

發明專利說明書 200403523

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92106569 ※IPC分類： G03F 7/004,

※申請日期： 92年03月21日

壹、發明名稱：

(中文) 化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，以及使用其之光阻材料及形成圖案之方法

(英文) 化学增幅レジスト材料用の光酸発生剤，並びにそれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

貳、發明人(共 5 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 大澤洋一

(英文) 大澤洋一

住居所地址：(中文) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 信越化學工業股份有限公司

(英文) 信越化学工業株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(或營業所) (英文)

國 籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1. 金川千尋

(英文)

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 小林克浩

(英文) 小林克浩

住居所地址：(中文) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二
八 - 一

(英文)

發明人 3

姓 名：(中文) 竹村勝也

(英文) 竹村勝也

住居所地址：(中文) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二
八 - 一

(英文)

發明人 4

姓 名：(中文) 土谷純司

(英文) 土谷純司

住居所地址：(中文) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二
八 - 一

(英文)

發明人 5

姓 名：(中文) 前田和規

(英文) 前田和規

住居所地址：(中文) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二
八 - 一

(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/03/22 ; 2002-080649

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關製作一種可感應紫外線、遠紫外線、電子線、X線、準分子雷射、 γ 線、同步加速輻射線等輻射線之積體電路之化學增幅光阻材料用之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,及含有上述化學增幅光阻材料用之光酸產生劑之光阻材料及使用該材料之形成圖案的方法。

【先前技術】

隨著LSI高集成化及高速度化,要求圖案線路之微細化,遠紫外線微影渴望成為下一世代之微細加工技術。

近年,利用高輝度之KrF準分子雷射、還有波長更短之ArF準分子雷射作為遠紫外線之光源之技術受矚目,由於曝光光線之更趨近短波長化及光阻材料之高解像度化,而需要更微細之加工技術。

依據上述觀點,最近所研發出以酸為觸媒之化學增幅型光阻材料,其感度、解像度、耐乾蝕刻性高,具有優異之特性,因此有希望成為遠紫外光微影技術之光阻材料。該化學增幅型光阻材料可分為曝光部分被去除而留存未曝光部分之所謂正型及曝光部分留存而未曝光部分被除去之所謂負型之兩大類。

使用鹼性顯影劑之化學增幅型正光阻材料係將鹼可溶性之苯酚或羧酸之一部分或全部以酸不穩定之保護基(酸不穩定基)所保護之樹脂及/或化合物,藉由曝光所產生之

(2)

酸進行觸媒性分解,在曝光部產生苯酚或羧酸,然後利用鹼性顯影劑去除曝光部分。另外,負型光阻材料係將鹼可溶性之苯酚或具有羧酸之樹脂及/或化合物,及使用酸可使上述樹脂或化合物鍵結(交聯)之化合物(酸交聯劑),藉由曝光所產生之酸產生交聯,使曝光部分不溶於鹼性顯影液,未曝光部分則用鹼性顯影液除去。

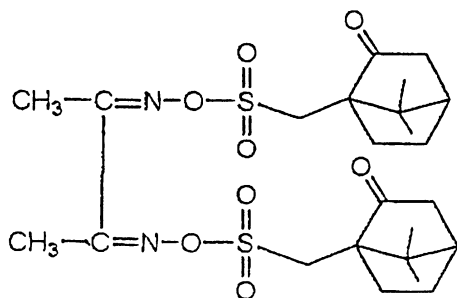
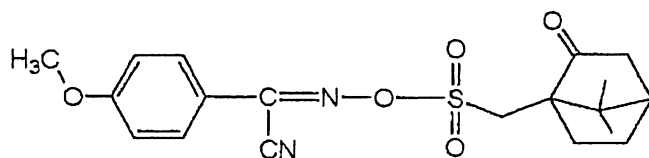
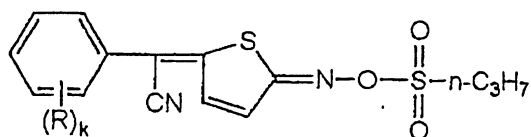
上述化學增幅正型光阻材料係將粘結劑之具有酸不穩定基之樹脂及輻射線照射產生酸之化合物(以下簡稱為光酸產生劑)溶解於溶劑,調製光阻溶液,再用各種方法塗布在基板上,必要時再行加熱除去溶劑形成光阻膜。然後,利用輻射線照射,例如以遠紫外光為光源,通過所定圖案光罩對此光阻膜曝光。必要時,為了促進酸之觸媒反應,進行曝光後烘烤(PEB: Post exposure bake),除去曝光部分之光阻膜得到正型之圖案外部形狀。使用各種方法蝕刻基板後,利用剝離液將殘存之光阻膜溶解或研磨去除,在基板上形成圖案外部形狀。

KrF 準分子雷射用之化學增幅正型光阻材料係使用苯酚系之樹脂,例如使用聚羥基苯乙烯之苯酚性羥基之氫原子之一部分或全部使用酸不穩定性之保護基所保護之樹脂,而光酸產生劑係使用碘鎘鹽或鎘鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺化合物、O-芳基磺醯基脲化合物等。必要時,可添加分子量為 3,000 以下之羧酸及/或苯酚衍生物等,其羧酸及/或苯酚性羥基之氫原子之一部分或全部為酸不穩定基保護之溶解抑制/促進化合物,

(3)

提升溶解特性用之羧酸化合物，提高對比用之鹼性化合物，提升塗布性用之界面活化劑等。

下列所示之光酸產生劑之 O-芳基磺醯基肟化合物，其感度、解像度優異，而沒有如鎔鹽或碘鎔鹽系之光酸產生劑之對於樹脂之相溶性差，或對於光阻溶劑之溶解性低等問題，適合作為化學增幅光阻材料，特別是使用 KrF 準分子雷射之化學增幅正型光阻材料之光酸產生劑（專利文獻 1～9：美國專利第 6004724 號、美國專利第 6261738 號說明書、日本特開平 9-95479 號公報、特開平 9-208554 號公報、特開平 9-230588 號公報、特開平 9-95479 號公報、專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報、特開平 2000-314956 號公報、特開平 2001-233842 號公報）。



(4)

但隨著所要求之圖案尺寸之細微化，即使使用這些光酸產生劑時，也會產生解像性低，對環境之穩定性低等的問題。

此時，使所用之樹脂之酸不穩定基更容易因酸而切斷或利用鹼性添加物，製程條件來改善解像性。

對於環境安定性可大分類為 2 種。其一係光阻膜上之空氣中的鹼或光阻膜下之基板上之鹼因曝光所產生的酸而失去活性的問題，這種現象係在使用酸強度較高之酸產生之光酸產生劑時所常見的現象。關於此問題其解決方向係使所用之樹脂之酸不穩定基容易以酸切離或降低（減弱）產生酸之酸強度。又，另一環境安定性的問題係曝光與曝光後之燒成（P E B : Post exposure bake）時間拉長時（P E D : Post exposure delay），在光阻膜中發生酸擴散，若酸不穩定基不易切離時，酸會失去活性，若酸不穩定基容易切離時，酸會進行分解反應，圖案之外形經常改變。例如具有以縮醛為中心之酸不穩定基之化學增幅正型光阻材料，有時未曝光部之線寬變細。

如上述，為了得到更高解像性時，樹脂中必須導入可更容易切離之酸不穩定基，而光酸發生劑係以產生擴散性較低者為佳。此擴散性低之酸例如有各種烷基磺酸。這些烷基磺酸例如有 10-樟腦磺酸、丁烷磺酸、辛烷磺酸等，但比以往所用之氟化烷基磺酸或芳基磺酸之酸度更弱，必須以酸的量補足酸強度之不足，因此必須產生更大量的

(5)

酸，導致增加曝光時間，生產性低。

其中日本特開 2001-122850 號公報（專利文獻 10）例示因曝光產生甲苯磺醯氧基苯磺酸之酸的鎔鹽或碘鎔鹽，日本特開 2001-55373 號公報（專利文獻 11）例示甲苯磺醯氧基苯磺醯基重氮甲烷。但是前者之缺點為使用鎔鹽（圖案側壁粗糙），而後者在合成時有難易度的缺點。

[專利文獻 1]

美國專利第 6004724 號說明書

[專利文獻 2]

美國專利第 6261738 號說明書

[專利文獻 3]

日本特開平 9-95479 號公報

[專利文獻 4]

日本特開平 9-208554 號公報

[專利文獻 5]

日本特開平 9-230588 號公報

[專利文獻 6]

日本專利第 2906999 號公報

[專利文獻 7]

日本特開平 9-301948 號公報

[專利文獻 8]

日本特開平 2000-314956 號公報

[專利文獻 9]

日本特開平 2001-233842 號公報

(6)

[專利文獻 10]

日本特開 2001-122850 號公報

[專利文獻 11]

日本特開 2001-55373 號公報

【發明內容】

[發明欲解決的問題]

光阻材料之光酸發生劑必須對光阻溶劑及樹脂之溶解性（相溶性）非常高，保存安定性良好、無毒性、塗佈性良好、圖案外形形狀、PED安定性、高解像性、更寬之焦點深度、感度良好，但以往之光酸發生劑，特別是O-芳基磺醯肟化合物系光酸發生劑不能完全滿足上述之要件。

最近，隨著集成電路圖案之細微化，對於解像性、焦點深度的問題更嚴格。

本發明之目的係在解決上述各種問題，特別是提供圖案外形形狀優異之化學增幅光阻材料之化學增幅光阻材料用光酸產生劑及使用此光酸產生劑之光阻材料及形成圖案的方法。

[解決問題之方法及發明之實施形態]

本發明人等為達成上述目的而努力研究結果，發現使用含有藉由曝光產生以下述一般式（1'）表示之磺醯氧基芳基磺酸之O-芳基磺醯肟化合物，特別是以一般式（1）或

(7)

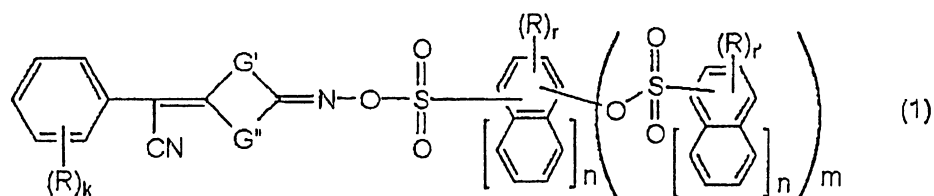
式 (1a)、(1b)、(1c) 表示之 O-芳基磺醯肟化合物之光酸產生劑的光阻材料,具有優異之溶解性、保存安定性、塗布性,且即使長時間之 PED 時,仍然具有線寬變動少、形狀劣化少,顯影後圖案外部形狀優異,適合微細加工之高解像性、具有廣焦點深度,特別是在遠紫外光微影上能發揮很大的威力。

特別是使用因酸作用對於鹼性顯影液之溶解性產生變化之樹脂之化學增幅光阻材料等之光酸產生劑,使用藉由曝光產生以下述一般式 (1') 所示之磺醯氧基芳基磺酸之 O-芳基磺醯肟化合物,特別是以式 (1) 或式 (1a)、(1b)、(1c) 所示之 O-芳基磺醯肟化合物,發現上述效果優異,特別是在遠紫外光微影上可發揮最大的效果,遂完成本發明。

因此,本發明係提供化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,及使用該光酸產生劑之光阻材料及形成圖案的方法。

申請專利範圍第 1 項：

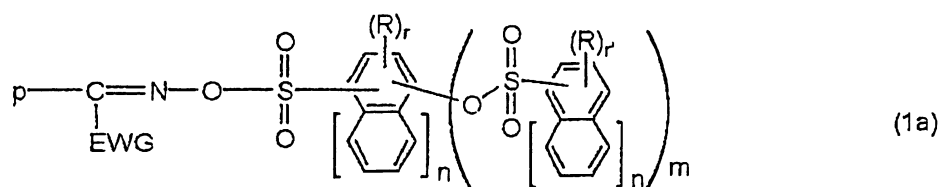
一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式 (1) 表示,



(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝

(8)

一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式(1a)表示,



申請專利範圍第 3 項：

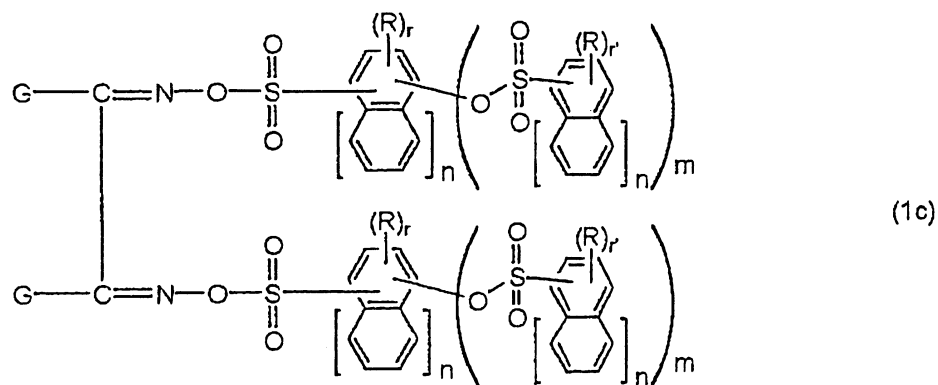
$$q \left(\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})_r-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})_r \right)_2 \quad (1b)$$

(9)

(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數, EWG 為氰基、硝基或碳數 1~3 之全氟烷基, q 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之伸烷基, 或碳數 6~18 之取代或非取代之伸芳基)。

申請專利範圍第 4 項：

一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑, 其特徵係以下述一般式 (1c) 表示,



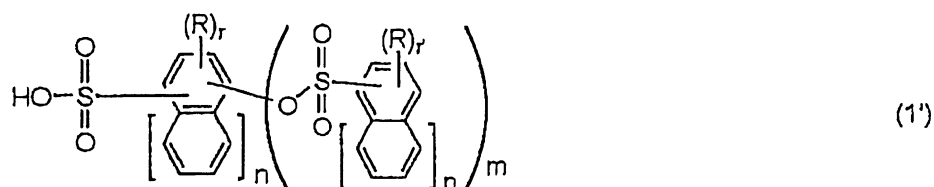
(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數, G 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基, 或碳數 6~12 之取代或非取代之芳基, 或 2 個 G 互相鍵結, 可與這些 G 所鍵結

(10)

之碳原子共同形成環結構)。

申請專利範圍第 5 項：

一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係 O-芳基磺醯肼化合物,且藉由照射紫外線、遠紫外線、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線、或同步加速輻射線可產生以下述一般式 (1') 表示之芳基磺醯氧基芳基磺酸,



(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷氧基,n 為 0 或 1,m 為 1 或 2,r 為 0~4 之整數,r' 為 0~5 之整數)。

申請專利範圍第 6 項：

一種化學增幅光阻材料,其特徵係含有 (A) 因酸的作用,對於鹼顯影液之溶解性產生變化的樹脂,(B) 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項的光酸產生劑。

申請專利範圍第 7 項：

一種化學增幅正型光阻材料,其特徵係含有 (A) 因酸的作用,對於鹼顯影液之溶解性產生變化的樹脂,(B) 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項的光酸產生劑。

申請專利範圍第 8 項：

如申請專利範圍第 6 或 7 項之光阻材料,其係進一步

(11)

含有 (C) 藉由照射上述 (B) 成分以外之輻射線產生酸的化合物。

申請專利範圍第 9 項：

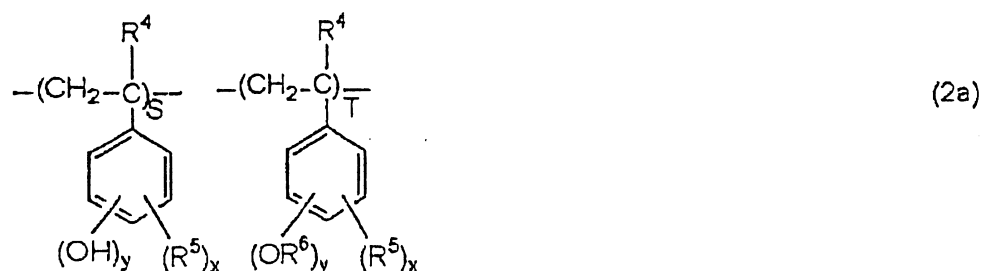
如申請專利範圍第 6、7 或 8 項之光阻材料，其中 (A) 成分之樹脂為具有因酸的作用切斷 C-O-C 鍵結，對於鹼顯影液之溶解性產生變化之取代基的樹脂。

申請專利範圍第 10 項：

如申請專利範圍第 9 項之光阻材料，其中 (A) 成分之樹脂為苯酚性羥基之氫原子以苯酚性羥基之氫原子全體平均 0~80 莫耳% 的比例被一種或兩種以上之酸不穩定基取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物。

申請專利範圍第 11 項：

如申請專利範圍第 9 項之光阻材料，其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a) 表示之重複單位之高分子化合物，且含有該高分子化合物中之苯酚性羥基之氫原子之一部分被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基部份取代之單位，對於 (A) 成分之樹脂整體而言，含有酸不穩定基之單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物，

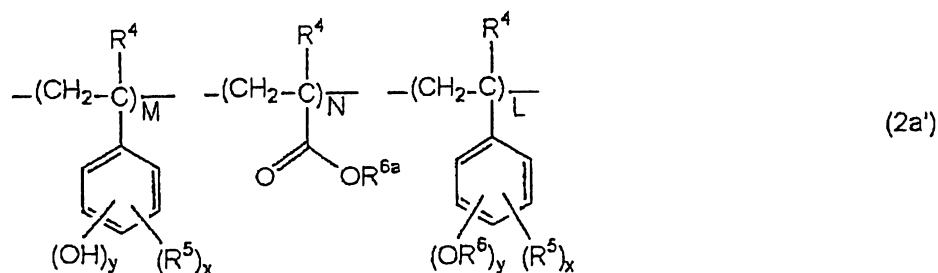


(12)

(R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, x 為 0 或正整數, y 為正整數, 且為滿足 $x + y \leq 5$ 之數, R^6 為酸不穩定基, S 及 T 為正整數, 且滿足 $0 < T / (S + T) \leq 0.8$ 之數)。

申請專利範圍第 12 項：

如申請專利範圍第 9 項之光阻材料, 其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a') 之重複單位之高分子化合物, 且該高分子化合物中之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之單位含有 (A) 成分之樹脂之重複單位整體之平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下, 對於 (A) 成分之樹脂之重複單位整體而言, 含有酸不穩定基之單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物,



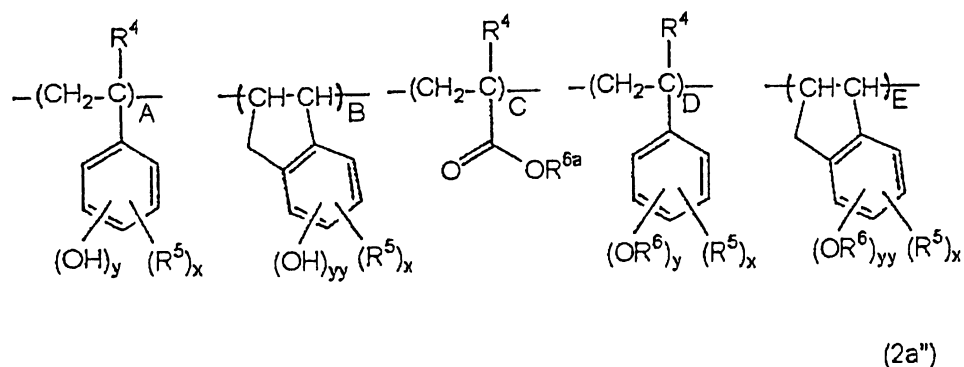
(R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, R^6 為酸不穩定基, R^{6a} 為氫原子或酸不穩定基, 但是至少一部份為酸不穩定基, x 為 0 或正整數, y 為正整數, 且滿足 $x + y \leq 5$ 之數, M 、 N 為正整數, L 為 0 或正整數, 且為滿足 $0 < N / (M + N) \leq 0.5$ 及 0

(13)

$< (N + L) / (M + N + L) \leq 0.8$ 之數)。

申請專利範圍第 13 項：

如申請專利範圍第 9 項之光阻材料,其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a'') 之重複單位之高分子化合物,且該高分子化合物中之 及取代 之單位含有 (A) 成分之樹脂之重複單位整體之平均 0 莫耳% 以上、50 莫耳% 以下,對於 (A) 成分之樹脂之重複單位整體而言,含有酸不穩定基之單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物,

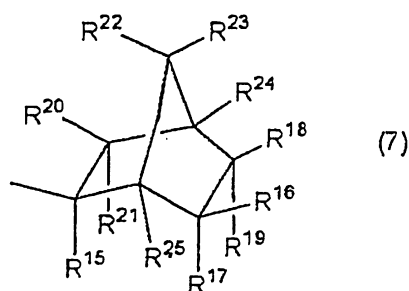
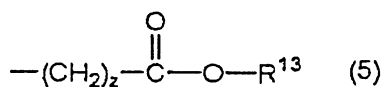
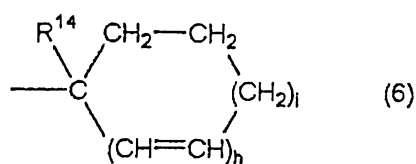
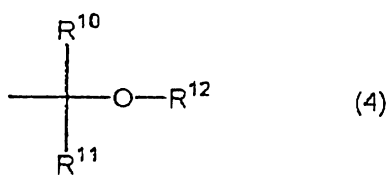


(R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, R^6 為酸不穩定基, R^{6a} 為氫原子或酸不穩定基,但是至少一部份為酸不穩定基, x 為 0 或正整數, y 為正整數,且滿足 $x + y \leq 5$ 之數, yy 為 0 或正整數,且滿足 $x + yy \leq 4$ 之數, A 、 B 為正整數, C 、 D 、 E 為 0 或正整數,且為滿足 $0 < (B + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.5$ 及 $0 < (C + D + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.8$ 之數)。

(14)

申請專利範圍第 14 項：

如申請專利範圍第 10~13 項中任一項之光阻材料,其中酸不穩定基爲下述一般式 (4) ~ (7) 所示之基,碳數 4~20 之三級烷基、各烷基分別爲碳數 1~6 之三烷基矽烷基,碳數 4~20 之羧烷基,或碳數 7~20 之芳基取代烷基,



(式中 R^{10} 、 R^{11} 爲氫原子或碳數 1~18 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, R^{12} 爲碳數 1~18 之可具有雜原子之 1 價烴基, R^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環, 形成環時, R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 分別爲碳數 1~18 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基, R^{13} 爲碳數 4~20 之三級烷基、各烷基分別爲碳數 1~6 之三烷基矽烷基、碳數 4~20 之羧烷基或上述一般式 (4) 所示之基, z 爲 0~6 之整數, R^{14} 爲碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6~20 之可取代之芳基, h 爲 0 或 1, i 爲 0、1、

(15)

2、3 中之任一者，且為滿足 $2h + i = 2$ 或 3 之數， R^{15} 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之可取代之芳基， $R^{16} \sim R^{25}$ 為分別獨立之氫原子或碳數 1~15 之可含有雜原子之 2 價烴基，又， $R^{16} \sim R^{25}$ 係與相鄰接之碳鍵結，可不經由其他原子，而形成雙鍵）。

申請專利範圍第 15 項：

如申請專利範圍第 6~14 項中任一項之光阻材料，其中進一步含有（D）鹼性化合物。

申請專利範圍第 16 項：

如申請專利範圍第 6~15 項中任一項之光阻材料，其中進一步含有（E）有機酸衍生物。

申請專利範圍第 17 項：

如申請專利範圍第 6~16 項中任一項之光阻材料，其係含有溶劑成分之丙二醇烷基醚乙酸酯及/或乳酸烷基酯。

申請專利範圍第 18 項：

一種形成圖案之方法，其特徵係包含

（i）將如申請專利範圍第 6~17 項中任一項之光阻材料塗布於基板上之步驟；

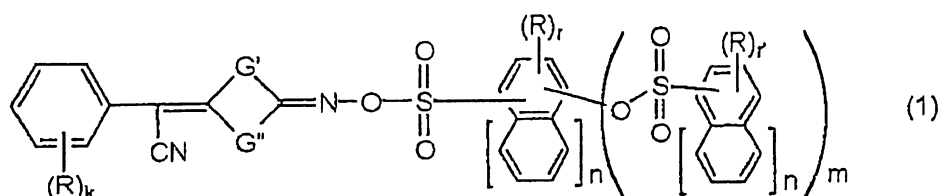
（ii）加熱處理後，經由光罩以波長 300 nm 以下之高能線或電子射線進行曝光之步驟；

（iii）必要時，在加熱處理後，使用顯影液顯影之步驟。

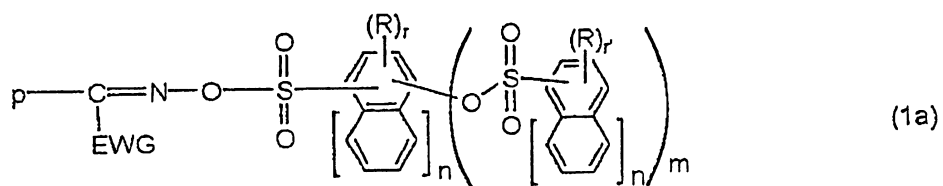
以下更詳細說明本發明。

(16)

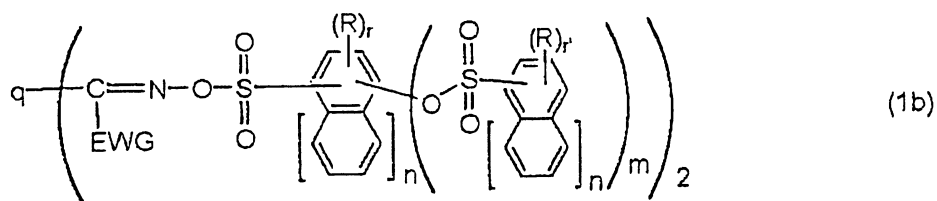
本發明首先第 1 係提供下述一般式 (1) 或式 (1a)、(1b)、(1c) 所示含有芳基磺醯氧基芳基磺醯基之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑。



