

公告本

申請日期	90.2.20
案 號	90103791
類 別	G03F 7/039, C07C 69/753

A4
C4

0016320

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

594408

一、發明 名稱	中 文	遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物
	英 文	Positive Photoresist Composition for Far-ultraviolet Light Exposure
二、發明 創作人	姓 名	1.佐藤健一郎 2.兒玉邦彥(兒玉邦彥) 3.阿出川豐(阿出川豐) 4.青合利明
	國 籍	1.~4.皆屬日本
	住、居所	1.靜岡縣榛原郡吉田町川尻 4000 番地 富士写真フイルム株式會社内 2.~4.同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	富士照相軟片股份有限公司 (富士写真フイルム株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
	代 表 人 姓 名	古森重隆

線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐) 1

五、發明說明 (¹)

【技術領域】

本發明係有關一種感應遠紫外線之半導體等微細加工用正型光阻劑組成物，更詳言之，係有關一種半色調相位差偏移遮光罩適性(旁瓣光耐性)良好、阻體性能優異的遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物。

【先前技術】

正型光阻劑係在半導體晶圓、玻璃、陶瓷或金屬等基板上以旋轉塗覆法或滾筒塗覆法塗覆成約 $0.5 \sim 2 \mu m$ 之厚度。然後，予以加熱、乾燥，且經由曝光遮光罩使電路圖像等藉由紫外線照射等烘烤、視其所需於曝光後施予烘烤、顯像形成正型畫像。另外，以該正型畫像作為遮光罩予以蝕刻，可在基板上施予圖像狀加工。典型的應用領域有 IC 等之半導體製造裝置、液晶、熱針頭等電路基板之製造、其他的光阻應用工程。

以往，為提高解像力、得到圖像良好的畫像再現性時，以使用具有高對照(γ 值之阻體較為有利)，進行合乎該目的之阻體組成物的技術開發。揭示該技術之刊物極多。尤其是有關正型光阻劑之主要部分的樹脂，該單體組成、分子量分布、合成方法等有很多的專利提案，具有一定的成果。而且，揭示有關另一主要成分之感光物亦有對高對照比化極為有效的很多構造之化合物。利用此等技術來設計正型光阻劑時，可開發使與光波長相同尺寸的圖像予以解像之超高解像力阻體。

然而，由於要求積體電路愈來愈提高其積體度，故在製

五、發明說明 (2)

造超 LSI 等半導體基板時，必須具有 $0.5\mu\text{m}$ 或以下線寬所成的超微細圖像加工。

另外，試行藉由曝光技術或遮光罩技術等之超解像技術，以更爲提高解像力。於超解像技術中亦研究有關光源面、瞳面、像面之各種超解像技術。光源面係以稱爲變形照明法之光源、即與習知圓形不同的形狀來提高解像力之技術。遮光罩面係有控制使用相位偏移之相位、即使透過遮光罩之光具有相位差，有效地利用該干涉得到高解像力之技術。(例如於伊藤德久：分檔曝光器之光學(1)~(4)、光學接觸，Vol.27,No.12,762(1988)，Vol.28,No.1,59(1990)，Vol.28,No.2,108(1990)，Vol.28,No.3,165(1990)，或日本特開昭 58-173744、同 62-50811、同 62-67514、特開平 1-147458、同 1-283925、同 2-211451 等中揭示)。

此外，如特開平 8-15851 號記載，半色調方式相位偏移遮光罩之阻體曝光方式特別著重於提高投影像之空間像及對照的實用技術，惟到達阻體之曝光光源的光強度分布除主要波峰外、即發生副波峰、且直至無法達到原有曝光之阻體部分曝光，尤其是相關度(δ)愈高、副波峰愈大。產生該副波峰時，於正型阻體中曝光。顯像後會形成副波峰起因之凹凸情形，故不爲企求。

該光蝕刻技術之投影光學系中有各種微細化技術，而且，亦有研究組合各種超解像之技術(例如半色調型相位偏移遮光罩與輪帶照明：C.N.Ahnetal；SPIE, Vol.2440,222(1995)、T.Orgawa etal；SPIE, Vol.2726,

五、發明說明 (3)

34(1996))。

直至目前，有使用上述超解像技術時，習知之正型光阻劑之解像力不佳、且曝光範圍不充分、產生凹凸(膜減少)情形、阻體性能不佳之報告。例如，C.L. Lin 等人報告使用變形照明法影響光近接效果、致使圖像之疏密相關性不佳，且(SPIE, vol.2726, 437(1996))、N.Samarakone 人等或 I.B.Hur 人等指摘，於使用半色調型相位偏移遮光罩以形成接觸孔圖像時，由於旁瓣光之影響而使孔圖像周邊部分產生凹凸情形的問題(SPIE, Vol.2440,61(1995), SPIE, Vol.2440,278(1995))。為降低旁瓣光之影響時，於曝光後使正型阻體以鹼表面處理等之技術(T.Yasuzato et al; SPIE, Vol.2440,804(1995))，有程序繁雜等之問題。

於日本特開平 10-10739 號公報中揭示，含有使在主鏈中具有原蒽烯環等脂環式構造之單體、馬來酸酐、具有羧基之單體聚合所得的聚合物之能量感受性阻體材料。特開平 10-1115696 號公報中揭示，含有在主鏈中具有脂環式架構之樹脂與感放射線性酸發生劑之感放射線性樹脂組成物。特開平 11-109632 號公報中揭示，使含有含極性基之脂環式官能基與酸分解性基之樹脂使用於放射線感光材料。

而且，於特開平 9-73173 號公報、特開平 9-90637 號公報、特開平 10-161313 號公報中記載使用以含有脂環式基構造保護的鹼可溶性基、與該鹼可溶性基藉由酸脫離而成具鹼可溶性構造單位的酸感應性化合物之阻體材料。

然而，即使使用此等阻體材料於形成使用半色調型相位

五、發明說明 (4)

偏移遮光罩用接觸孔圖像時，藉由旁瓣光之耐性不充分。

【發明之揭示】

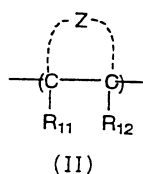
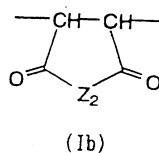
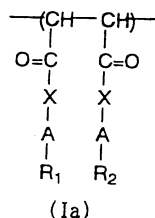
如上所述，使用超解像技術時為提高解像力會使其他阻體性能降低。因此，使用超解像技術時例如如何設計正型光阻劑材料係以往完全不知的技術。所以，本發明之目的係提供一種具有高解像力、半色調相位差偏移遮光罩適性(旁瓣光耐性)良好的遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物。

本發明人等再三深入研究正型化學放大系阻體組成物之構成材料時，發現藉由併用特定酸分解性樹脂，可達成本發明之目的，遂而完成本發明。換言之，上述目的可藉由下述構成予以達成。

(1)一種遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物，其特徵為具有藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物、

(B-1)具有至少一種選自下述一般式(Ia)及一般式(Ib)所示重複單位與下述一般式(II)所示重複單位、且具有藉由酸作用分解之基的聚合物，

(B-2)具有下述一般式(PA)所示重複單位、且具有藉由酸作用分解之基的聚合物。



五、發明說明 (5)

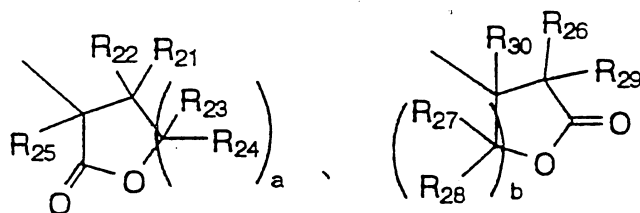
(式(Ia)中, R_1 、 R_2 係各表示獨立的氫原子、氰基、羥基、-COOH、-COOR₅、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆、可經取代的烷基、烷氧基或環狀烴基、或下述-Y基；

X 係表示氧原子、硫原子、-NH-、-NHSO₂-或-NHSO₂NH-；

其中, R_5 係表示可經取代的烷基、環狀烴基或下述-Y基； R_6 係表示可經取代的烷基或環狀烴基；

A 係表示單鍵或 2 價連結基；

-Y 基係為



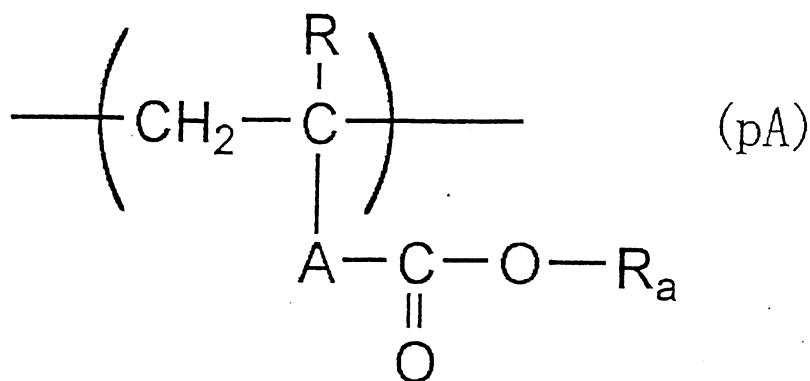
(其中, $R_{21} \sim R_{30}$ 係各表示獨立的氫原子或可具取代基之烷基, a, b 係表示 1 或 2)；

式(Ib)中, Z_2 係表示 -O- 或 -N(R₃)-； R_3 係表示氫原子、羥基或 -OSO₂-R₄； R_4 係表示烷基、鹵化烷基、環烷基或樟腦殘基；

式(II)中, R_{11} 、 R_{12} 係各表示獨立的氫原子、氰基、鹵素原子、或可具取代基之烷基；

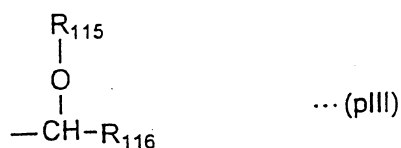
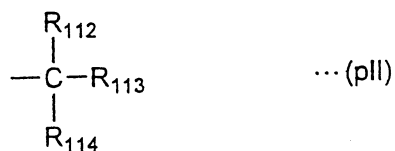
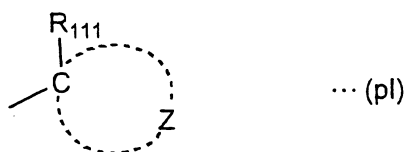
Z 係表示含有鍵結 2 個碳原子(C-C)、為形成可具取代基之脂環式構造的原子團)

五、發明說明 (6)

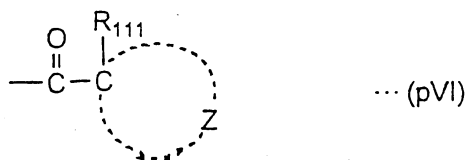


(其中, R 係表示氫原子、鹵素原子或具有碳數 1~4 個碳原子之經取代或未經取代的直鏈或支鏈烷基; 數個 R 可為相同或不同者; A 係表示單鍵、單獨或組合 2 種以上選自伸烷基、經取代伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、砒醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基所成群者;

R_a 係表示下述一般式 (pI)~(pVI) 中之任一基)



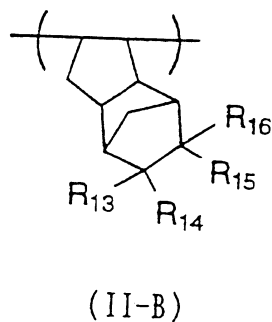
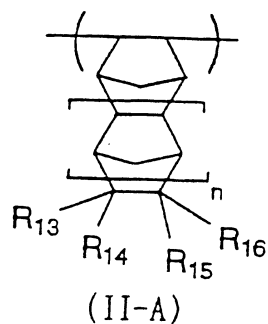
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



(3)如上述(1)記載之遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物，其

五、發明說明 (8)

中，一般式(II)係為下述一般式(IIA)或(IIB)。



(其中，式(II-A)、(II-B)中，

$R_{13} \sim R_{16}$ 係各表示獨立的氫原子、鹵素原子、氰基、
 COOH 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 係與上述者同義)、藉由酸作用分解之
 基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、或可具取代基之烷基或環狀烴基；且
 $R_{13} \sim R_{16}$ 中至少 2 個鍵結形成環； n 係表示 0 或 1；此處，
 X 、 A 各與上述同義； R_{17} 係為 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、
 基、可具取代基之烷氧基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$
 R_6 (R_5 、 R_6 各與上述同義)或上述之 $-\text{Y}$ 基)

【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。

(A)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物(光酸發生劑)

本發明所使用的光酸發生劑係為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、光自

五、發明說明 (9)

由基聚合之光起始劑、色素類之光消色劑、光變色劑、或以微阻體等所使用的習知光(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)等所記載的二偶氮鎢鹽、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 號所記載的磷鎢鹽、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p.31(1988)、歐洲專利第 104,143 號、同 339,049 號、同 410,201 號、特開平 2-150848 號、特開平 2-296514 號等記載的碘鎢鹽、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43,3055(1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V. Crivello et al, J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877(1979)、歐洲專利第 370,693 號、同 161,811 號、同 410,201 號、同 339,049

五、發明說明 (10)

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)等記載的硒鹽、C.S. Wen et al., The, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p.478 Tokyo, Oct(1988)等記載的砷鎢鹽、美國專利第 3,905,815 號、特公昭 46-4605 號、特開昭 48-36281 號、特開昭 55-32070 號、特開昭 60-239736 號、特開昭 61-169835 號、特開昭 61-169837 號、特開昭 62-58241 號、特開昭 62-212401 號、特開昭 63-70243 號、特開昭 63-298339 號等所記載的有機鹵素化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平 2-161445 號等記載之有機金屬/有機鹵化物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedon Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110,

五、發明說明 (11)

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 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 3-103854 號、同 3-103856 號、同 4-210960 號等記載的二偶氮酮磺、二偶氮二磺化合物。

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.

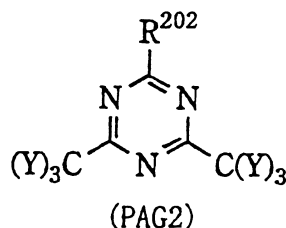
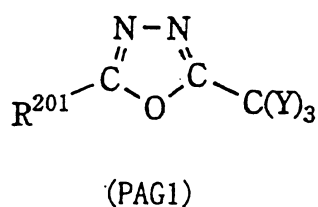
五、發明說明 (12)

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。

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一般式(PAG1)所示之噁烷衍生物或一般式(PAG2)所示之 S-三吡啉衍生物。

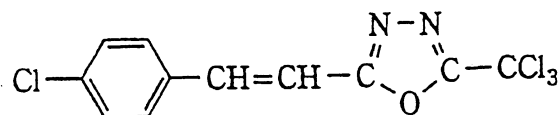


(其中， R^{201} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基， R^{202} 係表示經取代或未經取代的芳基、烯基、烷基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ 。Y 係

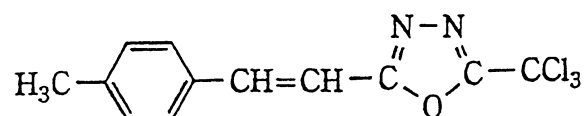
五、發明說明 (13)

表示氯原子或溴原子。

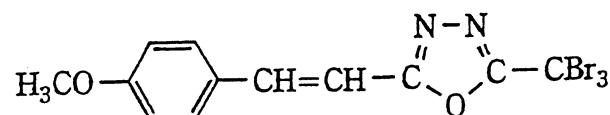
具體而言例如有下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。



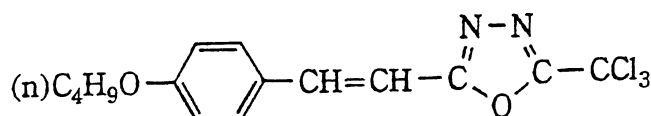
(PAG1-1)



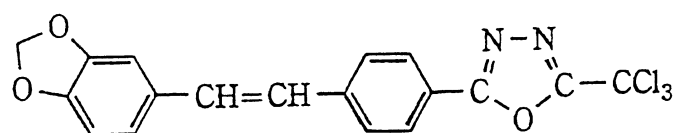
(PAG1-2)



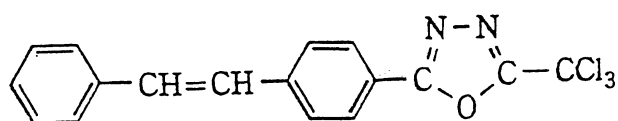
(PAG1-3)



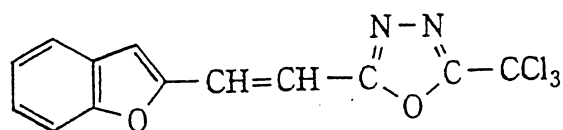
(PAG1-4)



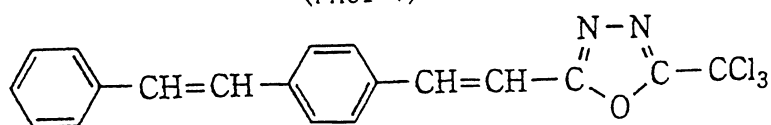
(PAG1-5)



(PAG1-6)

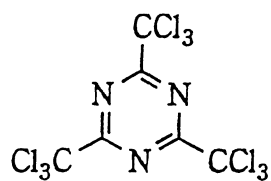


(PAG1-7)

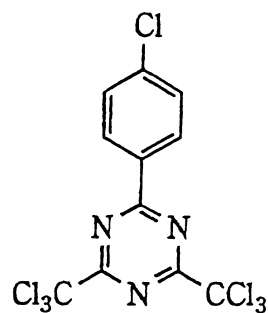


(PAG1-8)

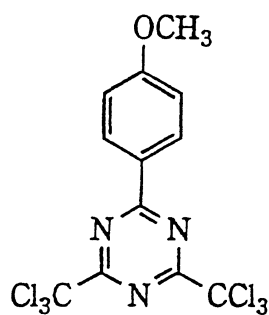
五、發明說明 (14)



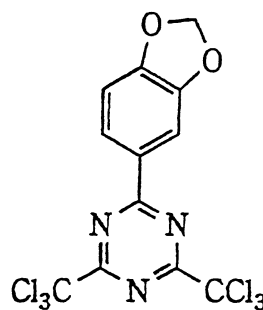
(PAG2-1)



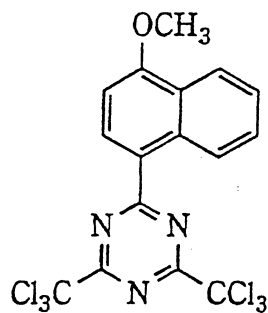
(PAG2-2)



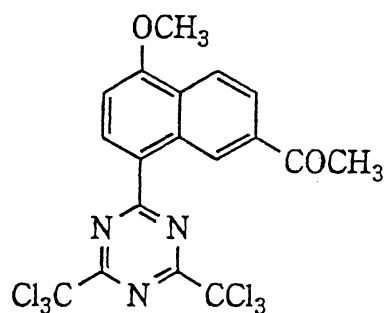
(PAG2-3)



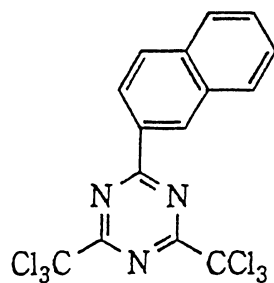
(PAG2-4)



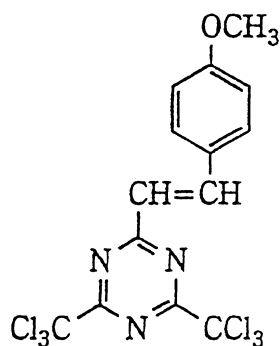
(PAG2-5)



(PAG2-6)

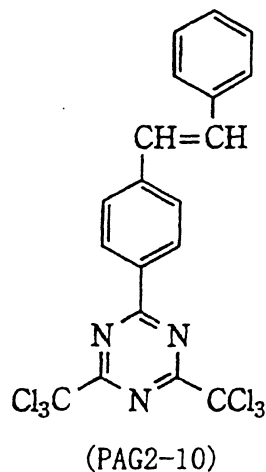
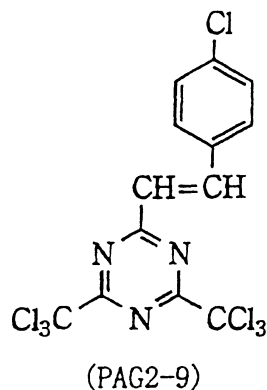


(PAG2-7)

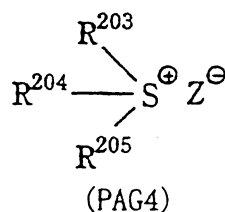
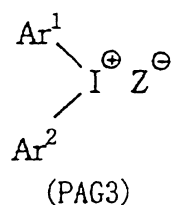


(PAG2-8)

五、發明說明 (15)



(2) 下述一般式 (PAG3) 所示之碘鎵鹽、或一般式 (PAG4) 所示之銻鹽。



(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

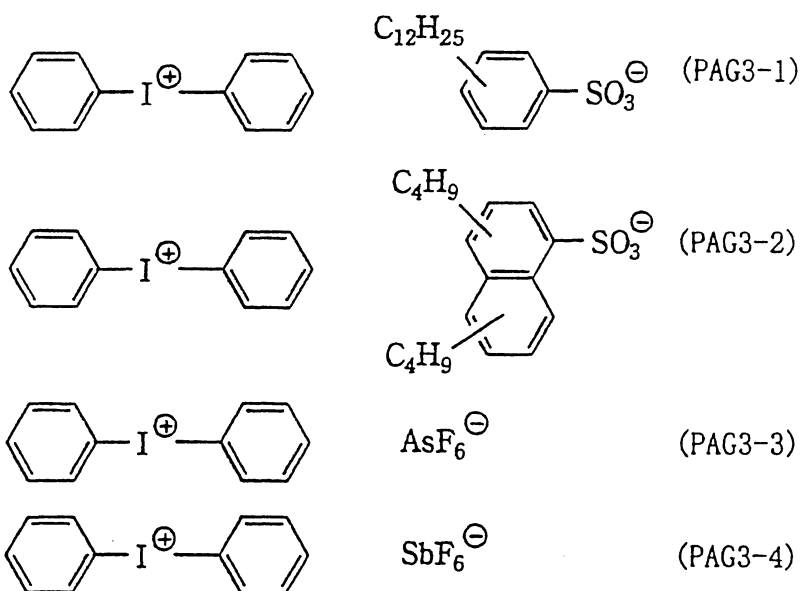
五、發明說明 (16)

原子，對烷基而言有碳數 1~8 之烷氧基、羧基、烷氧基羧基。

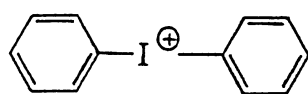
Z⁻係表示對陰離子，例如 BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等過氟鏈烷基磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、萘-1-磺酸陰離子等縮合多核芳香族磺酸陰離子、磺酸陰離子、含磺酸基之染料等，惟本發明不受此等所限制。

而且，R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵中至少 2 個及 Ar¹、Ar²可各為單鍵或經由取代基鍵結。

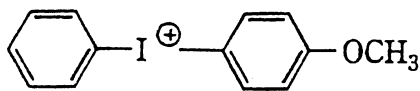
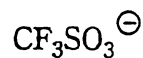
具體例如下述所示之化合物，惟本發明不受此等所限制。



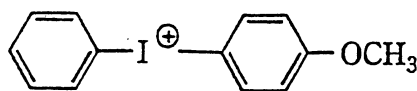
五、發明說明 (17)



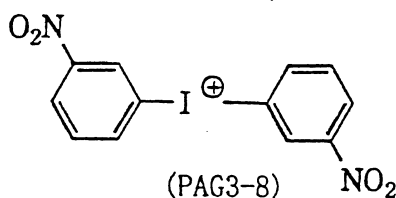
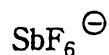
(PAG3-5)



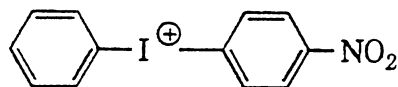
(PAG3-6)



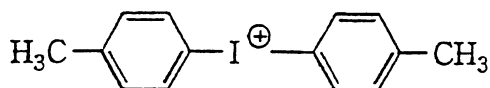
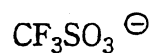
(PAG3-7)



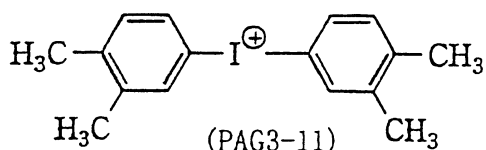
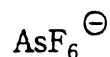
(PAG3-8)



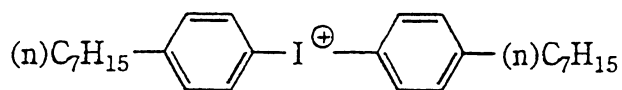
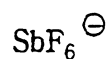
(PAG3-9)



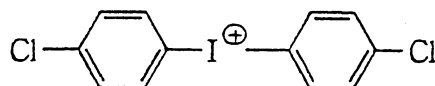
(PAG3-10)



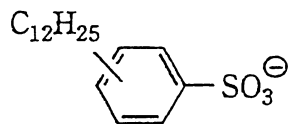
(PAG3-11)



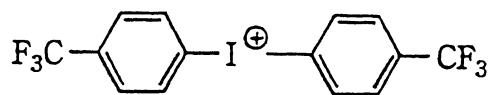
(PAG3-12)



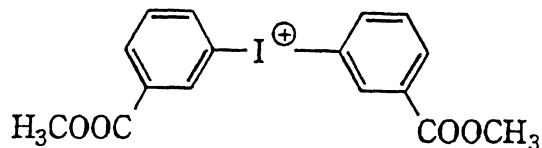
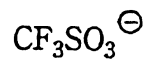
(PAG3-13)



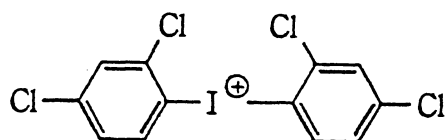
五、發明說明 (18)



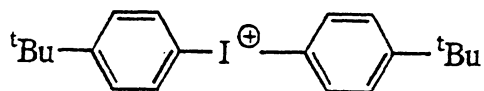
(PAG3-14)



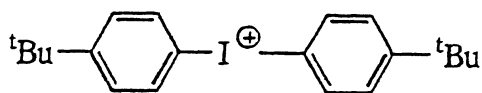
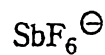
(PAG3-15)



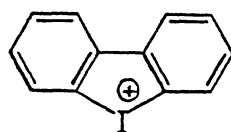
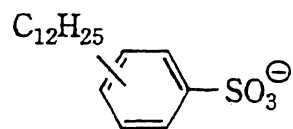
(PAG3-16)



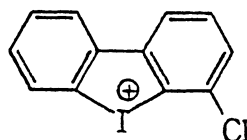
(PAG3-17)



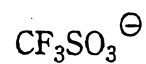
(PAG3-18)



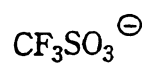
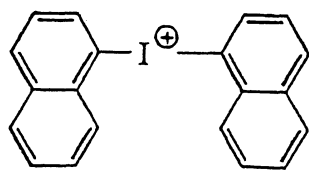
(PAG3-19)



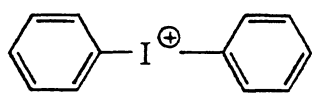
(PAG3-20)



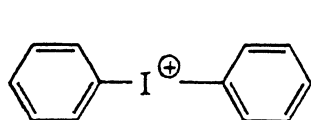
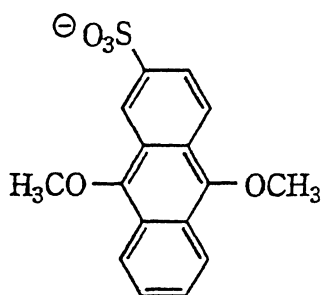
五、發明說明 (19)



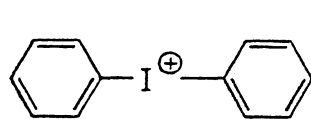
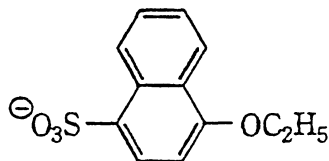
(PAG3-21)



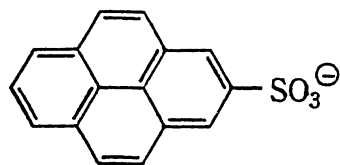
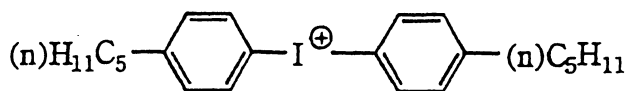
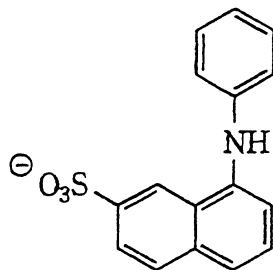
(PAG3-22)



(PAG3-23)

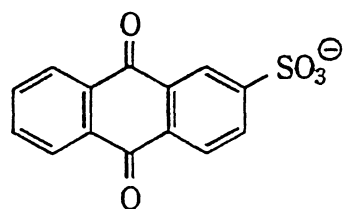
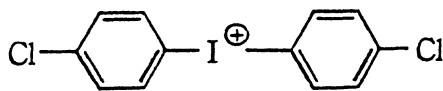


(PAG3-24)

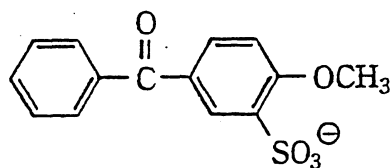
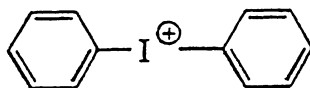


(PAG3-25)

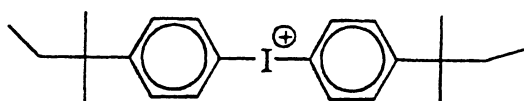
五、發明說明 (20)



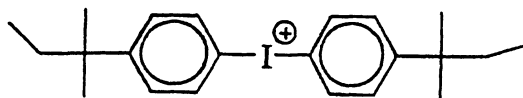
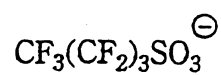
(PAG3-26)



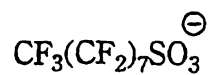
(PAG3-27)



(PAG3-28)



(PAG3-29)



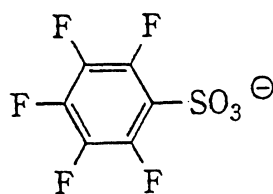
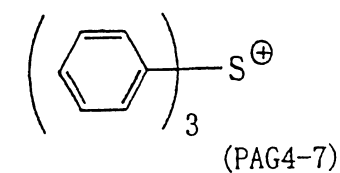
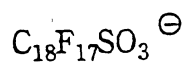
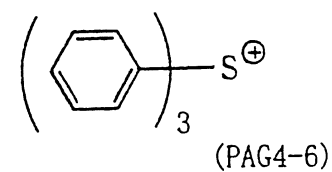
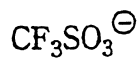
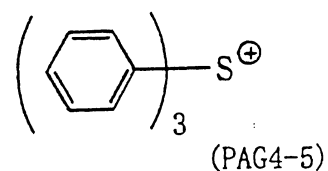
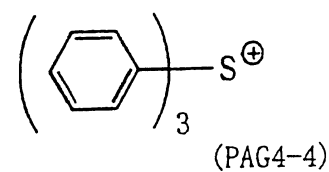
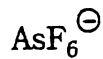
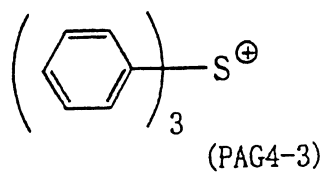
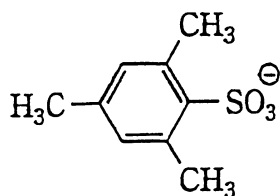
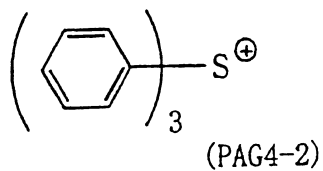
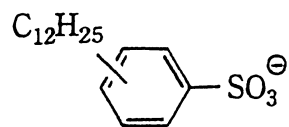
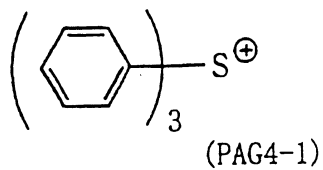
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

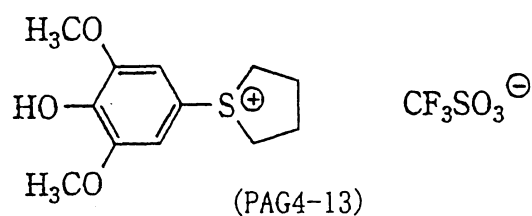
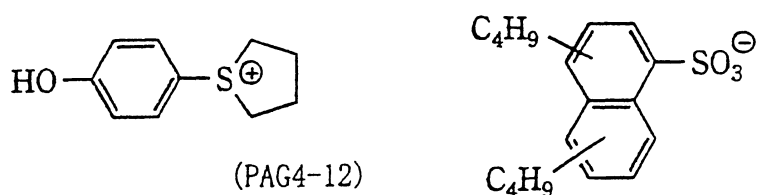
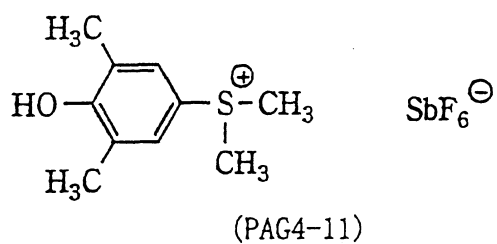
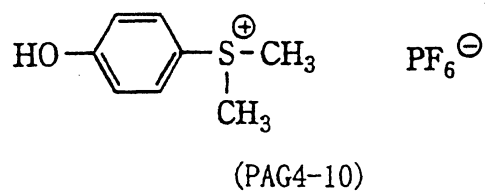
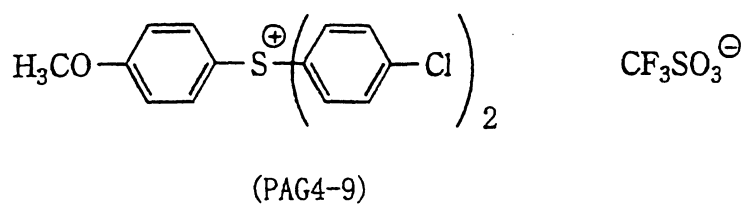
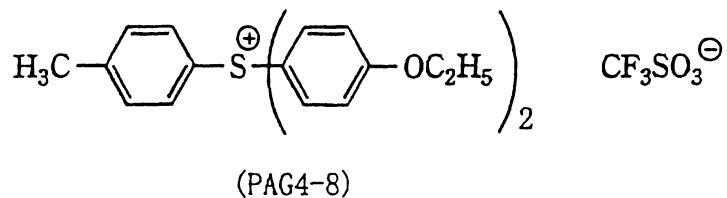
訂

線

五、發明說明 (21)



五、發明說明 (22)



