

申請日期	91. 3. 18
案 號	91105074
類 別	503F7/0-4, 503C5/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型名稱	中 文	電子束或X射線用負性光阻組合物
	英 文	"NEGATIVE-WORKING RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAMS OR X-RAYS"
二、發明 人 件	姓 名	1. 安波 昭一郎 SHOICHIRO YASUNAMI 2. 白川 浩司 KOJI SHIRAKAWA 3. 阿出川 豊 YUTAKA ADEGAWA
	國 籍	均日本 JAPAN
三、申請人	住、居所	1. 日本國靜岡縣榛原郡吉田町川尻4000番地 4000, KAWASHIRI, YOSHIDA-CHO, HAIBARA-GUN, SHIZUOKA, JAPAN 2. 日本國靜岡縣榛原郡吉田町川尻4000 4000, KAWASHIRI, YOSHIDA-CHO, HAIBARA-GUN, SHIZUOKA, JAPAN 3. 日本國靜岡縣榛原郡吉田町川尻4000 4000, KAWASHIRI, YOSHIDA-CHO, HAIBARA-GUN, SHIZUOKA, JAPAN
	姓 名 (名 稱)	日商富士寫真膠片股份有限公司 FUJI PHOTO FILM CO., LTD.
三、申請人	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國神奈川縣南足柄市中沼210番地 210, NAKANUMA, MINAMI ASHIGARA-SHI, KANAGAWA, JAPAN
三、申請人	代 表 人 姓 名	古森 重隆 SHIGETAKA KOMORI

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權日本 2001年03月21日 特願2001-080858 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種適用於超微影蝕刻程序，如VLSI或高容量微晶片之製造或其他光製造程序之負性光阻組合物。更特別地，本發明關於一種可利用如電子束或X-射線形成高精確度圖案之負性光阻組合物，特別是一種適用於利用高能量射線，如電子束精細加工半導體裝置之負性光阻組合物。

發明背景

在積體電路中，積分程度逐漸增加，而且在VLSI之半導體基板的製造中，必需進行線寬為半微米或更小之超微圖案的加工。為滿足此需求，光微影蝕刻所用之照光裝置的波長愈來愈短，現在係研究遠紫外光及準分子雷射(如XeCl、KrF或ArF)的使用。此外，還研究藉電子束或X-射線形成較精細的圖案。

特別地，將電子束微影蝕刻置於下世代或下一世代圖案形成技術，並熱切希望發展在線形的再現性上具有高靈敏度及高解度之負性光阻組合物。在多變形直接成像電子束微影蝕刻術中，線形的再現性對一理想圖案形成而言是一項重要的性質。特別是當形成彎曲線圖案時，從步驟後(基板之超精細加工)的觀點來看，在所形成的圖案中彎曲部份處可再現的線形是重要的。

使用主要利用酸觸媒反應之化學放大型光阻作為此目之光阻材料，並且可有效地使用一種含有鹼性可溶樹脂以作為主成份之化學放大光阻組合物作為負性光阻。

五、發明說明(2)

關於酸產生劑，日本專利公告案第3635/1996號揭示有機鹵素化合物，日本特許公開專利案第52348/1990號揭示經Br或Cl取代之芳族化合物，日本特許公開專利案第367864/1992號與日本特許公開專利案第367865/1992號揭示具有經Br或Cl取代之烷基或烷氧基的芳族化合物，日本特許公開專利案第150848/1990號與日本特許公開專利案第199770/1994號揭示碘鎔化合物及銻化合物，日本特許公開專利案第87746/1991號揭示鹵烷磺酸酯化合物，日本特許公開專利案第210960/1992號與日本特許公開專利案第217249/1992號揭示重氮二磺化合物或重氮磺化合物，日本特許公開專利案第336454/1992號揭示經Br-或I-取代之烷基三嗪化合物，日本特許公開專利案第291258/1992號揭示磺醯胺化合物及磺醯亞胺化合物，日本特許公開專利案第291259/1992號揭示多羥酚之磺酸化合物，日本特許公開專利案第291260/1992號、日本特許公開專利案第291261/1992號及日本特許公開專利案第202320/1994號揭示萘醌二疊氮-4-磺酸酯化合物，日本特許公開專利案第210239/1993號揭示二磺化合物，日本特許公開專利案第236024/1994號揭示N-氧亞胺磺酸酯化合物及美國專利第5,344,742號揭示苯甲基磺酸酯化合物。

關於酸交聯劑，日本特許公開專利案第75652/1991號、日本特許公開專利案第181277/1993號及日本特許公開專利案第146556/1995號揭示甲氧基甲基蜜胺化合物，日本特許公開專利案第281455/1992號、日本特許公開專利案第

五、發明說明(3)

232702/1993號及日本特許公開專利案第83055/1994號揭示具有烷氧基甲基醚之化合物，日本特許公開專利案第281715/1993號揭示噁𬝓化合物，日本特許公開專利案第134412/1993號及日本特許公開專利案第3825/1994號揭示具有烷氧基烷基之芳族化合物，日本特許公開專利案第194838/1994號揭示三噁烷化合物及日本特許公開專利案第293339/1989號揭示烷氧基甲基脲化合物。

此外，日本特許公開專利案第43837/1997號揭示羥基苯乙烯共聚物樹脂與可藉輻射分解成中性化合物之鹼性化合物的組合物及日本特許公開專利案第125907/1999號揭示羥基苯乙烯與可藉輻射產生高沸點羧酸之化合物的組合物。

但是，任何這些化合物的組合物無法一起滿足高靈敏度、高解析度及線形再現性。

發明概述

因此，本發明目的係解決這些技術上的問題以改善利用電子束或X-射線精細加工半導體裝置的成效。

本發明另一項目的係提供一種可一起滿足靈敏度、解析度及線形再現性等所有性質之電子束或X-射線用負性化學放大光阻組合物。

深入研究的結果，本發明者發現上述本發明目的可藉添加一可利用電子束或X-射線的照射產生特定羧酸之化合物至化學放大負性光阻組合物而達到並完成本發明，其中化學放大負性光阻組合物係包含可藉電子束或X-射線的照射產生磺酸之化合物、一不溶於水但溶於鹼性水溶液之樹脂

五、發明說明(4)

及一交聯劑。

特別是本發明包括下列負性光阻組合物：

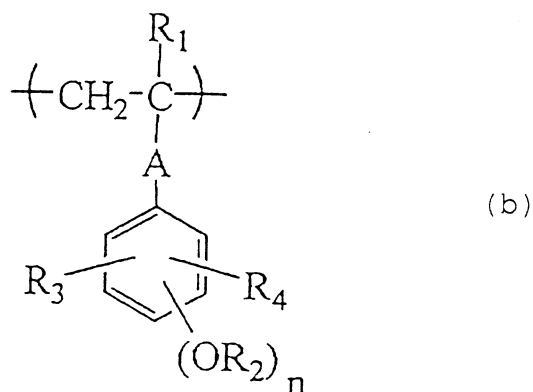
(1)一種電子束或X射線用負性光阻組合物，其包含(A)一種可藉電子束或X射線的照射產生磺酸之化合物、(B)一種不溶於水但溶於鹼性水溶液之樹脂、(C)一種藉酸的作用可與樹脂(B)交聯之交聯劑，及(D)一種可藉電子束或X射線的照射產生下式(a)所示羧酸之化合物：



其中 R_a 代表具有1至4個碳原子之烷基或具有1至8個碳原子之全氟烷基。

(2)根據上述(1)之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中該光阻組合物另外包含(E)一種含氮有機鹼性化合物。

(3)根據上述(1)或(2)之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中樹脂(B)是一種具有下式(b)所示重複單位之樹脂：

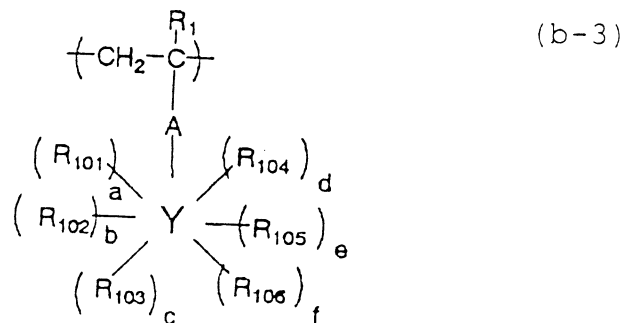
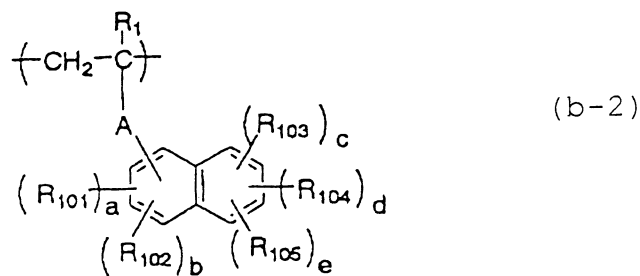


其中 R_1 代表氫原子、鹵素原子、氰基或可具有取代基之烷

五、發明說明(5)

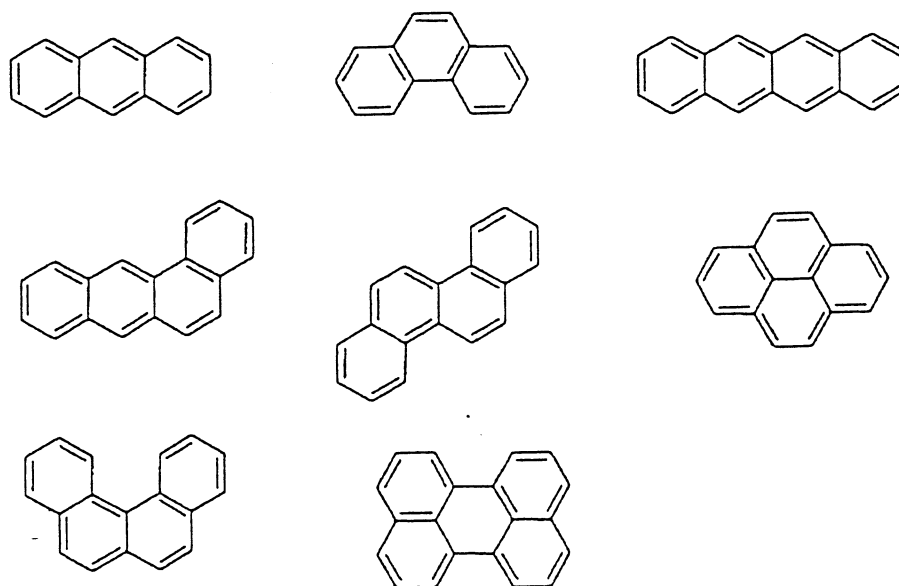
基或鹵烷基； R_2 代表氫原子或可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基或醯基； R_3 與 R_4 可為相同或不同，各代表氫原子、鹵素原子、氰基或可具有取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基或芳基；A代表一單鍵、可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 或 $-CO-N(R_7)-R_8-$ ； R_5 、 R_6 及 R_8 可為相同或不同，各代表一單鍵、可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基或一藉上述伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基與至少一個選自醚結構、酯結構、醯胺結構、胺基甲酸酯結構及槓基中之一員結合所形成的二價基； R_7 代表氫原子或可具有取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；且n代表一個1至3的整數；或多個 R_2 或 R_2 與 R_3 或 R_4 可彼此結合以形成一個環。

(4)根據上述(1)或(2)之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中樹脂(B)是一種具有至少一個選自這些下式(b-2)與(b-3)所示重複單位的樹脂：



五、發明說明(6)

其中 R_1 與 A 的意義係分別與式 (b) 中的 R_1 與 A 相同； R_{101} 至 R_{106} 各獨立地代表羥基、線性、經分枝或環狀烷基、烷氧基、烷羰氧基、烷磺醯氧基、烯基、芳基、芳烷基、羧基、胺基、N-烷基胺基或 N-二烷基胺基；a 至 f 各獨立地代表一個 0 至 3 的整數；且 Y 代表選自下列這些化合物之縮合多環芳族結構。

發明細節描述

將本發明中所用化合物詳細描述於下。

(1) 本發明中所用的鹼性可溶樹脂(B)

可用於本發明之鹼性可溶樹脂包括具有酚架構之聚合物，例如迄今已揭示可用於負性化學放大型光阻之酚醛樹脂、聚乙炔基酚樹脂、具有源自乙炔基酚之結構單位的共聚物及藉保護或改質部分聚乙炔基酚樹脂所獲得的樹脂。較佳實例為一種含有上式 (b) 所示重複結構單位之酚樹

五、發明說明(7)

脂

式(b)中， R_1 代表氫原子、鹵素原子、氰基或可具有取代基之烷基或鹵烷基。 R_2 代表氫原子或可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基或鹽基。 R_3 與 R_4 可為相同或不同，各代表氫原子、鹵素原子、氰基或可具有取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基或芳基。

A代表一單鍵、可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 或 $-CO-N(R_7)-R_8-$ 。

R_5 、 R_6 及 R_8 可為相同或不同，各代表一單鍵、可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基或一藉上述伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基與至少一個選自醚結構、酯結構、鹽胺結構、胺基甲酸酯結構及羰基中之一員結合所形成的二價基。

R_7 代表氫原子或可具有取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基。

n代表一個1至3的整數。而且，多個 R_2 或 R_3 與 R_4 可彼此結合以形成一個環。

R_1 至 R_4 及 R_7 之烷基最好包括具有1至8個碳原子之烷基，特別是甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙己基及辛基。 R_1 至 R_4 及 R_7 之環烷基可為單環或多環。單環環烷基最好包括這些具有3至8個碳原子之環烷基，特別是環丙基、環戊基及環己基。多環環烷基最好包括金剛基、降基、萘基、二環戊基、 α -庚二基及三環癸基。

五、發明說明(8)

R_3 與 R_4 之烯基最好包括具有2至8個碳原子之烯基，特別是乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基。

R_2 至 R_4 及 R_7 之芳基最好包括具有6至15個碳原子之芳基，特別是苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基及蒽基。

R_2 至 R_4 及 R_7 之芳烷基最好包括具有7至12個碳原子之芳烷基，特別是苯甲基、苯乙基及萘甲基。

R_1 之鹵烷基最好包括具有1至4個碳原子之鹵烷基，特別是氯甲基、氯乙基、氯丙基、氯丁基、溴甲基及溴乙基。

R_2 之醯基最好包括具有1至8個碳原子之醯基，特別是甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基及苯甲醯基。

A、 R_5 、 R_6 及 R_8 之伸烷基最好包括具有1至8個碳原子之伸烷基，如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基，其可具有取代基。

A、 R_5 、 R_6 及 R_8 之伸烯基最好包括具有2至6個碳原子之伸烯基，如伸乙烯基、伸丙烯基及伸丁烯基，其可具有取代基。

A、 R_5 、 R_6 及 R_8 之伸環烷基最好包括具有5至8個碳原子之伸環烷基，如伸環戊基及伸環己基，其可具有取代基。

A、 R_5 、 R_6 及 R_8 之伸芳基最好包括具有6至12個碳原子之伸芳基，如伸苯基、伸甲苯基及伸萘基。

上述基團之取代基包括具有活性氫之基團，例如胺基、醯胺基、羰基、胺基甲酸酯基、羥基或羧基；鹵素原子

五、發明說明(9)

(如氟、氯、溴或碘原子)、烷氧基(如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基)、硫醚基、鹽基(如乙鹽基、丙鹽基或苯甲鹽基)、鹽氧基(如乙鹽氧基、丙鹽氧基或苯甲鹽氧基)、烷氧羰基(如甲氧羰基、乙氧羰基或丙氧羰基)、氰基及硝基，，特別係以具有活性氫之基團，例如胺基、羥基或羧基為佳。

多個 R_2 或 R_2 與 R_3 或 R_4 彼此結合所形成之環包括含有氧原子之 4-至 7-員環，例如苯并呋喃、苯并二氧醇或苯并呋喃環。

可用於本發明之樹脂(B)可為單獨由式(b)所示重複結構單位所構成之樹脂。為達到進一步改善本發明負性光阻組合物性能的目的，該樹脂可為含一或多種其他可聚合單體之共聚物。

可用於本發明之共聚合單體包括，例如具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，其係選自異於上述單體之丙烯酸酯、丙烯鹽胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯鹽胺、烯丙基化合物、乙烯基醚、乙烯基酯、苯乙烯及巴豆酸酯。

丙烯酸酯之特定實例包括烷基(烷基中碳原子的數目最好係從 1 至 10 個)丙烯酸酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙己基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸第三辛酯、丙烯酸氯乙酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2,2-二甲基-3-羥基丙基丙烯酸酯、5-羥基戊基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單丙烯酸酯、異戊四醇單丙烯酸酯、縮水甘油丙烯酸酯、丙烯酸

五、發明說明(10)

苯甲基酯、呋喃甲基丙烯酸酯及四氫呋喃甲基丙烯酸酯)及芳基丙烯酸酯(如丙烯酸苯基酯)。

甲基丙烯酸酯之特定實例包括烷基(烷基中碳原子的數目最好係從1至10個)甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙基酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸苯甲基酯、甲基丙烯酸氯苯甲基酯、甲基丙烯酸辛酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、4-羥基丁基甲基丙烯酸酯、5-羥基戊基甲基丙烯酸酯、2,2-二甲基-3-羥基丙基甲基丙烯酸酯、三羥基丙烷單甲基丙烯酸酯、異戊四醇單甲基丙烯酸酯、縮水甘油甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸呋喃甲基酯及四氫呋喃甲基甲基丙烯酸酯)及芳基甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸甲苯酚基酯及甲基丙烯酸萘基酯)。

丙烯醯胺之特定實例包括丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺(該烷基最好具有1至10個碳原子，例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、庚基、辛基、環己基、苯甲基或羥基乙基)、N-芳基丙烯醯胺(該芳基包括，例如苯基、甲苯基、硝苯基、萘基、氰萘基、羥苯基或羧苯基)、N,N-二烷基丙烯醯胺(該烷基最好具有1至10個碳原子，例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙己基或環己基)、N,N-二芳基丙烯醯胺(該芳基包括，例如苯基)、N-甲基-N-苯基丙烯醯胺、N-羥基乙基-N-甲基丙烯醯胺及N-2-乙醯胺基乙基-N-乙醯基丙烯醯胺。

五、發明說明 (11)

甲基丙烯醯胺之特定實例包括甲基丙烯醯胺、N-烷基甲基丙烯醯胺(該烷基最好具有1至10個碳原子，例如甲基、乙基、第三丁基、乙己基、羥基乙基或環己基)、N-芳基甲基丙烯醯胺(該芳基包括，例如苯基)、N,N-二烷基甲基丙烯醯胺(該烷基包括，例如乙基、丙基或丁基)、N,N-二芳基甲基丙烯醯胺(該芳基包括，例如苯基)、N-羥基乙基-N-甲基甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-苯基-甲基丙烯醯胺及N-乙基-N-苯基甲基丙烯醯胺。

烯丙基化合物之特定實例包括烯丙基酯(如醋酸烯丙基酯、己酸烯丙基酯、辛酸烯丙基酯、月桂酸烯丙基酯、棕櫚酸烯丙基酯、硬脂酸烯丙基酯、苯甲酸烯丙基酯、乙醯乙酸烯丙基酯或乳酸烯丙基酯)和烯丙氧基乙醇。

乙烯基醚之特定實例包括烷基乙烯基醚(如己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、乙己基乙烯基醚、甲氧乙基乙烯基醚、乙氧乙基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯基醚、2-乙丁基乙烯基醚、羥基乙基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚、二甲胺乙基乙烯基醚、二乙胺乙基乙烯基醚、丁胺乙基乙烯基醚、苯甲基乙烯基醚或四氫呋喃甲基乙烯基醚)及乙烯基芳基醚(如乙烯基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基2,4-二氯苯基醚、乙烯基萘基醚或乙烯基蒽基醚)。

乙烯基酯之特定實例包括丁酸乙烯基酯、異丁酸乙烯基酯、三甲基醋酸乙烯基酯、二乙基醋酸乙烯基酯、戊酸乙烯基酯、己酸乙烯基酯、氯醋酸乙烯基酯、二氯醋酸乙

五、發明說明 (12)

基酯、甲氧醋酸乙烯基酯、丁氧醋酸乙烯基酯、苯基醋酸乙烯基酯、乙醯醋酸乙烯基酯、乳酸乙烯基酯、 β -苯基丁酸乙烯基酯、環己基羧酸乙烯基酯、苯甲酸乙烯基酯、水楊酸乙烯基酯、氯苯甲酸乙烯基酯、四氯苯甲酸乙烯基酯及萘酸乙烯基酯。

苯乙烯衍生物之特定實例包括苯乙烯、烷基苯乙烯(如甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、環己基苯乙烯、癸基苯乙烯、苯甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氯甲基苯乙烯、乙氧甲基苯乙烯或乙醯氧甲基苯乙烯)、烷氧基苯乙烯(如甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯或二甲氧基苯乙烯)、鹵素苯乙烯(如氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯或4-氟-3-三氟甲基苯乙烯)及羧基苯乙烯。

巴豆酸酯之特定實例包括巴豆酸烷基酯(如巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯或單巴豆酸甘油酯)。

其他可使用的可共聚合單體包括二烷基衣康酸酯(如二甲基衣康酸酯、二乙基衣康酸酯及二丁基衣康酸酯)、馬來酸或富馬酸之二烷基酯(如二甲基馬來酸酯及二丁基馬來酸酯)、馬來酸酐；馬來亞胺、丙烯腈、甲基丙烯腈及順丁烯二腈。一般而言，也可使用其他可共聚合加成聚合不飽和化合物。

