

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95140052

G01F 7/00 (2006.01)

※申請日期：95年10月30日

※IPC分類：

C07C 309/08 (2006.01)

381/12 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 新穎磺酸鹽及其衍生物、光產生產劑及使用其之光阻材料以及圖型之形成方法

(英) Novel sulfonate salts and derivatives, photoacid generators, resist compositions, and patterning process

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 小林克浩

(英) KOBAYASHI, KATSUHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 大澤洋一

(英) OHSAWA, YOUICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 金生剛

(英) KINSHO, TAKESHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 渡邊武
(英) WATANABE, TAKERU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 大橋正樹
(英) OHASHI, MASAKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/10/31 ; 2005-316156 有主張優先權

4. 姓名：(中) 渡邊武
(英) WATANABE, TAKERU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 大橋正樹
(英) OHASHI, MASAKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/10/31 ; 2005-316156 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可適用於光阻材料之光酸產生劑等之新穎磺酸鹽及其衍生物、光酸產生劑，使用其之光阻材料及圖型之形成方法。

【先前技術】

近年，隨著 LSI 之高集積化及高速度化，在尋求圖型尺度精細化的過程中，遠紫外線微影蝕刻及真空紫外線微影蝕刻可望成為下一世代之精細加工技術。其中又以 ArF 準分子雷射光為光源之光微影蝕刻係 $0.13\mu\text{m}$ 以下之超精細加工所不可或缺之技術。

ArF 微影係從 130nm node 元件製作開始局部使用，然後從 90nm node 元件開始成為主要的微影技術。其次當初使用 F₂ 雷射之 157nm 微影可望成為下一個 45nm node 之微影技術，但是因各種問題造成開發延遲，因此在投影透鏡與晶圓之間插入水、乙二醇、甘油等折射率高於空氣之液體，投影透鏡之開口數 (NA) 可設計為 1.0 以上，可達成高解像度之 ArF 微影受矚目 (參照例如非專利文獻 1 : Journal of Photopolymer Science and Technology Vol.17 , No.4 , p587 (2004)) 。

以 Ar 微影為了精密且防止昂貴之光學系材料劣化，而要求在極低曝光量下可發揮充分之解像性，且高感度的光阻材料。為了實現此構想，其對策，最平常是選擇波長

(2)

193 nm 下為高透明性之各成分。例如基底樹脂係提案聚丙烯酸及其衍生物、降冰片烯-馬來酸酐交互聚合物、聚降冰片烯及開環複分解聚合物、開環複分解聚合物氫化物等，在提高樹脂單體之透明性而言，可得到某種程度的效果。

對於光酸產生劑也進行種種檢討。以往用於以 KrF 準分子雷射光為光源之化學增幅型光阻材料之產生烷或芳基磺酸之光酸產生劑，作為上述 ArF 化學增幅型光阻材料之成分使用時，得知切斷樹脂之酸不穩定基之酸強度不足，完全無法解像，或低感度，不適合製造元件。

因此，ArF 化學增幅型光阻材料之光酸產生劑一般使用產生酸强度高之全氟烷磺酸者。這些產生全氟烷磺酸之光酸產生劑係已經作為 KrF 光阻材料被開發，例如有專利文獻 1：日本特開 2000-122296 號公報或專利文獻 2：日本特開平 11-282168 號公報中記載產生全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟-4-乙基環己烷磺酸、全氟丁烷磺酸的光酸產生劑。另外，新穎之酸產生劑例如專利文獻 3~5：日本特開 2002-214774 號公報、日本特開 2003-140332 號公報、美國專利公開公報第 2002/0197558 號說明書中提案產生全氟烷基醚磺酸的酸產生劑。

全氟辛烷磺酸及其衍生物係取其前字母而成為 PFOS 為人所知，其中來自 C-F 鍵之安定性（非分解性）或來自疏水性、親油性之生態濃縮性、蓄積性已造成問題。美國環保署（EPA）在最重要新穎利用規則（Significant New

(3)

Use Rule) 中制定 PFOS 相關之 13 物質，同樣對於 75 種物質在光阻領域之利用也制定免除項目。(非特許文獻 2、3：Federal Register/Vol. 67, No. 47 page 11008/Monday, March 11, 2002、Federal Register/Vol. 67, No. 236 page 72854/Monday, December 9, 2002 參照)。

為了解決這種 PFOS 之相關問題，各公司開發降低氟取代率之部分氟取代烷基磺酸。例如專利文獻 6：日本特表 2004-531749 號公報中揭示 α, α -二氟烯與硫化化合物而開發 α, α -二氟烷磺酸鹽，藉由曝光產生此磺酸之光酸產生劑，具體而言，含有二(4-第三丁基苯基)碘鎗 1,1-二氟-1-磺酸酯-2-(1-萘基)乙烯的光阻材料，專利文獻 7：日本特開 2004-2252 號公報中揭示 $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -四氟- α -碘烷與硫化化合物開發 $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -四氟烷磺酸鹽及產生此磺酸之光酸產生劑及光阻材料。專利文獻 8：日本特開 2004-307387 號公報中揭示 2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽及製造方法，專利文獻 9：日本特開 2005-266766 號公報揭示含有：具有由全氟伸烷基磺醯基二氟化物所衍生之磺醯基醯胺結構，產生部分氟化烷磺酸之化合物的感光性組成物。

雖然上述專利文獻之物質皆降低氟取代率，但是不具有不易分解之較大的碳骨架，而且使烷磺酸之大小變化之分子設計受限，也具有含氟之起始物質昂貴等問題。

浸液曝光中，因曝光後之光阻晶圓上微小水滴殘留之缺陷造成光阻圖型不良，顯像後之光阻圖型產生崩壞，或

(4)

形成 T-top 形狀等問題，因此，對於浸液微影，也要求可得到顯像後良好之光阻圖型之圖型的形成方法。

〔專利文獻 1〕特開 2000-122296 號公報

〔專利文獻 2〕特開平 11-282168 號公報

〔專利文獻 3〕特開 2002-214774 號公報

〔專利文獻 4〕特開 2003-140332 號公報

〔專利文獻 5〕美國專利申請公開第 2002/0197558 號

明細書

〔專利文獻 6〕特表 2004-531749 號公報

〔專利文獻 7〕特開 2004-2252 號公報

〔專利文獻 8〕特開 2004-307387 號公報

〔專利文獻 9〕特開 2005-266766 號公報

〔非專利文獻 1〕Journal of photopolymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, p587 (2004)

〔非專利文獻 2〕Federal Register/Vol. 67, No. 47 page 11008/Monday, March 11, 2002

〔非專利文獻 3〕Federal Register/Vol. 67, No.236 page 72854/Monday, December 9, 2002

【發明內容】

發明之揭示

〔發明欲解決之問題〕

光酸產生劑之產生酸較佳為具有切斷光阻材料中之酸不穩定基所需之充分的酸強度，在光阻材料中具有適度的

(5)

擴散，揮發性較少，水中之溶離較少，顯像後，光阻剝離後不換產生異物，微影用途結束後，不會對環境造成負擔，具有良好的分解性等，但是以往之光酸產生劑所產生的酸無法滿足這些條件。

本發明係解決上述以往之光酸產生劑的問題點者，本發明之目的係提供特別是 ArF 曝光時，解像性及圖型外形形狀優異，適合作為光阻材料之光酸產生劑之磺酸鹽及其衍生物，使用其之光阻材料及圖型之形成方法。

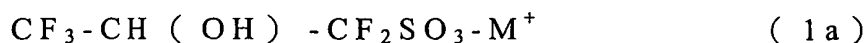
[欲解決問題的方法]

本發明人等精心檢討上述問題，結果發現以工業上易取得之 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇所衍生之取代或非取代之脂肪族或芳香族羧酸 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基酯與亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉等硫化合物之反應，可得到 1,1,3,3,3-五氟-2-醯氧基丙烷-1-磺酸鹽，以此磺酸鹽為原料調製鎊鹽、脞磺酸酯、磺醯氧基醯亞胺所代表之化合物後，將酯水解所得之化合物可作為化學增幅型光阻材料用之光酸產生劑，遂完成本發明。

換言之，本發明係提供下述磺酸鹽及其衍生物、光酸產生劑、光阻材料及圖型之形成方法。

申請專利範圍第 1 項：

一種磺酸鹽，其特徵係以下述一般式 (1a) 表示，



(6)

(式中， M^+ 為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銨離子或四甲基銨離子)。

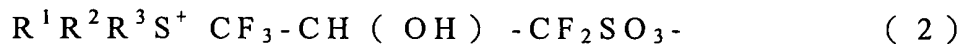
申請專利範圍第 2 項：

一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，其特徵係感應紫外線、遠紫外線、電子射線、X 射線、準分子雷射、 γ 射線或同步加速輻射線照射之高能線，且產生下述一般式 (1) 表示之磺酸，



申請專利範圍第 3 項：

一種銻鹽，其特徵係以下述一般式 (2) 表示，

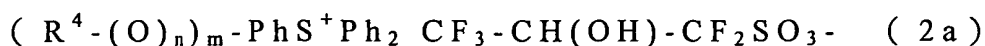


(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 為彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基及氧代烷基、或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^1 、 R^2 及 R^3 中任 2 個以上彼此鍵結，可與式中之硫原子共同形成環)。

申請專利範圍第 4 項：

一種銻鹽，其特徵係以下述一般式 (2a) 表示，

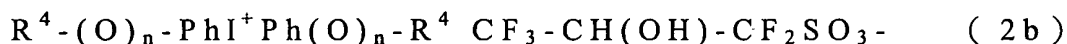
(7)



(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基、或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基，Ph 表示苯基，m 表示 1~5；n 表示 0 或 1)。

申請專利範圍第 5 項：

一種碘鎗鹽，其特徵係以下述一般式 (2b) 表示，

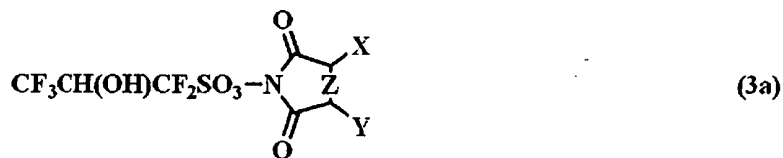


(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基、或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基，Ph 表示苯基，n 表示 0 或 1)。

申請專利範圍第 6 項：

一種 N-磺醯氧基醯亞胺化合物，其特徵係以下述一般式 (3a) 表示，

[化 1]



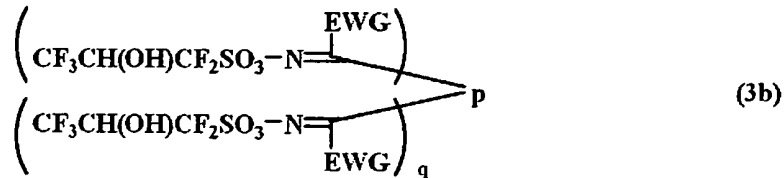
(式中，X、Y 係彼此獨立表示氫原子或取代或非取代之碳數 1~6 之烷基、或 X 及 Y 彼此鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成飽和或不飽和之碳數 6~12 的環，Z 係表示單鍵、雙鍵、伸甲基或氧原子)。

申請專利範圍第 7 項：

(8)

一種膦磺酸酯化合物，其特徵係以下述一般式（3b）表示，

〔化 2〕



（式中，q 表示 0 或 1，但是 q 為 0 時，p 表示單鍵、取代或非取代之碳數 1~20 之烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之芳基，q 為 1 時，p 表示取代或非取代之碳數 1~20 之伸烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之伸芳基，EWG 為氰基、三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、5H-全氟戊基、6H-全氟己基、硝基或甲基，q 為 1 時，彼此之 EWG 相互鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成碳數 6 的環）。

申請專利範圍第 8 項：

一種光阻材料，其係由含有基底樹脂、酸產生劑及溶劑所構成之光阻材料，其特徵為該酸產生劑為產生申請專利範圍第 2 項之一般式（1）表示之磺酸的光酸產生劑。

申請專利範圍第 9 項：

如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為選自聚（甲基）丙烯酸及其衍生物、環烯烴衍生物-馬來酸酐交互聚合物、環烯烴衍生物與馬來酸酐與聚丙烯酸或其衍生物之 3 或 4 元以上之共聚物、環烯烴衍生物- α -三氟甲基丙烯酸共聚物、聚降冰片烯、開環複分解聚合物及

(9)

開環複分解聚合物氫化物之一種或兩種以上的高分子聚合物。

申請專利範圍第 10 項：

如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為含有矽原子之高分子結構體。

申請專利範圍第 11 項：

如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為含有氟原子之高分子結構體。

申請專利範圍第 12 項：

一種化學增幅正型光阻材料，其特徵係含有申請專利範圍第 9、10 或 11 項之基底樹脂、產生申請專利範圍第 2 項之一般式 (1) 表示之磺酸的光酸產生劑及溶劑，該基底樹脂為不溶或難溶於顯像液，藉由酸成為可溶於顯像液。

申請專利範圍第 13 項：

如申請專利範圍第 12 項之化學增幅正型光阻材料，其係再添加鹼性化合物所成。

申請專利範圍第 14 項：

如申請專利範圍第 12 或 13 項之化學增幅正型光阻材料，其係尚含有溶解阻止劑。

申請專利範圍第 15 項：

一種圖型之形成方法，其特徵係包含：

將申請專利範圍第 8~14 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上的步驟；加熱處理後，介由光罩以波長 300nm 以

(10)

下之高能線進行曝光的步驟；必要時，於熱處理後，使用顯像液進行顯像的步驟。

申請專利範圍第 16 項：

如申請專利範圍第 15 項之圖型之形成方法，其係使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射，在塗佈光阻材料之基板與投影透鏡之間插入水、甘油、乙二醇等液體的液浸微影法。

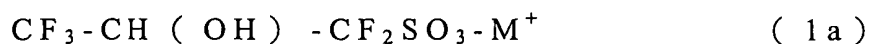
[發明之效果]

本發明之磺酸鹽係因分子內具有極性基之羥基，因此藉由氫鍵等可適度抑制酸擴散，這些產生磺酸之光酸產生劑可使用於裝置製作步驟之塗佈、曝光前燒結、曝光、曝光後燒結、顯像步驟。ArF 液浸曝光時，不易受晶圓上殘留之水的影響，可抑制缺陷。藉由與酸鹵化物、酸酐、鹵化烷基反應，可得到比烷基等鬆密度更高之官能基，作為合成中間體非常有用。又因低分子量且具有親水性基，因此在體內之蓄積性低，燃燒廢棄時，氟取代氫低，因此燃燒性高。

[實施發明之最佳形態]

磺酸鹽

本發明之磺酸鹽，其係以下述一般式 (1a) 表示者。



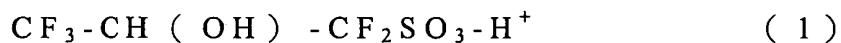
(11)

(式中， M^+ 為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銨離子或四甲基銨離子)。

從合成之簡便性、磺酸鹽之單離容易度的觀點，可使用鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、四甲基銨鹽，也可使用二價陽離子之鈣鹽、鎂鹽、其他有機胺鹽等，只要是可安定之磺酸鹽存在時，即無特別限定。

光酸產生劑

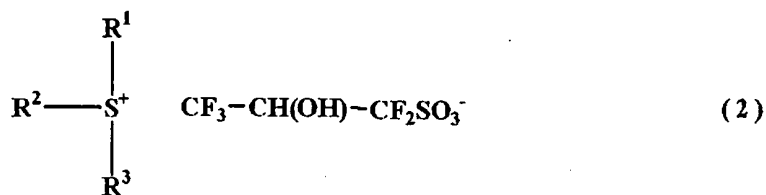
本發明之光酸產生劑係可感應紫外線、遠紫外線、電子射線、X射線、準分子雷射、 γ 射線或同步加速輻射線之高能線，且產生下述一般式(1)表示之銻鹽、碘銻鹽、胥磺酸鹽、磺醯氧基銻亞胺所代表之化合物，可作為化學增幅光阻材料用之光酸產生劑使用。



銻鹽

本發明之銻鹽，其係以下述一般式(2)表示者。

[化3]



(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 為彼此獨立表示取代或非取代之碳

(12)

數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基或氧代烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^1 、 R^2 及 R^3 中任 2 個以上彼此鍵結，與式中之硫原子共同形成環）。

上述一般式 (2) 之 R^1 、 R^2 及 R^3 為彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基或氧代烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^1 、 R^2 及 R^3 中任 2 個以上彼此鍵結，與式中之硫原子共同形成環。具體而言，烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降冰片基、金剛烷基等。烯基例如有乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。氧代烷基例如有 2-氧代環戊基、2-氧代環己基、2-氧代丙基、2-氧代乙基、2-環戊基-2-氧代乙基、2-環己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基環己基)-2-氧代乙基等。芳基例如有苯基、萘基、噻吩基等或 4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等之烷氧基苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、2,4-二甲基苯基等之烷基苯基；甲基萘基、乙基萘基等之烷基萘基；甲氧基萘基、乙氧基萘基等之烷氧基萘基；二甲基萘基、二乙基萘基等之二烷基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等

(13)

之二烷氧基萘基等。芳烷基例如有苯甲基、1-苯基乙基、2-苯乙基等。芳基氧代烷基例如有 2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等之 2-芳基-2-氧代乙基等。 R^1 、 R^2 及 R^3 中任 2 個以上彼此鍵結，與式中之硫原子共同形成環時，例如有 1,4-丁烯、3-氧雜-1,5-戊烯等。取代基例如丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基等具有可聚合之取代基的芳基，具體例有 4-(丙烯醯氧基)苯基、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基、4-(丙烯醯氧基)-3,5-二甲基苯基、4-(甲基丙烯醯基)-3,5-二甲基苯基、4-乙烯氧基苯基、4-乙烯基苯基等。

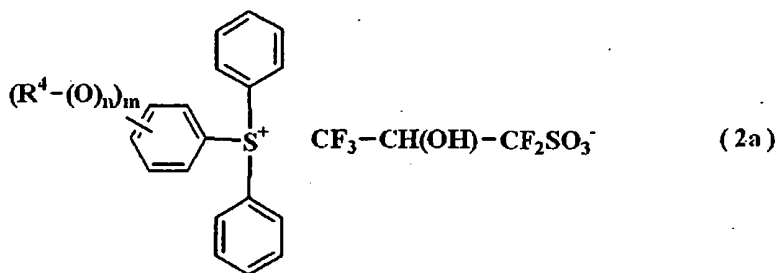
更具體而言，以銻陽離子表示時，例如有三苯基銻、(4-第三丁氧苯基)二苯基銻、雙(4-第三丁氧苯基)苯基銻、三(4-第三丁氧苯基)銻、(3-第三丁氧苯基)二苯基銻、雙(3-第三丁氧苯基)苯基銻、三(3-第三丁氧苯基)銻、(3,4-二第三丁氧苯基)二苯基銻、雙(3,4-二第三丁氧苯基)苯基銻、三(3,4-二第三丁氧苯基)銻、二苯基(4-硫苯氧基苯基)銻、(4-第三丁氧羰基甲氧基苯基)二苯基銻、三(4-第三丁氧羰基甲氧基苯基)銻、(4-第三丁氧苯基)雙(4-二甲基胺苯基)銻、三(4-二甲基胺苯基)銻、2-萘基二苯基銻、二甲基-2-萘基銻、4-羥苯基二甲基銻、4-甲氧苯基二甲基銻、三甲基銻、2-氧代環己基環己基甲基銻、三萘基銻、三苯甲基銻、二苯基甲基銻、二甲基苯基銻、2-氧代-2-苯基乙基噻環戊銻、二苯基二噻噁基銻、4-正丁氧基萘基-1-噻環戊銻、2-正丁氧

(14)

基萘基-1-噻環戊鎂、4-甲氧基萘基-1-噻環戊鎂、2-甲氧基萘基-1-噻環戊鎂等。較佳為三苯基鎂、4-第三丁基苯基二苯基鎂、4-第三丁氧基苯基二苯基鎂、三(4-第三丁基苯基)鎂、(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基鎂等。尚有(4-甲基丙烯醯氧基)二苯基鎂、(4-丙烯醯氧基)二苯基鎂、4-(甲基丙烯醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎂、(4-丙烯醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎂、(4-甲基丙烯醯氧基苯基)二甲基鎂、(4-丙烯醯氧基苯基)二甲基鎂等。這些可聚合之鎂陽離子可參考日本特開平 4-230645 號公報、特開 2005-84365 號公報等，這些可聚合之鎂鹽可作為下述之高分子量物體之構成成分之單體使用。

此時，鎂鹽例如有下述一般式(2a)表示者。

[化 4]



