

申請日期	89.10.5
案 號	89120779
類 別	G03F 7/39

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	正型阻體組成物
	英 文	POSITIVE-TYPE RESIST COMPOSITION
二、發明人 創作人	姓 名	1.佐藤健一郎 2.兒玉邦彥(兒玉邦彥) 3.青合利明
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1.靜岡縣榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フイルム株式會社內 2-3 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	富士照相軟片股份有限公司 (富士写真フイルム株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
	代 表 人 姓 名	古森重隆

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☒有 ☐無主張優先權

① 1999 年 10 月 06 日特願平 11-285761 號

② 2000 年 03 月 22 日特願平 2000-080519 號

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

五、發明說明()

發明所屬技術領域

本發明係關於一種正型阻體組成物，可用於製造超 LSI 或高容量微開關等之超微石印法，或其他照相製作法。尤指消除邊緣粗糙，具有優良輪廓和高感度之正型阻體組成物。

習知技術

近年來，積體電路之積合度日愈增加，在超 LSI 等半導體基板製造中，必須進行半微米以下線寬構成的超微細圖案加工。為符合其必要性，照相石印所用曝光裝置之使用波長且愈短波化，如今已在研究在遠紫外線中也使用短波長之準分子雷射光(XeCl₂, KrF, ArF 等)。

在此波長領域中，用於石印之圖案形成者，有化學增幅系阻體。

一般化學增幅系阻體，可大致區分為通稱 2 成份系、2.5 成份系、3 成份系三種。2 成份系是由利用光分解會發生酸的化合物(以下稱光酸發生劑)和黏合劑樹脂組合而成。該黏合劑樹脂係在分子內具有利用酸的作用分解，而增加樹脂在鹼顯像液中的溶解性之基(以下稱酸分解性基)。2.5 成份系是在此 2 成份系之外，又包括具有酸分解性基之低分子化合物。3 成份系是包含光酸發生劑、鹼溶性樹脂，和上述低分子化合物。

上述化學增幅系阻體適用做紫外線或遠紫外線照射用之光阻體，其中還必須與使用上的要求特性相對應。

做為 ArF 光源用光阻體組成物，為了賦予乾性蝕刻耐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(>)

性，倡議在脂環烴部份導入之樹脂，但脂環烴部位導入之缺點是：系變成極具疏水性，以向來廣泛用做阻體顯像液的甲基氫氧化銨(以下稱 TMAH)水溶液顯像，變成困難，會顯示阻體從顯像中基板剝落等現象。

對付此等阻體之疏水化，乃研究在顯像液中混合異丙醇等有機溶劑之對策，可呈現大致成果，並解決阻體膜的膨潤顧忌或製程煩雜之必要問題，自不待言。阻體改良的措施大多是藉導入親水基，以補償疏水性的各種脂環烴部位。

日本專利特開平 10-10739 號公報揭示含有由原冰片烯環等在主鏈上具有脂環型構造的單體、馬來酐、和具有羧基的單體，聚合所得聚合物之能量感受性阻體材料。特開平 10-111569 號公報揭示一種放射線敏感性樹脂組成物，包含在主鏈具有脂環型骨架之樹脂，和放射線敏感性酸發生劑。特開平 11-109632 號公報則記載使用一種樹脂，包括含極性基脂環式官能基和酸分解性基，做為放射線感光材料。

如上所述，一般用於遠紫外線曝光用光阻體，含有酸分解性基之樹脂，是在分子內含有脂肪族環狀烴基。因此，樹脂變成疏水性，有其肇因之問題在。為求改進，就上述各種手段加以各種研究，但上述技術不足之處仍多，有待改進。

近年來，隨著半導體晶片微細化之要求，其微細導導體的設計圖案，可達 $0.13 \sim 0.35 \mu m$ 的微細領域。然而，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

問題是此等組成物由於線圖案的邊緣粗糙等原因，會妨礙圖案的解析度。於此，邊緣粗糙是指在圖案正上方看時所見，邊緣凹凸狀，在線方向和垂直方向有不規變化為阻體線圖案頂部和底部邊緣造成阻體特性。

發明要解決之目的

如上所述，習知光阻體組成物之已知技術，在圖案邊緣呈現粗糙，欲得安定圖案，亟需進一步改良。

因此，本發明之目的，在於提供一種高感度化學增幅型正型光阻體組成物，改良圖案之邊緣粗糙，可得優良的阻體圖案輪廓。

解決目的之手段

本發明人等就正型化學增幅系阻體組成物的構成材料潛心研究結果，發現使用特定酸分解性樹脂，可達成本發明目的，而完成本發明。

即上述目的是利用下述構成所達成：

1. 一種正型阻體組成物，其特徵為，包括：

(A) 樹脂，在含有下列通式(p I)至通式(p VI)所示脂環烴之部份構造當中，含有至少有一受到保護之鹼溶性基，且單體成份含量在凝膠透過層析(GPC)的全圖案面積5%以下，利用酸的作用對鹼顯像液增加溶解速度：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



五、發明說明(5)

(式中 R_{11} 代表甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基， Z 代表與碳原子形成脂環烴基之必要原子團；

$R_{12} \sim R_{16}$ 分別代表直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基，或脂環烴基，惟 $R_{12} \sim R_{14}$ 當中至少其一，或 R_{15} 和 R_{16} 之任一，為脂環烴；

$R_{17} \sim R_{21}$ 分別代表氫原子、直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基，或脂環烴基，但 $R_{17} \sim R_{21}$ 當中至少有一為脂環烴基，另外， R_{19} 和 R_{21} 任一為直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基，或脂環烴基；

$R_{22} \sim R_{25}$ 分別代表直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基，或脂環烴基，但 $R_{22} \sim R_{25}$ 當中至少其一為脂環烴基)，以及

(B)經活性光線或放射線照射會發生酸之化合物者。

2.上述第1項所載正型阻體組成物，其中該(A)樹脂，係將含有單體和自由基引發劑之反應溶液，滴加於含反應溶劑或單體之反應溶液，進行聚合反應所得之樹脂者。

3.上述第1項所載正型阻體組成物，其中該(A)樹脂，係將自由基引發劑分成30分鐘至8小時，投入於含單體之反應溶液，進行聚合反應而得者。

4.上述第1項至第3項中任一項之正型阻體組成物，其中該(A)樹脂，係將含有單體和自由基引發劑之反應溶液加熱進行聚合反應後，再添加自由基引發劑，再加熱進行聚合反應所得之樹脂者。

五、發明說明(b)

5. 上述第 1 項至第 4 項中任一項之正型阻體組成物，其中該(A)樹脂，係在聚合反應完成後，投入選自水／醇類、水／醚類、水／酮類、水／醯胺類、水／酯類或內酯類、水／腈類至少一種之溶液，以粉體回收之樹脂者。

又，本發明人等就正型化學增幅系阻體組成物的構成材料潛心研究結果，發現使用特定酸分解樹脂，可達成本發明之目的，而完成本發明。

即上述目的係利用下述構成所達成。

1'. 一種正型阻體組成物，其特徵為，包括：

(C)利用酸的作用增加對鹼顯像液的溶解速度之樹脂，
(i)具有選自下列通式(I a)和通式(I b)所示重複構造單位群之至少一種重複構造單位，和下列通式(II)所示構造單位，

(ii)具有利用酸的作用而分解之基，因而

(iii)構成樹脂的重複構造單位之相對應單體含量，在凝集透過層析之全圖案面積 5%以下，以及

(B)經活性光線或放射線照射可發生酸之化合物者。

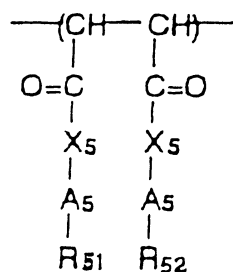
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

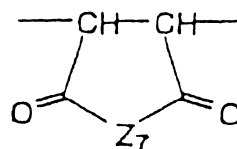
訂

線

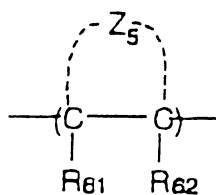
五、發明說明(7)



(Ia)



(Ib)



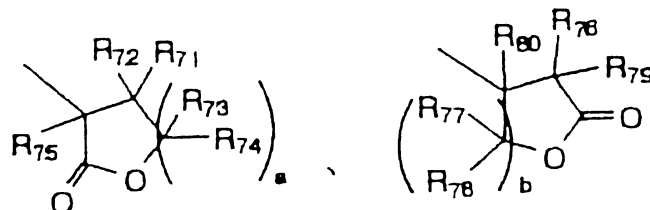
(II)

在式(Ia)中：

R₅₁ 和 R₅₂ 分別代表氫原子、氟基、羥基、-COOH、-COOR₅₅、-CO-NH-R₅₆、-CO-NH-SO₂-R₅₆，可被取代基之烷基、烷氧基或環烴，或下列-Y₅基；X₅代表氧原子、硫原子、-NH-、-NH-SO₂-或-NH-SO₂NH-，於此 R₅₅ 可具有取代基，代表烷基、環烴基或下列-Y₅基，R₅₆ 可具有取代基，代表烷基或環烴基；

A₅ 代表單鍵或二元連結基；

-Y₅ 基：



其中 R₇₁ ~ R₈₀ 分別代表氫原子，或可具有取代基之烷基，a 和 b 代表 1 或 2；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

其中 X_5 、 A_5 意義分別同前， R_{67} 代表 $-COOH$ 、 $-COOR_{55}$ 、 $-CN$ 、羥基、亦可具有取代基之烷氧基、 $-CO-NH-R_{56}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{56}$ (R_{55} 和 R_{56} 意義分別同前)，或代表前述 $-Y_5$ 基者。

4'. 上述第 1' 項所載正型阻體組成物，其中上述 (C) 樹脂，係由包含構成該樹脂之重複構造單位相當的單體，和自由基引發劑之溶液，加熱進行聚合反應後，再添加自由基引發劑，又加熱進行聚合反應所得聚合物者。

5'. 上述第 1' 項所載正型阻體組成物，其中上述 (C) 樹脂，係將聚合反應結束後之聚合反應液，投入於選自水、醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類和內酯類、腈類、烴類；及其混合溶劑之至少一種溶劑內，析出聚化合物後，呈粉體回收之聚合物者。

茲就本發明所用成份詳述如下。

[1](A) 利用酸的作用增加對鹼顯像液的溶解速度之樹脂 (亦稱「酸分解性樹脂」)

通式 (p I) ~ (p VI)， $R_{12} \sim R_{25}$ 之烷基代表被取代或不被取代的直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基。其烷基有例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基等。

而上述烷基進一步之取代基，有 C_1-C_4 烷氧基，鹵素原子 (氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)，醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基，烷氧羧基、腈基等。

$R_{11} \sim R_{25}$ 中脂環烴基，或 Z 與碳原子形成之脂環烴基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

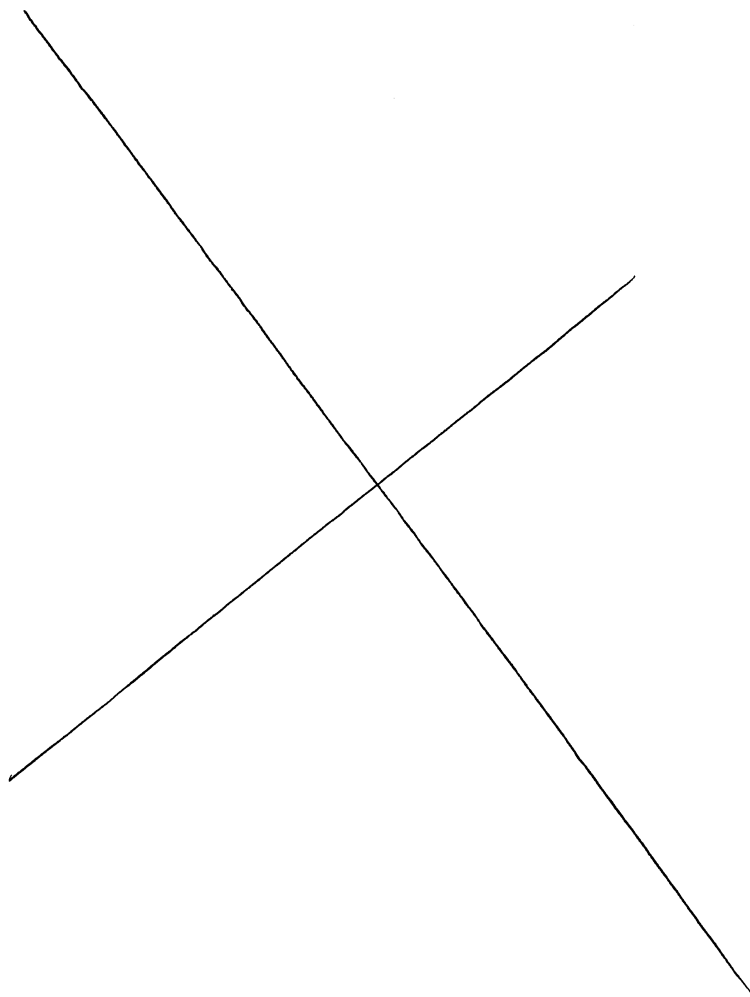
訂

線

五、發明說明(10)

可為單環或多環。具體例為具有 C_5 以上之單環、雙環、三環、四環構造之基。其碳數以 6 ~ 30 個為佳，以 7 ~ 25 個最好。此等脂環烴基亦可具有取代基。

以下表示脂環烴基當中的脂環型部份之構造例。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

● 裝

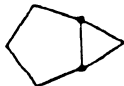
訂

● 線

五、發明說明()



(1)



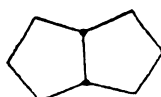
(2)



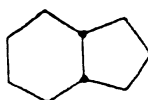
(3)



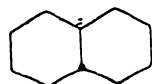
(4)



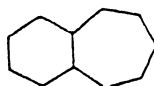
(5)



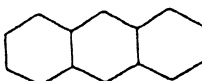
(6)



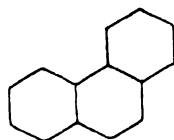
(7)



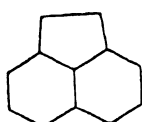
(8)



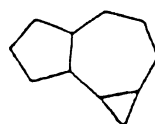
(9)



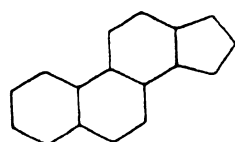
(10)



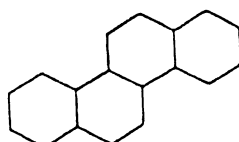
(11)



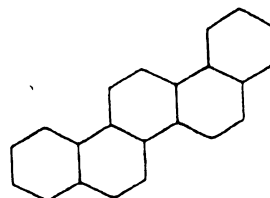
(12)



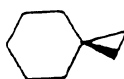
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



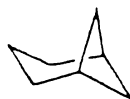
(18)



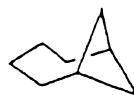
(19)



(20)



(21)



(22)



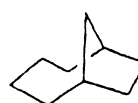
(23)



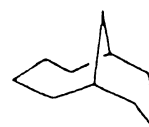
(24)



(25)



(26)



(27)

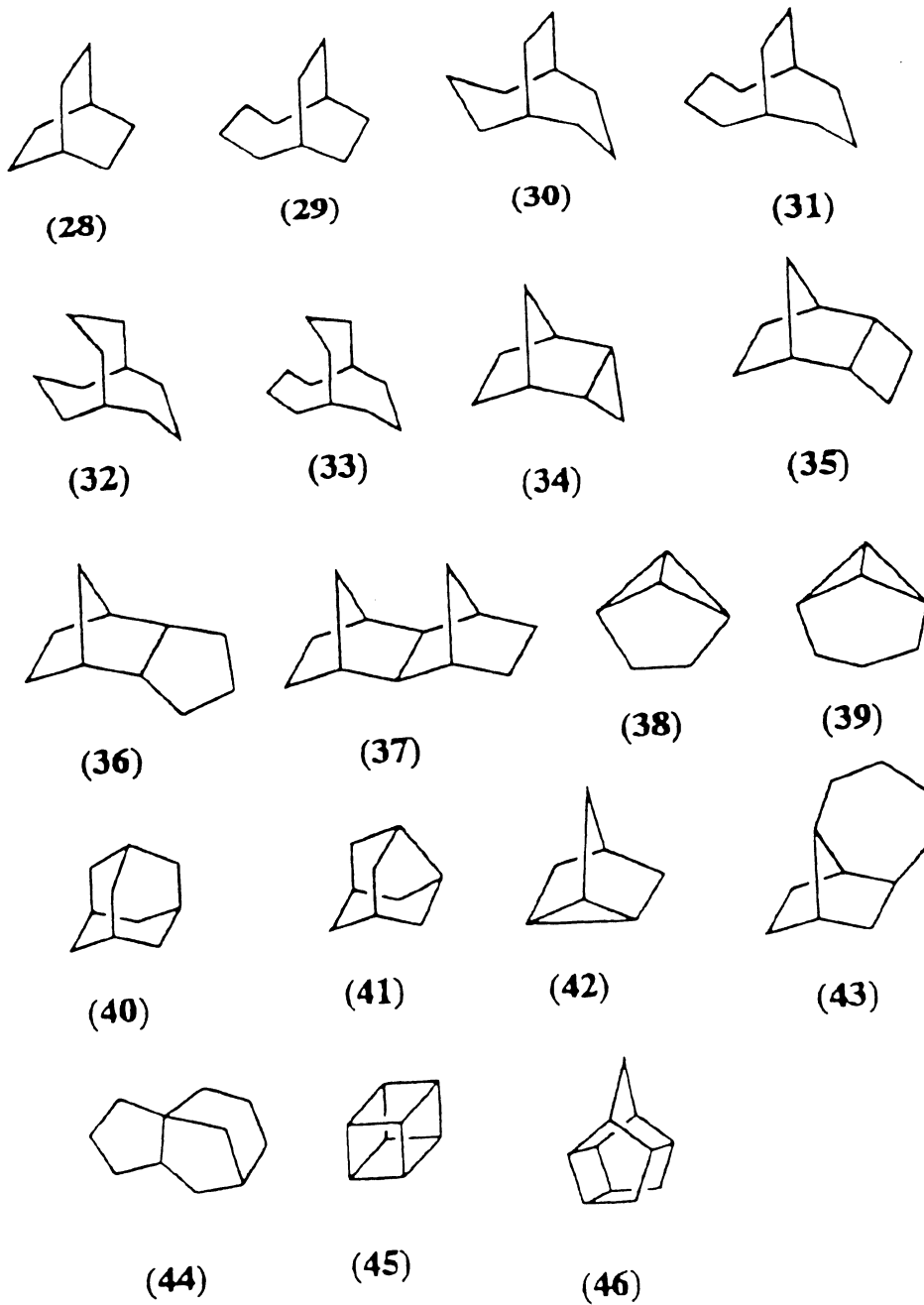
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)



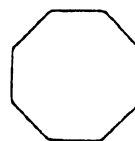
(47)



(48)



(49)



(50)

本發明中，上述脂環型部份之較佳例，有金剛烷基、原金剛烷基、萘烷殘基、三環癸基、四環十二烷基、原冰片烷基、雪杉醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。更好是金剛烷基、萘烷殘基、原冰片烷基、雪杉醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。

此等脂環烴基之取代基，有烷基、被取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧羧基。烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基為佳，更好是代表選自甲基、乙基、丙基、異丙基群之取代基。被取代烷基之取代基，有羥基、鹵素原子、烷氧基、上述烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。

在上述樹脂中，以通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造保護之鹼溶性基，有在此技術領域內已知之各種基。具體例有羧烷基、磺酸基、酚基、硫代基等，以羧酸、磺酸基為佳。

上述樹脂中，以通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造保護之鹼溶性基，以下列通式 (p VII) ~ (p XI) 所示基為佳。

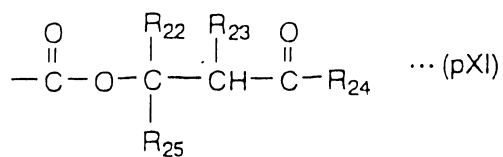
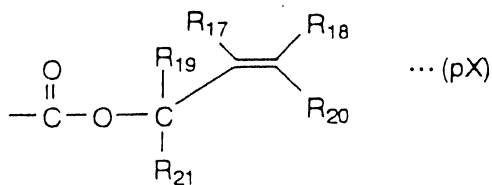
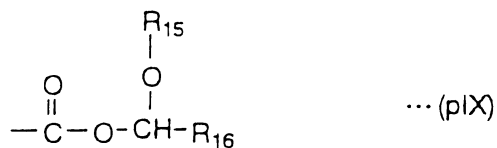
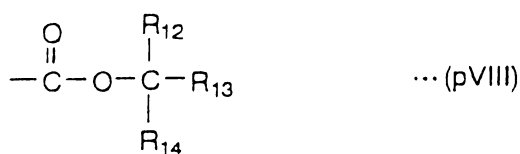
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

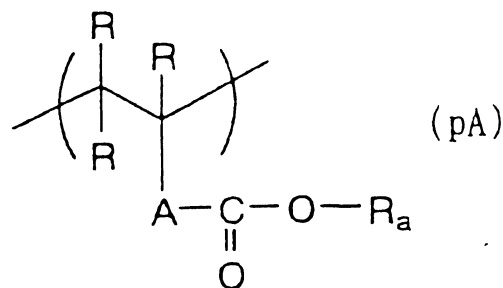


20

五、發明說明 (15)

其中 $R_{11} \sim R_{25}$ 和 Z 意義分別同前。

在上述樹脂中，具有受到通式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的鹼溶性基之重複單位，以如下通式 (pA) 所示重複單位為佳。



其中 R 代表氫原子、鹵素原子，被取代或未被取代的直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基。複數 R 可相同或不同。 A 代表選自單鍵、伸烷基、被取代伸烷基、醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基，或脲基之單獨或二基以上之組合。

R_a 代表上述式 (pI) ~ (pVI) 之任一基。

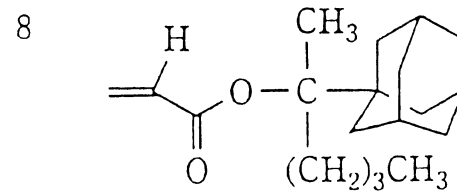
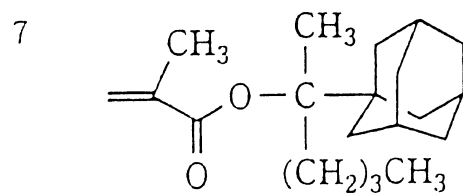
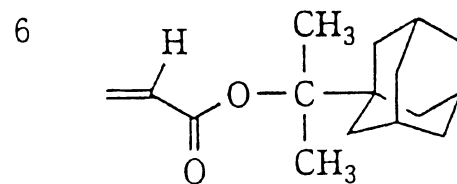
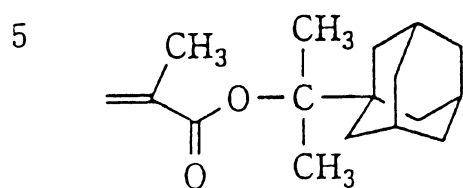
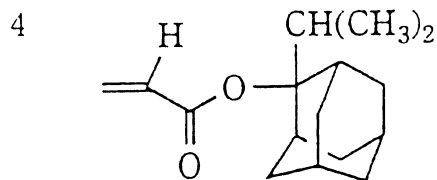
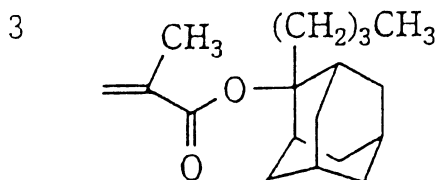
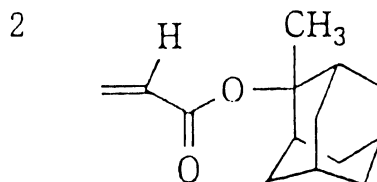
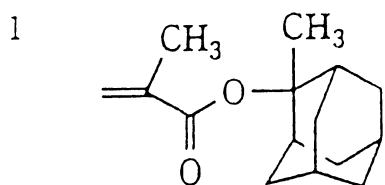
茲將相當於通式 (pA) 所示重複單位之單體具體例列如
如：

● 裝

訂

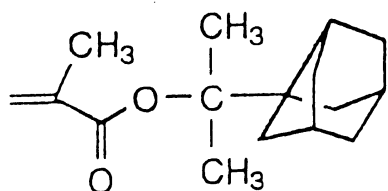
● 線

五、發明說明(16)

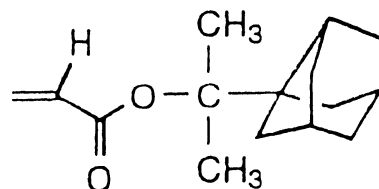


五、發明說明(17)

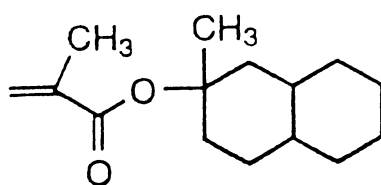
9



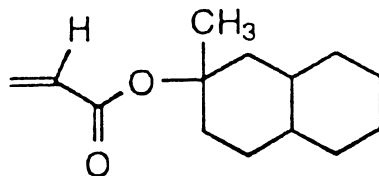
10



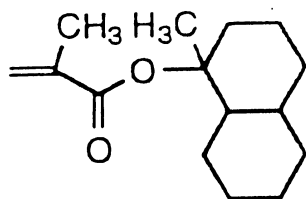
11



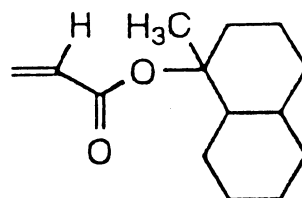
12



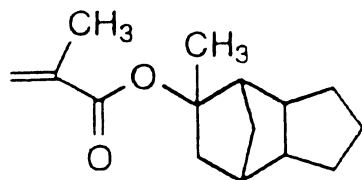
13



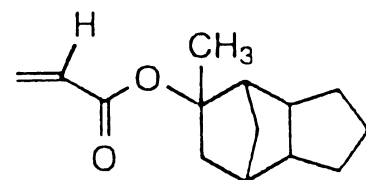
14



15



16



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

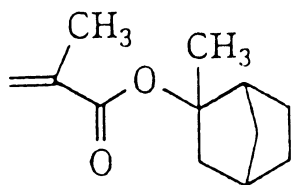
裝

訂

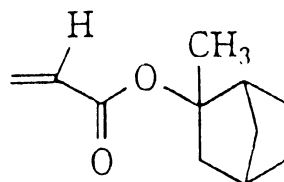
線

五、發明說明(、8)

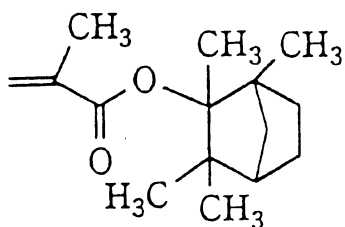
17



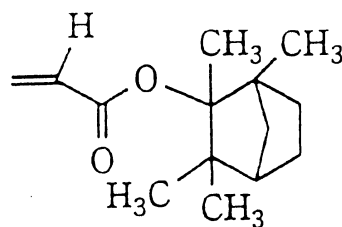
18



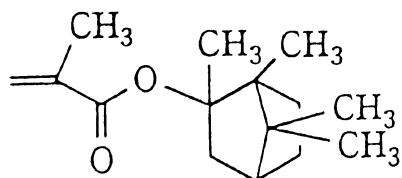
19



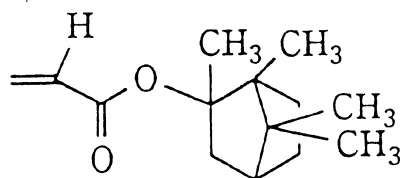
20



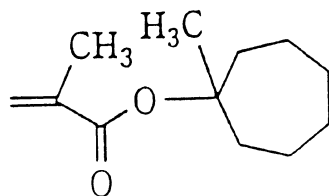
21



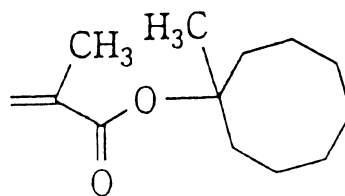
22



23

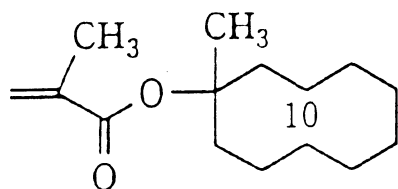


24

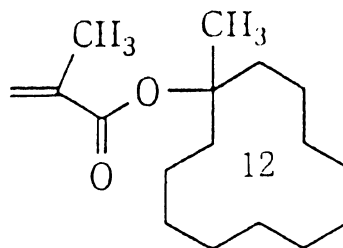


五、發明說明(19)

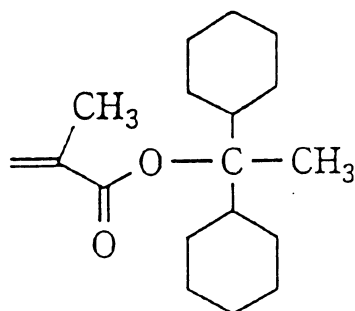
25



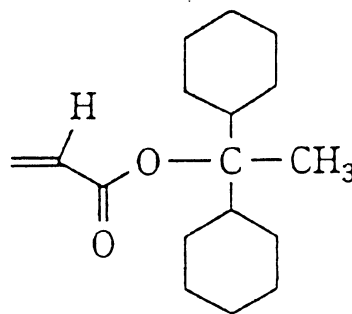
26



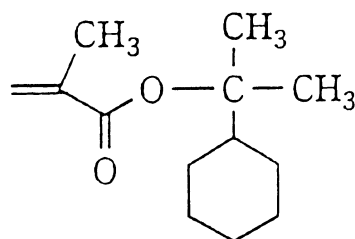
27



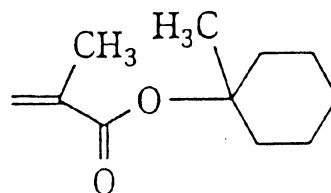
28



29



30



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

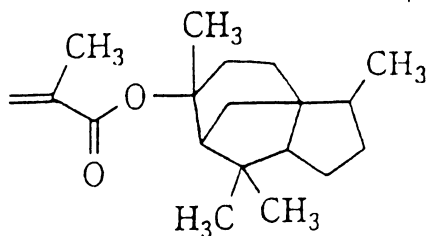
裝

訂

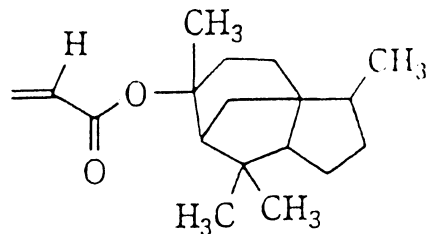
線

五、發明說明(20)

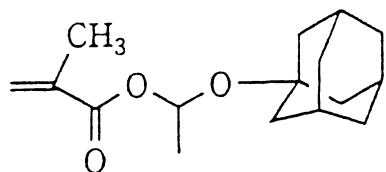
31



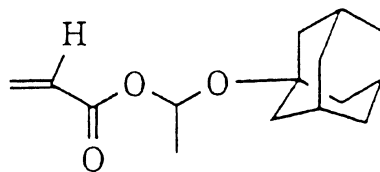
32



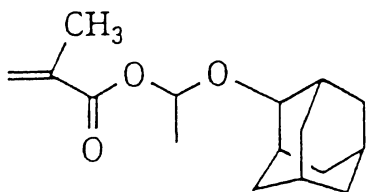
33



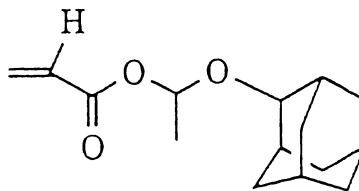
34



35



36



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

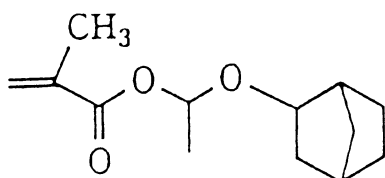
裝

訂

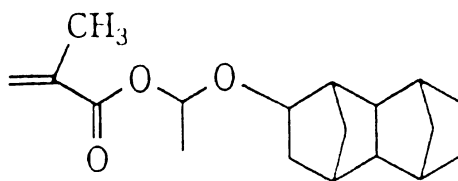
線

五、發明說明(一)

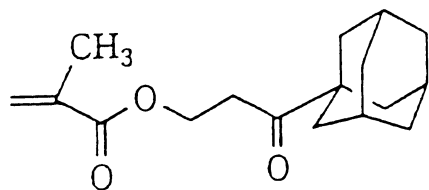
37



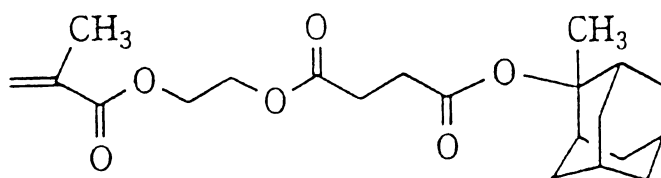
38



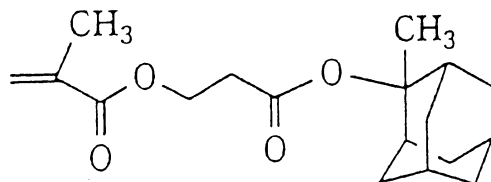
39



40



41



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

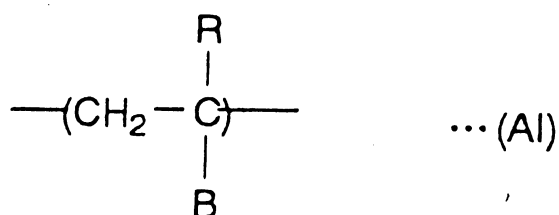
訂

線

五、發明說明 (2)

在上述樹脂中，除了具有被上述通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造保的鹼溶性基之重複單位以外，尚可含有其他重複單位。

此等其他重複單位，以如下通式 (A I) 所示重複單位為佳。



式中 R 意義同前，B 代表鹵素原子、氰基、利用酸的作用而分解之基， $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{A}-\text{R}_{c9}$ 或 $-\text{COOR}_{c11}$ ；

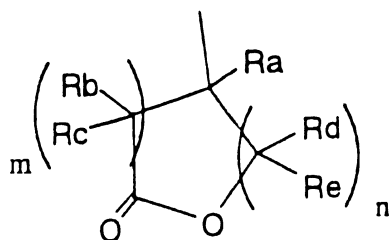
Y: 選自氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 之二元鍵基；

R_{c9} : 代表 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{c10}$ (R_{c10} 意同 R_{c11} ，並代表下列內酯構造)， $-\text{CN}-$ 、羥基，可具有取代基之烷氧基， $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{c11}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_{c11}$ ，或下列內酯構造；

R_{c11} : 可具有取代基的烷基，可具有取代基的環烷基；

A: 代表選自單鍵、伸烷基、被取代伸烷基、醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基，或脲基之單獨或二基以上之組合。

內酯構造：



五、發明說明 (27)

其中 $R_a \sim R_e$ 分別代表氫原子，或可具有取代基的直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基， m, n 分別代表 $0 \sim 3$ 的整數， $m+n$ 為 $2 \sim 6$ 。

上述利用酸的作用而分解之基，以 $-C(=O)-X_1-RO$ 所代表基為佳。其中 RO 有特丁基、特戊基等三級烷基、異冰片基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己氧基乙基等 1-烷氧基乙基，1-甲氧基甲基、1-乙氧基甲基等烷氧基甲基，四氫吡喃基，四氫呋喃基，三烷基矽基，3-氧化環己基等。 X_1 代表氧原子、硫原子、 $-NH-$ 、 $-HNSO_2-$ 、 $-NHSO_2HN-$ ，以氧原子為佳。

上述烷基以直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基為佳，較佳者為直鏈或支鏈 C_1-C_6 烷基，而以甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基更好。

上述環烴基有例如環烷基，有橋式烴、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊烯重基、原冰片烷環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十一烷基等。

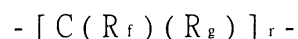
上述烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。

上述烷基、環烷基、烷氧基中附帶取代基，有烴基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者，醯基有甲醯基、乙醯基等，醯氧基有乙醯氧基等。

上述式 (AI)、(pA) 中的 A 伸烷基、被取代伸烷基，有

五、發明說明 (4)

下式所示基：



式中 R_f 、 R_g ：代表選自氫、烷基、被取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基之取代基，二者可相同或不同，烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基，更好是甲基、乙基、丙基、異丙基、被取代烷基之取代基有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1 - C_4 者。 r 代表 1~10 的整數。

在上述中，鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

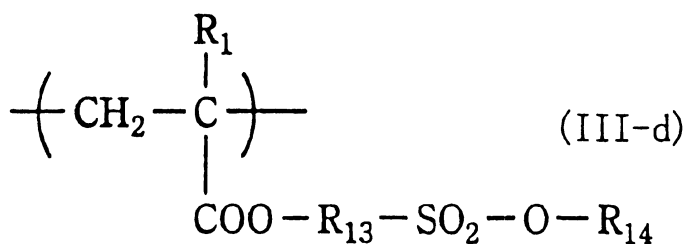
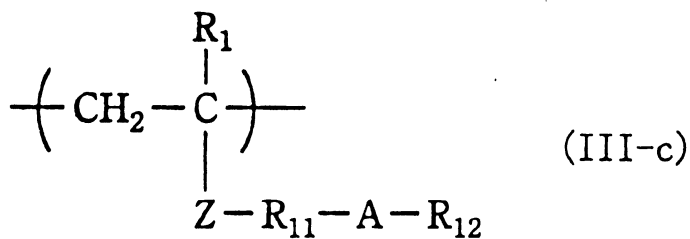
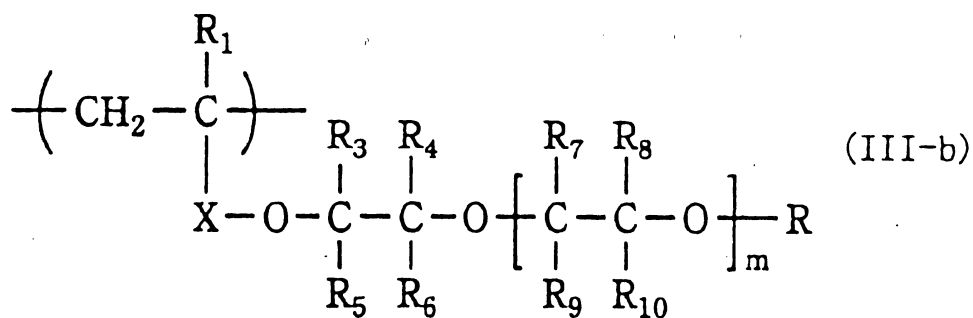
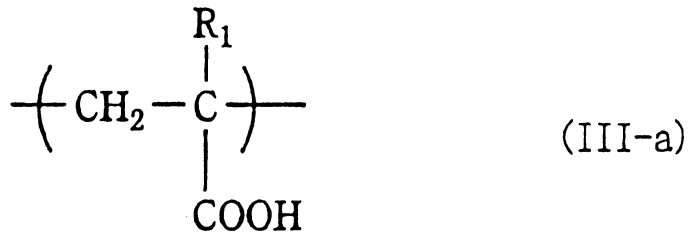
上述 B 以酸分解基、 $-COOR_9$ (內酯構造) 所示基為佳。

本發明中的酸分解性樹脂，在上述通式 (A I) 所示重複單位等共聚成份，以含有上述通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造加以保護的鹼溶性基以外之酸分解性基為佳。此等可併用的酸分解性基，以上述 $-C(=O)-O-R_0$ 所示基為佳。

又，上述通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造較佳例，以 2-烷基-2-金剛烷，酸分解性脂環型單體之前述具體例 (5) ~ (8) 為佳。其中烷基以 C_1 - C_4 者為佳。

酸分解性樹脂以又含有下列通式 (III - a) ~ (III - d) 所示重複構造單位為佳。由此可進一步改善阻體組成物之疏水性問題。

五、發明說明 (5)



上述式 (III - a) ~ (III - d) 中，R₁ 意義同前述通式 (pA) 之 R。R₅ ~ R₁₂ 分別代表氫原子，或可具有取代基之烷基。R 代表氫原子，可具有取代基的烷基、環烷基、芳基或芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

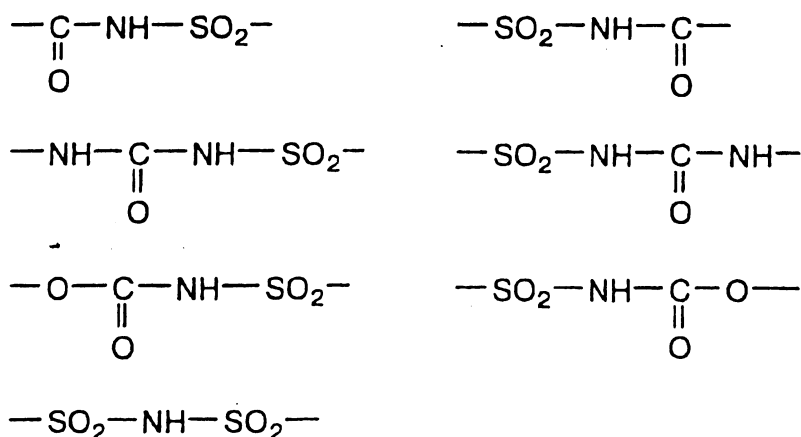
五、發明說明 (5b)

烷基。m 代表 1~10 之整數。

X 代表單鍵，可具有取代基的伸烷基、環伸烷基、伸芳基，或選自醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基、脲基之單獨，或其中至少二個以上組合，利用酸的作用而分解之二元基。

Z 代表單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基，或由此組合之二元基。R₁₃ 代表單鍵、伸烷基、伸芳基，或其組合之二元基。R₁₅ 代表伸烷基、伸芳基，或其組合之二元基。R₁₄ 代表可具有取代基之烷基、環烷基、芳基或芳烷基。R₁₆ 代表氫原子，或可具有取代基之烷基、環烷基、烯基、芳基或芳烷基。

A 代表下列所示任一官能基。



通式 (Ⅲ - a) ~ (Ⅲ - d) 中，R₃ ~ R₁₀，R、R₁₂、R₁₄ 之烷基，可為直鏈或支鏈式，亦可具有取代基。直鏈或支鏈以 C₁₋₁₂ 者為佳，而以 C₁-C₁₀ 者更好，具體例以甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基為佳。

五、發明說明(一)

R、R₁₂、R₁₄之環烷基，有C₃~C₃₀者，具體例有環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、原冰片烯、冰片基、三環癸基、二環戊烯基、原冰片烷環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基、硬脂醯殘基等。

R、R₁₂、R₁₄之芳基，有C₆-C₂₀者可具有取代基。具體例有苯基、甲苯基、萘基等。

R、R₁₂、R₁₄之芳烷基，有C₇-C₂₀者，可具有取代基。具體例如苄基、苯乙基、枯基等。

R₁₄之烯基有C₂-C₆之烯基，具體例有乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、3-氧代環己烯基、3-氧代環戊烯基、3-氧代茚基等。其中環烯基亦可含氧原子。

