

(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 10 月 6 日 特願平 11-285762

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關一種製造超 LSI 或高容量微晶片等之超微細微影術工程或其他光阻應用工程中所使用的遠紫外線作為曝光光源所得的正型光阻組成物。更詳言之，係有關使用含有準分子雷射光之遠紫外線範圍、尤其是 250nm 以下之波長光以形成高精細化圖案所得的正型光阻組成物。

先前技術

近年來，為更提高積體電路之積體度，超 LSI 等之半導體基板製造中必須使其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，使微影術中所使用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)。

該波長範圍中形成微影術之圖案所使用者係為化學放大系抗蝕劑。

一般而言，化學放大系抗蝕劑可分為 2 成分系、2.5 成分系、3 成分系等 3 大類。2 成分系係組合藉由光分解產生酸之化合物(以下稱為光酸發生劑)與黏合劑樹脂。該黏合劑樹脂係為藉由酸作用分解、在分子內具有使樹脂於鹼顯像液中溶解性增加的基(酸分解性基)之樹脂。2.5 成分系係於 2 成分系中另含有具酸分解性基之低分子化合物。3 成分系係為含有光酸發生劑與鹼可溶性樹脂與上述低分子化合物者。

上述化學放大系抗蝕劑適合作為紫外線或遠紫外線照射

五、發明說明(2)

用光阻劑，惟其中必須另具有對應於使用上述之要求特性。例如使用 248nmKrF 準分子雷射光時，提案有使用光吸收少的在經基苯乙烯系聚合物中導入作為保護基之縮醛基或縮酮基聚合物的抗蝕劑組成物。例如於日本特開平 2-141636 號、特開平 2-19847 號、特開平 4-219757 號、特開平 5-281745 號公報等所記載。其他例如有特開平 2-209977 號、特開平 3-206458 號、特開平 219847 號公報等提案第 3-丁氧基羰氧基或對-四氫吡喃基作為酸分解基之相同組成物。

此等適合使用 248nm 之 KrF 準分子雷射光，惟於使用 ArF 準分子雷射光時，由於本質上吸光度過大而使感度低。另外，伴隨此所產生的其他缺點例如有解像性不佳、焦點容許度不佳、圖案外型不佳等問題，尚需改善之處很多。

ArF 光源用光阻組成物提案有以賦予乾式蝕刻耐性為目的之導入有脂環式烴部份的樹脂。該樹脂例如有如丙烯酸或甲基丙烯酸等在分子內具有羧酸部分之單體或在分子內具有經基或氰基之單體、與具有脂環式烴基之單體共聚合的樹脂。

另外，除上述在丙烯酸系單體之側鏈上導入脂環式烴部分之方法外，進行檢討活用作為聚合物主鏈之脂環式烴部分以賦予乾式蝕刻耐性之方法。

而且，於特開平 9-73137 號、特開平 9-90637 號、特開

五、發明說明(3)

平 10-161313 號各公報中，記載使用含有以含脂環式基之構造保護的鹼可溶性基、與該鹼可溶性基藉由酸脫離而具鹼可溶性之構造單位的酸感應性化合物之抗蝕劑材料。

此外，以提高親和性或對基板之密接性為目的時，在此等具有脂環式基之樹脂中導入親水的 5 碳環或 6 碳環之內酯基的樹脂，如特開平 9-90637 號、特開平 10-207069 號、特開平 10-274852 號、特開平 10-239846 號中記載。

於上述技術中，光阻組成物中(特別是紫外線曝光用光阻)、存在有很多含有酸分解性基之樹脂所引起的需改善處，且感度、解像力之提高、在分子內同時含有脂肪族環狀烴基所引起的與基板之密接性改良性不充分處仍很多，企求改善。

而且，近年來伴隨半導體晶片微細化之要求，該微細半導體之設計圖案必須到達 $0.13 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 之微細範圍。然而，此等之組成物係因線圖案之邊緣粗糙度等要因，會有妨礙圖案之解像力的問題。此處，邊緣粗糙度係指抗蝕劑之線圖案頂部及底部之邊緣，由於因抗蝕劑特性而引起與線方向垂直的方向產生不規則變動，從上方觀察圖案時可見邊緣凹凸情形。

本發明所欲解決的問題

如上述之習知光阻組成物的周知技術中，感度、解像力、與基板之密接性無法達到最近的要求性能，且圖案之邊緣不具粗糙度、無法得到安定的圖案，故更企求改良。

五、發明說明(4)

因此，本發明之目的係提供一種具有高感度、高解像力、與基板之密接性佳、且圖案之邊緣粗糙度經改良的化學放大型正型光阻組成物。

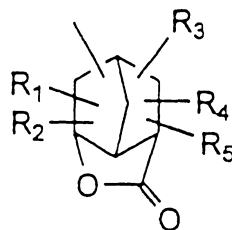
解決問題的方式

本發明人等進而再三深入研究正型化學放大系抗蝕劑組成物之構成材料結果，發現藉由使用具有特定構造之內酯構造的酸分解性樹脂，可達成本發明之目的，遂而完成本發明。

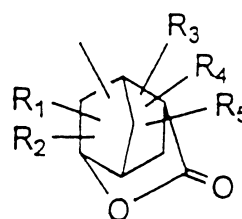
換言之，上述目的可藉由下述構成而達成。

(1) 一種正型光阻組成物，其特徵為含有

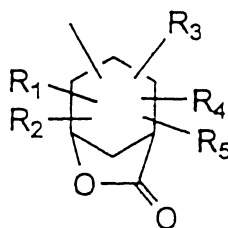
- (A) 藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物、及
- (B) 含有具至少一種以下述一般式(I-1)~(I-4)內酯構造之重複單位、藉由酸作用分解增大對鹼之溶解性的樹脂。



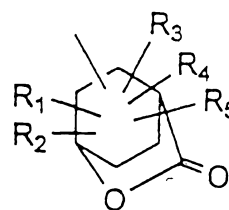
(I-1)



(I-2)



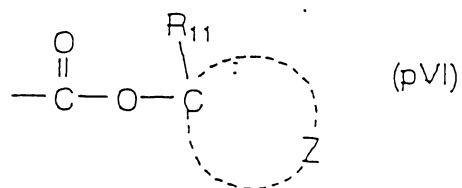
(I-3)



(I-4)

(其中， $R_1 \sim R_5$ 係表示相同或不同的氫原子、可具取代基之烷基、環烷基或烯基， $R_1 \sim R_5$ 中有 2 個可鍵結形成環)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



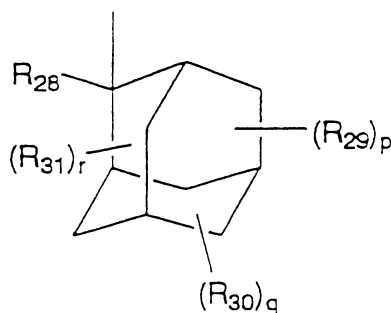
五、發明說明 (6)

(其中， R_{11} 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第 2-丁基， Z 係表示碳原子與形成脂環式烴基之必要的原子團，

$R_{12} \sim R_{16}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈或支鏈之烷基或脂環式烴基，惟 $R_{12} \sim R_{14}$ 中至少一個，或 R_{15} 、 R_{16} 中任一個為脂環式烴基，

$R_{17} \sim R_{21}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基、 $R_{17} \sim R_{21}$ 為中至少一個為脂環式烴基，而且， R_{19} 、 R_{21} 中任一個為碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基， $R_{22} \sim R_{25}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基，惟 $R_{22} \sim R_{25}$ 中至少一個為脂環式烴基)。

(3)如上述(2)之正型光阻組成物，其中含有下述一般式 (pI)~(pVI)所示脂環式烴構造之基係以下述一般式 (II)表示，



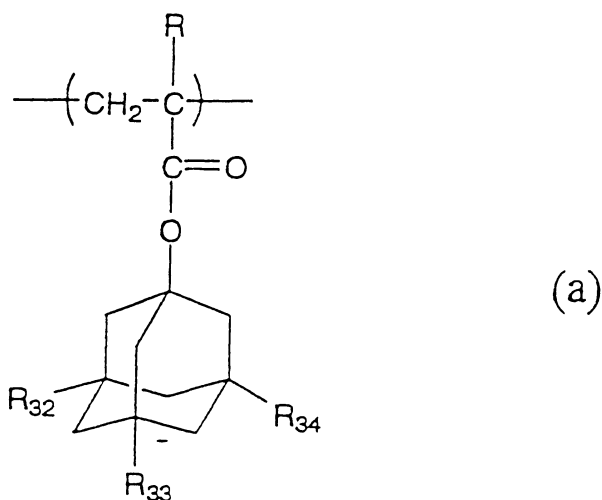
(II)

(其中， R_{28} 係表示可具取代基之烷基， $R_{28} \sim R_{31}$ 係表示

五、發明說明(7)

相同或不同的羥基、鹵素原子、羧基或可具取代基之烷基、環烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基或醯基， p 、 q 、 r 係各表示獨立的0或1~3之整數)。

(4)如上述(1)~(3)中任一項之正型光阻組成物，其中(B)之樹脂含有下述一般式(a)所示重複單位，



(其中， R 係表示氫原子、鹵素原子、或碳數1~4之經取代或未經取代的烷基， $R_{32} \sim R_{34}$ 係表示相同或不同的氫原子或羥基， $R_{32} \sim R_{34}$ 中至少一個為羥基)。

(5)如上述(1)~(4)中任一項之正型光阻組成物，其中另含有(C)酸擴散抑制劑。

(6)如上述(1)~(5)中任一項之正型光阻組成物，其中(A)之化合物係為 或碘鎗之磺酸鹽化合物。

(7)如上述(1)~(5)中任一項之正型光阻組成物，其中(A)之化合物係為 N-羥基醯亞胺之磺酸酯化合物或二磺基二疊氮甲烷化合物。

五、發明說明(8)

(8)如上述(1)~(7)中任一項之正型光阻組成物，其中曝光光源係使用波長 150nm~220nm 之遠紫外線。

發明之實施形態

於下述中詳像說明本發明所使用的化合物。

<(A)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物(光酸發生劑)>

本發明所使用的(A)光酸發生劑係為藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物。

本發明所使用的光酸發生劑係可使用光陽離子聚合之光起始劑、光自由基聚合之光起始劑、色素類之光消色劑、光變色劑、或微抗蝕劑等所使用的習知光(400~200nm 之紫外線、尤以 g 線、h 線、i 線、KrF 準分子雷射光)、ArF 準分子雷射光、電子線、X 線、分子線或離子束以產生酸之化合物及適當地選擇此等混合物。

而且，併用其他所得的光酸發生劑例如二疊氮鎢鹽、鉍鹽、鎘鹽、碘鎢鹽、銻鹽、硒鎢鹽、砷鎢鹽、有機鹵素化合物、有機金屬/有機鹵化物、具有鄰-硝基苯甲基型保護基之光發生劑、胺基磺酸酯等典型的光分解而產生磺酸之化合物、二疊氮酮砒、二疊氮二砒化合物等。

而且，此等藉由光產生酸之基、或使化合物導入聚合物之主鏈或側鏈之化合物。

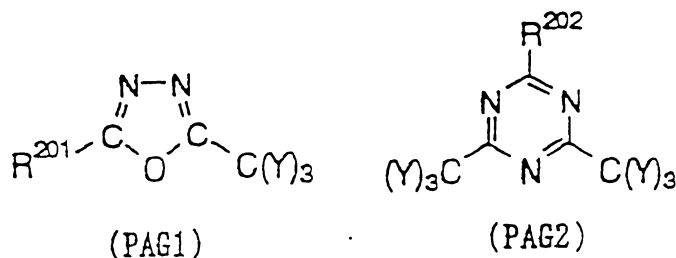
此外，亦可使用 V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem.Soc.

五、發明說明(9)

，(C)，329(1970)、美國專利第3,799,778號、歐洲專利第126,712號所記載的藉由光產生酸之化合物。

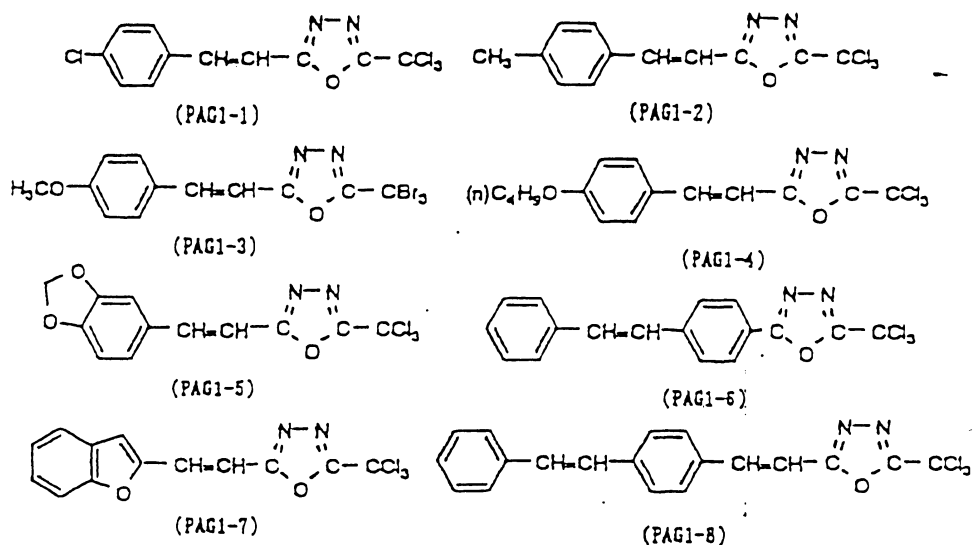
於下述中說明有關上述藉由活性光線或放射線照射而產生酸之化合物中尤為有效的可併用者。

(1)三鹵素甲基取代的下述一般式(PAG1)所示之噁烷衍生物或一般式(PAG2)所示之S-三吡啉衍生物。

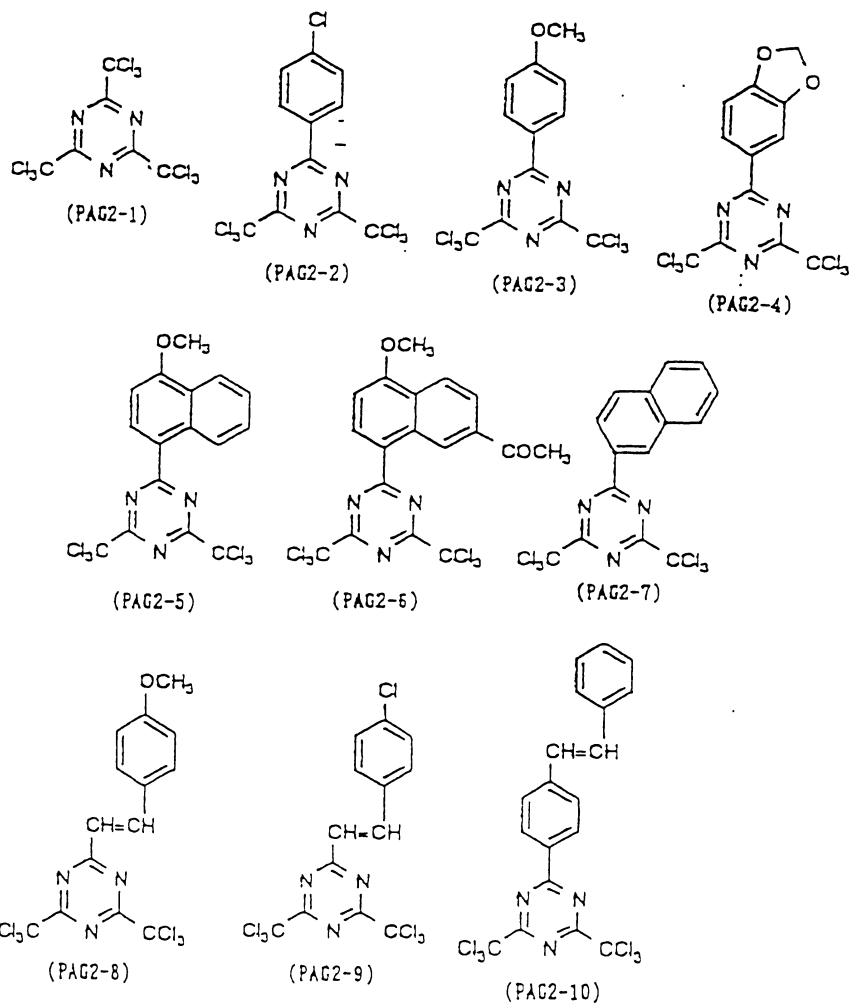


(其中， R^{201} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基， R^{202} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基、烷基、 $-C(Y)_3$ 。Y 係表示氯原子或溴原子。

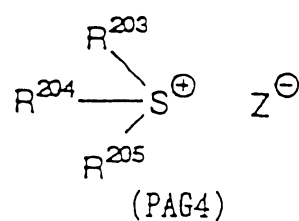
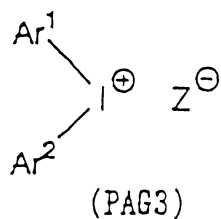
具體而言例如有下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。



五、發明說明(10)



(2) 下述一般式 (PAG3) 所示之碘鹽、或一般式 (PAG4) 所示之鹽。



(其中， Ar^1 、 Ar^2 係表示各為獨立的經取代或未經取代的芳基， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 係各表示獨立的經取代或

五、發明說明(11)

未經取代的烷基、芳基。

Z⁻係表示對陰離子，例如 BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等過氟鏈烷基磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、萘-1-磺酸陰離子等縮合多核芳香族磺酸陰離子、蒽醌磺酸陰離子、含磺酸基之染料等，惟本發明不受此等所限制。

而且，R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵中至少2個及Ar¹、Ar²可各為單鍵或經由取代基鍵結。

具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。

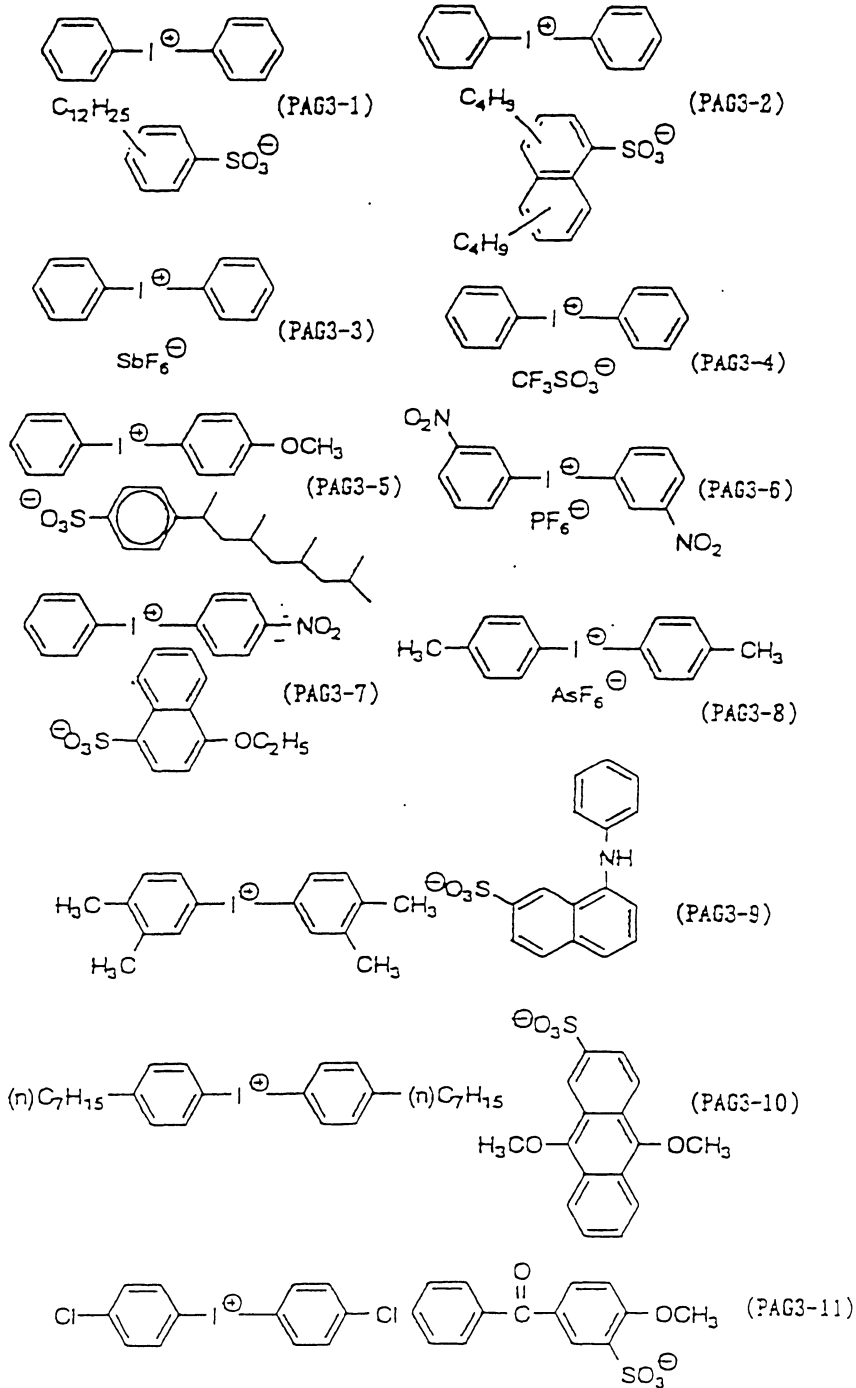
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

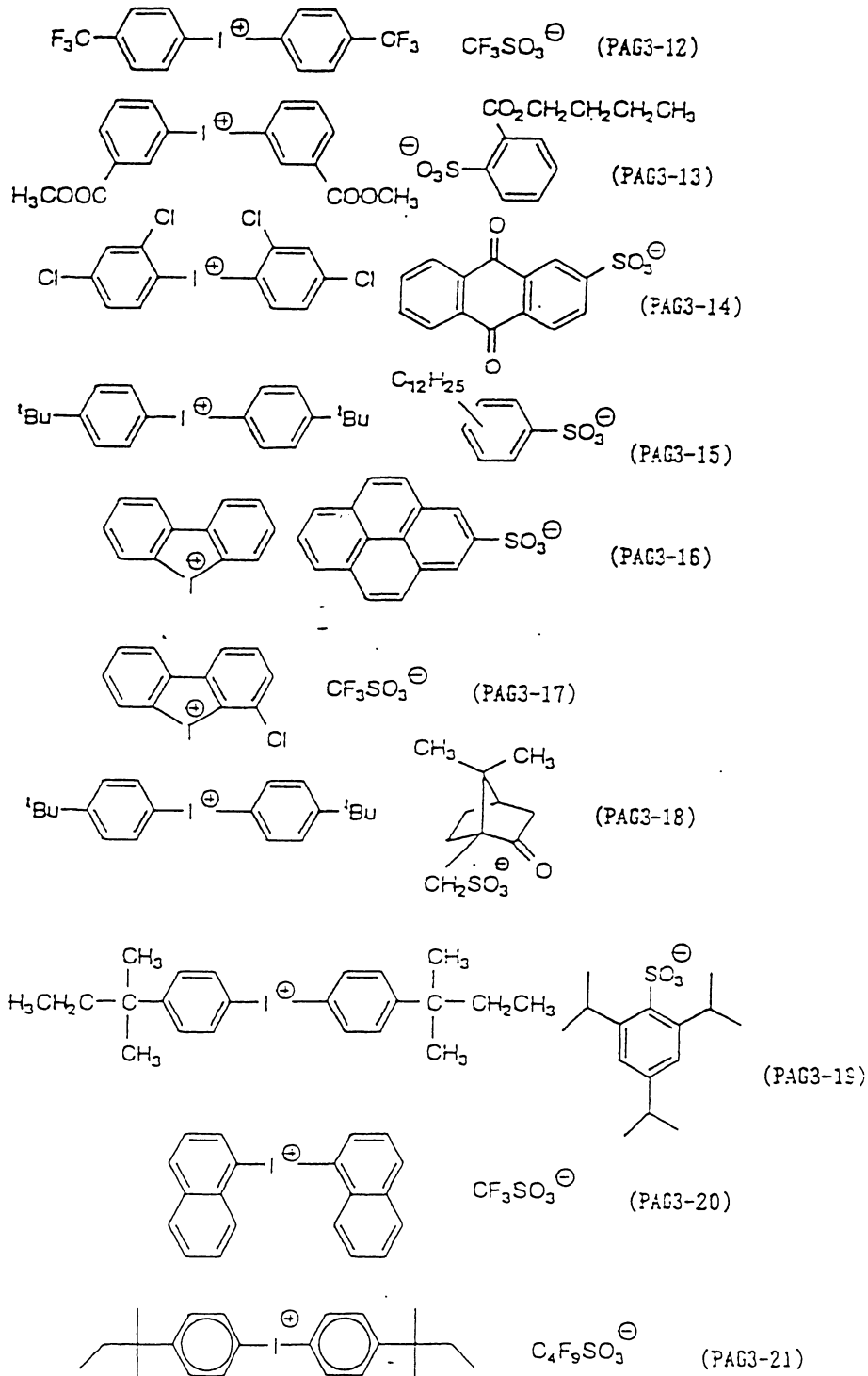
訂

線

五、發明說明(12)



五、發明說明(13)



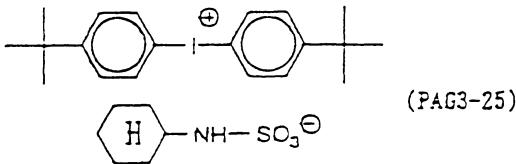
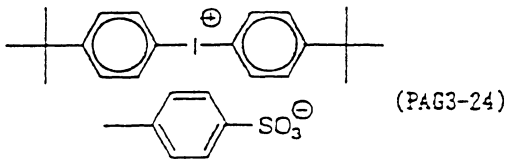
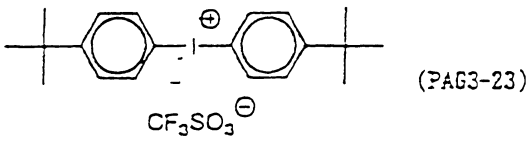
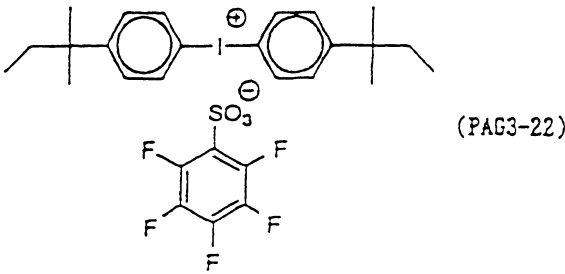
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)



