R^{003}$ 。

$R^{003}$  為碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。

具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等

。  $R^{004}$  為氫原子或碳數 1 至 15 之含有含氟取代基、羧基及羥基中之任一種的 1 價烴基，具體而言例如氫原子、羧乙基、羧丁基、羧環戊基、羧環己基、羧降冰片烷基、羧金剛烷基、羥乙基、羥丁基、羥環戊基、羥環己基、羥降冰片烷基、羥金剛烷基、羥六氟異丙基環己基、二（羥六氟異丙基）環己基等。

$R^{005}$  至  $R^{008}$  中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、羧基及羥基所選出之 1 種以上的 1 價烴基，其他各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。碳數 1 至 15 之含有含氟取代基、羧基及羥基中之任一種的 1 價烴基之具體例如，羧基、羧甲基、羧乙基、羧丁基、羥甲基、羥乙基、羥丁基、2-羧乙氧羰基、4-羧丁氧羰基、2-羥乙氧羰基、4-羥丁氧羰基、羧環戊氧基羰基、羧環己氧基羰基、羧降冰片烷氧基羰基、羧金剛烷氧基羰基、羥環戊氧基羰基、羥環己氧基羰基、羥降冰片烷氧基羰基、羥金剛烷氧基羰基、羥六氟異丙基環己基、二（羥六氟異丙基）環己氧基羰基等。

碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基之具體例如與  $R^{003}$  所示之內容相同。

$R^{005}$  至  $R^{008}$  中之 2 個（例如  $R^{005}$  與  $R^{006}$ 、 $R^{006}$  與  $R^{007}$ ）可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環，此時有關形成環之  $R^{005}$  至  $R^{008}$  中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有含氟取代基、羧基及羥基中之任一種的 2 價烴基，其他

部份各自獨立為單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基。碳數 1 至 15 之含有含氟取代基、羧基及羥基中之任一種的 2 價烴基，具體之例如上述含有由含氟取代基、羧基及羥基所選出之 1 種以上的 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子者；碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基之具體例如  $R^{003}$  所例示之內容中去除 1 個氫原子者。

$R^{009}$  為碳數 3 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，具體而言例如 2-氧代氧五圓環-3-基、4,4-二甲基-2-氧代氧五圓環-3-基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基、2-羰基-1,3-氧代氧五圓環-4-基、5-甲基-2-氧代氧五圓環-5-基等。

$R^{010}$  至  $R^{013}$  中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，其他各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基；碳數 2 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，其具體例如 2-氧代氧五圓環-3-基氧羰基、4,4-二甲基-2-氧代氧五圓環-3-基氧羰基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基氧羰基、2-羰基-1,3-二氧五圓環-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-氧代氧五圓環-5-基氧羰基等。碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其具體例示例如與  $R^{003}$  所示之內容相同。

$R^{010}$  至  $R^{013}$  中之 2 個（例如  $R^{010}$  與  $R^{011}$ 、 $R^{011}$  與  $R^{012}$ ）可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環，此時

有關形成環之  $R^{010}$  至  $R^{013}$  中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 2 價烴基，其他各自獨立為單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基；碳數 1 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 2 價烴基，其具體例如 1-氧代-2-氧雜丙烷-1,3-二基、1,3-二氧代-2-氧雜丙烷-1,3-二基、1-氧代-2-氧雜丁烷-1,4-二基、1,3-二氧代-2-氧雜丁烷-1,4-二基等以外，例如由上述含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基中所例示之取代基中去除 1 個氫原子後所得之取代基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基之具體例示例如與  $R^{003}$  所示內容中去除 1 個氫原子之內容相同。

$R^{014}$  為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含多環式烴基之烷基，具體之例如降冰片烷基、二環[3.3.1]壬基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、降冰片烷基甲基、金剛烷基甲基等。

$R^{015}$  為酸不穩定基，其具體例將於後述。

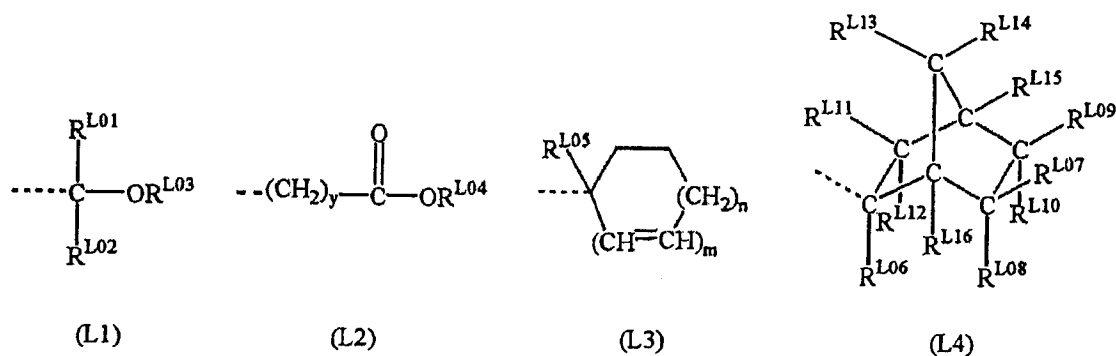
X 為  $-CH_2$  或氧原子。

k 為 0 或 1。

$R^{015}$  之酸不穩定基，可作各種選擇，具體而言例如下記式 (L1) 至 (L4) 所示之基，碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基，各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基，碳數 4 至 20 之氧代烷基等。



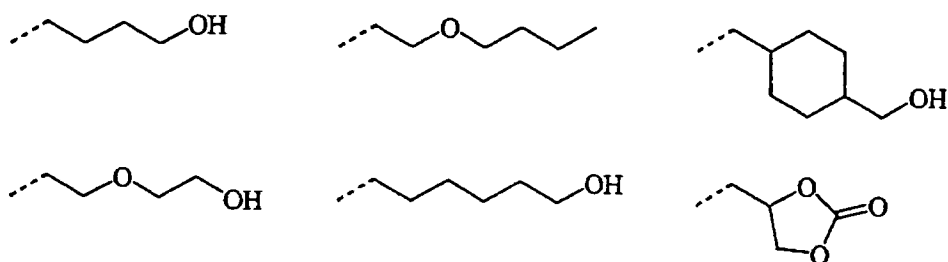
## 【化 2 9】



式中，虛線為連結鍵。

又，式 (L1) 中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基、金剛烷基等； $R^{L03}$  為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或其氫原子之一部份可被經基、烷氧基、氧代基、胺基、烷胺基所取代者，具體而言，直鏈狀、分支狀或環狀之烷基例如與上述  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為相同之內容，取代烷基例如下述之基等。

## 【化 3 0】



$R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  可相互鍵結並與其所鍵結之碳原子或氧原子共同形成環亦可，形成環

之情形時， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$  分別為碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

式 (L2) 中， $R^{L04}$  為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之氧代烷基或上述式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如 *tert*-丁基、*tert*-戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等；三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-*tert*-丁矽烷基等；氧代烷基之具體例如 3-氧代基環己基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基、5-甲基-2-氧代氧五環環-5-基等。  
 $y$  為 0 至 6 之整數。

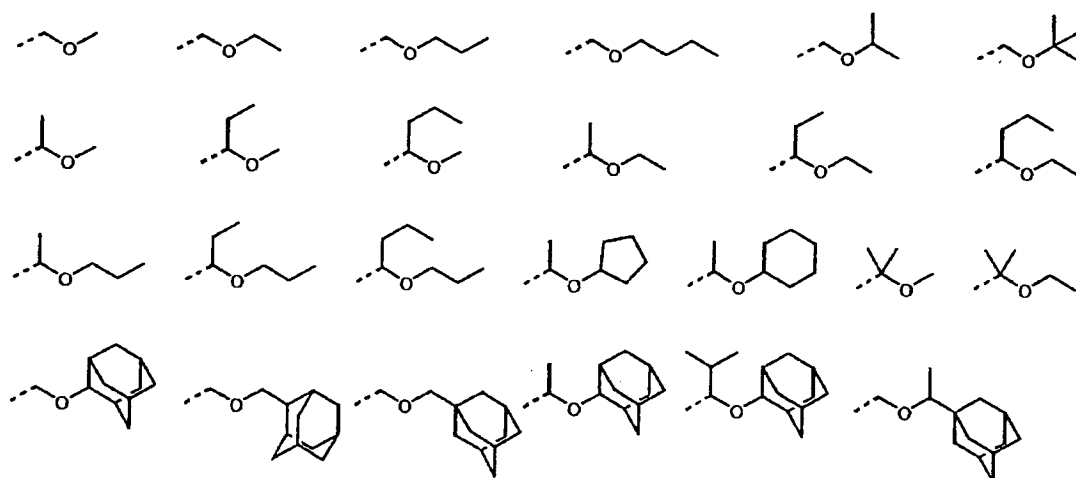
式 (L3) 中， $R^{L05}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，可被取代之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環戊基、環己基、二環[2.2.1]庚基等直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者或此等的伸甲基的一部份

被氧原子或硫原子取代者等；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。 $m$  為 0 或 1， $n$  為 0、1、2、3 中之任一數，且為滿足  $2m+n=2$  或 3 之數目。

式 (L4) 中， $R^{L06}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與  $R^{L05}$  相同內容者。 $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、 $sec$ -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 $n$ -戊基、 $n$ -己基、 $n$ -辛基、 $n$ -壬基、 $n$ -癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者； $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  中之 2 個可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環（例如， $R^{L07}$  與  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  與  $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L14}$  等），此時，與環之形成有關之基為碳數 1 至 15 之 2 價烴基，具體之例示如上述 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子所得者；又， $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  中之 2 個於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，形成雙鍵（例如  $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L15}$  等）。

上式 (L1) 所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或分支狀之取代基之具體例如下述之基。

## 【化31】



上述式 (L1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體例如四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

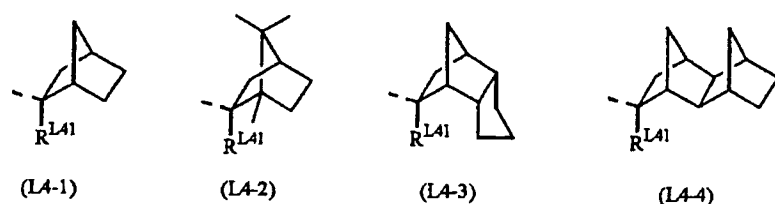
上述式 (L2) 所示酸不穩定基中之具體例如 *tert*-丁氧羰基、*tert*-丁氧羰甲基、*tert*-戊氧羰基、*tert*-戊氧羰甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰甲基、1-乙基環戊基氧羰基、1-乙基環戊基氧羰甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰甲基、1-乙氧乙氧羰甲基、2-四氫吡喃氧羰甲基、2-四氫呋喃氧羰甲基等。

上述式 (L3) 所示酸不穩定基之具體例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-*n*-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-*n*-丁基環戊基、1-*sec*-丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-*n*-丁基)環戊基、1-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-(7-氧雜二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己

基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上述式 (L4) 所示酸不穩定基之具體例示如下述式 (L4-1) 至 (L4-4) 所示之基為佳。

【化32】

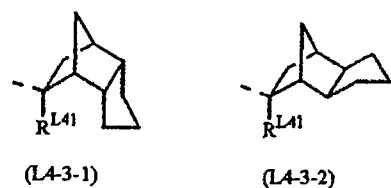


上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 中，虛線為鍵結位置及鍵結方向。R<sup>L41</sup> 係分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 可以鏡像異構物 (enantiomer) 或非鏡像異構物 (diastereomer) 存在，但是上述通式 (L4-1) ~ (L4-4) 代表該立體異構物之全部。該立體異構物可單獨使用或以混合物形式使用。

例如，上述通式 (L4-3) 係代表選自下述式 (L4-3-1)、(L4-3-2) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

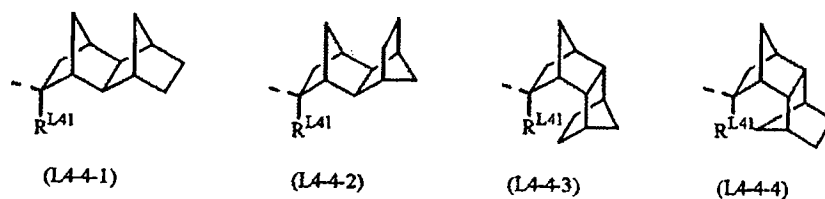
## 【化 3 3】



(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述通式 (L4-4) 係代表選自下述式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

## 【化 3 4】



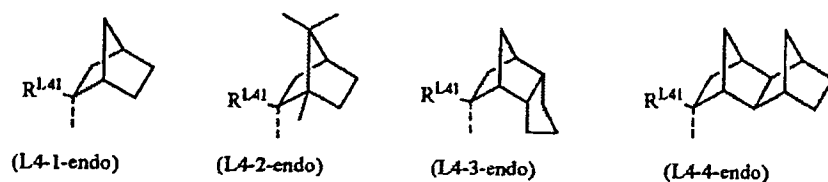
(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 係代表該鏡像異構物 (enantiomer) 或鏡像異構物混合物。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 之鍵結方向為各自對於二環 [2.2.1] 庚烷環為 exo 側，可實現酸觸媒脫離反應之高反應性 (參考特開 2000-336121 號公報)。製造含有具有前述二環 [2.2.1] 庚烷骨架之三級 exo-烷基作為取代基的單體時，有時含有下述通式 (L4-1-endo) ~ (L4-4-endo) 所示之 endo-烷基所取代的單體，但是為了實現良好的反應性時，exo 比例較佳為 50 莫耳 %

以上，exo 比例更佳為 80 莫耳% 以上。

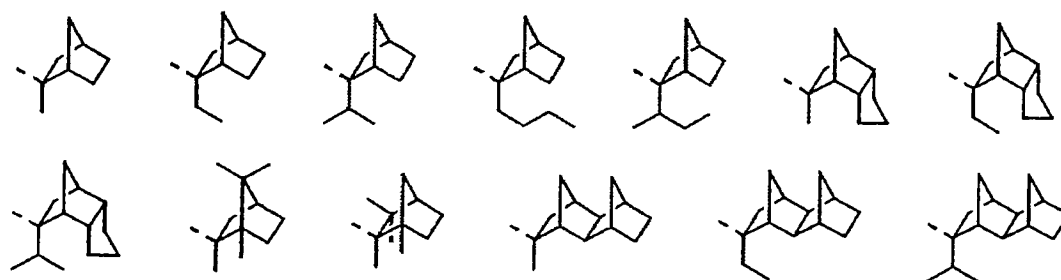
【化 3 5】



(式中， $R^{L41}$  具有與上述相同之內容)。

上述式 (L4) 之酸不穩定基例如有下述之基。

【化 3 6】



又，碳數 4~20 的三級烷基、各烷基分別表示碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基例如有與  $R^{L04}$  所例舉之相同者。

前述 (R2) 中， $R^{016}$ 、 $R^{018}$  為氫原子或甲基。 $R^{017}$  為碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。

前述 (R1) 中， $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 $e'$  為 0 以上未達 1 之數，且為滿足  $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ 。前述 (R2) 中， $f'$ 、 $g'$ 、 $h'$ 、 $i'$ 、 $j'$ 、 $k'$ 、 $l'$ 、 $m'$  為 0 以上未達 1 之數，且為滿足  $f' + g' + h' + i' + j' + k' + l' + m' = 1$ 。 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  為 0~3 之整數，且滿足  $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ ， $1 \leq y' + z' \leq 3$ 。

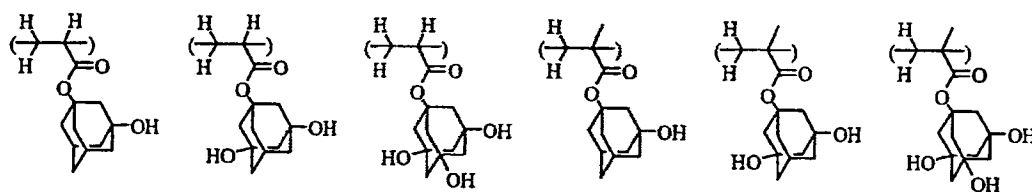
此外，亦可與茛類、降冰片二烯（Norbornadiene）、  
茈（Acenaphthene）、乙烯基醚類共聚合。

又，負型光阻材料之基礎樹脂中，以上述式（R1）、  
（R2）中， $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 $g'$ 、 $m'$ 分別為0者為較佳使用，  
但並不僅限定於此。

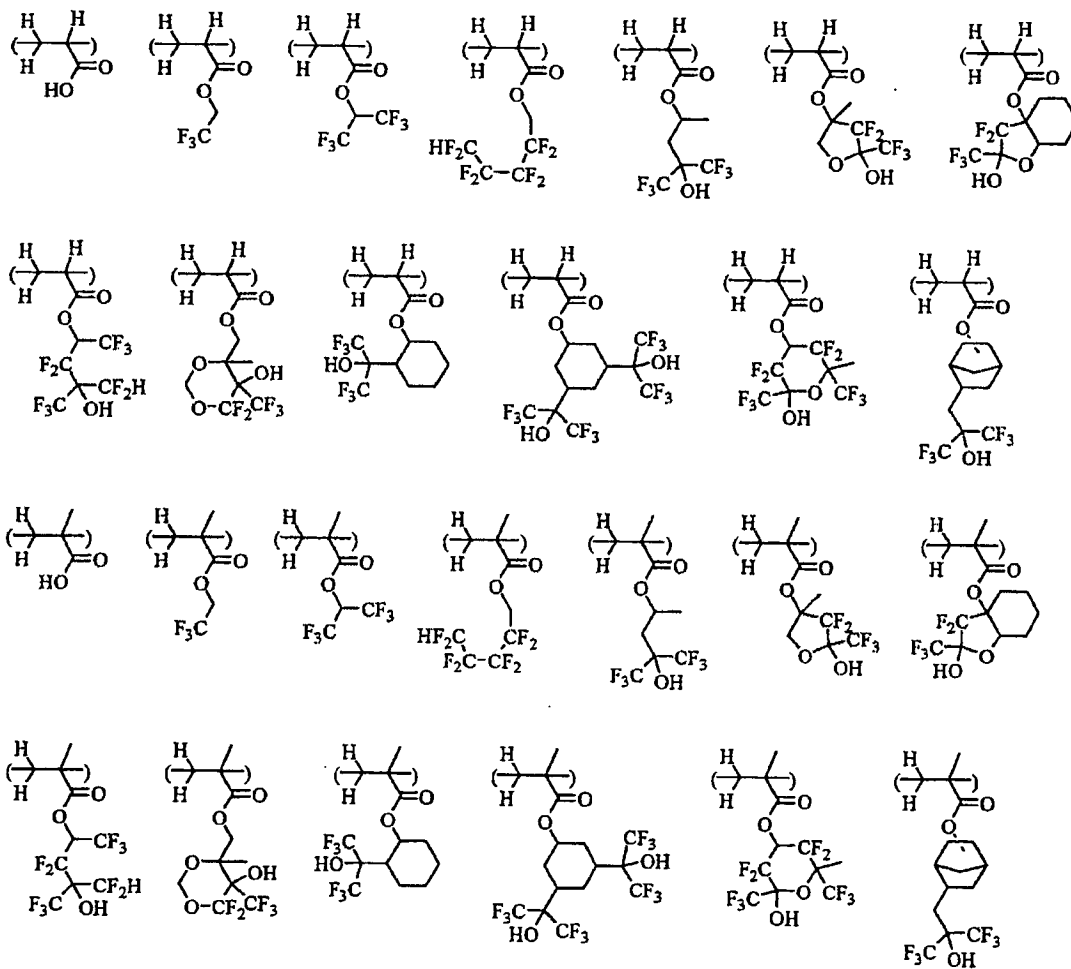
上述式（R1）中，以組成比  $a1'$  所導入之重複單位之  
具體內容例如以下所示，但並非限定於此。



