

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

763603

公告本**發明專利說明書**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95140287

※申請日期：95年10月31日

※IPC分類：G03F7/031, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 敏輻射線性樹脂組成物

(英)

G07C 709/30, (2006.01)

G07C 78/12, (2006.01)

G03F7/004, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) JSR 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0045 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 矢田勇二

(英) YADA, YUJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 永井智樹

(英) NAGAI, TOMOKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/11/25 ; 2005-339751 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：敏輻射線性樹脂組成物

本發明可提供含析像性能、熱安定性及保存安定性極優之敏輻射線性酸產生劑，可抑制因駐波所引起之圖型線寬之變動及圖型形狀之劣化，可得微小表面凹凸（nanoedge roughness）及 LEF 極優之光阻圖型的敏輻射線性樹脂組成物者。

敏輻射線性樹脂組成物係以含有（A）2,4,6-三甲基苯基二苯鎂 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯鎂 4-三氟化甲苯磺酸酯等所代表之鎂鹽化合物及磺醯亞胺化合物之敏輻射線性酸產生劑為特徵者。該組成物中還以包含（B）4-羥基苯乙烯／4-第三丁氧基苯乙烯共聚物、4-羥基苯乙烯／（甲基）丙烯酸第三丁酯等所代表之樹脂為宜。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關使用如 KrF 準分子激光、ArF 準分子激光或 F₂ 準分子激光等遠紫外線、同步加速器輻射線等 X 射線、電子線等荷電粒子線之類的各種輻射線，做為對微細加工有用的光阻極適宜之敏輻射線性樹脂組成物者。

【先前技術】

製造積體電路元件所代表之微細加工領域中，為實現積體電路之高積體化、低成本化，已快速進行微影術之設計規則微細化，隨而極強烈地推進可以安定地進行微細加工之微影術製程上的開發。

為對應此等動向，對於含有經由照射輻射線可產生酸之敏輻射線性酸產生劑，藉由該酸之觸媒作用可以提高做為光阻之感度的化學增強型光阻曾有各種被提案，例如在專利文獻 1 中曾有以第三丁基或第三丁氧羰基保護之樹脂與敏輻射線性酸產生劑的組合，在專利文獻 2 中有以矽烷基所保護之樹脂與敏輻射線性酸產生劑的組合分別被揭示。又，其他亦有含以縮醛基或縮酮基所保護樹脂與敏輻射線性酸產生劑之光阻（例如參照專利文獻 3）等，有多種關於化學增強型光阻之報告。

[專利文獻 1] 特開昭 59-45439 號公報

[專利文獻 2] 特開昭 60-52845 號公報

[專利文獻 3] 特開平 2-25850 號公報

(2)

惟在微影術製程中係隨著設計規則微細化之進行，藉由駐波之圖型線寬的變動，因駐波所引起之圖型形狀的劣化、微小表面凹凸或LEF（線圖型之膜厚係愈往圖型先端部份之先端會愈薄之現象）等方向之問題已漸顯明化。即，經由觸刻等處理有這種問題之圖型以轉錄於基板時，圖型之線寬精確度會降低，恐會有積體電路元件之電氣特性顯著降低之虞（例如參照非專利文獻1、非專利文獻2、非專利文獻3、非專利文獻4）。為此，為對應積體電路元件之微細化，除以往之化學增強型光阻所要求之析像性能以外，上述各種性能亦成爲極重要。

[非專利文獻1] J. Photopolym. Sci. Tech. (1998) p571

[非專利文獻2] Proc. SPIE Vol. 3333, p313

[非專利文獻3] Proc. SPIE Vol. 3333, p634

[非專利文獻4] J. Vac. Sci. Technol. B16 (1), (1998)

P69

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明係有鑑於上述實況而被開發者，其課題係以可提供含有可以感應活性輻射線，例如KrF準分子激光、ArF準分子激光、F₂激光或EUV所代表之（超）遠紫外線，同步加速器輻射線等之X射線、電子線等之荷電粒子線之類的各種輻射線，具有優異之解析畫像性能，又熱安定

(3)

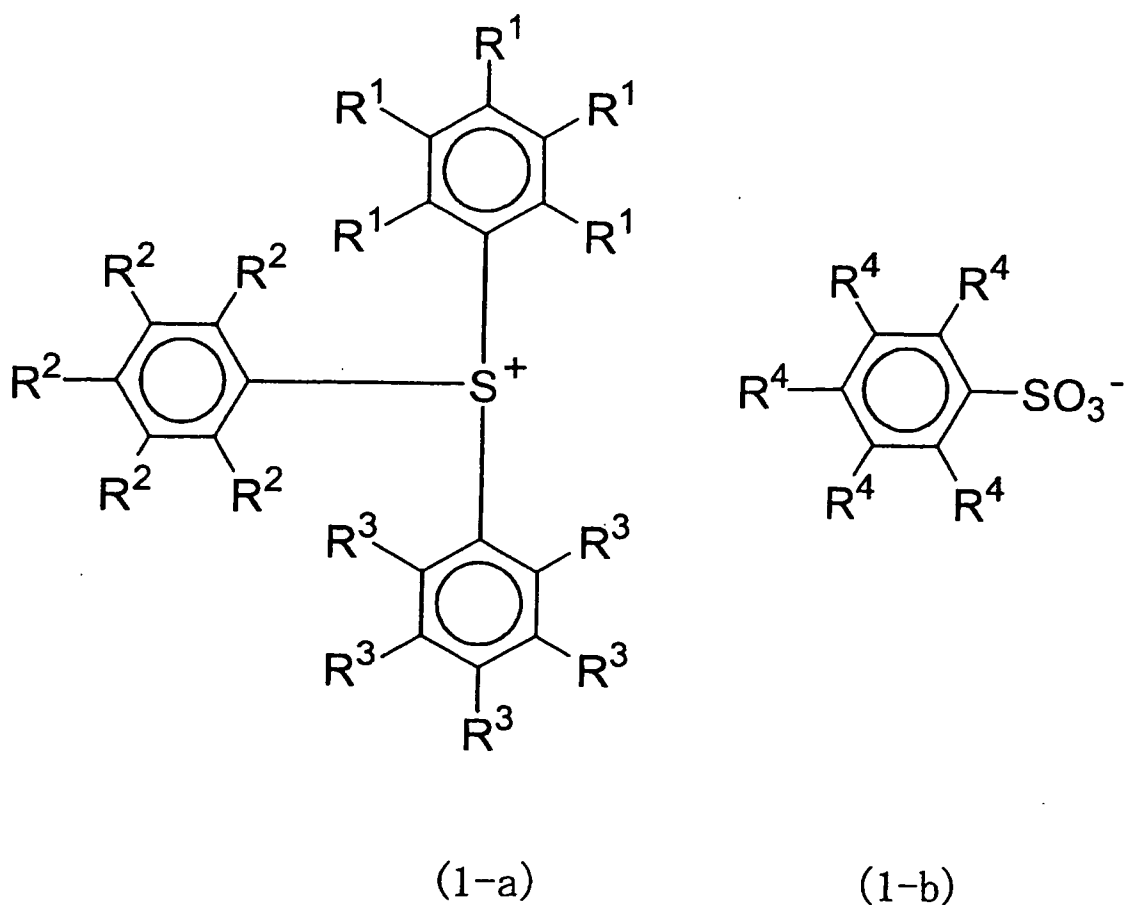
性及保存安定性優異之敏輻射線性酸產生劑，可得充分抑制因駐波而產生圖型線寬之變動及圖型形狀之劣化、微小表面凹凸及LEF極優之敏輻射線性樹脂組成物者。

為解決課題所採之手段

本發明係為由以下所成者。

一種敏輻射線性樹脂組成物，其特徵為包含其中含有 (A) 具以下式 (1-a) 所示構造與以下式 (1-b) 所示構造之化合物以及磺醯亞胺之敏輻射線性酸產生劑者。

[化 1]



[式 (1-a) 中各 R^1 ，各 R^2 及各 R^3 係互相獨立示氫原子、羥

(4)

基、C1~C10直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、C1~C10直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷氧基或第三丁氧羰基甲氧基，且可以至少滿足一個R¹之二個以上為氫原子以外的基之條件，R²之二個以上為氫原子以外之基的條件及R³之二個以上為氫原子以外之基的條件在內之條件]。

[式(1-b)中，各R⁴係互相獨立示氫原子、氟原子或三氟化甲基，且R⁴之一個以上為氟原子或三氟化甲基]。

以下詳細說明本發明。

酸產生劑(A)

本發明之敏輻射線性樹脂組成物係以含有以上述式(1-a)所示構造與上述式(1-b)所示構造之化合物(以下稱為「酸產生劑(1)」)及含磺醯亞胺化合物之敏輻射線性酸產生劑(以下稱為「酸產生劑(A)」)為其特徵者。

式(1-a)中，R¹、R²及R³之C1~C10直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基可為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、2-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基等。

又，R¹、R²及R³之C1~C10直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷氧基可為例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、2-甲基-1-丁氧基、2-甲基-2-丁氧

(5)

基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、正壬氧基、正癸氧基、環戊氧基、環己氧基等。

式(1-a)中，至少必須滿足一個以下條件，即 R^1 之二個以上為氫原子以外之基的條件， R^2 之二個以上為氫原子以外之基的條件及 R^3 為二個以上為氫原子以外之基的條件。

R^1 之二個以上、 R^2 之二個以上或 R^3 之二個以上為氫原子以外時，各場合中之氫原子以外的基係以羥基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、甲氧基、第三丁氧基、第三丁氧羰基甲氧基等為宜，最佳係甲基、乙基、異丙基、第三丁氧基、第三丁氧羰基甲氧基等。

以下稱上述式(1-a)所示構造為「銻陽離子(a)」，上述式(1-b)所示構造為「磺酸酯陰離子(b)」。

銻陽離子(a)之具體例有：

2,3-二羥苯基二苯銻陽離子、2,4-二羥苯基二苯銻陽離子、2,5-二羥苯基二苯銻陽離子、2,6-二羥苯基二苯銻陽離子、3,4-二羥苯基二苯銻陽離子、3,5-二羥苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三羥苯基二苯銻陽離子、

2-羥基-3-甲苯基二苯銻陽離子、2-羥基-4-甲苯基二苯銻陽離子、2-羥基-5-甲苯基二苯銻陽離子、2-羥基-6-甲苯基二苯銻陽離子、3-羥基-4-甲苯基二苯銻陽離子、3-羥基-5-甲苯基二苯銻陽離子、2-甲基-3-羥苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-羥苯基二

(6)

苯銻陽離子、2-甲基-5-羥苯基二苯銻陽離子、3-甲基-4-羥苯基二苯銻陽離子、

2-羥基-3-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-4-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-5-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-6-甲氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-4-甲氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-5-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-3-羥苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-5-羥苯基二苯銻陽離子、3-甲氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、

2-羥基-3-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-4-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-5-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-6-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-4-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-5-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-3-羥苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-5-羥苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、

2-羥基-3-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-羥基-6-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-羥基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、

2-第三丁氧羰基甲氧基-3-羥苯基二苯銻陽離子、

(7)

2-第三丁氧羰基甲氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧羰基甲氧基-5-羥苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧羰基甲氧基-4-羥苯基二苯銻陽離子、

2,3-二甲苯基二苯銻陽離子、2,4-二甲苯基二苯銻陽離子、2,5-二甲苯基二苯銻陽離子、2,6-二甲苯基二苯銻陽離子、3,4-二甲苯基二苯銻陽離子、3,5-二甲苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三甲苯基二苯銻陽離子、

2,3-二乙苯基二苯銻陽離子、2,4-二乙苯基二苯銻陽離子、2,5-二乙苯基二苯銻陽離子、2,6-二乙苯基二苯銻陽離子、3,4-二乙苯基二苯銻陽離子、3,5-二乙苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三乙苯基二苯銻陽離子、

2,4-二正丙苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三正丙苯基二苯銻陽離子、2,4-二異丙苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三異丙苯基二苯銻陽離子、

2,4-二正丁苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三正丁苯基二苯銻陽離子、2,4-二異丁苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三異丁苯基二苯銻陽離子、2,4-二第二丁苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三第二丁苯基二苯銻陽離子、2,4-二第三丁苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三第三丁苯基二苯銻陽離子、

2-甲基-4-正丙苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-異丙苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正丁苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-第三丁苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正己苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正辛苯基二

(8)

苯銻陽離子、2-甲基-4-正癸苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正環己苯基二苯銻陽離子、

2-甲基-3-甲氧基二苯銻陽離子、2-甲基-4-甲氧基二苯銻陽離子、2-甲基-5-甲氧基二苯銻陽離子、2-甲基-6-甲氧基二苯銻陽離子、3-甲基-4-甲氧基二苯銻陽離子、3-甲基-5-甲氧基二苯銻陽離子、

2-甲氧基-3-甲苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-4-甲苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-5-甲苯基二苯銻陽離子、3-甲氧基-4-甲苯基二苯銻陽離子、

2-甲基-4-正丙氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-異丙氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正丁氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正己氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正辛氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-正癸氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-環己氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-3-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-4-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-5-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-甲基-6-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3-甲基-4-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3-甲基-5-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、

2-第三丁氧基-3-甲苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-4-甲苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-5-甲苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧基-4-甲苯基二苯銻陽離子、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻陽離子、

(9)

2-甲基-3-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、
 2-甲基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、2-
 甲基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、2-甲基
 -6-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、3-甲基-4
 -第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、3-甲基-5-第
 三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎂陽離子、

2-第三丁氧羰基甲氧基-3-甲苯基二苯鎂陽離子、
 2-第三丁氧羰基甲氧基-4-甲苯基二苯鎂陽離子、

2-第三丁氧羰基甲氧基-5-甲苯基二苯鎂陽離子、

3-第三丁氧羰基甲氧基-4-甲苯基二苯鎂陽離子、

4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯鎂陽離
 子、

2,3-二甲氧苯基二苯鎂陽離子、2,4-二甲氧苯基二
 苯鎂陽離子、2,5-二甲氧苯基二苯鎂陽離子、2,6-二甲
 氧苯基二苯鎂陽離子、3,4-二甲氧苯基二苯鎂陽離子、
 3,5-二甲氧苯基二苯鎂陽離子、2,4,6-三甲氧苯基二苯
 鎂陽離子、

