

公 告 本

申請日期	2000. 12. 12
案 號	89126445
類 別	G03F 7/038, 7/004, C08L 10/12

A4
C4

550437

(以上各欄由本局填註)

0016315

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	電 子 線 或 X 光 用 化 學 放 大 系 負 型 阻 體 組 成 物
	英 文	CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE NEGATIVE-WORKING RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON DAYS OR X-RAYS
二、發明 創 作 人	姓 名	阿 出 川 豐 (阿 出 川 豐)
	國 籍	日 本
	住、居所	靜 岡 縣 榛 原 郡 吉 田 町 川 尻 4000 番 地 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 會 社 內
三、申請人	姓 名 (名 稱)	富 士 照 相 軟 片 股 份 有 限 公 司 (富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 會 社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事 務 所)	神 奈 川 縣 南 足 柄 市 中 沼 210 番 地
	代 表 人 姓 名	古 森 重 隆

經濟部智慧財產局員工消費合作社印

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
1999 年 12 月 16 日特願平第 11-358022

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

[技術領域]

本發明係有關一種使用於超 LSI 或高容量微晶片之製造等超微光刻術工程或其他光阻應用工程之負型阻體組成物。更詳言之，係有關一種使用含準分子雷射光、X 線、電子線等，形成高精細化圖樣之負型光阻體組成物，尤其是適合使用於使用電子線或 X 線等高能量線的半導體元件之微細加工的負型光阻體組成物。

[先前技術]

近年來，為更提高積體回路之集積度，超 LSI 等之半導體基板製造中必須使由半微米以下線寬所成的超微細圖樣加工。為滿足該必要性時，使光刻術中所使用的曝光裝置之使用波長更為短波化，且目前亦檢討遠紫外線中短波長之準分子雷射光 (XeCl、KrF、ArF 等)。另外，目前檢討藉由電子線或 X 線另予以微細圖樣形成。

尤其是企求開發電子線或 X 線在下一代或下下一世代之圖樣形成技術中，可達成高感度、高解像度且為矩形外型形狀之負型阻體。

電子線光刻術係為加速的電子線與構成阻體材料的原子引起衝突散射之過程中放出能量、且使阻體材料感光者。藉由使用高加速化的電子線可以增大直進性，且使電子散射之影響小、高解像的矩形形狀圖樣形成，惟電子線之透明性過高、會使感度降低。如此於電子線之蝕刻術中感度與解像性，阻體形狀為不是互相的關係，而是對立的關係。

五、發明說明 (2)

而且，X 線光刻術亦有相同的問題。

自古以來，有關化學放大系負型阻體有各種鹼可溶性樹脂的提案於日本特開平 8-152717 號公報中揭示部分烷醚化的聚乙烷基苯酚、於特開平 6-67431 號公報、特開平 10-10733 號公報中揭示乙烷基苯酚與苯乙烯之共聚物、專利 2505033 號公報中揭示酚醛清漆樹脂、於特開平 7-311463 號公報、特開平 8-292559 號公報中揭示單分散聚乙烷基苯酚，惟此等之鹼可溶性樹脂不為以電子線或 X 線照射下之感度與解像性、阻體形狀之特性兩立者。

此外，自古以來對於化學放大系負型阻體提案有各種藉由電子線或 X 線產生酸之化合物。於特開平 8-3635 號公報中揭示有機鹵化物，特開平 2-150848 號公報、特開平 6-199770 號公報中揭示碘鎗鹽、鎔鹽，特開平 2-52348 號公報、特開平 4-367864 號公報、特開平 4-367865 號公報中揭示含有 Cl、Br 之酸發生劑，特開平 4-210960 號公報、特開平 4-217249 號公報中揭示二偶氮磺、二偶氮磺化合物，特開平 4-266454 號公報中揭示三嗪化合物，特開平 3-87746 號公報、特開平 4-291259 號公報、特開平 6-236024 號公報、US-5344742 號說明書中揭示磺酸酯化合物，惟此等酸發生劑無法克服電子線或 X 線照射下之感度與解像性、阻體形狀為沒有關係者。

另外，有關交聯劑自古以來係使用羥甲基蜜胺、甲酚樹脂、環氧化酚醛清漆樹脂；尿素樹脂等，惟此等之交聯劑對熱而言不安定，作為阻體液時之保存安定性亦有

五、發明說明 (4)

取代基之碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、或羥基之非共有電子對的總電子數，2 個以上相鄰的烷氧基或羥基互相鍵結以形成 5 碳數以上之環構造)

(2.) 如 (1.) 所記載之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中，鹼可溶性樹脂係具有至少一種以下述一般式 (1)~(5) 所示之重覆單位作為構成成分。

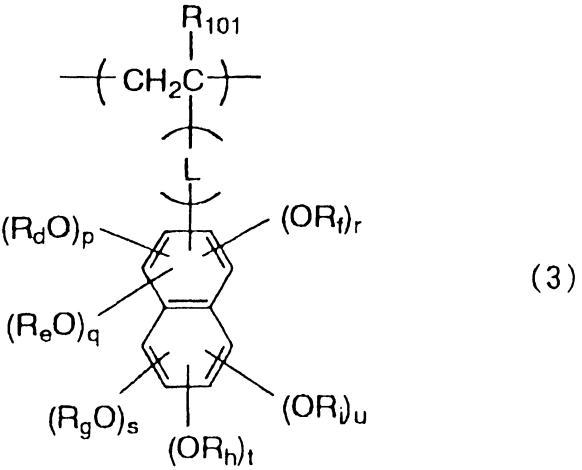
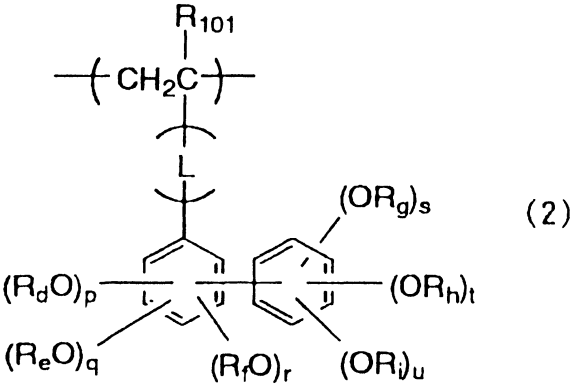
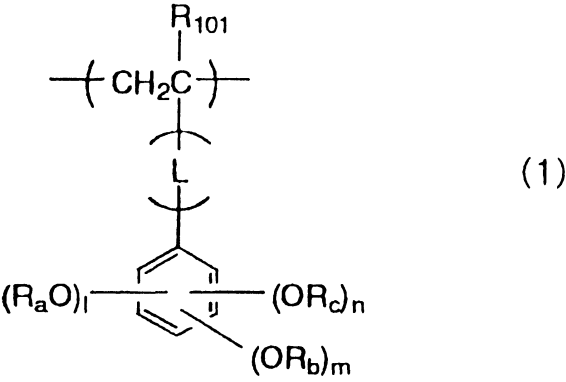
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)



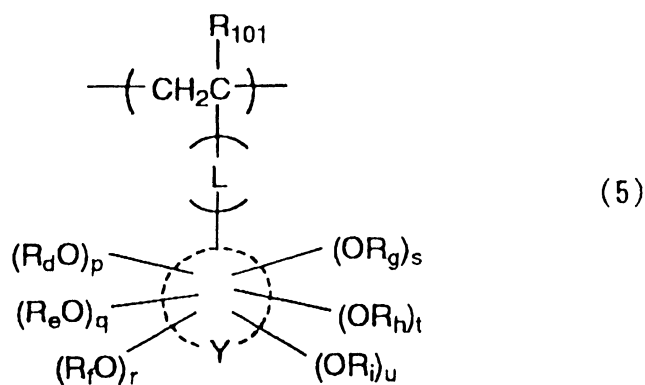
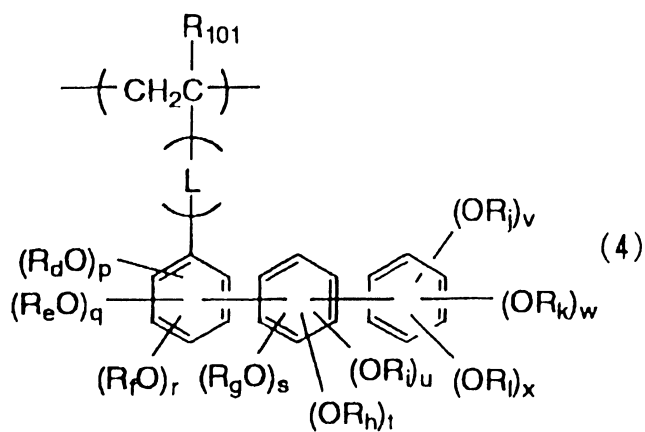
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

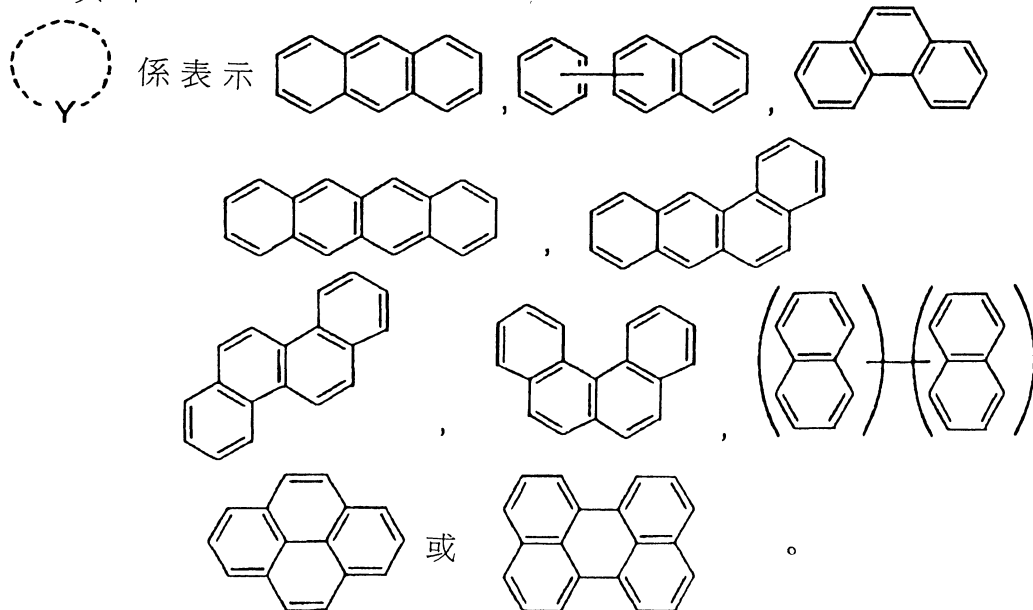
訂

線

五、發明說明 (6)



其中，



五、發明說明 (7)

R_{101} 係表示氫原子或甲基，L 係表示二價連結基，Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rl 係各表示獨立的碳數 1-12 之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、或氫原子，而且，此等可相互鍵結形成碳數 24 以下之 5 碳以上環，l、m、n、p、q、r、s、t、u、v、w、x 係表示 0~3 之整數、可滿足 $l+m+n=2,3$ 、 $p+q+r=0,1,2,3$ 、 $s+t+u=0,1,2,3$ 、 $v+w+x=0,1,2,3$)

(3.) 如 (1.) 或 (2.) 所記載之電子線或 X 線用化學放大型負型阻體組成物，其中，藉由酸交聯的交聯劑係為在分子內具有 1-6 個之苯酚衍生物，分子量為 1,500 以下、以分子內全體而言具有 2 個以上羥基甲基及 / 或烷氧基甲基、且使其鍵結於任一苯環原子團上。

(4.) 如 (1.) ~ (3.) 項中任一項所記載之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中鹼可溶性樹脂之分子量分布為 1.0-1.5。

(5.) 如 (1.) ~ (4.) 項中任一項所記載之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中以電子線或 X 線產生酸之化合物係為下述一般式 (I) 一般式 (III) 所示之化合物。

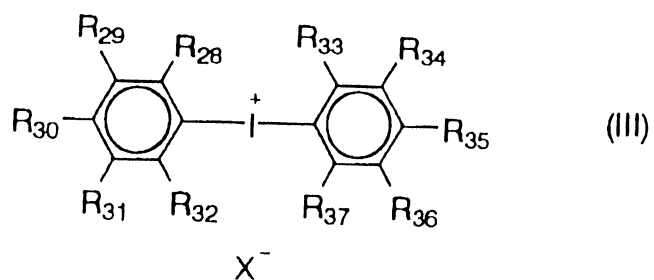
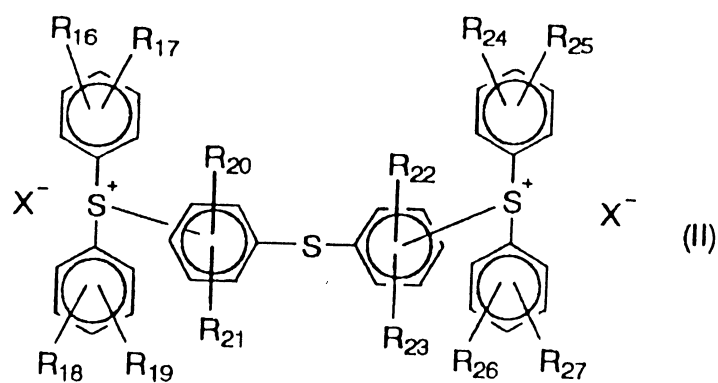
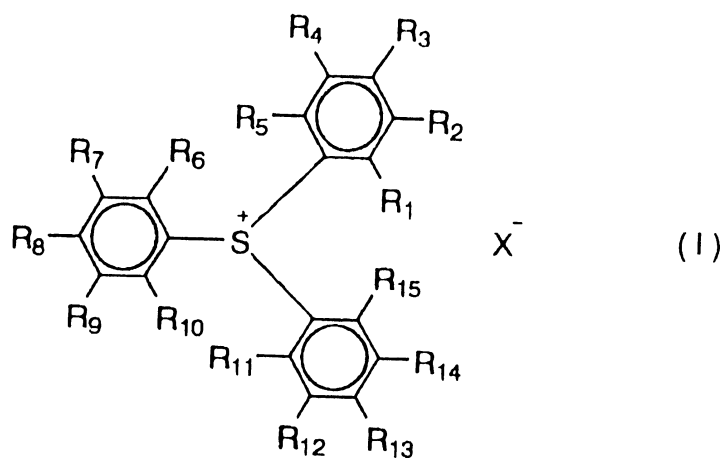
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)



五、發明說明 (9)

(其中， $R_1 \sim R_{37}$ 係表示相同或不同的氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$ ， R_{38} 係表示直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或芳基，而且， $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{17}$ 或 $R_{28} \sim R_{37}$ 中可 2 個以上鍵結形成含有 1 種或 2 種以上選自單鍵、碳、氧、硫、及氮之環，

X 係表示至少具有一種選自

至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、
 至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、
 至少一個以氟取代的醯基、
 至少一個以氟取代的醯氧基、
 至少一個以氟取代的磺基、
 至少一個以氟取代的磺氧基、
 至少一個以氟取代的磺基胺基、
 至少一個以氟取代的芳基、
 至少一個以氟取代的芳烷基、及
 至少一個以氟取代的烷氧羰基

之苯磺酸、萘磺酸、蒽磺酸的陰離子)

(6.) 如 (1.) ~ (5.) 項中任一項所記載之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中，含有含氟及 / 或矽之界面活性劑。

(7.) 如 (1.) ~ (4.) 項中任一項所記載之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中，含有作為溶劑之丙二醇單甲醚乙酸酯。

五、發明說明 (12)

基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第 3-丁基、戊基、辛戊基、己基、環己基、辛基、癸基、十二烷基、烯丙基、苯甲基、苯基、枯基等。Rd~Rf、Rg~Ri 或 Rg-Rl、例如為互相鍵結形成甲基取代二噁茂環、乙基取代二噁茂環、苯基取代二噁茂環、二甲基取代二噁茂環、二噁烷環者。

L 例如有單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 OCH_2- 、 $-\text{CONH}-$ 等。

Y 所示之各芳香環亦可以在鍵結於主鏈之鍵、或鍵結於取代基之鍵的位置上之芳香環。

此等構造之較佳具體例如下所述，惟本發明不受此等所限制。

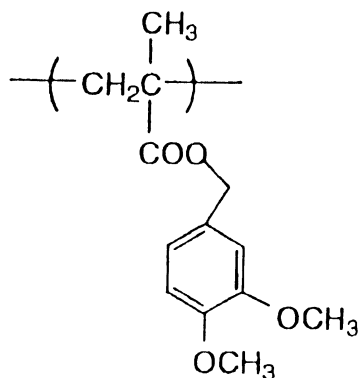
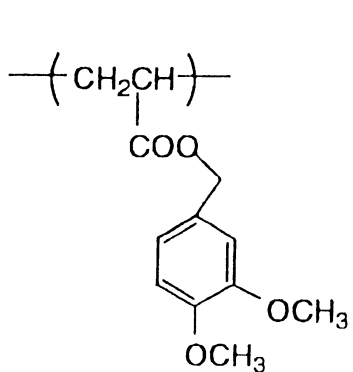
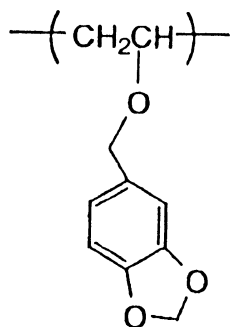
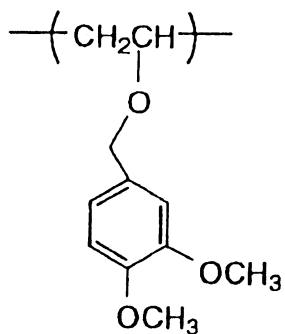
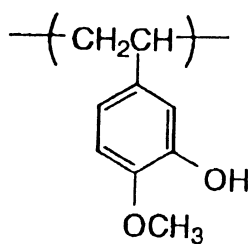
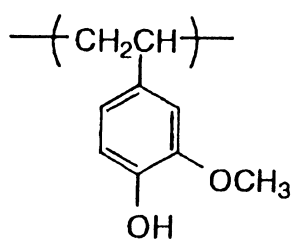
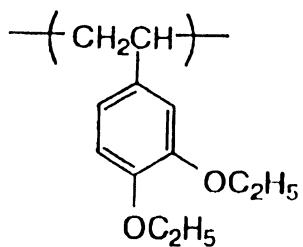
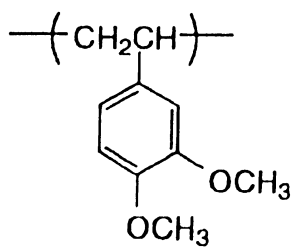
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)



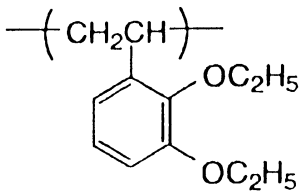
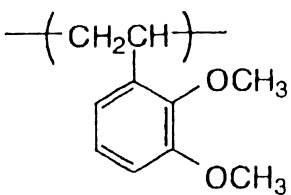
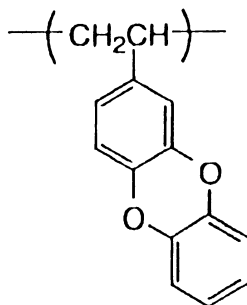
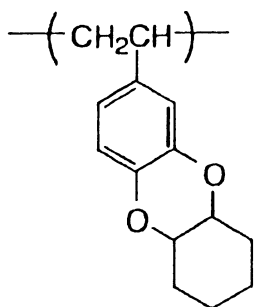
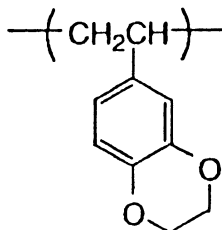
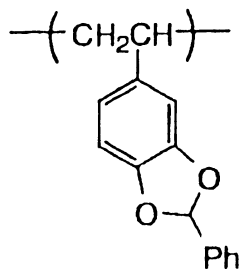
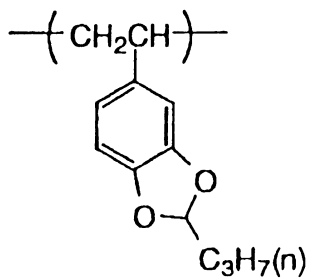
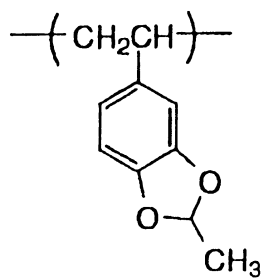
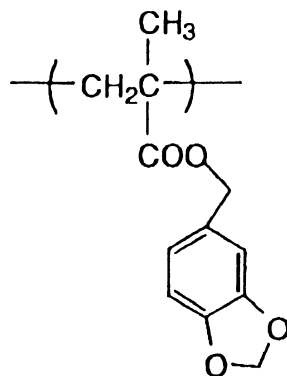
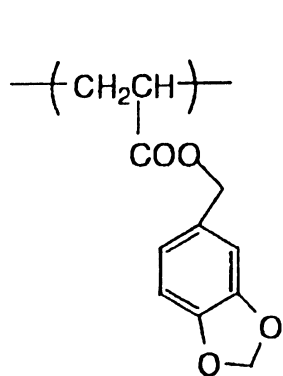
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)