連結基X亦可具有取代基，有選自伸烷基、環選伸烷基、伸苯基，或選自醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基、脲基之單獨，或其中至少二以上組合，利用酸的作用可以分解之二元基。

Z代表單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基，或其組合之二元基。

R₁₁代表單鍵、伸烷基、伸芳基，或其組合之二元基。

R₁₃代表伸烷基、伸芳基，或其組合之二元基。

X、R₁₁、R₁₃中，伸芳基有C₆-C₁₀者，亦可具有取代基。具體例有伸苯基、伸甲苯基、伸萘基等。

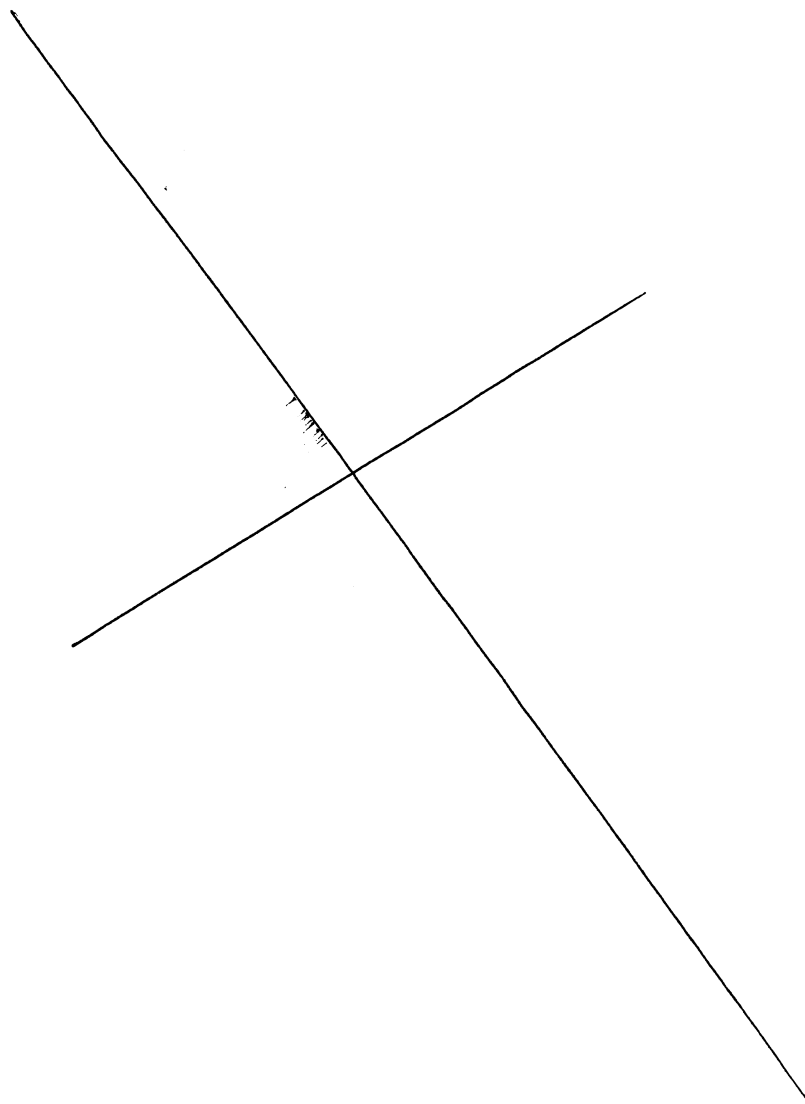
X:環伸烷基有前述環烷基二元形成者。

X、Z、R₁₁、R₁₃中的伸烷基，意義同上述通式(pA)中

五、發明說明 (8)

之 A。

連結基 X 之具體例有以下所示，但本發明內容不限於此。



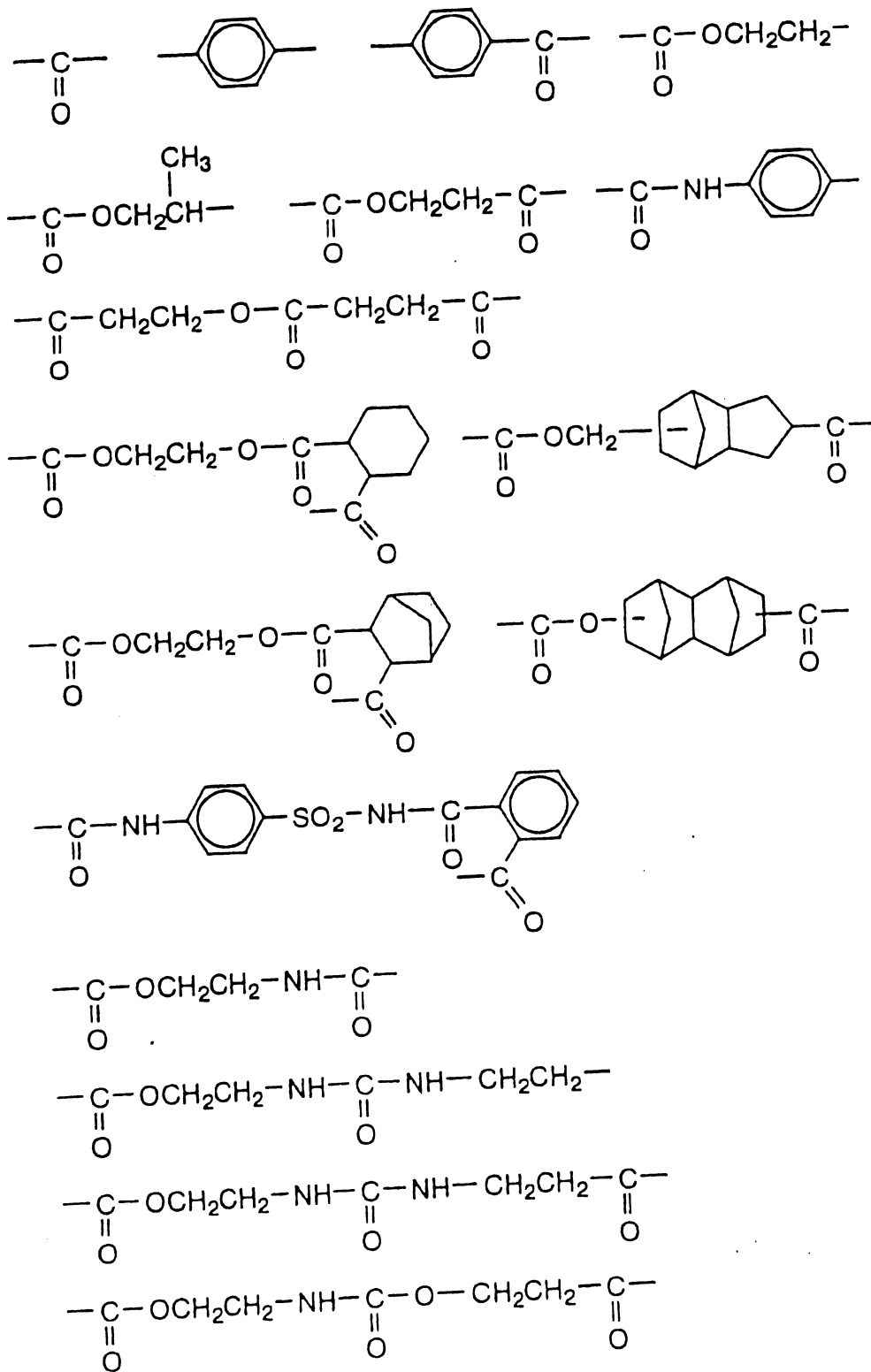
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)



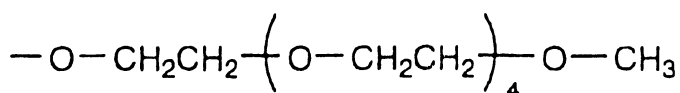
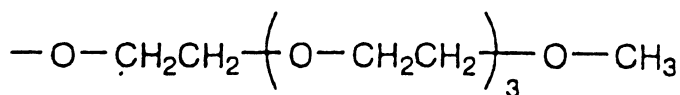
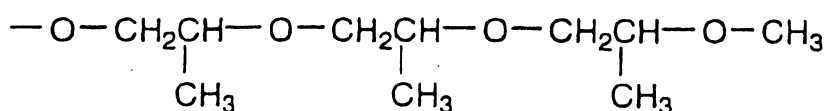
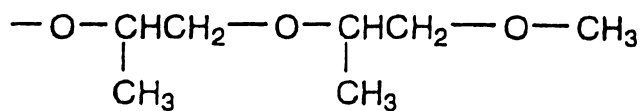
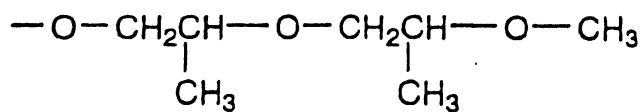
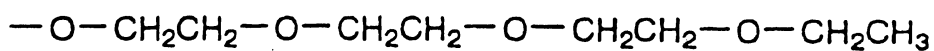
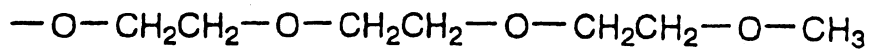
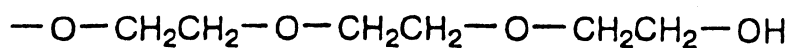
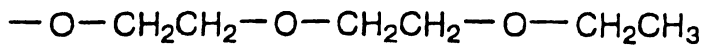
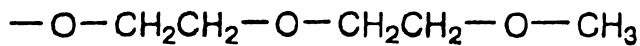
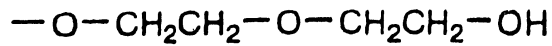
五、發明說明(20)

上述烷基、環烷基、烯基、芳基、芳烷基、伸烷基、環烷伸基、伸芳基中另含取代基，有羧基、醯氧基、氰基、烷基、被取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、乙醯胺基、烷氧基碳醯基、醯基。

其中烷基，有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、環丙基、環丁基、環戊基等低級烷基。被取代烷基之取代基，有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C₁-C₄ 者。醯氧基有乙醯氧基。鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

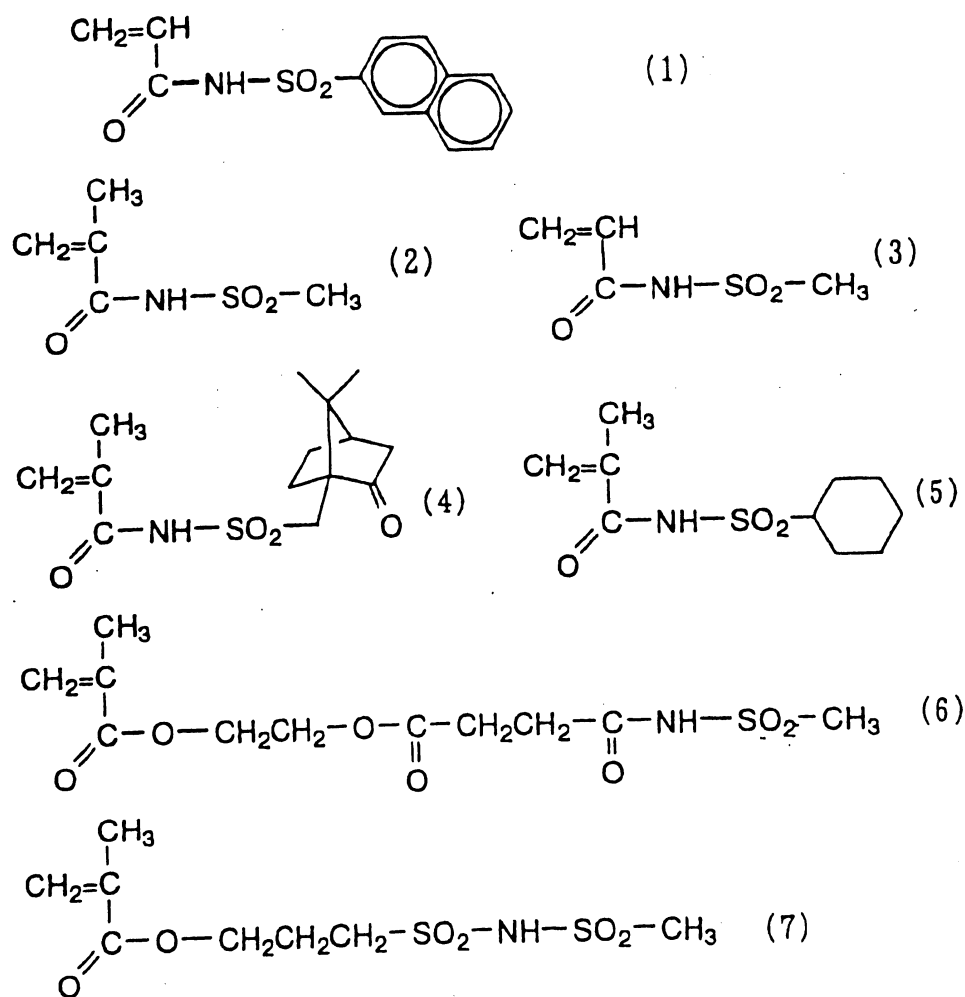
通式(Ⅲ-b)中側鏈構造之具體例除 X 外的側鏈構造如下，惟不限於此。

五、發明說明(>1)



五、發明說明(22)

通式(Ⅲ-c)所示重複構造單位相對應單體之具體例如下，惟不良限於此。



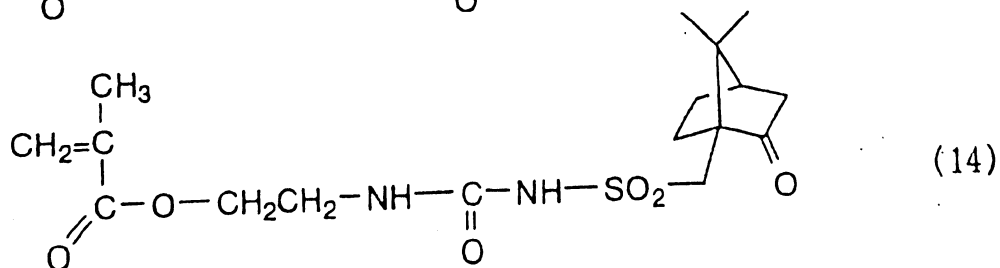
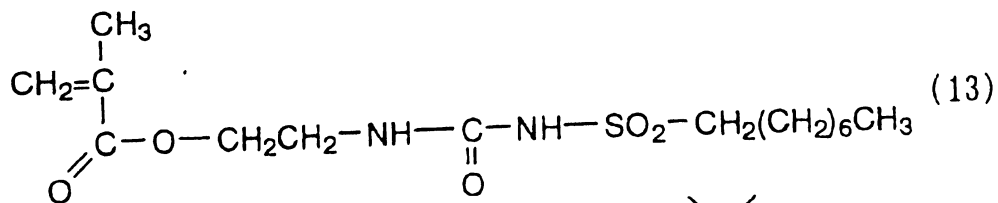
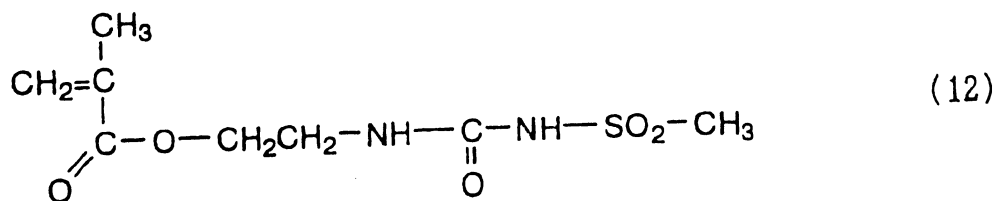
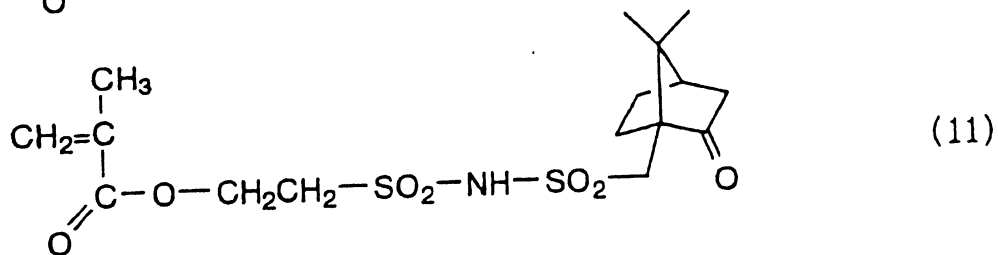
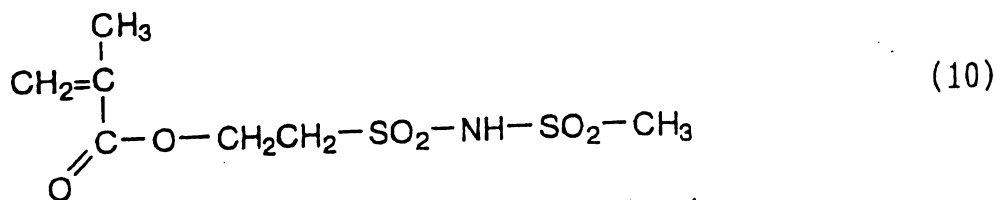
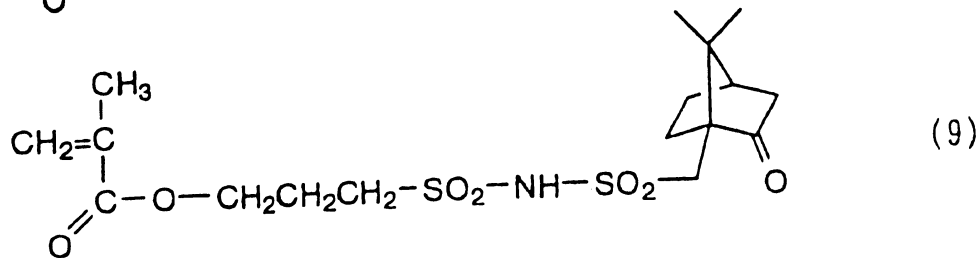
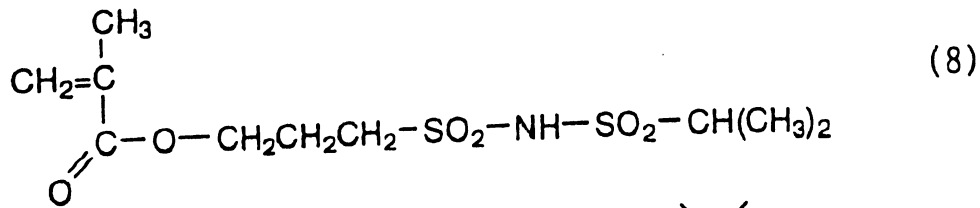
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ㄉ)



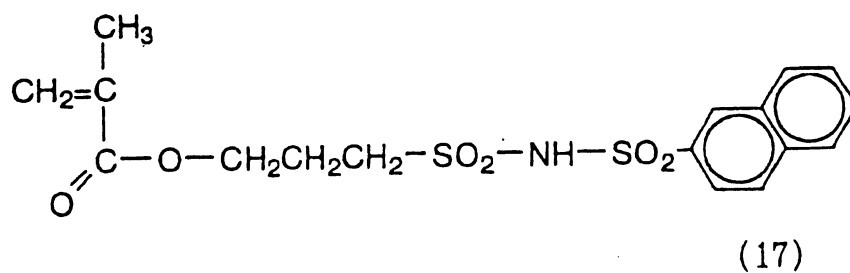
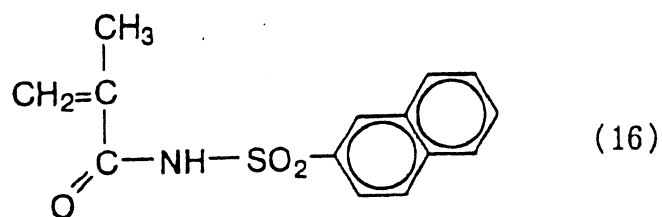
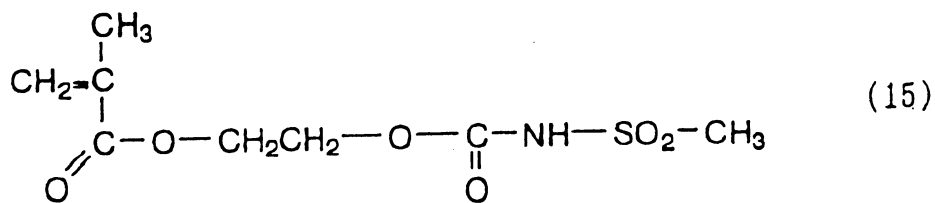
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (74)



通式 (III - d) 所示重複構造單位之具體例如下，惟不限於此。

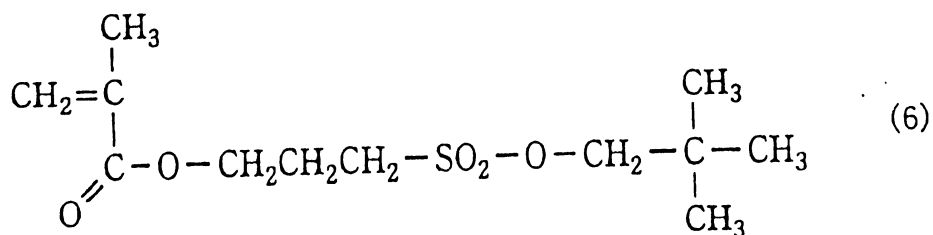
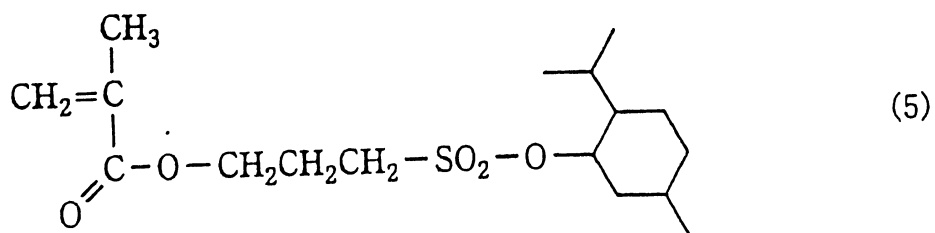
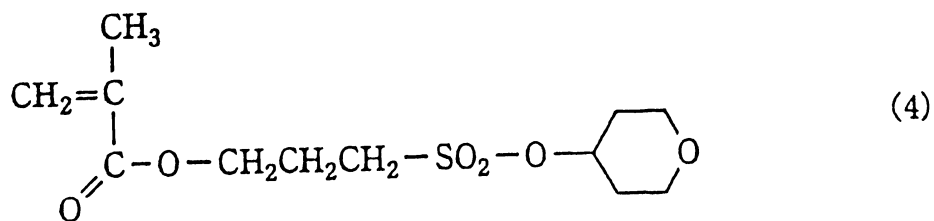
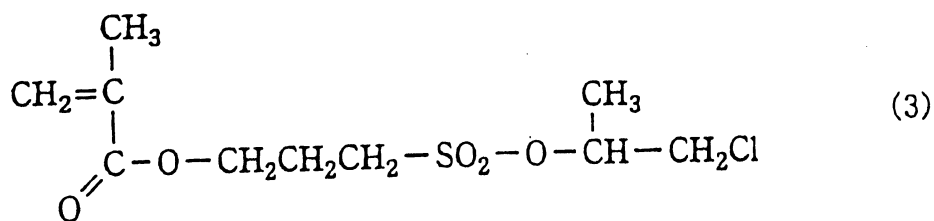
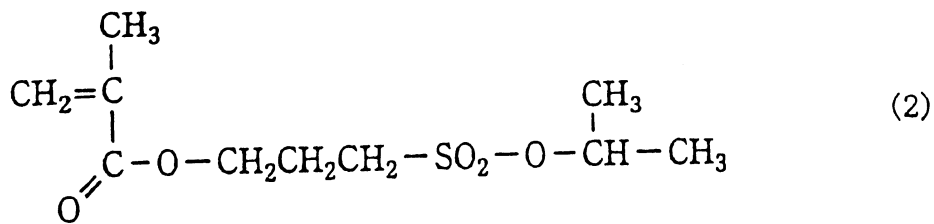
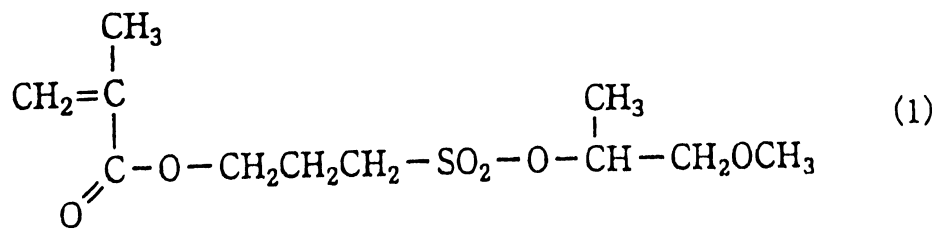
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

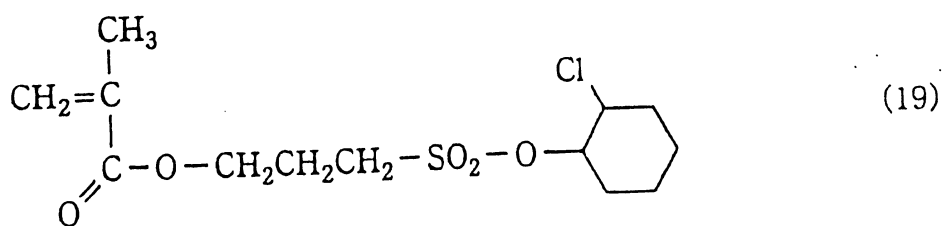
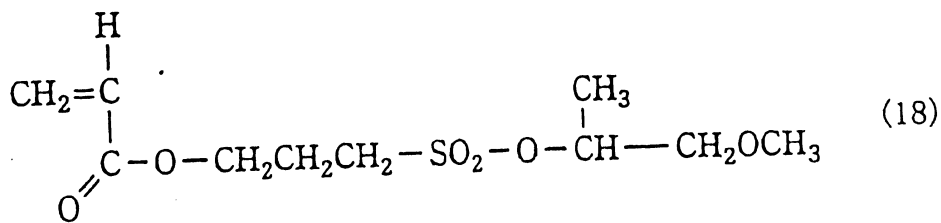
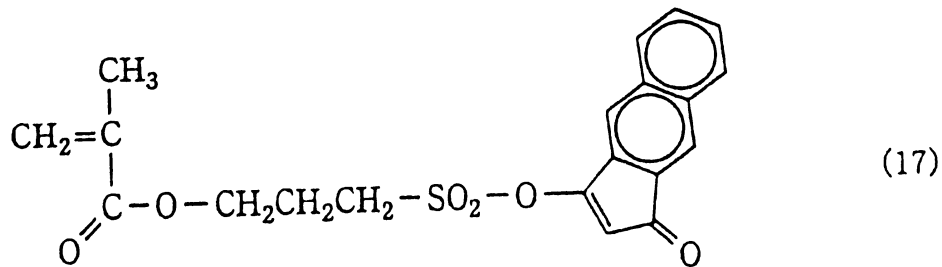
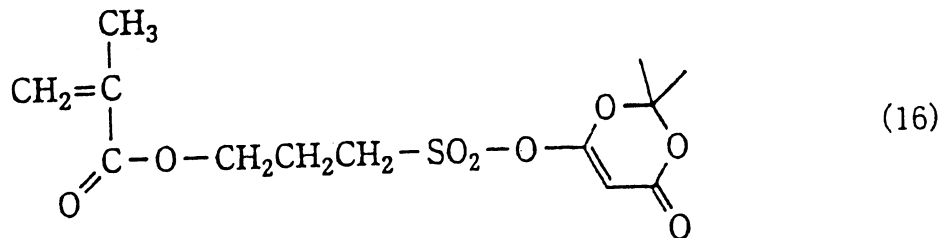
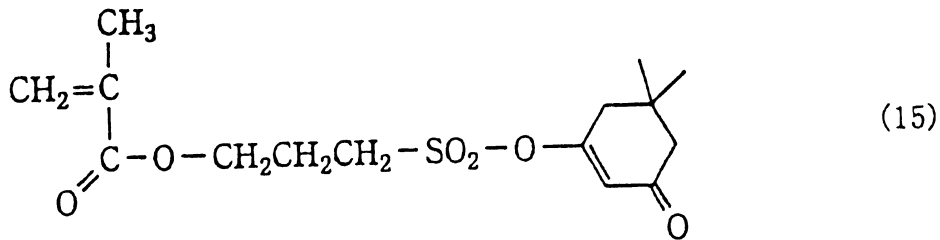
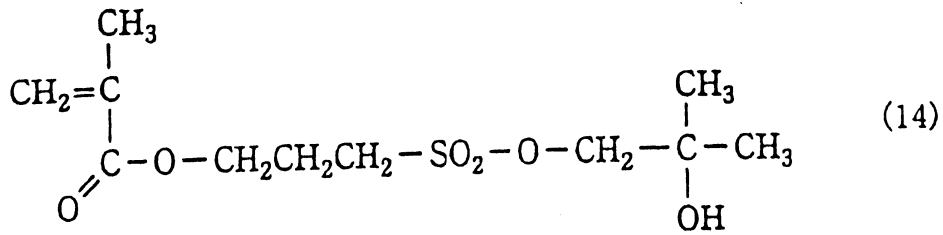
訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



五、發明說明(37)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

通式 (III - b) 中， $R_3 \sim R_{10}$ 以氫原子，甲基為佳。R 以氫原子， C_1-C_4 烷基為佳。m 以 1~6 為佳。

通式 (III - c) 中， R_{11} 以單鍵，伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等伸烷基為佳， R_{12} 以甲基、乙基等 C_1-C_{10} 烷基，環丙基、環己基、樟腦殘基等環烷基、萘基、萘甲基為佳。Z 以單鍵、醚鍵、酯鍵、 C_1-C_6 伸烷基，或其組合為佳，而以單鍵、酯鍵更好。

在通式 (III - d) 中， R_{13} 以 C_1-C_4 伸烷基為佳。 R_{14} 亦可具有取代基，以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、新戊基、辛基等 C_1-C_8 烷基，環己基、金剛烷基、原冰片基、冰片基、異冰片基、蓋基、嗎啉基、4-氧化環己基，亦可有取代基之苯基、苯甲基、茱基、萘基、樟腦殘基為佳。此等另外取代基，以氟原子等鹵素原子， C_1-C_4 烷氧基等為佳。

通式 (III - a) ~ (III - d) 中，亦以通式 (III - b) 和通式 (III - d) 所示重複構造單位為佳。

(A) 成份之酸分解性樹脂，除上述重複構造單位以外，亦可含有具備乾式蝕刻耐性、標準顯像液適應性、基板密接性、阻體輪廓性，以及阻體一般必要特性，以調節解析度、耐熱性、感光度等為目的之各種重複構造單位。

此等重複構造單位，有相當於下列單體之重複構造單位，惟不限於此。

藉此可以微調酸分解性樹脂所製成之性能，尤其是：

(1) 對塗佈溶劑之溶解性

五、發明說明 (29)

- (2) 製膜性 (玻璃轉化點)
- (3) 鹼顯像液
- (4) 膜邊 (選擇親疏水性, 鹼溶性基)
- (5) 對未曝光部基板的密接性
- (6) 乾式蝕刻耐性等。

如此單體有選自例如丙烯酸酯類、異丁烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、異丁烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯基醚類、乙烯基酯類等加成聚合性不飽和鍵 1 個以上之化合物等。

具體例有下列單體。

丙烯酸酯類 (以 C₁-C₁₀ 烷基之丙烯酸基酯為佳):

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸特辛酯、丙烯酸氯乙酯、2-羥乙基丙烯酸酯 2,2-二甲基羥丙基丙烯酸酯、5-羥戊基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單丙烯酸酯、季戊四醇單丙烯酸酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸甲氧基苄酯、丙烯酸糠酯、丙烯酸四氫糠酯。

異丁烯酸酯類 (以 C₁-C₁₀ 烷基之異丁烯酸烷基酯為佳):

異丁烯酸甲酯、異丁烯酸乙酯、異丁烯酸丙酯、異丁烯酸異丙酯、異丁烯酸戊酯、異丁烯酸己酯、異丁烯酸環己酯、異丁烯酸苄酯、異丁烯酸氯苄酯、異丁烯酸辛酯、異丁烯酸 2-羥乙酯、異丁烯酸 4-羥丁酯、異丁烯酸 5-羥戊酯、2,2-二甲基-3-羥丙基異丁烯酸酯、三羥甲

五、發明說明(40)

基丙烷單異丁烯酸酯、季戊四單異丁烯酸酯、異丁烯酸糠酯、異丁烯酸四氫糠酯等。

丙烯醯胺類：

丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀，例如甲基、乙基、丙基、丁基、特丁基、庚基、辛基、環己基、羥乙基等)，N,N-二烷基丙烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀，例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、環己基等)，N-羥乙基-N-甲基丙烯醯胺、N-2-乙醯胺乙基-N-乙醯基丙烯醯胺等。

異丁烯醯胺：

異丁烯醯胺、N-烷基異丁烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀，例如甲基、乙基、特丁基、乙基己基、羥乙基、環己基等)，N,N-二烷基異丁烯醯胺(烷基有乙基、丙基、丁基等)，N-羥基-N-甲基異丁烯醯胺等。

烯丙基化合物：

烯丙酯類(例如乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等)，烯丙氧基乙醇等。

乙烯基醚類：

烷基乙烯基醚，例如己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯基醚、2-乙基丁基乙烯基醚、羥乙

五、發明說明 (41)

基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚、二甲胺基乙基乙烯基醚、二乙胺基乙基乙烯基醚、丁胺基乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、四氫糠基乙烯基醚等。

乙烯酯類：

丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、乙醯乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、 β -苯基丁酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯等。

衣康酸二烷基酯類：

衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等。

富馬酸二烷基酯類或單烷基酯類；富馬酸二丁酯等。

其他丁烯酸、衣康酸、馬來酐、馬來醯亞胺、丙烯腈、異丁烯腈、馬來腈等。

其他只要是與相當於上述各種重複構造單位之單體可共聚合的加成聚合性不飽和化合物，均可進行共聚合。

酸分解性樹脂中，含各重複構造單位之莫耳比，為調節阻體之乾式蝕刻耐性或標準顯像液適應性、基板密接性、阻體輪廓性，以及阻體一般必要性能之解析度、耐熱性、感光度等，而適當設定。

酸分解性樹脂中，含有受通式 (p I) ~ (p VI) 所示構造保護的鹼溶性基之重複構造單位含量，以佔全部重複構造單位中 30 ~ 70 莫耳 % 為佳，35 ~ 65 莫耳 % 更好，而以 40 ~ 60 莫耳 % 尤佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(42)

酸分解性樹脂中，通式(Ⅲ-a)～(Ⅲ-d)所示重複構造單位含量，以佔全部重複構造單位中0～20莫耳%為佳，0～18莫耳%更好，而以0～16莫耳%尤佳。

酸分解性樹脂中，含有受上述通式(pⅠ)～(pⅥ)所示構造保護的鹼溶性基之重複構造單位含量，含酸分解性基之重複單位含量，以佔全部重複構造單位的0～20莫耳%為佳，0～18莫耳%更好，而以0～16莫耳%尤佳。

酸分解性樹脂中，含內酯構造之重複構造單位含量，以佔全部重複構造單位的20～70莫耳%為佳，25～65莫耳%更好，而以30～60莫耳%尤佳。

另外，基於上述另外共聚成份單體在重複構造單位樹脂中之含量，可視所需阻體能性而適當設定，一般是以含有受上述通式(pⅠ)～(pⅥ)所示構造保護的鹼溶性基之重複構造單位合計總莫耳數99莫耳%以下為佳，90莫耳%以下更好，而以80莫耳%以下尤佳。

本發明所用酸分解性樹脂的單體成份含量，佔凝膠透過層析(GPC)全圖案面積5%以下，以0.01～4%為佳，而以0.1～3%更好。此處GPC是採用例如昭和電工公司製品Shodex系統-11。酸分解性樹脂所含單體量採用上述含量，在光阻體組成物中，即可得高感度，優良邊緣粗糙和圖案輪廓。

本發明所用酸分解性樹脂，可按常法(例如自由基聚合法)合成，惟採用下述特定單體量時，宜採用上述(i)～(iv)手段當中之至少一種手段進行合成或回收。

五、發明說明（43）

(i)將含有高各體和自由基引發劑的反應溶液，滴加於含反應溶劑或單體的反應溶液，進行聚合反應。

(ii)於含各單體的反應溶液，在30分鐘至8小時內，分次投入自由基引發劑，進行聚合反應。

(iii)將含各單體和自由基引發劑的反應溶液，加熱進行聚合反應後，再添加自由基引發劑，又加熱進行聚合反應。

(iv)聚合反應結束後，將該反應液投入於選自水、醇類至少一種，水／醇類、水／醚類、水／酮類、水／醯胺類、水／酯類或內酯類、水／腈類至少一種溶液內，回收成體。

在本發明的上述手段中尤以(i)和(iii)手段的組合，(ii)和(iii)的組合，或再與(iv)手段的組合為佳。

具體合成法如下。

把要反應的單體和引發劑一同添加於反應溶劑，在氮氣氛圍下，徐徐滴入於加熱到所需溫度的反應溶液，或單體之一部份，添加於反應溶劑所得溶液，是為滴加法（上述(i)之方法）；

把要反應的單體添加於反應溶劑，均式後，於氮氣氛圍下加熱、攪拌，達所需溫度後，在預定時間分次添加自由基引發劑，並進行聚合反應之方法（上述(ii)之方法）；

把要反應的單體添加於反應溶劑，均式後，於氮氣氛圍下加熱、攪拌，達所需溫度，一次投入自由基引發劑

五、發明說明（44）

，進行聚合反應後，再添加引發劑之方法（上述（iii）之方法）；

以上可單獨或組合使用。

較佳是（i）的滴加法。選用（i）之滴加法，雖然詳情未完全明瞭，但可進一步提升本發明效果，以解析度、邊緣粗糙為始的阻體諸性能。

在本發明中，上述各反應中之反應溫度可視引發劑種類而適當設定，一般為 $30^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，以 $40^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 為佳，而以 $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 更好。

採用（i）滴加法時之滴加時間，可視反應溫度、引發劑種類，要反應的單體而設定，惟在 30 分鐘到 8 小時之間。以 45 分鐘至 6 小時間為佳，而以 1~5 小時更好。

在（i）方法中，滴加於含單體之溶液時，滴加溶液中之單體含量，相對於（滴加溶液+被滴加溶液）中之單體總量，30 莫耳%以上為佳，而以 50 莫耳%以上更好，而以 70 莫耳%以上尤佳。

採用（ii）方法時的引發劑投入時間，可視反應溫度、引發劑種類，要反應之單體而設定，惟在 30 分鐘至 8 小時之間，45 分鐘至 6 小時更好，而以 1~5 小時尤佳。在（ii）方法中，引發劑投入間隔以 10 分鐘~3 小時為佳，20 分鐘~2.5 小時更好，而以 30 分鐘~2 小時尤佳。投入次數以 2~20 次為佳，3~15 次更好，4~10 次尤佳。

以（ii）或（iii）方法而言，引發劑添加完成後，於一定時間、氮氣氛圍下，在所需溫度，加熱攪拌。以（i）

五、發明說明(45)

滴加法而言，滴加完成後，於一定時間，氮氣氛圍下，在所需溫度加熱攪拌。加熱時間因反應溫度和引發劑而異，惟一般在 10 小時內。以 8 小時內為佳，而以 6 小時內更好。

在任何情況下，更好是在此項加熱攪拌在繼續一定時間後，再追加引發劑。併用追加引發劑可改進感光度、解析度、邊緣粗糙，雖然詳情不明。追加引發劑後，仍然加熱攪拌一定時間。追加引發劑後，亦可提高反應溫度。

反應所用溶劑，凡可溶解所用單體一種，且無礙聚合(阻止聚合，例如硝基苯類，鏈移動，例如氫硫基化合物)之溶劑均可用。例如醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯和內酯類、腈類，及其混合液。醇類有甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醇、乙二醇單乙醇、1-甲氧基-2-丙醇。醚類有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷。酮類有丙酮、丁酮、二乙基甲酮、甲基異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮。醯胺類有 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。酯類和內酯類有乙酸乙酯類、乙酸甲酯類、乙酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類有乙腈、丙腈、丁腈。

較佳溶劑有 1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷、丁酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

胺、 γ -丁內酯、乙腈。

混合溶液可以醇類與醚類、醇類與酮類、醇類與醯胺類、醇類與酯類和內酯類、醚類與醚類、醚類與酮類、醚類與醯胺類、醚類與酯類和內酯類、醚類與腈類、酮類與醯胺類、酮類與酯類和內酯類、酮類與腈類、醯胺類與酯類和內酯類、醯胺類與腈類、酯類與內酯類、腈類。

較佳混合溶劑系有 1-甲氧基-2-丙醇與四氫呋喃、1-甲氧基-2-丙醇與 1,4-噁烷、1-甲氧基-2-丙醇與 1,3-二噁茂烷、1-甲氧基-2-丙醇與 1,3-二噁烷、1-甲氧基-2-丙醇與丁酮、1-甲氧基-2-丙醇與 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲氧基-2-丙醇與 N,N-二甲基乙醯胺、1-甲氧基-2-丙醇與 γ -丁內酯、乙二醇單甲醚與四氫呋喃、乙二醇單甲醚與 1,4-二噁烷、乙二醇單甲醚與 1,3-二噁茂烷、乙二醇單甲醚與丁酮、乙二醇單甲醚與 N,N-二甲基甲醯胺、乙二醇單甲醚與 N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇單甲醚與 γ -丁內酯、乙二醇單乙醚與四氫呋喃、乙二醇單乙醚與 1,4-二噁烷、乙二醇單乙醚與 1,3-二噁茂烷、乙二醇單乙醚與 1,3-二噁烷、乙二醇單乙醚與丁酮、乙二醇單乙醚與 N,N-二甲基甲醯胺、乙二醇單乙醚與 N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇單甲醚與 γ -丁內酯、四氫呋喃與 1,4-二噁烷、四氫呋喃與 1,3-二噁茂烷、四氫呋喃與 1,3-二噁烷、四氫呋喃與丁酮、四氫呋喃與 N,N-二甲基甲醯胺、四氫呋喃與 N,N-二甲基乙醯胺、四氫呋喃與 γ

五、發明說明(47)

-丁內酯、四氫呋喃與乙腈、丁酮與 N,N-二甲基甲醯胺, 丁酮與 N,N-二甲基乙醯胺、丁酮與 γ -丁內酯、丁酮與乙腈、N,N-二甲基甲醯胺與 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺與 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺與乙腈、N,N-二甲基乙醯胺與乙腈、 γ -丁內酯與乙腈。

