

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係作為適合微細加工技術之化學增幅型正光阻材料之基礎樹脂用高分子化合物之單體之新穎酯化合物、含有該酯化合物單體之高分子化合物及含有該高分子化合物之基礎樹脂的光阻材料，及使用該光阻材料之圖型形成方法。

【先前技術】

近年，隨著 LSI 之高度集積化及高速化，在要求圖型線路微細化中，遠紫外線微影可望成為下一世代之微細加工技術。其中以 KrF 準分子雷射光、ArF 準分子雷射光為光源之光蝕刻係 0.3 μ m 以下之超微細加工所不可或缺的技術。

KrF 準分子雷射用光阻材料係以兼具可實用性程度之穿透性與耐蝕刻性之聚羥基苯乙烯為實際上之標準基礎樹脂。ArF 準分子雷射用光阻材料為在主鏈上含有聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之衍生物或脂肪族環狀化合物之高分子化合物等的材料。不論何種狀況，其基本形態係以適當之酸脫離性基保護鹼可溶性樹脂之鹼易溶性部位之一部分或全部，藉由選擇各種酸脫離性保護基調整光阻材料整體的性能。

酸脫離性保護基例如有第三丁氧基羰基（專利文獻 1：日本特公平 2-27660 號公報等）、第三丁基（專利文獻

(2)

2：日本特開昭 62-115440 號公報、非專利文獻 1：J.Photopolym.Sci.Technol.7〔3〕, 507 (1994) 等)、2-四氫吡喃(專利文獻 3：特開平 2-80515 號公報、專利文獻 4：特開平 5-88367 號公報等)、1-乙氧基乙基(專利文獻 5：特開平 2-19847 號公報、專利文獻 6：特開平 4-215661 號公報等)等。但是在要求圖型線路更微細化中，這些酸脫離性保護基均無法發揮滿意的性能。

換言之，第三丁氧基羰基或第三丁基對酸之反應性明顯降低，爲了確保曝光前後之溶解速度差，必須要照射相當量之能量線，產生足夠量的酸。將酸產生劑形成強酸產生型時，即使酸之產生量少，反應仍可進行，因此可降低曝光量。但是此時因空氣中之鹼性物質造成產生酸失去活性的影響也相對增加，產生圖型成爲 T 形狀等之問題。而 2-四氫吡喃或 1-乙氧基乙基對酸之反應性太高，因此，不需等待加熱處理，僅藉由曝光之酸產生即進行不規則之脫離反應。曝光-加熱處理・顯影間之尺寸變化大。用於羧基之保護基時，對鹼之溶解阻止效果低，未曝光部之溶解速度高，顯影時產生膜減少，爲了防止此現象，使用高取代物時，有耐熱性急速降低的缺點。不論如何，無法確保曝光前後之溶解速度差，結果成爲極低解像度之光阻材料。

使用上述酸脫離性保護基之光阻材料不論如何，皆無法在被轉印之圖型之緊密區域或疏鬆區域以相同曝光量得到所要之圖型，換言之，同樣具有疏密依存性較大的問題。

(3)

。具體而言，例如形成線間距時，以密集線之尺寸控制良好狀態下，進行解像之曝光量形成孤立線時，形成比所要尺寸更細線寬。此現象可能係因曝光產生之酸之擴散距離長的緣故。當提高體系內之疏水性時，會助長產生酸之擴散，與（甲基）丙烯酸系樹脂、脂環主鏈系樹脂同時爲了提高耐蝕刻性，而碳密度提高相當程度，結果促進產生酸之擴散，而疏密依存性增加。實際上，使用 ArF 準分子雷射之極微細之圖型尺寸在疏密依存性較高之光阻材料時，孤立線會消失，不實用。要求更細之圖型線寬中，需要發揮感度、解像度、耐蝕刻性之優異的性能，且疏密依存性較低的光阻材料。

〔專利文獻 1〕日本特公平 2-27660 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開昭 62-115440 號公報

〔專利文獻 3〕日本特開平 2-80515 號公報

〔專利文獻 4〕日本特開平 5-88367 號公報

〔專利文獻 5〕日本特開平 2-19847 號公報

〔專利文獻 6〕日本特開平 4-215661 號公報

〔非專利文獻 1〕J.Photopolym.Sci.Technol.7〔3〕，
507（1994）

【發明內容】

〔發明欲解決的問題〕

本發明係有鑒於上述問題，以提供（1）提供酸分解性優異，且可控制曝光所產生之酸之擴散之高分子化合物

(4)

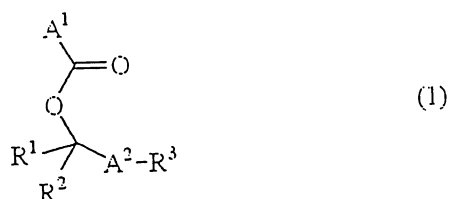
的酯化合物，(2)作為基礎樹脂配合於光阻材料時，具有遠高於以往之感度及解像度，且疏密依存性較低的高分子化合物，(3)以該高分子化合物為基礎樹脂之光阻材料及(4)使用該光阻材料之圖型形成方法為目的。

[解決問題之方法及發明之實施形態]

本發明人為了達到上述目的，而精心檢討結果，發現以下述方法以高收率，且簡便得到下述一般式(1)表示之酯化合物，使用此酯化合物所得之高分子化合物在準分子雷射曝光波長之透明性高，以此作為基礎樹脂使用之光阻材料具有高感度、高解像度，且疏密依存性優異，此光阻材料極適合精密之微細加工。

換言之，本發明係提供下述酯化合物及高分子化合物。

(I) 一種酯化合物，其特徵係以下述一般式(1)表示之酯化合物，

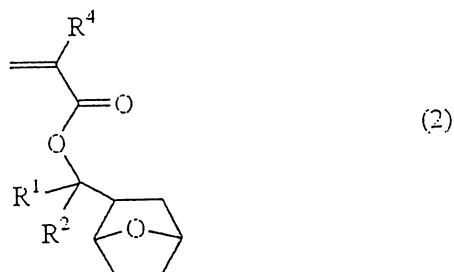


(式中 A^1 係具有碳-碳雙鍵之聚合性官能基， A^2 係選自呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜原菠烷二基之2價之基， R^1 、 R^2 係分別獨立之碳數1~10之直鏈狀、支鏈狀或環狀之1價烴基， R^1 、 R^2 係彼此鍵結，這些可與鍵結之碳原子形成脂肪族烴環， R^3 為氫原子或可含有雜原子之碳數1~10

(5)

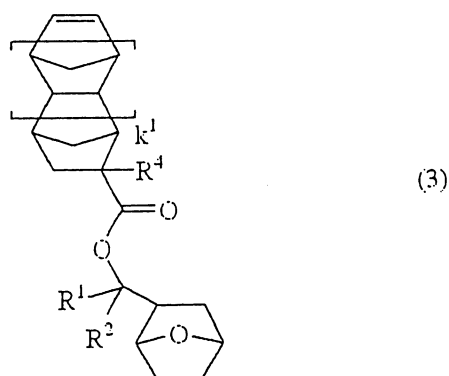
之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基)。

(II) 如 (I) 之酯化合物，其係以下述一般式 (2) 表示，



(式中 R^1 、 R^2 係與上述相同， R^4 係氫原子或甲基)。

(III) 如 (I) 之酯化合物，其係以下述一般式 (3) 表示，



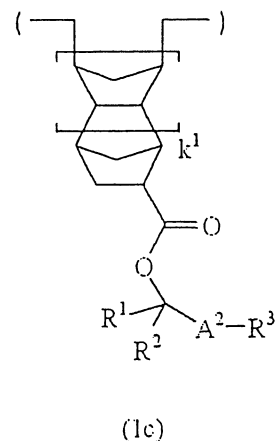
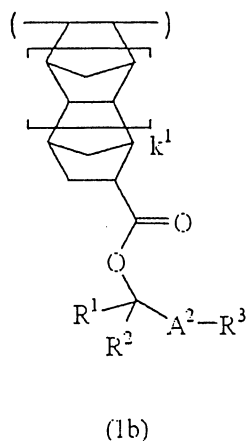
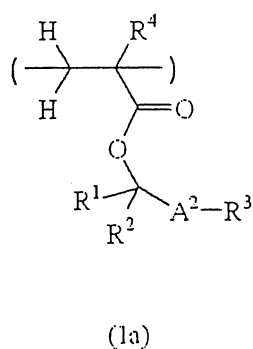
(式中 R^4 係氫原子或甲基， R^1 、 R^2 係與上述相同， k^1 爲 0 或 1)。

本發明係提供下述之高分子化合物。

(IV) 一種高分子化合物，其特徵係含有由上述 (I) 之酯化合物所得之重覆單位。

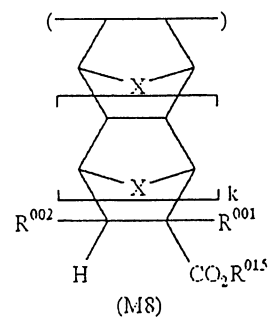
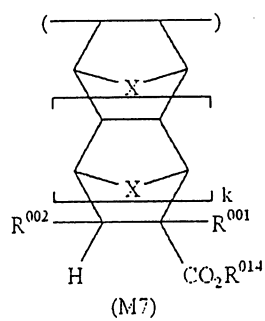
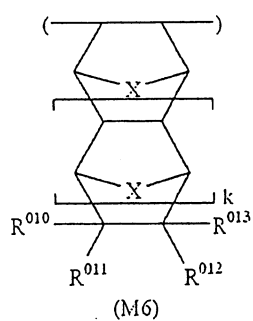
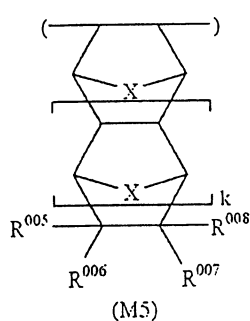
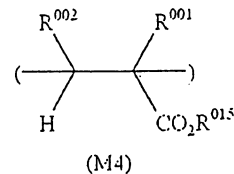
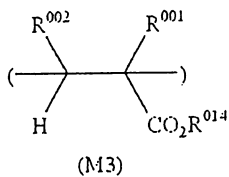
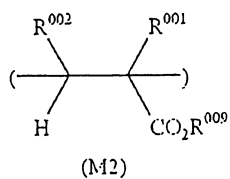
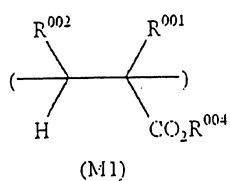
(V) 一種高分子化合物，其特徵係含有以下述一般式 (1a) ~ (1c) 表示中任一之重覆單位，

(6)

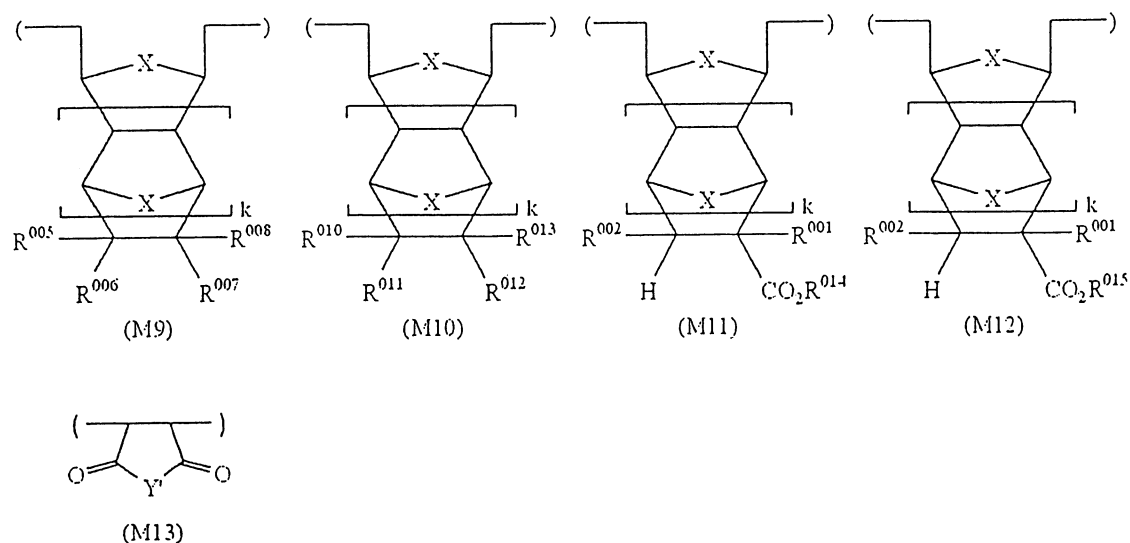


(式中 A^1 係具有碳-碳雙鍵之聚合性官能基， A^2 係選自呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜原菠烷二基之 2 價之基， R^1 、 R^2 係分別獨立之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基， R^1 、 R^2 係彼此鍵結，這些可與鍵結之碳原子形成脂肪族烴環， R^3 為氫原子或可含有雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基)。

(VI) 如 (IV) 或 (V) 之高分子化合物，其係含有以下述一般式 (M1) ~ (M13) 表示中任一之重覆單位，



(7)



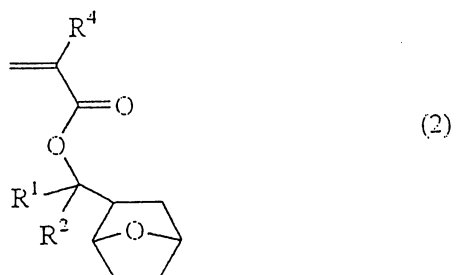
(式中， R^{001} 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^{003}$ ； R^{002} 為氫原子、甲基或 CO_2R^{003} ； R^{003} 為碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{004} 為氫原子或碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基， R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{005} 至 R^{008} 可互相鍵結形成環，此時 R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 2 價烴基，其餘為各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{009} 為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基， R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{010} 至 R^{013} 可互相鍵結形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自

1, 2-二基、7-氧雜原菠烷-1, 3-二基。 R^1 、 R^2 係分別獨立之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基等之 1 價烴基，具體而言，例如有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、雙環〔2.2.1〕庚基、雙環〔2.2.2〕辛基、雙環〔3.3.1〕壬基、雙環〔4.4.0〕癸基、金剛烷基等。 R^1 、 R^2 係彼此鍵結，這些可與鍵結之碳原子形成理想為碳數 3~20，特別理想為 4~15 之脂肪族烴環。形成之環具體而言，例如有環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、雙環〔2.2.1〕庚烷、雙環〔2.2.2〕辛烷、雙環〔3.3.1〕壬烷、雙環〔4.4.0〕癸烷、金剛烷基等。 R^3 為氫原子或可含有雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基，例如有烷基、烴基烷基、烷氧基烷基、烷氧基烷氧基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、烷氧基、羰氧基烷基、

烷基羰氧基烷基等。具體而言，例如有羥甲基、羥乙基、甲氧甲基、甲氧乙基、甲氧乙氧甲基、甲氧羰基、甲醯氧基、乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、環己氧基、甲醯氧甲基、乙醯氧甲基、三甲基乙醯氧甲基、環己氧甲基等。

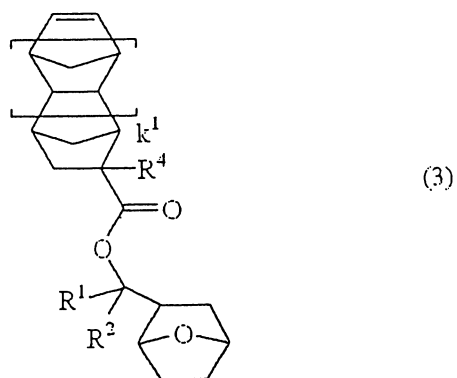
上述一般式 (1) 表示之酯化合物，特別理想為以下述一般式 (2) 表示之酯化合物。

(10)