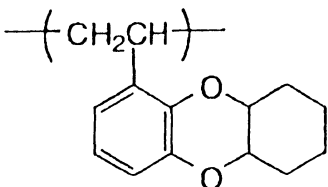
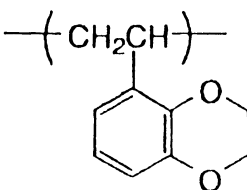
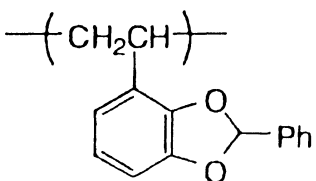
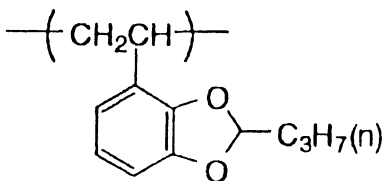
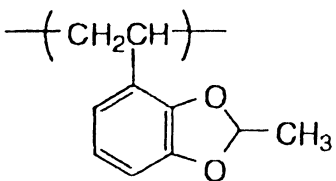
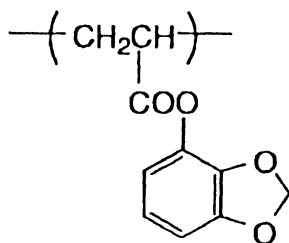
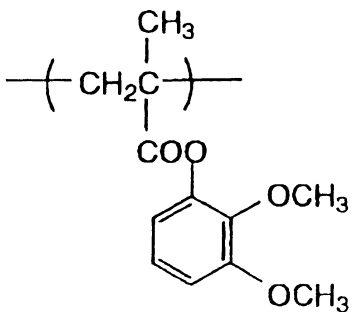
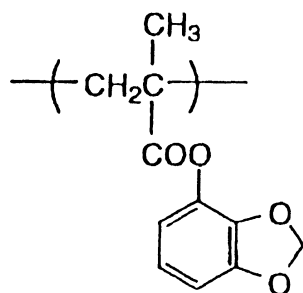
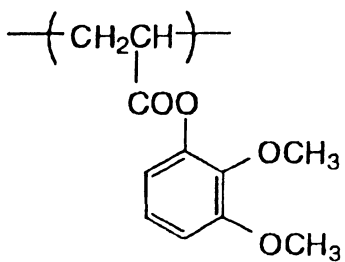
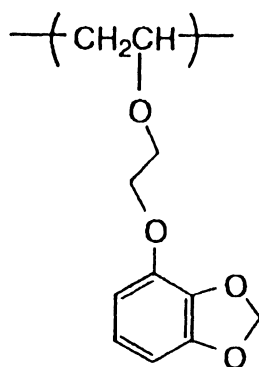
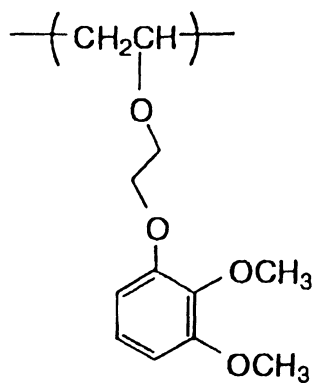
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

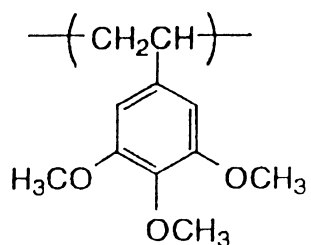
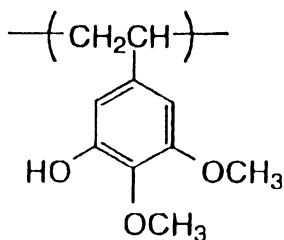
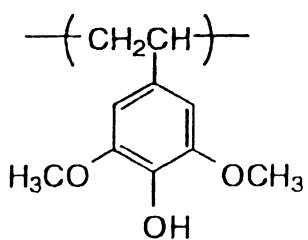
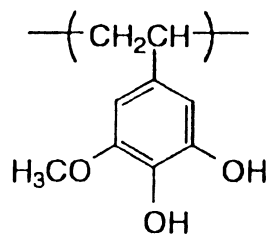
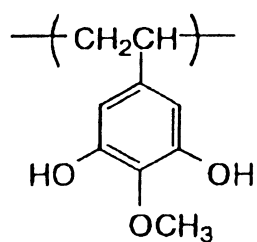
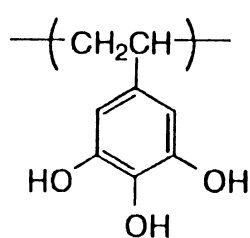
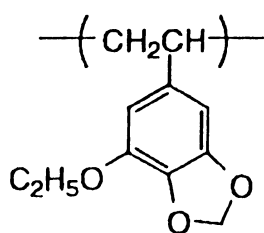
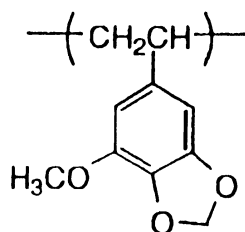
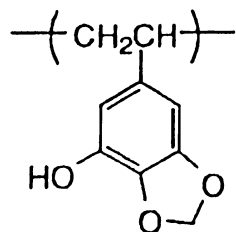
訂

線

五、發明說明(15)



五、發明說明(16)



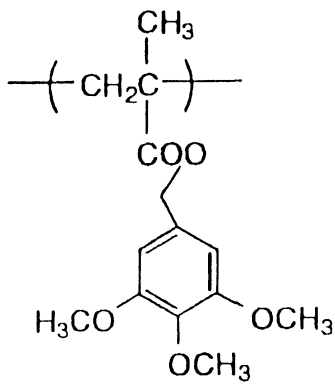
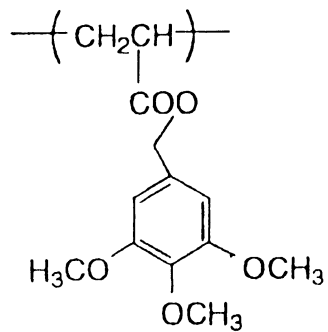
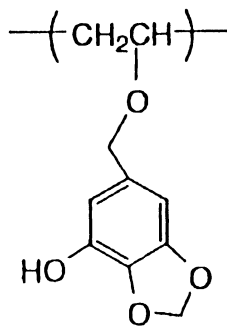
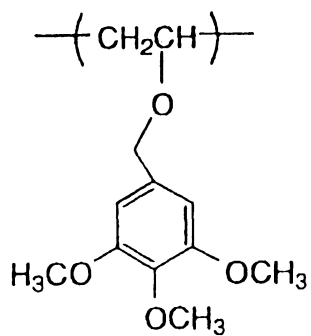
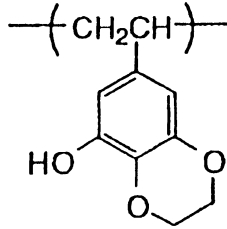
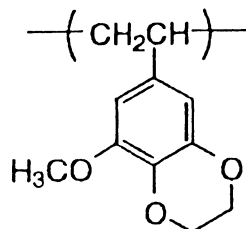
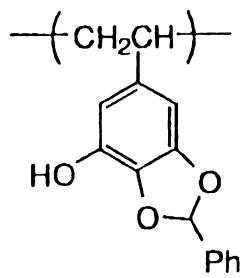
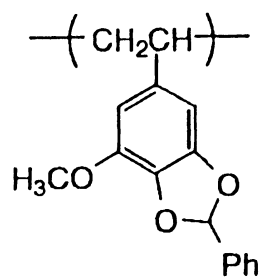
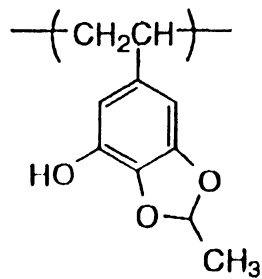
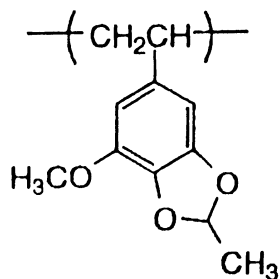
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

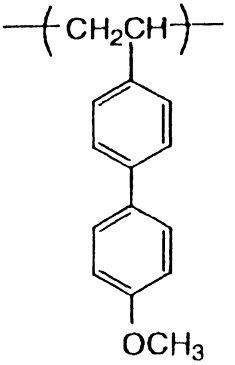
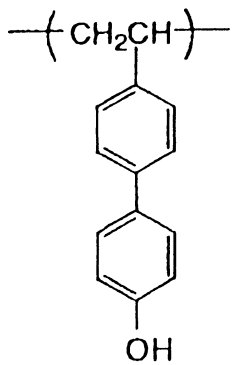
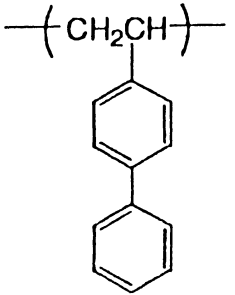
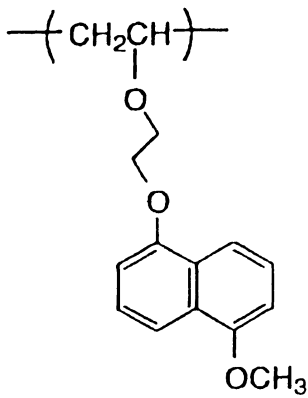
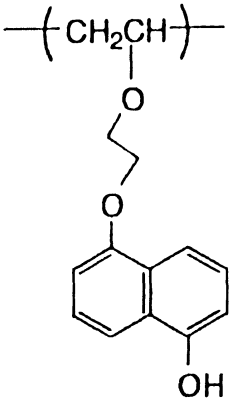
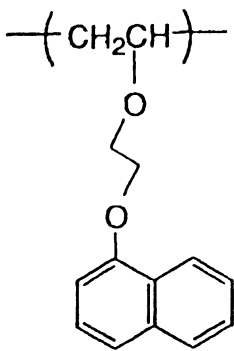
訂

線

五、發明說明(17)



五、發明說明 (18)



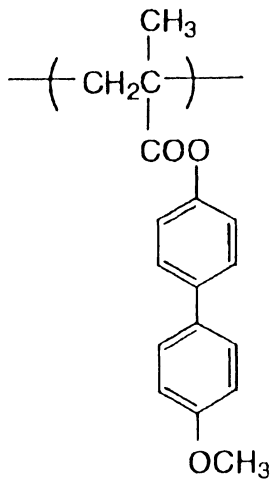
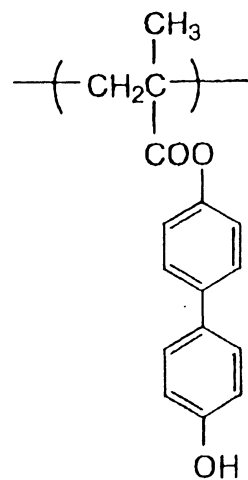
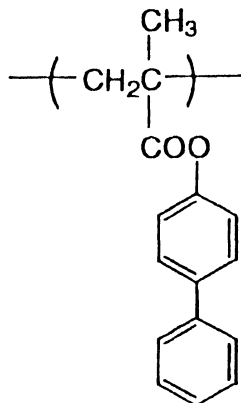
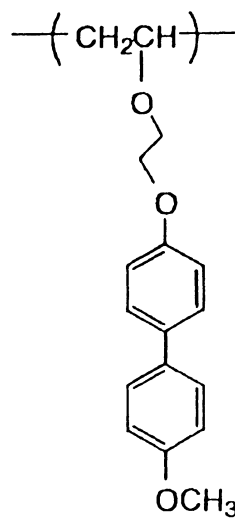
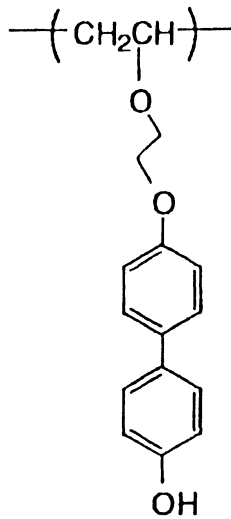
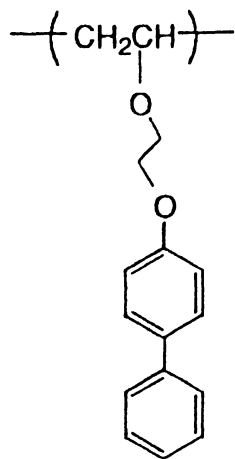
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)



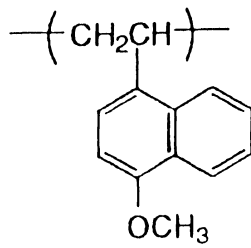
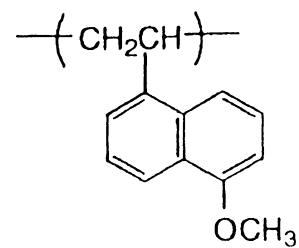
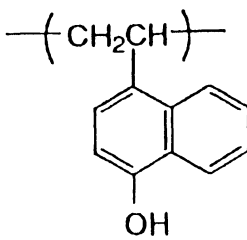
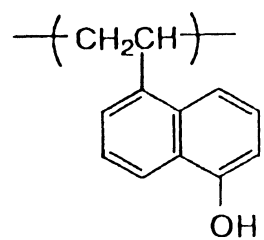
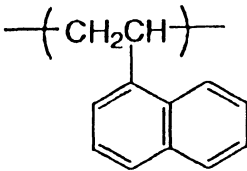
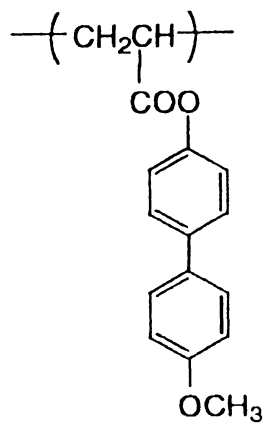
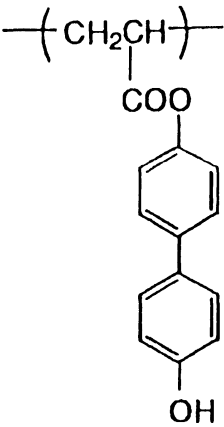
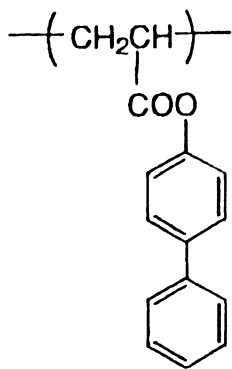
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)



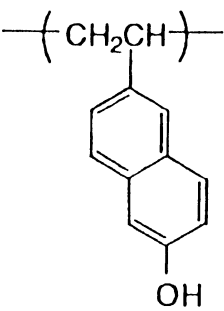
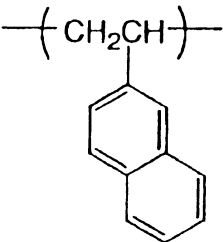
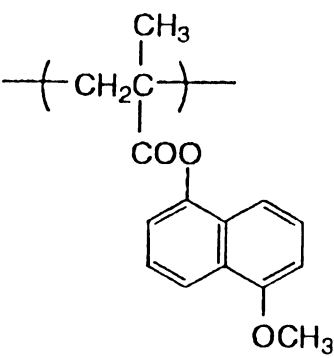
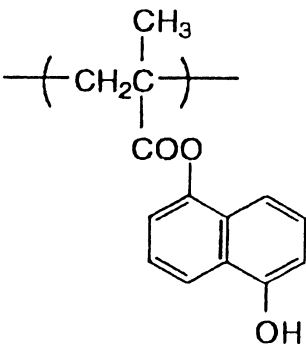
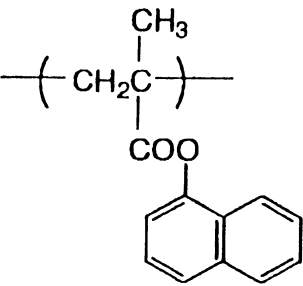
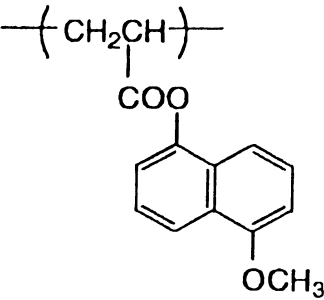
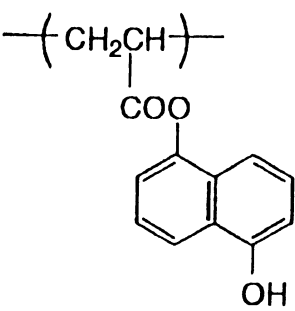
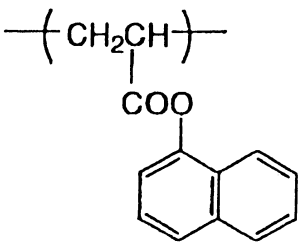
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(一)



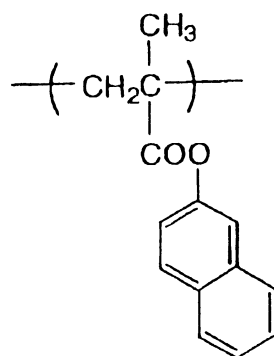
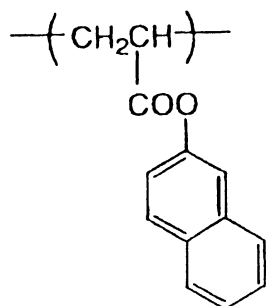
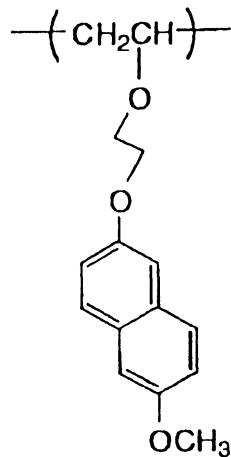
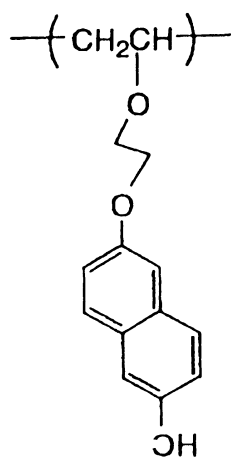
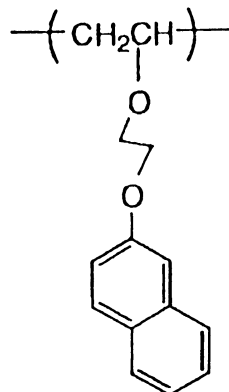
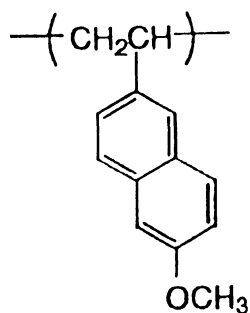
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()



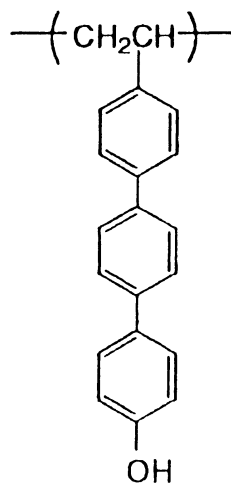
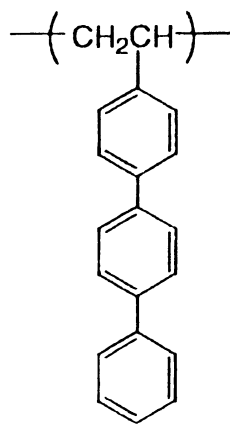
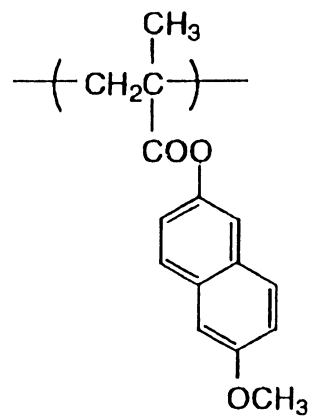
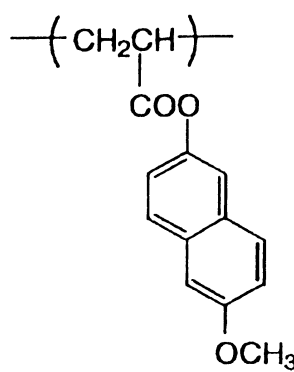
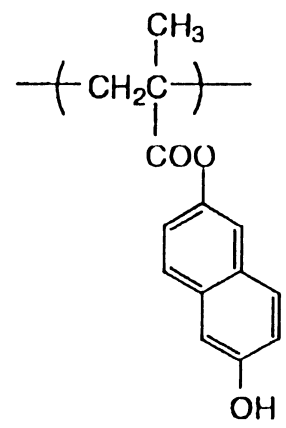
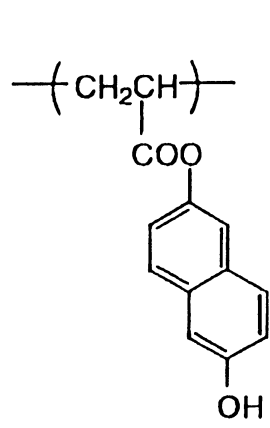
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()