(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基，或或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基。 m 為 1~5； n 表示 0 或 1)。

上述一般式(2a)中之 R^4 如上述， m 為 1~5； n 表示 0 或 1。 $R^4-(O)_n$ -基之取代位置無特別限定，較佳為苯基之 4 位或 3 位。更佳為 4 位。 R^4 例如有甲基、乙基、

(15)

正丙基、第二丙基、環丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、三氟甲基、苯基、4-甲氧基苯基、4-第三丁基苯基， $n=1$ 時，例如有丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙基。

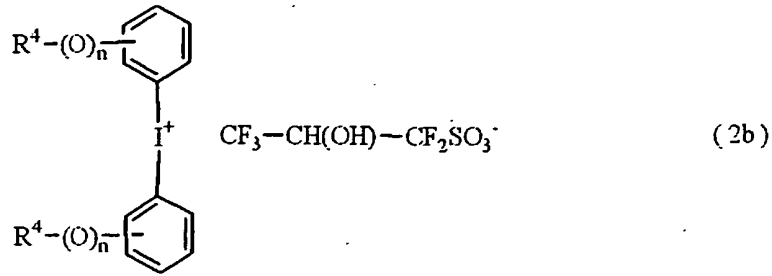
具體之鎢陽離子例如有 4-甲基苯基二苯基鎢、4-乙基苯基二苯基鎢、4-第三丁基苯基二苯基鎢、4-環己基苯基二苯基鎢、4-正己基苯基二苯基鎢、4-正辛基苯基二苯基鎢、4-甲氧基苯基二苯基鎢、4-乙氧基苯基二苯基鎢、4-第三丁氧基苯基二苯基鎢、4-環己氧基苯基二苯基鎢、4-正己氧基苯基二苯基鎢、4-正辛氧基苯基二苯基鎢、4-十二烷氧基苯基二苯基鎢、4-三氟甲基苯基二苯基鎢、4-三氟甲基氧基苯基二苯基鎢、4-第三丁氧基羰基甲氧基苯基二苯基鎢、(4-甲基丙烯醯氧基苯基)二苯基鎢、(4-丙烯醯氧基苯基)二苯基鎢、(4-甲基丙烯醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎢、(4-丙烯醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基鎢、(4-甲基丙烯醯氧基苯基)二甲基鎢、(4-甲基丙烯醯氧基)苯基二甲基鎢等。

碘鎢鹽

本發明也提供碘鎢鹽，本發明之碘鎢鹽係以下述一般式(2b)表示者。

(16)

〔化 5〕



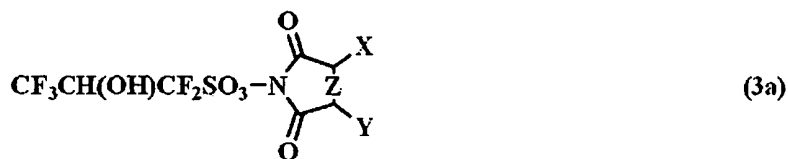
(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基。n 表示 0 或 1)。

上述一般式 (2b) 中之 R^4 如上述。 $\text{R}^4-(\text{O})_n$ -基之取代位置無特別限定，較佳為苯基之 4 位或 3 位。更佳為 4 位。較佳之碘鎊陽離子例如有雙 (4-甲基苯基) 碘鎊、雙 (4-乙基苯基) 碘鎊、雙 (4-第三丁基苯基) 碘鎊、雙 (4-(1,1-二甲基苯基) 苯基) 碘鎊、4-甲氧基苯基苯基碘鎊、4-第三丁氧基苯基苯基碘鎊、4-丙烯醯氧基苯基苯基碘鎊、4-甲基丙烯醯氧基苯基苯基碘鎊等，其中較佳為雙 (4-第三丁基苯基) 碘鎊。

N-磺醯氧基醯亞胺化合物

本發明也提供下述一般式 (3a) 表示之 N-磺醯氧基醯亞胺化合物。

〔化 6〕

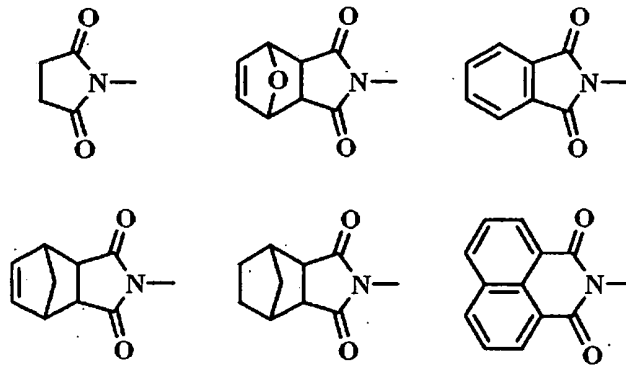


(17)

(式中，X、Y 係彼此獨立表示氫原子或取代或非取代之碳數 1~6 之烷基，或 X 及 Y 彼此鍵結，與其鍵結之碳原子可共同形成飽和或不飽和之碳數 6~12 之環。Z 係表示單鍵、雙鍵、伸甲基或氧原子)

上述一般式 (3a) 中之 X、Y 係彼此獨立表示氫原子或取代或非取代之碳數 1~6 之烷基，或 X 及 Y 彼此鍵結，與其鍵結之碳原子可共同形成飽和或不飽和之碳數 6~12 之環。Z 係表示單鍵、雙鍵、伸甲基或氧原子。不含磺酸酯部之醯亞胺骨架具體如下述。醯亞胺骨架可參考日本特開 2003-252855 號公報。

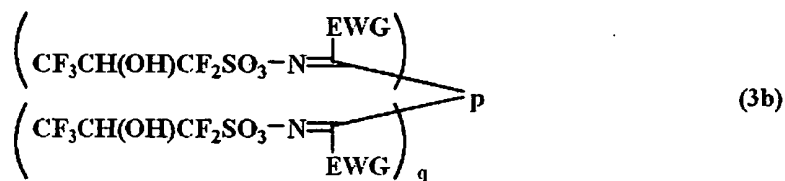
〔化 7〕



膈磺酸酯化合物

本發明係提供下述一般式 (3b) 表示之膈磺酸酯化合物。

〔化 8〕



(式中，q 表示 0 或 1，但是 q 為 0 時，p 表示單鍵、取代

(18)

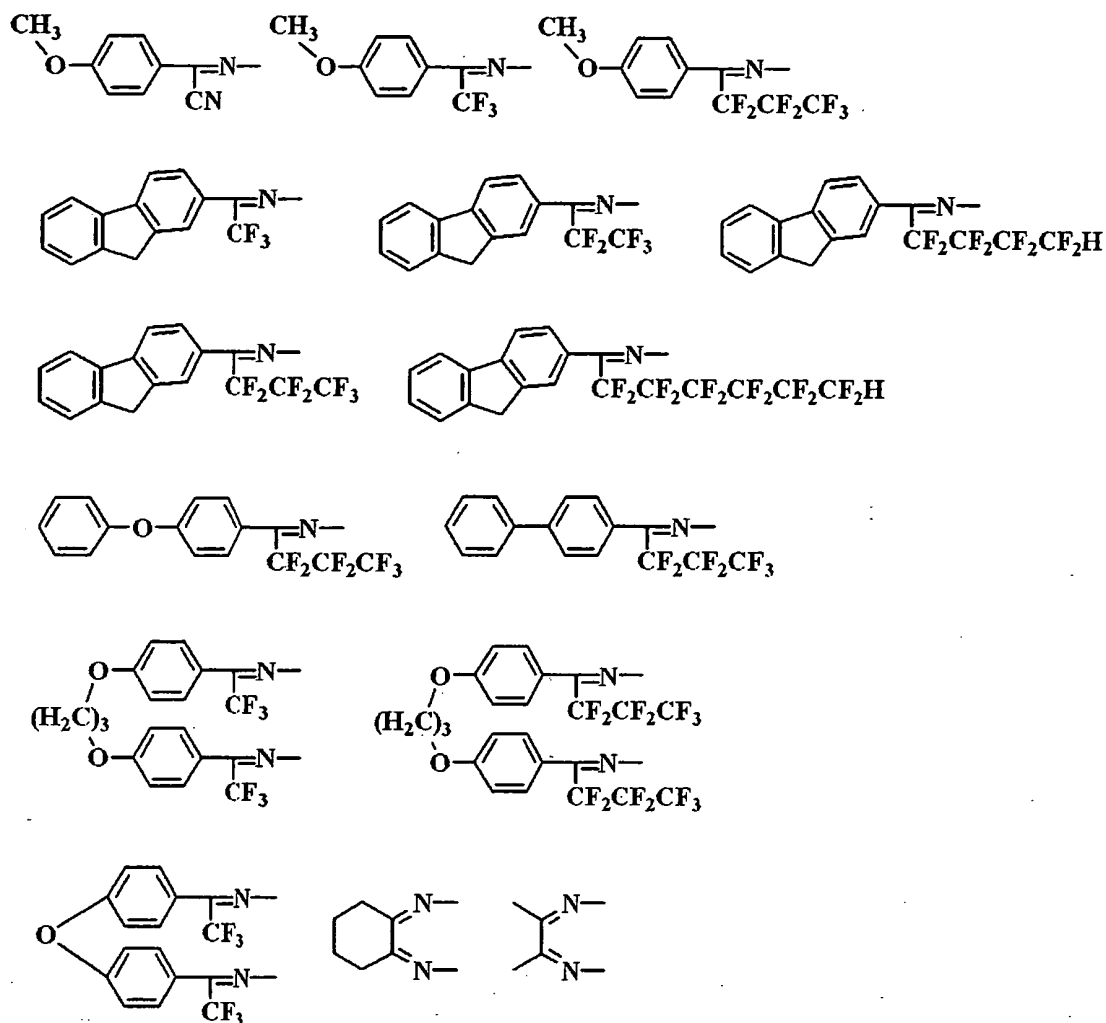
或非取代之碳數 1~20 之烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之芳基， q 為 1 時， p 表示取代或非取代之碳數 1~20 之伸烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之伸芳基，EWG 為氰基、三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、5H-全氟戊基、6H-全氟己基、硝基或甲基， q 為 1 時，彼此之 EWG 相互鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成碳數 6 的環)

上述一般式 (3b) 中之 q 表示 0 或 1，但是 q 為 0 時， p 表示單鍵、取代或非取代之碳數 1~20 之烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之芳基， q 為 1 時， p 表示取代或非取代之碳數 1~20 之伸烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之伸芳基。EWG 為氰基、三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、5H-全氟戊基、6H-全氟己基、硝基或甲基， q 為 1 時，彼此之 EWG 相互鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成碳數 6 的環。這些膦磺酸酯之骨架係揭示於美國專利第 6261738 號公報之說明書、日本特開平 9-95479 號公報、特開平 9-208554 號公報、特開平 9-230588 號公報、日本專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報、特開 2000-314956 號公報、特開 2001-233842 號公報、國際公開第 2004/074242 號公報。

不含磺酸酯部之更具體的膦磺酸酯骨架如下。

(19)

〔化 9〕



於茲說明本發明之上述一般式 (1) 表示之產生磺酸之銻鹽、碘鎊鹽、胥磺酸鹽、磺醯氧基醯亞胺的合成方法。

將中井等人所開發以 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇為出發原料之 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基苯酸酯 (Tetrahedron.Lett., Vol.29, 4119 (1988)) 所代表之 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基脂肪族羧酸酯或芳香族羧酸酯與亞硫酸氫鈉或亞硫酸鈉與偶氮異丁腈或過氧化苯醯等之自由基引發劑存在下，並在作為溶劑之水或醇及其混合物中產生反應，可合成 2-

(20)

醯氧基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽 (參考文獻 : R.B.Wagner et al., Synthetic Organic Chemistry p813~814, John Wiley&Sons, Inc. (1965))。而銻鹽、碘鎊之轉換反應可藉由使用上述磺酸鹽之陰離子交換方法來轉換。

鎊鹽可參考銻鹽可參考 The Chemistry of sulfonium group Part 1 John-Wiley & Sons (1981), Advanced Photochemistry, Vol.17 John-Wiley&Sons (1992), J.Org.Chem., 1988.53.5571-5573 或日本特開平 8-311018 號公報、特開平 9-15848 號公報、特開 2001-122850 號公報、特開平 7-25846 號公報、特開 2001-181221 號公報、特開 2002-193887 號公報、特開 2002-193925 號公報等來合成。

具有可聚合之取代基之丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基之鎊陽離子係以日本特開平 4-230645 號公報、特開 2005-84365 號公報等所記載之方法，將已知之羥苯基二苯基銻鹵化物在鹼性條件下，與丙烯醯鹵化物或甲基丙烯醯鹵化物反應來合成。

陰離子交換可在甲醇、乙醇等醇系溶劑或二氯甲烷-水系等 2 相係中進行陰離子交換。又如日本特開 2002-167340 號公報記載，使對應之磺酸甲酯與銻鹵化物或碘鎊鹵化物反應，將鹵化物離子以鹵化甲基形態除去，進行陰離子交換。

使上述磺酸鹽與亞硫醯氯、氧氯化磷、五氯化磷等氯

(21)

化劑反應，可得到對應之磺醯基氯或磺酸酐，使用一般方法與 N-羥基二羧基醯亞胺或肟類反應可合成醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯。醯亞胺磺酸酯及肟磺酸酯之合成可參考上述日本特開 2003-252855 號公報、美國專利第 6261738 號說明書、特開平 9-95479 號公報、特開平 9-208554 號公報、特開平 9-230588 號公報、日本專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報、特開平 2000-314956 號公報、特開平 2001-233842 號公報、國際公開 2004/074242 號公報。

上述銻鹽、碘鎊鹽、醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯藉由常法，在氫氧化鈉等之鹼存在下，在水-醇或丙酮混合溶劑中，以水解或溶劑分解後，可合成上述一般式 (2)、(2a)、(2b)、(3a) 或 (3b) 之化合物。

2-醯氧基-1,1,3,3,3-五氟-1-磺酸鹽在氫氧化鈉或四丁基氫氧化銨等之鹼存在下，水中水解可合成上述一般式 (1a) 之化合物，並可以 ^{19}F 之核磁共振光譜 (^{19}F -NMR) 及飛行時間質量分析 (TOFMS) 來確認上述一般式 (1a) 之化合物。然後以一般方法藉由陰離子交換也可合成式 (2)、(2a)、(2b) 的化合物。

製造上述磺酸鹽時，有時會產生由上述一般式 (1a) 之磺酸鹽中，氟化氫脫離之下述一般式 (1a') 或 (1a'') 表示之磺酸鹽。



(22)



(式中， M^+ 為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銨離子或四甲基銨離子)。

上述磺酸鹽製造時，可得到磺酸鹽混合物時，主成分之上述一般式(1a)表示之磺酸鹽與上述一般式(1a')或(1a'')表示之磺酸鹽的比例(莫耳比)係通常為100:0~100:10。

上述一般式(1a')或(1a'')表示之磺酸鹽等以飛行時間質量分析，有時在NEGATIV側除了主成分陰離子外，可觀測到質量數為20之較少之陰離子的微小波峰(但視存在比與感度而定)。

上述一般式(1a')或(1a'')表示之磺酸鹽可以單獨，或與上述一般式(1a)表示之磺酸鹽之混合物，合成光酸產生劑、銻鹽、碘鎗鹽、N-磺醯氧基醯亞胺化合物、膈磺酸酯化合物，在光阻材料、化學增幅正型光阻材料中可含有以上述一般式(1a')或(1a'')表示之磺酸鹽為原料的光酸產生劑，也適合於圖型之形成方法。

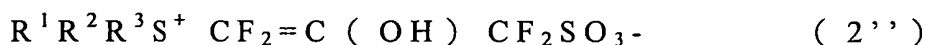
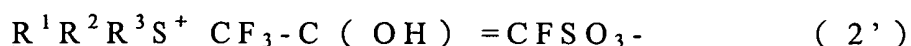
更具體而言，例如有下述所示之光酸產生劑，這些用於光阻材料及圖型之形成方法係與下述本發明相同。

化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，其特徵係感應紫外線、遠紫外線、電子射線、X射線、準分子雷射、 γ 射線或同步加速輻射線之高能量線，產生下述一般式(1')或(1'')表示之磺酸。

(23)

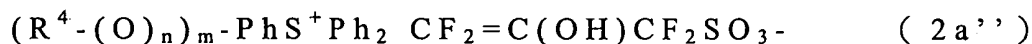
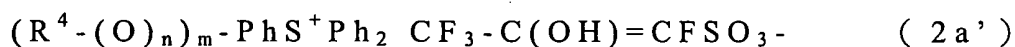


下述一般式 (2') 或 (2'') 表示之銻鹽。



(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 為彼此獨立表示取代或非取代之碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基及氧代烷基，或取代或非取代之碳數 6~18 之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^1 、 R^2 及 R^3 中任 2 個以上可彼此鍵結，與式中之硫原子共同形成環)。

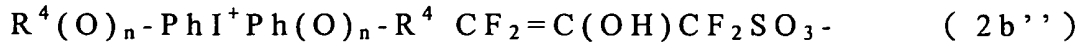
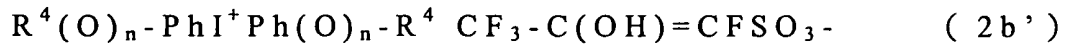
下述一般式 (2a') 或 (2a'') 表示之銻鹽。



(式中， R^4 係取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基，或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基。Ph 係表示苯基， m 為 1~5。n 為 0 或 1)

下述一般式 (2b') 或 (2b'') 表示之碘銻鹽。

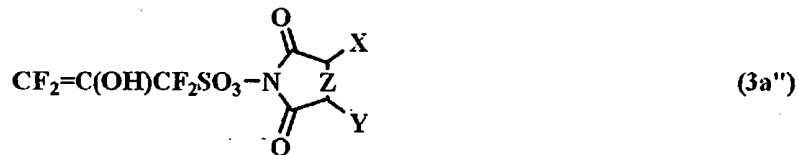
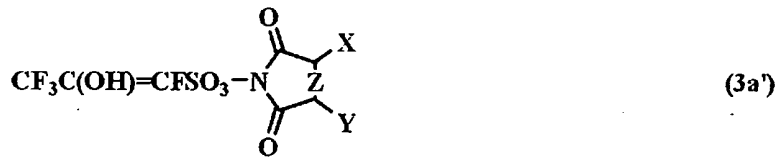
(24)



(式中， R^4 、 Ph 、 n 係與上述式之說明相同意義)。

下述一般式(3a')或(3a'')表示之N-磺醯氧醯亞胺化合物。

[化 10]

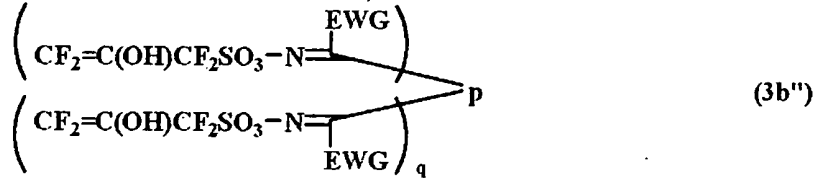
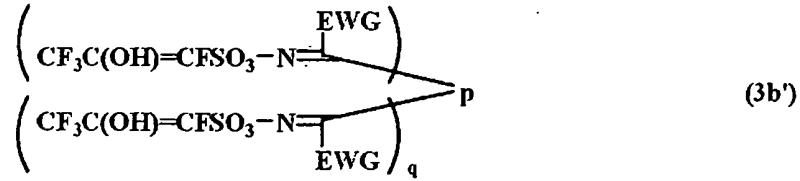


(式中， X 、 Y 係彼此獨立表示氫原子或取代或非取代之碳數1~6之烷基，或 X 及 Y 彼此鍵結，與其鍵結之碳原子可共同形成飽和或不飽和之碳數6~12之環。 Z 係表示單鍵、雙鍵、伸甲基或氧原子。)

下述一般式(3b')或(3b'')表示之肟磺酸酯化合物

(25)

〔化 11〕



(式中，q 表示 0 或 1，但是 q 為 0 時，p 表示單鍵、取代或非取代之碳數 1~20 之烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之芳基，q 為 1 時，p 表示取代或非取代之碳數 1~20 之伸烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之伸芳基，EWG 為氰基、三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、5H-全氟戊基、6H-全氟己基、硝基或甲基，q 為 1 時，彼此之 EWG 相互鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成碳數 6 的環)。