2-甲氧基-3-第三丁氧苯基二苯鎂陽離子、2-甲
 氧基-4-第三丁氧苯基二苯鎂陽離子、2-甲氧基-5-
 第三丁氧苯基二苯鎂陽離子、2-甲氧基-6-第三丁氧苯
 基二苯鎂陽離子、3-甲氧基-4-第三丁氧苯基二苯鎂陽
 離子、3-甲氧基-5-第三丁氧苯基二苯鎂陽離子、

2-第三丁氧基-3-甲氧苯基二苯鎂陽離子、2-第
 三丁氧基-4-甲氧苯基二苯鎂陽離子、2-第三丁氧基-

(10)

5-甲氧苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧基-4-甲氧苯基二苯銻陽離子、

2,3-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2,5-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3,4-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、3,5-二第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯銻陽離子、

2-甲氧基-3-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-甲氧基-6-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-甲氧基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-甲氧基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧羰基甲氧基-3-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧羰基甲氧基-4-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧羰基甲氧基-5-甲氧苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧羰基甲氧基-4-甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-3-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧基-6-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧基-4-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、3-第三丁氧基-5-第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻陽離子、2-第三丁氧羰基甲氧基-3-第三丁氧苯基二苯銻陽離子、2-

(11)

— 第三丁氧羰基甲氧基 — 4 — 第三丁氧苯基二苯銻陽離子
 、 2 — 第三丁氧羰基甲氧基 — 5 — 第三丁氧苯基二苯銻陽離子、
 3 — 第三丁氧羰基甲氧基 — 4 — 第三丁氧苯基二苯銻陽離子、

2,3 — 二第三丁氧羰基甲氧基二苯銻陽離子、2,4 —
 二第三丁氧羰基甲氧基二苯銻陽離子、2,5 — 二第三丁
 氧羰基甲氧基二苯銻陽離子、2,6 — 二第三丁氧羰基甲
 氧基二苯銻陽離子、3,4 — 二第三丁氧羰基甲氧基二
 苯銻陽離子、3,5 — 二第三丁氧羰基甲氧基二苯銻陽離
 子、2,4,6 — 三第三丁氧羰基甲氧基二苯銻陽離子、

苯基雙 (2,3 — 二甲苯基) 銻陽離子、苯基雙 (2,4 —
 二甲苯基) 銻陽離子、苯基雙 (2,5 — 二甲苯基) 銻陽離
 子、苯基雙 (2,6 — 二甲苯基) 銻陽離子、苯基雙 (3,4 —
 二甲苯基) 銻陽離子、苯基雙 (3,5 — 二甲苯基) 銻陽離
 子、苯基雙 (2,4,6 — 三甲苯基) 銻陽離子、

三 (2,3 — 二甲苯基) 銻陽離子、三 (2,4 — 二甲苯基
) 銻陽離子、三 (2,5 — 二甲苯基) 銻陽離子、三 (2,6 —
 二甲苯基) 銻陽離子、三 (3,4 — 二甲苯基) 銻陽離子、
 三 (3,5 — 二甲苯基) 銻陽離子、三 (2,4,6 — 三甲苯基)
 銻陽離子、
 等。

此等銻陽離子 (a) 中，以 2,4 — 二羥苯基二苯銻陽離
 子、2,4 — 二甲苯基二苯銻陽離子、2,6 — 二甲苯基二苯銻
 陽離子、2,4,6 — 三甲苯基二苯銻陽離子、2,4,6 — 三乙苯

(12)

基二苯鎊陽離子、2,4,6-三異丙苯基二苯鎊陽離子、2,4-二第三丁氧苯基二苯鎊陽離子、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鎊陽離子、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯鎊陽離子、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯鎊陽離子等為宜。

其次，式(1-b)中， R^4 之氟原子及三氟化甲基均佳。

磺酸酯陰離子(b)之具體例可為

2-氟化苯磺酸酯陰離子、3-氟化苯磺酸酯陰離子、4-氟代苯磺酸酯陰離子、

2,3-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,4-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,5-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,6-二氟化苯磺酸酯陰離子、3,4-二氟化苯磺酸酯陰離子、3,5-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,4,6-三氟化苯磺酸酯陰離子、2,3,5,6-四氟化苯磺酸酯陰離子、2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯陰離子、

2-氟-3-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、2-氟-4-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、2-氟-5-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、2-氟-6-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、3-氟-4-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、3-氟-5-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、2-三氟化甲基-3-氟化苯磺酸酯陰離子、2-三氟化甲基-4-氟化苯磺酸酯陰離子、2-三氟化甲基-5-氟化苯磺酸酯陰離子、3-三氟化甲基-4-氟化苯磺酸酯陰離子、

(13)

2-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、3-三氟化甲苯磺酸酯陰離子、4-三氟化甲苯磺酸酯陰離子，

2,3-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,5-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,6-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、3,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、3,5-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,3,5,6-四(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子等。

此等磺酸酯陰離子(b)中，以4-氟化苯磺酸酯陰離子、2,4-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,6-二氟化苯磺酸酯陰離子、2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯陰離子、4-三氟化甲基苯磺酸酯陰離子、2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子、2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯陰離子等較佳。

本發明中較佳之酸產生劑(1)之具體例可為

2,4-二羥苯基二苯銻4-氟化苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二羥苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化

(14)

甲基) 苯磺酸酯、

2,4-二甲苯基二苯銻4-氟化苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,6-二甲苯基二苯銻4-氟化苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,6-二氟化苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

3,5-二甲苯基二苯銻4-氟化苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,6-二氟化苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化

(15)

甲基) 苯磺酸酯、

2,4,6-三甲苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4,6-三乙苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4,6-三異丙苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯

(16)

基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

3,5-二第三丁氧苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、3,5-二第三

(17)

丁氧苯基二苯鈹 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯鈹 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧苯基二苯鈹 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 4-氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4,6-二第三丁氧苯基二苯鈹 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧苯基二苯鈹 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 4-氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹 4-氟化苯磺酸

(18)

酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4-二氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,6-二氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,6-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹4-氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4-二氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,6-二氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹4-三氟化甲基苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、3,5-二第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹4-氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,6-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯鈹2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基

(19)

甲氧苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、

4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 4-氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,6-二氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 4-三氟化甲基苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4-雙(三氟化甲基)苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻 2,4,6-三

(20)

(三氟化甲基)苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、
等。

此等酸產生劑(1)中，最佳係2,4-二羥苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五(三氟化甲基)苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、2,4,6-三甲苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三乙苯基二苯銻4-三氟化甲基苯磺酸酯、2,4,6-三異丙苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧基-2,6-二甲苯基二苯銻2,3,4,5,6-五氟化苯磺酸酯、4-第三丁氧羰基甲氧基-2,6-二甲苯基二苯銻2,4,6-三(三氟化甲基)苯磺酸酯等。

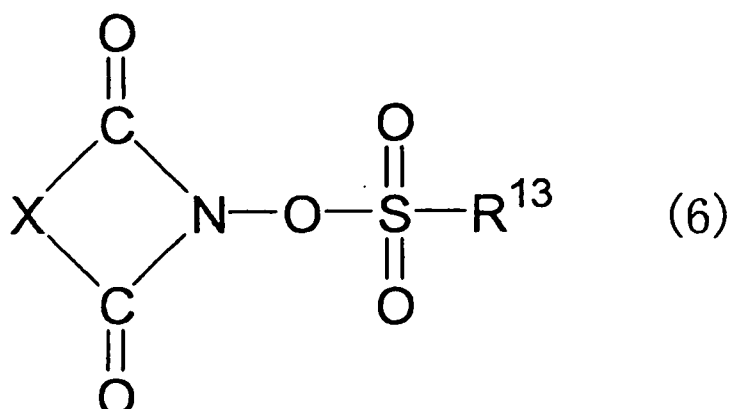
本發明中酸產生劑(1)可單獨或混合二種以上使用。

本發明中酸產生劑(A)係可以與酸產生劑(1)一起，含有磺醯亞胺化合物者。

做為上述磺醯亞胺化合物，可為例如以下式(6)所示化合物。

(21)

[化 4]



[式 (6) 中 X 示伸烷基、伸芳基、伸烷氧基等二價之基， R^{13} 示烷基、芳基、鹵素取代之烷基、鹵素取代之芳基等一價之基]。

磺醯亞胺化合物之具體例可為

N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）酞醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）二苯基馬來醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）-7-嗎二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）二環[2.2.1]庚烷-5,6-氧-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟化甲烷基磺醯氧基）萘醯亞胺、

N-（九氟化正丁烷基磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（九氟化正丁烷基磺醯氧基）酞醯亞胺、N-（九氟化正丁烷基磺醯氧基）二苯基馬來醯亞胺、N-（九氟化正丁烷基磺醯氧基）二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（九氟化正丁烷基磺醯氧基）-7-嗎二環[2.2.1]庚-5-烯

(22)

— 2,3—二羧基醯亞胺、N—(九氟化正丁烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚烷—5,6—氧—2,3—二羧基醯亞胺、N—(九氟化正丁烷磺醯氧基)萘醯亞胺、

N—(10—樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)酞醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)二環[2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧基醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)—7—呔二環[2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧基醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)二環[2.2.1]庚烷—5,6—氧—2,3—二羧基醯亞胺、N—(10—樟腦磺醯氧基)萘基醯亞胺、

N—(4—甲基苯磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)酞醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)二環[2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧基醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)—7—呔二環[2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧基醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)二環[2.2.1]庚烷—5,6—氧—2,3—二羧基醯亞胺、N—(4—甲基苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、

N—(2—三氟化甲苯磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N—(2—三氟化甲苯磺醯氧基)酞醯亞胺、N—(2—三氟化甲苯磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N—(2—三氟化甲苯磺醯氧基)二環[2.2.1]庚—5—烯—2,3—二羧基醯亞胺、N—(2—三氟化甲基苯磺醯氧基)—7—呔二環[2.2.1]

(23)

庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - (2 - 三氟化甲基苯磺醯氧基) 二環 [2.2.1]庚烷 - 5,6 - 氧 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - (2 - 三氟化甲基苯磺醯氧基) 萘基醯亞胺、

N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 琥珀醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 酞醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 二苯基馬來醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 二環 [2.2.1]庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) - 7 - 呔二環 [2.2.1]庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 二環 [2.2.1]庚烷 - 5,6 - 氧 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - (4 - 氟化苯磺醯氧基) 萘基醯亞胺、

N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]琥珀醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]酞醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]二苯基馬來醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]二環 [2.2.1]庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]7 - 呔二環 [2.2.1]庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]二環 [2.2.1]庚烷 - 5,6 - 氧 - 2,3 - 二羧基醯亞胺、N - [(5 - 甲基 - 5 - 羧甲基二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基) 磺醯氧基]萘基醯亞胺、
等。

(24)

本發明中磺醯亞胺化合物可以單獨或混合二種以上使用。

本發明中酸產生劑 (A) 有時可以再含有酸產生劑 (1) 及磺醯亞胺化合物以外之酸產生劑 (以下稱其為「其他酸產生劑」)。

其他酸產生劑可以為例如鎘鹽化合物、砷化合物、磺酸酯化合物、重氮甲烷化合物、胍磺酸酯化合物等。

以下就此等其他酸產生劑說明。

鎘鹽化合物：

鎘鹽化合物可為例如碘鎘鹽、銻鹽、磷鹽、重氮鹽、鉍鹽、吡錠鹽等。

鎘鹽化合物之具體例可為，

雙(對第三丁苯基)碘鎘三氟化甲磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘九氟化正丁磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘鄰三氟化甲苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘對三氟化甲苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘10-樟腦基磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘-甲苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘苊基磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘正十二烷基苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘2,4-二氟化苯磺酸酯、雙(對第三丁苯基)碘鎘正辛烷磺酸酯、

二苯基碘鎘三氟化甲烷磺酸酯、二苯基碘鎘九氟化正丁烷磺酸酯、二苯基碘鎘鄰三氟化甲基苯磺酸酯、二苯基

(25)

碘鎘鄰三氟化甲基苯磺酸酯、二苯基碘鎘10-樟腦基磺酸酯、二苯基碘鎘對甲苯磺酸酯、二苯基碘鎘苊基磺酸酯、二苯基碘鎘正十二烷基苯磺酸酯、二苯基碘鎘苯磺酸酯、二苯基碘鎘2,4-二氟化苯磺酸酯、二苯基碘鎘正辛烷磺酸酯、

三苯銻三氟化甲烷磺酸酯、三苯銻九氟化正丁烷磺酸酯、三苯銻鄰三氟化甲基苯磺酸酯、三苯銻對三氟化甲基苯磺酸酯、三苯銻10-樟腦基磺酸酯、三苯銻對甲苯磺酸酯、三苯銻苊基磺酸酯、三苯銻正十二烷基苯磺酸酯、三苯銻苯基磺酸酯、三苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、三苯銻正辛烷磺酸酯、

對甲苯基二苯銻三氟化甲烷磺酸酯、對甲苯基二苯銻九氟化正丁烷基磺酸酯、對甲苯基二苯銻鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻對三氟化甲基苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻10-樟腦基磺酸酯、對甲苯基二苯銻對甲苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻苊基苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻正十二烷基苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、對甲苯基二苯銻正辛烷基磺酸酯、

對乙苯基二苯銻三氟化甲烷磺酸酯、對乙苯基二苯銻九氟化正丁烷基磺酸酯、對乙苯基二苯銻鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對乙苯基二苯銻對三氟化甲基苯磺酸酯、對乙苯基二苯銻10-樟腦基磺酸酯、對乙苯基二苯銻對甲苯磺酸酯、對乙苯基二苯銻苊基磺酸酯、對乙苯基二苯銻正十二

(26)