反應溶劑使用量因目標分子量、使用單體、使用引發劑種類等而異, 但顧慮到單體和溶劑之溶液時, 單體濃度通常在 12~30 重量%, 以 14~28 重量%為佳, 而以 16~26 重量%更好。

又, 本發明反應時可用之自由基引發劑如下。

自由基引發劑可用一般所用過氧化物或偶氮系引發劑等。以偶氮系引發劑為佳。偶氮系引發劑有 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-苯基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-2-丙烯基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)2-羥乙基]-丙醯胺}、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(3-羥甲基)丙腈。

自由基引發劑以 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(48)

偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-(羥甲基)丙腈]為佳。

本發明在上述聚合反應後，所得單體(樹脂)以利用再沉澱方法回收為佳。即聚合完成後，把反應液投入再沉澱液內，回收標的樹脂為粉體。

再沉澱液有水、醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯和內酯類、腈類之單獨及其混合液。醇類可用甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1-甲氧基-2-丙醇。醚類有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二氧烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷。酮類可用丙酮、丁酮、二乙基甲酮、甲基異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮。醯胺類可用N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。酯和內酯類有乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類有乙腈、丙腈、丁腈。

混合液系有醇類彼此間之混合液系、水/醇類、水/醚類、水/酮類、水/醯胺類、水/酯類或內酯類、水/腈類系。

具體例有甲醇與乙醇、甲醇與丙醇、甲醇與異丙醇、甲醇與丁醇、乙二醇與乙醇、乙二醇與丙醇、乙二醇與異丙醇、乙二醇與丁醇、1-甲氧基-2-丙醇與乙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丁醇、水與甲醇、水與乙醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與丁醇、水與乙二醇、水與丙二醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)

、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與丁酮、水與 N,N-二甲基甲醯胺、水與 N,N-二甲基乙醯胺、水與 γ -丁內酯、水與乙腈。混合液系之混合比為 20/1~1/20。

較佳再沉澱液為選自水、醇類至少一種，水/醇類、水/醚類、水/酮類、水/醯胺類、水/酯類或內酯類、水/腈類之至少一種溶液。

再沉澱液更好是水、甲醇、異丙醇、水與甲醇、水與乙醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與丁醇、水與乙二醇、水與丙二醇、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與丁酮、水與 N,N-二甲基甲醯胺、水與 N,N-二甲基乙醯胺、水與 γ -丁內酯、水與乙腈。最好是甲醇與異丙醇、水與甲醇、水與乙醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與乙二醇、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與丁酮、水與乙腈。

特開平 9-73172、10-207009 和 10-274852 記載，再沉澱於再澱液己烷或庚烷為代表之烴溶劑內，有產生極端帶電之很大危險，就作業觀點言，實在不佳。

再者，例如特開平 10-301285 所載，再沉澱重複作業，會亂增廢液，變成作業效率不佳，連帶邊緣粗糙劣化。本發明中再沉澱次數可為 1~3 次，以 1 次為佳。

再沉澱液量可視聚合時使用之溶劑量、種類和再沉澱液種類，而適當設定，惟在聚合溶液之 3~100 倍體積，以 4~50 倍為佳，而以 5~30 倍更好。太少時，回收粉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

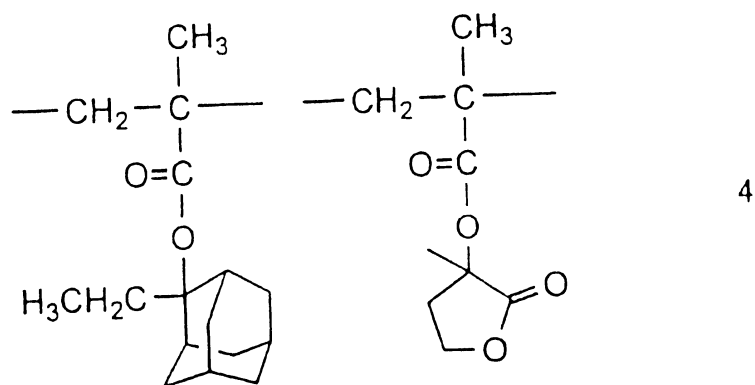
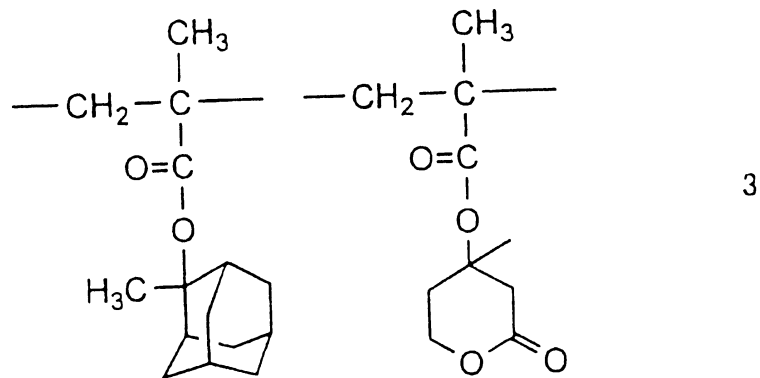
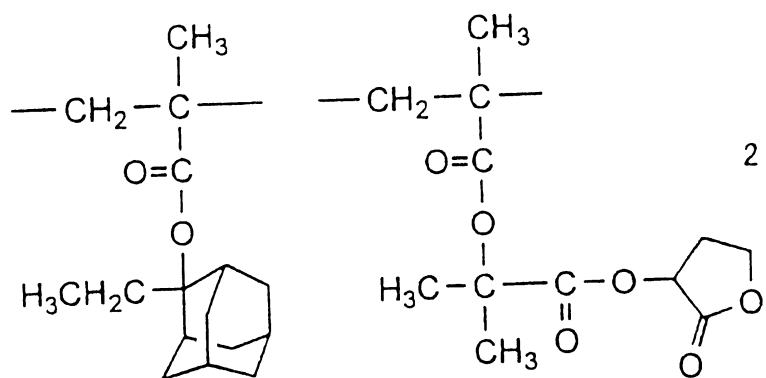
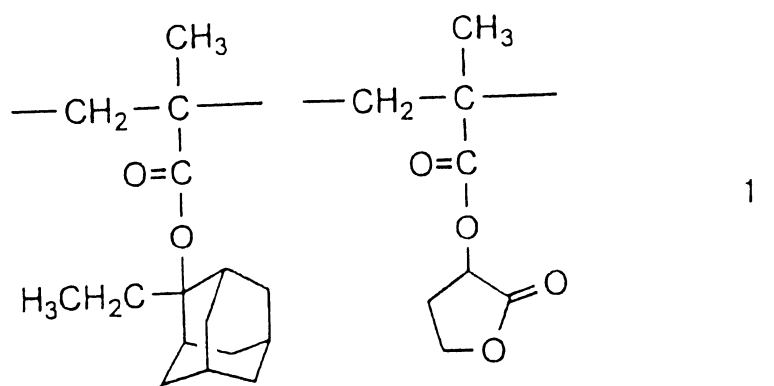
體不易分離，作業效率不佳，反之，廢液增加，對成本不利。

上述酸分解性樹脂之分子量，重量平均(Mw，按GPC法的聚苯乙烯換算值)以3,000~100,000為佳，4,000~70,000更好，而以5,000~50,000範圍最好。愈大，可提高耐熱性等，另方面顯像性等會降低，可按此平衡性調節在較佳範圍。

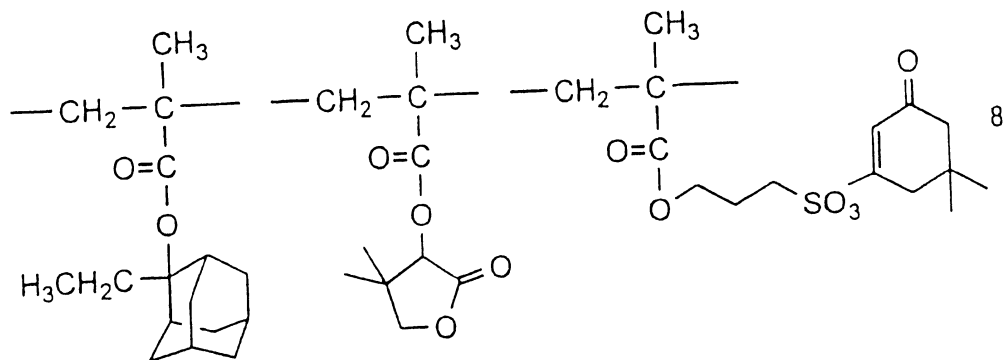
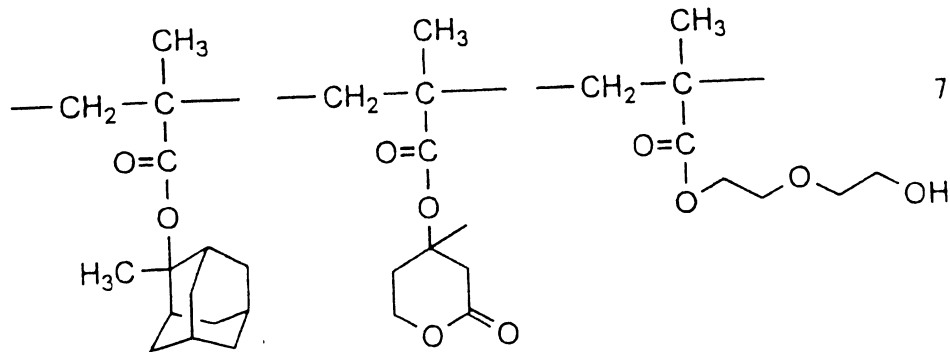
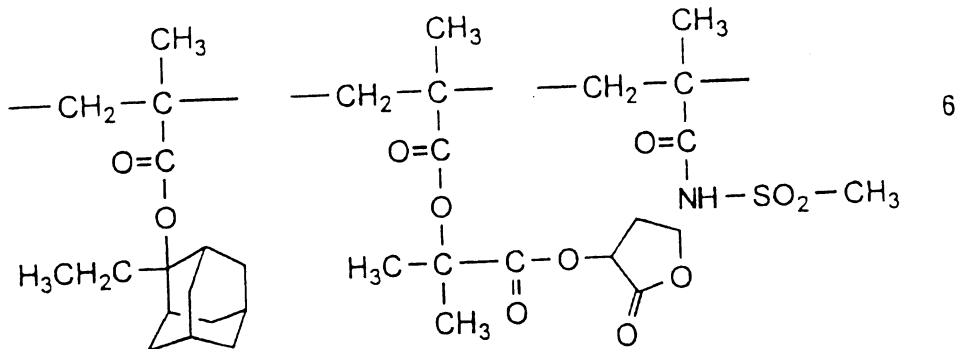
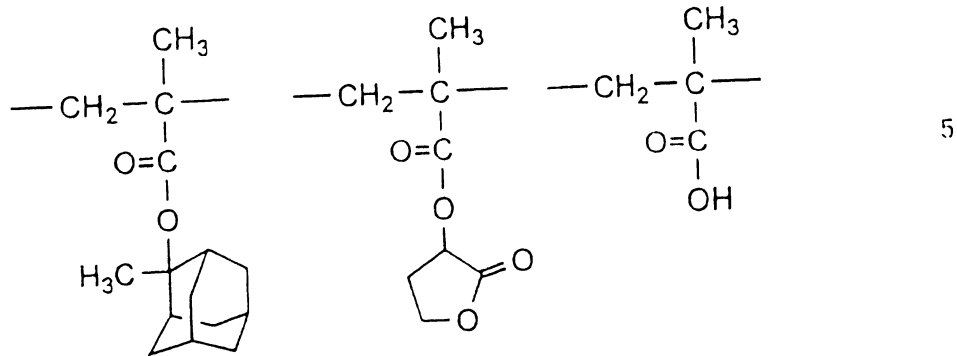
本發明正型阻體組成物中，酸分解性樹脂在阻體組成物全體中之混配量，以佔總固體成份中的40~99.99重量%為佳，而以50~99.97重量%更好。

以下列出(A)成份酸分解性樹脂重複構造單位組合之較佳具體例。

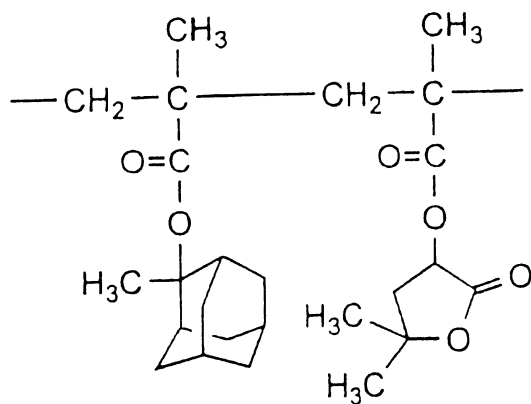
五、發明說明(51)



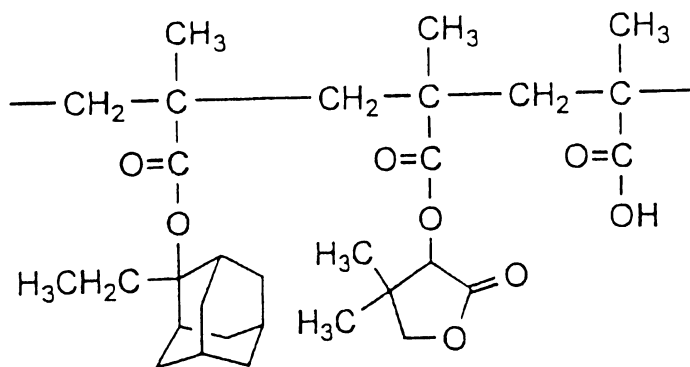
五、發明說明(52)



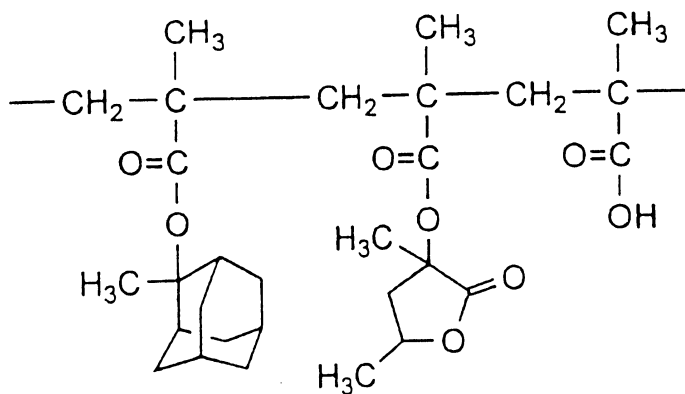
五、發明說明(53)



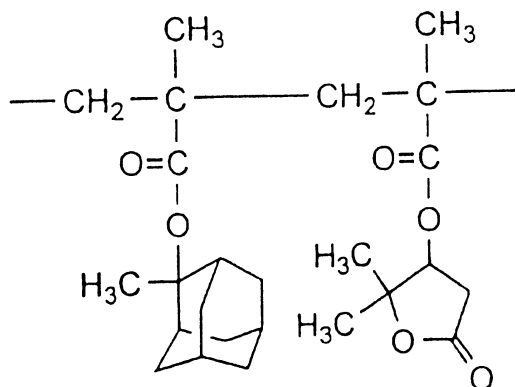
9



10

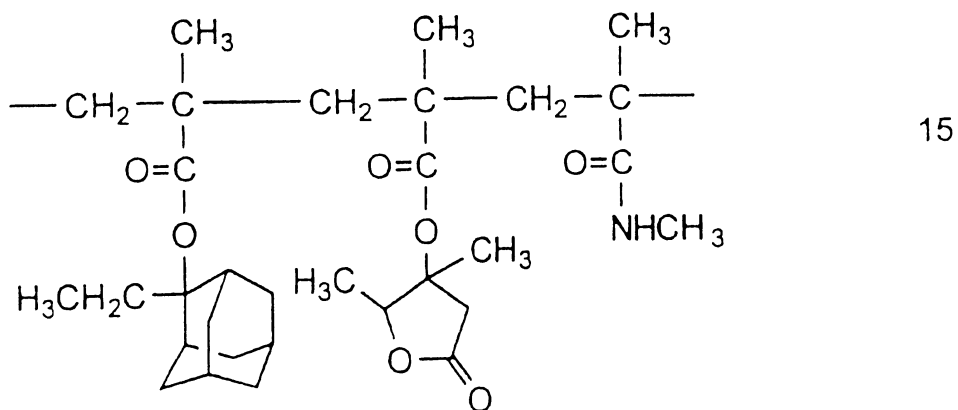
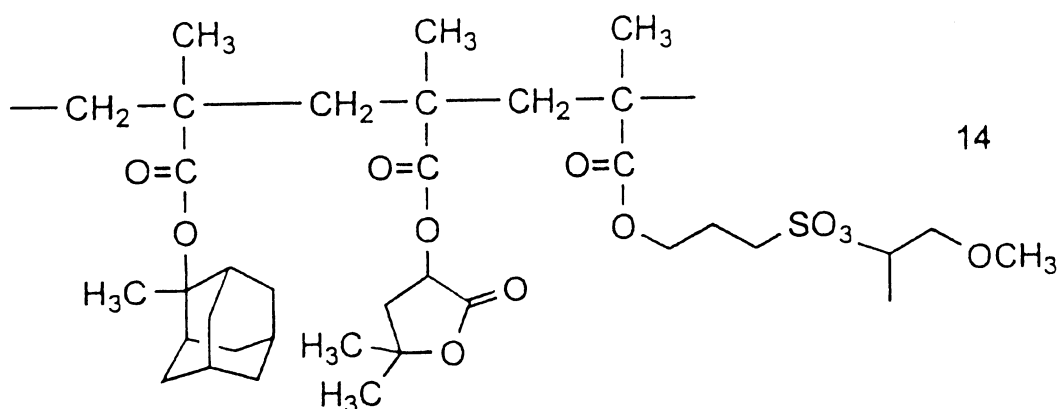
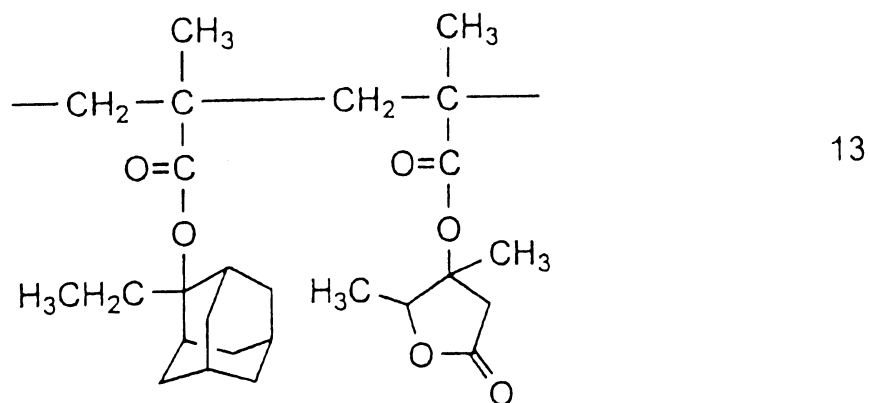


11



12

五、發明說明(54)



五、發明說明(55)

以下詳述本發明所用之其他成份。

[1](C)利用酸作用增加對鹼顯像液溶解速度之樹脂
(亦稱「酸分解性樹脂」)

茲說明本發明酸分解性樹脂之各構成成份如下。

上述通式(I a)中， R_{51} 和 R_{52} 分別代表氫原子、氰基、羥基、 $-COOH$ 、 $-COOR_{55}$ 、 $-CO-N-R_{56}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{56}$ ，可被取代之烷基、烷氧基或環烷基，或上述 $-Y_5$ 基。其中 R_{55} 代表可具有取代基之烷基、環烴基，或上述 $-Y_5$ 基。 R_{56} 代表亦可具有取代基之烷基或環烴基。

上述 $-Y_5$ 基中， $R_{71} \sim R_{80}$ 分別代表氫原子，可具有取代基之烷基， a 、 b 代表1或2。

X_5 代表氧原子、硫原子、 $-NH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、或 $-NH-SO_2NH-$ 。

A_5 代表單鍵或二元連結基。

式(I b)中， Z_7 代表 $-O-$ 或 $-N(R_{53})-$ ，其中 R_{53} 代表氫原子、羥基或 $-OSO_2-R_{54}$ ，而 R_{54} 代表烷基、鹵烷基、環烷基或樟腦殘基；

上述 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 $R_{71} \sim R_{80}$ 中的烷基，以直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基為佳，而以直鏈或支鏈 C_1-C_4 烷基更好，最好是甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基。

上述 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{55} 、 R_{56} 中的環烴基，有環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基、原冰片基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊烯基、原

五、發明說明 (56)

冰片烷環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基等。

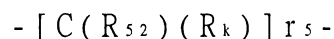
上述 R_{51} 、 R_{52} 中的烷氧基，有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。

上述 R_{54} 中的鹵烷基，有三氟甲基、九氟丁基、十五氟辛基、三氯甲基等。上述 R_{54} 中的環烷基，有環戊基、環己基、環辛基等。

上述烷基、環烴基、烷氧基之另外取代基，有羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。醯基有甲醯基、乙醯基等，醯氧基則有乙醯氧基。

上述通式 (I a) 和 (I b) 中 A_5 之二元連結基，有選自伸烷基，被取代伸烷基、醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基、脲基之單獨或二種以上之組合。

上述 A_5 中的伸烷基，被取代伸烷基，有下式所示基：

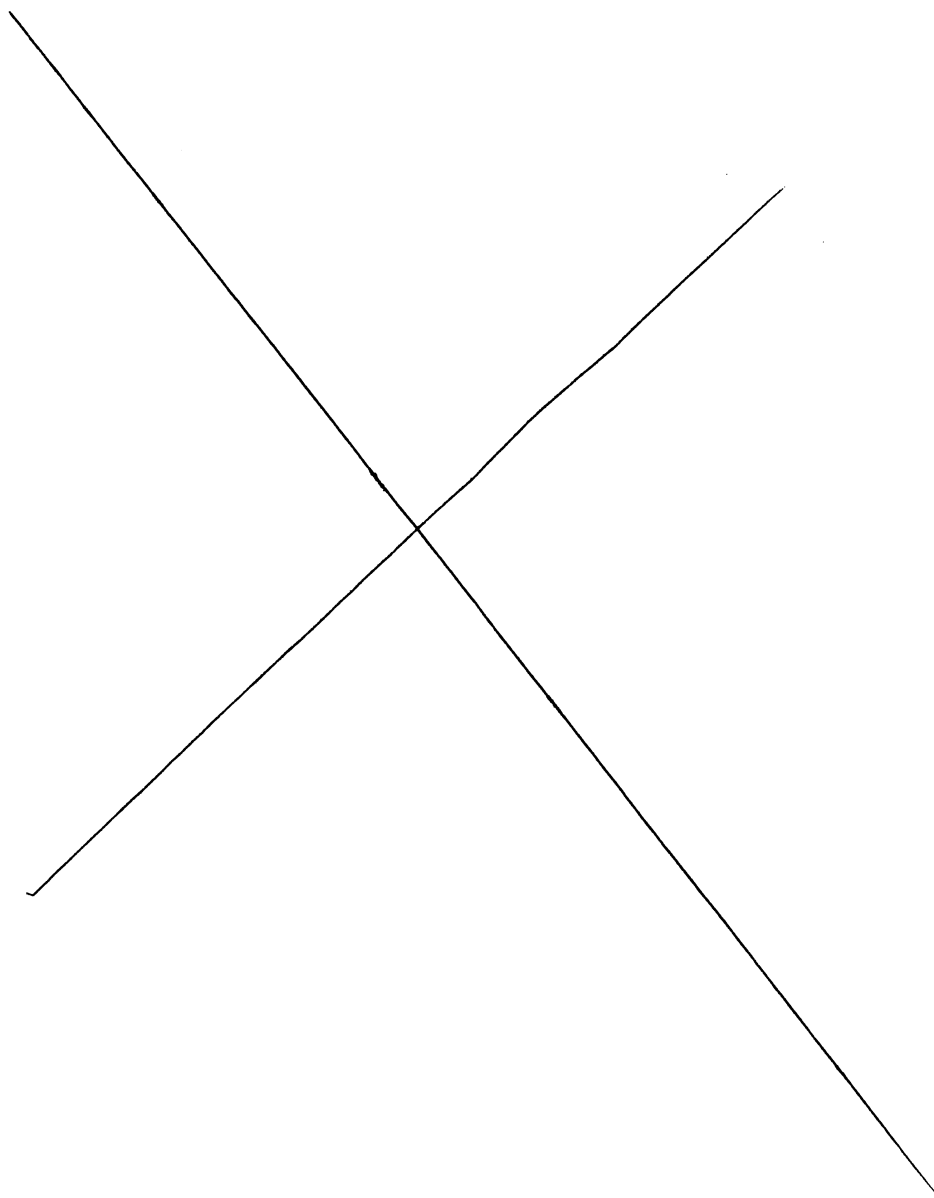


式中 R_{52} 、 R_k 代表氫原子、烷基、被取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基，二者可相同或不同。烷基以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基為佳，更好是選自甲基、乙基、丙基、異丙基。被取代烷基之取代基，有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。鹵素原子有氯原子、溴

五、發明說明 (57)

原子、氟原子、碘原子等。 r_s 代表 1~10 之整數。

上述通式 (I a) 所示重複構造單位之具體例，有下列之 [I - 1] ~ [I - 65]，惟本發明不限於此等具體例。



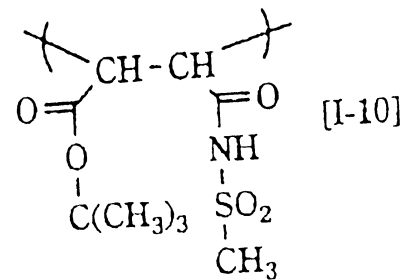
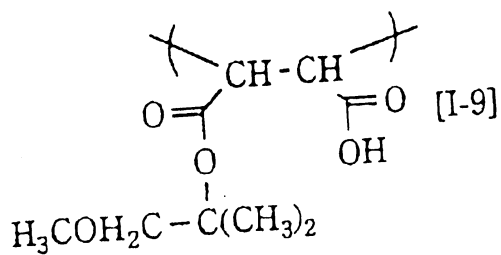
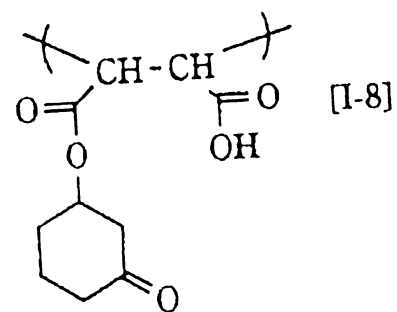
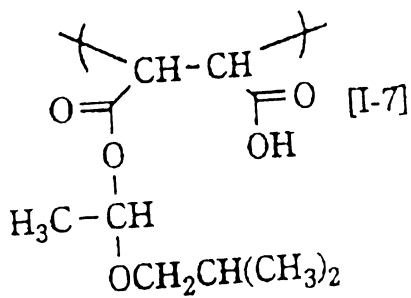
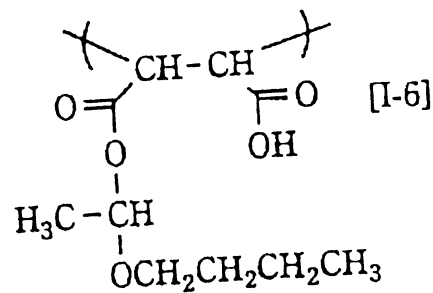
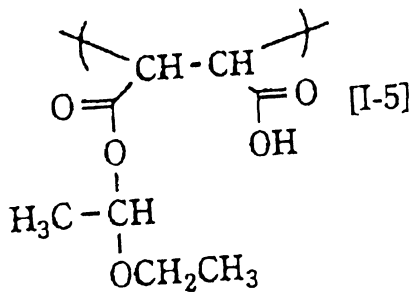
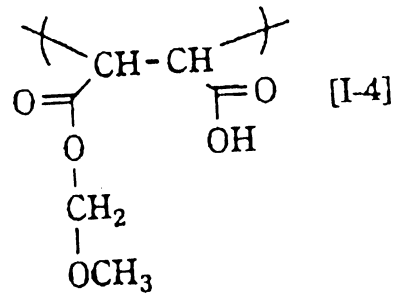
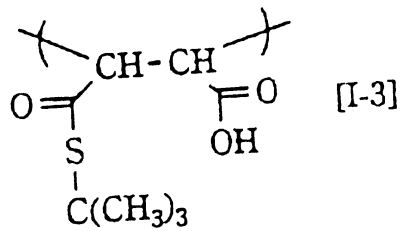
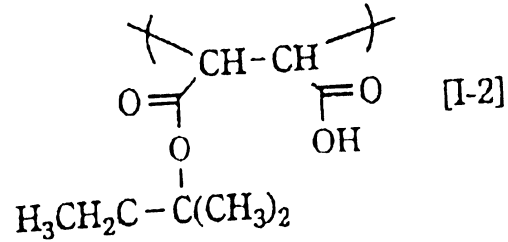
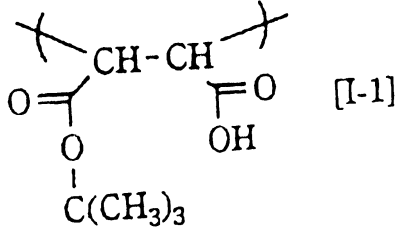
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)



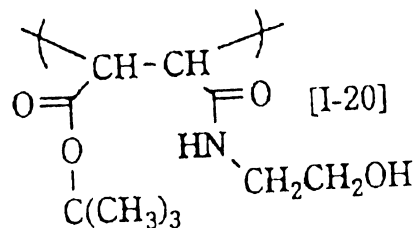
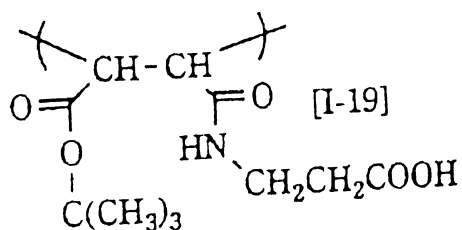
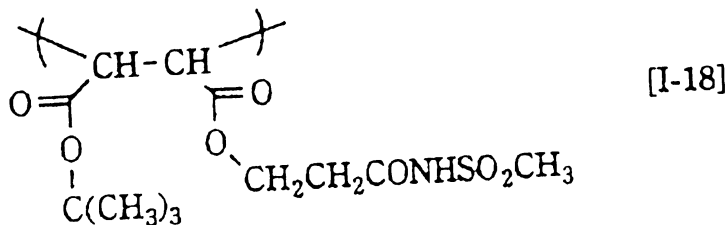
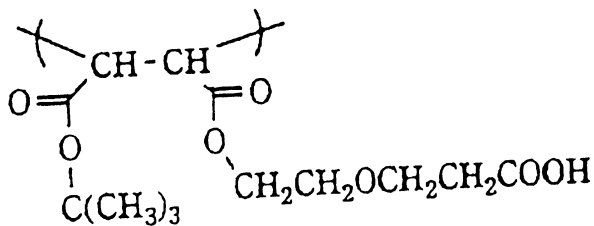
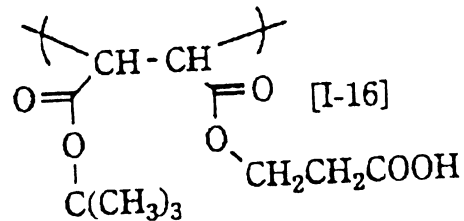
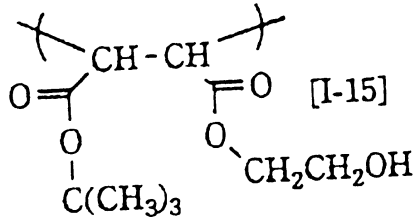
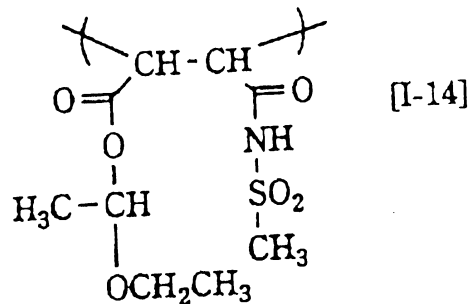
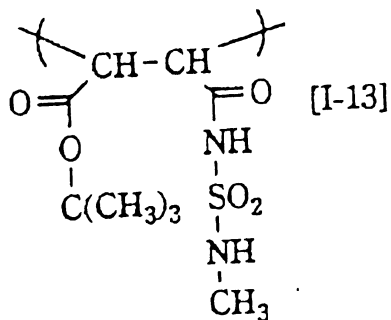
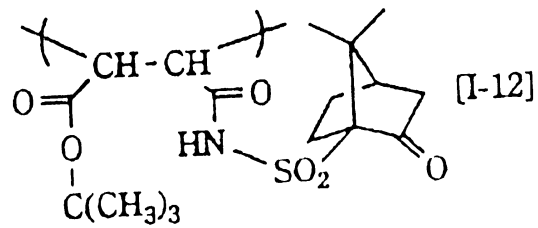
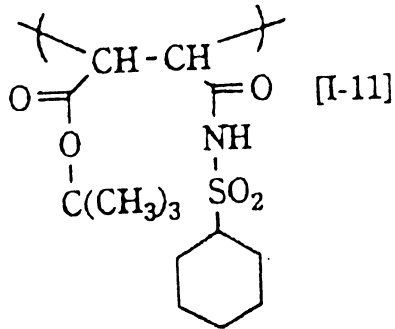
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

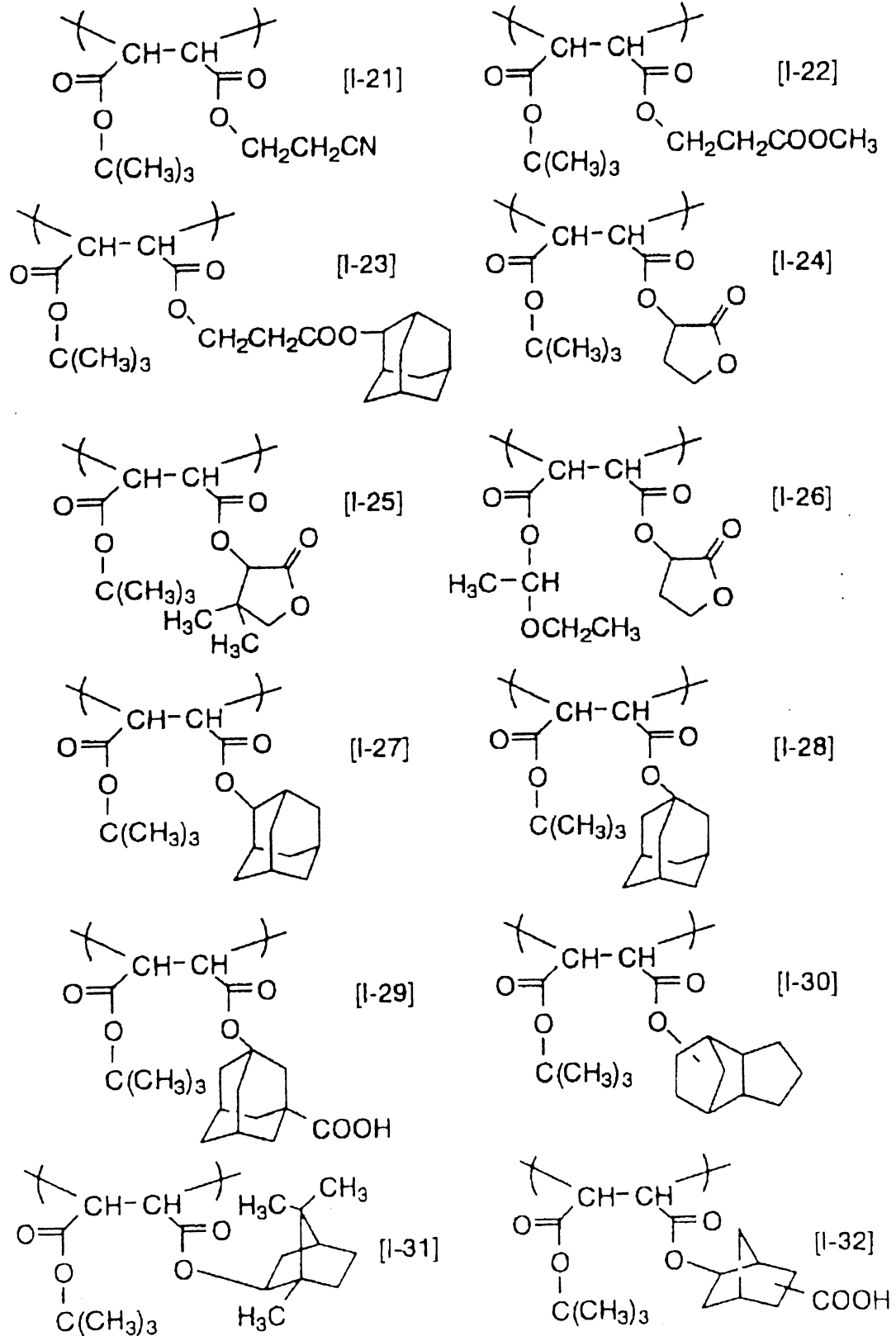
訂

線

五、發明說明(59)



五、發明說明 (60)



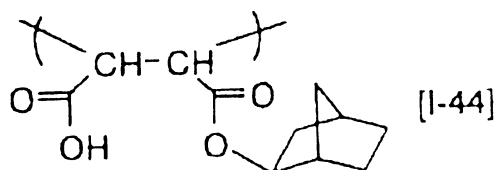
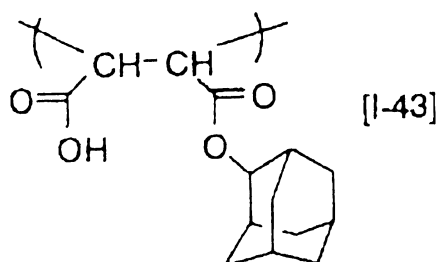
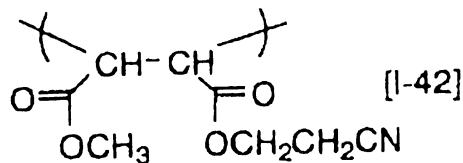
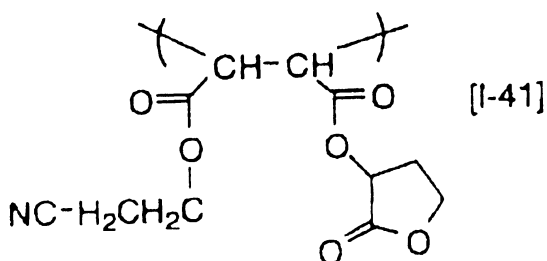
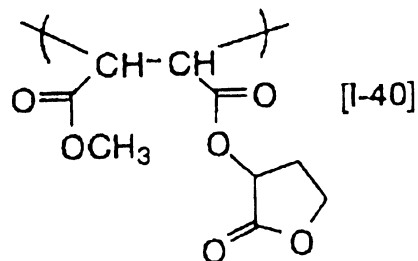
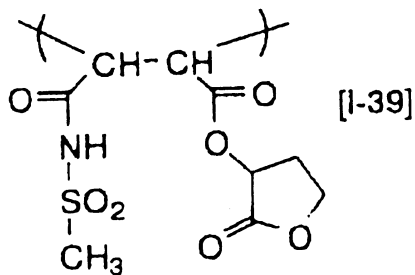
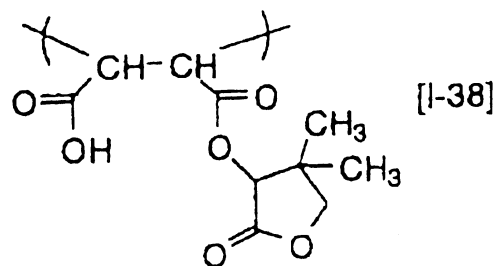
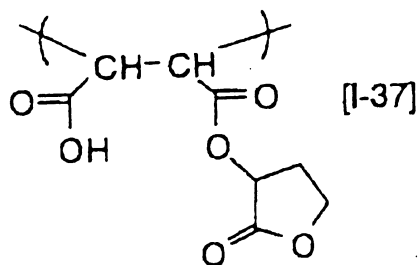
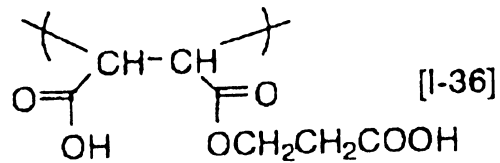
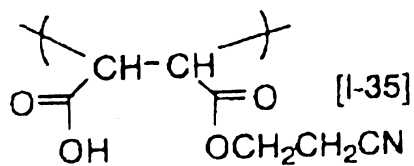
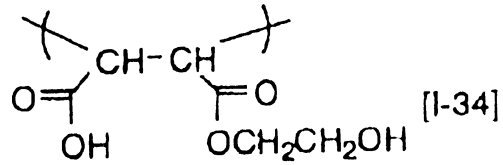
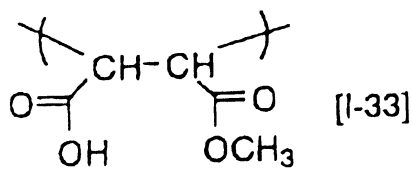
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

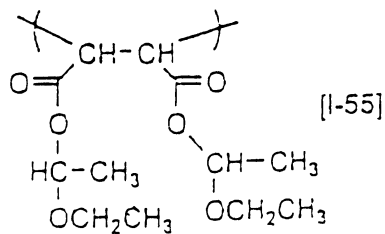
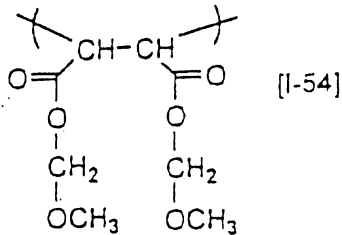
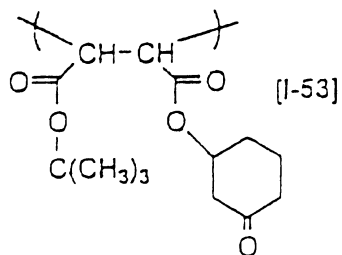
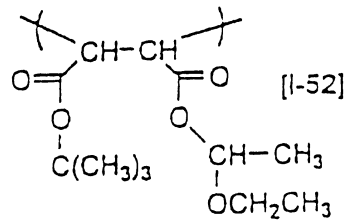
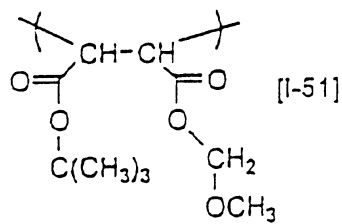
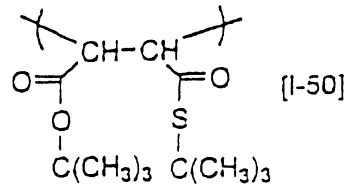
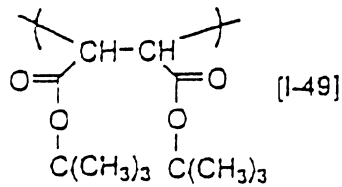
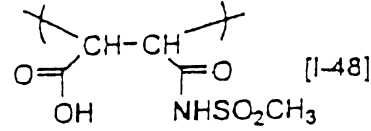
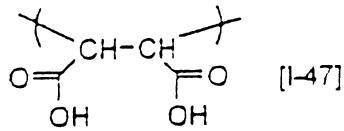
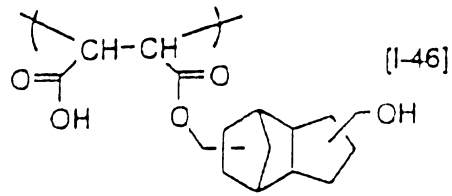
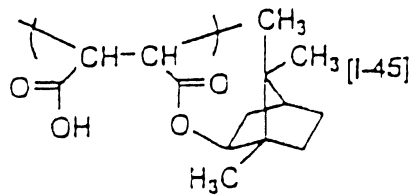
訂

