

(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			
	2000.01.17	特願 2000-008229	
	2000.05.23	特願 2000-151477	
	2000.08.03	特願 2000-235949	

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

1

【技術領域】

本發明係有關一種使用於超 LSI 或大容量微晶片之製造等超微光刻術工程或其他光阻應用工程之負型光阻組成物。更詳言之，係有關一種使用 X 線、電子線等形成高精細化圖樣之負型光阻組成物，尤其是適合使用於使用電子線等高能量線之半導體元件微細加工的負型光阻組成物。

【先前技術】

為更提高積體回路之集積度，超 LSI 等之半導體基板製造中必須使由半微米以下線寬所成的超微細圖樣加工。為滿足該必要性時，使光刻術中所使用的曝光裝置之使用波長更為短波化，且目前亦檢討遠紫外線中短波長之準分子雷射光 (XeCl、KrF、ArF 等)。另外，目前檢討藉由電子線或 X 線另予以微細圖樣形成。

尤其是企求開發電子線或 X 線在下一代或下下一代之圖樣形成技術中，可達成高感度、高解像度且為矩形外型形狀之負型光阻。

電子線光刻術係為加速的電子線與構成光阻材料的原子引起衝突散射之過程中放出能量、且使光阻材料感光者。藉由使用高加速化的電子線可以增大直進性，且使電子散射之影響小、高解像的矩形形狀圖樣形成，惟電子線之透明性過高、會使感度降低。如此於電子線之蝕刻術中感度與解像性・阻體形狀不為互相的關係，而為對立的關係。

自古以來，有關化學放大型負型光阻有各種鹼可溶性樹

五、發明說明 (2)

脂的提案。日本特開平 8-152717 號公報中揭示部分烷醚化的聚乙烷基苯酚、於特開平 6-67431 號公報、特開平 10-10733 號公報中揭示苯乙烯與共聚合的聚乙烷基苯酚樹脂、專利第 2505033 號中揭示酚醛清漆型苯酚樹脂、特開平 7-311463 號、特開平 8-292559 號揭示分子量分布狹窄的聚乙烷基苯酚樹脂，此等鹼可溶性樹脂於電子線或 X 光線照射下感度與解像性・光阻形狀的特性不為對立的關係。

此外，有關化學放大型負型光阻中有各種酸發生劑之提案。於特開平 8-3635 號公報中揭示有機鹵化物，特開平 2-150848 號公報、特開平 6-199770 號公報中揭示碘鹽、鎳鹽，特開平 2-52348 號公報、特開平 4-367864 號公報、特開平 4-367865 號公報中揭示含有 Cl、Br 之酸發生劑，特開平 4-210960 號公報、特開平 4-217249 號公報中揭示二偶氮二化合物、或二偶氮砒化合物，特開平 4-226454 號中揭示三嗪化合物，特開平 3-87746 號、特開平 4-291259 號、特開平 6-236024 號、US-5344742 號中揭示磺酸酯化合物等，此等之酸發生劑無法克服在電子線照射下感度與解像性・光阻形狀之平衡。

另外，有關交聯劑自古以來使用羥甲基蜜胺、可溶酚醛樹脂、經環氧化的酚醛清漆樹脂、胺基甲酸酯樹脂，惟此等交聯劑隊熱而言不安定，作為光阻液時之保存安定性有問題、以及無法滿足在電子線照射下高感度與高解像性及矩形的阻體形狀之要求特性。

五、發明說明(3)

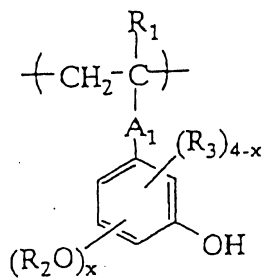
【發明之揭示】

因此，本發明之目的係提供一種解決提高使用電子線或 X 光線之半導體元件微細加工之性能技術課題，開發對使用電子線或 X 光線而言可滿足感度與解像性・光阻形狀特性的電子線或 X 光線用負型化學放大系阻體組成物。

本發明人等再三深入研究的結果，發現於負型化學增大系中藉由感放射線性組成物之型式、使用特定組成物可達成本發明之上述各目的，遂而完成本發明。

換言之，本發明可藉由下述構成予以達成。

1. 一種電子線用及 / 或 X 光線用化學放大系負型光阻組成物，其特徵為含有含下述一般式 (a) 所示構造單位之鹼可溶性樹脂、藉由電子線或 X 光線照射產生酸之化合物及藉由酸交聯的交聯劑。



(a)

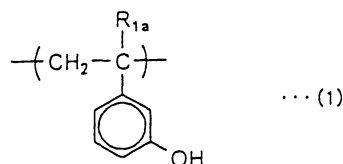
(其中， R_1 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基、氧烷基或鹵化烷基； x 係表示 0~3 之整數； R_2 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、或醯基， R_2 為數個時數個可相同或不同； R_3 係表示相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基或可具取代基之烷基、環烷

五、發明說明 (4)

基、烯基、芳烷基、或芳基， R_3 為數個時數個可相同或不同；而且數個 R_2 中有二個、數個 R_3 中有二個、或 R_2 與 R_3 鍵結形成環； A_1 係表示單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基、或 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 、 $-CO-N(R_7)-R_8-$ ，

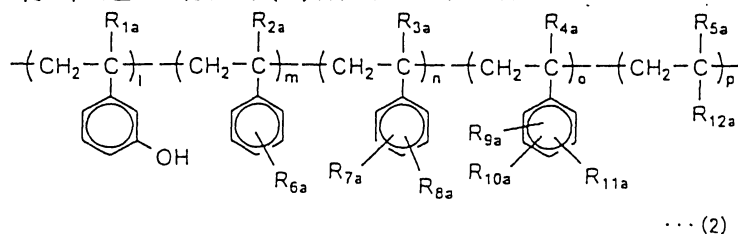
R_5 、 R_6 、 R_8 係表示相同或不同的單鍵、或具有醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯或脲素基、以及可具取代基之單獨的伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基； R_7 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基、或芳基)

2. 如上述 1. 記載的之負型光阻組成物，其中，鹼可溶性樹脂係為含有下述一般式(1)所示構造單位之樹脂。



(其中， R_{1a} 係表示氫原子或甲基)

3. 如上述 1. 記載的之負型光阻組成物，其中，鹼可溶性樹脂係為含有下述一般式(2)所示之樹脂。



(其中， $R_{1a} \sim R_{5a}$ 係各表示獨立的氫原子或甲基； $R_{6a} \sim R_{11a}$ 係表示氫原子、碳數 1~4 個烷基或烷氧基、羥基或 $-C(=O)O-$ 、 R_{14a} 、 R_{14a} 係表示氫原子、碳數 1~4 個烷基，

五、發明說明 (5)

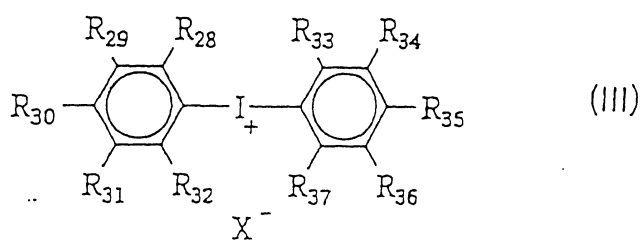
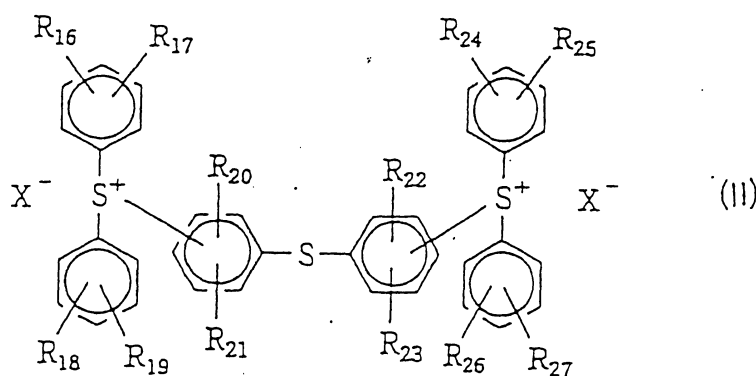
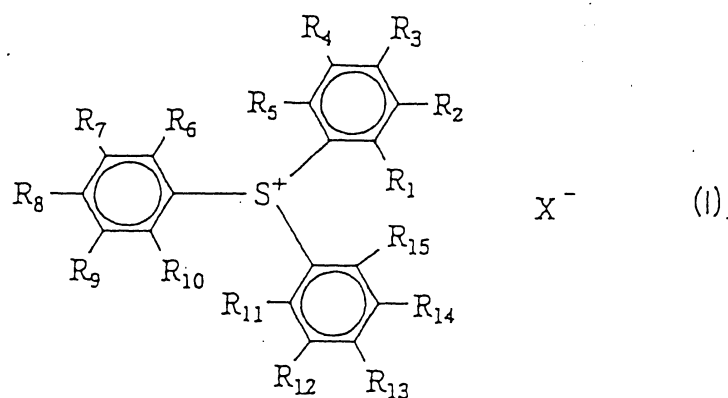
R_{12a} 係表示 $-\text{COOR}_{15a}$ (R_{15a} 係表示氫原子、碳數 1~4 個烷基),

$$0 < l \leq 100$$

$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$l + m + n + o + p = 100$$

4. 如上述 1、2 或 3 記載之負型光阻組成物，其中，感放射線性酸發生劑含有至少一種下述一般式 (I)~(III) 所示化合物。



五、發明說明()
6

(其中, $R_1 \sim R_{37}$ 係表示相同或不同的氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$, R_{38} 係表示直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或芳基, 而且, $R_1 \sim R_{15}$ 時可 2 個以上互相直接在末端上鍵結、或經由選自氧、硫、及氮之元素鍵結形成環構造, $R_{16} \sim R_{27}$ 時相同地形成環構造, $R_{28} \sim R_{37}$ 時液相同地形成環構造,

X^- 係為酸之陰離子, 形成陰離子之酸係為選自苯磺酸、萘磺酸、蒽磺酸之酸。或該酸具有至少一種選自烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、磺基、磺氧基、磺基胺基、芳基、芳烷基、及烷氧羰基之有機基)

5. 如上述 1~4 任一項記載的負型光阻組成物, 其中, 藉由酸交聯的交聯劑係惟在分子內含有 3~5 個苯環原子團、分子量為 1200 以下、在該苯環原子團上具有 2 個以上羥基甲基及/或烷氧基甲基之苯酚衍生物。
6. 如上述 1~5 任一項記載的負型光阻組成物, 其中, 含有有機鹼性化合物。
7. 如上述 1~6 任一項記載的負型光阻組成物, 其中, 含有氟系及/或矽系界面活性劑。
8. 如上述 1~7 任一項記載的負型光阻組成物, 其中, 鹼可溶性樹脂之分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.0~1.5。
9. 如上述 1~8 任一項記載的負型光阻組成物, 其中, 鹼可溶性樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 2000~9000。

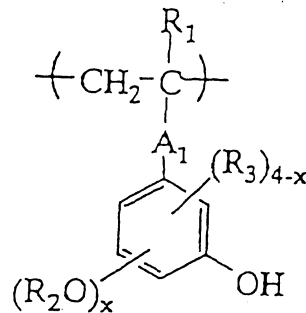
五、發明說明 (7)

【發明之實施形態】

於下述中說明本發明所使用的化合物。

本發明所使用的鹼可溶性樹脂

本發明之鹼可溶性樹脂係為含有上述一般式(a)所示構造單位之樹脂。



(a)

其中， R_1 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基、氧烷基或鹵化烷基； x 係表示 0~3 之整數； R_2 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、或醯基， R_2 為數個時數個可相同或不同； R_3 係表示相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基或可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基， R_3 為數個時數個可相同或不同；而且數個 R_2 中有二個、數個 R_3 中有二個、或 R_2 與 R_3 鍵結形成環。

A_1 係表示單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基、或 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_6-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_7)-\text{R}_8-$ ， R_5 、 R_6 、 R_8 係表示相同或不同的單鍵、或具有醯基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯或脲素基、以及可具取代基之單獨的伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基； R_7 係表

五、發明說明 (8)

示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基、或芳基。

$R_1 \sim R_3$ 、 R_7 之烷基例如碳數 1~8 個烷基較佳，具體例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基、戊基、己基、庚基、辛基。 $R_1 \sim R_3$ 、 R_7 之環烷基可以為單環型或多環型。單環型係為碳數 3~8 個，例如以環丙基、環戊基、環己基。多環型例如有金剛烷基、冰片基、異冰片基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸烯基等。

$R_2 \sim R_3$ 之烯基例如有碳數 2~8 個烯基，具體而言以乙烯基、烯丙基、丁烯基、環己烯基較佳。 $R_2 \sim R_3$ 、 R_7 之芳基例如碳數 6~15 個芳基，具體而言以苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒽基等較佳。 $R_2 \sim R_3$ 、 R_7 之芳烷基例如有碳數 7~12 個芳烷基，具體而言以苯甲基、苯乙基、萘甲基等較佳。 R_1 之氧化烷基例如有碳數 1~4 個氧化烷基，具體而言以羥基、甲氧基、乙氧基、丁氧基等之碳數 1~4 個之烷氧基、或乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基等之碳數 1~4 個之醯基經取代的氧化甲基、氧化乙基、氧化丙基、氧化丁基等。 R_1 之鹵化烷基例如有碳數 1~4 個鹵化烷基，具體而言以氯化甲基、氯化乙基、氯化丙基、氯化丁基、溴化甲基、溴化乙基等較佳。 R_2 之醯基例如有碳數 1~10 個醯基，具體而言以甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、苯甲醯基等較佳。

A、 R_5 、 R_6 、 R_8 之伸烷基，較佳者為碳數 1~8 個之伸烷基，例如有伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸

五、發明說明 (9)

辛基等。伸烯基係以碳數 2~6 個伸烯基較佳，例如有伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基等。環伸烷基以碳數 5~8 個之環伸烷基較佳，例如有環伸戊基、環伸己基等。伸芳基以碳數 6~12 個之伸芳基較佳，例如有伸苯基、伸甲苯基、伸二甲苯基、伸萘基等。

此等基中所取代之取代基係以氰基、醯胺基、尿素基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基等具活性氫者、或鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等)、硫醚基、醯基(乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等)、醯氧基(乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等)、烷氧基羰基(甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基)、氰基、硝基等。以具有氰基、羥基、羧基等之活性氫者更佳。

而且，數個 R_2 中有二個、數個 R_3 中有二個、或 R_2 與 R_3 鍵結形成環，可為含 4~7 碳環之雜原子(氧原子、氮原子、硫原子)之環，形成的構造例如以苯并呋喃環、苯并二噁烷環、苯并吡喃環、吡啶環、苯并咪唑環、苯并吡唑環、苯并噻唑環等較佳。

本發明之一般式(a)所示構造單位係以一般式(1)所示構造單位較佳。

本發明之鹼可溶性樹脂可以僅由一般式(a)或一般式(1)所示之構造單位所成的樹脂，另外以提高本發明負型光阻之性能為目的時 可使其他的聚合性單體共聚合。

五、發明說明 (10)

可使用共聚合單體包含下述所示者。例如有上述外之具有 1 個選自丙烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、甲基丙烯酸酯類、甲基丙烯酸醯胺類、烯丙基化合物、乙醯醚類、乙醯酯類、苯乙烯類、檸檬酸酯類等的加成聚合性不飽和鍵之化合物。

具體而言，例如有丙烯酸酯類如烷基(烷基之碳數以 1~10 較佳)丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸第 3-丁酯、丙烯酸氯化乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2,2-二甲基羥基丙酯、丙烯酸 5-羥基戊酯、單丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸甲氧基苯甲酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸四氫苄酯等)；

甲基丙烯酸酯類例如烷基(烷基之碳數以 1~10 較佳)甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸氯化乙酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 5-羥基戊酯、甲基丙烯酸 2,2-二甲基-3-羥基丙酯、單甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單甲基丙烯酸季戊四醇酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸四氫苄酯等)；

丙烯酸醯胺類例如丙烯酸醯胺、N-烷基丙烯酸醯胺(烷基之碳數以碳數 1~10 較佳，例如甲基、乙基、丙基、丁基、第

五、發明說明 (11)

3-丁基、庚基、辛基、環己基、苯甲基、羥基乙基等)、N-芳基丙烯酸醯胺(芳基例如有苯基、甲苯基、硝基苯基、萘基、氫基苯基、羥基苯基、羧基苯基等)、N,N-二烷基丙烯酸醯胺(烷基係為碳數 1~10, 例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、環己基等)、N,N-二芳基丙烯酸醯胺(芳基例如有苯基等)、N-甲基-N-苯基丙烯酸醯胺、N-羥基乙基-N-甲基丙烯酸醯胺、N-2-乙基醯胺乙基-N-乙基醯基丙烯酸醯胺等; 甲基丙烯酸醯胺類例如甲基丙烯酸醯胺、N-烷基甲基丙烯酸醯胺(烷基例如碳數 1~10 者, 例如甲基、乙基、第 3-丁基、乙基己基、羥基乙基、環己基等)、N,N-二烷基甲基丙烯酸醯胺(烷基係為乙基、丙基、丁基等)、N,N-二芳基甲基丙烯酸醯胺(芳基例如有苯基等)、N-羥基乙基-N-甲基甲基丙烯酸醯胺、N-甲基-N-苯基甲基丙烯酸醯胺、N-乙基-N-苯基丙烯酸醯胺等; 烯丙基化合物例如有烯丙酯類(例如醋酸烯丙酯、己酸烯丙酯、庚酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯基醋酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等)、烯丙氧基乙醇酯等;

乙烯醚類例如有烷基乙烯醚(例如己基乙烯醚、辛基乙烯醚、癸基乙烯醚、乙基己基乙烯醚、甲氧基乙烯醚、乙氧基乙烯醚、氯化乙基乙烯醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯醚、2-乙基丁基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、二乙二醇乙烯醚、二甲基胺基乙基乙烯醚、二乙基胺基乙基乙烯醚、丁基胺基乙基乙烯醚、苯甲基乙烯醚、四氫苋基乙烯醚等)、乙基芳

五、發明說明 (12)

醚(例如乙烯基苯醚、乙烯基甲苯醚、乙烯基氯化苯醚、乙烯基-2,4-二氯化苯醚、乙烯基萘醚、乙烯基蒽醚等);

乙烯酯類例如丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯化乙酸乙烯酯、二氯化乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、乙醯基乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、 β -苯基丁酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、水楊酸乙烯酯、氯化苯甲酸乙烯酯、四氯化苯甲酸乙烯酯、萘酸乙烯酯等;

苯乙烯類例如有苯乙烯、烷基苯乙烯(例如甲基苯乙烯、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、氯化甲基苯乙烯、三氟化甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙醯氧基甲基苯乙烯等)、烷氧基苯乙烯(例如甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯等)、鹵化苯乙烯(例如氯化苯乙烯、二氯化苯乙烯、三氯化苯乙烯、四氯化苯乙烯、五氯化苯乙烯、溴化苯乙烯、二溴化苯乙烯、碘化苯乙烯、氟化苯乙烯、三氟化苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯等)、羧基苯乙烯、乙烯基萘;

檸檬酸酯類例如檸檬酸烷酯(例如檸檬酸丁酯、檸檬酸己酯、丙三醇單檸檬酸酯等);衣康酸二烷酯類(例如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等);馬來酸或富馬酸之二

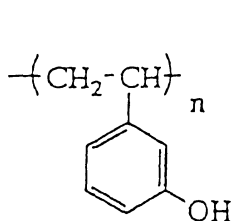
五、發明說明 (13)

烷酯類(例如馬來酸二甲酯、富馬酸二丁酯等)、馬來酸酐、馬來醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、馬來腈等。其他可為一般可共聚合的加成聚合性不飽和化合物。

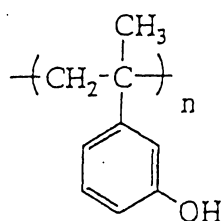
其中，以羧基苯乙烯、N-(羧基苯基)丙烯醯胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯醯胺等之具羧基之單聚物、可提鹼溶解性之單體作為共聚成分較佳。

本發明之樹脂中其他聚合性單體之含量，對全部重複單位而言以 50 莫耳%以下較佳、更佳者為 30 莫耳%以下。

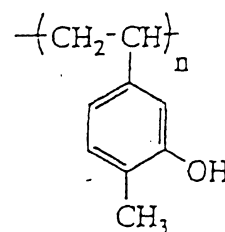
於下述中一般式(a)所示之具有重複構造單位之樹脂的具體例，惟本發明不受此等所限制。



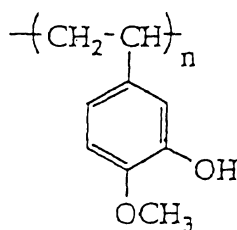
(1)



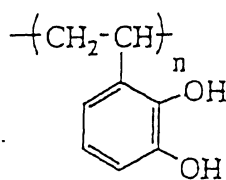
(2)



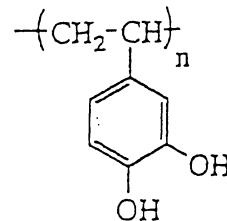
(3)



(4)

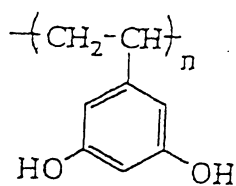


(5)

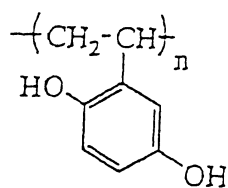


(6)

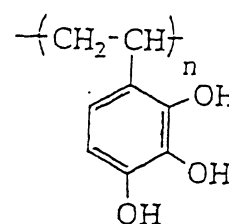
五、發明說明 (14)



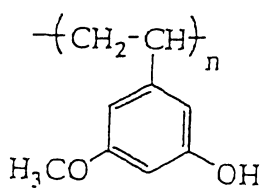
(7)



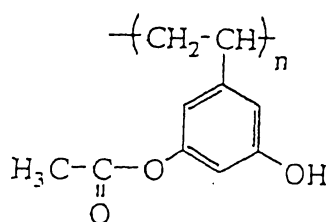
(8)



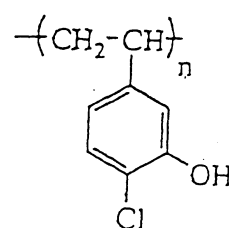
(9)



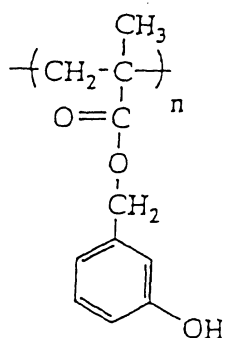
(10)



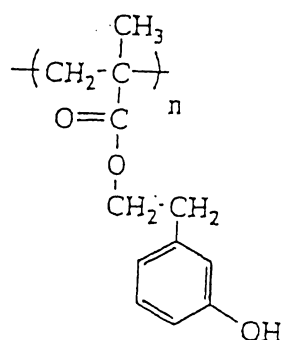
(11)



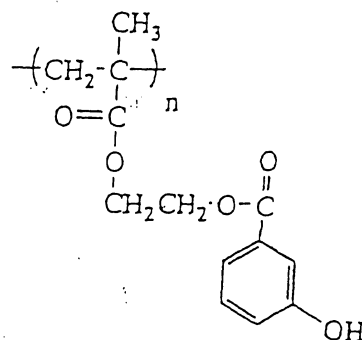
(12)



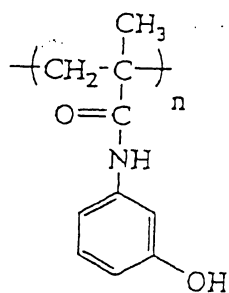
(13)



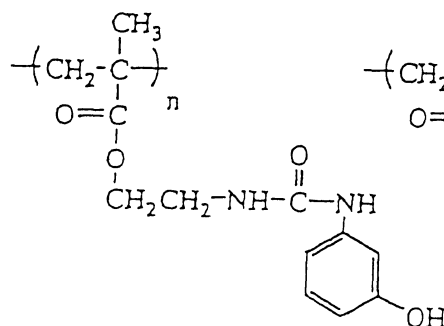
(14)



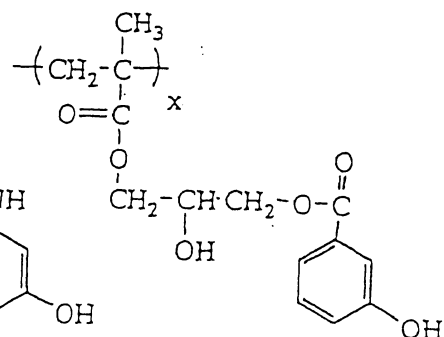
(15)



(16)



(17)



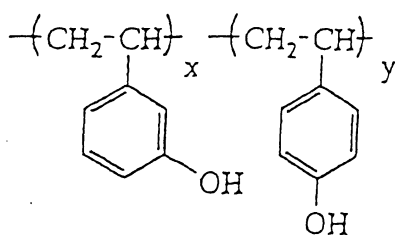
(18)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

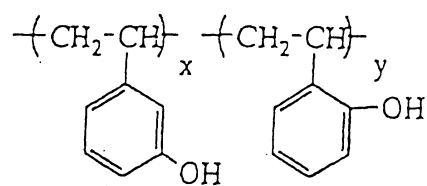
訂

換

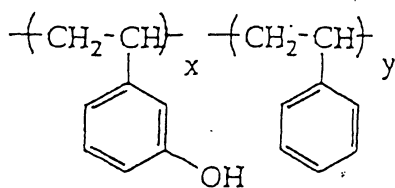
五、發明說明 (15)



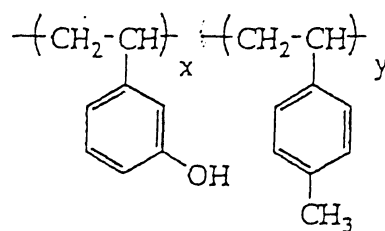
(19)



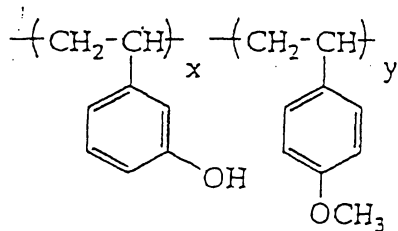
(20)