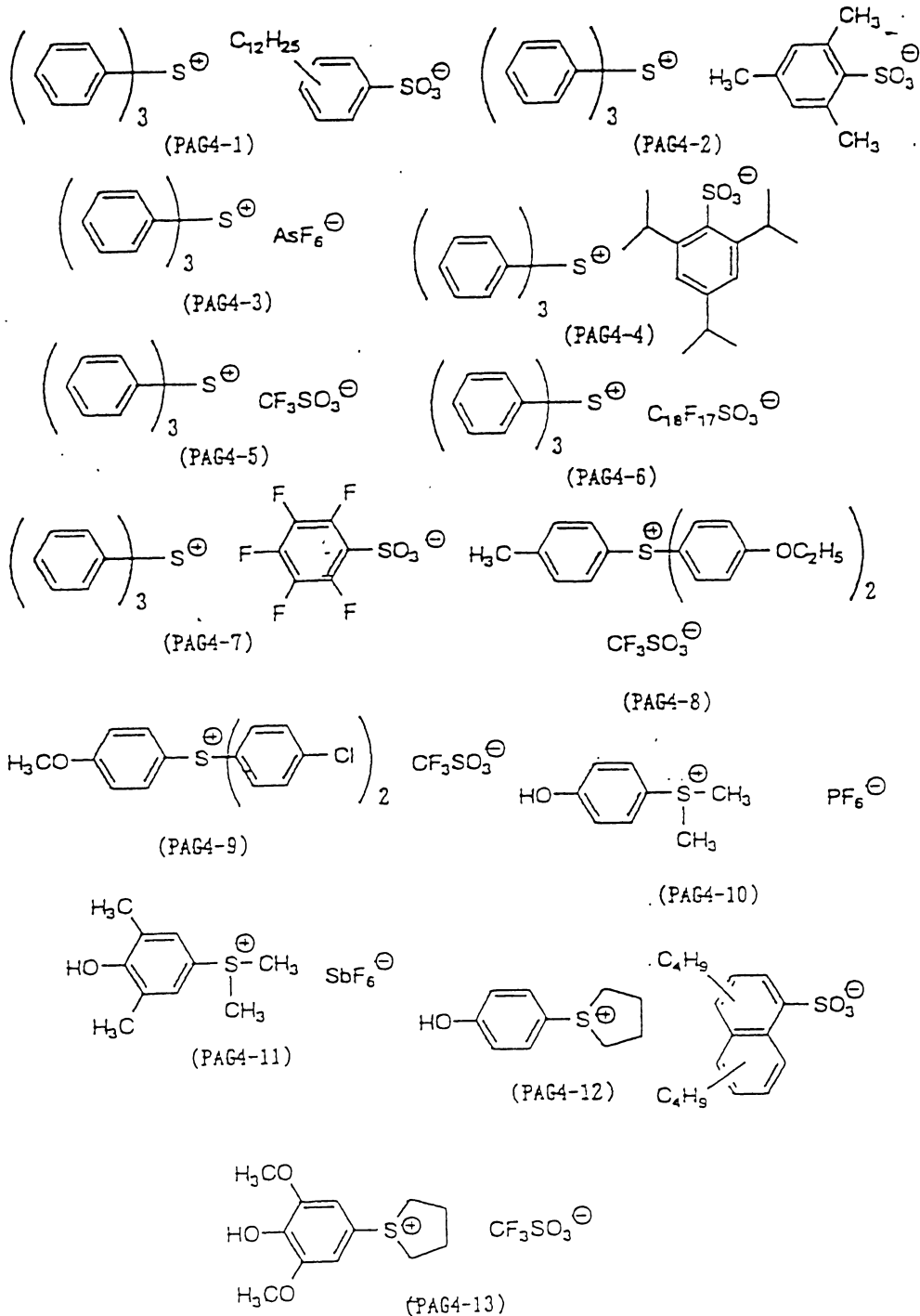
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

總

五、發明說明(15)



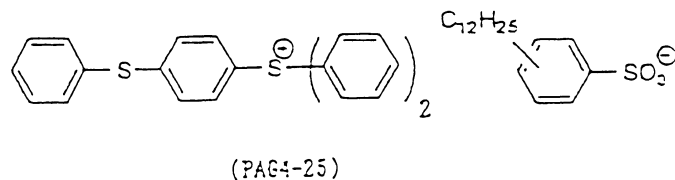
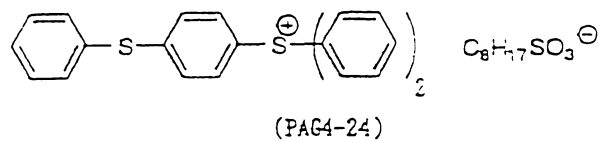
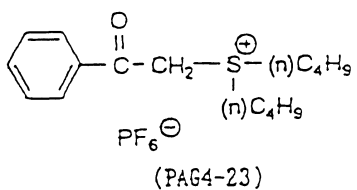
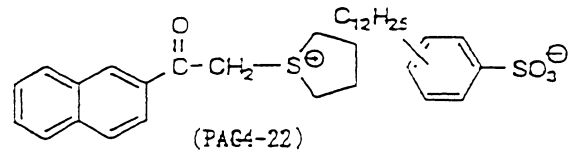
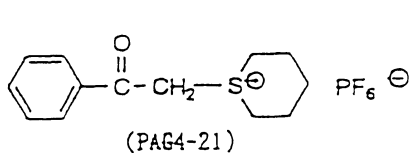
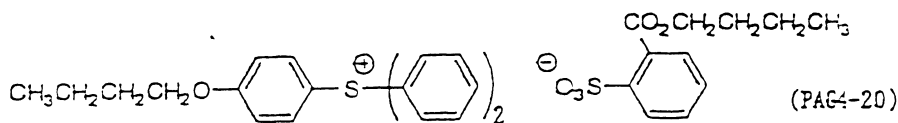
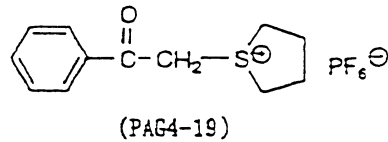
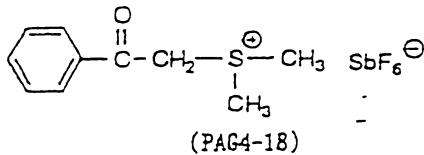
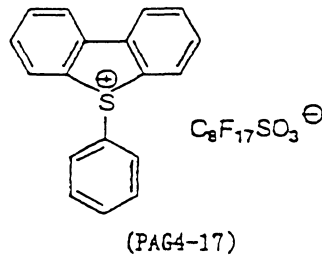
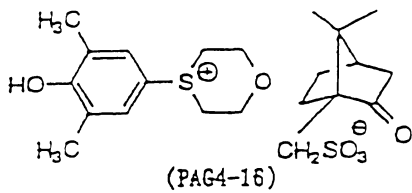
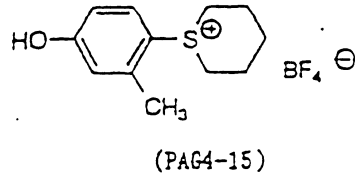
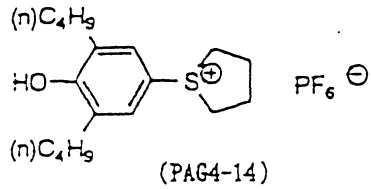
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)



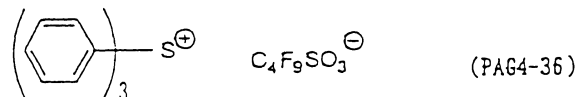
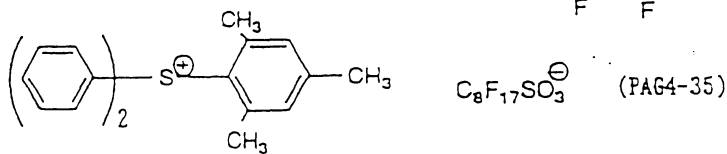
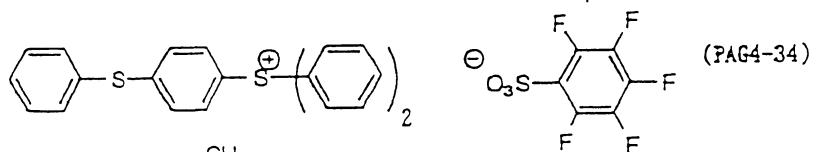
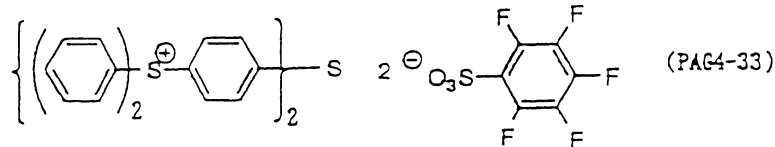
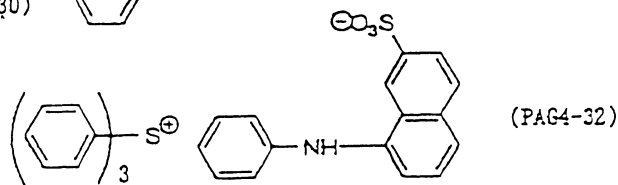
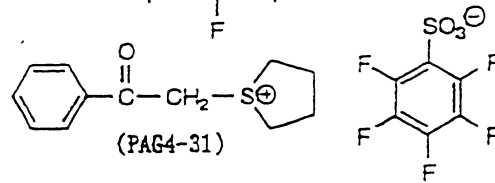
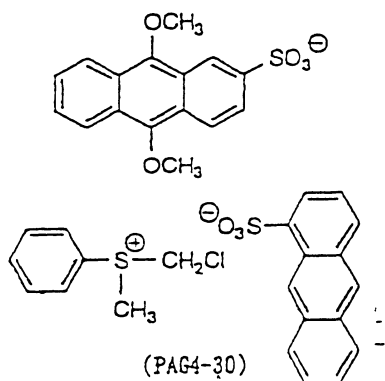
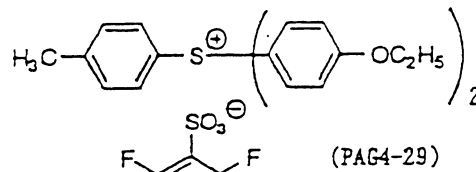
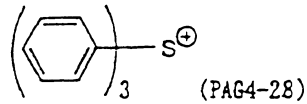
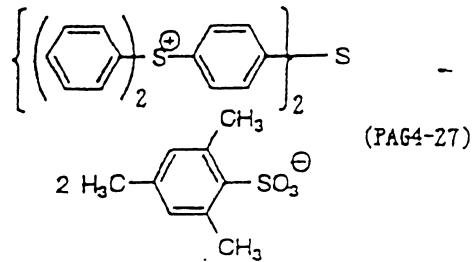
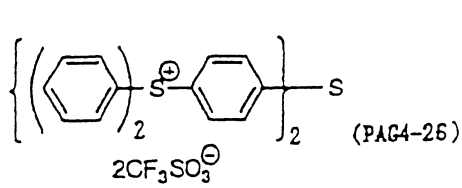
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

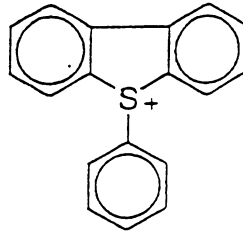
裝

訂

線

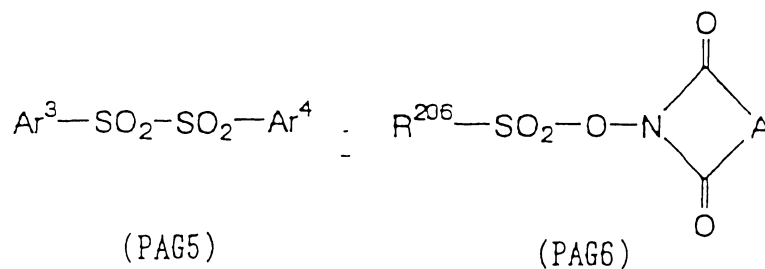
五、發明說明(18)

PAG4-37

CF₃SO₃⁻

一般式(PAG3)、(PAG4)所示上述鹽係為習知物，例如有 J.W.Kanpczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91,145 (1969)、A.L.Maycok et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Geothas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester. J. Am. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、美國專利第 2,807,648 號及同 4,247,473 號、特開昭 53-101,331 號等所記載的方法所合成。

(3)下述一般式(PAG5)所示之二磺衍生物、或一般式(PAG6)所示之亞胺基磺酸酯衍生物。

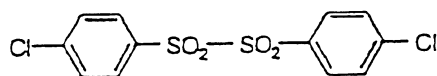


(其中，Ar³、Ar⁴係表示各為獨立的經取代或未經取代的芳基。

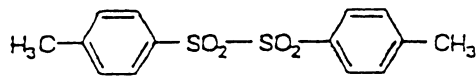
五、發明說明(19)

R^{206} 係各表示獨立的經取代或未經取代的烷基、芳基。
A 係表示經取代或未經取代的伸烷基、伸烯基、伸芳基)

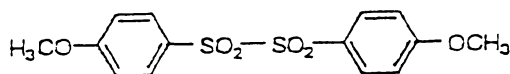
具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。



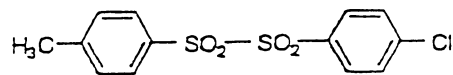
(PAG5-1)



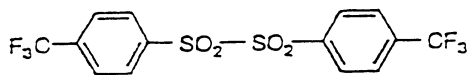
(PAG5-2)



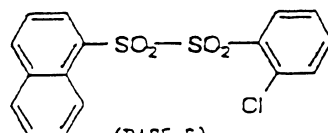
(PAG5-3)



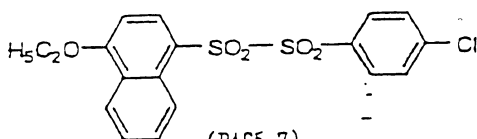
(PAG5-4)



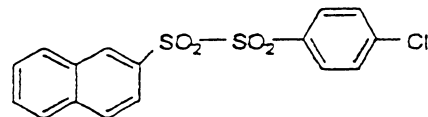
(PAG5-5)



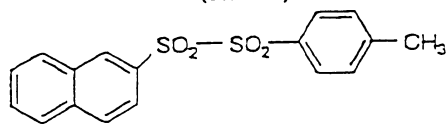
(PAG5-6)



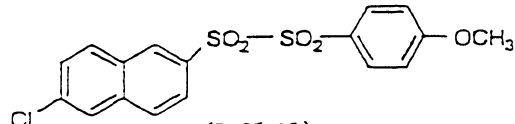
(PAG5-7)



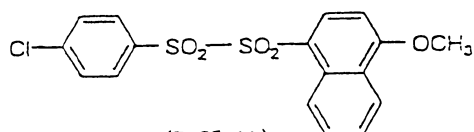
(PAG5-8)



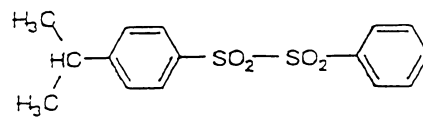
(PAG5-9)



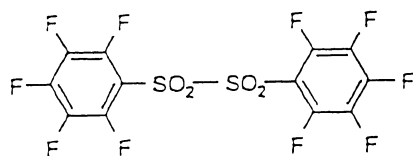
(PAG5-10)



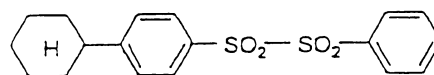
(PAG5-11)



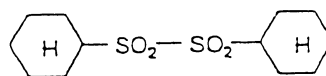
(PAG5-12)



(PAG5-13)

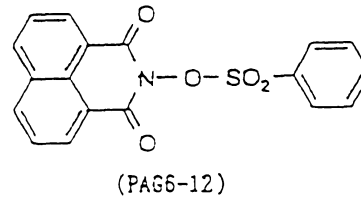
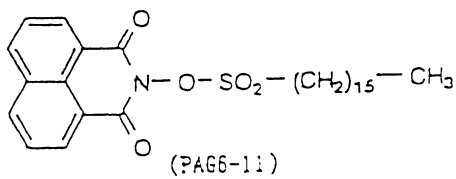
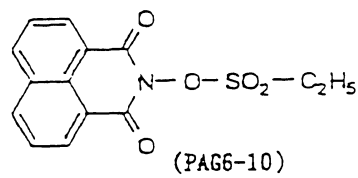
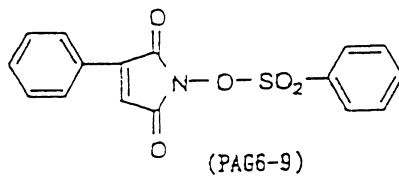
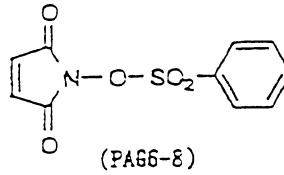
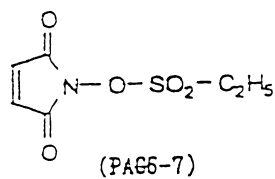
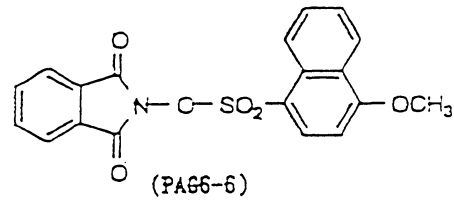
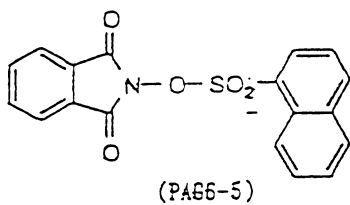
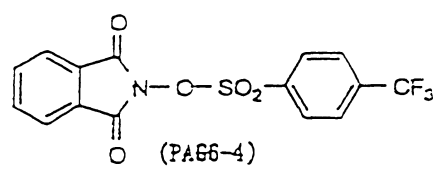
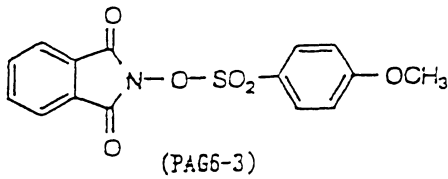
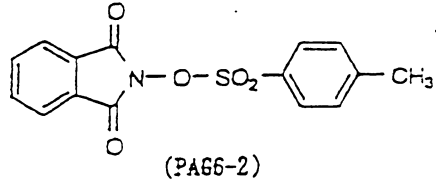
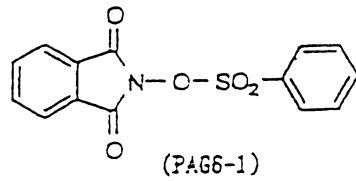


(PAG5-14)



(PAG5-15)

五、發明說明(20)



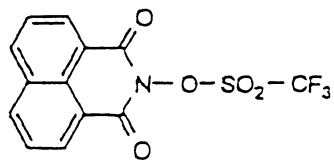
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

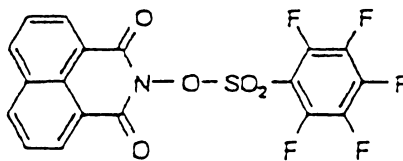
訂

線

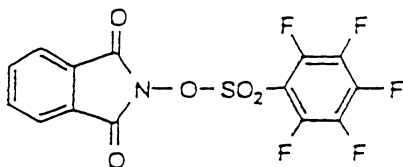
五、發明說明(21)



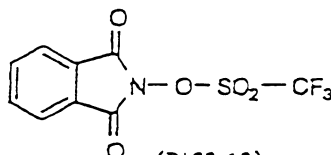
(PAG6-13)



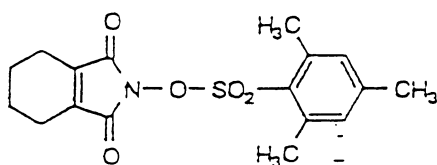
(PAG6-14)



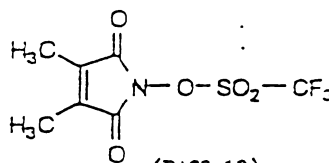
(PAG6-15)



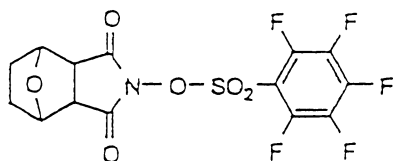
(PAG6-16)



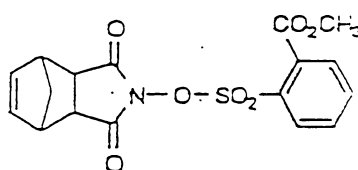
(PAG6-17)



(PAG6-18)

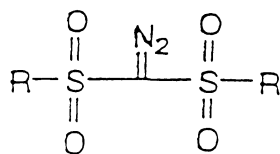


(PAG6-19)



(PAG6-20)

(4) 下述一般式(PAG7)所示之二疊氮二磺衍生物。

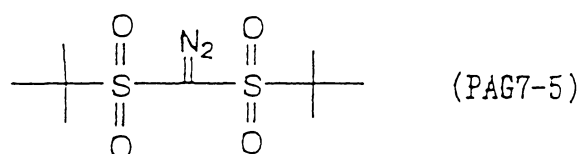
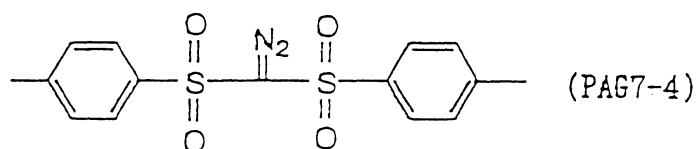
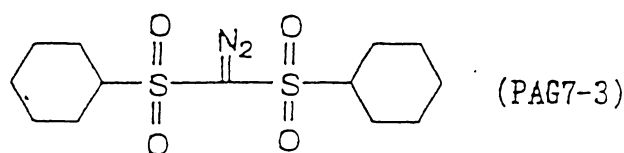
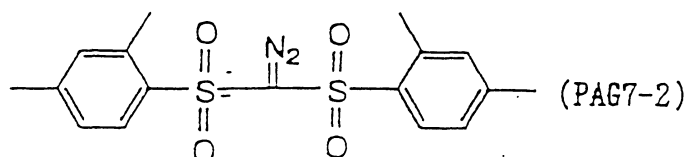
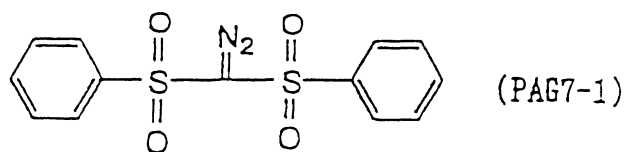


(PAG7)

(其中，R 係各表示直鏈、支鏈或環狀烷基、可具取代基之芳基)

具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。

五、發明說明(22)



於本發明中光酸發生劑係以銻鹽或碘鎢鹽之磺酸鹽化合物(特別是較佳者為(PAG3)或(PAG4)所示化合物)、N-羥基醯亞胺基之磺酸酯(特別是較佳者為(PAG6)所示化合物)或二銻二疊氮甲烷化合物(特別是較佳者為(PAG7)所示化合物)較佳。藉此可得優異的感度、解像力、以及微細圖案之邊緣粗糙度。

此等光酸發生劑之添加量以組成物的固成分為基準，通常為 0.001~40 重量%、較佳者為 0.01~20 重量%、更佳者為 0.1~5 重量%。光酸發生劑之添加量若小於 0.001 重量%

五、發明說明(23)

時感度低，而添加量若大於 40 重量%時阻體之光吸收過高、外型惡化、工程(尤其是烘烤)範圍狹窄，故不為企求。

<(B)藉由酸作用分解增加對鹼之溶解性的樹脂>

本發明組成物所使用的上述(B)藉由酸作用分解增加對鹼之溶解性的樹脂(以下簡稱為「(B)之樹脂」)含有具上述一般式(I-1)~(I-4)所示之重複單位。

於一般式(I-1)~(I-4)中， $R_1 \sim R_5$ 之烷基例如有直鏈狀、支鏈狀之烷基，亦可具取代基。直鏈狀、支鏈狀烷基以碳數 1~12 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳，更佳者為碳數 1~10 個直鏈狀或支鏈狀烷基，最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

$R_1 \sim R_5$ 之環烷基係以環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數 3~8 個者較佳。

$R_1 \sim R_5$ 之烯基係以乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數 2~6 個者較佳。

而且， $R_1 \sim R_5$ 中 2 個鍵結形成之環例如有環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環辛烷環等 3~8 碳環。

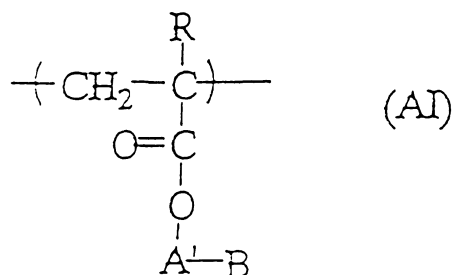
此外，一般式(I-1),(I-2)中 $R_1 \sim R_5$ 可以鍵結於構成環狀架構之碳原子 7 個中任一個上。

而且，上述烷基、環烷基、烯基之另外取代基例如有碳數 1~4 個烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰

五、發明說明 (24)

基、硝基等。

具有一般式 (I-1) ~ (I-4) 所示之基的重複單位以下述一般式 (AI) 所示重複單位較佳。



(其中，R 係與下述一般式 (a) 中之 R 同義，A' 係表示單鍵、醚基、酯基、羰基、伸烷基、或組合此等之 2 價基。B 係表示一般式 (I-1) ~ (I-4) 中任一基。A' 中組合的 2 價基例如下述式者)

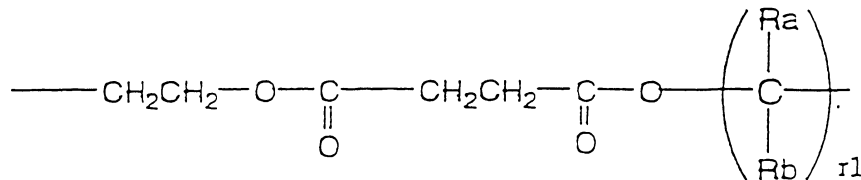
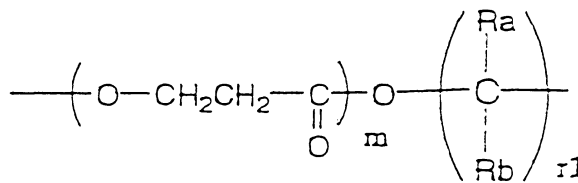
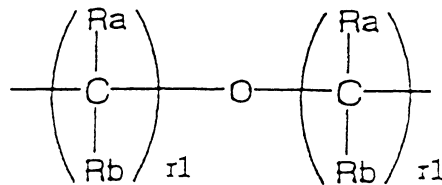
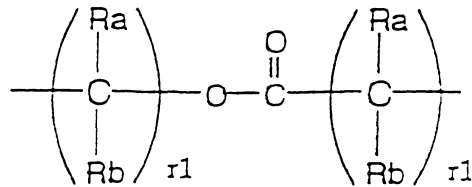
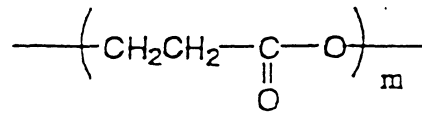
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

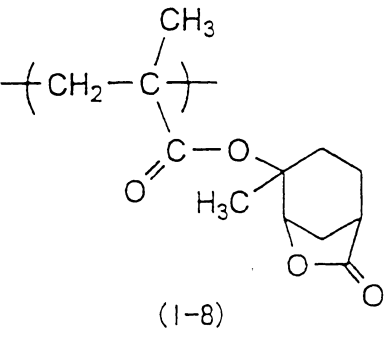
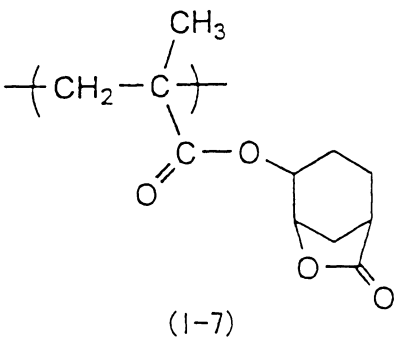
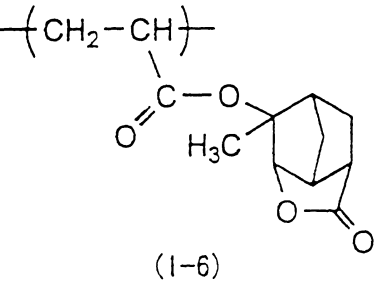
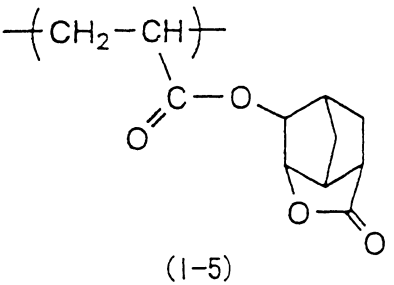
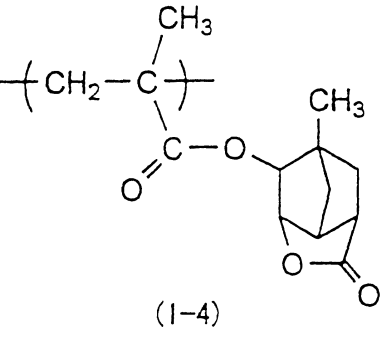
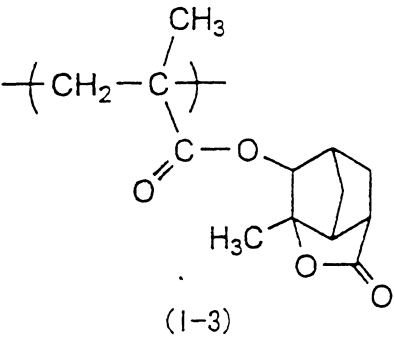
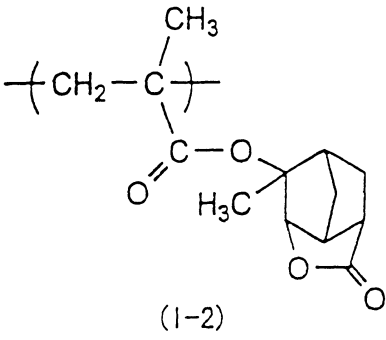
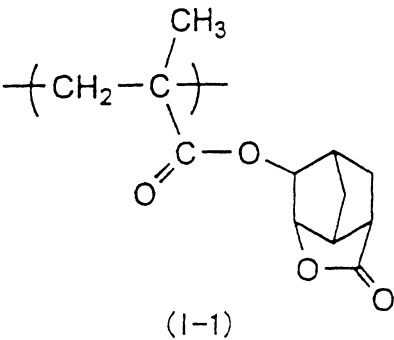
五、發明說明(25)