(式中 R^1 、 R^2 係與上述相同， R^4 係氫原子或甲基)。

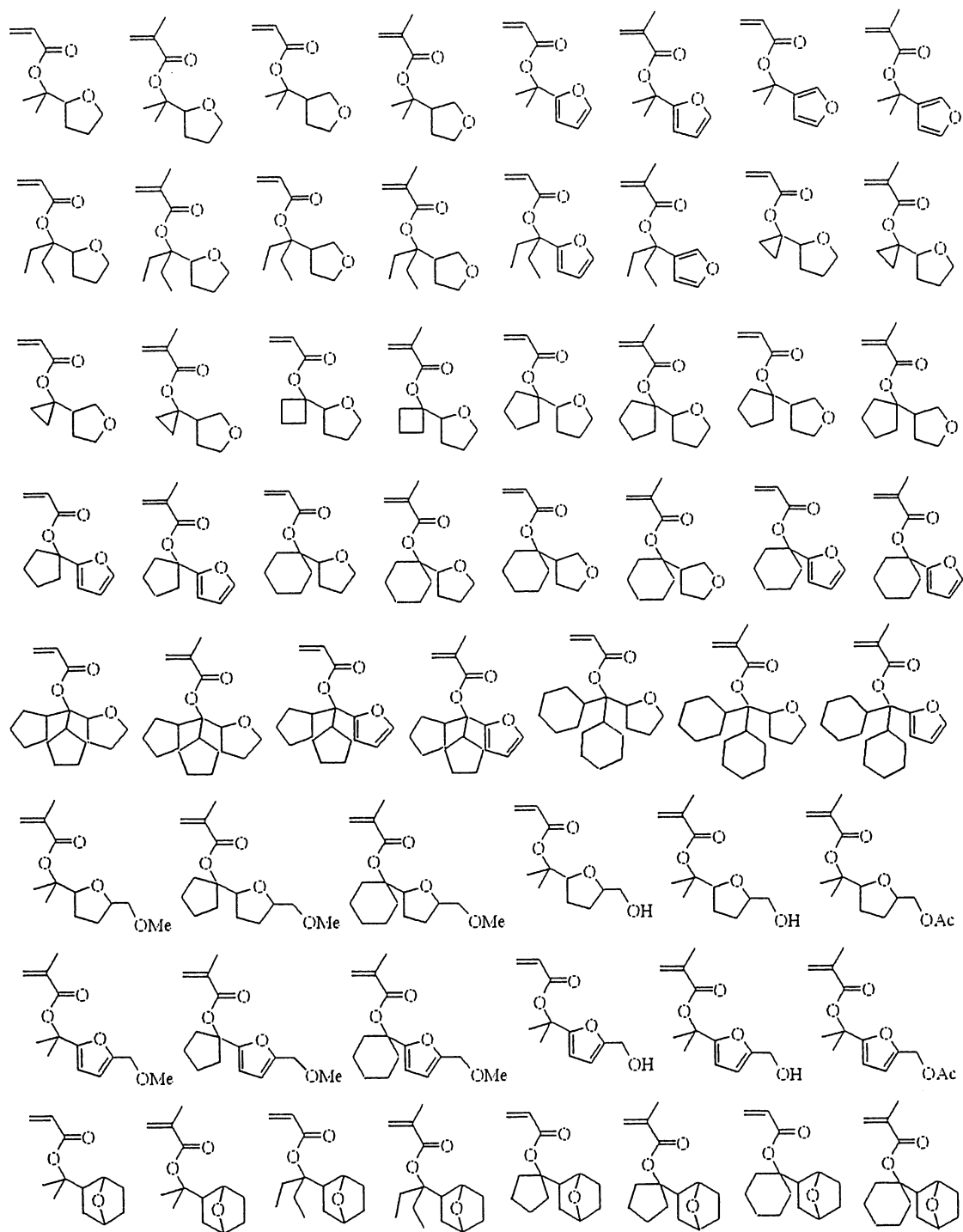
上述一般式 (1) 表示之酯化合物，特別理想為以下述一般式 (3) 表示之酯化合物。



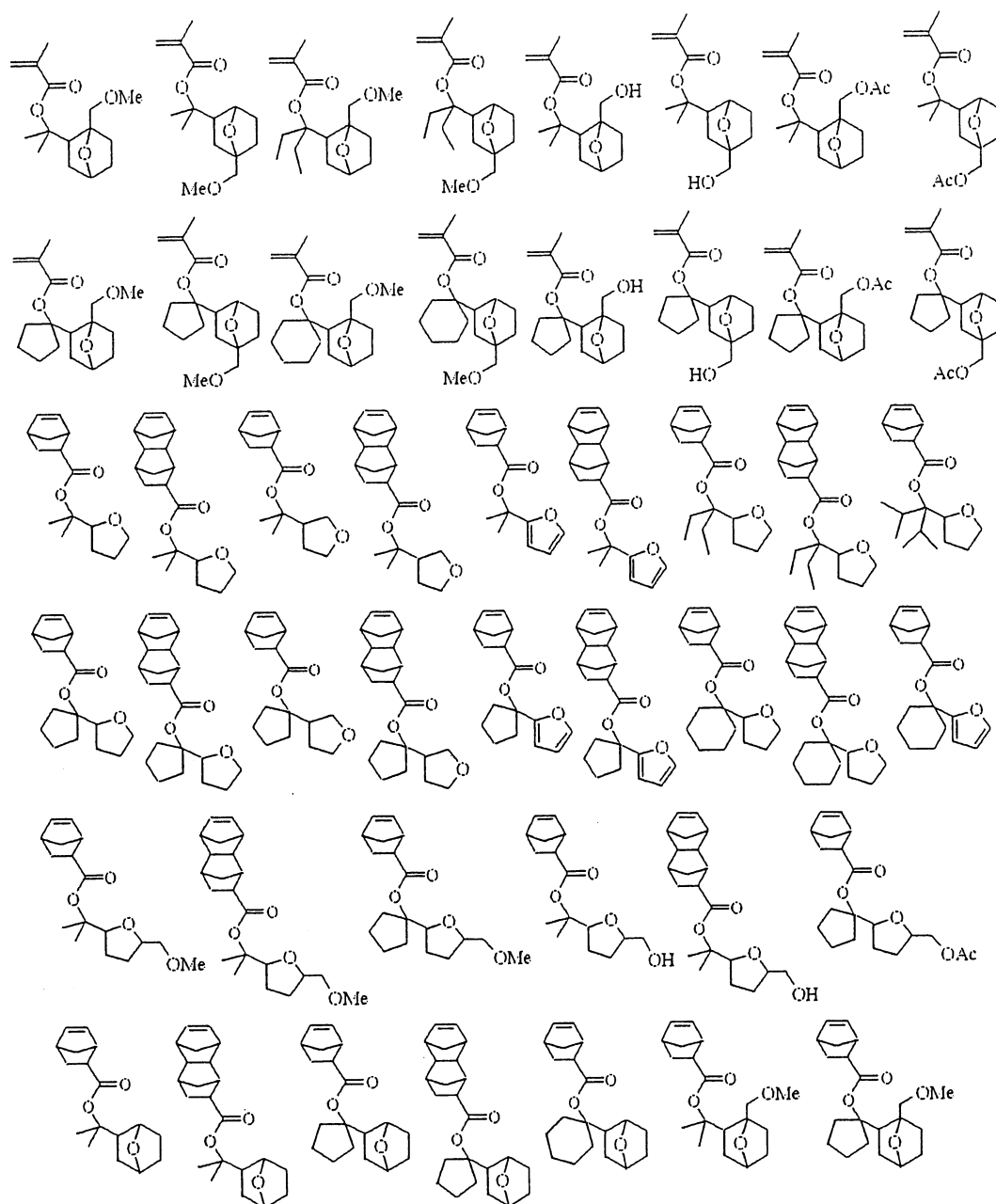
(式中 R^1 、 R^2 及 R^4 係與上述相同， k^1 為 0 或 1)。

上述一般式 (1) ~ (3) 表示之酯化合物，具體而言，例如有下述者。下述例中，Me 為甲基，Ac 為乙醯基。

(11)

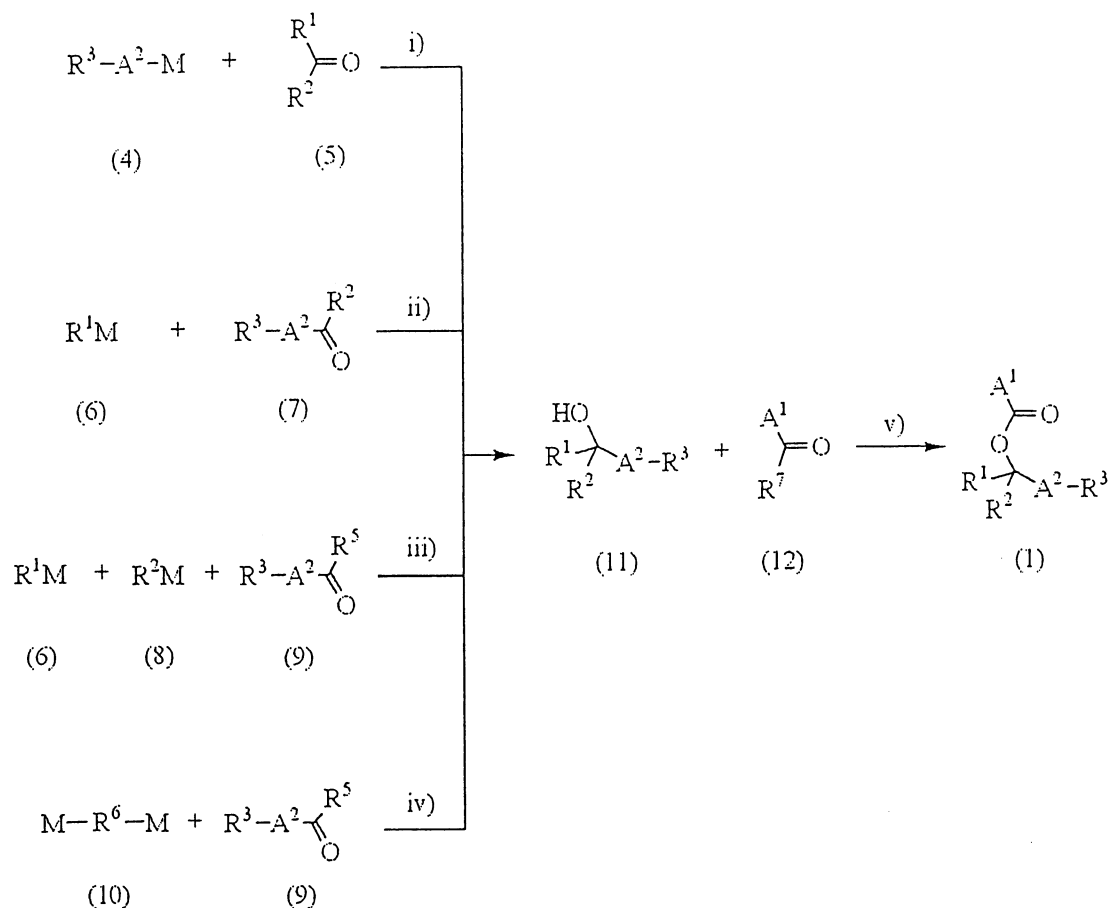


(12)



本發明之式(1)表示之酯化合物例如下述反應式所示，第1步驟係藉由下述 i) ~iv) 之方法得到式(11)所示之中間體醇化合物後，第2步驟係藉由下述 v) 之方法使此式(11)之醇化合物之羥基產生酯化而得到，但是不限於此方法。

(13)



(式中 A^1 、 A^2 及 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 係與上述相同。 R^5 為鹵原子或 OR^8 。 R^6 係表示 R^1 、 R^2 彼此鍵結，這些與鍵結之碳原子形成脂肪族烴環時之 R^1 與 R^2 鍵結形成之 2 價烴基 ($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)。 R^7 為烴基或鹵原子。 R^8 為甲基或乙基。 M 為 Li 、 Na 、 K 、 MgP 或 ZnP ， P 表示鹵原子)。

第 1 步驟之上述反應式中藉由 i) ~ iv) 合成醇化合物 (11) 的方法如下詳述。

i) 第一的方法藉由有機金屬試劑 (4) 對酮化合物 (5) 之求核加成反應可合成醇化合物 (11)。

有機金屬試劑 (4) 之使用量係對酮化合物 (5) 1 莫耳時，理想為使用 0.5~2.0 莫耳，特別理想為 0.9~1.2 莫耳。理想之溶媒例如有四氫呋喃、二乙醚、二正丁醚、1

(14)

，4-二噁烷等之醚類，正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等之烴類，這些溶媒可單獨或混合使用。反應溫度、反應時間係因條件而異，例如有機金屬試劑使用 Grignard 試劑 {式 (4) 中，M 為 MgP} 時，反應溫度為 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。反應時間係以氣相色譜 (GC) 或矽凝膠薄層色譜 (TLC) 追蹤反應，反應結束為收率的點，通常為 0.5~10 小時。由反應混合物利用一般水系後處理 (aqueous work-up) 可得到中間體醇化合物 (11)，必要時可藉由蒸餾、色譜等一般方法純化。

ii) 第二的方法藉由有機金屬試劑 (6) 對酮化合物 (7) 之求核加成反應可合成醇化合物 (11)。

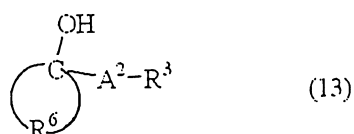
有機金屬試劑 (6) 之使用量係對酮化合物 (7) 1 莫耳時，理想為使用 1.0~3.0 莫耳，特別理想為 1.1~1.5 莫耳。理想之溶媒例如有四氫呋喃、二乙醚、二正丁醚、1,4-二噁烷等之醚類，正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等之烴類，這些溶媒可單獨或混合使用。反應溫度、反應時間係因條件而異，例如有機金屬試劑使用 Grignard 試劑 {式 (6) 中，M 為 MgP} 時，反應溫度為 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。反應時間係以氣相色譜 (GC) 或矽凝膠薄層色譜 (TLC) 追蹤反應，反應結束為收率的點，通常為 0.5~10 小時。由反應混合物利用一般水系後處理 (aqueous work-up) 可得到中間體醇化合物 (11)，必要時可藉由蒸餾、色譜等一般方法純化。

iii) 第三的方法藉由有機金屬試劑 (6) 及 (8) 對羰

基化合物 (9) 之求核加成反應可合成醇化合物 (11)。

有機金屬試劑 (6) 及 (8) 之使用量係對羰基化合物 (9) 1 莫耳時，理想為使用 2.0~5.0 莫耳，特別理想為 2.0~3.0 莫耳。理想之溶媒例如有四氫呋喃、二乙醚、二正丁醚、1, 4-二噁烷等之醚類，正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等之烴類，這些溶媒可單獨或混合使用。反應溫度、反應時間係因條件而異，例如有機金屬試劑使用 Grignard 試劑 {式 (6) 及 (8) 中，M 為 MgP} 時，反應溫度為 0~100℃，理想為 20~70℃。反應時間係以氣相色譜 (GC) 或矽凝膠薄層色譜 (TLC) 追蹤反應，反應結束為收率的點，通常為 0.5~10 小時。由反應混合物利用一般水系後處理 (aqueous work-up) 可得到中間體醇化合物 (11)，必要時可藉由蒸餾、色譜等一般方法純化。

iv) 第四的方法係一般式 (11) 表示之中間體醇化合物為下述一般式 (13) 表示時，



式中 R^1 、 R^2 彼此鍵結，這些與鍵結之碳原子形成脂肪族烴環時，藉由有機金屬試劑 (10) 對羰基化合物 (9) 之求核加成反應可合成醇化合物 (11)。

有機金屬試劑 (10) 之使用量係對羰基化合物 (9) 1 莫耳時，理想為使用 1.0~3.0 莫耳，特別理想為 1.1~1.5 莫耳。理想之溶媒例如有四氫呋喃、二乙醚、二正丁醚、

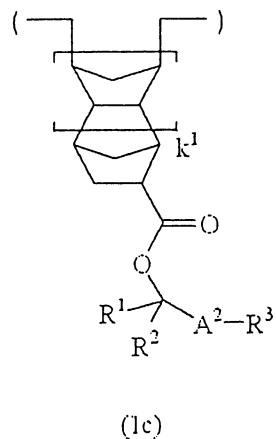
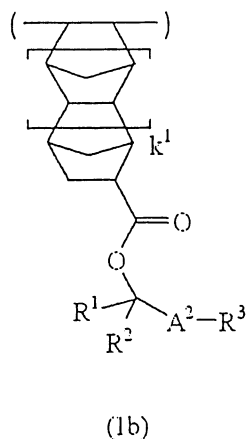
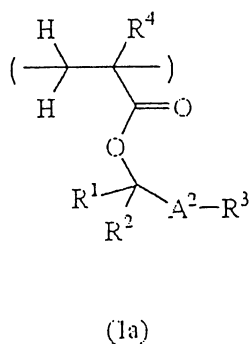
1, 4-二噁烷等之醚類，正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等之烴類，這些溶媒可單獨或混合使用。反應溫度、反應時間係因條件而異，例如有機金屬試劑使用 Grignard 試劑 {式 (10) 中，M 為 MgP} 時，反應溫度為 0~100℃，理想為 20~70℃。反應時間係以氣相色譜 (GC) 或矽凝膠薄層色譜 (TLC) 追蹤反應，反應結束為收率的點，通常為 0.5~10 小時。由反應混合物利用一般水系後處理 (aqueous work-up) 可得到中間體醇化合物 (11)，必要時可藉由蒸餾、色譜等一般方法純化。

v) 第二步驟係前階段產生之醇性羥基之酯化。利用公知方法可輕易進行反應，例如使用酸氯之酯化劑 {式 (12) 中，R⁷ 為氯原子} 時，無溶媒或二氯甲烷、甲苯、己烷等之溶媒中，依序或同時添加中間體醇化合物、甲基丙烯酸氯、原菠烷羧酸氯等對應之酸氯，三乙胺、吡啶、4-二甲胺基吡啶等鹼，必要時可冷卻或加熱。使用羧酸 {式 (12) 中，R⁷ 為羥基} 時，可使用 N, N-二環己基碳化二亞胺等之縮合劑的方法。

本發明之高分子化合物係含有由一般式 (1) 表示之酯化合物所得之重覆單位的高分子化合物。

由一般式 (1) 表示之酯化合物所得之重覆單位，具體例有下述一般式 (1a) ~ (1c) 表示。

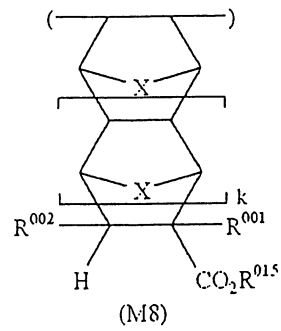
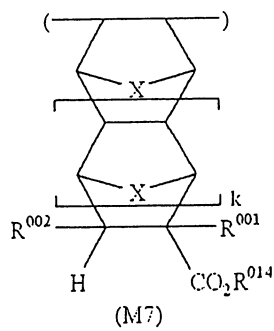
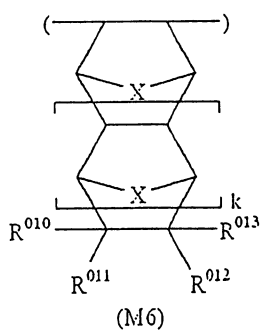
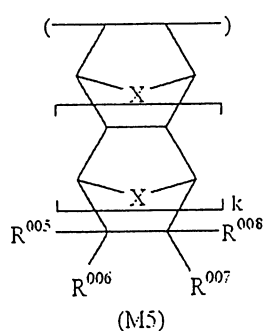
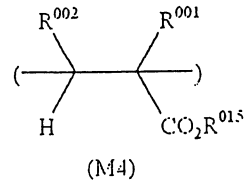
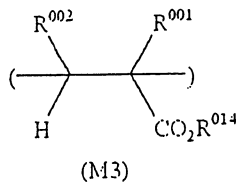
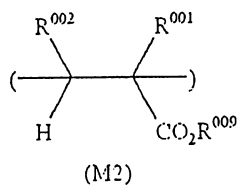
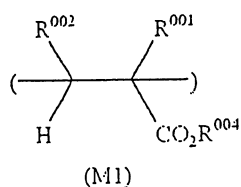
(17)