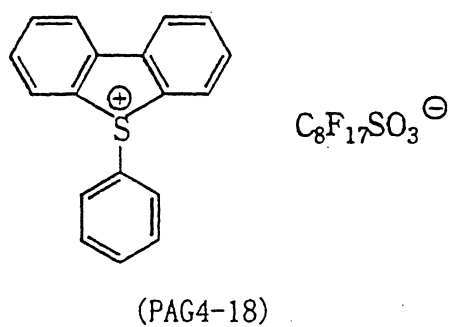
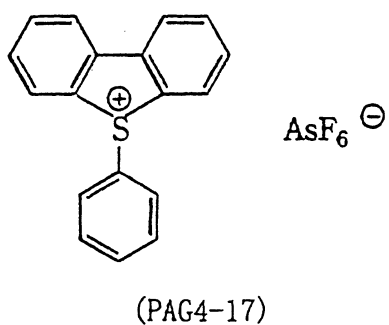
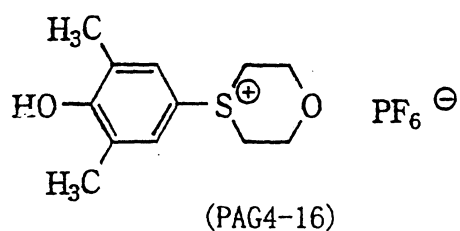
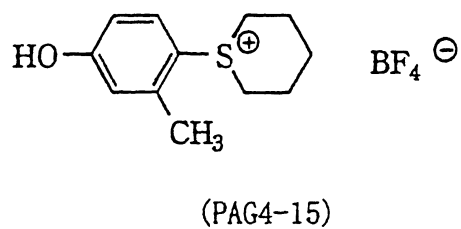
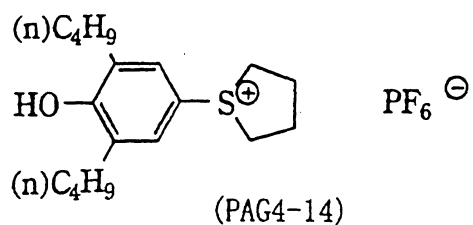
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

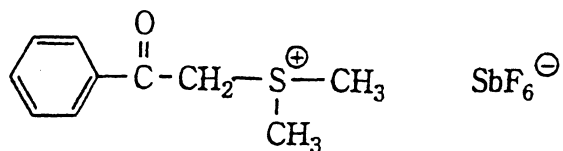
訂

線

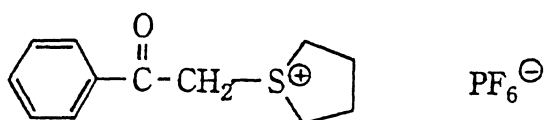
五、發明說明 (23)



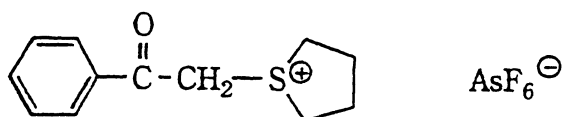
五、發明說明 (24)



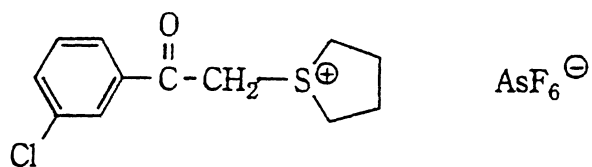
(PAG4-19)



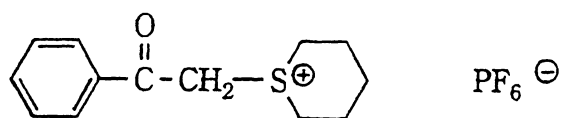
(PAG4-20)



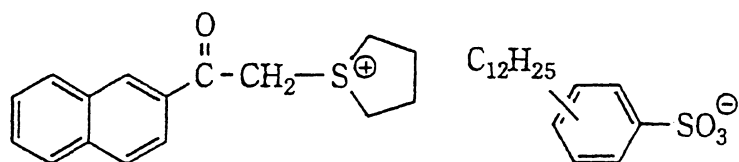
(PAG4-21)



(PAG4-22)

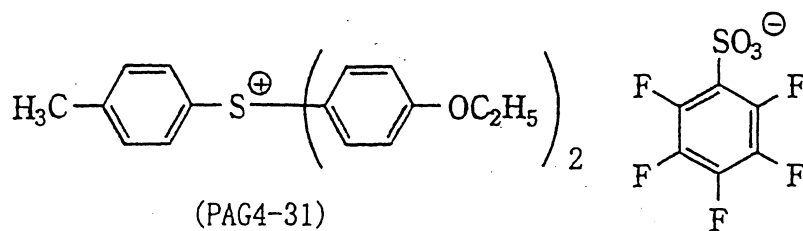
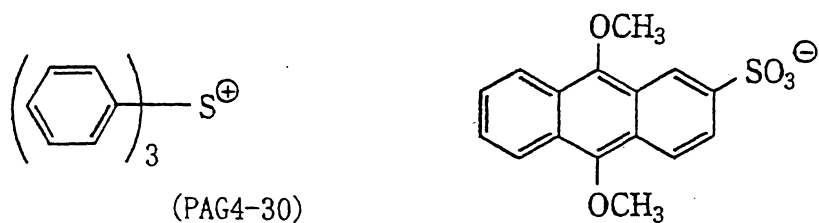
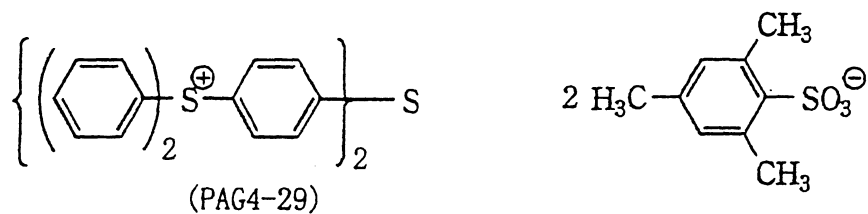
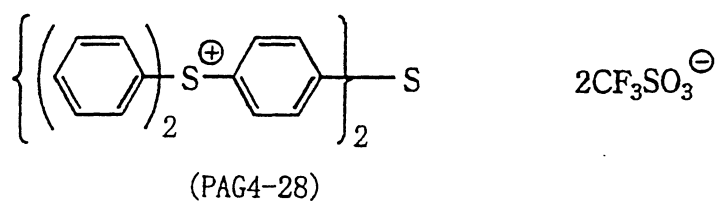
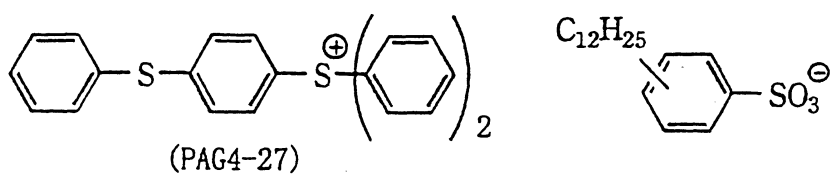
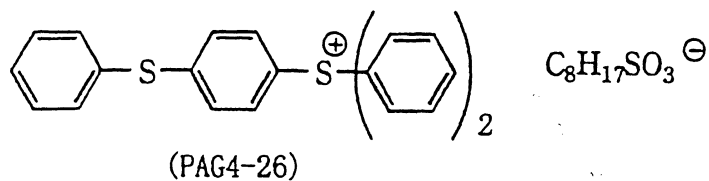
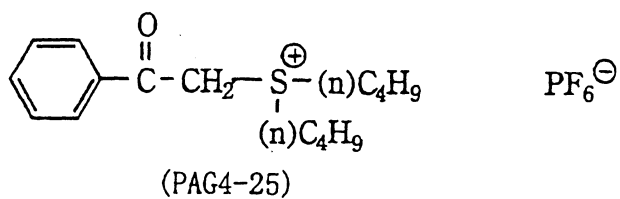


(PAG4-23)

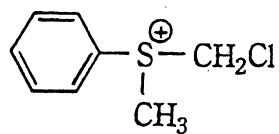


(PAG4-24)

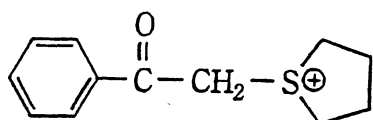
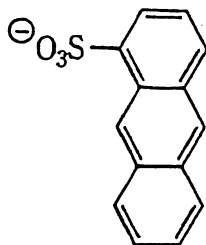
五、發明說明 (25)



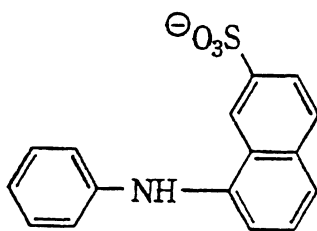
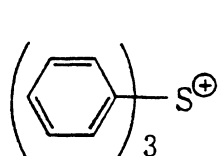
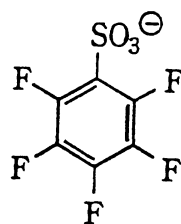
五、發明說明 (26)



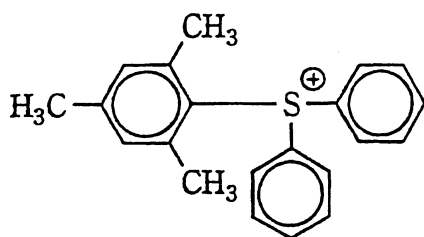
(PAG4-32)



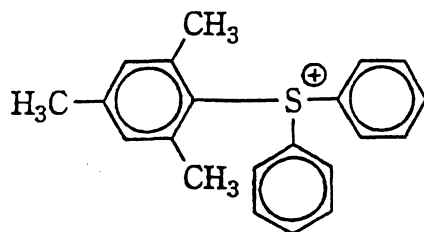
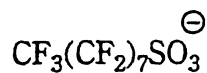
(PAG4-33)



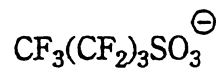
(PAG4-34)



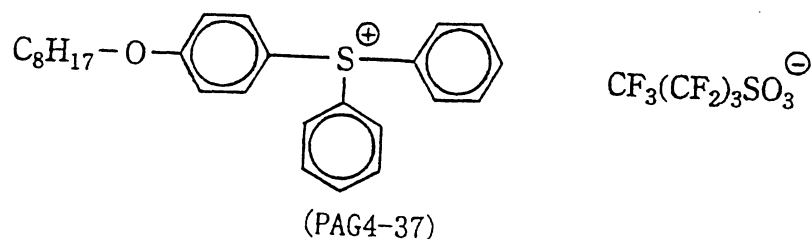
(PAG4-35)



(PAG4-36)

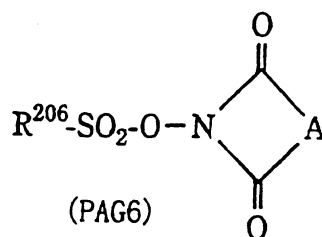
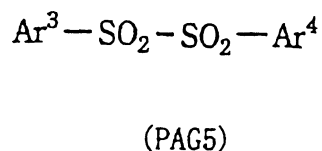


五、發明說明 (27)



一般式 (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。

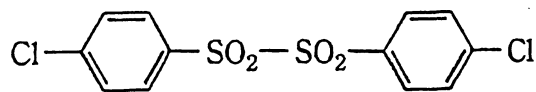
(3) 下述一般式 (PAG5) 所示之二磺衍生物或一般式 (PAG6) 所示之亞胺基磺酸酯衍生物。



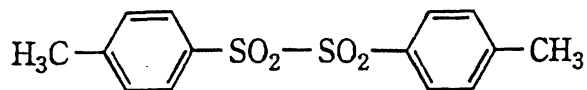
(其中， Ar^3 、 Ar^4 係各表示獨立的經取代或未經取代的芳基， R^{206} 係表示經取代或未經取代的烷基、芳基，A 係表示經取代或未經取代的伸烷基、伸烯基、伸芳基)

具體例如下述之化合物，惟本發明不受此等所限制。

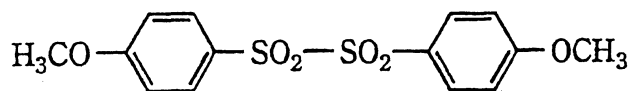
五、發明說明 (28)



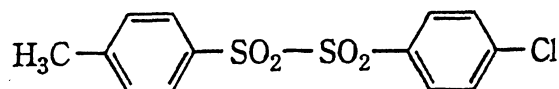
(PAG5-1)



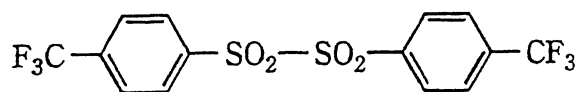
(PAG5-2)



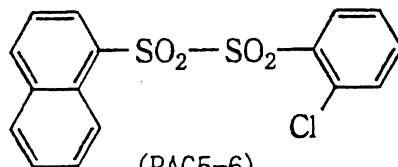
(PAG5-3)



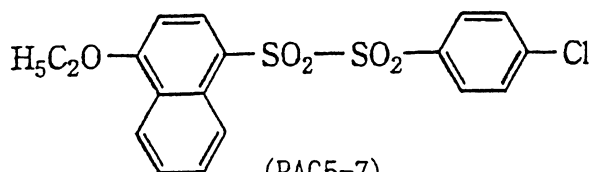
(PAG5-4)



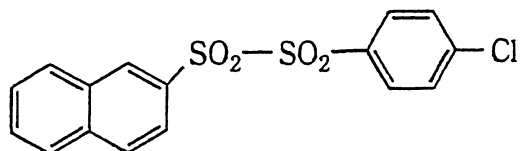
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



(PAG5-8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

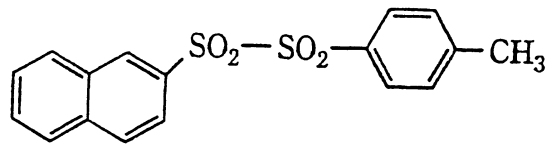
訂

泉

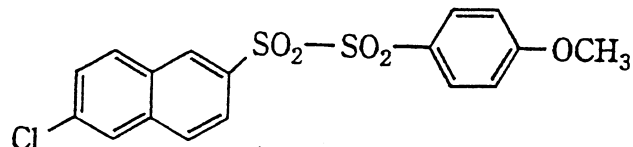
A7

B7

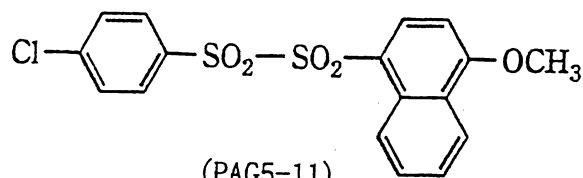
五、發明說明 (29)



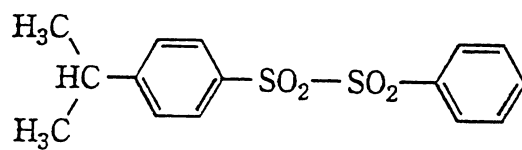
(PAG5-9)



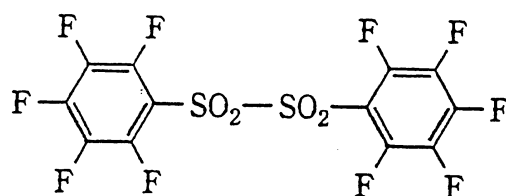
(PAG5-10)



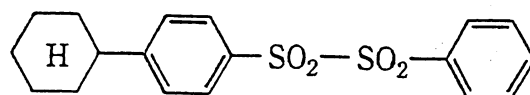
(PAG5-11)



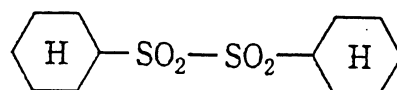
(PAG5-12)



(PAG5-13)

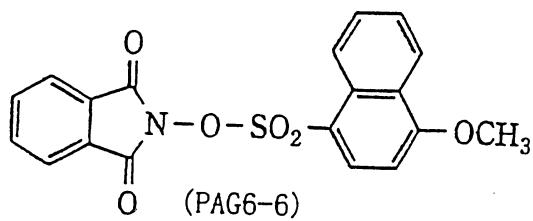
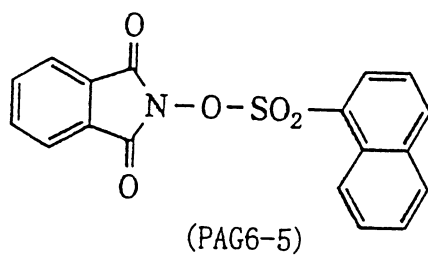
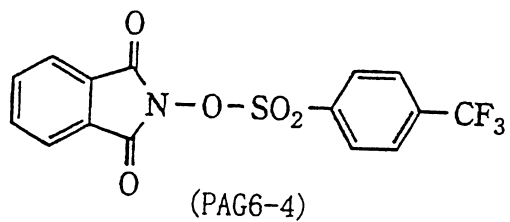
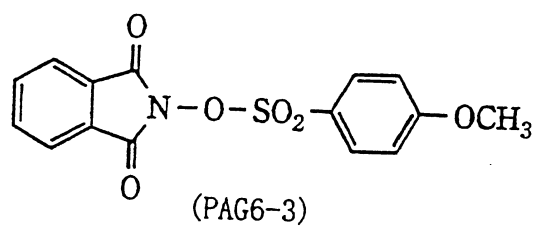
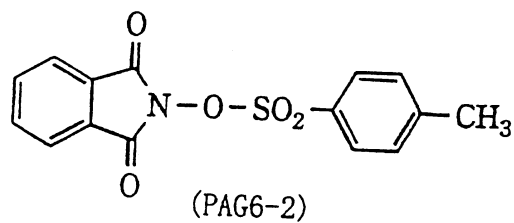
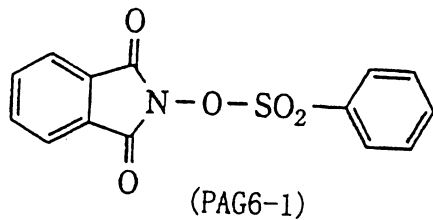


(PAG5-14)

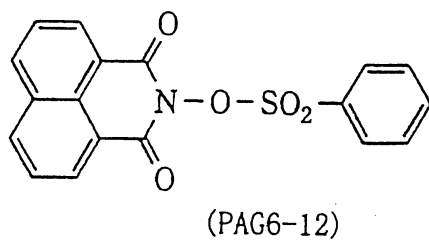
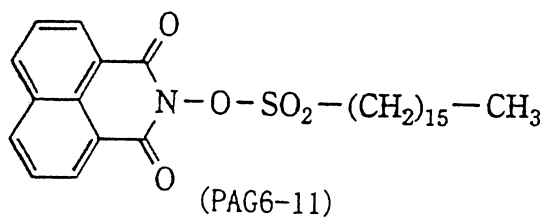
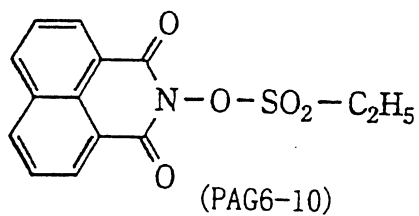
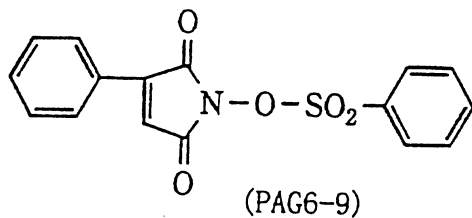
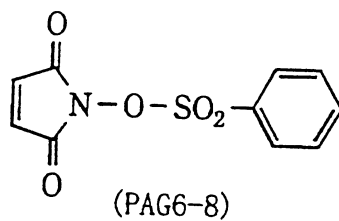
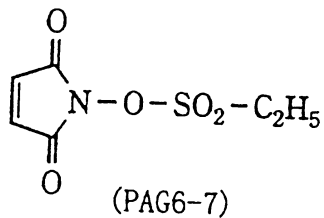


(PAG5-15)

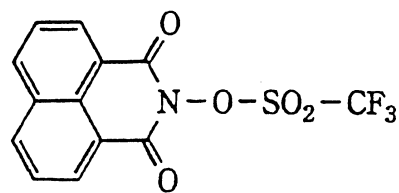
五、發明說明 (30)



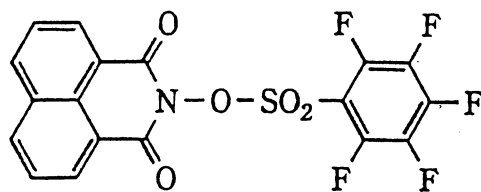
五、發明說明 (31)



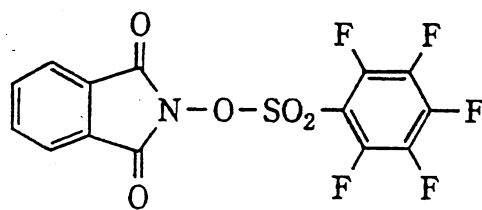
五、發明說明 (³²)



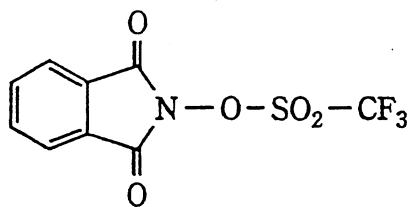
(PAG6-13)



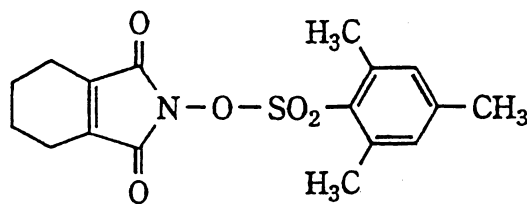
(PAG6-14)



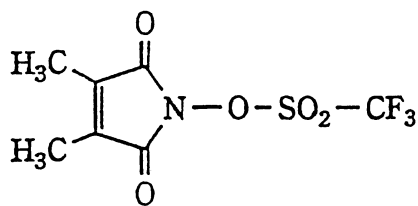
(PAG6-15)



(PAG6-16)

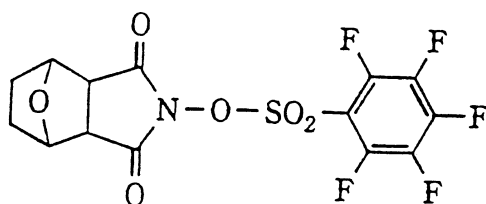


(PAG6-17)



(PAG6-18)

五、發明說明 (33)



(PAG6-19)

此等藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物的添加量以阻體組成物之全部重量(除塗覆溶劑外)為基準，通常為 0.001~40 重量%、較佳者為 0.01~20 重量%、更佳者為 0.1~5 重量%。藉由活性光線或照射線照射分解產生酸之化合物的添加量若小於 0.001 重量%時感度低，而若大於 40 重量%時阻體之光吸收過高、外型不佳或工程(尤其是烘烤)範圍過於狹窄故不為企求。

其次，說明有關(B-1)具有至少一種選自下述一般式(Ia)及一般式(Ib)所示重複單位與下述一般式(II)所示重複單位、且具有藉由酸作用分解之基(酸分解性基)的聚合物(以下簡稱為聚合物(B-1))。

於上述一般式(Ia)中， R_1 、 R_2 係各表示獨立的氫原子、氟基、羥基、-COOH、-COOR₅、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆、可具取代基的烷基、烷氧基或環狀烴基、或下述-Y基；其中， R_5 係表示可具取代基的烷基、環狀烴基或下述-Y基； R_6 係表示可具取代基的烷基或環狀烴基；

於上述-Y基中， $R_{21} \sim R_{30}$ 係各表示獨立的氫原子或可具取代基之烷基，a,b係表示1或2；

X係表示氧原子、硫原子、-NH-、-NH-SO₂、或-

五、發明說明 (³⁴)

NHSO₂NH-；

A 係表示單鍵或 2 價連結基。

式(Ib)中，Z₂ 係表示 -O- 或 -N(R₃)-；其中，R₃ 係表示氫原子、羥基或 -OSO₂-R₄；R₄ 係表示烷基、鹵化烷基、環烷基或樟腦殘基。

上述 R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₂₁~R₃₀ 之烷基係以碳數 1~10 直鏈狀或支鏈狀烷基較佳、更佳者為碳數 1~6 直鏈狀或支鏈狀烷基，最佳者為甲基、乙基、丙基、異-丙基、正-丁基、異-丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

上述 R₁、R₂、R₅、R₆ 之環狀烴基例如有環丙基、環戊基、環己基、金鋼烷基、2-甲基-2-金鋼烷基、原菠烷基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊基、原菠烷基環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基等。

上述 R₁、R₂ 之烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 者。

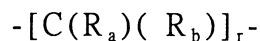
上述 R₄ 之鹵化烷基例如有三氟甲基、九氟丁基、十五氟辛基、三氯甲基等。上述 R₄ 之環烷基例如環戊基、環己基、環辛基等。

上述烷基、環狀烴基、烷氧基之另外的取代基例如有羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者，醯基例如有甲醯基、乙醯基等，醯氧基例如有乙醯氧基等。

五、發明說明 (35)

上述一般式(Ia)及(Ib)中 A 之 2 價連結基例如單獨使用或組合 2 種以上伸烷基、取代的伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺基醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基所成群之基。

上述 A 之伸烷基、取代伸烷基例如有以下述式所示之基。



(其中, R_a 、 R_b 係表示氫原子、烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基, 且兩者可以為相同或不同者。烷基係以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基較佳, 更佳者為選自甲基、乙基、丙基、異丙基。取代烷基之取代基例如有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。r 係表示 1~10 之整數。)

上述一般式(Ia)所示重複單位的具體例如下述之 [I-1]~[I-65]。

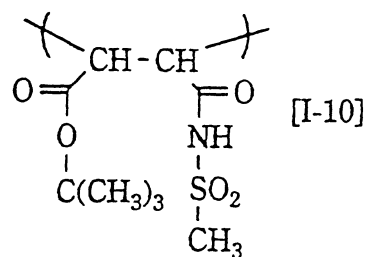
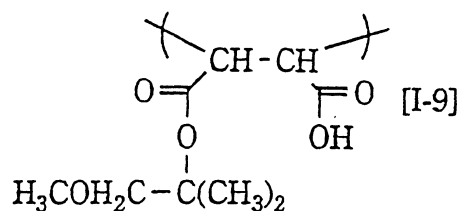
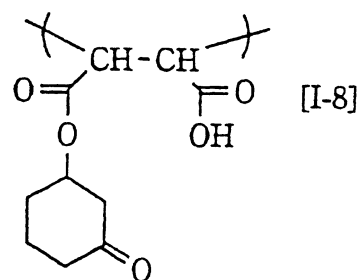
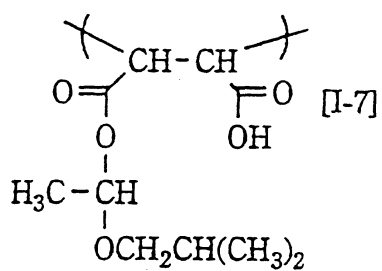
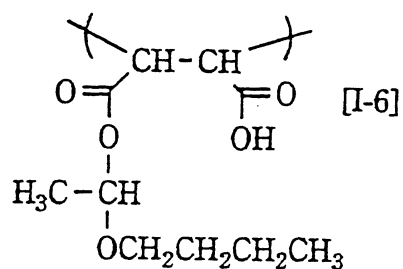
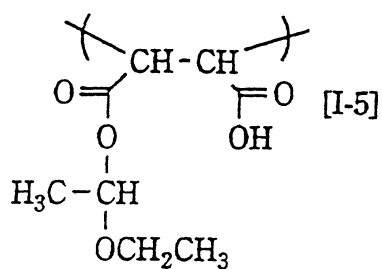
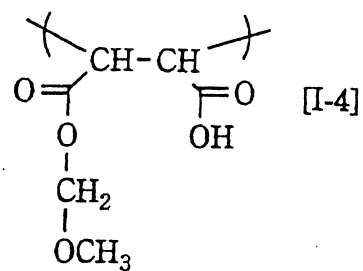
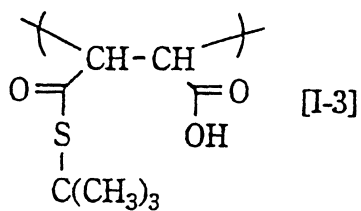
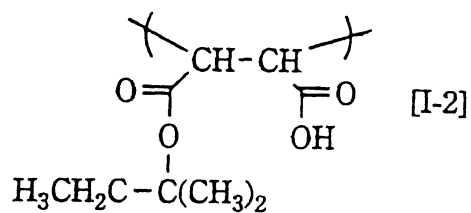
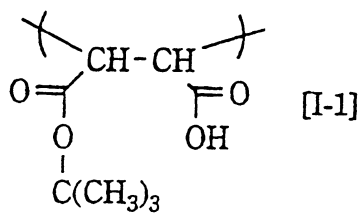
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

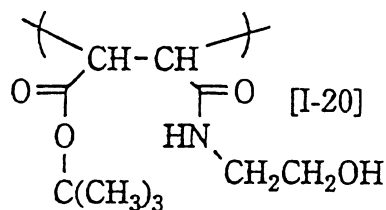
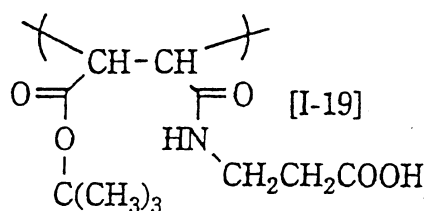
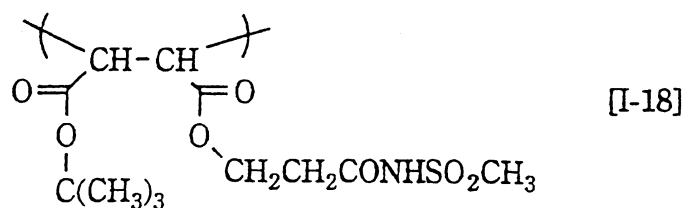
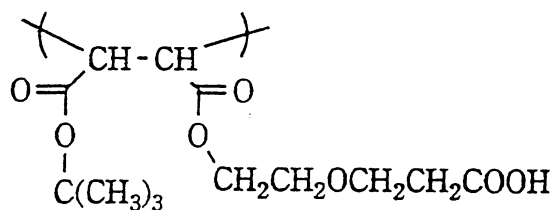
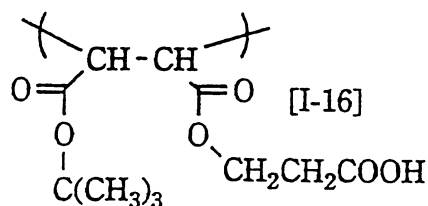
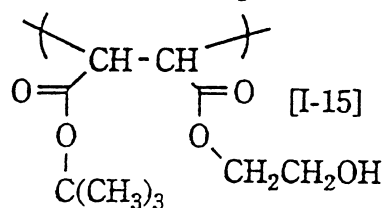
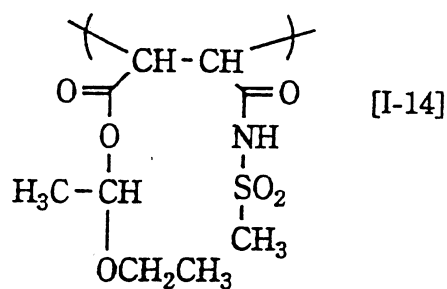
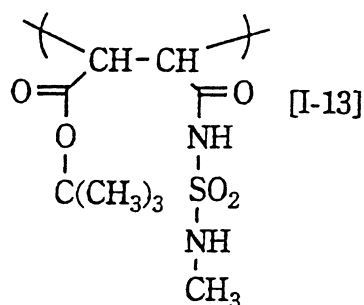
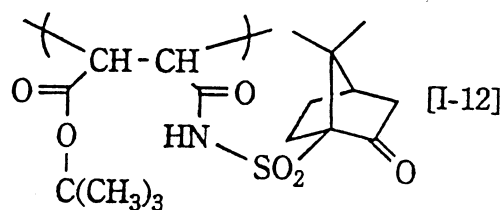
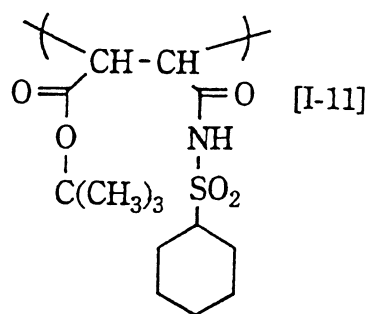
訂

線

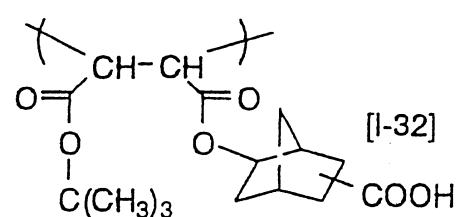
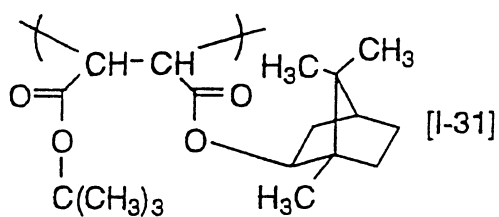
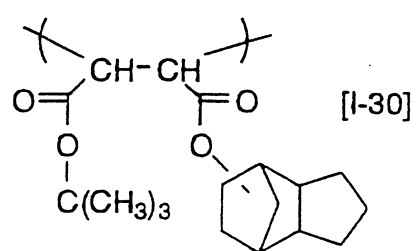
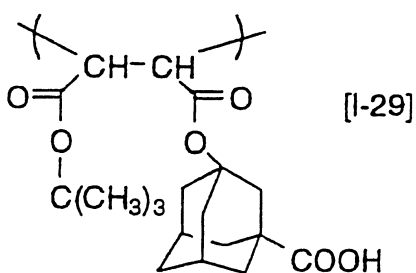
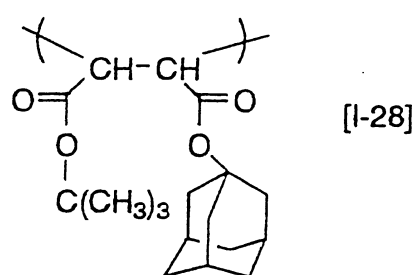
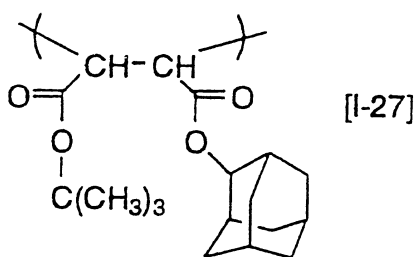
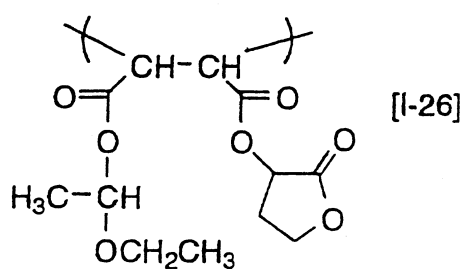
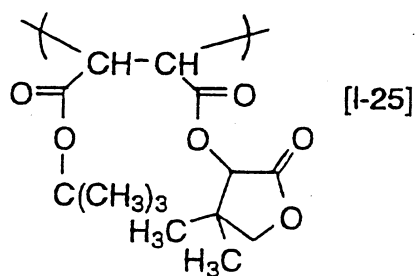
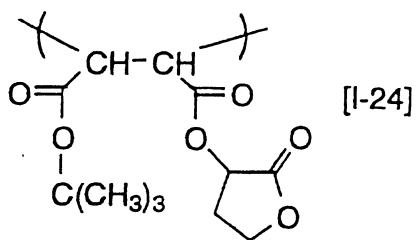
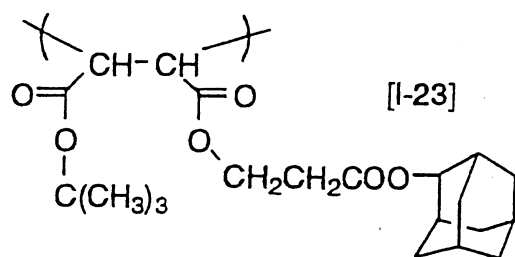
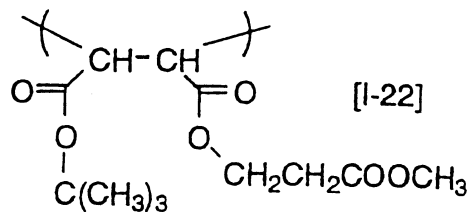
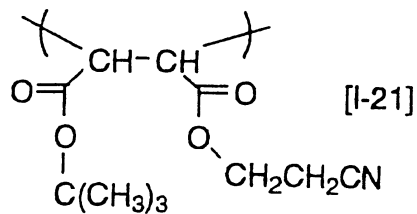
五、發明說明 (36)