(其中，Ra、Rb、r1 係與下述者相同，m 係表示 1~3 之整數)

於下述中係為一般式(AI)所示重複單位之具體例，惟本發明之內容不受此等所限制。

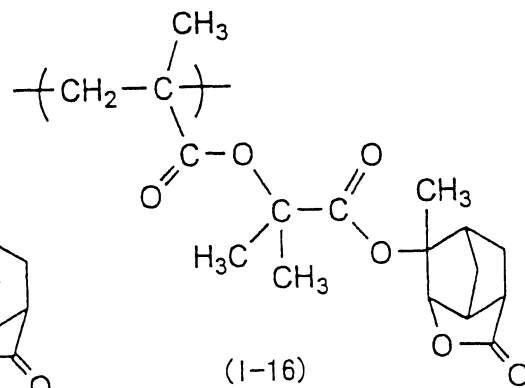
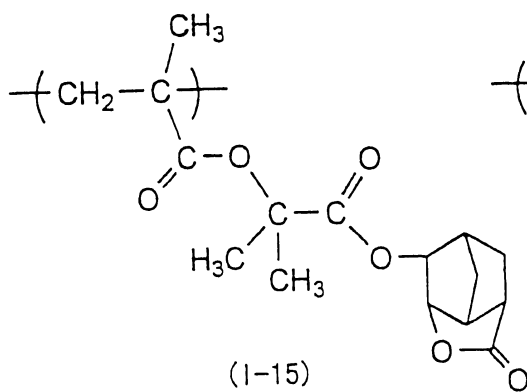
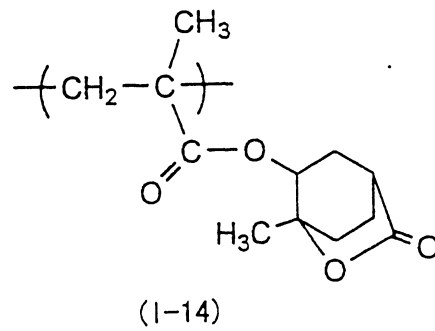
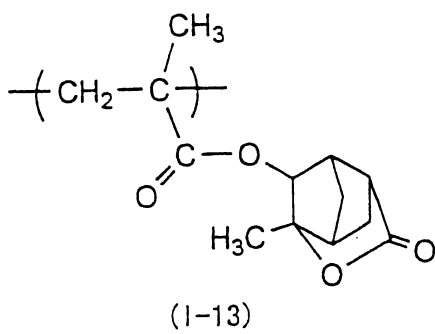
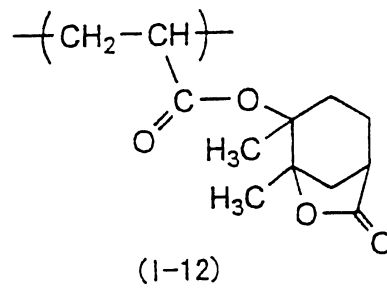
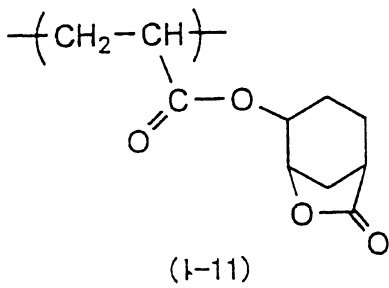
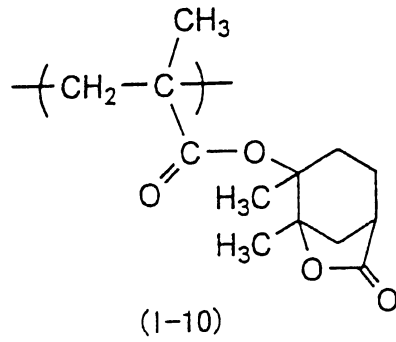
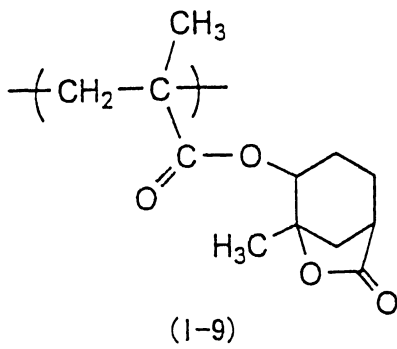
五、發明說明 (26)



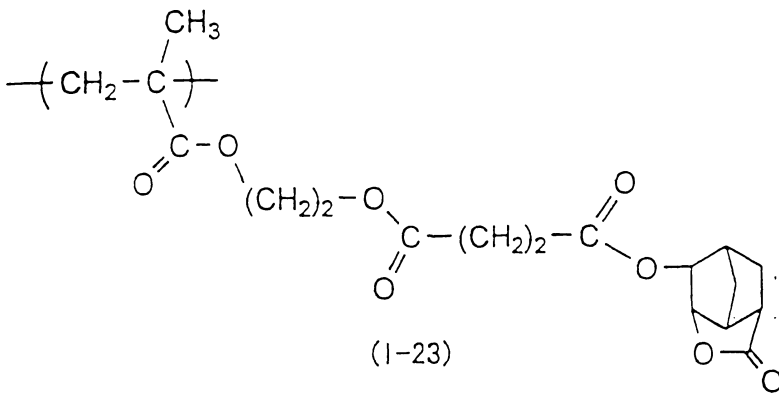
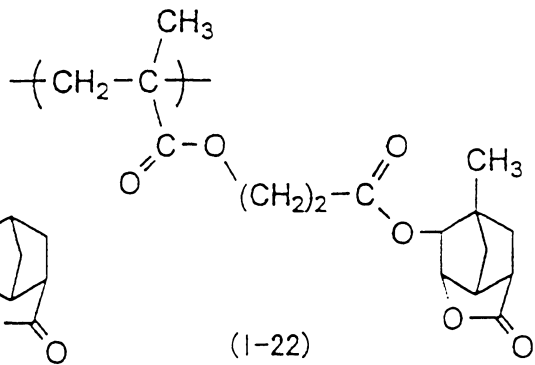
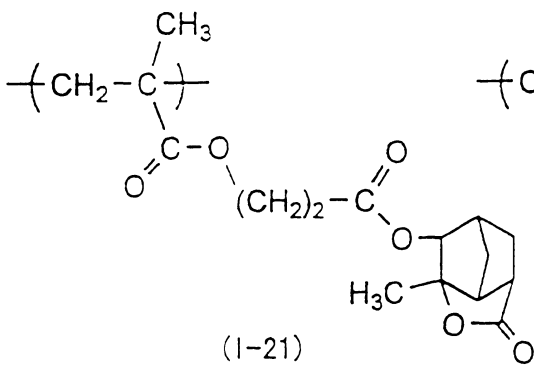
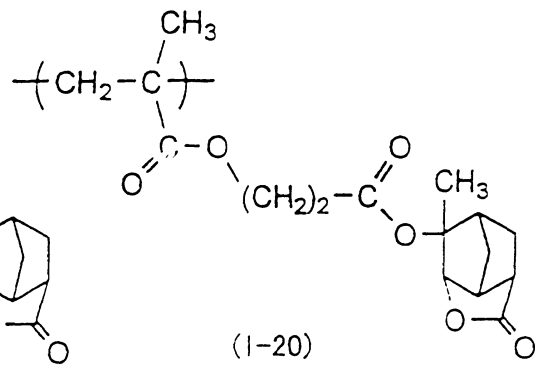
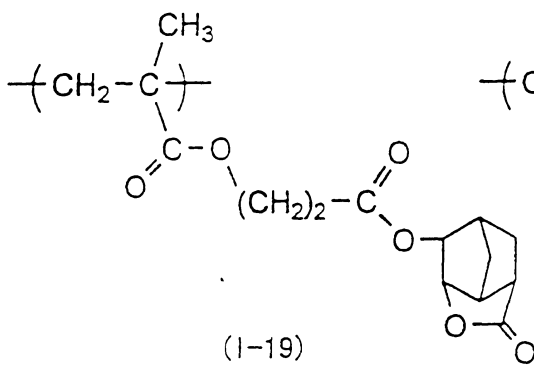
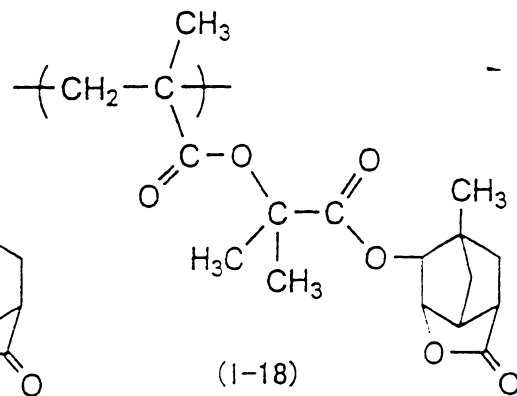
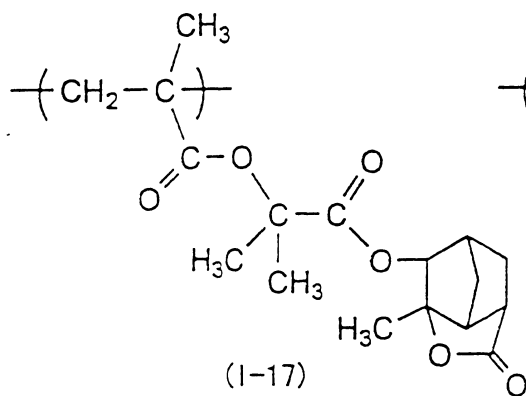
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

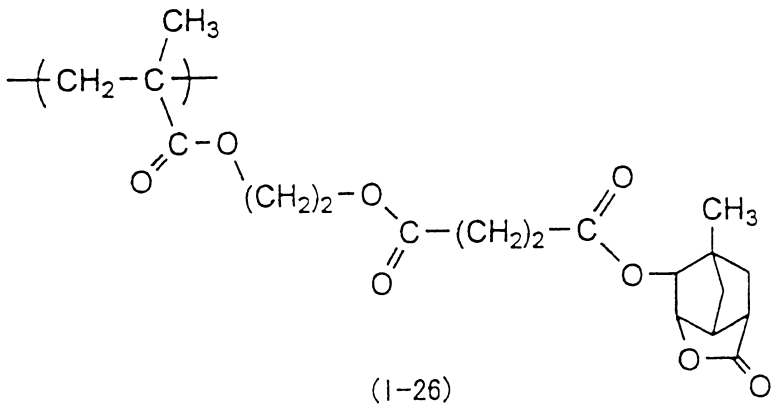
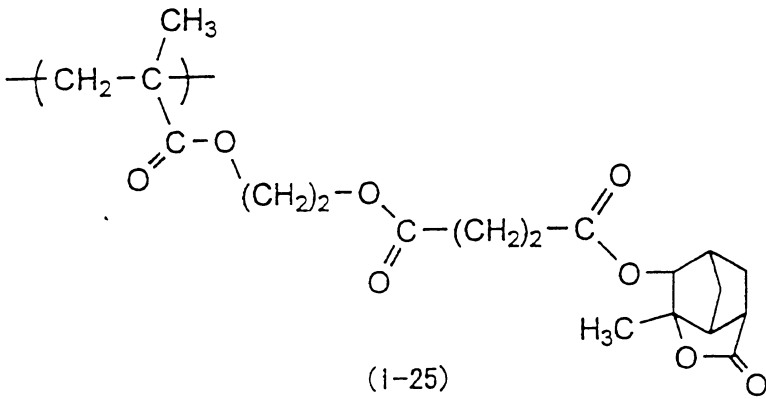
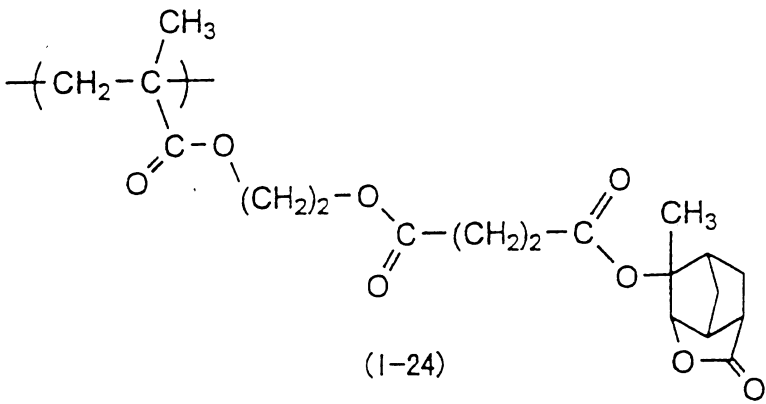
五、發明說明(27)



五、發明說明(28)



五、發明說明 (29)



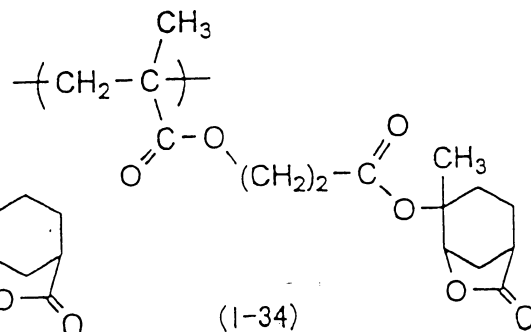
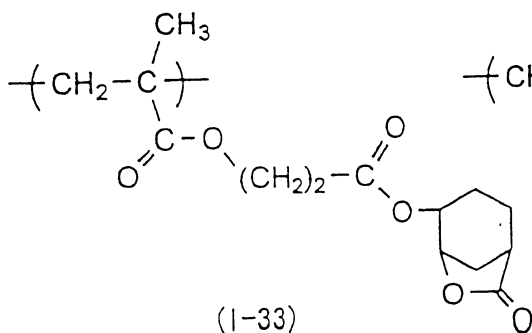
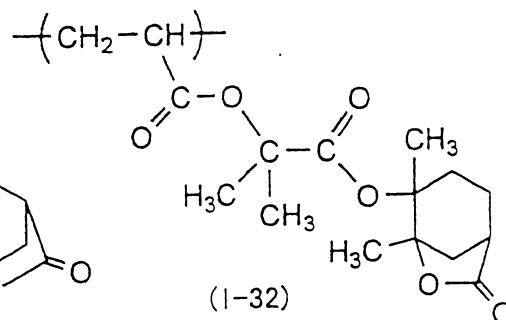
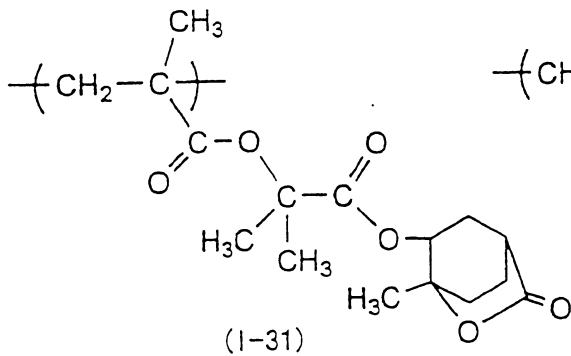
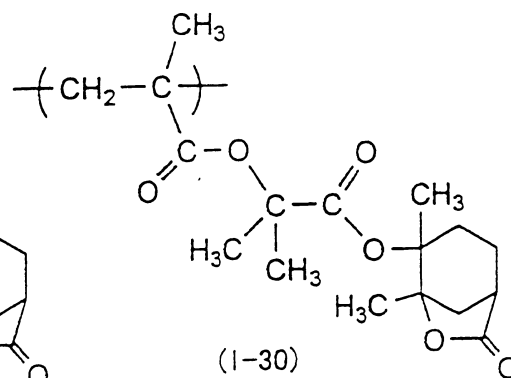
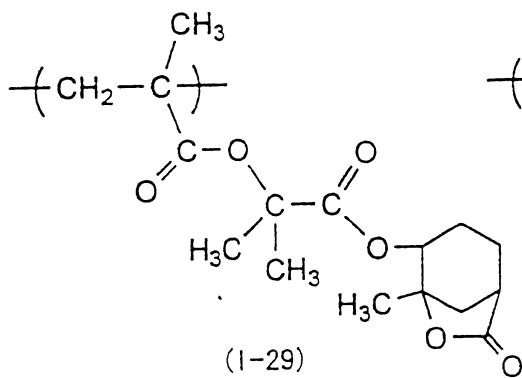
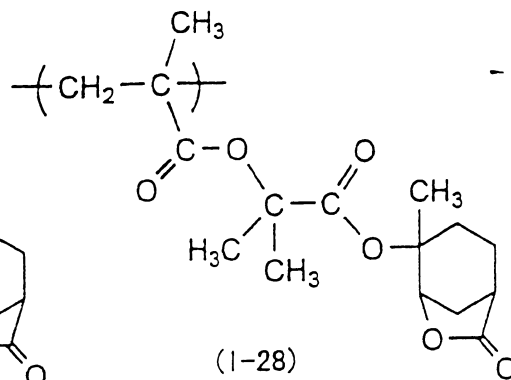
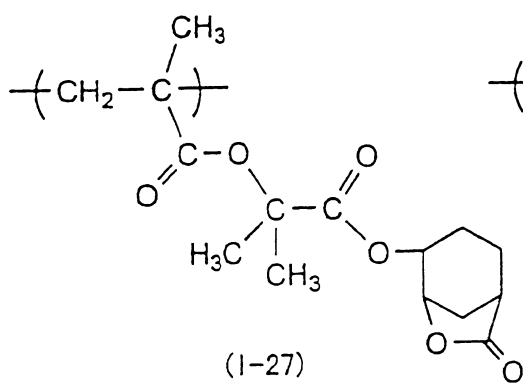
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

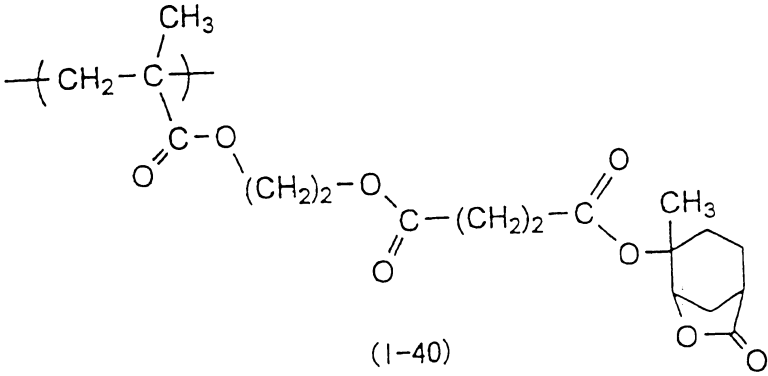
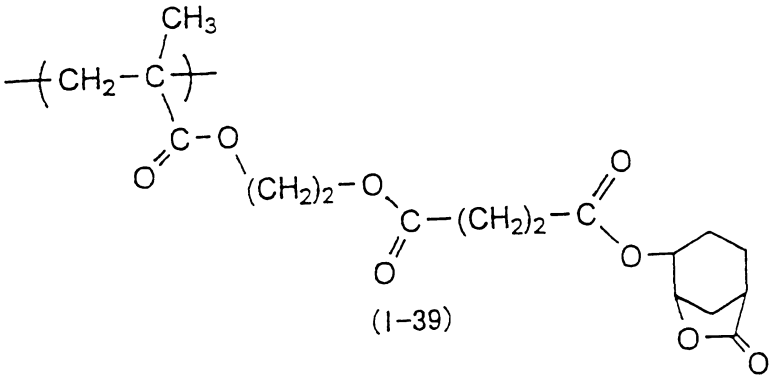
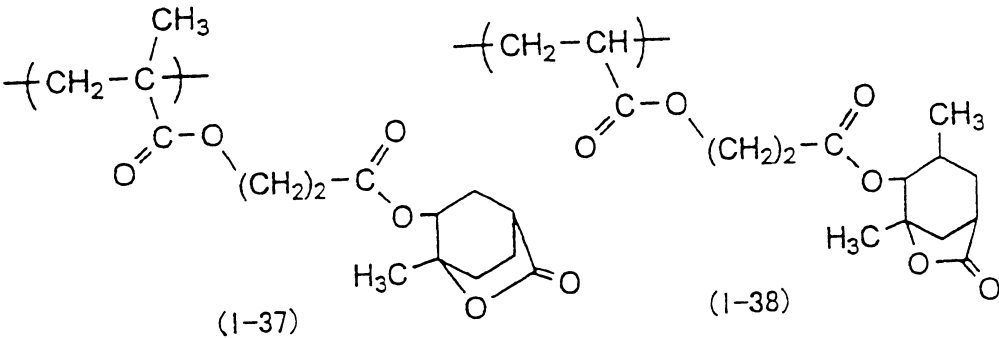
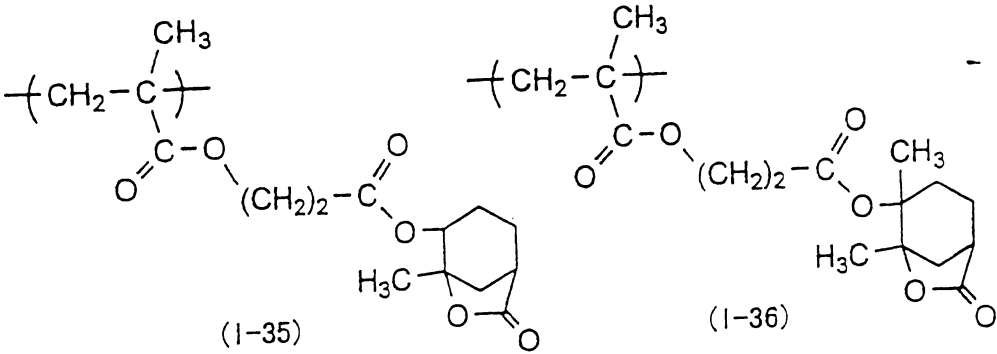
五、發明說明(30)



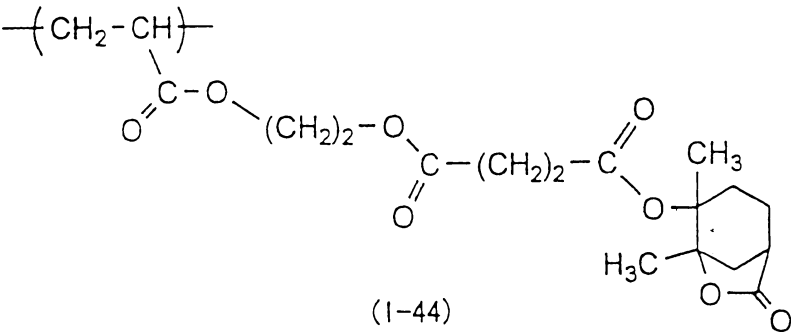
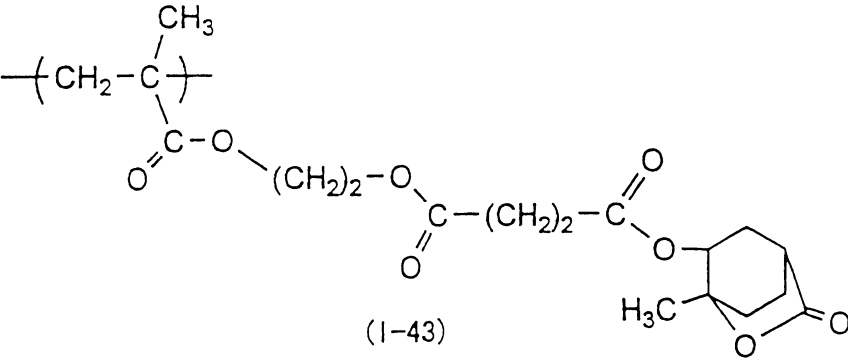
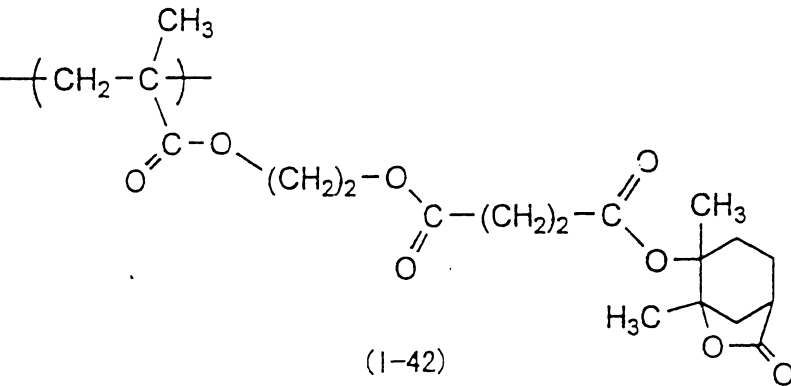
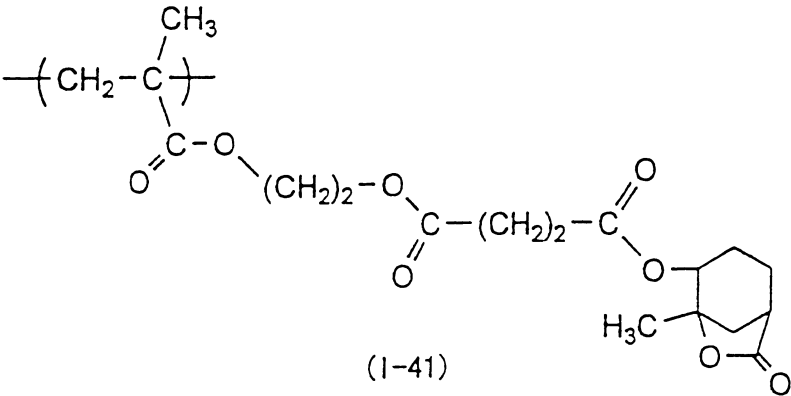
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (31)



五、發明說明 (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 (33)