五、發明說明 (13)

在這些單體中，偏好以可改善鹼中溶解度之單體，例如具有羧基之單體如羧基苯乙烯、N-(羧基苯基)丙烯醯胺或N-(羧基苯基)甲基丙烯醯胺或馬來亞胺作為共聚物成分。

樹脂中其他單體的含量以總重複單位為基準係最好為50莫耳%或更少，較佳係30莫耳%或更少。

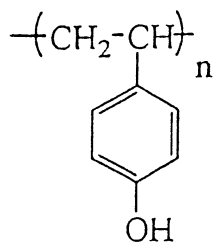
具有式(b)所示重複結構單位之樹脂的特定實例係表示於下，但本發明不受此限。

裝

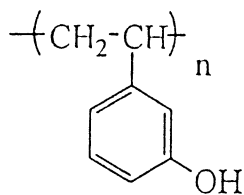
訂

線

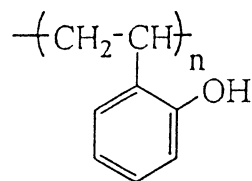
五、發明說明 (14)



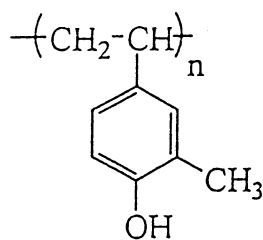
(1)



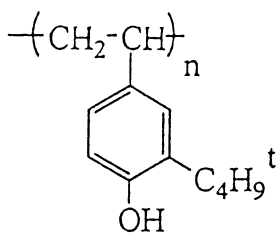
(2)



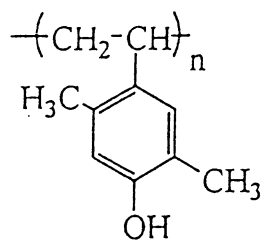
(3)



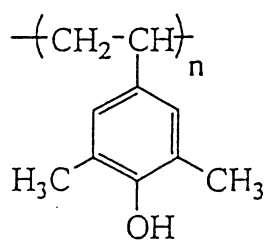
(4)



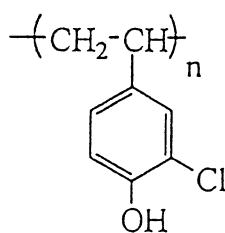
(5)



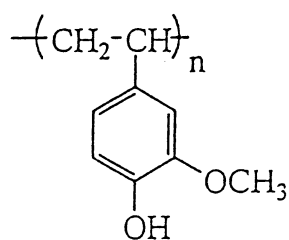
(6)



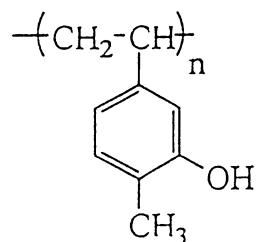
(7)



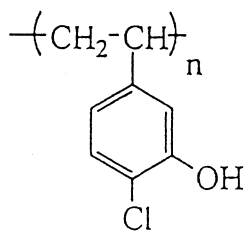
(8)



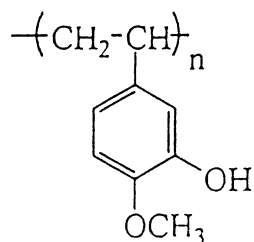
(9)



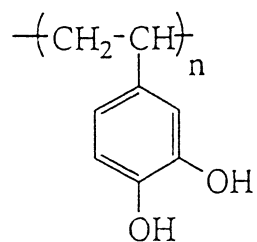
(10)



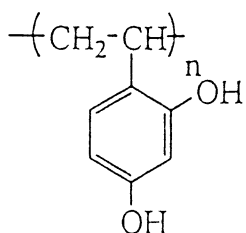
(11)



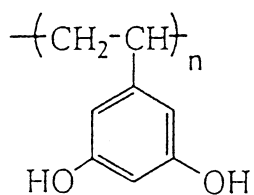
(12)



(13)

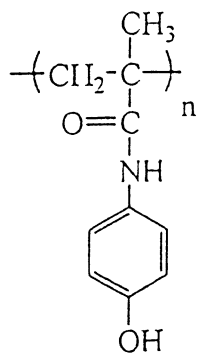


(14)

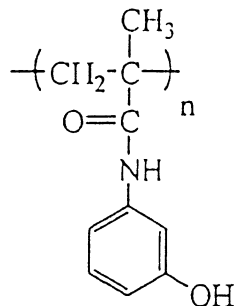


(15)

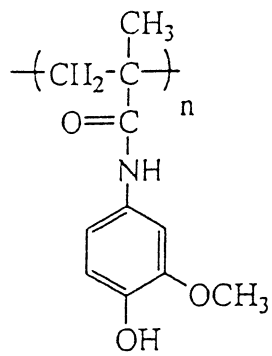
五、發明說明 (15)



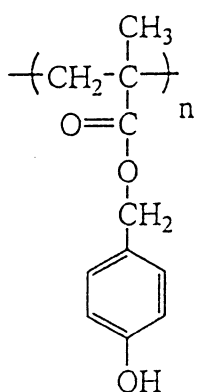
(16)



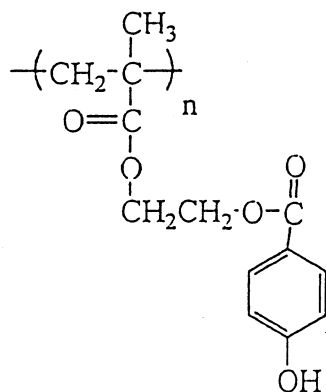
(17)



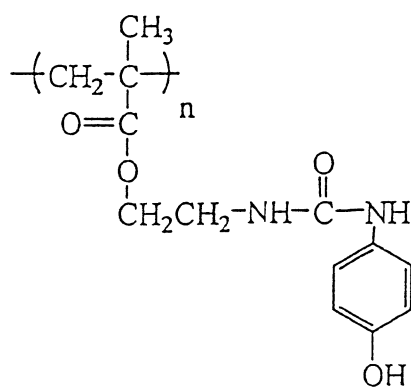
(18)



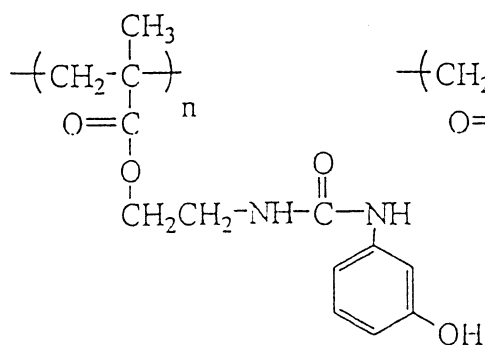
(19)



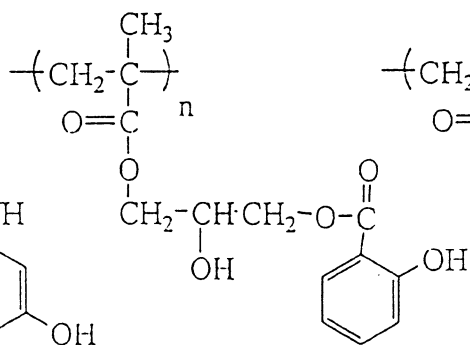
(20)



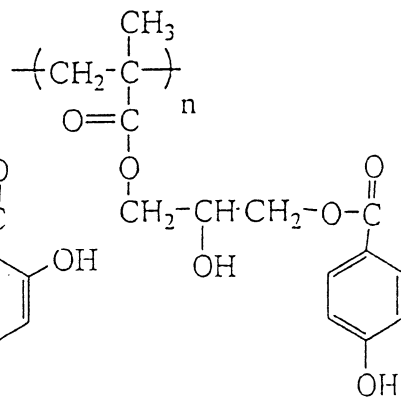
(21)



(22)

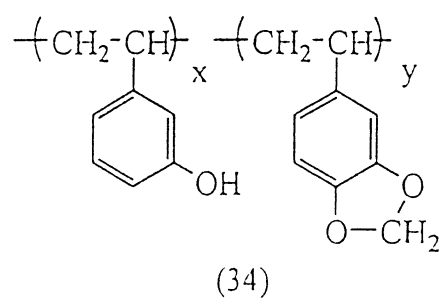
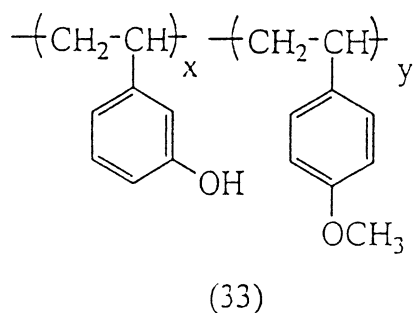
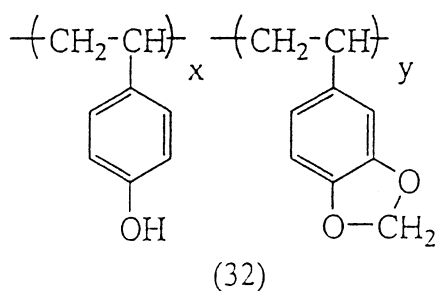
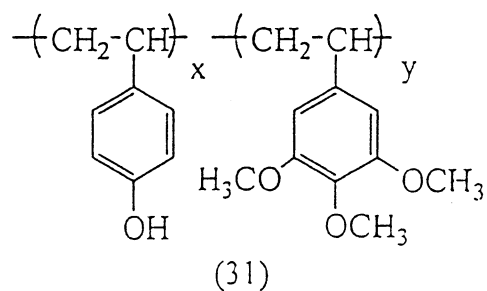
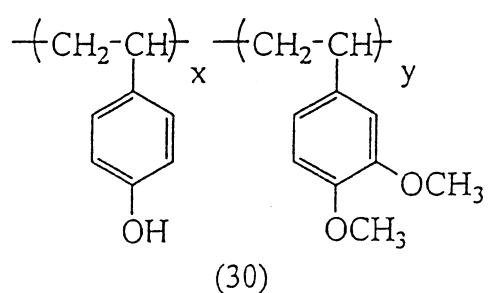
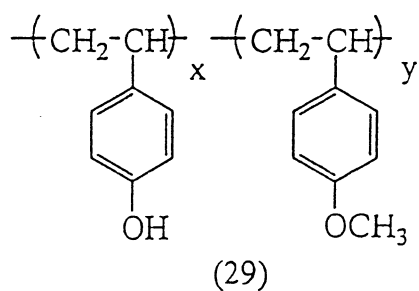
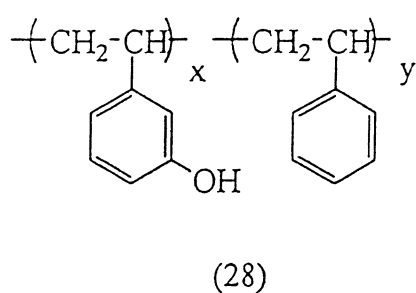
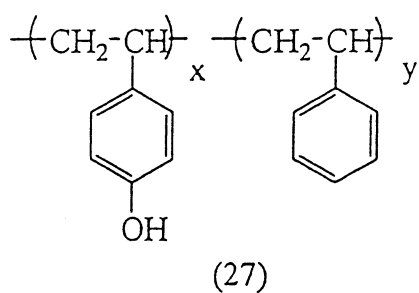
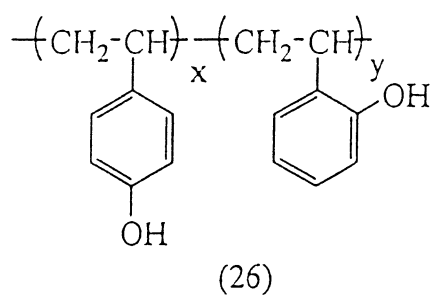
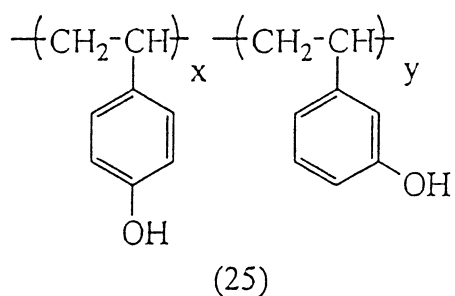


(23)

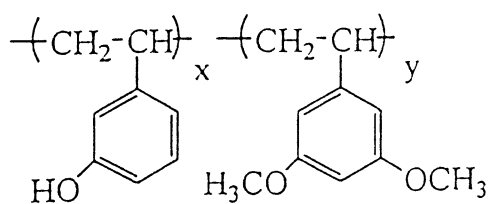


(24)

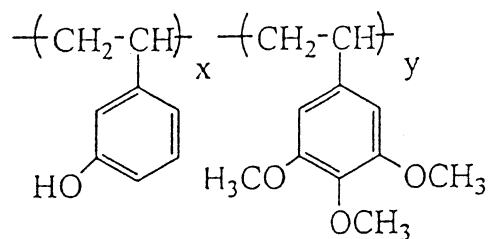
五、發明說明 (16)



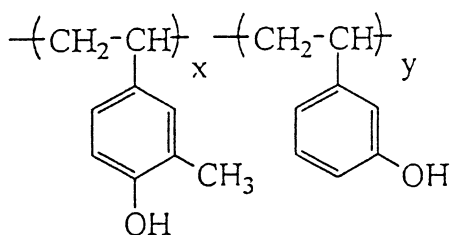
五、發明說明 (17)



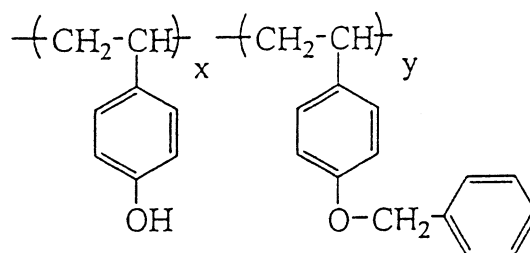
(35)



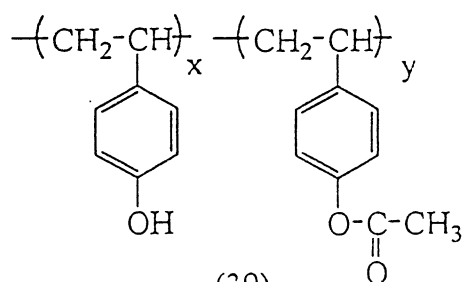
(36)



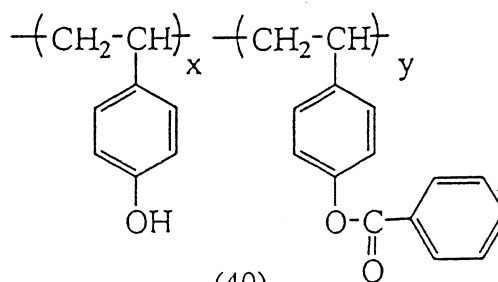
(37)



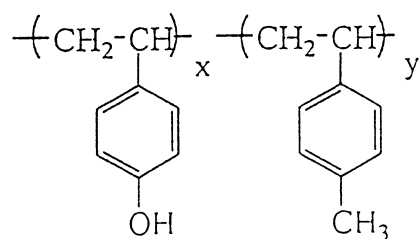
(38)



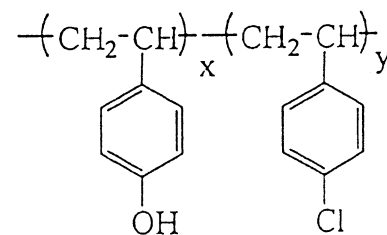
(39)



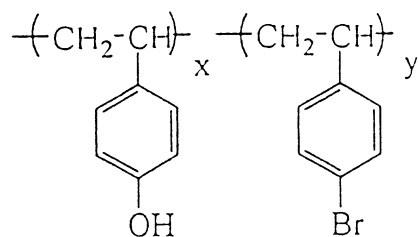
(40)



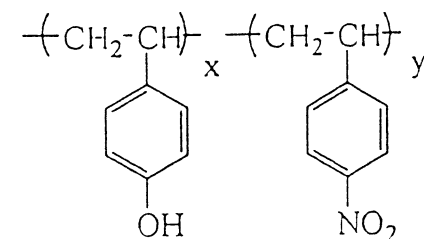
(41)



(42)

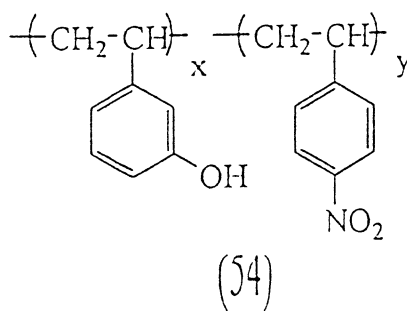
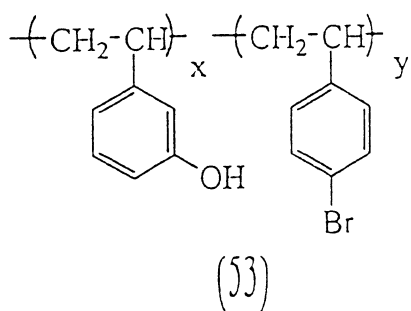
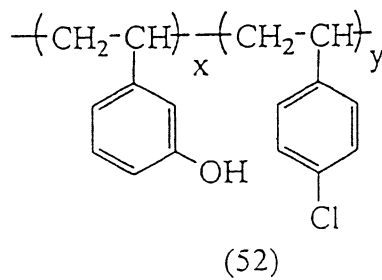
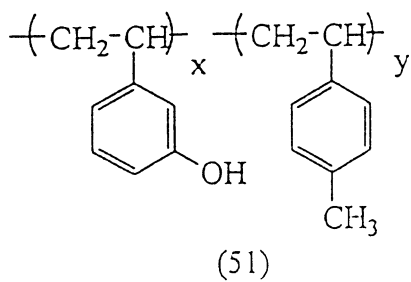
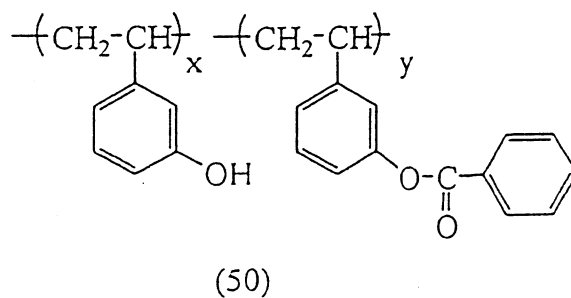
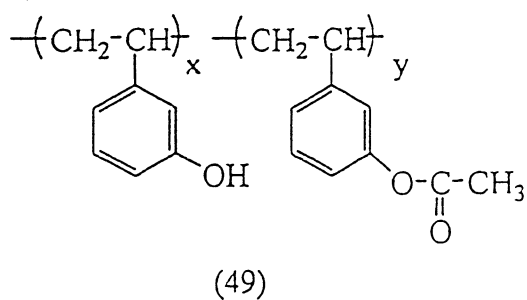
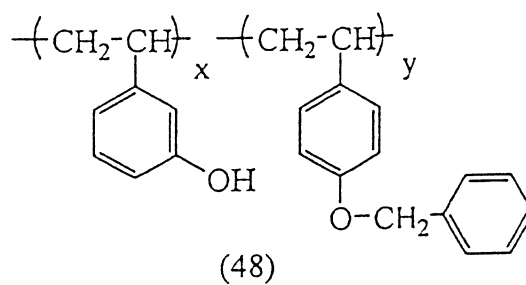
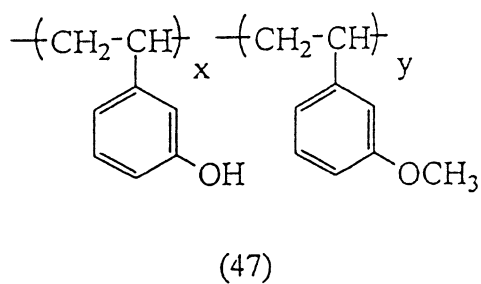
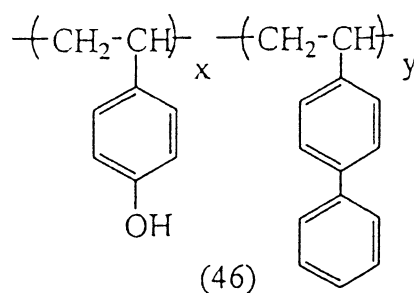
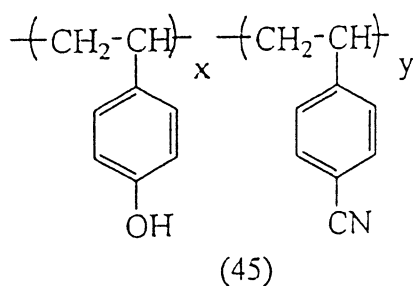


(43)

