

公告本

申請日期	90.11.9
案號	90127859
類別	G03F7/039

538315

0117097

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	正型光阻劑組成物
	英文	Positive Resist Composition
二、發明人	姓名	1.青合利明 2.安波昭一郎
	國籍	1.日本 2.日本
	住、居所	1.~2.日本國靜岡縣榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フイルム株式會社內
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) (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
	代表人 姓名	古森重隆

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☒有 ☐無主張優先權

2000.11.29 特願 2000-363338

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

【技術領域】

本發明係有關一種使用於超 LSI 或高容量微晶片之製造等超微影術工程或其他光阻應用工程之正型光阻劑組成物。更詳言之，係有關一種使用 160nm 以下之真空紫外光形成高精細化圖樣之正型光阻劑組成物。尤其是適合使用於 2 層光阻劑法之上層光阻劑的正型光阻劑組成物。

【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。為使圖樣微細化的方法之一為於光阻劑形成圖樣時所使用的曝光光源短波長化係為已知。此係以表示光學系解像度（線寬） R 之瑞利式可以說明。

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

（其中， λ 係為曝光光源之波長， NA 係為透鏡之開口數， k 係為工程定數）

藉由該式達成高解像度、即為使 R 質變小時，可使曝光光源之波長 λ 變短。

例如於製造 64M 比特之集體度的半導體元件時，目前使用高壓水銀燈之 i 線 (365nm) 作為光源。對應於該光源之正型光阻劑大多開發含有酚醛清漆樹脂與感光物之蔡醌二疊氮化合物之組成物，於 $0.3 \mu m$ 之線寬加工中具有充分的效果。而且，於製造 256M 比特以上集體度之半導體元件時，取代 i 線、採用 KrF 準分子雷射光 (248nm) 作為曝

五、發明說明（2）

光光源。另外，以製造 1G 比特以上之集體度的半導體為目的，近年來檢討使用短波長光源之 ArF 準分子雷射光（193nm）、以及為形成 0.1 μ m 以下之圖樣時使用 F₂ 準分子雷射光。

組合此等光源短波化、且大為變化光阻劑材料之構成成份及其化合物構造。換言之，含有習知酚醛清漆樹脂與萘醌二疊氮化合物之光阻劑，由於 248nm 之紫外線範圍內吸收大，光阻劑不易充分到達光阻劑底部、無法以低感度得到錐形圖樣。為解決該問題時，使用在 248nm 範圍內吸收小的聚(羥基苯乙烯)為基本骨架且以酸分解基保護的樹脂為主成分，組合以與紫外光照射產生酸之化合物(光酸發生劑)之組成物，可完成開發所謂的化學放大型光阻劑。化學放大型光阻劑藉由在曝光部產生的酸之觸媒分解反應，由於使對顯像液之溶解性變化，可以高感度形成高解像度的圖樣。此等中有效的酸分解性樹脂及光酸發生劑，有 Polym. Eng. Sce., 23 卷、1012 頁(1983); ACS. Sym.

242 卷、11 頁(1984); Macromolecules, 21 卷、1475 頁(1988); 有機合成化學協會誌, 49 卷、437 頁(1991)、「微細加工與光阻劑」(共立出版、1987)等多數論文專利等記載。另外，使用 ArF 準分子雷射光(193nm)時，具有芳香族基之化合物由於本質上在 193nm 波長範圍具有大吸收，即使上述化學放大型光阻劑仍無法得到充分的性能。對於該問題而言，以聚(羥基苯乙烯)為基本骨架的酸分解性樹

五、發明說明（3）

脂取代在 193nm 時不具吸收的脂環式構造導入聚合物主鏈或側鏈的酸分解性樹脂，以改良化學放大型光阻劑。此等脂環型酸分解性樹脂例如日本特開平 4-39665 號、同 7-234511 號、同 9-73173 號、同 7-199467 號、同 8-259626 號、同 9-221519 號、同 10-10739 號、同 9-230595 號、同 10-111569 號、同 10-218947 號、同 10-153864 號、WO-97/33198 號等說明書中記載。

此外，對 F_2 準分子雷射光 (157nm) 而言，上述脂環型樹脂亦於 157nm 範圍內之吸收大，可知對於製得目的之 0.1 μm 以下圖樣而言不充分。對此而言，導入氟原子 (過氟構造) 之樹脂在 157nm 時具有充分的透明性於 Proc. SPIE. Vol. 3678. 13 頁 (1999) 中揭示，有效的氟系樹脂之構造於 Proc. SPIE. Vol. 3999. 330 頁 (2000)、同 357 頁 (2000)、同 365 頁 (2000)、WO-00/17712 號等提案。惟此等具有氟樹脂之光阻劑無法說其耐乾式蝕刻性充分、且由於過氟構造由來之優異疏水、疏油特性，企求塗覆性 (塗覆面之均一性) 的改良、及顯像缺陷之抑制。

另外，發現此等多數問題可藉由使用多層光阻劑系統予以解決。多層光阻劑系統如固態・技術、74(1981)[Solid State Technology, 74(1981)]記載，其他亦有很多關於該系統之研究發表。

一般而言多層光阻劑法係為 3 層光阻劑法與 2 層光阻劑法。3 層光阻劑法係在段差基板上塗覆有機平坦化膜，且

五、發明說明（4）

於其上重疊無機中間層、光阻劑、使光阻劑圖樣化後，以其作為光罩以使無機中間層乾式蝕刻，且以中間層作為光罩以使有機平坦化膜藉由 O_2 RIE(反應性離子蝕刻)予以圖樣化的方法。該方法係基本上使用習知的技術，惟很久以前即開始檢討有關工程極為複雜，中間層或由於在有機膜、無機膜、與有機膜之三層物性不同者重疊，在中間層容易產生破裂或針孔的問題。

對該 3 層光阻劑法而言，2 層光阻劑法兼具有 3 層光阻劑法之光阻劑與無機中間層的兩者性質之光阻劑，換言之由於使用具有氧電漿耐性之光阻劑，可控制產生破裂或針孔的情形，且由 3 層變成 2 層、故工程可簡略化。然而，3 層光阻劑法對使用習知之光阻劑作為上層光阻劑層而言，2 層光阻劑法必須開發新的具氧電漿耐性之光阻劑。

因此，本發明之目的係提供一種適合使用 160nm 以下、特別是 F_2 準分子雷射光(157nm)之曝光光源的正型光阻劑組成物，具體而言使用 157nm 之光源時具有充分的透過性、且可滿足塗覆性、顯像缺陷之正型光阻劑組成物。

此外，係提供一種以良好感度、解像度形成圖樣、且氧電漿耐性優異的正型光阻劑組成物。

【發明之揭示】

本發明人等留意上述各種特性、再三深入研究的結果，發現本發明之目的可藉由使用下述特定組成物予以達成，遂而完成本發明。

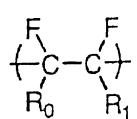
五、發明說明（5）

換言之，本發明為下述構成。

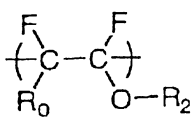
(1) 一種正型光阻劑組成物，其特徵為含有(A)含在聚合物骨架之主鏈及/或側鏈上具有氟原子取代的構造、且具有矽基之重複構造單元、藉由酸作用分解以增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂、以及(B)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物。

(2) 如第(1)項之正型光阻劑組成物，其中(A)成分之樹脂係為具有至少一種通式(I)~(VI)所示重複單元、至少一種通式(VII)及(VIII)所示重複單元、以及至少一種通式(IX)及(X)所示重複單元之樹脂，

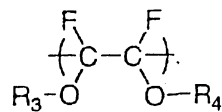
五、發明說明 (6)



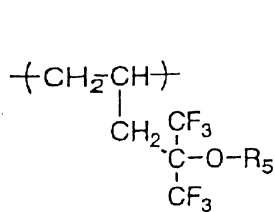
(I)



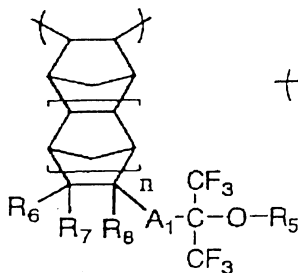
(II)



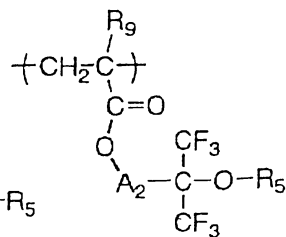
(III)



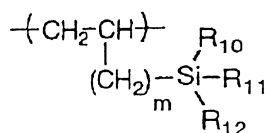
(IV)



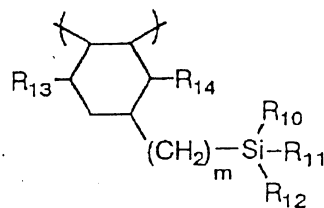
(V)



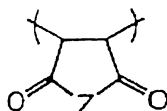
(VI)



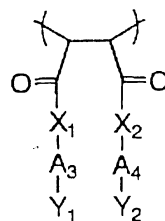
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

(其中，通式(I)~(VI)中 R_0 及 R_1 係各表示獨立的氫原子、氟原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、環烷基或芳基， R_0 與 R_1 、 R_0 與 R_2 、 R_3 與 R_4 可鍵結形成環， R_5 係表示氫原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、單環或多環之環烷基、鹽基、烷氧基羰基， R_6 、 R_7 及 R_8 可為相同或

五、發明說明 (7)

不同的氫原子、鹵化原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、烷氧基， R_9 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_1 及 A_2 係各表示獨立的單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、或 $-O-CO-R_{15}-$ 、 $-CO-O-R_{16}-$ 、 $-CO-N(R_{17})-R_{18}-$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；於式(V)中 n 係表示 0 或 1，

通式(VII)及(VIII)中， R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 可為相同或不同的可具取代基之鹵化烷基、鹵素原子、烷氧基、三烷基甲矽烷基、三烷基甲矽烷氧基， m 係表示 0~3 之整數；於通式(VIII)中 R_{13} 及 R_{14} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、可具取代基之烷基或烷氧基，且 R_{13} 及 R_{14} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、可具取代基之烷基或烷氧基，而且 R_{13} 與 R_{14} 可鍵結形成伸烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 中一個或二個以上組合所成的二價基，

通式(IX)中 Z 係表示 $-O-$ 或 $-N(R_{21})$ ， R_{21} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基，

通式(X)中 X_1 及 X_2 係各表示獨立的 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、或 $-NHSO_2-$ ， A_3 及 A_4 係表示獨立的單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、或 $-O-CO-R_{15}-$ 、 $-CO-O-R_{16}-$ 、 $-CO-N(R_{17})-R_{18}-$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨

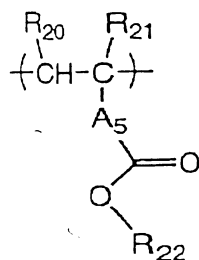
五、發明說明 (8)

立的單鍵、或具有醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基， Y_1 係表示氫原子、氰基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR_{y1}$ 、 $-CONHOR_{y2}$ 、可具取代基之烷基、環烷基、烷氧基、 $-Q$ 、 $-COO-Q$ ，

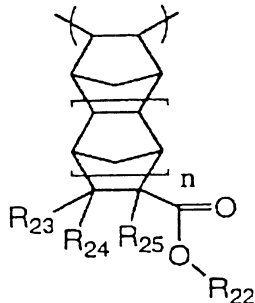
R_{y1} 及 R_{y2} 係各表示獨立的可具取代基之烷基，

Y_2 係表示 $-Q$ 、 $-COO-Q$ ，惟 X_2 為 $-O-$ 、 A_4 為單鍵時， Y_2 係表示 $-Q$ ， Q 係表示以酸分解所得的基）。

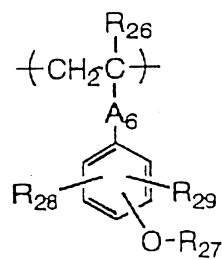
(3) 如第(2)項之正型光阻劑組成物，其中(A)樹脂另至少具有一個通式(XI)~(XIII)所示重複單元，



(XI)



(XII)



(XIII)

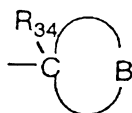
(其中， R_{20} 及 R_{21} 係表示相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_5 係表示單鍵、2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、 $-O-CO-R_{15}$ 、 $-CO-O-R_{16}$ 、 $-CO-N(R_{17})-R_{18}$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17}

五、發明說明 (9)

係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；於式(XII)中 R_{23} 、 R_{24} 及 R_{25} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基、過氟化烷基、烷氧基、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{22}$ ， n 係表示 0 或 1，

於通式(XIII)中 R_{26} 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_6 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 $-\text{O}-\text{CO}-R_{15}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{16}$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(R_{17})-R_{18}$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基； R_{28} 及 R_{29} 係表示相同或不同的氫原子、羥基、鹵素原子、氰基、烷氧基、醯基、或可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基或芳基，

通式(XI)及(XIII)中， R_{22} 及 R_{27} 係各表示獨立的 $-\text{C}(R_{30})(R_{31})(R_{32})$ 、 $-\text{C}(R_{30})(R_{31})(\text{OR}_{33})$ 、或以式(XIV)所示之基，



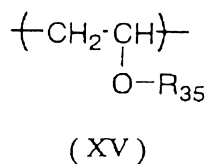
(XIV)

R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及 R_{33} 可為相同或不同的可具取代基之烷基、烷氧基、烯基、芳烷基或芳基，而且 R_{30} 、 R_{31} 、與 R_{32}

五、發明說明 (10)

中有 2 個、或 R_{30} 、 R_{31} 、及 R_{32} 中有 2 個可鍵結形成環， R_{34} 係表示可具取代基之烷基、環烷基、烯基、炔基、芳烷基或芳基，B 係表示碳原子與構成單環或多環之脂環式基的原子團)。

(4) 如第 (2) 或 (3) 項之正型光阻劑組成物，其中 (A) 樹脂另至少具有一個通式 (XV) 所示重複單元，



(其中， R_{35} 係表示可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基)。

(5) 如第 (1) ~ (4) 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中另含有 (C) 矽系及 / 或 氟系界面活性劑。

(6) 如第 (1) ~ (5) 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中另含有具鹼性氮原子之化合物作為 (D) 酸擴散抑制劑。

(7) 如第 (1) ~ (6) 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中 (B) 成分之化合物係為選自於藉由活性光線或放射線照射產生碳數 2 以上之過氟化烷基磺酸、過氟化芳基磺酸、或過氟化烷基取代的芳基磺酸之銹鹽、或碘鎗鹽化合物。

(8) 如第 (1) ~ (7) 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中曝光光源係使用 160nm 以下之真空紫外光。

五、發明說明（11）

【發明之實施形態】

於下述中詳細地說明本發明所使用的化合物。

[1] 含有在聚合物骨架之主鏈及/或側鏈上具有氟原子取代的構造、且具有矽基之重複構造單元、藉由酸作用分解以增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂（含氟基之矽樹脂）

本發明中作為(A)成分所使用的含氟基之矽樹脂係為在聚合物骨架之主鏈及/或側鏈上具有氟原子取代的構造、且具有矽基之重複構造單元、藉由酸作用分解以增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂，較佳者為過氟化伸烷基、在聚合物骨架之主鏈上至少具有一個選自於過氟化伸芳基之部位、在聚合物骨架之主鏈上至少具有一個選自於保護過氟化烷基、過氟化芳基、六氟-2-丙醇基、及六氟-2-丙醇基之OH基部位的含氟樹脂。

作為(A)成分所使用的含氟基之矽樹脂以具有至少一種通式(I)～(VI)所示重複單元、至少一種通式(VII)及(VIII)所示重複單元、以及至少一種通式(IX)及(X)所示重複單元之樹脂較佳，更佳者為另至少具有一個通式(XI)～(XIII)所示重複單元的含氟基之矽樹脂。

而且，本發明含氟基之矽樹脂，由於樹脂之親疏水性、玻璃轉移點等物性、或以於樹脂合成時聚合性之抑制為目的時，以至少導入一個通式(IX)～(X)或(XV)所示馬來酸酐或乙烯醚由來之重複單元較佳。

更詳細地說明上述通式中各取代基。

五、發明說明 (12)

各取代基之烷基例如碳數 1~12 之烷基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第 2-丁基、己基、2-乙基己基、辛基較佳。

環烷基可以為單環型或多環型。而且，環構造中亦可以含有雜原子。單環型例如碳數 3~8 個者，例如環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、四氫吡喃基較佳。多環型例如碳數 6~20 個者，具體例如金剛烷基、冰片基、異冰片基、樟腦基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸基、十三烷基、四環十二烷基、雄基等較佳。而且，環烷基亦可以於環中含有氧原子等之雜原子。

過氟化烷基例如碳數 4~12 者，具體例如過氟化丁基、過氟化己基、過氟化辛基、過氟化辛基乙基、過氟化十二烷基等較佳。

鹵化烷基例如碳數 1~4 個之鹵化烷基，具體例如氯化甲基、氯化乙基、氯化丙基、氯化丁基、溴化甲基、溴化乙基等較佳。

芳基例如碳數 6~15 個之芳基，具體例如苯基、甲苯基、二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基、蒽基、9,10-二甲氧基蒽基等較佳。

芳烷基例如碳數 7~12 個之芳烷基，具體例如苯甲基、苯乙基、萘甲基等較佳。

烯基例如碳數 2~8 個之烯基，具體例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、環己烯基較佳。

五、發明說明（13）

烷氧基例如碳數 1~8 個之烷氧基，具體例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、烯丙氧基、辛氧基等較佳。

醯基例如碳數 1~10 個醯基，具體例如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、辛醯基、苯甲醯基等較佳。

烷氧基羰基例如碳數 2~9 個之烷氧基羰基，具體例如異丙氧基羰基、第 3-丁氧基羰基、第 3-醯氧基羰基、1-甲基-1-環己氧基羰基等，較佳者為 2 級、更佳者為 3 級之烷氧基羰基。

三烷基甲矽烷基例如碳數 3~9 個之三烷基甲矽烷基，具體例如三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、三丙基甲矽烷基。

三烷基甲矽烷氧基例如碳數 3~9 個之三烷基甲矽烷氧基，具體例如三甲基甲矽烷氧基、三乙基甲矽烷氧基、三丙基甲矽烷氧基。

另外，伸烷基以伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、伸辛基、



、等碳數 1~12 個者較佳。

伸烯基以伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基等碳數 2~6 個者較佳。環伸烷基以環伸戊烷基、環伸己烷基等碳數 5

五、發明說明 (14)

～ 8 個者較佳。

伸芳基以伸苯基、伸甲苯基、伸萘基等碳數 6～15 個者較佳。

此外， R_0 與 R_1 、 R_0 與 R_2 、 R_3 與 R_4 可鍵結形成環例如為 5～7 碳環，具體例如以氟取代的戊烷環、己烷環、呋喃環、二噁烷環、1,3-二噁唑環等。

$R_{30} \sim R_{32}$ 中有 2 個、或 R_{30} 、 R_{31} 、及 R_{33} 中有 2 個可鍵結形成環例如為 3～8 碳環，具體例如環丙烷環、環戊烷環、環己烷環、呋喃環、吡喃環等較佳。

Z 係表示單環或多環之構成脂環式基的原子團，所形成的脂環式基、單環型為碳數 3～8 個者、例如環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基較佳。多環型為碳數 6～20 個者，例如金剛烷基、冰片基、異冰片基、樟腦基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸基、四環十二烷基、雄基等較佳。

而且，上述各取代基可另具有取代基。另外的取代基例如有胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基等具有活性氫者、或鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷氧基(較佳者為碳數 1～10，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、環己基環氧乙烷等)、過氟化烷氧基(較佳者為碳數 1～10)、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(較佳者為碳數 2～10，例如甲氧基

五、發明說明 (15)

羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基等)、氰基、硝基等。

本發明含氟基之矽樹脂係為藉由酸作用分解、增大鹼溶解性之樹脂，含有藉由酸作用分解具有鹼可溶性之基(酸分解性基)。具有除上述說明的式(X)及(XI)~(XIII)所示重複單元之酸分解性基外，亦可在任意重複單元(例如式(IV)~(VI)之 R_5)中具有酸分解性基。