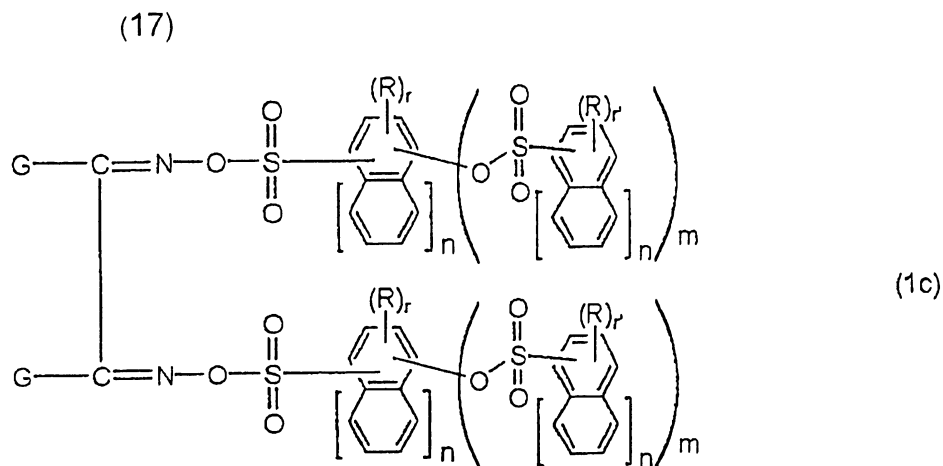
(式中 R、n、m、r、r'、k、G'、G'' 係與上述同義)



(式中 R、n、m、r、r'、k、EWG、p 係與上述同義)



(式中 R、n、m、r、r'、k、EWG、q 係與上述同義)



(式 中 R 、 n 、 m 、 r 、 r' 、 k 、 G 係 與 上 述 同 義)

上 述 式 (1) 或 式 (1a) 、 (1b) 、 (1c) 中 , R 為 可 相 同 或 不 同 之 氫 原 子 、 氟 原 子 、 氯 原 子 、 硝 基 或 碳 數 1 ~ 12 之 直 鏈 狀 、 支 鏈 狀 或 環 狀 之 取 代 或 非 取 代 之 烷 基 或 烷 氧 基 , 具 體 而 言 , 例 如 有 氫 原 子 、 甲 基 、 乙 基 、 正 丙 基 、 第 二 丙 基 、 環 丙 基 、 正 丁 基 、 第 二 丁 基 、 異 丁 基 、 第 三 丁 基 、 甲 氧 基 、 乙 氧 基 、 正 丙 氧 基 、 第 二 丙 氧 基 、 正 丁 氧 基 、 第 二 丁 氧 基 、 異 丁 氧 基 、 第 三 丁 氧 基 、 正 己 基 、 正 己 氧 基 、 正 辛 基 、 正 辛 氧 基 、 正 癸 基 、 正 癸 氧 基 、 正 十 一 烷 氧 基 、 正 十 一 烷 基 、 正 十 二 烷 氧 基 、 正 十 二 烷 基 等 。 其 中 較 佳 者 為 氫 原 子 、 甲 基 、 乙 基 、 正 己 氧 基 、 正 辛 氧 基 等 , 其 中 更 理 想 為 氫 原 子 、 甲 基 。 n 為 0 或 1 , m 為 1 或 2 , r 為 0 ~ 4 之 整 數 , r' 為 0 ~ 5 之 整 數 。 芳 基 磺 醯 基 之 芳 基 磺 醯 氧 基 之 取 代 位 置 無 特 別 限 定 。 其 中 較 理 想 的 例 係 芳 基 磺 醯 基 為 苯 基 磺 醯 基 時 , 4-位 較 佳 , 萘 磺 醯 基 時 , 1-萘 磺 醯 基 與 2-萘 磺 醯 基 不 同 , 但 是 1-萘 磺 醯 基 時 , 4-位 或 5-位 或 8-位 較 佳 , 2-萘 磺 醯 基 時 , 6-位 較 佳 。

更 具 體 而 言 , (芳 基 磺 醯 氧 基) 芳 基 磺 醯 氧 基 例 如 有

(18)

4 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (4 ' - 甲 氧 基 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (4 ' - 氟 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (4 ' - 三 氟 甲 基 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (五 氟 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 4 - (2 - 萘 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 3 - 甲 氧 基 - 4 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 3 - 甲 基 - 4 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 2 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 萘 - 6 - 磺 醯 氧 基 、 1 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 萘 - 4 - 磺 醯 氧 基 、 1 - (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 萘 - 8 - 磺 醯 氧 基 、 2 , 5 - 雙 (4 ' - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 、 2 , 5 - 雙 (4 ' - 甲 氧 基 苯 磺 醯 氧 基) 苯 磺 醯 氧 基 等 , 但 是 不 受 此 限 。

上 述 一 般 式 (1) 、 (1a) 、 (1b) 、 (1c) 之 O-芳 基 磺 醯 脲 化 合 物 之 脲 骨 架 無 特 別 限 定 , 例 如 有 公 知 之 O-烷 基 磺 醯 脲 化 合 物 、 O-芳 基 磺 醯 脲 化 合 物 之 脲 結 構 , 特 別 理 想 為 上 述 公 知 文 獻 (專 利 文 獻 1 ~ 9 : 美 國 專 利 第 6004724 號 、 美 國 專 利 第 6261738 號 說 明 書 、 日 本 特 開 平 9-95479 號 公 報 、 日 本 特 開 平 9-208554 號 公 報 、 日 本 特 開 平 9-230588 號 公 報 、 日 本 專 利 第 2906999 號 公 報 、 日 本 特 開 平 9-301948 號 公 報 、 日 本 特 開 平 2000-314956 號 公 報 、 日 本 特 開 平 2001-233842 號 公 報) 所 記 載 之 化 合 物 的 脲 結 構 。

特 別 是 如 美 國 專 利 第 6004724 號 說 明 書 (專 利 文 獻

(19)

1) 記載理想為在醇溶劑中,鹼性條件下使取代苯基乙腈化合物與 2-硝基噻吩,或硝基苯反應之肟化合物。

此時使用上述 2-硝基噻吩之化合物有幾何異構物,由核磁共振光譜等之測定結果,所得之化合物為單品。



雖未限定結構,但是以上述處方所合成之肟化合物用於下述原料為佳。

上述式(1)之肟骨架中,R係與上述同義,取代位置無特別限定,理想為苯基之2位置上具有甲基者。

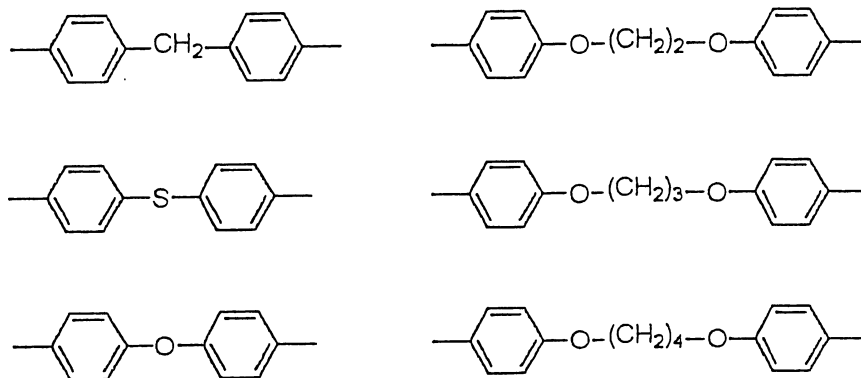
上述式(1a)中,EWG為氰基、硝基或碳數1~3之全氟烷基,具體而言為三氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基,更理想為氰基、三氟甲基。

p為碳數1~10之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基,或碳數6~12之取代或非取代之芳基,更具體為環戊基、環己基、苯基、4-甲氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、4-甲基苯硫基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-苯氧基苯基等,其中較理想為苯基、4-甲氧基苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-苯氧基苯基。

上述式(1b)中,EWG係與上述(1a)同義,q為碳數1~10之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之伸烷基,或碳數6~18之取代或非取代之伸芳基,更具體例為

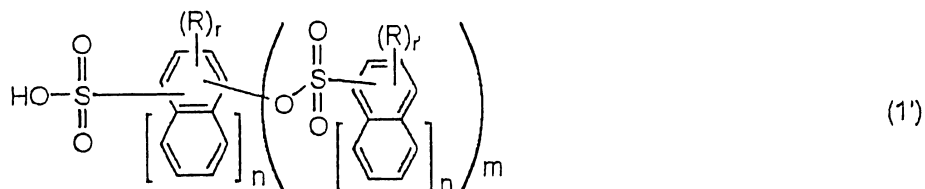
(20)

1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、以下述式表示之基。



G 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基,或碳數 6~12 之取代或非取代之芳基,或 2 個 G 互相鍵結,可與這些 G 所鍵結之碳原子共同形成 4~6,理想為 6 員環之環結構。更具體為氫原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、1,2-伸環己基等,其中較理想為甲基。

本發明第 2 係提供 O-芳基磺醯肼化合物,藉由照射紫外線、遠紫外線、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線、同步加速輻射線產生以下述一般式 (1') 表示之芳基磺醯肼氧基芳基磺酸之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑。



(式中 R、n、m、r、r' 係與上述同義)

產生上述式 (1') 之磺酸之 O-芳基磺醯肼化合物無特別限定,例如有公知之 O-烷基磺醯肼化合物、O-芳基磺

(21)

醯肟化合物之肟結構,特別理想為上述公知文獻(專利文獻 1~9:美國專利第 6004724 號、美國專利第 6261738 號說明書、日本特開平 9-95479 號公報、日本特開平 9-208554 號公報、日本特開平 9-230588 號公報、日本專利第 2906999 號公報、日本特開平 9-301948 號公報、日本特開平 2000-314956 號公報、日本特開平 2001-233842 號公報)所記載之化合物的肟結構。

上述光酸產生劑因曝光所產生之芳基磺醯氧基芳基磺酸,更具體之(芳基磺醯氧基)芳基磺酸例如有

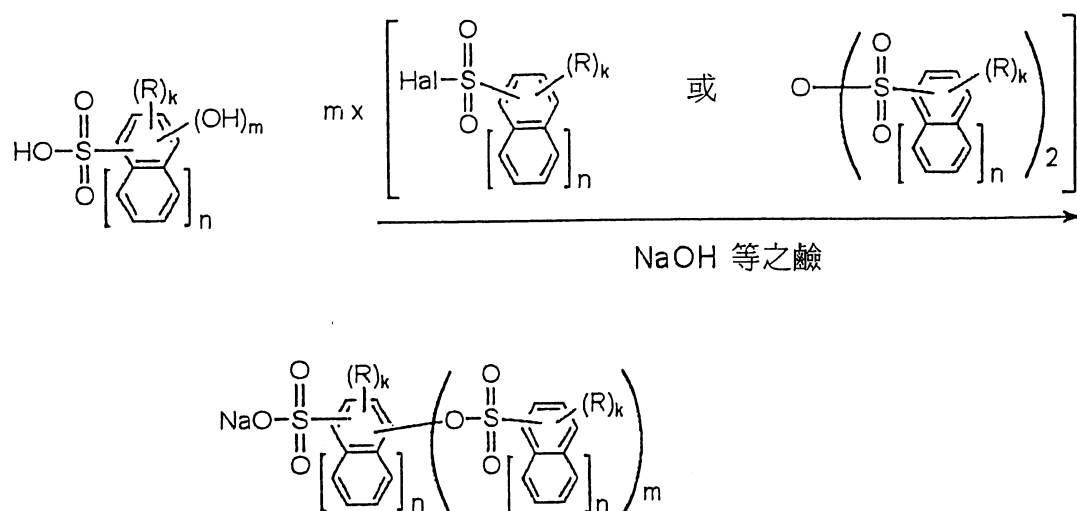
4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(4'-甲氧基苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(4'-氟苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(4'-三氟甲基苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(五氟苯磺醯氧基)苯磺酸、4-(2-萘磺醯氧基)苯磺酸、3-甲氧基-4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸、3-甲基-4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸、2-(4'-甲苯磺醯氧基)萘-6-磺酸、1-(4'-甲苯磺醯氧基)萘-4-磺酸、1-(4'-甲苯磺醯氧基)萘-8-磺酸、2,5-雙(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸、2,5-雙(4'-甲氧基苯磺醯氧基)苯磺酸等,但是不受此限。

上述 O-芳基磺醯肟化合物之合成方法如下述,但是不受此限。

(芳基磺醯氧基)芳基磺酸可參考上述日本特開 2001-122850 號公報(專利文獻 10)進行合成,使經芳基

(22)

磺酸、或羥芳基磺酸鹽與芳基磺醯鹵化物或芳基磺酸酐在氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼存在下進行反應,可得到(芳基磺醯氧基)芳基磺酸鈉等。



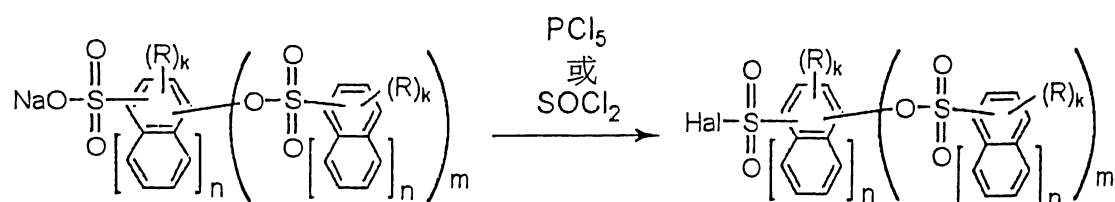
(式中 R、n、m、k 係與上述同義, Hal 為溴原子、氯原子)

更具體而言,羥芳基磺酸例如有 4-苯酚磺酸、3-甲基-4-苯酚磺酸、3-甲氧基-4-苯酚磺酸、3-硝基-4-苯酚磺酸、對苯二酚-2-磺酸、1,4-萘酚磺酸、1,5-萘酚磺酸、2,6-萘酚磺酸、1,8-萘酚磺酸、6,7-二硝基-2-萘磺酸、5,7-二硝基-8-羥基-2-萘磺酸等,磺醯鹵化物例如有苯磺醯氯、4-甲苯磺醯氯、4-乙基苯磺醯氯、4-甲氧基苯磺醯氯、4-氟苯磺醯氯、2,4,6-三甲基苯磺醯氯、五氟苯磺醯氯、2-萘基磺醯氯等。

製得之磺酸、磺酸鹽可以五氯化磷、氯化亞硫醯等形成磺醯鹵化物。由磺酸鹽合成磺醯氯可參考日本特開

(23)

2001-199955 號公報或特開昭 61-251652 號公報、
 Synthetic Organic Chemistry(Wagner,Zook 等人 821 頁
 Jhon Wiley&Sons(1965))。

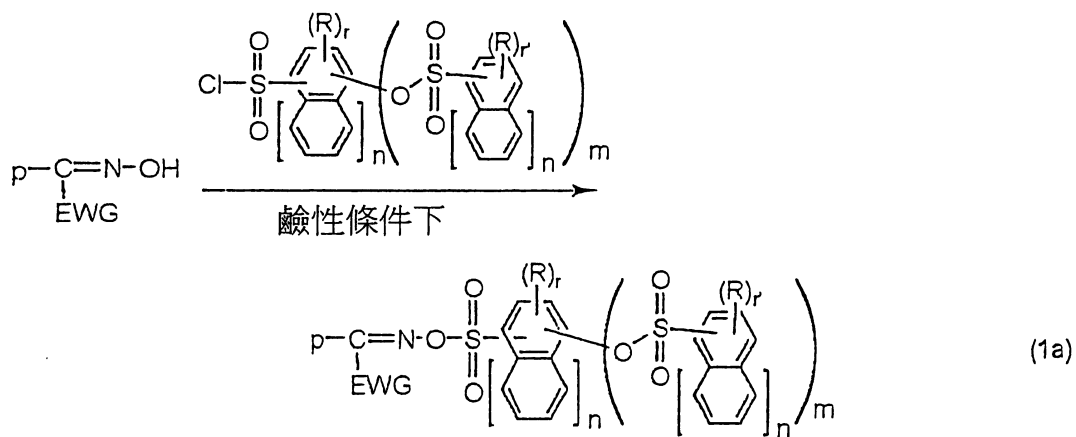
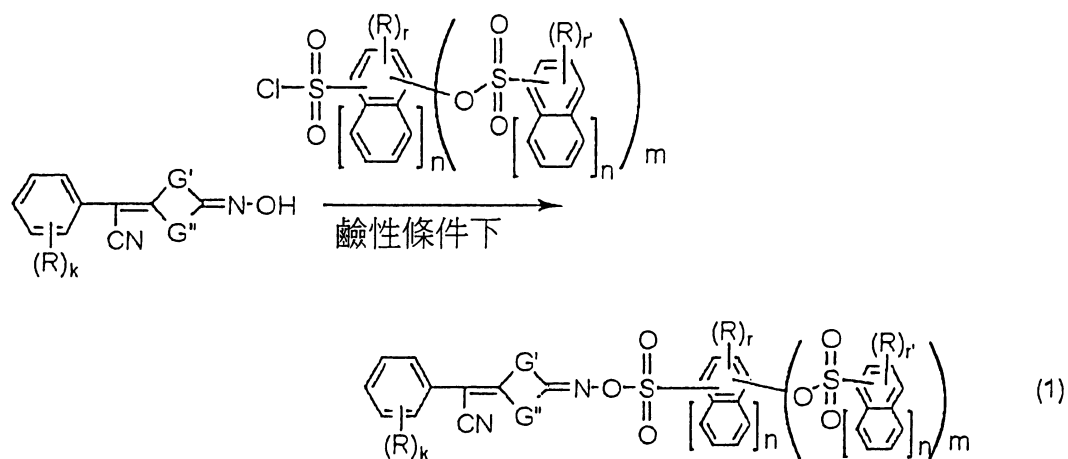


(式中 R、m、n、k 係與上述同義, Hal 為溴原子、氯原子)

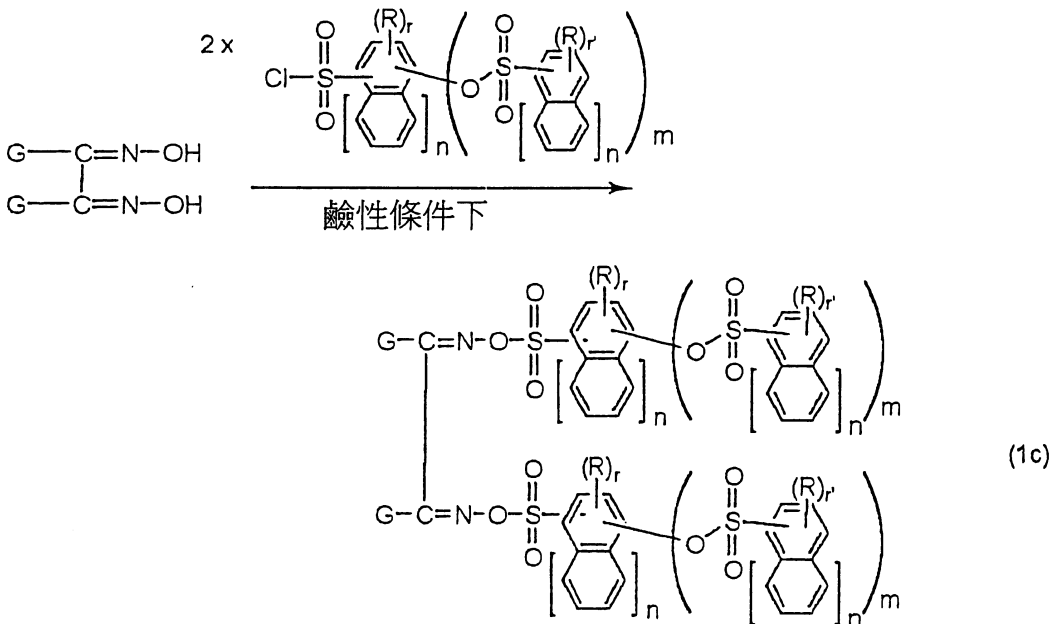
肟化合物可使用市售之化合物,也可如公知文獻(專利文獻 1~9:美國專利第 6004724 號、美國專利第 6261738 號說明書、日本特開平 9-95479 號公報、日本特開平 9-208554 號公報、日本特開平 9-230588 號公報、日本專利第 2906999 號公報、日本特開平 9-301948 號公報、日本特開平 2000-314956 號公報、日本特開平 2001-233842 號公報)記載來合成。

目的之 O-芳基磺醯肟化合物係將與肟化合物對應之磺醯鹵化物或其磺酸酐溶解於 THF、CH₂Cl₂ 等之溶劑,在鹼性條件下反應較佳。或也可在吡啶等之鹼性溶劑中反應。

(24)

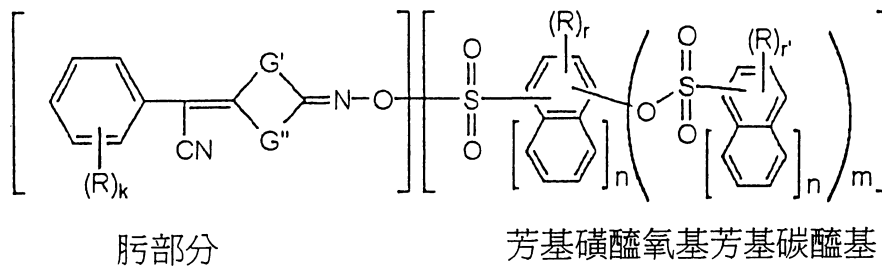


(25)



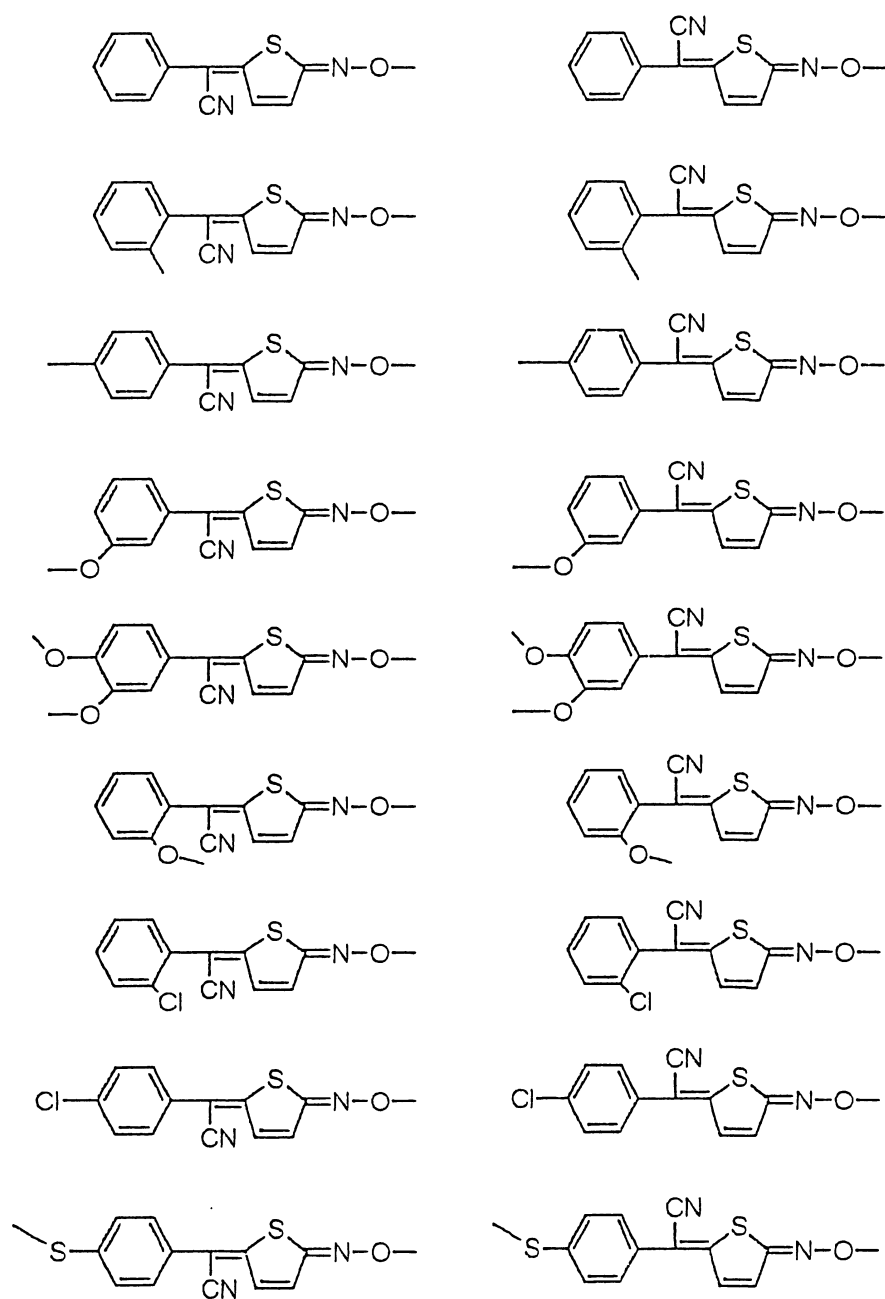
本發明之式（1）表示之 O-芳基磺醯肟化合物如下述

(26)