【化 3 7】

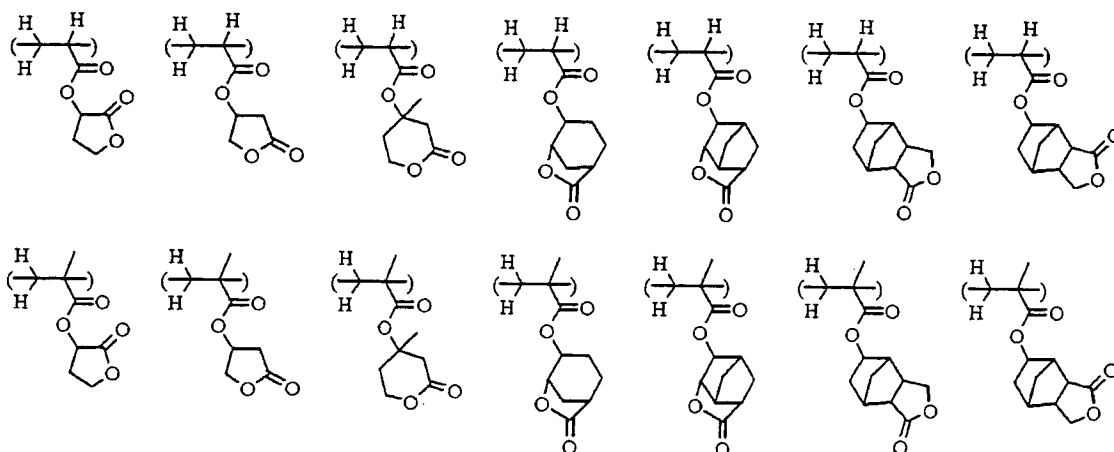


【化 3 8】

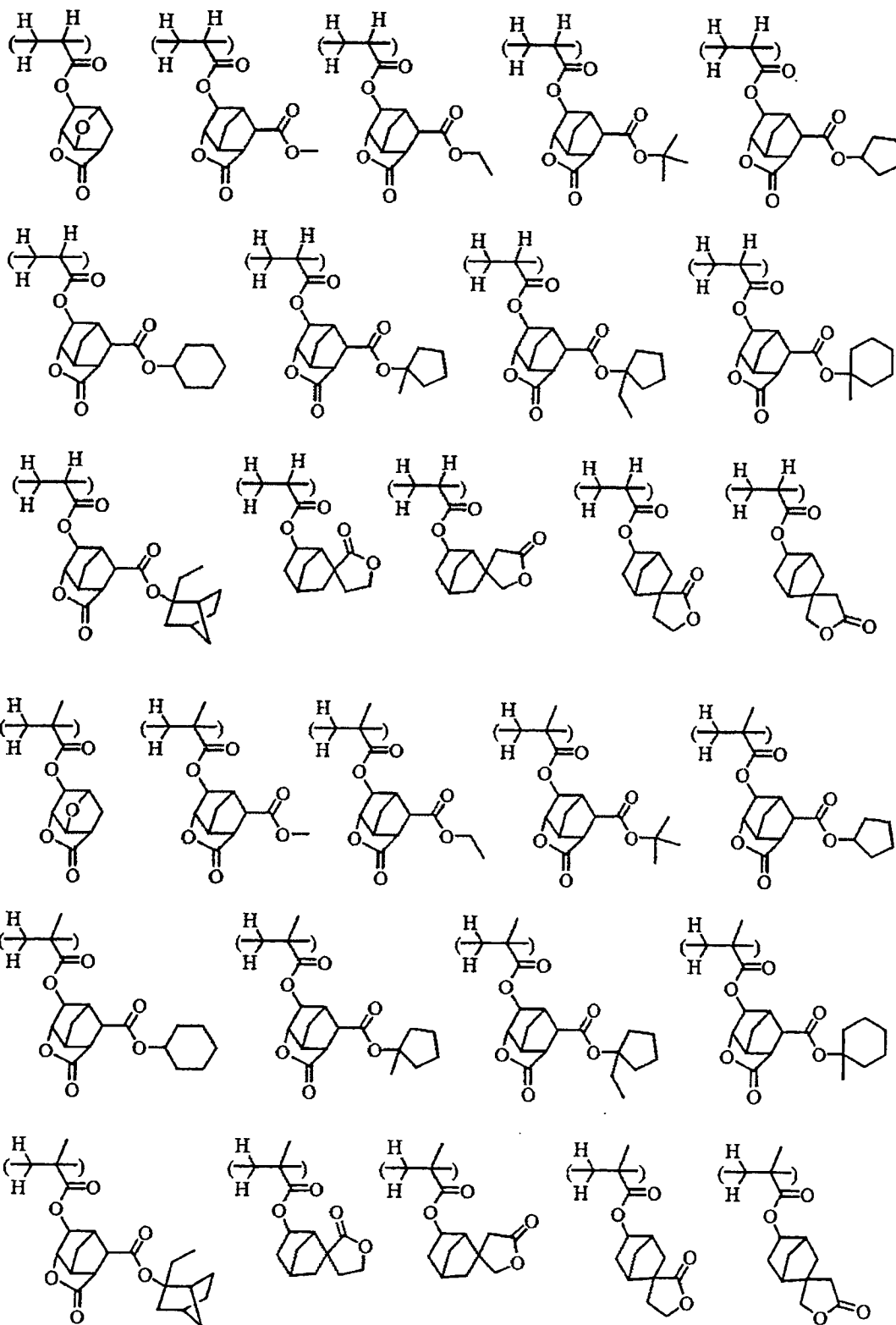


上述式 ( R1 ) 中，以組成比 b1' 所導入之重複單位之具體內容例如以下所示，但並非限定於此。

## 【化39】

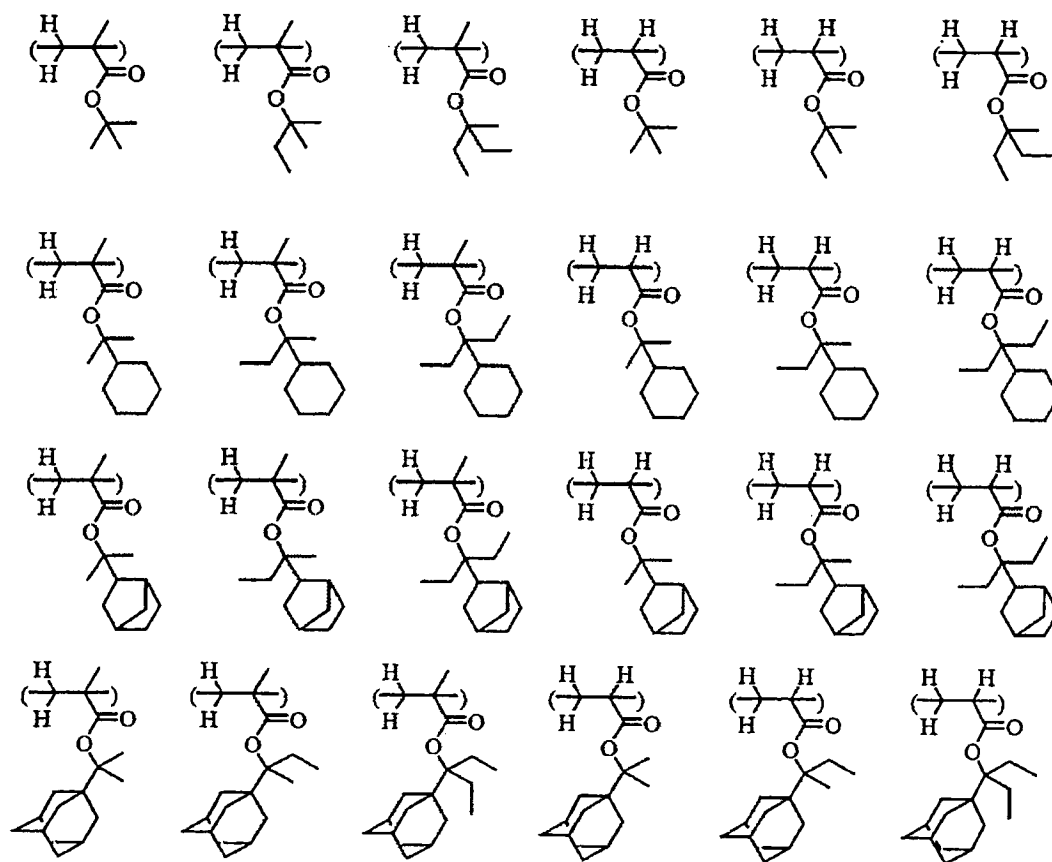


【化40】

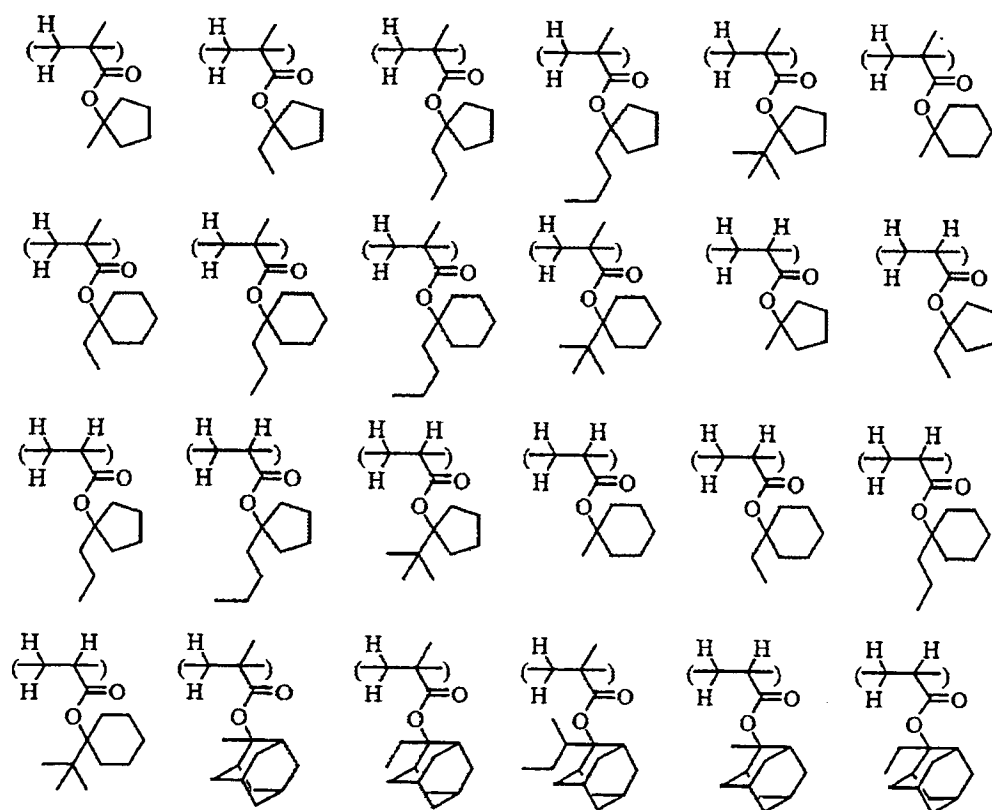


上述式 (R1) 中，以組成比 d1' 所導入之重複單位之具體內容例如以下所示，但並非限定於此。

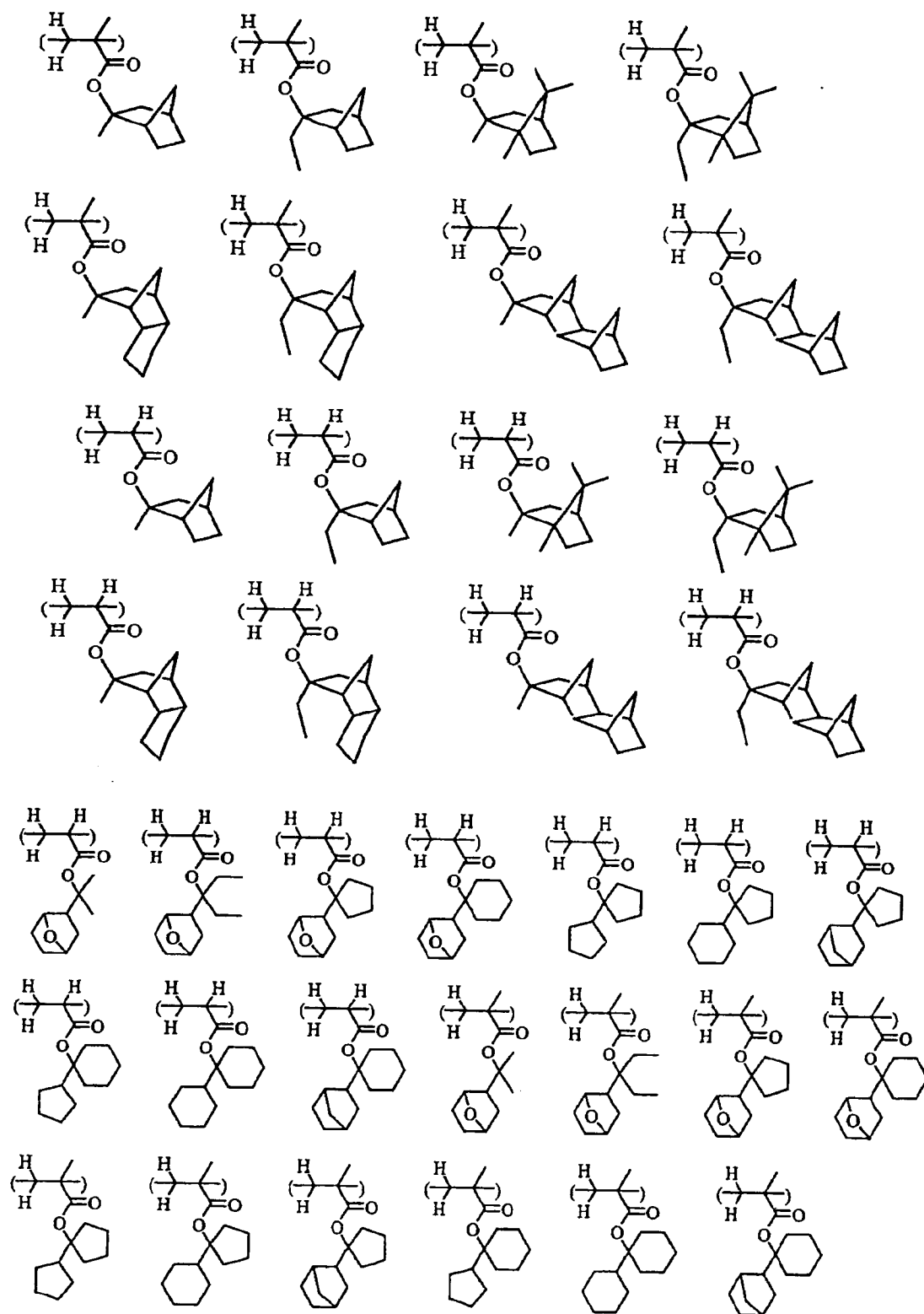
## 【化41】



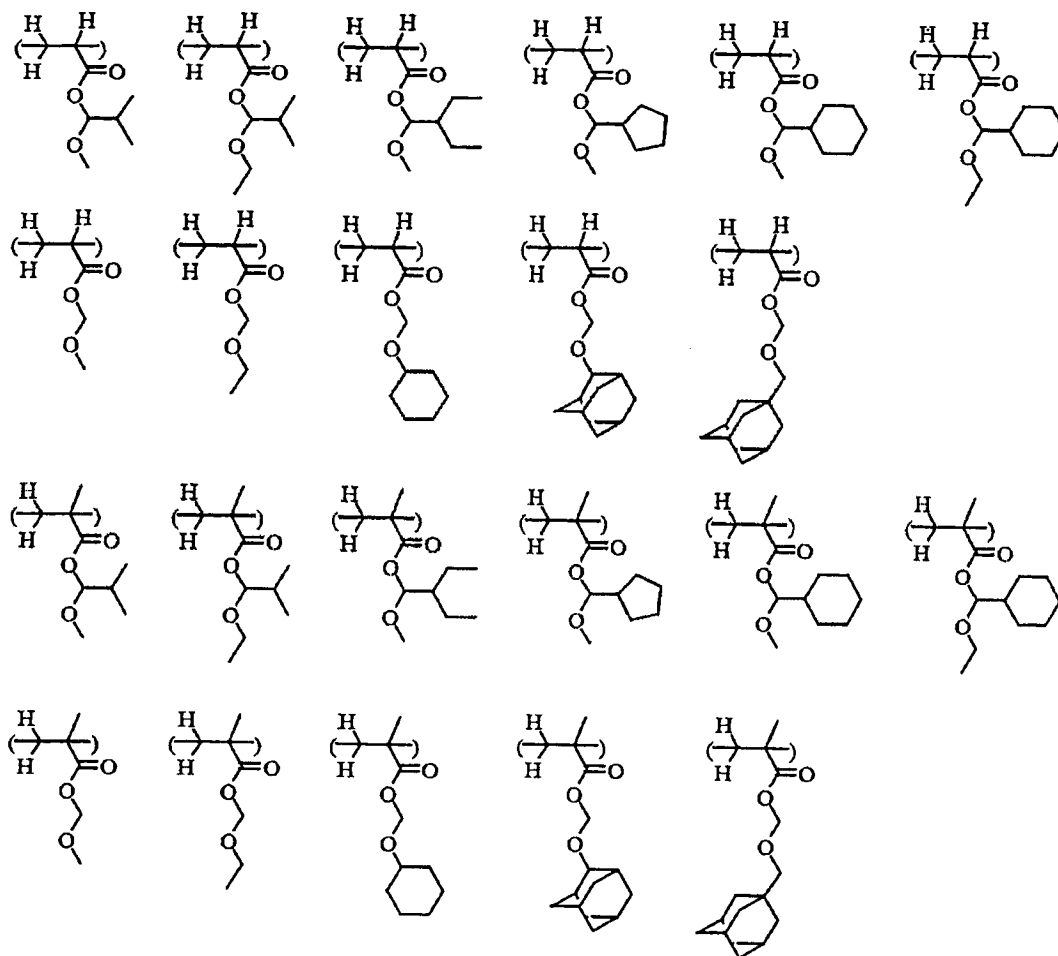
## 【化42】



## 【化43】

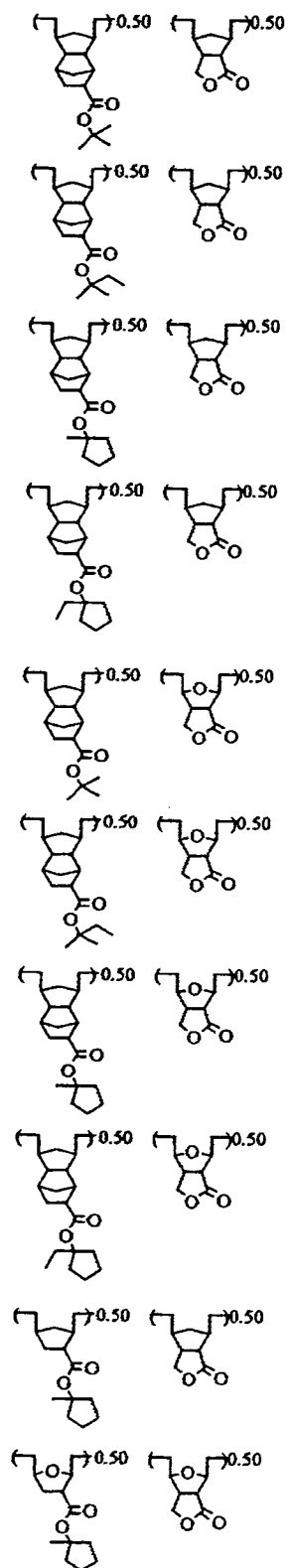


【化 4 4】

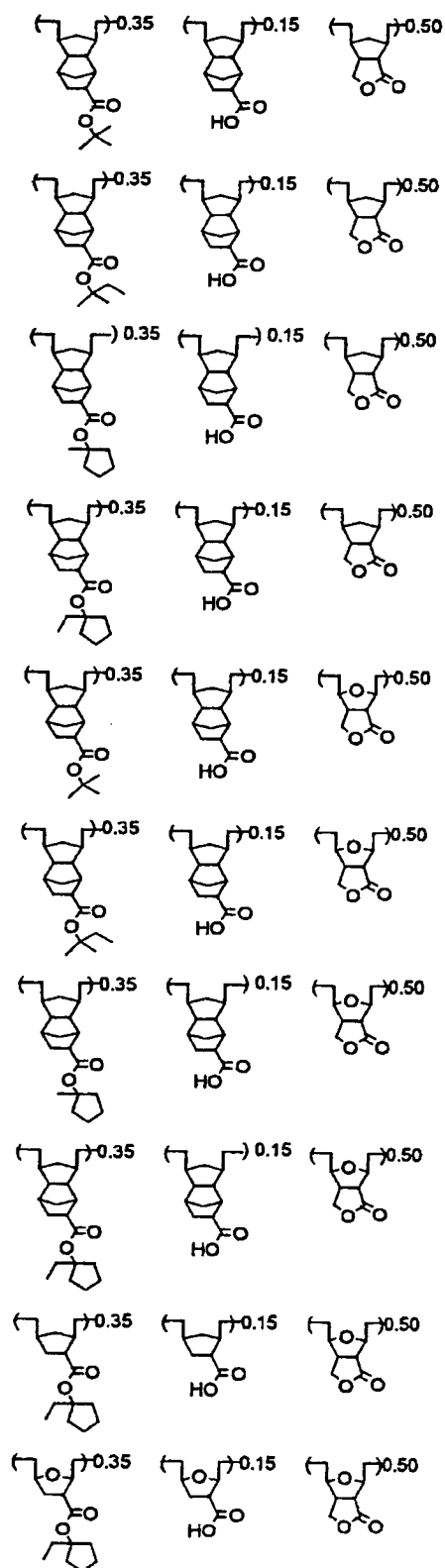


上述式 ( R1 ) 中，以組成比  $a_3'$ 、 $b_3'$ 、 $c_3'$ 、 $d_3'$  之重複單位所構成之高分子化合物之具體內容例如以下所示，但並非限定於此。