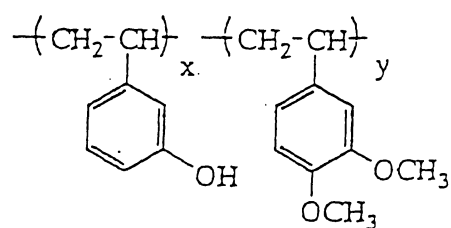
(21)



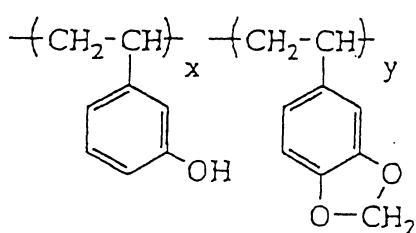
(22)



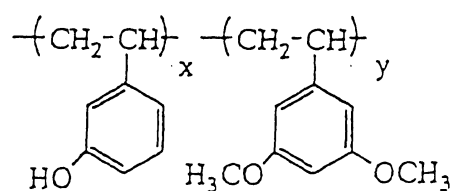
(23)



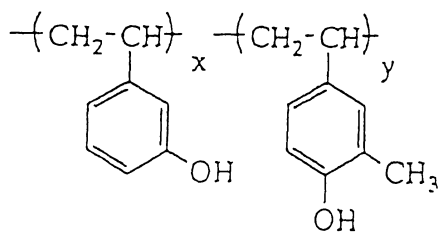
(24)



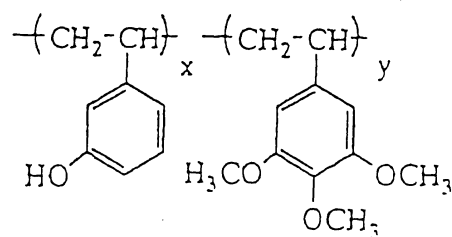
(25)



(26)



(27)



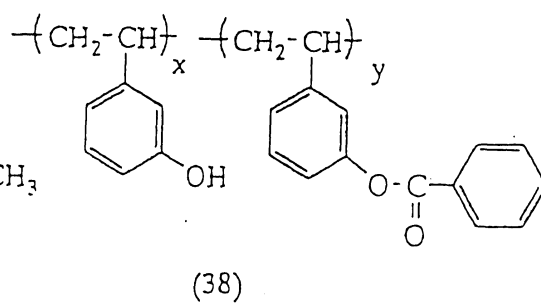
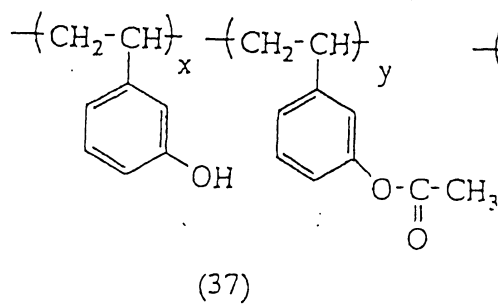
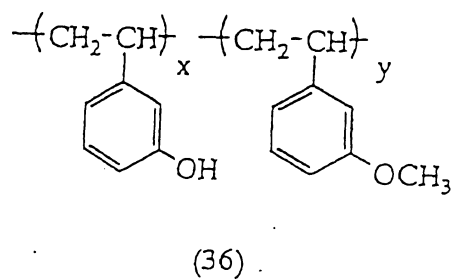
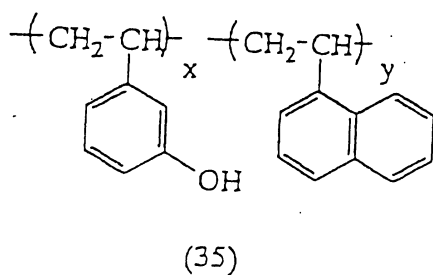
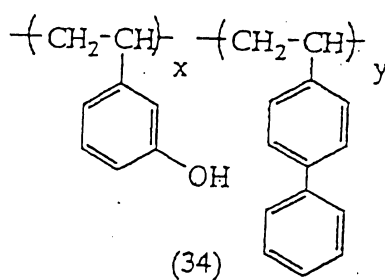
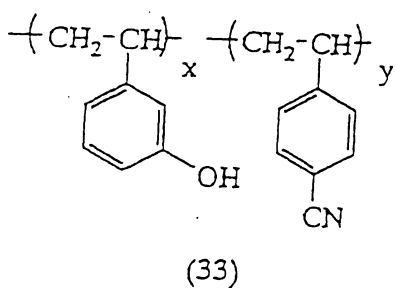
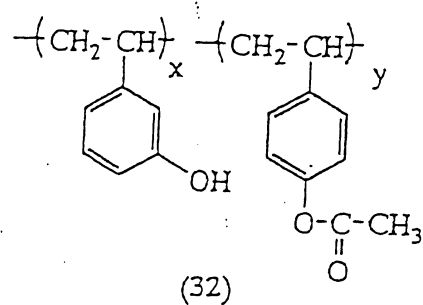
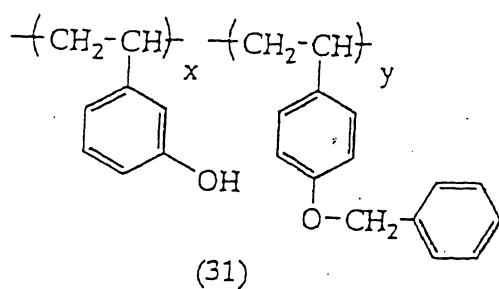
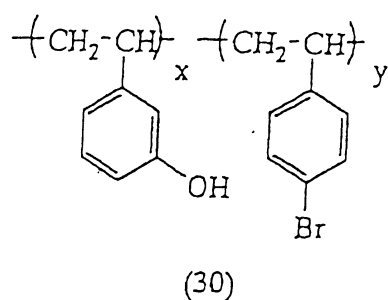
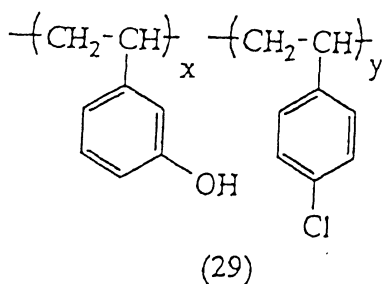
(28)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

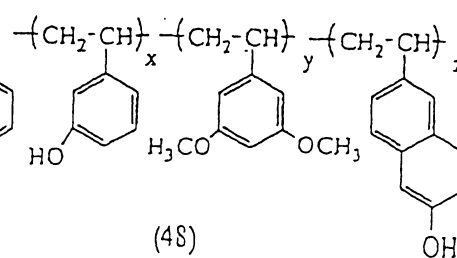
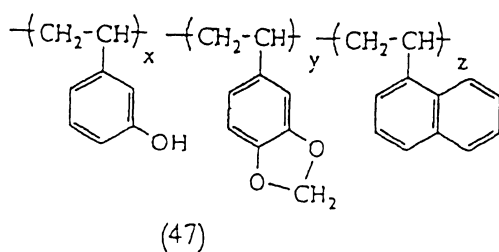
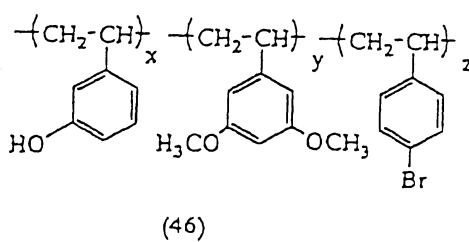
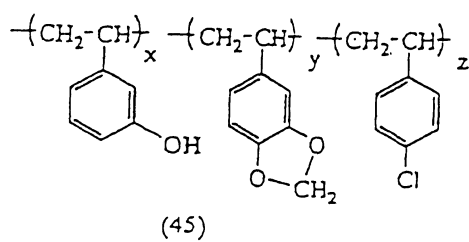
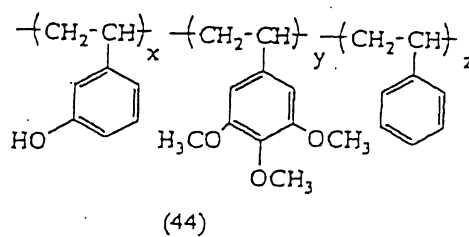
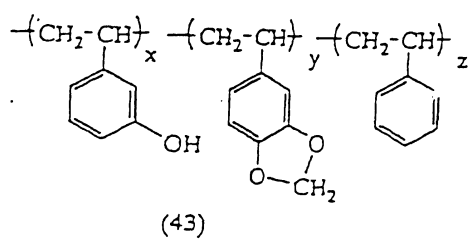
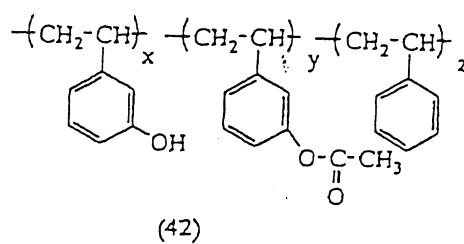
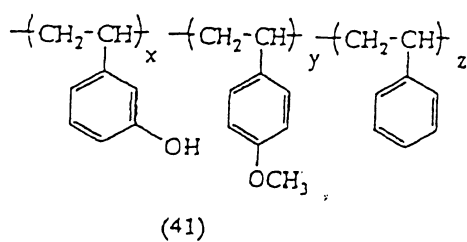
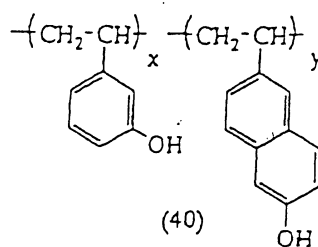
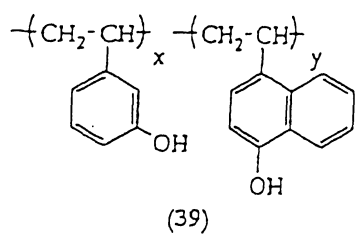


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明 (17)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

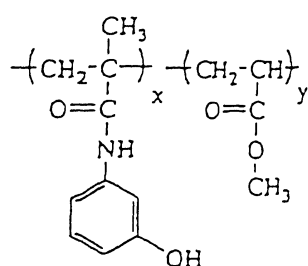
訂

線

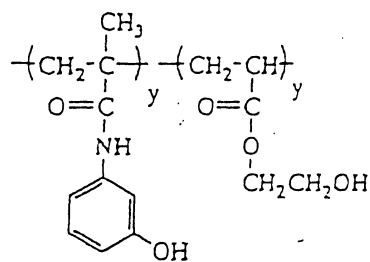
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



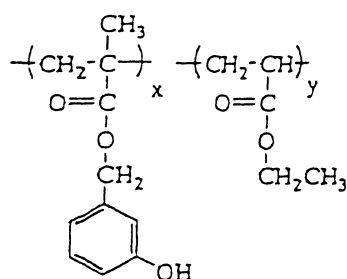
五、發明說明 (19)



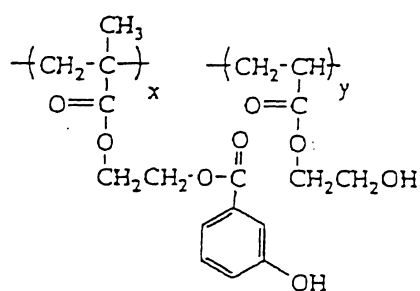
(59)



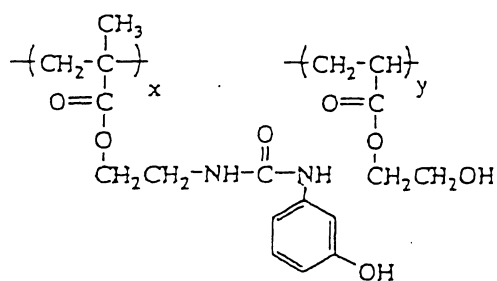
(60)



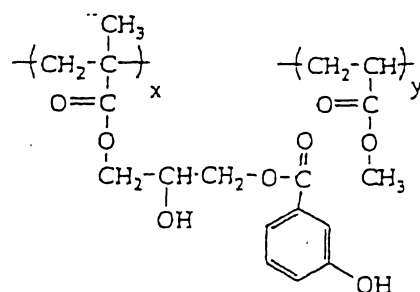
(61)



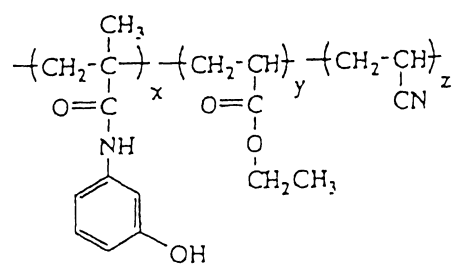
(62)



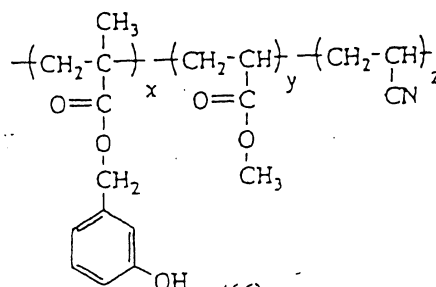
(63)



(64)

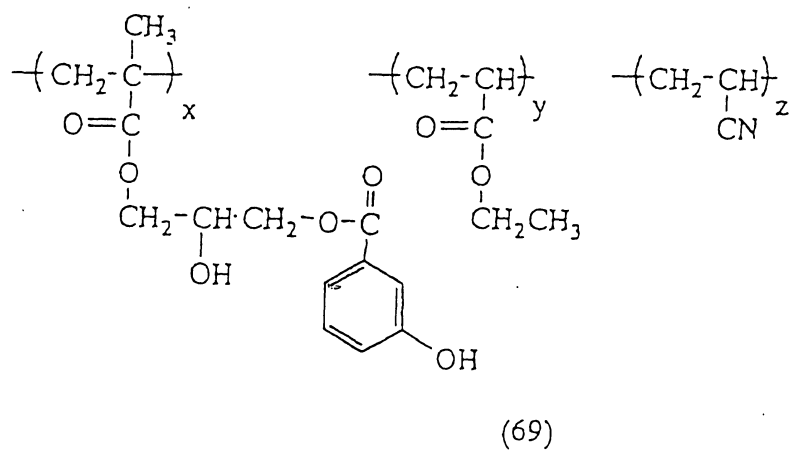
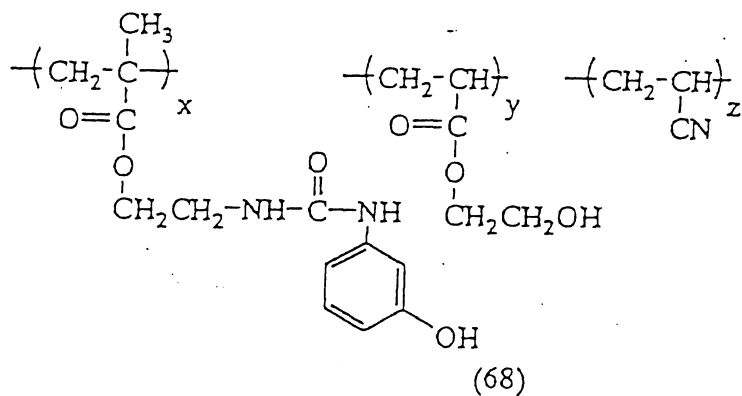
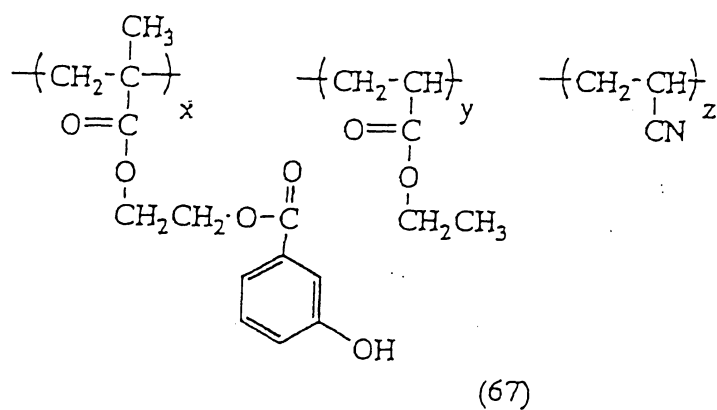


(65)



(66)

五、發明說明 (20)



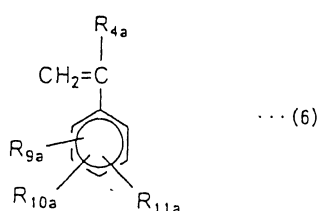
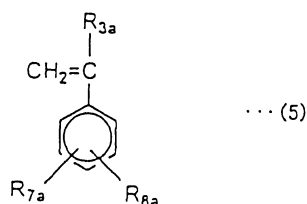
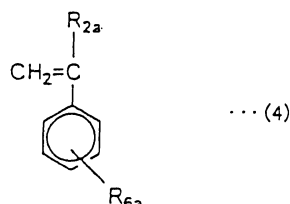
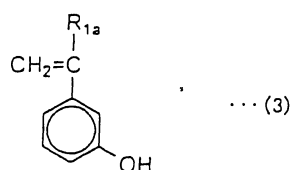
於上述具體例中 n 係表示正整數。x、y、z 係表示樹脂組

五、發明說明 (21)

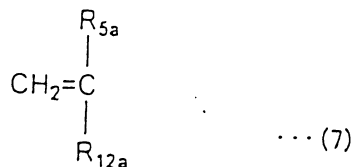
成之莫耳比、且由 2 成分所成的樹脂，係 $x=30\sim 95$ 、 $y=5\sim 70$ 、較佳者 $x=50\sim 90$ 、 $y=10\sim 50$ 。由 3 成分所成的樹脂係 $x=30\sim 90$ 、 $y=5\sim 65$ 、 $z=5\sim 65$ 、較佳者為 $x=50\sim 90$ 、 $y=5\sim 45$ 、 $z=5\sim 45$ 。

本發明之鹼可溶性樹脂中除一般式(a)或一般式(1)所示構造單位外亦可含有其他的重複構造單位。可含有的共聚成分以下述單體(4)~(7)之重複構造單位較佳。

含有本發明所使用的一般式(a)所示構造單位之鹼可溶性樹脂可使下述單體(3)、視其所需(4)~(7)藉由游離基聚合或活性陰離子聚合法，製得目的之鹼可溶性樹脂。



五、發明說明 (22)



於上述中， $R_{1a} \sim R_{12a}$ 與上述同義。

於上述中使用在分子內具有羥基之單體時，以預先使保護羥基、聚合後除去保護基之方法較佳。

於本發明中，上述一般式(1)所示重複構造單位之樹脂中的含量係為可發現本發明效果之量即可，具體而言對全部重複單位而言以 30~100 莫耳 % 較佳、更佳者為 50~90 莫耳 %。

於本發明中，鹼可溶性樹脂以一般式(2)所示者較佳。藉此可使本發明之效果更為顯著。

一般式(2)之 $R_{1a} \sim R_{5a}$ 係各表示氫原子或甲基； $R_{6a} \sim R_{11a}$ 、 R_{14a} 、 R_{15a} 之碳數 1~4 個烷基或烷氧基可為直鏈狀或支鏈狀。烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第 3-丁基，而烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第 3-丁氧基等。

R_{16a} 係表示碳數 1~10 個之可經取代的支鏈狀或環狀烷基(具體而言乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第 3-丁基、環己基乙基、苯氧基乙基等)，碳數 6~20 個之可經取代的芳基(具體而言例如苯基、甲苯基、二甲苯基、聯苯基、

五、發明說明 (23)

萘基、鹵素取代苯基、硝基取代苯基等), 碳數 7~20 個之可經取代的芳烷基(具體而言例如有苯甲基、苯乙基、苯丙基等)。

於一般式(2)中為 $0 < l \leq 100$, 較佳者為 $30 < l \leq 100$, 更佳者為 $50 < l \leq 90$ 。m、n、o、p 為 $0 \leq m、n、o、p < 100$, 較佳者為 $20 \leq m、n、o、p < 70$, 更佳者為 $30 \leq m、n、o、p < 50$ 。l + m + n + o + p = 100。

如此所得的酚醛清漆樹脂之重量平均分子量係以 1,000~30,000 較佳。若小於 1,000 時曝光部於顯像後膜減少量大, 而若大於 30,000 時顯像速度小。另外以 2,000~20,000 為宜、更佳者為 2,500~15,000。

就感度特別優異而言, 最佳的鹼可溶性樹脂之重量平均分子量為 2,000~9,000、更佳者為 2,500~9,000、最佳者為 3,000~9,000。

此外, 鹼可溶性樹脂之分子量分布(Mw/Mn)為 1.0~1.5 時(2 單分散聚合物), 顯像殘留少故較佳。就感度更為優異而言, 最佳的鹼可溶性樹脂之分子量分布(Mw/Mn)為 1.0~1.4、更佳者為 1.0~1.3、最佳者為 1.0~1.2。

此處, 重量平均分子量係以凝膠滲透色層分析法之聚苯乙烯換算值予以定義。

本發明所使用的樹脂例如有藉由特開平 4-195138 號、特開平 4-350657 號、特開平 4-350658 號、特開平 6-41222 號、特開平 6-65333 號之各說明書、Polym. J., 18 卷, 1037 頁

五、發明說明(24)

(1986 年)、Polym. J., 22 卷, 386 頁(1990 年)、Macromol. Chem. Suppl., 15 卷, 167 頁(1989 年)等記載的方法合成。換言之, 藉由所謂的活性陰離子聚合法製得目的之鹼可溶性樹脂。另外, 以游離基聚合所合成的樹脂可組合溶劑性之良溶劑、貧溶劑, 藉由分子量分別、或凝膠色層分析法予以分別製得。

此等樹脂可單獨 1 種使用或數種混合使用。

有關活性陰離子聚合係於新實驗化學講座 19(丸善)高分子化學(I)59 頁~73 頁記載, 分子量分別係於新實驗化學講座 19(丸善)高分子化學(II)522 頁~527 頁記載。

鹼可溶性樹脂之鹼溶解速度以 0.261N 四甲銨氫氧化物(TMAH)測定(23℃)時以 20Å/秒以上較佳。更佳者為 200Å/秒以上。

本發明鹼可溶性樹脂可單獨使用或與其他的鹼可溶性樹脂併用。使用比例對 100 重量份本發明之鹼可溶性樹脂而言, 可使本發明外之其他鹼可溶性樹脂最大併用至 100 重量份。於下述中例聚可併用的鹼可溶性樹脂。

例如酚醛清漆樹脂、氫化酚醛清漆樹脂、丙酮-焦培酚樹脂、鄰-聚羥基苯乙烯、間-聚羥基苯乙烯、對-聚羥基苯乙烯、氫化聚羥基苯乙烯、鹵素或烷基取代聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯-N-取代馬來醯亞胺共聚物、鄰/對-及間/對-羥基苯乙烯共聚物、對聚羥基苯乙烯之羥基而言部分鄰-烷基化物(例如 5~30 莫耳%之鄰-甲基化物、鄰-(1-甲氧基)乙基化物、

五、發明說明 (25)

鄰-(1-乙氧基))乙基化物、鄰-2-四氫吡喃化物、鄰-(第3-丁氧基羧基)甲基化物等)或鄰-醯基化物(例如5~30莫耳%之鄰-醯基化物、鄰-(第3-丁氧基)醯基化物等)、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-羥基苯乙烯共聚物、含羧基之甲基丙烯酸系樹脂及其衍生物，惟不受此等所限制。

全部鹼可溶性樹脂之使用量係以光阻組成物之全重量(除溶劑外)為基準，通常為30~95重量%、較佳者為40~90重量%、更佳者為50~80重量%。

(2)藉由電子線或X線照射產生酸之化合物(於下述中稱為酸發生劑)

可與鹼可溶性樹脂同時使用酸發生劑。與鹼可溶性樹脂同時使用的酸發生劑可使用任何藉由放射線照射產生酸之化合物。

具體例如光陽離子聚合之光起始劑、光游離基聚合之光起始劑、色素類之光消色劑、光變色劑、或微光阻等所使用的習知光(400~200nm之紫外線、尤以g線、h線、i線、KrF準分子雷射光)、ArF準分子雷射光、電子線、X線、分子線或離子束以產生酸之化合物及適當地選擇此等混合物。

此外，其他的本發明所使用的藉由活性光線或放射線照射以產生酸之化合物，例如有S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21,423(1980)等所記載的二偶氮鎢鹽、美國專利第4,069,055號、同4,069,056

五、發明說明 (26)

號、同 27,992 號、特開平 3-140140 號等所記載的鉍鹽、
 D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, The, Proc. Conf. Rad Curing ASIA, p.478 Tokyo, Oct(1988)、美國專利第 4,069,055 號、同 4,069,056 號所記載的磷鎢鹽、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p.31(1988)、歐洲專利第 104,143 號、同 339,049 號、同 410,201 號、特開平 2-150848 號、特開平 2-296514 號等記載的碘鎢鹽、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43,3055(1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V. Crivello et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877(1979)、歐洲專利第 370,693 號、同 161,811 號、同 410,201 號、同 339,049 號、同 233,567 號、同 297,443 號、同 297,442 號、美國專利第 3,092,114 號、同 4,933,377 號、同 4,760,013 號、同 4,734,444 號、同 2,833,827 號、德國專利第 2,904,626 號、同 3,604,580 號、同 2,604,581 號、特開平 7-28237 號、同 8-27102 號等所記載的鎢鹽、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V. Crivello et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等記載的碲鹽、C.S. Wen et al., The, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA,

五、發明說明 (27)

p.478 Tokyo, Oct(1988)等記載的砷鹽等之鎢鹽、美國專利第 3,905,815 號、特公昭 46-4605 號、特開昭 48-36281 號、特開昭 55-32070 號、特開昭 60-239736 號、特開昭 61-169835 號、特開昭 61-169837 號、特開昭 62-58241 號、特開昭 62-212401 號、特開昭 63-70243 號、特開昭 63-298339 號等所記載的有機鹵素化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平 2-161445 號等記載之有機金屬/有機鹵化物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、歐洲專利第 0290,750 號、同 046,083 號、同

五、發明說明 (28)

