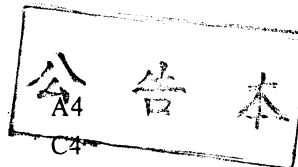


申請日期	86.4.24.
案 號	86105379
類 別	G03F 7/038



482943

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	正作用感光組合物
	英 文	POSITIVE WORKING PHOTSENSITIVE COMPOSITION
二、發明 人	姓 名	1.兒玉 邦彦 2.青合 利明 3.上西 一也
	國 籍	均日本
住、居所	住、居所	1.日本國靜岡縣榛原郡吉田町穿川尻4000番地 富士寫真菲林股份有限公司 2.日本國靜岡縣榛原郡吉田町穿川尻4000番地 富士寫真菲林股份有限公司 3.日本國靜岡縣榛原郡吉田町穿川尻4000番地 富士寫真菲林股份有限公司
	代 表 人 姓 名	宗雪 雅幸
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商富士寫真菲林股份有限公司
	國 籍	日本
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	日本國神奈川縣南足柄市中沼210番地

訂

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	<input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1996.4.25.	Hei. 8-105635	✓
日本	1996.7.1.	Hei. 8-171327	✓
日本	1997.4.18.	Hei. 9-101924	✓

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術範圍

本發明係關於正作用感光組合物，其係用於石印印刷板或半導體裝置諸如IC(積體電路板)之製造方法，以生產液晶、熱位差或類似物之基材，或用於其他光製作方法。

發明背景

一般上已使用此類型之組合物，其包含一種鹼-溶性樹脂與一種二疊氮化萘醌化合物作為感光材料，作為正光刻膠組合物。例如，美國專利3,666,473、4,115,128及4,173,470揭示酚醛型酚樹脂與二疊氮化萘醌取代化合物之組配作為上述類型之組合物，及L. F. Thompson在Introduction to Microlithography, No. 2, 19, pp. 112-121 (ACS出版公司)中描述自甲酚與甲醛製備之酚醛樹脂與三羥二苯甲酮-二疊氮化1,2-萘醌磺酸酯之組配作為最典型的組合物。

以上所述之正光刻膠基本上是由一種酚醛樹脂與一種二疊氮化醌化合物構成。在其中，酚醛樹脂之作用是對電漿蝕刻提供高度抵抗及二疊氮化萘醌化合物之功能是作為溶解抑制劑。此外，該二疊氮化萘醌於受光照射時有產生羧酸之特徵以喪失抑制溶解之能力，由是增加酚醛樹脂在鹼中之溶解度。

自上述之觀點，在此以前已開發為數甚多之正光刻膠組合物(其每一種包括一種酚醛樹脂與一種二疊氮化萘醌型感光物質)及付諸實用。對用於線之寬度在0.8-2 μ m之譜之微石印刷，這些組合物有令人滿意的結果。

在另一方面，積體電路之積集程度近年來越來越高，是

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

以在製造用於VLSI及類似物之半導體基材方面要求超微圖案之微印術有半微米或低於半微米之線路寬度。為達成其所需之解像，用於光印術之照射裝置之波長越來越短，及現時正在研究使用遠紫外線及液態分子雷射光束(XeCl, KrF, ArF)。

在使用一種習用光刻膠(包含一種酚醛樹脂與一種二疊氮化萘醌化合物)，藉光印術使用遠紫外線或激態分子雷射光束以形成圖案之案例中，由於酚醛樹脂與二疊氮化萘醌在遠紫外區域有強大吸收，光線難以到達光刻膠之較低部份，是以如此的光刻膠有低感光性及只能提供具楔形之圖案剖面。

作為解決上述問題之一種方法，可以使用美國專利4,491,628及歐洲專利0,249,139中所揭示之化學上擴展之光刻膠組合物。該化學上擴展之正光刻膠組合物是指此類型之圖案生成材料其受照射(諸如遠紫外線)時在受照射區域產生酸，以產生使用這些酸作為催化劑之反應，由是造成以有效照射之受照射區域與未受照射區域間在顯影劑中溶劑度之差異。由於此溶解度差異，可以形成圖案在以上述類型之材料塗覆之基材上。

作為化學上擴展之光刻膠組合物之例，可以列舉者是一種藉光解能產生一種酸之化合物(在此以後稱為光酸產生劑)與縮醛或一種O、N-縮醛化合物之組配(JP-A-48-89003，其中"JP-A"指未審查公告之日本專利申請)，一種光酸產生劑與一種原酸酯或醯胺縮醛化合物之組配(JP-A-51-

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

120714)，一種光酸產生劑與一種含縮醛或縮酮基團於其主鏈中之聚合物之組配(JP-A-53-133429)，一種光酸產生劑與一種烯醇醚化合物之組配(JP-A-55-12995)，一種光酸產生劑與一種N-醯基亞胺基碳酸化合物之組配(JP-A-55-126236)，一種光酸產生劑與一種含原酸酯在其主鏈中之聚合物之組配(JP-A-56-17345)，一種光酸產生劑與一種第三烷基酯化合物之組配(JP-A-60-3625)，一種光酸產生劑與一種矽烷基酯化合物之組配(JP-A-60-10247)及一種光酸產生劑與矽烷基醚化合物之組配(JP-A-60-37549及JP-A-60-121446)。這些組配原則上有高於1之量子產額，是以其展示高感光性。

作為類似以上之一種系統(其儲存於室溫是穩定性但在一種酸之存在下加熱時分解以獲得在鹼中之溶解性)之例，可以列舉之系統是描述於，例如，JP-A-59-45439，JP-A-60-3625，JP-A-62-229242，JP-A-63-27829，JP-A-63-36240，JP-A-63-250642，Polym. Eng. Sce.，卷23，1012頁(1983)；ACS. Sym.，卷242，11頁(1984)；Semiconductor World，11月份，91頁(1987)；Macromolecules，卷21，1475頁(1988)；及SPIE，卷920，42頁(1988)中；在其中藉曝光能產生酸之化合物是與第三或第二烷基(例如第三-丁基，2-環己烯基)酯或碳酸酯化合物組配。此類系統也有高感光性，及在深-UV區域中其吸收微弱(與二疊氮化萘醌/酚醛樹脂系統比較)。於是使用此類系統在縮短光源之波長方面也能有效。

上述之化學上擴展之正光刻膠組合物可以歸納為兩個主

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

要門類，是即一個三成分系統門類其包括一種鹼-可溶樹脂，一種藉受照射能產生一種酸之化合物(一種光酸產生劑)，及一種化合物其含酸-可分解基團及能抑制鹼-可溶樹脂之分解(一種分解抑制劑)，及一個兩成分系統門類其包括一種樹脂其含基團其藉與一種酸反應分解以成爲可溶於鹼中及一種光酸產生劑。

如此的化學擴展類型之二-或三-成分正光刻膠，於在一種酸之存在下(其是自一種光酸產生劑藉曝光產生)熱處理後，藉進行顯影形成光刻圖案。

關於用於上述之化學擴展類型之正光刻膠中之光酸產生劑，雖然已知者有N-肱磺酸酯，磺酸鄰-硝基苄酯，焦五倍子酸三甲烷磺酸酯等，描述於JP-A-59-45439及Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983)中之過氟路易士酸，諸如 PF_6^- ， AsF_6^- 及 SbF_6^- 之磺鎗或碘鎗鹽，由於其有高光解效率及卓越的成像能力，已用作代表性光酸產生劑。

然而，在使用此類光酸產生劑於半導體之光刻膠材料之案例中，受來自這些光酸產生劑之抗衡陰離子，磷，砷及銻之沾染成爲一項問題。

由於磺鎗及碘鎗化合物沒有此類沾染，使用其抗衡陰離子是諸如描述於JP-A-63-27829，JP-A-2-25850，JP-A-2-150848，JP-A-5-134414及JP-A-5-232705中之三氟甲烷磺酸之鹽。

然而，使用這些鹽產生一項問題，在於光刻圖案細劑及其輪廓在自曝光至熱處理期間隨著時間消逝變成有T形之

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

頂部。

作為解決上述問題之一種方法，在JP-A-5-242682描述使用一種含一種縮醛基團受保護之羥苯乙烯樹脂與一種特殊酸產生劑之感光組合物。此方法對控制T形頂部之形成有效，但對防止光刻圖案隨著自曝光至熱處理期間時間消逝而細削尚嫌不足。

此外，在JP-A-7-140666中描述使用一種含縮酮成分之酸-不穩定化合物與一種光酸產生劑之光刻膠組合物。此組合物也對防止T形頂部之形成有效應，但其對控制光刻圖案之削小未能產生充分效應。此外，該組合物在儲存穩定性方面有嚴重缺陷。

概要說明

因此，本發明之一個目的是解決習用技藝之上述問題及，更特定言之，提供一種正作用感光組合物其有高光解效率，及職是之故，有高感光性以確保形成極佳的光刻圖案。

本發明之另一目的，是提一種正作用感光組合物其自曝光至熱處理期間隨著時間消逝既不造成光刻圖案之削小也不在圖案輪廓之頂部形成T形，及具極佳儲存穩定性。

考慮上述之特徵，吾人進行廣泛深入之研究，經發現藉使用如以下所述之一種特殊的產生磺酸化合物，及一種有以下所示之特殊結構之樹脂於一種正化學擴展系統中，可以達到本發明之目的。

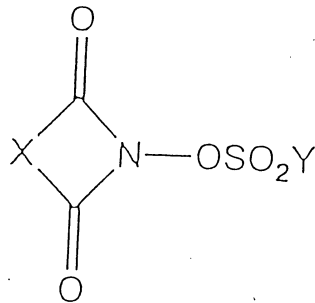
更特定言之，本發明有以次組成〔1〕或〔2〕：

五、發明說明(6)

[1] 一種正作用感光組合物包括

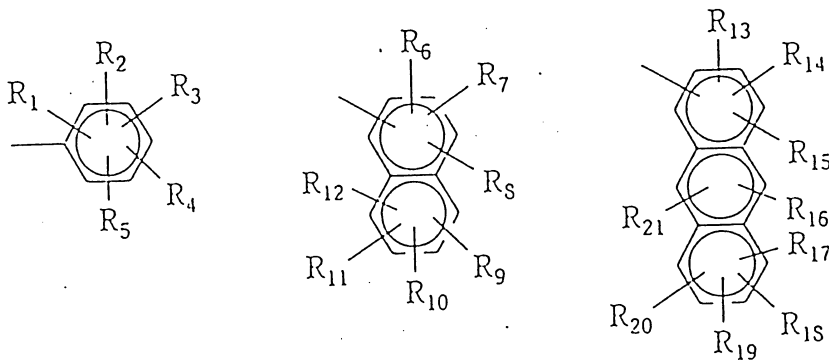
(a) 一種藉下式(I)代表之化合物，以有效射線或放射照射產生一種磺酸，及

(b) 一種樹脂包括下式(II)及(III)之組成重覆單位，及其基團經由其由於酸之作用分解其增加在鹼顯影劑中之溶解度：



(I)

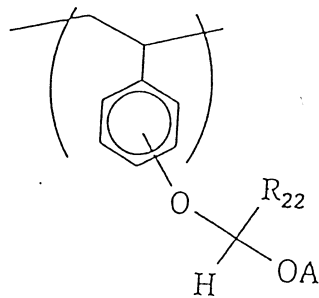
其中Y代表一個視情況經取代之直鏈、支鏈、或環烷基，或一個視情況經取代之芳烷基，或示於以下之基團：



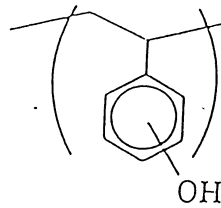
其中取代基自R₁至R₂₁是相同或不同，及各是一個氫原子，一個視情況經取代之直鏈、支鏈、或環烷基，一個視

五、發明說明(7)

情況經取代之烷氧基，一個醯基，一個甲醯基，一個硝基，一個醯胺基，一個磺醯胺基，一個視情況經取代之芳基，一個視情況經取代之烷氧羰基，一個氯原子，一個溴原子，一個碘原子，一個羥基，一個氰基，一個醯氧基，或一個視情況經取代之芳烷基；取代基自 R_1 至 R_5 ，自 R_6 至 R_{12} ，及自 R_{13} 至 R_{21} 之選擇性兩個，分別可以併合以完成一個5-至8-員環含一個碳原子及/或一個雜原子；Y可以是鍵合至其他醯亞胺磺酸酯化合物殘基；及X代表一個視情況經取代之直鏈或支鏈伸烷基，一個視情況經取代之單環或為多環伸烷基其可以含一個雜原子，一個視情況經取代之直鏈或支鏈伸烯基，一個視情況經取代之單環或多環伸烯基其可以含一個雜原子，一個視情況經取代之伸芳基，或一個視情況經取代之伸芳烷基，及X可以是鍵合至其他醯亞胺磺酸酯化合物殘基：



(II)



(III)

其中 R_{22} 代表一個氫原子，一個視情況經取代之直鏈、支

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

鏈或環烷基，或一個視情況經取代之芳烷基；及A代表一個視情況經取代之直鏈、支鏈、或環烷基，或一個視情況經取代之芳烷基，及A可以與 R_{22} 併合以完成一個5-或6-員環。

[2] 根據組成[1]之一種正作用感光組合物，另包括(c)一種低分子量，酸-可分解，抑制分解之化合物，其有分子量不超過3,000，含能被酸分解之基團及由於該酸之作用增加在一種鹼顯影劑中之溶解度。

如以上所述，以上述(I)之化合物作為光酸產生劑與該具有特殊重覆單位之樹脂之併合使用，成功地解決在一種化學上擴展之光刻膠中自曝光至熱處理期間由於時間之消逝所造成之問題，及增加光解效率，由是確保對光之高感性及生成極佳的光刻圖案。

詳細說明

用於本發明之化合物在以下作詳細說明。

(a) 式(I)之產生酸之化合物：

在以上式(I)中，就Y及 R_1 至 R_{21} 代表直鏈、支鏈或環烷基而言，直鏈或支鏈烷基含1至20個碳原子，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、第二-丁基、第三-丁基、己基及辛基是其例，就環烷基而言，環丙基，環戊基及環己基是其例。作為烷基可以有的取代基之適當的例，可以是烷氧基，鹵基，鹵氧基，氟原子，溴原子及碘原子。

就由Y代表之芳烷基而言，含7至12個碳原子者，諸如苜基及乙氧苜基是其例。作為芳烷基可以有的取代基之適當

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

的例，可以是含1至4個碳原子之低烷基，含1至4個碳原子之低烷氧基，硝基，乙醯胺基及鹵原子。

就由 R_1 至 R_{21} 代表之烷氧基而言，含1至20個碳原子之烷氧基，諸如甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，正-丁氧基，異丁氧基，第二-丁氧基，第三-丁氧基，辛氧基，十二烷基及乙氧乙氧基是其例。就醯基而言，乙醯基，丙醯基及苄醯基及其例。就醯胺基而言，乙醯胺基，丙醯胺基及苄醯胺基是其例。就磺醯胺基而言，含自1至4個碳原子者，諸如甲烷磺醯胺基及乙烷磺醯胺基及取代或未取代之苯磺醯胺基，諸如對-甲苯磺醯胺基，是其例。就芳基而言，苯基，甲苯基及萘基是其例。就烷氧羰基而言，含2至20個碳原子者，諸如甲氧羰基，乙氧羰基，辛氧羰基及十二烷氧醯基，及乙氧乙氧羰基是其例。

就醯氧基而言，含2至20個碳原子者，諸如乙醯氧基，丙醯氧基，辛醯氧基及苯甲醯氧基是其例。

就芳烷基而言，含7至15個碳原子者，諸如取代或未取代之苯甲基及取代或未取代之苯乙基。是其例。作為芳烷基可以有的取代基之適當的例，可以是在此以前所界定者。

此外，取代基自 R_1 至 R_5 ，自 R_6 至 R_{12} ，及自 R_{13} 至 R_{21} 之選擇性兩個，分別可以併合以完成一個5-至8-員環含一個碳原子及/或一個雜原子，諸如環己烷，吡啶，咪喃及吡咯啶。

此外，X及Y各可以鍵合至其他醯亞胺磺酸酯化合物殘基

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

諸如藉式(I)代表之化合物以生成一種二聚物，一種三聚物等。

關於由X代表之伸烷基，直鏈及支鏈伸烷基含1至10個碳原子及環伸烷基其可以有雜原子是其例。就伸烷基而言，伸甲基，伸乙基，伸丙基及伸辛基是其例。作為伸烷基可以有的取代基之適當的例，可以是烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，鹵原子，芳基及烷氧羰基。這些烷氧基，醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，芳基及烷氧羰基，分別有如為 R_1 至 R_{21} 所界定者相同的意義。就鹵原子而言，氟，氯，溴及碘原子是其例。

關於由X代表之環伸烷基，單環伸烷基含4至8個碳原子，諸如烷戊基及環己基，及多環伸烷基含5至15個碳原子，諸如7-氧雜二環[2,2,1]伸庚基是其例。作為環伸烷基可以有的取代基之適當的例，可以是一個烷基含1至4個碳原子，烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，鹵原子，芳基及烷氧羰基。這些烷氧基，醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，芳基及烷氧羰基分別有如為 R_1 至 R_{21} 所界定者之意義。就鹵原子而言，氟，氯，溴及碘原子是其例。

關於由X代表之伸芳基，伸苯基及伸萘基是其例。作為伸芳基可以有的取代基之適當的例，可以是烷基，環烷基，烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，鹵素原子，芳基及烷氧基羰基。此等基團的意義分別係與 $R_1 \sim R_{11}$ 之定義相同。有關鹵素原子，其實例為氟、氯、溴、

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

碘原子。

關於由X代表之伸烯基，含2至4個碳原子者，諸如伸乙烯基及伸丁烯基是其例。作為伸烯基可以有的取代基之適當的例，可以是烷基，環烷基，烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，鹵原子，芳基及烷氧羰基。這些烷基，環烷基，烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，芳基及烷氧羰基，分別是如為 R_1 至 R_{21} 所界定者之意義。就鹵原子而言，氟，氯，溴及碘原子是其例。

關於由X代表之環伸烯基，單環伸烯基含4至8個碳原子者，諸如環伸戊烯基及環伸己烯基，及多環伸烯基含5至15個碳原子者，諸如7-氧雜環[2,2,1]伸庚烯基及伸降冰片烯基是其例。

關於由X代表之伸芳烷基，伸苳基及伸二甲苯基是其例。作為伸芳烷基可以有的取代基之適當的例，是烷基，環烷基，烷氧基，醯基，甲醯基，硝基，醯胺基，磺醯胺基，鹵原子，芳基及烷氧羰基。

在總組合物中由式(I)代表之化合物之適當比例，根據固質基準是自0.1至20重量%，宜是自0.5至10重量%，及更宜是自1至7重量%。

由式(I)代表之化合物之特定例包括以次化合物(I-1)至(I-38)，但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

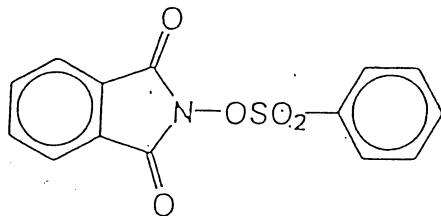
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

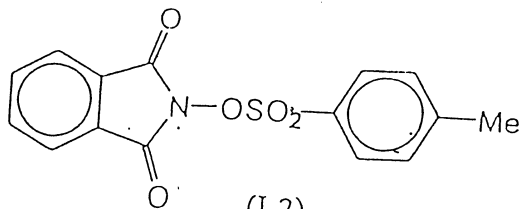
訂

線

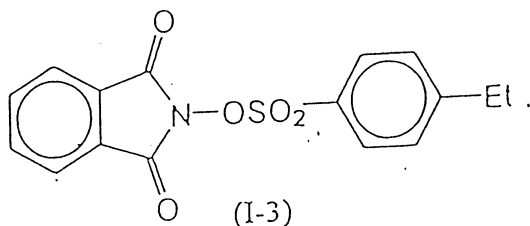
五、發明說明 (12)



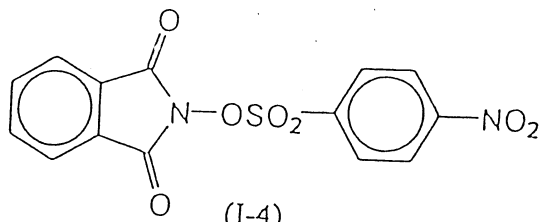
(I-1)



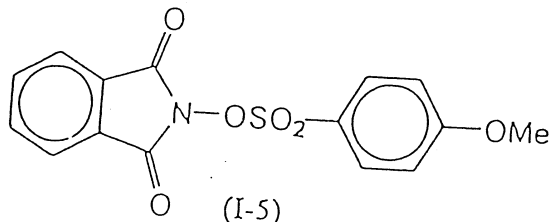
(I-2)



(I-3)



(I-4)



(I-5)

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

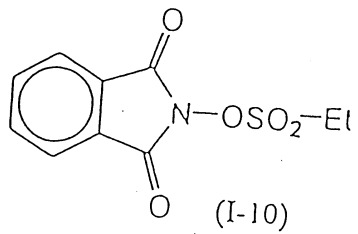
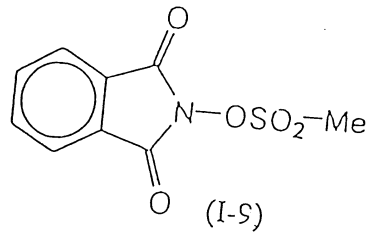
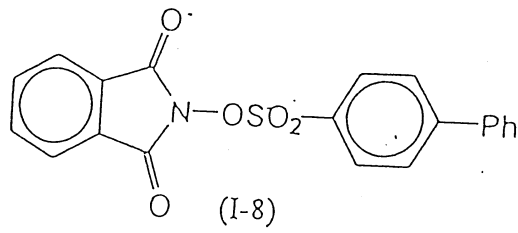
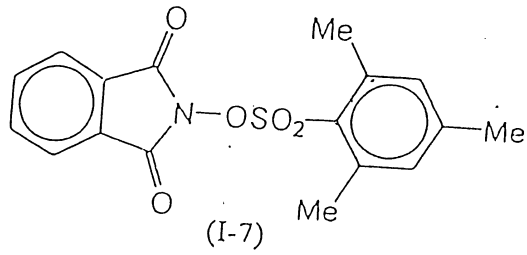
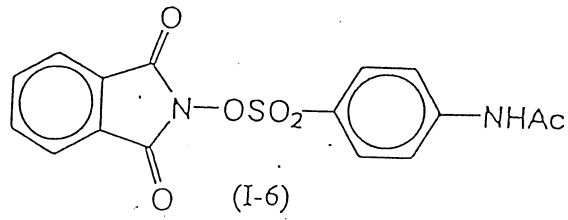
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)



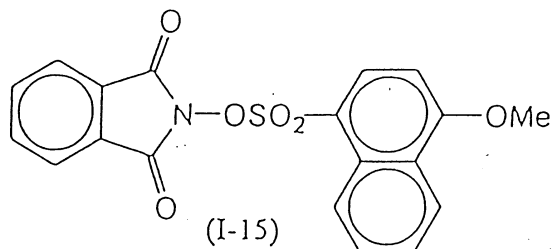
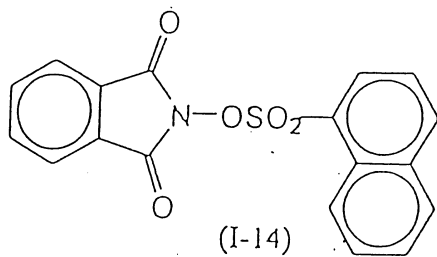
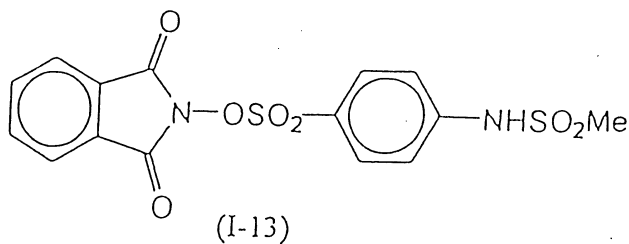
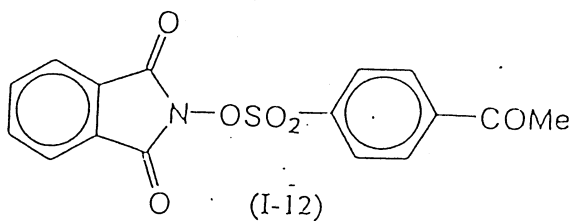
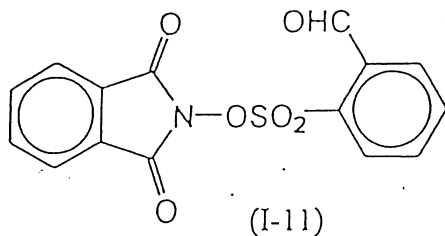
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)



(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

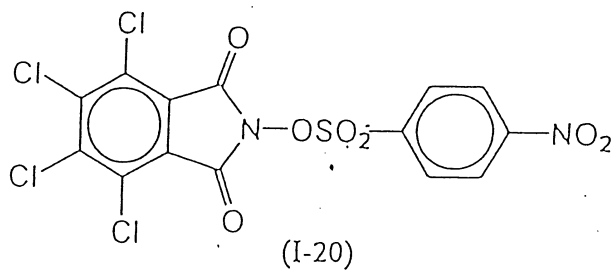
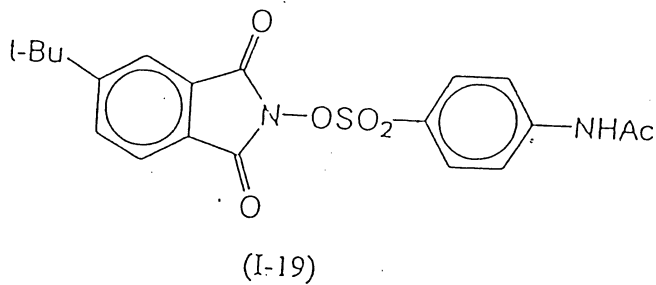
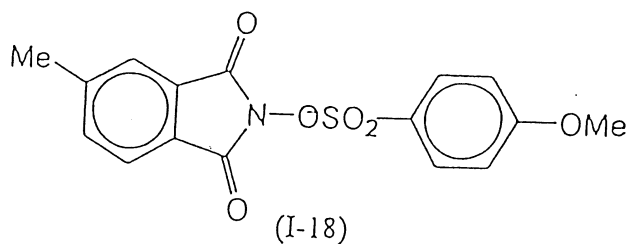
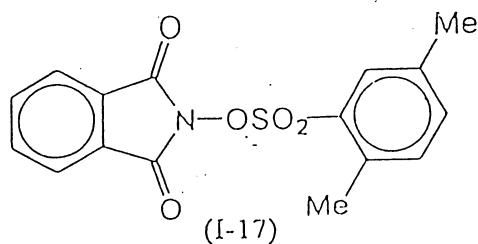
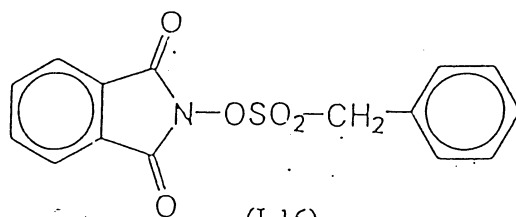
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