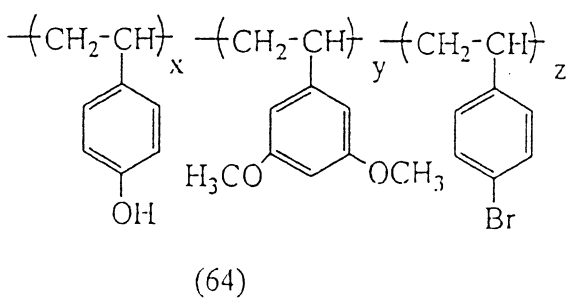
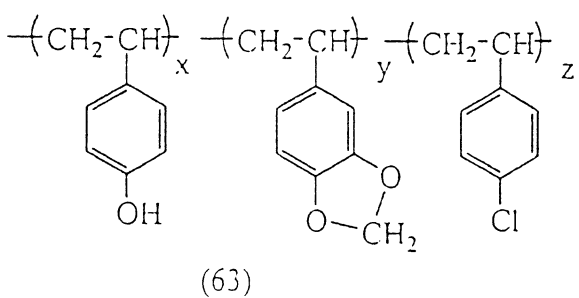
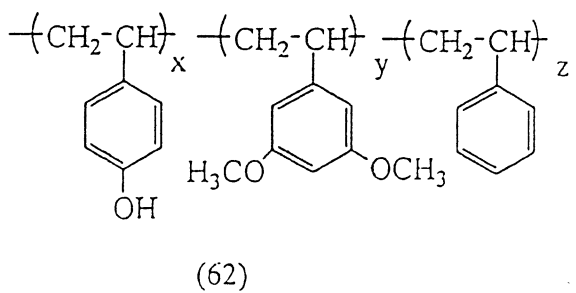
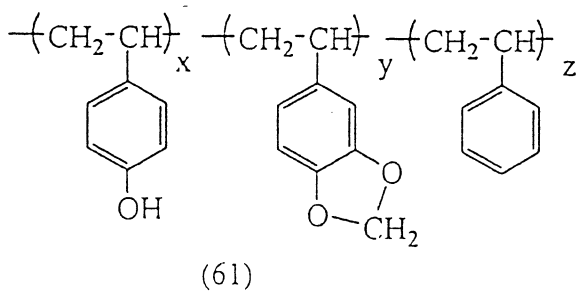
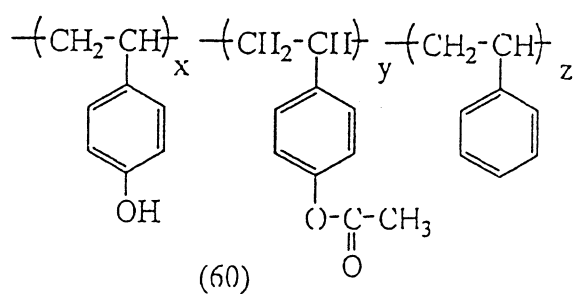
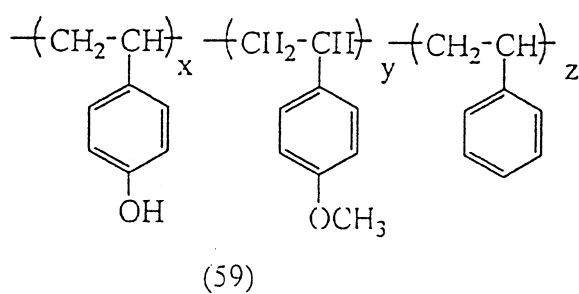
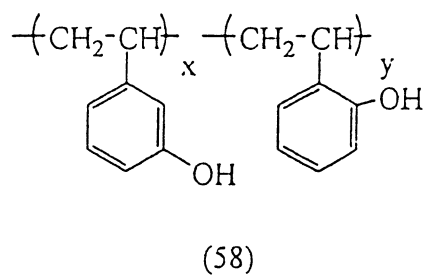
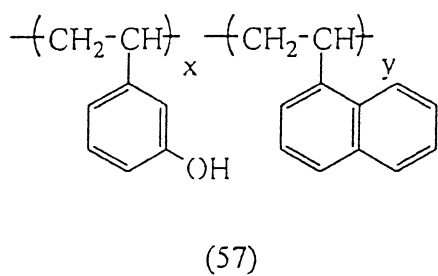
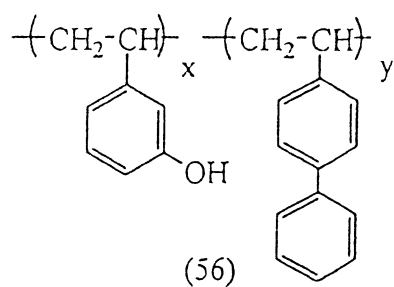
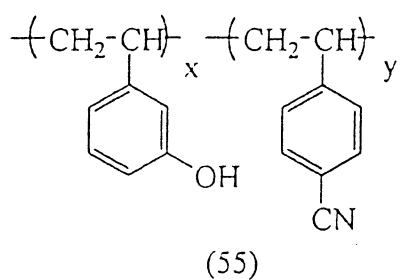


(44)

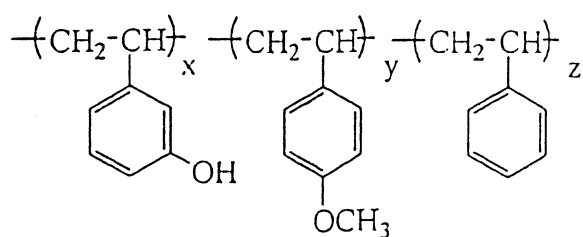
五、發明說明 (18)



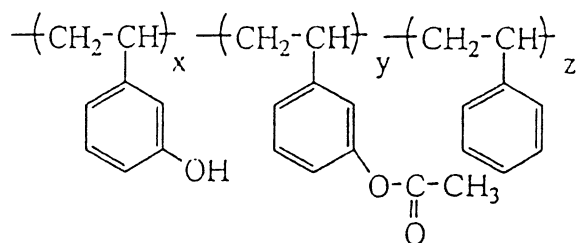
五、發明說明 (19)



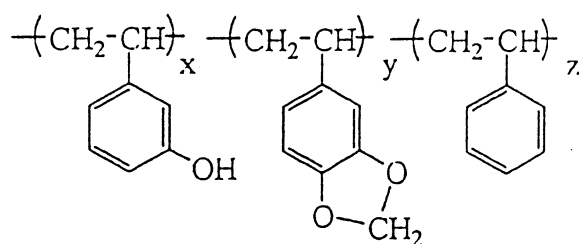
五、發明說明 (20)



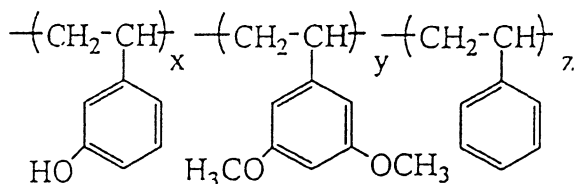
(65)



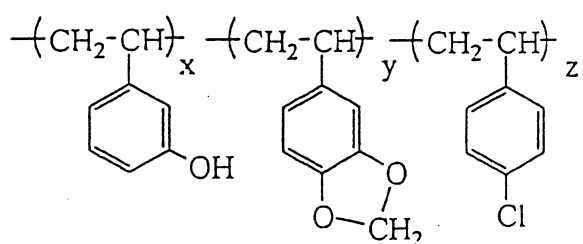
(66)



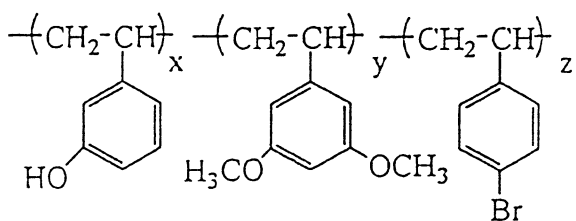
(67)



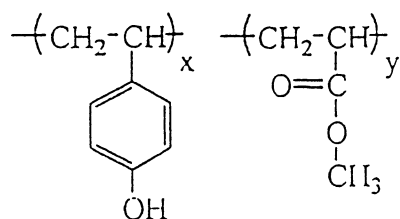
(68)



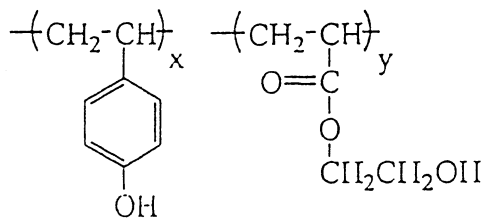
(69)



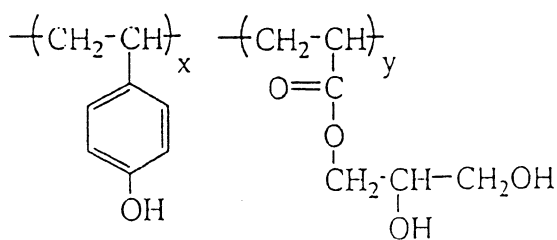
(70)



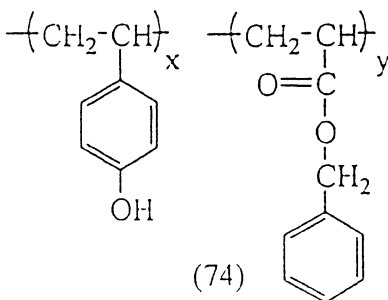
(71)



(72)

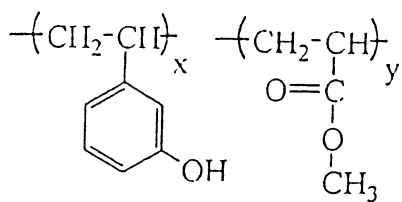


(73)

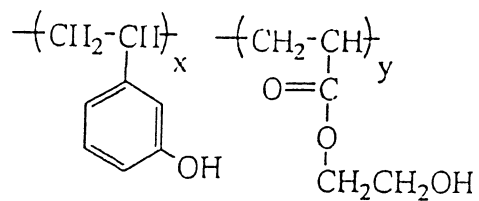


(74)

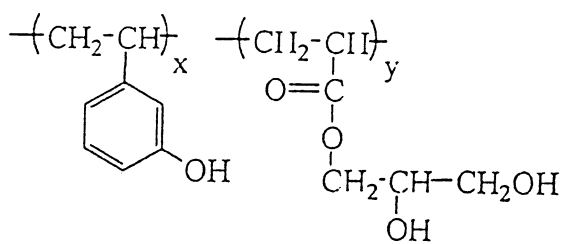
五、發明說明 (21)



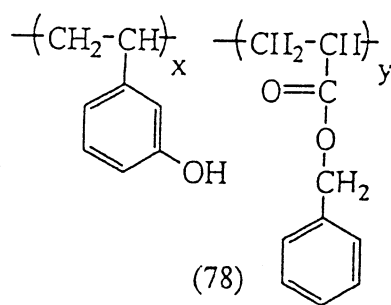
(75)



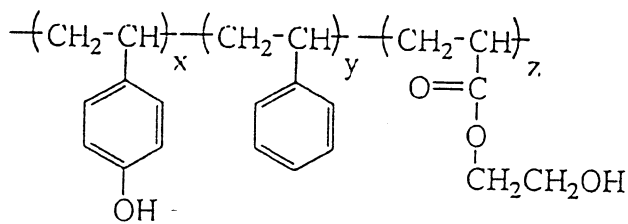
(76)



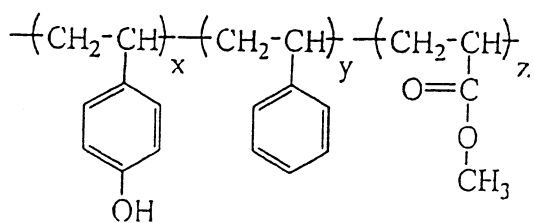
(77)



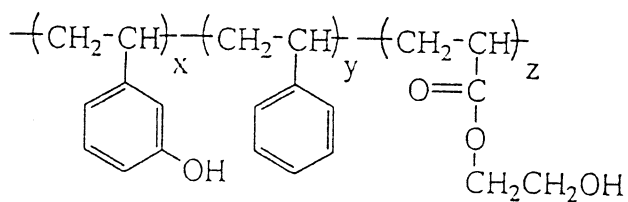
(78)



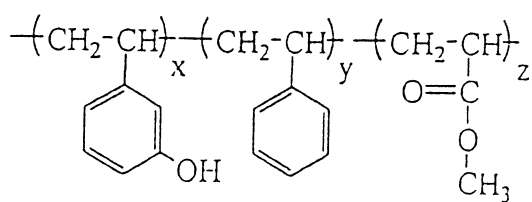
(79)



(80)

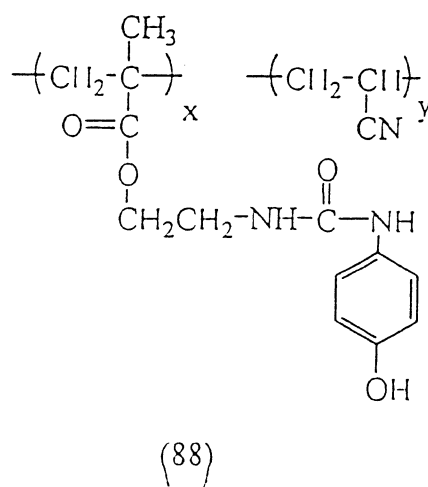
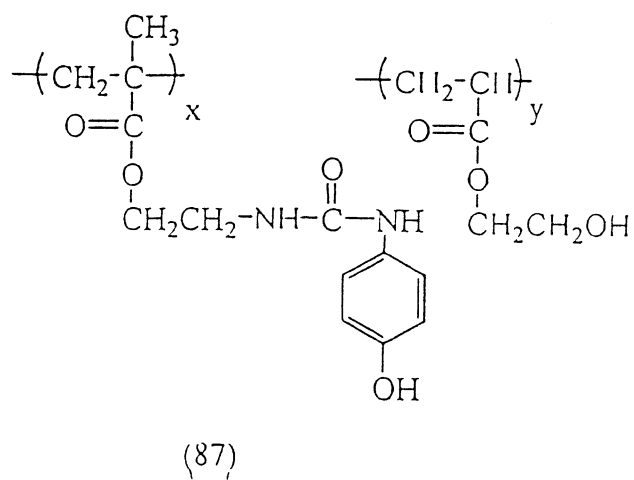
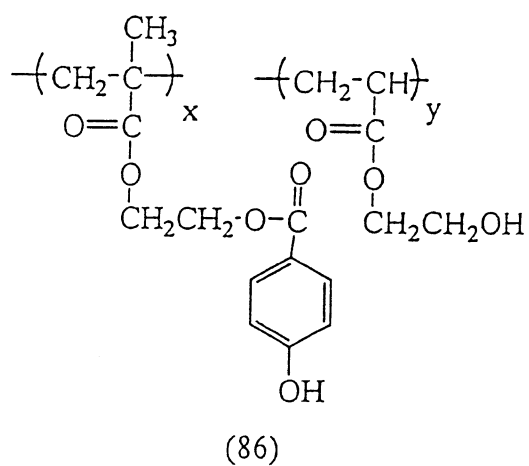
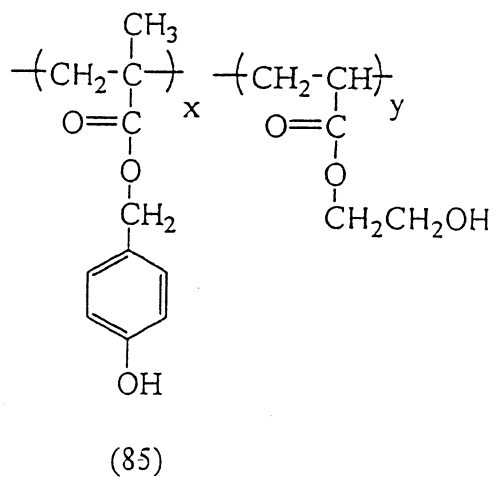
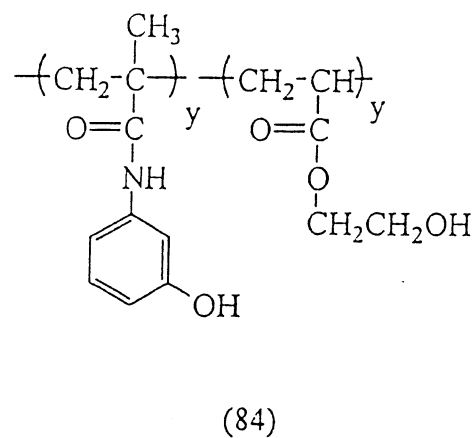
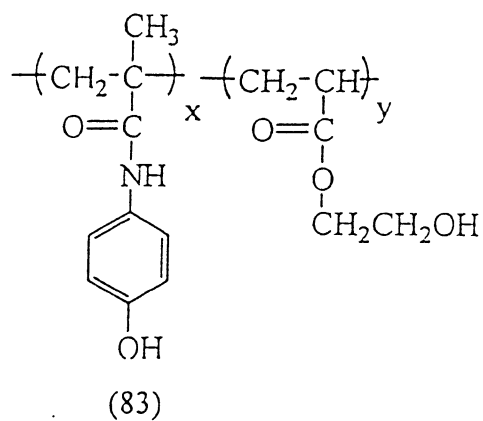


(81)

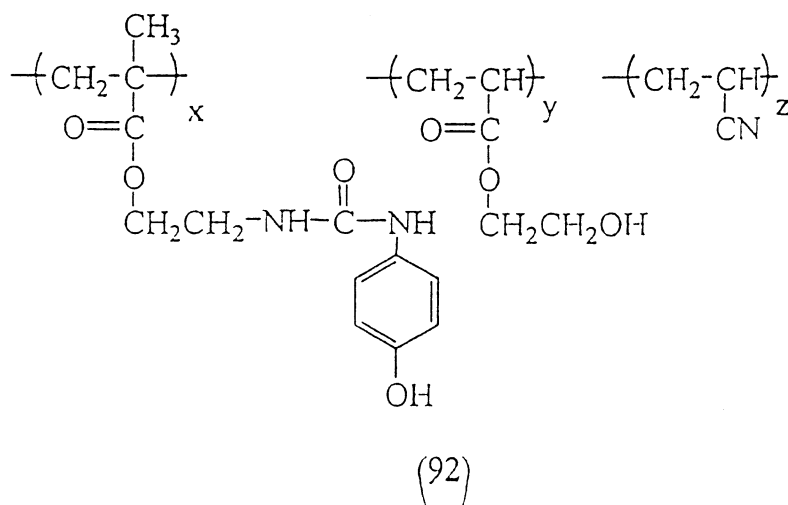
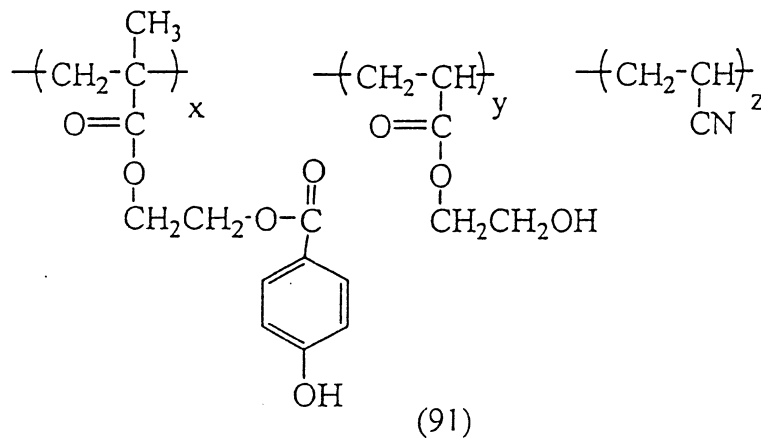
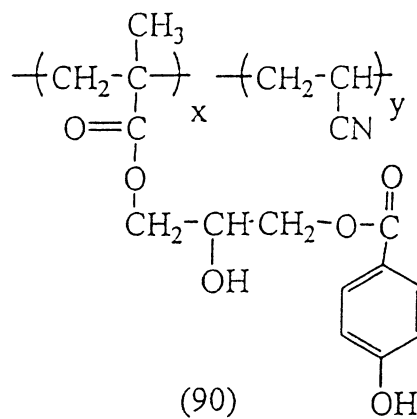
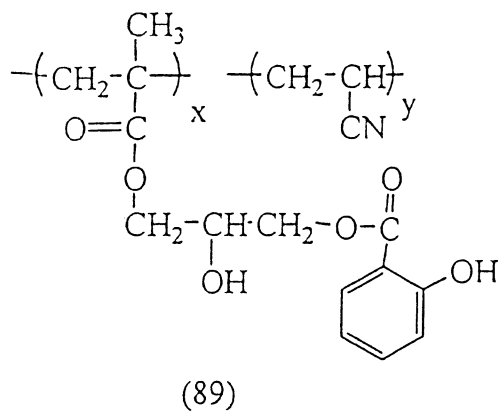


(82)

五、發明說明 (22)



五、發明說明 (23)



五、發明說明 (24)

在上述特定實例中， n 代表一個正整數，且 x 、 y 及 z 各代表各重複單位之莫耳比。在兩成分組成的樹脂中， x 與 y 的使用範圍為 $x=10$ 至 95 ， $y=5$ 至 90 ，較佳為 $x=40$ 至 90 ， $y=10$ 至 60 。在三成分組成的樹脂中， x 、 y 及 z 的使用範圍為 $x=10$ 至 90 ， $y=5$ 至 85 ， $z=5$ 至 85 ，較佳為 $x=40$ 至 80 ， $y=10$ 至 50 ， $z=10$ 至 50 。

樹脂(B)，較佳係具有式(b)所示重複單位之樹脂以重量平均分子量項所表示之分子量最好為從 $1,000$ 至 $200,000$ ，較佳係從 $3,000$ 至 $50,000$ 。該樹脂的分子量分散度係在 1 至 10 ，較佳係 1 至 3 ，更佳係 1 至 1.5 範圍內。當分子量分散度愈窄，解析度愈高、圖案輪廓愈佳，光阻圖案的側壁愈平滑，而且光阻圖案的粗糙性質愈好。

式(b)所示重複單位的含量以總組合物為基準係從 5 至 100 重量%，較佳係從 10 至 90 重量%。

本發明中所用含有式(b)所示結構單位之鹼性可溶樹脂可藉 Macromolecules, 28(11), 3787-3789 (1995)、Polym. Bull. (Berlin), 24 (4), 385-389 (1990)及日本特許公開專利案第286375/1996號中所描述之方法合成得到。特別是所需鹼性可溶樹脂可藉自由基聚合方法或活陰離子聚合方法獲得。