156,535 號、同 271,851 號、同 0,388,343 號、美國專利第 3,901,710 號、同 4,181,531 號、特開昭 60-198538 號、特開昭 53-133022 號等記載的具有鄰-硝基苯甲基型保護基之光發生劑、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol, 55(697), 45(1983)、Akzo. H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、歐洲專利第 0199,672 號、同 84,515 號、同 044,115 號、同 618,564 號、同 0101,122 號、美國專利第 4,371,605 號、同 4,431,774 號、特開昭 64-18143 號、特開平 2-245756 號、特開平 3-140109 號等記載的胺基磺酸酯等典型的光分解而產生磺酸之化合物、特開昭 61-166544 號記載的二磺化合物。

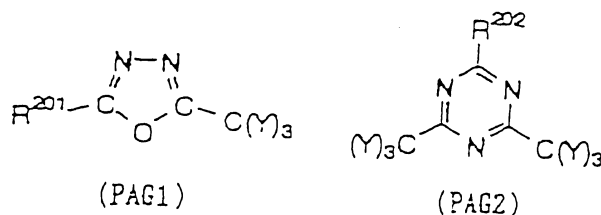
而且，此等藉由電子線或 X 線照射產生酸之基、或使化合物導入聚合物之主鏈或側鏈之化合物，例如可使用 M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3914407 號、特開昭 63-26653 號、特開昭 55-164824 號、特開昭 62-69263 號、特開昭 63-146038 號、特開昭 63-163452 號、特開昭 62-153853 號、特開昭 63-146029 號等記載的化合物。

五、發明說明 (29)

此外，亦可使用 V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem.Soc., (C), 329(1970)、美國專利第 3,799,778 號、歐洲專利第 126,712 號所記載的藉由光產生酸之化合物。

上述藉由電子線或 X 線照射產生酸之化合物中，於下述中說明尤為有效者。

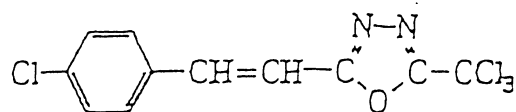
(1)三鹵素甲基取代的下述一般式(PAG1)所示之噁烷衍生物或一般式(PAG2)所示之 S-三嗪衍生物。



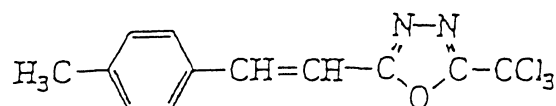
(其中， R^{201} 係表示經取代或未取代的芳基、烯基， R^{202} 係表示經取代或未取代的芳基、烯基、烷基、 $-C(Y)_3$ 。Y 係表示氯原子或溴原子。

具體而言例如有下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。

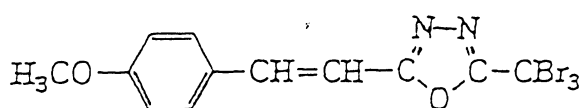
五、發明說明 (30)



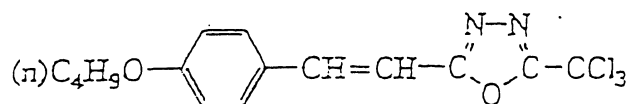
(PAG1-1)



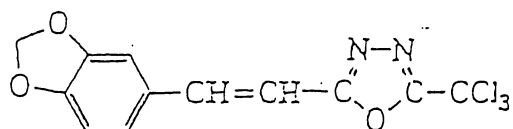
(PAG1-2)



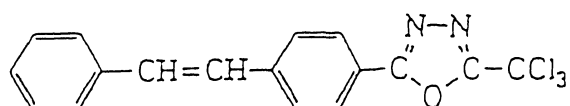
(PAG1-3)



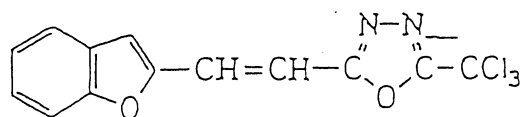
(PAG1-4)



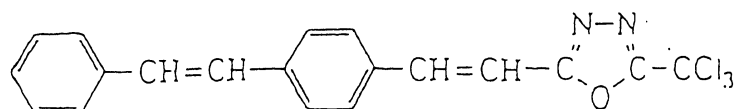
(PAG1-5)



(PAG1-6)

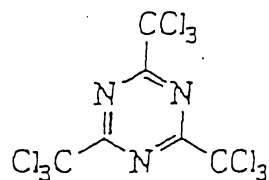


(PAG1-7)

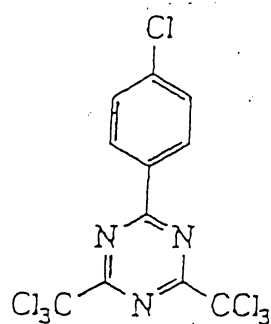


(PAG1-8)

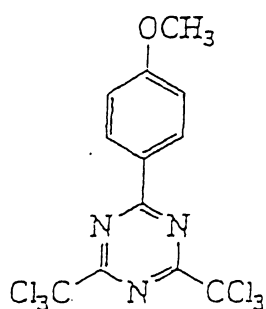
五、發明說明 (31)



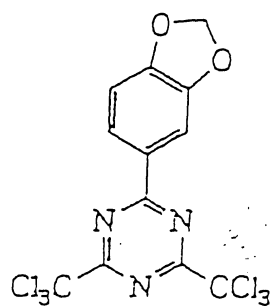
(PAG2-1)



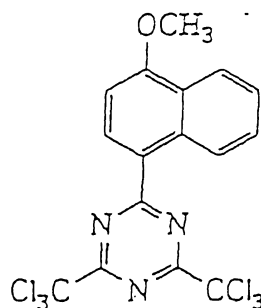
(PAG2-2)



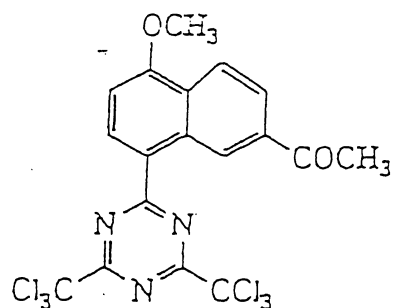
(PAG2-3)



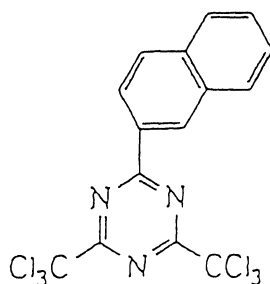
(PAG2-4)



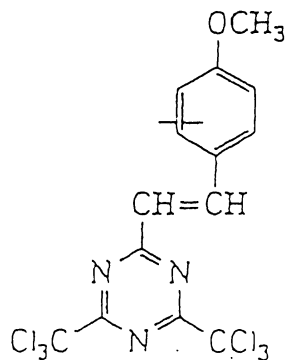
(PAG2-5)



(PAG2-6)

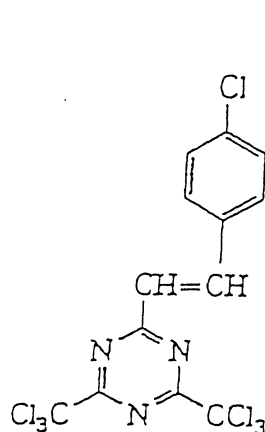


(PAG2-7)

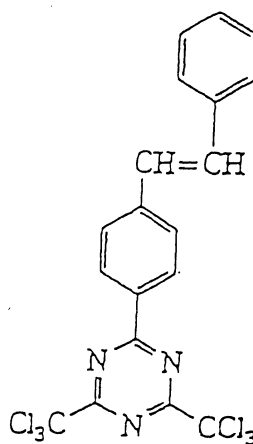


(PAG2-8)

五、發明說明 (32)

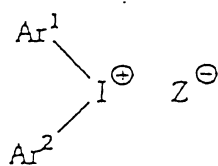


(PAG2-9)

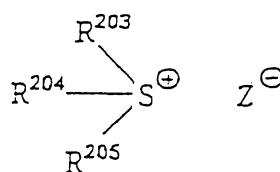


(PAG2-10)

(2) 下述一般式(PAG3)所示之碘鎂鹽、或一般式(PAG4)所示之鎂鹽。



(PAG3)



(PAG4)

其中， Ar^1 、 Ar^2 係表示各為獨立的經取代或未經取代的芳基，較佳的取代基例如有烷基、鹵化烷基、環烷基、芳基、烷氧基、硝基、羧基、烷氧基羰基、羥基、硫醇基及鹵素原子。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 係各表示獨立的經取代或未取代的烷基、芳基。較佳者為碳數 6~14 之芳基、碳數 1~8 之烷基及此等之取代衍生物。較佳的取代基對芳基而言有碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷基、硝基、羧基、羥基及鹵素原子，對烷基而言有碳數 1~8 之烷氧基、羧基、烷氧基羰基。

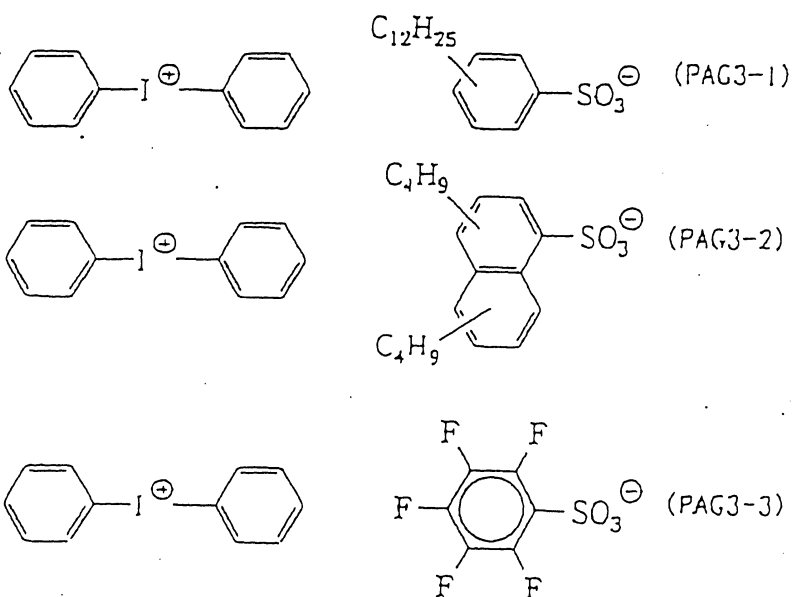
Z^- 係表示陰離子，例如可具取代基之烷基磺酸、環烷基磺

五、發明說明 (33)

酸、過氟烷基磺酸、芳基磺酸(例如可具取代基之苯磺酸、萘磺酸、蒽磺酸)等陰離子。

而且， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 中至少2個及 Ar^1 、 Ar^2 可各為單鍵或經由取代基鍵結。

具體例如下述所示化合物，惟不受此等所限制。



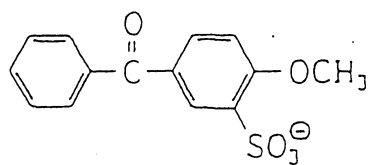
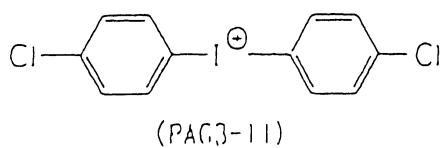
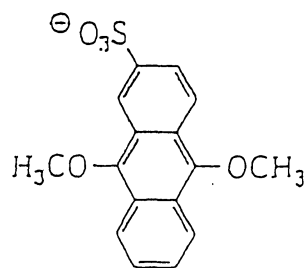
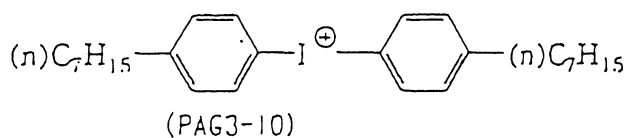
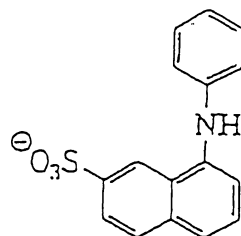
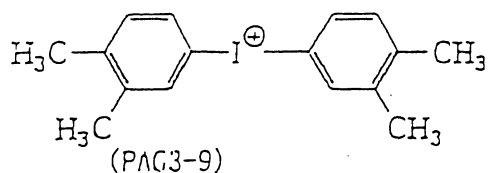
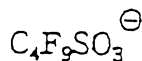
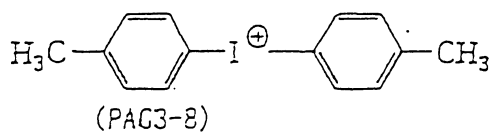
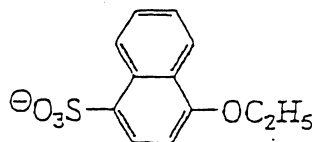
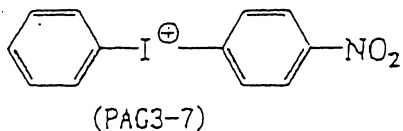
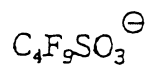
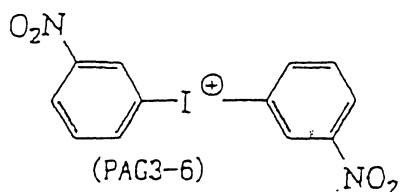
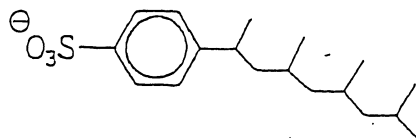
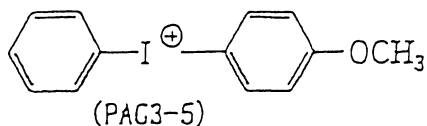
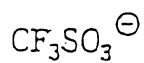
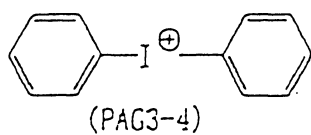
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

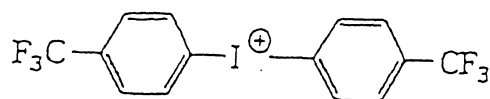
訂

線

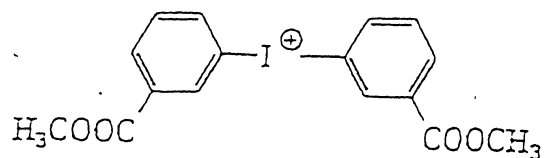
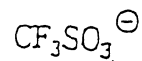
五、發明說明 (34)



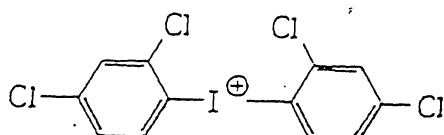
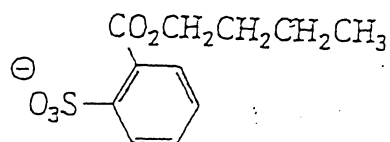
五、發明說明 (35)



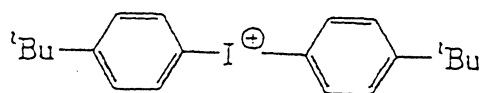
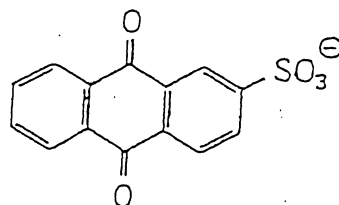
(PAG3-12)



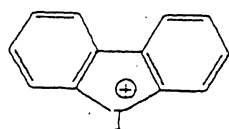
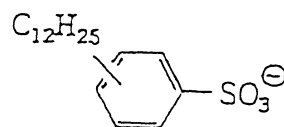
(PAG3-13)



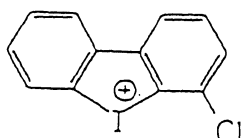
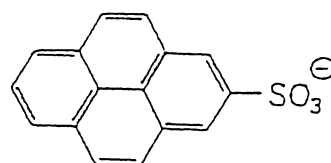
(PAG3-14)



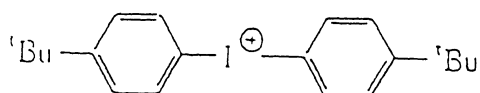
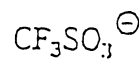
(PAG3-15)



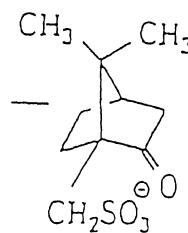
(PAG3-16)



(PAG3-17)



(PAG3-18)



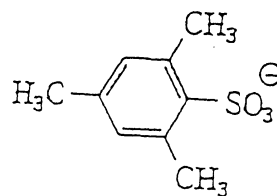
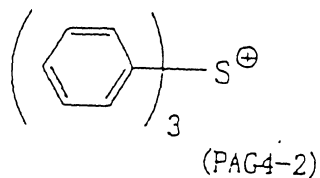
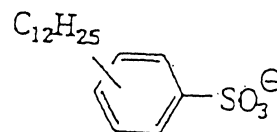
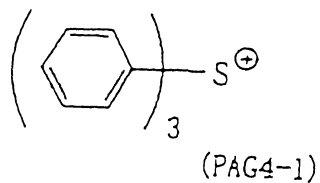
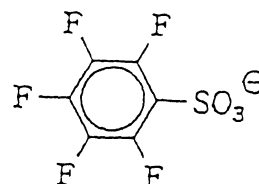
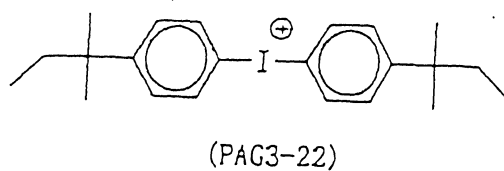
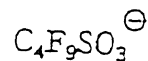
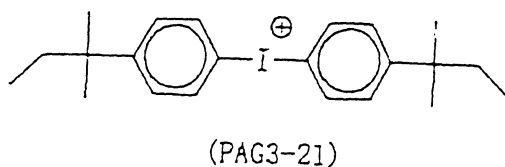
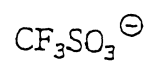
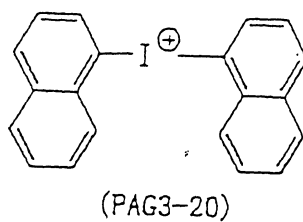
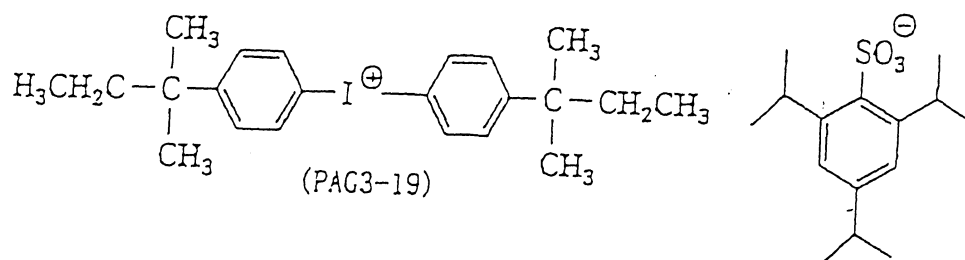
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

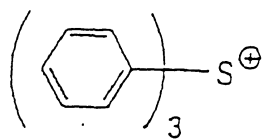
訂

線

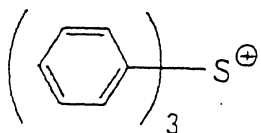
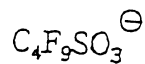
五、發明說明 (36)



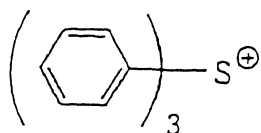
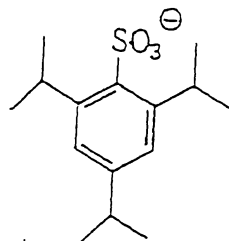
五、發明說明 (37)



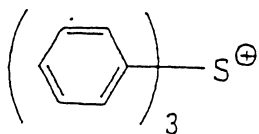
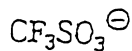
(PAG4-3)



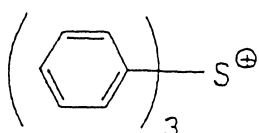
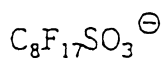
(PAG4-4)



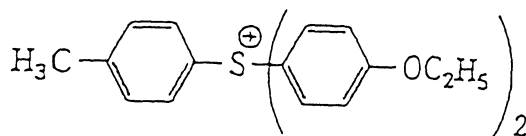
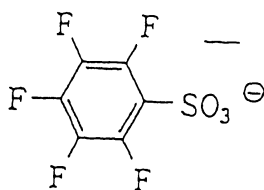
(PAG4-5)



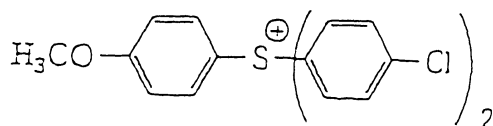
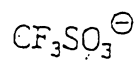
(PAG4-6)



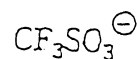
(PAG4-7)



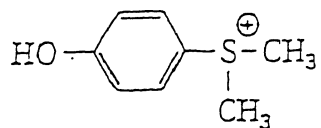
(PAG4-8)



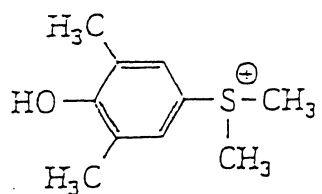
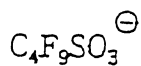
(PAG4-9)



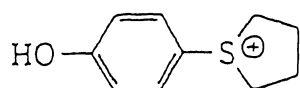
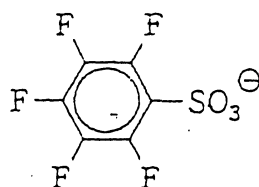
五、發明說明 (38)



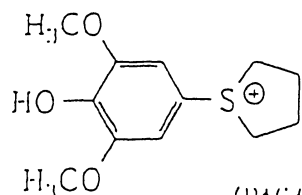
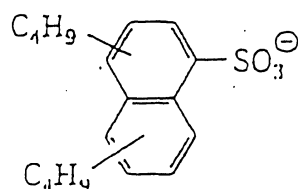
(PAG4-10)



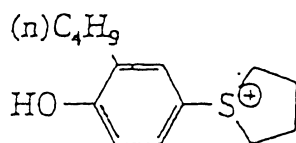
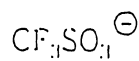
(PAG4-11)



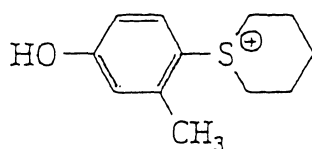
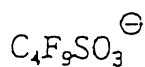
(PAG4-12)



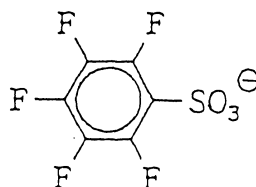
(PAG4-13)



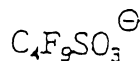
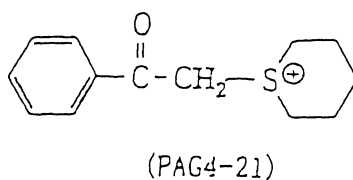
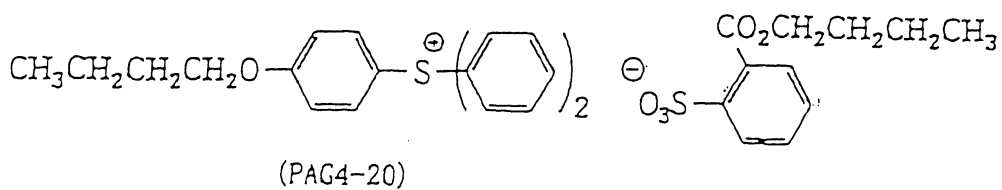
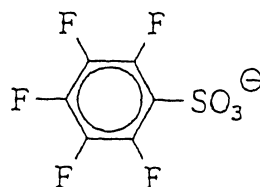
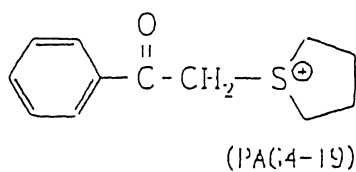
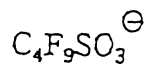
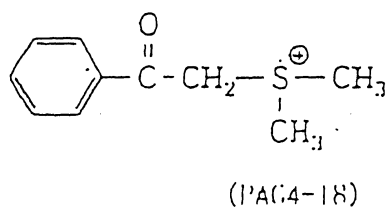
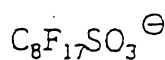
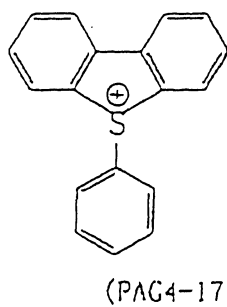
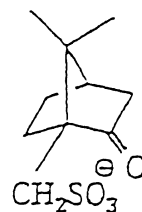
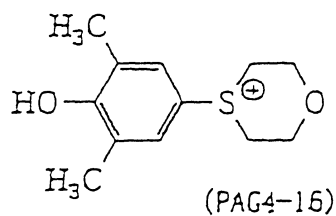
(PAG4-14)



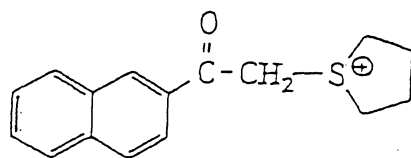
(PAG4-15)



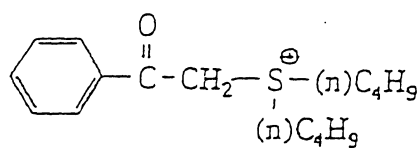
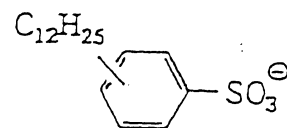
五、發明說明 ()
39



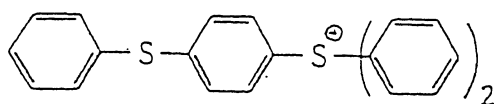
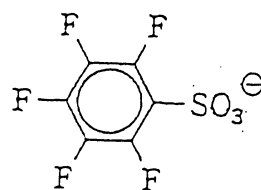
五、發明說明 (40)



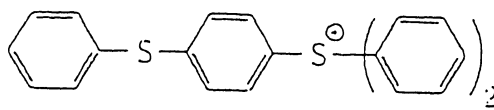
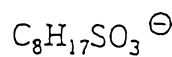
(PAG4-22)