該酸分解性基例如 $-O-C(R_{30})(R_{31})(R_{32})$ 、 $-O-C(R_{30})(R_{31})(OR_{33})$ 、 $-O-COO-C(R_{30})(R_{31})(R_{32})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{30})(R_{31})(OR_{33})$ 、 $-COO-C(R_{30})(R_{31})(R_{32})$ 、 $-COO-C(R_{30})(R_{31})(OR_{33})$ 等。 $R_{30} \sim R_{33}$ 與上述同義， R_{01} 、 R_{02} 係表示氫原子、上述可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基、或芳基。此等之基與上述相同。

較佳的具體例如第3-丁基、第3-戊基、1-烷基-1-環己基、2-烷基-2-金剛烷基、2-金剛烷基-2-丙基、2-(4-甲基環己基)-2-丙基等之3級烷基的醚基或酯基、1-烷氧基-1-乙氧基、四氫吡喃基等縮醛基或縮醛酯基、第3-烷基碳酸酯基、第3-烷基羰基甲氧基等。

通式(I)~(VI)所示重複單元之含量合計，對全部聚合物組成而言一般使用10~70莫耳%、較佳者為15~60莫耳%、更佳者為20~55莫耳%。

通式(VII)~(VIII)所示重複單元之含量，對全部聚合物組成而言一般使用10~60莫耳%、較佳者為15~55莫耳%、更佳者為20~50莫耳%。

五、發明說明 (16)

通式 (IX) ~ (X) 所示重複單元之含量，對全部聚合物組成而言一般使用 5 ~ 60 莫耳 %、較佳者為 10 ~ 50 莫耳 %、更佳者為 15 ~ 40 莫耳 %。

通式 (XI) ~ (XIII) 所示重複單元之含量，對全部聚合物組成而言一般使用 0 ~ 70 莫耳 %、較佳者為 10 ~ 60 莫耳 %、更佳者為 15 ~ 50 莫耳 %。

通式 (XV) 所示重複單元之含量，對全部聚合物組成而言一般使用 0 ~ 50 莫耳 %、較佳者為 0 ~ 40 莫耳 %、更佳者為 5 ~ 30 莫耳 %。

對全部聚合物組成而言通式 (X)、(XI) ~ (XIII) 所示重複單元、及具有其他酸分解性基之重複單元的合計量，一般使用 1 莫耳 % 以上、較佳者為 5 ~ 70 莫耳 %、更佳者為 10 ~ 50 莫耳 %。

本發明 (B) 之樹脂可以僅由上述特定重複單元所成的樹脂，另以提高本發明光阻劑之性能為目的時亦可使其他聚合性單體共聚合。

所使用的共聚合單體包含下述所示者。例如選自於除上述外之丙烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、甲基丙烯酸酯類、甲基丙烯酸醯胺類、乙烯醚類、乙醯酯類、苯乙烯類、檸檬酸酯類等具有 1 個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、

五、發明說明 (17)

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、丙烯酸苄酯、丙烯酸四氫苄酯等)、丙烯酸芳酯(例如丙烯酸苯酯等);

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)、甲基丙烯酸芳酯(例如甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲苯酯、甲基丙烯酸萘酯等);

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 3-丁基、庚基、辛基、環己基、羥基乙基等)、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-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

五、發明說明 (18)

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-二烷基甲基丙烯醯胺(烷基係為乙基、丙基、丁基等)、N-羥基乙基-N-甲基甲基丙烯酸醯胺等;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)、乙烯基芳醚(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;

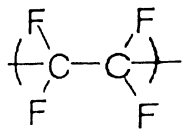
五、發明說明（19）

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；

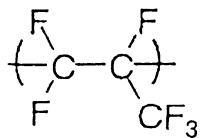
檸檬酸酯類例如檸檬酸烷酯（例如檸檬酸丁酯、檸檬酸己酯、丙三醇單檸檬酸酯等）；衣康酸二烷酯類（例如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等）；馬來酸或富馬酸之二烷酯類（例如馬來酸二甲酯、富馬酸二丁酯等）、馬來酸酐、馬來醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、馬來腈等。其他可為一般可共聚合的加成聚合性不飽和化合物。

於下述中通式(I)～(X)所示之具有重複構造單元的具體例，惟本發明不受此等所限制。

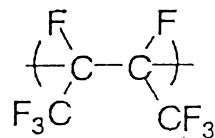
五、發明說明 (20)



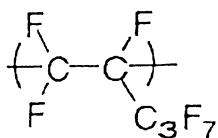
(F-1)



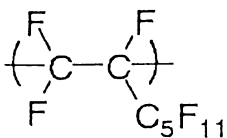
(F-2)



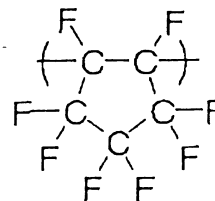
(F-3)



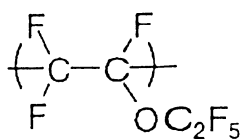
(F-4)



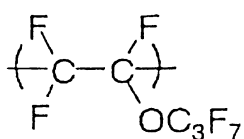
(F-5)



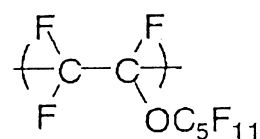
(F-6)



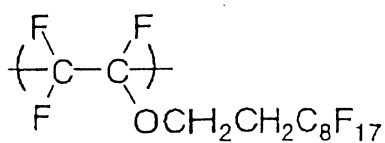
(F-7)



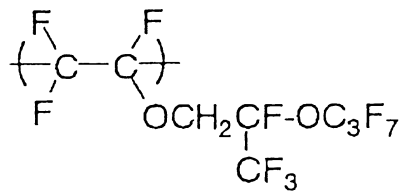
(F-8)



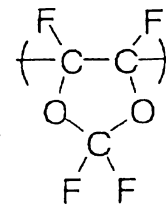
(F-9)



(F-10)

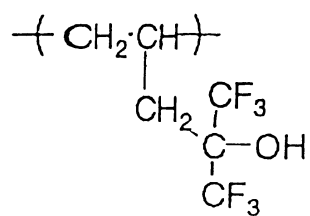


(F-11)

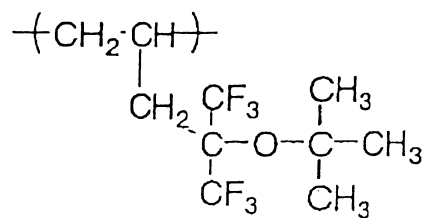


(F-12)

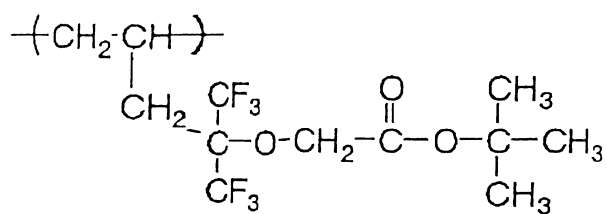
五、發明說明 (21)



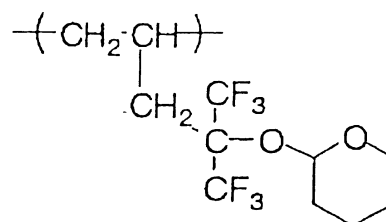
(F-13)



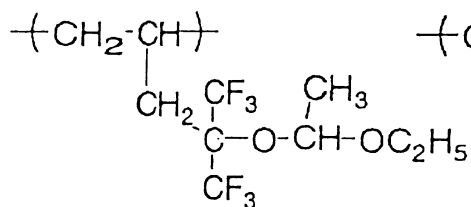
(F-14)



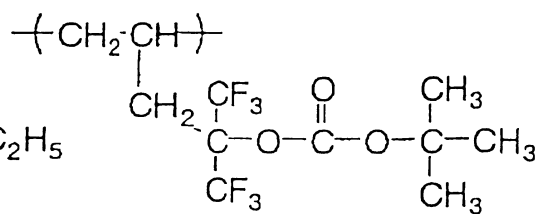
(F-15)



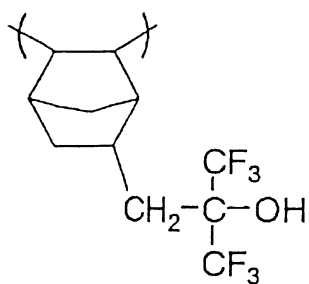
(F-16)



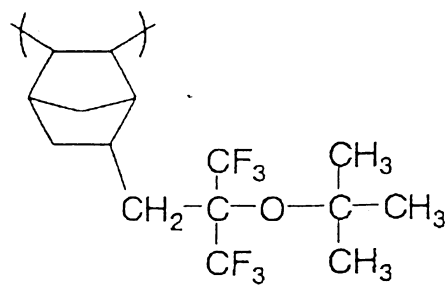
(F-17)



(F-18)

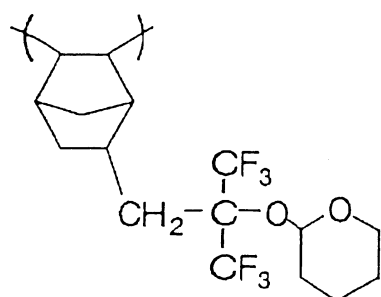


(F-19)

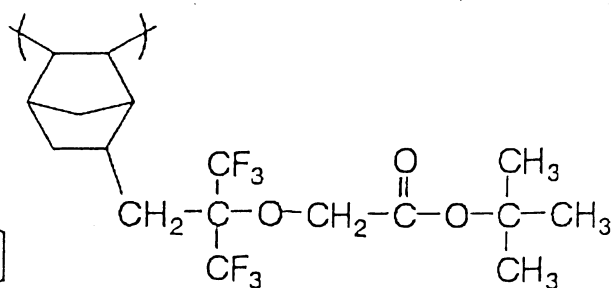


(F-20)

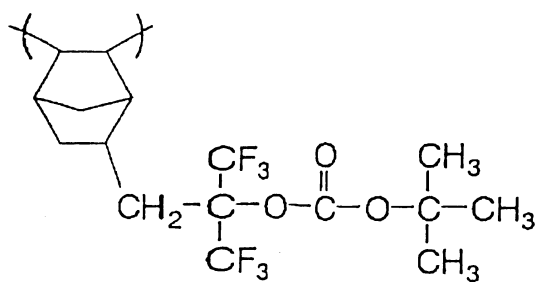
五、發明說明 (22)



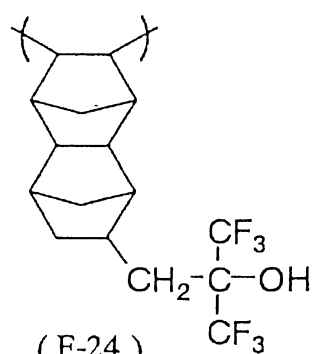
(F-21)



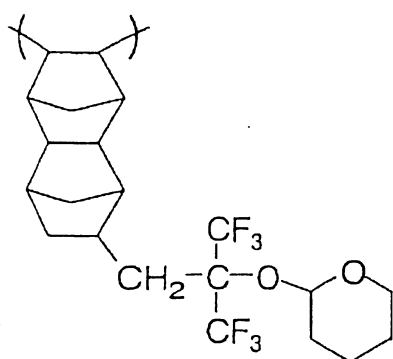
(F-22)



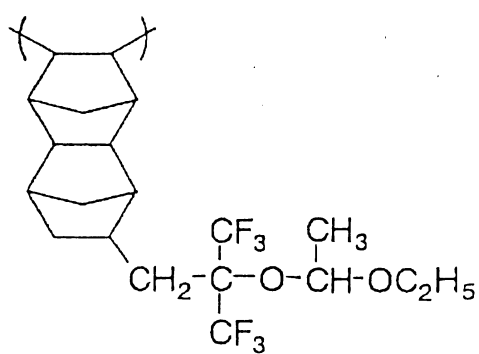
(F-23)



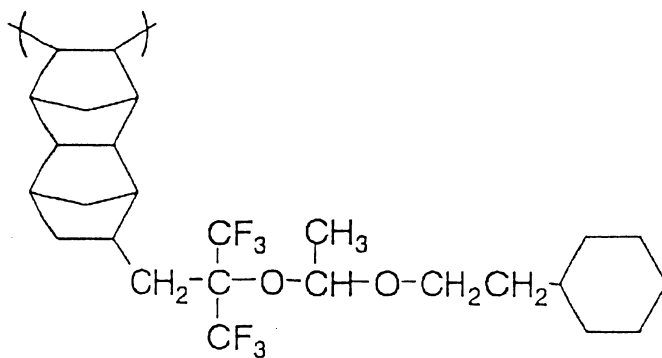
(F-24)



(F-25)

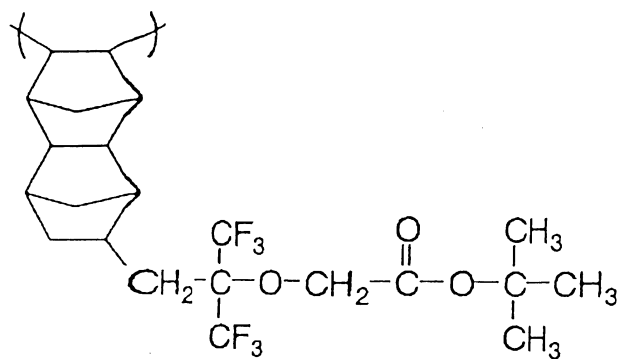


(F-26)

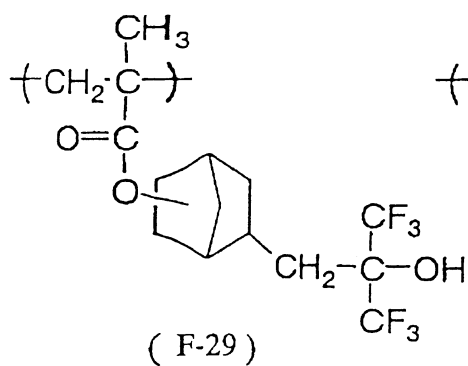


(F-27)

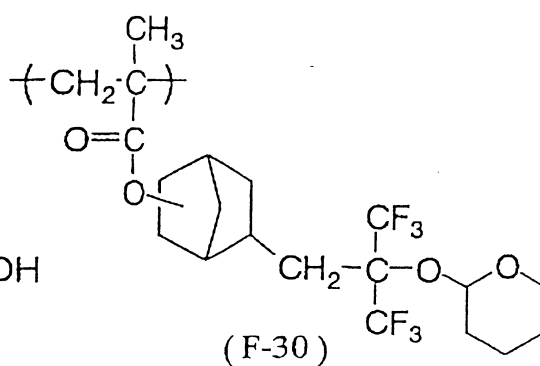
五、發明說明 (23)



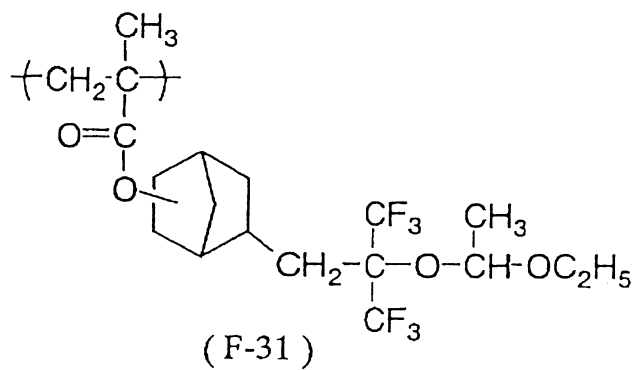
(F-28)



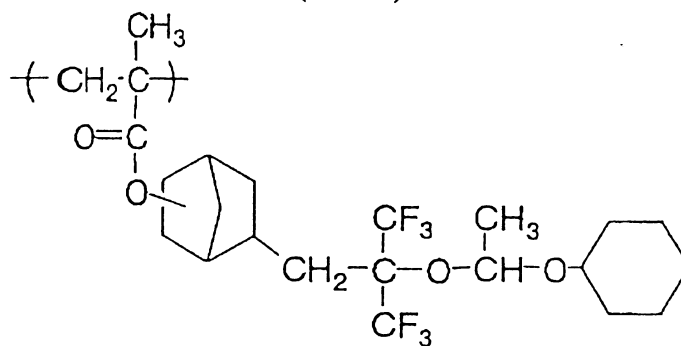
(F-29)



(F-30)

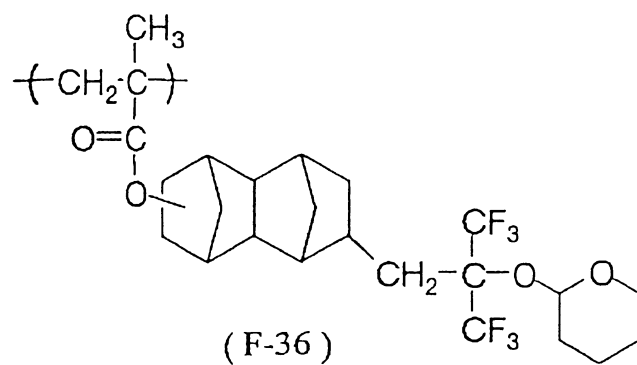
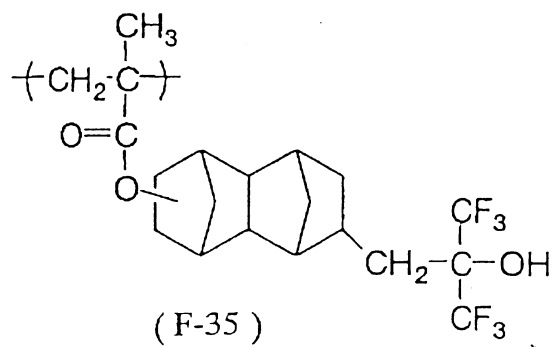
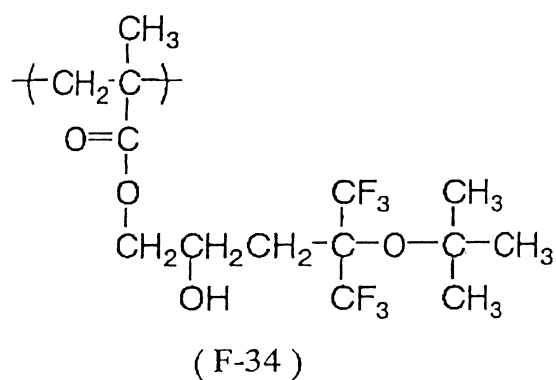
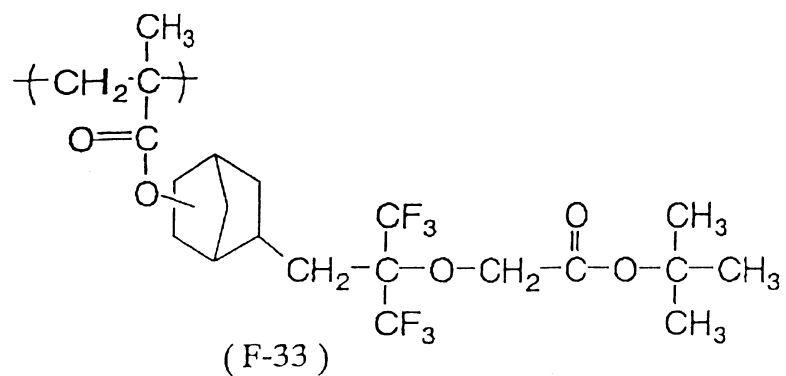


(F-31)