於本發明中，(B)樹脂另含有具以至少一種含上述式(pI)～(pVI)所示脂環式烴構造之基保護的鹼可溶性基之重複單位，就本發明之效果較為顯著而言較佳。

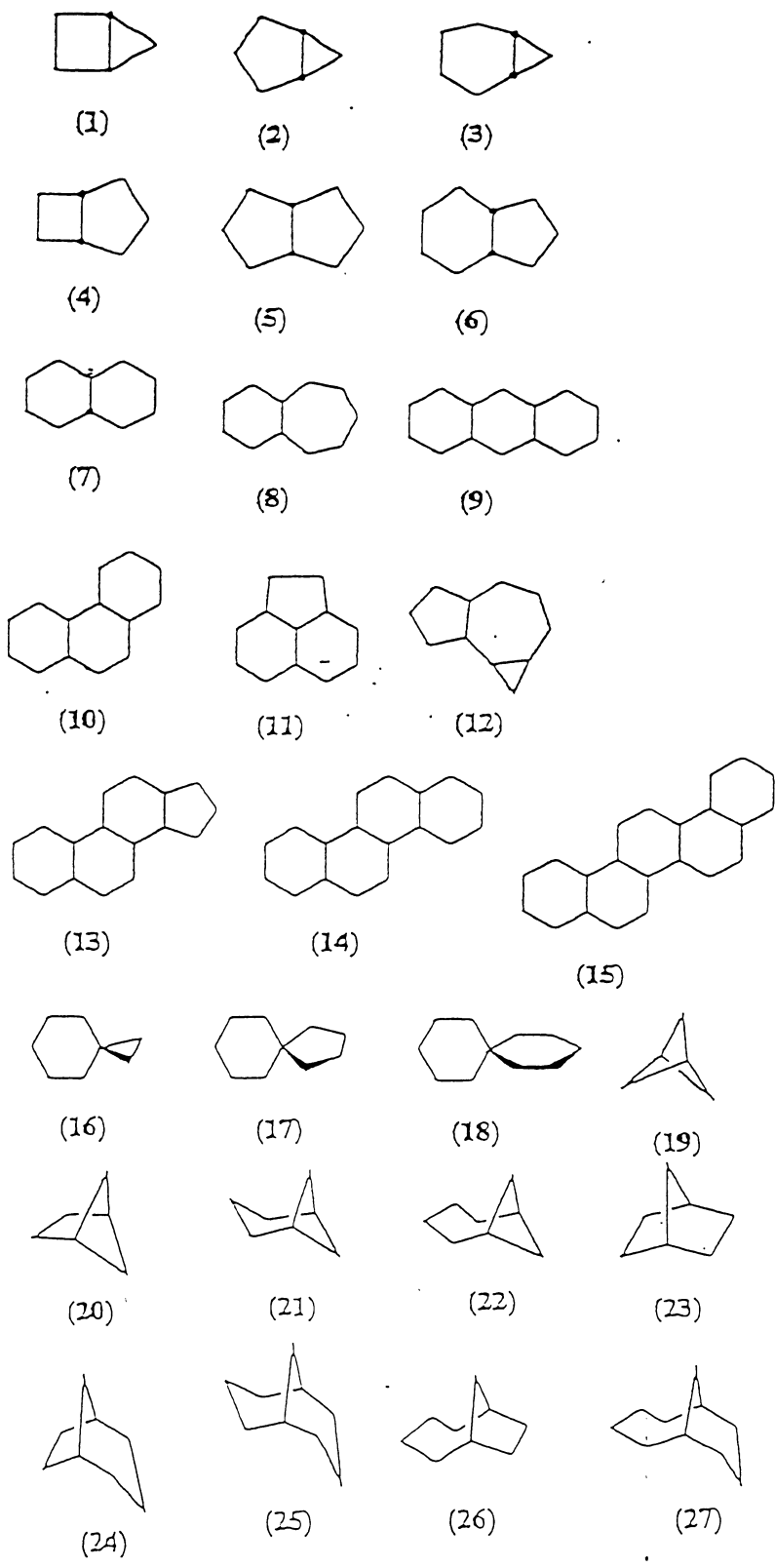
一般式(pI)～(pVI)中， $R_{12} \sim R_{25}$ 之烷基可以經取代或未經取代者，係表示具有1～4個碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。該烷基例如有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第2-丁基、第3-丁基等。

而且，上述烷基之另外取代基例如有碳數1～4個烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、鹽基、鹽氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、硝基等。

$R_{11} \sim R_{25}$ 之脂環式烴基或Z與碳原子形成的脂環式烴基，可以為單環式或多環式。具體而言，例如具有碳數5以上之單環、雙環、三環、四環構造等之基。該碳數以6～30個較佳、更佳者為碳數7～25個。此等脂環式烴基亦可具取代基。

於下述係為含有脂環式烴構造之基中脂環式部分的構造。

五、發明說明 (34)



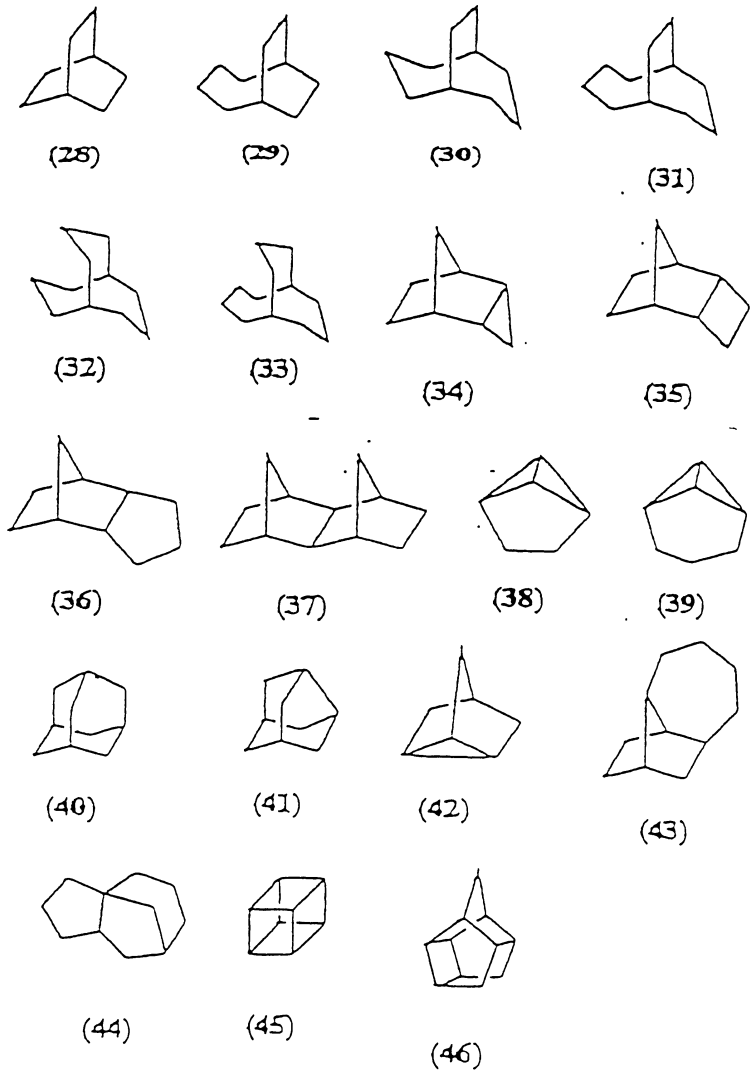
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

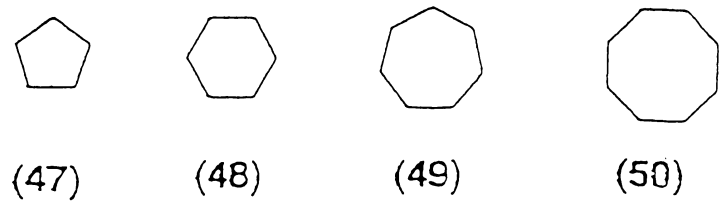
訂

線

五、發明說明 (35)



0 5 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 (36)

於本發明中，上述脂環式部分之較佳者例如有金剛烷基、降金剛烷基、萘烷殘基、三環癸烯基、四環十二烯基、原菠烯基、雪松烯醇基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。較佳者為金剛烷基、萘烷殘基、原菠烯基、雪松烯醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。

此等脂環式烴基之取代基例如有烷基、經取代烷基、環烷基、烯基、鹵素原子、醯基、羥基、羧基、烷氧基羰基等。烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低碳烷基較佳，更佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基。經取代烷基之取代基例如有羥基、鹵素原子、烷氧基。

烷氧基(包含烷氧基羰基之烷氧基)例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。

環烷基例如有環丙基、環戊基、環己基等。

烯基例如有碳數 2~6 個烯基，具體例如乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等。

醯基例如有乙醯基、乙基羰基、丙基羰基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

一般式 (pI)~(pVI) 所示之構造中，較佳者為一般式 (pI)、更佳者為上述一般式 (II) 所示之基。一般式 (II) 中 R_{28} 之烷基、 $R_{29} \sim R_{31}$ 之鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基例如上述脂環式烴基之取代基例。

五、發明說明 (37)

上述樹脂之以一般式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的鹼可溶性基例如在該技術領域中習知之各種基。具體而言有羧酸基、磺酸基、苯酚基、硫醇基等，較佳者為羧酸基、磺酸基。

以上述樹脂之一般式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的鹼可溶性基例如以下式一般式 (pVII) ~ (pXI) 所示之基較佳。

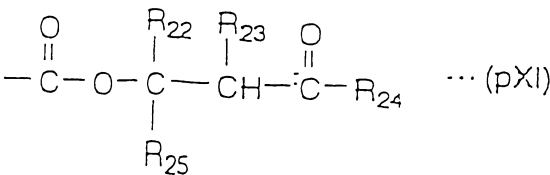
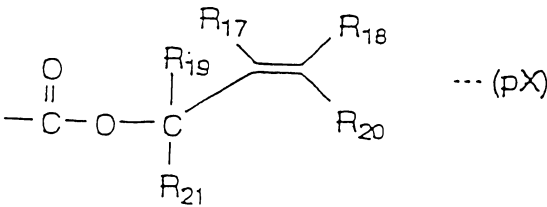
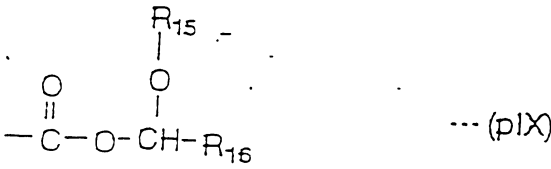
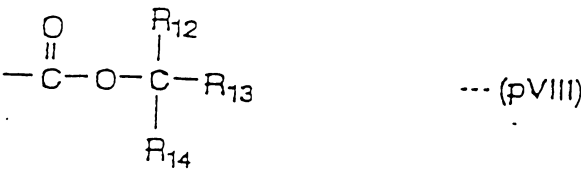
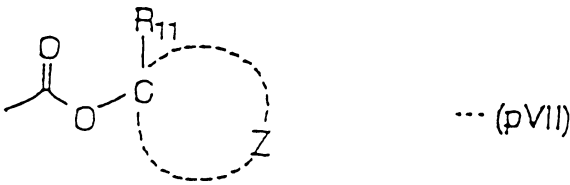
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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

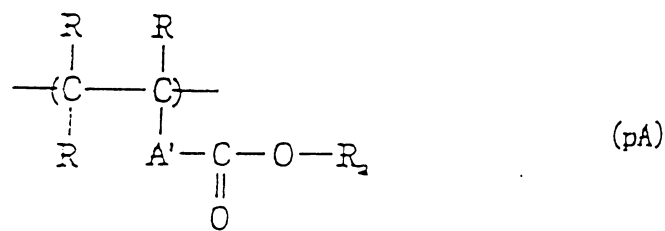
訂

線

五、發明說明 (39)

(其中， $R_{11} \sim R_{25}$ 以及 Z 係各與上述定義相同)

構成上述樹脂、具有以一般式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的鹼可溶性基之重複單位係以下述一般式 (pA) 所示重複單位較佳。



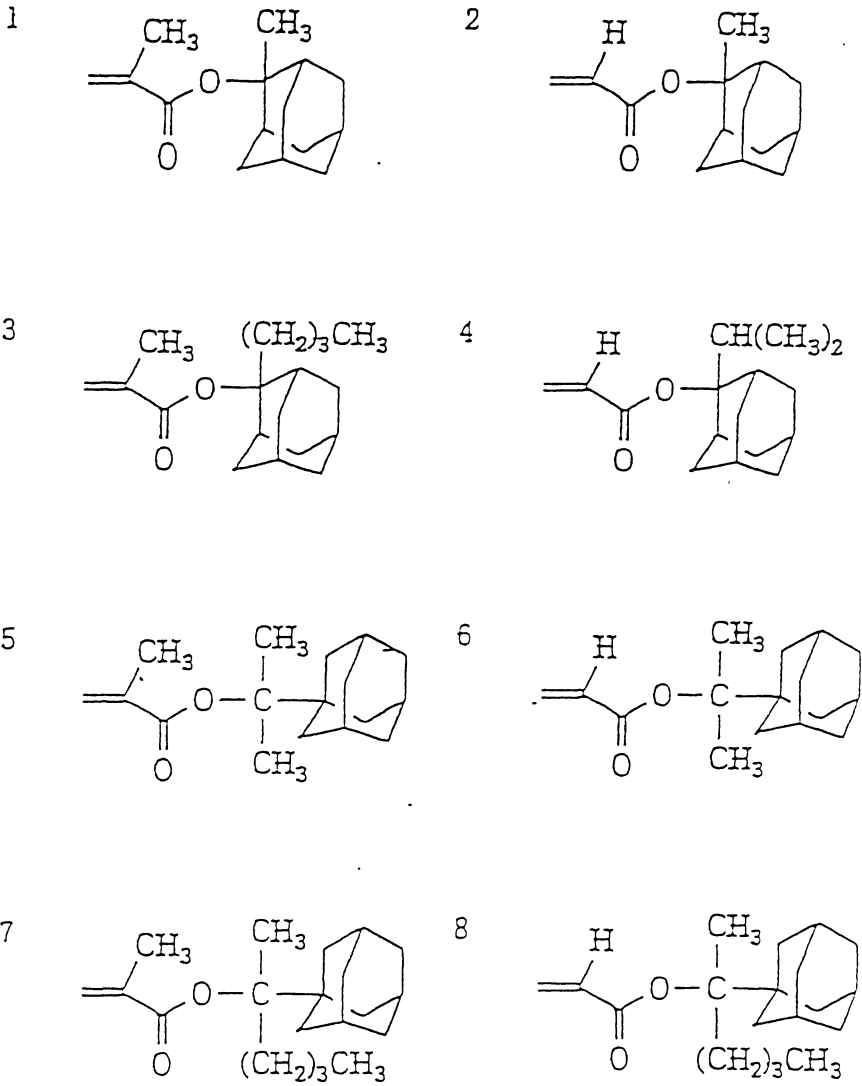
(其中， R 係表示氫原子、鹵素原子或碳數 1 ~ 4 之經取代或未經取代的直鏈或支鏈烷基，數個 R 可為相同或不同者。該 R 之鹵素原子、烷基係與下述一般式 (a) 之 R 相同例，

A' 係與上述同義，

R_a 係表示上述式 (pI) ~ (pVI) 之任一基)

下述為一般式 (pA) 所示重複單位之單聚物的具體例：

五、發明說明 (40)



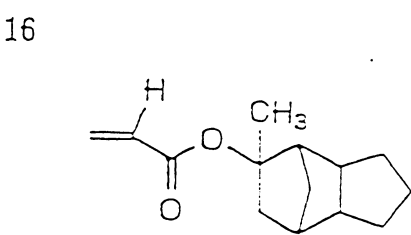
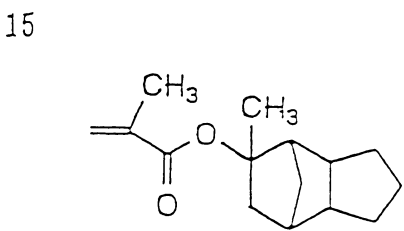
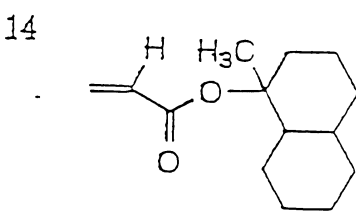
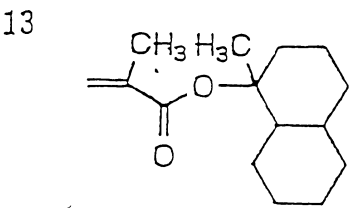
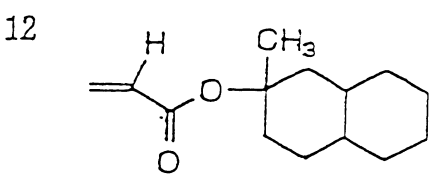
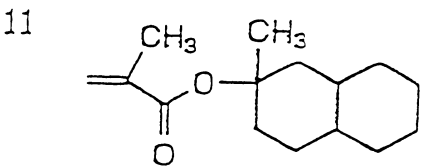
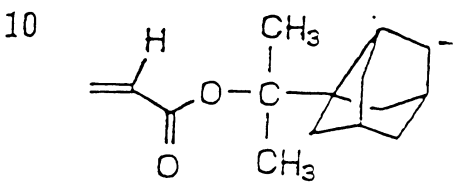
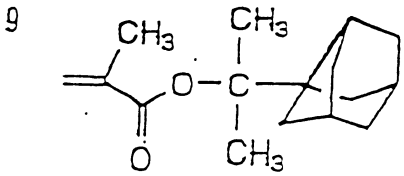
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

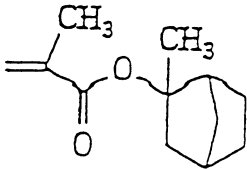


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

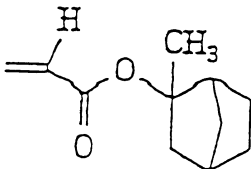
裝
訂
線

五、發明說明 (42)

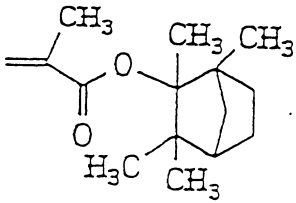
17



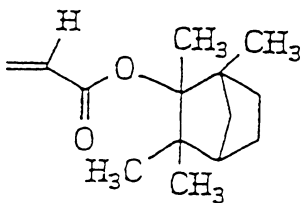
18



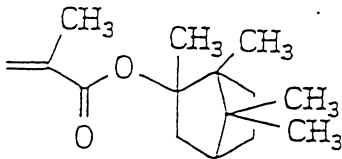
19



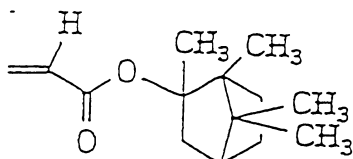
20



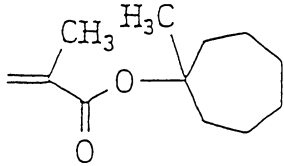
21



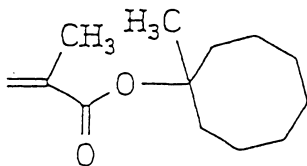
22



23



24



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

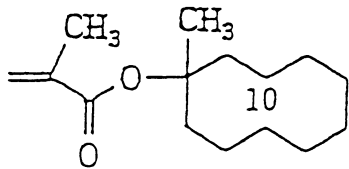
裝

訂

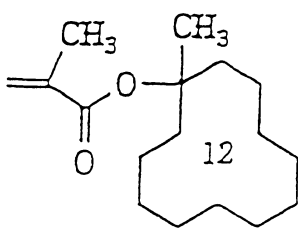
線

五、發明說明(43)

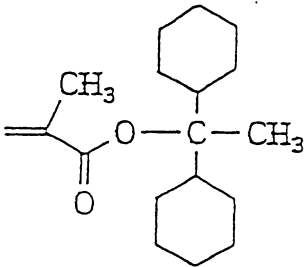
25



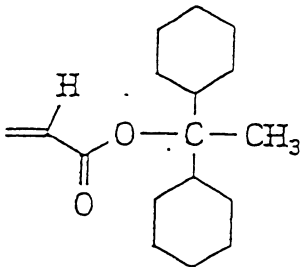
26



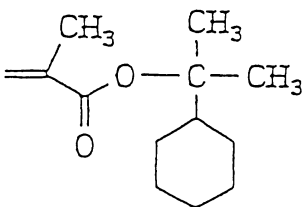
27



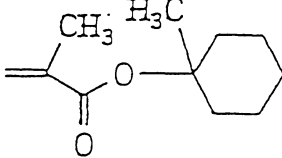
28



29



30



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

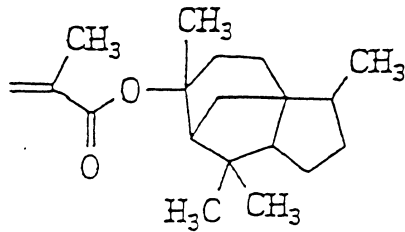
裝

訂

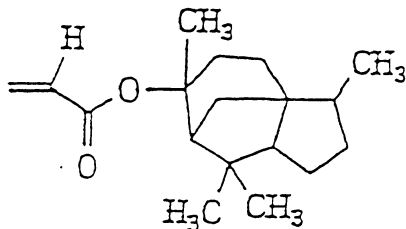
線

五、發明說明 (44)

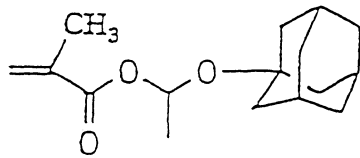
31



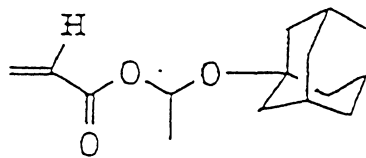
32



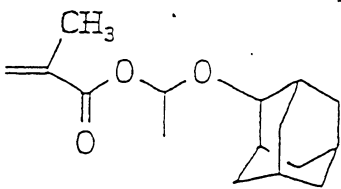
33



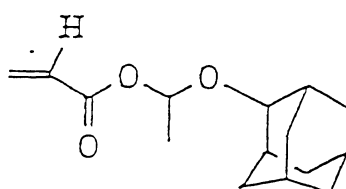
34



35



36



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

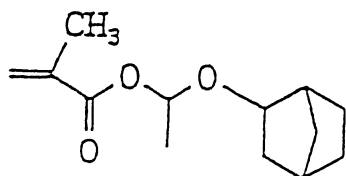
裝

訂

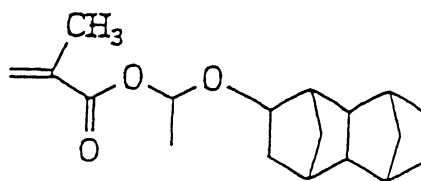
線

五、發明說明(45)

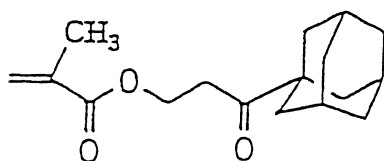
37



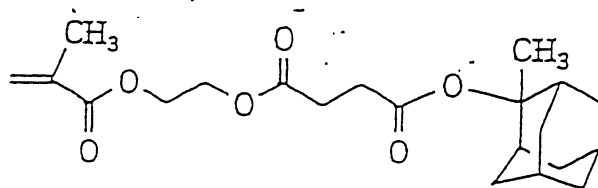
38



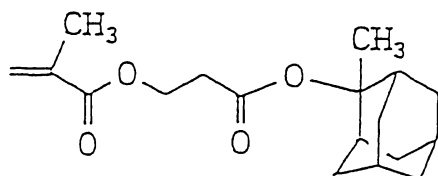
39



40



41



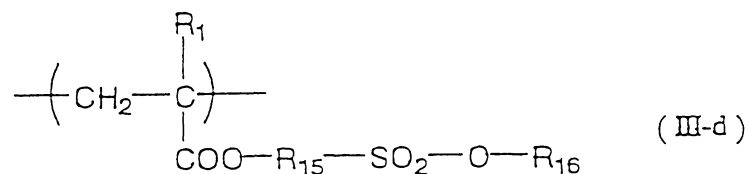
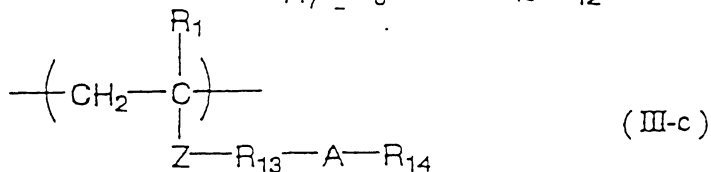
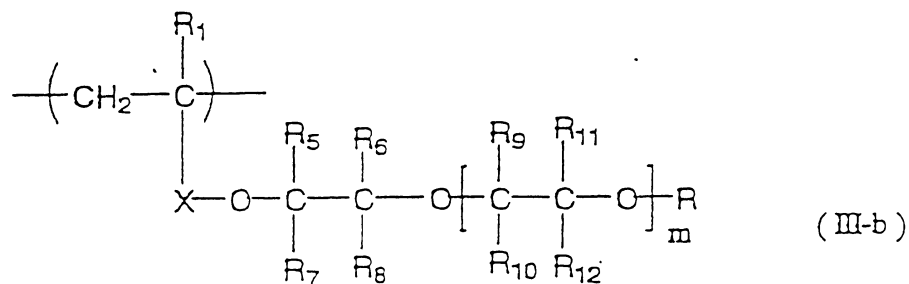
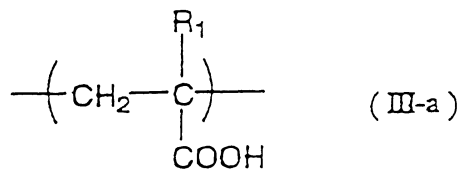
(B)樹脂另可含有其他的重複單位。

本發明之(B)樹脂係以含有上述一般式(a)所示重複單位作為其他共聚成分較佳。藉此可提高顯像性或與基板之密接性。一般式(a)中 R 之可具取代基之烷基可與上述一般式(I-1)~(I-4)之 R_1 相同例。R 之鹵素原子例如可為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。一般式(a)之 $R_{32} \sim R_{34}$ 中至少一個為羧基，較佳者為二羥基體、單羥基體，更佳

五、發明說明(46)

者為單羧基體。

另外，本發明之(B)樹脂以含有下述一般式(III-a)~(III-d)所示重複單位作為其他共聚成分較佳。藉此可提高接觸孔圖案之解像力。



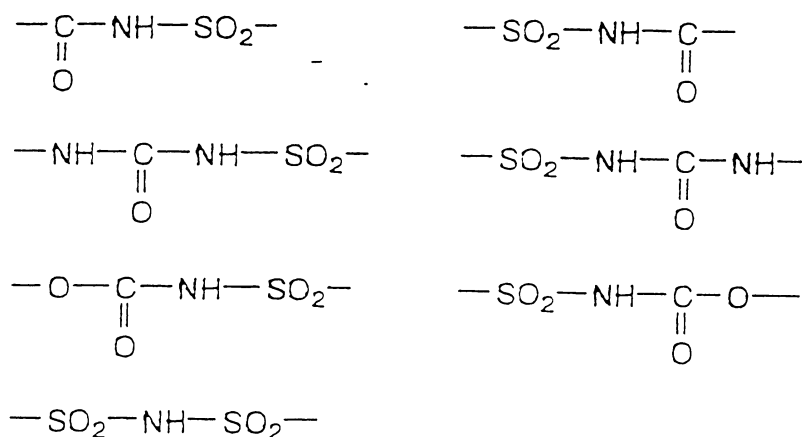
(其中， R_1 與上述 R 同義， $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ 係各表示獨立的氫原子或可具取代基之烷基。 R 係表示氫原子、或可具取代基之烷基、環狀烷基、芳基或芳烷基。 M 係表示 1~10 之整數。 X 係表示單鍵、或選自於可具取代基之伸烷基、環狀伸烷基、伸芳基、或醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、砜醯胺基、胺基甲酸酯基、脲素基的單獨或至少組合 2

五、發明說明(47)

種以上此等之基，藉由酸不會分解的 2 價基。

Z 係表示單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基、或組合此等之 2 價基， R_{13} 係表示單鍵、伸烷基、伸芳基、或組合此等之 2 價基。 R_{15} 表示伸烷基、伸芳基或組合此等之 2 價基， R_{14} 係表示可具取代基之烷基、環狀烷基、芳基或芳烷基。 R_{16} 係表示氫原子、或可具取代基之烷基、環狀烷基、烯基、芳基或芳烷基，

A 係表示所示之任一官能基)



$R_5 \sim R_{12}$ 、 R 、 R_{14} 、 R_{16} 之烷基例如有直鏈狀、支鏈狀烷基、可具取代基。直鏈狀、支鏈狀烷基係以碳數 1~12 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳，更佳者為碳數 1~10 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳，更佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

R 、 R_{14} 、 R_{16} 之環狀烷基例如有碳數 3~30 個者，具體而言例如有環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、原菠烷基

五、發明說明 (48)

、冰片基、三環癸基、二環戊烯基、原菠烯氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烯基、類固醇殘基等。

R、R₁₄、R₁₆之芳烷基例如碳數 7~20 個者，例如可具取代基之苯甲基、苯乙基、枯基等。R₁₆之烯基例如碳數 2~6 個烯基，具體例如乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、3-羰基環己烯基、3-羰基環戊烯基、3-羰基茚基等。此等中環狀烯基亦可含有氧原子。

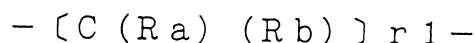
連結基 X 例如選自於可具取代基之伸烷基、環狀伸烷基、伸芳基、或醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲素基之單獨或至少組合 2 種以上此等之基、藉由酸作用不會分解的 2 價基。

Z 係表示單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基、或組合此等之 2 價基。R₁₃係表示單鍵、伸烷基、或組合此等之 2 價基。R₁₅係表示伸烷基、伸芳基、或組合此等之 2 價基。