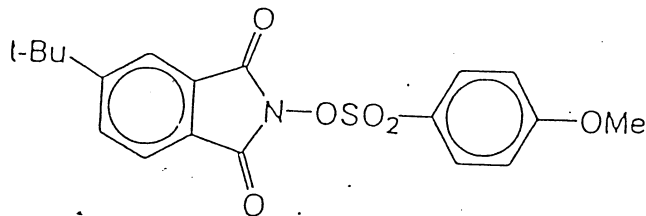
裝

訂

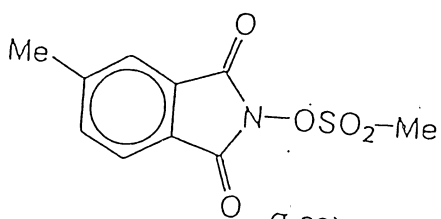
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

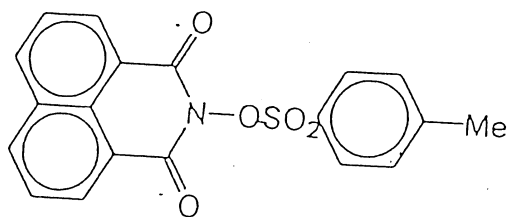
五、發明說明 (16)



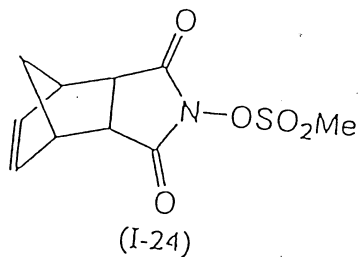
(I-21)



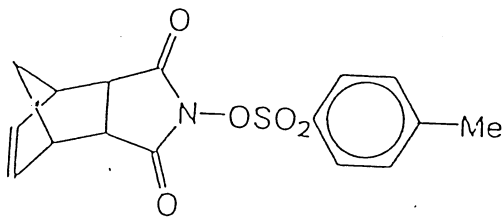
(I-22)



(I-23)



(I-24)



(I-25)

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁

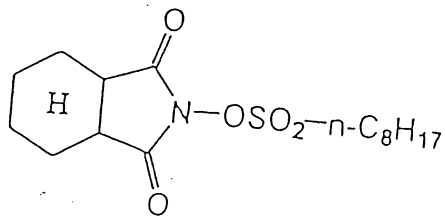
裝

訂

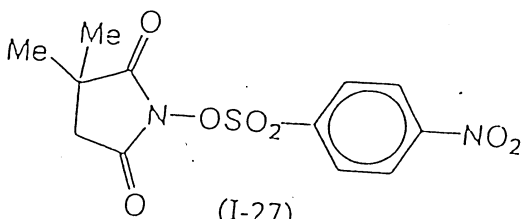
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

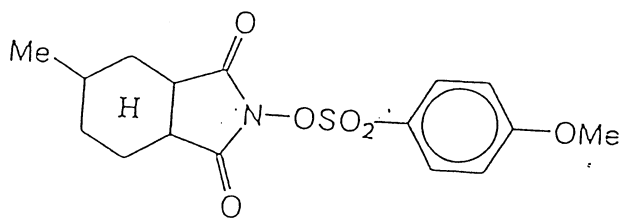
五、發明說明 (17)



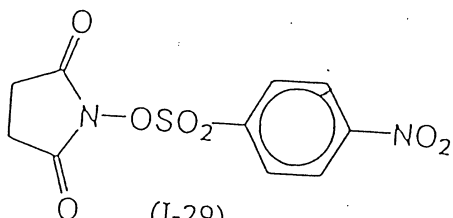
I-26)



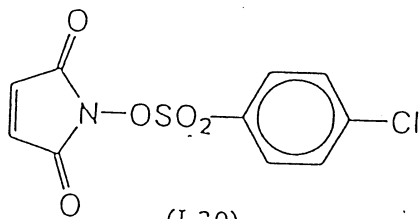
(I-27)



(I-28)



(I-29)



(I-30)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

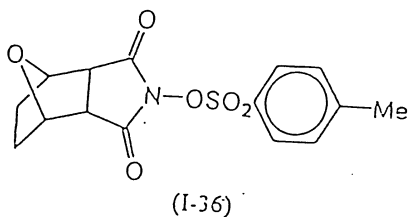
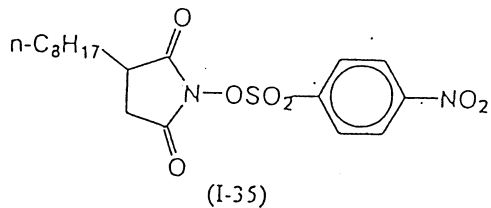
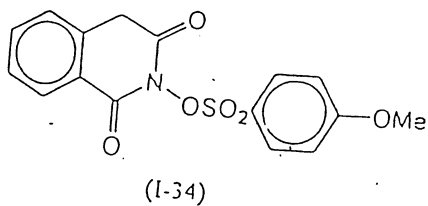
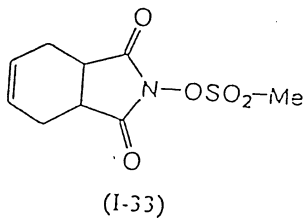
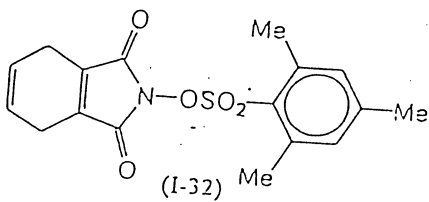
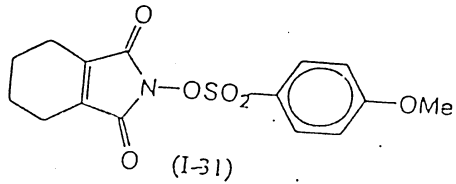
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)



(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

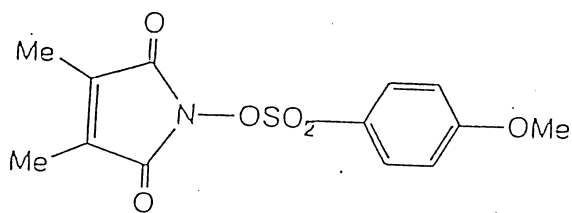
裝

訂

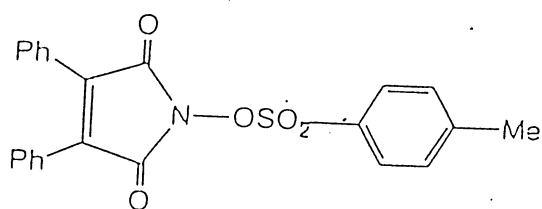
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

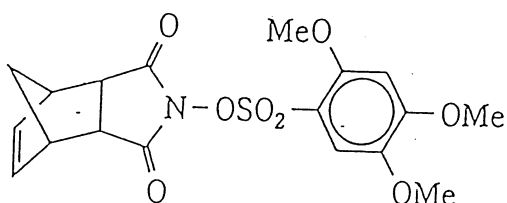
五、發明說明 (19)



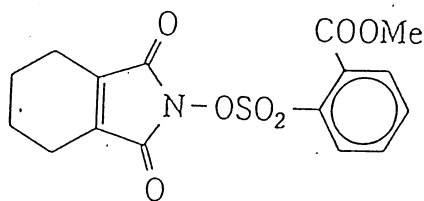
(I-37)



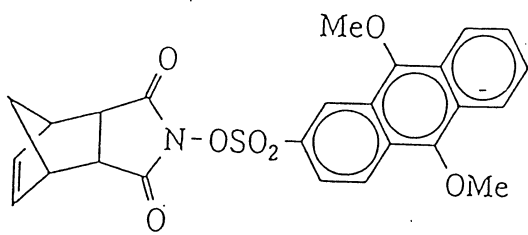
(I-38)



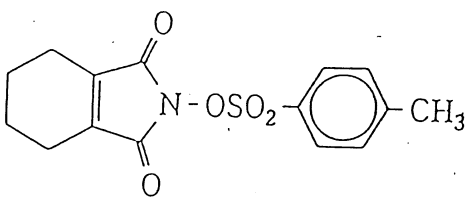
(I-39)



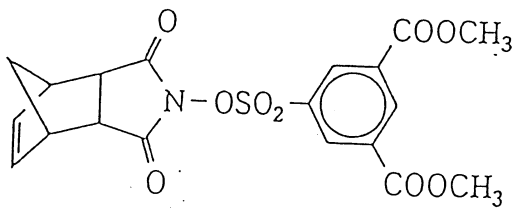
(I-40)



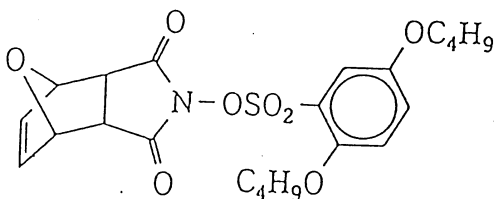
(I-41)



(I-42)



(I-43)



(I-44)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

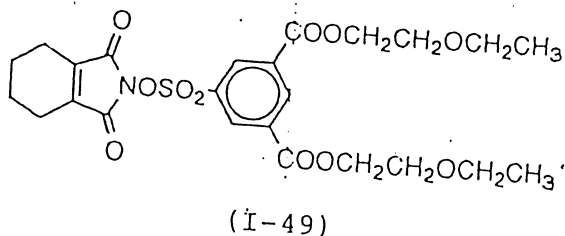
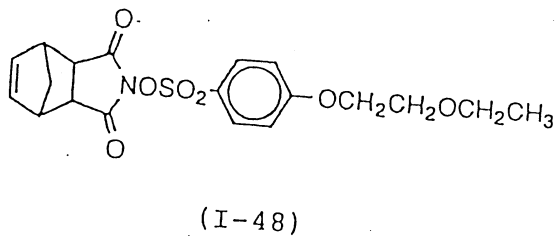
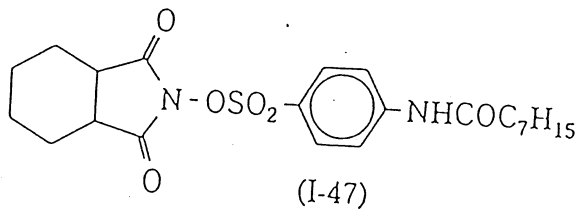
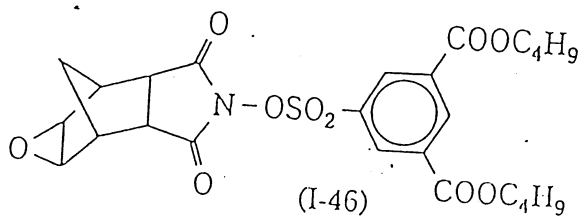
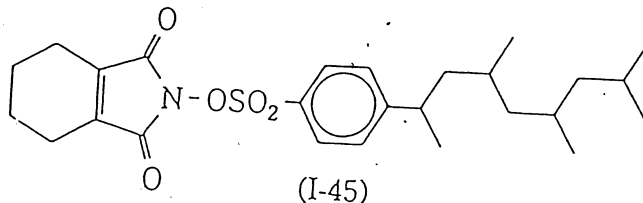
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (21)

可以藉一種N-羥醯亞胺化合物，其是使用例如在G. F. Jaubert, Ber., 28, 360 (1895)，D. E. Ames等, J. Chem. Soc., 3518 (1955)，或M. A. Stolberg等, J. Am. Chem. Soc., 79, 2615 (1957)所述之方法製備，與磺醯氯在鹼性條件下反應製備(依照例如L. Bauer等, J. Org. Chem., 24, 1294 (1959)所述之方法)。

可與本化合物一同使用之其他產生酸之化合物：

除上述式(I)之產生磺酸之化合物外，其他化合物其是藉以有效射線或放射之照射而分解以產生酸者，也可以用於本發明。

本發明式(I)化合物與可一起使用之光酸產生劑之比率，係95/5~20/80，宜為90/10~40/60，最好為80/20~60/40，以莫耳計。

適合與本發明之式(I)化合物一同使用之光酸產生劑，可以選自用於光陽離子聚合之光起發劑，用於光自由基聚合之光起發劑，用於染料之光脫色劑，光脫色劑，用於微光刻膠之已知之光酸產生劑及類似物，及以上藥劑之二或多種之混合物。

作為這些藥劑之可以使用之化合物之例，可以列舉者是描述於例如S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)，及T. S. Bal等, Polymer, 21, 423 (1980)之重氮鹽；鎘鹽，諸如描述於例如美國專利4,069,055，4,069,056及Re 27,992之銨鹽，描述於例如D. C. Necker等, Macromolecules, 17, 2468 (1984)，C. S. Wen等, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

ASIA, p. 478, Tokyo (Oct., 1988)及美國專利4,069,055及4,069,056之磷鹽，描述於例如J. V. Crivello等，Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)，Chem & Eng. News, Nov. 28, p. 31 (1988)歐洲專利0,104,143，美國專利339,049及410,210，JP-A-2-150848及JP-A-2-296514之碘鎘鹽，描述於例如J. V. Crivello等，Polymer J., 17, 73 (1985)，J. V. Crivello等，J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)，W. R. Watt等，J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)，J. V. Crivello等，Polymer Bull., 14, 279 (1985)，J. V. Crivello等，Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)，J. V. Crivello等，J. Polymer Sci., Polymer Chem Ed., 17, 2877 (1979)，歐洲專利0,370,693，3,902,114，0,233,567，0,297,443及0,297,422，美國專利4,933,377，161,811，410,201，339,049，4,760,013，4,734,444及2,833,827及德國專利2,904,626，3,604,580及3,604,581之硫鎘鹽，描述於例如J. V. Crivello等，Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)，及J. V. Crivello等，J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)碲鎘鹽，及描述於例如C. S. Wen等，Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo (Oct. 1988)之碲鎘鹽；描述於例如美國專利3,905,815，JP-B-46-4605(用於本說明書中"JP-B"此詞意指"經審查之日本專利公告")，JP-A-48-36281，JP-A-55-32070，JP-A-60-239736，JP-A-61-169835，JP-A-61-169837，JP-A-62-58241，JP-A-62-212401，JP-A-63-70243及JP-A-63-298339之有機鹵代化合物；描述於例如K. Meier等，

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986), T. P. Gill等, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1896)及JP-A-2-161445之有機金屬化合物/有機鹵化物；描述於例如 S. Hayase等, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987), E. Reichmanis等, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu等, J. Photochem. 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit等, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H. R. Barton等, J. Chem. Soc., 3571 (1965), P.M. Collins等, J. Chem. Soc., Perkin I. 1695 (1975), M. Rudinstein等, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker等, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman等, J. Imaging Technol., 11(4), 191 (1985), H. M. Houlihan等, Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins等, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 532 (1972), S. Hayase等, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis等, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F.M. Houlihan等, Macromolecules, 21, 2001 (1988), 歐洲專利 0,290, 750, 0,046,083, 0,156,535, 0,271,851及0,388,343, 美國專利 3,901,710及4,181,531, JP-A-60-198538及JP-A-53-133022之具鄰-硝基苄基型保護基團之光酸產生劑；及描述於例如 JP-A-61-166544之二碘化合物。

此外，可以使用聚合物，其主鏈或支鏈導入基團或化合物於光之照射下能產生酸者，諸如描述於例如 M. E. Woodhouse等, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982), S. P.

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

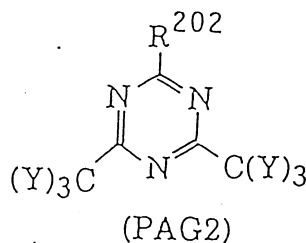
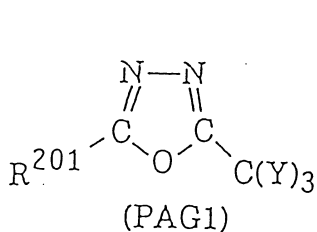
五、發明說明 (24)

Pappas 等, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986), S. Kondo 等, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988), Y. Yamada 等, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J. V. Crivello 等, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979), 美國專利 3,849,137, 德國專利 3,914,407, JP-A-63-26653, JP-A-55-164824, JP-A-62-69263, JP-A-63-146038, JP-A-63-163452, JP-A-62-153853 及 JP-A-63-146029 之化合物。

此外, 也可以使用描述於例如 V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad 等, Tetrahedron Lett., (147) 4555 (1971), D. H. R. Barton 等, J. Chem. Soc., (C), 329, (1970), 美國專利 3,779,778 及歐洲專利 0,126,712 之於光之下能產生酸之化合物。

在以上所述之可以藉有效光線或放射照射使分解以產生酸之化合物, 以次之化合物與本發明之式(I)化合物併用是尤其有利:

(1) 一種具下式(PAG1)之三鹵甲基取代之噁唑化合物或一種具下式(PAG2)之三鹵甲基取代之三吡化合物;



五、發明說明 (25)

其中 R^{201} 是一個取代或未取代芳基或烯基， R^{202} 是一個取代或未取代芳基，烯基或烷基或 $-C(Y)_3$ ，及 Y 是一個氯或溴原子。

以下列舉此類化合物之特定例，請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

(請先閱讀背面之注意事項)

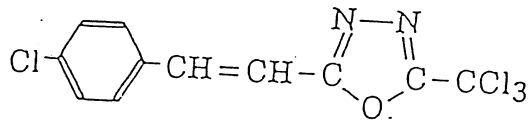
寫本頁

裝

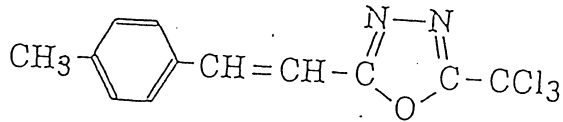
訂

線

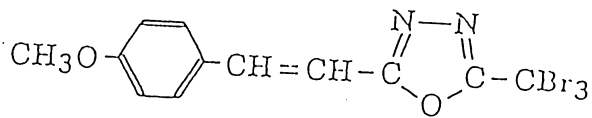
五、發明說明 (26)



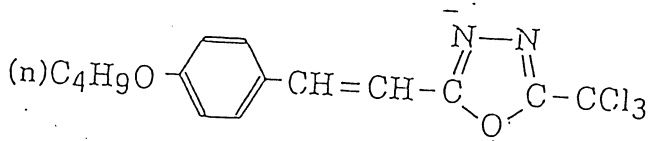
(PAG1-1)



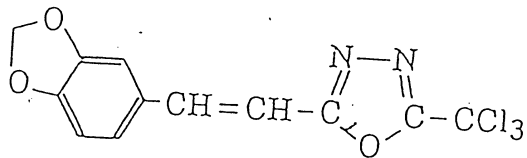
(PAG1-2)



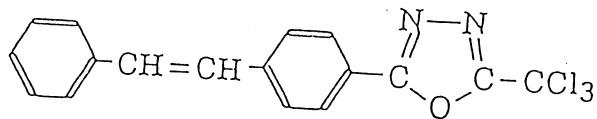
(PAG1-3)



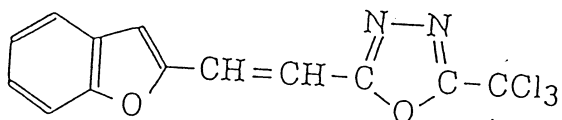
(PAG1-4)



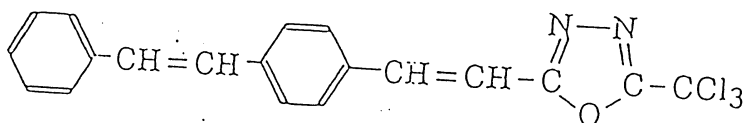
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)



(PAG1-8)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

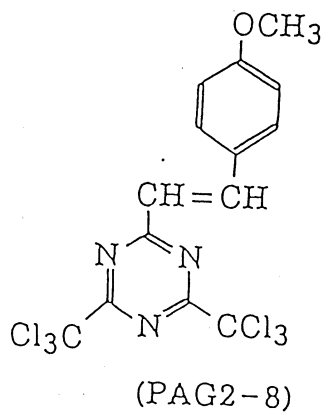
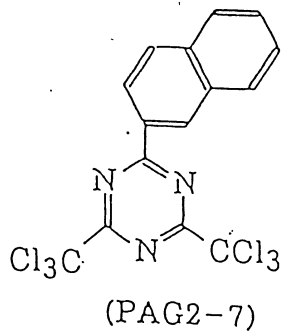
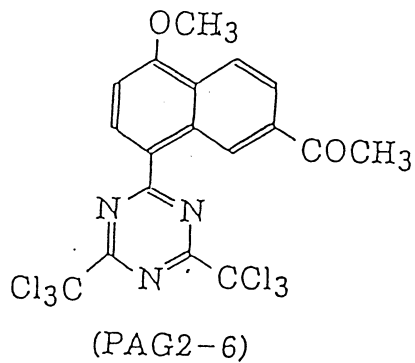
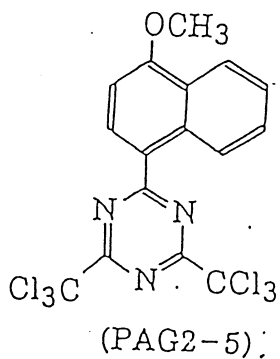
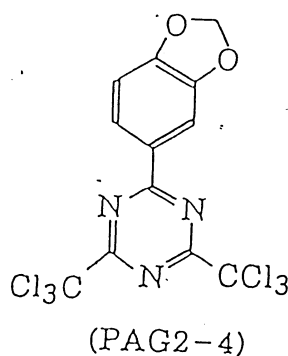
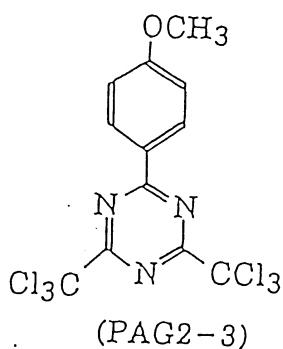
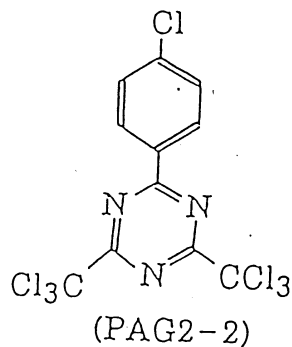
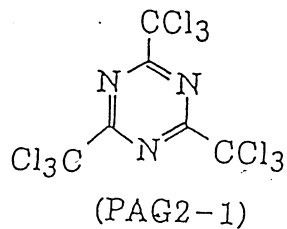
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (27)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

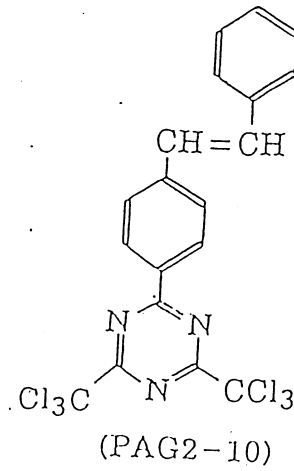
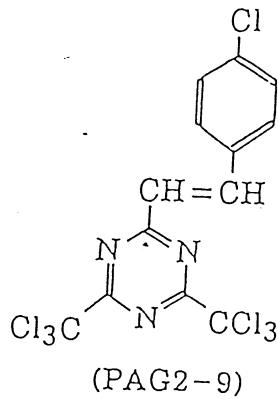
裝

訂

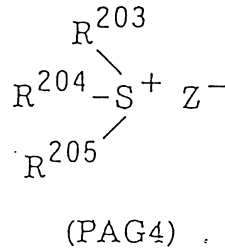
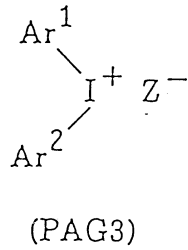
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (28)



(2) 一種下式 (PAG3) 之碘鎊鹽，或一種下式 (PAG4) 之硫鎊鹽：



在以上之式中，Ar¹及Ar²各是一個芳基，其有一些取代基或沒有取代基。取代基之適當的例包括烷基，鹵烷基，環烷基，芳基，烷氧基，硝基，羧基，烷氧羰基，羥基，巰基及鹵原子。

R²⁰³，R²⁰⁴及R²⁰⁵各是一個取代或未取代烷基或芳基，宜各是一個C₆₋₁₄芳基其有一些取代基或沒有取代基，或一個C₁₋₈烷基其有一些取代基或沒有取代基。就芳基而言，適當的取代基之例包括C₁₋₈烷氧基，C₁₋₈烷基，硝基，羧

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

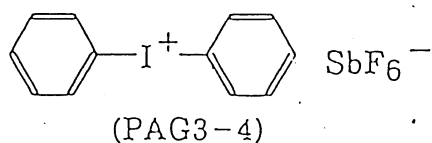
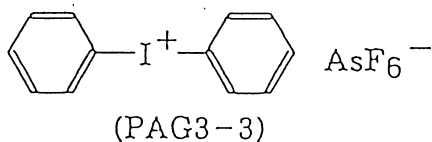
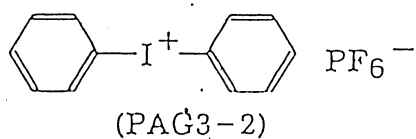
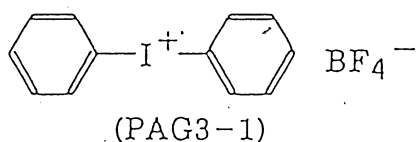
五、發明說明 (29)

基，羥基及鹵原子，及就烷基而言，適當的取代基之例包括 C_{1-8} 烷氧基，羧基及烷氧羰基。

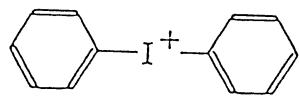
Z^- 是一個抗衡離子，諸如 BF_4^- ， AsF_6^- ， PF_6^- ， SbF_6^- ， SiF_6^{2-} ， ClO_4^- ，一種取代或未取代烷磺酸陰離子諸如甲烷磺酸陰離子或三氟甲烷磺酸陰離子，一種取代或未取代苯磺酸陰離子諸如甲苯磺酸陰離子或五氟苯磺酸陰離子，或一種取代或未取代縮合多核芳磺酸陰離子諸如萘磺酸陰離子或蒽磺酸陰離子，或一種含磺酸基團之染料。然而，請勿解釋為抗衡陰離子 Z^- 限於以上舉列者。

此外， R^{203} ， R^{204} 及 R^{205} 中之兩個，以及 Ar^1 與 Ar^2 可以經由一個鍵或一個取代基彼此併合。

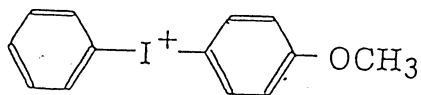
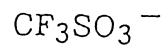
以下列舉此類化合物之特定例，但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。



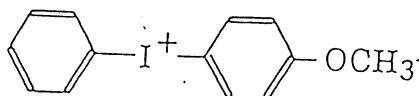
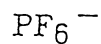
五、發明說明 (30)



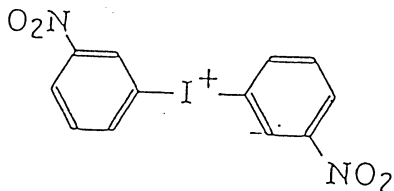
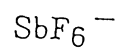
(PAG3-5)



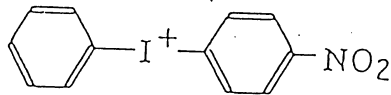
(PAG3-6)



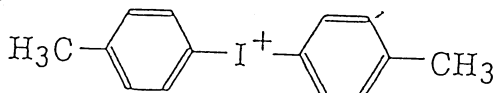
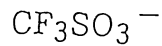
(PAG3-7)



