

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94112901

※申請日期：94 年 04 月 22 日

※IPC 分類：G03F1/08

一、發明名稱：

(中) 含氮有機化合物、化學增強型光阻材料及圖型之形成方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
代表人：(中) 1. 金川千尋
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO
地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 渡邊武
(英) WATANABE, TAKERU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 長谷川幸士
(英) HASEGAWA, KOJI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 竹村勝也
(英) TAKEMURA, KATSUYA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 野田和美
(英) NODA, KAZUMI
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/04/23 ; 2004-128478 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/04/23 ; 2004-128478 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎的含氮有機化合物，適合於使用其之精細加工技術的新穎化學增強型光阻材料、及使用其之圖型的形成方法者。

【先前技術】

隨 LSI 之高集成化與高速度化，在要求圖型規則之精細化的熱浪中，極為適合之精細加工技術的遠紫外線微影法業已開始使用。遠紫外線微影法，可進行 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下之加工，使用光吸收低之光阻材料時可形成對基板具有近乎垂直的側壁之圖型。又，近年來，利用高亮度之 KrF 及 ArF 準分子雷射做為遠紫外線之光源的技術頗受矚目。為使用其做為量產技術，以光吸收低、高感度之光阻材料為佳。

由此觀點開發之以酸為催化劑的化學增強型光阻材料（專利文獻 1，2：特公平 2-27660 號、特開昭 63-27829 號公報記載），係具有高感度、解像度、乾式蝕刻耐性之優越特性者，為特別適合於遠紫外線微影法的光阻材料。

不過，化學增強型光阻材料有曝光至曝光後加熱（PEB）之放置時間過長時，在形成圖型之際線圖型呈現 T 頂形狀，即圖型上部太粗之問題的缺點（稱為曝光後落後（PED））。又，鹼性基板，尤其在氮化矽、氮化鈦基板

(2)

上之基板附近的圖型，有太粗之所謂拉尾現象的問題。T 頂現象，推測係光阻膜表面的溶解性降低之故；而於基板面之拉尾現象，推測係在基板附近溶解性下降之故。又，自曝光至 PEB 之間，暗中進行酸不穩定基的脫離反應，亦造成線之殘餘尺寸縮小的問題。此時情事成爲化學增強型光阻供應實用時之最大缺點。由於此缺點，已往之化學增強型光阻材料，難以控制微影步驟中之尺寸，在將使用乾式蝕刻的基板加工之際有損及尺寸控制的問題[參照非專利文獻 1，2：W.辛斯堡，et, al., J. 感光聚合物科學技術., 6 (4), 535~546 (1993 年)., T. 熊田，et, al., J. 感光聚合物科學技術；6 (4), 571~574 (1993 年)]。

化學增強型光阻材料中，PED 或於基板面之拉尾問題的原因，推測與空氣中或基板表面之鹼性化合物大有關係。藉由曝光產生的光阻膜表面之酸與空氣中的鹼性化合物反應而鈍化，至曝光後加熱 (PEB) 之放置時間愈長，鈍化之酸的量愈增多之故，難以引起酸不穩定基的分解。因此，在表面形成難溶化層，使圖型呈現 T 頂形狀。

藉由添加含氮有機化合物，可抑制空氣中之鹼性化合物的影響，對 PED 亦具有效果（專利文獻 3，4：特開平 5-232706 號公報、特開平 7-134419 號公報記載）。具有高添加效果之含氮有機化合物有胺化合物或醯胺化合物等。具體有吡啶、聚乙烯吡啶、苯胺、N-甲基苯胺、N，N-二甲基苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺、2，4-二甲基吡啶、喹啉、異喹啉、甲醯胺、N-甲基甲

(3)

醯胺、N，N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、咪唑、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、鄰-胺基安息香酸、間-胺基安息香酸、對-胺基安息香酸、1，2-伸苯基二胺、1，3-伸苯基二胺、1，4-伸苯基二胺、2-喹啉羧酸、2-胺基-4-硝基苯酚、2-（對-氯苯基）-4，6-三氯乙基-s-三嗪等之。

但是，此等含氮化合物為弱鹼，雖可鬆弛 T 頂問題，但使用高反應性之酸不穩定基時的反應之控制，即酸擴散之控制，並不充分。添加弱鹼，尤其於未曝光部份依然暗中進行 PED 之反應，造成 PED 之線尺寸的縮小及線表面之膜減量。解決該問題以添加強鹼為佳。不過鹼性度並非愈高愈好，添加如 DBU{1，8-二吡二環[5.4.0]-7-（十一）烯}、或 DBN{1，5-二吡二環[4.3.0]-5-壬烯}、或者質子海綿[1，8-雙（二甲基胺基）萘]、或四甲基銨氫氧化物等季銨氫氧化物等超強鹼時，並不能獲得充分之效果。

另一方面，為達成高解像性之高對比化，添加產生酸之速度論的捕集效果優越之含氮化合物甚為有效。雖可用在水中之酸與鹼的電離常數 pK_a 加以說明，但光阻膜中酸之速度論的捕集能與含氮化合物之 pK_a 並無直接關係。此等在畠山等著之非專利文獻 3：J. 感光聚合物科學技術., 13（4），519~524（2000 年）中有中述及。其他，依所使用之含氮有機化合物的種類之不同，對圖型之形狀影響很

(4)

大。

專利文獻 1：特公平 2-27660 號公報

專利文獻 2：特開昭 63-27829 號公報

專利文獻 3：特開平 5-232706 號公報

專利文獻 4：特公平 7-134419 號公報

非專利文獻 1：W. 辛斯堡，et, al., J. 感光聚合物科學技術., 6 (4), 533~546 (1993 年)。

非專利文獻 2：T. 熊田，et. al., J. 感光聚合物科學技術., 6 (4), 571~574 (1993 年)。

專利文獻 3：畠山等著，et, al., J. 感光聚合物科學技術., 13 (4), 519~524 (2000 年)。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

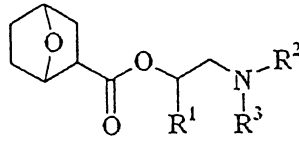
本發明鑑於上述各項問題，以提供在精細加工之微影法中，特別是在使用 KrF 雷射、ArF 雷射、F₂ 雷射、極短紫外線、電子線、X 射線等做為曝光源之微影法中，賦予高解像性及良好的圖型形狀之化學增強型光阻材料、及使用其之圖型的形成方法為目的。進而以提供適合使用為本發明之化學增強型光阻材料的含氮有機化合物為目的。

[課題之解決手段]

本發明為達成上述之目的，提供下述一般式 (1) 表示之含有 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物

(5)

(申請專利範圍第 1 項)。



(1)

(式中， R^1 為氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基； R^2 及 R^3 為分別獨立之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、或碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子取代； R^2 與 R^3 可互相連結，與此等連結之氮原子共同形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環)。

具有上述一般式 (1) 所示之 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物，藉由後述之方法可簡易且高收率獲得，並且適量添加於光阻材料能賦予高解像性與良好的圖型形狀。進而，因應用途，藉由選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 之最適當者，可調整例如圖型形狀等光阻性能於最適當情況。

進而，本發明提供一種化學增強型光阻材料，其特徵為含有一種或兩種以上之具有上述一般式 (1) 所示的 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物 (申請專利範圍第 2 項)。

以含有一種或兩種以上之具有 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物為特徵之本發明的化學增強型光阻材料，係能賦予高解像性與良好圖型形狀者。

(6)

進而，本發明提供一種化學增強型光阻材料，其特徵為含有：

(A) 具有上述一般式(1)所示之 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 以酸不穩定基保護之具有酸性官能基的鹼不溶性或難溶性之樹脂，該酸不穩定基脫離時成為鹼可溶性之基底樹脂，

(D) 酸產生劑。(申請專利範圍第3項)

以含有一種或兩種以上之本發明的含氮有機化合物、有機溶劑、正型化學增強光阻基底樹脂、酸產生劑為特徵之本發明的化學增強型光阻材料，係能賦予高解像性與良好圖型形狀者。

進而，本發明提供一種圖型之形成方法，其特徵為包含：

(1) 將該化學增強型光阻材料塗佈於基板上之步驟、與

(2) 接著於加熱處理後，透過光罩以波長 300nm 以下之高能量線或電子線曝光的步驟、及

(3) 於加熱處理後，使用顯像液顯像之步驟。(申請專利範圍第4項)

藉由使用本發明之化學增強型光阻材料的該圖型形成方法，能形成解像性與形狀的極優越之光阻圖型。

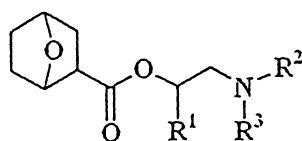
(7)

[發明之實施形態]

詳細說明本發明之實施形態如下，本發明並不限定於此等。

本發明的工作同仁，藉由對化學增強型光阻材料之配合，就賦予高解像性與良好的圖型形狀之未知的化合物深入探討、不斷研究。結果發現，可輕易且高收率製造下述一般式（1）表示之具有 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物；配合其使用時，能獲得賦予高解像性與良好的圖型形狀之化學增強型光阻材料，完成本發明。尤其在曝光前之加熱處理（預熱）溫度大約 120℃ 以上的高溫時，已往之光阻材料，顯著膜減量而使圖型形狀不良，使用本發明之光阻材料可防止此不良，改善效果極高。

於此，配合於化學增強型光阻材料之含氮有機化合物，可使用如上所述之具有下述一般式（1）表示的 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物。



(1)

一般式（1）中， R^1 為氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基；具體的有氫原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、癸基等，不限定於此等。

R^2 及 R^3 為分別獨立之可含有一個或複數個醚基（-O-）、碳醯基（-CO-）、酯基（-COO-）、醇

(8)

基 ($-\text{OH}$) 、硫化物基 ($-\text{S}-$) 、腈基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20，較佳為 1~10 之烷基；碳數 6~20，較佳為 6~10 之芳基；或碳數 7~20，較佳為 7~11 之芳烷基；氮原子之一部份可被鹵原子取代； R^2 與 R^3 可互相連結，與此等連結之氮原子共同形成碳數 2~20 的雜環或雜芳香環。

還有，胺基為以 $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \end{array}$ 表示者，亞胺基為以 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$ 表示者，醯胺基為以 $\begin{array}{c} | \\ -\text{N}-\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 表示者。

上述之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20 之烷基，具體的有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、2-丁基、叔丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、癸基、十六烷基、二十烷基、2-羥基乙基、2-羥基丙基、3-羥基丁基、2-羥基丁基、2,3-二羥基丙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-(甲氧基甲氧基)乙基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、4-甲氧基丁基、四氫糠基、2-氧(代)丙基、4-氧(代)環己基、2-乙醯氧基乙基、10-乙醯氧基癸基、2,3-二乙醯氧基丙基、甲氧基碳醯基甲基、2-甲氧基碳醯基乙基、2-乙氧基碳醯基乙基、3-乙氧基碳醯基丙基、2-(甲硫基)乙基、氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、2-二甲基胺基乙基、乙醯基、2-胺基甲醯基乙基等，但不限定於此等。

(9)

上述之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 6~20 之芳基，具體的有苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、丁省基、芴基、甲苯醯基、二甲苯基、聯苯基、癸基苯基、甲氧基苯基、羥基苯基、乙醯基苯基、甲氧基碳醯基苯基、乙醯氧基苯基、甲醯基苯基、氰基苯基、二甲氧基苯基、二乙醯氧基苯基、二羥基苯基等，但不限定於此等。

上述之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 7~20 之芳烷基，具體的有苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、14-苯基（十四烷）基、萘基甲基、蒽基甲基、菲基甲基、芘基甲基、丁省基甲基、芴基甲基、甲苯醯基甲基、二甲苯基甲基、癸基苯基甲基、甲氧基苯基甲基、羥基苯基甲基、乙醯基苯基甲基、甲氧基碳醯基苯基甲基、乙醯氧基苯基甲基、甲硫基苯基甲基、氰基苯基甲基、二甲氧基苯基甲基、二乙醯氧基苯基甲基、二羥基苯基甲基等，但不限定於此等。