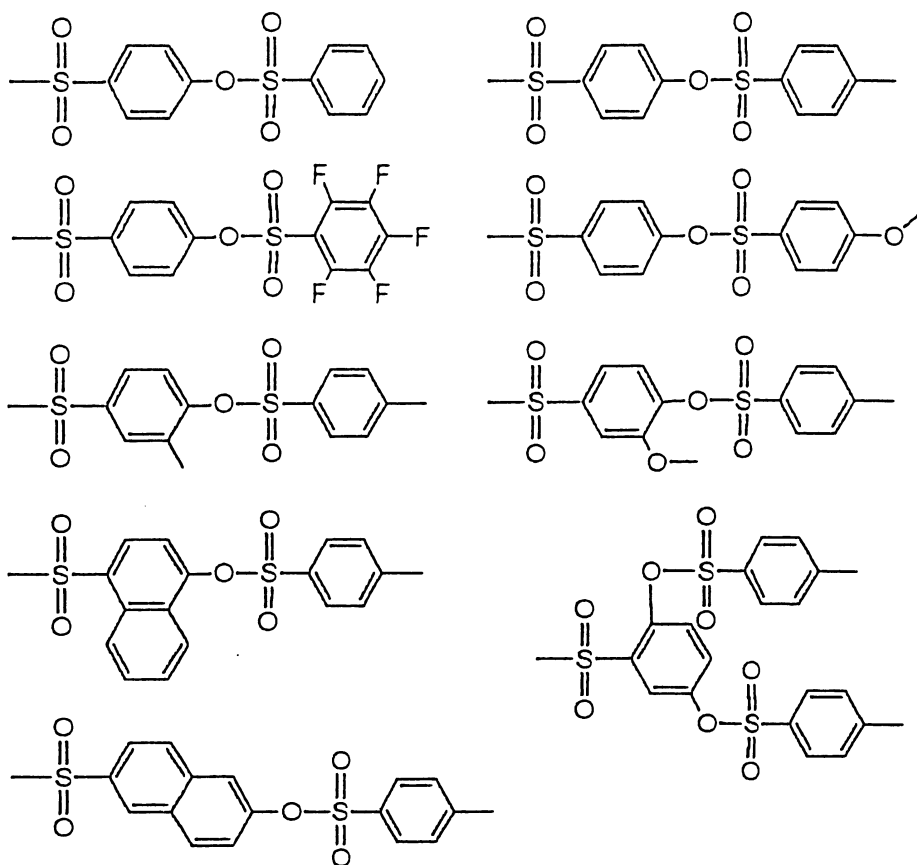
分開表示時,𧄂部份之具體例有

(27)



等, 磺醯基例如上述所舉例者, 例如有

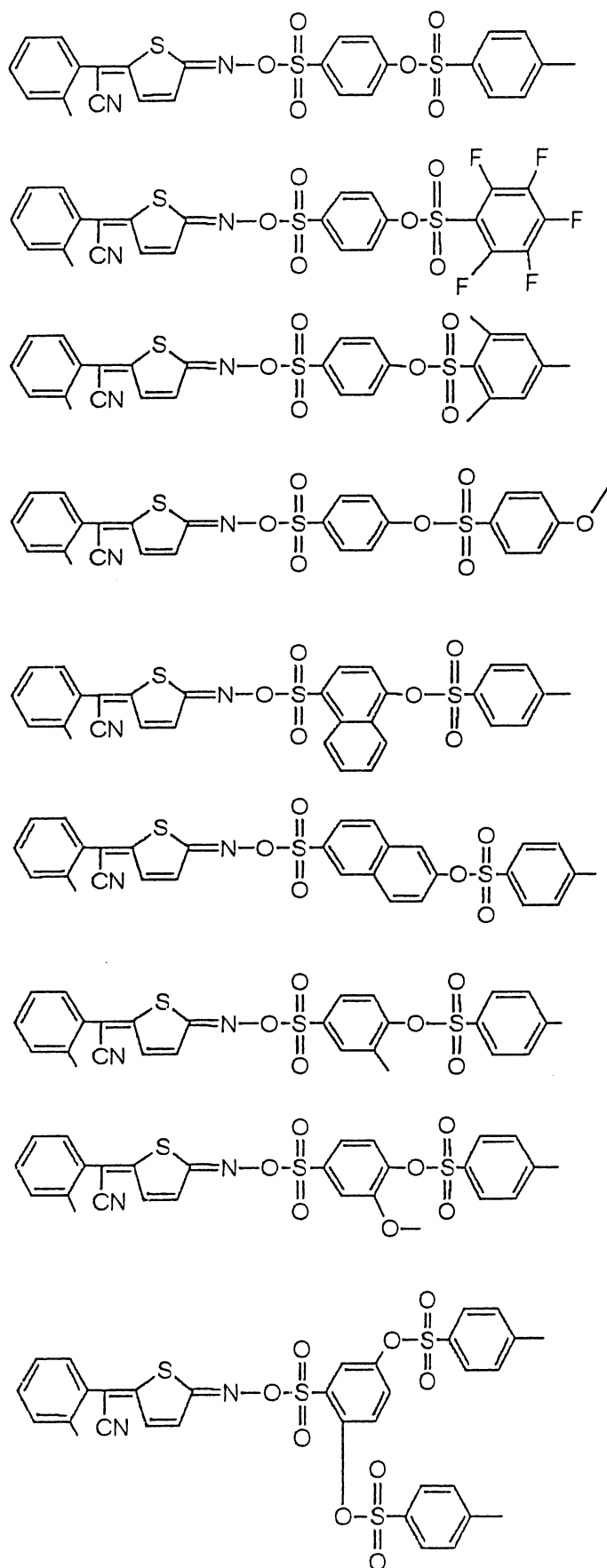
(28)



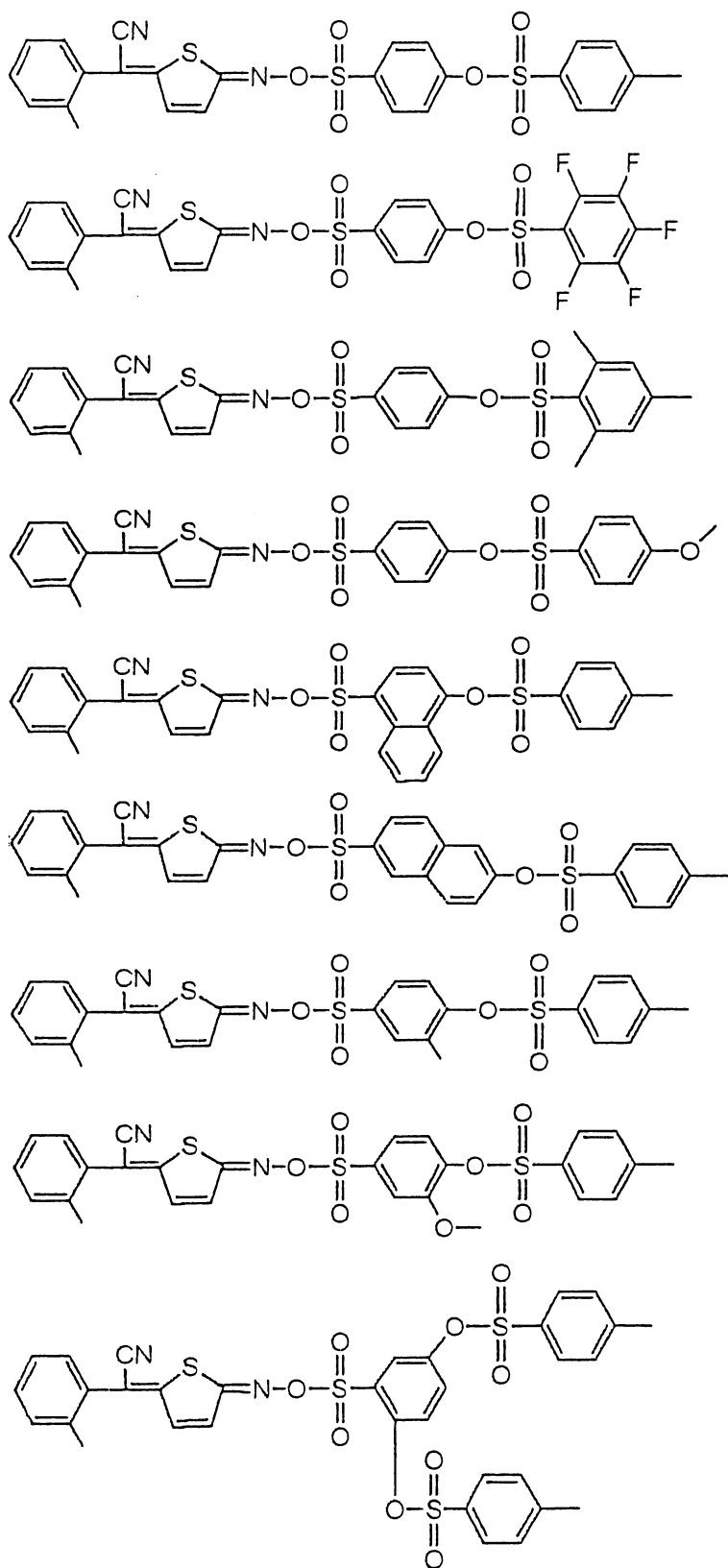
等,可任意組合脲部份與磺醯基。

其中較理想為一般式(1)表示之 O-芳基磺醯脲化合物如下述者。

(29)



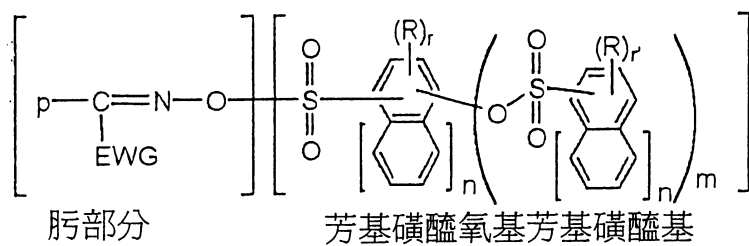
(30)



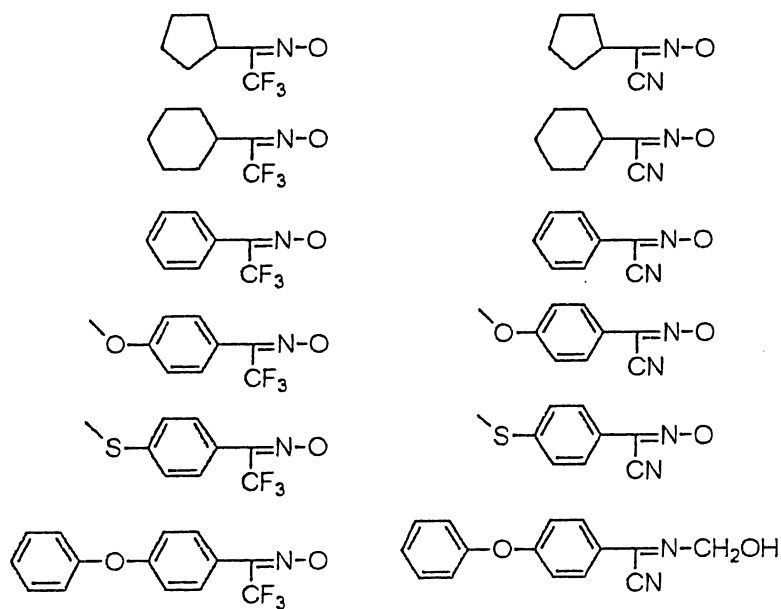
本發明之式 (1a) 表示之 O-芳基磷醯肟化合物如下

述

(31)



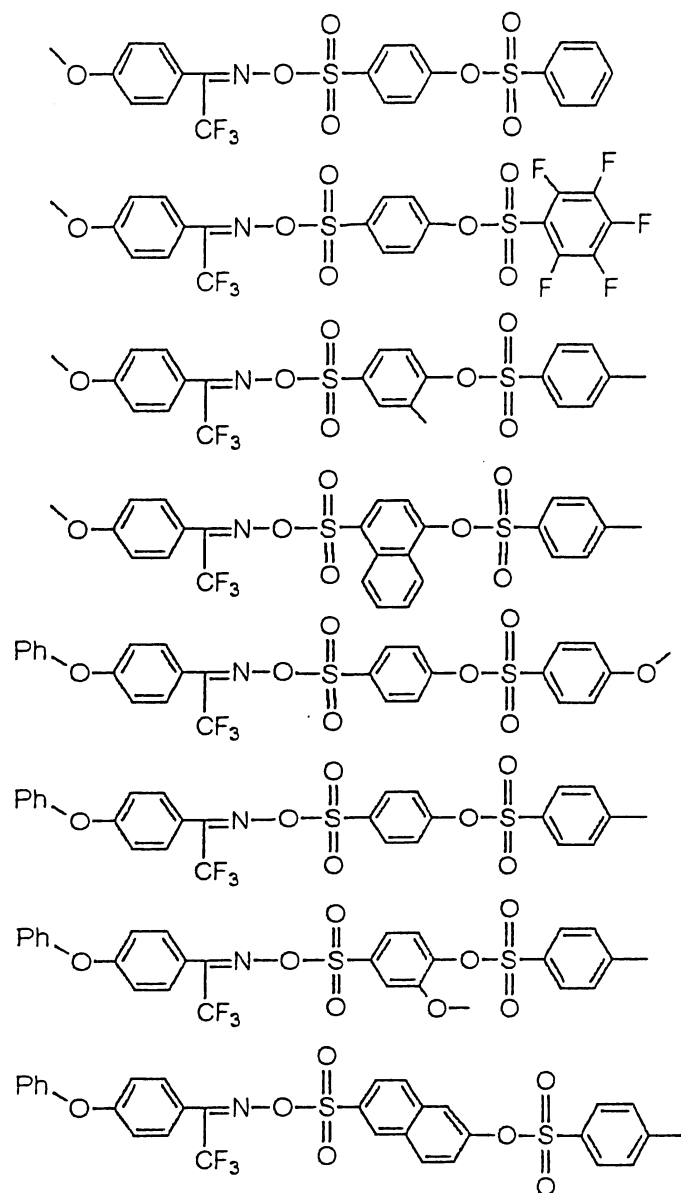
分開表示時，脞部份之具體例有



等，磺醯基例如上述（1）所舉例者，可任意組合脞部份與磺醯基。

其中較理想者為下述者。

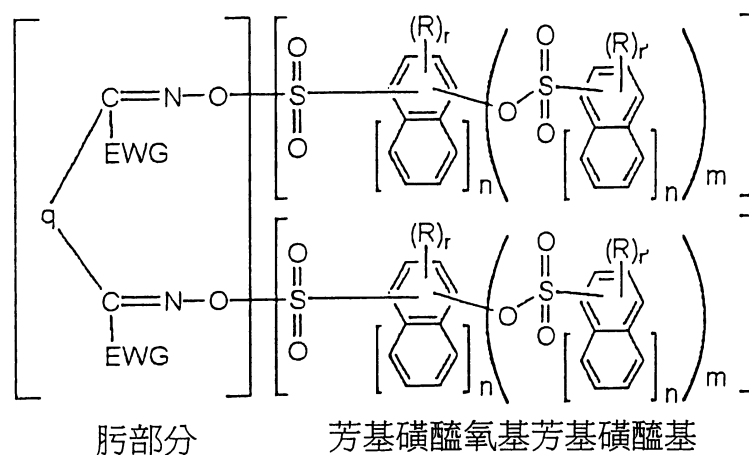
(32)



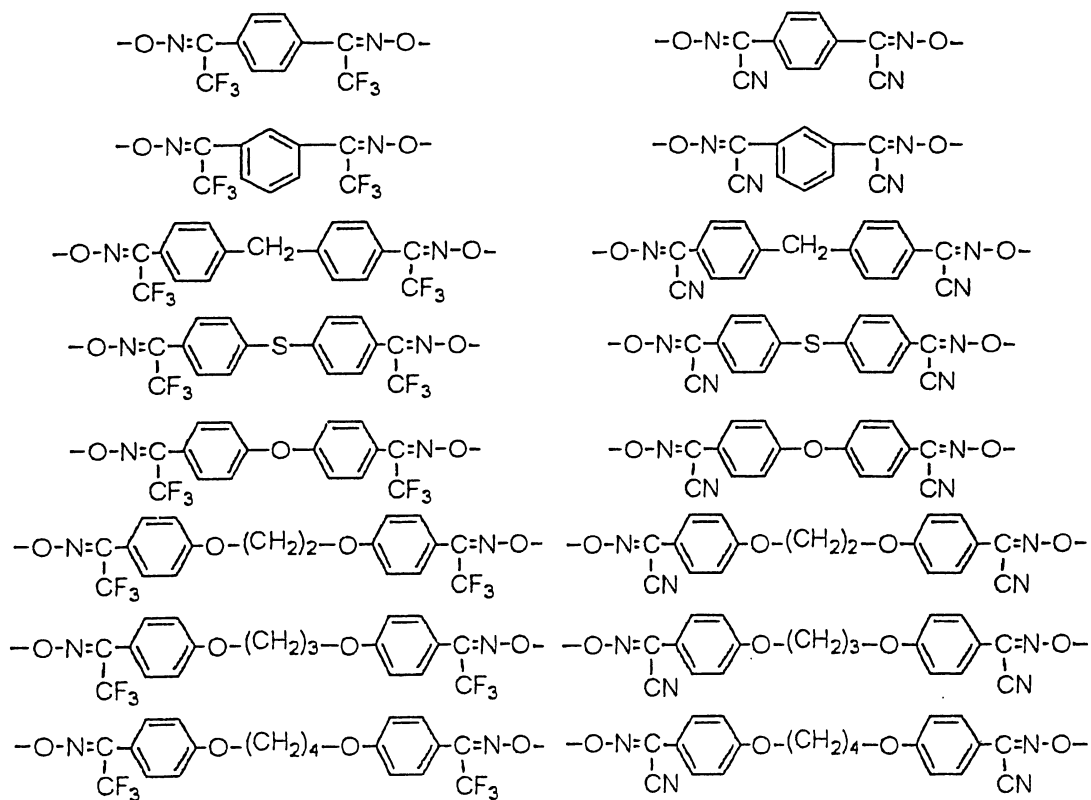
本發明之式(1b)表示之 O-芳基磷醯肟化合物如下

述

(33)



分開表示時，脞部份之具體例有



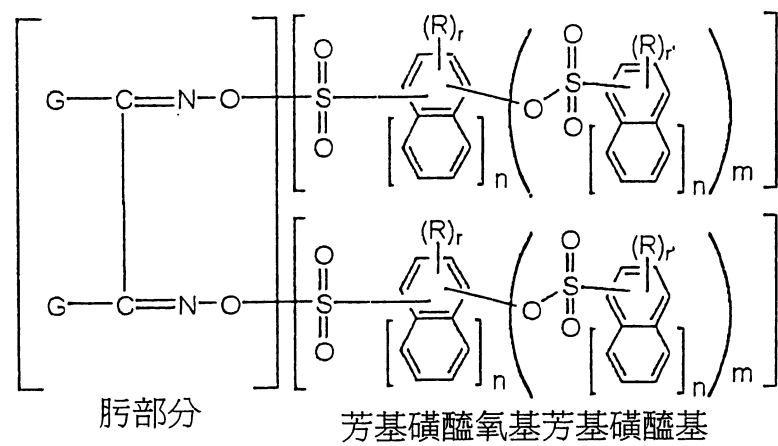
等，磺醯基例如上述（1）所舉例者，可任意組合脞部份與磺醯基。

其中較理想者為下述者。

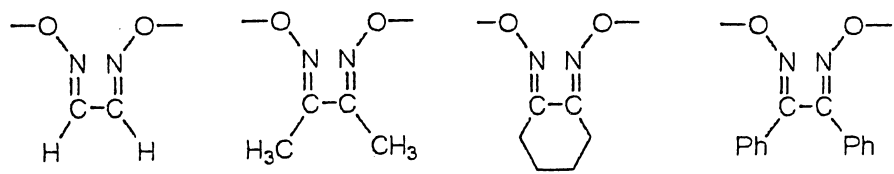
[illegible]

(35)

本發明之式（1c）表示之 O-芳基磺醯肼化合物如下述



分開表示時,肼部份（乙二肼）之具體例有

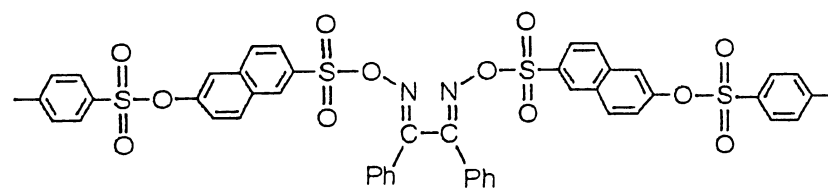
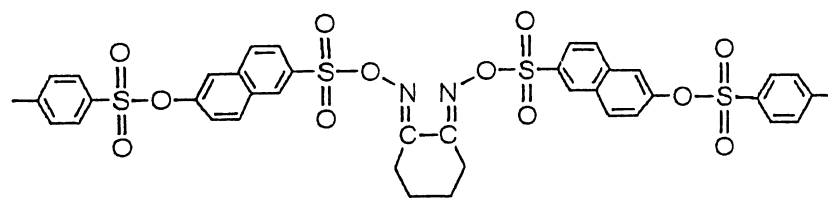
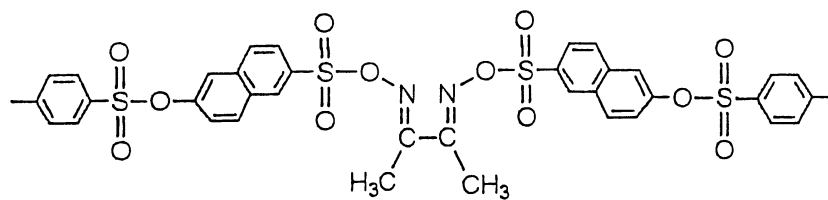
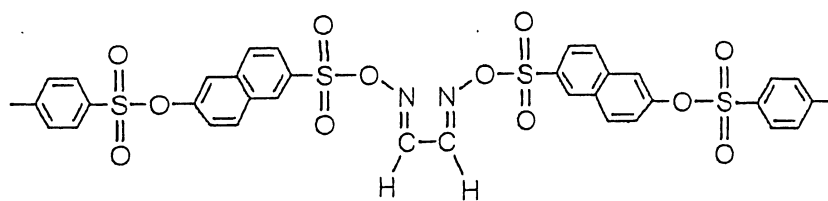


等,磺醯基例如上述（1）所舉例者,可任意組合肼部份與磺醯基。

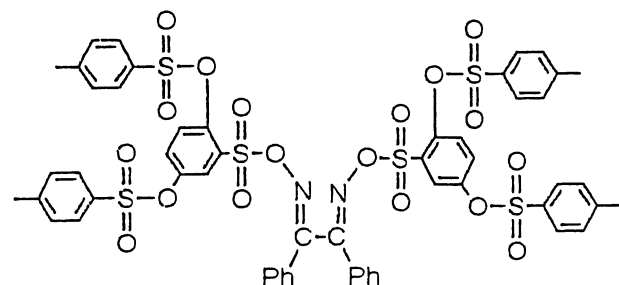
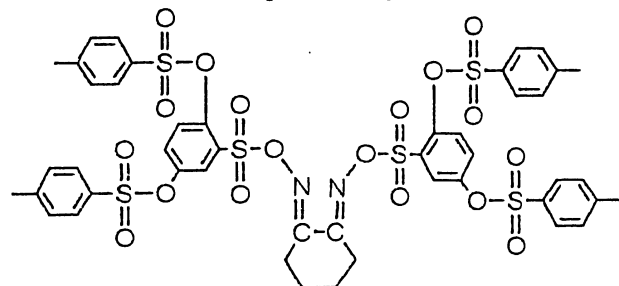
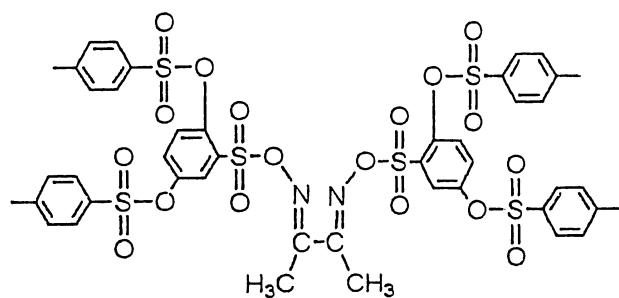
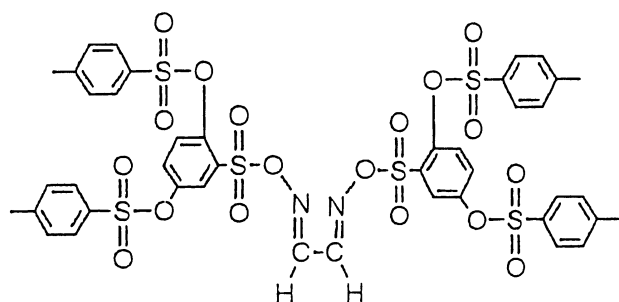
其中較理想者為下述者。

The figure displays eight chemical structures of poly(arylene ether sulfone)s, each featuring a different azobenzene derivative in the central moiety. The structures are arranged vertically, showing the repeating units of the polymers. The azobenzene derivatives are: 1) trans-azobenzene, 2) cis-azobenzene, 3) 1,2-dihydro-1,2-diphenylazepine, 4) 1,2-diphenyl-1,2-diphenylazene, 5) trans-azobenzene with methoxy groups, 6) cis-azobenzene with methoxy groups, 7) 1,2-dihydro-1,2-diphenylazepine with methoxy groups, and 8) 1,2-diphenyl-1,2-diphenylazene with methoxy groups.