烷苯基磺酸酯、對乙苯基二苯硫苯磺酸酯、對乙苯基二苯硫 2,4-二氟化苯基磺酸酯、對乙苯基二苯硫二辛烷磺酸酯、

對異丙苯基二苯硫三氟化甲烷磺酸酯、對異丙苯基二苯硫九氟化正丁烷基磺酸酯、對異丙苯基二苯硫鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對異丙苯基二苯硫對三氟化甲基苯磺酸酯、對異丙苯基二苯硫 10-樟腦基磺酸酯、對異丙苯基二苯硫對甲苯磺酸酯、對異丙苯基二苯硫苊基磺酸酯、對異丙苯基二苯硫正十二烷基磺酸酯、對異丙苯基二苯硫苯磺酸酯、對異丙苯基二苯硫 2,4-二氟化苯基磺酸酯、對異丙苯基二苯硫二辛烷磺酸酯、

對第三丁苯基二苯硫三氟化甲烷磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫九氟化正丁烷基磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫對三氟化甲基苯磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫 10-樟腦基磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫對甲苯磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫苊基磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫正十二烷基磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫苯磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫 2,4-二氟化苯基磺酸酯、對第三丁苯基二苯硫二辛烷磺酸酯、

對甲氧苯基二苯硫三氟化甲烷磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫九氟化正丁烷基磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫三氟化甲基苯磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫 10-樟腦基磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫對甲苯磺酸酯、對甲氧苯基二苯硫苊基磺酸酯、對甲氧苯

(27)

基二苯銻正十二烷基苯基磺酸酯、對甲氧苯基二苯銻苯磺酸酯、對甲氧苯基二苯銻2,4-二氟化苯基磺酸酯、對甲氧苯基二苯銻二辛烷磺酸酯、

對第三丁氧苯基二苯銻三氟化甲烷磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻九氟化正丁烷基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻鄰三氟化甲基苯磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻對三氟化甲基苯磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻10-樟腦基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻對甲苯磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻芘基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻正十二烷基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻苯基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻2,4-二氟化苯基磺酸酯、對第三丁氧苯基二苯銻正辛烷磺酸酯、

對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻三氟化甲烷基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻九氟化正丁烷基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻鄰三氟化甲基苯基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻對三氟化甲基苯基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻10-樟腦基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻對甲苯磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻芘基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻正十二烷基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻苯基磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻2,4-二氟化苯磺酸酯、對第三丁氧羰基甲氧苯基二苯銻正辛烷磺酸酯、等。

(28)

磺化合物：

磺化合物可為例如 β - 酮磺、 β - 磺醯基磺等。

磺化合物之具體例可為苯甲醯甲基苯基磺、苯基苯甲醯甲基磺、雙(苯磺醯基)甲烷、1,1-雙(苯磺醯基)環戊烷、1,1-雙(苯磺醯基)環己烷、4-三苯甲醯甲基磺等。

磺酸酯化合物：

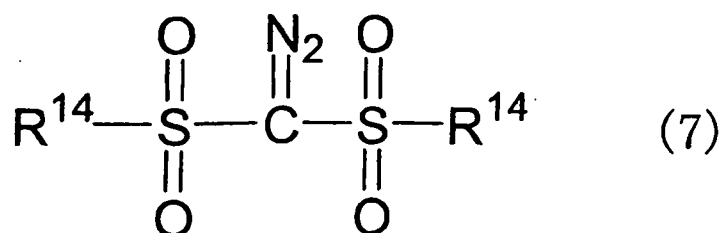
磺酸酯化合物可為例如烷基磺酸酯、鹵化烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、醯胺基磺酸酯等。

磺酸酯化合物之具體例可為苯偶因甲苯磺酸酯、焦棊酚三個三氟化甲烷磺酸酯、焦棊酚甲磺酸三酯、硝基苯甲基-9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯、 α -羥甲基苯偶因甲苯磺酸酯、 α -羥甲基苯偶因正辛烷磺酸酯、 α -羥甲基苯偶因正十二烷磺酸酯、 α -羥甲基苯偶因三氟化甲烷磺酸酯等。

重氮甲烷化合物：

重氮甲烷化合物可為例如以下式(7)所示化合物等。

[化5]



(29)

[式(7)中各 R^{14} 係互相獨立示C1~C20之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、C6~C20芳基、C7~C20芳烷基或具有雜原子之C1~C20之其他一價有機基，此等烷基、芳基及芳烷基亦可被取代]。

重氮甲烷化合物之具體例可為

雙(三氟化甲烷磺醯基)重氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,4-二噁螺[4.5]癸烷-7-磺醯基)重氮甲烷、雙(1,5-二噁螺[5.5]十一烷-8-磺醯基)重氮甲烷、雙(3,3-二甲基-1,5-二噁螺[5.5]十一烷-8-磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基·環己基磺醯基)重氮甲烷、甲磺醯基·苯基磺醯基)重氮甲烷、甲磺醯基·對甲苯基磺醯基)重氮甲烷、第三丁基磺醯基·環己基磺醯基)重氮甲烷、第三丁基磺醯基·苯磺醯基)重氮甲烷、第三丁基磺醯基·對甲苯基磺醯基)重氮甲烷、

環己基磺醯基·1,4-二噁螺[4.5]十二烷-7-磺醯基)重氮甲烷、環己基磺醯基·1,5-二噁螺[5.5]十一烷-8-磺醯基)重氮甲烷、環己基磺醯基·3,3-二甲基-1,5-二噁螺[5.5]十一烷-8-磺醯基)重氮甲烷等。

脞化合物：

脞磺酸酯化合物可為例如(5-正丙基磺醯氧基亞胺

(30)

基 - 5H - 噁吩 - 2 - 節) (2 - 甲 苯 基) 乙 腈 、 2,2,2 - 三 氟 - 1 - [4 - { 3 - (4 - (2,2,2 - 三 氟 - 1 - (1 - 正 丙 烷 磺 醯 氧 基 亞 胺) 乙 基) 苯 氧 基) 正 丙 氧 基 } 苯 基] 乙 烷 脞 1 - 正 丙 烷 磺 酸 酯 等 。

本發明中其他之酸產生劑可以單獨或混合二種以上使用。

本發明中酸產生劑 (A) 之使用量係每 100 重量份後述之樹脂 (B) ， 通常為 0.01 ~ 20 重量份 ， 較佳係 0.1 ~ 15 重量份 ， 最佳係 0.3 ~ 8 重量份 。 這時 ， 酸產生劑 (A) 之使用量若未達所定範圍時 ， 有時會有損及駐波所引起之圖型線寬的變動或圖型形狀之虞 ， 另一方面超出所定範圍時有時會有圖型形狀會變成順錐度狀之虞 。

另外 ， 磺醯亞胺化合物之使用比率係對酸產生劑 (A) 全體而言 ， 通常為 1 ~ 20 重量 % ， 較佳係 1 ~ 15 重量 % 。 這時若磺醯亞胺化合物之使用比率未達所定範圍 ， 則析像度或線表面凹凸 (LER) 會有受損之虞 ， 另一方面超出所定範圍時則有時會有圖型形狀成為 T 尖頂狀之虞 。

其他酸產生劑之使用比率係對全體酸產生劑 (A) 而言 ， 通常為 5 重量 % 以下 ， 較佳為 3 重量 % 以下 。 這時其他酸產生劑之使用比率若超出所定值時 ， 則會有降低本發明效果之虞 。

樹脂成份

本發明敏輻射線性樹脂組成物成份係通常含酸產生劑

(31)

(A) 以外，更含有樹脂成份。

上述樹脂成份係例如為①具有酸離解性基之鹼不溶性或鹼難溶性之樹脂，且該酸離解性基離解時可成為鹼易溶性之樹脂（以下稱其為「含酸離解性樹脂」），②鹼可溶性樹脂與溶解控制劑之混合物，③鹼可溶性樹脂與在酸存在下，可以交聯該鹼可溶性樹脂之交聯劑的混合物，較佳為含酸離解性樹脂。

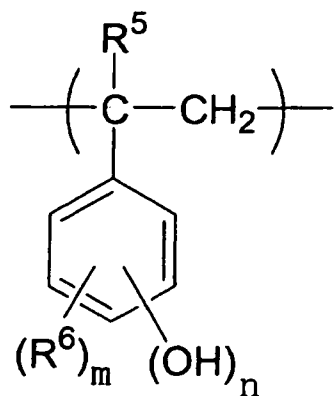
以下針對含酸離解性基樹脂說明。

含酸離解性基樹脂所稱「鹼不溶性或鹼難溶性」係指於以含有含酸離解性基樹脂之敏輻射線性樹脂組成物所形成光阻被膜予以形成圖型時所採用之鹼顯像條件下，代替該光阻被膜只用含酸離解性基樹脂被膜顯像時，該被膜之初期膜厚會在顯像後殘留50%以上之性質而言者。

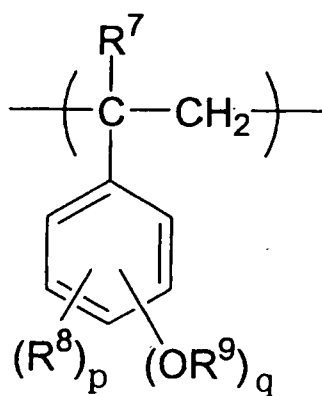
本發明中之含酸離解性樹脂並不特別限制，惟較佳可為具有以下式(2)所示重覆單位（以下稱為「重覆單位(2)」，與以下式(3)所示重覆單位（以下稱為「重覆單位(3)」及／或以下式(4)所示重覆單位（以下稱為「重覆單位(4)」之樹脂（以下稱為「樹脂B」）等。

(32)

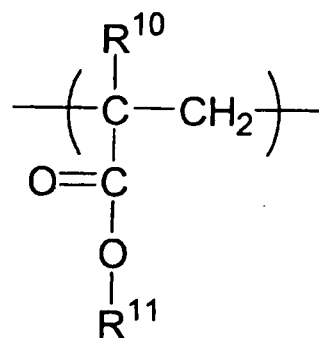
[化 2]



(2)



(3)



(4)

[式 (2) 中， R^5 係示氫原子或甲基， R^6 示一價有機基（惟除去第三丁氧基及 $-\text{O}-\text{Z}$ （ Z 係第三丁基以外之一價酸離解性基））， m 係 0~3 之整數， n 係 1~3 之整數，複數存在之 R^6 可互為相同或不同]。

[式 (3) 中， R^7 係示氫原子或甲基， R^8 示一價有機基（惟除去第三丁氧基及 $-\text{O}-\text{Z}$ （ Z 係第三丁基以外之一價酸離解性基））， R^9 示第三丁基， p 係 0~3 之整數， q 係 1~3 之整數，複數存在之 R^8 可互為相同或不同]。

[式 (4) 中， R^{10} 示氫原子或甲基， R^{11} 示第三丁基]。

式 (2) 中 R^6 及式 (3) 中 R^8 之一價有機基可為例如 C1~C12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，C6~C20 之一價芳香族烴基、一價含氧原子有機基、一價含氮原子有機基等。

上述烷基可為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基、環戊基、

(33)

環己基等。

又，上述一價之芳香族烴基可爲例如苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,4-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,5-二甲苯基、茛基、鄰異丙苯基、間異丙苯基、對異丙苯基、苯甲基、苯乙基、1-萘基、2-萘基等。

又，上述一價之含氧原子有機基可爲例如

羧基；

羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、1-羥丁基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基、3-羥環戊基、4-羥環己基等C1~C8之直鏈狀、支鏈狀或環狀之羥烷基；

甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基、環戊氧基、環己氧基等C1~C8直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷氧基；

甲氧羰氧基、乙氧羰氧基、正丙氧羰氧基、正丁氧羰氧基等C2~C9之直鏈狀烷氧羰氧基；

(1-甲氧基乙氧基)甲基、(1-乙氧基乙氧基)甲基、(1-正丙氧基乙氧基)甲基、(1-正丁氧基乙氧基)甲基、(1-環戊氧基乙氧基)甲基、(1-環己氧基乙氧基)甲基、(1-甲氧基丙氧基)甲基、(1-乙氧基丙氧基)甲基等C3~C10直鏈狀、支鏈狀或環狀之(1-烷氧基環氧基)烷基；甲氧羰氧基甲基、乙氧羰氧基甲基、正丙氧羰氧基甲基、第三丁氧羰氧基甲基、環戊氧羰氧基甲基、環己氧羰氧基甲基等C3~C10直鏈狀、支鏈狀或環

(34)

狀之烷氧羰氧基烷基等。

又，做爲一價之含氮原子有機基則可爲例如氰基；氰甲基、1-氰乙基、2-氰乙基、1-氰丙基、2-氰丙基、3-氰丙基、1-氰丁基、2-氰丁基、3-氰丁基、4-氰丁基、3-氰環戊基、4-氰環己基等C₂~C₉之直鏈狀、支鏈狀或環狀之氰烷基等。

本發明中較佳之重覆單位(2)可爲例如2-羥苯乙炔、3-羥苯乙炔、4-羥苯乙炔、2-羥基- α -甲基苯乙炔、3-羥基- α -甲基苯乙炔、4-羥基- α -甲基苯乙炔、2-甲基-3-羥苯乙炔、4-甲基-3-羥苯乙炔、5-甲基-3-羥苯乙炔、2-甲基-4-羥苯乙炔、3-甲基-4-羥苯乙炔、3,4-二羥苯乙炔、2,4,6-三羥苯乙炔等聚合性不飽和鍵被開裂之重覆單位。

樹脂(B)中，重覆單位(2)可單獨或二種以上存在於其中。

又，本發明中較佳之重覆單位(3)可爲例如2-第三丁氧基苯乙炔、3-第三丁氧基苯乙炔、4-第三丁氧基苯乙炔、2-第三丁氧基- α -甲基苯乙炔、3-第三丁氧基- α -甲基苯乙炔、4-第三丁氧基- α -甲基苯乙炔、2-甲基-4-第三丁氧基苯乙炔、3-甲基-4-第三丁氧基苯乙炔等聚合性不飽和鍵開裂之重覆單位。

樹脂(B)中，重覆單位(3)可單獨或二種以上存在於其中。

又，重覆單位(4)係來自丙烯酸第三丁酯或甲基丙

(35)

