I380979

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I380979B1**

(45)公告日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098108585 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C07C69/54 (2006.01)* *C08F20/28 (2006.01)*

G03F7/004 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2008/03/18 日本 2008-069020

(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：金生剛 KINSHO, TAKESHI (JP) ；大橋正樹 OHASHI, MASAKI (JP) ；長谷川幸士 HASEGAWA, KOJI (JP) ；渡邊武 WATANABE, TAKERU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201027256A JP 2004-219822A

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 0 頁

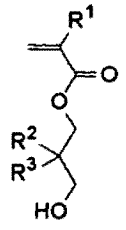
(54)名稱

具有羥基之單體、高分子化合物、光阻材料及圖型之形成方法

HYDROXYL-CONTAINING MONOMER, POLYMER, RESIST COMPOSITION, AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

本發明的解決手段係提供下述一般式(1)所表示的具有羥基之單體。



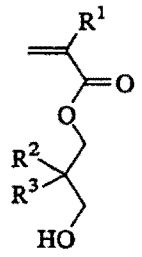
(1)

(R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2 、R^3 各自獨立地為碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2 、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。)

本發明之具有羥基之單體，適合作為功能性材料的原料等，特別對於波長 500nm 以下、特別是波長 300nm 以下的放射線具有優異的透明性，因為酸擴散控制效果優異，故非常適合作為用於製造解析性優良的感放射線光阻材料的基質樹脂之單體，此外，本發明的高分子化合物適合作為感放射線光阻材料的基質樹脂。

A hydroxyl-containing monomer of formula (1) is provided wherein R^1 is H, F, methyl or trifluoromethyl, R^2 and R^3 are monovalent C_1 -C_{15} hydrocarbon groups, or R^2 and R^3 may form an aliphatic ring. The monomers are useful for the synthesis of polymers which have high transparency to radiation of

up to 500 nm and the effect of controlling acid diffusion so that the polymers may be used as a base resin to formulate radiation-sensitive resist compositions having a high resolution.



(1)

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98108585

※申請日：98 年 03 月 17 日　　※IPC 分類：C07C69/54、(2006.01)
C08F20/28、(2006.01)
G03F7/004、(2006.01)
H01L21/027 (2006.01)

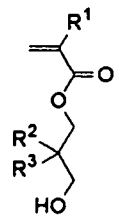
一、發明名稱：（中文／英文）

具有羥基之單體、高分子化合物、光阻材料及圖型之形成方法

Hydroxyl-containing monomer, polymer, resist composition, and patterning process

二、中文發明摘要：

本發明的解決手段係提供下述一般式(1)所表示的具有羥基之單體。



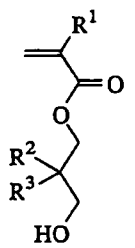
(1)

(R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、R^3 各自獨立地爲碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。)

本發明之具有羥基之單體，適合作爲功能性材料的原料等，特別對於波長 500nm 以下、特別是波長 300nm 以下的放射線具有優異的透明性，因爲酸擴散控制效果優異，故非常適合作爲用於製造解析性優良的感放射線光阻材料的基質樹脂之單體，此外，本發明的高分子化合物適合作爲感放射線光阻材料的基質樹脂。

三、英文發明摘要：

A hydroxyl-containing monomer of formula (1) is provided wherein R^1 is H, F, methyl or trifluoromethyl, R^2 and R^3 are monovalent C_1-C_{15} hydrocarbon groups, or R^2 and R^3 may form an aliphatic ring. The monomers are useful for the synthesis of polymers which have high transparency to radiation of up to 500 nm and the effect of controlling acid diffusion so that the polymers may be used as a base resin to formulate radiation-sensitive resist compositions having a high resolution.



(1)

四、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合作爲功能性材料的原料等之具有羥基之單體(單體，亦即聚合性化合物)。此具有羥基之單體，係對於波長 500nm 以下，特別是波長 300nm 以下的放射線，例如對於 KrF 雷射光、ArF 雷射光、F_2 雷射光具有優異的透明性，且非常適合作爲用於製造顯影特性優異的感放射線光阻材料的基質樹脂之聚合物(polymer)的原料單體。

而且，本發明係關於具有由此具有羥基之單體所衍生的重複單元之聚合物(高分子化合物)、含有此高分子化合物之光致抗蝕材料、及使用此光致抗蝕材料之圖型之形成方法。

【先前技術】

近年，隨著 LSI 的高集積化與高速度化，而要求圖型規則(pattern rule)的微細化中，以遠紫外線微影術作爲次世代的微細加工技術，被視爲有希望的作法。其中又以 KrF 雷射光、ArF 雷射光、F_2 雷射光作爲光源之光微影術，對於 0.3μm 以下的超微細加工而言爲不可或缺的技術這點被渴望實現。作爲此等光阻材料的基質樹脂，係使用各種鹼可溶性樹脂。

作爲 KrF 光阻材料的基質樹脂，聚羥基苯乙烯樹脂已達到事實上的標準。ArF 光阻材料用基質樹脂，係檢討了

使用羧基作爲鹼可溶性基之聚(甲基)丙烯酸酯樹脂或使用降冰片烯等之脂肪族環狀烯烴作爲聚合單元之樹脂，此等之中，由聚合的容易度而言，以提供聚(甲基)丙烯酸酯較爲實用。

聚(甲基)丙烯酸酯，提議專利文獻 1：特開平 9-90637 號公報中所列舉之作爲具有酸不安定基的重複單元之甲基金剛烷基(甲基)丙烯酸酯與作爲具有密著性基的重複單元之具有內酯環之(甲基)丙烯酸酯的組合。此外，專利文獻 2：特開 2000-327633 號公報中介紹具有烷基雙環[2.2.1]庚醇型三級烷基的外向異構物之酸不安定基。此物因爲酸脫離性高、於酸脫離的活性化能量低，故可得到高解析性與低曝光後烘烤(PEB)依賴性。而且，作爲經強化蝕刻耐性之密著性基，提議專利文獻 3：特開 2000-26446 號公報、專利文獻 4：特開 2000-159758 號公報所列舉之具有降冰片烷內酯或氧雜降冰片烷內酯之(甲基)丙烯酸酯單元。經由此等檢討，ArF 光阻的解析性被大幅地提昇。此外，專利文獻 5：特開 2003-113213 號公報，係除了酸不安定基單元、內酯單元之外，再加上作爲控制經由曝光而由光酸產生劑所產生的酸於光阻膜中擴散的單元之 3-羥基-1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯等具有羥基的重複單元之三元聚合物，亦實用於作爲光阻材料的基質樹脂。

光阻膜中的酸擴散的控制，爲了維持各種的製程範圍(process margin)、特別是曝光極限(EL)或光罩誤差增強係數(MEEF)，實現高解析光阻，爲不可或缺，但 3-羥基-1-

金剛烷基(甲基)丙烯酸酯，亦有引起光阻的低感度化或膨潤過多所造成的圖型倒塌等之困難點，故希望尋找新的酸擴散控制單元。

[專利文獻 1]特開平 9-90637 號公報

[專利文獻 2]特開 2000-327633 號公報

[專利文獻 3]特開 2000-26446 號公報

[專利文獻 4]特開 2000-159758 號公報

[專利文獻 5]特開 2003-113213 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明係鑑於上述事情而完成者，於以 ArF 準分子雷射光等之高能量線作爲光源的光微影術中，爲了控制酸擴散、實現高解析性且製程範圍大的光阻材料，其目的在於提供適合作爲基質樹脂用的單體之具有羥基之單體、由此具有羥基之單體所得到的高分子化合物、含有此高分子化合物作爲基質樹脂之光阻材料及使用此光阻材料之圖型之形成方法。

[用以解決課題之手段]

本發明者等人爲了達成上述目的，經過重複精心研究的結果，得知下述一般式(1)所表示的具有羥基之單體可輕易的製造，而且使用由此具有羥基之單體所得到的高分子化合物作爲基質樹脂之光阻材料具有優異的酸擴散控制

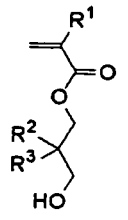
效果，此高分子化合物作爲光阻材料，對於精密的微細加工極爲有效。

亦即，本發明係提供下述的具有羥基之單體、高分子化合物、光阻材料及圖型之形成方法。

請求項 1：

一種下述一般式(1)所表示的具有羥基之單體。

【化 1】



(1)

(式中，R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、R^3 各自獨立地爲碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。)

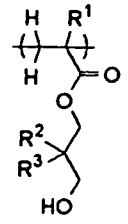
請求項 2：

如請求項 1 中所記載之具有羥基之單體，其係一般式(1)中，R^2、R^3 與此等所鍵結的碳原子所形成的脂肪族烴環爲架橋烴環。

請求項 3：

一種高分子化合物，其特徵係含有下述一般式(1a)所表示的由請求項 1 或 2 所記載之具有羥基之單體所得到的重複單元。

【化2】



(1a)

(式中，R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、R^3 各自獨立地爲碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。)

請求項 4：

一種光阻材料，其特徵係含有請求項 3 所記載之高分子化合物作爲基質樹脂。

請求項 5：

一種圖型之形成方法，其特徵係包含將請求項 4 所記載之光阻材料塗佈於基板上之步驟、與加熱處理後介由光罩而以高能量線或電子線進行曝光之步驟、與必要時於加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

[發明的效果]

本發明之具有羥基之單體，適合作爲功能性材料的原料等，特別對於波長 500nm 以下、特別是波長 300nm 以下的放射線具有優異的透明性，因爲酸擴散控制效果優異，故非常適合作爲用於製造解析性優良的感放射線光阻材料的基質樹脂之單體，此外，本發明的高分子化合物適

合作爲感放射線光阻材料的基質樹脂。

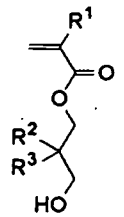
[實施發明之最佳形態]

以下，詳細地說明本發明。

再者，以下的化學式中，係具有化學構造上可存在鏡像異構物(Enantiomer)或非鏡像異構物(Diastereomer)者，但在未特別的記載下，任何情況各化學式皆表示代表此等立體異構物的全部。此外，此等立體異構物可單獨使用，亦可以混合物使用。

本發明之具有羥基之單體，係下述一般式(1)所表示者。

【化3】



(1)

(式中，R^1表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、R^3各自獨立地爲碳數1~15，特別是1~8的直鏈狀、支鏈狀或環狀的1價烴基，或，R^2、R^3可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環。)

R^2、R^3具體而言，可列舉各自獨立地爲甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸

基、環丙基、環丁基、環戊基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、甲基環己基甲基、乙基環己基甲基、乙基環己基乙基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[2.2.1]庚基甲基、雙環[2.2.1]庚基乙基、雙環[2.2.1]庚基丁基、甲基雙環[2.2.1]庚基甲基、乙基雙環[2.2.1]庚基甲基、乙基雙環[2.2.1]庚基乙基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[2.2.2]辛基甲基、雙環[2.2.2]辛基乙基、雙環[2.2.2]辛基丁基、甲基雙環[2.2.2]辛基甲基、乙基雙環[2.2.2]辛基甲基、乙基雙環[2.2.2]辛基乙基、三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基、三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基甲基、三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基乙基、三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基丁基、甲基三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基甲基、乙基三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基甲基、乙基三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸基乙基、金剛烷基、金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、金剛烷基丁基、甲基金剛烷基甲基、乙基金剛烷基甲基、乙基金剛烷基乙基、四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基、四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基甲基、四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基乙基、四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基丁基、四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基甲基、乙基四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基甲基、乙基四環[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]十二烷基乙基、苯基、甲苯基、萘基等的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基。此外，此等之基中亦可含有不飽和鍵結。此等 1 價烴基中，以甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基較佳。

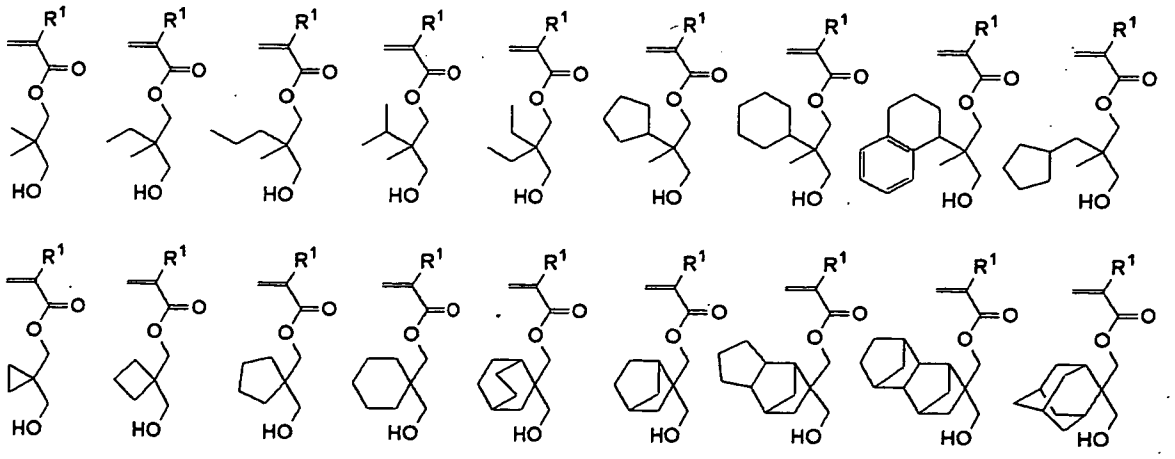
R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起

98年10月3日修正替換頁(本)

形成脂肪族烴環，此時的脂肪族烴環，可列舉環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、金剛烷、四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二烷等之碳數 3~12 的脂環式烴，可爲含有此等縮合環，此等脂環式烴的氫原子的一部分亦可被直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基取代，此外，此等基中亦可含有不飽和鍵結。此等脂肪族烴環之中，以環戊烷、環己烷、雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、金剛烷等較佳，而且此等之中，又以雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、金剛烷等之架橋烴環爲特別佳。

本發明的具有羥基之單體，更具體而言可列舉以下者，但不限定於此等。

【化4】

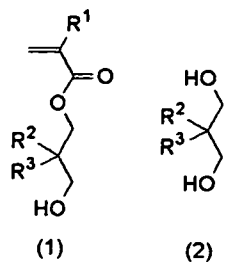


(式中，R^1與上述相同。)

敘述關於本發明的一般式(1)所表示的具有羥基之單體的製造方法。本發明的一般式(1)所表示的具有羥基之

單體，可藉由下述一般式(2)所表示的二醇化合物的醯基化(單醯基化)而製造。

【化5】

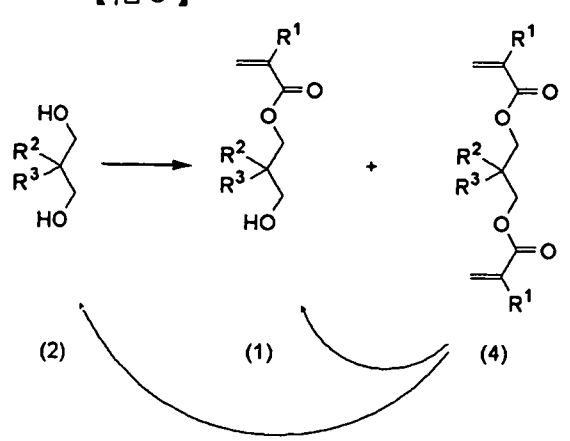


(1) (2)

(式中，R^1、R^2、R^3與上述相同。)

二醇化合物(2)的醯基化反應中，因爲可能產生(2)的二個羥基的雙方被醯基化之下述一般式(4)所表示的二酯化合物之副產物，故以藉由控制所使用的試藥的使用量或反應條件而使目的物(1)的比例變大之方式實施較佳，可藉由使產生的二酯化合物(4)副產物藉由水解等方法回復到原料的二醇化合物(2)後重複利用，或，藉由部分水解而產生目的物(1)。此外，亦可使用保護基僅預先保護羥基中的一個後，醯基化而使所得到的保護基進行脫保護，產生目的物(1)。

【化6】



(式中，R^1、R^2、R^3與上述相同。)

醯基化反應，適合使用習知之酯的製造方法，例如與醯基化劑的反應、與羧酸的反應、酯交換反應。使用醯基化劑之反應，較佳係於由二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯等之氯系溶劑類、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、枯烯等之烴類、二丁基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚類、乙腈等之腈類、丙酮、2-丁酮等之酮類、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯等之酯類、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碸、六甲基磷醯三胺等之非質子性極性溶劑類所選出之單獨或混合 2 種類以上的溶劑中，順序或同時加入原料的二醇化合物(2)、與丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯、丙烯醯溴、甲基丙烯醯溴、α-三氟甲基丙烯醯氯等之醯鹵化物，或，丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、α-三氟甲基丙烯酸酐、丙烯酸三氟乙酸混合酸酐、甲基丙烯酸三氟乙酸混合酸酐、α-三氟甲基丙烯酸三氟乙酸混合酸酐、丙烯酸三甲基乙酸混合酸酐、甲基丙烯酸三甲基乙酸混合酸酐、α-三氟甲基丙烯酸三甲基乙酸混合酸酐、丙烯酸 p-硝基苯甲酸混合酸酐、甲基丙烯酸 p-硝基苯甲酸混合酸酐、丙烯酸乙酯碳酸混合酸酐、甲基丙烯酸乙酯碳酸混合酸酐、丙烯酸 p-硝基苯酯、甲基丙烯酸 p-硝基苯酯、α-三氟甲基丙烯酸 p-硝基苯酯等之酸酐等的醯基化劑與三乙基胺、二異丙基乙基胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、4-二甲基胺基吡啶等之鹼類後使其反應。使用酸酐等的醯基化劑之反應，取代鹼而可在由鹽酸、溴化

氫酸、硫酸、硝酸等之無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲烷磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸等之有機酸類所選出的酸觸媒下進行反應。依醯基化反應溫度所使用的醯基化劑的種類或反應條件，可選擇適當的反應溫度，但一般而言-50℃至溶劑的沸點左右較佳，-20℃至室溫左右爲更佳。醯基化劑的使用量，與構造有相關性，但相對於二醇化合物(2)1莫耳爲1~40莫耳，較佳爲1~5莫耳的範圍。與羧酸的反應，係對應之羧酸，亦即丙烯酸、甲基丙烯酸、α-三氟甲基丙烯酸的任一者與原料的二醇化合物(2)的脫水反應，一般而言在酸觸媒下進行。羧酸的使用量，與構造有相關性，但相對於二醇化合物(2)1莫耳爲1~40莫耳，較佳爲1~5莫耳的範圍。作爲酸觸媒之例，可列舉鹽酸、溴化氫酸、硫酸、硝酸等之無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲烷磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸等之有機酸類，此等可單獨或混合後使用。酸觸媒的使用量，相對於二醇化合物(2)1莫耳爲0.001~1莫耳，較佳爲0.01~0.05莫耳的觸媒量。作爲溶劑可列舉與上述酯化劑的反應所列舉者相同者，但一般而言-50℃至溶劑的沸點左右較佳。使用含有己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、枯烯等的烴類之溶劑，一邊藉由共沸所產生的水而去除到系統外，一邊進行反應亦可。此時，可於常壓以溶劑的沸點一邊迴流一邊蒸餾去除水，亦可於減壓下以低於沸點的溫度進行水的蒸餾去除。酯交換反應，使對應之羧酸的酯，亦即丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、α-三氟甲基丙烯酸酯的任一者與原料的二