這些樹脂可單獨使用或使用其兩或多種之混合物。

重量平均分子量是一個膠凝透析色層分析法所測得並以聚苯乙烯項指示之值。

在 23°C 下以 0.261N 四甲基氫氧化銨(TMAH)所測得鹼性

五、發明說明 (25)

可溶樹脂之鹼性溶解速率最好至少20埃/秒，特佳係至少200埃/秒。

本發明鹼性可溶樹脂可單獨使用或與其他鹼性可溶樹脂一起使用。以100重量份數之本發明鹼性可溶樹脂為基準，其他鹼性可溶樹脂的使用量最多為100重量份數。其他可合併使用之鹼性可溶樹脂實例包括酚醛樹脂、經氫化酚醛樹脂、丙酮-連苯三酚樹脂、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、含羧基之甲基丙烯酸樹脂及其衍生物，但本發明不受此所限。

樹脂(B)的添加量以整個組合物之固體含量為基準係在30至95重量%，較佳係40至90重量%，更佳係50至80重量%範圍內。

此外，本發明中所用的鹼性可溶樹脂(B)最好包括一種具有上述式(b-2)或(b-3)所示重複單位的樹脂。

在式(b-2)及(b-3)中， R_1 係與式(b)中的 R_1 意義相同。

A係與式(b)中的A意義相同。

R_{101} 至 R_{106} 各最好代表羥基、羧基、胺基、具有1至12個碳原子之線性、經分枝或環狀烷基、烷氧基、烷羰氧基、烷磺醯氧基、烯基、芳基、芳烷基、N-烷胺基或N-二烷胺基。較佳係羥基、具有1至6個碳原子之線性或經分枝烷基、具有1至6個碳原子之烷氧基、具有1至6個碳原子之烷羰氧基或苯基，特佳係羥基、具有1至4個碳原子之線性或經分枝烷基(如甲基、乙基、正丙基、正丁基或第三丁基)、具有1至3個碳原子之烷氧基(如甲氧基或乙氧基)或苯

五、發明說明 (26)

基，a至f各代表一個0至3的整數，較佳係一個0至2的整數。

烷基、烷氧基、烷羰氧基、烷磺酰氧基、N-烷胺基或N-二烷胺基中的線性或經分枝烷基最好包括甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙己基及辛基。環烷基可為單環或多環。單環環烷基最好包括環丙基、環戊基及環己基。多環環烷基最好包括金剛基、降萘基、異萘基、二環戊基、 α -庚二基及三環癸基。

烯基最好包括乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基。

芳基最好包括苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基及蒽基。

芳烷基最好包括苯甲基、苯乙基及萘甲基。

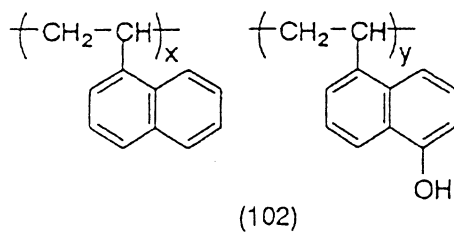
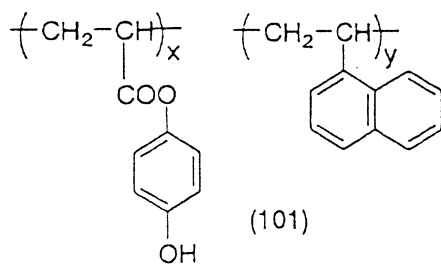
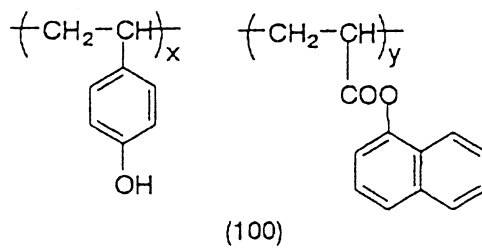
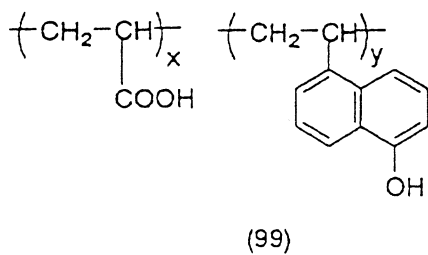
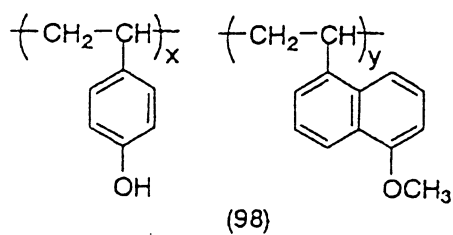
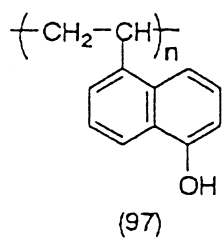
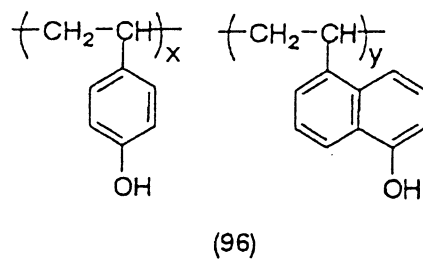
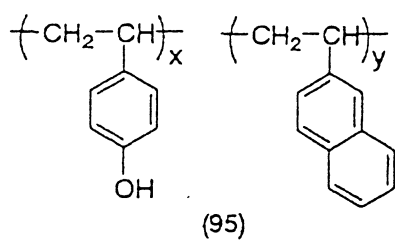
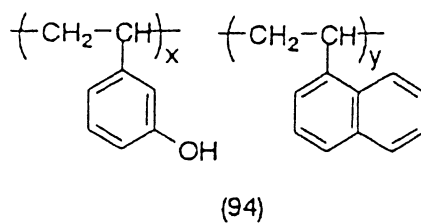
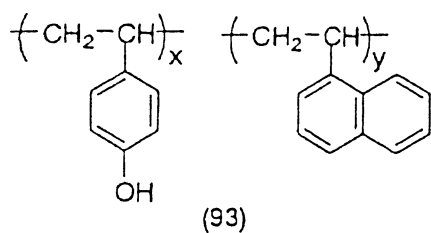
Y代表一選自上述這些化合物之縮合多環芳族結構物。

在Y所代表的縮合多環芳族結構物中，連接主鏈之鍵的位置或連接取代基之鍵的位置係在該縮合多環芳族結構物中任何位置上。

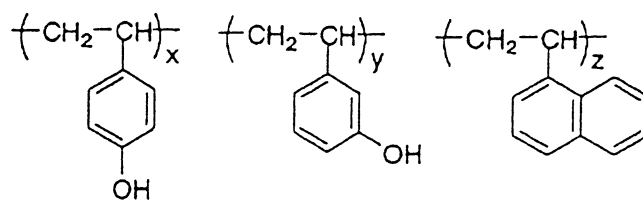
以總重複單位為基準，式(b-2)及/或(b-3)所示重複單位在本發明所用樹脂中的含量最好為從3至50莫耳%，較佳係5至40莫耳%。

本發明中所用具有縮合多環芳族結構之鹼性可溶樹脂的特定實例係表示於下，但本發明不受此所限。

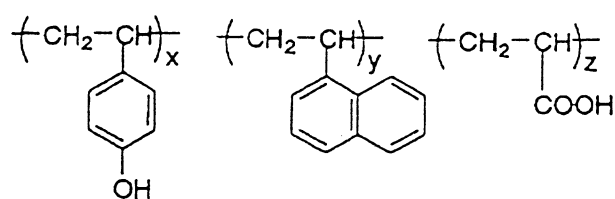
五、發明說明 (27)



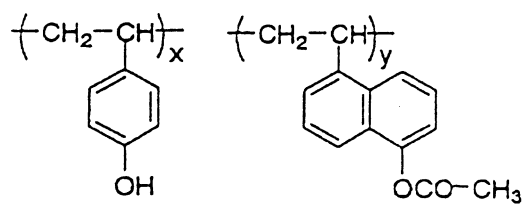
五、發明說明 (28)



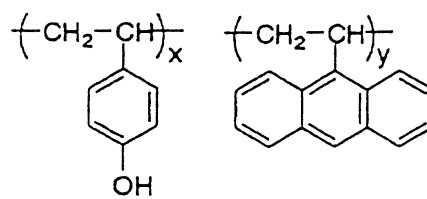
(103)



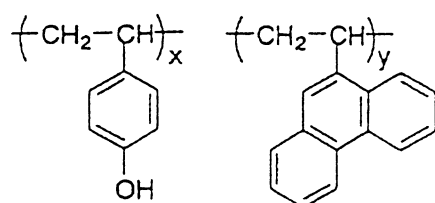
(104)



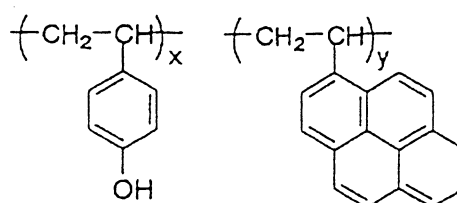
(105)



(106)



(107)



(108)

五、發明說明 (29)

(2)本發明中所用可藉電子束或X-射線的照射產生磺酸之化合物(A)：

本發明中所用的化合物(A)包括任何可藉電子束或X-射線的照射產生磺酸之化合物。

特別是所用可藉電子束或X-射線的照射產生磺酸之化合物可適當地選自光陽離子聚合作用之光引發劑、光自由基聚合作用之光引發劑、染料之光消色劑、光褪色劑、已知可藉微光阻所用光產生磺酸之化合物及其混合物。

而且，可使用聚合物之主鏈或側鏈被導入可藉電子束或X射線的照射產生磺酸之基團或化合物的化合物，例如日本特許公開專利案第26653/1988號、日本特許公開專利案第164824/1980號、日本特許公開專利案第69263/1987號、日本特許公開專利案第146038/1988號、日本特許公開專利案第163452/1988號、日本特許公開專利案第153853/1987號及日本特許公開專利案第146029/1988號中所描述的化合物。

此外，可使用美國專利案第3,779,778號及歐洲專利案第126,712號中所描述可藉光產生磺酸之化合物。

而且，可使用已知鎔鹽，例如重氮鹽、鎘鹽、碘鎔鹽、銻鹽或硒鹽、有機鹵素化合物、鄰-硝基苯甲基磺酸酯化合物、N-亞胺磺酸酯化合物、N-亞胺磺酸酯化合物、重氮磺化合物、重氮二磺化合物及二磺化合物。

較好的化合物包括銻或碘鎔之磺酸鹽化合物N-羥基亞胺之磺酸酯化合物及二磺醯基重氮甲烷化合物。

五、發明說明 (30)

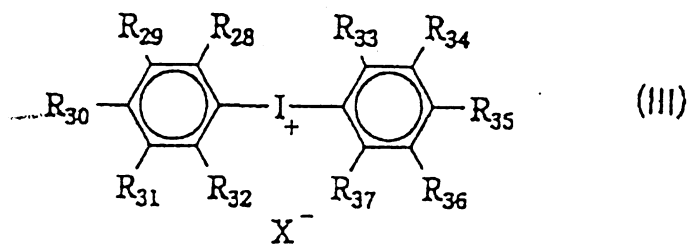
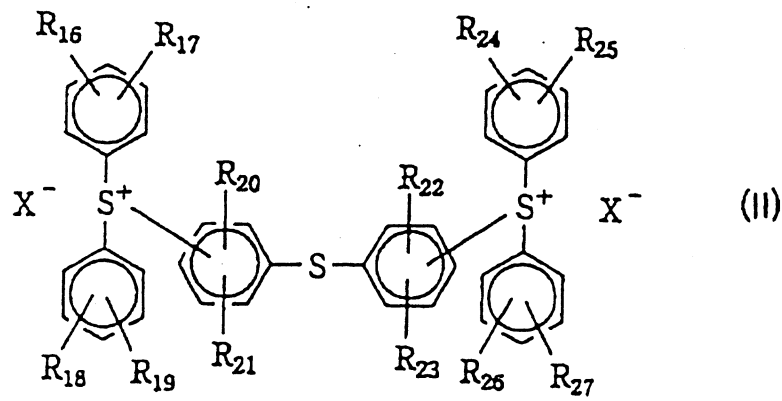
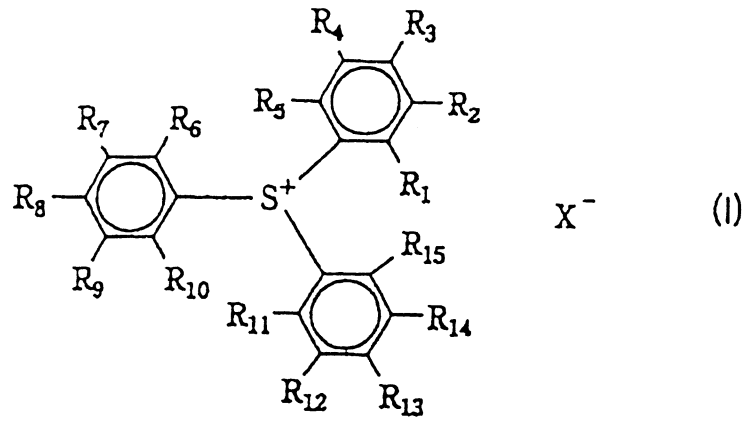
在這些化合物中，特別係以日本特許公開專利案第7653/1998號及日本特許公開專利案第2901/1999號中所描述的N-亞胺基磺酸酯化合物、日本特許公開專利案第210960/1992號及歐洲專利案第417,557號中所描述的重氮二磺化合物及下面所示式(I)至(III)所代表之銦鹽及碘鎘鹽為佳。最佳係式(I)至(III)所代表之銦鹽及碘鎘鹽。

裝

訂

線

五、發明說明 (31)



五、發明說明 (32)

在式(I)至(III)中， R_1 至 R_{37} 各代表氫原子、烷基、烷氧基、羥基、鹵素原子或 $-S-R_{38}$ 。

R_1 至 R_{38} 所代表之烷基可為線性、經分枝或環狀烷基。線性或經分枝烷基包括，例如具有1至4個碳原子之烷基，如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基及第三丁基。環狀烷基包括，例如具有3至8個碳原子之環烷基，如環丙基、環戊基及環己基。

R_1 至 R_{37} 所代表之烷氧基可為線性、經分枝或環狀烷氧基。線性或經分枝烷氧基包括，例如具有1至8個碳原子之烷氧基，如甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基及辛氧基。環狀烷氧基包括，例如環戊氧基及環己氧基。

R_1 至 R_{37} 所代表之鹵素原子包括氟、氯、溴及碘原子。

R_1 至 R_{37} 所代表之 $-S-R_{38}$ 中的 R_{38} 代表烷基或芳基。 R_{38} 所代表之烷基包括，例如這些 R_1 至 R_{37} 所代表之烷基所描述的基團。

R_{38} 所代表之芳基包括這些具有6至14個碳原子之芳基，例如苯基、甲苯基、甲氧基苯基及萘基。

R_1 至 R_{38} 所代表之烷基、烷氧基及芳基各可另外具有取代基以增加碳原子的數目，雖然可不被取代。此種取代基之較佳實例包括具有1至4個碳原子之烷氧基、具有6至10個碳原子之芳基及具有2至6個碳原子之烯基。此外，可以氰基、羥基、羧基、烷氧羰基及硝基為例。而且，可使用鹵素，如氟、氯或碘原子。

五、發明說明 (33)

R_1 至 R_{15} 在式(I)所代表的基團中，其至少兩個基團可彼此結合以形成一個環。該環可藉直接結合 R_1 至 R_{15} 所示基團末端而形成。而且，該環可經由一或多個選自碳、氧、硫及氮之原子間接結合 R_1 至 R_{15} 所示基團而形成。結合兩或多個 R_1 至 R_{15} 所示基團所形成的環結構包括，例如呋喃環、二氫呋喃環、哌喃環、三氫哌喃環、噻吩環及吡咯環。相同結構可應用在式(II)之 R_{16} 至 R_{27} 中，而且兩或多個 R_{16} 至 R_{27} 所代表之基團可彼此直接或間接結合形成一個環。相同結構也可應用在式(III)之 R_{28} 至 R_{37} 中。

式(I)至(III)各具有 X^- 。式(I)至(III)的 X^- 是一種磺酸陰離子。形成陰離子之磺酸是一種選自苯磺酸、萘磺酸及蒽磺酸之酸。該酸具有至少一個氟原子作為取代基。或者，該酸具有至少一個選自烷基、烷氧基、鹼基、鹼氧基、磺鹼基、磺鹼氧基、磺鹼胺基、芳基、芳烷基和烷氧羰基之有機基與氟原子在一起或取代氟原子，而且該有機基具有至少一個氟原子作為取代基。上述苯磺酸、萘磺酸或蒽磺酸可另外被，例如異於氟原子之鹵素原子、羥基或硝基取代。

鍵結至酸如形成 X^- 陰離子之苯磺酸的烷基包括，例如具有1至12個碳原子之烷基。該烷基可為線性、經分枝或環狀烷基。該烷基可被至少一個氟原子取代，較佳係被不超過25個氟原子取代。其特定實例包括三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、全氟丁基、全氟辛基、全氟十二碳基及全氟環己基。在這些烷基

五、發明說明 (34)

中，以具有1至4個碳原子且所有氫原子皆被氟原子取代之全氟烷基為佳。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的烷氧基包括一種具有1至12個碳原子之烷氧基。該烷氧基可為線性、經分枝或環狀烷氧基。此烷氧基係經至少一個氟原子取代，最好被不超過25個氟原子所取代。其特定實例包括三氟甲氧基、五氟乙氧基、七氟異丙氧基、全氟丁氧基、全氟辛氧基、全氟十二碳氧基及全氟環己氧基。在這些基團中，以具有1至4個碳原子且所有氫原子皆被氟原子取代之全氟烷氧基為佳。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的鹽基最好包括具有2至12個碳原子且經1至23個氟原子取代之鹽基。其特定實例包括三氟乙鹽基、氟乙鹽基、五氟丙鹽基及五氟苯甲鹽基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的鹽氧基最好包括具有2至12個碳原子且經1至23個氟原子取代之鹽氧基。其特定實例包括三氟乙鹽氧基、氟乙鹽氧基、五氟丙鹽氧基及五氟苯甲鹽氧基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的磺鹽基最好包括具有1至12個碳原子且經1至25個氟原子取代之磺鹽基。其特定實例包括三氟甲烷磺鹽基、五氟乙烷磺鹽基、全氟丁烷磺鹽基、全氟辛烷磺鹽基、五氟苯磺鹽基及4-三氟甲基苯磺鹽基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的磺鹽氧基最好

五、發明說明 (35)

包括具有1至12個碳原子且經1至25個氟原子取代之磺醯氧基。其特定實例包括三氟甲烷磺醯氧基、全氟丁烷磺醯氧基及4-三氟甲基苯磺醯氧基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的磺醯胺基最好包括具有1至12個碳原子且經1至25個氟原子取代之磺醯胺基。其特定實例包括三氟甲烷磺醯胺基、全氟丁烷磺醯胺基、全氟辛烷磺醯胺基及五氟苯磺醯胺基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的芳基最好包括具有6至14個碳原子且經1至9個氟原子取代之芳基。其特定實例包括五氟苯基、4-三氟甲基苯基、七氟萘基、九氟鄰胺蔥甲基、4-氟苯基及2,4-二氟苯基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的芳烷基最好包括具有7至10個碳原子且經1至15個氟原子取代之芳烷基。其特定實例包括五氟苯基甲基、五氟苯基乙基、全氟苯甲基及全氟苯乙基。

單獨或與烷基一起鍵結至如苯磺酸之酸的烷氧羰基最好包括具有2至13個碳原子且經1至25個氟原子取代之烷氧羰基。其特定實例包括三氟甲氧羰基、五氟乙氧羰基、五氟苯氧羰基、全氟丁氧羰基及全氟辛氧羰基。

在這些陰離子中，較佳 X^- 是一種經氟取代的苯磺酸陰離子，特佳係五氟苯磺酸陰離子。

此外，具有含氟取代基之苯磺酸、萘磺酸或蔥磺酸可另外被，例如線性、經分枝或環狀烷氧基、醯基、醯氧基、磺醯基、磺醯氧基、磺醯胺基、芳基、芳烷基、烷氧羰基

五、發明說明 (36)

(這些基團的碳原子數的範圍係與上述這些相同)、鹵素原子(氟除外)、羥基或硝基取代。

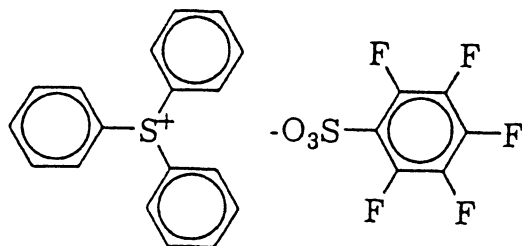
式(I)至(III)所代表之化合物的特定實例係表示於下，氮本發明不受此所限。

裝

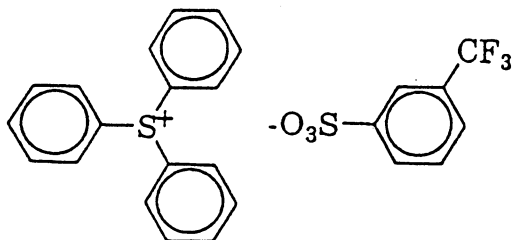
訂

線

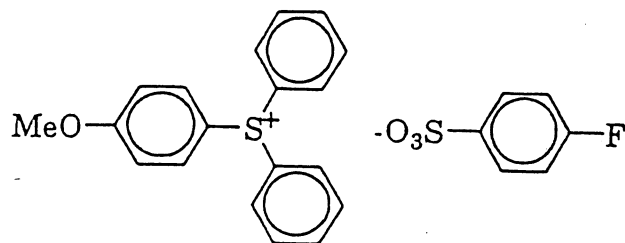
五、發明說明 (37)