上述方法製得之一般式 (1a) 表示之磺酸鹽或上述一般式 (2)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b) 之磺酸酯在三乙胺等鹼存在下，二氯甲烷、乙腈等之溶劑中，使羧酸鹵化物或羧酸酐等適當反應，可得到分子中具有羧酸酯之磺酸鹽或銻鹽、碘鎗鹽、醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯之光酸產生劑。藉由使己二酸鹵化物等二元羧酸鹵化物反應可合成二價之磺酸鹽或銻鹽、碘鎗鹽、醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯之光酸產生劑。

本發明係第 1 可提供藉由高能量線照射產生上述一般式 (1) 表示之磺酸的化學增幅型光阻材料用之光酸產生

(26)

劑。第 2 係提供可作為化學增幅型光阻材料用之光酸產生劑之銻鹽、碘鎊鹽、二羧基醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯，第 3 係提供藉由高能量線照射產生上述一般式 (1) 表示之磺酸的化學增幅型光阻材料用之光酸產生劑及含有以酸之作用，對鹼顯像液之溶解性產生變化之樹脂的光阻材料。

本發明之光阻材料係含有：

(A) 申請專利範圍第 2 項之光酸產生劑 (即產生式 (1) 之磺酸的光酸產生劑)

(B) 有機溶劑

(C) 以酸的作用，對鹼顯像液之溶解性產生變化之基底樹脂

必要時含有 (D) 鹼性化合物、

(E) 申請專利範圍第 2 項之光酸產生劑以外之光酸產生劑

必要時含有 (F) 有機酸衍生物及/或氟取代醇

必要時含有 (G) 分子量 3,000 以下之溶解阻止劑的化學增幅正型光阻材料，或含有：

(A) 申請專利範圍第 2 項之光酸產生劑

(B) 有機溶劑

(C') 鹼可溶性樹脂，藉由交聯劑成為鹼難溶之基底樹脂

(H) 因酸作用進行交聯之酸交聯劑，

必要時含有 (D) 鹼性化合物、

(E) 申請專利範圍第 2 項之光酸產生劑以外之光酸產生劑的化學增幅負型光阻材料。

(27)

本發明之 (A) 成分之申請專利範圍第 2 項之光酸產生劑如上述，更具體例如有上述一般式 (2)、(2a)、(2b)、(3a) 或 (3b) 之化合物，其調配量係對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份，含有 0.1~10 質量份，較佳為 1~7 質量份。

本發明使用之 (B) 成分之有機溶劑，只要是可溶解基底樹脂、酸產生劑、其他添加劑等之有機溶劑即可。這種有機溶劑例如有環己酮、甲基戊酮等之酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類； γ -丁內酯等內酯類，這些可單獨使用 1 種或 2 種以上混合使用，但不限於這些溶劑。

本發明中，這些有機溶劑中，較佳為使用光阻成分中之酸產生劑之溶解性最優之二甘醇二甲醚及 1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮及其混合溶劑。

有機溶劑之使用量係對於基底樹脂 100 質量份，使用 200 至 3,000 質量份，特別理想為 400 至 2000 質量份。

本發明所使用之 (C) 成分或 (C') 成分之基底樹脂，作為 KrF 準分子雷射光阻材料用，例如有聚羥基苯乙烯

(28)

(PHS) 及 PHS 與 苯 乙 烯、(甲 基) 丙 烯 酸 酯、其 他 聚 合 性 烯 烴 化 合 物 等 共 聚 物，ArF 準 分 子 雷 射 光 阻 材 料 用，例 如 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 系、環 烯 烴 與 馬 來 酸 酐 之 交 互 共 聚 系 及 乙 烯 基 醚 類 或 含 有 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 之 共 聚 系、聚 降 冰 片 烯 系、環 烯 烴 開 環 複 分 解 聚 合 系、環 烯 烴 開 環 複 分 解 聚 合 物 氫 化 物 等，F₂ 準 分 子 雷 射 光 阻 材 料 用，例 如 上 述 KrF、ArF 用 聚 合 物 之 氟 取 代 物 等，但 是 不 限 於 這 些 聚 合 系 聚 合 物。具 有 可 聚 合 之 取 代 基 之 本 發 明 之 銻 鹽、碘 鎊 鹽，具 體 例 如 (4-丙 烯 醯 氧 基 苯 基) 二 苯 基 銻 陽 離 子、(4-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 苯 基) 二 苯 基 銻 陽 離 子、(4-丙 烯 醯 氧 基 苯 基) 苯 基 碘 鎊 陽 離 子、(4-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 苯 基) 苯 基 碘 鎊 陽 離 子 等 之 鎊 陽 離 子 與 1,1,3,3,3-五 氟 -2-羥 基 丙 烷 -1-磺 酸 酯 等 陰 離 子 之 組 合 的 銻 鹽、碘 鎊 鹽 可 作 為 這 些 基 底 樹 脂 的 聚 合 成 分 使 用。基 底 樹 脂 可 單 獨 一 種 或 混 合 2 種 以 上 使 用。正 型 光 阻 材 料 時，苯 酚 或 羧 基、或 氟 化 烷 醇 之 羥 基 以 酸 不 穩 定 基 取 代，一 般 會 降 低 未 曝 光 部 之 溶 解 速 度。

這 些 基 底 樹 脂 無 特 別 限 定，例 如 有 特 開 2000-159758 號、特 開 2000-186118 號、特 開 2000-309611 號、特 開 2000-327633 號、特 開 2000-330283 號、特 開 2001-329052 號、特 開 2002-202609 號、特 開 2002-161116 號、特 開 2003-2883 號、特 開 2003-20313 號、特 開 2003-26728 號、特 開 2003-34706 號、特 開 2003-64134 號、特 開 2003-66612 號、特 開 2003-113213 號、特 開 2003-316027 號、特 開 2003-321466 號、特 開 2004-143153 號、特 開 2004-

(29)

124082 號、特開 2004-115486 號、特開 2004-62175 號公報所記載者。

此時，特別是基底樹脂為選自聚（甲基）丙烯酸及其衍生物、環烯烴衍生物-馬來酸酐交互聚合物、環烯烴衍生物與馬來酸酐與聚丙烯酸或其衍生物之 3 或 4 元以上之共聚物、環烯烴衍生物- α -三氟甲基丙烯酸共聚物、聚降冰片烯、開環複分解聚合物及開環複分解氫化物之一種或兩種以上之高分子聚合物為佳。

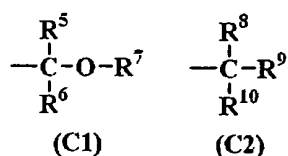
基底樹脂較佳為含矽原子之高分子結構物或含氟原子之高分子結構物。這些例如有特開 2005-8765 號公報、特開 2004-354417 號公報、特開 2004-352743 號公報、特開 2004-331854 號公報、特開 2004-331853 號公報、特開 2004-292781 號公報、特開 2004-252405 號公報、特開 2004-190036 號公報、特開 2004-115762 號公報、特開 2004-83873 號公報、特開 2004-59844 號公報、特開 2004-35671 號公報、特開 2004-83900 號公報、特開 2004-99689 號公報、特開 2004-145048 號公報、特開 2004-217533 號公報、特開 2004-231815 號公報、特開 2004-244439 號公報、特開 2004-256562 號公報、特開 2004-307447 號公報、特開 2004-323422 號公報、特開 2005-29527 號公報、特開 2005-29539 號公報所記載者。

如上述，化學增幅正型光阻材料時，基底樹脂可使用具有酸不穩定基，不溶或難溶於顯像液中，利用酸使此酸不穩定基分解，成為可溶於顯像液者。此時基底樹脂之酸

(30)

不穩定基可選擇各種酸不穩定基，但是較佳為以下述式（C1）、（C2）表示之碳數 2~30 之縮醛基、碳數 4~30 之三級烷基等。

〔化 12〕



上述式（C1）、（C2）中， R^5 、 R^6 係氫原子或碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，可含有氧、硫、氮、氟等之雜原子、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 係碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、碳數 6~10 之芳基或碳數 7~10 之芳烷基，可含有氧、硫、氮、氟等之雜原子。 R^5 與 R^6 、 R^5 與 R^7 、 R^6 與 R^7 、 R^8 與 R^9 、 R^8 與 R^{10} 、 R^9 與 R^{10} 各自鍵結，可與這些鍵結之碳原子共同形成碳數 3~30 之環。

上述式（C1）表示之縮醛基，具體例有甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、異丙氧基甲基、第三丁氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基丁基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基丁基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基丁基、1-環戊氧基乙基、1-環己氧基乙基、2-甲氧基異丙基、2-乙氧基異丙基、1-苯氧基乙基、1-苯甲氧基乙基、1-苯氧基丙基、1-苯甲氧基丙基、1-金剛烷氧基乙基、1-金剛烷氧基丙基、2-四氫呋喃基、2-四氫-2H-吡喃基、1-（2-環己烷羰氧基乙氧基）乙基、1-（2-環己烷羰氧基乙氧基）丙基、1-

(31)

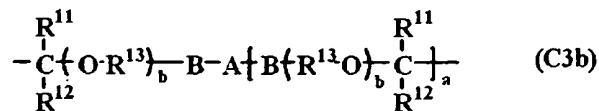
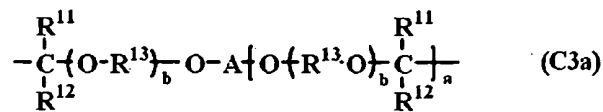
{ 2- (1-金剛烷基羰氧基) 乙氧基 } 乙基、 1- { 2- (1-金剛烷基羰氧基) 乙氧基 } 丙基，但是不限於這些例子。

上述式 (C2) 表示之三級烷基，具體例有第三丁基、第三戊基、 1-乙基 -1-甲基丙基、 1,1-二乙基丙基、 1,1,2-三甲基丙基、 1-金剛烷基 -1-甲基乙基、 1-甲基 -1- (2-冰片基) 乙基、 1-甲基 -1- (四氫呋喃 -2-基) 乙基、 1-甲基 -1- (7-氧雜降冰片烷 -2-基) 乙基、 1-甲基環戊基、 1-乙基環戊基、 1-丙基環戊基、 1-環戊基環戊基、 1-環己基環戊基、 1- (2-四氫呋喃基) 環戊基、 1- (7-氧雜降冰片烷 -2-基) 環戊基、 1-甲基環己基、 1-乙基環己基、 1-環戊基環己基、 1-環己基環己基、 2-甲基 -2-冰片基、 2-乙基 -2-冰片基、 8-甲基 -8-三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷基、 8-乙基 -8-三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基、 3-甲基 -3-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二烷基、 3-乙基 -3-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二烷基、 2-甲基 -2-金剛烷基、 2-乙基 -2-金剛烷基、 1-甲基 -3-氧代 -1-環己基、 1-甲基 -1- (四氫呋喃 -2-基) 乙基、 5-羥基 -2-甲基 -2-金剛烷基、 5-羥基 -2-乙基 -2-金剛烷基，但是不限於這些例子。

又，基底樹脂之羥基之氫原子之 1 莫耳 % 以上為下述一般式 (C3a) 或 (C3b) 表示之酸不穩定基可於分子間或分子內交聯。

(32)

〔化 13〕

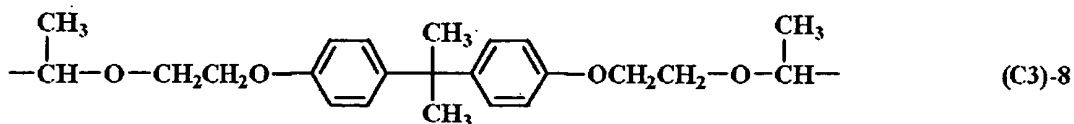
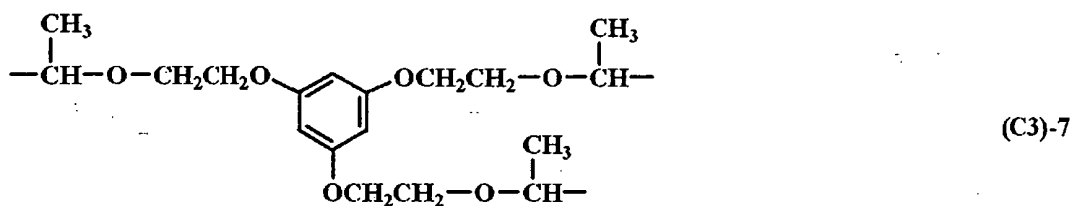
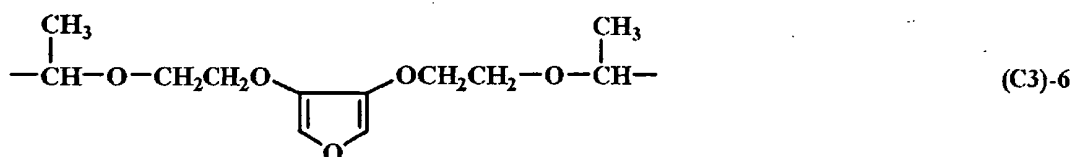
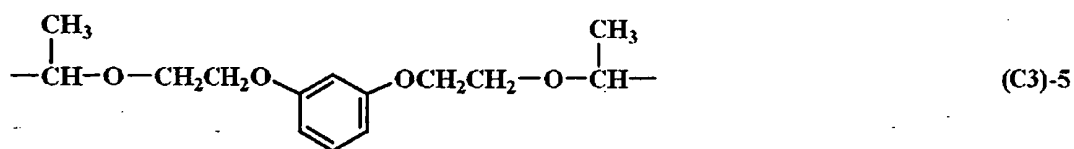
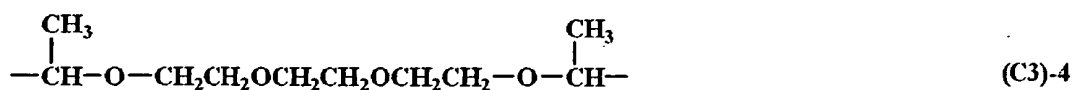
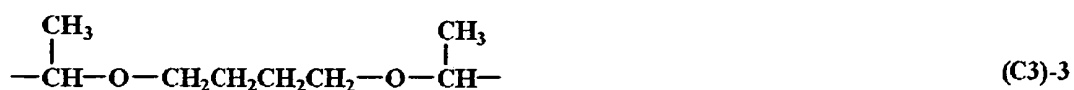
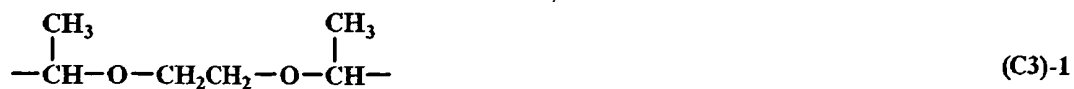


上述式中， R^{11} 、 R^{12} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。 R^{11} 與 R^{12} 鍵結可形成環，形成環時， R^{11} 、 R^{12} 係表示碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 R^{13} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， b 為 0 或 1 至 10 之整數。 A 為 $a+1$ 價之碳數 1 至 50 之脂肪族或脂環飽和烴基、芳香族烴基或雜環基，這些基中可介於雜原子，或鍵結於該碳原子之氫原子的一部份可被羥基、羧基、羰基或氟原子所取代。 B 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ 。 a 為 1 至 7 的整數。

又，上述一般式 (C3a) 或 (C3b) 表示之交聯型縮醛基，具體例有下述式 (C3)-1 ~ (C3)-8 所示者，但是不限於這些例子。

(33)

〔化 14〕



基底樹脂之凝膠滲透色層分析法 (GPC) 之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,000 ~ 100,000 較佳，未達 2,000 時，有時成膜性及解像性降低，超過 100,000 時，有時解像性降低，或圖型之形成時，產生異物。

(34)

含有酸不穩定基之單體對於這些基底樹脂之單體單位（構成單位）之比例係當 ArF 準分子雷射光阻材料用之基底樹脂時，為 10~70%，較佳為 20~60%，當 KrF 準分子雷射光阻材料用之基底樹脂時，為 10~50%，較佳為 20~40%。

上述含有酸不穩定基之單體單位以外之單體單位，若為 ArF 準分子雷射光阻材料用之基底樹脂時，導入醇、氟取代醇、醚、內酯、酯、酸酐、羧酸等含有極性基之單體單位較佳。若為 KrF 準分子雷射光阻材料用之基底樹脂時，除了未被導入酸不穩定基之 4-羥基苯乙烯單位外，可導入苯乙烯、茚、4-乙醯氧基苯乙烯等。這些可單獨 1 種或導入 2 種以上使用。

(D) 成分之鹼性化合物較佳為可抑制因光酸產生劑所產生之酸擴散至光阻膜中之擴散速度的化合物，添加這種鹼性化合物可抑制光阻膜中之酸的擴散速度，提高解像度，抑制曝光後之感度變化，或降低基板及環境之依存度，可提昇曝光寬容度及圖型之外形等。

這種鹼性化合物例如有第 1 級、第 2 級、第 3 級之脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，第 1 級之脂肪族胺類例如有氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁

(35)

胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四乙撐戊胺等；第 2 級之脂肪胺族類例如有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二月桂胺、二（十六烷）胺、N,N-二甲基甲撐二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四乙撐戊胺等；第 3 級之脂肪族胺類例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三月桂胺、三（十六烷）胺、N,N,N',N'-四甲基甲二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四乙撐戊胺等。

又，混合胺類例如有二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苯甲胺、苯乙胺、苯甲基二甲胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例有苯胺衍生物（例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等）、二苯基（對甲苯基）胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、萘胺、二胺基萘、吡咯衍生物（例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如噁唑、異噁唑等）、

(36)

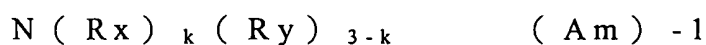
噻唑衍生物（例如噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等）、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯烷衍生物（例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑吡啶衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-（1-丁基戊基）吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-第三丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯烷基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-（1-乙基丙基）吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等）、噻嗪衍生物、噻啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶啉衍生物、異吡啶啉衍生物、1H-吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物（例如喹啉、3-喹啉脒等）、異喹啉衍生物、噻啶衍生物、噻啶啉衍生物、噻啶啉衍生物、噻啶啉衍生物、噻啶啉衍生物、蝶啶衍生物、咪唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、腺嘧啶衍生物、腺嘧啶衍生物等等。

又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物（例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸

(37)

白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙氨酸)等；具有磺醯基之含氮化合物例如 3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎂等；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等。醯胺衍生物例如甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺等。醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。

又，可再添加 1 種或 2 種選自下述一般式 (Am) - 1 所示之鹼性化合物。

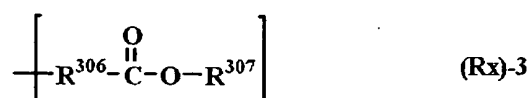
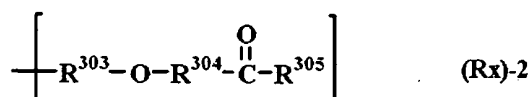


(式中，k 為 1、2 或 3。側鏈 R_x 可相同或不同，可以下

(38)

述一般式 (Rx) -1 至 (Rx) -3 表示。側鏈 Ry 可相同或不同之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1 至 20 的烷基，可含有醚基或羥基。Rx 彼此可鍵結形成環)

〔化 15〕



上述式中 R^{301} 、 R^{303} 、 R^{306} 為碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， R^{302} 、 R^{305} 為氫原子或碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基或內酯環。

R^{304} 可為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， R^{307} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基或內酯環。

以上述一般式 (Am) -1 表示之化合物，具體例如三 (2-甲氧甲氧乙基) 胺、三 {2- (2-甲氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (2-甲氧乙氧甲氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-甲氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-乙氧乙氧基) 乙基} 胺、三 {2- (1-乙氧丙氧基) 乙基} 胺、三 {2- {2- (2-羥基乙氧基) 乙氧基} 乙基} 胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜二環 [8.8.8] 二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜二環 [8.5.5] 二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜二環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、

(39)

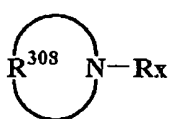
三 (2-甲 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-乙 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-丙 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-丁 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-異 丁 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-戊 醯 氧 乙 基) 胺、三 (2-己 醯 氧 乙 基) 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (乙 醯 氧 乙 醯 氧 基) 乙 胺、三 (2-甲 氧 羰 氧 乙 基) 胺、三 (2-第 三 丁 氧 羰 氧 乙 基) 胺、三 [2- (2-氧 代 丙 氧 基) 乙 基] 胺、三 [2- (甲 氧 羰 甲 基) 氧 乙 基] 胺、三 [2- (第 三 丁 氧 羰 甲 基 氧 基) 乙 基] 胺、三 [2- (環 己 基 氧 基 羰 甲 基 氧 基) 乙 基] 胺、三 (2-甲 氧 羰 乙 基) 胺、三 (2-乙 氧 基 羰 乙 基) 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (甲 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 基 乙 基) 2- (甲 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (2-甲 氧 乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (2-甲 氧 乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (2-羥 基 乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (2-乙 醯 氧 乙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- [(甲 氧 羰 基) 甲 氧 羰 基] 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- [(甲 氧 羰 基) 甲 氧 羰 基] 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (2-氧 代 丙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (2-氧 代 丙 氧 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- (四 氫 糠 氧 基 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- (四 氫 糠 氧 基 羰 基) 乙 胺、N,N-雙 (2-羥 乙 基) 2- [2- (氧 代 四 氫 呋 喃 -3-基) 氧 羰 基] 乙 胺、N,N-雙 (2-乙 醯 氧 乙 基) 2- [(2-氧 代 四 氫 呋 喃 -3-基) 氧 羰 基] 乙