【化 4 5】



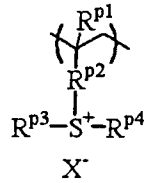
【化 4 6】



又，亦可與下述通式（PA）所示之具有感光性之銻鹽之重複單位與（R1）或（R2）共聚合，或含有皆可。



【化 4 7】



(PA)

(上式中、 $\text{R}^{\text{P}1}$  為氫原子或甲基， $\text{R}^{\text{P}2}$  為伸苯基、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{P}5}$ ，或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{R}^{\text{P}5}-$ ； $\text{X}$  為氧原子或  $\text{NH}$ ， $\text{R}^{\text{P}5}$  為碳數 1~6 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基、伸烯基，或伸苯基，其可含有羰基、酯基或醚基； $\text{R}^{\text{P}3}$ 、 $\text{R}^{\text{P}4}$  為相同或不同之碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其可含有羰基、酯基或醚基，或碳數 6~12 之芳基或碳數 7~20 之芳烷基，或硫苯基； $\text{X}^-$  為非親核性對向離子)。

又，上述構成基礎樹脂之高分子化合物不限定 1 種，亦可添加 2 種以上。使用多數種之高分子化合物時，可調整光阻材料之性能。

本發明之光阻材料，為具有化學增幅型正型光阻材料之機能時，可使其含有酸產生劑，例如，可含有感應活性光線或放射線而發生酸之化合物（光酸產生劑）。光酸產生劑之成份，只要可經由高能量線照射而發生酸之化合物時，則無任何限制。較佳之光酸產生劑例如銻鹽、碘鎘鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、脞-O-磺酸酯型酸產生劑等。將於以下詳述，其可單獨或兩種以上混合使用。

銻鹽為銻陽離子與磺酸酯或雙（取代烷基磺醯基）醯

亞胺、三（取代烷基磺醯基）甲基金屬的鹽，銦陽離子例如有三苯銦、（4-tert-丁氧苯基）二苯銦、雙（4-tert-丁氧苯基）苯銦、三（4-tert-丁氧苯基）銦、（3-tert-丁氧苯基）二苯銦、雙（3-tert-丁氧苯基）苯銦、三（3-tert-丁氧苯基）銦、（3,4-二tert-丁氧苯基）二苯銦、雙（3,4-二tert-丁氧苯基）苯銦、三（3,4-二tert-丁氧苯基）銦、二苯基（4-硫苯氧苯基）銦、（4-tert-丁氧羰基甲氧苯基）二苯銦、三（4-tert-丁氧羰基甲氧苯基）銦、（4-tert-丁氧苯基）雙（4-二甲胺苯基）銦、三（4-二甲基胺苯基）銦、2-萘基二苯銦、二甲基 2-萘基銦、4-羥苯基二甲基銦、4-甲氧基苯基二甲基銦、三甲基銦、2-氧代環己基環己基甲基銦、三萘基銦、三苯甲基銦、二苯基甲基銦、二甲基苯基銦、2-氧代-2-苯基乙基硫雜環戊鎗、4-正丁氧基萘基-1-硫雜環戊鎗、2-正丁氧基萘基-1-硫雜環戊鎗等，磺酸酯例如有三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、均三甲苯基磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-（4'-甲苯磺醯氧基）苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-（4-苯基苯甲醯氧

基) 丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯氧-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等，雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺例如有雙三氟甲基磺醯基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基醯亞胺、1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三(取代烷基磺醯基)甲基金屬例如有三氟甲基磺醯基甲基金屬，該之組合的銻鹽。

碘鎘鹽為碘鎘陽離子與磺酸酯或雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺、三(取代烷基磺醯基)甲基金屬的鹽，例如有二苯基碘鎘、雙(4-tert-丁基苯基)碘鎘、4-tert-丁氧苯基苯基碘鎘、4-甲氧苯基苯基碘鎘等之芳基碘鎘陽離子與磺酸酯之三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、均三

甲苯基磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、  
 苯磺酸酯、4-(4-甲苯磺醯氧基)苯磺酸酯、萘磺酸酯  
 、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺  
 酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙  
 烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯氧基)  
 丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯氧基丙烷  
 磺酸酯、2-環己烷羧氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯  
 、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘  
 醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁  
 基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛  
 烷羧氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯氧-  
 1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙  
 烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯氧基丙烷磺酸  
 酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-  
 2-(冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-  
 (四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯  
 等，雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺例如有雙三氟甲基磺醯  
 基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基  
 醯亞胺、1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三(取代烷基磺  
 醯基)甲基金屬例如有三氟甲基磺醯基甲基金屬，該之組  
 合的碘鎊鹽。

磺醯基重氮甲烷例如有雙(乙基磺醯基)重氮甲烷、  
 雙(1-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺  
 醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲

烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（全氟異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,4-二甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2-萘基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-乙醯氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-甲炔磺醯氧基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-（4-甲苯磺醯氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-正己氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2-甲基-4-（正己氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,5-二甲基-4-（正己氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（3,5-二甲基-4-（正己氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（2-甲基-5-異丙基-4-（正己氧基）苯基磺醯基）重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苯醯基重氮甲烷、tert-丁基羰基-4-甲基苯基磺醯重氮甲烷、2-萘基磺醯基苯醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘醯基重氮甲烷、甲基磺醯基重氮甲烷、tert-丁氧羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷等之雙磺醯重氮甲烷與磺醯基羰基重氮甲烷。

N-磺醯氧基醯亞胺型光酸產生劑例如有琥珀酸醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、苯二甲酸醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、7-氧雜雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸醯亞胺等之醯亞胺骨架與三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-

三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、均三甲苯基磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯氧-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等之組合的化合物。

苯偶姻磺酸酯型光酸產生劑例如有苯偶姻甲苯磺酸酯、苯偶姻甲磺酸酯、苯偶姻丁烷磺酸酯等。

焦棊酚三磺酸酯型光酸產生劑例如有焦棊酚、氟胺基乙烷醇、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚之全部羥基被三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三

氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羧氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羧氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等所取代的化合物。

硝基苯甲基磺酸酯型光酸產生劑例如有 2,4-二硝基苯甲基磺酸酯、2-硝基苯甲基磺酸酯、2,6-二硝基苯甲基磺酸酯，磺酸酯之具體例有三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺

酸酯、2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯氧-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺醯氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等。又，同樣也可使用將苯甲基側之硝基以三氟甲基取代的化合物。

磺酸型光酸產生劑例如有雙(苯磺醯基)甲烷、雙(4-甲基苯磺醯基)甲烷、雙(2-萘基磺醯基)甲烷、2,2-雙(苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(2-萘基磺醯基)丙烷、2-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)苯丙酮、2-(環己基羰基)-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、2,4-二甲基-2-(對-甲苯磺醯基)戊烷-3-酮等。

乙二醇衍生物型之光酸產生劑例如有專利第 2906999 號公報或日本特開平 9-301948 號公報所記載之化合物，



具體例有雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二肼、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二肼、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肼、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二肼、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二肼、雙-O-(甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(10-樟腦磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(對-氟苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(對三氟甲基苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(二甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(10-樟腦磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(苯磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(對-氟苯磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(對三氟甲基苯磺醯基)-環己二酮二肼、雙-O-(二甲苯磺醯基)-環己二酮二肼等。

美國專利第 6004724 號說明書所記載之肼磺酸酯，特別是例如(5-(4-甲苯磺醯基)肼基-5H-噁吩-2-基亞基)苯基乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基)肼基-5H-噁吩-2-基亞基)苯基乙腈、(5-正辛烷磺醯基肼基

- 5H-噻吩-2-基亞基) 苯基乙腈、(5-(4-甲苯磺醯基) 肱基-5H-噻吩-2-基亞基)(2-甲基苯基) 乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基) 肱基-5H-噻吩-2-基亞基)(2-甲基苯基) 乙腈、(5-正辛烷磺醯基肱基-5H-噻吩-2-基亞基)(2-甲苯基) 乙腈等，美國專利第 6916591 號說明書之(5-(4-(4-甲苯磺醯氧基) 苯磺醯基) 肱基-5H-噻吩-2-基亞基) 苯基乙腈、(5-(2,5-雙(4-甲苯磺醯氧基) 苯磺醯基) 肱基-5H-噻吩-2-基亞基) 苯基乙腈等。

美國專利第 6261738 號說明書、日本特開 2000-314956 號公報中所記載之肱磺酸酯，特別是例如 2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-(4-甲氧基苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肱-O-(2,4,6-三甲基苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲苯基)-乙酮肱-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙酮肱-O-(甲基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-乙酮肱-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲苯基)-乙酮肱-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲苯基)-乙酮肱-O-(1-萘基磺酸酯)、

2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯硫基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(3,4-二甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-苯基-丁酮肟-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-10-樟腦基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(苯基)-乙酮肟-O-(2,4,6-三甲基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-乙酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(

2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(3,4-二甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙酮肟-O-苯基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-氯苯基)-乙酮肟-O-苯基磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(苯基)-丁酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-萘基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-2-萘

基 - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 苯甲基苯基] - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - ( 苯基 - 1,4 - 二氧雜丁噠 - 1 - 基 ) 苯基] - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 2 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 苯甲基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 甲基磺醯基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、1,3 - 雙 [1 - ( 4 - 苯氧基苯基 ) - 2,2,2 - 三氟乙酮肟 - O - 磺醯基] 苯基、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 甲基磺醯氧基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 甲基羰氧基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [6H,7H - 5,8 - 二氧代萘噠 - 2 - 基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 甲氧基羰基甲氧基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - ( 甲氧基羰基 ) - ( 4 - 胺基 - 1 - 氧雜 - 戊噠 - 1 - 基 ) 苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [3,5 - 二甲基 - 4 - 乙氧基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [4 - 苯甲氧基苯基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - [2 - 苯硫基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯及 2,2,2 - 三氟 - 1 - [1 - 二氧雜噻吩 - 2 - 基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2,2,2 - 三氟 - 1 - ( 4 - ( 3 - ( 4 - ( 2,2,2 - 三氟 - 1 - ( 三氟甲烷磺醯基肟基 ) - 乙基 ) - 苯氧基 ) - 丙氧基 ) - 苯基 ) 乙酮肟 ( 三氟甲烷磺酸酯 )、2,2,2 - 三氟 - 1 - ( 4 - ( 3 - ( 4 - (

2,2,2-三氟-1-(1-丙烷磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(1-丙烷磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(1-丁烷磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(1-丁烷磺酸酯)等，美國專利第6916591號說明書所記載之2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氧基)苯基磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氧基)苯基磺酸酯)等。

日本特開平9-95479號公報、特開平9-230588號公報或文中之先前技術之肟磺酸酯、 $\alpha$ -(對-甲苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 $\alpha$ -(對-氯苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 $\alpha$ -(4-硝基苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 $\alpha$ -(4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基肟基)-4-氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基肟基)-2,4-二氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基肟基)-2,6-二氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -(2-氯苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基肟基)-2-噻吩基乙腈、 $\alpha$ -(4-十二烷基苯磺

醯基肱基) - 苯基乙腈、 $\alpha$ -[(4-甲苯磺醯基肱基) - 4-甲氧基苯基]乙腈、 $\alpha$ -[(十二烷基苯磺醯基肱基) - 4-甲氧基苯基]乙腈、 $\alpha$ - (甲苯磺醯基肱基) - 3-噻嗪基乙腈、 $\alpha$ - (甲基磺醯基肱基) - 1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ - (乙基磺醯基肱基) - 1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ - (異丙基磺醯基肱基) - 1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ - (n-丁基磺醯基肱基) - 1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ - (乙基磺醯基肱基) - 1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ - (異丙基磺醯基肱基) - 1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ - (n-丁基磺醯基肱基) - 1-環己烯基乙腈等。

下述式表示之肱磺酸酯 (例如 WO2004/074242 所具體記載之例) 等，

【化48】



(上述式中  $\text{R}^{\text{S}1}$  係取代或非取代之碳數 1~10 之鹵烷基磺醯基、鹵苯磺醯基。 $\text{R}^{\text{S}2}$  係碳數 1~11 之鹵烷基。 $\text{Ar}^{\text{S}1}$  係取代或非取代之芳香族基或雜芳香族基)。

具體而言，例如 2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基肱基)-戊基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基肱基)-丁基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基肱基)-己基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基

磺醯基肟基) - 戊基] - 4 - 聯苯、2 - [2,2,3,3,4,4 - 五氟 - 1 - (九氟丁基磺醯基肟基) - 丁基] - 4 - 聯苯、2 - [2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - 十氟 - 1 - (九氟丁基磺醯基肟基) - 己基] - 4 - 聯苯等。

另外，雙肟磺酸酯例如有日本特開平 9 - 208554 號公報之化合物，特別是雙(α - (4 - 甲苯磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (苯磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (甲烷磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (丁烷磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (10 - 樟腦磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (4 - 甲苯磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (三氟甲烷磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (4 - 甲氧基苯磺醯氧基)亞胺基) - 對苯二乙腈、雙(α - (4 - 甲苯磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (苯磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (甲烷磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (丁烷磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (10 - 樟腦磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (4 - 甲苯磺醯基氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (三氟甲烷磺醯基氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (4 - 甲氧基苯磺醯氧基)亞胺基) - 間苯二乙腈等。

其中較佳之光酸產生劑為銻鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N - 磺醯氧基醯亞胺、肟 - O - 磺酸酯、乙二肟衍生物。更佳之光酸產生劑為銻鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N - 磺醯



氧基醯亞胺、脞-O-磺酸酯。具體例有三苯銻對甲苯磺酸酯、三苯銻樟腦磺酸酯、三苯銻五氟苯磺酸酯、三苯銻九氟丁烷磺酸酯、三苯銻 4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸酯、三苯銻-2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基銻對甲苯磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基銻樟腦磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基銻 4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸酯、三(4-甲基苯基)銻樟腦磺酸酯、三(4-tert-丁基苯基)銻樟腦磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基銻樟腦磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基銻九氟-1-丁烷磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基銻五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基銻全氟-1-辛烷磺酸酯、三苯銻 1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、三苯銻 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、雙(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-正己氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-4-(正己氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,5-二甲基-4-(正己氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(3,5-二甲基-4-(正己氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-5-異丙基-4-(正己氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-tert-丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、N-樟腦磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-對甲苯磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基

磺醯基肟基) - 戊基] - 苄、2 - [2,2,3,3,4,4 - 五氟 - 1 - (九氟丁基磺醯基肟基) - 丁基] - 苄、2 - [2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - 十氟 - 1 - (九氟丁基磺醯基肟基) - 己基] - 苄等。

本發明之化學增幅型光阻材料之光酸產生劑之添加量可適當選擇，通常於光阻材料中之基礎聚合物 100 質量份時，添加 0.1 ~ 20 質量份，較佳為 0.1 ~ 10 質量份。光酸產生劑為 20 質量份以下時，可擴大光阻膜之透過率，而降低引起解析性能劣化之疑慮。上述光酸產生劑可單獨或混合二種以上使用。使用曝光波長之透過率低之光酸產生劑，也可以其添加量控制光阻膜中的透過率。

本發明之光阻材料中可添加藉酸分解產生酸的化合物(酸增殖化合物)。

該化合物記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8.43 - 44, 45 - 46 (1995), J. Photopolym. Sci. and Tech., 9.29 - 30 (1996)。

酸增殖化合物例如有 tert - 丁基 - 2 - 甲基 2 - 甲苯磺醯氧基甲基乙醯乙酸酯、2 - 苯基 - 2 - (2 - 甲苯磺醯氧基乙基) - 1,3 - 二氧五環等，但是不受此限。公知之光酸產生劑中，安定性特別是熱安定性較差的化合物大部份具有酸增殖化合物的特性。

本發明之光阻材料中之酸增殖化合物的添加量係對於光阻材料中之基礎聚合物 100 質量份時，添加 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。2 質量份以下時，可抑制擴散

，並可降低解析性劣化，圖型形狀劣化等疑慮。

本發明之光阻材料，可再含有 1 個以上之任一有機溶劑、鹼性化合物、溶解抑制劑、交聯劑及界面活性劑。

本發明使用之有機溶劑只要是可溶解基礎樹脂、酸產生劑、其他添加劑等之有機溶劑時皆可使用。這種有機溶劑例如環己酮、甲基 - 2 - 正戊酮等之酮類；3 - 甲氧基丁醇、3 - 甲基 - 3 - 甲氧基丁醇、1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇、1 - 乙氧基 - 2 - 丙醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3 - 甲氧基丙酸甲酯、3 - 乙氧基丙酸乙酯、乙酸 *tert* - 丁酯、丙酸 *tert* - 丁酯、丙二醇單 *tert* - 丁醚乙酸酯等酯類； $\gamma$  - 丁內酯等內酯類，該可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用，但不限定於上述溶劑。本發明中，該溶劑中較適合使用對光阻成份中之酸產生劑之溶解性最優異之二乙二醇二甲醚或 1 - 乙氧基 - 2 - 丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯及其混合溶劑。

有機溶劑之使用量係對於基礎聚合物 100 質量份時，使用 200 至 3,000 質量份，特別是以 400 至 2,500 質量份為更佳。

又，本發明之光阻材料中可含有 1 種或 2 種以上之鹼性化合物之含氮有機化合物。

含氮有機化合物可抑制因酸產生劑所產生之酸擴散至

光阻膜中之擴散速度的化合物。添加含氮有機化合物可抑制光阻膜中之酸之擴散速度，提高解像度，抑制曝光後之感度變化，或降低基板或環境之依存性，可提昇曝光寬容許度或圖型之外形等。

該含氮有機化合物例如有第一級、第二級、第三級之脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類等。

具體而言，第一級之脂肪族胺類例如有氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、*sec*-丁胺、*tert*-丁胺、戊胺、*tert*-戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四乙撐戊胺等；第二級之脂肪族胺類例如有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二*sec*-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、二月桂胺、二-十六烷胺、*N,N*-二甲基甲撐二胺、*N,N*-二甲基乙二胺、*N,N*-二甲基四乙撐戊胺等；第三級之脂肪族胺類例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三*sec*-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、三月桂胺、三-十六烷胺、*N,N,N',N'*-四甲基甲二胺、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺、*N,N,N',N'*-四甲基四乙撐戊胺等。

又，混合胺類例如有二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苯甲胺、苯乙胺、苯甲基二甲胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例有苯胺衍生物（例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲胺等）、二苯基（對甲苯基）胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、萘胺、二胺基萘、吡咯衍生物（例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如噁唑、異噁唑等）、噻唑衍生物（例如噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等）、吡啶衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯烷衍生物（例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-（1-丁基戊基）吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、4-吡咯烷基吡啶、2-（1-乙基丙基）吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等）、噻嗪衍生物、噻啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡

唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物（例如喹啉、3-喹啉脒等）、異喹啉衍生物、噁啉衍生物、喹啉衍生物、喹啶衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、咪唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍生物、鳥苷衍生物、脲嘧啶衍生物、脲嗪衍生物等。

又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物（例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸、白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙氨酸）等；具有磺醯基之含氮化合物例如 3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎂等；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛

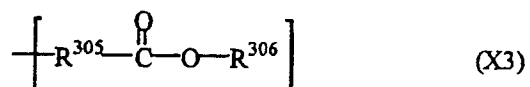
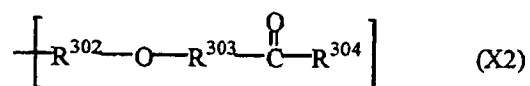
尼啉、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等。醯胺衍生物例如甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺、1-環己基吡咯烷酮等。醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。胺基甲酸酯類例如有 N-tert-丁氧基羰基-N,N-二環己基胺、N-tert-丁氧基羰基苯並咪唑、噁唑烷酮。

例如下述通式 (B) - 1 所示之含氮有機化合物。



(式中，n 為 1、2 或 3。側鏈 X 可相同或不同，可以下述通式 (X1) ~ (X3) 所示。側鏈 Y 可為相同或不同之氫原子或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1 至 20 的烷基，可含有醚基或羥基。X 彼此可鍵結形成環)。

【化 4 9】



上述通式 (X1) 至 (X3) 中， $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$  為碳

數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基； $R^{301}$ 、 $R^{304}$  為氫原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個之羥基、醚基、酯基、內酯環。

$R^{303}$  為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基， $R^{306}$  為碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基、內酯環。