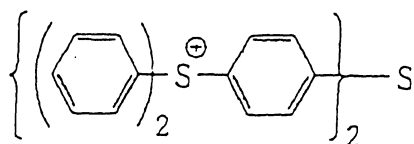
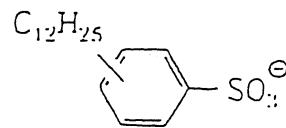
(PAG4-23)



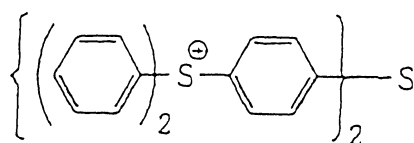
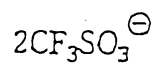
(PAG4-24)



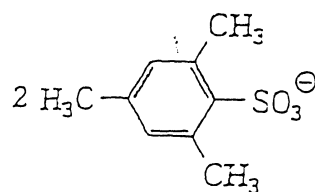
(PAG4-25)



(PAG4-26)



(PAG4-27)



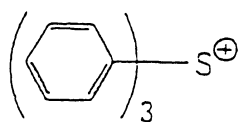
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

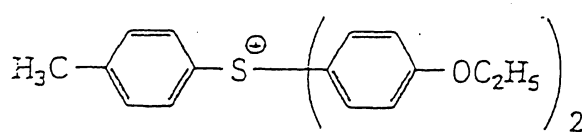
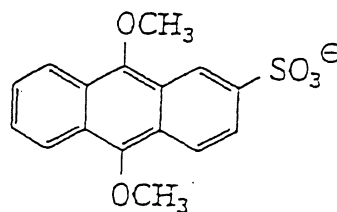
線

五、發明說明 ()

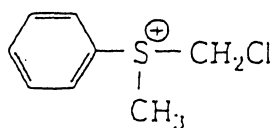
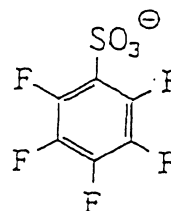
41



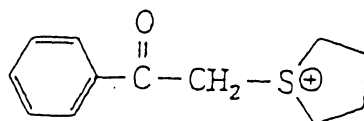
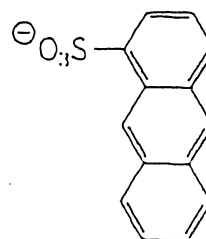
(PAG4-28)



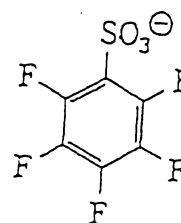
(PAG4-29)



(PAG4-30)



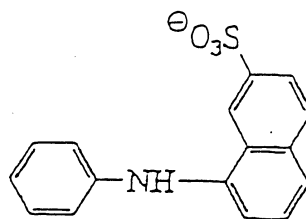
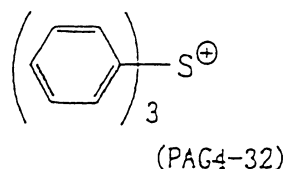
(PAG4-31)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

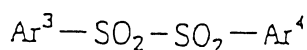
訂

線

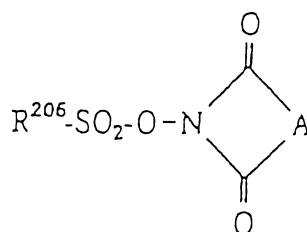
五、發明說明 ()
42

一般式(PAG3)、(PAG4)所示之上述鹽係為習知物，例如有 J.W.Kanpczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91,145(1969)、A.L.Maycok et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Geothas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester. J. Am. Chem. Soc., 51,3587(1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、美國專利第 2,807,648 號及同 4,247,473 號、特開昭 53-101,331 號等所記載的方法所合成。

(3)下述一般式(PAG5)所示之二磺衍生物、或一般式(PAG6)所示之亞胺基磺酸酯衍生物。



(PAG5)



(PAG6)

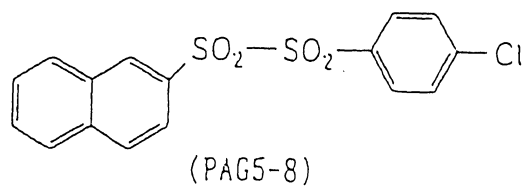
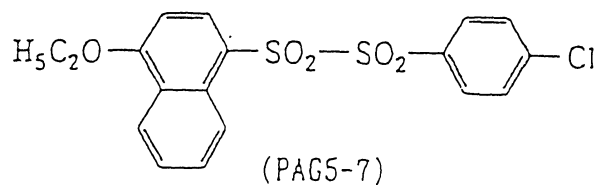
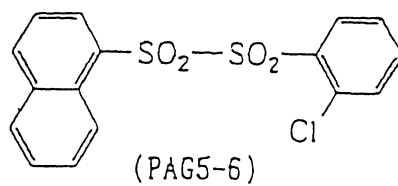
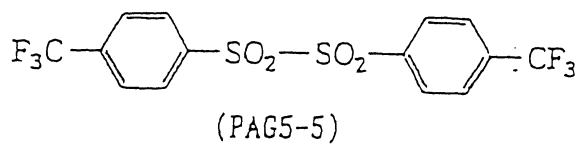
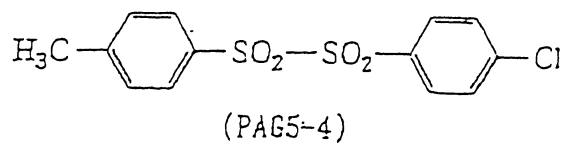
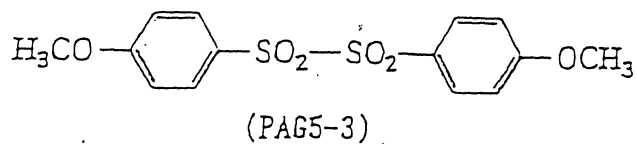
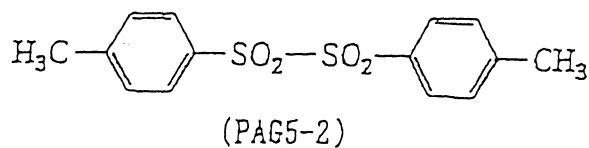
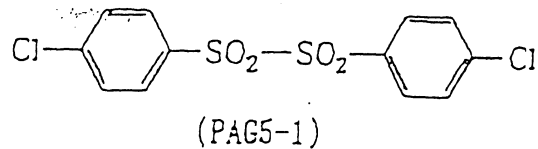
(其中, Ar^3 、 Ar^4 係表示各為獨立的經取代或未經取代的芳基。 R^{206} 係各表示獨立的經取代或未經取代的烷基、芳基。A 係表示經取代或未經取代的伸烷基、伸烯基、伸芳基)

具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。

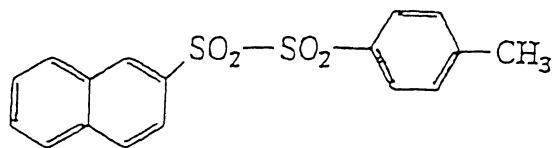
A7

B7

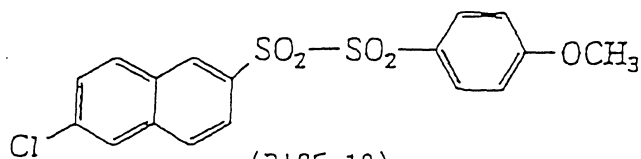
五、發明說明 (43)



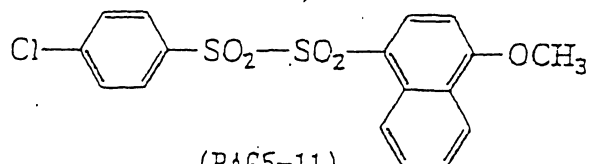
五、發明說明 (44)



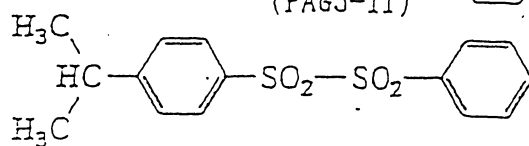
(PAG5-9)



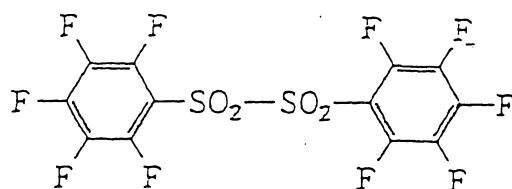
(PAG5-10)



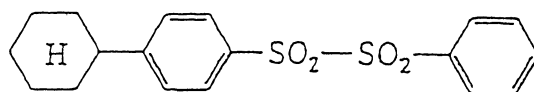
(PAG5-11)



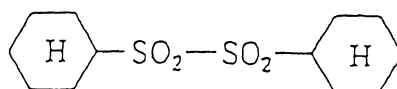
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



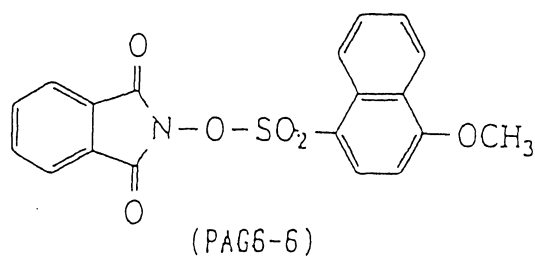
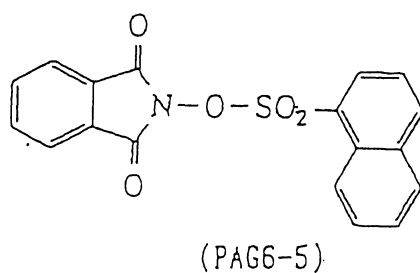
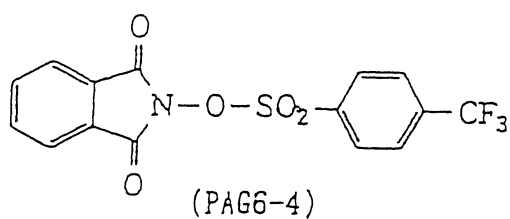
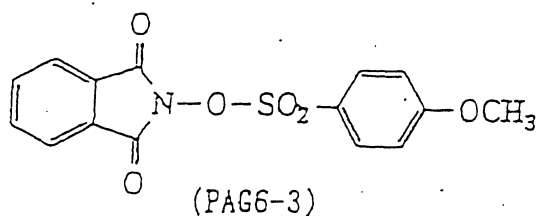
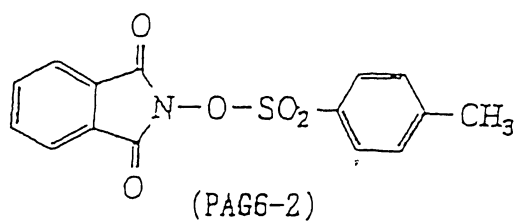
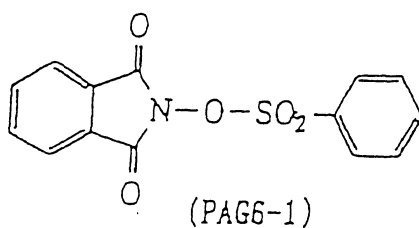
(PAG5-15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

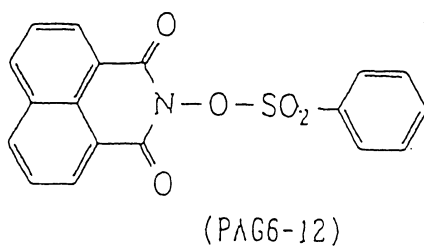
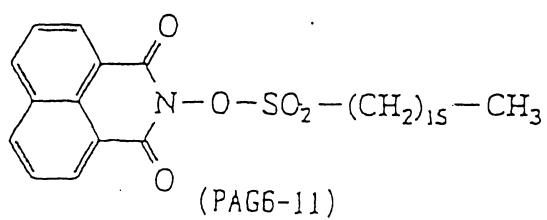
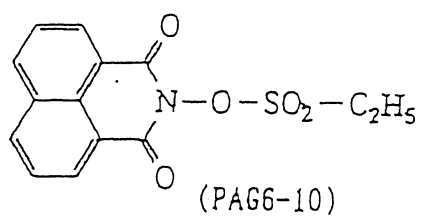
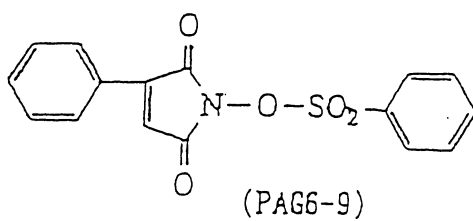
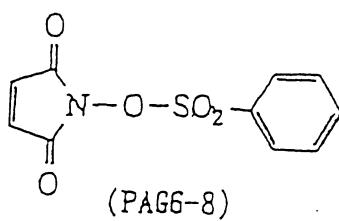
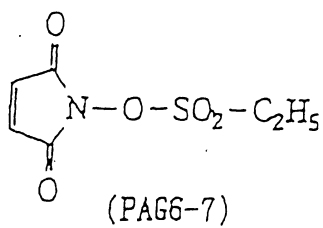
訂

線

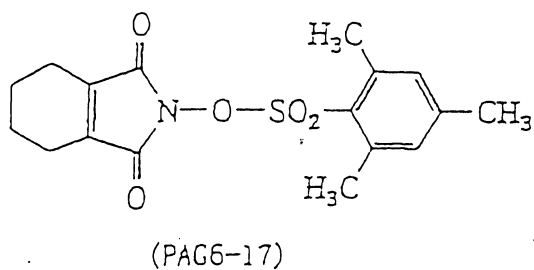
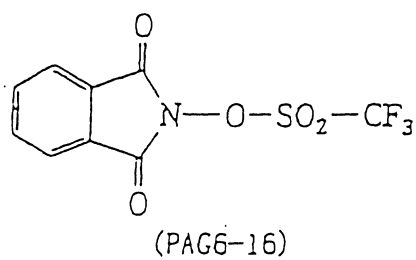
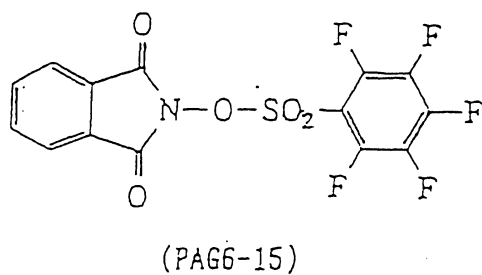
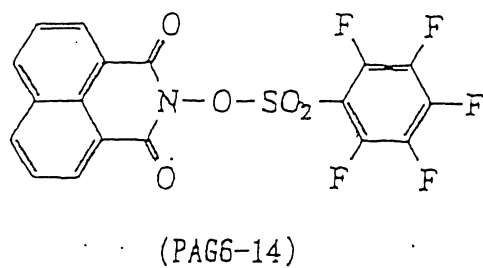
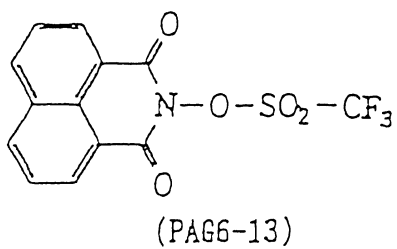
五、發明說明 (45)



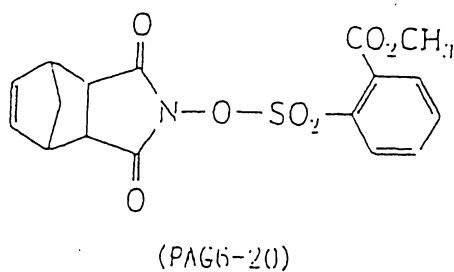
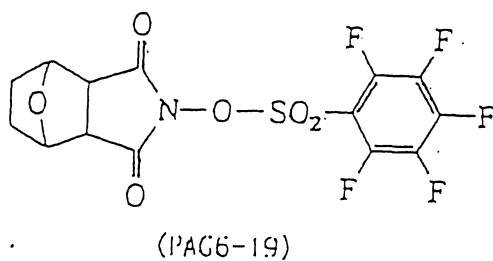
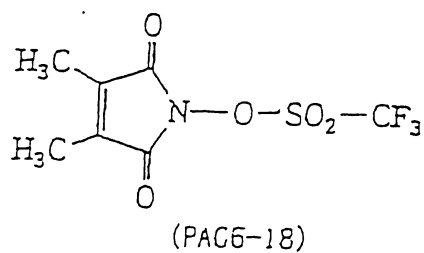
五、發明說明 (46)



五、發明說明 (47)

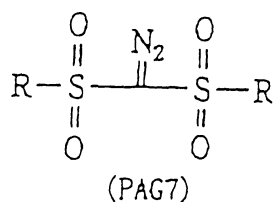


五、發明說明 (48)



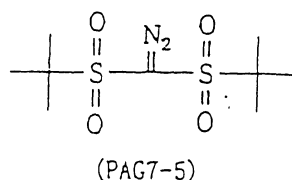
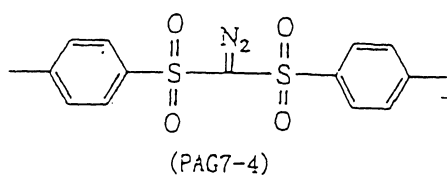
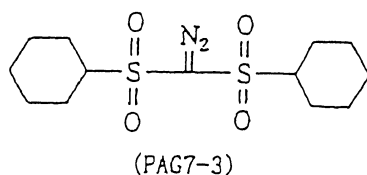
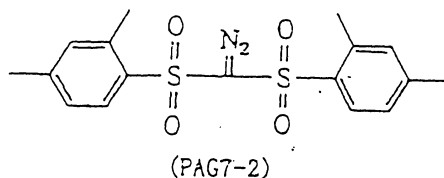
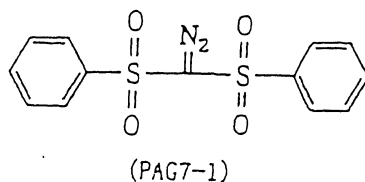
(4)下述一般式(PAG7)所示之二偶氮二磺衍生物化合物。

五、發明說明 (49)



其中，R 係各表示直鏈、支鏈或環狀烷基、或可具取代基之芳基。

具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。



本發明使用的酸發生劑係以產生具有氟原子之有機酸的鎢鹽化合物較佳，更佳者以下述一般式(I)~(III)所示之鎢

五、發明說明 (50)

鹽。

於一般式(I)~(III)中, $R_1 \sim R_{37}$ 係表示氫原子、烷基、烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$ 所示之基。

$R_1 \sim R_{37}$ 之所示之烷基, 可以為直鏈狀或支鏈狀或環狀。直鏈狀或支鏈狀烷基例如有甲基、乙基、丙基、正丁基、第2-丁基、第3-丁基等碳數 1~4 個之烷基。環狀烷基例如有環丙基、環戊基、環己基等碳數 3~8 個之烷基。

$R_1 \sim R_{37}$ 所示之烷氧基, 可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀烷氧基。直鏈狀或支鏈狀烷氧基例如碳數 1~8 個者, 例如有甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第2-丁氧基、第3-丁氧基、辛氧基等。環狀烷氧基例如有環戊氧基、環己氧基。

$R_1 \sim R_{37}$ 之鹵素原子例如有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

$R_1 \sim R_{37}$ 所示之 $-S-R_{38}$ 中之 R_{38} 係為烷基、或芳基。 R_{38} 所示之烷基範圍例如可為 $R_1 \sim R_{37}$ 所示之烷基例舉的烷基。

R_{38} 所示之芳基例如有苯基、甲苯基、甲氧基苯基、萘基之碳數 6~14 個芳基。

$R_1 \sim R_{38}$ 所示之烷基~芳基, 可在部分任一基上另使取代基鍵結、使碳數增加, 亦可不具取代基。此外, 可鍵結的取代基以碳數 1~4 個之烷氧基、碳數 6~10 之芳基、碳數 2~6 個烯基較佳, 例如有氰基、羥基、羧基、烷氧基羧基、硝基等。其他, 可以為鹵素原子。例如有氟原子、氯原子、碘原

五、發明說明 (51)

子。

一般而言， $R_1 \sim R_{15}$ 所示之基係表示其中 2 個以上鍵結形成環。環可以為 $R_1 \sim R_{15}$ 所示基之末端直接鍵結形成。或間接經由 1 種或 2 種以上選自碳、氧、硫、及氮鍵結形成環。

$R_1 \sim R_{15}$ 中 2 個以上鍵結形成的環構造例如有與呋喃環、二氫呋喃環、吡喃環、三氫吡喃環、噻吩環、吡咯環等之環構造相同的構造。一般式(II)中 $R_{16} \sim R_{27}$ 亦相同。可以 2 個以上直接或間接鍵結形成環。一般式(III)中 $R_{28} \sim R_{37}$ 亦相同。

於一般式(I)~(III)中具有 X^- 。於一般式(I)~(III)中所具有的 X^- 係為酸之陰離子，形成陰離子之酸係為選自下述基之苯磺酸、萘磺酸、或蒽磺酸之陰離子。酸為至少一個氟原子取代。或該酸具有氟原子或至少一個選自烷基、烷氧基、鹽基、鹽氧基、磺基、磺氧基、磺基胺基、芳基、芳烷基、所成群之有機基取代氟原子，且使該有機基另以至少一個氟原子取代。而且，上述之苯磺酸、萘磺酸、或蒽磺酸可以除氟外之鹵素原子、羥基、硝基等取代。

鍵結於形成 X^- 之陰離子的苯磺酸等之烷基係為碳數 1~12 之烷基。烷基可以直鏈狀、支鏈狀、環狀。至少以一個氟原子、較佳者為 1~25 個取代者較佳。具體例如三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、五氟丙基、七氟異丙基、過氟丁基、過氟辛基、過氟十二烷基、過氟環己基等。其中，以全部以氟取代的碳數 1~4 之過氟烷基較佳。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之烷氧基可以為碳數

五、發明說明 (52)

1~12 個之烷氧基。烷氧基可以為直鏈狀、支鏈狀或環狀。以至少一個氟原子、較佳者為 1~25 個取代者較佳。具體例如三氟甲氧基、五氟乙氧基、五氟異丙氧基、過氟丁氧基、過氟辛氧基、過氟十二烷氧基、過氟環己氧基等。其中，以全部以氟取代的碳數 1~4 之過氟烷氧基較佳。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之醯基可以碳數 2~12、以 1~23 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟乙醯基、氟化乙醯基、五氟丙醯基、五氟苯甲醯基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之醯氧基以碳數 2~12、以 1~23 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟乙醯氧基、氟化乙醯氧基、五氟丙醯氧基、五氟苯甲醯氧基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之磺醯基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯基、五氟乙烷磺醯基、過氟丁烷磺醯基、過氟辛烷磺醯基、過氟苯磺醯基、4-三氟甲基苯磺醯基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之磺醯氧基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯氧基、過氟丁烷磺醯氧基、4-三氟甲基苯磺醯氧基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之磺醯胺基係以碳數 1~12、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲烷磺醯胺基、過氟丁烷磺醯胺基、過氟辛烷磺醯胺基、五氟苯磺醯胺基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸之芳基係以碳數 6~14、以

五、發明說明 ()

53

1~9 個氟原子取代者較佳。具體例如五氟苯基、4-三氟甲基苯基、五氟萘基、九氟蒽基、4-氯苯基、2,4-二氯苯基等。

烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之芳烷基係以碳數 7~10、以 1~15 個氟原子取代者較佳。具體例如五氟苯基甲基、五氟苯基乙基、過氟苯甲基、過氟噻吩基等。

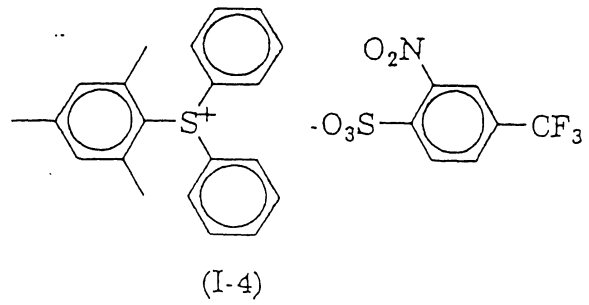
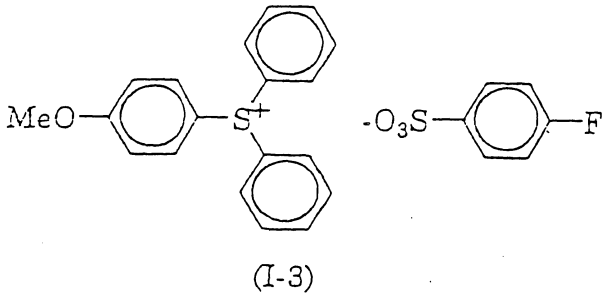
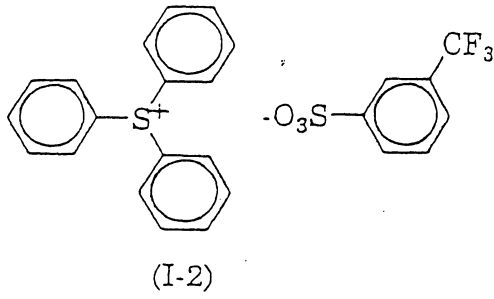
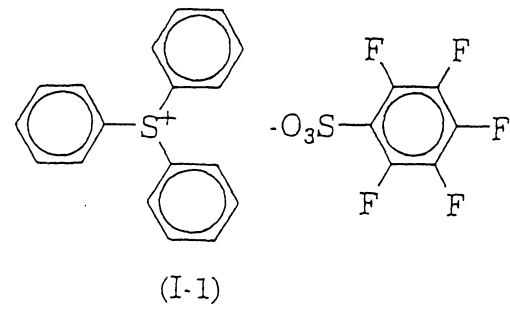
烷基或單獨鍵結於上述苯磺酸等之烷氧基羰基係以碳數 2~13、以 1~25 個氟原子取代者較佳。具體例如三氟甲氧基羰基、五氟乙氧基羰基、五氟苯氧基羰基、過氟苯氧基羰基、過氟辛氧基羰基等。

於該陰離子中，最佳的 X 係為氟取代的苯磺酸陰離子，其中，以五氟苯磺酸陰離子更佳。

另外，上述具有含氟取代基之苯磺酸、萘磺酸、或蒽磺酸亦可以直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、鹽基、鹽氧基、磺鹽基、磺鹽氧基、磺鹽胺基、芳基、芳烷基、烷氧基羰基(此等之碳數係與上述相同者)、鹵素(除氟外)、羥基、硝基等取代。