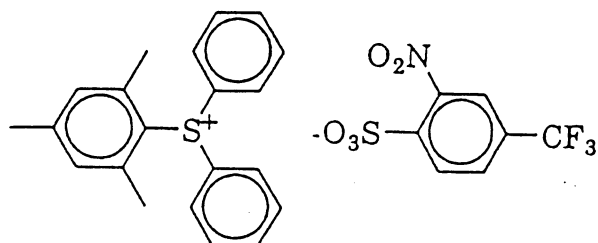
(I-1)



(I-2)

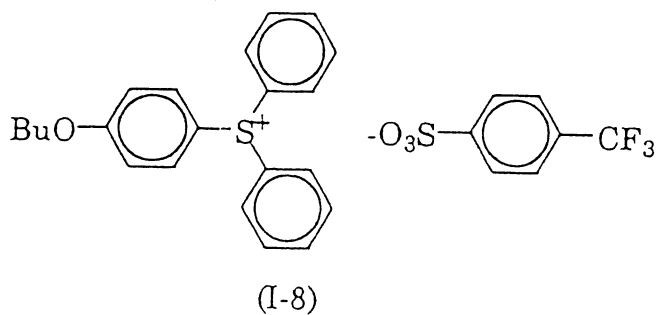
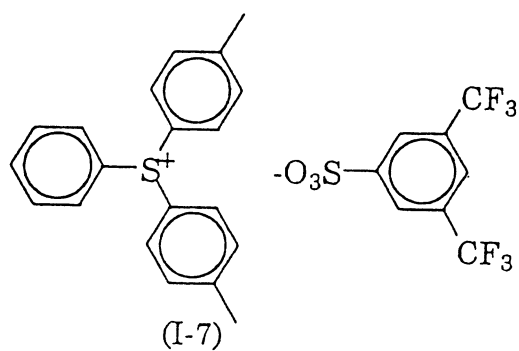
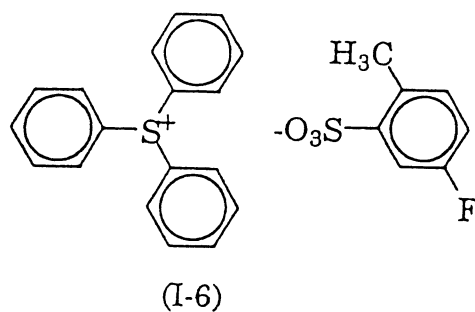
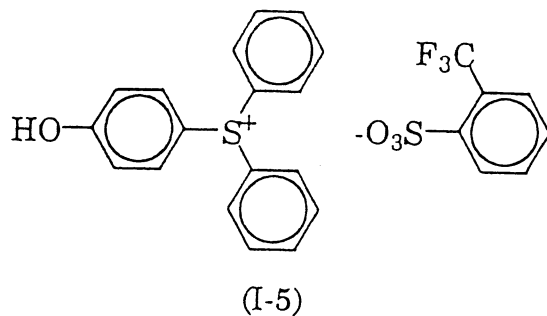


(I-3)

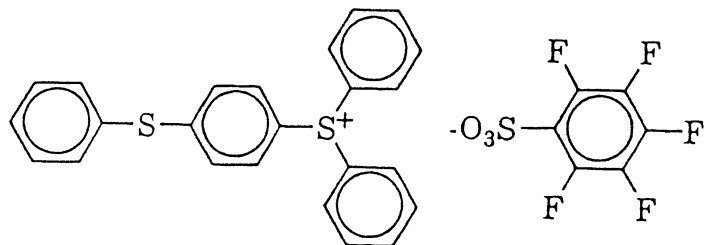


(I-4)

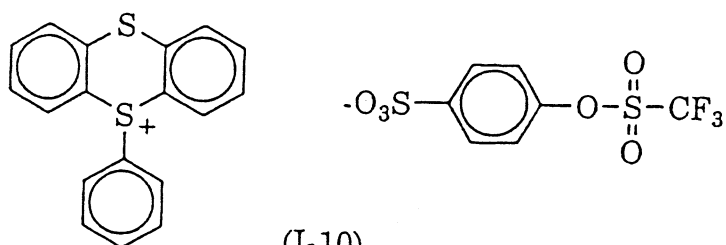
五、發明說明 (38)



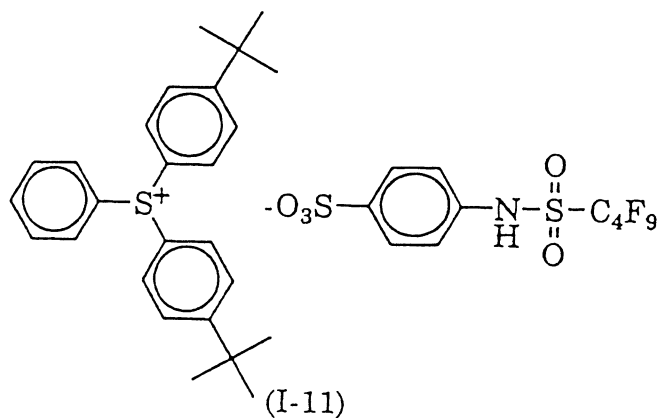
五、發明說明 (39)



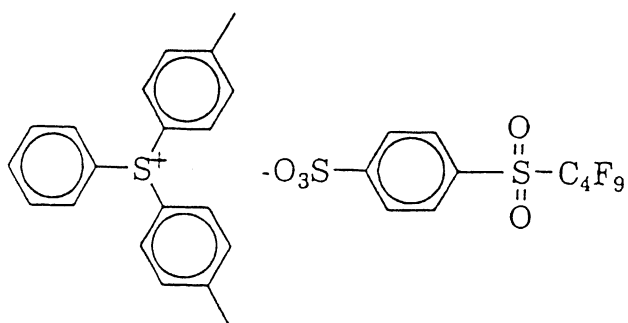
(I-9)



(I-10)

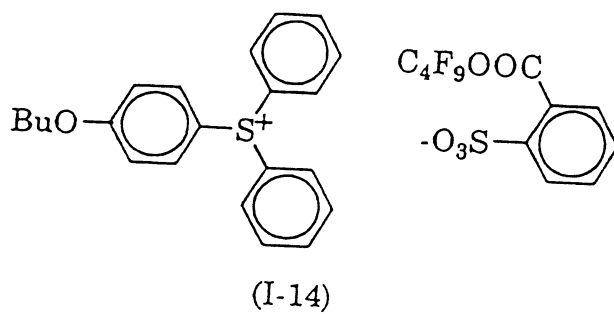
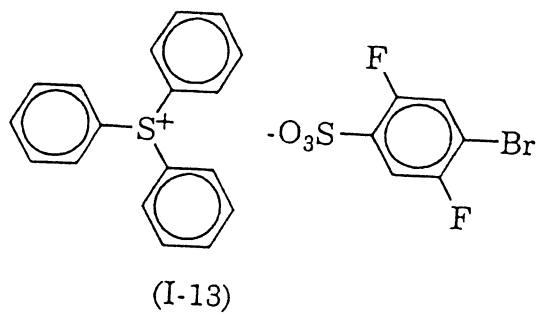


(I-11)

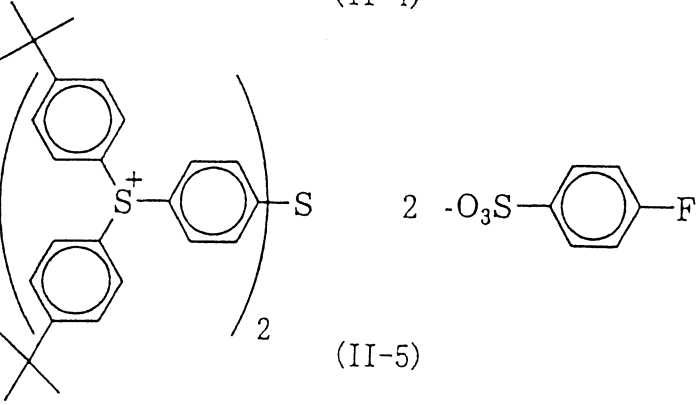
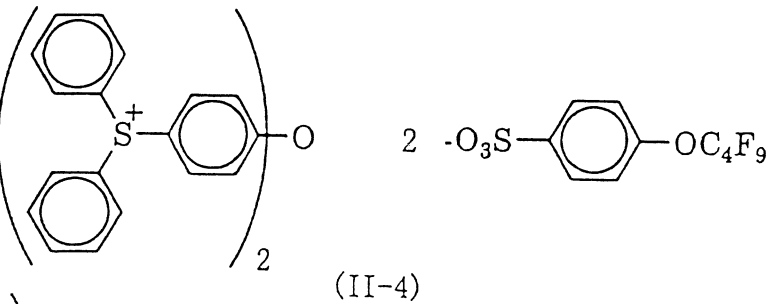
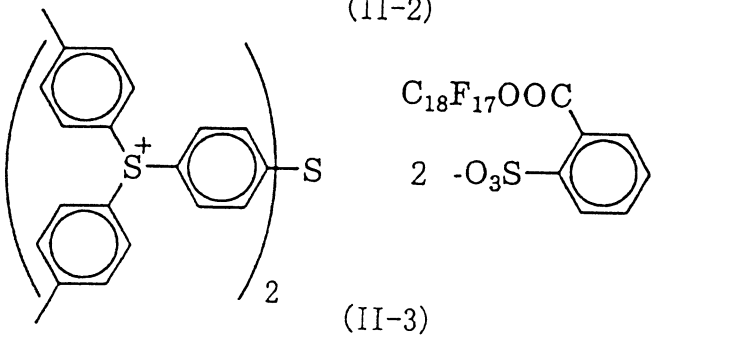
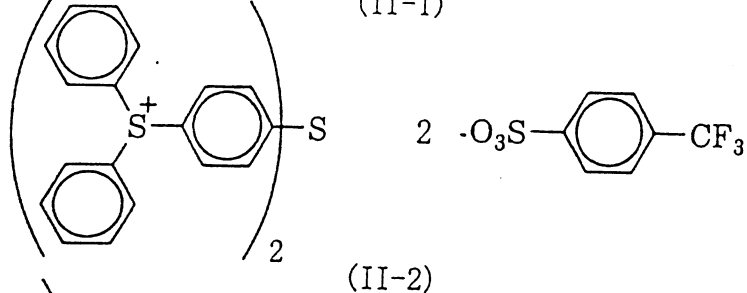
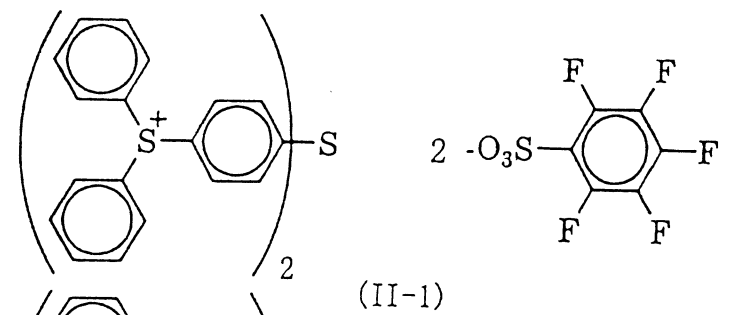


(I-12)

五、發明說明 (40)

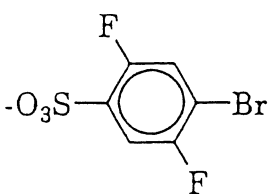
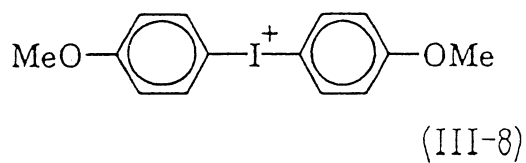
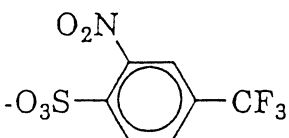
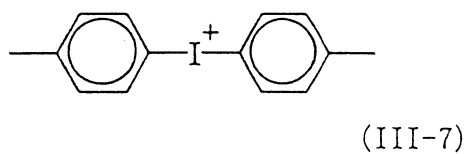
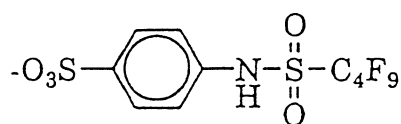
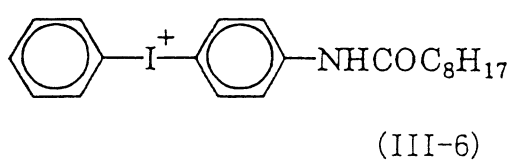
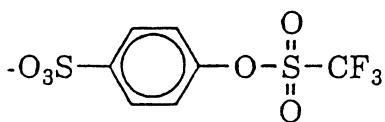
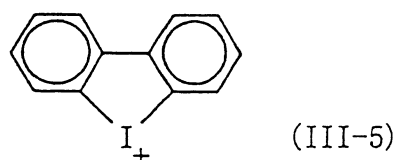
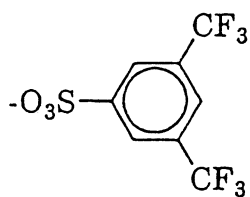
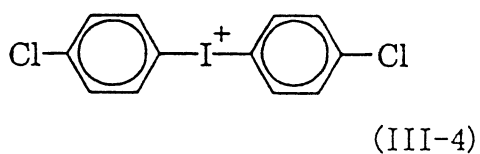
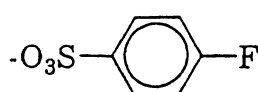
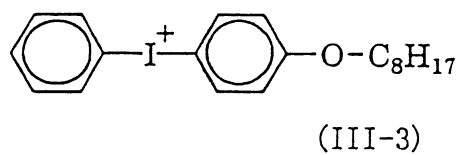
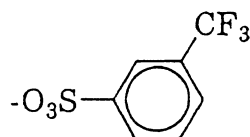
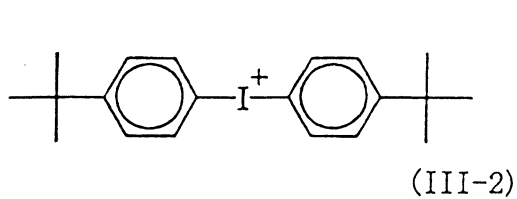
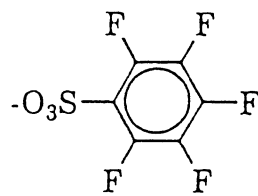
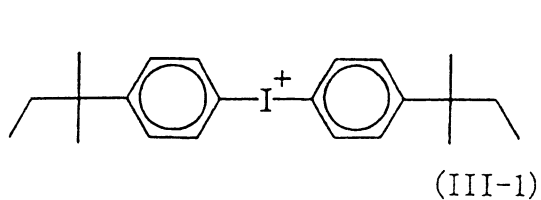


五、發明說明 (41)



裝
訂
線

五、發明說明 (42)



五、發明說明 (43)

式(I)與(II)之化合物可藉下列方式合成得到。例如，可使用一種令芳基格利藍(Grignard)試劑如芳基溴化鎂與苯基亞砷反應，並使所得三芳基鹵化銻與對應磺酸進行鹽交換的方法。另一種方法為利用一種酸觸媒，如甲烷磺酸/五氧化二磷或氯化鋁使苯基亞砷與對應芳族化合物縮合並使產物進行鹽交換。或者，該化合物可藉一種利用觸媒，如醋酸銅使二芳基碘鎘鹽與二芳基硫醚進行縮合並使產物進行鹽交換之方法而合成得到。在任一種上述方法中，苯基亞砷的苯環可具有取代基或可不具此種取代基。

式(III)之化合物可利用過碘酸鹽使芳族化合物反應而合成得到。

以整個負性光阻組合物之固體含量為基準，本發明中所用成分(A)之適當含量係從0.1至20重量%，較佳係從0.5至10重量%，更佳係從1至7重量%。

本發明中，可使用其他可藉電子束或X-射線的照射經由分解產生磺酸之化合物以取代上式(I)至(III)所示化合物或與其一起使用。

在一起使用其他可藉電子束或X-射線的照射經由分解產生磺酸之化合物與式(I)至(III)所示化合物的例子中，其他可藉電子束或X射線的照射經由分解產生磺酸之化合物的量不超過80莫耳%，較佳係從10至60莫耳%，更佳係從20至50莫耳%，以式(I)至(III)所示化合物與其他可藉電子束或X-射線的照射經由分解產生磺酸之化合物的總量為基準。

五、發明說明(44)

(3)本發明中所用的酸交聯劑(C)：

在本發明負性光阻組合物中，一種在酸的作用下進行交聯之化合物(相當於下文中的"酸交聯劑"，或有時簡化為"交聯劑")可與鹼性可溶樹脂及磺酸產生劑一起使用。本發明中，可有效地使用已知的酸交聯劑。

較佳實例為具有至少兩個選自羥基甲基、烷氧甲基、醯氧甲基及烷氧甲基醚之基團的化合物或樹脂以及環氧化合物。

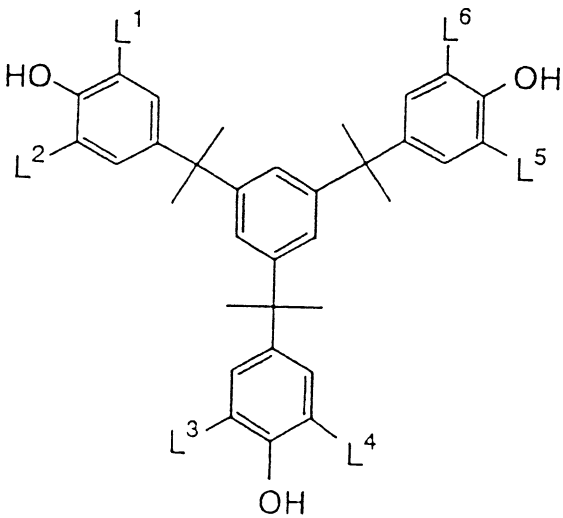
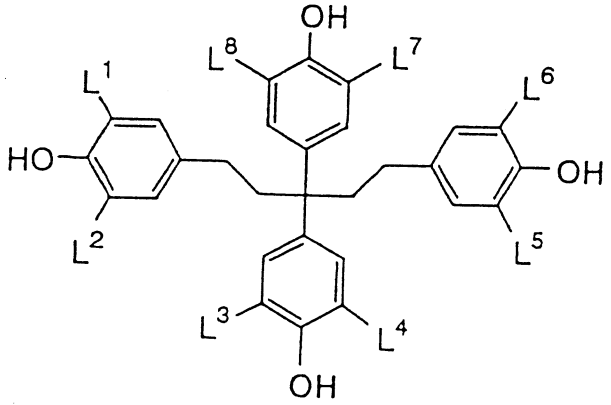
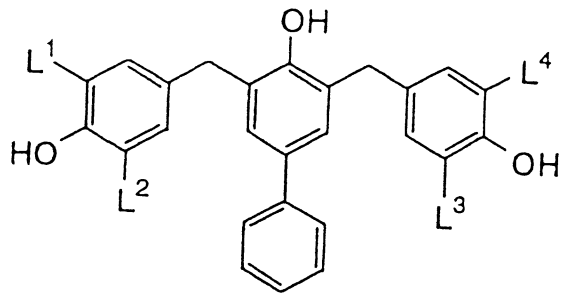
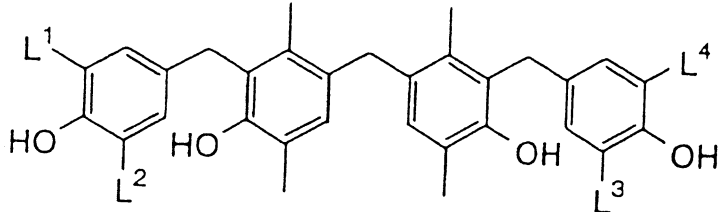
更佳係使用烷氧甲基化或醯氧甲基化蜜胺化合物或樹脂、烷氧甲基化或醯氧甲基化栞化合物或樹脂、羥基甲基化或烷氧甲基化酚化合物或樹脂及烷氧甲基醚化酚化合物或樹脂。

特別是可使用酚衍生物作為交聯劑。一種分子量各為1,200或更低，分子中含有3至5個苯環且具有至少兩個選自羥基甲基或烷氧甲基之酚衍生物，其中該羥基甲基或烷氧甲基係集中鍵結在一個苯環上或分散地鍵結在多個苯環上。利用此種酚衍生物，可更顯著地呈現本發明效用。

