



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200941132 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098102505

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

C08F20/22 (2006.01)

C08F20/26 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/14 日本 2008-032896

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：原田裕次 HARADA, YUJI (JP)；畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；前田和規  
MAEDA, KAZUNORI (JP)；小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 130 頁

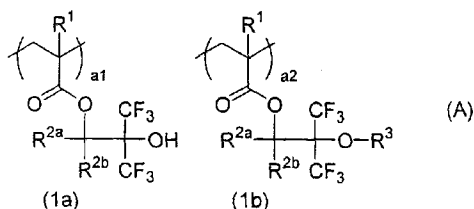
(54)名稱

光阻材料、光阻保護膜材料、及圖案形成方法

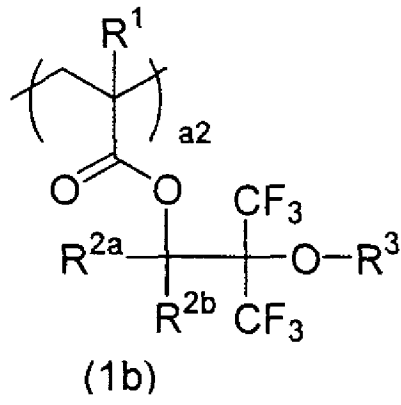
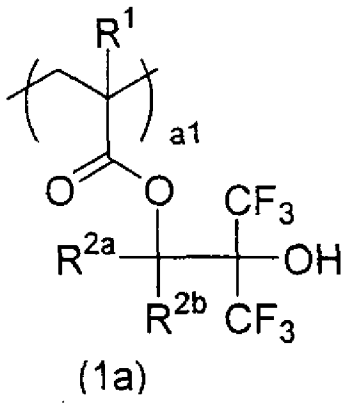
RESIST COMPOSITION, RESIST PROTECTIVE COATING COMPOSITION, AND PATTERNING  
PROCESS

(57)摘要

將側鏈具六氟醇之單體(1a)及側鏈之六氟醇之羥基經保護之單體(1b)之共聚合所得之高分子化合物(A)，作為浸液微影用光阻用之添加劑材料及光阻保護膜材料使用。



(式中，R<sup>1</sup>表示氫原子、氟原子，或碳數1~4之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基；R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>表示氫原子，或碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基；R<sup>3</sup>表示碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基；0 ≤ a<sub>1</sub> < 1、0 < a<sub>2</sub> < 1、0 < a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub> ≤ 1。)使用高分子化合物(A)之光阻材料及光阻保護膜材料，於浸液微影之撥水性及滑水性優異，能達成顯影缺陷少的良好微影性能。



(A)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200941132 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098102505

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*G03F7/004 (2006.01)*

*C08F20/22 (2006.01)*

*C08F20/26 (2006.01)*

*G03F7/11 (2006.01)*

*H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/14 日本 2008-032896

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：原田裕次 HARADA, YUJI (JP)；畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；前田和規  
MAEDA, KAZUNORI (JP)；小林知洋 KOBAYASHI, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 130 頁

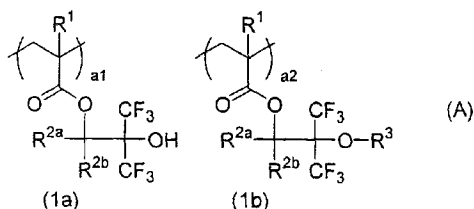
(54)名稱

光阻材料、光阻保護膜材料、及圖案形成方法

RESIST COMPOSITION, RESIST PROTECTIVE COATING COMPOSITION, AND PATTERNING  
PROCESS

(57)摘要

將側鏈具六氟醇之單體(1a)及側鏈之六氟醇之羥基經保護之單體(1b)之共聚合所得之高分子化合物(A)，作為浸液微影用光阻用之添加劑材料及光阻保護膜材料使用。



(式中， $R^1$  表示氫原子、氟原子，或碳數 1 ~ 4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基； $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  表示氫原子，或碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基； $R^3$  表示碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基； $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 < a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ 。)使用高分子化合物(A)之光阻材料及光阻保護膜材料，於浸液微影之撥水性及滑水性優異，能達成顯影缺陷少的良好微影性能。

## 六、發明說明：

## 【發明所屬之技術領域】

## 【0001】

本發明係關於半導體元件等之製造步驟中用於微細加工之光微影，例如以波長 193nm 之 ArF 準分子雷射為光源，在投影透鏡與基板之間插入液體(例如水)並進行曝光之浸液光微影中所使用之光阻材料，再者關於為了保護光阻膜而在光阻膜上形成保護膜用之光阻保護膜材料，以及使用此等材料之圖案形成方法。

## 【先前技術】

## 【0002】

近年來，隨著大型積體電路之高密集化及高速化，圖案規則之微細化急速進展。其背景有曝光光源之短波長化，例如由於從水銀燈之 i 射線(365nm)短波長化至 KrF 準分子雷射(248nm)，64M 位元(加工尺寸 0.25 $\mu$ m 以下)之 DRAM(動態隨機存取記憶體)之量產成為可能。再者，為了實現密集度 256M 及 1G 以上之 DRAM 製造，已有人認真地在探討使用 ArF 準分子雷射(193nm)之微影，並探討藉由與高 NA(數值孔徑)透鏡( $NA \geq 0.9$ )組合，而製作 65nm 節點之元件。次一級之 45nm 節點之元件製作中，例如有利用波長 157nm 之 F<sub>2</sub> 雷射為候選，但是不僅在成本面沒有好處，由於以光阻之性能不足等為代表之許多問題，使得適用往後延。並且，有人提出 ArF 浸液微影作為 F<sub>2</sub> 微影之代替方案，現在正向其早期導入進行開發當中(非專利文獻 1: Proc.SPIE.Vol.4690、xxix(2002))。

## 【0003】

於 ArF 浸液微影係使水含浸於投影透鏡與晶圓之間，並隔著水而照射 ArF 準分子雷射。於 193nm，水之折射率為 1.44，因此可使用 NA1.0 以上之透鏡形成圖案，理論上能使 NA 提高到至多 1.44。因應 NA 之提高量解像力提升，暗示與 NA1.2 以上之透鏡的強超解像技術組合，能製作 45nm 節點(非專利文獻 2: Proc. SPIE. Vol.5040, p724(2003))。

## 【0004】

但是，若於光阻膜上存在有水之狀態進行曝光，則一部分產生在光阻膜內之酸或添加在光阻材料之鹼性化合物會溶出到水層，結果有可能使圖案形狀變化或圖案倒塌。又，亦有人指出殘留於光阻膜上之微量水滴滲染到光阻膜中可能造成缺陷發生。

## 【0005】

為了改善此等缺點，有人提案：於 ArF 浸液微影，在光阻膜與水之間設置保護膜，抑制光阻成分溶出與水滲透到光阻膜內之方法(非專利文獻 3：2nd Immersion Work Shop：Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography(2003))。

## 【0006】

光阻膜之保護膜材料，已知 ARCOR(antireflective coating on resist)法(例如專利文獻 1~3：日本特開昭 62-62520 號公報、日本特開昭 62-62521 號公報、日本特開昭 60-38821 號公報)為代表之全氟烷基聚醚或全氟烷胺等低折射率材料。但是，該等含氟化合物與有機物之相溶性低，且於保護膜之塗佈・剝離使用氟碳化合物(fluorocarbon)系溶劑，於環境面及成本面之不利點大。

## 【0007】

除此以外之光阻保護膜材料，有人探討應用水溶性或鹼溶解性材料(專利文獻 4、5：日本特開平 6-273926 號公報、日本專利第 2803549 號公報、非專利文獻 4：J.Photopolymer.Sci. and Technol .Vol.18、No.5、p615(2005))。其中，鹼可溶之光阻保護膜材料由於能以鹼性顯影液剝離，因此不需增設剝離裝置，於成本面之優點大。因此，例如有人進行開發於側鏈具含氟醇之甲基丙烯酸酯樹脂等為代表之鹼可溶非水溶性光阻保護膜材料。

## 【0008】

又，就不使用保護膜材料，而抑制光阻成分溶出與水滲透到光阻膜內之方法而言，有人提出：將鹼性可溶疏水性化合物添加於光阻之手法(專利文獻 6：日本特開 2006-48029 號公報)。該方

法由於添加之疏水性化合物於光阻成膜時局部存在於光阻表面，因此不僅能期待與使用光阻保護膜材料時為同樣效果，且不需要保護膜成膜及除去相關步驟，於成本面亦為有利。

#### 【0009】

對於光阻保護膜材料或上述疏水性光阻添加劑要求之性能，不僅是要求防止光阻膜中之產生酸或鹼性化合物溶出到水之能力，或防止水滲透到光阻膜內之能力，也要求撥水性或滑水性等性能。其中，據報告：關於撥水性提升，在樹脂中導入氟為有效，且關於滑水性提升，形成異種撥水性基之組合所致微小結構域構造為有效(例如，參照非專利文獻 5、6:XXIV FATIPEC Congress Book, Vol.B, p15(1997), Progress in Organic Coatings, 31, p97(1997))。

#### 【0010】

將氟導入樹脂中不僅對於撥水性能提升有效，且對於落下角或後退接觸角等滑水性能之提升亦為有效，但是若過度導入氟，鹼顯影後之表面接觸角會增高，結果使得容易產生稱為斑點(blob)缺陷之缺陷。若使用親水性提高之光阻保護膜，則能抑制斑點(blob)缺陷，但是由於後退接觸角降低，使得無法高速掃描，再者，由於掃描後之水滴殘留造成水印缺陷之問題。所以，期待開發出保持高後退接觸角性能，並且光阻成分之溶出或水之阻隔性優異之光阻保護膜材料及疏水性光阻添加劑。

#### 【0011】

就顯示高滑水性之聚合物例而言，例如側鏈具六氟醇基之含氟閉環聚合聚合物，但是有人提出：若將該聚合物中的側鏈羥基以酸不安定基保護，則能使滑水性能更提升(參照非專利文獻 7: Proc.SPIE.Vol.6519, p651905(2007))。依照此報告，若使用有保護羥基之聚合物作為光阻添加劑，則滑水性能可較將羥基未保護之聚合物作為頂部塗覆更高。

#### 【0012】

以上所述材料不單是 ArF 浸液微影需要，在電子束微影亦為

必要。有人指摘：當以遮罩之描繪等進行電子束曝光時，會由於描繪中發生之酸或乙縮醛(acetal)保護基脫保護產生之乙烯醚予以蒸發，產生光阻之感度變動的問題(例如參照專利文獻 7：日本特開 2002-99090 號公報)。因此，有人提出：藉由應用光阻保護膜材料或含有上述疏水性添加劑之光阻，在光阻上層製作阻障膜，並抑制感度變動之方法。

## 【0013】

【非專利文獻 1】 Proc.SPIE.Vol.4690, xxix(2002)

【非專利文獻 2】 Proc.SPIE.Vol.5040, p724(2003)

【非專利文獻 3】 2nd Immersion Work Shop: Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography(2003)

【非專利文獻 4】 J.Photopolymer.Sci. and Technol.Vol.18, No.5, p615(2005)

【非專利文獻 5】 XXIV FATIPEC Congress Book, Vol.B, p15(1997)

【非專利文獻 6】 Progress in Organic Coatings, 31, p97(1997)

【非專利文獻 7】 Proc.SPIE.Vol.6519, p651905(2007)

【專利文獻 1】 日本特開昭 62-62520 號公報

【專利文獻 2】 日本特開昭 62-62521 號公報

【專利文獻 3】 日本特開昭 60-38821 號公報

【專利文獻 4】 日本特開平 6-273926 號公報

【專利文獻 5】 日本專利第 2803549 號公報

【專利文獻 6】 日本特開 2006-48029 號公報

【專利文獻 7】 日本特開 2002-99090 號公報

## 【發明內容】

(發明欲解決之問題)

## 【0014】

本發明有鑑於如上述問題，目的在於提供：撥水性與滑水性優異，顯影缺陷少之光阻材料及光阻保護膜材料，並提供使用該等材料之圖案形成方法。

(解決問題之方式)

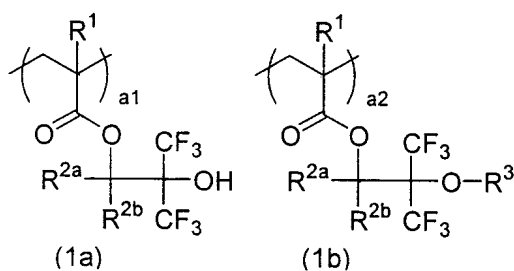
### 【0015】

本案發明人等，為了達成上述目的努力探討，結果發現側鏈具六氟醇之單體及側鏈之六氟醇之羥基經保護之單體進行共聚合所得之高分子化合物，有希望作為浸液微影用光阻用之添加劑材料及保護膜材料，而達成本發明。

### 【0016】

亦即，本發明提供下述光阻材料、光阻保護膜材料，及圖案形成方法。

[1]: 一種光阻材料，其特徵在於包含：(A)包含以下述通式(1a)及(1b)表示之重複單位的高分子化合物、(B)具有內酯環及/或馬來酸酐來源之骨架，且由於酸之作用而成為可溶於鹼性顯影液之高分子化合物、(C)由於高能量射線曝光而產生酸之化合物，及(D)有機溶劑。



(式中， $\text{R}^1$  代表氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基。 $\text{R}^{2a}$  及  $\text{R}^{2b}$  代表氫原子，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。 $\text{R}^3$  代表碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基。 $0 \leq a1 < 1$ 、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < a1 + a2 \leq 1$ 。)

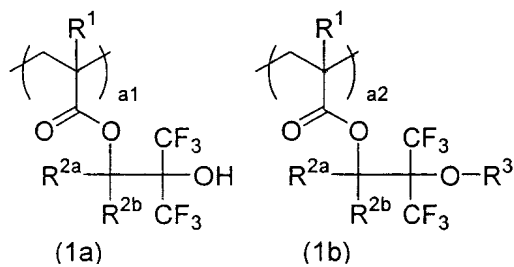
[2]: 如[1]之光阻材料，更包含(E)鹼性化合物。

[3]: 如[1]或[2]之光阻材料，更包含(F)溶解阻止劑。

[4]: 一種光阻保護膜材料，其特徵在於：包含含有以下述通



式(1a)及(1b)表示之重複單位的高分子化合物。



(式中， $R^1$  代表氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基。 $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  代表氫原子，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。 $R^3$  代表碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基。 $0 \leq a1 < 1$ 、 $0 < a2 < 1$ 、 $0 < a1 + a2 \leq 1$ 。)

[5]：如[4]之光阻保護膜材料，更包含溶劑。

[6]：如[5]之光阻保護膜材料，其中，溶劑為碳數 8~12 之醚化合物。

[7]：如[5]或[6]之光阻保護膜材料，其中，碳數 8~12 之醚化合物，使用擇自於二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚中 1 種以上之溶劑。

[8]：如[6]或[7]之光阻保護膜材料，其中，除了上述醚化合物以外，尚混合使用碳數 4~10 之高級醇 0.1~90 質量%。

[9]：一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將[1]至[3]中任一項之光阻材料塗佈在基板上；(2)於加熱處理後，隔著光罩以高能量射線曝光；(3)使用顯影液進行顯影。

[10]：一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將[1]至[3]中任一項之光阻材料塗佈在基板上；(2)加熱處理後，使液體插入投影透鏡與晶圓之間，並隔著光罩以高能量射線曝光；(3)使用顯影液進行顯影。

[11]：一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將[1]至[3]中任一項之光阻材料塗佈在基板上；(2)在光阻膜之上形成保護膜層；(3)於加熱處理後，使液體插入投影透鏡與晶圓之間，

並隔著光罩以高能量射線曝光；(4)使用顯影液進行顯影。

[12]：如[10]或[11]之圖案形成方法，其中，前述曝光步驟中，在投影透鏡與基板之間插入之液體為水。

[13]：如[10]至[12]中任一項之圖案形成方法，其中，曝光光源使用波長 180~250nm 範圍之高能量射線。

[14]：一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將光阻材料塗佈在基板上；(2)使用[4]至[8]中任一項之光阻保護膜材料在光阻膜上形成光阻保護膜；(3)加熱處理後，使液體插入投影透鏡與晶圓之間，並隔著光罩以高能量射線曝光；(4)使用顯影液進行顯影。

[15]：如[14]之圖案形成方法，其中，前述曝光步驟中，插入到投影透鏡與基板之間的液體為水。

[16]：如[14]或[15]之圖案形成方法，其中，曝光光源使用波長 180~250nm 範圍之高能量射線。

[17]：如[14]至[16]中任一項之圖案形成方法，其中，前述顯影步驟中，使用鹼性顯影液進行顯影，在前述光阻膜形成光阻圖案之同時，進行光阻膜上之光阻保護膜之剝離。

[18]：一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將[1]至[3]中任一項之光阻材料塗佈在遮罩坯料(Mask Blanks)上；(2)加熱處理後，於真空以電子束曝光；(3)使用顯影液進行顯影。

[19]：一種圖案形成方法，其特徵在於：於形成在遮罩坯料之光阻層上形成保護膜後，於真空中以電子束曝光，接著進行顯影之微影中，使用[4]至[8]中任一項之保護膜材料。

(發明之效果)

### 【0017】

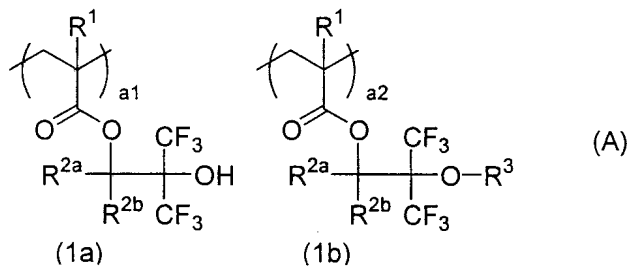
本發明之光阻材料及光阻保護膜材料，由於後退接觸角高，能抑制浸液曝光時之光阻成分溶出及水的滲透，能達成顯影缺陷少之良好浸液微影。

### 【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

## 【0018】

本發明之光阻材料及光阻保護膜材料中使用之高分子化合物(A)，其特徵在於以下述通式(1a)及(1b)表示之重複單位之組合表示。



(式中， $R^1$  代表氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基。 $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  代表氫原子，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。 $R^3$  代表碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基。 $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 < a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ 。)

## 【0019】

在此， $a_1 + a_2 = 1$  代表：於包含重複單位(1a)及(1b)之高分子化合物中，重複單位(1a)及(1b)之合計量相對於總重複單位之合計量為 100 莫耳%。此情形，重複單位(1b)之存在量為 0.4~0.9，尤以 0.5~0.8 較佳。

又， $a_1 + a_2 < 1$  代表：重複單位(1a)及(1b)之合計量相對於總重複單位之合計量小於 100 莫耳%，且具其他重複單位。此情形， $a_1 + a_2$  為 0.5 以上，尤以 0.7 以上較佳。此情形，其他單位，以後述式(2a)~(2e)其中任一以上之重複單位較佳。

## 【0020】

上述通式(1a)及(1b)中， $R^1$  之碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基，氟化烷基之具體例，可舉例：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基等。

## 【0021】

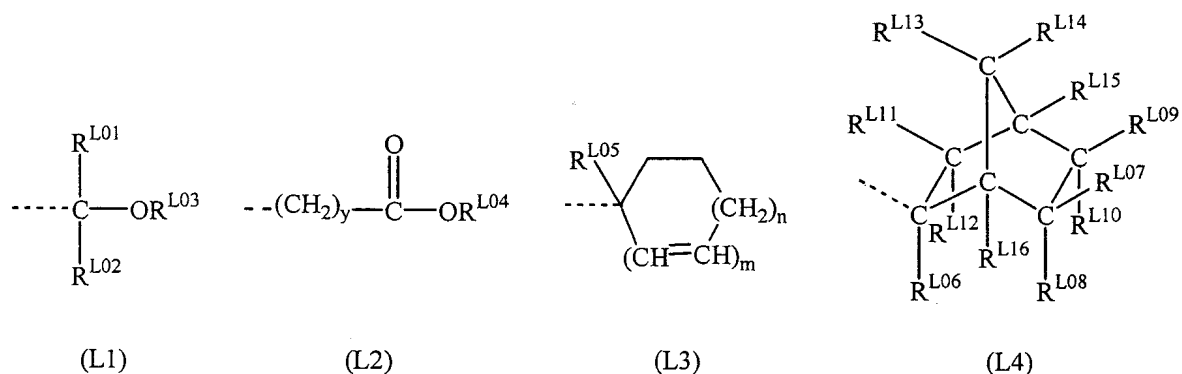
上述通式(1a)及(1b)中， $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基之具體例，可使用：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、金剛基等。 $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  亦可形成環，但此情形， $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  為伸烷基，使用將上述例示之烷基中之 1 個氫原子去除之形式者。

## 【0022】

上述通式(1b)中， $R^3$  之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基之具體例，可使用與上述  $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  所例示者為同樣者，但不限於該等。

## 【0023】

其次，說明通式(1b)之  $R^3$  使用之酸不安定基。酸不安定基可使用各種者，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、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。



(上式中，虛線代表鍵結手。)

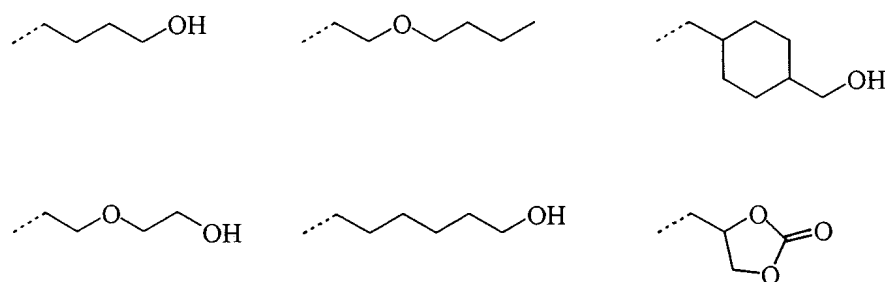
## 【0024】

上述式中，虛線代表鍵結手。

又，式(L1)中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  表示氫原子或碳數 1~18，較佳為 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體而言，可舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環

戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基、金剛基等。 $R^{L03}$  代表碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之可具有氧原子等雜原子之一價烴基、直鏈狀、分支狀或環狀烷基，該等之一部分氫原子取代成羥基、烷氧基、側氧基、胺基、烷胺基等者，具體而言，直鏈狀、分支狀或環狀烷基可舉例與上述  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  同樣者，取代烷基例如下述基等。

## 【0025】



## 【0026】

$R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  亦可彼此鍵結而與該等所鍵結之碳原子或氧原子一起形成環，形成環時，涉及環形成之  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$ ，各代表碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀伸烷基。

## 【0027】

式(L2)中， $R^{L04}$  代表碳數 4~20，較佳為碳數 4~15 之三級烷基，各烷基各代表碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基或上述通式(L1)所示之基，三級烷基具體而言，可舉例如：第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(雙環[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-金剛基、2-乙基-2-金剛基等，三烷基矽基具體的而言，可舉例如：三甲基矽基、三乙基矽基、二甲基-第三丁基矽基等，側氧基烷基，具體而言 3-側氧基環己基、4-甲基-2-側氧基吡喃-4-基、5-甲基-2-側氧基氧戊環-5-基等。 $y$  為 0~6 之整數。

## 【0028】

式(L3)中， $R^{L05}$  代表碳數 1~10 之可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或碳數 6~20 之可經取代之芳基，且可經取代之烷基具體而言例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、雙環[2.2.1]庚基等之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、該等氫原子中一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等者，或該等亞甲基中一部分取代為氧原子或硫原子等，可經取代之芳基具體而言，例如：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 中任一，滿足  $2m+n=2$  或 3 之數。

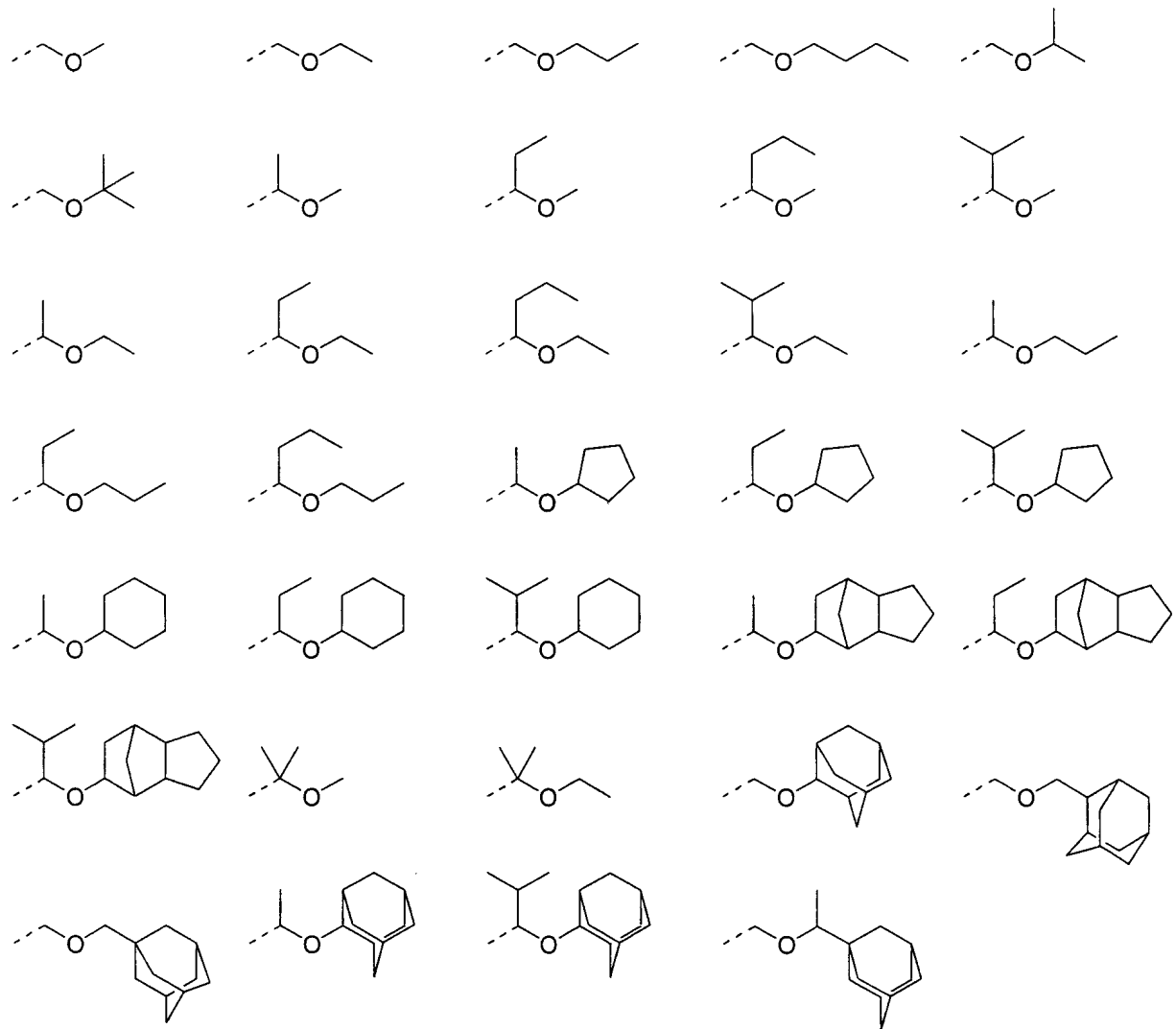
## 【0029】

式(L4)中， $R^{L06}$  代表碳數 1~10 之可經取代之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或碳數 6~20 之可經取代之芳基，具體而言，例如與  $R^{L05}$  同樣者等。 $R^{L07} \sim R^{L16}$  各獨立表示氫原子或碳數 1~15 之一價烴基，具體而言，代表甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、該等氫原子中之一部分取代為羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、側氧基、胺基、烷胺基、氰基、巰基、烷硫基、磺基等等。 $R^{L07} \sim R^{L16}$  也可彼此鍵結而與該等所鍵結之碳原子一起形成環(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)，於此情形涉及環形成之基，代表碳數 1~15 之二價烴基，具體而言例如：從上述一價烴基例示者除去 1 個氫原子者等。又， $R^{L07} \sim R^{L16}$  也可以鍵結於鄰接之碳的基團彼此直接鍵結並形成雙鍵(例如， $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L15}$  等)。

## 【0030】

上述式(L1)所示之酸不安定基當中，直鏈狀或分支狀者，具體

而言例如下述基。



### 【0031】

上述式(L1)所示之酸不安定基當中，環狀者具體而言例如：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。

### 【0032】

上述式(L2)之酸不安定基，具體而言例如：第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、第三戊氧基羰基、第三戊氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙氧基羰基、1,1-二乙基丙氧基羰基甲基、1-乙基環戊氧基羰基、1-乙基環戊氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃氧基羰基甲基、2-四氫呋喃氧基羰基甲

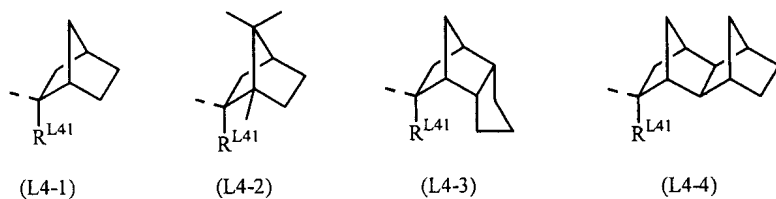
基等。

【0033】

上述式(L3)之酸不安定基，具體而言例如：1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-(雙環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-(7-氧雜雙環[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。

【0034】

上述式(L4)之酸不安定基，尤以下述式(L4-1)~(L4-4)所示之基為佳。



【0035】

前述通式(L4-1)~(L4-4)中，虛線代表鍵結位置及鍵結方向。 $R^{L41}$  代表各自獨立，碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體而言例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等。

【0036】

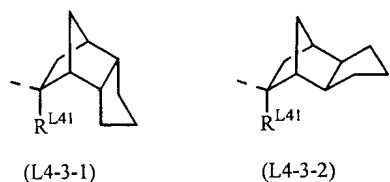
前述通式(L4-1)~(L4-4)中，可存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，前述通式(L4-1)~(L4-4)，表示該等立體異構物的全部。該等立體異構物可單獨使用，也可混合物之形式使用。

【0037】

例如，前述通式(L4-3)代表擇自於下述通式(L4-3-1)、(L4



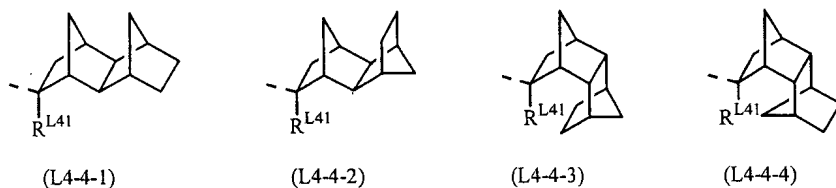
—3—2)所示之基中 1 種或 2 種混合物表示。



(式中  $R^{L41}$  與前述同。)

**【0038】**

又，上述通式(L4-4)代表擇自於下述通式(L4-4-1)~(L4-4-4)所示之基中 1 種或 2 種以上混合物表示。



(式中  $R^{L41}$  與前述同。)

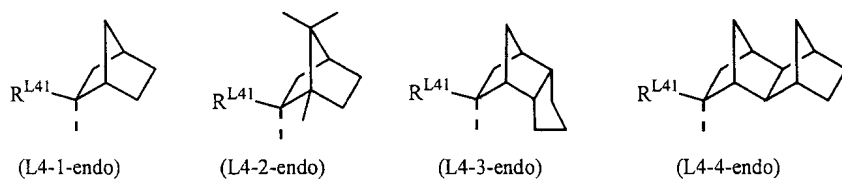
**【0039】**

上述通式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)，各代表該等之鏡像異構物及鏡像異構物混合物。

**【0040】**

又，藉由使式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及式(L4-4-1)~(L4-4-4)之鍵結方向各相對於雙環[2.2.1]庚烷環成 exo 側，能在酸觸媒脫離反應中達成高反應性(參照日本特開 2000-336121 號公報)。具該等雙環[2.2.1]庚烷骨架之三級 exo-烷基作為取代基之單體製造中，有時包含以下述通式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)所示之 endo-烷基取代之單體，但為實現良好反應性，exo 比率以 50%以上為佳，exo 比率以 80%以上更佳。

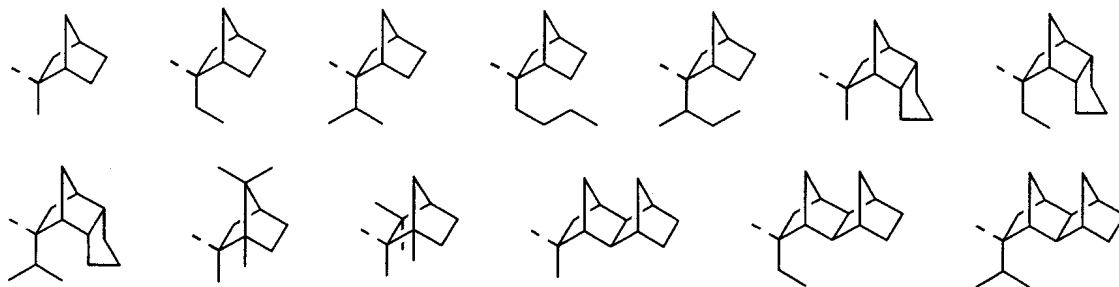
**【0041】**



(式中  $R^{L41}$  與前述同。)

## 【0042】

上述式(L4)之酸不安定基，具體而言例如下述基。



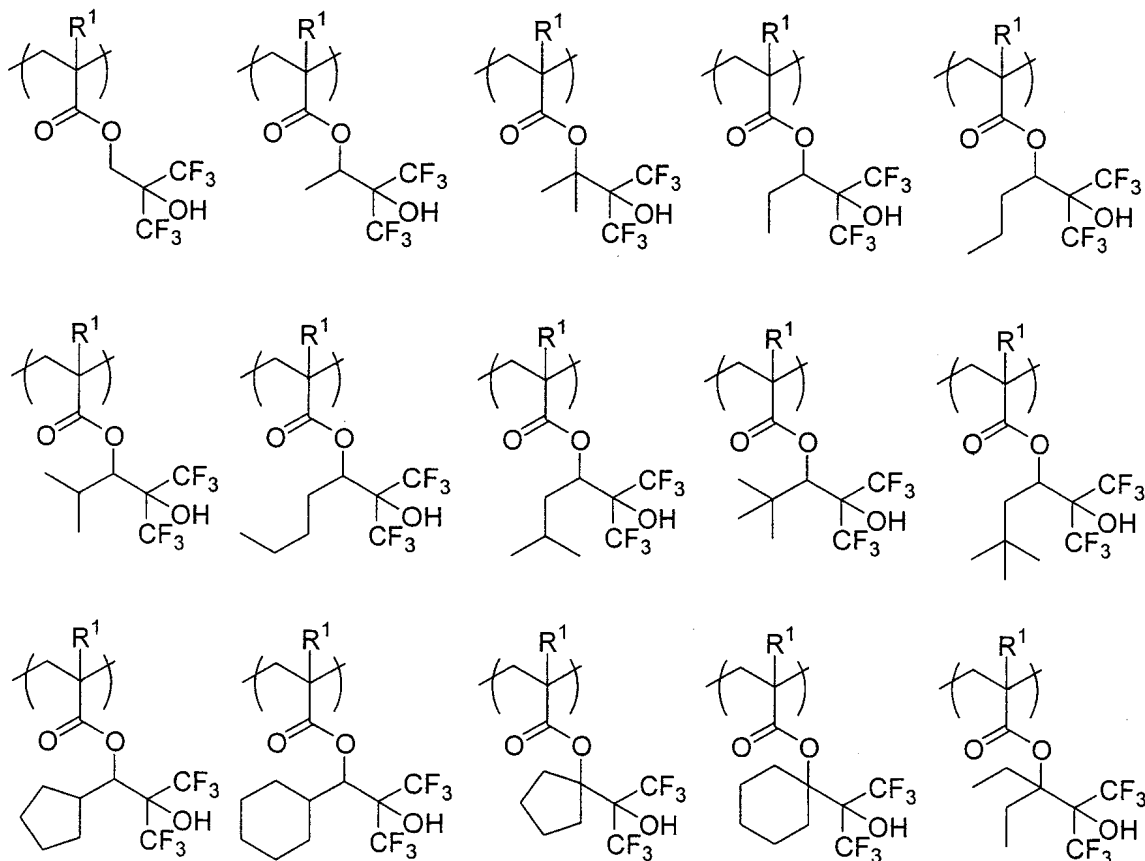
## 【0043】

又，碳數 4~20 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基，具體而言例如與於  $R^{L04}$  者同樣者等。