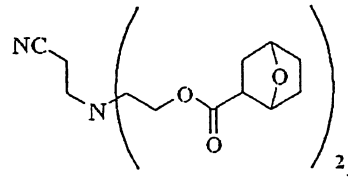
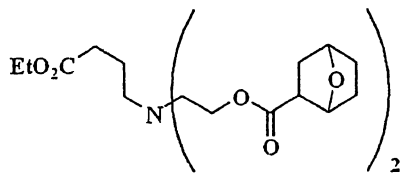
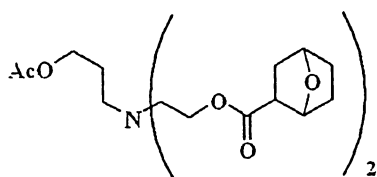
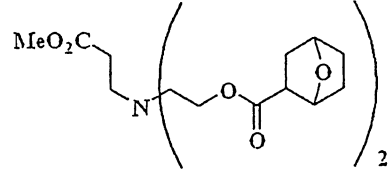
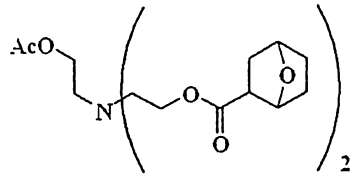
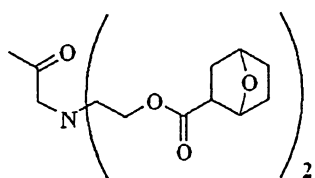
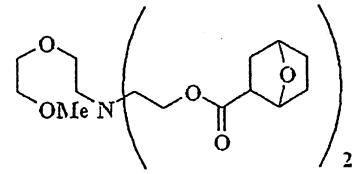
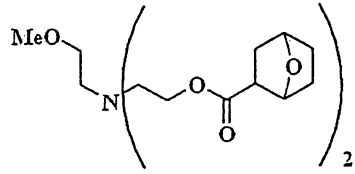
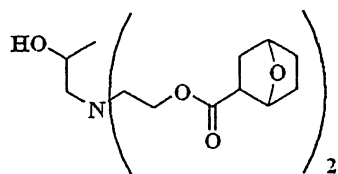
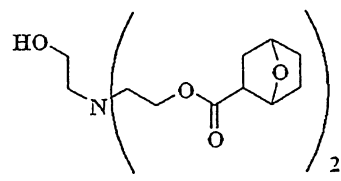
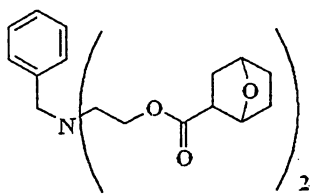
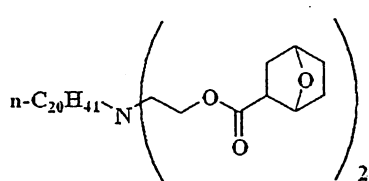
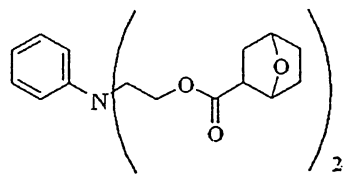
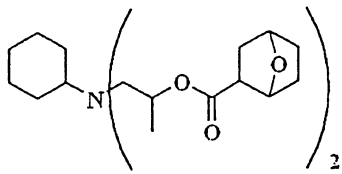
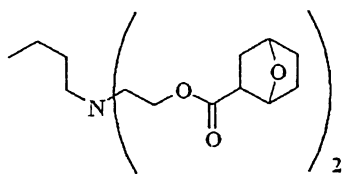
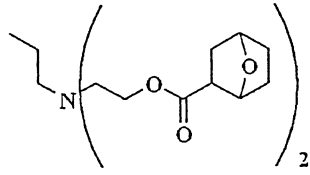
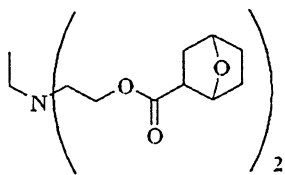
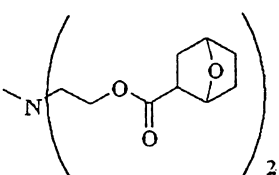
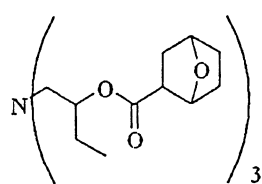
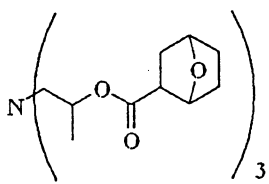
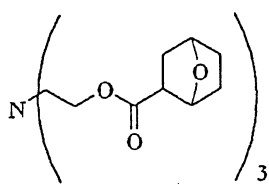
R^2 及 R^3 互相連結，與此等連結之氮原子共同形成碳數 2~20 的雜環或雜芳香環時， R^2 與 R^3 互相連結形成之雜環或雜芳香環，具體的有氮雜環丙烷、氮雜環丁烷、吡咯烷、哌啶、哌嗪、嗎啉、硫代嗎啉、4-羥基哌啶、吡-12-冠-4、吡-15-冠-5、吡咯烷酮、哌啶酮、 ϵ -己內醯胺、二氫吡嗪、吡咯、吡啶、咪唑、三唑、四唑、吡

(10)

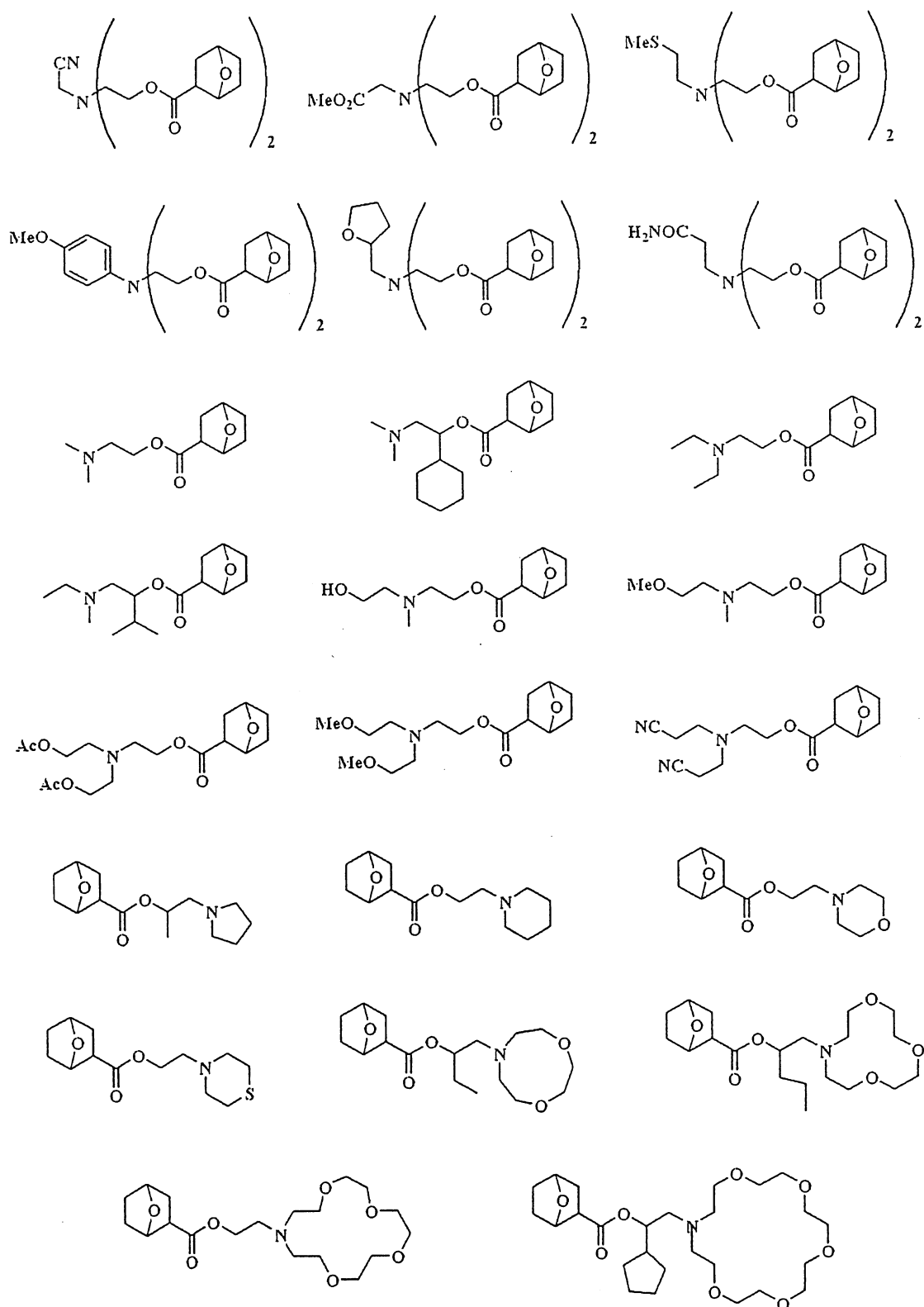
噪、苯并吡啶、苯并咪唑、吩噻嗪、呋唑、嘌呤及此等之取代物等，但不限定於此等。

一般式（1）所示之含氮有機化合物的具體例列舉如下，但不限定於此等。式中，Me 爲甲基、Ac 爲乙醯基、Et 爲乙基。

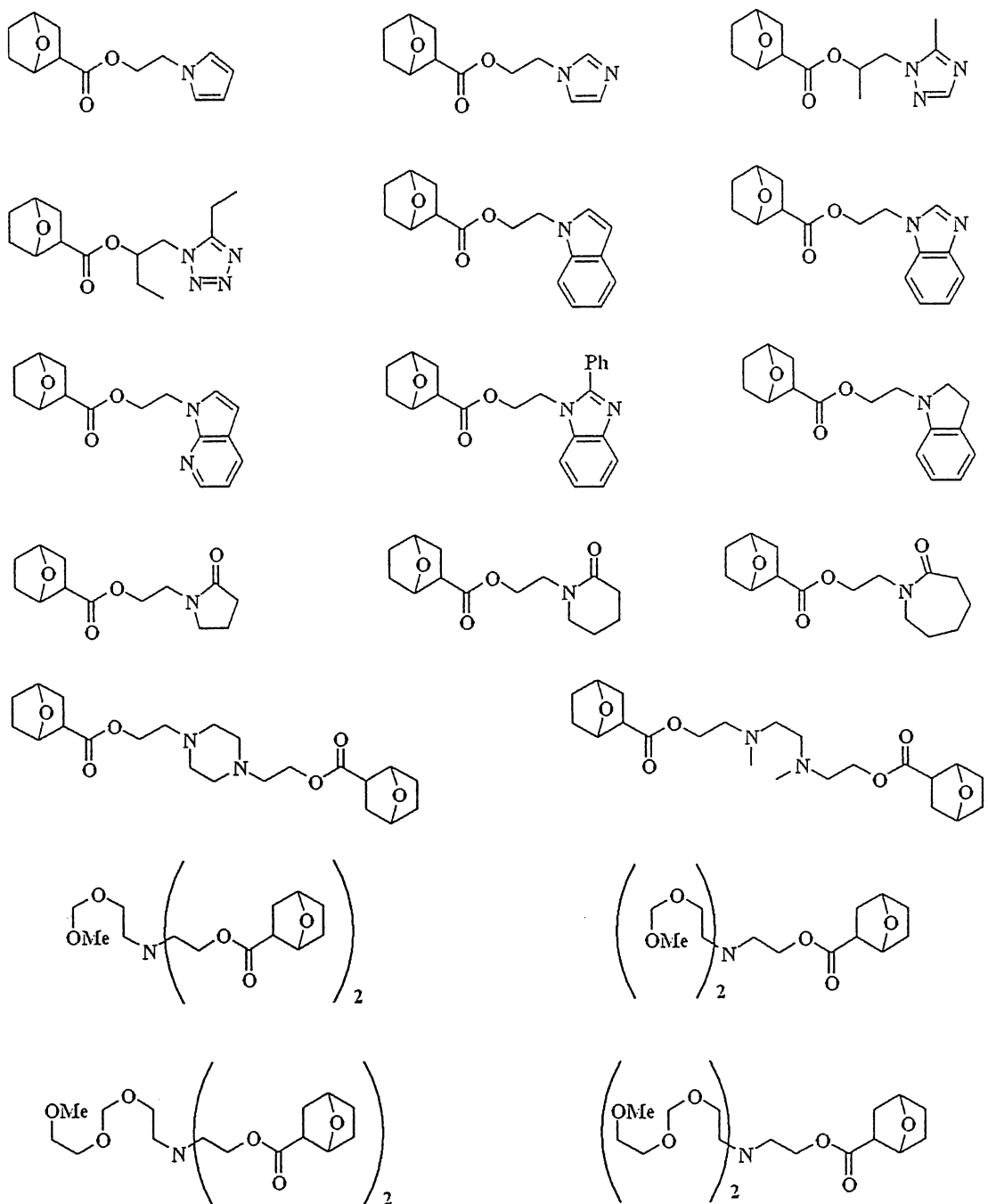
(11)