(40)

胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙胺、
 N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(4-甲醯氧基丁氧羰基)乙胺
 、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(2-甲醯氧乙氧基羰基)乙
 胺、N,N-雙(2-甲氧乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N-(2-
 羥乙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺、N-(2-乙醯氧乙
 基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺、N-(2-羥乙基)雙〔
 2-(乙氧羰基)乙基〕胺、N-(2-乙醯氧乙基)雙〔2-(
 乙氧羰基)乙基〕胺、N-(3-羥基-1-丙基)雙〔2-(甲氧
 羰基)乙基〕胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙〔2-(甲氧
 羰基)乙基〕胺、N-(2-甲氧乙基)雙〔2-(甲氧羰基)
 乙基〕胺、N-丁基雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺、N-丁基
 雙〔2-(2-甲氧乙氧羰基)乙基〕胺、N-甲基雙(2-乙醯
 氧乙基)胺、N-乙基雙(2-乙醯氧乙基)胺、N-甲基雙(
 2-三甲基乙醯氧乙基)胺、N-乙基雙〔2-(甲氧基羰氧基)
)乙基〕胺、N-乙基雙〔2-(第三丁氧羰氧基)乙基〕胺
 、三(甲氧羰甲基)胺、三(乙氧羰甲基)胺、N-丁基雙
 (甲氧羰甲基)胺、N-己基雙(甲氧羰甲基)胺、β-(二
 乙胺基)-δ-戊內醯胺，但不受此限。

又，可再添加 1 種或 2 種以上選自具有以下述一般式
 (Am)-2 所示之環狀結構的鹼性化合物。

〔化 16〕



(Am)-2

(式中 Rx 係如上述，R³⁰⁸ 係碳數 2 至 20 之直鏈狀或支鏈

(41)

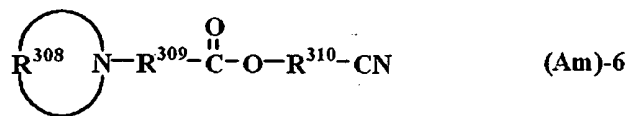
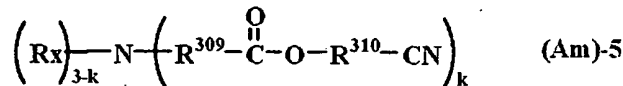
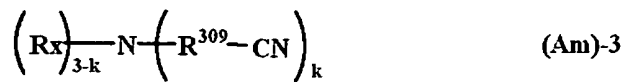
狀之伸烷基，可含有 1 個或多個羰基、醚基、酯基或硫醚）。

上述式 (Am) -2 之具體例有 1-〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕吡咯烷、1-〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕哌啶、4-〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕嗎啉、1-〔2-〔2-(甲氧乙氧基)甲氧基〕乙基〕吡咯烷、1-〔2-〔2-(甲氧乙氧基)甲氧基〕乙基〕哌啶、4-〔2-〔2-(甲氧乙氧基)甲氧基〕乙基〕嗎啉、乙酸 2-(1-吡咯基)乙酯、乙酸 2-哌啶基乙酯、乙酸 2-嗎啉乙酯、甲酸 2-(1-吡咯基)乙酯、丙酸 2-哌啶基乙酯、乙醯氧乙酸 2-嗎啉乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯基)乙酯、4-〔2-(甲氧羰氧基)乙基〕嗎啉、1-〔2-(第三丁氧羰氧基)乙基〕哌啶、4-〔2-(2-甲氧乙氧羰氧基)乙基〕嗎啉、3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3-(硫基嗎啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-羥乙酯、3-嗎啉基丙酸 2-乙醯氧乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-氧代四氫呋喃-3-酯、3-嗎啉基丙酸四氫糠酯、3-哌啶基丙酸縮水甘油酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸環己酯、 α -(1-吡咯基)甲基- γ -丁內酯、 β -哌啶基- γ -丁內酯、 β -嗎啉基- δ -戊內酯、1-吡咯基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙酯

(42)

又，可添加以下述一般式 (Am) -3 至 (Am) -6 所示含有氰基之鹼性化合物。

〔化 17〕



(上式中 Rx、R³⁰⁸、k 係與上述式 (Am) -1 相同，R³⁰⁹、R³¹⁰ 係相同或不同之碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基)

含有氰基之鹼性化合物的具體例如 3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-

(43)

乙醯氧乙基) -N-(2-氰乙基) -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-(2-甲醯氧乙基) -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-(2-甲氧乙基) -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-[2-(甲氧甲氧基)乙基] -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-(3-羥基-1-丙基) -3-胺基丙腈、N-(3-乙醯基-1-丙基) -N-(2-氰乙基) -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-(3-甲醯氧基-1-丙基) -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基) -N-四氫糠基-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-氰乙基) -3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N,N-雙(2-羥乙基) 胺基乙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基) 胺基乙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N,N-雙(2-甲氧乙基) 胺基乙腈、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基] 胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧乙基) -3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥乙基) -3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基) -N-氰甲基-3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥乙基) 胺基乙腈、N-(2-乙醯氧乙基) -N-(氰甲基) 胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧乙基) 胺基乙腈、N-氰甲基-N-[2-(甲氧甲氧基)乙基] 胺基乙腈、N-(氰甲基) -N-(3-羥基-1-丙基) 胺基乙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基) -N-(氰甲基) 胺基乙腈、N-氰甲基-N-(3-甲醯氧基-1-丙基) 胺基乙腈、N,N-雙(氰甲基) 胺基乙腈、1-吡咯烷丙腈、1-哌啶丙腈、4-嗎啉丙腈、1-吡咯烷乙腈、1-哌啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-羥乙基) -3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基) -3-胺基丙酸氰甲

(44)

酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙酸氰甲酯、3-二乙胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、1-吡咯烷丙酸氰甲酯、1-哌啶丙酸氰甲酯、4-嗎啉丙酸氰甲酯、1-吡咯烷丙酸(2-氰乙基)酯、1-哌啶丙酸(2-氰乙基)酯、4-嗎啉丙酸(2-氰乙基)酯。

另外，鹼性化合物例如有日本特開 2004-347736 號公報、特開 2004-347738 號公報記載之化合物。

這些鹼性化合物可單獨 1 種或組合 2 種以上使用，其添加量係對於基底樹脂 100 質量份時，添加 0 至 2 質量份，較佳為 0.05 至 1 質量份。

又，本發明之式(1)之光酸產生劑以外，添加(E)成分之光酸產生劑時，只要藉由紫外線、遠紫外線、電子線、X射線、準分子雷射、 γ 射線、同步輻射線等高能量線照射，能產生酸之化合物即可。較佳之光酸產生劑例如有銻鹽、碘銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺、O-芳基磺醯基肟、O-烷基磺醯基肟等之光酸產生劑等。如下詳述，這些可單獨或混合 2 種以上使用。

銻鹽係銻陽離子與磺酸鹽或雙(取代烷基磺醯基)醯

(45)

亞胺、三（取代烷基磺基）甲基化物之鹽，鎊陽離子例如有三苯基鎊、（4-第三丁氧基苯基）二苯基鎊、雙（4-第三丁氧基苯基）苯基鎊、三（4-第三丁氧基苯基）鎊、（3-第三丁氧基苯基）二苯基鎊、雙（3-第三丁氧基苯基）苯基鎊、三（3-第三丁氧基苯基）鎊、（3,4-二第三丁氧基苯基）二苯基鎊、雙（3,4-二第三丁氧基苯基）苯基鎊、三（3,4-二第三丁氧基苯基）鎊、二苯基（4-硫苯氧基苯基）鎊、（4-第三丁氧基羰基甲氧基苯基）二苯基鎊、三（4-第三丁氧基羰基甲氧基苯基）鎊、（4-第三丁氧基苯基）雙（4-二甲基胺苯基）鎊、三（4-二甲基胺苯基）鎊、4-甲基二苯基鎊、4-第三丁基苯基二苯基鎊、雙（4-甲基苯基）苯基鎊、雙（4-第三丁基苯基）苯基鎊、三（4-甲基苯基）鎊、三（4-第三丁基苯基）鎊、三（苯基甲基）鎊、2-萘基二苯基鎊、二甲基-2-二萘基鎊、4-羥苯基二甲基鎊、4-甲氧基苯基二甲基鎊、三甲基鎊、2-氧代環己基環己基甲基鎊、三萘基鎊、三苯甲基鎊、二苯基甲基鎊、二甲基苯基鎊、2-氧代丙基噻環戊鎊、2-氧代丁基噻環戊鎊、2-氧代-3,3-二甲基丁基噻環戊鎊、2-氧代-2-苯基乙基噻環戊鎊、4-正丁氧基萘基-1-噻環戊鎊、2-正丁氧基萘基-1-噻環戊鎊等，磺酸鹽例如有三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三

(46)

異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸鹽、6-(4-甲苯磺醯氧基)萘-2-磺酸鹽、4-(4-甲苯磺醯氧基)萘-1-磺酸鹽、5-(4-甲苯磺醯氧基)萘-1-磺酸鹽、8-(4-甲苯磺醯氧基)萘-1-磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])十二烷-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽等，雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺例如有雙(三氟甲基)磺醯基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基醯亞胺、1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三(取代烷基磺醯基)甲基化物例如有三(三氟甲基)磺醯基甲基化物，這些組合之銻鹽。

碘鎂鹽係碘鎂陽離子與磺酸鹽或雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺、三(取代烷基磺醯基)甲基化物之鹽，例如有二苯基碘鎂、雙(4-第三丁基苯基)碘鎂、4-第三丁氧基苯基苯基碘鎂、4-甲氧基苯基苯基碘鎂等之芳基碘鎂與磺酸鹽，如三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸鹽、6-(4-甲苯磺醯氧基)萘-2-磺酸鹽、4-(4-甲苯磺醯氧基)萘-

(47)

1-磺酸鹽、5-(4-甲苯磺醯氧基)萘-1-磺酸鹽、8-(4-甲苯磺醯氧基)萘-1-磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])十二烷-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽等，雙(取代烷基磺醯基)醯亞胺例如有雙三氟甲基磺醯基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基醯亞胺、1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三(取代烷基磺醯基)甲基化物例如有三(三氟甲基)磺醯基甲基化物，這些組合之碘鎘鹽。

磺醯基重氮甲烷例如有雙(乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(全氟異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-乙醯氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲烷磺醯氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-(4-甲苯磺醯氧基)苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-萘基磺醯基)重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、2-萘基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘甲醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁氧基羰基-4-甲基苯基磺醯基

(48)

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-磺醯氧基二羧基醯亞胺型光酸產生劑，例如有琥珀酸醯亞胺、萘二羧基醯亞胺、苯二甲酸醯亞胺、環己基二羧基醯亞胺、5-降冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺、7-氧雜雙環〔2.2.1〕-5-庚烯-2,3-二羧基醯亞胺等之醯亞胺骨架與三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(四環〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕十二烷-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽等之組合的化合物。

苯偶因磺酸鹽型光酸產生劑，例如有苯偶因甲苯磺醯、苯偶因甲磺醯、苯偶因丁烷磺酸鹽等。

苯三酚三磺酸鹽型光酸產生劑，例如有苯三酚、間苯三酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚之全部羥基以三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十

(49)

二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽所取代之化合物。

硝基苯甲基磺酸鹽型光酸產生劑，例如有 2,4-二硝基苯甲基磺酸鹽、2-硝基苯甲基磺酸鹽、2,6-二硝基苯甲基磺酸鹽，磺酸鹽之具體例有三氟甲烷磺酸鹽、五氟乙烷磺酸鹽、七氟丙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十三氟己烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸鹽、1,1,2,2-四氟-2-(四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷-3-烯-8-基)乙烷磺酸鹽等。也可使用苯甲基側之硝基被三氟甲基取代之化合物。

磺型光酸產生劑例如有雙(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-(對-甲苯磺醯基)苯丙酮、2-(環己基羰基)-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、2,4-二甲基-2-(對-甲苯磺醯基)戊烷-3-酮等。

(50)

O-芳基磺醯基肟化合物或 O-烷基磺醯基肟化合物（肟磺酸鹽）例如有乙二肟衍生物型之光酸產生劑（日本專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報所記載之化合物）、介由噻吩或環己二烯，共軛系較長之肟磺酸鹽型光酸產生劑（美國專利第 6004724 號說明書所記載之化合物）、以如三氟甲基之電子吸引基增加化合物之安定性的肟磺酸鹽（美國專利第 6261738 號說明書、特開 2000-314956 號公報所記載之化合物、國際公開第 2004/074242 號公報所記載之化合物）、使用苯基乙腈、取代乙腈衍生物之肟磺酸鹽（特開平 9-95479 號公報、特開平 9-230588 號公報或其內容之先前技術的化合物）、雙肟磺酸鹽（日本特開平 9-208554 號公報所記載之化合物、英國專利（GB）第 2348644A 號說明書記載之化合物、特開 2002-278053 號公報所記載之化合物）等。

KrF 準分子雷射用之光阻材料中，添加上述（E）成分之光酸產生劑時，較佳為使用銻鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺、肟磺酸鹽。具體例有三苯基銻對甲苯磺酸鹽、三苯基銻樟腦磺酸鹽、三苯基銻五氟苯磺酸鹽、三苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銻 4-（對-甲苯磺醯氧基）苯磺酸鹽、三苯基銻、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基銻對甲苯磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基銻樟腦磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基銻 4-（對-甲苯磺醯氧基）苯磺酸鹽、三（4-甲基苯基）銻樟腦磺酸鹽、三（4-第三丁基苯基）銻樟腦磺酸鹽、

(51)

雙（第三丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（環己基磺醯基）重氮甲烷、雙（2,4-二甲基苯基磺醯基）重氮甲烷、雙（4-第三丁基苯基磺醯基）重氮甲烷、N-樟腦磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-羧酸醯亞胺、N-對甲苯磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-羧酸醯亞胺、（5-（10-樟腦磺醯基）氧亞胺基-5H-噻吩-2-亞基）、（2-甲基苯基）乙腈、（5-（4-甲苯磺醯基）氧亞胺基-5H-噻吩-2-亞基）、（2-甲基苯基）乙腈等。

ArF 準分子雷射用之光阻材料中，添加上述（E）成分之光酸產生劑時，較佳為銻鹽或胍磺酸鹽。具體而言，較佳為使用三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、二苯基 4-甲基苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、2-氧代-2-苯基乙基噻環戊鎗九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銻全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、4-第三丁基苯基二苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、4-第三丁基苯基二苯基銻十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十氟-1-（2-苄基）庚酮胍九氟丁烷磺酸鹽等。

ArF 浸液光阻材料中，添加上述（E）成分之光酸產生劑時，較佳為銻鹽或胍磺酸鹽。具體而言，較佳為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、二苯基 4-甲基苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銻全氟-4-乙基環己烷磺酸鹽、4-第三丁基苯基二苯基銻九氟丁烷磺酸鹽、4-第三丁基苯基二苯基銻十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十氟-1-（2-苄基）庚酮胍九氟丁烷磺酸鹽等。

本發明之化學增幅光阻材料之（E）成分之光酸產生

(52)

劑之添加量係只要不影響本發明之效果範圍內，並無限制，對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份時，添加 0~10 質量份，較佳為 0~5 質量份。光酸產生劑 (E) 之比例太高時，可能發生解像性劣化或顯像/光阻剝離時產生異物的問題。上述 (E) 成分之光酸產生劑可單獨或 2 種以上混合使用。也可利用曝光波長之透過率較低的光酸產生劑，以其添加量來控制光阻膜中之透過率。

又，使用本發明之化學增幅光阻材料中，也可添加由酸分解產生酸之化合物（酸增殖化合物）。該化合物記載於 (J. Photopolym. Sci. and Tech., 8.43-44, 45-46 (1995) 、 J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30 (1996.)) 。

酸增殖化合物例如第三丁基-2-甲基-2-甲苯磺醯氧基甲基乙醯乙酸鹽、2-苯基-2-(2-甲苯磺醯氧基乙基)-1,3-二噁茂烷等，但不限於這些化合物例。公知之光酸產生劑中，安定性、特別是熱安定性不良之化合物常具有酸增殖化合物之特性。

本發明之光阻材料之酸增殖化合物之添加量係對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份，添加 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量過多時，較難控制擴散，產生解像性劣化、圖案形狀劣化。

(F) 成分之有機酸衍生物無特別的限制，具體例有苯酚、甲酚、鄰苯二酚、間苯二酚、苯三酚、氯甘氨酸、雙(4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(4'-羥苯基)丙烷、雙(4-

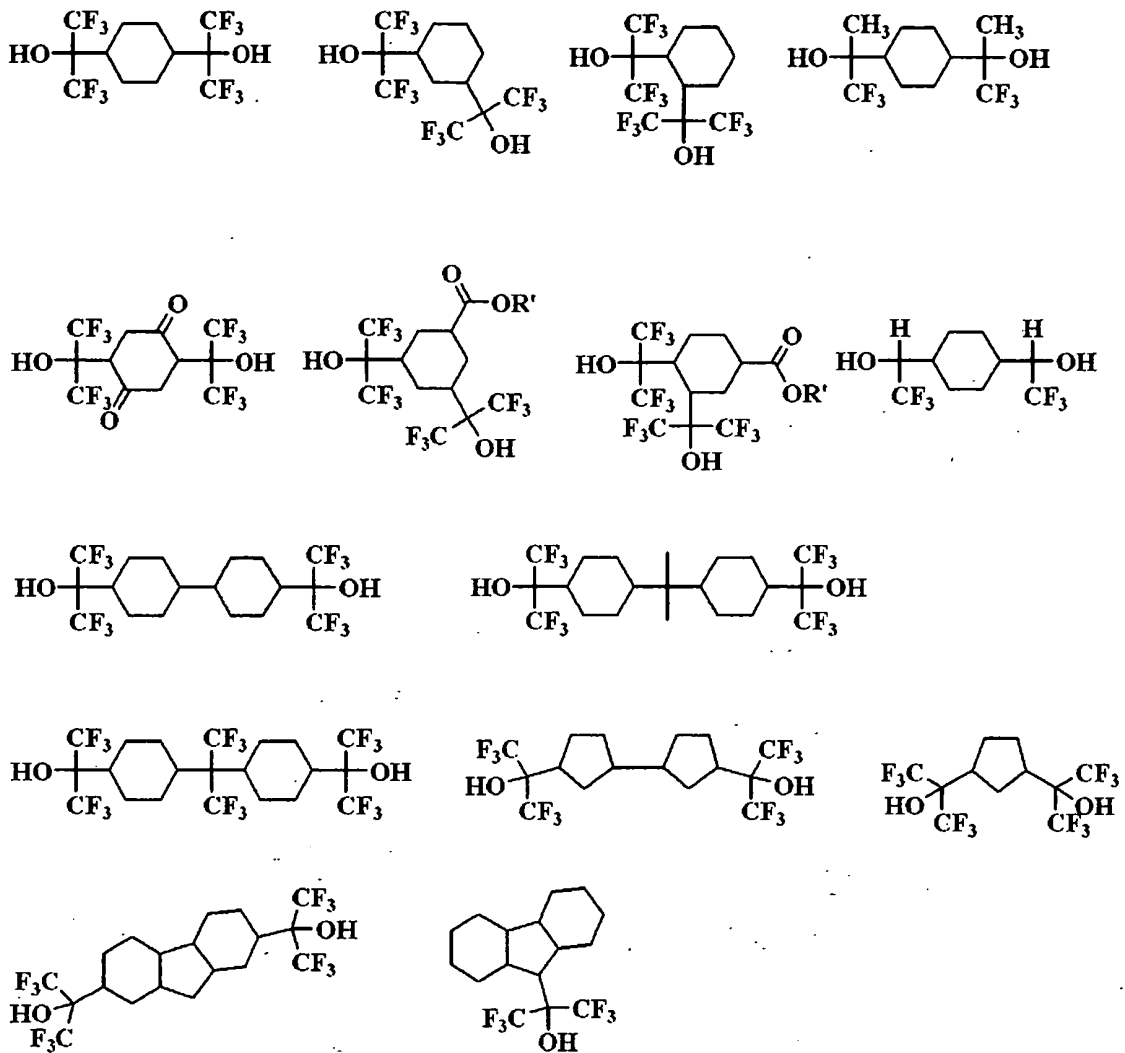
(53)