線

五、發明說明 ()



五、發明說明 (62)



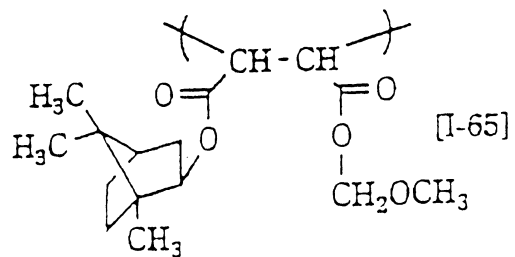
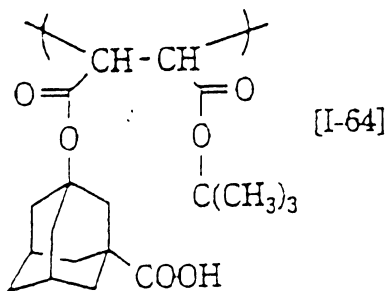
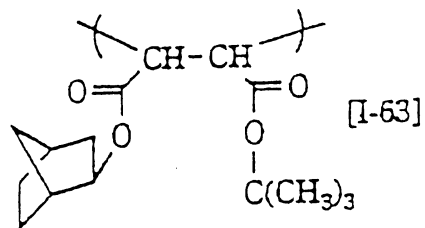
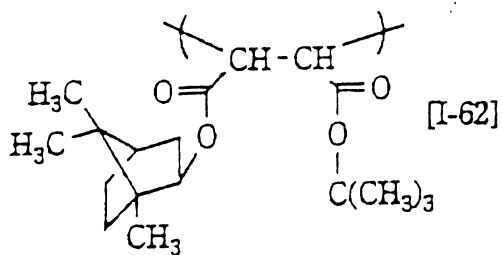
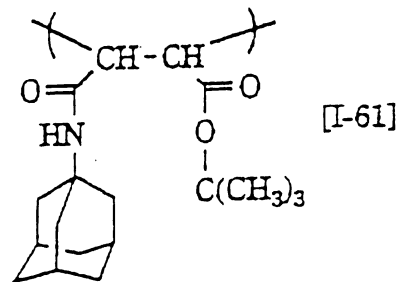
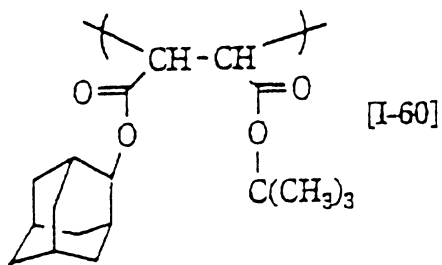
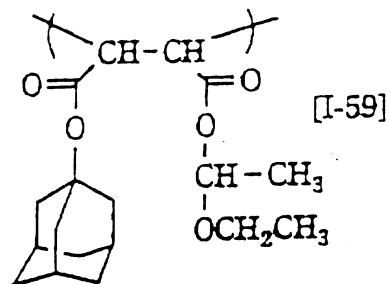
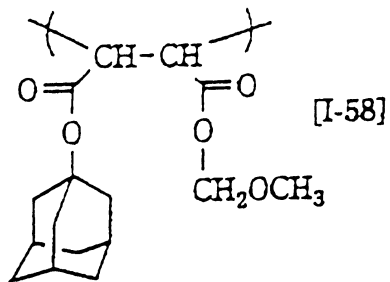
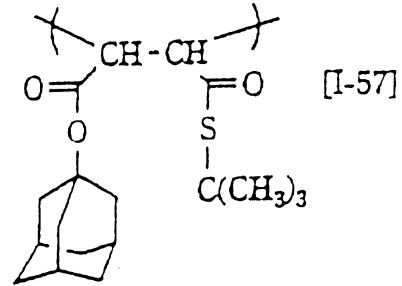
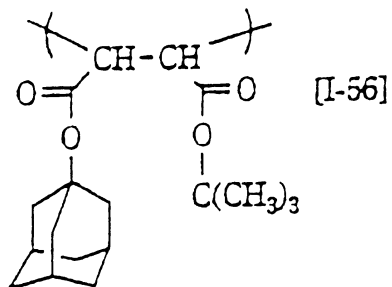
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

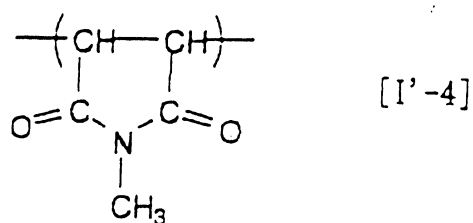
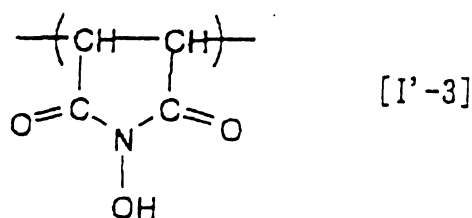
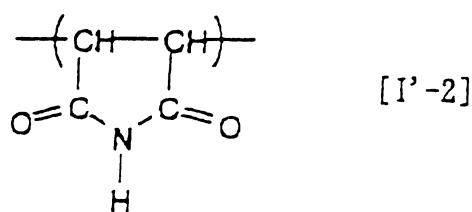
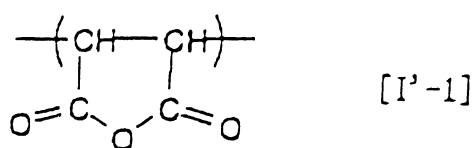
五、發明說明 (b)



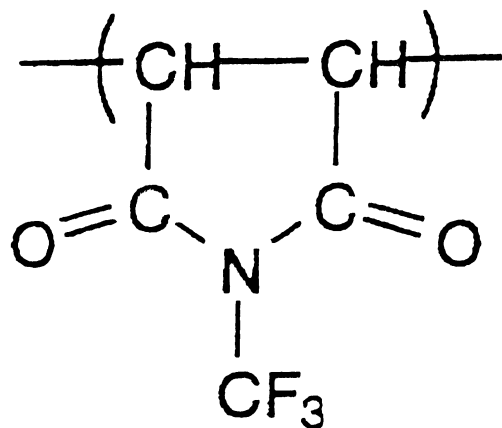
五、發明說明 (64)

上述通式 (I b) 所示重複構造單位具體例，有下列之

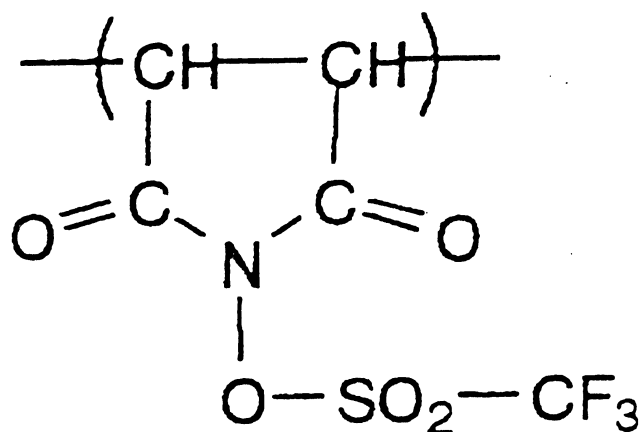
[I'-1] ~ [I'-7]，惟本發明不限於此等具體例。



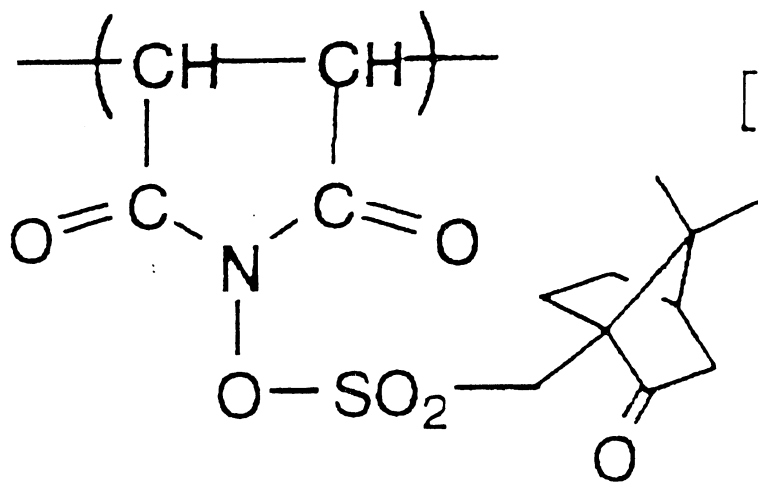
[I' -5]



[I' -6]



[I' -7]



五、發明說明 (bb)

上述通式(II)中， R_{61} 、 R_{62} 分別代表氫原子、氰基、鹵素原子，或具有取代基之烷基。 Z_5 代表含有二碳原子鍵，形成可具有取代基之脂環型構造之原子團。

上述 R_{61} 、 R_{62} 中的鹵素原子，有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

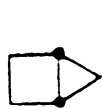
上述 R_{61} 、 R_{62} 中的烷基，以直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基為佳，而以直鏈或支鏈 C_1-C_6 烷基更好。最好是甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基。

上述 R_{61} 、 R_{62} 的烷基中之另外取代基，有烴基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C_1-C_4 者。醯基有甲醯基、乙醯基等，醯氧基有乙醯氧基。

上述 Z_5 形成脂環型構造之原子團，係由可具有取代基的脂環型烴重複構造單位成形樹脂之原子團，其中以形成橋接式脂環型構造之原子團為佳，可形成橋接式脂環型烴重複構造單位。

所形成脂環型烴之骨架，有下列構造所示。

五、發明說明 (67)



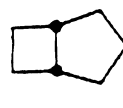
(1)



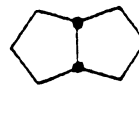
(2)



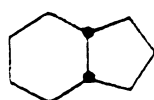
(3)



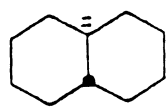
(4)



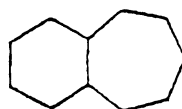
(5)



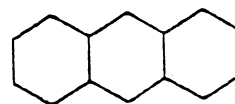
(6)



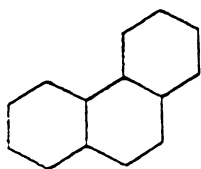
(7)



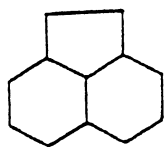
(8)



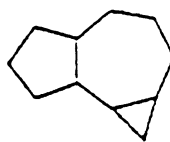
(9)



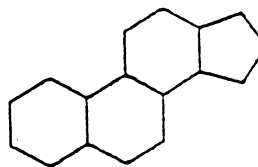
(10)



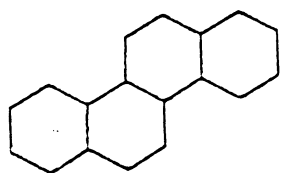
(11)



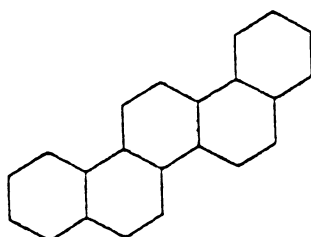
(12)



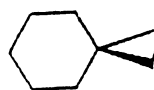
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



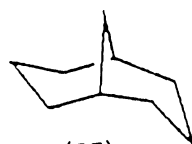
(22)



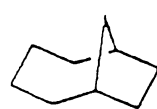
(23)



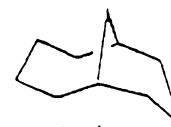
(24)



(25)



(26)



(27)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

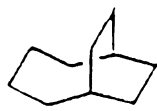
訂

線

五、發明說明(68)



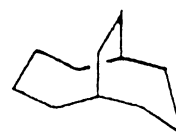
(28)



(29)



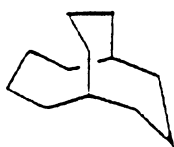
(30)



(31)



(32)



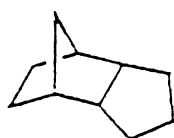
(33)



(34)



(35)



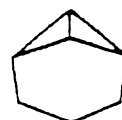
(36)



(37)



(38)



(39)



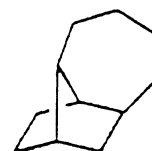
(40)



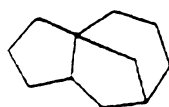
(41)



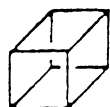
(42)



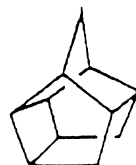
(43)



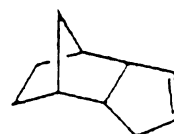
(44)



(45)



(46)



(47)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（70）

基等烷氧基甲基，3-氧代烷基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、三烷基矽酯基、3-氧化環己酯基、2-甲基-2-金剛烷基、甲羥戊酸內酯殘基、2-(γ -丁內酯基氧代羧基)-2-丙基等。X₆意義同上述 X₅。

上述 R₆₃~R₆₆ 中的鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

上述 R₆₃~R₆₆ 中的鹵素原子，以直鏈或支鏈 C₁-C₁₀ 烷基為佳，而以直鏈或支鏈 C₁-C₆ 烷基更好。最好是甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基、特丁基。

上述 R₆₃~R₆₆ 中的環烴基有例如環烷基、橋接式烴、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基、原冰片基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊烯基、原冰片烷環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基等。

上述 R₆₃~R₆₆ 當中至少其一結合形式之環，有環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯等 C₅~C₁₂ 之環。

上述 R₆₇ 中的烷氧基，有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C₁-C₄ 者。

上述烷基、環烴基、烷氧基中之另外取代基，有烴基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 C₁-C₄ 者。醯基有甲醯基、乙醯基等，醯氧基有乙醯氧基。

五、發明說明(71)

上述 A_5 之二元連結基和上述通式(I a)中的 A_5 之二元連結基相同，有選自單鍵、伸烷基，被取代伸烷基、醚基、硫醚基、碳醯基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、氨基甲酸乙酯基、脲基之單獨或二種以上之組合。

上述 A_5 中的伸烷、被取代伸烷基，和上述通式(I a)中 A_5 之二元連結基者相同。

本發明所用酸分解性樹脂中，利用酸的作用而分解之基，包含通式(I a)所示重複構造單位，通式(I b)所示重複構造單位，通式(II)所示重複構造單位，以及後述共聚成份重複構造單位之中至少一種重複構造單位。

上述通式(II-A)或通式(II-B)中 $R_{63} \sim R_{66}$ 之各種取代基，成為上述通式(II)中形成脂環型構造之原子團，甚至形成橋接式脂環型構造之原子團 Z 的取代基。

上述通式(II-A)或通式(II-B)所示重複構造單位之具體例，有如下之[II-1]~[II-166]，惟本發明不限於此。

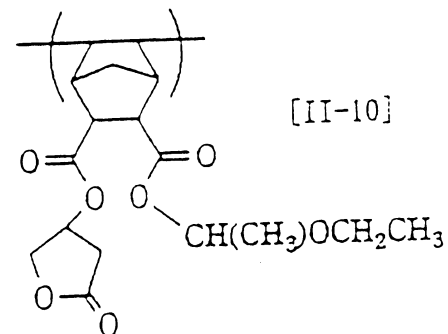
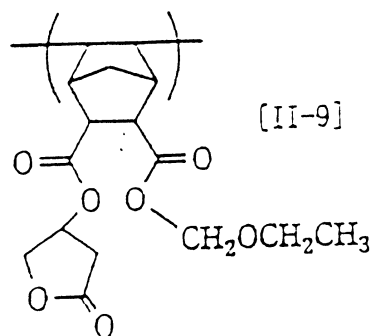
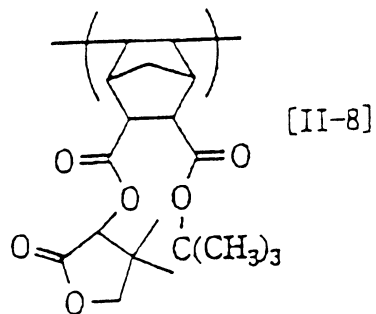
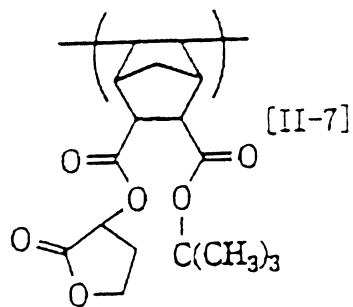
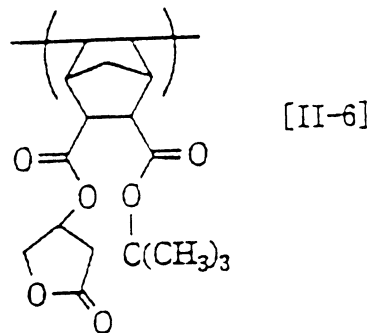
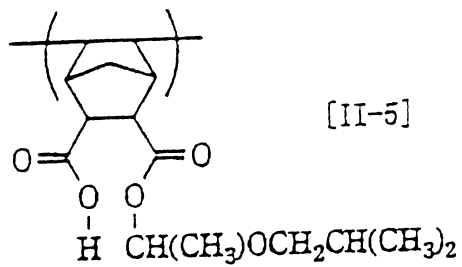
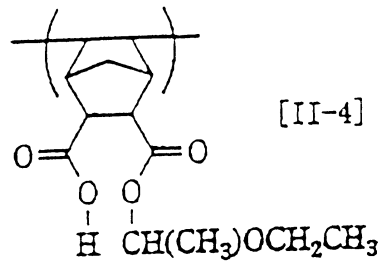
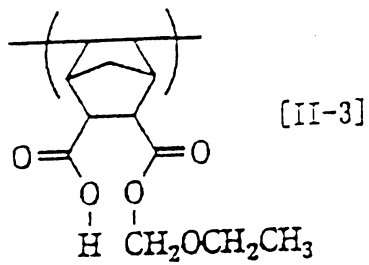
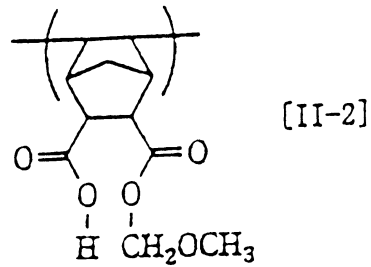
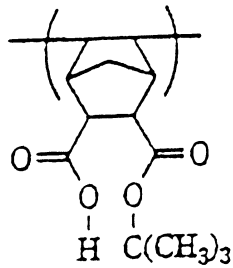
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

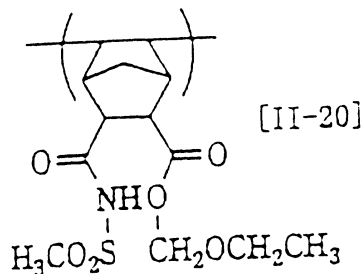
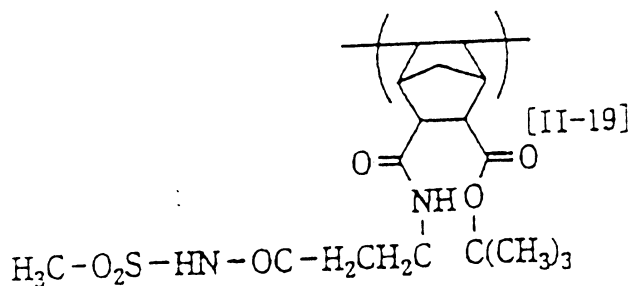
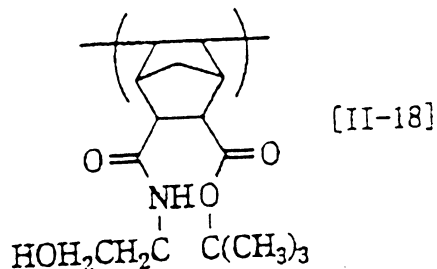
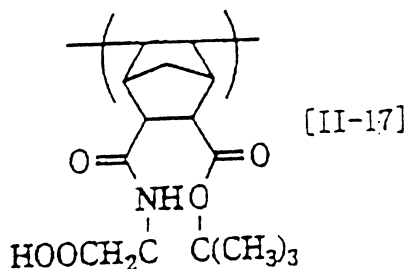
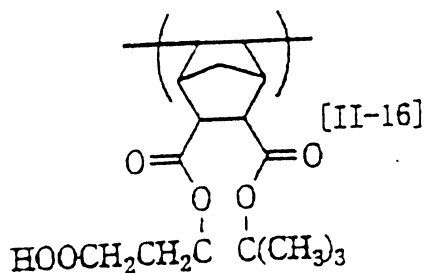
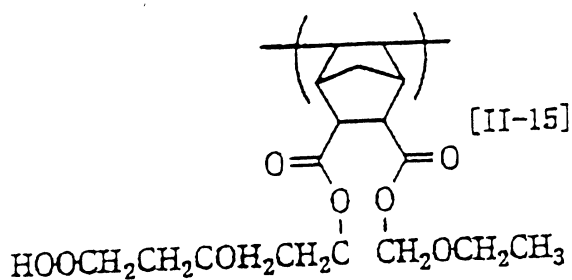
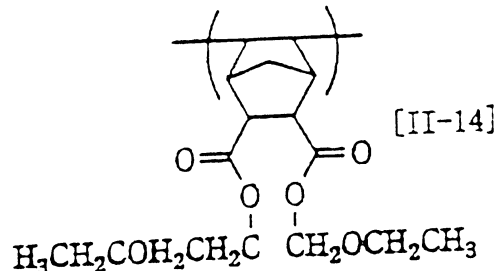
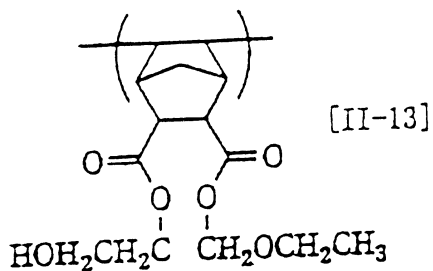
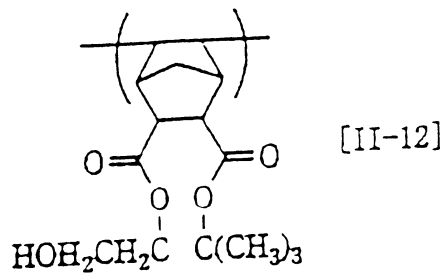
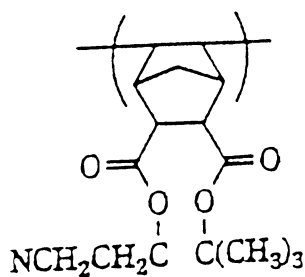
訂

線

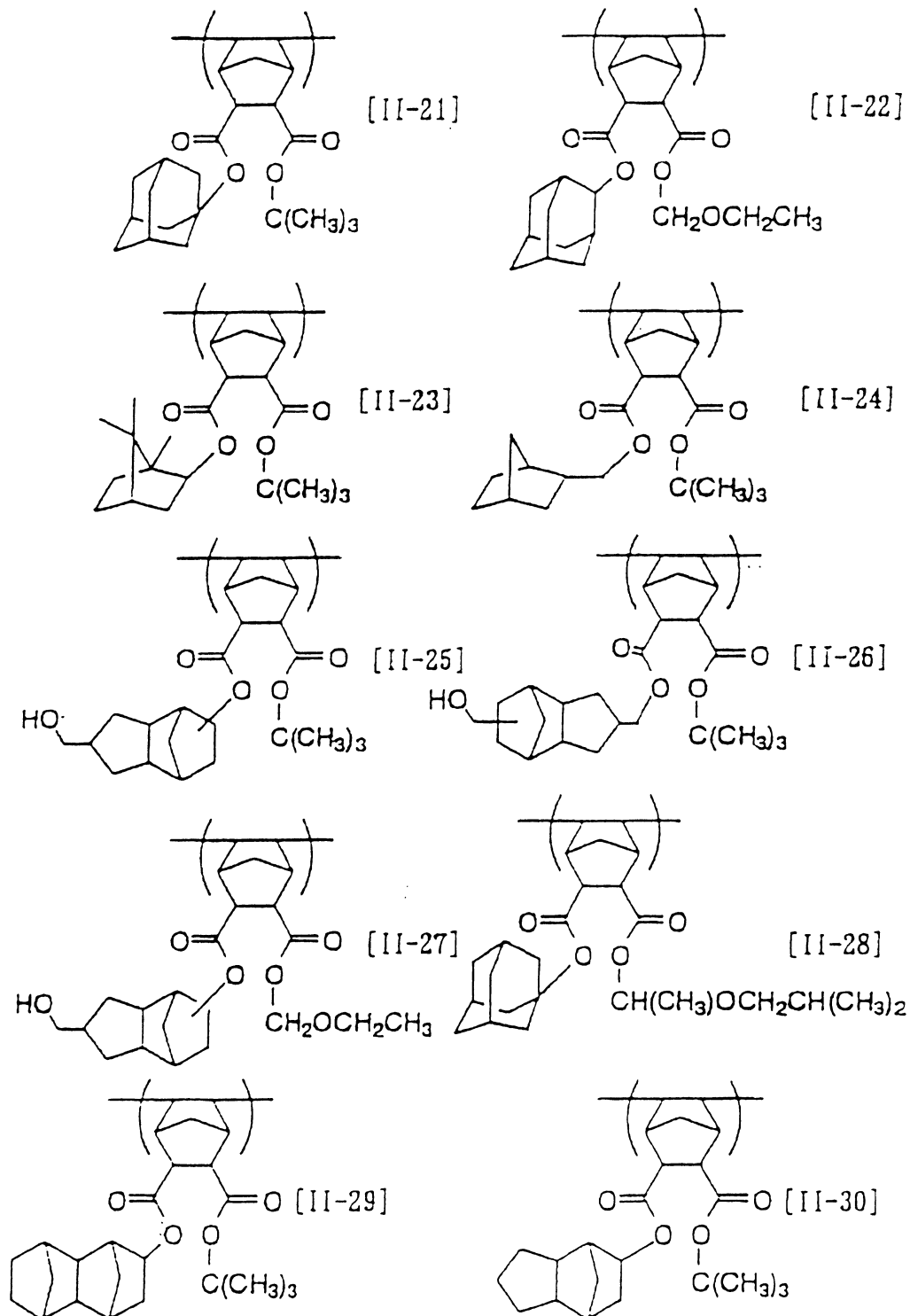
五、發明說明 (7)



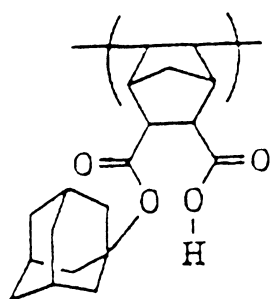
五、發明說明 (73)



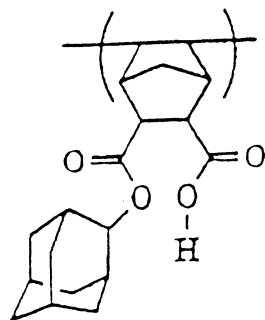
五、發明說明(74)



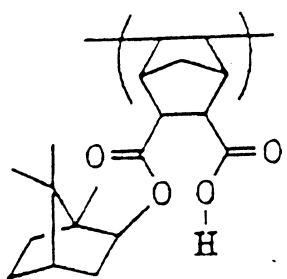
五、發明說明(75)



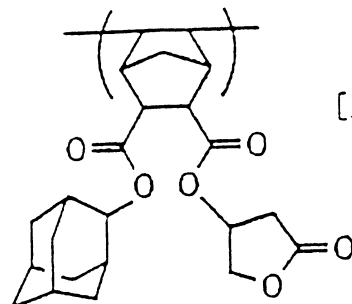
[II-31]



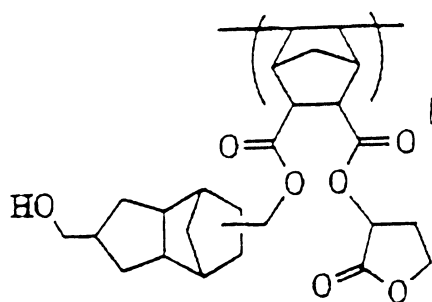
[II-32]



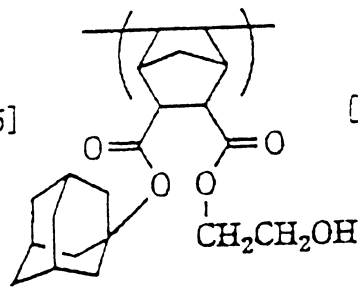
[II-33]



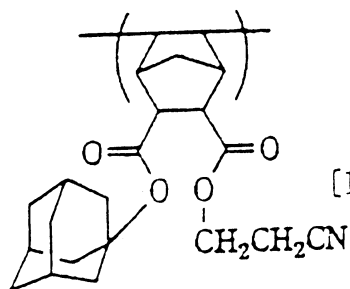
[II-34]



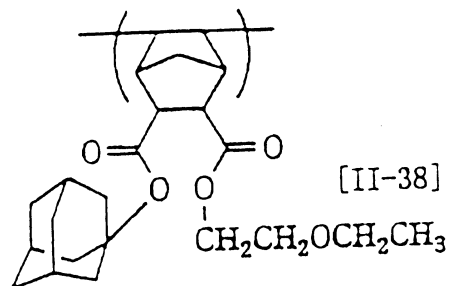
[II-35]



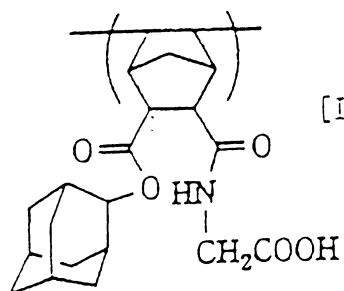
[II-36]



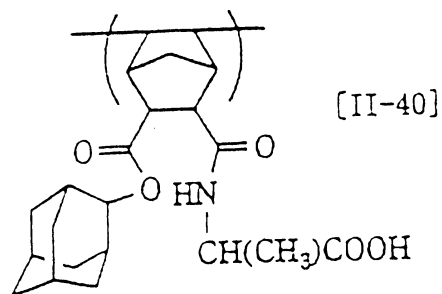
[II-37]



[II-38]

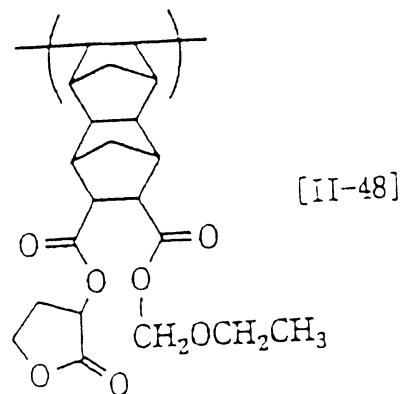
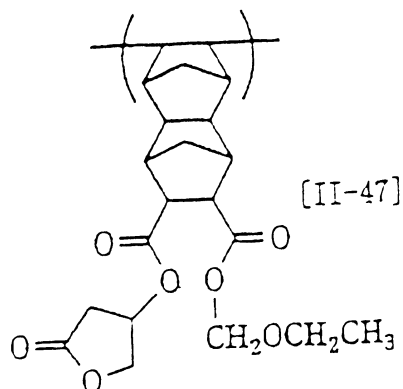
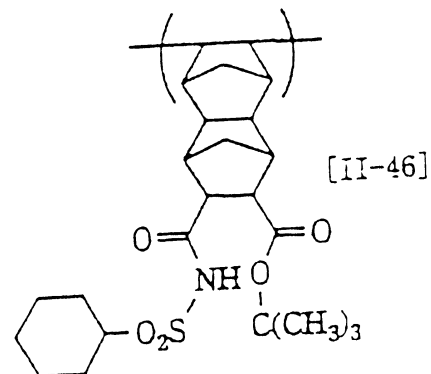
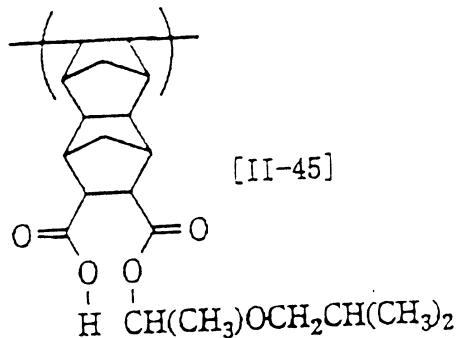
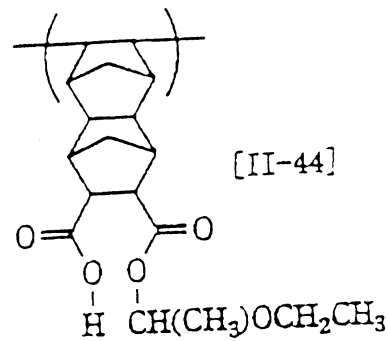
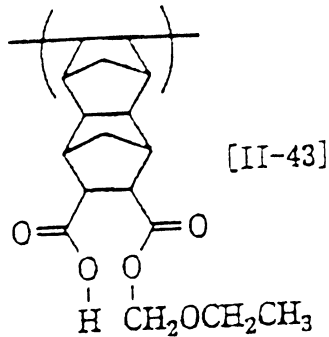
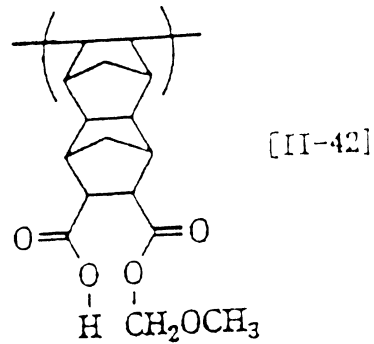
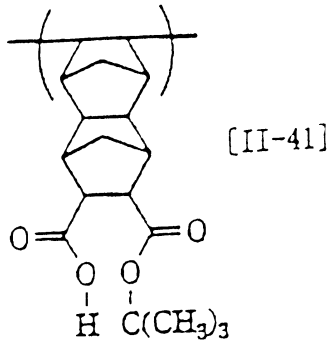


[II-39]



[II-40]

五、發明說明 (76)



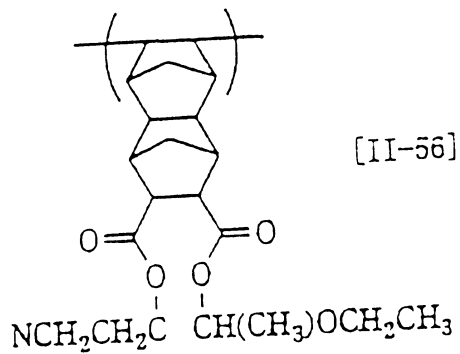
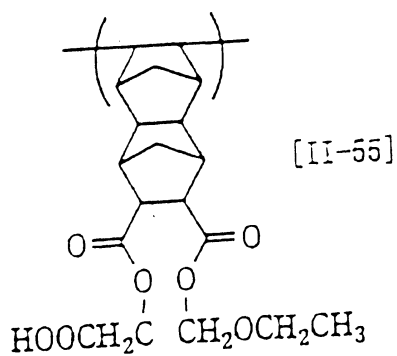
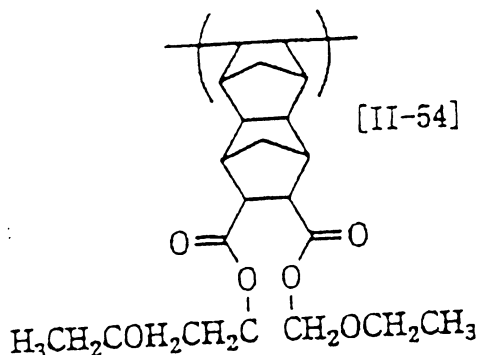
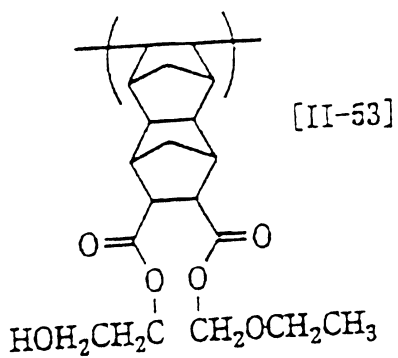
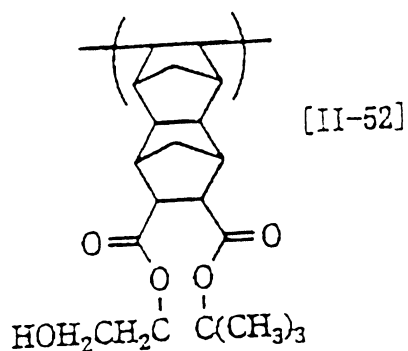
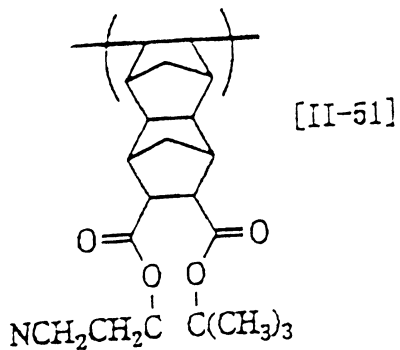
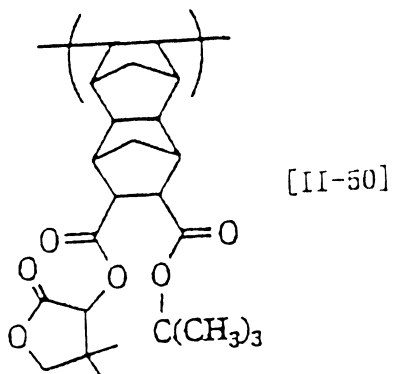
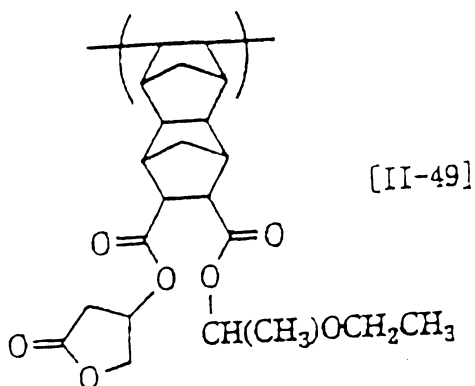
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(77)



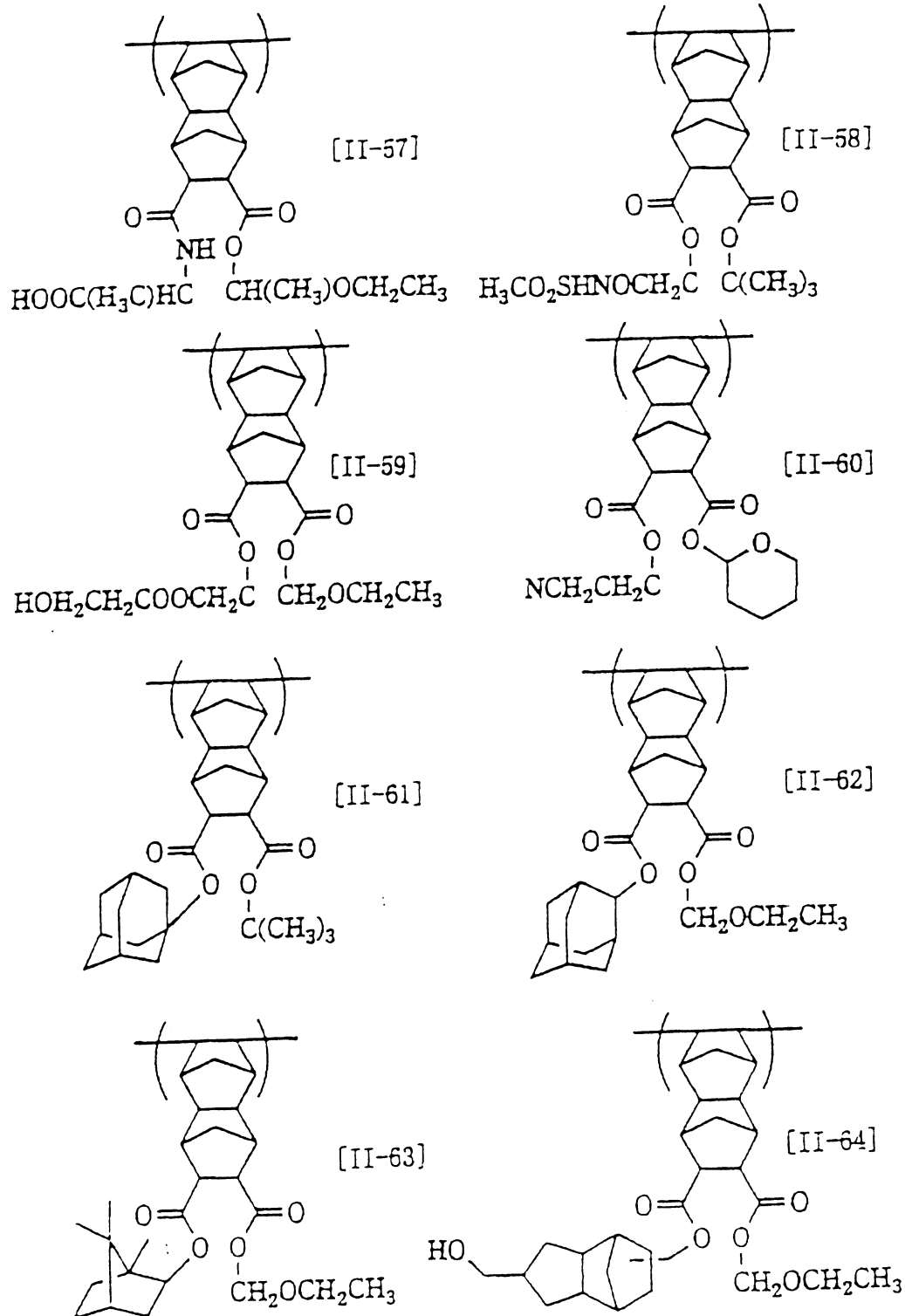
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