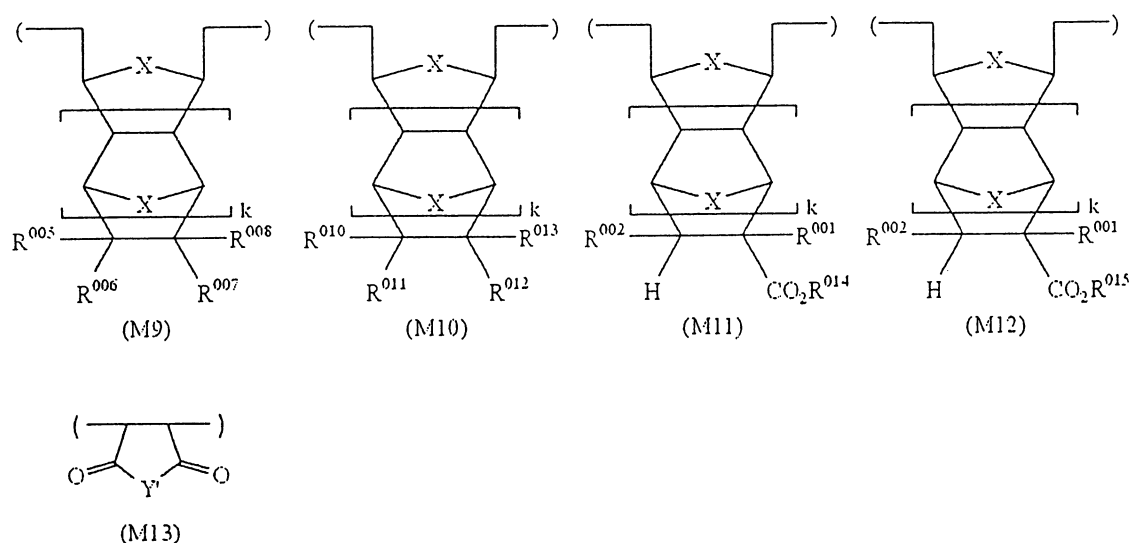
(式中 A^2 及 $R^1 \sim R^4$ 及 k^1 係與上述相同)。

本發明之高分子化合物除上述一般式 (1a) ~ (1c) 表示之重覆單位外，也可含有由含其他聚合性雙鍵之單體所得之重覆單位。

由含其他聚合性雙鍵之單體所得之重覆單位例如有下述一般式 (M1) ~ (M13) 表示之重覆單位，



(18)



(式中 R^{001} 為氫原子、甲基或 $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{003}$ ； R^{002} 為氫原子、甲基或 CO_2R^{003} ； R^{003} 為碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{004} 為氫原子或碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基， R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{005} 至 R^{008} 可互相鍵結形成環，此時 R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 2 價烴基，其餘為各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{009} 為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基， R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{010} 至 R^{013} 可互相鍵結形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自

碳數 1~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 2 價烴基，其餘為各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{014} 為碳數 7~15 之多環烴基或含多環烴基之烷基， R^{015} 為酸不穩定基，X 為 CH_2 、氧原子或硫原子，Y' 為 -O- 或 - (NR') -，R' 為氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，k 為 0 或 1)。

R^{001} 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^{003}$ ； R^{003} 之具體例如後述。 R^{002} 為氫原子、甲基或 CO_2R^{003} ； R^{003} 係碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體而言，例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等。

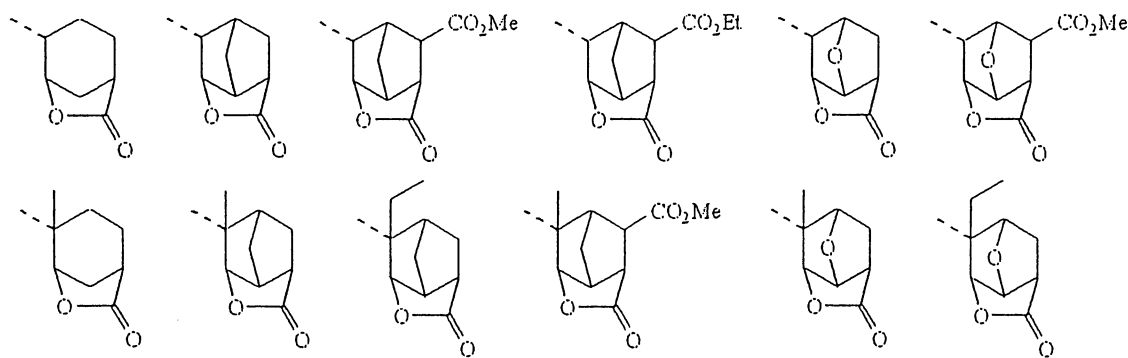
R^{004} 為氫原子或碳數 1 至 15 之含羧基或烴基之 1 價烴基，具體例如有氫原子、羧乙基、羧丁基、羧環戊基、烴環己基、羧基原菠烷基、羧基金剛烷基、烴乙基、烴丁基、烴環戊基、烴基環己基、烴原菠烷基、烴金剛烷基等。

R^{005} 至 R^{008} 中之至少 1 個為碳數 1 至 15 之含羧基或烴基之 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。碳數 1 至 15 之含羧基或烴基之 1 價烴基之具體例如有羧基、羧甲基、羧乙基、羧丁基、烴甲基、烴乙基、烴丁基、2-羧乙氧羰基、4-

羧丁氧羰基、2-羧乙氧羰基、4-羧丁氧羰基、羧環戊氧基羰基、羧環己氧基羰基、羧原菠烷氧基羰基、羧金剛烷氧基羰基、羧環戊氧基羰基、羧環己氧基羰基、羧原菠烷氧基羰基、羧金剛烷氧基羰基等。碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等。 R^{005} 至 R^{008} 係互相鍵結，可形成環，此時 R^{005} 至 R^{008} 中之至少 1 個為碳數 1 至 15 之含羧基或羧基之 2 價烴基，其餘為分別獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，碳數 1 至 15 之含羧基或羧基之 2 價烴基，具體例如上述含羧基或羧基之 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子者等。碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，具體例如碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基所例示之內容中去除 1 個氫原子者等。

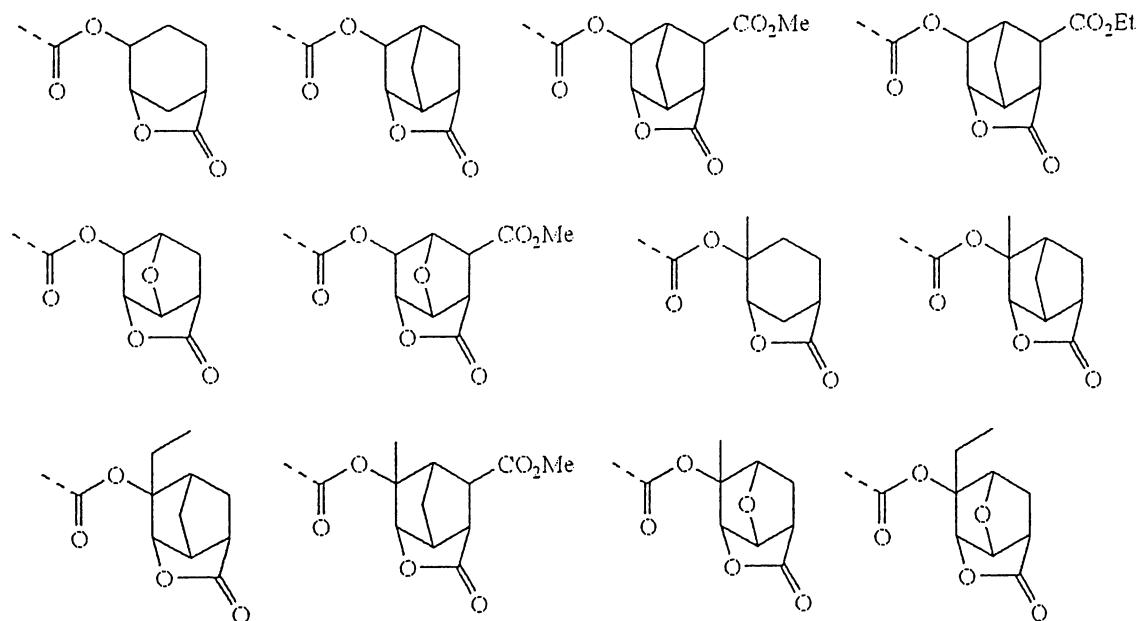
R^{009} 為含有選自碳數 2 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 1 價烴基，具體例如甲氧甲基、甲氧乙氧甲基、2-二羰基氧雜環戊烷-3-基、2-二羰基氧雜環戊烷-4-基、4,4-二甲基-2-二羰基氧雜環戊烷-3-基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基、2-羰基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基甲基、5-甲基-2-二氧雜環戊烷-5-基及下述之基等。

(21)



其中鏈線表示鍵結（以下相同）。Me 為甲基，Et 為乙基。

R^{010} 至 R^{013} 中之至少 1 個為含有選自碳數 2 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 1 價烴基，其餘為分別獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。含有選自碳數 2 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 1 價烴基，例如有甲氧甲基、甲氧甲氧甲基、甲醯基、甲基羰基、甲醯氧基、乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、甲醯氧甲基、乙醯氧甲基、三甲基乙醯氧甲基、甲氧基羰基、2-二氧五圓環-3-基氧羰基、4，4-二甲基-2-二氧五圓環-3-基氧羰基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基氧羰基、2-羰基-1，3-二氧五圓環-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-二氧五圓環-5-基氧羰基及下述基等。



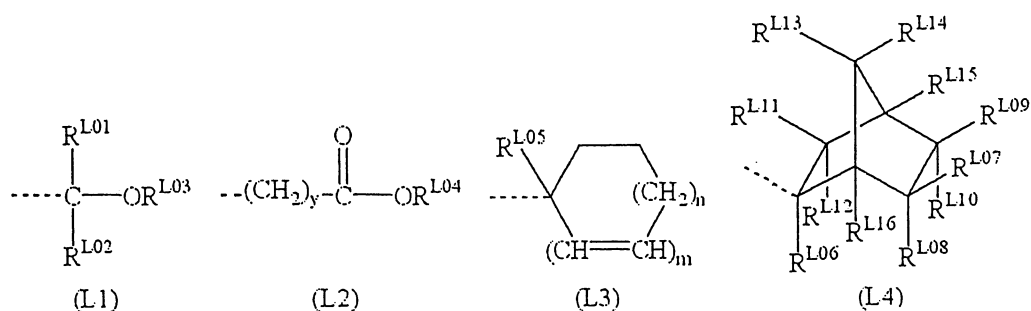
碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例如與 R^{003} 所示之內容相同。 R^{010} 至 R^{013} 係互相鍵結，可形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自碳數 1 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 2 價烴基，其餘為分別獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基。

碳數 1 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 2 價烴基，其具體例如 2-氧雜丙烷-1, 3-二基、1, 1-二甲基-氧雜丙烷-1, 3-二基、1-氧雜丙烷-1, 3-二基、1, 3-二羰基-2-氧雜丙烷-1, 3-二基、1-羰基-2-氧雜丁烷-1, 4-二基、1, 3-二羰基-2-氧雜丁烷-1, 4-二基等及由上述含有選自碳數 1 至 15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺之至少一種之部分結構之 1 價烴基所例示者中去除 1 個氫原子者等。碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基之具

體例如與 R^{003} 所示者中去除 1 個氫原子之內容相同。

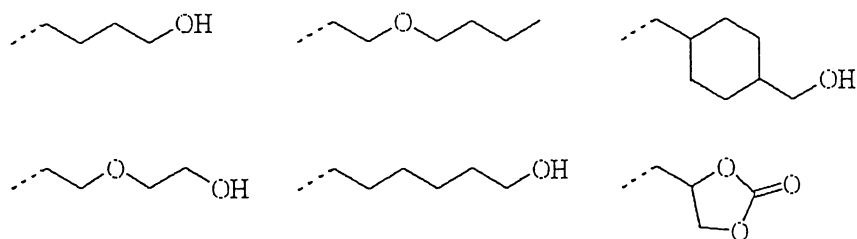
R^{014} 為碳數 7 至 15 之多環烴基或含有多環烴基之烷基，具體例如原菠烷基、二環[3.3.1]壬基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、甲基金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、原菠烷基甲基、金剛烷基甲基等。

R^{015} 為酸不穩定基，具體而言，例如有以下述一般式 (L1) ~ (L4) 表示之基、碳數 4 至 20，理想為碳數 4 至 15 之三級烷基、各烷基例如分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之氧烷基等。



式中 R^{L01} 、 R^{L02} 係表示氫原子或碳數 1 至 18、理想為 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體例為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、正辛基等。 R^{L03} 係表示碳數 1 至 18、理想為 1 至 10 之可具有氧原子等之雜原子之一價烴基，直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，這些氫原子之一部分被烴基、烷氧基、羰基、胺基、烷胺基等取代者，具體而言，例如有下述之取代烷基等。

(24)



R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可形成環，形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 各自為碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

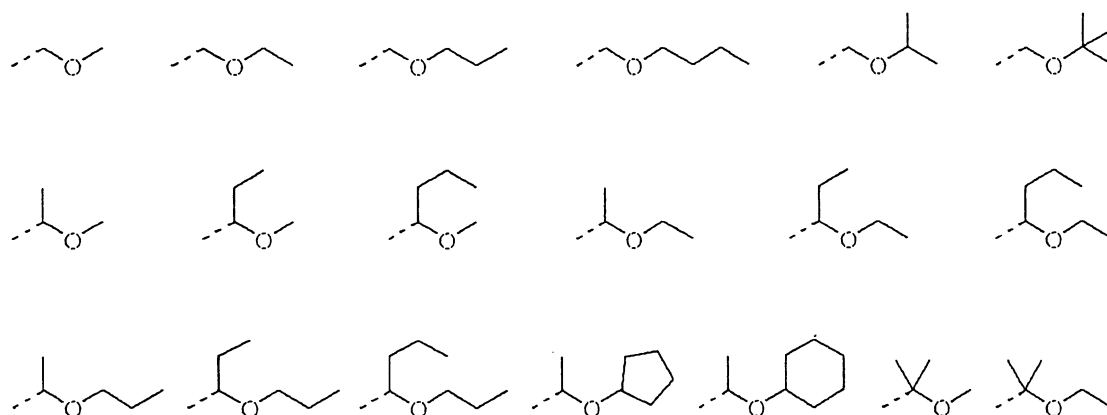
R^{L04} 為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基，各烷基分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰烷基或以上述一般式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如第三丁基、第三戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等，三烷基矽烷基具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-第三丁基矽烷基等，羰烷基之具體例如 3-羰基環己基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基、5-甲基-2-二氧五環-5-基等。 y 為 0 至 6 之整數。

R^{L05} 為碳數 1 至 8 之可含有雜原子之 1 價烴基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，可含有雜原子之 1 價烴基具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基、環己基等之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，這些之氫原子之一部

份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、羰基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者等，可被取代之芳基之具體例如苯基、甲基苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。 m 為 0 或 1， n 為 0、1、2、3 中之任一數目，且為滿足 $2m+n=2$ 或 3 之數目。

R^{L06} 為碳數 1 至 8 之可含有雜原子之 1 價烴基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與 R^{L05} 相同內容者等。 R^{L07} 至 R^{L16} 為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基等之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，這些氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、羰基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者等； R^{L07} 至 R^{L16} 可相互鍵結形成環（例如 R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等），此時表示碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 2 價烴基，具體而言，例如從上述 1 價烴基所例示者中去除 1 個氫原子者等。又， R^{L07} 至 R^{L16} 係相鄰接之碳鍵結者，彼此可未經由他物直接鍵結形成雙鍵（例如 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等）。

上述式 (L1) 所示之酸不穩定基中，直鏈或支鏈狀者，例如有下述之基。



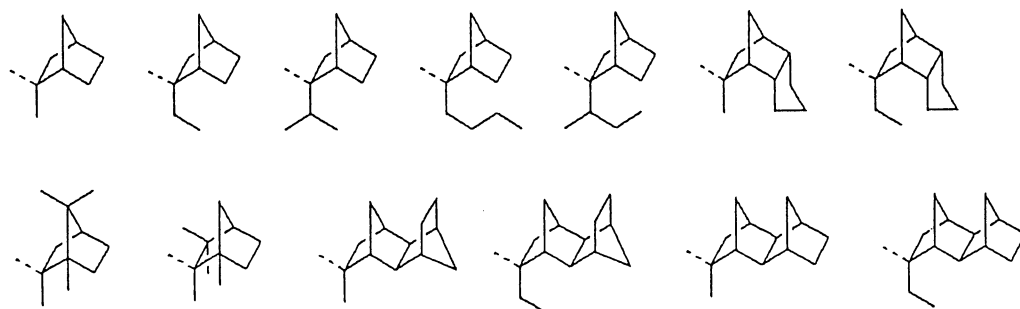
上述式 (L1) 之酸不穩定基中，環狀者具體例如四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