羥苯基) 砒、1,1,1-三(4'-羥苯基) 乙烷、1,1,2-三(4'-羥苯基) 乙烷、羥基二苯甲酮、4-羥苯基乙酸、3-羥苯基乙酸、2-羥苯基乙酸、3-(4-羥苯基) 丙酸、3-(2-羥苯基) 丙酸、2,5-二羥苯基乙酸、3,4-二羥苯基乙酸、1,2-苯二乙酸、1,3-苯二乙酸、1,4-苯二乙酸、1,2-苯二羥基二乙酸、1,4-苯二丙酸、苯甲酸、水楊酸、4,4-雙(4'-羥苯基) 戊酸、4-第三丁氧基苯基乙酸、4-(4-羥苯基) 丁酸、3,4-二羥基苦杏仁酸、4-羥基苦杏仁酸等，其中較佳者為水楊酸、4,4-雙(4'-羥苯基) 戊酸。這些可單獨使用或組合2種以上使用。

氟取代醇可使用醇之 α 位以外被氟取代之化合物，無特別限定，較佳為具有1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇末端的化合物。具體而言，例如下述化合物。

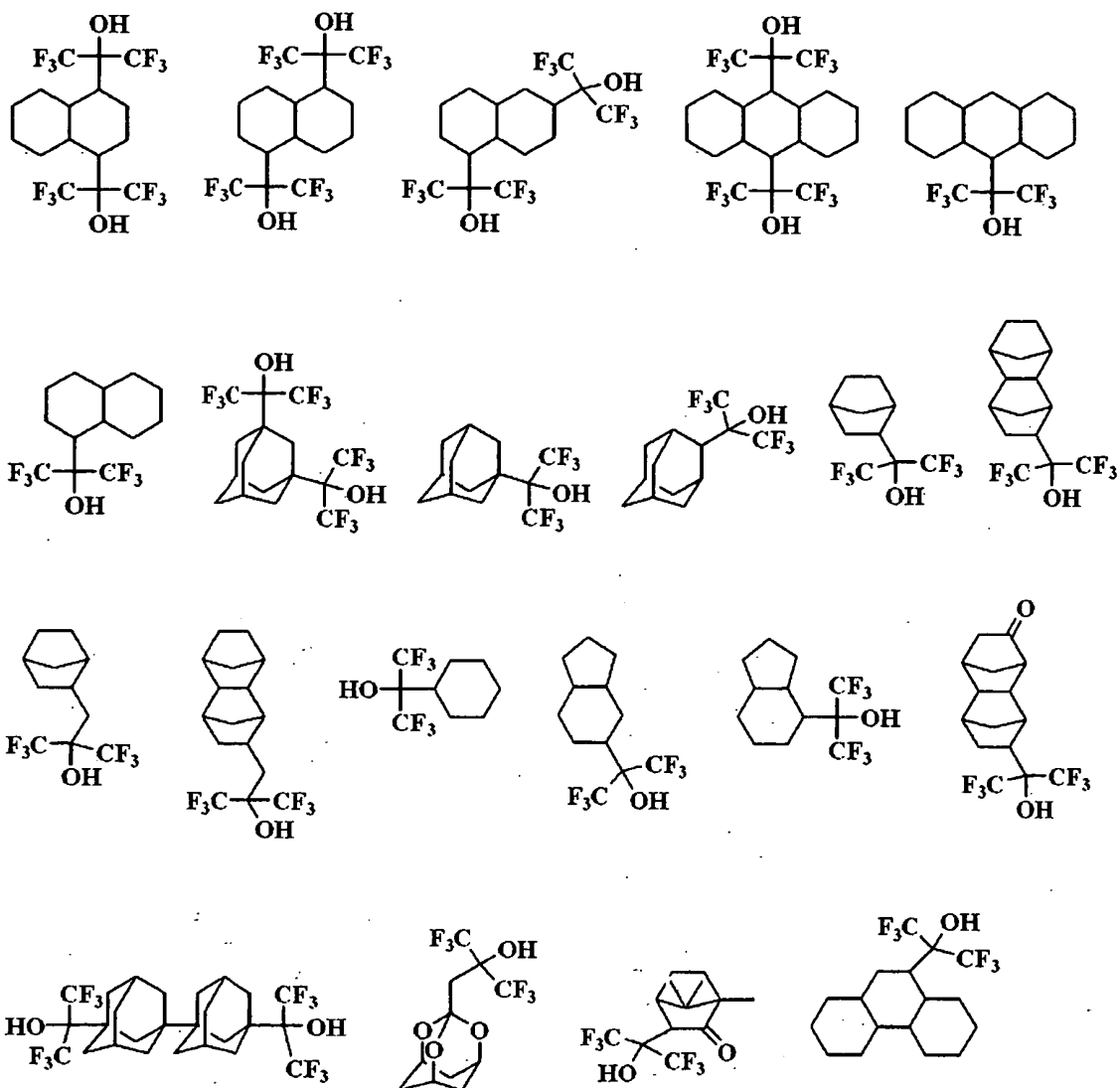
(54)

〔化 18〕



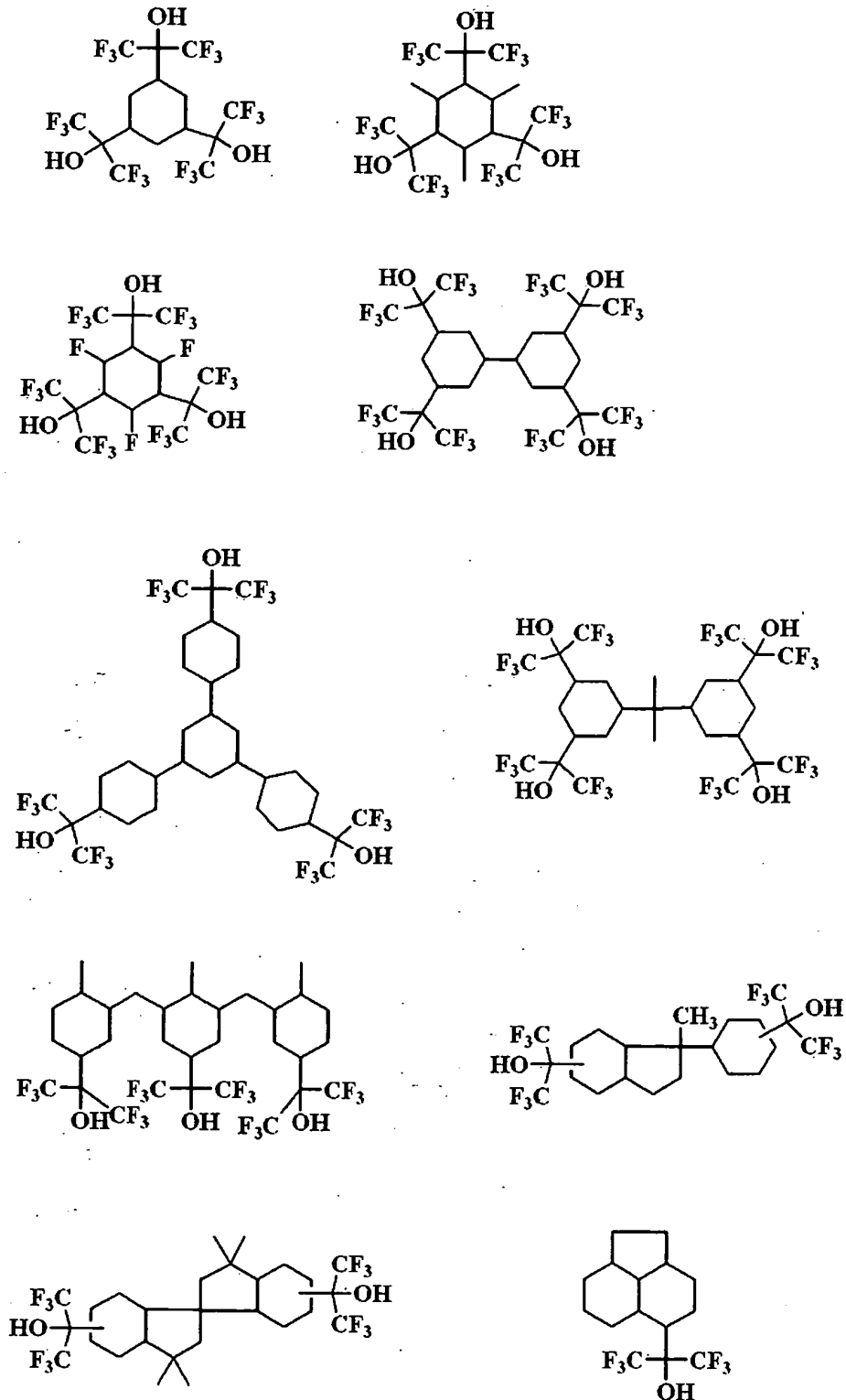
(55)

〔化 19〕



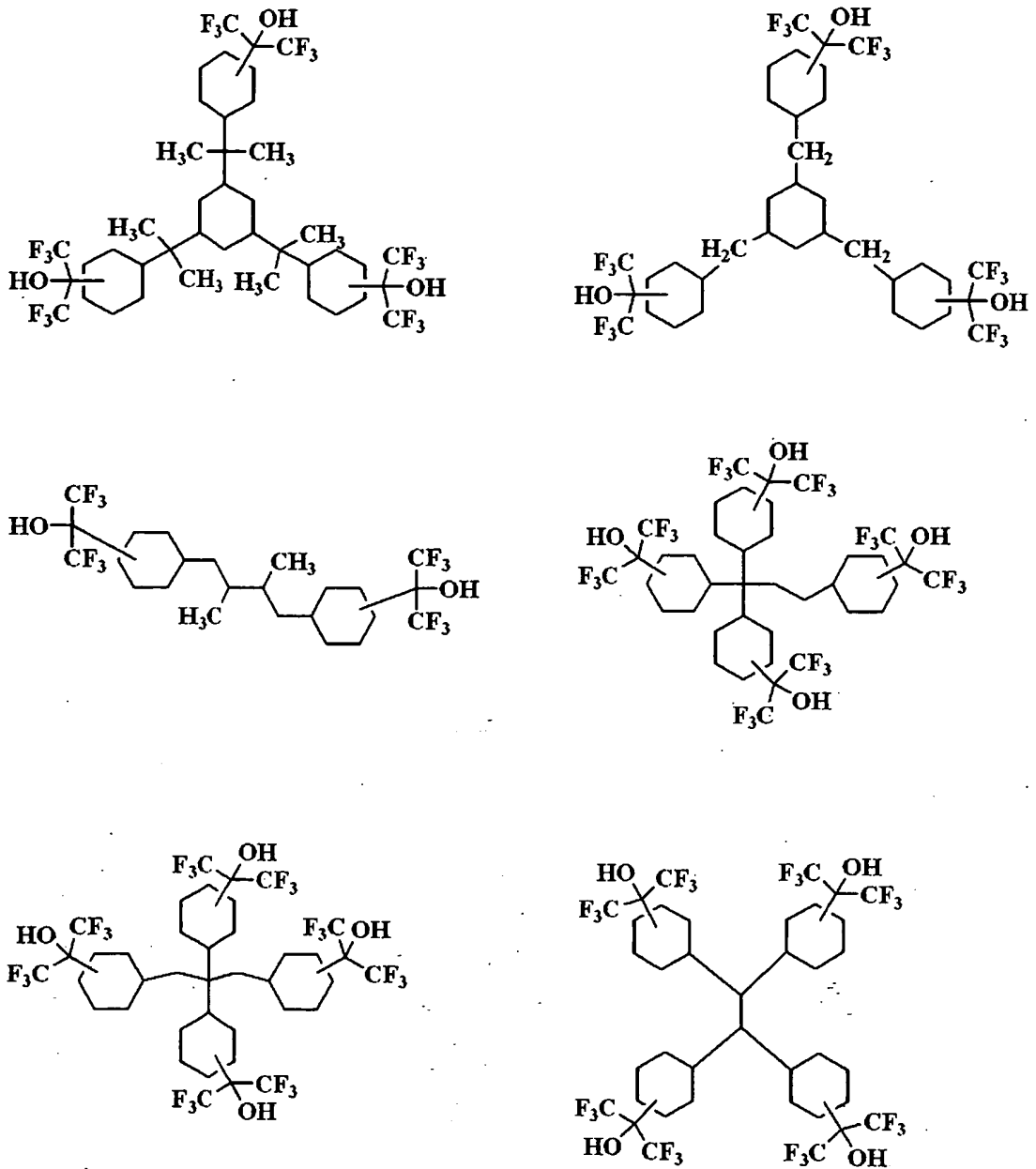
(56)

〔化 20〕



(57)

〔化 21〕



但是上述式中 R'' 係上述基底樹脂中進行說明之式 (C1)、(C2) 表示之碳數 2~30 之縮醛基、碳數 4~30 之三級烷基等。

本發明之化學增幅光阻材料中之有機酸衍生物或氟取代醇的添加量係對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份時，添加 5 質量份以下，理想為 1 質量份以下。添加量超過

(58)

5 質量份時，可能導致解像性不良。可藉由光阻中之組成的組合，可不添加此有機酸衍生物等。

可添加 (G) 成分之藉由酸之作用，改變對於鹼性顯像液之溶解性之重量平均分子量 3,000 以下的化合物 (溶解阻止劑)，例如 2,500 以下之低分子量之酚或羧酸衍生物、氟取代醇之羥基之氫原子之一部份或全部被對酸不穩定之取代基取代的化合物。

重量平均分子量 2,500 以下之酚或羧酸衍生物，例如有雙酚 A、雙酚 H、雙酚 S、4,4-雙 (4'-羥苯基) 戊酸、三 (4-羥苯基) 甲烷、1,1,1-三 (4'-羥苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'-羥苯基) 乙烷、酚酞、百里香酚酞、膽酸、脫氧膽酸、石膽酸等，氟取代醇例如有與上述 [化 16]、[化 17]、[化 18]、[化 19] 所例示者相同之化合物。對酸不穩定之取代基例如有上述聚合物之酸不穩定基所例示者。

較佳之溶解阻止劑例如有雙 [4- (2'-四氫吡喃氧基) 苯基] 甲烷、雙 [4- (2'-四氫呋喃氧基) 苯基] 甲烷、雙 (4-第三丁氧基苯基) 甲烷、雙 (4-第三丁氧基羰氧基苯基) 甲烷、雙 (4-第三丁氧基甲氧基苯基) 甲烷、雙 [4- (1'-乙氧基乙氧基) 苯基] 甲烷、雙 [4- (1'-乙氧基丙氧基) 苯基] 甲烷、2,2-雙 [4'- (2''-四氫吡喃氧基) 苯基] 丙烷、2,2-雙 [4'- (2''-四氫呋喃氧基) 苯基] 丙烷、2,2-雙 (4'-第三丁氧基苯基) 丙烷、2,2-雙 (4'-第三丁氧基羰氧基苯基) 丙烷、2,2-雙 (4-第三丁氧基羰基甲

(59)

氧基苯基) 丙烷、2,2-雙〔4'- (1''-乙氧基乙氧基) 苯基〕丙烷、2,2-雙〔4'- (1''-乙氧基丙氧基) 苯基〕丙烷、4,4-雙〔4'- (2''-四氫吡喃氧基) 苯基〕戊酸第三丁酯、4,4-雙〔4'- (2''-四氫呋喃氧基) 苯基〕戊酸第三丁酯、4,4-雙 (4'-第三丁氧基苯基) 戊酸第三丁酯、4,4-雙 (4'-第三丁氧基羰氧基苯基) 戊酸第三丁酯、4,4-雙 (4'-第三丁氧基羰基甲氧基苯基) 戊酸第三丁酯、4,4-雙〔4'- (1''-乙氧基乙氧基) 苯基〕戊酸第三丁酯、4,4-雙〔4'- (1''-乙氧基丙氧基) 苯基〕戊酸第三丁酯、三〔4- (2'-四氫吡喃氧基) 苯基〕甲烷、三〔4- (2'-四氫呋喃氧基) 苯基〕甲烷、三 (4-第三丁氧基苯基) 甲烷、三 (4-第三丁氧基羰氧基苯基) 甲烷、三 (4-第三丁氧基羰氧基甲基苯基) 甲烷、三〔4- (1'-乙氧基乙氧基) 苯基〕甲烷、三〔4- (1'-乙氧基丙氧基) 苯基〕甲烷、1,1,2-三〔4'- (2''-四氫吡喃氧基) 苯基〕乙烷、1,1,2-三〔4'- (2''-四氫呋喃氧基) 苯基〕乙烷、1,1,2-三 (4'-第三丁氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'-第三丁氧基羰氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'-第三丁氧基羰基甲氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三〔4'- (1'-乙氧基乙氧基) 苯基〕乙烷、1,1,2-三〔4'- (1'-乙氧基丙氧基) 苯基〕乙烷、膽酸第三丁酯、脫氧膽酸第三丁酯、石膽酸第三丁酯等。或日本特開 2003-107706 號公報所記載之化合物。

本發明之光阻材料中之 (G) 成分之溶解阻止劑的添加量係對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份時，添加 20

(60)

質量份以下，理想為 15 質量份以下。多於 20 質量份時，因單體成分增加，因此，光阻材料之耐熱性會降低。

本發明之負型光阻材料所使用之 (C') 成分之鹼可溶性樹脂，藉由交聯劑成為鹼難溶的樹脂，例如可使用取代上述之 (C) 成分之樹脂之酸不穩定基前的基底樹脂。

例如聚對-羥基苯乙烯、聚間-羥基苯乙烯、聚 4-羥基-2-甲基苯乙烯、聚 4-羥基-3-甲基苯乙烯、聚 α -甲基對-羥基苯乙烯、局部氫化聚對-羥基苯乙烯共聚物、聚(對-羥基苯乙烯- α -甲基對-羥基苯乙烯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯- α -甲基苯乙烯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-間-羥基苯乙烯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺)共聚物等，但是不限於這些組合。

又，為了具有各種功能，可在上述酸不穩定基保護化

(61)

聚合物之酚性羥基、羧基之一部份中導入取代基。例如爲了提高與基板之密著性的取代基或爲了提高耐蝕刻性的取代基，特別是爲了控制未曝光部份、低曝光部份溶解於鹼顯像液之溶解速度，較佳爲導入對酸或鹼比較安定的取代基。取代基例如有 2-羥乙基、2-羥丙基、甲氧基甲基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基羰甲基、乙氧基羰甲基、4-甲基-2-氧代-4-苯胺羰醯基、4-甲基-2-氧代-4-苯胺羰基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、乙醯基、三甲基乙醯基、金剛烷基、異氟爾酮基、環己基等，但是不受此限。又，可導入酸分解性的取代基例如第三丁氧基羰基、第三丁基、第三丁氧基羰基甲基等比較不易酸分解的取代基。

本發明之光阻材料中之(C')成分之樹脂的添加量可任意，但對於光阻材料中不含溶劑之全固形份 100 質量份時，添加 65~99 質量份，特別理想爲 65~98 質量份。

又，(H)成分之藉由酸之作用形成交聯結構的交聯劑，例如分子內具有二個以上之羥甲基、烷氧基甲基、環氧基或乙烯醚基的化合物，取代甘脲衍生物、尿素衍生物、六(甲氧基甲基)三聚氰胺等適用於作爲本發明之化學增幅負型光阻材料之酸交聯劑。例如有 N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺、四羥甲基取代甘脲類及如四甲氧基甲基甘脲之四烷氧基甲基取代甘脲類、取代及未取代雙-羥甲基酚類、雙酚 A 等之酚性化合物與環氧氯丙烷等之縮合物。特別理想之交聯劑例如有 1,3,5,7-

(62)

四甲氧基甲基甘脲等之 1,3,5,7-四烷氧基甲基甘脲或 1,3,5,7-四羥甲基甘脲、2,6-二羥甲基對甲酚、2,6-二羥甲基酚、2,2',6,6'-四羥甲基雙酚 A 及 1,4-雙〔2-(2-羥丙基)〕-苯、N,N,N',N'-四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺等。

本發明之化學增幅光阻材料中之(H)成分之酸交聯劑的添加量可為任意，但對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份時，添加 1~20 質量份，理想為 5~15 質量份。這些交聯劑可單獨或併用兩種以上使用。