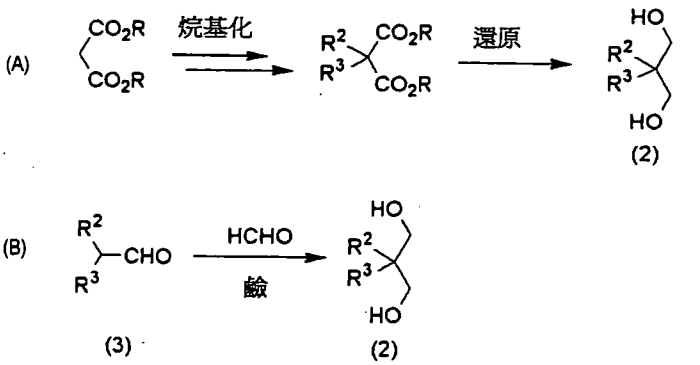
醇化合物(2)在觸媒存在下進行反應，藉由去除所產生的醇而實施。作爲所使用的羧酸酯，以第一級烷基酯較佳，特別是以甲基酯、乙基酯、n-丙基酯由價格、反應的進行容易度等之觀點而言較佳。羧酸酯的使用量，與構造有相關性，但相對於二醇化合物(2)1 莫耳爲 1~40 莫耳，較佳爲 1~5 莫耳的範圍。作爲觸媒，可列舉鹽酸、溴化氫酸、硫酸、硝酸等之無機酸類、草酸、三氟乙酸、甲烷磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸等之有機酸類、甲醇鈉、乙醇鈉、t-丁醇鉀、4-二甲基胺基吡啶等之鹼類、氫氰酸鈉(hydrocyanic acid)、氫氰酸鉀、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸鈣、乙酸錫、乙酸鋁、乙醯乙酸鋁、氧化鋁等之鹽類、三氯化鋁、乙醇鋁、異丙醇鋁、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氯化錫、四溴化錫、二氯化二丁基錫、二丁基二甲醇錫、二丁基甲醇錫、四氯化鈦、四溴化鈦、鈦(IV)甲氧化物、乙醇鈦(IV)、異丙醇鈦(IV)、氧化鈦(IV)等之路易斯酸類，此等單獨或混合後使用。酸觸媒的使用量，相對於二醇化合物(2)1 莫耳爲 0.001~20 莫耳，較佳爲 0.01~0.05 莫耳的觸媒量。反應可於無溶劑(亦可使用反應試藥之羧酸酯本身作爲溶劑)下進行，因爲不需要多餘的濃縮·溶劑回收等之操作而較佳，但是爲了防止目的物或反應試藥的聚合等之目的，亦可輔助性地使用溶劑。此場合，作爲溶劑，較佳爲己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、枯烯等之烴類、二丁基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚類單獨或混合使

98年10月30日修正替換頁(本)

用。反應溫度可依所使用的羧酸酯的種類或反應條件而選擇適當的反應溫度，但通常於加熱下進行，於酯交換反應所產生的低沸點的醇，亦即甲醇、乙醇、1-丙醇等之沸點附近進行反應，一邊蒸餾去除所產生的醇一邊進行，可賦予好的結果。亦可於減壓下以低於沸點的溫度進行醇的蒸餾去除。

成爲上述醯基化的原料之二醇化合物(2)無法以商業手段取得時，可以各種的方法合成，但可列舉例如(A)還原 2,2-二取代丙二酸或其酯之方法、(B)使下述一般式(3)所表示的醛化合物在鹼的存在下與甲醛進行反應(Tollens反應)之方法。(A)方法因爲可導入各種的烷基作爲 R^2、R^3 而較佳，(B)方法在可取得對應的醛化合物或可輕易地由其他衍生物衍生時爲有效的方法，此外，R^2、R^3 互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起所形成的脂肪族烴環爲架橋烴環時特別佳。

【化7】



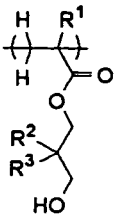
(式中，R^2、R^3 與上述相同；R表示烷基或氫原子。)

本發明的單體及合成中間體必要時可依照蒸餾、晶

析、再結晶、層析法等之常法進行純化後使用。

接著，敘述本發明之具有羥基之單體的設計思想(Design concept)。本發明之具有羥基之單體係作爲後述之高分子化合物的重複單元(1a)使用，此外此高分子化合物係作爲後述之感放射線光阻材料的基質樹脂使用。

【化8】



(1a)

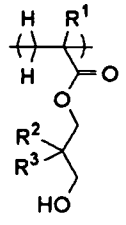
(式中，R^1、R^2、R^3與上述相同。)

相對於光阻中經由曝光由光酸產生劑所產生的酸的質子(H^+)，游離的羥基係藉由與氧原子上的孤電子對(Lone Pair)的相互作用而具有親和性(Affinity)，認爲因此而發現酸擴散抑制功能。本發明的重複單元(1a)中，羥基所鍵結的碳原子(α-碳)之相鄰的碳原子(β-碳)，經 R^2 與 R^3 的取代而成爲四級碳。因爲此β-碳上不存在氫原子(β-氫)，故不可能因爲水的脫離而失去羥基。此外，此β-碳由連結於聚合主鏈之酯而言時，因爲還是爲β-碳，不可能引起經由酸觸媒脫離反應所造成的羧酸生成。因此，認爲無損於對質子於聚合物基體中的移動產生影響的作用，此外，認爲因爲羥基的位置與聚合主鏈僅距離一定的距離，故具有適度的可動性(Mobility)。

此外，β-碳上的取代基 R^2 與 R^3，能有各種的選擇，分子設計的自由度高。藉由適當選擇取代基 R^2 與 R^3，可使分子的可動性·碳密度·聚合物的熱的性質(例如玻璃轉化點 Tg)·聚合反應性等之性質最適化，可調整作爲光阻之各種性能，例如曝光極限(EL)·光罩誤差增強係數(MEEF)·焦點深度(DOF)·蝕刻耐性等。當此等諸性能的最適化，除了本發明的重複單元之外，與被共聚合的各種重複單元(共聚用單體)的種類或組合亦有極有的相關性，特別是 R^2、R^3 互相鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環較佳，而且 R^2、R^3 與此等所鍵結的碳原子所形成的脂肪族烴環爲交聯烴環特別佳。

本發明的高分子化合物，其特徵係含有由下述一般式(1a)所表示的單體所得到的重複單元之高分子化合物。

【化9】

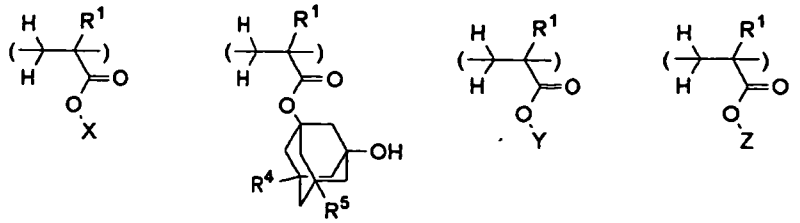


(1a)

(式中，R^1、R^2、R^3 與上述相同。)

此外，本發明的高分子化合物，除了上述一般式(1a)所表示的化合物的重複單元之外，可含有至少 1 種以上下述一般式(5a)~(8a)所表示的重複單元。

【化１０】

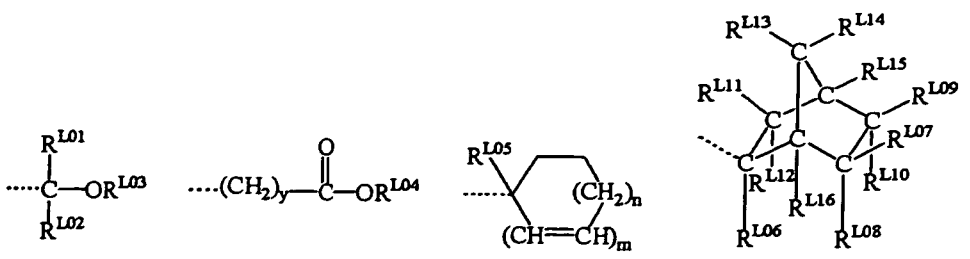


(5a)　(6a)　(7a)　(8a)

(式中，R^1 與上述相同；R^4 及 R^5 各自獨立地表示氫原子或羥基；X 表示酸不安定基；Y 表示具有內酯構造的取代基；Z 表示氫原子、碳數 1~15 的氟烷基或碳數 1~15 的氟醇含有取代基。)

含有上述一般式(5a)所表示的重複單元之聚合物，係提供藉由酸的作用進行分解而產生羧酸，成爲鹼可溶性之聚合物。作爲酸不安定基 X，可使用各種物質，但具體而言可列舉下述一般式(L1)~(L4)所表示的基、碳數 4～20，較佳爲 4～15 的三級烷基、各烷基各自爲碳數 1～6 的三烷基矽烷基、碳數 4～20 的氧代烷基等。

【化１１】

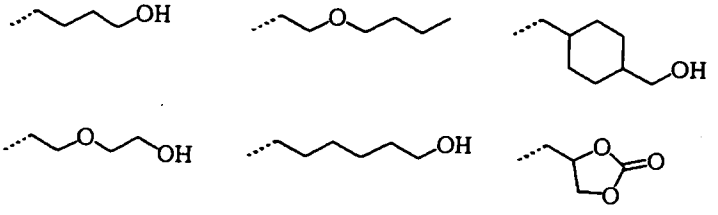


(L1)　(L2)　(L3)　(L4)

其中，虛線表示鍵結鍵（以下，相同）。式中，R^{L01}、R^{L02} 表示氫原子或碳數 1~18、較佳爲 1~10 的直鏈

狀、支鏈狀或環狀的烷基，具體而言可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、n-辛基、降冰片基、三環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等。R^{L03} 表示碳數 1~18、較佳爲 1~10 的氧原子等之可含雜原子的一價的烴基，可列舉直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、此等氫原子的一部分被羥基、烷氧基、氧代基、胺基、烷基胺基等取代，具體而言可列舉下述的取代烷基等。

【化12】



R^{L01} 與 R^{L02}、R^{L01} 與 R^{L03}、R^{L02} 與 R^{L03} 係可互相鍵結而與此等所鍵結的碳原子或氧原子一起形成環，形成環時，與環的形成有關的 R^{L01}、R^{L02}、R^{L03}，各自表示碳數 1~18、較佳爲 1~10 的直鏈狀或支鏈狀的烷撐基。

R^{L04} 表示碳數 4~20、較佳爲 4~15 的三級烷基、各烷基各爲碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基或上述一般式(L1)所表示的基；三級烷基，具體而言可列舉 tert-丁基、tert-戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(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-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等；三烷基矽烷基，具體而言可列舉三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-tert-丁基矽烷基等；氧代烷基，具體而言可列舉 3-氧代環己基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基(4-methyl-2-oxooxane-4-yl)、5-甲基-2-氧代雜環戊烷-5-基(5-methyl-2-oxooxolan-5-yl)等。y 爲 0~6 的整數。

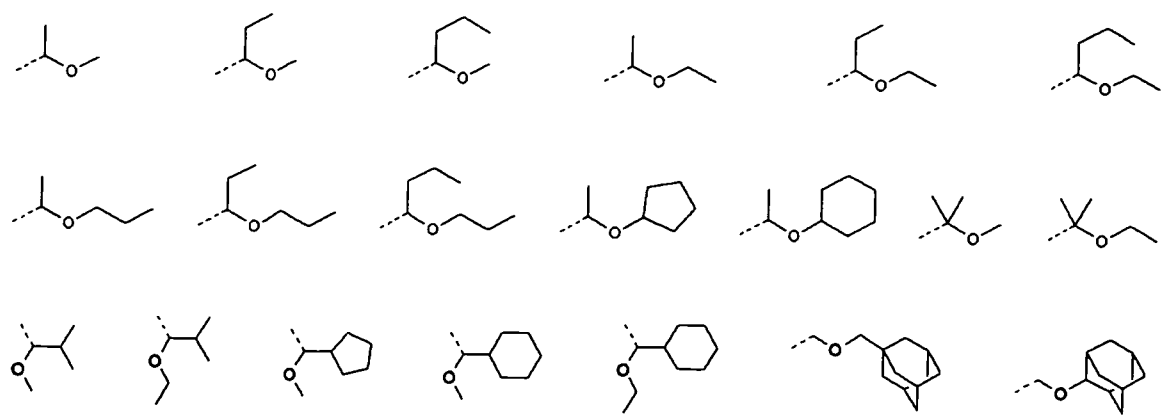
R^{L05}表示碳數 1~8 之可被取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基；可被取代的烷基，具體而言可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、此等的氫原子的一部分被羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、巰基、烷基硫代基、磺基等取代者等；可被取代的芳基，具體而言可列舉苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。式(L3)中，m 爲 0 或 1，n 爲 0、1、2、3 的任一者，符合 2m+n=2 或 3 之數。

R^{L06}表示碳數 1~8 之可被取代的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或碳數 6~20 之可被取代的芳基，具體而言可列舉與 R^{L05} 相同者等。R^{L07}~R^{L16} 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~15 的 1 價的烴基，具體而言可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、環戊

基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、此等的氫原子的一部分被羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、巯基、烷基硫代基、磺基等取代者等。R^{L07}~R^{L16}可互相鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成環(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)時，與環的形成有關的基表示碳數1~15的2價的烴基，具體而言可列舉由上述1價的烴基所例示者去除1個氫原子者等。此外，R^{L07}~R^{L16}係鍵結於鄰接的碳者彼此可不介由任何物質鍵結，而形成雙鍵(例如R^{L07}與R^{L09}、R^{L09}與R^{L15}、R^{L13}與R^{L15}等)。

上述式(L1)所表示的酸不安定基之中直鏈狀或支鏈狀者，具體而言列舉下述之基。

【化13】



上述式(L1)所表示的酸不安定基之中環狀者，具體而言可列舉四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫呋

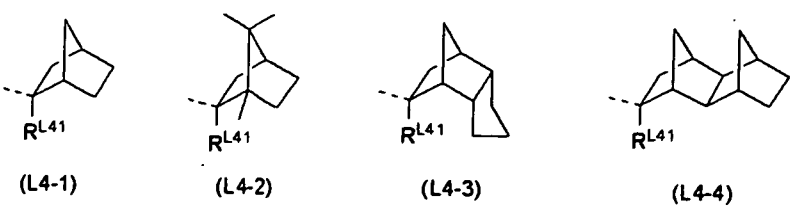
喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基等。

上述式(L2)的酸不安定基，具體而言可列舉tert-丁氧基羰基、tert-丁氧基羰基甲基、tert-戊氧基羰基、tert-戊氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙基氧基羰基、1,1-二乙基丙基氧基羰基甲基、1-乙基環戊基氧基羰基、1-乙基環戊基氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基羰基甲基等。

上述式(L3)的酸不安定基，具體而言可列舉1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-n-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-n-丁基環戊基、1-sec-丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-n-丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上述式(L4)的酸不安定基，下述式(L4-1)~(L4-4)所表示的基爲特別佳。

【化14】



(L4-1) (L4-2) (L4-3) (L4-4)

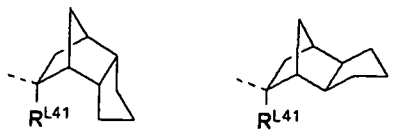
前述一般式(L4-1)~(L4-4)中，虛線表示鍵結位置及鍵結方向。R^{L41}各自獨立地表示碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基等的1價烴基，具體而言可列舉甲基、乙

基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等。

前述一般式(L4-1)~(L4-4)可存在鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)，但前述一般式(L4-1)~(L4-4)，表示代表此等的立體異構物的全部。此外，此等的立體異構物可單獨使用，亦可以混合物使用。

例如前述一般式(L4-3)表示代表由下述一般式(L4-3-1)、(L4-3-2)所表示的基所選出的1種或2種的混合物者。

【化15】



(L4-3-1)　(L4-3-2)

(式中，R^{L41}與上述相同。)

此外，上述一般式(L4-4)表示代表由下述一般式(L4-4-1)~(L4-4-4)所表示的基所選出的1種或2種以上的混合物者。

【化16】



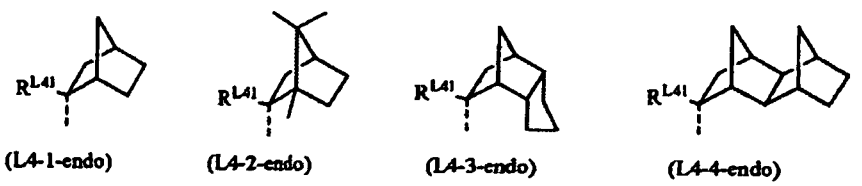
(L4-4-1)　L4-4-2)　(L4-4-3)　(L4-4-4)

(式中，R^{L41}與上述相同。)

上述一般式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)，表示代表此等的鏡像異構物及鏡像異構物混合物者。

再者，藉由(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)及(L4-4-1)~(L4-4-4)的鍵結方向各自相對於雙環[2.2.1]庚烷環而言爲 exo 側，實現了於酸觸媒脫離反應之高反應性(參考特開平 12-336121 號公報)。以此等具有雙環[2.2.1]庚烷骨架之 3 級 exo-烷基作爲取代基之單體的製造中，亦有含有被下述一般式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)所表示的 endo-烷基取代的單體的情況，但爲了實現優良的反應性，exo 比率爲 50%以上較佳，exo 比率爲 80%以上更佳。

【化17】

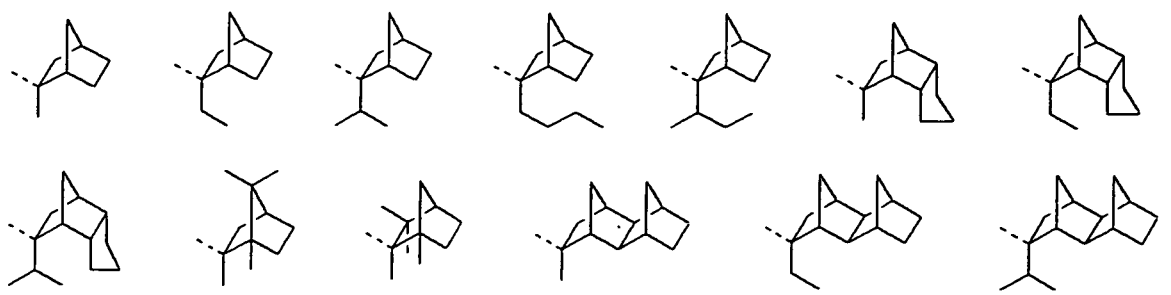


(L4-1-endo) (L4-2-endo) (L4-3-endo) (L4-4-endo)

(式中，R^{L41} 與上述相同。)