上述式 (L2) 之酸不穩定基中，具體例如第三丁氧羰基、第三丁氧羰甲基、第三戊氧羰基、第三戊氧羰甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰甲基、1-乙基環戊基氧羰基、1-乙基環戊基氧羰甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰甲基、1-乙氧乙氧羰甲基、2-四氫吡喃氧羰甲基、2-四氫呋喃氧羰甲基等。

上述式 (L3) 之酸不穩定基之具體例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-正丁基環戊基、1-第二丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-正丁基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上述式 (L4) 之酸不穩定基之具體例示如下述所示之基。

(27)



又，碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰烷基之具體例如有與 R^{L04} 所例示之相同者等。

上述式 (M1) ~ (M13) 中，X 為 CH_2 、氧原子或硫原子，Y' 為 -O- 或 - (NR') -，R' 為氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，k 為 0 或 1。

本發明之高分子化合物可含有由含上述以外之雙鍵之單體所得之重覆單位，例如有甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、依康酸二甲酯等經取代丙烯酸酯類，馬來酸、富馬酸、依康酸等不飽和羧酸、原菠烯、原菠烯-5-羧酸甲酯等經取代原菠烯類，依康酸酐等不飽和酸酐，或其他單體所得之重覆單位。

本發明之高分子化合物之重量平均分子量係以聚苯乙烯換算之膠柱滲透色層分析法 (GPC) 測定時，理想為 1,000~500,000，更理想為 3,000~100,000。超過此範圍時，耐蝕刻性會明顯降低，或無法確保曝光前後之溶解速度差，造成解像性降低。

本發明之高分子化合物中，由各單體所得之重覆單位的含有比例，例如下述所示之範圍 (莫耳%)，但是不受

此限定。

(I) 依據上述式(1)之單體之式(1a)~(1c)所示之構成單位之一種或2種以上含有0~100莫耳%，較佳為10~80莫耳%，更佳為20~60莫耳%，

(II) 依據上述式(M1)至(M13)所示之構成單位之一種或2種以上含有0~100莫耳%，較佳為1~95莫耳%，更佳為40~80莫耳%，

(III) 依據其他單體之構成單位之一種或2種以上含有0~80莫耳%，較佳為0~70莫耳%，更佳為0~50莫耳%。

本發明之高分子化合物係藉由將上述一般式(1)表示之化合物作為第1單體，而具有聚合性雙鍵之化合物作為第2以下之單體進行共聚反應來製造。

製造本發明之高分子化合物之共聚反應有各種形式，較佳為自由基聚合、陰離子聚合或配位聚合。

自由基聚合反應之反應條件係(A)溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類、或甲基異丁酮等酮類，(b)聚合起始劑係使用2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物，或過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等過氧化物，(c)反應溫度保持在0℃至100℃之範圍，(d)反應時間為0.5小時至48小時為佳，但不排除此範圍外的情況。

陰離子聚合反應之反應條件為(A)溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、或液態胺，(b)聚合起始劑係使用鈉、鉀等金屬，正丁基鋰、第二丁基鋰等鹼金屬，縮

酮或 Grignard 反應劑，(c) 反應溫度保持在 -78°C 至 0°C 之範圍，(d) 反應時間為 0.5 小時至 48 小時，(e) 停止劑使用甲醇等質子供給性化合物、碘化甲酯等鹵化物，其他親電子性物質等，但反應條件並不僅限定於此範圍內。

配位聚合反應之反應條件為 (A) 溶劑係使用正庚烷、甲苯等烴類，(b) 觸媒係使用將鈦等過渡金屬與烷基鋁所得之 Ziegler-Natta 觸媒、鉻及鎳化合物載持於金屬氧化物上之 Phillips 觸媒、鎢及銻之混合觸媒所代表之烯烴-複分解混合觸媒，(c) 反應溫度保持在 0°C 至 100°C 之範圍，(d) 反應時間以在 0.5 小時至 48 小時為佳，但並不限定於此範圍內。

本發明之高分子化合物可作為光阻材料之基礎聚合物，本發明係提供一種含有此高分子化合物之光阻材料，特別是化學增幅正型光阻材料。

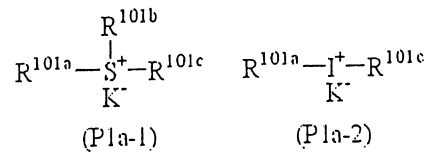
本發明之光阻材料中可含有感應高能量線或電子射線而產生酸之化合物（以下簡稱酸產生劑）、有機溶劑，必要時可含有其他成分。

本發明所使用之酸產生劑例如：

- i. 下述式 (P1A-1)、(P1A-2) 或 (P1b) 之鎔鹽，
- ii. 下述式 (P2) 之二偶氮甲烷衍生物，
- iii. 下述式 (P3) 之乙二醇衍生物，
- iv. 下述式 (P4) 之雙磺酸衍生物，

(30)

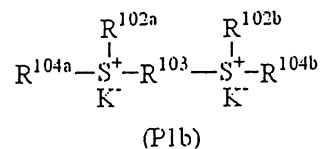
- v. 下述式 (P5) 之 N-羥基醯亞胺化合物之磷酸酯，
- vi. β -酮磷酸衍生物，
- vii. 二磷酸衍生物，
- viii. 硝基苄基磷酸酯衍生物，
- ix. 磷酸酯衍生物
- 等。



(式中 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 係分別為碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、烯基、羧烷基或羧烯基，碳數 6 至 20 之芳基，或碳數 7 至 12 之芳烷基或芳羧烷基，這些基之氫原子之一部份或全部可被烷氧基等所取代。又， R^{101b} 與 R^{101c} 鍵結可形成環，形成環時， R^{101b} 、 R^{101c} 係分別為碳數 1 至 6 之伸烷基。 K^- 為非親核性對向離子)。

上述 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 彼此可相同或不同，具體例之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己甲基、原菠烷基、金剛烷基等。烯基例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。羧烷基例如 2-羧基環戊基、2-羧基環己基等，2-羧基丙基、2-環戊基-2-羧基乙基、2-環己基-2-羧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-羧基乙基等；芳基例如苯基、萘基等或，對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、乙氧基苯基、對第三丁氧基苯

基、間第三丁氧苯基等烷氧苯基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基，甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基，甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基，二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基，二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；芳烷基例如苄基、苯基乙基、苯乙基等；芳羰烷基例如2-苯基-2-羰乙基、2-(1-萘基)-2-羰乙基、2-(2-萘基)-2-羰乙基等2-芳基-2-羰乙基等。K⁻非親核性對向離子，例如氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子，三氟甲酸酯、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷基磺酸酯，甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-氟苯基磺酸酯、1,2,3,4,5-五氟苯基磺酸酯等芳基磺酸酯，甲磺醯酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。

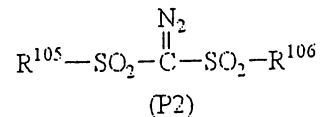


(式中 R^{102A}、R^{102b} 係分別為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基；R¹⁰³ 為碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基；R^{104A}、R^{104b} 係分別為碳數 3 至 7 之 2-羰烷基；K⁻為非親核性對向離子)。

上述 R^{102A}、R^{102b} 之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙甲基、4-甲基環己基、環己基甲基等。R¹⁰³ 之具體例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、1

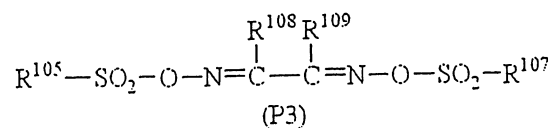
(32)

， 4-伸環己基、1，2-伸環己基、1，3-伸環戊基、1，4-伸環辛基、1，4-伸環己二甲基等。R^{104A}、R^{104b} 例如有 2-羰基丙基、2-羰基環戊基、2-羰基環己基、2-羰基環庚基等。K⁻與式 (P1a-1) 及 (P1a-2) 所說明之內容相同。



(式中 R¹⁰⁵、R¹⁰⁶ 為碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或鹵化烷基，碳數 6 至 20 之芳基或鹵化芳基或碳數 7 至 12 之芳烷基)。

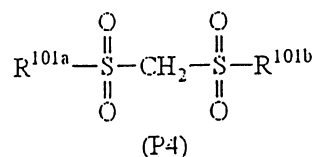
R¹⁰⁵、R¹⁰⁶ 之烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、原菠烷基、金剛烷基等。鹵化烷基例如有三氟甲基、1，1，1-三氟乙基、1，1，1-三氯乙基、九氟丁基等。芳基例如有苯基、對甲氧苯基、間甲氧苯基、鄰甲氧苯基、乙氧苯基、對第三丁氧苯基、間第三丁氧苯基等之烷氧苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基。鹵化芳基之氟苯基、氯苯基、1，2，3，4，5-五氟苯基等。芳烷基例如苄基、苄乙基等。



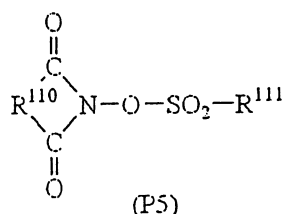
(上式中 R¹⁰⁵、係與式 (P2) 者相同。R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹ 為碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀、環狀之烷基或鹵

化烷基，碳數 6 至 20 之芳基或鹵化芳基，或碳數 7 至 12 之芳烷基。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹ 相互鍵結可形成環狀構造，形成環狀構造時，R¹⁰⁸、R¹⁰⁹ 係分別為碳數 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基）。

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹ 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基例如有與 R¹⁰⁵、R¹⁰⁶ 所說明之相同的基。又，R¹⁰⁸、R¹⁰⁹ 之伸烷基例如有伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。



（式中 R^{101a}、R^{101b} 係與上述相同）。



（式中 R¹¹⁰ 為碳數 6 至 10 之伸芳基、碳數 1 至 6 之伸烷基或碳數 2 至 6 之伸烯基，這些基之氫原子之一部份或全部可被碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代。R¹¹¹ 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或經取代之烷基、烯基或烷氧烷基、苯基或萘基，這些基之氫原子之一部份或全部可被碳數 1 至 4 之烷基或烷氧基；碳數 1 至 4 之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基所取代之苯基；碳數 3 至 5 之雜芳基；或可被氯原子、氟原子所取代）。

R^{110} 之伸芳基例如 1, 2-伸苯基、1, 8-伸萘基等；伸烷基例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、苯基伸乙基、原菠烷-2, 3-二基等；伸烯基例如 1, 2-伸乙烯基、1-苯基-1, 2-伸乙烯基、5-原菠烷-2, 3-二基等。 R^{111} 之烷基係與 R^{101A} 至 R^{101C} 之內容相同，烯基例如有乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異戊烯基、1-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、二甲基烯丙基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、6-庚烯基、7-辛烯基等；烷氧烷基例如有甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、戊氧甲基、己氧甲基、庚氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、丙氧乙基、丁氧乙基、戊氧乙基、己氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、丙氧丙基、甲氧丁基、乙氧丁基、丙氧丁基、甲氧戊基、乙氧戊基、甲氧己基、甲氧庚基等。

又，可被取代之碳數 1 至 4 之烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等，碳數 1 至 4 之烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等；可被碳數 1 至 4 之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基所取代之苯基例如有苯基、甲苯基、對第三丁氧苯基、對乙醯苯基、對硝基苯基等；碳數 3 至 5 之雜芳基例如吡啶基、呋喃基等。具體而言，例如有三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸（對第三丁氧苯基）苯基碘鎗、對甲苯磺酸二苯基碘鎗、對甲苯磺酸（對第三丁氧苯基）苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎗

、三氟甲烷磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎂、三氟甲烷磺酸雙（對第三丁氧苯基）苯基鎂、三氟甲烷磺酸三（對第三丁氧苯基）鎂、對甲苯磺酸三苯基鎂、對甲苯磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎂、對甲苯磺酸雙（對第三丁氧苯基）苯基鎂、對甲苯磺酸三（對第三丁氧苯基）鎂、九氟丁烷磺酸三苯基鎂、丁烷磺酸三苯基鎂、三氟甲烷磺酸三甲基鎂、對甲苯磺酸三甲基鎂、三氟甲烷磺酸環己甲基（2-羰基環己基）鎂、對甲苯磺酸環己甲基（2-羰基環己基）鎂、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎂、對甲苯磺酸二甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎂、對甲苯磺酸二環己基苯基鎂、三氟甲烷磺三萘基鎂、三氟甲烷磺酸環己甲基（2-羰基環己基）鎂、三氟甲烷磺酸（2-原菠烷基）甲基（2-羰基環己基）鎂、乙烯雙〔甲基（2-羰基環戊基）鎂三氟甲烷磺酸酯〕、1，2'-萘基羰甲基四氫噻吩三聚物（triflate）等之鎂鹽。

雙（苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（對甲苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（二甲苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（環己基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（環戊基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（正丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第二丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（正丙基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第三丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（正戊基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異戊基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第二戊基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第三戊基磺醯基）二偶

氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-第三戊基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)二偶氮甲烷等之二偶氮甲烷衍生物。

雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二醇、雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二醇、雙-O-(對甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇、雙-O-(對甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇、雙-O-(正丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-O-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(第三丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(對氟基苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(對第三丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二醇等之乙二醇衍生物。

雙萘基磺醯甲烷、雙三氟甲基磺醯甲烷、雙甲基磺醯甲烷、雙乙基磺醯甲烷、雙丙基磺醯甲烷、雙異丙基磺醯

甲烷、雙對甲苯磺醯甲烷、雙苯磺醯甲烷等之雙磺醯衍生物。

2-環己基羰基-2-(對甲苯磺醯)丙烷、2-異丙基磺羰基-2-(對甲苯磺醯基)丙烷等之 β -酮磺衍生物。

對甲苯磺酸 2, 6-二硝基苄酯、對甲苯磺酸 2, 4-二硝基苄酯等之硝基苄基磺酸酯衍生物。

1, 2, 3-三(甲烷磺醯氧基)苯、1, 2, 3-三(三氟甲烷磺醯氧基)苯、1, 2, 3-三(對甲苯磺醯氧基)苯等之磺酸酯衍生物。

N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-辛烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲氧苯基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-氯乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺苯基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺-2, 4, 6-三甲基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-萘磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-萘磺酸酯、N-羥基-2-苯基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基-2-苯基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基谷氨醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基谷氨醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺對甲苯磺

酸酯、N-羥基萘基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘基醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷-2, 3-二羧基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷-2, 3-二羧基醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷-2, 3-二羧基醯亞胺對甲苯磺酸酯等之N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，理想為三氟甲烷磺酸三苯基鎢、三氟甲烷磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎢、三氟甲烷磺酸三（對第三丁氧苯基）鎢、對甲苯磺酸三苯基鎢、對甲苯磺酸（對第三丁氧苯基）二苯基鎢、對甲苯磺酸三（對第三丁氧苯基）鎢、三氟甲烷磺酸三萘基鎢、三氟甲烷磺酸環己基甲基（2-羧基環己基）鎢、三氟甲烷磺酸（2-原菠烷基）甲基（2-羧基環己基）鎢、1, 2'-萘羧甲基四氫噻吩三聚物（triflate）等鎢鹽；雙（苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（對甲苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（環己基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（正丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第二丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（正丙基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（第三丁基磺醯基）二偶氮甲烷等之二偶氮甲烷衍生物；雙-O-（對甲苯磺醯基）- α -二甲基乙二肟、雙-O-（正丁烷磺醯基）- α -二甲基乙二肟等之乙二肟衍生物；雙萘基磺酸甲烷等之雙磺酸衍生物；N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲苯磺酸酯、N-羥基

萘基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘基醯亞胺苯磺酸酯等之N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物。

肟磺酸酯例如有美國專利第 6004724 號說明書所記載之肟磺酸酯，特別是（5-（4-甲苯磺醯基）肟基-5H-噻吩-2-亞基）苯基乙腈、（5-（10-樟腦磺醯基）肟基-5H-噻吩-2-亞基）苯基乙腈、（5-正辛烷磺醯基肟基-5H-噻吩-2-亞基）苯基乙腈、（5-（4-甲苯磺醯基）肟基-5H-噻吩-2-亞基）（2-甲苯基）乙腈、（5-（10-樟腦磺醯基）肟基-5H-噻吩-2-亞基）（2-甲苯基）乙腈、（5-正辛烷磺醯基肟基肟基-5H-噻吩-2-亞基）（2-甲苯基）乙腈等。

美國專利第 6261738 號說明書、日本特開 2000-314956 號公報中所記載之肟磺酸酯，特別是 2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-（10-樟腦基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-（4-甲氧基苯基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-（1-萘基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-（2-萘基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-（2, 4, 6-三甲基苯基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（4-甲苯基）-乙酮肟-O-（10-樟腦基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（4-甲苯基）-乙酮肟-O-（甲基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（2-甲苯基）-乙酮肟-O-（10-樟腦基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（2, 4-二甲苯基）-乙酮肟-O-（10-樟腦基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（2, 4-二甲苯基）-乙酮肟-O-（1-萘基磺酸酯）；2, 2, 2-三氟-1-（2, 4-二甲苯