上述通式 (B) - 1 表示之化合物，具體例如三 (2-甲氧甲氧乙基) 胺、三 {2- (2-甲氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (2-甲氧乙氧甲氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-甲氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-乙氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-乙氧丙氧基) 乙基} 胺、三 [2- {2- (2-羥基乙氧基) 乙氧基} 乙基] 胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜二環 [8,8,8] 二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜二環 [8,5,5] 二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜二環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、三 (2-甲醯氧乙基) 胺、三 (2-乙醯氧乙基) 胺、三 (2-丙醯氧乙基) 胺、三 (2-丁醯氧乙基) 胺、三 (2-異丁醯氧乙基) 胺、三 (2-戊醯氧乙基) 胺、三 (2-己醯氧乙基) 胺、N,N-雙 (2-乙醯氧乙基) 2- (乙醯氧乙醯氧基) 乙胺、三 (2-甲氧羰氧乙基) 胺、三 (2-tert-丁氧羰氧乙基) 胺、三 [2- (2-氧代丙氧基) 乙基] 胺、三 [2- (甲氧羰甲基) 氧乙基] 胺、三 [2- (tert-丁氧羰甲基氧基) 乙基] 胺、三 [2- (環己基氧基羰甲基氧基) 乙基] 胺、三

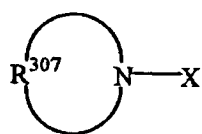


(2-甲氧羰乙基)胺、三(2-乙氧基羰乙基)胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-羥基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-乙醯氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-[ (甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[ (甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-氧代丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-氧代丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(四氫糠氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(四氫糠氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-[2-(氧代四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[ (2-氧代四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(4-甲醯氧基丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(2-甲醯氧乙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲氧乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N-(2-羥乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-羥乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]

胺、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(3-羥基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-甲氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(2-甲氧乙氧羰基)乙基]胺、N-甲基雙(2-乙醯氧乙基)胺、N-乙基雙(2-乙醯氧乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰氧基)乙基]胺、N-乙基雙[2-(tert-丁氧羰氧基)乙基]胺、三(甲氧羰甲基)胺、三(乙氧羰甲基)胺、N-丁基雙(甲氧羰甲基)胺、N-己基雙(甲氧羰甲基)胺、β-(二乙胺基)-δ-戊內醯胺。

例如具有下述通式(B)-2所示環狀結構之含氮有機化合物。

【化50】



(B)-2

(上述式中，X係如上所述， $R^{307}$ 係碳數2至20之直鏈狀或分支狀之伸烷基，可含有1個或多數個羰基、醚基、酯基或硫醚)。

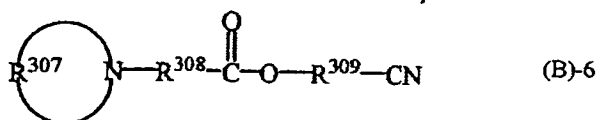
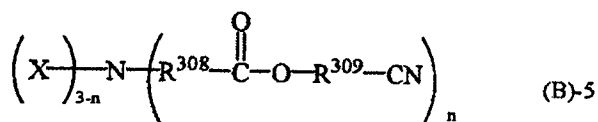
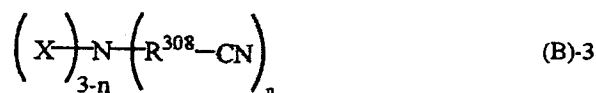
上述式(B)-2之具體例有1-[2-(甲氧甲氧基)乙基]吡咯烷、1-[2-(甲氧甲氧基)乙基]哌啶、4-[2-(甲氧甲氧基)乙基]嗎啉、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯烷、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧

基]乙基]哌啶、4-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]嗎啉、乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、乙酸 2-哌啶基乙酯、乙酸 2-嗎啉基乙酯、甲酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、丙酸 2-哌啶基乙酯、乙醯氧乙酸 2-嗎啉基乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、4-[2-(甲氧羰氧基)乙基]嗎啉、1-[2-(tert-丁氧羰氧基)乙基]哌啶、4-[2-(2-甲氧乙氧羰氧基)乙基]嗎啉、3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3-(硫基嗎啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-羥乙酯、3-嗎啉基丙酸 2-乙醯氧乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-氧代四氫呋喃-3-酯、3-嗎啉基丙酸四氫糠酯、3-哌啶基丙酸縮水甘油酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸環己酯、 $\alpha$ -(1-吡咯烷基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -哌啶基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -嗎啉基- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯烷基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯烷基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-(2-甲氧乙氧基)乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]乙酸 2-嗎啉基乙酯、己酸 2-嗎啉基乙酯、辛酸 2-嗎啉基乙酯、癸酸 2-嗎啉基乙酯、月桂酸 2-嗎啉基乙酯、十四酸 2-嗎啉基

乙酯、十六酸 2-嗎啉基乙酯、十八酸 2-嗎啉基乙酯。

例如含有下述通式 (B) - 3 至 (B) - 6 所示氰基之含氮有機化合物。

【化 5 1】



(上式中 X、R<sup>307</sup>、n 係與上述內容相同，R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup> 係為相同或不同之碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基)

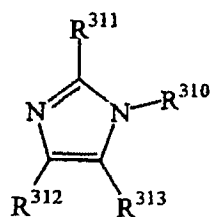
上述通式 (B) - 3 至 (B) - 6 所示含有氰基之含氮有機化合物的具體例如 3-(二乙氨基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-氨基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-氨基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-氨基丙腈、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-氨基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)-3-氨基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-氨基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-氨基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-氨基丙腈、N-

(2-氰乙基) - N - (2-羥乙基) - 3-胺基丙腈、N -  
 (2-乙醯氧乙基) - N - (2-氰乙基) - 3-胺基丙腈、  
 N - (2-氰乙基) - N - (2-甲醯氧乙基) - 3-胺基丙  
 腈、N - (2-氰乙基) - N - (2-甲氧乙基) - 3-胺基  
 丙腈、N - (2-氰乙基) - N - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基]  
 - 3-胺基丙腈、N - (2-氰乙基) - N - (3-羥基 - 1  
 - 丙基) - 3-胺基丙腈、N - (3-乙醯基 - 1-丙基) -  
 N - (2-氰乙基) - 3-胺基丙腈、N - (2-氰乙基) -  
 N - (3-甲醯氧基 - 1-丙基) - 3-胺基丙腈、N - (2  
 - 氰乙基) - N - 四氫糠基 - 3-胺基丙腈、N,N-雙(2-  
 氰乙基) - 3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N,N-雙(2-  
 羥乙基) 胺基乙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基) 胺基乙腈  
 、N,N-雙(2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N,N-雙(2-甲  
 氧乙基) 胺基乙腈、N,N-雙[2 - (甲氧甲氧基) 乙基]胺  
 基乙腈、N-氰甲基 - N - (2-甲氧乙基) - 3-胺基丙  
 酸甲酯、N-氰甲基 - N - (2-羥乙基) - 3-胺基丙酸  
 甲酯、N - (2-乙醯氧乙基) - N - 氰甲基 - 3-胺基丙  
 酸甲酯、N-氰甲基 - N - (2-羥乙基) 胺基乙腈、N -  
 (2-乙醯氧乙基) - N - (氰甲基) 胺基乙腈、N-氰甲  
 基 - N - (2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N-氰甲基 - N -  
 (2-甲氧乙基) 胺基乙腈、N-氰甲基 - N - [2 - (甲氧  
 甲氧基) 乙基]胺基乙腈、N - (氰甲基) - N - (3-羥基  
 - 1-丙基) 胺基乙腈、N - (3-乙醯氧基 - 1-丙基) -  
 N - (氰甲基) 胺基乙腈、N-氰甲基 - N - (3-甲醯氧

基-1-丙基)胺基乙腈、N,N-雙(氰甲基)胺基乙腈、1-吡咯烷基丙腈、1-哌啶基丙腈、4-嗎啉基丙腈、1-吡咯烷乙腈、1-哌啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰甲酯、3-二乙胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、1-吡咯烷丙酸氰甲酯、1-哌啶丙酸氰甲酯、4-嗎啉丙酸氰甲酯、1-吡咯烷丙酸(2-氰乙基)酯、1-哌啶丙酸(2-氰乙基)酯、4-嗎啉丙酸(2-氰乙基)酯。

又，例如具有下述通式(B)-7所示咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化52】



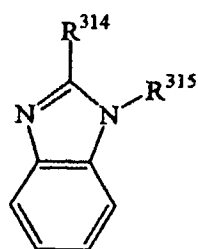
(B)-7

(上述式中， $R^{310}$  為具有碳數 2 至 20 之直鏈、支鏈或

環狀之極性官能基的烷基，極性官能基係含有 1 個或多數個羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基、縮醛基。R<sup>311</sup>、R<sup>312</sup> 及 R<sup>313</sup> 為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基)。

又，例如具有下述通式 (B) - 8 所示苯咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化 5 3】

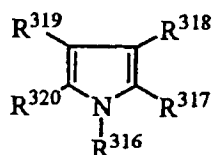


(B)-8

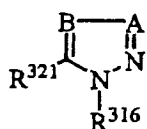
(上述式中，R<sup>314</sup> 為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基。R<sup>315</sup> 為具有碳數 1 至 20 之直鏈、支鏈或環狀之極性官能基之烷基，含有一個以上作為極性官能基之酯基、縮醛基、氰基，另外也可含有至少一個以上之羥基、羰基、醚基、硫基、碳酸酯基)。

又，例如具有下述通式 (B) - 9 及 (B) - 10 所示之極性官能基之含氮環化合物。

【化 5 4】



(B)-9

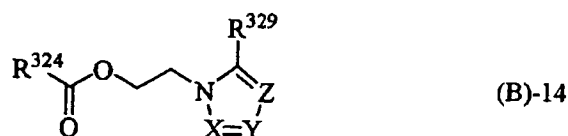
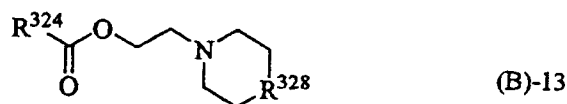
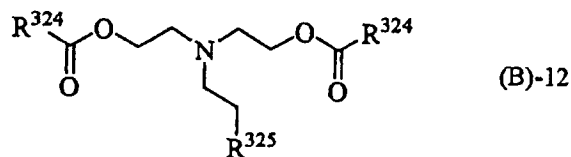
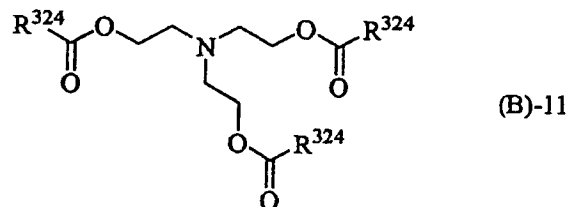


(B)-10

(上述式中，A 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{322}$ ；B 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{323}$ ； $\text{R}^{316}$  為具有碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之極性官能基的烷基，極性官能基為含有一個以上之羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基或縮醛基， $\text{R}^{317}$ 、 $\text{R}^{318}$ 、 $\text{R}^{319}$ 、 $\text{R}^{320}$  係氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基，或  $\text{R}^{317}$  與  $\text{R}^{318}$ 、 $\text{R}^{319}$  與  $\text{R}^{320}$  分別鍵結可形成苯環、萘環或吡啶環。 $\text{R}^{321}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。 $\text{R}^{322}$ 、 $\text{R}^{323}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。 $\text{R}^{321}$  與  $\text{R}^{323}$  鍵結可形成苯環或萘環)。

又，例如具有下述通式 (B) - 11 ~ (B) - 14 所示芳香族羧酸酯結構之含氮有機化合物。

## 【化 5 5】



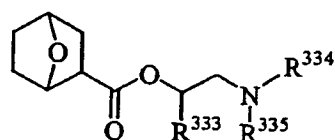
(式中  $\text{R}^{324}$  為碳數 6 至 20 之芳基或碳數 4~20 之雜芳基



，氫原子之一部份或全部可被鹵原子、碳數 1~20 之直鏈、分支狀或環狀之烷基、碳數 6 至 20 之芳基、碳數 7 至 20 之芳烷基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 1~10 之醯氧基、或碳數 1~10 之烷硫基取代。R<sup>325</sup> 為 CO<sub>2</sub>R<sup>326</sup>、OR<sup>327</sup> 或氰基。R<sup>326</sup> 一部份之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基。R<sup>327</sup> 為一部份之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基或醯基。R<sup>328</sup> 為單鍵、伸甲基、伸乙基、硫原子或 -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>- 基。n=0、1、2、3 或 4。R<sup>329</sup> 為氫原子、甲基、乙基或苯基。X 為氮原子或 CR<sup>330</sup>。Y 為氮原子或 CR<sup>331</sup>。Z 為氮原子或 CR<sup>332</sup>。R<sup>330</sup>、R<sup>331</sup>、R<sup>332</sup> 係各自獨立為氫原子、甲基或苯基，或 R<sup>330</sup> 與 R<sup>331</sup> 或 R<sup>331</sup> 與 R<sup>332</sup> 鍵結可形成碳數 6~20 之芳香環或碳數 2~20 之雜芳香環)。

又，例如具有下述通式 (B)-15 所示 7-氧雜降冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物。

【化 5 6】



(B)-15

(上述式中，R<sup>333</sup> 為氫或碳數 1~10 之直鏈、分支狀或環狀之烷基。R<sup>334</sup> 與 R<sup>335</sup> 係各自獨立之可含有一個或多數個醚基、羰基、酯基、醇、硫醚、腓、胺、亞胺、醯胺等之極性官能基之碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子所取代。

$R^{334}$  與  $R^{335}$  相互鍵結可形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環)。

含氮有機化合物之添加量係對於全基礎聚合物 100 質量份時，添加 0.001~2 質量份，特佳為 0.01~1 質量份。添加量為 0.001 質量份以上時，可得到充分之添加效果，為 2 質量份以下時，則可減少感度降低之疑慮。

本發明之光阻材料中，除上述成份外，可添加任意成份之提高塗佈性所常用之界面活性劑。任意成份之添加量係不影響本發明效果之範圍內的一般添加量。

界面活性劑以非離子性界面活性劑為佳，例如全氟烷基聚環氧乙烷乙醇、氟化烷酯、全氟烷基胺氧化物、全氟烷基 EO 加成物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如有 Florade 「FC-430」、 「FC-431」（住友 3M（股）製）、Surfuron 「S-141」、 「S-145」、 「KH-10」、 「KH-20」、 「KH-30」、 「KH-40」（旭硝子（股）製）、Unidye 「DS-401」、 「DS-403」、 「DS-451」（大金工業（股）製）、Megafac 「F-8151」（大日本油墨工業（股）製）、 「X-70-092」、 「X-70-093」（信越化學工業（股）製）等。較佳為 Florade 「FC-430」（住友 3M（股）製）、 「KH-20」、 「KH-30」（旭硝子（股）製）、 「X-70-093」（信越化學工業（股）製）。

本發明之光阻材料，必要時，可在添加任意成份之溶解抑制劑、羧酸化合物、炔醇衍生物等其他成份。又，任

意成份之添加量係不影響本發明效果之範圍內的一般添加量。

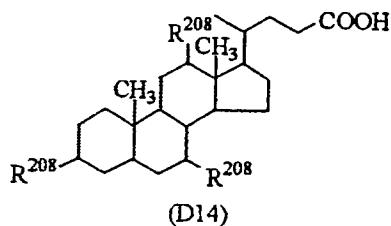
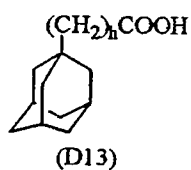
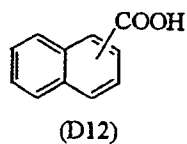
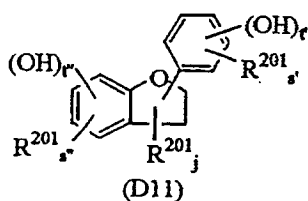
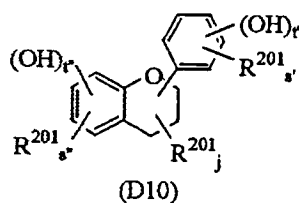
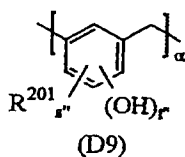
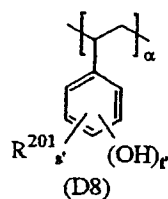
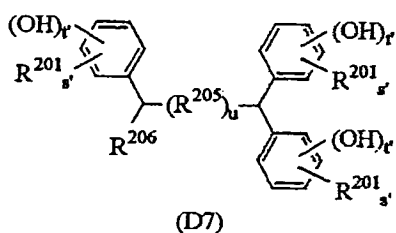
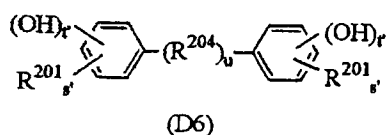
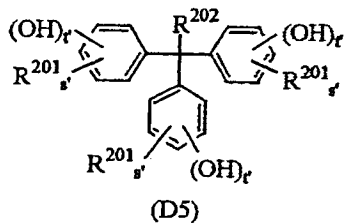
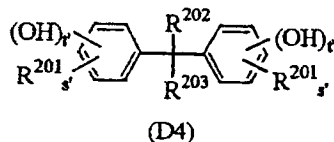
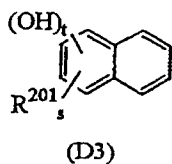
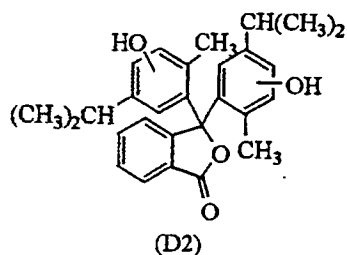
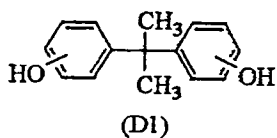
可添加於本發明之光阻材料之溶解抑制劑，例如可添加重量平均分子量為 100~1,000，較佳為 150~800，且分子內具有 2 個以上酚性羥之化合物，且該酚性羥基之氫原子被酸不穩定基以全體平均之 0~100 莫耳%之比例取代所得之化合物，或分子內具有羧基之化合物，且該羧基之氫原子被酸不穩定基以全體平均之 50~100 莫耳%之比例取代所得之化合物。

又，酚性羥基中氫原子被酸不穩定基取代之取代率，以平均而言為酚性羥基全體之 0 莫耳%以上，較佳為 30 莫耳%以上，其上限為 100 莫耳%，更佳為 80 莫耳%。羧基中氫原子被酸不穩定基取代之取代率，以平均而言為羧基全體之 50 莫耳%以上，較佳為 70 莫耳%以上，其上限為 100 莫耳%。

此情形中，該具有 2 個以上酚性羥基之化合物或具有羧基之化合物，例如下述式 (D1) ~ (D14) 所示者為佳。

。

【化57】



上述式中， $R^{201}$  與  $R^{202}$  分別為氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，例如，氫原子、甲基、

乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基等。

$R^{203}$ ，為氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，或  $-(R^{207})_hCOOH$ （式中， $R^{207}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。h 為 0 或 1），例如，與  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  為相同之內容，或  $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 。

$R^{204}$  為  $-(CH_2)_i-$ （ $i=2\sim 10$ ）、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫黃原子，例如，伸乙基、伸苯基、羰基、磺醯基、氧原子、硫原子等。

$R^{205}$  為碳數 1~10 之伸烷基、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子，例如，伸甲基，或與  $R^{204}$  為相同之內容。

$R^{206}$  為氫原子、碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基，或分別被羥基所取代之苯基或萘基，例如，氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基、分別被羥基所取代之苯基、萘基等。

$R^{208}$  為氫原子或羥基。

j 為 0~5 之整數。u、h 為 0 或 1。s、t、s'、t'、s''、t'' 分別滿足  $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ ，且為各酚骨架中至少具有 1 個羥基之數。 $\alpha$  為式 (D8)、(D9) 之化合物的重量平均分子量為 100~1,000 之數。

溶解抑制劑之酸不穩定基，可使用各種樣式，具體而言，例如前述通式 (L1)~(L4) 所示之基、碳數 4~20 之三級烷基、各烷基之碳數分別為 1~6 之三烷基矽烷基、碳數 4~20 之氧代烷基等。又，各別之基之具體例，例

如與先前之說明為相同之內容。

上述溶解抑制劑之添加量，相對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份為 0~50 質量份，較佳為 0~40 質量份，更佳為 0~30 質量份，其可單獨或將 2 種以上混合使用。添加量為 50 質量份以下時，將可減低圖型之膜產生削減，使解像度降低之疑慮。

又，上述溶解抑制劑，相對於具有酚性羥基或羧基之化合物，可使用有機化學性處方，以導入酸不穩定基之方式予以合成。

可添加於本發明之光阻材料之羧酸化合物，例如可使用由下述 [I 群] 及 [II 群] 所選出之 1 種或 2 種以上之化合物，但並非受上述例示所限定。添加本成份時，可提高光阻之 PED (Post Exposure Delay) 安定性，而改善氮化膜基板上之邊緣凹凸現象。

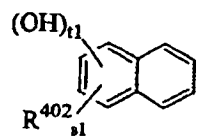
#### [I 群]