於下述中為一般式(I)~(III)所示化合物之具體例，惟本發明不受此等所限制。

五、發明說明 ()
54



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

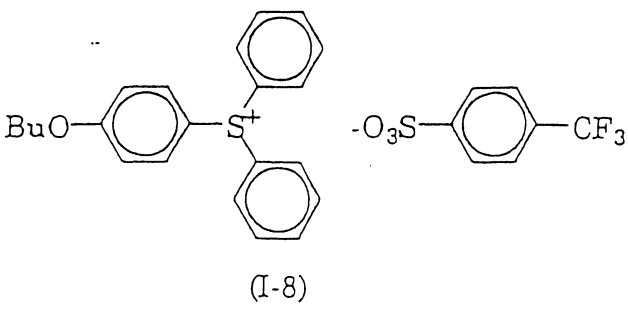
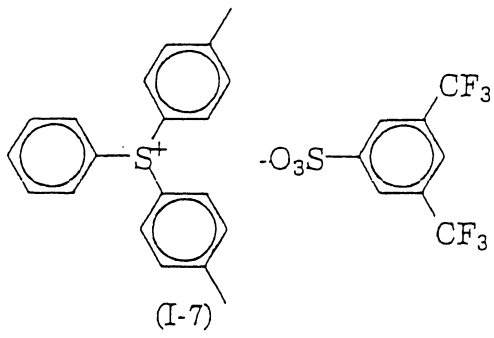
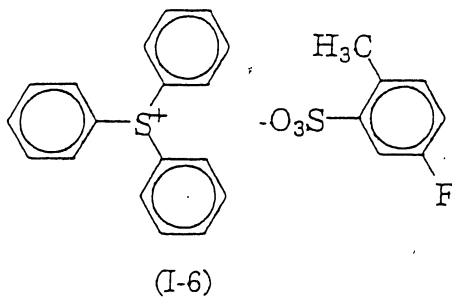
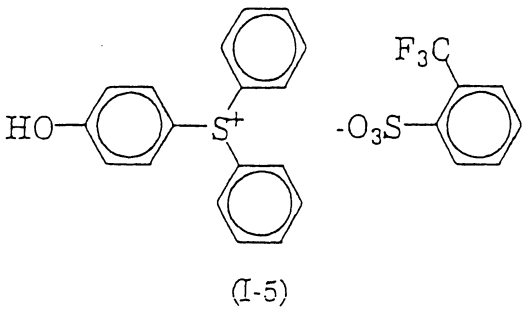
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()
55



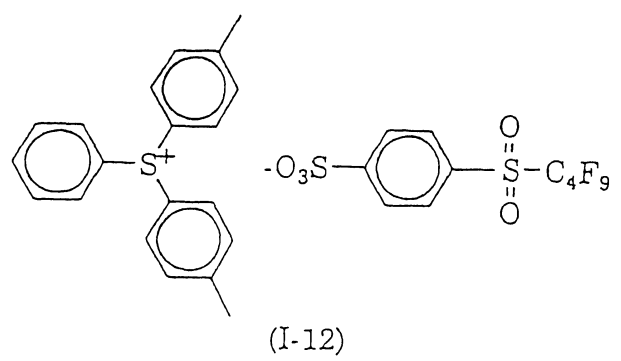
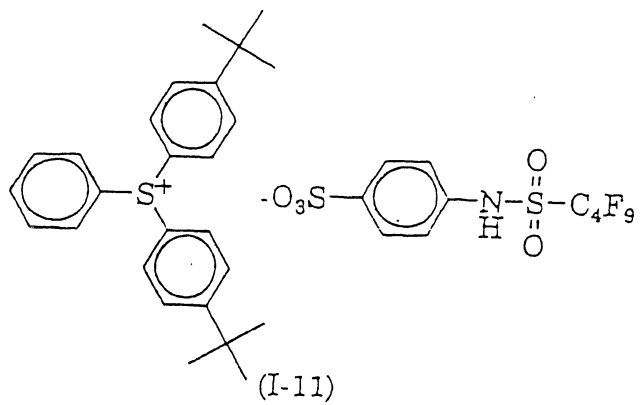
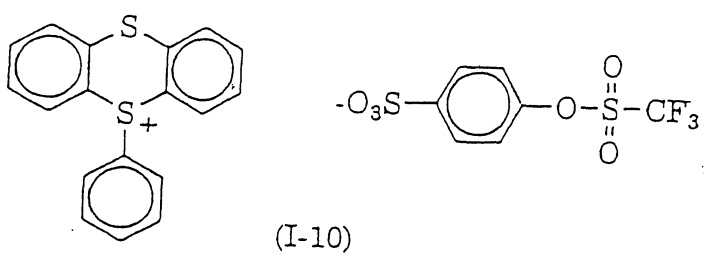
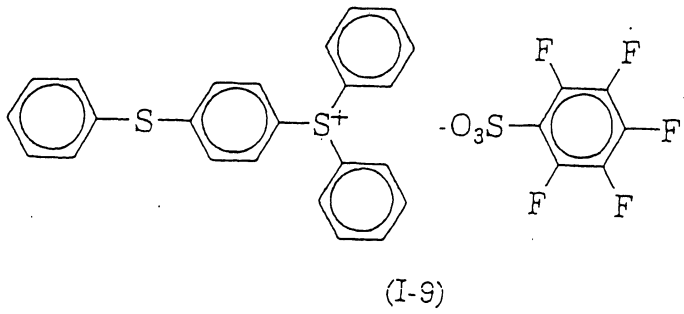
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (56)



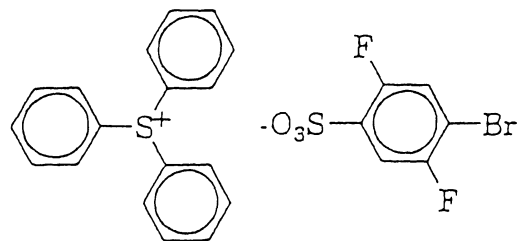
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

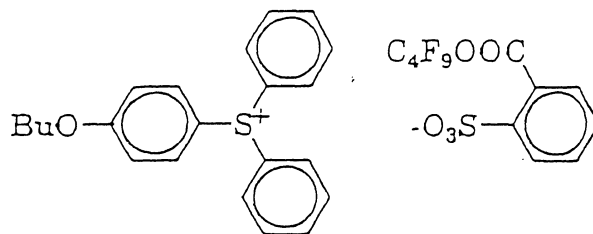
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

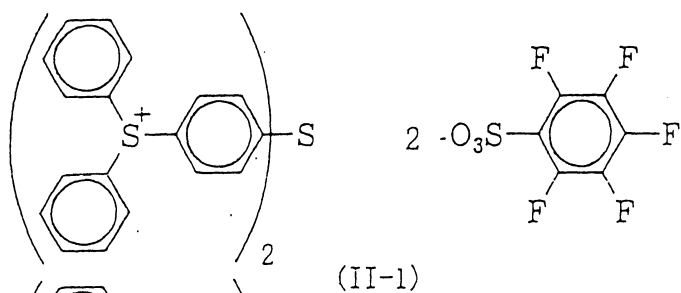
五、發明說明 (57)



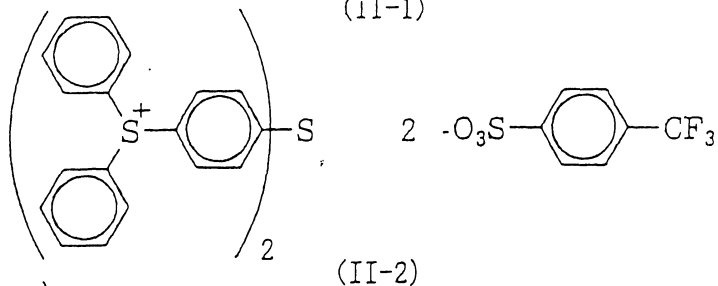
(I-13)



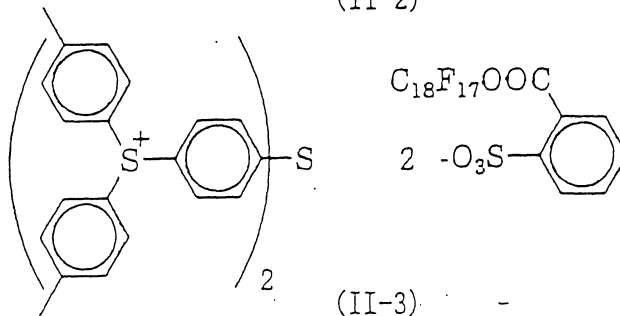
(I-14)



(II-1)



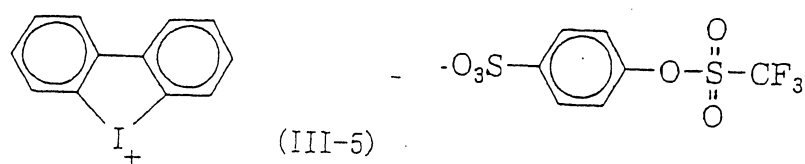
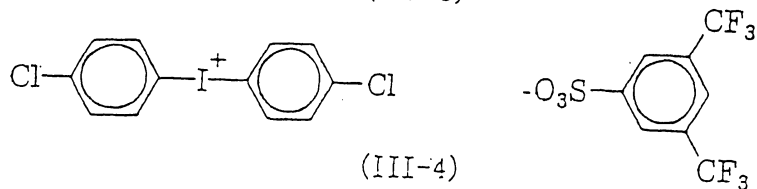
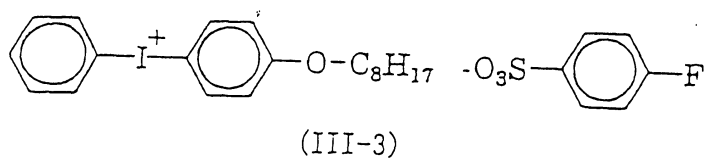
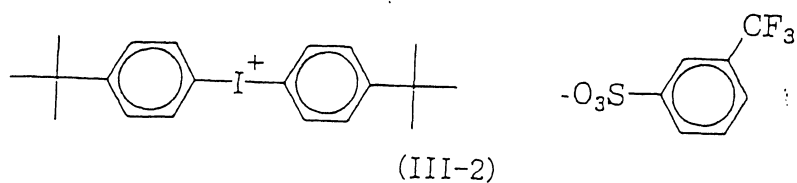
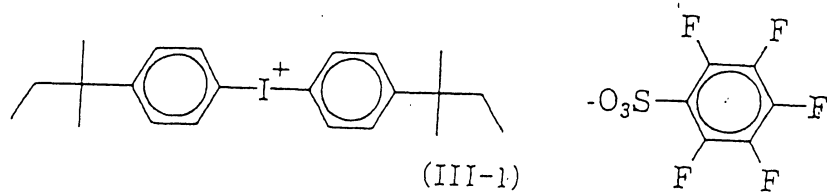
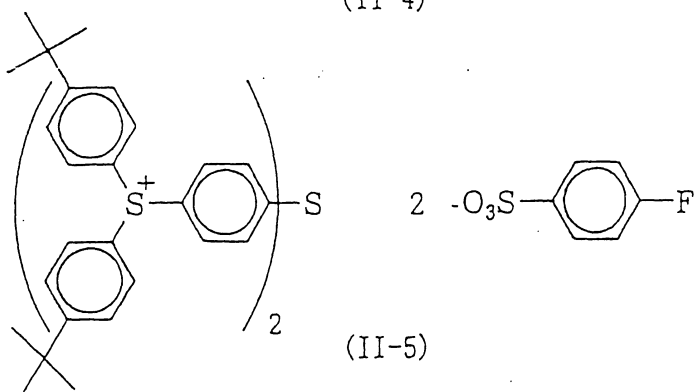
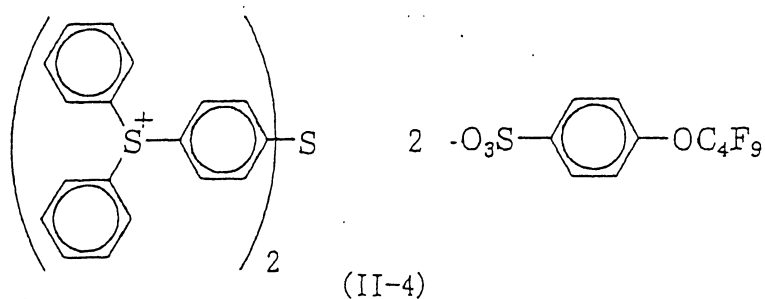
(II-2)



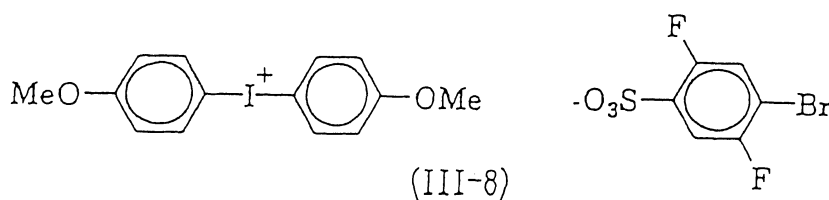
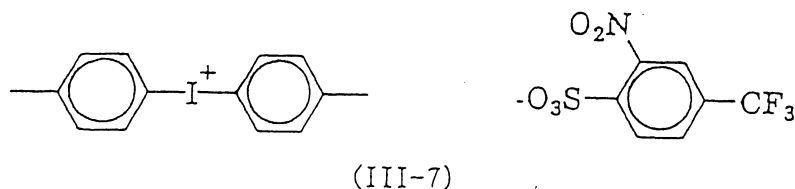
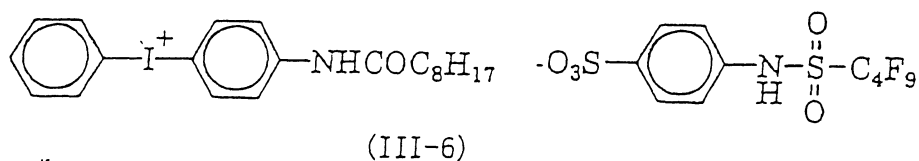
(II-3)

五、發明說明 ()

58



五、發明說明 (59)



一般式(I)、一般式(II)之化合物可藉由下述方法合成。例如藉由使用芳基鎂溴化物等之芳基格利雅試劑與苯基亞碘反應、使所得的三芳基碘鎂基鹵化物與對應的磺酸鹽交換的方法。亦有別的方法。例如使苯基亞碘與對應的芳香族化合物使用甲烷磺酸/五氧二磷或氯化鋁等之酸觸媒予以縮合、鹽交換的方法。而且，使用二芳基碘鎂鹽與二芳基碘化物使用醋酸酐等之觸媒予以縮合、鹽交換的方法予以合成。於上述任一方法中苯基亞碘以可以在苯環上以取代基取代、亦可以具取代基。

一般式(III)之化合物可藉由使用過碘酸鹽使芳香族化合物反應予以合成。

本發明所使用的酸發生劑之含量對全部負型光阻組成物的固成分而言，以 0.1~20 重量%為宜、較佳者為 0.5~10 重量%、更佳者為 1~7 重量%。

(其他光酸發生劑)

五、發明說明 ()

60

於本發明中除上述之化合物外，可使用此等與藉由放射線照射分解產生酸之其他化合物。使用上述化合物與藉由放射線照射分解產生酸之其他化合物時，藉由放射線照射產生酸的其他化合物之比例，以莫耳比 100/0~20/80、較佳者為 90/10~40/60、更佳者為 80/20~50/50。

(3) 本發明所使用的交聯劑

於本發明之負型光阻組成中使用鹼可溶性樹脂、酸發生劑與藉由酸交聯的化合物(以下稱為酸交聯劑或簡稱為交聯劑)。

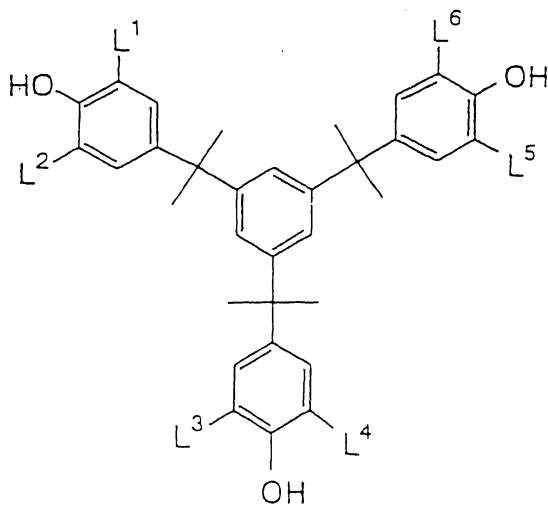
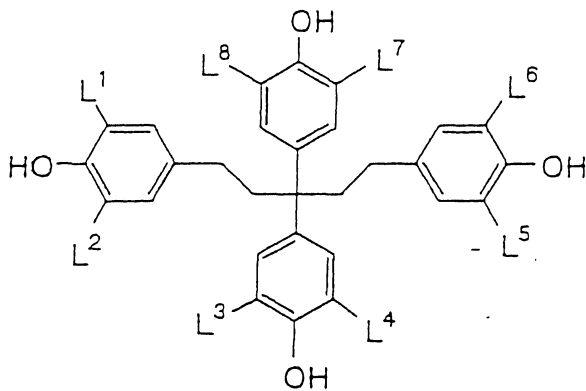
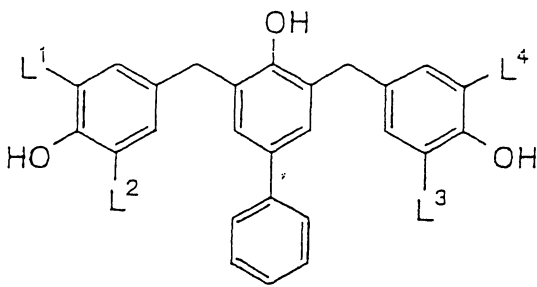
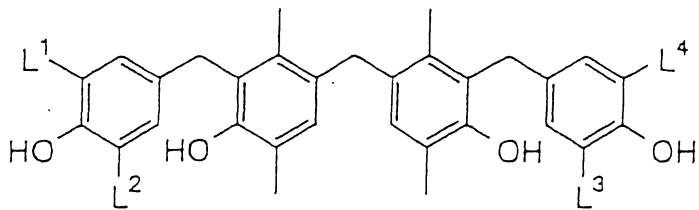
(3-1)交聯劑可使用苯酚衍生物

較佳者分子量為 1200 以下、在分子內含有 3~5 個苯環、且具有 2 個以上組合例羥基甲基、烷氧基甲基、且在苯環上集中至少一個羥基甲基、烷氧基甲基、或分開鍵結所成的苯酚衍生物。藉由使用該苯酚衍生物，可使本發明之效果更為顯著。

鍵結於苯環之烷氧基甲基係以碳數 6 個以下者較佳。具體而言以甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、異丙氧基甲基、正丁氧基甲基、第 2-丁氧基甲基、第 3-丁氧基甲基較佳。此外，以如 2-甲氧基乙氧基、及 2 甲氧基-1-丙基之烷氧基取代的烷氧基較佳。此等之苯酚衍生物中以下述者更佳。

此等之苯酚衍生物內以下述者更佳。

五、發明說明 (61)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

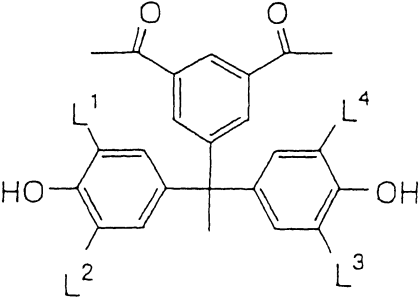
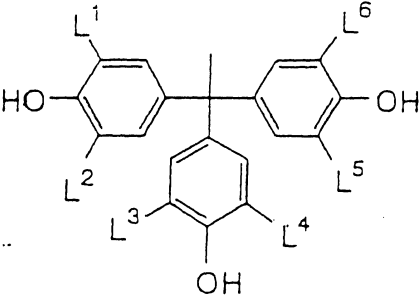
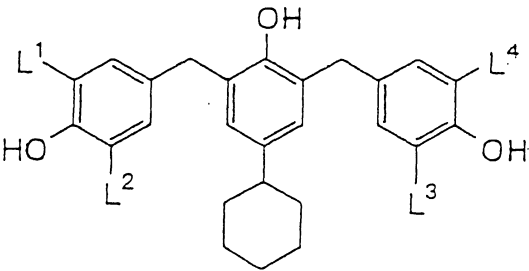
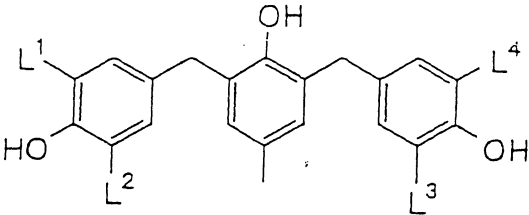
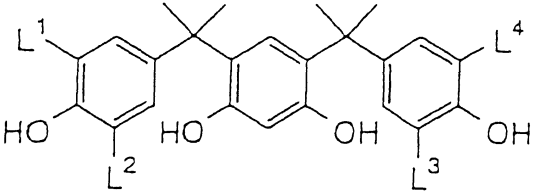
裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (62)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

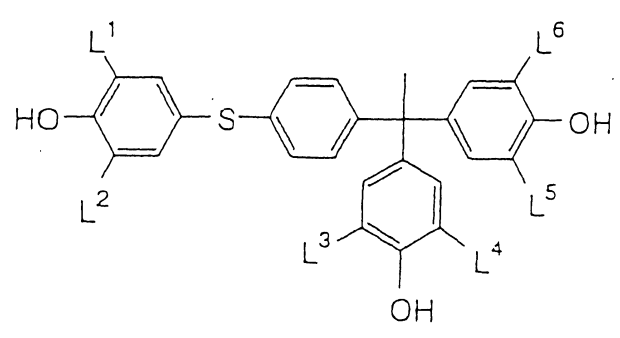
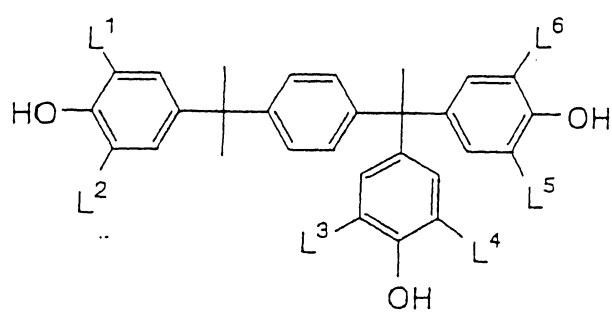
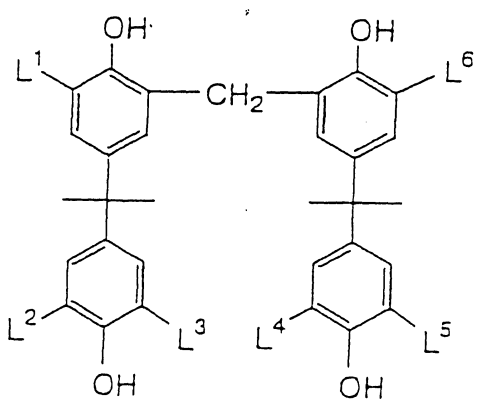
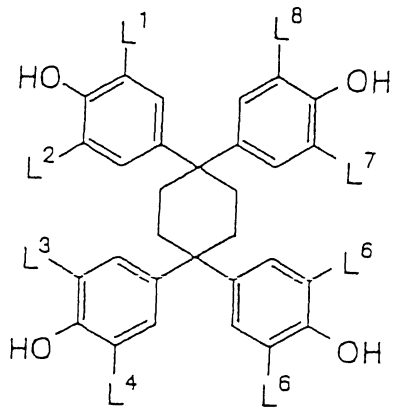
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 ()
63



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

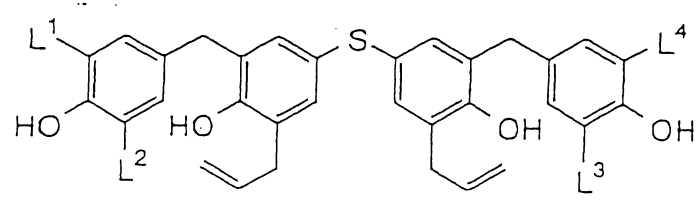
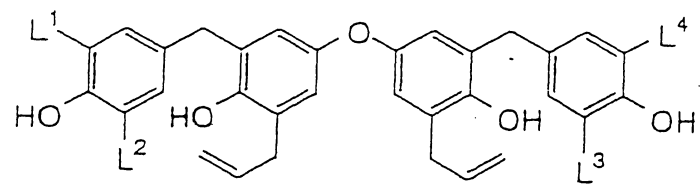
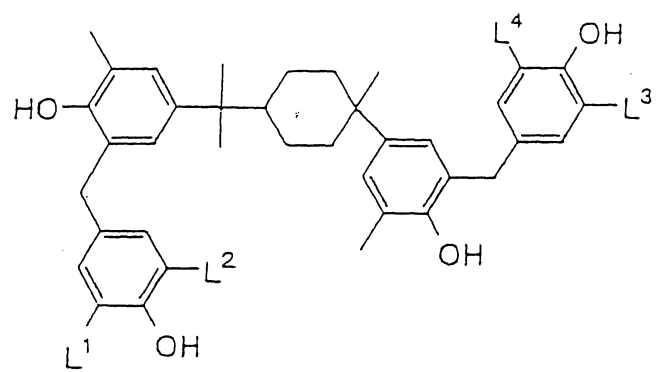
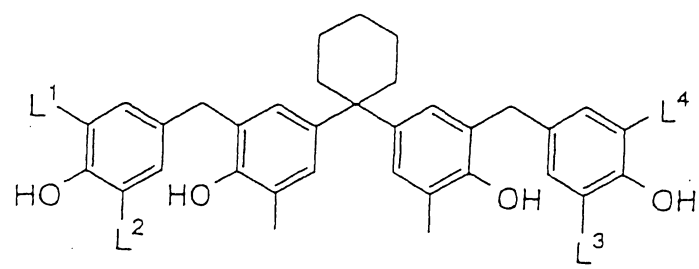
裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (64)