本發明之化學增幅光阻材料中可添加為为了提高塗佈性之界面活性劑、降低來自基板之散射之吸光性材料等的添加劑。

界面活性劑無特別限定，例如聚氧乙烯十二烷醚、聚氧乙烯十八烷醚、聚氧乙烯十六烷醚、聚氧乙烯油醚等之聚氧乙烯烷醚類、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等之聚氧乙烯烷基烯丙醚類、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯之非離子界面活性劑，EFTOP EF301、EF303、EF352（（股）Jemco 製）、Megafac F171、F172、F173、R08、R30（大日本油墨化學

(63)

工業（股）公司製）、Florade FC430、FC431、FC4430、FC4432（住友 3M（股）公司製）、Asahiguard AG710、Surflon S-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfynol E1004、KH-10、KH-20、KH-30 及 KH-40（旭玻璃（股）公司製）等之氟系界面活性劑，有機矽氧烷聚合物 KP341、X-70-092、X-70-093（信越化學工業（股）公司製）、丙烯酸系或甲基丙烯酸系 polyflow No.75、No.95（共榮社油脂化學工業（股）公司製），其中較佳者為 FC430（住友 3M（股）公司製）、Surflon S-381、Surfynol E1004、KH-20 及 KH-30（旭玻璃（股）公司製）。這些類界面活性劑可單獨使用或組合 2 種以上使用。

本發明之化學增幅光阻材料中之界面活性劑的添加量係對於光阻材料中之基底樹脂 100 質量份時，添加 2 質量份以下，理想為 1 質量以下。

本發明之化學增幅光阻材料中可添加紫外線吸收劑。對此沒有特別限制，可使用日本特開平 11-190904 號公報上記載者，較佳者有雙（4-羥苯基）亞砷、雙（4-第三丁氧基苯基）亞砷、雙（4-第三丁氧基羰氧基苯基）亞砷、雙〔4-（1-乙氧基乙氧基）苯基〕亞砷等之二芳基亞砷衍生物；雙（4-羥苯基）砷、雙（4-第三丁氧基苯基）砷、雙（4-第三丁氧基羰氧基苯基）砷、雙〔4-（1-乙氧基乙氧基）苯基〕砷、雙〔4-（1-乙氧基丙氧基）苯基〕砷等之二芳基砷衍生物；對苯醌二迭氮、萘醌二迭氮、蒽醌二

(64)

迭氮、重氮芴、重氮萘滿酮、重氮菲酮等之重氮化合物；
萘醌-1,2-二迭氮基-5-磺酸氯化物與 2,3,4-三羥基二苯甲酮
之全部或局部酯化之化合物、萘醌-1,2-二迭氮基-4-磺酸氯
化物與 2,4,4'-三羥基二苯甲酮之全部或局部酯化之化合物
等之含醌二迭氮基化合物等，9-蒽羧酸第三丁酯、9-蒽羧
酸第三戊酯、9-蒽羧酸第三甲氧基甲酯、9-蒽羧酸第三乙
氧基乙酯、9-蒽羧酸 2-第三（四氫吡喃）酯、9-蒽羧酸 2-
第三（四氫呋喃）酯等。

上述紫外線吸收劑之添加量係依光阻材料種類而不同
，可添加或不添加，添加時，對於基底樹脂 100 質量份時
，添加 0~10 質量份，理想為 0.5~10 質量份，更理想為
1~5 質量份。

使用本發明之光阻材料形成圖型時，可使用公知的微
影技術，例如以旋轉塗佈、滾筒塗佈、流動塗佈、浸漬塗
佈、噴霧塗佈、刮刀塗佈等適當塗佈方法，在製造積體電
路用之基板（Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、
SOG、有機防反射膜等）上，塗佈形成塗佈膜厚成爲
0.1~2.0 μm，在加熱板上以 60~150℃，預烘烤 1~10 分鐘
，理想為 80~140℃下預烘烤 1~5 分鐘。接著選自紫外線、
遠紫外線、電子線、X 射線、準分子雷射、γ 線、同步輻
射線等之光源，理想為 300nm 以下之曝光波長下，將目的
之圖型通過所定光罩進行曝光。

其中較佳之光源爲準分子雷射，特別是 KrF 準分子雷
射及 245~255nm 之遠紫外線、ArF 準分子雷射。曝光量

(65)

爲 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，理想爲 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在加熱板上，以 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 曝光後烘烤 $1\sim 5$ 分鐘，理想爲 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 曝光後烘烤 $1\sim 3$ 分鐘 (PEB)。

使用 $0.1\sim 5$ 質量%，理想爲 $2\sim 3$ 質量%四甲基氫氧化銨 (TMAH) 等鹼性水溶液之顯像液，以浸漬法、攪拌法 (puddle)、噴霧法 (spray) 等一般方法顯像 $0.1\sim 3$ 分鐘，理想爲 $0.5\sim 2$ 分鐘，然後在基板上形成目的之圖型。

本發明之化學增幅光阻材料最適合於以高能量線，如 $254\sim 193\text{nm}$ 之遠紫外線、 157nm 之真空紫外線、電子線、X 射線、準分子雷射、 γ 線、同步輻射線形成精細圖案。又，在上述範圍的上限及下限之外時，有時無法獲得目的之圖型。

本發明中，較佳爲使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射，在晶圓與投影透鏡之間插入水、甘油、乙二醇等之液體的液浸微影法。

【實施方式】

〔實施例〕

以合成例及實施例具體說明本發明，但是本發明不受下述實施例所限定。

〔合成例 1〕三苯銻氯化物之合成

將二苯基亞砷 40g (0.2 莫耳) 溶解於二氯甲烷 400g 中，在冰冷下攪拌。以不超過 20°C 之溫度下滴加三甲基甲

(66)

矽烷基氫 65g (0.6 莫耳) , 再以此溫度熟成 30 分鐘。接著以不超過 20°C 的溫度下滴加由金屬鎂 14.6g (0.6 莫耳) 、氯苯 67.5g (0.6 莫耳) 、四氫呋喃 (THF) 168g 另外調製之 Grignard 試劑。反應熟成 1 小時後 , 以不超過 20°C 的溫度下添加水 50g , 反應停止 , 再添加水 150g 、 12N 鹽酸 10g 及二乙醚 200g 。

分開取得水層 , 以二乙醚 100g 洗淨 , 得到三苯銻氫化物水溶液。此水溶液不進行單離操作 , 直接以水溶液狀態用於其後之反應。

[合成例 2] 4-第三丁基苯基二苯基銻溴化物之合成

除了使用 4-第三丁基溴苯取代合成例 1 之氯苯 , 增加萃取時之水量外 , 其餘與合成例 1 相同得到目的物。

[合成例 3] 4-第三丁氧基苯基二苯基銻氫化物之合成

除了使用 4-第三丁氧基氯苯取代合成例 1 之氯苯 , 溶劑使用含有三乙胺 5 質量 % 之二氯甲烷溶劑 , 增加萃取時之水量外 , 其餘與合成例 1 相同得到目的物。

[合成例 4] 三 (4-甲基苯基) 基銻氫化物之合成

除了使用雙 (4-甲基苯基) 亞砷取代合成例 1 之二苯基亞砷 , 使用 4-氯甲苯取代合成例 1 之氯苯 , 增加萃取時之水量外 , 其餘與合成例 1 相同得到目的物。

(67)

〔合成例 5〕三(4-第三丁基苯基)鎊溴化物之合成

除了使用雙(4-第三丁基苯基)亞砷取代合成例 1 之二苯基亞砷，使用 4-第三丁基溴苯取代合成例 1 之氯苯，增加萃取時之水量外，其餘與合成例 1 相同得到目的物。

〔合成例 6〕雙(4-第三丁基苯基)碘鎊硫酸氫鹽之合成

將第三丁基苯 84g (0.5 莫耳)、碘酸鉀 53g (0.25 莫耳)、乙酸酐 50g 之混合物，在冰冷下攪拌，以不超過 30°C 的溫度下滴加乙酸酐 35g 與濃硫酸 95g 之混合物。接著室溫下熟成 3 小時，再度冰冷後，滴加水 250g，反應停止。此反應液使用二氯甲烷 400g 萃取，有機層中添加亞硫酸氫鈉 6g 進行脫色。此有機層使用水 250g 洗淨，此操作重複三次。將洗淨後之有機層以減壓濃縮得到目的之粗生成物。此粗生成物不再進行純化，直接用於其後之反應。

〔合成例 7〕苯醯甲基四氫噻吩鎊溴化物之合成

將苯醯甲基溴化物 88.2g (0.44 莫耳)、四氫噻吩 39.1g (0.44 莫耳) 溶解於硝基甲烷 220g 中，室溫下攪拌 4 小時。反應液中添加水 800g 與二乙醚 400，分開取得分離之水層，得到目的之苯醯甲基四氫噻吩鎊溴化物水溶液。

〔合成例 8〕二甲基苯基鎊硫酸鹽之合成

(68)

將茴香硫醚 6.2g (0.05 莫耳) 與二甲基硫酸 6.9g (0.055 莫耳) 在室溫下攪拌 12 小時。反應液中添加水 100g 與二乙醚 50ml，分開取得水層，得到目的之二甲基苯基銻硫酸鹽水溶液。

[合成例 9] 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉之合成

將常法合成之 1,1,3,3,3-2-五氟丙烷-2-基苯甲酸鹽 10.0g 分散於水 72g 中，添加亞硫酸氫鈉 12.0g 與過氧化苯醯 1.24g，在 85℃ 下反應 65 小時。將反應液放置冷卻後，添加甲苯進行分液操作，分開取得之水層中添加飽和氯化鈉水溶液，將析出之白色結晶進行過濾。此結晶以少量飽和氯化鈉水溶液洗淨後，減壓乾燥得到目的之 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉 [白色結晶 5.85g (收率 43%)]。

[合成例 10] 三苯基銻-2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鹽之合成

將相當合成例 1 之三苯基銻氯化物水溶液 0.011 莫耳之水溶液與合成例 9 合成之 2-苯甲醯氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷-1-磺酸鈉 3.6g (0.01 莫耳) 在二氯甲烷 50g 中攪拌。分開取得有機層，此有機層以水 50g 洗淨 3 次。將有機層濃縮，殘渣中添加二乙醚 25g 使之結晶。將結晶過濾、乾燥得到目的物 [白色結晶 4.5g (收率 75%)]。

(69)

[合成例 11] 三苯基銻 -2-羥基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽之合成 (PAG 1)

將合成例 10 之三苯基銻 -2-苯甲醯氧基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽 34.4g 溶解於甲醇 72g 中，在冰冷下攪拌。以不超過 10°C 之溫度下滴加 5% 氫氧化鈉水溶液 54.0g。以此溫度熟成 4 小時。接著以不超過 10°C 的溫度下滴加 12N 鹽酸 6.8g，反應停止，減壓除去甲醇。添加二氯甲烷 270g，有機層以水 40g 洗淨 3 次後，將有機層濃縮，殘渣中添加二乙醚 60g 使之結晶。將結晶過濾、乾燥得到目的物 [白色結晶 24.3g (收率 85%)]。

以下揭示所得之目的物之光譜數據。核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$ (300MHz DMSO- d_6)、 $^{19}\text{F-NMR}$ (282MHz DMSO- d_6 (位移標準 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$))) 如圖 1 及圖 2 所示。

紅外線吸收 (IR (KBr) ; cm^{-1})

3278, 3064, 1722, 1479, 1448, 1367, 1261, 1234, 1211, 1172, 1124, 1106, 1070, 987, 823, 755, 746, 684, 644, 503

飛行時間型質量分析 (TOFMS ; MALDI)

POSITIVE $\text{M}^+ 263$ ((C_6H_5) $_3\text{S}^+$ 相當)

NEGATIVE $\text{M}^- 229$ ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 相當)

[合成例 12 ~ 18]

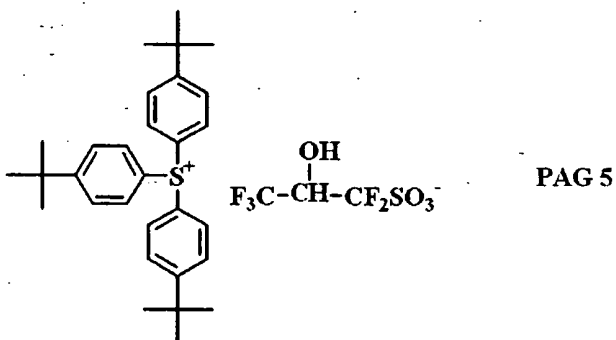
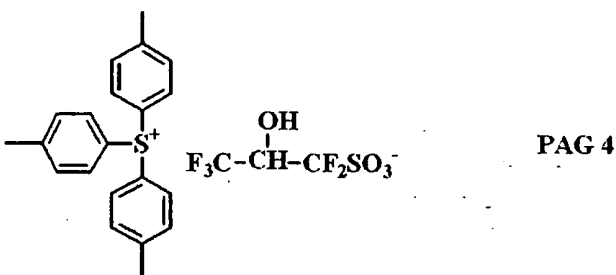
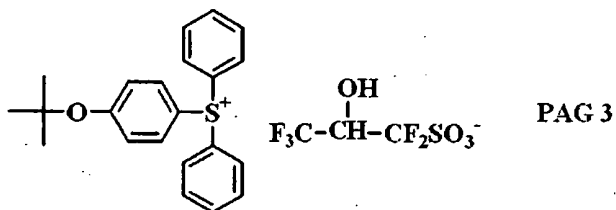
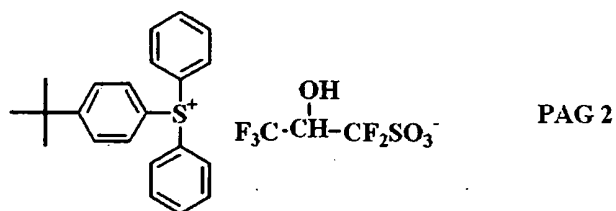
除了使用合成例 2 ~ 8 所調製之銻鹽外，與合成例 10

(70)

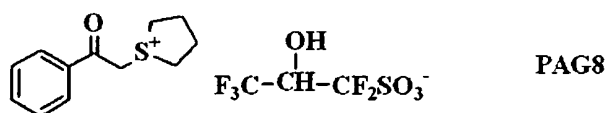
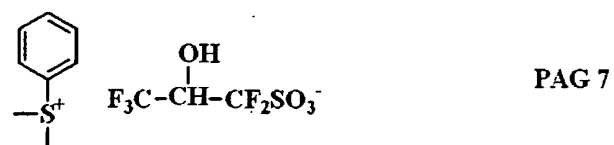
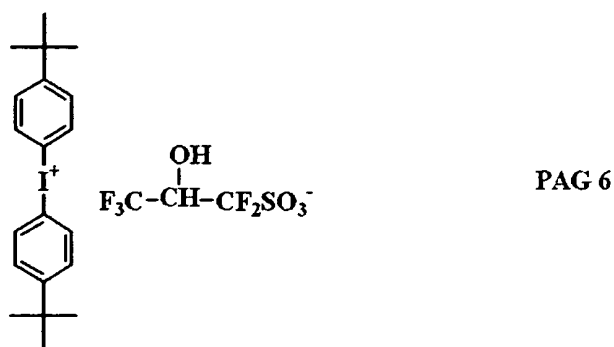
及合成例 11 相同合成目的物。這些鎩鹽 (PAG2~PAG8) 如下所示。

PAG2 之核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$ (300MHz DMSO- d_6)、 $^{19}\text{F-NMR}$ (282MHz DMSO- d_6 (位移標準 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$))) 如圖 3 及圖 4 所示。

〔化 22〕



(71)



[合成例 19] 2-羥基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽之合成
(Anion 1)

將合成例 9 之 2-苯甲醯氧基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鈉 14.6g 溶解於水 43g 中，在冰冷下攪拌。以不超過 10℃ 之溫度下滴加 26% 氫氧化鈉水溶液 7.4g。以此溫度熟成 1 小時，室溫下熟成 1 小時後，以甲苯洗淨分開取得水層，得到目的之 2-羥基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽水溶液。不再進行單離操作，直接以水溶液的狀態使用核磁共振光譜、飛行時間型質量分析目的物之生成。

以下揭示所得之目的物之光譜數據。核磁共振光譜 ($^{19}\text{F-NMR}$ (282MHz D_2O (位移標準 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$))) 如圖 5 所示。

飛行時間型質量分析 (TOFMS ; MALDI)

NEGATIVE M-229 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 相當)

(72)

[參考例 1] 三苯基銻 2-乙醯氧基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽之合成 (PAG 9)

將合成例 11 之三苯基銻 -2-羥基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽 3.0g 與吡啶 0.7g 溶解於二氯甲烷 28g 中，冰冷下攪拌。添加乙酸酐 0.8g 後，添加三乙胺 0.7g、4- (N,N-二甲基胺基) 吡啶 0.04g，攪拌 4 小時，以水 20g 使反應停止。分開取得有機層，以水 20g 洗淨有機層 3 次後，將有機層濃縮，得到三苯基銻 2-乙醯氧基 -1,1,3,3,3-五氟丙烷 -1-磺酸鹽 [無色油狀物 2.2g (收率 70%)] 。

以下揭示所得之目的物之光譜數據。核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$ (300MHz DMSO- d_6 、 $^{19}\text{F-NMR}$ (282MHz DMSO- d_6 (位移標準 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$))) 如圖 6 及圖 7 所示。

紅外線吸收光譜 (IR (KBr) ; cm^{-1})

3089 , 3064 , 2971 , 1779 , 1581 , 1477 , 1448 , 1373 ,
1322 , 1253 , 1213 , 1186 , 1164 , 1116 , 1091 , 1072 ,
995 , 919 , 750 , 684 , 642

(實施例 1~16 及比較例 1~3)

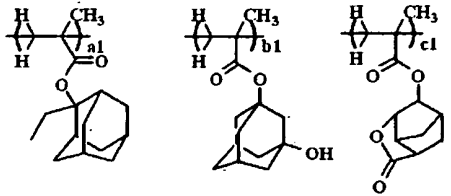
光阻之解像性評價

使用上述合成例所示之光酸產生劑及下述式所示之聚合物 (Polymer 1~8) 作為基底樹脂使用，將下述式表示之溶解促進劑 DRR1、溶解阻止劑 DRI 1、鹼性化合物依表 1、2 所示之組成溶解於含有 FC-430 (住友 3M ((股

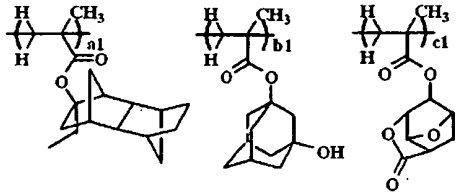
(73)

公司製) 0.01 質量% 的溶劑中，調製光阻材料，再將光阻材料以 $0.2\mu\text{m}$ 鐵氟龍 (註冊商標) 製過濾器過濾，分別調製光阻液。

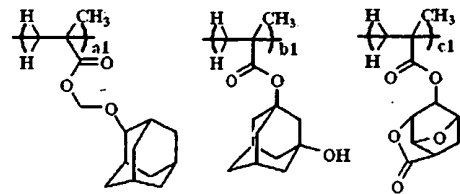
〔化 23〕



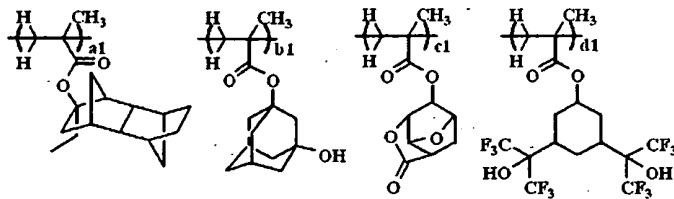
(Polymer 1)
(a₁=0.35, b₁=0.20, d₁=0.45, Mw=9,200)



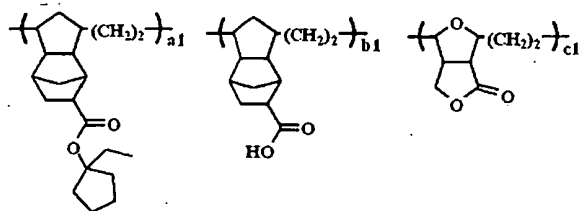
(Polymer 2)
(a₁=0.30, b₁=0.25, c₁=0.45 Mw=8,300)



(Polymer 3)
(a₁=0.25, b₁=0.30, c₁=0.45 Mw=9,100)