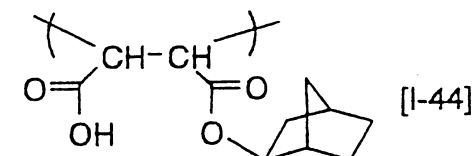
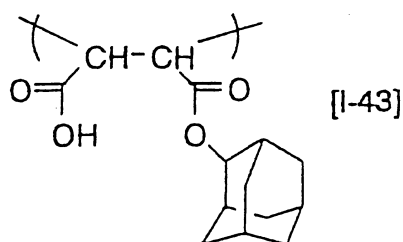
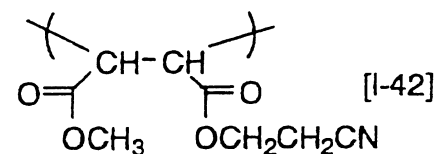
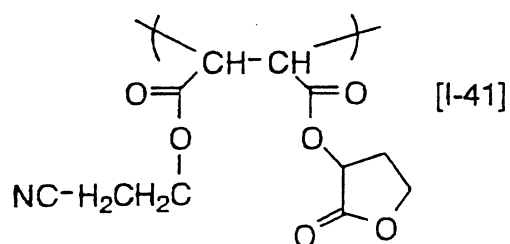
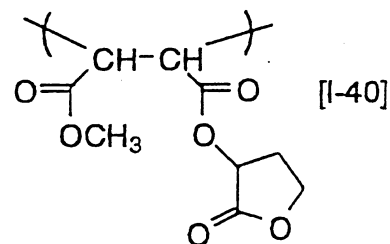
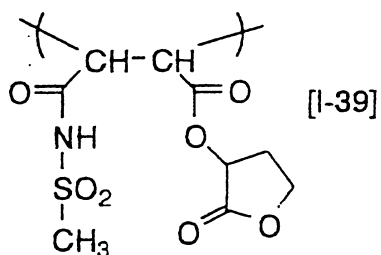
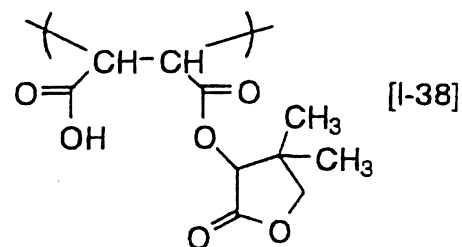
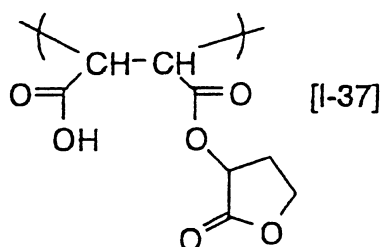
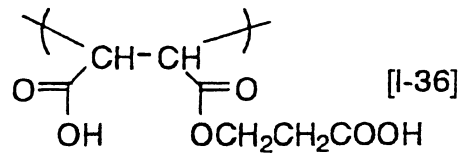
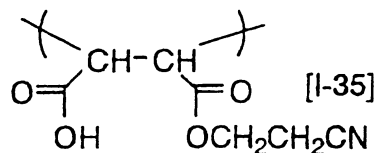
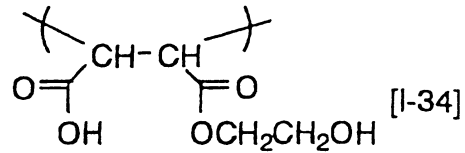
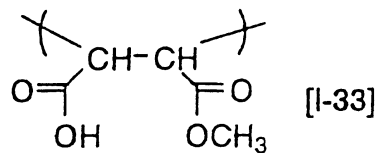
五、發明說明 (37)



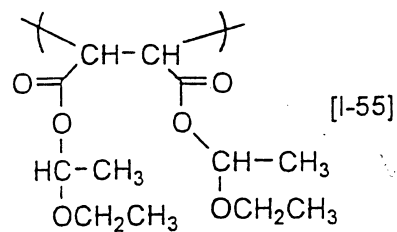
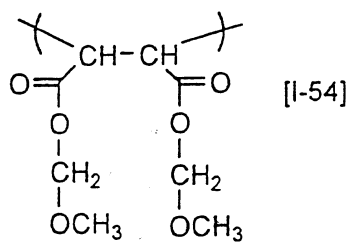
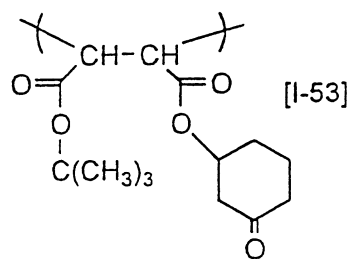
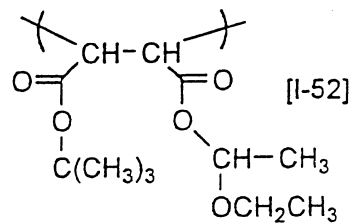
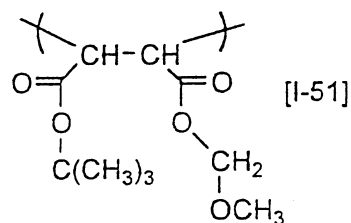
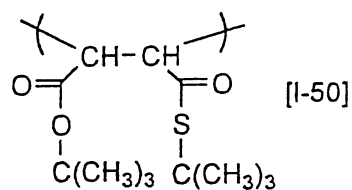
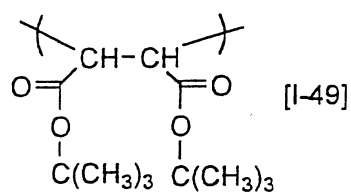
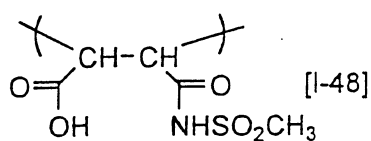
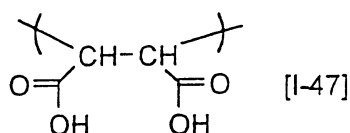
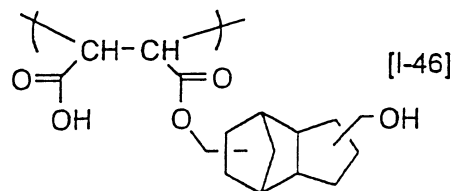
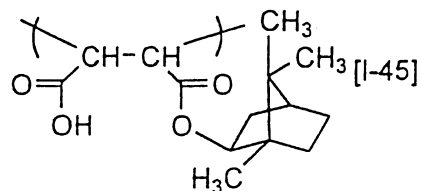
五、發明說明 (38)



五、發明說明 (39)



五、發明說明 (40)



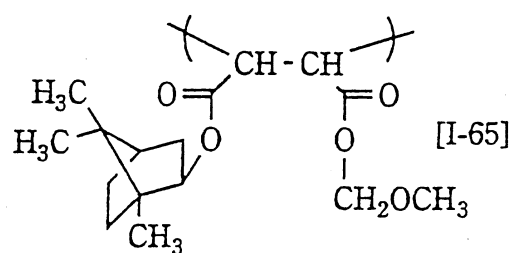
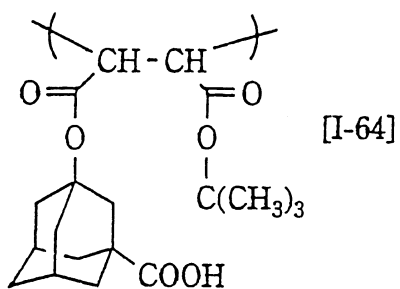
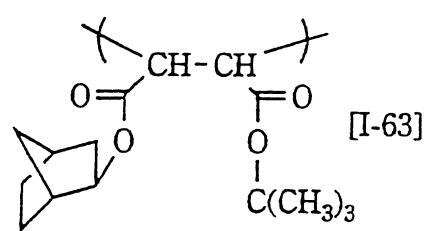
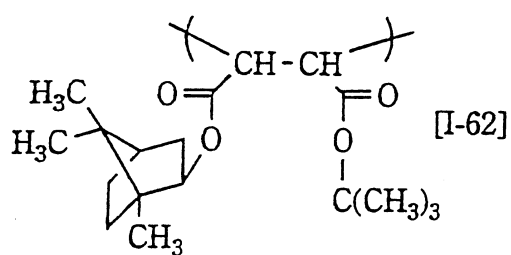
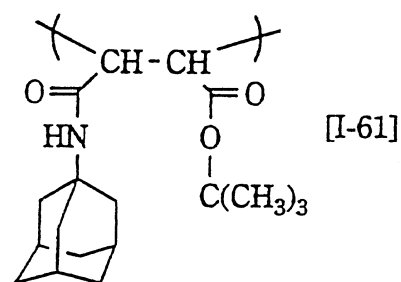
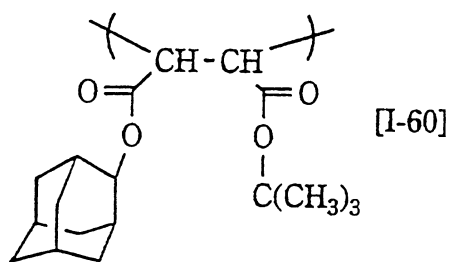
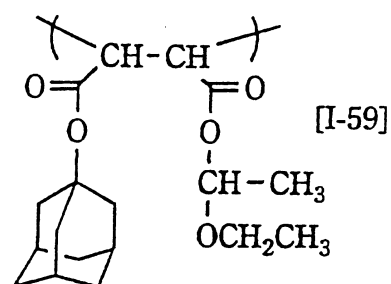
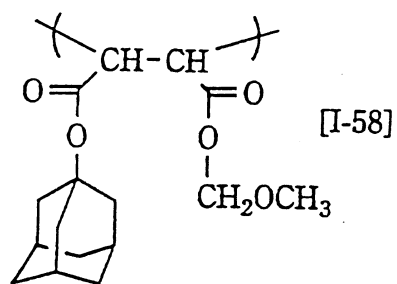
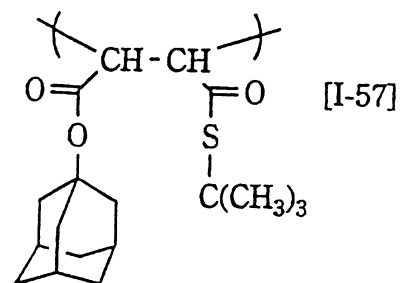
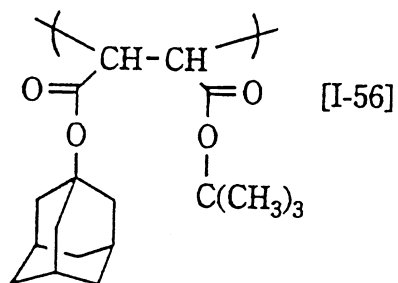
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

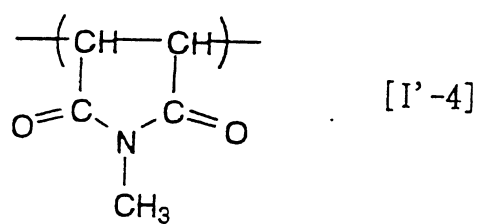
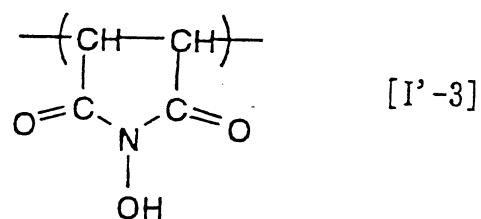
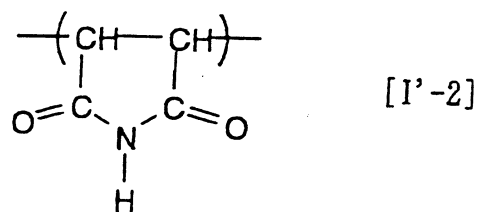
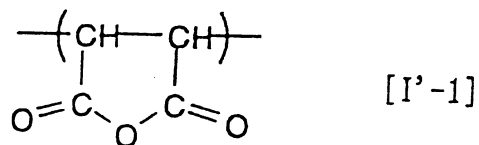
線

五、發明說明 (41)



五、發明說明 (⁴²)

上述一般式(Ib)所示重複單位之具體例如下述[I'-1]~[I'-7]，惟本發明不受此等具體例所限制。



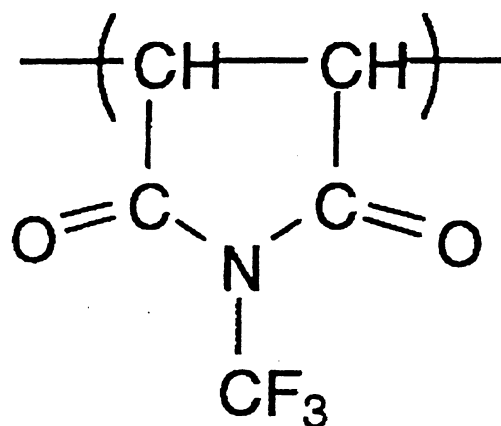
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

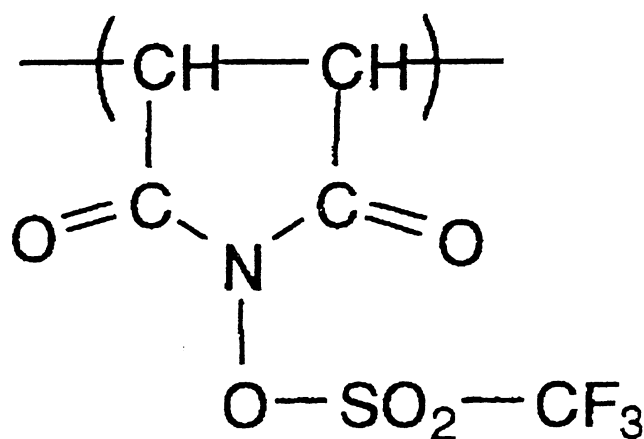
訂

線

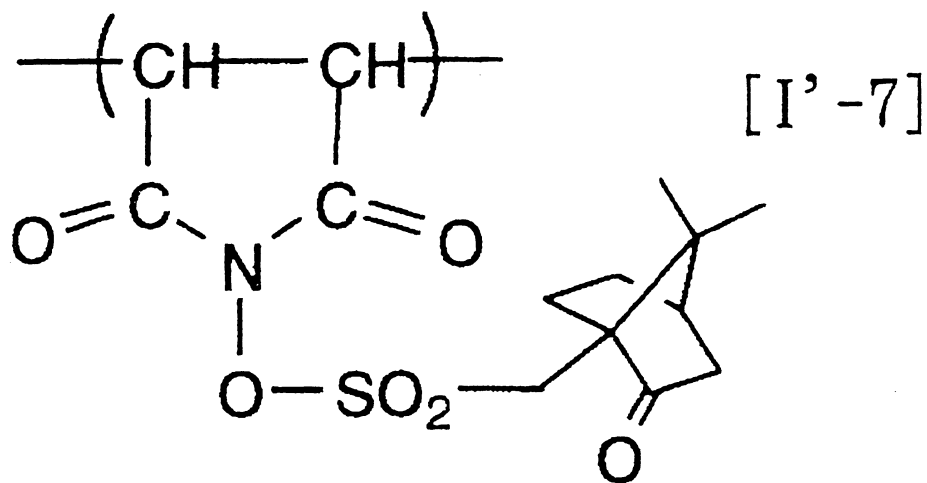
五、發明說明 (43)



[I' -5]



[I' -6]



[I' -7]

五、發明說明 (44)

於上述一般式(II)中， R_{11} 、 R_{12} 係各表示獨立的氫原子、氟基、鹵素原子、或可具取代基之烷基； Z 係含有鍵結2個碳原子(C-C)、為形成可具取代基之脂環式構造之原子團。

於上述 R_{11} 、 R_{12} 之鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

上述 R_{11} 、 R_{12} 之烷基係以碳數 1~10 個直鏈狀或支鏈狀烷基較佳、更佳者為碳數 1~6 個直鏈狀或支鏈狀烷基、最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

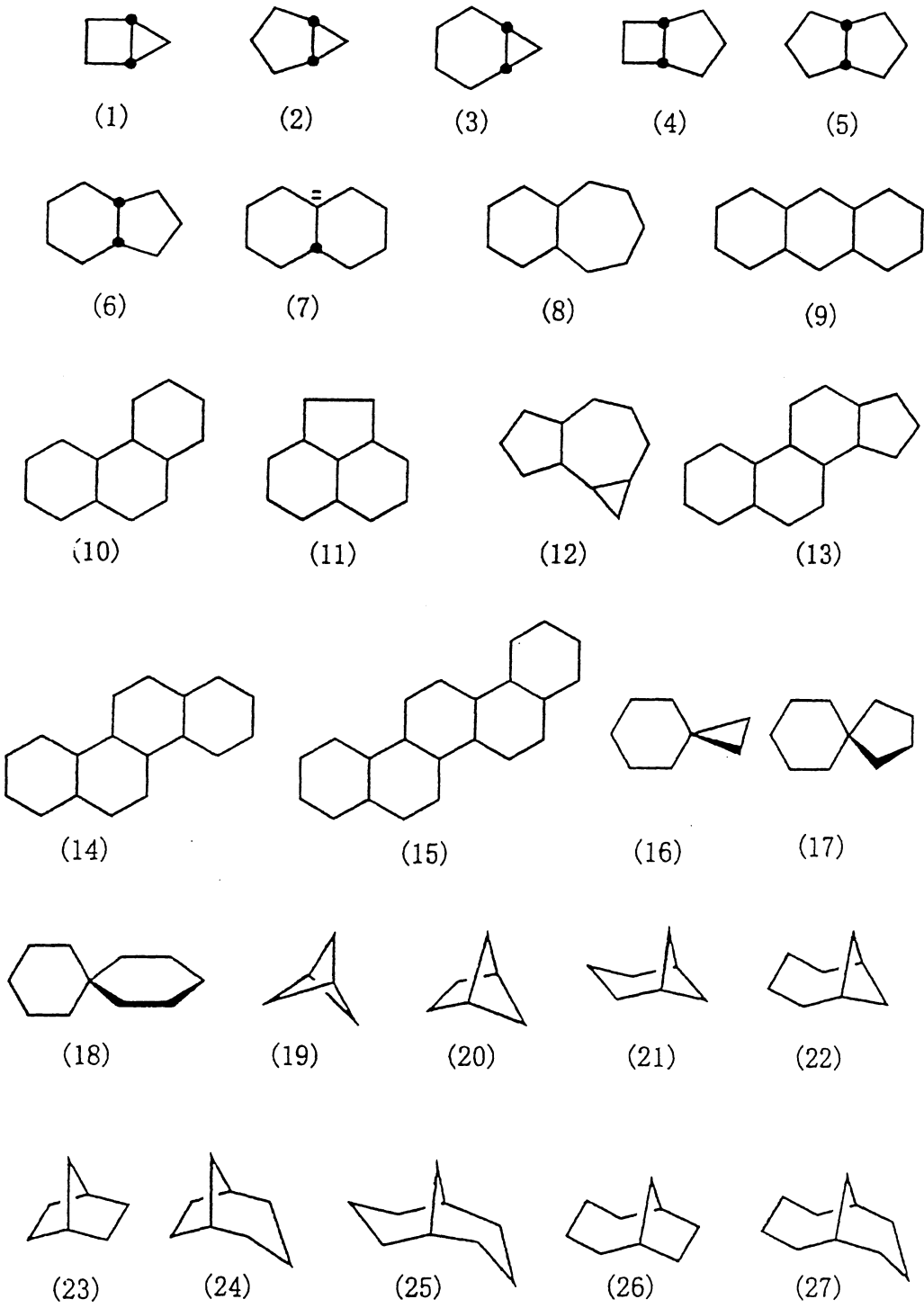
上述 R_{11} 、 R_{12} 之烷基的取代基例如有羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氟基、醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者，醯基例如有甲醯基、乙醯基等，醯氧基例如有乙醯氧基等。

上述為形成 Z 之脂環式構造之原子團係為可在樹脂中具有取代基之脂環式烴的重複單位之原子團，其中，以為形成可形成有橋式脂環式烴之重複單位的有橋式脂環式構造之原子團較佳。

所形成的脂環式烴之架構例如下述構造所示者等。

A7
B7

五、發明說明 (45)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

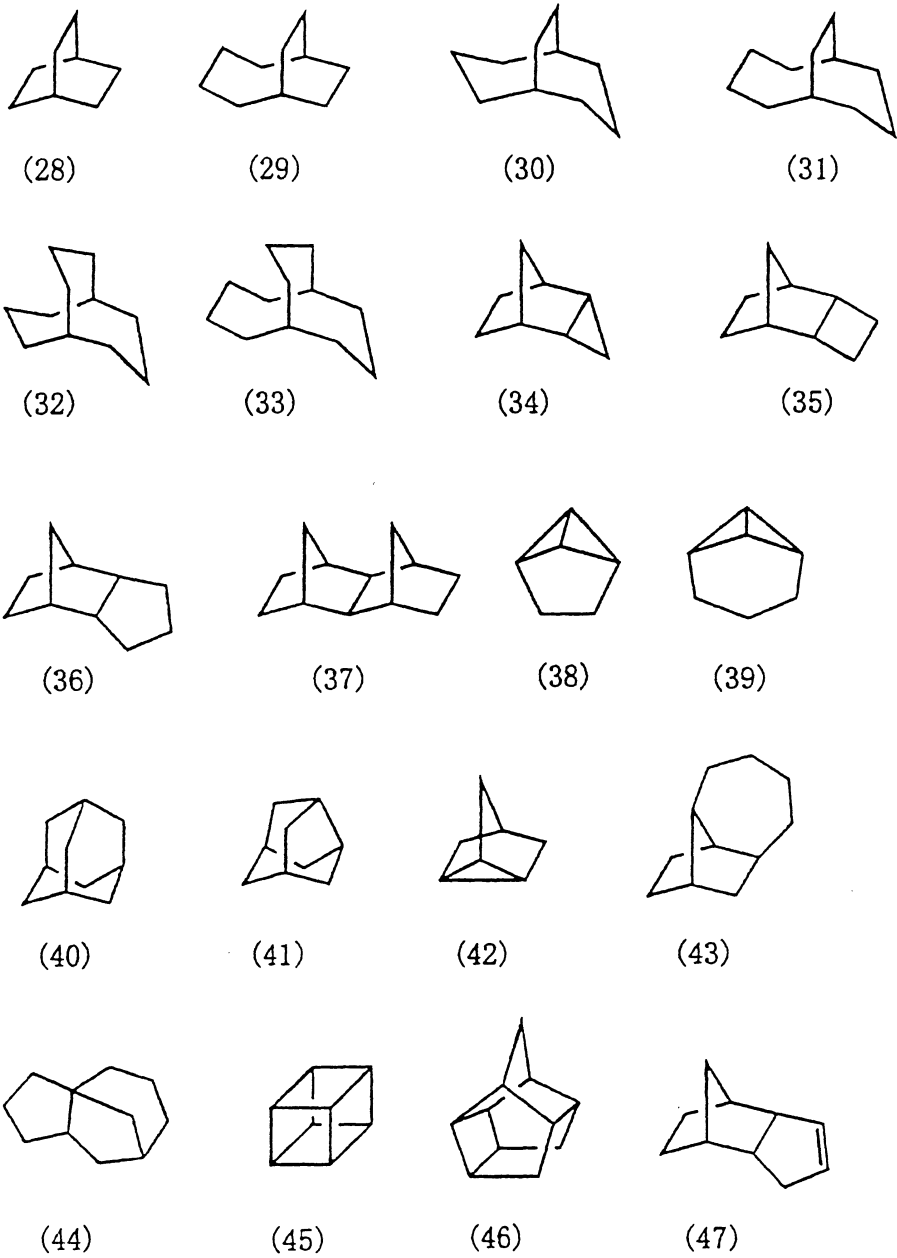
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (⁴⁶)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (47)

較佳的有橋式脂環式烴架構例如有上述構造中之(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)。

在上述脂環式烴之架構中亦可具有取代基。該取代基例如有上述一般式(II-A)或(II-B)中之 $R_{13} \sim R_{16}$ 。

於具有上述有橋式脂環式烴基之重複單位中，以上述一般式(II-A)或(II-B)所示重複單位更佳，藉此可改善接觸孔圖像等之圖像解像性。

上述一般式(II-A)或(II-B)中 $R_{13} \sim R_{16}$ 各為獨立的氫原子、鹵素原子、氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 係表示可具有取代基之烷基、環狀烴基或與一般式(I)相同的-Y基)、藉由酸作用分解的基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、或可具取代基之烷基或環狀烴基。 n 係表示 0 或 1。 X 係表示氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2$ 或 $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 。 R_{17} 係表示 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、烴基、可具取代基之烷氧基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ (R_5 、 R_6 係與上述同義)或上述一般式(Ia)之-Y基。 A 係表示單鍵或 2 價連結基。

於聚合物(B-1)中酸分解性基亦包含上述 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_2$ ，亦包含一般式(II)中之 Z 的取代基。

酸分解性基之構造係以 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_0$ 所示。

(其中， R_0 例如有第 3-丁基、第 3-醯基等 3 級烷基、異冰片基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環氧基乙基等烷氧基乙基、1-甲氧基甲基、1-乙氧基甲基等烷氧基甲基、3-羰基烷基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、三烷基

五、發明說明 (⁴⁸)

系烷酯基、3-羰基環己基酯基、2-甲基-2-金鋼烷基、甲羥基內酯殘基、2-(γ -丁內酯氧基羰基)-2-丙基等， X_1 係與上述 X 同義)

上述 $R_{13} \sim R_{16}$ 之鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子。

上述 $R_{13} \sim R_{16}$ 之烷基係為碳數 1~10 個之直鏈狀或支鏈狀烷基較佳、更佳者為碳數 1~6 個直鏈狀或支鏈狀烷基、最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

上述 $R_{13} \sim R_{16}$ 之環狀烴基例如有環狀烷基、有橋式烴，環丙基、環戊基、環己基、金鋼烷基、2-甲基-2-金鋼烷基、原菠烷基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊基、原菠烷基環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基等。

上述 $R_{13} \sim R_{16}$ 中至少 2 個鍵結形成環例如有環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯等碳數 5~12 之環。

上述 R_{17} 之烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。

上述烷基、環狀烴基、烷氧基之取代基例如有羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者，醯基例如有甲醯基、乙醯基等，醯氧基例如有乙醯氧基等。

五、發明說明 (⁴⁹)

上述 A 之 2 價連結基例如有與上述一般式(Ia)之 A 的 2 價連結基相同、可單獨選自單鍵、伸烷基、取代伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基所成群者、或組合 2 種以上之基。

上述 A 之伸烷基、取代的伸烷基例如與上述一般式(Ia)之 A 的 2 價連結基相同。

聚合物(B-1)中藉由酸作用分解的基可含有至少一種一般式(Ia)所示重複單位、一般式(Ib)所示重複單位、一般式(II)所示重複單位、以及下述共聚合成分之重複單位的重複單位。

上述一般式(II-A)或一般式(II-B)之 $R_{13} \sim R_{16}$ 之各種取代基係為上述一般式(II)中為形成之脂環式構造之原子團或為形成有橋式脂環式構造之原子團 Z 的取代基所成者。

上述一般式(II-A)或一般式(II-B)所示重複單位的具體例如下述之(II-1)~(II-166)，惟本發明不受此等具體例所限制。

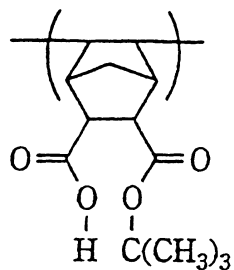
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

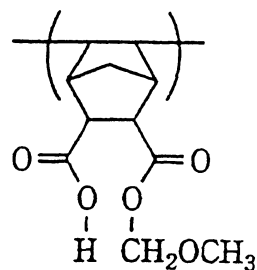
訂

線

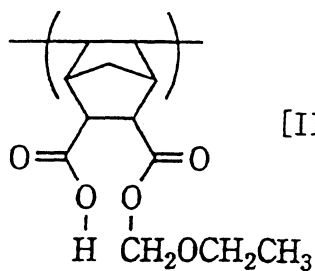
五、發明說明 (50)



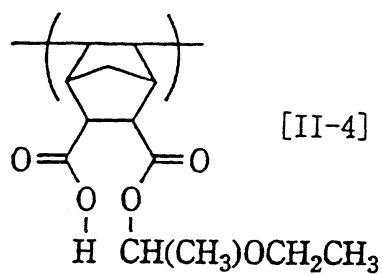
[II-1]



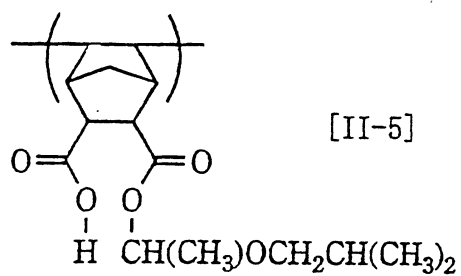
[II-2]



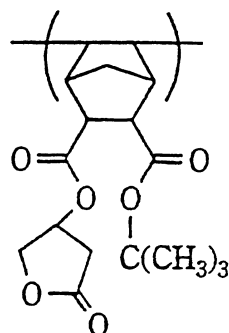
[II-3]



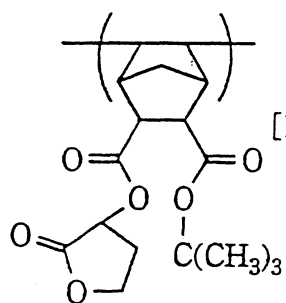
[II-4]



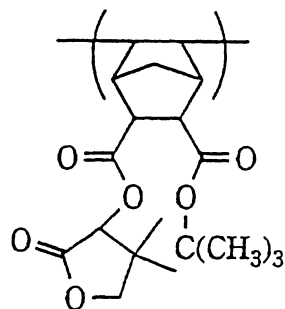
[II-5]



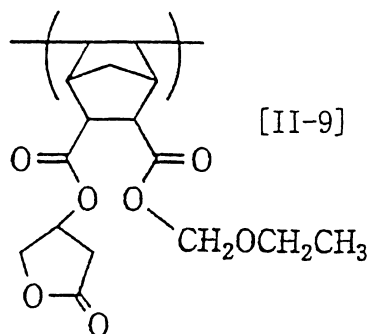
[II-6]



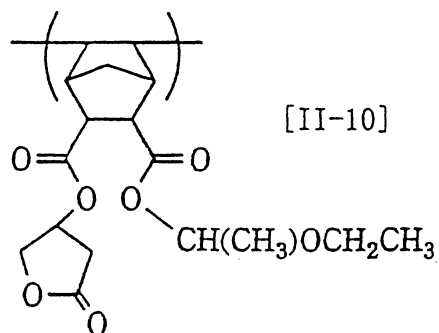
[II-7]



[II-8]

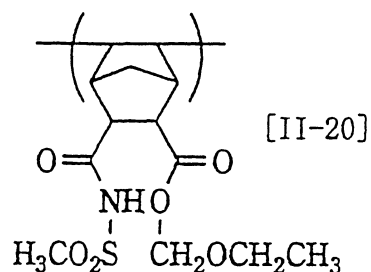
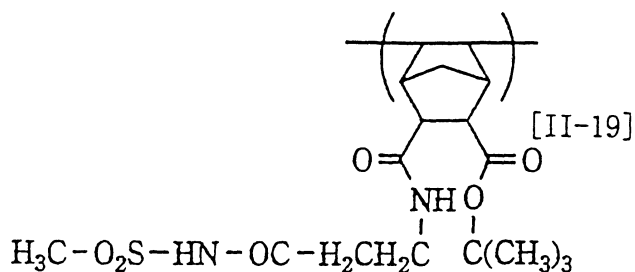
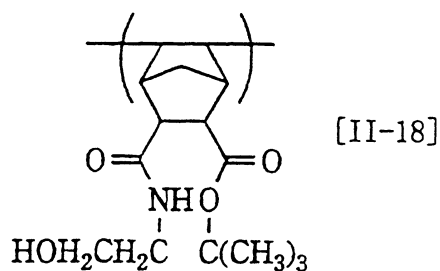
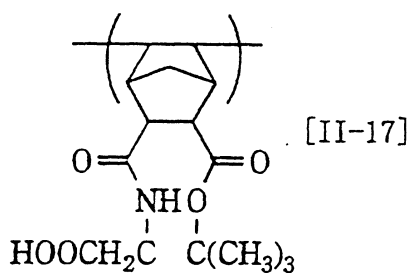
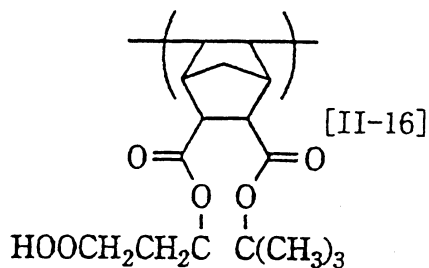
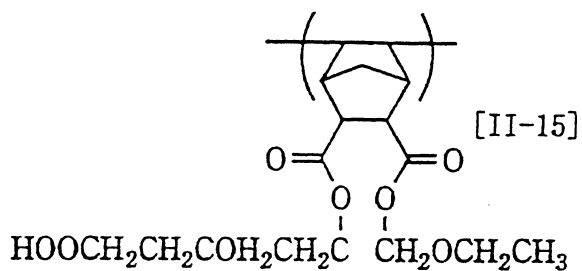
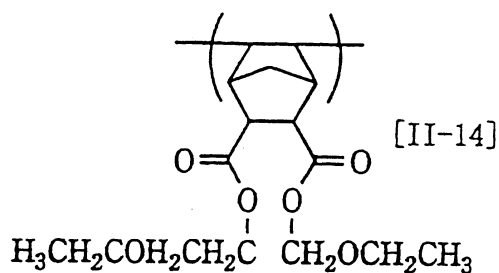
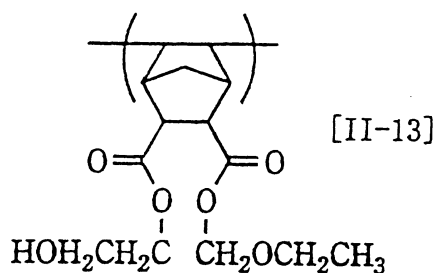
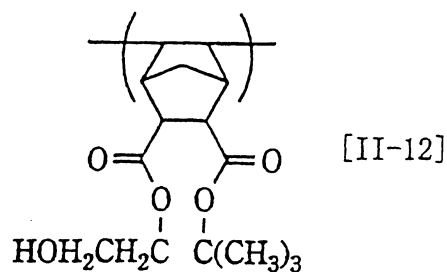
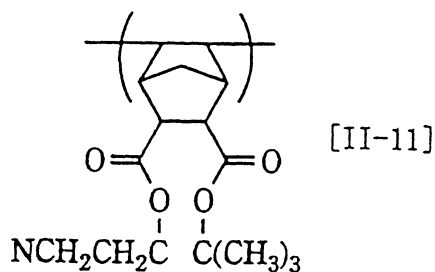


[II-9]