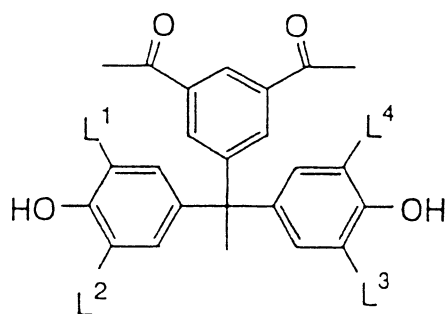
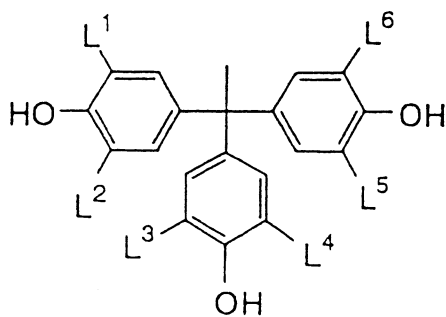
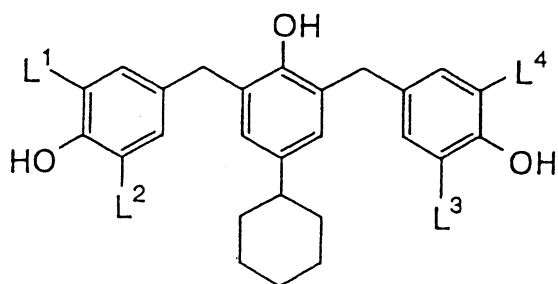
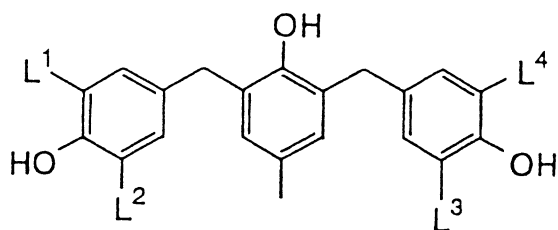
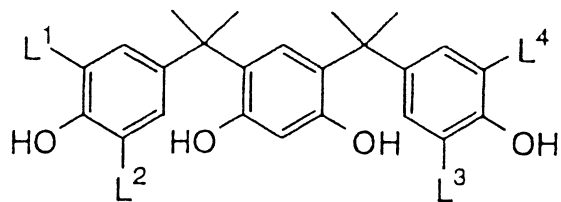
鍵結至苯環上之烷氧甲基最好包括具有不超過6個碳原子之烷氧甲基。其特定實例包括甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、異丙氧基甲基、正丁氧基甲基、異丁氧基甲基、第二丁氧基甲基及第三丁氧基甲基。也以經烷氧基取代之烷氧基，如2-甲氧基乙氧基或2-甲氧基-1-丙基為佳。

在這些酚衍生物中，這些特佳實例係表示於下。

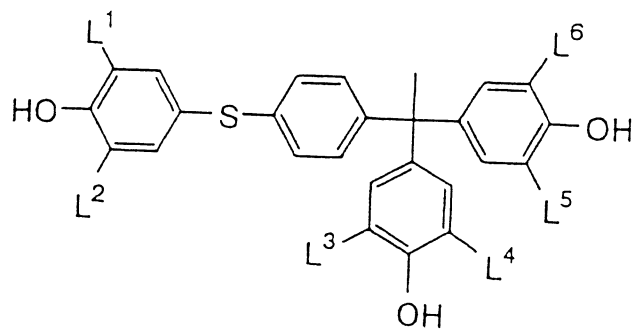
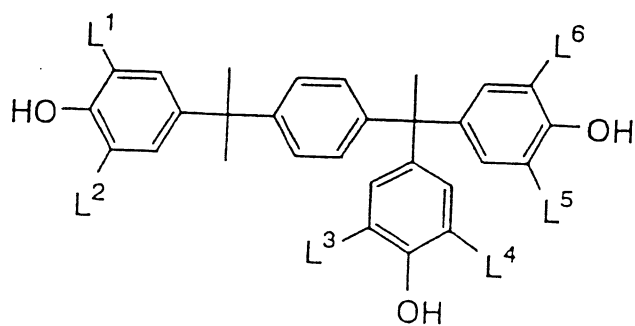
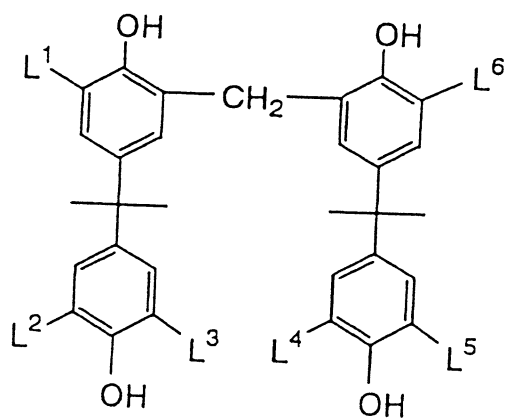
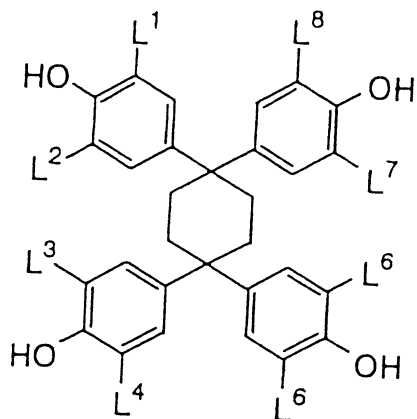
五、發明說明 (45)



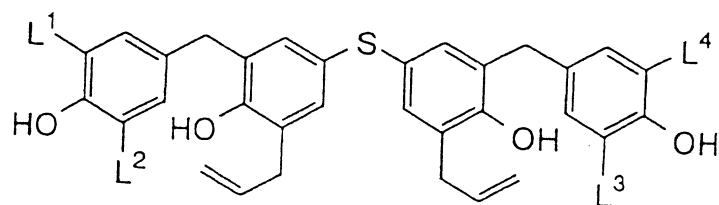
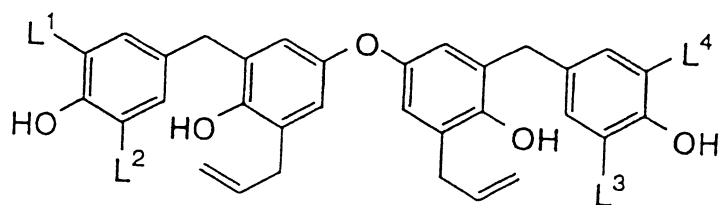
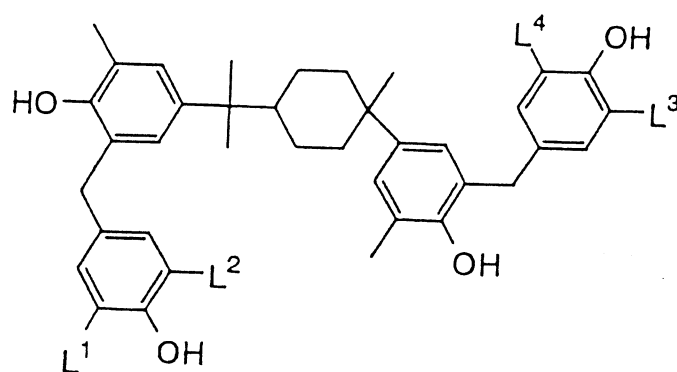
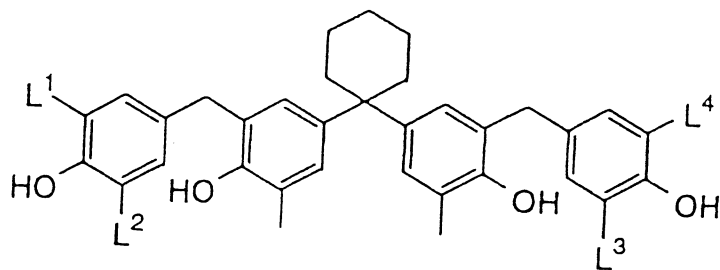
五、發明說明 (46)



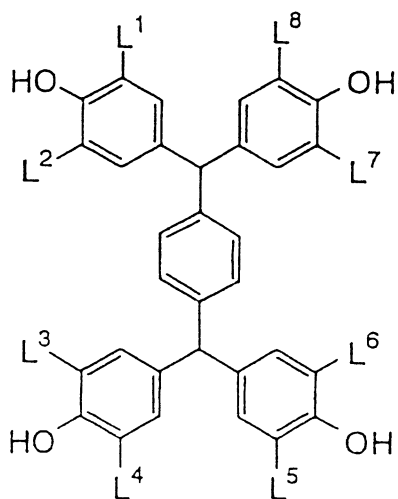
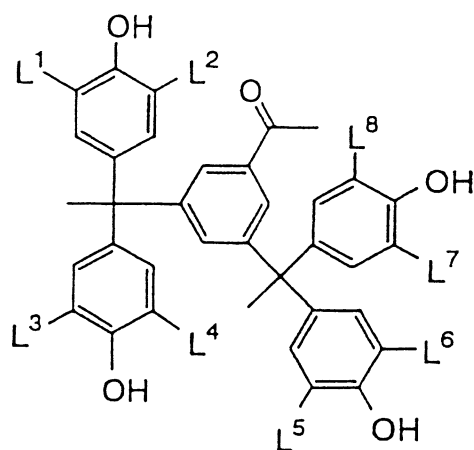
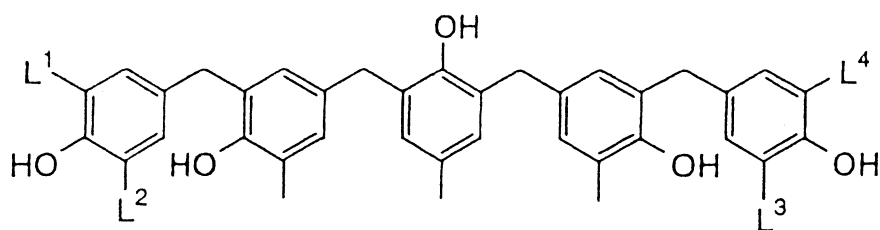
五、發明說明 (47)



五、發明說明 (48)



五、發明說明 (49)



其中， L^1 至 L^8 可為相同或不同，各代表羥基甲基、甲氧基甲基或乙氧基甲基。

具有羥基甲基之酚衍生物可藉不具羥基甲基之對應酚化

五、發明說明 (50)

合物(上述結構式所示化合物，其中 L^1 至 L^8 各為氫原子)在鹼觸媒的存在下與甲醛反應而獲得。此時，為防止樹脂化或膠凝化的發生，最好在不高於 60°C 的溫度下進行此反應。特別是此酚衍生物可依照如日本特許公開專利案第282067/1994號及日本特許公開專利案第64285/1995號中所描述之方法合成得到。

具有烷氧基甲基之酚衍生物可藉具有羥基甲基之對應酚化合物在酸觸媒的存在下與醇反應而獲得。此時，為防止樹脂化或膠凝化的發生，最好在不高於 100°C 的溫度下進行此反應。特別是此酚衍生物可依照如歐洲專利案第632,003A1號中所描述之方法合成得到。

關於儲存安定性，以上述所合成得到具有羥基甲基或烷氧基甲基之酚衍生物為佳，從儲存安定性的觀點來看，以具有烷氧基甲基之酚衍生物為特佳。

可單獨使用共具有至少2個羥基甲基或烷氧基甲基之酚衍生物或使用其兩或多種之組合物，其中這些基團係集中鍵結在一個苯環上或分散地鍵結在多個苯環上。

除了上述酚衍生物之外，也可使用下列化合物(i)及(ii)作為交聯劑：

(i)具有N-羥基甲基、N-烷氧基甲基或N-鹽氧基甲基之化合物

(ii)環氧化合物。

交聯劑的使用量係為3至65重量%，較佳係5至50重量%，以整個光阻組合物之固體含量為基準。當交聯劑的添加量低於3重量%時，光阻的成膜比例降低，另一方面，

五、發明說明 (51)

當該量超過65重量%時，解析力降低，另外不利於光阻液之儲存安定性。

本發明中，除了酚衍生物之外，可合併使用其他交聯劑，例如上述交聯劑(i)或(ii)。

其他可與酚衍生物合併使用之交聯劑的量一般不超過80莫耳%，較佳係從10至60莫耳%，更佳係從20至50莫耳%，以酚衍生物及其他交聯劑之總量為基準。

將這些交聯劑詳細描述於下。

(i)具有N-羥基甲基、N-烷氧基甲基或N-醯氧基甲基之化合物實例包括歐洲未審查專利公開案(相當於後文的"EP-A")第133,216號中所揭示的烷基化六甲氧基蜜胺化合物、西德專利案第3,634,671號中所揭示的寡聚物-六甲氧基蜜胺-甲醛縮合物、西德專利案第3,711,264號中所揭示具有蜜胺架構縮合物之棋交聯劑及EP-A 212,482中所揭示經烷氧基取代之苯并甲胍胺-甲醛縮合物。

其較佳實例包括具有至少兩個游離N-羥基甲基、N-烷氧基甲基及N-醯氧基甲基之蜜胺-甲醛衍生物。以具有N-烷氧基甲基之蜜胺-甲醛衍生物為特佳。

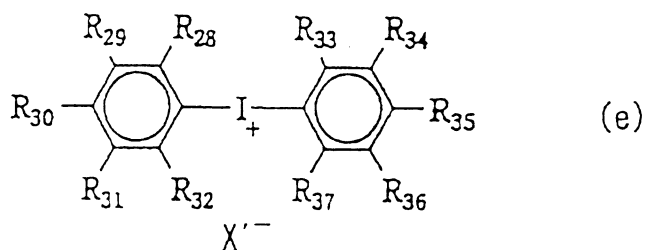
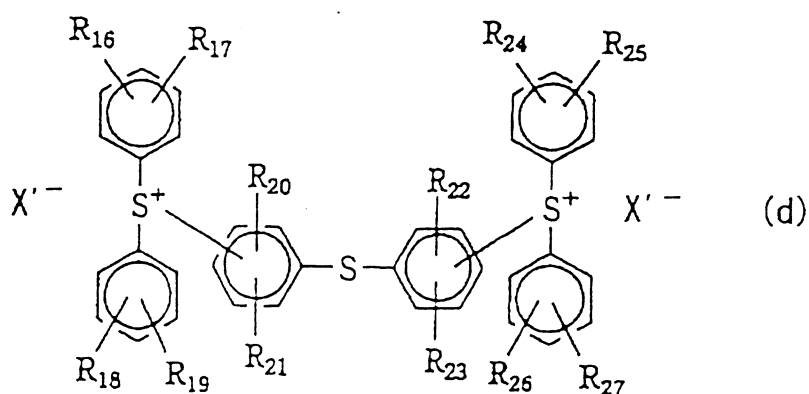
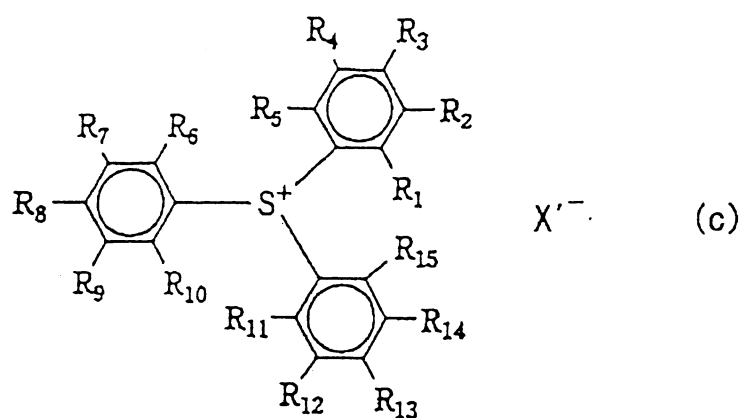
(ii)環氧化合物包括含有至少一個環氧基之單體、二聚物、寡聚物及聚合物。例如，實例包括雙酚A與表氯酚的反應產物及低分子量酚-甲醛樹脂與表氯酚之反應產物。也可使用美國專利案第4,026,705號及英國專利案第1,539,192號中所揭示之環氧樹脂。

(4)本發明中所用可藉電子束或X-射線的照射產生式(a)

五、發明說明 (52)

所示羧酸的化合物(D)。可藉電子束或X射線的照射產生式(a)所示羧酸的化合物(D)特別包括硫或碘鎘與式(a)所示羧酸之鹽或N-羥基亞胺與式(a)所示羧酸之酯化合物。

在這些化合物中，以下式(c)、(d)及(e)所示化合物為佳。



五、發明說明 (53)

在式(c)至(e)中， R_1 至 R_{37} 具有與(I)至(III)中 R_1 至 R_{37} 相同的意義。

X^- 代表 R_4-COO^- 。 R_4 代表具有1至4個碳原子之烷基或具有1至8個碳原子之全氟烷基，較佳係具有1至3個碳原子之烷基或具有1至6個碳原子之全氟烷基，特佳係甲基、乙基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基及九氟丁基。

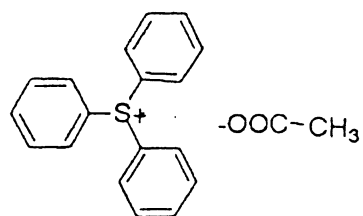
式(c)至(e)所示化合物之特定實例係表示於下，但本發明不受此所限。

裝

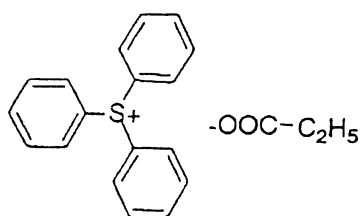
訂

線

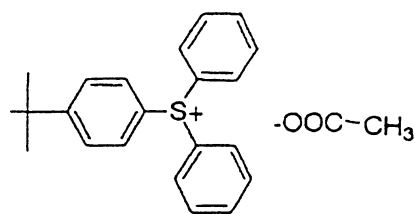
五、發明說明 (54)



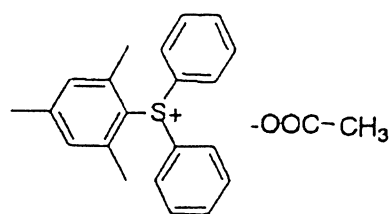
c-1



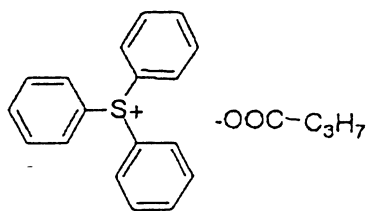
c-2



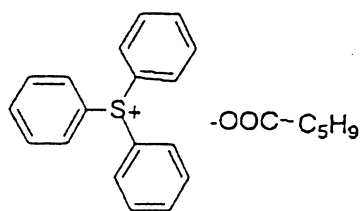
c-3



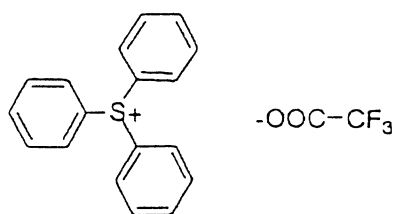
c-4



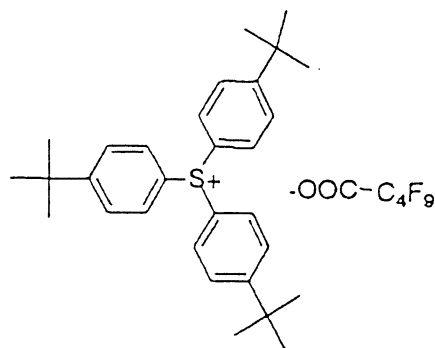
c-5



c-6

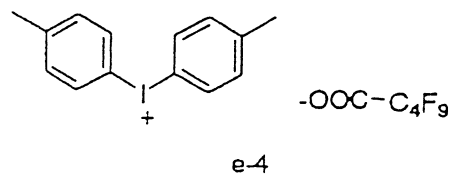
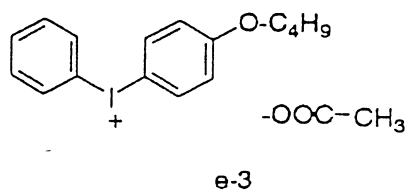
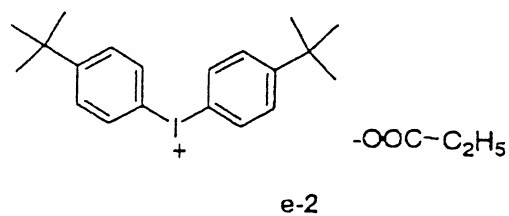
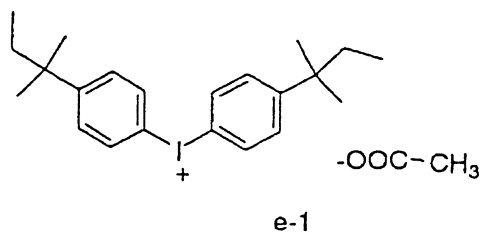
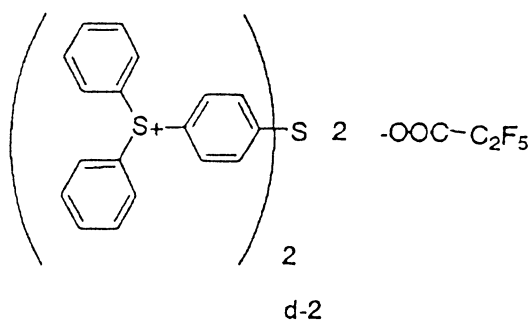
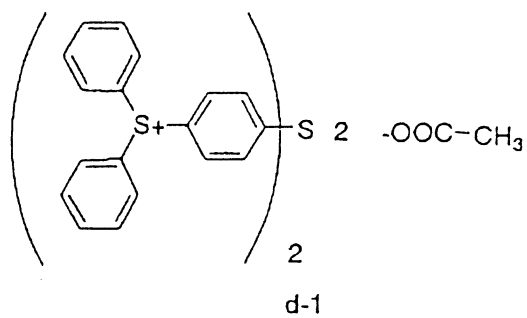


c-7



c-8

五、發明說明 (55)



五、發明說明 (56)