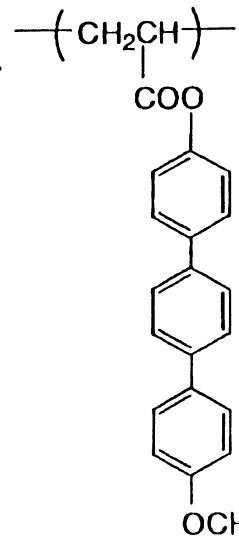
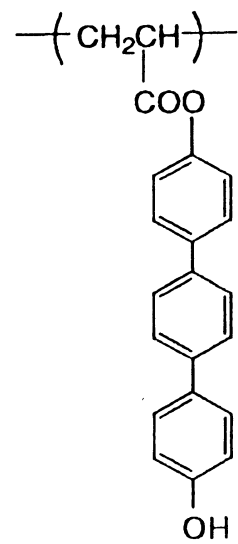
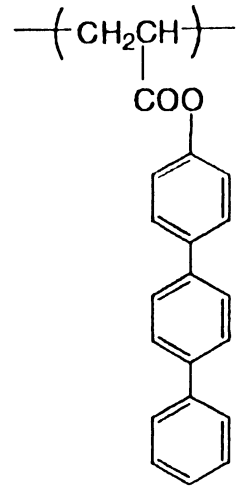
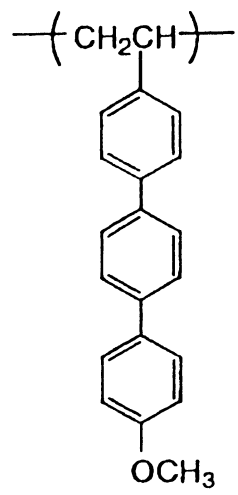
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)



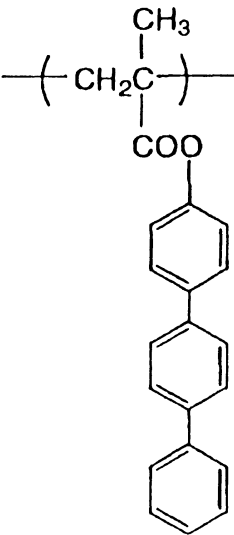
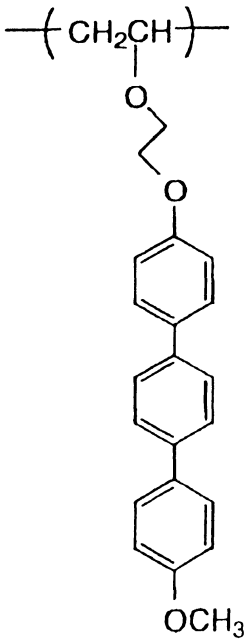
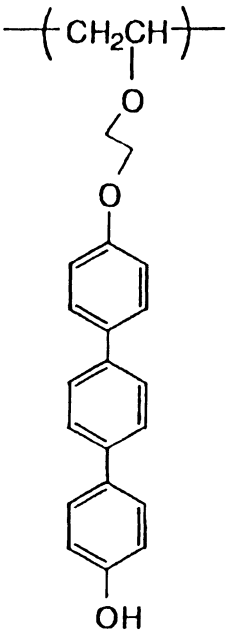
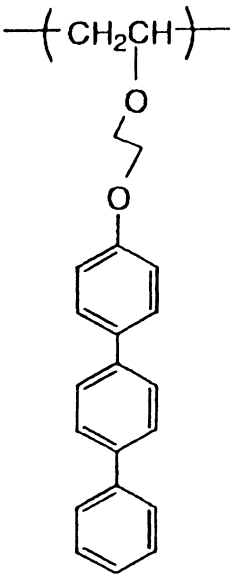
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ㄨ)



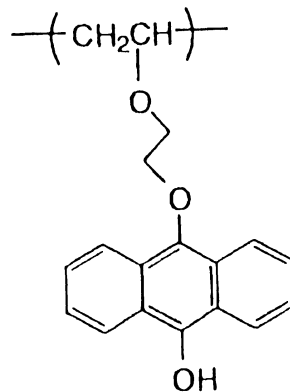
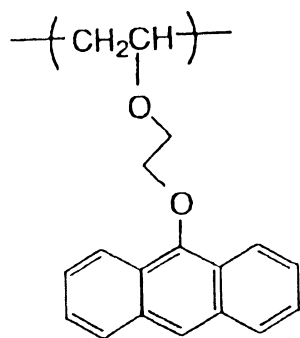
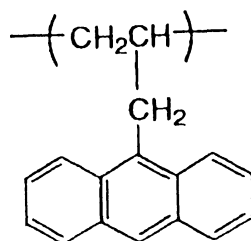
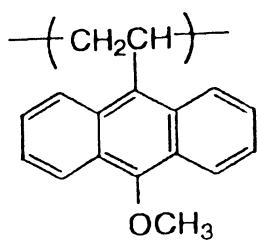
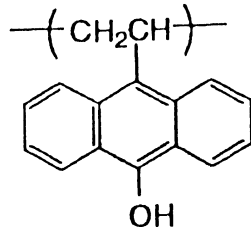
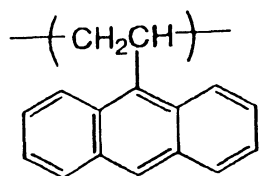
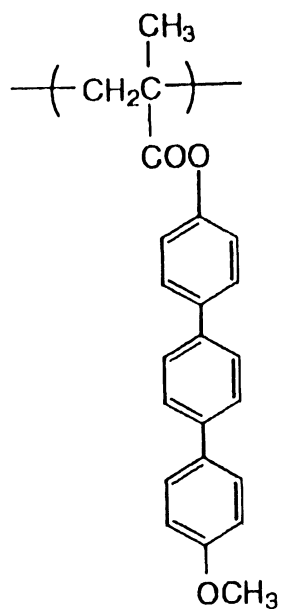
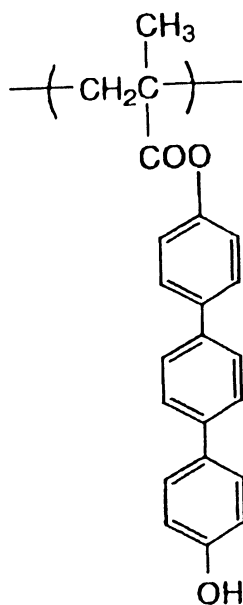
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

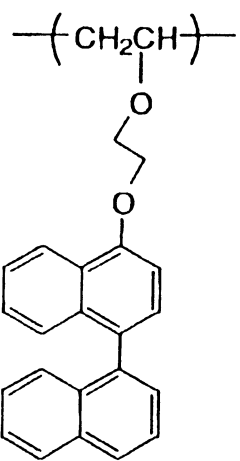
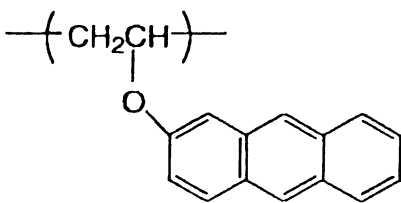
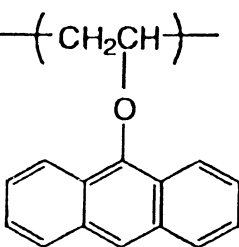
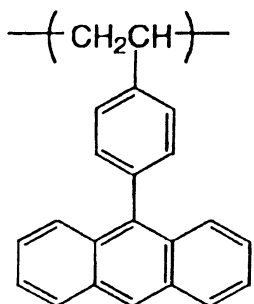
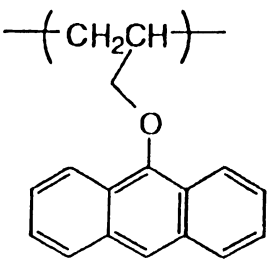
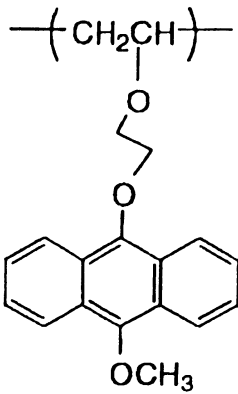
訂

線

五、發明說明 (> 6)



五、發明說明(一)



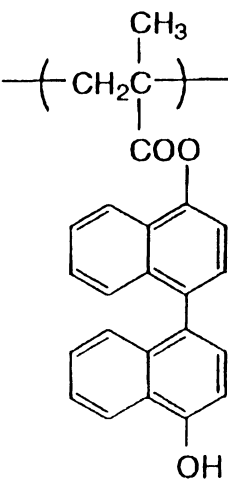
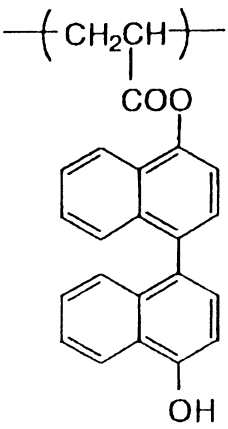
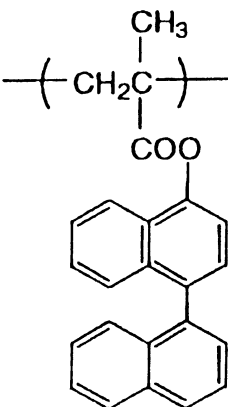
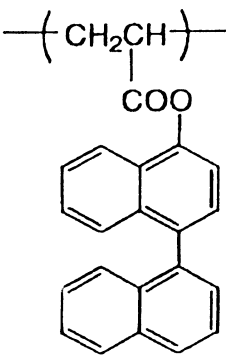
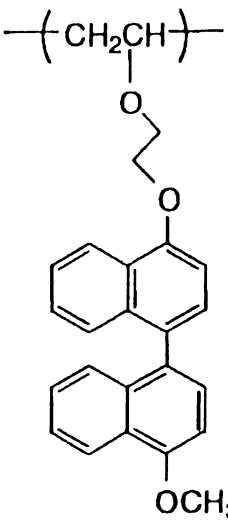
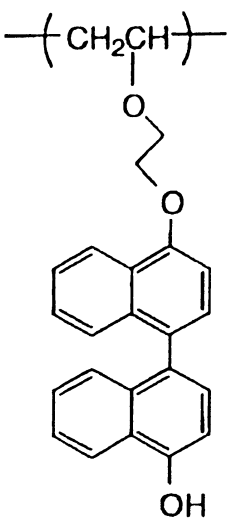
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(> 8)



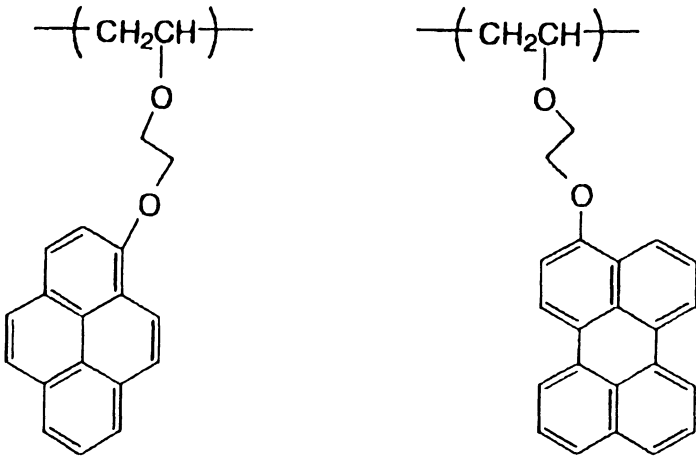
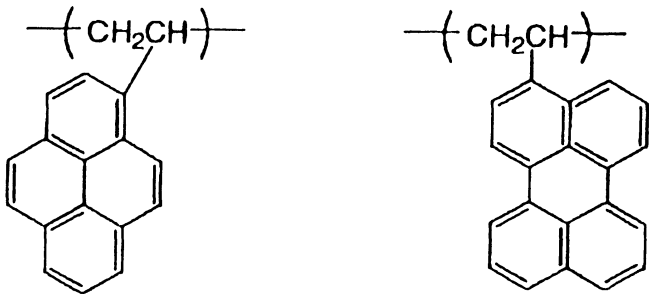
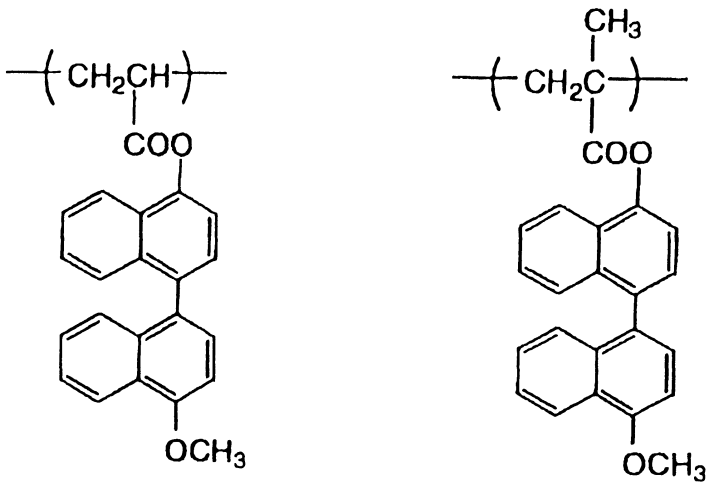
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>9)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

苯二酚、萘酚等之羥基芳香化合物，惟不受此等所限制。

醛類例如有甲醛、對甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯基乙醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲醛、對-氯苯甲醛、鄰-硝基苯甲醛、間-硝基苯甲醛、對-硝基苯甲醛、鄰-甲基苯甲醛、間-甲基苯甲醛、對-甲基苯甲醛、對-乙基苯甲醛、對-正丁基苯甲醛、糠醛、氯乙醯醛及此等之縮醛物，例如氯乙醯基醛二乙基縮醛等，其中以使用甲醛較佳。

此等之醛類可單獨使用或 2 種以上組合使用。酸性觸媒可使用鹽酸、硫酸、甲酸、醋酸、乙二酸等。

如此所得的酚醛清漆樹脂之重量平均分子量係以 1,000 ~ 30,000 較佳。若小於 1,000 時曝光部於顯像後膜減少量大，而若大於 30,000 時顯像速度小。更佳者為 2,000 ~ 20,000。

而且，除酚醛清漆樹脂外上樹脂聚羥基苯乙烯、及其衍生物、共聚物之重量平均分子量為 2,000 以上、較佳者為 2,000-30,000、更佳者為 2,000 ~ 20,000。

其中，重量平均分子量係以凝膠滲透色層分析法之聚苯乙烯換算值予以定義。

本發明中此等之鹼可溶性樹脂方可使用混合 2 種以上。鹼可溶性樹脂之使用量係以阻體組成物之全重量(除溶劑外)為基準，通常為 30 ~ 90 重量%、較佳者為 50 ~ 80 重量%。

五、發明說明 (33)

本發明之特徵成分之鹼可溶性樹脂的使用量係以阻體組成物之全重量(除溶劑外)為基準為 30~90 重量%、較佳者為 50~80 重量%。

(2)交聯劑

本發明可使用苯酚衍生物作為藉由酸交聯的化合物(以下稱為酸交聯劑或簡稱為交聯劑)。較佳者為分子量為 1500 以下、分子內具有 1~6 個苯環、且具有組合 2 個以上羥基甲基及/或烷氧基甲基、於其中任一苯環上集中有該羥基甲基、烷氧基甲基、或分開鍵結所成的苯酚衍生物。

鍵結於苯環之烷氧基甲基係以碳數 6 個以下者較佳。具體而言以甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、異丙氧基甲基、正丁氧基甲基、第 2-丁氧基甲基、第 3-丁氧基甲基較佳。此外，以如 2-甲氧基乙氧基、及 2-甲氧基-1-丙基之烷氧基取代的烷氧基較佳。此等之苯酚衍生物內以下述者更佳。

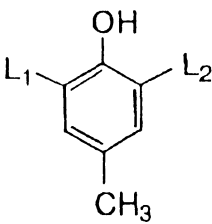
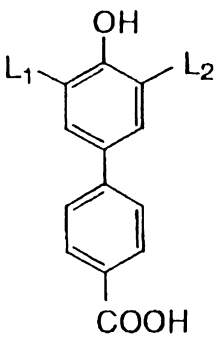
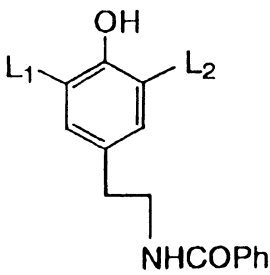
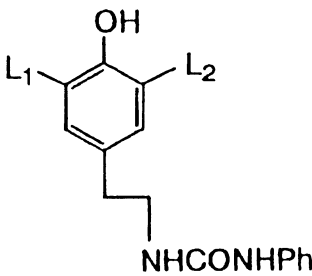
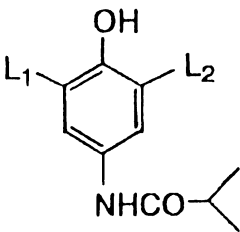
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (34)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

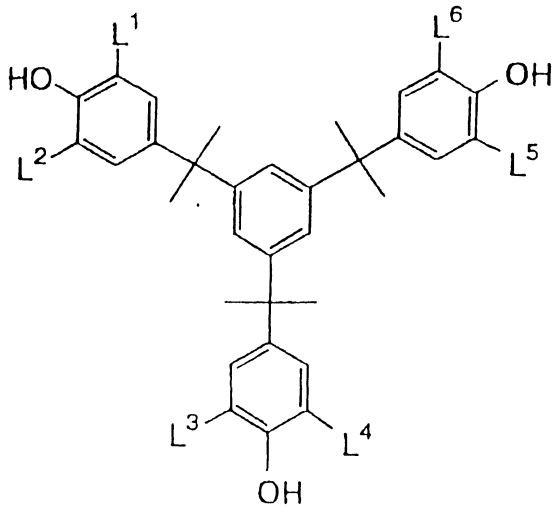
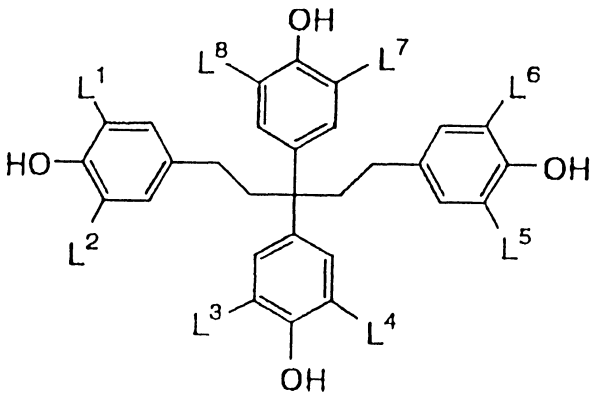
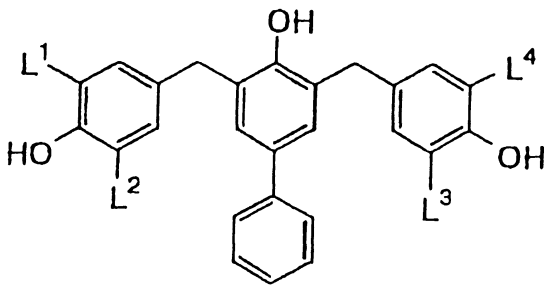
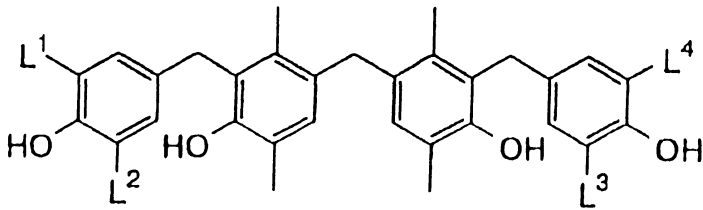
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (35)



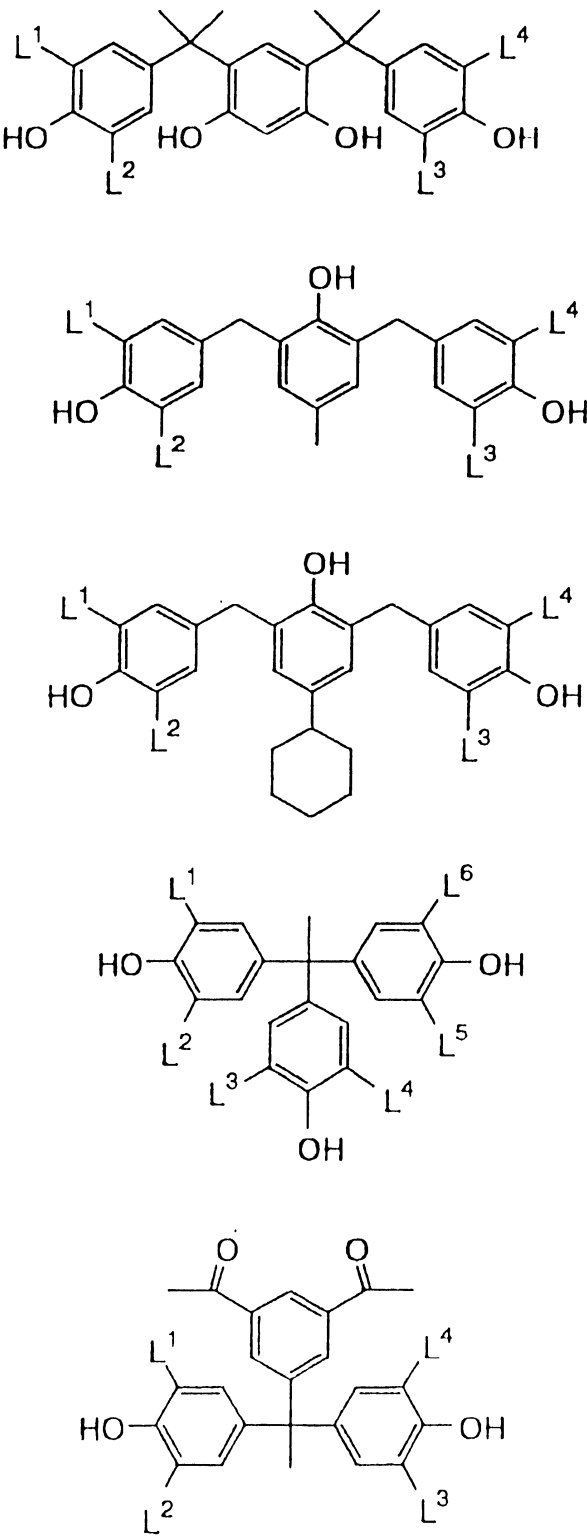
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (> 6)