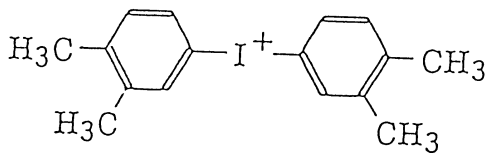
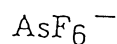
(PAG3-8)



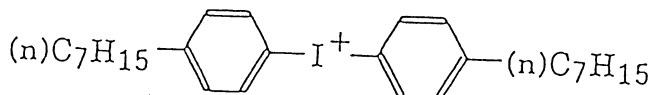
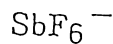
(PAG3-9)



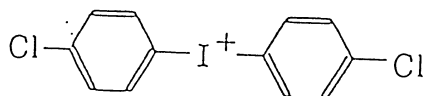
(PAG3-10)



(PAG3-11)



(PAG3-12)



(PAG3-13)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

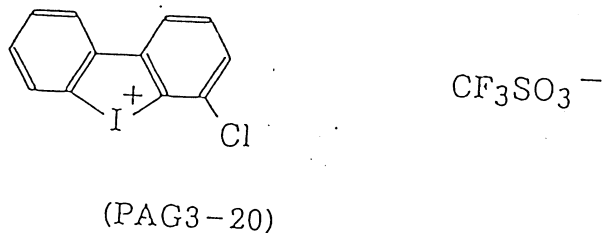
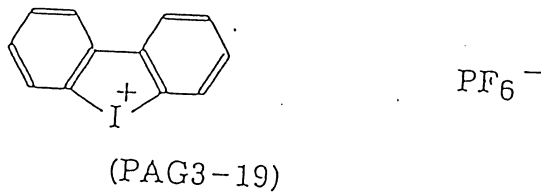
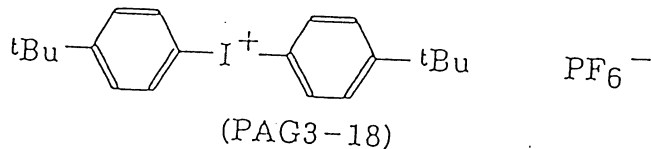
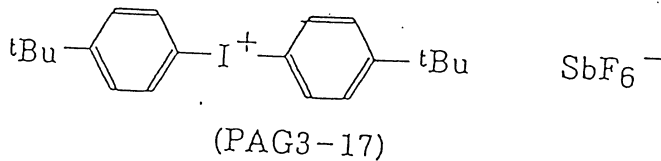
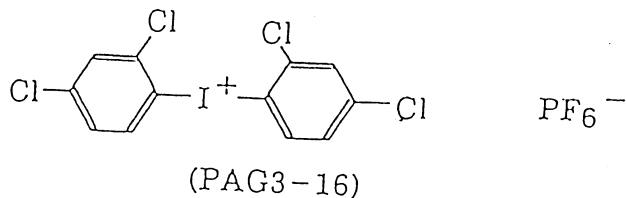
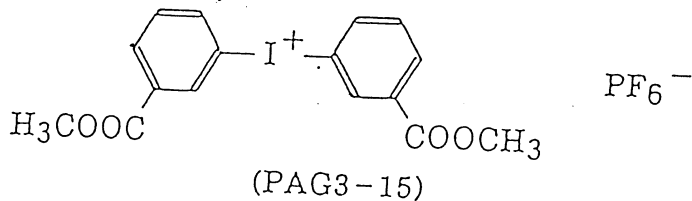
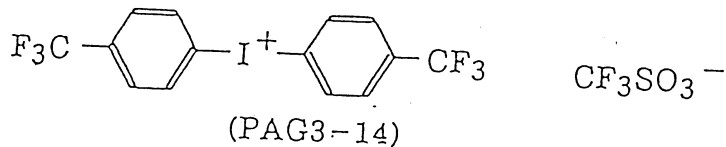
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (31)

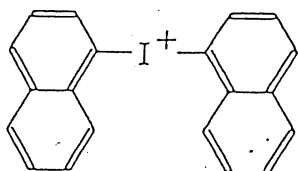


(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

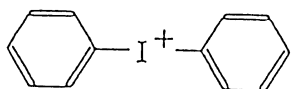
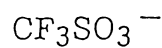
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

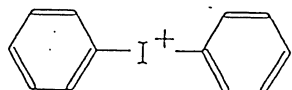
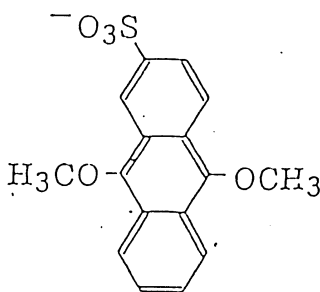
五、發明說明 (32)



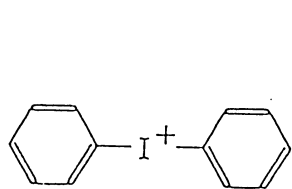
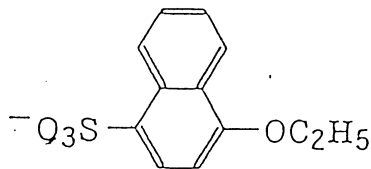
(PAG3-21)



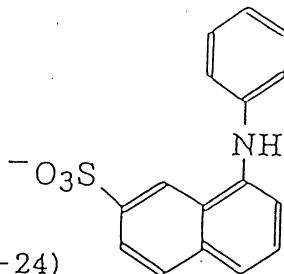
(PAG3-22)



(PAG3-23)



(PAG3-24)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

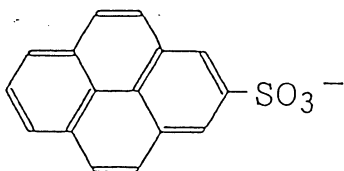
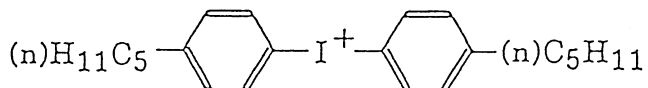
裝

訂

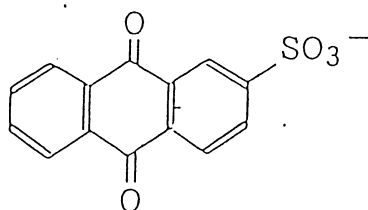
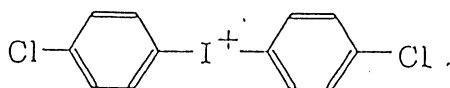
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

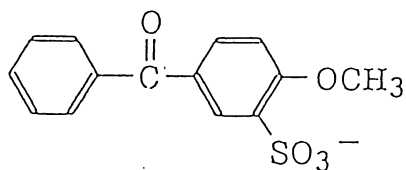
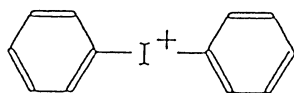
五、發明說明 (33)



(PAG3-25)



(PAG3-26)



(PAG3-27)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

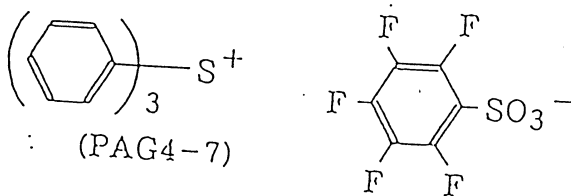
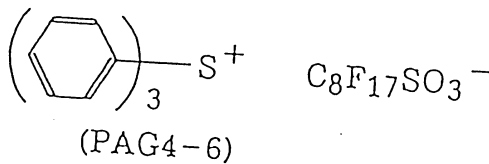
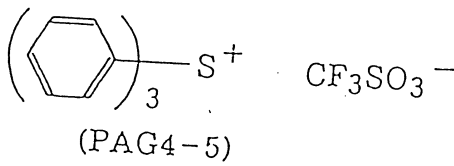
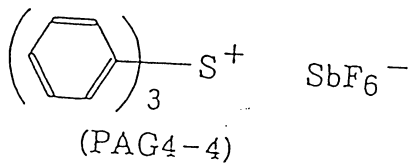
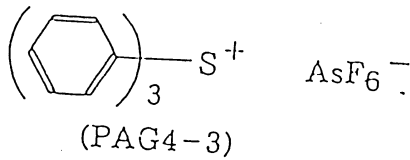
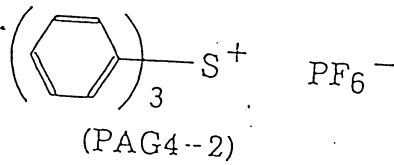
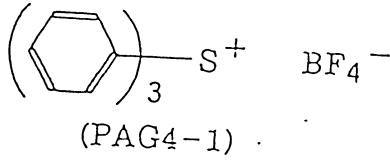
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (34)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

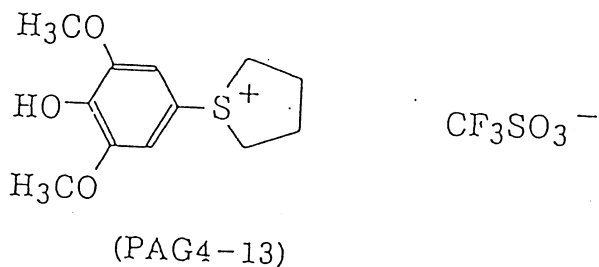
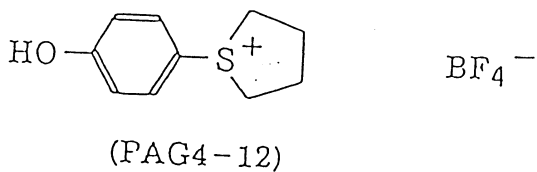
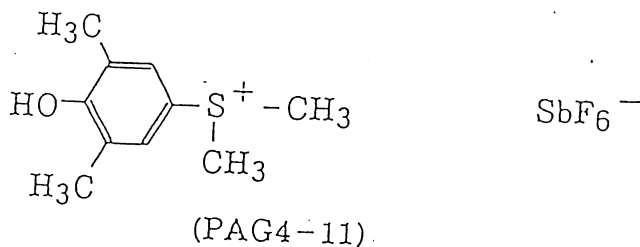
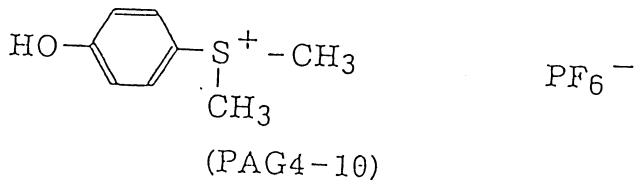
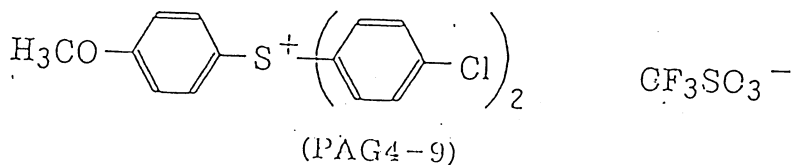
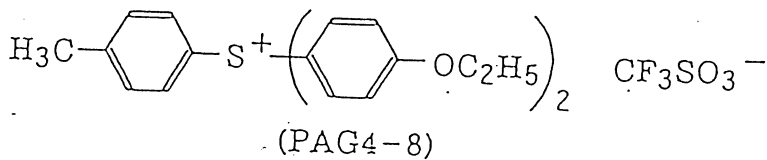
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (35)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

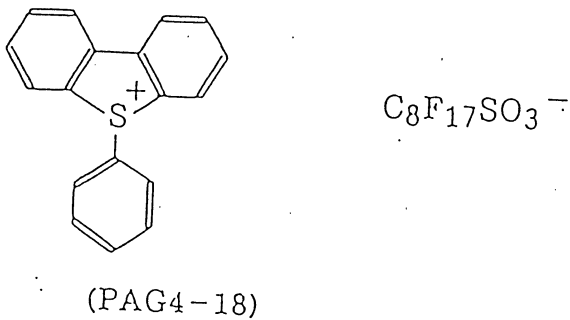
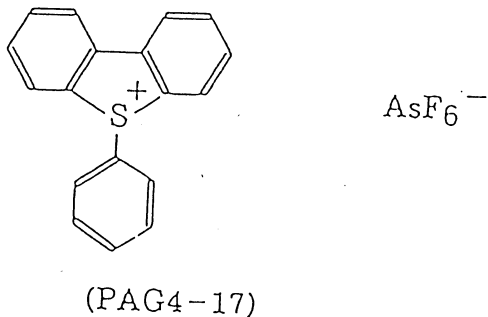
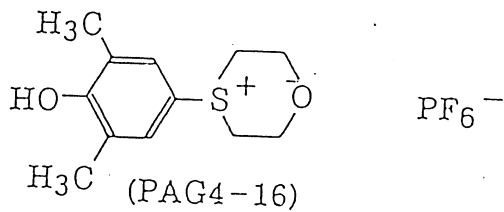
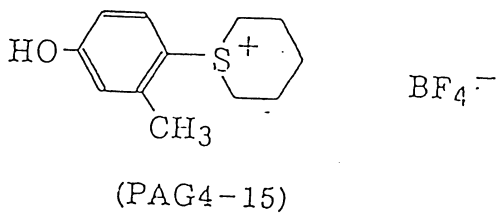
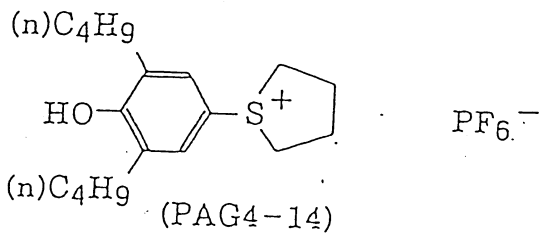
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (36)



(請先閱讀背面之注意事項
為本頁)

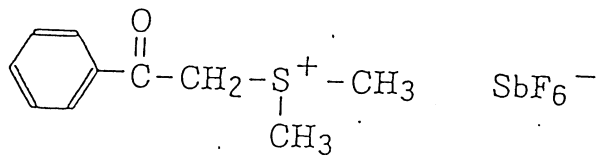
裝

訂

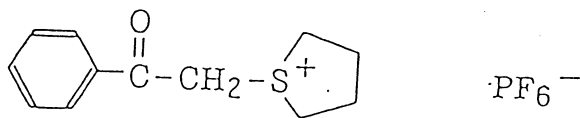
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

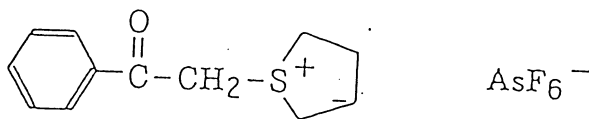
五、發明說明 (37)



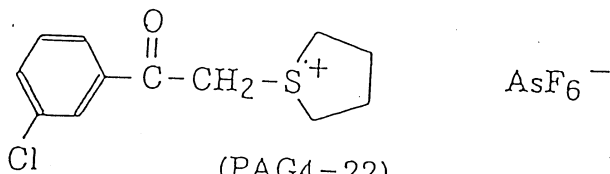
(PAG4-19)



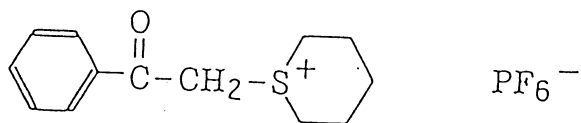
(PAG4-20)



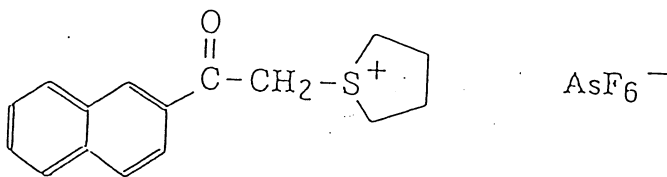
(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)



(PAG4-24)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

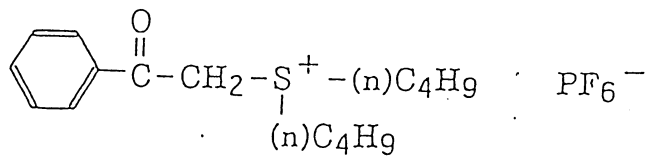
裝

訂

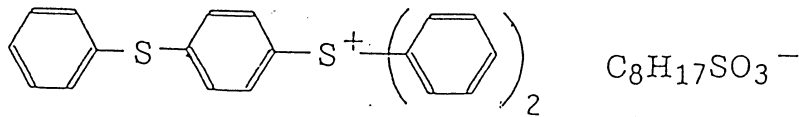
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

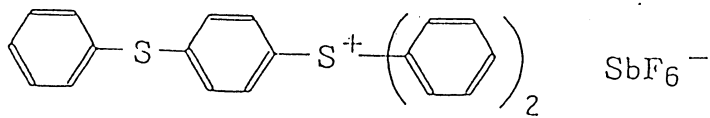
五、發明說明 (38)



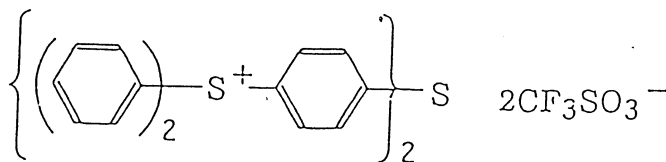
(PAG4-25)



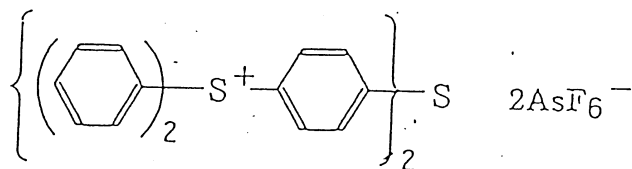
(PAG4-26)



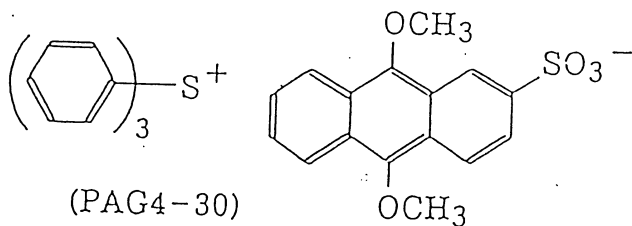
(PAG4-27)



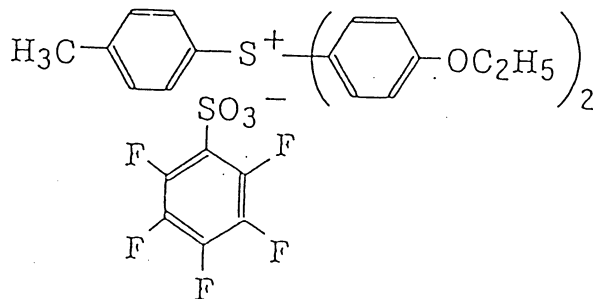
(PAG4-28)



(PAG4-29)



(PAG4-30)



(PAG4-31)

(請先閱讀背面之注意事項)

(寫本頁)

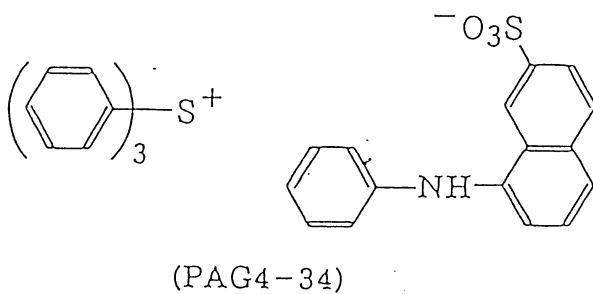
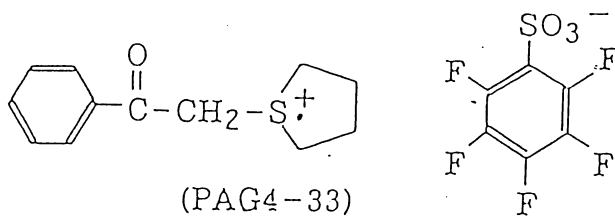
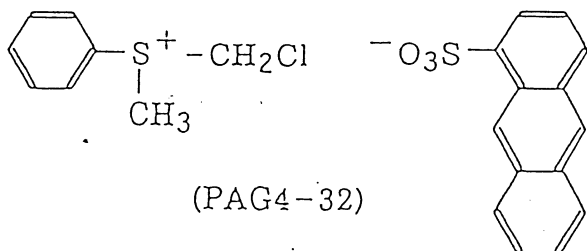
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (39)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

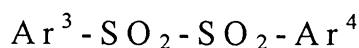
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (40)

以上舉例之式(PAG3)及(PAG4)之鎔鹽是已知之化合物，及可以使用描述於例如J. W. Knapczyk等, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycok等, J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), E. Goethas等, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello等, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 18, 2677 (1980), 美國專利2,807,648及4,247,473, 及JP-A-53-101331之方法製備。

(3) 一種下式(PAG5)之二磺化合物：



(PAG5)

其中 Ar^3 及 Ar^4 各是一個取代或未取代芳基

以下舉例此化合物之特定例，但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

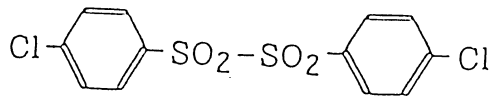
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

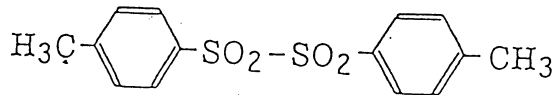
訂

線

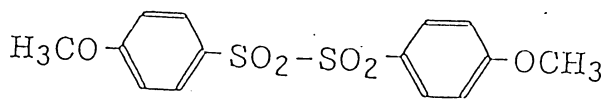
五、發明說明 (41)



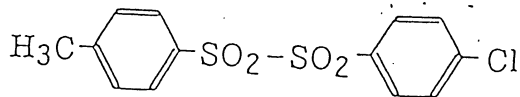
(PAG5-1)



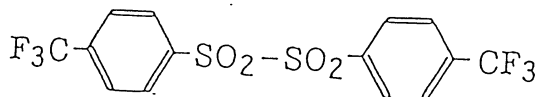
(PAG5-2)



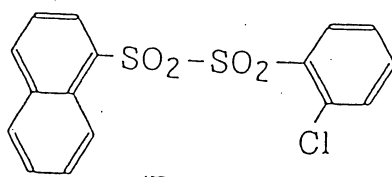
(PAG5-3)



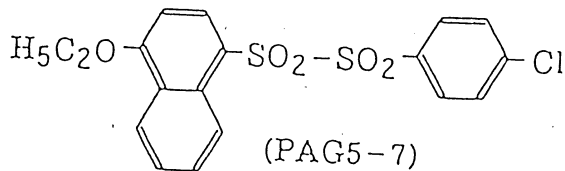
(PAG5-4)



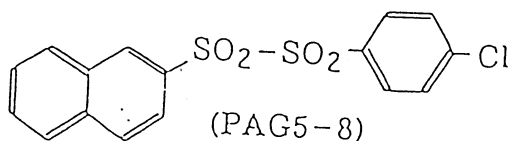
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

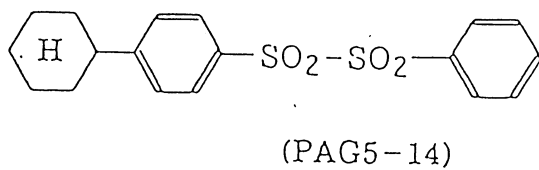
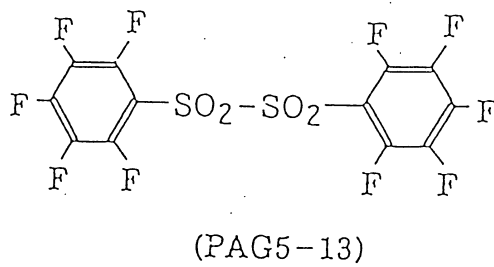
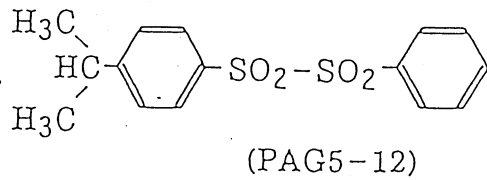
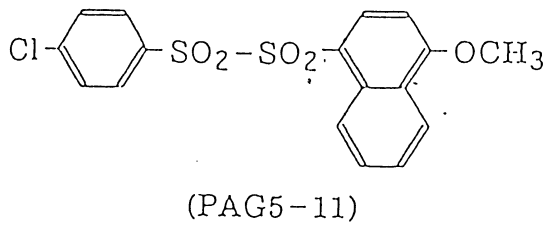
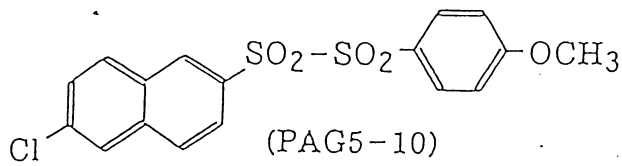
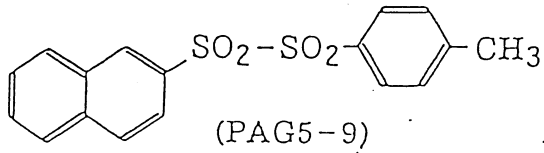
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (42)



(請先閱讀背面之注意事項
為本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (43)

(b) 樹脂其有基團能藉一種酸之作用分解以增加在鹼性顯影劑中之溶解度及其包括前述之結構式(II)及(III)之重覆單位：

前述式(II)中分別由基團A及R₂₂代表之視情況經取代之直鏈、支鏈或環烷基及視情況經取代之芳烷基，與在式(I)中分別由Y及R₁及R₂₁代表者有相同的意義。適合於烷基之取代基及適合於芳烷基之取代基，也分別與在式(I)中者有相同的意義。

此外，A可以與R₂₂併合以完成一個5-或6-員環諸如四氫吡喃及四氫呋喃。

本樹脂除式(II)及(III)之組成重覆單位外，也有基團其能藉一種酸之作用分解以增加在鹼性顯影劑中之溶解度，及也可以有其他單體單位作為共聚成分。此類單體單位之例包括氫化之羥基苯乙烯，鹵-、烷氧、或烷基-取代之羥基苯乙烯，苯乙烯，鹵-、烷氧-、醯氧-、或烷基-取代之苯乙烯，順-丁烯二酸酐，一種丙烯酸衍生物，一種甲基丙烯酸衍生物及一種N-取代順-丁烯二酸醯亞胺，但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。在將式(II)及(III)之本發明之成分與其他單體成分組配，本發明之成分對其他單體成分之比， $[(II)+(III)]/[其他單體成分]$ ，是自99/1至50/50之範圍，宜是自95/5至60/40，及更宜是自90/10至70/30。

可以導入一個交連部分至用於本發明之樹脂中，連接一個多官能縮醛基團至聚合物主鏈，以控制鹼溶解度及改善

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

耐熱性，導入方法是於樹脂之合成時加入一種多羥基化合物。

加入之多羥基化合物之比例，根據在該樹脂中之羥基之數目，是自0.01至10莫耳%，宜是自0.05至8莫耳%，及更宜是自0.1至5莫耳%。

適當的多羥基化合物，是化合物其有2至6，宜是2至4，更宜是2或3，個酚或醇羥基。以下舉例此類多羥基化合物之特定例，但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