(12)



(13)



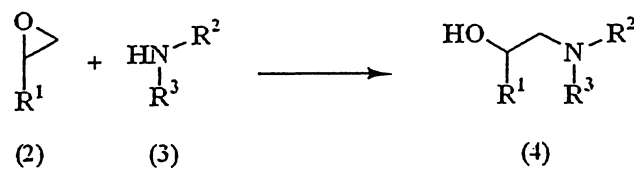
依本發明，在此等分子內具有 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物中，7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構與酸之親和性高，藉由將其配置於氮原子附近之適當位置，能快速捕集來自光酸產生劑所產生之酸；另一方面，料必此 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構影響本含氮有機化合物在光阻膜中之分佈；其結果，使添加本發明之含氮有機

(14)

化合物的光阻能達成高解像性與優異之圖型形狀。又，藉由自本發明之具有 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物之可能的結構中，選擇適當者，可因應使用之光阻聚合物及酸產生劑的組合，適當調節本發明之含氮有機化合物的揮發性、鹼性度、酸之捕集速度，於光阻中之擴散速度等；進而，能調整圖型形狀等光阻材料之性質至最適當的情況。

上述式 (1) 所示之含氮有機化合物，係新穎的化合物，此等含氮有機化合物可因應化合物之結構選擇最佳的方法製造。例如，藉由具有 -NH 基之化合物的環氧化物等價體之附加反應合成醇化合物，接著採用醇化合物之酯化反應的二階段之製造法。但不限定於此等。詳細說明如下。

上述製造方法之第一階段，係如下所述藉由含有一 NH 基之化合物 (3) 的環氧化物等價體 [下述式中之 (2) 等] 之附加反應合成醇化合物 (4)。



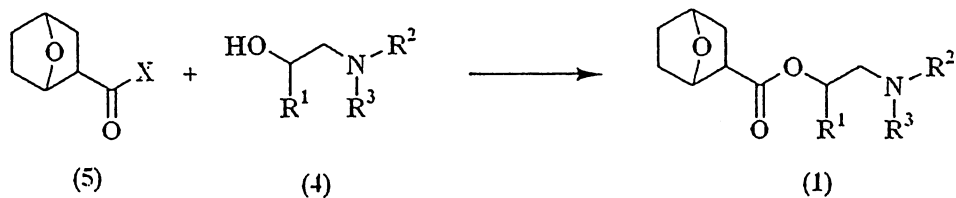
(式中， R^1 為氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基； R^2 及 R^3 為分別獨立之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、或碳數 7~20 之芳烷基；氫原子之一部份可被鹵原子取代； R^2 與 R^3 可互相連結，與此等連結之氮原

(15)

子共同形成碳數 2~20 的雜環或雜芳香環。)

本反應可依胺化合物之環氧化物的附加反應等常法進行，因應需求可添加溶劑或者酸或鹼催化劑進行反應。環氧化物等價體，除環氧化物化合物以外，亦可使用 α -鹵代醇化合物、環狀碳酸酯化合物。

上述之製造方法的第二階段，係如下所述之醇化合物的酯化反應。



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 為與上述相同者； X 為鹵原子、醯氧基、烷基磺醯氧基、芳氧基等脫離基、羥基、或烷氧基。)

上述式中， X 為鹵原子、醯氧基、烷基磺醯氧基、芳氧基等脫離基時，本反應為使用醯基化劑之醇的醯基化反應；可依使用鹼催化劑之醯基化法等常法進行反應。上述式， $X = -OH$ 時，本反應為使用醇與羧酸之酯化反應；可依使用酸催化劑之酯化等常法進行反應。上述式中， $X = -OR$ (R 為烷基) 時，本反應為使用醇與羧酸酯之酯交換反應；可使用鹼催化劑或路易斯酸催化劑之酯交換反應等常法進行反應。反應後，可藉由通常之水系後處理，自反應混合物中獲得目標物之本發明的含氮有機化合物。因應需求目標物可藉由蒸餾、色譜法、再結晶等常法精製、或不施行水系後處理，亦可將反應液直接精製。

本發明之含氮有機化合物，如上所述，配合於化學增

(16)

強型光阻材料使用，典型的以下述之組成的化學增強型光阻材料為佳，其特徵為含有：

(A) 上述式(1)之含氮有機化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 以酸不穩定基保護之具有酸性官能基的鹼不溶性或難溶性之樹脂，該酸不穩定基脫離時成為鹼可溶性之基底樹脂，

(D) 酸產生劑，

此情況，(A)成份之配合量，對(C)成份之基底樹脂100重量份為0.01~2重量份，以0.01~1重量份更佳。過少時無配合效果，過多時感度過於降低。

本發明中所使用之(B)成份的有機溶液，只要為能使(A)成份之含氮化合物、基底樹脂、酸產生劑、其他之添加劑等溶解的有機溶液時，任一種均可使用。如此之有機溶液有，例如環己酮、甲正戊酮等酮類、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-丙醇等醇類、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇單叔丁醚乙酸酯等酯類， γ -丁內酯等內酯類；此等可單獨或兩種以上混合使用。但不限定於此等。此等有機溶劑之中，光阻成份中之酸產生劑的溶解性最優越者

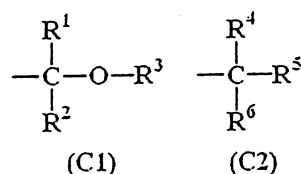
(17)

以使用二乙二醇二甲醚或 1-乙氧基-2-丙醇、丙二酯單甲醚乙酸酯及其混合溶液為佳。

有機溶劑之使用量，對基底樹脂 100 重量份為 200~1000 重量份，以 400~800 重量份更為適合。

本發明中所使用之 (C) 成份的基底混合物，KrF 準分子雷射用光阻有，聚羥基苯乙烯 (PHS)、及羥基苯乙烯與苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯，其他之聚合性烯烴化合物的共聚物；ArF 準分子雷射用光阻有，(甲基)丙烯酸酯系聚合物、環烯烴與順丁烯二酸酐之交替共聚系聚合物、及進而在此交替共聚系聚合物中將乙烯基醚類或(甲基)丙烯酸酯共聚合之共聚系聚合物、聚冰片烯系聚合物、環烯烴開環交互分解取代聚合系；F₂ 雷射用除上述 KrF、ArF 用聚合物之氟取代物以外，尚有使用氟化二烯之環化聚合系等、兩層光阻用之上述聚合物的矽取代物、及聚倍半矽氧烷聚合物等等。並不限定於此等聚合系聚合物。基式聚合物可單獨或兩種以上混合使用。為正型光阻時，一般藉由以酸不穩定基取代苯酚或羧基或氟化烷基醇之羥基，使未曝光部份之溶解速度下降。

基底聚合物之酸不穩定基，雖有各種選擇，以下述式 (C1)、(C2) 表示之碳數 2~30 之縮醛基、碳數 4~30 之叔烷基等為佳。



式 (C1)、(C2) 中，R¹、R² 為氫原子或可含有氧

(18)

、硫、氮、氟等雜原子之碳數 1~20，較佳為 1~12 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 為可含有氧、硫、氮、氟等雜原子之碳數 1~20，較佳為 1~12 的直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、芳基或芳烷基。又， R^1 與 R^2 、 R^1 與 R^3 、 R^2 與 R^3 、 R^4 與 R^5 、 R^4 與 R^6 、 R^5 與 R^6 可分別連結，與連結之碳原子或氧原子共同形成碳數 3~20，較佳為 3~12 之環。

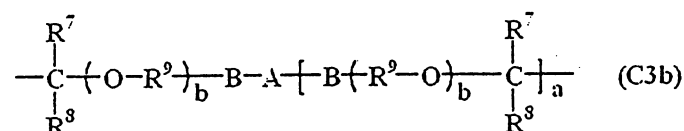
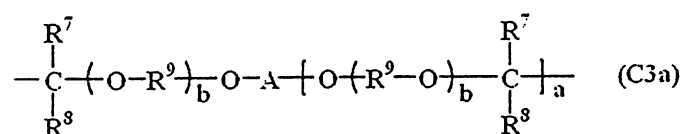
式 (C1) 所示之縮醛基的具體例有，甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、異丙氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基丁基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基丁基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基丁基、1-環戊基氧乙基、1-環己基氧乙基、2-甲氧基異丙基、2-乙氧基異丙基、1-苯氧基乙基、1-苄基氧乙基、1-苯氧基丙基、1-苄基氧丙基、1-金剛烷基氧乙基、1-金剛烷基氧丙基、2-四氫呋喃基、2-四氫-2H-吡喃基、1-(2-環己烷碳醯基氧乙氧基)乙基、1-(2-環己烷碳醯基氧乙氧基)丙基、1-[2-(1-金剛烷基碳醯基氧)乙氧基]乙基、1-[2-(1-金剛烷基碳醯基氧)乙氧基]丙基等，不限定於此等。

式 (C2) 所示之叔烷基的具體例有，叔丁基、叔戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金剛烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-冰片基)乙基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基

(19)

) 乙基、1-甲基-1-(7-噁冰片烷-2-基)乙基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-丙基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-(2-四氫呋喃基)環戊基、1-(7-噁冰片烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-環戊基環己基、1-環己基環己基、2-甲基-2-冰片基、2-己基-2-冰片基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}](十二烷)基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}](十二烷)基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-甲基-3-氧(代)-1-環己基、1-甲基-1-(四氫呋喃-2-基)乙基、5-羥基-2-甲基-2-金剛烷基、5-羥基-2-乙基-2-金剛烷基等，不限定於此等。

又，基底樹脂之羥基的一部份，可藉由一般式 (C3a) 或 (C3b) 表示之酸不穩定基，在分子間或分子內交聯。

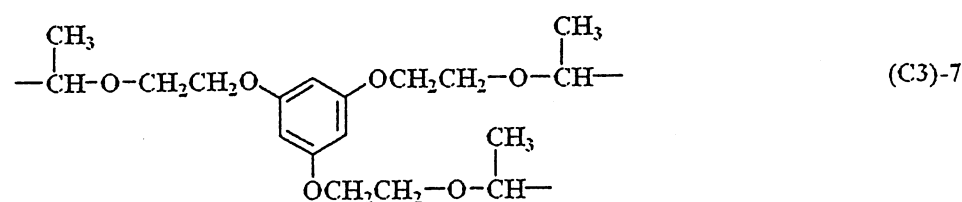
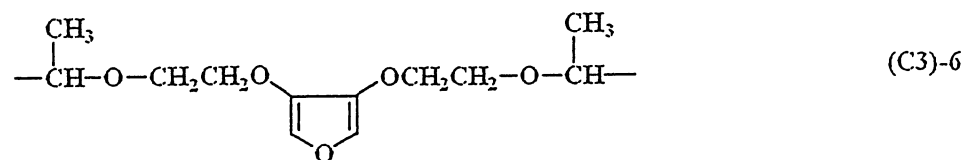
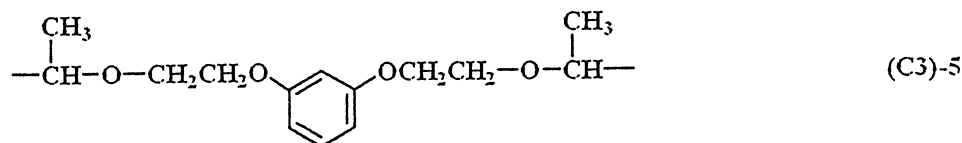
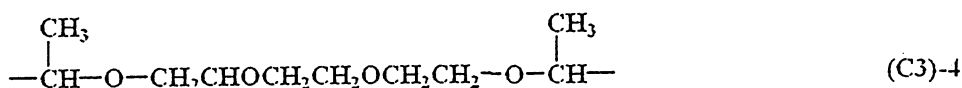
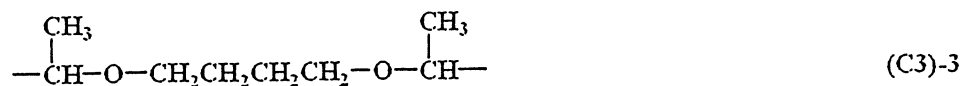