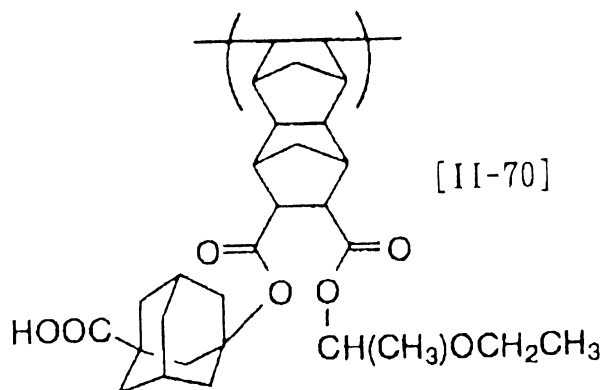
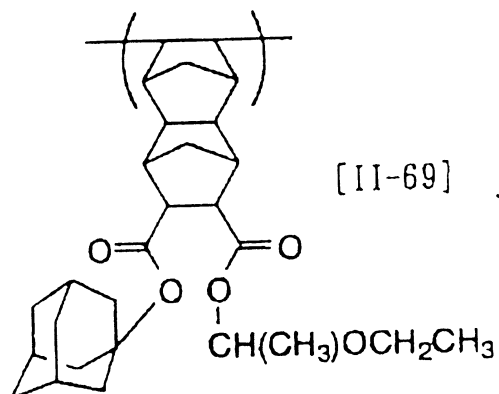
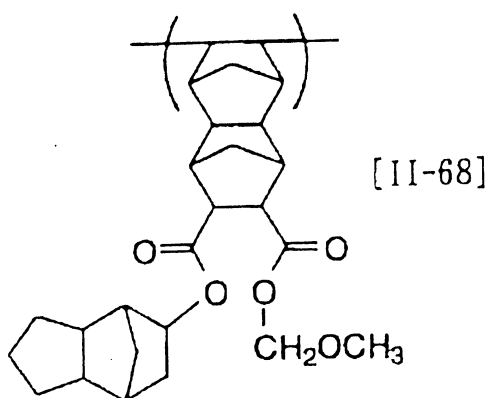
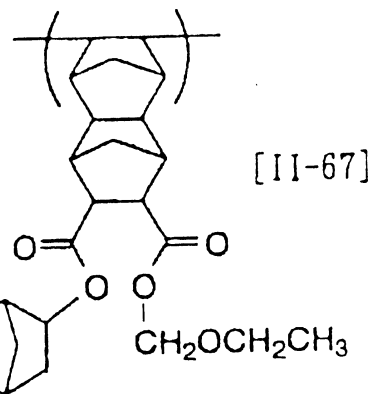
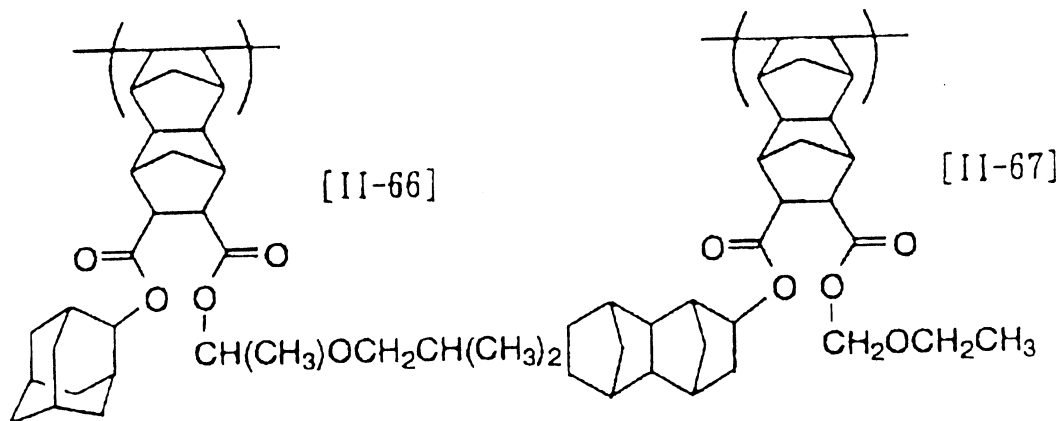
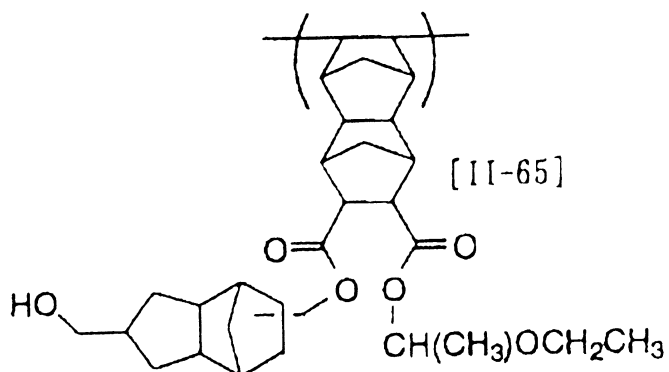
訂

線

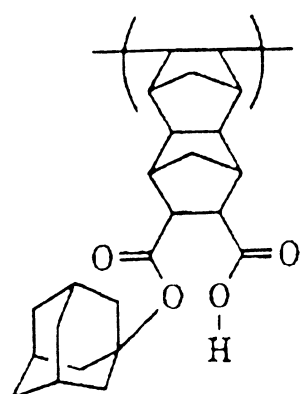
五、發明說明(78)



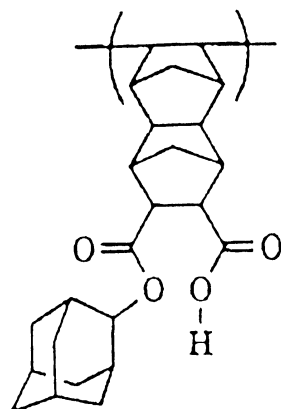
五、發明說明(79)



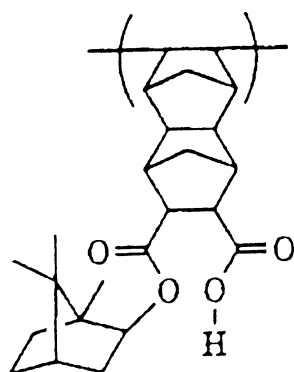
五、發明說明 (80)



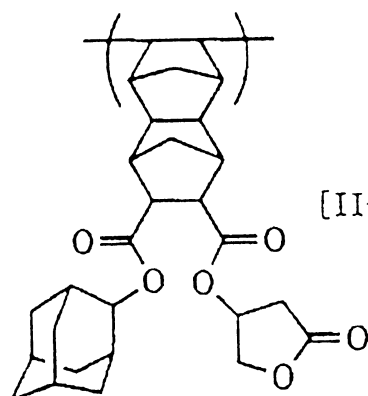
[II-71]



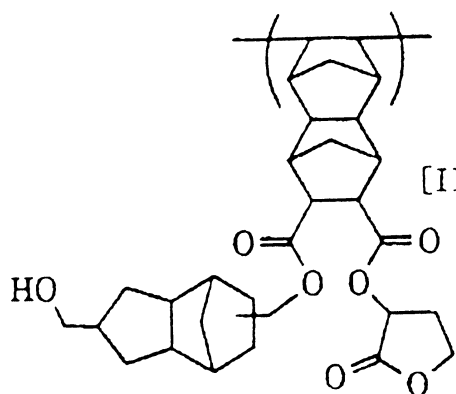
[II-72]



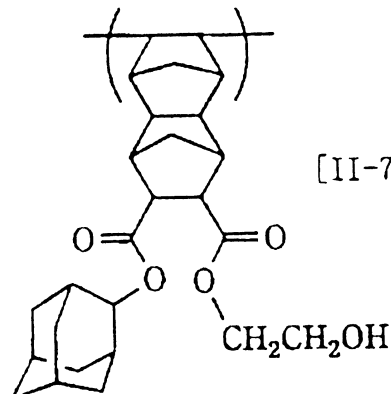
[II-73]



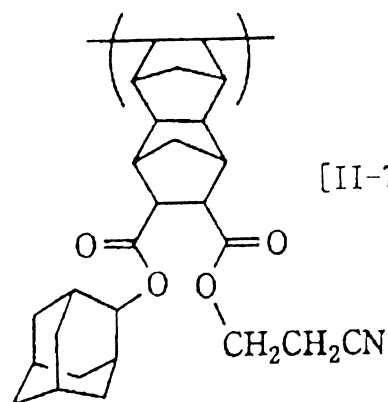
[II-74]



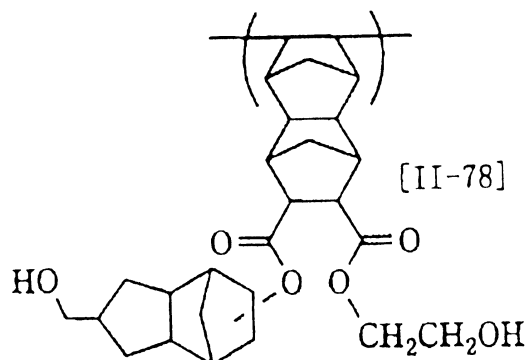
[II-75]



[II-76]

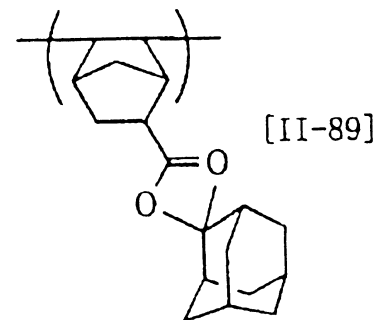
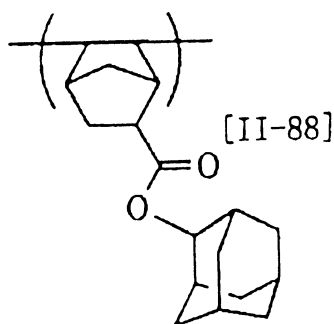
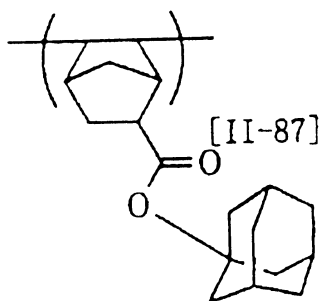
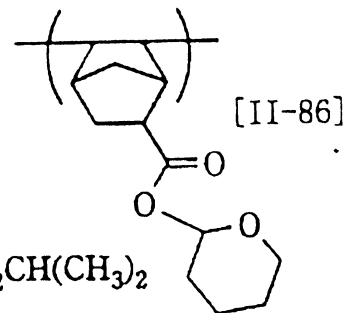
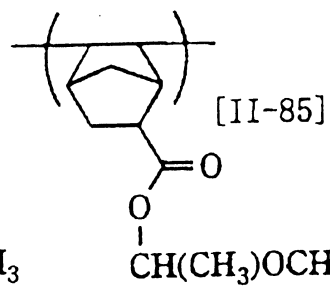
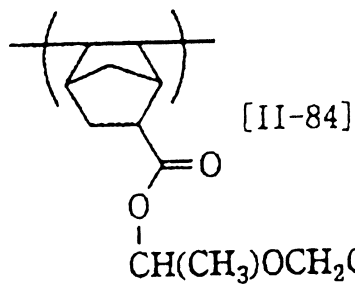
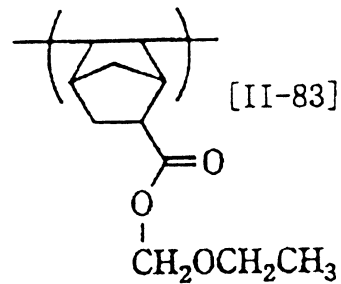
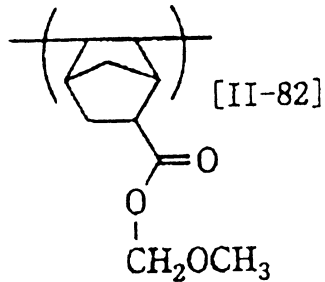
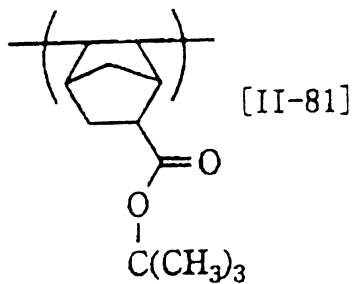
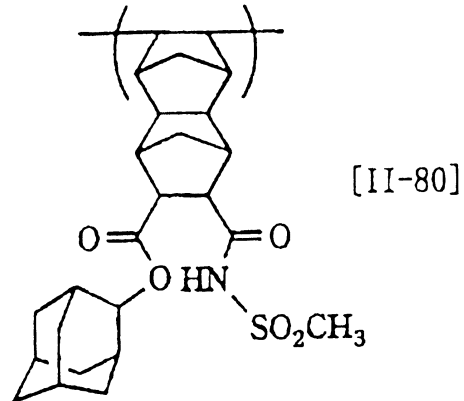
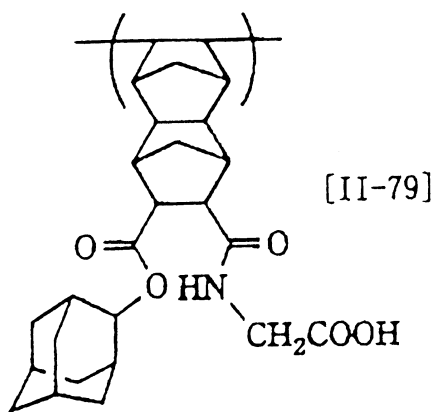


[II-77]

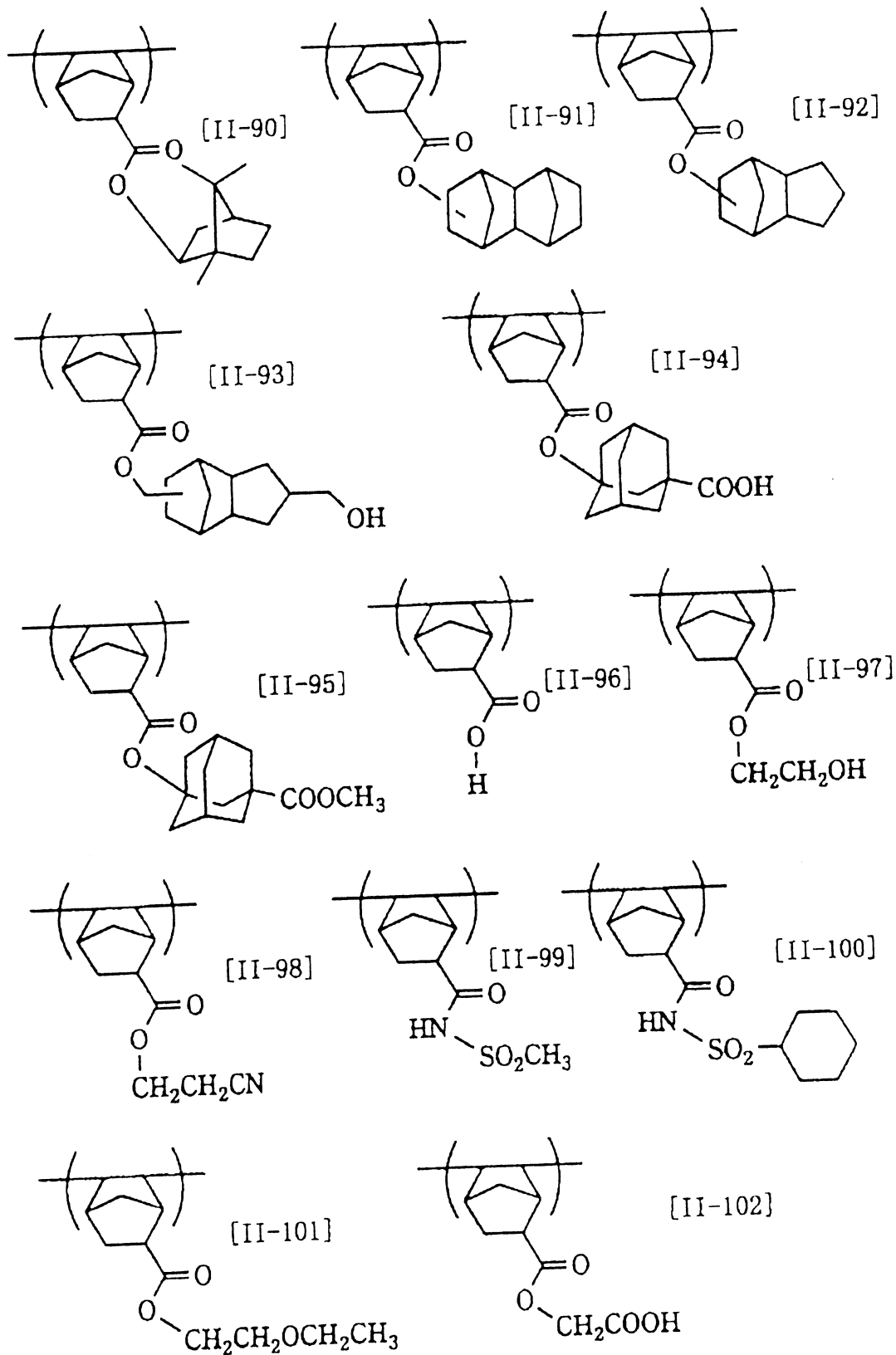


[II-78]

五、發明說明(81)



五、發明說明 (82)



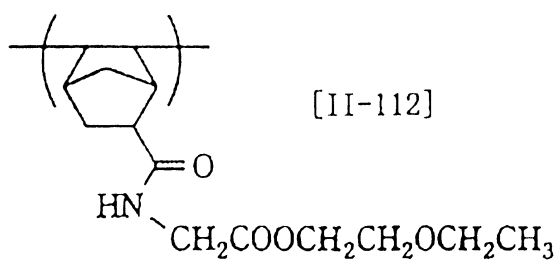
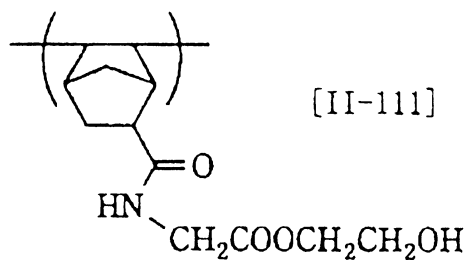
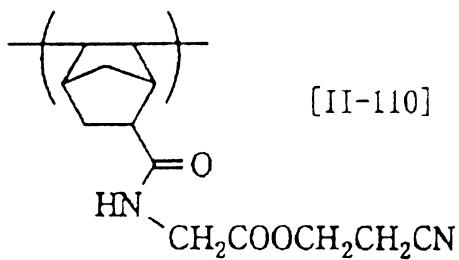
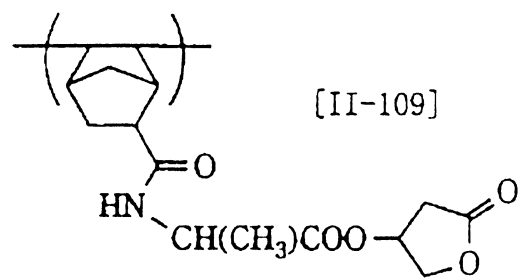
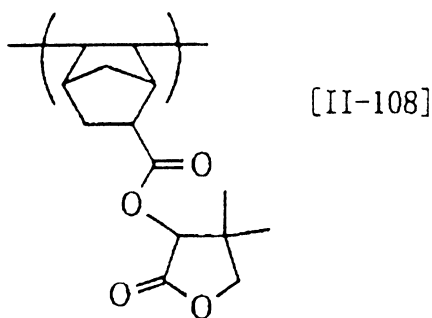
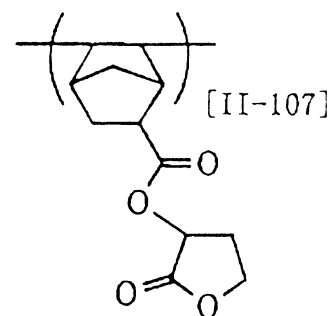
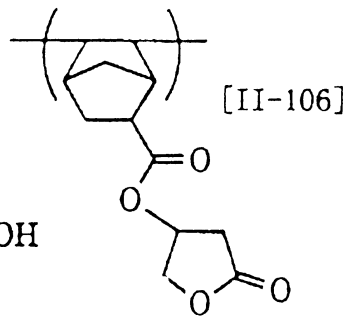
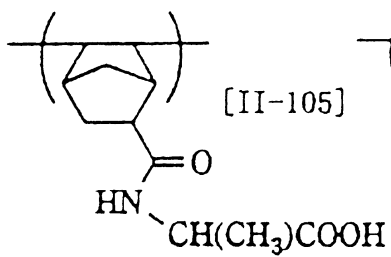
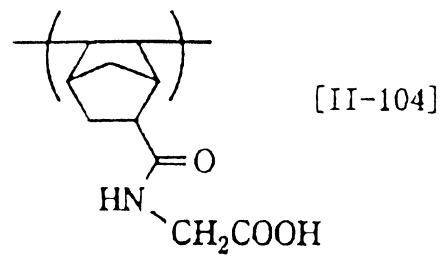
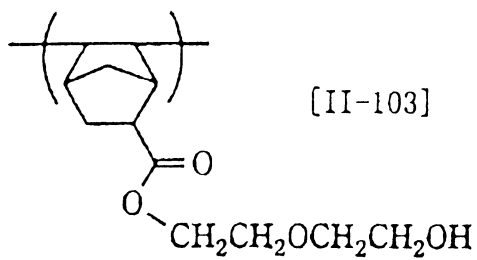
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (83)



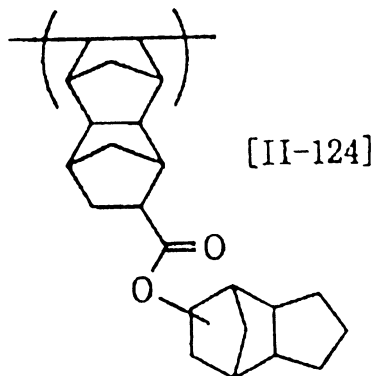
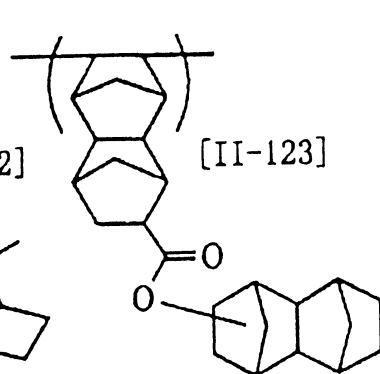
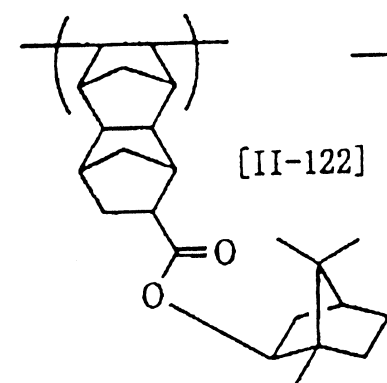
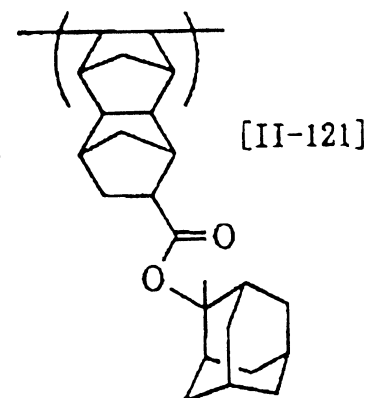
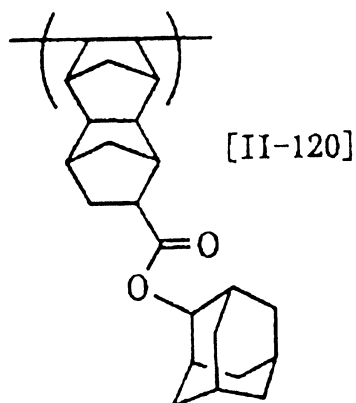
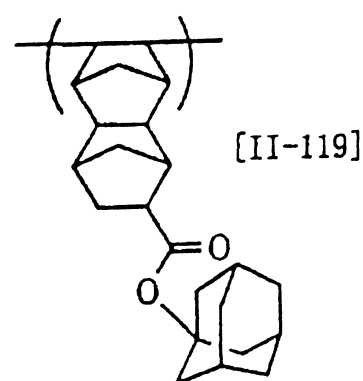
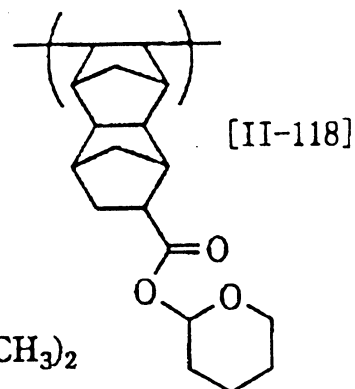
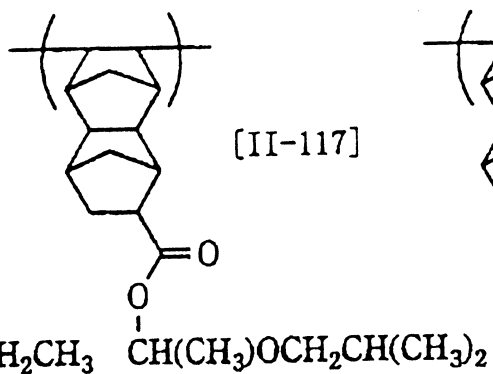
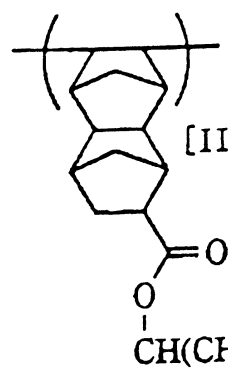
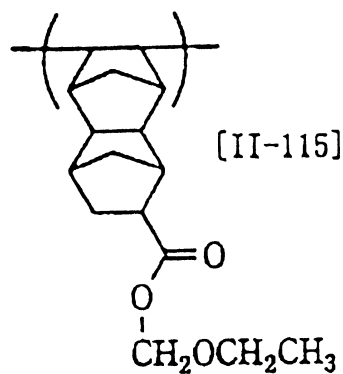
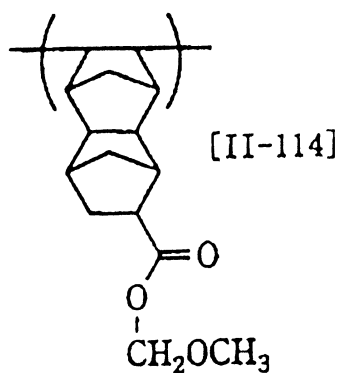
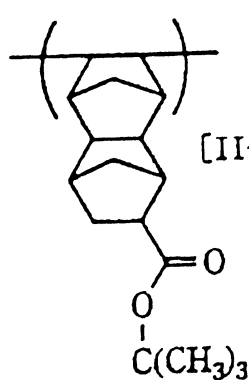
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

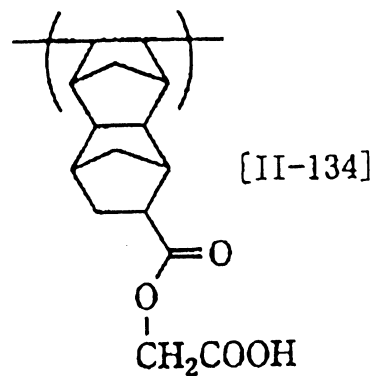
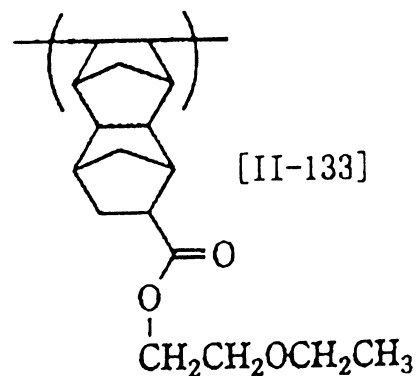
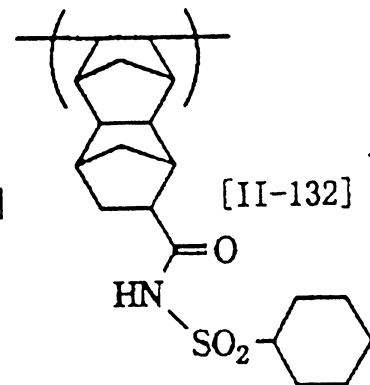
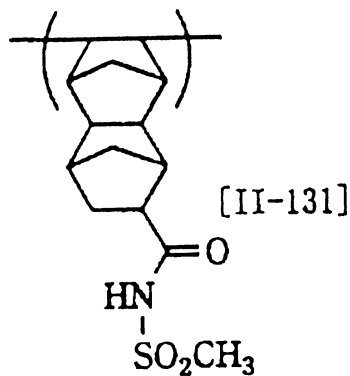
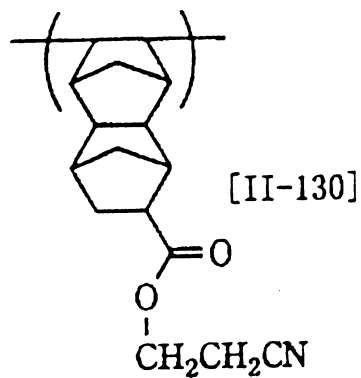
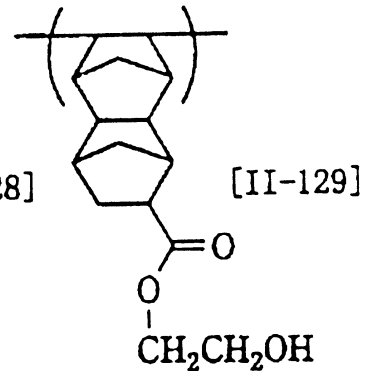
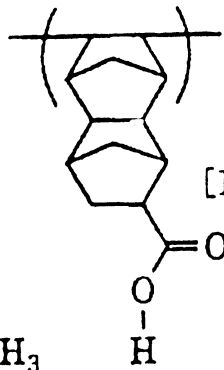
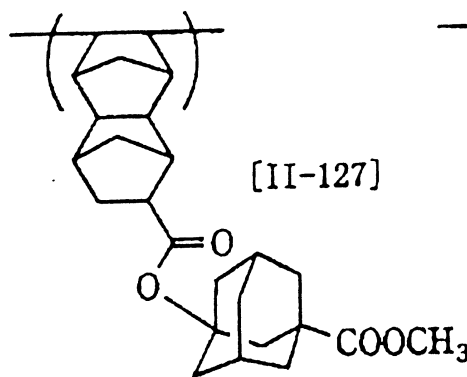
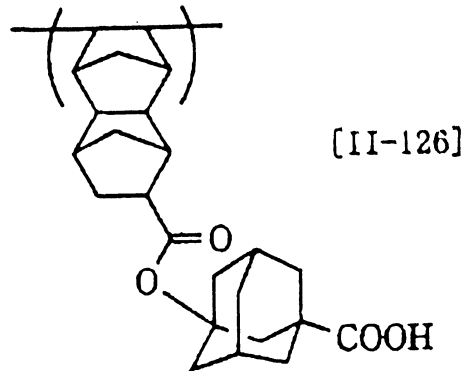
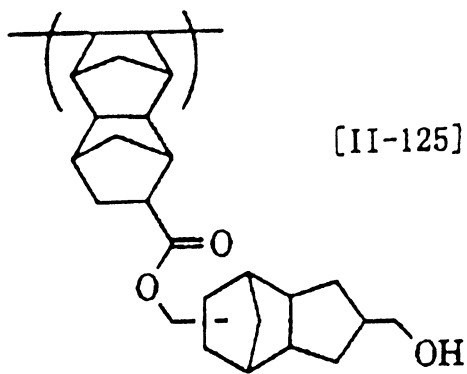
訂

線

五、發明說明 (84)



五、發明說明 (85)



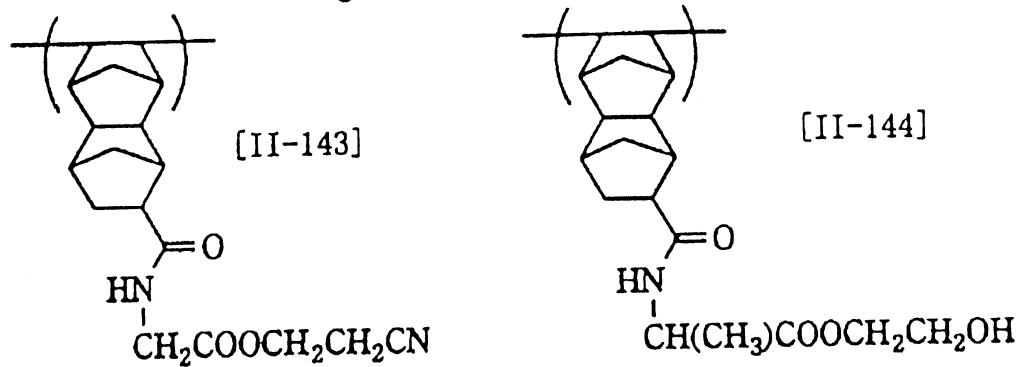
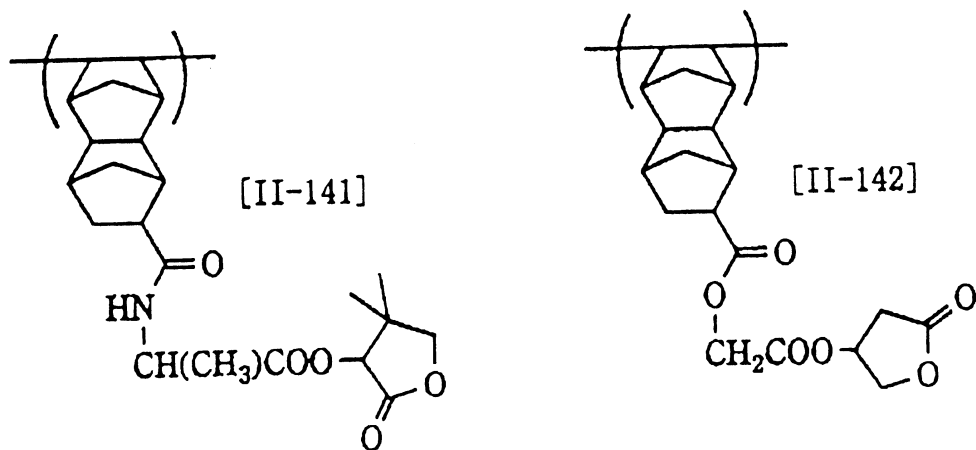
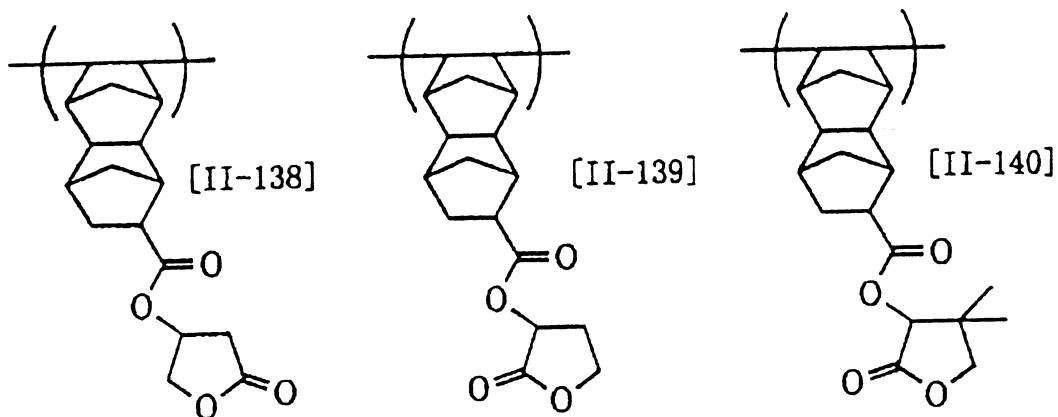
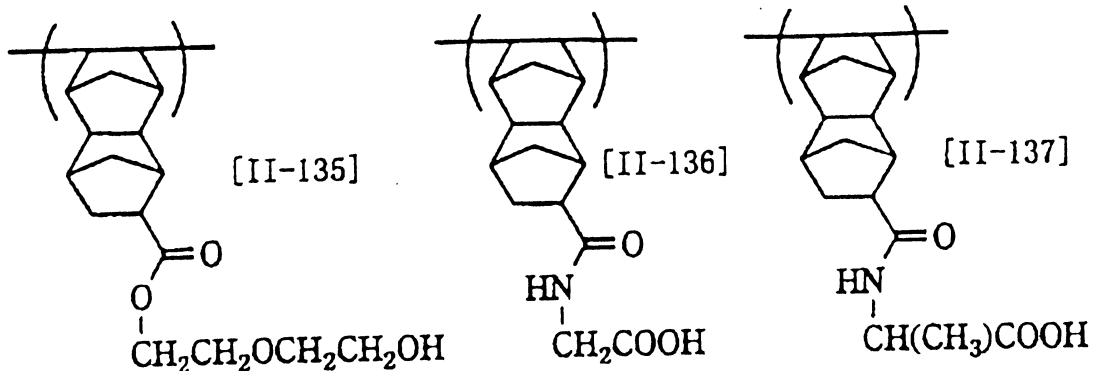
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(86)



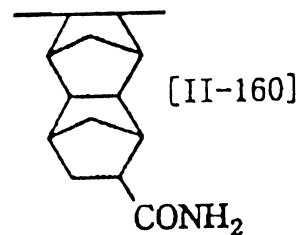
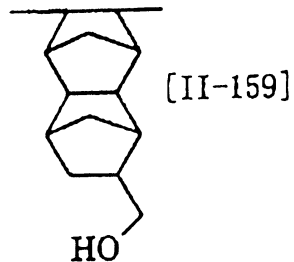
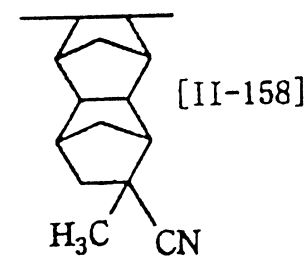
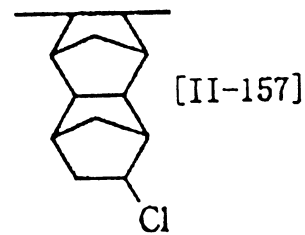
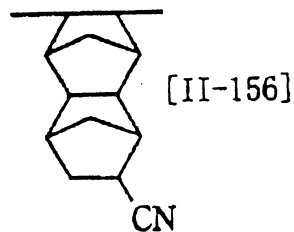
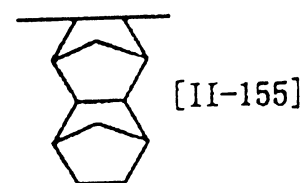
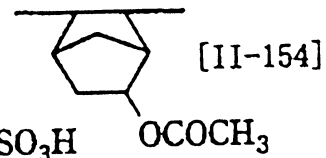
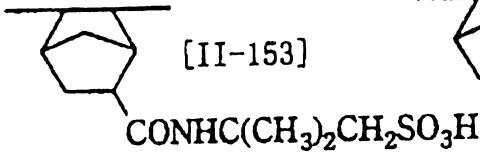
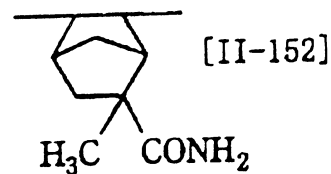
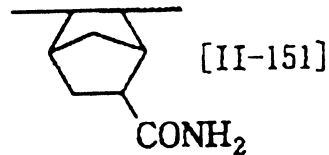
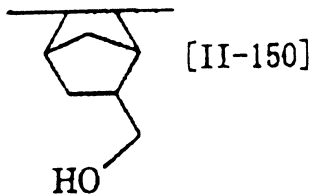
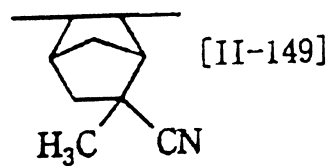
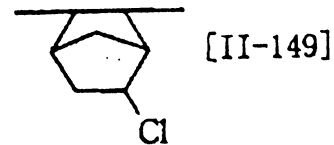
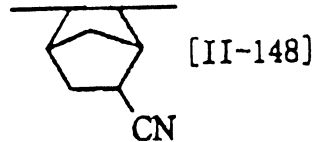
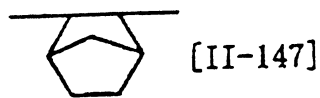
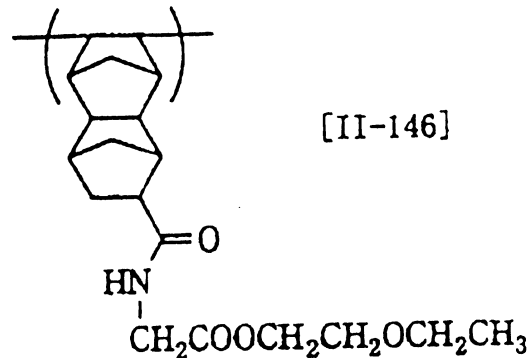
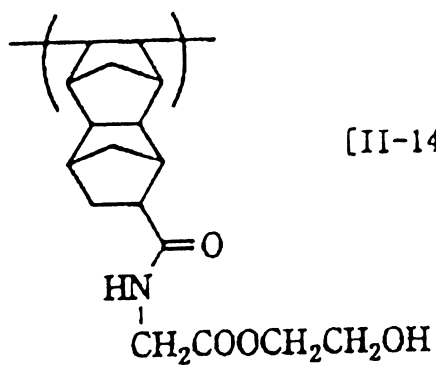
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

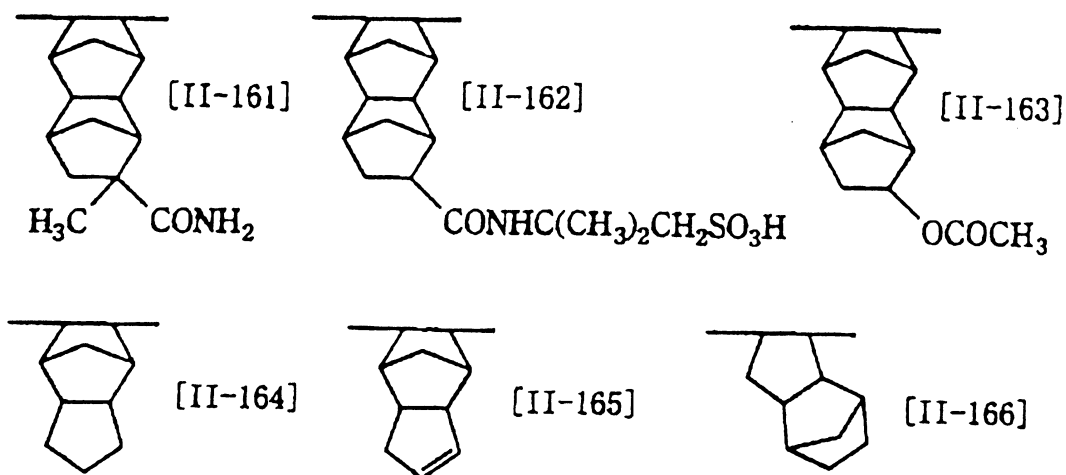
訂

線

五、發明說明(87)