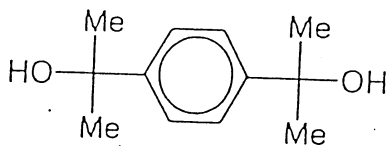
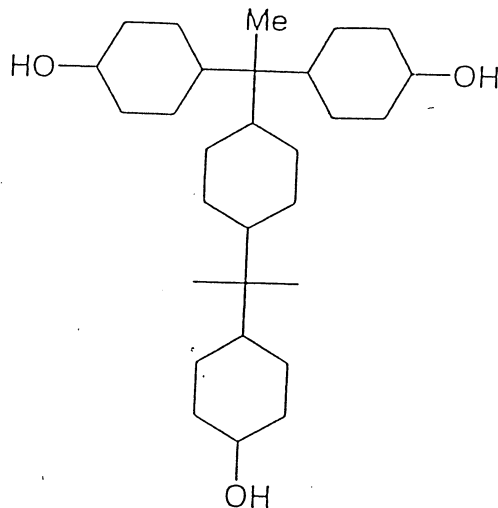
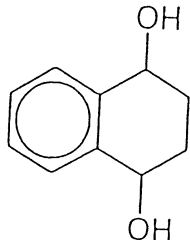
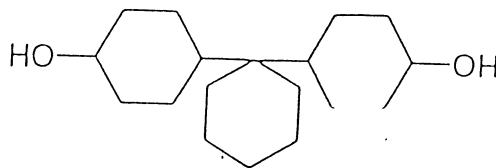
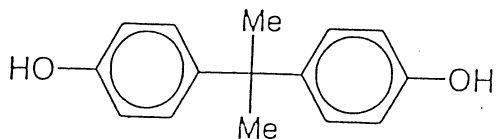
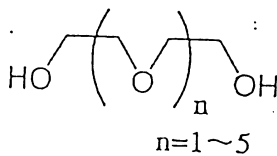
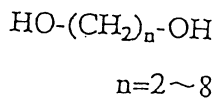
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

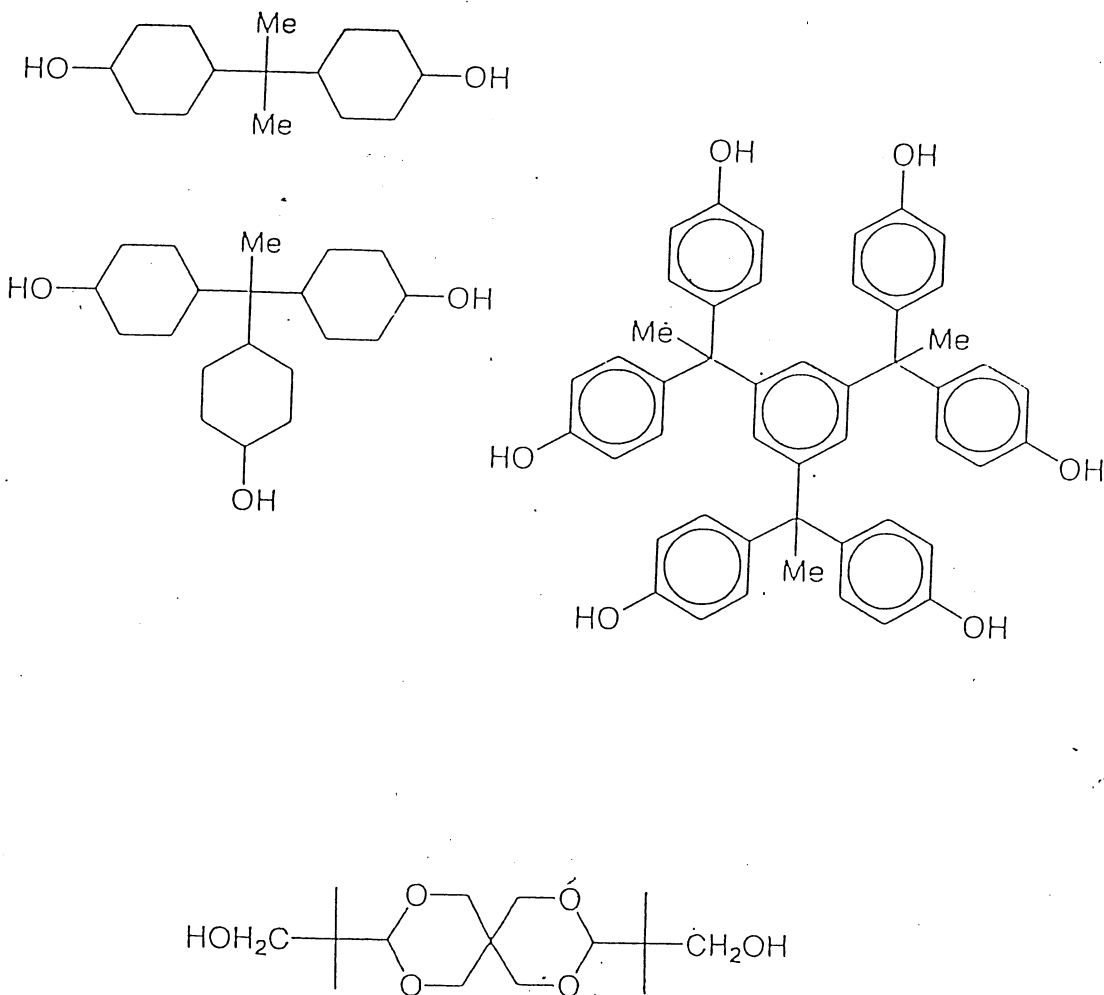
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (46)



以下舉例本發明之具酸-可分解基團之樹脂之特定例。但請勿解釋為本發明之樹脂限於這些例。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項)

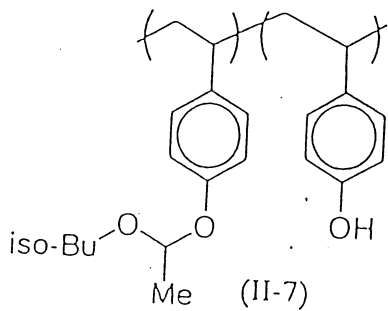
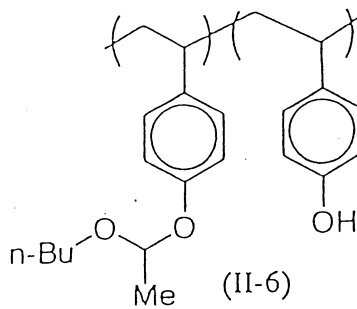
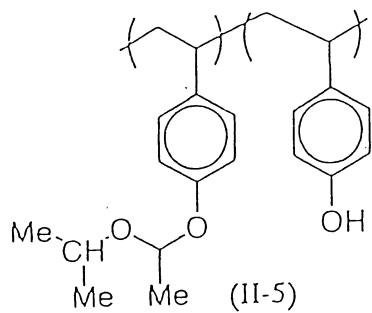
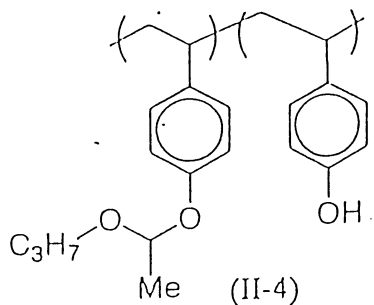
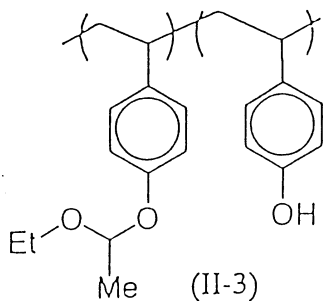
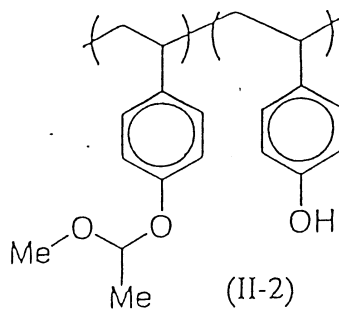
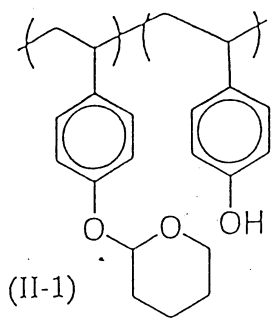
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

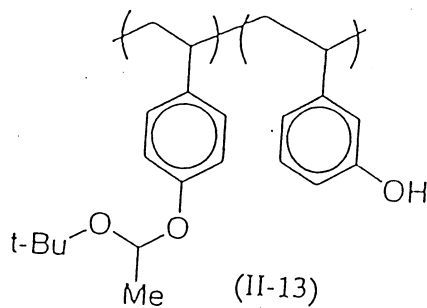
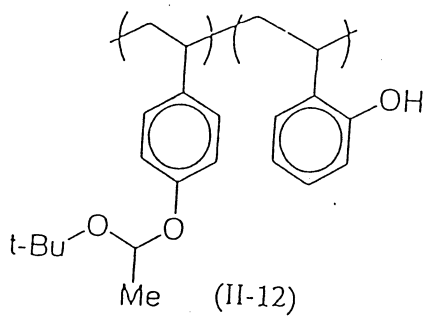
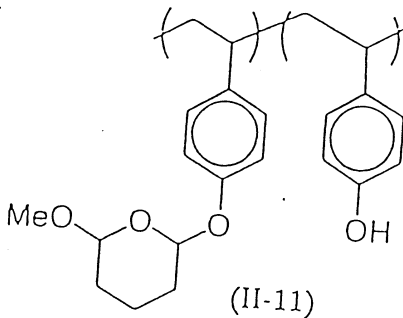
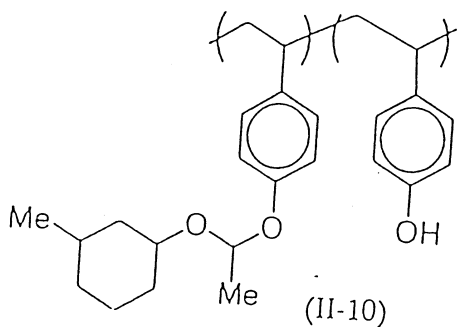
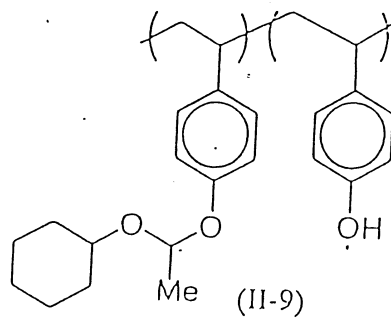
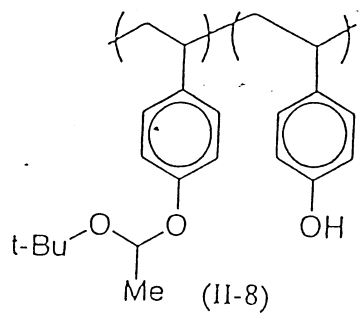
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (48)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

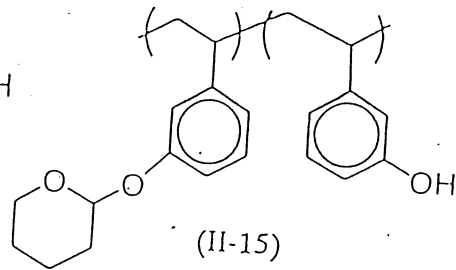
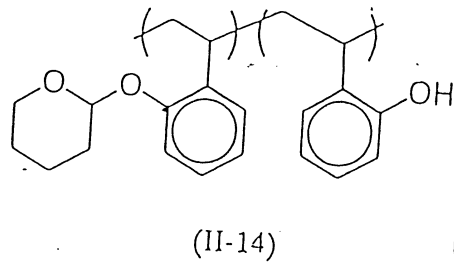
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (49)



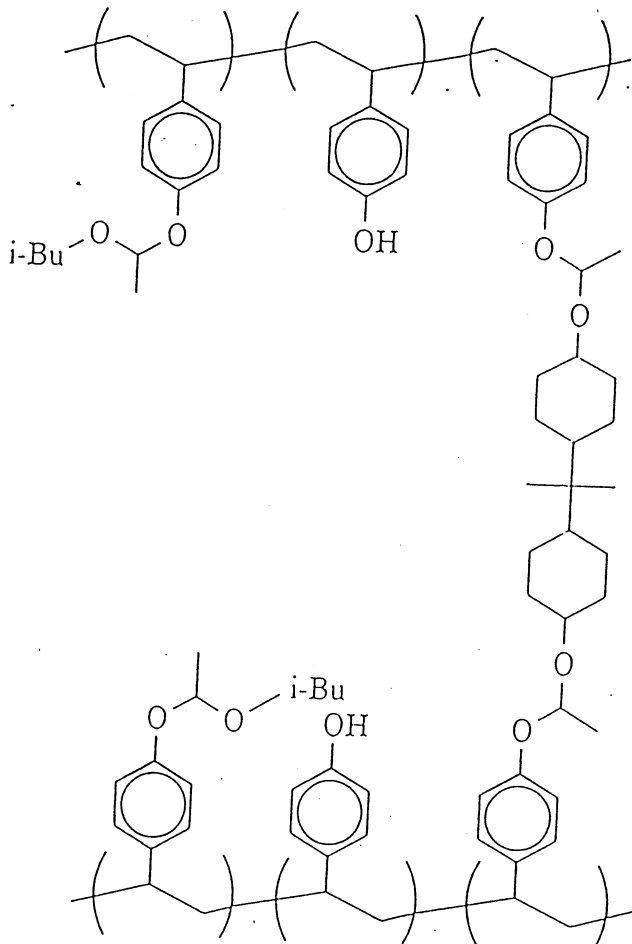
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

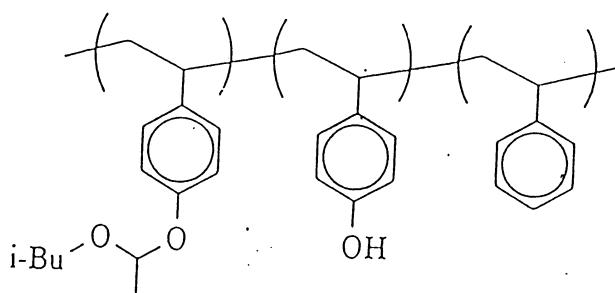
訂

線

五、發明說明 (50)



(II-16)



(II-17)

(請先閱讀背面之注意事項
● (寫本頁))

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(51)

當存在於式(II)之重覆單位中之酸-可分解基團之數目是以B表示及存在於式(III)之重覆單位中之未受酸-可分解基團保護之鹼-可溶基團之數目是以S表示時，在該樹脂中酸-可分解基團之含量是藉 $B/(B+S)$ 表示。適當的含量是自0.01至0.7，宜是自0.05至0.6，及更宜是自0.1至0.6。含量範圍高於0.7， $B/(B+S)>0.7$ ，是不受歡迎，由於其於PEB後產生膜收縮，對基材粘著不良及產生浮渣。另一方面，含量範圍低於0.01時，發生一種不良現象，駐波紋主要留存在圖案側壁上。

此具酸-可分解基團之樹脂之重量平均分子量(Mw)宜是在2,000至200,000之範圍。當Mw是低於2,000時，未曝光區域由顯影產生之膜厚度降低變為較大；而當Mw是高於200,000吋，該樹脂本身在鹼中之分解速率變為緩慢以降低靈敏度。因此本發明之樹脂之Mw宜是在5,000至150,000之範圍，尤宜是在8,000至150,000。

此樹脂之重量平均分子量，是界定為對聚苯乙烯基準藉凝膠滲透層析法測定之值。

此外，根據本發明之樹脂，其中有酸-可分解基團存在，可以單獨使用或作為其二或多種之混合物使用。對感光組合物之總重量(塗覆溶劑除外)，是以自40至99重量%之比例，宜是自60至95重量%，使用這些樹脂。

根據本發明之樹脂，可以與其他具酸-可分解基團之樹脂一同使用。

其他樹脂其具基團能被一種酸分解以增加在鹼性顯影劑

五、發明說明 (52)

中之溶解度，及可以用於本發明之化學擴展樹脂，包括樹脂其具酸-可分解基團在其主鏈或支鏈。在此類樹脂中，以具酸-可分解基團在其支鏈中者為佳。

就酸-可分解基團而言，式 $-\text{COO}-\text{A}^0$ 之基團及式 $-\text{O}-\text{B}^0$ 之基團是其適當的例。就含此類基團之分子的某部分而言，由 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 或 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ 代表者是其例。

在其中， A^0 代表式 $\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ ， $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 或 $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 之基團；及 B^0 代表 $-\text{A}^0$ 或式 $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 之基團，其中 R^0 ， R^{01} ， R^{02} ， R^{03} ， R^{04} ， R^{05} ， R^{06} 及 Ar 有如以後所界定之意義。

以上所述之酸-可分解基團之特定例包括矽烷基醚基團，異丙苯基酯基團，縮醛基團，四氫吡喃基醚基團，四氫吡喃基酯基團，烯醇醚基團，烯醇酯基團，第三-烷基醚基團，第三-烷基酯基團及碳酸第三-烷基酯基團。在這些基團中，第三-烷基酯基團，碳酸第三-烷基酯基團，異丙苯基酯基團，縮醛基團，及四氫吡喃基醚基團較其他者為佳。

關於這些酸-可分解基團連接至其上作為支鏈之母樹脂，鹼-可溶樹脂其具 $-\text{OH}$ 基團或 $-\text{COOH}$ 基團，宜是 $-\text{R}^0-\text{COOH}$ 或 $-\text{Ar}-\text{OH}$ 基團，在其支鏈者是其例。此類鹼-可溶樹脂在以下作詳細描述。

這些鹼-可溶樹脂在鹼中之溶解速率，當以0.261N氫氧化四甲基銨(TMAH)於23°C測定時，宜是至少170Å/秒，尤其宜是至少330Å/秒。

五、發明說明(53)

此外，從達成一種矩形輪廓之觀點，以使用一種鹼-可溶樹脂其能透射高百分率之遠紫外線或激態雷射光束者為佳。更特定言之，當一種鹼-可溶樹脂形成1微米厚薄膜時，該樹脂膜於248毫微米以有自20至90%之透射率為佳。

就自以上之觀點特別有利之鹼-可溶樹脂而言，鄰-，間-及對-羥基苯乙烯之單質聚合物及共聚物，鹵化之聚(羥基苯乙烯)，鹵-或烷基-取代之聚(羥基苯乙烯)，部分O-烷化或O-鹽化之聚(羥基苯乙烯)，苯乙烯羥基苯乙烯共聚物， α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物，及鹵化之酚醛樹脂是其例。

用於本發明之樹脂，其中有酸-可分解基團存在，可以藉酸-可分解基團之前體與鹼-可溶樹脂反應，或藉一種鹼-可溶樹脂單體其有酸-可分解基團連接於其上與其他各種單體共聚合製備之。

可以將如以下所述之一種酸-可分解低分子抑制溶解化合物與上述之酸產生劑及該具酸-可分解基團之樹脂混合。

可用於本發明中之酸-可分解抑制溶解化合物，是一種化合物其具如此的結構，是以至少兩個酸-可分解基團存在於其中及至少8個鍵合原子，除含於該酸-可分解基團之原子外，位於彼此相隔最遠之該兩個酸-可分解基團間。

尤其是用於本發明之酸-可分解抑制溶解化合物，以有至少兩個酸-可分解基團存在於其中為佳及至少10個鍵合原子，宜是至少11個鍵合原子，更宜是至少12個鍵合原子，除含於酸-可分解基團中之原子外，位於彼此相隔最遠之該

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

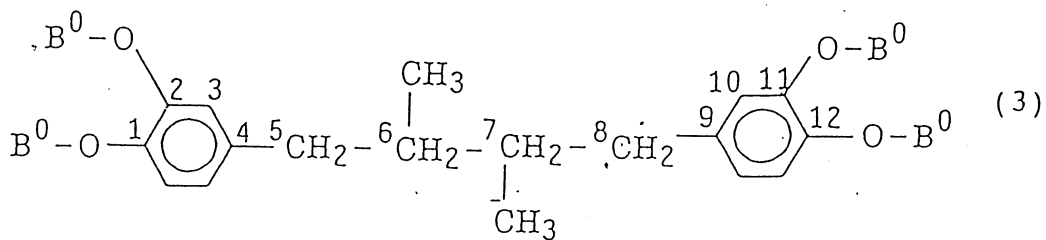
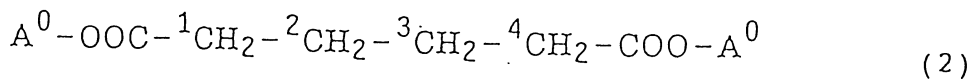
線

五、發明說明 (54)

兩個酸-可分解基團間；或至少三個酸-可分解基團存在於其中及至少9個鍵合原子，宜是至少10個鍵合原子，更宜是至少11個鍵合原子，除含於酸-可分解基團中之原子外，位於彼此相隔最遠之兩個酸-可分解基團間。此外，上述之鍵合原子之數目之上限宜是50，更宜是30。

當酸-可分解抑制溶解化合物有至少3個，宜是至少4個，酸-可分解基團時，及甚至當其有兩個酸-可分解基團，其抑制鹼-可溶樹脂溶解之能力是藉那些酸-可分解基團位於某一定距離或更遠而顯著增進。

此外，在本發明中酸-可分解基團間之距離是以鍵合原子之數目經由其連接一個酸-可分解基團至其他酸-可分解基團表示。例如，在以次化合物(1)及(2)之每一種中酸-可分解基團間之距離是由4個鍵合原子表示，而在下式(3)中是由12個鍵合原子表示：



五、發明說明 (55)

酸-可分解基團： $-\text{COO}-\text{A}^0$ ， $-\text{O}-\text{B}^0$

此外，用於本發明中之酸-可分解抑制溶解化合物可以有二或多個酸-可分解基團在一個苯環上，然而，本發明選用化合物其具結構為每個苯環有一個酸-可分解基團在其上。此外，用於本發明之酸-可分解抑制溶解化合物宜有分子量不高於3,000，以自500至3,000為佳，自1,000至2,500為更佳。

在本發明之較佳具體體系中，含式 $-\text{COO}-\text{A}^0$ 或 $-\text{O}-\text{B}^0$ 之酸-可分解之分子的某部分是分別由式 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 或 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ 代表。

在其中， A^0 代表一個式 $\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ ， $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 或 $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 之基團；及 B^0 代表 A^0 或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 。

R^{01} ， R^{02} ， R^{03} ， R^{04} 及 R^{05} 可以是相同或不同，及其各代表氫原子，烷基，環烷基，烯基或芳基；及 R^{06} 代表烷基或芳基；附帶條件是 R^{01} ， R^{02} 及 R^{03} 中之至少兩個是氫原子以外之基團。此外， R^{01} ， R^{02} 及 R^{03} 中之兩個可以彼此併合以完成一個環。及 R^{04} ， R^{05} 及 R^{06} 中之兩個可以彼此併合以完成一個環。 R^0 代表一個視情況經取代之二價脂烴或芳烴基團，及 $-\text{Ar}-$ 代表一個單環或多環，視情況經取代之芳基具至少兩個鍵。

在其中，烷基之適當的例包括含1至4個碳原子者，諸如甲基、乙基、丙基、正-丁基、第二-丁基及第三-丁基；環烷基之適當的例包括含3至10個碳原子者，諸如環丙基，

(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

環丁基，環己基及金剛烷基；烯基之適當的例包括含2至4個碳原子者，諸如乙烯基，丙烯基，烯丙基及丁烯基；芳基之適當的例包括6至14個碳原子者，諸如苯基，二甲苯基，甲苯基，異丙苯基，萘基及蔥基。

上述之基團可以有之取代基之例，可以是羥基，鹵原子（例如氟，氯，溴，碘），硝基，氰基，烷基如以上所述者，烷氧基（例如甲氧基，乙氧基，羥乙氧基，丙氧基，羥丙氧基，正-丁氧基，異丁氧基，第二-丁氧基，第三-丁氧基），烷氧羰基（例如甲氧羰基，乙氧羰基），芳烷基（例如苯甲基，苯乙基，異丙苯基），芳烷氧基，醯基（例如甲醯基，乙醯基，丁醯基，苯甲醯基，肉桂醯基，戊醯基），醯氧基（例如丁醯氧基），如以上所述之烯基，烯氧基（例如乙烯氧基，丙烯氧基，烯丙氧基，丁烯氧基），如以上所述之芳基，芳氧基（例如苯氧基），及芳氧羰基（例如苯甲醯氧基）。

此類酸-可分解基團之適當的例包括矽烷基醚基，異丙苯基酯基，縮醛基，四氫吡喃醚基，烯醇醚基，烯醇酯基，第三-烯丙醚基，第三-烯丙酯基及碳酸第三-烷基酯基。在這些基團中，第三-烷基酯基，碳酸第三-烷基酯基，異丙苯基酯基及四氫吡喃醚基較其他者為佳。

酸-可分解抑制溶解化合物之適當的例，包括藉併合以下所述之多羥基化合物之酚OH基團之一部分或全部與如以上所述之基團，或式 $-R^0-COO-A^0$ 或 B^0 之基團，以保護該OH基團，獲得之化合物。就多羥基化合物而言，描述於

五、發明說明 (57)

JP-A-1-289946 , JP-A-1-289947 , JP-A-2-2560 , JP-A-3-128959 , JP-A-3-158855 , JP-A-3-179353 , JP-A-3-191351 , JP-A-3-200251 , JP-A-3-200252 , JP-A-3-200253 , JP-A-3-200254 , JP-A-3-200255 , JP-A-3-259149 , JP-A-3-279958 , JP-A-3-279959 , JP-A-4-1650 , JP-A-4-1651 , JP-A-4-11260 , JP-A-4-12356 , JP-A-4-12357 , JP-A-4-281349 , JP-A-5-45869 , JP-A-5-1582233 , JP-A-5-224409 , JP-A-5-257275 , JP-A-5-297581 , JP-A-5-297583 , JP-A-5-303197 , JP-A-5-303200及JP-A-5-341510之化合物是其特定例。

在以上所述之酸-可分解抑制溶解化合物中，使用描述於JP-A-1-289946 , JP-A-1-128959 , JP-A-3-158855 , JP-A-3-179353 , JP-A-3-200251 , JP-A-3-200252 , JP-A-3-200255 , JP-A-3-259149 , JP-A-3-279958 , JP-A-4-1650 , JP-A-4-11260 , JP-A-4-12356 , JP-A-4-12357 , JP-A-5-224409 , JP-A-5-297581 , JP-A-5-297583 , JP-A-5-303197 , JP-A-5-303200及JP-A-5-341510之多羥基化合物者較其他者為佳。

更特定言之，分別藉下式[I]至[XVI]示知之化合物是酸-可分解抑制溶解化合物之適當的例。

(請先閱讀背面之注意事項)