## 【0044】

通式(1a)之重複單位之具體例，例如下述者，但不限定於此等。

## 【0045】

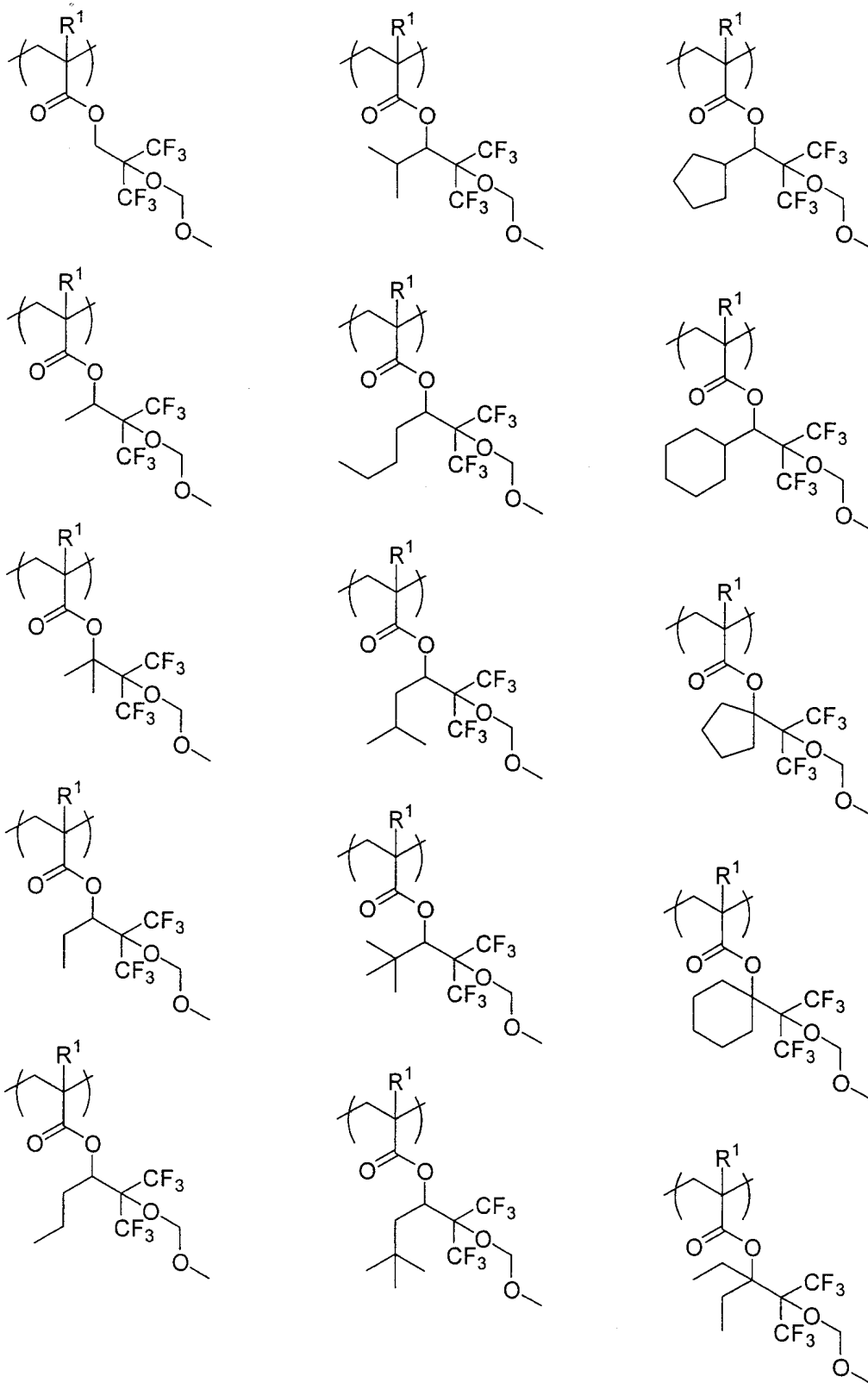


(式中， $R^1$  代表氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基。)

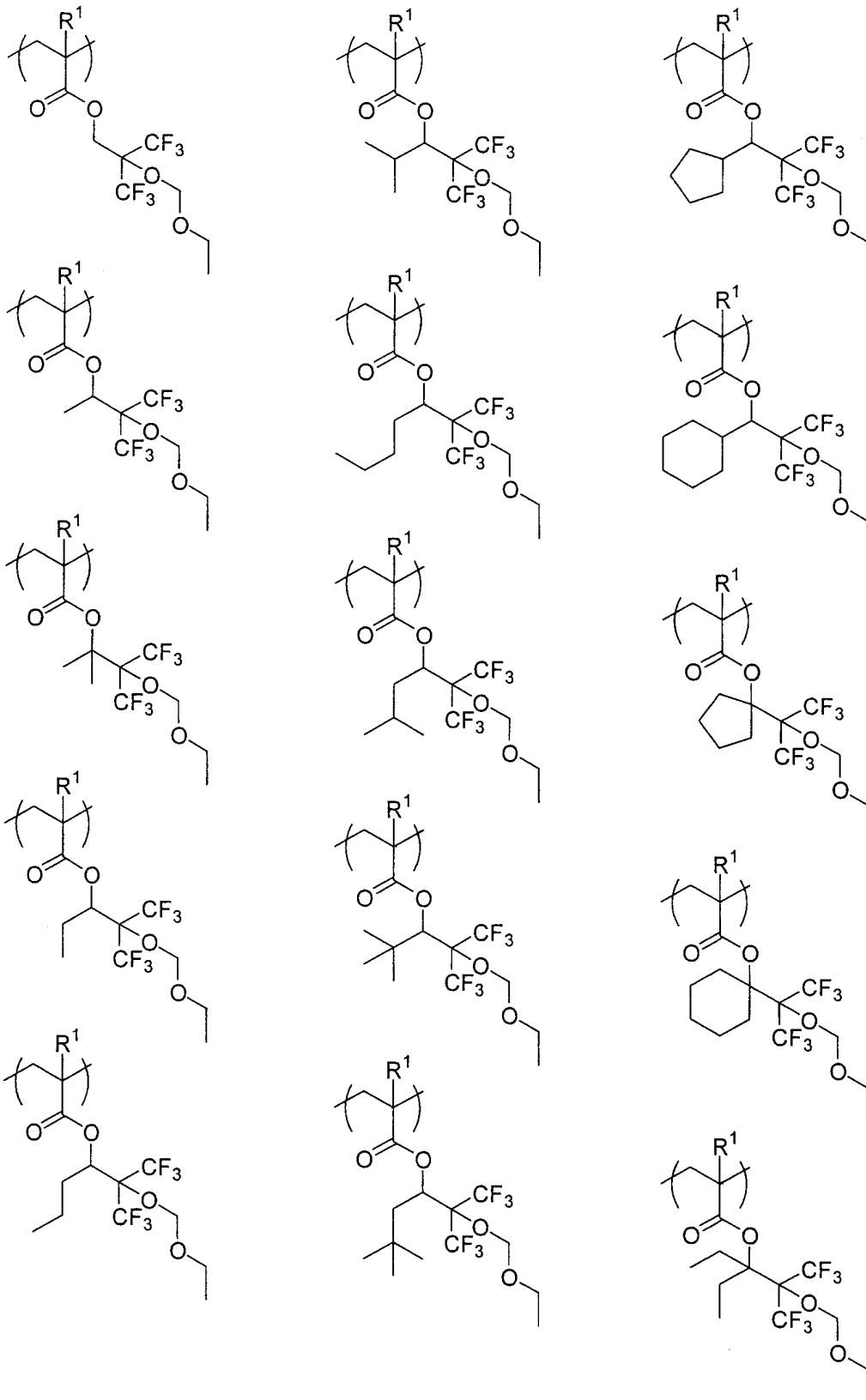
## 【0046】

通式(1b)之重複單位之具體例，例如下述者，但不限於該等。  
又，下述式中之 $R^1$ 與上述同。

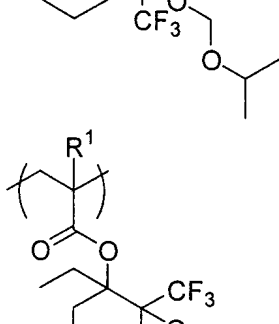
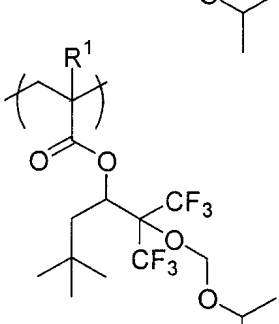
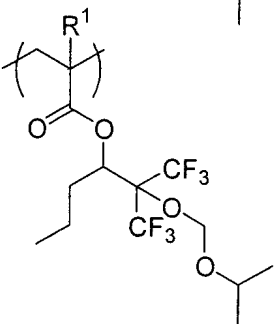
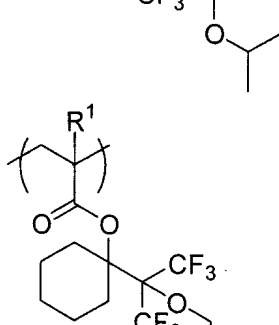
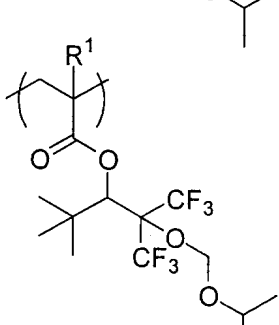
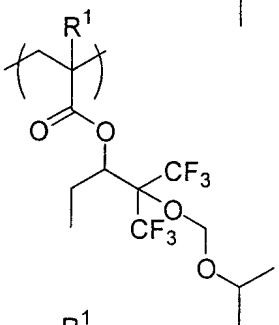
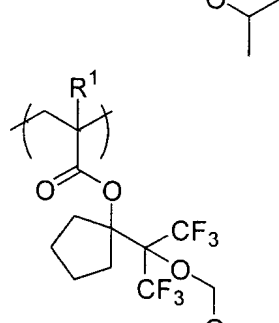
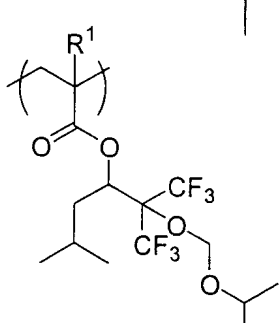
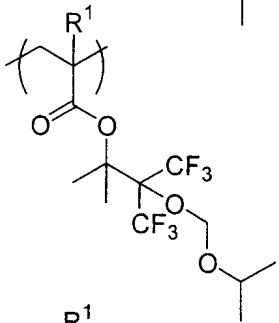
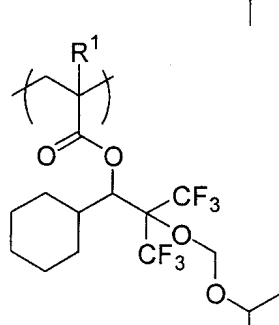
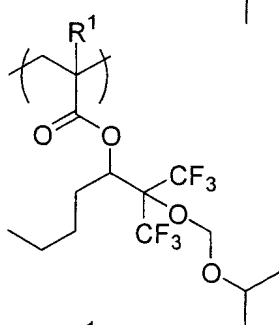
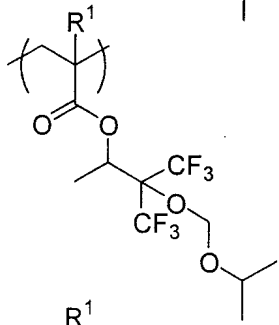
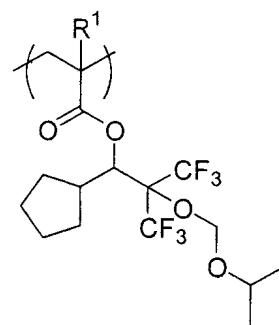
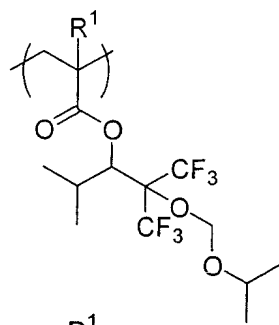
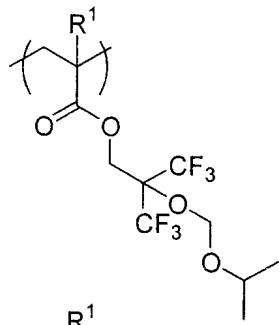
## 【0047】



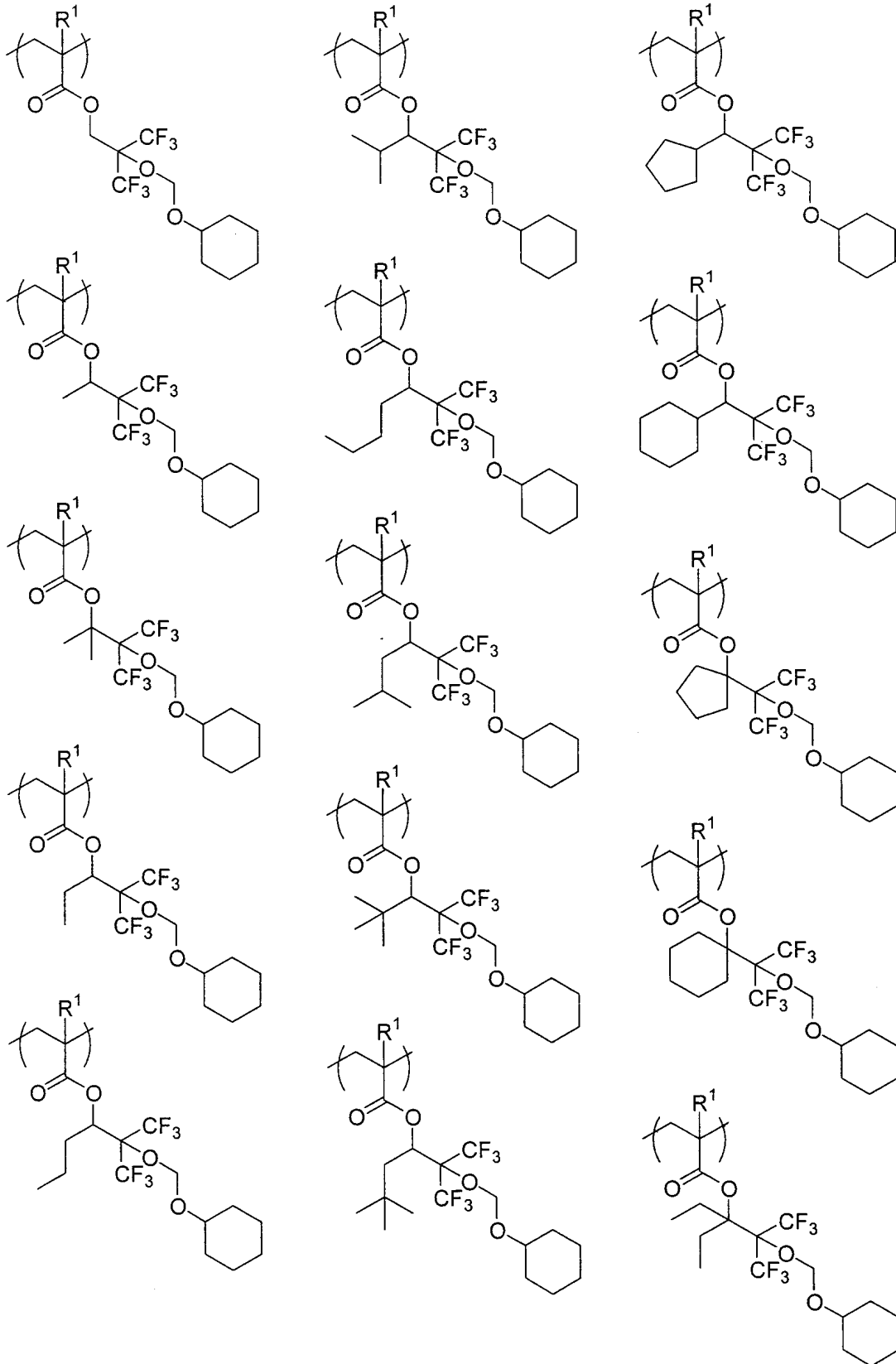
## 【0048】



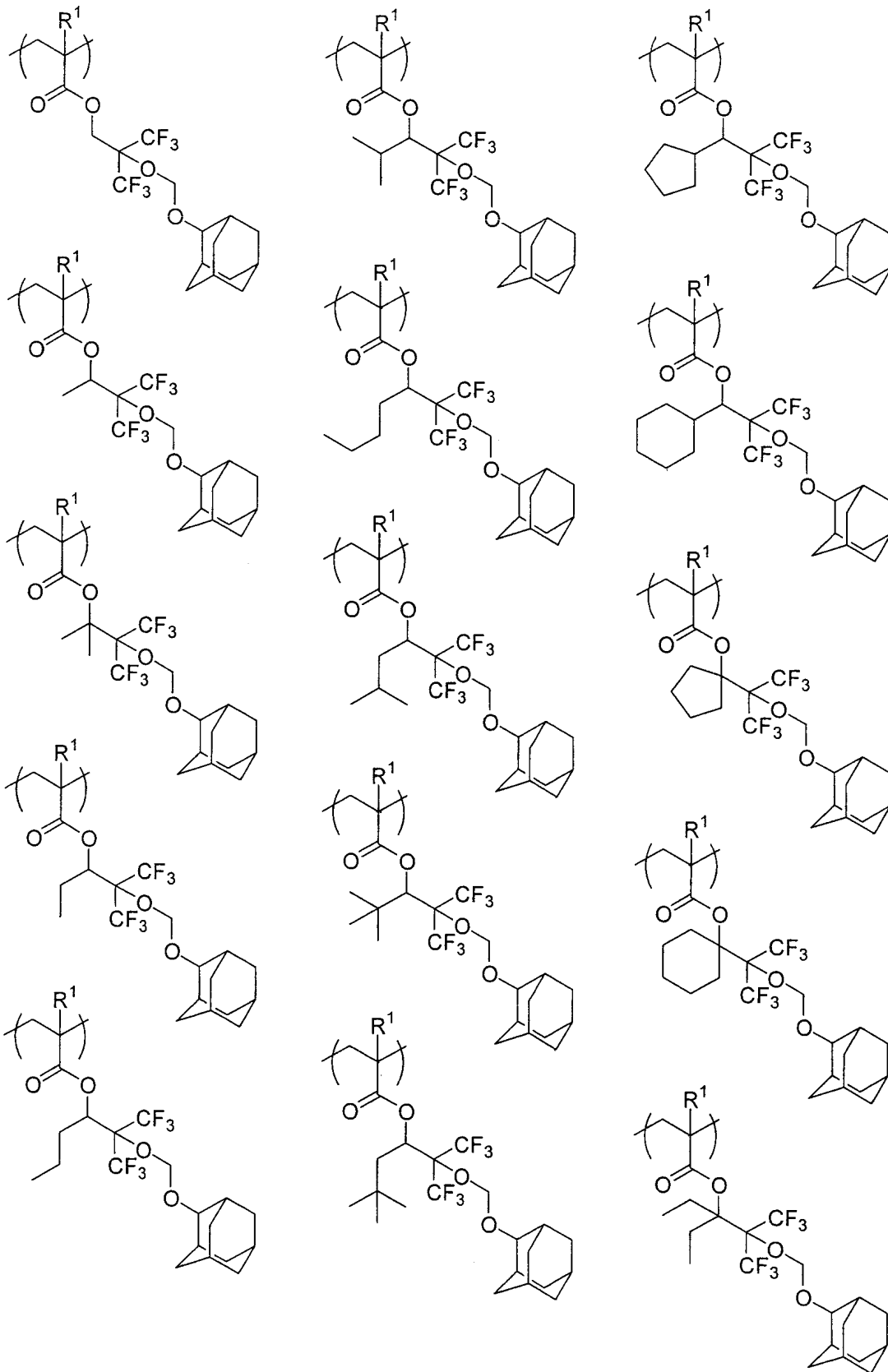
## 【0049】



【0050】



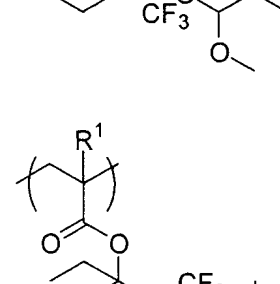
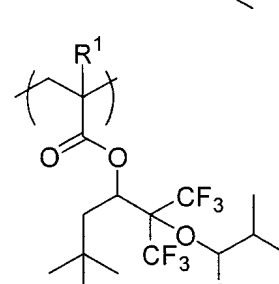
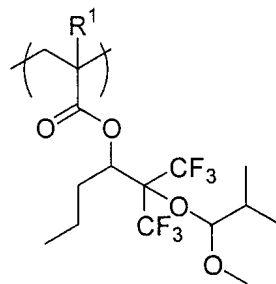
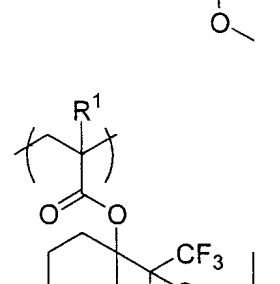
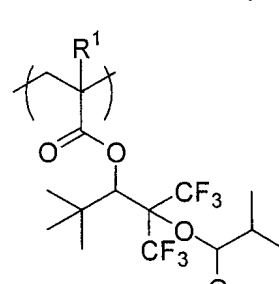
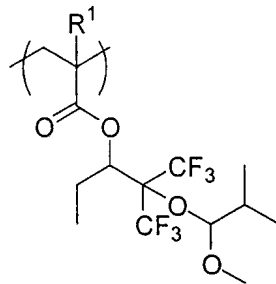
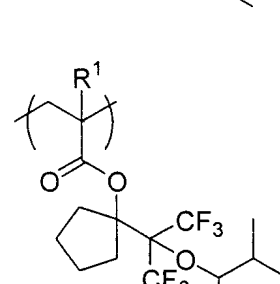
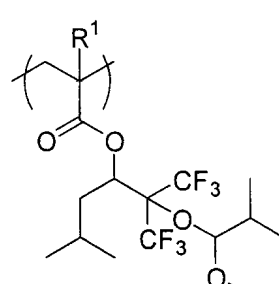
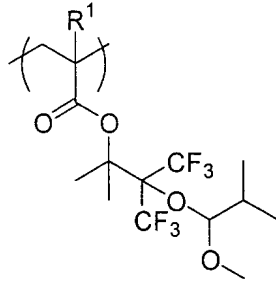
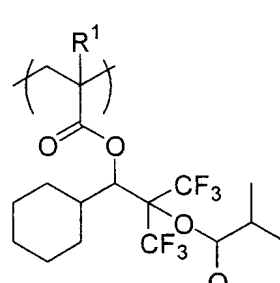
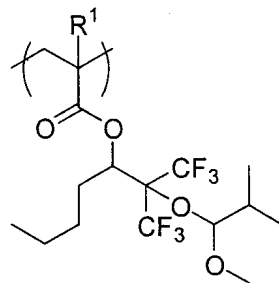
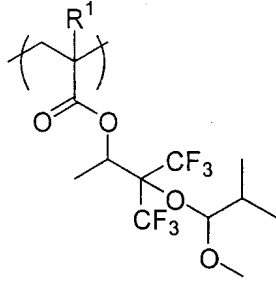
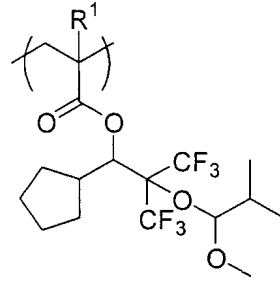
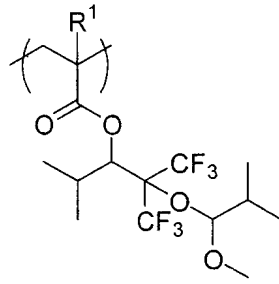
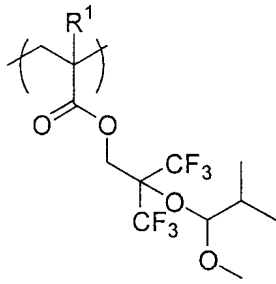
【0051】

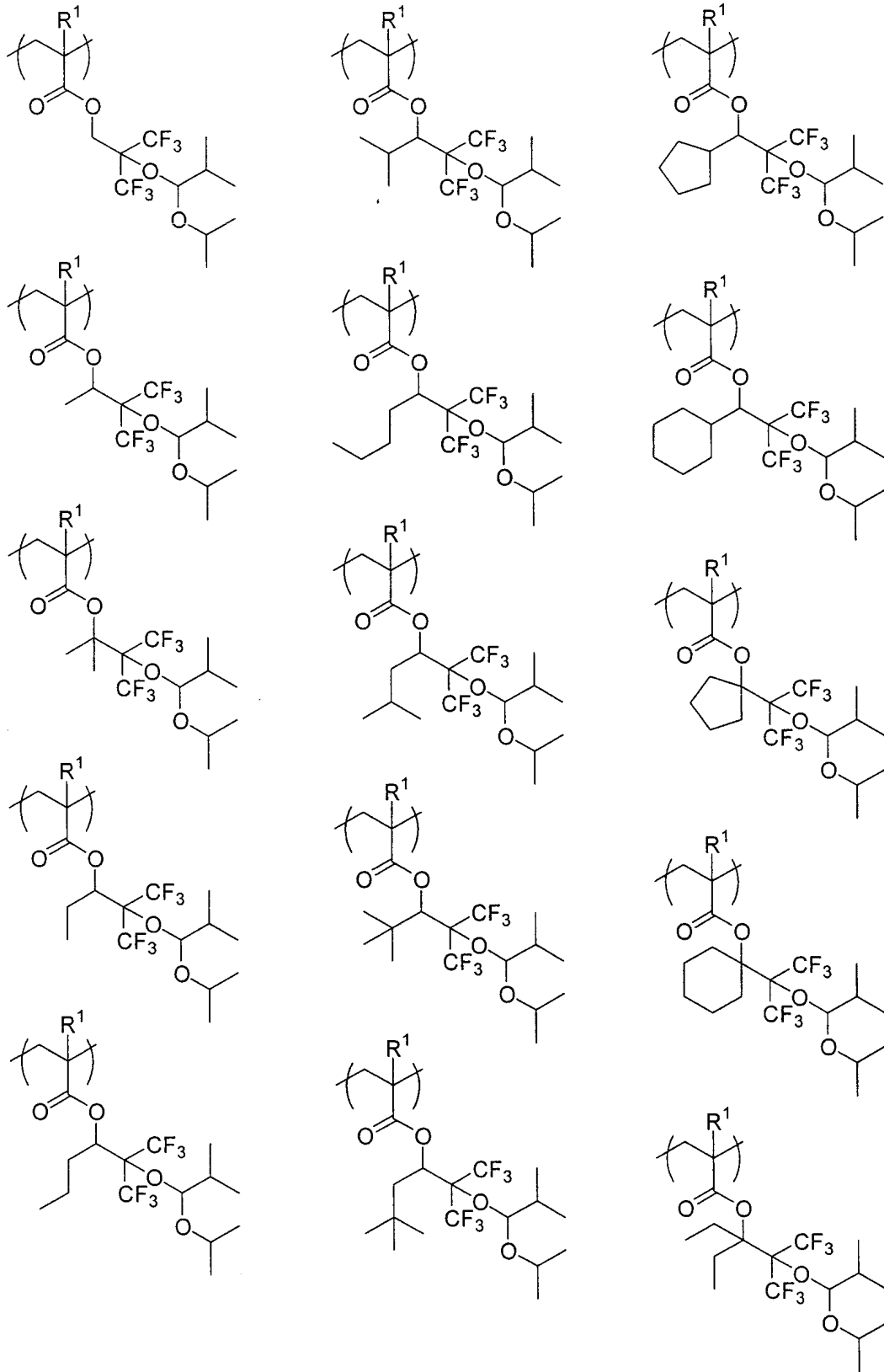


【0052】

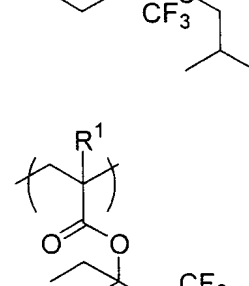
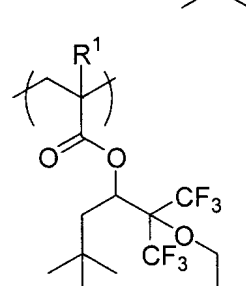
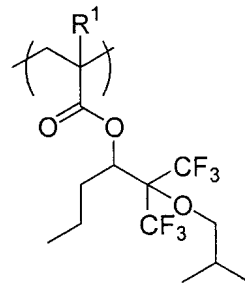
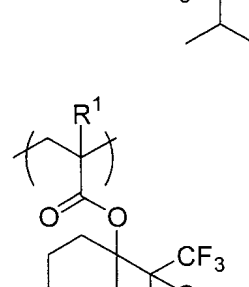
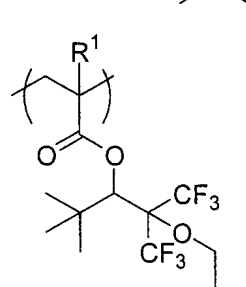
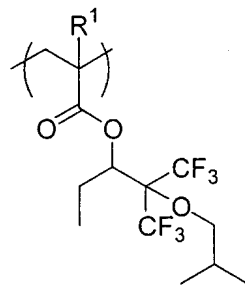
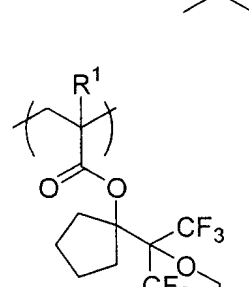
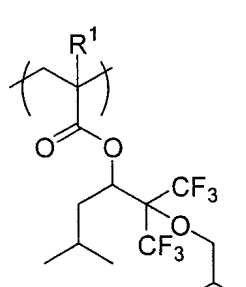
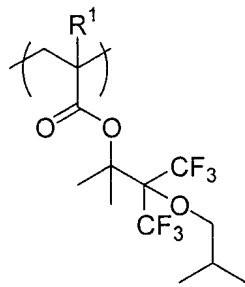
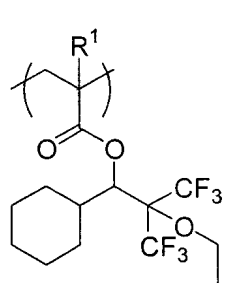
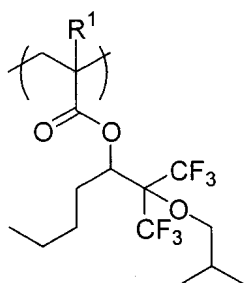
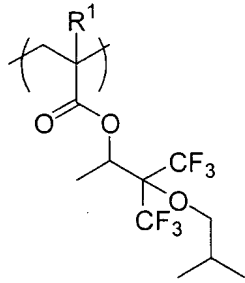
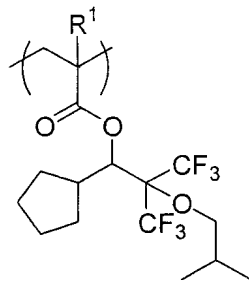
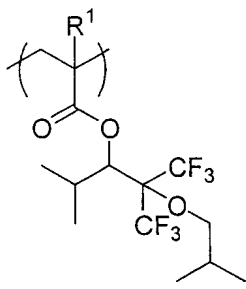
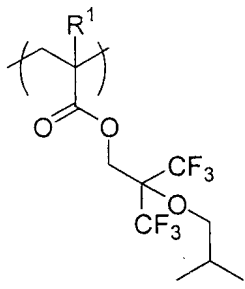




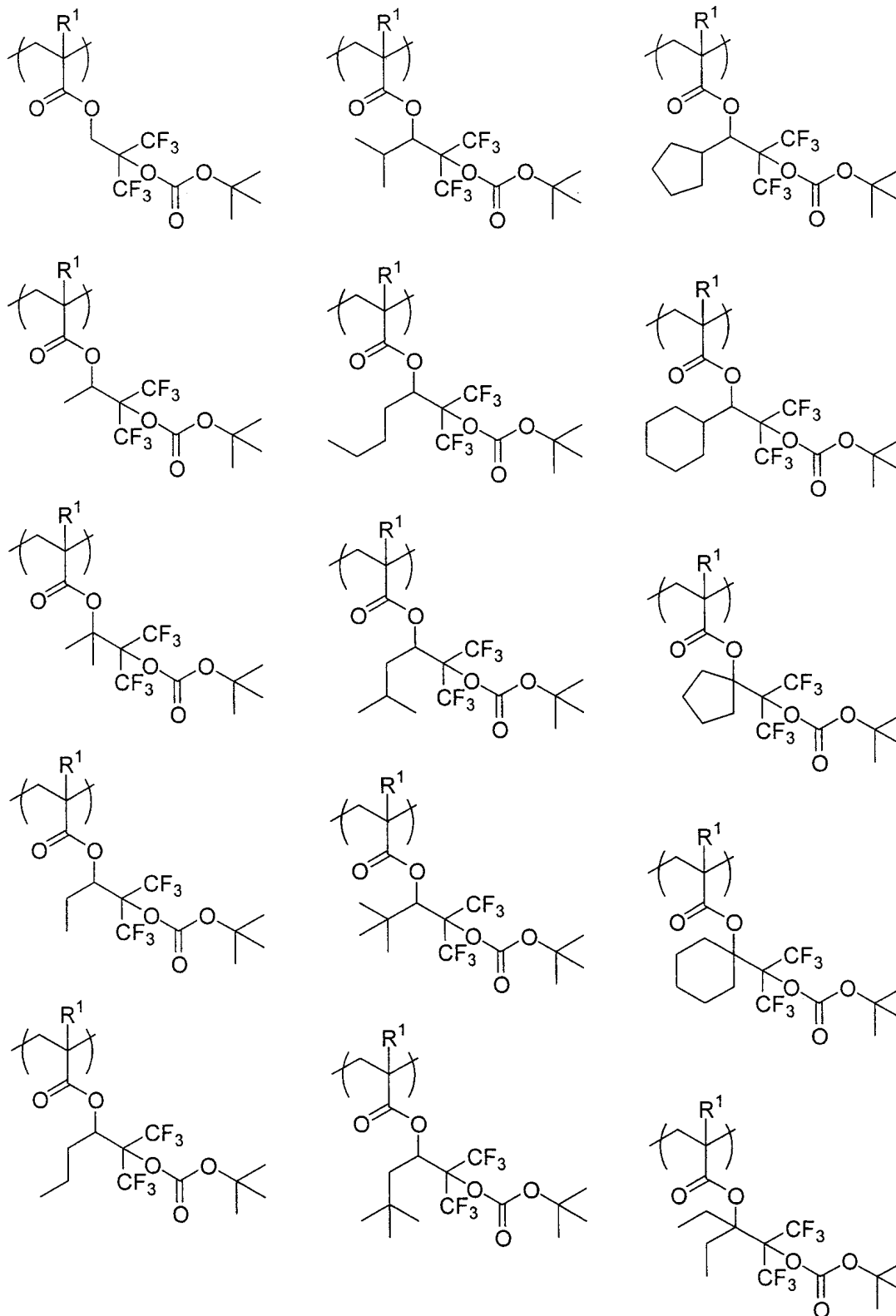




【0054】



【0055】



## 【0056】

本發明之光阻材料及光阻保護膜材料使用之高分子化合物(A)，係以鹼溶解性優異之通式(1a)所表示之重複單位以及滑水性能優異之以通式(1b)所表示之重複單位兩者作為必須成分。