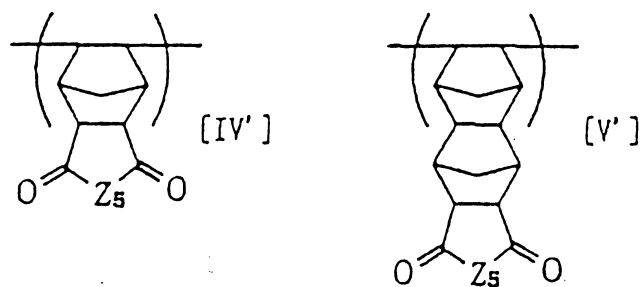


五、發明說明(88)



本發明所用酸分解性樹脂，包含通式(I a)和通式(I b)所示重複構造單位之至少任一單位，以及通式(II)(包含通式(II-A)和通式(II-B)所示重複構造單位，各一種或多種之外，爲了調節乾式蝕刻耐性或標準顯像液適應性、基板密接性、阻體輪廓、還有阻體之一般必要條件的解析度、耐熱性、感光度等，可製成含有各種單體的重複構造單位之共聚物。

較佳共聚成份有下列通式(IV')和(V')所示重複構造單位。



在此式中，Z₅表示氧原子、-NH-、-N(-R₁₀₀)-、-N(-OSO₂R₁₀₀)-，R₁₀₀亦意味和前述同樣的(被取代)烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (89)

基，(被取代)環烴基。

上述通式(IV')和(V')所示重複構造單位的具體例，
有下列[IV'-9]~[IV'-16]和(V'-9)~通式[V'-16]，
惟不限於此等具體例。

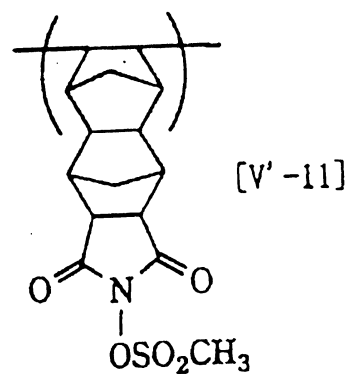
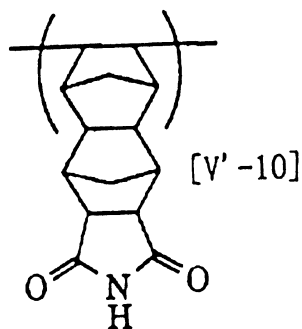
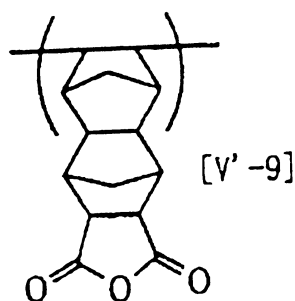
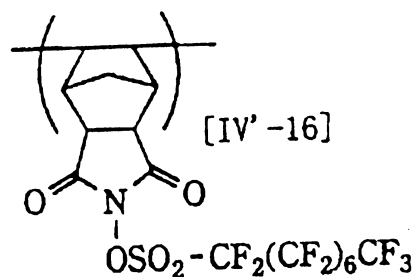
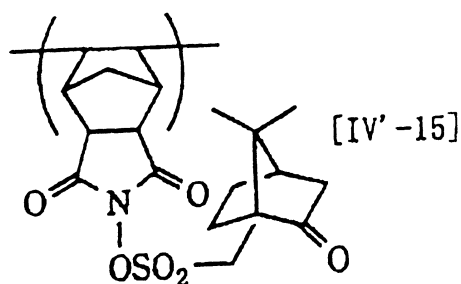
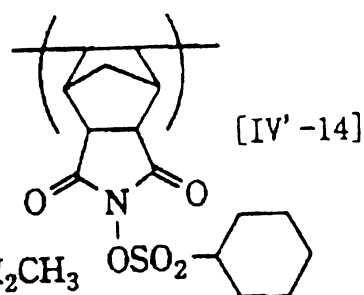
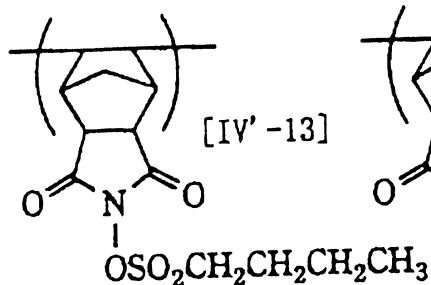
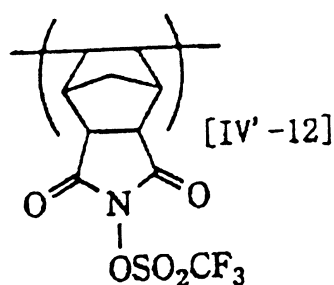
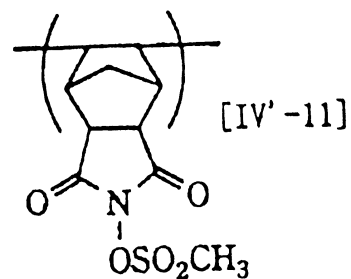
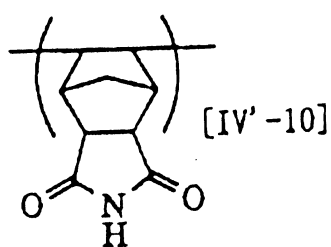
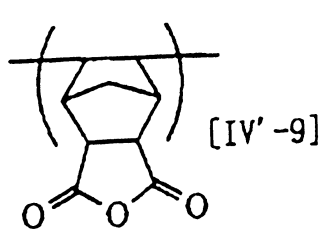
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

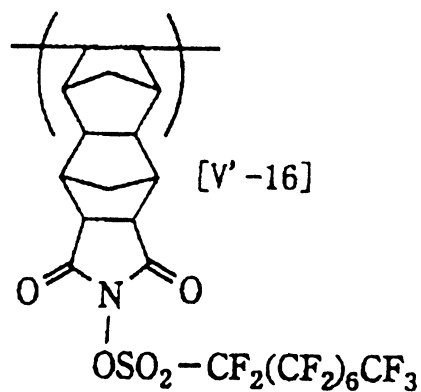
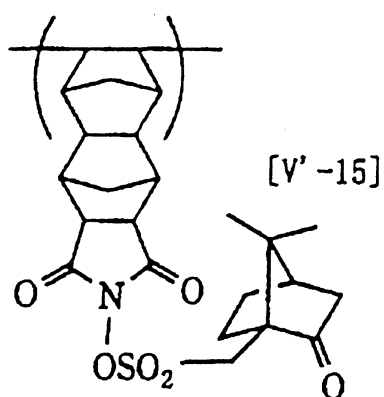
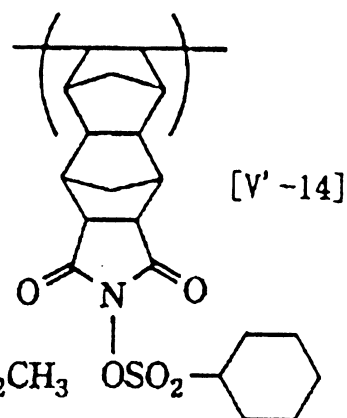
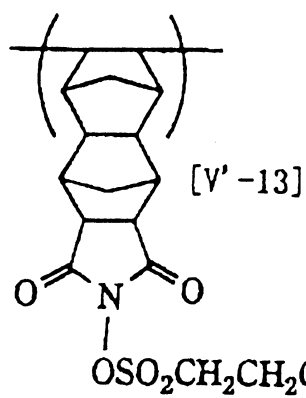
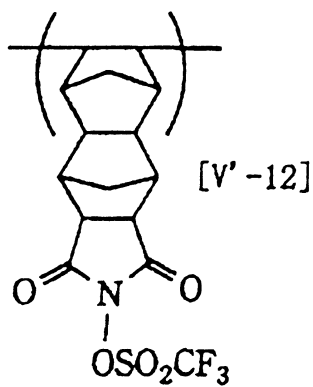
訂

線

五、發明說明(90)



五、發明說明(91)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（92）

本發明所用酸分解性樹脂，在有效獲得本發明效果之範圍內，可再供以下列單體構成該樹脂之重複構造單位，進行共聚合，惟不限於下列單體。

藉此可微調前述樹脂所要求之性能，尤其是：

- (1)對塗佈溶劑之溶解性
- (2)製膜性（玻璃轉化點）
- (3)鹼顯像液
- (4)膜邊（選擇親疏水性，鹼溶性子基）
- (5)對未曝光部的基板之密接性
- (6)乾式蝕刻耐性。

此等共聚性單體有例如選自丙烯酸酯類、異丁烯酸酯類、丙烯醯胺類、異丁烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯基醚類、乙烯基酯類等，具有加成聚合性不飽和鍵一個以上之化合物等。

具體例有丙烯酸酯類，例如丙烯酸烷基酯（烷基以 C_1-C_{10} 為佳），諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸特辛酯、丙烯酸氯乙酯、2-羥乙基丙烯酸酯、2,2-二甲基羥丙基丙烯酸酯、5-羥戊基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單丙烯酸酯、季戊四醇單丙烯酸酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸甲氧基苄酯、丙烯酸糠酯、丙烯酸四氫糠酯；

異丁烯酸酯類，例如異丁烯酸烷基酯（烷基以 C_1-C_{10} 為佳），諸如異丁烯酸甲酯、異丁烯酸乙酯、異丁烯酸

五、發明說明(93)

丙酯、異丁烯酸異丙酯、異丁烯酸戊酯、異丁烯酸己酯、異丁烯酸環己酯、異丁烯酸苄酯、異丁烯酸氯苄酯、異丁烯酸辛酯、異丁烯酸 2-羥乙酯、異丁烯酸 4-羥丁酯、異丁烯酸 5-羥戊酯、2,2-二甲基-3-羥丙基異丁烯酸酯、三羥甲基丙烷單異丁烯酸酯、季戊四單異丁烯酸酯、異丁烯酸糠酯、異丁烯酸四氫糠酯等；

丙烯醯胺類，例如丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀ 為佳，例如甲基、乙基、丙基、丁基、特丁基、庚基、辛基、環己基、羥乙基等)，N,N-二烷基丙烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀，例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、環己基等)，N-羥乙基-N-甲基丙烯醯胺、N-2-乙醯胺乙基-N-乙醯基丙烯醯胺等；

異丁烯醯胺類，有例如異丁烯醯胺、N-烷基異丁烯醯胺(烷基為 C₁-C₁₀，例如甲基、乙基、特丁基、乙基己基、羥乙基、環己基等)，N,N-二烷基異丁烯醯胺(烷基有乙基、丙基、丁基等)，N-羥基-N-甲基異丁烯醯胺等。

烯丙基化合物有例如烯丙酯類(例如乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等)，烯丙氧基乙醇等。

乙烯基醚類有例如烷基乙烯基醚(例如己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯基醚、2-乙基丁

五、發明說明（94）

基乙烯基醚、羥乙基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚、二甲胺基乙基乙烯基醚、二乙胺基乙基乙烯基醚、丁胺基乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、四氫糠基乙烯基醚等。

乙烯酯類有例如丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、乙醯乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、 β -苯基丁酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯等。

衣康酸二烷基酯類（例如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等）。

丙烯酸、異丁烯酸、丁烯酸、衣康酸、丙烯腈、異丁烯腈等。

本發明所用酸分解性樹脂中，通式（I a）和／或通式（I b）所示重複構造單位，以及通式（II）（包含通式（II-A）和通式（II-B）所示重複構造單位之含量，可考慮所需阻體之乾式蝕刻耐性、感光度、圖案之防龜裂性、基板密接性、阻體輪廓、以及一般阻體必要要件之解析度、耐熱性等適當設定。一般而言，本發明所用酸分解性樹脂中，通式（I a）和／或通式（I b）所示重複構造單位，以及通式（II）所示重複構造單位之含量，分別以樹脂全部單體重複構造單位中的25莫耳%以上為宜，以30莫耳%以上為佳，而35莫耳%以上更好。

另外，在本發明所用酸分解性樹脂中，從上述較佳共聚性單體導行之重複構造單位（通式（IV'）或通式（V'）

五、發明說明(95)

在樹脂中的含量，可視所需阻體性能而適當設定，惟一般以通式(I a)和／或通式(I b)所示重複構造單位，以及通式(II)所示重複構造單位，合計總莫耳數之99莫耳%以下為佳，90莫耳%以下更好，而以80莫耳%以下尤佳。

上述基於另外共聚性成份單體的重複構造單位在樹脂中的含量，可視所需阻體的性能而適當設定，惟一般以通式(I a)和／或通式(I b)所示重複構造單位，以及通式(II)所示重複構造單位，合計總莫耳數之99莫耳%以下為佳，90莫耳%以下更好，而以80莫耳%以下尤佳。此基於另外共聚性成份單體的重複構造單位量，超出99莫耳%時，未能充分顯示本發明的效果，故不佳。

在本發明所用酸分解性樹脂中，利用酸的作用而分解之基，即使含有通式(I a)和／或通式(I b)所示重複構造單位，通式(II)所示重複構造單位，還有基於另外共聚性成份單體的重複構造單位之一，亦無差別，含有藉酸作用而分解的基之重複構造單位含量，以樹脂總重複構造單位之8～60莫耳%為宜，以10～55莫耳%更好，而以12～50莫耳%尤佳。

本發明所用酸分解性樹脂，與構成該酸分解性樹脂的重複構造單位相對應之單體含量，佔凝膠透過層析法(GPC)全圖案面積5%以下，以0.01～4%為佳，而以0.1～3%更好，其中利用GPC進行測量所用裝置，有例如昭和電工公司製品Shodex系統-11。

五、發明說明(9b)

酸分解性樹脂所含單體量在上述範圍內，使光阻體組成物具有高感度，可得邊緣粗糙優良的圖案輪廓。

本發明所用酸分解性樹脂，係由通式(Ⅱ)所示重複構造單位相當之單體，與馬來酞，使用共聚成份時，再加該共聚性成份之單體，在聚合觸媒存在下共聚合，將所得共聚物之馬來酞來源的重複構造單位，於鹼性或酸性條件下，與醇類開環酯化，或加以水解，然後將所生成的羧酸部位，藉變成所需取代基之方法，進行聚合。

上述共聚合(以下亦可單稱「聚合」)可按常法(例如自由基聚合)進行，單體體含量在上述量範圍之較佳聚合方法，有下列各種方法。

一次或分次滴加法，是把要反應的單體溶於反應溶劑，或不用溶解，加以均勻後，於氮氣氛圍下加熱、攪拌，到達所需溫度後，一次或分次加入自由基引發劑；或滴加法，是把要反應的單體和引發劑一同溶入反應溶劑內，在氮氣氛圍下，徐徐滴加於加熱到所需溫度的反應溶劑，或由部份單體溶於反應溶劑所得溶液。

以引發劑分次添加法或滴加法為佳。選擇此等方法可改善本發明效果之解析度、邊緣粗糙為始之阻體諸性能，雖然其詳細機制完全未明。

反應溫度視引發劑種類而適當設定，一般為 30℃ ~ 180℃，以 40℃ ~ 160℃ 為佳，而 50℃ ~ 140℃ 更好。

使用分次添加法時，添加引發劑之間隔為 5 分鐘至 6 小時，以 10 分鐘 ~ 5 小時為佳，而以 15 分鐘 ~ 4 小時最

五、發明說明(97)

好。

採用滴加法時，其滴加時間視反應溫度，引發劑之種類，要反應之單體而變化設定，惟一般為30分鐘至8小時，以45分鐘～6小時為佳，而以1～5小時最好。

以一次和分次添加法而言，在引發劑添加完成後，在氮氣氛圍下，在所需溫度加熱攪拌一定時間。而滴加法時，在滴加完成後，也是在氮氣氛圍下，於所需溫度加熱攪拌一定時間。

加熱時間視反應溫度和引發劑種類而異，惟一般在24小時以內。以20小時以內為佳，而以18小時內更好。

在任何情況下，於此項加熱攪拌繼續一定時間後，再追加引發劑為佳。

追加引發劑可以改善感光度、解析度，惟詳情不明。引發劑追加後，還要加熱攪拌一定時間。而引發劑追加後，亦可提高反應溫度。

反應所用溶劑，只要可溶解用單體一種，且不妨礙聚合(阻止聚合，例如硝基苯類；鏈移動，例如氫硫基化合物)之溶劑，均可用。有例如醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯和內酯類、腈類，及其混合液。

醇類有甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醇、乙二醇單乙醇、1-甲氧基-2-丙醇。

醚類有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷。

五、發明說明（98）

酮類有丙酮、丁酮、二乙基甲酮、甲基異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮。

醯胺類有 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。

酯類和內酯類有乙酸乙酯類、乙酸甲酯類、乙酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類有乙腈、丙腈、丁腈。

較佳溶劑有 1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷、丁酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、乙腈。

烴類有戊烷、己烷、庚烷、辛烷等直鏈或支鏈烴類，或環戊烷、環己烷等環烴類，甲苯、二甲苯等芳族烴類。

較佳溶劑有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二噁茂烷、1,3-二噁烷、丙酮、丁酮、二乙基甲酮、甲基異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮、乙酸乙酯、 γ -丁內酯。

混合溶劑係有醚類間、醚類與酮類、醚類與酯類和內酯類、酮類和內酯類。

較佳混合溶劑系有丙醚與四氫呋喃、丙醚與 1,4-二噁烷、丙醚與 1,3-二噁烷、異丙醚與四氫呋喃、異丙醚與 1,4-二噁烷、異丙醚與 1,3-二噁茂烷、四氫呋喃與 1,3-二噁茂烷、丙醚與丁酮、丙醚與甲基異丙基甲酮，異丙醚與丁酮、異丙醚與甲基異丙基甲酮、四氫呋喃與丁酮、四氫呋喃與甲基異丙基甲酮、1,3-二噁茂烷與丁酮、1,3-二噁茂烷與甲基異丙基甲酮、丙醚與乙酸乙烯酯

五、發明說明（ 99 ）

、丙醚與 γ -丁內酯、異丙醚與乙酸乙酯、異丙醚與 γ -丁內酯、四氫呋喃與乙酸乙酯、四氫呋喃與 γ -丁內酯、1,3-二噁茂烷與乙酸乙酯、1,3-二噁茂烷與 γ -丁內酯、丁酮與乙酸乙酯、丁酮與 γ -丁內酯、甲基異丙基甲酮與乙酸乙酯、甲基異丙基甲酮與 γ -丁內酯。

反應溶劑使用量因目標分子量或使用單體、使用引發劑種類等而異，惟顧及單體與溶劑的溶液時，使用聚合溶劑使單體濃度在 20 重量%以上，以 30 重量%上為佳，而以 40 重量%以上更好。

又，本發明反應時可用之自由基引發劑如下。

自由基引發劑可用一般所用過氧化物或偶氮系引發劑等。以偶氮系引發劑為佳。偶氮系引發劑有 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-苯基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-2-丙烯基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)2-羥乙基]-丙醯胺}、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(3-羥甲基)丙腈。

自由基引發劑以 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-

五、發明說明（一四）

偶氮雙（環己烷-1-甲腈）、二甲基-2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸酯）、4,4'-偶氮雙（4-氰基戊酸）、2,2'-偶氮雙[2-（羥甲基）丙腈]為佳。

本發明在上述聚合反應後，所得單體（樹脂）以利用再沉澱方法回收為佳。即聚合完成後，把反應液投入再沉澱液內，回收標的樹脂為粉體。

再沉澱液有水、醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯和內酯類、腈類之單獨及其混合液。

醇類可用甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1-甲氧基-2-丙醇。

醚類有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、1,3-二噁烷。

酮類可用丙酮、丁酮、二乙基甲酮、甲基異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮。

醯胺類可用 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。

酯和內酯類有乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類有乙腈、丙腈、丁腈。

烴類有戊烷、己烷、庚烷、辛烷等直鏈或支鏈烴類，或環戊烷、環己烷等環烴類，甲苯、二甲苯等芳族烴類。

混合液系有醇類彼此間之混合液系、烴類彼此間之混合液系、烴類／醇類、烴類／醚類、烴類／酮類、烴類／酯類或內酯類。

醇類彼此間之混合液系具體例有甲醇與乙醇、甲醇與丙醇、甲醇與異丙醇、甲醇與丁醇、乙二醇與乙醇、乙

五、發明說明(101)

二醇與丙醇、乙二醇與異丙醇、乙二醇與丁醇、1-甲氧基-2-丙醇與乙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丁醇。烴類彼此間之混合液系具體例有艾索巴-G等市售混合溶劑，或己烷與丁烷、己烷與辛烷、己烷與環己烷、己烷與甲苯、己烷與二甲苯、環己烷與甲苯等。

異種的混合溶劑系有己烷與丙醇、己烷與異丙醇、己烷與丁醇、己烷與四氫呋喃、己烷與丙酮、己烷與丁酮、己烷與 γ -丁內酯。混合液系之混合比為20/1~1/20。

較佳之再沉澱液有己烷、艾索巴-G等市售混合溶劑，或己烷與庚烷、己烷與辛烷、己烷與環己烷、己烷與甲苯、環己烷與甲苯、己烷與丙醇、己烷與異丙醇、己烷與丁醇、己烷與四氫呋喃、己烷與丙酮、己烷與丁酮、己烷與 γ -丁內酯。

特開平9-73172、10-207069和10-274852記載，再沉澱於再澱液己烷或庚烷為代表之烴溶劑內，有產生極端帶電之很大危險，就作業觀點言，實在不佳。

再者，例如特開平10-301285所載，再沉澱重複作業，會亂增廢液，變成作業效率不佳，連帶邊緣粗糙劣化。本發明中再沉澱次數可為1~3次，以1次為佳。

再沉澱液量可視聚合時使用之溶劑量、種類和再沉澱液種類，而適當設定，惟在聚合溶液之3~100倍體積，以4~50倍為佳，而以5~30倍更好。太少時，回收粉

五、發明說明(102)

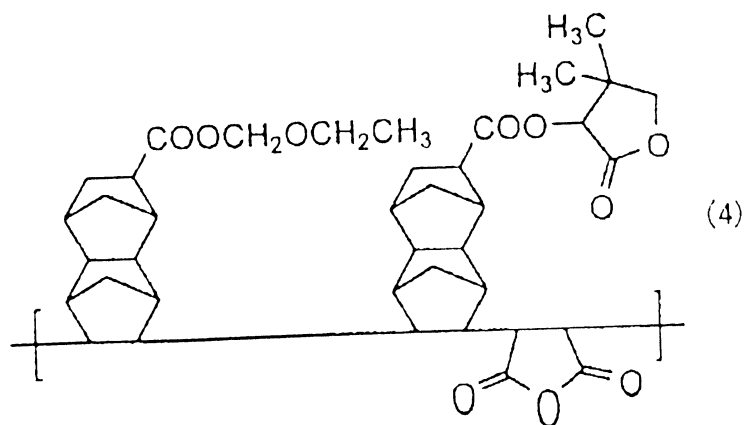
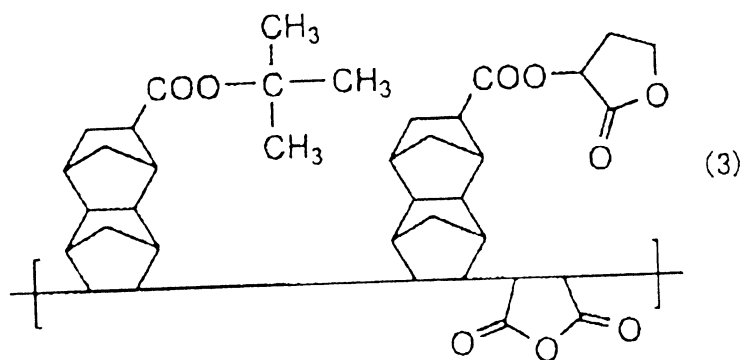
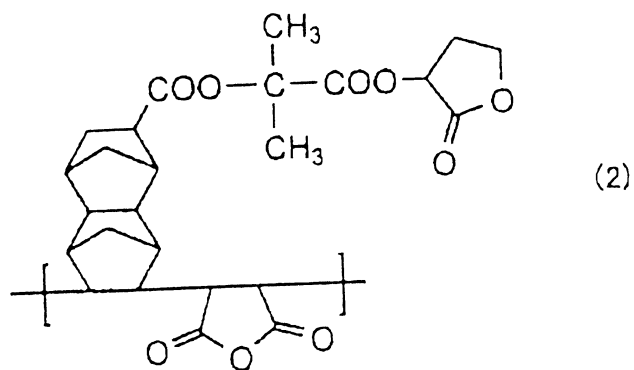
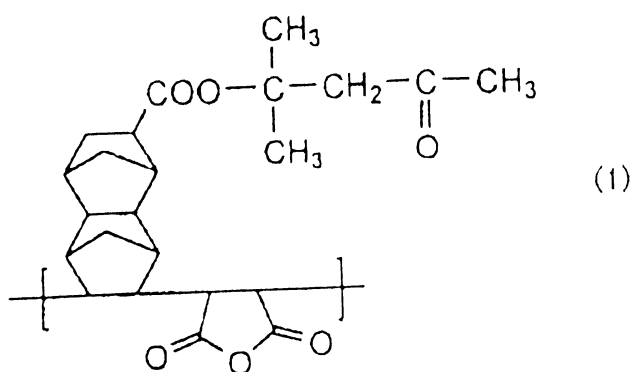
體不易分離，作業效率不佳，反之，廢液增加，對成本不利。

上述酸分解性樹脂之分子量，重量平均(M_w，按GPC法的聚苯乙烯換算值)以3,000~100,000為佳，4,000~70,000更好，而以5,000~50,000範圍最好。分子量愈大，可提高耐熱性等，但另一方面顯像性等會降低，可按此平衡性調節在較佳範圍。

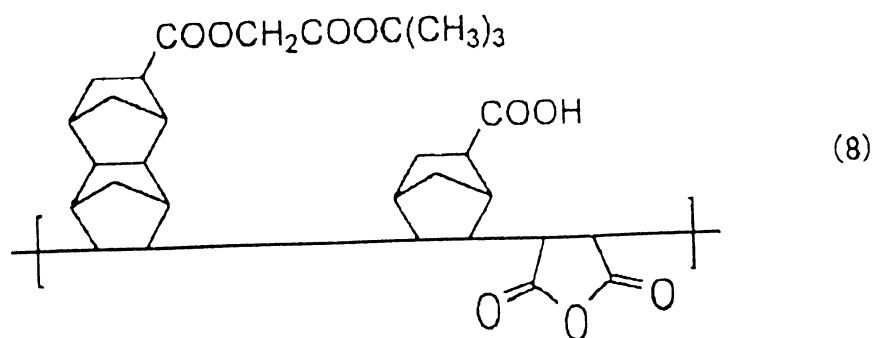
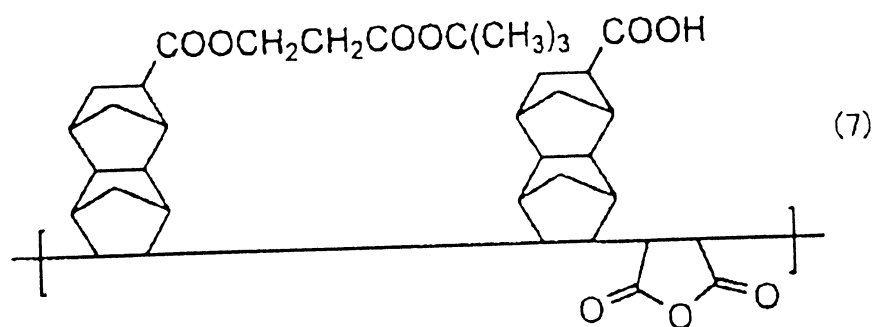
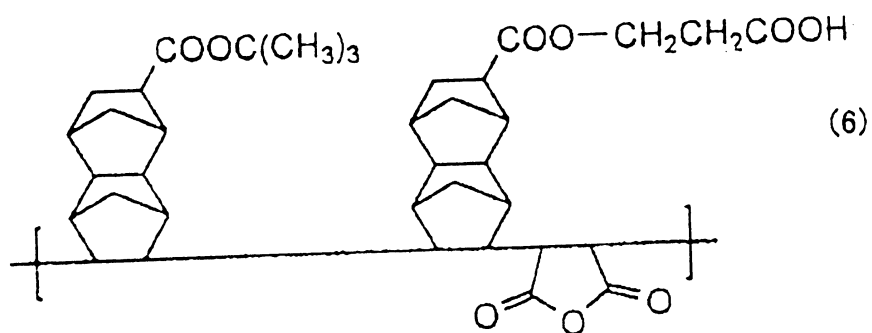
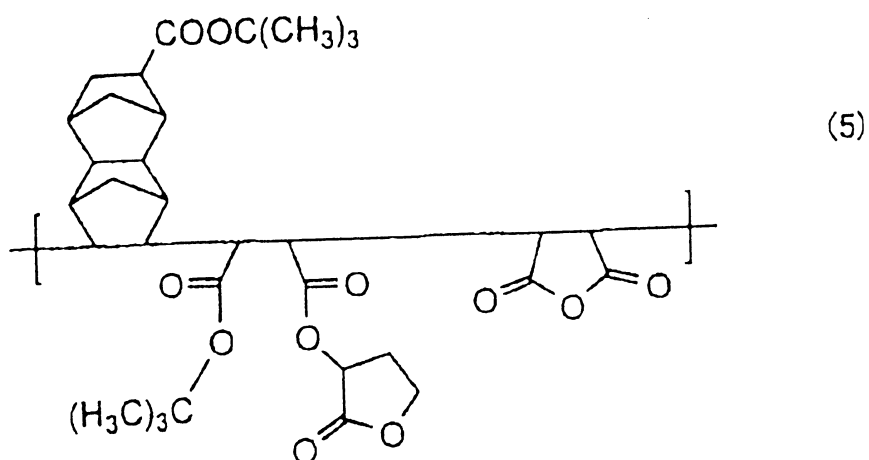
本發明正型阻體組成物中，酸分解性樹脂在阻體組成物全體中之混配量，以佔總固體成份中的40~99.99重量%為佳，而以50~99.97重量%更好。

以下列出(G)成份酸分解性樹脂重複構造單位組合之較佳具體例。

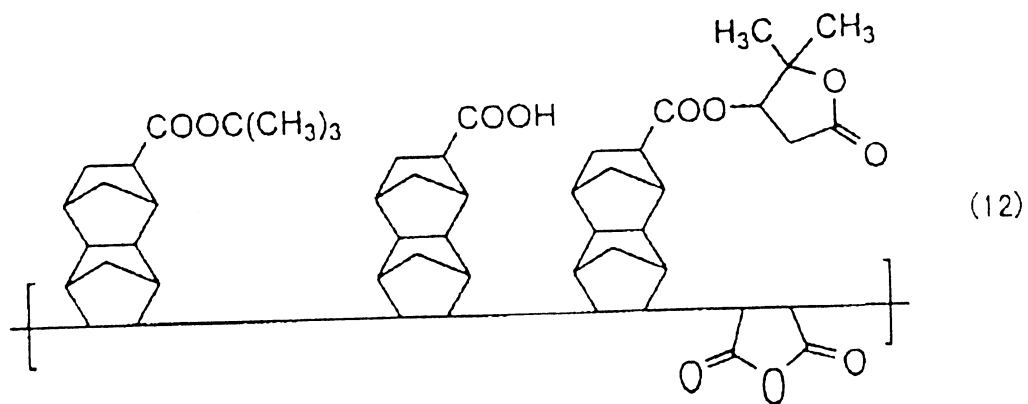
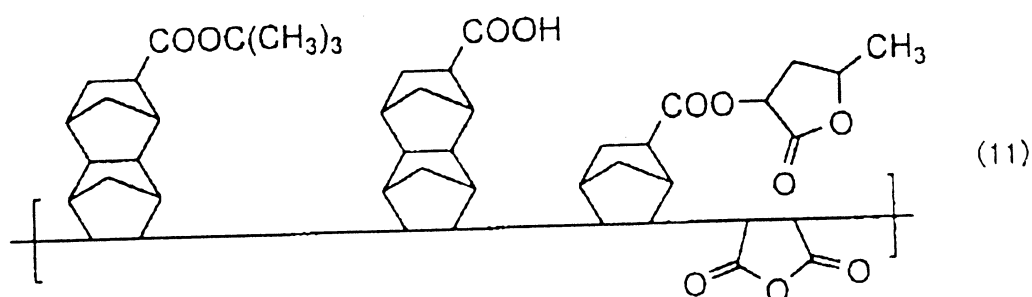
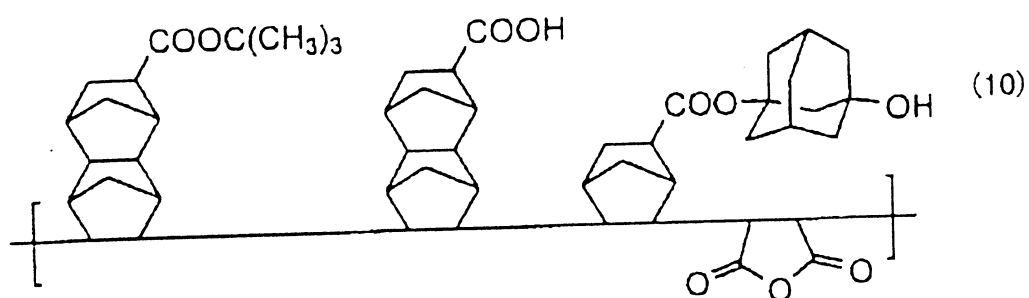
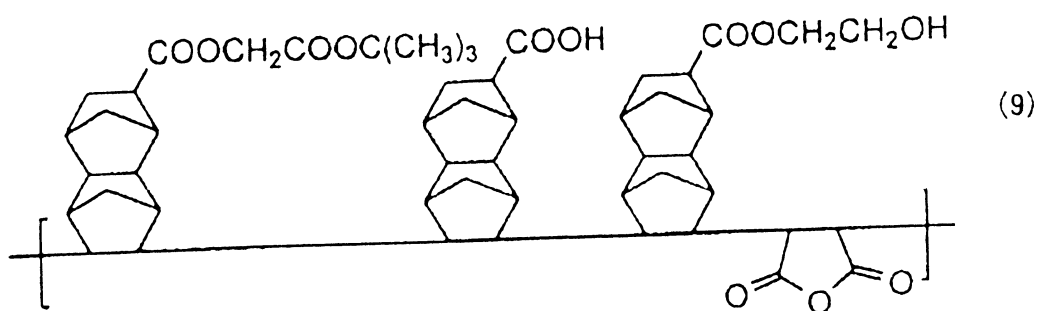
五、發明說明 (103)



五、發明說明(104)



五、發明說明(105)



五、發明說明 (106)

[2](B)利用活性光或放射線照射可發生酸之化合物
(光酸發生劑)

本發明所用光酸發生劑，係利用活性光線或放射線照射可發生酸之化合物。

本發明所用光酸發生劑可從光陽離子聚合之光引發劑，光自由基聚合之光引發劑，色素類之光褪色劑、光變色劑，或利用微阻體等所用已知光(400~200nm之紫外線、遠紫外線，尤以g線、h線、i線、KrF準分子雷射光為佳)，ArF準分子雷射光、雷射線、X射線、分子射線或離子光束，發生酸之化合物及其混合物，適當選用。

本發明所用其他光酸發生劑，有例如重氮鹽、銨鹽、磷鹽、銨鹽、磺鹽、硒鹽、砷鹽等鎗鹽，有機鹵素化合物，有機金屬／有機鹵素化合物，具有磷硝基苄型保護基之光酸發生劑，以亞胺基磺酸酯等為代表的光分解發生磺酸之化合物、二磺化合物、重氮酮磺、重氮二磺化合物等。

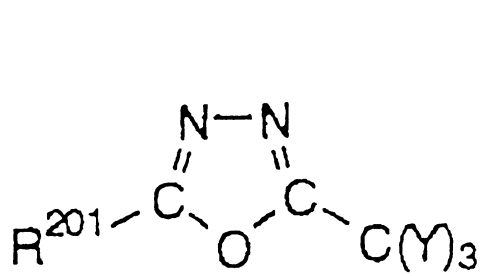
又，此等利用光發生酸之基或化合物，可用做導入聚合物主鏈或側鏈之化合物。

再者，V.N.R. Pillai, Synthesis. (1), 1(1980), A. Ahad 等人, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971), D.H.R. Banton 等人, J. Chem. Soc. (C), 329(1970), 美國專利 3,779,778 號，歐洲專利第 126,712 號記載，亦用到利用光發生酸之化合物。

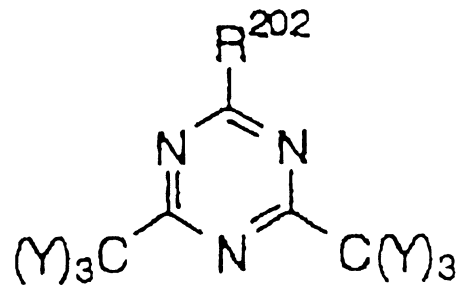
五、發明說明(107)

在上述利用電子射線照射分解而發生酸之化合物當中，就使用上特別有效者說明如下。

(1)三鹵甲基係被取代的下列通式(PAG1)所示噁唑衍生物，或通式(PAG2)所示S-三吡衍生物。



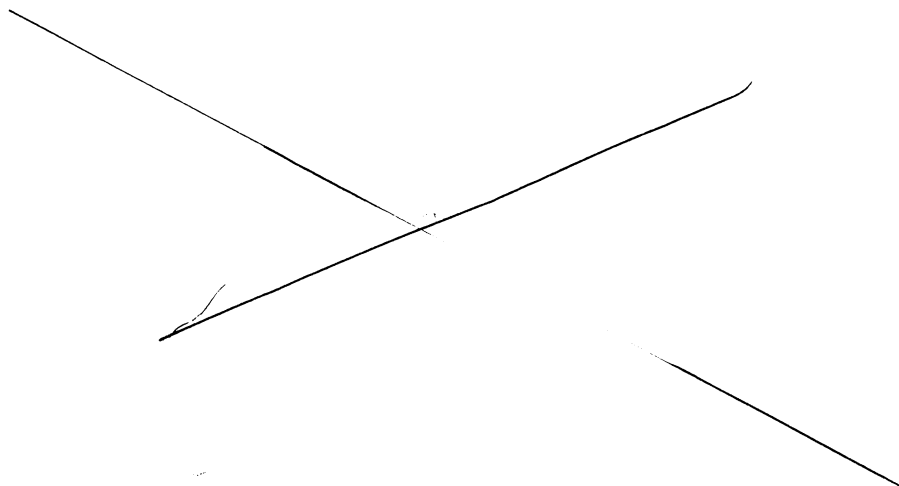
(PAG1)



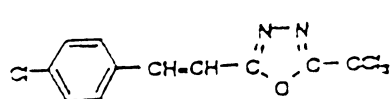
(PAG2)

式中 R^{201} 表示被取代或未被取代之芳基、烯基， R^{202} 表示被取代和未被取代之芳基、烯基、烷、 $-C(Y)_3$ 。Y 表示氯原子或溴原子。

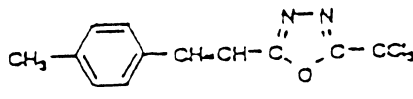
具體例有下列化合物，惟不限於此。



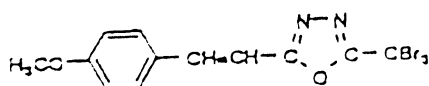
五、發明說明 (108)



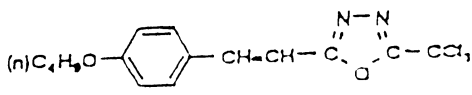
(PAG1-1)



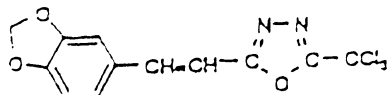
(PAG1-2)



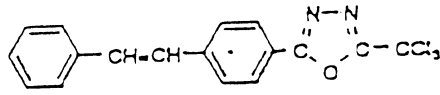
(PAG1-3)



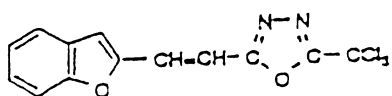
(PAG1-4)



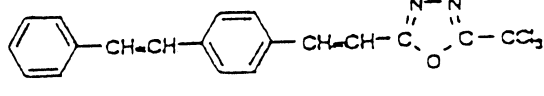
(PAG1-5)



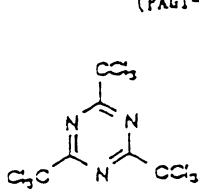
(PAG1-6)



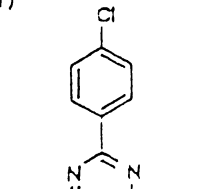
(PAG1-7)



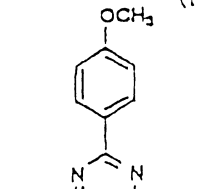
(PAG1-8)



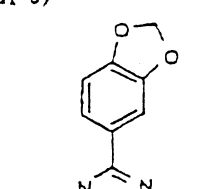
(PAG2-1)



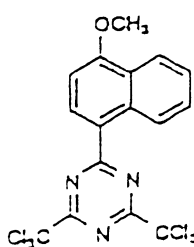
(PAG2-2)



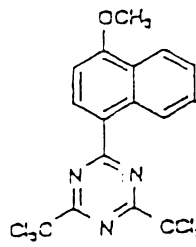
(PAG2-3)



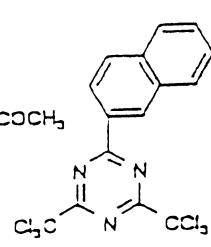
(PAG2-4)



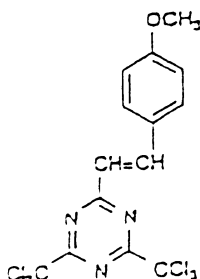
(PAG2-5)



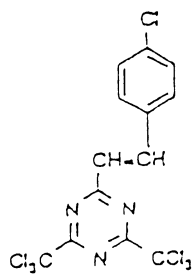
(PAG2-6)



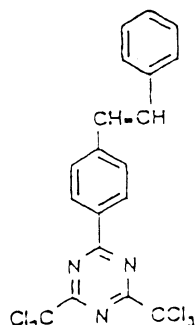
(PAG2-7)



(PAG2-8)



(PAG2-9)



(PAG2-10)

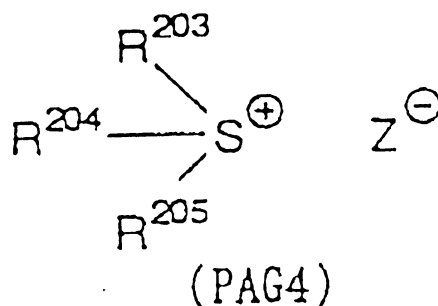
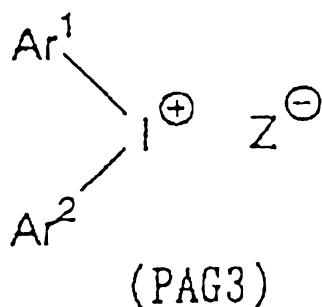
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(109)