作爲上述式(L4)的酸不安定基，具體而言可列舉下述之基。

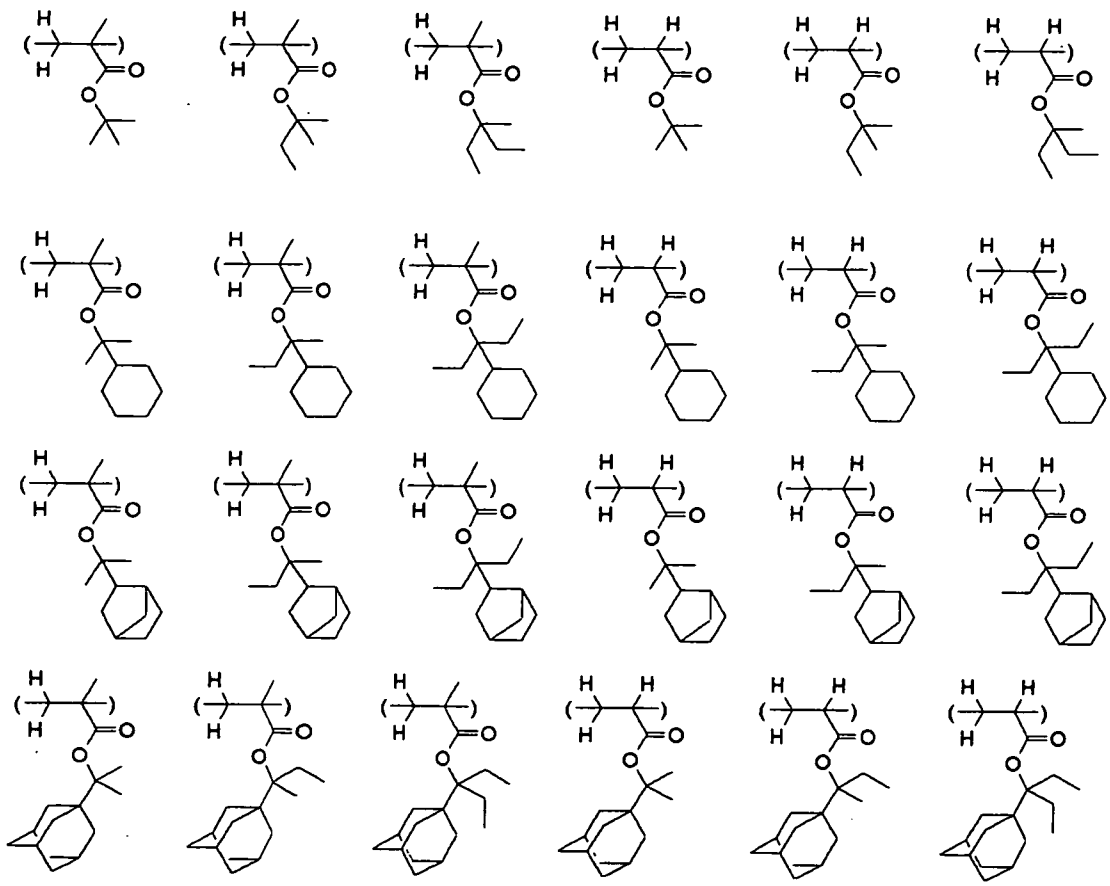
【化18】



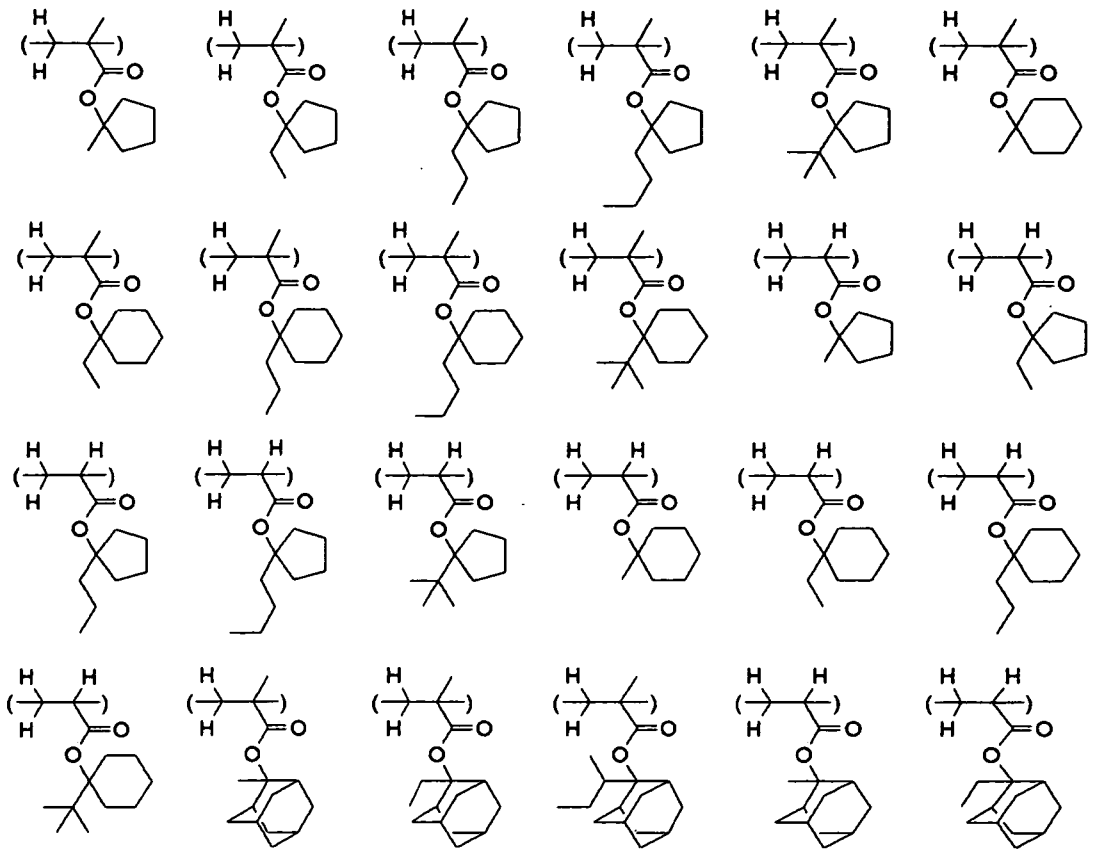
此外，作爲碳數 4~20 的三級烷基、各烷基各爲碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基，具體而言可列舉與 R^{L04} 所列舉者相同者等。