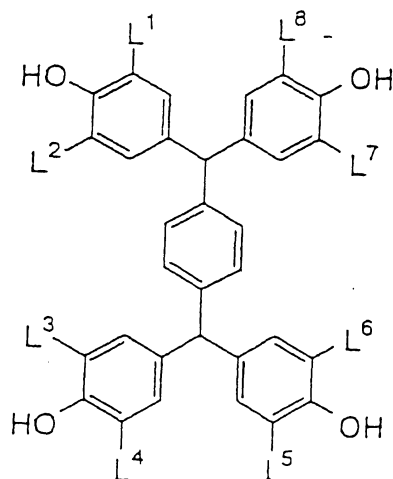
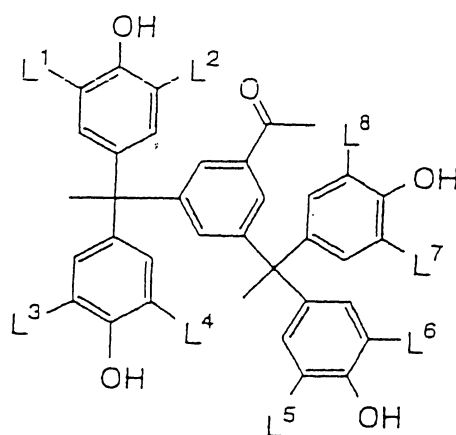
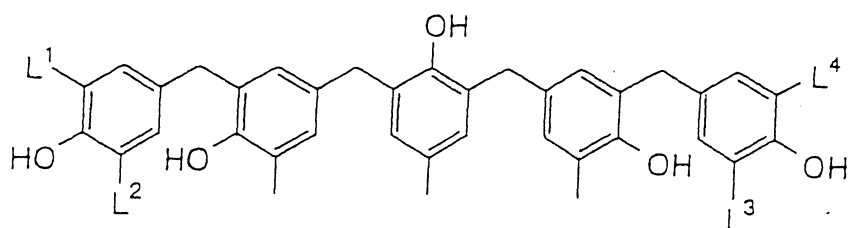


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (65)



(其中, $L^1 \sim L^8$ 係表示相同或不同的羥基甲基、甲氧基甲基或乙氧基甲基)

具有羥基甲基之苯酚衍生物係可藉由在鹼觸媒存在下使對應的不具羥基甲基之苯酚化合物(於上述式中 $L^1 \sim L^8$ 為具氫原子之化合物)與甲醛反應而製得。此時, 為防止樹脂化或

五、發明說明 ()

66

凝膠化時，以使反應溫度在 60°C 以下進行較佳。具體而言，可以特開平 6-282067 號公報、特開平 7-64285 號公報等所記載的方法合成。

具有烷氧基甲基之苯酚衍生物可藉由對應的具有羥基甲基之苯酚衍生物與醇在有酸觸媒存在下反應予以製得。此時，為防止樹脂化或凝膠化時，以使反應溫度在 100°C 以下進行較佳。具體而言可以歐洲專利 EP632003A1 等所記載的方法予以合成。

如此所合成的具有羥基甲基或烷氧基甲基之苯酚衍生物，就保存時之安定性而言較佳，惟就保存時之安定性而言以具有烷氧基甲基之苯酚性衍生物更佳。

可以單獨使用或組合 2 種以上使用具有組合 2 個以上羥基甲基或烷氧基甲基、且集中於任一苯環上或分開鍵結所成的苯酚衍生物。

(3-2)除上述苯酚衍生物外可使用下述(i)、(ii)之化合物作為交聯劑。

(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

(ii)環氧化合物

於下述中詳細地說明此等之交聯劑。

(i) 具有 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基、或 N-醯氧基甲基之

化合物例如有於歐洲專利公開(以下稱為「EP-A」)第

0,133,216 號、西德專利第 3,634,671 號、同第 3,711,264

五、發明說明 ()

67

號所揭示的單體及寡聚物-蜜胺-甲醛縮合物以及尿素-甲醛縮合物、EP-A 第 0,212,482 號所揭示的烷氧基取代化合物等所揭示的苯并鳥糞胺-甲醛縮合物等。

更佳者例如至少具有 2 個游離的 N-羥基甲基、N-烷氧基甲基、或 N-醯氧基甲基之蜜胺-甲醛縮合物衍生物，其中以 N-烷氧基甲基衍生物更佳。

(ii) 環氧化合物例如有含一個以上之環氧基、單體、二聚物、寡聚物、聚合物狀環氧化合物。例如有雙酚 A 與環氧氯丙烷之反應生成物、低分子量苯酚-甲醛樹脂與環氧氯丙烷之反應生成物等。其它例如美國專利第 4,026,705 號公報、英國專利第 1,539,192 號公報記載所使用的環氧樹脂。

於本發明中以上述苯酚衍生物較佳。

在上述苯酚衍生物中可併用例如上述其他交聯劑(i)、(ii)。

在上述苯酚衍生物中併用之其他交聯劑的比例，以莫耳比 100/0~20/80、較佳者為 90/10~40/60、更佳者為 80/20~50/50。

交聯劑於全部光阻組成物固成分中使用 3~70 重量%、較佳者為 5~50 重量%之添加量。交聯劑之添加量小於 3 重量%時殘膜率降低，而若大於 70 重量%時解像力降低且就光阻液之保存安定性而言不為企求。

(4)本發明之組成物所使用的其他成分

本發明之負型光阻組成物視其所需另含有游離基產生

五、發明說明 (68)

劑、有機鹼性化合物、染料、界面活性劑等。

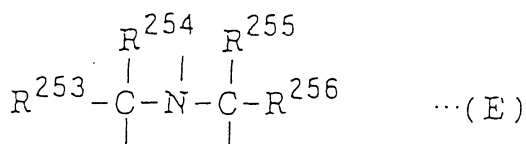
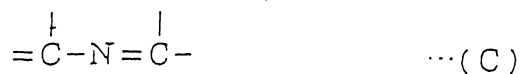
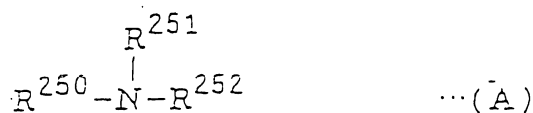
(4)-1 染料

適合的染料有油性染料及鹼性染料。具體而言例如有油黃 # 101、油黃 # 103、油粉紅 # 312、油綠 BG、油藍 BOS、油藍 # 603、油黑 BY、油黑 BS、油黑 T-505(以上為歐里恩頓化學股份有限公司)、結晶紫(CI42555)、甲基紫(CI42535)、鹼性苾香紅 B(CI45170B)、孔雀綠(CI42000)、亞甲基藍(CI52015)等。

(4)-2 有機鹼性化合物

本發明所使用的較佳有機鹼性化合物係為比苯酚具較強鹼性的化合物。其中，以含氮鹼性化合物較佳。

較佳的化學環境例如有下述式(A)~(E)之構造。



其中， R^{250} 、 R^{251} 及 R^{252} 可為相同或不同的碳原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之胺基烷基、碳數 1~6 之羥基或碳

五、發明說明 ()

69

數 6~20 之經取代或未經取代之芳基，且 R^{251} 與 R^{252} 可互相鍵結形成環。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 可為相同或不同的碳數 1~6 之烷基。

更佳的化合物係為一分子中具有 2 個以上不同化學環境之氮原子的含氮鹼性化合物，更佳者為含經取代或未經取代的胺基與氮原子之環構造兩種化合物或具有烷基胺基之化合物。

較佳的具體例如經取代或未經取代的脲、經取代或未經取代的胺基吡啶、經取代或未經取代的胺基烷基吡啶、經取代或未經取代的胺基吡咯烷、經取代或未經取代的咪唑、經取代或未經取代的吡唑、經取代或未經取代的吡嗪、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啉、經取代或未經取代的吡唑啉、經取代或未經取代的哌啶、經取代或未經取代的嗎啉、經取代或未經取代的胺基嗎啉等。較佳之取代基有胺基、胺基烷基、烷基胺基、胺基芳基、芳基胺基、烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基、氰基。

更佳的化合物例如有脲、1,1-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、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-(胺基甲基)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-胺基乙基吡啶、4-胺基乙基

五、發明說明 ()
70

吡啶、3-胺基吡咯烷、哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌啶、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-吡喃基哌啶、2-亞胺基哌啶、1-(2-胺基乙基)吡咯烷、吡唑、3-胺基-5-甲基吡唑、5-胺基-3-甲基-1-對-三吡唑、吡嗪、2-(胺基甲基)-5-甲基吡嗪、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-胺基嗎啉、N-(2-胺基乙基)嗎啉等，惟不受此等所限制。

此等之含氮鹼性化合物可單獨使用或2種以上組合使用。

酸發生劑與有機鹼性化合物之組成物中的使用比例為(酸發生劑)/(有機鹼性化合物)(莫耳比)=2.5~300較佳。若該莫耳比小於2.5時低感度、解像力降低，而若大於300時曝光後直至加熱處理、經時之光阻圖樣的粗細大、解像力亦降低。(酸發生劑)/(有機鹼性化合物)(莫耳比)以5.0~200較佳、更佳者為7.0~150。此等含氮鹼性化合物之添加具有改善阻體膜之經時安定時(PCD安定性及PED安定性)之效果。

此處，PCD(Post Coating Delay)安定性係在基板上塗覆阻體組成物後，放置於照射裝置內或裝置外時之塗膜安定性，而且，PED(Post Exposure Delay)安定性係於照射後進行加熱操作之間、放置於照射裝置內或裝置外時之塗膜安定性。

(4-3) 溶劑類

本發明之組成物係使上述各成分溶解於溶劑中、塗覆於載體上。此處所使用的溶劑係以二氯化乙烯、環己酮、環戊

五、發明說明 (71)

酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲基乙酮、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲苯、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、四氫呋喃等較佳，此等可單獨使用或混合使用。

(4)-4 界面活性劑類

在上述溶劑中可加入界面活性劑。具體而言例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油酸醚等之聚環氧乙烷烷醚類，聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷壬基苯酚醚等之聚環氧乙烷烷基芳香醚類，聚環氧乙烷・聚環氧丙烷嵌段共聚物類，山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三硬脂酯等之山梨糖醇脂肪酸酯類，聚環氧乙烷山梨糖醇單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三硬脂酸酯等之聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑，耶夫頓布(譯音)EF301、EF303、EF352(新秋田化成(股)製)、夫蘿拉頓(譯音)FC430、431(住友史里耶姆(股)製)、梅卡法克(譯音)F171、F173(大日本油墨(股)製)、撒夫龍(譯音)S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭玻璃

五、發明說明 ()
72

(股)製)、聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)或丙烯酸或甲基丙烯酸系(共)聚合聚氟龍(譯音)No.75、No.95(共榮社油脂化學工業(股)製)、頓龍伊羅魯(譯音)S-366(頓龍伊(譯音)化學(股)製)等氟系界面活性劑等。

而且，以配合至少一種氟系及矽系界面活性劑之界面活性劑較佳。配合具有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑更佳。此等界面活性劑例如有例如有特開昭 62-36663 號、特開昭 61-226746 號、特開昭 61-226745 號、特開昭 62-170950 號、特開昭 63-34540 號、特開平 7-230165 號、特開平 8-62834 號、特開平 9-5988 號所記載的界面活性劑，亦可直接使用下述市售的界面活性劑。可使用的市售界面活性劑例如有耶部頓普(譯音)EF301、EF303(新秋田化成(股)製)、夫羅拉頓 FC430、FC431(住友史理耶姆(譯音)(股)製)、梅卡法克 F171、F173、F176、F189、R08(大日本油墨(股)製)、紗夫龍 S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(股)製)、頓龍伊羅魯(譯音)S-366(頓龍伊(譯音)化學(股)製)等之氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。而且，聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)亦可作為矽系界面活性劑使用。

此等界面活性劑的添加量以 100 重量份本發明組成物中之固成分為基準通常為 0.001~2 重量份、較佳者為 0.01~1 重量%。此等界面活性劑可單獨使用或數種以上組合使用。藉由添加此等界面活性劑，可增加光阻膜之面內均一性、且

五、發明說明 ()

73

具提高解像力之效果。

於製造精密積體回路元件時在光阻膜上形成圖樣的工程，係在基板(例如矽/二氧化矽被覆、玻璃基板、ITO基板等之透明基板等)上塗覆本發明之負型阻體組成物，且使用電子線(75keV以上之加速電壓條件下)或X線描繪裝置以進行照射，藉由加熱、顯像、沖洗、乾燥，以形成良好的光阻圖樣。

本發明負型阻體組成物的顯像液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、甲基矽酸鈉、銨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等一級胺，二乙胺、二正丙胺等二級胺，三乙胺、甲基二乙胺等三級胺，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，四甲銨氫氧化物、四乙銨氫氧化物等四級銨鹽，吡咯、吡啶等環狀胺類等之鹼性水溶液。另外，亦可使用在上述鹼類水溶液中適量添加異丙醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑。

此等顯像液中較佳者為四級胺鹽、更佳者為四甲銨氫氧化物、膽鹼。

【實施例】

於下述中藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限制。

1.構成原料之合成例

(1)鹼可溶性樹脂

1)使 17.6g3-第3-丁氧基苯乙烯溶解於乾燥 27gTHF 中，且在

五、發明說明 (74)

氮氣氣流下加熱至 70℃。在反應溫度安定時，加入上述單聚物之 2%和光純藥製偶氮系游離基起始劑 V-601、開始反應。於反應 3 小時後，再加入 2 莫耳 %V-601、反應 3 小時。以 THF 稀釋反應液、並投入大量甲醇中、予以析出。使所得的聚合物藉由常法在鹽酸酸性溶液中分解、在己烷中析出、重複二次再沉澱精製、在減壓下乾燥製得 (P-1)。藉由 THF 溶劑 GPC 測定、以求取分子量(Mw：聚苯乙烯換算)、分子量分散度(Mw/Mn)。

- 2) 除變更單聚物外，大約相同地製得 (p-2)~(p-4)、(p-6)、(p-7)、(P-11)。
- 3) 使 16.2g 3-乙醯氧基苯乙烯溶解於乾燥 24g THF 中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃。在反應溫度安定時，加入上述單聚物之 2%和光純藥製偶氮系游離基起始劑 V-601、開始反應。於反應 3 小時後，再加入 2 莫耳 %V-601、反應 3 小時。以 THF 稀釋反應液、並投入大量甲醇中、予以析出。使所得的聚合物藉由常法在鹽酸酸性溶液中分解、在己烷中析出、重複二次再沉澱精製、在減壓下乾燥製得 (P-5)。
- 4) 使 12g 與上述 1) 相同所製得的聚合物 (P-1) 溶解於乾燥丙二醇單甲醚乙酸酯中，且加入 1.0g β -環己基乙基乙烯醚、10mg 對-甲苯磺酸，在室溫下攪拌 1 小時、加入三乙胺。將使反應液注入水中予以析出的粉末過濾、收集，減壓乾燥製得 (P-9)。

五、發明說明 (75)

- 5) 以與上述 4)類似的方法，視試藥而定藉由常法製得(P-8)、(P-10)。
- 6) 使 11.3g3-羥基苯乙烯、5.3g4-第 3-丁氧基苯乙烯溶解於乾燥 30gTHF 中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃。在反應溫度安定時，加入上述單體之 2%和光純藥製偶氮系游離基起始劑 V-601、開始反應。於反應 3 小時後，再加入 2 莫耳 %V-601、反應 3 小時。以 THF 稀釋反應混合物、並投入大量甲醇中、予以析出。另外重複二次再沉澱精製、在減壓下乾燥製得(P-12)。
- 7) 與上述 6)相同地製得(P-13)。
- 8) 使 17.6g3-第 3-丁氧基苯乙烯溶解於-78℃下脫氣乾燥 THF 中，且以第 2-丁基鋰作為起始劑予以活性陰離子聚合。於 3 小時反應後、以脫氣的甲醇中終止反應。投入大量的甲醇中、過濾收集析出的粉體，另重複二次操作再沉澱精製處理、減壓乾燥製得樹脂。藉由常法、在鹽酸酸性下、使第 3-丁氧基分解製得聚合物(P-21)。
- 9) 調整起始劑進行相同的操作，製得聚合物(P-22)。
- 10) 各以 10 重量%、20 重量%、30 重量%4-丁氧基苯乙烯取代作為單體，調整起始劑進行與 8)相同的操作，各製得聚合物(P-23)~(P-28)。
- 11) 以 3-第 3-丁氧基苯乙烯/4-第 3-丁氧基苯乙烯=60/40(重量比)之混合物作為單體原料，進行與 1)相同的操作、製得單體。使所得的聚合物在丙酮稀釋溶液中進行分別沉

五、發明說明 (76)

澱、製得聚合物(P-29)。

12)調整起始劑進行與 11)相同的操作，製得聚合物(P-30)。

13)以 3,4-二-第 3-丁氧基苯乙烯取代單體之 20 莫耳%、調整起始劑進行與 8)相同的操作，製得聚合物(P-31)、(P-32)。

14)調整起始劑、使進行與 8)相同的操作所得的各聚合物藉由常法保護，製得聚合物(P-33)、(P-34)、(P-37)~(P-40)。

15)與上述 10)相同地，取代部分單聚物、調整起始劑進行與 8)相同的操作，各製得聚合物(P-35)、(P-36)、(P-41)~(P-44)。

(2)酸發生劑

1) 五氟苯磺酸四甲銨鹽之合成

在冰冷下 100ml 甲醇中溶解於 25g 五氟苯磺基氯化物，於其中徐徐地加入 100g 之 25%四甲銨氫氧化物。在室溫下攪拌 3 小時，製得五氟苯磺酸四甲銨鹽溶液。使該溶液使用與鑒鹽、碘鎘鹽之鹽交換。

2)三苯基鑒基五氟苯磺酸酯之合成

使 50g 二苯基亞砷溶解於 800ml 苯，於其中加入 200g 氯化鋁、回流 24 小時。使反應液慢慢地注入 2L 冰中，於其中加入 400ml 濃鹽酸、在 70℃ 下加熱 10 分鐘。使該水溶液以 500ml 醋酸乙酯洗淨、過濾後加入 400ml 溶解有 200g 碘化鉍者。使析出的粉體過濾、水洗後以醋酸乙酯洗淨、乾燥，製

五、發明說明 (77)

得 70g 三苯基鑒碘化物。

使 30.5g 三苯基鑒碘化物溶解於 1000ml 甲醇中，在該溶液中加入 19.1g 氧化銀，在室溫下攪拌 4 小時。使溶液過濾、且於其中加入過量的五氟苯磺酸四甲銨鹽之溶液，使反應液濃縮、且使其溶解於 500ml 二氯甲烷，且使該溶液以 5% 四甲銨氫氧化物水溶液、及水洗淨。使有機相以無水硫酸鈉乾燥後、予以濃縮，製得三苯基鑒五氟苯磺酸酯(I-1)。

3) 二(4-第 3-醯基苯基)碘鎘五氟苯磺酸酯之合成

使 60g 第 3-醯基苯、39.5g 碘酸鉀、81g 醋酸酐、170ml 二氯甲烷混合，且在冰冷下於其中慢慢地滴入 66.8g 濃硫酸。在冰冷下攪拌 2 小時後，在室溫下攪拌 10 小時。在反應液中、冰冷下加入 500ml 水，使其以二氯甲烷萃取、使有機相以碳酸氫鈉、水洗淨後予以濃縮，製得二(4-第 3-醯基苯基)碘鎘硫酸鹽。使該硫酸鹽加入過量的五氟苯磺酸四甲銨溶液中。在該溶液中加入 500ml 水，使其以二氯甲烷萃取、使有機相以 5% 四甲銨氫氧化物水溶液、吸水洗淨後予以濃縮，製得二(4-第 3-醯基苯基)碘 五氟苯磺酸酯(III-1)。

其他化合物可使用與上述相同的方法予以合成。

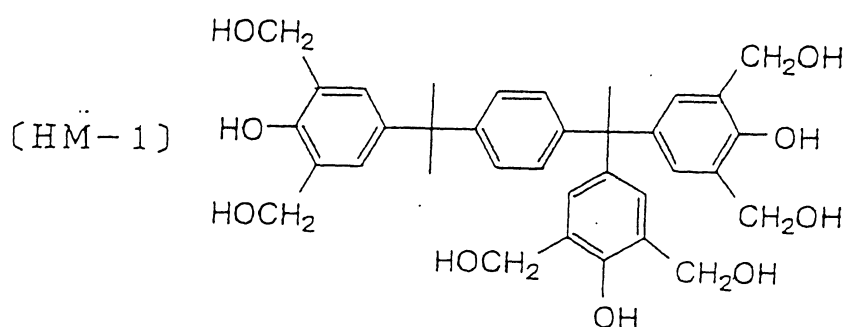
(3) 交聯劑

交聯劑[HM-1]之合成

在 10% 氫氧化甲水溶液中加入 20g 1-[α -甲基- α -(4-羥基苯基)乙基]-4-[α , α -雙(4-羥基苯基)乙基]苯(本州化學工業(股)製 Trisp-PA)，予以攪拌、溶解。然後，使該溶液攪拌、

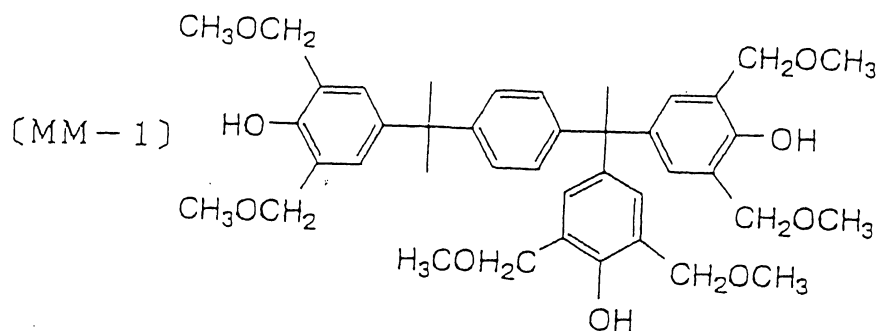
五、發明說明 (78)

且在室溫下以 1 小時內慢慢地 60ml 之 37% 福馬林水溶液。然後，在室溫下攪拌 6 小時後，投入稀硫酸水溶液。使析出物過濾、充分水洗後，以 30ml 甲醇予以再結晶後，製得 20g 具有下述構造之羥基甲基之苯酚衍生物 [HM-1] 之白色粉末。純度為 92% (液體色層分析法)。



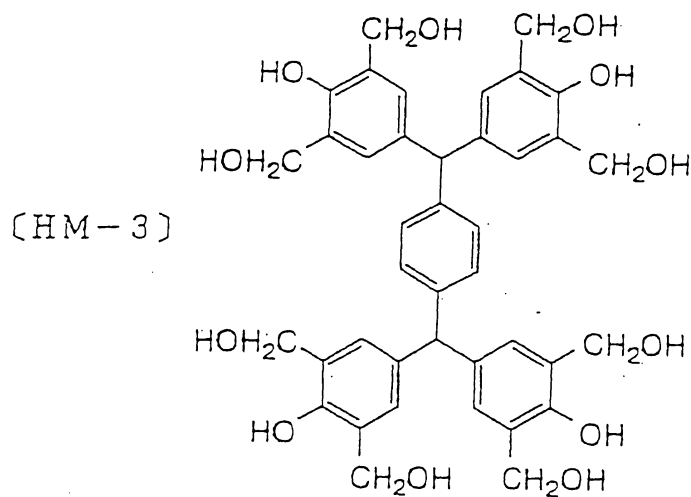
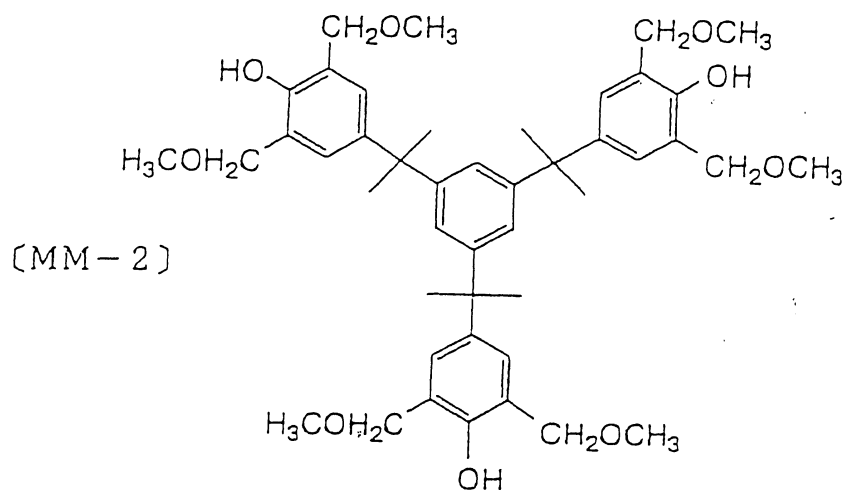
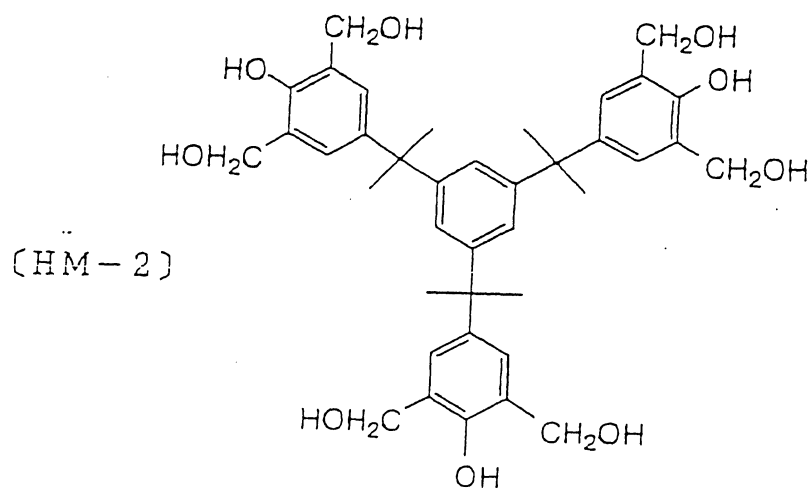
交聯劑 [MM-1] 之合成