式中， R^7 、 R^8 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈或環狀的烷基； R^7 與 R^8 可互相連結形成環，形成環時， R^7 、 R^8 為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基； R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基； b 為 0 或 1~10

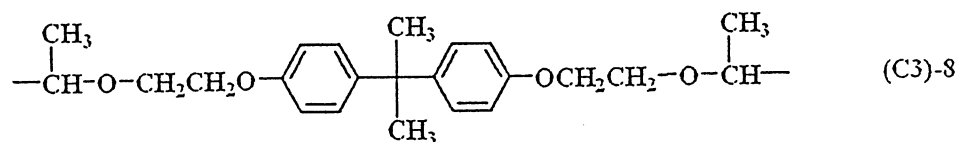
(20)

之整數；A 爲 (a+1) 價之碳數 1~50 的鏈狀或脂環式飽和
 烴基、芳香族烴基或雜環基，此等基可介在雜原子、或氫
 原子之一部份可被羧基、碳醯基或氟原子取代。B 爲
 —CO—O—、—NH—CO—O—、或 —NHCONH—。a 爲
 1~7 之整數。

一般式 (C3a)、(C3b) 所示之交聯型縮醛，具體的
 有下述 (C-3)-1~(C3)-8 等，不限定於此等。



(21)



基底聚合物之重量平均分子量，以藉由凝膠滲透色譜法（GPC）測定之聚苯乙烯換算 2,000~100,000 為佳。低於 2,000 時，成膜性及解像性有劣化之情況，超過 100,000 時，有解像性劣化或形成圖型時產生雜質之情況。

（D）成份之酸產生劑，添加光酸產生劑時，只要為藉由照射高能量線可產生酸之化合物均可使用。適合之光酸產生劑有，鑒鹽、碘鎗鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺型酸產生劑等。此等可單獨或兩種以上混合使用。

鑒鹽係鑒陽離子與磺酸酯之鹽。

鑒陽離子有三苯基鑒、（4-叔丁氧基苯基）二苯基鑒、雙（4-叔丁氧基苯基）苯基鑒、三（4-叔丁氧基苯基）鑒、（3-叔丁氧基苯基）二苯基鑒、雙（3-叔丁氧基苯基）苯基鑒、三（3-叔丁氧基苯基）鑒、（3，4-二叔丁氧基苯基）二苯基鑒、雙（3，4-二叔丁氧基苯基）苯基鑒、二（3，4-二叔丁氧基苯基）鑒、二苯基（4-苯硫氧基苯基）鑒、（4-叔丁氧基磺醯基甲氧基苯基）二苯基鑒、三（4-叔丁氧基磺醯基甲氧基苯基）鑒、（4-叔丁氧基苯基）雙（4-二甲基胺基苯基）鑒、三（4-二甲基胺基苯基）鑒、2-萘基二苯基鑒、二甲基-2

(22)

— 萘基鑒、4- 羥基苯基二甲基鑒、4- 甲氧基苯基二甲基鑒、三甲基鑒、2- 氧（代）環己基環己基甲基鑒、三萘基鑒、三苄基鑒、二苯基甲基鑒、二甲基苯基鑒、2- 氧（代）- 2- 苯基乙基噻環戊鎗等。

磺酸酯有，三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2, 2, 2- 三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4- 三氟甲基苯磺酸酯、4- 氟苯磺酸酯、三甲基苯磺酸酯、2, 4, 6- 三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4- (4'- 甲苯磺醯基氧) 苯磺酸酯、萘磺酸酯、苾磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等。

此等之組合而成的鑒鹽等。

碘鎗鹽係碘鎗陽離子與磺酸酯之鹽。二苯基碘鎗、雙(4- 叔丁基苯基) 碘鎗、4- 叔丁氧基苯基苯基碘鎗、4- 甲氧基苯基苯基碘鎗等芳基碘鎗陽離子、與磺酸酯之三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2, 2, 2- 三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4- 三氟甲基苯磺酸酯、4- 氟苯磺酸酯、三甲基苯磺酸酯、2, 4, 6- 三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4- (4'- 甲苯磺醯基氧) 苯磺酸酯、萘磺酸酯、苾磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等，此等之組合而成的碘鎗鹽等。

磺醯基重氮甲烷有，雙(乙基磺醯基) 重氮甲烷、雙(1- 甲基丙基磺醯基) 重氮甲烷、雙(2- 甲基丙基磺醯

(23)

基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(全氟異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-萘基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-醯基氧苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲烷磺醯基氧苯基磺醯基)重氮甲烷、雙[4-(4-甲苯磺醯基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[4-(正己基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2-甲基-4-(正己基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2,5-二甲基-4-(正己基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[3,5-二甲基-4-(正己基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2-甲基-5-異丙基-4-(正己基氧)苯基磺醯基]重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、叔丁基磺醯基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、2-萘基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘基磺醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、叔丁氧基磺醯基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷等雙磺醯基重氮甲烷、與磺醯基-磺醯基重氮甲烷等。

N-磺醯基氧醯亞胺型光酸產生劑有，丁二酸醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、苯二甲酸醯亞胺、環己二羧酸醯亞胺、5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺等醯亞胺骨架，與三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、三甲基苯磺酸酯、2,4,6

(24)

— 三異丙基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、苾磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等之組合而成的化合物等。

苯偶因磺酸酯型光酸產生劑有，苯偶因甲苯磺酸酯、苯偶因甲磺酸酯、苯偶因丁烷磺酸酯等。

苯三酚三磺酸酯型光酸產生劑有，苯三酚、均苯三酚、鄰苯三酚、間苯三酚、對苯三酚之羥基全部被三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2，2，2—三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4—三氟甲基苯磺酸酯、4—氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、苾磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等取代之化合物等。

硝基苄基磺酸酯型光酸產生劑有，2，4—二硝基苄基磺酸酯、2—硝基苄基磺酸酯、2，6—二硝基苄基磺酸酯等。磺酸酯具體的有，三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2，2，2—三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4—三氟甲基苯磺酸酯、4—氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、苾磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等。又，同樣可以使用苄基側之硝基被三氟甲基取代的化合物。

磺型光酸產生劑之例有，雙（苯基磺醯基）甲烷、雙（4—甲基苯基磺醯基）甲烷、雙（2—苯基磺醯基）甲烷、2，2—雙（苯基磺醯基）丙烷、2，2—雙（4—甲基苯基磺醯基）丙烷、2，2—雙（2—萘基磺醯基）丙烷、2—

(25)

甲基 - 2 - (對 - 甲苯磺醯基) 苯丙酮、2 - (環己基碳醯基) - 2 - (對 - 甲苯磺醯基) 丙烷、2, 4 - 二甲基 - 2 - (對 - 甲苯磺醯基) 戊烷 - 3 - 酮等。

乙二肟衍生物型之光酸產生劑，有專利第 2906999 號公報及特開平 9 - 301948 號公報上記載之化合物，具體的例如雙 - O - (對 - 甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (對 - 甲苯磺醯基) - α - 二苯基乙二肟、雙 - O - (對 - 甲苯磺醯基) - α - 二環己基乙二肟、雙 - O - (對 - 甲苯磺醯基) - 2, 3 - 戊烷二酮乙二肟、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - α - 二苯基乙二肟、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - α - 二環己基乙二肟、雙 - O - (甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (三氟甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (2, 2, 2 - 三氟乙烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (10 - 苄磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (對 - 氟苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (對 - 三氟甲基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (三甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (三氟甲烷磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (2, 2, 2 - 三佛乙烷磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (10 - 苄磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (苯磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (對 - 氟苯磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (對 - 三氟甲基苯磺醯基) 環己二酮二肟、雙 - O - (二甲苯磺醯基) 環己二酮

(26)

二脲等。

又，美國專利第 6004724 號說明書記載之脲磺酸酯有，[5-（4-甲磺醯基）脲基-5H-噻吩-2-依利怛]苯基乙腈、[5-（10-苄磺醯基）脲基-5H-噻吩-2-依利怛]苯基乙腈、（5-正辛烷磺醯基脲基-5H-噻吩-2-依利怛）苯基乙腈、[5-（4-甲磺醯基）脲基-5H-噻吩-2-依利怛]（2-甲基苯基）乙腈、[5-（10-苄磺醯基）脲基-5H-噻吩-2-依利怛]（2-甲基苯基）乙腈、（5-正辛烷磺醯基脲基-5H-噻吩-2-依利怛）（2-甲基苯基）乙腈等。

美國專利第 6261738 號說明書及特開 2000-314956 號公報記載之脲磺酸酯有，2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-甲基磺酸酯、2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-（10-苄基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-（4-甲氧基苯基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-（1-萘基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-（2-萘基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-苯基-乙酮脲-O-（2，4，6-三甲基苯基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-（4-甲基苯基）乙酮脲-O-（10-苄基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-（4-甲基苯基）乙酮脲-O-（甲基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-（2-甲基苯基）-乙酮脲-O-（10-苄基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-（2，4-二甲基苯基）乙酮脲-O-（10-苄基磺酸酯）、2，2，2-三氟-1-（2，4

(27)

- 二甲基苯基) 乙酮肟 - O - (1 - 萘基磺酸酯) 、 2 , 2 ,
 2 - 三氟 - 1 - (2 , 4 - 二甲基苯基) 乙酮肟 - O - (2 - 萘
 基磺酸酯) 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (2 , 4 , 6 - 三甲基苯
 基) - 乙酮肟 - O - (10 - 苈基磺酸酯) 、 2 , 2 , 2 - 三氟
 - 1 - (2 , 4 , 6 - 三甲基苯基) - 乙酮肟 - O - (1 - 萘基
 磺酸酯) 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (2 , 4 , 6 - 三甲基苯基
) - 乙酮肟 - O - (2 - 萘基磺酸酯) 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1
 - (4 - 甲氧基苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯 、 2 , 2 ,
 2 - 三氟 - 1 - (4 - 甲氧基苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸
 酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (3 , 4 - 甲氧基苯基) - 乙酮肟
 - O - 甲基磺酸酯 、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - 七氟 - 1 - 苯
 基 - 丁酮肟 - O - (10 - 苈基磺酸酯) 、 2 , 2 , 2 - 三氟 -
 1 - (苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟
 - 1 - (苯基) - 乙酮肟 - O - (10 - 苈基磺酸酯) 、 2 , 2
 , 2 - 三氟 - 1 - (苯基) - 乙酮肟 - O - (4 - 甲氧基苯基
) 磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (苯基) - 乙酮肟 - O -
 (1 - 萘基) 磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (苯基) - 乙
 酮肟 - O - (2 - 萘基) 磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (苯
 基) - 乙酮肟 - O - (2 , 4 , 6 - 三甲基苯基) 磺酸酯 、 2
 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (4 - 甲基苯基) - 乙酮肟 - O - (10
 - 苈基) 磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (4 - 甲基苯基)
 - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯 、 2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (2 - 甲
 基苯基) - 乙酮肟 - O - (10 - 苈基) 磺酸酯 、 2 , 2 , 2 -
 三氟 - 1 - (2 , 4 - 二甲基苯基) - 乙酮肟 - O - (1 - 萘