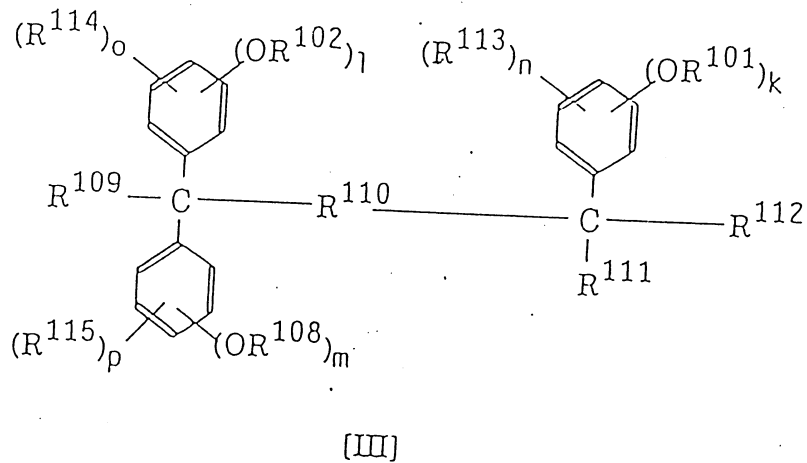
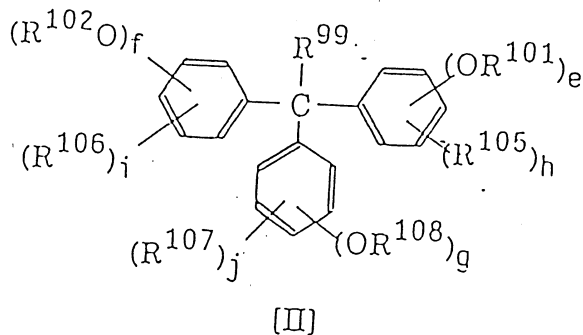
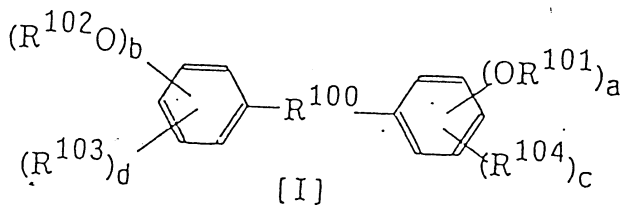
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

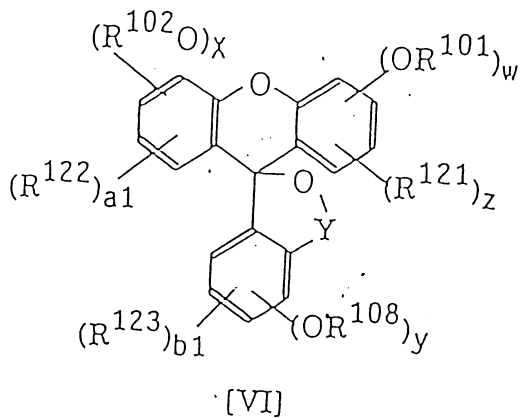
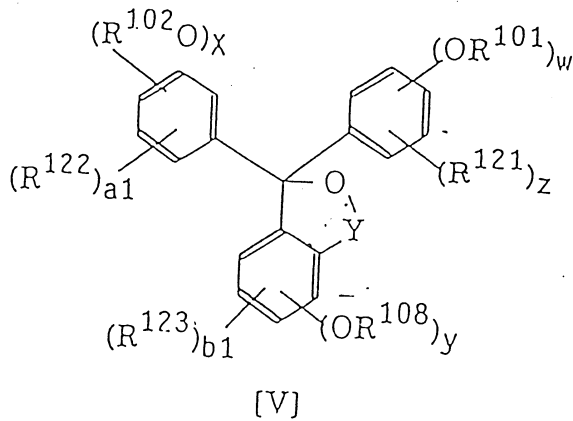
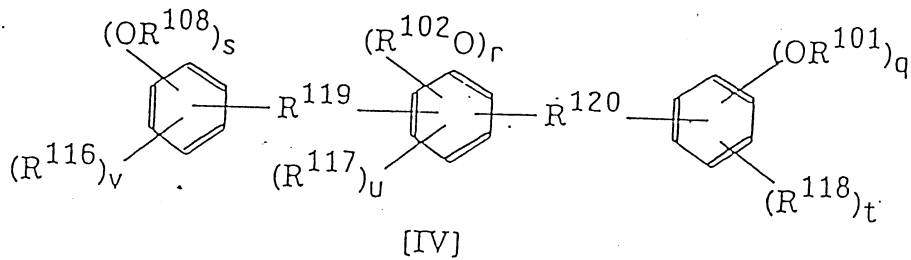
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (59)



(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

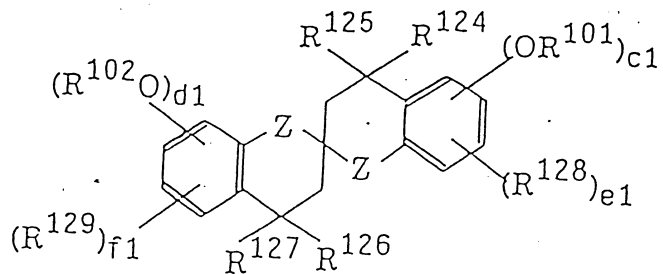
裝

訂

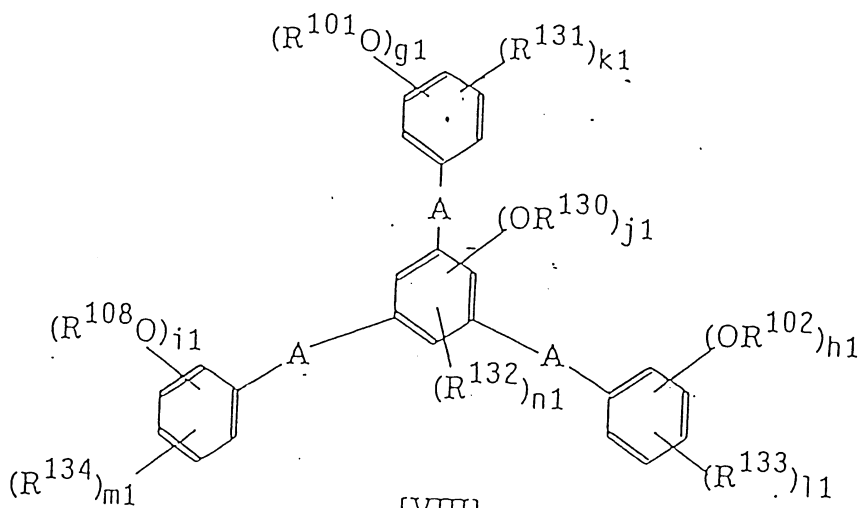
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

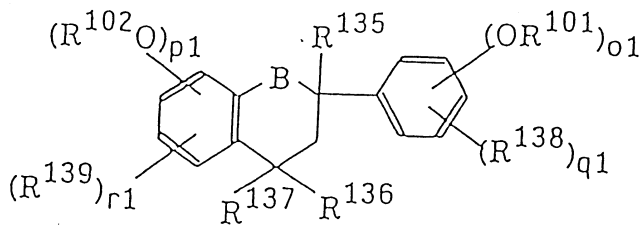
五、發明說明 (60)



[VII]



[VIII]



[IX]

(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

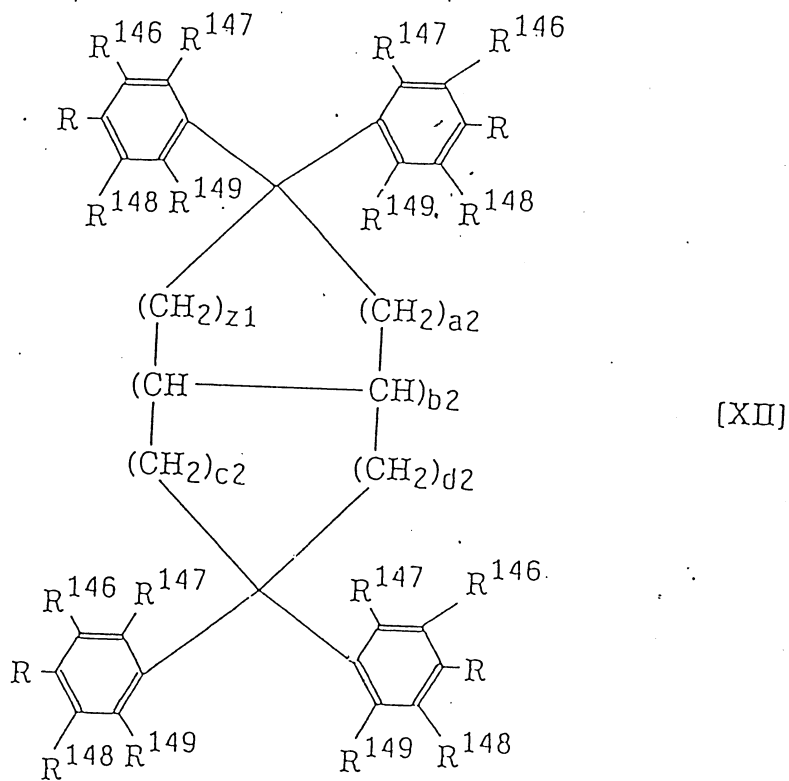
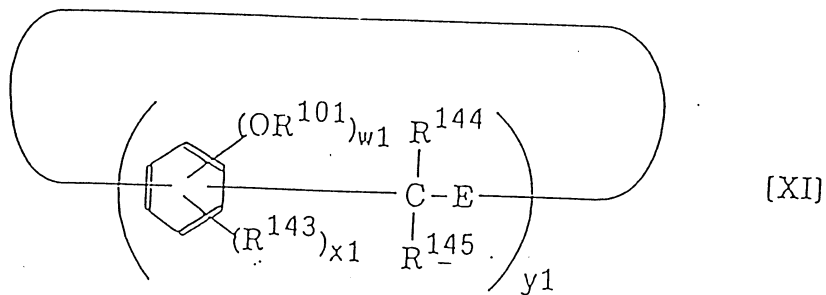
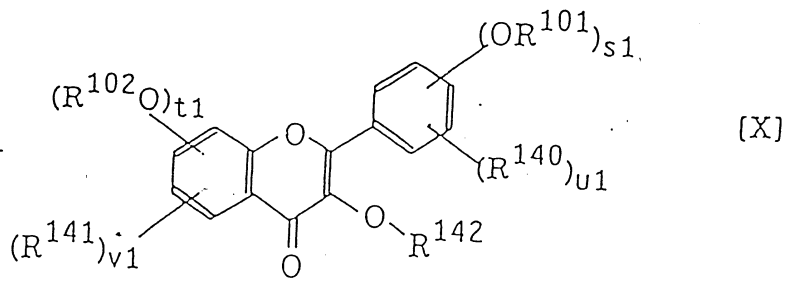
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (61)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

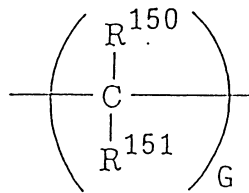
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (62)

R^{101} , R^{102} , R^{108} 及 R^{130} 是彼此相同或不同 , 及其各是氫原子 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 或 $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$, 其中 R^0 , R^{01} , R^{02} 及 R^{03} 分別有先前所界定之意義。

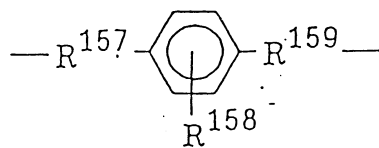
R^{100} 是 $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, 或



其中 G 是自 2 至 6 , 附帶條件是當 G 是 2 時 , 至少 R^{150} 或 R^{151} 之一個是烷基 ; R^{150} 及 R^{151} 是彼此相同或不同 , 及其各是氫原子 , 烷基 , 烷氧基 , $-OH-$, $-COOH-$, $-CN-$, 鹵原子 , $-R^{152}-COOR^{153}$ 或 $-R^{154}-OH$; R^{152} 及 R^{154} 各是伸烷基 ; 及 R^{153} 是氫原子 , 烷基 , 芳基或芳烷基。

R^{99} , 自 R^{103} 至 R^{107} , R^{109} , 自 R^{111} 至 R^{118} , 自 R^{121} 至 R^{123} , R^{128} , R^{129} , 自 R^{131} 至 R^{134} , 自 R^{138} 至 R^{141} , 及 R^{143} 是彼此相同或不同 , 及其各是氫原子 , 羥基 , 烷基 , 烷氧基 , 醯基 , 醯氧基 , 芳基 , 芳氧基 , 芳烷基 , 芳烷氧基 , 鹵原子 , 硝基 , 羧基 , 氰基 , 或 $-N(R^{155})(R^{156})(R^{156})$, R^{156} : H , 烷基或芳基)。

R^{110} 是一個單鍵 , 伸烷基或



五、發明說明 (63)

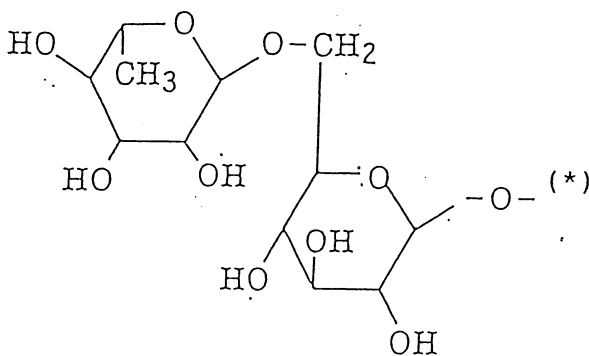
其中 R^{157} 及 R^{159} 是彼此相同或不同，及其各是一個單鍵，伸烷基，-O-，-S-，-CO-，或羧基；及 R^{158} 是氫原子，烷基，烷氧基，醯基，醯氧基，芳基，硝基，羥基，氰基或羧基，其中該羥基可以被一個酸-可分解基團(諸如第三-丁氧羰甲基，四氫吡喃基，1-乙氧-1-乙基或1-第三-丁氧-1-乙基)替代。

R^{119} 及 R^{120} 是彼此相同或不同，及其各是伸甲基，低烷基取代之伸甲基，鹵伸甲基或鹵伸烷基，其中低烷基是指含1至4個碳原子之烷基。

R^{124} 至 R^{127} 是彼此相同或不同，及其各是氫原子或烷基。

R^{135} 至 R^{137} 是彼此相同或不同，及其各是氫原子，烷基，烷氧基，醯基或醯氧基。

R^{142} 是一個氫原子， $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ ， $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ ，或此式；



之基團，其中(*)標記指-O-連結之位置。

R^{144} 至 R^{145} 是彼此相同或不同，及其各是氫原子，低烷

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

基，低鹵烷基或芳基。

R^{146} 至 R^{149} 是彼此相同或不同，及其各是氫原子，羥基，鹵原子，硝基，氰基，羰基，烷基，烷氧基，烷氧羰基，芳烷基，芳烷氧基，醯基，醯氧基，烯基，烯氧基，芳基，芳氧基或芳氧羰基，其中由相同標記表示之四種取代基之每一組，可以是彼此不相同，只要其是包括在上述基團之內。

Y 是 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

Z 是 B 各是一個單鍵或 $-O-$ 。

A 是一個伸甲基，低烷基取代之伸甲基，鹵伸甲基或鹵伸烷基。

E 是一個單鍵或羥伸甲基。

當 a 至 z 是 a_1 至 y_1 各是 2 或大於 2，括號內之基團可以是彼此相同或不同。自 a 至 q, s, t, v, 自 g_1 至 i_1 , 自 k_1 至 m_1 , o_1 , q_1 , s_1 及 u_1 各是零或一個 1 至 5 之整數；r, u, w, x, y, z, 自 a_1 至 f_1 , p_1 , r_1 , t_1 及自 v_1 至 x_1 各是零或一個 1 至 4 之整數； j_1 , n_1 , z_1 , a_2 , b_2 , c_2 , 及 d_2 各是零或一個 1 至 3 之整數，附帶條件是 z_1, a_2, c_2 及 d_2 之中至少一個是 1 或大於 1；及 y_1 是一個 3 至 8 之整數；附帶條件是 $a+b \geq 2$, $e+f+g \geq 2$, $k+l+m \geq 2$, $q+r+s \geq 2$, $w+x+y \geq 2$, $c_1+d_1 \geq 2$, $g_1+h_1+i_1+j_1 \geq 2$, $o_1+p_1 \geq 2$, $s_1+t_1 \geq 2$, $j_1+n_1 \leq 3$, $r+u \leq 4$, $w+z \leq 4$, $x+a \leq 4$, $y+b_1 \leq 4$, $c_1+e_1 \leq 4$, $d_1+f_1 \leq 4$, $p_1+r_1 \leq 4$, $t_1+v_1 \leq 4$, $x_1+w_1 \leq 4$, 但在式 [v] 中 $w+z \leq 5$ 及 $x+a_1 \leq 5$, $a+c \leq 5$,

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

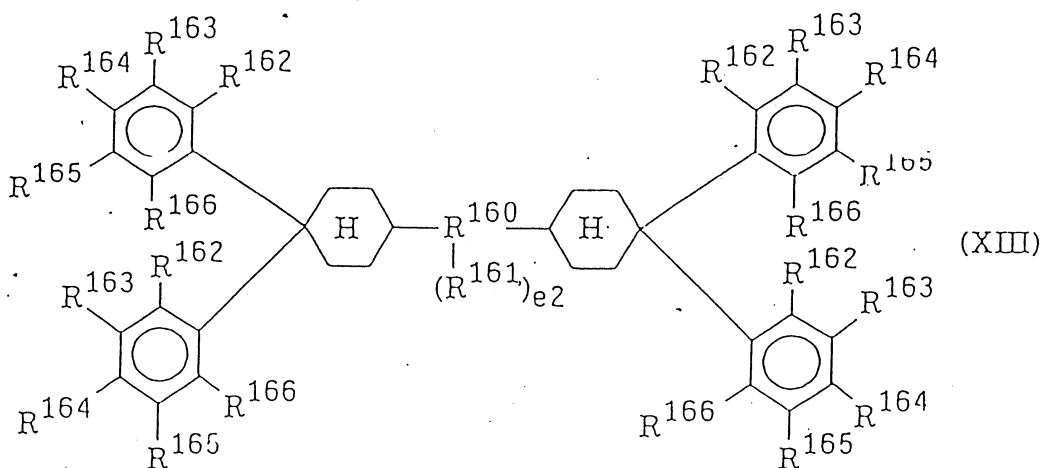
裝

訂

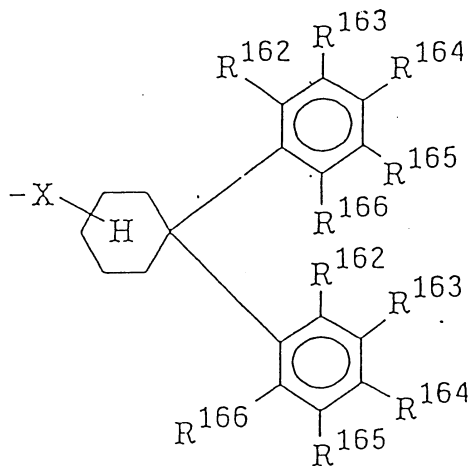
線

五、發明說明 (65)

$b+d \leq 5$, $e+h \leq 5$, $f+i \leq 5$, $g+j \leq 5$, $k+n \leq 5$, $l+o \leq 5$,
 $m+p \leq 5$, $q+t \leq 5$, $s+v \leq 5$, $q_1+k_1 \leq 5$, $h_1+i_1 \leq 5$,
 $i_1+m_1 \leq 5$, $o_1+q_1 \leq 5$ 及 $s_1+u_1 \leq 5$ 。



其中 R^{160} 是一個有機基團，一個單鍵，-S-，-SO- 或 -SO₂-； R^{161} 是一個氫原子，一個單價有機基團或一個次式，



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

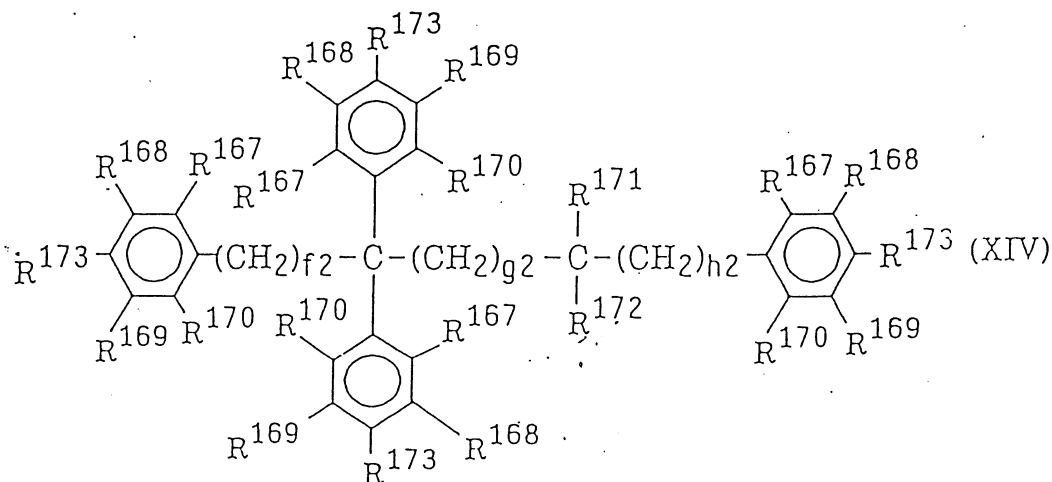
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (66)

之基團，其中X是一個二價有機基團； R^{162} 至 R^{166} 是彼此相同或不同，及其各是氫原子，羥基，鹵原子，烷基，烷氧基，烯基， $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 或 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ ，附帶條件是其至少兩個是 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 或 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ ，但由相同標記表示之四或六個取代基之每一組可以不是相同的基團，只要其是包括在上述基團之內；及e2是零或1。



其中 R^{167} 至 R^{170} 是彼此相同或不同，及其各是一個氫原子，羥基，鹵原子，烷基，烷氧基或烯基，但由相同的標記表示之4或6個取代基之每一組可以不是相同的基團，只要其是包括在上述基團之內； R^{171} 及 R^{172} 各是一個氫原子，烷基或式

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

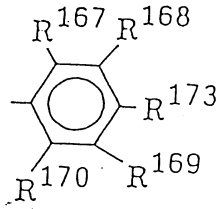
(請先閱讀背面之注意事項
為本頁)

裝

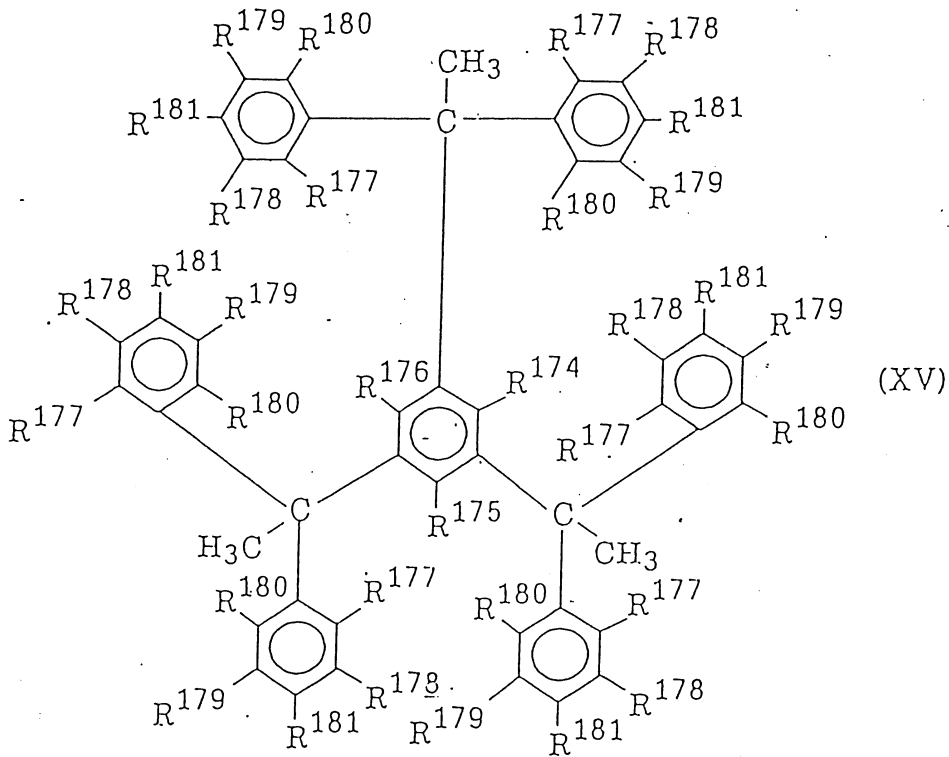
訂

線

五、發明說明 (67)



之基團，R¹⁷³基團之至少兩個是-O-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)或-O-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)及其其餘者是羥基，f2及h2各是零或1；及g2是零或一個1至4之整數。



其中R¹⁷⁴至R¹⁸⁰是彼此相同或不同，及其各是一個氫原子，羥基，鹵原子，烷基，烷氧基，硝基，烯基，芳基，芳烷基，烷氧羰基，芳羰基，醯氧基，醯基，芳烷氧基或

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

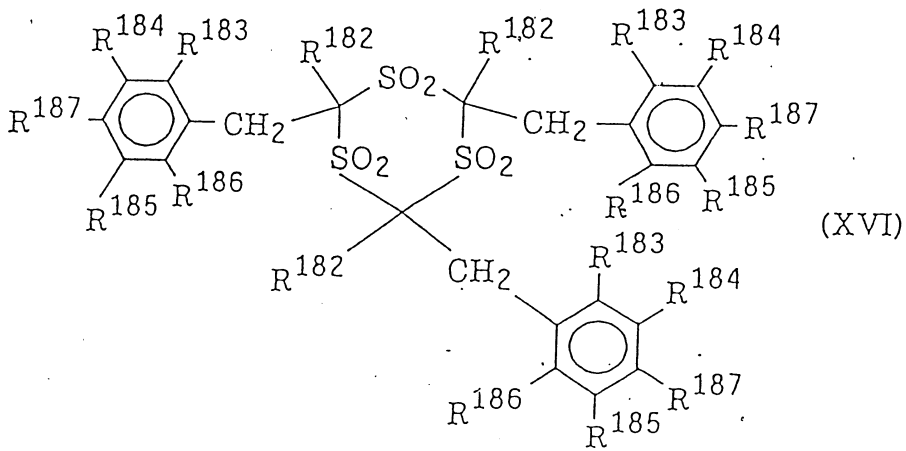
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (68)

芳氧基，及其中由相同的標記表示之六個取代基之每一組可以是不相同，只要其是包括於上述基團之內； R^{181} 基團之至少兩個是 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 或 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 及其其餘者是羥基。



其中由 R^{182} 表示之取代基各是一個氫原子或烷基，及其全部可以不是相同；由 R^{183} 至 R^{186} 表示之取代基各是一個羰基，氫原子，鹵原子，烷基或烷氧基，但由相同的標記表示之三個取代基之每一組可以不是相同，只要其是包括於上述之基團內；及由 R^{187} 表示之取代基之至少兩個是 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 或 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 及其其餘者是羥基。

適當的化合物結構之特定例示於以下：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

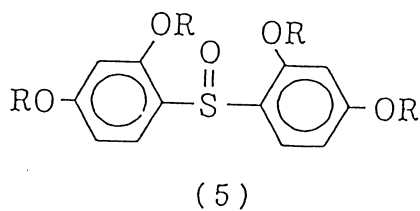
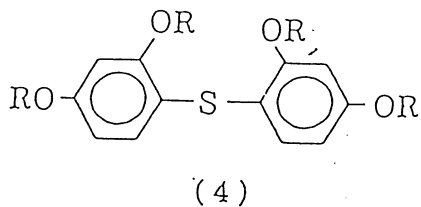
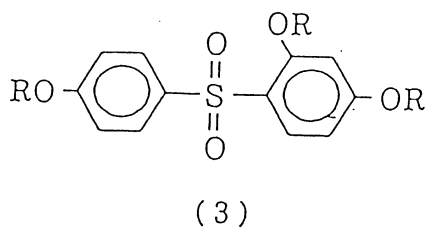
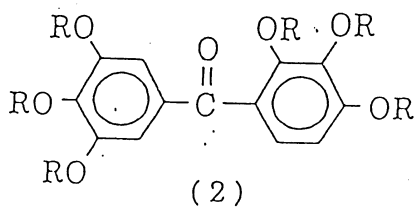
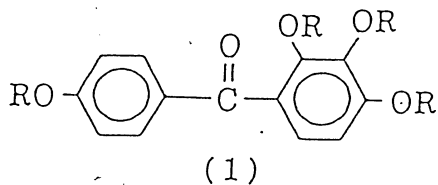
(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)