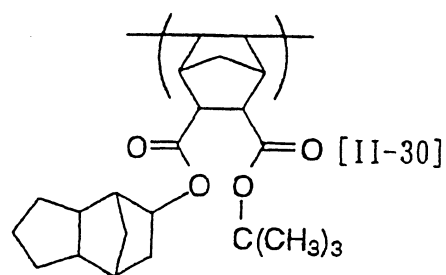
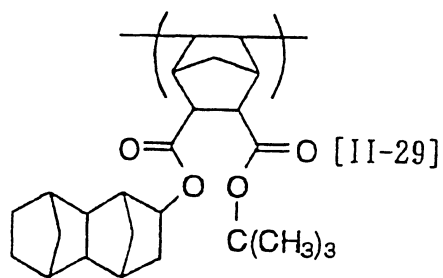
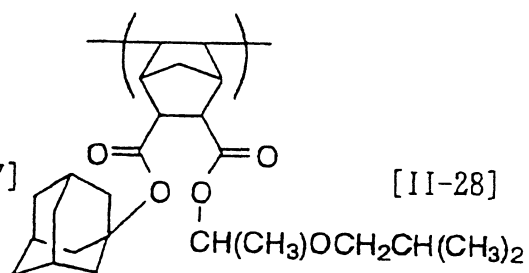
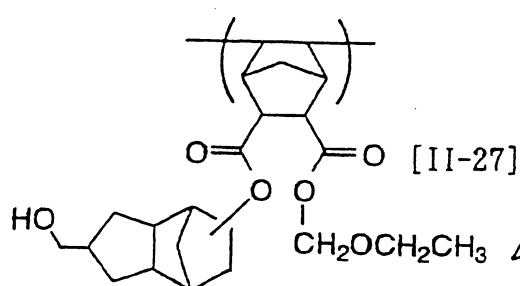
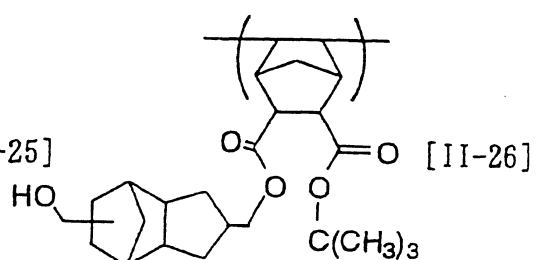
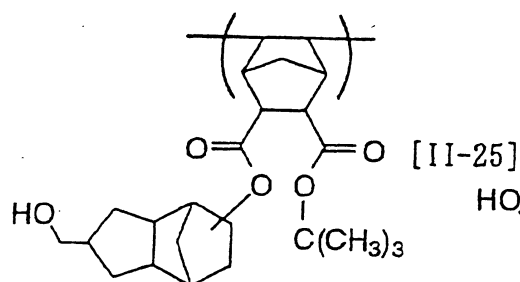
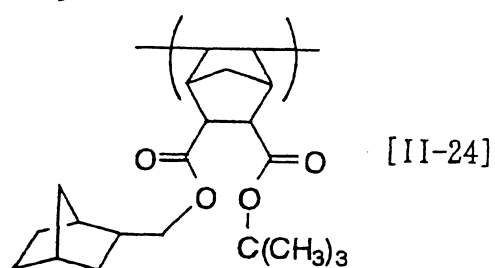
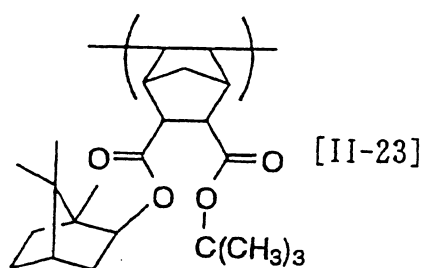
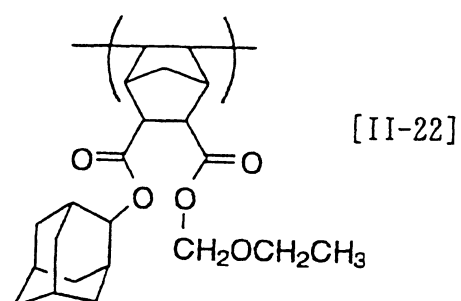
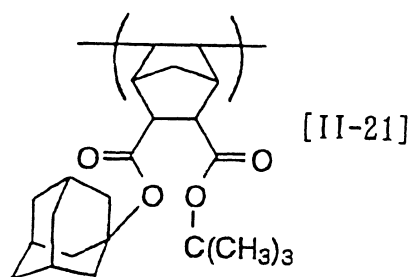


[II-10]

五、發明說明 (51)



五、發明說明 (52)



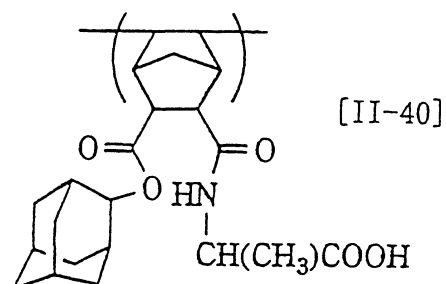
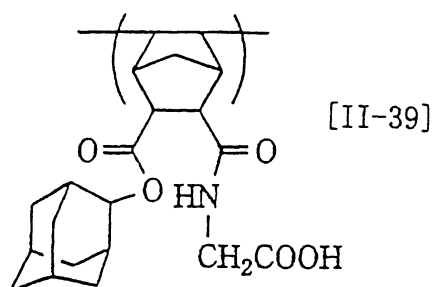
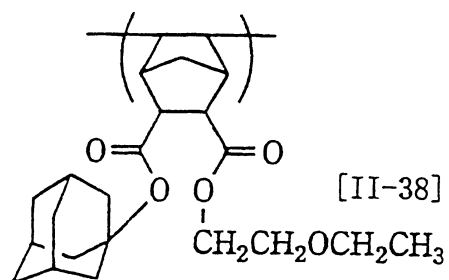
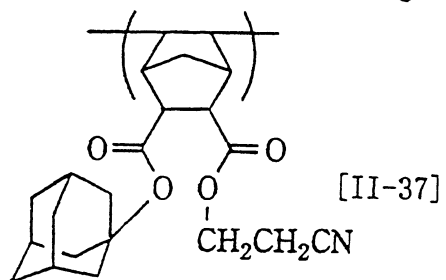
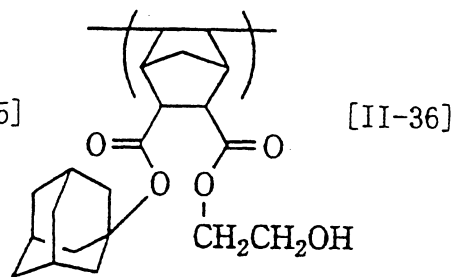
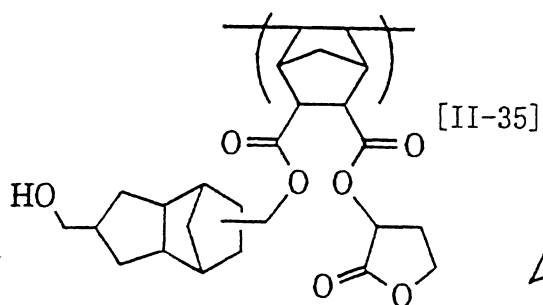
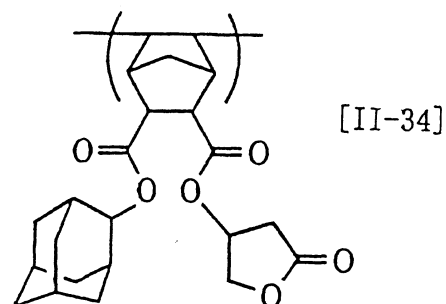
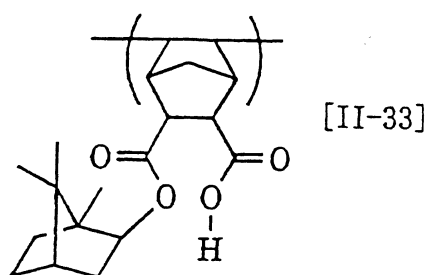
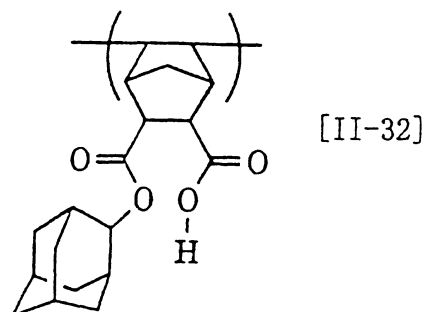
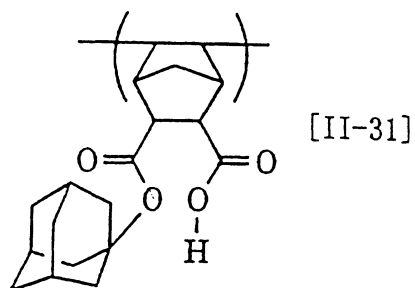
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

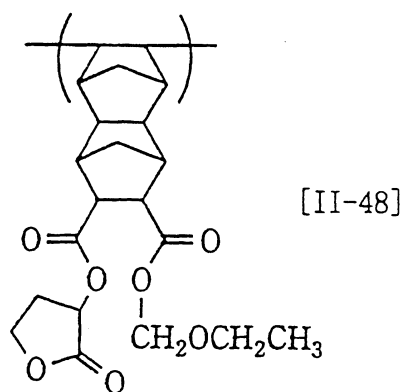
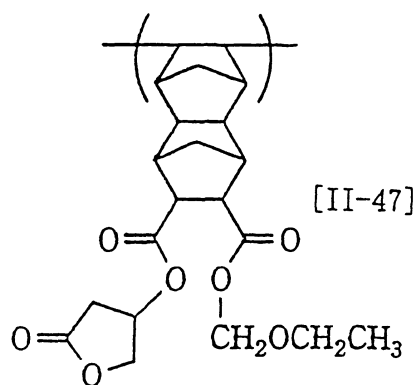
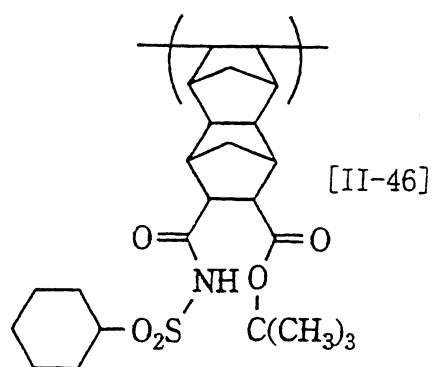
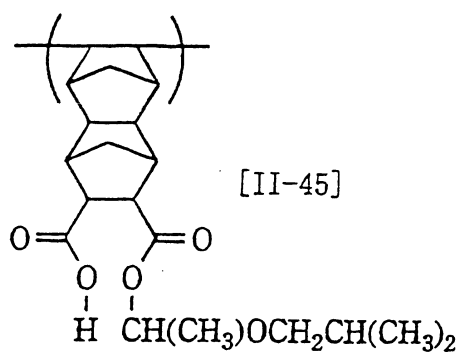
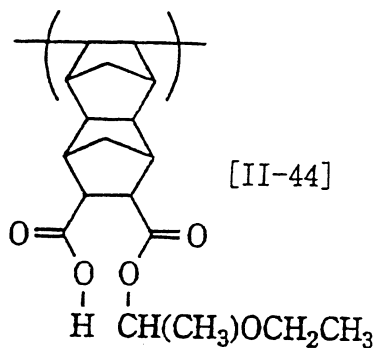
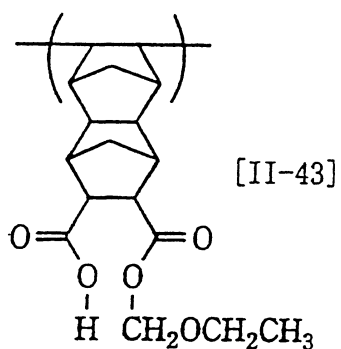
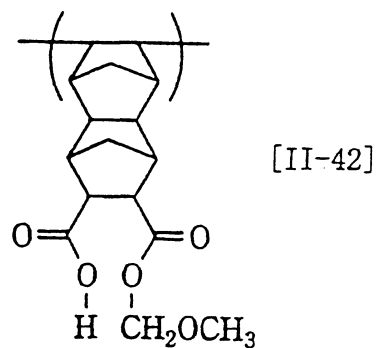
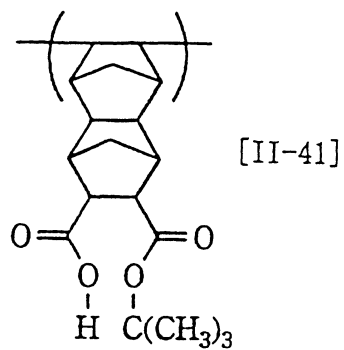
訂

線

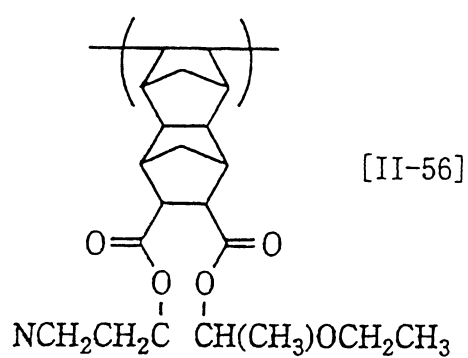
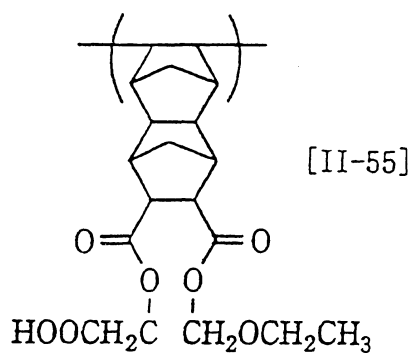
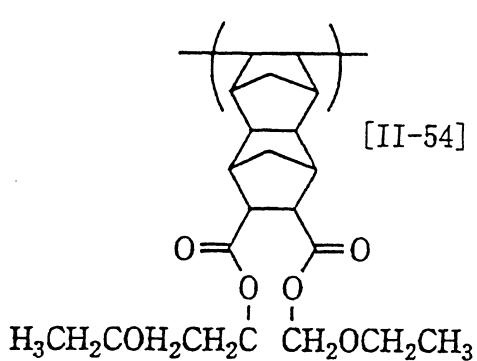
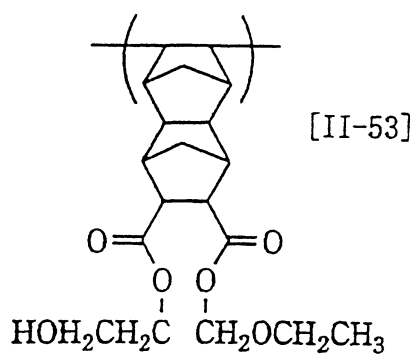
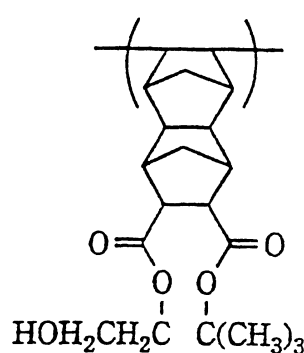
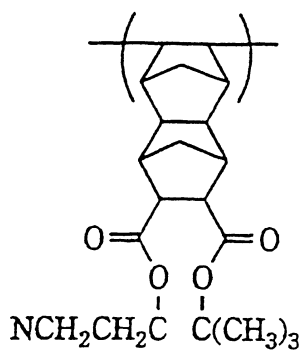
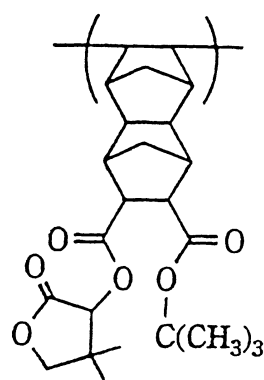
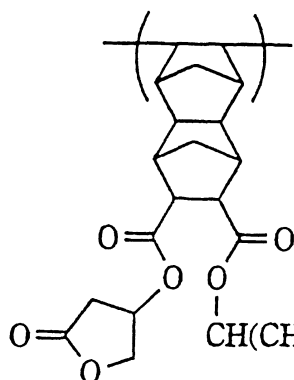
五、發明說明 (53)



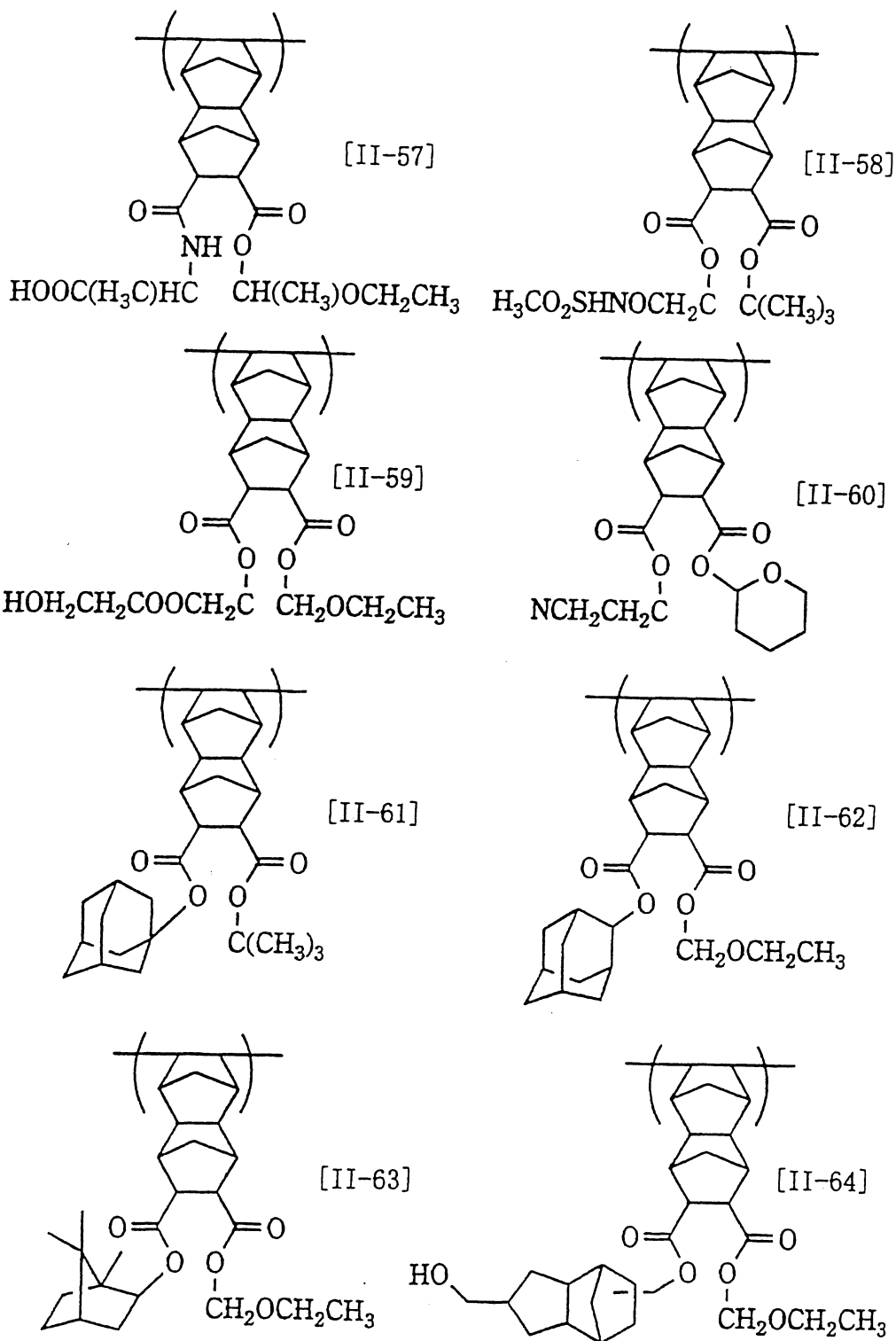
五、發明說明 (54)



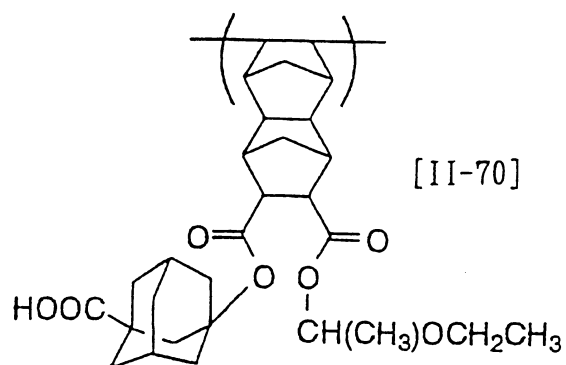
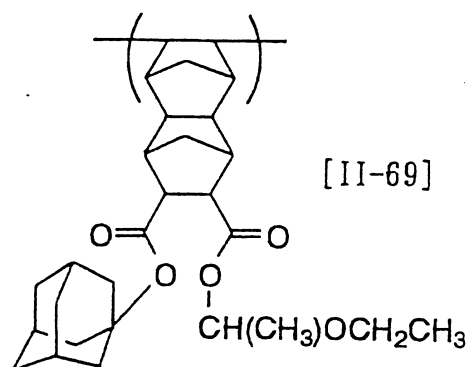
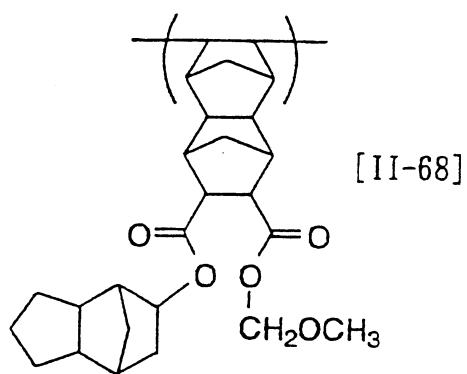
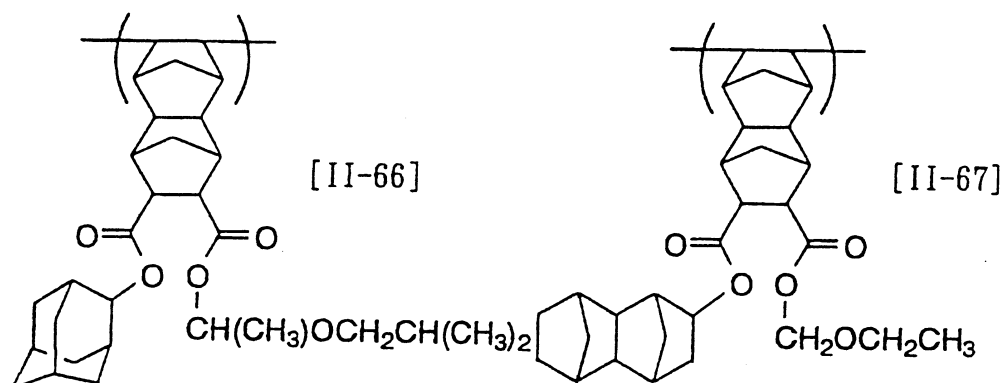
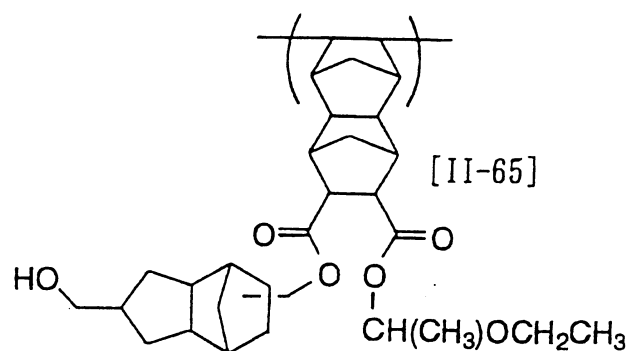
五、發明說明 (55)



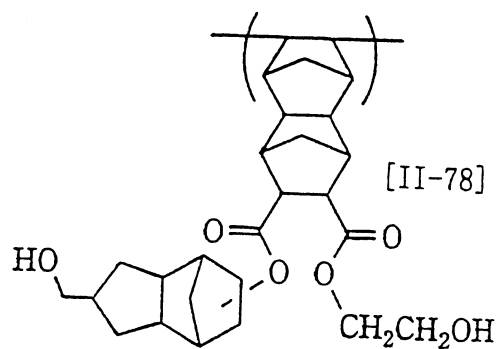
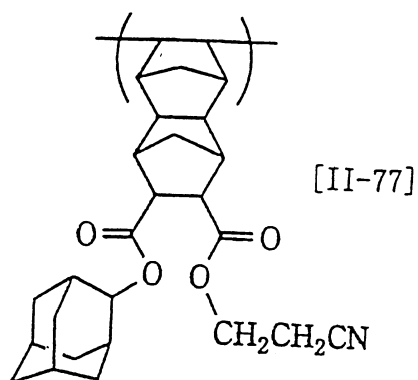
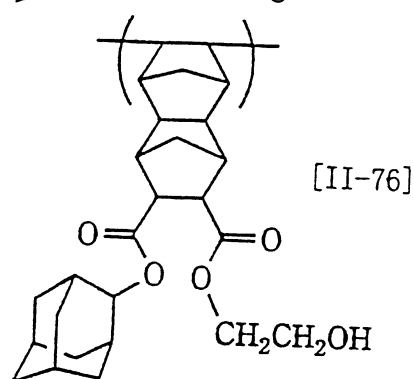
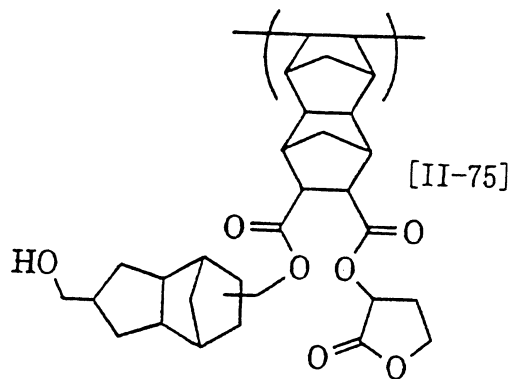
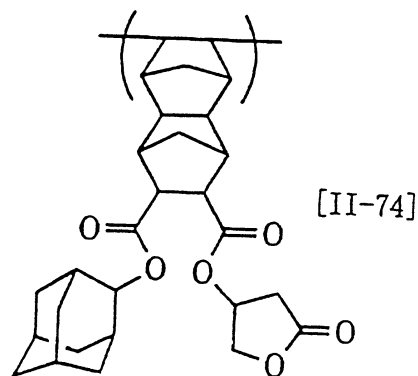
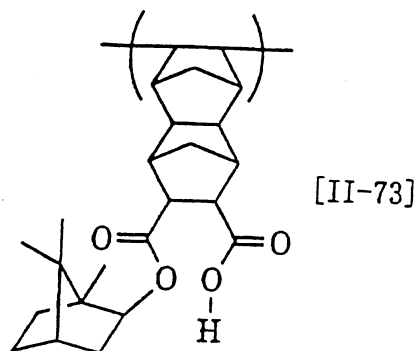
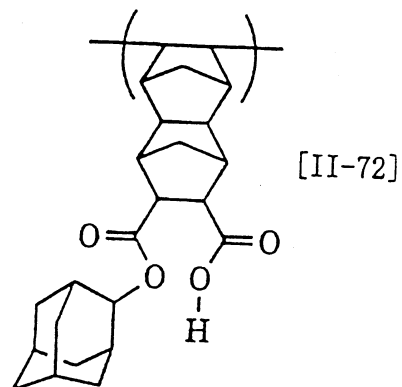
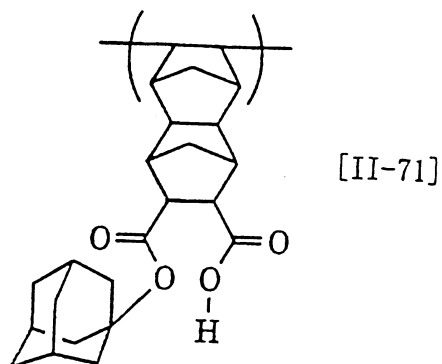
五、發明說明 (56)



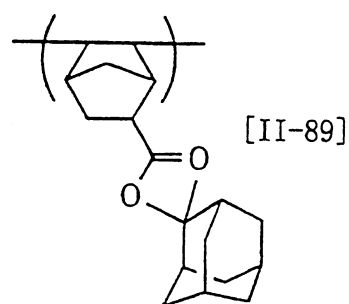
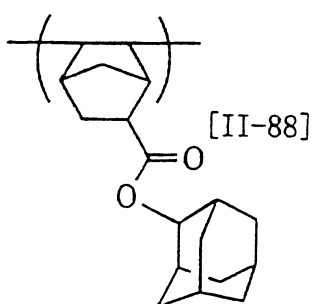
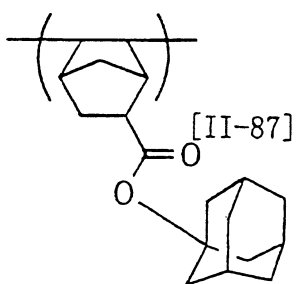
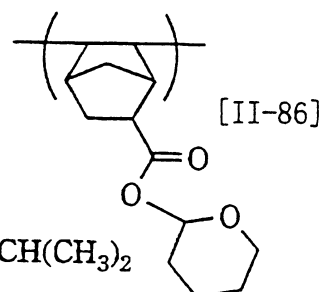
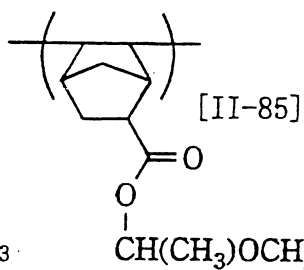
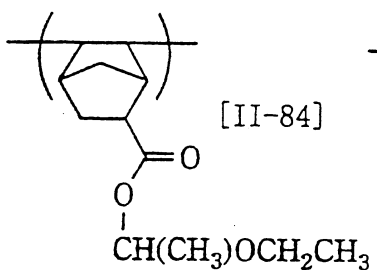
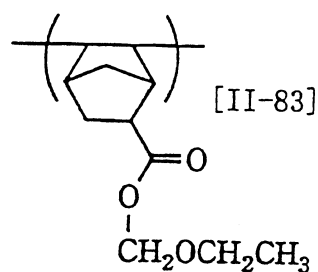
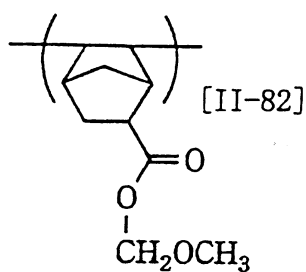
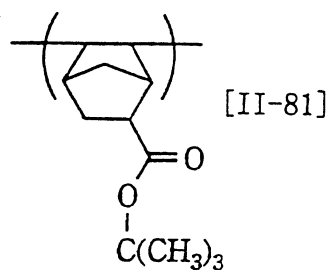
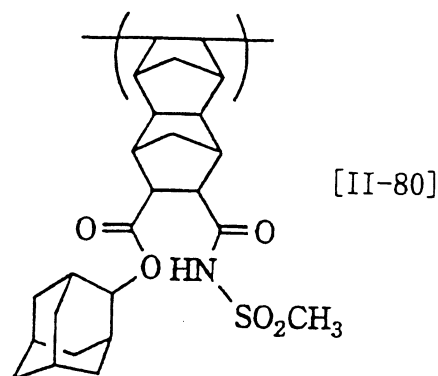
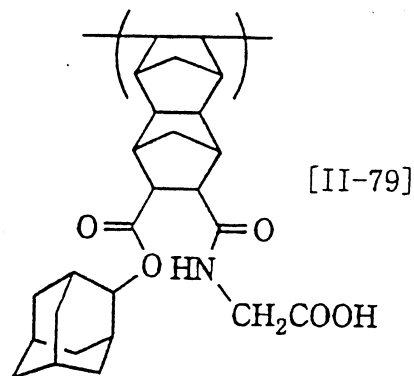
五、發明說明 (57)



五、發明說明 (58)



五、發明說明 (59)



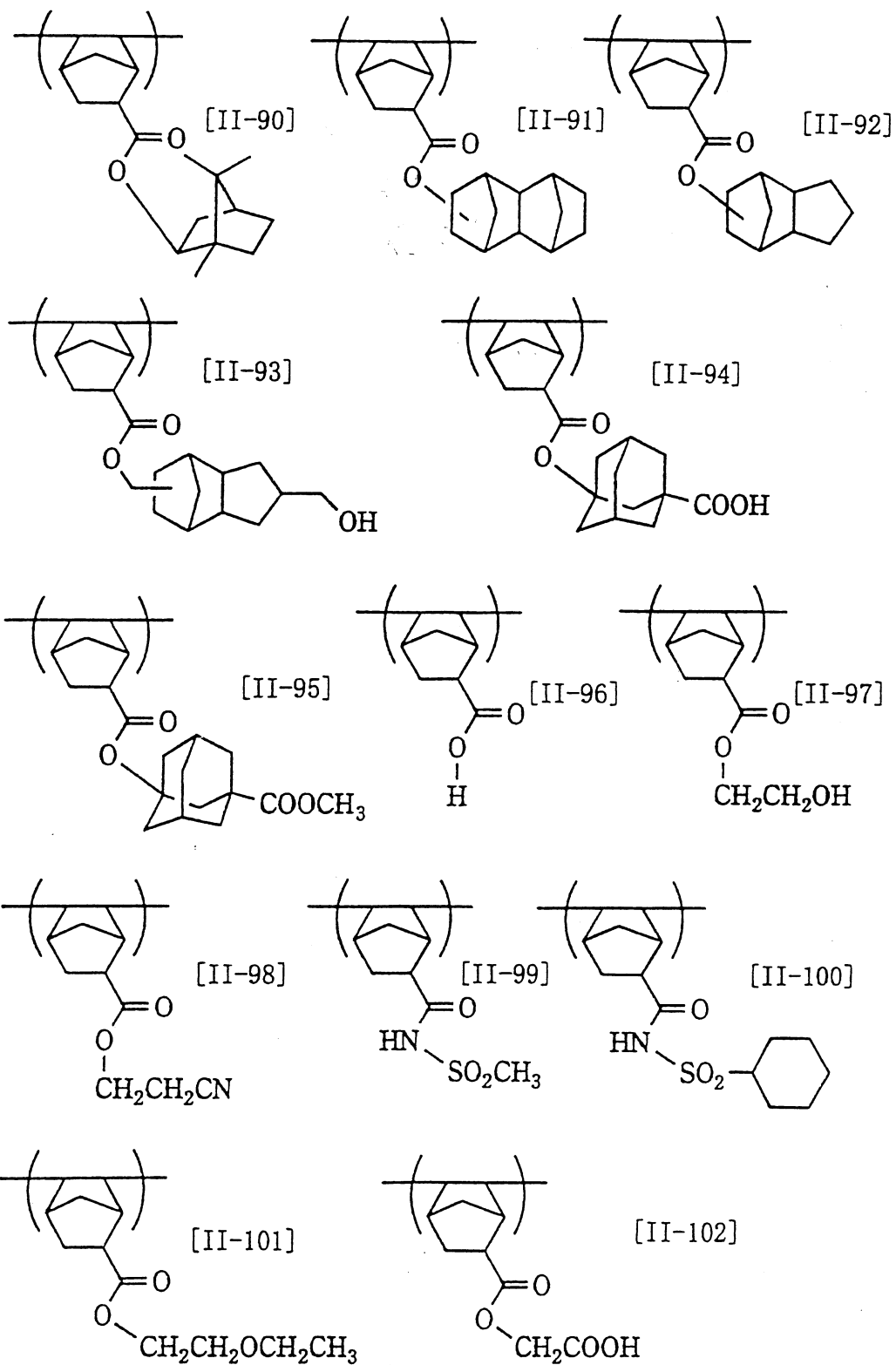
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