下述通式 (A1) ~ (A10) 所示之化合物的酚性羥基中，氫原子之一部份或全部被  $-R^{401}-COOH$  ( $R^{401}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基) 所取代，且分子中之酚性羥基 (C) 與  $\equiv C-COOH$  所示之基 (D) 之莫耳比為  $C / (C + D) = 0.1 \sim 1.0$  之化合物。

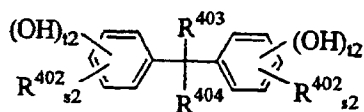
#### [II 群]

下述通式 (A11) ~ (A15) 所示之化合物。

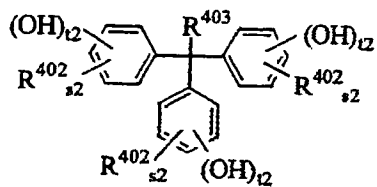
## 【化58】



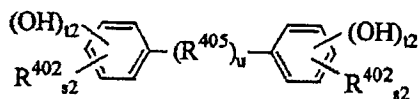
(A1)



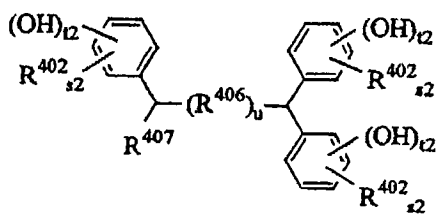
(A2)



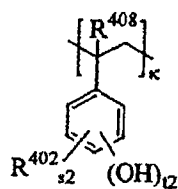
(A3)



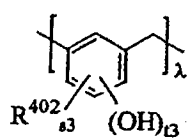
(A4)



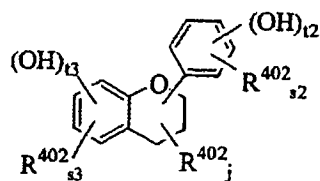
(A5)



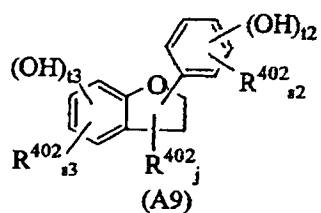
(A6)



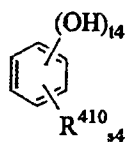
(A7)



(A8)

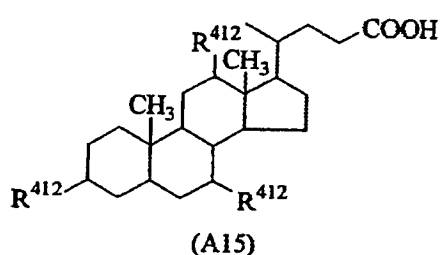
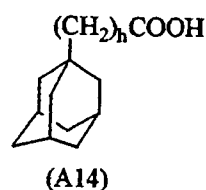
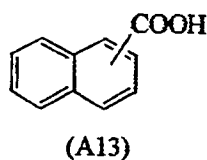
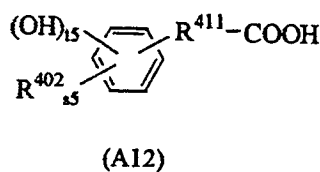
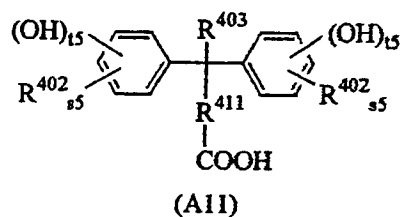


(A9)



(A10)

【化59】



上述式中， $R^{408}$  為氫原子或甲基。

$R^{402}$ 、 $R^{403}$  分別為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基。 $R^{404}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，或  $-(R^{409})_h-COOR'$  基（ $R'$  為氫原子或  $-R^{409}-COOH$ ）。

$R^{405}$  為  $-(CH_2)_i-$ （ $i=2\sim 10$ ）、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子。

$R^{406}$  為碳數 1~10 之伸烷基、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子。

$R^{407}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基、分別被羥基所取代之苯基或萘基。

$R^{409}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

$R^{410}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基



或烯基或  $-R^{411}-COOH$  基（式中， $R^{411}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基）。

$R^{412}$  為氫原子或羥基。

$j$  為 0~3 之數， $s_1$ 、 $t_1$ 、 $s_2$ 、 $t_2$ 、 $s_3$ 、 $t_3$ 、 $s_4$ 、 $t_4$ ，分別滿足  $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ ，且各苯基骨架中至少具有 1 個羥基之數。

$s_5$ 、 $t_5$  為滿足  $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ 、 $s_5 + t_5 = 5$  之數。

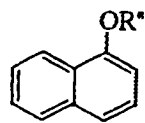
$u$  為滿足  $1 \leq u \leq 4$  之數， $h$  為滿足  $1 \leq h \leq 4$  之數。

$\kappa$  為式 (A6) 之化合物為重量平均分子量 1,000~5,000 之數。

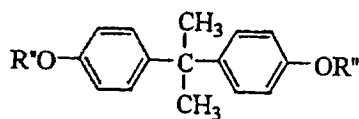
$\lambda$  為式 (A7) 之化合物為重量平均分子量 1,000~10,000 之數。

本成份，具體而言例如下述通式 (AI-1)~(AI-14) 及 (AII-1)~(AII-10) 所示之化合物，但並非受上述例示所限定。

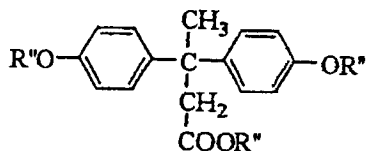
【化60】



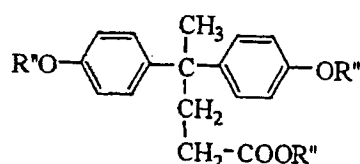
(AI-1)



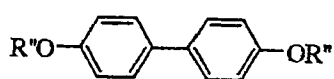
(AI-2)



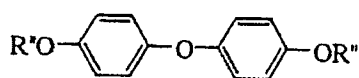
(AI-3)



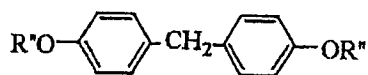
(AI-4)



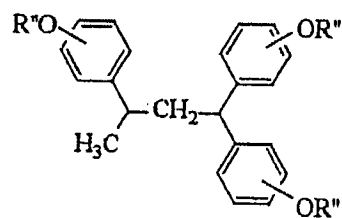
(AI-5)



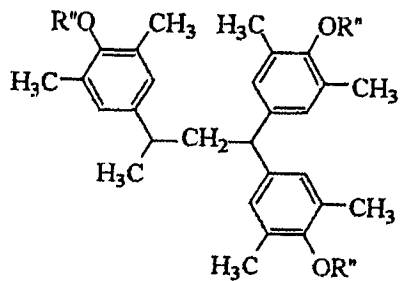
(AI-6)



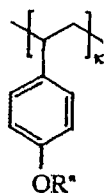
(AI-7)



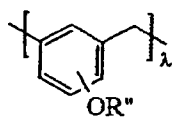
(AI-8)



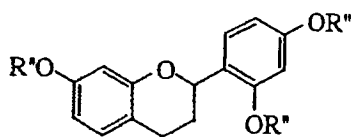
(AI-9)



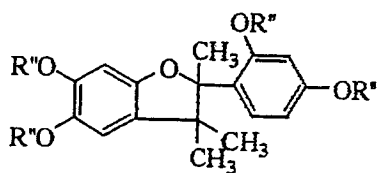
(AI-10)



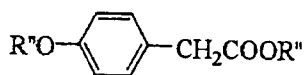
(AI-11)



(AI-12)

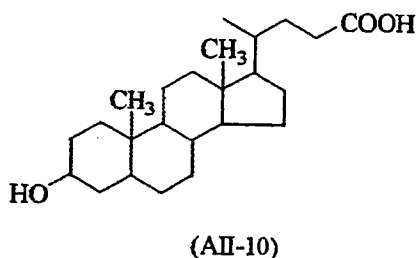
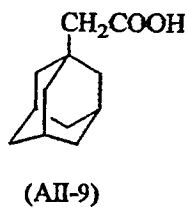
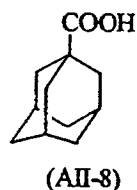
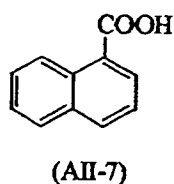
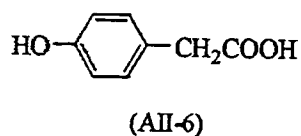
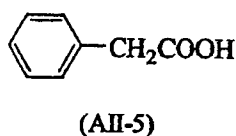
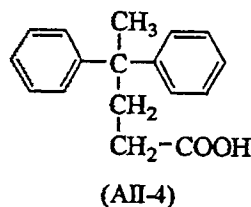
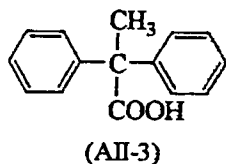
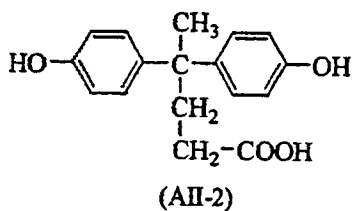
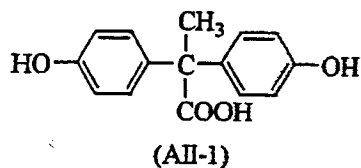


(AI-13)



(AI-14)

## 【化 6 1】

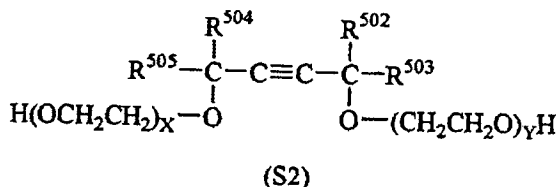
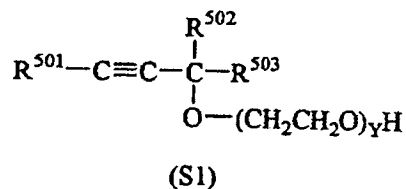


(上述式中，R''為氫原子或  $\text{CH}_2\text{COOH}$  基，各化合物中，R''之 10~100 莫耳% 為  $\text{CH}_2\text{COOH}$  基。κ 與 λ 具有與上述相同之意義)。

又，上述分子內具有  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$  所示之基的化合物之添加量，相對於基礎樹脂 100 質量份為 0~5 質量份，較佳為 0.1~5 質量份，更佳為 0.1~3 質量份，最佳為 0.1~2 質量份。為 5 質量份以下時，可降低光阻材料解像度降低之疑慮。

可添加於本發明之光阻材料之炔醇衍生物，較佳使用為例如下述通式（S1）、（S2）所示之內容。

【化62】



（上述式中， $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$  分別為氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，X、Y 為 0 或正數，且滿足下述數值。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ ）。

炔醇衍生物中，較佳者例如 Surfynol®61、Surfynol®82、Surfynol®104、Surfynol®104E、Surfynol®104H、Surfynol®104A、Surfynol®TG、Surfynol®PC、Surfynol®440、Surfynol®465、Surfynol®485（Air Products and Chemicals Inc. 製）、Surfynol®E1004（日信化學工業（股）製）等。

上述炔醇衍生物之添加量，於光阻材料 100 質量% 中為 0.01~2 質量%，更佳為 0.02~1 質量%。為 0.01 質量% 以上時，於塗佈性及保存安定性可得到充分之改善效果，於 2 質量% 以下時，可減少光阻材料解析性之降低。

本發明之光阻材料，於作為負型光阻用途時，必要時可添加交聯劑。交聯劑例如分子內具有二個以上之羥甲基、烷氧基甲基、環氧基或乙烯醚基的化合物等，取代甘脲衍生物、尿素衍生物、六（甲氧基甲基）三聚氰胺等為較

佳。

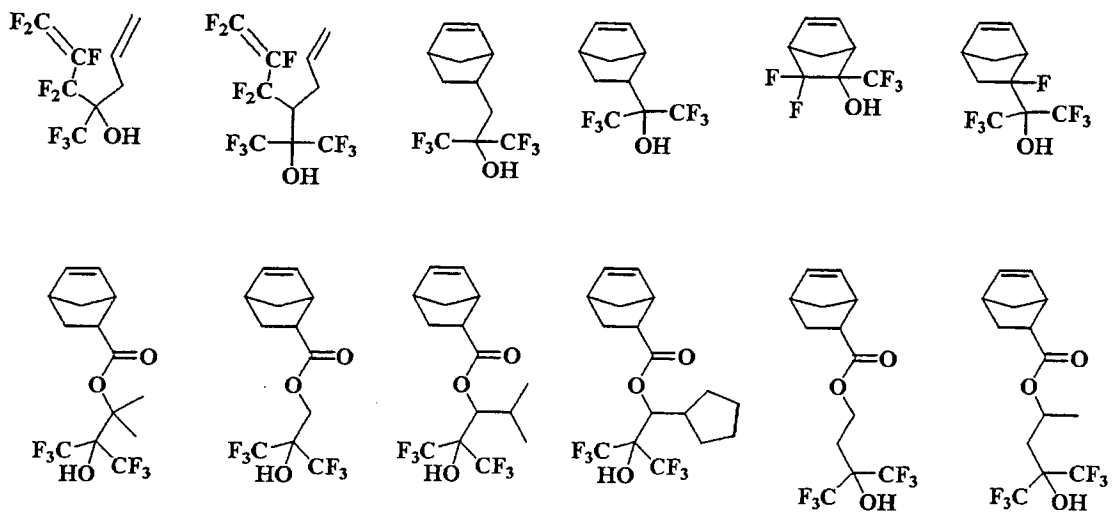
例如 N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺、四羥甲基取代甘脲類及如四甲氧基甲基甘脲之四烷氧基甲基取代甘脲類、取代及未取代雙羥甲基酚類、雙酚 A 等之酚性化合物與環氧氯丙烷等之縮合物。

特佳之交聯劑例如有 1,3,4,6-四甲氧基甲基甘脲等之 1,3,4,6-四烷氧基甲基甘脲或 1,3,4,6-四羥甲基甘脲、2,6-二羥甲基對甲酚、2,6-二羥甲基酚、2,2',6,6'-四羥甲基雙酚 A 及 1,4-雙[2-(2-羥丙基)]-苯、N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺等。添加量可為任意，但對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份時，添加 1~25 質量份，較佳為 5~20 質量份。其可單獨或併用兩種以上使用。

本發明之光阻材料，可使用採用浸潤式曝光之圖型形成方法，此時，以於光阻膜上形成保護膜，再於光阻膜與液體之間介由保護膜進行浸潤式曝光為佳，適用於本發明之光阻膜上之保護膜，例如以使用具有  $\alpha$  三氟甲基醇基作為鹼溶解性基之高分子化合物為基礎之鹼可溶型保護膜為佳。具有  $\alpha$  三氟甲基醇基之高分子化合物，其可使用與形成通式 (1)、(2) 中之重複單位 (b-1) 之單體為相同之單體經聚合而製得。又，為防止水之浸透，或提高後退接觸角等目的上，可使用與形成重複單位 (b-2) 之單體為相同之單體進行共聚合亦可。此外，例如可使用下述所列舉之  $\alpha$  三氟甲基醇基所得之具有鹼溶解性基之單體進行