前述一般式(5a)所表示的重複單元，具體而可列舉下述者，但不限定於此等。

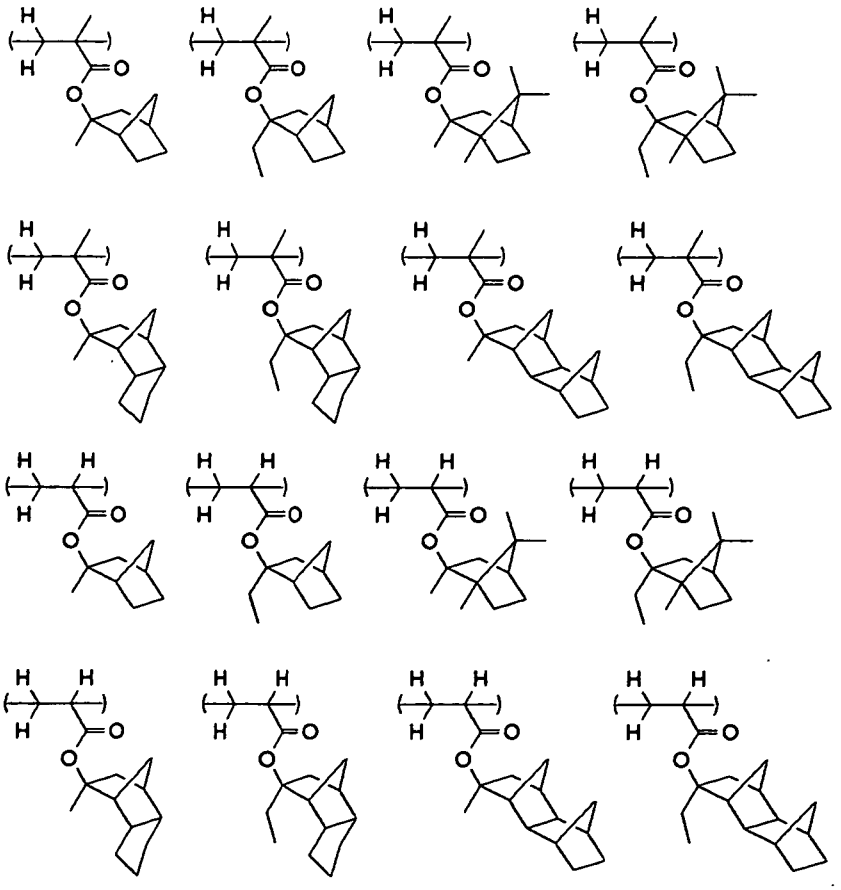
【化１９】



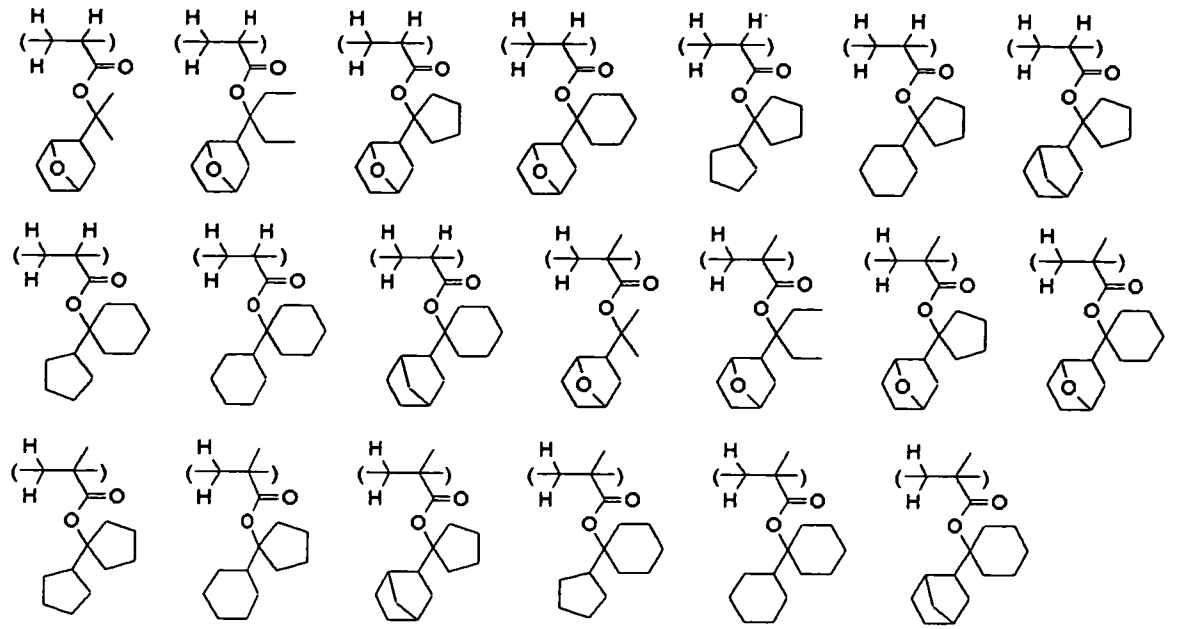
【化２０】



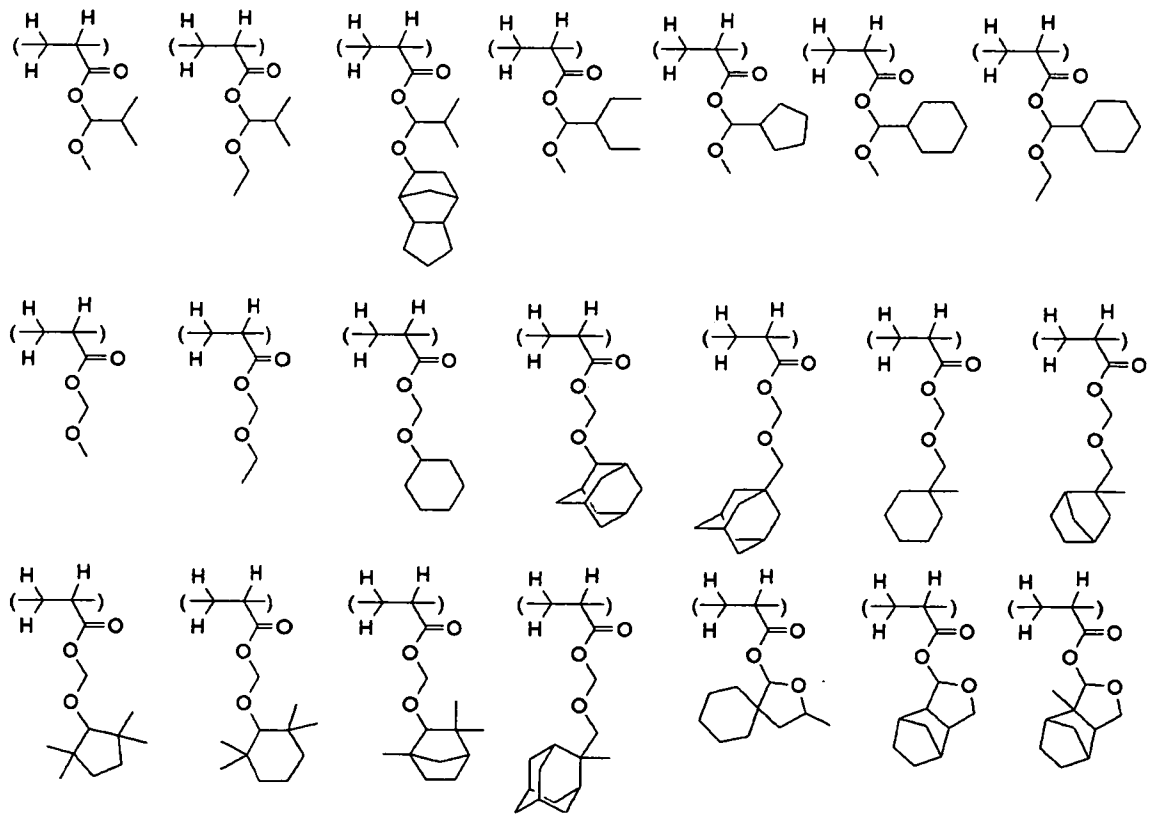
【化２１】



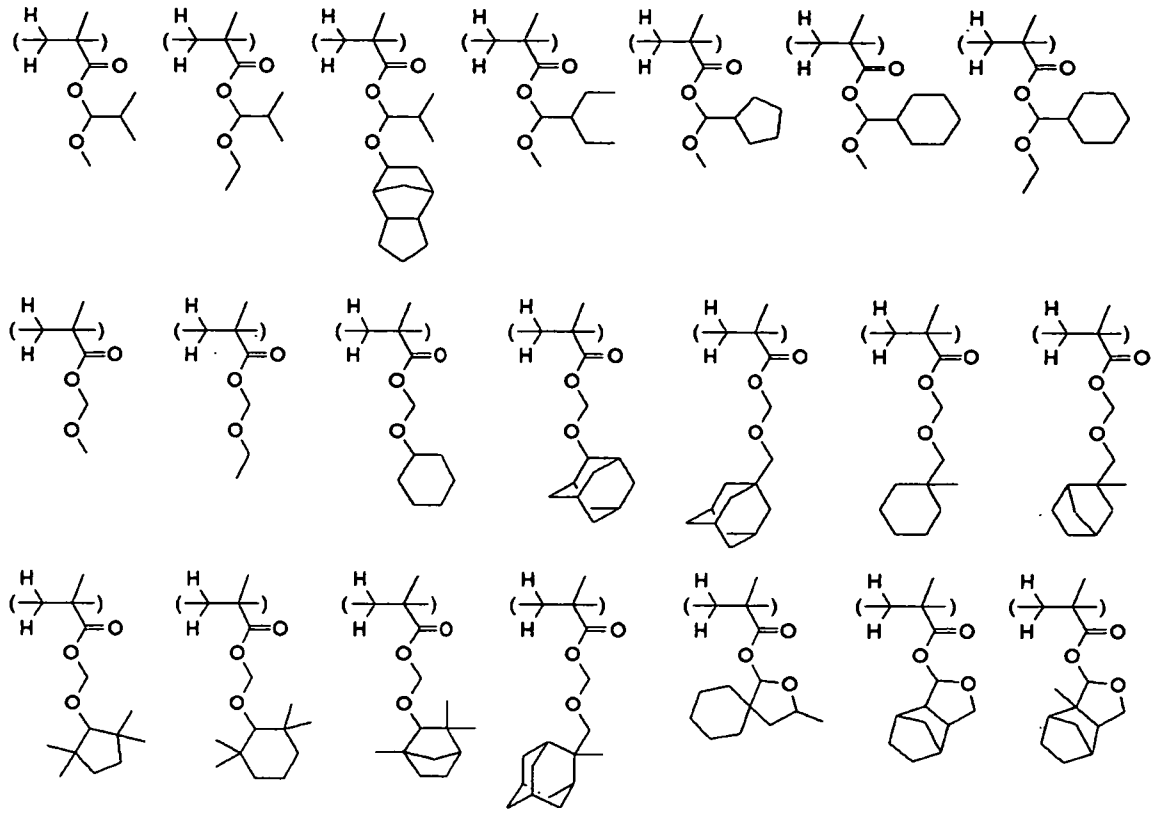
【化２２】



【化２３】

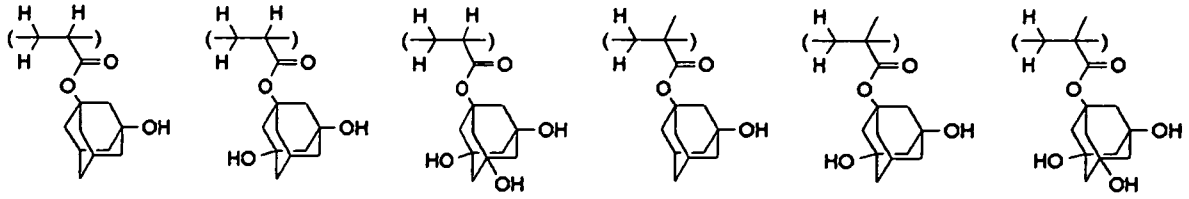


【化２４】



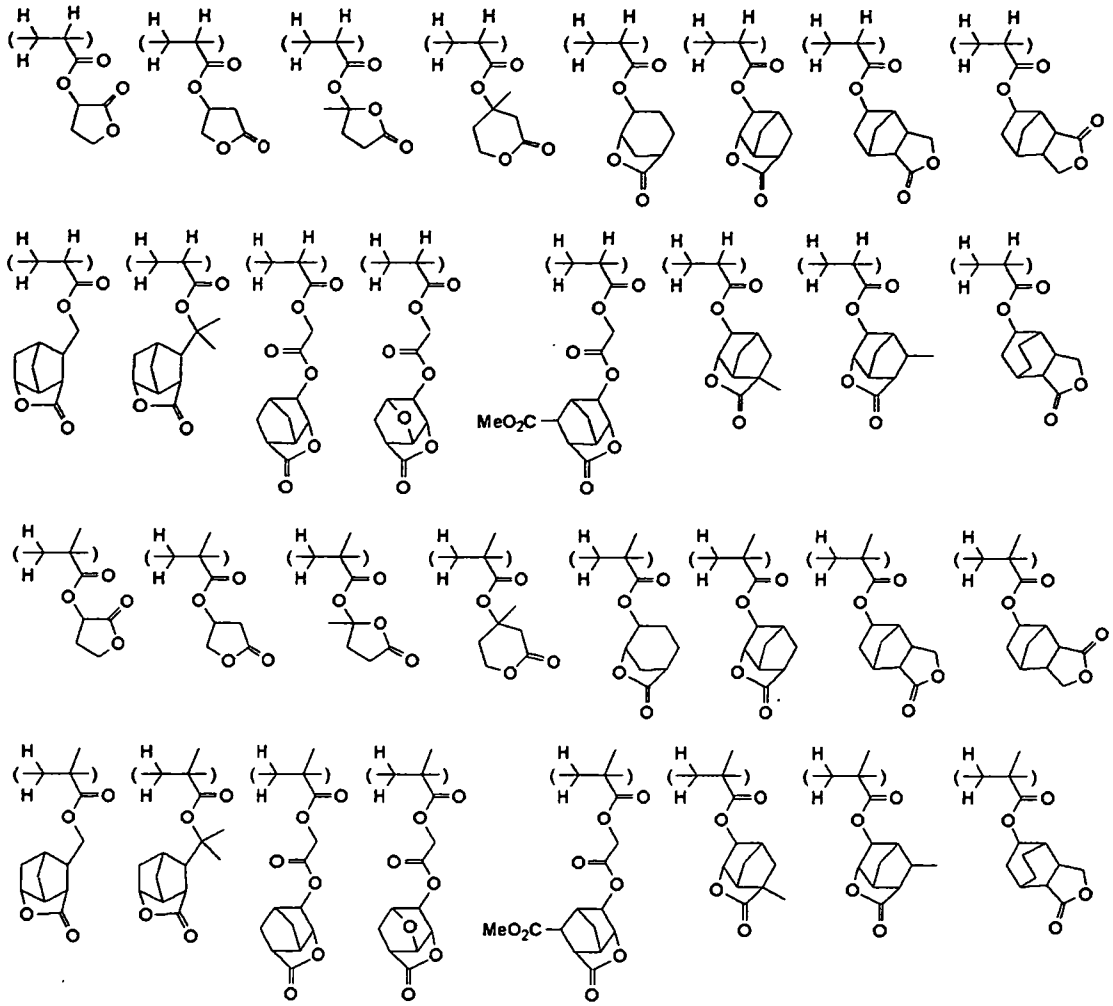
前述一般式(6a)所表示的重複單元，具體而言爲下述者。

【化２５】



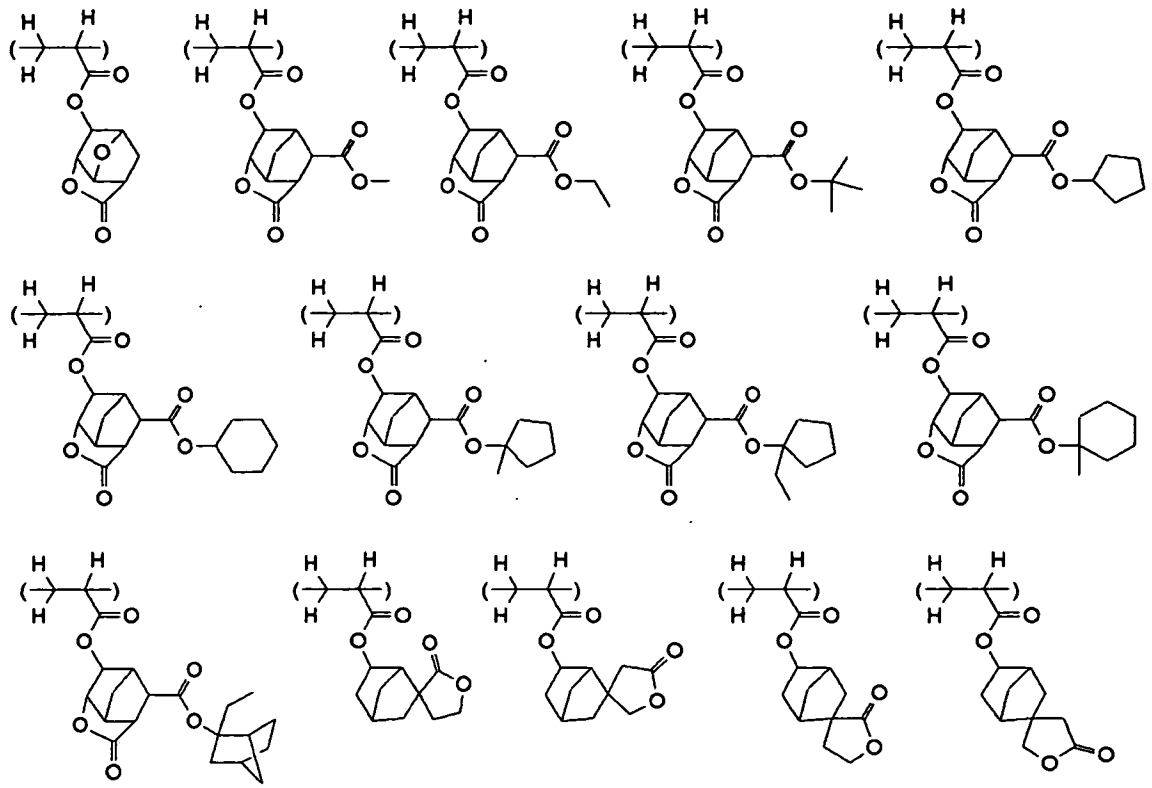
前述一般式(7a)所表示的重複單元，具體而言爲下述者。

【化２６】

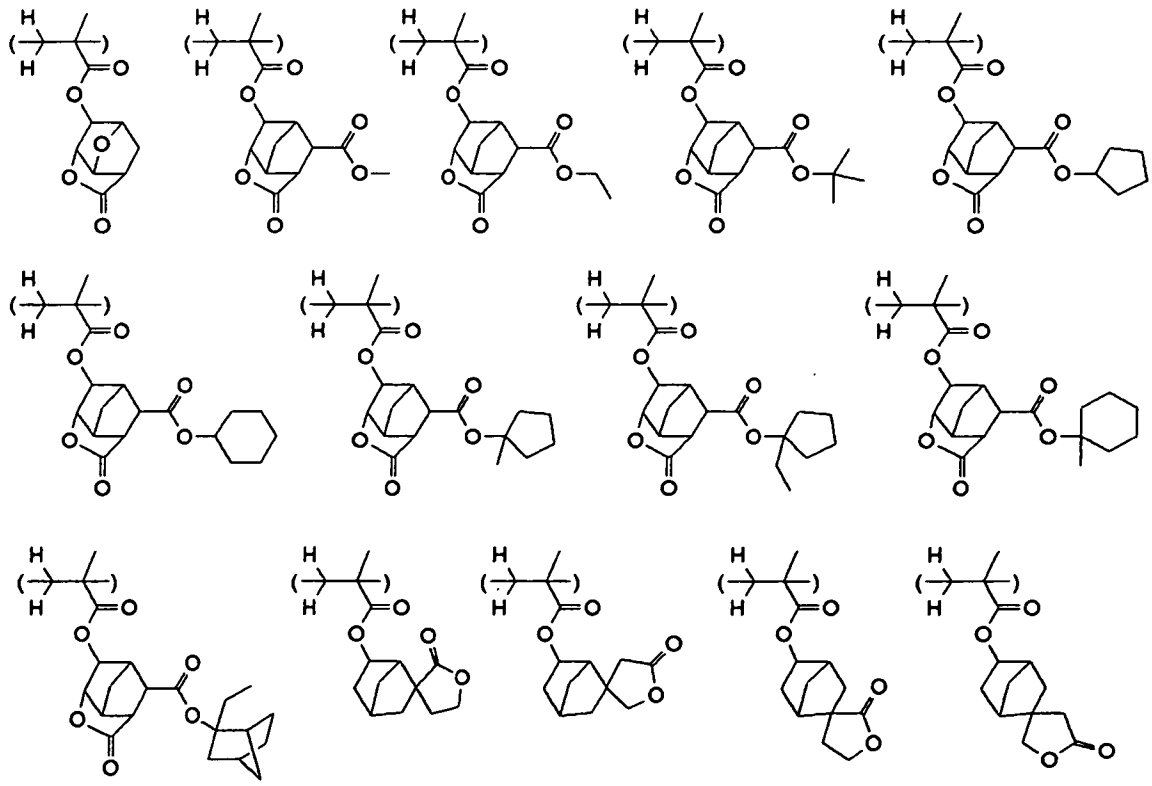


（式中，Ｍｅ表示甲基。）

【化２７】

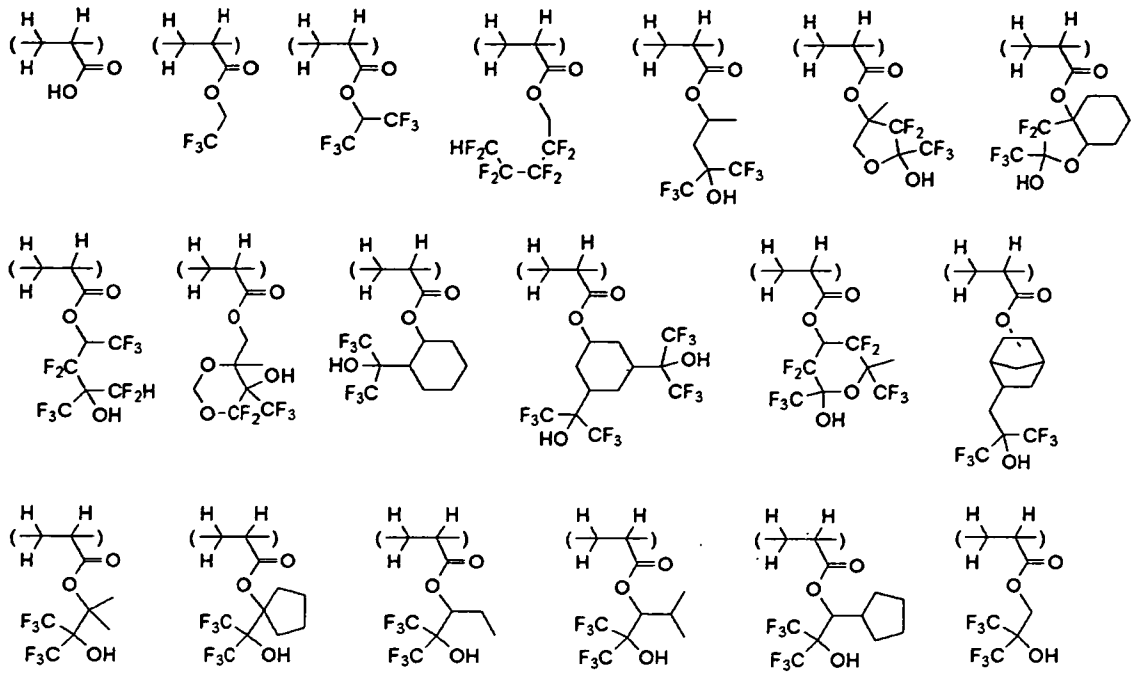


【化２８】

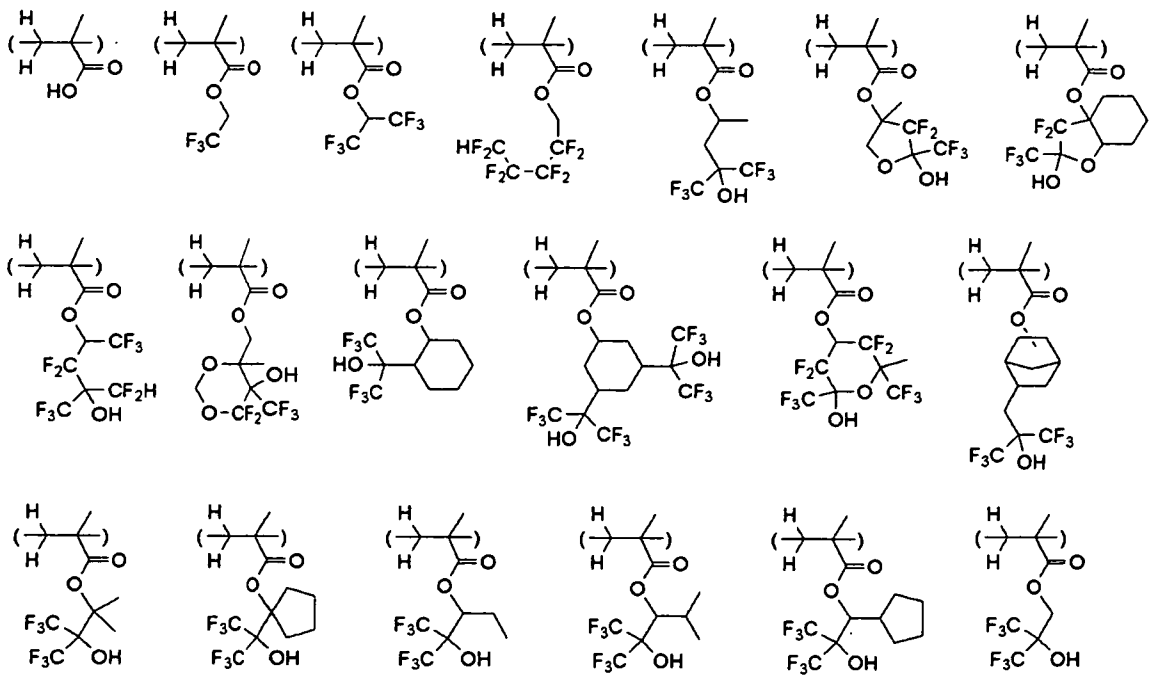


前述一般式(8a)所表示的重複單元，具體而言爲下述者。

【化２９】



【化３０】



本發明的高分子化合物，由上述以外的含有碳－碳雙鍵之單體所得到的重複單元，可含有例如由甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、衣康酸二甲酯等之取代丙烯酸酯類、馬來酸、富馬酸、衣康酸等之不飽和羧酸、

降冰片烯、降冰片烯衍生物、四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$17^{7,10}$]十二碳烯衍生物等之環狀烯烴類、衣康酸酐等之不飽和酸酐、其他的單體所得到的重複單元。

再者，本發明的高分子化合物的重量平均分子量，係使用以聚苯乙烯換算的凝膠滲透層析法(GPC)測量時，爲1,000~500,000，較佳爲 3,000~100,000。脫離此範圍，則會有耐蝕刻性極端地降低、無法確保曝光前後的溶解速度差而解析性降低的情況。

本發明的高分子化合物中，由各單體所得到的各重複單元的較佳含有比例，例如可爲以下所示的範圍（莫耳%），但並不限定於此等。

含有超過 0 莫耳%且 100 莫耳%以下、較佳爲 2~70 莫耳%、更佳爲 5~50 莫耳%之(I)基於上述式(1)的單體的式(1a)所表示的構成單元，含有 0 莫耳%以上且低於 100 莫耳%、較佳爲 1~95 莫耳%、更佳爲 20~80 莫耳%之(II)上述式(5a)~(8a)所表示的構成單元的 1 種或 2 種以上，必要時可含有 0~80 莫耳%、較佳爲 0~70 莫耳%、更佳爲 0~50 莫耳%之(III)基於其他單體之構成單元的 1 種或 2 種以上。

此時，含有 1~95 莫耳%、特別佳爲 20~80 莫耳%之式(5a)的重複單元，0~95 莫耳%、特別佳爲 0~50 莫耳%之式(6a)的重複單元，0~95 莫耳%、特別佳爲 20~80 莫耳%之式(7a)的重複單元，0~95 莫耳%、別佳爲 0~50 莫耳%之式(8a)的重複單元。

本發明的高分子化合物的製造，係藉由使上述一般式(1)所表示的化合物使用於第一單體、使含有聚合性雙鍵之化合物使用於第二以後的單體之共聚合反應而進行。共聚合所使用的第一單體之本發明的單體(1)及第二以後的單體，較佳係使用寡聚物或高分子量體的含量爲 10 莫耳%以下、較佳爲 3 莫耳%以下、更佳爲 1 莫耳%以下者。

製造本發明的高分子化合物之共聚合反應，可列舉各種聚合，但較佳爲自由基聚合、陰離子聚合或配位聚合。

自由基聚合反應的反應條件，較佳係(1)作爲溶劑使用苯等之烴類、四氫呋喃等之醚類、乙醇等之醇類、或甲基異丁基酮等之酮類，(2)作爲聚合起始劑使用 2,2'-偶氮雙異丁腈等之偶氮化合物、或過氧化苯、過氧化月桂醯等之過氧化物，(3)反應溫度保持在 0～100℃左右，(4)反應時間爲 0.5~48 小時左右，但不排除脫離此範圍之外的情況。

陰離子聚合反應的反應條件，較佳係(1)作爲溶劑使用苯等之烴類、四氫呋喃等之醚類、或液體氨，(2)作爲聚合起始劑使用鈉、鉀等之金屬、n-丁基鋰、sec-丁基鋰等之烷基金屬、羰游離基、或格利雅反應劑，(3)反應溫度保持在-78℃~0℃左右，(4)反應時間爲 0.5~48 小時左右，(5)作爲停止劑使用甲醇等之質子給予性化合物、甲基碘等之鹵化物、其他求電子性物質，但不排除脫離此範圍之外的情況。

配位聚合的反應條件，較佳係(1)作爲溶劑使用 n-庚

烷、甲苯等之烴類，(2)作爲觸媒使用由鈦等之遷移金屬與烷基鋁所成的齊格勒-納塔觸媒、鉻及鎳化合物擔持於金屬酸化物的菲利普斯觸媒、鎢及錸混合觸媒所代表之烯烴－取代混合觸媒等，(3)反應溫度保持在 0~100℃左右，(4)反應時間爲 0.5~48 小時左右，但不排除脫離此範圍之外的情況。

本發明的高分子化合物，適合作爲光阻材料、特別是化學增強正型光阻材料的基質聚合物使用，本發明係提供含有上述高分子化合物之光阻材料，特別是化學增強正型光阻材料。此時，作爲光阻材料係含有

(A)作爲基質樹脂之上述高分子化合物、

(B)酸產生劑、

(C)有機溶劑

必要時含有

(D)含氮有機化合物、

(E)界面活性劑

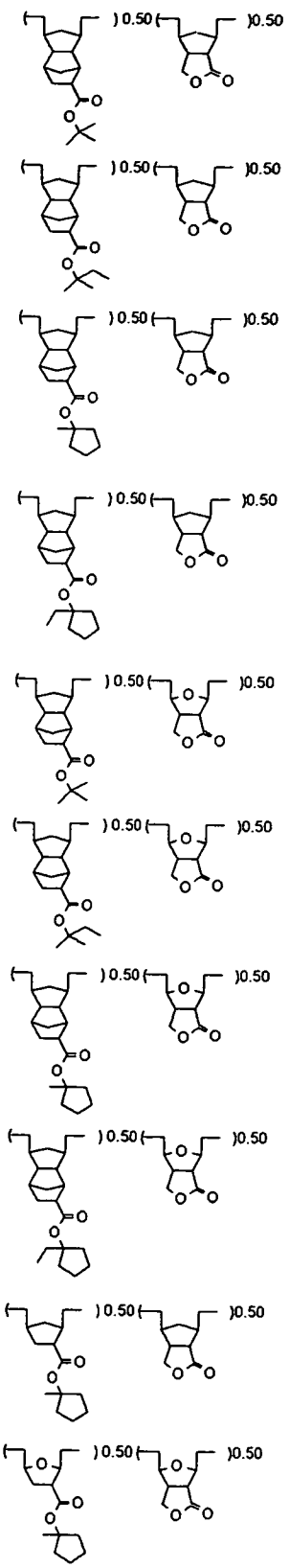
者較佳。

上述(A)成分的基質樹脂，除了本發明的高分子化合物以外，必要時可加入其他經由酸的作用而增加對於鹼顯影液的溶解速度之樹脂。可列舉例如 i)聚(甲基)丙烯酸衍生物、ii)降冰片烯衍生物-馬來酸酐的共聚合物、iii)開環取代聚合物的氫化物、iv)乙烯基醚-馬來酸酐-(甲基)丙烯酸衍生物的共聚合物等，但不限定於此。

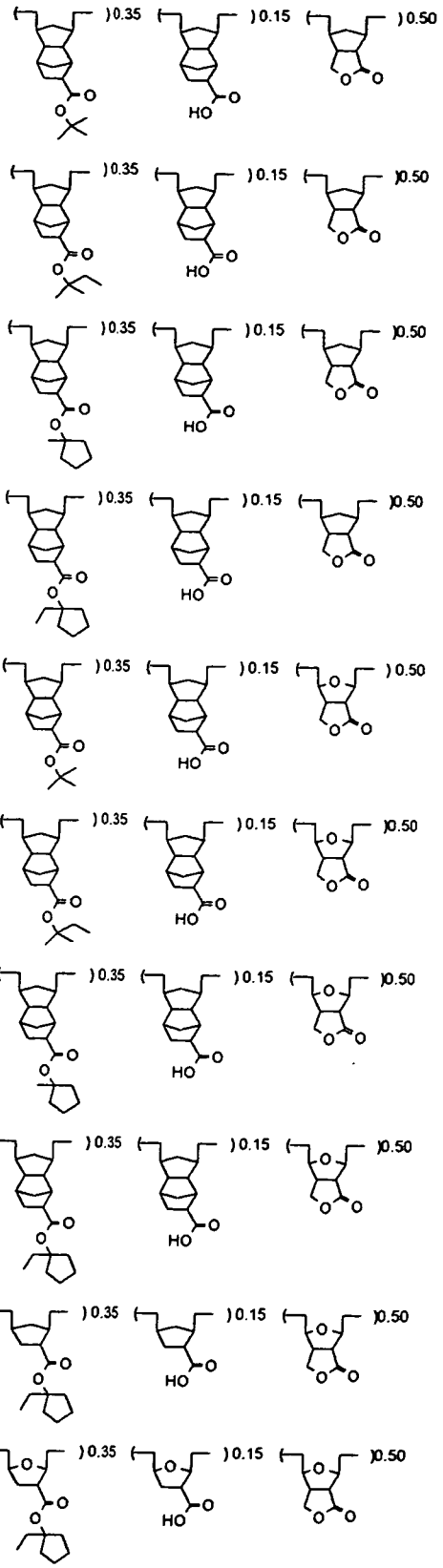
其中，開環取代聚合物的氫化物的合成法，於特開

2003-66612 號公報的實施例有具體的記載。此外，具體例子可列舉具有以下的重複單元者，但並不限定於此。

【化３１】



【化３２】



本發明的高分子化合物與其他的高分子化合物之摻合比率，爲 100：0~10：90，特別佳爲 100：0~20：80 的質量比的範圍內。本發明的高分子化合物的摻合比少於此範圍，則會有無法得到作爲光阻材料之較佳的性能的情況。藉由適當變更上述摻合比率，可調整光阻材料的性能。