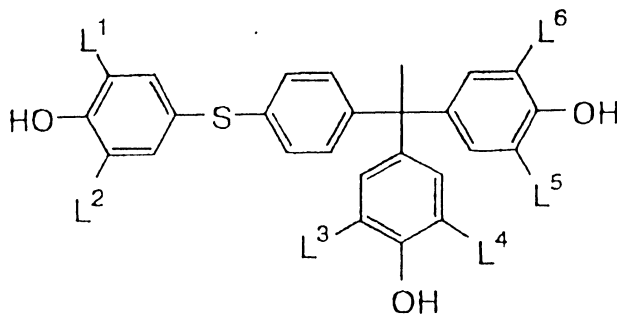
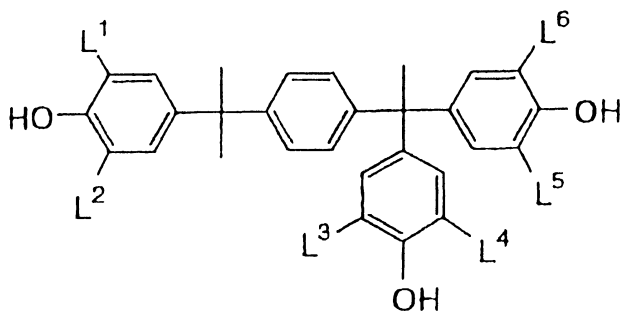
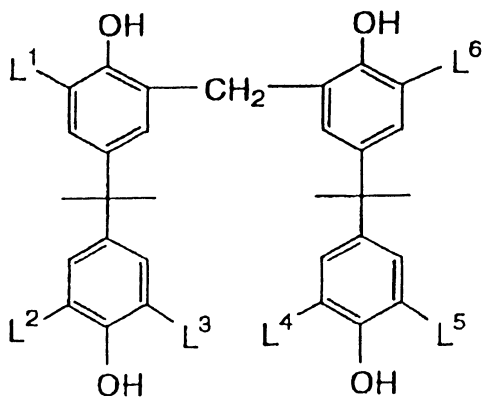
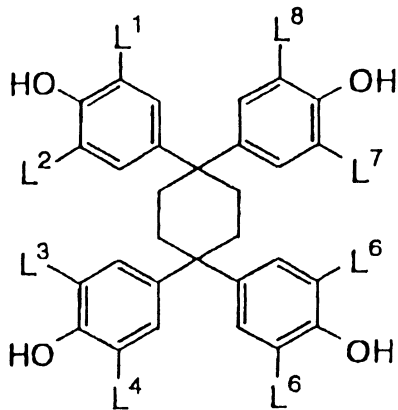
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)



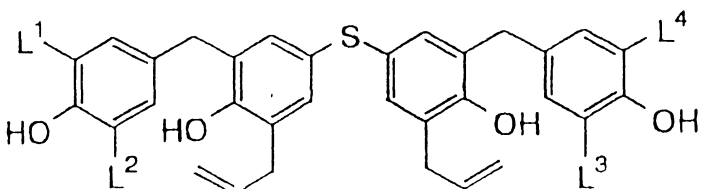
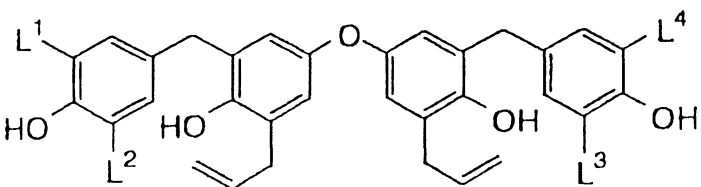
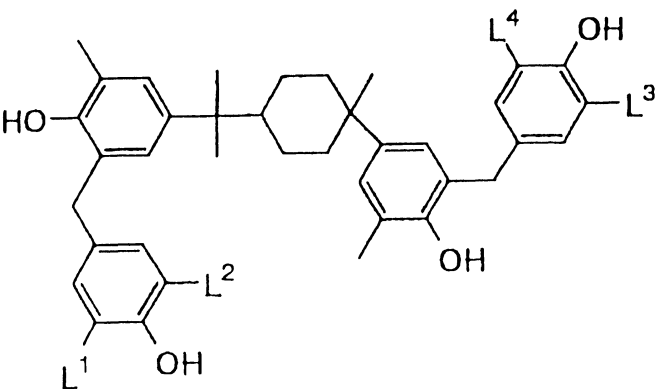
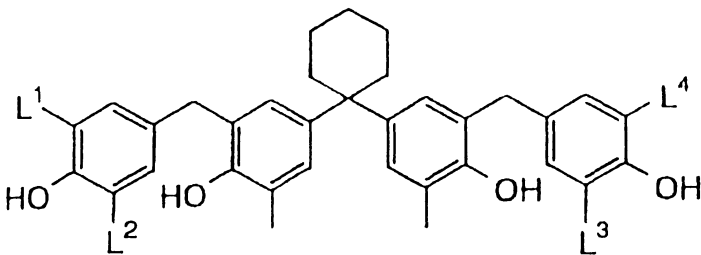
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)



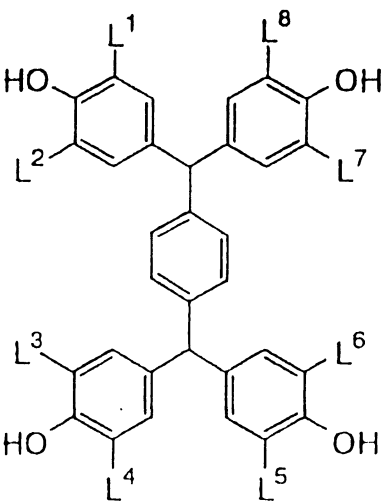
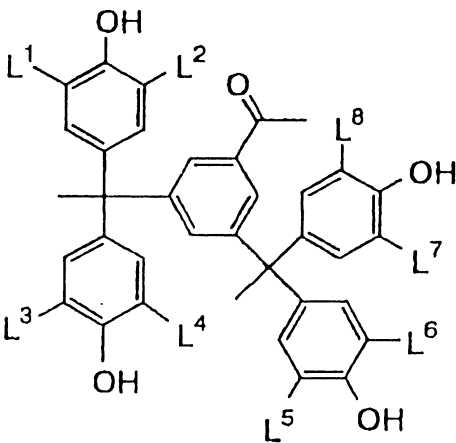
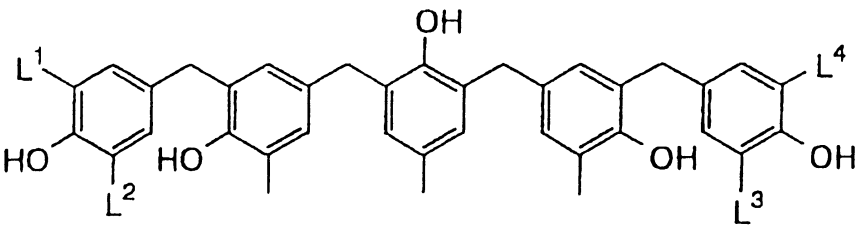
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

(其中， $L^1 \sim L^8$ 係表示相同或不同的羥基甲基、甲氧基甲基或乙氧基甲基)

具有羥基甲基之苯酚衍生物係可藉由在鹼觸媒存在下使對應的不具羥基甲基之苯酚化合物(於上述式中 $L^1 \sim L^8$ 為具氫原子之化合物)與甲醛反應而製得。此時，為防止樹脂化或凝膠化時，以使反應溫度在 60°C 以下進行較佳。具體而言，可以特開平 6-282067 號公報、特開平 7-64285 號公報等所記載的方法合成。

具有烷氧基甲基之苯酚衍生物可藉由對應的具有羥基甲基之苯酚衍生物與醇在有酸觸媒存在下反應予以製得。此時，為防止樹脂化或凝膠化時，以使反應溫度在 100°C 以下進行較佳。具體而言可以歐洲專利 EP632003A1 等所記載的方法予以合成。

如此所合成的具有羥基甲基或烷氧基甲基之苯酚衍生物，就保存時之安定性而言較佳，惟就保存時之安定性而言以具有烷氧基甲基之苯酚性衍生物更佳。可以單獨使用或組合 2 種以上使用具有組合 2 個以上羥基甲基或烷氧基甲基、且集中於任一苯環上或分開鍵結所成的苯酚衍生物。

該苯酚衍生物於全部阻體組成物固成分中使用 3~70 重量%、較佳者為 5~50 重量%之添加量。作為交聯基之該苯酚衍生物的添加量小於 3 重量%時殘膜率降低，而若大於 70 重量%時解像力降低且就阻體液之保存安定性而言不為企求。

五、發明說明 (41)

本發明中亦可使用下述其他的交聯劑 (i)、(ii)，與上述交聯劑併用較佳。此時，與本發明上述交聯劑併用的其他交聯劑的比例為，以莫耳比 100/0~20/80、較佳者為 90/10~40/60、更佳者為 80/20~50/50。

本發明可使用的全部交聯劑之量，對全部固成分而言為 2~80 重量%、較佳者為 5~75 重量%、更佳者為 10~70 重量%。若交聯劑之添加量小於 2 重量%時顯像時之膜減少情形大，而若大於 80 重量%時就保存時之安定性而言不為企求。

(i)具有 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基、或 N-醯氧基甲基之化合物 (ii)環氧化合物
(ii)環氧化合物

於下述中詳細說明有關此等之交聯劑。

(i)具有 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基、或 N-醯氧基甲基之化合物例如有於歐洲專利公開(以下稱為「EP-A」)第 0,133,216 號、西德專利第 3,634,671 號、同第 3,711,264 號所揭示的單體及寡聚物-蜜胺-甲醛縮合物以及尿素-甲醛縮合物、EP-A 第 0,212,482 號所揭示的烷氧基取代化合物等所接式的苯并鳥糞胺-甲醛縮合物等。

更佳者例如至少具有 2 個游離的 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基、或 N-醯氧基甲基之蜜胺-甲醛縮合物衍生物，其中以 N-烷氧基甲基衍生物更佳。

(ii)環氧化合物例如有含一個以上之環氧基、單聚物、二聚物、寡聚物、聚合物狀環氧化合物。例如有雙酚

五、發明說明 (42)

A 與環氧氯丙烷之反應生成物、低分子量苯酚-甲醛樹脂與環氧氯丙烷之反應生成物等。其它例如美國專利第 4,026,705 號公報、英國專利第 1,539,192 號公報記載所使用的環氧樹脂。

(3) 藉由電子線或 X 線產生的化合物(以下稱為酸發生劑)

本發明適合使用的酸發生劑係以下述一般式(I)~一般式(III)所示。

一般式(I)-(III)中， $R_1 \sim R_{37}$ 係表示相同或不同的氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$ ， R_{38} 係表示直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或芳基，而且， $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 或 $R_{28} \sim R_{37}$ 中可 2 個以上鍵結形成含有 1 種或 2 種以上選自單鍵、碳、氧、硫、及氮之環。

$R_1 \sim R_{38}$ 之直鏈狀、支鏈狀烷基例如具有取代基之甲基、乙基、丙基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基之碳數 1~4 個者。環狀烷基例如有可具取代基之環丙基、環戊基、環己基之碳數 3~8 個者。

$R_1 \sim R_{37}$ 之直鏈狀、支鏈狀烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第 2-丁氧基、第 3-丁氧基、辛氧基等碳數 1~8 個者。

環狀烷氧基係為環戊氧基、例如有環戊氧基、環己氧基。

$R_1 \sim R_{37}$ 之鹵素原子例如有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

五、發明說明 (43)

R_{38} 之芳基例如苯基、甲苯基、甲氧基苯基、萘基之可具取代基的碳數 6~14 個者。

此等之取代基以碳數 1~4 個烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、碘原子)、碳數 6~10 個芳基、碳數 2~6 個烯基、氰基、羥基、羧基、羧基羰基、硝基等。

而且， $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 或 $R_{28} \sim R_{37}$ 中可 2 個以上鍵結形成含有 1 種或 2 種以上選自單鍵、碳、氧、硫、及氮之環例如有呋喃環、二氫呋喃環、吡喃環、三氫吡喃環、噻吩環、吡咯環等。

於一般式(I)~(III)中 X 係為具有至少一種選自下述基之苯磺酸、萘磺酸、或蒽磺酸之陰離子。

至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、
 至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、
 至少一個以氟取代的醯基、
 至少一個以氟取代的醯氧基、
 至少一個以氟取代的磺基、
 至少一個以氟取代的磺氧基、
 至少一個以氟取代的磺基胺基、
 至少一個以氟取代的芳基、
 至少一個以氟取代的芳烷基、及
 至少一個以氟取代的烷氧羰基

上述直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、五氟丙基、七氟異丙基、過氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

丁基、過氟辛基、過氟十二烷基、過氟環己基等。其中，以全部以氟取代的碳數 1~4 之過氟烷基較佳。

上述直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲氧基、五氟乙氧基、五氟異丙氧基、過氟丁氧基、過氟辛氧基、過氟十二烷氧基、過氟環己氧基等。其中，以全部以氟取代的碳數 1~4 之過氟烷氧基較佳。

上述之醯基以以碳數 2~12、以 1~23 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟乙醯基、氟化乙醯基、五氟丙醯基、五氟苯甲醯基等。

上述之醯氧基以以碳數 2~12、以 1~23 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟乙醯氧基、氟化乙醯氧基、五氟丙醯氧基、五氟苯甲醯氧基等。

上述磺醯基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯基、五氟乙烷磺醯基、過氟丁烷磺醯基、過氟辛烷磺醯基、過氟苯磺醯基、4-三氟甲基苯磺醯基等。

上述磺醯氧基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯氧基、過氟丁烷磺醯氧基、4-三氟甲基苯磺醯氧基等。

上述磺醯胺基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯胺基、過氟丁烷磺醯胺基、過氟辛烷磺醯胺基、五氟苯磺醯胺基等。

上述之芳基係以碳數 6~14、以 1~9 個氟原子取代者

五、發明說明 (45)

較佳。具體例如五氟苯基、4-三氟甲基苯基、五氟萘基、九氟蒽基、4-氯苯基、2,4-二氯苯基等。

上述之芳烷基係以碳數 7~10、以 1~15 個氟原子取代者較佳。具體例如五氟苯基甲基、五氟苯基乙基、過氟苯甲基、過氟噻吩基等。

最佳的 X 係為氟取代的苯磺酸陰離子，其中，以五氟苯磺酸陰離子更佳。

另外，上述具有含氟取代基之苯磺酸、萘磺酸、或蒽磺酸亦可以直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、醯基、醯氧基、磺醯基、磺醯氧基、磺醯胺基、芳基、芳烷基、烷氧基羰基(此等之碳數係與上述相同者)、鹵素(除氟外)、羥基、硝基等取代。

於下述中為一般式(I)~(III)所示化合物之具體例，惟本發明不受此等所限制。

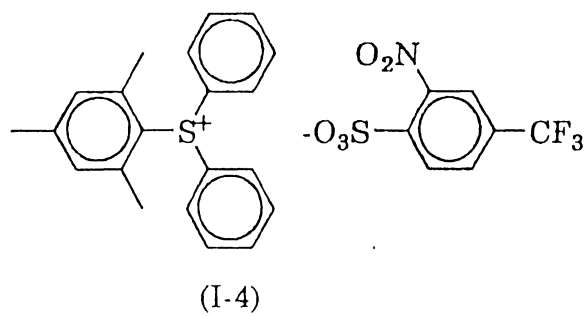
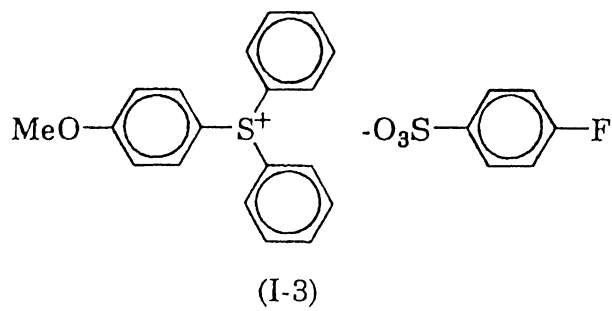
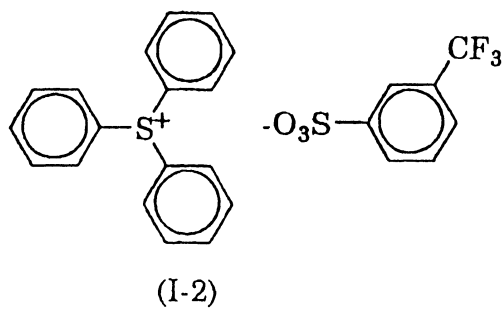
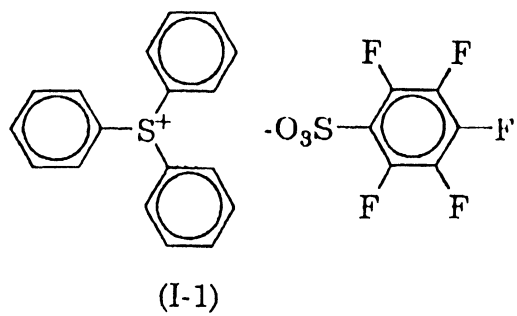
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4b)



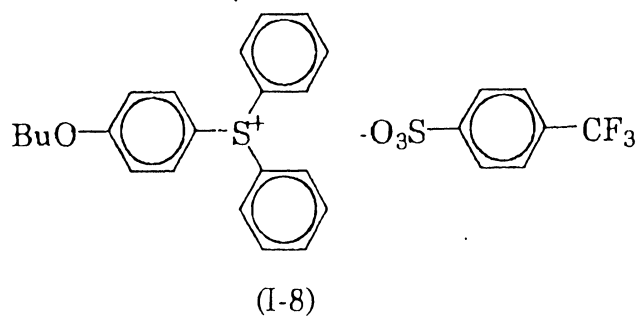
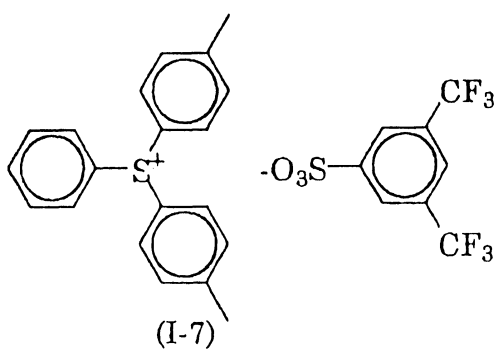
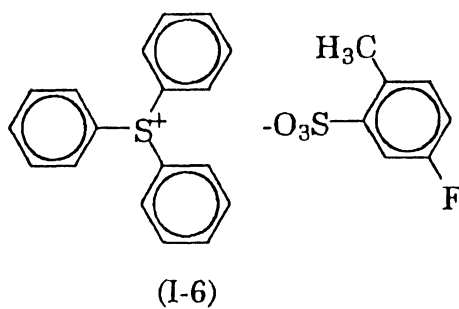
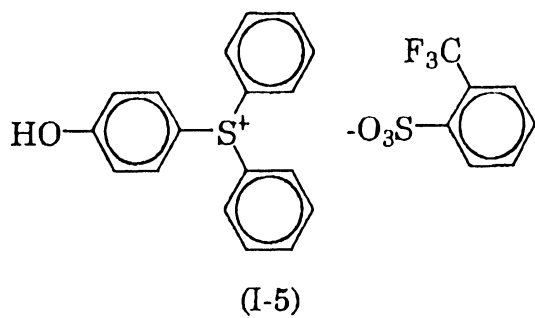
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

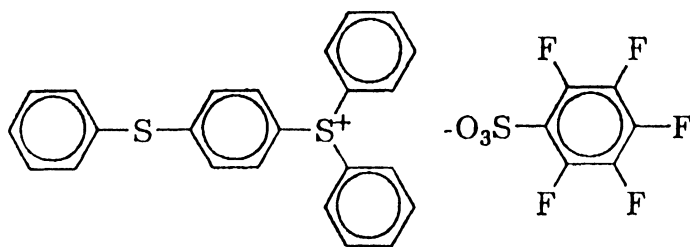
訂

線

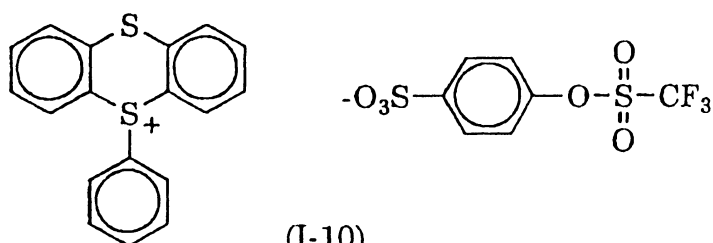
五、發明說明(47)