## 【0057】

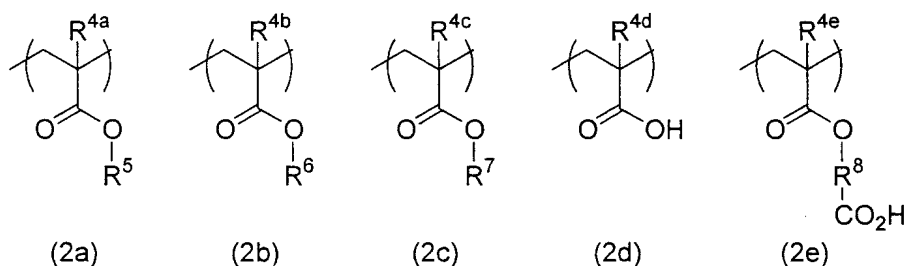
將高分子化合物(A)作為在光阻中之添加劑使用時，係與具有內酯環及/或馬來酸酐來源之骨架的基礎聚合物(B)混合使用(關於基礎聚合物(B)如後述)。此時，高分子化合物(A)不一定要有充分鹼溶解性，但是，於可曝光部由於系內發生之酸進行通式(1b)之酸不安定基之脫保護反應，而溶解於鹼性顯影液。又，高分子化合物(A)由於氟含有率高，因此，成膜時會發生與聚合物(B)之相分離，而局部存在於光阻膜之表層部分。其結果，使光阻表面之撥水性增高，同時滑水性能也提升，能抑制酸產生劑之淋溶等。

### 【0058】

另一方面，本發明之高分子化合物(A)作為光阻保護膜材料時，雖僅僅通式(1b)表示之重複單位不能確保充分鹼性溶解速度，但是藉由與通式(1a)表示之重複單位組合，能達成鹼溶解性與滑水性能優異之光阻保護膜材料的性能。

### 【0059】

本發明之光阻材料及光阻保護膜材料使用之高分子化合物(A)，雖僅是上述通式(1a)及(1b)表示之重複單位之組合亦能發揮充分性能，但是，為了賦予更好撥水性或滑水性或控制顯影液親和性，也可進一步組合下述通式(2a)~(2e)表示之重複單位當中一或二種以上而構成。



(式中， $R^{4a} \sim R^{4e}$  代表氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基。 $R^5$  代表碳數 2~10 之氟化烷基。 $R^6$  代表密接性基。 $R^7$  為酸不安定基。 $R^8$  為碳數 1~20 之 2 價有機基。)

### 【0061】

上述通式(2a)~(2e)中， $R^{4a} \sim R^{4e}$  之碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基之具體例，例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁

基、第二丁基、第三丁基，氟化烷基之具體例，例如：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基等。

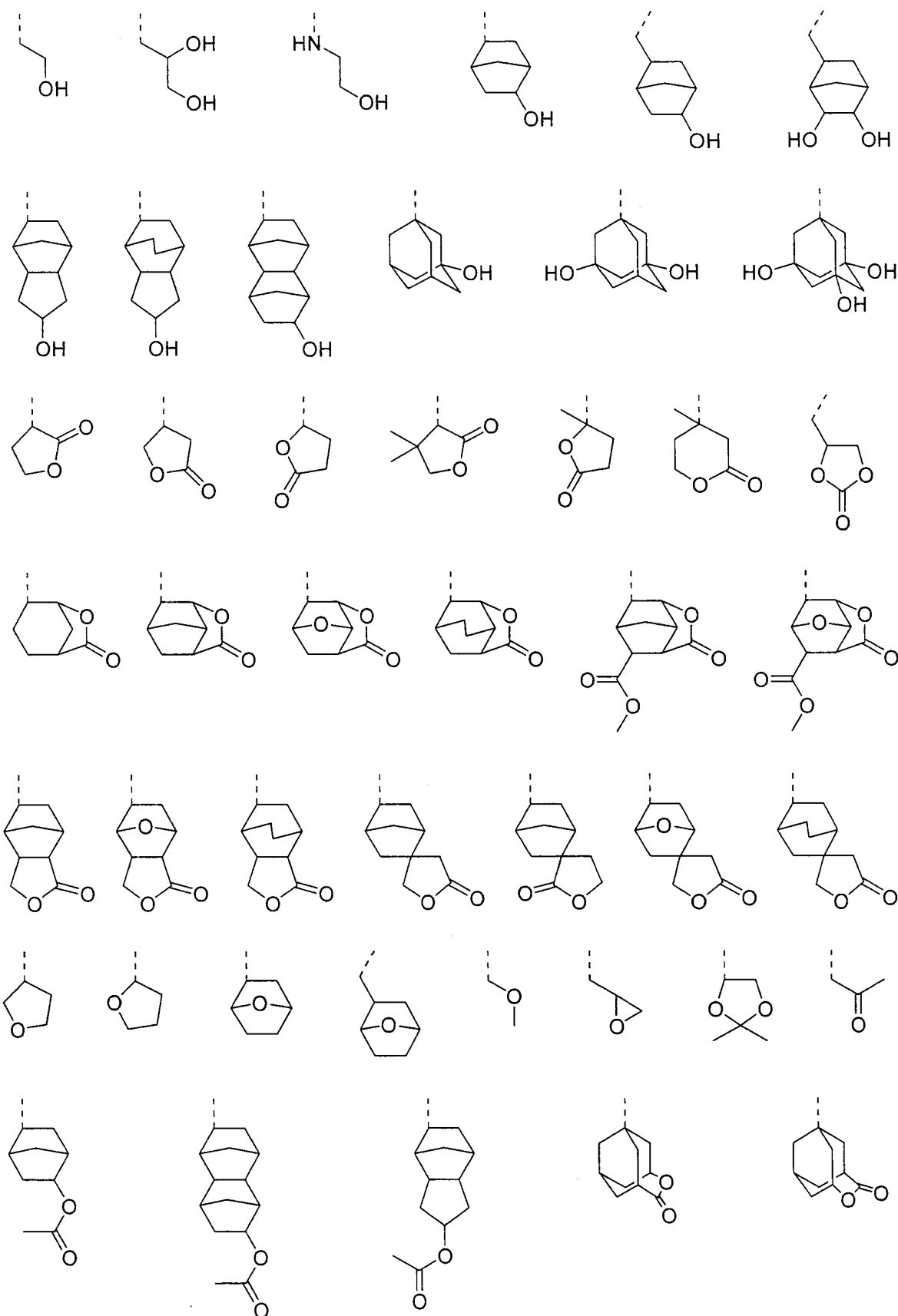
【0062】

$R^5$  之碳數 2~10 之氟化烷基之具體例，例如：2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基、1H,1H,3H-四氟丙基、1H,1H,5H-八氟戊基、1H,1H,7H-十二氟庚基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟己基)乙基、2-(全氟辛基)乙基、2-(全氟癸基)乙基等。

【0063】

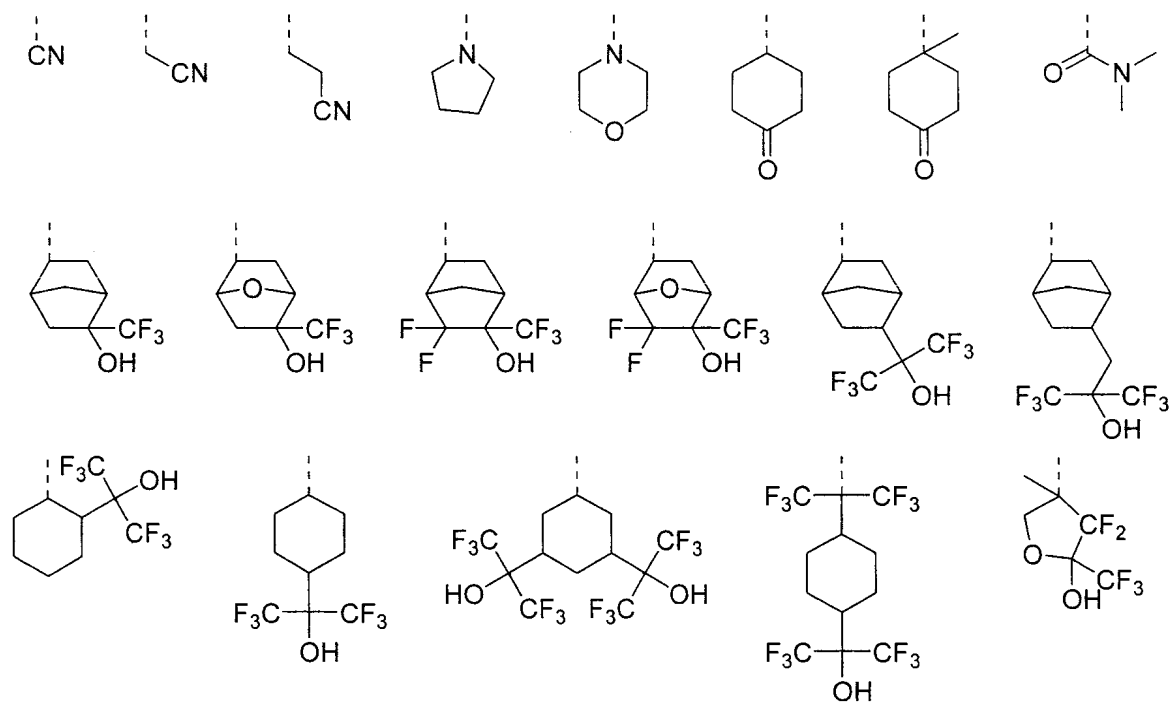
$R^6$  之密接性基可選定各種者，尤以下述式例示之基等較佳。

【0064】



(上述式中，鏈線代表鍵結手。)

【0065】



(上述式中，鏈線代表鍵結手。)

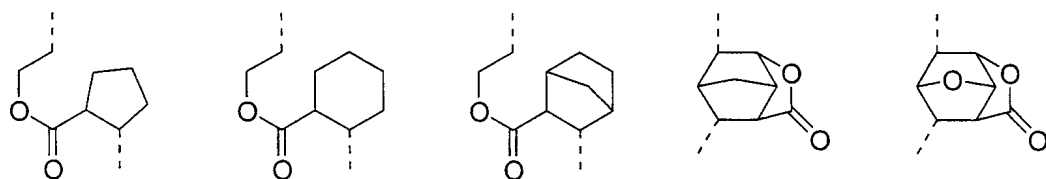
#### 【0066】

$R^7$  之酸不安定基，可使用與於通式(1b)之  $R^3$  之酸不安定基中說明者為同樣者。

#### 【0067】

$R^8$  之 2 價有機基，除了可使用亞甲基等伸烷基以外，也可使用下述式例示之基等。

#### 【0068】



(上述式中，鏈線代表鍵結手。)

#### 【0069】

合成本發明之光阻材料及光阻保護膜材料使用之高分子化合物(A)時，可使用利用 2,2'-偶氮雙異丁腈(以下簡稱 AIBN)等起始劑之自由基聚合、使用烷基鋰等之離子聚合(陰離子聚合)等一般聚合手法，該等聚合可依照常法實施。本發明中使用高分子化合物時，較佳為以自由基聚合製造，聚合條件可由起始劑種類、溫度、



壓力、濃度、溶劑、添加物等來支配。

#### 【0070】

自由基聚合起始劑不特別限定，例如：AIBN、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯等偶氮系化合物、第三丁基過氧化三甲基乙酸酯、過氧化月桂醯基、過氧化苯甲醯基、第三丁基過氧化月桂酸酯等過氧化物系化合物、如過硫酸鉀之水溶性聚合起始劑，再者由過硫酸鉀或過氧化氫等過氧化物與如亞硫酸鈉之還原劑組合而成之氧化還原系起始劑等。聚合起始劑之使用量，可因應種類或聚合條件等適當變更，但是，通常相對於待聚合之單體全量，使用 0.001~10 莫耳%，尤佳 0.01~5 莫耳%。

#### 【0071】

合成本發明使用之高分子化合物(A)時，為了調整分子量，可併用十二烷基硫醇或 2-巰基乙醇之公知鏈移轉劑。於此情形，該等鏈移轉劑之添加量，相對於使聚合之單體之總莫耳數，以 0.01~10 莫耳%較佳。

#### 【0072】

合成本發明使用之高分子化合物(A)時，視需要可使用溶劑。聚合溶劑以不妨礙聚合反應者為佳，代表者例如可使用：乙酸乙酯、乙酸正丁酯、 $\gamma$ -丁內酯等酯類、丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類、甲苯、二甲苯、環己烷等脂肪族或芳香族烴氫類、異丙醇、乙二醇單甲醚等醇類、二乙醚、二噁吡喃、四氫呋喃等醚系溶劑。該等溶劑可單獨使用，也可將 2 種以上混合使用。聚合溶劑之使用量，可視目標聚合度(分子量)、起始劑之添加量、聚合溫度等聚合條件適當變更，通常添加溶劑使聚合之單體濃度成為 0.1~95 質量%，尤佳為 5~90 質量%。

#### 【0073】

聚合反應之反應溫度，可視聚合起始劑之種類或溶劑沸點適當變更，通常以 20~200°C 為佳，尤其 50~140°C 較佳。用於該聚

合反應之反應容器，不特別限定。

【0074】

從以此方式得到之聚合物之溶液或分散液將為媒質之有機溶劑或水除去之方法，可使用公知方法任一者，例如以再沈澱過濾或於減壓下之加熱餾出等方法。

【0075】

本發明使用之高分子化合物(A)時，若重量平均分子量(Mw)過小，則容易發生與光阻材料混合或溶解於水。又，重量平均分子量若過大，則旋轉塗佈後有時於成膜性有問題，或有時鹼溶解性降低。從此觀點，希望凝膠滲透層析(GPC)得到之聚苯乙烯換算之重量平均分子量，以 1,000~500,000 為佳，較佳為 2,000~30,000。

【0076】

本發明使用之高分子化合物(A)中，

當令對應於上述通式(1a)之單位的單體總莫耳數為  $U_1$ 、

對應於上述通式(1b)之單位的單體總莫耳數為  $U_2$ 、

$U_1 + U_2 = U$  時，

$0 \leq U_1/U < 1.0$ ，更佳為  $0.1 \leq U_1/U \leq 0.7$ ，又更佳為  $0.15 \leq U_1/U \leq 0.5$ ，

$0 < U_2/U < 1.0$ ，更佳為  $0.4 \leq U_2/U \leq 0.9$ ，又更佳為  $0.5 \leq U_2/U \leq 0.8$ 。

又，為了提升作為光阻材料及光阻保護膜材料之基礎聚合物的性能，將以上述通式(2a)~(2e)表示之重複單位導入樹脂中時，若以對應於上述通式(2a)~(2e)之單位的單體總莫耳數為  $U_3$ ，

$U_1 + U_2 + U_3 = U'$ ，

則  $0 < U/U' \leq 1.0$ ，較佳為  $0.6 < U/U' \leq 1.0$ ，更佳為  $0.8 < U/U' \leq 1.0$ 。

【0077】

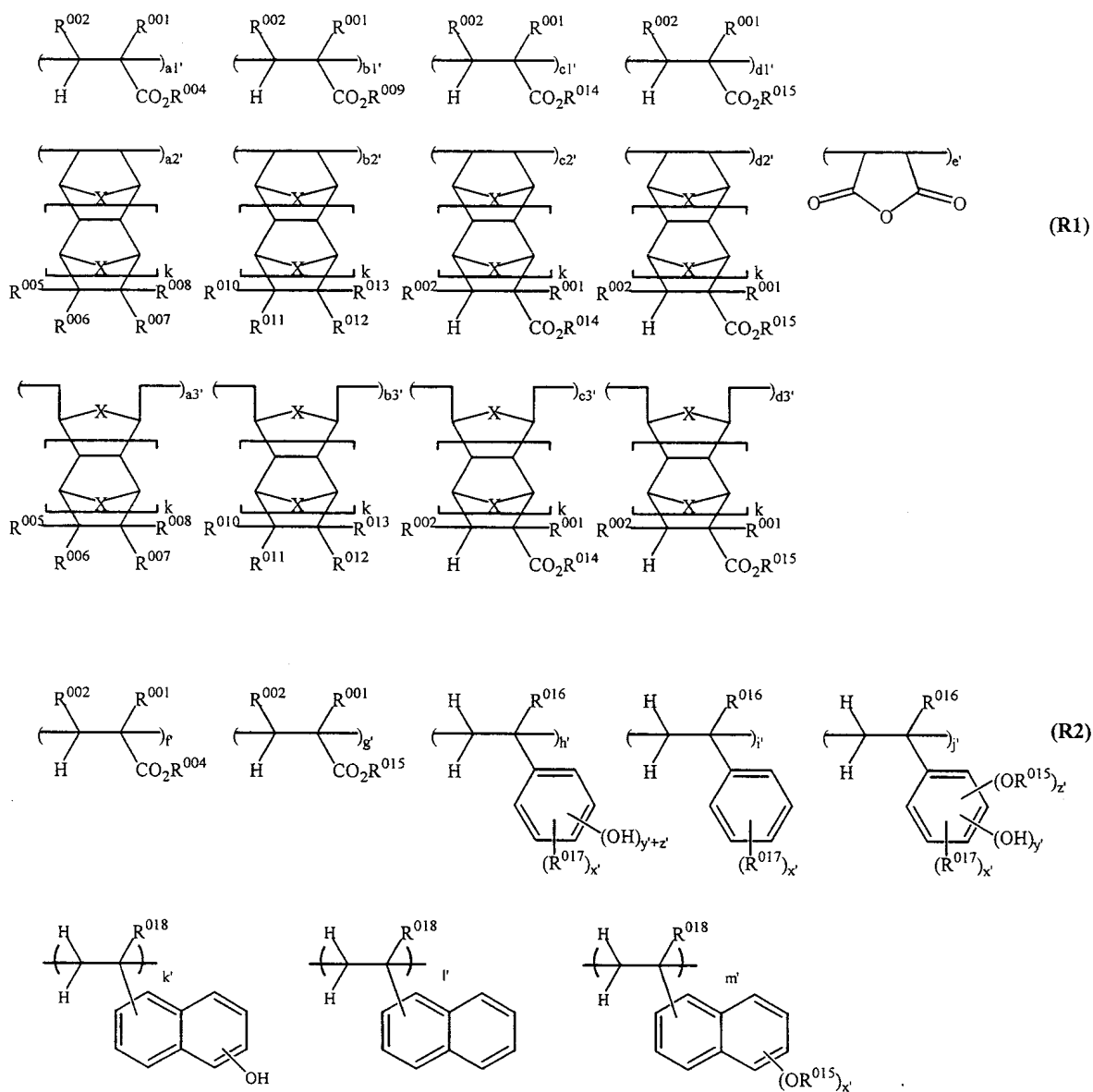
本發明使用之高分子化合物(A)添加在光阻材料時，添加之高分子化合物(A)之合計質量，相對於光阻材料之基質樹脂(B)100 質

量份為 0.1~50 質量份，較佳為 0.5~10 質量份。添加量若為 0.1 質量份以上，則能充分提高光阻膜表面與水之後退接觸角，若為 50 質量份以下，則光阻膜溶解於鹼性顯影液之溶解速度小，能充分保持形成微細圖案之高度。

**【0078】**

本發明之光阻材料作為化學放大正型光阻材料為適，所使用之具(B)內酯環及/或馬來酸酐來源之骨架且因酸之作用成為可溶於鹼性顯影液之高分子化合物(基質樹脂)，例如：(甲基)丙烯酸酯系、( $\alpha$ -三氟甲基)丙烯酸酯與馬來酸酐之共聚合系、環烯烴與馬來酸酐之交互共聚合系、聚降萜烯系、環烯烴開環移位變化(metathesis)聚合系、環烯烴開環移位變化(metathesis)聚合物之加氫系聚合物等。其具體例，例如：下述通式(R1)及/或下述通式(R2)所示之高分子化合物，但是不限於該等。該聚合物中 GPC 所得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。

**【0079】**



## 【0080】

上式中， $R^{001}$  代表氫原子、甲基、三氟甲基，或  $\text{---CH}_2\text{CO}_2R^{003}$ 。

$R^{002}$  代表氫原子、甲基或  $\text{---CO}_2R^{003}$ 。

$R^{003}$  代表碳數 1~15 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、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、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、金剛基、乙基金剛基、丁基金剛基等。

## 【0081】

$R^{004}$  代表氫原子，或碳數 1~15 之包含含氟取代基及/或羧基

或羥基之 1 價烴基，具體而言，例：氫原子、羧基乙基、羧基丁基、羧基環戊基、羧基環己基、羧基降萘基、羧基金剛基、羥基乙基、羥基丁基、羥基環戊基、羥基環己基、羥基降萘基、羥基金剛基、羥基六氟異丙基環己基、二(羥基六氟異丙基)環己基等。

### 【0082】

$R^{005} \sim R^{008}$  至少其中 1 個代表碳數 1~15 之包含含氟取代基及/或羧基或羥基之 1 價烴基，其餘各自獨立代表氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。碳數 1~15 之包含含氟取代基及/或羧基或羥基之 1 價烴基，具體而言例如：羧基、羧基甲基、羧基乙基、羧基丁基、羥基甲基、羥基乙基、羥基丁基、2-羧基乙氧基羰基、4-羧基丁氧基羰基、2-羥基乙氧基羰基、4-羥基丁氧基羰基、羧基環戊氧基羰基、羧基環己氧基羰基、羧基降萘氧基羰基、羧基金剛烷氧基羰基、羥基環戊氧基羰基、羥基環己氧基羰基、羥基降萘氧基羰基、羥基金剛烷氧基羰基、羥基六氟異丙基環己氧基羰基、二(羥基六氟異丙基)環己氧基羰基等。

碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體而言例如與於  $R^{003}$  例示者同樣者。

### 【0083】

$R^{005} \sim R^{008}$  當中之 2 個(例如  $R^{005}$  與  $R^{006}$ 、 $R^{006}$  與  $R^{007}$  等)可以彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環，於此情形，涉及環形成之  $R^{005} \sim R^{008}$  當中至少 1 個代表碳數 1~15 之包含含氟取代基及/或羧基或羥基之 2 價烴基，其餘代表各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基。碳數 1~15 之包含含氟取代基及/或羧基或羥基之 2 價烴基，具體而言，例如從上述包含含氟取代基及/或羧基或羥基之 1 價烴基中例示者除去 1 個氫原子者等。碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基，具體而言例如從  $R^{003}$  例示者除去 1 個氫原子後者等。

### 【0084】

$R^{009}$  代表碳數 3~15 之包含  $-\text{CO}_2-$  一部分構造之 1 價烴基，具體而言例如：2-側氧基氧戊環-3-基、4,4-二甲基-2-側氧

基氧戊環-3-基、4-甲基-2-側氧基吡啶-4-基、2-側氧基-1,3-二氧戊環-4-基甲基、5-甲基-2-側氧基氧戊環-5-基等。

### 【0085】

$R^{010} \sim R^{013}$  至少其中 1 個表示碳數 2~15 之包含  $-CO_2-$  一部分構造之 1 價烴基，其餘各自獨立表示氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。碳數 2~15 之包含  $-CO_2-$  一部分構造之 1 價烴基，具體而言，例如：2-側氧基氧戊環-3-基氧羰基、4,4-二甲基-2-側氧基氧戊環-3-基氧羰基、4-甲基-2-側氧基吡啶-4-基氧羰基、2-側氧基-1,3-二氧戊環-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-側氧基氧戊環-5-基氧羰基等。碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體而言，例如與於  $R^{003}$  中例示者同樣者。

### 【0086】

$R^{010} \sim R^{013}$  當中之 2 個(例如  $R^{010}$  與  $R^{011}$ 、 $R^{011}$  與  $R^{012}$  等)可以彼此鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成環，於此情形，涉及環形成之  $R^{010} \sim R^{013}$  當中至少 1 個代表碳數 1~15 之包含  $-CO_2-$  一部分構造之 2 價烴基，其餘代表各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基。碳數 1~15 之包含  $-CO_2-$  一部分構造之 2 價烴基，具體而言，例如：1-側氧基-2-氧雜丙烷-1,3-二基、1,3-二側氧基-2-氧雜丙烷-1,3-二基、1-側氧基-2-氧雜丁烷-1,4-二基、1,3-二側氧基-2-氧雜丁烷-1,4-二基等，此外例如：將從包含上述  $-CO_2-$  一部分構造之 1 價烴基所例示者除去 1 個氫原子者等。碳數 1~15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基，具體而言例如從  $R^{003}$  例示者除去 1 個氫原子者。

### 【0087】

$R^{014}$  代表碳數 7~15 之包含多環式烴基或多環式烴基之烷基，具體而言，例如：降萜基、雙環[3.3.1]壬基、參環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛基、乙基金剛基、丁基金剛基、降萜基甲基、金剛基

甲基等。

【0088】

$R^{015}$  代表酸不安定基，具體例如後述。

X 代表  $-CH_2$  或氧原子。

k 代表 0 或 1。

【0089】

$R^{015}$  之酸不安定基可使用各種者，具體而言，例如上述通式 (L1)~(L4) 所示之基、碳數 4~20，較佳為 4~15 之三級烷基、各烷基各為碳數 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。其具體例，可使用與於通式 (1b) 之  $R^3$  之酸不安定基中已說明者同樣者。

【0090】

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

【0091】

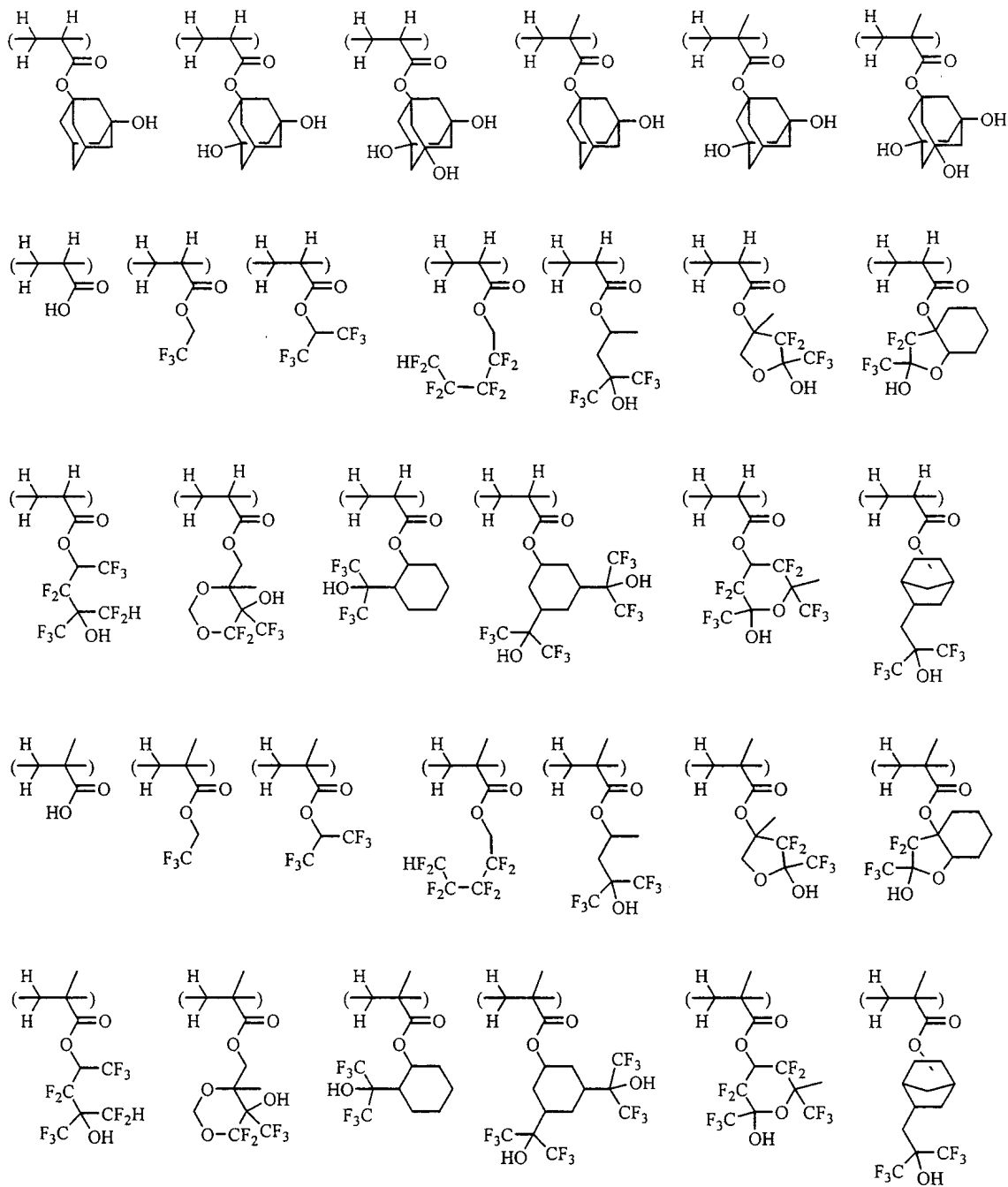
前述 (R1) 中， $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 $e'$  為 0 以上不滿 1 之數，滿足  $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ 。前述 (R2) 中， $f'$ 、 $g'$ 、 $h'$ 、 $i'$ 、 $j'$ 、 $k'$ 、 $l'$ 、 $m'$  為 0 以上不滿 1 之數，滿足  $f'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