將 20g 上述合成例所得的具有羥基甲基之苯酚衍生物 [HM-1] 加入 1L 甲醇中、加熱攪拌且予以溶解。然後，在該溶液中加入 1ml 濃硫酸，加熱回流 12 小時。反應終了後，使反應液冷卻且加入 2g 碳酸鉀。使該混合物充分濃縮後，加入 300ml 醋酸乙酯。使該溶液水洗後，藉由濃縮乾固，製得 22g 下述構造之具有甲氧基甲基之苯酚衍生物 [MM-1] 之白色固體。純度為 90% (液體色層分析法)。

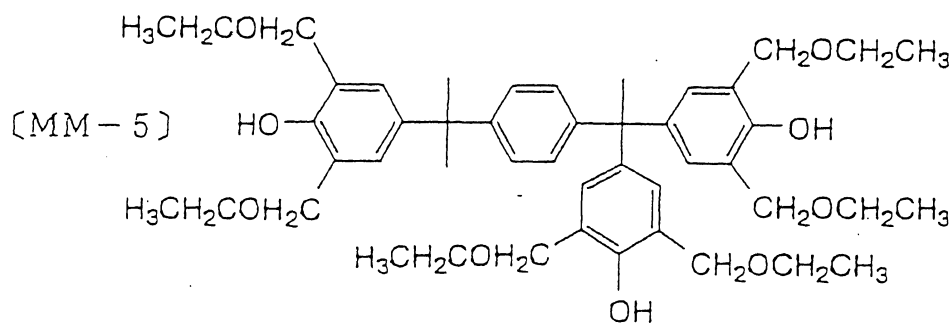
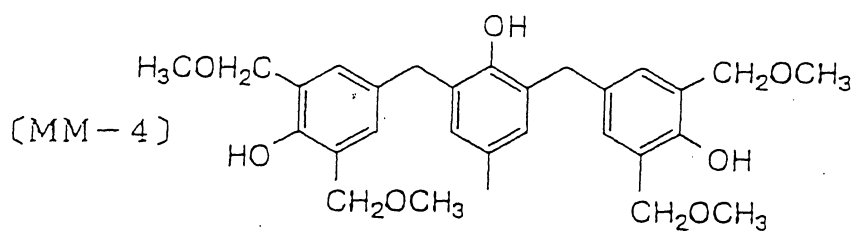
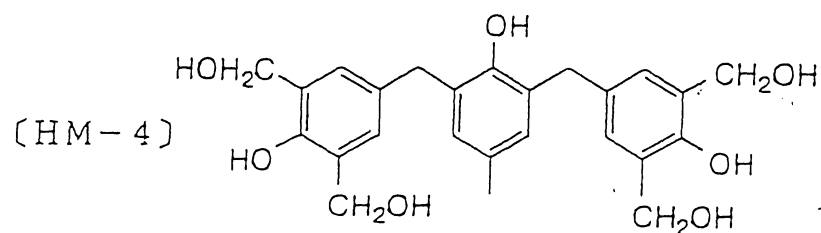
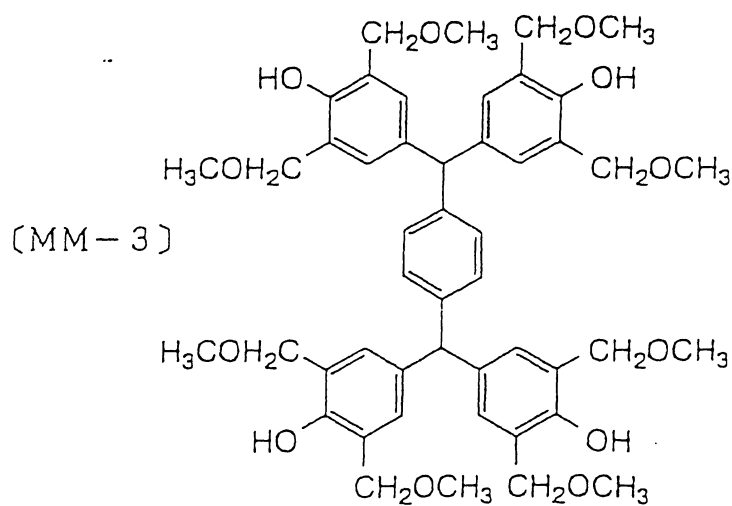


五、發明說明 (79)

另外，同樣地合成下述所示之苯酚衍生物。



五、發明說明 (80)



五、發明說明 (81)

2. 實施例

[實施例 1~3]

(1) 光阻塗設

使用由上述合成例選出的構成本發明之化合物與比較用化合物，調整成下述表 1~4 所示組成之光阻組成物溶液。

使各試料溶液以 $0.1\ \mu\text{m}$ 過濾器過濾後，利用旋轉塗覆器塗覆於矽晶圓上，且在 110°C 、以真空吸附型熱板乾燥 90 秒，製得膜厚 $0.3\ \mu\text{m}$ 之光阻膜。如此製得表 1 所示之實施例(實施例 1-1~1-18、比較例 1 及 2)、表 2 所示之實施例 2(含有有機鹼性化合物及氟系或矽系界面活性劑之實施例 2-1~2-18)、及表 3、4 所示之實施例 3(含單分散之鹼可溶性樹脂的實施例 3-1~3-36)之試樣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (82)

表 1 <實施例 1>

	樹脂 (1.05g)	酸發生劑 (0.07g)	交聯劑 (0.28g)	溶劑 (8.5g)
實施例 1-1	P-1	I-1	MM-1	PGME
1-2	P-2	I-4	HM-1	"
1-3	P-3	I-7	MM-2	"
1-4	P-4	I-9	MM-3	PGMEA
1-5	P-5	II-1	MM-4	"
1-6	P-6	II-3	MM-1	"
1-7	P-7	II-5	MM-5	PGME
1-8	P-8	III-1	MM-2	"
1-9	P-9	III-3	HM-1	"
1-10	P-10	III-7	MM-3	PGMEA
1-11	P-11	I-1	MM-4	"
1-12	P-12	I-4	MM-1	"
1-13	P-13	I-7	MM-3	PGME
1-14	P-1	PAG-1	MM-4	"
1-15	P-2	PAG-2	MM-1	PGMEA
1-16	P-3	I-4	CL-1	PGME
1-17	P-4	III-1	CL-2	PGMEA
1-18	P-5	PAG-2	CL-2	PGME
比較例 1	P-101	PAG-1	CL-2	PGME
2	P-102	PAG-2	CL-1	"

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (83)

表 2 <實施例 2>

	樹 脂 (1.05g)	酸發生劑 (0.07g)	交聯劑 (0.28g)	溶 劑 (8.5g)	有機鹼性化合物 (0.002g)	界面活性劑 (100PPM*)
實施例 2-1	P-1	I-1	MM-1	PGME	B-1	W-1
2-2	P-2	I-4	HM-1	"	"	"
2-3	P-3	I-7	MM-2	"	"	"
2-4	P-4	I-9	MM-3	PGMEA	"	"
2-5	P-5	II-1	MM-4	"	"	"
2-6	P-6	II-3	MM-1	"	"	"
2-7	P-7	II-5	MM-5	PGME	"	"
2-8	P-8	III-1	MM-2	"	"	"
2-9	P-9	III-3	HM-1	"	"	"
2-10	P-10	III-7	MM-3	PGMEA	"	"
2-11	P-11	I-1	MM-4	"	"	"
2-12	P-12	I-4	MM-1	"	"	"
2-13	P-13	I-7	MM-3	PGME	"	"
2-14	P-1	PAG-1	MM-4	"	"	"
2-15	P-2	PAG-2	MM-1	PGMEA	"	"
2-16	P-3	I-4	CL-1	PGME	"	"
2-17	P-4	III-1	CL-2	PGMEA	"	"
2-18	P-5	PAG-2	CL-2	PGME	"	"

*) 對 固 成 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (84)

表 3 <實施例 3>

	樹 脂 (1.05g)	酸發生劑 (0.07g)	交聯劑 (0.28g)	溶 劑 (8.5g)	有機鹼性化合物 (0.002g)	界面活性劑 (100PPM*)
實施例 3-1	P-21	I-1	MM-1	PGME	B-1	W-1
3-2	P-23	I-4	HM-1	"	"	"
3-3	P-25	I-7	MM-2	"	"	"
3-4	P-27	I-9	MM-3	PGMEA	"	"
3-5	P-29	II-1	MM-4	"	"	"
3-6	P-31	II-3	MM-1	"	"	"
3-7	P-33	II-5	MM-5	PGME	"	"
3-8	P-35	III-1	MM-2	"	"	"
3-9	P-37	III-3	HM-1	"	"	"
3-10	P-39	III-7	MM-3	PGMEA	"	"
3-11	P-41	I-1	MM-4	"	"	"
3-12	P-43	I-4	MM-1	"	"	"
3-13	P-21	I-7	MM-3	PGME	"	"
3-14	P-21	PAG-1	MM-4	"	"	"
3-15	P-23	PAG-2	MM-1	PGMEA	"	"
3-16	P-25	I-4	CL-1	PGME	"	"
3-17	P-27	III-1	CL-2	PGMEA	"	"
3-18	P-29	PAG-2	CL-2	PGME	"	"

*) 對 固 成 分

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (85)

表 4 <實施例 3>

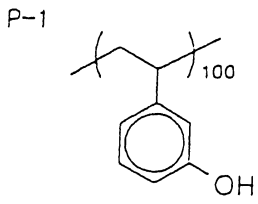
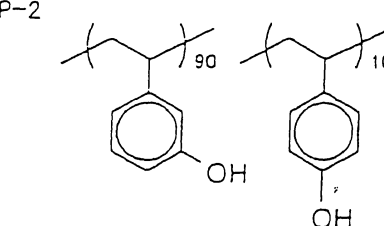
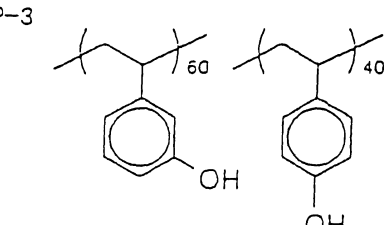
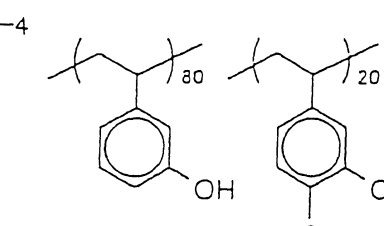
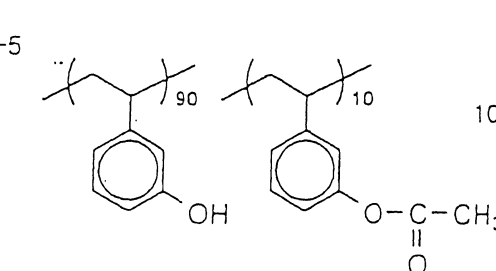
	樹 脂 (0.90g)	酸發生劑 (0.07g)	交聯劑 (0.43g)	溶 劑 (8.5g)	有機鹼性化合物 (0.002g)	界面活性劑 (100PPM*)
實施例 3-19	P-22	I-1	MM-1	PGME	B-1	W-1
3-20	P-24	I-4	HM-1	"	"	"
3-21	P-26	I-7	MM-2	"	"	"
3-22	P-28	I-9	MM-3	PGMEA	"	"
3-23	P-30	II-1	MM-4	"	"	"
3-24	P-32	II-3	MM-1	"	"	"
3-25	P-34	II-5	MM-5	PGME	"	"
3-26	P-36	III-1	MM-2	"	"	"
3-27	P-38	III-3	HM-1	"	"	"
3-28	P-40	III-7	MM-3	PGMEA	"	"
3-29	P-42	I-1	MM-4	"	"	"
3-30	P-44	I-4	MM-1	"	"	"
3-31	P-22	I-7	MM-3	PGME	"	"
3-32	P-22	PAG-1	MM-4	"	"	"
3-33	P-24	PAG-2	MM-1	PGMEA	"	"
3-34	P-26	I-4	CL-1	PGME	"	"
3-35	P-28	III-1	CL-2	PGMEA	"	"
3-36	P-30	PAG-2	CL-2	PGME	"	"

*) 對固成分

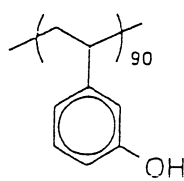
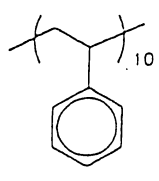
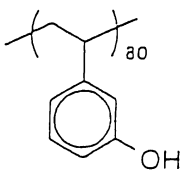
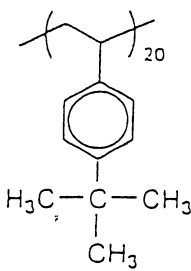
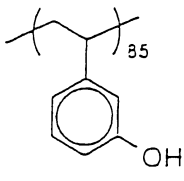
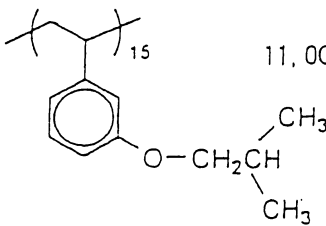
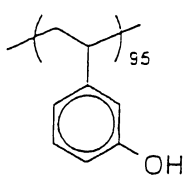
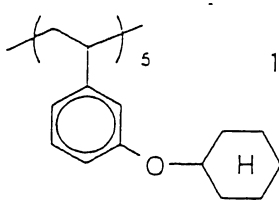
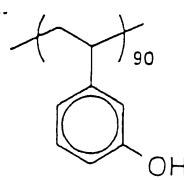
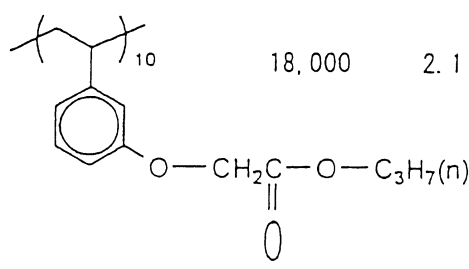
五、發明說明 (86)

於表 1~4 中所使用的簡號係如下述內容。而且，組成比例係表示莫耳比。

(樹脂)

	Mw	Mw/Mn
P-1 	10,000	1.7
P-2 	8,000	1.8
P-3 	12,000	2.0
P-4 	9,000	2.2
P-5 	10,000	1.9

五、發明說明 (87)

			Mw	Mw/Mn
P-6			13,000	2.3
P-7			15,000	2.3
P-8			11,000	1.8
P-9			10,000	2.0
P-10..			18,000	2.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (88)

		Mw	Mw/Mn
P-11	 <chem>*CC(Cc1ccc(O)cc1)CC(Cc1ccc(OC)cc1)C*</chem>	20,000	1.9
P-12	 <chem>*CC(Cc1ccc(O)cc1)CC(Cc1ccc(OCCCC)cc1)C*</chem>	16,000	1.6
P-13	 <chem>*CC(Cc1ccc(O)cc1)CC(Cc1ccc(COCCCC)cc1)C*</chem>	14,000	1.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

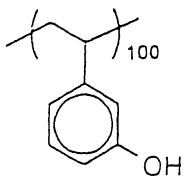
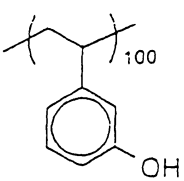
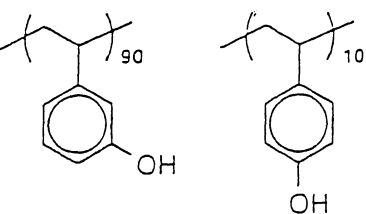
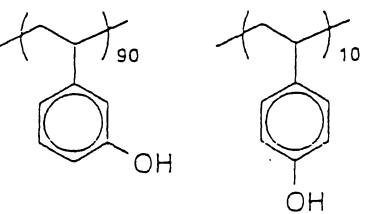
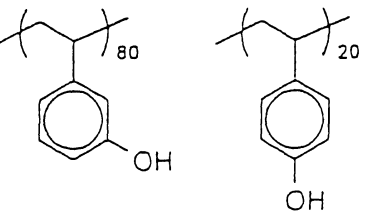
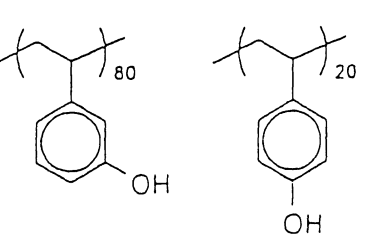
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (89)

		Mw	Mw/Mn
P-21		5,500	1.1
P-22		11,000	1.1
P-23		7,000	1.1
P-24		13,000	1.1
P-25		8,000	1.2
P-26		15,000	1.2

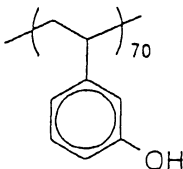
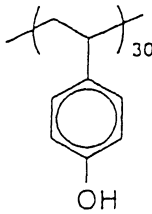
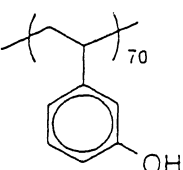
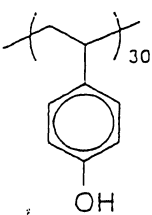
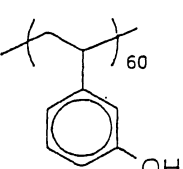
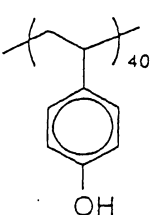
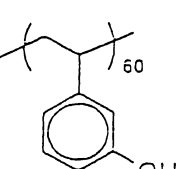
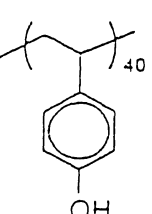
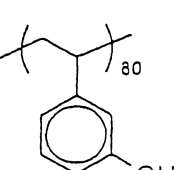
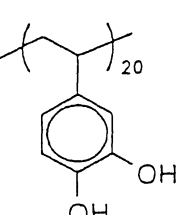
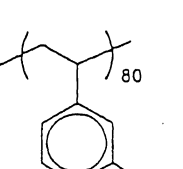
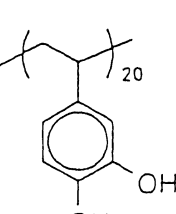
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (90)

			Mw	Mw/Mn
P-27			8,500	1.3
P-28			16,000	1.3
P-29			9,000	1.35
P-30			17,000	1.35
P-31			4,500	1.1
P-32			10,000	1.1

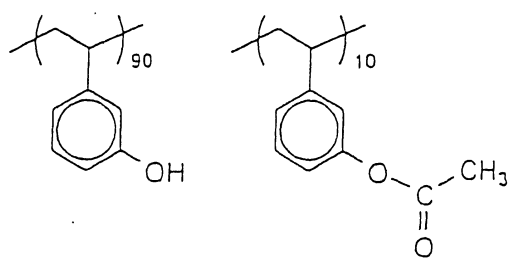
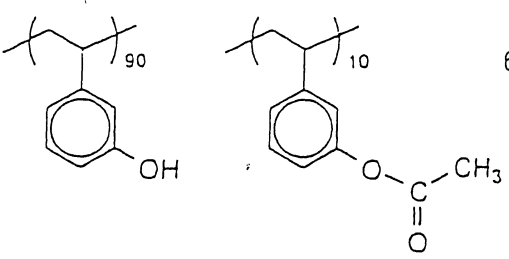
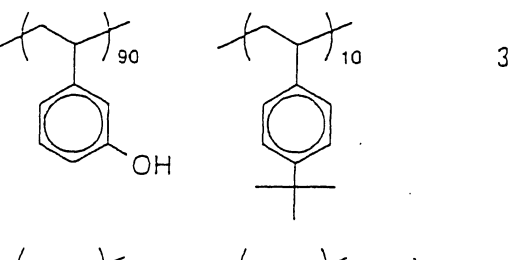
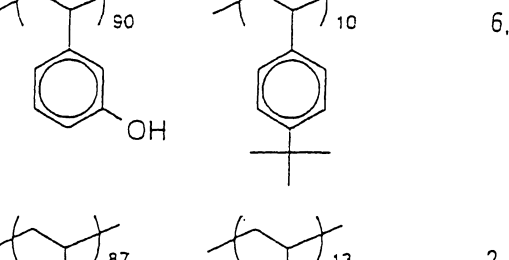
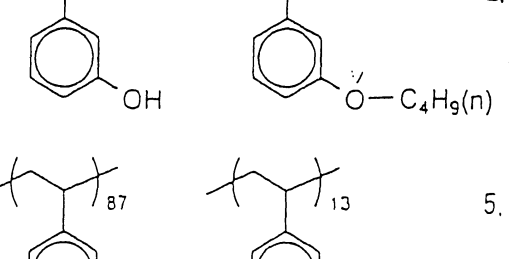
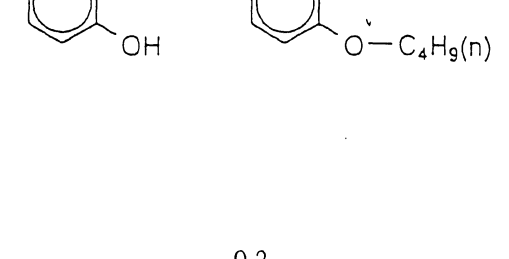
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (91)

			Mw	Mw/Mn
P-33			3,000	1.1
P-34			6,000	1.1
P-35			3,200	1.2
P-36			6,500	1.2
P-37			2,700	1.1
P-38			5,500	1.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

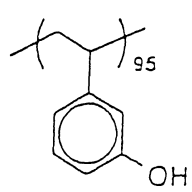
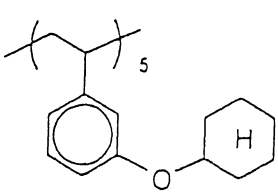
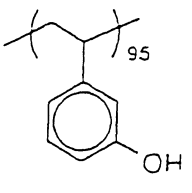
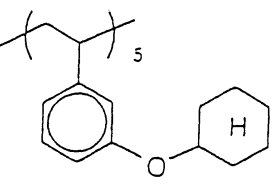
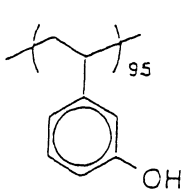
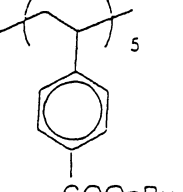
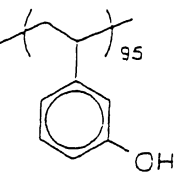
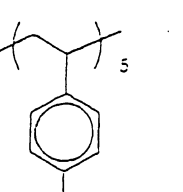
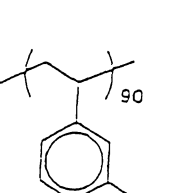
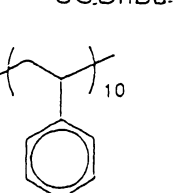
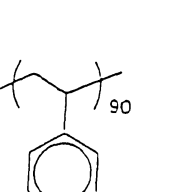
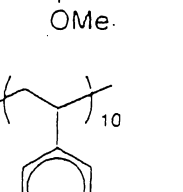
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (92)

			Mw	Mw/Mn
P-39			2,300	1.1
P-40			4,800	1.1
P-41			2,100	1.2
P-42			4,300	1.2
P-43			3,800	1.1
P-44			7,700	1.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (93)

P-101 :

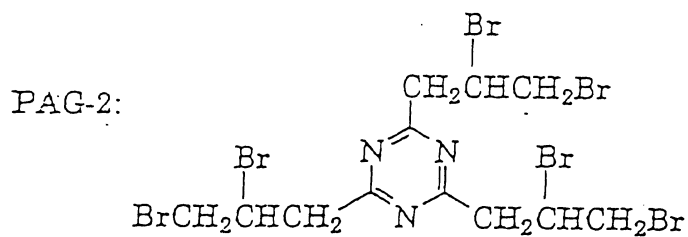
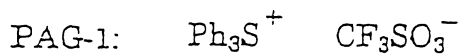
聚 - (P - 羥 苯 乙 烯 $M_w 10,000$ $M_w/M_n = 1.4$

P-102 :

酚 醛 樹 脂

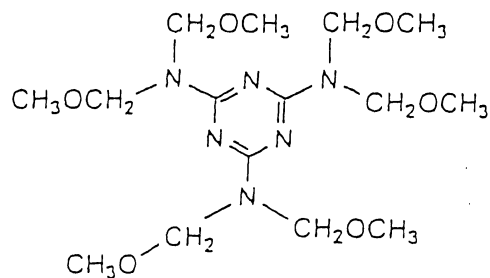
m - 甲 酚 / P - 甲 酚 = 45/55 (莫耳比) $M_w 6500$

(光 酸 發 生 劑)

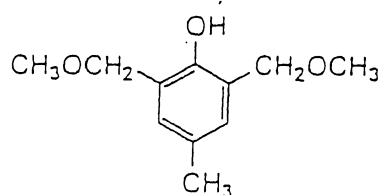


(交 聯 劑)

CL-1:



CL-2:



(溶 劑)

PGME : 丙 二 醇 單 甲 醚

PGMEA : 丙 二 醇 單 甲 醚 乙 酸 酯

五、發明說明 (94)

(有機鹼性化合物)

B-1：2,4,5-三苯基咪唑啉

B-2：1,5-二偶氮雙環[4.3.0]壬-5-烯

B-3：4-二甲基胺基吡啶

B-4：1,8-二偶氮雙環[5.4.0]十一烷-7-烯

B-5：N-環己基-N'-嗎啉基乙基硫脲

(界面活性劑)

W-1：頓龍伊羅魯(譯音)S-366(頓龍伊化學(股)製)

W-2：梅卡法克(譯音)F176(大日本油墨(股)製)

W-3：梅卡法克(譯音)R08(大日本油墨(股)製)

W-4：聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)

W-5：賽氟龍 S-382(旭玻璃公司製)

(2) 阻體圖樣之作成

在該阻體膜上使用電子線描繪裝置(加速電壓 50KeV)進行照射。於照射後，各在 110℃ 之真空吸附型熱板上進行加熱 60 秒，以 2.38% 四甲銨氫氧化物(TMAH)水溶液浸漬 60 秒，且以 30 秒水洗淨、乾燥。藉由掃描型電子顯微鏡觀察所得圖樣之截面形狀。

(3) 感度為使 0.20 μ m 線(線：空間=1：1)解像時之最小照射能量作為感度，且以該照射量之臨界解像力(線與空間分離解像)作為解像力。有關沒有 0.20 μ m 線(線：空間=1：1)解像者以臨界解像力為解像力、此時之照射能量為感度。

PCD、PED 安定性之評估係如下所述。

五、發明說明 ()