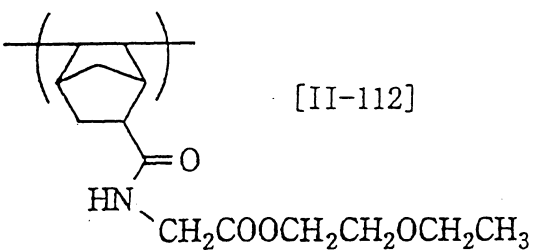
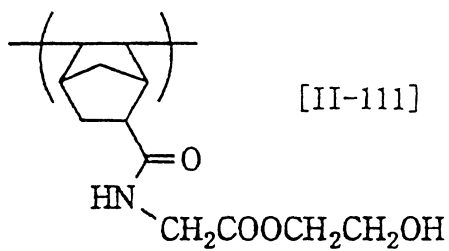
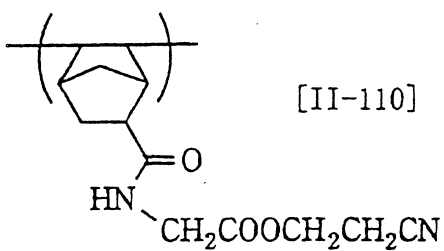
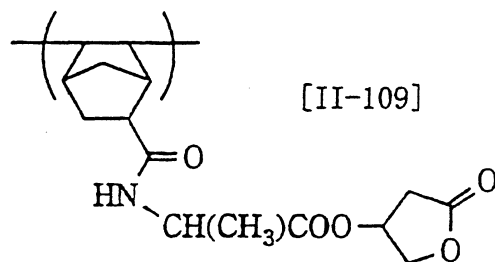
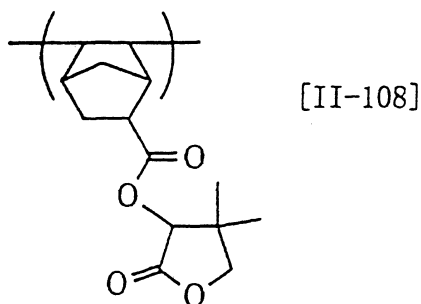
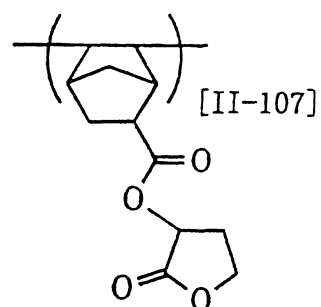
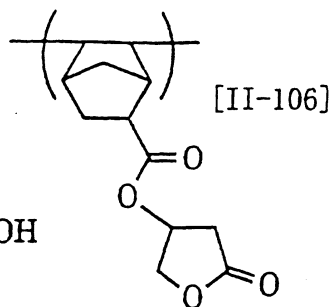
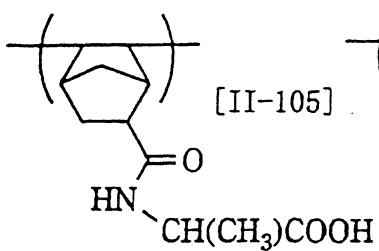
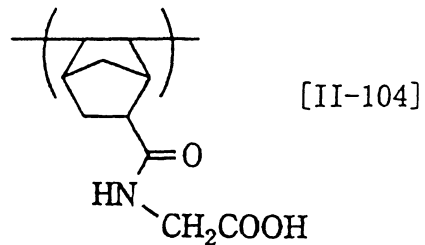
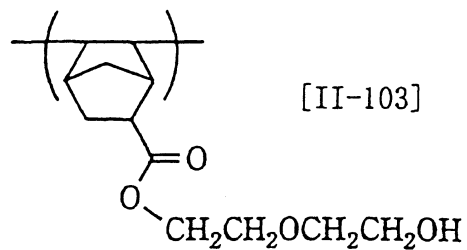


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (⁶¹)

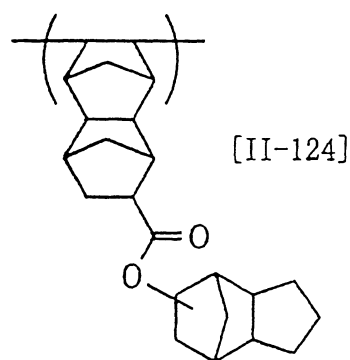
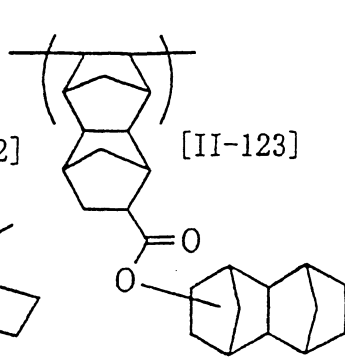
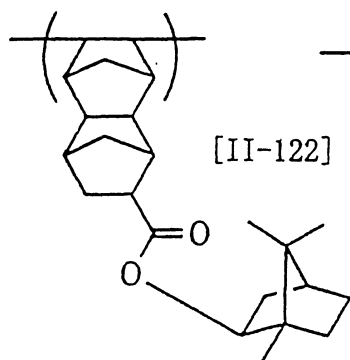
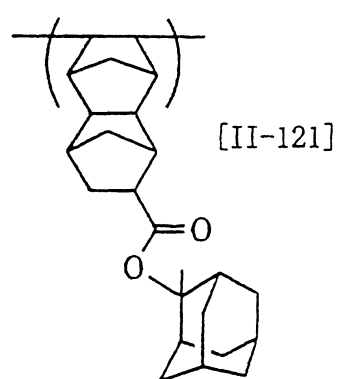
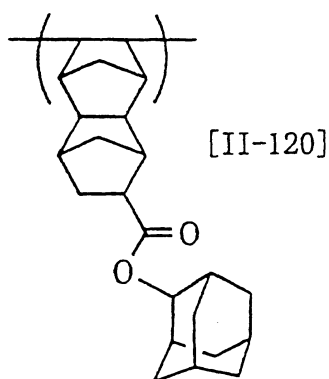
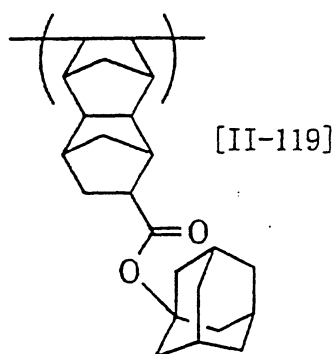
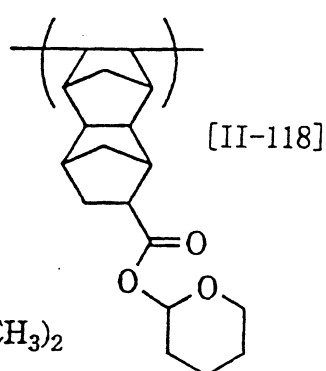
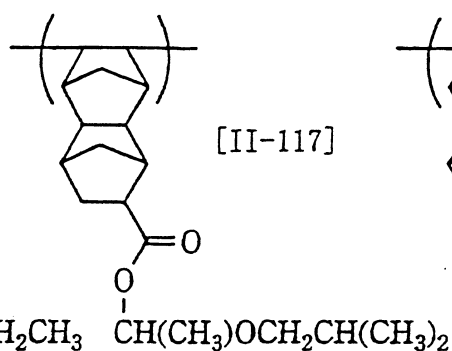
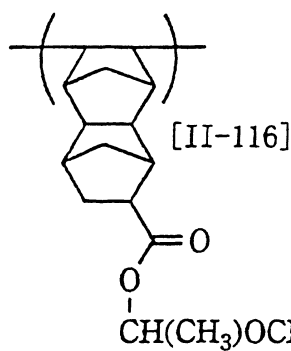
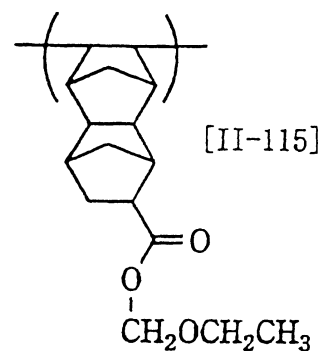
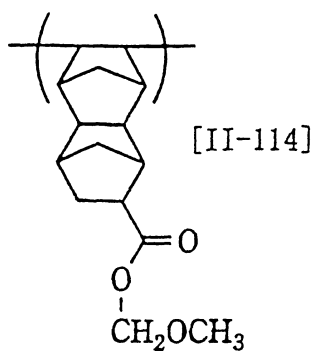
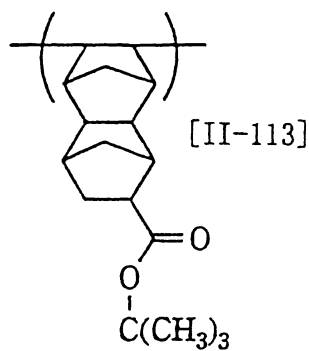
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62)



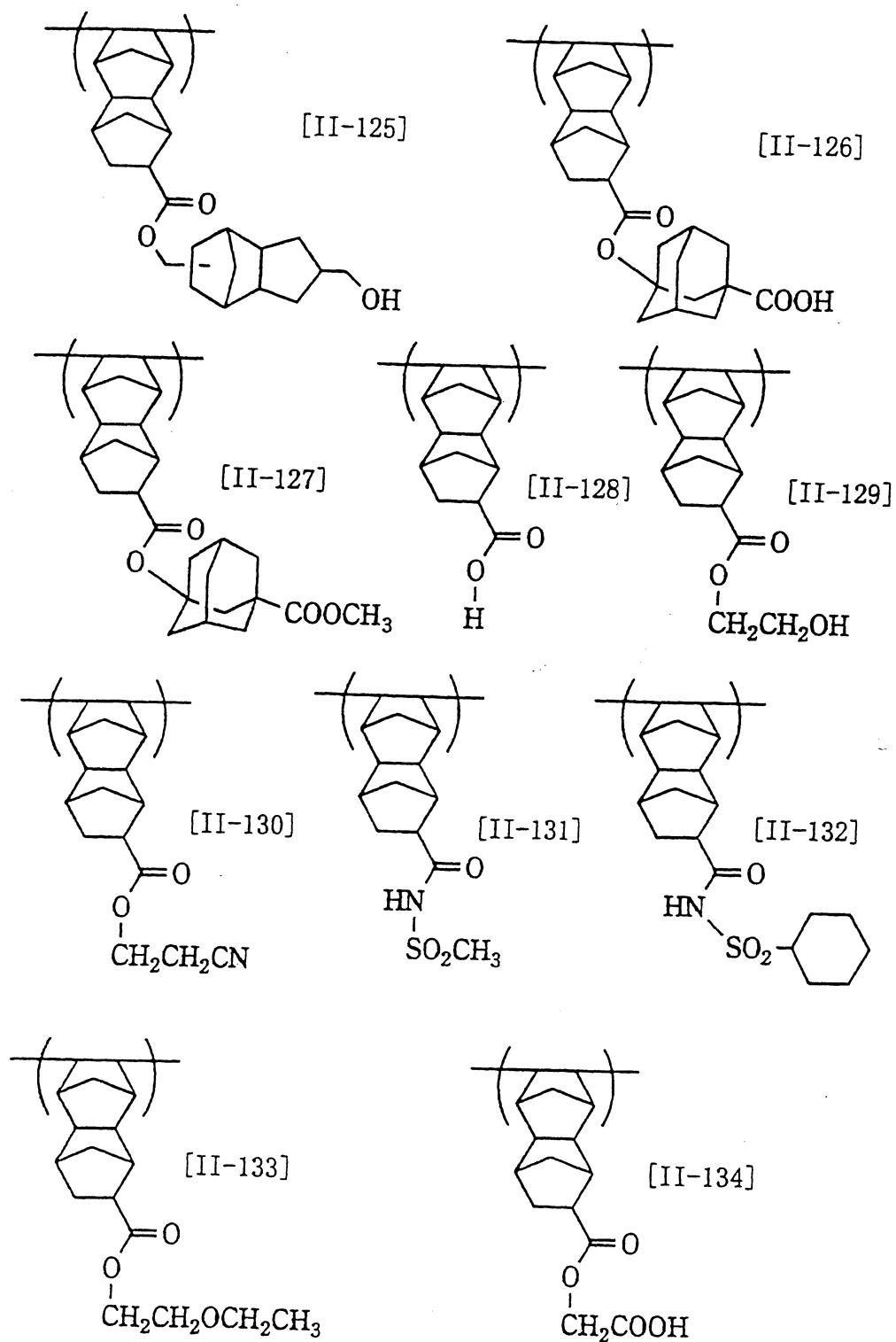
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (63)

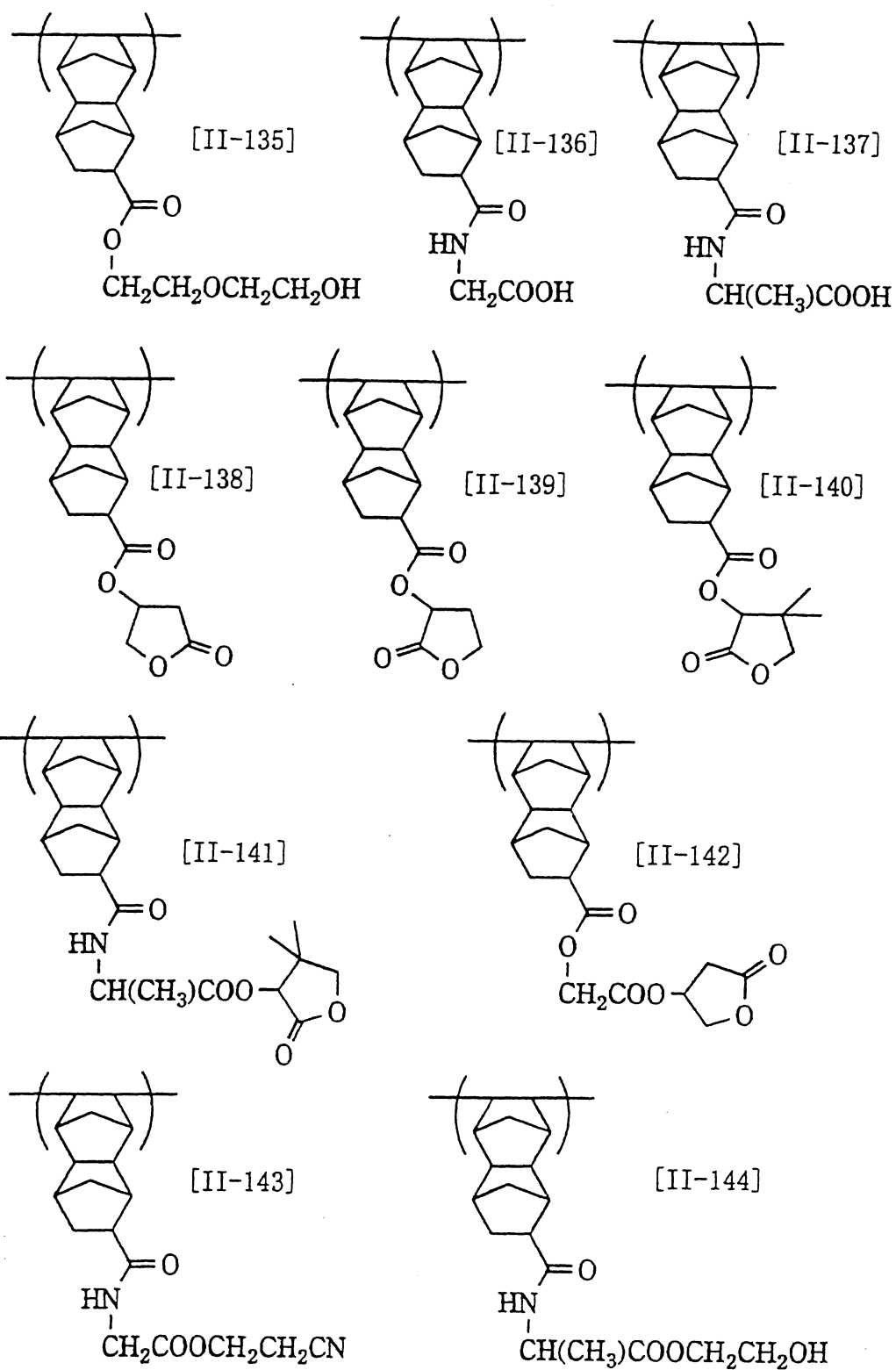


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (⁶⁴)

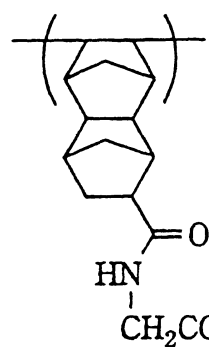
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

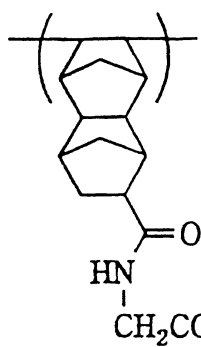
訂

線

五、發明說明 (65)



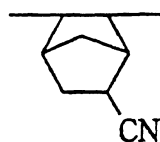
[II-145]



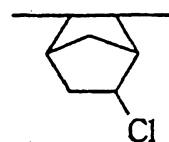
[II-146]



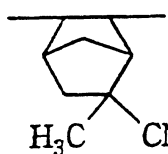
[II-147]



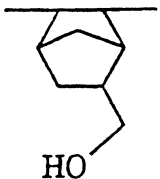
[II-148]



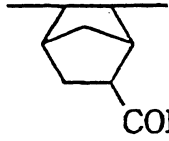
[II-149]



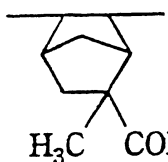
[II-149]



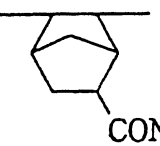
[II-150]



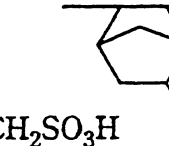
[II-151]



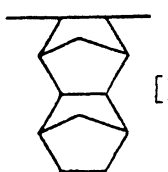
[II-152]



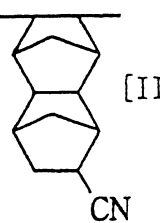
[II-153]



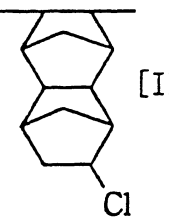
[II-154]



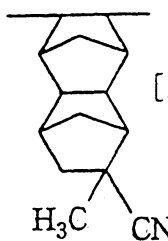
[II-155]



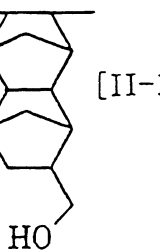
[II-156]



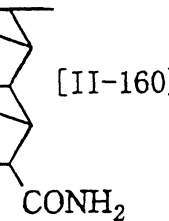
[II-157]



[II-158]

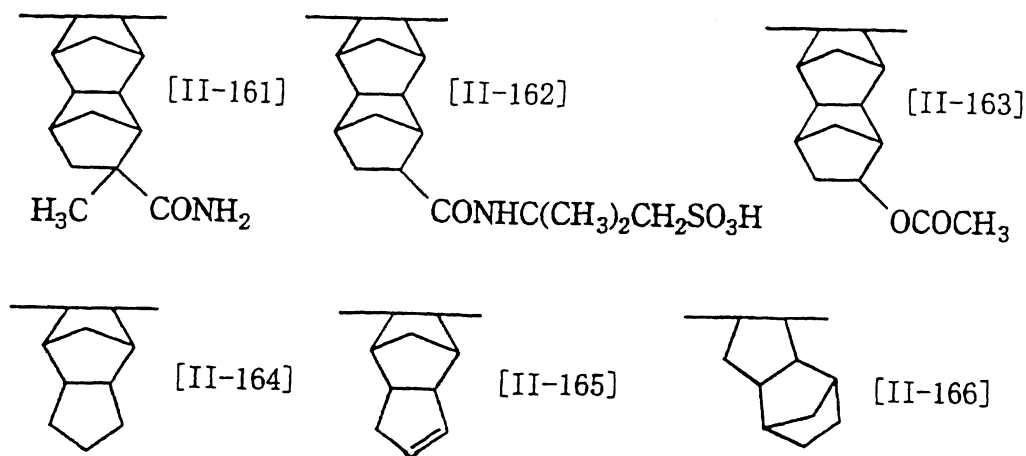


[II-159]

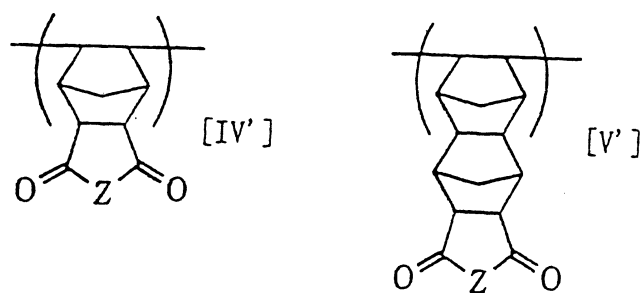


[II-160]

五、發明說明 (66)



聚合物(B-1)以調節乾式蝕刻耐性或標準顯像液適性、基板密接性、阻體外型、以及阻體之一般必要要件的解像力、耐熱性、感度等為目的時，可含有下述一般式(IV')、(V')所示之重複單位。



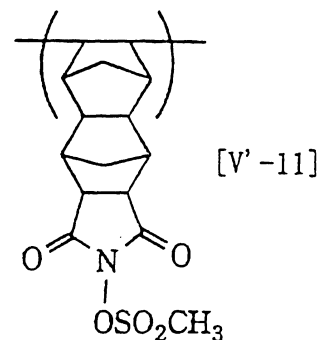
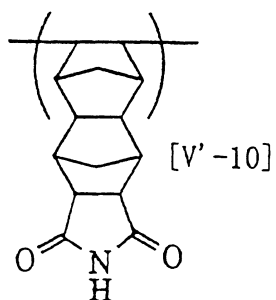
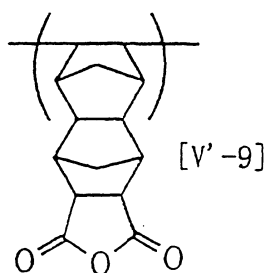
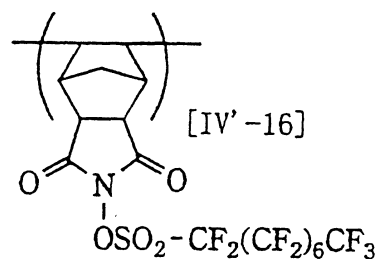
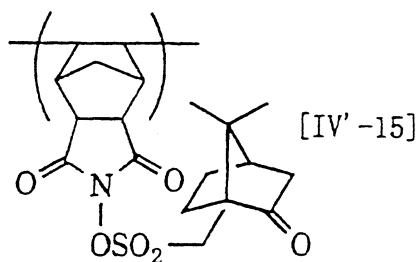
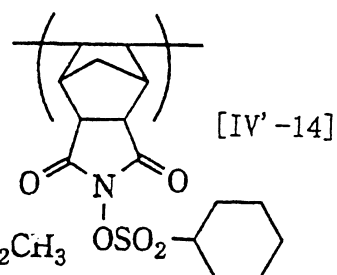
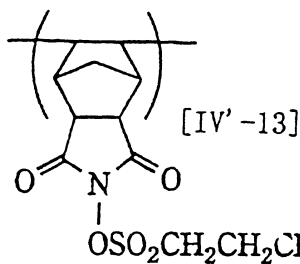
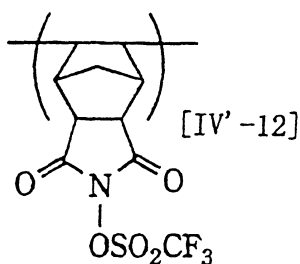
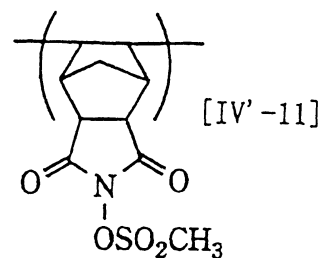
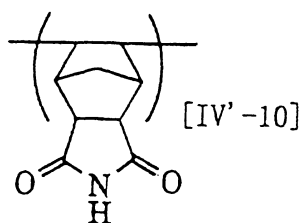
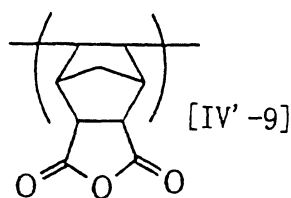
(其中，Z係表示 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{50})-$ 、 $-\text{N}(-\text{OSO}_2\text{R}_{50})-$ ， R_{50} 係為與上述相同的(取代)烷基、(取代)環狀烴基)

上述一般式(IV')、(V')所示之重複單位的具體例例如有下述之(IV'-9)~(IV'-16)、(V'-9)~(V'-16)，惟本發明不受此等具體例所限制。

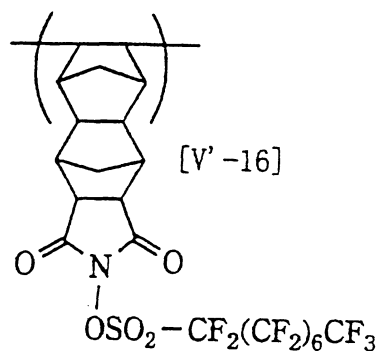
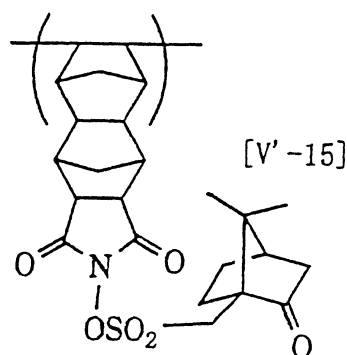
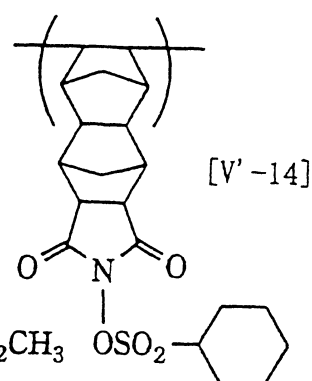
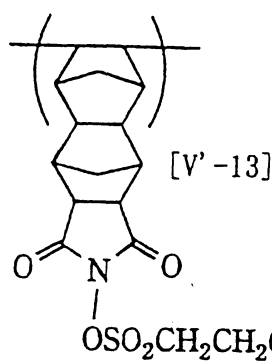
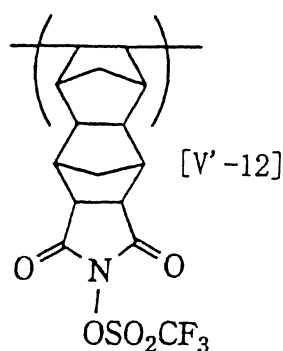
A7

B7

五、發明說明 (67)



五、發明說明 (68)



其次說明有關(B-2)具有上述一般式(PA)所示之重複單位、且具有藉由酸作用分解之基的聚合物(以下簡稱為聚合物(B-2))。

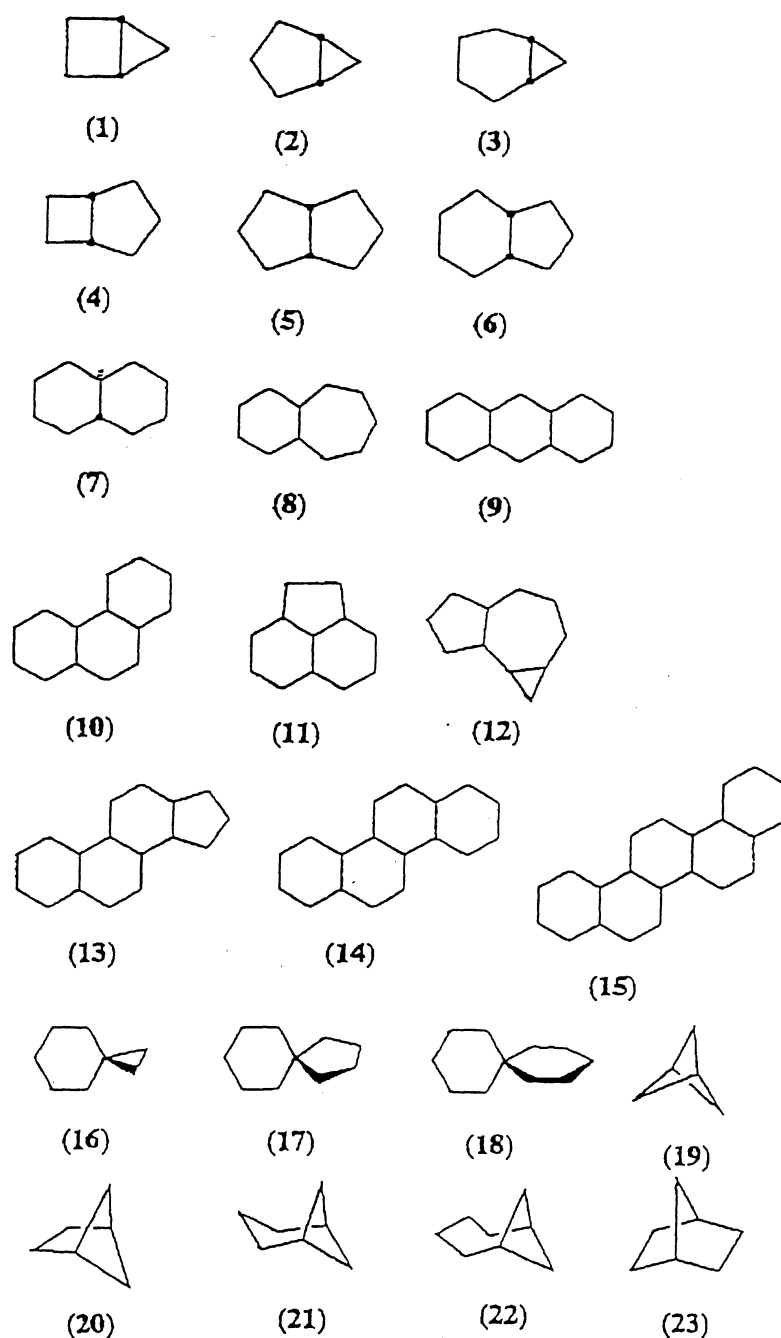
於一般式(pI)~(pVI)中， $R_{112} \sim R_{125}$ 之烷基可經取代或未經取代者、各表示碳數1~4個直鏈或支鏈烷基。該烷基例如有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第2-丁基、第3-丁基。

而且，上述烷基之另外取代基係為碳數1~4個之烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧基羰基、硝基等。

五、發明說明 (⁶⁹)

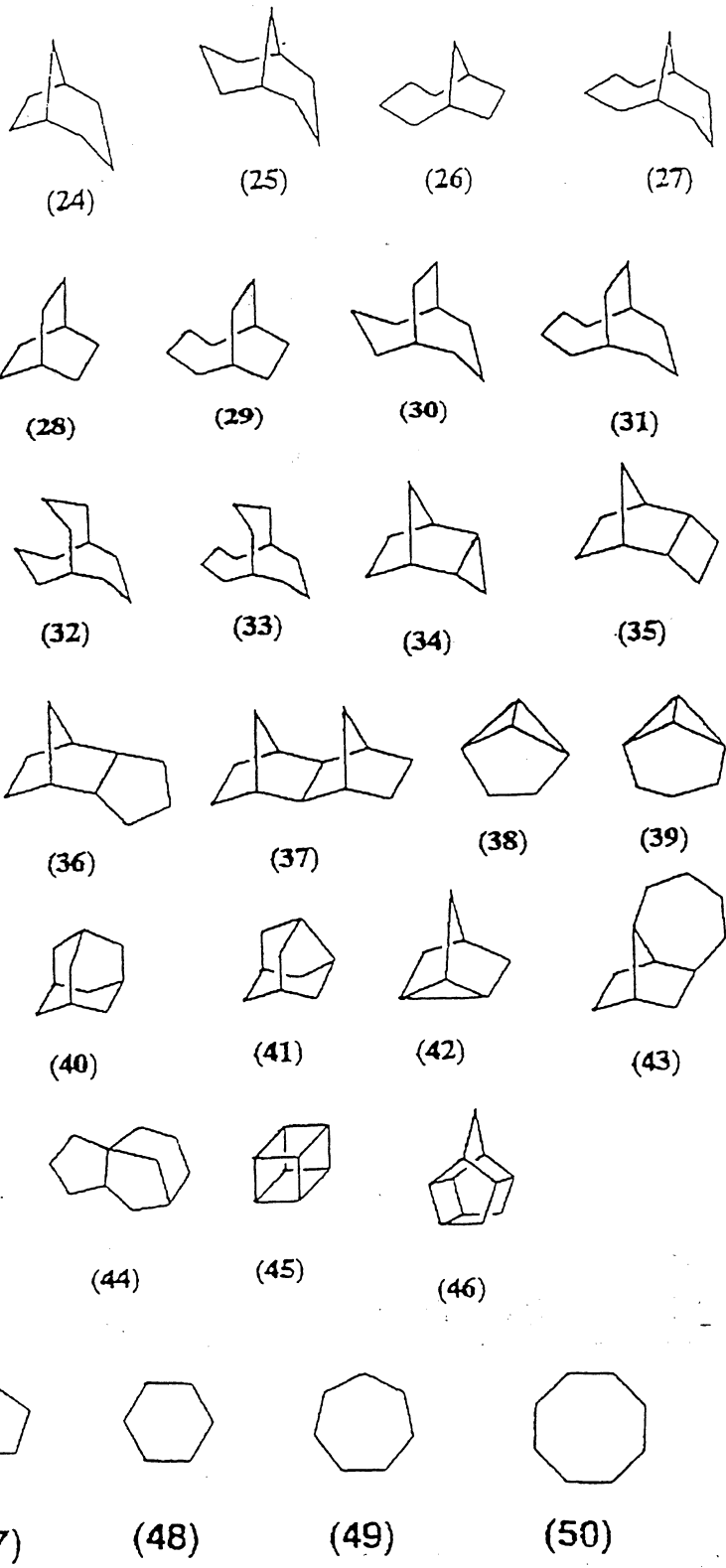
$R_{111} \sim R_{125}$ 之脂環式烴基或 Z 與碳原子形成的脂環式烴基可以為單環式或多環式。具體而言例如具有碳數 5 以上之單環、雙環、三環、四環構造等之基。以碳數 6~30 個較佳、更佳者為 7~25 個。此等脂環式烴基可經取代。

於下述中係為脂環式烴基之脂環式部分的構造例。



A7
B7

五、發明說明 (70)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

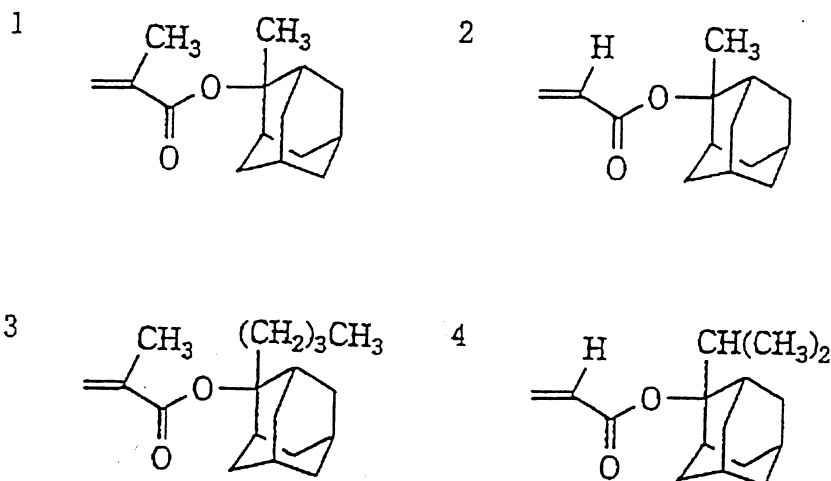
五、發明說明 (71)

於本發明中，上述脂環式部分之較佳者為金剛烷基、原金剛烷基、萘烷殘基、三環癸基、四環十二烷基、原蒈烷基、雪松烯醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。更佳者為金剛烷基、萘烷殘基、原蒈烷基、雪松烯醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。