(37)



(38)



本發明第 3 係提供一種含有對於 O-芳基磺醯肼化合物曝光,產生以上述一般式 (1') 表示之芳基磺醯氧基芳基磺酸之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,或以上述式 (1)、(1a)、(1b)、(1c) 表示之化學增幅光阻材料用之光酸產生劑之光阻材料,換言之,提供一種製作可感應紫外線、遠紫外線、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線、或同步加速輻射線等之輻射線之集成電路的化學增幅光阻材料。

(39)

本發明之 O-芳基磺醯肟化合物,含有利用曝光產生一般式 (1') 之光酸產生劑,或式 (1)、(1a)、(1b)、(1c) 表示之光酸產生劑之光阻材料可作為正型光阻及負型光阻使用。從解像度之其他的觀點,使用正型光阻材料更佳。具體形態如下述。

< 1 > 含有 (A) 因酸之作用對於鹼性顯影劑之溶解性產生變化之樹脂

(B) O-芳基磺醯肟化合物,藉由曝光產生上述一般式 (1') 之光酸產生劑,或式 (1)、(1a)、(1b)、(1c) 表示之光酸產生劑

(F) 有機溶劑

為特徵之化學增幅正型光阻材料。

< 2 > 如 < 1 > 項所記載之化學增幅正型光阻材料,其係進一步含有 (C) 藉由照射上述 (B) 成分以外之輻射線產生酸的化合物。

< 3 > 如 < 1 >、< 2 > 項所記載之化學增幅正型光阻材料,其係進一步含有 (D) 鹼性添加物。

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 項所記載之化學增幅正型光阻材料,其係進一步含有 (E) 有機酸衍生物。

< 5 > 如 < 1 > ~ < 4 > 項所記載之化學增幅正型光阻材料,其係進一步含有 (G) 因酸之作用而對於鹼性顯影劑之溶解性產生變化之分子量為 3,000 以下的化合物。

< 6 > 含有 (B) O-芳基磺醯肟化合物,藉由曝光產生上述一般式 (1') 之光酸產生劑,或式 (1)、(1a)、

(40)

(1b)、(1c) 表示之光酸產生劑

(F) 有機溶劑

(H) 鹼可溶性樹脂

(I) 因酸之作用形成交聯結構之酸交聯劑

為其特徵之化學增幅負型光阻材料。

< 7 > 如 < 6 > 項所記載之化學增幅負型光阻材料，其係進一步含有 (C) 成分。

< 8 > 如 < 6 >、< 7 > 項所記載之化學增幅負型光阻材料，其係進一步含有 (D) 成分。

< 9 > 如 < 6 > ~ < 8 > 項所記載之化學增幅負型光阻材料，其係進一步含有 (J) 分子 2,500 以下之鹼可溶性化合物。但是不受此限。

以下詳細說明各成分。

(A) 成分之酸作用，對於鹼性顯影劑之溶解性產生變化之樹脂並無特別限制，例如鹼可溶性樹脂之苯酚性羥基及／或羧基之一部分或全部以具有 C—O—C 之酸不穩定之保護基保護之樹脂。

上述具有苯酚性羥基及／或羧基之鹼可溶性樹脂例如有對－羥基苯乙烯、間－羥基苯乙烯、 α －甲基－對－羥基苯乙烯、4－羥基－2－甲基苯乙烯、4－羥基－3－甲基苯乙烯、羥基茚、甲基丙烯酸、丙烯酸之均聚物或共聚物、或上述聚合物之末端導入有羧酸衍生物、二苯基乙烯等之共聚物。

另外，以避免對鹼性顯影劑之溶解性極端下降之比率，

(41)

除上述單位外，導入苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羥基苯乙烯之加氫物、馬來酸酐、馬來醯亞胺、不具有取代基或無取代基之茛基等之鹼溶解性部位之單位的共聚物可供使用。上述丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯之取代基只要是不因酸產生分解者，均可使用。具體而言，碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，芳基等之芳香族基等，但是不受此限。

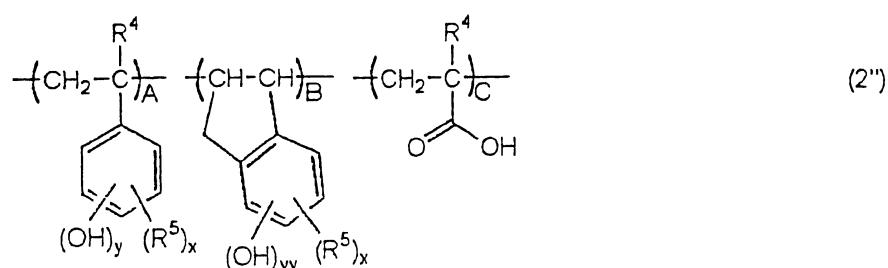
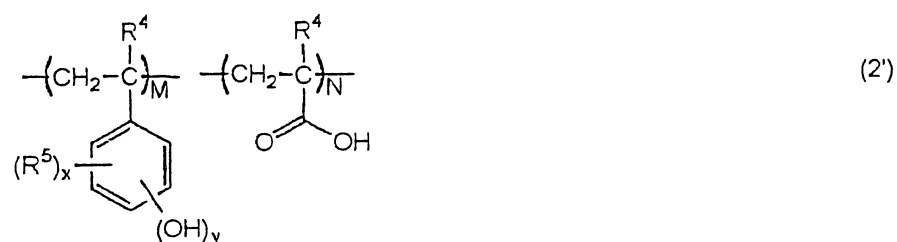
鹼可溶性聚合物之例如下述所示者，這些可作為 (A) 成分之因酸作用，對於鹼性顯影劑之溶解性會變化之樹脂之原料及 (H) 成分之鹼可溶解性樹脂使用。例如聚對-羥基苯乙烯、聚間-羥基苯乙烯、聚 4-羥基-2-甲基苯乙烯、聚 4-羥基-3-甲基苯乙烯、聚 α -甲基對羥基苯乙烯，局部氫化聚對-羥基苯乙烯共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯- α -甲基對-羥基苯乙烯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯- α -甲基苯乙烯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-間-羥基苯乙烯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-茛) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-丙烯酸) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-丙烯酸甲酯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸甲酯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯) 共聚物、聚 (對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯) 共聚物、聚 (甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚 (丙烯酸-

(42)

丙烯酸甲酯) 共聚物、聚(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯) 共聚物、聚(丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚(甲基丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物等，並不限於上述組合。

上述例中，以聚對-羥基苯乙烯、局部氫化聚對-羥基苯乙烯共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-茚) 共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-丙烯酸) 共聚物、聚(對-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸) 共聚物為較佳。

具有下述重複單位(2)或(2')、(2'')之鹼可溶性樹脂為尤佳。



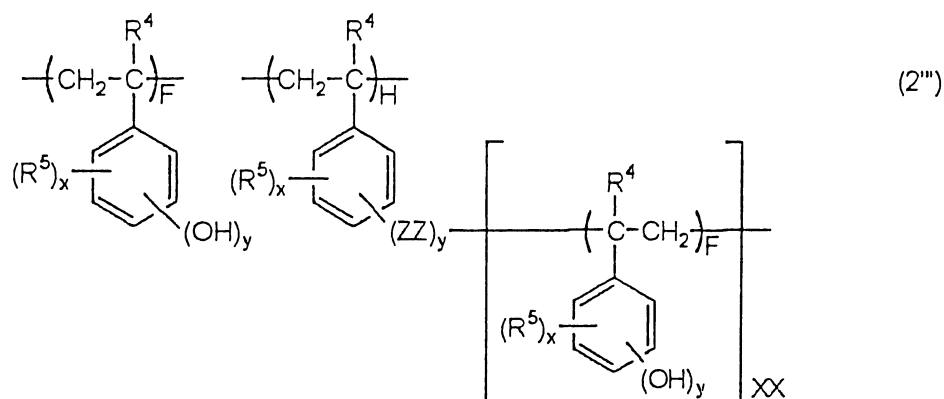
(43)

(上式中， R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。 X 為 0 或正整數， y 為正整數。且滿足 $x + y \leq 5$ 之數。 M, N 為正之整數，且滿足 $0 < \frac{1}{M + N} \leq 0.5$ 之數。 Yy 為 0 或正整數，且滿足 $x + yy \leq 4$ 之數。 A, B 為正之整數， C 為 0 或正之整數，滿足 $0 < \frac{1}{A + B + C} \leq 0.5$ 之數)。

合成上述式 (2'') 之高分子化合物之方法之一係在有機溶劑中添加自由基引發劑，使乙醯氧基乙烯單體、(甲基)丙烯酸第三烷酯單體及茚單體進行加熱聚合反應，並將所得之高分子化合物在有機溶劑中進行鹼水解反應，把乙醯氧基進行脫保護，可得羥基苯乙烯、(甲基)丙烯酸第三烷酯及茚之三成分之共聚物之高分子化合物。聚合反應時所使用之有機溶劑例如有甲基、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合引發劑例如有 2, 2'-偶氮基雙異丁腈、2, 2'-偶氮基雙(2, 4-二甲基戊腈)、二甲基-2, 2'-偶氮基雙(2-甲基丙酸酯)、苯甲醯過氧化物、月桂醯過氧化物等，理想為加熱至 50~80℃ 然後進行聚合反應。反應時間為 2~100 小時，更理想為 5~20 小時。鹼水解時之鹼例如可使用氨水、三乙胺等。又，反應溫度為 -20~100℃，理想為 0~60℃，反應時間為 0.2~100 小時，理想為 0.5~20 小時。

或也可為具有如下述所示之具有枝狀聚合物或網枝狀聚合物結構之高分子化合物。

(44)



(式中，ZZ 為選自 CH_2 、 $\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{CR}^5(\text{OH})$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{OR}^5)(\text{OH})$ 之二價有機基、或以

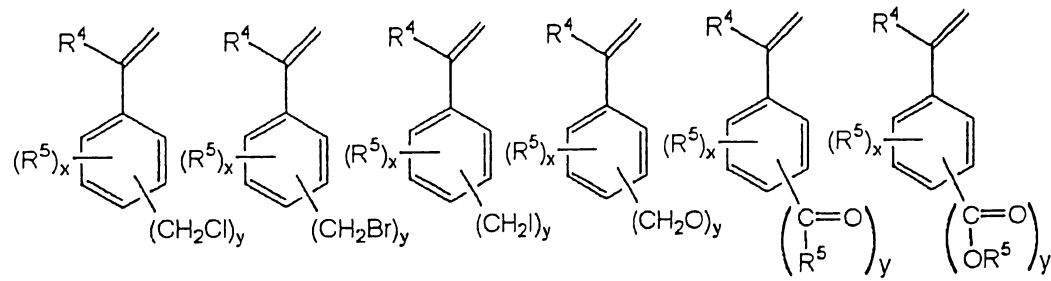
$-\text{C}(\text{OH})=$ 表示之三價有機基。F 係分別為相同或不同之正整數，H 為正整數，且滿足 $\text{H} / (\text{H} + \text{F}) = 0.001 \sim 0.1$ 之數。XX 示 1 或 2。R⁴、R⁵、x、y 係與上述同義)。

上述苯酚衍生物之枝狀聚合物 (dendrimer) 或網枝狀聚合物 (hyperbranched Polymer) 等之合成係在 4-第三丁氧基苯乙烯等可聚合成成分單體之活性陰離子聚合合成時，使氯甲基苯乙烯等歧狀單體適度反應。

更詳細而言，使用 4-第三丁氧基苯乙烯等可聚合成成分單體，開始活性陰離子聚合，進行所定量聚合後，使氯甲基苯乙烯等形成支鏈之單體產生反應。然後，再添加 4-第三丁氧基苯乙烯等可聚合成成分單體及／或氯甲基苯乙烯等形成支鏈單體，使之聚合。經數次重複此操作，可合成枝狀聚合物或網枝狀聚合物，必要時進行活性聚合用之保護基去保護，可得到苯酚衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物。

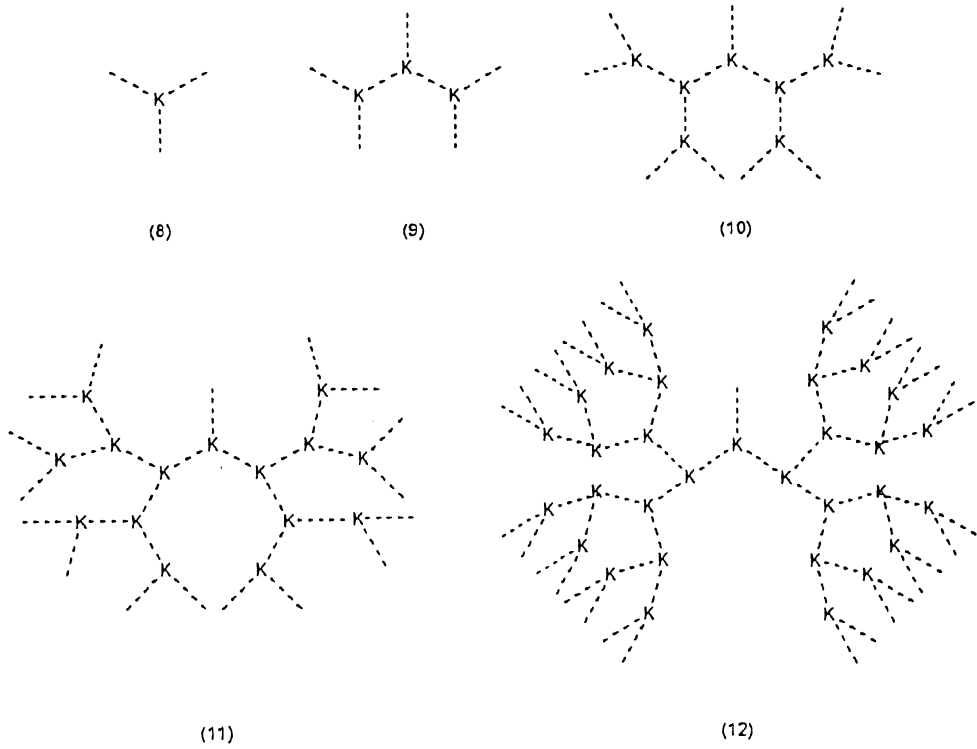
(45)

上述形成支鏈之單體如下述。



(R^4 、 R^5 、 x 、 y 係與上述同義)

枝狀聚合物、網枝狀聚合物之具體例如以下述概略式
(8) 至 (12) 所示之重複單位之聚合物。



(式中， ---- 點線係表示苯酚衍生物之單體所產生的
聚合物鏈， K 為上述形成支鏈單體所產生的單位；又點線

(46)

之點數並非表示單體的數目)

製造上述苯酚衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物之方法例如可於活性聚合中，使可聚成分與具有抑制成分之化合物反應，進行聚合來合成。此操作可任意重複可製造苯酚衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物。只要是活性聚合時，皆可使用任一種聚合方法。其中，特別是較易控制之聚合方法理想為活性陰離子聚合之聚合方法。這些可參考日本特開 2000-344836 號公報來合成。

這些鹼可溶性高分子化合物之重量平均分子量理想為 3,000 ~ 100,000, 當分子量未滿 3,000 時, 聚合物之功能差, 耐熱性低、成膜性常不足, 當分子量超過 100,000 時, 由於分子量過大, 對於顯影液之溶解性、光阻溶劑之溶解性等會產生問題。另外, 分散度宜在 3.5 以下, 特別是以 1.5 以下為較佳。當分散度大於 3.5 時, 常使解像性變差。其製造方法並無特別限制, 但聚對-羥基苯乙烯等使用活性陰離子聚合反應, 可合成分散度較低(狹窄分散性)之聚合物。

本發明之光阻材料可使用(A)成分: 含有 C-O-C 結合(酸不穩定基), 由酸作用使 C-O-C 鍵結切斷, 對於鹼性顯影液之溶解性產生變化之樹脂(特別是上述鹼可溶性樹脂), 特別理想為具有上述式(2)之重複單位, 其苯酚性羥基之氫原子被一種或二種以上之酸不穩定基, 以苯酚性羥基之總氫原子之平均 0 莫耳%以上, 80 莫耳%以下之比例取代之重量平均分子量為 3,000 ~ 100,000

(47)

之高分子化合物。

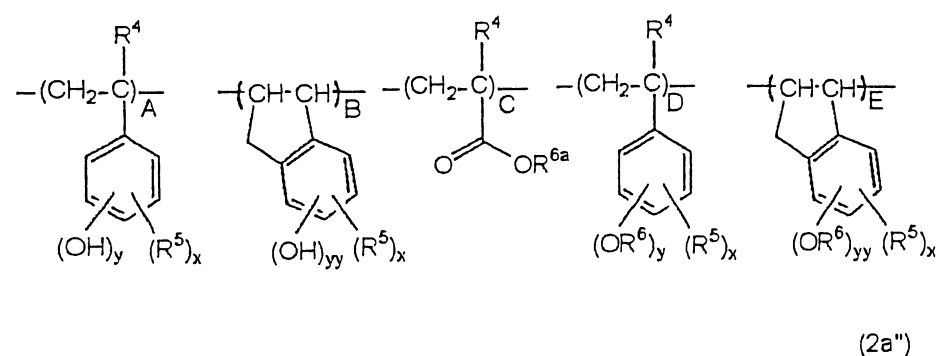
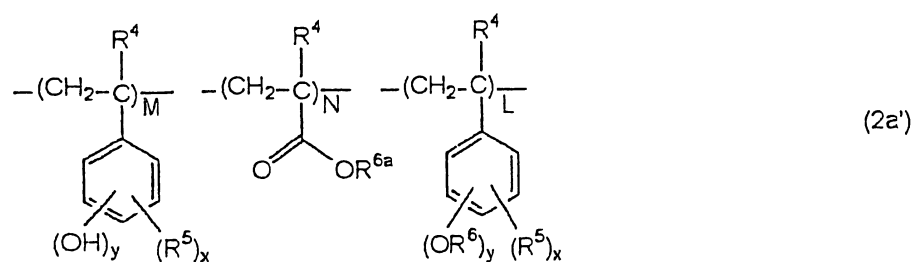
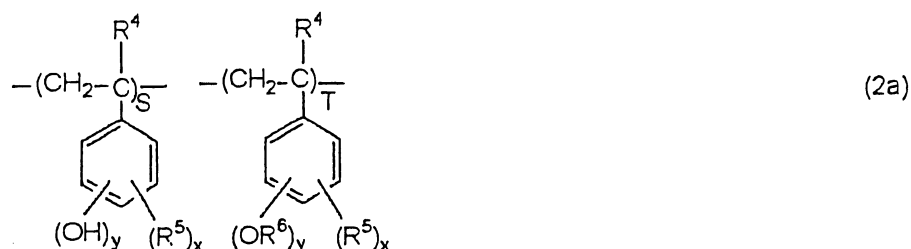
或具有上述式 (2') 之重複單位之高分子化合物 (含有對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯, 與丙烯酸及 / 或甲基丙烯酸之共聚物) 中, 丙烯酸及 / 或甲基丙烯酸之羧基之氫原子被一種或二種以上之酸不穩定基取代, 該高分子化合物中之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所構成之單位為含有平均 0 莫耳% 以上, 50 莫耳% 以下之高分子化合物較佳, 而對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯之苯酚性羥基之氫原子之一部分可被一種或二種以上之酸不穩定基所取代。此時, 高分子化合物中之丙烯酸酯及 / 或甲基丙烯酸酯及被酸不穩定基所取代之對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯之單位含有平均 0 莫耳% 以上, 80 莫耳% 以下之比例的高分子化合物為佳。

含有上述式 (2'') 之重複單位之高分子化合物 (含有對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯、以及取代基或無取代基之茚之共聚物) 中, 對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯之苯酚性羥基之氫原子之一部分被一種或二種以上之酸不穩定基所取代, 及 / 或丙烯酸及 / 或甲基丙烯酸之羧基之氫原子被一種或二種以上之酸不穩定基所取代之高分子化合物較佳, 取代茚含有羥基時, 該羥基之氫原子之一部分可被一種或二種以上之酸不穩定基所取代。此時, 高分子化合物中被酸不穩定基所取代之對-羥基苯乙烯及 / 或 α -甲基-對-羥基苯乙烯

(48)

之單位,被酸不穩定基所取代之丙烯酸及／或甲基丙烯酸之單位及被酸不穩定基所取代之茚的單位含有平均 0 莫耳 % 以上,80 莫耳 % 以下之高分子化合物較佳。

這種高分子化合物理想為具有下述一般式 (2a)、(2a')、2a'') 所示之重複單位,且重量平均分子量 3,000 ~ 100,000 範圍之高分子化合物。



(式中, R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。 x 為 0 或正整數, y 為正之整數, 且滿足 $x + y \leq 5$ 之數。 R^6 為酸不穩定基。 S 及 T 為正

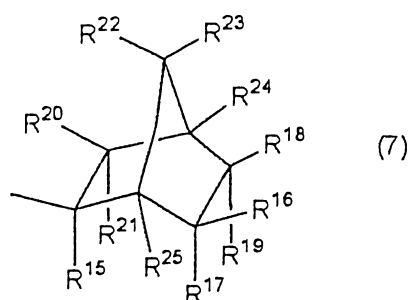
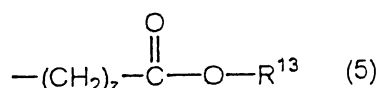
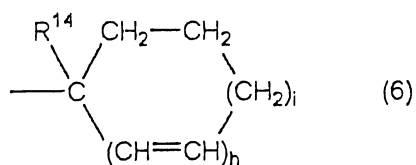
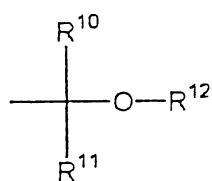
(49)

之整數，且滿足 $0 < T / (S + T) \leq 0.8$ 之數。 R^{6a} 為氫原子或酸不穩定基，但至少一部分為酸不穩定基。 M, N 為正之整數， L 為 0 或正之整數，且滿足 $0 < N / (M + N + L) \leq 0.5$ 及 $0 < (N + L) / (M + N + L) \leq 0.5$ 之數。 yy 為 0 或正之整數，且滿足 $x + yy \leq 4$ 之數。 A, B 為正之整數， C, D, E 為 0 或正之整數，且滿足 $0 < (B + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.5$ 及 $0 < (C + D + E) / (A + B + C + D + E) \leq 0.8$ 之數）。

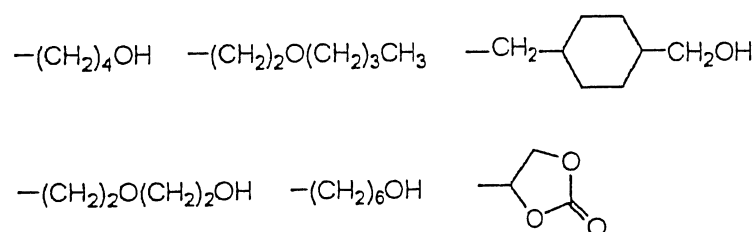
又， R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、環戊基等。

此處所謂酸不穩定基例如鹼可溶性樹脂之苯酚性羥基之一部分、羧基之一部分或全部被以 $C-O-C$ 鍵結所示之酸不穩定取代基所保護時，該酸不穩定基可選擇各種不同種類，特別是以下述一般式 (4) ~ (7) 所示之基，碳數 4~20，理想為碳數 4~15 之第三烷基，各烷基分別為碳數 1~6 之三烷基甲矽烷基、碳數 4~20 之含氧烷基，或碳數 7~20 之芳基取代烷基等為佳。

(50)



式中， R^{10} ， R^{11} 為氫原子或碳數 1~8、理想為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基等。 R^{12} 為碳數 1~18 之含氧原子等雜原子之一價烴基，例如有直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，該氫原子之一部分被羥基、烷氧基、羰基、胺基、烷胺基等所取代者，具體例舉如下列取代烷基等：



R^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環狀，當形成環狀時， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 分別為碳數 1~18，理想為碳數

(51)

1~10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

R^{13} 為碳數 4~20, 理想為碳數 4~15 之第三烷基, 各烷基分別為碳數 1~16 之三烷基甲矽烷基, 碳數 4~20 之含氧烷基或上述一般式 (4) 所示之基, 第三烷基之具體例有第三丁基、第三戊基、1, 1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-金剛烷基-1-甲基-乙基等, 該三烷基甲矽烷基之具體例有三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、二甲基-第三丁基甲矽烷基等, 含氧烷基之具體例舉有 3-氧基環己基、4-甲基-2-氧基噁烷-4-基、5-甲基-5-氧基含氧茂烷-4-基等。 Z 為 0~6 之整數。

R^{14} 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基, 或碳數 6~20 可被取代之芳基, 該直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基之具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環己基甲基、環己基乙基等, 該可被取代之芳基之具體例有苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。 h 為 0 或 1, i 為 0、1、2、3 中之任一者, 且滿足 $2h + i = 2$ 或 3 之數。