95

使以上述(1)之方法塗設的光阻膜在電子線描繪裝置內放置 60 分鐘後，藉由(2)之方法形成光阻圖樣。藉由(3)之方法求得的最小照射量(此時，光阻膜形成後直接照射)、求取與可以相同照射量解像的最小圖樣大小，該大小與(3)所得的臨界解像力差在 3%以內者，PCD 安定性合格。

此外，除於形成光阻圖樣時照射後加入在電子線描繪裝置內放置 60 分鐘之工程外，與(2)相同的方法實施。藉由(3)之方法求取的最小照射量(此時，光阻膜形成後直接照射)、求取與可以相同照射量解像的最小圖樣大小，該大小與(3)所得的臨界解像力差在 3%以內者，PED 安定性合格。

然後，PCD 安定性與 PED 安定性皆合格之光阻為◎、

PCD 安定性與 PED 安定性僅有一方合格之光阻為○、

PCD 安定性與 PED 安定性皆不合格之光阻為×、

表 1~4 之光阻性能評估結果如表 5~8 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()
96

表 5 <實施例 1>

	感 度 ($\mu C/cm^2$)	解 像 力 (μm)	圖 樣 外 型
實施例 1-1	7	0.10	矩 形
實施例 1-2	10	0.09	"
實施例 1-3	12	0.12	"
實施例 1-4	10	0.11	"
實施例 1-5	14	0.11	"
實施例 1-6	15	0.13	"
實施例 1-7	13	0.12	"
實施例 1-8	12	0.11	"
實施例 1-9	15	0.11	"
實施例 1-10	14	0.12	"
實施例 1-11	16	0.13	"
實施例 1-12	17	0.11	"
實施例 1-13	14	0.11	"
實施例 1-14	19	0.16	稍微相反錐形
實施例 1-15	22	0.15	"
實施例 1-16	20	0.16	"
實施例 1-17	25	0.16	"
實施例 1-18	26	0.18	"
比較例 1	45	0.26	相反錐形
比較例 2	40	0.25	"

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (97)

表 6 <實施例 2>

	感 度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	圖 樣 外 型	PCD、PED 安 定 性
實施例 2-1	13	0.08	矩形	◎
實施例 2-2	19	0.07	"	◎
實施例 2-3	23	0.10	"	◎
實施例 2-4	19	0.09	"	◎
實施例 2-5	27	0.09	"	◎
實施例 2-6	29	0.10	"	◎
實施例 2-7	25	0.10	"	◎
實施例 2-8	23	0.09	"	◎
實施例 2-9	29	0.09	"	◎
實施例 2-10	27	0.10	"	◎
實施例 2-11	30	0.10	"	◎
實施例 2-12	32	0.09	"	◎
實施例 2-13	27	0.09	"	◎
實施例 2-14	36	0.13	稍微相反錐形	◎
實施例 2-15	42	0.12	"	◎
實施例 2-16	38	0.13	"	◎
實施例 2-17	48	0.13	"	◎
實施例 2-18	49	0.14	"	◎

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (98)

表 7 <實施例 3>

	感 度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解 像 力 (μm)	圖 樣 外 型	PCD、PED 安定性
實施例 3-1	7	0.08	矩形	◎
實施例 3-2	10	0.07	〃	◎
實施例 3-3	12	0.10	〃	◎
實施例 3-4	11	0.09	〃	◎
實施例 3-5	12	0.09	〃	◎
實施例 3-6	10	0.10	〃	◎
實施例 3-7	13	0.10	〃	◎
實施例 3-8	11	0.09	〃	◎
實施例 3-9	10	0.09	〃	◎
實施例 3-10	9	0.10	〃	◎
實施例 3-11	10	0.10	〃	◎
實施例 3-12	11	0.09	〃	◎
實施例 3-13	12	0.09	〃	◎
實施例 3-14	10	0.13	稍微相反錐形	◎
實施例 3-15	9	0.12	〃	◎
實施例 3-16	11	0.13	〃	◎
實施例 3-17	12	0.13	〃	◎
實施例 3-18	13	0.14	〃	◎

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (99)

表 8 <實施例 3>

	感 度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	圖樣外型	PCD、PED 安定性
實施例 3-19	8	0.08	矩形	◎
實施例 3-20	10	0.07	〃	◎
實施例 3-21	12	0.10	〃	◎
實施例 3-22	12	0.09	〃	◎
實施例 3-23	11	0.09	〃	◎
實施例 3-24	10	0.10	〃	◎
實施例 3-25	12	0.10	〃	◎
實施例 3-26	11	0.09	〃	◎
實施例 3-27	10	0.09	〃	◎
實施例 3-28	12	0.10	〃	◎
實施例 3-29	11	0.10	〃	◎
實施例 3-30	13	0.09	〃	◎
實施例 3-31	9	0.09	〃	◎
實施例 3-32	11	0.13	稍微相反錐形	◎
實施例 3-33	13	0.12	〃	◎
實施例 3-34	12	0.13	〃	◎
實施例 3-35	11	0.13	〃	◎
實施例 3-36	10	0.14	〃	◎

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (100)

[評估結果之說明]

表 5~8 之結果可知，本發明之使用鹼可溶性樹脂、本發明較佳的形態外之交聯劑與一般式(I)~(III)以外之酸發生劑之光阻組成物[實施例 1-18]，比使用本發明以外之鹼可溶性樹脂、交聯劑、酸發生劑之組成物[比較例 1~2]具有高感度、高解像力且具有矩形外型、較為優異的性能。此等之結果可知，本發明具有鹼可溶性樹脂之負型光阻組成物尤其是在電子線及 X 線照射條件下可發揮、係為直至目前為止完全不為所知的結果。

本發明之鹼可溶性樹脂中另含有一般式(I)~(III)所示之酸發生劑的組成物[實施例 1-16~1-17]或本發明之鹼可溶性樹脂中含有較佳形態之交聯劑之組成物[實施例 1-14~1-15]另具有更為優異的感度、解像力及外型。

另外，最佳者為本發明同時含有鹼可溶性樹脂、較佳的形態之交聯劑及酸發生劑三種之組成物[實施例 1-1~1-13]，尤其具有優異的感度、解像力及外型性能。藉由此等，本發明之含有鹼可溶性樹脂、酸發生劑及交聯劑全部之組成物尤其是電子線照射為宜，具有極為優異的性能。

而且，於實施例 2-1~2-18 中藉由添加有機鹼性化合物及界面活性劑，可達成提高性能(PCD 安定性、PED 安定性、解像力)之效果。

而且，於實施例 3-1~3-36 中使用單分散之鹼可溶性樹脂時，可更為顯著地提高感度，此時之分子量為 2000~9000 時

五、發明說明 ()
101

可得更為優異的效果。

此外，於實施例 1、2 及 3 中使有機鹼性化合物由 B-1 變更爲 B-2、B-3、B-4、B-5 予以實施時可得同等的性能。

另外，於實施例 1、2 及 3 中使界面活性劑由 W-1 變更爲 W-2、W-3、W-4、W-5 予以實施時可得同等的性能。

而且，於實施例 1、2 及 3 中使溶劑變更爲丙二醇單甲醚乙酸酯/丙二醇單甲醚=80/20(重量比)、相同地予以實施時可得同等的結果。

[實施例 4]

使實施例 2 之各光阻溶液在 8inch 矽晶圓上與上述相同地進行塗覆、製得面內均一性測定用光阻塗膜。使其在大日本篩網公司製 LambdaA 上沿著晶圓直徑方向成十字均等的 36 處測定塗覆膜厚、求得測定值之標準偏差、其 3 倍小於 50 時爲○、50 以上爲×。結果皆爲○。

[實施例 5]<等倍 X 線曝光圖樣化>

各使用上述實施例 2-1、比較例 1 與 2 之光阻組成物，以與上述實施例 1 相同的方法製得膜厚 $0.40\mu\text{m}$ 之光阻膜。然後，除使用等倍 X 線曝光裝置(間隙值;20nm)外，與上述實施例 1 相同地進行圖樣化，以與實施例 1 相同的方法評估光阻性能(感度、解像力、及圖樣形狀)。評估結果如表 9 所示。

五、發明說明 (102)

表 9

光阻組成物	感 度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	圖樣外型
實施例 2-1	100	0.09	矩形
比較例 1	170	0.20	錐形形狀
比較例 2	200	0.18	錐形形狀

由上述表 9 可知，本發明之光阻組成物在 X 線曝光下具有極為優異的性能。

[合成例 1(樹脂例(1)之合成)]

在 500ml 經脫水的四氫呋喃中添加 0.004 莫耳作為聚合觸媒之正-丁基鋰，且在 -78℃ 下冷卻後，加入相同地冷卻至 -78℃ 之 20ml 含 35g(0.20 莫耳)3-第 3-丁氧基苯乙烯之四氫呋喃溶液、攪拌 1 小時。然後，在反應液中加入 10ml 甲醇以停止聚合反應。使所得的反應液在攪拌下、投入甲醇中，以析出白色樹脂。使所析出的樹脂過濾、乾燥後，溶解於 300ml 丙酮中、加入 3ml36%鹽酸、在 60℃ 下加入攪拌 8 小時。然後，在 2L 離子交換水中攪拌並投入，以析出白色樹脂。以離子交換水水洗後，在減壓下乾燥後，製得 19.2g 本發明之樹脂(1)。以 NMR 測定確認樹脂構造為化合物例(1)，且藉由 GPC 測定時，重量平均(Mw：聚苯乙烯標準)為 5,100、分子量分布(Mw/Mn)為 1.1。

[合成例 2(樹脂例(19)之合成)]

使用 24.7g(0.14 莫耳)3-第 3-丁氧基苯乙烯與 10.6g(0.06

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (103)

莫耳)4-第 3-丁氧基苯乙烯取代 35g 合成例 1 之 3-第 3-丁氧基苯乙烯外，其他與合成例 1 相同地合成 18.6g 本發明之樹脂(19)。以 NMR 測定確認樹脂構造為化合物例(1)，且藉由 GPC 測定時，重量平均(Mw：聚苯乙烯標準)為 4,900、分子量分布(Mw/Mn)為 1.1。

[合成例 3(樹脂例(24)之合成)]

使用 30g(0.17 莫耳)3-第 3-丁氧基苯乙烯與 4.9g(0.03 莫耳)3,4-二甲氧基苯乙烯取代 35g 合成例 1 之 3-第 3-丁氧基苯乙烯外，其他與合成例 1 相同地合成 19.6g 本發明之樹脂(24)。以 NMR 測定確認樹脂構造為化合物例(1)，且藉由 GPC 測定時，重量平均(Mw：聚苯乙烯標準)為 4,500、分子量分布(Mw/Mn)為 1.2。

[合成例 4(樹脂例(35)之合成)]

使 30g(0.17 莫耳)3-第 3-丁氧基苯乙烯、4.6g(0.03 莫耳)1-乙炔基萘、50mg 聚合起始劑 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(和光純藥製;商品名 V-65)溶解於 80ml 1-甲氧基-2-丙醇中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃，在 2 小時內滴入加熱至 70℃ 之 20ml 1-甲氧基-2-丙醇之溶液中。反應 2 小時後，再追加 50mg 起始劑、再進行反應 2 小時。然後，昇溫至 90℃ 並予以攪拌 1 小時。將反應液放冷後藉由在 1L 離子交換水激烈地攪拌下投入，以析出白色樹脂。使所得的樹脂過濾、乾燥後，溶解於 300ml 丙酮中、加入 3ml 36% 鹽酸、在 60℃ 下加入攪拌 8 小時。然後，在 2L 離子交換水中攪拌並投入，以

五、發明說明 ()

104

析出白色樹脂。以離子交換水水洗後，在減壓下乾燥後，溶解於甲醇中、再沉澱於己烷中重複 2 次，製得 15.8g 本發明之樹脂(35)。以 NMR 測定確認樹脂構造為化合物例(35)，且藉由 GPC 測定時，重量平均(M_w ：聚苯乙烯標準)為 6,800、分子量分布(M_w/M_n)為 1.3。

於下述中相同地合成本發明(B)之樹脂。

[實施例 6-20、比較例 3~4]

(1) 光阻塗設

使下述表 10 所示之成分溶解於 6.8g 丙二醇單甲醚乙酸酯 / 1.7g 丙二醇單甲醚中，且於其中加入 0.01g 三苯基咪唑啉與 0.01g 作為界面活性劑之梅卡法克 R08(大日本油墨化學工業(股)製)，調整本發明之光阻組成物。

使各試料溶液以 $0.1 \mu m$ 過濾器過濾後，利用旋轉塗覆器塗覆於矽晶圓上，且在 $110^\circ C$ 、以真空吸附型熱板乾燥 90 秒，製得膜厚 $0.3 \mu m$ 之光阻膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (105)

表 10

	樹脂(1.05g)	酸 發 生 劑 (0.07g)	交聯劑(0.18g)
實施例 6	(1)	(PAG3-22)	MM-1
實施例 7	(1)	(PAG4-7)	MM-2
實施例 8	(1)	(PAG4-5)/ (PAG4-7)=1/1	MM-3
實施例 9	(4)	(PAG3-21)	HM-1
實施例 10	(8)	(PAG4-6)	MM-1
實施例 11	(19)	(PAG4-7)/ (PAG6-15)=1/1	MM-1
實施例 12	(20)	(PAG3-21)/ (PAG4-7)=1/1	MM-1
實施例 13	(24)	(PAG3-21)	MM-4
實施例 14	(25)	(PAG4-7)/ (PAG5-7)=1/1	MM-2
實施例 15	(35)	(PAG4-7)	MM-4
實施例 16	(40)	(PAG3-22)	MM-1
實施例 17	(44)	(PAG4-7)	MM-1
實施例 18	(52)	(PAG4-5)/ (PAG4-7)=1/1	HM-1
實施例 19	(1)	(PAG4-7)	CL-1
實施例 20	(1)	(PAG4-7)/ (PAG6-15)=1/1	CL-2
比較例 3	樹脂(a)	(PAG4-4)	MM-1
比較例 4	樹脂(b)	(PAG4-5)	CL-1

而且，表 1 中樹脂 (4)、(8)、(19)、(20)、(24)、(25)、(35)、(40)、(44)、(52)之組成(莫耳比)及分子量係如下所述。而且，比較例所使用的樹脂(a)、樹脂(b)係為下述者。

(4)：Mw=5,500、Mw/Mn=1.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()
106

(8) : $M_w=6,400$ 、 $M_w/M_n=1.2$

(19) : $x/y=70/30$ 、 $M_w=4,900$ 、 $M_w/M_n=1.1$

(20) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=5,800$ 、 $M_w/M_n=1.1$

(24) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=4,500$ 、 $M_w/M_n=1.2$

(25) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=5,200$ 、 $M_w/M_n=1.2$

(35) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=6,800$ 、 $M_w/M_n=1.3$

(40) : $x/y=80/20$ 、 $M_w=6,300$ 、 $M_w/M_n=1.1$

(44) : $x/y/z=85/10/5$ 、 $M_w=4,600$ 、 $M_w/M_n=1.2$

(52) : $x/y=80/20$ 、 $M_w=4,600$ 、 $M_w/M_n=1.3$

比較例之樹脂(a) : 聚(3-羥基苯乙烯)(構造例(1))

$M_w=9,700$ 、 $M_w/M_n=1.8$

比較例之樹脂(b) : 聚(4-羥基苯乙烯)

$M_w=5,900$ 、 $M_w/M_n=1.1$

而且，表 10 中使用 2 種酸發生劑時之比例為重量比。此外，交聯劑 MM-1~4、HM-1、CL-1、CL-2 係為上述者。

(2)光阻圖樣之作成

在該光阻膜上使用電子線描繪裝置(加速電壓 50KeV)進行照射。於照射後，各在 110℃ 之真空吸附型熱板上進行加熱 60 秒，以 2.38% 四甲銨氫氧化物(TMAH)水溶液浸漬 60 秒，且以 30 秒水洗淨、乾燥。藉由掃描型電子顯微鏡觀察所得圖樣之截面形狀。

而且，感度為使 0.20 μm 線(線：空間=1：1)解像時之最小照射能量作為感度，且以該照射量之臨界解像力(線與空

五、發明說明 (107)

間分離解像)作為解像力。有關沒有 $0.20 \mu\text{m}$ 線(線：空間
=1：1)解像者以臨界解像力為解像力、此時之照射能量為感
度。

性能評估結果如表 11 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (108)

表 11

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	圖樣外型
實施例 6	6	0.09	矩形
實施例 7	6	0.09	"
實施例 8	4	0.09	"
實施例 9	6	0.10	"
實施例 10	5	0.09	"
實施例 11	5	0.09	"
實施例 12	5	0.09	"
實施例 13	4	0.09	"
實施例 14	5	0.09	"
實施例 15	4	0.10	"
實施例 16	5	0.10	"
實施例 17	5	0.10	"
實施例 18	7	0.10	"
實施例 19	5	0.10	"
實施例 20	6	0.10	"
比較例 3	15	0.12	稍微錐形
比較例 4	24	0.25	錐形

由表 11 之結果可知，本發明之負型光阻組成物與比較例相比，具有優異的感度、可提高解像度、外型。

[實施例 21~25 及比較例 5]

上述實施例 7、12、13、15、16 與使用比較例 4 之組成、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (109)

與上述同樣地作成的光阻膜，在 100KeV 之加速電壓之條件下使用電子線描繪裝置進行照射。照射後與上述實施例相同地進行加熱、顯像、洗淨，藉由掃描型電子線顯微鏡觀察所得的圖樣。與上述實施例相同地評估，結果如表 12 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (110)

表 12

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	圖樣外型
實施例 21	10	0.07	矩形
實施例 22	9	0.08	"
實施例 23	9	0.08	"
實施例 24	9	0.08	"
實施例 25	10	0.09	"
比較例 5	42	0.22	錐形

由表 12 之結果可知，本發明之負型光阻組成物對比較例 5 之組成物而言，在高加速電壓之電子線照射下具有良好的感度及解像度。

【發明之效果】

藉由本發明之電子線及 X 線用負型光阻組成物，可提供即使在高加速電壓之條件下仍具有優異感度、解像度、矩形外型之負型光阻組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

負型光阻組成物

本發明係有關開發一種具有優異感度、解像力、且可得矩形外型之電子線或 X 線用負型放大系光阻組成物。

本發明之電子線及 / 或 X 線用化學放大系負型光阻組成物，其特徵為含有含特定構造單位之鹼可溶性樹脂、感放射線性酸發生劑及藉由酸交聯之交聯劑。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

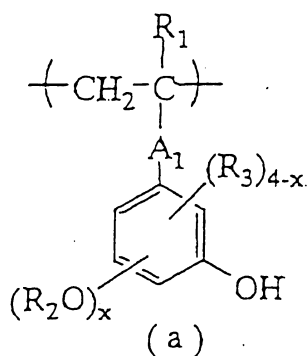
Negative Resist Compositions

The invention relates to develop a negative chemical-amplified resist composition with excellent sensitivity, resolution and rectangular profile using for electronic radiation or X-ray.

The negative chemical-amplified resist composition using for electronic radiation or X-ray of the invention, which is characterized in that said composition comprises a base-soluble resin containing a specific structure, a radiation-sensitive acid-generated agent and a cross-linking agent cross-linked by acids.

六、申請專利範圍

1. 一種電子線用及 / 或 X 光線用化學放大系負型光阻組成物，其特徵為包括含下述一般式(a)所示構造單位之鹼可溶性樹脂、藉由電子線或 X 光線照射產生酸之化合物及藉由酸交聯的交聯劑；

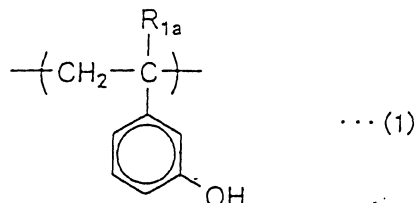


(其中， R_1 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基、氧烷基或鹵化烷基； x 係表示 0~3 之整數； R_2 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、或醯基， R_2 為數個時數個可相同或不同； R_3 係表示相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基或可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基， R_3 為數個時數個可相同或不同；而且數個 R_2 中有二個、數個 R_3 中有二個、或 R_2 與 R_3 鍵結形成環； A_1 係表示單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基、或 -O-、-SO₂-、-O-CO-R₅-、-CO-O-R₆-、-CO-N(R₇)-R₈-，

R_5 、 R_6 、 R_8 係表示相同或不同的單鍵、或具有醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯或脲素基、以及可具取代基之單獨的伸烷基、伸烯基、環伸烷基、或伸芳基； R_7 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基、或芳基)。

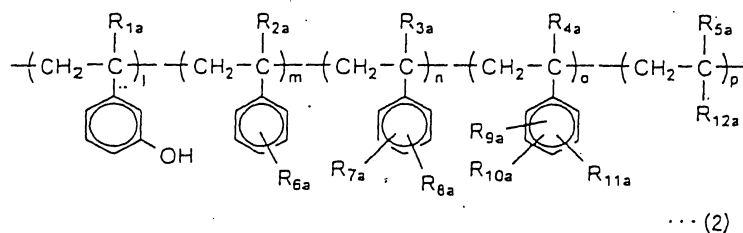
六、申請專利範圍

- 2.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂係為含有下述一般式(1)所示構造單位之樹脂；



(其中， R_{1a} 係表示氫原子或甲基)。

- 3.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂係為含有下述一般式(2)所示之樹脂；



(其中， $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{5a}$ 係各表示獨立的氫原子或甲基； $\text{R}_{6a} \sim \text{R}_{11a}$ 係表示氫原子、碳數1~4個烷基或烷氧基、羥基或 $\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_{14a}$ ， R_{14a} 係表示氫原子、碳數1~4個烷基，

R_{12a} 係表示 $-\text{COOR}_{15a}$ (R_{15a} 係表示氫原子、碳數1~4個烷基)，

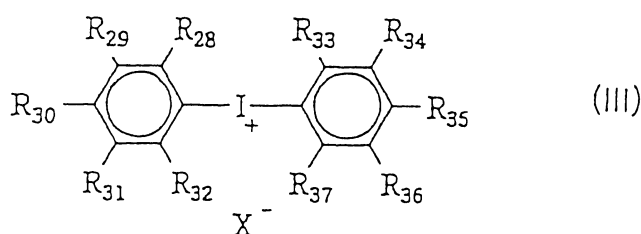
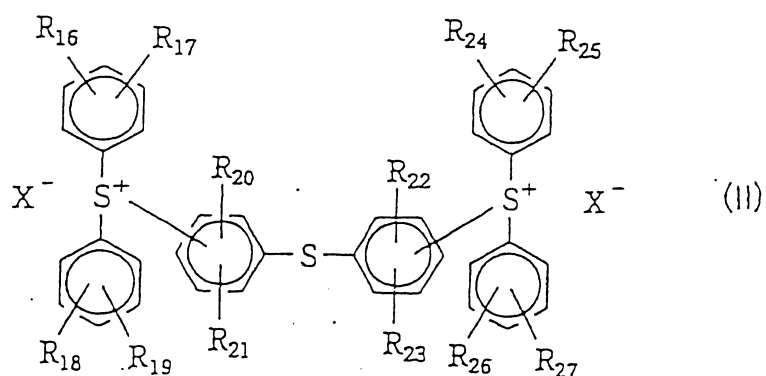
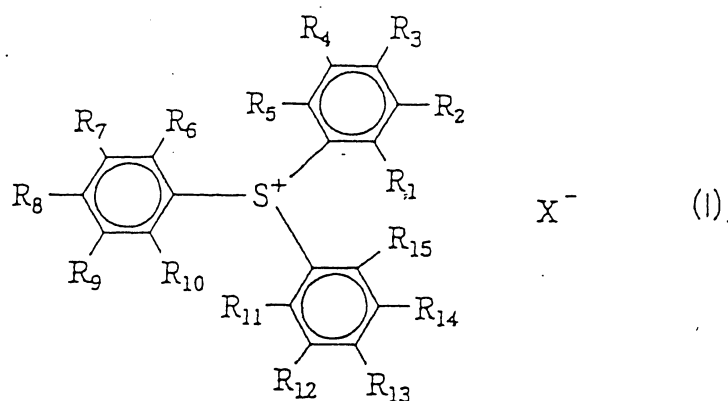
$$0 < 1 \leq 100$$

$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$1 + m + n + o + p = 100$$

- 4.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中感放射線性酸發生劑含有至少一種下述一般式(I)~(III)所示化合物；

六、申請專利範圍



(其中, $R_1 \sim R_{37}$ 係表示相同或不同的氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷氧基、羥基、鹵素原子、或 $-S-R_{38}$, R_{38} 係表示直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或芳基, 而且, $R_1 \sim R_{15}$ 時可 2 個以上互相直接在末端上鍵結、或經由選自氧、硫、及氮之元素鍵結形成環構造, $R_{16} \sim R_{27}$ 時相同地形成環構造, $R_{28} \sim R_{37}$ 時亦相同地形成環構造,

六、申請專利範圍

X係為酸之陰離子，形成陰離子之酸係為選自苯磺酸、磺酸、苯磺酸之酸。或該酸具有至少一種選自烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、磺基、磺氧基、磺基胺基、芳基、芳烷基、及烷氧羰基之有機基)。

- 5.如申請專利範圍第1項的負型光阻組成物，其中藉由酸交聯的交聯劑係惟在分子內含有3~5個苯環原子團、分子量為1200以下、在該苯環原子團上具有2個以上羥基甲基及/或烷氧基甲基之苯酚衍生物。
- 6.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中含有有機鹼性化合物。
- 7.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中含有氟系及/或矽系界面活性劑。
- 8.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂之分子量分布(Mw/Mn)為1.0~1.5。
- 9.如申請專利範圍第1項之負型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂之重量平均分子量(Mw)為2000~9000。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

申請日期	90.01.15
案 號	90100839
類 別	G03F 7/004, 7/028

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

(93年1月6日修正)

0016306

581934

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	負型光阻組成物
	英 文	Negative Resist Compositions
二、發明 創作人	姓 名	1. 上西一也 2. 阿出川豐(阿出川豐) 3. 白川浩司
	國 籍	1. 日本 ~ 3. 日本
	住、居所	1. 靜岡縣榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フイルム株式會社内 2. ~ 3. 皆同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	富士照相軟片股份有限公司 (富士写真フイルム株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
	代 表 人 姓 名	古森重隆

裝

訂

線