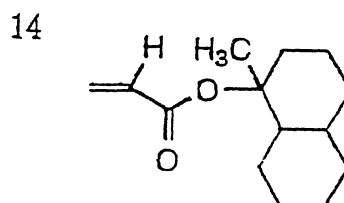
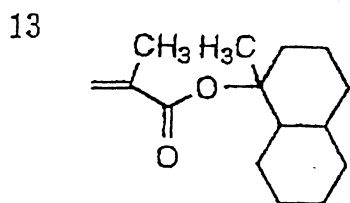
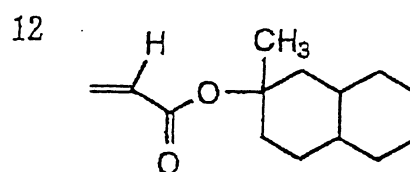
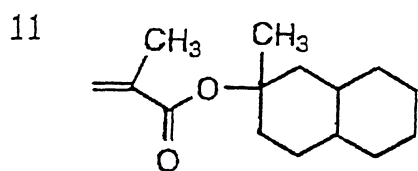
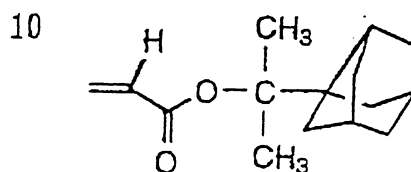
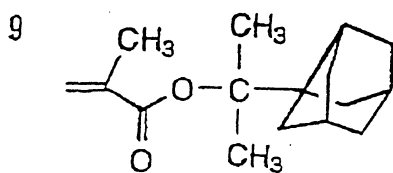
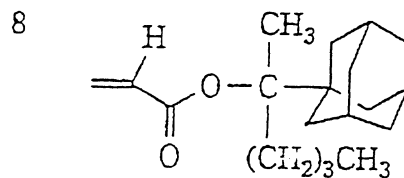
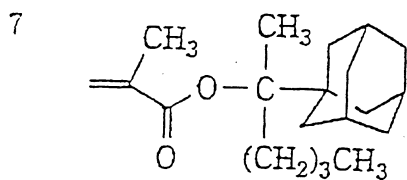
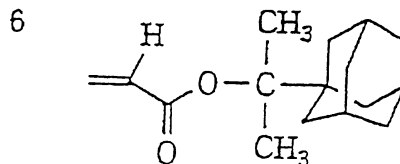
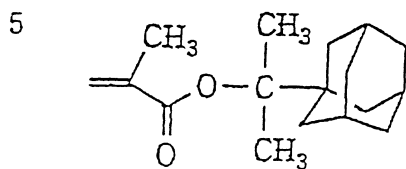
此等脂環式烴基之取代基例如有烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基。烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基較佳、更佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基所成群之取代基。取代烷基之取代基例如有羥基、鹵素原子、烷氧基。上述烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。

於上述中詳述有關一般式(pI)~(pVI)，惟 Ra 於一般式(pI)~(pVI)中以一般式(pII)所示之基較佳，藉此形成使用半色調相位偏移遮光罩之接觸孔圖像時，可得具有高解像力之遠紫外線用阻體組成物。

於下述中為一般式(pA)所示之重複單位的單體具體例。

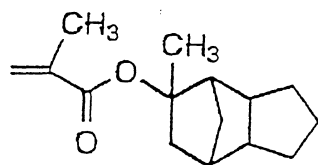


五、發明說明 (72)

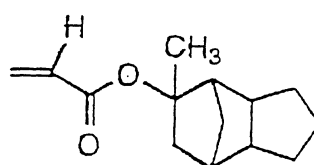


五、發明說明 (73)

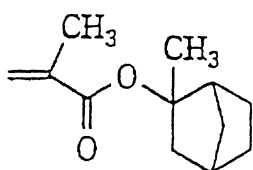
15



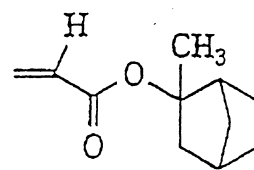
16



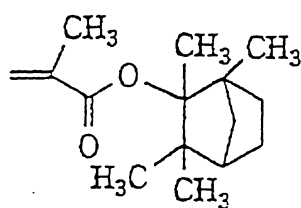
17



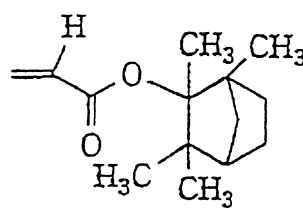
18



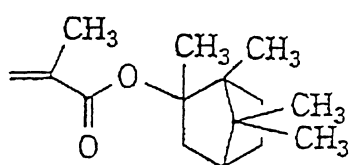
19



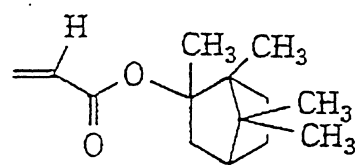
20



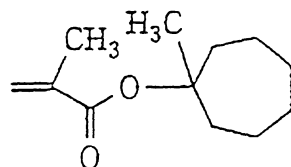
21



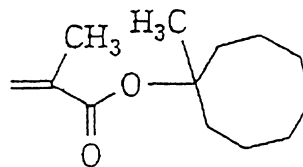
22



23



24



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

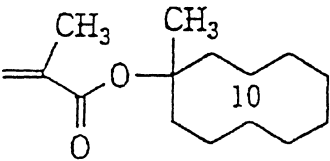
訂

線

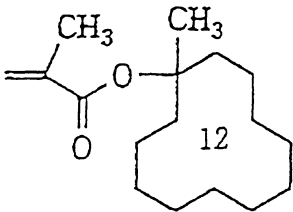
A7
B7

五、發明說明 (74)

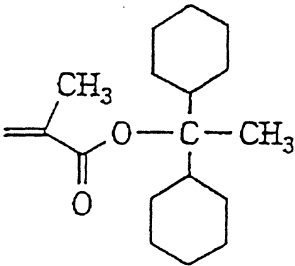
25



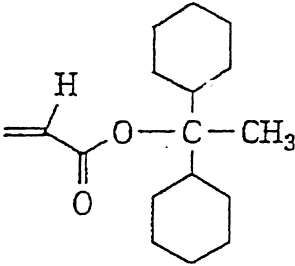
26



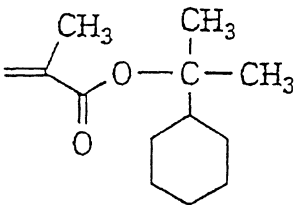
27



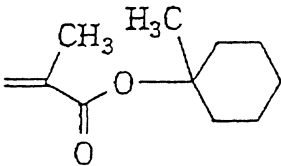
28



29



30



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

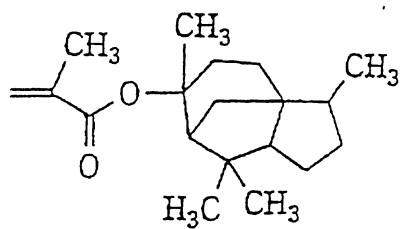
裝

訂

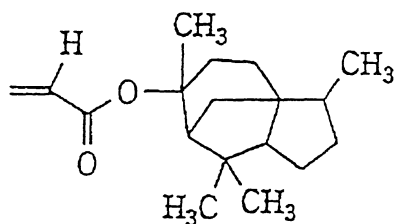
線

五、發明說明 (75)

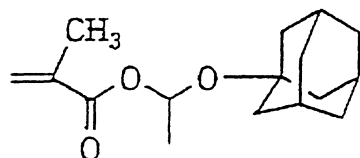
31



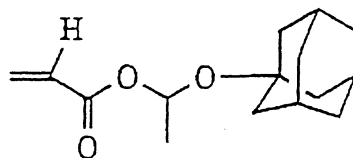
32



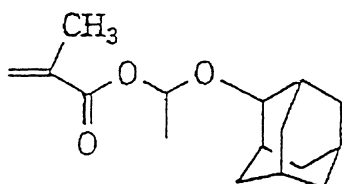
33



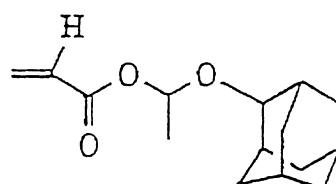
34



35



36



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

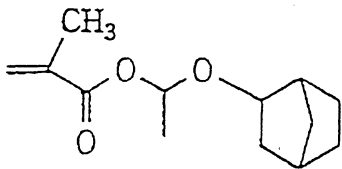
訂

線

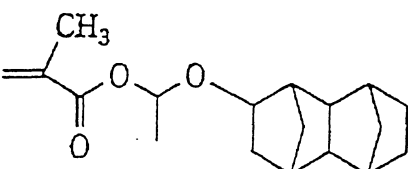
A7
B7

五、發明說明 (76)

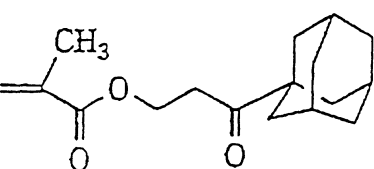
37



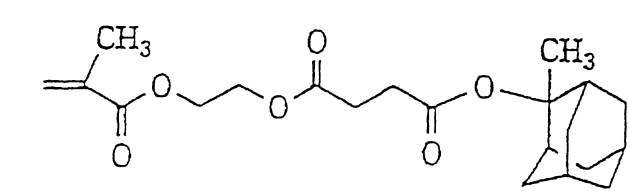
38



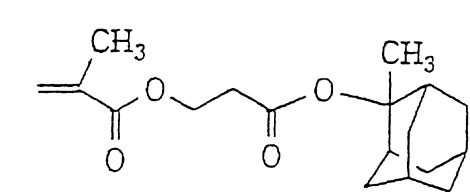
39



40



41



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

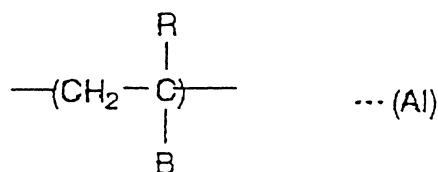
訂

線

五、發明說明 (77)

於上述樹脂中除以上述一般式 (pI) ~ (pVI) 所示構造保護的具羧酸基之重複單位外，亦可含有其他的重複單位。

其他重複單位以下述一般式 (AI) 所示之重複單位較佳。



R 係與上述同義。B 係表示藉由酸作用分解之基、
C(=O)-Y-A-R_{c9} 或 -COOR_{c11}。

Y：係表示選自氧原子、硫原子、-NH-、-NH-SO₂-、-NH-SO₂-NH- 之 2 價結合基、

R_{c9}：-COOH、-COOR_{c10} (R_{c10} 係與 R_{c11} 同義，以及下述內酯構造)、-CN、羥基、可具取代基之烷氧基、-CO-NH-R_{c11}、-CO-NH-SO₂-R_{c11}、或下述內酯構造、

R_{c11}：係表示可具取代基之烷基、可具取代基之環狀烴基、

A：係表示單鍵、或單獨選自伸烷基、取代伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、砒醯胺基、胺基甲酸酯、或脲基所成群或 2 種以上組合者。

內酯構造

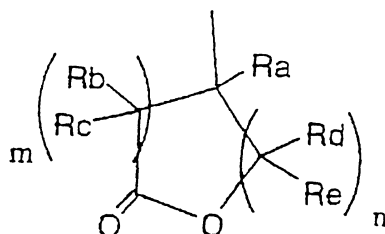
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (78)



Ra~Re 係各表示獨立的氫原子或可具取代基之碳數 1~4 個之直鏈或支鏈烷基。m、n 係各表示獨立的 0~3 之整數、且 m+n 為 2~6。

上述藉由酸作用分解之基係以 $-C(=O)-X_1R_0$ 所示之基較佳。其中， R_0 例如有第 3-甲基、第 3-戊基等 3 級烷基、異冰片基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己氧基乙基等烷氧基乙基、1-甲氧基甲基、1-乙氧基甲基等烷氧基甲基、四氫吡喃基、四氫苈基、三烷基矽烷基、3-羰基環己基。 X_1 係表示氧原子、硫原子、 $-NH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、 $-NH-SO_2NH-$ ，較佳者為氧原子。

上述烷基係以碳數 1~10 之直鏈狀或支鏈狀烷基較佳、更佳者為碳數 1~6 之直鏈狀或支鏈狀烷基、最佳者為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第 2-丁基、第 3-丁基。

上述之環狀烴基例如有環狀烷基、有橋式烴，例如有環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、冰片基、異冰片基、三環癸烯基、二環戊烯基、原菠烷基環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烯基等。

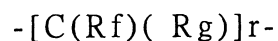
上述之烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基

五、發明說明 (79)

等碳數 1~4 個者。

上述烷基、環狀烴基、烷氧基之取代基例如有羥基、鹵素原子、羧基、烷氧基、醯基、氰基、醯氧基等。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。醯基例如有甲醯基、乙醯基等，醯氧基例如有乙醯氧基等。

上述式(AI)、(pA)中 A 之伸烷基、取代伸烷基例如有以下述式所示之基。



(其中， R_f 、 R_g 係表示氫原子、烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基，且兩者可以相同或不同者。烷基係以甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基較佳，更佳者係選自甲基、乙基、丙基、異丙基。取代烷基之取代基例如有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。r 係表示 1~10 之整數。

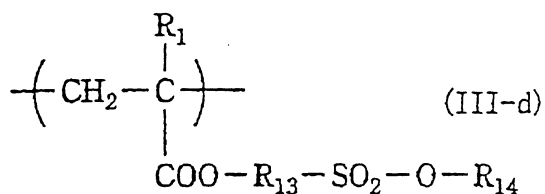
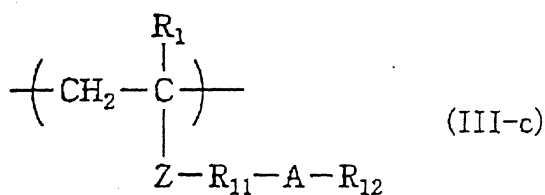
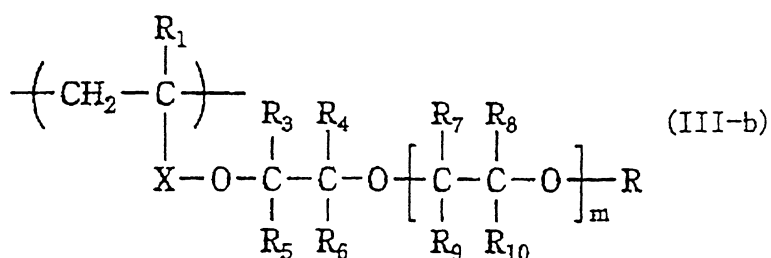
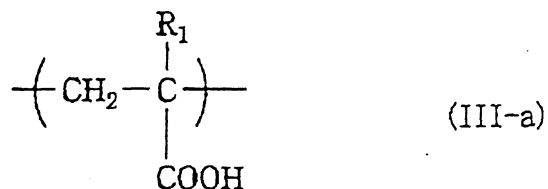
於上述中，鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等)。

上述 B 係以酸分解性基、 $-COOR_g$ (內酯構造) 所示之基較佳。

於上述一般式(pI)~(pVI)所示構造中以一般式(pII)較佳，更佳者為脂環基之金剛烷基。

聚合物(B-2)以含有下述一般式(IIIa)~(IIIId)所示重複構造單位較佳。藉此可改善阻體組成物之疏水性問題。

五、發明說明 (80)



於上述一般式(IIIa)~(IIId)中， R_1 係與上述一般式(pA)之R同義。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ 係各表示獨立的氫原子或可具取代基之烷基。R係表示可經取代的烷基、環狀烷基、芳基或芳烷基。M係表示1~10之整數。

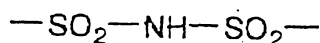
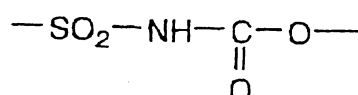
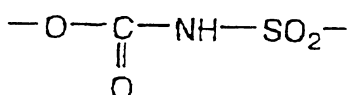
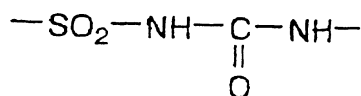
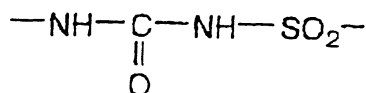
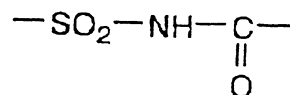
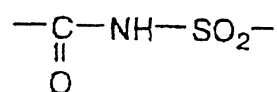
X係表示單鍵、單獨選自伸烷基、經取代伸烷基、醚

五、發明說明 (⁸¹)

基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基所成群者或組合 2 種以上者，藉由酸作用不會分解的 2 價基。

Z 係表示單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基、或組合此等之 2 價基。R₁₃ 係表示單鍵、伸烷基、伸芳基、或組合此等之 2 價基。R₁₅ 係表示伸烷基、伸芳基、或組合此等之 2 價基。R₁₄ 係表示可具取代基之烷基、環狀烷基、芳基或芳烷基。R₁₆ 係表示氫原子、或可具取代基之烷基、環狀烷基、烯基、芳基或芳烷基。

A 係表示下述所示之官能基。



於一般式(IIIa)~(IIIId)中，R₃~R₁₀、R、R₁₂、R₁₄之烷基可以為直鏈狀或支鏈狀、可具取代基。直鏈狀或支鏈狀烷基以碳數 1~12 者較佳、更佳者為 1~10 個者，具體而言例如以甲基、乙基、丙基、液丙基、正丁基、異丁基、第 2-

五、發明說明 (⁸²)

丁基、第 3-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基較佳。

R、R₁₂、R₁₄ 之環狀烷基例如有碳數 3~30 者，具體而言有環丙基、環戊基、環己基、金鋼烷基、2-甲基-2-金鋼烷基、原菠烷基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊基、原菠烷基環氧基、蓋基、異蓋基、新蓋基、四環十二烷基、類固醇烷基等。

R、R₁₂、R₁₄ 之芳基例如有碳數 6~20 者、可具取代基，具體而言有苯基、甲苯基、萘基等。

R、R₁₂、R₁₄ 之芳烷基例如有碳數 7~20 者、可具取代基，具體而言有苯甲基、苯乙基、枯基等。

R₁₄ 之烯基例如有碳數 2~6 之烯基，具體而言有乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、3-羰基茚基等。此等之中環狀烯基亦可以含有氧原子。

連結基 X 例如有可具取代基之單獨使用或組合 2 種以上伸烷基、取代的伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺基醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基所成群之基，不會藉由酸分解的 2 價基。

Z 係表示單鍵、醚基、酯基、醯胺基、伸烷基、或組合此等之 2 價基。

R₁₁ 係表示單鍵、伸烷基、伸芳基或組合此等之 2 價基。

R₁₃ 係表示單鍵、伸烷基、伸芳基或組合此等之 2 價基。

於 X、R₁₁、R₁₃ 中伸芳基例如有碳數 6~10 者、可具取

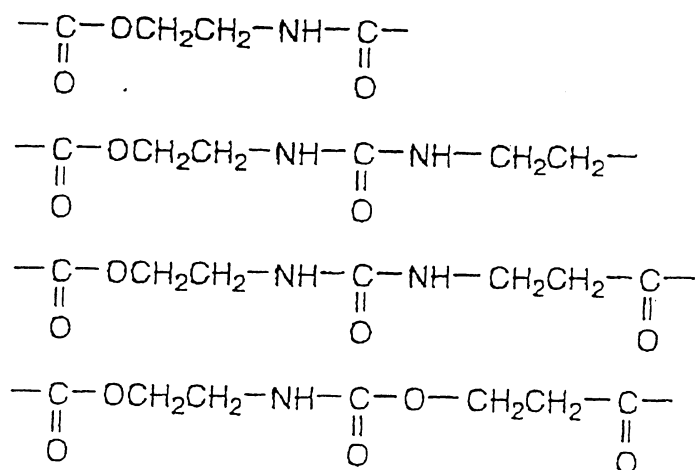
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

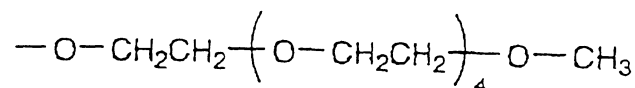
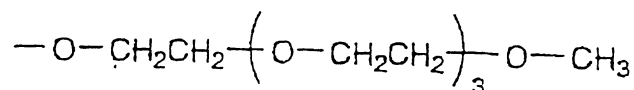
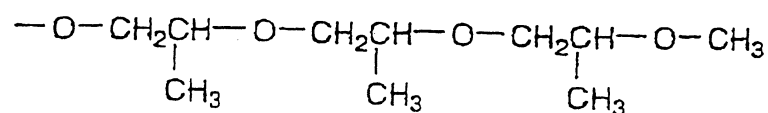
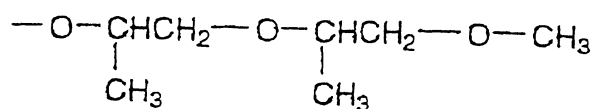
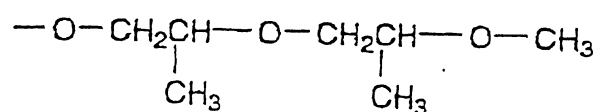
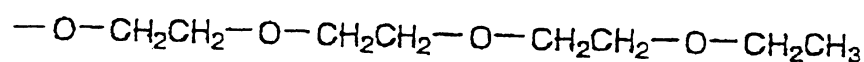
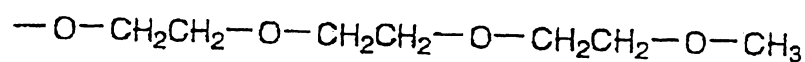
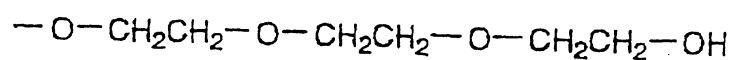
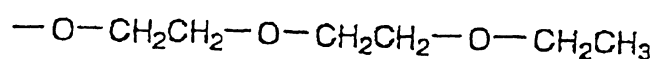
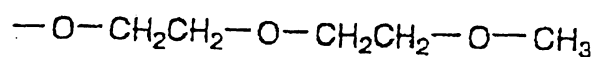
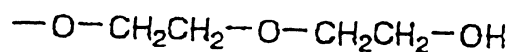
五、發明說明 (⁸⁴)



上述烷基、環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、伸烷基、環狀伸烷基、伸芳基之取代基、例如有羧基、鹽氧基、氰基、烷基、取代烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、乙鹽氧基、烷氧基羰基、鹽基。

其中，烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、環丙基、環丁基、環戊基等之低級烷基。取代烷基之取代基例如有羥基、鹵素原子、烷氧基。烷氧基例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 者。鹽氧基例如有乙鹽氧基。鹵素原子例如有氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

於下述中一般式(III-b)之側鏈構造的具體例係除 X 外側鏈構造如下所示，惟不受此等所限制。

五、發明說明 (⁸⁵)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

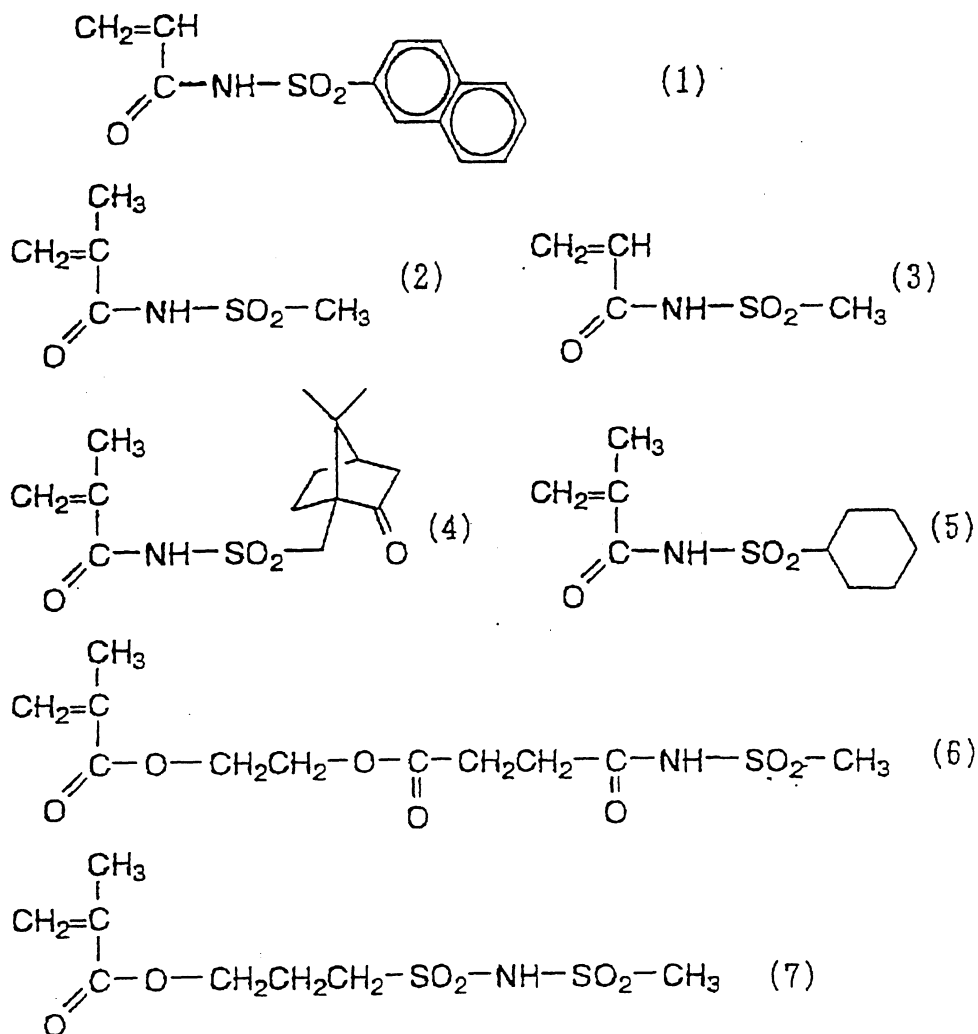
裝

訂

線

五、發明說明 (⁸⁶)

於下述中一般式(III-c)所示重複構造之單體的具體例如下所示，惟不受此等所限制。



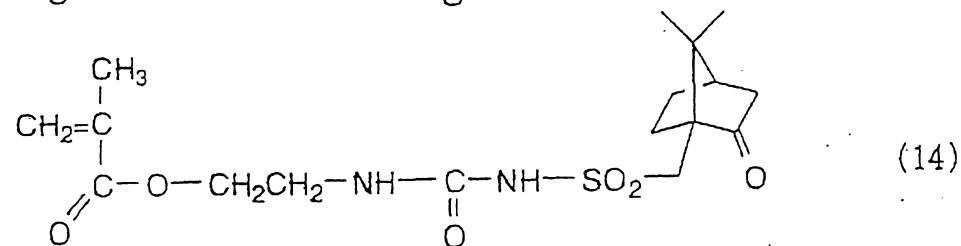
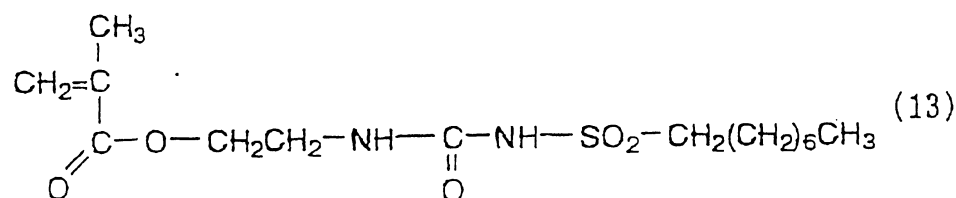
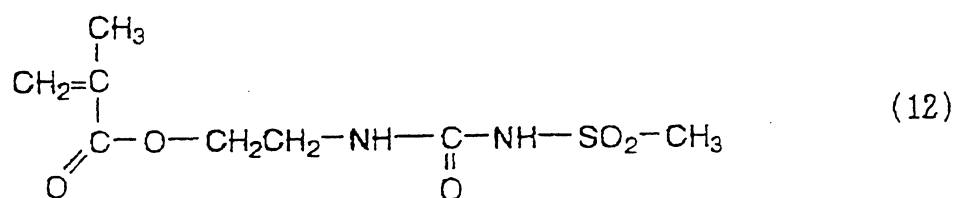
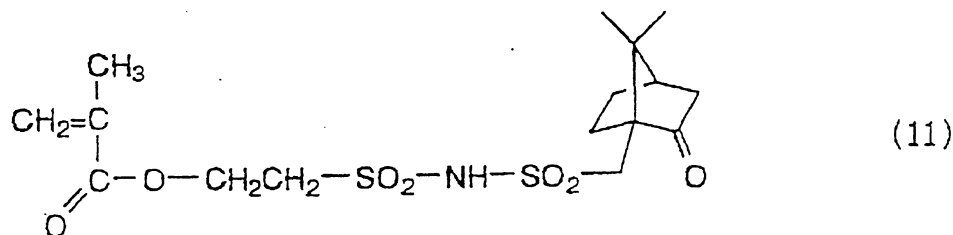
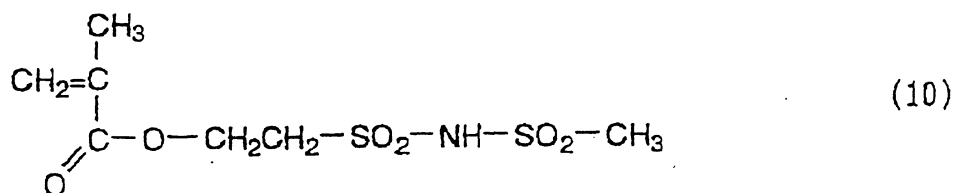
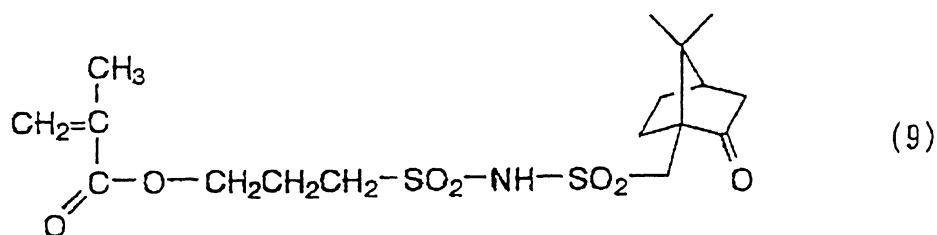
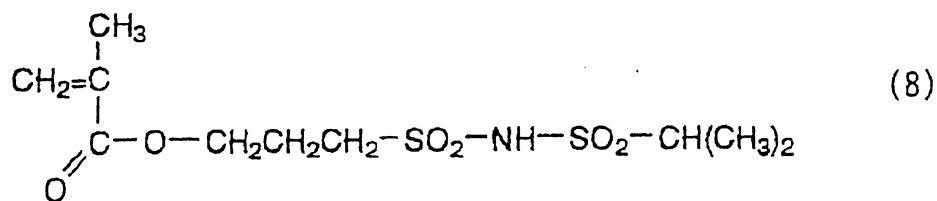
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (87)



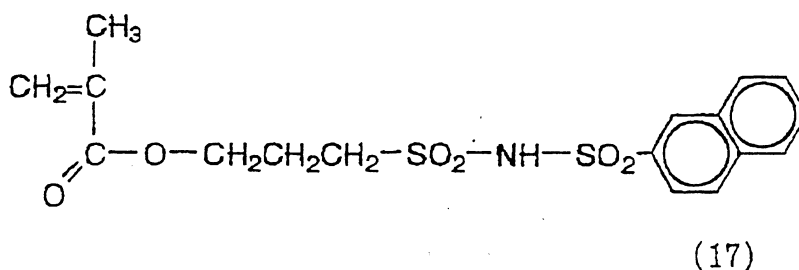
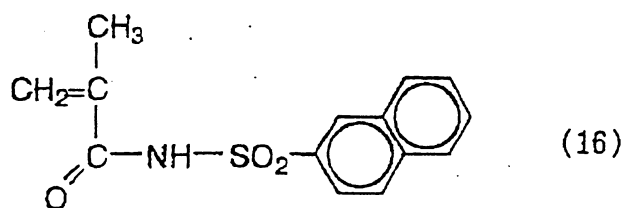
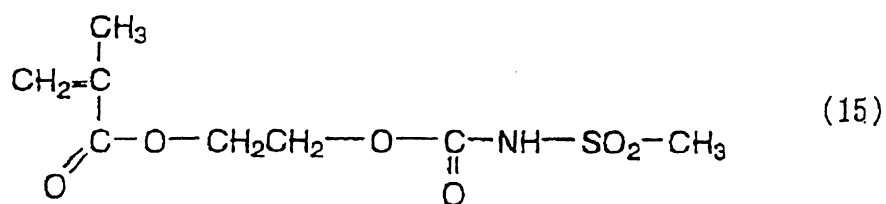
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

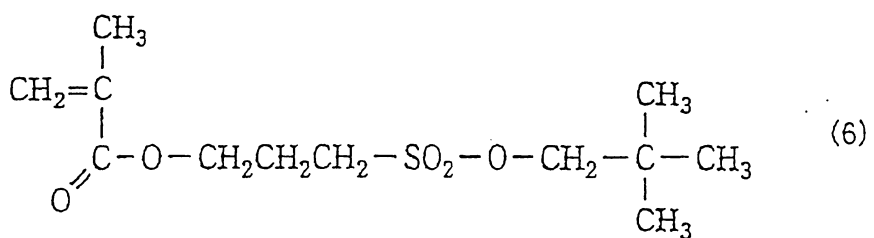
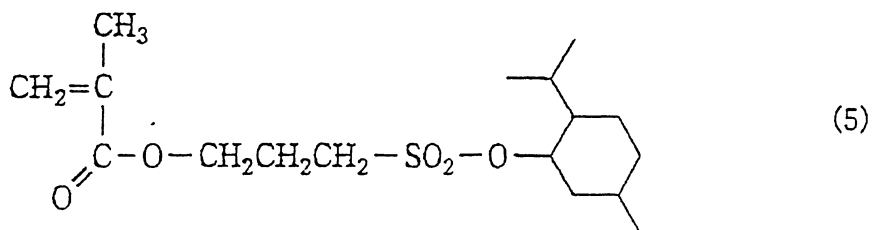
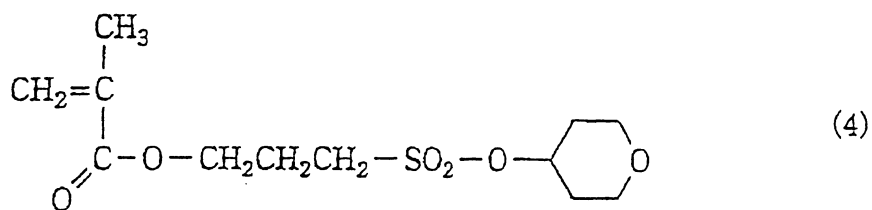
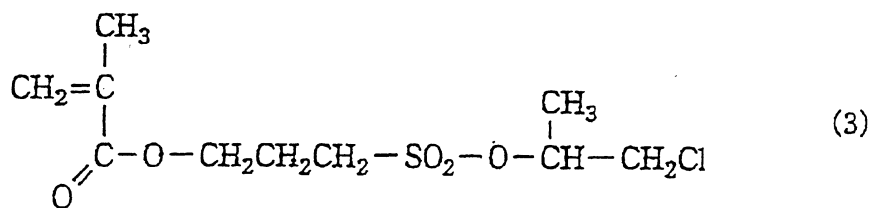
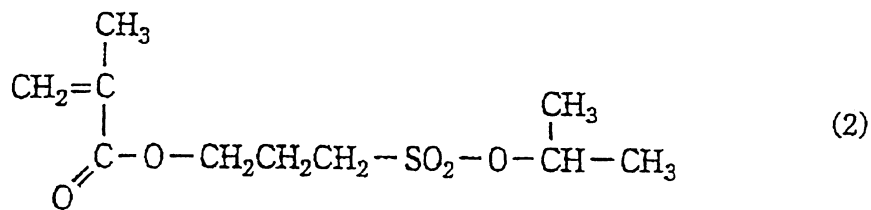
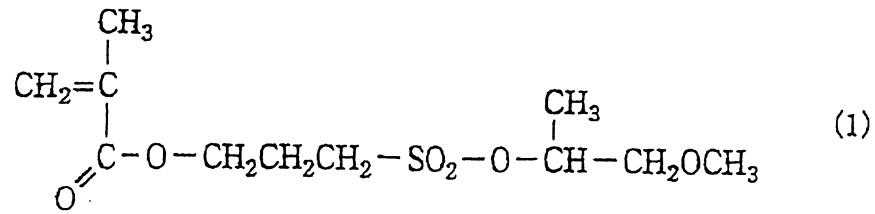
線