再者，上述高分子化合物不限於 1 種，可添加 2 種以上。藉由使複數種的高分子化合物，可調整光阻材料的性能。

添加光酸產生劑作爲本發明所使用的(B)成分的酸產生劑時，只要是可藉由高能量線照射而產生酸之化合物即可，可爲任何化合物。較適合的光酸產生劑，有鎏鹽、碘鎓鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯酸產生劑等。以下詳述，但此等可單獨或可混合 2 種以上後使用。

鎏鹽係鎏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，鎏陽離子可列舉三苯基鎏、(4-tert-丁氧基苯基)二苯基鎏、雙(4-tert-丁氧基苯基)苯基鎏、參(4-tert-丁氧基苯基)鎏、(3-tert-丁氧基苯基)二苯基鎏、雙(3-tert-丁氧基苯基)苯基鎏、參(3-tert-丁氧基苯基)鎏、(3,4-二 tert-丁氧基苯基)二苯基鎏、雙(3,4-二 tert-丁氧基苯基)苯基鎏、參(3,4-二 tert-丁氧基苯基)鎏、二苯基(4-硫代苯氧基苯基)鎏、(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基鎏、參(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)鎏、(4-tert-丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)

銃、參(4-二甲基胺基苯基)銃、2-萘基二苯基銃、二甲基2-萘基銃、4-羥基苯基二甲基銃、4-甲氧基苯基二甲基銃、三甲基銃、2-氧代環己基環己基甲基銃、三萘基銃、三苄基銃、二苯基甲基銃、二甲基苯基銃、2-氧代-2-苯基乙基硫雜環戊鎓、4-n-丁氧基萘基-1-硫雜環戊鎓、2-n-丁氧基萘基-1-硫雜環戊鎓等；磺酸酯可列舉三氟甲烷磺酸酯、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、萊磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-(4'-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯基氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯基氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-對甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二

碳-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等；雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺可列舉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-丙撐雙磺醯基醯亞胺等；參(取代烷基磺醯基)甲基化物可列舉參三氟甲基磺醯基甲基化物；可列舉此等的組合的銃鹽。

碘鎓鹽係碘鎓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，可列舉二苯基碘鎓、雙(4-tert-丁基苯基)碘鎓、4-tert-丁氧基苯基苯基碘鎓、4-甲氧基苯基苯基碘鎓等之芳基碘鎓陽離子與作爲磺酸酯之三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、萊磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯基氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯基氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、

1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-對甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二碳-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等；雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺可列舉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-丙撐雙磺醯基醯亞胺等；參(取代烷基磺醯基)甲基化物可列舉參三氟甲基磺醯基甲基化物；可列舉此等的組合的碘鎓鹽。

磺醯基重氮甲烷，可列舉雙(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-乙醯基氧基苯基磺醯基)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-n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,5-二甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(3,5-二甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-5-異丙基-4-(n-己基氧基)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、tert-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、tert 丁氧基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷等之雙磺醯基重氮甲烷與磺醯基-羰基重氮甲烷。

N-磺醯基氧基醯亞胺型光酸產生劑，可列舉琥珀酸醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、苯二甲酸醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、7-氧雜雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸醯亞胺等之醯亞胺骨架與三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、萊磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯基氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯基氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-對甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸

酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二碳-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等之組合的化合物。

苯偶因磺酸酯光酸產生劑，可列舉苯偶因對甲苯磺酸酯、苯偶因甲磺酸酯苯偶因丁烷磺酸酯等。

焦棓酚三磺酸酯光酸產生劑，可列舉焦棓酚、氟乙醇胺、鄰苯二酚、間苯二酚、氫醌的羥基全部，被三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、樟腦磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯、2-苯甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯基氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯基氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-對甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二

碳-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等取代之化合物。

硝基苄基磺酸酯光酸產生劑，可列舉 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；磺酸酯可列舉具體的三氟甲烷磺酸酯、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-苯甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲醯基氧基)丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙醯基氧基丙烷磺酸酯、2-環己烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲醯基氧基丙烷磺酸酯、2-萘甲醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-(4-tert-丁基苯甲醯基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-金剛烷羰基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、2-乙醯基氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-羥基丙烷磺酸酯、1,1,3,3,3-五氟-2-對甲苯磺醯基氧基丙烷磺酸酯、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二碳-3-烯-8-基)乙烷磺酸酯等。此外苄基側的硝基被三氟甲基取代的化合物亦可同樣地使用。

碸型光酸產生劑的例子，可列舉雙(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-(p-甲苯磺醯基)苯丙酮、2-環己基羰基)-2-(p-甲苯磺醯基)丙烷、2,4-二甲基-2-(p-甲苯磺醯基)戊烷-3-酮等。

乙二肟衍生物型的光酸產生劑，可列舉專利第2906999號公報或特開平9-301948號公報所記載的化合物；具體而言可列舉雙-O-(p-甲苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(p-甲苯磺醯基)-α-二苯基乙二肟、雙-O-(p-甲苯磺醯基)-α-二環己基乙二肟、雙-O-(p-甲苯磺醯基)-2,3-戊烷二酮乙二肟、雙-O-(n-丁烷磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(n-丁烷磺醯基)-α-二苯基乙二肟、雙-O-(n-丁烷磺醯基)-α-二環己基乙二肟、雙-O-(甲烷磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(10-樟腦磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(p-氟苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(p-三氟甲基苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(10-樟腦磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(苯磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(p-氟苯磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(p-三氟甲基苯磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)-環己二酮二肟等。

此外，可列舉美國專利第6004724號說明書所記載的

肟磺酸酯、特別是(5-(4-甲苯磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)苯基乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)苯基乙腈、(5-n-辛烷磺醯基肟基-5H-噻吩-2-亞基)苯基乙腈、(5-(4-甲苯磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-(10-樟腦磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-n-辛烷磺醯基肟基-5H-噻吩-2-亞基)(2-甲基苯基)乙腈等；而且可列舉美國專利第 6916591 號說明書所記載的(5-(4-(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)苯基乙腈、(5-(2,5-雙(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺醯基)肟基-5H-噻吩-2-亞基)苯基乙腈等。

可列舉美國專利第 6261738 號說明書、特開 2000-314956 號公報所記載的肟磺酸酯、特別是 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-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4-二甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙

酮肟-O-(10-樟腦基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(1-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(2,4,6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基硫代苯基)-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、2,2,3,3,4,4,4-七氟-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-硫代甲基苯基)-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-硫代甲基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-硫代甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(2-甲基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-甲基苯基)-乙酮肟-O-苯基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-氯苯基)-乙酮肟-O-苯基磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(苯基)-丁酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯、2,2,2-三氟-1-萘基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-2-萘基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-苄基苯基]-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-(苯基-1,4-二氧雜-丁-1-基)苯基]-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-萘基-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-2-萘基-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-苄基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-甲基磺醯基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、1,3-雙[1-(4-苯氧基苯基)-2,2,2-三氟乙酮肟-O-磺醯基]苯基、2,2,2-三氟-1-[4-甲基磺醯基氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-甲基羰基氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[6H,7H-5,8-二氧代萘-2-基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-

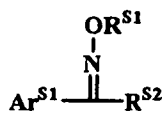
[4-甲氧基羰基甲氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-(甲氧基羰基)-(4-胺基-1-氧雜-戊-1-基)-苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[3,5-二甲基-4-乙氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[4-苄基氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-[2-硫代苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、及 2,2,2-三氟-1-[1-二氧雜-噻吩-2-基]]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲烷磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(三氟甲烷磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(1-丙烷磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(1-丙烷磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(1-丁烷磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(1-丁烷磺酸酯)等；而且可列舉美國專利第 6916591 號說明書所記載的 2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(4-(4-甲基苯基磺醯基氧基)苯基磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(4-(4-甲基苯基磺醯基氧基)苯基磺酸酯)、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯基氧基)苯磺醯基氧基)苯基磺醯基肟基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)-苯基)乙酮肟(2,5-雙(4-甲基苯基磺醯基氧基)苯磺醯基氧基)苯基磺酸酯)等。

可列舉特開平 9-95479 號公報、特開平 9-230588 號公報或文中作爲先前技術所記載的肟磺酸酯 α-(p-甲苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、α-(p-氯苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、α-(4-硝基苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、α-(4-硝基-2-

三氟甲基苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、α-(苯磺醯基肟基)-4-氯苯基乙腈、α-(苯磺醯基肟基)-2,4-二氯苯基乙腈、α-(苯磺醯基肟基)-2,6-二氯苯基乙腈、α-(苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、α-(2-氯苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、α-(苯磺醯基肟基)-2-噻吩基乙腈、α-(4-十二烷基苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、α-[(4-甲苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基]乙腈、α-[(十二烷基苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基]乙腈、α-(對甲苯磺醯基肟基)-3-噻吩基乙腈、α-(甲基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、α-(乙基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、α-(異丙基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、α-(n-丁基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、α-(乙基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈、α-(異丙基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈、α-(n-丁基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈等。

可列舉下述式所表示的肟磺酸酯(例如國際公開第2004/074242號文獻之具體例記載)。

【化33】



(上述式中，R^{S1}表示取代或非取代的碳數1~10的鹵烷基磺醯基或鹵苯磺醯基；R^{S2}表示碳數1~11的鹵烷基；Ar^{S1}表示取代或非取代的芳香族基或雜芳香族基。)

具體而言列舉2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺

醯基肪基)-戊基]-芴、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基肪基)-丁基]-芴、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基肪基)-己基]-芴、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基肪基)-戊基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基肪基)-丁基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基肪基)-己基]-4-聯苯等。

此外，可列舉作爲雙肪磺酸酯之特開平 9-208554 號公報所記載的化合物、特別是雙(α-(4-甲苯磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(苯磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(甲烷磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈雙(α-(丁烷磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(10-樟腦磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(4-甲苯磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(三氟甲烷磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(4-甲氧基苯磺醯基氧基)亞胺基)-p-苯撐二乙腈、雙(α-(4-甲苯磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(苯磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(甲烷磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈雙(α-(丁烷磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(10-樟腦磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(4-甲苯磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(三氟甲烷磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈、雙(α-(4-甲氧基苯磺醯基氧基)亞胺基)-m-苯撐二乙腈等。

其中使用的光酸產生劑，較佳爲銃鹽、雙磺醯基重氮

甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯、乙二肟衍生物；使用的光酸產生劑，更佳爲錪鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯。具體而言可列舉三苯基錪 p-甲苯磺酸酯、三苯基錪樟腦磺酸酯、三苯基錪五氟苯磺酸酯、三苯基錪九氟丁烷磺酸酯、三苯基錪4-(4'-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、三苯基錪-2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基錪 p-甲苯磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基錪樟腦磺酸酯、4-tert-丁氧基苯基二苯基錪 4-(4'-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、參(4-甲基苯基)錪、樟腦磺酸酯、參(4-tert-丁基苯基)錪樟腦磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基錪樟腦磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基錪九氟-1-丁烷磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基錪五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基錪全氟-1-辛烷磺酸酯、三苯基錪 1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸酯、三苯基錪 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸酯、雙(tert-丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,5-二甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(3,5-二甲基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基-5-異丙基-4-(n-己基氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-tert-丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、N-樟腦磺醯基氧基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-p-甲苯磺醯基氧基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、2-

[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺醯基肟基)-戊基]-芴、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(九氟丁基磺醯基肟基)-丁基]-芴、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(九氟丁基磺醯基肟基)-己基]-芴等。

本發明的光阻材料中光酸產生劑的添加量可爲任何量，但相對於光阻材料中的基質樹脂 100 份(質量份，以下相同)爲 0.1~20 份、較佳爲 0.1~10 份。光酸產生劑的比例太多時，可能引起解析性的劣化、或顯影/光阻剝離時的異物的問題。上述光酸產生劑可單獨使用或可混合 2 種以上後使用。而且使用於曝光波長的透過率低的光酸產生劑，可以此添加量控制光阻膜中的透過率。

此外，亦可於本發明的光阻材料中，亦可添加藉由酸進行分解而產生酸之化合物(酸增殖化合物)。關於此等的化合物，記載於 J.Photopolym.Sci.and Tech.,8.43-44,45-46(1995)、J.Photopolym.Sci.and Tech.,9.29-30(1996)。

酸增殖化合物的例子，可列舉 tert-丁基 2-甲基 2-對甲苯磺醯氧基甲基乙醯乙酸酯、2-苯基 2-(2-對甲苯磺醯氧基乙基)1,3-二氧雜戊環等，但不限定於此等。習知的光酸產生劑之中，安定性、特別是熱安定性差的化合物，顯示出酸增殖化合物的性質的情況較多。

本發明的光阻材料中酸增殖化合物的添加量，係相對於光阻材料中的基質樹脂 100 份爲 2 份以下，較佳爲 1 份以下。添加量太多時擴散的控制難，引起解析性的劣化、圖型形狀的劣化。

作為本發明所使用的(C)成分的有機溶劑，只要是可溶解基質樹脂、酸產生劑、其他的添加劑等之有機溶劑即可。作為如此有機溶劑，可列舉例如環己酮、甲基戊基酮等之酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚類、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 tert-丁酯、丙酸 tert-丁酯、丙二醇單 tert-丁基醚乙酸酯等之酯類、γ-丁內酯等之內酯類，可單獨使用此等的1種或混合2種以上使用，但不限定於此等。本發明係此等的有機溶劑之中，又以使用光阻成分中的酸產生劑的溶解性最優異的二乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲基醚乙酸酯及其混合溶劑較佳。

有機溶劑的使用量，係相對於基質樹脂100份為200~1,000份，特別佳為400~800份。

而且，本發明的光阻材料中，可摻合1種或2種以上的含氮有機化合物作為(D)成分。

含氮有機化合物，以可抑制經由酸產生劑所產生的酸擴散於光阻膜中時的擴散速度之化合物較適合。可藉由含氮有機化合物的摻合，抑制光阻膜中之酸的擴散速度而提高解析度，抑制曝光後的感度變化，基板或環境依賴性少，提高曝光極限度或圖型輪廓等。

如此的含氮有機化合物，可列舉第一級、第二級、第三級的脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、含有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類等。

具體而言，第一級的脂肪族胺類，可列舉氨、甲基胺、乙基胺、n-丙基胺、異丙基胺、n-丁基胺、異丁基胺、sec-丁基胺、tert-丁基胺、戊基胺、tert-戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二烷基胺、十六烷基胺、甲撐二胺、乙撐二胺、四乙撐五胺等；第二級的脂肪族胺類，可列舉二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二十二烷基胺、二十六烷基胺、N,N-二甲基甲撐二胺、N,N-二甲基乙撐二胺、N,N-二甲基四乙撐五胺等；第三級的脂肪族胺類，可列舉三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三異丙基胺、三-n-丁基胺、三異丁基胺、三-sec-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三十二烷基胺、三十六烷基胺、N,N,N',N'-四甲基甲撐二胺、N,N,N',N'-四甲基乙撐二胺、N,N,N',N'-四甲基四乙撐五胺等。

此外，混成胺類，可列舉例如二甲基乙基胺、甲基乙

基丙基胺、苄基胺、苯乙基胺、苄基二甲基胺等；芳香族胺類及雜環胺類的具體例子，可列舉苯胺衍生物(例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等)、二苯基(p-甲苯基)胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、苯撐二胺、萘基胺、二胺基萘、吡咯衍生物(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物(例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物(例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯啶衍生物(例如吡咯啶、N-甲基吡咯啶、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、4-吡咯烷基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噠嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吲哚衍生物、異吲哚衍生物、1H-

吲唑衍生物、吲哚滿衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹唑啉衍生物、喹喔啉衍生物、酞嗪衍生物、嘌呤衍生物、蝶啶衍生物、咔唑衍生物、菲啶衍生物、吖啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

而且，具有羧基的含氮化合物，可列舉例如胺基苯甲酸、吲哚羧酸、胺基酸衍生物(例如煙鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、谷胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、甘胺醯白胺酸、白胺酸、蛋胺酸、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；含有磺醯基的含氮化合物，可列舉 3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶鎓等；具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物，可列舉 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吲哚甲醇水合物、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)嗎啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯啶、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯烷酮、3-哌啶基-1,2-丙烷二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙烷二醇、8-羥基久洛尼定、3-喹寧醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-氮雜環丙烷酸乙醇、N-(2-羥基

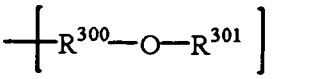
乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異煙鹼醯胺等。醯胺類，可列舉甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯醯胺、N-甲基乙醯醯胺、N,N-二甲基乙醯醯胺、丙醯胺、苯並醯胺、1-環己基吡咯烷酮等；醯亞胺類，可列舉酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等；胺基甲酸酯類，可列舉 N-t-丁氧基羰基-N,N-二環己基胺、N-t-丁氧基羰基苯並咪唑、噁唑烷酮等。

而且，列舉下述一般式(B)-1 所表示的含氮有機化合物。

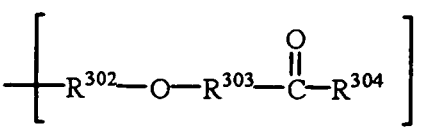
$$N(X)_n(Y)_{3-n} \qquad (B)-1$$

(上述式中，n 爲 1、2 或 3；側鏈 X 可相同或相異，可以下述一般式(X)-1、(X)-2 或(X)-3 表示；側鏈 Y 表示相同或相異之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀的碳數 1~20 的烷基，可含有醚基或羥基；此外，X 可彼此鍵結而形成環。)

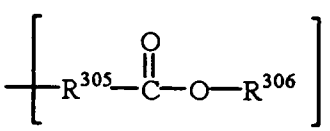
【化３４】



(X)-1



(X)-2



(X)-3

(上述式中，R^{300}、R^{302}、R^{305}為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷撐基；R^{301}、R^{304}為氫原子、或碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，可含有 1 個或多數個羥基、醚基、酯基、內酯環；R^{303}為單鍵、或者碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷撐基；R^{306}為碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，可含有 1 個或多數個羥基、醚基、酯基、或內酯環)。

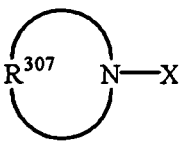
上述一般式(B)-1 所表示的化合物，具體而言可列舉參(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、參{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、參{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、參[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜雙環[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-冠醚-4、1-氮雜-15-冠醚-5、1-氮雜-18-冠醚-6、參(2-甲醯基氧基乙基)胺、參(2-乙醯氧基乙基)胺、參(2-丙醯基氧基乙基)胺、參(2-丁醯基氧基乙基)胺、參(2-異丁醯基氧基乙基)胺、參(2-戊醯基氧基乙基)胺、參(2-三甲基乙醯基氧基乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙醯氧基乙醯氧基)乙基胺、參(2-甲氧基羰基氧基乙基)胺、參(2-tert-丁氧基羰基氧基乙基)胺、參[2-(2-氧丙氧基)乙基]胺、參[2-(甲氧基羰基甲基)氧基乙基]胺、參[2-(tert-丁氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、參[2-(環己