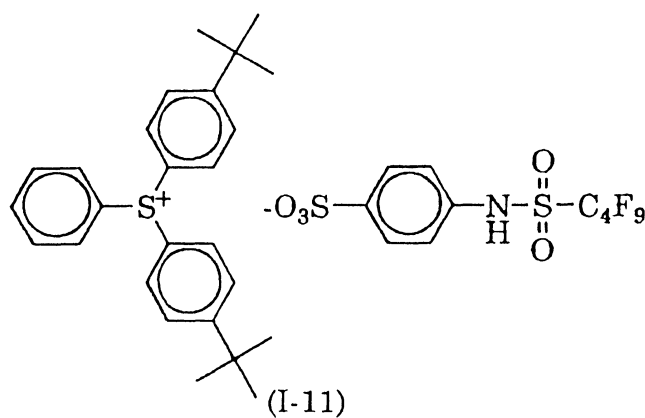
五、發明說明(48)



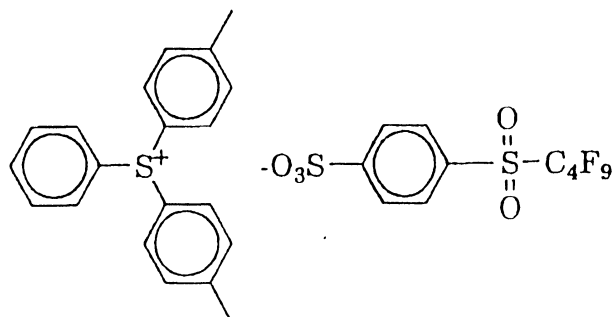
(I-9)



(I-10)



(I-11)



(I-12)

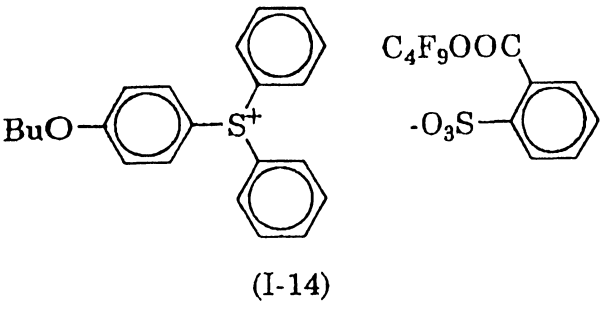
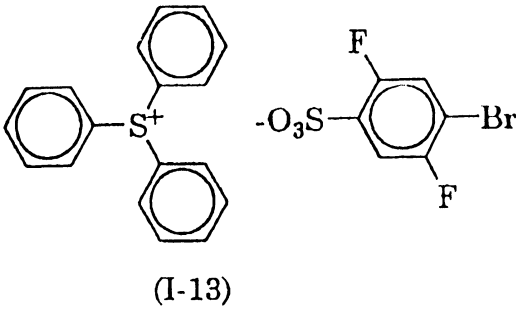
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)



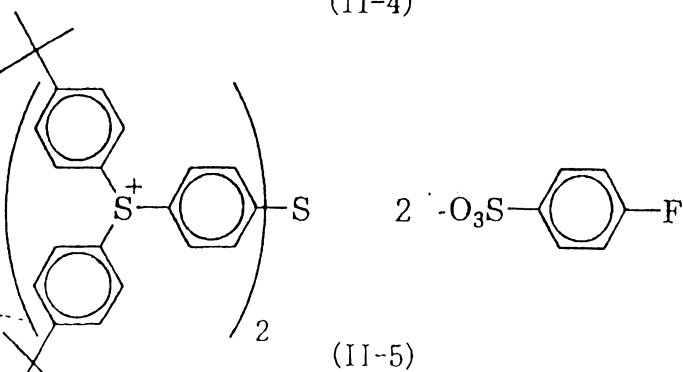
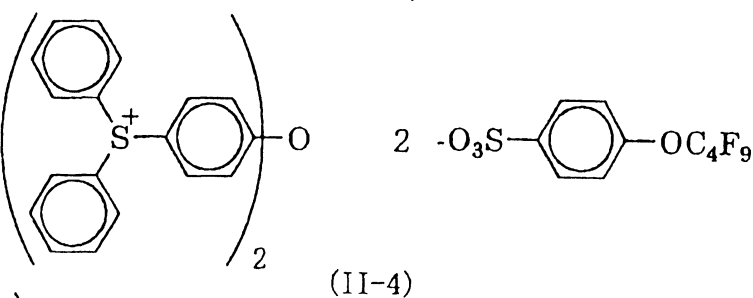
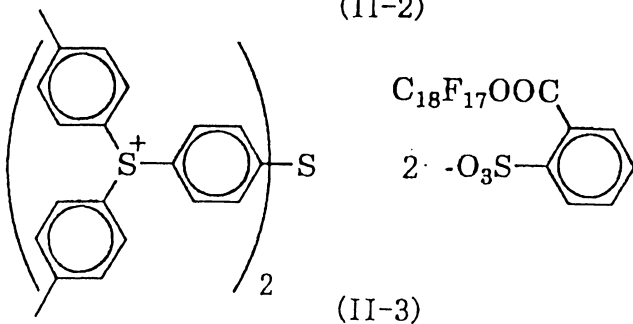
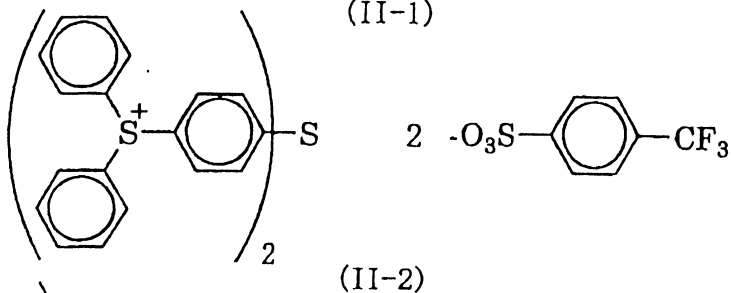
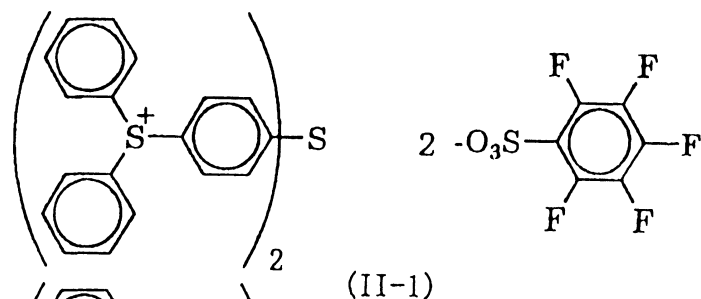
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

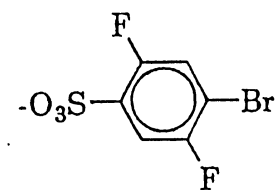
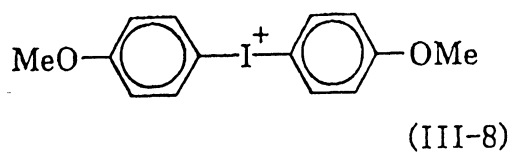
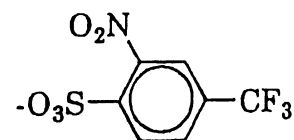
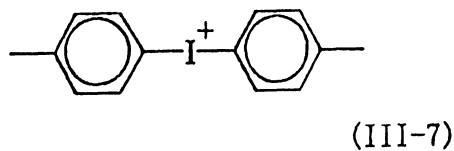
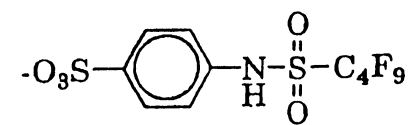
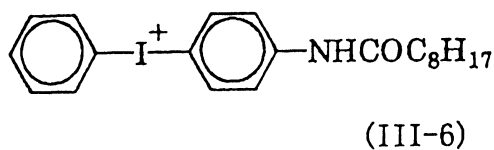
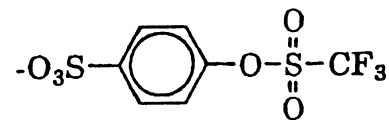
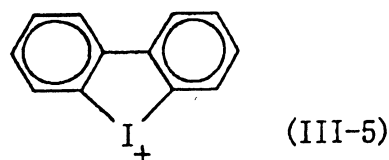
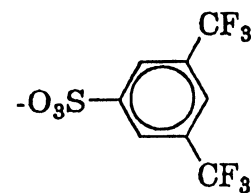
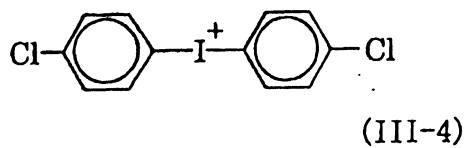
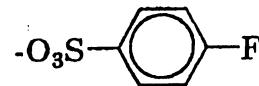
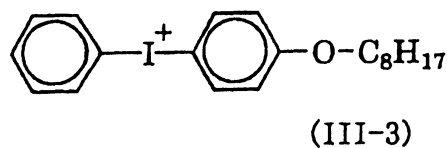
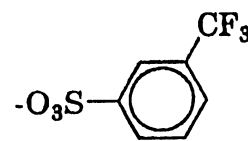
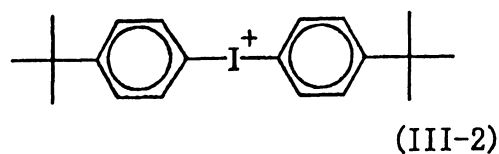
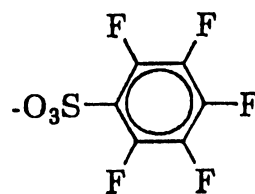
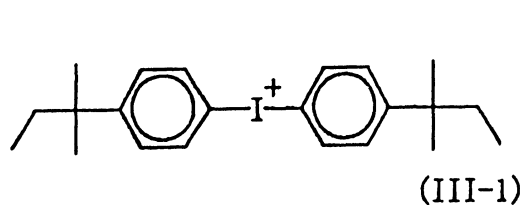
訂

線

五、發明說明(50)



五、發明說明(51)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

一般式(I)、一般式(II)之化合物例如藉由使用芳基鎂溴化物等之芳基格利雅試劑與經取代或未取代的苯基亞砷反應、使所得的三芳基磺醯基鹵化物與對應的磺酸鹽交換的方法，或使經取代或未取代的苯基亞砷與對應的芳香族化合物使用甲烷磺酸/五氧二磷或氯化鋁等之酸觸媒予以縮合、鹽交換的方法，使用二芳基碘鎂鹽與二芳基磺化物使用醋酸酐等之觸媒予以縮合、鹽交換的方法等予以合成。

一般式(III)之化合物可藉由使用過碘酸鹽使芳香族化合物反應予以合成。

一般式(I)~(III)所示化合物之組成物中之含量對全部負型阻體組成物的固成分而言，以 0.1~20 重量%為宜、較佳者為 0.5~10 重量%、更佳者為 1~10 重量%。

(藉由其它電子線或 X 線產生酸之化合物)

於本發明中除上述一般式(I)~(III)所示之化合物外，可使用藉由其它放射線照射分解而產生酸之化合物。而且，亦可併用上述一般式(I)~(III)所示之化合物與下述藉由其它放射線照射分解產生酸的化合物。

與本發明一般式(I)~(III)所示之化合物併用的藉由電子線或 X 線照射產生酸的化合物之比例，以莫耳比 100/0~20/80、較佳者為 90/10~40/60、更佳者為 80/20~0/50。

此外，藉由電子線或 X 線照射產生酸的化合物之組成物的含量，對全部負型阻體組成物的固成分而言，以 0.1~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

20 重量%爲宜、較佳者爲 0.5~10 重量%、更佳者爲 1~10 重量%。

藉由其它的電子線或 X 線產生酸之化合物可使用適當選自陽離子聚合之光起始劑、光游離基聚合之光起始劑、色素類之光消色劑、光變色劑、或微阻體等所使用的習知光以產生酸之化合物及此等混合物。

例如有 S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bla et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等所記載的二偶氮鎘鹽、美國專利第 4,069,055 號、同 4,069,056 號、同 27,992 號、特開平 3-140140 號等所記載的鉍鹽、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, The, Proc. Conf. Rad Curing ASIA, p. 478 Tokyo, Oct (1988)、美國專利第 4,069,055 號、同 4,069,056 號所記載的磷鎘鹽、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977), Chem. 及 Eng. News, Nov. 28, p. 31 (1988)、歐洲專利第 104,143 號、同 339,049 號、同 410,201 號、特開平 2-150848 號、特開平 2-296514 號等記載的碘鎘鹽、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V. Chvello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem.

五、發明說明 (54)

Ed.,17,2877(1979)、歐洲專利第 370,693 號、同 161,811 號、同 410,201 號、同 339,049 號、同 233,567 號、同 297,443 號、同 297,442 號、美國專利第 3,092,114 號、同 4,933,377 號、同 4,760,013 號、同 4,734,444 號、同 2,833,827 號、德國專利第 2,904,626 號、同 3,604,580 號、同 2,604,581 號、特開平 7-28237 號、同 8-27102 號等所記載的鎘鹽、J.V.Crivello et al, Macromolecules,10(6),1307(1977)、J.V.Crivello et al,J.Polymer.Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047(1979) 等記載的硒鎘鹽、C.S.Wen et al.,The,Proc.Conf.Rad. Curing ASIA,p.478 Tokyo,Oct(1988)等記載的碲鹽等鎘鹽、美國專利第 3,905,815 號、特公昭 46-4605 號、特開昭 48-36281 號、特開昭 55-32070 號、特開昭 60-239736 號、特開昭 61-169835 號、特開昭 61-169837 號、特開昭 62-58241 號、特開昭 62-212401 號、特開昭 63-70243 號、特開昭 63-298339 號等所記載的有機鹵素化合物、K.Meier et al, J. Rad.Curing,13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al,Inorg.Chem.,19,3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem.Res.,19(12),377(1896)、特開平 2-161445 號等記載之有機金屬／有機鹵化物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci.,25,753(1987)、E.Reichmanis et al, J.Polymer Chem.Ed.,2.,1(1985)、Q.Q.Zhu et al,J. Photochem.,36, 85, 39,317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett.,(24)2205(1973)、D.H.R. Barton

五、發明說明 (55)

et al., J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al., J. Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collis et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、歐洲專利第 0290,750 號、同 046,083 號、同 156,535 號、同 271,851 號、同 0,388,343 號、美國專利第 3,901,710 號、同 4,181,531 號、特開昭 60-198538 號、特開昭 53-133022 號等記載的具有鄰-硝基苯甲基型保護基之光發生劑、M.TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al., J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al., Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo.H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3)、歐洲專利第 0199,672 號、同 84,515 號、同 044,115 號、同 618,564 號、同 0101,122 號、美國專利第 4,371,605 號、同 4,431,774 號、特開昭 64-18143 號、特開平 2-245756 號、特開平 3-140109 號等記載的胺基磺酸酯等典型的光分解而產生磺酸之化合物、特開昭 61-166544 號等記載

五、發明說明 (56)

的二碘化合物。

而且，此等藉由光而產生酸之基、或使化合物導入聚合物之主鏈或側鏈的化合物，例如可使用 M.E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 558686 (1982)、S.P. Pappasc et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3914407 號、特開昭 63-26653 號、特開昭 63-164824 號、特開昭 62-69263 號、特開昭 63-146038 號、特開昭 63-163452 號、特開昭 62-153853 號、特開昭 63-146029 號等記載的化合物。

此外，亦可使用 N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、美國專利第 3,799,778 號、歐洲專利第 126,712 號所記載的藉由光以產生酸之化合物。

(4) 本發明之組成物所使用的其他成分

本發明之負型阻體組成物視其所需另含有有機鹼性化合物、染料、界面活性劑等。

(4)-1 染料

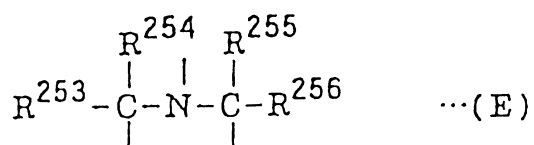
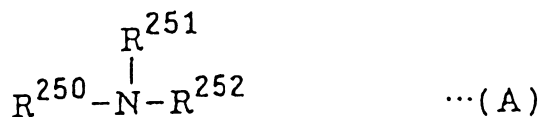
適合的染料有油性染料及鹼性染料。具體而言例如有油黃 # 101、油黃 # 103、油粉紅 # 312、油綠 BG、油藍

五、發明說明 (57)

BOS、油藍 # 603、油黑 BY、油黑 BS、油黑 T-505(以上為歐里恩頓化學股份有限公司)、結晶紫(CI42555)、甲基紫(CI42535)、鹼性苾香紅 B(CI45170B)、孔雀綠(CI42000)、亞甲基藍(CI52015)等。

(4)-2 有機鹼性化合物

本發明所使用的較佳有機鹼性化合物係為比苯酚具較強鹼性的化合物。其中，以含氮鹼性化合物較佳。



(其中， R^{250} 、 R^{251} 及 R^{252} 可為相同或不同的碳原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之胺基烷基、碳數 1~6 之羥基或碳數 6~20 之經取代或未經取代之芳基，且 R^{251} 與 R^{252} 可互相鍵結形成環。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 可為相同或不同的碳數 1~6 之烷基。)

五、發明說明 (58)

另外，較佳的化合物係為一分子中具有 2 個以上不同化學環境之氮原子的含氮鹼性化合物，更佳者為含有含經取代或未經取代的胺基與氮原子之環構造兩種化合物或具有烷基胺基之化合物。

較佳的具體例如經取代或未經取代的脈、經取代或未經取代的胺基吡啶、經取代或未經取代的胺基烷基吡啶、經取代或未經取代的胺基吡咯烷、經取代或未經取代的咪唑、經取代或未經取代的吡唑、經取代或未經取代的吡嗪、經取代或未經取代的嘧啶、經取代或未經取代的嘌呤、經取代或未經取代的咪唑琳、經取代或未經取代的吡啶琳、經取代或未經取代的哌啶、經取代或未經取代的嗎琳、經取代或未經取代的胺基嗎琳等。較佳之取代基有胺基、胺基烷基、烷基胺基、胺基芳基、芳基胺基、烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基、氰基。

更佳的化合物例如有脈、1,1-二甲基脈、1,1,3,3-四甲基脈、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、2-二乙基胺基吡啶、2-(胺基甲基)吡啶、2-胺基-3-甲基吡啶、2-胺基-4-甲基吡啶、2-胺基-5-甲基吡啶、2-胺基-6-甲基吡啶、3-胺基乙基吡啶、4-胺基乙基吡啶、3-胺基吡咯烷、哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌啶、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-吡喃基哌啶、2-亞胺基哌啶、1-(2-胺基乙基)吡咯烷、吡唑、3-胺基-5-甲基吡唑、

五、發明說明 (59)

5-胺基-3-甲基-1-對-三吡啶、吡嗪、2-(胺基甲基)-5-甲基吡嗪、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡啶琳、3-吡啶琳、N-胺基嗎琳、N-(2-胺基乙基)嗎琳等，惟不受此等所限制。

此等之含氮鹼性化合物可單獨使用或2種以上組合使用。藉由電子線或X線產生酸之化合物與有機鹼性化合物之組成物中的使用比例為

(藉由電子線或X線產生酸之化合物) / (有機鹼性化合物) (莫耳) 比 = 2.5 ~ 300 較佳。若該莫耳比小於2.5時低感度、解像力降低，而若大於300時曝光後直至加熱處理、經時之阻體圖樣的粗細大、解像力亦降低。(藉由電子線或X線產生酸之化合物) / (有機鹼性化合物) (莫耳比) 以 5.0 ~ 200 較佳、更佳者為 7.0 ~ 150。

(4)-3 溶劑類

本發明之負型阻體組成物係使上述各成分溶解於溶劑中、塗覆於載體上。此處所使用的溶劑係以二氯化乙烯、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲基乙酚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲苯、醋酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃等較佳，此等可單獨使用或混合使用。更佳的溶劑例如有丙二醇單甲醚乙酸酯、及丙二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(⁶⁰)

醇單甲醚乙酸酯/丙二醇單甲基乙醚之混合溶劑。

(4)-4 界面活性劑類

本發明之負型阻體組成物中以含有含氟系及/或矽系之界面活性劑較佳。

本發明之負型阻體組成物中以含有任一種或2種以上之氟系及矽系界面活性劑及含有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑較佳。

本發明之負型阻體組成物藉由含有上述成分與上述界面活性劑，對圖樣線寬更細而言尤為有效、可更為改善顯像缺陷。

此等界面活性劑例如有特開昭 6236663 號、特開昭 61-226746 號、特開昭 61-226745 號、特開昭 62-170950 號、特開昭 63-34540 號、特開平 7-230165 號、特開平 8-62834 號、特開平 9-5988 號記載的界面活性劑，直接使用市售的界面活性劑。