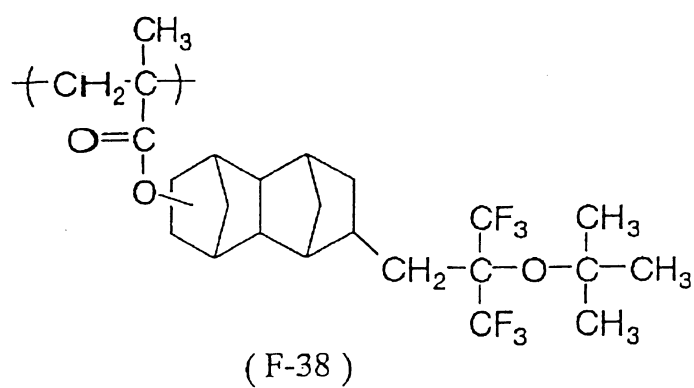
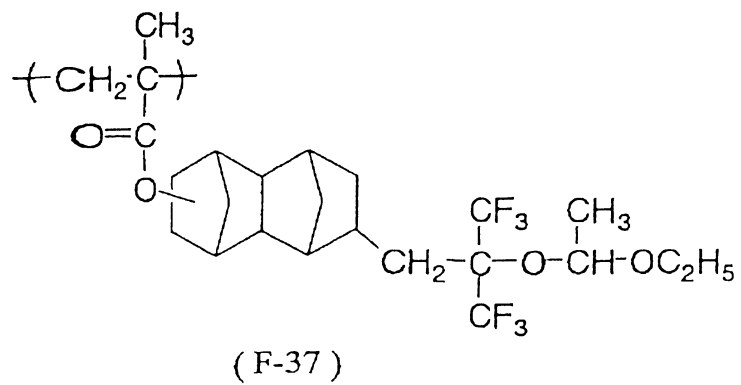


(F-32)

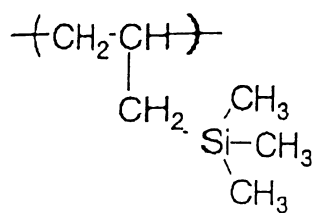
五、發明說明 (24)



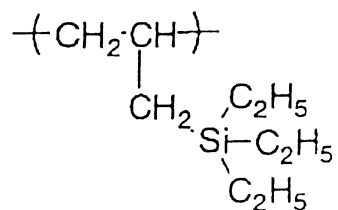
五、發明說明 (25)



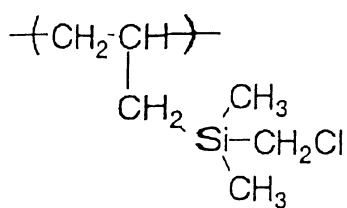
五、發明說明 (26)



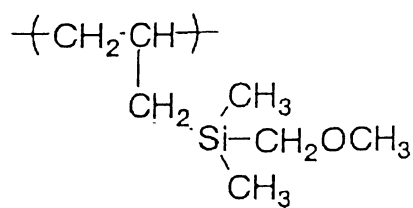
(Si-1)



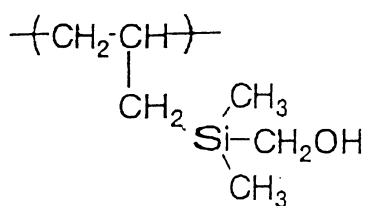
(Si-2)



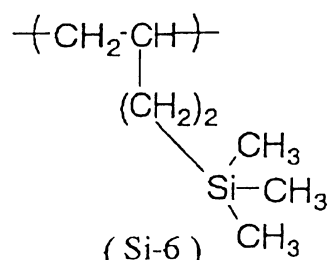
(Si-3)



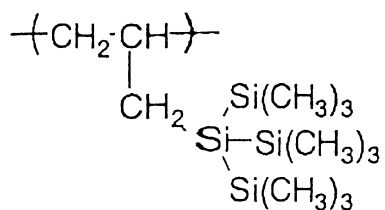
(Si-4)



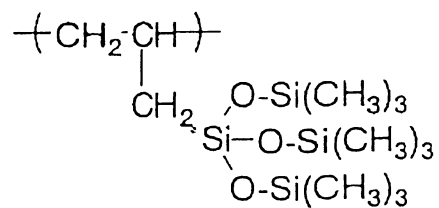
(Si-5)



(Si-6)

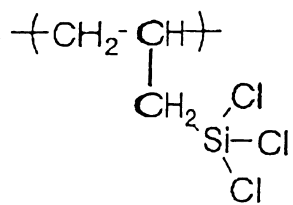


(Si-7)

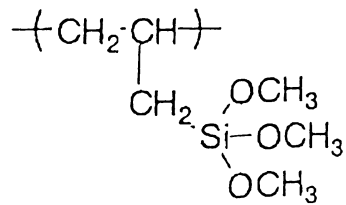


(Si-8)

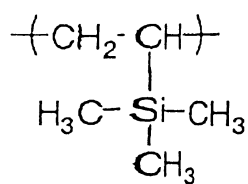
五、發明說明 (27)



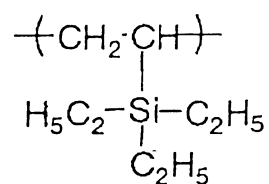
(Si-9)



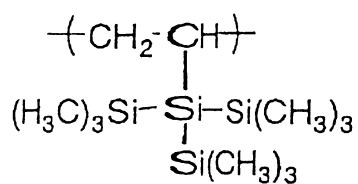
(Si-10)



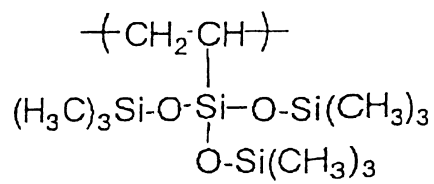
(Si-11)



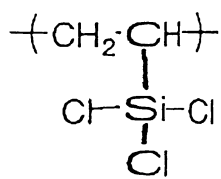
(Si-12)



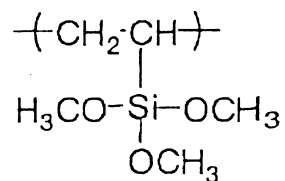
(Si-13)



(Si-14)

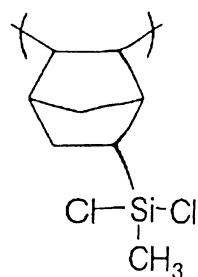


(Si-15)

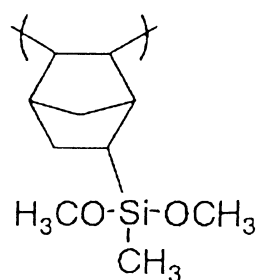


(Si-16)

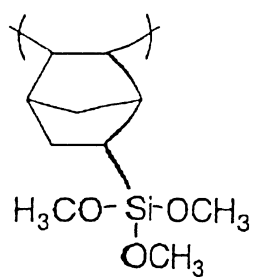
五、發明說明 (28)



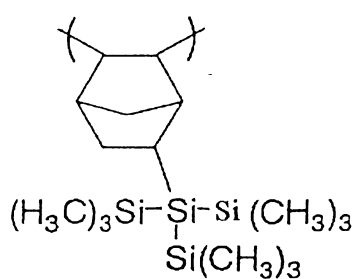
(Si-17)



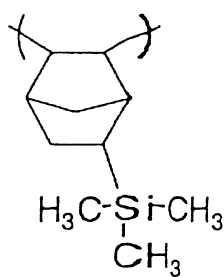
(Si-18)



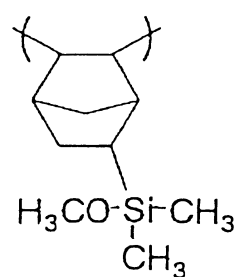
(Si-19)



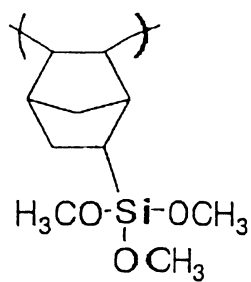
(Si-20)



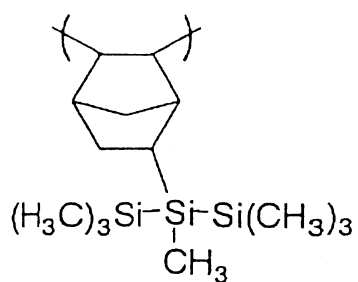
(Si-21)



(Si-22)

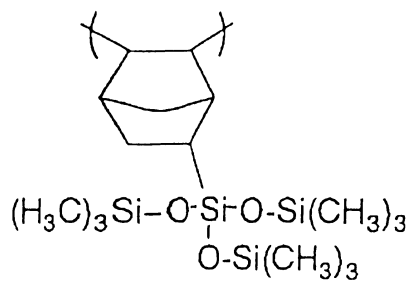


(Si-23)

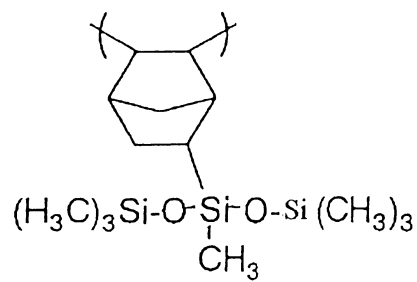


(Si-24)

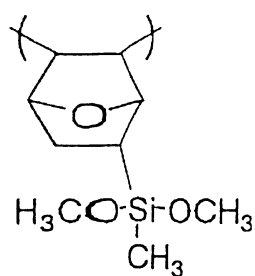
五、發明說明 (29)



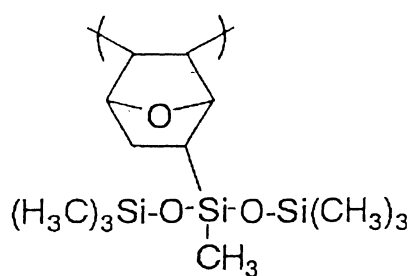
(Si-25)



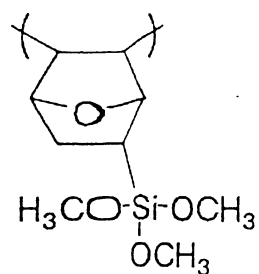
(Si-26)



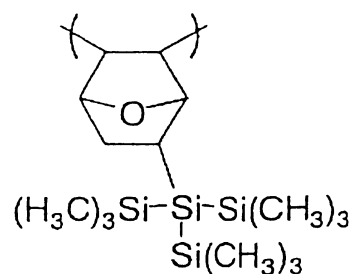
(Si-27)



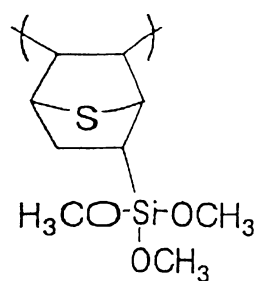
(Si-28)



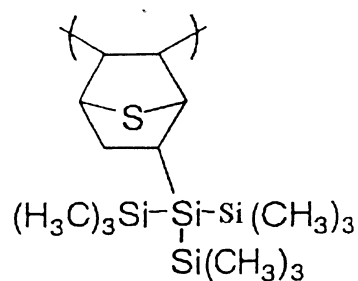
(Si-29)



(Si-30)

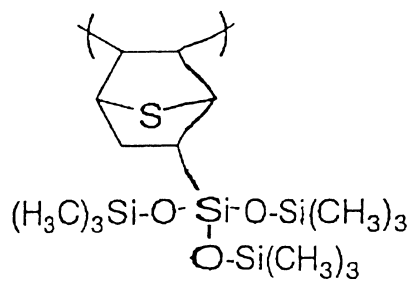


(Si-31)

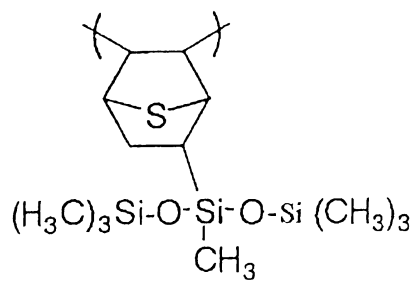


(Si-32)

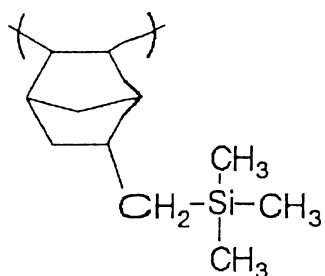
五、發明說明 (30)



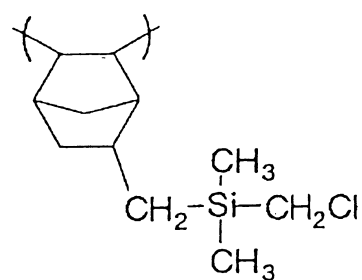
(Si-33)



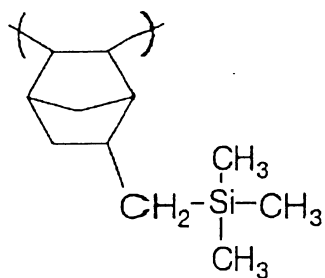
(Si-34)



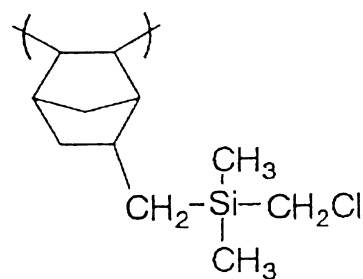
(Si-35)



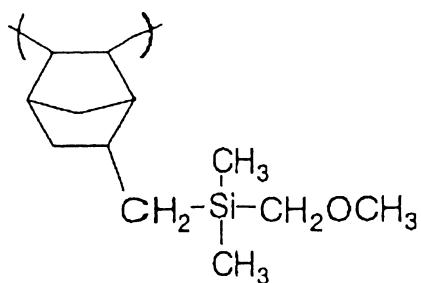
(Si-36)



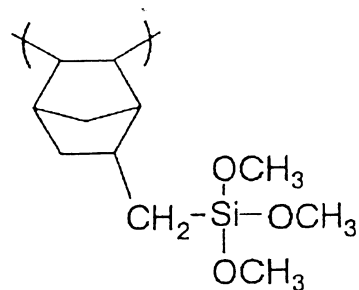
(Si-37)



(Si-38)

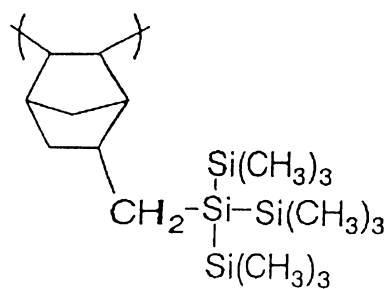


(Si-39)

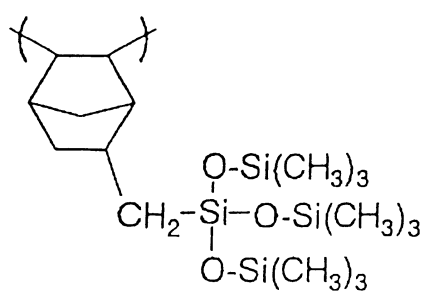


(Si-40)

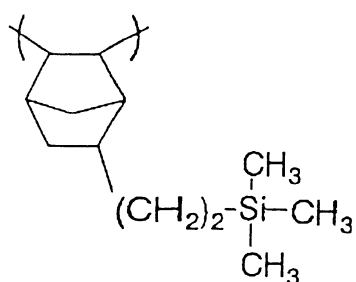
五、發明說明 (31)



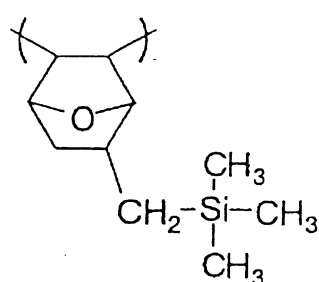
(Si-41)



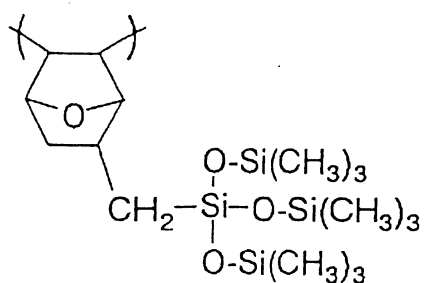
(Si-42)



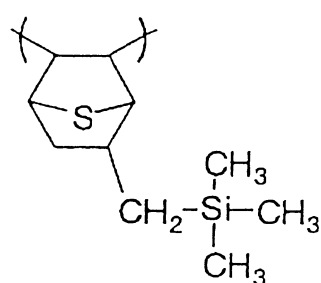
(Si-43)



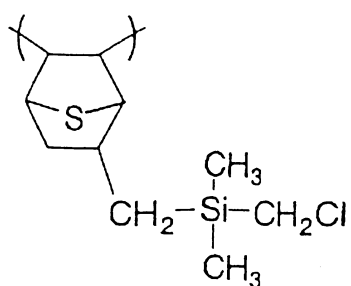
(Si-44)



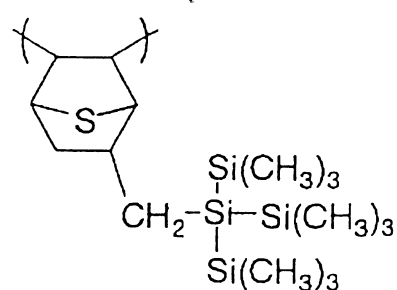
(Si-45)



(Si-46)

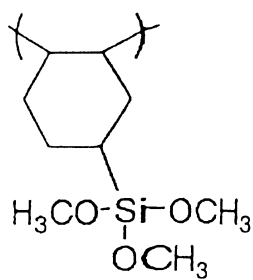


(Si-47)

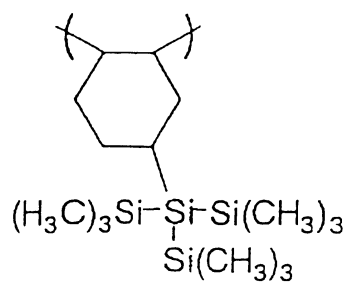


(Si-48)

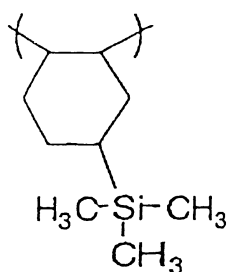
五、發明說明 (32)



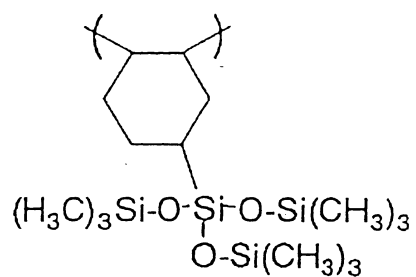
(Si-49)



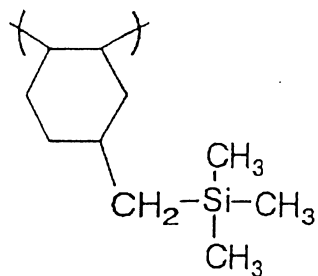
(Si-50)



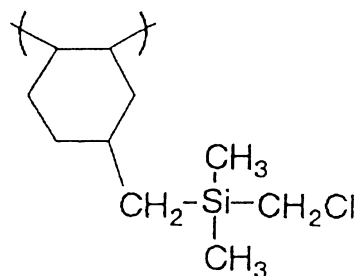
(Si-51)



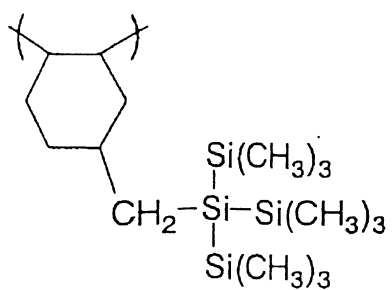
(Si-52)



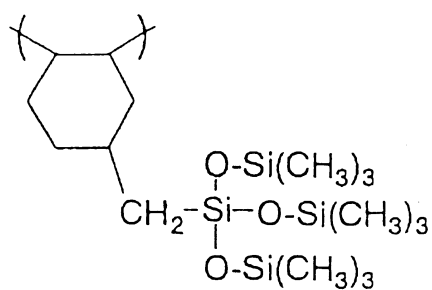
(Si-53)



(Si-54)

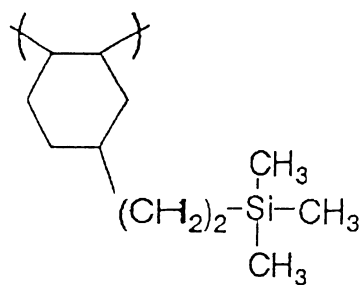


(Si-55)

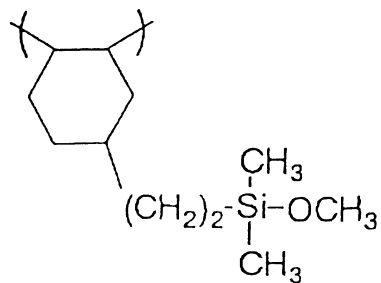


(Si-56)