又，也可將茚 (indene) 類、降萜二烯類、乙烯合萘 (acenaphthylene) 類、乙烯醚類共聚合。

【0092】

上述式 (R1) 中，以組成比  $a1'$  導入之重複單位，具體而言例如以下者，但不限於該等。

【0093】

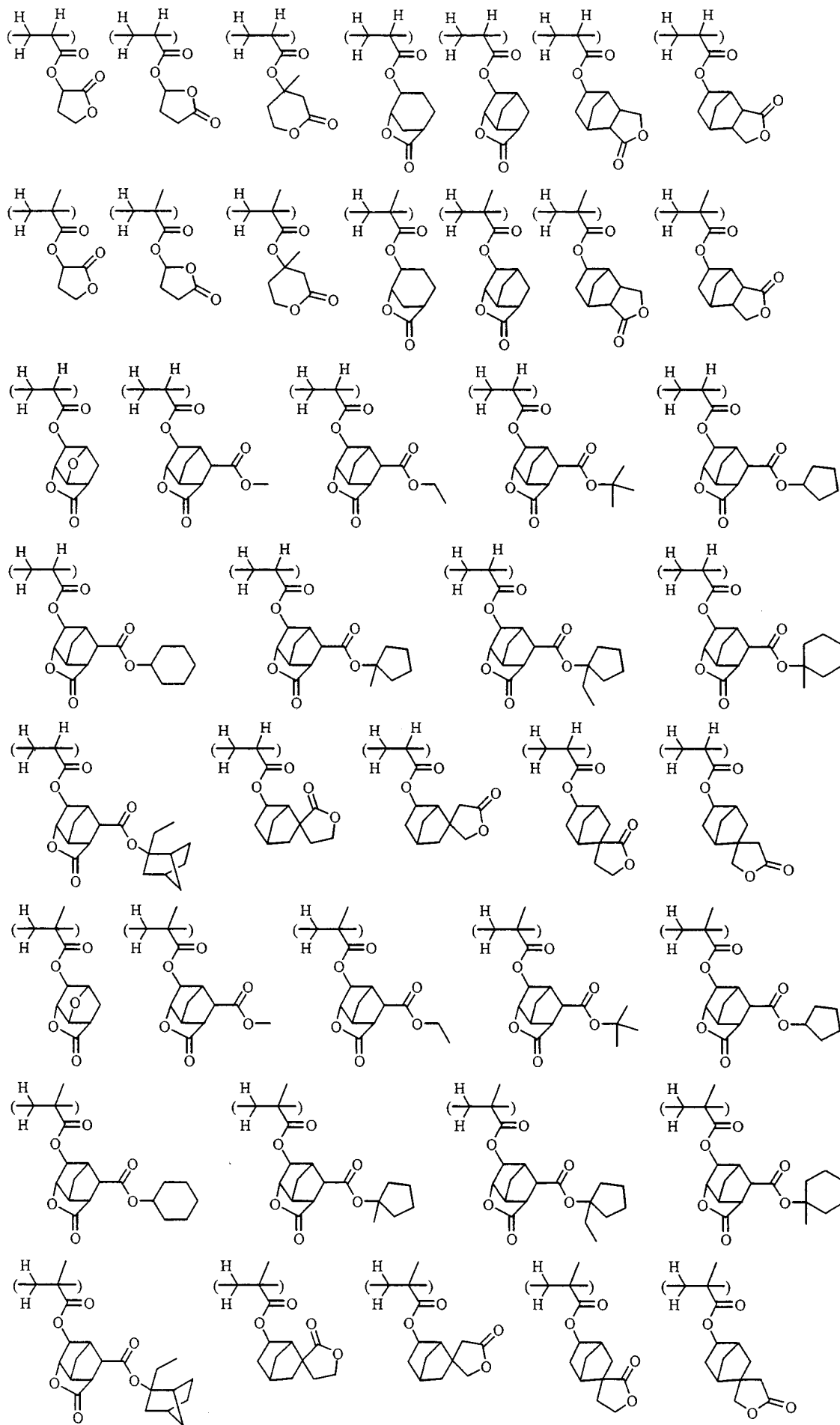


## 【0094】

上述式(R1)中，以組成比 b1' 導入之重複單位，具體而言例如以下者，但不限於該等。

## 【0095】

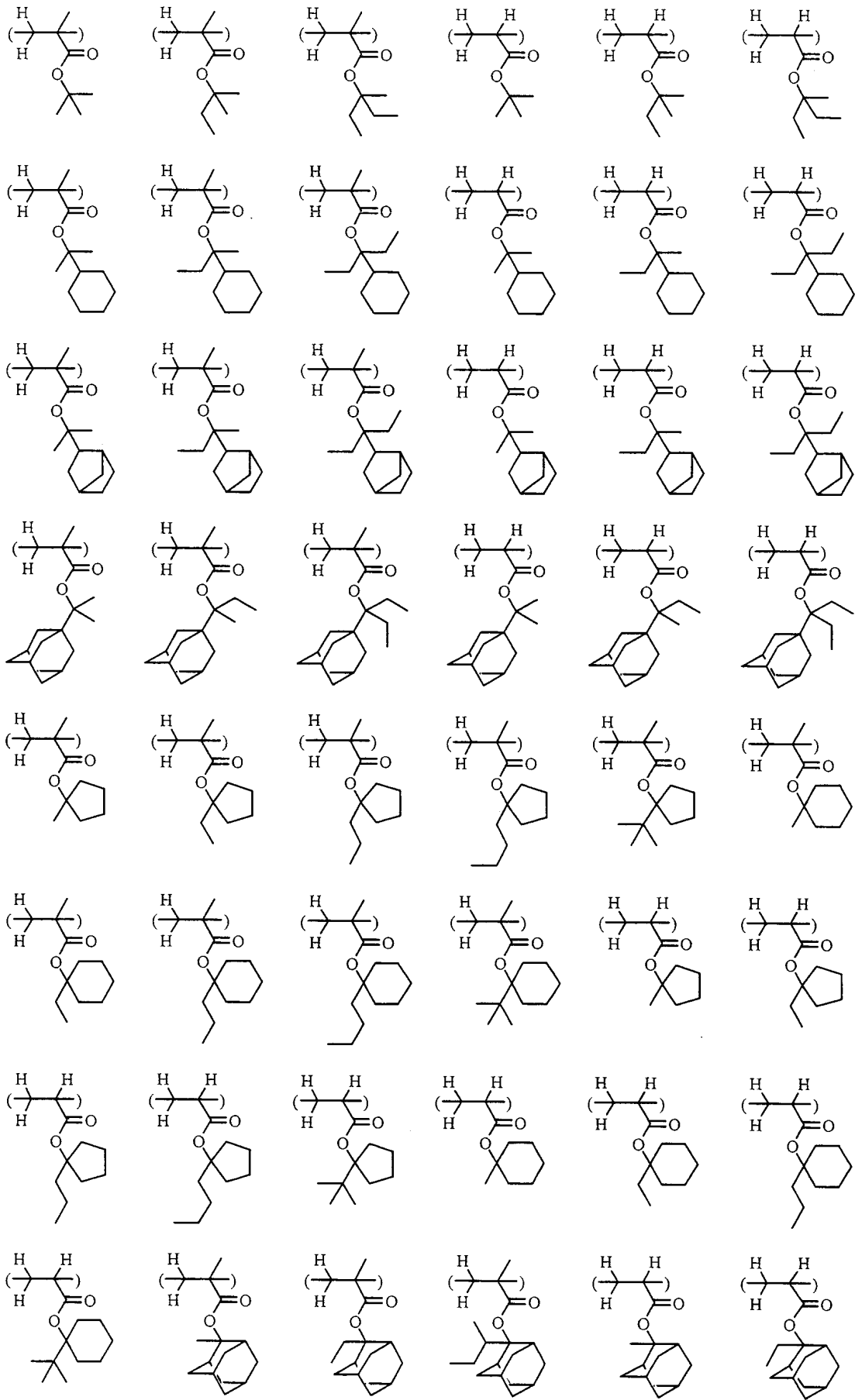




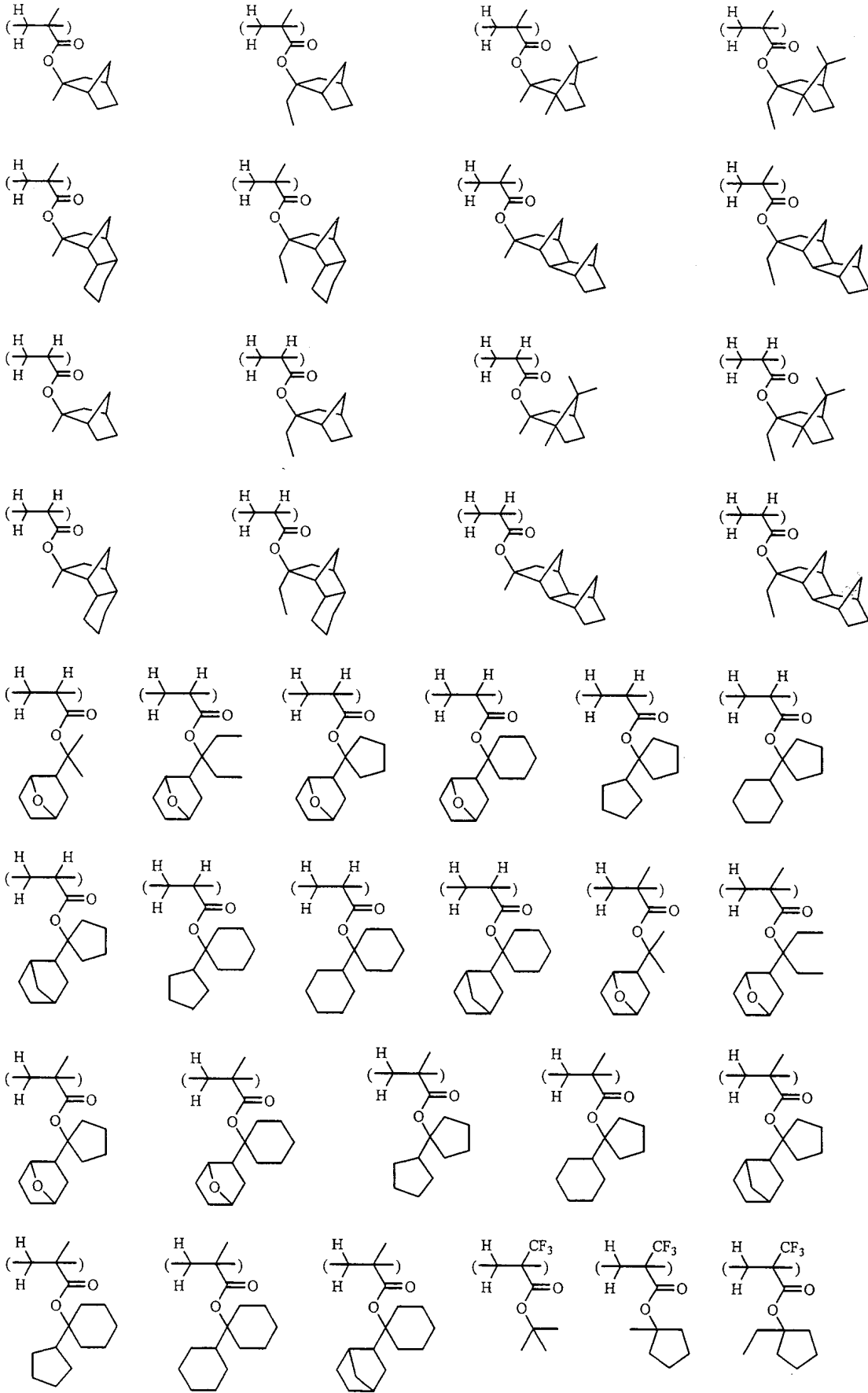
【0096】

上述式(R1)中，以組成比  $d1'$  導入之重複單位，具體而言例如以下者，但不限於該等。

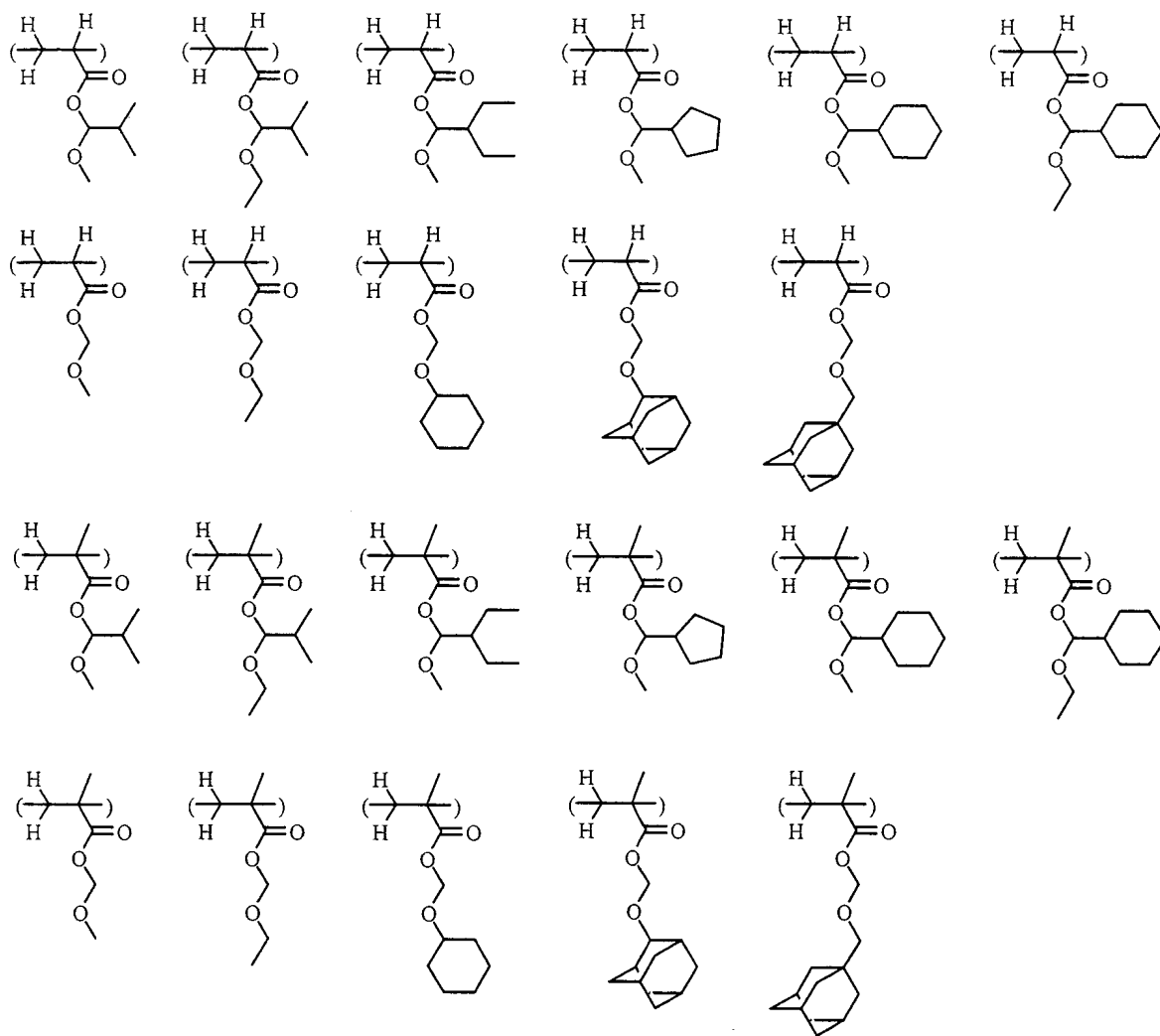
【0097】



【0098】



【0099】

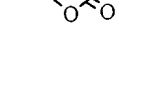
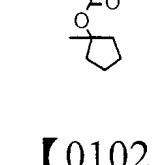
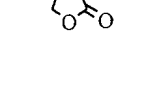
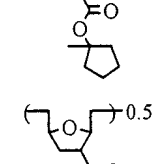
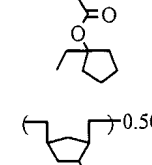
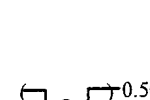
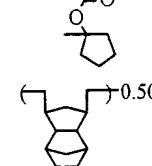
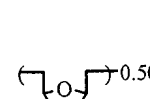
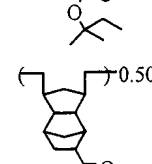
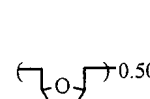
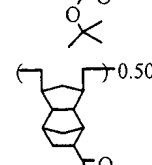
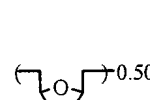
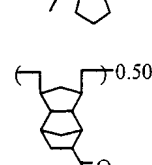
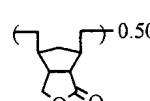
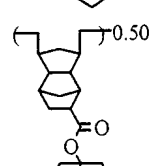
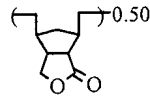
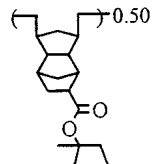
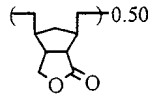
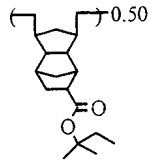
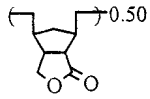
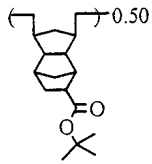


## 【0100】

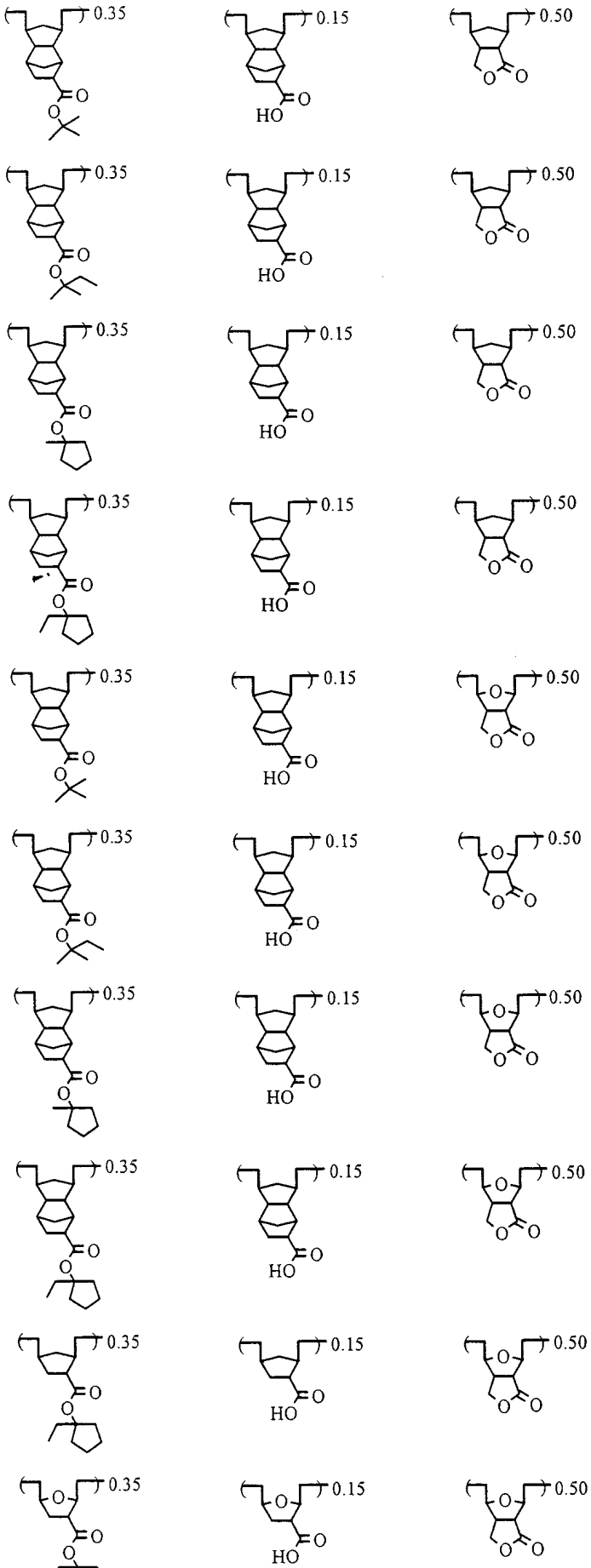
上述式(R1)中，以組成比 a3'、b3'、c3'、d3' 之重複單位構成之高分子化合物，具體而言例如以下者，但不限於該等。

## 【0101】

200941132

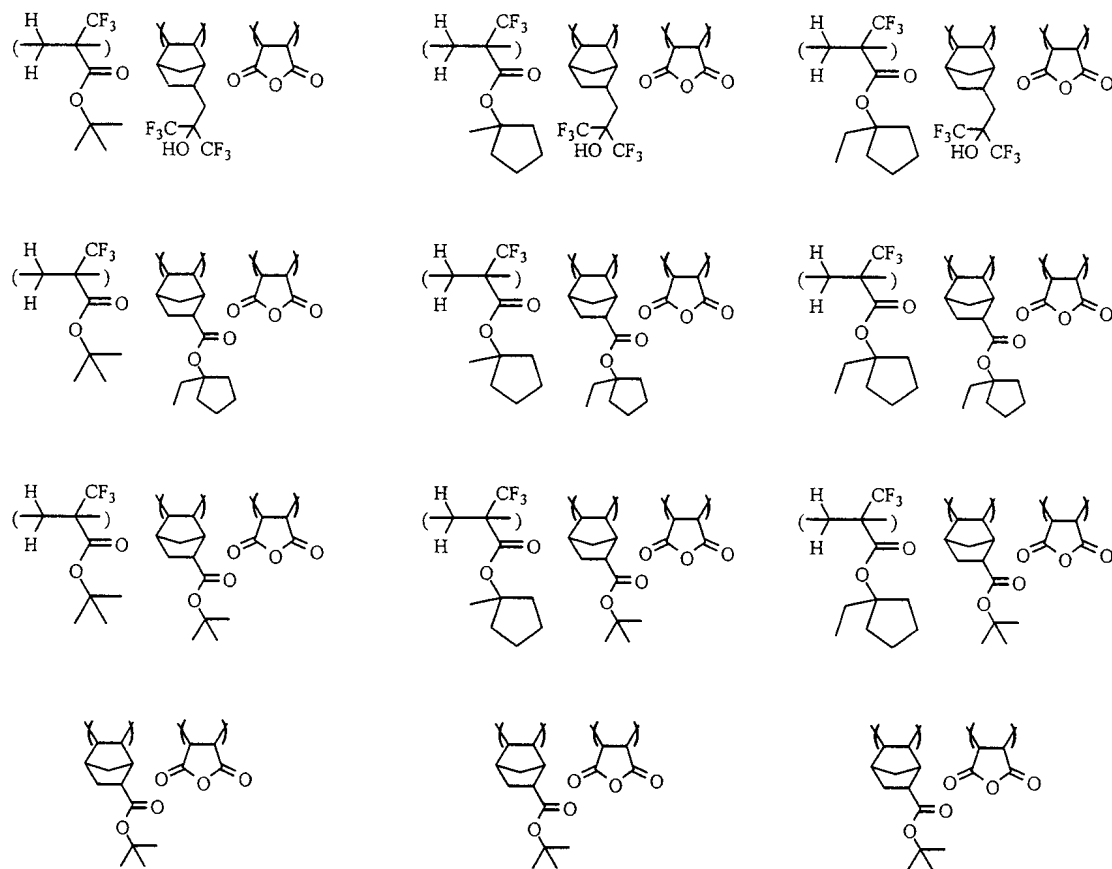


【0102】



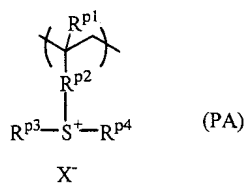
【0103】

上述式(R1)中，( $\alpha$ -三氟甲基)丙烯酸酯與馬來酸酐之共聚合物、環烯烴與馬來酸酐之共聚合物，具體而言例如以下者，但不限於該等。



【0104】

又，下述通式(PA)所示之具感光性鎔(sulfonium)鹽之重複單位可以共聚合或包含於(R1)或(R2)。



(上式中， $\text{R}^{\text{P}1}$  為氫原子或甲基、 $\text{R}^{\text{P}2}$  為伸苯基、 $\text{---O---R}^{\text{P}5}$ ，或 $\text{---C(=O)---X---R}^{\text{P}5}$ 。X 為氧原子或 NH、 $\text{R}^{\text{P}5}$  為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基、伸烯(alkenylene)基，或伸苯基，可包含羰基、酯基或醚基。 $\text{R}^{\text{P}3}$ 、 $\text{R}^{\text{P}4}$  為同一或異種之碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，可包含羰基、酯基或醚基，或碳數 6~12 之芳基或碳數 7~20 之芳烷基，或噻吩基。X<sup>-</sup> 表非親核性平衡離子。)



## 【0105】

又，構成上述基質樹脂(B)之高分子化合物不限於1種，可添加2種以上。藉由使用多種高分子化合物，可調整光阻材料之性能。

## 【0106】

本發明之光阻材料為了作為化學放大正型光阻材料之功能，可含有(C)由於高能量射線之曝光而產酸之化合物(光酸產生劑)。光酸產生劑之成分，只要是由於高能量射線照射而產酸之化合物即可，適當光酸產生劑，有：鎔鹽、鏷鹽、磺醯基二偶氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。以下詳述，但該等可單獨使用或將2種以上混合使用。

## 【0107】

鎔鹽，為鎔陽離子與磺酸酯或雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺、參(取代烷基磺醯基)甲基化物之鹽，鎔陽離子例如：三苯基鎔、(4-第三丁氧基苯基)二苯基鎔、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基鎔、參(4-第三丁氧基苯基)鎔、(3-第三丁氧基苯基)二苯基鎔、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基鎔、參(3-第三丁氧基苯基)鎔、(3,4-二第三丁氧基苯基)二苯基鎔、雙(3,4-二第三丁氧基苯基)苯基鎔、參(3,4-二第三丁氧基苯基)鎔、二苯基(4-噻吩氧基)鎔、(4-第三丁氧基羰基甲基氧基)二苯基鎔、參(4-第三丁氧基羰基甲基氧基)鎔、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲胺基苯基)鎔、參(4-二甲胺基苯基)鎔、2-萘基二苯基鎔、二甲基 2-萘基鎔、4-羥基苯基二甲基鎔、4-甲氧基苯基二甲基鎔、三甲基鎔、2-側氧基環己基環己基甲基鎔、三萘基鎔、三苄基鎔、二苯基甲基鎔、二甲基苯基鎔、2-側氧基-2-苯基乙基硫雜環正戊烷離子(pentanium)、4-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子(pentanium)、2-正丁氧基萘基-1-硫雜環正戊烷離子(pentanium)等，磺酸酯例如：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、苯磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-(4'-甲苯磺醯基氧)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-環己烷羰基氧-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-咪喃甲醯氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯氧-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-第三丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧-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-(降萜烷-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：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，參(取代烷基磺醯基)甲基化物，例如參三氟甲基磺醯基甲基化物，該等之組合之鑿鹽。

### 【0108】

鈣鹽，係鈣陽離子與磺酸酯或雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺、參(取代烷基磺醯基)甲基化物之鹽，例二苯基鈣鹽、雙(4-第三丁基苯基)鈣鹽、4-第三丁氧基苯基苯基鈣鹽、4-甲氧基苯基苯基鈣鹽等芳基鈣陽離子與磺酸酯例如：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、苯磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-(4-甲苯磺醯基氧)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-環己烷羰基氧-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-萘甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-第三丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧-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-(降萘烷-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：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，參(取代烷基磺醯基)甲基化物，例：參三氟甲基磺醯基甲基化物，該等之組合之銹鹽。

#### 【0109】

磺醯基重氮甲烷，例如：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-甲烷磺醯基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-(4-甲苯磺醯基氧基)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-甲基苯基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、2-萘基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基 2-萘甲醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁氧基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷等雙磺醯基重氮甲烷與磺醯基-羰基重氮

甲烷。

【0110】

N-磺醯基氧醯亞胺型光酸產生劑，例：琥珀酸醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、鄰苯二甲酸醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降萜烯-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、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-環己烷羰基氧-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-萘甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-第三丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧-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-(降萜烷-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)乙烷磺酸酯等組合之化合物。

【0111】

安息香磺酸酯型光酸產生劑，例：安息香甲苯磺酸酯、安息香甲磺酸酯、安息香丁烷磺酸酯等。

【0112】

焦性沒食子酚參磺酸酯型光酸產生劑，例：焦性沒食子酚(pyrogallol)、氟甘氨酸醇、兒茶酚、間苯二酚、氫醌之羥基全部取代成三氟甲烷磺酸酯、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-環己烷羰基氧-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-萘甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-第三丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧-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-(降萘烷-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)乙烷磺酸酯等後之化合物。

### 【0113】

硝基苄基磺酸酯型光酸產生劑，例：2,4-二硝基苄基磺酸酯、2-硝基苄基磺酸酯、2,6-二硝基苄基磺酸酯，磺酸酯，具體而言例：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-環己烷羰基氧-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-萘甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-第三丁基苯甲醯氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧-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-(降萸烷-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，將苄基側之硝基以三氟甲基取代後之化合物也同樣可使用。

#### 【0114】

磺型光酸產生劑之例，例：(苯基磺醯基)甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)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。

#### 【0115】

乙二醛二肟(glyoxime)衍生物型之光酸產生劑，例：日本專利第 2906999 號公報或日本特開平 9-301948 號公報記載之化合物，具體而言，例：雙-O-(對甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二醛二肟、雙-O-(對甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二醛二肟、雙-O-(對甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醛二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二醛二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二醛二肟、雙-O-(甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(10-樟腦磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對氟苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對三氟甲基苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)-尼肟、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)-尼肟、雙-O-(10-樟腦磺醯基)-尼肟、雙-O-(苯磺醯基)-尼肟、雙-O-(對氟苯磺醯基)-尼肟、雙-O-

—(對三氟甲基苯磺醯基)—尼脞、雙—O—(二甲苯磺醯基)—尼脞等。

【0116】

又，美國專利第 6004724 號說明書記載之脞磺酸酯，例：尤其(5-(4-甲苯磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)苯基乙脞、(5-(10-樟腦磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)苯基乙脞、(5-正辛烷磺醯基氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)苯基乙脞、(5-(4-甲苯磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)(2-甲基苯基)乙脞、(5-(10-樟腦磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)(2-甲基苯基)乙脞、(5-正辛烷磺醯基氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)(2-甲基苯基)乙脞等，又，美國專利第 6916591 號說明書記載之(5-(4-(4-甲苯磺醯基氧)苯磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)苯基乙脞、(5-(2,5-雙(4-甲苯磺醯基氧)苯磺醯基)氧亞胺基-5H-亞噻吩-2-基)苯基乙脞等。

【0117】

美國專利第 6261738 號說明書或日本特開 2000-314956 號公報記載之脞磺酸酯，尤例如：2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-(4-甲氧基苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-苯基-乙脞脞-O-(2,4,6-三甲基苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙脞脞-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙脞脞-O-(甲基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-乙脞脞-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙脞脞-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙脞脞-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙脞脞-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙脞脞-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-甲基噻吩基)-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-甲基苯基)-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-硫甲基苯基)-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-甲基苯基)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-硫甲基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫甲基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫甲基苯基)



-乙酮肱-O-辛基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫甲基苯基)-  
 乙酮肱-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-  
 乙酮肱-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙  
 酮肱-O-苯基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-氯苯基)-乙酮肱-O-  
 苯基磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(苯基)-丁酮肱-O-  
 (10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-萘基-乙酮肱-O-甲基  
 磺酸酯、2,2,2-三氟-2-萘基-乙酮肱-O-甲基磺酸酯、2,2,2-  
 三氟-1-[4-苄基苯基]-乙酮肱-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三  
 氟-1-[4-(苯基-1,4-二氧雜-丁-1-基)苯基]-乙酮肱-O-  
 甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-萘基-乙酮肱-O-丙基磺酸  
 酯、2,2,2-三氟-2-萘基-乙酮肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三  
 氟-1-[4-苄基苯基]-乙酮肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-  
 1-[4-甲基磺醯基苯基]-乙酮肱-O-丙基磺酸酯、1,3-雙[1-  
 (4-苯氧基苯基)-2,2,2-三氟乙酮肱-O-磺醯基]苯基、2,2,2-  
 三氟-1-[4-甲基磺醯基氧苯基]-乙酮肱-O-丙基磺酸酯、  
 2,2,2-三氟-1-[4-甲基羰基氧苯基]-乙酮肱-O-丙基磺酸  
 酯、2,2,2-三氟-1-[6H,7H-5,8-二側氧基萘甲醯-2-基]-乙  
 酮肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-甲氧基羰基甲氧基  
 苯基]-乙酮肱-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-1-基)-苯基]-乙酮肱-O-丙  
 基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[3,5-二甲基-4-乙氧基苯基]-乙  
 酮肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-苄氧基苯基]-乙酮  
 肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[2-噻吩基]-乙酮肱-O-  
 丙基磺酸酯、及2,2,2-三氟-1-[1-二氧雜-噻吩-2-基]-  
 乙酮肱-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-  
 三氟-1-(三氟甲烷磺醯基氧亞胺基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-  
 苯基)乙酮肱(三氟甲烷磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-  
 (2,2,2-三氟-1-(1-丙烷磺醯基氧亞胺基)-乙基)-苯氧基)-  
 丙氧基)-苯基)乙酮肱(1-丙烷磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-  
 (4-(2,2,2-三氟-1-(1-丁烷磺醯基氧亞胺基)-乙基)-苯氧

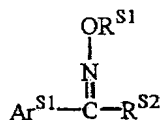
基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(1-丁烷磺酸酯)等，又，例：美國專利第 6916591 號說明書記載之 2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(4-(4-甲基苯基磺醯基氧)苯基磺醯基氧亞胺基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(4-(4-甲基苯基磺醯基氧)苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯基氧)苯磺醯基氧)苯基磺醯基氧亞胺基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯基氧)苯磺醯基氧)苯基磺酸酯)等。

### 【0118】

日本特開平 9-95479 號公報或日本特開平 9-230588 號公報或文中之習知記載之肟磺酸酯  $\alpha$ -(對甲苯磺醯基氧亞胺基)-苯基乙腈、 $\alpha$ -(對氯苯磺醯基氧亞胺基)-苯基乙腈、 $\alpha$ -(4-硝基苯磺醯基氧亞胺基)-苯基乙腈、 $\alpha$ -(4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基氧亞胺基)-苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基氧亞胺基)-4-氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基氧亞胺基)-2,4-二氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基氧亞胺基)-2,6-二氯苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基氧亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -(2-氯苯磺醯基氧亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -(苯磺醯基氧亞胺基)-2-噻吩基乙腈、 $\alpha$ -(4-十二烷基苯磺醯基氧亞胺基)-苯基乙腈、 $\alpha$ -[(4-甲苯磺醯基氧亞胺基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 $\alpha$ -[(十二烷基苯磺醯基氧亞胺基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 $\alpha$ -(甲苯磺醯基氧亞胺基)-3-噻吩基乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺醯基氧亞胺基)-1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺醯基氧亞胺基)-1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(異丙基磺醯基氧亞胺基)-1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(正丁基磺醯基氧亞胺基)-1-環戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺醯基氧亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ -(異丙基磺醯基氧亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 $\alpha$ -(正丁基磺醯基氧亞胺基)-1-環己烯基乙腈等。

### 【0119】

下述式所示之肟磺酸酯(例如 WO2004/074242 記載於具體例)也可使用。



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

### 【0120】

具體而言，例：2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-戊基]-萘、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-丁基]-萘、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-己基]-萘、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-戊基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-丁基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-己基]-4-聯苯等。

### 【0121】

又，雙肱磺酸酯，例如：日本特開平 9-208554 號公報記載之化合物，尤其雙( $\alpha$ -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(苯磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(甲烷磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(丁烷磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(10-樟腦磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(三氟甲烷磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(4-甲氧基苯磺醯基氧)亞胺基)-對苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(苯磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(甲烷磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(丁烷磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(10-樟腦磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(三氟甲烷磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈、雙( $\alpha$ -(4-甲氧基苯磺醯基氧)亞胺基)-間苯二乙腈等。

## 【0122】

其中較佳使用之光酸產生劑，例：鎔鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯、乙二醛二肟衍生物。更佳使用之光酸產生劑，例：鎔鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯。具體而言三苯基鎔對甲苯磺酸酯、三苯基鎔樟腦磺酸酯、三苯基鎔五氟苯磺酸酯、三苯基鎔九氟丁烷磺酸酯、三苯基鎔4-(4'-甲苯磺醯基氧)苯磺酸酯、三苯基鎔2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、4-第三丁氧基苯基二苯基鎔對甲苯磺酸酯、4-第三丁氧基苯基二苯基鎔樟腦磺酸酯、4-第三丁氧基苯基二苯基鎔4-(4'-甲苯磺醯基氧)苯磺酸酯、參(4-甲基苯基)鎔樟腦磺酸酯、參(4-第三丁基苯基)鎔樟腦磺酸酯、4-第三丁基苯基二苯基鎔樟腦磺酸酯、4-第三丁基苯基二苯基鎔九氟-1-丁烷磺酸酯、4-第三丁基苯基二苯基鎔五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、4-第三丁基苯基二苯基鎔全氟-1-辛烷磺酸酯、三苯基鎔1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、三苯基鎔1,1,2,2-四氟-2-(降萘烷-2-基)乙烷磺酸酯、雙(第三丁基磺醯基)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-第三丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、N-樟腦磺醯基氧-5-降萘烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-對甲苯磺醯基氧-5-降萘烯-2,3-二羧酸醯亞胺、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-戊基]-萘、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-丁基]-萘、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基氧亞胺基)-己基]-萘等。

## 【0123】

本發明之化學放大正型光阻材料中，光酸產生劑之添加量，相對於光阻材料中之基質樹脂(B)100 質量份，為 0.1~20 質量份，

較佳為 0.1~10 質量份。光酸產生劑若為 20 質量份以下，則光阻膜之穿透率足夠大，引起解像性能劣化之虞少。上述光酸產生劑，可單獨使用也可將 2 種以上混合使用。又，也可使用曝光波長當中，穿透率低之光酸產生劑，以該添加量控制光阻膜中之穿透率。

#### 【0124】

又，本發明之光阻材料中，可添加由於酸而分解並產生酸之化合物(酸增殖化合物)。關於該等化合物，記載於 J.Photopolym.Sci.and Tech., 8.43 - 44,45 - 46(1995) 或 J. Photopolym. Sci. and Tech., 9.29-30(1996)。

#### 【0125】

酸增殖化合物之例，例如：2-甲基 2-甲苄磺醯氧基甲基乙醯乙酸第三丁酯、2-苄基 2-(2-甲苄磺醯氧基乙基)1,3-二氧戊環等，但不限於該等。公知之光酸產生劑當中，安定性、尤其熱安定性差的化合物，常顯示酸增殖化合物的性質。

#### 【0126】

本發明之光阻材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於光阻材料中之基質樹脂(B)100 質量份，為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。若為 2 質量份以下，則擴散受控制，發生解像性劣化、圖案形狀劣化之虞少。

#### 【0127】

本發明之光阻材料，可尚包含(D)有機溶劑、(E)鹼性化合物、(F)溶解阻止劑。

#### 【0128】

本發明之光阻材料使用之有機溶劑，只要是高分子化合物(A)、光阻之基質樹脂(B)、酸產生劑、其他添加劑等可溶解之有機溶劑即可。如此種有機溶劑，例如，環己酮、甲基-2-正戊酮等酮類、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、單甲醚乙酸丙二酯、單乙醚乙酸丙二酯、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、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類、 $\gamma$ -丁內酯等內酯類，可將該等1種單獨使用或將2種以上混合使用，但不限於該等。本發明中，該等有機溶劑當中，宜使用光阻成分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、單甲醚乙酸丙二酯及其混合溶劑。