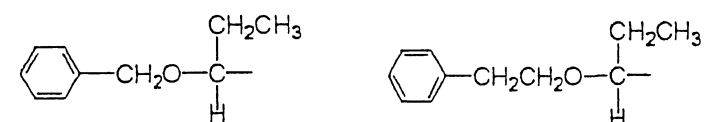
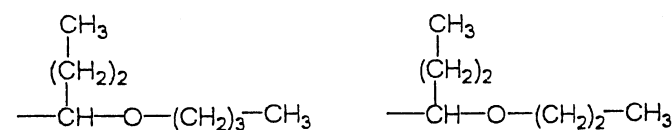
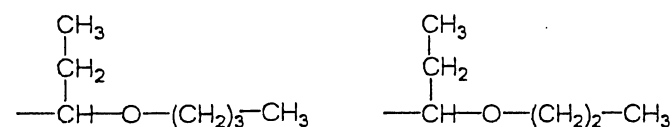
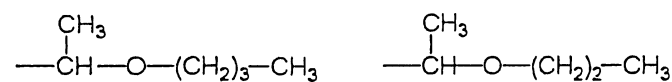
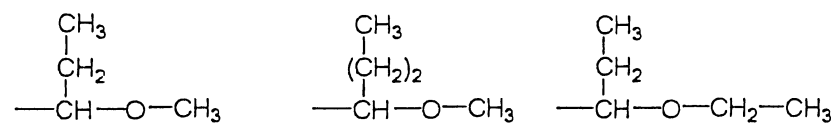
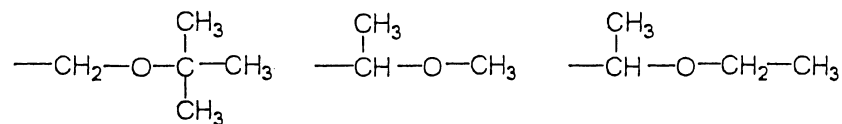
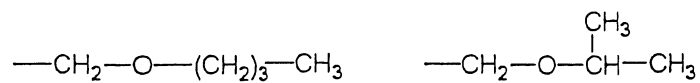
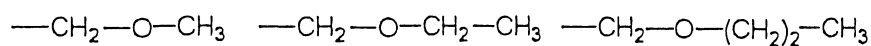
R^{15} 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基, 或可被取代之碳數 6~20 之芳基, 具體而言, 例如有與 R^{14} 相同者。 $R^{16} \sim R^{25}$ 分別為獨自之氫原子或碳數 1~15 可含有

(52)

雜原子之一價烴基，例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等之直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基，這些氫原子之一部分被烴基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、氧基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺酸基等取代者。 $R^{16} \sim R^{25}$ 可互相聯結形成環狀（例如 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{17} 與 R^{19} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{20} 與 R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 等），此時，表示碳數 1~15 可含有雜原子之二價烴基，例如有從上述一價烴基所例示者中去除一個氫原子者。又， $R^{16} \sim R^{25}$ 可不經由任何元素與相鄰之碳原子上結合者相互鍵結形成雙鍵結合（例如 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{24} 、 R^{22} 與 R^{24} 等）。

上述式（4）之酸不穩定基中，直鏈狀或支鏈狀者具體例如下述：

(53)



上述式(4)之酸不穩定基中，環狀者之具體例有四
 氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2

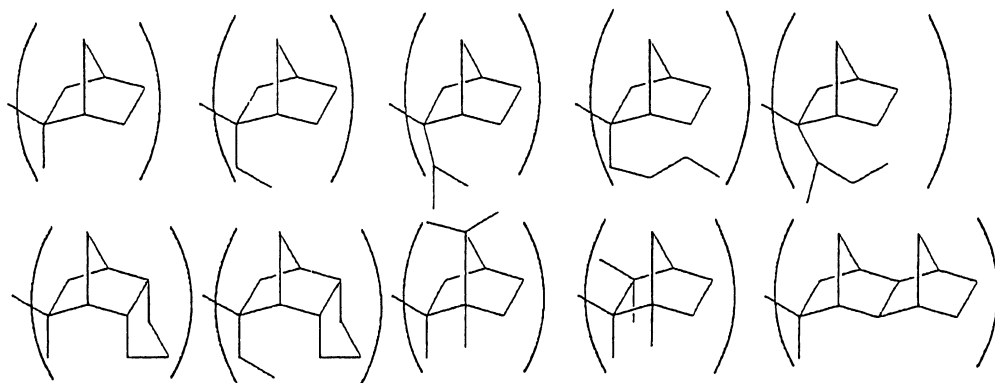
(54)

—基、2-甲基四氫呋喃-2-基等。

上述式(5)之酸不穩定基之具體例有第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰甲基、第三戊氧基羰基、第三戊氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙氧基羰基、1,1-二乙基丙氧基羰基甲基、1-乙基環戊氧基羰基、1-乙基環戊氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基羰基甲基等。

上述式(6)之酸不穩定基之具體例有1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基、1-環己基-環戊基等。

上述式(7)之酸不穩定基之具體例如下述：



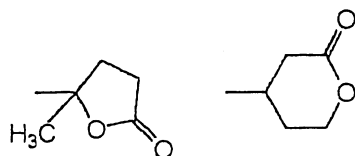
碳數 4~20、理想為碳數 4~15 之第三烷基例如有第

(55)

三丁基、第三戊基、1, 1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、1-金剛烷基-1-甲基-乙基等。

各烷基分別為碳數 1~6 之三烷基甲矽烷基例如有三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、第三丁基二甲基甲矽烷基等。

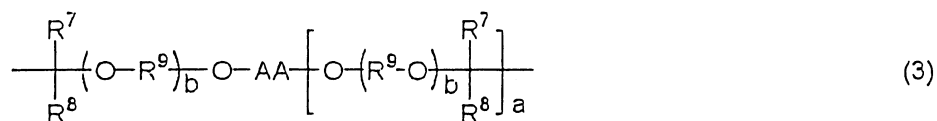
碳數 4~20 之含氧烷基例如有 3-氧基環己基，以下述式所示之基。



碳數 7~20 之芳基取代烷基例如有苯甲基、甲基苯甲基、二甲基苯甲基、二苯基甲基、1, 1-二苯基乙基等。

含有本發明之 O-芳基磺醯肟化合物之光酸產生劑之光阻材料所用之因酸作用對鹼性顯影液之溶解性產生變化的樹脂 (A)，也可為苯酚性羥基之一部分之氫原子，以上述一般式 (2) 或 (2')、(2'')、(2''') 所示之高分子化合物之苯酚性羥基總體之平均 0 莫耳%以上, 50 莫耳%以下之比例，藉由具有下述一般式 (3) 所示之 C-O-C 基之交聯基在分子內及/或分子間交聯所成的樹脂。藉由酸不穩定基之交聯聚合物之具體例及合成方法可參照日本特開平 11-190904 號公報。

(56)



(式中， R^7 、 R^8 為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。又， R^7 與 R^8 可形成環狀、形成環狀時， R^7 、 R^8 分別為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基。

R^9 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， b 為 0 或 1~10 之整數。 AA 為 a 價之碳數 1~50 之脂肪族或脂環飽和烴基、芳族烴基或雜環基，這些基可含有雜原子，或結合於該碳原子之氫原子之一部分可被羥基、羧基、羰基或鹵素原子所取代。)

理想為式 (3) 中， R^7 為甲基、 R^8 為氫原子、 a 為 1, b 為 0, AA 為乙烯、1, 4-丁烯或 1, 4-環己烯。

製得藉由具有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基之交聯基在分子間及／或分子內交聯之高分子化合物時，在酸觸媒條件下，以常法使對應之非交聯之高分子化合物與烯基醚反應來合成。

在酸觸媒條件下，其他之酸不穩定基進行分解時，可將上述烯基醚與鹽酸等反應成為鹵化烷醚後，依據常法在鹼性條件下與高分子化合物反應，得到目的化合物。

上述烯基醚之具體例有乙二醇二乙烯醚、三甘醇二乙烯醚、1, 2-丙二醇二乙烯醚、1, 3-丙二醇二乙烯醚、1, 3-丁二醇二乙烯醚、1, 4-丁二醇二乙烯醚、新戊基甘醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、三羥甲基乙烷三

(57)

乙 烯 醚 、 己 二 醇 二 乙 烯 醚 、 1, 4- 環 己 二 醇 二 乙 烯 醚 等 , 但 並 不 受 此 限 。

本 發 明 之 化 學 增 幅 正 型 光 阻 材 料 中 , (A) 成 分 之 樹 脂 種 類 如 前 述 , 其 酸 不 穩 定 基 之 笨 酚 性 羥 基 理 想 為 可 使 用 1- 乙 氧 基 乙 基 、 1- 乙 氧 基 丙 基 、 四 氫 呋 喃 基 、 四 氫 吡 喃 基 、 第 三 丁 基 、 第 三 戊 基 、 1- 乙 基 環 己 氧 基 羰 基 甲 基 、 第 三 丁 氧 基 羰 基 、 第 三 丁 氧 基 羰 基 甲 基 , 另 外 式 (3) 之 R^7 為 甲 基 、 R^8 為 氫 原 子 、 a 為 1 、 b 為 0 、 AA 為 乙 烯 、 1, 4- 丁 烯 、 1, 4- 環 己 烯 所 示 之 取 代 基 , 甲 基 丙 烯 酸 / 丙 烯 酸 之 羰 基 之 氫 原 子 以 第 三 丁 基 、 第 三 戊 基 、 2- 甲 基 - 2- 金 剛 烷 基 、 2- 乙 基 - 2- 金 剛 烷 基 、 1- 乙 基 環 戊 基 、 1- 乙 基 環 己 基 、 1- 環 己 基 環 戊 基 、 1- 乙 基 降 冰 片 烷 基 、 四 氫 呋 喃 基 、 四 氫 吡 喃 基 所 示 之 取 代 基 保 護 較 佳 。

這 些 取 代 基 在 同 一 聚 合 物 中 , 可 單 獨 或 含 有 二 種 以 上 。 也 可 為 具 有 不 同 種 類 之 取 代 基 之 聚 合 物 的 混 合 物 。

這 些 取 代 基 在 聚 合 物 中 , 對 於 笨 酚 及 羰 基 之 取 代 比 例 可 為 任 意 比 例 , 但 是 以 光 阻 材 料 形 態 塗 布 於 基 板 上 時 , 未 曝 光 部 分 之 溶 解 速 度 宜 在 $0.01 \sim 10 \text{ Å} / \text{秒}$ (當 使 用 2.38 % 之 TMAH (四 甲 基 氫 氧 化 銨) 顯 影 液 時) 。

使 用 羰 基 比 例 較 多 之 聚 合 物 時 , 因 鹼 溶 解 速 度 下 降 , 因 此 , 必 須 提 高 取 代 率 , 或 導 入 後 述 之 非 酸 分 解 性 之 取 代 基 。

導 入 分 子 內 及 / 或 分 子 間 交 聯 之 酸 不 穩 定 基 時 , 交 聯 之 取 代 基 比 例 為 高 分 子 化 合 物 之 重 複 單 位 總 量 之 平 均 20

(58)

莫耳 % 以下，理想為 10 莫耳 % 以下。取代基比例過高時，藉交聯所產生之高分子量化有時溶解性、安定性、解像性會降低。特別是 10 莫耳 % 以下之取代比例，將其他非交聯性之酸不穩定基導入在交聯聚合物中，將溶解速度調整在上述範圍為宜。

使用聚對－羟基苯乙烯時，雖然如第三丁氧基羰基之阻止溶解性強之取代基與如乙烯醛系之阻止溶解性低脂取代基，其最佳取代基比例不同，但其總取代率為高分子化合物之重複單位總量之 10～40 莫耳 %，理想為 20～30 莫耳 %。

導入這些酸不穩定基之聚合物之理想的分子量，以重量平均分子量計算，宜在 3,000～100,000，分子量未滿 3,000 時，聚合物之功能低劣，耐熱性低、成膜性經常不足，分子量超過 100,000 時，由於分子量過大，因此對於顯影液、光阻溶劑之溶解性等會有問題。

使用非交聯之酸不穩定基時，分散度在 3.5 以下，理想為 1.5 以下。分散度大於 3.5 時，常造成解像性劣化。使用交聯之酸不穩定基時，原料之鹼可溶性樹脂之分散度宜在 1.5 以下，即使在利用交聯之酸不穩定基形成保護化後，其分散度仍應在 3 以下。分散度大於 3 時，溶解性、塗布性、保存安定性、解像性常有降低的情形。

又，為了具有各種功能，可在上述酸不穩定基保護化聚合物之苯酚性羟基、羟基之一部分導入取代基。例如為提高與基板之密著性之取代基、或調整對鹼顯影液之溶解

(59)

性之非酸性分解性基，提高耐蝕刻性之取代基，例如有 2- 羥乙基、2- 羥丙基、甲氧基甲基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、4- 甲基- 2- 氧基- 4- 氧基茂烷基、4- 甲基- 2- 氧基- 4- 氧基噁烷基、甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、乙醯基、三甲基乙醯基、金剛烷基、異降烷基、環己基等，但不受限於此。

本發明之光阻材料中上述樹脂之添加量並無限制，但光阻中之固形物 100 重量份時，添加 65~99 重量份，理想為 65~98 重量份。又，上述固形物係指「去除本發明之光阻材料中之溶劑以外所有的成分」。

作為本發明之 (B) 成分使用之光酸產生劑，即 O- 芳基磺醯肟化合物藉由曝光產生上述一般式 (1') 之光酸產生劑或以上述一般式 (1)、(1a)、(1b)、(1c) 所示之光酸產生劑，例如有上述化合物。

這些 (B) 成分之光酸產生劑添加於化學增幅光阻材料之之添加量，係當光阻材料中固形物 100 重量份時，添加 0.1~10 重量份，理想為 1~5 重量份。添加量低於上述範圍時，有時無法得到欲將高分子化合物中之酸不穩定基除去保護所需之酸量，而過多時，會使光阻膜之透過率降低太多，無法得到方形狀之圖案，同時可能在保存光阻中之粒子會異常，可能會產生析出物等問題。上述光酸產生劑，即 (B) 成分可單獨或二種以上混合物使用。

(60)

又，(C) 成分之光酸產生劑添加本發明之上述 (B) 成分

以外之光酸產生劑時，只要是藉由照射紫外線、遠紫外線、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線、或同步加速輻射線等之高能量線照射可產生酸之化合物即可。理想之光酸產生劑有鎔鹽、碘鎔鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基二羧基醯亞胺型酸產生劑等。該產酸劑可單獨或二種以上混合使用，詳述如下：

鎔鹽係鎔陽離子和磺酸鹽所構成之鹽，鎔陽離子例如有三苯基鎔、(4-第三丁氧基苯基)-二苯基鎔、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基鎔、三(4-第三丁氧基苯基)鎔、(3-第三丁氧基苯基)二苯基鎔、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基鎔、三(3-第三丁氧基苯基)鎔、(3,4-二第三丁氧基苯基)二苯基鎔、雙(3,4-二第三丁氧基苯基)苯基鎔、三(3,4-二第三丁氧基苯基)鎔、二苯基(4-噻苯氧基苯基)鎔、(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基鎔、三(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)鎔、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)鎔、三(4-二甲基胺基苯基)鎔、2-萘基二苯基鎔、二甲基-2-萘基鎔、4-羥苯基二甲基鎔、4-甲氧基苯基二甲基鎔、三甲基鎔、2-氧基環己基環己基甲基鎔、三萘基鎔、三苯甲基鎔、二苯基甲基鎔、二甲基苯基鎔、2-氧基-2-苯基乙基噻環戊鎔等，磺酸鹽例如有三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、

(61)

2, 2, 2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2, 4, 6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4'-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽等, 及由上述組合而成之鑾鹽。

碘鎗鹽係碘鎗陽離子與磺酸鹽之鹽, 例如有二苯基碘鎗、雙(4-第三丁基苯基)碘鎗、4-第三丁氧基苯基苯基碘鎗、4-甲氧基苯基苯基碘鎗等之芳基碘鎗陽離子與磺酸鹽之三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2, 2, 2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2, 4, 6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽等磺酸鹽等, 及這些組合之碘鎗鹽。

磺醯基重氮甲烷例如有雙(乙磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1, 1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(全氟異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2, 4-二甲苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-乙醯氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲磺醯基氧基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-(4-甲苯

(62)

磺鹽基氧基) 苯磺醯基) 重氮甲烷、雙(2-萘基磺醯基) 重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、

2-萘基磺醯基苯醯基重氮甲烷、4-甲苯基磺醯基-2-萘甲醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苯甲醯基重氮甲烷、第三丁氧基羰基-4-甲苯基磺醯基重氮甲烷等之雙磺醯基重氮甲烷與磺醯基羰基重氮甲烷等。

N-磺醯基二羧基醯亞胺型光酸產生劑例如有琥珀酸亞胺、萘二羧基醯亞胺、酞醯亞胺、環己基二羧基醯亞胺、5-降冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺、7-氧基雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧基醯亞胺等之醯亞胺架構與三氟甲磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、均三甲苯磺酸鹽、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽等之組合的化合物。

苯偶因磺酸鹽型光酸產生劑例如有苯偶因甲苯磺酸鹽、苯偶因甲磺酸酯、苯偶因丁烷磺酸鹽等。

連苯三酚三磺酸鹽型光酸產生劑之例舉有連苯三酚、間苯三酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚等之所有羥基以三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2,2,2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸

(63)

鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽等取代的化合物。

硝基苯甲基磺酸鹽型光酸產生劑例如有 2, 4-二硝基苯甲基磺酸鹽、2-硝基苯甲基磺酸鹽、2, 6-二硝基苯甲基磺酸鹽等，磺酸鹽之具體例有三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、2, 2, 2-三氟乙烷磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛烷磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁烷磺酸鹽、甲烷磺酸鹽等。也可使用苯甲基側之硝基以三氟甲基取代之化合物。

磺酸型光酸產生劑例如有雙（苯基磺醯基）甲烷、雙（4-甲基苯基磺醯基）甲烷、雙（2-萘基磺醯基）甲烷、2, 2-雙（苯基磺醯基）丙烷、2, 2-雙（4-甲基苯基磺醯基）丙烷、2, 2-雙（2-萘基磺醯基）丙烷、2-甲基-2-（對-甲苯磺醯基）苯丙酮、（2-環己基羰基）-2-（對-甲苯磺醯基）丙烷、2, 4-二甲基-2-（對-甲苯磺醯基）戊烷-3-酮等。

乙二肟衍生物型光酸產生劑例如有雙-O-（對-甲苯磺醯基）- α -二甲基乙二肟、雙-O-（對-甲苯磺醯基）- α -二苯基乙二肟、雙-O-（對-甲苯磺醯基）- α -二環己基乙二肟、雙-O-（對-甲苯磺醯基）-2, 3-戊烷二酮乙二肟、雙-O-（對-甲苯磺醯基）-2-甲基-3, 4-戊烷二酮乙二肟、雙-O-

(64)

(正丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - α - 二苯基乙二肼、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - α - 二環己基乙二肼、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - 2, 3 - 戊烷二酮乙二肼、雙 - O - (正丁烷磺醯基) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊烷二酮乙二肼、雙 - O - (甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (三氟甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (1, 1, 1 - 三氟乙烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (第三丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (全氟辛烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (環己基磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (對 - 氟苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (對 - 第三丁基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (二甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (樟腦磺醯基) - α - 二甲基乙二肼等。

也可使用美國專利第 6004724 號、美國專利第 6261738 號說明書、日本特開平 9-95479 號公報、特開平 9-208554 號公報、特開平 9-230588 號公報、特開平 9-95479 號公報、專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報、特開平 2000-314956 號公報、特開平 2001-233842 號公報 (專利文獻 1~9) 記載之化合物。

其中較適用之光酸產生劑例如有鑒鹽、雙磺醯基重氮甲烷、N - 磺醯基二羧基醯亞胺。具體例有三苯基鑒對 - 甲苯磺酸鹽、三苯基鑒樟腦磺酸鹽、三苯基鑒五氟苯磺酸

(65)

鹽、三苯基鑾九氟丁烷磺酸鹽、三苯基鑾 4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸鹽、三苯基鑾、2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基鑾對-甲苯磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基鑾樟腦磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基二苯基鑾 4-(4'-甲苯磺醯氧基)苯磺酸鹽、三(4-甲苯基)鑾、樟腦磺酸鹽、三(4-第三丁基苯基)鑾樟腦磺酸鹽、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-第三丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、N-樟腦磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-羧酸醯亞胺、N-對-甲苯磺醯氧基-5-降冰片烯-2,3-羧酸醯亞胺等。

本發明之化學增幅型光阻材料之(B)成分以外之光酸產生劑(C)之添加量，只要不影響本發明之O-芳基磺醯肟化合物之效果，則無特別限定，光阻材料中之固形物100重量份時，添加0~10重量份，理想為0~5重量份。光酸產生劑(C)之比例過高時，可能發生解像性之劣化或顯影/光阻剝離時產生異物的問題。上述光酸產生劑(C)可單獨或二種以上混合使用。使用曝光波長之透過率較低之光酸產生劑，也可依其添加量控制光阻膜中之透過率。

又，將本發明之O-芳基磺醯肟化合物作為光酸產生劑使用之光阻材料中，可添加以酸分解產生酸之化合物(酸增殖化合物)。該化合物記載於文獻(參考 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43-44, 45-46 (1995)、J.

(66)

Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30 (1996)) 。

酸增殖化合物例如有第三丁基－2－甲基－2－甲苯磺醯氧基甲基乙醯乙酸鹽、2－苯基 2－（2－甲苯磺醯氧基乙基）1，3－二噁茂烷等，但不受此限。公知之光酸產生劑中，安定性、特別是熱安定性不佳之化合物常呈現酸增殖化合物之特性。

本發明之光阻材料中酸增殖化合物之添加量係當光阻材料中之固形物 100 重量份時，添加 2 重量份以下，理想為 1 重量份以下。添加量過多時，較難控制擴散，會產生解像性劣化，圖案形狀劣化的情形。

（D）成分之鹼性化合物理想為能抑制由光酸產生劑所產生之酸擴散至光阻膜中時之擴散速度的化合物，藉由使用這種鹼性化合物，抑制光阻膜中之酸的擴散速度，提升解像度，抑制曝光後之感度變化，或減少對基板或環境之依賴性，提高曝光容許度或圖案輪廓等。

這種鹼性化合物例如有第一胺、第二胺、第三胺等之脂肪族胺、混合胺類、芳族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，脂肪族第一胺類例如氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四

(67)

乙烯戊胺等，脂肪族第二胺類例如有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、雙十二烷胺、雙十六烷胺、N，N－二甲基甲撐二胺、N，N－二甲基乙撐二胺、N，N－二甲基四乙烯戊胺等，脂肪族第三胺例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三－十二烷胺、三－十六烷胺、N，N，N'，N'－四甲基甲撐二胺、N，N，N'，N'－四甲基乙撐二胺、N，N，N'，N'－四甲基四乙烯戊胺等。

又，混合胺類例如有二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苯甲胺、苯乙胺、苯甲基二甲胺等。芳族胺類與雜環胺類之具體例有苯胺衍生物（例如苯胺、N－甲基苯胺、N－乙基苯胺、N－丙基苯胺、N，N－二甲基苯胺、2－甲基苯胺、3－甲基苯胺、4－甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2－硝基苯胺、3－硝基苯胺、4－硝基苯胺、2，4－二硝基苯胺、2，6－二硝基苯胺、3，5－二硝基苯胺、N，N－二甲基甲苯胺等），二苯基（對－甲苯基）胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、萘胺、二胺基萘、吡咯衍生物（例如吡咯、2H－吡咯、1－甲基吡咯、2，4－二甲基吡咯、2，5－二甲基吡咯、N－甲基吡咯等），嘔唑衍生物（例如嘔唑、異嘔唑等），噻唑衍生物

(68)

(例如噻唑、異噻唑等)，咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)，吡咯衍生物、呋咕衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)，吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷基酮、N-甲基吡咯烷酮等)，咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-第三丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡啶基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、六氫吡啶衍生物、六氫吡嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉腈等)，異喹啉衍生物、嘧啶衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、呋嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、呋啶衍生物、啡啶衍生物、吡啶衍生物、啡啶衍生物、1,10-啡啶衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍生物、鳥嘧啶核苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿嘧啶核苷衍生物等。

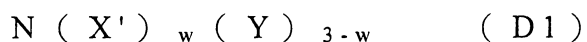
另外，具有羧基之含氮化合物之例如有胺基苯甲酸、吡啶基羧酸、胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙胺酸、精胺

(69)

酸、天冬醯胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組織胺酸、異亮胺酸、甘胺醯基亮胺酸、亮胺酸、甲硫胺酸、苯丙胺酸、蘇胺酸、賴胺酸、3-胺基吡咩-2-羧酸、甲氧基丙胺酸)等。具有磺醯基之含氮化合物例如有 3-吡咩磺胺酸、對-甲苯磺酸吡咩鎘等。具有羥基之含氮化合物，具有羥苯基含氮化合物，具有醇性之含氮化合物例如有 2-羥基吡咩、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡咩甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡咩、1-(2-羥乙基)六氫吡咩、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]六氫吡咩、六氫吡咩乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯咩、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷基酮、3-六氫吡咩-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼咩、3-喹寧環醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷基乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)酞醯亞胺、N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺等。醯胺衍生物例如有甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺等。醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。

也可使用選自下述一般式 (D1) 所示之鹼性化合物中之 1 種或 2 種以上。

(70)



(上式中， $w=1, 2$ 或 3 。Y 係分別獨自之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 $1 \sim 20$ 之烷基，可含有羥基或醚結構。X' 係分別獨自之以下述一般式 (X'1) $\sim$ (X'3) 所示之基，2 或 3 個 X' 鍵結可形成環)



(上式中， R^{300} ， R^{302} ， R^{305} 為碳數 $1 \sim 4$ 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 R^{301} ， R^{304} ， R^{306} 為氫原子、或碳數 $1 \sim 20$ 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚結構、酯結構或內酯結構。 R^{303} 為單鍵或碳數 $1 \sim 4$ 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基)。

上述一般式 (D1) 所示之鹼性化合物之具體例有三
(2-甲氧基甲氧基乙基) 胺、三 { 2- (2-甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (2-甲氧基乙氧基甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (1-甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 (2- (1-乙氧基乙氧基) 乙基) 胺、三 { 2- (1-乙氧基丙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- { 2- (2-羥基乙氧基) 乙氧基 } 乙基 } 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24-六氧基-1,

(71)