(28)

基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(2, 4-二甲基苯基)-
 -乙酮肟-O-(2-萘基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-
 (2, 4, 6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(10-苕基) 磺
 酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(2, 4, 6-三甲基苯基)-
 乙酮肟-O-(1-萘基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(
 2, 4, 6-三甲基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基) 磺酸
 酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O
 -甲基磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)
 -乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(3, 4
 -三甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯、2, 2, 2-
 三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲基苯
 基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-
 乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟
 -1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-[4-(十二烷)
 基苯基]磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)
 -乙酮肟-O-辛基磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲
 氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基) 磺酸酯、2
 , 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4
 -(十二烷)基苯基) 磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4
 -甲硫基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯、2, 2, 2-三
 氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基) 磺
 酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(2-甲氧基苯基)-乙酮肟
 -O-甲基磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-甲基苯基)
 -乙酮肟-O-苯基磺酸酯、2, 2, 2-三氟-1-(4-氯

(29)

苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4
 - 七氟 - 1 - (苯基) - 丁酮肟 - O - (10 - 苄基) 磺酸酯
 、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2
 , 2, 2 - 三氟 - 2 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2, 2
 , 2 - 三氟 - 1 - (4 - 苄基苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸
 酯、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - [4 - (苯基 - 1, 4 - 二噁 - 丁 -
 1 - 基) 苯基] - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟
 - 1 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 - 2
 - 萘基 - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 - 1 -
 (4 - 苄基苯基) - 乙酮肟 - O - 甲基磺酸酯、2, 2, 2 -
 三氟 - 1 - (4 - 甲基磺醯基苯基) - 乙酮肟 - O - 丙基磺
 酸酯、1, 3 - 雙 [1 - (4 - 苯氧基苯基) - 2, 2, 2 - 三氟
 乙酮肟 - O - 磺酸基] 苯基、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - 甲
 基磺醯基氧苯基) - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2 -
 三氟 - 1 - (4 - 甲基磺醯基氧苯基) - 乙酮肟 - O - 丙基
 磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - [6H, 7H, - 5, 8 - 二氧 (代)
 萘 - 2 - 基] - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2 - 三
 氟 - 1 - (4 - 甲氧基磺醯基甲氧基苯基) - 乙酮肟 - O -
 丙基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - [4 - (甲氧基磺醯基)
 - 4 - 胺基 - 1 - 噁 - 戊 - 1 - 基] 苯基) - 乙酮肟 - O - 丙
 基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (3, 5 - 二甲基 - 4 - 乙
 氧基苯基) - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2 - 三氟 -
 1 - (4 - 苄基苯基) - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、2, 2, 2
 - 三氟 - 1 - (2 - 苯硫基) - 乙酮肟 - O - 丙基磺酸酯、

(30)

及 2, 2, 2-三氟-1-(1-二噁-噻吩-2-基)-乙酮肟-O-丙基磺酸酯。

特開平 9-95479 號公報、特開平 9-230588 號公報上記載之肟磺酸酯有， α -(對-甲苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、 α -(對-氯苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、 α -(4-硝基苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、 α -(4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基肟基)-苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-4-氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2, 4-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2, 6-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(2-氯苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2-噻嗪基乙腈、 α -[4-(十二烷基)苯磺醯基肟基]-苯基乙腈、 α -[(4-甲苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 α -{[(十二烷基)苯磺醯基肟基]-4-甲氧基苯基}乙腈、 α -(甲苯磺醯基肟基)-3-噻嗪基乙腈、 α -(甲基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、 α -(乙基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、 α -(異丙基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、 α -(正丁基磺醯基肟基)-1-環戊烯基乙腈、 α -(乙基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈、 α -(異丙基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈、 α -(正丁基磺醯基肟基)-1-環己烯基乙腈等。

又，雙肟磺酸酯，特開平 9-208554 號公報上記載之化合物有，雙[α -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基]-對-伸苯基二乙腈、雙[α -(苯磺醯基氧)亞胺基]-對-伸苯

(31)

基二乙腈、雙[α -(甲烷磺醯基氧)亞胺基]-對-伸苯
 基二乙腈、雙[α -(丁烷磺醯基氧)亞胺基]-對-伸苯
 基二乙腈、雙[α -(10-苾磺醯基氧)亞胺基]-對-伸
 苯基二乙腈、雙[α -(4-甲苯磺醯基氧)亞胺基]-對-
 伸苯基二乙腈、雙[α -(三氟甲烷磺醯基氧)亞胺基]-
 對-伸苯基二乙腈、雙[α -(4-甲氧基苯磺醯基氧)亞
 胺基]-對-伸苯基二乙腈、雙[α -(4-甲苯磺醯基氧)
 亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(4-苾磺醯基氧)
 亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(甲烷磺醯基氧)
 亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(丁烷磺醯基氧)
 亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(10-苾磺醯基氧)
 亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(4-甲苯磺醯基
 氧)亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(三氟甲烷磺
 醯基氧)亞胺基]-間-伸苯基二乙腈、雙[α -(4-甲氧
 基苯磺醯基氧)亞胺基]-間-伸苯基二乙腈等。

其中較適合使用之光酸產生劑為鑒鹽、雙磺醯基重氮
 甲烷、N-磺醯基氧醯亞胺、乙二肟衍生物等。更適合使
 用之光酸產生劑為鑒鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基
 氧醯亞胺。具體的有三苯基鑒對-甲苯磺酸酯、三苯基鑒
 苾磺酸酯、三苯基鑒五氟苾磺酸酯、三苯基鑒九氟丁烷苾
 磺酸酯、三苯基鑒 4-(4'-甲苯磺醯基氧)苾磺酸酯、
 三苯基鑒-2,4,6-三異丙基苾磺酸酯、4-叔丁氧基苾
 基二苯基鑒對-甲苯磺酸酯、4-叔丁氧基苾基二苯基鑒
 苾磺酸酯、4-叔丁氧基苾基二苯基鑒 4-(4'-甲苯磺醯

(32)

基氧) 苯磺酸酯、三(4-甲基苯基) 鑒茨磺酸酯、三(4-叔丁基苯基) 鑒茨磺酸酯、雙(叔丁基磺醯基) 重氮甲烷、雙(環己基磺醯基) 重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基) 重氮甲烷、雙[4-(正己基氧) 苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2-甲基-4-(正己基氧) 苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2,5-二甲基-4-(正己基氧) 苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[3,5-二甲基-4-(正己基氧) 苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[2-甲基-5-異丙基-4-(正己基氧) 苯基磺醯基]重氮甲烷、雙[4-叔丁基苯基磺醯基]重氮甲烷、N-茨磺醯基氧-5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-對-甲苯磺醯基氧-5-冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺等。

本發明之化學增強型光阻材料中，光酸產生劑之添加量沒有特別的限制，對光阻材料中之基底樹脂 100 重量份為 0.1~10 重量份，較佳為 0.1~5 重量份，光酸產生劑之比例過多時，可能引起解像性劣化、顯像/光阻剝離時之雜質的問題。上述光酸產生劑可單獨或兩種以上混合使用。進而，使用在曝光波長中穿透率低之光酸產生劑，以其添加量能控制光阻膜中之穿透率。

又，本發明之光阻材料中，亦可添加藉由酸分解而產生酸之化合物(酸倍增化合物)。此等化合物在 J.感光聚合物科學與技術，8. 43~44, 45~46 (1995 年), J. 感光聚合物科學與技術，9. 29~30 (1996 年) 有所記載。

酸倍增化合物之例有，叔丁基 2-甲基 2-甲苯磺醯

(33)

氧基甲基乙酸酯、2-苯基 2-(2-甲苯磺醯氧基乙基)-1,3-二氧伍園等，此等無任何限制。眾所周知的光酸產生劑中穩定性，尤其熱穩定性不良之化合物，大部份顯現酸倍增化合物的性質。

本發明之光阻材料中，酸倍增化合物之添加量，對光阻材料中之基底樹脂 100 重量份為 2 重量份以下；較佳為 1 重量份以下。添加量過多時擴散之控制相當困難，容易造成解像性及圖型形狀之劣化。

又，本發明之含氮有機化合物以外，亦可併用一種或兩個以上之已往所使用的含氮有機化合物。

本發明之光阻材料中，因應需求亦可添加其他之既知的溶解控制劑、界面活性劑、酸性化合物、色素、熱交聯劑、酸交聯劑、穩定劑等。

形成使用本發明之光阻材料的圖型時，可採用眾所周知的微影技術進行，例如以旋轉塗佈等方法，塗佈於矽晶圓等基板上至膜厚可達 $0.05\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ，將其在加熱板上於 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 預熱 0.1~10 分鐘，較佳為 $80\sim 140^\circ\text{C}$ ，0.5~5 分鐘。接著，將為形成目標之圖型的光罩覆蓋於上述之光阻膜上，照射遠紫外線、準分子雷射、X 射線等高能量線或電子線至曝光量可達 $1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、較佳為 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。曝光除通常之曝光法以外，因應需求亦可採用在光罩與光相之間注入液體之浸液法。接著，在加熱板施行 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、0.1~5 分鐘之曝光後加熱 (PEB)、較佳為 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 、0.5~3 分鐘。進而，使用 0.1~5 質量%，較佳為

(34)

2~3 質量 % 之四甲基銨氫氧化物 (TMAH) 等鹼水溶液的顯像液，藉由 0.1~3 分鐘，較佳為 0.5~2 分鐘之浸漬法、槳式攪動法、噴霧法等常法顯像，於基板上形成目標之圖型。又，因應需求可於顯像後再進行加熱處理，亦能調整圖型尺寸。還有，本發明之光阻材料，最適合使用於藉由高能量線中之 250~120nm 的遠紫外線或準分子雷射、極短紫外線、X 射線及電子線照射之精細圖型化。

【實施方式】

[實施例]

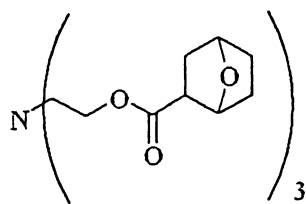
以合成例、實施例及比較例具體說明本發明如下，本發明並非限定於下述之實施例者。

還有，下述式中 Me 為甲基、Ac 為乙醯基。

[合成例]

以下述之方法合成本發明之含氮有機化合物。

[合成例 1][氮川三乙烷-2,1-二基三(7-噁冰片烷-2-羧酸酯)(胺 1)之合成]



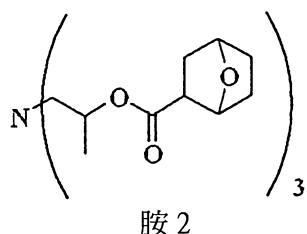
胺 1

在三乙醇胺 149g、三乙胺 405g、二氯甲烷 1500g 之混合物中，於 5~10℃ 以 2 小時滴加 7-噁冰片烷-2-羧

(35)

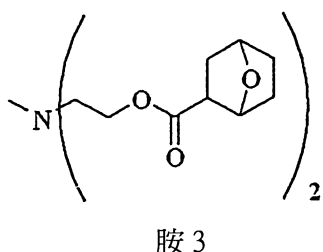
酸氯化物 506g 後，於 25℃ 攪拌 10 小時。加水使反應停止，接著經通常之水系後處理後，藉由筒柱色譜法進行精製，即得氮川三乙烷-2，1-二基三（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）469g（收率 90%）。

[合成例 2] [氮川三乙烷-1，2-二基三（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）（胺 2）之合成



除使用相同莫耳之三異丙醇胺替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成氮川三丙烷-1，2-二基三（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）（收率 87%）。

[合成例 3] {氮川三丙烷-1，2-二基三[7N-甲基氮川二乙烷-2，1-二基雙（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）-噁冰片烷-2-羧酸酯]}（胺 3）之合成



將甲基二乙醇胺 119g，7-噁冰片烷-2-羧酸甲酯 334g、甲醇鈉 1.0g、甲苯 400g 之混合物的藉由反應生成之甲醇餾去，同時加熱回流 10 小時。將反應液濃縮後，