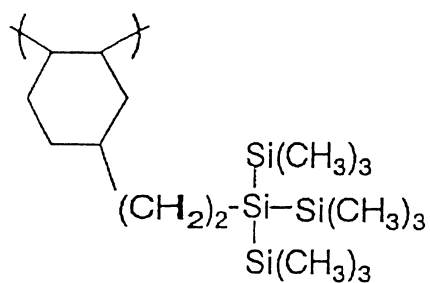
五、發明說明 (33)



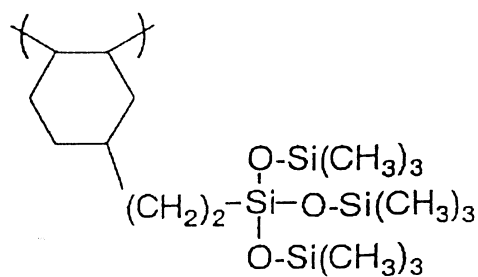
(Si-57)



(Si-58)

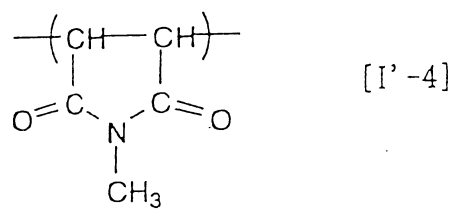
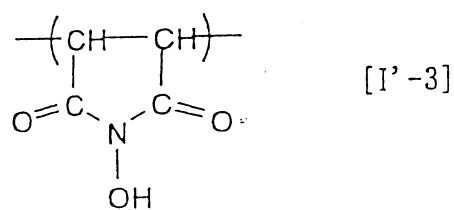
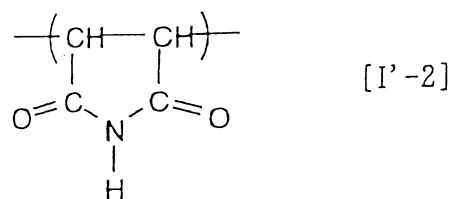
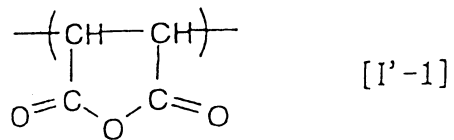


(Si-59)

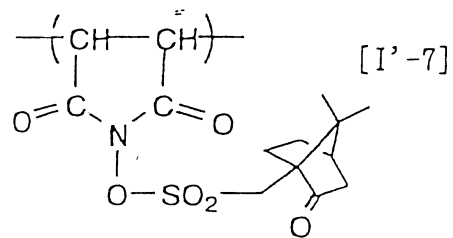
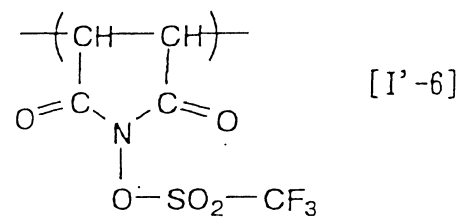
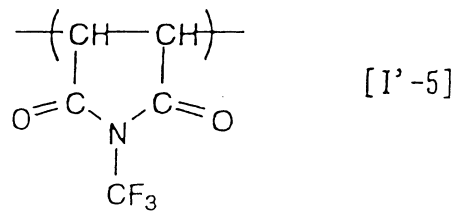


(Si-60)

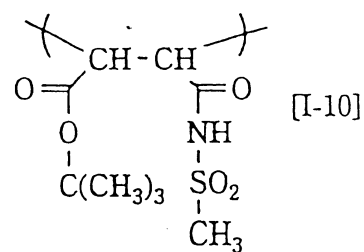
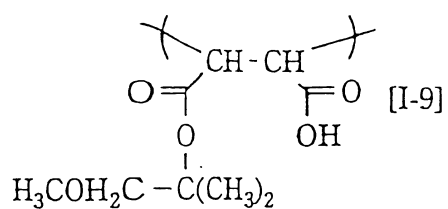
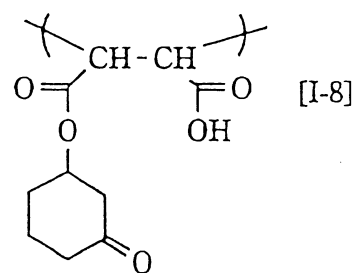
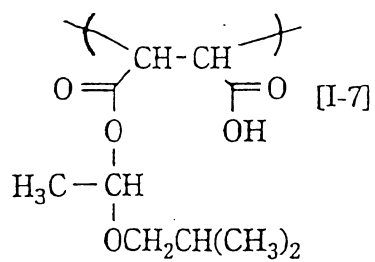
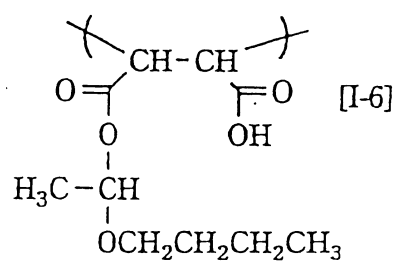
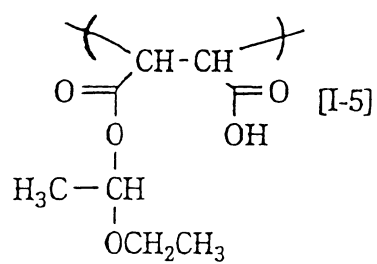
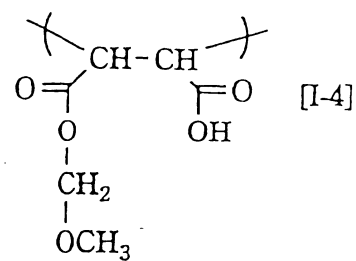
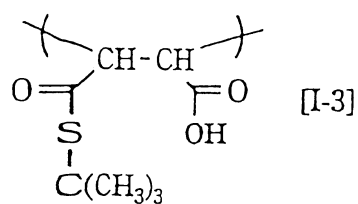
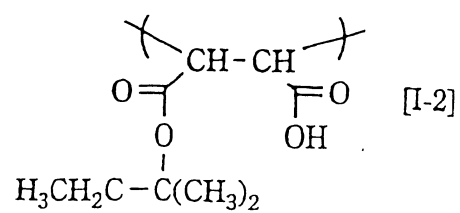
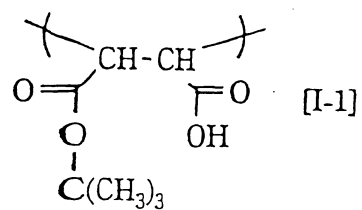
五、發明說明 (34)



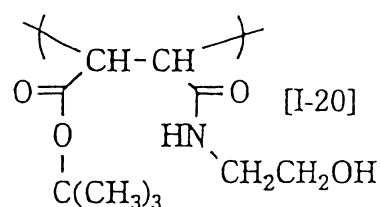
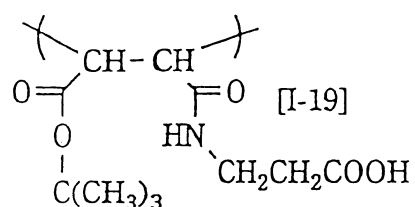
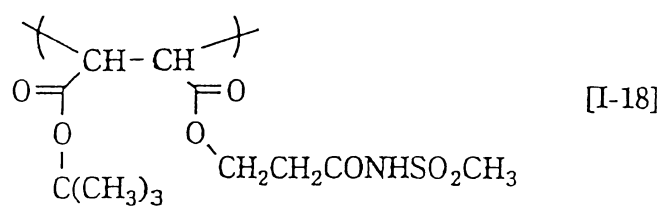
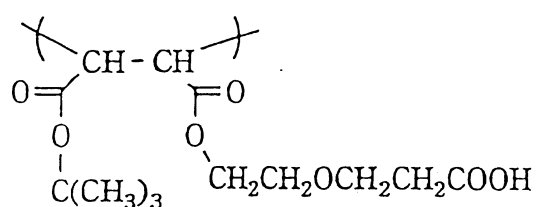
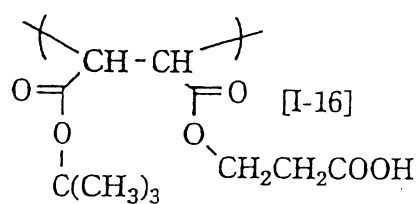
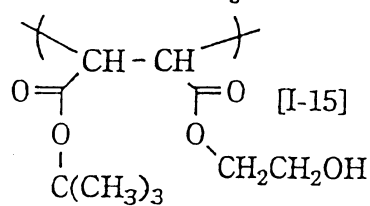
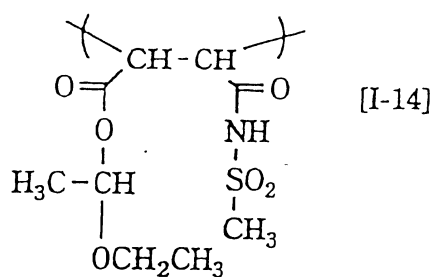
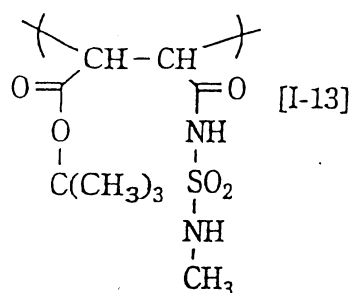
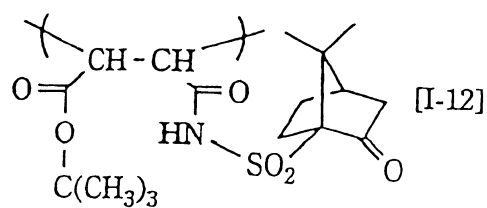
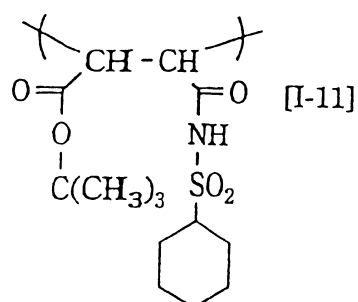
五、發明說明 (35)



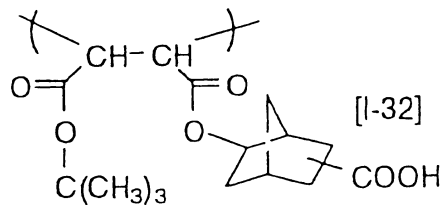
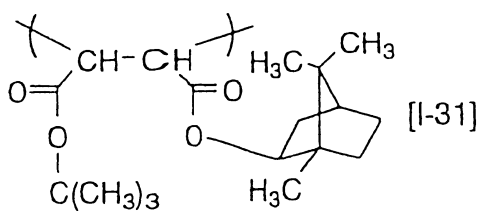
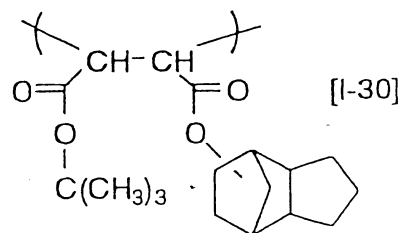
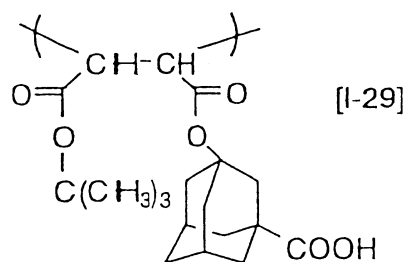
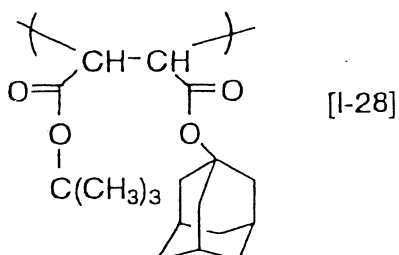
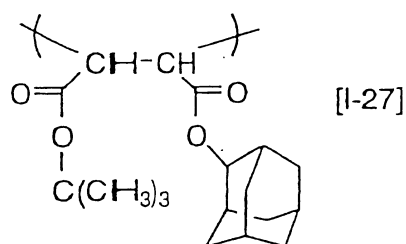
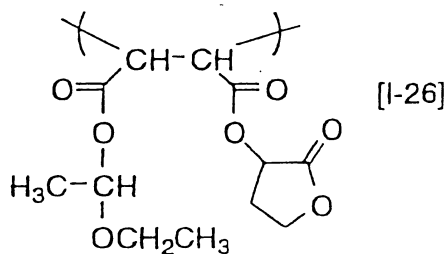
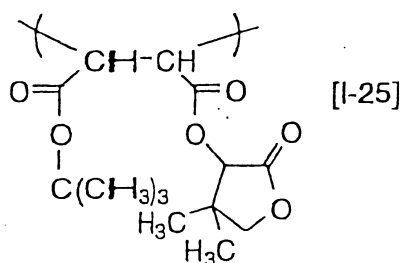
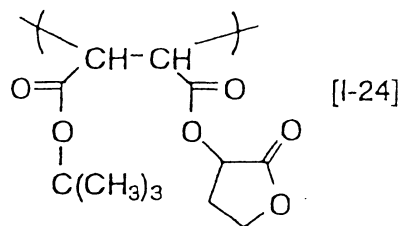
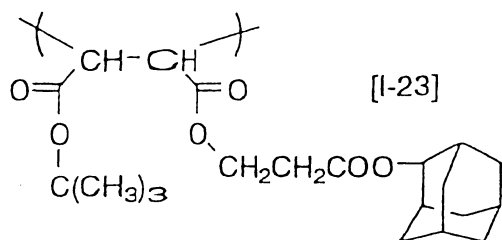
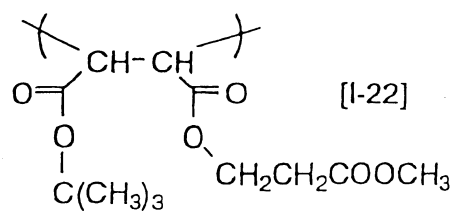
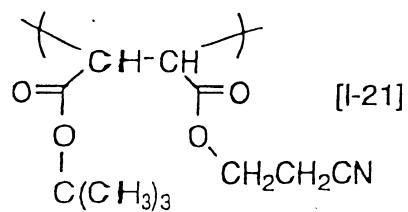
五、發明說明 (36)



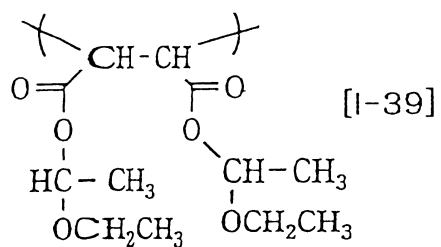
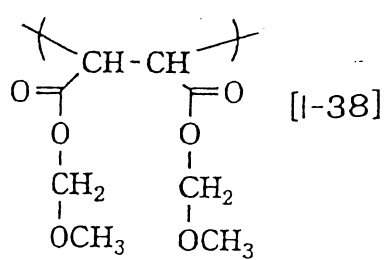
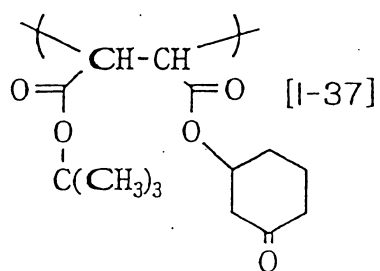
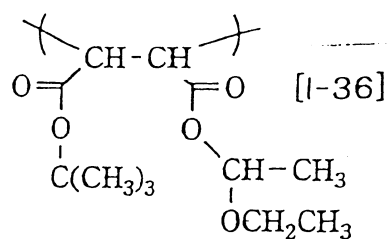
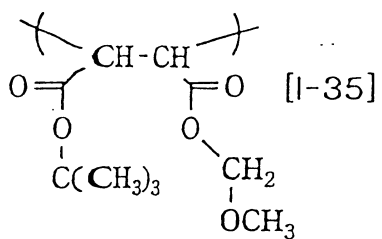
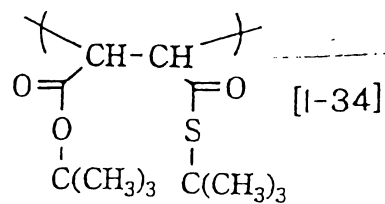
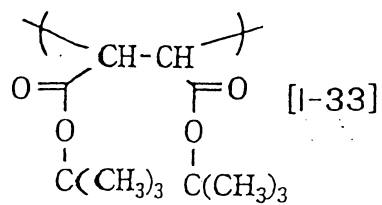
五、發明說明 (37)



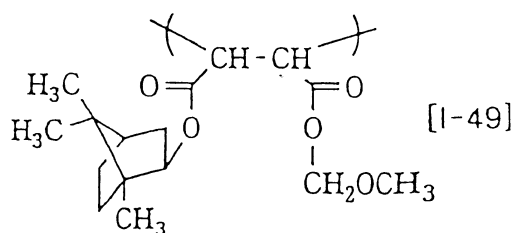
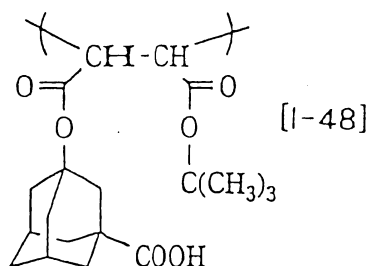
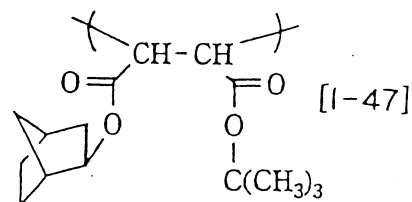
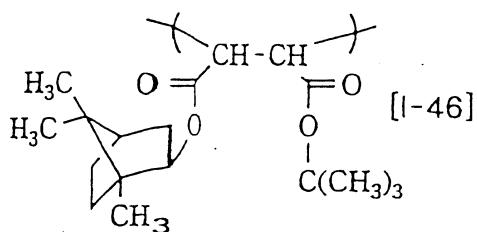
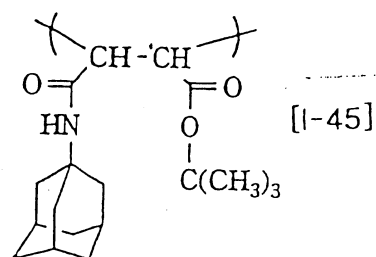
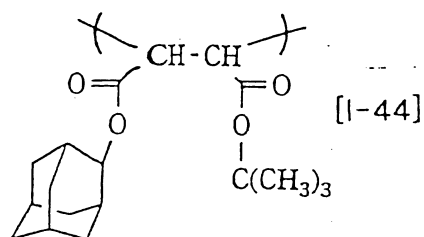
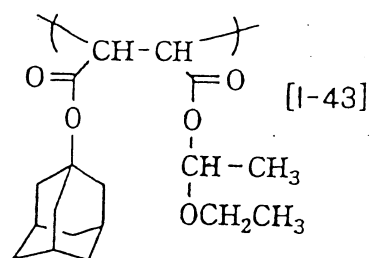
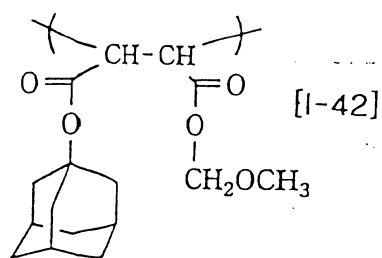
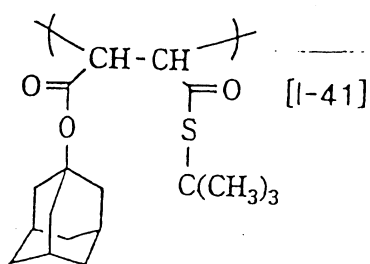
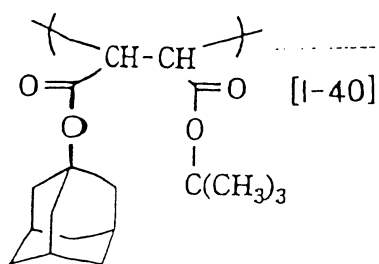
五、發明說明 (38)