X、R₁₃、R₁₅中伸芳基例如為碳數 6~10 個者，可具取代基。具體例如伸苯基、伸甲苯基、伸萘基等。

X 之環狀伸烷基係以上述環狀烷基所成 2 價者。

X、Z、R₁₃、R₁₅之伸烷基例如以下述式所示之基。



五、發明說明 (49)

(其中，Ra、Rb 係表示氫原子、烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基，兩者可為相同或不同。烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低碳烷基較佳，更佳者為選自於甲基、乙基、丙基、異丙基。取代烷基之取代基例如羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。鹵素原子例如氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等，r1 係表示 1~10 之整數)

連結基 X 之具體例如下所述，惟本發明之內容不受本發明所限制。

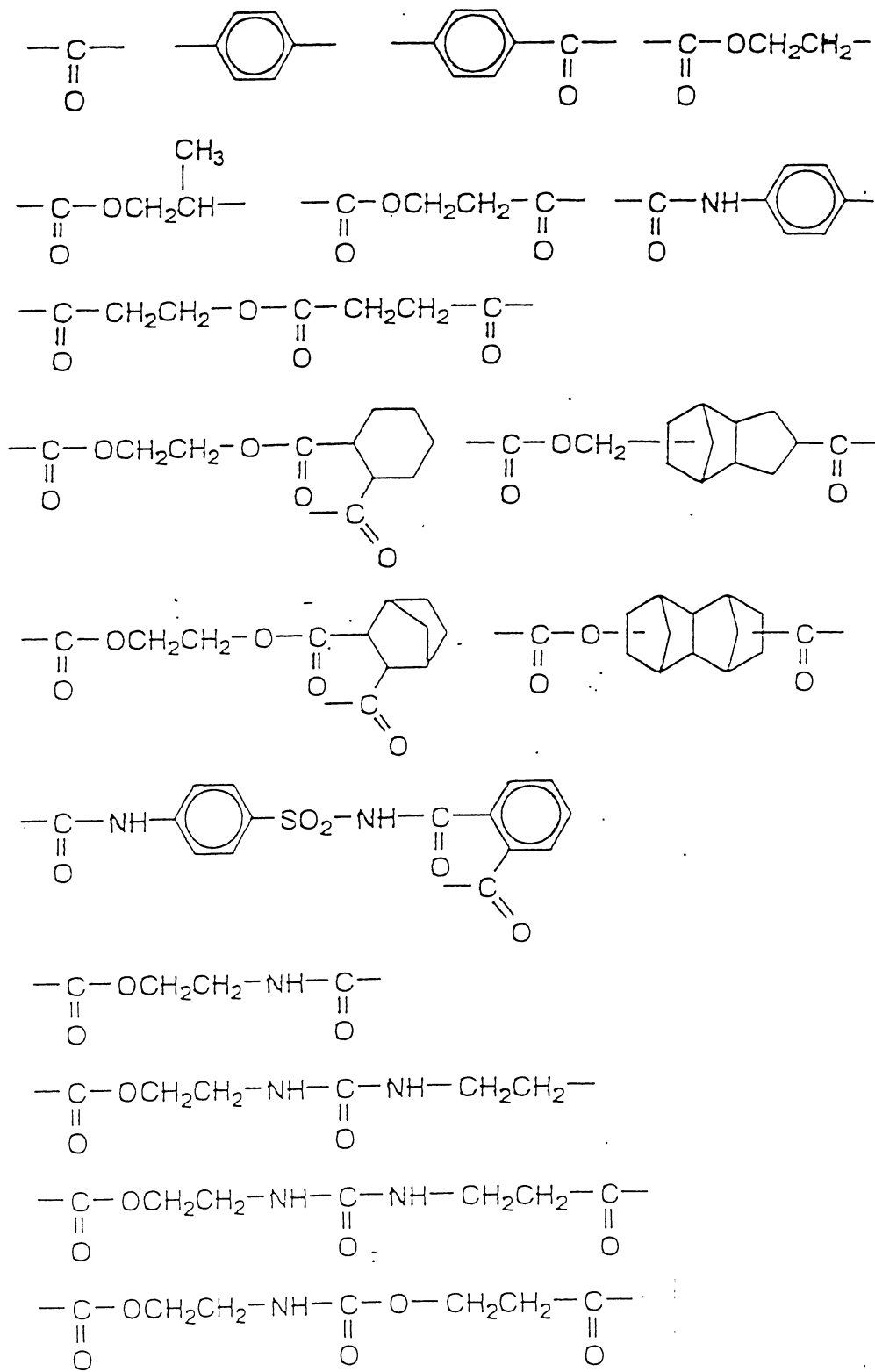
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

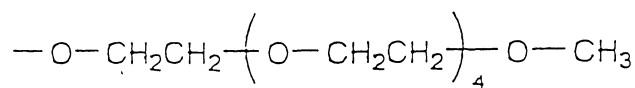
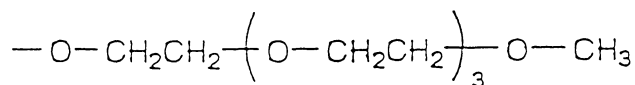
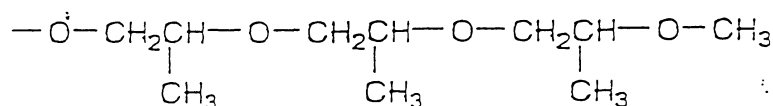
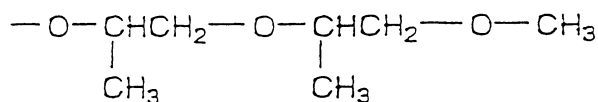
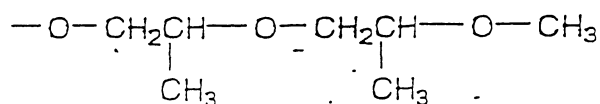
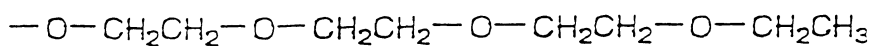
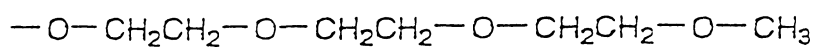
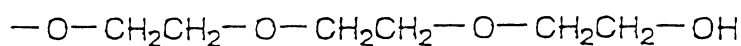
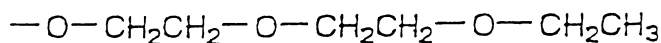
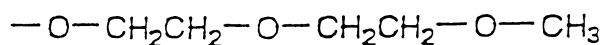
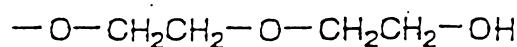


五、發明說明 (51)

上述烷基、環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、伸烷基之另外取代基例如羧基、醯氧基、氰基、烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、乙醯基、醯胺基、烷氧基、羰基、醯基。其中，烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、環丙基、環丁基、環戊基等低碳烷基。取代烷基之取代基例如羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。醯氧基例如有乙醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子。

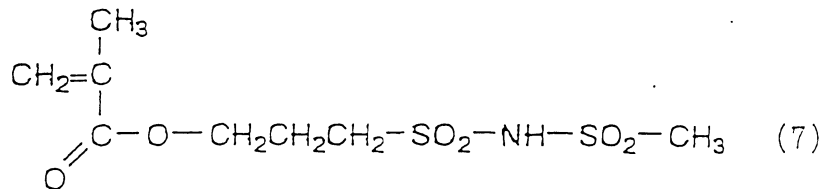
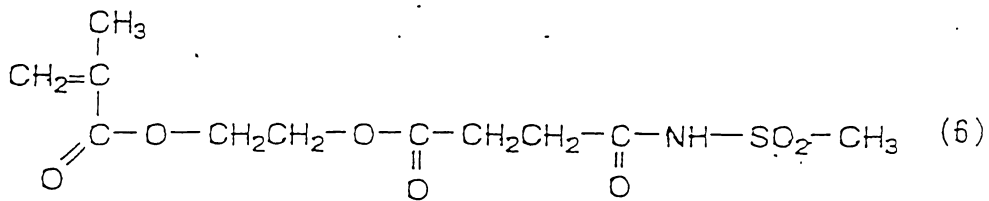
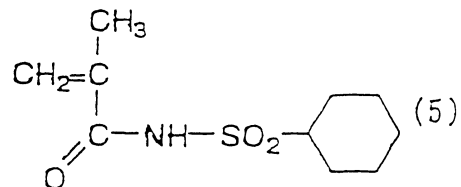
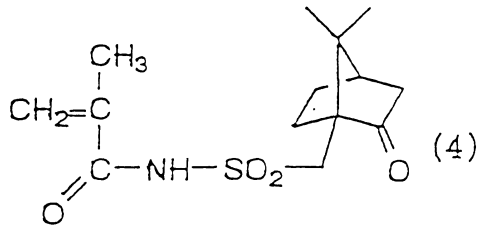
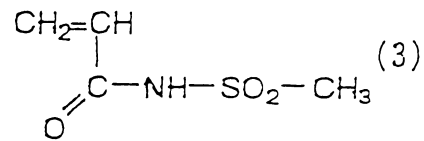
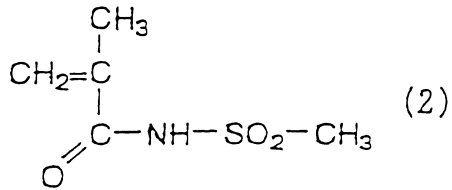
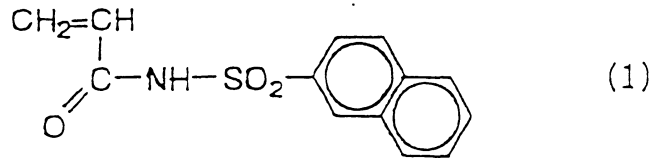
一般式(III-b)之側鏈構造之具體例為除下述 X 之末端構造的具體例，惟本發明內容不受此等所限制。

五、發明說明(52)



下述係表示一般式(III-c)所示重複構造單位之具體例，惟本發明內容不受此等所限制。

五、發明說明 (53)



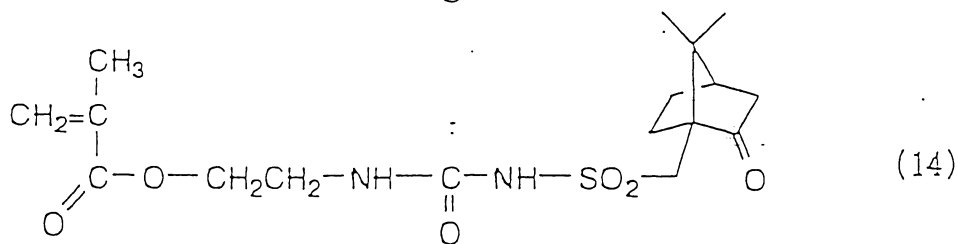
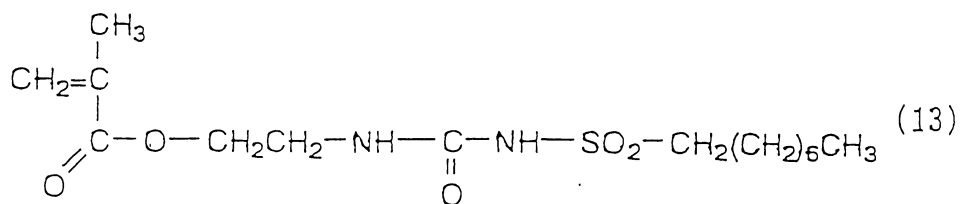
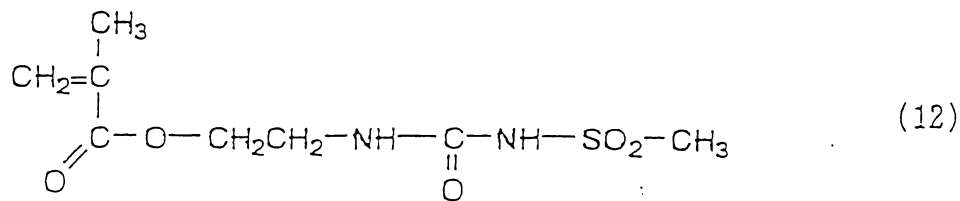
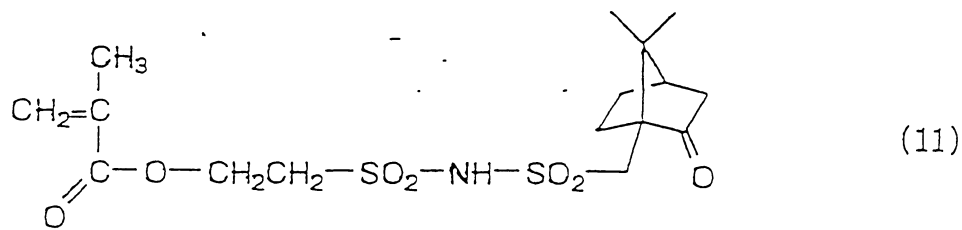
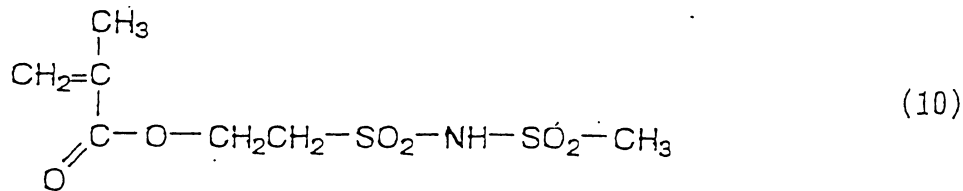
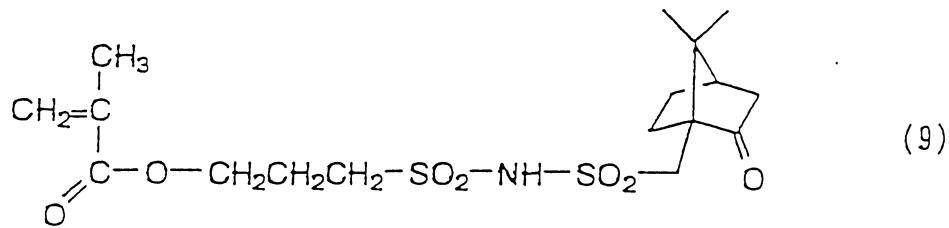
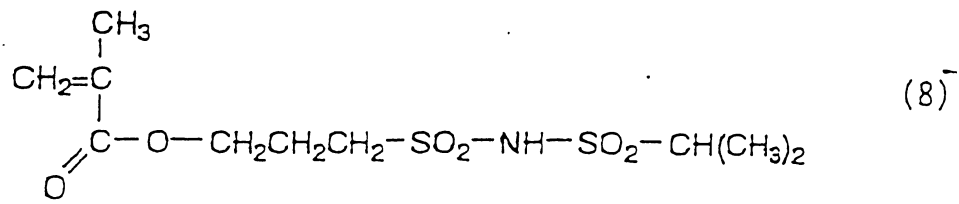
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

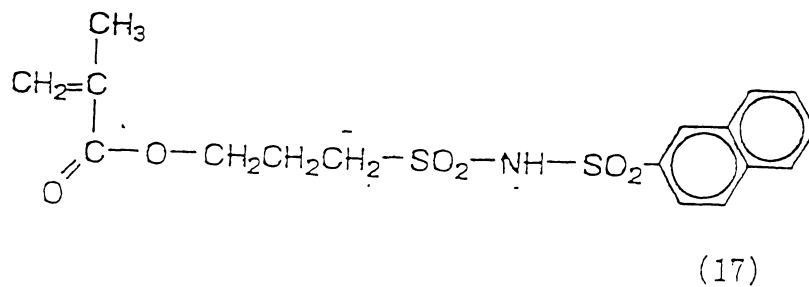
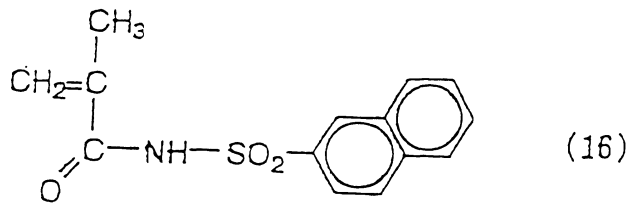
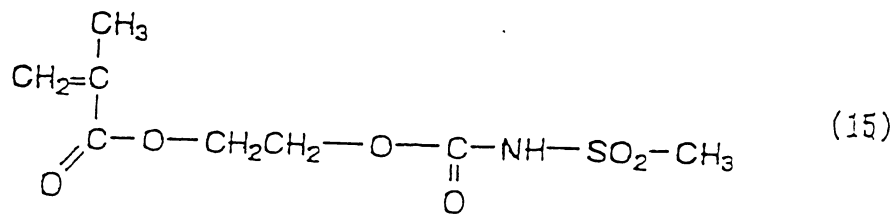
訂

線

五、發明說明 (54)

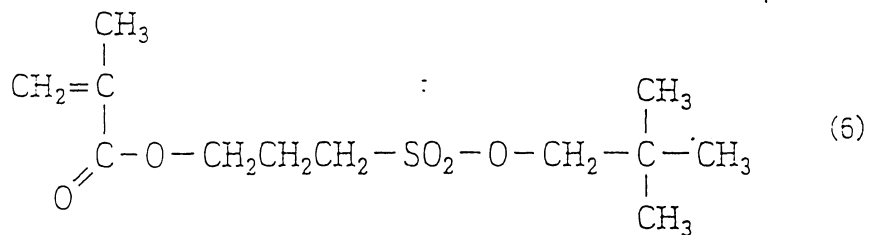
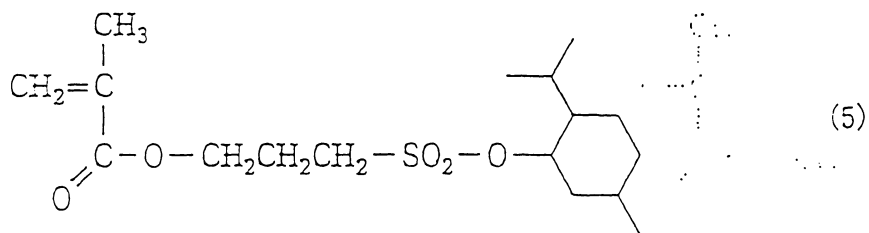
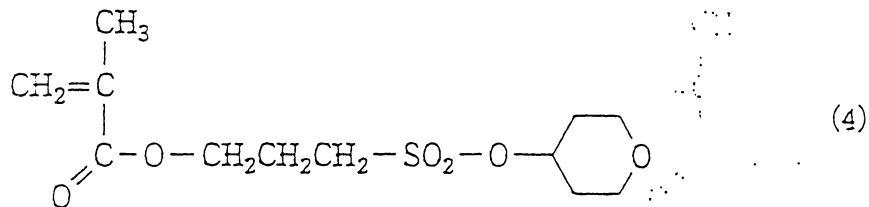
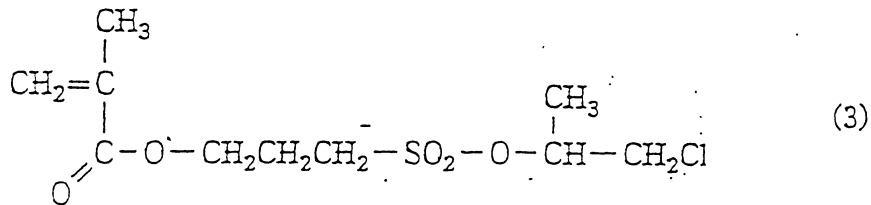
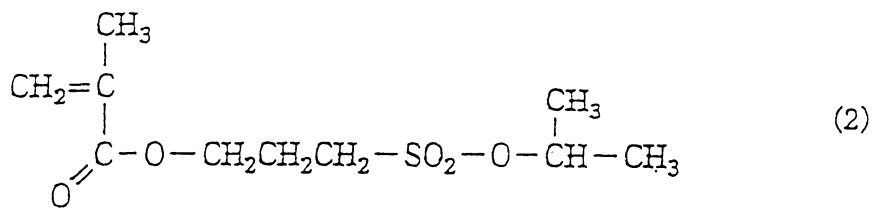
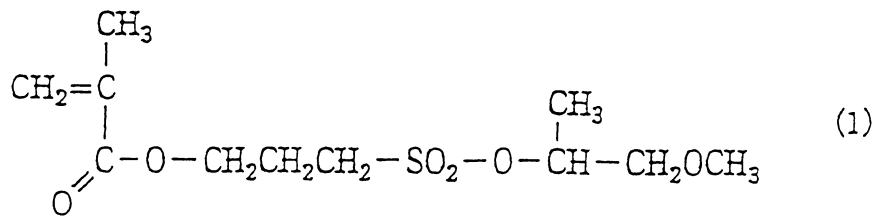


五、發明說明 (55)



下述係表示一般式 (III-d) 所示重複構造單位之具體例，惟本發明內容不受此等所限制。

五、發明說明 (56)



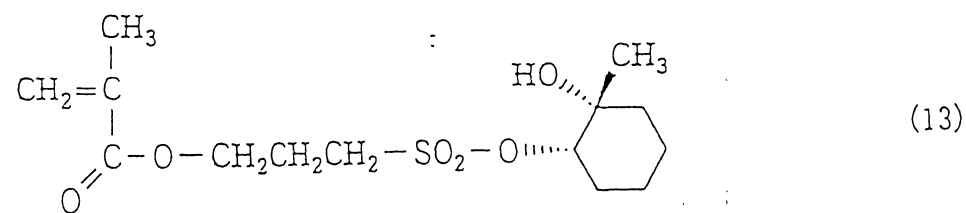
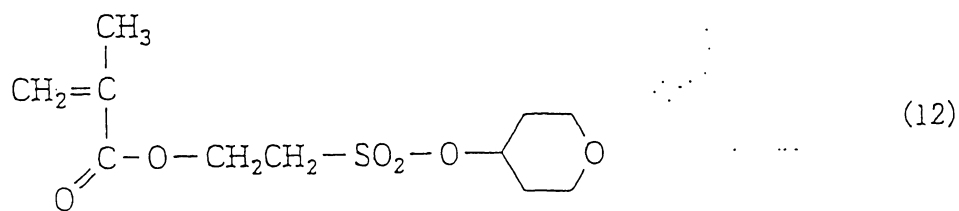
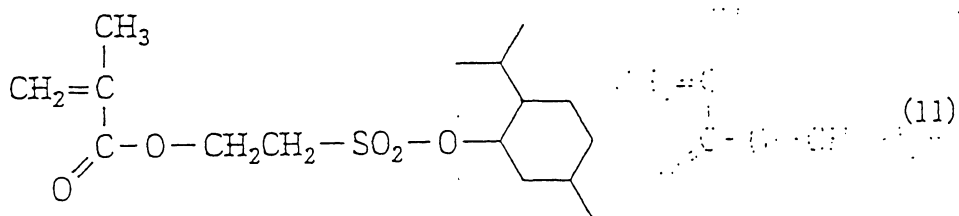
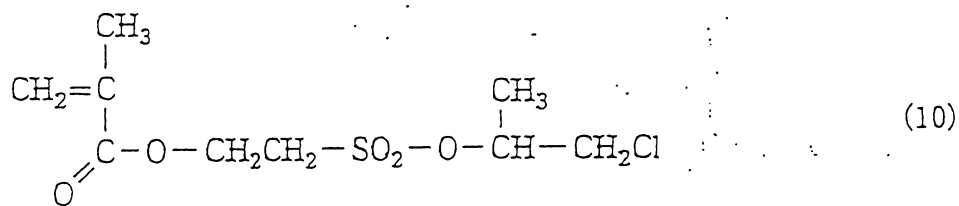
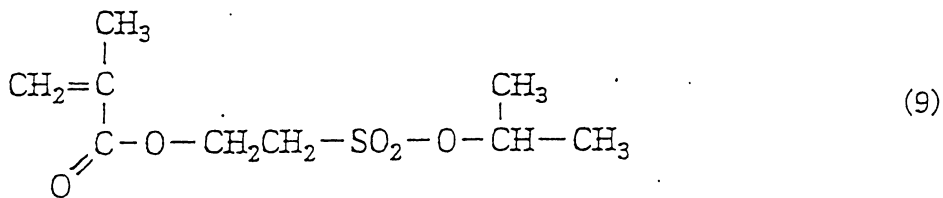
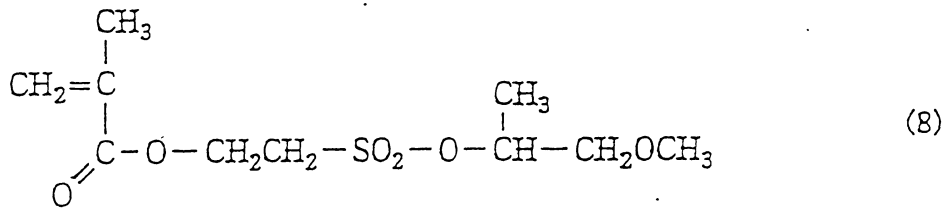
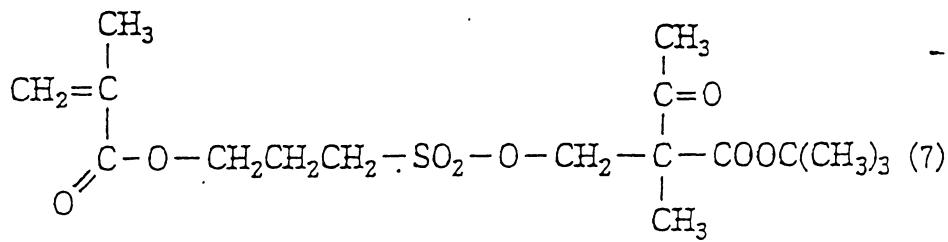
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

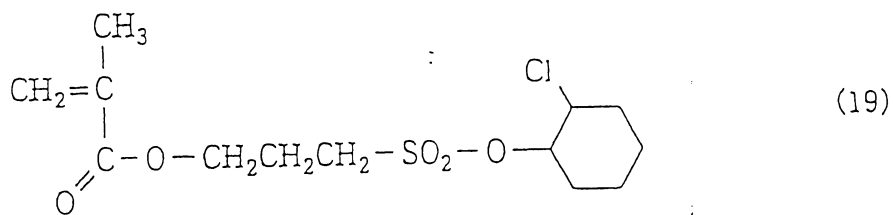
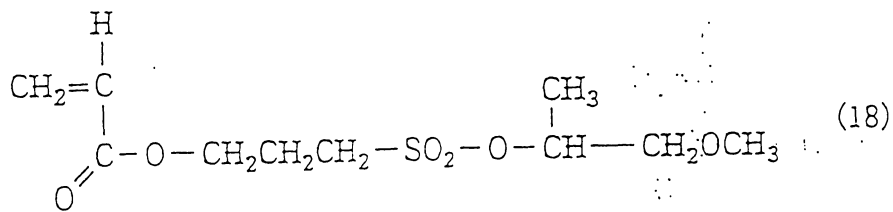
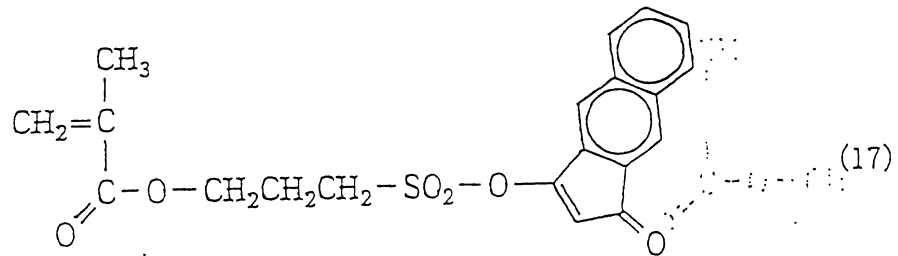
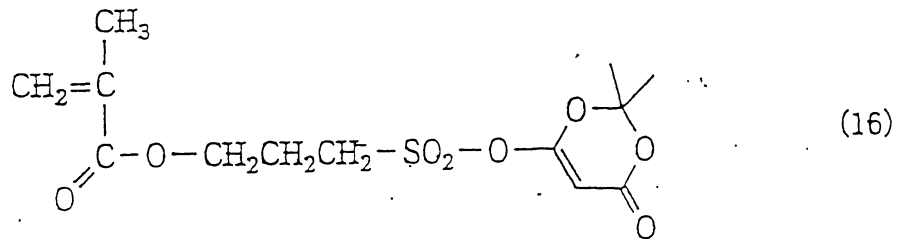
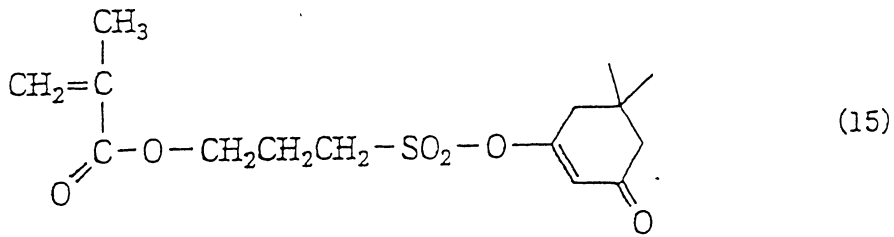
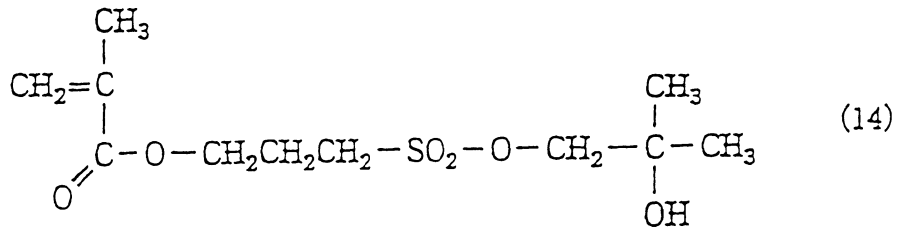
訂