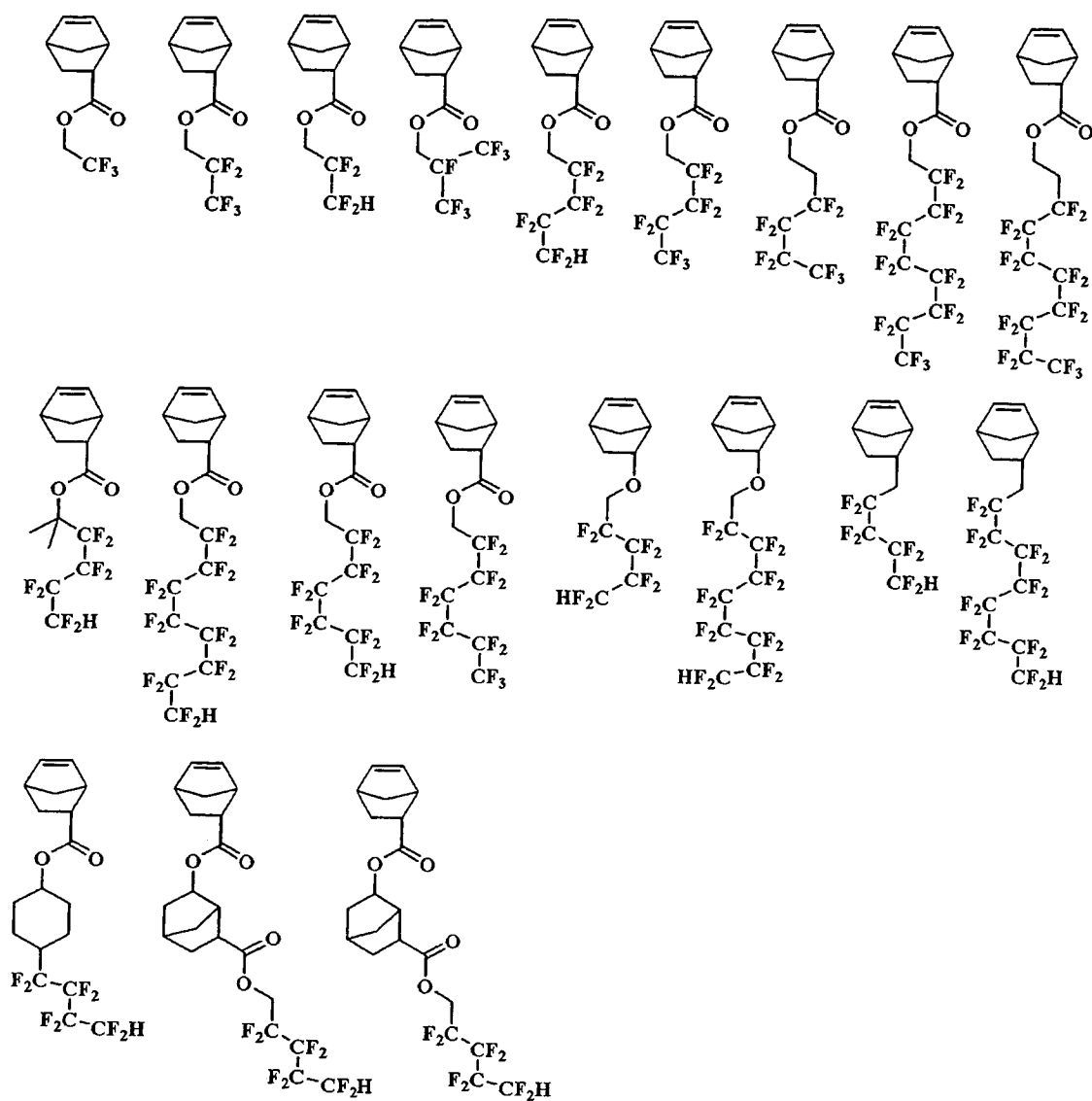
聚合亦可。

【化 6 3】

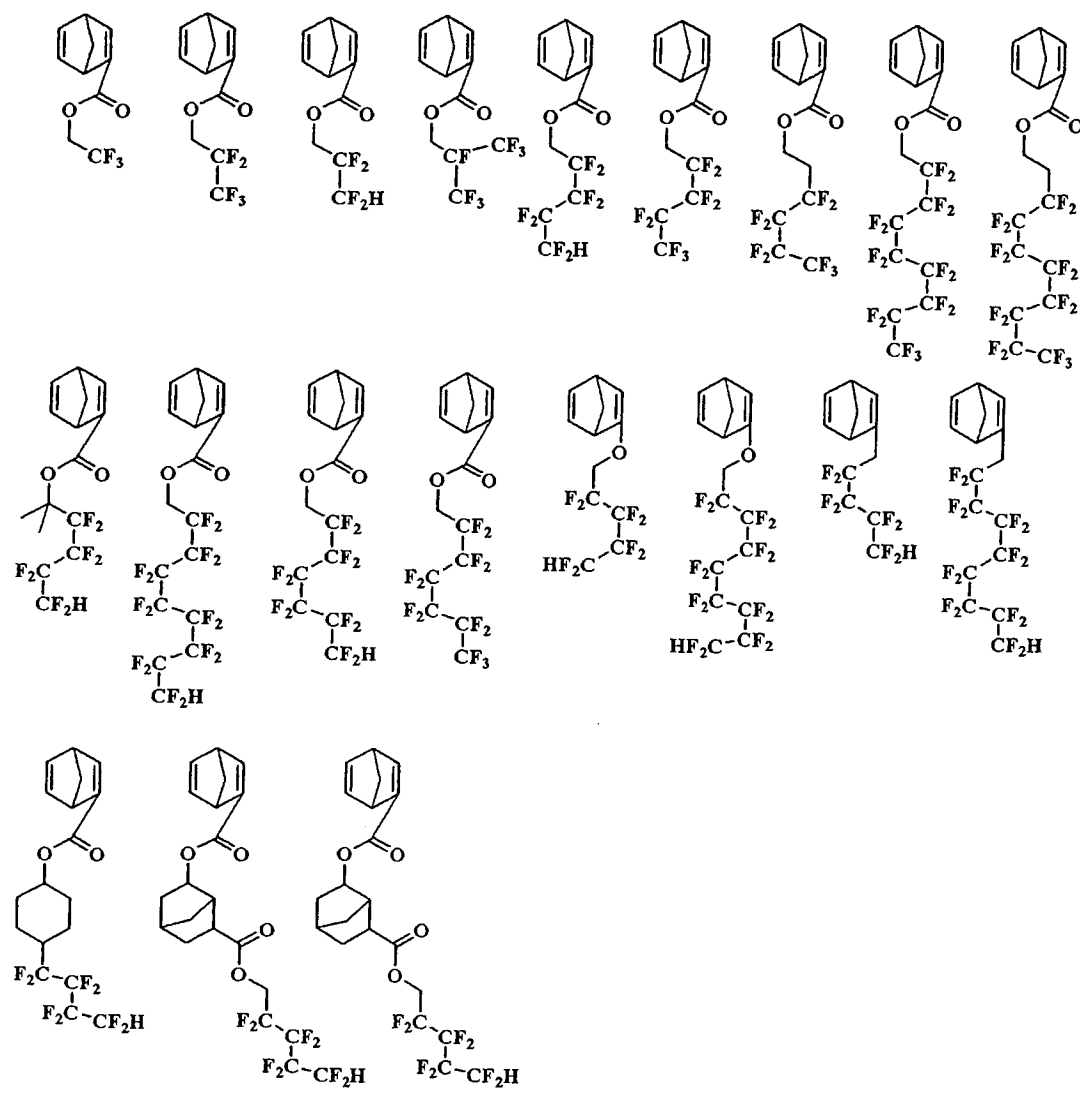


又，具有撥水性基之單體，可將下述所列舉之單體進行聚合亦可。

## 【化 6 4】

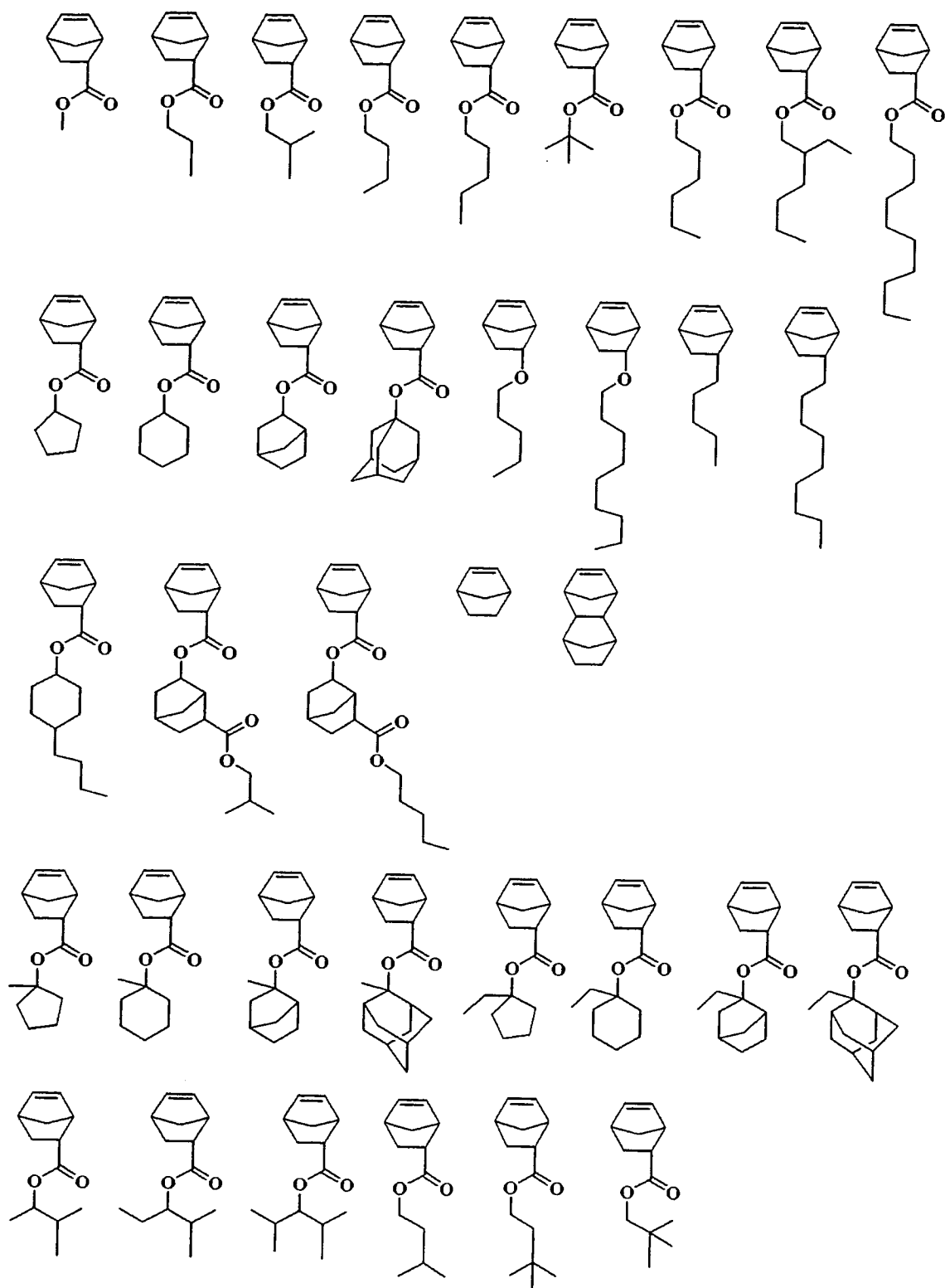


## 【化 6 5】

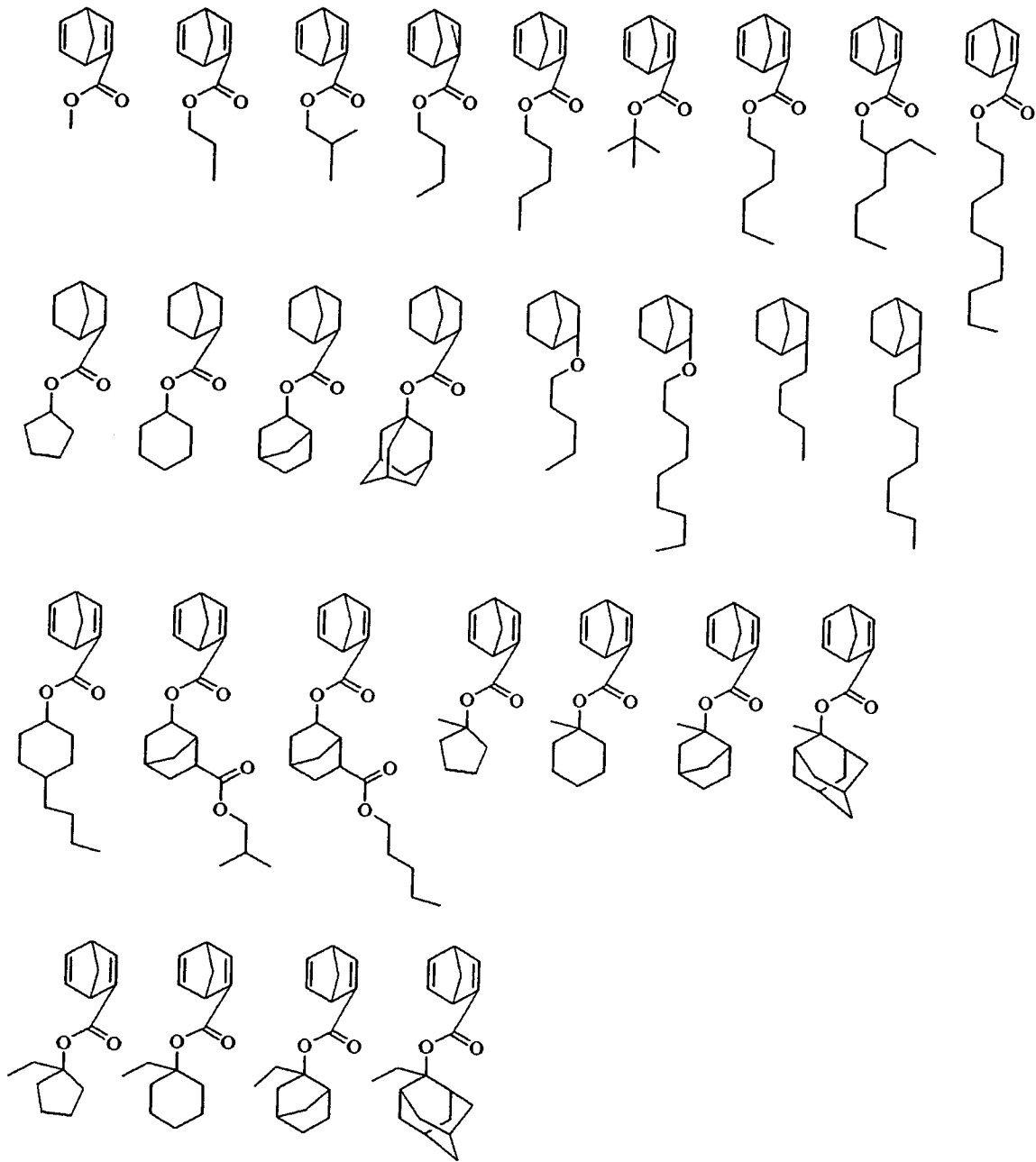




【化 6 6】



【化 6 7】



該情形中，以具有  $\alpha$  三氟甲基醇基之單體的使用比例為 A，以與形成 (b-2) 之重複單位的單體為相同之單體的使用比例為 B，以具有撥水性基之單體的使用比例為 C，且  $A + B + C = 100$  莫耳% 之情形中，A 為 10~100 莫耳%，特別是 30~100 莫耳%，B 為 0~90 莫耳%，特別是 0~70 莫耳%，C 為 0~90 莫耳%，特別是 0~70 莫耳%

(共) 聚合所得之高分子化合物作為保護膜材料為佳。

又，保護膜於 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨水溶液中之鹼溶解速度為 50nm/秒以上，較佳為 100nm/秒以上。重量平均分子量較佳使用者為 1,000~100,000 之範圍。

保護膜用之溶劑，並未有特別限定，其以可以溶解光阻層之溶劑為佳。例如，可作為光阻溶劑使用之環己酮、甲基-2-n-戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類，丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類，丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 tert-丁酯、丙酸 tert-丁酯、丙二醇單-tert-丁基醚乙酸酯等酯類為佳。

不會溶解光阻層之溶劑，例如碳數 4 以上之高級醇、甲苯、二甲苯、苯甲醚、己烷、環己烷、醚等非極性溶劑等。特別是碳數 4 以上之高級醇為較佳使用者，具體之例示如 1-丁基醇、2-丁基醇、異丁醇、tert-丁基醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、tert-戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇

、2,2'-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇、二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-n-戊醚、甲基環戊醚、甲基環己基醚等。

又，氟系之溶劑也不會溶解光阻層，故亦較適合使用。

該些氟取代之溶劑，於舉例說明時為，2-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、4-氟苯甲醚、2,3-二氟苯甲醚、2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、5,8-二氟-1,4-苯併二噁烷、2,3-二氟苄醇、1,3-二氟-2-丙醇、2',4'-二氟丙基酚、2,4-二氟甲苯、三氟乙醛乙基半縮醛、三氟乙醯胺、三氟乙醇、2,2,2-三氟乙基丁酯、乙基七氟丁酯、乙基七氟丁基乙酸酯、乙基六氟戊二酸基（glutaryl）甲酯、乙基-3-羥基-4,4,4-三氟丁酯、乙基-2-甲基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基五氟苯甲酸酯、乙基五氟丙酸酯、乙基五氟丙炔基乙酸酯、乙基全氟辛酸酯、乙基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基-4,4,4-三氟丁酯、乙基-4,4,4-三氟氯酯、乙基三氟磺酸酯、乙基-3-（三氟甲基）丁酯、乙基三氟丙酮酸酯（pyruvate）、S-乙基三氟乙酸酯、氟基環己烷、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁醇、1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛烷二酮、1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷-2,4-二酮、3,3,4,4,5,5,5-七氟

- 2 - 戊醇、3,3,4,4,5,5,5 - 七氟 - 2 - 戊酮、異丙基 - 4,4,4 - 三氟乙醯乙酸酯、甲基全氟十九烷酸酯、甲基全氟 ( 2 - 甲基 - 3 - 氧代己酸酯 )、甲基全氟壬酸酯、甲基全氟辛酸酯、甲基 - 2,3,3,3 - 四氟丙酸酯、甲基 - 三氟乙醯乙酸酯、1,1,1,2,2,6,6,6 - 八氟 - 2,4 - 己烷二酮、2,2,3,3,4,4,5,5 - 八氟 - 1 - 戊醇、1H,1H,2H,2H - 全氟 - 1 - 癸醇、全氟 ( 2,5 - 二甲基 - 3,6 - 二噁烷陰離子 ( Anionic ) ) 酸甲酯、2H - 全氟 - 5 - 甲基 - 3,6 - 二氧代壬烷、1H,1H,2H,3H,3H - 全氟壬烷 - 1,2 - 二醇、1H,1H,9H - 全氟 - 1 - 壬醇、1H,1H - 全氟辛醇、1H,1H,2H,2H - 全氟辛醇、2H - 全氟 - 5,8,11,14 - 四甲基 - 3,6,9,12,15 - 五氧代十八烷、全氟三丁基胺、全氟三己基胺、全氟 - 2,5,8 - 三甲基 - 3,6,9 - 三氧代十二烷酸甲酯、全氟三戊基胺、全氟三丙基胺、1H,1H,2H,3H,3H - 全氟十一烷 - 1,2 - 二醇、三氟丁醇 1,1,1 - 三氟 - 5 - 甲基 - 2,4 - 己烷二酮、1,1,1 - 三氟 - 2 - 丙醇、3,3,3 - 三氟 - 1 - 丙醇、1,1,1 - 三氟 - 2 - 丙基乙酸酯、全氟丁基四氫呋喃、全氟萘烷、全氟 ( 1,2 - 二甲基環己烷 )、全氟 ( 1,3 - 二甲基環己烷 )、丙二醇三氟甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚三氟甲基乙酸酯、三氟甲基乙酸丁酯、3 - 三氟甲氧基丙酸甲酯、全氟環己酮、丙二醇三氟甲基醚、三氟乙酸丁酯、1,1,1 - 三氟 - 5,5 - 二甲基 - 2,4 - 己烷二酮、1,1,1,3,3,3 - 六氟 - 2 - 丙醇、1,1,1,3,3,3 - 六氟 - 2 - 甲基 - 2 - 丙醇、2,2,3,4,4,4 - 六氟 - 1 - 丁醇、2 - 三氟甲基

— 2 — 丙醇 — 2,2,3,3 — 四氟 — 1 — 丙醇、3,3,3 — 三氟 — 1 — 丙醇、4,4,4 — 三氟 — 1 — 丁醇等，此些可單獨使用 1 種或將 2 種以上混合使用，但並非限定於此。

本發明，為包含將上述光阻材料塗佈於基板上之步驟，與加熱處理後，以高能量線曝光之步驟，與使用顯影液進行顯影之步驟為特徵之圖型形成方法。此時，高能量線以波長 180~250nm 之範圍內者為佳。

使用前述高能量線進行曝光之步驟，可使用介由液體進行曝光之浸潤式曝光 (Immersion) 之方式進行，例如，使用 180~250nm 範圍之曝光波長，於塗佈前述光阻材料之基板與投影透鏡之間插入液體，並介由該液體對前述基板進行曝光。此時，浸潤式曝光所使用之液體例如為水等。

使用本發明之光阻材料形成圖型時，可採用公知微影技術等。

例如以旋轉塗佈法在製造積體電路用之基板 (Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 低介電率膜等) 上，將光阻材料塗佈成膜厚為 10~200nm，將此置於加熱板上，以 50~150℃ 之溫度預燒焙 1~10 分鐘，較佳為 60~140℃ 預燒焙 1~5 分鐘以形成預燒焙光阻圖型。

經由於積體電路製造用基板與光阻之間設置抗反射膜，可抑制基板之反射。抗反射膜例如可使用非晶質碳或 SiON 等無機膜，或以旋轉塗佈法成膜之有機膜等，又以後者更廣泛地被利用。

浸潤式曝光時之投影透鏡的 NA 超過 1 時，因光線對於光阻及抗反射膜之入射角增大，故使用以往型之 1 層抗反射膜將不容易進行反射控制，而有 2 層抗反射膜之提案。又，因伴隨光阻膜之薄膜化將會降低蝕刻之寬容度，故亦有提出於光阻之下層形成包含矽之膜，再於其下之積體電路製造用之基板上形成碳密度較高之下層膜所得之 3 層製程之提案。

如上所述，光阻下之膜可以各種各樣方式形成多層膜。

光阻膜形成後，光阻層之上方可使用旋轉塗佈法等將非水溶性且鹼可溶性之光阻保護膜材料形成成膜。膜厚以 10~500nm 之範圍為佳。曝光方法可於光阻保護膜與投影透鏡之間充滿空氣或氮氣等氣體之方式下進行乾曝光亦可，或於光阻保護膜與投影透鏡間充滿液體下進行浸潤式曝光亦可。浸潤式曝光較佳為使用水。浸潤式曝光中，為防止水捲入晶圓裏面，或防止基板溶出等狀態時，於晶圓邊緣 (edge) 或其裏面是否洗淨，及其洗滌方法等皆為重要之事項。例如光阻保護膜於旋轉塗佈後，於 40~130℃ 之範圍內進行 10~300 秒鐘之燒焙以使溶劑揮發。光阻膜，或乾曝光之情形中，可於旋轉塗佈時進行邊緣洗淨，但於浸潤式曝光之情形中，於親水性較高之基板面接觸水，使邊緣部份之基板面殘留有水時，則為不佳之狀態。因此，於光阻保護膜進行旋轉塗佈時則有提出不進行邊緣洗淨之方法等。

曝光後，進行曝光後燒焙（PEB），並以鹼顯影液進行 10~300 秒間之顯影。鹼顯影液一般為廣泛地使用 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨水溶液。於 PEB 前，常會有光阻膜上殘留水份之情形。於殘留水份之狀態下進行 PEB 時，水份將會醃出光阻中之酸，而無法形成圖型。為於 PEB 前將保護膜上之水份完全去除，一般必須於 PEB 前進行旋轉乾燥，使膜表面以乾燥空氣或氮氣吹拂，或於曝光後使用後吸除處理將膜上之水份予以乾燥或回收。

如上所述般，使用本發明之光阻材料所形成之光阻膜，不容易對保護膜形成混合層，且顯影後因具有較高親水性故不會發生稱為團塊 (blob) 之殘渣等缺陷。

遮罩基板用之光阻材料，例如主要使用線性酚醛、羥基苯乙醯作為基礎之樹脂。此些樹脂之羥基被酸不穩定基所取代者為正型，添加交聯劑者為作為負型使用。亦可使用羥基苯乙烯與（甲基）丙烯酸衍生物、苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘、羥基乙烯基萘、羥基乙烯基蒽、茛、羥基茛、茛烯、降冰片烷二烯類經共聚合所得之聚合物作為基礎。

作為遮罩基板用光阻膜使用時，可在  $\text{SiO}_2$ 、Cr、CrO、CrN、MoSi 等之遮罩基板 (Mask Blanks) 上塗佈光阻，以使其形成光阻膜。於光阻與遮罩基板之間形成 SOG 膜與有機下層膜，而形成三層構造亦可。

形成光阻膜後，使用電子束描繪機於真空中以電子束進行曝光。曝光後，進行 Post · Exposure · Back (PEB)



，以鹼顯影液進行 10～300 秒間之顯影。

### 【實施方式】

#### [實施例]

以下，將以實施例及比較例對本發明作具體之說明，但本發明並不受下述實施例所限制。

#### ( 高分子化合物之製作 )

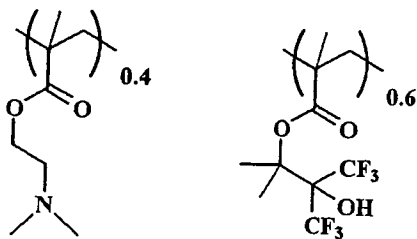
添加於光阻材料之高分子化合物（高分子添加劑），可將各個單體組合於異丙醇溶劑下進行共聚合反應，於己烷中結晶，再使用己烷重複洗淨後，經單離、乾燥而製得以下所示組成之高分子化合物。所得高分子化合物之組成內容為使用  $^1\text{H-NMR}$ ，分子量及分散度則使用凝膠滲透色層分析法予以確認。

聚合物 1 (Polymer 1)