基) -乙 酮 肟 -O- (2-萘 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4， 6-三 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (10-樟 腦 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4， 6-三 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (1-萘 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4， 6-三 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (2-萘 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (4-甲 氧 基 苯 基) -乙 酮 肟 -O-甲 基 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (4-甲 基 苯 硫 基) -乙 酮 肟 -O-甲 基 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (3， 4-二 甲 氧 基 苯 基) -乙 酮 肟 -O-甲 基 磺 酸 酯 ； 2， 2， 3， 3， 4， 4， 4-七 氟 -1-苯 基 -丁 酮 肟 -O- (10-樟 腦 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O-甲 基 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O-10-樟 腦 基 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O- (4-甲 氧 基 苯 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O- (1-萘 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O- (2-萘 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (苯 基) -乙 酮 肟 -O- (2， 4， 6-三 甲 基 苯 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (4-甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (10-樟 腦 基 磺 酸 酯) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (4-甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O-甲 基 磺 酸 酯) ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2-甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (10-樟 腦 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4-二 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (1-萘 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4-二 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (2-萘 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4， 6-三 甲 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (10-樟 腦 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (2， 4， 6-三 甲 基 苯 基) -乙 酮 肟 -O- (1-萘 基) 磺 酸 酯 ； 2， 2， 2-三 氟 -1- (

2, 4, 6-三甲苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-硫甲基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(3, 4-二甲氧基苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲苯基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(4-甲氧基苯基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(4-十二烷基苯基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-辛基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基苯基)-乙酮肟-O-(2-萘基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(2-甲苯基)-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲苯基)-乙酮肟-O-苯磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-(4-氯苯基)-乙酮肟-O-苯基磺酸酯; 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟-1-(苯基)-丁酮肟-O-(10-樟腦基)磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-萘基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-2-萘基-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-[4-苯甲基苯基]-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-[4-(苯基-1, 4-二氧基丁醯-1-基)苯基]-乙酮肟-O-甲基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-1-萘基-乙酮肟-O-丙基磺酸酯; 2, 2, 2-三氟-2-萘基-乙酮肟-O-丙基磺酸酯; 2, 2, 2-

三氟-1-[4-苯甲基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[4-甲基磺醯基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；1, 3-雙[1-(4-苯氧基苯基)-2, 2, 2-三氟乙酮肟-O-磺醯基]苯基；2, 2, 2-三氟-1-[4-甲基磺醯氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[4-甲基羰氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[6H, 7H, -5, 8-二氧基萘醯-2-基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[4-甲氧基羰基甲氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[4-(甲氧基羰基)-(4-胺基-1-氧基-戊-1-基)苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[3, 5-二甲基-4-乙氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[4-苯甲氧基苯基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；2, 2, 2-三氟-1-[2-苯硫基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯；及 2, 2, 2-三氟-1-[1-二氧基噻吩-2-基]-乙酮肟-O-丙基磺酸酯等。

進一步例如有特開平 9-95479 號公報、特開平 9-230588 號公報或文中之先前技術之肟磺酸酯 α -(對-甲苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 α -(對-氯苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 α -(4-硝基苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 α -(4-硝基-2-三氟甲基苯磺醯基肟基)苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-4-氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2, 4-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2, 6-二氯苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(2-氯苯磺醯基肟基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(苯磺醯基肟基)-2-

噻 噁 基 乙 腈 、 α - (4 - 十 二 烷 基 苯 磺 醯 基 肟 基) - 苯 基 乙 腈 、 α - [(4 - 甲 苯 磺 醯 基 肟 基) - 4 - 甲 氧 基 苯 基] 乙 腈 、 α - [(十 二 烷 基 苯 磺 醯 基 肟 基) - 4 - 甲 氧 基 苯 基] 乙 腈 、 α - (甲 苯 磺 醯 基 肟 基) - 3 - 噻 噁 基 乙 腈 、 α - (甲 苯 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 戊 烯 基 乙 腈 、 α - (乙 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 戊 烯 基 乙 腈 、 α - (異 丙 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 戊 烯 基 乙 腈 、 α - (正 丁 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 戊 烯 基 乙 腈 、 α - (乙 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 己 烯 基 乙 腈 、 α - (異 丙 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 己 烯 基 乙 腈 、 α - (正 丁 基 磺 醯 基 肟 基) - 1 - 環 己 烯 基 乙 腈 等 。

另 外 ， 雙 肟 磺 酸 酯 例 如 有 日 本 特 開 平 9-208554 號 公 報 之 化 合 物 ， 特 別 是 雙 (α - (4 - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (甲 烷 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (丁 烷 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (10 - 樟 腦 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (4 - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (三 氟 甲 烷 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (4 - 甲 氧 基 苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 對 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (4 - 甲 苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (苯 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (甲 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (丁 烷 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (10 - 樟 腦 磺 醯 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯 二 乙 腈 、 雙 (α - (4 - 甲 苯 磺 醯 基 氧 基) 亞 胺 基) - 間 苯

二乙腈、雙(α - (三氟甲烷磺醯基氧基) 亞胺基) - 間苯二乙腈、雙(α - (4-甲氧基苯磺醯基氧基) 亞胺基) - 間苯二乙腈等。

又，上述酸產生劑可單獨 1 種或組合 2 種以上使用。鎘鹽之提高矩形性之效果優異，二偶氮甲烷衍生物及乙二醇衍生物之降低駐波的效果優異，因此兩者組合可對圖型外形進行微調整。

酸產生劑之添加量係對於基質樹脂 100 質量份時，理想為添加 0.1~50 質量份，更理想為 0.5~40 質量份。若低於 0.1 質量份時，曝光時之酸產生量較少，有時會有感度及解像力較差的情形，高於 50 質量份時，光阻之穿透率低，有時造成解像力降低。

本發明使用之有機溶劑只要是可溶解基質樹脂、酸產生劑、其他添加劑等之有機溶劑即可。這種有機溶劑例如環己酮、甲基-2-正戊酮等之酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等之醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸對第三丁酯、丙酸對第三丁酯、丙酸乙二醇-單-對第三丁醚乙酸酯等之酯類， γ -丁內酯等之內酯，這些可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用，但不限定於上述溶劑。本發明中，此些溶劑中適合使用對光阻成份中

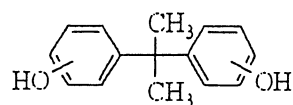
酸產生劑之溶解性最優異之二乙二醇二甲醚或 1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯及其混合溶劑。

有機溶劑之使用量係對於基質樹脂 100 質量份時，使用 200 至 1,000 質量份，特別理想為 400 至 800 質量份。

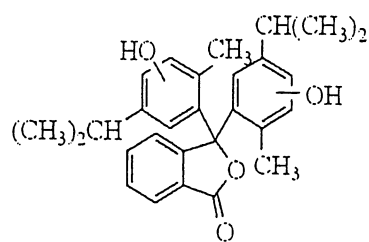
本發明之光阻材料還可添加溶解阻止劑。溶解阻止劑之平均分子量為 100~1,000，理想為 150~800，且配合在分子內具有 2 個以上之苯酚性羥基之化合物之該苯酚性羥基中之氫原子以全體平均 0~100 莫耳% 的比例被酸不穩定基取代之化合物，或分子內具有羧基之化合物之該羧基之氫原子以全體平均 50 至 100 莫耳% 之比例被酸不穩定基取代的化合物。

又，苯酚性羥基之氫原子被酸不穩定基取代之取代率係平均為苯酚性羥基全體之 0 莫耳% 以上，理想為 30 莫耳% 以上，其上限為 100 莫耳%，較佳為 80 莫耳%。羧基之氫原子被酸不穩定基的取代率係平均為羧基全體之 50 莫耳% 以上，較佳為 70 莫耳% 以上，且其上限為 100 莫耳%。

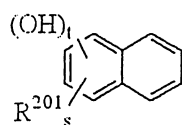
此時，具有 2 個以上這種苯酚性羥基之化合物或具有羧基之化合物，例如下式 (D1) ~ (D14) 所示之化合物。



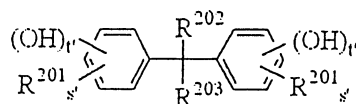
(D1)



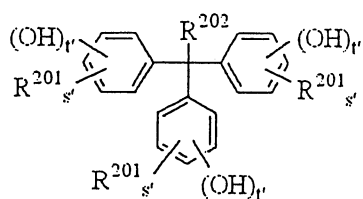
(D2)



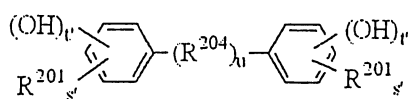
(D3)



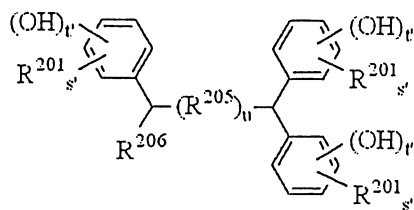
(D4)



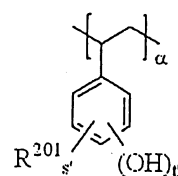
(D5)



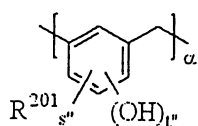
(D6)



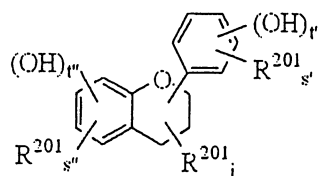
(D7)



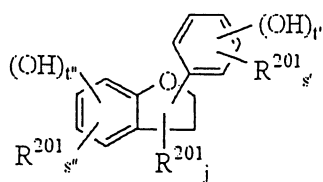
(D8)



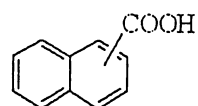
(D9)



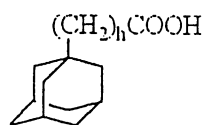
(D10)



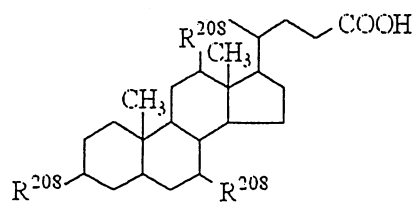
(D11)



(D12)



(D13)



(D14)

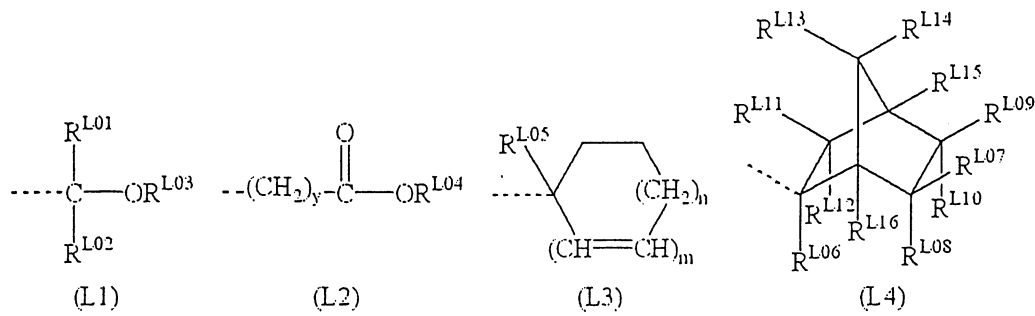
(但式中 R^{201} 、 R^{202} 係分別為氫原子、或碳數 1 至 8

(47)

之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烯基； R^{203} 為氫原子、或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烯基、或 $-(R^{207})_hCOOH$ ； R^{204} 為 $-(CH_2)_i-$ ($i=2$ 至 10)、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{205} 為碳數 1 至 10 之伸烷基、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{206} 為氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基、或分別被羥基取代之苯基或萘基； R^{207} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； R^{208} 為氫原子或羥基； j 為 0 至 5 之整數； u 、 h 為 0 或 1； s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' 係分別滿足 $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ ，且為各苯基骨架中至少具有一個羥基之數； α 為式 (D8)、(D9) 之化合物之分子量為 100 至 1,000 之數。

上述化合物之重量平均分子量為 100~1,000，理想為 150~800。溶解阻止劑之添加量係對於基質樹脂 100 質量份時，添加 0~50 質量份，理想為 5~50 質量份，更理想為 10~30 質量份，可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。其添加量較少時，有時無法提高解像性，添加量太多時，圖型產生膜減少，解像度有降低的傾向。

溶解阻止劑之酸不穩定基可使用各種的基，具體而言，有下述一般式 (L1)~(L4) 表示之基、碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基之碳數分別為 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰烷基等。



(式中 R^{L01} 、 R^{L02} 為氫原子或碳數 1 至 18 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{L03} 為碳數 1 至 18 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基； R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可鍵結形成環，形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 係分別為碳數 1 至 18 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 R^{L04} 為碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羧烷基或以上述式 (L1) 所示之基； R^{L05} 為碳數 1 至 8 之可含有雜原子之 1 價烴基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基； R^{L06} 為碳數 1 至 8 之可含有雜原子之 1 價烴基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基； R^{L07} 至 R^{L16} 為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 1 價烴基； R^{L07} 至 R^{L16} 可相互形成環，此時係表示碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 2 價烴基；又， R^{L07} 至 R^{L16} 係相鄰接之碳鍵結之原子間可無須夾雜其他原子而直接鍵結，形成雙鍵； y 為 0 至 6 之整數； m 為 0 或 1， n 為 0、1、2、3 中任一者，且為滿足 $2m+n=2$ 或 3 之數)。

上述溶解阻止劑之添加量係對於基質樹脂 100 質量份時，添加 0 至 50 質量份，較佳為 0 至 40 重量份，更佳為

0 至 30 重量份，可單獨或混合 2 種以上使用。添加量超過 50 重量份時，圖型之膜會減少，有時解像度有降低的情形。

又，如上述之溶解阻止劑係對於具有苯酚性羥基或羧基之化合物，可使用有機化學的處方導入酸不穩定基來合成。

此外，本發明之光阻材料可添加鹼性化合物。

理想之鹼性化合物係可抑制因酸產生劑所產生之酸擴散至光阻膜中之擴散速度的化合物。添加鹼性化合物可抑制光阻膜中之酸之擴散速度，提高解像度，抑制曝光後之感度變化，或降低基板或環境之依存性，可提昇曝光寬容許度或圖型之外形等。

這種鹼性化合物例如有第 1 級、第 2 級、第 3 級之脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類，具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，第 1 級之脂肪族胺類例如有氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四乙撐戊胺等；第 2 級之脂肪族胺類例如有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、

二辛胺、二壬胺、二癸胺、二月桂胺、二-十六烷胺、N，N-二甲基甲撐二胺、N，N-二甲基乙二胺、N，N-二甲基四乙撐戊胺等；第3級之脂肪族胺類例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、二第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三月桂胺、三-十六烷胺、N，N，N'，N'-四甲基甲二胺、N，N，N'，N'-四甲基乙二胺、N，N，N'，N'-四甲基四乙撐戊胺等。

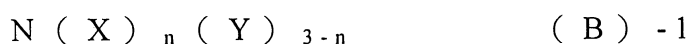
又，混合胺類例如有二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、戊胺、苯乙胺、苄基二甲胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例有苯胺衍生物（例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N，N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、二硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2，4-二硝基苯胺、2，6-二硝基苯胺、3，5-二硝基苯胺、N，N-二甲基甲苯胺等）、二苯基（對甲苯基）胺、甲基二苯胺、三苯胺、苯二胺、蔡胺、二胺基蔡、吡咯衍生物（例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2，4-二甲基吡咯、2，5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如噁唑、異噁唑等）、噻唑衍生物（例如噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等）、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯烷衍生物（例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物

、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-（1-丁基戊基）吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-第三丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯烷基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-（1-乙基丙基）吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等）、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1 H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、噻啉衍生物（例如噻啉、3-噻啉腈等）、異噻啉衍生物、噻啉衍生物、噻唑啉衍生物、噻啉衍生物、酞嗪衍生物、嘌呤衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1，10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、腺嘧啶衍生物、腺嘧啶衍生物等等。

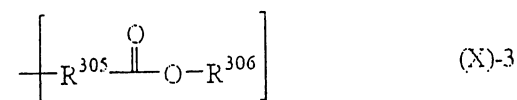
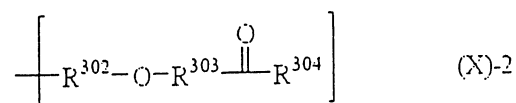
又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物（例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸、白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙氨酸）等；具有磺基之含氮化合物例如 3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎂等；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2，4-噻啉二

醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N，N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2，2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡咯烷基-1，2-丙二醇、3-吡咯烷基-1，2-丙二醇、8-羥基久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)肽醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等。醯胺衍生物例如，甲醯胺、N-甲基醯胺、N，N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺等。醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。

又，可再添加 1 種或 2 種選自下述一般式 (B) -1 所示之鹼性化合物。



(式中 n 為 1、2 或 3；側鏈 X 可相同或不同，可以下述一般式 (X) -1 至 (X) -3 所示之基，側鏈 Y 可相同或不同之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1 至 20 的烷基、可含有醚基或羥基，X 可彼此鍵結形成環)



(式中 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} 為碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基； R^{301} 、 R^{304} 為氫原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，其可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基或內酯環； R^{303} 可為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基)。

以上述一般式 (B) -1 表示之化合物，具體例如三 (2-甲氧甲氧乙基) 胺、三 { 2- (2-甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (2-甲氧乙氧甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (1-甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (1-乙氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2- (1-乙氧丙氧基) 乙基 } 胺、三 [2- { 2- (2-羥乙氧基) 乙氧基 } 乙基] 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24-六氧雜-1, 10-二氮雜二環 [8, 8, 8] 二十六烷、4, 7, 13, 18-四氧雜-1, 10-二氮雜二環 [8, 5, 5] 二十烷、1, 4, 10, 13-四氧-7, 16-二氮雜二環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-6、三 (2-甲醯氧乙基) 胺、三 (2-乙醯氧乙基) 胺、三 (2-丙醯氧乙基) 胺、三 (2-丁醯氧乙基) 胺、三 (2-異丁醯氧乙基) 胺、三 (2-戊醯氧乙基) 胺、三 (2-己醯氧乙基) 胺、N, N-雙 (2-乙醯氧乙基) 2- (乙醯氧乙醯氧基) 乙胺、三 (2-甲