#### 【0129】

有機溶劑之使用量，相對於光阻材料中之基質樹脂(B)100 質量份，為200~3,000 質量份，尤佳為400~2,500 質量份。

#### 【0130】

本發明之光阻材料使用之鹼性化合物，以含氮有機化合物為宜，可配合1種或2種以上含氮有機化合物使用。含氮有機化合物，以能抑制由於酸產生劑發生之酸擴散到光阻膜中時之擴散速度之化合物為宜。藉由含氮有機化合物之配合，能抑制於光阻膜中之酸之擴散速度，使解像度提高，且抑制曝光後之感度變化，此外，降低基板或環境依存性，能提高曝光余裕度或圖案輪廓等。

#### 【0131】

如此種含氮有機化合物，例：第一級、第二級、第三級脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具羧基之含氮化合物、具磺醯基之含氮化合物、具羥基之含氮化合物、具羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類等。

#### 【0132】

具體而言，第一級脂肪族胺類，例：氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、鯨蠟胺、甲二胺、乙二胺、四乙五胺等，第二級脂肪族胺類，例：二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二-癸胺、二-十二烷胺、二-鯨蠟胺、

N,N-二甲基甲二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四乙五胺等，第三級脂肪族胺類，例：三甲胺、三乙胺、三一正丙胺、三異丙胺、三一正丁胺、三異丁胺、三一第二丁胺、三戊胺、參環戊胺、三己胺、參環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三-十二烷胺、三鯨蠟胺、N,N,N',N'-四甲基甲二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四乙五胺等。

### 【0133】

又，混成胺類，例如：二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苜胺、苜乙胺、苜基二甲胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例，例：苜胺衍生物(例如苜胺、N-甲基苜胺、N-乙基苜胺、N-丙基苜胺、N,N-二甲基苜胺、2-甲基苜胺、3-甲基苜胺、4-甲基苜胺、乙基苜胺、丙基苜胺、三甲基苜胺、2-硝基苜胺、3-硝基苜胺、4-硝基苜胺、2,4-二硝基苜胺、2,6-二硝基苜胺、3,5-二硝基苜胺、N,N-二甲基甲苜胺等)、二苜基(對甲苜)胺、甲基二苜胺、三苜胺、苜二胺、苜胺、二胺基苜、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)、𠵼唑衍生物(例如𠵼唑、異𠵼唑等)、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-苜基咪唑等)、吡唑衍生物、呔咱衍生物、二氫吡咯衍生物(例如二氫吡咯、2-甲基-1-二氫吡咯等)、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啉衍生物(例如吡啉、甲基吡啉、乙基吡啉、丙基吡啉、丁基吡啉、4-(1-丁基戊基)吡啉、二甲基吡啉、三甲基吡啉、三乙基吡啉、苜基吡啉、3-甲基-2-苜基吡啉、4-第三丁基吡啉、二苜基吡啉、苜基吡啉、甲氧基吡啉、丁氧基吡啉、二甲氧基吡啉、4-吡咯啉并吡啉、2-(1-乙基丙基)吡啉、胺基吡啉、二甲胺基吡啉等)、嗒吡衍生物、嘍啉衍生物、吡吡衍生物、吡啉衍生物、吡啉衍生物、吡啉衍生物、吡啉衍生物、咪啉衍生物、咪啉衍生物、異咪啉衍生物、1H-咪啉衍生物、咪啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉甲腈等)、

異喹啉衍生物、吡啉衍生物、喹啉衍生物、喹啶衍生物、酞嗪(Phthalazine)衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、咪唑衍生物、啡啶衍生物、吡啶衍生物、啡嗪衍生物、1,10-菲羅啉(1,10-Phenanthroline)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、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

## 【0134】

又，含羧基之含氮化合物，例如：胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、甘胺醯白胺酸、白胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙胺酸)等，具有磺醯基之含氮化合物，例：3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎊等，具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物，例：2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、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-羥基乙基)咪啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌啶、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌啶、哌啶乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯啶、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯啶酮、3-哌啶基-1,2-丙烷二醇、3-吡咯啶并-1,2-丙烷二醇、8-羥基吡咯啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羥基乙基)鄰苯二醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異菸鹼醯胺等。醯胺類，例：甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、1-環己基吡咯啶酮等。醯亞胺類，例：鄰苯二甲醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。胺甲酸酯類，例：N-第三丁氧基羰基-N,N-二環己胺、N-第三丁氧基羰基苯并咪唑、噁唑啶酮等。

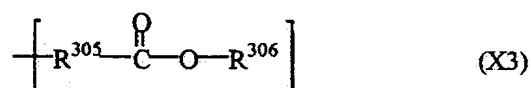
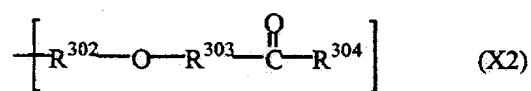
## 【0135】

又，例：下述通式(B)-1所示之含氮有機化合物。





(上述式中，n 為 1、2 或 3。側鏈 X 可為相同或不同，可以下述通式(X1)~(X3)表示。側鏈 Y 為相同或異種，代表氫原子，或直鏈狀、分支狀或環狀碳數 1~20 之烷基，可含醚基或羥基。又，X 彼此可鍵結形成環。)



### 【0136】

上述通式(X1)~(X3)中， $\text{R}^{300}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{305}$  為碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀伸烷基， $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{304}$  為氫原子，或碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，可含 1 或多個羥基、醚基、酯基，或內酯環。

### 【0137】

$\text{R}^{303}$  為單鍵，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀伸烷基， $\text{R}^{306}$  為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，可含 1 或多個羥基、醚基、酯基、內酯環。

### 【0138】

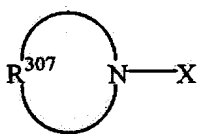
上述通式(B)-1 表示之化合物，具體而言，例：參(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、參[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、參(2-甲醯基氧乙基)胺、參(2-乙醯氧基乙基)胺、參(2-丙醯氧基乙基)胺、參(2-丁醯基氧乙基)胺、參(2-異丁醯基氧乙基)胺、參(2-戊醯氧基乙基)胺、參(2-

一三甲基乙醯氧基乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙醯  
 氧基乙醯氧基)乙胺、參(2-甲氧基羰基氧乙基)胺、參(2-第三丁  
 氧基羰基氧乙基)胺、參[2-(2-側氧基丙氧基)乙基]胺、參[2-(甲  
 氧基羰基甲基)氧乙基]胺、參[2-(第三丁氧基羰基甲基氧)乙基]  
 胺、參[2-(環己氧基羰基甲基氧)乙基]胺、參(2-甲氧基羰基乙基)  
 胺、參(2-乙氧基羰基乙基)胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(甲氧  
 基羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙胺、  
 N,N-雙(2-羥基乙基)2-(乙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧  
 基乙基)2-(乙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-甲氧  
 基乙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-甲氧基乙  
 氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-羥基乙氧基羰基)  
 乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-乙醯氧基乙氧基羰基)  
 乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙胺、  
 N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙胺、  
 N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-側氧基丙氧基羰基)乙胺、N,N-雙  
 (2-乙醯氧基乙基)2-(2-側氧基丙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-  
 羥基乙基)2-(四氫糠基氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙  
 基)2-(四氫糠基氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(2-側  
 氧基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2  
 -[(2-側氧基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥基  
 乙基)2-(4-羥基丁氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)2  
 -(4-甲醯基氧丁氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)2-  
 (2-甲醯基氧乙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲氧基乙基)2-(甲  
 氧基羰基)乙胺、N-(2-羥基乙基)雙[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N  
 -(2-乙醯氧基乙基)雙[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-(2-羥基乙  
 基)雙[2-(乙氧基羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧基乙基)雙[2-(乙  
 氧基羰基)乙基]胺、N-(3-羥基-1-丙基)雙[2-(甲氧基羰基)  
 乙基]胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙[2-(甲氧基羰基)乙基]  
 胺、N-(2-甲氧基乙基)雙[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-丁基雙  
 [2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(2-甲氧基乙氧基羰基)

乙基]胺、N-甲基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-乙基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧基乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰基氧)乙基]胺、N-乙基雙[2-(第三丁氧基羰基氧)乙基]胺、參(甲氧基羰基甲基)胺、參(乙氧基羰基甲基)胺、N-丁基雙(甲氧基羰基甲基)胺、N-己基雙(甲氧基羰基甲基)胺、 $\beta$ -(二乙胺基)- $\delta$ -戊內酯。

## 【0139】

又，例如以下述通式(B)-2 所示之具有環狀構造之含氮有機化合物。



(B)-2

(上述式中，X 如前述，R<sup>307</sup> 為碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀伸烷基，可含 1 或多個羰基、醚基、酯基，或硫鍵。)

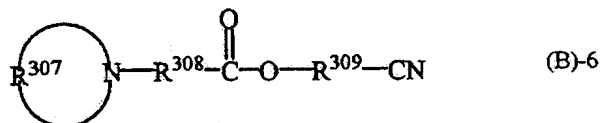
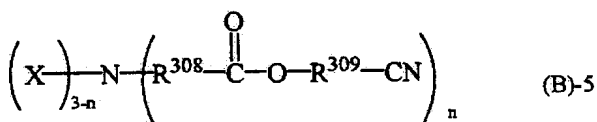
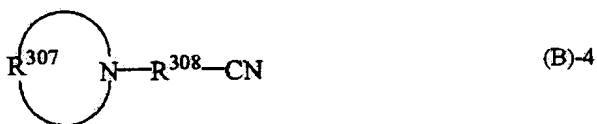
## 【0140】

上述通式(B)-2，具體而言，例：1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吡咯啉、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]哌啉、4-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]咪啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]哌啉、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]咪啉、乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、乙酸 2-哌啉基乙酯、乙酸 2-咪啉基乙酯、甲酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、丙酸 2-哌啉基乙酯、乙醯氧基乙酸 2-咪啉基乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯啉基)乙酯、4-[2-(甲氧基羰基氧)乙基]咪啉、1-[2-(第三丁氧基羰基氧)乙基]哌啉、4-[2-(2-甲氧基乙氧基羰基氧)乙基]咪啉、3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-哌啉基丙酸甲酯、3-咪啉基丙酸甲酯、3-(硫咪啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-咪啉基丙酸乙酯、3-哌啉基丙酸甲氧基羰基甲酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-羥基乙酯、3-咪啉基丙酸 2-乙醯氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-側氧基四氫咪喃-3-基、3-咪啉基丙酸四氫糠酯、3-哌啉基丙酸環氧丙

酯、3-咪啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-咪啉基丙酸丁酯、3-哌啉基丙酸環己酯、 $\alpha$ -(1-吡咯啉基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -哌啉基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -咪啉基- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯啉基乙酸甲酯、哌啉基乙酸甲酯、咪啉基乙酸甲酯、硫咪啉基乙酸甲酯、1-吡咯啉基乙酸乙酯、咪啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-咪啉基乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-咪啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-咪啉基乙酯、己烷酸 2-咪啉基乙酯、辛烷酸 2-咪啉基乙酯、癸酸 2-咪啉基乙酯、月桂酸 2-咪啉基乙酯、肉豆蔻酸 2-咪啉基乙酯、棕櫚酸 2-咪啉基乙酯、硬脂酸 2-咪啉基乙酯。

## 【0141】

又，例如：以下述通式(B)-3~(B)-6 表示之包含氰基之含氮有機化合物。



(上述式中，X、 $\text{R}^{307}$ 、n，同前述， $\text{R}^{308}$ 、 $\text{R}^{309}$  為同一或異種之碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀伸烷基。)

## 【0142】

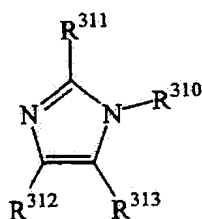
以上述通式(B)-3~(B)-6 表示之包含氰基之含氮有機化合物，具體而言，例：3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)

-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲醯基氧乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-羥基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-甲醯基氧-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-四氫糠基-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N,N-雙(2-羥基乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)胺基乙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-氰基甲基-3-胺基丙酸甲酯、N-氰基甲基-N-(2-羥基乙基)胺基乙腈、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲醯基氧乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-(氰基甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(3-甲醯基氧-1-丙基)胺基乙腈、N,N-雙(氰基甲基)胺基乙腈、1-吡咯啉丙腈、1-哌啉丙腈、4-咪啉丙腈、1-吡咯啉乙腈、1-哌啉乙腈、4-咪啉乙腈、3-二乙胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-

雙(2-甲醯基氧乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰基甲酯、3-二乙胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-乙酰基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-甲醯基氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、1-吡咯啉丙酸氰基甲酯、1-哌啉丙酸氰基甲酯、4-咪啉丙酸氰基甲酯、1-吡咯啉丙酸(2-氰基乙酯)、1-哌啉丙酸(2-氰基乙酯)、4-咪啉丙酸(2-氰基乙酯)。

## 【0143】

又，例如：以下述通式(B)-7 表示之具有咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

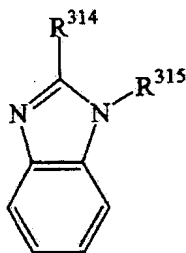


(B)-7

(上述式中， $R^{310}$  為碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或具環狀極性官能基之烷基，極性官能基包含 1 或多個羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基、乙縮醛基任一者。 $R^{311}$ 、 $R^{312}$ 、 $R^{313}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、芳基，或芳烷基。)

## 【0144】

又，例：下述通式(B)-8 所示之具有苯并咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

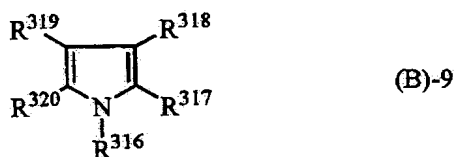


(B)-8

(上述式中， $R^{314}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、芳基，或芳烷基。 $R^{315}$  為碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或具環狀極性官能基之烷基，極性官能基包含 1 個以上酯基、乙縮醛基、氰基任一者，此外，可包含 1 個以上羥基、羰基、醚基、硫基、碳酸酯基任一者。)

## 【0145】

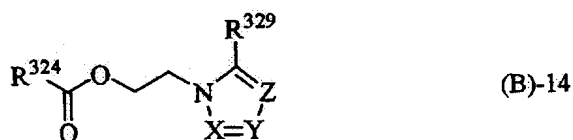
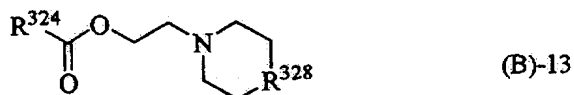
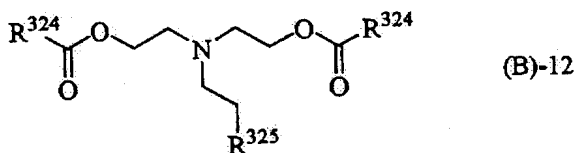
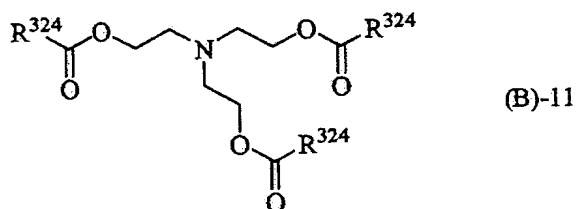
又，例：以下述通式(B)-9 及(B)-10 所示之具有極性官能基之含氮雜環化合物。



(式中，A 為氮原子或 $\equiv C-R^{322}$ 。B 為氮原子或 $\equiv C-R^{323}$ 。 $R^{316}$  為碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或具環狀極性官能基之烷基，極性官能基，包含 1 個以上羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基或乙縮醛基。 $R^{317}$ 、 $R^{318}$ 、 $R^{319}$ 、 $R^{320}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或芳基，或可  $R^{317}$  與  $R^{318}$ 、 $R^{319}$  與  $R^{320}$  分別鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成苯環、萘環或吡啶環。 $R^{321}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或芳基。 $R^{322}$ 、 $R^{323}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或芳基。 $R^{321}$  與  $R^{323}$  可鍵結並與該等所鍵結之碳原子一起形成苯環或萘環。)

## 【0146】

又，例：下述通式(B)-11~(B)-14 所示之具有芳香族羧酸酯構造之含氮有機化合物。

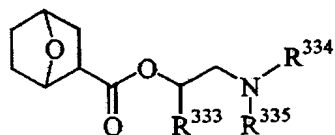


(上述式中， $R^{324}$  為碳數 6~20 之芳基或碳數 4~20 之雜芳香族基，氮原子之一部分或全部，可取代為：鹵素原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 7~20 之芳烷基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 1~10 之醯氧基，或，碳數 1~10 之烷硫基。 $R^{325}$  為  $CO_2R^{326}$ 、 $OR^{327}$  或氰基。 $R^{326}$  為一部分亞甲基可以用氧原子取代之碳數 1~10 之烷基。 $R^{327}$  為一部分亞甲基能以氧原子經取代之碳數 1~10 之烷基或醯基。 $R^{328}$  為單鍵、亞甲基、伸乙基、硫原子或  $-O(CH_2CH_2O)_n$  基。 $n=0、1、2、3$  或  $4$ 。 $R^{329}$  為氫原子、甲基、乙基或苯基。 $X$  為氮原子或  $CR^{330}$ 。 $Y$  為氮原子或  $CR^{331}$ 。 $Z$  為氮原子或  $CR^{332}$ 。 $R^{330}$ 、 $R^{331}$ 、 $R^{332}$  各自獨立，為氫原子、甲基或苯基，或也可  $R^{330}$  與  $R^{331}$  或  $R^{331}$  與  $R^{332}$  鍵結，並且與該等所鍵結之碳原子一起形成碳數 6~20 之芳香環或碳數 2~20 之雜芳香環。)

### 【0147】

又，例：下述通式(B)-15 所示之具有 7-氧雜降萜烷-2-羧酸酯構造之含氮有機化合物。





(B)-15

(上述式中， $R^{333}$  為氫，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。 $R^{334}$  及  $R^{335}$  各自獨立，為可含 1 或多個醚、羰基、酯、醇、硫鍵、腈、胺、亞胺、醯胺等極性官能基之碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基，或碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部分可取代為鹵素原子。 $R^{334}$  與  $R^{335}$  可彼此鍵結，並與該等所鍵結之氮原子一起形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環。)

## 【0148】

又，含氮有機化合物之配合量，相對於基質樹脂(B)100 質量份為 0.001~2 質量份，尤佳為 0.01~1 質量份。配合量若為 0.001 質量份以上，則可得充分配合效果，若為 2 質量份以下，則感度降低之虞小。

## 【0149】

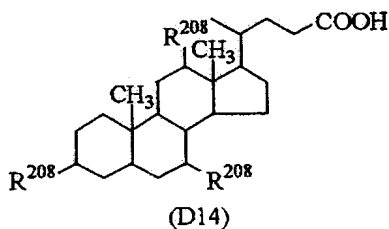
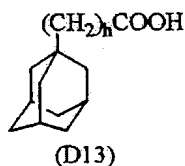
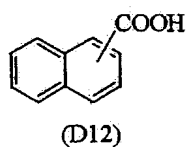
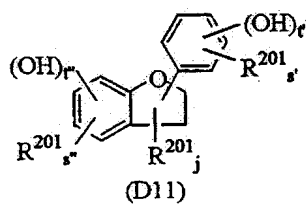
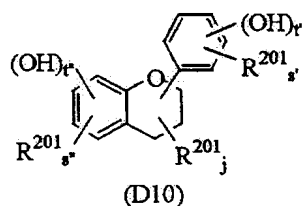
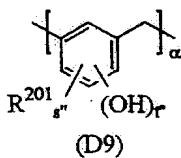
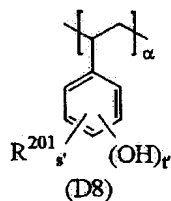
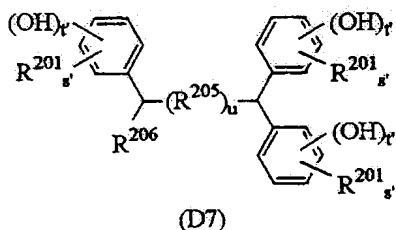
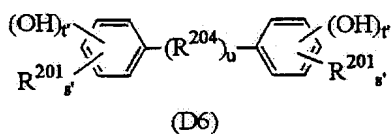
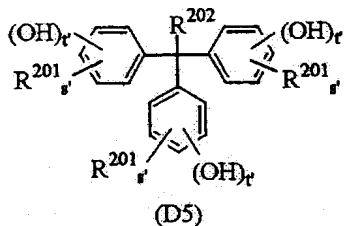
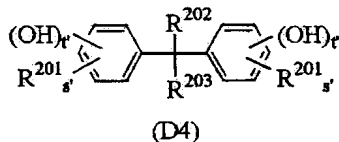
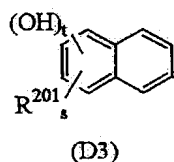
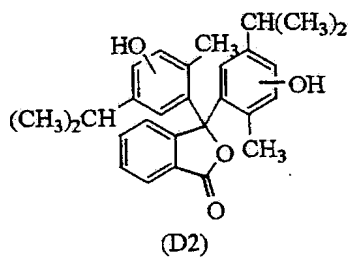
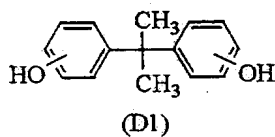
本發明之光阻材料使用之溶解阻止劑，係配合以下化合物：重量平均分子量為 100~1,000，較佳為 150~800，且係將分子內具 2 個以上酚性羥基之化合物之該酚性羥基之氫原子以酸不安定基取代之化合物，取代比例係全體而言平均 0~100 莫耳%之比例，或分子內具羧基之化合物之該羧基之氫原子以酸不安定基取代之化合物，取代比例係全體而言，平均 50~100 莫耳%之比例。

## 【0150】

又，酚性羥基之氫原子以酸不安定基取代之取代率，平均為酚性羥基全體之 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%。羧基之氫原子以酸不安定基取代之取代率，平均為羧基全體之 50 莫耳%以上，較佳為 70 莫耳%以上，其上限為 100 莫耳%。

## 【0151】

此情形，該具有 2 個以上酚性羥基之化合物或具羧基之化合物，宜為下述式(D1)~(D14)所示者。



### 【0152】

上述式中， $R^{201}$  與  $R^{202}$  各代表氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀烷基或烯基，例如，氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔(ethynyl)基、環己基。

$R^{203}$  表示氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀烷基或烯基，或  $-(R^{207})_hCOOH$  (式中， $R^{207}$  代表碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀伸烷基。h 為 0 或 1。)，例如，與  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  同樣者，或  $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 。

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

$R^{205}$  表示：碳數 1~10 之伸烷基、碳數 6~10 之伸芳基、羧基、磺醯基、氧原子或硫原子，例如，亞甲基，或與  $R^{204}$  同樣者。

$R^{206}$  表示：氫原子、碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基，或各以羥基取代之苯基或萘基，例如，氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基、各以羥基取代之苯基、萘基等。

$R^{208}$  代表：氫原子或羥基。

#### 【0153】

j 為 0~5 之整數。u、h 為 0 或 1。s、t、s'、t'、s''、t'' 各滿足  $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ ，且為使各苯基骨架中具至少 1 個羥基之數。 $\alpha$  為使式(D8)、(D9)之化合物之重量平均分子量為 100~1,000 之數。

#### 【0154】

溶解阻止劑之酸不安定基，可使用各種者，具體而言，例：前述通式(L1)~(L4)所示之基、碳數 4~20 之三級烷基、各烷基之碳數各為 1~6 之三烷基矽基、碳數 4~20 之側氧基烷基等。又，各基之具體例與前述說明同。

#### 【0155】

上述溶解阻止劑之配合量，相對於光阻材料中之基質樹脂(B)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，可單獨或將 2 種以上混合使用。配合量若為 50 質量份以下，則會使圖案膜減量，解像度降低之可能性小。

#### 【0156】

又，如上述溶解阻止劑，可藉由使用有機化學的處方，將酸

不安定基導入到具酚性羥基或羧基之化合物而合成。

**【0157】**

本發明之光阻材料中，可視需要作為任意成分添加羧酸化合物、乙炔醇衍生物等其他成分。又，任意成分之添加量，可為不妨礙本發明之效果之範圍之通常量。

**【0158】**

能在本發明之光阻材料添加之羧酸化合物，例如可使用擇自於下述[I群]及[II群]中1種或2種以上之化合物，但不限於該等。藉由本成分之配合，能提升光阻之PED(曝光後延遲，Post Exposure Delay)安定性，且改善於氮化膜基板上之邊緣粗糙度。

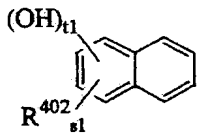
**【0159】****[I群]**

將下述通式(A1)~(A10)所示之化合物之酚性羥基之氫原子一部分或全部取代成 $-R^{401}-COOH$ ( $R^{401}$ 為碳數1~10之直鏈狀或分支狀伸烷基)，且分子中之酚性羥基(C)與 $\equiv C-COOH$ 所示之基(D)的莫耳比率為 $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ 之化合物。

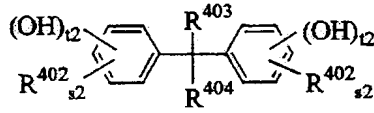
**[II群]**

下述通式(A11)~(A15)所示之化合物。

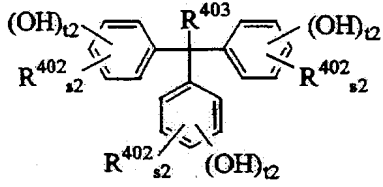
**【0160】**



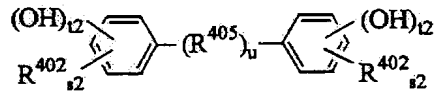
(A1)



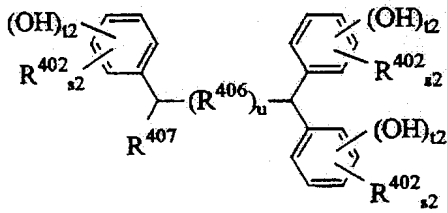
(A2)



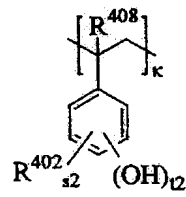
(A3)



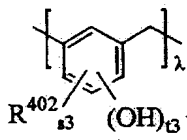
(A4)



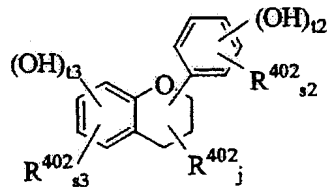
(A5)



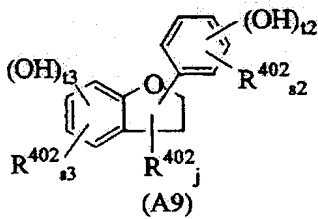
(A6)



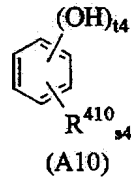
(A7)



(A8)

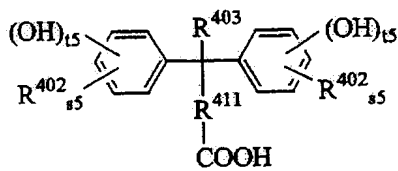


(A9)

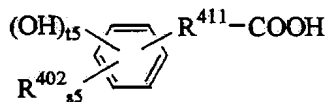


(A10)

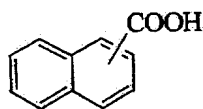
【0161】



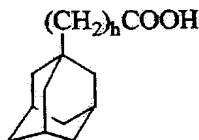
(A11)



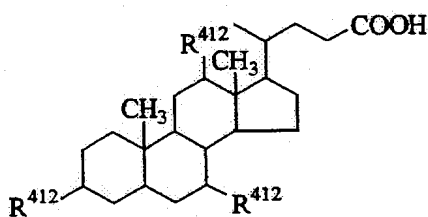
(A12)



(A13)



(A14)



(A15)

## 【0162】

上述式中， $R^{408}$  表示氫原子或甲基。

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

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

$R^{406}$  表示碳數 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。

$R^{407}$  表示氫原子、碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀烷基、烯基，或各以羥基取代之苯基或萘基。

$R^{409}$  表示碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀伸烷基。

$R^{410}$  表示氫原子、碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀烷基或烯基，或  $-R^{411}-COOH$  基 (式中， $R^{411}$  表示碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀伸烷基。)

$R^{412}$  表示氫原子或羥基。

## 【0163】

$j$  為 0~3 之數， $s_1$ 、 $t_1$ 、 $s_2$ 、 $t_2$ 、 $s_3$ 、 $t_3$ 、 $s_4$ 、 $t_4$  為各滿足  $s_1$

$+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$  且各苯基骨架中具至少 1 個羥基之數。

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

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

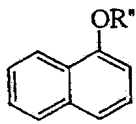
$\kappa$  為使式(A6)之化合物為重量平均分子量 1,000~5,000 之數。

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

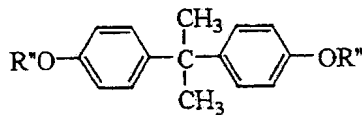
**【0164】**

本成分具體而言，例：下述通式(AI-1)~(AI-14)及(AII-1)~(AII-10)所示之化合物，但不限於該等。

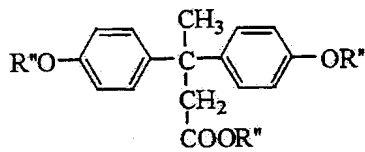
**【0165】**



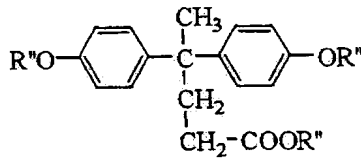
(AI-1)



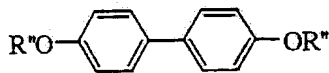
(AI-2)



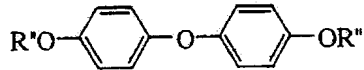
(AI-3)



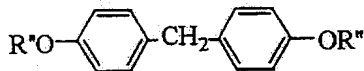
(AI-4)



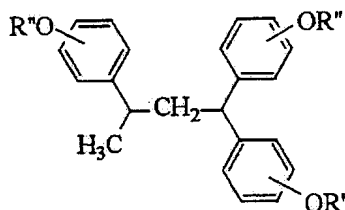
(AI-5)



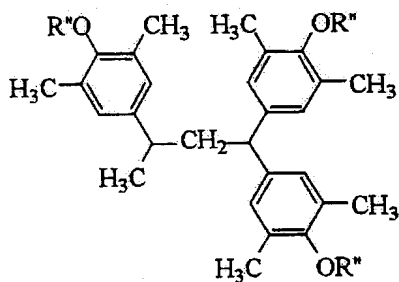
(AI-6)



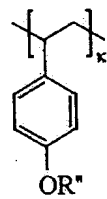
(AI-7)



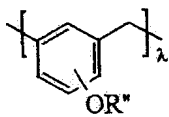
(AI-8)



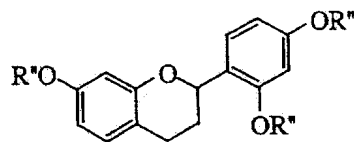
(AI-9)



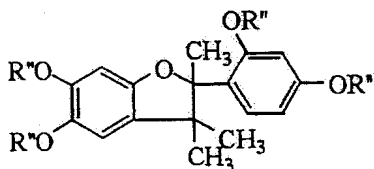
(AI-10)



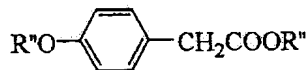
(AI-11)



(AI-12)



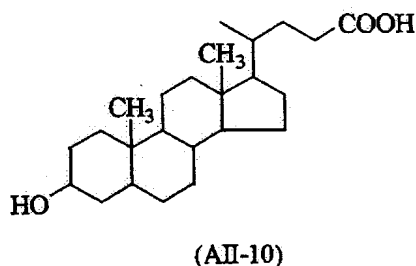
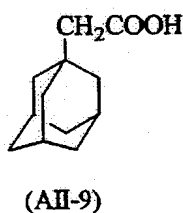
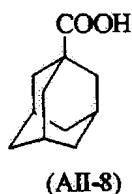
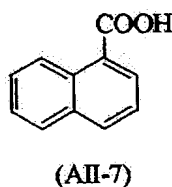
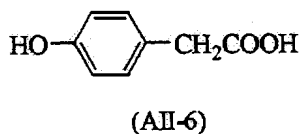
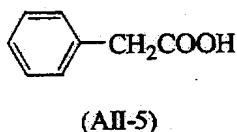
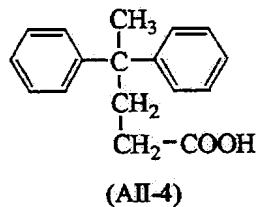
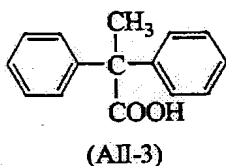
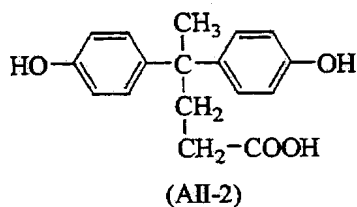
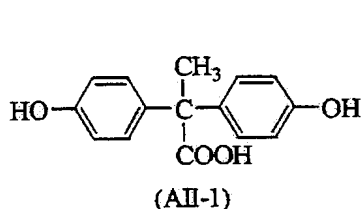
(AI-13)



(AI-14)

【0166】





(上述式中，R' 表示氫原子或 CH<sub>2</sub>COOH 基，各化合物中 R' 之 10~100 莫耳%為 CH<sub>2</sub>COOH 基。κ 與 λ 代表與上述同樣含意。)

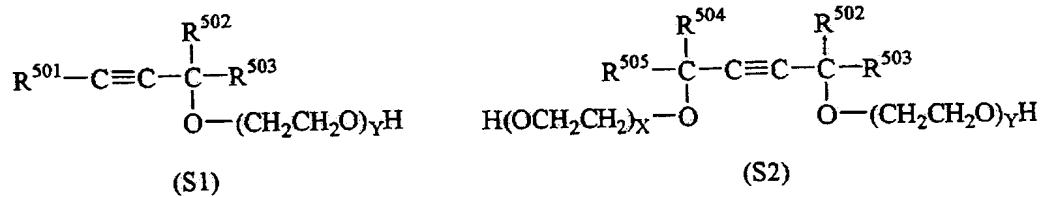
### 【0167】

又，上述分子內具有 ≡C-COOH 所示之基之化合物的添加量，相對於基質樹脂(B)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，又更佳為 0.1~2 質量份。若為 5 質量份以下，則光阻材料之解像度降低之虞小。

### 【0168】

可添加於本發明之光阻材料之乙炔醇衍生物，例如宜使用下述通式(S1)、(S2)所示者。

## 【0169】



(上述式中， $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$  各表示氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、X、Y 為 0 或正數，並滿足下述值。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ 。)

## 【0170】

乙炔醇衍生物較佳為：Surfynol61、Surfynol82、Surfynol104、Surfynol104E、Surfynol104H、Surfynol104A、SurfynolTG、SurfynolPC、Surfynol440、Surfynol465、Surfynol485(Air Products and Chemicals Inc.製)、SurfynolE1004(日信化學工業(股)製)等。