(請先閱讀背面之注意事項
再寫本頁)

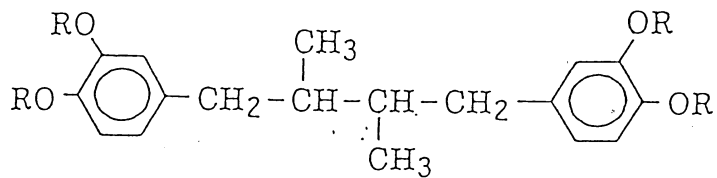
裝

訂

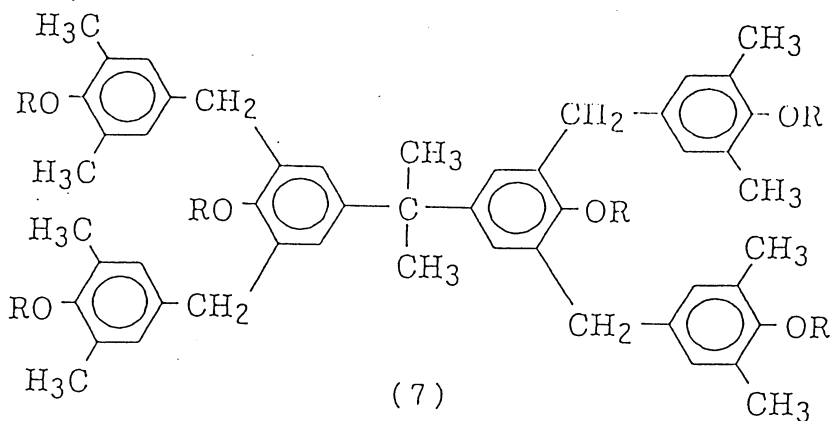
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

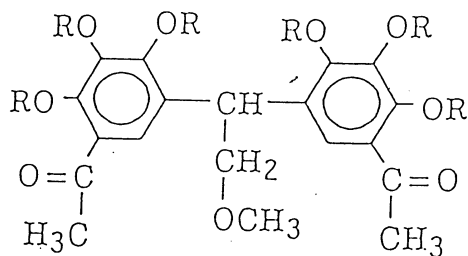
五、發明說明 (70)



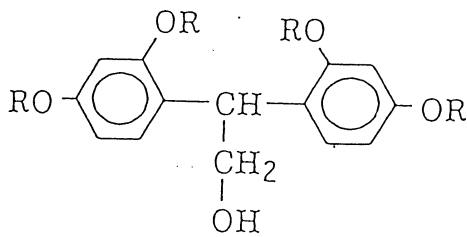
(6)



(7)



(8)



(9)

(請先閱讀背面之注意事項)

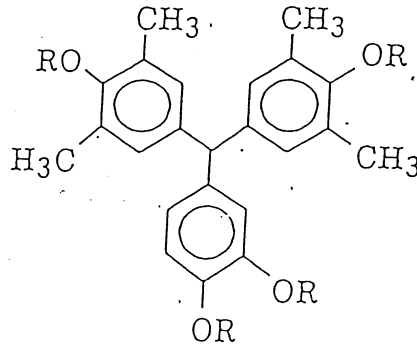
裝

訂

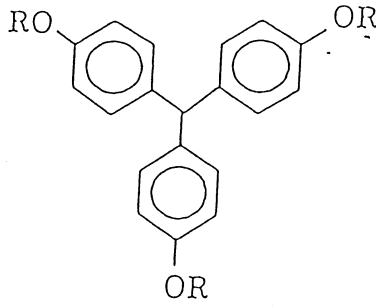
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

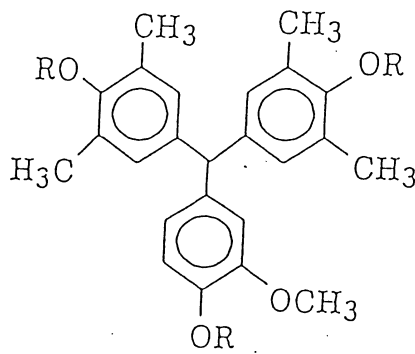
五、發明說明 (71)



(10)



(11)



(12)

(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

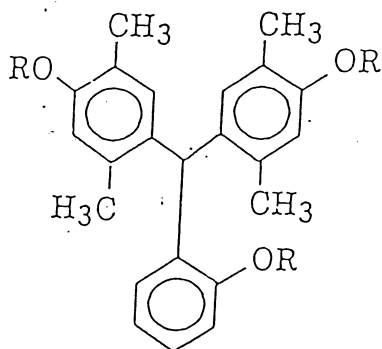
裝

訂

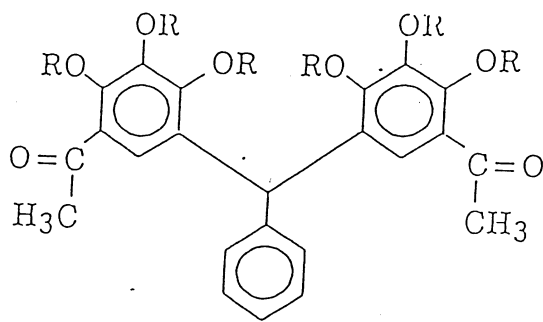
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

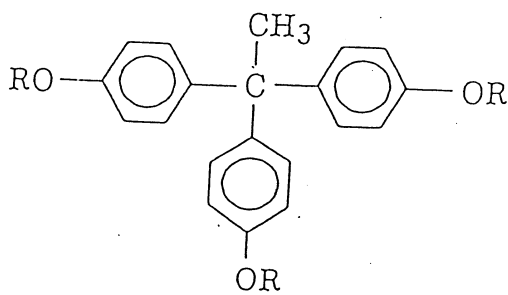
五、發明說明 (72)



(13)



(14)



(15)

(請先閱讀背面之注意事項
為本頁)

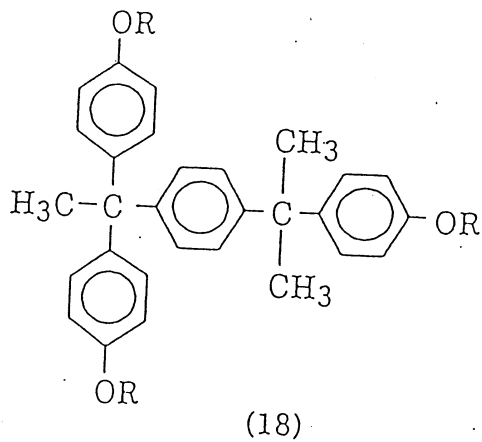
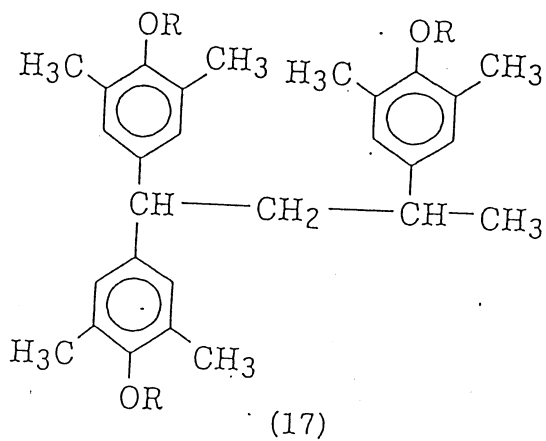
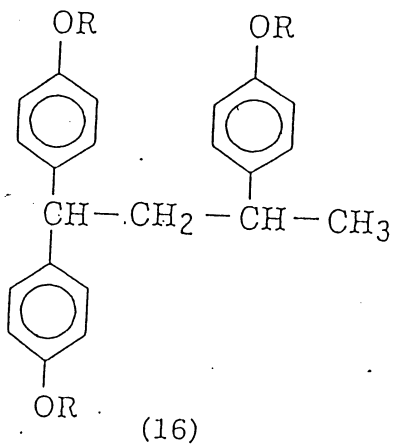
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (73)



(請先閱讀背面之注意事項
● 填寫本頁)

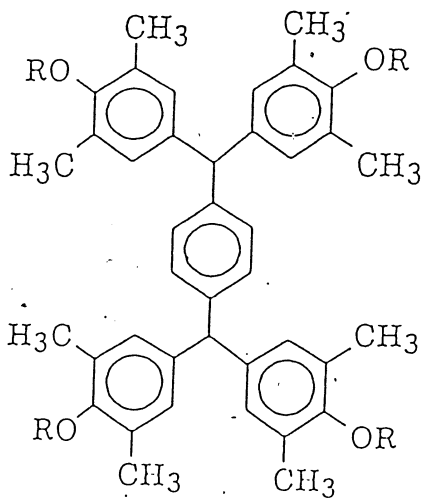
裝

訂

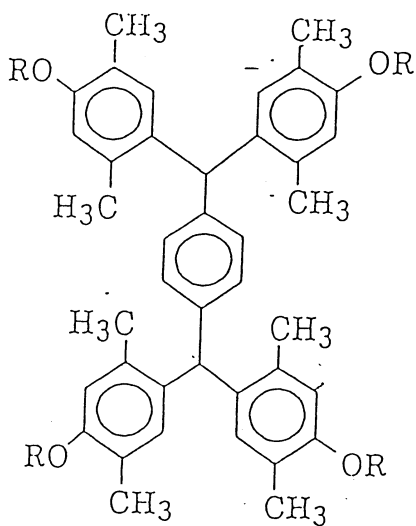
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

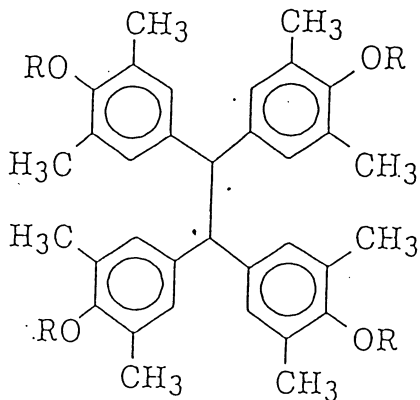
五、發明說明 (74)



(19)



(20)



(21)

(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

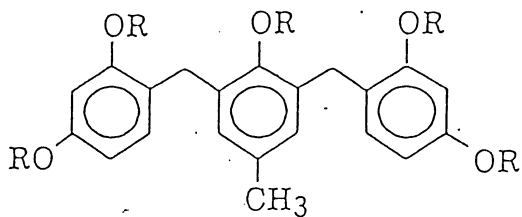
裝

訂

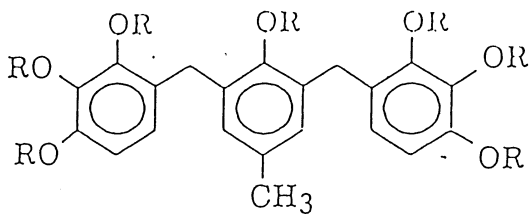
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

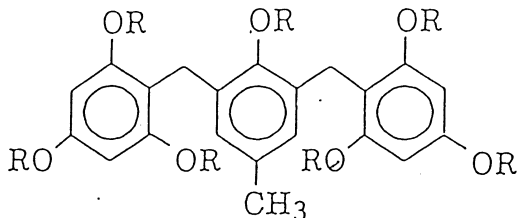
五、發明說明 (75)



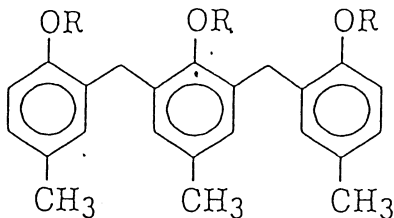
(22)



(23)



(24)



(25)

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

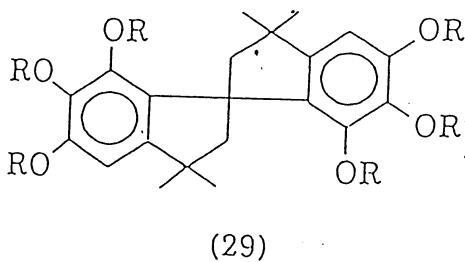
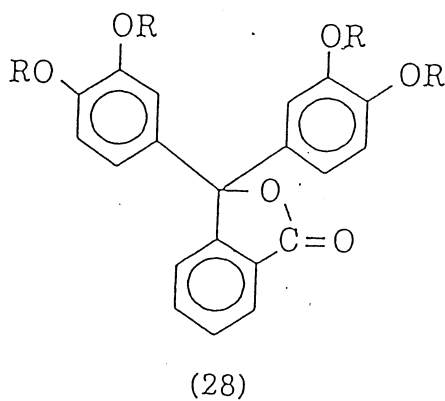
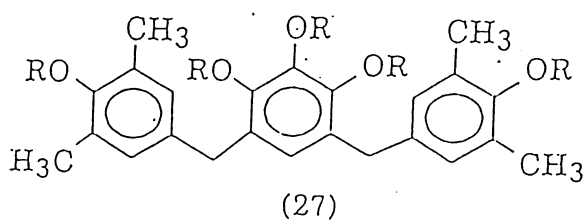
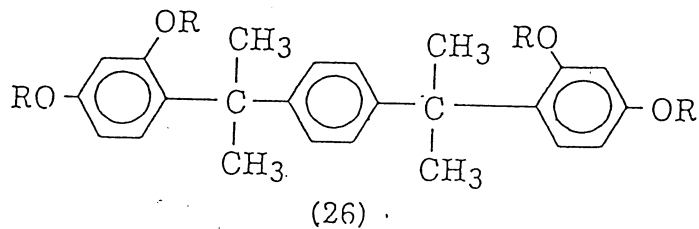
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (76)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

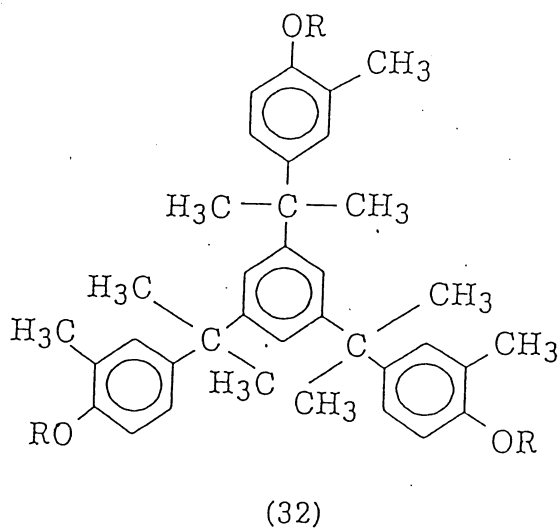
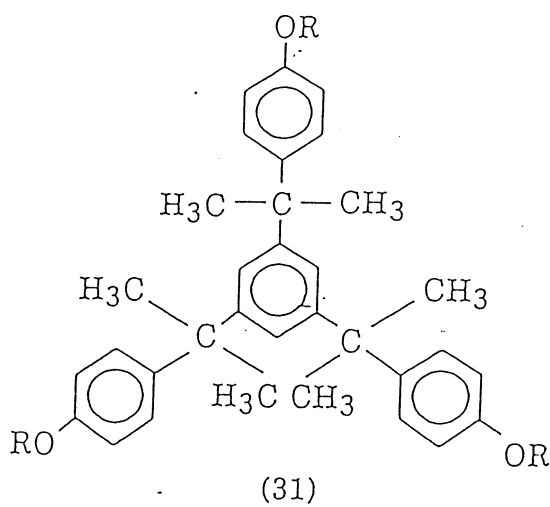
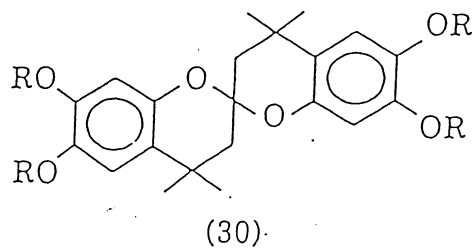
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (77)



(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

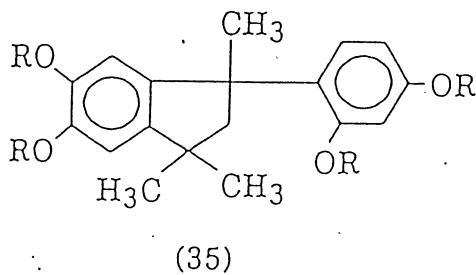
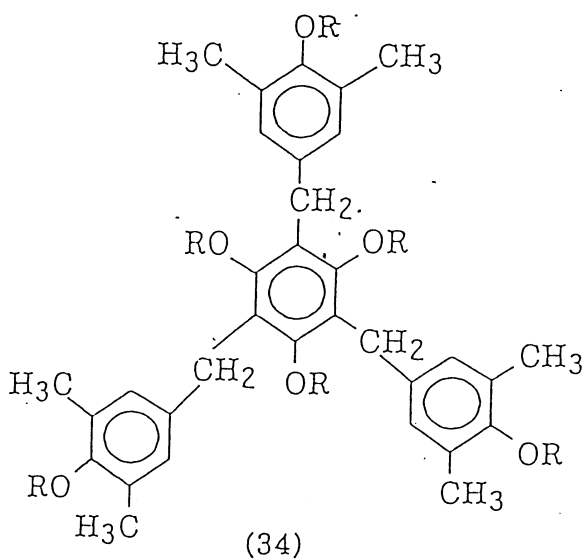
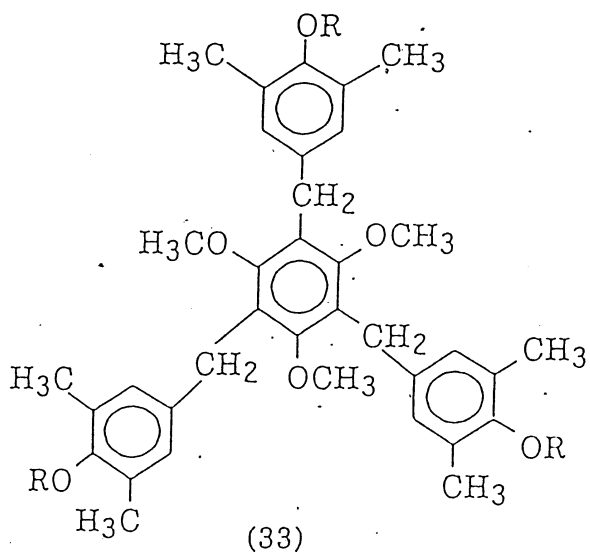
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (78)



(請先閱讀背面之注意事項
● 寫本頁)

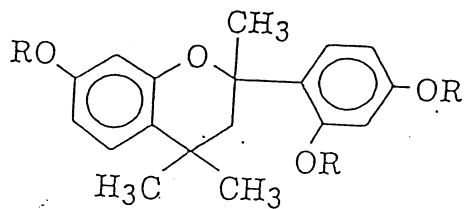
裝

訂

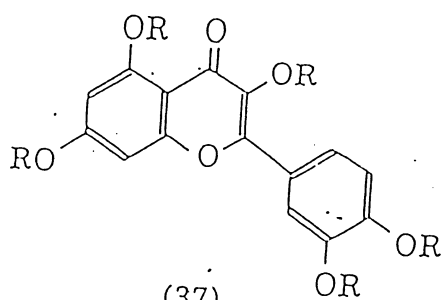
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

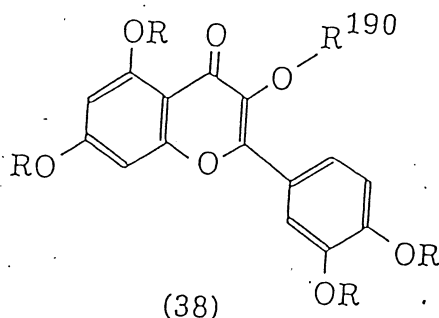
五、發明說明 (79)



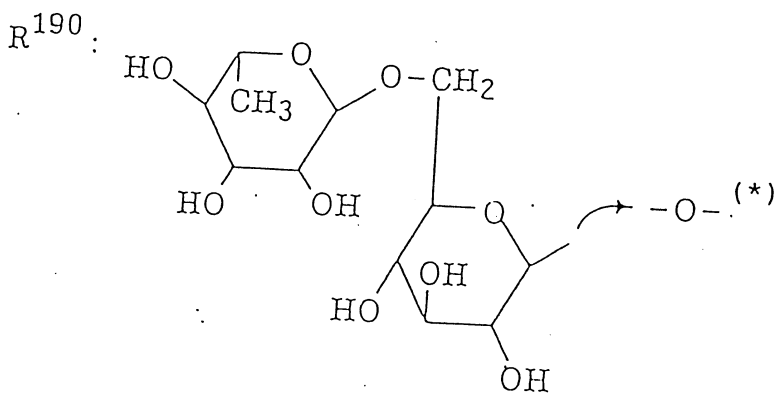
(36)



(37)



(38)



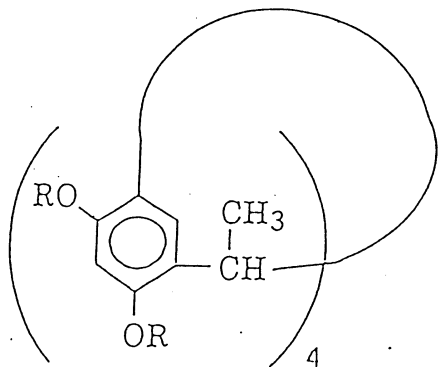
(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

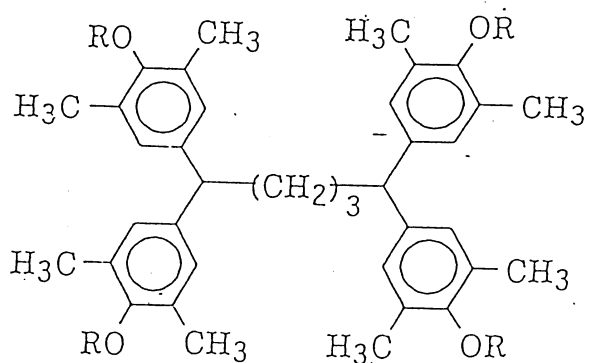
訂

線

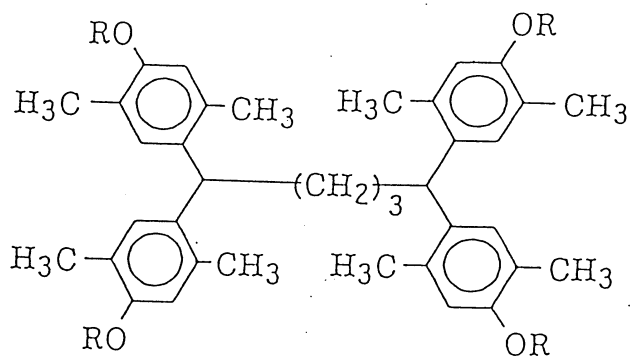
五、發明說明 (80)



(39)



(40)



(41)

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

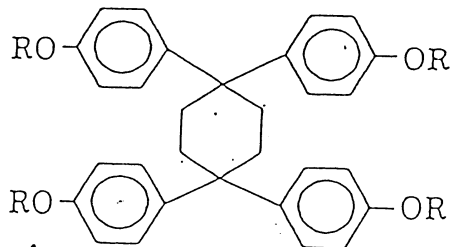
裝

訂

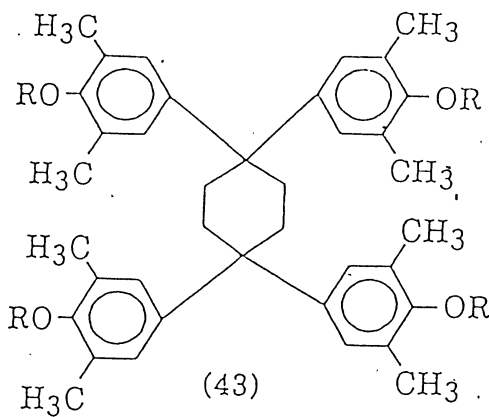
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

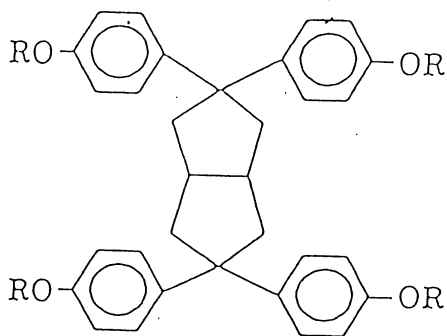
五、發明說明 (81)



(42)



(43)



(44)

(請先閱讀背面之注意事項
再寫本頁)

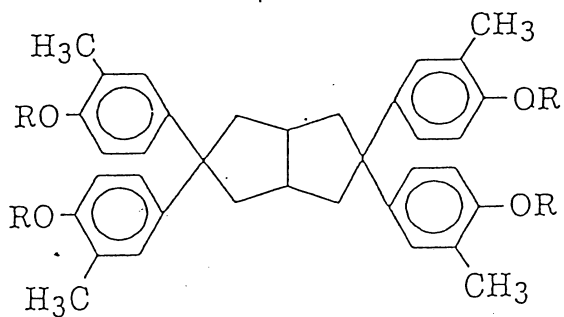
裝

訂

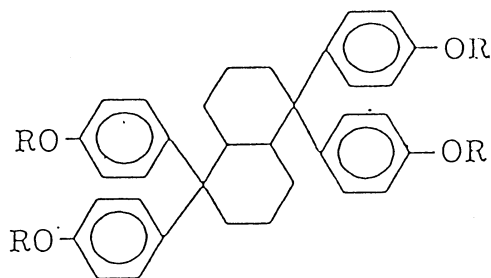
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

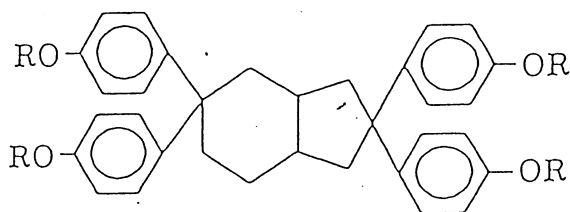
五、發明說明 (82)



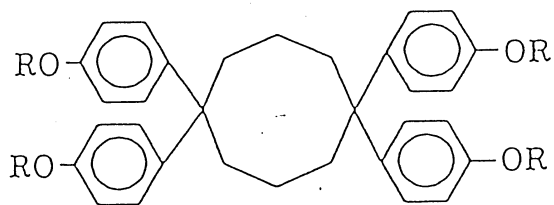
(45)



(46)



(47)



(48)