氧羰氧乙基)胺、三(2-第三丁氧羰氧乙基)胺、三[2-(2-羰丙氧基)乙基]胺、三[2-(甲氧羰甲基)氧乙基]胺、三[2-(第三丁氧羰甲基氧基)乙基]胺、三[2-(環己基氧基羰甲基氧基)乙基]胺、三(2-甲氧羰乙基)胺、三(2-乙氧基羰乙基)胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(羥基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙醯氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(羰丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(羰丙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(四氫氧茂甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(四氫氧茂甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-[2-(羰基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[(2-羰基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(4-甲醯氧丁氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(2-甲醯氧乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲氧乙基)2-(甲氧羰基)乙胺、N-(2-羥乙基)雙

[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-羥乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(3-羥基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(甲氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基雙[2-(2-甲氧乙氧羰基)乙基]胺、N-甲基雙(2-乙醯氧乙基)胺、N-乙基雙(2-乙醯氧乙基)胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧氧乙基)胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰氧基)乙基]胺、N-乙基雙[2-(第三丁氧羰氧基)乙基]胺、三(甲氧羰甲基)胺、三(乙氧羰甲基)胺、N-丁基雙(甲氧羰甲基)胺、N-己基雙(甲氧羰甲基)胺、 β -(二乙胺基)- δ -戊內醯胺，但不受此限。

又，可再添加 1 種或 2 種以上選自具有以下述一般式 (B)-2 所示之環狀結構之鹼性化合物。



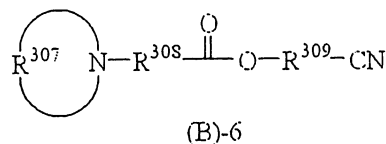
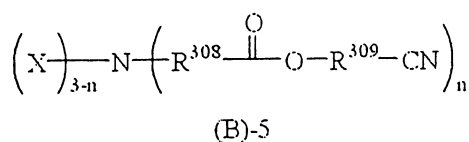
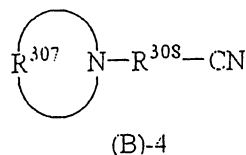
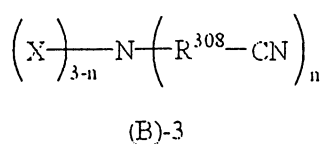
(式中 X 係如上述， R^{307} 係碳數 2 至 20 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基，可含有 1 個或多個羰基、醚基、酯基或硫醚)。

式 (B)-2 之具體例有 1-[2-(甲氧甲氧基)乙基]吡咯烷、1-[2-(甲氧甲氧基)乙基]哌啶、4-[2-(甲氧甲氧基)乙基]嗎啉、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯烷、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]

乙基〕哌啶、4-〔2-〔2-(甲氧乙氧基)甲氧基〕乙基〕嗎啉、乙酸 2-(1-吡咯基)乙酯、乙酸 2-哌啶基乙酯、乙酸 2-嗎啉基乙酯、甲酸 2-(1-吡咯基)乙酯、丙酸 2-哌啶基乙酯、乙醯氧乙酸 2-嗎啉基乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯基)乙酯、4-〔2-(甲氧羰氧基)乙基〕嗎啉、1-〔2-(第三丁氧羰氧基)乙基〕哌啶、4-〔2-(2-甲氧乙氧羰氧基)乙基〕嗎啉、3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3-(硫基嗎啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-羥乙酯、3-嗎啉基丙酸 2-乙醯氧乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-羰基四氫呋喃-3-基、3-嗎啉基丙酸四氫氧茂甲酯、3-哌啶基丙酸縮水甘油酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸環己酯、 α -(1-吡咯基)甲基- γ -丁內酯、 β -哌啶基- γ -丁內酯、 β -嗎啉基- δ -戊內酯、1-吡咯基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙酯。

又，可添加 1 種或 2 種以上選自一般式 (B) -3 至 (B) -6 所示之具有氰基之鹼性化合物。

(57)



(式中 X、R³⁰⁷、N 係與上述相同；R³⁰⁸、R³⁰⁹ 係相同或不同之碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基)

具有氰基之鹼性化合物的具體例如 3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(3-羥基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(3-乙醯基-1-丙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-四氫氧茂甲基-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-氰乙基

) -3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N，N-雙(2-羥乙基)胺基乙腈、N，N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基乙腈、N，N-雙(2-甲醯氧乙基)胺基乙腈、N，N-雙(2-甲氧乙基)胺基乙腈、N，N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N-氰甲基-3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥乙基)胺基乙腈、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(氰甲基)胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲醯氧乙基)胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧乙基)胺基乙腈、N-氰甲基-N-〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕胺基乙腈、N-(氰甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-N-(氰甲基)胺基乙腈、N-氰甲基-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)胺基乙腈、N，N-雙(氰甲基)胺基乙腈、1-吡咯烷基丙腈、1-哌啶基丙腈、4-嗎啉基丙腈、1-吡咯烷基乙腈、1-哌啶基乙腈、4-嗎啉基乙腈、3-二乙胺丙酸氰甲酯、N，N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N，N-雙〔2-(甲氧甲氧基)乙基〕-3-胺基丙酸氰甲酯、3-二乙胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N，N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N，N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N，N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N，N-雙(2-甲氧乙基)-

3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、N，N-雙〔2-（甲氧甲氧基）乙基〕-3-胺基丙酸（2-氰乙基）酯、1-吡咯烷基丙酸氰甲酯、1-哌啶基丙酸氰甲酯、4-嗎啉基丙酸氰甲酯、1-吡咯烷基丙酸（2-氰乙基）酯、1-哌啶基丙酸（2-氰乙基）酯、4-嗎啉基丙酸（2-氰乙基）酯。

本發明之鹼性化合物之添加量係對於全基質樹脂 100 質量份時，添加 0.001 至 2 質量份，較佳為 0.01 至 1 質量份。添加量未達 0.001 質量份時，無添加效果，又超過 2 質量份時，有時感度會過度降低。

又，本發明之光阻材料可再添加分子內具有以 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 表示之基的化合物。

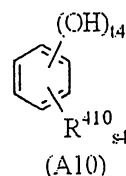
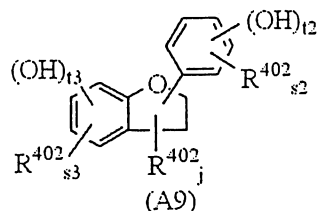
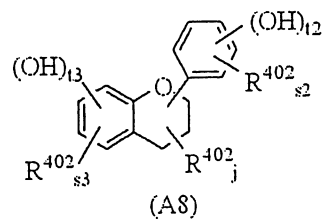
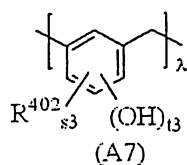
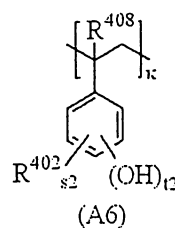
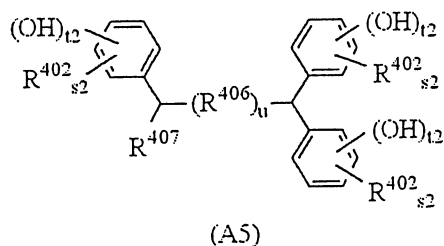
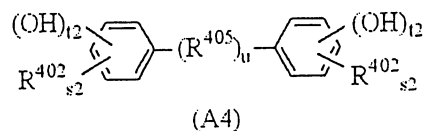
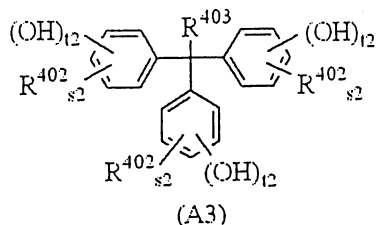
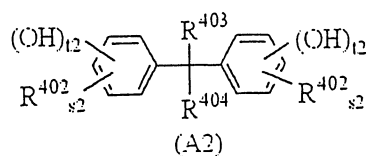
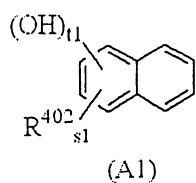
分子內具有以 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 所示之基的化合物例如可使用 1 種或 2 種以上選自下述〔I 群〕及〔II 群〕之化合物，但不限於此。添加本成份可提高光阻之 PED 安定性，並可改善氮化膜基板上之邊緣粗糙度。

〔I 群〕

下述一般式（A1）～（A10）所示之化合物之苯酚性羥基之氫原子的一部分或全部被 $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$ （ R^{401} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基）取代所成，且分子中之苯酚性羥基（C）與以 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 所示之基（D）之莫耳比為 $\text{C}/(\text{C} + \text{D}) = 0.1 \sim 1.0$ 的化合物。

〔II 群〕

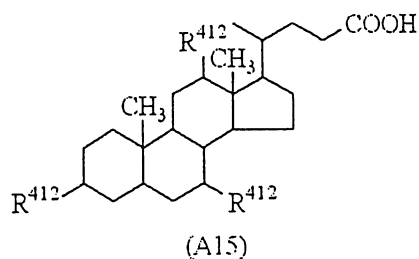
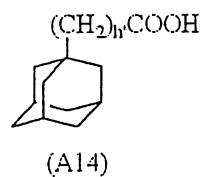
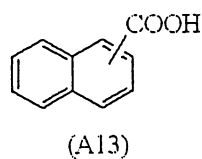
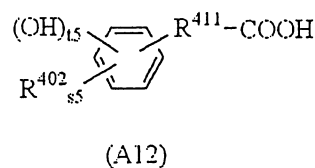
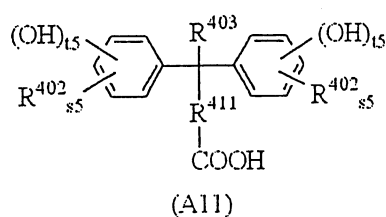
下述一般式（A11）～（A15）所示之化合物。



(但是式中 R^{408} 為氫原子或甲基； R^{402} 、 R^{403} 係分別為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烯基； R^{404} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烯基，或 $-(R^{409})_n-COOR'$ 基（ R' 為氫原子或 $-R^{409}-COOH$ ）； R^{405} 為 $-(CH_2)_i-$ （ $i=2\sim 10$ ）、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{406} 為碳數 1 至 10 之伸烷基、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧

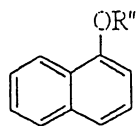
(61)

原子或硫原子； R^{407} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基、分別被羥基取代之苯基或萘基； R^{409} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； R^{410} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烯基或 $-R^{411}-COOH$ 基； R^{411} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； j 為 0 至 5 之整數； u 、 h 為 0 或 1； $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ 係分別滿足 $s1 + t1 = 8$ 、 $s2 + t2 = 5$ 、 $s3 + t3 = 4$ 、 $s4 + t4 = 6$ ，且為各苯基骨架中至少具有 1 個羥基之數。 κ 為式 (A6) 化合物之重量平均分子量 1,000~5,000 之數； λ 為式 (A7) 化合物之重量平均分子量 1,000~10,000 之數。

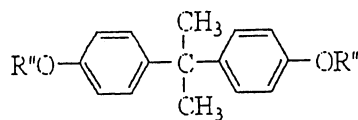


(式中 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} 係與前述相同； R^{412} 為氫原子或羥基； $s5$ 、 $t5$ 為 $s5 \geq 0$ 、 $t5 \geq 0$ ，且滿足 $s5 + t5 = 5$ 之數， h' 為 0 或 1)

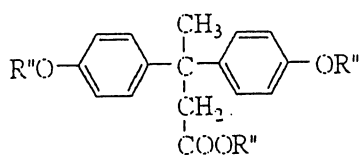
本成份之具體例如下述一般式 (AI-1) ~ (AI-14) 及 (AII-1) ~ (AII-10) 所示化合物，但不限於這些化合物。



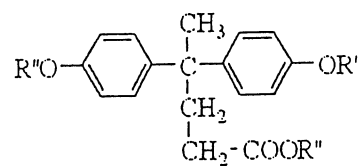
(AI-1)



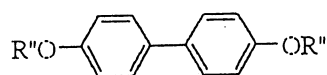
(AI-2)



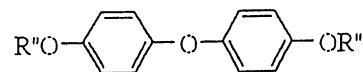
(AI-3)



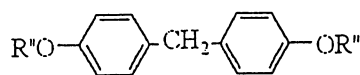
(AI-4)



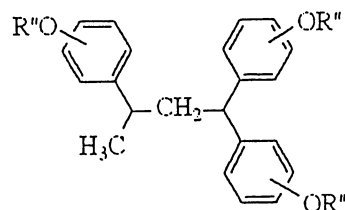
(AI-5)



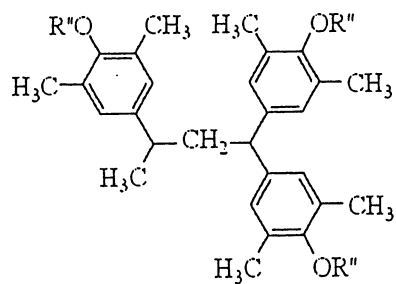
(AI-6)



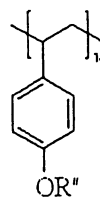
(AI-7)



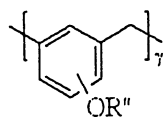
(AI-8)



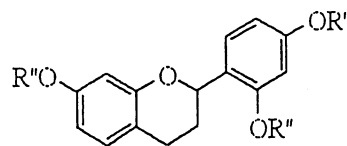
(AI-9)



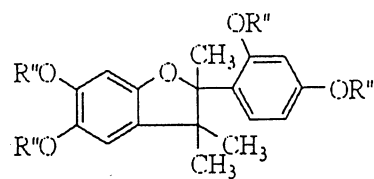
(AI-10)



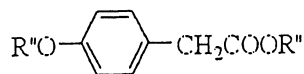
(AI-11)



(AI-12)

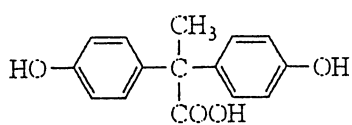


(AI-13)

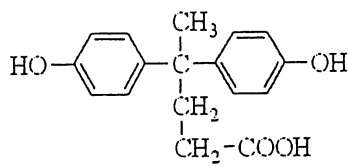


(AI-14)

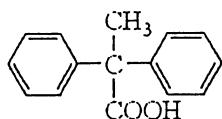
(R'' 爲 氫 原 子 或 CH_2COOH 基，各化合物中，R'' 之 10~100 莫耳 % 爲 CH_2COOH 基， α 、 κ 係與前述相同)



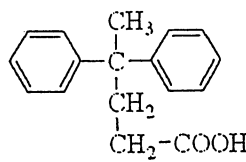
(AII-1)



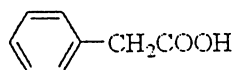
(AII-2)



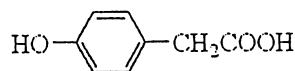
(AII-3)



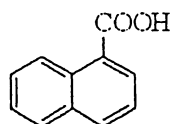
(AII-4)



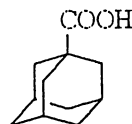
(AII-5)



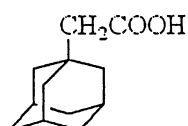
(AII-6)



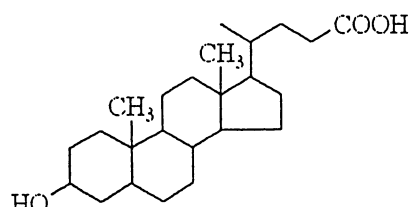
(AII-7)



(AII-8)



(AII-9)



(AII-10)

上述分子內具有以 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 表示之基的化合物可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

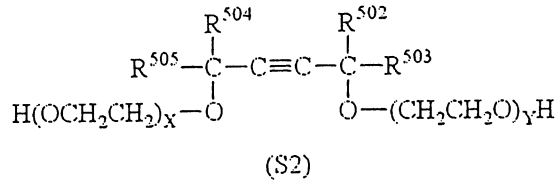
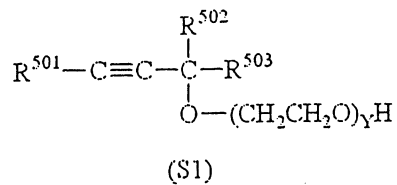
上述分子內具有以 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 表示之基之化合物的添

(64)

加量係對於基質樹脂 100 質量份時，添加 0~5 質量份，較佳為 0.1~5 質量份，更佳為 0.1~3 質量份，最佳為 0.1~2 質量份，超過 5 質量份時，有時光阻材料之解像性會降低。

又，本發明之光阻材料中可添加炔醇衍生物之添加劑，藉此可提高保存安定性。

炔醇衍生物可使用以下述一般式 (S1)、(S2) 所示之化合物。



(式中 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 係分別為氫原子、或為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基；X、Y 為 0 或正數，且滿足下述數值。 $0 \leq X \leq 30$ ， $0 \leq Y \leq 30$ ， $0 \leq X + Y \leq 40$)。

炔醇衍生物較佳者為 Surfynol 61、Surfynol 82、Surfynol 104、Surfynol 104E、Surfynol 104H、Surfynol 104A、Surfynol TG、Surfynol PC、Surfynol 440、Surfynol 465、Surfynol 485 (Air Products and Chemicals Inc.製)、Surfynol E1004 (日信化學工業(股)製)等。