基氧基羰基甲基氧基)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)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-羥基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-乙醯氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(2-氧代丙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-氧代丙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(四氫糠基氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(四氫糠基氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-[(2-氧代四氫呋喃-3-基)氧基羰基]乙基胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-[(2-氧代四氫呋喃-3-基)氧基羰基]乙基胺、N,N-雙(2-羥基乙基)2-(4-羥基丁氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-甲醯基氧基乙基)2-(4-甲醯基氧基丁氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-甲醯基氧基乙基)2-(2-甲醯基氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-雙(2-甲氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、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(2-三甲基乙醯基氧基乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰基氧基)乙基]胺、N-乙基雙[2-(tert-丁氧基羰基氧基)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、β-(二乙基胺基)-δ-戊丙酯。

而且，可列舉下述一般式(B)-2所表示之具有環狀構造的含氮有機化合物。

【化35】



(B)-2

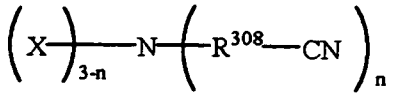
(上述式中，X同前述；R^{307}為碳數2~20的直鏈狀或支鏈狀的烷撐基，可含有1個或多數個羰基、醚基、酯基或硫醚。)

上述一般式(B)-2，具體而言可列舉1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吡咯啶、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]哌啶、4-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]嗎啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯啶、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]哌

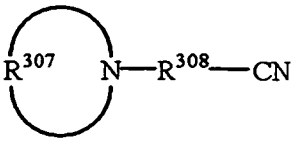
啶、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]嗎啉、乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙基、乙酸 2-哌啶基乙基、乙酸 2-嗎啉基乙基、甲酸 2-(1-吡咯烷基)乙基、丙酸 2-哌啶基乙基、乙醯氧基乙酸 2-嗎啉基乙基、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙基、4-[2-(甲氧基羰基氧基)乙基]嗎啉、1-[2-(t-丁氧基羰基氧基)乙基]哌啶、4-[2-(2-甲氧基乙氧基羰基氧基)乙基]嗎啉、3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3-(硫代嗎啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧基羰基甲酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-羥基乙酯、3-嗎啉基丙酸 2-乙醯氧基乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-氧代四氫呋喃-3-酯、3-嗎啉基丙酸四氫糠酯、3-哌啶基丙酸環氧丙氧酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸環己酯、α-(1-吡咯烷基)甲基-γ-丁內酯、β-哌啶基-γ-丁內酯、β-嗎啉基-δ-戊丙酯、1-吡咯烷基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫代嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯烷基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙基、2-甲氧基乙酸 2-嗎啉基乙基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-嗎啉基乙基、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-嗎啉基乙基、己烷酸 2-嗎啉基乙基、辛烷酸 2-嗎啉基乙基、癸烷酸 2-嗎啉基乙基、月桂酸 2-嗎啉基乙酯、肉豆蔻酸 2-嗎啉基乙酯、棕櫚酸 2-嗎啉基乙酯、硬脂酸 2-嗎啉基乙酯。

而且，可列舉下述一般式(B)-3~(B)-6 所表示之含有氰基的含氮有機化合物。

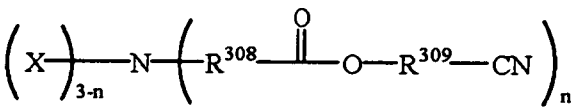
【化３６】



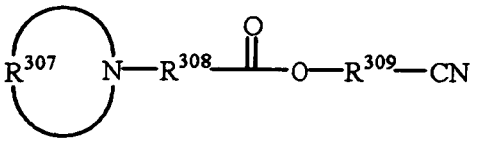
(B)-3



(B)-4



(B)-5



(B)-6

(上述式中，X、R^{307}、n 同前述；R^{308}、R^{309} 爲相同或相異之碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷撐基。)

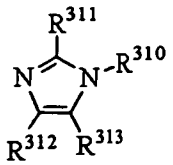
上述一般式(B)-3~(B)-6 所表示的含有氰基的含氮有機化合物，具體而言可列舉 3-(二乙基胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯基氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰基乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙

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-甲醯基氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-羥基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(2-氰基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰基乙基)-N-(3-甲醯基氧基-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、二乙基胺基乙腈、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-甲醯基氧基乙基)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-甲醯基氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(2-甲氧基乙基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-(氰基甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(氰基甲基)胺基乙腈、N-氰基甲基-N-(3-甲醯基氧基-1-丙基)胺基乙腈、N,N-雙(氰基甲基)胺基乙腈、1-吡咯啶丙腈、1-哌啶丙腈、4-嗎啉丙腈、1-吡咯啶乙腈、1-哌啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙基胺基丙酸氰基甲酯、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-甲醯基氧基乙基)-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、3-二乙基胺基丙酸(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-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸(2-氰基乙酯)、N,N-雙(2-甲醯基氧基乙基)-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-吡咯啶丙酸氰基甲酯、1-哌啶丙酸氰基甲酯、4-嗎啉丙酸氰基甲酯、1-吡咯啶丙酸(2-氰基乙酯)、1-哌啶丙酸(2-氰基乙酯)、4-嗎啉丙酸(2-氰基乙酯)。

而且，可列舉下述一般式(B)-7所表示之具有咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化37】



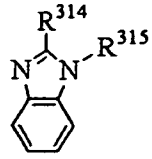
(B)-7

(上述式中，R^{310}為碳數2~20的直鏈狀、支鏈狀或環狀之具有極性官能基的烷基，含有1個或多數個羥基、羰基、酯基、醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基、或縮醛基作為極性官能基；R^{311}、R^{312}、R^{313}為氫原子、碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、芳基或芳烷基。)

而且，可列舉下述一般式(B)-8所表示之具有苯並咪

唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化３８】

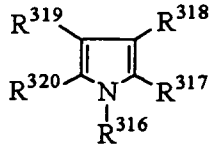


(B)-8

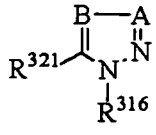
(上述式中，R^{314}為氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、芳基或芳烷基；R^{315}為碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之具有極性官能基的烷基；可含有 1 個以上的酯基、縮醛基、或氰基，另外亦可含有 1 個以上的羥基、羰基、醚基、硫醚基、或碳酸酯基，作為極性官能基。)

而且，可列舉具有下述一般式(B)-9 及(B)-10 所表示之具有極性官能基的含氮雜環化合物。

【化３９】



(B)-9



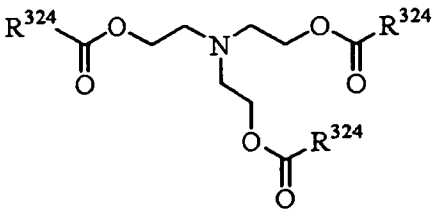
(B)-10

(上述式中，A 為氮原子或≡C-R^{322}；B 為氮原子或≡C-R^{323}；R^{316}為碳數 2~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之具有極性官能基的烷基，含有 1 個以上的羥基、羰基、酯基、

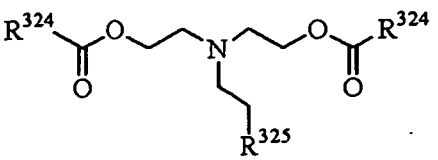
醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基或縮醛基作爲極性官能基；R^{317}、R^{318}、R^{319}、R^{320}爲氫原子、碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或者芳基，或R^{317}與R^{318}、R^{319}與R^{320}可各自鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成苯環、萘環或吡啶環；R^{321}爲氫原子、碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或芳基；R^{322}、R^{323}爲氫原子、或碳數1~10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或者芳基，R^{321}與R^{323}可鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成苯環或萘環。)

而且，可列舉下述一般式(B)-11~(B)-14所表示之具有芳香族羧酸酯構造的含氮有機化合物。

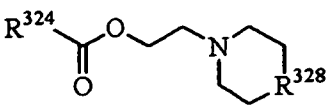
【化40】



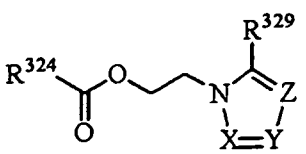
(B)-11



(B)-12



(B)-13

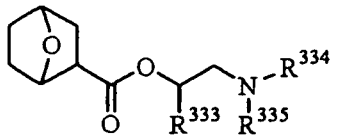


(B)-14

(上述式中，R^{324}為碳數 6~20 的芳基或碳數 4~20 的雜芳香族基，氫原子的一部分或全部可被鹵素原子、碳數 1~20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~10 的醯基氧基，或，碳數 1~10 的烷基硫代基；R^{325}為 CO_2R^{326}、OR^{327}或氰基；R^{326}係一部分的甲撐基可被氧原子取代之碳數 1~10 的烷基；R^{327}係一部分的甲撐基可被氧原子取代的碳數 1~10 的烷基或醯基；R^{328}為單鍵、甲撐基、乙撐基、硫黃原子或 $-O(CH_2CH_2O)_n-$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}各自獨立地為氫原子、甲基或苯基，或者 R^{330}與 R^{331}或 R^{331}與 R^{332}可鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成碳數 6~20 的芳香環或碳數 2~20 的雜芳香環。)

而且，可列舉下述一般式(B)-15 所表示之具有 7-氧雜降冰片烷-2-羧酸酯構造的含氮有機化合物。

【化41】



(B)-15

(上述式中，R^{333}為氫或碳數 1~10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基；R^{334}及 R^{335}各自獨立地為可含有 1 個或多數個醚、羰基、酯、醇、硫醚、腈、胺、亞胺、醯胺等極性

官能基之碳數 1~20 的烷基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基，氫原子的一部分可被鹵素原子取代；R^{334} 與 R^{335} 可互相鍵結而與此等所鍵結的氮原子一起形成碳數 2~20 的雜環或雜芳香環。)

再者，含氮有機化合物的摻合量係相對於全基質樹脂 100 份爲 0.001~2 份，特別佳爲 0.01~1 份。摻合量少於 0.001 份則無摻合效果，超過 2 份則會有感度降太低的情況。

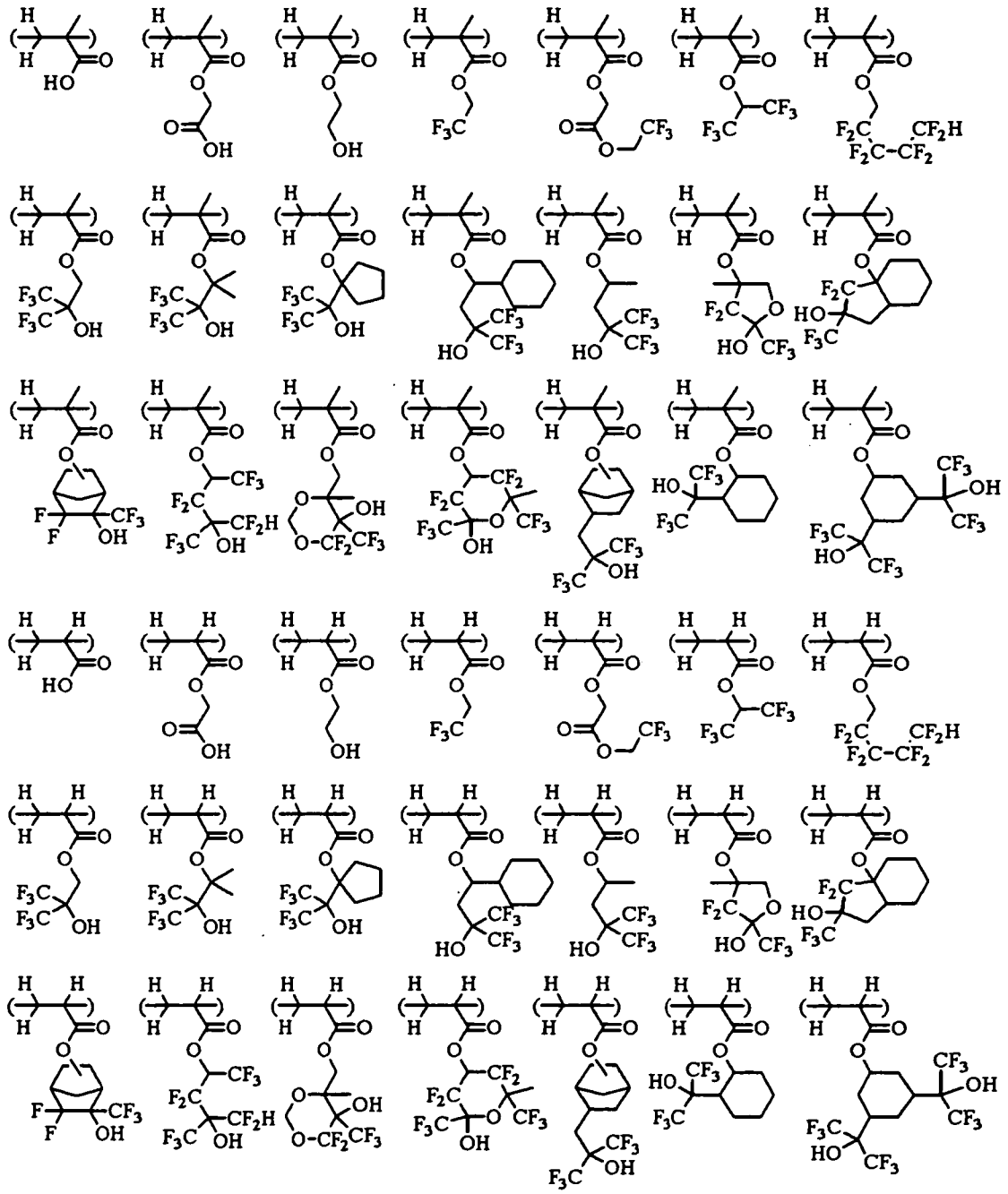
本發明的光阻材料中，除了上述成分以外，可以任意成分添加用於提昇塗佈性之慣用的界面活性劑(E)。再者，任意成分的添加量，在不妨礙本發明的效果的範圍內，可爲通常量。

其中，作爲界面活性劑以非離子性者較佳，可列舉全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷基酯、全氟烷基胺氧化物、全氟烷基 EO 加成物、含氟有機矽氧烷系化合物等。可列舉例如 FLUORADE「FC-430」、「FC-431」(皆爲住友 3M(股)製)、Surflon「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(皆爲旭硝子(股)製)、Unidyne「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(皆爲 大金工業(股)製)、MEGAFAC 「F-8151」(大日本油墨工業(股)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(皆爲信越化學工業(股)製)等。較佳可列舉 FLUORADE「FC-430」(住友 3M(股)製)、「KH-20」、「KH-30」(皆爲旭硝子(股)製)、「X-70-093」(信越化學工業(股)製)。

本發明的光阻材料中，除了上述成分以外，可添加具有普偏存在於塗佈膜上部、調整表面的親水性·疏水性均衡、提高撥水性、或塗佈膜與水或其他的液體接觸時妨礙低分子成分的流出或流入的功能之高分子化合物，作爲任意成分再者，該高分子化合物的添加量，在不妨礙本發明的效果的範圍下可使爲通常量，但較佳爲相對於基質樹脂100份爲15份以下，特別佳爲10份以下。其下限，由發揮其效果之觀點而言，較佳爲1份以上。

其中，普偏存在於塗佈膜上部之高分子化合物，較佳爲由1種或2種以上的氟含有單元所成的聚合物、共聚合物、及由含氟單元與其他單元所成的共聚合物。含氟單元及其他單元，具體而言列舉下述者，但不限定於此等。

【化４２】



上述普偏存在於塗佈膜上部之高分子化合物的重量平均分子量，較佳爲 1,000~50,000，更佳爲 2,000~20,000。超出此範圍時，會有表面改質效果不足、發生顯影缺陷的情況。再者，上述重量平均分子量，表示藉由凝膠滲透層析法(GPC)之聚苯乙烯換算值。

本發明的光阻材料的基本的構成成分，爲上述的聚合物、酸產生劑、有機溶劑及含氮有機化合物，但上述成分以外，必要時可再添加溶解阻止劑、酸性化合物、安定劑、色素等之其他成分，作爲任意成分。再者，任意成分的添加量，在不妨礙本發明的效果的範圍內，可爲通常量。

使用本發明的光阻材料之圖型形成，可利用習知的微影術技術進行，經由塗佈、加熱處理(預烘烤)、曝光、加熱處理(曝光後烘烤、PEB)、顯影之各步驟而達成。必要時，可再追加幾個步驟。

進行圖型形成時，首先將本發明的光阻材料藉由旋轉塗佈、輥軋式塗佈、流塗、浸漬塗佈、噴霧塗佈、氣刀塗佈等之適當的塗佈方法塗佈於積體回路製造用的基板(Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機防反射膜、Cr、CrO、CrON、MoSi 等)上，使塗佈膜厚成爲 0.01~2.0μm，於加熱板上進行 50~150℃、1~10 分鐘，較佳爲 60~140℃、1~5 分鐘預烘烤。由光阻的薄膜化及被加工基板的蝕刻選擇比的關係而言，加工變嚴苛，檢討於光阻的下層層合含矽的中間膜、其下方層合碳密度高且蝕刻耐性高的下層膜、其下方層合被加工基板之三層製程。使用氧氣或氫氣、氨氣體等之含矽的中間膜與下層膜的蝕刻選擇比高，含矽的中間膜可薄膜化。單層光阻與含矽中間層的蝕刻選擇比亦比較高、單層光阻的薄膜化變可能。此時，下層膜的形成方法，可列舉藉由塗佈與烘烤之方法

與藉由 CVD 之方法。塗佈型時，可使用酚醛清漆樹脂或聚合具有縮合環等烯烴的樹脂，CVD 膜製成係使用丁烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔等之氣體。含矽中間層的情況，亦可列舉塗佈型與 CVD 型，塗佈型可列舉倍半矽氧烷、籠狀寡倍半矽氧烷等，CVD 用可列舉以各種矽烷氣體作爲原料。含矽中間層可具有持有光吸收的反射防止功能，亦可爲苯基等之吸光基、或 SiON 膜。含矽的中間膜與光致抗蝕之間可形成有機膜，此時的有機膜可爲有機防反射膜。

光致抗蝕膜形成後，可藉由進行純水漂洗(post-soak)而進行來自膜表面的酸產生劑等之萃取、或顆粒的沖洗，亦可塗佈保護膜。

接著，藉由由紫外線、遠紫外線、電子線、X 線、準分子雷射、γ線、同步加速器放射線等所選出的光源，透過所定的遮罩進行曝光爲目的之圖型。曝光量爲 1~200mJ/cm^2 左右較佳，特別是 10~100mJ/cm^2 左右爲更佳。接著，於加熱板上進行 60~150℃、1~5 分鐘、較佳爲 80~120℃、1~3 分鐘曝光後烘烤(PEB)。而且，藉由使用 0.1~5 質量%、較佳爲 2~3 質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)等之鹼水溶液的顯影液，以 0.1~3 分鐘、較佳爲 0.5~2 分鐘，使用浸漬(dip)法、混拌(puddle)法、噴霧(spray)法等之常法進行顯影，可於基板上形成目的的圖型。再者，本發明的光阻材料，可適用於藉由較佳爲波長 254~193nm 的遠紫外線、波長 157nm 的真空紫外線、電子線、軟 X

線、X 線、準分子雷射、γ線、同步加速器放射線、更佳爲波長 180~200nm 的範圍的高能量線之微細圖型化。

此外，本發明的光阻材料，可適用於浸液微影術。ArF 浸液微影術中，浸液溶劑可使用純水、或鏈烷等之折射率爲 1 以上且對於曝光波長爲高透明的液體。浸液微影術，係於預烘烤後的光阻膜與投影透鏡之間，插入純水或其他的液體。因此 NA 爲 1.0 以上的透鏡設計變可能，更微細的圖型形成變可能。浸液微影術係爲了使 ArF 微影術延長壽命至 45nm 節點爲止的重要技術，故加速開發。浸液曝光時，可進行爲了去除光阻膜上殘留的水滴之曝光後的純水漂洗(post-soak)，爲了防止從光阻溶出溶出物、提高膜表面的滑水性，可於預烘烤後的光阻膜上形成保護膜。浸液微影術所使用的光阻保護膜，例如以不溶於水而溶解於鹼顯影液之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇殘基的高分子化合物爲基質，被溶解於碳數 4 以上的醇系溶劑、碳數 8~12 的醚系溶劑、及此等的混合溶劑的材料較佳。