線

五、發明說明(57)



五、發明說明(58)



五、發明說明 (59)

(其中， $R_5 \sim R_{12}$ 係以氫原子、甲基較佳， R 係以氫原子、碳數 1~4 個烷基較佳， m 係以 1~6 較佳)。

於一般式(III-c)中 R_{13} 係以單鍵、伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等伸烷基較佳， R_{14} 係以甲基、乙基等碳數 1~10 個烷基、環丙基、環己基、樟腦殘基等環狀烷基、萘基、萘基甲基較佳。 Z 係以單鍵、醚鍵、酯鍵、碳數 1~6 個伸烷基、或組合此等較佳、更佳者為單鍵、酯鍵。

於一般式(III-d)中， R_{15} 係以碳數 1~4 個伸烷基較佳。 R_{16} 係為可具取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、新戊基、辛基等碳數 1~8 個烷基、環己基、金剛烷基、原菠烯基、冰片基、異冰片基、蓋基、嗎啉基、4-羰基環己基、可具取代基之苯基、甲苯醯基、茱基、萘基、樟腦殘基較佳。此等之另外取代基係以氟原子等之鹵素原子、碳數 1~4 個烷氧基等較佳。

本發明之一般式(IIIa)~一般式(III-d)中，一般式(IIIb)、一般式(IIIId)所示重複單位較佳。

(B)之樹脂除上述外，以調整乾式蝕刻耐性或標準顯像液適性、基板密接性、抗蝕劑外型、以及抗蝕劑之一般要件之解像力、耐熱性、感度等為目的時，可使用與各種單體重複單位之共聚物。

該重複單位例如相當於下述單體之重複單位，惟不受此等所限制。

藉此可微調整上述樹脂所要求的性能，尤其是(1)對塗

五、發明說明 (60)

覆溶劑而言之溶解性、(2)製膜性(玻璃轉移溫度)、(3)鹼顯像性、(4)膜週邊(親疏水性、鹼可溶性基選擇)、(5)對未曝光部基板之密接性、(6)乾式蝕刻耐性。

該共聚合單體例如具有 1 個選自於丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、甲基丙烯酸醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙醯酯類等之加成聚合性不飽和鍵。

具體而言，例如有丙烯酸酯類如烷基(烷基之碳數以 1~10 較佳)丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸第 3-丁酯、丙烯酸氯化乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2,2-二甲基羥基丙酯、丙烯酸 5-羥基戊酯、單丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸甲氧基苯甲酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸四氫苄酯等)；

甲基丙烯酸酯類例如烷基(烷基之碳數以 1~10 較佳)甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸氯化乙酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 5-羥基戊酯、甲基丙烯酸 2,2-二甲基-3-羥基丙酯、單甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單甲基丙烯酸季戊四醇酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸四氫苄酯等)；

五、發明說明 (61)

丙烯酸醯胺類例如丙烯酸醯胺、N-烷基丙烯酸醯胺(烷基之碳數以碳數 1~10 較佳,例如甲基、乙基、丙基、丁基、第 3-丁基、庚基、辛基、環己基、羥基乙基等)、N,N-二烷基丙烯酸醯胺(烷基係為碳數 1~10,例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、環己基等)、N-羥基乙基-N-甲基丙烯酸醯胺、N-2-乙烯醯胺乙基-N-乙醯基丙烯酸醯胺等;

甲基丙烯酸醯胺類例如甲基丙烯酸醯胺、N-烷基甲基丙烯酸醯胺(烷基例如碳數 1~10 者,例如甲基、乙基、第 3-丁基、乙基己基、羥基乙基、環己基等)、N,N-二烷基甲基丙烯酸醯胺(烷基係為乙基、丙基、丁基等)、N-羥基乙基-N-甲基甲基丙烯酸醯胺等;

烯丙基化合物例如有烯丙酯類(例如醋酸烯丙酯、己酸烯丙酯、庚酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯基醋酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等)、烯丙氧基乙醇酯等;

乙烯醚類例如有烷基乙烯醚(例如己基乙烯醚、辛基乙烯醚、癸基乙烯醚、乙基己基乙烯醚、甲氧基乙烯醚、乙氧基乙烯醚、氯化乙基乙烯醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯醚、2-乙基丁基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、二乙二醇乙烯醚、二甲基胺基乙基乙烯醚、二乙基胺基乙基乙烯醚、丁基胺基乙基乙烯醚、苯甲基乙烯醚、四氫萸基乙烯醚等);

五、發明說明 (62)

乙 烯 酯 類 例 如 丁 酸 乙 烯 酯 、 異 丁 酸 乙 烯 酯 、 三 甲 基 乙 酸 乙 烯 酯 、 二 乙 基 乙 酸 乙 烯 酯 、 戊 酸 乙 烯 酯 、 己 酸 乙 烯 酯 、 氯 化 乙 酸 乙 烯 酯 、 二 氯 化 乙 酸 乙 烯 酯 、 甲 氧 基 乙 酸 乙 烯 酯 、 丁 氧 基 乙 酸 乙 烯 酯 、 乙 醯 基 乙 酸 乙 烯 酯 、 乳 酸 乙 烯 酯 、 β - 苯 基 丁 酸 乙 烯 酯 、 環 己 基 羧 酸 乙 烯 酯 等 ；

衣 康 酸 二 烷 酯 類 (例 如 衣 康 酸 二 甲 酯 、 衣 康 酸 二 乙 酯 、 衣 康 酸 二 丁 酯 等) ； 富 馬 酸 二 烷 酯 類 (例 如 富 馬 酸 二 甲 酯) 或 單 烷 酯 類 。

其 他 例 如 有 丙 烯 酸 、 甲 基 丙 烯 酸 、 檸 檬 酸 、 衣 康 酸 、 丙 烯 腈 、 甲 基 丙 烯 腈 等 。 其 它 可 為 與 上 述 各 種 重 複 單 元 可 共 聚 合 的 加 成 聚 合 性 不 飽 和 化 合 物 。

於 (B) 之 樹 脂 中 各 重 複 單 位 構 造 之 含 有 莫 耳 比 ， 就 所 企 求 的 阻 體 之 氧 電 漿 蝕 刻 耐 性 、 感 度 、 圖 樣 之 破 裂 防 止 性 、 基 板 之 密 接 性 、 阻 體 外 型 、 及 一 般 阻 體 之 必 要 要 件 的 解 像 力 、 耐 熱 性 等 而 言 予 以 適 當 地 設 定 。

於 本 發 明 之 (B) 樹 脂 中 具 有 一 般 式 (I-1) ~ (I-4) 所 示 重 複 單 位 之 含 量 為 全 部 重 複 單 位 中 之 30~70 莫 耳 % 、 較 佳 者 為 35~65 莫 耳 % 、 更 佳 者 為 40~60 莫 耳 % 。

此 外 ， 具 有 一 般 式 (pI) ~ (pVI) 所 示 基 之 重 複 單 位 的 含 量 為 全 部 重 複 單 位 中 之 20~75 莫 耳 % 、 較 佳 者 為 25~70 莫 耳 % 、 更 佳 者 為 30~65 莫 耳 % 。

(B) 樹 脂 中 一 般 式 (a) 所 示 重 複 單 位 之 含 量 ， 通 常 為 全 部 單 體 重 複 單 位 中 0~70 莫 耳 % 、 較 佳 者 為 10~40 莫 耳 % 、 更

五、發明說明 (63)

佳者為 15~30 莫耳 %。

而且，(B)樹脂中一般式(III-a)~一般式(III-d)所示重複單位之含量，通常為全部重覆單位中 0.1~30 莫耳 %、較佳者為 0.5~25 莫耳 %、更佳者為 1~20 莫耳 %。

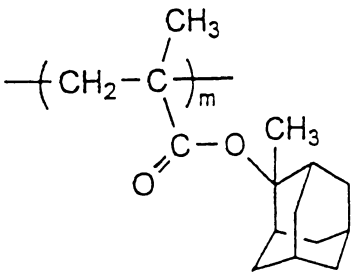
而且，以上述其他共聚物成分之單體為基準重複單位之樹脂中的含量，亦可視所企求的抗蝕劑性能予以適當地設定，惟一般而言對含有一般式(I-1)~(I-4)中任一式所示之基的重複單位及具有一般式(pI)~(pVI)所示之基的重複單位合計之總莫耳數而言以 99 莫耳 %以下較佳、更佳者為 90 莫耳 %以下、最佳者為 80 莫耳 %。

(B)之樹脂的重量平均分子量 M_w 可藉由凝膠滲透色層法、以聚苯乙烯為標準，較佳者為 1,000~1,000,000、更佳者為 1,500~500,000、尤佳者為 2,000~200,000、最佳者為 2,500~100,000，重量平均分子量愈大時，不僅可提高耐熱性等、且可降低顯像性等、可使此等之平衡性調整於更佳的範圍。

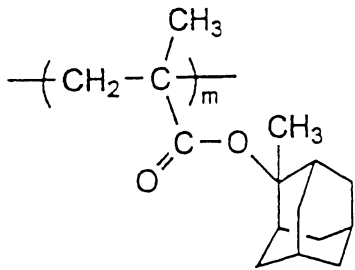
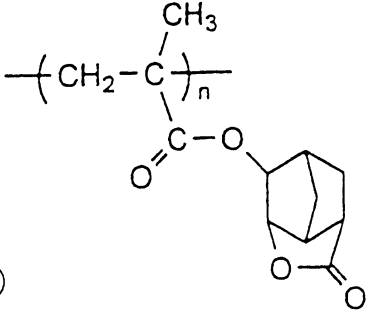
本發明所使用的(B)之樹脂藉由常法，例如可藉由自由基聚合法予以合成。

下述例如本發明(B)之樹脂的具體例，惟本發明之內容不受此等所限制。

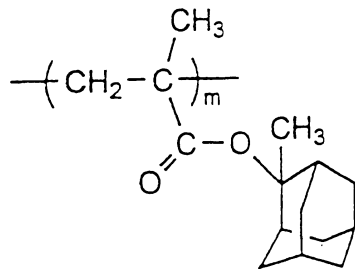
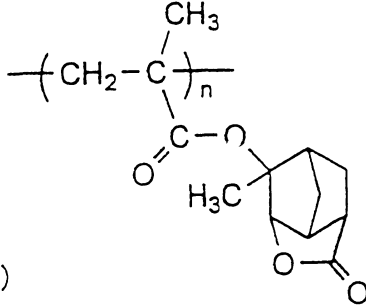
五、發明說明 (64)



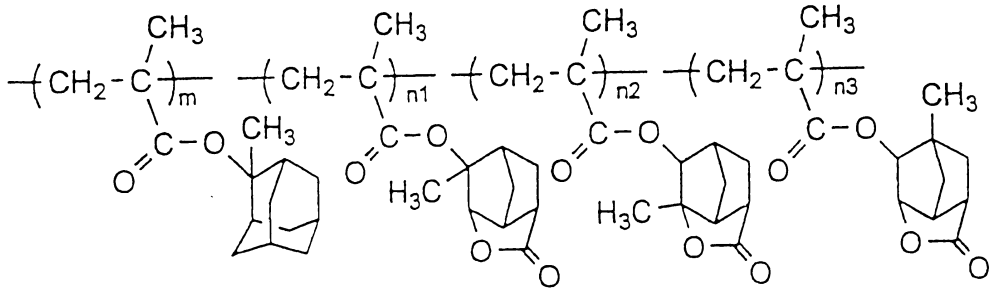
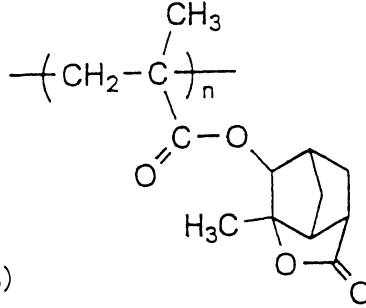
(1)



(2)



(3)



(4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

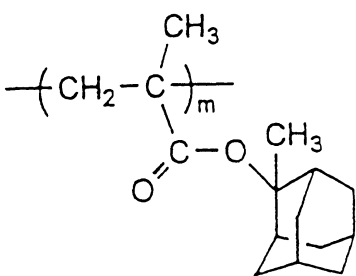
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

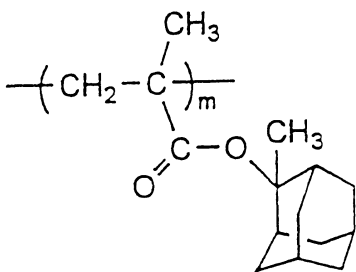
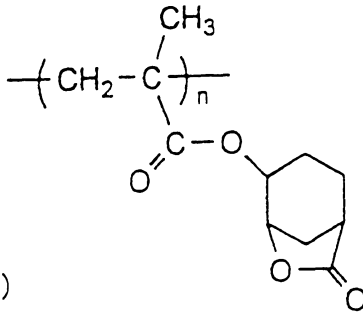
訂

線

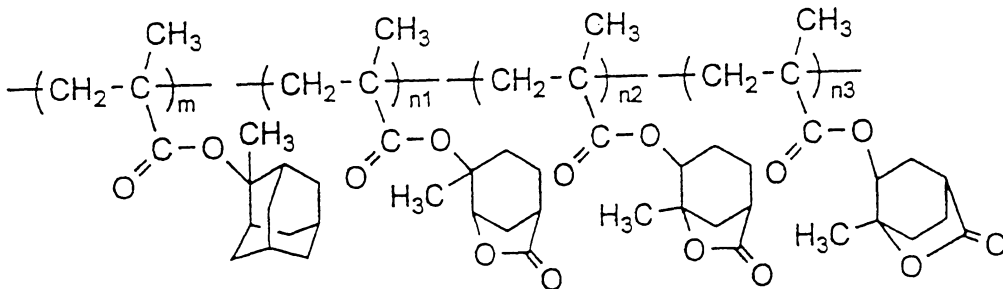
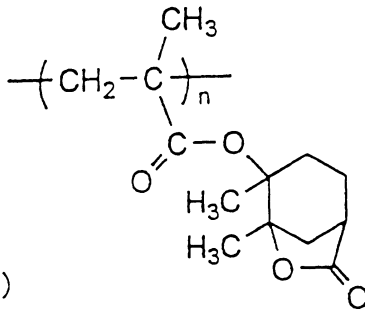
五、發明說明 (65)



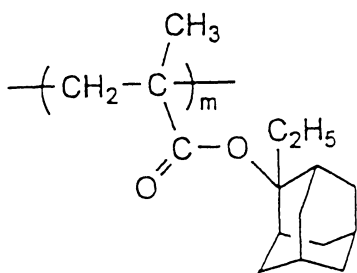
(5)



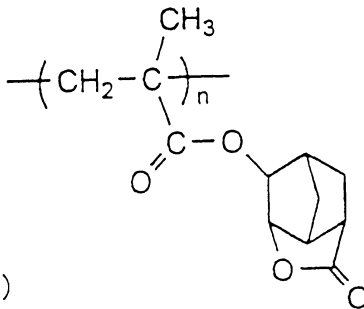
(6)



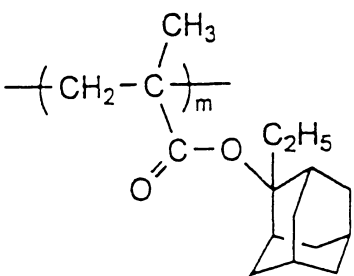
(7)



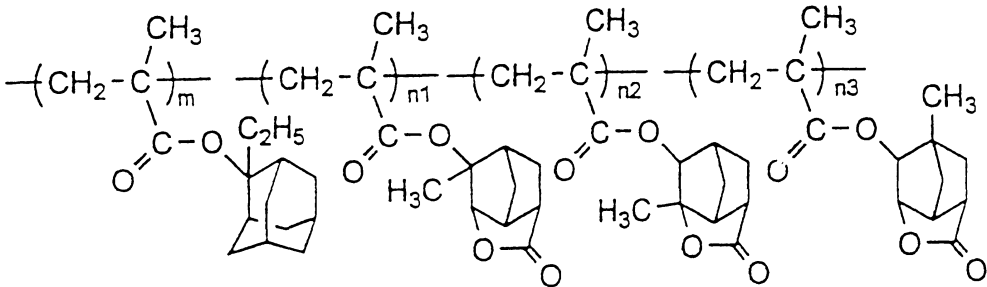
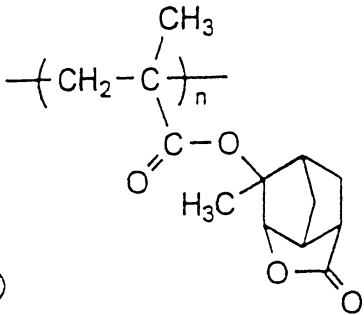
(8)



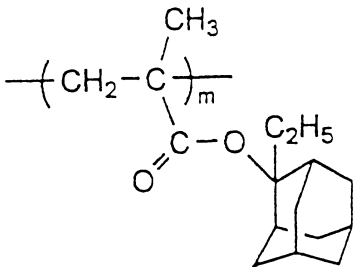
五、發明說明 (66)



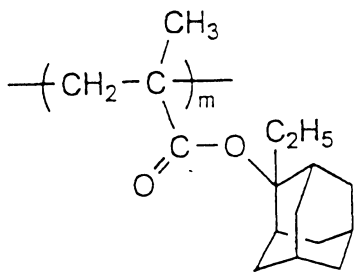
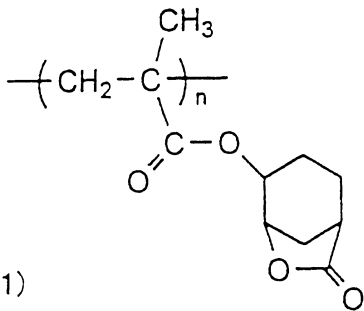
(9)



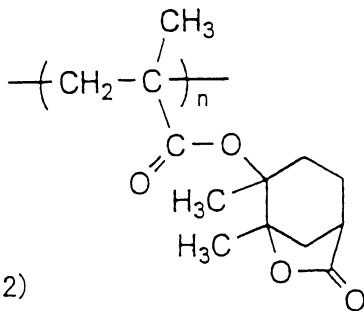
(10)



(11)



(12)



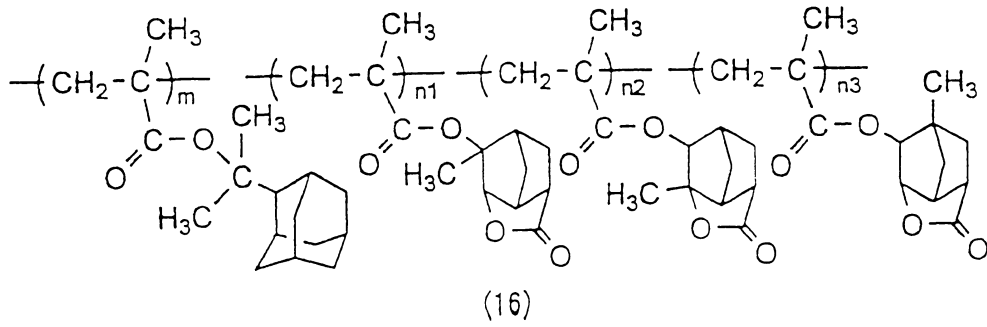
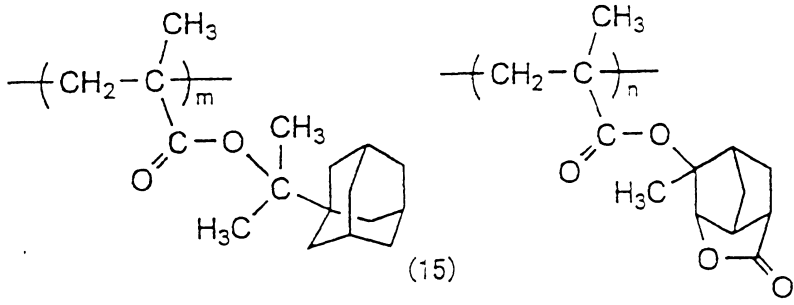
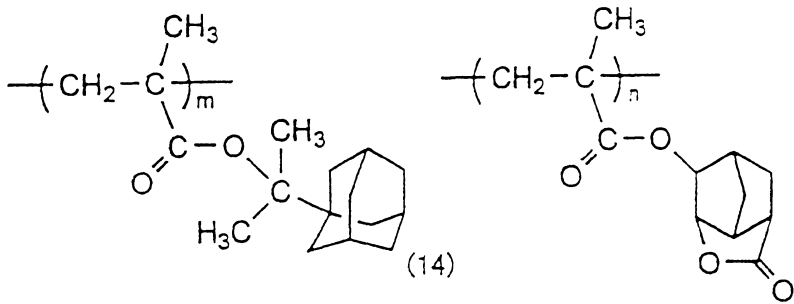
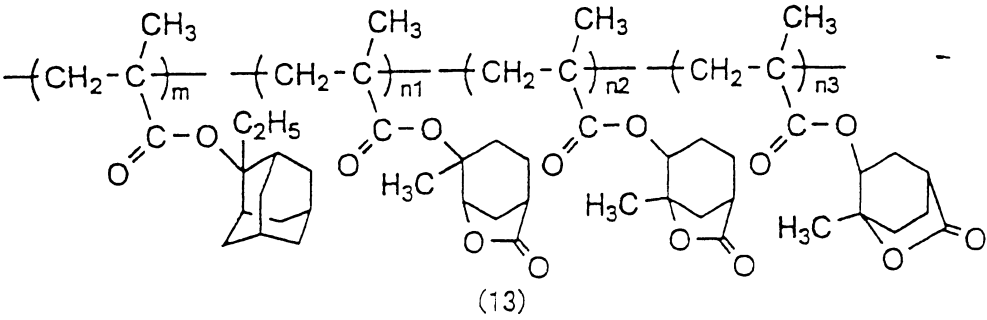
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

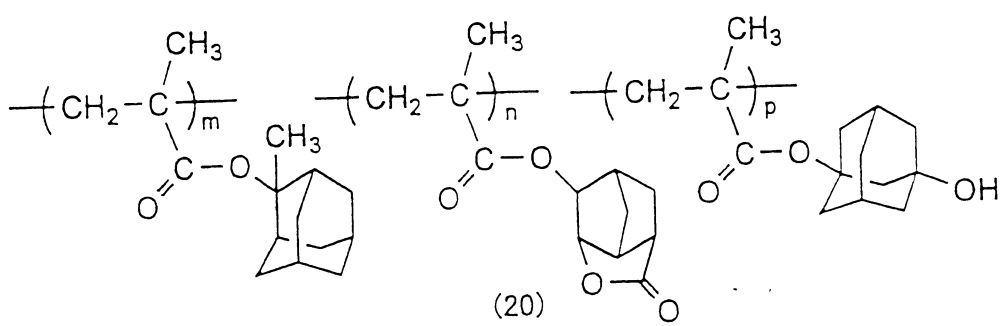
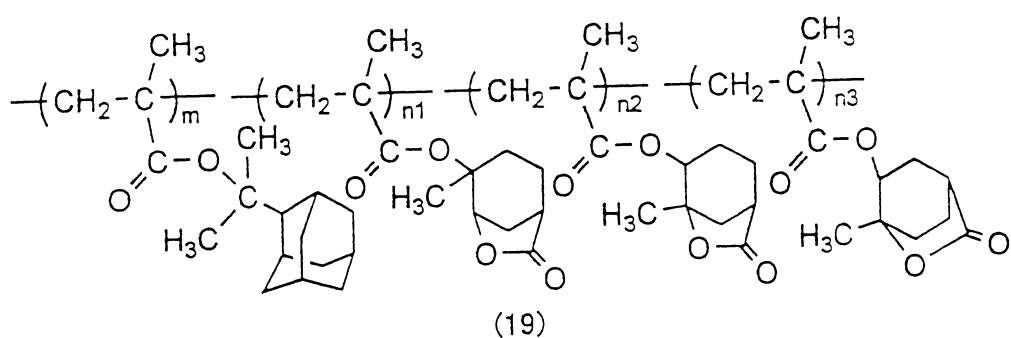
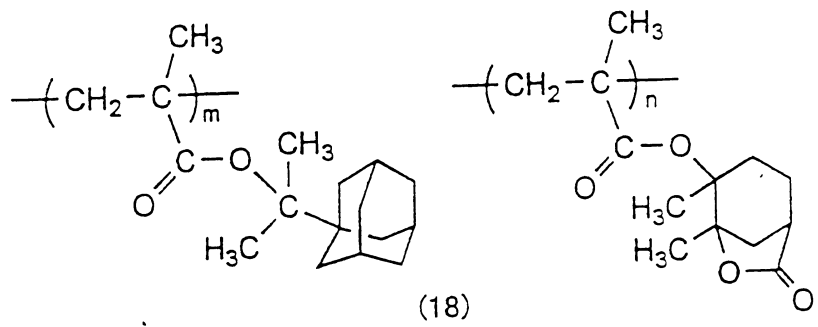
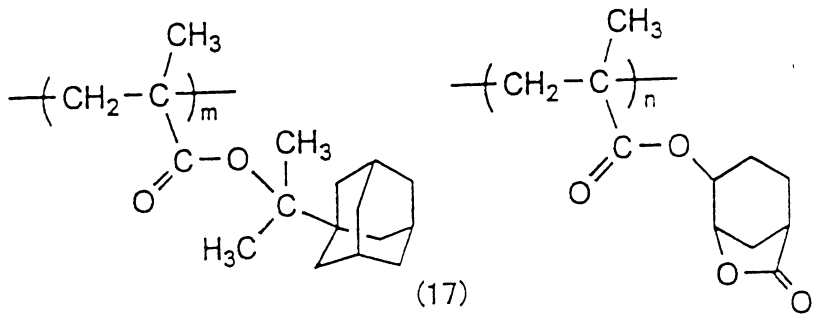
五、發明說明 (67)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