烯酸第三丁酯之單位，此等單位均適宜。

樹脂 (B) 中，重覆單位 (4) 可以單獨或二種存在於其中。

樹脂 (B) 更可以具有重覆單位 (2) ~ 重覆單位 (4) 以外之重覆單位 (以下稱爲「其他重覆單位」)。

其他重覆單位可爲除例如以一價之氧離解性基 (惟除去第三丁基) 取代付予重覆單位 (2) 之羥基苯乙烯類或 α -甲基苯乙烯類之酚性羥基的氫原子所成化合物 (以下稱之爲「其他含酸離解性苯乙烯系化合物」) 的聚合性不飽和鍵被開裂之單位以外，還可爲

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲氧基苯乙烯、3-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-(2-第三丁氧羰基乙氧基) 苯乙烯等乙烯芳香族化合物；

(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸異丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-甲基丙酯、(甲基) 丙烯酸 1-甲基丙酯、(甲基) 丙烯酸正戊酯、(甲基) 丙烯酸新戊酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基) 丙烯酸 3-羥丙酯、(甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苯甲酯、(甲基) 丙烯酸 1-甲基環戊酯、(甲基) 丙烯酸 1-乙基環戊酯、(甲基) 丙烯酸 1-甲基金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 1-乙基金剛烷酯、

(36)

(甲基)丙烯酸 8-甲基-8-三環癸酯、(甲基)丙烯酸 8-乙基-8-三環癸酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基-3-四環十二碳烯酯、(甲基)丙烯酸 3-乙基-3-四環十二碳烯酯、2,5-(甲基)丙烯酸-2,5-二甲基己烷酯等(甲基)丙烯酸酯類；

(甲基)丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、肉桂酸等不飽和羧酸(酐)類；

(甲基)丙烯酸 2-羥乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羧丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羧丙酯等不飽和羧酸之羧烷基酯類；

(甲基)丙烯腈、 α -氯化丙烯腈、丁烯腈、順丁烯腈、反丁烯腈等不飽和腈類；

(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、丁烯醯胺、順丁烯醯胺、反丁烯醯胺等不飽和醯胺化合物；

丁烯醯亞胺、N-苯基丁烯醯亞胺、N-環己基丁烯醯亞胺等不飽和醯亞胺化合物；

N-乙烯基- ϵ -己內醯胺、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡唑等其他含氮乙烯化合物等聚合性不飽和鍵被開裂之單位。

其他含酸離解性基之苯乙烯系化合物，做爲一價之酸離解性基還可爲例如取代甲基、1-取代乙基、1-支鏈烷基，三有機矽烷基、三有機甲鍺烷基、烷氧羰基、醯基、

(37)

98 年 6 月 26 日修正
補充

一價之環式酸離解性基等。

上述取代甲基可為例如甲氧基甲基、甲基硫甲基、乙氧基甲基、乙基硫甲基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、苯甲氧基甲基、苯甲硫基甲基、苯乙基、溴化苯乙基、甲氧基苯乙基、甲硫基苯乙基、 α -甲基苯乙基、環丙基甲基、苯甲基、二苯甲基、三苯甲基、溴化苯甲基、硝苯甲基、甲氧基苯甲基、甲硫基苯甲基、乙氧基苯甲基、乙硫基苯甲基、向日葵基、甲氧基羧甲基、乙氧基羧甲基、正丙氧基羧甲基、異丙氧基羧甲基、正丁氧基羧甲基、第三丁氧基羧甲基等。

上述 1-取代乙基，可為例如 1-甲氧基乙基、1-甲硫基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙硫基乙基、1,1-二乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-丙氧基乙基、1-環己氧基乙基、1-苯氧基乙基、1-苯硫基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-苯甲氧基乙基、1-苯甲硫基乙基、1-環丙基乙基、1-苯乙基、1,1-二苯乙基、1-甲氧羰基乙基、1-乙氧羰基乙基、1-正丙氧羰基乙基、1-異丙氧羰基乙基、1-正丁氧羰基乙基、1-第三丁氧羰基乙基等。

上述 1-支鏈烷基可為例如異丙基、1-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基等。

上述三有機矽烷基可為例如三甲矽烷基、乙基二甲矽烷基、甲基二乙矽烷基、三乙矽烷基、異丙基二甲矽烷基、甲基二異丙矽烷基、三異丙矽烷基、第三丁基二甲矽烷

(38)

基、甲基二第三丁矽烷基、三第三丁矽烷基、苯基二甲矽烷基、甲基二苯矽烷基、三苯矽烷基等。

上述三有機甲鍺烷基，可為例如三甲基甲鍺烷基、乙基二甲基甲鍺烷基、甲基二乙基甲鍺烷基、三乙基甲鍺烷基、異丙基二甲基甲鍺烷基、甲基二異丙基甲鍺烷基、三異丙基甲鍺烷基、第三丁基二甲基甲鍺烷基、甲基二第三丁基甲鍺烷基、三第三丁基甲鍺烷基、苯基二甲基甲鍺烷基、甲基二苯基甲鍺烷基、三苯基甲鍺烷基等。

上述烷氧羰基可為例如甲氧羰基、乙氧羰基、異丙氧羰基、第三丁氧羰基等。

上述醯基可為例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、棕櫚醯基、硬脂醯基、草醯基、丙二醯基、琥珀醯基、戊二醯基、己二醯基、胡椒醯基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、丁烯醯基、油烯醯基、順丁烯醯基、反丁烯醯基、甲反丁烯二醯基、樟腦二烯醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯甲醯基、氫化阿托醯基、阿托醯基、苯丙烯醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、異菸鹼醯基、對甲苯磺醯基、甲磺醯基等。

另外，上述一價之環式酸離解性基係為例如環丙基、環戊基、環己基、環己烯基、4-甲氧基環己基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、四氫噻吩基、四氫噻喃基、3-溴化四氫吡喃基、4-甲氧基四氫吡喃基、4-甲氧基四氫噻喃

(39)

基、3-四氫噁吩-1,1-二氧基等。

此等一價之酸離解性基中以苯甲基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、三甲基矽烷基、第三丁氧羰基、第三丁氧羰基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、四氫噁呋喃基、四氫噁吡喃基等為宜。

本發明中較佳之重覆單位可為例如4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、4-(1-乙氧基乙氧基)- α -甲基苯乙烯、4-(2-乙基-2-丙氧基)苯乙烯、4-(2-乙基-2-丙氧基)- α -甲基苯乙烯、苯乙烯等聚合性不飽和結合被開裂之單位。

樹脂(B)中，其中之重覆單位可以單獨或二種以上存在於基中。

另外，樹脂(B)係可以有聚合性不飽和結合被開裂所形成之二個以上構成單位介著酸離解性連結基予以結合之支鏈單位(以下稱為「酸離解性支鏈單位」)。

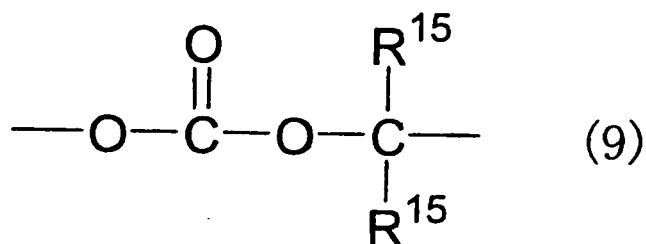
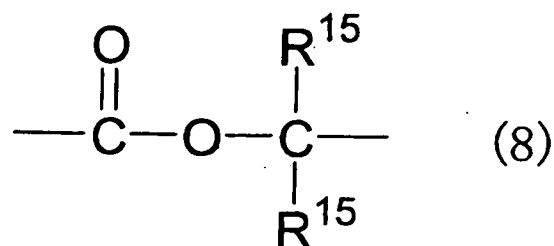
樹脂(B)可藉由具有酸離解性支鏈單位，可以比不具有支鏈單位之直鏈狀樹脂使樹脂黏度變低，結果更可以使樹脂高分子量化，更可改良做為光阻之耐熱性，且可以提高析像度。另外還可以降低聚合物分子鏈之運動性，抑制熱變形，可以改良耐熱性，同時藉由酸之作用使酸離解性連結基予以離解，因樹脂中之支鏈單位可開裂而成低分子量化，更可以提高酸存在下之樹脂溶解性，改善做為光阻材料之析像度。

酸離解性支鏈單位之較佳酸離解性連結基可為例如以

(40)

下式 (8) 所示二價酯基或以下式 (9) 所示二價羧基等。

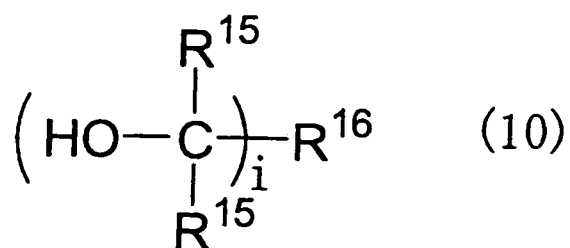
[化 6]



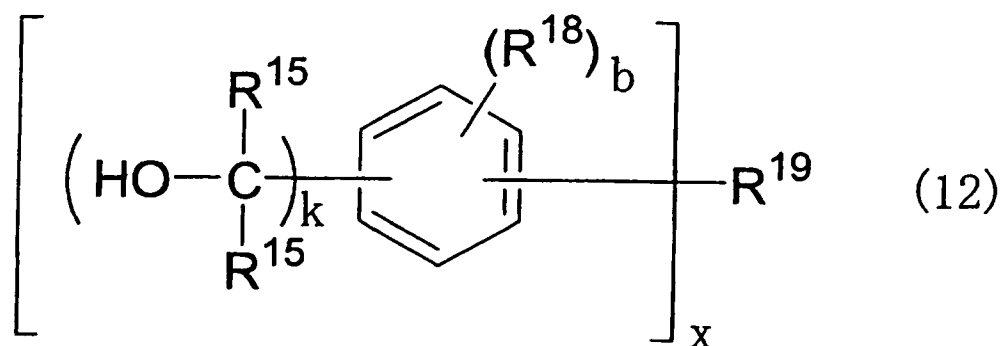
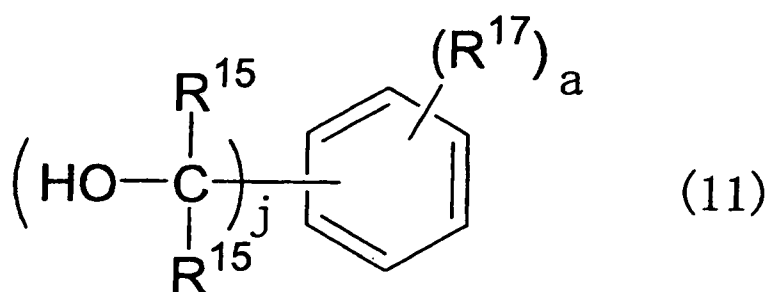
[式 (8) 及式 (9) 中，各 R^{15} 係互相獨立示 C1 ~ C5 之烷基或 C6 ~ C14 之芳基]。

可付予具有式 (8) 所示之二價酯基的酸離解性支鏈單位的聚合性不飽和單體可以例如藉由以下式 (10) ~ (12) 所示多元醇與具有一個聚合性不飽和結合鍵之一價羧酸的酯化反應予以合成。

[化 7]



(41)



[式(10)中，各 R^{15} 係與式(8)及式(9)中之各 R^{15} 示同一意義， R^{16} 係示 i 價有機基(惟可具有一個以上一級或二級之羥基)，或 $i=2$ 時示單結合鍵， i 係 $2\sim 4$ 之整數]、

[式(11)中各 R^{15} 係與式(8)及式(9)中之各 R^{15} 示同一意義， R^{17} 係示 $\text{C}1\sim \text{C}5$ 之烷基(惟可具有一個以上一級或二級之羥基)， j 係 $2\sim 4$ 之整數， a 係 $0\sim 4$ 之整數，且 $j+a\leq 6$]、

[式(12)中，各 R^{15} 係示與式(8)及式(9)中各 R^{15} 相同之意義， R^{18} 係示 $\text{C}1\sim \text{C}5$ 之烷基(惟可以具有一個以上一級或二級之羥基)、 R^{19} 係示 x 價之有機基(惟可以具有一個以上一級或二級之羥基)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 、 k 示 1 或 2 ， b 係 $0\sim 3$ 之整數， x 係 $2\sim 4$ 之整數]。

又，付予具有式(9)所示二價羧酸酯基的酸離解性支鏈單位的聚合性不飽和單體係可例如藉由碳醯氯等使上

(42)

述式 (10) ~ (12) 所示多元醇予以聚 (氯仿化) ，將其與具有一個聚合性不飽和結合之一元醇予以酯化反應，即可合成。

式 (10) 所示多元醇可爲例如 2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2,3-二乙基-2,3-丁二醇、2,3-二正丙基-2,3-丁二醇、2,3-二苯基-2,3-丁二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2,4-二乙基-2,4-戊二醇、2,4-二正丙基-2,4-戊二醇、2,4-二苯基-2,4-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2,5-二乙基-2,5-己二醇、2,5-二正丙基-2,5-己二醇、2,5-二苯基-2,5-己二醇、2,6-二甲基-2,6-庚二醇、2,6-二乙基-2,6-庚二醇、2,6-二正丙基-2,6-庚二醇、2,6-二苯基-2,6-庚二醇、2,7-二甲基-2,7-辛二醇、2,7-二乙基-2,7-辛二醇、2,7-二正丙基-2,7-辛二醇、2,7-二苯基-2,7-辛二醇等二元醇類；2,4-二甲基-2,4-二羥基-3-(2-羥丙基)戊烷、2,4-二乙基-2,4-二羥基-3-(2-羥丙基)戊烷、2,5-二甲基-2,5-二羥基-3-(2-羥丙基)己烷、2,5-二乙基-2,5-二羥基-3-(2-羥丙基)己烷等三元醇類；2,4-二甲基-2,4-二羥基-3,3-二(2-羥丙基)戊烷、2,4-二乙基-2,4-二羥基-3,3-二(2-羥丙基)戊烷、2,5-二甲基-2,5-二羥基-3,4-二(2-羥丙基)己烷、2,5-二乙基-2,4-二羥基-3,4-二(2-羥丙基)己烷等四元醇類等。

又，式 (11) 所示多元醇可爲例如 1,4-二(2-羥丙

(43)