可使用的市售界面活性劑例如有耶夫頓部(譯音)EF301、EF303(新秋田化成(股)製)、夫蘿拉頓(譯音)FC430、431(住友史里耶姆(股)製)、梅卡法克(譯音)F171、F173、F176、F189、F08(大日本油墨(股)製)、撒夫龍(譯音)S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭玻璃(股)製)等氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)亦可使用作為矽系界面活性劑。

界面活性劑之配合量以本發明之組成物中固成分為基

五、發明說明 (61)

準，通常為 0.001 重量%~2 重量%、較佳者為 0.01 重量%~1 重量%。此等界面活性劑可單獨一種使用或 2 種以上組合使用。

上述其他的界面活性劑之具體例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油酸醚等之聚環氧乙烷烷醚類，聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷壬基苯酚醚等之聚環氧乙烷烷基芳香醚類，聚環氧乙烷·聚環氧丙烷嵌段共聚物類，山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三硬脂酯等之山梨糖醇脂肪酸酯類，聚環氧乙烷山梨糖醇單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三硬脂酸酯等之聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑。

此等其它的界面活性劑之配合量對 100 重量份本發明組成物中之固成分而言通常為 2 重量份以下、較佳者為 1 重量份以下。

於製造精密積體回路元件時在阻體膜上形成圖樣的工程，係在基板(例如矽/二氧化矽被覆、玻璃基板、ITO 基板等之透明基板等)上塗覆本發明之負型阻體組成物，且使用電子線或 X 線描繪裝置以進行照射，藉由加熱、顯像、沖洗、乾燥，以形成良好的阻體圖樣。

顯像液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉

五、發明說明 (63)

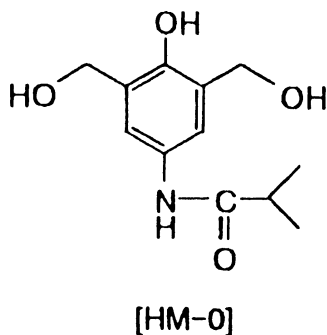
(1-3) 使 1.64g(0.01 耳)3,4-二甲氧基苯乙烯、15.9g(0.09 莫耳)4-第 3-丁氧基苯乙烯溶解於乾燥 TFF 中，且在封管中、-78℃下使用 1 毫莫耳第 2-丁基鋰、使玻璃封材破裂、以開始反應。在大量的己烷中收集沉澱的粉體予以精製。藉由定法以酸處理製得(P-1''')。

(2)交聯劑之合成

(2-1)交聯劑[HM-0]之合成

使對-胺基苯酚(1 莫耳)、醋酸鈉(1 莫耳)與丙酮(1 公升)加入燒瓶，冰冷下滴入異丁酸氯化物(1 莫耳)。5 小時後投入冰水中予以結晶析出，以收率 80%製得 HM-0-X。

使該 HM-0-X(0.8 莫耳)與 KOH(0.8)莫耳、500mL 水、37% 福馬林水溶液(4.8 莫耳)加入燒瓶中，在 50℃下加熱 5 小時後以醋酸中和，且使溶劑減壓濃縮、使所得的油狀物溶解於醋酸乙酯/甲醇=1/1，藉由 SiO₂ 柱色層分析法予以分離，以全收率 50%製得目的物之 HM-0-X(L1=L2=CH₂OH)作為無色結晶。



(2-2)交聯劑[HM-1]之合成

在 10%氫氧化甲水溶液中加入 20g 1-[α-甲基-α-(4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

經基苯基)乙基]-4-[α , α -雙(4-經基苯基)乙基]苯(本州化學工業(股)製 Trisp-PA), 予以攪拌、溶解。然後, 使該溶液攪拌、且在室溫下以 1 小時內慢慢地 60ml 之 37% 福馬林水溶液。然後, 在室溫下攪拌 6 小時後, 投入稀硫酸水溶液。使析出物過濾、充分水洗後, 以 30ml 甲醇予以再結晶後, 製得 20g 具有下述構造之經基甲基之苯酚衍生物 [HM-1] 之白色粉末。純度為 92%(液體色層分析法)。

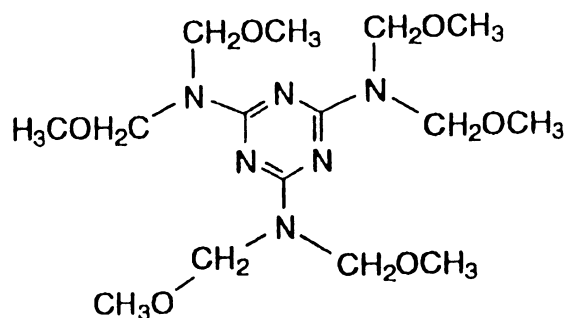
(2-3) 交聯劑 [HM-1] 之合成

將 20g 上述合成例所得的具有經基甲基之苯酚衍生物 [HM-1] 加入 1L 甲醇中、加熱攪拌且予以溶解。然後, 在該溶液中加入 1ml 濃硫酸, 加熱回流 12 小時。反應終了後, 使反應液冷卻且加入 2g 碳酸鉀。使該混合物充分濃縮後, 加入 300ml 醋酸乙酯。使該溶液水洗後, 藉由濃縮乾固, 製得 22g 下述構造之具有甲氧基甲基之苯酚衍生物 [MM-1] 之白色固體。純度為 90%(液體色層分析法)。

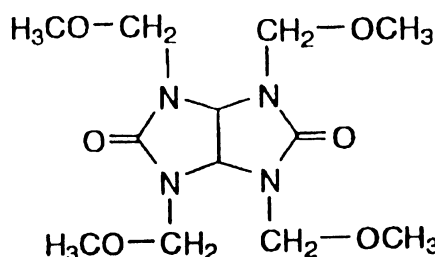
同樣地下述所示之交聯劑 AL-1 及 AL-2 予以合成。

(其它的交聯劑)

AL-1



AL-2



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (65)

(3)藉由電子線或 X 線產生酸之化合物

(3-1)五氟苯磺酸四甲銨鹽之合成

在冰冷下 100ml 甲醇中溶解於 25g 五氟苯磺基氯化物，於其中徐徐地加入 100g 之 25%四甲銨氫氧化物。在室溫下攪拌 3 小時時，製得五氟苯磺酸四甲銨鹽溶液。使該溶液使用與銻鹽、碘鎘鹽之鹽交換。

(3-2)三苯基銻基五氟苯磺酸酯之合成

使 50g 二苯基亞砷溶解於 800ml 苯，於其中加入 200g 氯化鋁、回流 24 小時。使反應液慢慢地注入 2L 冰中，於其中加入 400ml 濃鹽酸、在 70℃下加熱 10 分鐘。使該水溶液以 500ml 醋酸乙酯洗淨、過濾後加入 400ml 溶解有 200g 其化鍍者。使析出的粉體過濾、水洗後以醋酸乙酯洗淨、乾燥，製得 70g 三苯基銻碘化物。

使 30.5g 三苯基銻碘化物溶解於 1000ml 甲醇中，在該溶液中加入 19.1g 氧化銀，在室溫下攪拌 4 小時。使溶液過濾、且於其中加入過量的五氟苯磺酸四甲銨鹽之溶液，使反應液濃縮、且使其溶解於 500ml 二氯甲烷，且使該溶液以 5%四甲銨氫氧化物水溶液、及水洗淨。使有機相以無水硫酸鈉乾燥後、予以濃縮，製得三苯基銻五氟苯磺酸酯(I-1)

(3-3)二(4-第 3-醯基苯基)碘鎘五氟苯磺酸酯之合成

使 60g 第 3-醯基苯、39.5g 碘酸鉀、81g 醋酸酐、170ml 二氯甲烷混合，且在冰冷下於其中慢慢地滴入 66.8g 濃硫酸。在冰冷下攪拌 2 小時後，在室溫下攪拌 10 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

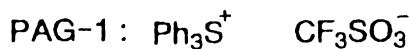
線

五、發明說明 (66)

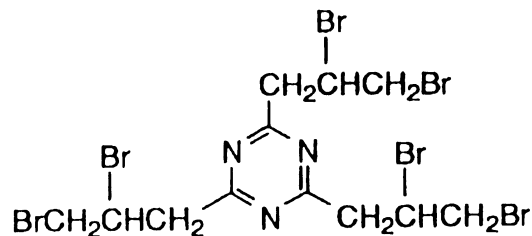
在反應液中、冰冷下加入 500ml 水，使其 2 二氯甲烷萃取、使有機相以碳酸氫鈉、水洗淨後予以濃縮，製得二(4-第 3-醯基苯基)碘鎗硫酸鹽。使該硫酸鹽加入過量的五氟苯磺酸四甲銨溶液中。在該溶液中加入 500m 水，使其以二氯甲烷萃取、使有機相以 5% 四甲銨氫氧化物水溶液、汲水洗淨後予以濃縮，製得二(4-第 3-醯基苯基)碘鎗五氟苯磺酸酯(III-1)。

下述所示脂酸發生劑 PAG-1 及 PAG-2 可使用與上述相同的方法予以合成。

(其它酸發生劑)



PAG-2:



2. 實施例 [實施例 1-1 ~ 實施例 1-66、比較例 1-101。比較例 1-108]

(1) 阻體之塗設

使用構成本發明之鹼可溶性樹脂與比較用鹼可溶性樹脂，調整下述表 1 所示光阻體組成物溶液。

使各試料溶液以 $0.1 \mu\text{m}$ 過濾器過濾後，利用旋轉塗覆器、塗覆於矽晶圓上，且在 120°C 、以真空吸附型熱板乾燥，製得膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 之阻體膜。

表 1

	樹脂(g)	酸發生劑(g)	交聯劑(g)	界面活性劑(g)	溶劑(g)
實施例 1-1	P-1(1.05)	I-1(0.07)	MM-1(0.28)	TROYSOL S-336 (0.001)	丙二醇單甲醚乙酸酯 (8.5)
實施例 1-2	P-1'(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-3	P-1''(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-4	P-2(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-5	P-3(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-6	P-4(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-7	P-5(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-8	P-6(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-9	P-7(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-10	P-8(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-11	P-9(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-12	P-10(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-13	P-11(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-14	P-12(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-15	P-13(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-16	P-14(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-17	P-15(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-18	P-16(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-19	P-17(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-20	P-18(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-21	P-19(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-22	P-20(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-23	P-21(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-24	P-22(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-25	P-23(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-26	P-24(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-27	P-25(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-28	P-26(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-29	P-27(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-30	P-28(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-31	P-29(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-32	P-30(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-33	P-31(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-34	P-32(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-35	P-33(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-36	P-34(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-37	P-35(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-38	P-36(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-39	P-37(1.05)	同上	同上	同上	同上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 1(續)

	樹脂(g)	酸發生劑(g)	交聯劑(g)	界面活性劑(g)	溶劑(g)
實施例 1-40	P-38(1.05)	I-1(0.07)	MM-1(0.28)	TROYSOL S-336 (0.001)	丙二醇單甲醚乙酸酯 (8.5)
實施例 1-41	P-39(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-42	P-40(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-43	P-41(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-44	P-42(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-45	P-43(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-46	P-44(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-47	P-45(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-48	P-46(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-49	P-47(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-50	P-48(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-51	P-49(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-52	P-50(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-53	P-51(1.05)	同上	同上	同上	同上
實施例 1-54	P-1(1.05)	同上	MM-2(0.28)	同上	同上
實施例 1-55	P-1(1.05)	同上	MM-3(0.28)	同上	同上
實施例 1-56	P-1(1.05)	同上	MM-4(0.28)	同上	同上
實施例 1-57	P-1(1.05)	同上	MM-5(0.28)	同上	同上
實施例 1-58	P-1(1.05)	同上	MM-0(0.28)	同上	同上
實施例 1-59	P-1(1.05)	同上	MM-1/HM-1 (0.14/0/14)	同上	同上
實施例 1-60	P-1(1.05)	同上	MM-2/HM-2 (0.14/0/14)	同上	同上
實施例 1-61	P-1(1.05)	同上	MM-3/HM-3 (0.14/0/14)	同上	同上
實施例 1-62	P-1(1.05)	同上	MM-4/HM-4 (0.14/0/14)	同上	同上
實施例 1-63	P-1(1.05)	同上	MM-5/HM-5 (0.14/0/14)	同上	同上
實施例 1-64	P-1(1.05)	PAG-1	MM-1	同上	同上
實施例 1-65	P-1(1.05)	PAG-2	MM-1	同上	同上
實施例 1-66	P-1(1.05)	I-1(0.07)	AL-1	同上	同上
實施例 1-67	P-1(1.05)	I-1(0.07)	AL-2	同上	同上
比較例 1-101	P-101(1.05)	I-1(0.07)	MM-1	同上	同上
比較例 1-102	P-102(1.05)	I-1(0.07)	MM-1	同上	同上
比較例 1-103	P-101(1.05)	PAG-1	MM-1	同上	同上
比較例 1-104	P-102(1.05)	PAG-2	MM-1	同上	同上
比較例 1-105	P-101(1.05)	I-1(0.07)	AL-1	同上	同上
比較例 1-106	P-102(1.05)	I-1(0.07)	AL-2	同上	同上
比較例 1-107	P-101(1.05)	PAG-1	AL-1	同上	同上
比較例 1-108	P-102(1.05)	PAG-2	AL-2	同上	同上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

於表 1 中所使用的簡略記號如下述內容所示。

< 構成本發明之鹼可溶性樹脂 >

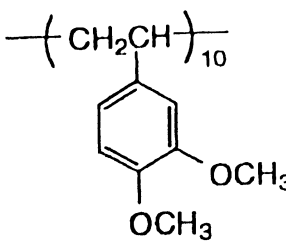
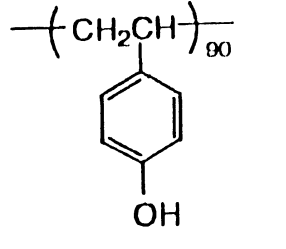
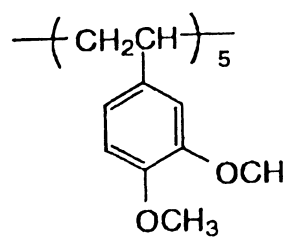
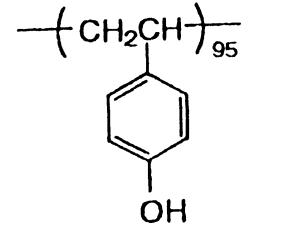
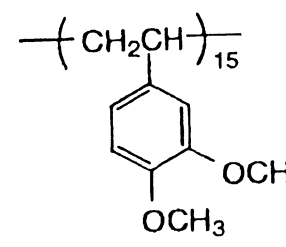
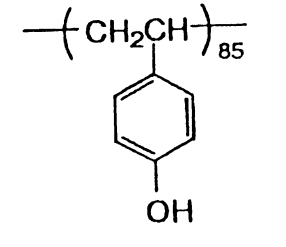
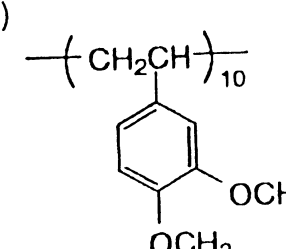
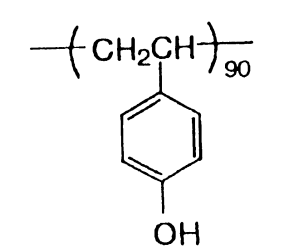
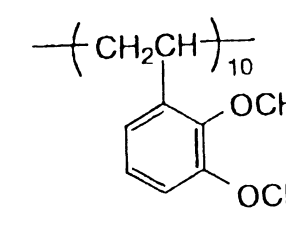
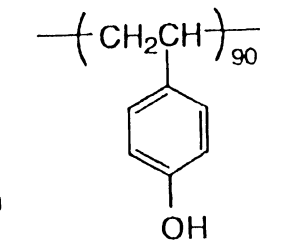
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

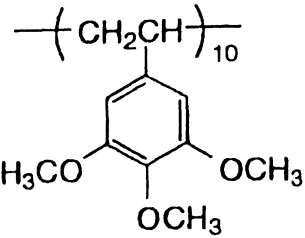
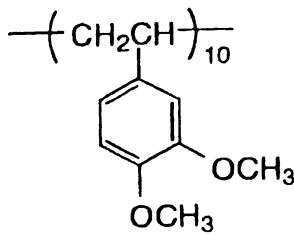
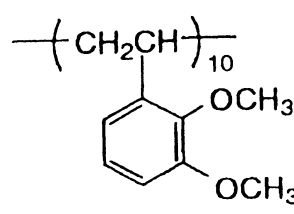
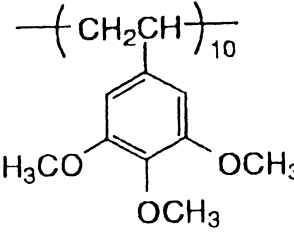
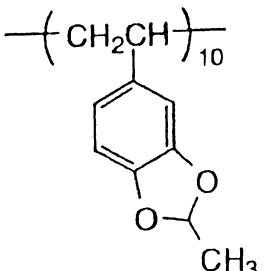
五、發明說明(70)

		Mw	Mw/Mn
(P-1)		12,000	1.88
			
(P-1')		11,900	1.89
			
(P-1'')		12,500	1.92
			
(P-1''')		10,500	1.12
			
(P-2)		11,500	1.79
			

A7

B7

五、發明說明(71)

		Mw	Mw/Mn
(P-3)		10,200	1.69
(P-4)		12,000	2.33
(P-5)		12,400	2.29
(P-6)		10,800	2.15
(P-7)		12,400	1.69

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

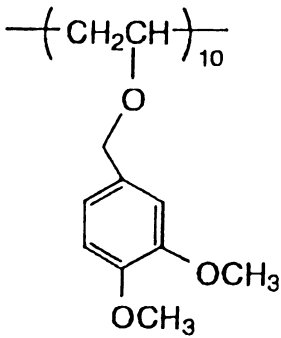
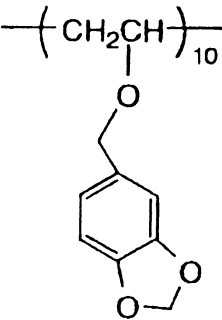
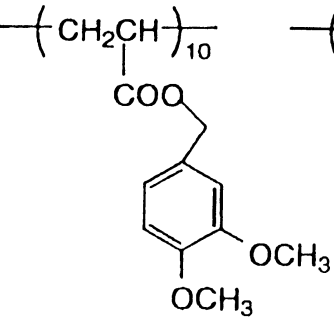
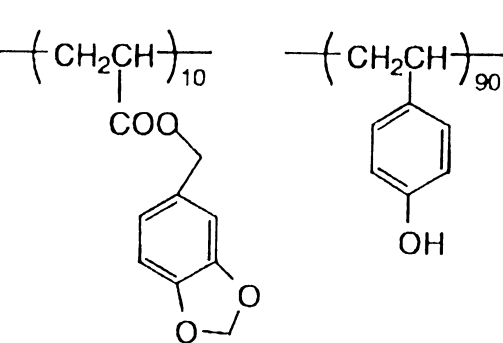
訂

象

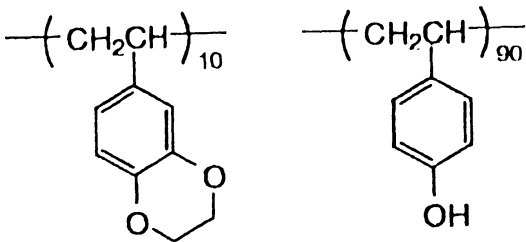
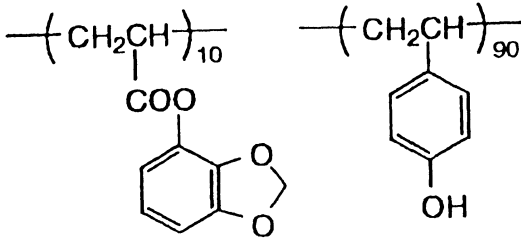
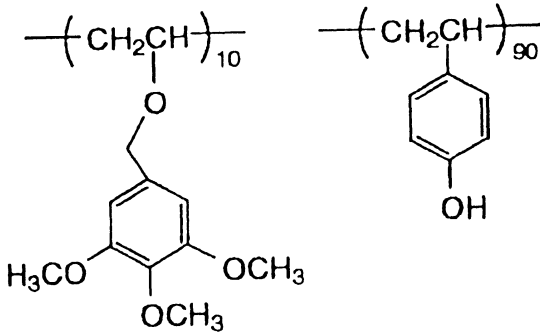
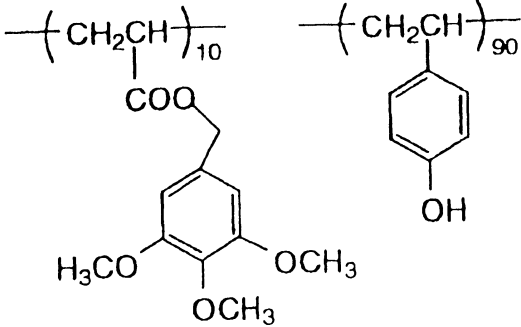
五、發明說明(72)

		Mw	Mw/Mn
(P-8)		10,100	2.15
(P-9)		12,500	2.23
(P-10)		11,600	2.14
(P-11)		9,300	2.54
(P-12)		11,800	1.63

五、發明說明 (73)