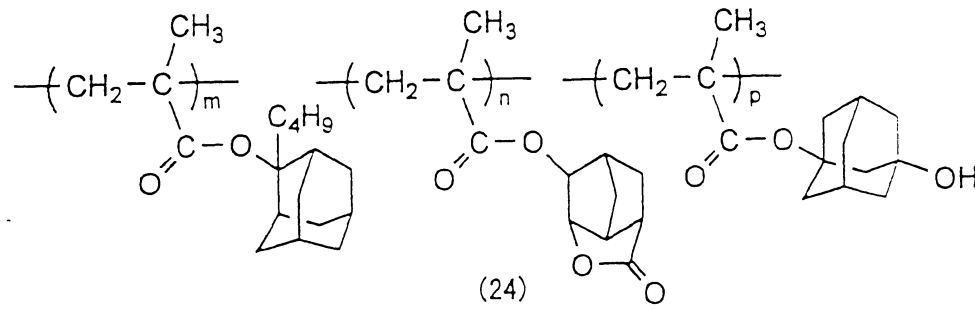
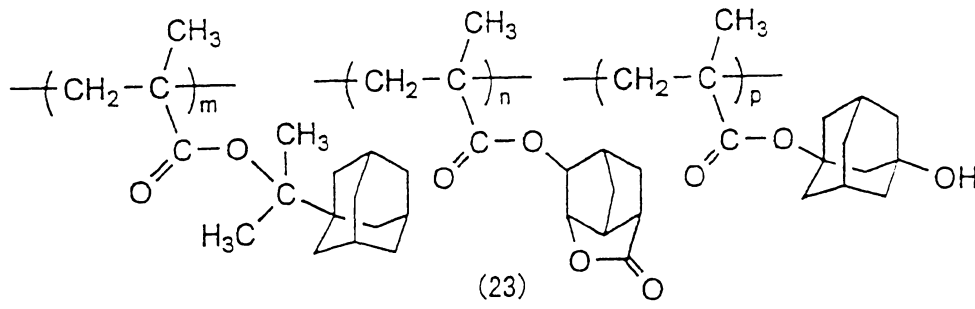
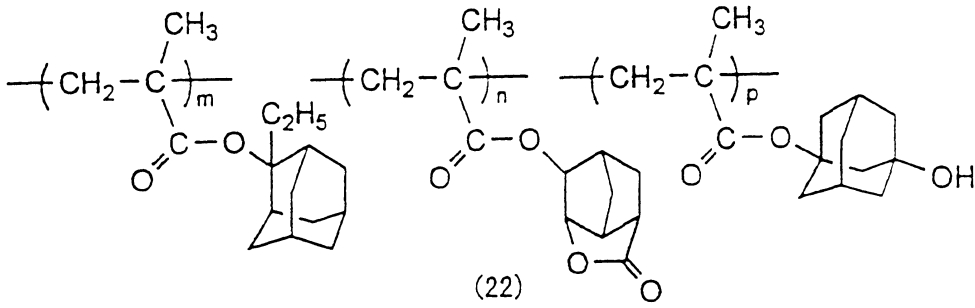
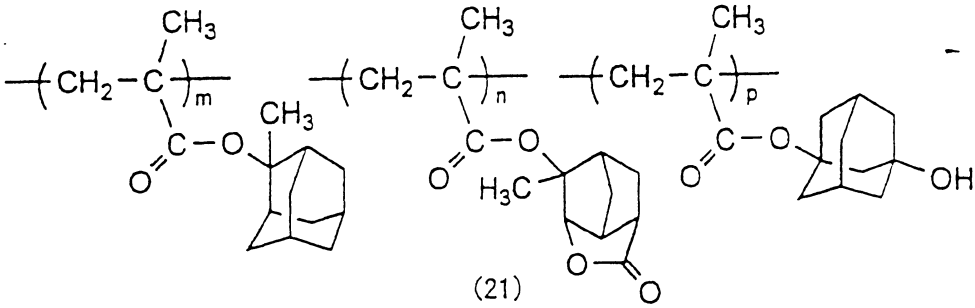
五、發明說明 (68)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

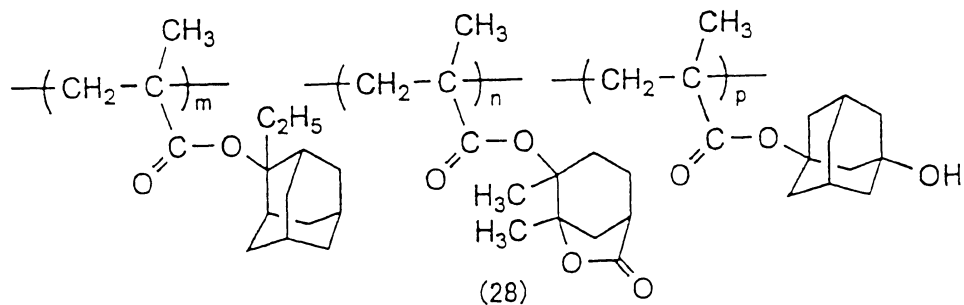
五、發明說明 (69)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

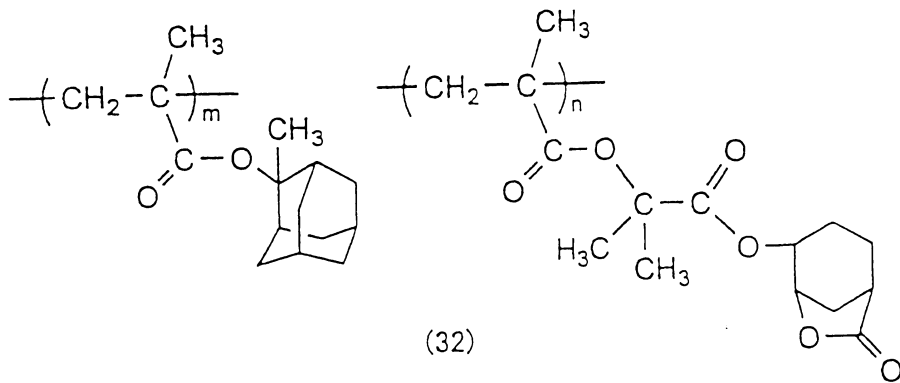
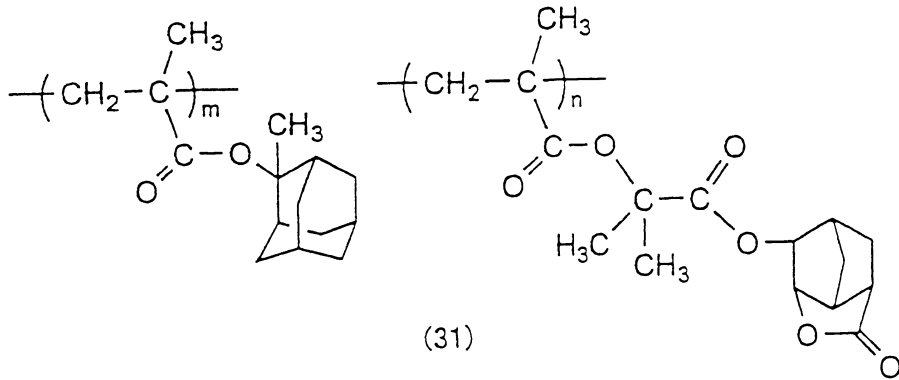
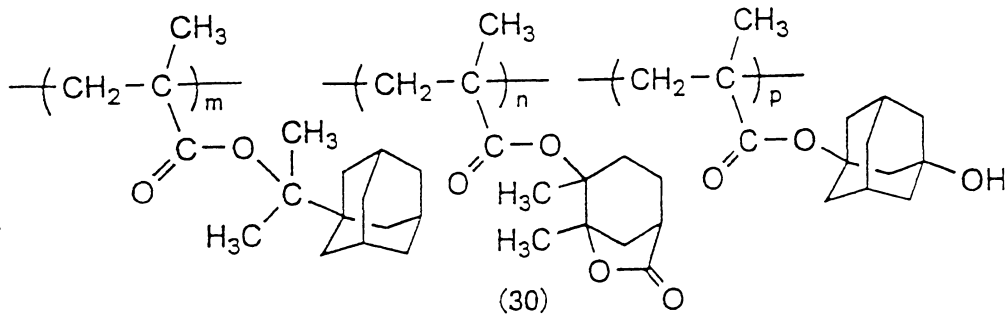
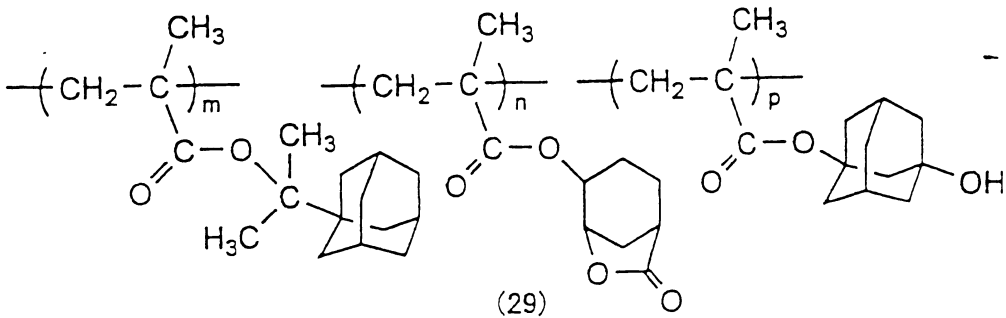
裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



線

五、發明說明 (71)



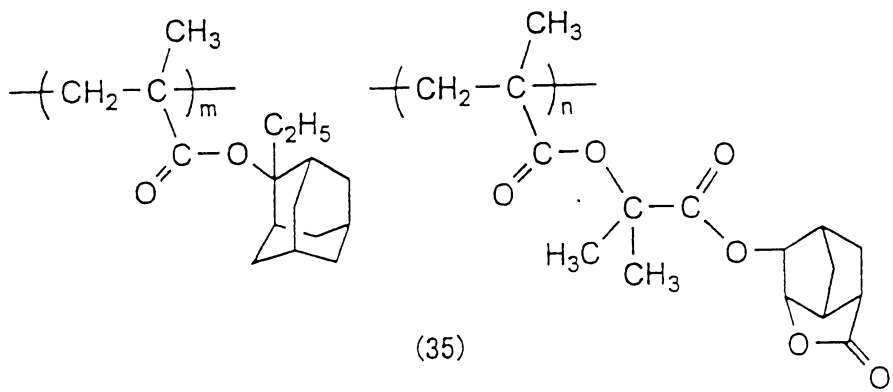
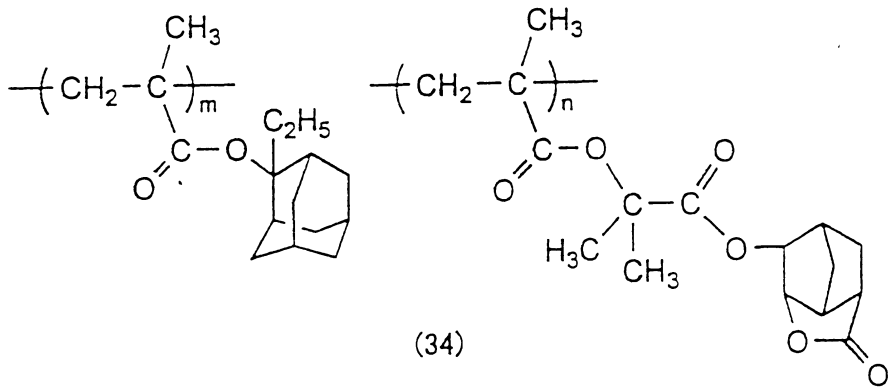
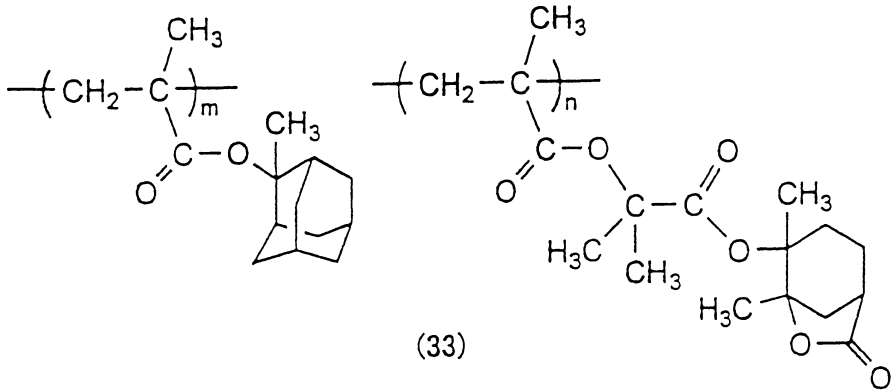
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

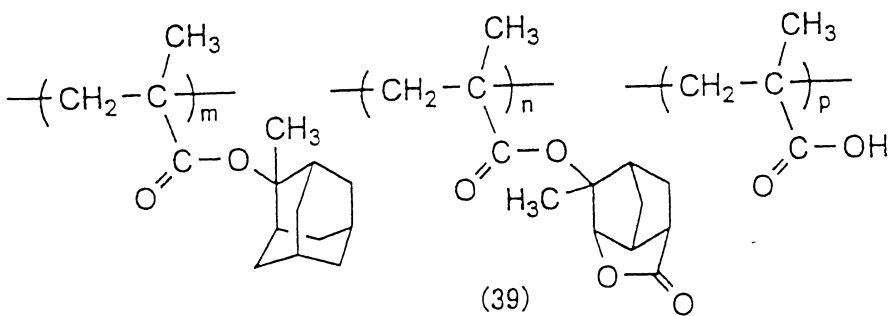
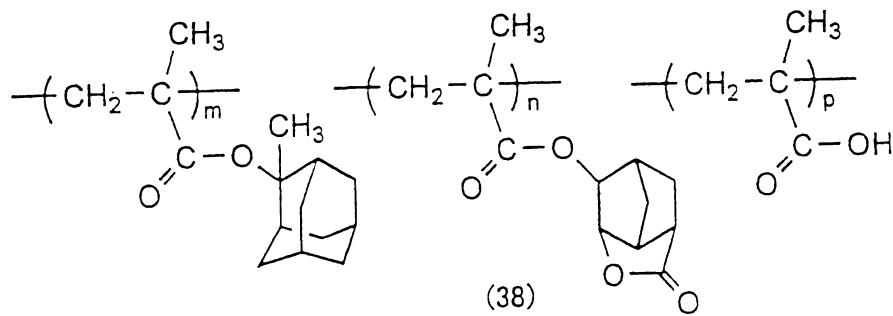
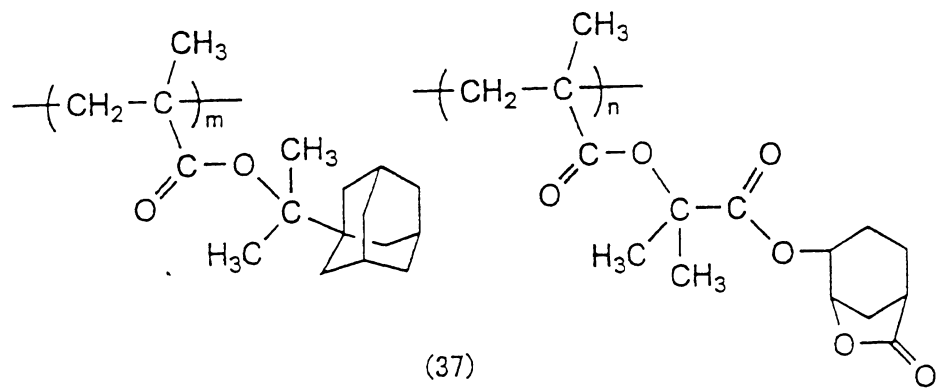
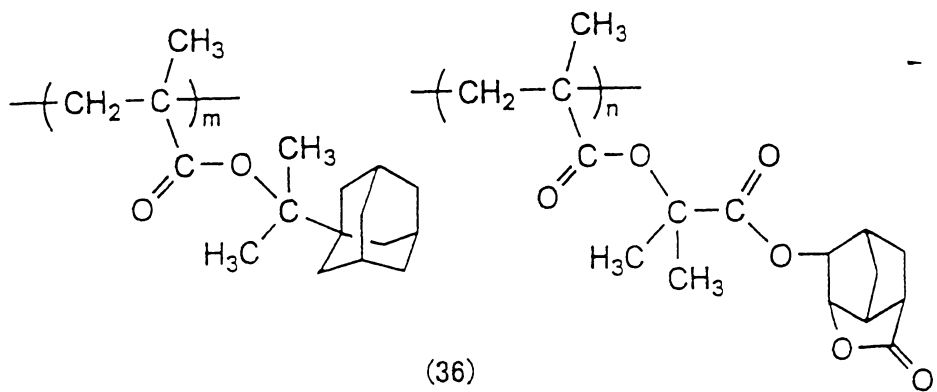
五、發明說明 (72)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (73)



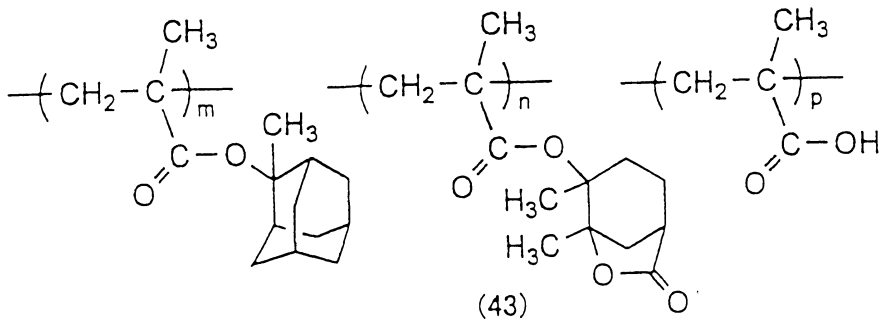
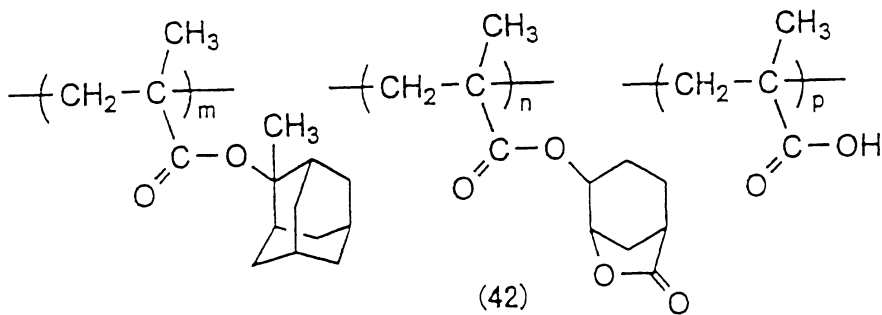
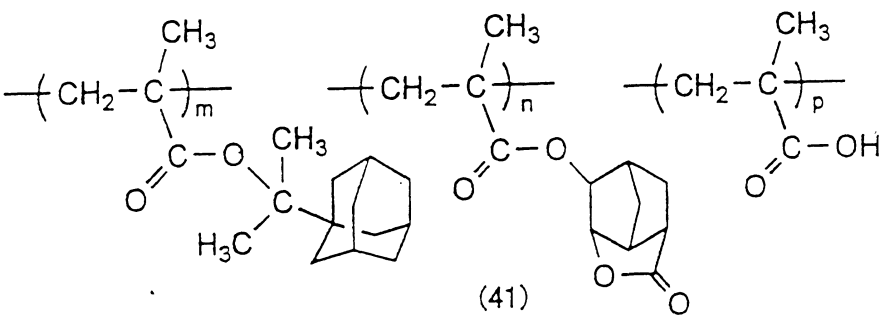
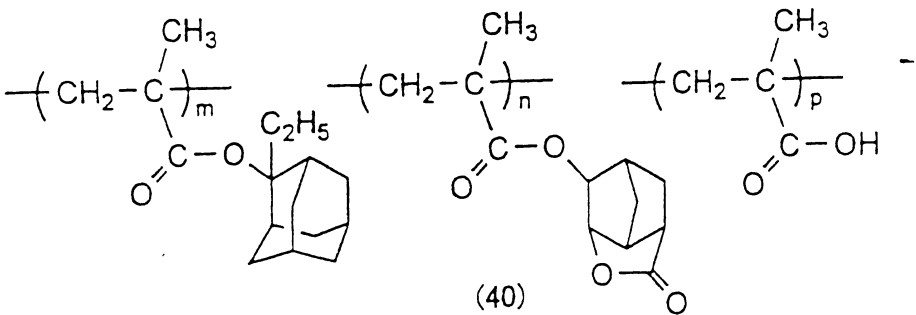
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

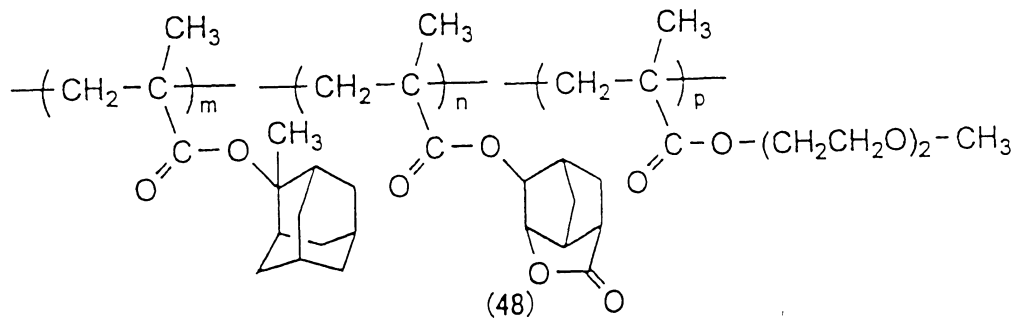
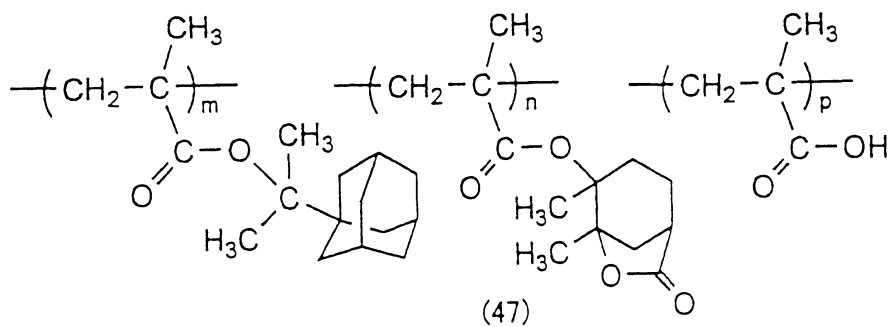
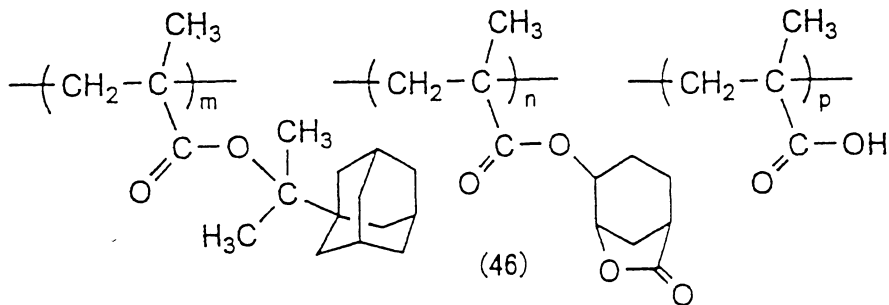
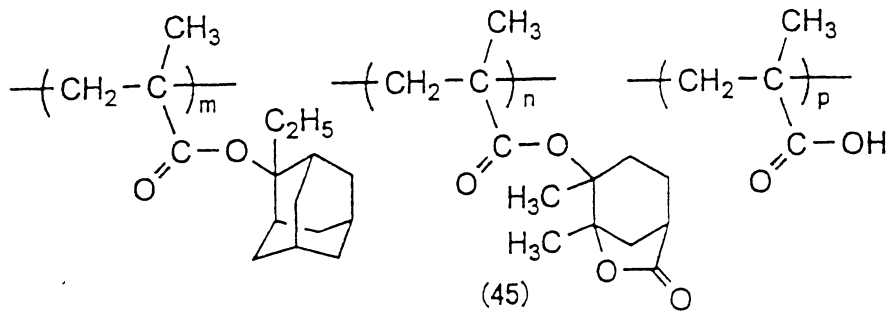
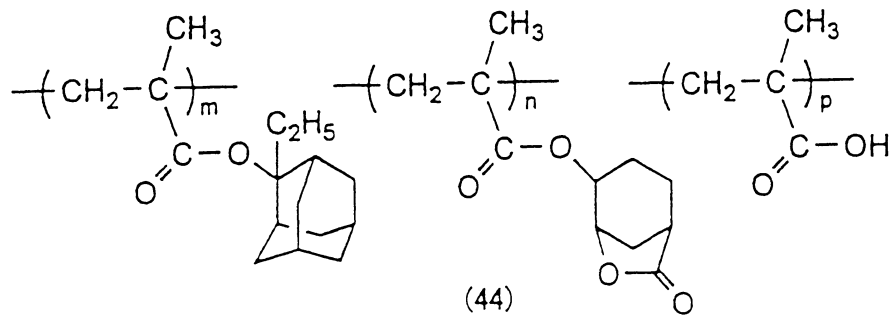
五、發明說明 (74)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (75)



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_m- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{6}\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_p- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{NH-SO}_2\text{CH}_3
 \end{array}$$

(49)

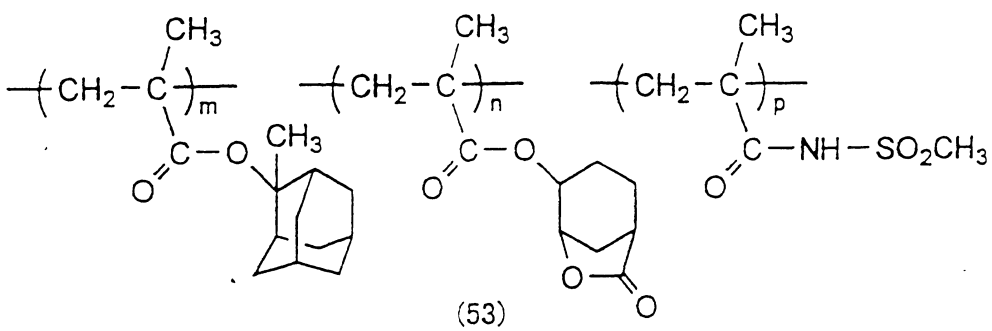
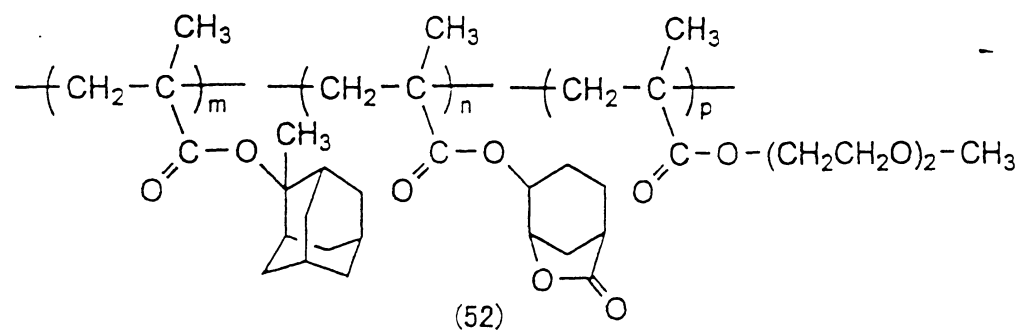
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_m- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_p- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{SO}_3^--\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{-OCH}_3
 \end{array}$$

(50)

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_m- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_p- \\ | \\ \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{SO}_3^--\text{CH}_2\text{-C(=O)CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}$$

(51)