## 【0171】

上述乙炔醇衍生物之添加量，為光阻材料 100 質量%中之 0.01~2 質量%，更佳為 0.02~1 質量%。若為 0.01 質量%以上，則能充分地到塗佈性及保存安定性改善之效果，若為 2 質量%以下，則光阻材料之解像性降低之虞小。

## 【0172】

本發明之光阻材料中，為了提升塗佈性，就上述成分以外的任意成分可添加慣用用的界面活性劑。又，任意成分之添加量，可為不妨礙本發明效果範圍內的通常量。

## 【0173】

在此，界面活性劑以非離子性者較佳，例：全氟烷基聚氧乙炔乙醇、氟化烷基酯、全氟烷胺氧化物、全氟烷基 EO 加成物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如 Fluorad「FC-430」、「FC-431」(均為住友 3M(股)製)、SURFLON「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(均為旭硝子(股)製)、Unidyne「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(均為大金工業(股)製)、Megafac「F-8151」(大日本 INK 工業(股)製)、「X-70-092」、

「X-70-093」(均為信越化學工業(股)製)等。較佳為、Fluorad  
「FC-430」(住友 3M(股)製)、「KH-20」、「KH-30」(均為旭硝  
子(股)製)、「X-70-093」(信越化學工業(股)製)。

#### 【0174】

本發明之光阻保護膜材料中，較佳為使上述高分子化合物(A)  
溶解於溶劑後使用。於此情形，從以旋轉塗佈法進行之成膜性觀  
點，使用溶劑使得上述高分子化合物之濃度為 0.1~20 質量%，尤  
其 0.5~10 質量%為佳。

#### 【0175】

可使用之溶劑不特別限定，以使光阻層溶解之溶劑為不佳。  
例如，使用為光阻溶劑之環己酮、甲基-2-正戊酮等酮類、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、  
乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單-第三丁醚乙酸酯等酯  
類等為不佳。

#### 【0176】

不溶解光阻層之溶劑，例：碳數 4 以上之高級醇、甲苯、二  
甲苯、苯甲醚、己烷、環己烷、癸烷、醚化合物等非極性溶劑。  
尤以使用碳數 4 以上之高級醇或碳數 8~12 之醚化合物為佳，具  
體而言，1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-  
戊醇、3-戊醇、第三戊醇、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、2-二乙基-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、二正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二正丁醚、二第二丁醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚，該等可單獨使用 1 種或將 2 種以上混合使用，但不限於該等。

【0177】

另一方面，氟系溶劑亦不會溶解光阻層，故亦為可宜使用者。舉例如此種經氟取代之溶劑，例：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-苯并二噁吡、2,3-二氟苄醇、1,3-二氟-2-丙醇、2',4'-二氟苯丙酮、2,4-二氟甲苯、三氟乙醛乙基半乙縮醛、三氟乙醯胺、三氟乙醇、2,2,2-三氟乙基丁酸酯、七氟丁酸乙酯、七氟丁基乙酸乙酯、六氟戊二醯甲乙酯、乙基-3-羥基-4,4,4-三氟丁酸酯、乙基-2-甲基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、五氟苯甲酸乙酯、五氟丙酸乙酯、五氟丙炔基乙酸乙酯、全氟辛酸乙酯、乙基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基-4,4,4-三氟丁酸酯、乙基-4,4,4-三氟巴豆酸酯、三氟磺酸乙酯、乙基-3-(三氟甲基)丁酸酯、三氟丙酮酸乙酯、S-乙基三氟乙酸酯、氟環己烷、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、4,4,4-三氟乙醯乙酸異丙酯、甲基全氟癸酸酯、甲基全氟(2-甲基-3-氧雜己酸酯)、全氟壬酸甲酯、全氟辛酸甲酯、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-3,6-二噁吡陰離子)酸甲基酯、2H-全氟-5-甲基-3,6-二氧雜壬烷、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-3,6,9,12,15-五氧雜十八烷、全氟三丁胺、全氟三己胺、全氟-2,5,8-三甲基-3,6,9-三氧雜十二酸甲酯、全氟三戊胺、全氟三丙胺、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(丁基四氫呋喃)、全氟十氫萘、全氟(1,2—二甲基環己烷)、全氟(1,3—二甲基環己烷)、丙二醇三氟甲醚乙酸酯、甲醚三氟甲基乙酸丙二酯、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，可將該等單獨使用 1 種或將 2 種以上混合使用，但不限於該等。

#### 【0178】

鹼性顯影液可溶型之保護膜材料之情形，為了抑制光阻之頂部形狀變圓現象或孔洞圖案之側邊緣輪廓 (side lobe margin) 降低，可在保護膜材料中添加胺化合物。

#### 【0179】

如上述，可在光阻材料中以酸擴散控制、對比提高、感度控制等目的添加鹼性化合物(淬滅體(quencher))，但是保護膜中之鹼溶解性基六氟醇基或羧一般對於淬滅體之親和性高。所以，若在光阻層之上施用顯影液可溶型頂部塗覆，則光阻中之淬滅體會有一部分移動到頂部塗覆層，在與頂部塗覆之界面附近，光阻中之淬滅體濃度降低。其結果，於光阻中之酸擴散變得過大，光阻頂部部分溶解而成膜減薄之形狀。為了抑制如此淬滅體移動之方式，可考慮降低鹼溶解性基(羧基或六氟醇基等)之酸性度之方法，但是此情形會使鹼性溶解速度極端降低。就不伴隨鹼性溶解速度降低而抑制淬滅體移動之方法而言，在如上述保護膜材料中添加胺化合物為有效。

#### 【0180】

添加於保護膜材料之胺化合物的條件，例：(1)於 ArF 光無吸收、(2)為了抑制在預烘烤中之蒸發，於常壓之沸點為 200°C 以上、

(3)溶出於水少、(4)具鹼性等。從在波長 193nm 無吸收之條件，將芳香族化合物、具不飽和鍵結之化合物、具醯胺基之化合物排除在外。從又，非水溶性之條件，將含甘二甲醚(glyme)鏈之化合物、一級胺、二級胺、四級銨鹽等也排除在外，但是三級烷胺為宜使用者。又，若是具氟烷基之三級胺化合物，則能完全不溶出於水。像如此的三級胺化合物，可使用如下述通式(B<sub>TC</sub>)—1 所示者。

## 【0181】



(式中，R<sub>TC</sub><sup>1</sup>、R<sub>TC</sub><sup>2</sup>、R<sub>TC</sub><sup>3</sup> 為碳數 1~30 直鏈狀、分支狀或環狀烷基，R<sub>TC</sub><sup>1</sup> 與 R<sub>TC</sub><sup>2</sup>、R<sub>TC</sub><sup>1</sup> 與 R<sub>TC</sub><sup>3</sup>、R<sub>TC</sub><sup>2</sup> 與 R<sub>TC</sub><sup>3</sup> 可各自鍵結並於該等所鍵結之氮原子一起形成碳數 5~30 之環，也可具酯、醚基、胺基，烷基之一部分或全部可經氟取代。)

## 【0182】

上述通式(B<sub>TC</sub>—1)所示之胺化合物，若具體而言例示，例：三甲胺、三乙胺、三一正丙胺、三異丙胺、三一正丁胺、三異丁胺、三一第二丁胺、三戊胺、參環戊胺、三己胺、參環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三-十二烷胺、三鯨蠟胺、N,N—二甲基環己胺、N,N—二乙基環己胺、N,N—二丁基環己胺、N,N,N',N'—四甲基甲二胺、N,N,N',N'—四甲基乙二胺、N,N,N',N'—四甲基四乙五胺、二甲基乙胺、甲基乙基丙胺等，但不限於該等。

## 【0183】

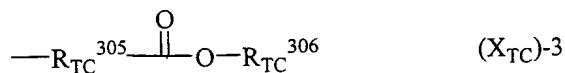
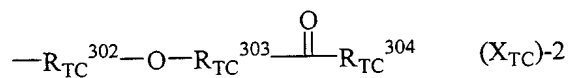
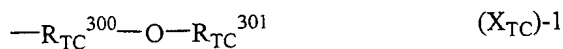
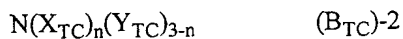
由於添加該等三級烷胺化合物，有可能降低浸液用保護膜材料之撥水性，因此，胺化合物之添加量相對於保護膜用基質樹脂 100 質量份，希望為以 5 質量份以下，較佳為 2 質量份以下、更佳為 1 質量份以下，儘可能壓低添加量對於滑水性降低之影響較少，但是，配合時以 0.1 質量份以上較佳。又，為了防止如此的滑水性能降低，較佳為添加具碳數 4 以上之長鏈烷基的胺化合物為佳。

## 【0184】

又，藉由少量添加如下述通式(B<sub>TC</sub>—2)含酯基或醚基之胺化

合物，能提升圖案之矩形性。

**【0185】**



(式中， $n=1、2$  或  $3$ 。側鏈  $X_{TC}$  可為相同或相異，能以上述通式  $(X_{TC})-1 \sim (X_{TC})-3$  表示。側鏈  $Y_{TC}$  代表同一或異種之直鏈狀、分支狀或環狀碳數  $1 \sim 30$  之烷基。又， $X_{TC}$  可彼此鍵結形成碳數  $5 \sim 30$  之脂環。 $R_{TC}^{300}$ 、 $R_{TC}^{302}$ 、 $R_{TC}^{305}$  為碳數  $1 \sim 4$  之直鏈狀或分支狀伸烷基， $R_{TC}^{301}$ 、 $R_{TC}^{304}$  為碳數  $1 \sim 30$  之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，可含氟原子。 $R_{TC}^{303}$  為單鍵，或碳數  $1 \sim 4$  之直鏈狀或分支狀伸烷基， $R_{TC}^{306}$  為碳數  $1 \sim 30$  之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，可含氟原子。)

**【0186】**

以上述通式  $(B_{TC}-2)$  表示之胺化合物由於酸捕集能力優異，因此藉由添加在光阻能提升對比，得到矩形圖案(日本特開平 11-84639 號公報、日本特開 2001-194776 號公報、日本特開 2002-226470 號公報)，添加於光阻保護膜材料時，有效抑制光阻圖案之膜減薄效果高。

**【0187】**

以通式  $(B_{TC}-2)$  表示之鹼性化合物之配合量，相對於保護膜材料之基質樹脂 100 質量份，宜為  $0.0001 \sim 5$  質量份，尤佳為  $0.01 \sim 3$  質量份。配合量若少於  $0.0001$  質量份，則無配合效果，若超過  $5$  質量份，則有時顯影後光阻形狀成為 T 型頂形狀，或孔洞圖案變得不開口。

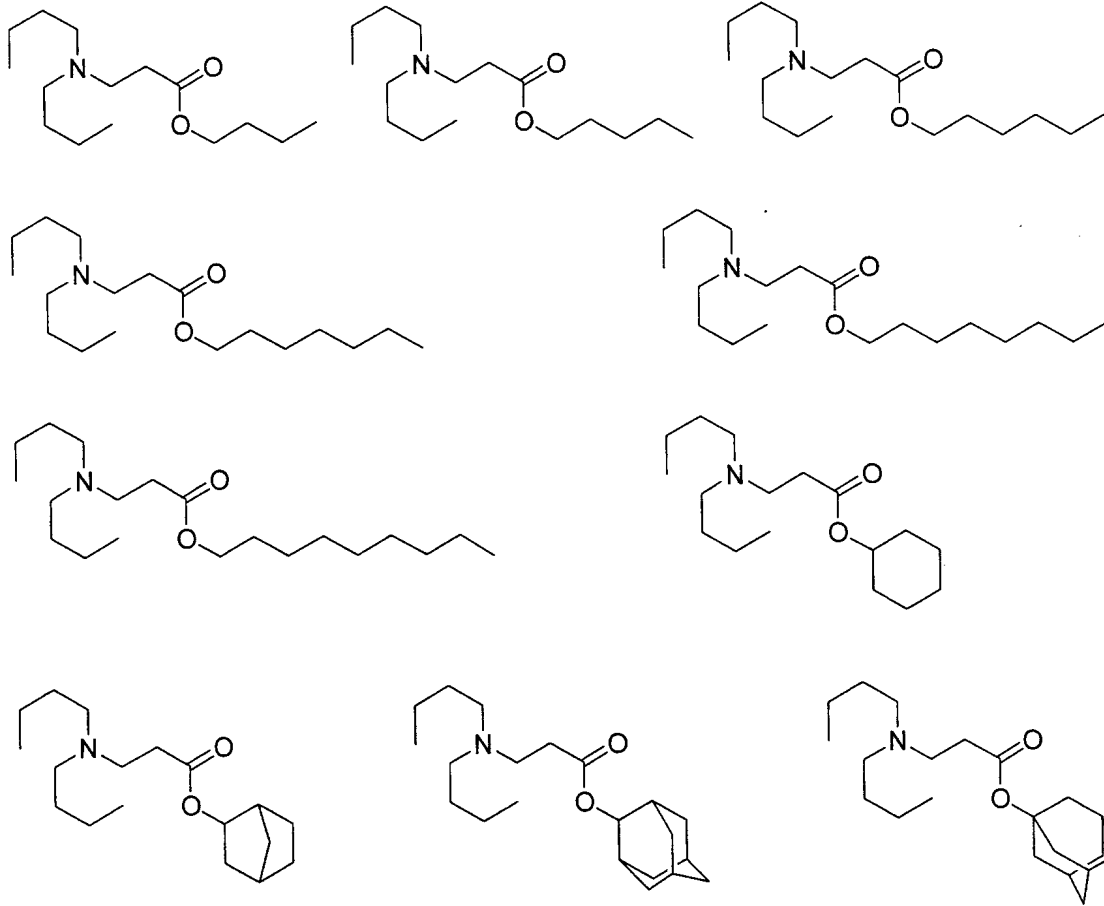
**【0188】**

以通式  $(B_{TC}-2)$  表示之化合物，具體而言如下述例示，但不

200941132

限於該等。

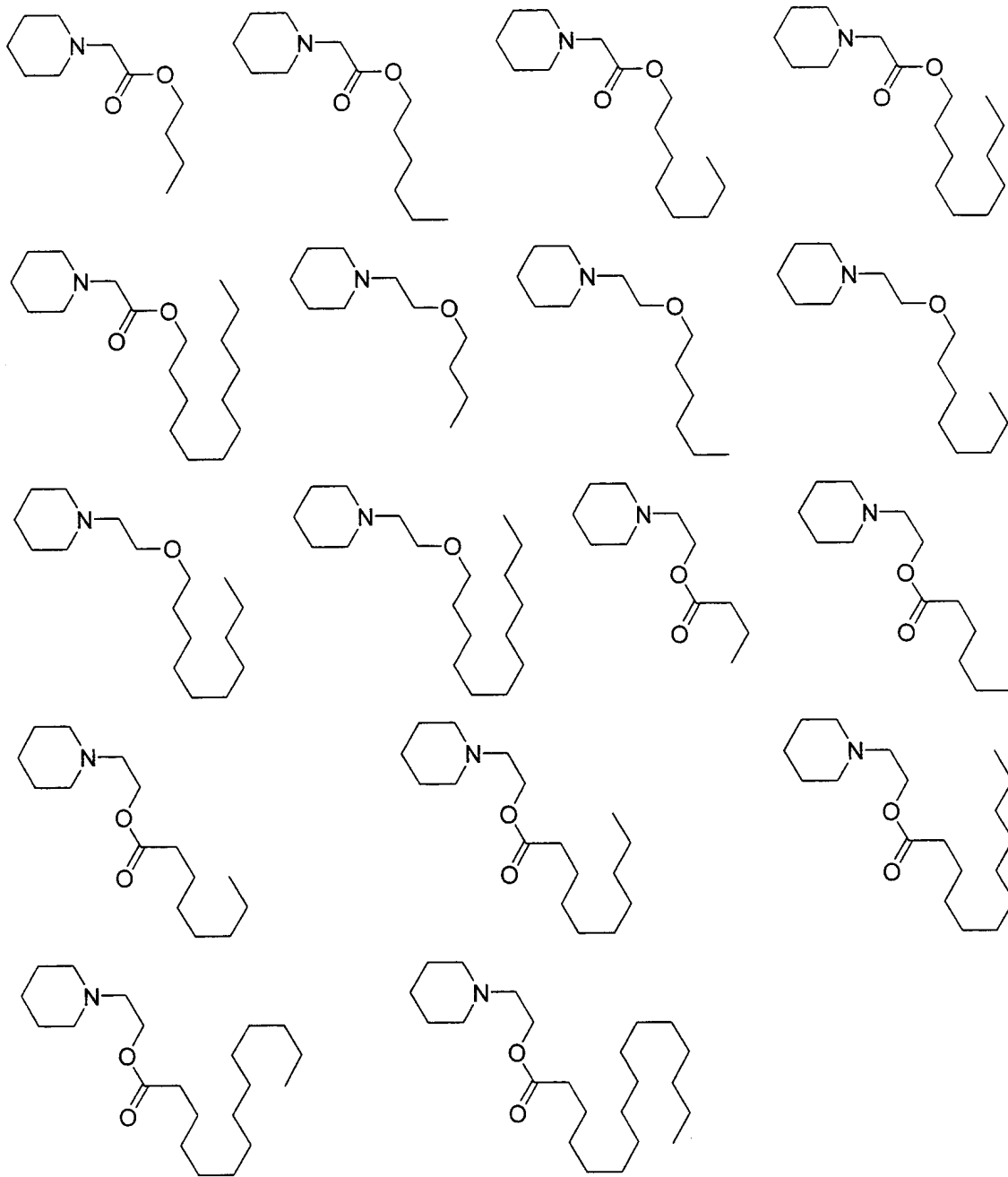
【0189】



【0190】

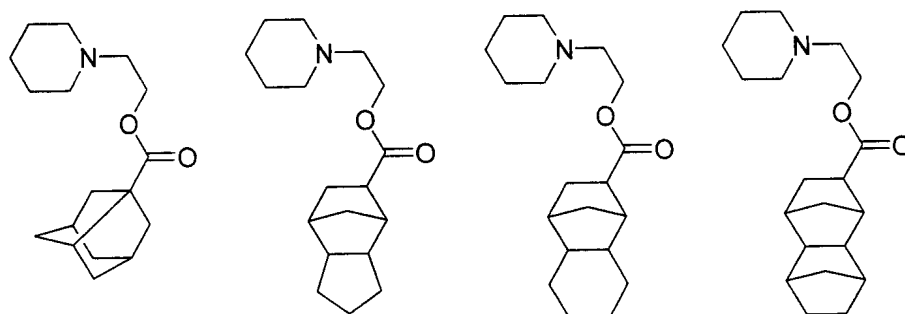
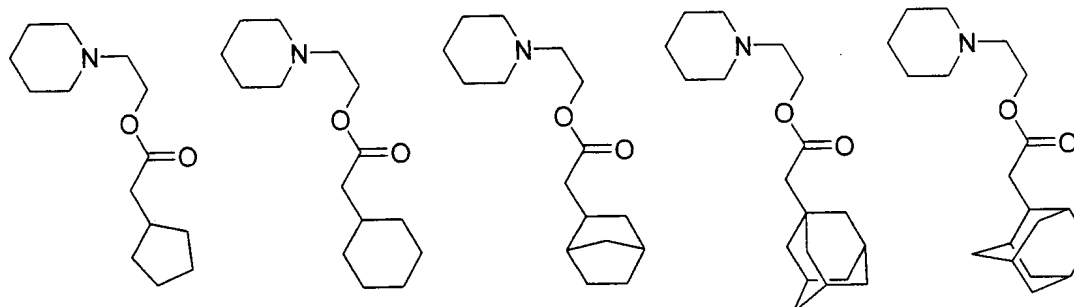
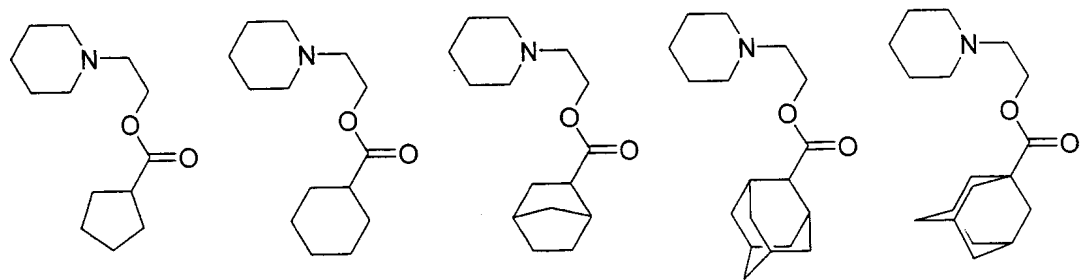


200941132



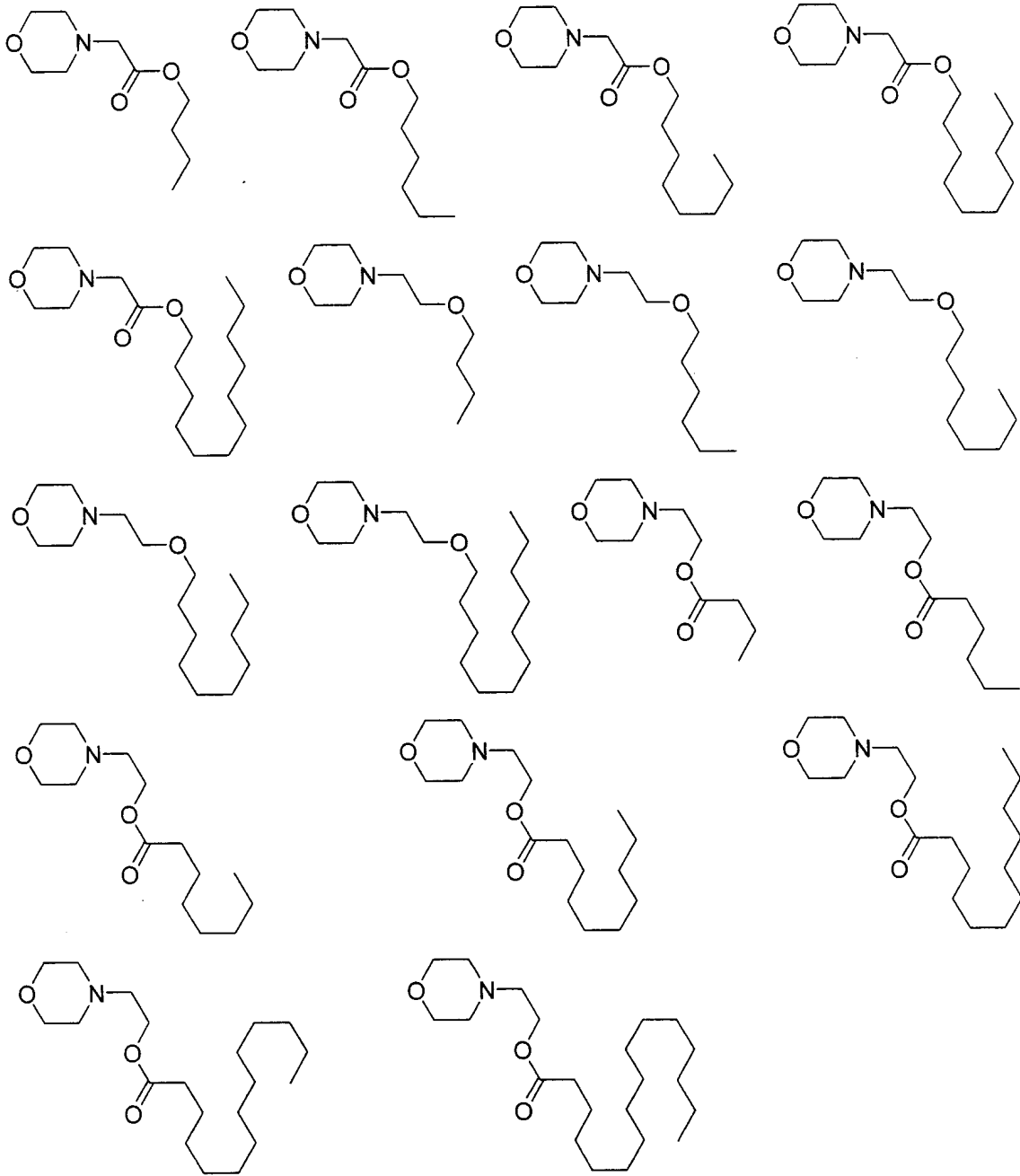
【0191】

200941132



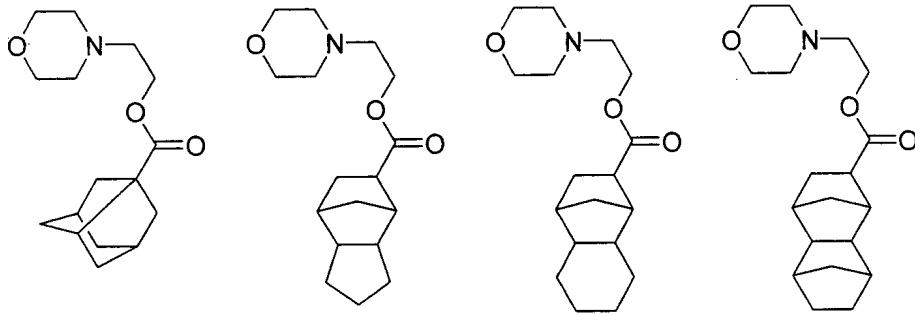
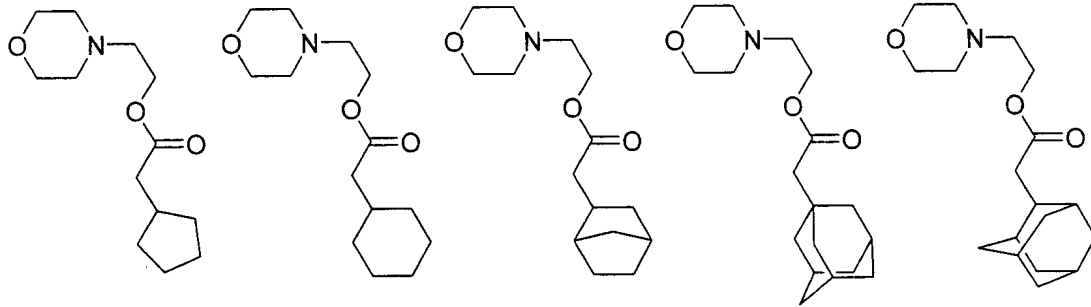
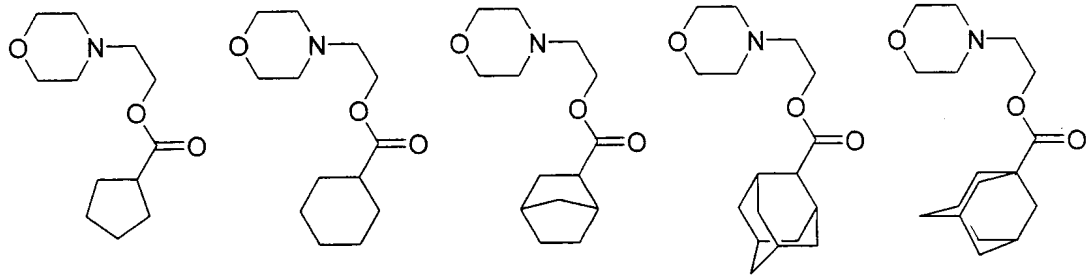
【0192】