10-二氮雙環

[8.8.8] 二十六烷、4, 7, 13, 18-四氧基-1, 10-二氮雜雙環 [8.5.5] 二十烷、1, 4, 10, 13-四氧基-7, 16-二氮雜雙環十八烷、1-氮雜-12-冠-4, 1-氮雜-15-冠-5, 1-氮雜-18-冠-6、三(2-甲醯氧基甲基)胺、三(2-乙醯氧基乙基)胺、三(2-丙醯氧基乙基)胺、三(2-丁醯氧基乙基)胺、三(2-異丁醯氧基乙基)胺、三(2-戊醯氧基乙基)胺、三(2-三甲基乙醯氧基乙基)胺、N, N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙醯氧基乙醯氧基)乙胺、三(2-甲氧基羰基氧基乙基)胺、三(2-第三丁氧基羰基氧基乙基)胺、三〔2-(2-氧基丙氧基)乙基〕胺、三〔2-(甲氧基羰基甲基)氧基乙基〕胺、三〔2-(第三丁氧基羰基甲基氧基)乙基〕胺、三〔2-(環己氧基羰基甲基氧基)乙基〕胺、三(2-甲氧基羰基乙基)胺、三(2-乙氧基羰基乙基)胺、N, N-雙(2-羥乙基)2-(甲氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-甲氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-羥乙基)2-(乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-羥乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-羥乙基)2-(2-羥基乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(2-乙醯氧基乙氧基羰基)乙胺、N, N-雙

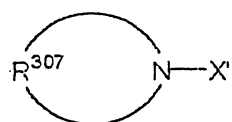
(72)

(2-羥乙基) 2- [(甲氧基羰基) 甲氧基羰基] 乙胺、
 N, N-雙 (2-乙醯氧基乙基) 2- [(甲氧基羰基) 甲
 氧基羰基] 乙胺、N, N-雙 (2-羥乙基) 2- (2-氧基
 丙氧基羰基) 乙胺、N, N-雙 (2-乙醯氧基乙基) 2-
 (2-氧基丙氧基羰基) 乙胺、N, N-雙 (2-羥乙基) 2-
 - (四氫呋喃甲基氧基羰基) 乙胺、N, N-雙 (2-乙醯
 氧基乙基) 2- (四氫呋喃甲基氧基羰基) 乙胺、N, N-
 雙 (2-羥乙基) 2- [(2-氧基四氫呋喃-3-基) 氧基
 羰基] 乙胺、N, N-雙 (2-乙醯氧基乙基) 2- [(2-
 氧基四氫呋喃-3-基) 氧基羰基] 乙胺、N, N-雙 (2-
 -羥乙基) 2- (4-羥基丁氧基羰基) 乙胺、N, N-雙
 (2-甲醯氧基乙基) 2- (4-甲醯氧基丁氧基羰基) 乙
 胺、N, N-雙 (2-甲醯氧基乙基) 2- (2-甲醯氧基乙
 氧基羰基) 乙胺、N, N-雙 (2-甲氧基乙基) 2- (甲
 氧基羰基) 乙胺、N- (2-羥乙基) 雙 [2- (甲氧基羰
 基) 乙基] 胺、N- (2-乙醯氧基乙基) 雙 [2- (甲氧
 基羰基) 乙基] 胺、N- (2-羥乙基) 雙 [2- (乙氧基
 羰基) 乙基] 胺、N- (2-乙醯氧基乙基) 雙 [2- (乙
 氧基羰基) 乙基] 胺、N- (3-羥基-1-丙基) 雙 [2-
 - (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N- (3-乙醯氧基-1-丙
 基) 雙 [2- (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N- (2-甲氧基
 乙基) 雙 [2- (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N-丁基雙 [2-
 - (甲氧基羰基) 乙基] 胺、N-丁基雙 [2- (2-甲氧
 基乙氧基羰基) 乙基] 胺、N-甲基雙 (2-乙醯氧基乙

(73)

基) 胺、N-乙基雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧基乙基)胺、N-乙基雙〔2-(甲氧基羰基氧基)乙基〕胺、N-乙基雙〔2-(第三丁氧基羰基氧基)乙基〕胺、三(甲氧基羰基甲基)胺、三(乙氧基羰基甲基)胺、N-丁基雙(甲氧基羰基甲基)胺、N-己基雙(甲氧基羰基甲基)胺、 β -(二乙胺基)- δ -戊內酯等。

另外，尚可使用選自以下述一般式(D2)所示具有環狀結構之鹼性化合物中之1種或2種以上。



(D2)

(上式中， X' 係與上述同義。 R^{307} 為碳數2~20之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，可含有1個或多個羥基、醚結構、酯結構或硫醚結構。)

上述一般式(D2)所示具有環狀結構之鹼性化合物之具體例有1-〔2-(甲氧基甲氧基)乙基〕吡咯烷、1-〔2-(甲氧基甲氧基)乙基〕六氫吡啶、4-〔2-(甲氧基甲氧基乙基)乙基〕嗎啉、1-〔2-〔(2-甲氧基乙氧基)甲氧基〕乙基〕吡咯烷、1-〔2-〔(2-甲氧基乙氧基)甲氧基〕乙基〕六氫吡啶、4-〔2-〔(2-甲氧基乙氧基)甲氧基〕乙基〕嗎啉、乙酸2-(1-吡咯烷基)乙酯、乙酸2-六氫吡啶基乙酯、乙酸2-

(74)

- 嗎啉基乙酯、甲酸 2- (1-吡咯烷基) 乙酯、丙酸 2-
 六氫吡啶基乙酯、乙醯氧基乙酸 2-嗎啉基乙酯、甲氧基
 乙酸 2- (1-吡咯烷基) 乙酯、4- [2- (甲氧基羰基
 氧基) 乙基] 嗎啉、1- [2- (第三丁氧基羰基氧基) 乙
 基] 六氫吡啶、4- 2- (2-甲氧基乙氧基羰基氧基) 乙
 基] 嗎啉、3- (1-吡咯烷基) 丙酸甲酯、3-六氫吡啶
 基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3- (硫代嗎啉基) 丙
 酸甲酯、2-甲基-3- (1-吡咯烷基) 丙酸甲酯、3-嗎
 啉基丙酸乙酯、3-六氫吡啶基丙酸甲氧基羰基甲酯、3-
 (1-吡咯烷基) 丙酸 2-羥乙酯、3-嗎啉基丙酸 2-乙
 醯氧基乙酯、3- (1-吡咯烷基) 丙酸 2-氧基四氫呋喃
 - 3-基酯、3-嗎啉基丙酸四氫呋喃甲酯、3-六氫吡啶
 基丙酸縮水甘油酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-
 (1-吡咯烷基) 丙酸 2- (2-甲氧基乙氧基) 乙酯、3-
 嗎啉基丙酸丁酯、3-六氫吡啶基丙酸環己酯、 α - (1-
 吡咯烷基) 甲基- γ -丁內酯、 β -六氫吡啶基- γ -
 丁內酯、 β -嗎啉基- δ -戊內酯、1-吡咯烷基乙酸甲
 酯、六氫吡啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫代嗎啉基
 乙酸甲酯、1-吡咯烷基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧
 基乙酯等。

另外，尚可使用選自下述一般式 (D3) ~ (D6) 所
 示具有氰基之鹼生化合物中之 1 種或 2 種以上。

(75)



(上式中， X' 、 R^{307} 、 w 係與上述同義。 R^{308} 、 R^{309} 係分別獨自之碳數 1~4 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基)

上述一般式 (D3) ~ (D6) 所示具有氰基之鹼性化合物之具體例有 3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-乙醯氧基乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙

(76)

基) - N - (2 - 甲氧基乙基) - 3 - 胺基丙腈、N - (2 - 氰乙基) - N - [2 - (甲氧基甲氧基)乙基] - 3 - 胺基丙腈、N - (2 - 氰乙基) - N - (3 - 羥基 - 1 - 丙基) - 3 - 胺基丙腈、N - (3 - 乙醯氧基 - 1 - 丙基) - N - (2 - 氰乙基) - 3 - 胺基丙腈、N - (2 - 氰乙基) - N - (3 - 甲醯氧基 - 1 - 丙基) - 3 - 胺基丙腈、N - (2 - 氰乙基) - N - 四氫呋喃甲基 - 3 - 胺基丙腈、N, N - 雙(2 - 氰乙基) - 3 - 胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N, N - 雙(2 - 羥乙基)胺基乙腈、N, N - 雙(2 - 乙醯氧基乙基)胺基乙腈、N, N - 雙(2 - 甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N, N - 雙(2 - 甲氧基乙基)胺基乙腈、N, N - 雙[2 - (甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (2 - 甲氧基乙基) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - (2 - 羥乙基) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - (2 - 乙醯氧基乙基) - N - 氰甲基 - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - (2 - 羥乙基)胺基乙腈、N - (2 - 乙醯氧基乙基) - N - (氰甲基)胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (2 - 甲醯氧基乙基)胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (2 - 甲氧基乙基)胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - [2 - (甲氧基甲氧基)乙基]胺基乙腈、N - (氰甲基) - N - (3 - 羥基 - 1 - 丙基)胺基乙腈、N - (3 - 乙醯氧基 - 1 - 丙基) - N - (氰甲基)胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (3 - 甲醯氧基 - 1 - 丙基)胺基乙腈、N, N - 雙(氰甲基)胺基乙腈、1 - 吡咯烷丙腈、1 - 六氫吡啶基丙腈、4 - 嗎啉基丙腈、1 - 吡咯烷基

(77)

乙腈、1-六氫吡啶基乙腈、4-嗎啉基乙腈、3-二乙胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙（2-羥乙基）-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙（2-乙醯氧基乙基）-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙（2-甲醯氧基乙基）-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙（2-甲氧基乙基）-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙〔2-（甲氧基甲氧基）乙基〕-3-胺基丙酸氰甲酯、3-二乙胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙（2-羥乙基）-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙（2-乙醯氧基乙基）-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙（2-甲醯氧基乙基）-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙（2-甲氧基乙基）-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙〔2-（甲氧基甲氧基）乙基〕-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、1-吡咯烷丙酸氰甲酯、1-六氫吡啶基丙酸氰甲酯、4-嗎啉基丙酸氰甲酯、1-吡咯烷丙酸（2-氰乙基）酯、1-六氫吡啶基丙酸（2-氰乙基）酯、4-嗎啉基丙酸（2-氰乙基）酯等。

鹼性化合物可單獨一種使用或二種以上混合使用，其使用量係光阻材料中之固形物 100 重量份時，混合 0~2 重量份，特別理想為混合 0.01~1 重量份。當使用量超過 2 重量份時，有時感度會過分下降。

（E）成分之有機酸衍生物例，並無特別限制，具體而言，例如有苯酚、甲酚、鄰苯二酚、間苯二酚、連苯三酚、間苯三酚、雙（4-羥苯基）甲烷、2，2-雙（4'-

(78)

羥苯基) 丙烷、雙(4-羥苯基) 碲、1, 1, 1-三(4'-
 羥苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-羥苯基) 乙烷、羥基
 二苯甲酮、4-羥苯基乙酸、3-羥苯基乙酸、2-羥苯基
 乙酸、3-(4-羥苯基) 丙酸、3-(2-羥苯基) 丙酸、
 2, 5-二羥苯基乙酸、3, 4-二羥苯基乙酸、1, 2-苯二
 乙酸、1, 3-苯二乙酸、1, 4-苯二乙酸、1, 2-苯二氧
 基二乙酸、1, 4-苯二丙酸、苯甲酸、水楊酸、4, 4-雙
 (4'-羥苯基) 戊酸、4-第三丁氧基苯基乙酸、4-(4-
 羥苯基) 丁酸、3, 4-二羥基扁桃酸、4-羥基扁桃酸
 等,其中較理想為水楊酸、4, 4-雙(4'-羥苯基) 戊酸。
 這些可單獨一種或組合二種以上使用。

本發明之化學增幅光阻材料中之有機酸衍生物之添加
 量係光阻材料中之固形物 100 重量份時，添加 5 重量份以
 下，更理想為添加 1 重量份以下。當添加量超過 5 重量份
 時，其解像性可能劣化。因光阻材料之組成之組合，有時
 可不添加此有機酸衍生物。

(F) 成分之有機溶劑例如有乙酸丁酯、乙酸戊酯、
 乙酸環己酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊
 基酮、環己酮、環戊酮、3-乙氧基乙基丙酸酯、3-乙氧
 基甲基丙酸酯、3-甲氧基甲基丙酸酯、乙醯乙酸甲酯、
 乙醯乙酸乙酯、二丙酮醇、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙
 二醇-甲醚、丙二醇-乙醚、丙二醇-甲醚丙酸酯、丙二
 醇-乙醚丙酸酯、乙二醇-甲醚、乙二醇-乙醚、二乙醚
 -甲醚、二乙二醇-乙醚、3-甲基-3-甲氧基丁醚、N

(79)

— 甲基吡咯烷酮、二甲基亞碲、 γ -丁內酯、丙二醚甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四甲撐等，但並非限於上述有機溶劑。特別理想為丙二醇烷醚乙酸酯、乳酸烷酯。這些溶劑可單獨或混合二種以上。理想之混合溶劑例如有丙二醇烷醚乙酸酯與乳酸烷酯。又，本發明之丙二醇烷醚乙酸酯之烷基係碳數 1~4 者，例如甲基、乙基、丙基等，其中以甲基、乙基較佳。又，該丙二醇烷醚乙酸酯具有 1，2-取代物與 1，3-取代物，且因取代位置之組合有三種異構物，可單獨或任意混合。

上述乳酸烷酯之烷基係碳數 1~4 者，例如甲基、乙基、丙基等，其中以甲基、乙基較佳。

添加丙二醇烷醚乙酸酯溶劑時，理想為添加全溶劑之 50 重量%以上，添加乳酸烷酯溶劑時，理想為添加全溶劑之 50 重量%以上。又，使用丙二醇烷醚乙酸酯與乳酸烷酯之混合溶劑時，其合計量理想為全溶劑量之 50 重量%以上。

這些溶劑之添加量係對於化學增幅光阻材料之固形物 100 重量份時，添加 300~2,000 重量份，理想為 400~1,000 重量份，只要以既有成膜方法可形成之濃度時，則無這些限定。

因 (G) 成分之酸作用，對鹼性顯影液之溶解性產生變化之分子量在 3,000 以下之化合物（溶解阻止劑），例如有 2,500 以下之低分子量之苯酚或羧酸衍生物之一部分或

(80)

全部以不安定基取代基取代之化合物。

分子量 2,500 以下之苯酚或羧酸衍生物例如有雙酚 A、雙酚 H、雙酚 S、4,4-雙(4'-羥苯基)戊酸、三(4-羥苯基)甲烷、1,1,1-三(4'-羥苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-羥苯基)乙烷、酚酞、百里香酚酞等,對於酸不穩定之取代基例如上述聚合物之酸不穩定基所例舉者。

較適用之溶解阻止劑例如有雙(4-(2'-四氫吡喃基氧基)苯基)甲烷、雙(4-(2'-四氫呋喃基氧基)苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基羰基氧基苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基丙氧基)苯基)甲烷、2,2-雙(4'-(2''-四氫吡喃基氧基))丙烷、2,2-雙(4'-(2''-四氫呋喃基氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-第三丁氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-第三丁氧基羰基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1''-乙氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1''-乙氧基丙基氧基)苯基)丙烷、4,4-雙(4'-(2''-四氫吡喃基氧基)苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-2''-四氫呋喃基氧基)苯基)戊酸第三丁基、4,4-雙(4'-第三丁氧基苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4-第三丁氧基羰基氧基苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-第三丁氧基羰基

(81)

甲基氧基苯基) 戊酸第三丁酯、4, 4-雙(4'-(1"-乙氧基乙氧基) 苯基) 戊酸第三丁酯、4, 4-雙(4'-(1'-乙氧基丙氧基) 苯基) 戊酸第三丁酯、三(4-(2'-四氫呋喃基氧基) 苯基) 甲烷、三(4-(2'-四氫呋喃基氧基) 苯基) 甲烷、三(4-第三丁氧基苯基) 甲烷、三(4-第三丁氧基羰基氧基苯基) 甲烷、三(4-第三丁氧基羰基氧基甲基苯基) 甲烷、三(4-(1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 甲烷、三(4-(1'-乙氧基丙氧基) 苯基) 甲烷、1, 1, 2-三(4'-(2"-四氫呋喃基氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-(2"-四氫呋喃基氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-第三丁氧基苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-第三丁氧基羰基氧基苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-(1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2-三(4'-(1'-乙氧基丙氧基) 苯基) 乙烷等。

本發明之光阻材料中之溶解阻止劑(G)之添加量係光阻材料中之固形物 100 重量份時，添加 20 重量份以下，理想為 15 重量份以下。又添加量超過 20 重量份時，因單體成分增加使光阻材料之耐熱性降低。

本發明之 O-芳基磺醯肟化合物藉由曝光產生上述一般式(1')之光酸產生劑，或以上述一般式(1)、(1a)、(1b)、(1c)表示之光酸產生劑可作為化學增幅負型光阻材料之光酸產生劑使用，(H)成分之鹼可溶

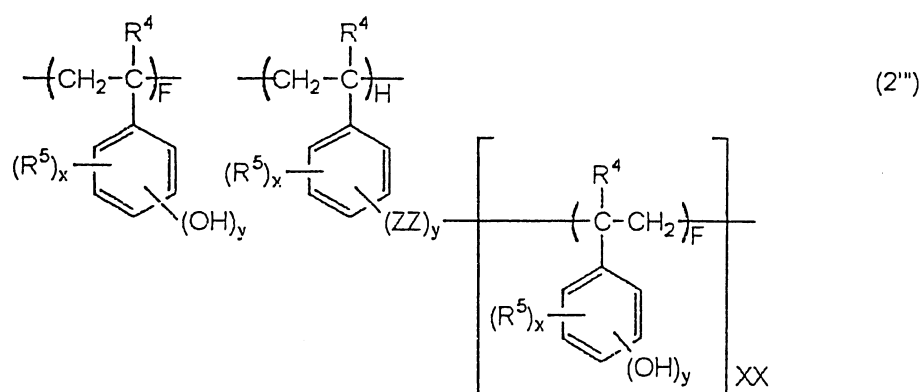
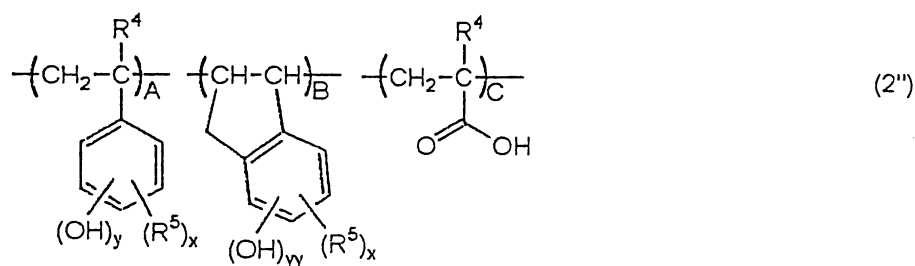
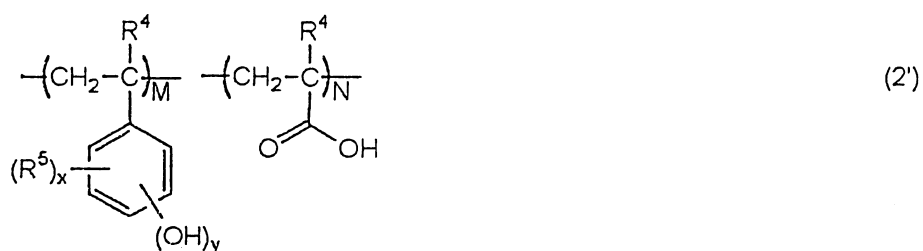
(82)

性樹脂例無特別限定，例如有上述（A）成分之中間體。例如聚對－羥基苯乙烯、聚間－羥基苯乙烯、聚4－羥基－2－甲基苯乙烯、聚4－羥基－3－甲基苯乙烯、聚 α －甲基－對羥基苯乙烯、局部氫化聚對－羥基苯乙烯共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－ α －甲基－對羥基苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－ α －甲基苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－間－羥基苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－甲基丙烯酸）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸甲酯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸－丙烯酸甲酯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸甲酯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－甲基丙烯酸－甲基丙烯酸甲酯）共聚物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚（丙烯酸－丙烯酸甲酯）共聚物、聚（甲基丙烯酸－甲基丙烯酸甲酯）共聚物、聚（丙烯酸－馬來醯亞胺）共聚物、聚（甲基丙烯酸－馬來醯亞胺）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸－馬來醯亞胺）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－甲基丙烯酸－馬來醯亞胺）共聚物等，但不限於這些之組合。

其中較理想為聚對－羥基苯乙烯、局部氫化聚對－羥基苯乙烯共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－苯乙烯）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－丙烯酸）共聚物、聚（對－羥基苯乙烯－甲基丙烯酸）共聚物。

(83)

特別理想為含有下述重複單位 (2)、(2')、(2'')、(2''') 之鹼可溶性樹脂。



(上式中， R^4 為氫原子或甲基， R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。 x 為 0 或正整數， y 為正整數，滿足 $x + y \leq 5$ 之數。 M, N 為正整數，滿足 $0 < N \leq M$ 之數。)

(84)

($M + N$) ≤ 0.5 之數。 yy 為 0 或正整數，滿足 $x + yy \leq 4$ 之數。 A 、 B 為正整數， C 為 0 或正整數，滿足 $0 < B / (A + B + C) \leq 0.5$ 之數。 ZZ 為選自 CH_2 、 $CH(OH)$ 、 $CR^5(OH)$ 、 $C=O$ 、 $C(OR^5)(OH)$ 之二價有機基、或以 $-C(OH)=$ 表示之三價有機基。 F 係分別為相同或不同之正整數， H 為正整數，滿足 $H / (H + F) = 0.001 \sim 0.1$ 之數。 Xx 為 1 或 2)。

分子量以重量平均分子量表示，理想為 3,000 ~ 100,000，分子量未滿 3,000 時，聚合物之功能較差，耐熱性低，且常有成膜性不足的情形。當分子量超過 100,000 時因分子量過大，對於顯影液、光阻溶劑之溶解性會產生問題。又，分散度在 3.5 以下，理想為 1.5 以下。當分散度大於 3.5 時，常有解像性劣化的情形。製造方法並無特別限制，但對於聚對-羥基苯乙烯等使用活性陰離子聚合反應，可合成分散性較低（分散性狹窄）之聚合物。

又，為了具有各種功能，因此可在上述聚合物之酚性羥基、羥基之局部上導入取代基。例如為了提升與基板之密著性之取代基或改善耐蝕刻性之取代基，特別是為了控制未曝光部分、低曝光部分溶解於鹼性顯影劑之溶解速度過高，因此導入對酸或鹼比較安定之取代基為佳。取代基例如有 2-羥乙基、2-羥丙基、甲氧基甲基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、4-甲基-2-氧基-4-氧基茂烷基、4-甲基-2-氧基-4-苯胺羰基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、

(85)

第二丁基、乙醯基、三甲基乙醯基、金剛烷基、異降冰片烷基、環己基等，但不受此限。又，酸分解性之取代基，例如可導入第三丁氧基羰基或第三丁基、第三丁氧基羰基甲基等比較難酸分解之取代基。

本發明之光阻材料中之上述樹脂之添加量可為任意量，但是光阻材料中之固形物 100 重量份時，添加 65～99 重量份為佳，添加 65～98 重量份則更佳。

又，(1) 成分之酸作用，形成交聯結構之酸交聯劑例如有分子內含有 2 個以上之羥甲基、烷氧基甲基、環氧基或乙烯醚基之化合物，取代甘脲衍生物、尿素衍生物、六(甲氧基甲基)三聚氰胺等適合作為本發明之化學增幅光阻材料之酸交聯劑使用。例如有 N，N，N'，N'－四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺、四羥甲基取代甘脲類及四甲氧基甲基甘脲之四烷氧基甲基取代甘脲類，取代或未取代雙－羥甲基苯酚類、雙酚 A 等之苯酚性化合物與表氯醇等之縮合物。特別理想之交聯劑例如有 1，3，5，7－四甲氧基甲基甘脲等之 1，3，5，7－四烷氧基甲基甘脲或 1，3，5，7－四羥基甲基甘脲、2，6－二羥基甲基對甲酚、2，6－二羥基甲基苯酚、2，2'，6，6'－四羥基甲基－雙酚 A 及 1，4－雙－〔2－(2－羥丙基)〕－苯、N，N，N'，N'－四甲氧基甲基尿素與六甲氧基甲基三聚氰胺等。添加量可為任意量，但光阻材料中之固形物 100 重量份時，添加 1～20 重量份為宜，添加 5～15 重量份更佳。上述交聯劑可單獨或 2 種以上併用。

(86)

(J) 成分之分子量 2,500 以下之鹼可溶性化合物並無特別限制，以具有二個以上之苯酚基及／或羧基之化合物為宜。具體而言，例如有甲酚、鄰苯二酚、間苯二酚、連苯三酚、間苯三酚、雙(4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(4'-羥苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)砒、1,1,1-三(4'-羥苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-羥苯基)乙烷、羥基二苯甲酮、4-羥苯基乙酸、3-羥苯基乙酸、2-羥苯基乙酸、3-(4-羥苯基)丙酸、3-(2-羥苯基)丙酸、2,5-二羥苯基乙酸、3,4-二羥苯基乙酸、1,2-苯二乙酸、1,3-苯二乙酸、1,4-苯二乙酸、1,2-苯二氧基二乙酸、1,4-苯二丙酸、苯甲酸、水楊酸、4,4-雙(4'-羥苯基)戊酸、4-第三丁氧基苯基乙酸、4-(4-羥苯基)丁酸、3,4-二羥基扁桃酸、4-羥基扁桃酸等，其中以水楊酸、4,4-雙(4'-羥苯基)戊酸較佳。這些可單獨或2種以上組合使用。添加量可為任意量，但光阻材料中之固形物100重量份時，添加0~20重量份為宜，添加2~10重量份更佳。