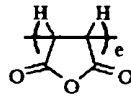
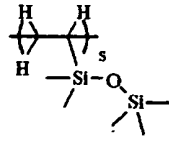
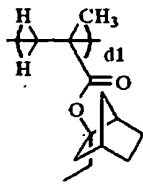
(Polymer 4)
(a₁=0.25, b₁=0.25, c₁=0.40, d₁=0.10 Mw=7,600)



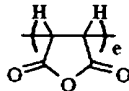
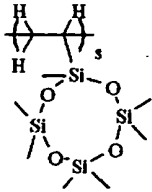
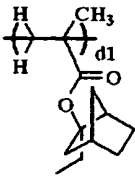
(Polymer 5)
(a₁=0.35, b₁=0.15, c₁=0.50 Mw=8,100)

(74)

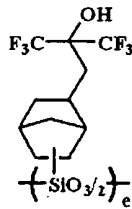
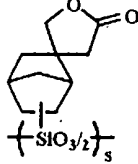
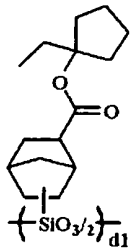
〔化 24〕



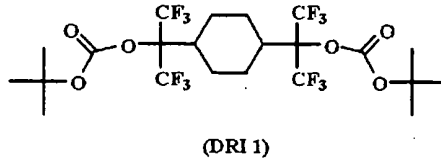
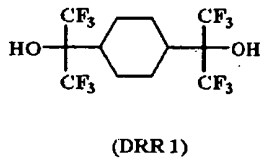
(Polymer 6)
(d1=0.40, s=0.20, e=0.40 Mw=10,200)



(Polymer 7)
(d1=0.45, s=0.10, e=0.45 Mw=12,200)



(Polymer 8)
(d1=0.45, s=0.10, e=0.45 Mw=12,200)



以旋轉塗佈器將光阻溶液塗佈於矽基板上塗佈有防反射膜溶液（日產化學公司製 ARC-29A），並經 200℃ 烘烤 60 秒所製作之防反射膜（膜厚 78nm）的基板上，使用加熱板以 120℃ 烘烤 60 秒，製作 200nm 膜厚的光阻膜。使用 ArF 準分子雷射微步進機（Nikon（股）公司，S305B，NA=0.68，2/3 輪帶照明，Cr 光罩）對該光阻膜進行曝光，再以 110℃ 烘烤 90 秒（PEB）後，使用 2.38 質量%之四甲基氫氧化銨水溶液顯像 60 秒。

光阻評價係將 0.12 μm 群之線與間隙（line&space）以 1:1 解像之曝光量作為最佳曝光量（Eop、 mJ/cm^2 ），並

(75)

對此曝光量下分離之線與間隙之最小線寬 (μm) 作為評價光阻之解像度。解像之光阻圖型之形狀使用掃描型電子顯微鏡觀察光阻剖面。各光阻之組成及評價結果如表 1、2 所示。

表 1、2 中，溶劑及鹼性化合物、比較例用之光酸產生劑如下述。

溶劑 A：丙二醇單甲醚乙酸酯

溶劑 B：環己酮

鹼性化合物 A：三正辛胺

鹼性化合物 B：三乙醇胺

鹼性化合物 C：三甲氧基甲氧基乙胺

鹼性化合物 D：三(2-乙醯氧基乙基)胺

TPS-NfO：三苯基銻全氟-1-丁烷磺酸鹽

TPS-PFOS：三苯基銻全氟-1-辛烷磺酸鹽

(76)

〔表 1〕

組成 (質量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
Polymer 1	80								80	
Polymer 2		80								80
Polymer 3			80							
Polymer 4				80						
Polymer 5					80					
Polymer 6						80				
Polymer 7							80			
Polymer 8								80		
PAG 1	4	4	4	4	4	4	4	4		
PAG 2									5	
PAG 3										5
PAG 4										
PAG 5										
PAG 6										
TPS-NfO										
TPS-PFOS										
鹼性化合物 A	0.5	0.5	0.5	0.5						
鹼性化合物 B					0.5	0.5	0.5			
鹼性化合物 C								0.5	0.5	0.5
鹼性化合物 D										
溶解促進劑 DRR1										
溶解阻止劑 DRI1										
溶劑 A	800	800	800	800		800	800	800	800	800
溶劑 B					800					
評價項目										
感度(mJ/cm ²)	23	22	23	24	25	22	22	21	32	34
解像度(μm)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12

(77)

〔表 2〕

組成 (質量份)	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Polymer 1	40						80		
Polymer 2		40	40	60		80		80	40
Polymer 3		40							40
Polymer 4			40		80				
Polymer 5	40			20					
Polymer 6									
Polymer 7									
Polymer 8									
PAG 1					4				
PAG 2						4			
PAG 3	5								
PAG 4			6						
PAG 5				6					
PAG 6		6							
TPS-NfO					1		4		2
TPS-PFOS						1		4	3
鹼性化合物 A							0.5	0.5	0.5
鹼性化合物 B									
鹼性化合物 C				0.5	0.5	0.5			
鹼性化合物 D	0.5	0.5	0.5						
溶解促進劑 DRR1					10				
溶解阻止劑 DRI1						10			
溶劑 A	600	800	800	800	800	800	800	800	800
溶劑 B	200								
評價項目									
感度(mJ/cm ²)	35	37	38	42	24	33	26	30	28
解像度(μm)	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11

(78)

其次使用實施例 1、4、9 及比較例 1 之光阻，進行模擬液浸曝光。具體而言，係與上述相同步驟形成 125nm 之光阻膜，使用 ArF 準分子雷射微步進機（Nikon（股）公司製，S307E，NA=0.85，dipole）進行曝光。曝光隨後，將晶圓全面盛裝純水，將光阻曝光面浸漬於純水中 60 秒（puddle）。利用晶圓旋轉甩去純水後，以進行一般 PEB 步驟，接著顯像。顯像後所形成之圖型中之缺陷數使用缺陷檢查裝置 WINWIN50-1200L（東京精密公司製）檢查，依下式得到缺陷密度。

缺陷密度（個/cm²）=被檢出之總缺陷數/檢查面積

形成之圖型：80nm/間距 160nm 線間隙之重覆圖型

缺陷檢查條件：光源 UV，檢查圖像尺寸 0.125μ m，cell 對 cell 之模式

使用掃描型電子顯微鏡觀察光阻剖面之圖型形狀。結果如表 3 所示。

[表 3]

	圖型形狀	缺陷密度(個/cm ²)
實施例 1	矩形	0.05 以下
實施例 4	矩形	0.05 以下
實施例 9	矩形	0.05 以下
比較例 1	明顯凸頭	10

由表 1~3 的結果得知本發明之光阻材料為高感度及高解像度，相較於以往製品而言，即使對於水之長時間清洗也無形狀變化及缺陷產生，可完全適用於液浸曝光。如

(79)

參考例 1 所示，本發明之一般式 (1) 表示產生之磺酸為特徵之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑可將分子內所具有之羥基轉換成更高鬆密度之官能基，也非常適合作為合成中間體使用。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕表示合成例 11 之 PAG 1 之 $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

〔圖 2〕表示合成例 11 之 PAG 1 之 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

〔圖 3〕表示合成例 12 之 PAG 2 之 $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

〔圖 4〕表示合成例 12 之 PAG 2 之 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

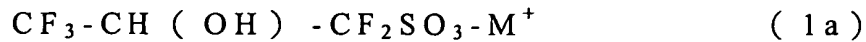
〔圖 5〕表示合成例 19 之 Anion 1 之 $^{19}\text{F-NMR/D}_2\text{O}$ 的圖。

〔圖 6〕表示參考例 1 之 PAG 9 之 $^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

〔圖 7〕表示參考例 1 之 PAG 9 之 $^{19}\text{F-NMR/DMSO-d}_6$ 的圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：新穎磺酸鹽及其衍生物、光產生劑及
使用其之光阻材料以及圖型之形成方法
本發明係一種磺酸鹽，其係以下述一般式 (1a) 表示



(式中 M^+ 表示鋰離子、鈉離子、鉀離子、銨離子或四甲基銨離子)。

依據本發明時，因分子內具有極性基之羥基，因此藉由氫鍵等可適度抑制酸擴散，這些產生磺酸之光酸產生劑可使用於裝置製作步驟之塗佈、曝光前燒結、曝光、曝光後燒結、顯像步驟。ArF 液浸曝光時，不易受晶圓上殘留之水的影響，可抑制缺陷。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Novel sulfonate salts and derivatives, photoacid generators, resist compositions, and patterning process

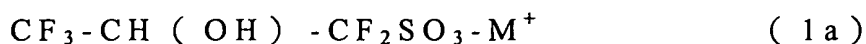
Sulfonate salts have the formula: $\text{CF}_3\text{-CH(OH)-CF}_2\text{SO}_3\text{M}^+$ wherein M^+ is a Li, Na, K, ammonium or tetramethylammonium ion. Because of inclusion within the molecule of a hydroxyl group which is a polar group, the sulfonic acids are effective for restraining the length of acid diffusion through hydrogen bond or the like. The photoacid generators that generate these sulfonic acids perform well during the device fabrication process including coating, pre-baking, exposure, post-exposure baking, and developing steps. The photoacid generators are little affected by water left on the wafer during the ArF immersion lithography.

公告本

(1)

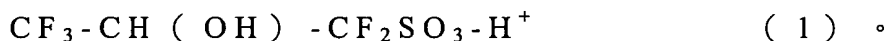
十、申請專利範圍

1. 一種磺酸鹽，其特徵係以下述一般式（1a）表示

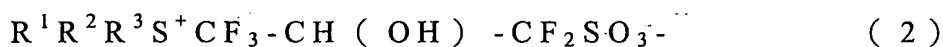


（式中， M^+ 為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銨離子或四甲基銨離子）。

2. 一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，其特徵係感應紫外線、遠紫外線、電子射線、X射線、準分子雷射、 γ 射線或同步加速輻射線照射之高能量線，且產生下述一般式（1）表示之磺酸，



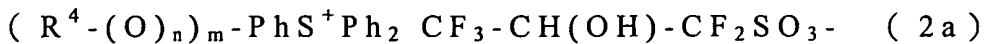
3. 一種銻鹽，其特徵係以下述一般式（2）表示，



（式中， R^1 、 R^2 及 R^3 為彼此獨立表示取代或非取代之碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基及氧代烷基、或取代或非取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基氧代烷基，或 R^1 、 R^2 及 R^3 中任2個以上彼此鍵結，可與式中之硫原子共同形成環）。

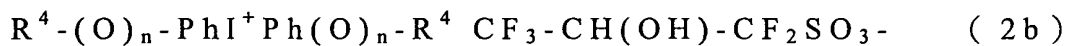
4. 一種銻鹽，其特徵係以下述一般式（2a）表示，

(2)



(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基、或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基，Ph 表示苯基，m 表示 1~5；n 表示 0 或 1)。

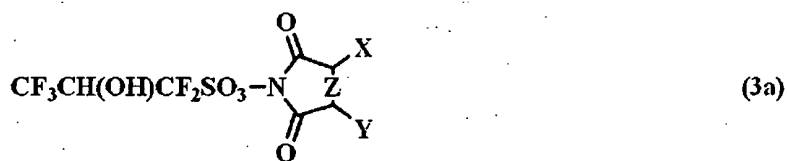
5. 一種碘鎊鹽，其特徵係以下述一般式 (2b) 表示



(式中， R^4 為取代或非取代之碳數 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或烯基、或取代或非取代之碳數 6~14 之芳基，Ph 表示苯基，n 表示 0 或 1)。

6. 一種 N-磺醯氧基醯亞胺化合物，其特徵係以下述一般式 (3a) 表示，

[化 1]



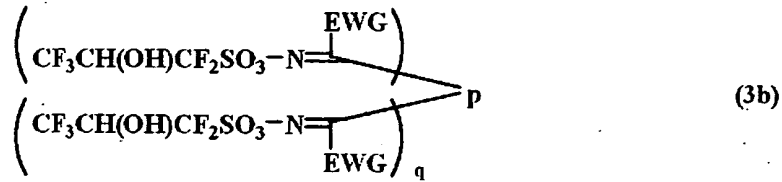
(式中，X、Y 係彼此獨立表示氫原子或取代或非取代之碳數 1~6 之烷基、或 X 及 Y 彼此鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成飽和或不飽和之碳數 6~12 的環，Z 係表示單鍵、雙鍵、伸甲基或氧原子)。

7. 一種肱磺酸酯化合物，其特徵係以下述一般式 (

(3)

3b) 表示，

〔化 2〕



(式中，q 表示 0 或 1，但是 q 為 0 時，p 表示單鍵、取代或非取代之碳數 1~20 之烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之芳基，q 為 1 時，p 表示取代或非取代之碳數 1~20 之伸烷基、或取代或非取代之碳數 6~15 之伸芳基，EWG 為氰基、三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、5H-全氟戊基、6H-全氟己基、硝基或甲基，q 為 1 時，彼此之 EWG 相互鍵結，可與其鍵結之碳原子共同形成碳數 6 的環)。

8. 一種光阻材料，其係由含有基底樹脂、酸產生劑及溶劑所構成之光阻材料，其特徵為該酸產生劑為產生申請專利範圍第 2 項之一般式 (1) 表示之磺酸的光酸產生劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為選自聚(甲基)丙烯酸及其衍生物、環烯烴衍生物-馬來酸酐交互聚合物、環烯烴衍生物與馬來酸酐與聚丙烯酸或其衍生物之 3 或 4 元以上的共聚物、環烯烴衍生物- α -三氟甲基丙烯酸共聚物、聚降冰片烯、開環複分解聚合物及開環複分解聚合物氫化物之一種或兩種以上的高分子聚合物。

(4)

10. 如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為含有矽原子之高分子結構體。

11. 如申請專利範圍第 8 項之光阻材料，其中基底樹脂為含有氟原子之高分子結構體。

12. 一種化學增幅正型光阻材料，其特徵係含有：申請專利範圍第 9、10 或 11 項之基底樹脂、產生申請專利範圍第 2 項之一般式 (1) 表示之磺酸的光酸產生劑及溶劑，該基底樹脂為不溶或難溶於顯像液，藉由酸成為可溶於顯像液。

13. 如申請專利範圍第 12 項之化學增幅正型光阻材料，其係再添加鹼性化合物所成。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之化學增幅正型光阻材料，其係尚含有溶解阻止劑。

15. 一種圖型之形成方法，其特徵係包含：

將申請專利範圍第 8~14 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上的步驟；加熱處理後，介由光罩以波長 300nm 以下之高能量線進行曝光的步驟；必要時，於熱處理後，使用顯像液進行顯像的步驟。

16. 如申請專利範圍第 15 項之圖型之形成方法，其係使用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射，在塗佈光阻材料之基板與投影透鏡之間插入水、甘油、乙二醇等液體的液浸微影法。