五、發明說明 (39)

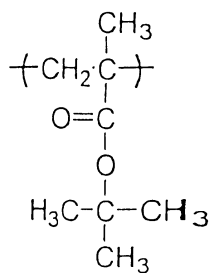


五、發明說明 (40)

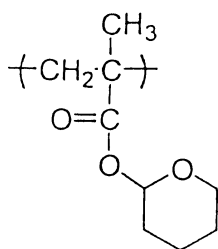


而且，通式(XI)~(XIII)所示重複構造單元之具體例如下述所示，惟本發明不受此等所限制。

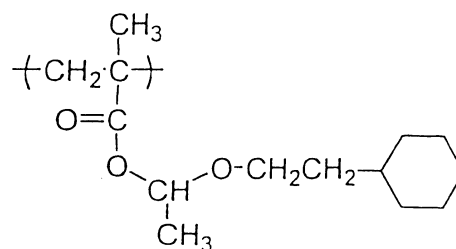
五、發明說明 (41)



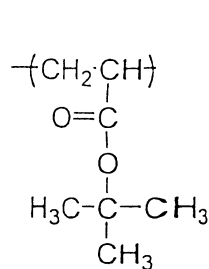
(B-1)



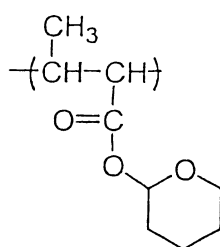
(B-2)



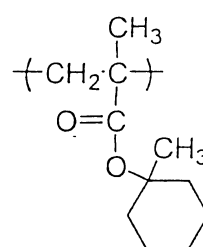
(B-3)



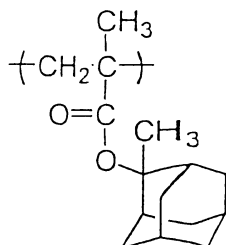
(B-4)



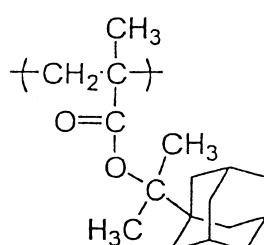
(B-5)



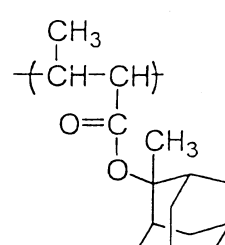
(B-6)



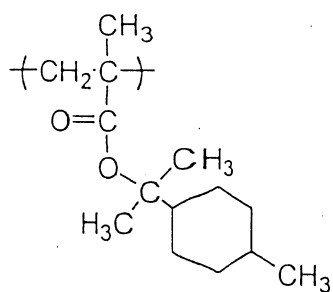
(B-7)



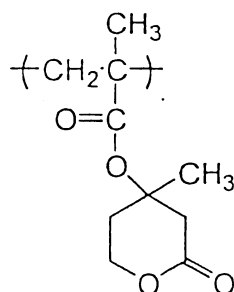
(B-8)



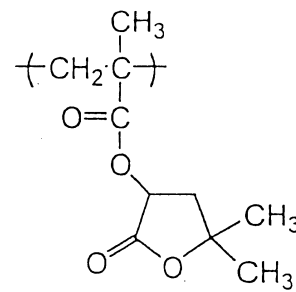
(B-9)



(B-10)

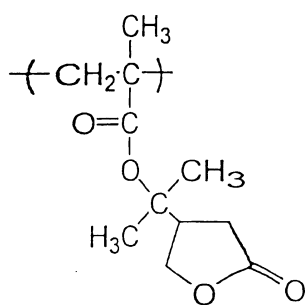


(B-11)

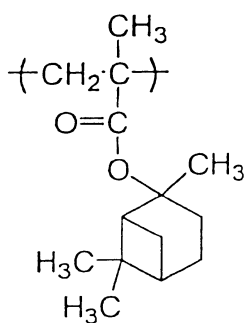


(B-12)

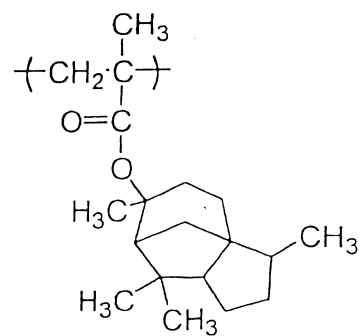
五、發明說明 (42)



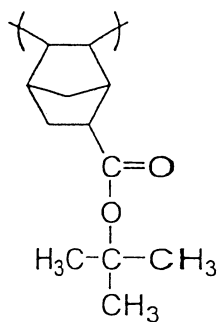
(B-13)



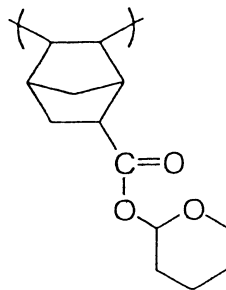
(B-14)



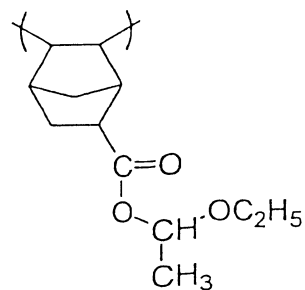
(B-15)



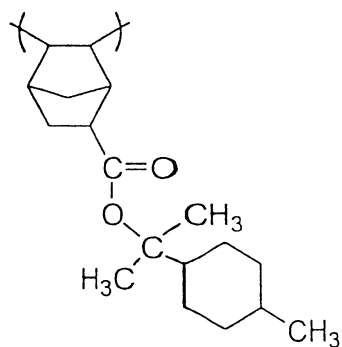
(B-16)



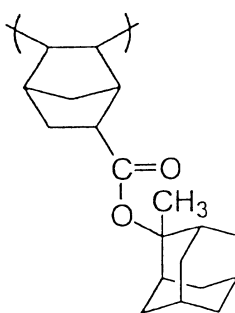
(B-17)



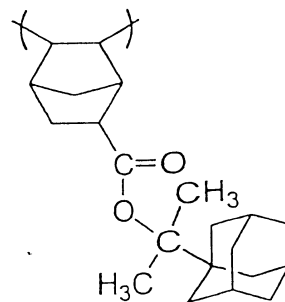
(B-18)



(B-19)

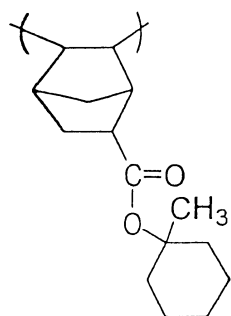


(B-20)

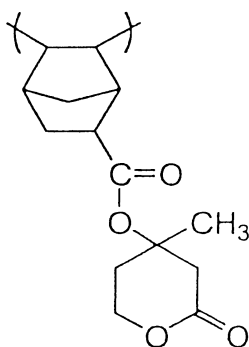


(B-21)

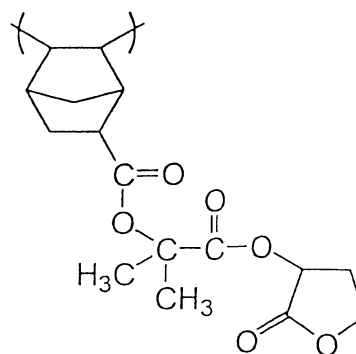
五、發明說明 (43)



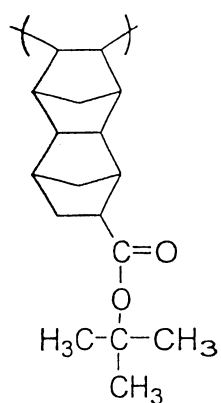
(B-22)



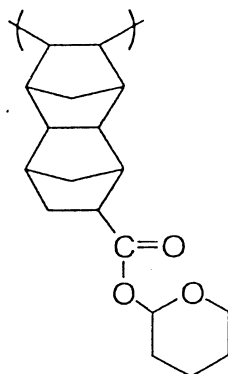
(B-23)



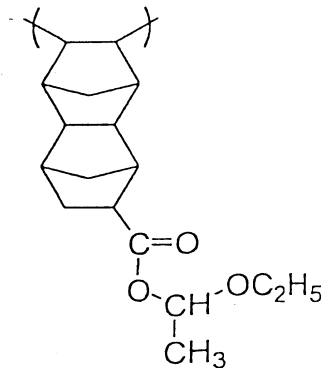
(B-24)



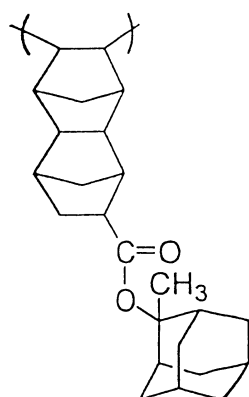
(B-25)



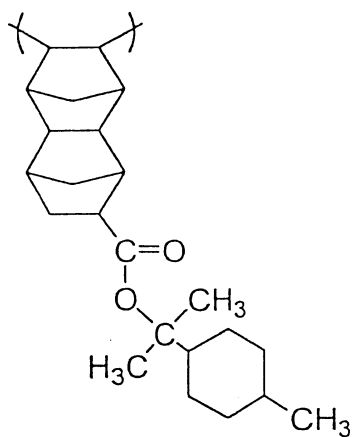
(B-26)



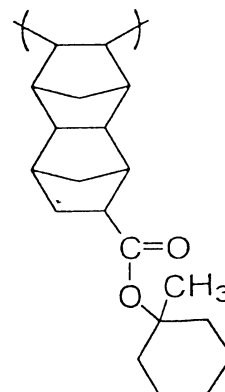
(B-27)



(B-28)

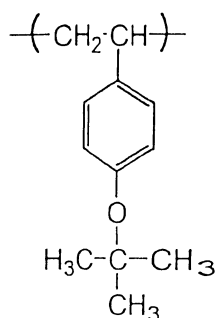


(B-29)

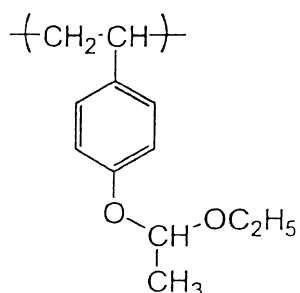


(B-30)

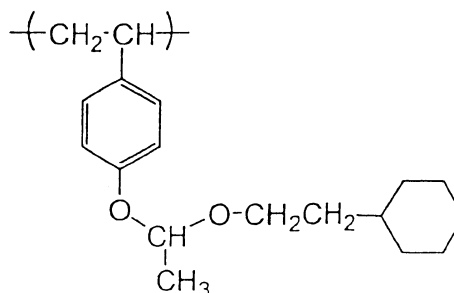
五、發明說明 (44)



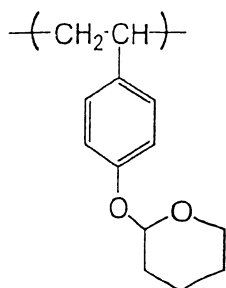
(B-31)



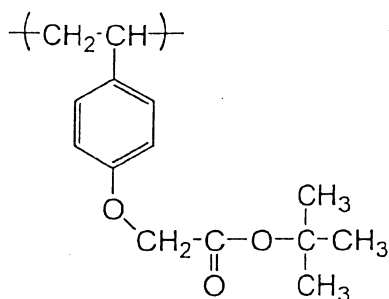
(B-32)



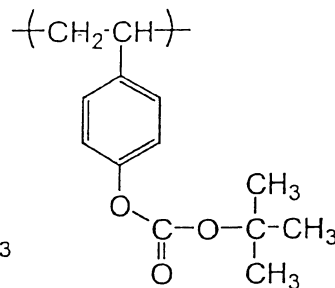
(B-33)



(B-34)



(B-35)



(B-36)

以上述具體例所示重複構造單元可各使用一種、或數種混合使用。

上述具有重複構造單元之本發明樹脂(A)的較佳分子量，以重量平均為 1,000 ~ 200,000、更佳者為 3,000 ~ 20,000。分子量分布(Mw/Mn)為 1 ~ 10、較佳者為 1 ~ 3、更佳者為 1 ~ 2。分子量分布愈小者，解像度、光阻劑形狀、及光阻劑圖樣側壁平順、粗糙性優異。

本發明樹脂(A)之添加量以組成物之全部固成分為基準為 50 ~ 99 重量%、較佳者為 60 ~ 98 重量%、更佳者為 65 ~ 95 重量%。

五、發明說明 (45)

[2]本發明(B)之藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物

本發明所使用的藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物，可適當地選擇使用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、或以微光阻劑等所使用的習知光(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、分子線或離子束產生酸之化合物及適當地選擇此等混合物。

此外，其他本發明所使用的藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物，例如有 S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21,423(1980)等所記載的二偶氮鎘鹽、美國專利第 4,069,055 號、同 4,069,056 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 號所記載的磷鎘鹽、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 號等記載的碘鎘鹽、J.V. Crivello et al

五、發明說明 (46)

， 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 號等所記載的銻鹽、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V. Crivello et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等記載的硒鎢鹽、C.S. Wen et al., The, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p.478 Tokyo, Oct(1988)等記載的碲鎢鹽、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,

五、發明說明 (47)

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 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

五、發明說明 (48)

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產生磺酸之化合物、特開昭 61-166544 號等記載的二磺化合物。

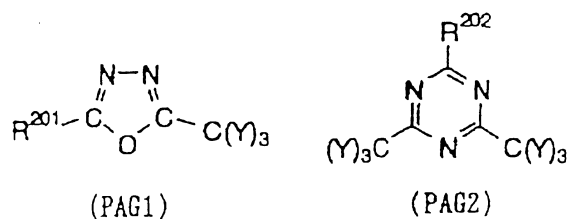
而且，此等藉由光產生酸之基、或使化合物導入聚合物之主鏈或側鏈的化合物，例如可使用 M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., 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 (49)

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。

於下述中說明有關所使用的上述藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物中尤為有效者。

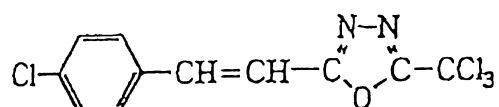
(1)三鹵素甲基取代的下述通式(PAG1)所示之噁唑衍生物或通式(PAG2)所示之 S-三吡啉衍生物。



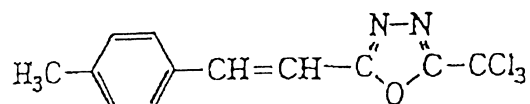
(其中， R^{201} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基， R^{202} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基、烷基、 $-C(Y)_3$ 。Y 係表示氯原子或溴原子)

具體而言例如有下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。

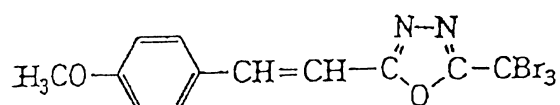
五、發明說明 (50)



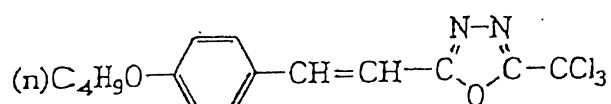
(PAG1-1)



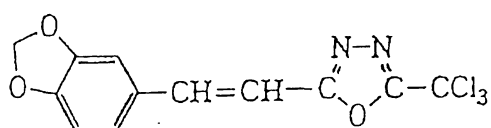
(PAG1-2)



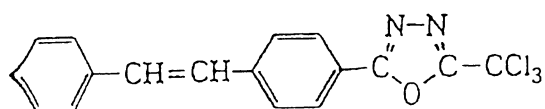
(PAG1-3)



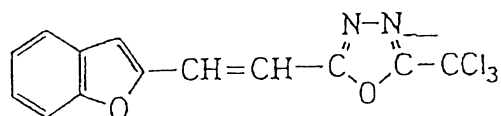
(PAG1-4)



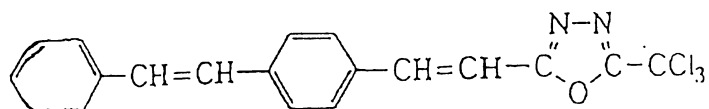
(PAG1-5)



(PAG1-6)

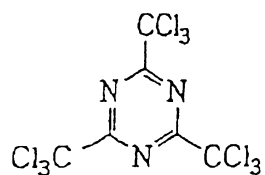


(PAG1-7)

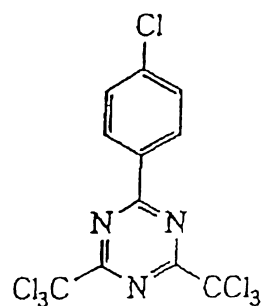


(PAG1-8)

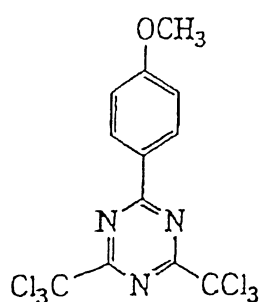
五、發明說明 (51)



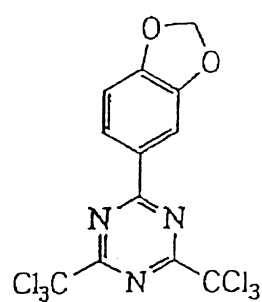
(PAG2-1)



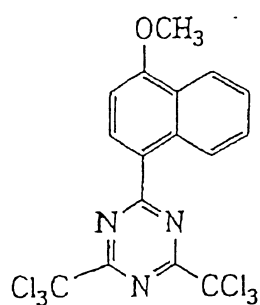
(PAG2-2)



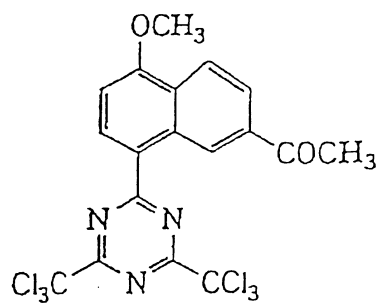
(PAG2-3)



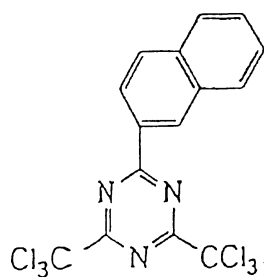
(PAG2-4)



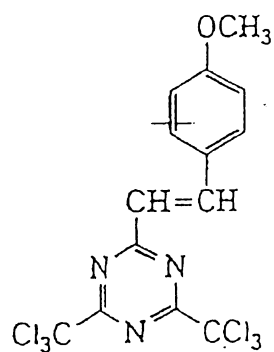
(PAG2-5)



(PAG2-6)

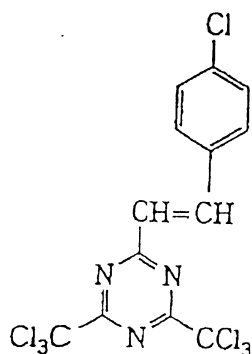


(PAG2-7)

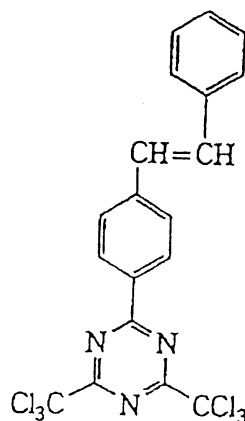


(PAG2-8)

五、發明說明 (52)

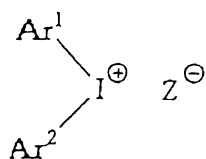


(PAG2-9)

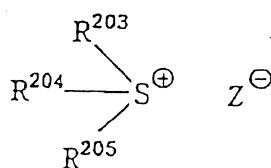


(PAG2-10)

(2)下述通式(PAG3)所示之碘鹽、或通式(PAG4)所示之銻鹽。



(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經取代的烷基、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