本發明之化學增幅光阻材料中，可添加提升塗布性之界面活性劑，減少自基板之亂反射之吸光性材料等之添加劑。

界面活性劑例並無特別限制，例如有聚氧化乙烯月桂醚、聚氧化乙烯硬脂醚、聚氧化乙烯十六烷醚、聚氧化乙烯油醚等之聚氧化乙烯烷醚類、聚氧化乙烯辛基酚醚、聚氧化乙烯壬基酚醚等之聚氧化乙烯烷基芳基醚類、聚氧化

(87)

乙烯聚氧化丙烯嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯之非離子系界面活性劑，F TOP EF 301、EF 303、EF 352（Tochem Products 公司製），Megafac F 171、F 172、F 173（大日本油墨化學工業公司製），Flowlard FC 430、FC 431（住友 3M 公司製），ASHIGUARD AG 170、Sarflon S-381、S-382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、SC 106、Sarfinol E 1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭玻璃公司製）等之氟系界面活性劑，有機矽氧烷聚合物 KP 341、X-70-092、X-70-093（信越化學工業公司製）、丙烯酸系、或甲基丙烯酸系 polyflow No.75, No.95（共榮社油脂化學工業公司製）等，其中較佳者為 FC 430、Sarflon S-381、Sarflon E 1004、KH-20、KF-30。上述可單獨或 2 種以上調配使用。

本發明之化學增幅光阻材料中之界面活性劑之添加量係光阻材料組成物中之固形物 100 重量份時，添加 2 重量份以下為宜，添加 1 重量份以下更佳。

本發明之化學增幅光阻材料中可含有紫外線吸收劑，無特別限制，但是可使用日本特開平 11-190904 號公報中

(88)

所記載者，其中較佳者例如有雙（4-羥苯基）亞砷、雙（4-第三丁氧基苯基）亞砷、雙（4-第三丁氧基羰基氧基苯基）亞砷、雙〔4-（1-乙氧基乙氧基）苯基〕亞砷等之二芳基亞砷衍生物，雙（4-羥苯基）砷、雙（4-第三丁氧基苯基）砷、雙（4-第三丁氧基羰基氧基苯基）砷、雙〔4-（1-乙氧基乙氧基）苯基〕砷、雙〔4-（1-乙氧基丙氧基）苯基〕砷等之二芳基砷衍生物，苯醌二疊氮、萘醌二疊氮、蒽醌二疊氮、重氮基芴、重氮基萘滿酮、重氮基菲酮等之重氮化合物、萘醌-1，2-二疊氮基-5-磺醯氯與2，3，4-三羥基二苯甲酮間之完全或局部酯化合物，萘醌-1，2-二疊氮基-4-磺醯氯與2，4，4'-三羥基二苯甲酮間之完全或局部酯化合物等之含醌二疊氮基化合物等，9-蒽甲酸第三丁酯、9-蒽甲酸第三戊酯、9-蒽甲酸第三甲氧基甲酯、9-蒽甲酸第三乙氧基乙酯、9-蒽甲酸2-第三四氫吡喃酯、9-蒽甲酸2-第三四氫呋喃酯等。上述紫外線吸收劑之添加量，視光阻材料種類可添加或不必要添加，但添加時，基質樹脂100重量份時，添加0~10重量份為宜，添加0.5~10重量份更佳，最佳為1~5重量份。

具有本發明之O-芳基磺醯肼化合物，藉由曝光產生上述一般式（1'）所示之光酸產生劑，或以上述一般式（1）、（1a）、（1b）、（1c）表示之光酸產生劑之化學增幅光阻材料用於各種集成電路製造時，無特別限制，可使用公知之微影技術。

(89)

集成電路製造用之基板（矽、二氧化矽、氮化矽、氧化氮矽、氮化鈦、矽化鎢、BPSG、SOG、有機抗反射膜等）上，使用旋轉塗布法、輥塗布法、流動塗布法、浸漬塗布法、噴射塗布法、刮刀塗布法等適當塗布方法塗布成塗布膜厚為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，然後在加熱板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 加熱 $1 \sim 10$ 分鐘，其中以 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ ，預烤 $1 \sim 5$ 分鐘。接著選自紫外光、遠紫外光、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線，同步加速輻射線等之光源，其中較佳為波長 300 nm 以下之曝光波長，通過所定之光罩，對目的之圖案進行曝光。

其中較理想之光源為準分子雷射，特別是 KrF 準分子雷射或 $245 \sim 255 \text{ nm}$ 之遠紫外光。曝光量在 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 左右，以 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 左右進行曝光較佳。在加熱板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 後曝光烘烤（EPB） $1 \sim 5$ 分鐘，理想為以 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 後曝光烘烤 $1 \sim 3$ 分鐘較佳。

然後，使用 $0.1 \sim 5\%$ ，理想為 $2 \sim 3\%$ 之四甲基氫氧化銨（TMAH）等之鹼性水溶液之顯影液，藉浸漬法、攪煉法、噴射法之一般方法進行顯影 $0.1 \sim 3$ 分鐘，理想為 $0.5 \sim 2$ 分鐘，在基板上可形成目的之圖案。本發明材料最適於高能量射線中藉 $254 \sim 193 \text{ nm}$ 之遠紫外光， 157 nm 之真空紫外光、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線，同步加速輻射線形成微細圖案之用途。又，超出上述範圍之上限或下限時，有時無法得到目的之圖案。

(90)

【實施方式】

實施例

本發明藉下列合成例及實施例更具體說明本發明，但本發明不受此限。

〔合成例 1〕

4 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺酸鈉之合成

將 4 - 苯酚磺酸水和物 2 0 8 g (1 . 0 莫耳) 與對 - 甲苯磺酸氯化物 1 9 1 g (1 . 0 莫耳) 溶解於四氫呋喃 4 0 0 g 與水 2 5 0 g 中。冰冷下攪拌，在不超過 2 0 °C 之溫度下，將氫氧化鈉水溶液 (氫氧化鈉 8 0 g (2 . 0 莫耳) 與水 1 2 5 g) 滴入，滴入結束後，在室溫下熟成 2 小時。反應液中添加二氯甲烷 7 0 0 g，使 4 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺酸鈉結晶，將製得之結晶過濾後，該結晶以二氯甲烷 2 0 0 g 洗淨，以 6 0 °C 減壓乾燥 1 2 小時。收量 3 3 0 g (收率 9 4 %)。

〔合成例 2〕

2 , 5 - 雙 (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺酸鈉之合成

使用氫醌苯磺酸鉀 1 . 0 莫耳取代苯酚磺酸，使用對 - 甲苯磺酸氯化物 2 . 5 莫耳外，其餘與合成例 1 相同，合成目的之 2 , 5 - 雙 (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺酸鈉。

(91)

〔合成例 3〕

6 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺酸鈉之合成

將 2 , 6 - 萘酚磺酸水和物 5 0 g (0 . 1 8 莫耳) 與對 - 甲苯磺酸氯化物 3 3 . 8 g (0 . 1 8 莫耳) 溶解於四氫呋喃 1 0 0 g 與水 8 0 g 中。冰冷下攪拌，在不超過 2 0 ℃ 之溫度下，將氫氧化鈉水溶液 (氫氧化鈉 7 . 1 g (0 . 1 8 莫耳) 與水 3 0 g) 滴入，滴入結束後，在室溫下熟成 2 小時。反應液中添加二氯甲烷 6 0 0 g , 使 6 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺酸鈉結晶，將製得之結晶過濾後，該結晶以二氯甲烷 3 0 0 g 洗淨，以 6 0 ℃ 減壓乾燥 1 2 小時。收量 6 2 g (收率 8 6 %)。

〔合成例 4〕

4 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺酸鈉之合成

將 1 , 4 - 萘酚磺酸水和物 2 5 g (0 . 0 9 莫耳) 與對 - 甲苯磺酸氯化物 1 6 . 8 g (0 . 0 9 莫耳) 溶解於四氫呋喃 5 9 g 與水 2 3 g 中。冰冷下攪拌，在不超過 2 0 ℃ 之溫度下，將氫氧化鈉水溶液 (氫氧化鈉 3 . 5 g (0 . 0 9 莫耳) 與水 2 7 g) 滴入，滴入結束後，在室溫下熟成 2 小時。反應液中添加二氯甲烷 7 0 0 g , 使 4 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺酸鈉結晶，將

(92)

製得之結晶過濾後，該結晶以二氯甲烷 300 g 洗淨，以 60℃ 減壓乾燥 12 小時。收量 30 g（收率 83%）。

〔合成例 5〕

8 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺酸鈉之合成

將 1 , 8 - 萘酚磺酸水和物 12.3 g（0.05 莫耳）與對 - 甲苯磺酸氯化物 9.5 g（0.05 莫耳）溶解於四氫呋喃 24 g 與水 11 g 中。冰冷下攪拌，在不超過 20℃ 之溫度下，將氫氧化鈉水溶液（氫氧化鈉 2 g（0.05 莫耳）與水 9 g）滴入，滴入結束後，在室溫下熟成 2 小時。反應液中添加二氯甲烷 100 g，使 8 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺酸鈉結晶，將製得之結晶過濾後，該結晶以二氯甲烷 300 g 洗淨，以 60℃ 減壓乾燥 12 小時。收量 17 g（收率 85%）。

〔合成例 6〕

3 - 甲氧基 - 4 - (4 ' - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺酸鈉之合成

將愈瘡木酚磺酸鉀水和物 50 g（0.2 莫耳）與對 - 甲苯磺酸氯化物 38 g（0.2 莫耳）溶解於四氫呋喃 80 g 與水 65 g 中。冰冷下攪拌，在不超過 20℃ 之溫度下，將氫氧化鈉水溶液（氫氧化鈉 8 g（0.2 莫耳）與水 15 g）滴入，滴入結束後，在室溫下熟成 2 小時。

(93)

反應液中添加二氯甲烷 200 g,使 3-甲氧基-4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺酸鈉結晶,將製得之結晶過濾後,該結晶以二氯甲烷 200 g 洗淨,以 60℃ 減壓乾燥 12 小時。收量 72 g (收率 94%、Na 鹽)。

製得之結晶可能為鈉鹽、鉀鹽之混合物,但是下述步驟之鹵化反應可以鈉離子、鉀離子的形態去除,不必特別純化可用於接下來之反應。

[合成例 7]

4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氯之合成

將合成例 1 之 4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺酸鈉 20 g (0.057 莫耳)分散於四氯化碳 80 g 中,冰冷下進行攪拌形成懸浮液。在不超過 20℃ 之溫度下,將五氯化磷 23.8 g (0.114 莫耳)添加於該懸浮液中。冰冷下攪拌 1 小時,接著在室溫下攪拌 12 小時。熟成後,將反應液注入冰水 150 g 中,分離之白色油狀物以二氯甲烷萃取,接著以無水硫酸鎂乾燥、過濾。減壓餾去溶劑得到白色結晶 15.9 g (收率 81%)。

[合成例 8 ~ 13]

使用合成例 2 ~ 6 之芳基磺醯氧基芳磺酸鹽取代合成例 7 之 4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氯外,其餘與合成例 7 相同,合成對應之磺醯氯。

(94)

〔合成例 8〕

2, 5-雙(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氯。

〔合成例 9〕

6-(4'-甲基苯基磺醯氧基)萘-2-磺醯氯。

〔合成例 10〕

4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)萘-1-磺醯氯。

〔合成例 11〕

8-(4'-甲基苯基磺醯氧基)萘-1-磺醯氯。

〔合成例 12〕

3-甲氧基-4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯醯
氯。

〔合成例 13〕

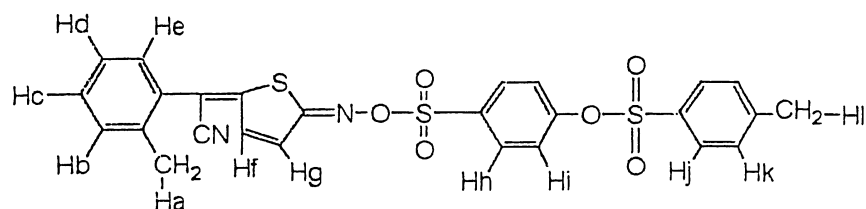
3-甲基-4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯
氯。〔合成例 14〕(5-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)
苯基磺醯氧基)醯亞胺基-5H-噻吩-2-亞基)-
(2-甲基苯基)-乙腈之合成

使(5-羥基醯亞胺基-5H-噻吩-2-亞基)-

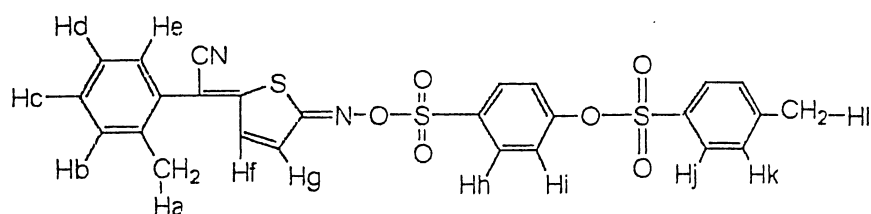
(95)

(2 - 甲基苯基) - 乙腈與合成例 7 之 4 - (4 ' - 甲基
 苯基磺醯氧基) 苯磺醯氯依據美國專利第 6 0 0 4 7 2 4
 號說明書 (專利文獻 1) 記載進行反應，得到目的物。記
 錄製得之化合物

核磁共振光譜 (N M R) 、紅外線吸收光譜 (I R)
 之測定值。製得之化合物可能有下述兩種結構之異構物，
 從所得之光譜判斷，為其中之一的單一製品。



或



(96)

 $(^1\text{H-NMR}; \text{CDCl}_3 (\text{ppm}))$

2. 3 2 (3H, s, Ha)

2. 4 6 (3H, s, Hl)

6. 0 9-3. 1 1 (1H, d, Hg 或 Hf)

6. 7 8-6. 8 0 (1H, d, Hf 或 Hg)

7. 1 5-7. 3 8 (8H, m, Hi, Hk, Hb, Hc, Hd, He)

7. 7 1-7. 7 3 (2H, d, Hj)

8. 1 5-8. 1 8 (2H, d, Hh)

 $(\text{IR}; \text{cm}^{-1})$

2 2 0 2, 1 7 3 3, 1 5 8 7, 1 5 2 5, 1 4 8 7, 1 4 5 6, 1 4 0 5, 1

3 8 3, 1 2 9 6, 1 2 6 1, 1 2 3 6, 1 1 9 5, 1 1 7 8, 1 1 5 7, 1 1

2 0, 1 0 9 2, 1 0 4 1, 1 0 1 6, 8 5 2, 8 1 6, 7 9 3, 7 5 4, 7 3

1, 7 0 6, 6 7 7, 6 5 0, 6 2 5, 6 0 9, 5 8 6, 5 6 3, 5 4 9, 4 4

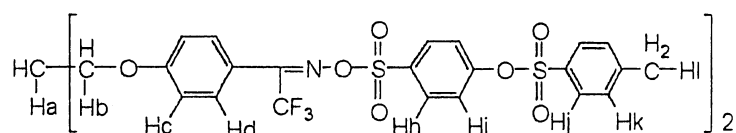
4

[合成例 1 5] 2, 2, 2-三氟-1-(4-(3-(4-(2, 2, 2-三氟-1-(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺醯氧基醯亞胺基)-乙基)-苯氧基)-丙氧基)苯基)乙烷肟(4-(4-甲基苯基磺醯氧基)苯基磺酸鹽)之合成

由對應之肟化合物與合成例 7 合成之 4-(4'-甲基苯基磺醯氧基)苯磺醯氯依據日本專利特開 200-314956 號公報(專利文獻 8)記載之方法合成目的物。記錄製得之化合物

核磁共振光譜(NMR)、紅外線吸收光譜(IR)之測定值。

(97)



(¹H-NMR ; CDCl₃ (ppm))

2. 27-2. 36 (2H, m, Ha)

2. 46 (6H, s, Hl)

4. 20-4. 24 (4H, t, Hb)

6. 96-6. 99 (4H, d, Hc)

7. 20-7. 23 (4H, d, Hi)

7. 32-7. 35 (4H, d, Hk)

7. 42-7. 45 (4H, d, Hj)

7. 70-7. 73 (4H, d, Hd)

7. 93-7. 96 (4H, d, Hh)

(IR ; cm⁻¹)

1735, 1604, 1152, 1489, 1473, 1387, 1342, 1

296, 1259, 1199, 1178, 1157, 1092, 1055, 10

18, 999, 889, 862, 814, 802, 773, 756, 737, 7

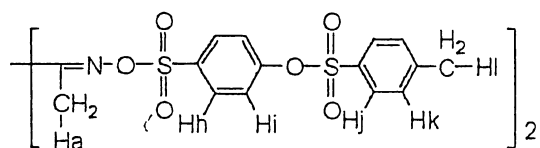
04, 669, 678, 627, 588, 565, 549, 518

[合成例 16] 雙 (O—4— (4—甲基苯基磺醯氧基)
苯基磺醯氧基) 二甲基乙二肟之合成

二甲基乙二肟與合成例 7 合成之 4—(4′—甲基苯
基磺醯氧基) 苯磺醯氧基依據日本專利第 2906999 號公報
(專利文獻 6) 記載之方法合成目的物。記錄製得之化合
物

核磁共振光譜 (NMR) 、紅外線吸收光譜 (IR)
之測定值。

(98)



($^1\text{H-NMR}$; CDCl_3 (ppm))

2.03 (6H, s, Ha)

2.46 (6H, s, Hb)

7.18–7.21 (4H, d, Hc)

7.32–7.35 (4H, d, Hd)

7.70–7.73 (4H, d, He)

7.89–7.92 (4H, d, Hf)

(IR; cm^{-1})

1587, 1487, 1406, 1381, 1296, 1196, 1182, 1

157, 1105, 1093, 1016, 864, 854, 822, 746, 6

75, 654, 634, 582, 567, 549

[合成例 17 ~ 34]

使用合成例 8 ~ 13 合成之磺醯氯取代合成例 14 ~ 16 使用之 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氯外，其餘與合成例 14 ~ 16 相同，合成目的物。

[合成例 17]

(5 - (2 , 5 - 雙 (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙腈

[合成例 18]

2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (2 , 5 - 雙 (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基

(99)

基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (2, 5 - 雙 (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基酸鹽) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 19〕

雙 (O - 2, 5 - 雙 (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯基) 二甲基乙二肟

〔合成例 20〕

(5 - (6 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙肟

〔合成例 21〕

2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (6 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (6 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺醯氧基) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 22〕

雙 (O - 6 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 2 - 磺醯基) 二甲基乙二肟

(100)

〔合成例 2 3〕

(5 - (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙腈

〔合成例 2 4〕

2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 2 5〕

雙 (O - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯基) 二甲基乙二肟

〔合成例 2 6〕

(5 - (8 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙腈

〔合成例 2 7〕

2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (8 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基

(101)

基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯氧基) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 28〕

雙 (O - 8 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 萘 - 1 - 磺醯基) 二甲基乙二肟

〔合成例 29〕

(5 - (3 - 甲氧基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5 H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙肟

〔合成例 30〕

2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (3 - 甲氧基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (3 - 甲氧基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 31〕

雙 (O - 3 - 甲氧基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯基) 二甲基乙二肟

(102)

〔合成例 3 2〕

(5 - (3 - 甲氧基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 醯亞胺基 - 5 H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙腈

〔合成例 3 3〕

2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (3 - 甲基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 乙基) - 苯氧基) - 丙氧基) - 苯基) 乙烷肟 (3 - 甲基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氧基) 苯基磺酸鹽)

〔合成例 3 4〕

雙 (O - 3 - 甲基 - 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯基) 二甲基乙二肟

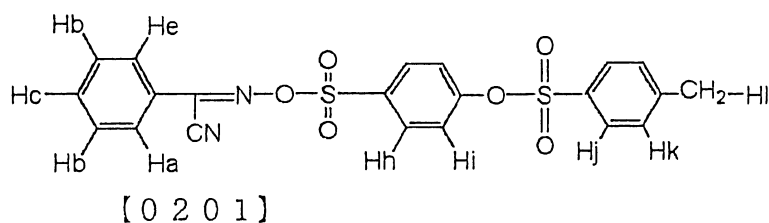
〔合成例 3 5〕

2 - (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 2 - 苯基乙腈之合成

將 Aldrich 公司製之 2 - 羥基醯亞胺基 - 2 - 苯基乙腈 1.46 g (0.01 莫耳) 與合成例 7 所調製之 4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯磺醯氯 3.47 g (0.01 莫耳) 溶解於四氫呋喃 11 g 中。室溫下，將三乙胺 1.01 g (1.46 ml, 0.01 莫耳) 滴下後，室

(103)

溫下再攪拌 1 小時。反應液中添加水 30 g，取出有機層。有機層中添加二氯甲烷 30 g 及水 25 g，清洗有機層。使用旋轉蒸發器濃縮有機層，濃縮物 8 g 中添加甲醇 22 g 進行再結晶。此結晶經過濾、乾燥得到目的之 2 - (4 - (4 - 甲基苯基磺醯氧基) 苯基磺醯氧基醯亞胺基) - 2 - 苯基乙腈 3.7 g (收率 81%)。製得之化合物之核磁共振光譜 (NMR) 及紅外線吸收光譜 (IR) 之測定值如下所示。



(¹H-NMR; CDCl₃ (ppm))

7.77-7.80 (2H, d, Ha)

7.46-7.51 (2H, t, Hb)

7.57-7.62 (1H, t, Hc)

8.00-8.04 (2H, d, Hh)

7.24-7.27 (2H, d, Hi)

7.69-7.72 (2H, d, Hj)

7.30-7.33 (2H, d, Hk)

2.45 (3H, s, Hl)

(IR; cm⁻¹)

1597, 1589, 1485, 1448, 1394, 1385, 1323, 1

306, 1200, 1186, 1178, 1159, 1107, 1092, 89

1, 585, 852, 843, 831, 824, 771, 754, 729, 70

4, 687, 677, 656, 640, 629, 590, 563, 549, 52

(104)

[實施例、比較例]

調製表 1～3 所示之光阻材料。表 1～3 所列舉之光阻材料之成分如下所示。

聚合物 A：聚對－羥基苯乙烯之羥基以 15 莫耳％之 1－乙氧基乙基、15 莫耳％之第三丁氧基羰基保護之重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 B：聚對－羥基苯乙烯之羥基以 30 莫耳％之 1－乙氧基乙基保護之重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 C：聚對－羥基苯乙烯之羥基以 15 莫耳％之 1－乙氧基乙基、10 莫耳％之第三丁氧基羰基保護之重量平均分子量為 11,000 之聚合物。

聚合物 D：聚對－羥基苯乙烯之羥基以 25 莫耳％之 1－乙氧基乙基保護，再以 3 莫耳％之 1，2－丙二醇二乙醚交聯之重量平均分子量為 13,000 之聚合物。

聚合物 E：聚對－羥基苯乙烯之羥基以 25 莫耳％之第三丁氧基羰基保護之重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 F：對－羥基苯乙烯與 2－乙基－2－金剛烷基丙烯酸之共聚物，且組成比（莫耳比）為 70：30 之重量平均分子量為 15,000 之聚合物。

聚合物 G：對－羥基苯乙烯與 1－乙基－1－降冰片烯甲基丙烯酸之共聚物，且組成比（莫耳比）為 70：30

(105)

之重量平均分子量為 15,000 之聚合物。

聚合物 H：對羟基苯乙烯與第三丁基丙烯酸共聚物，且組成比（莫耳比）為 65：35 之重量平均分子量為 15,000 之聚合物。

聚合物 I：對-羟基苯乙烯與 1-乙基環戊基甲基丙烯酸酯之共聚物，且組成比（莫耳比）為 65：35 之重量平均分子量為 15,000 之聚合物。

聚合物 J：對-羟基苯乙烯與 1-乙基環戊基甲基丙烯酸酯、苯乙烯之共聚物，且組成比（莫耳比）為 65：10：25 之重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 K：對-羟基苯乙烯與茚之共聚物，且組成比（莫耳比）為 80：20，再將羟基苯乙烯之羟基以 20 莫耳 % 之第三丁氧基羰基保護，其重量平均分子量為 10,000 之聚合物。

聚合物 L：對-羟基苯乙烯與茚及 1-乙基-1-降冰片烯甲基丙烯酸酯之共聚物，且組成比（莫耳比）為 70：10：20，重量平均分子量為 10,000 之聚合物。

聚合物 M：對-羟基苯乙烯與茚及 1-乙基-1-降冰片烯甲基丙烯酸酯之共聚物，且組成比（莫耳比）為 70：15：15，重量平均分子量為 10,000 之聚合物。

聚合物 N：對-羟基苯乙烯之羟基以 8 莫耳 % 之乙醯基保護，重量平均分子量為 8,000 之聚合物。

PAG1：合成例 14 之化合物

PAG2：合成例 15 之化合物

(106)

PAG3：合成例 16 之化合物

PAG4：三苯基鑒 4 - (4 - 甲基苯基) 磺醯氧基苯磺
酸鹽

PAG5：(4 - 第三丁氧基苯基) 二苯基鑒 10 - 樟腦磺
酸鹽

PAG6：雙 (環己基磺醯基) 重氮甲烷

PAG7：雙 (2, 4 - 二甲苯基磺醯基) 重氮甲烷

PAG8：(5 - (10 - 樟腦磺醯氧基) 醯亞胺基 -
5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯基) - 乙腈

PAG9：(5 - (4 - 甲苯基磺醯基樟腦磺醯氧
基) 醯亞胺基 - 5H - 噻吩 - 2 - 亞基) - (2 - 甲基苯
基) - 乙腈

交聯劑：1, 3, 5, 7 - 四甲氧基甲基甘脲

溶解阻止劑：雙 (4 - (2' - 四氫呋喃基氧基) 苯
基) 甲烷

鹼性化合物 A：三正丁胺

鹼生化合物 B：三 (2 - 甲氧基乙基) 胺

有機酸衍生物 A：4, 4 - 雙 (4' - 羥苯基) 戊酸

有機酸衍生物 B：水楊酸

界面活性劑 A：FC - 430 (住友 3M 公司製品)