(2)下列通式(PAG3)所示鎢鹽，或通式(PAG4)所示磺鹽。



其中 Ar^1 、 Ar^2 分別表示被取代或未被取代之芳基。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 分別被取代或未被取代之烷基、芳基。

Z 表示對陰離子，有例如 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等全氟烷磺酸陰離子，五氧苯磺酸陰離子、萘-1-磺酸陰離子等縮合多核芳族磺酸陰離子，蒽醌磺酸陰離子，含磺酸基之染料等，惟不限於此。

又， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 當中有其二及 Ar^1 、 Ar^2 ，可分別經由單鍵或取代基結合。

具體例有以下所示化合物，惟不限於此。

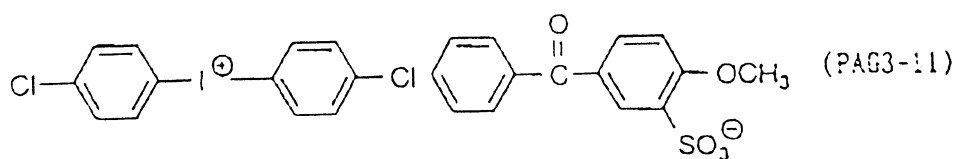
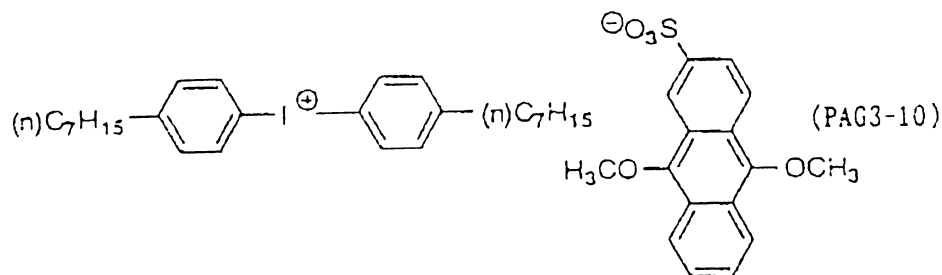
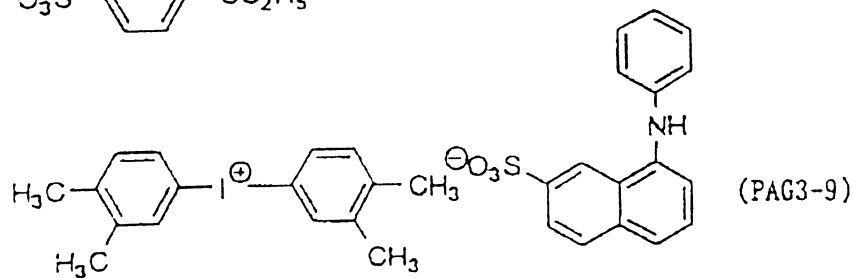
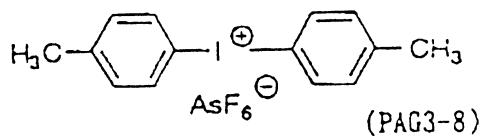
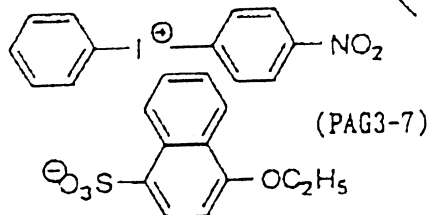
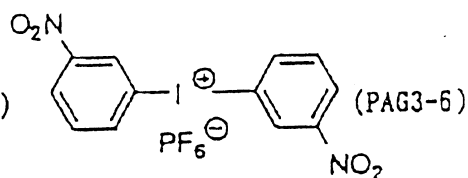
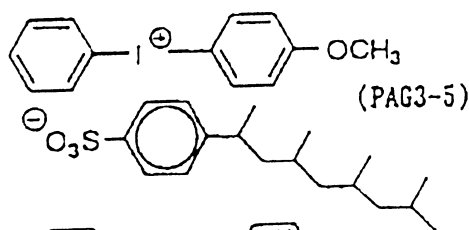
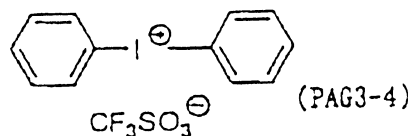
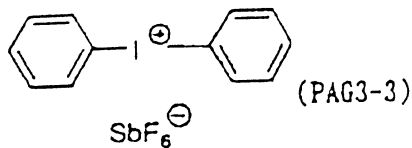
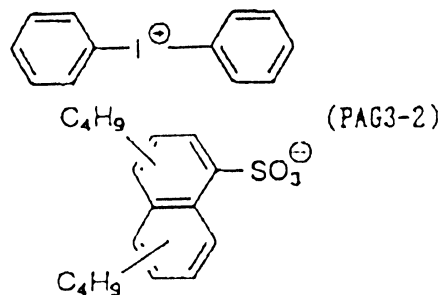
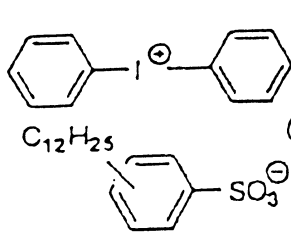
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

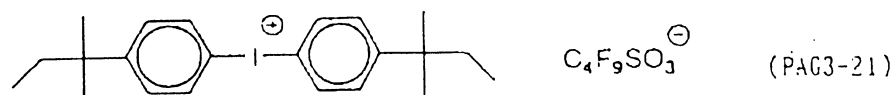
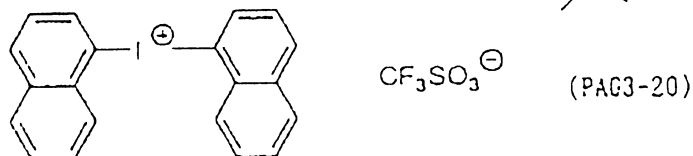
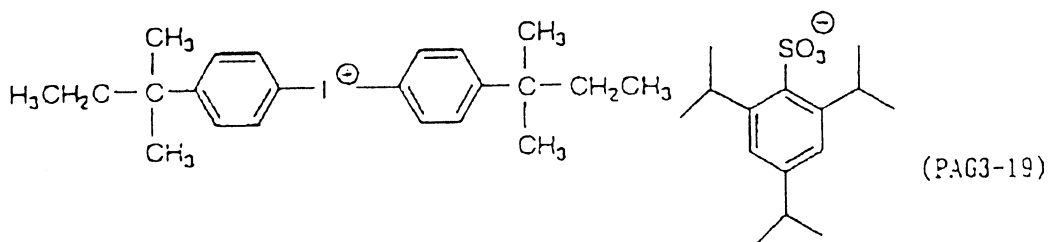
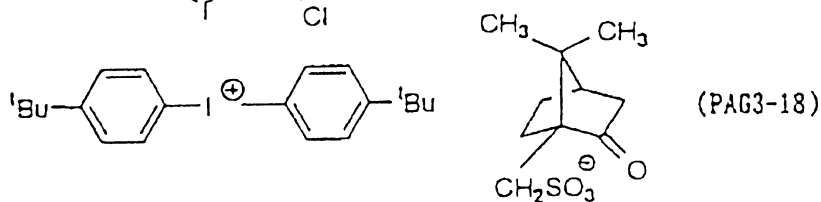
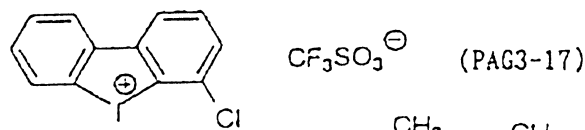
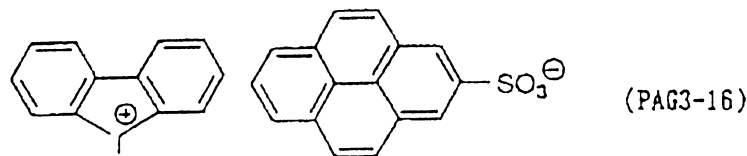
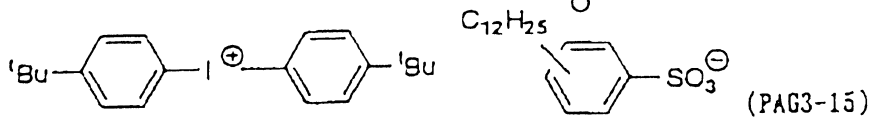
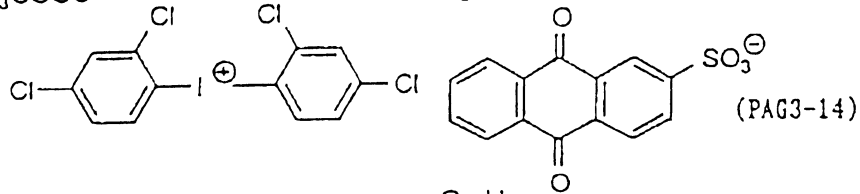
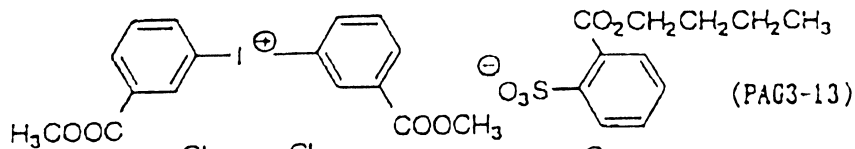
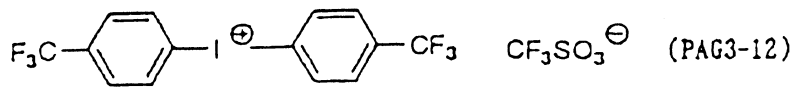
訂

線

五、發明說明(110)



五、發明說明 (' ' ')

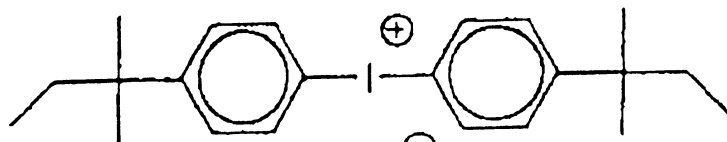


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

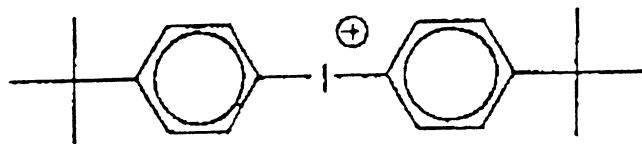
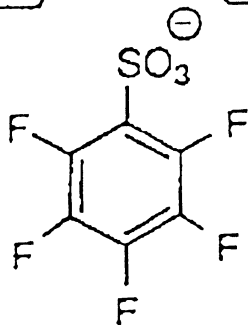
訂

線

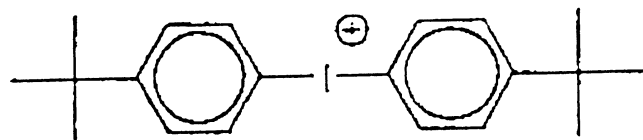
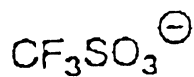
五、發明說明 (112)



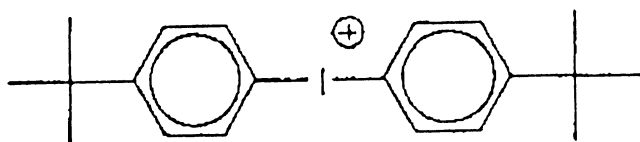
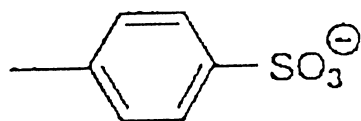
(PAG3-22)



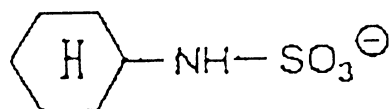
(PAG3-23)



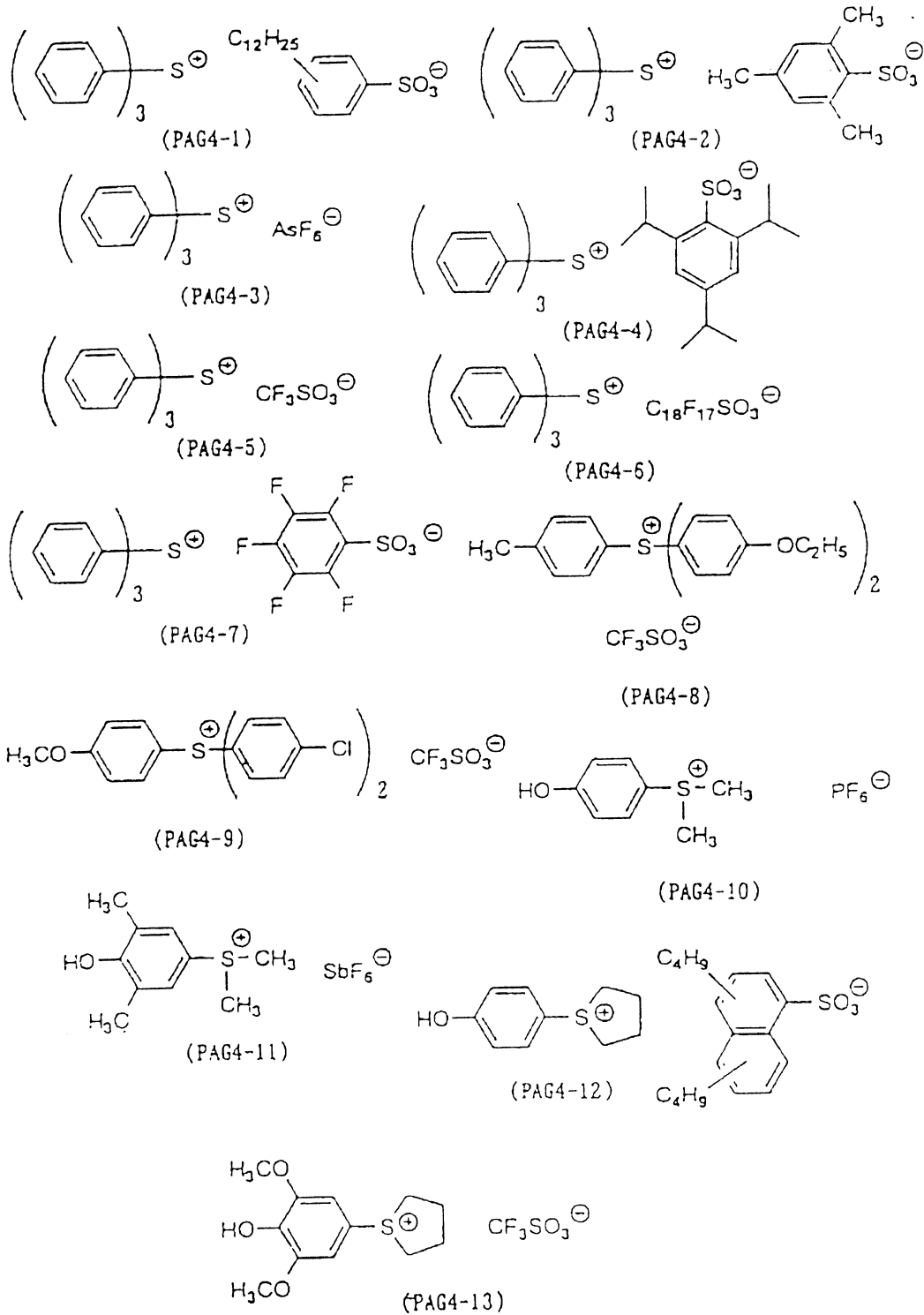
(PAG3-24)



(PAG3-25)



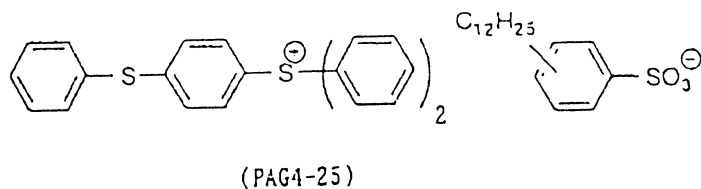
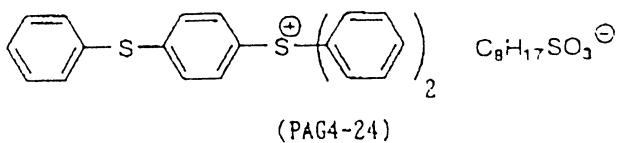
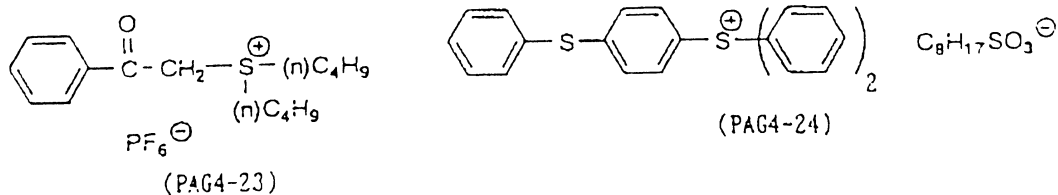
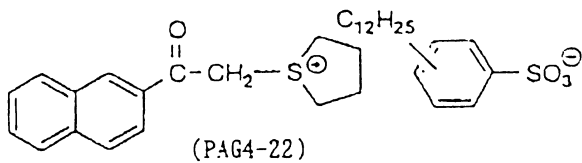
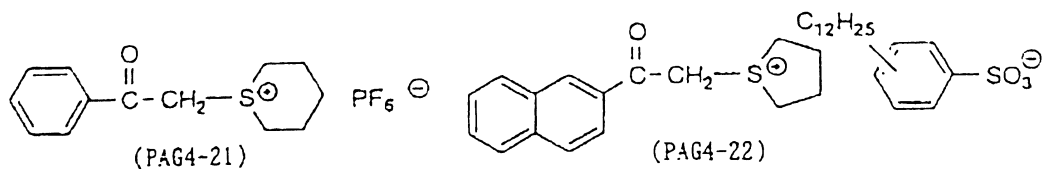
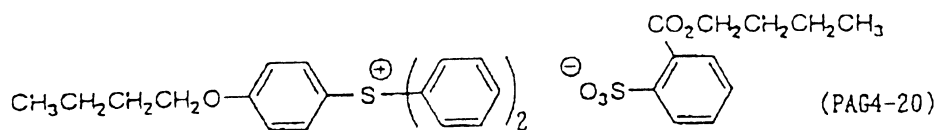
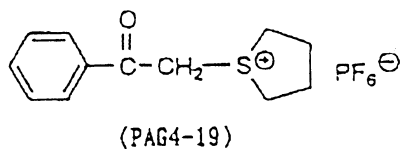
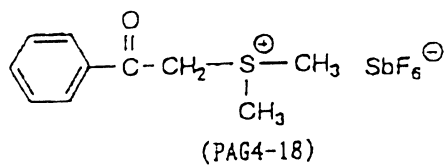
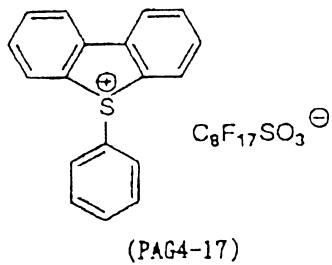
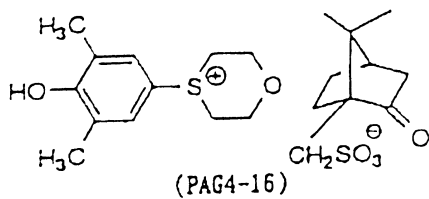
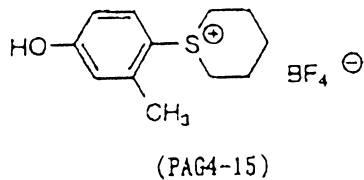
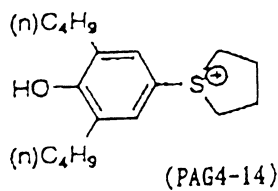
五、發明說明(11)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(114)

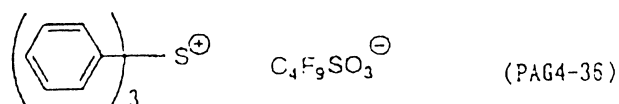
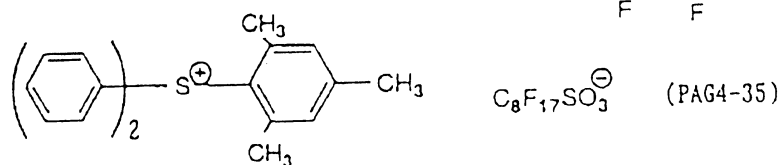
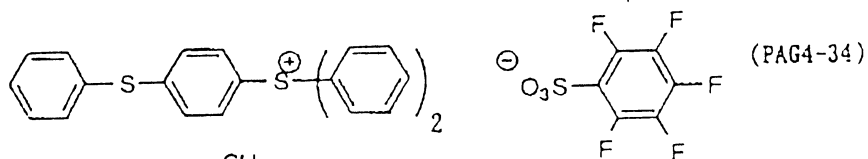
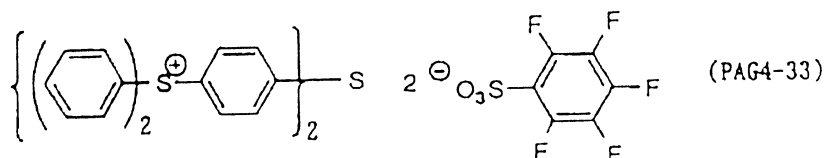
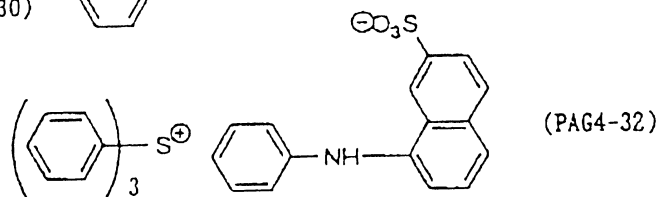
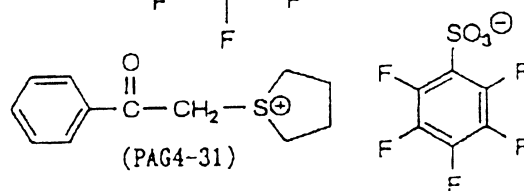
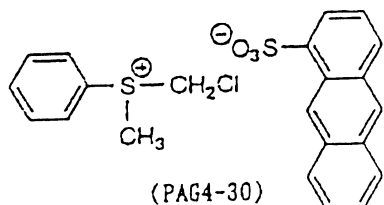
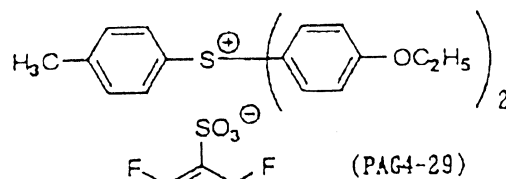
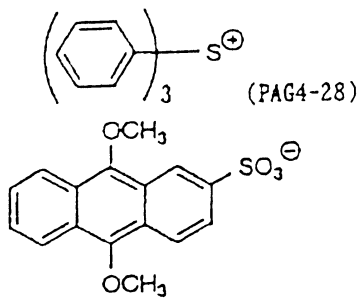
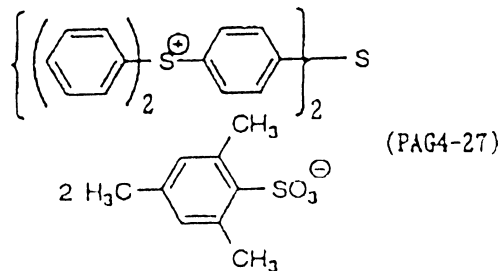
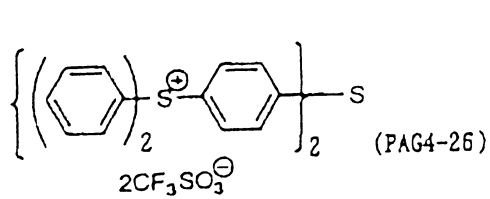


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(115)



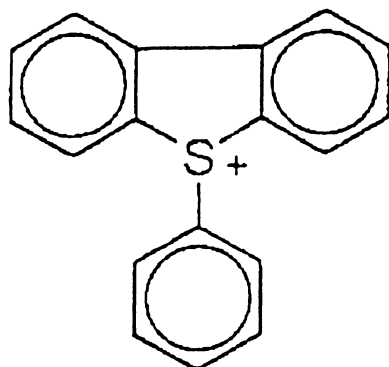
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

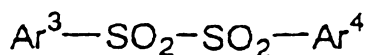
五、發明說明(116)

PAG4-37

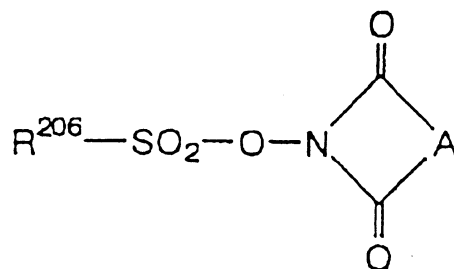
 CF_3SO_3^-

通式(PAG3)和(PAG4)所示上述醯鹽已屬公知，可例如利用美國專利 2,807,648 和 4,247,473 號，特開昭 53-101,331 號等所載方法合成。

(3)下列通式(PAG5)所示二磺行生物，或通式(PAG6)所示亞胺基磺酸酯衍生物。



(PAG5)

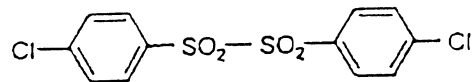


(PAG6)

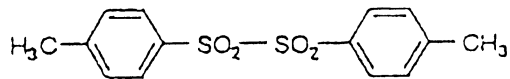
式中 Ar^3 、 Ar^4 分別表示被取代或未被取代芳基。 R^{206} 表示被取代或未被取代之烷基、芳基，A 表示被取代或未被取代之伸烷基、伸烯基、伸芳基。

具體例有下列化合物，惟不限於此。

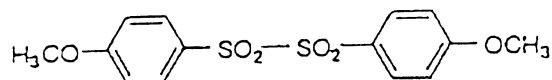
五、發明說明(17)



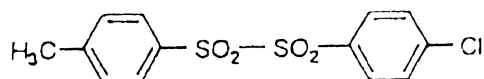
(PAG5-1)



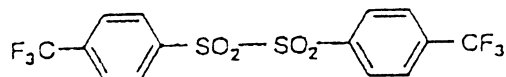
(PAG5-2)



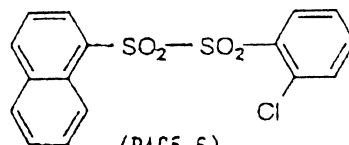
(PAG5-3)



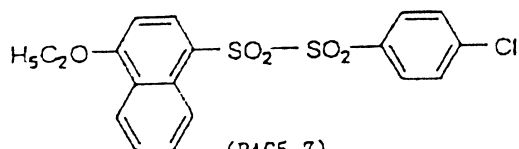
(PAG5-4)



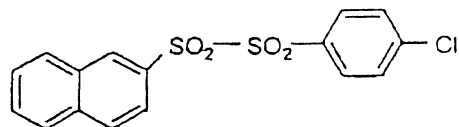
(PAG5-5)



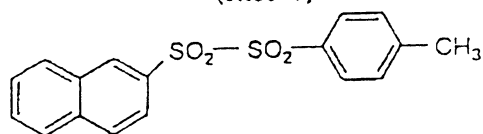
(PAG5-6)



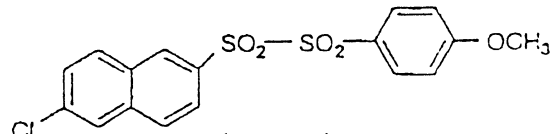
(PAG5-7)



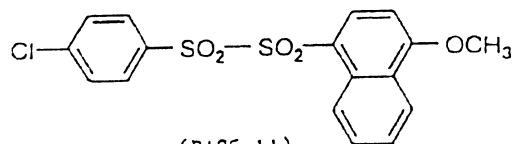
(PAG5-8)



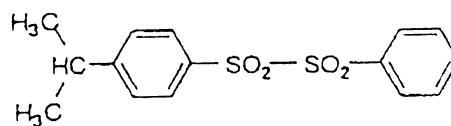
(PAG5-9)



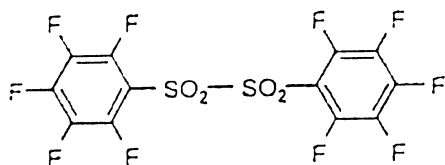
(PAG5-10)



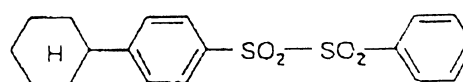
(PAG5-11)



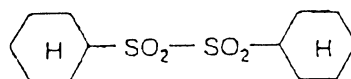
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



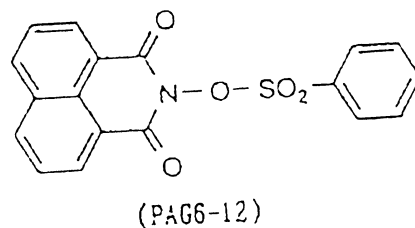
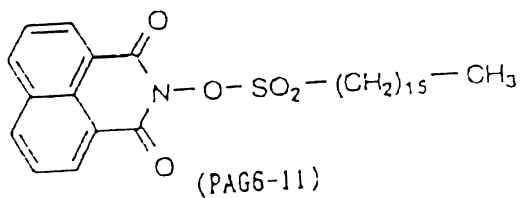
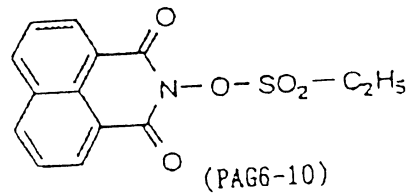
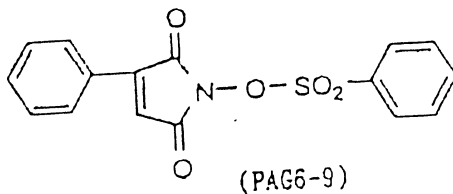
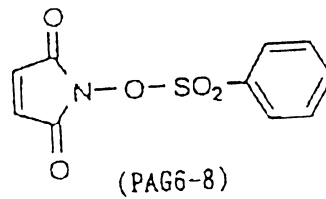
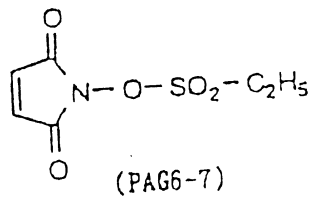
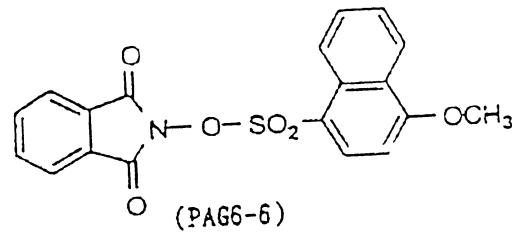
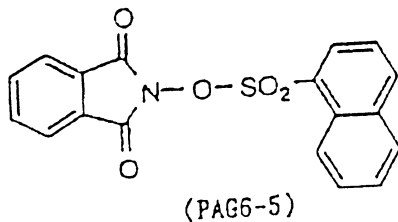
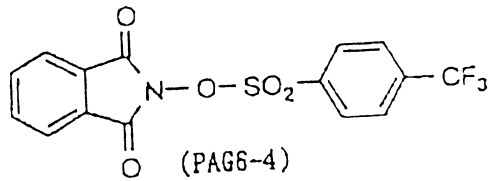
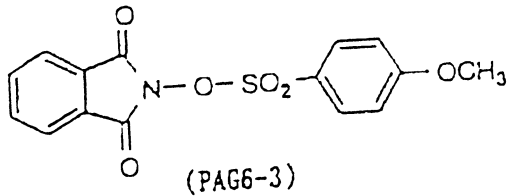
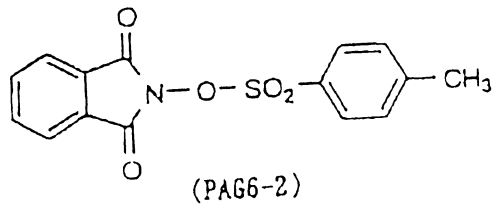
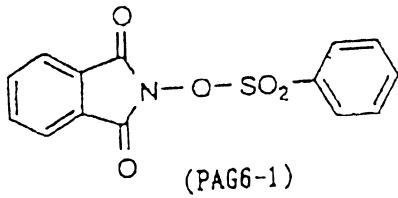
(PAG5-15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(118)

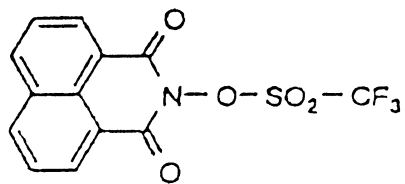


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

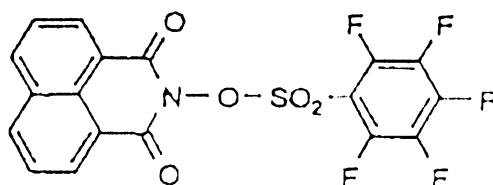
訂

線

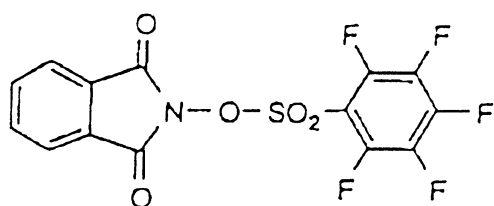
五、發明說明(119)



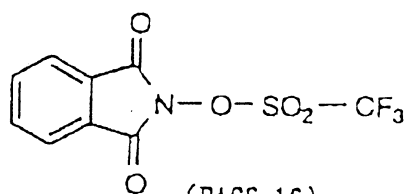
(PAG6-13)



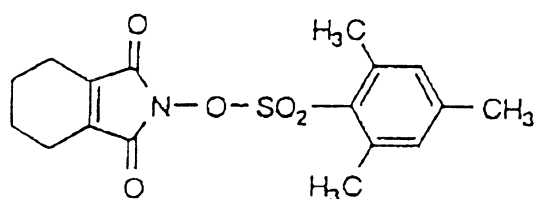
(PAG6-14)



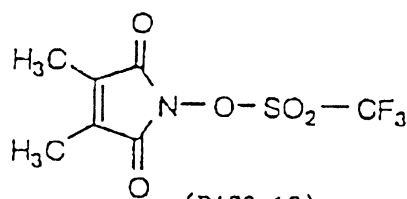
(PAG6-15)



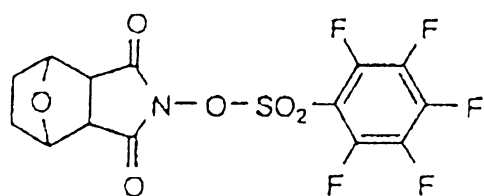
(PAG6-16)



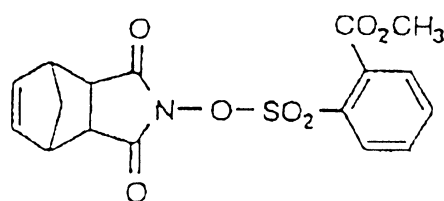
(PAG6-17)



(PAG6-18)



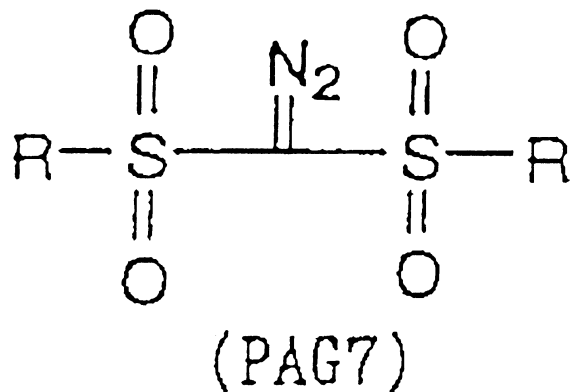
(PAG6-19)



(PAG6-20)

五、發明說明 (120)

(4) 下列通式 (PAG7) 所示重氮磺衍生物。



式中 R 為直鏈、支鏈或環型烷基，或亦可被取代之芳基。

具體例有如下所示化合物，惟不限於此。

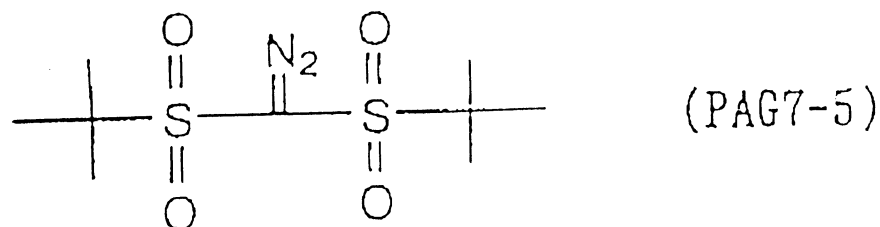
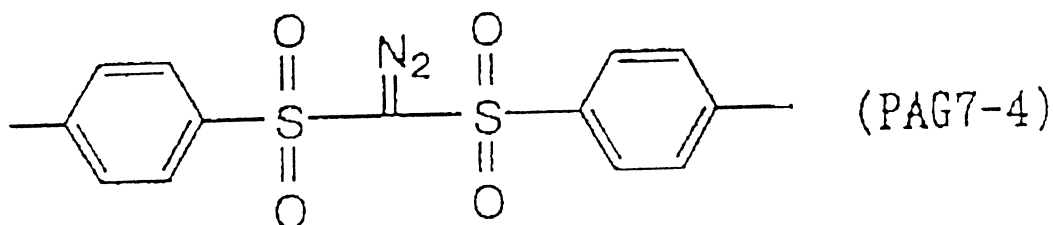
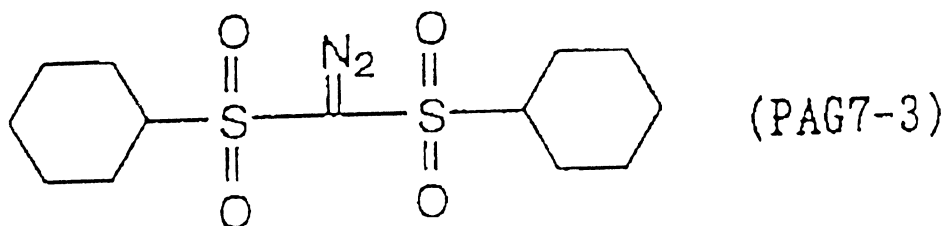
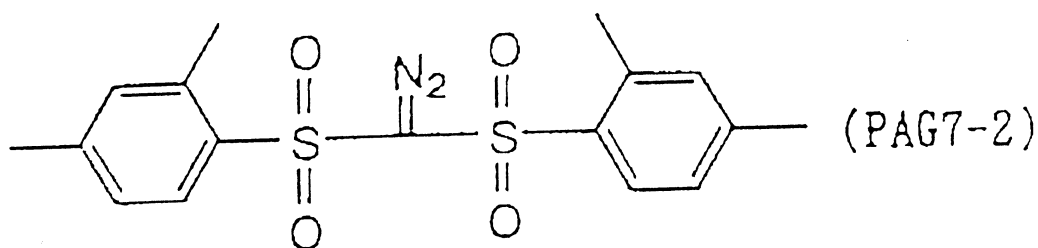
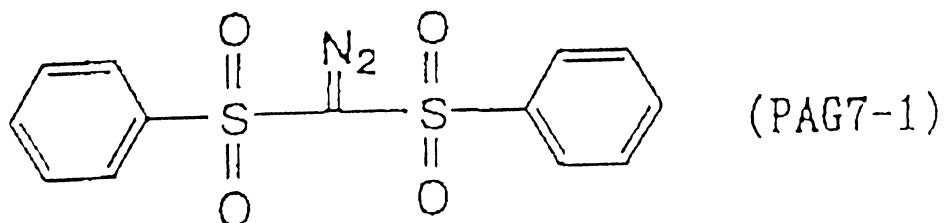
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (121)



五、發明說明(122)

此等光酸發生劑之添加量，以組成物中的固體成份為基準，通常使用 0.001~40 重量%範圍，以 0.01~20 重量%為佳，而以 0.1~5 重量%更好。光酸發生劑之添加量在 0.001 重量%以下時，感光度低，而添加量超過 40 重量%時，阻體之光吸收太大，會使輪廓惡化或加工(尤其是烘烤)邊際狹化，故不佳。

[3]其他成份

本發明正型阻體組成物可視需要又含有酸分解性溶解抑制化合物、染料、可塑劑、界面活性劑、光增感劑、有機鹼性化合物，以及可對顯像液促進溶解性之化合物。

本發明正型阻體組成物更好是含有氟系和/或矽系界面活性劑。

本發明正型阻體組成物宜含有氟系界面活性劑、矽系界面活性劑，兼含氟原子和矽原子的界面活性劑之一或二種以上。

本發明正型阻體組成物由於含有上述酸分解性樹脂和上述界面活性劑，在圖案線寬更細時特別有效，可進一步改良顯像缺陷，使接觸電洞的解析度更為優異。

此等界面活性劑有例如特開昭 62-36663、61-226746、61-226745、62-170950、63-34540，特開平 7-230165、8-62834、9-54432、9-5988 號所載之界面活性劑，下列市售界面活性劑可原狀使用。

可用之市售界面活性劑，有例如艾弗脫普 EF301、EF303(新

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(一)

秋田化成公司製品)，弗若來特 FC430、431(住友 3M 公司製品)，美加弗庫 F171、F173、F176、F189、R08(大日本油墨公司製品)，沙弗龍 S-382、SC-101、102、103、104、105、106(旭玻璃公司製品)，特若伊索 S-366(特洛依化學公司製品)等氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。另外，聚矽氧聚合物 KP-341(信越化學工業公司製品)亦可用做矽系界面活性劑。

以本發明組成物中固體成份為基準，界面活性劑混配量通常為 0.001~2 重量%，以 0.01~1 重量%為佳。此等界面活性劑可單獨添加，亦可若干組合添加。

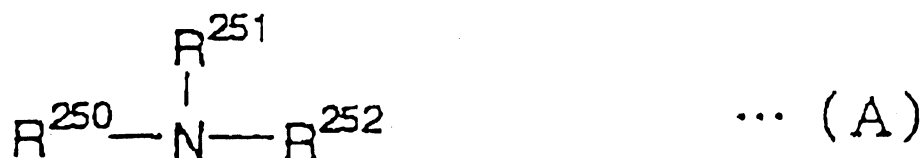
上述其他可用之界面活性劑具體例有聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷鯨蠟醚、聚環氧乙烷油醚等聚環氧乙烷烷基醚類，聚環氧乙烷辛基酚醚、聚環氧乙烷壬基酚醚等聚環氧乙烷烷基芳醚、聚環氧乙烷、環氧丙烷嵌段共聚物類，山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇脂肪酸酯類，聚環氧乙烷山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚環氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑等。