		Mw	Mw/Mn
(P-13)		12,700	1.80
(P-14)		12,800	2.06
(P-15)		11,800	1.99
(P-16)		13,000	2.53

五、發明說明(74)

		Mw	Mw/Mn
(P-17)		9,900	2.53
(P-18)		10,900	2.42
(P-19)		11,700	2.18
(P-20)		9,800	2.02

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

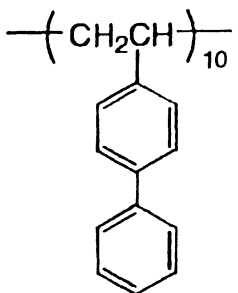
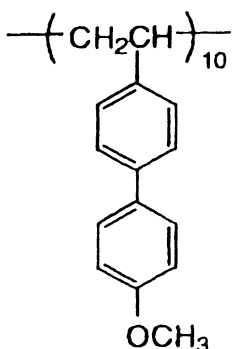
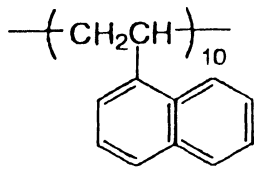
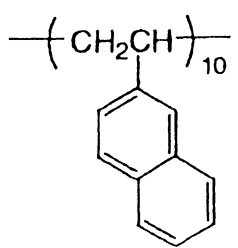
訂

線

A7

B7

五、發明說明 (75)

		Mw	Mw/Mn
(P-21)		11,800	2.00
(P-22)		12,500	1.65
(P-23)		12,900	2.54
(P-24)		9,000	2.25

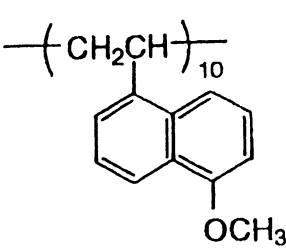
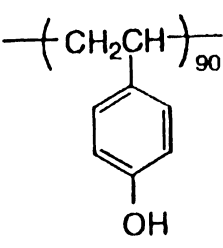
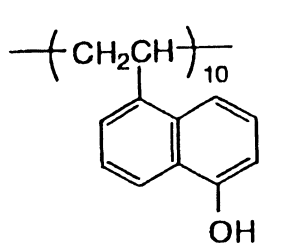
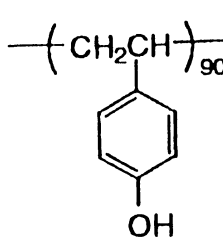
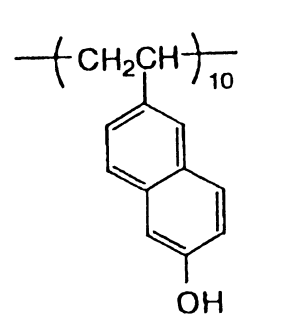
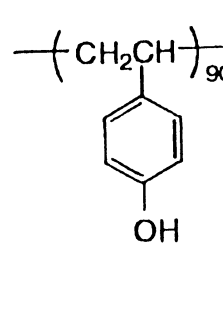
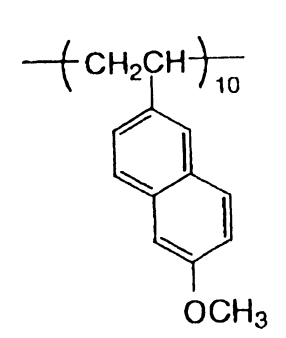
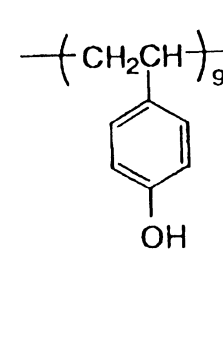
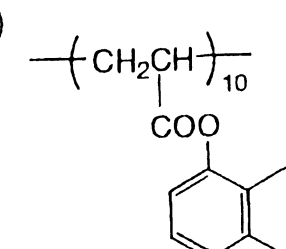
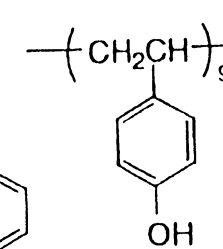
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7b)

		Mw	Mw/Mn
(P-25)	 	9,700	2.53
(P-26)	 	11,600	2.10
(P-27)	 	10,400	2.17
(P-28)	 	10,700	2.33
(P-29)	 	13,100	2.28

五、發明說明(77)

		Mw	Mw/Mn
(P-30)		10,300	2.49
(P-31)		11,400	1.68
(P-32)		11,600	2.43
(P-33)		13,000	1.77

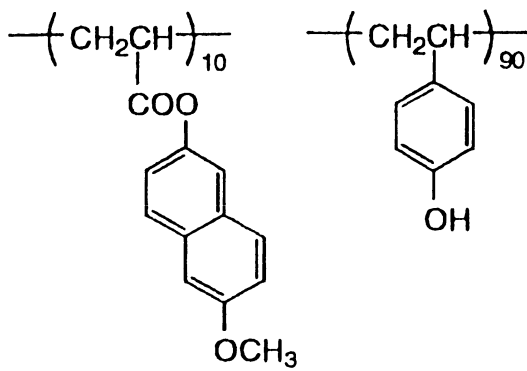
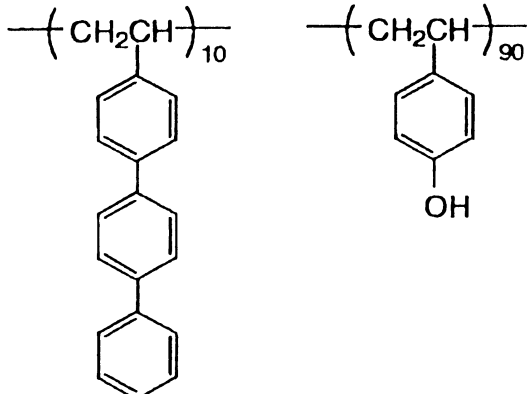
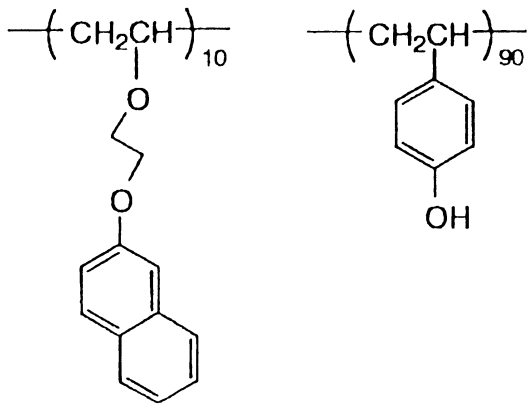
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(78)

		Mw	Mw/Mn
(P-34)		12,600	2.29
(P-35)		12,700	1.69
(P-36)		10,100	1.89

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

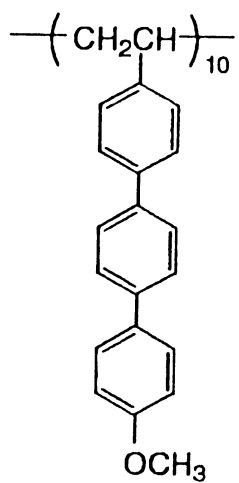
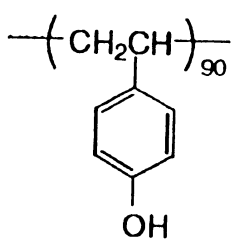
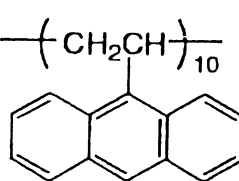
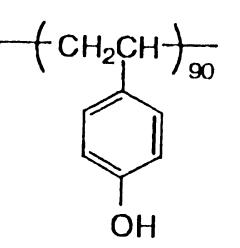
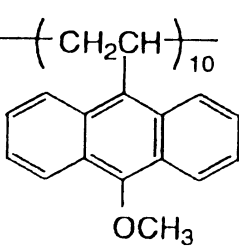
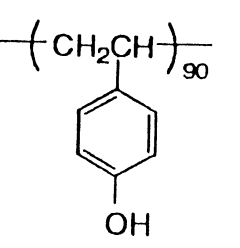
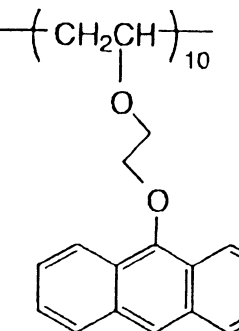
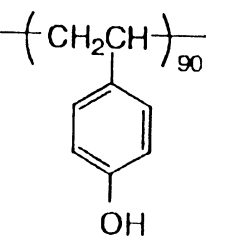
裝

訂

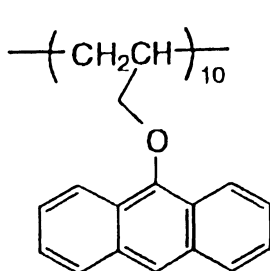
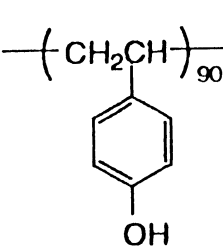
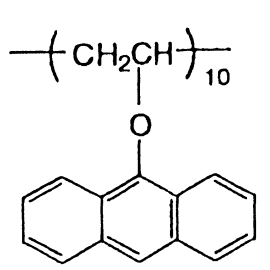
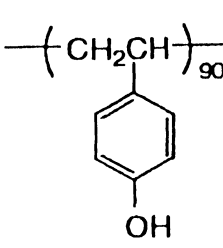
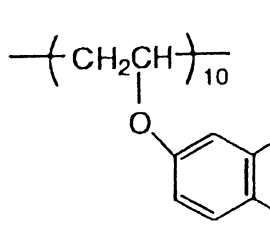
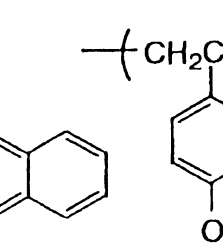
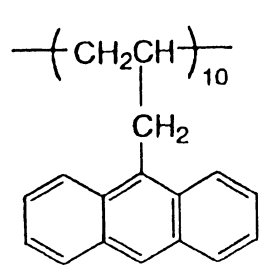
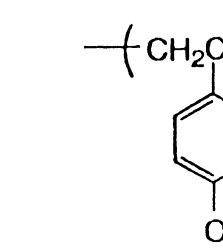
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(79)

		Mw	Mw/Mn	
(P-37)			12,700	1.76
(P-38)			9,000	1.90
(P-39)			9,800	1.90
(P-40)			10,700	2.22

五、發明說明(80)

		Mw	Mw/Mn
(P-41)	 	12,400	2.03
(P-42)	 	10,600	2.38
(P-43)	 	12,000	1.88
(P-44)	 	8,800	1.73

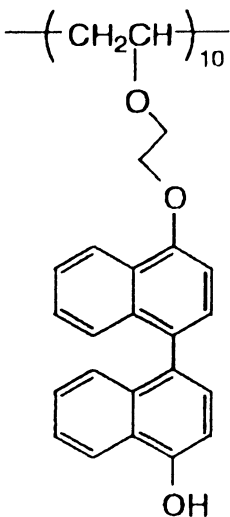
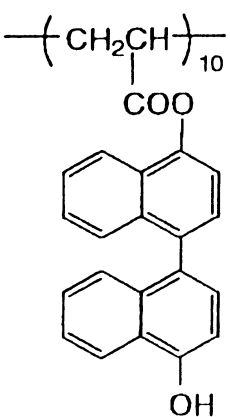
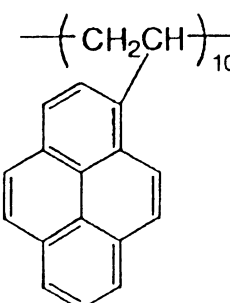
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (81)

		Mw	Mw/Mn
(P-45)		8,900	1.62
(P-46)		11,600	1.81
(P-47)		9,500	2.32

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

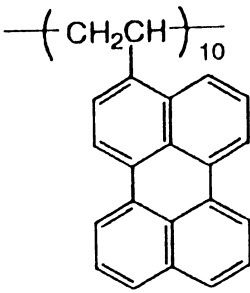
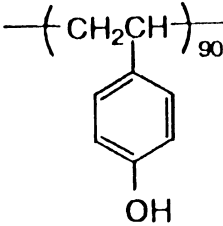
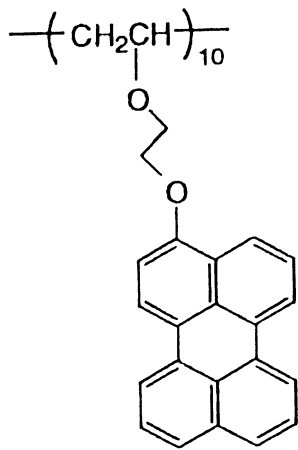
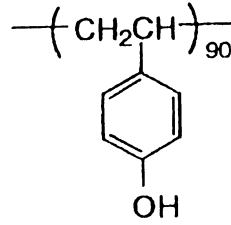
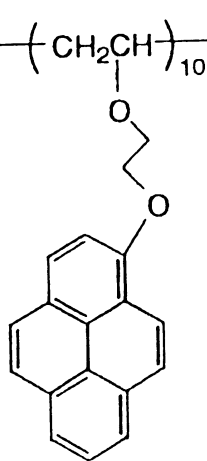
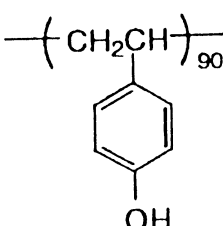
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (82)

		Mw	Mw/Mn
(P-48)			9,900 2.20
(P-49)			10,400 2.23
(P-50)			9,900 2.32

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

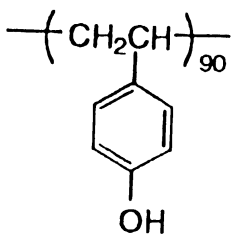
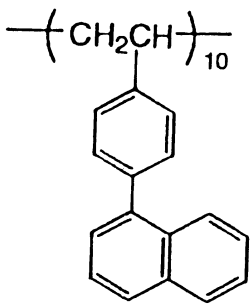
裝

訂

線

五、發明說明 (⁸³)

(P-51)



Mw	Mw/Mn
10,900	2.28

< 比較用鹼可溶性樹脂 >

P101：聚-(對-羥基苯乙烯)

Mw10,000 Mw/Mn=1.4

P102：酚醛清漆樹脂

間-甲酚/對-甲酚 = 45/55(莫耳比)

Mw6,500

(2)阻體圖樣之作成

在該組體膜上使用電子線掃描裝置(加壓電速 50kV)進行照射。於照射後各在 110℃之真空吸附型熱板上進行加熱 60 秒，以 2.38%四甲銨氫氧化物(TMAH)水溶液進自 60 秒，且以水沖洗 30 秒、並予以乾燥。使所得圖樣之截面形狀藉由掃描型電子顯微鏡觀察。

而且，感度係以使 0.20 μm 線(線：空間=1：1 解像時之最小照射能量作為感度、以該照射量下之臨界解像力(線與空間為分離解像)作為解像力。有關 0.20 μm 線(線：空間=1：1)不解像者，係以臨界解像力作為解像力。

功能評估結果如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(84)

表 2

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	外型
實施例 1-1	8	0.09	矩形
實施例 1-2	9	0.10	矩形
實施例 1-3	9	0.10	矩形
實施例 1-4	10	0.11	矩形
實施例 1-5	12	0.12	矩形
實施例 1-6	8	0.10	矩形
實施例 1-7	9	0.10	矩形
實施例 1-8	10	0.11	矩形
實施例 1-9	8	0.09	矩形
實施例 1-10	10	0.10	矩形
實施例 1-11	9	0.09	矩形
實施例 1-12	9	0.09	矩形
實施例 1-13	9	0.10	矩形
實施例 1-14	10	0.10	矩形
實施例 1-15	10	0.11	矩形
實施例 1-16	9	0.12	矩形
實施例 1-17	8	0.10	矩形
實施例 1-18	8	0.10	矩形
實施例 1-19	8	0.10	矩形
實施例 1-20	7	0.10	矩形
實施例 1-21	8	0.10	矩形
實施例 1-22	8	0.11	矩形
實施例 1-23	7	0.11	矩形
實施例 1-24	7	0.11	矩形
實施例 1-25	7	0.11	矩形
實施例 1-26	8	0.10	矩形
實施例 1-27	9	0.11	矩形
實施例 1-28	9	0.10	矩形
實施例 1-29	8	0.10	矩形
實施例 1-30	8	0.10	矩形
實施例 1-31	8	0.10	矩形
實施例 1-32	8	0.09	矩形
實施例 1-33	7	0.09	矩形
實施例 1-34	7	0.10	矩形
實施例 1-35	7	0.09	矩形
實施例 1-36	8	0.10	矩形
實施例 1-37	8	0.10	矩形
實施例 1-38	8	0.09	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (85)

表 2(續)

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	外型
實施例 1-39	9	0.10	矩形
實施例 1-40	9	0.10	矩形
實施例 1-41	8	0.10	矩形
實施例 1-42	9	0.11	矩形
實施例 1-43	8	0.11	矩形
實施例 1-44	9	0.10	矩形
實施例 1-45	9	0.10	矩形
實施例 1-46	8	0.09	矩形
實施例 1-47	8	0.10	矩形
實施例 1-48	9	0.11	矩形
實施例 1-49	10	0.11	矩形
實施例 1-50	9	0.10	矩形
實施例 1-51	10	0.11	矩形
實施例 1-52	9	0.10	矩形
實施例 1-53	8	0.09	矩形
實施例 1-54	8	0.10	矩形
實施例 1-55	8	0.10	矩形
實施例 1-56	8	0.11	矩形
實施例 1-57	9	0.10	矩形
實施例 1-58	7	0.11	矩形
實施例 1-59	8	0.12	矩形
實施例 1-60	8	0.11	矩形
實施例 1-61	8	0.11	矩形
實施例 1-62	8	0.11	矩形
實施例 1-63	10	0.11	矩形
實施例 1-64	15	0.15	大約為矩形
實施例 1-65	15	0.16	大約為矩形
實施例 1-66	17	0.16	大約為矩形
實施例 1-67	18	0.16	大約為矩形
比較例 1-101	30	0.23	大約為矩形
比較例 1-102	43	0.22	反錐角
比較例 1-103	29	0.18	反錐角
比較例 1-104	40	0.21	反錐角
比較例 1-105	31	0.20	反錐角
比較例 1-106	35	0.22	反錐角
比較例 1-107	35	0.23	反錐角
比較例 1-108	40	0.25	反錐角

五、發明說明 (⁸⁶)

由表 2 之結果可知，本發明之組成物具有高解像力、且具矩形外型，優異的性能。

[實施例 2]

使用上述樹脂 (P-1'') 與上述實施例 1 相同的方法予以評估。結果阻體組成物之感度偏高。

[實施例 3]

於實施例 1 及 2 中除以 (I-9)、(II-1)、(III-1) 取代藉由電子線或 X 線照射產生酸之化合物外，同樣地予以實施時可得相同的效果。而且，實施例 1 及 2 中除界面活性劑改為梅卡法克 R08、梅卡法克 F176、聚系氧烷聚合物 KP341 外，相同地予以實施時可得相同的效果。另外，於實施例 1 及 2 中溶劑改為丙二醇單甲醚乙酸酯 / 丙二醇單甲醚 = 80 / 20 (vol / vol) 外，相同地予以實施可得相同的結果。

此外，除使用 X 線投影裝置予以實施外，可得相同的效果。

藉此可知本發明之電子線或 X 線化學放大系負型阻體組成物適用於電子線或 X 線光刻術。

[發明之效果]

藉由本發明之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，可提供一種感度、解像力優異、且具有矩形外型之負型感光性組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

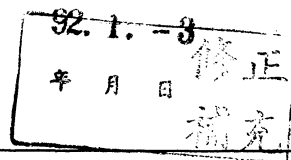
電子線或 X 光用化學放大系負型
阻體組成物

本發明係提供一種可滿足對使用電子線或 X 線而言之
感度與解像性、阻體形狀等特性的電子線或 X 線用負型
化學放大系阻體組成物。

本發明之一種電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組
成物，其係於含有(1)重量平均分子量為 3,000~
1,000,000 之鹼可溶性樹脂、(2)藉由酸交聯的交聯劑、
以及(3)藉由電子線或 X 線照射產生酸之化合物的化學放
大系負型阻體組成物中，其特徵為鹼可溶性樹脂具有特
定的構造。

英文發明摘要(發明之名稱：CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE NEGATIVE-WORKING
RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAMS OR X-RAYS)

A negative-working chemical amplification-type resist
composition for electron beams or X-rays satisfying the
characteristics of the sensitivity and resolution. A resist
pattern for the use of electron beams or X-rays is
provided. The chemical amplification-type negative-working
resist composition contains (1) an alkali-soluble resin
having a weight-average molecular weight of exceeding 3,000
and not larger than 1,000,000, (2) a crosslinking agent
causing crosslinkage by an acid, and (3) a compound
generating an acid by the irradiation of electron beams or
X-rays, wherein the alkali-soluble resin has a specific
structure.