界面活性劑 B：Sarflon S - 381 (旭玻璃公司製品)

紫外線吸收劑：9, 10 - 二甲基蒽

溶劑 A：丙二醇甲醚乙酸酯

溶劑 B：乳酸乙酯

(107)

所得光阻材料用 $0.2\ \mu\text{m}$ 之鐵氟隆（商標登錄）製濾器過濾後，此光阻液旋轉塗布於塗布有 $800\ \text{\AA}$ 之有機反射防止膜（普流哇科技術公司製品）DUV-44）之矽晶圓上，形成 $0.6\ \mu\text{m}$ 塗膜。塗布及下述之烘烤、顯影操作係使用東京電子公司製、coater/developer clean track mark 8。

其次，將該矽晶圓在 100°C 之加熱板上烘烤 90 秒鐘。再用準分子雷射步進機（Nikon 公司製品，NSR-S202 ANA = 0.6）通過 2/3 輪帶照明進行曝光，在 110°C 下烘烤 90 秒鐘（PEB：後曝光烘烤），以 2.38% 之四甲基氫氧化銨水溶液進行顯影，可得到正型圖案（實施例 1～23、比較例 1～3）或負型圖案（實施例 24）。

所得之光阻圖案依照下述方法評價。

光阻圖案評估方法：

將 $0.18\ \mu\text{m}$ 之線/間距之頂部與底部以 1:1 解像之曝光量為最佳曝光量（感度：Eop），評價該曝光量之分離之線/間距之最小線寬為光阻之解像度。又，解像後之光阻圖案之形狀使用掃描型電子顯微鏡觀察光阻斷面。測定脫焦時，光阻圖案形狀仍能保持長方形，且光阻圖案之膜厚（相較於對焦時）仍能保持 8 成者，為有效焦點深度（Depth of FOCUS）。

又，光阻之 PEB 安定性係以最佳曝光量曝光後，放置 24 小時後進行 PEB（後曝光烘烤），以線寬之變動值

(108)

來評價。該變動值越少,PED 越安定。

光阻圖案之評價結果如表 4 所示。

圖案評估以外之評估方法：

光阻材料對混合溶劑之溶解性係藉目視及過濾時有無阻塞來判斷。

塗布性係以肉眼觀察有無塗布不均勻及使用膜厚計（大日本 Screen 製造公司製，光干涉型膜厚測定計，Ramda Ace VM-3010）在同一晶圓上，當膜厚不均勻在塗布膜厚（ $0.6\ \mu\text{m}$ ）之 0.5% 以內（ $0.003\ \mu\text{m}$ 以內）時評價為良好，大於 0.5%，小於 1% 時評價為稍差，大於 1% 時評價為不良。

保存安定性係在經時變化下，判斷異物之析出或感度變化。異物在最長 100 日間，使用測粒計（里昂公司製，KL-20A）測定光阻溶液 1 ml 中所含 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上之粒子數在 5 個以下，或製造隨後之感度（上述之 Eop）之經時變化之變動值在 5% 以內者評價為良好，而大於上述值時評價為不良。

以上之結果如表 5 所示。

顯影後之圖案上所出現之異物係使用掃描型電子顯微鏡（TDSEM：日立製作所公司製，S-7280H）判斷，在 $100\ \mu\text{m}^2$ 內肉眼所見之異物數在 10 個以下評價為良好，11 個以上，15 個以下時，評價為稍差，16 個以上者為不良。

(109)

光阻剝離後之異物係使用表面掃描儀（Tencall 儀器公司製，sarfsan 6220）判讀。圖案未曝光的狀態下,全面曝光後之光阻晶圓以一般步驟處理，使用 2.38% 之四甲基氫氧化銨水溶液進行顯影，將光阻剝離（僅曝光部分之光阻剝離）。光阻剝離後之 8 英吋晶圓上，當 $0.20\mu\text{m}$ 以下之異物為 100 個以下時評價為良好，101 個以上,150 個以下時評價為稍差，151 個以上時評價為不良。

(110)

【表 1】

組成 (重量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
聚合物 A	80											40
聚合物 B		80										
聚合物 C			80									
聚合物 D				80								
聚合物 E					80							
聚合物 F						80						
聚合物 G							80					
聚合物 H								80				
聚合物 I									80			
聚合物 J										80		
聚合物 K											80	
聚合物 L												80
聚合物 M												
聚合物 N												
PAG1	1	1			1	1		1		1		
PAG2			3			1	3		3		1	
PAG3				3				1			3	3
PAG4	1			1								
PAG5		1			1		1			1		1
PAG6	1					2						
PAG7								1				
PAG8			1									
PAG9					1							1
溶解阻止劑												
鹼性化合物 A		0.3		0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.15	0.3	0.3
鹼性化合物 B	0.3		0.3				0.3			0.15		
有機酸衍生物 A			0.5						0.5			
有機酸衍生物 B												
界面活性劑 A	0.25	0.25	0.25	0.25							0.25	0.25
界面活性劑 B					0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
紫外線吸收劑												
溶劑 A	385	385	385	280	385	385	385	385	385	280	382	385
溶劑 B				105						105		

(111)

【表 2】

組成 (重量份)	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24
聚合物 A			40		60							
聚合物 B								60			75	
聚合物 C						40			40			
聚合物 D		70	40	60		40						
聚合物 E							40			10		
聚合物 F												
聚合物 G							40					
聚合物 H												
聚合物 I		10						20				
聚合物 J												
聚合物 K									40			
聚合物 L	40				20					70		
聚合物 M	40			20								
聚合物 N												80
PAG1					1	1			1			1
PAG2		2	3	3			3	2		2		
PAG3	1					1			1		2	
PAG4			1					2		2	2	
PAG5	2	2			1	1						2
PAG6				2					2			
PAG7		1.5					1.5					
PAG8			1					1				
PAG9												
架橋劑												15
溶解阻止劑											5	
鹼性化合物 A	0.3						0.3	0.3	0.3	0.15		
鹼性化合物 B		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3				0.15	0.3	
有機酸衍生物 A					0.5							0.3
有機酸衍生物 B						0.25						
界面活性劑 A	0.25		0.25	0.25	0.25				0.25	0.25	0.25	0.25
界面活性劑 B		0.25				0.25		0.25				
紫外線吸收劑					0.5							
溶劑 A	385	385	385	280	280	385	280	385	385	385	280	385
溶劑 B				105	105		105				105	

(112)

【表 3】

組 成 (重 量 份)	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3
聚 合 物 A	80		40
聚 合 物 E		80	
聚 合 物 K			40
PAG7		3	0.5
PAG8	2		
PAG9	1		2.5
溶 解 阻 止 劑			
鹼 性 化 合 物 A	0.125		
鹼 性 化 合 物 B		0.125	0.125
有 機 酸 衍 生 物 A		0.5	
有 機 酸 衍 生 物 B			
界 面 活 性 劑 A	0.25	0.25	
界 面 活 性 劑 B			0.25
紫 外 線 吸 收 劑			
溶 劑 A	385	385	385
溶 劑 B			

(113)

【表 4】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	外部形狀	0.18μm 之 DOF (μm)	外部形狀*	24 小時後之 PED 的 尺寸安定性 (nm)
實施例 1	34	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 2	36	0.14	矩形	1.1	矩形	-10
實施例 3	45	0.15	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 4	30	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 5	36	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 6	41	0.16	矩形	1.1	矩形	-8
實施例 7	42	0.15	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 8	38	0.14	矩形	1.0	矩形	-9
實施例 9	34	0.16	矩形	1.1	矩形	-10
實施例 10	34	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 11	38	0.18	矩形	0.8	矩形	-8
實施例 12	35	0.15	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 13	30	0.15	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 14	36	0.15	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 15	40	0.14	矩形	1.1	矩形	-10
實施例 16	42	0.15	矩形	1.1	矩形	-8
實施例 17	35	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 18	34	0.14	矩形	1.1	矩形	-9
實施例 19	41	0.16	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 20	42	0.15	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 21	38	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 22	41	0.15	矩形	1.1	矩形	-8
實施例 23	38	0.14	矩形	1.1	矩形	-10
實施例 24	40	0.15	矩形	0.8	矩形	-8
比較例 1	50	0.18	矩形	0.8	矩形	-10
比較例 2	35	0.17	矩形	0.8	正圓錐	-8
比較例 3	36	0.17	正圓錐	0.8	正圓錐	-10

* 0.18 μm 之 DOF 測定時，焦點偏移 -0.4 μm 時之圖案形狀

(114)

【表 5】

	溶解性	塗佈性	保存安定性 (100 日)	顯影時之異物	光阻剝離時 之異物
實施例 1	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 2	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 3	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 4	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 5	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 6	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 7	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 8	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 9	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 10	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 11	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 12	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 13	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 14	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 15	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 16	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 17	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 18	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 19	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 20	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 21	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 22	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 23	良好	良好	良好	良好	良好
實施例 24	良好	良好	良好	良好	良好
比較例 1	良好	良好	良好	良好	良好
比較例 2	良好	良好	良好	稍差	稍差
比較例 3	良好	良好	良好	稍差	差

(115)

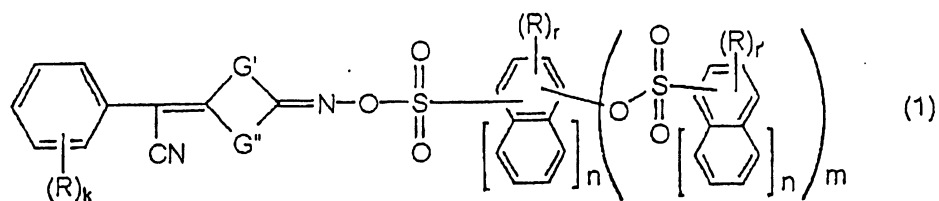
〔發明之效果〕

本發明藉由高能量線照射產生芳基磺醯氧基芳基磺酸之 O-芳基磺醯肟化合物之光酸產生劑及使用該光酸產生劑之化學增幅光阻材料係在 O-芳基磺醯肟上含有芳基磺醯氧基芳基磺醯基,具有優異之解像性、焦點容許度優異,即使 PED 經過長時間,其線寬變動、形狀劣化少,顯影後之圖案輪廓形狀優異,適用於微細加工之高解像性,特別是在遠紫外光微影上可發揮很大功能。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，
以及使用其之光阻材料及形成圖案之
方法

本發明係有關一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑，
其特徵係以下述一般式（1）表示，



（R 為 H、F、Cl、NO₂、烷基或烷氧基，n 為 0 或 1，m 為 1 或 2，r 為 0~4，r' 為 0~5，k 為 0~4，G' 及 G'' 係分別為硫原子或 -CH=CH-，但是不同時為硫原子）。

本發明之 O-芳基磺醯肟化合物之光酸產生劑及使用該光酸產生劑之化學增幅光阻材料係具有優異之解像性、焦點容許度優異，即使 PED 經過長時間，其線寬變動、形狀劣化少，顯影後之圖案輪廓形狀優異，適用於微細加工之高解像性，特別是在遠紫外光微影上可發揮很大功能。

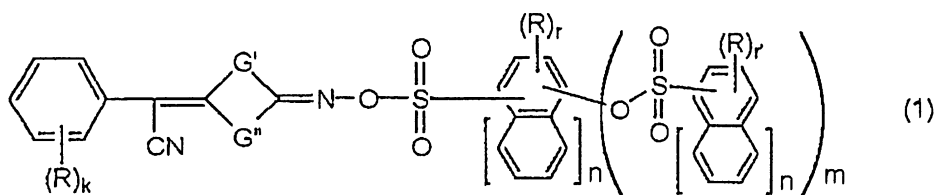
伍、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

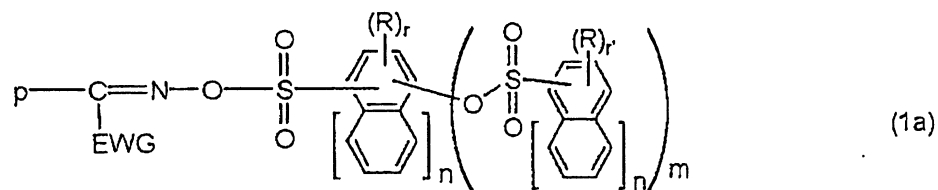
拾、申請專利範圍

1. 一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式(1)表示,



(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數, k 為 0~4 之整數, G' 及 G'' 係分別為硫原子或 -CH=CH-, 但是不同時為硫原子)。

2. 一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式(1a)表示,

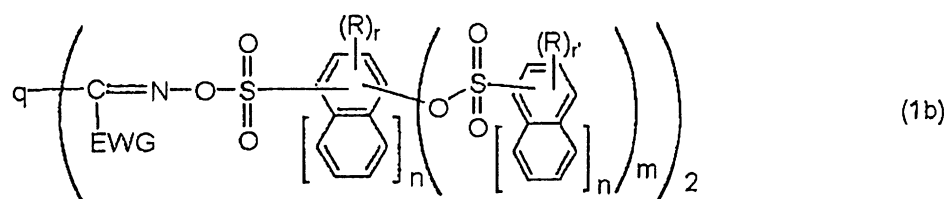


(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數, EWG 為氰基、硝基或碳數 1~3 之全氟烷基, p 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或

(2)

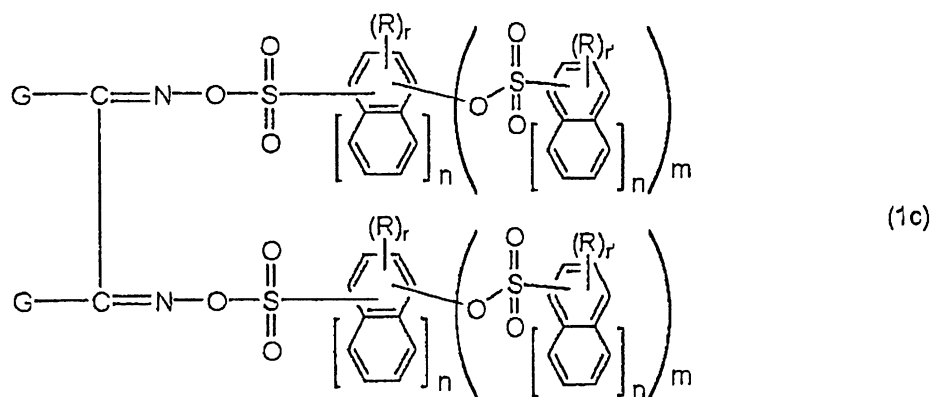
非取代之烷基,或碳數 6~12 之取代或非取代之芳基)。

3.一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式(1b)表示,



(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基,n 為 0 或 1,m 為 1 或 2,r 為 0~4 之整數,r'為 0~5 之整數,EWG 為氰基、硝基或碳數 1~3 之全氟烷基,q 為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之伸烷基,或碳數 6~18 之取代或非取代之伸芳基)。

4.一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑,其特徵係以下述一般式(1c)表示,

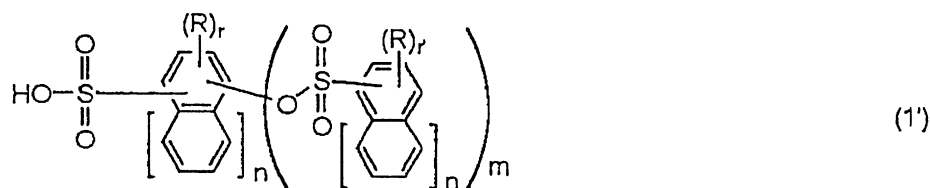


(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基

(3)

基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基或烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數, G 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷基, 或碳數 6~12 之取代或非取代之芳基, 或 2 個 G 互相鍵結, 可與這些 G 所鍵結之碳原子共同形成環結構)。

5. 一種化學增幅光阻材料用之光酸產生劑, 其特徵係 O-芳基磺醯肼化合物, 且藉由照射紫外線、遠紫外線、電子線、X 光、準分子雷射、 γ 射線、或同步加速輻射線產生以下述一般式 (1') 表示之芳基磺醯氧基芳基磺酸,



(R 為可相同或不同之氫原子、氟原子、氯原子、硝基或碳數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之取代或非取代之烷氧基, n 為 0 或 1, m 為 1 或 2, r 為 0~4 之整數, r' 為 0~5 之整數)。

6. 一種化學增幅光阻材料, 其特徵係含有 (A) 因酸的作用, 對於鹼顯影液之溶解性產生變化的樹脂, (B) 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項的光酸產生劑。

7. 一種化學增幅正型光阻材料, 其特徵係含有 (A) 因酸的作用, 對於鹼顯影液之溶解性產生變化的樹脂, (B) 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項的光酸產生劑。

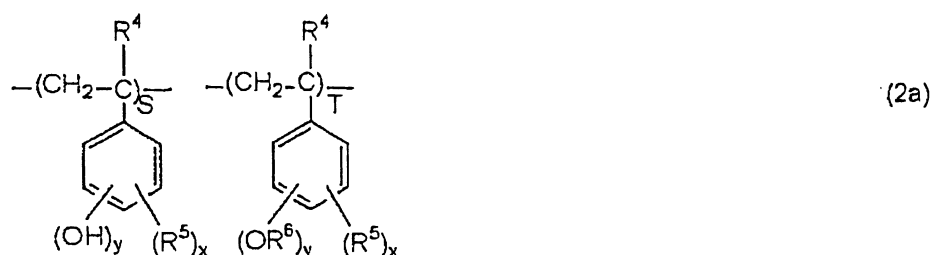
(4)

8.如申請專利範圍第 6 或 7 項之光阻材料,其係進一步含有 (C) 藉由照射上述 (B) 成分以外之輻射線產生酸的化合物。

9.如申請專利範圍第 6、7 或 8 項之光阻材料,其中 (A) 成分之樹脂為具有因酸的作用切斷 C-O-C 鍵結,對於鹼顯影液之溶解性產生變化之取代基的樹脂。

10.如申請專利範圍第 9 項之光阻材料,其中 (A) 成分之樹脂為苯酚性羥基之氫原子以苯酚性羥基之氫原子總體平均 0~80 莫耳% 的比例,被一種或兩種以上之酸不穩定基取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物。

11.如申請專利範圍第 9 項之光阻材料,其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a) 表示之重複單位之高分子化合物,且含有該高分子化合物中之苯酚性羥基之氫原子之一部分被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基部份取代之單位,對於 (A) 成分之樹脂整體而言,含有酸不穩定基之單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物,

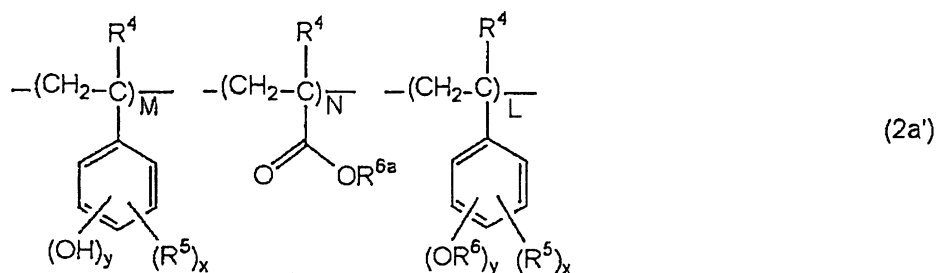


(R⁴ 為氫原子或甲基、R⁵ 為碳數 1~8 之直鏈狀、

(5)

支鏈狀或環狀之烷基, x 為 0 或正整數, y 為正整數, 且為滿足 $x + y \leq 5$ 之數, R^6 為酸不穩定基, S 及 T 為正整數, 且滿足 $0 < T / (S + T) \leq 0.8$ 之數)。

12. 如申請專利範圍第 9 項之光阻材料, 其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a') 之重複單位之高分子化合物, 且該高分子化合物中之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之單位含有 (A) 成分之樹脂之重複單位整體之平均 0 ~ 50 莫耳% 以下, 對於 (A) 成分之樹脂之重複單位整體而言, 含有酸不穩定基的單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000 ~ 100,000 之高分子化合物,

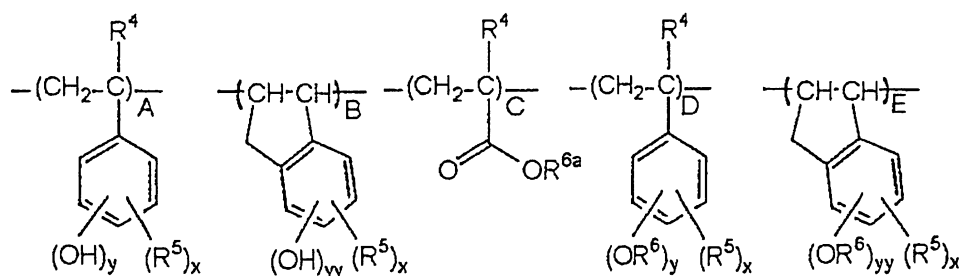


(R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1 ~ 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, R^6 為酸不穩定基, R^{6a} 為氫原子或酸不穩定基, 但是至少一部份為酸不穩定基, x 為 0 或正整數, y 為正整數, 且滿足 $x + y \leq 5$ 之數, M 、 N 為正整數, L 為 0 或正整數, 且為滿足 $0 < N / (M + N) \leq 0.5$ 及 $0 < (N + L) / (M + N + L) \leq 0.8$ 之數)。

13. 如申請專利範圍第 9 項之光阻材料, 其中 (A) 成分之樹脂為具有以下述一般式 (2a'') 之重複單位之高分

(6)

子化合物,該高分子化合物中之節及取代節之單位含有 (A) 成分之樹脂之重複單位整體之平均 0 莫耳% 以上、50 莫耳% 以下,對於 (A) 成分之樹脂之重複單位整體而言,含有酸不穩定基之單位係以平均 0 莫耳% 以上、80 莫耳% 以下的比例取代之重量平均分子量 3,000~100,000 之高分子化合物,



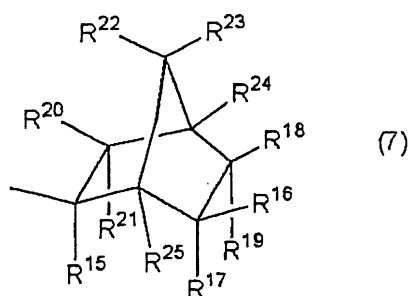
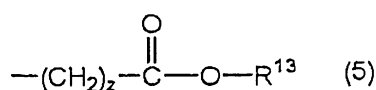
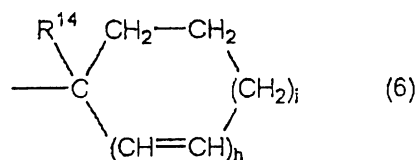
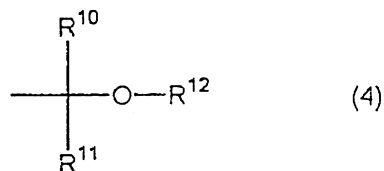
(2a'')

(R^4 為氫原子或甲基、 R^5 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基, R^6 為酸不穩定基, R^{6a} 為氫原子或酸不穩定基,但是至少一部份為酸不穩定基, x 為 0 或正整數, y 為正整數,且滿足 $x + y \leq 5$ 之數, yy 為 0 或正整數,且滿足 $x + yy \leq 4$ 之數, A 、 B 為正整數, C 、 D 、 E 為 0 或正整數,且為滿足 $0 < (B+E) / (A+B+C+D+E) \leq 0.5$ 及 $0 < (C+D+E) / (A+B+C+D+E) \leq 0.8$ 之數)。

14.如申請專利範圍第 10~13 項中任一項之光阻材料,其中酸不穩定基為以下述一般式 (4)~(7) 所示之基,碳數 4~20 之三級烷基、各烷基分別為碳數 1~6 之三烷基矽烷基,碳數 4~20 之氧烷基,或碳數 7~20 之芳基取代

(7)

烷基，



(式中 R^{10} 、 R^{11} 為氫原子或碳數 1~18 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基， R^{12} 為碳數 1~18 之可具有雜原子之 1 價烴基， R^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環，形成環時， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 分別為碳數 1~18 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， R^{13} 為碳數 4~20 之三級烷基、各烷基分別為碳數 1~6 之三烷基矽烷基、碳數 4~20 之氧烷基或上述一般式 (4) 所示之基， z 為 0~6 之整數， R^{14} 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6~20 之可取代之芳基， h 為 0 或 1， i 為 0、1、2、3 中之任一者，且為滿足 $2h + i = 2$ 或 3 之數， R^{15} 為碳數 1~8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或碳數 6~20 之可取代之芳基， $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{25}$ 為分別獨立之氫原子或碳數 1~15 之可含有雜原子之 2 價烴基，又， $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{25}$ 係與相鄰接之碳鍵結，可不經由其他原子，而形成雙鍵)。

(8)

15.如申請專利範圍第 6～14 項中任一項之光阻材料，其中進一步含有 (D) 鹼性化合物。

16.如申請專利範圍第 6～15 項中任一項之光阻材料，其中進一步含有 (E) 有機酸衍生物。

17.如申請專利範圍第 6～16 項中任一項之光阻材料，其係含有溶劑成分之丙二醇烷基醚乙酸酯及/或乳酸烷基酯。

18.一種形成圖案之方法，其特徵係包含

(i) 將如申請專利範圍第 6～17 項中任一項之光阻材料塗布於基板上之步驟；

(ii) 加熱處理後，經由光罩以波長 300 nm 以下之高能線或電子射線進行曝光之步驟；

(iii) 必要時，在加熱處理後，使用顯影液顯影之步驟。

陸、 (一)、本案指定代表圖為：無
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

【化 1】