本發明中所用化合物(D)的含量係適當地從0.01至20重量%，較佳係從0.02至10重量%，更佳係從0.03至5重量%，以整個負性光阻劑組合物之固體含量為基準。

化合物(D)可單獨使用或使用其兩或多種之混合物。

此外，化合物(D)相對於化合物(A)之比例(重量比例)最好係從1/200至1/1，較佳係從1/100至1/2。

(5)本發明組合物中所用其他成分：

本發明負性光阻組合物若需要可另外包含其他成分，例如基團產生劑、含氮有機鹼性化合物、染料及表面活性劑。

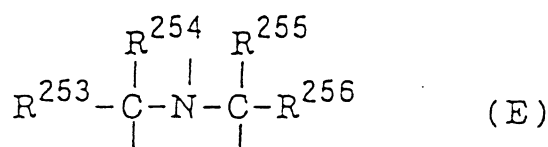
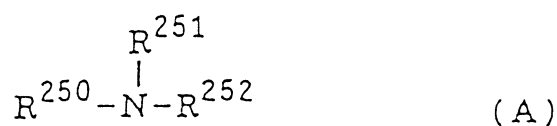
(5)-1 染料

適合的染料包括油性染料及鹼性染料。其特定實例包括油性黃色#101、油性黃色#103、油性粉紅色#312、油性綠色BG、油性藍色BOS、油性藍色#603、油性黑色BY、油性黑色BS、油性黑色T-505(這些染料係由Orient化學工業股份有限公司所製造)、結晶紫(CI 42555)、甲基紫(CI 42535)、若丹明(Rhodamine) B (CI 45170B)、孔雀綠(CI 42000)及亞甲基藍(CI 52015)等。

本發明中可使用之較佳有機鹼性化合物是一種鹼性比酚強之化合物。在這些化合物中，最好使用含氮鹼性化合物。

較佳化學環境包括下式(A)、(B)、(C)、(D)或(E)所表示之結構：

五、發明說明 (57)



其中 R^{250} 、 R^{251} 及 R^{252} 可為相同或不同，各代表氫原子、具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子的胺烷基、具有 1 至 6 個碳原子之羥烷基或具有 6 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的芳基，或者 R^{251} 與 R^{252} 可彼此結合以形成一個環。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 可為相同或不同，各代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基。

較佳化合物為一分子中具有至少兩個處於不同化學環境之氮原子的含氮鹼性化合物。特佳係一種含有經取代或未經取代胺基和含有氮原子之環結構的化合物以及一種具有烷胺基之化合物。

五、發明說明 (58)

較佳特定實例包括經取代或未經取代的脒、經取代或未經取代的胺吡啶、經取代或未經取代的胺烷基吡啶、經取代或未經取代的胺基吡咯啶、經取代或未經取代的吲唑、咪唑、經取代或未經取代的吡唑、經取代或未經取代的吡咩、經取代或未經取代的嘧啶、經取代或未經取代的嘌呤、經取代或未經取代的咪唑咩、經取代或未經取代的吡唑咩、經取代或未經取代的哌咩、經取代或未經取代的胺基嗎福咩及經取代或未經取代的胺烷基嗎福咩。取代基之較佳實例包括胺基、胺烷基、烷胺基、胺芳基、芳胺基、烷基、烷氧基、鹼基、鹼氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基及氰基。

特佳化合物包括脒、1,1-二甲基脒、1,1,3,3-四甲基脒、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、N-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4,5-二苯基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、2-二乙基胺基吡啶、2-(胺甲基)吡啶、2-胺基-3-甲基吡啶、2-胺基-4-甲基吡啶、2-胺基-5-甲基吡啶、2-胺基-6-甲基吡啶、3-胺乙基吡啶、4-胺乙基吡啶、3-胺基吡咯啶、哌咩、N-(2-胺乙基)哌咩、N-(2-胺乙基)哌啶、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、2-亞胺哌啶、1-(2-胺乙基)吡咯啶、吡唑、3-胺基-5-甲基吡唑、5-胺基-3-甲基-1-對-甲苯基吡唑、吡咩、2-(胺甲基)-5-甲基吡咩、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡唑咩、3-吡唑咩、N-胺基嗎福咩及N-(2-胺乙基)嗎福咩。但是，本發

五、發明說明 (59)

明不受這些化合物所限制。

含氮鹼性化合物可單獨使用或使用其兩或多種之組合物。

關於組合物中酸產生劑與有機鹼性化合物之比例，(酸產生劑)/(有機鹼性化合物)之莫耳比最好係從2.5至300。當莫耳比小於2.5時，解析力有時會降低。另一方面，當莫耳比超過300時，光阻圖案的尺寸係隨照光至熱處理之時間的流逝而改變，而且解析力有時也會降低。(酸產生劑)/(有機鹼性化合物)之莫耳比最好係從5.0至200，較佳係從7.0至150。

(5)-3 溶劑

本發明光阻組合物係被溶在可溶解上述成分之溶劑中並塗覆在一載體上。所用溶劑之較佳實例包括二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲己基酮、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、2-甲氧基乙基醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯、甲苯、醋酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮及四氫呋喃。這些溶劑可單獨使用或使用其兩或多種之混合物。

(5)-4 表面活性劑

可將表面活性劑加入上述溶劑中。特別是所用的表面活性劑包括非離子表面活性劑，例如聚氧伸乙基烷基醚如聚

五、發明說明 (60)

氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基十六碳基醚或聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基烷芳基醚如聚氧伸乙基辛基酚醚或聚氧伸乙基壬基酚醚、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段共聚物，山梨糖醇酐脂肪酸酯如山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯或山梨糖醇酐三硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯如聚氧伸乙基山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐三油酸酯或聚氧伸乙基山梨糖醇酐三硬脂酸酯；氟基質或矽基質的表面活性劑，如 Eftop EF 301、EF 303 及 EF 352 (Shin Akita Kasei K.K. 所製造)、Megafac F171 及 F173 (Dainippon 墨汁與化學品公司所製造)、Florad FC430 及 FC431 (Sumitomo 3M 股份有限公司所製造)、Asahiguard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105 及 SC106 (Asahi 玻璃股份有限公司所製造)、Troysol S-366 (Troy 化學工業公司所製造)；有機矽氧烷聚合物 (KP341, Shin-Etsu 化學工業股份有限公司所製造) 及丙烯酸或甲基丙烯酸 (共) 聚合物 (Polyflow 75 號和 95 號, Kyoeisha Yushi Kagaku Kogyo K.K. 所製造)。每 100 重量份數之本發明光阻組合物的固體含量，表面活性劑的使用量通常不超過 2 重量份數，較佳係不超過 1 重量份數。

此表面活性劑可單獨使用或使用其兩或多種之組合物。

五、發明說明 (61)

在精細積體電路元件的製造中，光阻膜上的圖案形成程序包括將本發明負性光阻組合物塗覆在一基板(例如矽/二氧化矽膜或透明基板，如玻璃基板或ITO基板)上，利用電子束(在至少75 keV之加速電壓條件下)或X-射線顯像裝置照射已塗覆層，加熱、顯影、清洗及烘乾已塗覆層以形成一良好光阻圖案。

本發明負性光阻組合物之顯影劑一般是一種鹼的水溶液，例如無機鹼如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉或氨水；一級胺如乙基胺或正丙基胺；二級胺如二乙基胺或二-正丁基胺；三級胺如三乙基胺或甲基二乙基胺；醇胺如二甲基乙醇胺或三乙醇胺；四級銨鹽如四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨或膽鹼；及環狀胺如吡咯或哌啶。此外，可加入適量的醇如異丙基醇或表面活性劑如非離子表面活性劑至鹼性水溶液中。

在這些顯影劑中，以含有四級銨鹽之顯影劑為佳，更佳係含有四甲基氫氧化銨或膽鹼之顯影劑。

藉參考下列實例，將更詳細地說明本發明。但本發明不受其所限制。

成分之合成實例

(1)鹼性可溶樹脂

1) 樹脂(29)之合成

將3.9克(0.024莫耳)4-乙醯氧基苯乙烯及0.8克(0.006莫耳)4-甲氧基苯乙烯溶於30毫升1-甲氧基-2-丙醇中，並在氮氣流下攪拌該溶液，在70℃下以2小時的時間將70毫升

五、發明說明 (62)

由50毫克聚合作用引發劑，即2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(V-65，Wako純化學工業股份有限公司所製造)、9.1克(0.056莫耳)4-乙醯氧基苯乙烯及1.9克(0.014莫耳)4-甲氧基苯乙烯所形成之1-甲氧基-2-丙醇溶液逐滴加入其中。2小時後，額外再將50毫克引發劑加入其中並另外持續反應2小時。之後，將溫度提高至90℃並攪拌反應混合物1小時。反應液體冷卻之後，隨激烈攪拌將反應液體倒入1公升經離子交換過的水中，沈澱出白色樹脂。乾燥所得樹脂，然後將其溶在100毫升甲醇中，並將25%四甲基氫氧化銨加入其中以水解樹脂中的乙醯氧基。然後，以氫氟酸水溶液中和該溶液以沈澱出白色樹脂。以經離子交換過的水清洗該樹脂並在低壓下乾燥之，獲得11.6克本發明樹脂(29)。利用GPC測量該樹脂的分子量，而且聚苯乙烯項中的重量平均分子量(Mw)為9,200且分散度(Mw/Mn)為2.2。

本發明其他樹脂(B)係依相同方式合成得到。

(2) 酸產生劑

1) 五氟苯磺酸四甲基銨之合成

在冰的冷卻中，將25克氯化五氟苯磺醯基溶在100毫升甲醇中，並將100克25%四甲基氫氧化銨水溶液緩慢地加入其中。在室溫下攪拌該混合物3小時，獲得一種五氟苯磺酸四甲基銨溶液。此溶液係用於與銦鹽或碘鎘鹽進行鹽交換。

2) 五氟苯磺酸三苯基銦(1-1)之合成

將50克二苯基亞砷溶在800毫升苯中，加入200克氯化鋁

五、發明說明 (63)

之後，迴流加熱該混合物24小時。將反應液體緩慢地倒入2公升的冰水中，並在加入400毫升濃氫氯酸之後，令混合物在70°C下加熱10分鐘。以500毫升醋酸乙酯清洗該水溶液，過濾後，加入200克碘化銨溶於400毫升水之溶液。藉過濾收集因此所沈澱的粉末，以水，然後以醋酸乙酯清洗之並乾燥之，獲得70克三苯基碘化銻。

將30.5克三苯基碘化銻溶在1,000毫升甲醇中，並在將19.1克氧化銀加入此溶液之後，在室溫下攪拌此混合物4小時。過濾此溶液並將上述過量的五氟苯磺酸四甲基銨溶液加入濾液中。濃縮反應液體，將殘留物溶於500毫升二氯甲烷中，並以5%四甲基氫氧化銨水溶液，然後以水清洗所得溶液。以無水硫酸鈉乾燥有機相，然後濃縮之，獲得五氟苯磺酸三苯基銻(I-1)。

3)五氟苯磺酸二(4-第三戊基苯基)碘鎗(III-1)之合成

將60克第三戊基苯、39.5克碘酸鉀、81克醋酸酐及170毫升二氯甲烷混在一起，在冰的冷卻下緩慢地將66.8克濃硫酸逐滴加入該混合物中。在冰的冷卻下攪拌2小時之後，另外在室溫下攪拌此混合物10小時。在冰的冷卻下，將500毫升的水加入反應液體中並以二氯甲烷萃取所得混合物。以碳酸氫鈉，然後以及水清洗有機相，並濃縮之，獲得二(4-第三戊基苯基)碘鎗硫酸鹽。將所得硫酸鹽加入上述過量的五氟苯磺酸四甲基銨溶液中。將500毫升的水加入該溶液中，並以二氯甲烷萃取該溶液。以5%四甲基氫氧化銨水溶液，然後以水清洗有機相，並濃縮之，獲得

五、發明說明 (64)

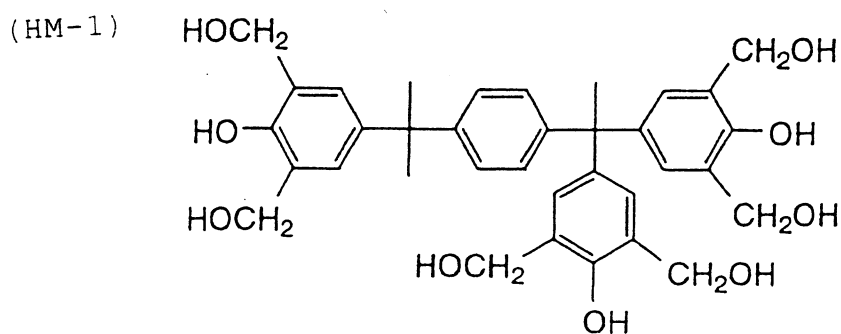
五氟苯磺酸二(4-第三戊基苯基)碘鎂(III-1)。

其他酸產生劑化合物可類似地合成得到。

(3) 交聯劑

1) 中間物(HM-1)之合成

將20克1-[α -甲基- α -(4-羥基苯基)乙基]-4-[α , α -雙(4-羥基苯基)乙基]苯(Trisp-PA, Honshu化學工業股份有限公司所製造)加入10%氫氧化鉀水溶液中並攪拌溶解之。攪拌此溶液時,在室溫下以1小時的時間緩慢地將60毫升37%甲醛水溶液加入其中。另外在室溫下攪拌6小時之後,將溶液倒入稀硫酸水溶液中。過濾收集因此形成之沈澱,以水徹底清洗之,自30毫升甲醇中再結晶,獲得20克含有下面所示結構之羥甲基的酚衍生物白色粉末(中間物(HM-1))。其純度為92%(藉液態色層分析法測得)。

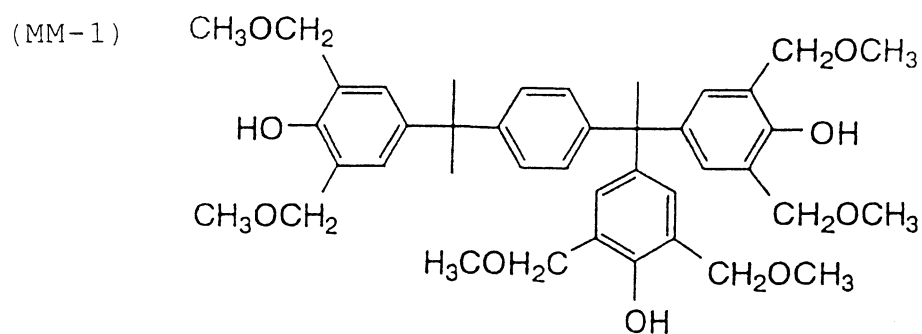


2) 交聯劑(MM-1)之合成

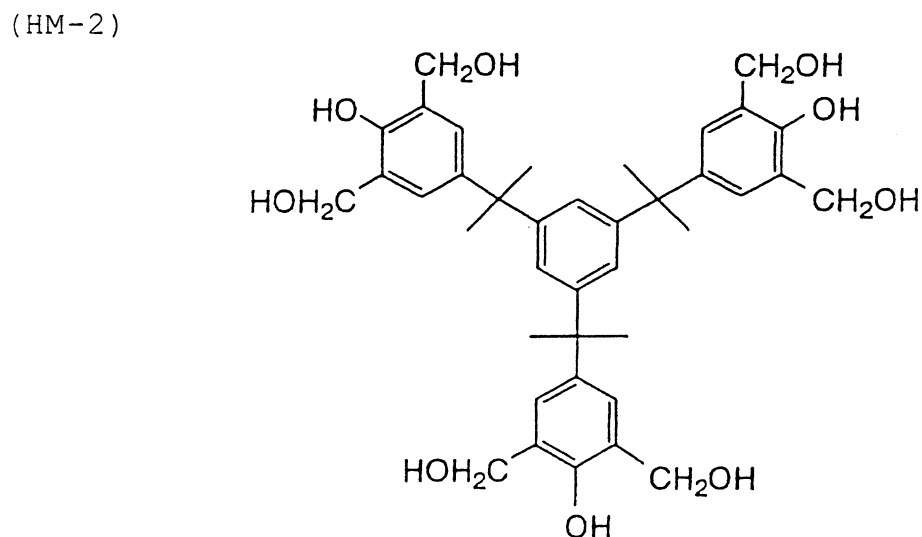
將20克上面所獲得具有羥基甲基之酚衍生物(中間物(HM-1))加入1公升甲醇並隨加熱及攪拌使其溶解。將1毫升濃氫氯酸加入該溶液中,並迴流加熱此混合物12小時。反應完成後,冷卻反應液體並將2克碳酸鉀加入其中。充

五、發明說明 (65)

分濃縮混合物之後，將300毫升醋酸乙酯加入其中。以水清洗該溶液並濃縮至乾，獲得22克含有下面所示結構之甲氧甲基之酚衍生物(交聯劑(MM-1))白色固體。其純度為90%(由液態色層分析法測得)。

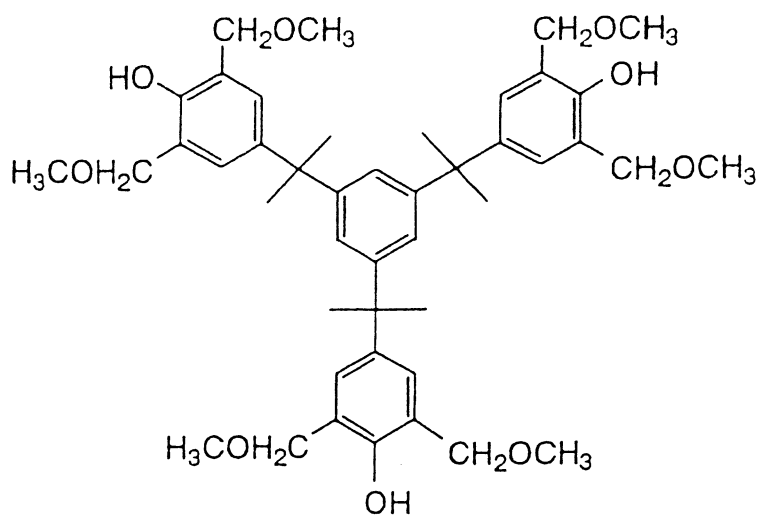


此外，依類似方式合成得到下面所示酚衍生物。

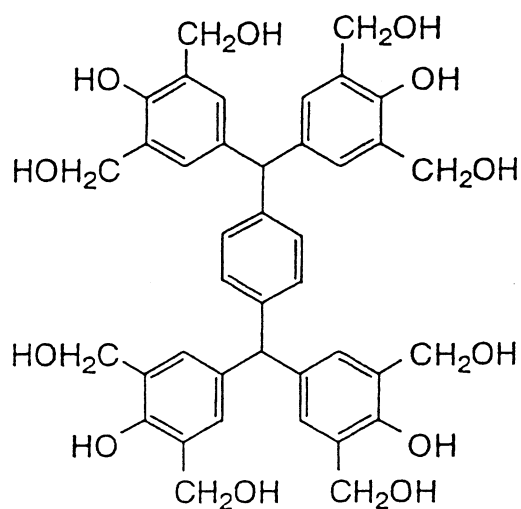


五、發明說明 (66)

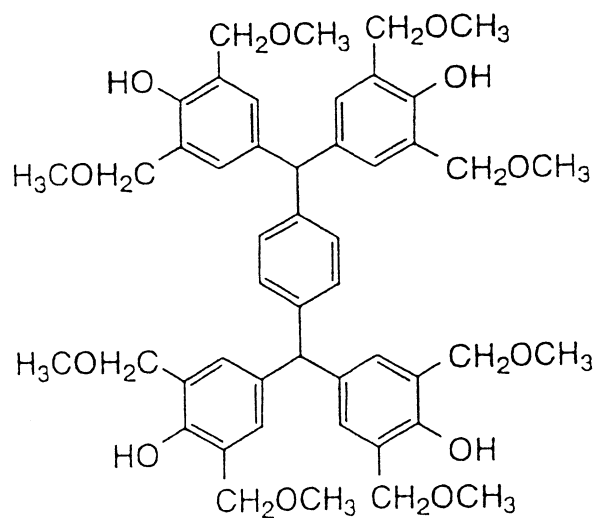
(MM-2)



(HM-3)

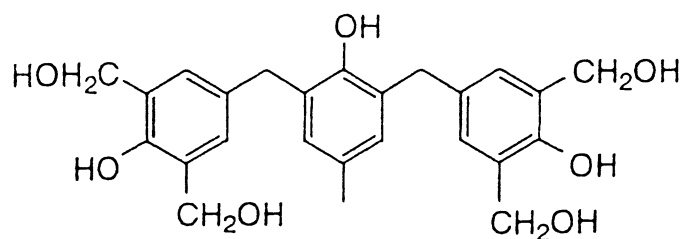


(MM-3)

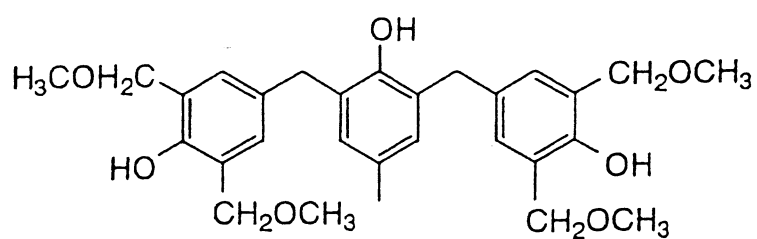


五、發明說明 (67)