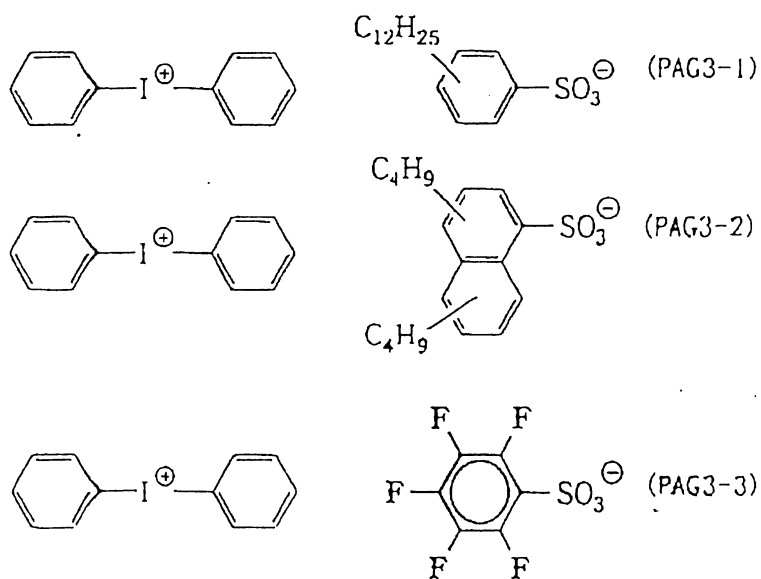
五、發明說明 (53)

氧基羧基。

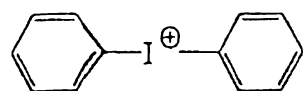
Z⁻係表示對陰離子，例如 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等過氟鏈烷基磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、萘-1-磺酸陰離子等縮合多核芳香族磺酸陰離子、蒽醌磺酸陰離子、含磺酸基之染料等，惟本發明不受此等所限制。

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)。

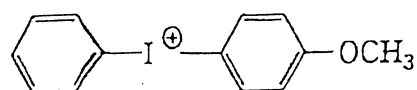
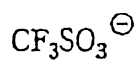
具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。



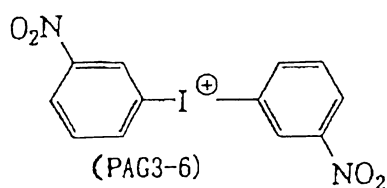
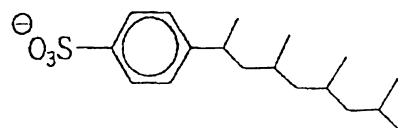
五、發明說明 (54)



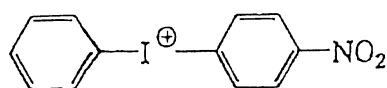
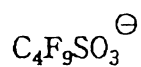
(PAG3-4)



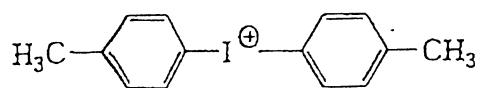
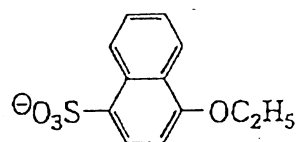
(PAG3-5)



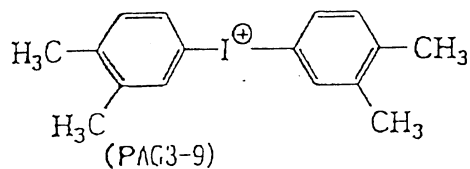
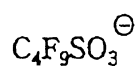
(PAG3-6)



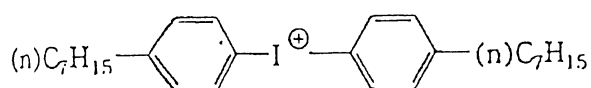
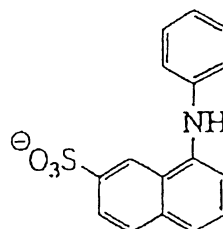
(PAG3-7)



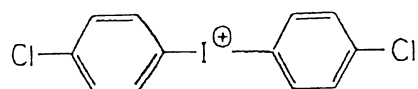
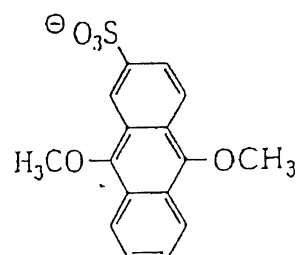
(PAG3-8)



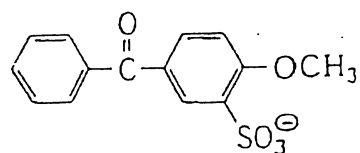
(PAG3-9)



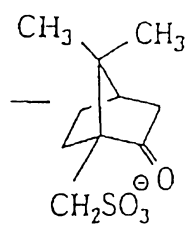
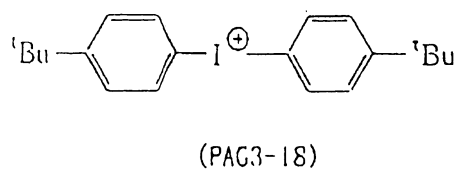
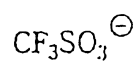
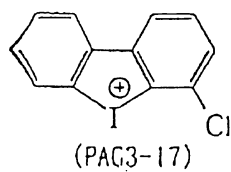
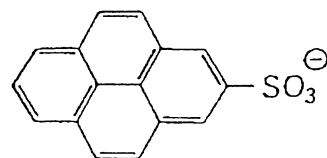
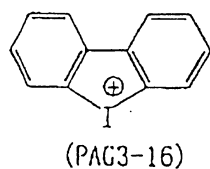
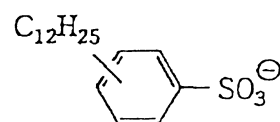
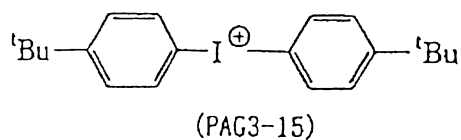
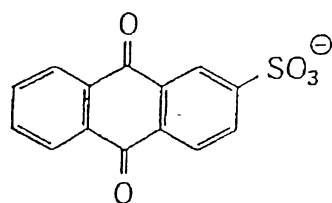
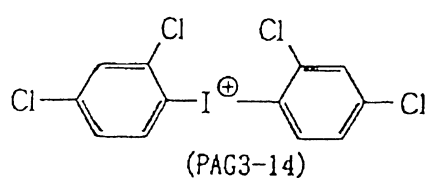
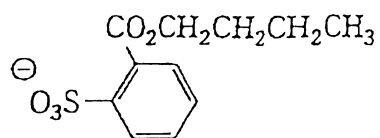
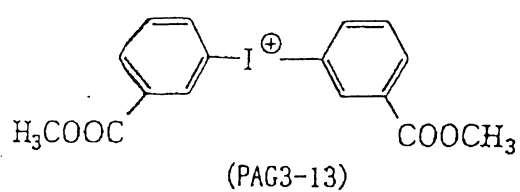
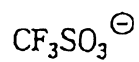
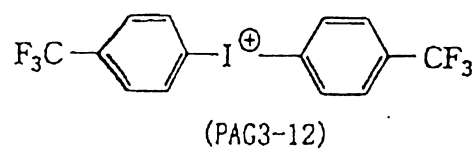
(PAG3-10)



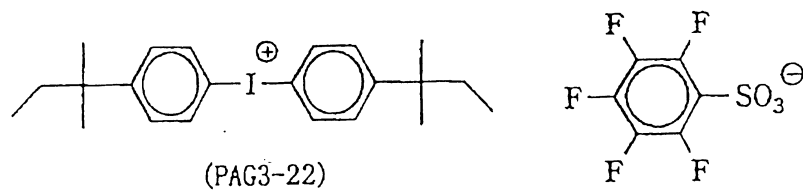
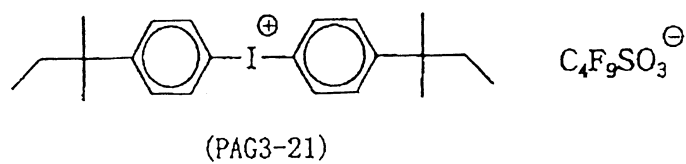
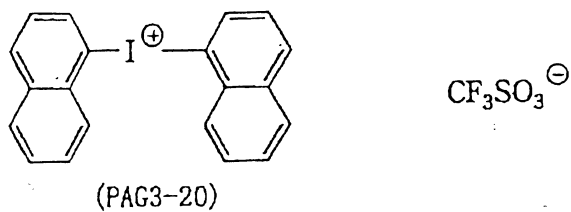
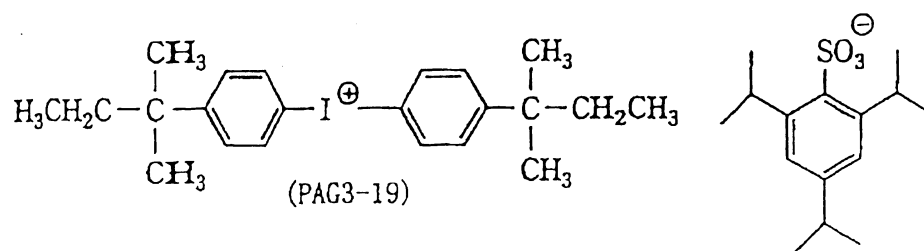
(PAG3-11)



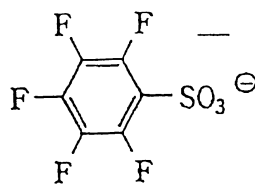
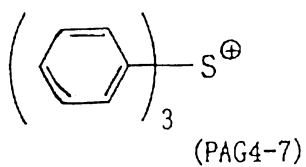
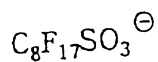
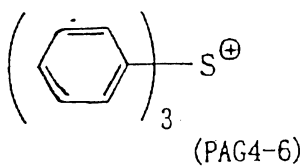
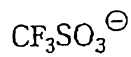
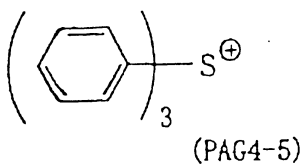
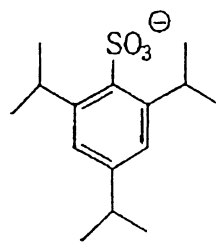
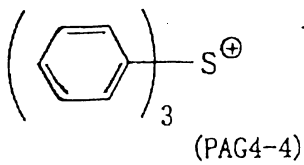
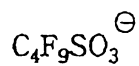
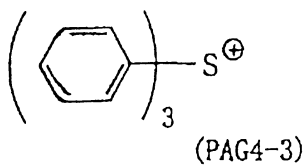
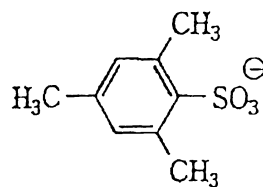
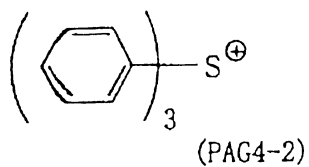
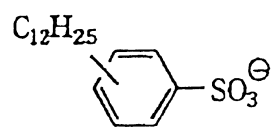
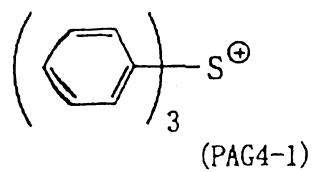
五、發明說明 (55)



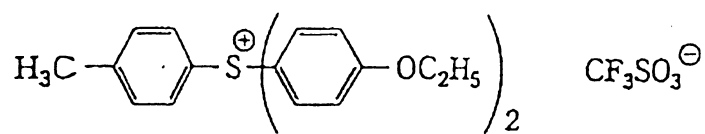
五、發明說明 (56)



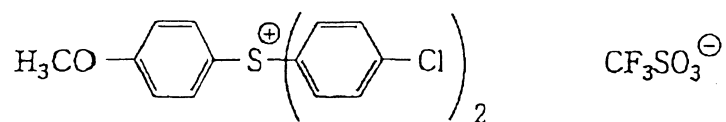
五、發明說明 (57)



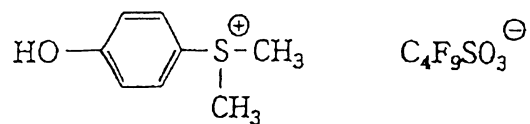
五、發明說明 (58)



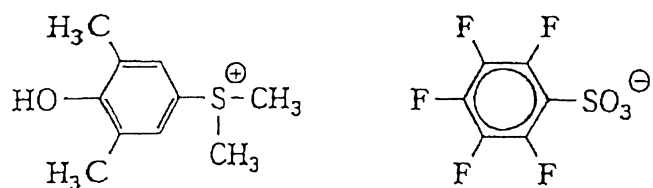
(PAG4-8)



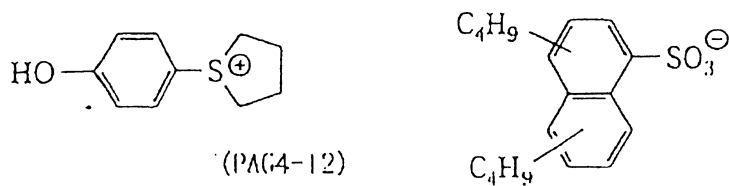
(PAG4-9)



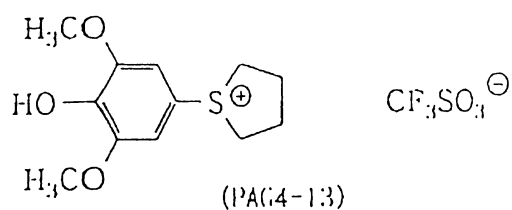
(PAG4-10)



(PAG4-11)

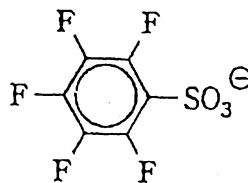
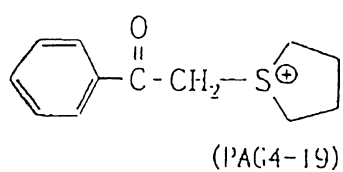
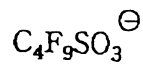
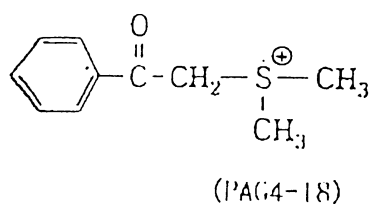
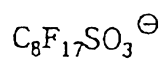
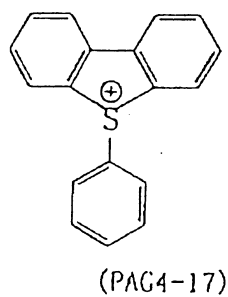
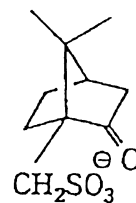
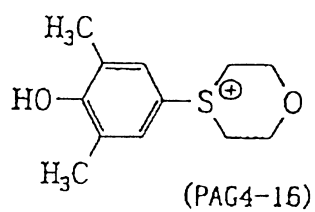
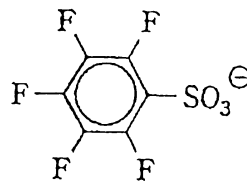
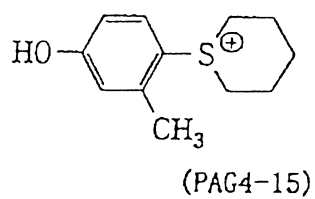
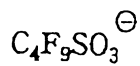
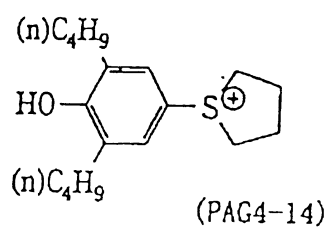


(PAG4-12)

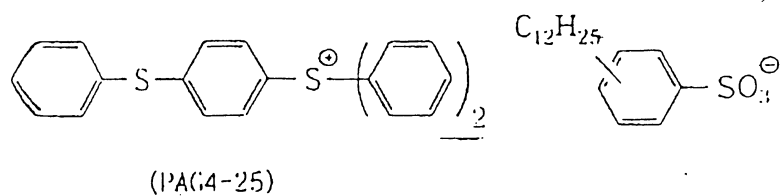
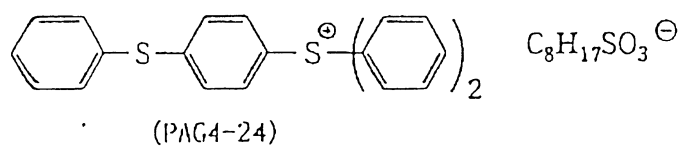
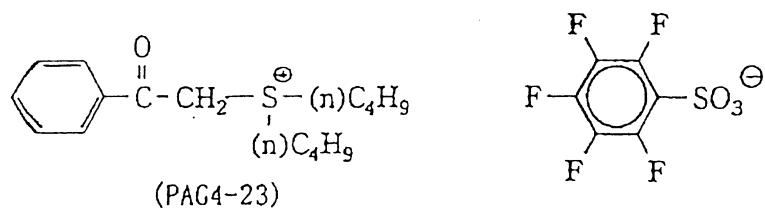
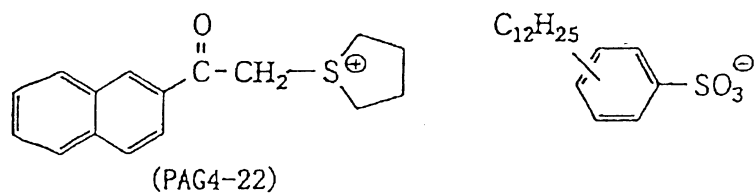
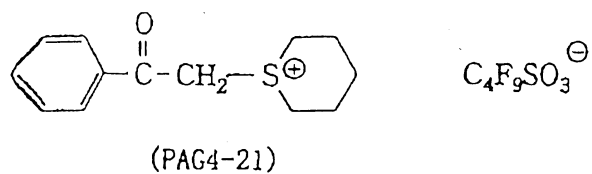
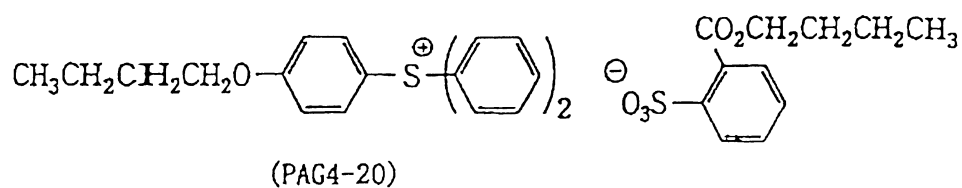


(PAG4-13)

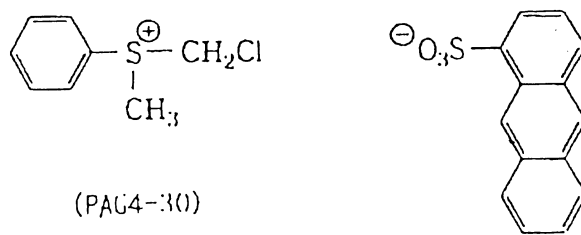
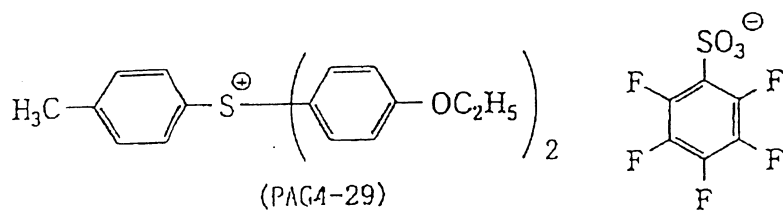
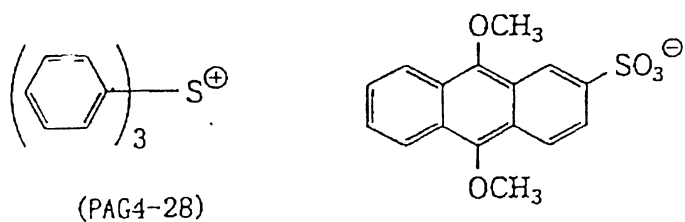
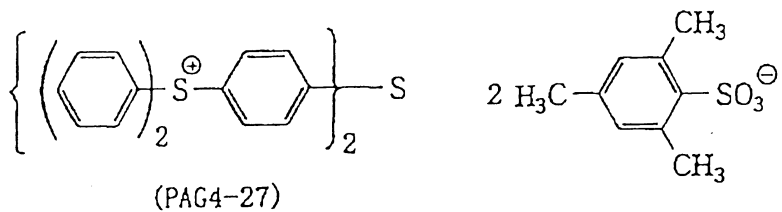
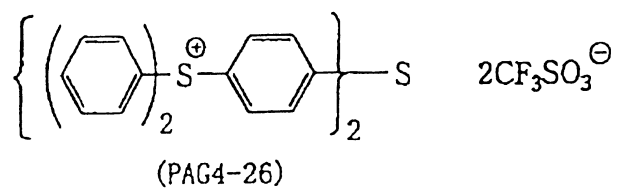
五、發明說明 (59)