五、發明說明 (3)

問題，而且無法滿足電子線或 X 線照射下高感度與高解像性及矩形之阻體形狀的要求特性者。

[發明之揭示]

因此，本發明之目的係提供一種解決提高使用電子線或 X 線之微成型加工原有技術之課題，係提供一種對使用電子線或 X 線而言可滿足感度與解像性・阻體形狀之特性的電子線或 X 線用負型化學放大系阻體組成物。

本發明之課題可藉由下述予以達成。

(1.) 一種電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，

其係於含有

(1) 重量平均分子量為 3,000-1,000,000 之鹼可溶性樹脂

(2) 藉由酸交聯的交聯劑、以及

(3) 藉由電子線或 X 線照射產生酸之化合物

之化學放大系負型阻體組成物中，其特徵為該鹼可溶性樹脂可滿足下述條件(a)及(b)。

(a) 至少具有一種碳數 6~20 之芳香環及在該芳香環上直接或經由連結基鍵結有具乙烯性不飽和基之單體所衍生的重覆單位，

(b) 該芳香環之 π 電子與芳香環上之取代基的非共有電子對之間成立下述之關係

(式 1)

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{ lone }} \geq 10$$

(其中， $N\pi$ 係表示 π 電子總數， $N_{\text{ lone }}$ 係表示作為

五、發明說明⁽¹⁰⁾

[發明之實施形態]

於下述中說明有關本發明之構成"電子線或X線用化學放大系負型阻體組成物"(以下簡稱為"負型阻體組成物")之化合物。

(A)鹼可溶性樹脂

本發明之鹼可溶性樹脂係為在水中不溶者，而在鹼水溶液中為可溶的樹脂(稱為鹼可溶性樹脂)。

鹼可溶性樹脂之鹼溶解速度係以0.261N四甲銨氫氧化物(TMAH)測定(23℃)為20A秒以上者較佳。更佳者為200A秒以上者(A係為埃)。

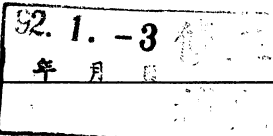
本發明所使用的鹼可溶性樹脂另可滿足下述條件(a)及(b)。

(a)至少具有一種碳數6~20之芳香環及在該芳香環上直接或經由連結基鍵結有具乙烯性不飽和基之單體所衍生的重覆單位，

(b)該芳香環之 π 電子與芳香環上之取代基的非共有電子對之間成立下述之關係。

其中， $N\pi$ 係表示 π 電子總數， N_{lone} 係表示作為取代基之碳數1~12之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、或羥基之非共有電子對的總電子數，2個以上相鄰的烷氧基或羥基互相鍵結以形成5碳以上之環構造。

尤其是式(1)中 $N\pi + (1/2)N_{lone}$ 。在10~40之範圍內時為容易產生二次電子之構造，故為企求。較佳的芳香



五、發明說明⁽¹⁾

環例如有苯環、萘環、蒽環、菲環、聯苯環等，較佳的芳香環上的取代基例如有羥基、甲氧基、乙氧基等。

而且，為 π 電子總數 $N\pi$ 為10以上之芳香環(例如萘環、蒽環、或菲環、聯苯環之芳香環)時，在該芳香環上之取代基可以不具非共有電子對($N_{\text{lonc}}=0$ 之基)，例如氫、飽和烷基等。

更具體而言本發明之鹼可溶性樹脂係以具有一般式(1)~(5)所示之重覆單位為構成成分較佳。

於一般式(1)-(5)中， R_{101} 係表示氫原子或甲基，L係表示二價連結基，Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rl係各表示獨立的碳數1~12之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、或氫原子，而且，此等可相互鍵結形成碳數24以下之5碳以上環，l、m、n、p、q、r、s、t、u、v、w、x係表示0-3之整數、可滿足 $l+m+2=2,3$ 、 $p+q+r=0,1,2,3$ 、 $s+t+u=0,1,2,3$ 、 $v+w+x=0,1,2,3$ 。

Ra、Rb、Rc例如有氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第3-丁基、戊基、辛戊基、己基、環己基、辛基、癸基、十二烷基、烯丙基、苯甲基、苯基、枯基等。而且，例如為互相鍵結形成甲基取代二噁茂環、乙基取代二噁茂環、苯基取代二噁茂環、二甲基取代二噁茂環、二噁烷環者。

Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rl例如有氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第3-丁基、

五、發明說明 (30)

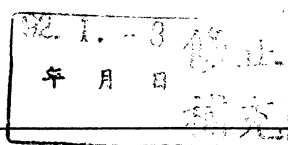
本發明之鹼可溶性樹脂可藉由游離基聚合、陽離子聚合、陰離子聚合等習知之方法予以合成。組合對應的單體進行游離基聚合係為最簡便的方法，惟藉由單體時以利用陽離子聚合、陰離子聚合予以合成更佳。而且，視聚合起始種類而定引起除單體聚合外之反應時，可使導入有適當保護基之單體聚合，且於聚合後藉由脫保護以製得企求的聚合物。此外，具有烷氧基之聚合物亦可藉由使具有對應羥基之聚合物的羥基進行醚反應以製得企求的聚合物。有關聚合法係如實驗化學講座 28 高分子合成、新實驗化學講座 19 高分子化學 [I] 等記載。

另外，本發明鹼可溶性樹脂之分子量為 3,000-1,000,000。較佳的重量平均分子量為 3,000~500,000。更佳的重量平均分子量為 3,000~100,000。

可藉由上述合成方法合成的鹼可溶性樹脂的分子量分布 (M_w/M_n) 係以 1.0~1.5 較佳，藉此尤其可使阻體高感度化。而且，該分子量分布之鹼可溶性樹脂於上述合成方法中可利用活性陰離子聚合予以合成。

而且，於本發明中亦可併用其它的鹼可溶性樹脂。

本發明所使用的其它鹼可溶性樹脂例如有酚醛清漆樹脂、氫化酚醛清漆樹脂、丙醚-焦培酚樹脂、鄰-聚羥基苯乙烯、間-聚羥基苯乙烯、對-聚羥基苯乙烯、氫化聚羥基苯乙烯、鹵素或烷基取代聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯-N-取代馬來醯亞胺共聚物、鄰/對-及間/對-羥基苯乙烯共聚物、對聚羥基苯乙烯之羥基而言部分鄰-烷基化物



五、發明說明 (³¹)

(例如 5~30 莫耳%之鄰-甲基化物、鄰-(1-甲氧基)乙基化物、鄰-(1-乙氧基)乙基化物、鄰-2-四氫吡喃化物、鄰-(第3-丁氧基駿基)甲基化物等)或鄰-醯基化物(例如 5~30 莫耳%之鄰-醯基化物、鄰-(第3-丁氧基)醯基化物等)、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、含羧基之甲基丙烯酸系樹脂及其衍生物，惟不受此等所限制。

更佳的其他鹼可溶性樹脂係為酚醛清漆樹脂、鄰-聚羥基苯乙烯、間-聚羥基苯乙烯、對-羥基苯乙烯及此等之共聚物、烷基取代的聚羥基苯乙烯、部分聚羥基苯乙烯鄰-烷基化、或 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物。該酚醛清漆樹脂係以下述所定單體為主成分、在酸性觸媒存在下與醛類加成縮合所得者。

給定的單體可單獨使用或2種以上混合使用苯酚、間-甲酚、鄰-甲酚、對-甲酚等甲酚類、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、2,3-二甲苯酚等二甲苯酚類、間-乙基苯酚、對-乙基苯酚、鄰-乙基苯酚、對-第3-丁基苯酚、對-辛基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚類等烷基苯分類、對-甲氧基苯酚、間-甲氧基苯酚、3,5-二甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、間-乙氧基苯酚、對-乙氧基苯酚、間-丙氧基苯酚、對-丙氧基苯酚、間-丁氧基苯酚、對-丁氧基苯酚等烷氧基苯酚類、2-甲基-4-異丙基苯酚等雙烷基苯酚類、間-氯苯酚、對-氯苯酚、鄰-氯苯酚、二羥基聯苯、雙酚A、苯基苯酚、間

五、發明說明 (62)

、甲基矽酸鈉、鉍水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等一級胺，二乙胺、二正丙胺等二級胺，三乙胺、甲基二乙胺等三級胺，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，四甲鉍氫氧化物、四乙鉍氫氧化物等四級鉍鹽，吡咯、哌啶等環狀胺類等之鹼性水溶液。另外，亦可使用在上述鹼淚水溶液中適量添加異丙醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑。

此等顯像液中較佳者為四級胺鹽、更佳者為四甲鉍氫氧化物、膽鹼。

[實施例]

於下述中藉由實施例更具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限制。

1. 構成原料之合成例

(1) 鹼可溶性樹脂之合成

(1-1) 使 16.4g(0.1 莫耳)3,4-二甲氧基苯乙烯、158.7g(0.9 莫耳)4-第3-丁氧基苯乙烯溶解於乾燥 TFF 中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃，加入上述單體總莫耳數之 2% 和光純藥製偶氮系游離基起始劑 V601。於反應 8 小時後，以 ThF 稀釋反應液、且在己烷中沉澱、精製、取出聚合物。藉由常法以酸分解、製得 (P-1)。藉由 GPC 測定、以決定重量平均分子量 (Mw)、分子量分散度 (Mw/Mn)。

(1-2) 使用與上述相同的方法、及保護的單體(例：4-苯甲基氧化苯乙烯)、藉由 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 與陽離子聚合、分別合成 (P-1')、(P-1'')、(P-2)-(P-51)。

公告本
六、申請專利範圍

第 89126445 號「電子線或 X 光用化學放大系負型阻體組成物」專利案
(92 年 1 月 3 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其包含

(1) 30～92 重量 % 的重量平均分子量為 3,000～1,000,000 之鹼可溶性樹脂，

(2) 2～80 重量 % 的藉由酸交聯的交聯劑，及

(3) 0.1～20 重量 % 的藉由電子線或 X 線照射產生酸之化合物，其特徵為該鹼可溶性樹脂可滿足下述條件 (a) 及 (b)：

(a) 至少具有一種碳數 6～20 之芳香環及在該芳香環上直接或經由連結基鍵結有具乙烯性不飽和基之單體所衍生的重覆單位，

(b) 該芳香環之 π 電子與芳香環上之取代基的非共有電子對之間成立下述之關係

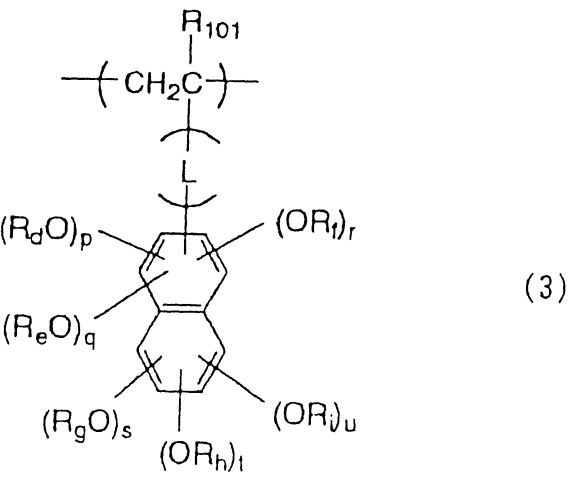
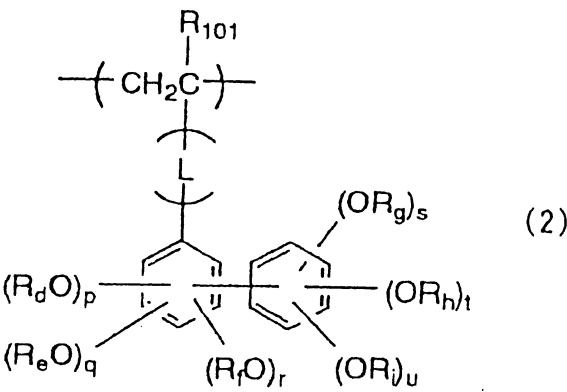
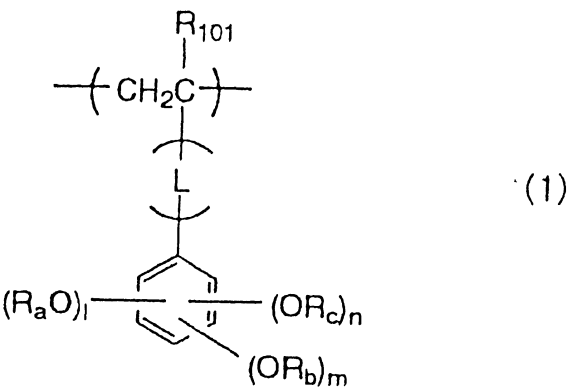
(式 1)

$$40 \geq N\pi + 1/2 N_{\text{one}} \geq 10$$

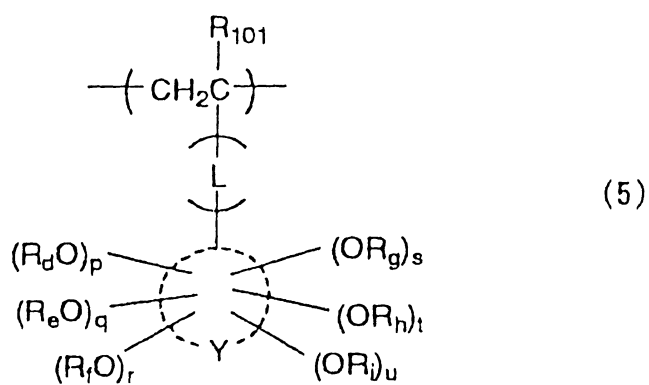
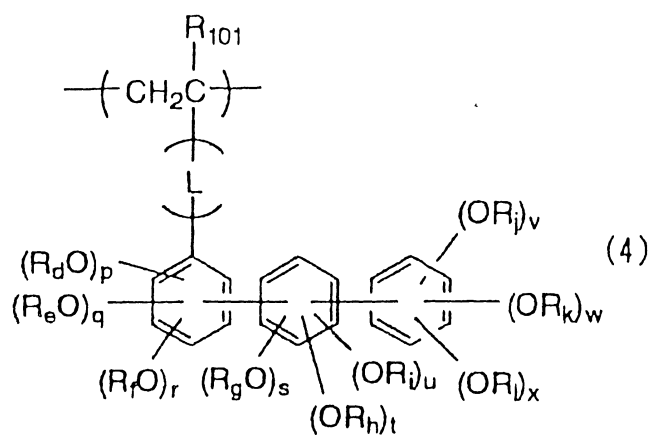
其中， $N\pi$ 係表示 π 電子總數， N_{one} 係表示作為取代基之碳數 1～12 之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、或羥基之非共有電子對的總電子數，2 個以上相鄰的烷氧基或羥基互相鍵結以形成 5 碳數以上之環構造，

六、申請專利範圍

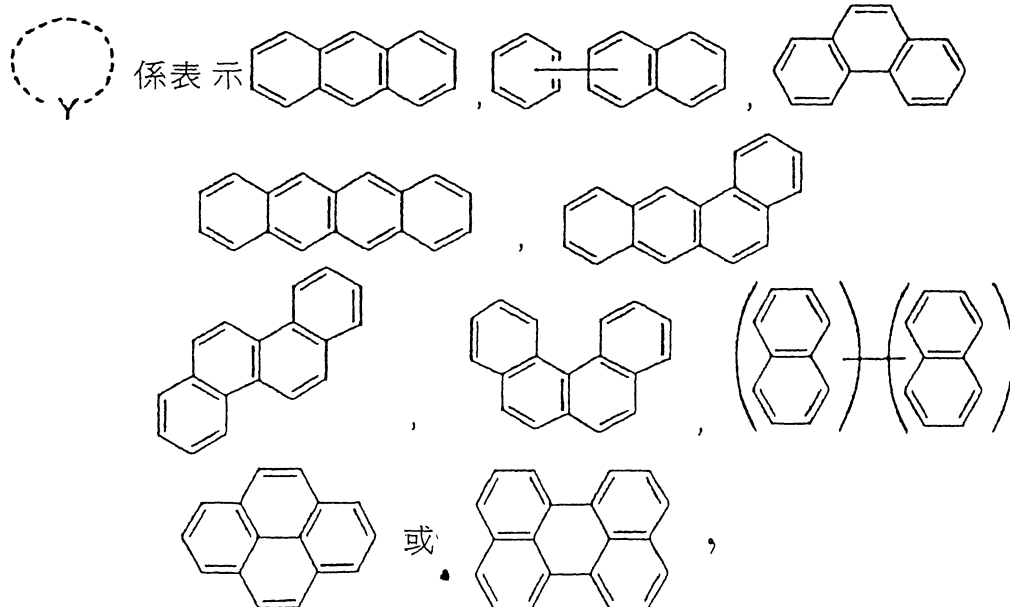
鹼可溶性樹脂係具有至少一種以下述一般式(1)~(5)所示之重覆單位作為構成成分。



六、申請專利範圍



其中，



R₁₀₁ 係表示氫原子或甲基，L 係表示二價連結基，

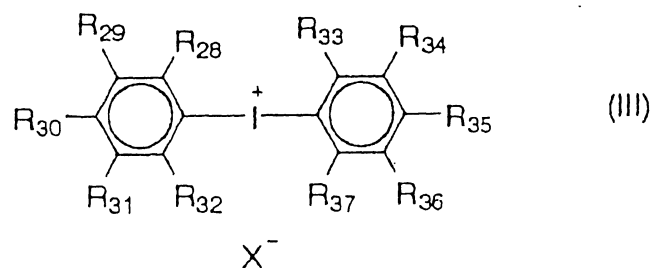
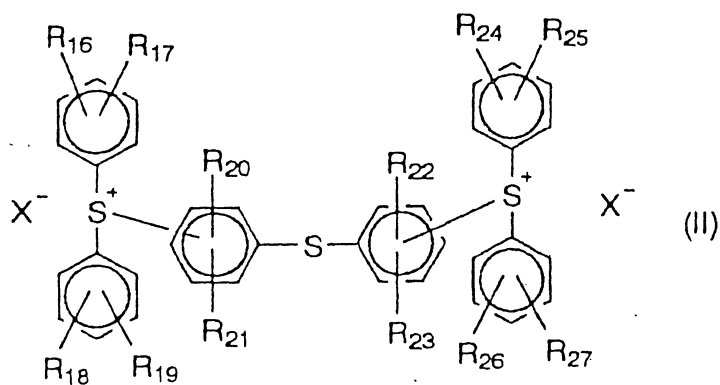
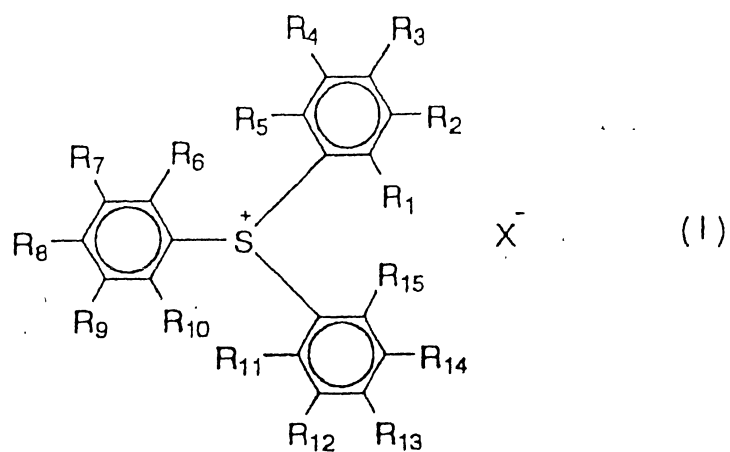
六、申請專利範圍

Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg、Rh、Ri、Rj、Rk、Rl 係各表示獨立的碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、或氫原子，而且，此等可相互鍵結形成碳數 24 以下之 5 碳以上之環，l、m、n、p、q、r、s、t、u、v、w、x 係表示 0-3 之整數、可滿足 $l+m+n=2,3$ 、 $p+q+r=0,1,2,3$ 、 $s+t+u=0,1,2,3$ 、 $v+w+x=0,1,2,3$ ），

該芳香環可更被飽和烷基所取代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中藉由酸交聯的交聯劑係為在分子內具有 1~6 個之苯酚衍生物，分子量為 1,500 以下、以分子內全體而言具有 2 個以上羥基甲基及/或烷氧基甲基、且其中鍵結於苯環原子團上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中鹼可溶性樹脂之分子量分布為 1.0~1.5。
4. 如申請專利範圍第 1 項之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中以電子線或 X 線產生酸之化合物係為下述一般式(I)~一般式(III)所示之化合物，

六、申請專利範圍



其中， $R_1 \sim R_{37}$ 係表示相同或不同的氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$ ， R_{38} 係表示直鏈狀、支

六、申請專利範圍

鏈狀或環狀烷基或芳基，而且， $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 或 $R_{28} \sim R_{37}$ 中可 2 個以上鍵結形成含有 1 種或 2 種以上選自單鍵、碳、氧、硫、及氮之環，

X 係表示至少具有一種選自

至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、

至少一個以氟取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、

至少一個以氟取代的醯基、

至少一個以氟取代的醯氧基、

至少一個以氟取代的磺基、

至少一個以氟取代的磺氧基、

至少一個以氟取代的磺基胺基、

至少一個以氟取代的芳基、

至少一個以氟取代的芳烷基、及

至少一個以氟取代的烷氧羰基、

之苯磺酸、萘磺酸、蒽磺酸之陰離子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之電子線或 X 線 用化學放大系負型阻體組成物，其更含有含氟及／或矽之界面活性劑。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之電子線或 X 線用化學放大系負型阻體組成物，其中含有作為溶劑之丙二醇單甲醚乙酸酯。