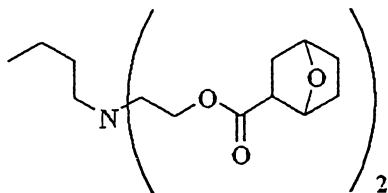
(36)

藉由減壓蒸餾進行精製，即得氮川三丙烷－1，2－二基三
[7N－甲基氮川二乙烷－2，1－二基雙（7－噁冰片烷－2
－羧酸酯）－噁冰片烷－2－羧酸酯]276g，（沸點：187
℃/11pa，收率75%）。

IR（KBr）： ν = 2981，2956，2877，2848，2796，
1733，1467，1454，1392，1346，1307，1272，1180，
1062，1039，1027，1002，929 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H －NMR（600MHz， CDCl_3 ）： δ
= 1.40－1.80（10H，m），2.10（2H，1m），2.32（3H，s
），2.60（2H，m），2.68（4H，m），4.17（4H，m），
2.32（3H，s），2.60（2H，m），2.68（4H，m），4.17
（4H，m），4.63（2H，br.t， $J=5.0\text{Hz}$ ），4.78（2H，
br.d， $J=5.1\text{Hz}$ ）。

[合成例 4][N－丁基氮川二乙烷－2，1－二基雙（7－噁冰
片烷－2－羧酸酯）N－丁基氮川二乙烷－2，1－二基雙（
7－噁冰片烷－2－羧酸酯）]（胺4）之合成



胺4

除使用相同莫耳之丁基二乙醇胺替代甲基二乙醇胺以
外，藉由與[合成例 3]同樣的方法，合成 N－丁基氮川二
乙烷－2，1－二基雙（7－噁冰片烷－2－羧酸酯）N－丁
基氮川二乙烷－2，1－二基雙（7－噁冰片烷－2－羧酸酯

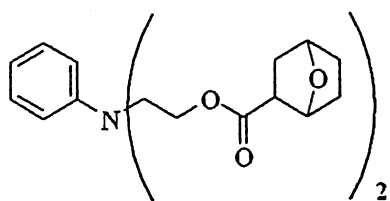
(37)

) (沸點：204°C 15Pa，收率 73%)。

IR (KBr) : ν = 2956, 2873, 2823, 1735, 1467, 1456, 1376, 1346, 1307, 1270, 1180, 1062, 1025, 1002, 929 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H -NMR (600MHz, CDCl_3) : δ = 0.89 (3H, t, $J=7.4\text{Hz}$) , 1.28 (2H, tq, $J=7.5, 7.4\text{Hz}$) , 1.35–1.80 (12H, m) , 2.11 (2H, m) , 2.50 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$) , 2.59 (2H, dd, $J=9.3, 4.8\text{Hz}$) , 2.75 (4H, t, $J=6.2\text{Hz}$) , 4.12 (4H, t, $J=6.2\text{Hz}$) , 4.64 (2H, m) , 4.80 (2H, br.d, $J=4.8\text{Hz}$) 。

[合成例 5][N-苯基氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯) N-苯基氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯)] (胺 5) 之合成



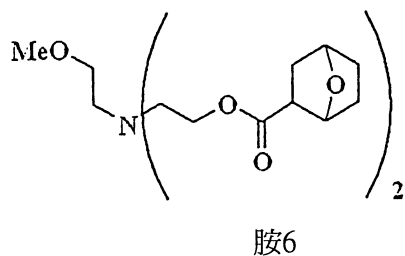
胺5

除使用相同莫耳之苯基二乙醇胺替代甲基二乙醇胺、及藉由筒柱色譜法進行精製以外，以與[合成例 3]同樣的方法，合成 N-苯基氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯) N-苯基氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯) (收率 83%)。

[合成例 6][N-(2-甲氧基乙基)氮川二乙烷-2, 1-二

(38)

基雙（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）]（胺6）之合成



在 2-甲氧基乙基胺 75.1g，水 150g 之混合物，於冰冷並攪拌下加入環氧乙烷 96.9g。徐徐計溫至室溫，攪拌 20 小時。於濃縮後進行減壓蒸餾。使用所得 N-（2-甲氧基乙基）二乙醇胺替代甲基二乙醇胺，進行與[合成例 3]同樣的操作，即得 N-（2-甲氧基乙基）氮川二乙烷-2，1-二基雙（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）288g。（沸點：212℃/23pa，收率 70%）。

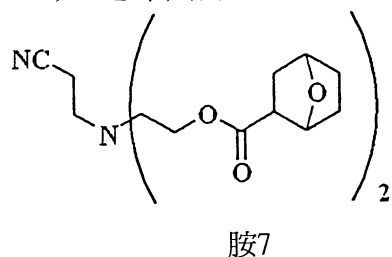
IR（KBr）： ν = 2981，2956，2875，2829，1733，1454，1346，1307，1270，1182，1120，1062，1002，929 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H -NMR（600MHz， CDCl_3 ）： δ = 1.40—1.60（10H，m），2.10（2H，m），2.59（2H，dd， J =8.9，4.8Hz），2.76（2H，d， J =5.8Hz），2.83（4H，t， J =6.2Hz），3.32（3H，s），3.42（2H，t， J =5.8Hz），4.13（4H，t， J =6.2Hz），4.63（2H，m），4.79（2H，br.d， J =4.5Hz）。

[合成例 7] [N-（2-甲氧基乙基）氮川二乙烷-2，1-二基雙（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）N-（2-氰基乙基）氮川二乙烷-2，1-二基雙（7-噁冰片烷-2-羧酸酯）

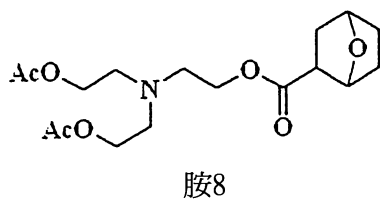
(39)

] (胺 7) 之合成



除使用 N-(2-氰基乙基) 氮川二乙醇替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成 N-(2-甲氧基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯) N-(2-氰基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯)，(收率 85%)。

[合成例 8][N, N-雙(2-乙醯氧基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯 N, N-雙(2-乙醯氧基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯] (胺 8) 之合成



除使用 N-(2-羥基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基二乙酸酯替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成 N, N-雙(2-乙醯氧基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯 N, N-雙(2-乙醯氧基乙基) 氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯，(沸點：166°C 12Pa，收率 93%)。

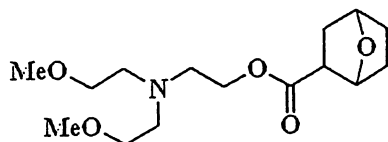
IR (KBr) : ν = 2958, 2879, 2836, 1737, 1454,

(40)

1371, 1307, 1236, 1182, 1041, 1002, 929 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H -NMR (600MHz, CDCl_3) : δ
 =1.40–1.80 (5H, m), 2.03 (6H, s), 2.10 (1H, m)
 , 2.59 (1H, dd, $J=8.9, 4.8\text{Hz}$), 2.75–2.90 (6H, m)
 , 4.09 (4H, t, $J=6.0\text{Hz}$), 4.12 (2H, t, $J=6.0\text{Hz}$),
 4.63 (1H, br.t, $J=5.2\text{Hz}$), 4.78 (1H, br.d, $J=5.2\text{Hz}$)
 。

[合成例 9][N, N-雙(2-甲氧基乙基)氮川二乙烷-2,
 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯 N, N-雙(2-甲氧
 基乙基)氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧
 酸酯](胺 9)之合成



胺9

除使用雙(2-甲氧基乙基)胺替代 2-甲氧基乙基胺
 以外,藉由與[合成例 6]同樣的方法,合成 N, N-雙(2-
 甲氧基乙基)氮川二乙烷-2, 1-二基 7-噁冰片烷-
 2-羧酸酯 N, N-雙(2-甲氧基乙基)氮川二乙烷-2
 , 1-二基 7-噁冰片烷-2-羧酸酯, (沸點: 131°C
 /11Pa, 收率 75%)。

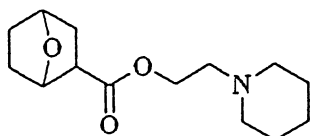
IR (KBr) : ν =2979, 2954, 2875, 2817, 1735,
 1454, 1346, 1307, 1270, 1184, 1120, 1074, 1064,
 1002, 929 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H -NMR (600MHz, CDCl_3) : δ

(41)

=1.40 – 1.75 (5H , m) , 2.08 (1H , m) , 2.56 (1H , dd , J=9.3 , 4.8Hz) , 2.74 (4H , t , J=5.8Hz) , 2.81 (2H , m) , 3.29 (6H , s) , 3.41 (4H , t , J=5.8Hz) , 4.13 (2H , t , J=6.0Hz) , 4.61 (1H , br.t , J=5.2Hz) , 4.77 (1H , br.d , J=4.8Hz) 。

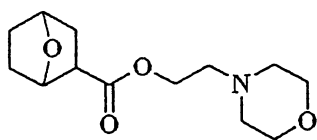
[合成例 10][7-噁冰片烷-2-羧酸 2-哌啶基乙基酯] (胺 10) 之合成



胺10

除使用 2-哌啶基乙醇替代甲基二乙醇胺以外，藉由與[合成例 3]同樣的方法，合成 7-噁冰片烷-2-羧酸 2-哌啶基乙基酯，（收率 86%）。

[合成例 11][7-噁冰片烷-2-羧酸 2-嗎啶基乙基酯] (胺 11) 之合成



胺11

除使用 2-嗎啶基乙醇替代甲基二乙醇胺以外，藉由與[合成例 3]同樣的方法，合成 7-噁冰片烷-2-羧酸 2-嗎啶基乙基酯（沸點：119℃ / 8Pa，收率 84%）。

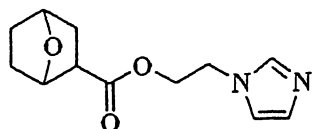
IR (KBr) : ν = 2956 , 2892 , 2854 , 2805 , 2692 ,

(42)

1735, 1454, 1407, 1371, 1346, 1305, 1272, 1187, 1160, 1118, 1062, 1035, 1024, 1002, 981, 943, 927, 916, 860 cm^{-1} 。

主要異構物之 ^1H -NMR (600MHz, CDCl_3) : δ = 1.40 – 1.55 (2H, m), 1.60 – 1.75 {包含 1.67 (1H, dd, $J=12.0, 8.9\text{ Hz}$) 3H, m}, 2.09 (1H, m), 2.46 (4H, m), 2.55 – 2.60 (3H, m), 3.65 (4H, m), 4.10 – 4.25 (2H, m), 4.62 (1H, br.t, $J=5.2\text{ Hz}$), 4.77 (1H, br.d, $J=5.2\text{ Hz}$)。

[合成例 12][7-噁冰片烷-2-羧酸 2-(1H-咪唑-1-基)乙基酯](胺 12)之合成

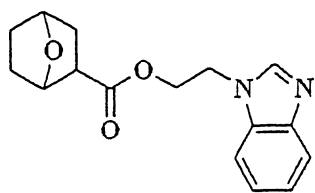


胺12

除使用 2-(1H-咪唑-1-基)乙醇替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成 7-噁冰片烷-2-羧酸 2-(1H-咪唑-1-基)乙基酯。(收率 74%)。

[合成例 13][7-噁冰片烷-2-羧酸 2-(1H-苯并咪唑-1-基)乙基酯](胺 13)之合成

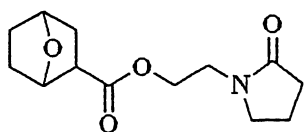
(43)



胺13

除使用 2- (1H- 苯并咪唑 - 1- 基) 乙醇替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成 7- 噁冰片烷 - 2- 羧酸 2- (1H- 苯并咪唑 - 1- 基) 乙基酯。(收率 80%)。