基) 苯、1,3-二(2-羥丙基) 苯、1,3,5-三(2-羥丙基) 苯、1,2,4,5-四(2-羥丙基) 苯等。

又，式(12)所示多元醇可為例如2,2-雙{4-(2-羥丙基) 苯基}丙烷、1,2,2-三{4-(2-羥丙基) 苯基}丙烷-1,2,3,4-四{4-(2-羥丙基) 苯基}丁烷、雙{4-(2-羥丙基) 苯基}醚、雙{4-(2-羥丙基) 苯基}硫醚、雙{4-(2-羥丙基) 苯基}酮、雙{4-(2-羥丙基) 苯基}砜等。

此等多元醇中以式(10)所示多元醇為宜，更佳係2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2,6-二甲基-2,6-庚二醇、2,7-二甲基-2,7-辛二醇等，最佳係2,5-二甲基-2,5-己二醇。

又，合成具有式(8)所示二價酯之付予酸離解性支鏈單位的聚合性不飽和單體時所用之具有一個聚合性不飽和結合鍵的一價羧酸可為例如(甲基)丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基羧酸、4-(甲基)丙烯醯氧基環己基羧酸等。

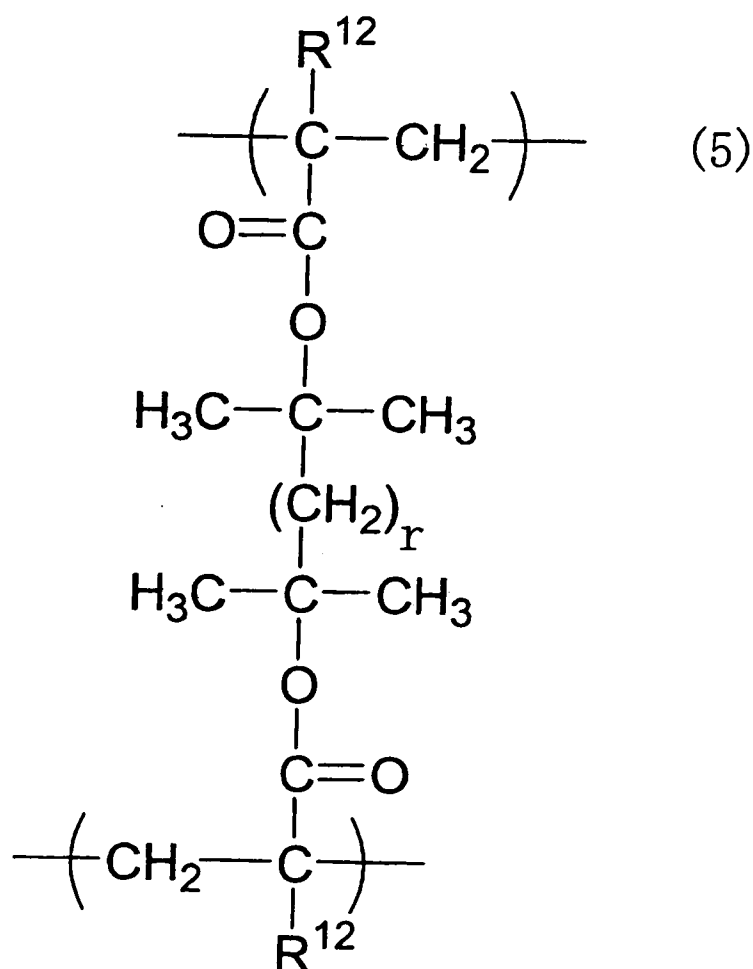
又，具有式(9)所示二價羧酸酯基之付予酸離解性支鏈單位之聚合性不飽和單體合成時所用具有一個聚合性不飽和結合鍵之一元醇則可為例如2-羥基苯乙烯、3-羥基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、2-異丙烯基酚、3-異丙烯基酚、4-異丙烯基酚等羥基苯乙烯類；2-羥乙基(甲基

(44)

) 丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羥丁基(甲基)丙烯酸酯等羥烷基(甲基)丙烯酸酯類等。

本發明中酸離解性支鏈單位以下式(5)所示單位為宜，其具體可為2,5-二甲基己烷-2,5-二丙烯酸酯、2,6-二甲基庚烷-2,6-二丙烯酸酯、2,7-二甲基辛烷-2,7-二丙烯酸酯等二個聚合性不飽和結合鍵開裂之單位。

[化3]



[式(5)中，各 R^{12} 係互為獨立示氫原子或甲基， r 係0~4

(45)

之整數]。

樹脂 (B) 中，酸離解性支鏈單位可以單獨或二個以上存在於其中。

本發明中最佳之樹脂 (B) 之具體例可為

4-羥基苯乙烯 / 4-第三丁氧基苯乙烯 / 4-(1-乙氧基乙氧基) 苯乙烯共聚物、4-羥基苯乙烯 / 4-第三丁氧基苯乙烯 / 苯乙烯共聚物、4-羥基苯乙烯 / (甲基) 丙烯酸第三丁酯 / 4-(1-乙氧基乙氧基) 苯乙烯共聚物、4-羥基苯乙烯 / (甲基) 丙烯酸第三丁酯 / 苯乙烯共聚物、

4-羥基苯乙烯 / 4-第三丁氧基 / (甲基) 丙烯酸第三丁酯 / 4-(1-乙氧基乙氧基) 苯乙烯共聚物、4-羥基苯乙烯 / 4-第三丁氧基苯乙烯 / (甲基) 丙烯酸第三丁酯 / 苯乙烯共聚物、

4-羥基苯乙烯 / 4-第三丁氧基苯乙烯 / 2,5-二甲基己烷-2,5-二(甲基) 丙烯酸酯共聚物、4-羥基苯乙烯 / (甲基) 丙烯酸第三丁酯 / 2,5-二甲基己烷-2,5-二(甲基) 丙烯酸酯共聚物等。

樹脂 (B) 中重覆單位 (2) 之含有率係較佳為 60~80 莫耳%，尤其為 65~75 莫耳%，重覆單位 (3) 及重覆單位 (4) 之合計含有率係較佳為 10~40 莫耳%，最佳為 10~35 莫耳%，其他重覆單位之含有率通常為 25 莫耳% 以下，較佳係 10 莫耳% 以下，酸離解性支鏈單位的含有率係

(46)

通常為10莫耳%以下，較佳係5莫耳%以下。

這時，重覆單位(2)之含有率若未滿所定範圍時，會有對光阻圖型之基數降低緊貼性之情形，超過所定範圍時，顯像後之對比會有降低之情形。又，重覆單位(3)及重覆單位(4)之合計含有率若未達所定範圍時則會有降低析像度之虞，另一方面，超過所定範圍時則會有降低對光阻圖型之基板的緊貼性。又，其他重覆單位之含有率若超出所定範圍，有時會降低對光阻圖型之基板的緊貼性，或降低析像度等情形。又，酸離解性支鏈單位之含有率若超出所定值時則會有降低對所得樹脂之溶劑的溶解性情形。

以凝膠滲透層析(GPC)測定樹脂(B)之換算聚苯乙烯之重量分子量(以下稱為「Mw」)較佳係1,000~150,000，更佳係3,000~100,000。

又，樹脂(B)之Mw與以凝膠滲透層析(GPC)測定之換算聚苯乙烯數量分子量(以下稱為「Mn」)之比(Mw/Mn)係通常為1~10，較佳係1~5。

本發明中，樹脂(B)可以單獨或混合二種以上使用。

添加劑

本發明之敏輻射線性樹脂組成物中最好配合具有可以控制自藉由曝光之酸產生劑(A)所生成酸之光阻被膜中的擴散現象，抑制非曝光區中的不佳化學反應之作用的酸

(47)

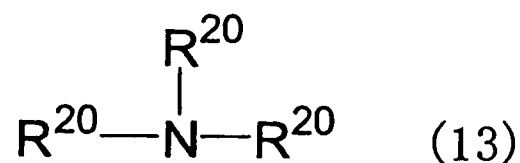
擴散控制劑為宜。

藉由使用這種酸擴散控制劑，可以更提昇組成物之保存安定性，同時還可以提昇做為光阻之析像度，可以抑制自曝光至曝光後加熱處理為止之牽置時間（PED）所引起之光阻圖型線寬變化，可得極優之製程安定性。

酸擴散控制劑係最好為不會在光阻圖型之形成步驟中的曝光或加熱處理而發生變化的含氮有機化合物為宜。

這種含氮有機化合物可為例如以下式（13）所示化合物（以下稱為「含氮化合物（i）」）。

[化 8]



[式（13）中，各 R^{20} 係互相獨立示氫原子、烷基、芳基或芳烷基，上述烷基、芳基及芳烷基可以分別被取代]。

可為同一分子內具有二個氮原子之二胺基化合物（以下稱為「含氮化合物（ii）」）、具有三個以上氮原子之二胺基聚合物（以下稱為「含氮化合物（iii）」）、含醯胺基化合物、脲基化合物、含氮雜環化合物、N,N-二甲基丙烯醯胺之（共）聚合物等。

含氮化合物（i）可為例如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、環己胺等直鏈狀、支鏈狀或環狀之一烷基胺類；二正丁基胺、二正戊基胺、二正己基胺、二正庚基胺、二正辛基胺、二正壬基胺、二正癸基胺、甲基·

(48)

環己基胺、二環己基胺等直鏈狀、支鏈狀或環狀之二烷基胺類；三乙基胺、三正丙基胺、三正丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、三正庚基胺、三正辛基胺、三正壬基胺、三正癸基胺、環己基二甲基胺、甲基二環己基胺、三環己基胺等直鏈狀、支鏈狀或環狀之三烷基胺類；乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷醇胺類；苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯胺、三苯胺、1-萘基胺等芳香族胺類等。

含氮化合物 (ii) 可為例如乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-(2-羥丙基)乙二胺、四亞甲基乙二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基胺、2,2'-雙(4-胺苯基)丙烷、2-(3-胺苯基)-2-(4-胺苯基)丙烷、2-(4-胺苯基)-2-(3-羥苯基)丙烷、2-(4-胺苯基)-2-(4-羥苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯等。

含氮化合物 (iii) 可為例如聚乙亞胺、聚烯丙胺、N-(2-二甲胺基乙基)丙烯醯胺之(共)聚合物等。

上述含有醯胺基化合物可為例如甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

(49)

上述脲化合物可爲例如尿素、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三丁基硫脲等。

上述含氮雜環化合物可爲例如咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-苯基苯并咪唑等咪唑類；吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、8-羥基喹啉、吡啶等吡啶類之外，尚可爲吡嘧、吡啶、嘧啶、喹啉、嘧啶、嘧啶、吡咯啶、嘧啶、嗎福啉、4-甲基嗎福啉、嘧啶、1,4-二甲基嘧啶、1,4-重氮二環[2.2.2]辛烷等。

上述N,N-二甲基丙烯醯胺之(共)聚合物可爲例如4-羥基苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯/N,N-二甲基丙烯醯胺共聚物、4-羥基苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯/苯乙烯/N,N-二甲基丙烯醯胺共聚物等。

又，做爲酸擴散控制劑作用之含氮有機化合物可以使用具有酸離解性基之鹼先質體，例如N-(第三丁氧羰基)嘧啶、N-(第三丁氧羰基)咪唑、N-(第三丁氧羰基)苯并咪唑、N-(第三丁氧羰基)-2-苯基苯并咪唑、N-(第三丁氧羰基)二正辛胺、N-(第三丁氧羰基)二乙胺、N-(第三丁氧羰基)二環己胺、N-(第三丁氧羰基)二苯胺等。

此等含氮有機化合物中，以含氮化合物(i)、含氮

(50)

雜環化合物、N,N-二甲基丙烯醯胺之(共)聚合物、具有酸離解性基之鹼先質體等為宜。

上述酸擴散控制劑可以單獨或混合二種以上使用。

酸擴散控制劑之使用量係每100重量份含酸離解性樹脂或鹼可溶性樹脂，通常為15重量份以下，較佳為0.001~10重量份，尤其以0.005~5重量份為宜。這時，酸擴散控制劑之使用量若超出所定值時，會有降低做為光阻之感度或曝光部之顯像性。又，酸擴散控制劑使用量若未達0.001重量份時，有時會因製程條件而會有降低做為光阻之圖型形狀或尺寸之忠實度。

又，本發明之敏輻射線性樹脂組成物還可添加含有羧基蔥衍生物。

上述含羧基蔥衍生物的具體例可為蔥-9-羧酸、蔥-9,10-二羧酸、10-羧甲基蔥-9-羧酸、10-甲氧羰基蔥-9-羧酸、10-第三丁氧羰基蔥-9-羧酸、10-甲氧羰基甲基蔥-9-羧酸、10-第三丁氧羰基甲基蔥-9-羧酸等。

此等含羧基蔥衍生物可單獨或混合二種以上使用。

含羧基蔥衍生物的使用量係對每100重量份含酸離解性樹脂或鹼可溶性樹脂，通常為40重量份以下，較佳係20重量份以下，尤其為10重量份以下為宜。這時若含羧基蔥衍生物之使用量超過所定量時會有感度降低之情形。

又，本發明之敏輻射線性樹脂組成物中還可以添加含有羧基蔥衍生物以外之染料(以下稱為「其他染料」)。

(51)

其他染料以遠紫外線之吸收性高者為宜，可為例如蔥-9-羧酸甲氧羰基甲酯、蔥-9-羧酸第三丁氧羰基甲酯、9-甲氧羰基甲基蔥、9-第三丁氧羰基甲基蔥等其他之蔥衍生物；

9-咪唑基乙酸、N-(甲氧羰基甲基)咪唑、N-(第三丁氧羰基甲基)咪唑等咪唑衍生物；

二苯酮-2-羧酸、二苯酮-4-羧酸、二苯酮-2-羧酸第三丁氧羰基甲酯、二苯酮-4-羧酸第三丁氧羰基甲酯等二苯酮衍生物等。

此等其他染料可單獨或混合二種以上使用。

上述其他染料之使用比率係對含羧基蔥衍生物與其他染料之合計量而言，通常為20重量%以下，較佳係10重量%以下者。

又，本發明之敏輻射線性樹脂組成物中還可添加具有改良組成物之塗佈性或條痕，做為光阻之顯像性等作用的界面活性劑。

這類界面活性劑可為例如聚氧化乙烯月桂醚、聚氧化乙烯硬脂醚、聚氧化乙烯油醚、聚氧化乙烯正辛基苯醚、聚氧化乙烯正壬基苯醚、聚乙二醇二月桂酯、聚乙二醇二硬脂酯等，又，市販品還有商品名為例如FTOPEF 301、同EF 303、同EF 352（以上均為Tokem Products公司製）、Megafax F171、同173（以上均為大日本油墨化學工業公司製）、Florard FC 430、同FC 431（以上為住友3M公