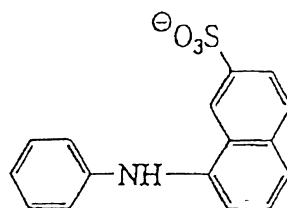
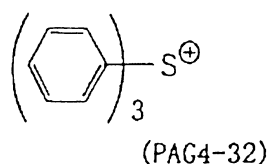
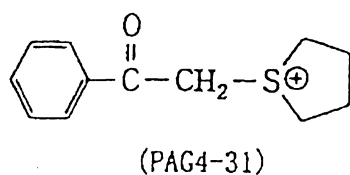
五、發明說明 (60)



五、發明說明 (61)

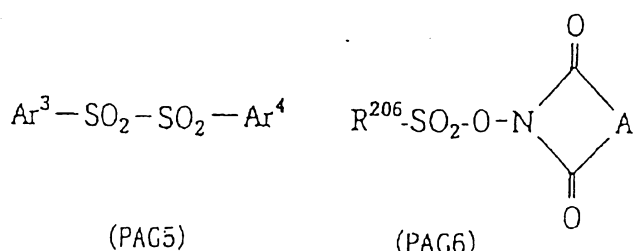


五、發明說明 (62)



通式 (PAG3)、(PAG4) 所示之上述鎘鹽係為習知物，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 號等記載的方法所合成。

(3) 下述通式 (PAG5) 所示之二磺衍生物或通式 (PAG6) 所示之亞胺基磺酸酯衍生物。

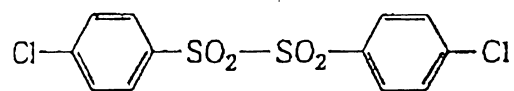


五、發明說明（63）

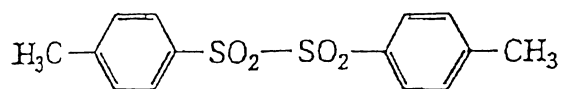
（其中， Ar^3 、 Ar^4 係各表示獨立的經取代或未經取代的芳基， R^{206} 係表示經取代或未經取代的烷基、芳基，A 係表示經取代或未經取代的伸烷基、伸烯基、伸芳基）

具體例如下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。

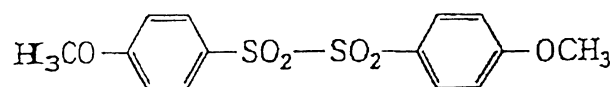
五、發明說明 (64)



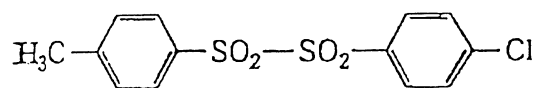
(PAG5-1)



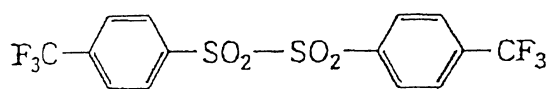
(PAG5-2)



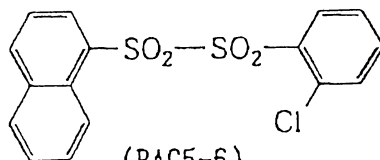
(PAG5-3)



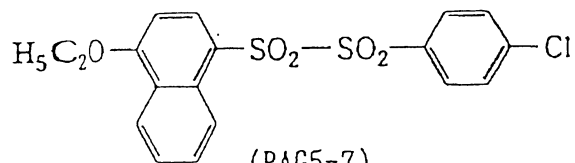
(PAG5-4)



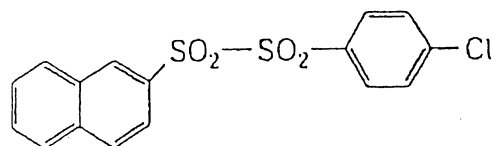
(PAG5-5)



(PAG5-6)

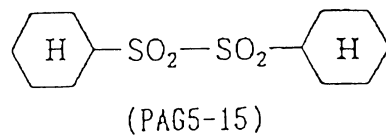
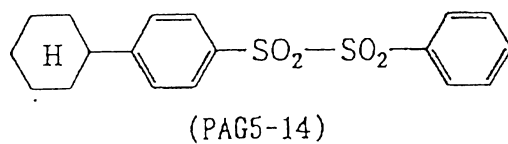
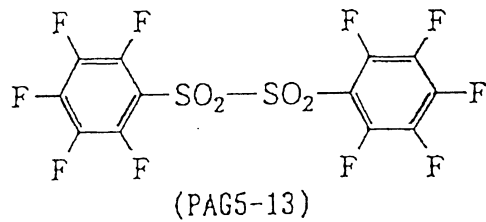
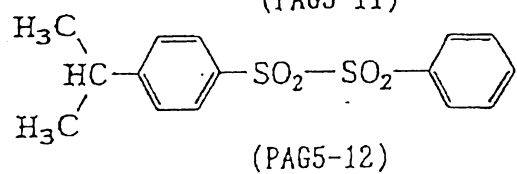
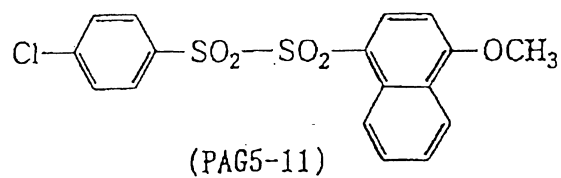
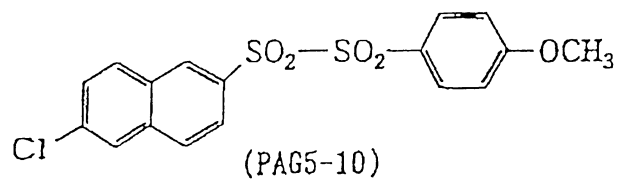
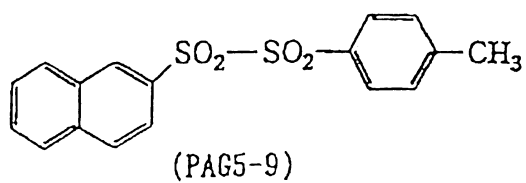


(PAG5-7)

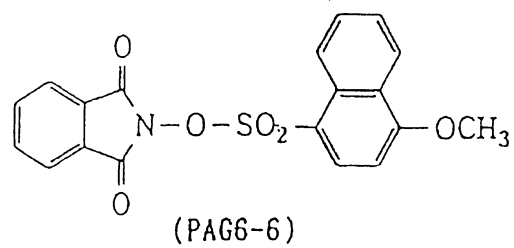
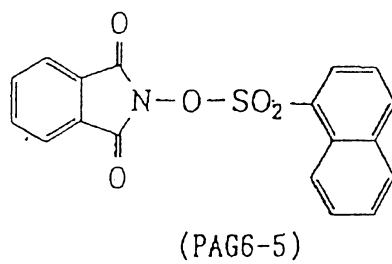
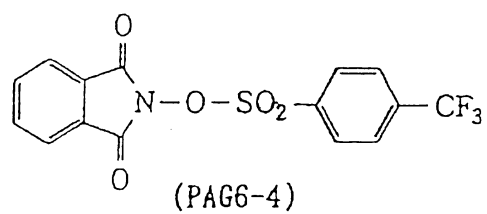
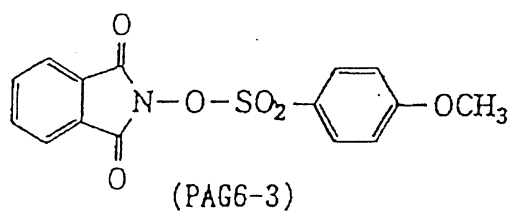
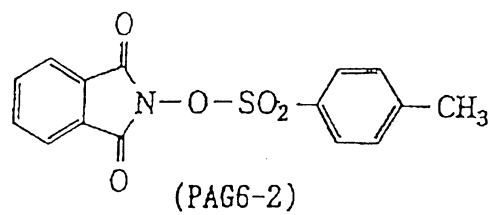
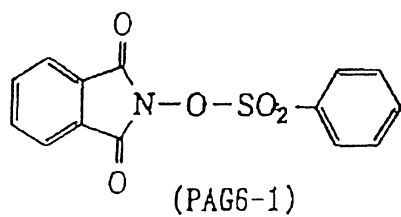


(PAG5-8)

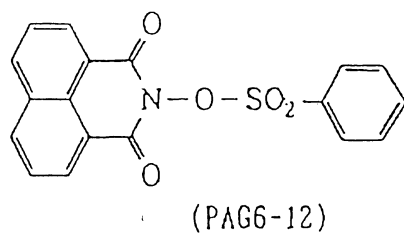
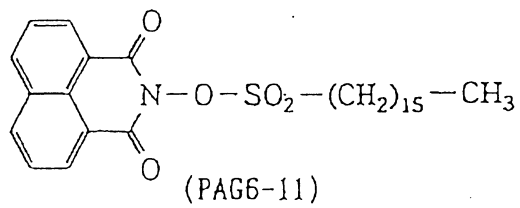
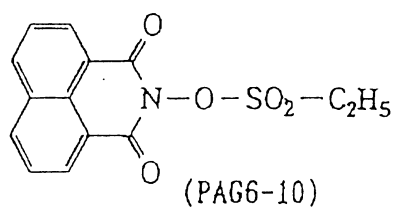
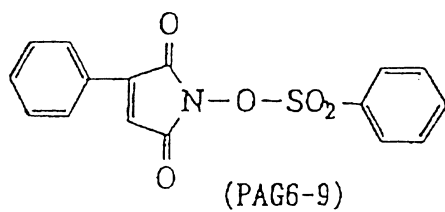
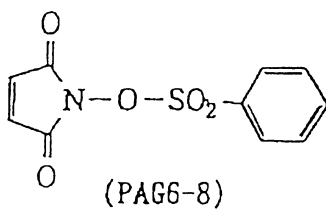
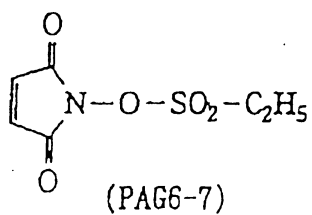
五、發明說明 (65)



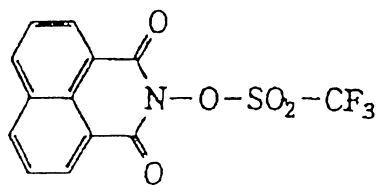
五、發明說明 (66)



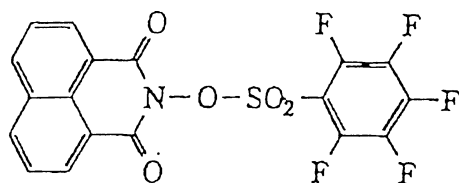
五、發明說明 (67)



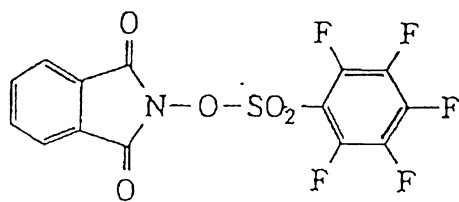
五、發明說明 (68)



(PAG6-13)

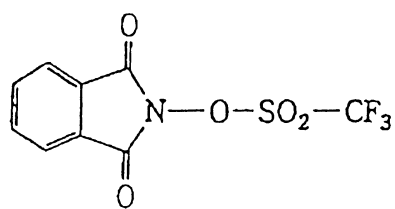


(PAG6-14)

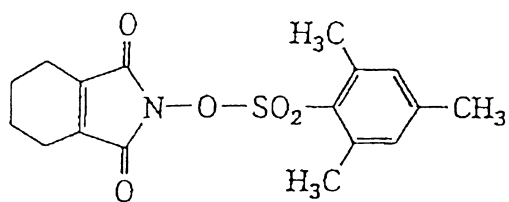


(PAG6-15)

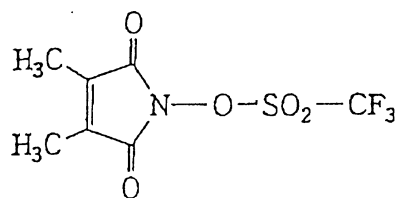
五、發明說明 (69)



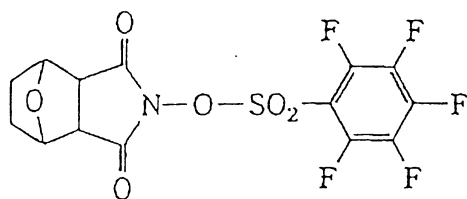
(PAG6-16)



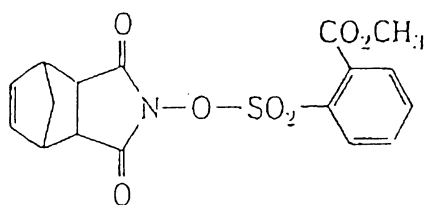
(PAG6-17)



(PAG6-18)



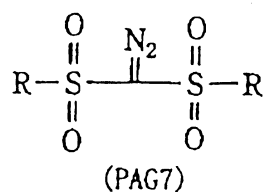
(PAG6-19)



(PAG6-20)

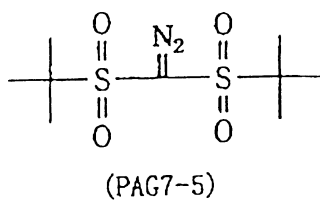
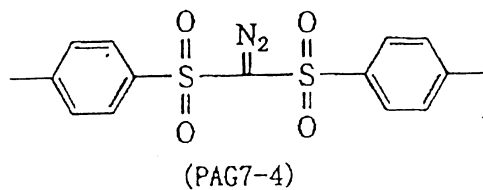
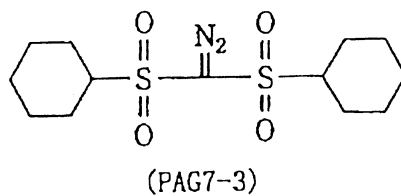
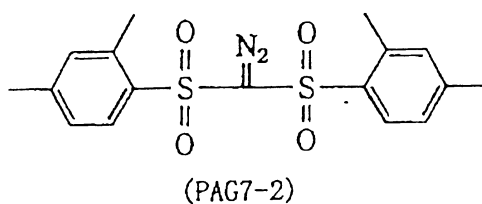
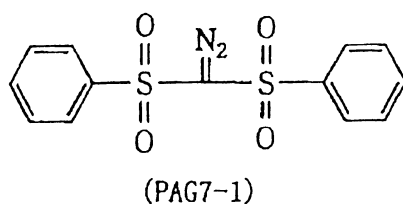
(4) 下述通式 (PAG7) 所示之二偶氮二磺衍生物化合物。

五、發明說明 (70)



(其中，R 係表示直鏈、支鏈或環狀烷基、可具取代基之芳基)

具體例如下述所示之化合物，惟不受此等所限制。



五、發明說明 (71)

本發明 (B) 藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物的添加量，以本發明組成物之全部固成分為基準為 0.1 ~ 20 重量%、較佳者為 0.5 ~ 10 重量%、更佳者為 1 ~ 7 重量%。而且，此等之化合物可單獨使用、亦可以數種混合使用。

[3] 氟系及 / 或矽系界面活性劑 ((C) 成分)

本發明正型光阻劑組成物係以含有氟系及 / 或矽系界面活性劑較佳。換言之，本發明之正型光阻劑組成物中可使用的界面活性劑為氟系及 / 或矽系界面活性劑，有氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、含有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑中任一種、或含有 2 種以上。此等氟系及 / 或矽系界面活性劑之添加，具有抑制顯像缺陷及提高塗覆性之效果。

此等界面活性劑例如有特開昭 62-36663 號、同 61-226746 號、同 61-226745 號、同 62-170950 號、同 63-34540 號、特開平 7-230165 號、同 8-62834 號、同 9-5988 號、美國專利 5405720 號、同 5360692 號、同 5529881 號、同 5296330 號、同 5436098 號、同 5576143 號、同 5294511 號、同 5824451 號記載的界面活性劑，直接使用市售的界面活性劑。

可使用的市售界面活性劑例如有耶夫頓部 (譯音) EF301、EF303 (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

五、發明說明 (72)

、 F176、F189、F08(大日本油墨(股)製)、撒夫龍(譯音)S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭玻璃(股)製)、頓龍衣索魯(譯音)S-366(頓龍衣(譯音)化學(股)製)等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)亦可使用作為矽系界面活性劑。

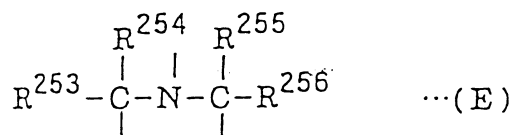
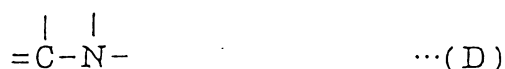
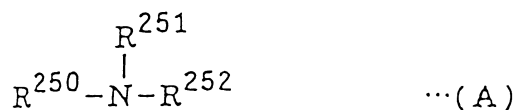
界面活性劑的配合量以本發明之組成物中全部組成物之固成分為基準通常為 0.01~2 重量%、較佳者為 0.01~1 重量%。此等界面活性劑可單獨使用或 2 種以上組合使用。

[4]酸擴散抑制劑((D)成分)

以防止活性光線或放射線照射後、直至加熱處理之經時性能變動(圖樣之 T-top 形狀形成、感度變動、圖樣線寬變動等)或塗覆後經時之性能變動、且活性光線或放射線照射後、加熱處理時酸過度擴散(解像度惡化)為目的時，於本發明之組成物中以添加酸擴散抑制劑較佳。酸擴散抑制劑為有機鹼性化合物，例如含有鹼性氮之有機鹼性化合物，以使用共軛酸之 pKa 值為 4 以上的化合物較佳。

具體例如下述式(A)~(E)之構造。

五、發明說明 (73)



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胍、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

五、發明說明（74）

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啶、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胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、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-胺基乙基吡啶、3-胺基吡咯烷、哌啶、N-(2-胺基乙基)哌啶、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、吡啶、2-(胺基甲基)-5-甲基吡啶、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。

五、發明說明 (75)

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、經時之光阻劑圖樣的粗細度大、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。

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。

於製造精密積體電路構件時所使用的基板(例如矽/二氧化矽被覆、玻璃基板、ITO 基板等透明基板等)上塗覆本發明之正型光阻劑組成物，再使用活性光線或放射線描繪裝置進行照射，予以加熱、顯像、洗淨、乾燥，製得良好光阻劑圖樣。

本發明組成物之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

五、發明說明（76）

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、哌啶等環狀胺類等之鹼性水溶液。另外，在上述鹼性水溶液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑。此外，在上述鹼類水溶液中可適當添加異丙醇等之醇類、非離子系界面活性劑。

此等顯像液中較佳者為4級銨鹽、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。

[合成例 1]

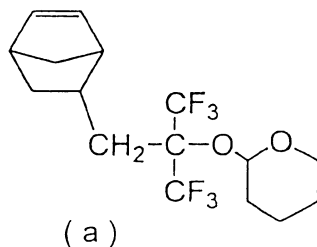
在1L壓熱鍋中加入11.4g(0.10莫耳)三甲基醯丙基甲矽烷、19.4g(0.10莫耳)原菠烯-2-羧酸第3-丁酯之150ml 1,1,2-三氯-三氟化乙烯溶液，在氮氣氣氛下加壓至200psi。另外注入20g(0.20莫耳)四氟化乙烯，在攪拌下加熱至50℃。在該反應液中、20分鐘內注入1.2g二(4-第3-丁基環己基)過氧化二羧酸酯之15ml 1,1,2-三氯-三氟化乙烯溶液，繼續攪拌20小時。於反應終了後，使反應液投入2L甲醇中且激烈攪拌，析出白色樹脂。使析出的樹脂過濾、真空乾燥後，製得26.4g本發明之樹脂(1)。藉由GPC測定，樹脂(1)之分子量以重量平均(M_w)為5,400。而且藉由C¹³-NMR測定、觀察樹脂(1)之組成時，