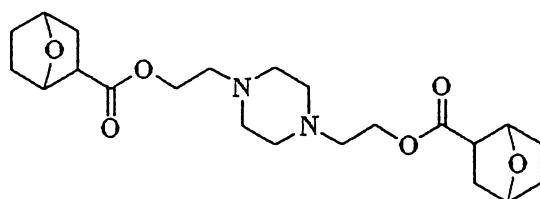
[合成例 14]{ 7- 噁冰片烷 - 2- 羧酸 2- [2- 氧 (代) - 1- 匹洛丁基]乙基酯 }(胺 14) 之合成



胺14

除使用 2- [2- 氧 (代) - 1- 匹洛丁基]乙醇替代三乙醇胺以外，藉由與[合成例 1]同樣的方法，合成 7- 噁冰片烷 - 2- 羧酸 2- [2- 氧 (代) - 1- 匹洛丁基]乙基酯 (收率 (81%))。

[合成例 15][哌嗪 - 1, 4- 二基二乙烷 - 2, 1- 二基雙 (7- 噁冰片烷 - 2- 羧酸酯) (胺 15) 之合成



胺15

(44)

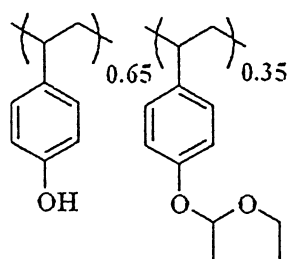
除使用 1, 4-雙(2-羥基乙基)哌嗪替代甲基二乙醇胺、及藉由筒柱色譜法進行精製以外，以與[合成例 3]同樣的方法，合成哌嗪-1, 4-二基二乙烷-2, 1-二基雙(7-噁冰片烷-2-羧酸酯)(收率 68%)。

[實施例]

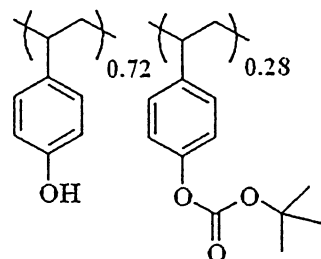
調製配合本發明之含氮有機化合物的本發明之光阻材料，接著實施本發明之圖型形成方法，進行其解像性及圖型形狀之評估。

還有，將下述例中所使用之基底聚合物、光酸產生劑、溶解控制劑、交聯劑的結構式列舉如下。下述例中之 M_w 、 M_n 係藉由凝膠滲透色譜色(GPC)測定的聚苯乙烯換算之值。

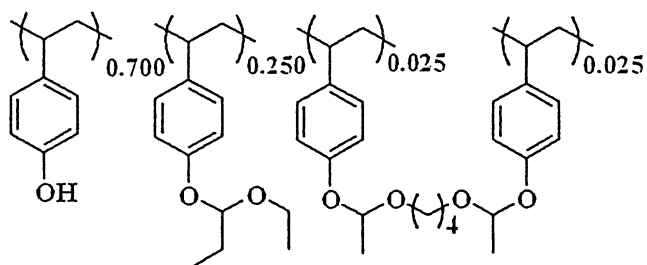
(45)



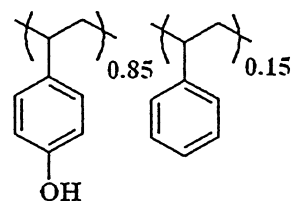
聚合物1
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



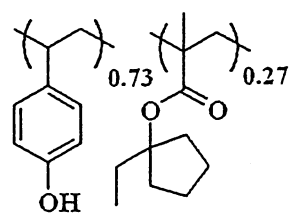
聚合物2
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



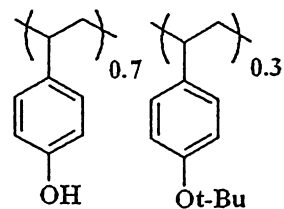
聚合物3
Mw 16,000
Mw/Mn 1.60



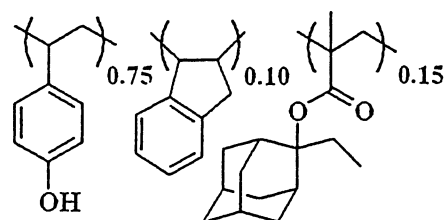
聚合物4
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



聚合物5
Mw 12,000
Mw/Mn 1.60

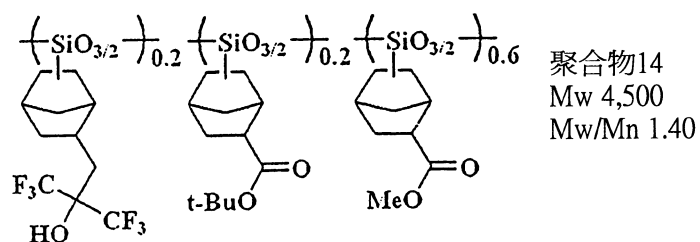
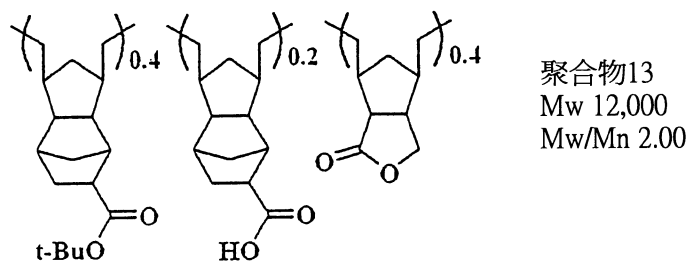
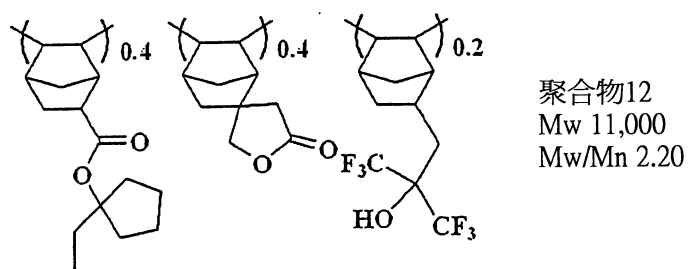
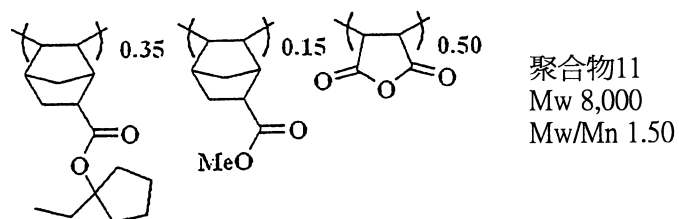
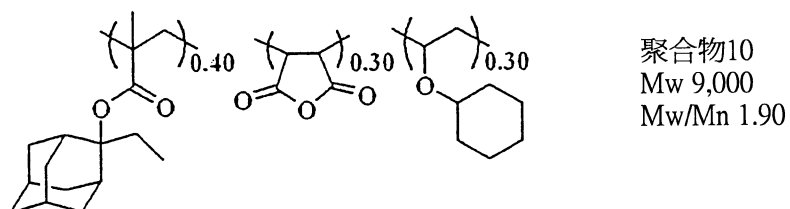
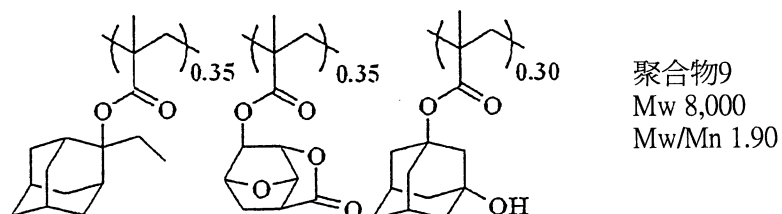
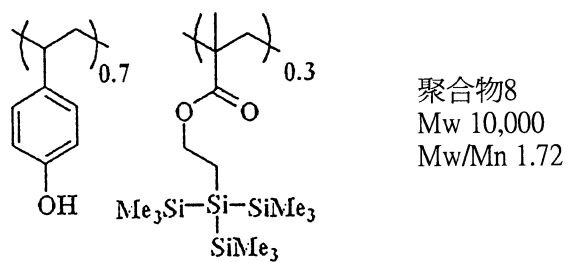


聚合物6
Mw 8,000
Mw/Mn 1.10

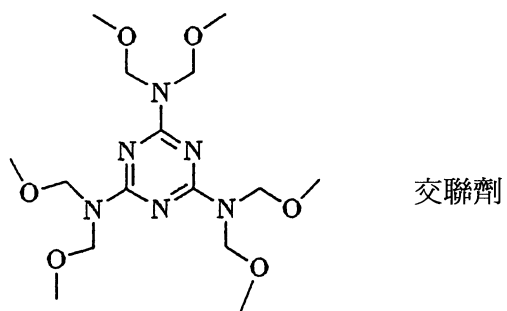
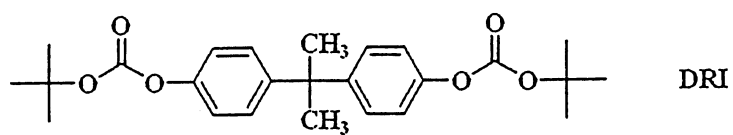
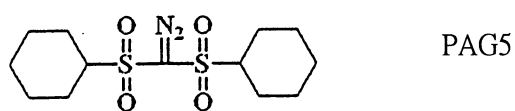
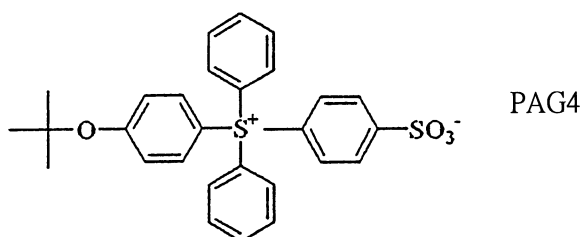
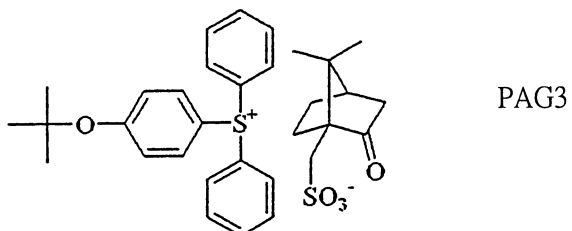
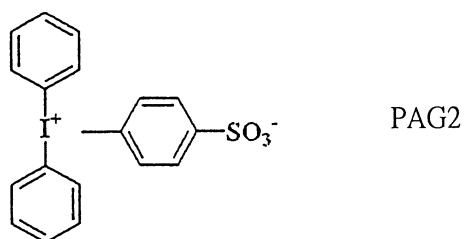
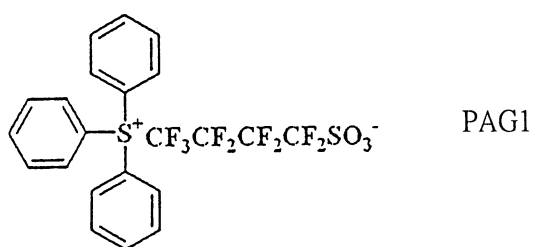


聚合物7
Mw 8,000
Mw/Mn 1.80

(46)



(47)



(48)

[實施例 1]

使用合成例 1 所得之含氮有機化合物（胺 1），依下述之組成混合後，使用孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 之特氟龍（註冊商標）過濾網過濾，調製成光阻材料。

（A）基底聚合物（聚合物 3）100 重量份

（B）酸產生劑（PAG5）2.0 重量份

（C）溶劑之丙二醇單甲醚乙酸酯 280 重量份、及乳酸乙酯 120 重量份

（D）含氮有機化合物（胺 1）0.1 重量份

將此光阻材料，旋轉塗佈於已塗佈防反射膜（日產化學公司製 DUV 30，膜厚 55nm ）之矽晶圓上，於 120°C 施行 90 秒鐘之熱處理，形成厚度 550nm 之光阻膜，將其使用準分子雷射分擋器（尼空公司製 NSR-S203B，NA-0.68、 $\delta\ 0.75$ ，2/3 輪帶照明）曝光，曝光後於 110°C 施行 90 秒鐘之熱處理後，冷卻至 23°C ，採用 2.38 質量%之四甲基銨氫氧化物水溶液，於 23°C 進行 60 秒鐘之槳式攪動顯像，形成 1:1 之線與空間的圖型。以上空 SEM 觀察顯像完成後之晶圓，在 $0.18\ \mu\text{m}$ 之線與空間圖型以 1:1 解像的曝光量（最適曝光量）中， $0.15\ \mu\text{m}$ 之線與空間圖型不剝落，而分離・解像。又，觀察圖型剖面之結果，圖型形狀為矩形且垂直於基板。