分子量 (Mw) = 7, 900

分散度 (Mw/Mn) = 1. 70

【化 6 8】



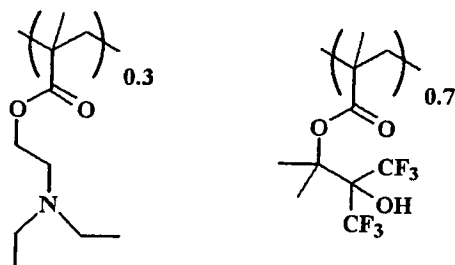
Polymer 1

聚合物 2 (P o l y m e r 2)

分子量 (Mw) = 8, 3 0 0

分散度 (Mw/Mn) = 1. 7 2

【化 6 9】



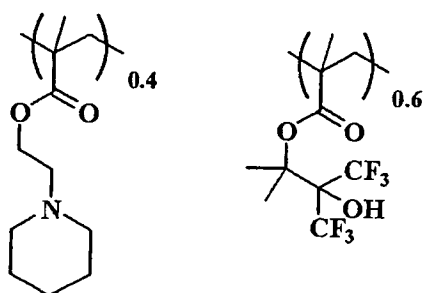
Polymer 2

聚合物 3 (P o l y m e r 3)

分子量 (Mw) = 6, 5 0 0

分散度 (Mw/Mn) = 1. 7 9

【化 7 0】



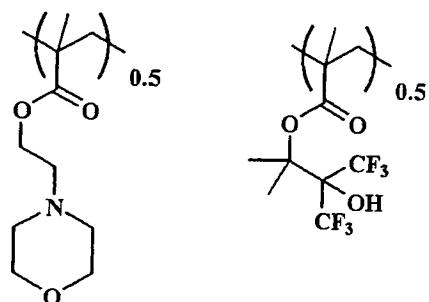
Polymer 3

聚合物 4 (P o l y m e r 4)

分子量 (Mw) = 5, 1 0 0

分散度 (Mw/Mn) = 1. 8 9

【化 7 1】



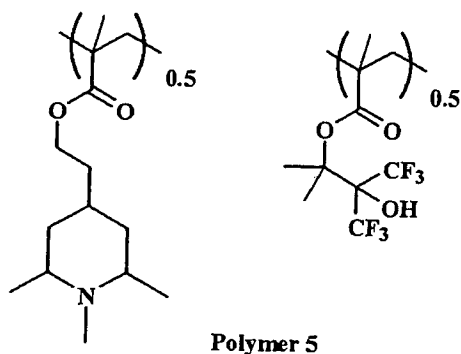
Polymer 4

聚合物 5 (Polymer 5)

分子量 (Mw) = 10,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.85

【化 7 2】

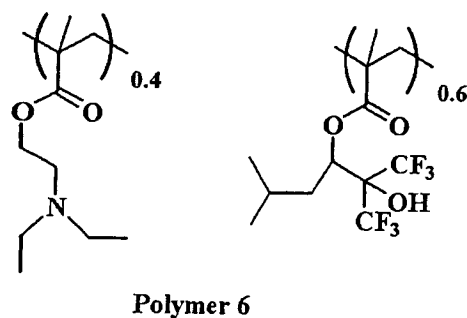


聚合物 6 (Polymer 6)

分子量 (Mw) = 6,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.62

【化 7 3】

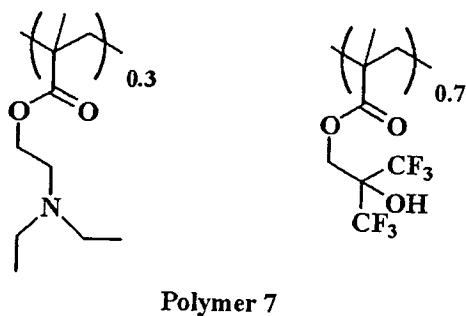


聚合物 7 (Polymer 7)

分子量 (Mw) = 7,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.65

【化 7 4】

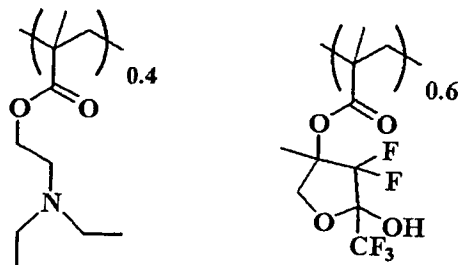


聚合物 8 (Polymer 8)

分子量 (Mw) = 9,800

分散度 (Mw/Mn) = 1.68

【化 7 5】



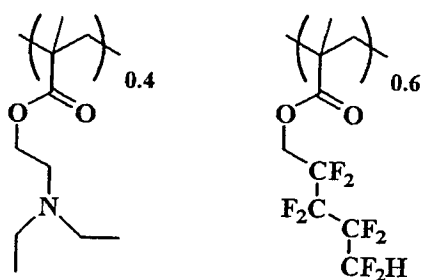
Polymer 8

聚合物 9 (Polymer 9)

分子量 (Mw) = 5,800

分散度 (Mw/Mn) = 1.91

【化 7 6】



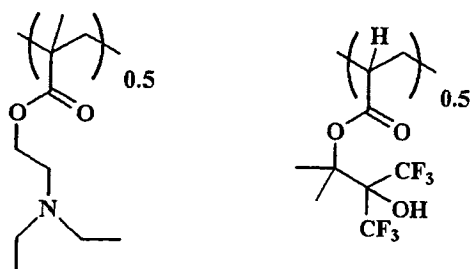
Polymer 9

聚合物 10 (Polymer 10)

分子量 (Mw) = 6,700

分散度 (Mw/Mn) = 1.77

【化 7 7】



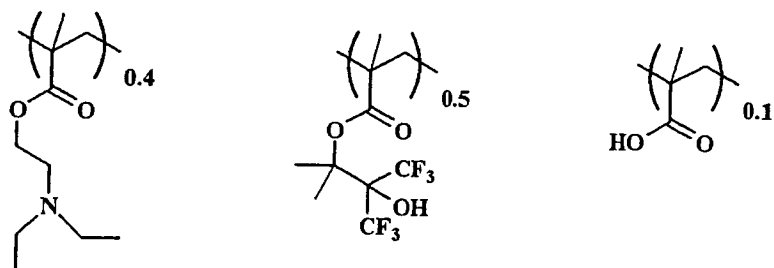
Polymer 10

聚合物 11 (Polymer 11)

分子量 (Mw) = 5,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.75

【化 78】



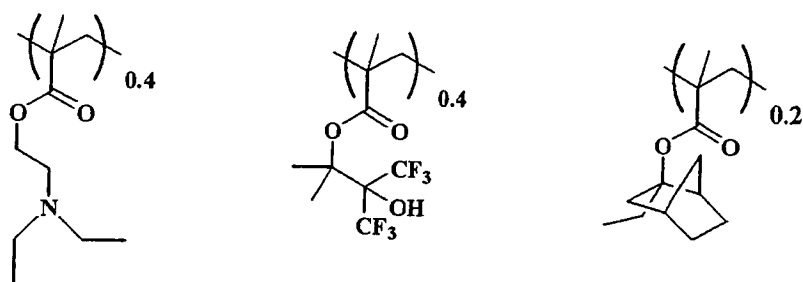
Polymer 11

聚合物 12 (Polymer 12)

分子量 (Mw) = 10,800

分散度 (Mw/Mn) = 1.81

【化 79】



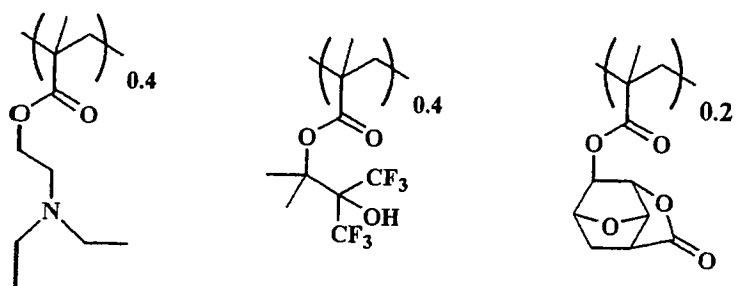
Polymer 12

聚合物 13 (Polymer 13)

分子量 (Mw) = 7,200

分散度 (Mw/Mn) = 1.80

【化 80】



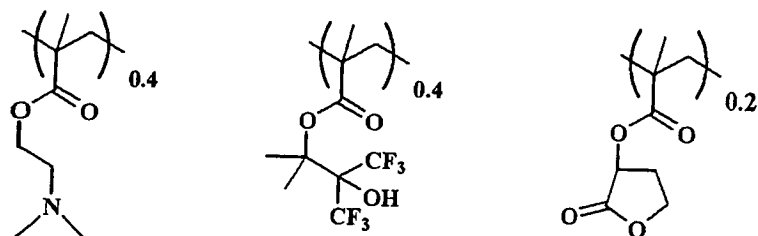
Polymer 13

聚合物 14 (Polymer 14)

分子量 (Mw) = 6, 800

分散度 (Mw/Mn) = 1. 60

【化 8 1】



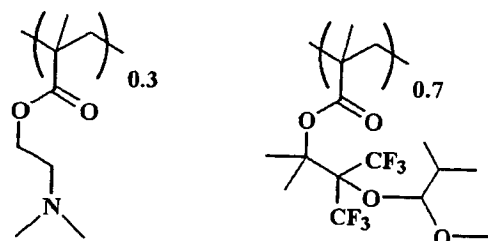
Polymer 14

聚合物 15 (Polymer 15)

分子量 (Mw) = 6, 100

分散度 (Mw/Mn) = 1. 68

【化 8 2】



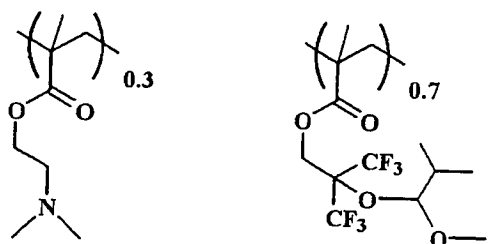
Polymer 15

聚合物 16 (Polymer 16)

分子量 (Mw) = 6, 900

分散度 (Mw/Mn) = 1. 71

【化 8 3】



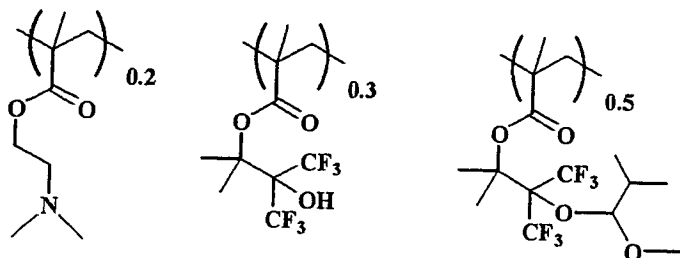
Polymer 16

聚合物 17 (Polymer 17)

分子量 (Mw) = 6,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.65

【化 8 4】



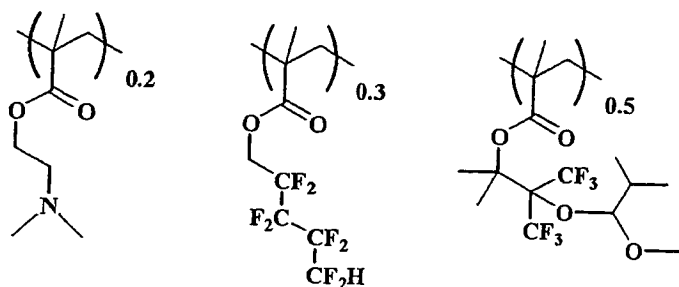
Polymer 17

聚合物 18 (Polymer 18)

分子量 (Mw) = 5,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.62

【化 8 5】



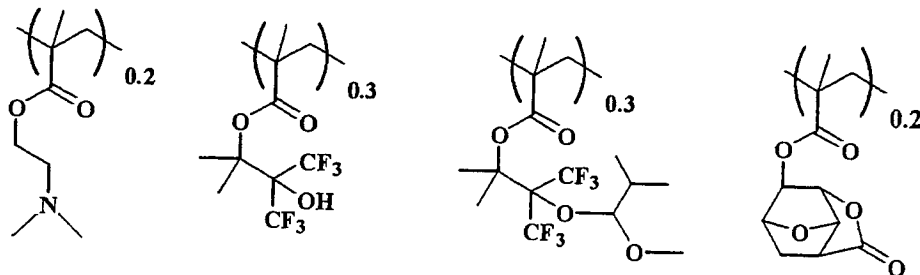
Polymer 18

聚合物 19 (Polymer 19)

分子量 (Mw) = 7,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.71

【化 8 6】



Polymer 19

(光阻材料之製作)

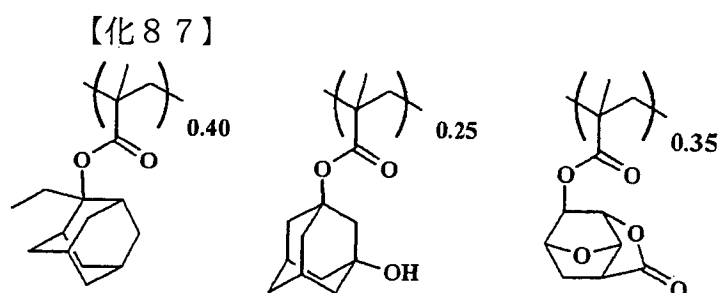
依下述所示之組成，將基礎樹脂、光酸產生劑、鹼性

化合物，及有機溶劑混合、溶解後，將其使用鐵氟隆（登記商標）製過濾器（孔徑  $0.2\mu\text{m}$ ）過濾，以製作光阻材料（光阻 1~5）。又，光阻 1~4 為正型光阻，光阻 5 為也添加有交聯劑之負型光阻。

### 光阻 1

混合組成：基礎樹脂 1（100 質量份）、光酸產生劑（5 質量份）、鹼性化合物（1 質量份）、有機溶劑 1（1,330 質量份）、有機溶劑 2（570 質量份）。

基礎樹脂 1（參照下述結構式）



分子量（ $M_w$ ）= 7,900

分散度（ $M_w / M_n$ ）= 1.79

光酸產生劑（PAG1）：九氟丁烷磺酸三苯基銻

鹼性化合物（抑制劑 1；Quencher-1）：2-環己基  
羧乙基嗎啉

有機溶劑 1：乙酸 1-甲氧基異丙酯

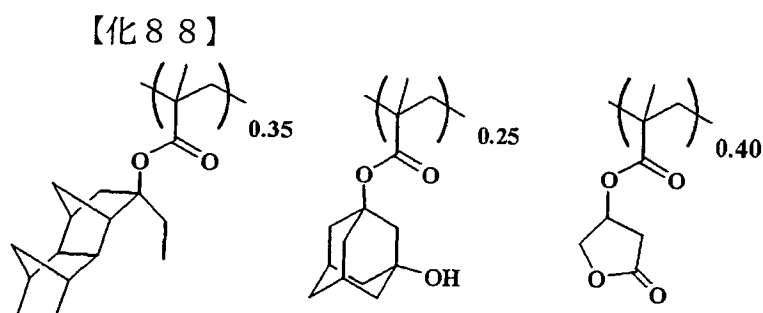
有機溶劑 2：環己酮

### 光阻 2



混合組成：基礎樹脂 2（100 質量份）、光酸產生劑（5 質量份）、鹼性化合物（1 質量份）、有機溶劑 1（1,330 質量份）、有機溶劑 2（570 質量份）

基礎樹脂 2（參照下述結構式）



分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw / Mn) = 1.75

光酸產生劑 (PAG1)：九氟丁烷磺酸三苯基鎰

鹼性化合物 (抑制劑 1)：2-環己基羧乙基嗎啉

有機溶劑 1：乙酸 1-甲氧異丙酯

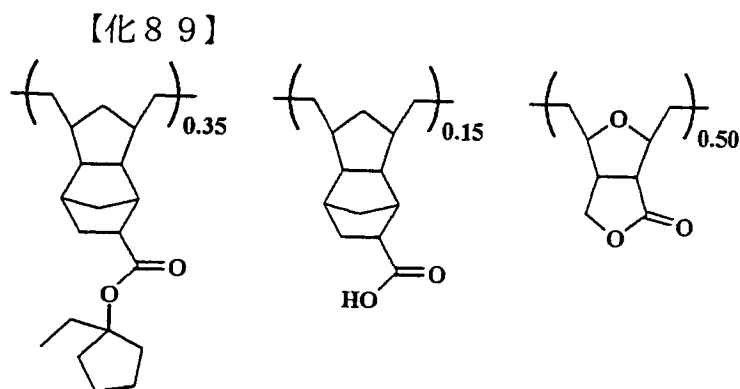
有機溶劑 2：環己酮

光阻 3

混合組成：基礎樹脂 1（50 質量份）、基礎樹脂 3（50 質量份）、光酸產生劑（5 質量份）、鹼性化合物（1 質量份）、有機溶劑 1（1,330 質量份）、有機溶劑 2（570 質量份）。

基礎樹脂 1（參照上述結構式）

基礎樹脂 3 ( 參照下述結構式 )



分子量 ( Mw ) = 9,500

分散度 ( Mw / Mn ) = 2.02

光酸產生劑 ( PAG1 ) : 九氟丁烷磺酸三苯基銻

鹼性化合物 ( 抑制劑 1 ) : 2-環己基羧乙基嗎啶

有機溶劑 1 : 乙酸 1-甲氧基異丙酯

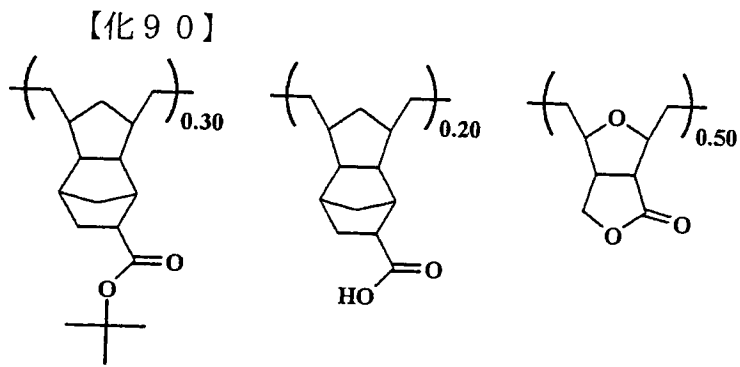
有機溶劑 2 : 環己酮

光阻 4

混合組成 : 基礎樹脂 2 ( 50 質量份 ) 、基礎樹脂 4 ( 50 質量份 ) 、光酸產生劑 ( 5 質量份 ) 、鹼性化合物 ( 1 質量份 ) 、有機溶劑 1 ( 1,330 質量份 ) 、有機溶劑 2 ( 570 質量份 ) 。

基礎樹脂 2 ( 參照上述結構式 )

基礎樹脂 4 ( 參照下述結構式 )



分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.65

光酸產生劑 (PAG1) : 九氟丁烷磺酸三苯基鎂

鹼性化合物 (抑制劑 1; Quencher-1) : 2-環己基  
羧乙基嗎啶

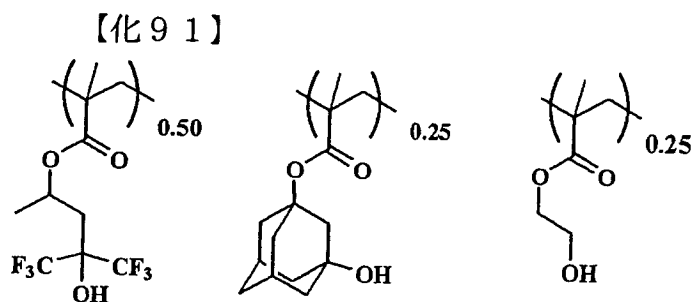
有機溶劑 1 : 乙酸 1-甲氧基異丙酯

有機溶劑 2 : 環己酮

光阻 5

混合組成 : 基礎樹脂 5 (100 質量份) 、光酸產生劑  
(5 質量份) 、鹼性化合物 (1 質量份) 、交聯劑 (10 質  
量份) 、有機溶劑 1 (1,330 質量份) 、有機溶劑 2 (570  
質量份) 。

基礎樹脂 5 (參照下述結構式)



分子量 (  $M_w$  ) = 10,800

分散度 (  $M_w / M_n$  ) = 1.90

光酸產生劑 ( PAG1 ) : 九氟丁烷磺酸三苯基銻

鹼性化合物 ( 抑制劑 1 ) : 2-環己基羧乙基嗎啶

交聯劑 ( 交聯劑 1 ) : 1,3,4,6-四甲氧甲基甘脲

有機溶劑 1 : 乙酸 1-甲氧基異丙酯

有機溶劑 2 : 環己酮

( 保護膜材料之製作 )

依下述所示之組成，將基礎樹脂 ( TC 用聚合物 1、TC 用聚合物 2、TC 用聚合物 3 )、有機溶劑混合、溶解後，將其使用鐵氟隆 ( 登記商標 ) 製過濾器 ( 孔徑  $0.2\mu\text{m}$  ) 過濾，以製作保護膜材料 ( TC1、TC2、TC3 )。