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

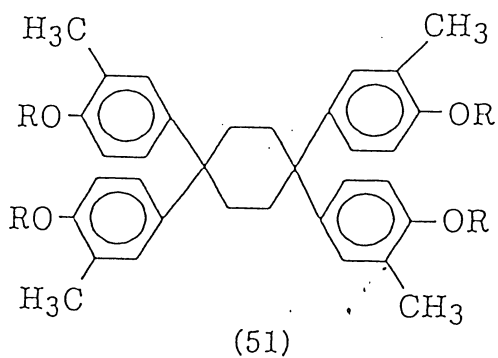
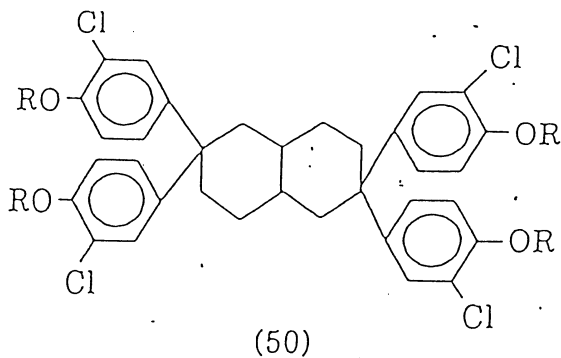
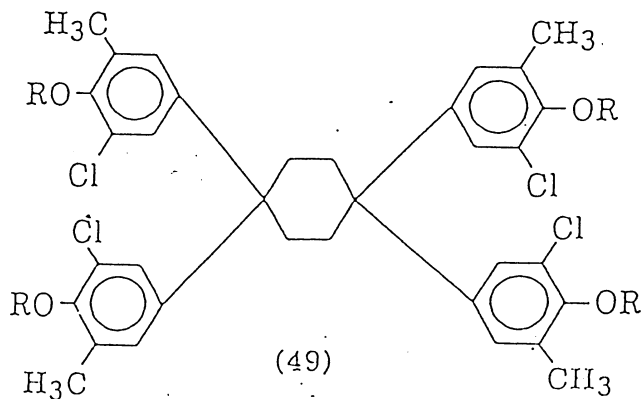
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (83)



(請先閱讀背面之注意事項
再寫本頁)

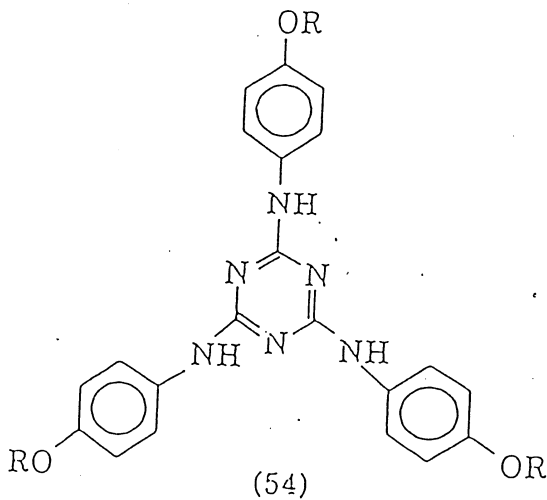
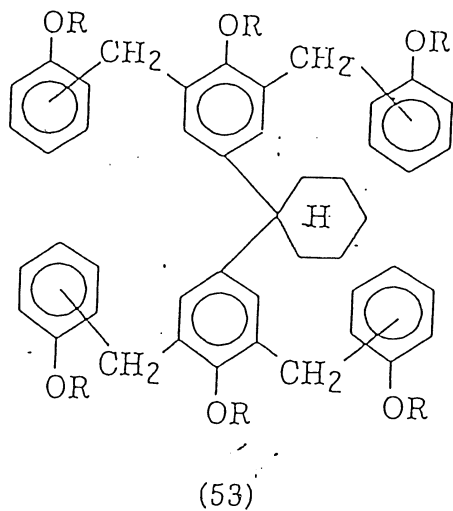
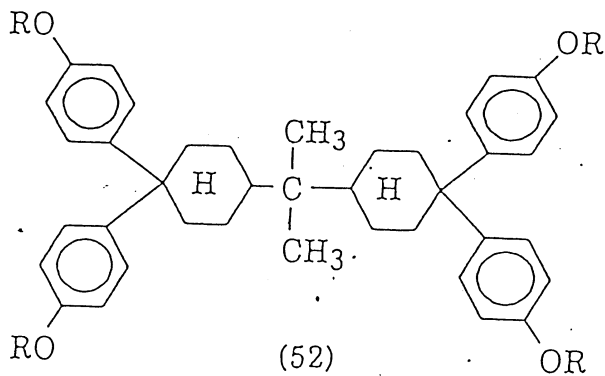
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (84)



(請先閱讀背面之注意事項)

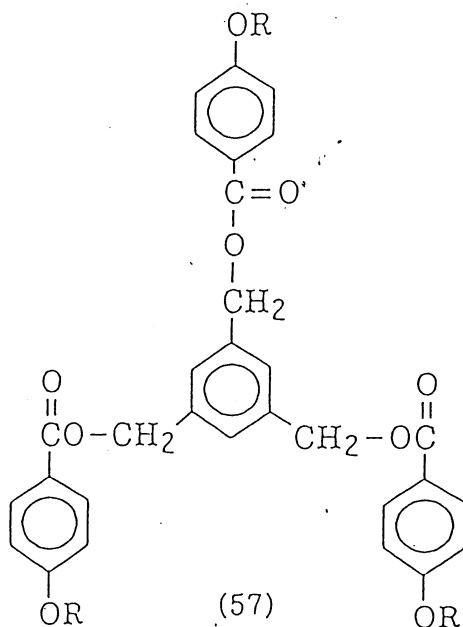
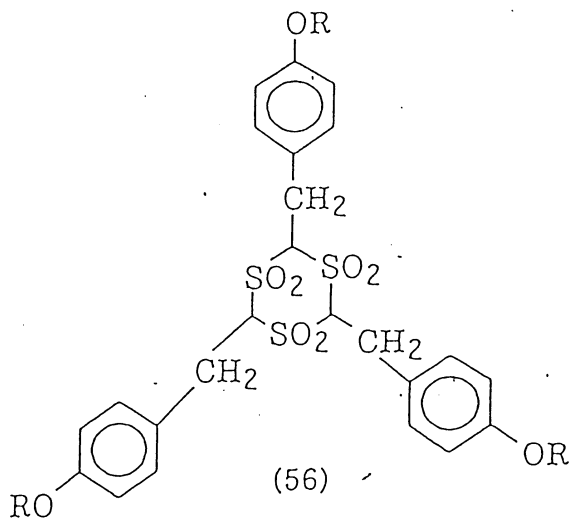
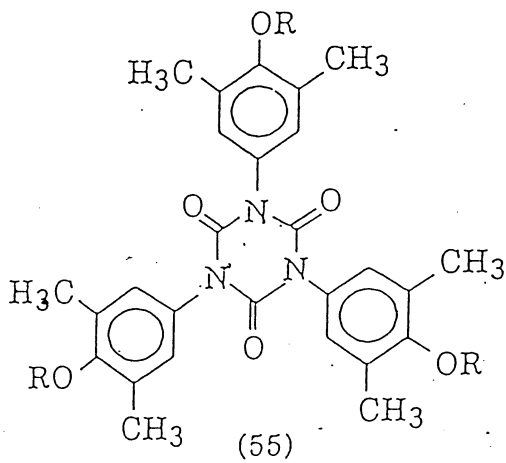
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (85)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

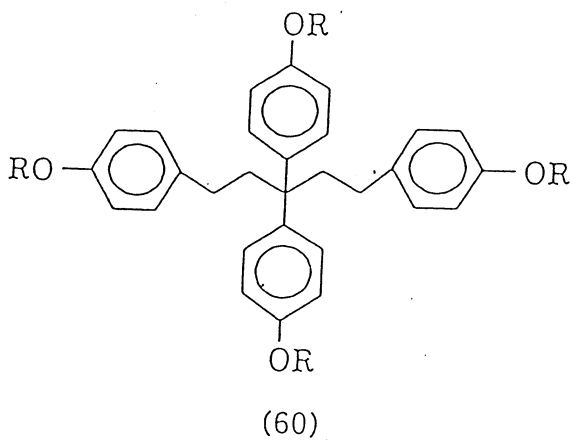
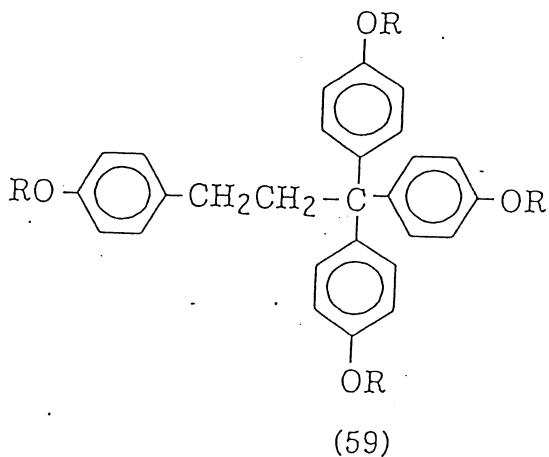
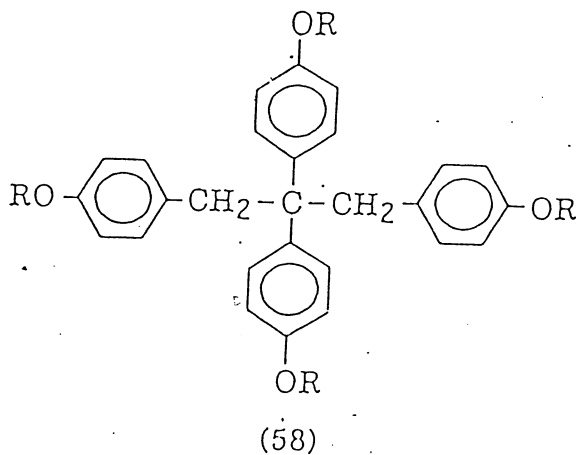
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (86)



(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

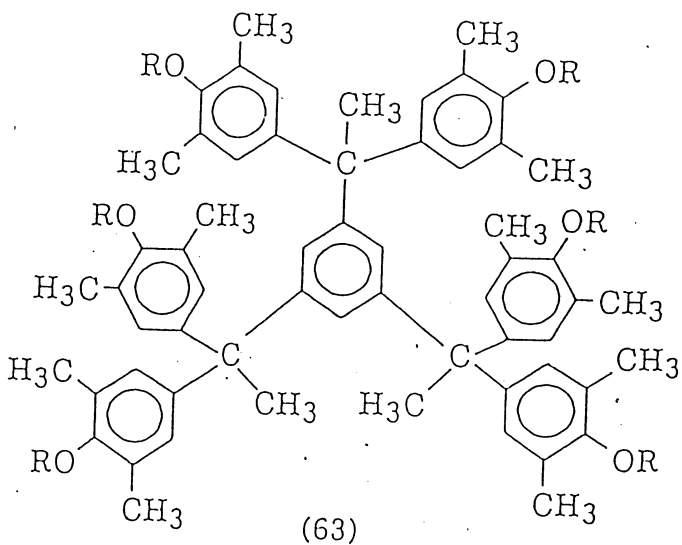
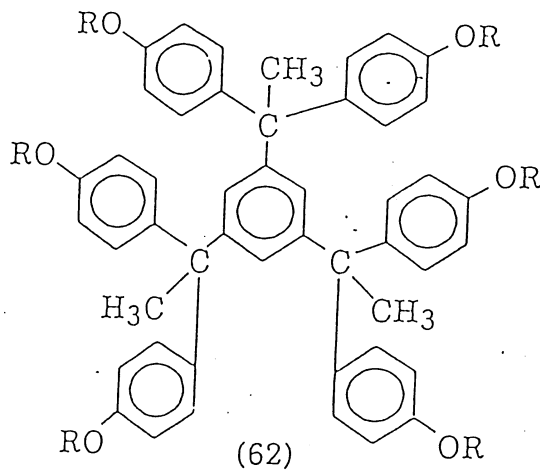
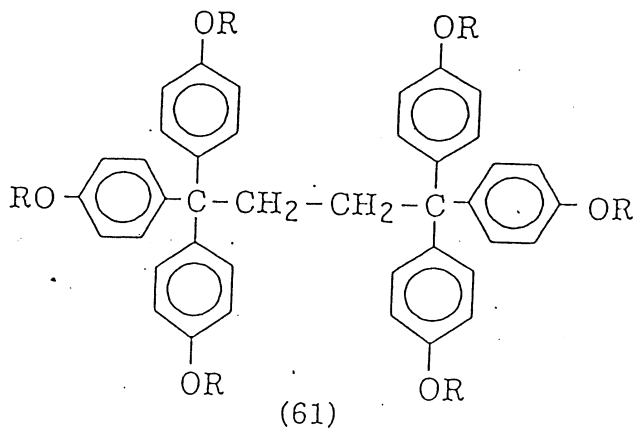
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (87)



(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(88)

化合物(1)至(63)之每一種中之R基團各是一個氫原子，
 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$ ， $-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$
 或四氫吡喃-2-基，附帶條件是R基團之至少兩個，或其三個視結構條件而定，是氫原子以外之基團。由R代表之基團，是氫以外者，可以不是相同，只要其是包括於上述基團之內。

上述之抑制溶解化合物，根據感光組合物之總重量(塗覆溶劑除外)，是以自3至45重量%之比例加入，宜是自5至30重量%，及更宜是自10至20重量%。

此外，可以加入一種沒有酸-可分解基團之鹼-可溶樹脂至本發明之感光組合物中，供調節在鹼中之溶解度之目的。

如此的鹼-可溶樹脂之特定例，包括一種酚醛樹脂，氫化之酚醛樹脂，丙酮-焦五倍子酸樹脂，聚(鄰羥基苯乙烯)，聚(間-羥基苯乙烯)，聚(對-羥基苯乙烯)，氫化之聚(羥基苯乙烯)，鹵-或烷基-取代之聚(羥基苯乙烯)，羥基苯乙烯-N-取代之順-丁烯二酸鹽亞胺共聚物，鄰/對-及間/對-羥基苯乙烯共聚物，聚(羥基苯乙烯)其OH基是部分烷基化(例如，一種聚(羥基苯乙烯)其OH基是以5-30莫耳%之比例甲基化)，聚(羥基苯乙烯)其OH基是部分鹽基化(例如，聚(羥基苯乙烯)其OH基是以5-30莫耳%之比例乙鹽基化)，苯乙烯-順-丁烯二酸酐共聚物，苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物， α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物，含羧基之甲基丙烯酸樹脂及其衍生物，但請勿解釋為本發明之範圍限於這

(請先閱讀背面之注意事項
 ●(寫本頁))

裝

訂

線

五、發明說明 (89)

些例。

在這些鹼-可溶樹脂中，酚醛樹脂，聚(鄰-羥基苯乙烯)，聚(間-羥基苯乙烯)，聚(對-羥基苯乙烯)，這些羥基苯乙烯之共聚物，烷基取代之聚(羥基苯乙烯)，部分O-烷基化之或O-醯基化之聚(羥基苯乙烯)，苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物及 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物是尤其可取。以上所述之酚醛樹脂，可以藉使用特定單體作為主成分及與醛類在酸性催化劑之存下接受加成縮合反應獲得。

就該特定單體而言，可以單獨使用芳族羥基化合物，諸如酚，甲酚(例如間-甲酚，對-甲酚及鄰-甲酚)，二甲基苯酚(例如，2,5-二甲基苯酚，3,5--二甲基苯酚，3,4-二甲基苯酚及2,3-二甲基苯酚)，烷基苯酚(例如，間-乙基苯酚，對-乙基苯酚，鄰-乙基苯酚，對-第三-丁基苯酚，對-辛基苯酚，及2,3,5-三甲基苯酚)，烷氧基苯酚(例如，對-甲氧基苯酚，間-甲氧基苯酚，3,5-二甲氧基苯酚，2-甲氧基-4-甲-苯酚，間-乙氧基苯酚，對-乙氧基苯酚，間-丙氧基苯酚，對-丙氧基-苯酚，間-丁氧基苯酚及對-丁氧基苯酚)，二烷基苯酚(例如2-甲-4-異丙-苯酚)，間-氯苯酚，對-氯苯酚，鄰-氯苯酚，二羥基聯苯，2,2-二對-酚甲烷，苯基苯酚，間-苯二酚，萘酚，或其二或多種之混合物。但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

可以使用之醛類之特定例包括甲醛，多聚甲醛，乙醛，丙醛，苯甲醛，苯乙醛， α -苯基丙醛， β -苯基丙醛，鄰-羥-基苯甲醛，間-羥基苯甲醛，對-羥基苯甲醛，鄰-氯苯

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (90)

甲醛，間-氯苯甲醛，對-氯苯甲醛，鄰硝基苯甲醛，間-硝基苯甲醛，對-硝基苯甲醛，鄰-甲-苯甲醛，間-甲-苯甲醛，對-甲-苯甲醛，對-乙-苯甲醛，對-正-丁-苯甲醛，糠醛，氯乙醛及其縮醛化合物，諸如氯乙醛二乙縮醛。在這些醛類中，使用甲醛尤其有利。

可以單獨使用這些醛，或作為其二或多種之混合物使用。就可以使用之酸性催化劑而言，鹽酸，硫酸，甲酸，乙酸及草酸是其例。

以上述之方式獲得之酚醛樹脂，以是有重量平均分子量在1,000至30,000之範圍為佳。當重量平均分子量低於1,000時，在未曝光區域由於顯影之薄膜厚度減低是過大，而當其是增加至30,000以上時，顯影速率變為緩慢。特定言之，使用之酚醛樹脂之重量平均分子量以2,000至20,000為適當。

就以上所述之酚醛樹脂以外之鹼-可溶樹脂，諸如聚(羥基苯乙烯)，其衍生物及羥基苯乙烯共聚物而言，其重量平均分子量以是至少2,000為佳，宜是自5,000至200,000，更宜是自10,000至100,000。從增加光刻膠膜之耐熱性之觀點，此樹脂以是有至少25,000之重量平均分子量為佳。

此外，此重量平均分子量是界定為對聚苯乙烯基準藉凝膠滲透層析法測定之數值。

上述之鹼-可溶樹脂可以以其二或多種之混合物使用。

本發明之感光組合物如有需要可以另含其他成分，諸如染料，顏料，塑化劑，界面活化劑，光敏劑，有機鹼性化

(請先閱讀背面之注意事項
●(寫本頁))

裝

訂

線

五、發明說明(91)

合物及一種具至少兩個酚OH基團之化合物以在顯影劑中促進溶解。

就具至少兩個酚OH基團之化合物而言，分子量不高於1,000之酚化合物可以有利地用於本發明。雖然要求如此的酚樹脂在一個分子中有至少兩個酚OH基團，當其含酚OH基團之數目增加至10以上時，其喪失對改進顯影寬容度之影響。此外，在該酚化合物中當酚OH基團與芳環間之比低於0.5時，薄膜厚度依存性示增加之趨勢及顯影寬容度亦降低之趨勢。此外，上述之比高於1.4也非所宜，由於含如此的酚化合物之感光組合物穩定性降低，使其難以達成高解像及令人滿意的薄膜厚度依存性。

就可用於本發明之酚化合物而言，添加量對合計使用之鹼-可溶樹脂，宜是以2至50重量%之比例，以5至30重量%為佳。其添加比例高於50重量%時是非所宜，因其加劇顯影殘留物困擾及在顯影時造成圖案變形。

這些分子量不高於1,000之酚樹脂，可以藉參照描述於JP-A-4-122938，JP-A-2-28531，美國專利4,916,210及歐洲專利0,219,294之方法簡易製備。

上述之此類酚化合物之特定例，包括以下所述者，但請勿認為這些例限制可用於本發明之化合物之範圍。

特定言之，這些酚化合物是間-苯二酚，間-苯三酚，2,3,4-三羥基二苯甲酮，2,3,4,4'-四氫二苯甲酮，2,3,4,3',4',5'-六氫二苯甲酮，丙酮-焦五倍子酸縮合樹脂，phloroglucoside，2,4,2',4'-四羥基聯苯，4,4'-硫代聯(1,3-

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (92)

二羥基) 苯，2,2',4,4'-四羥二苯基醚，2,2',4,4'-四羥二苯基亞砷，2,2',4,4'-四羥二苯基砷，三(4-羥苯基) 甲烷，1,1-雙(4-羥苯基) 環己烷，4,4-(α -甲基亞苳) 聯苯， $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羥苯基)-1-乙-4-異丙苯，1,2,2-三(羥苯基) 丙烷，1,1,2-三(3,5-二甲-4-羥苯基) 丙烷，2,2,5,5-四(4-羥苯基) 己烷，1,1,2,2-四(4-羥苯基) 乙烷，1,1,3-三(羥苯基) 丁烷對[$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(4-羥苯基)] 二甲苯及類似物。

可以合宜地用於本發明之有機鹼性化合物是比酚有更強鹼性之化合物。在這些化合物中，使用含氮鹼性化合物是較有利。

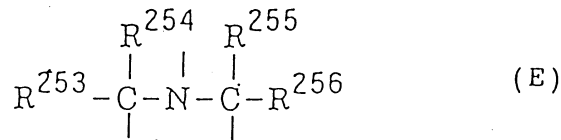
作為氮原子在此類鹼性化合物中之合宜化學環境之例，可以提及者是藉下式(A)至(E)代表之結構：



在其中 R^{250} ， R^{251} 及 R^{252} 是彼此相同或不同，及其各是一個氮原子， C_{1-6} 烷基， C_{1-6} 胺烷基， C_{1-6} 羥烷基，或取代或未取代 C_{6-20} 芳基，或 R^{251} 及 R^{252} 彼此併合以完成一個環；



五、發明說明 (93)



在其中 R^{253} ， R^{254} ， R^{255} 及 R^{256} 是彼此相同或不同，及其各是一個 C_{1-6} 烷基。

更適當的含氮鹼性化合物是那些在一個分子中含至少兩個氮原子於不同的化學環境中。更特定言之，在一個分子中化合物兼有一個取代或未取代胺基及一個含氮原子之環結構者或化合物其有烷胺基者是較其他者為佳。作為適合用於本發明之有機鹼性化合物之例，可以提及者是一種取代或未取代胍，取代或未取代胺基吡啶，取代或未取代胺烷基吡啶，取代或未取代胺基吡咯啶，取代或未取代吡啶，取代或未取代吡啶，取代或未取代吡啶，取代或未取代嘧啶，取代或未取代嘧啶，取代或未取代六氫吡啶，取代或未取代胺基嗎啉，及取代或未取代胺烷基嗎啉。就適於作為上述化合物之取代基而言，胺基，胺烷基，烷胺基，胺芳基，芳胺基，烷基，烷氧基，醯基，醯氧基，芳基，芳氧基，硝基，羥基及氰基是其例。尤其可取的鹼性化合物之特定例包括呱，1,1-二甲基呱，1,1,3,3-四甲基呱，2-胺基吡啶，3-胺基吡啶，4-胺基吡啶，2-甲胺基吡啶，4-二甲胺

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (94)

基吡啶，2-二乙胺基吡啶，2-(胺甲基)吡啶，2-胺-3-甲基吡啶，2-胺-4-甲基吡啶，2-胺-5-甲基吡啶，2-胺-6-甲基吡啶，3-胺乙基吡啶，4-胺乙基吡啶，3-胺基吡咯啶，六氫吡啶，N-(2-胺乙基)六氫吡啶，N-(2-胺乙基)六氫吡啶，4-胺-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶，4-六氫吡啶基六氫吡啶，2-亞胺基六氫吡啶，1-(2-胺乙基)吡咯啶，吡啶，3-胺-5-甲基吡啶，5-胺-3-甲基-1-對-甲苯基吡啶，吡啶，2-(胺甲基)-5-甲基吡啶，嘧啶，2,4-二胺基嘧啶，4,6-二羥基嘧啶，2-吡啶啉，3-吡啶啉，N-胺基嗎啉及N-(2-胺乙基)嗎啉。然而，請勿解釋為可用於本發明之鹼性化合物限於上述之化合物。

可以單獨使用這些含氮鹼性化合物，或以其二或多種之混合物使用。含氮鹼性化合物之用量，對每100重量份之感光組合物(溶劑除外)，通常是自0.001至10重量份，宜是自0.01至5重量份。當此類化合物之添加量低於0.001重量份時，不能發生作用；而當其添加量高於10重量份時，會降低靈敏度及損害未曝光區域之顯影性。

就適當的染料而言，油染料及鹼性染料是其例。使用油黃#101，油黃#103，油桃紅#312，油綠BG，油藍BOS，油藍#603，油黑BY，油黑BS，油黑T-505(其是 Orient Kagaku Kogyo Co. Ltd., 產品)，結晶紫(CI42555)，甲基紫(CI42535)，若丹明B(CI45170B)，孔雀綠(CI42000)及亞甲基藍(CI52015)尤其有其利點。

此外，加入以下所述之光譜敏化劑以誘發對波長靈敏

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (95)

性，使用之光酸產生劑於該波長沒有光譜吸收，是即，波長較遠紫外區域更長，光譜敏化劑能對本發明之感光組合物，賦予靈敏性至 i- 或 g- 線。此類光譜敏化劑之特定例包括二苯甲酮，對，對'-四甲二胺基二苯甲酮，對，對'-四乙乙胺基二苯甲酮，2-氯硫代二苯并吡喃酮，蔥酮，9-乙氧基蔥，蔥，茈，二苯并蔥，啡噻吡，二苯乙二酮，吡啶橙，苯并黃素，Cetofavin-T，9,10-二苯基蔥，9-蒽酮，苯乙酮，菲，2-硝基蒽，5-硝基茈萘，醌，2-氯-4-硝基苯胺，N-乙醯基-對-硝基苯胺，對-硝基苯胺，N-乙醯基-4-硝基-1-萘基胺，苦醯胺，蔥醌，2-乙基蔥醌，2-第三-丁基蔥醌，1,2-苯并蔥醌，3-甲基-1,3-二氮-1,9-苯并蔥酮，二亞苄基丙酮，1,2-萘醌，3,3'-羰基-雙(5,7-二甲氧羰基香豆素)及暈苯，但請勿解釋為可用於本發明之光譜敏化劑之範圍限於這些例。

此外，可以使用這些光譜敏化劑作為一種光源之遠紫外線之吸收劑。此類吸收劑減低自基材之反射光線以減低在光刻膠薄膜中多次反射之影響，其結果為可以對駐波改進產生效應。

將上述之成分溶解於溶劑中以製備本發明之感光組合物及將其塗覆於基材上。使用之溶劑之適當的例包括二氯乙烯，環己酮，環戊酮， α -庚酮， γ -丁基丙酮，甲基乙基酮，乙二醇單甲基醚，乙二醇單乙基醚，乙酸2-甲氧基乙酯，乙二醇單乙基醚乙酸酯，丙二醇單甲基醚，丙二醇單甲基醚乙酸酯，甲苯，乙酸乙酯，就酸甲酯，就酸乙酯，

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(96)

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-甲基吡咯酮及四氫呋喃。這些溶劑單獨使用或作為其二或多種之混合物使用。

尚有可以加入一種界面活性劑至上述之溶劑中。此類界面活性劑之特定例包括非離子性界面活性劑，諸如聚氧乙烯烷基醚(例如，聚氧乙烯月桂基醚，聚氧乙烯硬脂基醚，聚氧乙烯鯨蠟基醚，聚氧乙烯油基醚)，聚氧乙烯烷基芳基醚(例如，聚氧乙烯辛基苯基醚，聚氧乙烯壬基苯基醚)，聚氧乙烯聚氧丙稀嵌段共聚物，脫水山梨醇脂肪酸酯(例如，脫水山梨醇月桂酸酯，脫水山梨醇單棕櫚酸酯，脫水山梨醇單硬脂酸酯，脫水山梨醇單油酸酯，脫水山梨醇三油酸酯，脫水山梨醇三硬脂酸酯)及聚氧乙烯脫水山梨醇脂肪酸酯(例如，聚氧乙烯脫水山梨醇單月桂酸酯，聚氧乙烯脫水山梨醇單棕櫚酸酯，聚氧乙烯脫水山梨醇單硬脂酸酯，聚氧乙烯脫水山梨醇三油酸酯，聚氧乙烯脫水山梨醇三硬脂酸酯)，含氟之界面活性劑，諸如 Eftop EF301，EF303及EF352(商業名稱，Shin-Akita Kasei K. K. 產品)，Megafac F171及F173(商業名稱，大日本油墨化學公司產品)，Florad FC430及FC431(商業名稱，住友3M公司產品)，Asahiguard AG 710, Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, 及SC106(商業名稱，旭玻璃公司產品)，有機矽氧烷聚合物，諸如KP341 Shin-ets化學公司之商業名稱)，及丙烯酸或甲基丙烯酸(其)聚合物，諸如