[實施例 2~24 及比較例 1~14]

以實施例 1 為基準，藉由合成例 2~15 合成之含氮有

(49)

機化合物（胺 2~15）及比較用的含氮有機化合物，調製配合其之光阻材料（該實施例及比較例之胺，係以胺 1 之 0.1 重量份為基準算出莫耳數，而調製）進行解像性、及圖型形狀之評估。

以上述評估結果為依據，觀察可否解像為 $0.15\ \mu\text{m}$ 之線與空間圖型、及圖型形狀的結果，收集於下述之表 1 及表 2。

(50)

[表 1]

實施例	聚合物	酸產生劑	含氮有機 化合物	溶解控制劑/交聯劑 (質量部)	0.15 μ m 解像性	圖型形狀
1	聚合物 3	PAG5	胺 1	—	○	矩形、垂直
2	聚合物 3	PAG5	胺 2	—	○	矩形、垂直
3	聚合物 3	PAG5	胺 3	—	○	矩形、垂直
4	聚合物 3	PAG5	胺 4	—	○	矩形、垂直
5	聚合物 3	PAG5	胺 5	—	○	矩形、垂直
6	聚合物 3	PAG5	胺 6	—	○	矩形、垂直
7	聚合物 3	PAG5	胺 7	—	○	矩形、垂直
8	聚合物 3	PAG5	胺 8	—	○	矩形、垂直
9	聚合物 3	PAG5	胺 9	—	○	矩形、垂直
10	聚合物 3	PAG5	胺 10	—	○	矩形、垂直
11	聚合物 3	PAG5	胺 11	—	○	矩形、垂直
12	聚合物 3	PAG5	胺 12	—	○	矩形、垂直
13	聚合物 3	PAG5	胺 13	—	○	矩形、垂直
14	聚合物 3	PAG5	胺 14	—	○	矩形、垂直
15	聚合物 3	PAG5	胺 15	—	○	矩形、垂直
16	聚合物 1	PAG5	胺 11	—	○	矩形、垂直
17	聚合物 2	PAG5	胺 11	—	○	矩形、垂直
18	聚合物 3	PAG4	胺 11	—	○	矩形、垂直
19	聚合物 4	PAG2	胺 11	交聯劑(15)	○	矩形、垂直
20	聚合物 5	PAG3	胺 11	—	○	矩形、垂直
21	聚合物 5	PAG2	胺 11	DRI(15)	○	矩形、垂直
22	聚合物 6	PAG1	胺 11	—	○	矩形、垂直
23	聚合物 7	PAG4	胺 11	—	○	矩形、垂直
24	聚合物 8	PAG1	胺 11	—	○	矩形、垂直

(51)

[表 2]

比較例	聚合物	酸產生劑	含氮有機化合物/溶解控制劑、 交聯劑(質量份)	0.15 μm 解像性	圖型形狀
1	聚合物 3	PAG5	三辛胺	×	—
2	聚合物 3	PAG5	(1,8-二吡二環[5.4.0]-7-(十一烯)	×	—
3	聚合物 3	PAG5	TEA(三乙醇胺)	△	膜減量、圓 頭、錐形
4	聚合物 3	PAG5	三(2-甲氧基乙基)胺	×	—
5	聚合物 3	PAG5	三(2-乙醯氧基乙基)胺	△	膜減量、圓 頭、錐形
6	聚合物 1	PAG5	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
7	聚合物 2	PAG5	TEA	×	—
8	聚合物 3	PAG4	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
9	聚合物 4	PAG2	TEA/交聯劑(15)	×	—
10	聚合物 5	PAG3	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
11	聚合物 5	PAG2	TEA/DRI(15)	△	膜減量、圓 頭、錐形
12	聚合物 6	PAG1	TEA	×	—
13	聚合物 7	PAG4	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
14	聚合物 8	PAG1	TEA	×	—

(52)

[實施例 25]

使用合成例 1 所得之含氮有機化合物，依下述之組成合後，使用孔體 $0.2\ \mu\text{m}$ 之特氟龍（註冊商標）過濾網過濾，調製成光阻材料。

（A）基底聚合物（聚合物 11）80 重量份

（B）酸產生劑（PAG1）2.0 重量份

（C）溶劑之丙二醇單甲醚乙酸酯 640 重量份

（D）含氮有機化合物（胺 1）0.25 重量份

將此光阻材料，旋轉塗佈於已塗佈防反射膜（日產化學公司製 ARC 29A，膜厚 78nm ）之矽晶圓上，於 130°C 施行 60 秒鐘之熱處理，形成厚度 300nm 之光阻膜，將其使用 ArF 準分子雷射分擋器（尼空公司製 NA-0.68）曝光，於 115°C 施行 60 秒鐘之熱處理後，冷卻至 23°C ，採用 2.38 質量%之四甲基銨氫氧化物水溶液，於 23°C 進行 60 秒鐘之槳式攪動顯像，形成 1:1 之線與空間的圖型。以上空 SEM 觀察顯像完成後之晶圓，在 $0.15\ \mu\text{m}$ 之線與空間圖型以 1:1 解像的曝光量（最適曝光量）中， $0.13\ \mu\text{m}$ 之線與空間圖型不剝落，而分離・解像。又，觀察圖型剖面之結果，圖型形狀為矩形且垂直於基板。

[實施例 26~44 及比較例 15~24]

以實施例 25 為基準，藉由合成例 2~15 合成之含氮有機化合物（胺 2~15）及比較用的含氮有機化合物，調製配合其之光阻材料（該實施例及比較例之胺，係以胺 1 之

(53)

0.25 重量份為基準算出莫耳數，而調製），進行解像性及圖型形狀之評估。

以上述評估結果為依據，觀察可否解像為 $0.13 \mu\text{m}$ 之線與空間圖型、及圖型形狀的結果，收集於下述之表 3 及表 4。

(54)

[表 3]

實施例	聚合物	酸產生劑	含氮有機化合物	0.13 μ m 解像性	圖型形狀
25	聚合物 9	PAG1	胺 1	○	矩形、垂直
26	聚合物 9	PAG1	胺 2	○	矩形、垂直
27	聚合物 9	PAG1	胺 3	○	矩形、垂直
28	聚合物 9	PAG1	胺 4	○	矩形、垂直
29	聚合物 9	PAG1	胺 5	○	矩形、垂直
30	聚合物 9	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直
31	聚合物 9	PAG1	胺 7	○	矩形、垂直
32	聚合物 9	PAG1	胺 8	○	矩形、垂直
33	聚合物 9	PAG1	胺 9	○	矩形、垂直
34	聚合物 9	PAG1	胺 10	○	矩形、垂直
35	聚合物 9	PAG1	胺 11	○	矩形、垂直
36	聚合物 9	PAG1	胺 12	○	矩形、垂直
37	聚合物 9	PAG1	胺 13	○	矩形、垂直
38	聚合物 9	PAG1	胺 14	○	矩形、垂直
39	聚合物 9	PAG1	胺 15	○	矩形、垂直
40	聚合物 10	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直
41	聚合物 11	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直
42	聚合物 12	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直
42	聚合物 13	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直
44	聚合物 14	PAG1	胺 6	○	矩形、垂直

(55)

[表 4]

比較例	聚合物	酸產生劑	含氮有機化合物/溶解控制劑、 交聯劑(質量份)	0.15 μ m 解像性	圖型形狀
15	聚合物 9	PAG1	三辛胺	×	—
16	聚合物 9	PAG1	(1,8-二吡二環[5.4.0]-7-(十一烯)	×	—
17	聚合物 9	PAG1	TEA(三乙醇胺)	○	膜減量、圓 頭、錐形
18	聚合物 9	PAG1	三(2-甲氧基乙基)胺	×	—
19	聚合物 9	PAG1	三(2-乙醯氧基乙基)胺	○	膜減量、圓 頭、錐形
20	聚合物 10	PAG1	TEA	○	膜減量、圓 頭、錐形
21	聚合物 11	PAG1	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
22	聚合物 12	PAG1	TEA	×	—
23	聚合物 13	PAG1	TEA	△	膜減量、圓 頭、錐形
24	聚合物 14	PAG1	TEA	×	—

(56)

由上述之結果，確認本發明之光阻材料具有提升解像性、及改善圖型形狀的效果。

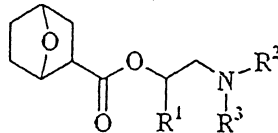
[發明之功效]

配合本發明之含氮有機化合物所調製的光阻材料，可賦予高解像性與良好的圖型形狀，適合於採用電子線或遠紫外線之精細加工。在 KrF 光阻、ArF 光阻、F₂ 光阻、EUV 光阻、EB 光阻、X 射線光阻中，能賦予高度配合效果，極適合使用為超 LSI 製造用之精細圖型形成材料。又，除通常之曝光法以外，亦可使用於浸液曝光。

五、中文發明摘要

發明之名稱：含氮有機化合物、化學增強型光阻材料及圖型之形成方法

本發明提供一種具有式(1)表示之 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構的含氮有機化合物。



(1)

(式中， R^1 為氫原子或烷基； R^2 及 R^3 為可含有一個或複數個極性官能基之烷基、芳基、或芳烷基、氫原子之一部份可被鹵原子取代。 R^2 與 R^3 可互相連結，與其連結之氮原子共同形成雜環或雜芳香環。)

配合本發明之含氮有機化合物調製而成的光阻材料，能賦予高解像性及良好的圖型形狀。

六、英文發明摘要

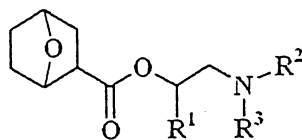
發明之名稱：

Chemically amplified resist compositions comprising nitrogen-containing organic compounds having a 7-oxanorbornane-2-carboxylic ester structure have an excellent resolution and provide a precise pattern profile and are useful in microfabrication using electron beams or deep-UV light.

(1)

十、申請專利範圍

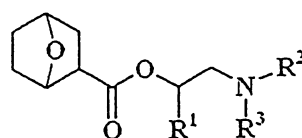
1. 一種含氮有機化合物，其特徵為具有下述一般式（1）表示之 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構，



(1)

（式中， R^1 為氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基； R^2 及 R^3 為分別獨立之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、或碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子取代； R^2 與 R^3 可互相連結，與此等連結之氮原子共同形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環）。

2. 一種化學增強型光阻材料，其特徵為含有一種或兩種以上之具有下述一般式（1）表示的 7-噁冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物，



(1)

（式中， R^1 為氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基； R^2 及 R^3 為分別獨立之可含有一個或複數個醚基、碳醯基、酯基、醇基、硫化物基、腈基、胺基、亞胺基或醯胺基等極性官能基的碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、或碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子取代； R^2 與 R^3 可互相連結，與此等連結之氮原

(2)

子共同形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環)。

3. 一種化學增強型光阻材料，其特徵為含有：

(A) 如申請專利範圍第 1 項之含氮有機化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 以酸不穩定基保護之具有酸性官能基的鹼不溶性或難溶性之樹脂，該酸不穩定基脫離時成為鹼可溶性之基底樹脂，

(D) 酸產生劑。

4. 一種圖型之形成方法，其特徵為包含：

(1) 將如申請專利範圍第 2 或 3 項之化學增強型光阻材料塗佈於基板上之步驟、與

(2) 接著於加熱處理後，透過光罩以波長 300nm 以下之高能線或電子線曝光的步驟、及

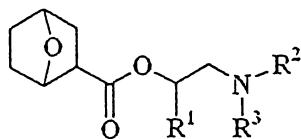
(3) 於加熱處理後，使用顯像液顯像之步驟。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)