五、發明說明 (88)



於下述中一般式(III-d)所示重複構造之單體的具體例如下所示，惟不受此等所限制。

五、發明說明 (89)



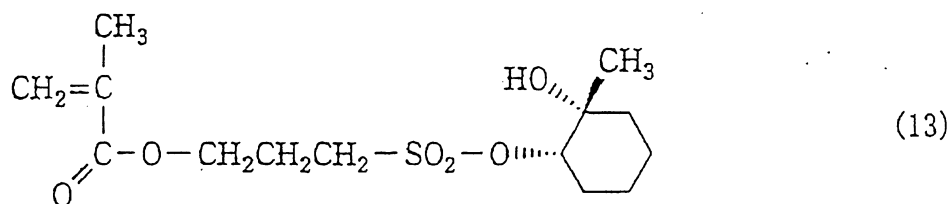
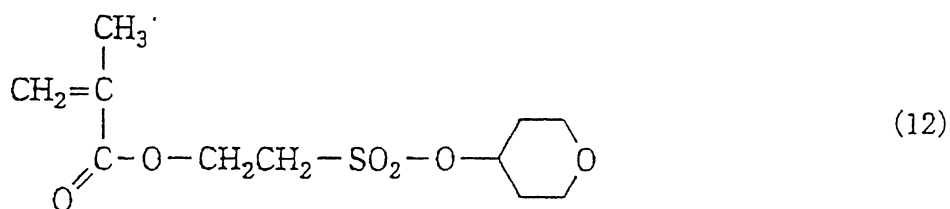
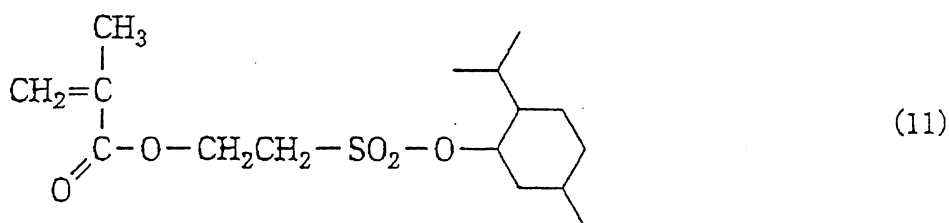
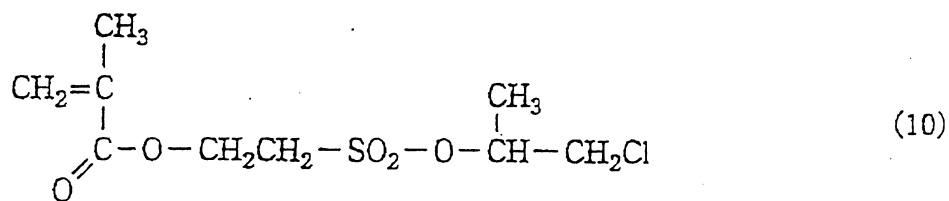
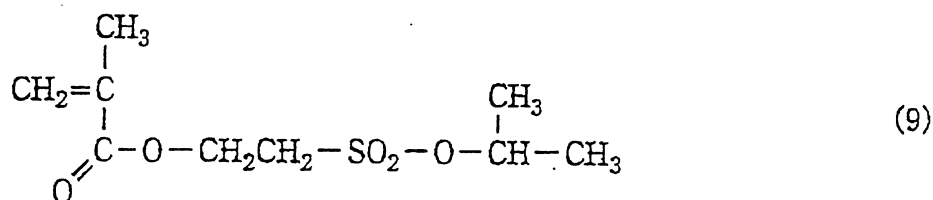
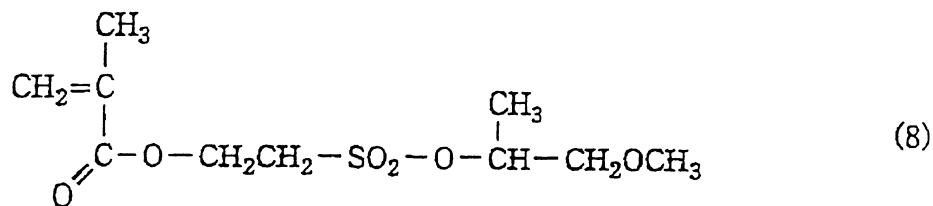
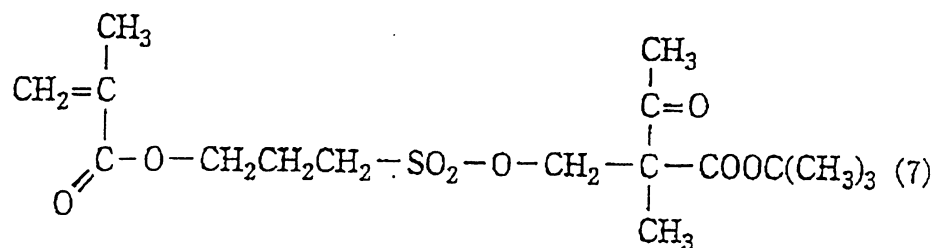
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

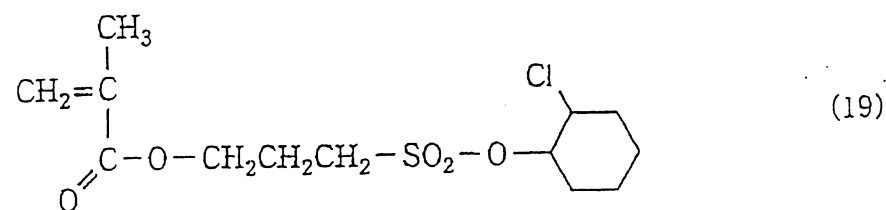
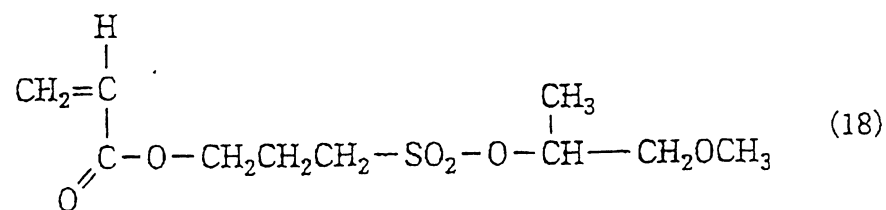
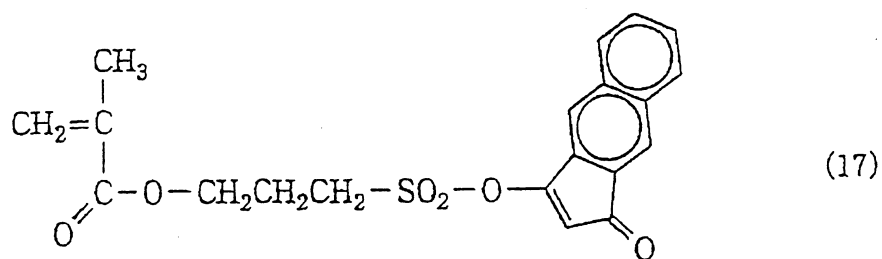
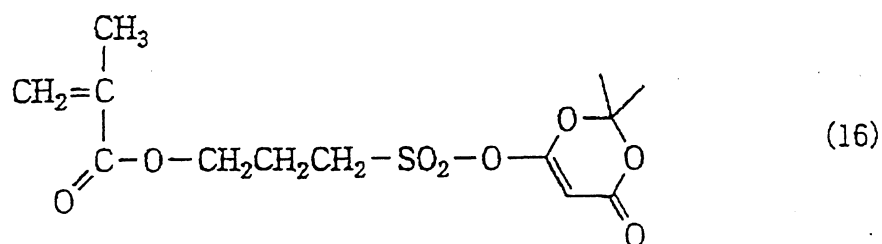
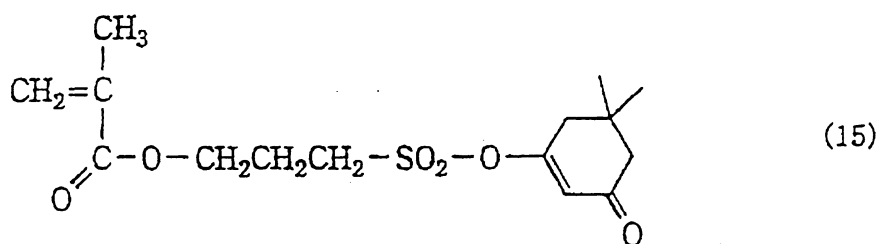
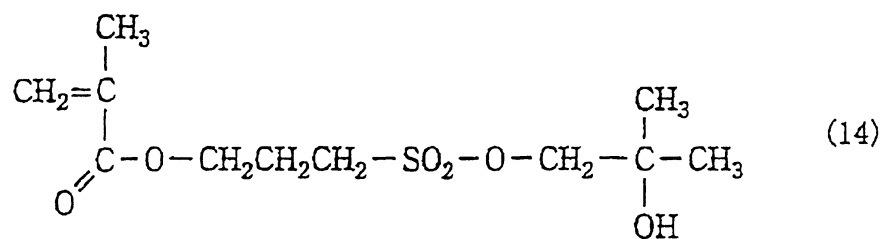
訂

線

五、發明說明 (90)



五、發明說明 (91)



五、發明說明 (⁹²)

一般式(III-b)中 $R_3 \sim R_{10}$ 以氫原子、甲基較佳。R 以氫原子、碳數 1~4 之烷基較佳。m 以 1~6 較佳。

一般式(III-c)中 R_{11} 以單鍵、伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等之伸烷基較佳, R_{12} 以甲基、乙基等碳數 1~10 之烷基、環丙基、環己基、樟腦殘基等之環狀烷基、萘基、萘基甲基較佳。Z 係以單鍵、醚鍵、酯鍵、碳數 1~6 之伸烷基、或此等之組合較佳, 更佳者為單鍵、酯鍵。

一般式(III-d)中 R_{13} 以碳數 1~14 之伸烷基較佳。 R_{14} 以可具取代基之甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、新戊基、辛基等碳數 1~8 之烷基、環己基、金剛烷基、異冰片基、冰片基、原菠烯基、蓋基、嗎林基、4-羰基環己基、可具取代基之苯基、甲苯烯基、米基、萘基、樟腦烷基較佳。此等之取代基以氟原子等之鹵素原子、碳數 1~4 之烷氧基較佳。

一般式(III-a)~(III-d)中以一般式(III-b)~(III-d)所示重複構造單位較佳。

於上述中詳述的聚合物(B-1)及聚合物(B-2)係除上述之重複構造單位外, 以調節乾式蝕刻耐性或標準顯像液適性、基板密接性、阻體外型、以及一般阻體之一般必要特性的解像力、耐熱性、感度等為目的時, 可含有各種重複構造單位。

此可微調整酸分解性樹脂所要求的性能, 尤其是

- (1) 對塗覆溶劑之解性、
- (2) 製膜性(玻璃轉移溫度)、

五、發明說明 (93)

- (3) 鹼顯像性、
 - (4) 膜邊緣(親疏水性、鹼可溶性基選擇)、
 - (5) 對未曝光部基板之密接性、
 - (6) 乾式蝕刻耐性、
- 等之微調整。

該單體例如有丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、甲基丙醯酸醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙炔酯類等具一個選自加成聚合性不飽和鍵之化合物等。

具體而言例如下述之單體。

丙烯酸酯類例如有丙烯酸烷(較佳者為烷基之碳數以 1~10 的丙烯酸烷酯)：

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-第 3-辛酯、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-羥基苯甲酯、單丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸甲氧基苯甲酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸四氫苄酯等。

甲基丙烯酸酯類例如有甲基丙烯酸烷(較佳者為烷基之碳數 1~10 之甲基丙烯酸烷酯)：

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、甲基丙烯酸醯酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸氯化苯甲酯、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-羥基苯甲酯、甲基丙烯酸

五、發明說明 (94)

2,2-二甲基-3-羥基丙酯、單甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、單甲基丙烯酸季戊四醇酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸四氫苄酯等；

丙烯醯胺類：

丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺(烷基為碳數 1~10 者，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-二烷基丙烯醯胺(烷基為碳數 1~10 者，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-甲基丙烯醯胺、N-2-乙基基醯胺乙基-N-乙基基丙基醯胺等。

甲基丙烯醯胺類：

甲基丙烯醯胺、N-烷基甲基丙烯醯胺(烷基為碳數 1~10 者，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(烷基為乙基、丙基、丁基等)、N-羥基乙基-N-甲基甲基丙烯醯胺等。

烯丙基化合物：

烯丙酯類(例如醋酸烯丙酯、己酸烯丙酯、己酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙基醋酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等)、烯丙氧基乙醇等。

乙基醚類：

烷基乙基醚(例如己基乙基醚、辛基乙基醚、癸基乙基醚、乙基己基乙基醚、甲氧基乙基乙基醚、乙氧基乙基乙基醚、氯化乙基乙基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙基醚、2-乙基丁基乙基醚、羥基乙基乙基醚、二乙二醇乙基醚、二甲

五、發明說明 (95)

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、四氫苈基乙烯醚等。

乙烯酯類：

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、癸酸乙烯酯、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、環己基羧酸乙烯酯等；

衣康酸二烷酯類：

衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等。

其他有檸檬酸、衣康酸、馬來酸酐、馬來醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈馬來腈等。

其他有可與上述各種重複構造單位之單體共聚合的加成聚合性不飽和化合物予以共聚合。

於聚合物(B-1)及聚合物(B-2)中，各重複構造單位的含有莫耳比，就所企求的阻體之乾式蝕刻耐性、感度、圖樣之破裂防止性、基板密接性、阻體外型、以及一般阻體之必要要件的解像力、耐熱性等而言予以適當地設定。

聚合物(B-1)中，一般式(Ia)及/或一般式(Ib)所示重複單位、以及一般式(II)(包含一般式(II-A)、一般式(II-B))所示重複單位的含量，就所企求的阻體之乾式蝕刻耐性、感度、圖樣之破裂防止性、基板密接性、阻體外型、以及一般阻體之必要要件的解像力、耐熱性等而言予以適當設定。一般而言，一般式(Ia)及/或一般式(Ib)所示重複單位、

五、發明說明 (96)

以及一般式(II)所示重複單位的含量各為於樹脂之全部重複單位中 25 莫耳 % 以上、較佳者為 30 莫耳 % 以上、更佳者為 35 莫耳 % 以上。

而且，於聚合物(B-1)中由上述較佳的共聚合單體所衍生的重複單位(一般式(IV')或一般式(V')之樹脂中的含量)，可視所企求的阻體性能而定適當設定，一般而言使一般式(Ia)及/或一般式(Ib)所示的重複單位對合計的總莫耳而言以 99 莫耳 % 以下較佳、更佳者為 90 莫耳 % 以下、最佳者為 80 莫耳 % 以下。

另外，上述另外所成的共聚合成分之單體為基準的重複單位樹脂中含量亦可視所企求的阻體性能適當設定，惟一般而言使一般式(Ia)及/或一般式(Ib)所示的重複單位對合計的總莫耳而言以 99 莫耳 % 以下較佳、更佳者為 90 莫耳 % 以下、最佳者為 80 莫耳 % 以下。以該共聚合成分之單體為基準的重複單位量若大於 99 莫耳 % 時，無法得到充分的本發明效果故不為企求。

此外，於聚合物(B-1)中，藉由酸作用分解的基以一般式(Ia)及/或一般式(Ib)所示重複單位、以及一般式(II)所示重複單位、以及共聚合成分之單體為基準的重複單位任一個中所含有，沒有差別，含有藉由酸作用分解之基的重複單位含量，在樹脂之全部重複單位中以 8~60 莫耳 % 為宜、較佳者為 10~55 莫耳 %、更佳者為 12~50 莫耳 %。

聚合物(B-1)係可藉由使一般式(II)所示重複單位之單體與馬來酸酐、使用共聚合成分時使該共聚合成分之單體共

五、發明說明 (97)

聚合、在聚合觸媒存在下共聚合、且使所得的共聚物之馬來酸酐由來之重複單位在鹼性或酸性條件下予醇類開環酯化、或加水分解、再使後生成的羧酸部位變換成所企求的取代基的方法予以合成。

聚合物(B-1)的重量平均分子量藉由GPC法之聚苯乙烯換算值以1,000~200,000較佳。若重量平均分子量小於1,000時，由於耐熱性或乾式蝕刻耐性惡化故不為企求。而若大於200,000時，由於顯像性不佳、黏度極高故製膜性不佳，而產生不為企求的結果。

本發明遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物中，聚合物(B-1)之組成物全體中的配合量，在全部阻體固成分中以5~98重量%較佳、更佳者為7~95重量%、最佳者為10~92重量%。

另外，聚合物(B-2)中含有以一般式(pI)~(pVI)所示構造保護的鹼可溶性基之重複單位的含量在全部重複單位中以0~20莫耳%為宜、較佳者為0~18莫耳%、更佳者為0~16莫耳%。

於聚合物(B-2)中除以一般式(pI)~(pVI)所示構造保護的鹼可溶性基之重複單位外之含酸分解性基之重複構造單位的含量在全部重複單位中以0~20莫耳%為宜、較佳者為0~18莫耳%、更佳者為0~16莫耳%。

聚合物(B-2)中含有內酯構造之重複單位的含量在全部重複單位中以20~70莫耳%為宜、較佳者為25~65莫耳%、更佳者為30~60莫耳%。

五、發明說明 (98)

而且，上述另外所成的共聚合成分之單體為基準重複構造單位之樹脂中含量可視所企求的阻體性能而定適當設定，一般而言使一般式(pI)及/或一般式(pVI)所示的重複單位對合計的總莫耳而言以 99 莫耳%以下較佳、更佳者為 90 莫耳%以下、最佳者為 80 莫耳%以下。

聚合物(B-2) 的重量平均分子量藉由 GPC 法之聚苯乙烯換算值以 3,000~100,000 較佳、更佳者為 4,000~70,000、最佳者為 5,000~50,000，愈大愈可提高耐熱性等，可降低顯像性等、且可使此等之平衡性調整在較佳的範圍。

本發明遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物中，聚合物(B-2)之組成物全體中的配合量，在全部阻體固成分中以 2~95 重量%較佳、更佳者為 5~90 重量%、最佳者為 10~80 重量%。

聚合物(B-1)及聚合物(B-2)為單體成分含量藉由凝膠滲透色層分析法(GPC)之全部圖像面積之 5%以下，較佳者為 0.01~4%、更佳者為 0.1~3%。此處，GPC 係可使用例如昭和電工(股)製 Shodex system-11。酸分解性樹脂中所含有的單體量藉由為上述含量時，於光阻劑組成物中可得優異的邊緣粗糙度及圖像外型。

本發明之紫外線曝光用正型光阻體組成物中，[聚合物(B-1)(重量)][聚合物(B-2)(重量)]，就本發明之效果及蝕刻耐性而言以 95/5~10/90 較佳、更佳者為 95/5~10/90、最佳者為 90/10~20/80。

本發明所使用的聚合物(B-1)及聚合物(B-2)可藉由常法

五、發明說明 (99)

(例如自由基聚合)予以合成，惟為上述特定之聚合物量時，較佳者可藉由至少一種下述(i)~(iv)之方法中任一方法進行合成或回收予以實施。

(i)使含有各單體與自由基起始劑之反應溶液滴入反應溶劑或含有單體之反應溶液中予以聚合反應。

(ii)對含有各單體之反應溶液而言在30分鐘至8小時內分割投入自由基起始劑、予以聚合反應。

(iii)使含有各單體與自由基起始劑之反應溶液加熱、聚合反應後，於其中再添加自由基起始劑，再加熱、聚合反應。

(iv)於反應終了後，使該反應投入至少一種水、醇類、至少一種選自水/醇類、水/醚類、水/酮類、水/醯胺類、水/酯類或內酯類、水/腈類之液體中，回收成粉末。

於本發明之上述手段中，尤其是組合(i)與(iii)之手段、組合(ii)與(iii)、或組合此等與(iv)之手段者較佳。

具體的合成法如下述所記載。例如單獨或組合使反應聚合物與起始劑同時加入反應溶劑中，使其在氮氣氣氛下、對加熱至所企求的溫度之反應溶劑或添加有部分單體之反應溶劑而言徐徐地滴入之滴入法(上述(i)之方法)將反應聚合物添加於反應溶液中、均勻後，在氮氣氣氛下加熱、攪拌、成所企求的溫度後，以所定的時間分別添加自由基起始劑且進行聚合反應的方法(上述(ii)之方法)、以及將反應聚合物添加於反應溶液中、均勻後，在氮氣氣氛下加熱、攪拌、成所企求的溫度後，同時投入自由基起始劑

五、發明說明 (100)

予以聚合反應後,再添加起始劑的方法(上述(iii)之方法)

較佳者為(i)之滴入法。藉由選擇(i)之滴入法,有關其詳細情形完全不明,惟可更為提高以本發明效果之解像力、粗糙度為始的阻體個性能。

於本發明中,上述各反應之反應溫度可視起始劑種類適當地設定,一般為 $30^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。較佳者為 $40 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、更佳者為 $50 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

採用(i)之滴入法時之滴入時間係視反應溫度、起始劑種類、反應聚合物予以設定,為30分鐘~8小時。較佳者為45分鐘~6小時、更佳者為1小時~5小時。

(ii)之方法中,滴入含有單體之溶液中時滴入的溶液中單體之含量對(滴入溶液+被滴入的溶液)中之單體總量而言以30莫耳%以上較佳、更佳者為50莫耳%以上、最佳者為70莫耳%以上。

採用(ii)之方法時起始劑之投入時間視反應溫度、起始劑種類、反應單體予以設定,為30分鐘~8小時。較佳者為45分鐘~6小時、更佳者為1小時~5小時。於(ii)之方法中,起始劑之投入間隔以10分鐘~3小時、較佳者為20分鐘~2小時30分鐘、更佳者為30分鐘~2小時。而且,投入次數以2次~20次較佳、更佳者3次~15次、最佳者為4次~10次。

另外,為(ii)或(iii)之方法時,於起始劑添加終了後、在一定時間氮氣氣氛下、所定的溫度下攪拌。此外,為(i)之滴入方法時滴烷後、一定時間、氮氣氣氛下、所定的溫度

五、發明說明 (101)

下加熱攪拌。加熱時間係視反應溫度與起始劑種類不同，一般為 10 小時以內。較佳者為 8 小時以內、更佳者為 6 小時以內。

任一方法時使該加熱攪拌時序一定時間後，再度追加起始劑的方法較佳。藉由併用追加起始劑，詳細情形雖不明，惟可改善結果之感度、解像力、邊緣粗糙度。於起始劑追加後仍加熱攪拌一定的時間。而且，於起始劑追加後可提高反應溫度。

反應使用的溶劑可為使單體溶解者，且可為不阻礙聚合(聚合禁止，例如硝基苯類、連鎖移動例如硫醇化合物)之溶劑。例如醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類或內酯類、腈類及其混合液。醇類例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、1-甲氧基-2-丙醇。醚類例如有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷。酮類例如有甲基乙酮、二乙酮、甲基異丙酮、甲基異丁酮。醯胺類例如有 N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。酯及內酯類例如有醋酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類例如有乙烯腈、丙烯腈、丁烯腈。

較佳的溶劑例如有 1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、甲基乙酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、乙烯腈。

混合溶劑系例如有醇類與醚類、醇類與酮類、醇類與醯

五、發明說明 (¹⁰²)

胺類、醇類與酯及內酯類、醚類與酮類、醚類與醯胺類、
醚類與酯及內酯類、醚類與腈類、酮類與醯胺類、酮類與
酯及內酯類、酮類與腈類、醯胺類與酯及內酯類、醯胺類
與腈類、酯及內酯類與腈類。

較佳的混合溶劑系例如有 1-甲氧基-2-丙醇與四氫呋喃、
1-甲氧基-2-丙醇與 1,4-二噁烷、1-甲氧基-2-丙醇與 1,3-二噁
烷、1-甲氧基-2-丙醇與 1,3-二噁烷、1-甲氧基-2-丙醇與甲
基乙酮、1-甲氧基-2-丙醇與 N,N-二甲基甲醯胺、1-甲氧基-
2-丙醇與 N,N-二甲基乙醯胺、1-甲氧基-2-丙醇與 γ -丁內
酯、乙二醇單甲醚與四氫呋喃、乙二醇單甲醚與 1,4-二噁
烷、乙二醇單甲醚與 1,3-二噁烷、乙二醇單甲醚與 1,3-二噁
烷、乙二醇單甲醚與甲基乙酮、乙二醇單甲醚與 N,N-二甲
基甲醯胺、乙二醇單甲醚與 N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇單
甲醚與 γ -丁內酯、乙二醇單乙醚與四氫呋喃、乙二醇單乙
醚與 1,4-二噁烷、乙二醇單乙醚與 1,3-二噁烷、乙二醇單乙
醚與甲基乙酮、乙二醇單乙醚與 N,N-二甲基甲醯胺、乙二
醇單乙醚與 N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇單乙醚與 γ -丁內
酯、四氫呋喃與 1,4-二噁烷、四氫呋喃與 1,3-二噁烷、四氫
呋喃與甲基乙酮、四氫呋喃與 N,N-二甲基甲醯胺、四氫呋
喃與 N,N-二甲基乙醯胺、四氫呋喃與 γ -丁內酯、四氫呋喃
與乙烯腈、甲基乙酮與 N,N-二甲基甲醯胺、甲基乙酮與
N,N-二甲基乙醯胺、甲基乙酮與 γ -丁內酯、甲基乙酮與乙
烯腈、N,N-二甲基甲醯胺與 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲
基甲醯胺與 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺與乙烯腈、 γ -丁

五、發明說明 (¹⁰³)

內酯與乙烯腈。

反應溶劑之使用量視目標分子量或使用的單體、使用的起始劑種類等而不同，考慮單體與溶劑之溶液時單體濃度通常為 12 重量%～30 重量%。較佳者為 14 重量%～28 重量%、更佳者為 16 重量%～26 重量%。

另外，本發明反應中可使用的自由基起始劑如下述者。

自由基起始劑可使用一般所使用的過氧化物或偶氮系起始劑等。較佳者為偶氮系起始劑。偶氮系起始劑例如有 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2環丙基丙烯腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己基-1-羰腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-2-丙烯基丙酸吡)二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑林-2-醯基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙酸醯胺}、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰戊基偶氮化合物)、2,2'-偶氮雙(2-(羥基甲基)丙烯腈)。

自由基起始劑以 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-二甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-羰腈)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烯酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊基偶氮化合物)、2,2'-偶氮雙(2-(羥基甲基)丙烯腈)較佳。

於本發明中上述聚合反應後所得的聚合物(樹脂)，以藉由再沉方法予以回收較佳。換言之，於聚合終了後反應液投入再沉液、且回收粉末的目的樹脂。

五、發明說明 (104)

再沉液例如有水、醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類或內酯類、腈類及其混合液。醇類例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、1-甲氧基-2-丙醇。醚類例如有丙醚、異丙醚、丁基甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷。酮類例如有甲基乙酮、二乙酮、甲基異丙酮、甲基異丁酮。醯胺類例如有 N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。酯及內酯類例如有醋酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸異丁酯、 γ -丁內酯。腈類例如有乙烯腈、丙烯腈、丁烯腈。

混合液系例如有醇類間之混合液系、水/醇類、水/醚類、水/酮類、水/醯胺類、水/酯類或內酯類、水/腈類系。

具體而言例如有甲醇與乙醇、甲醇與丙醇、甲醇與異丙醇、甲醇與丁醇、乙二醇與乙醇、乙二醇與丙醇、乙二醇與異丙醇、乙二醇與丁醇、1-甲氧基-2-丙醇與乙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇與丁醇、水與甲醇、水與乙醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與丁醇、水與乙二醇、水與丙二醇、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與甲基乙酮、水與 N,N-二甲基甲醯胺、水與 N,N-二甲基乙醯胺、水與 γ -丁內酯、水與乙烯腈。混合液系之混合比為 20/1~1/20。

較佳的再沉液為至少一種水、醇類、至少一種選自水/醇類、水/醚類、水/酮類、水/醯胺類、水/酯類或內酯類、水/腈類之液體。

更佳的再沉液有水、甲醇、異丙醇、水與甲醇、水與乙

五、發明說明 (¹⁰⁵)

醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與丁醇、水與乙二醇、水與丙二醇、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與甲基乙酮、水與 N,N-二甲基甲醯胺、水與 N,N-二甲基乙醯胺、水與 γ -丁內酯、水與乙烯腈。更佳者為甲醇與異丙醇、水與甲醇、水與乙醇、水與丙醇、水與異丙醇、水與乙二醇、水與 1-甲氧基-2-丙醇、水與四氫呋喃、水與丙酮、水與甲基乙酮、水與乙烯腈。

於特開平 9-73173、同 10-207069 記載對再沉液己烷或庚烷所代表的碳氫溶劑之再沉會生成極端的代墊作用係極為危險，就作業性之難點而言不為企求。

另外，例如特開平 10-301285 號記載的重複再沉之作業，不僅會增加頑固的廢液、且作業上之效率不佳、以及蝕刻粗糙性不佳。於本發明中再沉之次數以 1~3 次為宜，較佳者為 1 次。

再沉液之量係視聚合時所使用的溶劑量、種類即再沉液之種類予以適當地設定，對聚合溶液而言體積之 3~100 倍。較佳者為 4~50 倍、更佳者為 5~30 倍。若過少時不易與回收的粉體分離，作業效率不佳。反之，過多時就廢液增加、成本等而言不為企求。

本發明之遠紫外線曝光用正型阻體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

五、發明說明(¹⁰⁶)

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。

於此等中較佳的溶劑例如有單獨使用環己酮、2-庚酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯，或 2 種以 1/9 ~ 9/1 之比例混合。

上述(A)光酸發生劑或聚合物(B-1)及聚合物(B-2)等之固成分，以在上述溶劑中固成分濃度 3 ~ 25% 溶解較佳、更佳者為 5 ~ 22%、最佳者為 7 ~ 20%。

本發明遠紫外線曝光用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。

氟系及/或界面活性劑係為至少一種氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、及含有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑。

本發明遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物係藉由含有上述酸分解性樹脂與上述界面活性劑，使用 250nm 以下、尤其是 220nm 以下之曝光光源時，可得感度、解像力、基板密接性、耐乾式蝕刻性優異、且很少會有顯像缺點與殘渣之阻體圖像。

此等之界面活性劑例如有特開昭 62-36663 號、特開昭 61-226746 號、特開昭 61-226745 號、特開昭 62-170950 號、特開昭 63-34540 號、特開平 7-230165 號、特開平 8-62834 號、特開平 9-5988 號所記載的界面活性劑，亦可直接使用

五、發明說明 (107)

下述市售的界面活性劑。

可使用的市售界面活性劑例如有耶夫頓部(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、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)等氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。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。

界面活性劑之配合量以本發明之組成物中固成分為基準，通常為 0.001 重量%~2 重量%、較佳者為 0.01 重量%~1 重量%。

此等界面活性劑可單獨一種使用或 2 種以上組合使用。

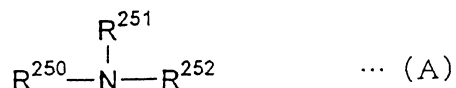
上述其他的界面活性劑之具體例如聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油酸醚等之聚環氧乙烷烷醚類，聚環氧乙烷辛基苯酚醚、聚環氧乙烷壬基苯酚醚等之聚環氧乙烷烷基芳香醚類，聚環氧乙烷・聚環氧丙烷嵌段共聚物類，山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三硬脂酯等之山梨糖醇脂肪酸酯類，聚環氧乙烷山梨糖醇單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇三硬脂酸酯等之聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑。

五、發明說明 (108)

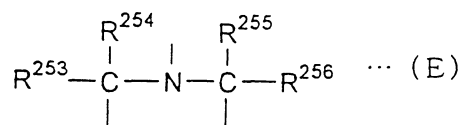
此等界面活性劑之配合量對 100 重量份本發明之組成物中固成分而言通常為 2 重量份以下、較佳者為 1 重量份以下。

此等之界面活性劑可單獨添加，亦可以幾種組合添加。

本發明所使用的較佳的有機鹼性化合物為較苯酚之鹼性強的化合物。其中，以含氮鹼性化合物較佳。



(其中， R^{250} 、 R^{251} 、 R^{252} 係為相同或不同的氫原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之鹵基烷基、碳數 1~6 之羥基烷基或碳數 6~20 之經取代或未取代之芳基，其中， R^{251} 與 R^{252} 可互相鍵結以形成環。)



(其中， R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 係表示相同或不同的碳數 1~6 之烷基)

較佳的化合物係為一分子中具有 2 個以上不同化學環境

五、發明說明 (¹⁰⁹)

之氮原子之含氮鹼性化合物，更佳者為含有含經取代或未取代之胺基與氮原子之環構造兩者的化合物或具烷基胺基之化合物。較佳的具體例如經取代或未取代的脛、經取代或未取代的胺基吡啶、經取代或未取代的胺基烷基吡啶、經取代或未取代的胺基吡咯烷、經取代或未取代的咪唑、經取代或未取代的吡唑、經取代或未取代的吡啶、經取代或未取代的嘧啶、經取代或未取代的嘌呤、經取代或未取代的咪唑啉、經取代或未取代的吡唑啉、經取代或未取代的哌啶、經取代或未取代的嗎啉、經取代或未取代的胺基嗎啉等。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。

更佳的具體化合物例如有脛、1,1-二甲基脛、1,1,3,3-四甲基脛、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-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-吡喃基吡啶、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、1,5-二偶氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二偶氮二環[5.4.0]-7-十

五、發明說明 (110)

一烯、2,4,5-三苯基咪唑啉、N-乙基嗎啉、N-羥基乙基嗎啉、N-苯甲基嗎啉、環己基嗎啉基乙基硫尿素(CHMETU)等3級嗎啉衍生物、特開平 11-52575 號公報所記載的受阻胺類(該公報中[0005]所記載者)等，惟不受此等所限制。

更佳的具體例如 1,5-二偶氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二偶氮二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,4-二偶氮二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、六亞甲基四胺、4,4-二甲基咪唑啉、吡咯類、吡啶類、咪唑類、噻吩類、嘧啶類、CHMETU 等 3 級嗎啉類、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸酸酯等受阻胺類等。藉由使用此等可得優異的疏密相關性。

其中以 1,5-二偶氮二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二偶氮二環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二偶氮二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、六亞甲基四胺、4,4-二甲基咪唑啉、CHMETU、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸酸酯較佳。

此等之有機鹼性化合物可單獨使用或 2 種以上組合使用。有機鹼性化合物之使用量對 100 重量份阻體組成物之全部固成分而言通常為 0.001~10 重量份、較佳者為 0.01~5 重量份。若小於 0.001 重量份時無法得到有機鹼性化合物之添加效果。另外，大於 10 重量份時會有感度降低且非曝光部之顯像性惡化的傾向。

本發明之正型光阻體組成物中視其所需另可含有酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑劑、除上述外之界面活性劑、光增感劑、及對顯像液而言促進溶解性之化合物等。

將本發明之正型阻體組成物塗覆於基板上，以形成薄

五、發明說明 (¹¹¹)

膜。該塗膜之膜厚以 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 較佳。於本發明中視其所需可使用市售的無機或有機反射防止膜。