200941132

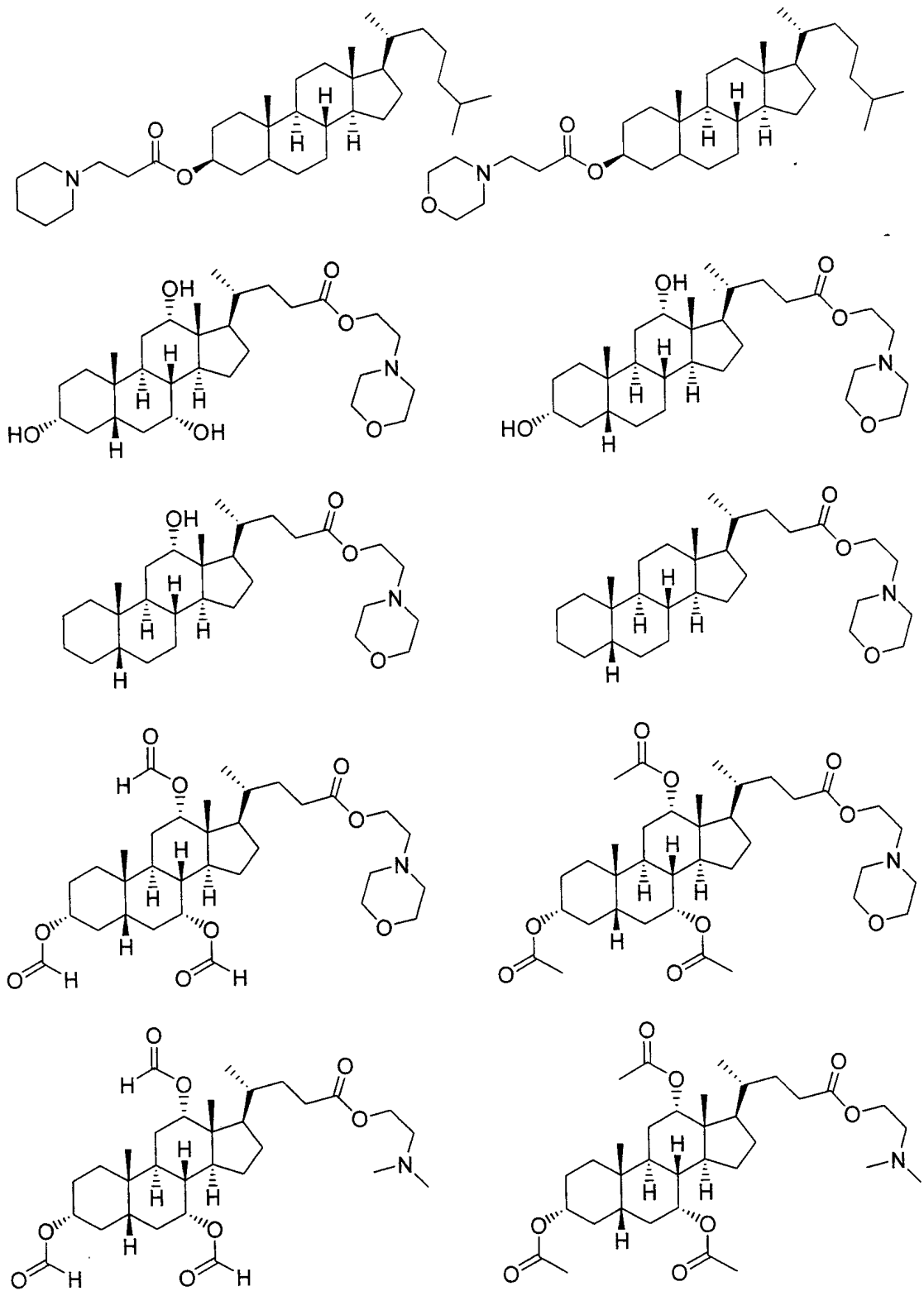


【0193】

200941132

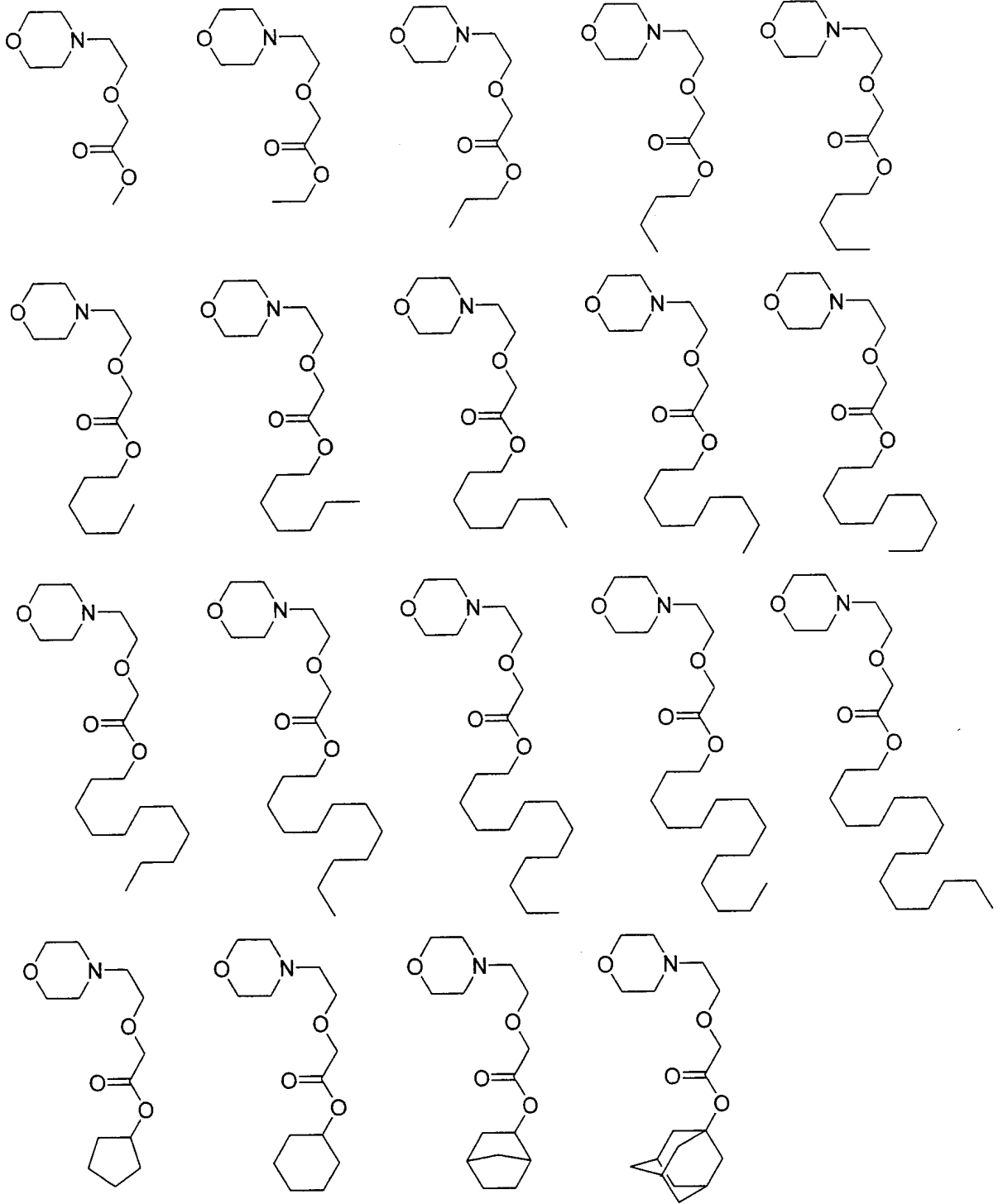


【0194】



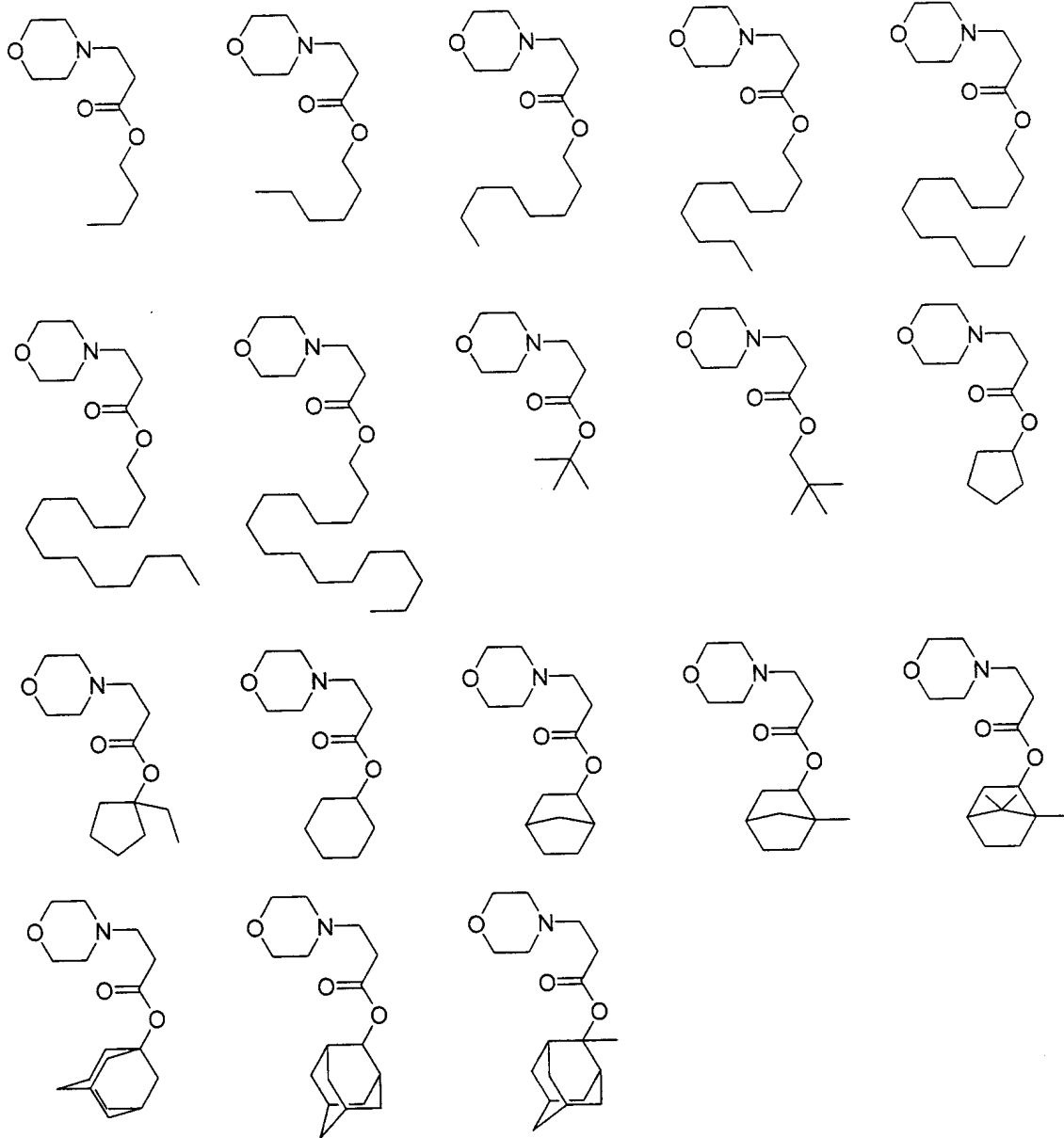
【0195】

200941132



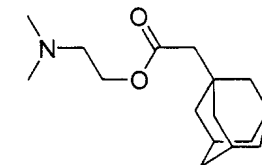
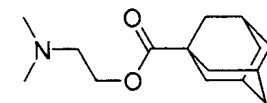
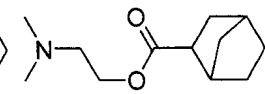
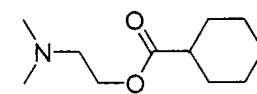
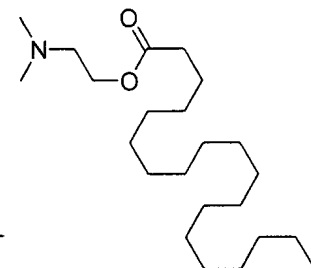
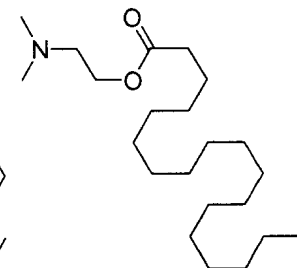
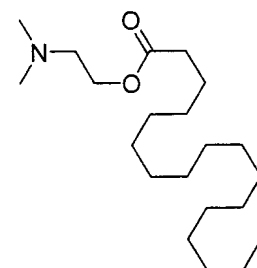
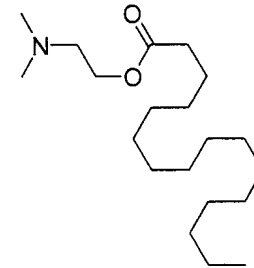
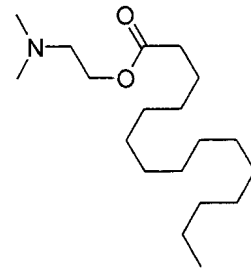
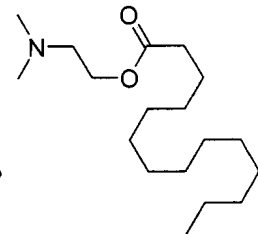
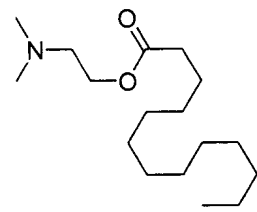
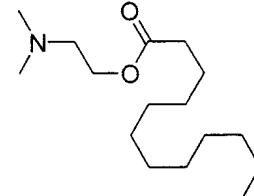
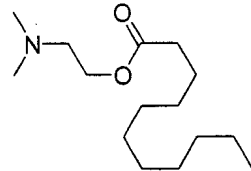
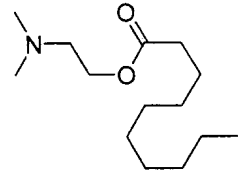
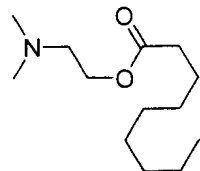
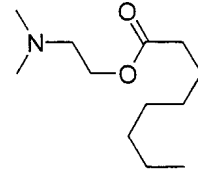
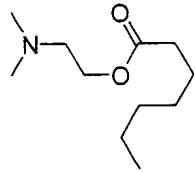
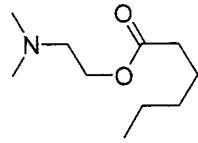
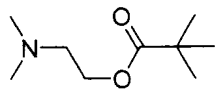
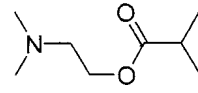
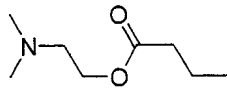
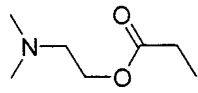
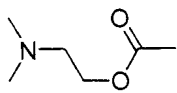
【0196】

200941132



【0197】

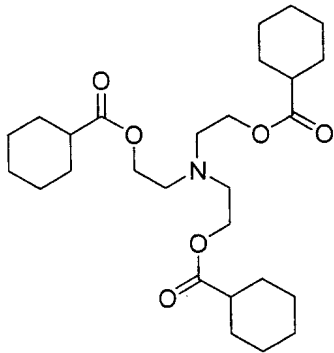
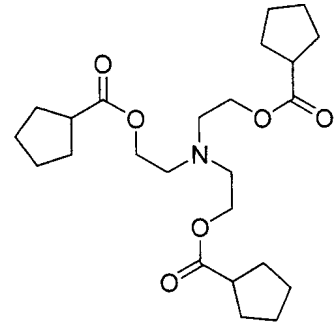
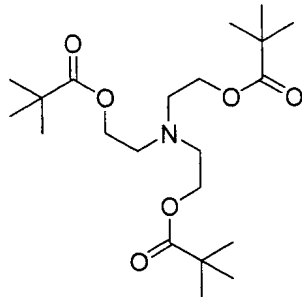
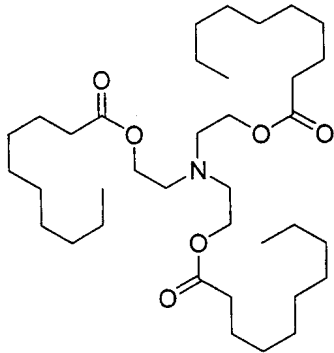
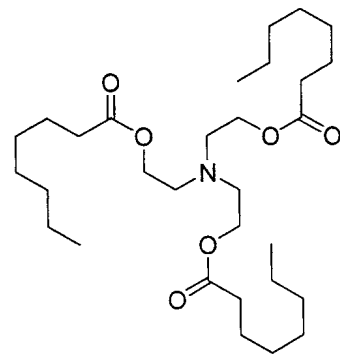
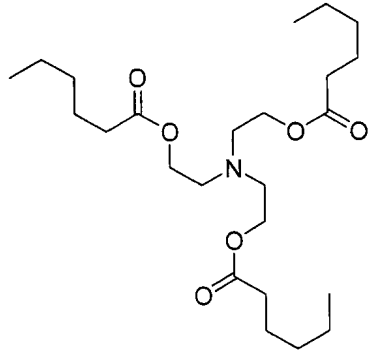
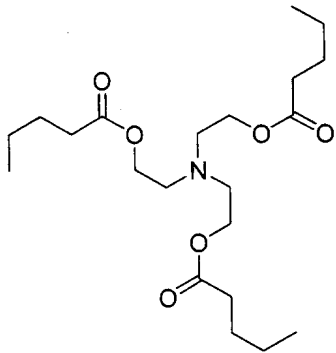
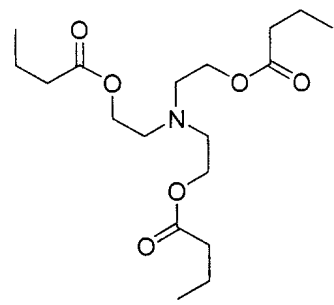
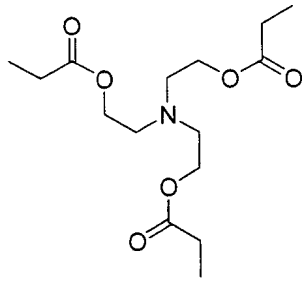
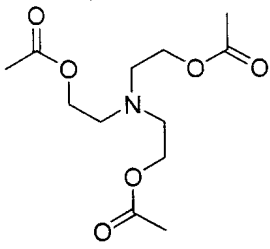
200941132



【0198】

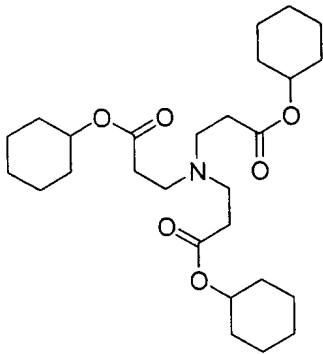
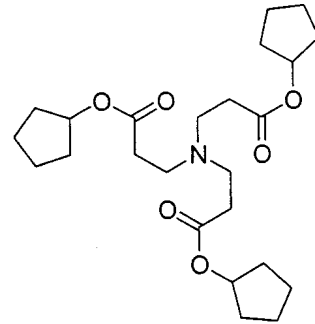
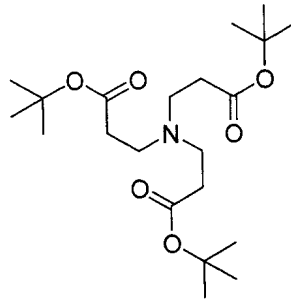
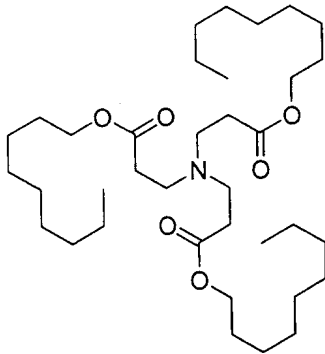
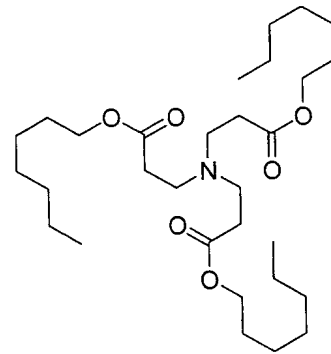
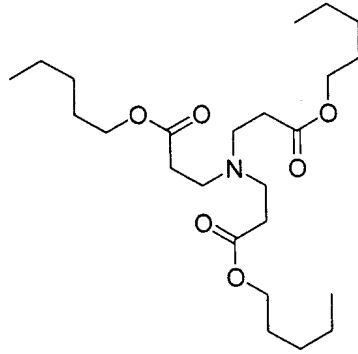
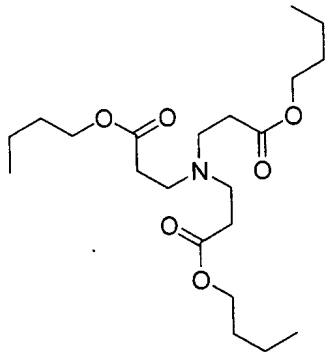
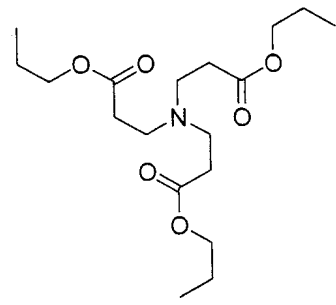
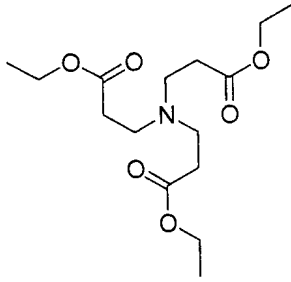
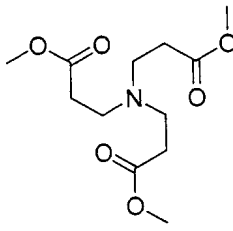


200941132

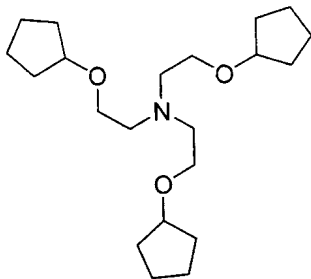
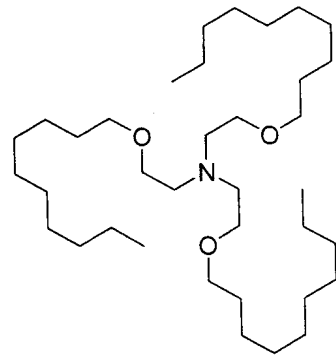
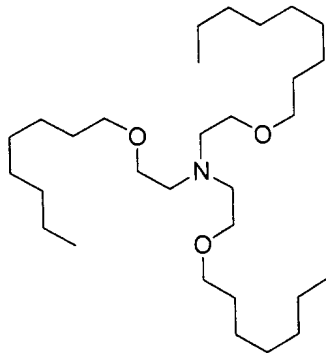
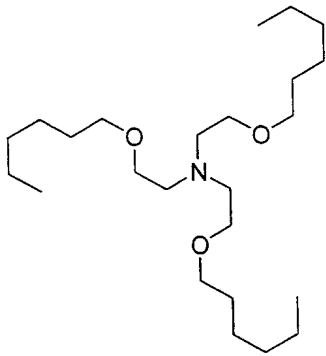
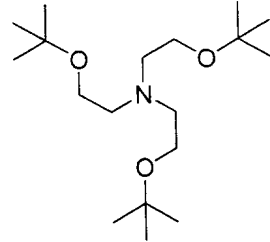
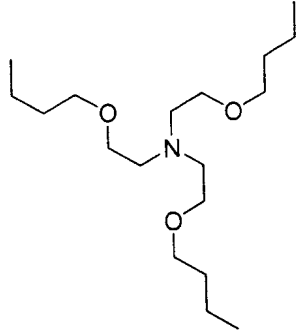
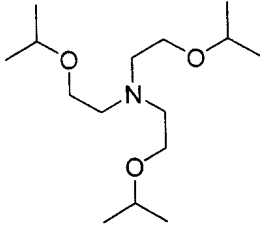
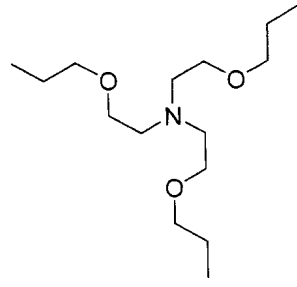
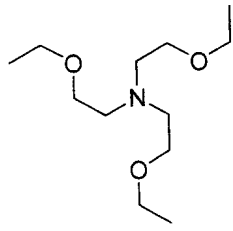
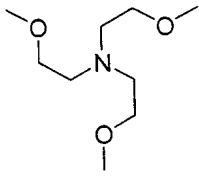


【0199】

200941132



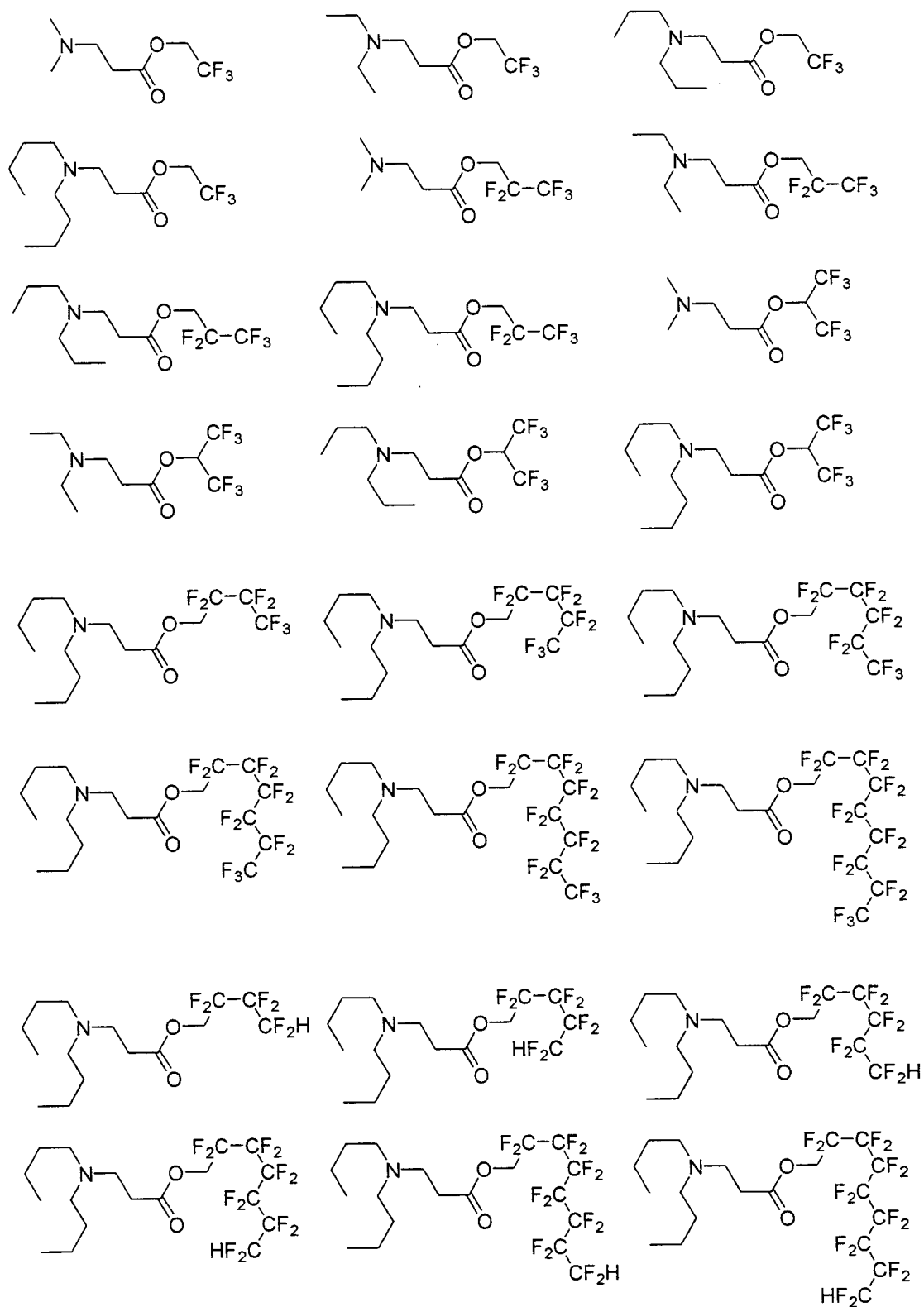
【0200】



**【0201】**

又，具氟烷基之胺化合物，具體而言例如下述者，但不限於該等(合成方法：日本特開 2007-108451 號公報)。

**【0202】**

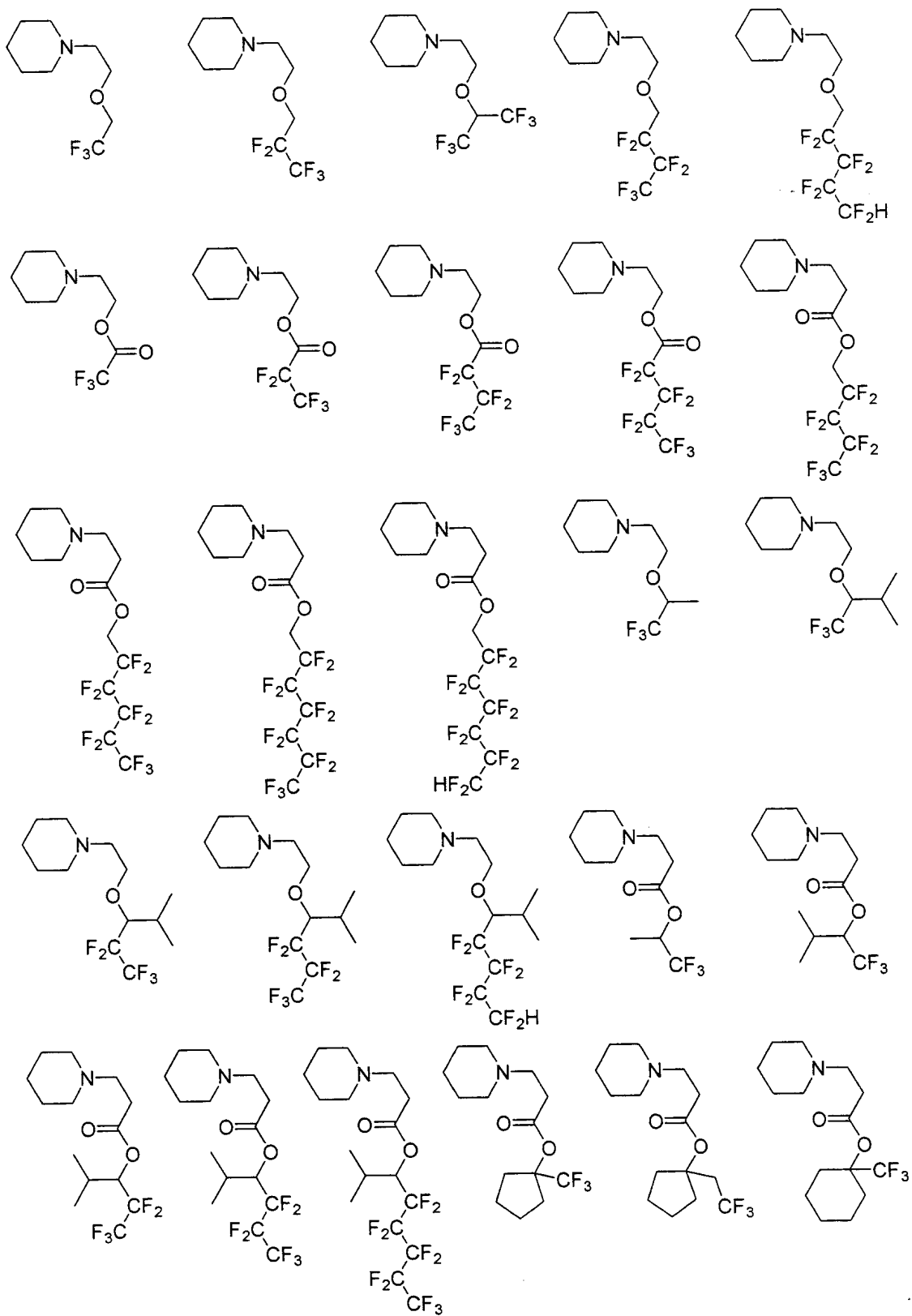


【0203】

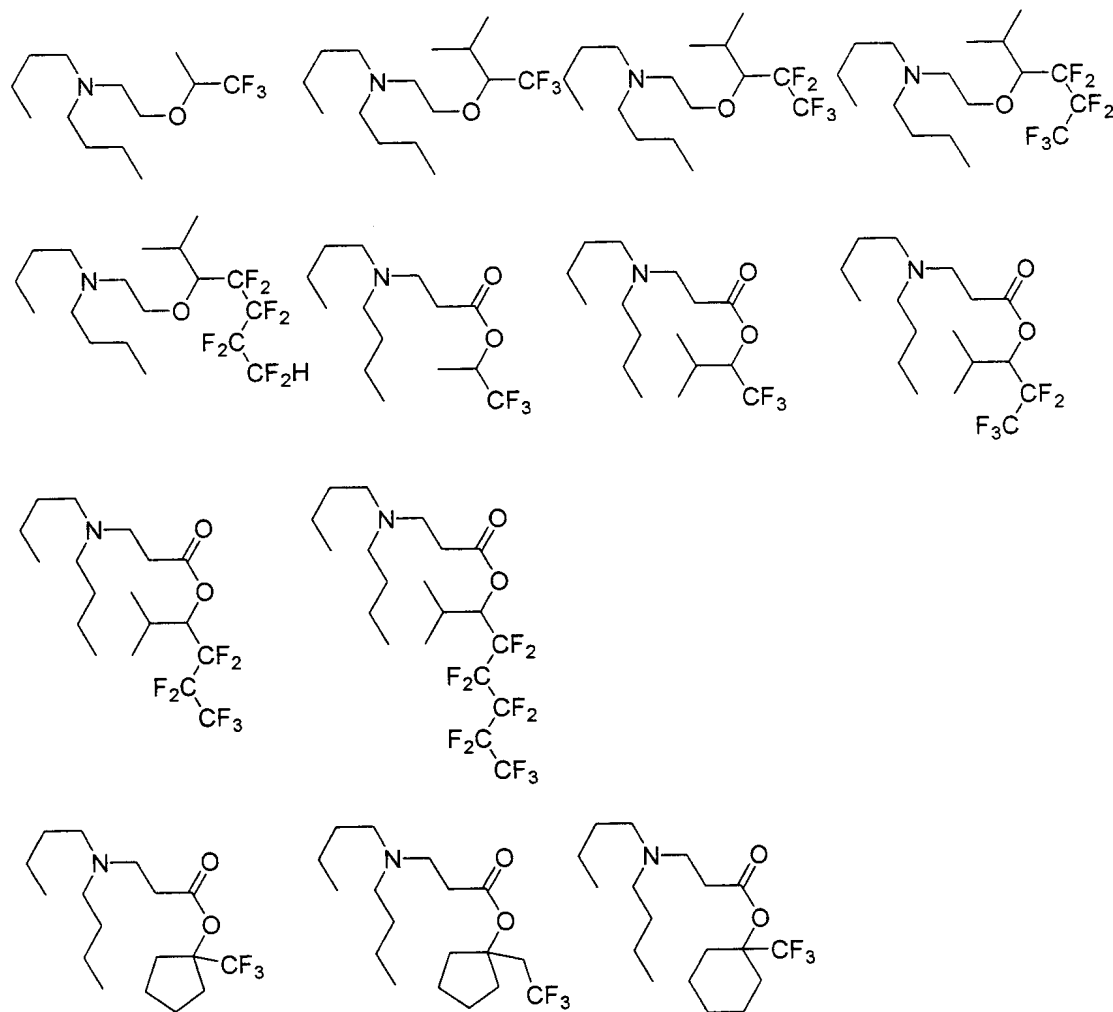




200941132



【0206】



## 【0207】

又，為了抑制光阻中之胺化合物移動，可在保護膜材料中添加磺醯胺化合物。磺醯胺化合物以於波長 193nm 無吸收之非芳香族系化合物為宜，例如烷胺與磺酸之反應物，具體而言，例：甲烷磺醯基哌啶、正丁烷磺醯基哌啶、三氟甲烷磺醯基哌啶、九氟丁烷磺醯基哌啶、三氟甲烷磺醯基丁胺、三氟甲烷磺醯基二丁胺、三氟甲烷磺醯基戊胺、三氟甲烷磺醯基辛胺、三氟甲烷磺醯基壬胺、三氟甲烷磺醯基癸胺、三氟甲烷磺醯基十二烷胺、三氟甲烷磺醯基十三烷胺、三氟甲烷磺醯基十四烷胺、三氟甲烷磺醯基十五烷胺、三氟甲烷磺醯基十六烷胺、三氟甲烷磺醯基金剛胺、三氟甲烷磺醯基降金剛胺、三氟甲烷磺醯基降萘胺、三氟甲烷磺醯基環戊胺、三氟甲烷磺醯基環己胺等碳數 2~30 之烷胺之磺醯胺。

## 【0208】

磺醯胺化合物之配合量，相對於保護膜材料之基質樹脂 100



質量份為 0.0001~5 質量份，尤宜為 0.01~3 質量份。配合量若少於 0.0001 質量份，則無配合效果，若超過 5 質量份，則有時顯影後之光阻形狀成為 T 頂部形狀，或孔洞圖案變得不開口。

#### 【0209】

其次，對於使用本發明之光阻材料及光阻保護膜材料之圖案形成方法進行說明。

使用本發明之光阻材料形成圖案時，可採用公知之微影技術進行。例如，可將光阻材料以旋轉塗佈等方法塗佈在矽晶圓等基板上，使膜厚成為 0.1~2.0 $\mu\text{m}$ ，並將此等在熱板上預烘烤 60~150 $^{\circ}\text{C}$ 、1~10 分鐘，較佳為 80~140 $^{\circ}\text{C}$ 、1~5 分鐘，形成光阻膜。進行旋轉塗佈時，為了減少塗佈量，有人提出：於以光阻溶劑或和光阻溶劑混合溶液塗佈在基板之狀態，將光阻材料塗覆之方法（日本特開平 9-246173 號公報）。

#### 【0210】

其次，將用於形成目的圖案之遮罩放在上述光阻膜上，照射遠紫外線、準分子雷射、X 線等高能量射線或電子束，使曝光量 1~200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳為 10~100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。此時使用之高能量射線宜為波長 180~250 $\text{nm}$  範圍者。

#### 【0211】

曝光除通常曝光法以外，也可使用在投影透鏡與光阻膜之間以水等浸泡之浸液(Immersion)法。

#### 【0212】

浸液微影中，在預烘烤後之光阻膜與投影透鏡之間，可藉由插入純水或其他液體，而設計出 NA1.0 以上之透鏡。其結果，能形成更為微細圖案，能使 ArF 微影下延至達 45 $\text{nm}$  節點。在此，使用之液體，除上述純水以外，可使用脂烷等折射率 1 以上於曝光波長為高透明之液體。

#### 【0213】

使用本發明之光阻材料形成之光阻膜，對水具良好阻障性能，且抑制光阻材料溶出於水，因此浸液微影中不需要保護膜，

能減低保護膜形成等所花的成本。又，上述光阻膜，由於對水具高後退接觸角，因此於浸液曝光掃描後，液滴不易殘留在光阻膜表面，能減低膜表面殘存之液滴所誘發之圖案形成不良。

#### 【0214】

另一方面，也可在光阻膜之上層設置保護膜並進行浸液曝光。光阻保護膜雖有溶劑剝離型及顯影液可溶型，但是，如本發明之光阻保護膜材料於光阻顯影時能剝離之顯影液可溶型，在處理簡化性方面較有利，可使用上述保護膜材料。

#### 【0215】

浸液微影使用之光阻保護膜，可使用由本發明得到之上述保護膜材料，此外，宜使用具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基或羧等酸性單元且不溶於水而溶於鹼性顯影液之高分子化合物為基礎，並且溶解於碳數 4 以上醇系溶劑、碳數 8~12 之醚系溶劑、及該等之混合溶劑後之材料，但不限於該等。

#### 【0216】

形成光阻保護膜之方法，係在預烘烤後之光阻膜上將頂部塗覆溶液進行旋轉塗佈，並於熱板上進行 50~150°C、1~10 分鐘，較佳為 70~140°C、1~5 分鐘預烘烤，形成保護膜。膜厚宜為 10~500nm 之範圍。與光阻材料之情形同樣，於光阻保護膜旋轉塗佈時，亦為藉由預先在光阻膜表面以溶劑塗過後，再塗佈光阻保護膜，能減少保護膜材料之配藥量。塗佈光阻表面之方法，例轉動塗佈法或紙底塗(paper prime)法，但一般使用轉動塗佈法。此時使用之溶劑，可從不使前述光阻溶解之高級醇、醚系溶劑、氟系溶劑當中選擇。

#### 【0217】

使用上述高能量射線經由光罩進行曝光後，在熱板上進行 60~150°C、1~5 分鐘，較佳為 80~140°C、1~3 分鐘曝光後烘烤(PEB)。

#### 【0218】

使用光阻保護膜時，若於保護膜上殘留有水之狀態進行

PEB，則 PEB 時有可能水會通過保護膜。其結果，為了避免光阻中之酸被吸出而無法形成圖案，必需在 PEB 前將保護膜上之水完全除去。其方法，例：利用旋轉乾燥之方法、利用乾燥空氣或氮將保護膜表面淨化之方法、將台座上之水回收噴嘴之形狀或水回收處理最適化等。又，將如本發明使用之高分子化合物(A)之撥水性與滑水性優異之材料利用為保護膜，對於水之分離亦為有效。

#### 【0219】

曝光後，進一步使用 0.1~5 質量%，較佳為 2~3 質量%之四甲基氫氧化銨 (TMAH)等鹼性水溶液之顯影液，以 10~300 秒，較佳為 0.5~2 分鐘、浸泡(dip)法、浸置式(puddle)法、噴霧(spray)法等常法進行顯影，在基板上形成目的圖案。鹼性顯影液一般廣泛使用 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液。使用本發明之光阻保護膜材料時，由於保護膜材料本身呈現鹼溶解性，因此在進行顯影的同時也可進行光阻保護膜之剝離。

#### 【0220】

使用本發明之光阻保護膜材料形成圖案時，下層之光阻材料不特別限定。光阻種類可為正型、負型。又，通常之鹵系單層光阻材料亦可，含矽原子等之二層(多層)光阻材料亦可。

#### 【0221】

KrF 曝光中之光阻材料，基質樹脂宜使用聚羥基苯乙烯或聚羥基苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚合物之、羥基或羧基之氫原子一部分或全部取代成酸不安定基之聚合物。