(52)

司製)、Asahigard AG 710、Sarflon S-382、同 SC 101、同 SC 102、同 SC 103、同 SC 104、同 SC 105、同 SC 106 (以上為旭硝子公司製)、KP 341 (信越化學工業公司製)、Polyflow No.75、同 No.95 (以上為共榮社化學公司製) 等。

此等界面活性劑可單獨或混合二種以上使用。

界面活性劑之使用量係對每 100 重量份含酸離解性樹脂或鹼可溶性樹脂通常為 2 重量份以下者。

又，本發明之敏輻射線性樹脂組成物中係除上述蔥衍生物 (A) 及其他染料以外，亦可添加一種以上例如玫瑰鐵紅類等。

玫瑰鐵紅類等之使用量係對每 100 重量份含酸離解性樹脂或鹼可溶性樹脂，通常為 50 重量份以下。

又，藉由添加如上述以外之染料及 / 或顏料可使曝光部之潛像成為可視化，可以緩和曝光時之光暈影響，藉添加黏著助劑可以改善與基板間之黏著性。

另外還可以添加 4-羥基-4'-甲基苯丙烯醯苯等光暈防止劑、形狀改良劑、保存安定劑、去泡劑等。

組成物溶液

本發明之敏輻射線性樹脂組成物係通常在使用時，使全固體成份之濃度為通常 0.1~50 重量%，較佳為 1~40 重量%，均勻地溶解於溶劑後，以例如孔徑為 0.2 μ m 左右之濾器過濾，調製成為組成物溶液。

(53)

上述調製組成物溶液時所用之溶劑可爲例如，

乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、乙二醇一正丙醚乙酸酯、乙二醇一正丁醚乙酸酯等乙二醇一烷基醚乙酸酯類；

丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一正丙醚、

丙二醇一正丁醚等丙二醇一烷基醚類；

丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二正丙醚、

丙二醇二正丁醚等丙二醇二烷基醚類；

丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一正丙醚乙酸酯、丙二醇一正丁醚乙酸酯等丙二醇一烷基醚乙酸酯類；

甲酸正戊酯、甲酸異戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸異戊酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯等脂肪族羧酸酯類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯等乳酸酯類；羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他之酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲基乙基酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮

(54)

、環己酮等酮類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺類； γ -丁內酯等內酯類等。

此等溶劑可單獨或混合二種以上使用。

形成光阻圖型

自本發明之敏輻射線性樹脂組成物形成光阻圖型時，可藉由旋轉塗佈、流塑塗佈、輥塗佈等適當之塗佈手段，將如上述調製之組成物溶液塗佈於例如矽晶，以鋁被覆之晶片等之基板上，以形成光阻被膜，有時可預先以70℃～160℃左右之溫度加熱處理（以下稱為「PB」），介著所定之光罩圖型曝光。

曝光所用之輻射線可為例如以KrF準分子激光（波長248nm）、ArF準分子激光（波長193nm）、F₂準分子激光（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等（極）遠紫外線、或電子線等荷電粒子線較適宜，惟有時還可以視其他酸產生劑之種類等，使用同步加速器輻射線等之X射線、或i線（波長365nm）等一般之紫外線。

又，曝光量等之曝光條件係可視敏輻射線性樹脂組成物之配合組成，各添加劑之種類等而適當地選定者。

本發明中，為穩定地形成高精度且微細光阻圖型、曝光後最好在70～160℃溫度加熱處理（以下稱為「PEB」）30秒鐘以上為宜。這時若PEB溫度未達70℃時，有時會因基板種類之不同而會有擴大感度上不均勻之虞。

(55)

其後，使用鹼顯像液，通常在 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 經 $10\sim 200$ 秒，較佳於 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 經 $15\sim 100$ 秒，尤其在 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 經 $15\sim 90$ 秒之條件顯像，形成爲所定之光阻圖型。

上述鹼顯像液係使用例如將鹼金屬氫氧化物、氨水、單-二或三烷基胺類、單-二或三烷醇胺類、雜環式胺類、四烷基銨羥化合物類、膽鹼、1,8-重氮二環-[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-重氮二環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物，通常將之溶解爲 $1\sim 10$ 重量%，較佳爲 $1\sim 5$ 重量%，最佳爲 $1\sim 3$ 重量%之濃度所成鹼性水溶液者。

又，上述鹼性水溶液還可添加適量之例如甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑或界面活性劑。

又，形成光阻圖型時，爲防止受到環境氣氛中所含鹼性雜質等之影響，光阻被膜上亦可設置保護膜。

本發明之敏輻射線性樹脂組成物係不但具有優異之析像度、圖型形狀、疏密依賴性、環境耐性等，同時還可以有效地抑制基於自基板反射而產生之駐波引起之圖型線寬的變動及圖型形狀之劣化，並且微小表面凹凸及LEF亦極優。所以本發明之敏輻射線性樹脂組成物係做爲對今後日益被預想會更微細化的積體電路元件之製造用化學增強型光阻等應爲極有用者。

【實施方式】

以下舉實施例更具體說明本發明。惟本發明並不受此等實施例之任何約束者。

(56)

合成例 1

將 101g 4-乙醯氧基苯乙烯、42g 4-第三丁氧基苯乙烯、5g 苯乙烯、6g 偶氮雙異丁腈 (AIBN) 及 1g 第三(十二烷基)硫醇溶解於 160g 丙二醇一甲醚後，於氮氣氛下，保持 70℃ 反應溫度，聚合 16 小時。聚合後，將反應溶液滴入大量正己烷中，凝固精製生成樹脂。

繼而在此精製樹脂中，再度加入 150g 丙二醇一甲醚後，再加入 300g 甲醇、80g 三乙胺及 15g 水，於沸點回流，進行 8 小時之水解反應。反應後減壓餾去溶劑及三乙胺，所得樹脂溶解於丙酮後，滴入大量水中使之凝固、過濾生成之白色粉末，減壓下於 50℃ 乾燥一晚。

所得樹脂係 $M_w = 16,000$ ， $M_w/M_n = 1.7$ ， $^{13}\text{C-NMR}$ 分析之結果 4-羥基苯乙烯與 4-第三丁氧基苯乙烯與苯乙烯之共聚合莫耳比為 72 : 23 : 5。以此樹脂為「樹脂 (B-1)」。

樹脂 (B-1) 及以下合成例 2~4 所得各樹脂之 M_w 及 M_w/M_n 之測定係使用東曹公司製 GPC 管柱 (G2000HXL 2 支，G3000HXL 1 支、G4000HXL 1 支)，以流量 1.0ml/分鐘，溶離溶劑四氫呋喃，管柱溫度 40℃ 之分析條件，以單分散聚苯乙烯為標準之凝膠滲透層析 (GPC) 測定。

合成例 2

將 100g 4-乙醯氧基苯乙烯、25g 丙烯酸第三丁酯、

(57)

18g 苯乙烯、6g AIBN及1g第三(十二烷基)硫醇溶解於230g丙二醇一甲醚，氮氣氛下保持反應溫度70℃，聚合16小時。聚合後，將反應溶液滴入大量之正己烷中，凝固精製生成樹脂。

繼而在此精製樹脂中，再度加入150g丙二醇一甲醚後，再加入300g甲醇、80g三乙胺及15g水，於沸點回流，進行8小時之水解反應。反應後減壓餾去溶劑及三乙胺，所得樹脂溶解於丙酮後，滴入大量水中使之凝固、過濾生成之白色粉末，減壓下於50℃乾燥一晚。

所得樹脂係 $M_w = 11,500$ ， $M_w/M_n = 1.6$ ， ^{13}C -NMR分析結果，4-羥基苯乙烯與丙烯酸第三丁酯與苯乙烯之共聚合莫耳比為61:19:20。以此樹脂為「樹脂(B-2)」。

合成例3

將173g 4-乙醯氧基苯乙烯、56g 4-第三丁氧基苯乙烯、11g 2,5-二甲基己烷-2,5-二丙烯酸酯，14g AIBN及11g特十二烷基硫醇溶解於240g丙二醇一甲醚後，於氮氣氛下，保持於70℃反應溫度，聚合16小時。聚合後，將反應溶液滴入大量之正己烷中，凝固精製生成樹脂，減壓下於50℃乾燥3小時。

繼而在此190g精製樹脂中，再度加入150g丙二醇一甲醚後，再加入300g甲醇、100g三乙胺及15g水，於沸點回流，進行8小時之水解反應。反應後減壓餾去溶劑及三乙

(58)

胺，所得樹脂溶解於丙酮後，滴入大量水中使之凝固、過濾生成之白色粉末，減壓下於50℃乾燥一晚。

所得樹脂係 $M_w = 27,000$ ， $M_w/M_n = 2.6$ ， ^{13}C -NMR分析之結果，4-羥基苯乙烯與4-第三丁氧基苯乙烯與2,5-二甲基己烷-2,5-二丙烯酸酯之共聚合莫耳比為75:22:3。以此樹脂為「樹脂(B-3)」。

合成例 4

在此使用之溶劑係在鈉金屬存在下回流6小時後，氮氣氛下蒸餾予以使用。又，各單體係藉由乾燥氮氣體進行1小時之沸騰後，於氮氣氛下蒸餾再予使用。

將37.6g 4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、11.0g 4-第三丁氧基苯乙烯及1.4g 苯乙烯溶解於200g 環己烷的溶液，放入乾燥之耐壓玻璃瓶，以氯丁二烯橡膠(商品名，杜邦公司製)製附襯墊打孔瓶蓋封閉蓋住。其後冷卻此耐壓玻璃瓶為-20℃後，依序添加2.96ml 將正丁基鋰溶解於環己烷之濃度1.83莫耳/l的溶液，0.98g N,N,N',N'-四甲基乙二胺，保持於-20℃溫度，同時反應1小時。其後注入1.0g 甲醇，停止反應。這時溶液係自紅色變成無色，確認反應已停止。

繼而以200g 3重量% 草酸水洗淨反應液，加入200g 丙二醇一甲醚及1.5g 對甲苯磺酸，於室溫(23~25℃)攪拌3小時進行水解。然後將反應液滴入大量之水中，使樹脂凝固、過濾生成之白色粉末，減壓下於50℃乾燥一晚。

(59)

所得樹脂係 $M_w = 16,000$, $M_w/M_n = 1.3$, ^{13}C -NMR分析之結果 , 4-羥基苯乙烯與4-第三丁氧基苯乙烯與苯乙烯之共聚合莫耳比為 72 : 23 : 5 。以此樹脂為「樹脂 (B-4) 」。

在此依以下各要點評估各光阻劑。

感度：

● 對於形成於矽晶上之光阻被膜，改變其曝光量予以曝光後，立即進行PEB，繼而顯像後，水洗、乾燥，形成光阻圖型時，以線寬130nm之線與間隔圖型（1L1S）做為1對1之線寬所形成之曝光量做為最適曝光量，以此最適曝光量做為感度。

析像度：

● 以最適曝光量曝光時被析像之線與間隔（1L1S）之線圖型的最小尺寸做為析像度。

因駐波引起之線寬的變動值：

以 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 之範圍各以 $0.01 \mu\text{m}$ 分別改變矽晶上形成之光阻被膜的膜厚，藉由CD（Critical Dimension）掃描電子顯微鏡S-9220（商品名，日立High technologys製）測定 $0.3 \mu\text{m}$ 膜厚之下最適曝光量之設計線寬130nm的線與間隔圖型（1L1S）之線寬。將測定結果之一例以標繪之圖面示於圖1。這時將 $0.24 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 範圍之膜厚的圖型線

(60)

寬最大值與最小值之差 (a) 做為「駐波引起之線寬變動值」。

駐波所引起之形狀劣化度：

以掃描型電子顯微鏡 S-4200 (商品名，日立 High technologys 製) 觀察最適曝光量之線寬 130nm 的線與間隔圖型 (1L1S) 之線圖型剖面，測定其崩壞部份之寬度。圖 2 示線圖型剖面之模式圖 (惟其凹凸係比實際者更被誇張)。圖 2 中，1 係線圖型，3 係基板。這時以線圖型橫側面中之凹凸寬 (b) 做為「駐波所引起之形狀劣化度」。

微小表面凹凸：

使用 CD 掃描型電子顯微鏡 S-9220 (商品名，日立 High technologys 製) 觀察最適曝光量下之線寬 130nm 的線與間隔圖型 (1L1S)。圖 3 示線圖型縱剖面模式圖 (惟其凹凸比實際上誇張表示)。圖 3 中 1 係線圖型。這時以沿著線圖型橫側面所產生之凹凸的最大寬度 (c) 做為「微小表面凹凸」。

LEF：

使用 CD - 掃描型電子顯微鏡 S-9220 (商品名，日立 High technologys 製) 觀察最適曝光量下之線寬 130nm 線與間隔圖型 (1L1S)。圖 4 係示圖型之平面模式圖，圖 5 係示觀察結果之一例。圖 4 中 (甲) 係圖型之平面模式圖， (

(61)

乙) 係 (甲) 中之 A-A 方向之線圖型縱剖面的重要部份模式圖，1 係線圖型， t 係膜厚，2 係間隔圖型，3 係基板。圖 4 (乙) 之膜厚度薄之先端部份 (d) 係與圖 5 中變白之先端部份 (d) 相對應部份者。這時測定線圖型中之 d 尺寸，以對於總數 25 條之線圖型中中央部份之 15 條的平均值做為「LEF」。