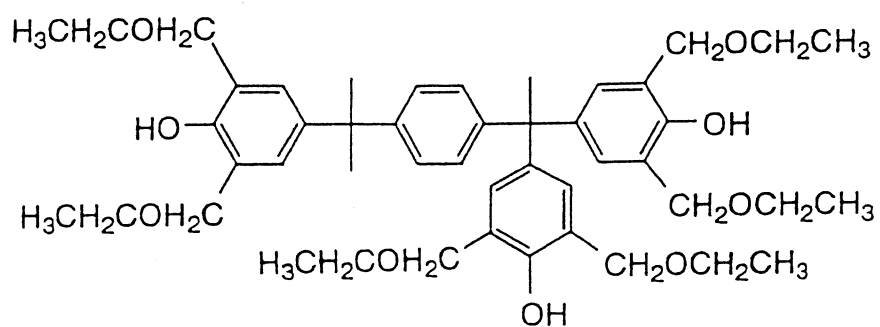
(HM-4)



(MM-4)



(MM-5)



五、發明說明 (68)

(4)羧酸產生劑

(1)醋酸三苯基銻(c-1)之合成

將50克二苯基亞碲溶於800毫升苯中，添加200克氯化鋁之後，迴流加熱該混合物24小時。將反應液體緩慢地倒入2公升的冰水中，並在加入400毫升濃氫氯酸之後，令混合物在70℃下加熱10分鐘。以500毫升醋酸乙酯清洗該水溶液，過濾後，加入200克碘化銻溶於400毫升水之溶液。藉過濾收集因此所沈澱的粉末，以水，然後以醋酸乙酯清洗之並乾燥之，獲得70克三苯基碘化銻。

將30.5克三苯基碘化銻溶在1,000毫升甲醇中，並在將19.1克氧化銀加入此溶液之後，在室溫下攪拌此混合物4小時。過濾此溶液並加入過量商業上可購得之醋酸銻溶液。濃縮反應液體，將殘留物溶於500毫升二氯甲烷中，並以5%四甲基氫氧化銻水溶液，然後以水清洗所得溶液。以無水硫酸鈉乾燥有機相，然後濃縮之，獲得醋酸三苯基銻(c-1)。

(4-2)醋酸二(4-第三戊基苯基)碘鎗(e-1)之合成

將60克第三戊基苯、39.5克碘酸鉀、81克醋酸酐及170毫升二氯甲烷混在一起，在冰的冷卻下緩慢地將66.8克濃硫酸逐滴加入該混合物中。在冰的冷卻下攪拌2小時之後，在室溫下攪拌此混合物10小時。在冰的冷卻下，將500毫升的水加入反應液體中並以二氯甲烷萃取所得混合物。以碳酸氫鈉，然後以及水清洗有機相，並濃縮之，獲得二(4-第三戊基苯基)碘鎗硫酸鹽。將硫酸鹽加入過量商

五、發明說明 (69)

業上可購得之醋酸銨溶液中，將500毫升的水加入該溶液中，並以二氯甲烷萃取該溶液。以5%四甲基氫氧化銨水溶液，然後以水清洗有機相。以無水硫酸鈉乾燥有機相並濃縮之，獲得醋酸二(4-第三戊基苯基)碘鎗(e-1)。

其他羧酸產生劑化合物可類似地合成得到。

實例1至18及對照實例1和2

(1)利用光阻塗覆

利用根據本發明化合物及對照化合物製備具有下表1中所示成分之光阻組合物溶液。

各溶液經由0.1微米過濾器過濾之後，利用旋轉塗覆器將溶液塗覆在矽晶圓上並在110°C下加熱板上乾燥90秒，獲得一厚度為0.3微米之光阻膜。

五、發明說明 (70)

表 1

實例	樹脂(B)	磺酸產生交聯劑		羧酸產生有機鹼性溶劑		
		劑(A)	(C)	劑(D)	化合物(E)	
1	(1) Mw=8000 0.80克	I-1	MM-1	c-1	OE-1	PGMEA 8.5克
2	(2) Mw=11000 0.80克	I-5	MM-1	c-2	-	PGMEA 8.5克
3	(27) Mw=7500 $x/y=80/20$ 0.80克	I-7	MM-2	c-1	-	PGMEA 8.5克
4	(28) Mw=6000 $x/y=90/10$ 0.80克	I-8	MM-3	c-3	OE-1	PGMEA 8.5克
5	(25) Mw=9500 $x/y=60/40$ 0.80克	I-7	MM-4	c-1	OE-2	PGMEA 8.5克
6	(29) Mw=18000 $x/y=85/15$ 0.80克	I-7	MM-1	c-3	OE-2	PGMEA 8.5克
7	(50) Mw=5600 $x/y=80/20$ 0.80克	I-1	MM-1	c-1	OE-1	PGMEA 8.5克
8	(15) Mw=12800 0.80克	I-8	MM-5	c-4	-	PGMEA 8.5克
9	(1) Mw=15000 0.80克	I-9	CL-1	c-7	-	PGMEA 8.5克
10	(2) Mw=24000 0.80克	I-9	CL-2	c-7	OE-3	PGMEA 8.5克
11	(93) Mw=8500 $x/y=80/20$ 0.80克	I-1	MM-1	c-8	OE-4	PGMEA 8.5克
12	(94) Mw=7000 $x/y=90/10$ 0.80克	I-1	MM-1	c-1	OE-1	PGMEA 8.5克
13	(94) Mw=10500 $x/y=85/15$ 0.80克	I-7	MM-2	c-5	-	PGMEA 8.5克
14	(96) Mw=13500 $x/y=70/30$ 0.80克	II-1	MM-2	e-1	-	PGMEA 8.5克
15	(19) Mw=5000 0.80克	II-2	MM-3	e-2	OE-3	PGMEA 8.5克
16	(74) Mw=12000 $x/y=80/20$ 0.80克	II-5	MM-4	e-3	OE-1	PGMEA 8.5克

五、發明說明 (71)

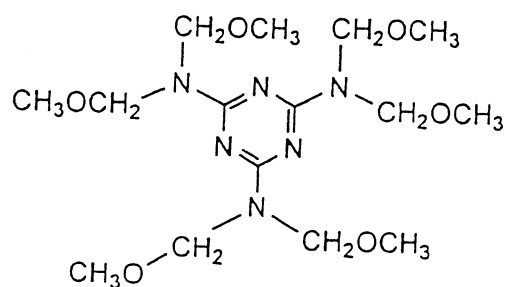
17	(103) Mw=13100 x/y/z=50/35/15 0.80克	I-1 0.05克	MM-1 0.20克	d-1 0.005克	-	PGMEA/PGME 7.0克/1.5克
18	(106) Mw=8800 x/y=95/15 0.80克	III-1 0.05克	CL-1 0.20克	d-2 0.005克	-	PGMEA/PGME 5.5克/3.0克
對照實例						
1	(1) Mw=8000 0.80克	I-1 0.05克	MM-1 0.20克	OH-1 0.004克	-	PGMEA 8.5克
2	(27) Mw=7500 x/y=80/20 0.80克	I-5 0.05克	MM-1 0.20克	cc-10 0.004克	OE-1 0.002克	PGMEA 8.5克

表1中縮寫的意義如下：

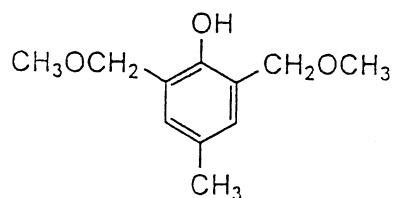
PGMEA：丙二醇單甲基醚醋酸酯

PGME：丙二醇單甲基醚

交聯劑CL-1：



交聯劑CL-2：



OE-1：4-二甲基胺基吡啶

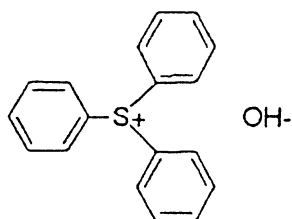
OE-2：苯并咪唑

OE-3：2,4,5-三苯基咪唑

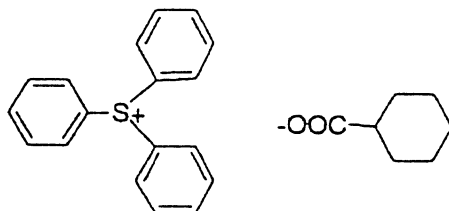
五、發明說明 (72)

OE-4：1,4-二吡雙環[5.4.0]十一碳-烯

OH-1：



CC-10：



(2) 光阻圖案的製備

利用電子束顯像裝置(Hitachi股份有限公司所製造之HL750，加速電壓為50 Kev)照射光阻膜。照光後，藉加熱板在110°C下加熱該光阻膜60秒，將其浸在2.38%四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液中60秒，以水清洗30秒並乾燥之。依照下列方法評估因此所獲得的圖案。

(2-1)靈敏度

藉掃描電子顯微鏡觀察所獲得圖案之截面形狀。利用解析0.20微米之線(線：間隙=1:1)所需最小照射能量測定靈敏度。

(2-2)解析力

在足以獲得上述靈敏度之照射量下利用極限解析力(可解析分開線與間隙)測定解析力。

五、發明說明 (73)

(2-3)線形的再現性

可利用掃描電子顯微鏡從晶圓頂端觀察所得圖案(圖案尺寸=0.20微米)90°彎曲部分的曲率半徑測定線形的再現性。

評估結果係表示於下。

表 2

	靈敏度 ($\mu\text{C}/\text{平方厘米}$)	解析力 (微米)	線形的重複性 (微米)
實例 1	10	0.09	0.07
實例 2	8	0.10	0.06
實例 3	7	0.08	0.08
實例 4	11	0.08	0.05
實例 5	9	0.08	0.05
實例 6	10	0.10	0.10
實例 7	9	0.09	0.08
實例 8	7	0.08	0.15
實例 9	6	0.09	0.10
實例 10	9	0.10	0.06
實例 11	10	0.11	0.05
實例 12	12	0.10	0.06
實例 13	9	0.08	0.08
實例 14	7	0.09	0.10
實例 15	10	0.11	0.07
實例 16	8	0.08	0.07
實例 17	7	0.10	0.12
實例 18	11	0.10	0.08
對照實例 1	15	0.11	0.50
對照實例 2	11	0.14	0.40

五、發明說明 (74)

從表2中的結果，可見含有可藉電子束或X-射線的照射產生具有特定結構羧酸之化合物(D)的本發明負性光阻組合物與對照實例相比具有極佳靈敏度及解析力，而且線形的再現性呈現獲得顯著改善，其中對照實例係包含可藉電子束或X-射線的照射產生OH⁻之化合物或可藉電子束或X-射線的照射產生一具有不同於本發明化合物(D)所產生之羧酸結構之羧酸的化合物。

根據本發明，可提供甚至在高加速電壓條件下，靈敏度、解析力及線形的再現性上皆表現極佳的電子束及X-射線用之負性光阻組合物。

各及每個本專利申請案中曾宣稱其外來優先權之外來專利申請案全文如在此所陳述般以引用方式併入本文中。

已藉參考本發明特定實例詳細說明本發明，熟諳此技者將清楚瞭解在不背離其精神及範圍下可進行各種改變及改良。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 電子束或X射線用負性光阻組合物)

本案係關於一種電子束或X-射線用負性光阻組合物，其包含(A)一種可藉電子束或x-射線的照射產生磺酸之化合物、(B)一種不溶於水但溶於鹼性水溶液之樹脂、(C)一種藉酸的作用與樹脂(B)交聯之交聯劑，及(D)一種可藉電子束或x-射線的照射產生具有特定結構之羧酸的化合物。

英文發明摘要(發明之名稱： "NEGATIVE-WORKING RESIST COMPOSITION)
FOR ELECTRON BEAMS OR X-RAYS")

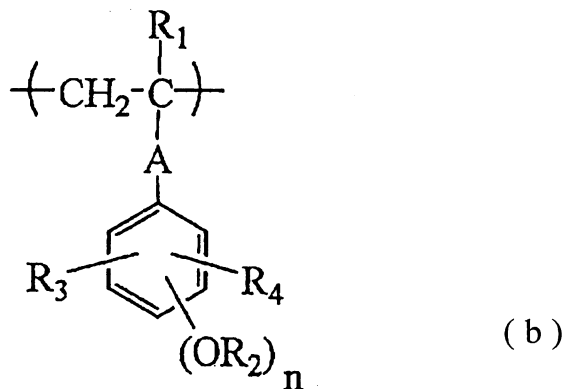
A negative-working resist composition for electron beams or X-rays comprising (A) a compound generating a sulfonic acid by the irradiation of electron beams or x-rays, (B) a resin which is insoluble in water and soluble in an alkali aqueous solution, (C) a crosslinking agent crosslinking with the resin (B) by the action of an acid, and (D) a compound generating a carboxylic acid having a specific structure by the irradiation of electron beams or x-rays.

六、申請專利範圍

1. 一種電子束或X-射線用負性光阻組合物，其包含(A)一可藉電子束或X-射線的照射產生磺酸之化合物、(B)一不溶於水但溶於鹼性水溶液之樹脂、(C)一藉酸的作用可與樹脂(B)交聯之交聯劑，及(D)一可藉電子束或X-射線的照射產生下式(a)所示羧酸之化合物：



其中 R_a 代表一具有1至4個碳原子之烷基或一具有1至8個碳原子之全氟烷基，其中該樹脂(B)是一種具有下式(b)所示重複單位之樹脂：

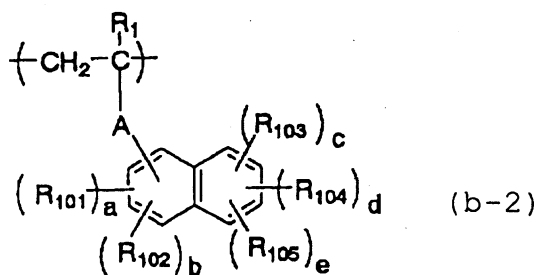


其中 R_1 代表一氫原子、一鹵素原子、一氰基或一可具有取代基之烷基或鹵烷基； R_2 代表一氫原子或一可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基或醯基； R_3 與 R_4 可為相同或不同，各代表一氫原子、一鹵素原子、一氰基或一可具有取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基或芳基；A代表一單鍵、一可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基、-O-、-SO₂-、-O-CO-R₅-、-CO-

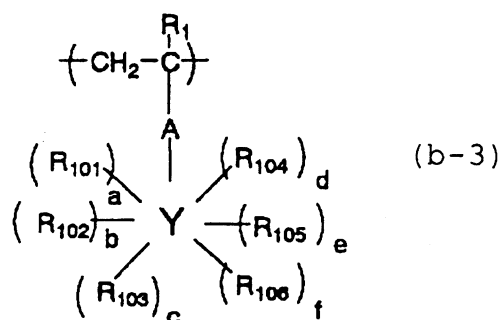
六、申請專利範圍

O-R₆-或-CO-N(R₇)-R₈-；R₅、R₆及R₈可為相同或不同，各代表一單鍵、一可具有取代基之伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基，或一藉上述伸烷基、伸烯基、伸環烷基或伸芳基與至少一個選自一醚結構、一酯結構、一醯胺結構、一胺基甲酸酯結構及一脲基中之一員結合所形成的二價基；R₇代表一氫原子或一可具有取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；且n代表一個1至3的整數；或多個R₂或R₂與R₃或R₄可彼此結合以形成一個環。

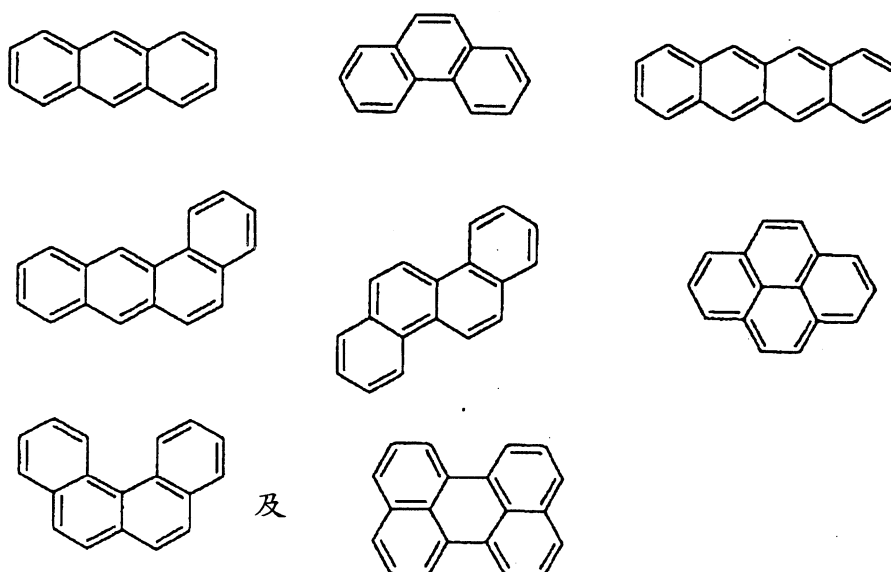
2. 根據申請專利範圍第1項之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中該光阻組合物另外包含(E)一種含氮有機鹼性化合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中該樹脂(B)是一種具有至少一個選自這些下式(b-2)與(b-3)所示重複單位的樹脂：



六、申請專利範圍



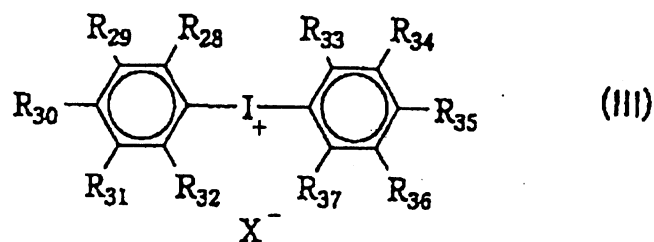
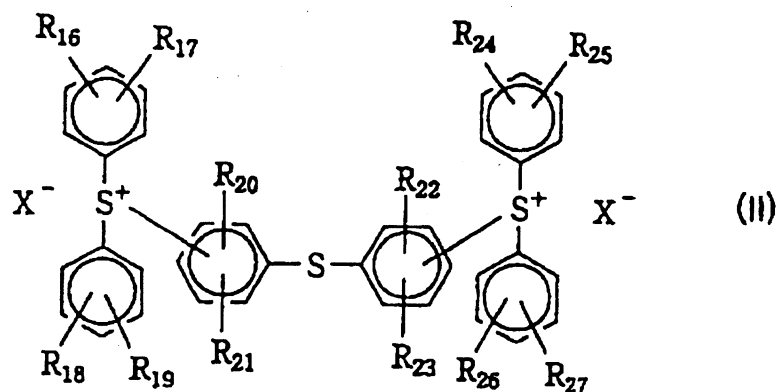
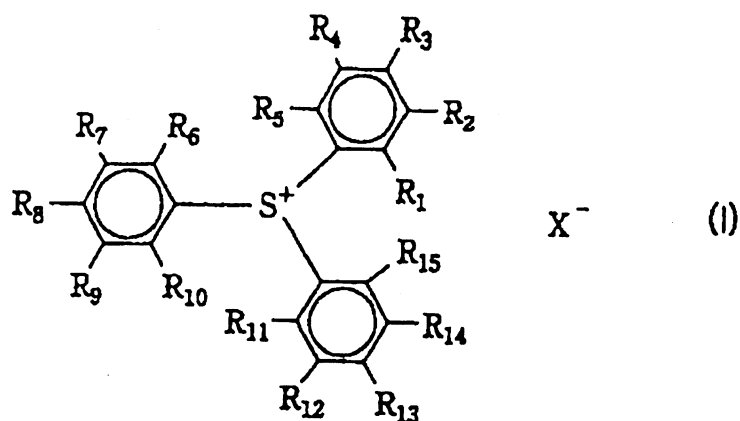
其中 R_1 與 A 的意義係分別與式 (b) 中的 R_1 與 A 相同； R_{101} 至 R_{106} 各獨立地代表一羥基、一線性、經分枝或環狀之烷基、一烷氧基、一烷羧基、一烷磺基、一烯基、一芳基、一芳烷基、一羰基、一胺基、一 N -烷胺基或一 N -二烷胺基； a 至 f 各獨立地代表一個 0 至 3 的整數；且 Y 代表一選自下列這些化合物之縮合多環芳族結構：



4. 根據申請專利範圍第 1 項之電子束或 X-射線用負性光阻組合物，其中該化合物 (A) 是一種下式 (I)、(II) 或 (III) 所

六、申請專利範圍

表示之鎢鹽或碘鎢鹽：



其中

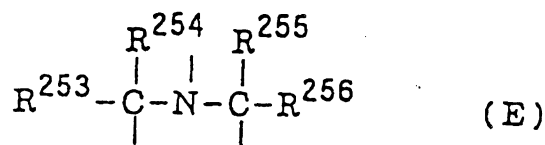
R_1 至 R_{37} 各代表一氫原子、一烷基、一烷氧基、一羥基、一鹵素原子或 $-S-R_{38}$ ； R_{38} 代表一烷基或一芳基；且 X^- 代表一磺酸陰離子。

5. 根據申請專利範圍第1項之電子束或X-射線用負性光阻

六、申請專利範圍

組合物，其中該酸交聯劑(C)是一種選自烷氧甲基化或醯氧甲基化蜜胺化合物或樹脂、烷氧甲基化或醯氧甲基化脲化合物或樹脂、羥基甲基化或烷氧甲基化酚化合物或樹脂及烷氧甲基醚化酚化合物或樹脂之化合物。

6. 根據申請專利範圍第2項之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中該含氮鹼性化合物是一種含有一下式(A)、(B)、(C)、(D)或(E)所示式之化合物：



7. 根據申請專利範圍第1項之電子束或X-射線用負性光阻組合物，其中該光阻組合物另外包含一溶劑。