以使用 NA1.35 透鏡的水浸液微影術的最高 NA 可達到的解析度爲 40~38nm，無法達到 32nm。因此進行開發爲了更提高 NA 之高折射率材料。決定透鏡的 NA 的界限者爲投影透鏡、液體、光阻膜之中最小的折射率。水浸液時，與投影透鏡(合成石英、折射率 1.5)、光阻膜(先前技術的甲基丙烯酸酯系、折射率 1.7)比較下，水的折射率最低，藉由水的折射率之投影透鏡的 NA 符合要求。最近，開發折射率 1.65 的高透明的液體。此時，藉由合成石英

之投影透鏡的折射率最低，必須開發折射率高的投影透鏡材料。LUAG($Lu_3Al_5O_{12}$)係折射率爲 2 以上，爲最令人期待的材料。

本發明的光阻可適用於藉由高折射率液體之微影術。

而且作爲 ArF 微影術的延長壽命技術而最近受到注目者，係以第 1 次目的曝光與顯影形成圖型，以第 2 次的曝光而於第 1 次的圖型的恰好間隔形成圖型之雙重圖型製程(Proc. SPIE Vol. 5754 p1508(2005))。作爲雙重圖型化的方法，提議了許多製程。例如藉由第 1 次的曝光與顯影形成線與間距爲 1：3 的間隔之光致抗蝕圖型，藉由乾蝕刻進行加工下層的硬遮罩，於其上再鋪上 1 層硬遮罩，於第 1 次的曝光的間距部分藉由光致抗蝕膜的曝光與顯影形成線圖型後藉由乾蝕刻進行加工硬遮罩而形成爲最初的圖型的間距的一半的線及間距(line and space)圖型之方法。此外，藉由第 1 次的曝光與顯影形成間距與線爲 1：3 的間隔之光致抗蝕圖型，藉由乾蝕刻進行加工下層的硬遮罩，於其上塗佈光致抗蝕膜後對硬遮罩殘留的部分曝光第 2 次的間距圖型而藉由乾蝕刻進行加工硬遮罩。皆爲藉由 2 次的乾蝕刻進行加工硬遮罩。

前述的方法，必須進行鋪設 2 次硬遮罩，後者的方法則硬遮罩爲 1 層即可，但與線圖型比較下必須形成解析困難的溝槽圖型。後者的方法，有於溝槽圖型的形成使用負型光阻材料之方法，可使用與以正型圖型形成線相同的高對比的光，但與正型光阻材料比較下，因爲負型光阻材料

的溶解對比比較低，故以正型光阻材料形成線的情況，與以負型光阻材料形成相同尺寸的溝槽圖型的情況比較下，使用負型光阻材料者解析性較低。認爲後者的方法，適用使用正型光阻材料而形成寬廣的溝槽圖型後，藉由加熱基板後使溝槽圖型收縮之熱流法、或藉由於顯影後的溝槽圖型上塗覆水溶性膜後加熱而使光阻膜表面交聯而使溝槽收縮之 RELACS 法，但會產生鄰近偏壓(proximity bias)劣化之缺點或製程更煩雜化、生產率降低的缺點。

前者、後者的方法，因爲基板加工的蝕刻皆需要 2 次，故會有生產率的降低與因爲 2 次的蝕刻所造成的圖型變形或位置偏移發生的問題。

爲了只要 1 次蝕刻即可完成，有於第 1 次的曝光使用負型光阻材料，於第 2 次的曝光使用正型光阻材料之方法。亦有於第 1 次的曝光使用正型光阻材料，於第 2 次的曝光使用被溶解於正型光阻材料不會溶解的碳 4 以上的高級醇的負型光阻材料之方法。此等情況，使用解析性低的負型光阻材料則解析性的劣化發生。

於第 1 次的曝光旁僅錯開半間距的位置進行第 2 次的曝光，則第 1 次與第 2 次的能量相抵消，對比變成 0。光阻膜上適用對比增強膜(CEL)，則入射於光阻的光變成非線形，第 1 次與第 2 次的光未相抵消，形成間距爲一半的影像(Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 33(1994) p6874-6877)。此外，期待使用 2 光子吸收的酸產生劑作爲光阻的酸產生劑，藉由產生非線形的對比而產生同樣的效果。

雙重圖型化中最臨界的問題，係第 1 次的圖型與第 2 次的圖型之對準精確度。因爲位置偏移的大小變爲線的尺寸偏差，例如欲以 10%的精確度形成 32nm 的線，則需要 3.2nm 以內的對準精確度。因爲現狀的掃描器的對準精確度爲 8nm 左右，故必須大幅度地提昇精確度。

經檢討形成第 1 次的光阻圖型後，以任何方法使圖型不溶於光阻溶劑與鹼顯影液，塗佈第 2 次的光阻，於第 1 次的光阻圖型的間距部分形成第 2 次的光阻圖型之光阻圖型凍結(freezing)技術。若使用此方法，因爲基板的蝕刻只要 1 次即可，故生產率的提昇及蝕刻的硬遮罩的應力緩和所造成位置偏離的問題被避免。凍結的技術，經檢討於第 1 次的光阻圖型上形成膜之方法、或經由光或熱而使光阻圖型不溶化之方法，本發明的光阻材料亦可適用於如此的製程。凍結用的光，以波長 300nm 較佳，更佳爲波長 200nm 以下的波長 193nm 的 ArF 準分子光、波長 172nm 的 Xe_2 準分子光、157nm 的 F_2 準分子光、146nm 的 Kr_2 準分子光、126nm 的 Ar_2 準分子光，曝光量係光的情況時爲曝光量 $10mJ/cm^2$~$10J/cm^2$ 的範圍。波長 200nm 以下，特別是 193nm、172nm、157nm、146nm、122nm 的準分子雷射、或準分子燈的照射，不僅由光酸產生劑產生酸，亦促進藉由光照射的交聯反應。而且，相對於光致抗蝕材料的基質樹脂 100 份添加 0.001~20 份之銨鹽的熱酸產生劑作爲光致抗蝕材料，較佳爲添加 0.01~10 份，亦可藉由加熱而產生酸。此時，酸的發生與交聯反應同時進行。加熱的

條件爲 100~300℃，特別是於 130~250℃的溫度範圍下 10~300 秒的範圍較佳。藉此，形成不溶於溶劑及鹼顯影液的交聯光阻膜。

【實施方式】

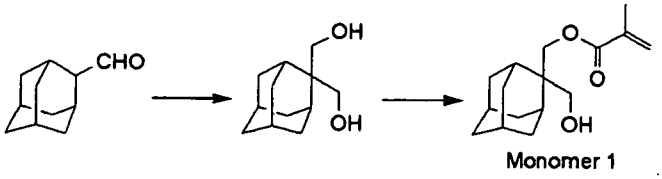
[實施例]

以下，列示出本發明的實施例，具體地說明本發明，但本發明並不限定於下述的實施例。

本發明的單體藉由以下所示的處方而合成。

[合成例 1]甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-金剛烷基)甲酯(Monomer1)的合成

【化43】



Monomer 1

[合成例 1-1]2,2-金剛烷二甲醇的合成

2-金剛烷甲醛(此物係金剛烷酮與氯乙酸酯的 Darzen 反應後，水解所得到的環氧丙氧基酯，藉由加熱進行脫碳酸而合成)283g、四氫呋喃 300g 與甲醇 500ml 的混合物中，加入冰冷下 37%甲醛水溶液 380g，接著用 30 分鐘滴下 25%氫氧化鈉水溶液 350g。滴下後移開冰浴，於室溫攪拌 18 小時。將反應混合物移至飽和食鹽水，以四氫呋

喃-乙酸乙酯(1：1)進行萃取將濃縮有機層而得到的粗生成物，從 n-己烷-二乙基醚進行再結晶，得到目的物 288g(產率 85%)。

2,2-金剛烷二甲醇：

無色固體

IR(KBr disk)：ν =3432、2912、2861、1467、1066、1031、1010cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =1.45(4H,br.d 樣,J=12.8Hz)、1.59-1.64(4H,m)、1.80(2H,br.s)、1.95(4H,br.d 樣,J=12.4Hz)、3.60(4H,d,J=5.5Hz)、4.19(2H,t,J=5.5Hż)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=27.67、28.27、32.37、39.17、42.38、62.04ppm。

[合成例 1-2]甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-金剛烷基)甲酯的合成 1

加入 2,2-金剛烷二甲醇 2.0g、甲基丙烯酸 1.0g、p-甲苯磺酸一水合物 0.19g、甲苯 20g、2,2'-甲撐雙(6-t-丁基-p-甲酚)2.0mg，以 120℃加熱 6 小時，共沸去除所生成的水。將反應混合物回復至室溫，加入水 20g 使反應停止，以飽和碳酸氫鈉水溶液、飽和食鹽水進行洗淨，以硫酸鈉乾燥，減壓濃縮，得到粗生成物 2.8g。藉由將所得到的粗生成物用矽膠管柱層析法進行純化，得到目的物 0.4g(產率 16%)、及副生成物之甲基丙烯酸(2-甲基丙烯醯基氧基

甲基-2-金剛烷基)甲酯 80mg。

甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-金剛烷基)甲酯：

無色固體

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=27、41、55、69、91、105、119、133、148、165、179、195、218、233、248、265[$(M-H)^+$]。

IR(KBr disk)：ν =3529、2912、2863、1698、1635、1454、1330、1299、1189、1037、1024、1010、985、958、941、813、505cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ=1.47-1.55(4H,m)、1.63-1.67(4H,m)、1.81-1.85(2H,br.s 樣)、1.85-1.87[6H,m(包含 3H,s)]、1.92(2H,br.d 樣,J=11.5Hz)、1.98(2H,br.d 樣,J=13.3Hz)、3.60(2H,d,J=5.5Hz)、4.28(1H,s)、4.43(1H,t,J=5.0,5.5Hz)、5.63(1H,t 樣,J=1.5Hz)、5.99(1H,s 樣)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ =17.98、27.32、27.45、28.59、31.99、32.35、38.92、41.94、60.40、63.87、125.27、136.18、166.56ppm。

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=27、41、55、69、91、105、119、133、148、165、179、195、218、233、248、265[$(M-H)^+$]。

甲基丙烯酸(2-甲基丙烯醯基氧基甲基-2-金剛烷基)甲酯：

無色固體

IR(KBr disk)：ν =2979、2927、2898、2863、1706、1635、1479、1452、1375、1326、1295、1186、1162、1097、1012、973、954、941、815cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in $CDCl_3$)：δ=1.61-1.66(4H,m)、1.72(2H,br.s 樣)、1.80(2H,br.s 樣)、1.89-1.93[8H,m(其中包含 6H,s)]、2.01-2.05(4H,d 樣,J=12.8Hz)、4.41(4H,s)、5.53(2H,t 樣,J=1.5Hz)、6.06(2H,s 樣)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in $CDCl_3$)：δ =18.33、27.64、29.61、32.56、39.18、41.51、64.78、125.50、136.26、167.36ppm。

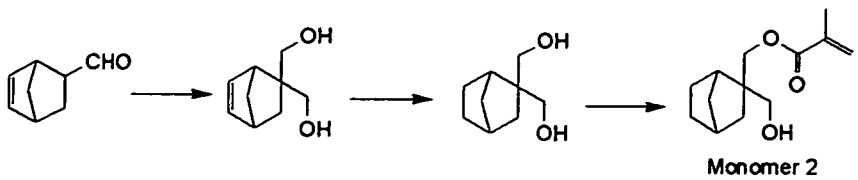
[合成例 1-3]甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-金剛烷基)甲酯的合成 2

加入 2,2-金剛烷二甲醇 100g、甲基丙烯酸 48.2g、甲苯 20g、酸性離子交換樹脂 Amberlyst-15 25g、2,2'-甲撐雙(6-t-丁基-p-甲酚)0.1g，以 120℃加熱 6 小時，共沸去除所生成的水。之後將反應液回復至室溫，進行氟鎂石過濾，減壓濃縮濾液。接著於濃縮液中加入己烷 300g 後進行再結晶，回收結晶，減壓乾燥的結果，得到目的物 45.0g(產率 33%。此物的光譜係與前述[合成例 1-2]所得到者一致。

[合成例 2]甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-降冰片基)甲酯

(Monomer2)的合成

【化44】



Monomer 2

[合成例 2-1]降冰片烷-2,2-二甲醇的合成

5-降冰片烯-2-甲醛(此物係藉由丙烯醛與環戊二烯的Diels-Alder 反應而合成)364g 與甲醇 1500ml 的混合物中加入冰冷下 37%甲醛水溶液 560g，接著用 30 分鐘滴下 25%氫氧化鈉水溶液 546g。滴下後移開冰浴，於室溫攪拌 18 小時。將藉由減壓濃縮反應混合物而蒸餾去除甲醇後所得到的固體，溶解於四氫呋喃，用氫氧化鈉水溶液洗淨。減壓濃縮有機層後得到粗 5-降冰片烯-2,2-二甲醇。於此物中加入四氫呋喃 500ml 與作爲氫化觸媒之 5%鈀-活性碳 10g，於高壓鍋中以氫壓 1.4MPa，一邊時常以水浴使其維持於 30~40℃一邊進行氫化。從反應混合物濾別觸媒後，加入乙酸乙酯後用飽和碳酸鉀水溶液洗淨。將有機層用硫酸鈉進行乾燥、減壓濃縮後，得到目的物 435g(產率 94%)。

降冰片烷-2,2-二甲醇：

無色固體

IR(KBr disk)：ν =3322、2950、2875、1461、1409、1049、1025cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =0.57(1H,dd,J=2.8,12.4Hz)、0.99-1.05(1H,m)、1.06(1H,br.d 樣,J=9.63Hz)、1.16-1.21(1H,m)、1.12-1.29(1H,m)、1.42-1.49(2H,m)、1.56-1.62(1H,m)、1.96(1H,d 樣,J=3.6Hz)、2.11(1H,t 樣,J=4.1Hz)、3.13(1H,d,J=10.6Hz)、3.22(1H,d,J=10.5Hz)、3.39(1H,d,J=10.1Hz)、3.46(1H,d,J=10.5Hz)、4.36(1H,br.s)、4.47(1H,br.s)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=27.67、28.27、32.37、39.17、42.38、62.04ppm。

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=41、57、79、91、107、125、138[$(M-H_2O)^+$]。

[合成例 2-2]甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-降冰片基)甲酯的合成

加入降冰片烷-2,2-二甲醇 6.43g、甲基丙烯酸 4.25g、p-甲苯磺酸一水合物 0.1g、甲苯 60ml、4-甲氧基酚 2.0mg，以 120℃加熱 6 小時，共沸去除所生成的水。使反應混合物回復至室溫，加入乙酸乙酯，用飽和碳酸氫鈉水溶液、飽和食鹽水洗淨，以硫酸鎂進行乾燥、減壓濃縮，得到粗生成物 7.43g。藉由將所得到的粗生成物用矽膠管柱層析法進行純化，得到目的物 4.64g(產率 51%)、及副生成物之甲基丙烯酸(2-甲基丙烯醯基氧基甲基-2-降冰片基)甲酯 0.48g。

甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-降冰片基)甲酯(exo-/endo-異性體約1：1的混合物)：

無色固體

IR(film)：ν =3502、2954、2881、1739、1718、1637、1456、1322、1301、1240、1170、1047、1027 cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =0.76(1H,dd,J=2.3,12.4Hz)、1.12-1.16(2H,m)、1.22-1.64(5H,m)、1.87(3H,s 樣)、1.96-1.99(2H,m)、2.14-2.18(1H,m)、3.17(0.5H,dd,J=5.6,10.4Hz)、3.28(0.5H,dd,J=4.6,10.6Hz)、3.17(0.5H,dd,J=5.6,10.4Hz)、3.35(0.5H,dd,J=5.6,10.5Hz)、3.41(0.5H,dd,J=5.1,10.5Hz)、3.87(0.5H,d,J=11.0Hz)、3.88(0.5H,d,J=10.5Hz)、4.03(0.5H,d,J=11.0Hz)、4.13(0.5H,d,J=11.0Hz)、4.54(1H,t,J=5.1Hz)、4.59(1H,t,J=5.0Hz)、5.63-5.65(1H,m)、5.99-6.01(1H,m)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=17.92(0.5C)、17.94(0.5C)、23.79(0.5C)、23.92(0.5C)、28.13、36.33(0.5C)、36.41(0.5C)、37.16(0.5C)、37.22(0.5C)、37.34(0.5C)、37.40(0.5C)、40.19(0.5C)、40.23(0.5C)、45.41(0.5C)、45.48(0.5C)、62.28(0.5C)、63.73(0.5C)、65.47(0.5C)、66.48(0.5C)、125.26(0.5C)、

125.31(0.5C)、136.15(1C)、166.53(0.5C)、166.69(0.5C)ppm。

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=29、41、55、69、79、93、108、120、138。

甲基丙烯酸(2-甲基丙烯醯基氧基甲基-2-降冰片基)甲酯：

無色固體

IR(film)：ν =2956、2871、1718、1639、1456、1322、1297、1160、1016cm^{-1}。

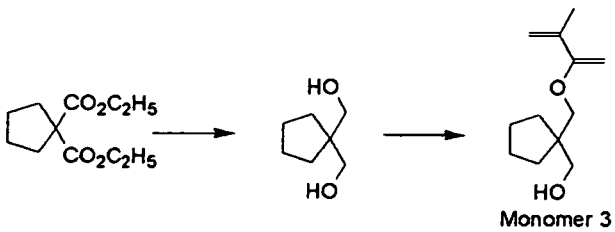
^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =0.96(1H,dd,J=2.3,12.8Hz)、1.11-1.16(1H,m)、1.20(1H,br.d 樣,J=10.1Hz)、1.33-1.41(2H,m)、1.45-1.56(2H,m)、1.60(1H,br.d 樣,J=10.1Hz)、1.85(3H,s 樣)、1.85(3H,s 樣)、2.12(1H,br.d 樣,J=3.7Hz)、2.21(1H,br.t 樣,J=3.6Hz)、3.95(1H,d,J=10.7Hz)、3.96(1H,d,J=9.8Hz)、4.02(1H,d,J=11.0Hz)、4.15(1H,d,J=11.4Hz)、5.64-5.66(2H,m)、5.99-6.01(2H,m)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=17.88、17.90、23.76、27.79、36.29、37.08、37.45、40.47、43.89、65.79、66.67、125.67、125.71、135.78(2C)、166.30、166.43ppm。

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=41、55、69、79、91、107、121、137、193、207、292(M^+)。

[合成例 3]甲基丙烯酸(1-羥基甲基-1-環戊基)甲酯(Monomer3)的合成

【化45】



於氮氣氣體環境下一邊冰冷，一邊於氫化鋁鋰($LiAlH_4$)80.0g 與四氫呋喃 1,000ml 的混合物中滴下四甲撐丙二酸二乙基(此物係依照由丙二酸二乙基與 1,4-二溴丁烷之丙二酸酯合成的定法而合成)268g 與四氫呋喃 400ml 的混合物。將反應混合物於室溫攪拌 3 小時後，再度冰冷。保持於 30℃以下，一邊激烈地攪拌，一邊順序滴入水 80ml、15%氫氧化鈉水溶液 80ml、水 240ml。濾別所產的結晶，減壓濃縮濾液後得到目的物的粗生成物 150g(粗產率 92%)。