● 實施例 1~13 及比較例 1~2

混合表 1 (惟份係指重量份) 所示各成份為均勻之溶液後，以孔徑 $0.2 \mu\text{m}$ 之特弗龍 (登記之商標) 製膜濾器過濾，調製為組成物溶液。

繼而將各組成物溶液以旋轉塗佈於矽晶上後，以表 2 所示溫度與時間進行 PB，形成膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 之光阻被膜。然後，使用 KrF 準分子激光 (波長 248nm) 照射裝置 NSR-S203B (商品名，Nicon 公司製)，介由光罩圖型改變曝光量對各光阻被膜曝光後，以表 2 所示溫度與時間進行 PEB。其後使 2.38 重量 % 羥基化四甲基銨水溶液做為顯像液，於 23°C 顯像 60 秒後，以水洗淨 30 秒，經乾燥形成光阻圖型。

將各實施例及比較例之評估結果示於表 3。

表 1 中，除樹脂 (B) 以外之各成份係如下者。

酸產生劑 (A)

A-1: 2,4,6-三甲基二苯銻 2,4-二氟化苯磺酸酯、

(62)

A-2 : 2,4,6-三甲基二苯銻4-三氟化苯磺酸酯、

A-3 : N-(三氟化甲磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、

A-4 : N-((5-甲基-5-羧甲基二環[2.2.1]庚烷-2-基)-磺醯氧基)琥珀醯亞胺、

A-5 : N-(九氟化正丁烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、

A-6 : 三苯銻苯磺酸酯

A-7 : 雙(4-第二丁苯基)碘鎗10-樟腦基磺酸酯

酸擴散控制劑

C-1 : 2-苯基苯并咪唑

添加劑

D-1 : 9-蒽羧酸

溶劑

S-1 : 乳酸乙酯

S-2 : 丙二醇一甲醚乙酸酯

(63)

表 1

	酸產生劑(A)(份)		樹脂(B) (份)	酸擴散控 制劑(份)	其他添 加劑(份)	溶劑 (份)
	酸產生劑(1)	其他酸產生劑				
實施例1	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例2	A-1(0.5)	A-3(3.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例3	A-1(0.5)	A-3(12.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例4	A-1(4.0)	A-3(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例5	A-2(1.0)	A-3(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例6	A-1(0.5)	A-3(9.0) A-7(1.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例7	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	D-1(7.0)	S-1(630) S-2(270)
實施例8	A-1(0.5)	A-3(3.0) A-4(6.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	D-1(7.0)	S-1(630) S-2(270)
實施例9	A-1(0.5)	A-5(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例10	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-2(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例11	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-3(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
實施例12	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-3(100)	C-1(0.5)	D-1(7.0)	S-1(630) S-2(270)
實施例13	A-1(0.5)	A-3(9.0)	B-4(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
比較例1	-	A-3(9.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)
比較例2	-	A-3(9.0) A-6(1.0)	B-1(100)	C-1(0.5)	-	S-1(630) S-2(270)

(64)

表 2

	PB		PEB	
	溫度 (°C)	時間 (秒)	溫度 (°C)	時間 (秒)
實施例 1	130	90	130	90
實施例 2	130	90	130	90
實施例 3	130	90	130	90
實施例 4	130	90	130	90
實施例 5	130	90	130	90
實施例 6	100	90	100	90
實施例 7	130	90	130	90
實施例 8	130	90	130	90
實施例 9	130	90	130	90
實施例 10	130	90	130	90
實施例 11	130	90	130	90
實施例 12	130	90	130	90
實施例 13	130	90	130	90
比較例 1	130	90	130	90
比較例 2	130	90	130	90

(65)

表 3

	感度 (J/m^2)	析像度 (nm)	駐波引起之 線寬變動值 (nm)	駐波引起之 形狀劣化 (nm)	微邊緣 粗糙度 (nm)	LEF (nm)
實施例 1	340	120	37	4	4	7
實施例 2	440	120	40	7	6	9
實施例 3	270	120	36	3	3	7
實施例 4	310	120	31	3	3	6
實施例 5	350	120	39	4	5	8
實施例 6	380	120	40	7	7	16
實施例 7	370	120	24	7	4	13
實施例 8	380	120	22	7	4	12
實施例 9	400	120	39	5	6	9
實施例 10	410	120	39	6	6	11
實施例 11	380	120	40	6	6	8
實施例 12	370	120	25	4	6	11
實施例 13	340	120	40	5	3	11
比較例 1	380	120	55	11	10	25
比較例 2	360	120	49	10	8	22

(66)

【圖式簡單說明】

圖 1 示測定因駐波引起之線寬變動值將其結果示其一例圖。

圖 2：為說明因駐波所引起圖型形狀之劣化度的評估要領所示線圖型縱剖面橫式圖。

圖 3：為說明微小表面凹凸之評估要領所示線圖型縱剖面模式圖。

圖 4：為說明 LEF 評估要領所示圖型之平面模式圖。

圖 5：為說明 LEF 評估要領所示觀察圖型平面之結果的一例圖。

【主要元件符號說明】

1：線圖型

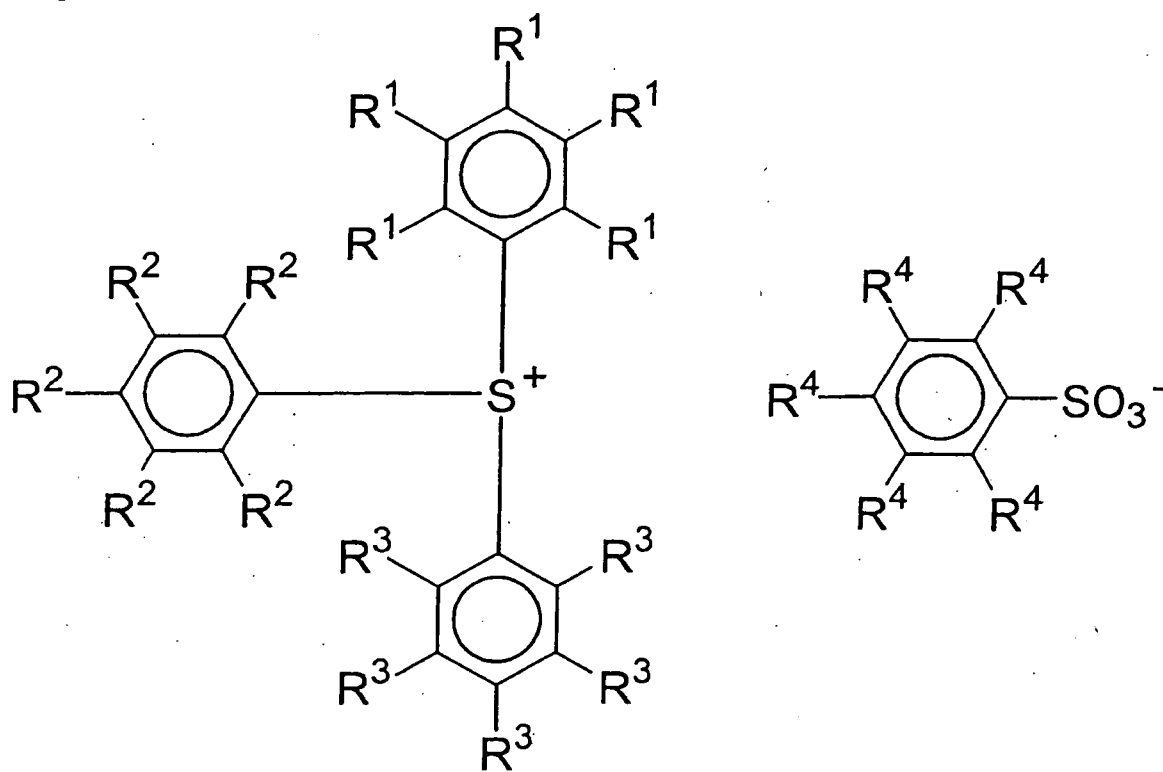
2：間隔圖型

3：基板

十、申請專利範圍

1. 一種敏輻射線性樹脂組成物，其特徵為含有 (A) 包含具以下式 (1-a) 所示構造與以下式 (1-b) 所示構造之化合物以及磺醯亞胺之敏輻射線性酸產生劑及 (B) 全部樹脂具有以下式 (2) 所示重覆單位、以下式 (3) 所示重覆單位及 / 或以下式 (4) 所示重覆單位，

[化 1]



(1-a)

(1-b)

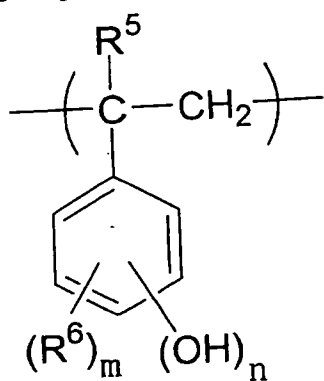
[式 (1-a) 中各 R¹、各 R² 及各 R³ 係互相獨立示氫原子、羥基、C1~C10 直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、C1~C10 直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷氧基或第三丁氧羰基甲氧基，且滿足下列條件中之至少一個條件：兩個或更多個 R¹ 分別是除氫原子之外的基團的條件；兩個或更多個 R² 分別是除氫

第 095140287 號

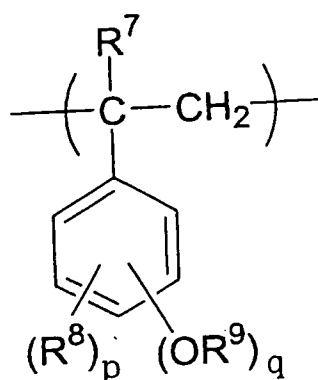
原子之外的基團的條件；及兩個或更多個 R^3 分別是除氫原子之外的基團的條件]、

[式 (1-b) 中，各 R^4 係互相獨立示氫原子、氟原子或三氟化甲基，且一個或更多個 R^4 分別為氟原子或三氟化甲基]、

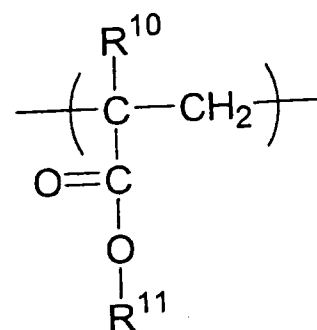
[化 2]



(2)



(3)



(4)

[式 (2) 中， R^5 係示氫原子或甲基， R^6 示一價有機基（惟除去第三丁氧基及 $-O-Z$ （ Z 係第三丁基以外之一價酸離解性基））， m 係 0~3 之整數， n 係 1~3 之整數，複數存在之 R^6 可互為相同或不同]、

[式 (3) 中， R^7 係示氫原子或甲基， R^8 示一價有機基（惟除去第三丁氧基及 $-O-Z$ （ Z 係第三丁基以外之一價酸離解性基））， R^9 示第三丁基， p 係 0~3 之整數， q 係 1~3 之整數，複數存在之 R^8 可互為相同或不同]、

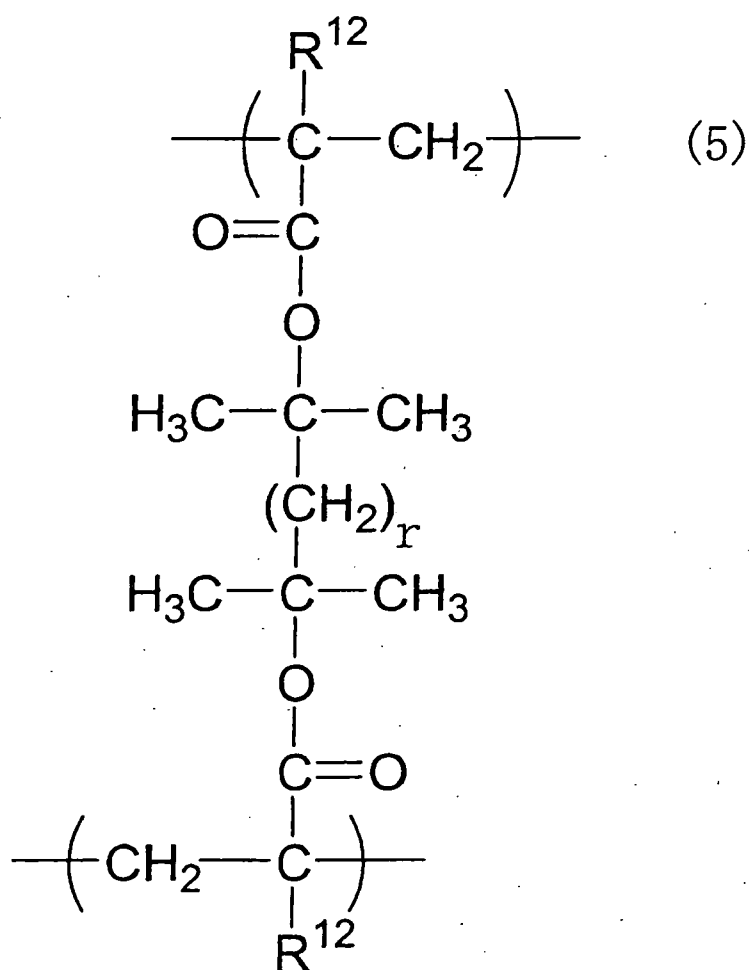
[式 (4) 中， R^{10} 示氫原子或甲基， R^{11} 示第三丁基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之敏輻射線性樹脂組成物，其中 (B) 成份之樹脂為更具有聚合性不飽和結合鍵開

裂所形成之二個以上構造單位為介著酸離解性連結基予以結合之支鏈單位的樹脂。

3. 如申請專利範圍第 2 項之敏輻射線性樹脂組成物，其中 (B) 成份之樹脂中聚合性不飽和結合鍵經開裂之二個構造單位為介著酸離解性連結基予以結合之支鏈單位係以下式 (5) 所示單位者、