本發明組成物中固體成份每 100 重量份，此等其他界面活性劑的混配量通常在 2 重量份，以 1 重量份以下為

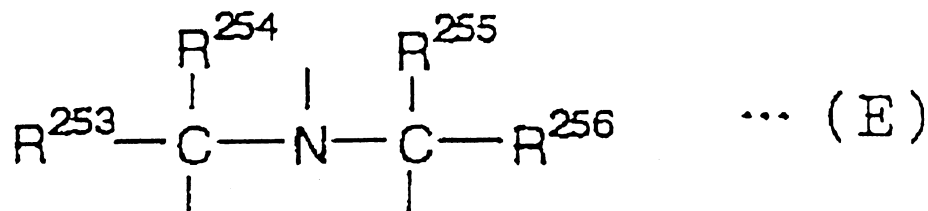
五、發明說明(124)

佳。

本發明可用之較佳有機鹼性化合物，係鹼性較酚為強之化合物。其中以含氮鹼化合物為佳。



其中 R^{250} 、 R^{251} 和 R^{252} 分別為氫原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 氮烷基、 C_1-C_6 羥烷基，被取代或未被取代之 C_6-C_{20} 芳基，其中 R^{251} 和 R^{252} 可彼此結合形成環。



式中 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 和 R^{256} ，分別表示 C_1-C_6 烷基。

五、發明說明（15）

更好的化合物是一分子中含有不同化學環境的氮原子二個以上之含氮鹼性化合物，而以兼含被取代或未被取代氨基，和含氮原子的環構造之化合物，或具有烷基氨基的化合物最好。較佳具體例有被取代或未被取代的胍、被取代或未被取代的氨基吡啶、被取代或未被取代的氮烷基吡啶、被取代或未被取代的氨基吡咯啶、被取代或未被取代的呋啶、被取代或未被取代的吡啶、被取代或未被取代的吡嗪、被取代或未被取代的嘧啶、被取代或未被取代的嘌呤、被取代或未被取代的咪唑啉、被取代或未被取代的吡啶啉、被取代或未被取代的哌啶、被取代或未被取代的氨基嗎啉、被取代或未被取代的氮烷基嗎啉等。較佳取代基為氨基、氮烷基、烷基、芳基、芳氨基、烷氧基、醯基、醯氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基、氰基。

含氮鹼性化合物之較佳具體例有胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-二甲胺基吡啶、4-二甲胺基吡啶、2-二乙胺基吡啶、2-(氮甲基)吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基-4-甲基吡啶、2-氨基-5-甲基吡啶、2-氨基-6-甲基吡啶、3-氮乙基吡啶、4-氮乙基吡啶、3-氨基吡咯啶、哌啶、N-(2-氮乙基)哌啶、N-(2-氮乙基)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶并哌啶、2-亞氨基哌啶、1-(2-氮乙基)吡咯啶、吡啶、3-氨基-5-甲基吡啶、5-氨基-3-甲基-1-對甲苯基吡啶、吡啶、2-(氮甲基)-5-甲基吡

五、發明說明 (126)

吡啶、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡啶啉、3-吡啶啉、N-氨基嗎啉、N-(2-氨基乙基)嗎啉、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、2,4,5-三苯基嘧啶、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-羥乙基嗎啉、N-苄基嗎啉、環己基嗎啉并乙基硫脲(OHMETU)等三級嗎啉衍生物，特開平 11-52575 號公報所載受阻胺類(例如該公報於[0005]所)等，惟不限於此。

特佳具體例有 1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、4-二甲胺基吡啶、己四胺、4,4-二甲基咪唑啉、吡咯類、吡啶類、咪唑類、嗒吡類、嘧啶類、CHMETU 等三級嗎啉類、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等受阻胺等。

其中以 1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、4-二甲胺基吡啶、己四胺、CHMETU、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯為佳。

此等含氮鹼性化合物可以單獨或二種以上組合使用。含氮鹼性化合物使用量，為感光性樹脂組成物的全部組成物中固體成份之 0.001 ~ 10 重量%，以 0.01 ~ 5 重量% 為佳。在 0.001 重量%以下時，得不到上述含氮鹼性化合物之添加效果。另一方面，超過 10 重量%時，有感光度降低或非曝光部顯像性惡化之傾向。

五、發明說明 (17)

[4]正型阻體組成物之調製和使用

本發明正型阻體組成物，係溶於會溶解上述各成份的溶劑，塗佈在支持體上。於此使用溶劑以二氯乙烯、環己烷、環戊烷、2-庚烷、 γ -丁內酯、丁酮、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞砷、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃等為佳，此等溶劑可單獨或混合使用。

上述中較佳溶劑為2-庚烷、 γ -丁內酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃。

本發明此等正型阻體組成物塗在基板上，形成薄膜。此塗膜厚度以 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 為佳。在本發明中，必要時可用市售無機或有機反射防止膜。

反射防止膜可用鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、 α -矽等無機模型，以及吸光劑與聚合物材料構成之有機模型。前者在形成膜時，必須有真空沉積裝置、CVD裝置、噴測裝置等設備。有機反射防止膜有例如特公平7-69611號所載由二苯胺衍生物與甲醛改質蜜胺樹脂之縮合體、鹼溶性樹脂、吸光劑製成者，或美國專利5294680號所載馬來酞共聚物與二胺型吸光劑之反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (128)

物，特開平 6-118631 號所載含有樹脂黏合劑與羥甲基蜜胺系熱交聯劑者，特開平 6-118656 號所載在同一分子內具有碳酸基、環氧基和吸光基之丙烯酸樹脂型反射防止膜，特開平 8-87115 號所載由羥甲基蜜胺和二苯甲酮系吸光劑製成者，特開平 8-179509 號所載於聚乙烯醇樹脂添加低分子吸光劑者等等。

另，有機反射防止膜可用普利瓦科學公司製品之 DUV 30 系，或 DUV-40 系，硒布雷公司製品之 AC-2、AC-3 等。

上述阻體液利用旋塗器、塗佈器等適當塗佈方法，在製造精密積體電路元件所用基板(例如矽／二氧化矽被覆)上塗佈後，通過預定光罩曝光，進行烘烤加以顯像，即可得良好的阻體圖型。此處曝光所用以 150nm~250nm 波長為佳。具體例有 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F2 準分子雷射(157nm)、X 射線、電子光束等。

顯像液可用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等伯胺類，二乙胺、二正丁胺等仲胺類，三乙胺、甲基二乙胺等叔胺類，二甲基乙醇胺、三乙胺等醇胺類，四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨等季銨鹽，吡咯、哌啶等環胺類等鹼性水溶液。

另外，上述鹼性水溶液亦可添加適量醇類、界面活性劑使用。

實施例

五、發明說明(109)

茲以實施例更具體說明本發明，惟本發明不限於下列實施例。

(1)樹脂(1)-1之合成(滴加法 A)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 20%之溶液 100 毫升。於此溶液添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))1 莫耳%，和氫硫基乙醇 1 莫耳%，在氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱 2 小時，滴加於 N,N-二甲基乙醯胺 10 毫升，滴加完成後，將反應液加熱、攪拌 3 小時。於此再度追加 1 莫耳%的 V-65。將反應液加熱、攪拌 3 小時。再於反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 $C^{13}NMR$ 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC(昭和電工公司製品 Shodex 系統-11)測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 11,900，單體面積比為 1.1%。另外，單體面積比是使用 RI 檢測器(下同)。

(2)樹脂(1)-2之合成(滴加法 B)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 20%之溶液 100 毫升。於此溶液添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))1 莫耳%，在氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱 2 小時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (120)

滴加於 N,N-二甲基乙醯胺 10 毫升，滴加完成後，將反應液加熱、攪拌 3 小時。於此再度追加 1 莫耳%的 V65。將反應液加熱、攪拌 3 小時。再於反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇／蒸餾水=3／1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 $C^{13}NMR$ 求得聚合物組成比為 44／56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 10200，單體面積比為 1.0%。

(3) 樹脂 (1)-3 之合成 (滴加法 C)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40／60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺／四氫呋喃=3／7，調成固體成份濃度 20%之溶液 100 毫升。於此溶液添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))1 莫耳%，和氫硫基乙醇 1 莫耳%，在氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱 2 小時，滴加於 N,N-二甲基乙醯胺 10 毫升，滴加完成後，將反應液加熱、攪拌 3 小時。反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇／蒸餾水=3／1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 $C^{13}NMR$ 求得聚合物組成比為 44／56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 12500，單體面積比為 2.4%。

(4) 樹脂 (1)-4 之合成 (滴加法 D)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40／60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺／四氫呋喃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (121)

喃=3/7，調成固體成份濃度 18%之溶液 120 毫升。取出此溶液的 20%，裝入反應容器內，於剩下溶液 80%添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))2 莫耳%，在氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱 2 小時，滴加於先前溶液(20%的溶液)，滴加完成後，將反應液加熱、攪拌 3 小時。於此再度追加 1 莫耳%的 V-65。將反應液加熱、攪拌 3 小時。再於反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 $C^{13}NMR$ 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 11100 單體面積比為 0.8%。

(5)樹脂(1)-5 之合成(一次法 A)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 18%之溶液 120 毫升。此溶液於氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱、攪拌到溫度一定時，添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))1 莫耳%。添加完成後，將反應液加熱、攪拌 3 小時。於此再度追加 1 莫耳%的 V-65。將反應液加熱、攪拌 3 小時。再於反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 $C^{13}NMR$ 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC 測量

五、發明說明 (132)

求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 12400，單體面積比為 4.5%。

(6) 樹脂 (1)-R 之合成 (一次法 B): 比較例

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 18%之溶液 120 毫升。此溶液於氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱、攪拌到溫度一定時，添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓))2 莫耳%。將反應液加熱、攪拌 3 小時。反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 C^{13} NMR 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 13100，單體面積比為 5.8%。

(7) 樹脂 (1)-6 之合成 (分次添加法 A)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 18%之溶液 120 毫升。此溶液於氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱、攪拌到溫度一定時，添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓))2 莫耳%，在 30 分鐘內分 4 次添加。將反應液加熱、攪拌 3 小時。於此再度追加 1 莫耳%的 V-65。將反應液加熱、攪拌 3 小時。再於反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (133)

回收析出的白色粉體。

由 C^{13} NMR 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 12100，單體面積比為 3.1%。

(8)樹脂(1)-7之合成(分次添加法)

取 2-乙基-2-金剛烷基異丁烯酸酯和異丁烯酸丁內酯，按 40/60 比例充填，溶於 N,N-二甲基乙醯胺/四氫呋喃=3/7，調成固體成份濃度 18%之溶液 120 毫升。此溶液於氮氣氛圍下，在 60℃ 加熱、攪拌到溫度一定時，添加和光純藥公司製 V-65(2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))2 莫耳%，在 30 分鐘內分 4 次添加。將反應液加熱、攪拌 4 小時。反應結束後，把反應液冷卻至室溫，以甲醇/蒸餾水=3/1 的混合溶劑 1.5 公升晶析，回收析出的白色粉體。

由 C^{13} NMR 求得聚合物組成比為 44/56。另由 GPC 測量求得標準聚苯乙烯換算值之重量平均分子量 12700，單體面積比為 4.3%。

按上述合成例同樣操作，合成下表所示組成比、分子量、殘餘聚合物之樹脂(2)-1~(15)(重複單位號次，表示在前述(2)至(15)的樹脂構造中的重複單位 1、2 構造式左起的順序)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (125)

溶劑 a:蒸餾水

溶劑 b:甲醇

溶劑 c:異丙醇

溶劑 d:1-甲氧基-2-丙醇

溶劑 e:四氫呋喃

溶劑 f:丁酮

溶劑 g:N,N-二甲基乙醯胺

溶劑 h: γ -丁內酯

溶劑 i:乙腈

又，關於用引發劑如下：

2,2'-偶氮雙異丁腈；樹脂 2、6、7

2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯；樹脂 4、14

以外有 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)

實施例 1~31 和比較例 1

正型阻體組成物之調製和評估

上述合成例所合成表 2 和表 3 所示樹脂各 1.4 克

表 2 和表 3 所示光酸發生劑 0.2 克

有機鹼性化合物(胺)10 毫克

視必要而定之界面活性劑(0.15 克)

經混配，分別按固體成份 14 重量%的比例，溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯後，以 $0.1\mu\text{m}$ 微濾材過濾，調製成實施例 1~31 和比較例 1 之正型阻體組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (12b)

表 2

實施例 No.	樹脂	光酸 發生劑	胺	界面 活性劑	感光 度	邊緣粗糙	輪廓
1	(1)-1	1	1	W1	1.0	12	○
2	(1)-2	2	2	W2	1.0	12	○
3	(1)-3	2	1	W3	1.0	13	○
4	(1)-4	1	2	W1	1.0	12	○
5	(1)-5	2	1	W3	1.2	18	△
6	(1)-6	1	1	W1	1.1	15	○
7	(1)-7	2	1	W4	1.3	18	△
8	(2)-1	1	1	W2	0.7	7	○
9	(2)-2	1	1	W4	0.9	7	○
10	(2)-3	2	1	W1	1.0	16	△
11	(2)-4	1	2	W2	0.9	13	○
12	(3)-1	2	1	W1	1.0	12	○
13	(3)-2	1	2	W2	1.3	18	△
14	4	2	1	W3	0.9	10	○
15	(5)-1	2	2	W1	1.2	10	○
16	(5)-2	2	1	W2	1.3	11	○

五、發明說明(137)

表 3

實施例 No.	樹脂	光酸 發生劑	胺	界面 活性劑	感光 度	邊緣粗糙	輪廓
17	(5)-3	2	1	W4	1.5	13	△
18	(5)-4	1	1	W3	1.5	18	△
19	6	2	1	W1	0.6	6	○
20	7	2	1	W1	0.8	9	○
21	8	2	1	W2	0.7	7	○
22	(9)-1	1	2	W2	0.8	6	○
23	(9)-2	2	1	W3	0.9	10	○
24	(10)-1	2	1	W3	0.7	7	○
25	(10)-2	2	2	W1	1.0	16	△
26	(10)-3	1	1	W2	0.9	12	○
27	11	2	2	W3	0.8	7	○
28	12	2	2	W1	0.9	7	○
29	13	2	1	W2	0.8	7	○
30	14	2	1	W3	0.8	6	○
31	15	2	1	W1	0.6	6	○
比較例	(1)-R	1	1	W1	2.0	28	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (138)

在表 2 和表 3 中，光酸發生劑之 1 代表三苯基三氟甲烷磺酸磺，2 代表上述 (PAG4-36)。胺之 1 代表 1,5-重氮雙環 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)，2 代表雙 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。界面活性劑則分別為：

W1:美加弗庫 F176(大日本油墨公司製品)(氟系)

W2:美加弗庫 R08(大日本油墨公司製品)(氟系和矽系)

W3:聚矽氧聚合物 KP-341(信越化學工業公司製品)

W4:聚氧代仲乙基壬基苯醚

評鑑試驗

所得正型阻體液利用旋塗器，塗佈於矽晶圓上，在 135℃ 乾燥 90 秒，製成約 0.4 μm 的正型光阻體膜，以 ArF 準分子雷射 (波長 193nm, NA=0.6 之 ISI 公司製品 ArF 檔曝光器) 曝光。曝光後在 120℃ 加熱處理 90 秒，以 2.38% 的四甲基氫氧化銨水溶液顯像，用蒸餾水淋洗，得阻體圖案輪廓。

按下述評鑑感光度、輪廓、邊緣粗糙，評鑑結果如表 2 和 3 所示。

感光度：其定義為以實施例 1 之曝光為 1 時，再現 0.18 μm 線寬之相對曝光量。

輪廓：以掃描型電子顯微鏡觀察 0.18 μm 的 1/1 線和間隔之輪廓，評鑑 ○ 為長方形輪廓，△ 為稍有斜縮狀或少許下襞狀的輪廓，× 為完全斜縮狀或少許下襞狀的輪廓。

五、發明說明(129)

邊緣粗糙：邊緣粗糙的測量，是使用測量長度的掃描型電子顯微鏡(SEM)，以孤立圖案的邊緣粗糙進行，在測量監察器內，於複數位置檢測線圖案邊緣，以檢測位置的參差分散(3σ)為邊緣粗糙指標，此值愈小愈好。

由表2和表3結果可知，本發明正型阻體組成物，具有充分感光度和良好輪廓，且邊緣粗糙良好。

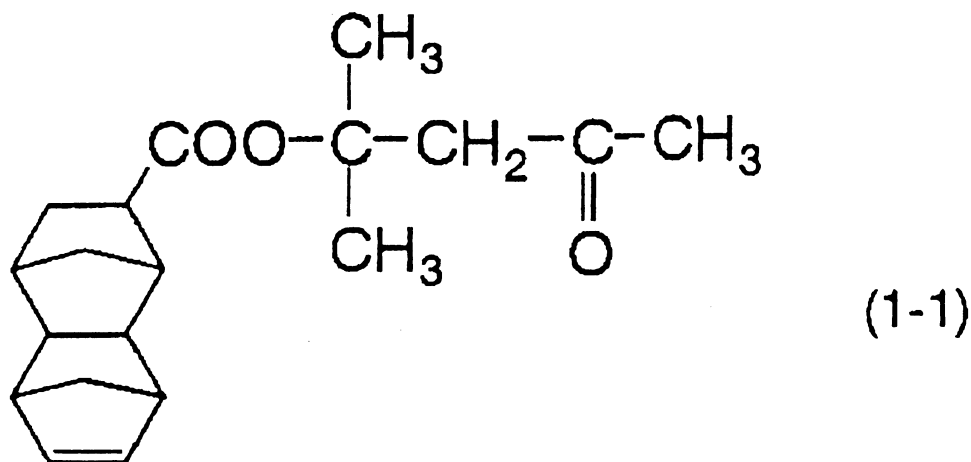
本發明以其他實施例更具體說明如下，惟本發明不限以下實施例。

(1)樹脂(51)-1之合成(分次添加法，追加引發劑)

取3-氧代-1,1-二甲基丁醇之丙烯酸酯與環戊二烯反應所得下列四環十二碳烯衍生物(1-1)，以及馬來酐之等莫耳混合物，充填於分液燒瓶，於氮氣氛圍下，在80℃加熱。在反應溫度安定時，添加1莫耳%的和光純藥公司製品自由基引發劑V-601，開始反應。加熱2小時後，再加1莫耳%的V-601，加熱2小時，又加1莫耳%V-601，熱12小時。然後追加1莫耳%V-601，加熱3小時後，反應混合物以2倍四氫喃稀釋，投入於己烷／異丙醇=2／1之混合溶液，析出白色粉體。過濾取出沉析的粉體，乾燥，得標的樹脂(1-1)。

所得樹脂(1-1)利用GPC試行分子量分析，聚苯乙烯換算值為9600(重量平均)。殘餘單體面積比為1.8%。由NMR光譜確定，樹脂(1-1)的四環十二碳烯重複單位與馬來酐重複單位之比率為1／1。

五、發明說明 (140)



(2) 樹脂 (51)-2 之合成 (一次添加法, 追加引發劑)

取 3-氧代-1,1-二甲基丁醇之丙烯酸酯與環戊二烯反應所得上述四環十二碳烯衍生物 (1-1), 以及馬來酐之等莫耳混合物, 充填於分液燒瓶, 於氮氣氛圍下, 在 80℃ 加熱。在反應溫度安定時, 加 3 莫耳%的和光純藥公司製品自由基引發劑 V-601, 開始反應, 加熱 12 小時。然後, 追加 1 莫耳%的 V-601, 加熱 3 小時後, 反應混合物以 2 倍四氫喃稀釋後, 投入於己烷/異丙醇=2/1 混合溶液, 析出白色粉體。過濾取出沉析的粉體, 乾燥, 得標的樹脂 (51)-2。

所得樹脂 (51)-2 利用 GPC 試行分子量分析, 聚苯乙烯換算值為 9200 (重量平均)。殘餘單體面積比為 3.3%。由 NMR 確認樹脂 (51)-2 的四環十二碳烯重複單位與馬來酐重複單位之比率為 1/1。

(3) 樹脂 (51)-3 之合成 (滴加聚合, 追加引發劑)

取 3-氧代-1,1-二甲基丁醇之丙烯酸酯與環戊二烯反應所得上述四環十二碳烯衍生物 (1-1), 以及馬來酐的

五、發明說明 (141)

等莫耳混合物，於四氫呋喃／丁酮=1／1混合溶劑，製成60%濃度之溶液。將此溶液1／5充填於分液燒瓶，剩餘溶液添加1.5莫耳%的和光純藥公司製品自由基引發劑V-601。反應容器在氮氣流下，於70℃加熱，反應溫度安定時，加1.5莫耳%的和光純藥公司製品自由基引發劑V-601，開始反應。繼續滴加剩餘單體溶液，歷8小時，加結束後，加熱4小時。然後，追加1莫耳%V-601，加熱3小時後，把反應混合物投入於己烷／異丙醇=5／1之混合溶液，析出白色粉體。過濾取出沉析的粉體，乾燥，得標的樹脂(51)-3。

所得樹脂(51)-3利用GPC試行分子量分析，聚苯乙烯換算值為7100(重量平均)。另外，剩餘單體面積比為2.3%。另由NMR確定樹脂(51)-3的四環十二碳烯重複單位與馬來酞重複單位之比率為1／1。

按上述合成例同樣操作，合成表11所示樹脂(52)-1～(62)-2。重複單位號次表示前述(52)～(62)樹脂構造中重複單位自左起之順序。

上述樹脂(52)-1至(62)-2各重複單位之莫耳比率、重量平均分子量、殘餘單體重，如表11所示。

五、發明說明(142)

表 11

樹脂	聚合法 * 1	聚合 溶劑	脂環 烯烴			馬來酐 馬來酸酯		Mw	殘餘 單體 (%)	再沉澱 溶劑
			1	2	3	1	2			
(52)-1	一次 B	無	50			50		9,300	4.6	c/h=1/10
(52)-2	分次 B	無	50			50		8,500	3.9	c/h=1/10
(53)-1	滴加 A	c/f=1/2	37	13		50		6,800	2.4	b/h=1/5
(53)-2	一次 A	c/f=1/2	37	13		50		7,300	2.9	b/h=1/6
(54)-1	分次 A	b/e=1/3	34	16		50		6,900	1.9	a/f=1/7
(54)-2	一次 A	b/e=1/3	34	16		50		7,200	2.6	a/f=1/7
(55)-1	分次 A	無	50			28	22	8,700	1.9	a/h=1/3
(55)-2	分次 B	無	50			28	22	8,900	4.4	a/h=1/3
(56)-1	分次 A	b/f=1/2	43	7		50		6,500	2.1	h/j=3/1
(56)-2	分次 B	b/f=1/2	43	7		50		6,900	4.7	h/j=3/1
(57)-1	一次 A	無	44	6		50		7,900	2.6	c/h=1/12
(57)-2	一次 B	無	44	6		50		8,100	4.9	c/h=1/12
(58)-1	滴加 A	c/d=1/1	45	5		50		5,700	2.2	單獨
(58)-2	滴加 B	c/d=1/1	45	5		50		5,600	4.6	單獨
(59)-1	分次 A	無	38	3	9	50		9,700	2.1	f/h=1/7
(59)-2	一次 B	單獨	38	3	9	50		7,400	4.8	f/h=1/7
(60)-1	分次 A	無	31	5	14	50		8,800	1.7	g/h=1/15
(60)-2	一次 A	e/f=1/1	31	5	14	50		6,600	2.9	g/h=1/15
(61)-1	一次 A	無	33	7	10	50		8,200	2.7	單獨
(61)-2	滴加 A	c/f=2/1	33	7	10	50		6,400	2.2	單獨
(62)-1	分次 A	b/c=1/1	30	6	14	50		5,500	1.8	e/h=1/9
(62)-2	一次 A	無	30	6	14	50		8,600	2.5	e/h=1/9

*1: 一次 A=一次添加引發劑, 追加引發劑
 一次 B=一次添加引發劑, 不追加引發劑
 分次 A=分次添加引發劑, 追加引發劑
 分次 B=分次添加引發劑, 不追加引發劑
 滴加 A=滴加聚合, 追加引發劑
 滴加 B=滴加聚合, 不追加引發劑

五、發明說明 (145)

溶劑 a: 異丙醇

溶劑 b: 異丙醚

溶劑 c: 四氫呋喃

溶劑 d: 丙酮

溶劑 e: 丁酮

溶劑 f: 乙酸乙酯

溶劑 g: γ -丁內酯

溶劑 h: 己烷

溶劑 i: 艾索巴-G

溶劑 g: 甲苯

又，所用引發劑為前述和光純藥公司製品自由基引發劑 V-601。

實施例 51~75 和比較例 11~12

正型阻體組成物之調製和評鑑

上述合成例所合成表 12 和表 13 所示樹脂各 1.4 克

表 12 和表 13 所示光酸發生劑 0.2 克

有機鹼性化合物(胺)10 毫克

視必要而定之界面活性劑(0.15 克)

經混配，分別按固體成份 14 重量%的比例，溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯後，以 $0.1\mu m$ 微濾材過濾，調製成實施例 51~75 和比較例 11~12 之正型阻體組成物。所得正型阻體組成物之組成如表 12，13。比較例用的樹脂，樹脂 R1(殘留單體面積比為 5.4%)使用 W097/33198 所載合成例 24 記載之樹脂，樹脂 R2(殘留單體面積比為 6.3%)使用特開平 10-111569 號公報所載合成例 7 所載樹脂。

五、發明說明 (144)

以下述方法調製之正型阻體組成物進行評鑑，結果如表 12 所示。

在下列表 12 和表 13 中：

光酸發生劑以前述具體例的號次表示。

胺之 1 代表 1,5-重氮雙環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)，2 代表雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。

界面活性劑分別表示：

W1:美加弗庫 F176(大日本油墨公司製品)(氟系)

W2:美加弗庫 R08(大日本油墨公司製品)(氟系和矽系)

W3:聚矽氧聚合物 KP-341(信越化學工業公司製品)

W4:聚氧代伸乙基壬基苯醚

W5:特洛伊索如 S-366(特洛伊化學公司製品)

評鑑試驗

所得正型阻體液利用旋塗器，塗佈於矽晶圓上，在 150℃ 乾燥 90 秒，製成約 0.4 μm 的正型光阻體膜，以 ArF 準分子雷射(波長 193nm, NA=0.6 之 ISI 公司製品 ArF 檔曝光器)曝光。曝光後在 150℃ 加熱處理 90 秒，以 2.38% 的四甲基氫氧化銨水溶液顯像，用蒸餾水淋洗，得阻體圖案輪廓。

按下述評鑑感光度、輪廓、邊緣粗糙，評鑑結果如表 12 和 13 所示。

感光度：其定義為以實施例 51 之曝光為 1 時，再現

五、發明說明(145)

0.15 μ m 線寬之相對曝光量。

輪廓：以掃描型電子顯微鏡觀察 0.15 μ m 的 1/1 線和間隔之輪廓，評鑑 ○ 為長方形輪廓，△ 為稍有斜縮狀或少許下襠狀的輪廓，× 為完全斜縮狀或少許下襠狀的輪廓。

邊緣粗糙：邊緣粗糙的測量，是使用測量長度的掃描型電子顯微鏡 (SEM)，以孤立圖案 (0.15 μ m) 的邊緣粗糙進行，在測量監察器內，於複數位置檢測線圖案邊緣，以檢測位置的參差分散 (3σ) 為邊緣粗糙指標，此值愈小愈好。

五、發明說明 (146)

表 12

實施例	樹脂	光酸 發生劑	胺	界面 活性劑	感光 度	邊緣粗糙	輪廓
51	(51)-1	PAG4-5	1	W1	1.0	8	○
52	(51)-2	PAG4-8	2	W2	1.1	10	○
53	(51)-3	PAG4-33	1	W3	1.0	8	○
54	(52)-1	PAG4-36	1	W4	1.4	13	△
55	(52)-2	PAG4-37	1	W5	1.3	12	○
56	(53)-1	PAG4-36	1	W5	0.9	10	○
57	(53)-2	PAG4-36	1	W3	1.0	11	○
58	(54)-1	PAG4-36	1	W1	0.8	9	○
59	(54)-2	PAG4-36	2	W2	0.9	11	○
60	(55)-1	PAG4-36	2	W5	1.0	10	○
61	(55)-2	PAG4-36	2	W4	1.1	13	△
62	(56)-1	PAG4-36	2	W3	0.8	10	○
63	(56)-2	PAG4-36	2	W4	0.9	13	△
64	(57)-1	PAG4-36	2	W5	0.8	11	○
65	(57)-2	PAG4-36	2	W4	0.9	14	△
66	(58)-1	PAG4-36	2	W2	0.8	10	○

五、發明說明(147)

表 13

實施例	樹脂	光酸 發生劑	胺	界面 活性劑	感光 度	邊緣粗糙	輪廓
67	(58)-2	PAG4-5	1	W1	0.9	13	△
68	(59)-1	PAG4-6	1	W2	0.8	10	○
69	(59)-2	PAG4-36	1	W4	0.9	14	△
70	(60)-1	PAG4-36	1	W3	0.8	9	○
71	(60)-2	PAG4-36	1	W5	0.8	12	○
72	(61)-1	PAG4-36	1	W5	0.8	11	○
73	(61)-2	PAG4-36	2	W5	0.8	10	○
74	(62)-1	PAG4-36	2	W3	0.8	9	○
75	(62)-2	PAG4-36	2	W1	0.8	11	○
比較例 11	R1	PAG4-5	無	無	2.3	21	×
比較例 12	R1	PAG4-5	1	無	2.4	19	×

五、發明說明 (148)

由表 12 和表 13 結果可知，本發明正型阻體組成物具有充感光度和良好輪廓，邊緣粗糙優良。

發明效果

本發明正型阻體組成物適於遠紫外光，尤其是波長 193nm 之 ArF 準分子雷射光，具有高感度，且關於邊緣粗糙具有優良性能，阻體圖案輪廓優良。因此，適用於使用 ArF 準分子雷射曝光為始的遠紫外線之石版印刷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

正型阻體組成物

目的：提供一種高感度化學增幅型正型光阻體組成物，改進圖案之邊緣粗糙，而得優良之阻體圖案輪廓。

解決手段：提供一種正型阻體組成物，包括一種樹脂，在含有特定脂環烴的部份構造當中，至少其一含有受保護鹼溶性基，或(C)主鏈具有特定環構造，相對於構成樹脂的重複構造單位之單體含量，利用 GPC 佔全圖案面積 5% 以下的酸加以作用，提高對鹼顯像液的溶解速度的樹脂，以及(B)一種化合物，利用活性光線或放射線照射而發生酸者。

英文發明摘要(發明之名稱：

Positive-type Resist Composition

[Purpose] Provided is a chemical amplified positive-type resist composition having high sensitivity, improved etch roughness, and excellent profile of resist pattern.

[Constitution] Provided is a positive-type resist pattern comprising a specific alicyclic hydrocarbon which contains at least one protected alkali soluble group in part of the structure thereof, or (C) a resin having specific cyclic structure in the main chain, and the content of monomer which corresponds the repeating structural unit constituting the resin being 5% or less of the total surface area of the pattern measured by GPC and the dissolving speed of it in an alkali developing solution is increased by the action of an acid, and (B) a compound which generates acid by the irradiation of active light or radiation.

五、發明說明(8)

在式(I b)中：

Z_7 代表 -O- 或 -N(R₅₃)-, 其中 R₅₃ 代表氫原子、羟基或 -OSO₂-R₅₄, 而 R₅₄ 代表烷基、鹵烷基、環烷基或樟腦殘基；

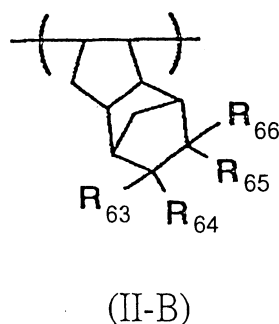
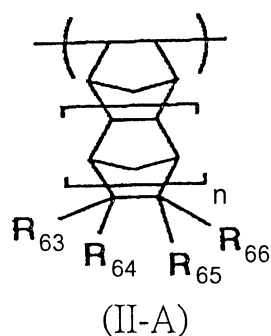
在式(II)中：

R₆₁ 和 R₆₂ 分別代表氫原子、氰基、鹵素原子，或具有取代基之烷基；

Z_5 代表含有結合之二碳原子(C-C)，形成可具有取代基的脂環型構造之原子團者。

2'. 上述第 1' 項所載正型光阻體組成物，其中上述通式(II)之 Z_5 代表含有結合之二碳原子(C-C)，形成亦可具有取代基的有橋式脂環型構造之原子團者。

3'. 上述第 1' 項所載正型光阻體組成物，其中上述通式(II)具有如下通式(II-A)或通式(II-B)者。



在式(II-A)和(II-B)中：

R₆₃ ~ R₆₆ 分別代表氫原子、鹵素原子、氰基、-COOH、-COOR₅₅(R₅₅ 意義同前)，利用酸可分解之基，-C(=O)-X₅-A₅-R₆₇、或亦可具有取代基之烷基或環烴，而 R₆₃ ~ R₆₆ 當中可至少其二結合形成環，n 代表 0 或 1，

五、發明說明(69)

較佳橋接式脂環烴之骨架，在上述構造中有(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)。

上述脂環烴之骨架亦可具有取代基。此等取代基有通式(II-A)或(II-B)中的 $R_{63} \sim R_{66}$ 。

具有上述橋接式脂環型重複構造單位中，以上述通式(II-A)或(II-B)所示重複構造單位更好。

上述通式(II-A)或(II-B)中， $R_{63} \sim R_{66}$ 分別代表氫原子、鹵素原子、氰基、 $-COOH$ 、 $-COOR_{55}$ (R_{55} 可具有取代基，代表烷基、環烴基，或上述通式(I)中同樣之 $-Y_5$ 基)，利用酸的作用而分解之基， $-C(=O)-X_5-A_5-R_{67}$ ，或可具有取代基的烷基或環烴基。 n 代表0或1。 X_5 代表氧原子、硫原子、 $-NH-$ 、 $-NH SO_2-$ 或 $-NH SO_2 NH-$ 。 R_{67} 代表 $-COOH$ 、 $-COOR_{55}$ 、 $-CN$ 、羥基、可具有取代基之烷氧基、 $-CO-NH-R_{56}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{56}$ (R_{55} 和 R_{56} 意義同前)，或上述通式(Ia)之 $-Y_5$ 基。 A_5 化學增幅系阻體單鍵或二元連結基。

本發明所用酸分解性樹脂中，酸分解性基可含於上述 $-C(=O)-X_5-A_5-R_{51}$ 、 $-C(=O)-X_5-A_5-R_{52}$ ，亦可做為通式(II)中 Z_5 之取代基。

酸分解性基的構造，可以 $-C(=O)-X_6-R_0'$ 表示。

式中 R_0' 有特丁基、特戊基等三級烷基，異冰片基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己基乙基等1-烷氧基乙基、1-甲氧基甲基、1-乙氧基甲

五、發明說明(134)

表 1

樹脂	聚合法	聚合溶劑 (重量比)	重複單位 (mol%)			分子量 Mw	殘餘聚 合物 (g)	再沉澱液 (重量比)
			1	2	3			
(2)-1	滴加法 A	e 單獨	55	45		16300	0.8	b 單獨
(2)-2	滴加法 C	e 單獨	55	45		16900	1.9	b 單獨
(2)-3	一次法 A	e 單獨	55	45		17400	4.0	b 單獨
(2)-4	分次添加法 A	d/e=1/1	55	45		17100	3.2	a/c=1/2
(3)-1	滴加法 B	e/f=2/1	53	47		12300	0.8	a/c=1/3
(3)-2	一次法 A	f/h=5/1	53	47		13300	4.2	a/i=1/1
4	滴加法 A	f/g=6/4	47	53		13400	0.5	a/b=1/3
(5)-1	滴加法 A	d/f=1/1	48	47	5	10300	0.6	b 單獨
(5)-2	滴加法 C	d/f=1/1	48	47	5	11100	2.3	b 單獨
(5)-3	一次法 A	d/f=2/1	48	47	5	11900	3.9	b 單獨
(5)-4	分次法 B	d/f=1/1	48	47	5	11800	4.2	b 單獨
6	滴加法 B	e/g=7/3	47	43	10	17300	0.8	a/b=1/4
7	滴加法 A	d/e=4/6	57	41	2	16400	0.6	a/c=1/3
8	滴加法 B	e/f=2/1	55	43	2	13300	0.4	a/c=1/3
(9)-1	滴加法 A	e/h=5/2	46	54		12600	0.6	a/c=1/3
(9)-2	分次添加法 A	e/h=5/2	46	54		12900	3.1	a/c=1/3
(10)-1	滴加法 A	e/g=2/1	47	49	4	11900	0.7	b 單獨
(10)-2	一次法 A	e/g=2/1	47	49	4	12700	4.2	b 單獨
(10)-3	分次添加法 A	e/g=2/1	47	49	4	12300	3.0	b 單獨
11	滴加法 A	d/e=3/7	51	46	3	12100	0.9	a/c=1/3
12	滴加法 A	d/e=4/6	51	49		12400	1.2	a/c=2/5
13	滴加法 B	e 單獨	54	46		12800	0.9	b 單獨
14	分次添加法 B	e/f=1/1	55	43	2	15700	1.0	b 單獨
15	分次添加法 A	d/e=5/3	54	42	4	13500	1.1	a/c=1/3

六、申請專利範圍

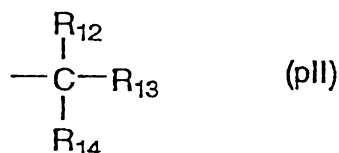
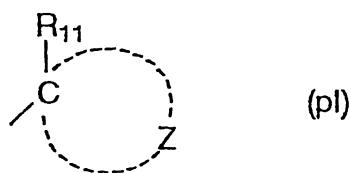
第 89120779 號「正型阻體組成物」專利案

(93 年 9 月 20 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種正型阻體組成物，包括：

(A) 樹脂，在含有下列通式 (p I) 及通式 (p II) 所示脂環烴之部份構造當中，含有至少有一受到保護之鹼溶性基，且單體成份含量在凝膠透過層析 (GPC) 的全圖案面積 0.05~5%，利用酸的作用對鹼顯像液增加溶解速度，



(式中 R_{11} 代表甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、次丁基，Z 代表與碳原子形成由金剛烷基、環戊基、環己基、原冰片烷基、三環癸基及四環十二烷基所選出、未經取代或經碳數 1~4 的直鏈或分枝的烷基所取代之脂環烴基之必要原子團；

$R_{12} \sim R_{14}$ 分別代表直鏈或支鏈 $C_1 \sim C_4$ 烷基，或由金剛烷基、環戊基、環己基、原冰片烷基、三環癸基及四

六、申請專利範圍

環十二烷基所選出、未經取代或經碳數 1~4 的直鏈或分枝的烷基所取代之脂環烴基，惟 $R_{12} \sim R_{14}$ 當中至少其一為脂環烴；及

(B)經活性光線或放射線照射會發生酸之化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型阻體組成物，其中該 (A) 樹脂，係將含有單體和自由基引發劑之反應溶液，滴加於含反應溶劑或單體之反應溶液，進行聚合反應所得之樹脂者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之正型阻體組成物，其中該 (A) 樹脂，係將自由基引發劑分成 30 分鐘至 8 小時，投入於含單體之反應溶液，進行聚合反應而得者。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型阻體組成物，其中該 (A) 樹脂，係將含有單體和自由基引發劑之反應溶液加熱進行聚合反應後，再添加自由基引發劑，再加熱進行聚合反應所得之樹脂者。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型阻體組成物，其中該 (A) 樹脂，係在聚合反應完成後，投入選自水／醇類、水／醚類、水／酮類、水／醯胺類、水／酯類或內酯類、水／腈類至少一種之溶液，以粉體回收之樹脂者。
6. 一種正型阻體組成物，其包括：

(C)利用酸的作用增加對鹼顯像液的溶解速度之樹脂，(i)具有選自下列通式 (I a) 和通式 (I b) 所示重

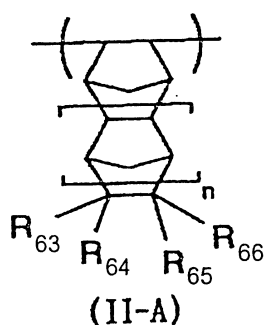
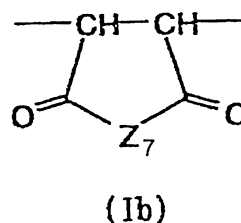
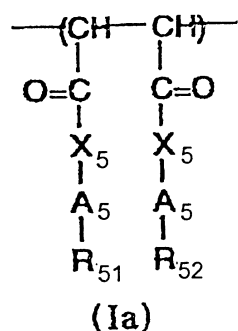
六、申請專利範圍

複構造單位群之至少一種重複構造單位，和下列通式
(II-A)所示構造單位，

(ii) 具有利用酸的作用而分解之基，因而

(iii)構成樹脂的重複構造單位之相對應單體含量，在凝集透過層析之全圖案面積 0.05~5%，及

(B)經活性光線或放射線照射可發生酸之化合物者，



在式 (I a) 中 :

R_{51} 和 R_{52} 分別代表 C_1-C_5 烷基 或下列 $-Y_5$ 基；

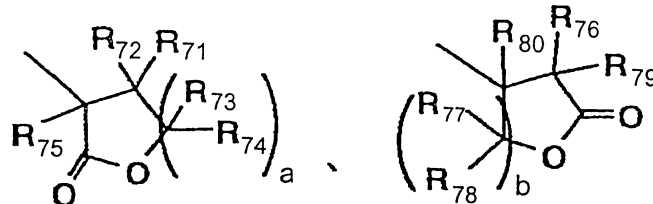
X_5 代表氧原子；

A₅ 代表單鍵或未經取代或經甲基取代的亞甲基或伸

六、申請專利範圍

乙基；

-Y₅ 基：



其中 R₇₁ ~ R₈₀ 代表氫原子，a 和 b 代表 1；

在式 (I b) 中：

Z₇ 代表 -O-；

在式 (II - A) 中：

R₆₃ ~ R₆₆ 分別代表氫原子、-COOH、-COOR₅₅ (R₅₅ 表示未經取代或經乙醯基取代的 C₁-C₄ 烷基或上述 -Y₅ 基)、或 -C(=O)-X₅-A₅-R₆₇，n 代表 0 或 1，其中 X₅、A₅ 意義分別如上述，R₆₇ 代表 -COOH、-COOR₅₅ (R₅₅ 意義如上述)，或代表上述 -Y₅ 基者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之正型阻體組成物，其中上述 (C) 樹脂，係由包含構成該樹脂之重複構造單位相當的單體，和自由基引發劑之溶液，加熱進行聚合反應後，再添加自由基引發劑，又加熱進行聚合反應所得聚合物者。

8. 如申請專利範圍第 6 項之正型阻體組成物，其中上述 (C) 樹脂，係將聚合反應結束後之聚合反應液，投入於選自

六、申請專利範圍

水、醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類和內酯類、腈類、烴類；及其混合溶劑之至少一種溶劑內，析出聚化合物後，呈粉體回收之聚合物者。