使用此粗生成物取代上述[合成例 2-2]的降冰片烷-2,2-二甲醇，依照同樣的條件進行甲基丙烯醯基化後得到目的物(產率 35%)。

甲基丙烯酸(1-羥基甲基-1-環戊基)甲酯：

無色液體

IR(film)：ν =3465、2952、2869、1718、1637、1454、1321、1297、1170、1045、1014cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ=1.29-1.45(4H,m)、1.51-1.57(4H,m)、1.87(3H,s)、3.24(2H,d,J=5.5Hz)、3.93(2H,s)、4.67(1H,t,J=5.5Hz)、5.64(1H,t 樣,J=1.4Hz)、6.00(1H,s)ppm。

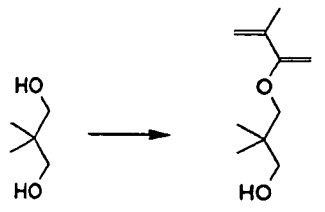
^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=17.94、25.05、31.43、47.29、64.66、67.79、125.30、136.11、166.63ppm。

GC-MS(EI)：$(m/z)^+$=31、41、67、82、94、112、129、150。

GC-MS(CI、異丁酮)：$(m/z)^+$=95、113、199 $[(M+H)^+]$。

[合成例 4]甲基丙烯酸(3-羥基-2,2-二甲基)丙酯(Monomer4)的合成

【化46】



Monomer 4

使用 2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇(新戊烷二醇)取代上述[合成例 2-2]的降冰片烷-2,2-二甲醇，依照同樣的條件進行甲基丙烯醯基化後得到目的物(產率 42%)、及副生成物之甲基丙烯酸(3-甲基丙烯醯基氧基-2,2-二甲基丙酯)(產率 29%)。

甲基丙烯酸(3-羥基-2,2-二甲基)丙酯：

無色液體

IR(film)：ν =3467、2962、2875、1718、1639、1475、1456、1402、1369、1322、1299、1170、1054cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =0.84(6H,s)、1.88(3H,s)、3.19(2H,d,J=5.5Hz)、3.84(2H,s)、4.62(1H,t,J=5.5Hz)、5.64(1H,t 樣,J=1.4Hz)、6.02(1H,s)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=17.94、21.35、35.89、66.77、69.43、125.34、136.08、166.47ppm。

甲基丙烯酸(3-甲基丙烯醯基氧基-2,2-二甲基丙酯)：

無色液體

IR(film)：ν =2967、1722、1639、1475、1454、1402、1371、1321、1295、1159cm^{-1}。

^{1}H-NMR(600MHz in DMSO-d_6)：δ =0.96(6H,s)、1.86(6H,s 樣)、3.93(4H,s)、5.67(1H,quint 樣,J=1.4Hz)、6.00(1H,t,J=1.9Hz)ppm。

^{13}C-NMR(150MHz in DMSO-d_6)：δ=17.88、21.31、34.73、68.92、125.73、135.76、166.23ppm。

本發明的高分子化合物藉由以下所示的處方而合成。

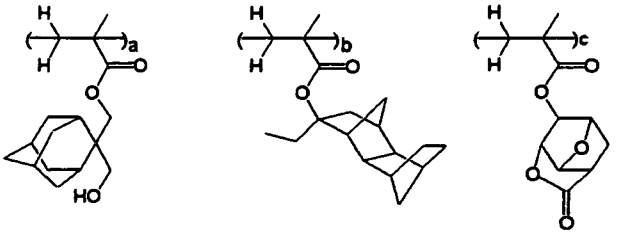
[合成例 5-1]聚合物 1 的合成

氮氣氣體環境下，使甲基丙烯酸(2-羥基甲基-2-金剛

烷基)甲酯 5.3g 與甲基丙烯酸 3-乙基-3-exo-四環[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二烷酯 6.6g 與甲基丙烯酸 4,8-二氧雜三環[4.2.1.$0^{3,7}$]壬烷-5-酮-2-基 8.1g 與 2,2'-偶氮雙異丁腈 0.53g 與 2-巰基乙醇 0.19g，溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 5.5g 與γ-丁內酯 6.2g，調製溶液。將此溶液用 4 小時滴入於氮氣氣體環境下以 80℃ 攪拌的丙二醇單甲基醚乙酸酯 16.4g 與γ-丁內酯 18.6g。滴下結束後在保持 80℃ 下攪拌 2 小時，將冷卻至室溫之後聚合液滴下於 320g 的甲醇。濾別所析出的固形物，用甲醇 120g 進行二次洗淨後以 50℃ 進行 16 小時真空乾燥後，得到下述式聚合物 1 所表示的白色粉末固體狀的高分子化合物。產量爲 45.5g、產率爲 91%。再者，Mw 係表示使用聚苯乙烯換算之 GPC 所測量的重量平均分子量。

【化47】

(聚合物 1)
(a=0.25, b=0.30, c=0.45, Mw=7,400)



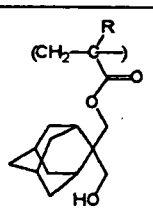
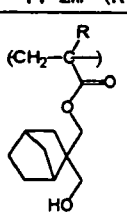
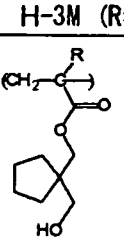
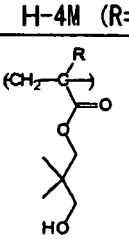
[合成例 5-2~30、比較合成例 1-1~4]聚合物 2~34 的合成

除了改變各單體的種類、摻合比以外，依照與[合成例 5-1]相同的順序，製造如下述表 1 所示的樹脂。表 1 中，將各單元的結構列示於表 2~5。

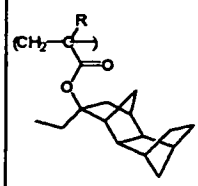
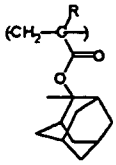
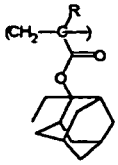
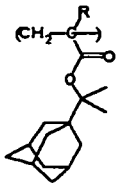
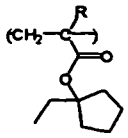
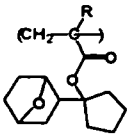
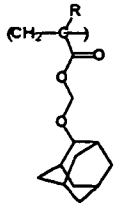
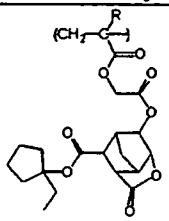
[表1]

	樹脂	單元 1(導入比)	單元 2(導入比)	單元 3(導入比)	單元 4(導入比)	重量平均分子量
合成例 5-1	聚合物 1	H-1M (0.25)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	-	7,400
合成例 5-2	聚合物 2	H-2M (0.25)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	-	7,200
合成例 5-3	聚合物 3	H-3M (0.25)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	-	7,500
合成例 5-4	聚合物 4	H-4M (0.25)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	-	7,900
合成例 5-5	聚合物 5	H-1M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	7,800
合成例 5-6	聚合物 6	H-2M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	6,900
合成例 5-7	聚合物 7	H-3M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	7,000
合成例 5-8	聚合物 8	H-4M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	6,700
合成例 5-9	聚合物 9	H-1M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-1M (0.10)	6,800
合成例 5-10	聚合物 10	H-1M (0.25)	A-2M (0.40)	B-3M (0.35)	-	6,500
合成例 5-11	聚合物 11	H-1M (0.35)	A-3M (0.35)	B-5M (0.30)	-	6,600
合成例 5-12	聚合物 12	H-1M (0.30)	A-3M (0.35)	B-8M (0.35)	-	6,800
合成例 5-13	聚合物 13	H-1M (0.35)	A-3M (0.35)	B-7M (0.30)	-	6,400
合成例 5-14	聚合物 14	H-1M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-2M (0.10)	6,900
合成例 5-15	聚合物 15	H-1M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-4M (0.10)	7,400
合成例 5-16	聚合物 16	H-1M (0.25)	A-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-5M (0.10)	6,600
合成例 5-17	聚合物 17	H-1M (0.25)	A-5M (0.30)	B-3M (0.35)	C-1M (0.10)	7,100
合成例 5-18	聚合物 18	H-1M (0.25)	A-5M (0.30)	B-3M (0.35)	C-2M (0.10)	6,700
合成例 5-19	聚合物 19	H-1M (0.25)	A-1M (0.20)	B-3M (0.35)	A-5M (0.20)	6,800
合成例 5-20	聚合物 20	H-1M (0.25)	A-6M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	6,800
合成例 5-21	聚合物 21	H-1M (0.30)	A-1M (0.30)	B-9M (0.40)	-	6,500
合成例 5-22	聚合物 22	H-1M (0.25)	A-1M (0.35)	B-4M (0.40)	-	6,600
合成例 5-23	聚合物 23	H-1M (0.15)	A-1M (0.30)	B-9M (0.30)	B-6M (0.25)	6,800
合成例 5-24	聚合物 24	H-1M (0.10)	A-1M (0.50)	B-9M (0.30)	A-8M (0.10)	6,400
合成例 5-25	聚合物 25	H-1M (0.25)	A-4M (0.35)	B-3M (0.40)	-	6,900
合成例 5-26	聚合物 26	H-1M (0.25)	A-4M (0.35)	B-3M (0.30)	C-1M (0.10)	7,400
合成例 5-27	聚合物 27	H-1M (0.25)	A-4M (0.20)	B-3M (0.15)	A-7M (0.40)	6,600
合成例 5-28	聚合物 28	H-1M (0.25)	A-7M (0.30)	B-3M (0.45)	-	7,100
合成例 5-29	聚合物 29	H-1M (0.15)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	B-1M (0.10)	6,900
合成例 5-30	聚合物 30	H-1M (0.15)	A-1M (0.30)	B-3M (0.45)	B-2M (0.10)	6,800
比較合成例 1-1	聚合物 31	A-1M (0.30)	B-1M (0.25)	B-3M (0.45)	-	6,700
比較合成例 1-2	聚合物 32	A-1M (0.25)	B-1M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	7,000
比較合成例 1-3	聚合物 33	A-1M (0.30)	B-2M (0.25)	B-3M (0.45)	-	6,800
比較合成例 1-4	聚合物 34	A-1M (0.25)	B-2M (0.25)	B-3M (0.40)	C-3M (0.10)	6,800

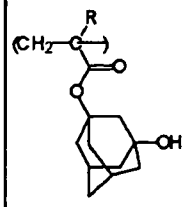
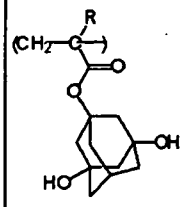
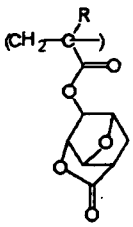
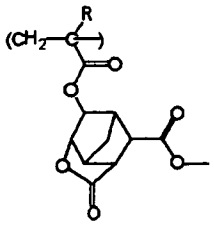
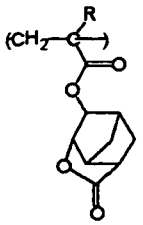
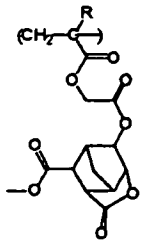
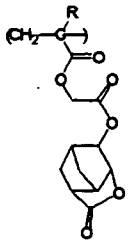
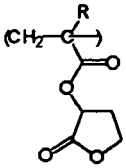
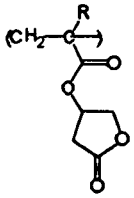
【表 2】

H-1M (R=CH_3)	H-2M (R=CH_3)	H-3M (R=CH_3)	H-4M (R=CH_3)
			

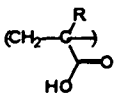
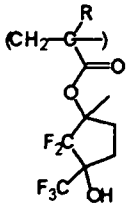
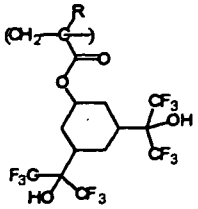
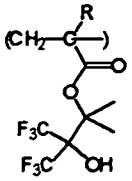
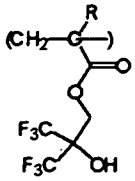
【表３】

A-1M (R=CH_3)	A-2M (R=CH_3)	A-3M (R=CH_3)	A-4M (R=CH_3)	A-5M (R=CH_3)
				
A-6M (R=CH_3)	**A-7M (R=CH_3)**	**A-8M (R=CH_3)**		
				

【表４】

B-1M (R=CH_3)	B-2M (R=CH_3)	B-3M (R=CH_3)	B-4M (R=CH_3)	B-5M (R=CH_3)
				
B-6M (R=CH_3)	**B-7M (R=CH_3)**	**B-8M (R=CH_3)**	**B-9M (R=CH_3)**	
				

【表５】

C-1M (R=CH_3)	C-2M (R=CH_3)	C-3M (R=CH_3)	C-4M (R=CH_3)	C-5M (R=CH_3)
				

[實施例、比較例]

光阻材料的調製

[實施例 1-1~20、比較例 1-1~4]

使用上述所製造的本發明的樹脂(聚合物 1~20)及比較例用的樹脂(聚合物 31~34)作爲基質樹脂，以表 6 所示的組成添加酸產生劑、鹼性化合物、及溶劑，混合溶解後將此等用 Teflon(註冊商標)製過濾器(孔徑 0.2μm)過濾，製成本發明的光阻材料(R-01~20)及比較例用的光阻材料(R-21~24)。再者，溶劑皆使用含有 0.01 質量%KH-20(旭硝子(股)製)者作爲界面活性劑。

[表6]

	光阻材料	樹脂 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	溶劑1 (質量份)	溶劑2 (質量份)
實施例1-1	R-01	聚合物1 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-2	R-02	聚合物2 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-3	R-03	聚合物3 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-4	R-04	聚合物4 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-5	R-05	聚合物5 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-6	R-06	聚合物6 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-7	R-07	聚合物7 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-8	R-08	聚合物8 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-9	R-09	聚合物9 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-10	R-10	聚合物10 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-11	R-11	聚合物11 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-12	R-12	聚合物12 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-13	R-13	聚合物13 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-14	R-14	聚合物14 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-15	R-15	聚合物15 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-16	R-16	聚合物16 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-17	R-17	聚合物17 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-18	R-18	聚合物18 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-19	R-19	聚合物19 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
實施例1-20	R-20	聚合物20 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
比較例1-1	R-21	聚合物31 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
比較例1-2	R-22	聚合物32 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
比較例1-3	R-23	聚合物33 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)
比較例1-4	R-24	聚合物34 (80)	PAG-1 (10.1)	Base-1 (1.47)	PGMEA (1,120)	CyHO (480)

表6中，以簡號表示的酸產生劑、鹼及溶劑，各自如下述。

PAG-1：三苯基銃 2-(金剛烷-1-羰基氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸酯

Base-1：2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-嗎啉基乙酯

PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

CyHO：環己酮

光阻材料的評估

[實施例 2-1~20、比較例 2-1~4]

將實施例 1 所得到的光阻材料(R-1~20)及比較例用的光阻材料(R-21~24)，旋轉塗佈於經塗佈了防反射膜(日產化學工業(股)製 ARC29A、78nm)的矽晶圓上，施以 110℃、60 秒間的熱處理，形成厚度 150nm 的光阻膜。使其用 ArF 準分子雷射步進機((股)nikon 製、NA=0.85)進行曝光，施加 60 秒的熱處理(PEB)後，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨水溶液進行 30 秒混拌顯影，形成 1：1 的線及間距圖型。於 PEB，適用對於各光阻材料最適化的溫度。

光阻的評估，用上空 SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察已顯影的晶圓，以 1：1 解析 80nm 的群組的線及間距之曝光量爲最適曝光量(Eop、mJ/cm^2)，評估於此曝光量之分離的線及間距的最小線寬(nm)，爲光阻的界限解析性(尺寸愈小愈優良)。疏密依賴性的評估，係於上述最適曝光量測量遮罩上尺寸 130nm 的孤立線圖型(1：10 的孤立線圖型)的晶圓上實際尺寸，作爲遮罩忠實性(晶圓上尺寸、尺寸愈大愈優良)。曝光極限度的評估，求得容許變化上述最適曝光量時圖型尺寸爲 80nm±10%之曝光量幅度，將此值除以最適曝光量以百分率表示。值愈大而依曝光量變化的性能變化愈小，曝光極限度優良。

各光阻材料的評估結果列示於表 7。

[表7]

	光阻材料	PEB 溫度	最適曝光量	界限解析性	遮罩忠實性	曝光極限度
實施例 2-1	R-01	100℃	32.0mJ/cm²	65nm	80nm	14%
實施例 2-2	R-02	100℃	34.0mJ/cm²	65nm	78nm	13%
實施例 2-3	R-03	100℃	33.0mJ/cm²	70nm	75nm	13%
實施例 2-4	R-04	100℃	31.0mJ/cm²	70nm	75nm	12%
實施例 2-5	R-05	100℃	33.0mJ/cm²	65nm	80nm	14%
實施例 2-6	R-06	100℃	34.0mJ/cm²	65nm	75nm	13%
實施例 2-7	R-07	100℃	32.0mJ/cm²	70nm	75nm	13%
實施例 2-8	R-08	100℃	31.0mJ/cm²	65nm	70nm	12%
實施例 2-9	R-09	100℃	30.0mJ/cm²	70nm	80nm	14%
實施例 2-10	R-10	115℃	38.0mJ/cm²	70nm	75nm	13%
實施例 2-11	R-11	100℃	37.0mJ/cm²	65nm	75nm	13%
實施例 2-12	R-12	90℃	35.0mJ/cm²	65nm	70nm	12%
實施例 2-13	R-13	100℃	36.0mJ/cm²	70nm	75nm	13%
實施例 2-14	R-14	100℃	32.0mJ/cm²	65nm	70nm	12%
實施例 2-15	R-15	100℃	34.0mJ/cm²	65nm	75nm	13%
實施例 2-16	R-16	100℃	33.0mJ/cm²	70nm	70nm	12%
實施例 2-17	R-17	105℃	33.0mJ/cm²	65nm	75nm	13%
實施例 2-18	R-18	105℃	35.0mJ/cm²	65nm	70nm	12%
實施例 2-19	R-19	100℃	31.0mJ/cm²	70nm	80nm	14%
實施例 2-20	R-20	105℃	35.0mJ/cm²	65nm	70nm	12%
比較例 2-1	R-21	105℃	32.0mJ/cm²	75nm	60nm	10%
比較例 2-2	R-22	105℃	33.0mJ/cm²	75nm	60nm	10%
比較例 2-3	R-23	105℃	35.0mJ/cm²	80nm	65nm	11%
比較例 2-4	R-24	105℃	35.0mJ/cm²	80nm	65nm	11%

由表 7 的結果，確認本發明的光阻材料，於 ArF 準分子雷射曝光，具有優異的解析性能。

七、申請專利範圍

第 98108585 號專利申請案

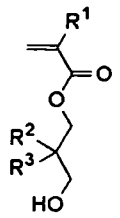
中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 10 月 30 日修正

本

1. 一種下述一般式(1)所表示之具有羥基之單體，

【化1】



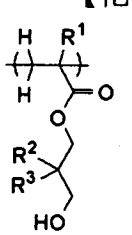
(1)

(式中，R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、R^3 各自獨立地爲碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環)。

2.如申請專利範圍第 1 項之具有羥基之單體，其中一般式(1)中，R^2、R^3 與此等所鍵結的碳原子所形成的脂肪族烴環爲架橋烴環。

3. 一種高分子化合物，其特徵係含有下述一般式(1a)所表示之由申請專利範圍第 1 或 2 項之具有羥基之單體所得到的重複單元，

【化2】



(1a)

(式中，R^1 表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；R^2、

R^3 各自獨立地爲碳數 1~15 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 價烴基，或，R^2、R^3 可互相地鍵結而與此等所鍵結的碳原子一起形成脂肪族烴環)。

4.一種光阻材料，其特徵係含有申請專利範圍第 3 項之高分子化合物作爲基質樹脂。

5. 一種圖型之形成方法，其特徵係包含將申請專利範圍第 4 項之光阻材料塗佈於基板上之步驟、與加熱處理後介由光罩而以高能量線或電子線進行曝光之步驟、與必要時於加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。