#### 【0222】

ArF 曝光中之光阻材料，基質樹脂必需為不含芳香族之構造，具體而言，宜使用擇自於如本發明之光阻材料之(甲基)丙烯酸衍生物之共聚合物、降萜烯衍生物與馬來酸酐之交替共聚合物、降萜烯衍生物、馬來酸酐、(甲基)丙烯酸衍生物之共聚合物、四環十二烯衍生物與馬來酸酐之交替共聚合物、四環十二烯衍生物、馬來酸酐、(甲基)丙烯酸衍生物之共聚合物、降萜烯衍生物與馬來醯亞胺衍生物之交替共聚合物、降萜烯衍生物、馬來醯亞胺衍生物、(甲

基)丙烯酸衍生物之共聚合物、四環十二烯衍生物與馬來醯亞胺衍生物之交替聚合物、四環十二烯衍生物、馬來醯亞胺衍生物、(甲基)丙烯酸衍生物之共聚合物、聚降萜烯衍生物及移位變化(metathesis)開環聚合物當中 1 種或 2 種以上之高分子化合物。

#### 【0223】

又，本發明之光阻材料作為遮罩坯料用時，基質樹脂主要使用漆用酚醛或羥基苯乙烯。該等樹脂中之鹼溶解性羥基取代成酸不安定基者作為正型使用，又，添加有交聯劑者作為負型使用。具體而言，宜使用將羥基苯乙烯與(甲基)丙烯酸基衍生物、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、芴、羥基芴、乙烯合萘(Acenaphthylene)、降萜二烯類共聚合成之高分子化合物。

#### 【0224】

本發明使用之高分子化合物(A)作為遮罩坯料用光阻材料之添加劑使用時，在上述基質樹脂中添加本發明使用之高分子化合物(A)並調製光阻溶液後，在 SiO<sub>2</sub>、Cr、CrO、CrN、MoSi 等遮罩坯料基板上塗佈光阻。也可在光阻與空白基板之間形成 SOG 膜及有機下層膜，並形成三層構造。光阻膜形成後，使用電子束描繪機於真空中以電子束曝光。曝光後，進行曝光後烘烤(PEB)，以鹼性顯影液進行 10~300 秒顯影。

#### 【0225】

本發明使用之高分子化合物(A)作為遮罩坯料用光阻保護膜使用時，在 SiO<sub>2</sub>、Cr、CrO、CrN、MoSi 等遮罩坯料基板上塗佈光阻，並形成光阻保護膜。亦可在光阻與空白基板之間形成 SOG 膜與有機下層膜，並形成三層構造。光阻保護膜形成後，使用電子束描繪機於真空中以電子束進行曝光。曝光後，進行曝光後烘烤(PEB)，以鹼性顯影液進行 10~300 秒顯影。

(實施例)

#### 【0226】

以下顯示實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限於

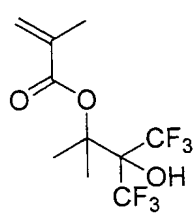
下述實施例。又，實施例中，“GPC”為凝膠滲透層析，得到之高分子化合物之重量平均分子量(Mw)及數平均分子量(Mn)係利用GPC測定作為聚苯乙烯換算值。

## 【0227】

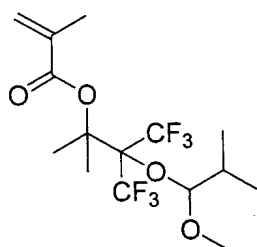
## [聚合物合成例]

下述顯示聚合物合成例使用之單體 1~8(Monomer1~8)之構造式。

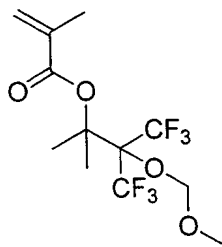
## 【0228】



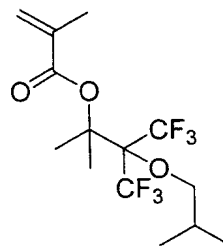
Monomer1



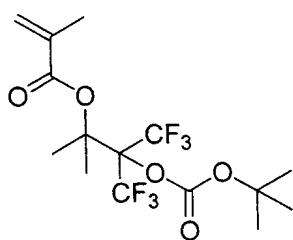
Monomer2



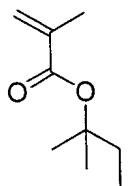
Monomer3



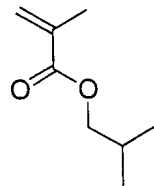
Monomer4



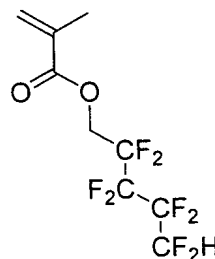
Monomer5



Monomer6



Monomer7



Monomer8

## 【0229】

[聚合物合成例 1] Monomer1 及 Monomer2 之共聚合(70/30)

於氮氣環境下之燒瓶中，投入 64.35g 之 Monomer1、35.65g 之 Monomer5、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯 3.60g、甲乙酮 100.0g，製備單體溶液，使溶液溫度定為 20~25°C。於氮氣環境下之另一燒瓶投入甲乙酮 50.0g，一面攪拌一面加熱至 80°C 後，將上述單體溶液花費 4 小時滴加。滴加結束後，保持聚合液溫度為 80°C，繼續攪拌 2 小時，於熟成結束後冷卻至室溫。將得到之聚合液滴加於己烷 1,500g 中，並將析出之共聚合物分離後，溶於二異丙醚溶液 150g，再以己烷 1,500g 晶析。將得到之共聚合物以己烷 600g 清洗 2 次，將白色固體分離。將白色固體於 50°C 進行 20 小時真空

乾燥，藉此得目的高分子化合物(Polymer1)80.3g。樹脂組成以  $^1\text{H}$ -NMR 分析之結果，共聚合物中 Monomer1 與 Monomer2 之組成比為 71/29 莫耳%。又，得到共聚合物進行 GPC 測定，結果重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為 9,600，分散度(Mw/Mn)為 1.4。

## 【0230】

[聚合物合成例 2~13]

使用與 Polymer1 之合成為同樣處方，合成表 1 所示 Polymer2~13，並進行 GPC 測定。結果如表 1 所示。

## 【0231】

【表 1】

	共聚合比 (莫耳%)								分子量	
	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4	Monomer 5	Monomer 6	Monomer 7	Monomer 8	重量 平均 分子 量 (Mw)	分散 度 (Mw Mn)
Polymer 1	70	30							9,600	1.4
Polymer 2	70		30						9,100	1.4
Polymer 3	70			30					9,300	1.4
Polymer 4	70				30				9,400	1.4
Polymer 5		100							9,200	1.4
Polymer 6	40	60							9,400	1.4
Polymer	20	60			20				9,300	1.4

7										
Polymer 8	20	60				20			8,900	1.4
Polymer 9	20		60		20				9,700	1.4
Polymer 10	20		60			20			9,100	1.4
Polymer 11	60			20		20			9,600	1.4
Polymer 12	60			20			20		9,100	1.4
Polymer 13	60			20				20	9,500	1.4

## 【0232】

[比較聚合物合成例 1] Monomer1 及 Monomer8 之共聚合 (80/20)

於氮氣環境下之燒瓶中投入 79.68g 之 Monomer1、20.32g 之 Monomer8、3.90g 之 2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯、100.0g 之異丙醇，製備單體溶液，並將溶液溫度定為 20~25°C。於氮氣環境下之另一燒瓶中投入異丙醇 50.0g，一面攪拌一面加熱至 80°C 後，將上述單體溶液花費 4 小時滴加。滴加結束後，維持聚合液溫度為 80°C，持續攪拌 3 小時，熟成結束後，冷卻至室溫。將得到之聚合液滴加在 2,000g 水中，將析出之共聚合物分濾出來。將得到之共聚合物以己烷/異丙醚(9/1)混合溶液 600g 清洗 4 次，將白色固體分離。藉由使白色固體於 50°C 進行 20 小時真空乾燥，得目的高分子化合物(比較 Polymer1)92.8g。樹脂組成以 <sup>1</sup>H-NMR 分析之結果，共聚合物中之 Monomer1/Monomer8 之組成比為 78/22 莫耳%。又，得到之共聚合物進行 GPC 測定，結果重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為 7,800、分散度(Mw/Mn)為 1.6。

【0233】

[比較聚合物合成例 2] Monomer1 之均聚物合成

與比較聚合物合成例 1 以同樣處方，合成 Monomer1 之均聚物(比較 Polymer2)。進行聚合物之 GPC 測定，結果重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為 7,900、分散度(Mw/Mn)為 1.6。

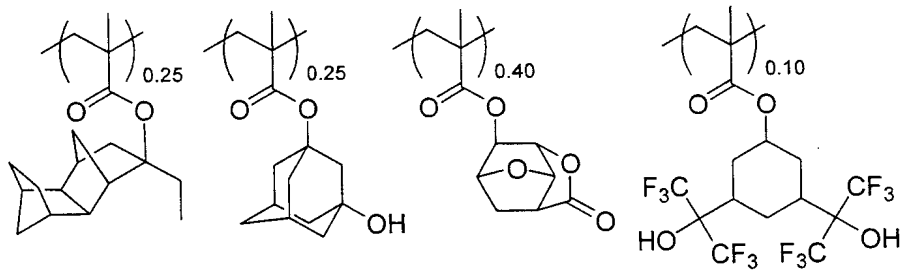
【0234】

[光阻評價實施例]

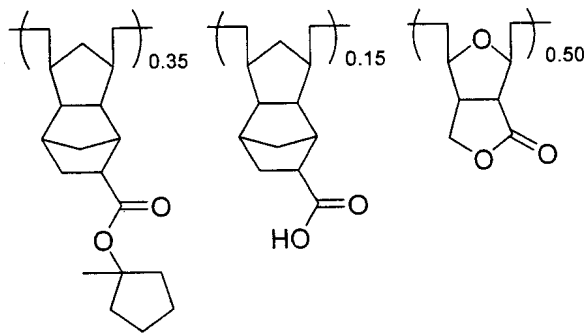
就基礎聚合物而言，下述所示 Resist PolymerA、Resist PolymerB、Resist PolymerC 使用表 2 所示量，上述 Polymer5~13、比較 Polymer1,2 使用 0.5g、PAG1 使用 0.25g、Quencher1 使用 0.05g，並使該等溶解在丙二醇單乙醚乙酸酯(PGMEA)75g，以 0.2 $\mu$ m 尺寸之聚丙烯濾膜過濾，製作光阻溶液。再者，就比較例而言，使用本發明之聚合物 5g、PAG1 0.25g、Quencher1 0.05g，並使該等溶解於 PGMEA75g，製作同樣的光阻溶液。

【0235】

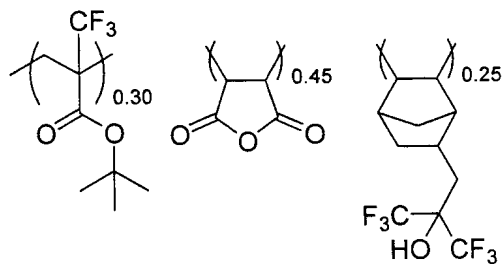




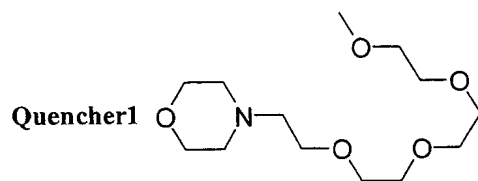
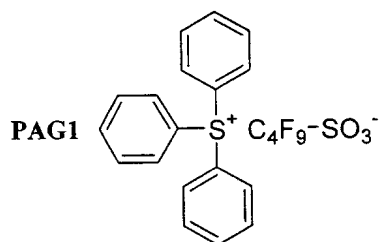
Resist Polymer A: Mw = 7,600 ; Mw/Mn = 1.8.



Resist Polymer B: Mw = 7,600 ; Mw/Mn = 1.8.



Resist Polymer C: Mw = 5,500 ; Mw/Mn = 1.6.



## 【0236】

將抗反射膜 ARC-29A(日產化學工業(股)製)成膜(膜厚：87nm)在矽基板上後，於其上塗佈上述光阻溶液，於 120°C 烘烤 60 秒，製作膜厚 150nm 之光阻膜。

## 【0237】

將以上述方法形成有光阻膜之晶圓保持水平，於其上滴加 50 $\mu$ L 純水形成水珠後，以傾斜法接觸角計 Drop Master 500(協和界面科學(股)製)使晶圓緩慢傾斜，求出水珠開始掉落之晶圓角度(落下角)及後退接觸角。結果如表 2 所示。

【0238】

【表 2】

Resist Polymer A (g)	Resist Polymer B (g)	Resist Polymer C (g)	添加聚合物	落下 角 ( $^{\circ}$ )	後退接觸 角 ( $^{\circ}$ )
5	0	0	Polymer5	6	90
5	0	0	Polymer6	14	78
5	0	0	Polymer7	16	74
5	0	0	Polymer8	15	76
5	0	0	Polymer9	17	73
5	0	0	Polymer10	16	75
5	0	0	Polymer11	15	77
5	0	0	Polymer12	15	77
5	0	0	Polymer13	14	78
2.5	2.5	0	Polymer5	6	89
2.5	2.5	0	Polymer6	12	79
2.5	2.5	0	Polymer7	14	77
2.5	2.5	0	Polymer8	13	78
2.5	2.5	0	Polymer9	15	76
2.5	2.5	0	Polymer10	15	77
2.5	2.5	0	Polymer11	14	79
2.5	2.5	0	Polymer12	14	78
2.5	2.5	0	Polymer13	13	79
0	0	5	Polymer5	6	89

0	0	5	Polymer6	9	77
0	0	5	Polymer7	10	73
0	0	5	Polymer8	10	75
0	0	5	Polymer9	12	73
0	0	5	Polymer10	13	74
0	0	5	Polymer11	11	76
0	0	5	Polymer12	11	76
0	0	5	Polymer13	10	77
5	0	0	比較 Polymer1	20	68
5	0	0	比較 Polymer2	21	65
5	0	0	無添加	28	40
2.5	2.5	0	無添加	26	53

## 【0239】

表 2 中落下角愈低則光阻上之水愈易流動，後退接觸角愈高則即駛比高速掃描曝光亦不易殘留液滴。確認：配合有本發明高分子化合物之光阻溶液所形成之光阻膜，相較於未配合之光阻膜，後退接觸角飛躍地提高，且落下角未惡化。

## 【0240】

又，將以上述方法形成有光阻膜之晶圓使用 ArF 掃描儀 S305B((股)Nikon 製)，於開放框架照射  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  之能量。其次，在該光阻膜上放置內徑 10cm 之正圓狀鐵氟龍(註冊商標)環，於其中仔細注入 10mL 純水，於室溫使光阻膜與純水接觸 60 秒。之後，將純水回收，將純水中之光酸產生劑(PAG1)之陰離子成分濃度以 LC-MS 分析裝置(Agilent technology (股)製)測定。結果如表 3 所示。

## 【0241】

## 【表 3】

Resist Polymer A (g)	Resist Polymer B (g)	Resist Polymer C (g)	添加聚合物	陰離子 溶出量 (ppb)
5	0	0	Polymer5	5
5	0	0	Polymer6	4
5	0	0	Polymer7	5
5	0	0	Polymer8	6
5	0	0	Polymer9	4
5	0	0	Polymer10	6
5	0	0	Polymer11	5
5	0	0	Polymer12	6
5	0	0	Polymer13	5
2.5	2.5	0	Polymer5	6
2.5	2.5	0	Polymer6	6
2.5	2.5	0	Polymer7	6
2.5	2.5	0	Polymer8	7
2.5	2.5	0	Polymer9	5
2.5	2.5	0	Polymer10	7
2.5	2.5	0	Polymer11	6
2.5	2.5	0	Polymer12	7
2.5	2.5	0	Polymer13	7
0	0	5	Polymer5	4
0	0	5	Polymer6	4
0	0	5	Polymer7	5
0	0	5	Polymer8	5
0	0	5	Polymer9	5
0	0	5	Polymer10	5
0	0	5	Polymer11	4

0	0	5	Polymer12	5
0	0	5	Polymer13	5
5	0	0	比較 Polymer1	5
5	0	0	比較 Polymer2	5
5	0	0	未添加	60
2.5	2.5	0	未添加	60

## 【0242】

如表 3 可知，由配合有本發明高分子化合物的光阻溶液形成之光阻膜，可認為具有抑制光酸產生劑成分從光阻膜溶出到水中之效果。

## 【0243】

其次，將以上述方法形成有光阻膜之晶圓以 ArF 掃描儀 S307E((股)Nikon 製、NA0.85、 $\sigma$ 0.93、4/5 輪帶照明、6%半階調位相偏移遮罩)進行曝光，一面給予純水一面沖洗，進行 5 分鐘，於 110°C 進行 60 秒曝光後烘烤(PEB)，以 2.38 質量%TMAH 顯影液進行 60 秒顯影。將得到之晶圓割斷，比較 75nm 線及間隔(line and space)之圖案形狀、感度。結果如表 4 所示。

【表 4】

Resist Polymer A (g)	Resist Polymer B (g)	Resist Polymer C (g)	添加聚合物	感度 (mJ/ cm <sup>2</sup> )	75nm 圖案 形狀	顯影後 水接觸 角 (°)
5	0	0	Polymer5	35	矩形形狀	52
5	0	0	Polymer6	35	矩形形狀	53
5	0	0	Polymer7	35	矩形形狀	54
5	0	0	Polymer8	35	矩形形狀	54
5	0	0	Polymer9	35	矩形形狀	55
5	0	0	Polymer10	35	矩形形狀	55

5	0	0	Polymer11	35	矩形形狀	55
5	0	0	Polymer12	35	矩形形狀	55
5	0	0	Polymer13	35	矩形形狀	56
2.5	2.5	0	Polymer5	35	矩形形狀	60
2.5	2.5	0	Polymer6	35	矩形形狀	61
2.5	2.5	0	Polymer7	35	矩形形狀	65
2.5	2.5	0	Polymer8	35	矩形形狀	65
2.5	2.5	0	Polymer9	35	矩形形狀	65
2.5	2.5	0	Polymer10	35	矩形形狀	64
2.5	2.5	0	Polymer11	35	矩形形狀	65
2.5	2.5	0	Polymer12	35	矩形形狀	64
2.5	2.5	0	Polymer13	35	矩形形狀	65
0	0	5	Polymer5	35	矩形形狀	60
0	0	5	Polymer6	35	矩形形狀	61
0	0	5	Polymer7	35	矩形形狀	61
0	0	5	Polymer8	35	矩形形狀	62
0	0	5	Polymer9	35	矩形形狀	63
0	0	5	Polymer10	35	矩形形狀	62
0	0	5	Polymer11	35	矩形形狀	62
0	0	5	Polymer12	35	矩形形狀	63
0	0	5	Polymer13	35	矩形形狀	64
5	0	0	比較 Polymer1	34	矩形形狀	63
5	0	0	比較 Polymer2	35	矩形形狀	63
5	0	0	未添加	45	T型頂化	75
2.5	2.5	0	未添加	45	T型頂化	80

【0244】

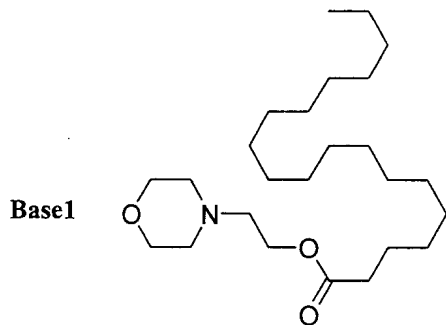
從表 4 之結果可知，當曝光後有進行純水沖洗時，未配合本發明高分子化合物之光阻溶液，圖案形狀成為 T 型頂形狀。相對於此，使用配合有本發明高分子化合物之光阻溶液時，成為矩形形狀。

### 【0245】

[使用光阻保護膜之評價實施例]

使 Polymer1~4、比較 Polymer1,2 1.0g 溶解於二異戊醚 23g、2-甲基-1-丁醇 2g 的混合溶劑，分別以 0.2 微米尺寸的聚丙烯濾膜過濾，製作光阻保護膜溶液(TC-1~4、比較 TC-1,2)。又，關於 Polymer1，將 1.0g 聚合物與 3.0mg 之下述 Base1 溶解於二異戊醚 23g、2-甲基-1-丁醇 2g 之混合溶劑，分別以 0.2 微米尺寸之聚丙烯濾膜過濾，製作光阻保護膜溶液(TC-5)。

### 【0246】



### 【0247】

首先，將光阻保護膜溶液旋轉塗佈在矽基板上，於 100°C 烘烤 60 秒後，製作 50nm 膜厚之光阻保護膜(TC-1~5、比較 TC-1,2)。之後，使用塗佈有該保護膜之晶圓，測定：(1)以分光橢圓測厚儀(J.A. Woollam (股)製)測定折射率(波長 193nm)、(2)純水沖洗(5 分鐘)後之膜厚變化、(3)2.38 質量%四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液造成之顯影後之膜厚變化、(4)使用上述傾斜法接觸角計 Drop Master 500(協和界面科學(股)製)測定落下角與後退接觸角。以上結果如表 5 所示。

### 【0248】

【表 5】

抗蝕劑 保護膜	保護膜用 聚合物	於 193nm 之 折射率	沖洗前後之 膜厚變化 (nm)	顯影後之 膜厚 (nm)	落下角 (°)	後退接觸角 (°)
TC-1	Polymer1	1.54	0	0	12	76
TC-2	Polymer2	1.53	0	0	12	73
TC-3	Polymer3	1.54	0	0	12	75
TC-4	Polymer4	1.54	0	0	13	71
TC-5	Polymer1	1.54	0	0	12	75
比較 TC-1	比較 Polymer1	1.53	0	0	13	76
比較 TC-2	比較 Polymer2	1.53	0	0	15	69

## 【0249】

如上述，落下角愈低，則保護膜上之水愈容易流動，後退接觸角愈高，則即使進行高速掃描曝光亦不易殘留液滴，因此可知，本發明使用之高分子化合物相較於比較 Polymer，落下角或後退接觸角之性能優異。

## 【0250】

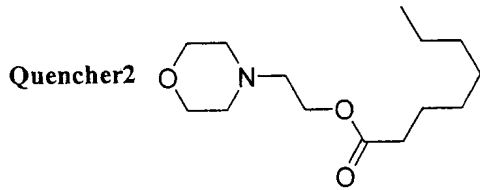
其次，將上述光阻聚合物 A 5g、PAG1 0.25g、下述 Quencher2 0.05g，溶解於 75g 之丙二醇單乙醚乙酸酯(PGMEA)，以 0.2 $\mu$ m 尺寸之聚丙烯濾膜過濾，製作光阻溶液。在矽基板上形成抗反射膜 ARC-29A(日產化學工業(股)製)後(膜厚：87nm)，於其上塗佈光阻溶液，於 120°C 烘烤 60 秒，製作膜厚 150nm 之光阻膜。於其上塗佈光阻保護膜，於 100°C 烘烤 60 秒。為了再現擬似浸液曝光，將曝光後之膜以純水沖洗 5 分鐘。以 ArF 掃描儀 S307E((股)Nikon 製、NA0.85、 $\sigma$ 0.93、4/5 輪帶照明、6%半階調位相偏移遮罩)進行曝光，一面給予純水一面沖洗，進行 5 分鐘，於 110°C 進行 60 秒曝光後烘烤(PEB)，以 2.38 質量%TMAH 顯影



液進行 60 秒顯影。

又，進行無保護膜下的曝光—純水沖洗—PEB—顯影處理，進一步也進行曝光後不進行純水沖洗的通常處理。並且，將得到的晶圓割斷，比較 75nm 線與間隔之圖案形狀、感度。又，在顯影後之光阻膜上滴加 0.5 $\mu$ l 之水滴，測定光阻界面與水滴界面之接觸角。測定結果如表 6 所示。

【0251】



【0252】

【表 6】

抗蝕劑保護膜	保護膜用聚合物	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	75nm 圖案形狀	顯影後水接觸角 (°)
TC-1	Polymer1	30	矩形形狀	68
TC-2	Polymer2	30	矩形形狀	67
TC-3	Polymer3	30	矩形形狀	67
TC-4	Polymer4	30	矩形形狀	68
TC-5	Polymer1	30	矩形形狀	68
比較 TC-1	比較 Polymer1	30	矩形形狀	76
比較 TC-2	比較 Polymer2	28	頭圓形狀	69
比較例	無保護膜，曝光後有沖洗之 通常處理	31	T型頂形狀	76
比較例	無保護膜，曝光後無沖洗之 通常處理	30	矩形形狀	70

【0253】

無保護膜下於曝光後進行純水沖洗時，圖案形狀成為 T 型頂

形狀。此可認為是由於產生之酸溶解於水的原故。另一方面，使用本發明之保護膜時，未產生形狀變化。又，觀測到：使用本發明之保護膜材料時，相較於無保護膜之乾式曝光，雖然顯影後之水接觸角沒有增大，但是若使用比較例之保護膜材料，則顯影後光阻表面之撥水性增大。

#### 【0254】

##### [電子束曝光實施例]

電子束描繪之評價中，將以自由基聚合合成之下述 EB Polymer、PAG2、Quencher 3 以表 7 所示組成溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)與乳酸乙酯(EL)後，以 0.2 $\mu$ m 尺寸之濾膜過濾，製備正型光阻材料。

#### 【0255】

將得到之正型光阻材料使用 Clean Track MarK5(東京威力科創(股)製)旋轉塗佈在直徑 6 吋  $\phi$  之 Si 基板，於熱板上以 110 $^{\circ}$ C 預烘烤 60 秒，製作 200nm 之光阻膜。於其上塗佈光阻保護膜，於 100 $^{\circ}$ C 烘烤 60 秒。於該等使用 HL-800D((股)日立製作所製)以 HV 電壓 50KeV 進行真空腔室內描繪。之後在真空腔室內放置 20 小時，改變描繪處，再追加進行描繪。

#### 【0256】

描繪後立即以 Clean Track MarK5(東京威力科創(股)製)，在熱板上以 90 $^{\circ}$ C 進行 60 秒曝光後烘烤(PEB)，並以 2.38 質量%TMAH 水溶液進行 30 秒浸置式顯影，得正型圖案。

#### 【0257】

其次，使用測長 SEM(S-7280、(股)日立製作所製)，以如下方法求取於真空中放置時之尺寸變化量。即，以 0.12 $\mu$ m 之線與間隔以 1:1 解像之曝光量，求取即將顯影前與 20 小時後，0.12 $\mu$ m 之線與間隔中之線尺寸差異，作為尺寸變化量。尺寸變化量中，正值代表於真空中放置造成光阻感度高感度化，負值代表往低感度化變化。

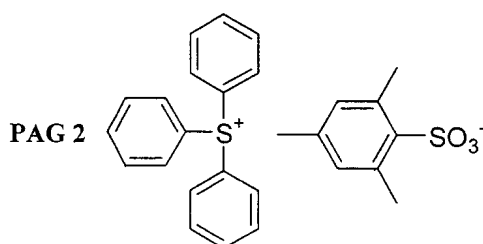
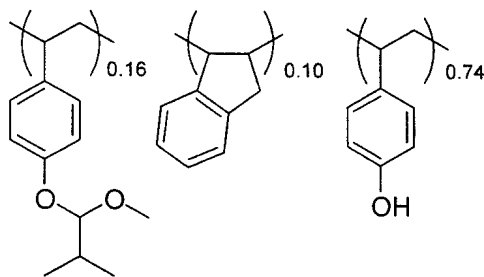
#### 【0258】

【表 7】

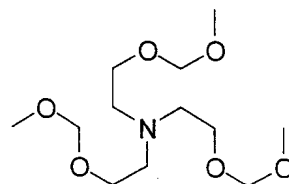
聚合物 (質量份)	酸發生劑 (質量份)	鹼性化合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)	保護膜	尺寸變化 (nm)
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-1	-1
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-2	0
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-3	-1
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-4	-1
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	TC-5	0
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	比較 TC-1	-1
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	比較 TC-2	-1
EB Polymer (100)	PAG2 (10)	Quencher3 (0.4)	PGMEA(700) EL(300)	-	-9

## 【0259】

EB Polymer  
Mw; 13,600  
Mw/Mn; 1.9



Quencher3



【0260】

可得知藉由應用本發明之光阻保護膜，於電子束曝光後之真空放置，安定性提升。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

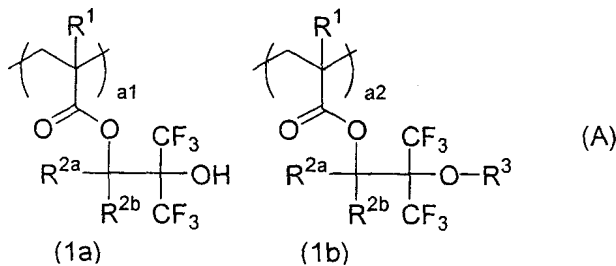
# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：	<i>98702505</i>	G03F	Y004	(2006.01)
※申請日：	<i>98.1.22</i>	G3F	20/22	(2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文)		G03F	20/26	(2006.01)
光阻材料、光阻保護膜材料、及圖案形成方法				(2006.01)
RESIST COMPOSITION, RESIST PROTECTIVE COATING				(2006.01)
COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS				(2006.01)
		H11	2/07	(2006.01)

## 二、中文發明摘要：

將側鏈具六氟醇之單體(1a)及側鏈之六氟醇之羥基經保護之單體(1b)之共聚合所得之高分子化合物(A)，作為浸液微影用光阻用之添加劑材料及光阻保護膜材料使用。



(式中， $R^1$  表示氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基； $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  表示氫原子，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基； $R^3$  表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基； $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 < a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ 。)

使用高分子化合物(A)之光阻材料及光阻保護膜材料，於浸液微影之撥水性及滑水性優異，能達成顯影缺陷少的良好微影性能。

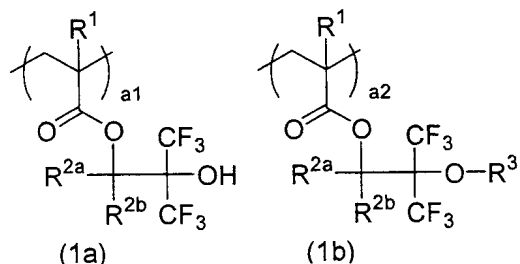
三、英文發明摘要：

A polymer obtained through copolymerization of a monomer having a hexafluoroalcohol pendant and a monomer having a hexafluoroalcohol pendant whose hydroxyl moiety has been protected is useful as an additive to a photoresist composition and as a protective coating material for immersion lithography. When processed by immersion lithography, the resist composition and protective coating composition exhibit good water repellency and water slip and produce few development defects.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光阻材料，其特徵在於包含：

(A) 包含以下述通式(1a)及(1b)表示之重複單位的高分子化合物；



(式中， $R^1$  表示氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基； $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  表示氫原子，或碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基； $R^3$  表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基； $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 < a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ )；

(B) 具有內酯環及/或馬來酸酐來源之骨架，由於酸之作用而成可溶於鹼性顯影液之高分子化合物；

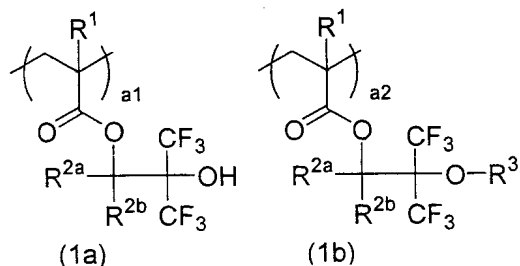
(C) 由於高能量射線之曝光而產生酸之化合物；及

(D) 有機溶劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻材料，其中，更包含(E)鹼性化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光阻材料，其中，更包含(F)溶解阻止劑。

4. 一種光阻保護膜材料，其特徵在於：包含具有以下述通式(1a)及(1b)表示之重複單位之高分子化合物：



(式中， $R^1$  表示氫原子、氟原子，或碳數 1~4 之直鏈狀或分支狀烷基或氟化烷基； $R^{2a}$  及  $R^{2b}$  表示氫原子，或碳數 1~10 之

直鏈狀、分支狀或環狀烷基； $R^3$  表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或酸不安定基； $0 \leq a_1 < 1$ 、 $0 < a_2 < 1$ 、 $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ 。

5.如申請專利範圍第 4 項之光阻保護膜材料，其中，更包含溶劑。

6.如申請專利範圍第 5 項之光阻保護膜材料，其中，溶劑為碳數 8~12 之醚化合物。

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項之光阻保護膜材料，其中，碳數 8~12 之醚化合物，使用擇自於二正丁醚、二異丁醚、二第二丁醚、二正戊醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚中 1 種以上之溶劑。

8.如申請專利範圍第 6 項之光阻保護膜材料，其中，除了該醚化合物以外，混合使用碳數 4~10 之高級醇 0.1~90 質量%。

9.一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將申請專利範圍第 1 至 3 項中任 1 項之光阻材料塗佈在基板上的步驟；(2)加熱處理後，隔著光罩以高能量射線進行曝光的步驟；及(3)使用顯影液進行顯影的步驟。

10.一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將申請專利範圍第 1 至 3 項中任 1 項之光阻材料塗佈在基板上的步驟；(2)加熱處理後，使液體插入到投影透鏡與晶圓之間，並隔著光罩以高能量射線進行曝光的步驟；及(3)使用顯影液進行顯影的步驟。

11.一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將申請專利範圍第 1 至 3 項中任 1 項之光阻材料塗佈在基板上的步驟；(2)在光阻膜之上形成保護膜層的步驟；(3)加熱處理後，使液體插入於投影透鏡與晶圓之間，並隔著光罩以高能量射線進行曝光的步驟；及(4)使用顯影液進行顯影的步驟。

12.如申請專利範圍第 10 或 11 項之圖案形成方法，其中，該曝光步驟中，插入投影透鏡與基板之間的液體為水。

13.如申請專利範圍第 10 或 11 項中任 1 項之圖案形成方法，其中，使用波長 180~250nm 範圍之高能量射線作為曝光光源。



14.一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將光阻材料塗佈在基板上的步驟；(2)使用申請專利範圍第 4 至 8 項中任 1 項之光阻保護膜材料在光阻膜上形成光阻保護膜的步驟；(3)加熱處理後，使液體插入於投影透鏡與晶圓之間，隔著光罩以高能量射線進行曝光的步驟；及(4)使用顯影液進行顯影的步驟。

15.如申請專利範圍第 14 項之圖案形成方法，其中，於該曝光步驟中，插入投影透鏡與基板之間的液體為水。

16.如申請專利範圍第 14 或 15 項之圖案形成方法，其中，使用波長 180~250nm 範圍之高能量射線作為曝光光源。

17.如申請專利範圍第 14 或 15 項之圖案形成方法，其中，於該顯影步驟中，使用鹼性顯影液進行顯影，並在該光阻膜形成光阻圖案的同時，將光阻膜上之光阻保護膜進行剝離。

18.一種圖案形成方法，其特徵在於包含以下步驟：(1)將申請專利範圍第 1 至 3 項中任 1 項之光阻材料塗佈在遮罩坯料上的步驟；(2)加熱處理後，於真空中以電子束曝光的步驟；及(3)使用顯影液進行顯影的步驟。

19.一種圖案形成方法，其特徵在於：在形成於遮罩坯料之光阻層上形成保護膜後，於真空中進行電子束曝光，接著在進行顯影之微影中，使用申請專利範圍第 4 至 8 項中任 1 項之保護膜材料。

## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