反射防止膜可使用鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、 α -二氧化矽等之無機膜型、與由吸光劑與聚合物材料所成的有機膜型。前者必須使用膜形成之真空蒸熔裝置、CVD 裝置、濺射裝置等之設備。有機反射防止膜例如有特公平 7-69611 號記載的由二苯胺衍生物與甲醛改性蜜胺樹脂之縮合物、鹼可溶性樹脂、吸光劑所成者，或美國專利 5294680 號記載的馬來酸酐共聚物與二胺型吸光劑之反應物，特開平 6-118631 號記載的含有樹脂黏合劑與羥甲基蜜胺系熱交聯劑者，特開平 6-118656 號公報中記載的在同一分子中具有羧酸基與環氧基與吸光基之丙烯酸樹脂型反射防止膜，特開平 8-87115 號公報中記載的由羥甲基蜜胺與二苯甲酮系吸光劑所成者，特開平 8-179509 號公報中記載的聚乙二醇樹脂中添加低分子吸光劑者等。

而且，有機反射防止膜亦可使用部紐瓦塞恩斯(譯音)公司製 DUV30 系列、或 DUV-40 系列、西部雷(譯音)公司製 AC-2、AC-3 等。

使上述阻體液於製造精密積體電路元件時所使用的基板(例如矽/二氧化矽被覆)上(視其所需在設置有上述反射防止膜之基板上)藉由旋轉器、滾筒等之適當塗覆方法予以塗覆後，通過所定的遮光罩予以曝光，進行烘烤、藉由顯像製得良好阻體圖像。此處，曝光光係以 $150\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 之波長的光較佳。具體而言，例如有 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF

五、發明說明 (112)

準分子雷射(193nm)、F₂準分子雷射(157nm)、X光線、電子束等。

顯像液可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、甲基矽酸鈉、銨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等一級胺，二乙胺、二正丙胺等二級胺，三乙胺、甲基二乙胺等三級胺，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，四甲銨氫氧化物、四乙銨氫氧化物等四級銨鹽，吡咯、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。

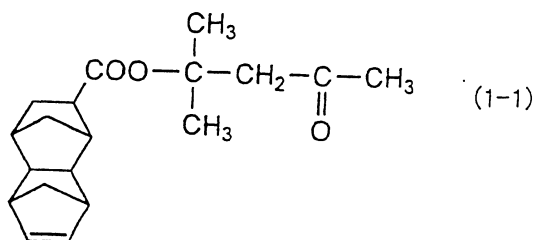
【實施例】

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。

• 聚合物(B-1)之合成(樹脂(1)~(12))

藉由 3-羧基-1,1-二甲基丁醇之丙烯酸酯與環戊二烯之反應所得的四環十二烯衍生物(1-1)、與馬來酸酐之等莫耳的混合物溶解於四氫呋喃中，調成固成分 50%之溶液。將其加入 3 口燒瓶中，在氮氣氣流、60℃下加熱。於反應溫度安定時，加入 5 莫耳%和光純藥公司製自由基起始劑 V-60 以開始反應。加熱 6 小時後，使反應混合物以四氫呋喃稀釋成 2 倍後，投入大量己烷中以使白色粉體。使析出的粉體過濾取出且乾燥，製得目的物之樹脂(1)。

五、發明說明 (113)



測定所得樹脂(1)之藉由 GPC 的分子量分析時，以聚苯乙烯換算為 6300(重量平均)。而且，藉由 NMR 光譜之樹脂(1)中四環十二烯重複單位與馬來酸酐重複單位之比例為 50/50。

以與上述相同的方法合成樹脂(2)~(12)。所合成的樹脂(1)~(12)之構造如下述。

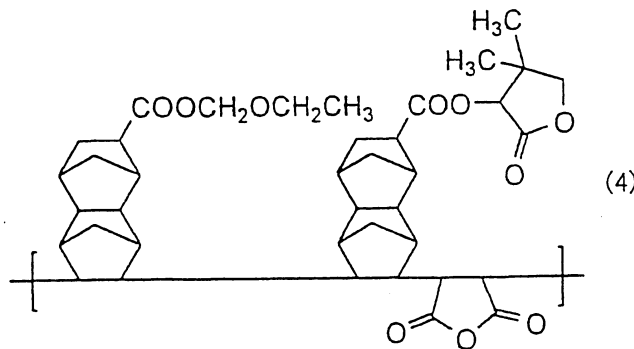
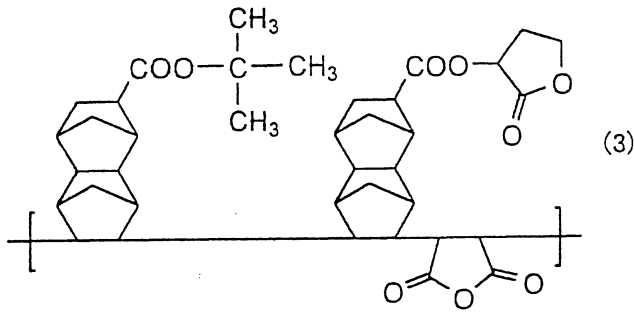
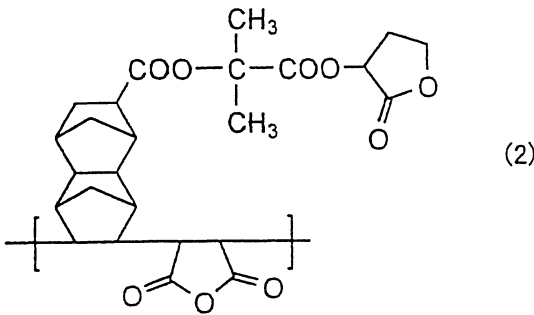
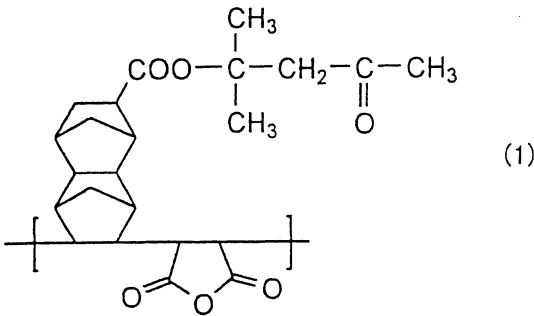
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (114)



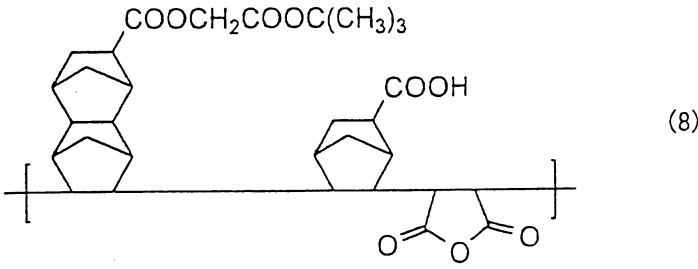
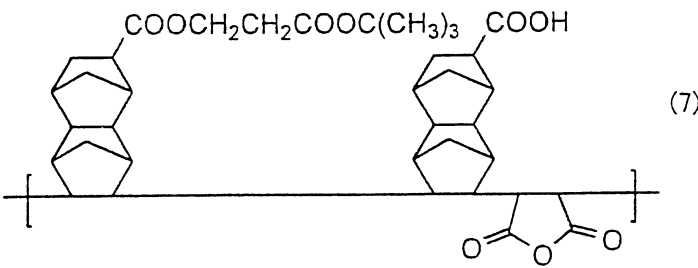
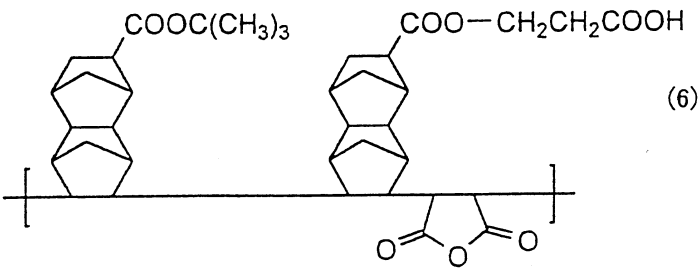
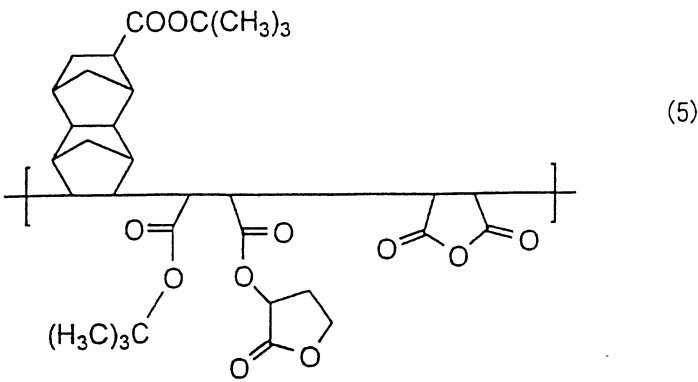
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (115)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

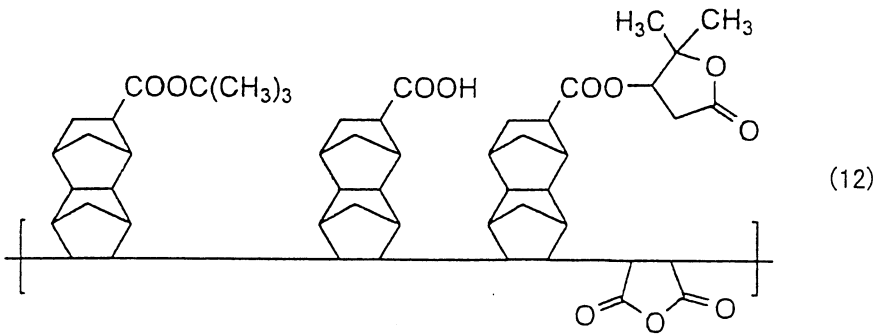
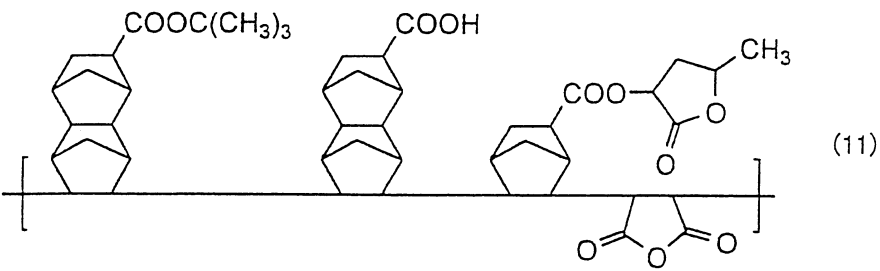
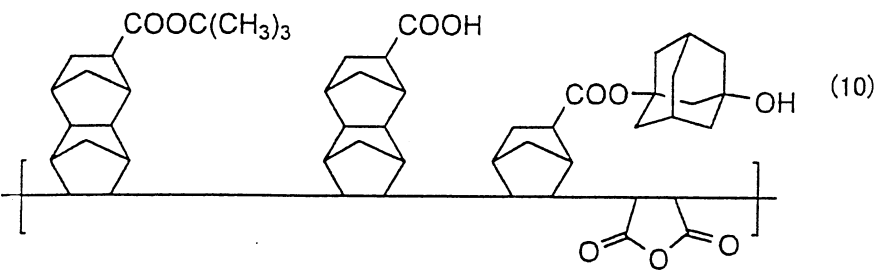
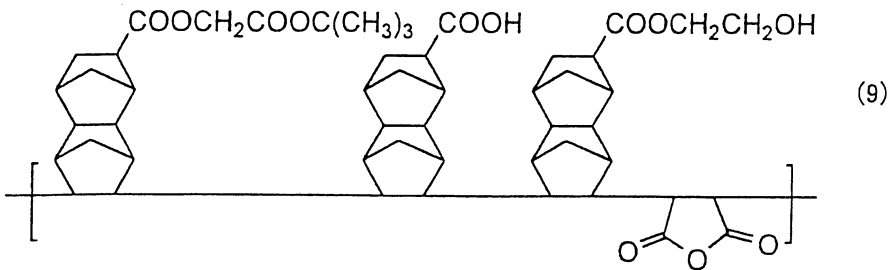
裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (116)



五、發明說明 (117)

而且，上述樹脂(2)~(12)之各重複單位的莫耳比率與重量平均分子量如表 1 所示。

表 1

樹 脂	脂 環 烯 烴			馬來酸酐、馬來酸酯		Mw
	1	2	3	1	2	
2	50			50		6000
3	35	15		50		6400
4	37	13		50		6300
5	50			24	26	6900
6	42	8		50		6600
7	41	9		50		6400
8	43	7		50		5600
9	38	4	8	50		6100
10	37	3	10	50		6900
11	39	5	6	50		6700
12	38	4	8	50		6600

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (¹¹⁸)

• 聚合物(B-2)之合成(樹脂(1)~(8))

以 50/50 之比例加入 2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯、甲羥戊內酯甲基丙烯酸酯，溶解於 N,N-二甲基乙烯醯胺/四氫呋喃=50/50 中，調成 100ml 固成分濃度 20%之溶液。於該溶液中加入 1 莫耳%和光純藥公司製自由基起始劑 V-65、2 莫耳%硫醇乙醇，使其在氮氣氣氛下在 2 小時內滴入 10ml 加熱至 60℃ 之 N,N-二甲基乙烯醯胺。於滴完後使反應液加熱 3 小時、再添加 1 莫耳%V-65 且攪拌 3 小時。反應終了後，使反應液冷卻至室溫、在異丙醇 2L/蒸餾水 1L 之混合溶液中晶析、析出白色粉體並予以回收。

藉由 C^{13} NMR 求得的聚合物組成比為 4/46。藉由 GPC 的分子量分析之聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 13700。

以與上數合成例相同的操作合成聚合物(2)~(8)。

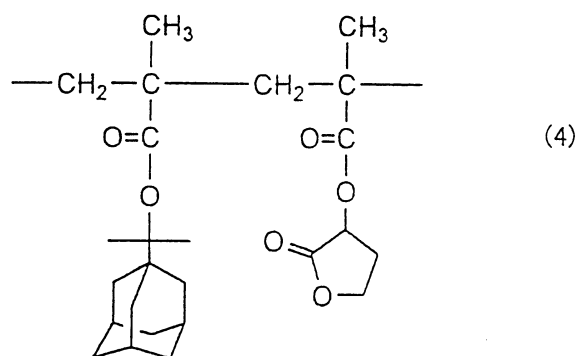
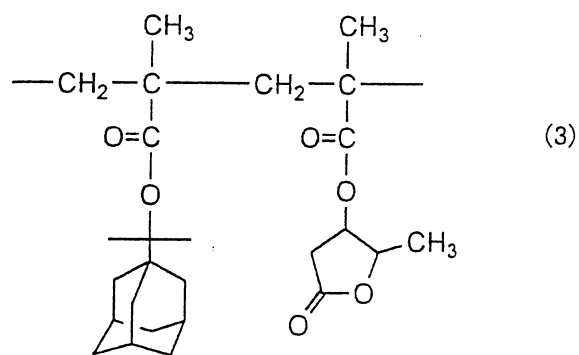
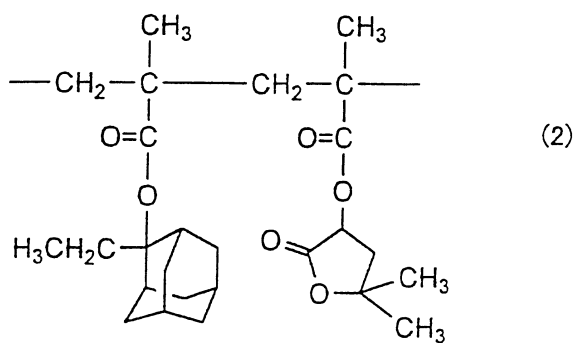
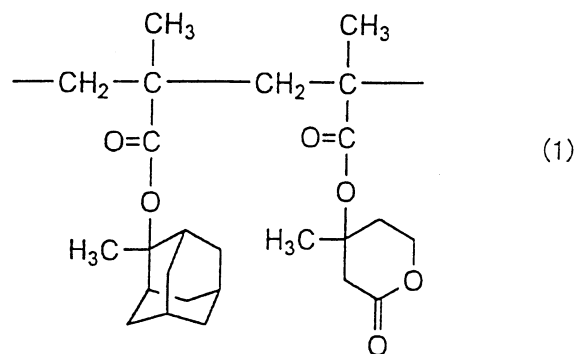
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

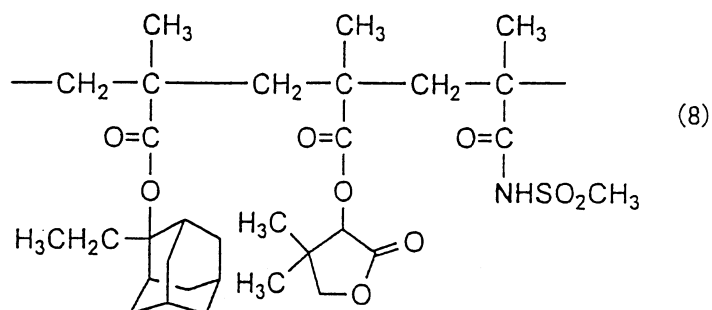
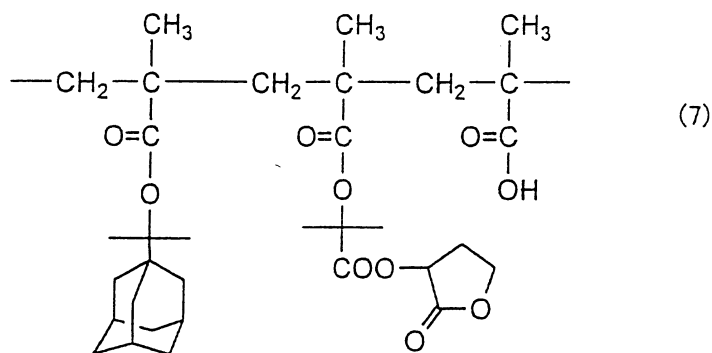
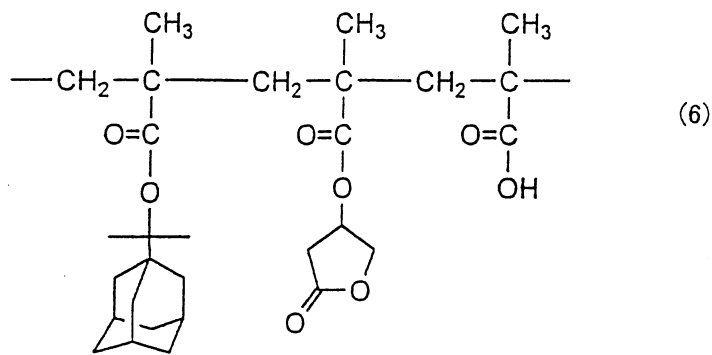
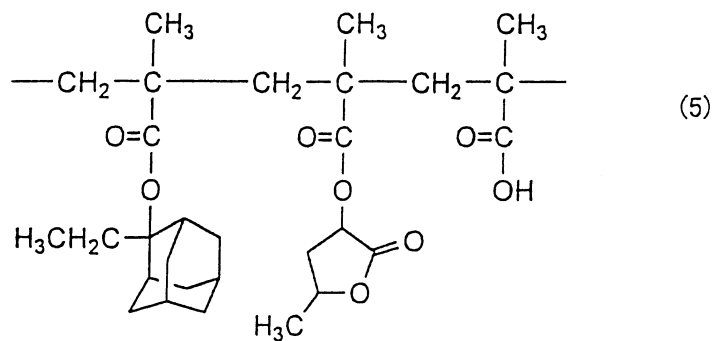
訂

線

五、發明說明 (119)



五、發明說明 (120)



五、發明說明 (121)

上述樹脂 (2) ~ (8) 之各重複單位的莫耳比率與重量平均分子量如表 2 所示。

表 2

樹 脂	脂環重複單位 (mol%)	內酯重複單位 (mol%)	第 3 成分重複 單位(mol%)	分子量
2	48	52		11600
3	47	53		12100
4	46	54		11900
5	49	44	7	12400
6	45	46	9	12900
7	47	39	14	27900
8	47	50	3	13300

[實施例]

將合計為 10g 上述合成例所合成所得的聚合物 (B-1) 及聚合物 (B-2)、(聚合物 (B-1) 與聚合物 (B-2) 之重量比為表 -3 以 (%) 所示)、

光酸發生劑 0.18g、

有機鹼性化合物 10mg、

界面活性劑 (添加量對組成物之全部固成分而言為 1 重量%)

如表 -3 所示予以配合，且各以固成分 14 重量%之比例溶解

於表 3 所示之混合溶劑後，以 0.1 μ m 之微過濾器予以過濾，

調製實施例 1 ~ 12 之正型光阻劑組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (¹²²)

於表-3 中, PAG-1 係表示三苯基銻三氟酸鹽、PAG2 係表示上述(PAG4-36)。而且, 各單獨使用聚合物(B-1)及聚合物(B-2), 光酸發生劑、有機鹼性化合物及界面活性劑如表 3 所示之阻體組成物各為比較例 1 及比較例 2。

而且, 界面活性劑係為

W-1: 梅卡法克(譯音)F176(大日本油墨(股)製)(氟系)

W-2: 梅卡法克 R08(大日本油墨(股)製)(氟及聚矽氧烷系)

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

W-5: 頓龍衣羅魯(譯音)S-336(頓龍衣(譯音)化學公司製)

有機鹼性化合物係為

1: 係表示 1,5-二偶氮二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)

2: 係表示雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)癸酸酯

3: 係表示三正丁胺

S1: 丙二醇單甲醚乙酸酯

S2: 丙二醇單甲醚丙酸酯

S3: 乳酸乙酯

S4: 丙二醇單甲醚

S5: 醋酸丁酯

S5: 2-庚酮

S6: γ -丁內酯

S7: 碳酸伸乙酯

S8: 碳酸伸丙酯

(藉由半色調遮光罩曝光之旁瓣光耐性及解像力之評估)

五、發明說明 (¹²³)

在 4 吋 Bare Si 基板上各塗覆 $0.30\ \mu\text{m}$ 阻體膜，且以真空吸附式熱板在 140°C 下乾燥 60 秒。然後，經由 $0.15\ \mu\text{m}$ 接觸孔圖像 (Hole Duty 比 = 1 : 3) 之半色調遮光罩 (透過率 80%)，藉由 ISI 公司製 ArF 分檔曝光器曝光。曝光後，在 130°C 下進行加熱處理 60 秒，再以 2.38% TMAH 攪鍊顯像 60 秒後，以純水水洗 30 秒、藉由旋轉乾燥製得畫像。此時，以具有 $0.15\ \mu\text{m}$ 直徑之接觸孔 (遮光罩) 之尺寸再現於阻體基板上之最適曝光量作為 E_{opt} ，且以旁瓣光複印於阻體基板的最低曝光量作為 E_{limit} ，以此等之比 $E_{\text{limit}}/E_{\text{opt}}$ 作為旁瓣光耐型之指標。此時，比較力 1 之值為 1 予以規格化，藉由與其之相對評估來表示其他旁瓣光耐性。該值愈大時旁瓣光耐性愈佳、愈小時愈不佳。

而且，以組合具有 $0.18\ \mu\text{m}$ 直徑之接觸孔圖像之曝光量時之臨界解像力 (直徑： μm) 作為解像力。

上述評估結果如表 -3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (124)

表 -3

實施例	聚合物(B-1)		聚合物(B-2)		酸 發 生 劑	有機 鹼性 化合 物	界面活 性 劑	溶劑(重量比)	藉由半色 調曝光之 旁瓣光耐 性	解像力
	種類	重量比 (%)	種類	重量比 (%)						
1	1	60	1	40	PAG-1	1	W-1	100%S1	1.8	0.135
2	2	50	2	50	PAG-1	2	W-2	S1/S3=90/10	1.8	0.135
3	3	50	3	50	PAG-1	3	W-3	100%S1	1.9	0.135
4	3	30	3	70	PAG-1	1	W-3	S3/S5=70/30	1.8	0.135
5	3	80	4	20	PAG-1	2	W-5	100%S1	2.0	0.135
6	4	40	4	60	PAG-1	3	W-5	100%S1	1.9	0.135
7	4	90	5	10	PAG-1	1	W-2	100%S1	2.0	0.14
8	4	15	5	85	PAG-1	2	W-1	100%S1	1.8	0.135
9	5	40	6	60	PAG-1	3	W-2	S1/S4=85/15	1.8	0.135
10	6	50	7	50	PAG-1	1	W-3	100%S1	1.9	0.135
11	6	10	7	90	PAG-1	2	W-4	100%S1	1.6	0.135
12	6	50	8	50	PAG-1	3	W-5	100%S1	1.9	0.135

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (125)

表 - 3(續)

實施例	聚合物(B-1)		聚合物(B-2)		酸 發 生 劑	有機鹼 性化合 物	界面活 性 劑	溶劑(重量比)	藉由半色調 曝光之旁瓣 光 耐 性	解像力
	種類	重量比 (%)	種類	重量比 (%)						
13	7	70	8	30	PAG-1	3	W-1	S1/S6=90/10	2.0	0.135
14	7	50	9	50	PAG-1	3	W-1	100%S1	1.9	0.135
15	7	30	9	70	PAG-1	2	W-2	100%S1	1.9	0.135
16	8	40	10	60	PAG-1	1	W-2	100%S1	1.8	0.135
17	1	30	11	70	PAG-2	2	W-2	100%S1	1.8	0.135
18	2	20	12	80	PAG-2	3	W-3	S1/S7=90/10	1.8	0.135
19	3	40	12	60	PAG-2	1	W-5	S1/S8=92/8	1.8	0.135
20	4	50	11	50	PAG-2	2	W-5	100%S1	1.9	0.135
21	5	70	10	30	PAG-2	3	W-5	S2/S4=90/10	1.9	0.135
22	6	60	9	40	PAG-2	1	W-3	S1/S3/S9= 80/15/5	1.9	0.135
23	7	30	8	70	PAG-2	2	W-1	S1/S6/S10= 80/15/5	1.9	0.135
24	8	50	7	50	PAG-2	3	W-2	S3/S5/S8= 60/35/5	1.8	0.135
比較例 1	1	100	-	0	PAG-1	1	W-4	100%S1	1.0	0.16
比較例 2	-	0	1	100	PAG-1	2	W-3	100%S1	0.6	0.14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (¹²⁶)

由表 3 結果可知，本發明之實施例具有優異的旁瓣光耐性及解像力之性能。然而，比較例無法滿足上述性能，尤其是藉由半色調遮光罩曝光之旁瓣光耐性不充分。

【發明之效果】

藉由本發明之正型光阻劑組成物可得高解像力、良好的半色調相位差變化遮光罩適性(旁瓣光耐性)、優異的阻體性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物

本發明係提供一種具有高解像力、半色調相位差偏移遮光罩適性(旁瓣(side lobe)光耐性)佳之遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物。

本發明之遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物，其特徵為含有

(A)藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物、

(B-1)具有至少一種選自第1特定構造及第2特定構造所示重覆單位與具第3特定構造之重覆單位、且具有藉由酸作用分解之基的聚合物、

(B-2)具有第4特定構造之重覆單位、且具有藉由酸作用分解之基的聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

四、英文發明摘要（發明之名稱：

）

Positive Photoresist Composition for Far-ultraviolet Light Exposure

[Purpose] Provided is a positive photoresist composition for far-ultraviolet light exposure which has high resolution and a good property suitable for a halftone phase shift mask.(side lobe light resistance).

[Constitution] A positive photoresist composition for far-ultraviolet light exposure is characterized in that it comprises

(A) an acid-generating compound which generates an acid upon irradiation with actinic rays or a radiation,

(B-1) a polymer having at least one member selected from the group consisting of a repeating unit represented by the first and second specific structures, having a repeating unit of the third specific structure and having a group decomposable by the action of an acid, and

(B-2) a polymer having a repeating unit of the fourth specific structure and having a group decomposable by the action of an acid.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

92. 9. 1	修正
年 月 日	補充

六、申請專利範圍

第 90103791 號「遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物」專利案

(92 年 9 月 1 日修正本)

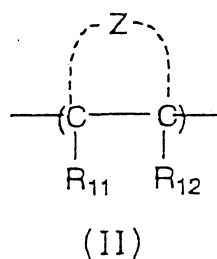
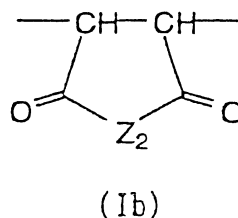
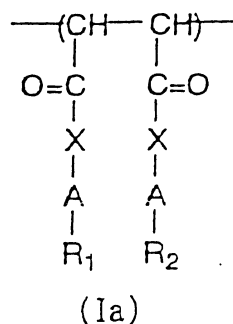
六 申請專利範圍：

1. 一種遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物，其特徵為具有

(A) 佔全部固體成分 0.001~40 重量%的藉由活性光線或放射線照射產生酸之化合物，

(B-1) 佔全部固體成分 5~98 重量%的具有至少一種選自下述一般式 (Ia) 及一般式 (Ib) 所示之重複單位與下述一般式 (II) 所示之重複單位且具有藉由酸作用分解之基的聚合物，

(B-2) 佔全部固體成分 2~95 重量%的具有下述一般式 (pA) 所示之重複單位且具有藉由酸作用分解之基的聚合物，



(式 (Ia) 中， R_1 、 R_2 係各表示獨立的氫原子、氰基、羥基、

六、申請專利範圍

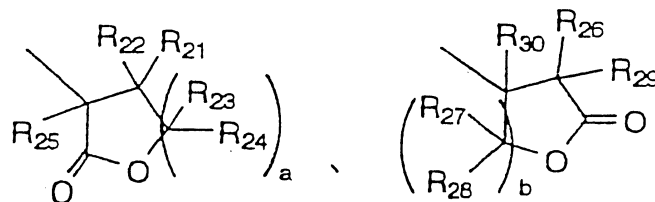
-COOH、-COOR₅、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆、可經取代的烷基、烷氧基或環狀烴基、或下述-Y基；

X係表示氧原子、硫原子、-NH-、-NHSO₂-或-

NHSO₂NH-；其中，R₅係表示可經取代的烷基、環狀烴基或下述-Y基；R₆係表示可經取代的烷基或環狀烴基；

A係表示單鍵或2價連結基；

-Y基係為



(其中，R₂₁~R₃₀係各表示獨立的氫原子或可具取代基之烷基，a、b係表示1或2)；

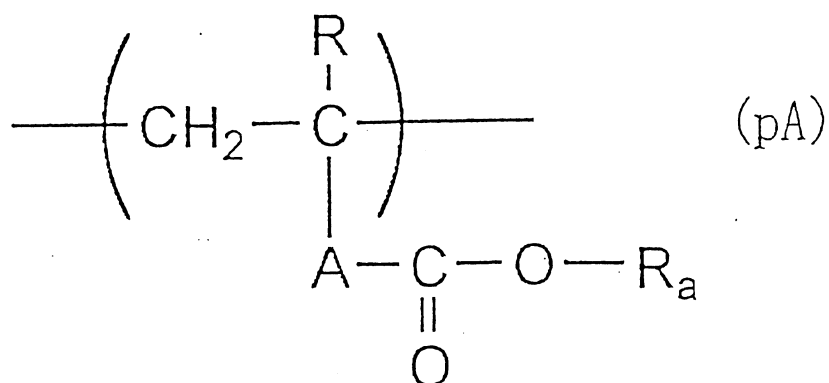
式(Ib)中，Z₂係表示-O-或-N(R₃)-；R₃係表示氫原子、羥基或-OSO₂-R₄；R₄係表示烷基、鹵化烷基、環烷基或樟腦殘基；

式(II)中，

R₁₁、R₁₂係各表示獨立的氫原子、氰基、鹵素原子、或可具取代基之烷基；

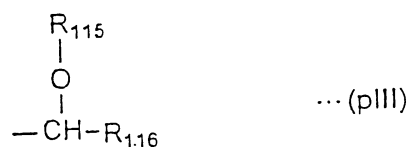
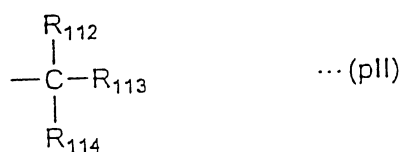
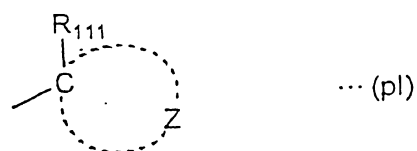
Z係含有鍵結2個碳原子(C-C)、為形成可具取代基之脂環式構造之原子團)

六、申請專利範圍

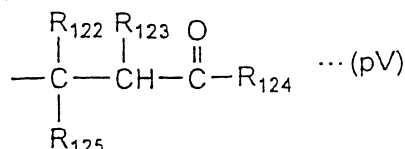
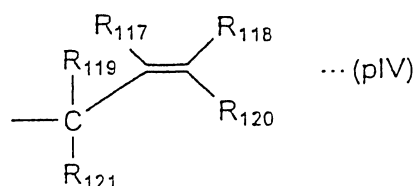


(其中，R 係表示氫原子、鹵素原子或具有碳數 1~4 個碳原子之經取代或未經取代的直鏈或支鏈的烷基；數個 R 可為相同或不同者；A 係表示單鍵、單獨選自伸烷基、經取代伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、或脲基所成群者或組合 2 種以上者；

R_a 係表示下述一般式 (pI)~(pVI) 之任一基)



六、申請專利範圍

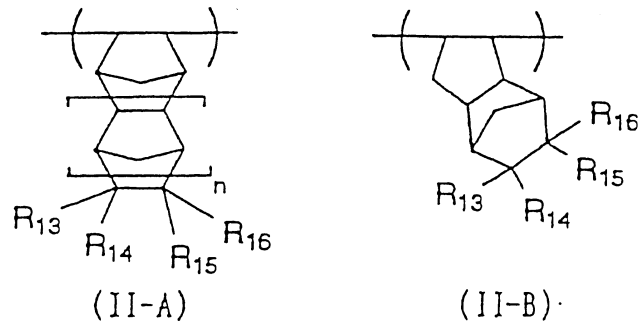


(其中, R_{111} 係表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第 2-丁基; Z 係表示碳原子與形成脂環式烴基之必要原子團; $\text{R}_{112} \sim \text{R}_{116}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個直鏈或支鏈烷基或脂環示烴基, 惟 $\text{R}_{112} \sim \text{R}_{116}$ 中至少一個或 R_{115} 、 R_{116} 中任一個為脂環示烴基; $\text{R}_{117} \sim \text{R}_{121}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個之直鏈或支鏈烷基或脂環示烴基, 惟 $\text{R}_{117} \sim \text{R}_{121}$ 中至少一個為脂環示烴基, 而且 R_{119} 、 R_{121} 中任一個為碳數 1~4 個之直鏈或支鏈烷基或脂環示烴基; $\text{R}_{122} \sim \text{R}_{125}$ 係各表示獨立的碳數 1~4 個之直鏈或支鏈烷基或脂環示烴基; 惟 $\text{R}_{122} \sim \text{R}_{125}$ 中至少一個為脂環示烴基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物, 其中, 一般式 (II) 中之 Z 係含有鍵結 2 個碳原子 (C-C)、為形成可具取代基之脂環式構造之原子團。

六、申請專利範圍

3.如申請專利範圍第 1 項之遠紫外線曝光用正型光阻劑組成物，其中，一般式(II)係為下述一般式(II-A)或(II-B)，



(其中，式(II-A)、(II-B)中，

$R_{13} \sim R_{16}$ 係各位獨立的氫原子、鹵素原子、氰基、
 COOH 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 係與上述者同義)、藉由酸作用分解之
 基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、或可具取代基之烷基或環狀烴基；
 且 $R_{13} \sim R_{16}$ 至少 2 個鍵結以形成環； n 係表示 0 或 1；此
 處， X 、 A 係各與上述同義； R_{17} 係為 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、
 CN 、氰基、可具取代基之烷氧基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$
 SO_2-R_6 (R_5 、 R_6 係各與上述同義)或上述之 $-\text{Y}$ 基)。