公告本

圖 1

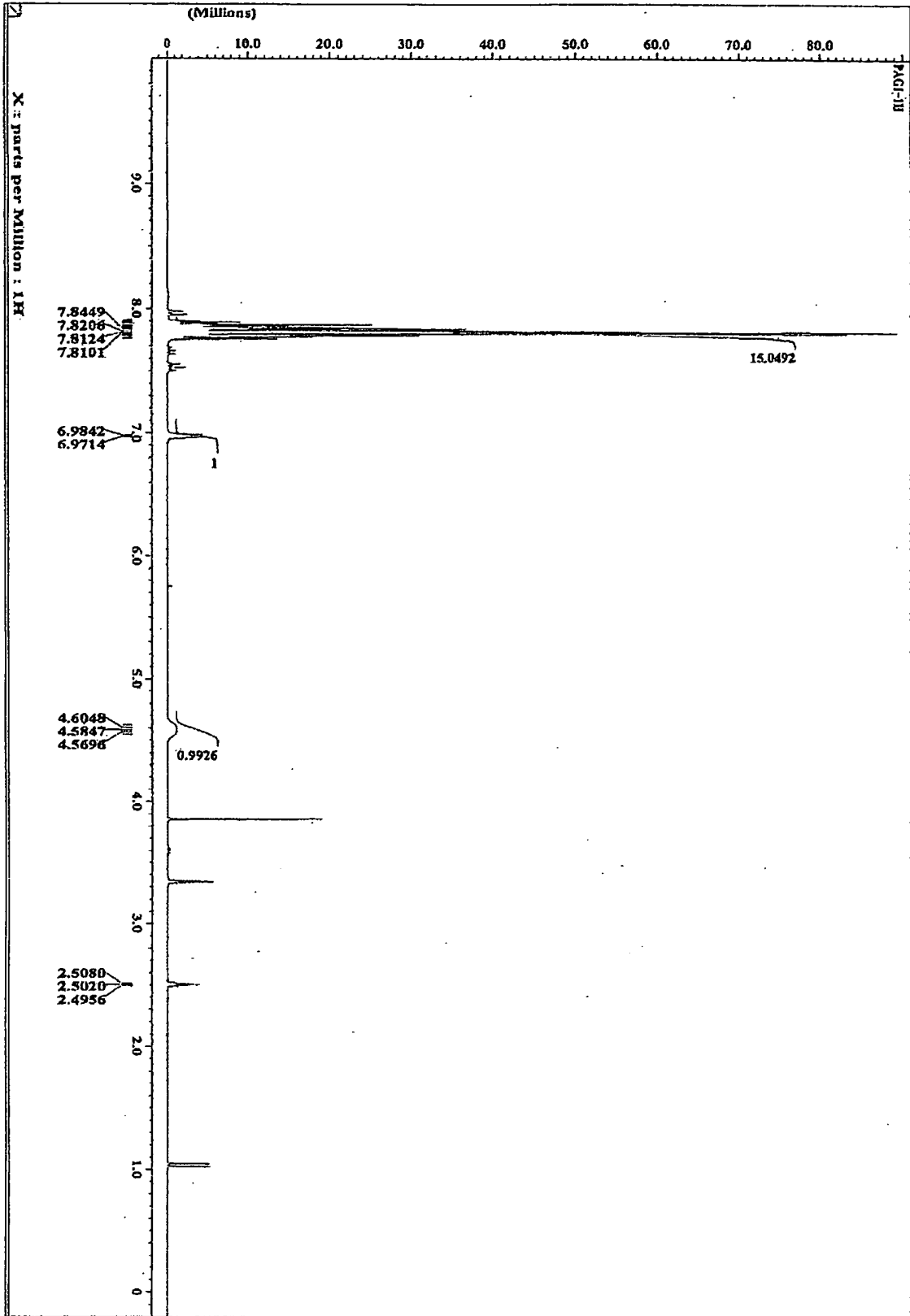


圖2

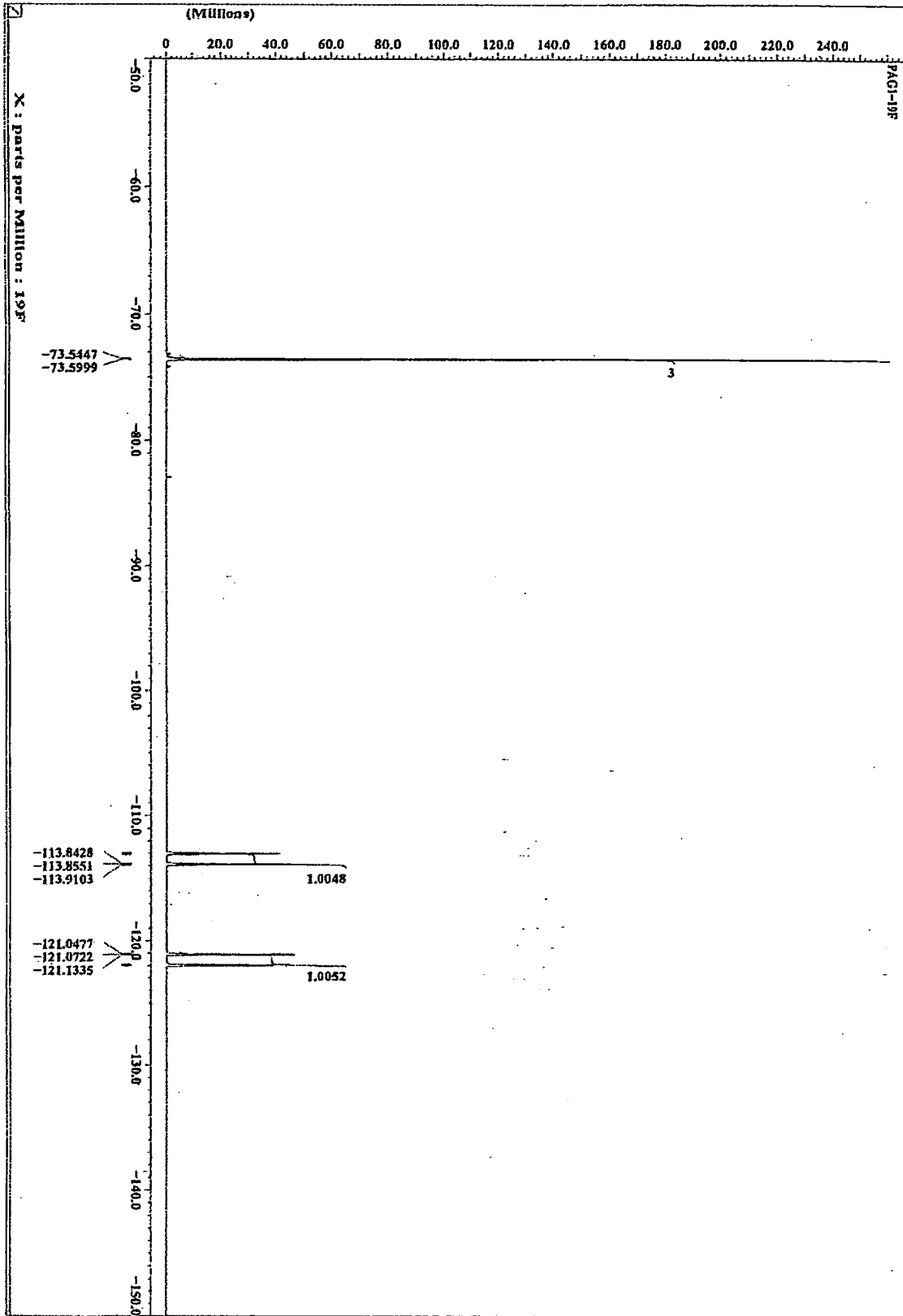


圖 3

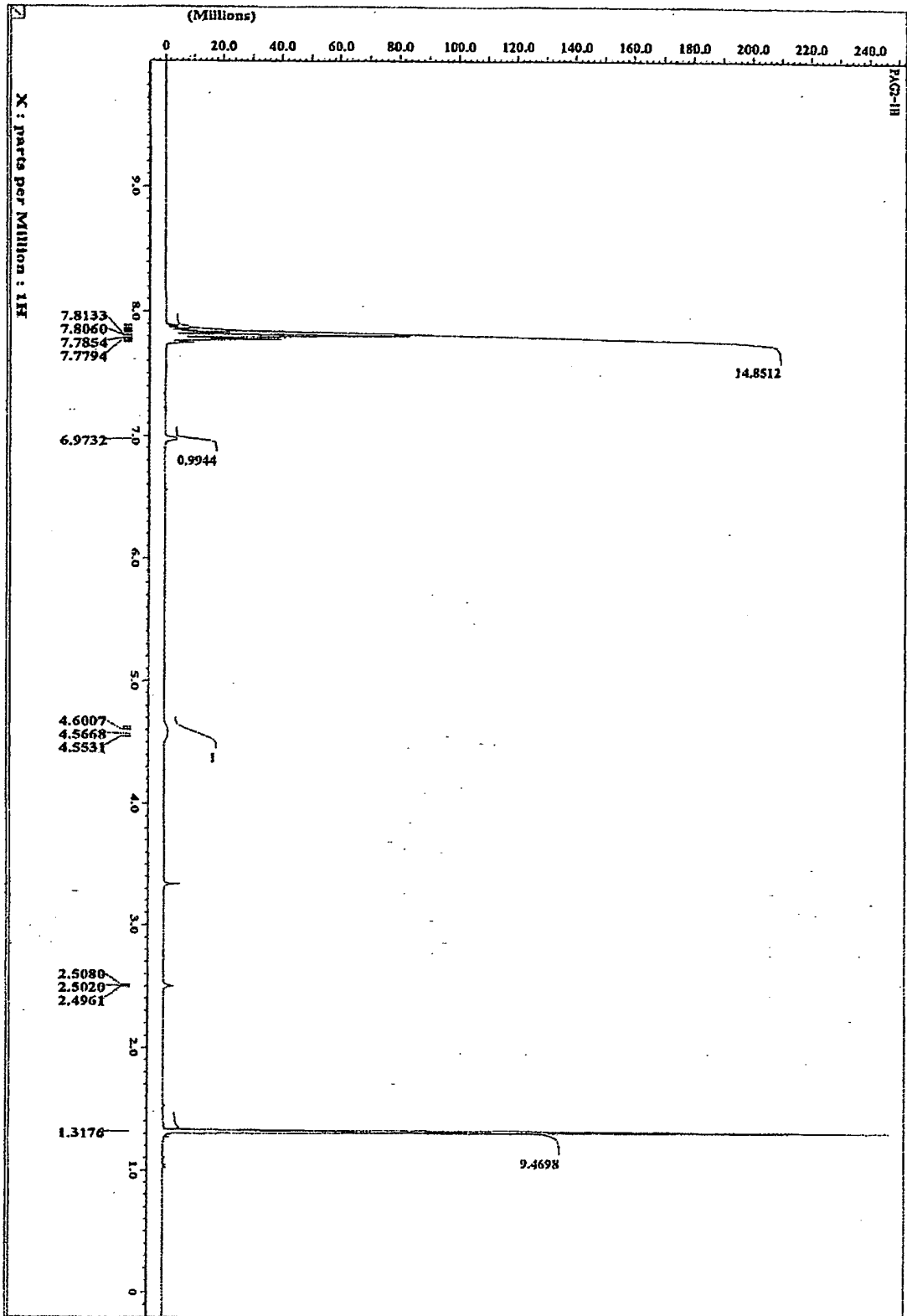


圖 4

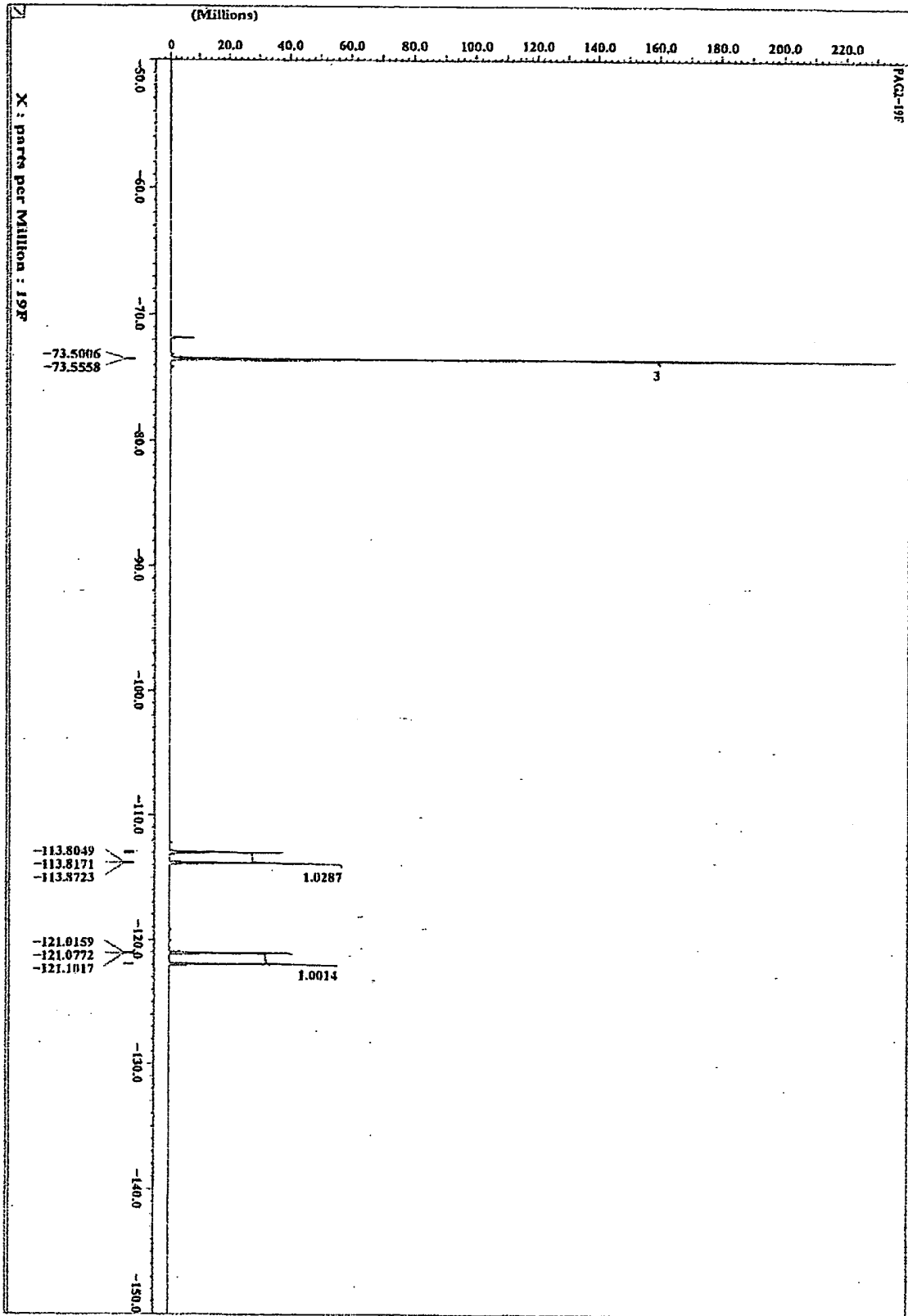


圖5

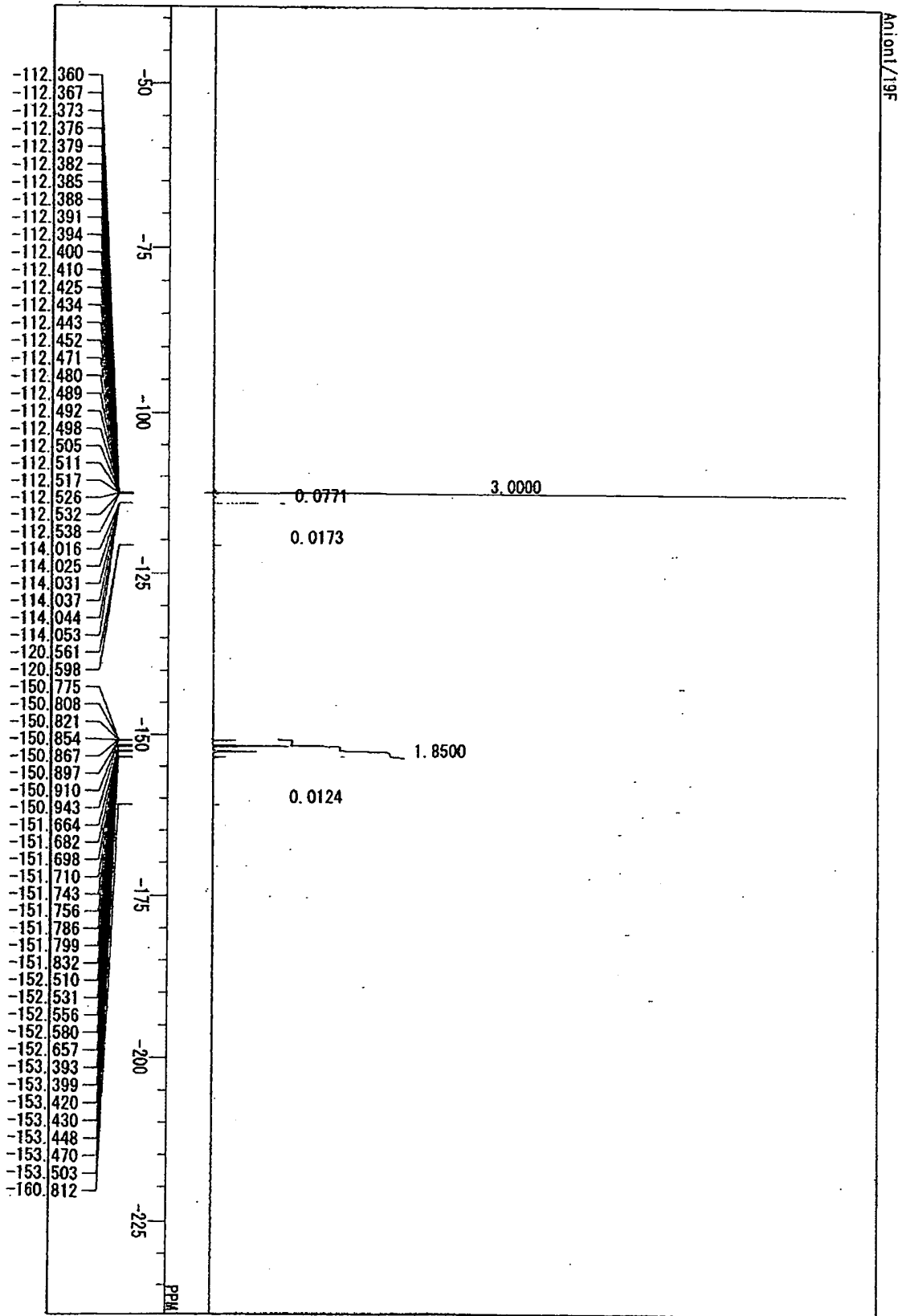


圖6

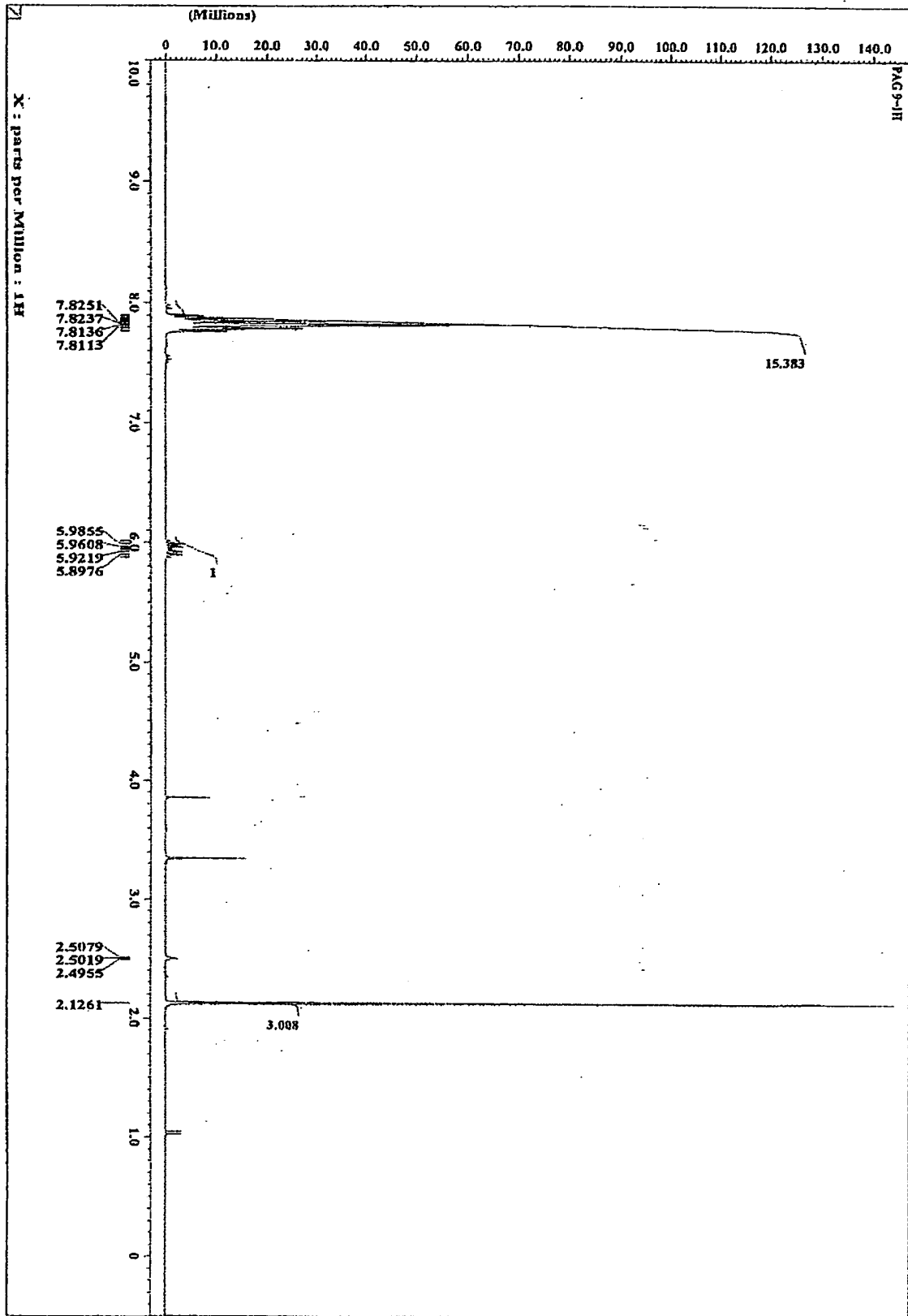
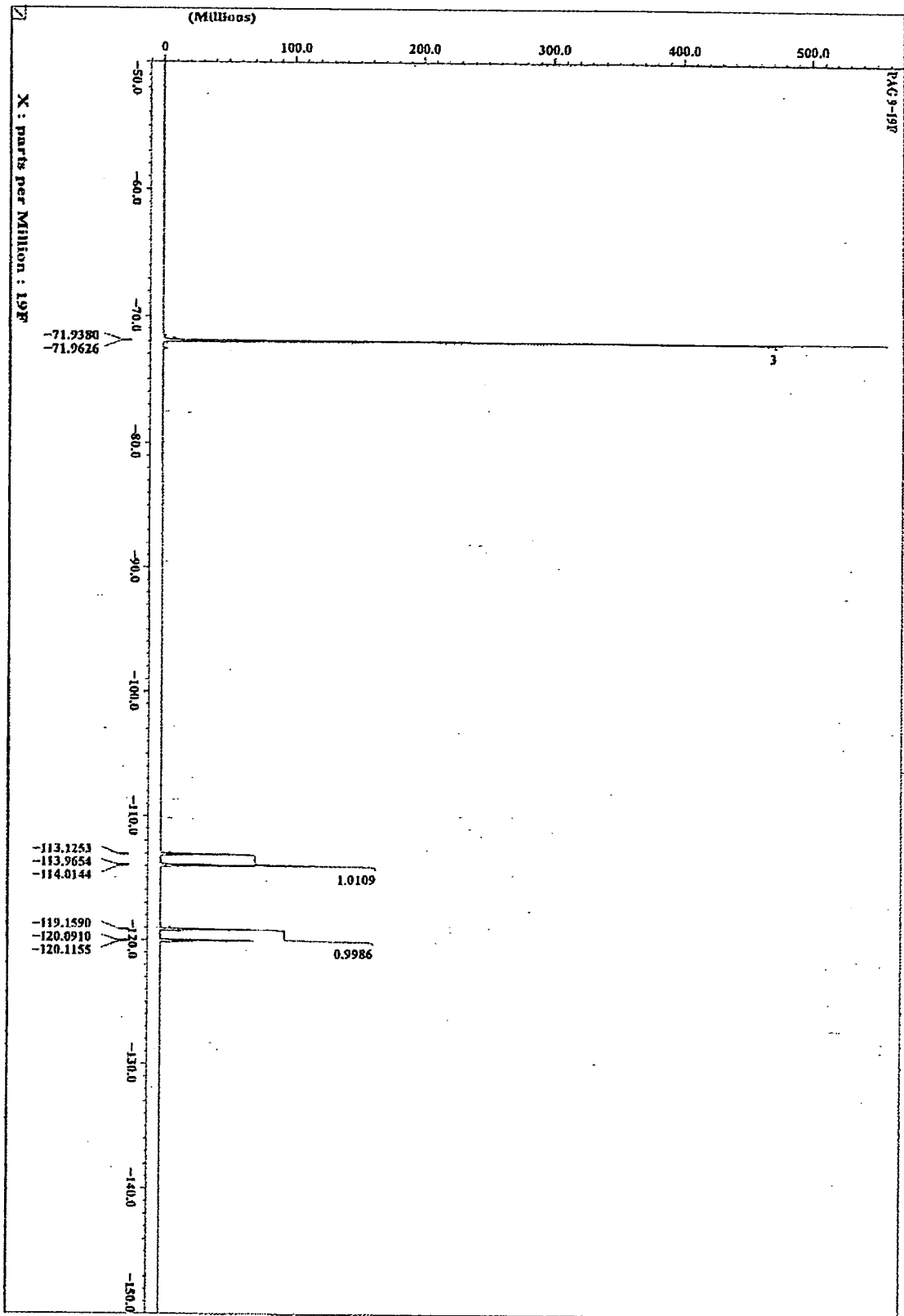


圖 7



七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無