TC1

混合組成 : TC 用聚合物 1 ( 100 質量份 )、有機溶劑 3 ( 2,600 質量份 )、有機溶劑 4 ( 260 質量份 )

TC2

混合組成 : TC 用聚合物 2 ( 100 質量份 )、有機溶劑 3 ( 2,600 質量份 )、有機溶劑 4 ( 260 質量份 )

TC3

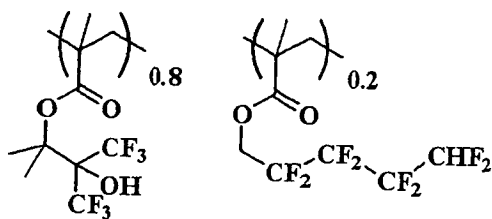
混合組成：TC用聚合物3（100質量份）、有機溶劑3（2,600質量份）、有機溶劑4（260質量份）

TC用聚合物1、TC用聚合物2、TC用聚合物3（參考下述結構式）

【化92】

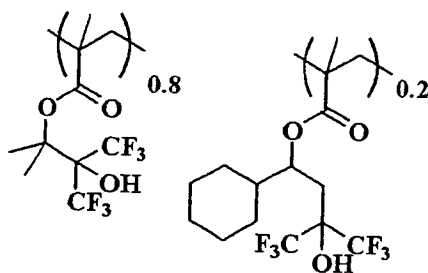
TC聚合物1

Mw7,600  
Mw/Mn1.62



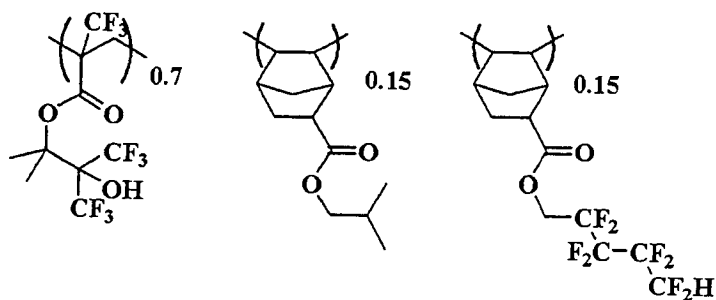
TC聚合物2

Mw8,300  
Mw/Mn1.68



TC聚合物3

Mw8,100  
Mw/Mn1.45



有機溶劑3：異戊醚

有機溶劑4：2-甲基-1-丁醇

[實施例1~35、比較例1~9]

將該些作為母材之光阻材料（光阻1~5）與前述所製作之高分子化合物（聚合物1~19）以任意之比率添加，

以製作光阻材料之溶液 1~27。下述表 1 內容為顯示高分子化合物與母材光阻材料組合，及添加比例。又，高分子化合物之添加比例相對於光阻材料之基礎樹脂 100 質量份之混合質量份係如表所記載之內容。

將光阻溶液塗佈於鋪設有膜厚 87nm 之日產化學工業（株）製抗反射膜 ARC-29A 的 Si 基板上，於 110℃ 下進行 60 秒鐘之燒焙以製作膜厚 150nm 之光阻膜。實施例 28 至 35 為於光阻膜上塗佈光阻保護膜材料，再於 100℃ 下進行 60 秒鐘之燒焙，以形成膜厚 50nm 之保護膜（TC-1、TC-2、TC-3）。其後使用（股）理光製 ArF 掃描機 S307E（NA0.85  $\sigma$  0.93 4/5 輪帶照明，6% half-tone 相移遮罩）進行曝光，於 110℃ 下進行 60 秒鐘曝光後燒焙（Post·Exposure·Back；PEB）後，以 2.38 質量% TMAH 顯影液進行 60 秒鐘之顯影，以製得線路與空間圖型。其後，為調查遮罩之忠實性，而求取 75nm 之線路與空間之 MEF（測長線寬變化/遮罩線寬變化，數值越低者越佳）。其後，將晶圓切斷，並比較 75nm 線路與空間圖型之圖型形狀。

比較例 1~9，為未添加本發明之添加劑（聚合物 1~19）之情形，其中，比較例 6~9 為使用保護膜者。

表 1

	光阻溶液	母材 光阻材料	保護膜 材料	高分子化合物 (添加量)	顯影後圖 型形狀	MEF
實施例 1	光阻溶液 1	光阻溶液 1	-	Polymer 1 (3 質量份)	矩形	3.1
實施例 2	光阻溶液 2	光阻溶液 1	-	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.3
實施例 3	光阻溶液 3	光阻溶液 1	-	Polymer 3 (3 質量份)	矩形	3.4
實施例 4	光阻溶液 4	光阻溶液 1	-	Polymer 4 (3 質量份)	矩形	3.1
實施例 5	光阻溶液 5	光阻溶液 1	-	Polymer 5 (3 質量份)	矩形	3.5
實施例 6	光阻溶液 6	光阻溶液 1	-	Polymer 6 (3 質量份)	矩形	3.6
實施例 7	光阻溶液 7	光阻溶液 1	-	Polymer 7 (3 質量份)	矩形	3.5
實施例 8	光阻溶液 8	光阻溶液 1	-	Polymer 8 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 9	光阻溶液 9	光阻溶液 1	-	Polymer 9 (3 質量份)	矩形	3.4
實施例 10	光阻溶液 10	光阻溶液 1	-	Polymer 10 (3 質量份)	矩形	3.4
實施例 11	光阻溶液 11	光阻溶液 1	-	Polymer 11 (3 質量份)	矩形	3.7
實施例 12	光阻溶液 12	光阻溶液 1	-	Polymer 12 (3 質量份)	矩形	3.9
實施例 13	光阻溶液 13	光阻溶液 1	-	Polymer 13 (3 質量份)	矩形	3.5
實施例 14	光阻溶液 14	光阻溶液 1	-	Polymer 14 (3 質量份)	矩形	3.6
實施例 15	光阻溶液 15	光阻溶液 1	-	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 16	光阻溶液 16	光阻溶液 1	-	Polymer 16 (3 質量份)	矩形	3.7
實施例 17	光阻溶液 17	光阻溶液 1	-	Polymer 17 (3 質量份)	矩形	3.6
實施例 18	光阻溶液 18	光阻溶液 1	-	Polymer 18 (3 質量份)	矩形	3.3
實施例 19	光阻溶液 19	光阻溶液 1	-	Polymer 19 (3 質量份)	矩形	3.3
實施例 20	光阻溶液 20	光阻溶液 2	-	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 21	光阻溶液 21	光阻溶液 2	-	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.1
實施例 22	光阻溶液 22	光阻溶液 3	-	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.4
實施例 23	光阻溶液 23	光阻溶液 3	-	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.4
實施例 24	光阻溶液 24	光阻溶液 4	-	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.3
實施例 25	光阻溶液 25	光阻溶液 4	-	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.7
實施例 26	光阻溶液 26	光阻溶液 5	-	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.9
實施例 27	光阻溶液 27	光阻溶液 5	-	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.6
實施例 28	光阻溶液 1	光阻溶液 1	TC1	Polymer 1 (3 質量份)	矩形	3.8
實施例 29	光阻溶液 7	光阻溶液 1	TC1	Polymer 7 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 30	光阻溶液 12	光阻溶液 1	TC1	Polymer 12 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 31	光阻溶液 15	光阻溶液 1	TC1	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.3
實施例 32	光阻溶液 20	光阻溶液 2	TC1	Polymer 2 (3 質量份)	矩形	3.8
實施例 33	光阻溶液 1	光阻溶液 1	TC2	Polymer 1 (3 質量份)	矩形	3.5
實施例 34	光阻溶液 15	光阻溶液 1	TC2	Polymer 15 (3 質量份)	矩形	3.2
實施例 35	光阻溶液 1	光阻溶液 1	TC3	Polymer 1 (3 質量份)	矩形	3.1
比較例 1	-	光阻溶液 1	-	-	略呈圓頭形狀	4.8
比較例 2	-	光阻溶液 2	-	-	圓頭形狀	4.4
比較例 3	-	光阻溶液 3	-	-	略呈圓頭形狀	4.8
比較例 4	-	光阻溶液 4	-	-	圓頭形狀	4.8
比較例 5	-	光阻溶液 5	-	-	頭部擴大形狀	6.5
比較例 6	-	光阻溶液 1	TC1	-	圓頭形狀	5.2
比較例 7	-	光阻溶液 3	TC1	-	明顯圓頭形狀	5.3
比較例 8	-	光阻溶液 1	TC2	-	明顯圓頭形狀	5.2
比較例 9	-	光阻溶液 1	TC3	-	圓頭形狀	5.4

由上述表 1 得知，添加本發明之高分子化合物所得之光阻具有優良矩形性，且具有優良之 MEF。又，使用於各種保護膜時，亦可維持其矩形性，且不會造成 MEF 劣化，而可抑制與保護膜之間的相互混合狀態。

[實施例 36~41，比較例 10、11]

表 1 中之光阻溶液 2、11、13、15、22、23 為依實施例 1~35 相同方法於 Si 基板上製作光阻膜，使用接觸角計 Drop Master 500（協和界面科學（股）製），測定於顯影後之光阻膜上滴下（dispense）5  $\mu$ L 水滴時之接觸角。其結果係如下述表 2 所示（實施例 36~41）。又，比較例為不添加本發明之高分子化合物下，依相同之方法所求得之結果亦如表 2 所示（比較例 10、11）。

又，將表 1 中之光阻溶液 2、11、13、15、22、23 使用 0.02  $\mu$ m 尺寸之高密度聚乙烯過濾器精密濾過，TC-1 亦同樣地精密濾過後，將光阻溶液塗佈於製作於 8 英吋之 Si 基板上的日產化學工業（股）製反射防止膜 ARC-29A 之 87nm 厚之膜上，經 110 $^{\circ}$ C、60 秒鐘燒焙，以製作膜厚 150nm 之光阻膜。於其上塗佈光阻保護膜 TC-1，於 100 $^{\circ}$ C 下燒焙 60 秒鐘。使用（股）理光製 ArF 掃描器 S307E（NA 0.85  $\sigma$  0.93、Cr 遮罩）對全部晶圓以 20mm 四方之面積對開架式（open-fram）之曝光部與未曝光部進行交互曝光之交替式（Checker flag）曝光，於 110 $^{\circ}$ C 下進行 60 秒鐘之曝光後燒焙（Post·Exposure·Back；PEB）後



，以 2.38 質量 % TMAH 顯影液進行 30 秒鐘之顯影，

對於交替式之未曝光部份的缺陷個數則使用（股）東京精密製缺陷檢查裝置 WinWin-50-1200，以畫素尺寸 0.125 $\mu\text{m}$  計測。其結果如表 3 所示。比較例則為未添加本發明之高分子化合物下，依相同方法測定所得之缺陷個數亦記載如表 2 所示。

表 2

	光阻溶液	顯影後之接觸角(度)	缺陷數(個)
實施例 36	光阻溶液 2	58	12
實施例 37	光阻溶液 11	55	7
實施例 38	光阻溶液 13	53	3
實施例 39	光阻溶液 15	56	10
實施例 40	光阻溶液 22	61	29
實施例 41	光阻溶液 23	59	22
比較例 10	光阻 1	65	1,020
比較例 11	光阻 3	68	2,300

由上述表 2 明確得知，添加本發明之高分子化合物的光阻，可大幅降低顯影後之缺陷個數。

又，本發明並非受上述實施形態所限定。上述實施形態係為例示，其與本發明之申請專利範圍所記載之技術性思想具有實質上相同之構成，且可達成相同之作用效果實，無論任何內容皆包含於本發明之技術範圍。

例如，上述內容雖以本發明之光阻材料用於浸潤式微影蝕刻之情形為中心進行敘述，但除浸液處理以外，本發明之光阻材料當然可適用於通常之微影蝕刻技術中。

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：光阻材料及使用其之圖型形成方法

一種光阻材料，其為含有經由酸使鹼溶解性產生變化而形成基礎樹脂之高分子化合物，與作為高分子添加劑之具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物。

本發明為可提供一種具有優良之圖型之矩形性與遮罩忠實性之光阻材料。又，使用本發明之光阻材料所形成之光阻 (photoresist) 膜，經由光阻膜表面親水性化之結果，可防止顯影後光阻膜上團塊缺陷 (blob defect) 之發生。又，可防止與浸潤式曝光用之光阻保護膜間之混合 (mixing) 而防止圖型形狀之劣化。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

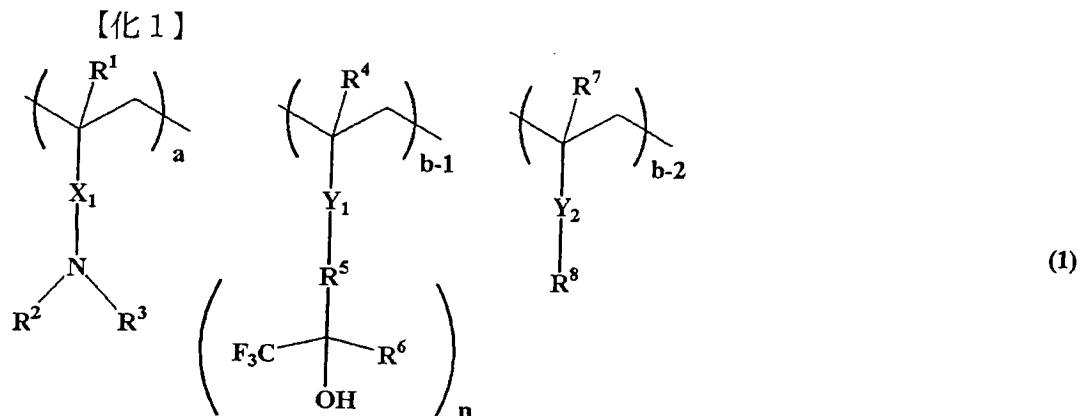
Resist Composition and Patterning Process

To a resist composition comprising a polymer which changes its alkali solubility under the action of an acid as a base resin, is added a copolymer comprising recurring units containing amino and recurring units containing  $\alpha$ -trifluoromethylhydroxy as an additive. The composition is suited for immersion lithography.

## 十、申請專利範圍

1. 一種光阻材料，其特徵為含有，經由酸使鹼溶解性產生變化之作為基礎樹脂的高分子化合物，與作為高分子添加劑之具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物。

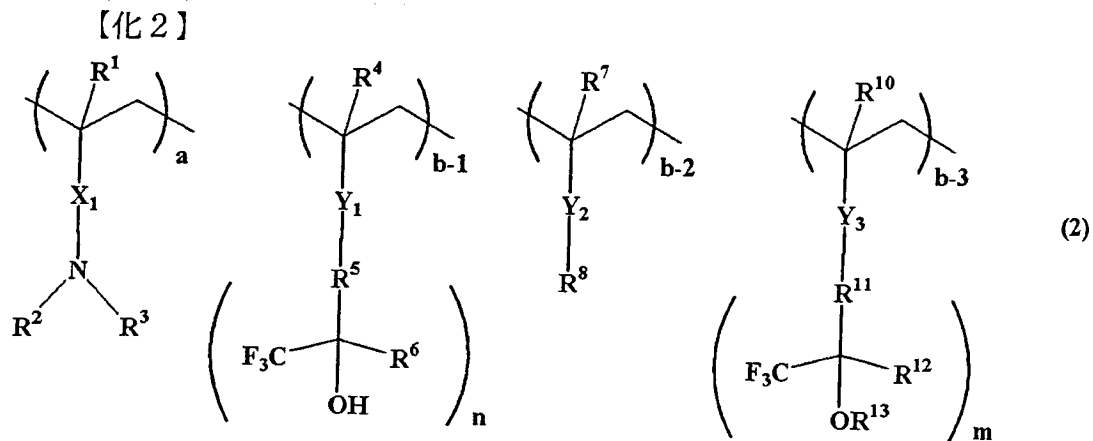
2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻材料，其中，具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物，為下述通式 (1) 所示者，



(式中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$  各自獨立為氫原子或甲基； $X_1$ 、 $Y_2$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基或醚基； $n$  為 1 或 2， $n=1$  時， $Y_1$  為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  係如上述所述內容； $n=2$  時， $Y_1$  為  $-O-R^{101}-$ 、 $-C(=O)-O-R^{101}-$  或  $-C(=O)-NH-R^{101}-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解

離 1 個氫原子之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基； $R^{101}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基； $R^2$ 、 $R^3$  為相同或相異之氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 2~20 之烯基，或碳數 6~10 之芳基， $R^2$  與  $R^3$  可鍵結，並可與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環；該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥基、醚基、酯基、氰基、胺基、雙鍵，或鹵素原子；或， $R^2$  可與  $X_1$  鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環； $R^5$  為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， $R^6$  為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或可與  $R^5$  鍵結，由  $R^5$ 、 $R^6$  及其鍵結之碳原子形成碳數 2~12 之脂環，環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基； $R^8$  為碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其至少被 1 個氟原子所取代，亦可具有醚基、酯基，或磺醯胺基； $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-1) + (b-2) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) \leq 1.0$  )。

3.如申請專利範圍第 1 項之光阻材料，其中，具有胺基之重複單位與至少具有 1 個氟原子之重複單位經共聚所得之高分子化合物，為下述通式 (2) 所示者，



(式中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$  各自獨立為氫原子或甲基； $X_1$ 、 $Y_2$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基； $R^9$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，其可具有酯基或醚基； $n$ 、 $m$  各自獨立為 1 或 2， $n=1$ 、 $m=1$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為單鍵、 $-O-R^9-$ 、 $-C(=O)-O-R^9-$  或  $-C(=O)-NH-R^9-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，或伸苯基， $R^9$  係如上述所述內容； $n=2$ 、 $m=2$  之情形， $Y_1$ 、 $Y_3$  各自獨立為  $-O-R^{101}=-$ 、 $-C(=O)-O-R^{101}=-$  或  $-C(=O)-NH-R^{101}=-$ 、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基再解離 1 個氫原子所得之基，或伸苯基再解離 1 個氫原子之基， $R^{101}$  為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基再解離 1 個氫原子之基，其可具有酯基或醚基； $R^2$ 、 $R^3$  為相同或不同之氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 6~10 之芳基； $R^2$  與  $R^3$  可鍵結，並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環；該烷基、烯基、芳基或上述環可具有羥

基、醚基、酯基、氟基、胺基、雙鍵、或鹵素原子；或， $R^2$  可與  $X_1$  鍵結並與其鍵結之氮原子共同形成碳數 3~20 之環； $R^5$ 、 $R^{11}$  為碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， $R^6$ 、 $R^{12}$  為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或二氟甲基，或  $R^5$ 、 $R^6$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，又， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及其鍵結之碳原子可形成碳數 2~12 之脂環，該些環中可具有醚基、氟所取代之伸烷基或三氟甲基； $R^8$  為碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，至少被 1 個氟原子所取代，其亦可具有醚基、酯基、或磺醯胺基； $R^{13}$  為酸不穩定基； $0 < a < 1.0$ 、 $0 \leq (b-1) < 1.0$ 、 $0 \leq (b-2) < 1.0$ 、 $0 < (b-3) < 1.0$ 、 $0.5 \leq a + (b-1) + (b-2) + (b-3) \leq 1.0$ 。

4.如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之光阻材料，其為化學增幅型正型光阻材料。

5.如申請專利範圍第 4 項之光阻材料，其中，作為上述基礎樹脂之高分子化合物為含有，含有具有酸不穩定基之重複單位，及具有羥基及／或內酯環之密著性基之重複單位。

6.如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之光阻材料，其為化學增幅型負型光阻材料。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之光阻材料，其尚含有有機溶劑、鹼性化合物、溶解控制劑、交聯劑及界面活性劑中任一者以上。

8.一種圖型形成方法，其特徵為包含，將申請專利範

圍第 1 至 7 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，加熱處理後，以高能量線曝光之步驟與，使用顯影液顯影之步驟。

9.如申請專利範圍第 8 項之圖型形成方法，其中，前述高能量線為波長 180~250nm 之範圍內者。

10.如申請專利範圍第 8 或 9 項之圖型形成方法，其中，前述高能量線曝光之步驟為以介由液體進行曝光之浸潤式曝光之方式進行。

11.如申請專利範圍第 10 項之圖型形成方法，其中，前述浸潤式曝光中，係於光阻膜與液體之間設置保護膜。

12.如申請專利範圍第 11 項之圖型形成方法，其中，前述浸潤式曝光中，於光阻膜與液體之間設置之保護膜為使用具有  $\alpha$  三氟甲基羥基之高分子化合物作為基礎之鹼可溶型保護膜。

13.如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之圖型形成方法，其中，前述浸潤式曝光中，為使用 180~250nm 範圍之曝光波長，於塗佈有前述光阻材料與保護膜之基板與投影透鏡之間插入液體，並介由該液體對前述基板進行曝光。

14.如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項之圖型形成方法，其中，前述液體為使用水。

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：