上述炔醇衍生物之添加量係在光阻材料 100 質量% 中為 0.01 至 2 質量%，更佳為 0.02 至 1 質量%。低於 0.01 質量% 時，有時無法得到充分改善塗佈性及保存安定性之

效果，超過 2 質重量 % 時，有時光阻材料之解像性會降低。

本發明之光阻材料中，除了上述成分外，可添加提高塗佈性所常用之界面活性劑的任意成份。又，此任意成份之添加量係在不妨礙本發明效果之範圍內之一般添加量。

界面活性劑以非離子性者為佳，例如全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷酯、全氟烷胺氧化物、全氟烷基 EO 加成物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如 FRORARD「FC-430」、「FC-431」（皆為住友 3M 公司製）、SARFRON「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」（皆為旭硝子公司製）、UNIDYNE「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（皆為大金工業公司製）、Magfac「F-8151」（大日本油墨公司製）、「X-70-092」、「X-70-093」（皆為信越化學工業公司製）等。其中較佳者為 FRORARD「FC-430」（住友 3M 公司製）、「KH-20」、「KH-30」（皆為旭硝子公司製）、「X-70-093」（信越化學工業公司製）。

使用本發明之光阻材料形成圖型時，可採用公知微影技術，例如於矽晶圓等基板上以旋轉塗佈等方法塗佈形成厚度 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{M}$ 之膜厚，此膜厚於加熱板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、1~10 分鐘、較佳為 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、1~5 分鐘進行預烘烤。其次在上述光阻膜上覆蓋欲形成目的圖型之光罩後，以遠紫外線、準分子雷射、X 光等之高能量線或電子射線，以曝光量 $1 \sim 200 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右，較佳為 $5 \sim 100 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射

後，在加熱板上以 60~150℃、1~5 分鐘，較佳為 80~130℃、1~3 分鐘進行後曝光烘烤（PEB）。再使用 0.1~5 重量%，較佳為 2~3 重量% 四甲基氫氧化銨（THAM）等之鹼性水溶液之顯影液，以 0.1~3 分鐘、較佳為 0.5~2 分鐘，藉由浸漬（dip）法、攪拌（puddle）法、噴灑法（spray）法等常用顯影法進行顯影，於基板上形成目的之圖型。又，本發明材料最適合於特別是以高能量線之 248~193nm 之遠紫外線或準分子雷射、X 光及電子射線形成微細圖型。超出上述範圍之上限或下限時，有時無法得到目的之圖型。

【發明之效果】

以本發明之高分子化合物為基質樹脂的光阻材料可感應高能量線，且感度、解像度、耐蝕刻性優異，因此，可用於利用電子射線或遠紫外線之微細加工。特別是 KrF 準分子雷射光、ArF 準分子雷射光之曝光波長之吸收較少，因此，容易形成微細且與基板垂直之圖型。

【實施方式】

〔實施例〕

以下以合成例及實施例具體說明本發明，但本發明並不受下述實施例所限制。

[合成例 1]

(67)

本發明之酯化合物係依以下所示配方來合成。

[合成例 1-1]單體 1 之合成

將鎂 13.6g 及四氫呋喃 300ml 加入燒瓶中，然後以 50℃，將 1, 4-二溴丁烷 60.3g 滴入燒瓶中。滴入結束後，以 60℃ 攪拌 1 小時後，在 40℃ 以下將四氫呋喃羧酸乙酯 31.0g 滴入。室溫下攪拌 1 小時後，添加氯化銨水溶液進行水解。進行一般之後處理得到 30.2g 之 1-(2-四氫呋喃基)環戊醇。

將 1-(2-四氫呋喃基)環戊醇 16.8g、三乙胺 13.1g、4-(N, N-二甲胺基)吡啶 0.5g 溶解於甲苯 80ml 中。50℃ 下，添加丙烯酸氯 10.7g，此狀態之溫度下，攪拌 1 小時。30℃ 以下添加水 50ml，進行一般之後處理操作。進行鹼壓蒸餾得到丙烯酸 1-(2-四氫呋喃基)環戊酯 18.1g (二步驟收率為 80%)。

沸點：84-86℃ / 86Pa

IR (薄膜)： ν = 2954, 2871, 1720, 1635, 1619, 1450, 1402, 1298, 1207, 1170, 1074, 1049, 983, 811 cm^{-1}
 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz in CDCl_3)： δ = 1.49-2.25 (12H, m), 3.70-3.92 (2H, m), 4.57 (1H, t), 5.72 (1H, dd), 6.04 (1H, dd), 6.29 (1H, dd) ppm

[合成例 1-2]單體 2 之合成

將 1M 甲基鎂氯之四氫呋喃溶液 240ml 加入燒瓶中，

(68)

然後以 40℃ 以下，將 7-氧雜-2-原菠烷羧酸甲酯 15.6 g 滴入。室溫下攪拌 1 小時後，添加氯化銨水溶液進行水解。進行一般之後處理得到 14.8 g 之 2-(7-氧雜-2-原菠烷-2-基)-2-丙醇。

將 2-(7-氧雜-2-原菠烷-2-基)-2-丙醇 12.5 g、三乙胺 12.1 g、4-(N,N-二甲胺基)吡啶 0.4 g 溶解於甲苯 80 ml 中。50℃ 下，添加丙烯酸氯 9.1 g，此狀態之溫度下，攪拌 1 小時。30℃ 以下添加水 50 ml，進行一般之後處理操作。進行鹼壓蒸餾得到丙烯酸 2-(7-氧雜-2-原菠烷-2-基)-2-丙酯 13.8 g (二步驟收率為 82%)。

沸點：86-88℃ / 40 Pa

IR (薄膜)： ν = 2978, 2950, 2873, 1720, 1635, 1467, 1452, 1402, 1367, 1299, 1232, 1207, 1166, 1136, 1045, 998, 930, 887, 847, 811, 777 cm^{-1}

主要異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CDCl_3)： δ = 1.41-1.93 { 含有 1.53 (3H, s) 及 1.61 (3H, s) 之 11H, m }, 2.07-2.18 (2H, m), 4.47 (1H, t), 4.58 (1H, t), 5.75 (1H, dd), 6.03 (1H, dd), 6.31 (1H, dd) ppm

[合成例 1-3] 單體 3 之合成

除了使用甲基丙烯酸氯取代丙烯酸氯外，其餘同合成例 1-2 的方法得到甲基丙烯酸 2-(7-氧雜-2-原菠烷-2-基)-2-丙酯 (二步驟收率為 76%)。

沸點：87-88 / 27Pa

IR (薄膜) : ν = 2977, 2952, 2910, 2873, 1712, 1637, 1469, 1452, 1400, 1384, 1367, 1326, 1305, 1240, 1207, 1180, 1159, 1133, 1029, 1000, 973, 931, 887, 848, 815, 783, 777 cm^{-1}

主要異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz in CDCl_3) : δ = 1.46-1.68 { 含有 1.52 (3H, s) 及 1.62 (3H, s) 之 9H, m } , 1.69-1.82 (1H, m) , 1.83-1.93 (4H, m) , 2.08-2.18 (2H, m) , 4.48 (1H, t) , 4.58 (1H, t) , 5.50 (1H, m) , 5.99 (1H, m) ppm

[合成例 1-4]單體 4 之合成

將鎂 14.5g 與四氫呋喃 270ml 加入燒瓶中，然後以 50℃ 將 1, 4-二溴丁烷 64.8g 滴入燒瓶中。滴入結束後，以 60℃ 攪拌 1 小時後，在 40℃ 以下，將 7-氧雜-2-原菠烷羧酸甲酯 39.0g 滴入。室溫下攪拌 1 小時後，添加氯化銨水溶液進行水解。進行一般之後處理得到 43.7g 之 1- (7-氧雜原菠烷-2-基) 環戊醇。

將 1- (7-氧雜原菠烷-2-基) 環戊醇 18.2g、三乙胺 15.2g、4- (N, N-二甲胺基) 吡啶 0.5g 溶解於甲苯 80ml 中。在 50℃ 下，添加丙烯酸氯 12.5g，此狀態之溫度下，攪拌 1 小時。在 30℃ 以下添加水 50ml，進行一般之後處理操作。進行鹼壓蒸餾得到丙烯酸 1- (7-氧雜原菠烷-2-基) 環戊酯 19.7g (二步驟收率為 84%) 。

沸點：95-98 / 29 Pa

IR (薄膜) : ν = 2960, 2873, 1720, 1633, 1619, 1469, 1450, 1402, 1332, 1297, 1280, 1197, 1168, 1120, 1045, 998, 985, 962, 944, 881, 811 cm^{-1}

主要異構物之 ^1H -NMR (600 MHz in CDCl_3) : δ = 1.31 (1H, dd), 1.41-1.48 (1H, m), 1.52-1.93 (9H, m), 1.99-2.05 (1H, m), 2.22-2.26 (1H, m), 2.35-2.43 (1H, m), 2.75-2.81 (1H, m), 4.39 (1H, t), 4.57 (1H, t), 5.75 (1H, dd), 6.04 (1H, dd), 6.31 (1H, dd) ppm

[合成例 1-5]單體 5 之合成

除了使用甲基丙烯酸氯取代丙烯酸氯外，其餘同合成例 1-4 的方法得到甲基丙烯酸 1- (7-氧雜原菠烷-2-基) 環戊酯 (二步驟收率為 73%) 。

沸點：94-96 / 13 Pa

IR (薄膜) : ν = 2975, 2956, 2873, 1712, 1637, 1469, 1450, 1400, 1376, 1328, 1303, 1270, 1180, 1159, 1002, 987, 939, 883, 848, 815 cm^{-1}

主要異構物之 ^1H -NMR (300 MHz in CDCl_3) : δ = 1.30 (1H, dd), 1.41-1.50 (1H, m), 1.52-2.07 (13H, m), 2.16-2.18 (1H, m), 2.35-2.47 (1H, m), 2.78-2.89 (1H, m), 4.38 (1H, t), 4.57 (1H, t), 5.49 (1H, m), 5.99 (1H, m) ppm

[合成例 1-6]單體 6 之合成

將 29.5 g 之單體 1 溶解於甲苯 30 ml 中，在 30℃ 以下，將環戊二烯 11.6 g 滴入其中。在 50℃ 下，攪拌 10 小時，藉由鹼壓蒸餾得到 5-原菠烷-2-羧酸 1-(四氫呋喃基)環戊酯 37.1 g (收率 96%)。

沸點：116-118 / 33 Pa

IR (薄膜)： ν = 2971, 2871, 1727, 1448, 1336, 1270, 1232, 1203, 1167, 1108, 1072, 1024, 995, 937, 865, 839, 711 cm^{-1}

主要異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CDCl_3)： δ = 1.20-2.25 (17H, m), 2.81-2.94 (2H, m), 3.16 (1H, s), 3.68-3.89 (2H, m), 4.47 (1H, t), 5.86-5.97 (1H, m), 6.14-6.22 (1H, m) ppm

[合成例 1-7]單體 7 之合成

除了使用單體 2 取代單體 1 外，其餘同合成例 1-6 的方法得到 5-原菠烷-2-羧酸 2-(7-氧雜原菠烷-2-基)-2-丙酯 (收率 95%)。

沸點：120-122 / 13 Pa

IR (薄膜)： ν = 3060, 2973, 2946, 2871, 1727, 1463, 1450, 1382, 1365, 1336, 1301, 1272, 1253, 1230, 1205, 1187, 1164, 1133, 1108, 1027, 998, 973, 931, 917, 887, 838, 815, 709 cm^{-1}

主要異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl_3) : δ =1.27 (1H , t) , 1.35-1.67 (11H , m) , 1.72-1.91 (3H , m) , 2.05-2.24 (2H , m) , 2.88-2.91 (2H , m) , 3.18 (1H , s) , 4.46 (1H , t) , 4.57-4.61 (1H , m) , 5.88-5.95 (1H , m) , 6.18-6.21 (1H , m) ppm

[合成例 1-8]單體 8 之合成

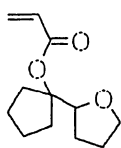
除了使用單體 4 取代單體 1 外，其餘同合成例 1-6 的方法得到 5-原菠烷-2-羧酸 1-(7-氧雜原菠烷-2-基) 環戊酯 (收率 93%) 。

沸點：132-135 / 13Pa

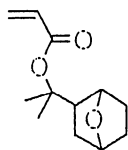
IR (薄膜) : ν =3060 , 2973 , 2871 , 1725 , 1471 , 1448 , 1334 , 1270 , 1230 , 1191 , 1164 , 1132 , 1108 , 1022 , 1000 , 941 , 883 , 838 , 815 , 709 cm^{-1}

主要異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl_3) : δ =1.24-1.33 (4H , m) , 1.47-1.69 (6H , m) , 1.74-1.92 (5H , m) , 2.01-2.19 (2H , m) , 2.23-2.33 (1H , m) , 2.66-2.71 (1H , m) , 2.87-2.91 (2H , m) , 3.17 (1H , s) , 4.36-4.40 (1H , m) , 4.54-4.59 (1H , m) , 5.90-5.95 (1H , m) , 6.17-6.21 (1H , m) ppm

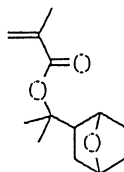
(monomer 1)



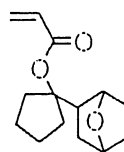
(monomer 2)



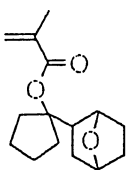
(monomer 3)



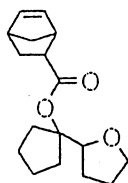
(monomer 4)



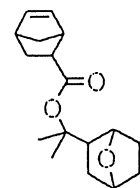
(monomer 5)



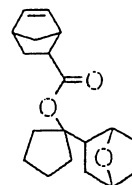
(monomer 6)



(monomer 7)



(monomer 8)



〔合成例 2〕

以下述配方合成本發明之高分子化合物。

〔合成例 2-1〕聚合物 1 之合成

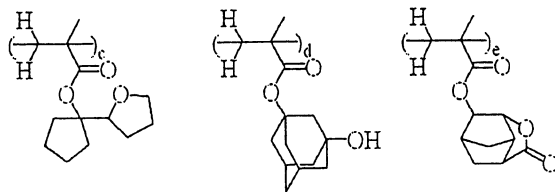
混合 78.5 g 之單體 1、70.9 g 之甲基丙烯酸羥基金剛烷酯、77.8 g 之甲基丙烯酸 4-氧雜三環〔4.2.1.0^{3,7}〕壬烷-5-酮-2-基及 1500g 之四氫呋喃。將此反應物加熱至 60℃，添加 6.4g 之 2，2'-偶氮雙（2，4-二甲基戊腈），保持 60℃ 攪拌 15 小時。冷卻至室溫後，在強力攪拌狀態下將反應液滴入 9L 之甲醇中。濾取產生之固形物，以 40℃ 真空乾燥 15 小時，得到下述式聚合物 1 表示之白色粉末固體狀之高分子化合物。收量為 209g，收率為 92%。Mw 係使用以聚苯乙烯換算之 GPC 測得之重量平均分子量。

〔合成例 2-2~2-7〕聚合物 2~7 之合成

與上述相同或以公知的配方合成聚合物 2~7。

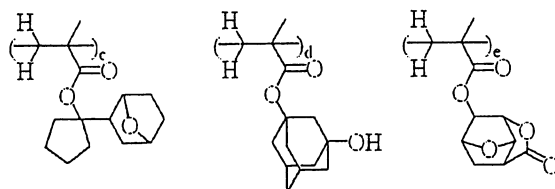
(聚合物 1)

($c=0.35$, $d=0.30$, $e=0.35$, $M_w=10,300$)



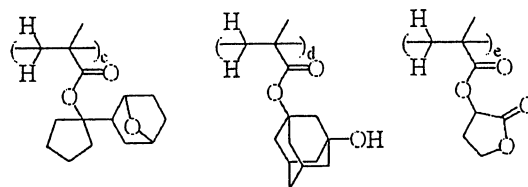
(聚合物 2)

($c=0.35$, $d=0.30$, $e=0.35$, $M_w=10,700$)



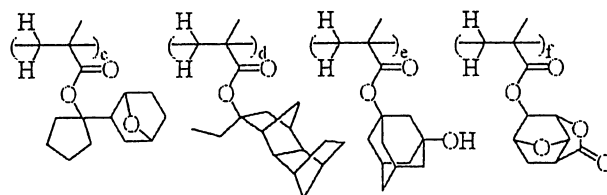
(聚合物 3)

($c=0.30$, $d=0.25$, $e=0.45$, $M_w=10,900$)



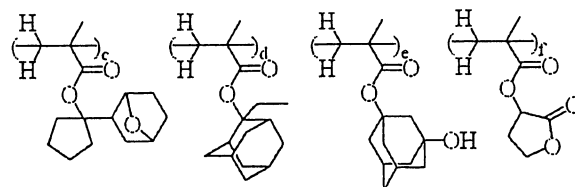
(聚合物 4)

($c=0.15$, $d=0.15$, $e=0.25$, $f=0.45$, $M_w=10,500$)



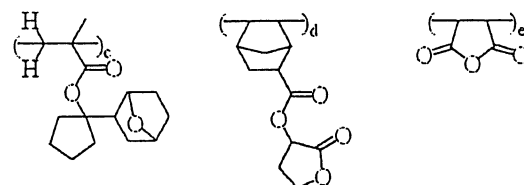
(聚合物 5)

($c=0.15$, $d=0.20$, $e=0.25$, $f=0.40$, $M_w=10,100$)