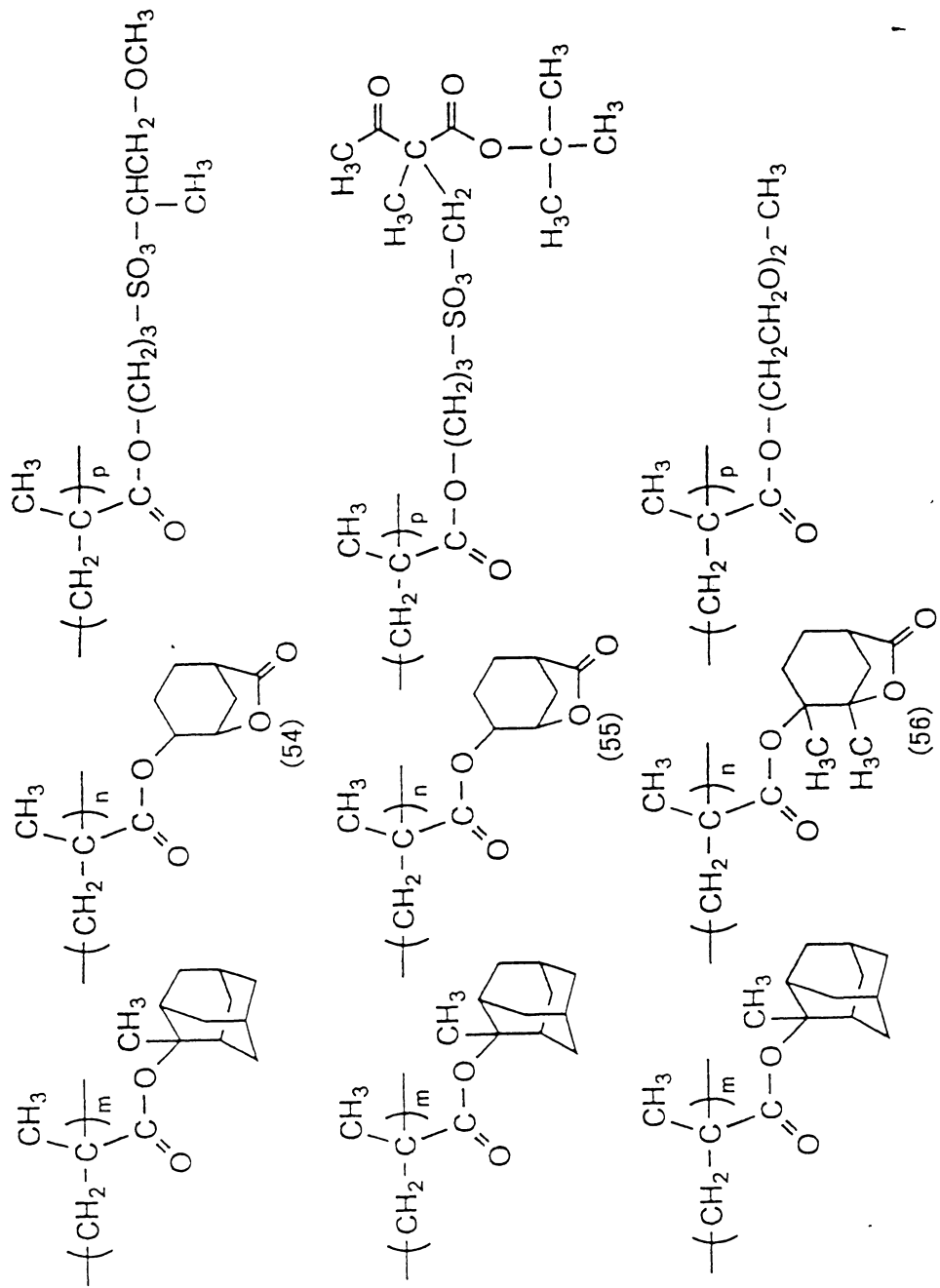
五、發明說明 (77)



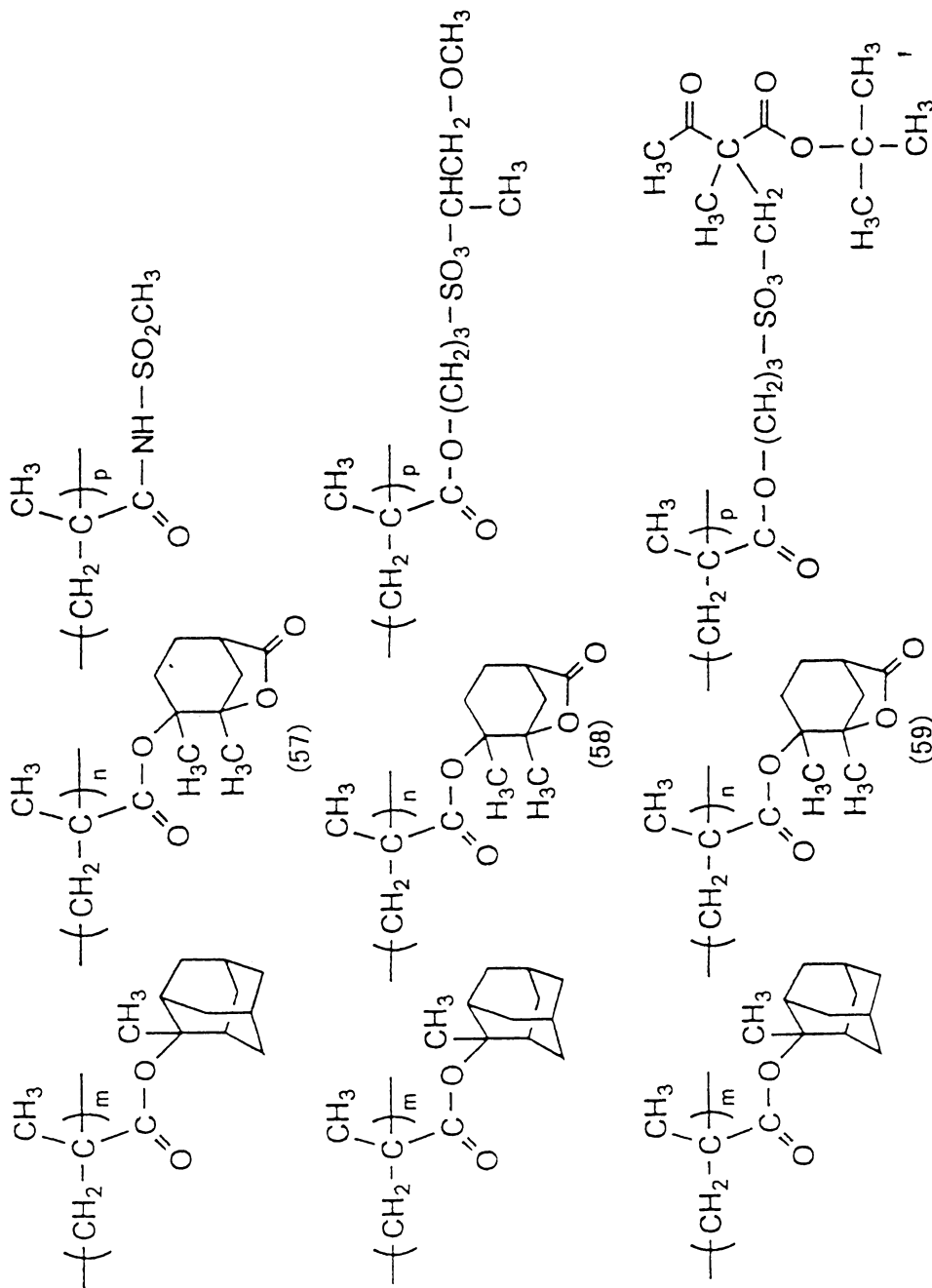
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (78)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



五、發明說明 (80)

(其中， m 、 n 、 p 及 n_1 、 n_2 、 n_3 皆表示重複數之莫耳比，具有以 (I-1)~(I-4) 所示基之重複單位以 n 表示，2 種以上組合時以 n_1 、 n_2 表示。具有含 (pI)~(pVI) 所示脂環式烴構造之基的重複單位以 m 表示，一般式 (IIIa)~(IIId) 所示重複單位以 p 表示)

含有一般式 (IIIa)~(IIId) 所示重複單位時， $m/n/p$ 為 $(25 \sim 70)/(25 \sim 65)/(3 \sim 40)$ 。不含一般式 (III-a)~(IIId) 所示重複單位時， m/n 係為 $(30 \sim 70)/(70 \sim 30)$ 。嵌段共聚物可以為無規共聚物。可以為規則聚合物或不規則聚合物。

本發明遠紫外線曝光用正型光阻組成物中，(B)之樹脂在組成物全體中之添加量係以全部抗蝕劑固成分中 40~99.99 重量%較佳、更佳者為 50~99.97 重量%。

本發明之正型抗蝕劑組成物中視其所需另可含有酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑劑、界面活性劑、光增感劑、及對顯像液而言促進溶解性之化合物等。

本發明之正型光阻組成物可以含有氟系/矽系面活性劑。

本發明之正型光阻組成物可以含有氟系界面活性劑、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、或含有 2 種以上。

此等之界面活性劑例如有特開昭 62-36663 號、特開昭 61-226746 號、特開昭 61-226745 號、特開昭 62-170950

五、發明說明（81）

號、特開昭 63-34540 號、特開平 7-230165 號、特開平 8-62834 號、特開平 9-5988 號所記載的界面活性劑，亦可直接使用下述市售的界面活性劑。

可使用的市售界面活性劑例如有耶部頓普（譯音）EF301、EF303（新秋田化成（股）製）、夫羅拉頓 FC430、FC431（住友史理耶姆（譯音）（股）製）、梅卡法克 F171、F173、F176、F189、R08（大日本油墨（股）製）、紗夫龍 S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（股）製）等之氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。而且，聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製）亦可作為矽系界面活性劑使用。

界面活性劑的配合量以本發明組成物中之固成分為基準通常為 0.001~2 重量%、較佳者為 0.01~1 重量%。此等界面活性劑可單獨使用或數種以上組合使用。

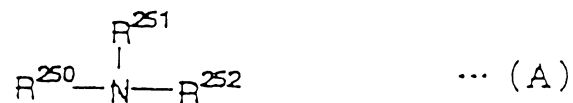
其他的界面活性劑之具體例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油醚等之聚環氧乙烷烷醚類，聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷壬基苯酚醚等之聚環氧乙烷烷基芳醚類、聚環氧乙烷・聚環氧丙醚嵌段共聚物類，山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯等之山梨糖醇脂肪酸酯類、聚環氧乙烷山梨糖醇單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單硬脂酸酯

五、發明說明 (82)

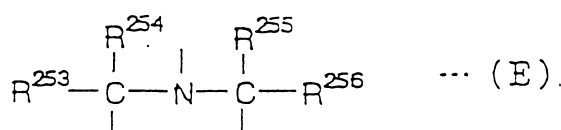
、聚環氧乙烷山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三硬脂酸酯等之聚環氧基山梨糖醇脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑。

此等其他界面活性劑的配合量以 100 重量份本發明之組成物中之固成分為基準通常為 2 重量份以下、較佳者為 1 重量份以下。

本發明可使用的 (C) 酸擴散抑制劑就抑制曝光後直至加熱及顯像處理之經時感度、解像度之變動而言予以添加較佳，較佳者為有機鹼性化合物。有機鹼性化合物例如具有下述構造之含氮鹼性化合物。



(其中， R^{250} 、 R^{251} 、 R^{252} 係為相同或不同的氫原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之醯基烷基、碳數 1~6 之羥基烷基或碳數 6~20 之經取代或未經取代之芳基，其中 R^{251} 與 R^{252} 可互相鍵結以形成環。)



五、發明說明(83)

(其中， R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 係表示相同或不同的碳數 1~6 之烷基)。

更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之含氮鹼性化合物，更佳者為含有含經取代或未經取代之胺基與氮原子之環構造兩者的化合物或具烷基胺基之化合物。較佳的具體例如經取代或未經取代的胍、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啉、經取代或未經取代的吡唑啉、經取代或未經取代的哌啶、經取代或未經取代的嗎啉、經取代或未經取代的胺基嗎啉等。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胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-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)哌啶、N-(2-胺基乙基)哌啶、4-胺基-2,2,6,6-四

五、發明說明(84)

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、5-胺基-3-甲基-1-對-三吡唑、吡啶、2-(胺基甲基)-5-甲基吡啶、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-胺基嗎啉、N-(2-胺基乙基)嗎啉、1,5-二疊氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯、2,4,5-三苯基咪唑啉、N-乙基嗎啉、N-羥基乙基嗎啉、N-苯甲基嗎啉、環己基嗎啉基乙基硫尿素(CHMETU)等3級嗎啉衍生物、特開平11-52575號公報所記載的受阻胺類(該公報中[0005]所記載者)等，惟不受此等所限制。

更佳的具體例如1,5-二疊氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,4-二疊氮二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、六亞甲基四胺、4,4-二甲基咪唑啉、吡咯類、吡唑類、咪唑類、噻嗪類、嘧啶類、CHMETU等3級嗎啉類、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸酸酯等受阻胺類等。

其中以1,5-二疊氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二疊氮二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、六亞甲基四胺、4,4-二甲基咪唑啉、CHMETU、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸酸酯較佳。

此等之含氮鹼性化合物可單獨使用或2種以上組合使用。含氮鹼性化合物之使用量對感光性樹脂組成物之全部組成物的固成分而言通常為0.001~10重量%、較佳者為

五、發明說明 (85)

0.01~5 重量%。若小於 0.001 重量%時無法得到上述含氮鹼性化合物之添加效果。另外，大於 10 重量%時會有感度降低且非曝光部之顯像性惡化的傾向。

本發明之正型抗蝕劑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、甲基乙酮、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。

於上述之中較佳的溶劑例如有 2-庚酮、 γ -丁內酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃。

將本發明之正型抗蝕劑組成物塗覆於基板上，以形成薄膜。該塗膜之膜厚以 0.2~1.2 μ m 較佳。於本發明中視其所需可使用市售的無機或有機反射防止膜。

反射防止膜可使用鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、 α -矽等之無機膜型、與由吸光劑與聚合物材料所成的有機膜型。前者必須使用膜形成之真空蒸熔裝置、CVD 裝置、濺射裝置等之設備。有機反射防止膜例如有特公平 7-

五、發明說明(86)

69611 號記載的由二苯胺衍生物與甲醛改性蜜胺樹脂之縮合物、鹼可溶性樹脂、吸光劑所成者，或美國專利 5294680 號記載的馬來酸酐共聚物與二胺型吸光劑之反應物，特開平 6-118631 號記載的含有樹脂黏合劑與羥甲基蜜胺系熱交聯劑者，特開平 6-118656 號公報中記載的在同一分子中具有羧酸基與環氧基與吸光基之丙烯酸樹脂型反射防止膜，特開平 8-87115 號公報中記載的由羥甲基蜜胺與二苯甲酮系吸光劑所成者，特開平 8-179509 號公報中記載的聚乙二醇樹脂中添加低分子吸光劑者等。

而且，有機反射防止膜亦可使用部紐瓦塞恩斯(譯音)公司製 DUV30 系列、或 DUV-40 系列、西部雷(譯音)公司製 AC-2、AC-3 等。

使上述抗蝕液於製造精密積體電路元件時所使用的基板(例如矽/二氧化矽被覆)上(視其所需在設置有上述反射防止膜之基板上)藉由旋轉器、滾筒等適當塗覆方法予以塗覆後，通過所定的光罩予以曝光，進行烘烤、藉由顯像製得良好阻體圖樣。此處，曝光光源係以 150nm~250nm 之波長的光較佳。具體而言，例如有 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、X 光線、電子束等。

顯像液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、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

五、發明說明(87)

胺，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，四甲銨氫氧化物、四乙銨氫氧化物等四級銨鹽，吡咯、吡啶等環狀胺類等之鹼性水溶液。

此外，在上述鹼性水溶液中可適量添加醇類、界面活性劑。

實施例

於下述中藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限制。

合成例 1. 本發明之樹脂例(1)的合成例

以 50/50 之比例(莫耳比)加入 2-乙甲基-金剛烷基甲基丙烯酸酯、6-內向-羥基雙環[2,2,1]庚烷-2-內向-羧酸- γ -內酯之 5-外向-甲基丙烯酸酯，溶解於 N,N-二甲基乙醯基醯胺/四氫呋喃=5/5 中，且調製成 100ml 固成分濃度 20%之溶液。

6-內向-羥基雙環[2,2,1]庚烷-2-內向-羧酸- γ -內酯之 5-外向-甲基丙烯酸酯係使用使 6-內向-羥基雙環[2,2,1]庚烷-2-內向-羧酸予以乙醯氧基內酯化後，使乙醯氧基鹼加水分解成羥基、且另藉由以甲基丙烯酸氯化物酯化所合成者。藉由 J. Chem. Soc., 227(1959)、Tetrahedron, 21, 1501(1965)所記載的方法。

在該溶液中加入 3 莫耳%之和光純藥工業製 V-65，使其在氮氣氣氛下以 3 小時滴入 10ml 加熱至 60℃ 之四氫呋喃。於滴完後，使反應液冷卻至室溫、且在 3L 蒸餾水中結

五、發明說明 (88)

晶、析出、回收白色粉體。自 $C^{13}NMR$ 求取的聚合物組成爲 51/49。而且，藉由 GPC 測定求取的聚苯乙烯換算的重量平均分子量爲 7,200。

合成例 2~10，本發明之合成樹脂

與合成例 1 相同地合成表 1 所示之組成比、分子量之樹脂 2~10。

表 1

合成例	本發明之樹脂 (樹脂例 No)	組成比(莫耳比)m/n 或 m/n/p	分子量
2	(5)	52/48	8,400
3	(6)	50/50	10,200
4	(8)	52/48	8,500
5	(17)	49/51	7,600
6	(20)	49/31/20	12,500
7	(28)	51/28/21	9,700
8	(38)	47/45/8	8,900
9	(45)	46/44/10	9,300
10	(54)	50/43/7	7,100

比較例(樹脂 A4)之合成

以特開平 10-274852 號公報第 8 頁所記載之合成法爲基準，同公報中作爲 A4 所記載的化合物如下述合成。

使甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯及 α -甲基丙烯醯氧基

五、發明說明 (89)

- γ - 丁內酯以 50 : 50 之莫耳比 (40.0g : 29.0g) 加入，再加入全部單聚物之 2 重量倍之甲基異丁酮作為溶液。然後，對全部單聚物量而言添加 2 莫耳%作為起始劑之偶氮雙異丁腈，在 80°C 下加熱約 8 小時。然後，使反應液注入大量的己烷中予以沉澱、重複操作 2 次予以精製。結果，可製得下式所示之共聚物。各單位之組成莫耳比為 50 : 50，重量平均分子量約為 8,000。

實施例 1~10，比較例

[感光性組成物之調整與評估]

配合 1.4g 上述合成例所合成的樹脂與 0.03g 光酸發生劑與 0.002g 1,5-二疊氮雙環[4,3,0]-5-壬烯，且以固成分 14wt% 之比例溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯後，以 0.1 μ m 之微過濾器過濾，且調整實施例 1~10，比較例之正型抗蝕劑。所使用的本發明之樹脂與光酸發生劑如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（90）

表 2

實施例	本發明之樹脂	光酸發生劑	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	邊緣粗糙度 (nm)
1	(1)	PAG4-5	21	0.13	11
2	(5)	PAG4-5	19	0.13	12
3	(6)	PAG3-23	17	0.13	10
4	(8)	PAG4-5	16	0.13	11
5	(17)	PAG4-7	18	0.13	12
6	(20)	PAG3-21	22	0.13	10
7	(28)	PAG4-5	17	0.13	11
8	(38)	PAG4-36	22	0.13	10
9	(45)	PAG7-4	23	0.14	9
10	(54)	PAG3-23	16	0.13	12
比較例	(A4)	PAG4-5	32	0.15	28

（評估試驗）

將所得的正型光阻液利用旋轉塗覆器塗覆於矽晶圓上，在 130℃ 下乾燥 90 秒，作成約 0.4 μm 之正型光阻膜，於其上以 ArF 準分子雷射光（波長 193nm、NA=0.6 之 ISI 公司製 ArF 曝光分檔器曝光）予以曝光。曝光後在 120℃ 下進行加熱處理 90 秒，以 2.38% 四甲銨氫氧化物水溶液顯像，以蒸餾水洗淨，製得抗蝕劑圖案外型。

如下述評估有關此等之感度、解像力、邊緣粗糙度。此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(91)

等之評估結果如表 2 所示。

[感度]

感度係以使 $0.15 \mu\text{m}$ 之線與間隙圖案再現之最低曝光量評估。

[解像力]

解像力係以可使 $0.15 \mu\text{m}$ 之線與間隙圖樣再現之最低曝光量的臨界解像力評估。

[邊緣粗糙度]

邊緣粗糙度之測定係使用測長掃描型電子顯微鏡(SEM)、進行孤立圖案之邊緣粗糙度，再測定監控器中檢測數個線圖案之邊緣位置，以檢測位置的分散度(3σ)作為邊緣粗糙度之指標，且該值愈小愈佳。

由表 2 之結果可知，本發明之正型抗蝕劑組成物可達到滿足上述全部之水準。換言之，適合使用於以 ArF 準分子雷射為始之紫外線的微影術。

發明之效果

本發明可提供一種適於遠紫外線、特別是 ArF 準分子雷射光、感度、解像力、邊緣粗糙度優異、所得的抗蝕劑圖案外型優異的正型抗蝕劑組成物。

公告本

申請日期	90.4.6
案號	90108286
類別	G03F7/00

修正替換本
第 4 月 日

(以上各欄由本局填註)

0116651

562995

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	正型光阻組成物 (92年5月14日修正)
	英 文	Positive Photoresist Composition
二、發明 創作人	姓 名	1. 青合利明 2. 佐藤健一郎 3. 兒玉邦彦 (兒玉邦彦)
	國 籍	1. ~ 3. 日本
	住、居所	1. ~ 3. 靜岡縣榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フイルム株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	富士照相軟片股份有限公司 (富士写真フイルム株式會社)
	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

裝

訂

線

修正 替換本
B5
P2年 5月14日

四、中文發明摘要（發明之名稱：正型光阻組成物）

本發明係提供一種具有高感度、高解像力、與基板之密接性佳、且圖案之邊緣粗糙度經改善的化學放大型正型光阻組成物。

本發明之正型光阻組成物包含一藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物、一含有特定內酯構造之重複單位且藉由酸作用分解增大對鹼之溶解性的樹脂。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

表

訂

英文發明摘要（發明之名稱：Positive Photoresist Composition）

[Purpose] Provided is a chemically amplified positive photoresist composition having high sensitivity, high resolution, good adhesion to a substrate, and improved edge roughness of patterns.

[Constitution] A chemically amplified positive photoresist composition comprises a compound which generates an acid upon irradiation with actinic rays or a radiation and a resin containing repeating units of specific lactone structures and the solubility of the resin in an alkaline is increased by the action of acids which decomposes the resin.

六、申請專利範圍

第 90108286 號「正型光阻組成物」專利案

公告本

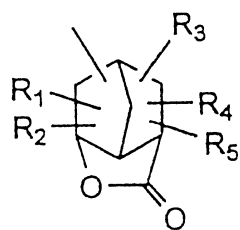
(92年5月14日修正)

六、申請專利範圍：

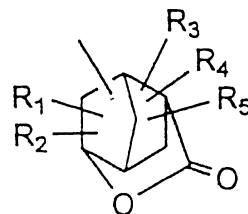
1. 一種正型光阻組成物，其特徵為相對於全部光阻固成分包含

(A) 0.001~40 重量%的藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物，及

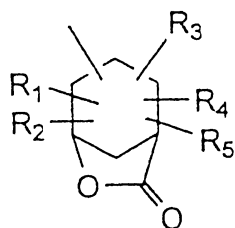
(B) 40~99.99 重量%含有具至少一種以下述一般式 (I-1) ~ (I-4) 所示基的重複單位且藉由酸作用分解可增大對鹼之溶解性的樹脂，



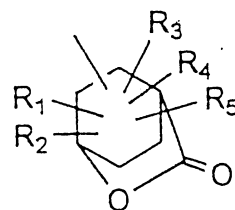
(I-1)



(I-2)



(I-3)



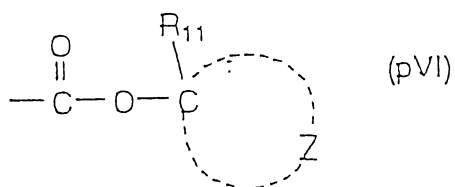
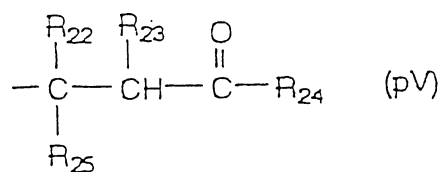
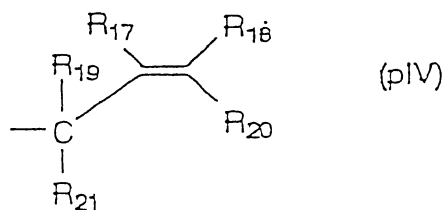
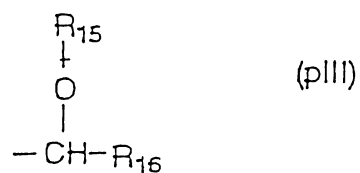
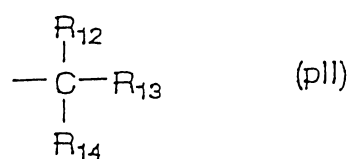
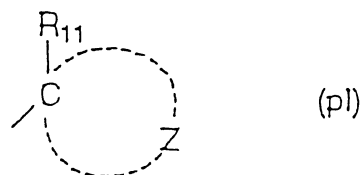
(I-4)

(其中， $R_1 \sim R_5$ 係表示相同或不同的氫原子、可具取代基之 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_8 環烷基或 C_2-C_6 烯基， $R_1 \sim R_5$ 中有 2 個可鍵結形成環)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中 (B) 樹

六、申請專利範圍

脂係為含有具至少含一種以下述一般式 (pI) ~ (pVI) 所示之環式烴構造之基保護之鹼可溶性基的重複單位，



六、申請專利範圍

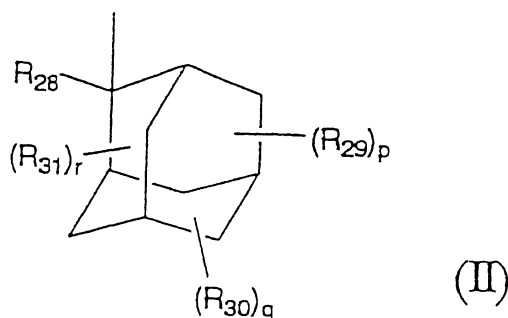
(其中， R_{11} 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第 2-丁基， Z 係表示碳原子與形成脂環式烴基之必要的原子團，

$R_{12} \sim R_{16}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈或支鏈之烷基或脂環式烴基，惟 $R_{12} \sim R_{14}$ 中至少一個，或 R_{15} 、 R_{16} 中任一個為脂環式烴基，

$R_{17} \sim R_{21}$ 係各表示獨立的氫原子、碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基、 $R_{17} \sim R_{21}$ 為中至少一個為脂環式烴基，而且， R_{19} 、 R_{21} 中任一個為碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基，

$R_{22} \sim R_{25}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環式烴基，惟 $R_{22} \sim R_{25}$ 中至少一個為脂環式烴基)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之正型光阻組成物，其中含有上述一般式 (pI)~(pVI) 所示之環式烴構造的基係以下述一般式 (II) 表示，

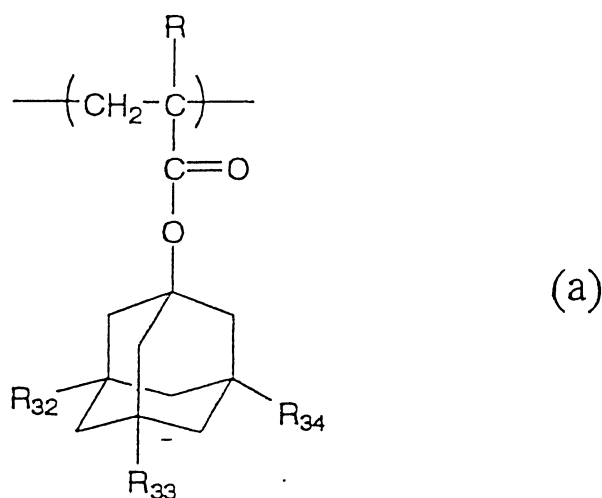


(其中， R_{28} 係表示可具取代基之 C_1 - C_{12} 烷基， $R_{28} \sim R_{31}$ 係表示相同或不同的烴基、鹵素原子、羧基或可具

六、申請專利範圍

取代基之 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_8 環烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基或醯基， p 、 q 、 r 係各表示獨立的 0 或 1~3 之整數)。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物，其中 (B) 之樹脂含有下述一般式 (a) 所示重複單位，



(其中， R 係表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 之經取代或未經取代的烷基， $R_{32} \sim R_{34}$ 係表示相同或不同的氫原子或羥基， $R_{32} \sim R_{34}$ 中至少一個為羥基)。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物，其更含有 (C) 酸擴散抑制劑。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物，其中 (A) 之化合物係為銻或碘鎘之磺酸鹽化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物，其中 (A) 之化合物係為 N -羥基醯亞胺之磺酸酯化合物或二磺基二疊氮甲烷化合物。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻組成物，其中曝光光源係使用波長 $150\text{nm} \sim 220\text{nm}$ 之遠紫外線。