五、發明說明 (77)

以莫耳比構造例(F-1)/(Si-1)/(B-16)=45/28/27。

[合成例 2]

使 7.2g(0.02 莫耳)下述單體(a)、2.3g(0.02 莫耳)三甲基烯丙基甲矽烷、3.9g(0.04 莫耳)馬來酸酐、2.6g(0.02 莫耳)丙烯酸第 3-丁酯溶解於 100mlMEK 中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃。加入 0.2gV-601(和光純藥工業(股)製)作為聚合起始劑、攪拌 3 小時。追加 0.2gV-601、繼續攪拌 4 小時。然後，使反應液投入 1L 第 3-丁基甲醚中且激烈攪拌，使白色樹脂析出。使析出的樹脂過濾、真空乾燥後，製得 9.8g 本發明之樹脂(2)。藉由 GPC 測定，樹脂(2)之分子量以重量平均(Mw)為 7,800。而且藉由 C¹³-NMR 測定、觀察樹脂(2)之組成時，以莫耳比構造例(F-21)/(Si-1)/(I'-1)/(B-4)=25/18/36/21。

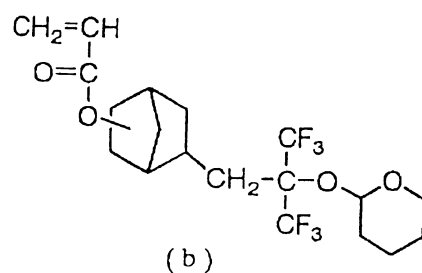


[合成例 3]

使 8.6g(0.02 莫耳)下述單體(b)、4.4g(0.02 莫耳)2-甲基-2-金剛烷丙烯酸酯、10.2g(0.03 莫耳)2-參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基原菠烯、2.9g(0.03 莫耳)馬來酸酐溶解於 100mlMEK 中，且在氮氣氣流下加熱至 70℃。加入

五、發明說明 (78)

0.2gV-601(和光純藥工業(股)製)作為聚合起始劑、攪拌 3 小時。追加 0.2gV-601、繼續攪拌 4 小時。然後,使反應液投入 1L 第 3-丁基甲醚中且激烈攪拌,使白色樹脂析出。使析出的樹脂在減壓下乾燥後,製得 14.6g 本發明之樹脂(3)。藉由 GPC 測定分子量,以重量平均(Mw)為 8,500。而且藉由 C^{13} -NMR 測定、觀察樹脂(3)之組成時,以莫耳比構造例(F-3O:丙烯酸酯體)/(Si-20)/(I'-1)/(B-7:丙烯酸酯體)=27/29/31/13。



[合成例 4~10]

於下述中同樣地合成表 1 所示本發明(A)之樹脂。

五、發明說明 (79)

表 1 本發明樹脂(A)之合成

樹脂(A)	組成(樹脂中構造單元與莫耳比)	分子量
(4)	(F-1)/(Si-21)/(B-16)=43/27/30	6,200
(5)	(F-16)/(Si-1)/(I'-1)/(B-4)=22/21/38/19	7,400
(6)	(F-21)/(Si-20)/(I'-1)=33/20/47	8,500
(7)	(F-21)/(Si-4)/(I'-4)=35/22/43	7,900
(8)	(F-2O)/(Si-25)/(I-33)/(I'-1)=31/16/26/27	8,800
(9)	(F-3O: 丙烯酸酯體)/(Si-21)/(I'-5)=28/37/35	9,400
(10)	(F-3O)/(Si-1)/(I'-1)/(B-2)=30/29/32/9	7,200

[實施例 1 (透過率之測定)]

使 1.36g 上述表 1 所示樹脂、0.04g 三苯基銻之壬酸鹽溶解於 8.5g 丙二醇單甲醚乙酸酯中，且於其中添加 0.05g 二環己基甲胺與 0.01g 矽系界面活性劑之梅卡法克 R08(大日本油墨化學工業(股)製)，調整本發明之光阻劑組成物。

使各試料溶液以 $0.1\mu\text{m}$ 鐵氟隆過濾器過濾後，藉由旋轉塗覆器塗覆於氟化鈣光碟上，在 120°C 下加熱乾燥分鐘，製得膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 之光阻膜。以 Acton CAMS-507 光譜測定器測定塗膜之吸收，且算出 157nm 之透過率。結果如表 2 所示。

五、發明說明 (80)

表 2

本發明之樹脂	157nm 之透過率 (%)
(1)	60
(2)	52
(3)	51
(4)	58
(5)	51
(6)	52
(7)	56
(8)	54
(9)	52
(10)	53
比較例 1(縮醛系 KrF 用光阻劑)	18

由表 2 之結果可知，使用本發明組成物之塗膜的透過率測定值大約大於 50%，在 157nm 具有充分的透過性。

[實施例 2(塗覆性、顯像缺陷之評估)]

除使用表 3 所示樹脂與界面活性劑外，與實施例 1 相同地調製本發明之光阻劑組成物。

界面活性劑：

W-1：梅卡法克(譯音)F176(大日本油墨(股)製)

W-2：梅卡法克(譯音)R08(大日本油墨(股)製)

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341(信越化學工業(股)製)

W-4：聚環氧乙烷壬基苯醚

五、發明說明 (81)

使各試料溶液藉由 $0.1\ \mu\text{m}$ 鐵氟隆過濾器過濾以旋轉塗覆器、塗覆於施有六甲基二矽烷處理之矽晶圓上，且在 110°C 、以真空密接型熱板加熱乾燥 90 秒，製得膜厚 $0.3\ \mu\text{m}$ 之光阻膜。對所得的光阻膜而言使用 Canon 公司 KrF 準分子分檔曝光器 (FPA-3000EX5) 進行畫像曝光，在 110°C 下加熱 90 秒後，以 0.262N 之 TMAH 水溶液顯像形成 $0.5\ \mu$ 之 L/S 圖樣。

有關顯像缺陷及塗覆性如下述予以評估。

[顯像缺陷數]：如上述所得的光阻圖樣可藉由肯耶魯耶狄克魯 (股) 製 KLA-2112 測定顯像缺陷數，所得 1 次數值作為顯像缺陷數。

[塗覆性 (面內均一性)]：將各光阻劑溶液塗覆於 8inch 矽晶圓上，進行如上述光阻層塗設相同的處理，製得面內均一性測定用光阻塗膜。使其在大日本篩網 (股) 製 LambdaA，沿著晶圓直徑方向、十字測定 36 個均等塗覆膜厚。求取測定值之標準偏差，其 3 倍值小於 50 時為 ○、50 以上為 ×。

性能評估結果如表 3 所示。

五、發明說明 (82)

表 3

本發明之樹脂 (A)	所使用的界面活性劑	顯像缺陷	塗覆性
(1)	W-1	21	○
(2)	W-2	22	○
(3)	W-2	26	○
(4)	W-3	28	○
(5)	W-1	21	○
(6)	W-2	19	○
(7)	W-3	24	○
(8)	W-3	30	○
(9)	W-2	25	○
(10)	W-2	20	○
(1)	無	1800	×
(1)	W-4	580	×

由表 3 之結果可知，加入氟系及 / 或矽系界面活性劑之組成物，與沒有同成分之組成物相比時，塗覆性大為優異、顯像缺陷情形極少。

[實施例 3 (畫像形成性評估)]

使用本發明樹脂 (1) ~ (5)，與實施例 1 相同地調製光阻液。使各試料溶液藉由 $0.1 \mu\text{m}$ 鐵氟隆過濾器過濾以旋轉塗覆器、塗覆於施有六甲基二矽烷處理之矽晶圓上，且在 110°C 、以真空密接型熱板加熱乾燥 90 秒，製得膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ 之光阻膜。對所得光阻膜而言，使用 157nm 雷射曝

五、發明說明 (83)

光 • 溶解舉動解析裝置 VUVES-4500(里索迪克(譯音) • 日本製)、藉由 157nm 曝光測定曝光部 • 未曝光部之溶解對比。結果如表 4 所示。

表 4

本發明之樹脂	溶解對照 ($\tan \theta$)
(1)	6.3
(2)	5.8
(3)	6.4
(4)	5.9
(5)	6.1
比較例 4(縮醛系 KrF 用光阻劑)	5.3*)

*KrF 準分子雷射 (248nm) 曝光時之值

由表 4 之結果可知，本發明之組成物具有與比較例 KrF 準分子用時所實用的光阻同等的溶解對比，即具有畫像形成性。

[實施例 4(乾式蝕刻耐性之評估)]

使用本發明樹脂 (6) ~ (10)，與實施例 1 相同地調製光阻液。使各試料溶液藉由 0.1 μ m 鐵氟隆過濾器過濾以旋轉塗覆器、塗覆於施有六甲基二矽烷處理之矽晶圓上，且在 110℃、以真空密接型熱板加熱乾燥 90 秒，製得膜厚 0.1 μ m 之光阻膜。對所得光阻膜而言，使用阿魯貝克(譯音)製平行平板型活性離子蝕刻裝置、以氧氣為蝕刻氣體

五、發明說明（84）

、壓力 20ml、施加外力 $100\text{mW}/\text{cm}^3$ 之條件下蝕刻處理。自膜厚變化求取光阻膜之蝕刻速度。與在同條件下由甲酚酚醛清漆樹脂型 i 線用光阻劑所求得的蝕刻速度之比作為蝕刻選擇比 (i 線用光阻劑之蝕刻速度 / 本發明光阻劑之蝕刻速度)。結果如表 5 所示。

表 5

本發明之樹脂	蝕刻選擇比
(6)	12
(7)	9
(8)	11
(9)	10
(10)	10

藉由表 5 之結果可知，與作為下層用光阻劑所使用的 i 線光阻劑相比，反應氧離子蝕刻耐性優異。

【發明之效果】

本發明之正型光阻劑組成物，於 157nm 短波長下具有充分的透過性及畫像形成性，且使用作為 2 層光阻劑法之上層光阻劑時具有充分的蝕刻耐性。而且，提供一種以氟系樹脂為基準的塗覆性、顯像缺陷問題經改良的正型光阻劑。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 正型光阻劑組成物)

本發明係提供一種適合使用 160nm 以下、尤其是 F₂ 準分子雷射光 (157 nm) 之曝光光源的正型光阻劑組成物，具體而言係提供一種使用 157nm 之光源時具有充分的透過性、且可滿足塗覆性、顯像缺陷之正型光阻劑組成物、以及以良好感度、解像度形成圖樣、氧電漿耐性優異的正型光阻劑組成物。

本發明之正型光阻劑組成物係為含有 (A) 包括在聚合物骨架之主鏈及 / 或側鏈上具有經氟原子取代的構造、且含有具矽基之重複構造單元、以及 (B) 藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：

Positive Resist Composition)

To provide a positive resist composition, preferably a positive resist composition for using F₂ excimer laser radiation (157 nm) as the exposing light source. Specifically, to provide a positive resist composition, which expresses sufficient transparence while use a light source of 157 nm, and having satisfied properties of coating and imaging defect, as well as further providing a positive resist composition for forming a pattern with good sensitivity and resolution and excellent oxygen-plasma resistance.

The invention provides a positive resist composition, which comprising (A) resins having a structure with main chain and / or side chain of polymer frame being substituted by fluorine, as well as containing a repeated structure unit consisting of silicone groups, and having increased solubility to be decomposed in alkali developing solution through the efficiency of acid, and (B) positive resist composition consisting a compound being able to produce an acid by exposing to an active light ray or radiation.

公告本

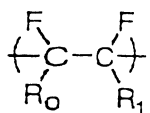
六、申請專利範圍

第 90127859 號「正型光阻劑組成物」專利案

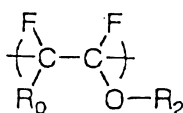
(92^年2月20日修正)

六、申請專利範圍：

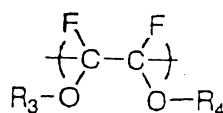
1. 一種正型光阻劑組成物，其特徵為含有 (A) 50~99 重量% 之包括在聚合物骨架之主鏈及 / 或側鏈上具有經氟原子取代的構造、且含有具矽基之重複構造單元、藉由酸作用分解以增大對鹼顯像液之溶解度的樹脂、以及 (B) 0.1~20 重量% 之藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻劑組成物，其中 (A) 成分之樹脂係為具有至少一種通式 (I)~(VI) 所示重複單元、至少一種通式 (VII) 及 (VIII) 所示重複單元、以及至少一種通式 (IX) 及 (X) 所示重複單元之樹脂，



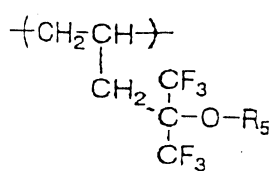
(I)



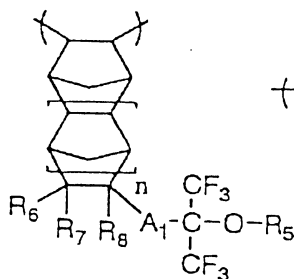
(II)



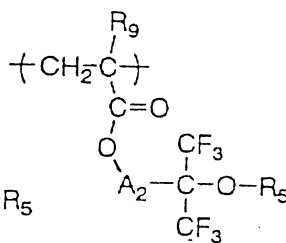
(III)



(IV)

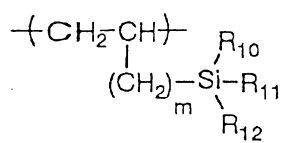


(V)

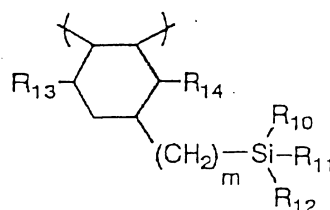


(VI)

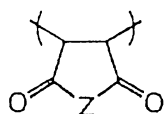
六、申請專利範圍



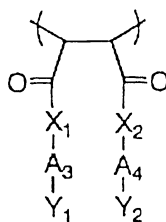
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

(其中，通式(I)~(VI)中 R_0 及 R_1 係各表示獨立的氫原子、氟原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、環烷基或芳基， R_0 與 R_1 、 R_0 與 R_2 、 R_3 與 R_4 可鍵結形成環， R_5 係表示氫原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、單環或多環之環烷基、醯基、烷氧基羰基， R_6 、 R_7 及 R_8 可為相同或不同的氫原子、鹵化原子、可具取代基之烷基、過氟化烷基、烷氧基， R_9 係表示氫原子、鹵素原子、氟基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_1 及 A_2 係各表示獨立的單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、或 $-O-CO-R_{15}-$ 、 $-CO-O-R_{16}-$ 、 $-CO-N(R_{17})-R_{18}-$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；於式

六、申請專利範圍

(V)中 n 係表示 0 或 1，

通式(VII)及(VIII)中， R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 可為相同或不同的可具取代基之鹵化烷基、鹵素原子、烷氧基、三烷基甲矽烷基、三烷基甲矽烷氧基， m 係表示 0~3 之整數；於通式(VIII)中 R_{13} 及 R_{14} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、可具取代基之烷基或烷氧基，且 R_{13} 及 R_{14} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、可具取代基之烷基或烷氧基，而且 R_{13} 與 R_{14} 可鍵結形成伸烷基、-O-、-S-中一個或二個以上組合所成的二價基，

通式(IX)中 Z 係表示 -O- 或 -N(R_{21})， R_{21} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基，

通式(X)中 X_1 及 X_2 係各表示獨立的 -O-、-S-、-NH-、或 -NHSO₂-， A_3 及 A_4 係表示獨立的單鍵、可具取代基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、或 -O-CO- R_{15} -、-CO-O- R_{16} -、-CO-N(R_{17})- R_{18} -， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或具有醚基、酯基、鹽胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基， Y_1 係表示氫原子、氰基、-OH、-COOH、-COOR _{y_1} 、-CONHOR _{y_2} 、可具取代基之烷基、環烷基、烷氧基、-Q、-COO-Q，

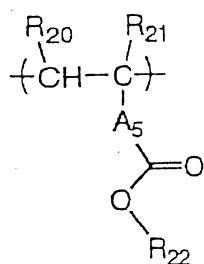
R_{y1} 及 R_{y2} 係各表示獨立的可具取代基之烷基，

Y_2 係表示 -Q、-COO-Q，惟 X_2 為 -O-、 A_4 為單鍵時， Y_2

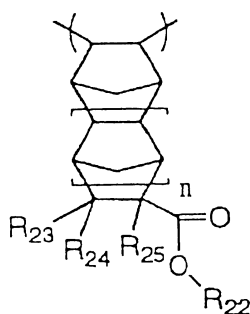
六、申請專利範圍

係表示 -Q，Q 係表示以酸分解所得的基)。

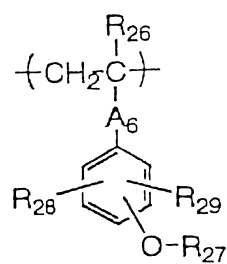
3. 如申請專利範圍第 2 項之正型光阻劑組成物，其中 (A) 樹脂另至少具有一個通式 (XI) ~ (XIII) 所示重複單元，



(XI)



(XII)



(XIII)

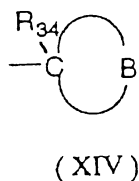
(其中， R_{20} 及 R_{21} 係表示相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_5 係表示單鍵、2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基、 $-O-CO-R_{15}-$ 、 $-CO-O-R_{16}-$ 、 $-CO-N(R_{17})-R_{18}-$ ， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、鹽胺基、胺基甲酸酯基或脲基之 2 價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基；於式 (XII) 中 R_{23} 、 R_{24} 及 R_{25} 可為相同或不同的氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基、過氟化烷基、烷氧基、 $-CO-O-R_{22}$ ， n 係表示 0 或 1，

於通式 (XIII) 中 R_{26} 係表示氫原子、鹵素原子、氰基、可具取代基之烷基或鹵化烷基， A_6 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

六、申請專利範圍

-O-CO- R_{15} -、-CO-O- R_{16} -、-CO-N(R_{17})- R_{18} -， R_{15} 、 R_{16} 及 R_{18} 係各表示獨立的單鍵、或可具醚基、酯基、鹽胺基、胺基甲酸酯基或脲基之2價伸烷基、伸烯基、環伸烷基或伸芳基， R_{17} 係表示氫原子、可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基； R_{28} 及 R_{29} 係表示相同或不同的氫原子、羥基、鹵素原子、氰基、烷氧基、鹽基、或可具取代基之烷基、環烷基、烯基、芳烷基或芳基，

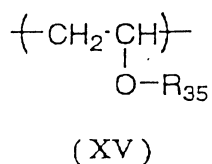
通式(XI)及(XIII)中， R_{22} 及 R_{27} 係各表示獨立的-C(R_{30})(R_{31})(R_{32})、-C(R_{30})(R_{31})(OR $_{33}$)、或以式(XIV)所示之基，



R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及 R_{33} 可為相同或不同的可具取代基之烷基、烷氧基、烯基、芳烷基或芳基，而且 R_{30} 、 R_{31} 、與 R_{32} 中有2個、或 R_{30} 、 R_{31} 、及 R_{32} 中有2個可鍵結形成環， R_{34} 係表示可具取代基之烷基、環烷基、烯基、炔基、芳烷基或芳基，B係表示碳原子與構成單環或多環之脂環式基的原子團)。

4. 如申請專利範圍第2項之正型光阻劑組成物，其中(A)樹脂另至少具有一個通式(XV)所示重複單元，

六、申請專利範圍



(其中，R₃₅ 係表示可具取代基之烷基、環烷基、芳烷基或芳基)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻劑組成物，其中另含有 (C) 矽系及 / 或 氟系界面活性劑。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中另含有具鹼性氮原子之化合物作為 (D) 酸擴散抑制劑。
7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中 (B) 成分之化合物係為選自於藉由活性光線或放射線照射產生碳數 2 以上之過氟化烷基磺酸、過氟化芳基磺酸、或過氟化烷基取代的芳基磺酸之銹鹽、或碘銹鹽化合物。
8. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之正型光阻劑組成物，其中曝光光源係使用 160nm 以下之真空紫外光。