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(97)

Polyflow No. 75及No.95(商業名稱, Kyoisha Yushi化學工業公司產品)加入之界面活性劑量, 對本發明之組合物之總固質每100重量份, 通常不超過2重量份, 宜是不超過1重量份。

這些界面活性劑可以單獨加入或作為其二或多種之混合物加入。

塗覆上述之感光組合物於一種基材(例如, 矽/二氧化矽塗層)上, 用於製造精密積體電路元件, 塗覆方法是藉使用一種適當的塗覆裝置, 例如, 旋塗機或塗覆機等, 經由所需之罩蓋曝露至光線, 烘烤及然後顯影以提供光刻圖案。

可用於本發明之感光組合物之顯影劑是一種鹼性水溶液其含無機鹼諸如氫氧化鈉, 氫氧化鉀, 碳酸鈉, 矽酸鈉, 偏矽酸鈉或氨水, 一種一級胺諸如乙胺或正-丙胺, 一種二級胺諸如二乙胺或二-正-丁胺, 一種三級胺諸如三乙胺或甲二乙胺, 一種醇胺諸如二甲基乙醇胺或三乙醇胺, 一種季銨鹽諸如氫氧化四甲基銨或氫氧化四乙基銨, 或一種環胺諸如吡咯或六氫吡啶。

可以加入適量的醇及界面活性劑至此鹼性水溶液中。

本發明將由以次之例作更詳細之說明, 但請勿解釋為本發明之範圍限於這些例。

合成例1: 化合物I-1之合成

溶解10.0克之N-羥基酞醯亞胺及10.8克之苯磺醯氯於100毫升之丙酮中, 及在20分鐘期間一滴一滴加入6.5克之三乙胺。於室溫攪拌所得之溶液2小時, 及然後傾倒至500毫升

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (98)

之蒸餾水中以得一種粉狀物。濾出該沉澱之粉狀物，以水洗滌及然後乾燥。獲得18.2克之化合物I-1。

合成例2：化合物I-2之合成

溶解10.0克之N-羥基酞醯亞胺及11.7克之對-甲苯磺醯氯於100毫升之丙酮中。於20分鐘期間一滴一滴加入6.5克之三乙胺至此溶液。於室溫攪拌所得之溶液2小時，及然後傾倒至500毫升之蒸餾水中。濾出沉澱之粉狀物，以水洗滌，及然後乾燥以得粗結晶。自乙醇/甲苯之混合物再結晶此晶體以得17.3克之化合物I-2。

合成例3：化合物I-21之合成

溶解21.4克之羥胺鹽酸鹽於80毫升之蒸餾水中。至此溶液，其是由冰浴冷卻，於30分鐘期間加入12.3克之NaOH溶解於50毫升之蒸餾水中之溶液。另加入50.0克之4-甲基酞酸酐，及於室溫攪拌1小時，繼以迴流4小時。在冰浴冷卻此反應溶液，及濾出由是沉澱之粉狀物及以水洗滌。自丙酮/水混合物再結晶所得之結晶以得27.0克之4-甲基-N-羥基酞醯亞胺。

溶解0.53克之此4-甲基-N-羥基酞醯亞胺及0.62克之4-甲氧基苯磺醯氯於30毫升之丙酮中，及在10分鐘期間一滴一滴加入0.32克之三乙胺。於室溫攪拌所得之溶液2小時，及然後傾倒至150毫升之蒸餾水中以沉澱一種粉狀物。濾出此粉狀物，以水洗滌，及乾燥。於是獲得1.0克之化合物I-21。

本發明之其他N-羥醯亞胺之磺酸酯，是藉對應的N-羥醯

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (99)

亞胺與對應的磺酸氣，在一種鹼之存在下以與以上相似方式反應合成。

合成例4：比較性的酸產生劑之合成

使用JP-A-5-249682中描述之方法製備2-環己羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷。

合成例5：樹脂合成1

將48克之聚(對-羥基苯乙烯)[重量平均分子量：11,000]在250毫升之無水THF中之溶液與23.3克之第三-丁基乙烯基醚及0.1克之無水對-甲苯磺酸混合，及於室溫攪拌4小時。傾倒所得之反應溶液至3克之三乙胺在3升之離子交換純化水中之溶液中。濾出由是沉澱之粉狀物，以水洗滌，及乾燥以得對-羥基苯乙烯/對-(1-第三-丁氧乙氧基苯乙烯)(50/50)共聚物[重量平均分子量：13,000]。

合成例6：樹脂合成2

將48克之聚(對-羥基苯乙烯)[重量平均分子量：11,000]在250毫升之無水THF中之溶液與14.0克之第三-丁基乙烯基醚，0.96克之2,2-雙(4-羥環己基)丙烷及0.1克無水對-甲苯磺酸混合，及於室溫攪拌24小時。傾倒所得之反應溶液至3克之三乙胺在3升之離子交換純化水中之溶液中。濾出由是沉澱之粉狀物，以水洗滌，及乾燥以得部分交連之對-羥基苯乙烯/對-(1-第三-丁氧乙氧基苯乙烯)共聚物[重量平均分子量：18,000]。

合成例7：樹脂合成3

以如樹脂合成1相同的方式合成一種對-羥基苯乙烯/對-

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (100)

(2-四氫吡喃氧基) 苯乙烯 (50/50) 共聚物 [重量平均分子量：13,000]，所不同者是使用 2,3-二羥-4H-吡喃替代第三-丁基乙烯基醚。

合成例 8：樹脂合成 4

加入 1.6 克之二碳酸二-第三-丁酯至於室溫攪拌中之聚(對-羥基苯乙烯) [重量平均分子量：11,000] 在 40 毫升之吡啶中之溶液。於室溫進行反應 3 小時，及傾倒所得之反應溶液至 20 克之濃鹽酸在 1 升之離子交換水中之溶液中。濾出由是沉澱之粉狀物，以水洗滌，及乾燥以得對-羥基苯乙烯/對-(第三-丁氧羰氧基) 苯乙烯 (50/50) 共聚物。

合成例 9：樹脂合成 5

以用於樹脂合成 1 相似之方式，分別合成對-羥基苯乙烯/對-(1-環己氧乙氧基) 苯乙烯 (50/50) 共聚物 [重量平均分子量：13,000] 及對-羥基苯乙烯/對-(1-乙氧乙氧基) 苯乙烯 (50/50) 共聚物 [重量平均分子量：12,000]。

合成例 10：樹脂合成 6

將 500 克之聚(對-羥基苯乙烯) [VP-8000，日本曹達公司製造；重量平均分子量：11,000] 在 2000 毫升之無水 THF 中之溶液與 176 克之異-丁基乙烯基醚及 0.15 克之無水對-甲苯磺酸混合，及於室溫攪拌 10 小時。傾倒所得之反應溶液至 16 克之三乙胺在 40 升之離子交換水中之溶液中。濾出由是沉澱之粉狀物，以水洗滌，及乾燥以得對-羥基苯乙烯/對-(1-異-丁氧乙氧基) 苯乙烯 (60/40) 共聚物 [重量平均分子量：12,000]。

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (101)

合成例11：樹脂合成7

將500克之聚(對-羥基苯乙烯)[VP-8000，日本曹達公司製造；重量平均分子量：11,000]在2000毫升之無水THF中之溶液與166克之異-丁基烯基醚，40克之2,2-雙(4-羥環己基)丙烷及0.15克之無水對-甲苯磺酸混合，及於室溫攪拌10小時。傾倒所得之反應溶液至16克之三乙胺在40升之離子交換水中之溶液中。濾出由是沉澱之粉狀物，以水洗滌，及乾燥以得一種部分交連之對-羥基苯乙烯/對-(1-異-丁氧乙氧基苯乙烯)(70/30)共聚物[重量平均分子量：96,000]。

合成例12：溶解抑制劑合成1

將20克之 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三[4-羥基]-1,3,5-三異丙基苯在400毫升之四氫呋喃中之溶液與14克之第三-丁醇鉀在氮大氣下混合，及於室溫攪拌10分鐘。然後加入29.2克之二碳酸二-第三-丁酯。於室溫繼續進行反應3小時。然後傾倒由是獲得之反應混合物至冰水中，繼以以乙酸乙酯萃取反應產物。以水洗滌乙酸乙酯層，乾燥及然後蒸餾以移除溶劑。獲得之結晶性固體自二乙基醚再結晶，及乾燥。於是獲得25.6克之化合物(31)(全部R基團=t-BOC)。

合成例13：溶解抑制劑合成2

溶解42.2克(0.10莫耳)之1-[α -甲基- α -(4'-羥基)乙基]4-[α', α' -雙(4''-羥基)乙基]苯於300毫升之N,N-二甲基乙醯胺中，及加入49.5克(0.35)莫耳之碳酸鉀及84.8克(0.33莫耳)之溴乙酸異丙苯酯。於120°C攪拌所得之溶液7

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(102)

小時。傾倒所得之反應混合物至2升之離子交換水中，以乙酸中和，及然後以乙酸乙酯萃取。藉柱層析法濃縮獲得之萃取物及純化。於是獲得70克之化合物(18)(全部R基團 = $-\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$)。

合成例14：溶解抑制劑合成3

對44克之1,3,3,5-四-(4-羥苯基)戊烷在250毫升之N,N-二甲基乙醯胺中之溶液，首先加入70.7克之碳酸鉀，然後90.3克之溴乙酸第三-丁酯。於120°C攪拌所得之混合物7小時。然後傾倒所得之反應混合物至2升之離子交換水中以產生一種粘稠物。以水洗滌粘稠物及藉柱層析法純化。於是獲得87克化合物(60)(全部R基團 = $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$)。

合成例15：溶解抑制劑合成4

對20克之 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''$ -六(4-羥苯基)-1,3,5-三乙基苯在400毫升之二乙基醚中之溶液，在氮之大氣下加入42.4克之3,4-二氫-2H-吡喃及催化量之鹽酸。迴流所得之混合物24小時。於反應結束時，以小量之氫氧化鈉混合該反應混合物及過濾。濃縮獲得之濾液，及藉柱層析法純化以得55.3克之化合物(62)(全部R基團 = THF)。

例1-11及比較例1-3

使用以上合成例中獲得之化合物製備感光組合物。使用之配方示於表1中。

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (103)

表 1：感光組合物之配方

	光酸產生劑	用量	樹脂	用量	溶解抑制劑	用量	酸-可分解基團
例1	(I-2)	0.10g	PHS/tBES	1.90g	—	—	—
例2	(I-5)	0.10g	PHS/tBESB	1.90g	—	—	—
例3	(I-9)	0.10g	PHS/iBES	1.60g	溶解抑制劑(60)	0.30g	TBE
例4	(I-11)	0.10g	PHS/tBESB	1.90g	-	-	-
例5	(I-14)	0.10g	PHS/BES	1.90g	-	-	-
例6	(I-18)	0.10g	PHS/BES	1.60g	溶解抑制劑(62)	0.30g	THP
例7	(I-19)	0.10g	PHS/THPS	1.90g	-	-	-
例8	(I-21)	0.10g	PHS/THPS	1.90g	-	-	-
例9	(I-28)	0.10g	PHS/THPS	1.60g	溶解抑制劑(31)	0.30g	TBOC
例10	(I-42)	0.10g	PHS/CHES	1.90g	-	-	-
例11	(I-43)	0.10g	PHS/CHES	1.60g	溶解抑制劑(18)	0.30g	TBE
比較例1	PAG-Y	0.10g	PHS/EES	1.90g	-	-	-
比較例2	(I-2)	0.10g	PHS/tBOCS	1.90g	-	-	-
比較例3	$\text{Ph}_3\text{S}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	0.10g	PHS/BES	1.90g	-	-	-

用於表 1 中之縮寫是如次：

<樹脂>

PHS/iBES 對-羥基苯乙烯/對-(1-異-丁氧乙氧基)苯乙烯(60/40莫耳)共聚物

PHS/iBESB 對-羥基苯乙烯/對-(1-異-丁氧乙氧基)苯乙烯(70/30莫耳；部分交連型)共聚物

五、發明說明 (104)

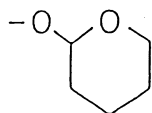
PHS/tBES	對-羥基苯乙烯/對-(1-第三-丁氧乙氧基)苯乙烯(60/40莫耳)共聚物
PHS/tBESB	對-羥基苯乙烯/對-(1-第三-丁氧乙氧基)苯乙烯(70/30莫耳；部分交連型)共聚物
PHS/EES	對-羥基苯乙烯/對-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯(55/45莫耳)共聚物
PHS/EESB	對-羥基苯乙烯/對-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯(55/45莫耳；部分交連型)共聚物
PHS/THPS	對-羥基苯乙烯/對-(2-四氫吡喃氧基)苯乙烯(60/40莫耳)共聚物
PHS/tBOCS	對-羥基苯乙烯/對-(第三-丁氧羰氧基)苯乙烯(60/40莫耳)共聚物
PHS/CHES	對-羥基苯乙烯/對-(1-環己氧乙氧基)苯乙烯(50/50莫耳)共聚物

<在溶解抑制劑中之酸-可分解基團>

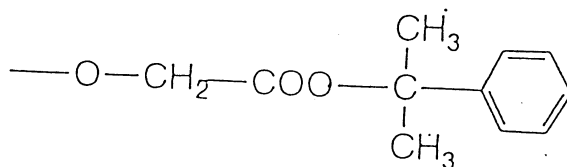
TBOC : $-O-COO-C_4H_9(t)$

TBE : $-O-CH_2-COO-C_4H_9(t)$

THP :



CE :



(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (105)

感光組合物之評估：

示於表1中之感光組合物之每一種，與0.02克之4-二甲胺基吡啶混合，溶解於9.5克之丙二醇單甲基醚乙酸酯中，及然後送經一個0.2微米濾器，由是製備一種光刻膠溶液。藉旋塗覆機塗覆此光刻膠溶液於矽晶片上，及在其空吸附型之熱板上於110°C乾燥90秒鐘，由是形成厚度0.83微米之光刻膠膜。

如是形成之光刻膠膜，各藉一台248毫微米KrF激態雷射stepper(NA=0.42)曝光。於曝光後，每一光刻膠膜立即以真空吸附型之100°C熱板加熱60秒鐘，繼以立即浸於氫氧化四甲基銨(TMAH)之2.38%水溶液中60秒鐘。在此之後，以水沖洗30秒鐘，及然後乾燥。查核如是形成在矽晶片上之圖案之輪廓，靈敏度及解像，及藉以次之標準評估。就這些特徵，對本發明與比較感光組合物作比較。所得之結果示於表2中。

[輪廓]

在一台掃描電子顯微鏡下觀察在矽晶片上之每一圖案之形狀，及由是評估光刻輪廓。

[靈敏度]

靈敏度是界定為復現0.40微米罩蓋圖案所需之照射量。

[解像]

解像是藉復現0.40微米罩蓋圖案所需之照射量下之限制解像代表。

另一方面，任由以上述方式曝光之每一光刻膠膜之另一

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(106)

塊放置2小時，及然後於與上述相同條件下加熱。於加熱後，立即浸於氫氧化四甲基銨(TMAH)之2.38%水溶液中為時60秒鐘。測定對應0.35微米罩蓋圖案之由是形成之圖案之線寬，及與先前於曝光後立即作加熱處理者作比較。特定言之，計算由於自曝光至加熱處理經過之時間線寬改變之百分率。所得之結果也列於表2中。

此外，在表2中示"於曝光後由於經過2小時之線寬改變"之數字，是由以次方程式計算：

曝光後由於經過2小時之線寬改變 = $\{[(\text{於曝光後立即進行顯影之情況之線寬}) - (\text{自曝光經2小時後進行顯影之情況之線寬})] / (\text{於曝光後立即進行顯影之情況之線寬})\} \times 100$

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (107)

表 2：評估結果

	靈敏度 (mJ/cm ²)	解像 (μ m)	光刻圖案輪廓		由於曝光後過 2小時之線寬改變
			剛曝光後	過2小時後	
例1	29	0.28	長方形	長方形	0
例2	24	0.30	長方形	長方形	0.6
例3	26	0.26	長方形	長方形	1.2
例4	25	0.26	長方形	長方形	0.9
例5	25	0.27	長方形	長方形	1.6
例6	29	0.27	長方形	長方形	1.4
例7	26	0.30	長方形	長方形	0.3
例8	23	0.30	長方形	長方形	2.0
例9	29	0.31	長方形	長方形	1.8
例10	22	0.28	長方形	長方形	0
例11	21	0.27	長方形	長方形	0.8
比較例1	30	0.32	長方形	長方形	18.2
比較例2	32	0.33	長方形	沒有圖案形成	無法計算
比較例3	29	0.34	長方形	長方形	22.5

光刻膠溶液之儲存穩定性：

根據示於表3中之配方製備光刻膠溶液，其中使用之樹脂分別是在合成例9中合成之對-羥基苯乙烯/對-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯(50/50)共聚物(縮寫為"PHS/EES")及藉描述於JP-A-7-140666中之相同方法合成之對-羥基苯乙烯/對-(2-

五、發明說明 (108)

(2-甲氧)丙氧基)苯乙烯(50/50)共聚物(縮寫為"PHS/MPS")。這些光刻膠溶液之每一種，分別於製備剛完成後及於5°C儲存於氮大氣3個月後，以上述之例中相同方式檢查其靈敏度及解像。

表3

樹脂	酸產生劑	靈敏度 (mJ/cm ²)				解像 (μm)	
		DMAP	PGMEA	剛製備後	儲存3個月後	剛製備後	儲存3個月後
PHS/EES 1.9g	(I-2) 0.1g	0.02g	9.5g	27	27	0.31	0.31
PHS/MPS 1.9g	(I-2) 0.1g	0.02g	9.5g	29	*	0.32	*

* : 沒有圖案形成

PGMEA : 丙二醇甲基醚酯

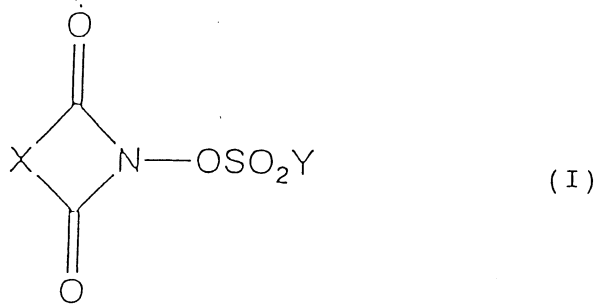
DMPA : 4-二甲胺基吡啶

從示於表2及表3中之結果，可以看到根據本發明之光刻膠膜形成之圖案，較諸由比較光刻膠膜形成者，有良好的輪廓及高靈敏度及高解像，尚有，形成之光刻圖案由於曝光後經歷之時間有較小的線寬改變。此外，經證明根據本發明之正作用感光組合物有極佳的儲存穩定性。

本發明之正作用感光組合物能提供一種化學擴展型之正光刻膠組合物，其形成光刻圖案具良好輪廓及有高靈敏性，高解像，於曝光後隨經歷時間性質改變較小及有極佳的儲存穩定性。

四、中文發明摘要(發明之名稱：正作用感光組合物)

本發明提供一種正作用感光組合物，其包含(a)一種由下式(I)代表之化合物，其係以有效光線或輻射經由照射產生一種磺酸，及(b)一種樹脂，其包含下式(II)及(III)之組成重覆單位，並具有能夠經由因酸之作用以致使其分解而增加在鹼性顯影劑中溶解度之基團：

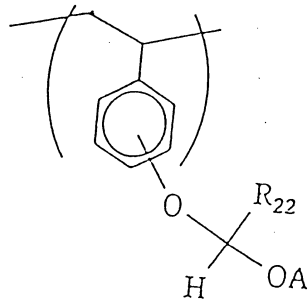


英文發明摘要(發明之名稱： POSITIVE WORKING PHOTSENSITIVE COMPOSITION)

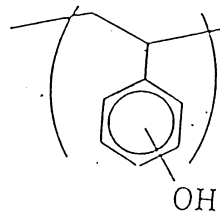
Provided is a positive working photosensitive composition comprising (a) a compound represented by the following formula (I) which generates a sulfonic acid by irradiation with active rays or radiation, and (b) a resin comprising constitutional repeating units of the following formulae (II) and (III) and having groups which enable an increase of the solubility in an alkali developer through their decomposition due to the action of an acid:

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

其中 Y 代表烷基，芳烷基，或特定苯基，萘基或蒽基，且 Y 可結合至其他醃亞胺磺酸酯化合物殘基；及 X 代表伸烷基，伸烯基，伸芳基或伸芳烷基，及 X 可結合至其他醃亞胺磺酸酯化合物殘基：

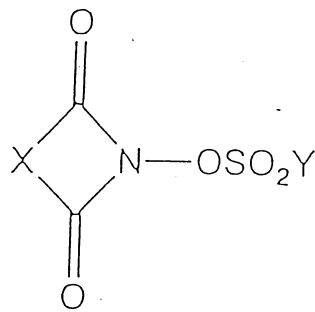


(II)



(III)

英文發明摘要 (發明之名稱:)



(I)

wherein Y represents an alkyl group, an aralkyl group, or a specific phenyl, naphthyl or anthracenyl group and Y may be bonded to the other imidesulfonate compound residue; and X represents an alkylene group, an alkenylene group, an arylene group, or an aralkylene group, and X may be bonded to the other imidesulfonate compound residue:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

其中 R_{22} 代表氫原子，烷基，芳烷基，及 A 代表烷基或芳烷基，及 A 可與 R_{22} 併合以完成一個 5-或 6-員環。

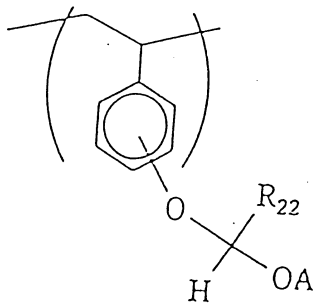
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

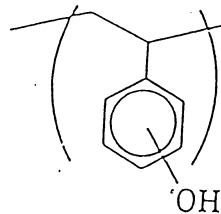
訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:)



(II)



(III)

wherein R_{22} represents a hydrogen atom, an alkyl group, or an aralkyl group; and A represents an alkyl group or an aralkyl group, and A may combine with R_{22} to complete a 5- or 6-membered ring.

六、申請專利範圍

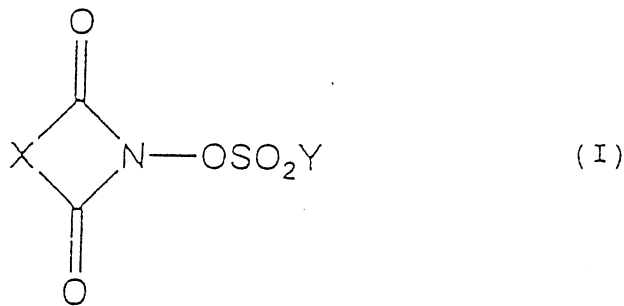
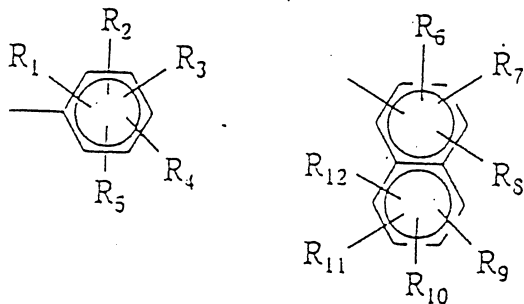
公告本

90 12 25

1. 一種正作用感光組合物，其包括

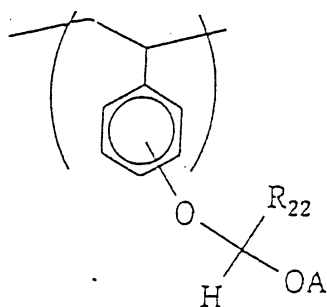
(a) 一種藉下式(I)代表之化合物，其係以有效光線或輻射藉照射產生一種磺酸，及

(b) 一種樹脂，其包括下式(II)及(III)之組成重覆單位，及具有能夠經由因酸之作用以致使其分解而增加在鹼性顯影劑中溶解度之基團：

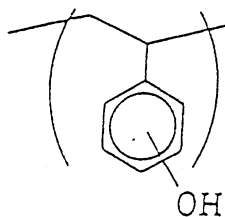
其中Y代表經取代或未經取代之C₁-C₈烷基或以下所示之基團；其中自R₁至R₁₂之取代基是相同或不同，且各為氫原子，硝基，經取代或未經取代之C₁-C₁₂烷基，經取代或

六、申請專利範圍

未經取代之 C_1-C_4 烷氧基，甲醯基， C_1-C_8 醯胺基，經取代或未經取代之 C_2-C_5 烷氧羰基；可選擇兩個各別來自 R_1 至 R_5 及 R_6 至 R_{12} 之取代基合併以完成一個由碳原子及/或雜原子所組成之5-至8-員環；Y可結合至其他醯亞胺磺酸酯化合物殘基；及X代表可含有雜原子之經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 的伸烷基，可含有雜原子之經取代或未經取代的 C_2-C_7 伸烯基，或經取代或未經取代之 C_6-C_{10} 伸芳基，且X可結合至其他醯亞胺磺酸酯化合物殘基：



(II)



(III)

其中 R_{22} 代表經取代或未經取代之甲基；及A代表經取代或未經取代之 C_1-C_6 烷基，且A可與 R_{22} 合併以完成5-或6-員環；其中式(I)代表之化合物在全部組合物中之比例，以固體為基準，係為0.5至10重量%。

- 根據申請專利範圍第1項之正作用感光組合物，其另包含(c)一種低分子，酸-可分解，抑制溶解化合物，其具有不高於3,000之分子量，含有能夠被酸分解之基團及由於該酸之作用增加在鹼性顯影劑中之溶解度。

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第1項之正作用感光組合物，其中式(I)代表之化合物在全部組合物中之比例，以固體為基準，係為1至7重量%。
4. 根據申請專利範圍第1項之正作用感光組合物，其中該樹脂是以對該感光組合物之總重量(不計塗覆溶劑)為40至99重量%之比例使用。
5. 根據申請專利範圍第1項之正作用感光組合物，其中該樹脂是以對該感光組合物之總重量(不計塗覆溶劑)為60至95重量%之比例使用。
6. 根據申請專利範圍第2項之正作用感光組合物，其中加入之抑制溶解化合物，以該感光組合物之總重量為基準(不計塗覆溶劑)，係為3至45重量%之比例。
7. 根據申請專利範圍第2項之正作用感光組合物，其中加入之抑制溶解化合物，以該感光組合物之總重量為基準(不計塗覆溶劑)，係為5至30重量%之比例。
8. 根據申請專利範圍第2項之正作用感光組合物，其中加入之抑制溶解化合物，以該感光組合物之總重量為基準(不計塗覆溶劑)，係為10至20重量%之比例。