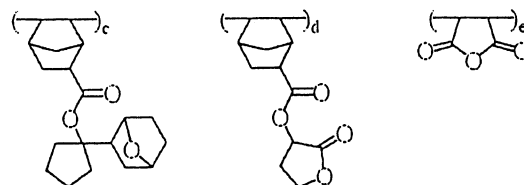
(聚合物 6)

($c=0.30$, $d=0.35$, $e=0.35$, $M_w=9,300$)



(聚合物 7)

($c=0.25$, $d=0.25$, $e=0.50$, $M_w=7,200$)



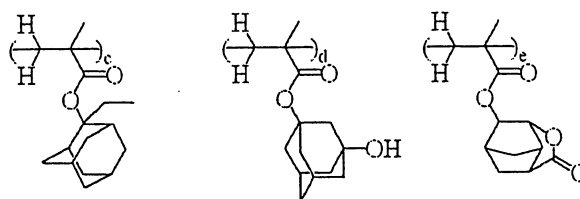
〔實施例、比較例〕

對本發明之高分子化合物係評估其作為基質樹脂用於光阻材料時之疏密依存度及解像性。

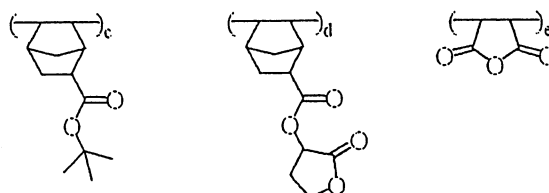
〔實施例 1-1~7 及比較例 1-1, 2〕

以上述式所示之聚合物 (Polymer 1~7) 及比較例之以下述式所示之聚合物 (Polymer 8, 9) 為基質樹脂，以表 1 及表 2 所示之組成混合酸產生劑、鹼性化合物及溶劑。然後以鐵氟龍製過濾器 (孔徑： $0.2\ \mu\text{M}$) 過濾作為光阻材料。

(聚合物 8)
($c=0.35$, $d=0.30$, $e=0.35$, $M_w=8,200$)



(聚合物 9)
($c=0.25$, $d=0.25$, $e=0.50$, $M_w=7,700$)



將光阻液旋轉塗佈於將抗反射膜 (splay 製 AR-19) 塗覆於矽晶圓上，施予 200°C 、60 秒之烘烤所製作之晶圓 (82nm) 上，然後使用加熱板以 130°C 、60 秒烘烤，形成 $0.3\ \mu\text{m}$ 之光阻膜。使用 ArF 準分子雷射步進機 (Nikon 公司製、 $NA=0.55$) 對此光阻膜進行曝光，施予 110°C 、90 秒之熱處理後，使用 2.38% 之四甲基氫氧化銨水溶液進行 30 秒之攪拌顯影。使用斷面 SEM (掃描型電子顯微

鏡)觀察顯影完成之晶圓斷面，使 $0.13\mu\text{m}$ 之線空間以 1 : 1 解像之曝光量為最佳曝光量，評估此曝光量之可分離之線空間的最小線寬 (μm) 作為光阻的解像度，測定相同曝光量之線空間 1 : 10 之獨立線之線寬，然後群組之線寬減去獨立線之線寬的數值為獨立圖型與密集圖型之尺寸差 (nm)。此時圖型形狀分類成矩形、圓頭、T-頂、圓錐、逆圓錐。

各光阻之組成及評價結果如表 1 所示。又，表 1 中，酸產生劑、鹼性化合物及溶劑如下述。又，溶劑皆使用含有 0.01 質量% 之 FC-430 (住友 3M (股) 公司製) 者。

TPSNf：九氟丁烷磺酸三苯基鎰

TMMEA：三甲氧基甲氧基乙基胺

PGMEA：丙二醇甲基醚乙酸酯

表 1

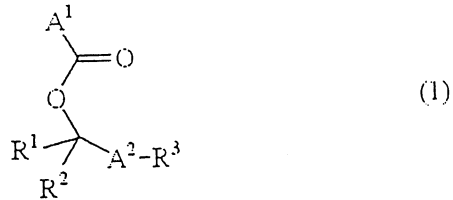
	樹脂 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼基性化合物 (質量份)	溶劑 (質量份)	最佳曝量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	尺寸差 (nm)	形狀	
實施例	1-1	聚合物 1 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	25	0.11	5	矩形
	1-2	聚合物 2 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	22	0.11	5	矩形
	1-3	聚合物 3 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	19	0.11	6	矩形
	1-4	聚合物 4 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	21	0.11	6	矩形
	1-5	聚合物 5 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	20	0.11	6	矩形
	1-6	聚合物 6 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	28	0.11	6	矩形
	1-7	聚合物 7 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	18	0.11	5	矩形
比較例	1-1	聚合物 8 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	35	0.13	9	T 頂型
	1-2	聚合物 9 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	25	0.13	10	圓錐

由表 1 的結果得知本發明之高分子化合物提供疏密依存度低之光阻材料，同時本發明之光阻材料具有高感度及高解像性。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：酯化合物、高分子化合物、光阻材料及圖型之形成方法

本發明係一種酯化合物，其特徵係以下述一般式（1）表示，



（式中 A^1 係具有碳-碳雙鍵之聚合性官能基， A^2 係選自呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜原菠烷二基之 2 價之基， R^1 、 R^2 係分別獨立之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基， R^1 、 R^2 係彼此鍵結，這些可與鍵結之碳原子形成脂肪族烴環， R^3 為氫原子或可含有雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基）。

以由本發明之酯化合物所製得之高分子化合物作為基礎樹脂之光阻材料，可感應高能量線，且感度、解像性、耐蝕刻性優異，因此可用於電子射線或深紫外線之微細加工。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

發明專利說明書

749164



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92126885

※申請日期：92年09月29日

 ※IPC分類：C07D 307/12, 307/00, 307/33, 493/08
 C08F 2/52, G03F 7/039

壹、發明名稱：

 (中) 酯化合物、高分子化合物、光阻材料及圖型之形成方法
 (英)

 Novel ester compounds, polymers, resist compositions and
 patterning process

貳、申請人：(共 1 人)

 1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司
 (英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

 代表人：(中) 1. 金川千尋
 (英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

 地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
 (英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

 1. 姓名：(中) 長谷川幸士
 (英)

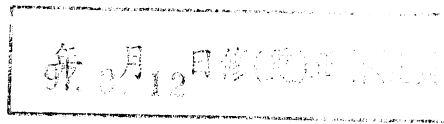
 地址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
 (英)

 2. 姓名：(中) 金生剛
 (英)

 地址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
 (英)

 3. 姓名：(中) 渡邊武
 (英)

 地址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
 (英)

**肆、聲明事項：**

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/09/30 ; 2002-285161 ☒ 有主張優先權

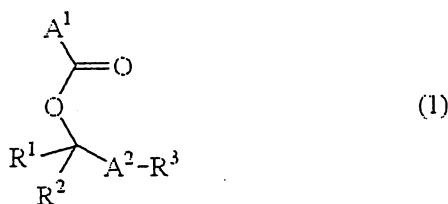
碳數 1~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 2 價烴基，其餘為各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{014} 為碳數 7~15 之多環烴基或含多環烴基之烷基， R^{015} 為酸不穩定基，X 為 CH_2 、氧原子或硫原子，Y' 為 -O- 或 - (NR') -，R' 為氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，k 為 0 或 1)。

(VII) 一種光阻材料，其特徵係含有如 (IV)、(V) 或 (VI) 之高分子化合物之基礎樹脂。

(VIII) 一種圖型之形成方法，其特徵為含有將如上述 (VII) 之光阻材料塗佈於基板上之步驟；加熱處理後經由光罩以高能量線或電子射線進行曝光的步驟；必要時在加熱處理後，使用顯影液進行顯影的步驟。

以下更詳細說明本發明。

本發明之酯化合物係具有下述一般式 (1) 表示者。



式中 A^1 係具有碳-碳雙鍵之聚合性官能基。具體而言，例如有乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、原菠烯基、四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二烯基。 A^2 係選自呋喃二基、四氫呋喃二基或氧雜原菠烷二基之 2 價之基。具體而言，例如有呋喃-2,4-二基、呋喃-2,5-二基、四氫呋喃-2,4-二基、四氫呋喃-2,5-二基、7-氧雜原菠烷-

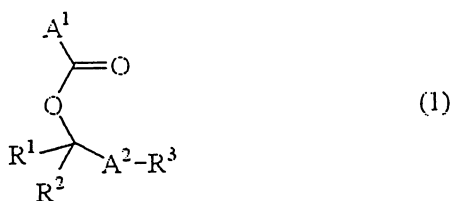
拾、申請專利範圍

第 92126885 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

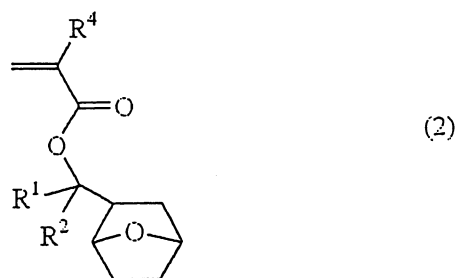
民國 97 年 3 月 12 日修正

1. 一種酯化合物，其特徵係以下述一般式 (1) 表示



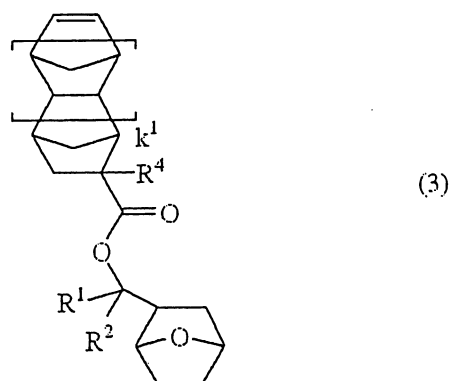
(式中 A^1 係乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、原菠烯基或四環〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕十二烯基， A^2 係氧雜原菠烷二基， R^1 、 R^2 係分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基，或 R^1 、 R^2 係彼此鍵結，與這些鍵結之碳原子共同形成碳數 3~20 之脂肪族烴環，但是 A^1 為原菠烯基、四環〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕十二烯基時， R^1 、 R^2 係彼此鍵結，與這些鍵結之碳原子共同形成碳數 3~20 之脂肪族烴環， R^3 表示氫原子或可含有雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之酯化合物，其係以下述一般式 (2) 表示，



(式中 R^1 、 R^2 係與上述相同， R^4 係氫原子或甲基)。

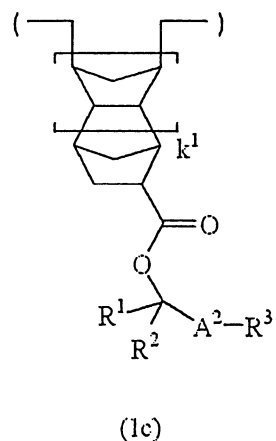
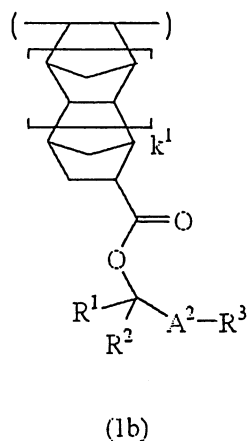
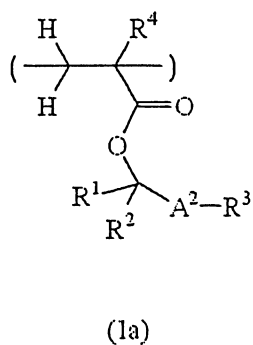
3. 如申請專利範圍第 1 項之酯化合物，其係以下述一般式 (3) 表示，



(式中 R^4 係氫原子或甲基， R^1 、 R^2 係與上述相同， k^1 為 0 或 1)。

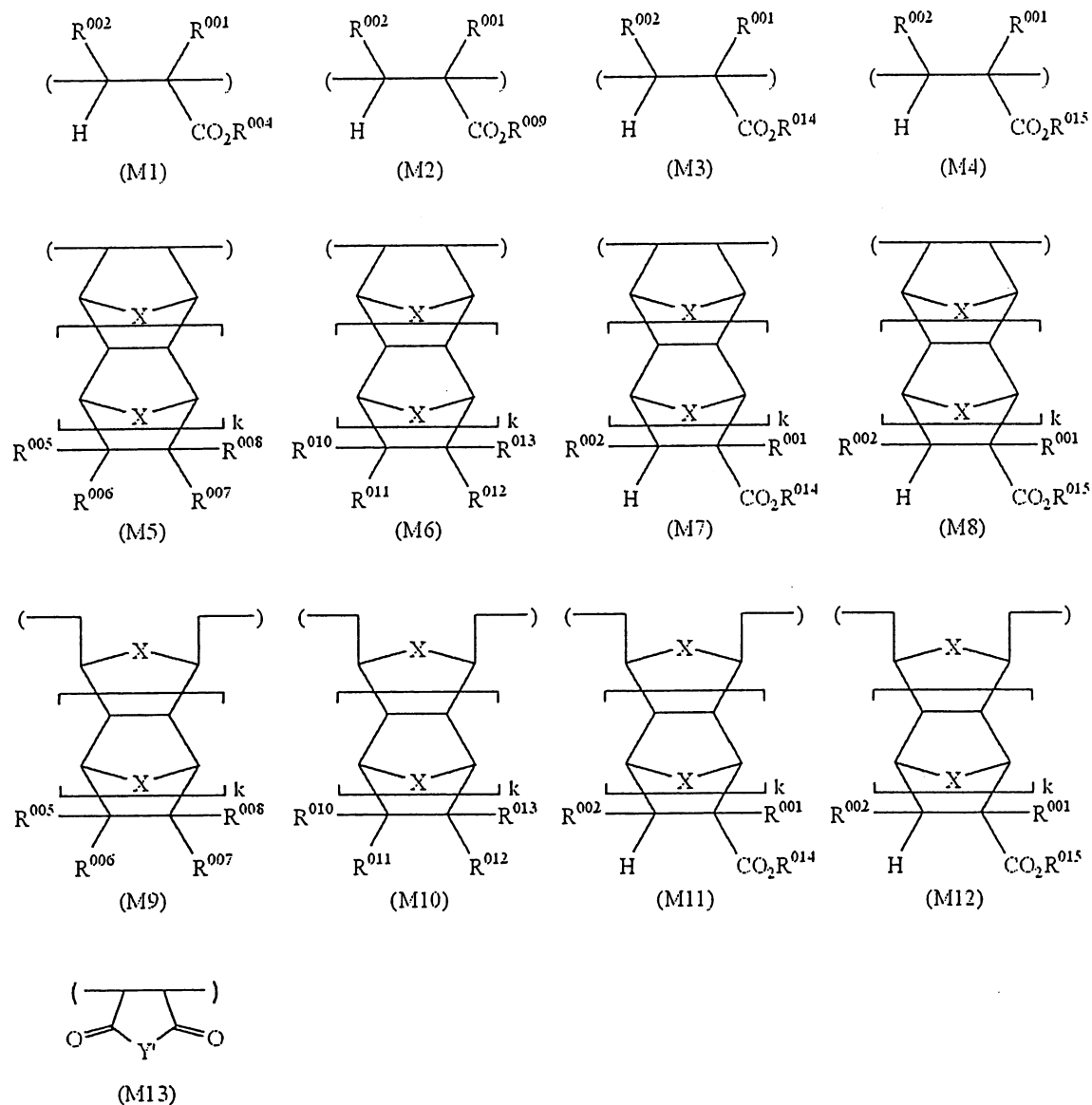
4. 一種高分子化合物，其特徵係含有由申請專利範圍第 1 項之酯化合物所得之重覆單位。

5. 一種高分子化合物，其特徵係含有以下述一般式 (1a) ~ (1c) 表示中任一之重覆單位，



(式中 A^2 係氧雜原菠烷二基， R^1 、 R^2 係分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基，或 R^1 、 R^2 係彼此鍵結，與這些鍵結之碳原子共同形成碳數 3~20 之脂肪族烴環， R^3 表示氫原子或可含有雜原子之碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之 1 價烴基， R^4 為氫原子或甲基，但是式 (1b)、(1c) 中， R^1 、 R^2 係彼此鍵結，與這些鍵結之碳原子共同形成碳數 3~20 之脂肪族烴環， k^1 為 0 或 1)。

6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之高分子化合物，其係含有以下述一般式 (M1) ~ (M13) 表示中任一之重覆單位，



(式中， R^{001} 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^{003}$ ； R^{002} 為氫原子、甲基或 CO_2R^{003} ； R^{003} 為碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{004} 為氫原子或碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基， R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{005} 至 R^{008} 可互相鍵結形成環，此時 R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1~15 之含羧基或羥基之 2 價烴基，其餘為各自獨立之單

鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{009} 為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基， R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自碳數 2~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 1 價烴基，其餘為各自獨立之氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{010} 至 R^{013} 可互相鍵結形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有選自碳數 1~15 之醚、醛、酮、酯、碳酸酯、酸酐、醯胺、醯亞胺中之至少一種之部分結構的 2 價烴基，其餘為各自獨立之單鍵或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{014} 為碳數 7~15 之多環烴基或含多環烴基之烷基， R^{015} 為酸不穩定基，X 為 CH_2 、氧原子或硫原子，Y' 為 -O- 或 - (NR^r) -，R^r 為氫原子或碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，k 為 0 或 1)。

7. 一種光阻材料，其特徵係含有如申請專利範圍第 4、5 或 6 項之高分子化合物之基礎樹脂。

8. 一種圖型之形成方法，其特徵為含有將如申請專利範圍第 7 項之光阻材料塗佈於基板上之步驟；加熱處理後經由光罩以高能量線或電子射線進行曝光的步驟；必要時在加熱處理後，使用顯影液進行顯影的步驟。