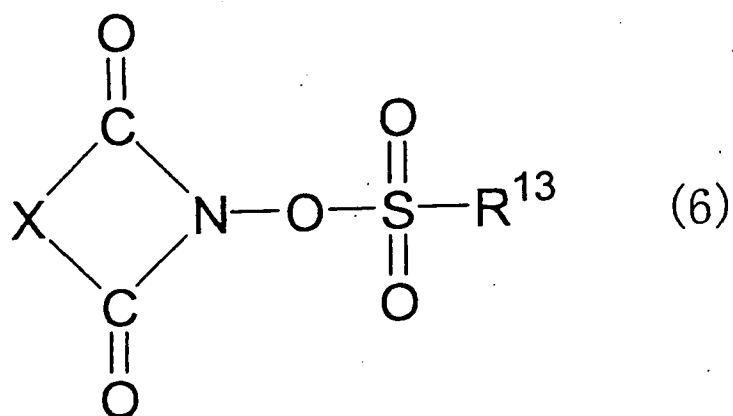
[化 3]



[式 (5) 中，各 R^{12} 係互為獨立示氫原子或甲基， r 係 0~4 之整數]。

4. 如申請專利範圍第 1 項之敏輻射線性樹脂組成物，其中 (A) 成份中磺醯亞胺化合物為以下式 (6) 所示者、

[化 4]



[式 (6) 中 X 示伸烷基、伸芳基、伸烷氧基之二價之基， R^{13} 示烷基、芳基、鹵素取代之烷基、鹵素取代之芳基之一價基]。

5. 如申請專利範圍第 1 項之敏輻射線性樹脂組成物，其中 (A) 成份中具有該式 (1-a) 所示構造與該式 (1-b) 所示構造之化合物為 2,4,6-三甲苯基二苯鎂 2,4-二氟化苯磺酸酯、或 2,4,6-三甲苯基二苯鎂 4-三氟化甲基苯磺酸酯。

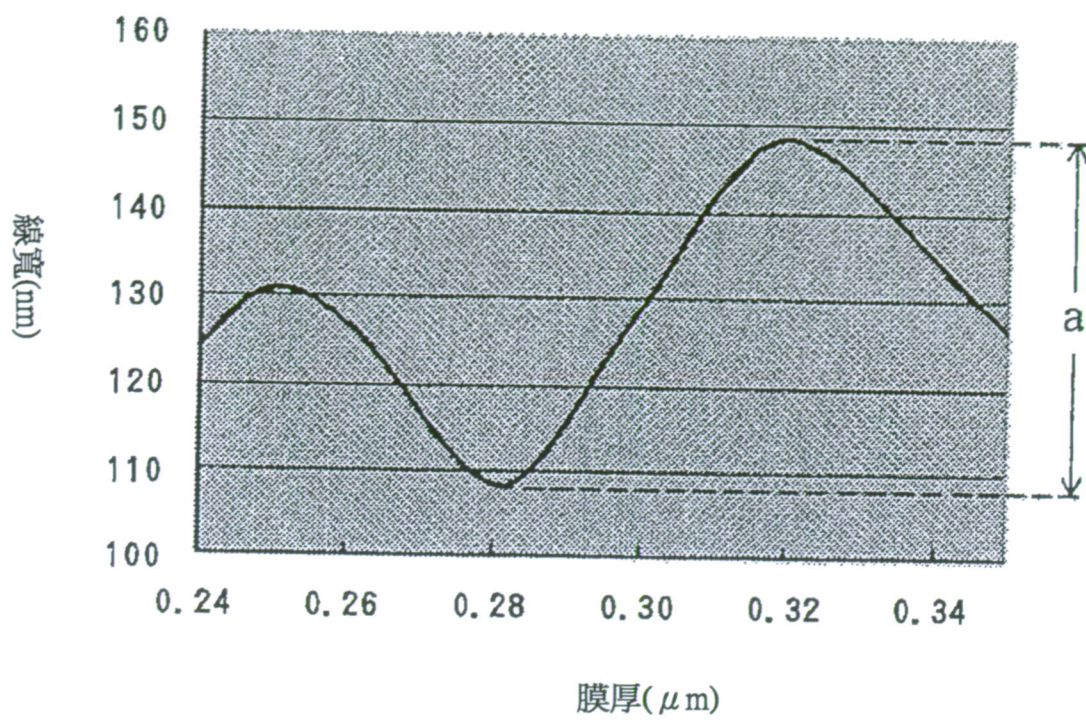


圖 1

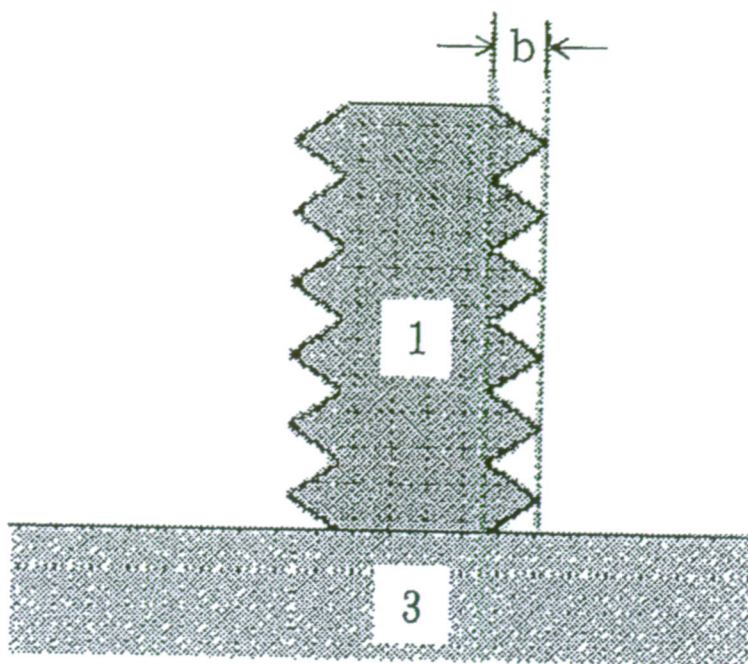


圖2

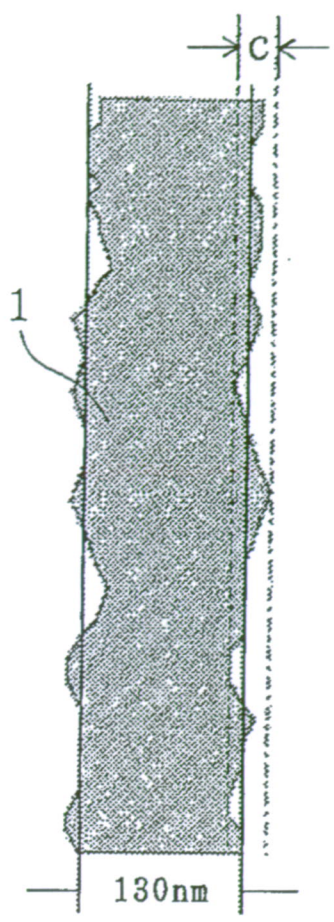


圖3

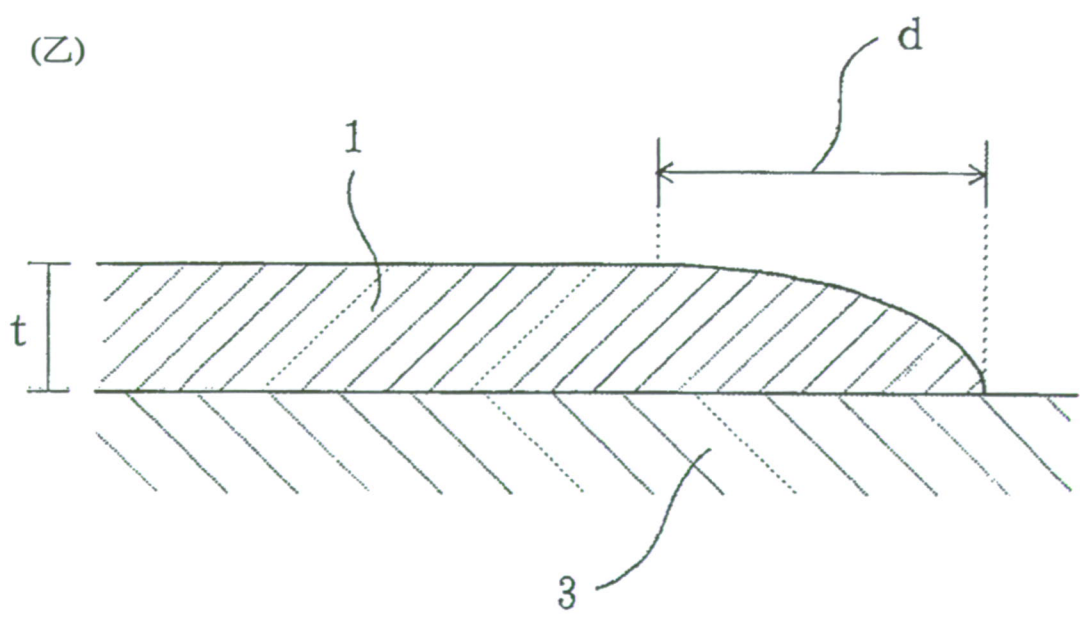
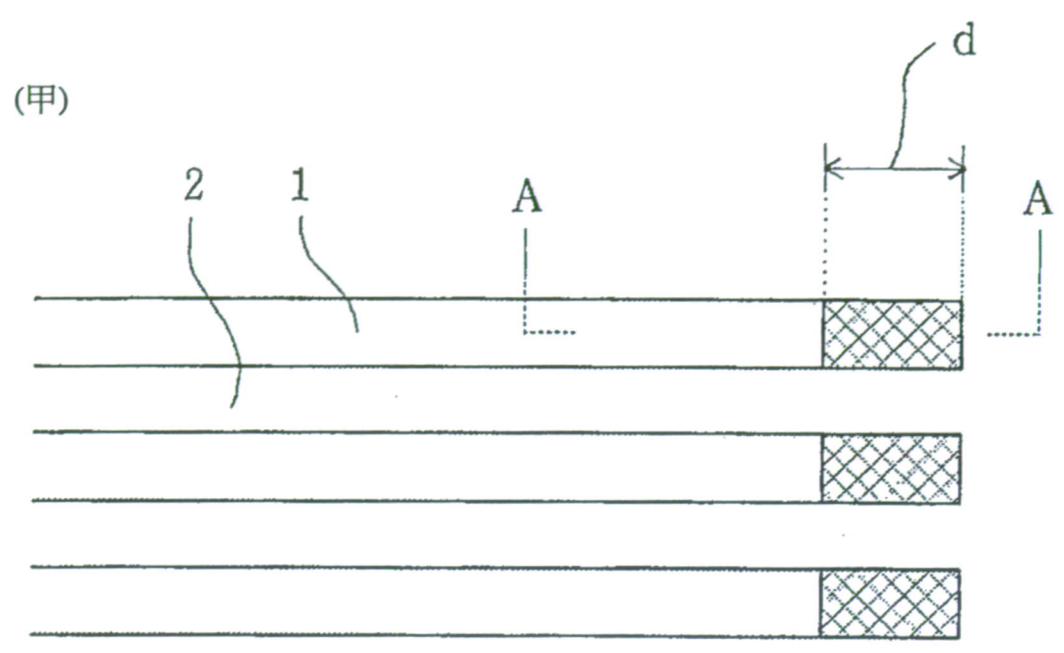


圖4

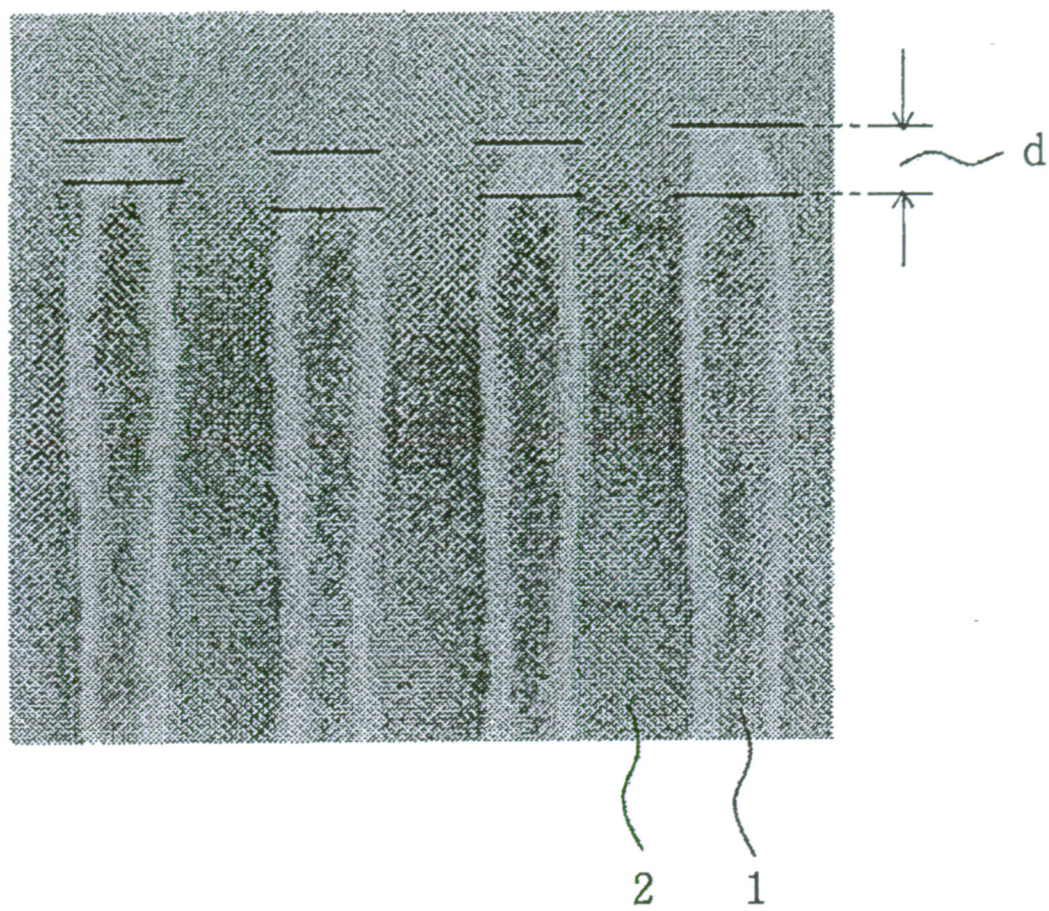


圖5